

ポリオキシエチレンアルキルエーテルの分析法の検討

大野木卓・川村恭平・小山幸男

Study of Analysis Method for Polyoxyethylene Alkyl Ether

Taku OHNOGI, Kyohei KAWAMURA, Yukio OYAMA

1. はじめに

ポリオキシエチレンアルキルエーテル（以下、「AE」という）は、界面活性剤であり、洗剤や乳化剤、分散剤等として用いられている^{1,2)}。AEは、環境省の化学物質の環境リスク初期評価において水生生物への影響が懸念され、詳細な評価を行う候補物質とされている³⁾。また、福井県の公共用水域へのPRTR届出排出量（全業種(2020年)）は全国2位と多くなっている⁴⁾が、県内の河川水におけるAEの実態は把握されていない。そこで、田原ら⁵⁾の報告を参考にLC-MS/MSによる河川水中のAEの分析法を検討し、実際の河川水の測定を行ったので報告する。

2. 方法

2. 1 測定対象物質

測定対象とするAEは、アルキル鎖の炭素数が12、オキシエチレンの付加モル数nが2-20の19物質とした。
($C_{12}EO_{2-20}$ / 分子式： $C_{12}H_{26}O(C_2H_4O)_nH$ n=2-20)

2. 2 試薬および器具

AEの標準品であるドデシルアルコールエトキシレート(EO=1-20)とAEのサロゲート物質の標準品であるn-ドデシルアルコールヘプタエトキシレート-d25は林純薬工業(株)製、アセトニトリルおよびメタノール、酢酸アンモニウム溶液は関東化学(株)製を用いた。超純水はメルク(株)製の超純水製造装置Milli-Q IQ 7005により精製したものをを用いた。

固相カートリッジは昭和電工(株)製Autoprep EDS-1を使用した。

2. 3 分析法

2. 3. 1 試料の採取および前処理

分析法のフローチャートを図1に示す。メタノール10 mLを入れたステンレス容器に河川水100 mLを採取し、サロゲートを10 ng添加したものを試料とする。その後、あらかじめメタノールと超純水各10 mLを順次注入してコンディショニングした固相カートリッジ(Autoprep EDS-1)に試料を10 mL/minで通水した。通水後、1時間窒素ガスを吹き付けて固相中の水分を除去した。使用したステンレス容器を10 mLのメタノールで洗浄し、その洗浄液を使用して、乾燥させた固相から溶出を行った。溶出液は窒素ガスを吹き付けて濃縮し、1 mLに定容したものをLC-MS/MS測定用溶液とした。

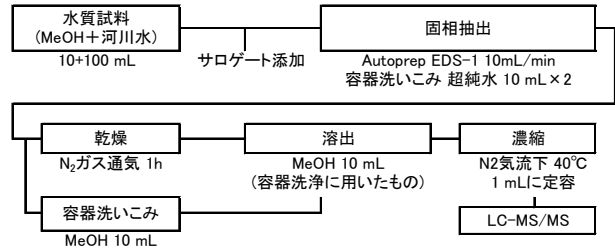


図1 分析法のフローチャート

2. 3. 2 測定条件

LC-MS/MSの測定条件を表1に示す。SRMのプリカーサーイオンおよびプロダクトイオン、コリジョンエネルギーについては田原らの方法⁵⁾に準拠した。

表1 LC-MS/MSの測定条件

LC装置	(株)島津製作所製 Nexera X2
カラム	InertSustain C18 HP
カラム温度	40°C
流速	0.2 mL/min
移動相	A: 酢酸アンモニウム水溶液(10 mmol/L) B: アセトニトリル
移動相比	A:B = 15 : 85
試料注入量	2.0 μ L
MS装置	(株)島津製作所製 LCMS-8060
イオン化法	ESI(+)
測定モード	SRM

3. 結果と考察

3. 1 検量線

代表的なAE($C_{12}EO_7$)の検量線を図2に、測定対象物質の検量線の濃度範囲と決定係数(r^2)を表2に示す。測定対象物質の検量線は、おおむね0.1-75 ng/mLの濃度範囲で直線性が得られ、決定係数(r^2)は0.995以上であった。

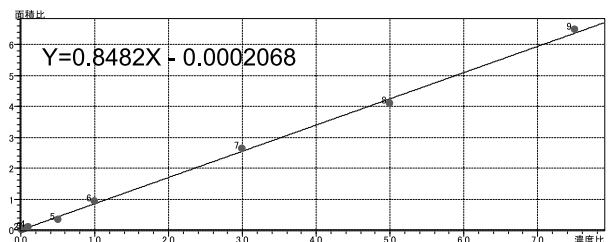
図2 代表的なAE($C_{12}EO_7$)の検量線

表 2 測定対象物質の検量線の濃度範囲と決定係数 (r²)

	濃度範囲 (ng/mL)	決定係数 (r ²)		濃度範囲 (ng/mL)	決定係数 (r ²)
C ₁₂ EO ₂	5 - 75	0.9972	C ₁₂ EO ₁₂	0.1 - 75	0.9987
C ₁₂ EO ₃	0.1 - 75	0.9975	C ₁₂ EO ₁₃	0.1 - 75	0.9967
C ₁₂ EO ₄	0.1 - 75	0.9985	C ₁₂ EO ₁₄	0.1 - 75	0.9974
C ₁₂ EO ₅	0.1 - 75	0.9982	C ₁₂ EO ₁₅	0.1 - 75	0.9995
C ₁₂ EO ₆	0.1 - 75	0.9983	C ₁₂ EO ₁₆	0.1 - 75	0.9983
C ₁₂ EO ₇	0.1 - 75	0.9978	C ₁₂ EO ₁₇	0.1 - 75	0.9987
C ₁₂ EO ₈	0.1 - 75	0.9979	C ₁₂ EO ₁₈	0.1 - 75	0.9975
C ₁₂ EO ₉	0.1 - 75	0.9970	C ₁₂ EO ₁₉	0.1 - 75	0.9960
C ₁₂ EO ₁₀	0.1 - 75	0.9969	C ₁₂ EO ₂₀	0.5 - 75	0.9977
C ₁₂ EO ₁₁	0.1 - 75	0.9962			

3. 2 検出下限値および定量下限値

装置検出下限値 IDL および分析方法検出下限値 MDL、分析方法定量下限値 MQL を化学物質環境実態調査実施の手引き⁶⁾ (以下「手引き」という。)に基づき算出した。

IDL は、検量線作成用標準溶液の最低濃度または S/N=10 程度の濃度の標準溶液を繰り返し 7 回測定し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出した。MDL は、AE の濃度が IDL の試料換算値の 5 倍程度となるように希釈した河川水 (n=7) を図 1 の方法で前処理し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出した。MQL は、MDL の算出時に得られた標準偏差に 10 を乗じて算出した。

IDL および MDL、MQL の算出結果を表 3 に示す。測定対象物質の IDL は 0.37-13 ng/L、MDL は 0.71-14 ng/L、MQL は 1.8-36 ng/L であった。

環境省の化学物質の環境リスク初期評価³⁾では、AE の水生生物に対する予測無影響濃度 (PNEC) は甲殻類の慢性毒性値から算出された 2.4 μg/L が用いられている。本法の IDL、MDL、MQL は、いずれも PNEC よりも十分に低い値であった。

表 3 IDL および MDL、MQL の算出結果

物質名	IDL (pg)	IDL試料換算値 (ng/L)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
C ₁₂ EO ₂	2.7	13	14	36
C ₁₂ EO ₃	0.19	1.0	3.9	10
C ₁₂ EO ₄	0.30	1.5	5.8	15
C ₁₂ EO ₅	0.12	0.58	2.3	6.0
C ₁₂ EO ₆	0.074	0.37	3.6	9.1
C ₁₂ EO ₇	0.17	0.84	5.7	15
C ₁₂ EO ₈	0.078	0.39	3.5	9.1
C ₁₂ EO ₉	0.11	0.54	6.7	17
C ₁₂ EO ₁₀	0.12	0.58	5.6	14
C ₁₂ EO ₁₁	0.28	1.4	9.5	25
C ₁₂ EO ₁₂	0.15	0.73	3.4	8.8
C ₁₂ EO ₁₃	0.14	0.69	4.2	11
C ₁₂ EO ₁₄	0.15	0.77	1.8	4.7
C ₁₂ EO ₁₅	0.12	0.59	0.77	2.0
C ₁₂ EO ₁₆	0.27	1.3	0.73	1.9
C ₁₂ EO ₁₇	0.13	0.67	0.71	1.8
C ₁₂ EO ₁₈	0.27	1.3	1.2	3.0
C ₁₂ EO ₁₉	0.30	1.5	10	26
C ₁₂ EO ₂₀	0.47	2.3	10	26

3. 3 添加回収試験

手引きに基づき、流域の土地利用条件が異なる県内 5 河川 (九頭竜川、竹田川、黒津川、荒川、底喰川) の河川水 (各 1 検体) を使用して添加回収試験を行った。測定対象物質およびサロゲート内標準の添加回収試験結果を表 4、表 5 に示す。測定対象物質の回収率は 79-111%、サロゲート内標準の回収率は 89% であった。手引きに示された許容範囲の目安 (測定対象物質の回収率は 70-120%、サロゲート内標準の回収率は 50-120%) を達成し、良好な回収率が得られた。

表 4 添加回収試験結果 (測定対象物質)

物質名	添加量 (ng)	平均検出濃度 ×10 ² (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
C ₁₂ EO ₂	無添加	< 0.14	-	-
	20	1.8	109	6.6
C ₁₂ EO ₃	無添加	0.070	-	-
	20	1.8	108	4.8
C ₁₂ EO ₄	無添加	0.097	-	-
	20	1.8	104	6.0
C ₁₂ EO ₅	無添加	0.13	-	-
	20	1.8	102	4.5
C ₁₂ EO ₆	無添加	0.14	-	-
	20	1.8	102	3.4
C ₁₂ EO ₇	無添加	0.17	-	-
	20	1.8	102	1.4
C ₁₂ EO ₈	無添加	0.20	-	-
	20	1.9	108	3.0
C ₁₂ EO ₉	無添加	0.40	-	-
	20	2.1	105	3.2
C ₁₂ EO ₁₀	無添加	0.36	-	-
	20	2.1	111	5.9
C ₁₂ EO ₁₁	無添加	0.66	-	-
	20	2.4	109	6.5
C ₁₂ EO ₁₂	無添加	0.33	-	-
	20	2.0	106	6.2
C ₁₂ EO ₁₃	無添加	0.23	-	-
	20	1.9	105	6.4
C ₁₂ EO ₁₄	無添加	0.18	-	-
	20	1.8	99	5.3
C ₁₂ EO ₁₅	無添加	0.15	-	-
	20	1.6	89	6.7
C ₁₂ EO ₁₆	無添加	0.12	-	-
	20	1.5	83	9.4
C ₁₂ EO ₁₇	無添加	0.097	-	-
	20	1.4	80	8.2
C ₁₂ EO ₁₈	無添加	0.097	-	-
	20	1.4	82	12
C ₁₂ EO ₁₉	無添加	< 0.10	-	-
	20	1.4	79	12
C ₁₂ EO ₂₀	無添加	< 0.10	-	-
	20	1.4	79	11

無添加試料数 n=5, 添加試料数 n=5

表 5 添加回収試験結果 (サロゲート内標準)

	回収率 (%)	変動係数 (%)
C ₁₂ EO ₇ - d ₂₅	89	10

試料数 n = 10

3. 4 環境試料の分析

本法を用いて県内 5 河川(九頭竜川、竹田川、黒津川、荒川、底喰川)の河川水(各 1 検体)の分析を行った。県内 5 河川の測定対象物質の濃度の合計値を表 6、代表地点として九頭竜川河川水の各測定対象物質の濃度を図 3 に示す。

すべての河川で AE が検出され、その濃度の合計値の範囲は 250-1,200 ng/L であった。また、九頭竜川河川水の各測定対象物質は nd-68 ng/L の範囲で検出され、定量可能な濃度範囲内であった。その他の 4 河川水では nd-210 ng/L の範囲で検出され、定量可能な濃度範囲内であった。

表 6 県内 5 河川の測定対象物質の濃度の合計値

	九頭竜川	竹田川	黒津川	荒川	底喰川
C ₁₂ EO ₂₋₂₀ (ng/L)	330	430	600	250	1,200

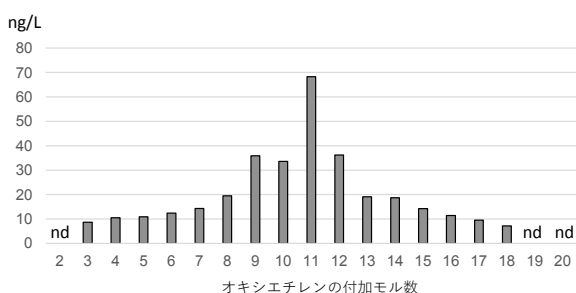


図 3 九頭竜川河川水の測定対象物質の濃度

4. まとめ

県内河川水中の AE の実態を把握するため、LC-MS/MS による AE(C₁₂EO_n(n=2-20))の分析法を検討した。

検量線は、おおむね 0.1-75 ng/mL の濃度範囲で直線性が得られ、決定係数 (r²) は 0.995 以上であった。その装置検出下限値 IDL、分析方法検出下限値 MDL および分析

方法定量下限値 MQL は、0.37-13 ng/L、0.71-14 ng/L、1.8-36 ng/L であり、いずれも PNEC よりも十分に低い値であった。また、添加回収率は 79-111%、サロゲート内標準の回収率は 89% であり、手引きに示された目安を達成した。

本法により県内 5 河川の河川水を分析したところ、いずれの河川水も各測定対象物質が nd-210 ng/L の範囲で検出され、測定対象物質の濃度の合計値として AE を定量できた。

実河川水測定を含め、本法で良好な評価結果を得たことから、今後、本法により公共用水域水質常時監視地点を中心に実態調査を進めていく。

謝辞

本研究は、文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により実施したものです。ご協力を賜りました関係者の方々に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省：ポリ(オキシエチレン)=アルキルエーテル(C=12-15)、リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート 2012 年版, <http://www2.env.go.jp/chemi/prtr/factsheet/factsheet.html>
- 2) 中西ら：詳細リスク評価書シリーズ 14 アルコールエトキシレート(洗剤), 47-49, 丸善, 東京, 2007
- 3) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価, 8, 2010
- 4) 環境省：PRTR インフォメーション広場令和 2 年度届出外排出量推計結果, <https://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 5) 田原ら：環境水中のポリオキシエチレンアルキルエーテル-斉分析法, Journal of Environmental Chemistry 31, 9-22, 2021
- 6) 環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き, 令和 2 年度版, 2021