

化学物質環境実態調査 分析法開発（環境省委託）

○清水健志・中山隆・柳町信吾

はじめに

化学物質環境実態調査は、環境省において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昭和 49 年度から実施されており、本県では昭和 52 年度から業務を受託している。調査結果は翌年度に環境省が「化学物質と環境」（環境省）として取りまとめ、各種化学物質対策に活用されている。

この調査を実施する上で妥当な分析法が未確立の物質については、その調査媒体に適した分析法の開発が行われており、本県では 2022～2024 年度に水質媒体中の 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸(図 1、以下「対象物質」という。)を対象として開発を行った。対象物質は表 1 に記載の物理化学的性状を有し、急性毒性(ラット(経口) LD_{50} 2, 730 mg/kg)が確認されている(OECD(2002))。本県において主要な排出源はないが、電着塗料の原料、交互ポリアミドイミドの合成原料等、幅広い用途で使用されているため本県の環境水中から検出される可能性がある。

なお、本研究は環境省から受託した化学物質環境実態調査の一部である。

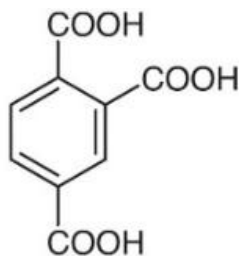


図 1 対象物質の構造

表 1 物理化学的性状

項目	値
分子式	$C_9H_6O_6$
分子量	210.14
融点	219℃
対水溶解度	21,000 mg/L
分配係数 $\log K_{ow}$	0.95

方法

環境省の手引き（環境省 2021）に従い、次の（1）及び（2）の条件を満たす一連の操作について検討した。

- （1）分析法検出下限値が 0.3 $\mu\text{g/L}$ （要求感度）以下
- （2）添加回収試験で河川水及び海水での回収率が 70～120%

結果

前処理工程は夾雑物及び塩類の除去、濃縮を目的に固相抽出を取り入れ、分析機器は物性を考慮して LC/MS/MS で測定する手法（図 2）を検討した。

まず、固相抽出については、環境試料のように夾雑物・塩類を含む場合、対象物質の 3 つのカルボキシ基がイオン型になることで相対的に逆相カラムの固相表面との相互作用が損なわれ、回収率が低下することがわかっていった。これを解消するために、pH 1 以下になるまで濃塩酸を添加し、4 種類の固相カラム（AC-2、Slim-J AC、HLB、PS-2）で添加回収率を確認したところ、塩分の多い海水試料でも HLB 及び PS-2 では 90%前後（ $n=2$ 許容範囲 70～120%）の回収率が得られた。懸念された塩分の影響を回避できたので、この分析法（図 2）での検出下限値を確認したところ、0.023 $\mu\text{g/L}$ で要求感度を十分に満たす結果が得られた。

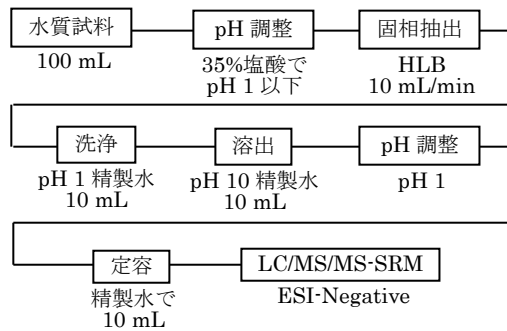


図2 分析法のフローチャート

次に LC 条件の改善を試みた。検出下限値を確認した前述の LC 条件では、対象物質のピークがテーリングしたため定量値の再現性及び妨害ピークとの分離が困難であった。LC 条件、代替カラムの検討(表 2)によって、シンメトリー係数は当初の 3.5 から 1.5 に改善し、ピーク半値幅も 0.51 min から 0.07 min に改善した。(図 3)

表 2 LC 条件の改善内容

改善前	カラム	SYPRON AX-1 (5 μ m 2.1 \times 100 mm)
	移動相	A 相: 100 mM 酢酸アンモニウム / アセトニトリル=1/1 B 相: 精製水/アセトニトリル=1/1
	グラジエント条件	0.0 \rightarrow 1.0 min A: 40%, B: 60% 1.0 \rightarrow 3.0 min A: 40% \rightarrow 100% 3.0 \rightarrow 9.0 min A: 100% 9.0 \rightarrow 9.1 min A: 100% \rightarrow 40% 9.1 \rightarrow 12.0 min A: 40%
	注入量	5 μ L
改善後	カラム	InertSustain AX-C18 (5 μ m 2.1 \times 100 mm)
	移動相	A 相: 100 mM 酢酸アンモニウム / アセトニトリル=7/3 B 相: 精製水/アセトニトリル=7/3
	グラジエント条件	0.0 \rightarrow 0.1 min A: 20%, B: 80% 0.1 \rightarrow 1.0 min A: 20% \rightarrow 100% 1.0 \rightarrow 5.0 min A: 100% 5.0 \rightarrow 5.1 min A: 100% \rightarrow 20% 5.1 \rightarrow 8.0 min A: 20%
	注入量	1 μ L

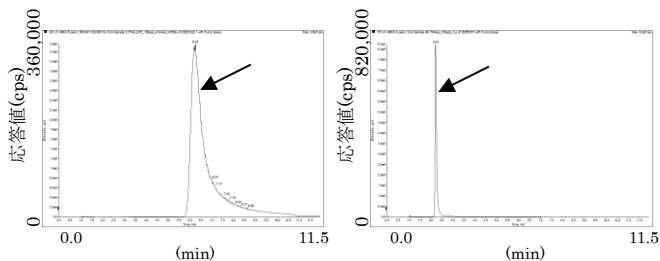


図3 LC 条件の改善前(左)及び改善後(右)の対象物質のクロマトグラム (100 ng/mL)

続いて LC 条件の改善後の分析法検出下限値を確認したところ 0.040 μ g/L だった。注入量を減らしたことで下限値が上がったが、要求感度を十分に満たした。

しかし、その後の標準液を使用した再現性確認において測定値が大きく変動することが判明した。移動相の液性が中性付近では対象物質と代替カラムとの相互作用が低いため、ばらつきが発生した可能性がある。分析機器の仕様上、強酸性溶液を使用できないため、LC カラムの変更による改善検討ならびに GC/MS を使用した手法開発を進める必要がある。

引用文献

大塚信一 (2001): トリメリト酸. 理化学辞典 第 5 版, 長倉三郎・井口洋夫・江沢洋・岩村秀・佐藤文隆・久保亮五(編著):975. 岩波書店, 東京.

環境省大臣官房環境保健部環境安全課: 化学物質と環境.

URL: <https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.html> (2025 年 11 月 26 日時点)

環境省大臣官房環境保健部環境安全課 (2021): 第 4 章 分析法開発. 化学物質環境実態調査実施の手引き (令和 2 年度版), 環境省大臣官房環境保健部環境安全課 (編著): 117-149. 環境省. 東京.

URL: <https://www.env.go.jp/chemi/mat%20tebikir02.pdf> (2025 年 11 月 26 日時点)

OECD(2002): Trimellitic Acid(TMLA).

URL: <https://hvpchemicals.oecd.org/UI/handler.axd?id=be6d8c15-085e-4a6b-8ba0-46585019401d> (2025 年 11 月 26 日時点)