

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3972062号
(P3972062)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int. Cl.	F I	
GO 1 N 1/10 (2006.01)	GO 1 N 1/10	Z A B A
BO 1 D 15/00 (2006.01)	BO 1 D 15/00	M
BO 1 D 36/00 (2006.01)	BO 1 D 36/00	
BO 1 D 39/16 (2006.01)	BO 1 D 39/16	Z
BO 1 D 39/20 (2006.01)	BO 1 D 39/20	B
請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-315478 (P2001-315478)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成13年10月12日(2001.10.12)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2003-121317 (P2003-121317A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成15年4月23日(2003.4.23)	(73) 特許権者	301031392
審査請求日	平成16年9月30日(2004.9.30)		独立行政法人土木研究所
			茨城県つくば市南原1番地6
		(74) 代理人	100078101
			弁理士 綿貫 達雄
		(74) 代理人	100085523
			弁理士 山本 文夫
		(72) 発明者	竹内 英樹
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 懸濁物質を含む水試料中の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出方法及びこれに用いられる固相抽出カラム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

懸濁物質を含む水試料を懸濁物質捕捉材入りの固相抽出カラムに通水し、この水試料に含まれる内分泌攪乱化学物質のうちの懸濁物質吸着分と溶解成分とを同時に捕捉させ、このカラム内部を洗浄して不純物質を除去したのち、捕捉された内分泌攪乱化学物質を溶媒抽出により同時に回収することを特徴とする懸濁物質を含む水試料中の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出方法。

【請求項2】

洗浄後に温風と吸引とによってカラム内部を脱水乾燥させる請求項1記載の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出方法。

【請求項3】

溶媒抽出を有機溶媒への浸漬により行う請求項1記載の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出方法。

【請求項4】

抗体を利用した免疫測定を行うために溶媒抽出用の有機溶媒としてメタノールを使用する請求項3記載の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、流入下水、初沈越流水、二次処理水、放流水等の下水や、河川水、湖沼水、地

下水、海水等の各種の環境水中に含まれる内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）およびその関連物質の分析測定に用いられる、懸濁物質（以後ＳＳ（Suspended Solids）と表現する）を含む水試料中の内分泌攪乱化学物質およびその関連物質の捕捉・抽出方法及びこれに用いられる固相抽出カラムに関するものである。内分泌攪乱化学物質およびその関連物質とは、環境庁が１９９８年に公表した環境ホルモン戦略計画SPEED'98に示された６７物質（群）や１９９９年８月に建設省都市局下水道部監修の「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル」に記載された物質群、そして平成１２年度国土交通省下水道部が行った「下水道における内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）に関する調査報告」（国土交通省下水道部、水道公論、３７、６：４６-５３（２００１））に記載された物質群を含んでおり、以後それらを一括して内分泌攪乱化学物質と表現する。

10

【０００２】

【従来の技術】

国の実態調査等により、河川水、湖沼水などのほか、下水中からも内分泌攪乱化学物質およびその関連物質が検出されている。内分泌攪乱化学物質の多くは脂溶性であるため、下水、河川水、湖沼水、地下水、海水等のＳＳを含む水中に含まれる内分泌攪乱化学物質のほとんどはＳＳに吸着されているが、一部は水中に溶解成分として存在する。発明者等の調査によれば、下水中のノニルフェノールの約６割、ノニルフェノールエトキシレート（ $n=1\sim4$ ）の約３割、ノニルフェノールエトキシレート（ $n=5$ ）の約１割、１７β-エストラジオールの約２割がＳＳに吸着している。このため、溶解成分とＳＳ吸着分とを確実に捕捉・抽出する必要がある。またその水中における存在濃度はppbオーダーから

20

【０００３】

このようなＳＳを含む水試料中の内分泌攪乱化学物質の分析方法としては、１９９９年８月に建設省都市局下水道部監修の「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル」が発表され、一般的に利用されている。このマニュアルに規定された前処理方法は対象物質ごとに多少異なるものの、どれも工程数が多く、作業も煩雑で多くの手数と時間を要する。

【０００４】

例えば、代表的な内分泌攪乱化学物質であるアルキルフェノール類の測定のための前処理の冒頭部分は、下記の通りである。

30

▲１▼ １０００ｍＬの水試料をグラスファイバーフィルターによりろ過してろ液（溶解成分を含む）とＳＳ（ＳＳ吸着分を含む）とに分離する。

▲２▼ ＳＳにアセトンを加え超音波抽出してＳＳ吸着分を抽出する。

▲３▼ 抽出液を３０００rpm、１０分間遠心分離し、ＳＳを分離する。

▲４▼ 遠心分離液をロータリーエバポレーターにより濃縮する。

▲５▼ 濃縮液をろ液と混合し、塩酸によりpH調製する。

▲６▼ 塩化ナトリウムとジクロロメタンを加え、１０分間の振とうを２回行なって液液抽出を行ない、内分泌攪乱化学物質を溶媒側に移行させる。

▲７▼ これを静置し、水層とジクロロメタン層とに分離させる。

40

▲８▼ 内分泌攪乱化学物質を含むジクロロメタン層を取出し、脱水・濃縮操作を数回繰り返す（以下略）。

【０００５】

上記のように、ＳＳを含む水試料については内分泌攪乱化学物質の溶解成分とＳＳ吸着分とを確実に捕捉・抽出する必要があるため、多くの煩雑な前処理工程を必要とし、通常は測定までに１～２日間程度を要していた。従って迅速な測定ができず、多くのコストを要するという問題があった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来の問題点を解決し、ＳＳを含む水試料中に溶解成分及びＳＳ吸着分

50

として含まれる内分泌攪乱化学物質を簡便、迅速かつ低コストで捕捉・抽出することができるSSを含む水試料中の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出方法及びそのための固相抽出カラムを提供するためになされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するためになされた本発明のSSを含む水試料中の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出方法は、SSを含む水試料をSS捕捉材入りの固相抽出カラムに通水し、この水試料に含まれる内分泌攪乱化学物質のうちのSS吸着分と溶解成分とを同時に捕捉させ、このカラム内部を洗浄して不純物質を除去したのち、捕捉された内分泌攪乱化学物質を溶媒抽出により同時に回収することを特徴とするものである。なお、カラム内部の洗浄後に温風と吸引とによってカラム内部を脱水乾燥させることが好ましく、溶媒抽出を有機溶媒への浸漬により行うことが好ましい。また抗体を利用した免疫測定を行うためには、溶媒抽出用の有機溶媒としてメタノールを使用することが好ましい。

10

【0008】

さらに上記の方法のために使用される固相抽出カラムは、カラム本体の内部に、内分泌攪乱化学物質の溶解成分を捕捉する固相充填剤と、内分泌攪乱化学物質の懸濁物質吸着分を捕捉する懸濁物質捕捉材とを充填したものである。なお、懸濁物質捕捉材として、二層ガラス繊維ろ紙を使用することが好ましく、特に上層の捕捉粒子径が10～50μmである二層ガラス繊維ろ紙が好ましい。また、懸濁物質捕捉材として、ろ過助剤を使用することが好ましく、特に平均粒子径が100～200μmのろ過助剤が好ましい。

20

【0009】

本発明において、溶解性の内分泌攪乱化学物質を捕捉するために使用する固相充填剤としては、内分泌攪乱化学物質が一般的に脂溶性であり、その性質に合せて、C-18等の官能基を持つ逆相充填剤やイオン交換充填剤等により、内分泌攪乱化学物質を吸着、捕捉させることができる。その固相充填剤の例としては例えば、ボンデシルC-18、ボンデシルC-8、ボンデシルNH₂、absolut NEXUS（以上製造：パリアン社）、Sep-Pak Plus PS-2（製造：ウォーターズ社）なる商品名で販売されている。

【0010】

本発明によれば、SSを含む水試料をSS捕捉材入り固相抽出カラムに通水し、水試料に含まれる内分泌攪乱化学物質のうちのSS吸着分をSS捕捉材に、また内分泌攪乱化学物質のうちの溶解成分を固相抽出カラムに同時に捕捉させ、洗浄及び溶媒抽出により、捕捉された内分泌攪乱化学物質を同時に回収することができる。このように単一のカラムによりSS吸着分と溶解成分とを同時に処理できるため、SSを含む水試料中の内分泌攪乱化学物質の測定を、簡便、迅速かつ低コストで行なうことが可能となる。

30

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を示す。

図1は本発明に用いられる装置の全体図である。1は固相抽出カラムであり、カラム1の内部に、固相充填剤2とSS捕捉材3とをSS捕捉材3が上層になるように充填したものである。固相抽出カラム1の上方には水試料ポンプ4、純水ポンプ5、メタノールポンプ6、温風パージ装置7などが設けられている。また固相抽出カラム1の下方には切り替え弁8を介して、脱水ポンプ9、メインポンプ10、回収ポンプ11などが配置されている。

40

【0012】

本発明は単一の固相抽出カラム1にSSを含む水試料を流し、水試料に含まれる内分泌攪乱化学物質のうちのSS吸着分をSS捕捉材3に、また内分泌攪乱化学物質のうちの溶解成分を固相抽出カラム1中の固相充填剤2に同時に捕捉させる点に特徴がある。溶解性の内分泌攪乱化学物質はその極性やイオン性により、従来技術である固相抽出用充填剤へ吸着させることができる。したがって固相充填剤2としては、従来から用いられているC-18の官能基を持つ逆相充填剤（粒子径40μm）等を使用することができる。

50

【 0 0 1 3 】

水試料を小さな過面積でコンパクトに処理するには、SS捕捉材3として二層ガラス繊維ろ紙またはろ過助剤を用いることが有効である。二層ガラス繊維ろ紙とは、上層に目の粗い（例えば捕捉粒子径約 $10\mu\text{m}$ ）繊維ろ紙と下層に目の細かい（例えば捕捉粒子径約 $1\mu\text{m}$ ）繊維ろ紙を組合わせたものである。材質はガラスとすることにより、ろ紙素材への内分泌攪乱化学物質の吸着や素材からの内分泌攪乱化学物質溶出の抑制と溶媒耐性を持たせることができる。強度アップのための化学結合剤も利用しない方がよい。流入下水中のSSの粒度分布は図2に示すように一般的に、 $5\mu\text{m}$ 程度と $30\mu\text{m}$ 程度に2つのピークを持つ。この2つのピークのうち、 $30\mu\text{m}$ 程度の粗いSSを上層にて、 $5\mu\text{m}$ 程度の細かいSSを下層にてうまく捕捉できる。従って、水試料が下水試料である場合には、上層の捕捉粒子径が $10\sim 50\mu\text{m}$ であるものを使用することが特に望ましい。

10

【 0 0 1 4 】

ガラス繊維ろ紙によるSSの捕捉性能を実験により確認した結果を、表1に示す。表1のデータを得るための実験装置は図3に示すとおりである。この表1に示されるように、一層タイプのろ紙よりも二層タイプのろ紙の方が、処理量も単位面積当たりの処理量も大幅に向上することが分かる。

【 0 0 1 5 】

【表1】

．ガラス繊維ろ紙によるSS捕捉結果

ろ紙種類	捕捉粒子径	処理量	単位面積あたり処理量
一層タイプ	$1\mu\text{m}$	74mL	$7.7\text{mL}/\text{cm}^2$
二層タイプ	$10\mu\text{m}+1\mu\text{m}$	230mL	$24.0\text{mL}/\text{cm}^2$
・ ろ紙サイズ：直径47mm（有効ろ過面積 9.6cm^2 ） ・ 吸引圧力：0.68bar ・ 試料：流入下水（SS濃度：152ppm） ・ 吸引時間：5分			

20

【 0 0 1 6 】

またSS捕捉材3として、ろ過助剤を用いることもできる。ろ過助剤としては、 $150\mu\text{m}$ 程度の粒子径のものが、高い捕捉能力を有していることが分かった。望ましくは平均粒子径 $100\sim 200\mu\text{m}$ である。これは助材粒子の間隙がうまく $30\mu\text{m}$ 程度の下水中SSを捕捉し、さらに $30\mu\text{m}$ 程度の下水中SSが捕捉された隙間に、うまく $5\mu\text{m}$ 程度のSS分が捕捉できたためと考えられる。通常、球状粒子を充填した際にできる間隙の寸法は、球状粒子の $1/4\sim 1/10$ 程度であり、望ましいろ過助剤の粒子径 $100\sim 200\mu\text{m}$ の間隙を計算すると、 $10\sim 50\mu\text{m}$ となり、二層ガラス繊維ろ紙上層の望ましい捕捉粒子径と同じ寸法となる。また材質については、二層ガラス繊維ろ紙同様にガラスが望ましい。

30

【 0 0 1 7 】

ろ過助剤によるSS捕捉性能を実験により確認した結果を、表2に示す。表2のデータを得るための実験装置は図4に示すとおりである。この表2に示されるように、平均粒子径が $100\sim 200\mu\text{m}$ のろ過助材を用いた場合に最も好ましいSS捕捉効果を得ることができる。

40

【 0 0 1 8 】

【表2】

ろ過助剤によるSS捕捉結果

ろ過助剤種類	平均粒子径	処理量	単位面積あたり処理量
なし	—	15m L	7.1m L/cm ²
ガラスビーズ①	50 μ m	25m L	11.9m L/cm ²
ガラスビーズ②	100 μ m	64m L	30.5m L/cm ²
ガラスビーズ③	150 μ m	88m L	41.9m L/cm ²
ガラスビーズ④	200 μ m	80m L	38.1m L/cm ²
ガラスビーズ⑤	250 μ m	29m L	13.8m L/cm ²
- ろ紙サイズ：直径 25mm (有効ろ過面積 2.1cm²) - ろ紙種類：一層ガラス繊維ろ紙 (捕捉粒子径 1 μ m) - ろ過助剤の充填高さ：5mm - 吸引圧力：0.68bar - 試料：流入下水 (SS濃度：152ppm) - 吸引時間：5分			

10

【0019】

このように構成された固相抽出カラム1のろ過特性を図5に示す。この結果、通水流速10 mL/minで、SS濃度362ppmの流入下水を200mLまでは、ろ過材として二層ガラス繊維ろ紙をセットした、内径26mm (ろ過面積5.5cm²) のカラムで目詰まりさせずに、つまり流速の低下なく十分に通水可能であることがわかる。つまり単位面積当たりのSS量として13mg以上を目詰まりさせずに捕捉可能となる。また一般的に流入下水中のSS濃度は高くても400ppm程度であるため、現在のカラムにより流入下水100mLであれば2倍程度の余裕を持って目詰まりさせることなく処理できることがわかる。もちろん、SS捕捉材3として二層ガラス繊維ろ紙とろ過助剤を組み合わせることにより、さらにSS捕捉能力の高いカラムを作成可能である。また通水流速は、速くするほど一定の処理量に対して早く目詰まりが発生するが、遅い場合は通水時間が長くなるため、現在のカラムろ過面積5.5cm²では、5~20mL/minが望ましい。

30

【0020】

さて固相抽出カラム1に水試料ポンプ4によりSSを含む水試料を流し、水試料に含まれる内分泌攪乱化学物質のうちのSS吸着分をSS捕捉材3に、また内分泌攪乱化学物質のうちの溶解成分を固相充填剤2にそれぞれ同時に捕捉させた後、カラムに残存している不純物質 (対象物質以外の物質) を洗浄操作により除去する。洗浄液としては純水を用いるほか、極性の低い有機溶媒や、低濃度の有機溶媒、例えば、ヘキサンや10~30%メタノールなどにより、測定妨害物質の洗浄、除去を行なうこともできる。

【0021】

次にカラムの脱水を行う。カラム中には、ろ紙やSSにしみ込んでいる水分やカラム充填剤の間隙に入り込んでいる水分が残留している。この残留水分により、後工程の濃縮操作に余分な時間がかかったり、また対象物質が水へ溶け難いような場合には、対象物質の回収ロスの原因にもつながる。そこで、図6に示すように温風パージ装置7からの加温ガスの吹付けと、脱水ポンプ9による吸引とにより短時間にカラム中より完全に脱水、乾燥操作を行うことが好ましい。加温ガスの温度は測定対象物質が揮発、回収ロスしないようにカラム内部のSS捕捉材表層部付近の温度が重要となる。低温であれば脱水時間が長くなり、また高温であれば回収率の低下が見られた。乾燥時間5~30分、回収率80~100%を達成するには、温度条件として35~50℃が望ましい。

40

【0022】

ガスの種類としては、空気でも実施しても酸化分解等による回収ロスは見られないが、酸化分解防止を考えて窒素ガス等の不活性ガスを利用しても、当然ながら良好な回収結果が得

50

られる。もちろん他の既存脱水方法として、無水硫酸ナトリウム充填カラムによる脱水方法等も利用できるが、完全には脱水しきれないため、我々の考案した加温ガス＋吸引ポンプによる脱水法が最良と思われる。

【0023】

その後、固相抽出カラム1に捕捉した全内分泌攪乱化学物質（SS吸着性内分泌攪乱化学物質＋溶解性内分泌攪乱化学物質）を有機溶媒により同時抽出する。前記したように、SS吸着性の内分泌攪乱化学物質は、'99年8月に発行された「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル」のように、ろ紙上にトラップしたSS分をアセトンに浸した状態で超音波処理して、溶媒中に回収している。その操作を数回実施して抽出液を足しあ

わせた後、5mL程度まで濃縮し、その濃縮液を元のろ過済み試料に戻して、そこからジクロロメタンによる液々抽出もしくは固相抽出を行い、抽出液を回収するのが一般的である。しかしこの操作は大変面倒であり、本発明のようにカラム内に捕捉した全内分泌攪乱化学物質（SS吸着性内分泌攪乱化学物質＋溶解性内分泌攪乱化学物質）を超音波処理を必要とすることなく同時に有機溶媒中に抽出することは大きな意味がある。

10

【0024】

有機溶媒としては、アセトン、メタノール、ジクロロメタン等を用いることができ、他の極性のある有機溶媒も使用することができる。抽出条件としては、二層ろ紙上層に捕捉されているSS分が十分有機溶媒中に浸漬すること、つまりカラムろ過面積 5.5cm^2 に対して20～40mLの有機溶媒中で10～30分浸漬させることが望ましい。有機溶媒量が40mLを超えると、その後の濃縮操作が長時間かかることとなり、また浸漬時間は本発明を1時間以内の迅速処理とするため30分以内とする必要がある。アセトンでSSからの抽出操作を行うことが一般的であるが、抽出回収後に内分泌攪乱化学物質をELISA測定する場合には、メタノールが好ましい。メタノールはELISA法における抗体の反応阻害を起こしにくいことが知られており、抽出回収液をELISA測定する場合は、抽出溶媒としてメタノールが使用できることは大きな意味がある。つまり、溶媒転溶や濃縮乾固、再溶解等の操作が不要となり、回収ロス、工程数の増加、分析時間が長い等の弊害を省くことができるからである。

20

【0025】

上記のように、本発明によればSSを含む水試料中に微量に含まれる内分泌攪乱化学物質を測定するための前処理を、単一の固相抽出カラム1を用い、従来に比較してきわめて簡便、迅速、低コストで行なうことができる。迅速性については、従来1～2日程度かかっていたものを40分で処理することができるのである。以下に本発明の実施例を示す。

30

【0026】

【実施例】

（実施例1）

図7に示すように、内径26mmのカラム本体の内部に、固相充填剤とSS捕捉材とを充填した固相抽出カラムを用い、下水試料中の内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出を行なった。使用した固相充填剤はC-18の官能基を持つ逆相充填剤（粒子径 $40\mu\text{m}$ ）であり、上層の捕捉粒子径が10～50 μm である二層ガラス繊維ろ紙をSS捕捉材として使用した。この固相抽出カラムをメタノールと純水にてコンディショニングした後、下水試料を10mL/minで100mL流し、下水試料中に溶解成分及びSS吸着分として含まれる内分泌攪乱化学物質を捕捉させた。

40

【0027】

その後、カラム上部より10mL/minの流速で純水20mLをカラムに流し、不純物質を洗浄した。次に40℃の加温空気をカラム上部から吹き付けるとともにカラム下部からのポンプによる吸引を行った。この時の加温ガスの吹付け流量は、60L/min程度であった。また吸引ポンプは一般的なダイヤフラム型減圧ポンプを利用した。その吸引流量は10L/min程度であった。この方式により、15分という短時間でカラムを完全に脱水、乾燥できることを、カラム使用前後の重量測定により確認した。

【0028】

上記脱水、乾燥したカラムにメタノールを20mL注入し、上層のろ紙に捕捉しているSS

50

分を十分に有機溶媒中に浸漬させた。このまま10分間放置することにより、SSよりSS吸着性内分泌攪乱化学物質を有機溶媒中に抽出し、その後ポンプでこの有機溶媒20mLをカラムの下部より回収することで、溶解性内分泌攪乱化学物質も含めた全内分泌攪乱化学物質を回収することができた。その結果を調査マニュアル法と比較したところ、調査マニュアル法における流入下水100mLからの全NP回収量は平均1.22μgであったのに対して、本法での回収量は、1.21μg（相対割合99%）、1.12μg（相対割合92%）とほぼ同等の回収結果であった。また下水をカラムに流し始めてから抽出回収するまでの所用時間は40分で、これまでかかっていた時間に比べて格段と迅速化できた。

【0029】

（実施例2）

実施例1に使用した固相抽出カラムを用い、二層ガラス繊維ろ紙に捕捉させたSS分より内分泌攪乱化学物質の抽出実験を行なった結果を表3に示す。もちろん同時に溶解性の内分泌攪乱化学物質を固相充填剤にて捕捉、抽出している。その結果より、超音波処理なし、抽出回数1回、抽出溶媒量20mL、抽出浸漬時間10分/回、という簡易、迅速な抽出条件によって、マニュアル法と同等の抽出結果を得ることができた。実験装置は図1、図6、図7、図8に示すとおりである。なお表中のNPはノニルフェノールである。表3の実験の中では、No.6が最も簡易、迅速な抽出条件である。調査マニュアル法によるNP抽出回収量を100%として、他の抽出条件の相対抽出率を計算した。

【0030】

【表3】

流入下水からのNP抽出回収結果

No	抽出条件				NP回収データ	備考
1	抽出溶媒	溶媒量	抽出回数	処理	相対割合 (%)	
2	アセトン	20mL	2回	超音波処理	100(*)	調査マニュアル法
3	アセトン	20mL	2回	浸漬処理	104	
4	メタノール	20mL	2回	超音波処理	101	
5	メタノール	20mL	2回	浸漬処理	100	
6	メタノール	20mL	1回	浸漬処理	100	
7	メタノール	10mL	2回	浸漬処理	74	
8	メタノール	10mL	1回	浸漬処理	58	
9	メタノール	5mL	1回	浸漬処理	30	

【0031】

（実施例3）

実施例1に使用した固相抽出カラムを用い、流入下水100mLと流入下水100mLに17β-エストラジオール（E2）を1ng添加した試料およびノニルフェノール（NP）を1μg添加した試料について、本発明による捕捉・抽出処理を行い、メタノール20mLを回収した。そのメタノール回収液を濃縮し、10%メタノール水溶液に調整した後、ELISA法により測定を行い、その結果を表4に示す。その結果より、E2では85%、NPでは80%という高い添加回収結果を得ることができた。実験装置は図1、図6、図7、図8に示すとおりである。

【 0 0 3 2 】

【表 4】

流入下水に対する E 2 および N P の添加回収結果

	E 2	N P
流入下水	3.06ng	29.3 μ g
流入下水+E2 : 1ng	3.91ng	—
E2 添加回収量	0.85ng	—
E2 添加回収率	85%	—
流入下水+NP : 1 μ g	—	30.1 μ g
NP 添加回収量	—	0.8 μ g
NP 添加回収率	—	80%

10

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば S S を含む水試料中に微量に含まれる内分泌攪乱化学物質を測定するための前処理を、従来に比較してきわめて簡便、迅速、低コストで行なうことができ、しかも従来法による前処理と同等の回収率で S S を含む水試料からの内分泌攪乱化学物質の捕捉・抽出を行なうことができる。このため本発明は、下水中の内分泌攪乱化学物質の分析測定を迅速化するうえで、効果の大きいものである。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に用いられる装置の全体図である。

【図 2】下水中に含まれる S S の粒度分布を示すグラフである。

【図 3】表 1 のデータを得るための実験装置の図である。

【図 4】表 2 のデータを得るための実験装置の図である。

【図 5】カラムでのろ過特性を示すグラフである。

【図 6】本発明の固相抽出カラムの断面図である。

【図 7】実施例で使用したカラムの断面図である。

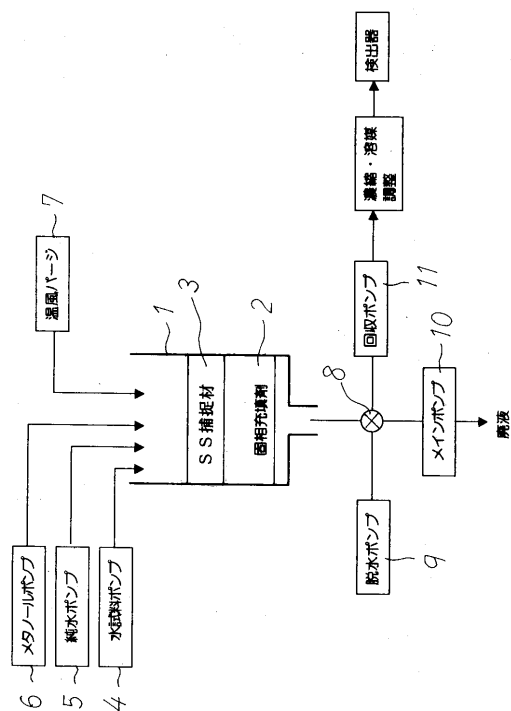
【図 8】実施例 2 で使用した抽出実験装置の図である。

30

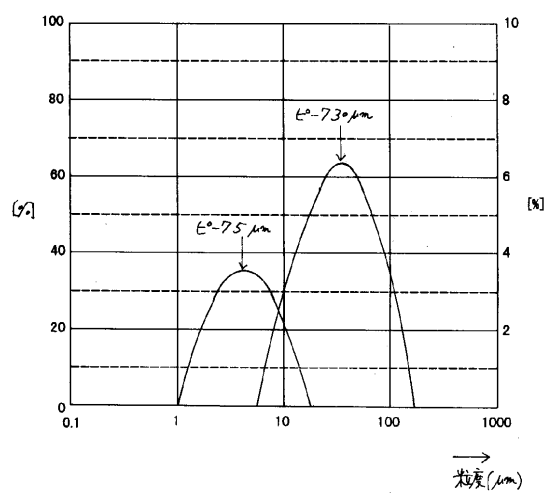
【符号の説明】

1 固相抽出カラム、2 固相充填剤、3 S S 捕捉材、4 水試料ポンプ、5 純水ポンプ、6 メタノールポンプ、7 温風パージ装置、8 切り替え弁、9 脱水ポンプ、10 メインポンプ、11 回収ポンプ

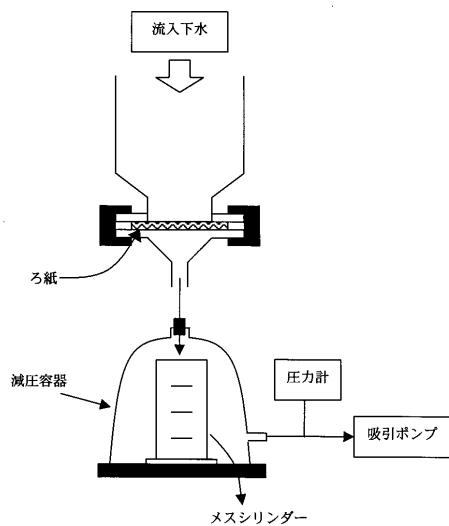
【図 1】



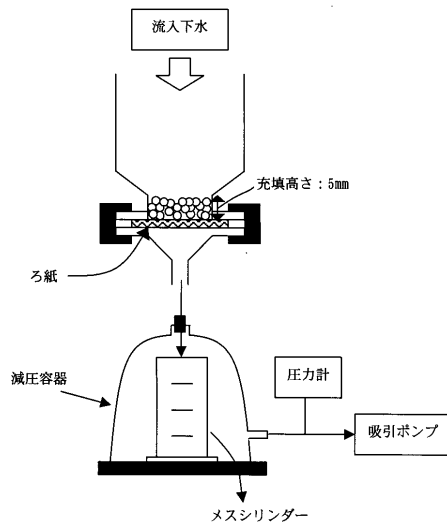
【図 2】



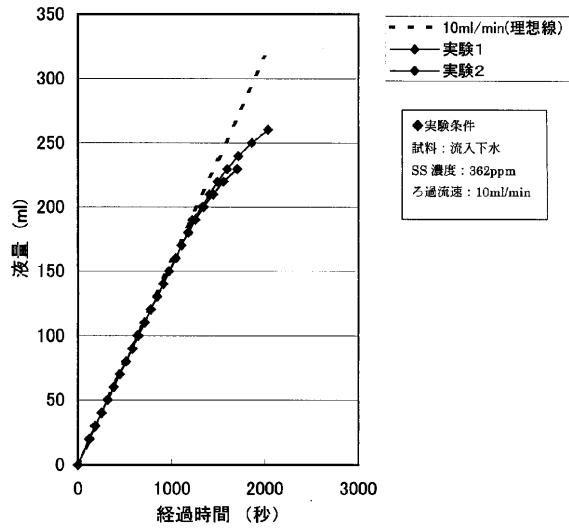
【図 3】



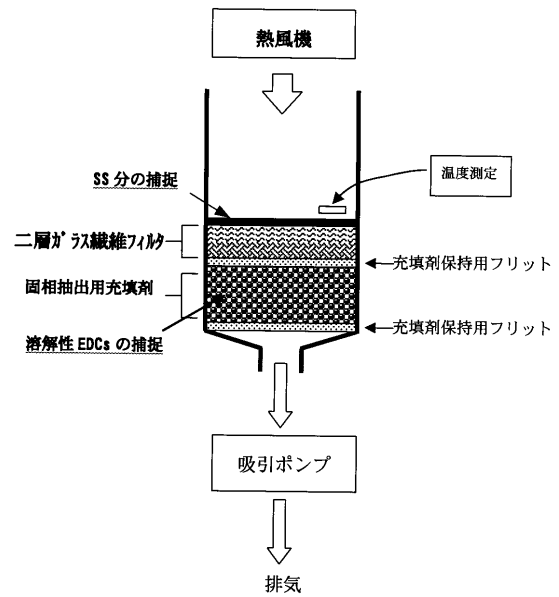
【図 4】



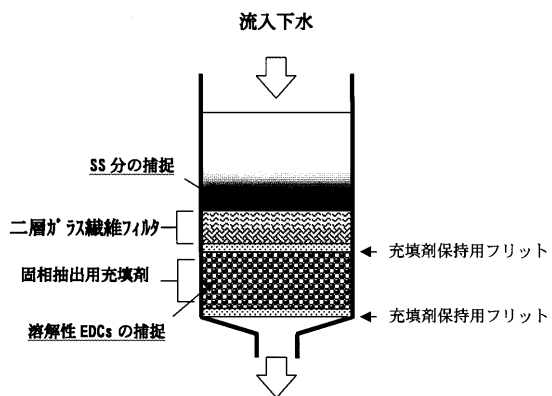
【図 5】



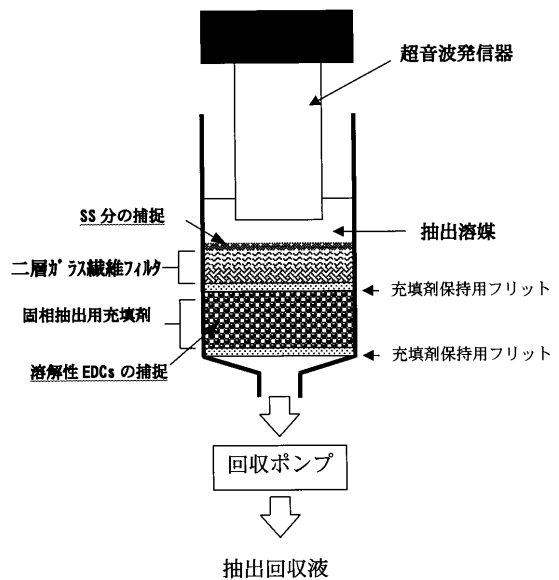
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I			
C 0 2 F	1/00	(2006.01)	C 0 2 F	1/00	V
G 0 1 N	1/36	(2006.01)	G 0 1 N	1/28	Z

(72)発明者 田中 宏明
茨城県つくば市南原 1 番地 6 独立行政法人土木研究所内

(72)発明者 岡安 祐司
茨城県つくば市南原 1 番地 6 独立行政法人土木研究所内

(72)発明者 郷田 泰弘
大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 1 7 番 8 5 号 武田薬品工業株式会社生活環境カンパニー内

審査官 野村 伸雄

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 6 5 9 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 6 5 8 1 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 2 1 3 2 3 (J P , A)
特開昭 6 4 - 0 8 0 4 4 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 8 1 4 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 8 0 4 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 9 0 8 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 5 3 7 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 2 4 9 0 2 (J P , A)
郷田泰弘, 抗体による環境モニタリング, 生物工学会誌, 社団法人日本生物工学会, 2 0 0 1 年
7 月 2 5 日, V o l . 7 9 , N o . 7 , p . 2 2 2

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G01N 1/00-1/44

B01D 15/00

B01D 36/00

B01D 39/16

B01D 39/20

C02F 1/00

JSTPlus(JDream2)