

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析検討

○吉識亮介¹, 田中真由美², 山本勝也³, 羽賀雄紀¹, 中越章博¹, 松村千里¹, 藤森一男¹, 熊谷哲⁴

(¹ (公財) ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター, ² (株) アルカ, ³ 兵庫県北播磨県民局, ⁴ 兵庫県立大学)

Investigation of benzotriazole UV stabilizers analysis in environmental water and sediment samples, by

Ryosuke YOSHIKI¹, Mayumi TANAKA², Katsuya YAMAMOTO³, Yuki HAGA¹, Akihiro NAKAGOSHI¹, Chisato

MATSUMURA¹, Kazuo FUJIMORI¹, Tetsu KUMAGAI⁴ (¹Hyogo Pref. Inst. of Env. Sci., ²Aruka Co.,Ltd., ³Kitaharima

District Administration Office, ⁴Univ. of Hyogo)

1.はじめに

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (BUVSs: Benzotriazole UV stabilizers) は, プラスチック等の紫外線による劣化を防ぐ目的で世界的に使用されている。主に不飽和ポリエステル樹脂, ポリカーボネート, 塩化ビニル樹脂, ポリアクリル酸エステル, ポリアセタール, ポリオレフィン, ポリメタクリル酸エステル, ポリアミドに 0.02~2%程度添加されており, これらの樹脂を成形加工等して, 建材, 自動車部品等のプラスチック樹脂成型品が製造される。

しかし, 海洋生物中から検出されるなど, その難分解性, 蓄積性, 毒性から, UV-320 が第一種特定化学物質に, UV-327 が監視化学物質に指定されている。これらの類似化合物も含め環境汚染の把握が急務であるが, 環境実態調査の事例が少ないのが現状である。

そこで, 兵庫県における水環境中での実態を把握することを目的として, LC/MS/MS による水質および底質中の BUVSs の分析検討を行ったので, その結果について報告する。

2.実験方法

調査対象とした BUVSs 化合物は, 以下の 4 物質とした。

2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール(UV-320)

2-(tert-ブチル)-4-メチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール(UV-326)

2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール(UV-327)

2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール (UV-328)

分析には, Waters 社製, LC/MS/MS (ACQUITY UPLC (LC) +EXVO TQ (MS)) を用いた。移動相の濃度, キャピラリー電圧等の LC/MS/MS 分析における最適条件検討を行った後, 水質および底質試料の分析検討を行い, 環境試料の測定を行った。

本研究で用いた試料は, 河川および海域で採取した。

3.結果と考察

【LC/MS/MS 条件検討】 LC/MS/MS 測定におけるイオン電圧やディゾルベーション温度等のパラメータに関して条件検討を行い, その結果最適化された LC/MS/MS 分析条件を表 1 に示した。

検量線を作成し, 機器の検出下限を算出したところ, 検量線は, 0.5~20ng/mL の範囲で良好な直線性が得られ, 装置検出限界値 (IDL) も, 0.2ng/mL と良好な結果が得られた。

表 1 LC/MS/MS 条件

LC conditions

Apparatus: Waters,ACQUITY UPLC

Column: GL sustain C18 (150mm, 2.1mm, 3μm)

Eluent: A: 0.5mM-ammonium acetate solution

B: Methanol

0 → 0.5min B : 30 → 30%

0.5 → 1.5min B : 30 → 95%

1.5 → 10min B : 95 → 100%

10 → 11min B : 100 → 100%

11 → 11.5min B : 100 → 30%

11.5 → 13.5min B : 30 → 30%

Flow rate: 0.3mL/min

Column temperature: 40℃

Injection volume: 10μL

MS conditions

Apparatus: Waters,XEVO TQ

Ionization: ESI(-)

Capillary voltage: 2.7kV

Dissolvation temperature: 600℃

Dissolvation gas flow: 800L/hr

Cone gas flow: 50L/hr

Mode: SRM

Monitor ion: UV-320 = 322.2 / 306.1

UV-326 = 314.2 / 151.5

UV-327 = 356.3 / 305.3

UV-328 = 350.4 / 320.3

Cone voltage / collision voltage: UV-320 = 64 / 36

UV-326 = 56 / 34

UV-327 = 62 / 31

UV-328 = 63 / 36

【分析方法の検討】分析フローを図 1, 2 に示す。水試料においては、液液抽出で良好な結果が得られたため、液液抽出後溶媒転溶を行い、LC/MS/MS 測定を行った。底質試料では、アルカリ抽出法と超音波抽出法を比較したところ、アルカリ抽出法では操作がやや煩雑になるためにばらつきが大きく、安定した結果が得られなかった。このため、超音波抽出法を採用することとした。

添加回収試験では、表 2 に示すとおり水試料で 103～110%（添加量 5ng, n=2）、表 3 に示すとおり底質試料で、91～102%（添加量 100ng, n=2）と良好であった。MDL 試験では、水試料で 1.9～2.7ng/L、底質試料で、0.08～0.14 ng/g-dry であり、水質で ppt、底質で ppb レベルでの分析が可能となった。

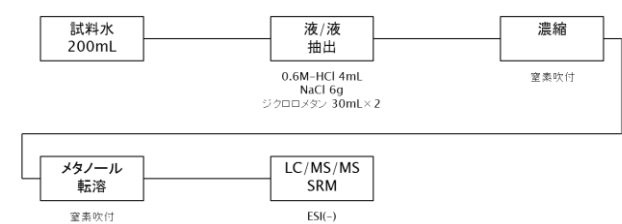


図 1 水質試料分析フロー

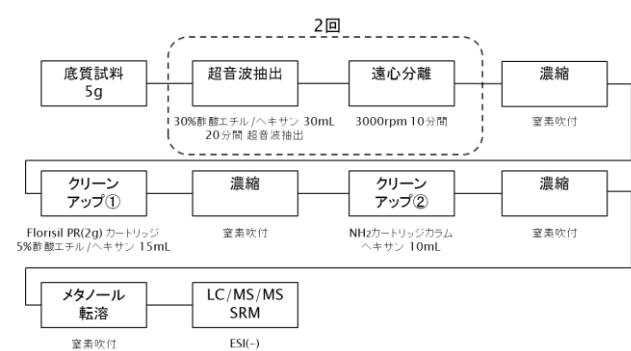


図 2 底質試料分析フロー

表 2 添加回収率（水質）

	UV320	UV326	UV327	UV328
回収率(%)	107	110	103	107

※添加量 5ng(n=2)

表 3 添加回収率（底質）

	UV320	UV326	UV327	UV328
回収率(%)	98	91	96	102

※添加量 100ng(n=2)

【実試料への適用】この方法を用いて河川および海域の試料について適用したところ、表 4 に示すとおり水質試料ではいずれも検出下限未満であったが、表 5 に示すとおり底質試料からは海域（1 地点）で 0.14～3.9 ng/g-dry、河川（2 地点）で ND～270 ng/g-dry の範囲で検出された。

BUVSSs は、Log Kow の値が高く、疎水性の強い物質であるため、水質試料では検出されず、より底質に定着しやすかったものと考えられる。

表 4 水質試料の分析結果

	UV320	UV326	UV327	UV328
海域	<1.9	<2.6	<2.7	<2.1
河川 1	<1.9	<2.6	<2.7	<2.1

[ng/L]

表 5 底質試料の分析結果

	UV320	UV326	UV327	UV328
海域	0.14	3.9	1.5	2.5
河川 1	21	270	210	240
河川 2	<0.14	<0.14	<0.08	<0.14

[ng/g-dry]

【結 論】以上の結果、水質試料中に 3ng/L、底質試料中に 0.2 ng/g-dry レベルで存在するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の検出が可能であった。

今後は、県下の水域において順次調査を行う予定である。

参考文献

- 1)厚労省ホームページ(<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/kashin/todoke/sonota.html>)
- 2) 中田晴彦，難分解性生活関連物質による海洋生態系の汚染～ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を例に～，水環境学会誌.33,142-146(2010)
- 3) Nakata,H.et.al,Occurrence and concentration of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea,Japan,*Environmental Science and Technology*,436923-6926(2009)
- 4) 西野ら，都内水環境中におけるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法検討，第 23 回環境化学討論会要旨，555-556(2014)
- 5) 松村ら，LC/MS/MS を用いたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析検討，第 24 回環境化学討論会要旨，p-069(2015)