

平成 25 年度化学物質環境実態調査(TCMTB)

豊福星洋・宇野映介・戸渡寛法・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

Environmental Survey of Chemical Substances(TCMTB) in 2013

Seiyo TOYOFUKU , Eisuke UNO , Hironori TOWATARI and Yuka MATSUO

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene the Environment

要約

福岡市では、環境省委託事業である化学物質環境実態調査に毎年参加している。平成 25 年度は、初期環境調査として、博多湾中部海域の水質について 2-(チオシアナートメチルチオ)-1,3-ベンゾチアゾールの環境実態調査を 10 月に行った。固相抽出-GC-MS/MS 法により分析を行った結果、2-(チオシアナートメチルチオ)-1,3-ベンゾチアゾールは検出されなかった。

Key Words : 2-(チオシアナートメチルチオ)-1,3-ベンゾチアゾール
2-(Thiocyanatomethylthio)-1,3-benzothiazole(TCMTB), ガスクロマトグラフタンデム質量分析計 Gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry (GC-MS/MS), 海水 sea water

1 はじめに

化学物質環境実態調査（エコ調査）とは、環境省が全国の自治体の協力の下行っている環境調査で、一般環境中における既存化学物質の残留状況を把握することを目的としており¹⁾、平成 25 年度現在は初期環境調査、詳細環境調査、モニタリング調査という 3 つの調査から構成されている。福岡市は毎年、初期環境調査についてサンプリングから分析まで担当しており、平成 25 年度は水質における 2-(チオシアナートメチルチオ)-1,3-ベンゾチアゾール (TCMTB) の分析を実施したので、その詳細について報告する。

TCMTB はチアゾール系の殺菌剤として用いられる農薬で、日本では平成 15 年に失効しているため流通していないが、化学物質排出把握管理促進法（化管法）の第二種指定化学物質であることから、平成 25 年度初期環境調査の調査対象物質となっている。

2 実験方法

2.1 調査地点および調査日

博多湾中部海域の C-4 地点を調査地点とし、表層水を試料としてサンプリングした。サンプリングは平成 25 年 10 月 17 日に行った。調査地点を図 1 に示す。



図 1 調査地点図

2.2 試薬等

2.2.1 標準品

標準品は林純薬工業製、内部標準溶液(p-ターフェニル-d14)は和光純薬工業製を使用した。

2.2.2 その他試薬類

超純水：和光純薬工業製 LC/MS 用

ヘキサン：関東化学製 残留農薬・PCB 用

アセトン：関東化学製 残留農薬・PCB 用

メタノール：関東化学製 残留農薬・PCB 用

ジクロロメタン：関東化学製 残留農薬・PCB 用

塩酸：関東化学製 精密分析用

無水硫酸ナトリウム：関東化学製 残留農薬・PCB 用

ポリエチレングリコール 200 : 和光純薬工業製 1 級
固相カートリッジ : GL サイエンス製 InertSep Slim-J
RP-1 for AQUA (230 mg)

2.3 装置および測定条件

GC-MS/MS の GC 部は 7890 (Agilent 製), MS/MS 部は 7000 Triple Quad (Agilent 製)を用いた. GC-MS/MS の条件を表 1 に示す.

表 1 GC-MS/MS の測定条件

| | | |
|------------------|--|--------------------|
| Column | Agilent DB-5MS 0.25mm×30m×0.25μm | |
| Column Temp. | 80°C(2min)-20°C/min-200°C(0min)-10°C/min-280°C(5min) | |
| Injection Temp. | 250°C | |
| Interface Temp. | 260°C | |
| Ion Source Temp. | 230°C | |
| Injection | 1min splitless | |
| Injection Volume | 3μL | |
| Carrier Gas | He(1mL/min) | |
| MRM | T(m/z) | Q(m/z) |
| | TCMTB : | 180>136 180>109 |
| | p-terphenyl-d4 : | 244.1 |

2.4 分析方法

前処理は平成 24 年度化学物質分析法開発調査報告書²⁾に準拠して行った. 試料 240mL に 1mol/L 塩酸を 0.6mL 添加し, Whatman 製 GF/C ろ紙でろ過した. メタノール 5mL, 超純水 5mL でコンディショニングした固相カートリッジ (GL サイエンス製 InertSep Slim-J RP-1 for AQUA) に, ろ液を 10mL/min で 200mL 通水した. 試料通水後, 固相を超純水 10mL で洗浄し, 30 分間の窒素ガス通気により脱水した. ジクロロメタン 5mL を用いて固相からスピッツ型遠心管に溶出させ, 無水硫酸ナトリウムを添加して脱水後, 別のスピッツ型遠心管に移し, 窒素気流下で 0.2 mL まで濃縮した. これをヘキサンで 1mL に定容し, p-ターフェニル-d14 ヘキサン溶液 (0.5mg/L)20μL, ポリエチレン 200 アセトン溶液 (10mg/mL)10μL を添加したものを測定に供した.

測定に関しては, 化学物質分析法開発調査報告書に記載されている GC/MS を用いた方法では感度が不足していたため, GC-MS/MS による MRM 測定を行った.

3.1 装置の検出下限値(IDL)

化学物質環境実態調査の手引き³⁾に準拠し, GC-MS/MS に濃度 0.5μg/L の標準液を繰り返し 7 回注入して, 内部標準法で変動係数 (CV %), $IDL=(t(n-1,\alpha)\times\sigma_{n-1}\times 2)$ を求めた. $t(n-1,\alpha)$ は自由度 $n-1$, 危険率 α (ここでは 0.05) における t 値を表し, σ_{n-1} は標準偏差を表す. 装置の IDL を表 2 に示す.

表 2 装置の検出下限(IDL)

| 平均 | 標準偏差 | CV(%) | IDL |
|------|--------|-------|-----------|
| 0.51 | 0.0081 | 1.6 | 0.031 |
| N=7 | | | 単位 : μg/L |

3.2 回収率, 測定方法の検出下限値 (MDL) および定量下限値 (MQL)

TCMTB 濃度が N.D.の海水試料に標準物質を 5ng/L になるように添加して 7 回分析を行い, $MDL=(t(n-1,\alpha)\times\sigma_{n-1}\times 2)$, $MQL=(\sigma_{n-1}\times M\times 10)$ を求めた. σ_{n-1} , M は測定結果から得られた標本標準偏差を表す. 回収率, MDL および MQL を表 3 に示す. 回収率, MDL および MQL の分析基準はそれぞれ 70-120%, 2ng/L, 5.2ng/L であり, すべての基準を満たした.

表 3 回収率, 検出下限(MDL)および定量下限(MQL)

| 平均 | 回収率(%) | 標準偏差 | CV(%) | MDL | MQL |
|-----|--------|------|-------|------|-----------|
| 5.0 | 99.4 | 0.11 | 2.2 | 0.42 | 1.1 |
| N=7 | | | | | 単位 : ng/L |

3.3 実態調査結果

博多湾中部海域 C-4 地点の水質試料を分析した結果, TCMTB は検出されなかった. 標準液のクロマトグラムと水質試料を分析したクロマトグラムをそれぞれ図 2 と図 3 に示す.

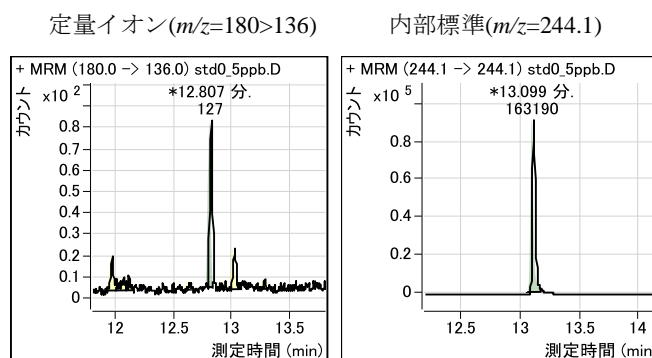


図 2 標準液(0.5μg/L)のクロマトグラム

3 実験結果および考察

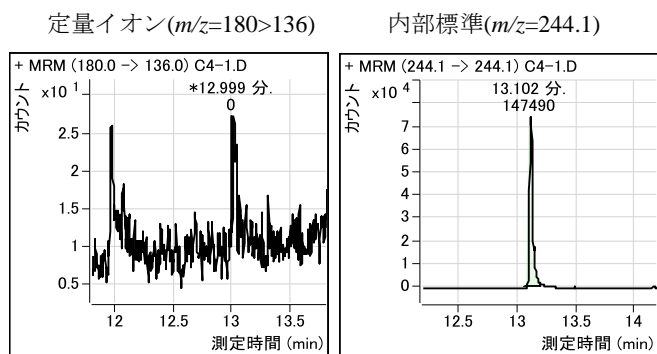


図3 水質試料のクロマトグラム

4 まとめ

固相抽出-GC-MS/MS 法による TCMTB の分析条件を検討したところ、回収率や下限値について分析基準を満たし、精度管理調査においても良好な結果が得られた⁴⁾。

10月の博多湾中部海域C-4地点における表層水を試料として TCMTB の分析を行ったところ、TCMTB は検出されなかった。

文献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成 25 年度版 化学物質と環境, 3, 2014
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成 24 年度化学物質分析法開発調査報告書, 127~150, 2013
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 20 年度版), 69~89, 2009
- 4) 一般財団法人日本環境衛生センター：平成 25 年度化学物質環境実態調査精度管理業務精度管理調査結果報告書, 2014