

化学物質環境実態調査

－ 4-メチルベンジリデンカンファーの分析結果 －

清水 明 杉山 寛

1 はじめに

これまでに、千葉県環境研究センターでは環境省が実施する「化学物質環境実態調査¹⁾」に参画している。廃棄物・化学物質研究室でも2005年度から初期・詳細環境調査において、環境水中の微量化学物質についてLC/MS(高速液体クロマトグラフ/質量分析計)を用いて分析を行っている。

今回、紫外線吸収剤として使用されている3-(4-メチルベンジリデン)-1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン(別名:4-メチルベンジリデンカンファー:図1)について、河川水試料の分析を行ったので報告する。

2 調査及び分析方法の概要

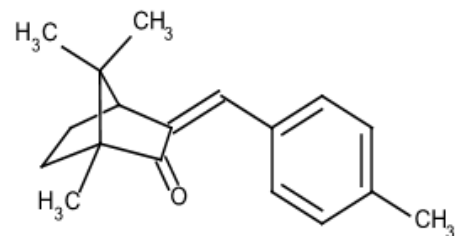
「平成25年度化学物質環境実態調査委託業務詳細要領」,「化学物質環境実態調査実施の手引き²⁾」に従い、調査を実施し、環境水試料の採水、一般項目(化学的酸素要求量、懸濁物質質量等)の測定を行った。これらの参考資料に加え「平成24年度化学物質分析法開発調査報告書³⁾(以下、白本と記す)」に記載されている4-メチルベンジリデンカンファーの分析法に準じて分析を行うとともに、精度管理として、装置検出下限値の算出、添加回収試験を行った。

2・1 調査日及び地点

2013年10月10日に、市原市内を貫流して東京湾に注ぐ養老川の中流域から下流域に位置する浅井橋で調査を実施した。(図2)

2・2 LC/MS測定用試験液の調製

水試料に内標準物質(サロゲート)を添加し、固相カートリッジ(Oasis HLB)に通水して4-メチルベンジリデンカンファーの抽出を行った。固相カートリッジを精製水、アセトニトリル/水酸化ナトリウム水溶液、アセトニトリル/塩酸水溶液、50%アセトニトリル水溶液で洗浄後、アセトニトリルで溶出、定容して試験液とし、これをLC/MS/MS-SRM(ESI-Positive)法で定量した。分析フローを図3に示した。



CAS 番号: 36861-47-9

分子式: C₁₈H₂₂O

図1 4-メチルベンジリデンカンファー



図2 採水地点(★:養老川浅井橋)

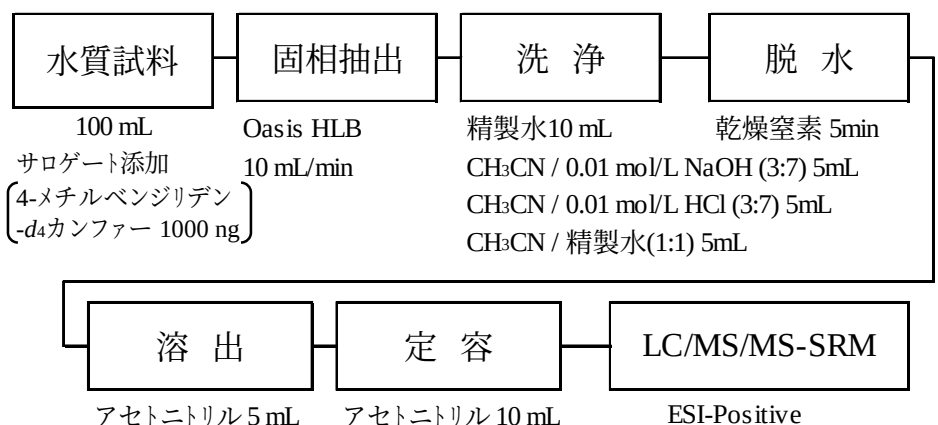


図3 分析フロー

2・3 LC/MS測定条件

LC/MS の測定は、Waters Alliance 2695/Quattro micro API を使用した。測定条件を表 1 に示した。

3 結果

3・1 環境水の分析結果

養老川浅井橋で採水した水質試料からは、4-メチルベンジリデンカンファーは検出されなかった。環境水測定時のクロマトグラムを図 4 に示した。

3・2 装置検出下限値(IDL)

今回の調査時の分析では 4-メチルベンジリデンカンファーの検出感度が良かったため、IDL は 0.86 ng/mL となり、白本に記載されている IDL(2.72 ng/mL)よりも低い値となった。

3・3 添加回収試験

測定対象物質の検出値を補正するために添加しているサロゲート物質(4-メチルベンジリデン-*d*₄カンファー)の回収率は、白本記載値(81.7%)と同等の 78.6%(*n*=3 平均)であった。また、サロゲートで補正した対象物質の回収率は 97.1%となった。添加回収試験時のクロマトグラムを図 5 に示した。

4 考察

4-メチルベンジリデンカンファーは、光による異性体化が報告されている³⁾。そこに注記されている、著しい分解は生じない目安の照度 500 lux 未満で 1~2 時間程度の作業となるように分析を行った。異性化した化合物が生成した場合、クロマトグラム上で対象物質の後にピークが出現するが、今回の調査時の分析では標準液や添加回収試験液において相当するピークは認められなかった。IDL や添加回収試験結果も含め、概ね良好な分析ができたと考えられた。

表 1 Waters Alliance 2695/Quattro micro API の測定条件

[LC条件]	
使用機器	: Waters Alliance 2695
カラム	: Atlantis T3 (2.1 mm×150 mm×3 μm) Waters製
移動相	: A : 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 B : アセトニトリル
	0 → 0.1 min A : B = 80 : 20
	0.1 → 9 min A : 80 → 2 B : 20 → 98 linear gradient
	9 → 20 min A : B = 2 : 98
	20 → 20.5 min A : 2 → 80 B : 98 → 20 linear gradient
	20.5 → 33 min A : B = 80 : 20
カラム流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40 °C
試料注入量	: 5.0 μL
[MS条件]	
使用機器	: Waters Quattro micro API
キャピラリー電圧	: 3.0 kV コリジョンエネルギー : 20 eV
コーン電圧	: 30 V コーングラス : N ₂ 50 L/hr
デゾルベーション温度	: 500 °C デゾルベーションガス : N ₂ 600 L/hr
ソース温度	: 100 °C モニターイオン : 255.2 > 97.1 (定量用)
イオン化法	: ESI(+) 255.2 > 212.1 (確認用)
測定モード	: SRM 259.2 > 97.1 (サロゲート)

5 まとめ

環境水中の 4-メチルベンジリデンカンファーの分析を行った。白本の分析法における測定対象物質の定量下限値は 1.1 μg/L であるが、今回の調査地点では未検出であった。

本事業は環境省による平成 25 年度化学物質環境実態調査委託業務として実施したものである。

[参考文献]

- 1) 環境省ホームページ:「化学物質環境実態調査—化学物質と環境—」
- 2) 化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 20 年度版), 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課
- 3) 化学物質と環境「平成 24 年度 化学物質分析法開発調査報告書」, 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課

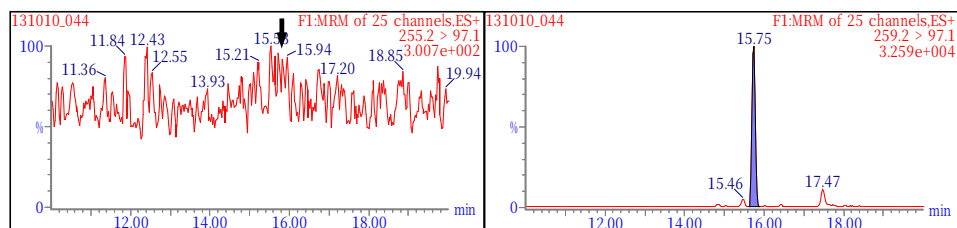


図 4 環境水試料測定時

〔左: 養老川浅井橋, 採水試料
右: 4-メチルベンジリデン-*d*₄カンファー (100 ng/mL)〕

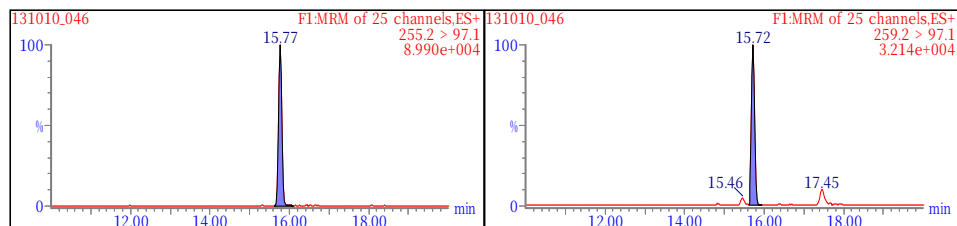


図 5 添加回収試験時

〔左: 環境水 100 mL に対象物質 1μg を添加回収
右: 4-メチルベンジリデン-*d*₄カンファー (100 ng/mL)〕