

LC-MS/MS を用いた環境水のカルバマゼピン, カフェイン及び ケトプロフェンの一斉分析法の検討

八見裕樹・高村範亮・常松順子

福岡市保健環境研究所環境科学課

Simultaneous Determination Method of Carbamazepine, Caffeine and Ketoprofen in Environmental Water Using LC-MS/MS

Hiroki YACHIGO, Noriaki TAKAMURA and Junko TSUNEMATSU

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

環境省が実施した平成 29 年度化学物質環境実態調査において、本市では分析法開発を受託し、環境水に含まれるカルバマゼピン、カフェイン及びケトプロフェンの一斉分析法の検討を行った。

本法における定量下限値は、カルバマゼピンで 0.058 ng/L、カフェインで 2.7 ng/L、ケトプロフェンで 0.35 ng/L となり、いずれも環境省の要求検出下限値を満たした。

Key Words : 化学物質環境実態調査 Environmental Survey and Monitoring of Chemicals, カルバマゼピン Carbamazepine, カフェイン Caffeine, ケトプロフェン Ketoprofen, 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

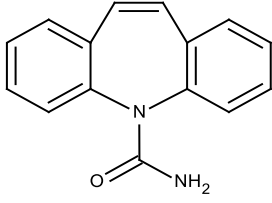
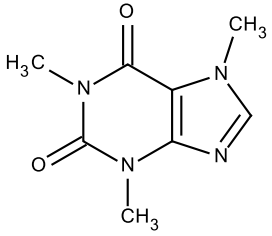
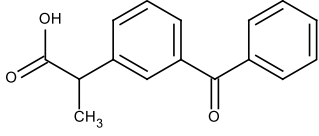
1 はじめに

化学物質環境実態調査は環境省が昭和 49 年以来、一般環境中における化学物質の残留状況を継続的に把握することを目的に実施しており、その調査結果は各種化学物質対策に活用されている¹⁾。化学物質環境実態調査は主に分析法開発業務、初期/詳細環境実態調査及びモニタリング調査によって構成されており、このうち分析法開発業務は、妥当な分析法がない物質について要望媒体（水質、底質、生物、大気）に適した分析法の開発を行うことを目的としている。

本市が平成 29 年度に化学物質環境実態調査の分析法開発業務を受託した各物質の構造及び用途を表 1 に示す。いずれの物質も医薬品として用いられているが、環境水に適用できる分析法は確立されておらず、全国的な環境実態調査を行うためには、分析法の開発が必要であった。

そこで、今回はカルバマゼピン、カフェイン及びケトプロフェンの一斉分析法の検討を行うとともに、定量下限値や添加回収率等の確認試験を行った。なお、環境省の要求検出下限値はカルバマゼピンとカフェインが 0.52 µg/L、ケトプロフェンが 0.016 µg/L である。

表 1 各物質の構造及び用途²⁾

カルバマゼピン CAS 番号 : 298-46-4 分子式 : C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O 用途 : 医薬 (向精神作用性てんかん・躁状態治療剤)	
カフェイン CAS 番号 : 58-08-2 分子式 : C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ 用途 : 食品添加物 (コーヒー飲料, コーヒー含有飲料), 医薬	
ケトプロフェン CAS 番号 : 22071-15-4 分子式 : C ₁₆ H ₁₄ O ₃ 用途 : 医薬 (消炎・鎮痛剤)	

2 実験方法

2.1 水質試料

「化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)¹⁾」では、検出下限値を検討するための水質試料として、環境基準Bランク又はCランクの環境水を用いることが望ましいとしている。そのため、河川水は市内の環境基準点であり、環境基準Bランクである板付橋(御笠川)から採水した。また、海水は博多湾中部海域C-4地点の表層水、及び緩速ろ過システム(砂の層を利用して海水をろ過する方式)により取水した玄界灘の海水を用いて検討を行った。採水地点を図1に示す。



図1 採水地点 (●: 板付橋 Δ: 博多湾 ×: 玄界灘)

2.2 試薬等

2.2.1 標準品

カルバマゼピン標準品: 和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用

カフェイン標準品: 和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用

ケトプロフェン標準品: 和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用

2.2.2 サロゲート内標準物質

カルバマゼピン- d_{10} : CDN Isotope 製

カフェイン- $^{13}C_3$: CIL 製 100 μ g/mL メタノール溶液

ケトプロフェン- d_3 : SIGMA-ALDRICH 製

2.2.3 その他試薬

メタノール: 和光純薬工業製 LC/MS 用

アセトニトリル: 和光純薬工業製 LC/MS 用

ギ酸: 和光純薬工業製 LC/MS 用

25%アンモニア水: 和光純薬工業製 有害金属測定用

ギ酸アンモニウム: 和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用 (1 mol/L)

超純水: 和光純薬工業製 LC/MS 用

2.3 機器等

LC: SHIMADZU 製 LC-20 Series

MS/MS: AB SCIEX 製 QTRAP 4500

LC カラム: Waters 製 Atlantis T3 (2.1×100 mm, 3 μ m),

GL Science 製 InertSustain AQ-C18 (2.1×100 mm, 3 μ m)

固相カートリッジ: Waters 製 Oasis HLB Plus Short Cartridge, 225 mg 粒子径 60 μ m

ガラス繊維ろ紙: Whatman 製 GLASS MICROFIBER FILTERS GF/C (直径 47 mm)

吸引マニホールド: GL Science 製 GL-SPE 吸引マニホールド

窒素吹付濃縮装置: 東京理化工機製 MGS-2200E

2.4 LC-MS/MS による分析

2.4.1 混合標準溶液及び混合サロゲート内標準溶液の調製

混合標準溶液は、カルバマゼピン、カフェイン及びケトプロフェンの各濃度が 1000 ng/mL になるように調製した。また、混合サロゲート内標準溶液はカルバマゼピン- d_{10} 、ケトプロフェン- d_3 及びカフェイン- $^{13}C_3$ の濃度が 100 ng/mL となるように調製した。

2.4.2 検量線用標準溶液の調製

混合標準溶液を溶媒の体積比がメタノール:超純水=1:1となるように順次希釈した。混合サロゲート内標準溶液を 2.0 ng/mL になるように添加し、検量線用標準溶液とした。

2.4.3 LC-MS/MS 測定条件

LC-MS/MS の測定条件は表2のとおりとした。

2.4.4 分析方法

水質試料 100 mL に混合サロゲート内標準溶液を 20 μ L 添加し、十分に混合した後、ガラス繊維ろ紙を用いてろ過した。あらかじめメタノール 10 mL, 超純水 5 mL でコンディショニングした固相カートリッジにろ過した水質試料 100 mL を 10~20 mL/min で通水した。通水後、固相カートリッジを超純水 10 mL で洗浄し、そのままアスピレーターで5分程度吸引して脱水した後、メタノール 4 mL で溶出した。溶出液を 40°C で、窒素ガス吹付で約 0.3 mL まで濃縮し、メタノールを加えて 0.5 mL として、さらに超純水で 1 mL に定容した後、LC-MS/MS で測定した。分析フローを図2に示す。

なお、固相カートリッジは過去の報告³⁾を参考として、Oasis HLB Plus を用いた。

2.4.5 操作ブランク試験

「化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)¹⁾」に従い、水質試料と同量の超純水を用い、分析フローに従って操作し LC-MS/MS で測定した。

2.4.6 装置検出下限値 (IDL) 及び定量下限値 (IQL) の算出

「化学物質環境実態調査の手引き (平成 27 年度版)¹⁾」に従い, IDL 及び IQL を算出した。

表 2 LC-MS/MS 測定条件

[LC 条件]	
移動相	: A: 0.05% ギ酸, 10 mM ギ酸アンモニウム水溶液 B: アセトニトリル
	0→10 min A: 95→50 B: 5→50
	10→16 min A: 50→30 B: 50→70
	16→16.1 min A: 30→0 B: 70→100
	16.1→19 min A: B = 0 : 100
	Post time 21 min
カラム流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40°C
試料注入量	: 10 µL
[MS/MS 条件]	
イオン化法	: ESI-Positive
カーテンガス	: 40 psi
コリジョンガス	: 8
イオンスプレー電圧	: 4500 V
ネブライザーガス	: 50 psi
ターボガス	: 80 psi
ターボガス温度	: 700°C
測定モード	: MRM
モニターイオン	カルバマゼピン (定量) 237.0 > 194.0 (確認) 237.0 > 165.1 カフェイン (定量) 194.9 > 138.1 (確認) 194.9 > 109.9 ケトプロフェン (定量) 255.0 > 209.0 (確認) 255.0 > 105.0 カルバマゼピン- <i>d</i> ₁₀ (定量) 247.0 > 204.2 カフェイン- ¹³ C ₃ (定量) 198.0 > 140.1 ケトプロフェン- <i>d</i> ₃ (定量) 258.0 > 212.1

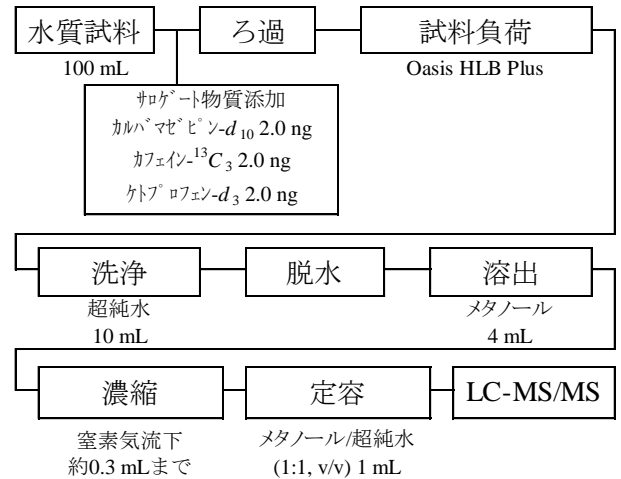


図 2 分析フロー

2.4.7 測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) の算出

「化学物質環境実態調査の手引き (平成 27 年度版)¹⁾」に従い, MDL 及び MQL を算出した。なお, 試験液は, カルバマゼピン及びカフェインは 2.1 に示した海水を用い, ケトプロフェンはこの海水に標準品を 100 mL あたり 0.05 ng 添加した試料を用いた。

2.4.8 添加回収試験及び水質試料の分析

「化学物質環境実態調査の手引き (平成 27 年度版)¹⁾」に従い, 添加回収試験を実施した。河川水は, 水質試料 100 mL にカルバマゼピン標準品を 0.8 ng, カフェイン標準品を 40 ng, ケトプロフェン標準品を 0.4 ng 添加し, 分析フローに従って測定した。海水は, 水質試料 100 mL にカルバマゼピン標準品を 0.1 ng, カフェイン標準品を 1 ng, ケトプロフェン標準品を 0.4 ng 添加し, 分析フローに従って測定した。また, 各標準品を添加する前の河川水及び海水についても, 分析フローに従って測定した。

2.4.9 分解性スクリーニング試験

「化学物質環境実態調査の手引き (平成 27 年度版)¹⁾」に従い, 分解性スクリーニング試験を行った。超純水にギ酸又は 25% アンモニア水を添加して pH5, pH7 及び pH9 に調整し, 水質試料 100 mL にカルバマゼピン標準品を 0.1 ng, カフェイン標準品を 5 ng, ケトプロフェン標準品を 0.5 ng 添加し, 1 時間後及び 7 日後 (明所及び暗所, 20°C で保存) に分析フローに従って測定した。

2.4.10 保存性試験

「化学物質環境実態調査の手引き (平成 27 年度版)¹⁾」に従い, 調査対象物質が保存期間中に分解する可能性を事前に評価する目的で保存性試験を行った。河川水は, 水質試料 100 mL にケトプロフェン標準品を 10 ng, 海水は, 水質試料 100 mL にカフェイン標準品を 80 ng, ケトプロフェン標準品を 10 ng 添加し, 添加直後及び 7 日後

(4℃, 暗所で保管) に分析フローに従って測定した。

また, 各物質の検量線用標準溶液について, MDL の 10 倍程度の濃度と検量線の最高濃度の標準溶液を, 調製直後, 7 日後及び 1 か月後 (4℃, 暗所で保存) に分析フローに従って測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 MS/MS 条件の検討

標準品のマススペクトルを図 3-1~図 5-2 に示した。イオ

ン化モードは ESI (ポジティブ) を選択し, スキャンモードで測定した。いずれもプロトン付加分子をプレカーサーイオンとしてプロダクトイオンをモニターし, コリジョンエネルギー等の条件を最適化した。プロダクトイオンのうち最も強度が大きいものを定量イオン, その他を確認イオンとした。ネガティブモードでも検討を行ったところ, ケトプロフェンのみ脱プロトン分子をプレカーサーイオンとしてプロダクトイオンをモニターできたが, ポジティブモードと比較すると, 感度が悪かったため, ポジティブモードを用いて以降の検討を実施した。

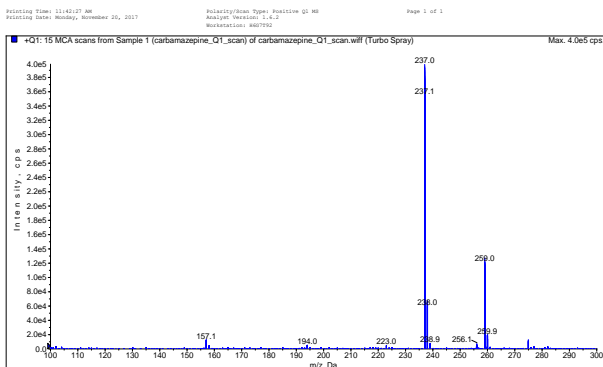


図 3-1 カルバマゼピンのマススペクトル

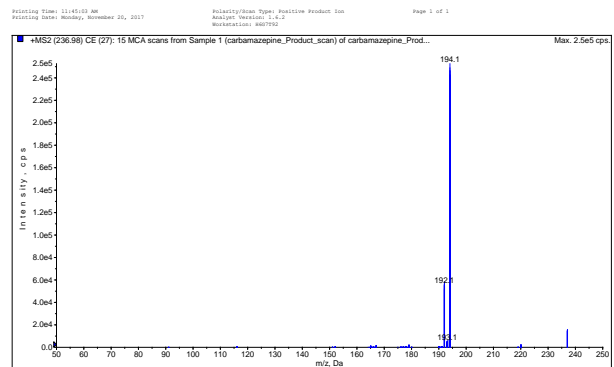


図 3-2 カルバマゼピンのプレカーサーイオン 237.0 に対するプロダクトイオン

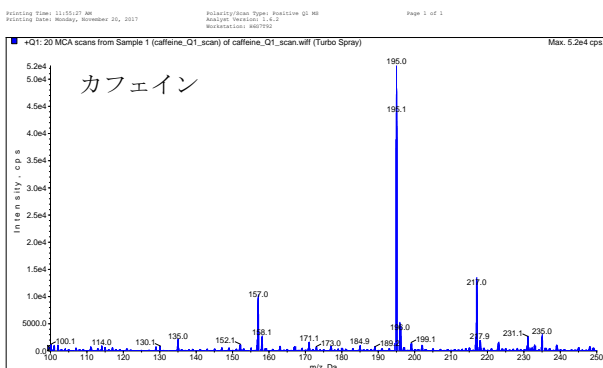


図 4-1 カフェインのマススペクトル

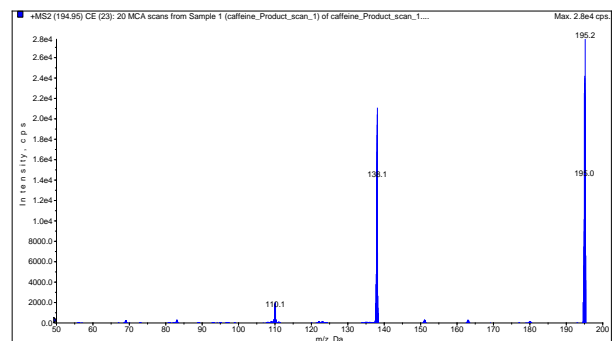


図 4-2 カフェインのプレカーサーイオン 194.9 に対するプロダクトイオン

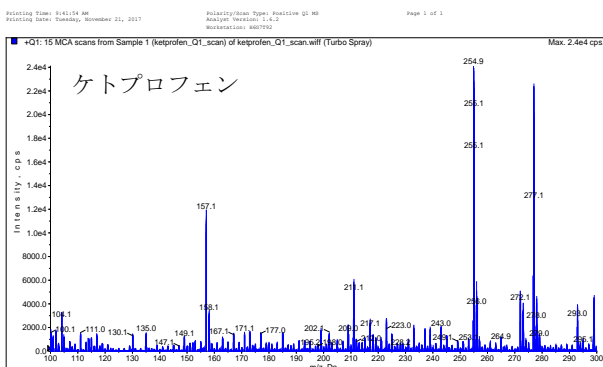


図 5-1 ケトプロフェンのマススペクトル

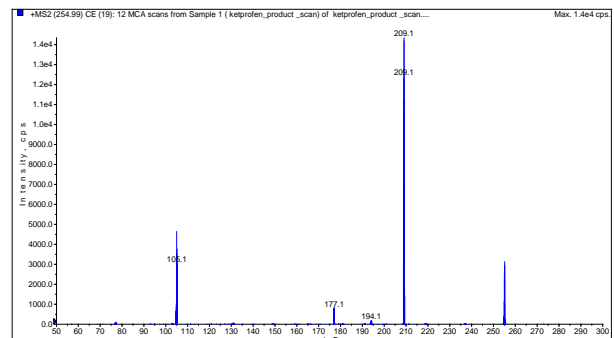


図 5-2 ケトプロフェンのプレカーサーイオン 255.0 に対するプロダクトイオン

3.2 LC条件の検討

3.2.1 分離カラムの検討

表3に測定対象物質の log Pow (オクタノール/水分配係数)を示す。測定対象物質のうち、カフェインは log Pow が低かったため、逆相モードによる測定においてカラムへの保持が弱いことが懸念された。そのため、一般的な逆相カラムよりも極性化合物の保持に適した特性を持つ Inert Sustain AQ-C18 及び Atlantis T3 を用いて分離カラムの検討を行った。その結果、Inert Sustain AQ-C18 ではカフェインの保持時間が3分以内と短かったが、Atlantis T3 では保持時間が6.6~6.7 min程度と十分に保持できていたため、Atlantis T3 を分離カラムとして採用した。

表3 測定対象物質の log Pow

	カルバマゼピン	カフェイン	ケトプロフェン
log Pow	2.45	-0.07	3.12

3.2.2 ポストタイムの検討

検量線用標準溶液を LC-MS/MS で 10 回測定して、サロゲートのピーク面積の変動係数を算出した。ポストタイム 8 min では、変動係数が 20%以上とばらついたが、21 min では5%未満となったため、ポストタイムを 21 min とした。

3.2.3 溶媒の検討

標準液の溶媒比(メタノールと超純水の体積比)を検討したところ、メタノール比率が高くなるにつれ、ピークがリーディングした。また、超純水の比率が高くなると感度が低下する傾向だったため、溶媒比は最も感度が良く、ピーク形状が良好だった 1:1 とした。

3.3 検量線の作成

「化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)¹⁾」に従い、S/N=10程度となる濃度を検量線の最低濃度とした。検量線を図6-1~6-3に示した。カルバマゼピンは0.0010~0.020 ng/mL及び0.020~10 ng/mL、カフェインは0.050~1.0 ng/mL及び1.0~100 ng/mL、ケトプロフェンは0.020~0.050 ng/mL及び0.050~100 ng/mLの範囲で直線性が確認でき、決定係数は0.995以上であった。

3.4 操作ブランク試験

2.4.5より操作ブランク試験を実施した結果、カルバマゼピン及びケトプロフェンは検出されなかった。カフェインはクロマトグラムでピークが検出されたものの、試料濃度への換算値はMDL未満だった。カフェインのクロマトグラムを図7に示した。

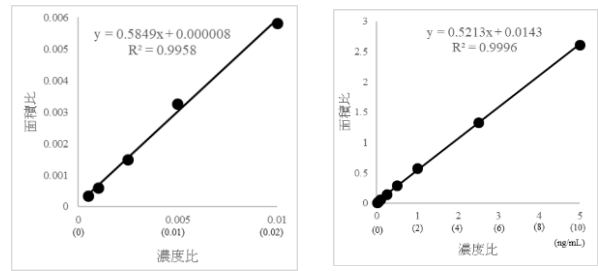


図6-1 カルバマゼピン検量線
(左: 0.0010~0.020 ng/mL, 右: 0.020~10 ng/mL)

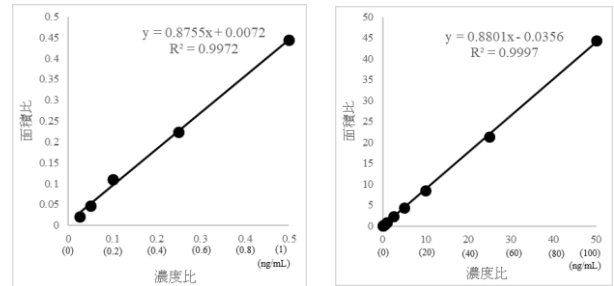


図6-2 カフェイン検量線
(左: 0.050~1.0 ng/mL, 右: 1.0~100 ng/mL)

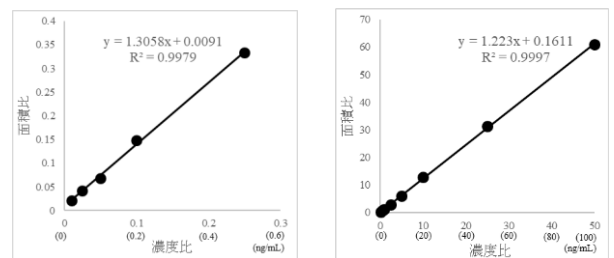


図6-3 ケトプロフェン検量線
(左: 0.020~0.50 ng/mL, 右: 0.50~100 ng/mL)

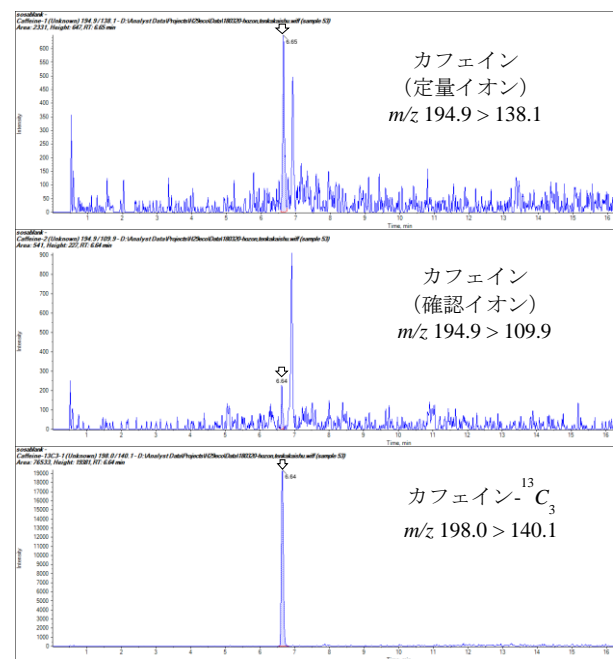


図7 操作ブランクのクロマトグラム(カフェイン)

3.5 IDL 及び IQL の算出

2.4.6 より IDL 及び IQL を求めた結果を表 4 に示した。

表 4 IDL 及び IQL

対象物質名	カルバマゼピン	カフェイン	ケトプロフェン
標準液濃度 (ng/mL)	0.0010	0.050	0.020
平均値 (ng/mL)	0.00091	0.058	0.023
標準偏差 (ng/mL)	0.000096	0.0050	0.0029
CV (%)	11	8.6	13
IDL (ng/mL)	0.00037	0.020	0.011
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.0037	0.20	0.11
IQL (ng/mL)	0.00096	0.050	0.029
S/N 比	13	12	13

3.6 MDL 及び MQL の算出

海水に含まれる測定対象物質の濃度を測定したところ、カフェインが博多湾の海水から 87 ng/L で検出された。宇野らは、福岡市内の環境基準点及び補助地点においてカフェインが 7.5 ~ 1200 ng/L の範囲で検出されたことを報告している³⁾。そのため、定量下限値は数 ng/L レベル以下になることが望ましいと考えられ、カフェインを 87 ng/L の濃度で検出した博多湾の海水は定量下限値を算出するための試料としては不相当であると判断した。一方、緩速ろ過システムにより取水した玄界灘の海水は、カフェインの濃度が 1.8 ng/L であり、他の測定対象物質の濃度も高くなかったため、定量下限値を算出するための試料は、玄界灘の海水を用いた。

2.4.7 より MDL 及び MQL を求めた結果を表 5 に示した。

表 5 MDL 及び MQL

対象物質名	カルバマゼピン	カフェイン	ケトプロフェン
標準品添加量 [*] (ng)	無添加	無添加	0.050
平均値 (ng/L)	0.19	1.8	0.54
標準偏差 (ng/L)	0.0058	0.27	0.035
CV (%)	3.0	15	6.5
MDL (ng/L)	0.022	1.1	0.14
MQL (ng/L)	0.058	2.7	0.35
要求検出下限値 (ng/L)	520	520	16

※試料 100mL に添加した量

3.7 添加回収試験及び水質試料の分析

表 6-1~6-3 に添加回収試験の結果を示した。各標準品を添加する前の河川水には、カルバマゼピンが平均 1.04 ng/L、カフェインが平均 108 ng/L 検出された。また、海水には、カルバマゼピンが 0.187 ng/L、カフェインが 2.07 ng/L 検出された。添加回収率は 88~106% であり、添加回収率の基準 (70~120%) を満たしていた。サロゲート回収率はカルバマゼピンにおいて標準品を添加していない試料でやや低かったものの、サロゲート回収率の分析基準 (50-120%) を満たしていた。河川水のクロマトグラムを図 7-1~7-3 に、海水のクロマトグラムを図 8-1~8-3 に示した。

表 6-1 カルバマゼピンの添加回収試験結果

試料	河川水		海水	
	無添加	0.80	無添加	0.10
標準品添加量 [*] (ng)				
試験数	2	5	2	5
検出濃度 (ng/L)	1.04	8.97	0.187	1.21
回収率 (%)	-	99	-	102
変動係数 (%)	-	0.85	-	1.2
サロゲート回収率 (%)	56	63	66	77

※試料 100mL に添加した量

表 6-2 カフェインの添加回収試験結果

試料	河川水		海水	
	無添加	40	無添加	1.0
標準品添加量 [*] (ng)				
試験数	2	5	2	5
検出濃度 (ng/L)	108	486	2.07	10.8
回収率 (%)	-	94	-	106
変動係数 (%)	-	3.5	-	6.4
サロゲート回収率 (%)	71	74	67	81

※試料 100mL に添加した量

表 6-3 ケトプロフェンの添加回収試験結果

試料	河川水		海水	
	無添加	0.40	無添加	0.40
標準品添加量 [*] (ng)				
試験数	2	5	2	5
検出濃度 (ng/L)	<0.13	3.92	<0.13	3.53
回収率 (%)	-	98	-	88
変動係数 (%)	-	4.9	-	2.8
サロゲート回収率 (%)	82	92	84	92

※試料 100mL に添加した量

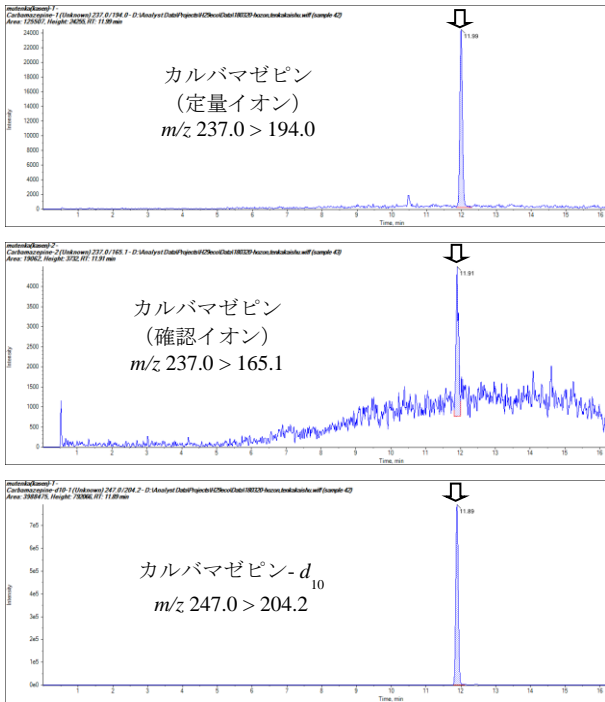


図 7-1 河川水のクロマトグラム (カルバマゼピン)

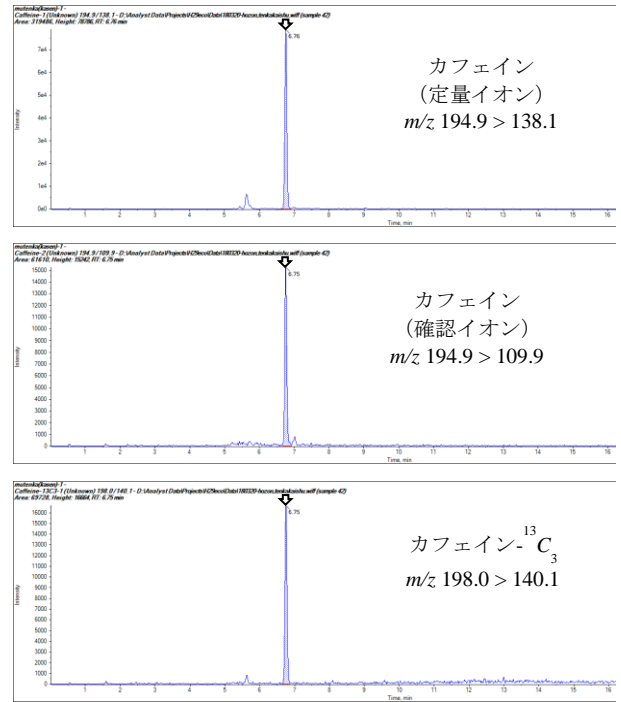


図 7-2 河川水のクロマトグラム (カフェイン)

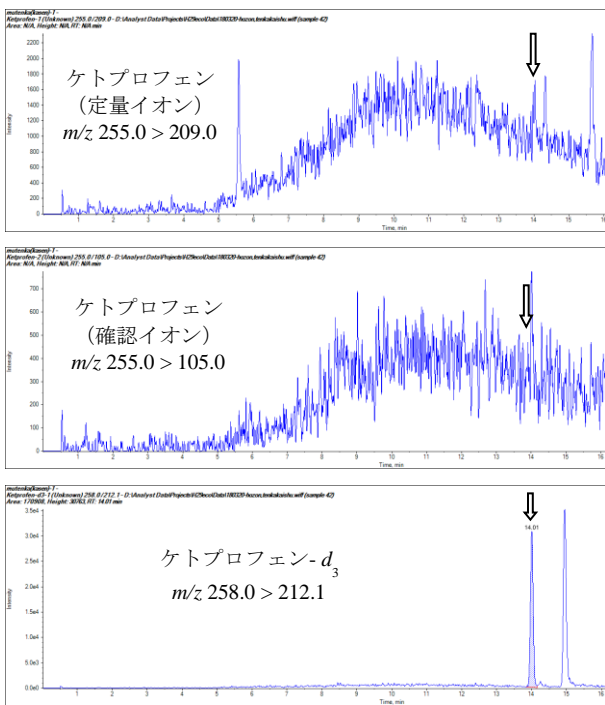


図 7-3 河川水のクロマトグラム (ケトプロフェン)

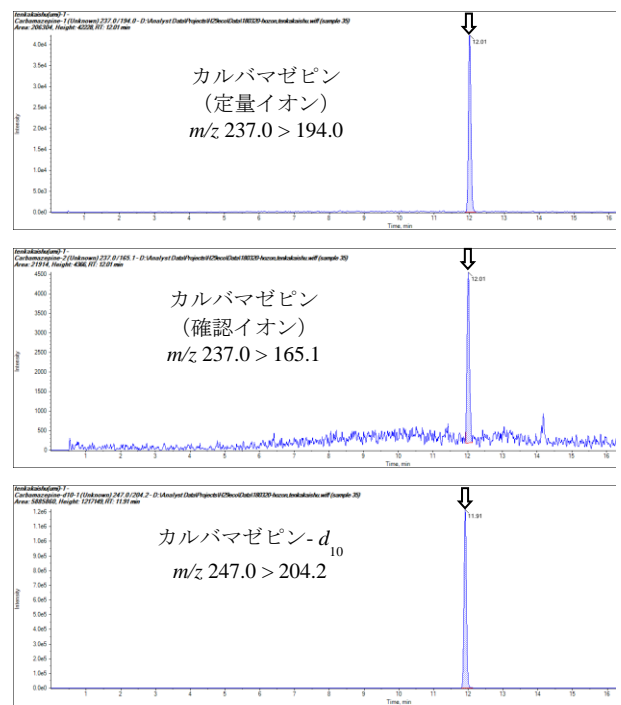


図 8-1 海水のクロマトグラム (カルバマゼピン)

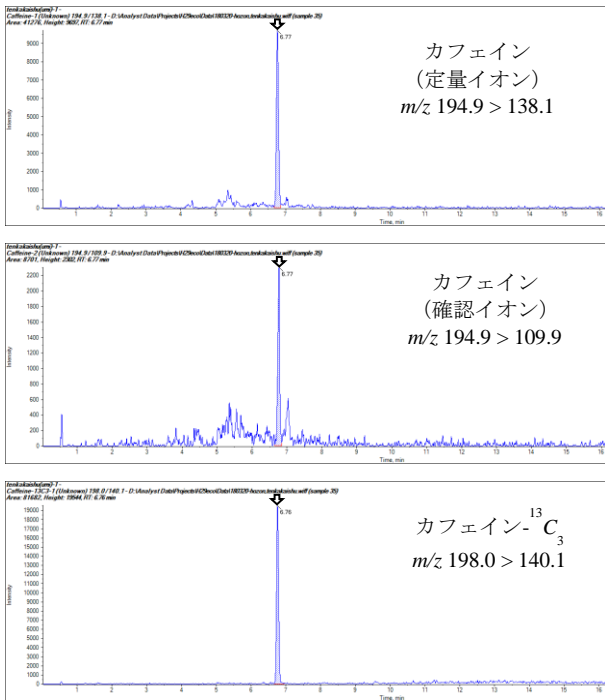


図 8-2 海水のクロマトグラム (カフェイン)

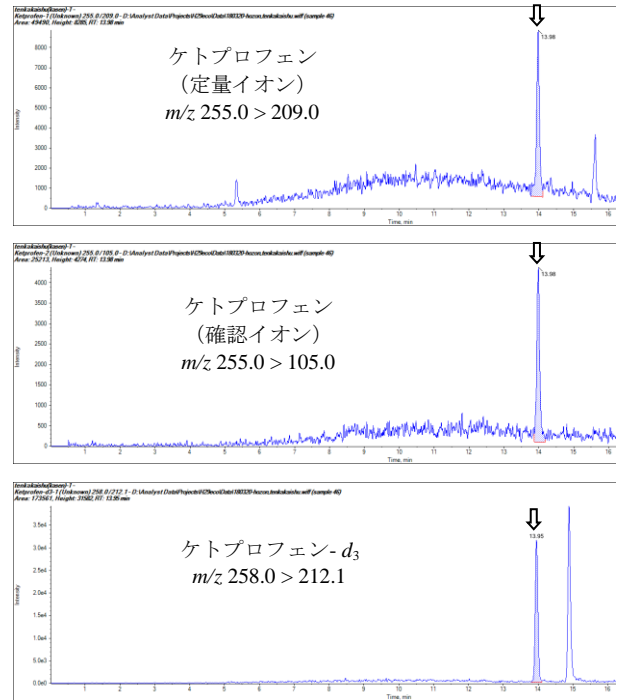


図 8-3 海水のクロマトグラム (ケトプロフェン)

3.8 分解性スクリーニング試験

2.4.9 より分解性スクリーニング試験を実施した結果を表 7-1~7-3 に示す。表中の残存率は調製濃度に対する検出濃度の割合である。暗所で7日間放置すると、pH5,7及び9のいずれの場合においても、残存率が102~112%と全ての物質で分解性は認められなかった。しかし、明所で7日間放置すると、ケトプロフェンの残存率が51%と低下した。水溶液中に含まれる医薬品のうち、ケトプロフェンは光分解による半減期が特に短いことが報告されており⁴⁾、今回の結果はこれと合致した。そのため、ケトプロフェン分析用の試料は、光を避ける等、試料の保管方法に注意する必要がある。

表 7-1 カルバマゼピンの分解性スクリーニング試験結果

pH	5	7	9		
試験数	2	2	2		
調製濃度(ng/L)	1.0	1.0	1.0		
検出濃度* (ng/L) (残存率)	1 時間後	1.04 (104%)	1.03 (103%)	1.12 (112%)	
	7 日後	暗所	1.02 (102%)	1.08 (108%)	1.04 (104%)
		明所	-	1.07 (107%)	-

表 7-2 カフェインの分解性スクリーニング試験結果

pH	5	7	9		
試験数	2	2	2		
調製濃度(ng/L)	50	50	50		
検出濃度 (ng/L) (残存率)	1 時間後	54.5 (109%)	52.3 (105%)	56.3 (113%)	
	7 日後	暗所	52.1 (104%)	54.2 (108%)	56.0 (112%)
		明所	-	52.5 (105%)	-

表 7-3 ケトプロフェンの分解性スクリーニング試験結果

pH	5	7	9		
試験数	2	2	2		
調製濃度(ng/L)	5.0	5.0	5.0		
検出濃度 (ng/L) (残存率)	1 時間後	5.51 (110%)	5.25 (105%)	5.67 (113%)	
	7 日後	暗所	5.36 (107%)	5.15 (103%)	5.27 (105%)
		明所	-	2.54 (51%)	-

3.9 保存性試験

2.4.10 より保存性試験を実施した結果を表 8-1~8-3 に示す。表中の残存率は調製濃度に対する検出濃度の割合である。(ただし、カルバマゼピン及びカフェインは環境水から検出されたため、当日の検出濃度に対する割合とした。) 環境水では、7日間保存した場合の残存率は

97~116%だった。また、検量線用標準溶液では、濃度にかかわらず1か月保存した場合の残存率は96~100%だった。「化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)¹⁾」では残存率が70%以下で保存性が悪いと判断する。そのため、各物質の保存性は良好であると考えられた。

表 8-1 カルバマゼピンの保存性試験結果

試料名	環境水		標準品		
	河川水	海水	MDLの 10倍程度	検量線 最高濃度	
調製濃度(ng/mL)	無添加	無添加	0.20	10	
検出 濃度* (残存率)	当日	0.984	0.183	0.201 (101%)	9.93 (99%)
	7日 後	1.05 (107%)	0.189 (103%)	0.195 (98%)	10.0 (100%)
	1ヶ 月後	-	-	0.198 (99%)	9.85 (99%)

※単位は環境水が ng/L, 標準品が ng/mL

表 8-2 カフェインの保存性試験結果

試料名	環境水		標準品		
	河川水	海水	MDLの 10倍程度	検量線 最高濃度	
調製濃度(ng/mL)	無添加	0.8	10	100	
検出 濃度* (残存率)	当日	104	11.5	9.84 (98%)	100 (100%)
	7日 後	108 (104%)	13.3 (116%)	10.1 (101%)	101 (101%)
	1ヶ 月後	-	-	9.63 (96%)	100 (100%)

※単位は環境水が ng/L, 標準品が ng/mL

表 8-3 ケトプロフェンの保存性試験結果

試料名	環境水		標準品		
	河川水	海水	MDLの 10倍程度	検量線 最高濃度	
調製濃度(ng/mL)	0.10	0.10	1.0	100	
検出 濃度* (残存率)	当日	1.01 (101%)	0.967 (97%)	0.967 (97%)	98.9 (99%)
	7日 後	0.979 (98%)	0.934 (93%)	1.06 (106%)	99.4 (99%)
	1ヶ 月後	-	-	0.994 (99%)	99.4 (99%)

※単位は環境水が ng/L, 標準品が ng/mL

4 まとめ

環境水中に含まれるカルバマゼピン、カフェイン及びケトプロフェンの固相抽出-LC-MS/MS法による一斉分析法の検討を行った。

本分析法により、環境基準点の板付橋の河川水及び玄界灘の海水を測定したところ、カルバマゼピンは河川水で1.04 ng/L, 海水で0.187 ng/L, カフェインは河川水で108 ng/L, 海水ではMDL以上MQL未満(2.07 ng/L)で検出された。ケトプロフェンについては河川水, 海水ともに検出されなかった。

カルバマゼピン、カフェイン及びケトプロフェンのMDLはそれぞれ0.022 ng/L, 1.1 ng/L, 0.14 ng/L, MQLは0.058 ng/L, 2.7 ng/L, 0.35 ng/Lであった。河川水及び海水を用いた添加回収試験について、いずれの物質も回収率は分析基準を満たした。また、本分析法では、操作ブランクからMDL未満ではあるがカフェインのピークが検出された。

分解性スクリーニング試験について、ケトプロフェンの残存率が明所で51%と低下した。そのため、明所を避ける等、試料の保管方法に十分注意する必要がある。また、試料保存性試験について、環境水及び標準品においていずれの物質も保存性は良好だった。

以上の結果から本分析法は、MQLより、カルバマゼピンは0.058 ng/Lレベル、カフェインは2.7 ng/Lレベル、ケトプロフェンは0.35 ng/Lレベル以上の環境試料の定量に適用可能であると判断された。また、検量線範囲を試料濃度に換算すると、カルバマゼピンは100 ng/L, カフェインは1000 ng/L, ケトプロフェンは1000 ng/Lの範囲まで定量可能であり、比較的高濃度の環境試料でも測定可能であった。

文献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム(CHRIP)
- 3) 宇野映介, 豊福星洋ら：福岡市内の水環境におけるPPCPsの存在実態と季節変動および生物リスク初期評価, 福岡市保健環境研究所報, 39, 51-57, 2014
- 4) 鈴木俊也：水環境中のヒト用医薬品の存在実態及び環境中濃度の予測, 東京都健康安全研究センター研究年報第63号, 69-81, 2012