

博多湾におけるトリブチルアミンの分析

嶋田誠・宮崎悦子・井戸下風花

福岡市保健環境研究所環境科学課

Analysis of Tributylamine in Hakata Bay

Makoto SHIMADA, Etsuko MIYAZAKI and Fuka IDOSHITA

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市では、環境省が一般環境中における化学物質の残留状況を把握することを目的に実施する化学物質環境実態調査（エコ調査）に開始当初から参加してきた。令和6年度は、毒物及び化管法第一種指定化学物質であり、薬原料、防腐剤等に使用されているトリブチルアミンを分析対象物質とした。環境省から参考として提示された分析法（LC-MS/MS法）では、配管への吸着、キャリーオーバーがあったことから、LCの分離条件について検討を行った。改良した条件で、装置検出下限値（IDL）及び分析法検出下限値（MDL）を算出し、環境省による要求下限値を満足していること、分析の精度に問題がないことを確認した。本分析条件により、博多湾中部海域 C-4 地点におけるトリブチルアミンの分析を行ったところ検出下限値未満であった。

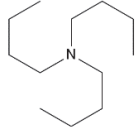
Key Words : 博多湾 Hakata Bay, トリブチルアミン tributylamine, 液体クロマトグラフ質量分析計 LC-MS/MS, コアシェルカラム coreshell column, アダマンチル基 adamantyl group

1 はじめに

福岡市では、環境省が実施している化学物質環境実態調査（以下、「エコ調査」とする。）に開始当初から毎年参加してきた。エコ調査は、一般環境中における化学物質の残留状況を把握することを目的に実施されており、分析法開発調査、初期環境調査、詳細環境調査及びモニタリング調査から構成されている¹⁾。そのうち、初期環境調査において、令和6年度は環境リスクが懸念される化学物質について11物質群が調査対象とされた²⁾。調査対象物質の一つであるトリブチルアミンは、薬原料や防錆剤等に使用されており、化学物質排出把握管理促進法（以下、「化管法」とする。）においては第一種指定化学物質として、毒物及び劇物取締法においては毒物として指定をうける化学物質である³⁾。表1にトリブチルアミンの構造及び物理化学的性状を示す³⁾。本物質は、昭和61年以降全国的な実態調査がなされていなかったことから、本市では博多湾における分析対象物質として選定した。福岡市保健環境研究所で条件検討を行い、分析を実施したため、その詳細について報告する。

2 方法

表1 トリブチルアミンの構造及び物理化学的性状

分子式	C ₁₂ H ₂₇ N	
分子量	185.35	
CAS 番号	102-82-9	
沸点	216~217°C	
融点	-70°C	
水溶解度	0.3 g/100mL (20°C)	
蒸気圧	0.040~0.093 kPa (20°C)	
logP _{ow}	4.46	
pKa	10.86	
ヘンリー定数	1.60 × 10 ⁻⁴ atm·m ³ /mol	

2.1 試薬等

2.1.1 標準品

標準品はトリブチルアミン：富士フィルム和光純薬製特級（純度98%）、サロゲート内標準物質はトリブチルアミン-d₂₇：C/D/N Isotopes Inc.製（純度98%）を使用した。

2.1.2 その他試薬

ギ酸：富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用
 10%アンモニア水：富士フィルム和光純薬製
 1 mol/L ギ酸アンモニウム溶液：富士フィルム和光純薬製 液体クロマトグラフ用
 アセトニトリル：富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用
 メタノール：富士フィルム和光純薬製 LC/MS 用
 精製水：富士フィルム和光純薬製 超純水 LC/MS 用
 固相カートリッジ：Waters 製 OasisHLB Plus 225 mg

2.1.3 標準液の調製

標準原液：トリブチルアミン 10 mg を量り取り、アセトニトリルで 10 mL とし、1000 µg/mL の標準原液とした。

サロゲート内標準原液：トリブチルアミン-*d*₂₇ 10 mg を量り取り、アセトニトリルで 10 mL とし、1000 µg/mL の標準原液とした。標準原液をアセトニトリルで希釈し、0.5 µg/mL のサロゲート内標準液を調製した。

検量線用標準液：トリブチルアミンについてはトリブチルアミン標準原液をギ酸/アセトニトリル/精製水（2：20：78, v/v）で順次希釈し、0.1~100 ng/mL の検量線用標準液となるよう調製した。また、検量線用標準液にはサロゲート内標準液が 100 ng/mL 含まれるよう加えた。

2.2 装置

LC-MS/MS の LC 部は島津製作所 LC-40DXR, MS 部は AB SCIEX 製 QTRAP 4500 を使用した。

2.3 測定条件

測定条件については、当所使用機器での最適条件を検討し、決定した（表 2）。

2.4 分析方法

分析方法は、令和 4 年度化学物質分析法開発調査報告書³⁾（以下、「報告書」とする。）に準拠して行った。水質試料 100 mL にサロゲート内標準液（0.5 µg/mL）を 100 µL 添加した後、十分に混和した。その全量をアセトニトリル 5 mL、精製水 10 mL でコンディショニングした固相カートリッジに 10 mL/min の流速で通水した。通水後、固相カートリッジを精製水 10 mL で洗浄し、注射器で空気を 10 mL 通気して固相中の水分を除去した。その後、ギ酸/アセトニトリル（2：98, v/v）溶液 5 mL で溶出した。溶出液は 40°C 以下の窒素雰囲気流下で 1 mL まで濃縮した後、精製水で 5 mL に定容した。分析フローを図 1 に示す。

表 2 LC-MS/MS 測定条件

MS 条件	
イオン化法	ESI-positive
イオン源温度	650°C
イオンスプレー電圧	2500 kV
ドリフト電圧	トリブチルアミン 60 V トリブチルアミン- <i>d</i> ₂₇ 75 V
検出モード	MRM
モニターイオン	トリブチルアミン (定量) <i>m/z</i> 186 > 130 (確認) <i>m/z</i> 186 > 74 トリブチルアミン- <i>d</i> ₂₇ (定量) <i>m/z</i> 213 > 149
LC 条件	
分析カラム	OSAKASODA 製 CAPCELL CORE ADME (2.1 mm × 150 mm, 2.7 µm)
移動相	A 液：0.1% (v/v) ギ酸水溶液 B 液：0.1% (v/v) ギ酸アセトニトリル溶液
アイソクラティック条件	0 → 10 min A : B = 60 : 40
流量	0.2 mL/min
カラム温度	40°C
注入量	1 µL

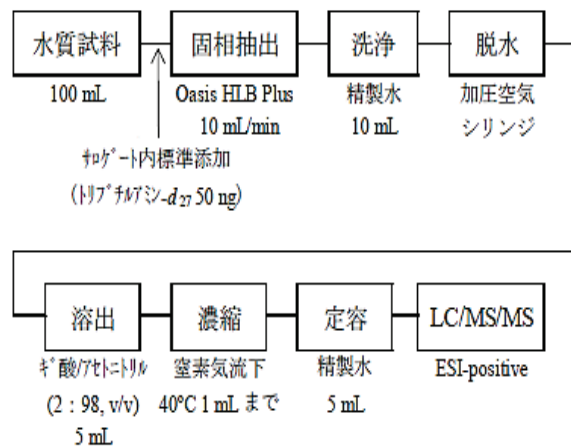


図 1 分析フロー

2.5 調査日及び調査地点

調査は令和 6 年 12 月 11 日に実施した。調査地点は博多湾の環境基準点のうち中部海域 C-4 地点を選定し、表層水のサンプリングを行った。調査地点を図 2 に示す。

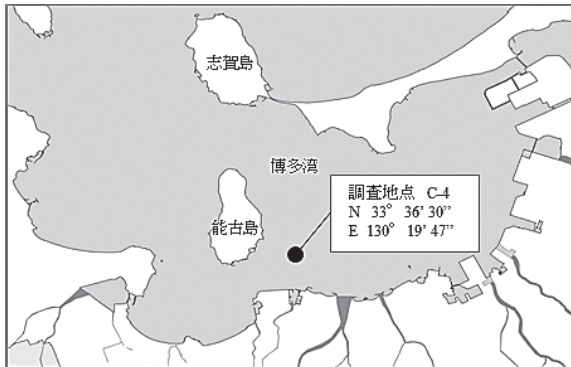


図2 調査地点図 (博多湾中部海域 C-4)

3 結果と考察

3.1 測定条件の検討

MS 測定条件は、2.3 に記載のとおり当所使用機器において最適化を行い、表 2 に示す条件とした。

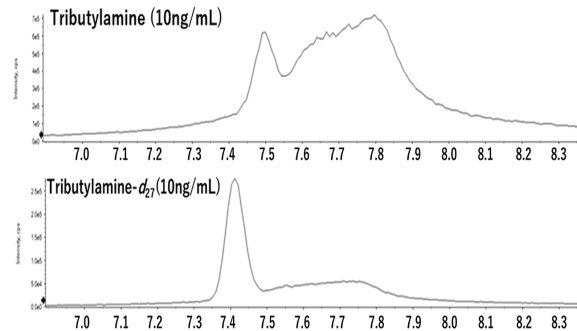
LC 条件については、まず、報告書³⁾で提示された条件 (表 3) を用いて、トリブチルアミンの検量線用標準溶液 (10 ng/mL) の分析を行った。得られた結果のクロマトグラムを図 3 に示す。

表 3 報告書記載の LC-MS/MS (LC) 測定条件

LC 条件	
分析カラム	GL Science 製 InertSustain AQ-C18 PEEK (2.1 mm × 100 mm, 3 μm)
移動相	A 液 : 0.1% (v/v) ギ酸水溶液 B 液 : 0.1% (v/v) ギ酸アセトニトリル溶液
グラジエント	0 → 3 min A : 80 B : 20
条件	3 → 11 min A : 80 → 5 B : 20 → 95 11 → 18 min A : 5 B : 95 18 → 28 min A : 80 B : 20
流量	0.2 mL/min
カラム温度	40℃
注入量	1 μL

トリブチルアミン及びトリブチルアミン-*d*₂₇ いずれも良好なピークは検出されなかった。原因として、まず、装置由来の疑似ピークの可能性が考えられたため、装置由来の成分との分離に用いられるディレイカラムを使用して見たが改善は見られず装置由来の疑似ピークの影響ではないと確認された。報告書³⁾の底質のトリブチルアミンの分析法によると、トリブチルアミンは LC 装置内の金属部分への吸着があり、ポンプからカラムに至るまでの配管をステンレス製から PEEK 製へ替えることで改

善を図ったとの記載があり、トリブチルアミンの配管への吸着により、図 3 のようなテーリングが起きていると推測された。

図 3 表 3 の LC 測定条件での MRM クロマトグラム (トリブチルアミン・トリブチルアミン-*d*₂₇ : 10 ng/mL)

また、一般的に複数成分の一斉分析と比較して、一成分の分析では、移動相条件をグラジエントよりアイソクラティックとした方の分離が優れていることから、移動相条件をアイソクラティックとし、配管への吸着及びビキャリーオーバーを可能な限り低減できる条件の検討を行った。底質のトリブチルアミンの分析において提示されていた分析条件として、移動相 A : 0.1 % ギ酸水溶液, B : 0.1% ギ酸アセトニトリル溶液の割合が 60 : 40 であったことから、本条件で標準溶液を測定したところ、トリブチルアミンの保持時間が約 2.7 分と短いものであった。

そこで、カラムへの保持の改善を目的として、当所において分析を行っている化合物で、対象物質と分子構造が似た塩化ジデシルジメチルアンモニウム (DDAC) の分析法を参照し、分析カラムをコアシェルカラムである OSAKA SODA 製 CAPCELL CORE ADME (2.1 mm × 150 mm, 2.7 μm) に変更し、検討を行った。コアシェルカラムは無孔性の核の表面に多孔質層が存在する粒子で充填され、分離能を高めたものである。加えて、CAPCELL CORE ADME カラムでは、アダマンチル基を導入することで疎水性を持たせながら大きな表面極性を持つよう設計されており、C18 カラムで保持が小さいトリブチルアミンのような極性化合物についても、より大きな保持が期待できる^{4, 5)} ことから選択した。移動相条件 A : B = 60 : 40 において、InertSustain AQ-C18 PEEK カラム使用時と CAPCELL CORE ADME カラム使用時の保持時間を比較したクロマトグラムを図 4 に示す。CAPCELL CORE ADME カラム使用時には、保持時間は長くなり、トリブチルアミンの保持、分離の向上が見られた。次に、CAPCELL CORE ADME カラム使用時のアイソクラティックでの移動相割合の条件を検討したクロマトグラムを図 5 に示す。移動相の割合についてはアセトニトリルの

比率が低くなるとトリブチルアミンの配管等への吸着の影響が見られ、ブランクピークの増大と、ピーク形状が悪化し、分離能が低下していることが確認された。トリブチルアミンの配管等への吸着及びカラム保持・分離能が最適かつ、ブランクピークのS/N比が5未満となるよう、移動相の条件についてはA:B=60:40とした。これらから、当所におけるトリブチルアミンのLC条件は表2のように決定した。

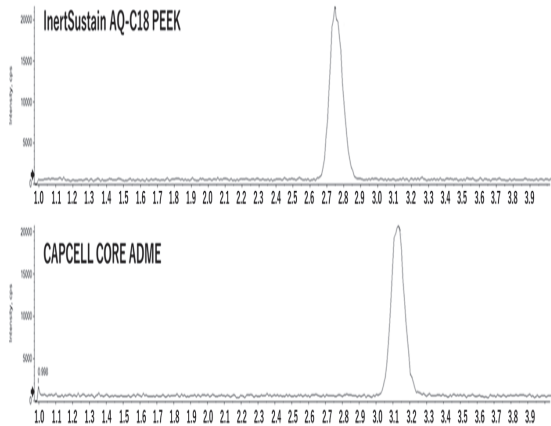


図4 LC用カラム別のトリブチルアミン標準溶液(1 ng/mL)のMRMクロマトグラム

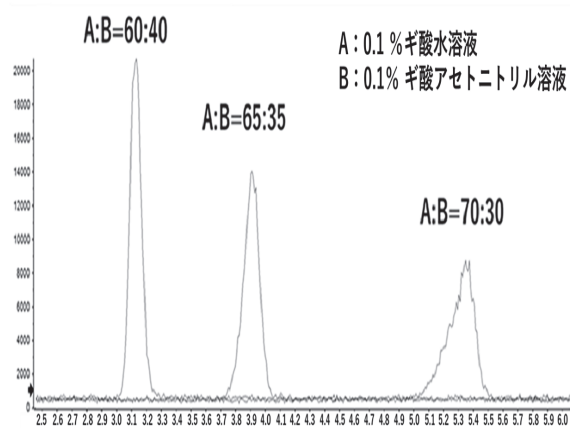


図5 移動相割合別の対象物質のMRMクロマトグラム(トリブチルアミン: 1 ng/mL)

3.2 検量線

3.1で決定した条件で測定したトリブチルアミンとサロゲート内標準の濃度比及びピーク面積比から得られた検量線を図6に示す。決定係数は $R^2 = 0.9999$ で直線性は良好であった。

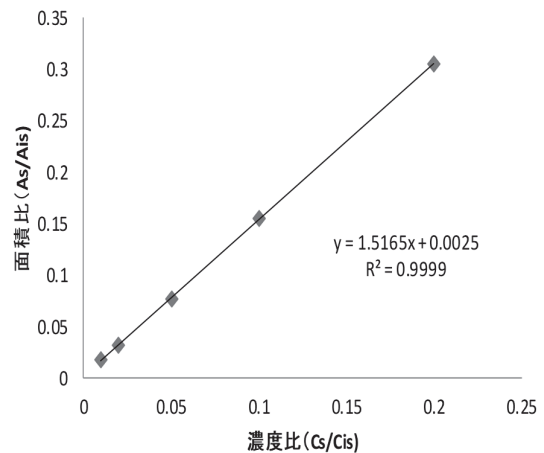


図6 トリブチルアミンの検量線(0.1~2 ng/mL)

3.3 装置検出下限値(IDL)及び定量下限値

化学物質環境実態調査実施の手引き(令和2年度版)⁶⁾(以下、「手引き」とする。)に準拠し、トリブチルアミン標準液0.1 ng/mLを10回繰り返し測定して、装置検出下限値(IDL)を算出した結果を表4に示す。当所のトリブチルアミンのIDLは0.0030 ng/Lであり、報告書³⁾におけるIDL 1.1 ng/Lより低い値であった。

表4 装置検出下限値(IDL)

平均値 (ng/mL)	変動係数 (%)	IDL (ng/mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)	S/N比
0.1065	0.8	0.0030	0.15	10

3.4 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)

手引き⁶⁾に準拠し、トリブチルアミンが検出されないことを確認した海水を環境試料とし、トリブチルアミン標準物質を10 ng/Lとなるように添加し、試料の前処理操作、試験液の調製及びLC-MS/MSによる10試料の繰り返し測定を行い、検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)を算出した。結果を表5に示す。当所のMDLは0.59 ng/L, MQLは1.6 ng/Lであり、報告書³⁾のMDL 2.6 ng/L, MQL 6.6 ng/Lより低い値であった。

表5 測定方法の検出下限値(MDL)及び
定量下限値(MQL)

平均値 (ng/L)	変動 係数 (%)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)	サロゲート 回収率 (%)
10.2	1.6	0.59	1.6	89

3.5 試料測定結果

博多湾中部海域 C-4 地点でサンプリングを行った環境試料について分析を行った結果、トリブチルアミンは定量下限値 1.6 ng/L 未満であった。トリブチルアミンの検量線下限濃度 0.1 ng/mL と C-4 環境試料の測定結果を比較した、定量イオンのクロマトグラムを図 7 に示す。

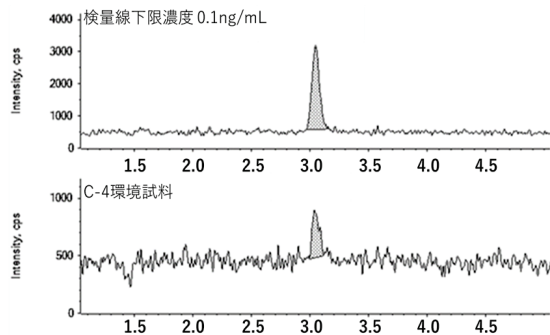


図7 検量線下限濃度 (0.1 ng/mL) と C-4 環境試料の
クロマトグラム比較 (定量イオン $m/z=186>130$)

4 まとめ

公共用水域における薬原料や防錆剤等に使用されるトリブチルアミンの分析の検討を行った。その際、環境省より提示された報告書³⁾の機器分析条件は、当所の LC-MS/MS に適さなかったことから、分析機器の最適化条件を検討し、分析条件を決定した。この条件で博多湾中部海域 C-4 地点におけるトリブチルアミンの分析を行った結果、定量下限値未満であった。

この調査は令和 6 年度化学物質環境実態調査委託業務として実施したもので、結果については、環境省で取りまとめ、今後の施策検討に活かされる。

文献

- 1) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：令和 5 年度版化学物質と環境，令和 6 年 3 月
- 2) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：令和 6 年度化学物質環境実態調査詳細要領，令和 6 年 7 月
- 3) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質と環境令和 4 年度化学物質分析法開発調査報告書，令和 5 年 2 月
- 4) 長江徳和，他：コアシェルカラム：コアシェル充填剤による高性能化，ぶんせき，7，322～328，2021
- 5) 西山尚秀：アダマンチル基を有する逆相系カラムの特長と分離性能，ぶんせき，4，148～153，2023
- 6) 環境省大臣官房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（令和 2 年度），令和 3 年 3 月