P-068

第24回環境化学討論会，津田 泰三，ポスター発表（札幌；2015年）

GC/MSによる環境水中の防腐剤の定量

○津田泰三，佐貫典子，河原晶，北川典孝，藤森匠，卯田隆
（滋賀県琵琶湖環境科学研究センター）

【はじめに】

当研究センターでは、琵琶湖流域において不足する未規制化学物質の有害性等に関する情報を得るため、類縁の化学物質について一斉機器分析法を確立することにより分析の効率化を図るとともに、同手法を用いたモニタリングによるリスク評価を平成26年度から行っている。平成26年度においては、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）および高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS/MS）により農薬類、アルキルフェノール類および防腐剤について一斉機器分析法の改良・確立を図り、水質モニタリングへの活用を進めた。

防腐剤については、木村ら[1]および酒井[2]による誘導体化法を参考とし、トリクロサン、2-フェノキシエタノールおよび6種類のパラベン類を誘導体化後、GC/MS法により定量する方法を検討した。

本討論会では、確立した改良GC/MS法の概略および環境水への適用例を報告する。

【方法】

図1に示した分析法フローに従い、環境水から固相抽出法により防腐剤を捕集し、ジクロロメタン溶出液を濃縮後、以下のとおり誘導体化し、内標準液を添加後、GC-MSにより定量する。

［誘導体化法］試料のジクロロメタン溶液0.5mLにBSTFA 0.2mLを添加し、室温化で30分間反応させる（共栓付試験管 10mL）。

［検量線の作成］防腐剤8種類の混合標準液各0.1μg/mL（ジクロロメタン溶液）から0、10、20、50、100、200μLを共栓付試験管10mLに採取し、ジクロロメタン溶液0.5mLを調製し、上記と同様に誘導体化する。

［GC-MS測定条件］

ガスクロマトグラフ

カラム: RESTEK Rtx-5MS (30m × 0.25mm i.d., 膜厚 0.25μm)

注入口: 250℃　注入量: 1μL　注入方式: スプリットレス

キャリアーガス: He 1.0mL/min　カラム温度: 50℃ (1min) → 10℃/min → 300℃ (5min)

質量分析計

イオン化電圧: 70eV　イオン化電流: 250μA　インターフェース温度: 250℃　イオン源温度: 200℃　スキャンモード: Full Scan　マスレンジ: 100～500

【結果と考察】

防腐剤について作成した検量線の一例を図2に示し、実施した添加回収実験の結果を表1にまとめた。添加回収実験は、琵琶湖の南湖（堅田沖中央）で採取した水試料500mLに8種類の防腐剤各1μg/mLの混合標準液（アセトン溶液）を20μL添加し、フローシートに従い実施した。

GC/MS determination of preservatives in environmental water samples

Taizo TSUDA, Noriko SANUKI, Akira KAWAHARA, Noritaka KITAGAWA, Takumi FUJIMORI, Takashi UDA

Lake Biwa Environmental Research Institute: 5-34 yanagasaki, Ohtsu, Shiga 520-0022

Tel +81-77-526-4748, Fax +81-77-526-4803, E-mail tsuda-taizo@pref.shiga.lg.jp

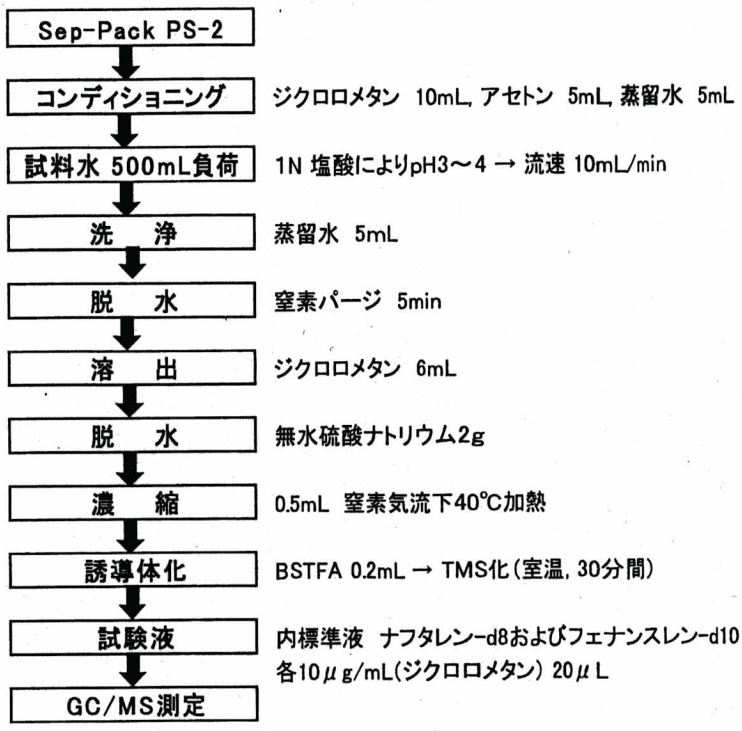


図1 分析法フローシート

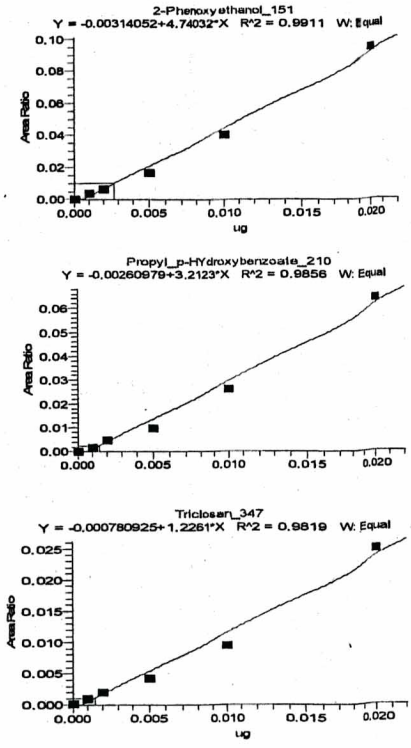


図2 各種防腐剤の検量線

GC/MSによる定量については、2種類のモニターイオン（1st：定量イオン，2nd：確認イオン）で行い、表1に示した添加回収率は定量イオンによる定量値から算出した。2-フェノキシエタノールおよびトリクロサンについて標準偏差（SD）がやや高い値を示したが、その他の化合物のSDおよび各化合物の平均回収率は良好な値を示した。また、定量限界値はいずれの化合物も0.002μg/Lであった。本法を琵琶湖水（13地点）および河川水（3地点）に適用した結果、琵琶湖水については全ての地点で定量限界未満であったが、河川水についてはトリクロサンが2地点で検出された。

表1 各種防腐剤の測定条件および添加回収実験結果

化合物名	R.T.(min)	モニターイオン (m/z)		添加回収率 (%)		定量限界
		1st	2nd	回収率 (n=3)	SD	μg/L
2-フェノキシエタノール	11.4	151	195	87	16	0.002
メチルパラベン	13.1	224	209	78	1	0.002
エチルパラベン	13.9	238	223	98	6	0.002
イソプロピルパラベン	14.3	252	237	88	5	0.002
プロピルパラベン	15.1	210	195	79	3	0.002
イソブチルパラベン	15.7	210	195	102	11	0.002
ブチルパラベン	16.2	210	195	83	9	0.002
トリクロサン	19.9	347	200	96	14	0.002

【参考文献】

1) 木村久美子，亀田豊，渡部茂和，益永茂樹：さいたま市内を流れる河川水における防腐剤の検出とその季節変動，第46回日本水環境学会年会講演集，525（2012）

2) 酒井学：鶴見川におけるプロピルパラベンについて，横浜市環境科学研究所報，38，12-14（2014）

P-068　GC/MSによる環境水中の防腐剤の定量

○津田泰三，佐貫典子，河原晶，北川典孝，藤森匠，卯田隆
（滋賀県琵琶湖環境科学研究センター）

【はじめに】

当研究センターでは、琵琶湖流域において不足する未規制化学物質の有害性等に関する情報を得るため、類縁の化学物質について一斉機器分析法を確立することにより分析の効率化を図るとともに、同手法を用いたモニタリングによるリスク評価を平成26年度から行っている。平成26年度においては、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）および高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS/MS）により農薬類、アルキルフェノール類および防腐剤について一斉機器分析法の改良・確立を図り、水質モニタリングへの活用を進めた。

防腐剤については、木村らおよび酒井による誘導体化法（引用文献は要旨に記載）を参考とし、トリクロサン、2-フェノキシエタノールおよび6種類のパラベン類を誘導体化後、GC/MS法により定量する方法を検討した。

本討論会では、確立した改良GC/MS法の概略および環境水への適用例を報告する。

【方法】

図１に示した分析法フローに従い、環境水から固相抽出法により防腐剤を捕集し、ジクロロメタン溶出液を濃縮後、以下のとおり誘導体化し、内標準液を添加後、GC-MSにより定量する。

［誘導体化法］試料のジクロロメタン溶液0.5mLにBSTFA 0.2mLを添加し、室温化で30分間反応させる（共栓付試験管10mL）。

［検量線の作成］防腐剤8種類の混合標準液各0.1μg/mL（ジクロロメタン溶液）から0、10、20、50、100、200μLを共栓付試験管10mLに採取し、ジクロロメタン溶液0.5mLを調製し、上記と同様に誘導体化する。

［GC-MS測定条件］

ガスクロマトグラフ

カラム：RESTEK Rtx-5MS（30m × 0.25mm i.d.，膜厚 0.25μm）

注入口：250℃　　注入量：1μL　　注入方式：スプリットレス

キャリアーガス：He 1.0mL/min　カラム温度：50℃（1min）→ 10℃/min → 300℃（5min）

質量分析計

イオン化電圧：70eV　イオン化電流：250μA　インターフェース温度：250℃　イオン源温度：200℃　　スキャンモード：Full Scan　　マスレンジ：100～500

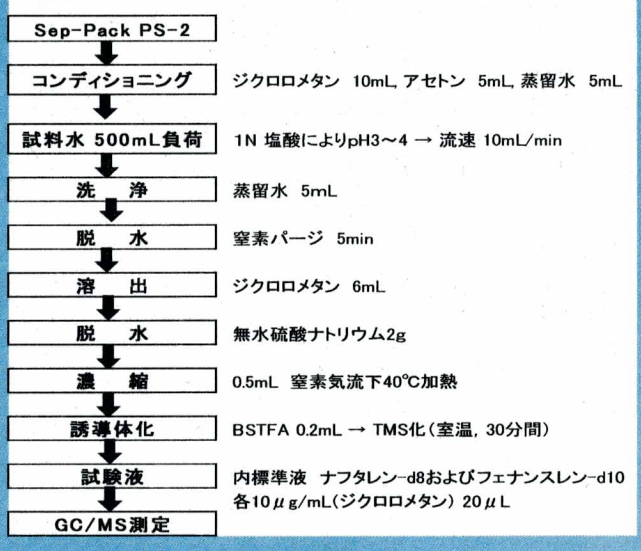


図１　分析法フロー

【結果と考察】

GC/MSによる定量については、2種類のモニターイオン（1st：定量イオン，2nd：確認イオン）で行い、表１に示した添加回収率は定量イオンによる定量値から算出した。2-フェノキシエタノールおよびトリクロサンについて標準偏差（SD）がやや高い値を示したが、その他の化合物のSDおよび各化合物の平均回収率は良好な値を示した。また、定量限界値はいずれの化合物も0.002μg/Lであった。本法を琵琶湖水（13地点）および河川水（3地点）に適用した結果、琵琶湖水については全ての地点で定量限界未満であったが、河川水についてはトリクロサンが2地点で検出され，分析例を図2に示した。

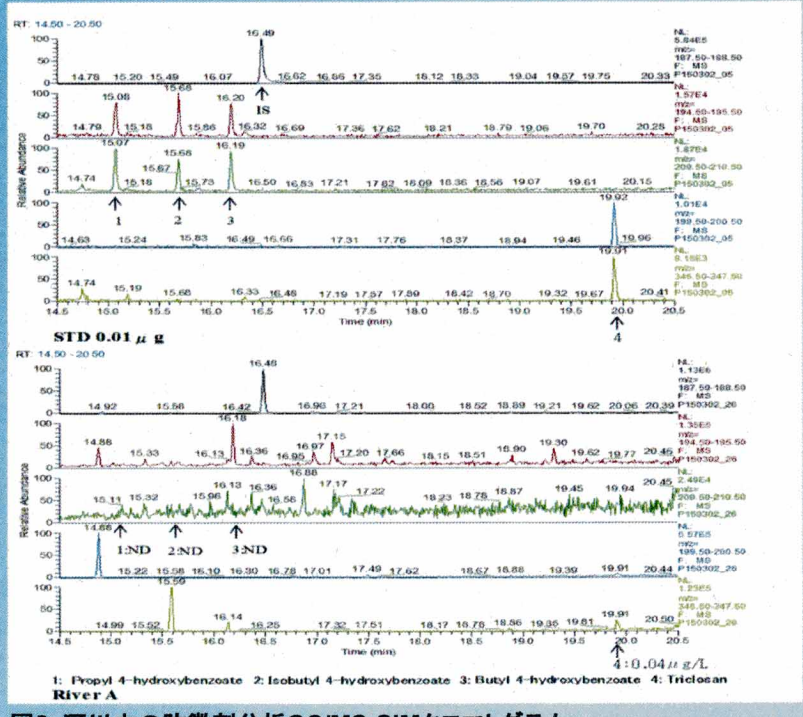


図2 河川中の防黴剤分析GC/MS-SIMクロマトグラム

表1 各種防黴剤の測定条件および添加回収実験結果

化合物名	R.T.(min)	モニターイオン (m/z)		添加回収率 (%)		定量限界
		1st	2nd	回収率(n=3)	SD	μg/L
2-フェノキシエタノール	11.4	151	195	87	16	0.002
メチルパラベン	13.1	224	209	78	1	0.002
エチルパラベン	13.9	238	223	98	6	0.002
イソプロピルパラベン	14.3	252	237	88	5	0.002
プロピルパラベン	15.1	210	195	79	3	0.002
イソブチルパラベン	15.7	210	195	102	11	0.002
ブチルパラベン	16.2	210	195	83	9	0.002
トリクロサン	19.9	347	200	96	14	0.002