

LC/MS/MS による水質試料中のトリメチル(オクタデシル)

アンモニウム及びその塩の分析法の検討

平生 進吾、長谷川 瞳

A Study on the Analysis for Trimethyl(octadecyl)ammonium chloride and its salts in Water Samples by Liquid Chromatography/tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)

Shingo Hirao, Hitomi Hasegawa

トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩である塩化物は、一般にコンデショニング剤原料、帯電防止剤などとして使用されている。この物質が環境中に排出された場合、環境中における分解性や残留性は、現在不明である。そこで、本研究では、水質中のトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩を LC/MS/MS で定量する方法を検討した。本分析法における検出下限値(MDL)は 0.0022 µg/L であった。名古屋市河川や名古屋港の水質を分析したところ、いずれの河川水からもトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩が 0.02 µg/L 程度の濃度で検出された。

はじめに

トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩である塩化物は、四級アンモニウム塩の構造を有する界面活性剤であり、一般にコンデショニング剤原料、帯電防止剤などの用途で使用されている化学物質である¹⁾。この物質は、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)において、平成 28 年 4 月 1 日付で優先評価化学物質に指定されている²⁾。この優先評価化学物質とは、化学物質による環境汚染による環境リスクが無いとは判断できないため、リスク評価を優先的に行う必要がある化学物質のことである。優先評価化学物質届出公表値によれば日本国内において、2016 年に 596 トン、2017 年に 395 トン、2018 年に 411 トン、2019 年に 319 トン製造・輸入された³⁾。この物質が環境中に排出された場合、およそ 5%程度が水質に、50%程度が底質に、45%程度が土壌に移動すると分配予測されている³⁾。但し、環境中における分解性は、現在不明である。このように、この物質が底質や土壌へ吸着し、継続的に水質へと移行することで環境中に残留する可能性がある。また、環境リスクを評価する

上で、この化学物質の水生生物に対する毒性試験から得られた予測無影響濃度(PNEC)やミジンコ類急性毒性値(EC₅₀)などの生体影響を評価するために、環境水中の 0.002 µg/L オーダーまで検出する必要がある。

これまで、様々な種類の四級アンモニウム塩について、環境中における分析法の開発や環境調査が行われてきた⁴⁻⁹⁾。但し、いずれもトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩と異なる四級アンモニウム塩についての報告である。そこで、本研究では、水質試料中のトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩を LC/MS/MS で定量する方法について、分析法の検討を行った。さらに、名古屋市内における環境水中の含有濃度についても調査を行った。

実験方法

1. 試薬等

トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド：
Merck 製 (Sigma-Aldrich 製)，> 95.0%
メタノール：関東化学製 LC/MS 用
ギ酸(約 99%)：富士フイルム和光純薬工業製，LC/MS

用

6 mol/L 塩酸：富士フィルム和光純薬製，容量分析用
固相カートリッジ：Waters 製 Oasis HLB Plus

2. 器具及び装置

自動固相抽出装置：GL サイエンス製 アクアトレー
ス ASPE799 もしくはウォーターズ製 Sep-Pak コンセ
ントレーター

液体クロマトグラフ質量分析装置：Waters Alliance2695
及び Micromass Quattro micro API

分析 方法

1. 標準溶液の調製及び試料の前処理

1.1 標準液

トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド 10.0 mg を正確に量り取り，メタノールで 100 mL に溶解し，塩化物として 100・g/mL 標準原液とした．メタノールで 100 mL に定容し，10000 mg/L の標準原液とした．

トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドの 100・g/mL 標準原液を 1.0 mL 取り，メタノールで 100 mL に希釈して，1.0・g/mL の標準液を調製した．この溶液は一ヶ月に一度程度の頻度で調製をした．

トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドの 1.0 µg/mL 標準液を 1 mL 分取し，メタノールで 10 mL に希釈して 100 ng/mL を調製した．メタノールで順次希釈し，0.10~100 ng/mL の検量線用標準液を調製した．

1.2 試料の採取及び採取試料の前処理

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 27 年 3 月）¹⁰⁾に従った．容量 200~300 mL の密栓で
きるガラス製容器に水質試料 100 mL を採取した．試料に対して，6 mol/L 塩酸を 1 mL 添加して酸性にした．適宜，pH 試験紙等で pH を確認して，酸性でなければ 6 mol/L 塩酸を追加してから冷暗所で保存した．

1.3 試料の前処理及び試験液の調製

水質試料 100 mL を 20 mL/min で固相カートリッジに通水後，試料容器を 20 mL の精製水で洗いこみ，この溶液も固相カートリッジに通水した．固相に窒素ガスを 5 分間通気して乾燥し，バックフラッシュによりメタノール 8 mL で溶出させる．メタノールで 10 mL に定容し，試験液とした．

1.4 空試験液の調製

試料と同量の精製水を用い，【1.3 試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し，得られた試験液を空試験液とした．

2. 測定条件

2.1 装置条件

LC 条件

使用機種：Waters Alliance2695

分離カラム：CERI 製 L-column ODS (150 mm × 2.1 mm, 5.0 µm)

リテンションギャップカラム：GL サイエンス製 Delay column for PFAS (30 mm × 3 mm)

表 1 移動相グラジエント条件

移動相：A：0.1% ギ酸水溶液、B：メタノール

time	A	B	
0 → 0.5	25	75	
0.5	5 25 → 0	75 → 100	linear gradient
5	17	0	100
17	18 0 → 25	100 → 75	linear gradient
18	30	25	75

カラム流量：0.2 mL/min

カラム温度：40 °C

MS 条件

使用機種：Micromass Quattro micro API

コーンガス流量：50 L/hr

デソルベーションガス流量：N₂ (700 L/hr)

ソース温度：100° C

デソルベーション温度：500° C

イオン化法：ESI-Positive

[表 2 モニターイオン]

デュエル タイム (Sec)	コーン 電圧 (V)	キャピラリ ー電圧 (kV)	モニター イオン (m/z)	確認 イオン (m/z)	コリジョン エネルギー (eV)
0.125	60	2.80	312 > 60	312 > 43 312 > 57	28

2.2 濃度の算出

以下の式により，得られた試験液濃度から塩化物としての水質試料中の濃度を算出した。

水質試料中の濃度 (μg/L) =

検出濃度(ng/mL) × 最終液量 (mL) / 1000 / 試料量(L)

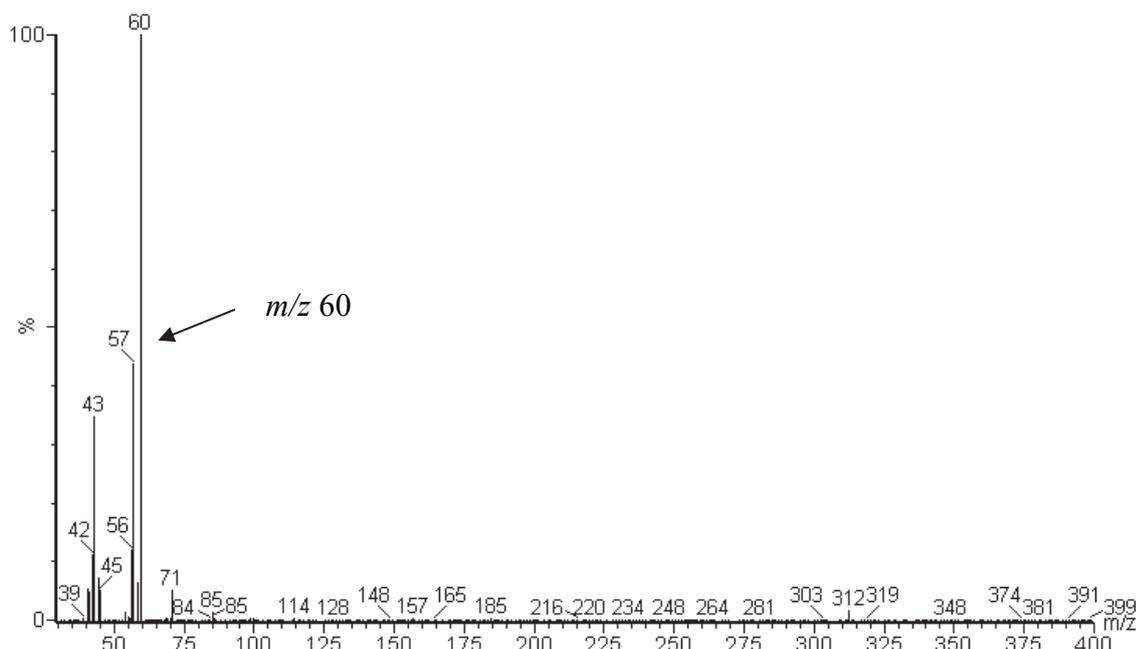
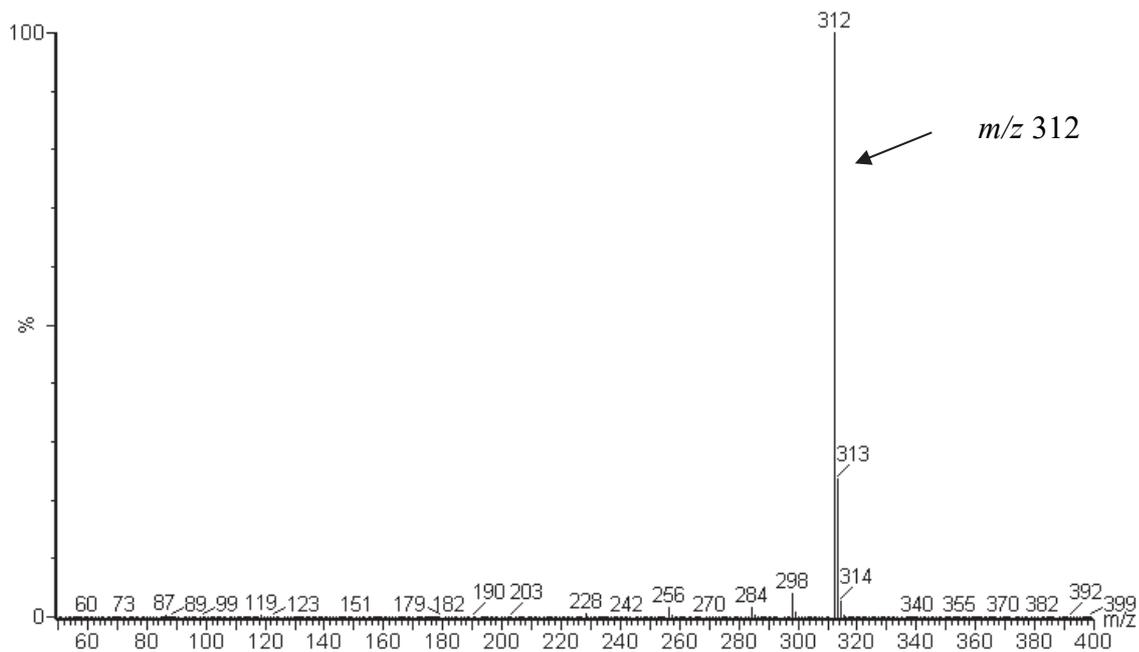


図1 トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドのマススペクトル及びプレカーサーm/z 312に対するプロダクトイオン(ESI(+))

結果と考察

1. 標準物質のマススペクトル

標準液 1.0 µg/L のマススペクトル及びプレカーサー m/z 312 に対するプロダクトイオン(ESI(+))を図 1 に示す。

図 1 から、モニターイオンを m/z 312>60 とし、確認

イオンを m/z 312>43 及び m/z 312>57 と決定した。

2. 標準液のクロマトグラム及び検量線の作成

調製濃度 2.0 ng/mL を測定して得られたクロマトグラムを図 2 に示す。図 2 から、保持時間がおよそ 8.6 min 付近にトリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドのピークが観測された。さらに、0.1 ng/mL から 20 ng/mL の範囲の検量線を図 3 に示す。

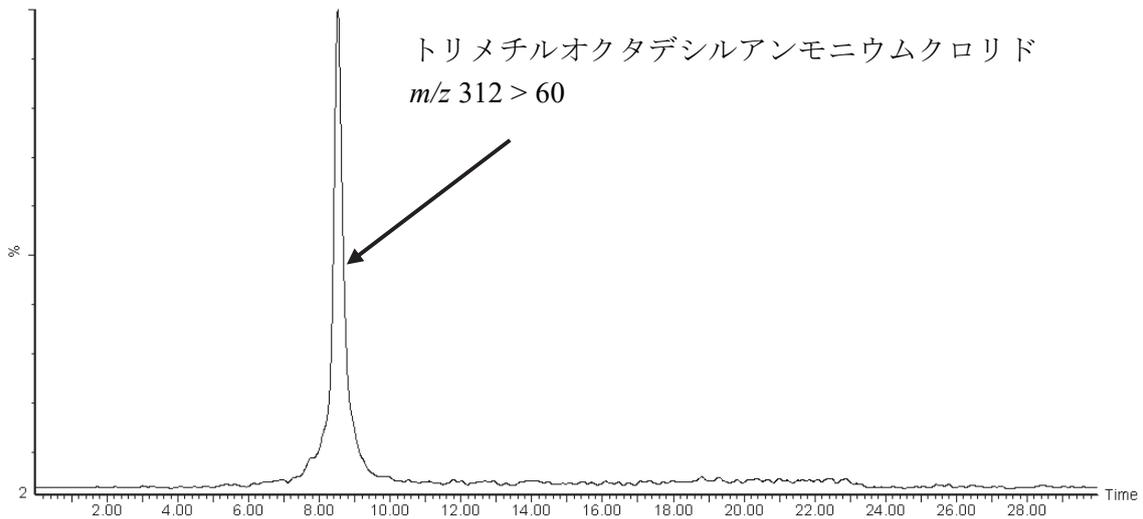


図 2 トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド標準液のクロマトグラム(2.0 ng/mL)

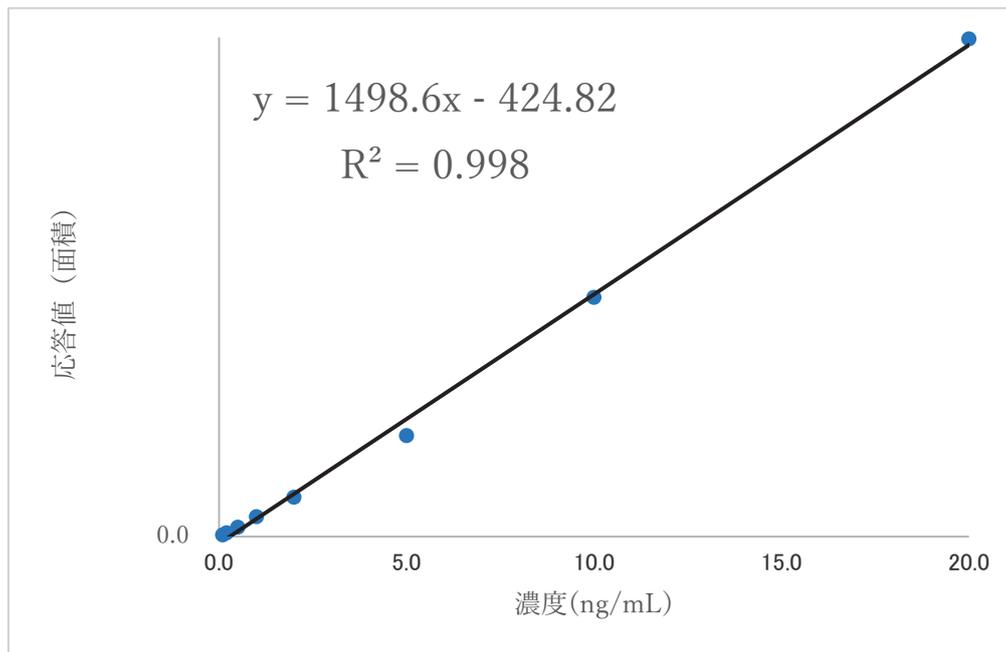


図 3 トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド標準液の検量線(0.1 ng/mL – 20 ng/mL)

3. 装置検出下限値 (IDL) の算出

た。

IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 27 年 3 月)¹⁰⁾に準じて以下の表 3 のとおり算出し

表3 IDLの算出結果

物質名	IDL ($\mu\text{g/L}$)	試料 量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料 換算値 ($\mu\text{g/L}$)
トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩	0.15	0.10	10	0.0015

4. 測定方法の検出下限値 (MDL), 定量下限値 (MQL) の算出

試料水として荒子川(荒子川ポンプ所)の河川水を使って、MDL及びMQL試験を行った。MDL及びMQL試験の結果は、表4に示す。なお、荒子川の河川水から0.015 mg/L程度のトリメチル(オクタデシル)アンモニウムクロリドが検出された。表4に示したように、MDLは0.0022 $\mu\text{g/L}$ と算出され、0.002 $\mu\text{g/L}$ オーダーで検出できる分析法を開発することができた。

表4 MDL及びMQLの算出結果

物質名	試料	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩	河川水	100	10	0.0022	0.0061

表5 河川水及び海水への添加回収試験結果(水質)

試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	最終 液量 (mL)	試験数	検出濃度 (ng/mL)	回収率* (%)	変動係数 (%)
河川水 (荒子川ポンプ所)	100	0	10	10	0.015	-	4.0
	100	10	10	5	0.108	93	2.7
海水 (藤前干潟)	100	0	10	2	0.0038	-	-
	100	10	10	5	0.0861	82	3.4

*回収率(%): 調製濃度に対する、検出濃度から既に含まれている濃度を除算した濃度との割合

5. 添加回収試験

河川水や海水などの水質試料へのトリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドの添加回収試験結果を表5に示す。表5に示したように、添加回収率は、河川水においては93%、海水においては82%であった。良好な回収率が得られた。

6. 分解性スクリーニング試験

精製水をpH=5, 7, 9に調製し、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドを添加して1時間及び7日間放置してから分解性スクリーニング試験を行った。結果を表6に示す。7日放置後には、いずれのpHにおいても、およそ半分程度の残存率であることがわかった。

表6 トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリドの分解性スクリーニング試験結果

pH	試験数	調製濃度 (ng/mL)	検出濃度(ng/mL) (残存率(%))*		
			1時間 放置後	7日間放置後	
				暗所	明所
5	2	0.10	0.0891 (89)	0.0531 (53)	-
7	2	0.10	0.100 (100)	0.0590 (59)	0.0569 (57)
9	2	0.10	0.0820 (82)	0.0716 (72)	-

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

表7 保存性試験結果

試料	調製濃度 (ng/mL)	試験 数	検出濃度(ng/mL)(残存率(%))*1						
			当日	1日 間	2日間	3日間	7日間	14日間	1ヶ月
河川 水	0	2	0.0272	-	-	0.0214	0.0240	-	-
	0.127 *2	2	0.122 (95)	-	-	0.125 (104)	0.131 (107)	-	-
	0.0110 *3	2	0.0110 (100)	0.0109 (99)	0.0102 (93)	0.0100 (91)	0.0106 (96)	0.0093 (84)	-
海水	0	2	0.072	-	-	-	-	-	-
	0.372 *4	2	0.366 (98)	-	-	0.363 (98)	0.327 (88)	-	-
標準液	0.100	2	0.0950 (95)	0.105 (105)	-	-	0.0863 (86)	0.0884 (88)	0.0729 (73)
	1.00	2	1.01 (101)	1.010 (101)	-	-	0.974 (97)	1.05 (105)	1.03 (103)

*1 残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

*2 (試料換算濃度として) 試料含有濃度(0.027 ng/mL)+添加濃度(0.10 ng/mL)

*3 (試料換算濃度として) 試料含有濃度(標準無添加)

*4 (試料換算濃度として) 試料含有濃度(0.072 ng/mL)+添加

7. 保存性試験

河川水及び海水にトリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド標準液を添加して、前処理を行った上で保存性の試験を行った(保存容器はガラス瓶、

4℃の冷暗所で保存)。その結果を表7に示す。河川水及び海水では、7日間放置した後もほぼ保存されていることがわかった。また、標準液では、14日間程度まで保存が可能であることがわかった。

表 8 環境水測定結果

河川名	採取箇所	水質濃度 ($\mu\text{g/L}$)
荒子川	荒子川ポンプ所	0.015
中川運河	東海橋	0.0092
堀川	港新橋	0.0074
山崎川	道德橋	0.012
天白川	千鳥橋	0.029
矢田川	大森橋	0.038
名古屋港	潮見ふ頭西	0.0051
	ガーデンふ頭	0.0037
	藤前干潟	0.0038

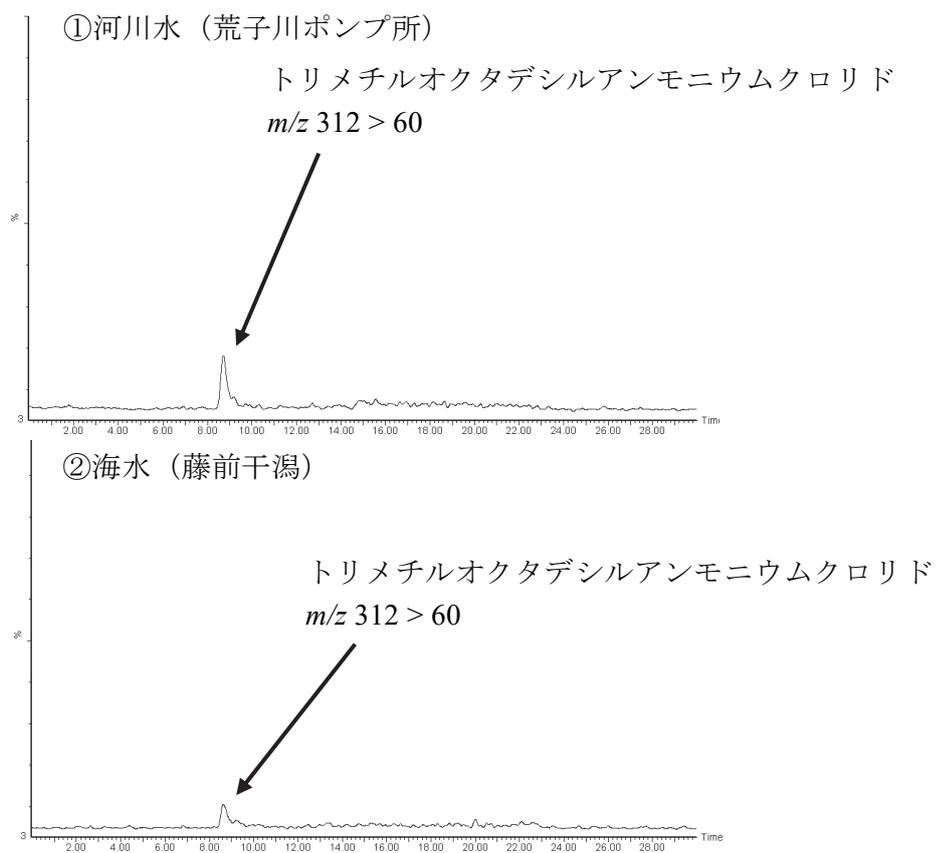


図 4 ①河川水（荒子川ポンプ所）及び②海水（藤前干潟）のクロマトグラム

8. 環境試料の分析

名古屋市内の主要な河川及び海域において採取した水質試料の測定を行った。その結果を表 8 に示す。また、図 4 に、河川水（荒子川ポンプ所）及び海水（藤前干潟）を分析した結果、得られたクロマトグラムを示す。

表 8 から、河川水と海水を比較すると、河川水の方が高い濃度で含まれている傾向が認められた。

ま と め

本法により水質試料中に含まれるトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩を 0.002 µg/L レベルでの検出が可能である。また、名古屋市内の河川や海水中から、トリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩が検出された。特に、河川水からトリメチル(オクタデシル)アンモニウム及びその塩が 0.01-0.04 µg/L 程度の濃度で含まれていることがわかった。

文 献

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構ホームページ
「化学物質総合情報提供システム(CHRIP)
https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/systemTop
- 2) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律
(化審法) 優先評価化学物質, 通し番号 193,
(平成 28 年 4 月 1 日指定)
- 3) U.S. EPA, Estimation Programs Interface (EPI) Suite
v4.1(<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedd.htm>) Level III Fugacity Model
- 4) 平成 19 年度化学物質分析法開発調査 : n-ヘキサデシル(トリメチル)アンモニウム=プロミド, 1380 - 1398, 環境省環境保健部環境安全課 (平成 18 年 7 月) (2008)
- 5) 剣持堅志, 浦山豊弘, 吉岡敏行, 中桐基晴, 藤原博一 : 環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究—LC/MS/MS を用いた陽イオン界面活性剤の分析法—, 岡山県環境保健センター年報, 32, 35 - 46 (2008)
- 6) 吉田寧子, 村上雅志, 坂本保子, 村上高行, 富嶋公明, 竹田菊男, 鈴木茂, 堀雅宏 : 環境試料中塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウムの定量法, 水環境学会誌, 31(4), 203-208 (2008)

- 7) Xiaolin Li and Bruce J. Brownawell.: Analysis of Quaternary Ammonium Compounds in Estuarine Sediments by LC-ToF-MS: Very High Positive Mass Defects of Alkylamine Ions as Powerful Diagnostic Tools for Identification and Structural Elucidation, Anal. Chem., 81, 7926–7935 (2009)
- 8) Xiaolin Li and Bruce J. Brownawell.: Quaternary Ammonium Compounds in Urban Estuarine Sediment Environments - A Class of Contaminants in Need of Increased Attention ?, Environ. Sci. Technol. 44, 7561–7568 (2010)
- 9) 阿部敦子, 南部佳弘, 和泉千尋, 佐々木泰子 : 製品中の陽イオン界面活性剤について, 札幌市衛生研究所年報, 39, 63-67(2012)
- 10) 環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」
(平成 27 年 3 月)