

化学物質環境実態調査

ー ジクロフェナク、セルトラリン、パロキセチンの分析結果 ー

清水 明 栗原正憲

1 はじめに

当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、主に解熱鎮痛薬として使用されているジクロフェナク(図1)、抗うつ薬として使用されている、セルトラリン(図2)、パロキセチン(図3)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

2・1 調査日及び地点

2016 年 10 月に、市原市内を貫流して東京湾に注ぐ養老川の浅井橋で調査を実施した(図4)。

2・2 分析方法

「平成 28 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、環境水試料の採水, LC/MS による対象物質の分析, 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。

LC/MS による分析は,「平成 27 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

ているジクロフェナク, セルトラリン, パロキセチン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。

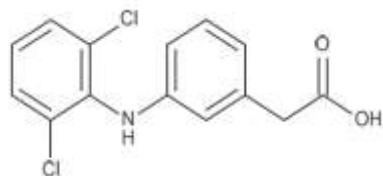
環境水試料については, pH3 に調整後, 内標準物質(ジクロフェナク-d4, セルトラリン-d3, パロキセチン-d4)を添加後, 固相カートリッジ(Oasis Sep-pak Plus C18)に通水して抽出を行い, 精製水で固相カートリッジを洗浄した後, メタノールで溶出した。溶出液を窒素気流下で濃縮後, メタノールで 1 mL に定容して試験液とし, これを LC/MS/MS-SRM(ESI- Positive)法で定量した。分析フローを図5に示した。

測定は, Waters Alliance e2695/ Xevo TQ-S micro を使用した。測定条件を表1に, 各化合物のモニタリーオン等を表2に示した。

3 結果

3・1 環境水の分析結果

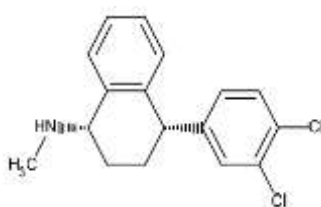
環境水試料を分析した結果, 4.8 ng/L程度のジクロフェナクが検出されたが, 他の2物質は検出されなかった。測定時のクロマトグラムを図6に示した。



CAS 番号 : 15307-86-5

分子式 : C₁₄H₁₁Cl₂NO₂

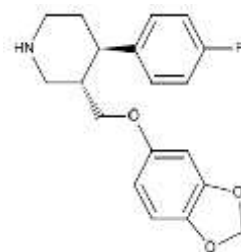
図1 ジクロフェナク



CAS 番号 : 79617-96-2

分子式 : C₁₇H₁₇Cl₂N

図2 セルトラリン



CAS 番号 : 61869-08-7

分子式 : C₁₉H₂₀FNO₃

図3 パロキセチン



図4 採水地点(★：養老川浅井橋)

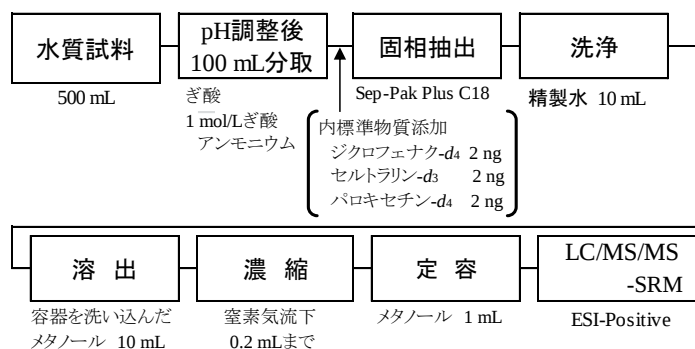


図5 分析フロー

表1 Waters Alliance e2695/ Xevo TQ-S micro の測定条件

[LC条件]			
使用機器	: Waters Alliance e2695		
カラム	: Poroshell 120 EC-C18 (2.1 mm×150 mm, 2.7 μm) Agilent製		
移動相	: A: 0.1% 塩酸水溶液 B: メタノール		
	0 min	A: B = 80 : 20	
	0 → 5 min	A: 80 → 25 B: 20 → 75 linear gradient	
	5 → 10 min	A: 25 → 10 B: 75 → 90 linear gradient	
	10 → 20 min	A: B = 10 : 90	
	20 → 25 min	A: 10 → 80 B: 90 → 20 linear gradient	
	25 → 37 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 μL
[MS条件]			
使用機器	: Waters Xevo TQ-S micro		
キャピラリー電圧	: 3.0 kV	コリジョンエネルギー	: 表 2 参照
コーン電圧	: 表 2 参照	コーンガス	: N ₂ 50 L/hr
デソルベーション温度	: 400 °C	デソルベーションガス	: N ₂ 800 L/hr
ソース温度	: 120 °C	モニターイオン	: 表 2 参照
イオン化法	: ESI(+)	測定モード	: SRM

3・2 装置検出下限値(IDL)

今回の分析における各化合物の試料換算IDLは表2に示したとおり、すべての化合物で白本に記載されているIDLと同等、または低い値となった。

3・3 添加回収試験

分析対象化合物の検出値を補正するため添加している内標準物質の回収率は表2のとおりであり、パロキセチンはやや低い傾向であったが、内標準物質で補正した各化合物の回収率は90%以上と良好であった。添加回収試験時の各化合物のクロマトグラムを図7に示した。

4 考察・まとめ

分析対象化合物は採水容器や試験液用ガラス瓶への吸着があり回収率が低下するため、白本の記載事項を参考にして注意しながら採水や試験操作を行った。

今回の調査で医薬品成分である3つの化合物を分析した結果、消炎鎮痛剤のジクロフェナクが検出された。過去の調査^{4),5)}でも千葉県内の公共用水域において向精神作用のあるフェノバルビタールやカルバマゼピンが検出されており、このような生理活性のある医薬品成分の影響についても注視していくことが必要であると思われる。

表2 分析対象化合物のMS条件, IDL 及び添加回収率

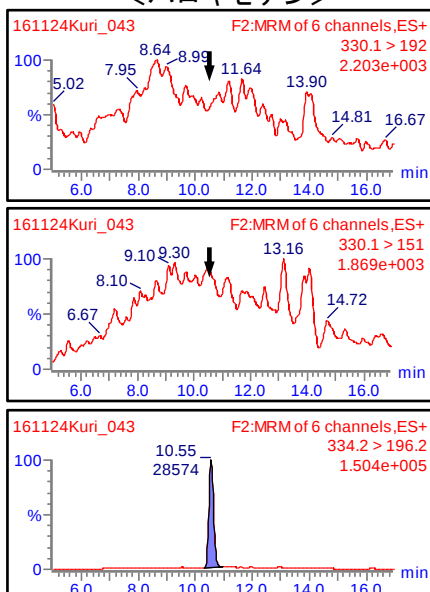
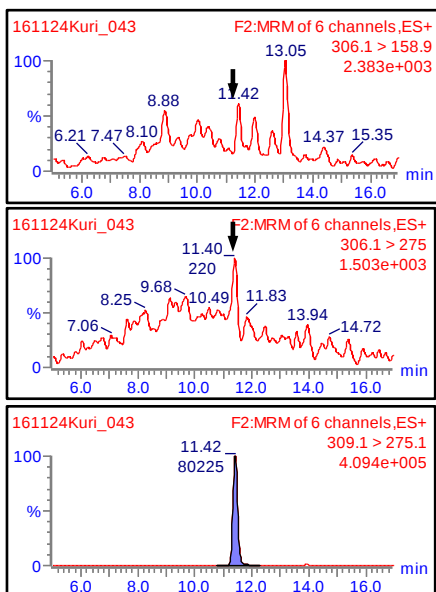
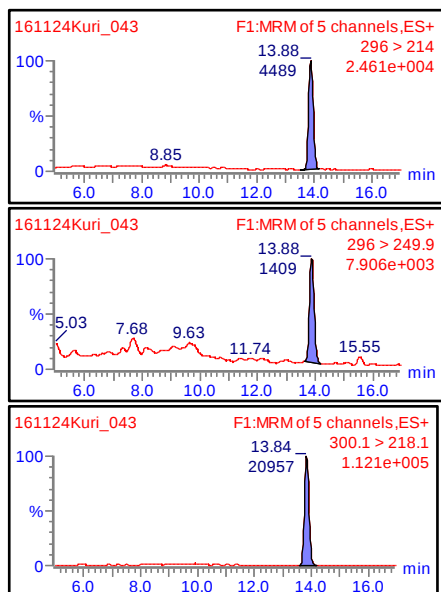
	モニターイオン (m/z)	コーン電圧 (V)	コリジョンエネルギー (eV)	IDL試料換算値 (ng/L)	内標準物質 補正回収率(%)	内標準物質 回収率(%)
ジクロフェナク (定量イオン)	296.0 > 214.0	20	30	0.084	105	
(確認イオン)	296.0 > 249.9	20	12	(0.12)	(95)	
ジクロフェナク-d ₄ (内標準物質)	300.1 > 218.1	20	30			84 (80)
セルトラリン (定量イオン)	306.1 > 158.9	18	25	0.080	98	
(確認イオン)	306.1 > 275.0	18	12	(0.073)	(103)	
セルトラリン-d ₃ (内標準物質)	309.1 > 275.1	18	13			74 (79)
パロキセチン (定量イオン)	330.1 > 192.0	36	21	0.25	94	
(確認イオン)	330.1 > 151.0	36	24	(0.55)	(97)	
パロキセチン-d ₄ (内標準物質)	334.2 > 196.2	36	21			60 (59)

()内は白本記載値

<ジクロフェナク>

<セルトラリン>

<パロキセチン>



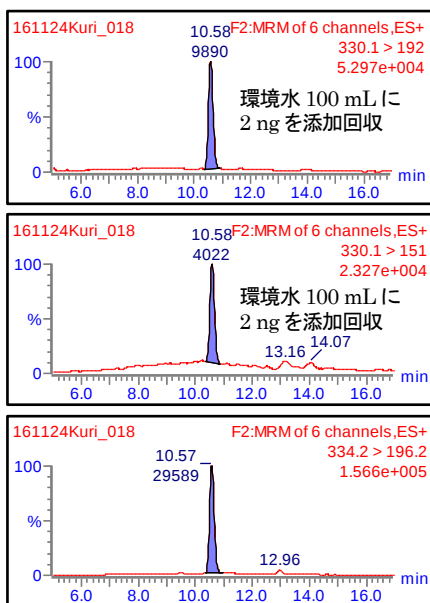
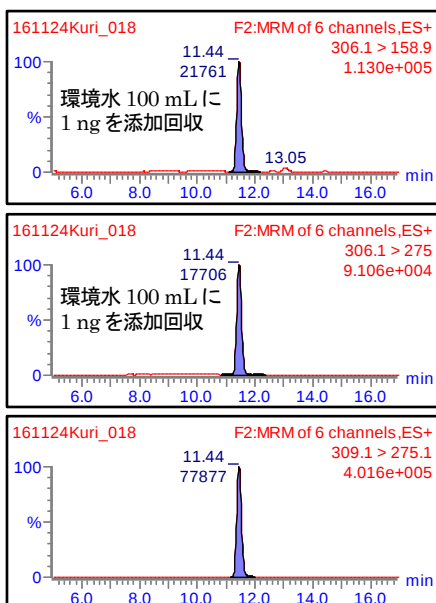
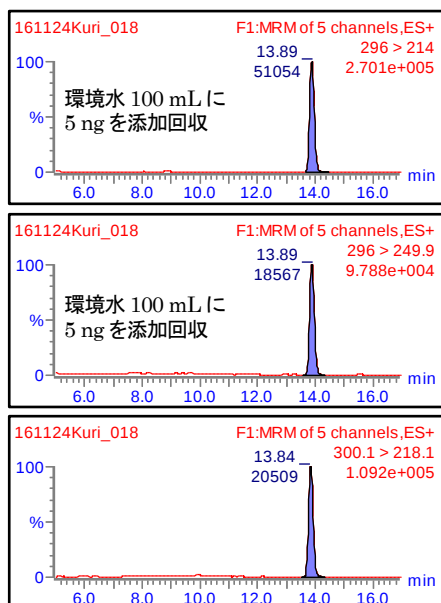
〔 上：養老川浅井橋，採水試料(定量イオン) 中：採水試料(確認イオン) 下：内標準物質(2 ng/mL) 〕

図6 環境水試料測定時のクロマトグラム

<ジクロフェナク>

<セルトラリン>

<パロキセチン>



〔 上：標準物質添加試料(定量イオン) 中：標準物質添加試料(確認イオン) 下：内標準物質(2 ng/mL) 〕

図7 添加回収試験時のクロマトグラム

引用文献

- 1) 環境省ホームページ：「化学物質環境実態調査　ー化学物質と環境ー」.
<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.html>（平成 29 年 11 月時点）.
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課:化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 27 年度版) (2016).
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課:化学物質と環境
「平成 27 年度 化学物質分析法開発調査報告書」 (2016).
- 4) 吉澤正, 仁平雅子, 清水明, 山縣晋, 半野勝正, 宇野健一：LC/MS/MS によるフェノバルビタールの水質分析.
第 16 回環境化学討論会要旨集, 766-767 (2007).
- 5) 吉澤正, 仁平雅子, 清水明, 宇野健一：LC/MS/MS による環境水中の向精神薬の分析法と公共用水域の実態
ーフェノバルビタール, カルバマゼピンー. 平成 18 年度千葉県環境研究センター年報, 第 6 号, 203-206 (2008).