

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 -

Determination of cationic surfactants in water by LC/MS/MS

剣持堅志，浦山豊弘，吉岡敏行，中桐基晴，藤原博一（水質第二科）

Katashi Kenmotsu, Toyohiro Urayama, Toshiyuki Yoshioka, Motoharu Nakagiri, Hiroichi Fujiwara

【調査研究】

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-

Determination of cationic surfactants in water by LC/MS/MS

剣持堅志，浦山豊弘，吉岡敏行，中桐基晴，藤原博一（水質第二科）

Katashi Kenmotsu, Toyohiro Urayama, Toshiyuki Yoshioka, Motoharu Nakagiri, Hiroichi Fujiwara

要 旨

高病原性鳥インフルエンザ防疫措置で使用される消毒剤など4種類の陽イオン界面活性剤について，水質試料中の分析法をLC/MSを用いて検討した。分析対象の陽イオン界面活性剤として，鳥インフルエンザ防疫措置で使用頻度が高い消毒剤である「モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン)及びジデシルジメチルアンモニウムクロリド，医療用消毒剤である塩化ベンザルコニウム及びリンス等に使用されているn-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミドを選定した。これら4種の陽イオン界面活性剤は，ESI-PositiveモードでMS/MS (SRM) 分析が可能であり，親水性ビニルポリマーカラムTSKgel Super AW2500により相互にHPLC分離が可能であった。前処理法は固相抽出及び液々抽出法について検討したが，安定した回収率が得られた液々抽出法と陰イオン交換カラムを用いるクリーンアップ法を採用し，1 ng/Lレベルの検出下限値を得た。

[キーワード：高病原性鳥インフルエンザ防疫措置，消毒剤，陽イオン界面活性剤，液々抽出，LC/MS/MS]

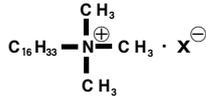
[Key words：Quarantine activity of avian influenza, Disinfectant, Cationic surfactants, Liquid-liquid extraction, LC/MS/MS]

1 はじめに

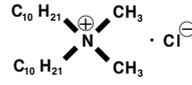
高病原性鳥インフルエンザは，その感染力の強さ，高致死性を示すことから，家畜産業に及ぼす影響は甚大であるほか，人への致死的な感染被害が懸念されることから，国際的にも最も警戒すべき家畜の感染性疾患の一つとして，その制圧と感染拡大防止が図られている¹⁾。岡山県でも平成19年1月27日に高梁市内の養鶏場で高病原性鳥インフルエンザが発生したが，岡山県は直ちに鳥インフルエンザの征圧と感染拡大防止に向けた防疫措置を開始し，平成19年2月7日には全ての防疫措置を完了し，3月1日には移動制限区域・搬出制限区域を解除した。この防疫措置では，鶏舎内外及び農場に出入りする車両，機材等の徹底した消毒が行われ，感染の拡大防止が図られたが，使用した消毒剤による周辺環境への影響が懸念されたため，県は農場周辺地域において「鳥インフルエンザ防疫作業にかかる水質調査」を実施し，筆者らは使用された消毒剤「モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)ア

ルキルトルエン (商品名パコマ)」の分析法を検討し，LC/MSを用いた分析法を前報²⁾で報告した。

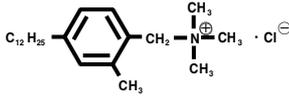
「パコマ」は陽イオン界面活性剤に分類される消毒剤であるが，陽イオン界面活性剤は，マイナス(負)に帯電している固体表面に強く吸着し，柔軟性，帯電防止性，殺菌性を与える性質があるため，柔軟仕上げ剤やリンス剤，医療用消毒殺菌剤としても幅広く利用されている³⁾。また，過去に山口県で発生した鳥インフルエンザでは「パコマ」とは異なる動物用消毒剤「ジデシルジメチルアンモニウムクロリド (商品名アストップ)」が使用されており，これらの消毒剤にも対応できる分析法の確立が求められていた。このため，環境省の化学物質分析法開発調査で陽イオン系界面活性剤「n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド」の分析法開発が委託されたことから，この調査と連携して，図1に示す代表的な陽イオン界面活性剤4種について分析法を検討したので報告する。



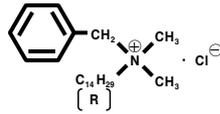
X=Br: n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド
(慣用名:臭化セチルトリメチルアンモニウム)(受託物質)
略称:セトリミド(Cetrimide)



ジデシルジメチルアンモニウムクロリド
(鳥インフルエンザ消毒薬「アストップ」の成分)



モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)
アルキルトルエン
(鳥インフルエンザ消毒薬「ノバコマ」の主成分)



アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド
(塩化ベンザルコニウム(主成分はR=C14H29))

図1 対象物質及び関連物質の構造

2 実験方法

2.1 試薬

n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド:
東京化成製EP

ジデシルジメチルアンモニウムクロリド:和光純薬製
モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン:科学飼料研究所製

ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド:
Fluka製

ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド:
SIGMA-Aldrich製

ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド:
SIGMA-Aldrich製

カートリッジカラム:

Strata SAX 55um, 500mg/6mL Phenomenex製

Oasis HLB PLUS Waters製

Sep-Pak QMA PLUS Waters製

Autoprep EDS-1 250mg/6mL 昭和電工製

Empore EZカートリッジ RP-1 3 M製

その他試薬は、残留農薬分析用, LC/MS分析用または特級試薬を用いた。

2.2 測定法

2.2.1 LC/MSの測定条件

[LC条件]

使用機種: Waters社製 Alliance2695

カラム: TSKgel SuperAW2500 2.0mm φ × 150mmL
(東ソー製)

移動相: A:0.1%ギ酸, B:メタノール

0~0.1min A:B=80:20

0.1~5min A:80→0 B:20→100 linear gradient

5~17min A:B=0:100

17~17.5min A:0→80 B:100→20 linear gradient

17.5~30min A:B=80:20

流量:0.2mL/min カラム温度:40℃ 注入量:10μL

(MS条件)

使用機種: Micromass Quattro micro API

Capillary:3kV, SourceTemp:100℃,

DesolvationTemp:500℃, DesolvationGas:600L/hr,

ConeGas:50L/hr, Cone:54V, Collision:28eV

イオン化法: ESI Positive

モニターイオン: いずれもハロゲンイオンが脱離したイオンをSRM測定した。

n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド: 284→60

ジデシルジメチルアンモニウムクロリド: 326→186

モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン: 332→119

ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド: 304→212

ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド: 332→240

ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド: 360→268

2.3 分析方法

分析法フローチャートを図2に示す。

水試料500mLを1L容分液ロートに採取し、塩化ナトリウム25gを加えて溶解した後、ジクロロメタン50mLを添加し、約10分間振とうする。十分静置した後、ジクロロメタン層を200mLトルビーカーに移す。水層は再度ジクロロメタン25mLで抽出し、ジクロロメタン層を先のトルビーカーにあわせて、無水硫酸ナトリウムで脱水する。抽出液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて乾固寸前まで減圧濃縮し、更にメタノール5mLを加えて約1mLまで減圧濃縮しジクロロメタンを留去して試料抽出液を得る。陰イオン交換カートリッジカラム(Strata SAX)をメタノール20mLで洗浄した後、溶出液の受器として13mLスピッツ型試験管をセットし、試料抽出液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、メタノール5mLで濃縮容器及びカラム壁面を洗いなが

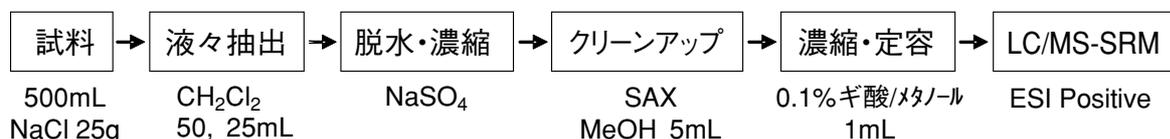


図2 分析法フローチャート

ら試料をカラムに負荷する。溶出液をロータリーエバポレータで約0.5mLまで減圧濃縮し、1%ギ酸メタノール0.1mLを添加した後メタノールを用いて1mLに定容し、試料液とした。

3 結果及び考察

3.1 陽イオン界面活性剤のLC/MS分析

ESI Positiveモードで得られたn-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドのマスペクトルを図3に示したが、本物質のマスペクトルは臭素イオンが脱離したイオン (M/Z 284) が検出され、また図4に示すようにM/Z 284をプレカーサーイオン (親イオン) として明瞭なプロダクトイオン (M/Z 60) が得られることからSRM (MS/MS) 法による高感度測定が可能であった。

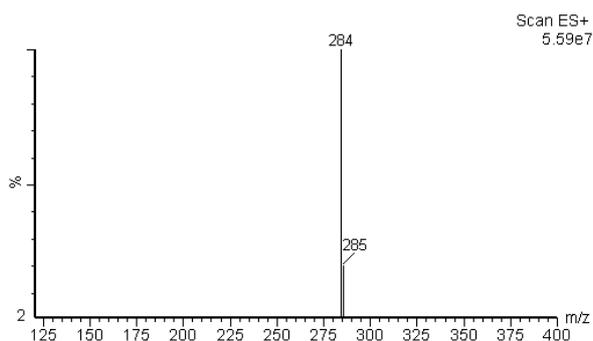


図3 n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドのマスペクトル

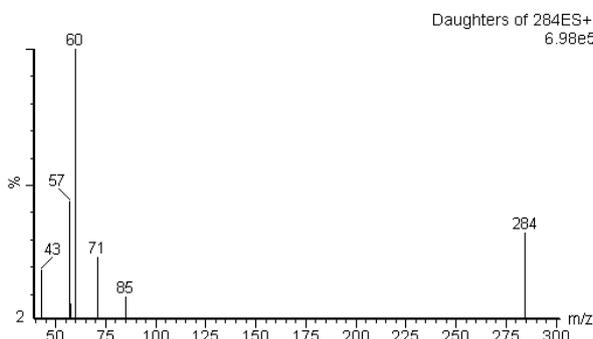


図4 n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドのプロダクトイオン (親イオン284)

HPLCの分離カラムとして使用した極性有機溶媒系分子排除 (SEC) カラムであるAW2500の分離状況を図5に示したが、分析目的物質は比較的良好なピーク形状で相互に分離されたが、その保持時間は極めて近接していた。なお、塩化ベンザルコニウムはアルキル鎖の炭素数が12, 14, 16の成分からなるが、相互に分離可能であった。また、ODS系カラムにおける分離も検討したが、ベンジルジメチルテトラデシル

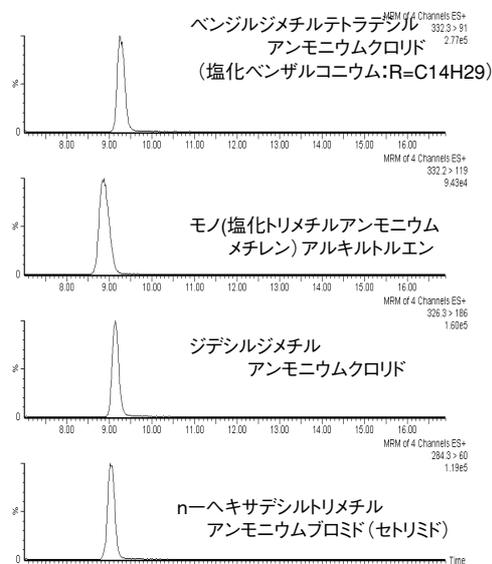


図5 AW2500カラムにおける分離状況

Compound name: HDTMX
Correlation coefficient: $r = 0.999879$, $r^2 = 0.999758$
Calibration curve: $2053.29 * x + 19.7169$
Response type: External Std. Area
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

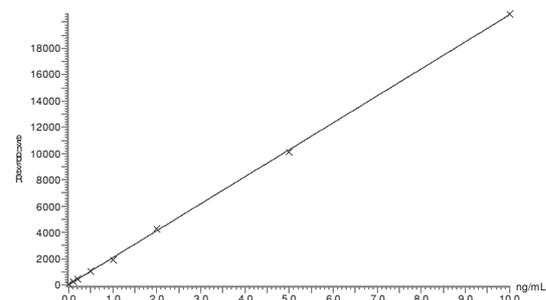


図6 n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (セトリミド) の検量線 (0.1~10ng/mL)

アンモニウムクロリド以外の陽イオン界面活性剤はテ-リングする傾向を示し、高感度分析には不向きであった。AW2500カラムを使用した場合の検量線を図6に示したが、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドは0.1~10ng/mLの範囲で良好な直線性を示したが、低濃度領域ではゴーストピークやブランクピークが検出され、ブランク値の管理に注意を要した。

3.2 分析測定におけるばらつきの原因について

対象物質は、標準液(検量線)を0.1%ギ酸/メタノール溶液で作成しないと検量線がばらついたり、ゴーストピークが生じるなど、LC/MSの配管等に吸着する傾向を示した。

また、同じ濃度で複数のバイアル瓶に調製した標準液が、バイアル瓶毎に定量値が異なる現象が確認されたため、その原因を調査した。表1に示すとおりバイアル瓶の材質の影響は認められず、また標準品の添加に使用したマイクロシリンジへの吸着も認められなかった。

一方、バイアル瓶への移し替えに使用しているパスト-ルピペットについて調査したところ、表2に示すとおりアセトン洗浄のみを行ったパスト-ルピペット(ソーダライムガラス製)に20分間接触させたところ、濃度が約20%まで減少することが確認された。また、ソーダライムガラス製パスト-ルピペットは水洗・ア

セトン洗浄を行っても、同様の濃度低下が確認され、メーカーによる違いも認められず、短時間(2~3秒)の接触でも濃度低下が確認された。一方、ホウ珪酸ガラス製のパスト-ルピペットでは濃度の減少は全く認められず、前処理操作におけるばらつきの原因は、安価なソーダライムガラス製パスト-ルピペットの使用であったことが判明した。

3.3 各種固相カートリッジカラムのブランク試験

ブランクが検出される傾向にあることから、抽出等に使用する各種カートリッジカラムのブランク試験を実施した。各種カートリッジをメタノール10mLで2回洗浄した後、メタノール5mLずつで2回溶出した場合のブランク値の状況を表3に示したが、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドはQMA、WAX、HLB等のWaters社製カートリッジカラムで比較的高いブランク値を示した。また、このブランク値は製造ロットによっても大きく変動する傾向を示し、固相カートリッジカラムを使用する場合は、事前にブランク試験を実施しておく必要性が認められた。

表1 バイアル瓶中における安定性 (Waters社製バイアル)

バイアルの種類	n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (セトリミド)	ジテ-シルジメチルアンモニウムクロリド (アストップ)	ベンジ-ルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)		
			R=C12H25	R=C14H29	R=C16H33
品質保証バイアル・透明	100	99	100	99	97
不活性バイアル・透明	99	100	98	100	100
バイアル・褐色	98	96	97	100	100

表2 パスト-ルピペットの使用による濃度低下現象

パスト-ルピペットの種類と操作	n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (セトリミド)	ジテ-シルジメチルアンモニウムクロリド (アストップ)	モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトリエン (バコマ)	ベンジ-ルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)		
				R=C12H25	R=C14H29	R=C16H33
ソーダライムハ-ズ-ル(IWAKI)・20min	20	28	—	71	54	38
水洗ソーダライムハ-ズ-ル(IWAKI)・20min	40	50	103	79	66	55
水洗ソーダライムハ-ズ-ル(Falcon)・20min	36	41	104	76	62	57
ソーダライムハ-ズ-ル(IWAKI)・数秒間	91	85	94	82	90	89
ソーダライムハ-ズ-ル(Falcon)・数秒間	90	85	94	83	87	84
矽珪酸ハ-ズ-ル(Hilgenberg)・20min	98	100	100	100	98	96
矽珪酸ハ-ズ-ル(Maruemu)・20min	97	99	99	98	98	96

表3 各種固相カートリッジから溶出するブランク

			n-ヘキシル トリメチルアンモニウム プロピレート	ジエチル ジメチル アンモニウムクロライド		モノ(塩化トリメチル アンモニウムメチレン) アルキル トルエン		ヘンツェルジメチルアルキルアンモニウムクロライド (塩化ベンザルコニウム)					
			(セトリミド)	(アストップ)		(パコマ)		R=C12H25	R=C14H29		R=C16H33		
溶出溶媒 (MeOH)	5mL		5	2		0		28	11		1		
	5mL	平均	6	6	11	7	0	0	30	29	13	12	0
QMA	0-5mL		21	13		0		29	13		1		
	5-10mL	計	14	35	6	19	0	0	24	52	4	17	0
WAX 6cc	0-5mL		121	2		0		38	14		0		
	5-10mL	計	42	163	2	4	0	0	26	64	12	26	0
WAX Plus	0-5mL		177	6		0		27	14		0		
	5-10mL	計	71	248	26	32	0	0	32	60	20	34	1
MAX 6cc	0-5mL		43	0		0		21	9		0		
	5-10mL	計	37	79	2	2	1※	1※	19	40	7	16	0
HLB Plus	0-5mL		9	10		0		18	14		1		
	5-10mL	計	7	16	5	15	0	0	9	27	11	25	0
HLB 6cc	0-5mL		16	0		0		14	10		0		
	5-10mL	計	10	26	0	0	0	0	13	28	8	18	0
HLB glass	0-5mL		10	6		0		21	18		3		
	5-10mL	計	5	15	2	8	0	0	14	35	11	28	0
SAX strata	0-5mL		13	15		10		14	18		2		
	5-10mL	計	4	17	2	17	1	11	12	26	11	30	0
SAX Varian	0-5mL		6	1		0		13	15		1		
	5-10mL	計	8	13	6	8	1※	1※	16	28	13	28	0
SAX DSC	0-5mL		9	168		3※		50	70		15		
	5-10mL	計	10	19	2	170	1※	4※	11	60	14	84	0
EDS-1	0-5mL		6	2		0		8	14		7		
	5-10mL	計	4	10	1	3	0	0	13	21	11	25	2
RP-1 3M	0-5mL		5	5		0		13	11		1		
	5-10mL	計	5	10	4	9	0	0	12	25	12	23	0
AutoPS	0-5mL		4	1		50*		10	12		5		
	5-10mL	計	3	7	1	2	26*	76*	12	22	2	14	0
PS2 plus	0-5mL		74	2		53*		55	13		9		
	5-10mL	計	24	98	5	7	18*	70*	21	76	17	31	2
PS2 GL	0-5mL		4	0		97*		10	10		0		
	5-10mL	計	4	8	2	2	37*	134*	12	22	12	22	0
PLS3 GL	0-5mL		10	2		0		13	12		0		
	5-10mL	計	11	21	1	3	0	0	11	24	11	22	0
C18 Plus	0-5mL		16	8		1※		11	14		11		
	5-10mL	計	9	25	2	10	0	1※	10	21	4	18	8
tC18 Plus	0-5mL		143	4		0		12	12		1		
	5-10mL	計	87	230	6	10	0	0	13	25	13	24	1
C18 DSC	0-5mL		14	1		0		9	4		0		
	5-10mL	計	13	26	2	3	0	0	8	17	9	13	0
C18LT DSC	0-5mL		7	8		1※		15	12		2		
	5-10mL	計	5	12	2	10	0	1※	10	25	10	22	0
C18 Varian	0-5mL		5	1		1※		9	11		0		
	5-10mL	計	3	8	0	1	0	1※	8	17	11	21	0

※：対象物質ではないが、保持時間が近接しておりピーク面積に含まれるもの。

*：対象物質ではないが、保持時間がやや近く、すそが重なっただけピーク面積に含まれるもの。

注：測定値は溶出液5mLに含まれる量(1ng)を100%として記載した。

3.4 固相抽出法の検討

固相カートリッジのブランク試験において比較的低いブランク値を示したAutoprep EDS-1及び固相ディスクカートリッジRP-1について固相抽出の検討を行った。

EDS-1の添加回収試験結果を表4に示したが、精製水では比較的良好な回収率を示したが、海水への添加回収試験では、回収率の変動が大きく、使用できなかった。

RP-1の添加回収試験結果を表5に示したが、精製水の回収率は安定していたが、海水の回収率が低下した。また、同時分析を検討したジデシルジメチルアンモニウムクロリドのブランク値や検出濃度が大きく変動し、同一ロット内のブランクの変動が大きいことが判明した。

一方、吉田らは固相抽出カラムとしてOasis HLBを用いた塩化ベンザルコニウム類の分析法を報告^{4,5)}しているが、この方法に準拠した添加回収試験結果を表6に示したが、精製水の回収率と比較して海水の回収率が低い傾向があり、特に海水で試料量を500mLに増加した場合には回収率が著しく低下した。

3.5 液々抽出法の検討

固相ディスクはロットによりブランク値の変動が大きいこと、検出下限値を下げる目的で試料量を増大させると海水の回収率が更に低下する可能性があったため、液々抽出法を検討した。ジクロロメタンを用いた液々抽出法の結果を表7に示したが、試料量を500mLに増やし、SAXカラムによるクリーンアップを追加しても、回収率の低下は認められず、ブランク値も固相抽出法よりも小さかった。海水及び河川水の添加回収試験結果を表8及び9に示したが、海水におけるn-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドの回収率が低い傾向を示した以外は良好な回収率が得られた。陽イオン界面活性剤は塩基性で吸着する傾向があることから、pHが塩基性になりがちな海水で吸着現象が生じた可能性があり、試料水が塩基性の場合には中性または微酸性にして抽出する必要が認められた。

表4 Autoprep EDS-1による固相抽出

物質名	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	精製水	100	無添加	2	1.6(1.5-1.8)	—
		100	1	4	6.6(8.6-10.8)	81
	海水	—	ブランク	2	0.7(0.5-0.9)	—
		100	無添加	2	1.8(1.3-2.4)	—
		100	1	7	6.6(1.1-13.5)	48
		100	1	7	6.6(1.1-13.5)	48

表5 固相ディスクカートリッジRP-1による固相抽出

物質名	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	ブランク	—	ブランク	2	1.1(0.7-1.3)	—
	精製水	100	無添加	2	0.8(0.5-1.1)	—
		100	1	6	9.6(8.4-10.5)	88
	海水	100	無添加	2	1.0(1.0-1.1)	—
		100	1	7	7.6(6.2-8.7)	66
	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド (アストップ)	ブランク	—	ブランク	2	11.4(1.3-21.5)
海水		100	無添加	2	3.2(3.1-3.4)	—
		100	1	7	15.6(10.7-25.4)	124

表6 Oasis HLBによる固相抽出

物質名	試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	Blank (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	精製水	100	1	6	2.27	67.0	31.4
	海水	100	1	9	1.77	64.7	20.5
	海水	500	1	3	—	39.3	43.2
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	精製水	100	1	6	0.19	64.7	11.0
	海水	100	1	9	0.20	57.2	13.4
	海水	500	1	3	—	26.1	47.8
モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	精製水	100	1	6	0.00	68.0	6.3
	海水	100	1	9	0.01	60.6	10.5
	海水	500	1	3	—	36.7	14.8
R=C12H25	精製水	100	1	6	1.24	72.1	15.2
	海水	100	1	9	1.07	82.8	13.8
	海水	500	1	3	—	52.0	24.6
ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	精製水	100	1	2	0.75	71.3	10.9
	海水	100	1	9	0.65	62.7	14.9
	海水	500	1	3	—	29.2	52.1
R=C16H33	精製水	100	1	2	0.05	46.0	17.5
	海水	100	1	9	0.02	58.9	11.2
	海水	500	1	3	—	27.2	38.6

表7 ジクロロメタン抽出法による精製水の回収率

物質名	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	精製水	—	ブランク	2	0.75(0.64-0.86)	—
		500	無添加	2	0.67(0.51-0.82)	—
		500	2.5	7	4.98(3.92-6.00)	86

表8 添加回収実験結果 (海水)

試料名	物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	
海水	n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	500	無添加	2	0.42	—	41	
		500	1	7	1.63	60	18	
	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	500	無添加	2	0.71	—	23	
		500	1	7	2.68	99	7.9	
	モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	500	無添加	2	0.06	—	29	
		500	1	7	1.98	96	5.0	
	R=C12H25	500	無添加	2	1.43	—	14	
		500	1	7	3.73	115	12	
	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	R=C14H29	500	無添加	2	0.93	—	31
		500	1	7	3.00	104	11	
	R=C16H33	500	無添加	2	0.20	—	42	
		500	1	7	2.18	99	6.4	

表9 添加回収実験結果（河川水）

試料名	物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	
河川水	n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	500	無添加	2	0.44	—	3.1	
		500	1	7	2.14	85	17	
	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	500	無添加	2	0.59	—	2.5	
		500	1	7	2.52	97	5.2	
	モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	500	無添加	2	0.06	—	11	
		500	1	7	1.97	96	2.1	
	R=C12H25	500	無添加	2	1.18	—	21	
		500	1	7	3.50	116	17	
	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	R=C14H29	500	無添加	2	0.81	—	15
			500	1	7	2.94	107	13
	R=C16H33	500	無添加	2	0.13	—	30	
		500	1	7	2.10	99	2.4	

3.6 分解性スクリーニング試験の結果

水中における安定性を確認する目的で、分解性スクリーニング試験を実施した。標準品添加1時間後の残存率を100%とした試験結果を表10に示したが、いずれの物質も分解性は認められなかった。しかし、添加1時間後の残存率は、pHを中性にしないで抽出した場合には、著しく低下していたことから、試料の保存や抽出時には試料を中性または微酸性にする必要が認め

られた。

3.7 環境試料の分析

図7から図12に示すように海水(瀬戸内海, 岡山県水島沖)及び河川水(岡山県, 旭川)からn-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドなどのピークが確認されたが、操作ブランクと同程度であり、検出下限値以下の濃度であった。

表10 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	初期濃度 (μg/L)	1時間後の残存率 (%)	5日後の残存率		
				暗所 (%)	明所 (%)	
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	5	0.2	100	95	101	
	7	0.2	100	99	93	
	9	0.2	100	99	98	
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	5	0.2	100	91	95	
	7	0.2	100	97	91	
	9	0.2	100	104	91	
モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	5	0.2	100	95	96	
	7	0.2	100	100	99	
	9	0.2	100	102	87	
R=C12H25	5	0.2	100	83	86	
	7	0.2	100	100	95	
	9	0.2	100	98	89	
ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	R=C14H29	5	0.2	100	91	92
		7	0.2	100	102	99
		9	0.2	100	105	96
R=C16H33	5	0.2	100	91	92	
	7	0.2	100	102	98	
	9	0.2	100	107	95	

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

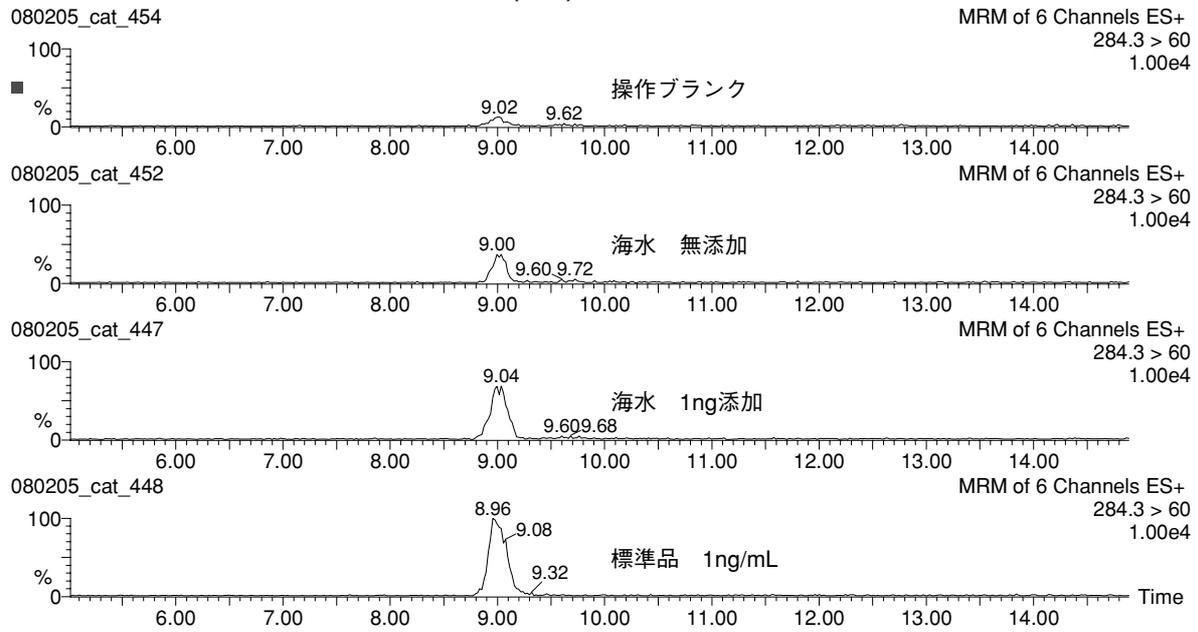


図7 海水の分析例 (n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

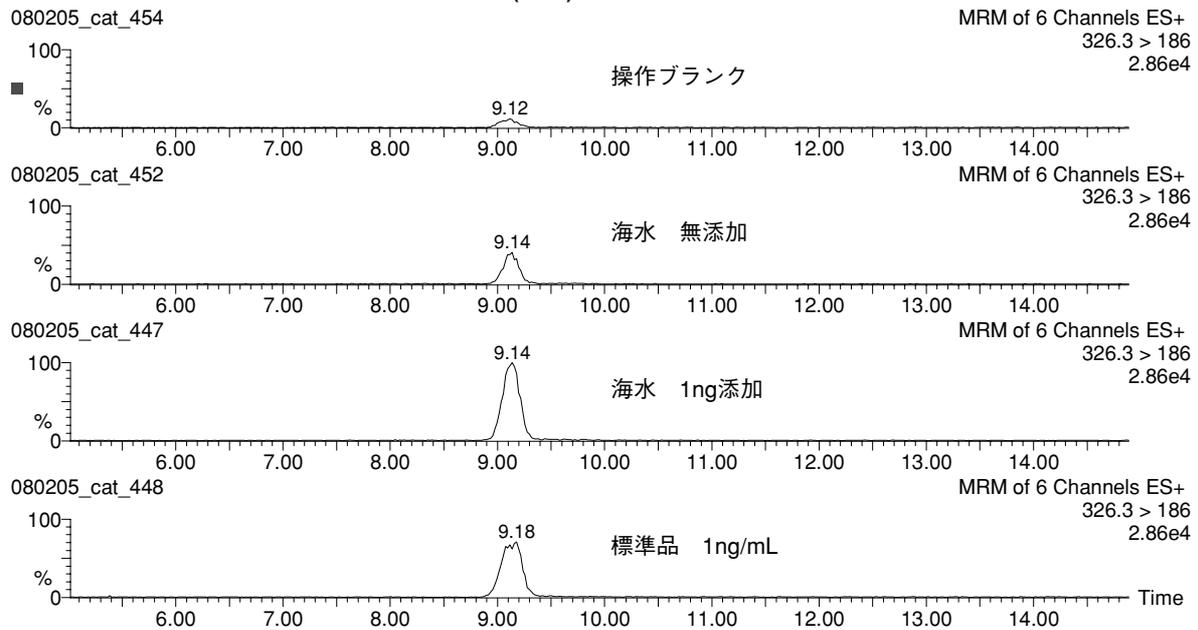


図8 海水の分析例 (ジデシルジメチルアンモニウムクロリド)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

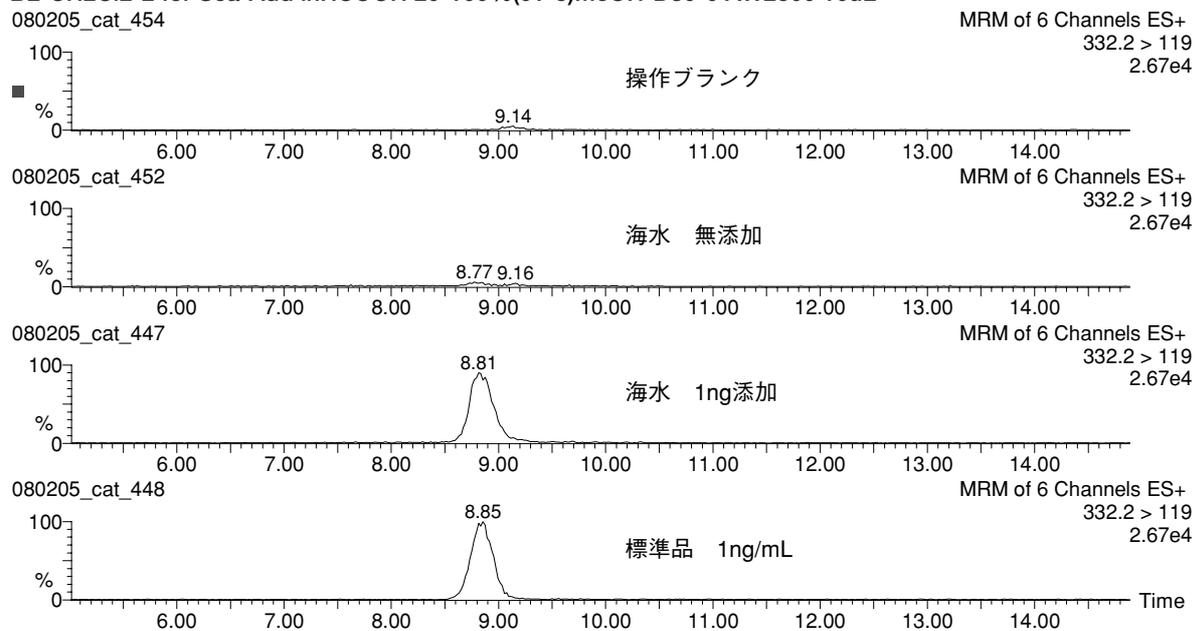


図9 海水の分析例(モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

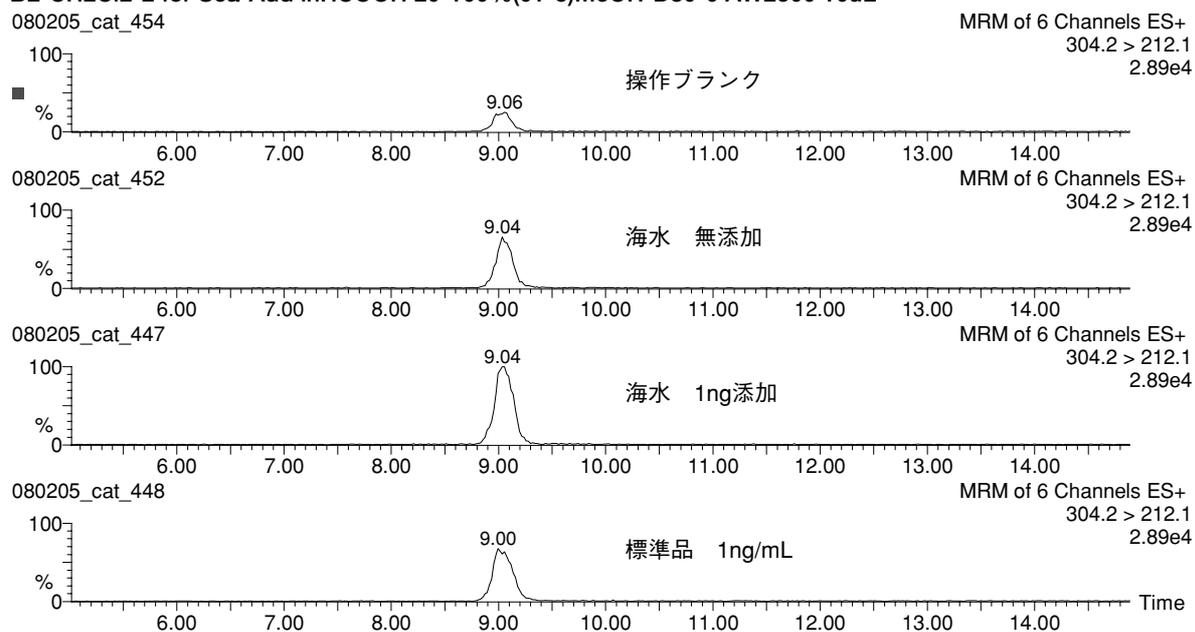
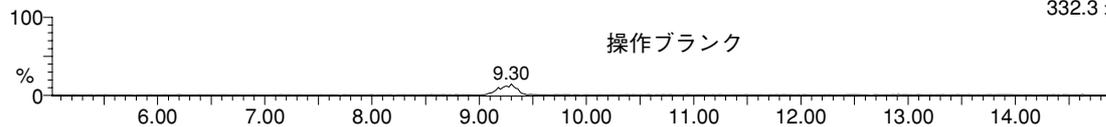


図10 海水の分析例(ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド)

Cont-CH2Cl2-1 Sea-500ml inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

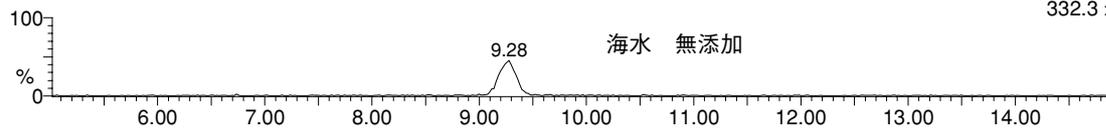
080205_cat_454

MRM of 6 Channels ES+
332.3 > 240.2
2.08e4



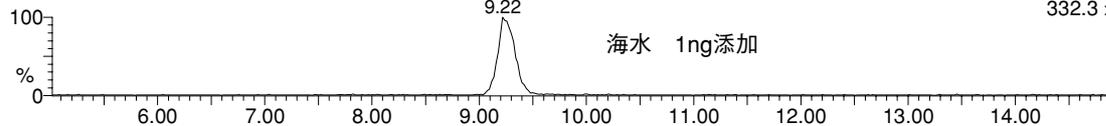
080205_cat_452

MRM of 6 Channels ES+
332.3 > 240.2
2.08e4



080205_cat_447

MRM of 6 Channels ES+
332.3 > 240.2
2.08e4



080205_cat_448

MRM of 6 Channels ES+
332.3 > 240.2
2.08e4

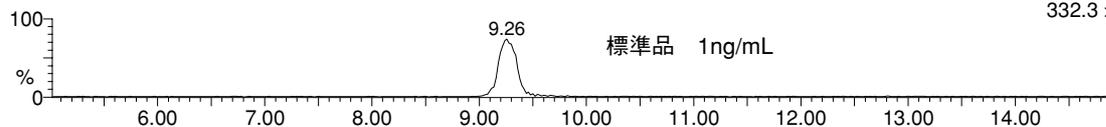
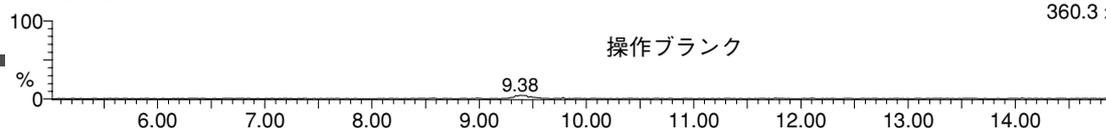


図11 海水の分析例 (ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

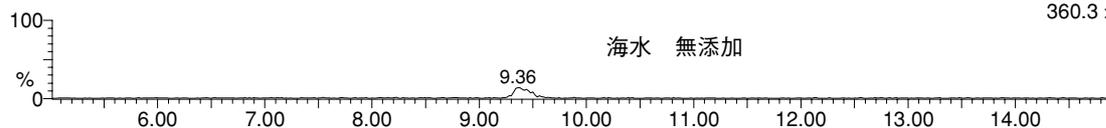
080205_cat_454

MRM of 6 Channels ES+
360.3 > 268.2
1.86e4



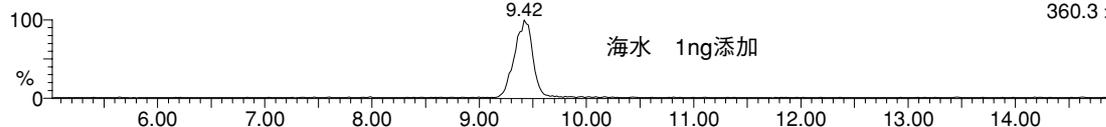
080205_cat_452

MRM of 6 Channels ES+
360.3 > 268.2
1.86e4



080205_cat_447

MRM of 6 Channels ES+
360.3 > 268.2
1.86e4



080205_cat_448

MRM of 6 Channels ES+
360.3 > 268.2
1.86e4

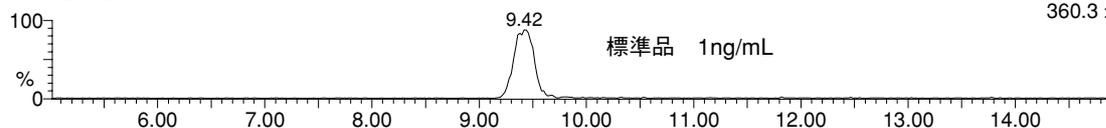


図12 海水の分析例 (ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド)

4 まとめ

鳥インフルエンザ発生時の防疫措置において消毒剤として使用される「モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン」及び「ジデシルジメチルアンモニウムクロリド」、ヘアーリンス等を使用される「n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド」、医療用消毒殺菌剤である「塩化ベンザルコニウム」の4種類の陽イオン界面活性剤についてLC/MSを用いた分析法を検討し、次に示す結果を得た。

- 1) 検討対象物質は、いずれもESI Positiveモードでイオン化され、SRM (MS/MS) 法による高感度測定が可能であった。
- 2) 検討対象物質は、極性有機溶媒系分子排除 (SEC) カラムであるTSKgel Super AW2500で相互に分離された。
- 3) 固相抽出カートリッジから分析目的物質のブランクが検出され、ロットによって大きく変動する傾向が認められた。また、固相抽出法は試料量が増大すると回収率が低下する傾向があった。

- 4) 液々抽出法は、固相抽出法よりも安定した高い回収率が得られ、ブランクレベルも低かった。
- 5) 検討した陽イオン界面活性剤はpHに依存した分解性は認められなかったが、塩基性下では吸着する傾向が認められた。

文 献

- 1) 農林水産省：高病原性鳥インフルエンザに関する特定家畜伝染病防疫指針（平成16年11月18日）
- 2) 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を用いた鳥インフルエンザ関連消毒剤の分析－，岡山県環境保健センター年報，31，45-54，2007
- 3) 化学工業日報社：13398の化学商品，1203-1208，1998
- 4) 吉田寧子，坂本保子，村上高行，竹田菊男：環境試料中の塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム定量法，第10回水環境学会シンポジウム要旨集，131，2007