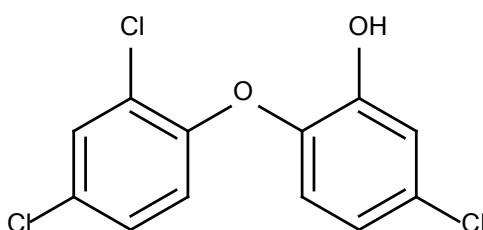


5-クロロ-2-(2,4-ジクロロフェノキシ)-フェノール

5-Chloro-2-(2', 4'-dichlorophenoxy) -phenol

別名：トリクロサン、Triclosan

【対象物質の構造】



CAS 番号：3380-34-5

分子式：C₁₂H₇Cl₃O₂

【物理化学的性状】

[分子量 (平均分子量)]	289.54
[分子量 (モライソトビツク質量)]	287.9511626
[沸点]	370°C ⁴⁾
[融点]	54 - 57.3 °C ¹⁾
[蒸気圧]	0.000004 mmHg (20°C) ¹⁾ (5.33×10 ⁻⁴ Pa)
[溶解性]	水：10 mg/L (25 °C) ²⁾
[log P _{ow}]	4.76 (実測値) ²⁾
[pKa]	7.9 ³⁾

【毒性、用途】⁵⁾

[実験動物に対する急性毒性情報]

藻類	生長阻害；72 時間 EC ₅₀	2.8 µg/L
甲殻類	遊泳阻害；48 時間 EC ₅₀	270 µg/L
魚類	48 時間 LC ₅₀	270 µg/L
その他	生長阻害；7 日間 EC ₅₀	>62.5 µg/L

急性毒性値に基づく PNEC 値

0.028 µg/L

〔用途〕⁵⁾

殺虫剤、樹脂添加剤、医薬部外品添加物（殺菌消毒剤）

出典

- 1) Budavari, S.,(Ed), The Merck Index Ver.12:2
- 2) Philip H. Howard, William M. Meylan, Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals
- 3) O'Neil, M.J. ed. (2006): The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 14th Edition, Whitehouse Station, Merck and Co., Inc. (CD-ROM).
- 4) U.S. Environmental Protection Agency, MPBPWIN™ v.1.42
- 5) NITE, 化学物質総合情報提供システム, <http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html>

§ 1 分 析 法

(1) 分析法の概要

水質試料を採取した褐色ねじ口瓶にサロゲート内標準を添加し、炭酸カリウムを溶解させ、無水酢酸を添加してアセチル誘導体化を行う。固相カートリッジに通水して抽出し、遠心分離器を使用して脱水した後、ヘキサンで溶出する。濃縮後、シリンジスパイク内標準を添加し、GC/MS で測定を行う。

(2) 試薬・器具

〔試薬〕

トリクロサン(TCS)	: 和光純薬製（HPLC 用）、関東化学（DES 製、99.5%）
¹³ C ₁₂ -トリクロサン(¹³ C ₁₂ -TCS)	: Wellington 製（50 µg/mL、10%トルエン/ノナン溶液）
トリクロサンメチル(TCSMe)（又はメチルトリクロサン）	: DES 製(99.5%)
¹³ C ₁₂ -トリクロサンメチル(¹³ C ₁₂ -TCSMe)（又は ¹³ C ₁₂ -メチルトリクロサン）	: Wellington 製（50 µg/mL、10%トルエン/ノナン溶液）
4-クロロトリクロサン(4-TCS)（又は 5-クロロトリクロサン）	: Wellington 製（50 µg/mL、10%トルエン/ノナン溶液）
4-クロロトリクロサンメチル(4-TCSMe)（又は 5-クロロトリクロサンメチル）	: Wellington 製（50 µg/mL、10%トルエン/ノナン溶液）

6-クロロトリクロサン(6-TCS) (又は 3-クロロトリクロサン)	: Wellington 製 (50 µg/mL、10%トルエン／ノナン溶液)
6-クロロトリクロサンメチル (6-TCSMe) (又は 3-クロロトリクロサン)	: Wellington 製 (50 µg/mL、10%トルエン／ノナン溶液)
4,6-ジクロロトリクロサン(46-TCS) (又は 3,5-ジクロロトリクロサン)	: Wellington 製 (50 µg/mL、10%トルエン／ノナン溶液)
4,6-ジクロロトリクロサンメチル (46-TCSMe) (又は 3,5-ジクロロトリクロサンメチル)	: Wellington 製 (50 µg/mL、10%トルエン／ノナン溶液)
ヘキサクロロフェン&ジクロロフェン混合溶液	: Accu 製 (100 µg/mL、アセトニトリル溶液)
p-ターフェニル- d_{14}	: CIL 製(98%)
ヘキサン	: 関東化学製 (ダイオキシン分析用)
アセトン	: 関東化学製 (ダイオキシン分析用)
ジエチルエーテル	: 和光純薬製 (残農・PCB 試験用)
トルエン	: 関東化学製 (ダイオキシン分析用)
炭酸カリウム	: 和光純薬製 (特級)
無水酢酸	: 和光純薬製 (特級)
精製水	: イオン交換水
固相カートリッジ [®] (クリーンアップ 用)	: HF Bond Elut C18 Agilent 製
固相カートリッジ [®] (クリーンアップ 用)	: Sep-Pak Plus Florisil Waters 製

同位体試薬として d_3 体も入手できるが、対象が三塩化物でピークが近接する可能性があることから、 $^{13}\text{C}_{12}$ を入手して使用した。メチル化体の他、入手可能な異性体についても同時分析を行う (注 2)。

〔器具類〕

試料容器	: 1L 容ガラス製褐色耐圧ねじ口瓶 (Schott 製)
20 mL 容ガラス製注射筒	: Supelco 製
6 mL 容ガラス製チューブ	: Supelco 製
回転子、マグネティックスターラー、500 mL 容ビーカー	

〔試薬の調製〕

〔アセトン/精製水 (3:7) 〕

アセトン 300 mL と精製水 700 mL を混合する。

〔ジエチルエーテル/ヘキサン (15:85) 〕

ジエチルエーテル 150 mL とヘキサン 850 mL を混合する。

〔ジクロロメタン/ヘキサン (1:3) 〕

ジクロロメタン 250 mL とヘキサン 750 mL を混合する。

【標準液の調製】

〔標準液〕

トリクロサンの標準品 10.0 mg を 10 mL 容メスフラスコに量り取り、トルエンで 10 mL として 1000 µg/mL の標準原液を調製する。これをアセトンで希釈して 50.0 µg/mL とする。同様にトリクロサンメチル 50.0 µg/mL 標準液を調製する。これら 50.0 µg/mL 標準液と溶液で入手した標準液（各 50 µg/mL 溶液：4-クロロトリクロサン、4-クロロトリクロサンメチル、6-クロロトリクロサン、6-クロロトリクロサンメチル、4,6-ジクロロトリクロサン、及び 4,6-ジクロロトリクロサンメチル、各 100 µg/mL 溶液：ヘキサクロロフェン、ジクロロフェン混合溶液）を混合し、各 5.00 µg/mL の混合標準液を調製する。これをアセトンで希釈して 1.00、0.100、0.0100、0.00100 µg/mL の混合標準液を調製する。

〔サロゲート内標準液〕

市販のサロゲート内標準原液 ($^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサン及び $^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサンメチル、各 50 µg/mL、10%トルエン／ノナン溶液) をアセトンで希釈混合し、0.250 µg/mL のサロゲート混合内標準液とする。

〔シリンジスパイク内標準液〕

p-ターフェニル- d_{14} の標準品 10.0 mg を 10 mL 容メスフラスコに量り取り、トルエンで 10 mL として 1000 µg/mL の標準原液を調製する。これをヘキサンで 0.500 µg/mL に希釈し、シリンジスパイク内標準液とする。

〔検量線用標準液〕

0.00100、0.0100、0.100、1.00µg/mL の混合標準液、及び $^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサン、 $^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサンメチルのサロゲート混合内標準を段階的に精製水 1 L に添加して **【試料の前処理及び試験液の調製】** に従って誘導体化を行った後、シリンジスパイク内標準液 *p*-ターフェニル- d_{14} を添加して、対象物質が 0.0002 又は 0.0004～0.040 µg/L（最終溶液として 0.001 又は 0.002～0.200 µg/mL）の検量線用標準液とする。各検量線用標準液には $^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサン、 $^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサンメチル、及び *p*-ターフェニル- d_{14} を 0.010 ng/L(10 ng、最終溶液として各々0.050 ng/mL) になるように添加した（注3）。

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従う。予め 1000 mL にラインを入れた容量 1000 mL の密栓できるガラス製容器に、水質試料 1000 mL を採取する(注 4)。採取した試料は全量を分析に用いるため、試料容器は事前にアセトンで洗浄してから試料採取に用いる。試料はデュラン瓶等の密栓できる褐色ガラス製容器に採取し、輸送・保管する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

約 1000 mL の水質試料を採取した褐色ガラス瓶に撈拌子を投入して撈拌しながらサロゲート混合内標準液(250 ng/mL、アセトン溶液)を 40 μ L 添加する。これに炭酸カリウム 5 g を添加して溶解させ、次に無水酢酸 10 mL を添加して撈拌を続ける(注 5)。30 分以上撈拌し、誘導体化した後、コンディショニングした固相カートリッジ(HF Bond Elut C18)(注 6)に 20 mL/min で通水する。通水終了後、容器等の器具は精製水 30 mL、アセトン/精製水(3:7) 50 mL の順に洗浄し、固相カートリッジに通水する(注 7)。通水した固相カートリッジは、遠心分離機(1500 rpm、15 分)で脱水した後、ヘキサン 30 mL を用いて溶出する。溶出液は、無水硫酸ナトリウムで脱水後、40°C 窒素気流下で約 1 mL に濃縮し、コンディショニングした固相カートリッジ(Sep-Pak Plus Florisil)(注 8)に負荷し、2 mL のヘキサンで洗い込む(この時の流出液は廃棄する。)。最初にヘキサン 12 mL で溶出を行う(Fr.1)。次にジエチルエーテル/ヘキサン(15:85) 12 mL で溶出を行い(Fr.2)、最後にジクロロメタン/ヘキサン(1:3) 12 mL で溶出を行う(Fr.3)(注 9)。それぞれ 40°C 窒素気流下で 0.2 mL に濃縮し、シリンジスパイク内標準液 20.0 μ L を Fr1~3 にそれぞれ添加したものを試験液とする。

【空試験液の調製】

試料水と同量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 装置条件〕

使用機種 : GC: Agilent 製 GC6890
MS: 日本電子製 JMS-Q100GC

使用カラム : SLB-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
 昇温条件 : 50°C (1 min) → 30°C/min → 200°C (0 min) →
 5°C/min → 300°C (5 min) (注 10)
 注入口温度 : 250°C
 試料導入方法 : スプリットレス (パージ開始時間 1.5 min)
 試料注入量 : 2 μL
 キャリヤーガス : 1.0 mL/min (定流量)
 インターフェース温度 : 250°C
 イオン源温度 : 250°C
 イオン化電圧 (イオン : 70 V (eV)
 化エネルギー)
 検出モード : SIM

モニターイオン(*m/z*)

物質名	定量用	確認用
トリクロサン (アセチル体)	288.0	290.0
トリクロサンメチル	302.0	252.0
4-クロロトリクロサン (アセチル体)	323.9	321.9
6-クロロトリクロサン (アセチル体)	323.9	321.9
4-クロロトリクロサンメチル	337.9	285.9
6-クロロトリクロサンメチル	337.9	285.9
4,6-ジクロロトリクロサン (アセチル体)	357.9	359.9
4,6-ジクロロトリクロサンメチル	371.9	321.9
ジクロロフェン (アセチル体)	268.0	270.0
ヘキサクロロフェン (アセチル体)	405.8	407.8
サロゲート		
¹³ C ₁₂ -トリクロサン (アセチル体)	300.0	230.0
¹³ C ₁₂ -トリクロサンメチル	314.0	264.0
内標準		
<i>p</i> -ターフェニル- <i>d</i> ₁₄	244	(245.0)

〔検量線〕

検量線用標準液 2 μL を GC/MS に注入して分析する。対象物質の濃度とサロゲート内標準の濃度比、及び得られた標準物質のピーク面積とサロゲート内標準のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 2 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた対象物質のピーク面積とサロゲート内標準のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (ng/L) は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q/V$$

R : 検量線から求めたサロゲート内標準に対する対象物質濃度の比

Q : 試料中に添加したサロゲート内標準の量 (ng)

(= 添加する内標準の濃度 (ng/ μL) $\times$ 添加する内標準の容量 (μL))

V : 試料水量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 10.0 \text{ (ng)}$$

(= 添加サロゲート内標準の濃度 (0.25 ng/ μL) $\times$ 添加サロゲート内標準の容量 (40.0 μL))

$$V = 1.000 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 10 \text{ (ng/L)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 11)。

表 1 IDL の算出結果

対象物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終 液量 (mL)	IDL 試料 換算値 (ng/L)
トリクロサン (アセチル体)	0.12	1.00	0.2	0.025
トリクロサンメチル	0.088	1.00	0.2	0.018
6-クロロトリクロサン (アセチル体)	0.16	1.00	0.2	0.031
4-クロロトリクロサン (アセチル体)	0.086	1.00	0.2	0.017
ジクロロフェン (アセチル体)	0.31	1.00	0.2	0.063
4-クロロトリクロサンメチル	0.13	1.00	0.2	0.026
6-クロロトリクロサンメチル	0.18	1.00	0.2	0.036
4,6-ジクロロトリクロサン (アセチル体)	0.12	1.00	0.2	0.024
4,6-ジクロロトリクロサンメチル	0.23	1.00	0.2	0.046
ヘキサクロロフェン (アセチル体)	0.20	1.00	0.2	0.041

〔測定方法の検出下限値 (MDL)及び定量下限値 (MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 12)。

表 2-1 MDL 及び MQL の算出結果 (海水)

対象物質名	試料量 (L)	最終液 量(mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
トリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.24	0.64
トリクロサンメチル	1.00	0.2	0.14	0.37
6-クロロトリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.30	0.78
4-クロロトリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.17	0.46
ジクロロフェン (アセチル体)	1.00	0.2	0.75	2.0
4-クロロトリクロサンメチル	1.00	0.2	0.27	0.72
6-クロロトリクロサンメチル	1.00	0.2	0.36	0.94
4,6-ジクロロトリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.81	2.1
4,6-ジクロロトリクロサンメチル	1.00	0.2	1.2	3.1
ヘキサクロロフェン (アセチル体)	1.00	0.2	1.1	3.0

表 2-2 MDL 及び MQL の算出結果（河川水）

対象物質名	試料量 (L)	最終液 量(mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
トリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.19	0.51
トリクロサンメチル	1.00	0.2	0.22	0.57
6-クロロトリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.23	0.60
4-クロロトリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.19	0.50
ジクロロフェン (アセチル体)	1.00	0.2	0.71	1.9
4-クロロトリクロサンメチル	1.00	0.2	0.12	0.31
6-クロロトリクロサンメチル	1.00	0.2	0.17	0.44
4,6-ジクロロトリクロサン (アセチル体)	1.00	0.2	0.20	0.52
4,6-ジクロロトリクロサンメチル	1.00	0.2	0.25	0.67
ヘキサクロロフェン (アセチル体)	1.00	0.2	1.2	3.2

注 解

(注 1) トリクロサンの同族体には、4 塩素化体 2 種類と 5 塩素化体 1 種類、及びそれらのメチル化体、計 6 種類の標準試薬が Wellington Lab. Inc. から入手できる。異なる名称で呼ばれるが、試薬調製時の混乱を避けるため、Wellington Lab. Inc. に記載されている名称（下記の二重下線部）を採用することとした。下記に水酸化体を示したが、メチル化体も同様である。

4,5-dichloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol

(別名：4-クロロトリクロサン、5-クロロトリクロサン、2'-hydroxy-2,4,4',
5'-tetrachlorodiphenylether)

2,3-dichloro-6-(2,4-dichlorophenoxy)phenol

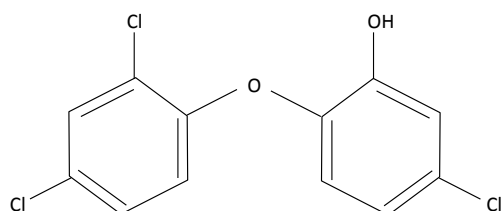
(別名：5,6-dichloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol、6-クロロトリクロサン、3-
クロロトリクロサン、2'-hydroxy-2,3',4,4'-tetrachlorodiphenylether)

2,3,4-trichloro-6-(2,4-dichlorophenoxy)phenol

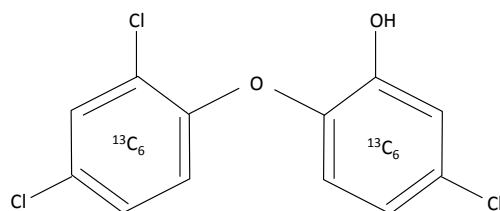
(別名：4,5,6-trichloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol、4,6-ジクロロトリクロサン、
3,5-ジクロロトリクロサン、2'-hydroxy-2,3',4,4',5'-pentachlorodiphenylether)

(注 2) トリクロサンの他、トリクロサン-メチル、4-クロロトリクロサン (4,5-dichloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol)、4-クロロトリクロサン-メチル、6-クロロトリクロサン (2,3-dichloro-6-(2,4-dichlorophenoxy)phenol)、6-クロロトリクロサン-メチル、4,6-ジクロロトリクロサン (2,3,4-trichloro-6-

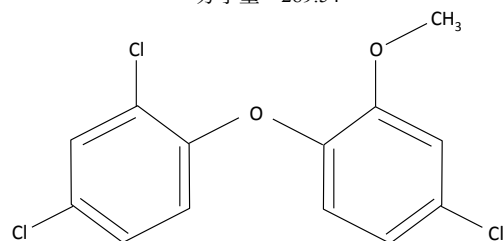
(2,4-dichlorophenoxy)phenol)、4,6-ジクロロトリクロサン-メチル、ヘキサクロロフェン、ジクロロフェンを測定対象とした。また、サロゲートとしてトリクロサン、及びトリクロサン-メチルの $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化体を用いた。以下にその構造式を示す。



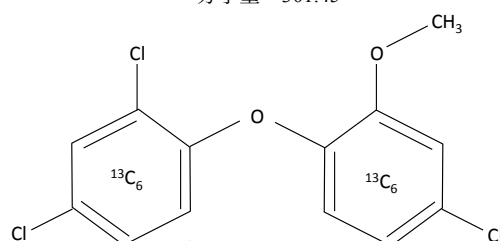
トリクロサン
 $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$
分子量 289.54



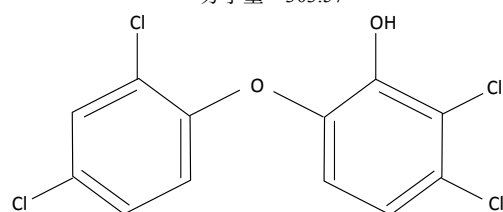
$^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサン
 $^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$
分子量 301.45



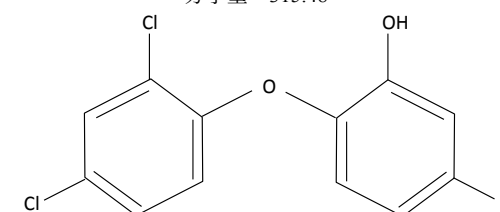
トリクロサン-メチル
 $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$
分子量 303.57



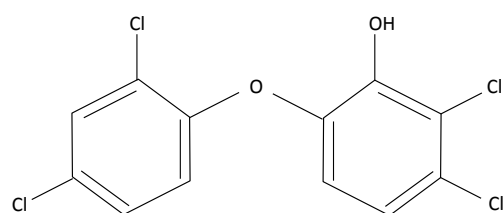
$^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサン-メチル
 $^{13}\text{C}_{12}^{12}\text{C}_1\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$
分子量 315.48



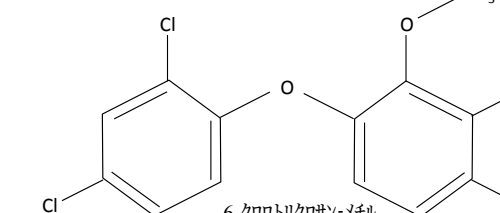
6-クロトリクロサン
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$
分子量 323.99



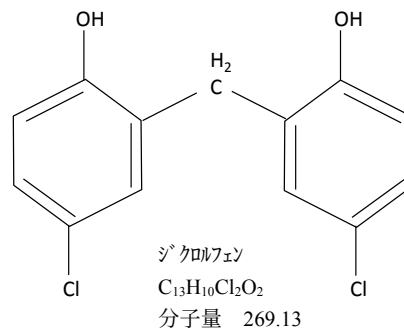
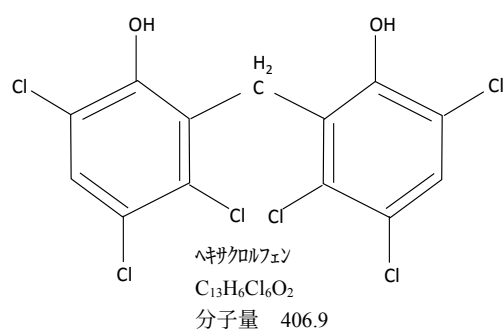
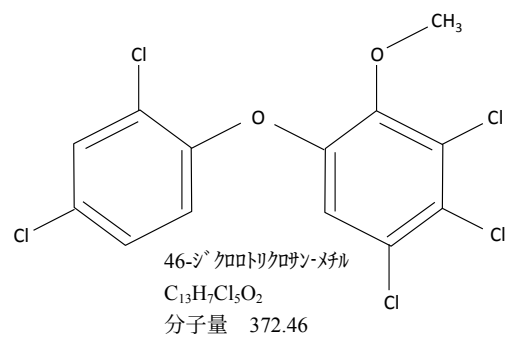
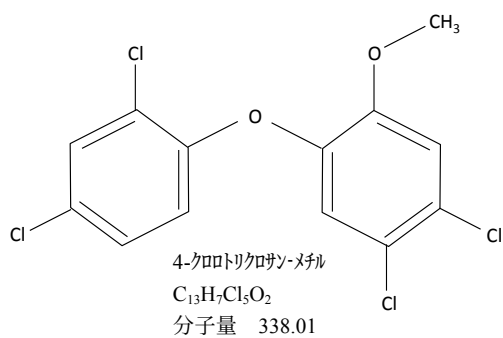
4-クロトリクロサン
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$
分子量 323.99



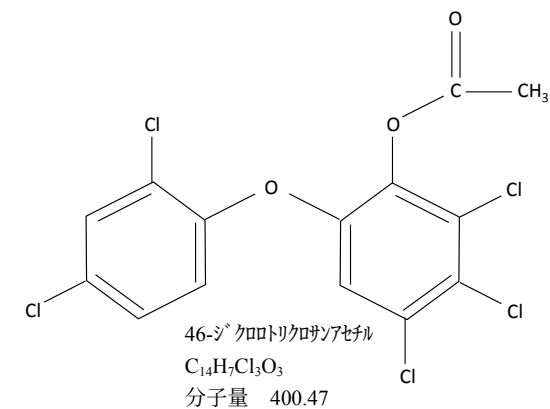
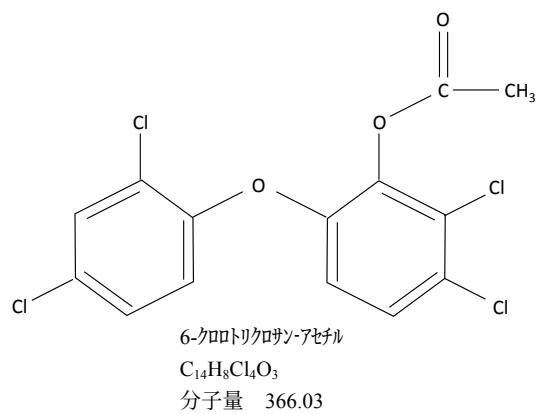
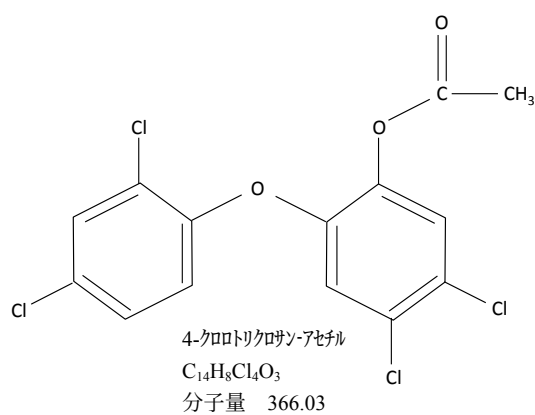
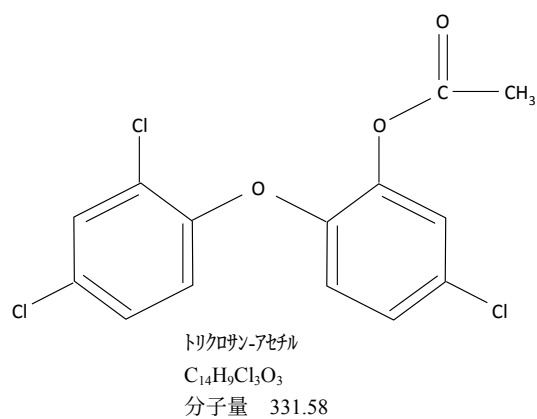
4,6-ジクロトリクロサン
 $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}_2$
分子量 358.43

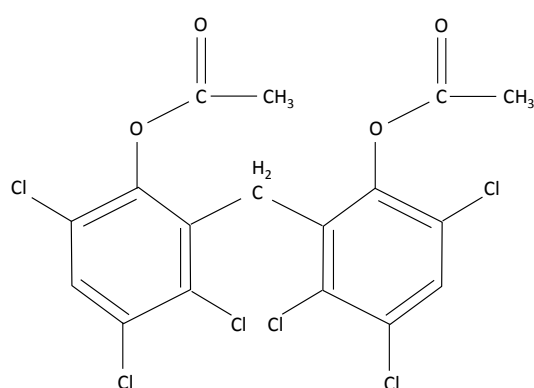


6-クロトリクロサン-メチル
 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2$
分子量 338.01

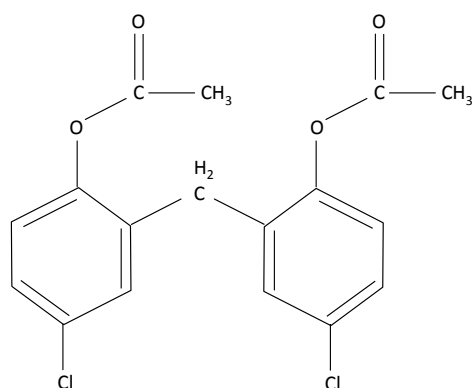


以下に、上記化合物のアセチル体の構造式を示した。

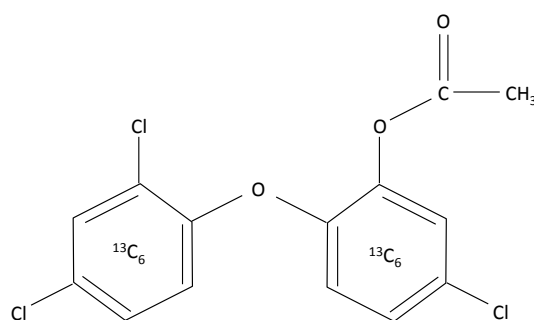




ヘキサクロルフェノールジ[®]アセチル
 $C_{17}H_{10}Cl_6O_4$
 分子量 490.98



ジ[®]クロルフェノールジ[®]アセチル
 $C_{17}H_{14}Cl_2O_4$
 分子量 353.20



$^{13}C_{12}$ -トリクロサ[®]アセチル
 $^{13}C_{12}^{12}C_2H_9Cl_3O_3$
 分子量 343.47

- (注 3) GC/MS の機種によってシリンジスパイクが振り切れる場合は、添加量を調整する。
- (注 4) 褐色ガラス瓶等の試料容器については、予め重量を測定しておく。試料採取後、試料を含めた重量を測定し、これから容器重量を差し引くことで試料量を算出する。
- (注 5) 海水試料の場合は、炭酸カリウムを約 1.6 g 以上加えると白濁したままになるが、手順通り 5 g を添加した後、無水酢酸を加えてアセチル化を行う。
- (注 6) C18 カートリッジは、使用前にヘキサン、アセトン、及び精製水各 10 mL を通水すると共に、カートリッジの外側も洗浄する。通水時は、試料瓶から 500 mL 容ビーカー等に移して固層吸着を行う。
- (注 7) 試料びんやビーカーの洗い込みに精製水及び 10 ～ 50% のアセトン水溶液を用いて確認試験を行ったところ (図 1)、トリクロサンについては回収率に大きな差はなかったが、塩素数の多い同族体については、アセトン水溶液を用いると回収率が良くなる傾向がみられた。このため、洗浄や洗い込みには 30% アセトン水溶液を用いることとした。

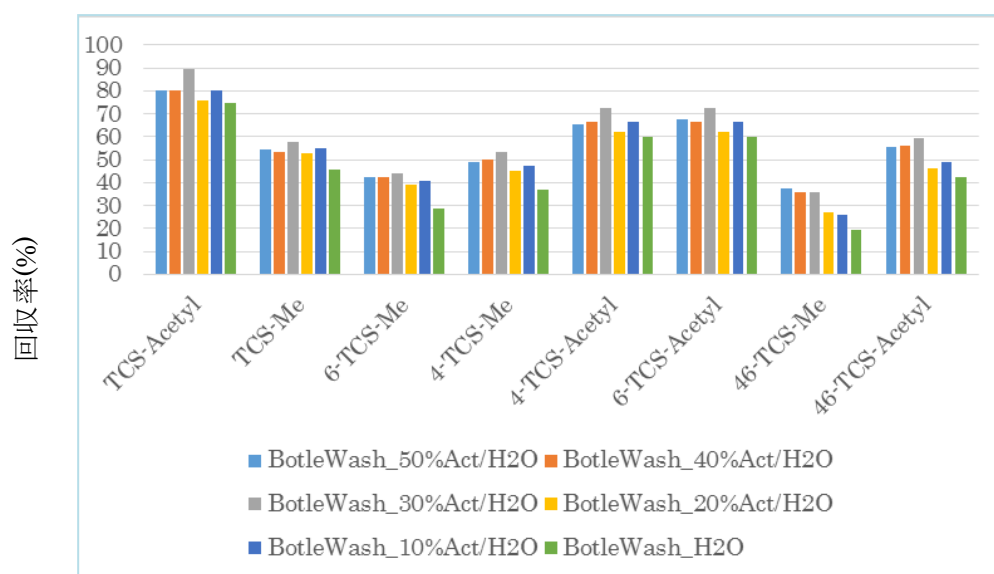


図1 ボトル等器具洗浄溶液の検討
(10 ～ 50%アセトン含有水と水について試験を行った。)

- (注 8) クリーンアップ用のフロリジルカラムは、使用前にジエチルエーテル/ヘキサン(15:85) 10 mL、ヘキサン 20 mL で洗浄する。試料負荷時は、Sep-Pak カートリッジに 6 mL 容ガラス製シリンジ等を接続し、なるべく夾雑物を排除するために、洗い込みを含めた最初のヘキサン 3 mL は廃棄する。(濃縮液 1 mL と洗い込みの 2 mL を合わせて 3 mL となる。) Fr.1～3 の溶出時には、ガラス製シリンジを外して 20 mL 容ガラス製注射筒を接続した。
- (注 9) Fr.1 には主にメチル化体(メトキシ体)、Fr.2 にはアセチル体が溶出する。しかし、トリクロサン-メチル、4-クロロトリクロサン-メチル及び 6-クロロトリクロサン-メチルは、Fr.2 に溶出することも有るので、回収量の多いフラクションで定量する。Fr.3 はバックアップとする。
- (注 10) ガスクロマトグラフのコンディションによっては、ピークの前の方が膨らむリーディング現象がみられることがある。これを回避するために、オーブンの昇温条件とカラム流量を下記の様に変更すると良い。
 カラム温度：75°C (2 min)→25°C/min→200°C(0 min)→5°C/min→300°C(5 min)
 キャリヤガス：1.2 mL/min (定流量)
- (注 11) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に準じて、以下の表 3 のとおり算出した。また、図 2 に IDL 測定時のクロマトグラムを示した。

表 3-1 IDL の算出結果

対象物質名	トリクロサン (アセチル体)	トリクロサンメチル	6-クロロトリクロサン (アセチル体)	4-クロロトリクロサン (アセチル体)	ジクロロフェン
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
最終液量 (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
注入液濃度(ng/mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00
装置注入量 (μL)	2	2	2	2	2
結果 1 (ng/mL)	1.14	1.08	0.519	1.89	2.11
結果 2 (ng/mL)	1.12	1.06	0.515	1.849	2.28
結果 3 (ng/mL)	1.17	1.01	0.484	1.86	2.19
結果 4 (ng/mL)	1.18	1.06	0.439	1.87	2.15
結果 5 (ng/mL)	1.14	1.06	0.531	1.88	2.11
結果 6 (ng/mL)	1.08	1.06	0.551	1.83	2.05
結果 7 (ng/mL)	1.14	1.06	0.460	1.85	2.06
平均値 (ng/mL)	1.141	1.055	0.4999	1.863	2.136
標準偏差 (ng/mL)	0.0319	0.0225	0.0402	0.0222	0.0809
IDL (ng/mL) *	0.12	0.088	0.16	0.086	0.31
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.025 59	0.018 73	0.031 27	0.017 28	0.063 12
S/N 比	2.8	2.1	8.0	1.2	3.8
CV (%)					

*: IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

表 3-2 IDL の算出結果

対象物質名	4-クロトリクロサ ンメチル	6-クロトリク ロサンメチル	4,6-ジクロトリク ロサン (アセチル体)	4,6-ジクロトリ クロサンメチル	ヘキサクロフェン
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
最終液量 (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
注入液濃度(ng/mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00
装置注入量 (μL)	2	2	2	2	2
結果 1 (ng/mL)	1.28	0.692	1.52	1.08	1.55
結果 2 (ng/mL)	1.30	0.627	1.58	1.08	1.60
結果 3 (ng/mL)	1.29	0.666	1.55	1.07	1.47
結果 4 (ng/mL)	1.22	0.650	1.55	1.09	1.52
結果 5 (ng/mL)	1.32	0.568	1.61	1.02	1.49
結果 6 (ng/mL)	1.25	0.570	1.52	0.979	1.47
結果 7 (ng/mL)	1.25	0.639	1.57	0.939	1.45
平均値 (ng/mL)	1.271	0.6303	1.559	1.036	1.509
標準偏差 (ng/mL)	0.0336	0.0467	0.0304	0.0589	0.0524
IDL (ng/mL) *	0.13	0.18	0.12	0.23	0.20
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.026	0.036	0.024	0.046	0.041
S/N 比	50	32	25	28	25
CV (%)	2.64	7.4	2.0	5.7	3.5

*: IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

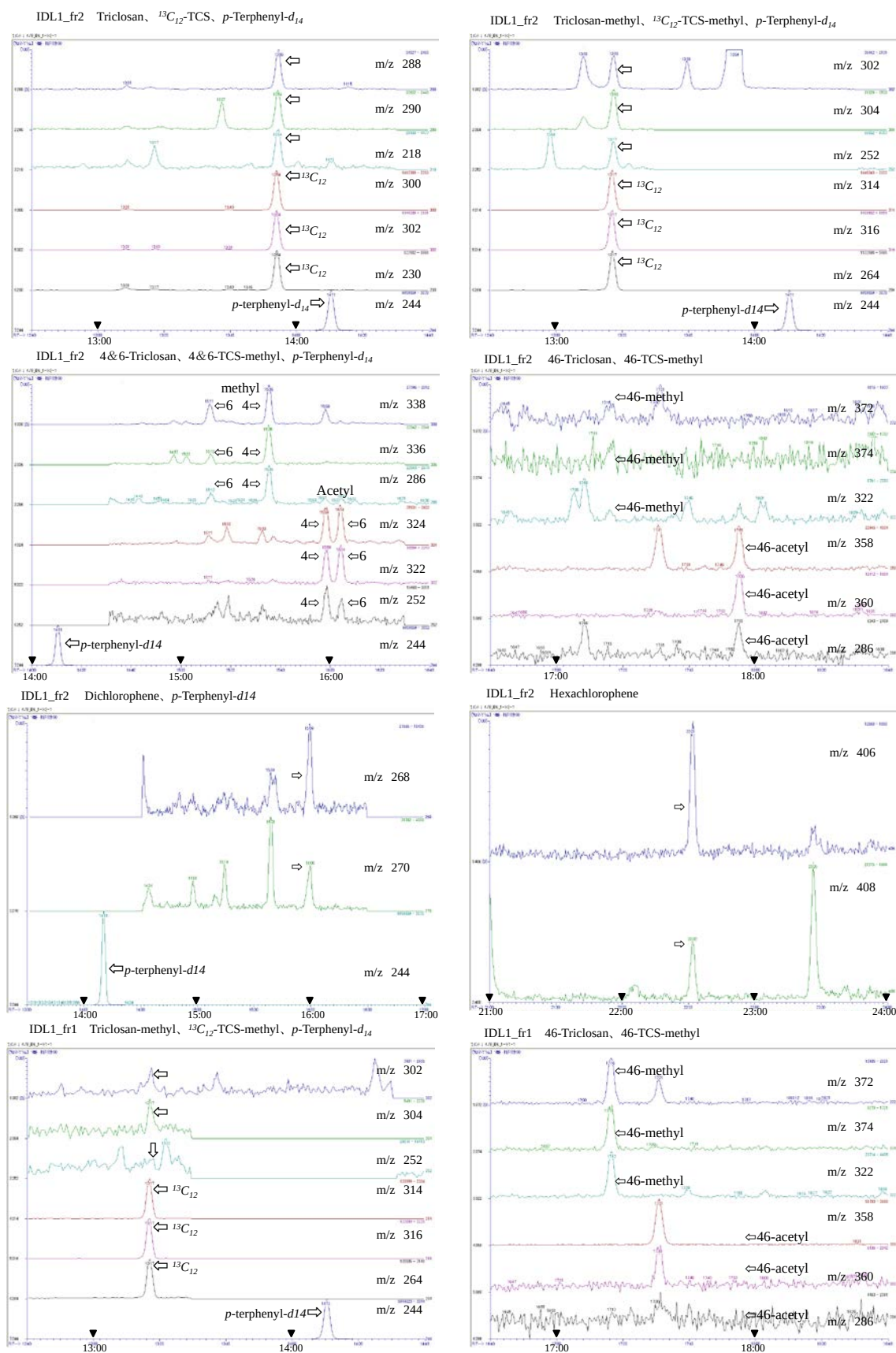


図2 IDL 測定時のクロマトグラム(1 ng/mL)

(注 12) MDL 及び MQL は、環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)により、表 4 のとおり算出した。また、図 3 に MDL 測定時のクロマトグラムを示した。

表 4-1 MDL 及び MQL の算出結果 (海水)

対象物質名	トリクロサン (アセチル体)	トリクロサンメチル	6-クロロトリクロサン (アセチル体)	4-クロロトリクロサン (アセチル体)	ジクロロフェン
試料	海水	海水	海水	海水	海水
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
試料換算濃度 (ng/L)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
最終液量 (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
注入液濃度(ng/mL)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
装置注入量 (μL)	2	2	2	2	2
操作ブランク平均(ng/L)*1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
無添加平均 (ng/L)*2	0.228	-	-	-	-
結果 1 (ng/L)	2.01	0.373	0.583	0.379	5.27
結果 2 (ng/L)	2.03	0.379	0.639	0.312	5.23
結果 3 (ng/L)	2.05	0.432	0.627	0.344	5.05
結果 4 (ng/L)	2.02	0.464	0.732	0.452	5.48
結果 5 (ng/L)	1.99	0.444	0.779	0.359	5.15
結果 6 (ng/L)	1.86	0.446	0.670	0.325	5.09
結果 7 (ng/L)	1.92	0.396	0.785	0.314	5.01
結果 8 (ng/L)	1.99	0.376	0.604	0.351	4.82
平均値 (ng/L)	1.983	0.4137	0.6773	0.3543	5.138
標準偏差 (ng/L)	0.0635	0.0368	0.0785	0.0457	0.199
MDL (ng/L)*3	0.24	0.14	0.30	0.17	0.75
MQL (ng/L)*4	0.64	0.37	0.78	0.46	2.0
S/N 比	250	51	42	25	320
CV (%)	3.2	8.9	12	13	3.9

*1: 試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 3)

*2: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

*5:トリクロサンアセチル体-¹³C₁₂ (サロゲート) の回収率 (%) : 50 ~ 62

表 4-2 MDL 及び MQL の算出結果（海水使用）

対象物質名	4-クロロトリ クロサンメチル	6-クロロトリ クロサンメチル	4,6-ジクロロトリ クロサン (アセチル体)	4,6-ジクロロトリ クロサンメチル	ヘキサクロロフェン
試料	海水	海水	海水	海水	海水
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
試料換算濃度 (ng/L)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
最終液量 (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
注入液濃度 (ng/mL)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
装置注入量 (μL)	2	2	2	2	2
操作ブランク平均 (ng/L) * ¹	ND	ND	ND	ND	ND
無添加平均 (ng/L) * ²	0.228	-	-	-	-
結果 1 (ng/L)	0.414	0.462	0.575	0.559	3.46
結果 2 (ng/L)	0.422	0.502	0.605	0.528	3.30
結果 3 (ng/L)	0.461	0.514	0.671	0.652	3.41
結果 4 (ng/L)	0.565	0.608	0.800	0.839	4.15
結果 5 (ng/L)	0.440	0.535	0.737	0.600	3.55
結果 6 (ng/L)	0.579	0.748	1.08	1.30	3.33
結果 7 (ng/L)	0.569	0.643	1.08	1.17	3.87
結果 8 (ng/L)	0.438	0.520	0.552	0.475	3.74
平均値 (ng/L)	0.4859	0.5666	0.7626	0.7652	3.601
標準偏差 (ng/L)	0.0720	0.0939	0.213	0.311	0.297
MDL (ng/L) * ³	0.27	0.36	0.81	1.2	1.1
MQL (ng/L) * ⁴	0.72	0.94	2.1	3.1	3.0
S/N 比	140	140	87	190	490
CV (%)	15	17	28	41	8.2

*1: 試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 3)

*2: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$ *4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

表 4-3 MDL 及び MQL の算出結果（河川水使用）

対象物質名	トリクロサン (アセチル体)	トリクロサンメチル	6-クロロトリクロサン (アセチル体)	4-クロロトリクロサン (アセチル体)	ジクロロフェン
試料	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
試料換算濃度 (ng/L)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
最終液量 (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
注入液濃度(ng/mL)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
装置注入量 (μL)	2	2	2	2	2
操作ブランク平均(ng/L) ^{*1}	ND	ND	ND	ND	ND
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	0.179	-	-	-	-
結果 1 (ng/L)	2.53	0.616	0.746	0.451	5.12
結果 2 (ng/L)	2.49	0.491	0.681	0.351	5.41
結果 3 (ng/L)	2.50	0.494	0.710	0.397	5.59
結果 4 (ng/L)	2.41	0.485	0.655	0.367	5.58
結果 5 (ng/L)	2.56	0.513	0.817	0.456	5.12
結果 6 (ng/L)	2.45	0.601	0.747	0.475	5.23
結果 7 (ng/L)	2.43	0.550	0.725	0.423	5.23
結果 8 (ng/L)	2.45	0.610	0.827	0.485	5.27
平均値 (ng/L)	2.478	0.5450	0.7385	0.4263	5.317
標準偏差 (ng/L)	0.0509	0.0569	0.0602	0.0501	0.188
MDL (ng/L) ^{*3}	0.19	0.22	0.23	0.19	0.71
MQL (ng/L) ^{*4}	0.51	0.5690	0.60	0.50	1.9
S/N 比	160	60	75	51	220
CV (%)	2.1	10	8.2	12	3.5

*1: 試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 3)

*2: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

*5:トリクロサンアセチル体-¹³C₁₂（サロゲート）の回収率 (%) : 65 ～ 76

表 4-4 MDL 及び MQL の算出結果（河川水使用）

対象物質名	4-クロロトリ クロサンメチル	6-クロロトリ クロサンメチル	4,6-ジクロロトリ クロサン (アセチル体)	4,6-ジクロロトリ クロサンメチル	ヘキサクロロフェン
試料	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
試料換算濃度 (ng/L)	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
最終液量 (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
注入液濃度 (ng/mL)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
装置注入量 (μL)	2	2	2	2	2
操作ブランク平均 (ng/L)* ¹	ND	ND	ND	ND	ND
無添加平均 (ng/L)* ²	0.179	-	-	-	-
結果 1 (ng/L)	0.413	0.423	0.529	0.424	3.48
結果 2 (ng/L)	0.355	0.397	0.537	0.571	3.32
結果 3 (ng/L)	0.364	0.412	0.500	0.388	3.60
結果 4 (ng/L)	0.328	0.387	0.419	0.357	3.62
結果 5 (ng/L)	0.413	0.521	0.581	0.496	4.18
結果 6 (ng/L)	0.393	0.443	0.507	0.415	3.85
結果 7 (ng/L)	0.395	0.434	0.524	0.460	3.98
結果 8 (ng/L)	0.407	0.472	0.585	0.417	3.24
平均値 (ng/L)	0.3835	0.4362	0.5226	0.4412	3.657
標準偏差 (ng/L)	0.0312	0.0436	0.0521	0.0673	0.324
MDL (ng/L)* ³	0.12	0.17	0.20	0.25	1.2
MQL (ng/L)* ⁴	0.31	0.44	0.52	0.67	3.2
S/N 比	98	90	47	55	310
CV (%)	8.1	10	10	15	8.9

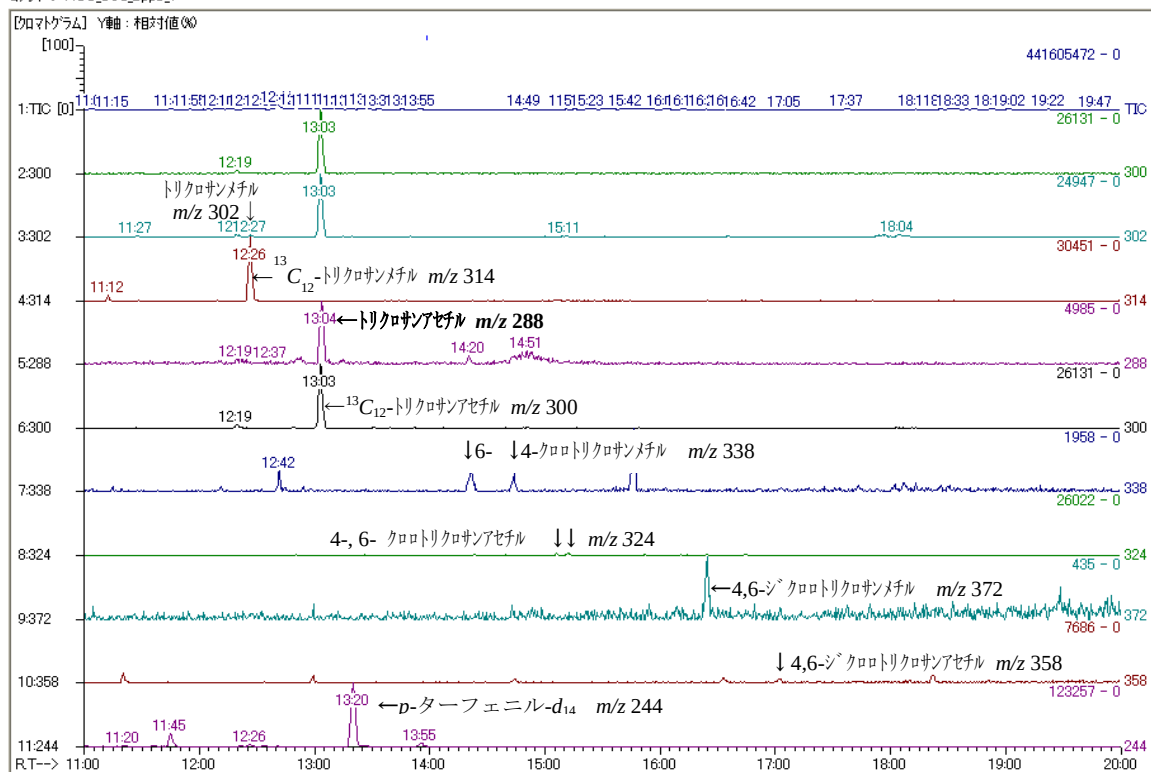
*1: 試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 3)

*2: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

コメント：MDL_Sea_2ppb_1



コメント：MDL_River_2ppb_1

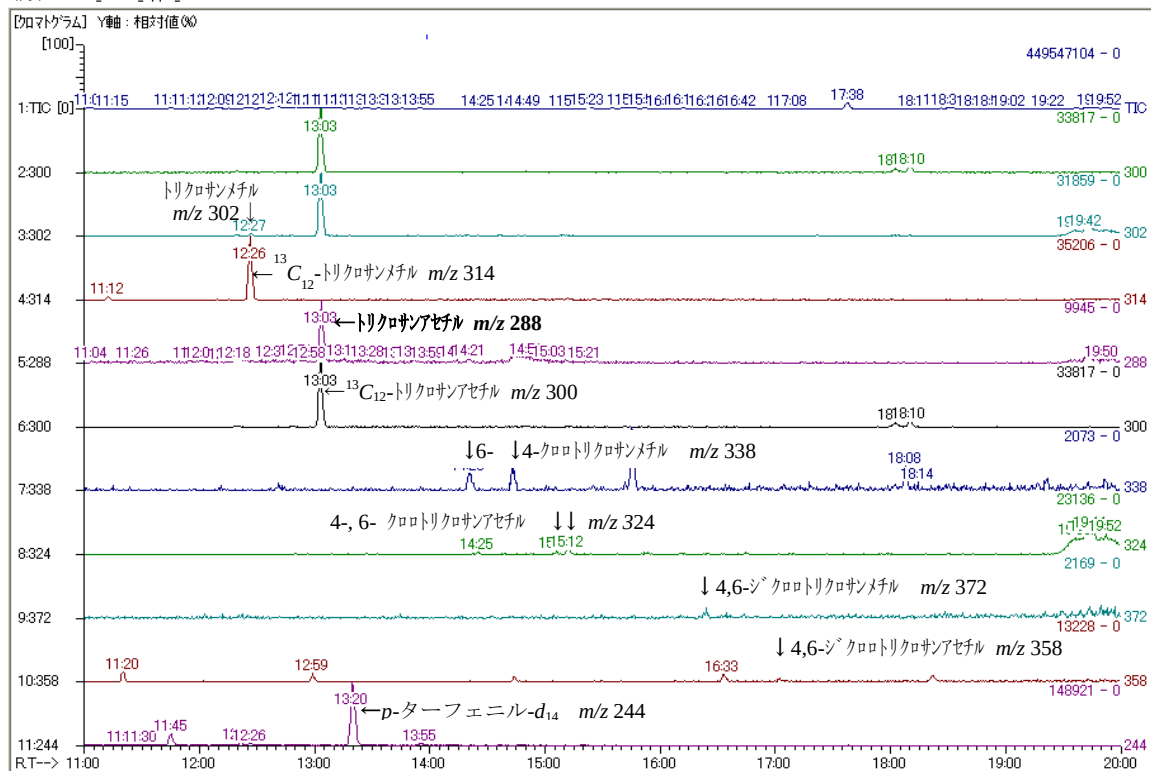


図3 MDL 測定時のクロマトグラム（注入液濃度 2.00 ng/mL、試料換算値 0.400 ng/L 相当）（上図は海水試料、下図は河川水試料）

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

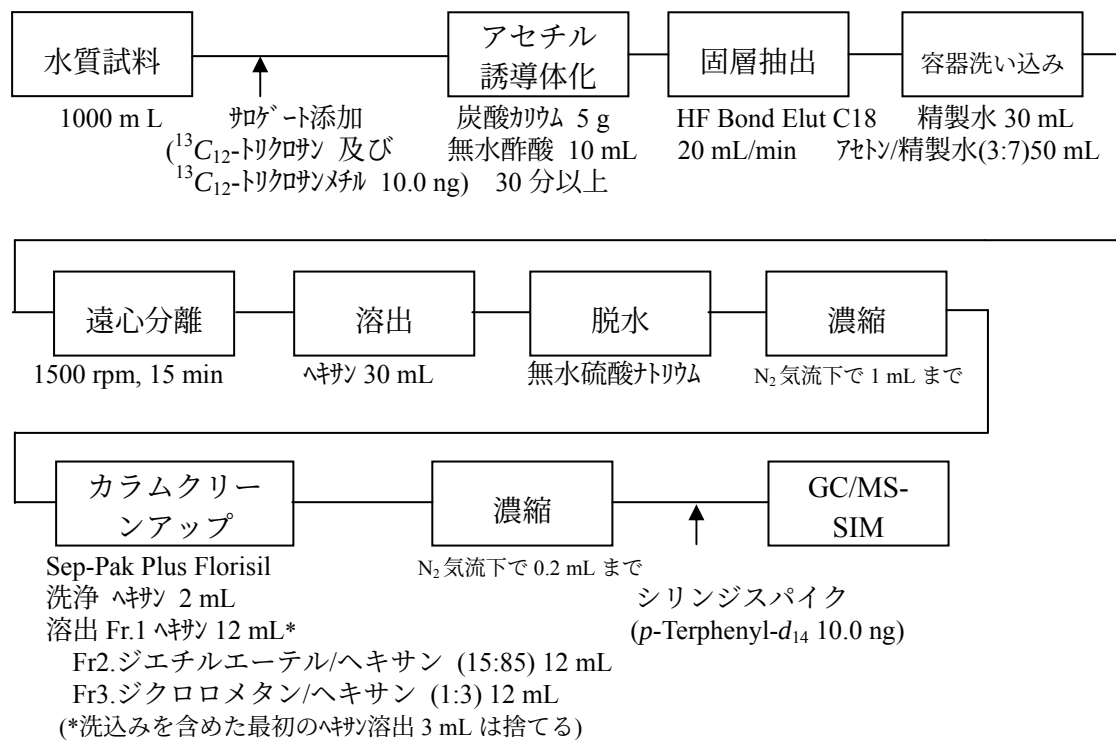


図 4 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線標準液の濃度比及び面積比を表 5 に、検量線例を図 5 に示した。

表 5-1 検量線標準の濃度比及び面積比

標準液濃度 (C _s) (ng/mL)	濃度比	応答比 (A _s /A _{is}) ^{*1*2}					
		TCS-Me	TCS-Acetyl	6-TCS-Me	4-TCS-Me	4-TCS-Acetyl	6-TCS-Acetyl
1	0.02	0	0.00990	0.00026	0.00734	0.0331	0.00336
2.5	0.05	0.0406	0.0571	0.00071	0.0426	0.0580	0.0378
5	0.1	0.103	0.116	0.00946	0.108	0.0922	0.0834
7.5	0.15	0.1349	0.144	0.0136	0.140	0.111	0.110
10	0.2	0.185	0.223	0.0166	0.191	0.214	0.229
50	1	0.947	1.08	0.0949	0.970	0.907	1.09
100	2	2.07	2.41	0.174	2.14	2.02	2.62
150	3	2.56	2.96	0.256	2.79	2.63	3.31
200	4	3.94	4.548	0.453	4.16	3.69	5.34

*1 : A_s/A_{is}=対象物質応答値 (A_s) / サロゲート内標準応答値(A_{is})

*2 : サロゲート内標準 : 50 ng/mL。6-及び 46-TCS-Me のみフラクション 1 に溶出したので、内標準 *p*-ターフェニル-*d*₁₄ で定量した。

表 5-2 検量線標準の濃度比及び面積比

標準液濃度 (C _s) (ng/mL)	濃度比	応答比 (A _s /A _{is}) ^{*1*2}					
		46-TCS-Me	46-TCS-Acetyl	Dichlorophene	Hexachlorophene	¹³ C ₁₂ -TCS-Acetyl	<i>p</i> -Terphenyl- <i>d</i> ₁₄
1	0.02	0.00062	0.00523	0.0292	0.00328	15473024	80401189
2.5	0.05	0.00454	0.0310	0.04449	0.0199	14363156	77031439
5	0.1	0.00898	0.0725	0.0732	0.04545	12790326	73354830
7.5	0.15	0.0126	0.0952	0.0952	0.0611	16044220	79387202
10	0.2	0.0173	0.149	0.121	0.0959	11628050	80105947
50	1	0.0995	0.736	0.469	0.433	14743880	83227741
100	2	0.188	1.67	1.07	0.851	11081138	68826182
150	3	0.253	2.246	1.80	1.545	16332799	86357968
200	4	0.384	3.40	2.37	2.04	10649430	70809788

*1 : A_s/A_{is}=対象物質応答値 (A_s) / サロゲート内標準応答値(A_{is})

*2 : サロゲート内標準 : 50 ng/mL。6-及び 46-TCS-Me のみフラクション 1 に溶出したので、内標準 *p*-ターフェニル-*d*₁₄ で定量した。

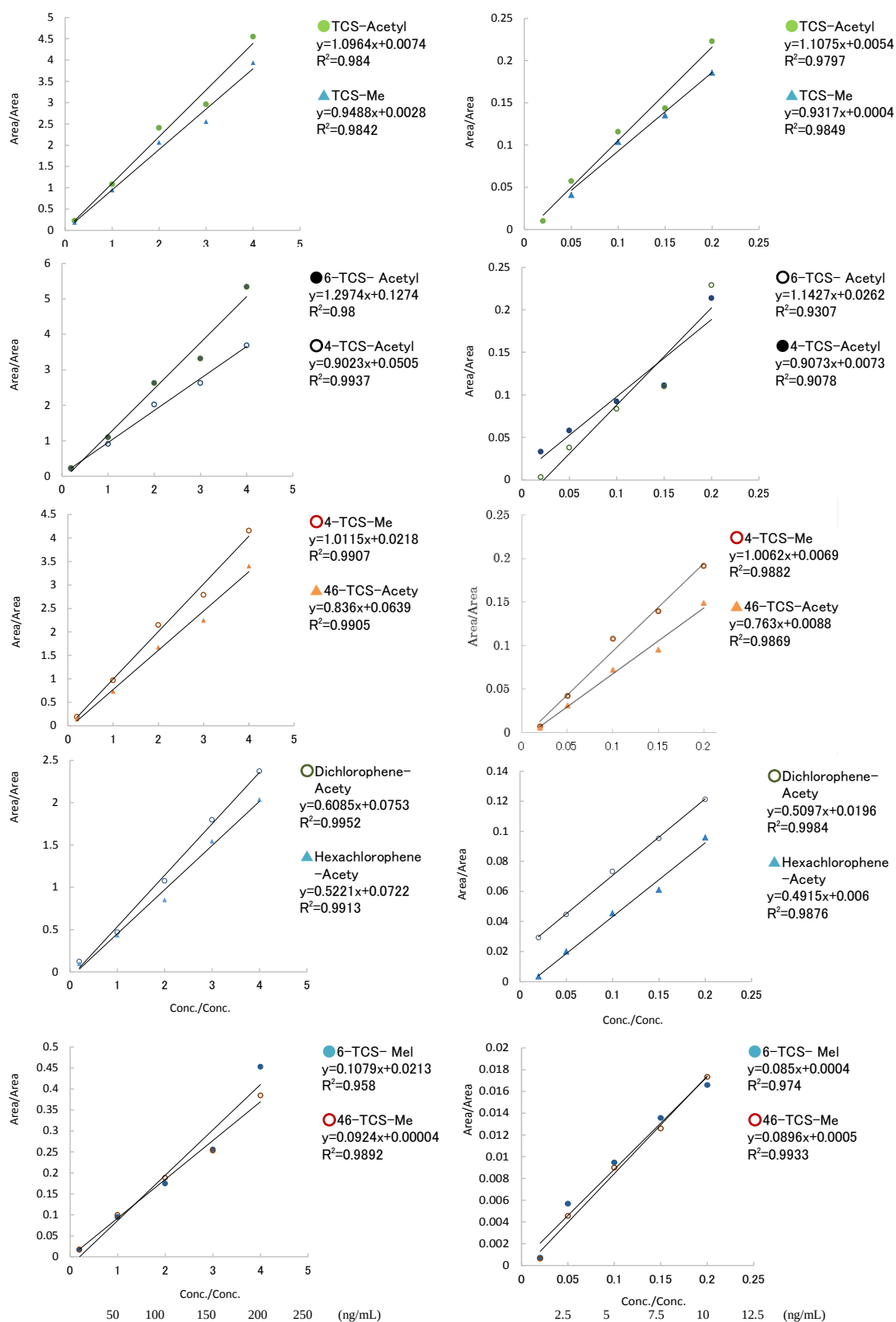


図5 検量線（左図：高濃度域(10-200 ng/mL)、右図：低濃度域(1.0-10 ng/mL)）
（最下段のみフラクション1に溶出、内標準 *p*-ターフェニル-*d*₁₄ で定量）

〔クロマトグラム〕

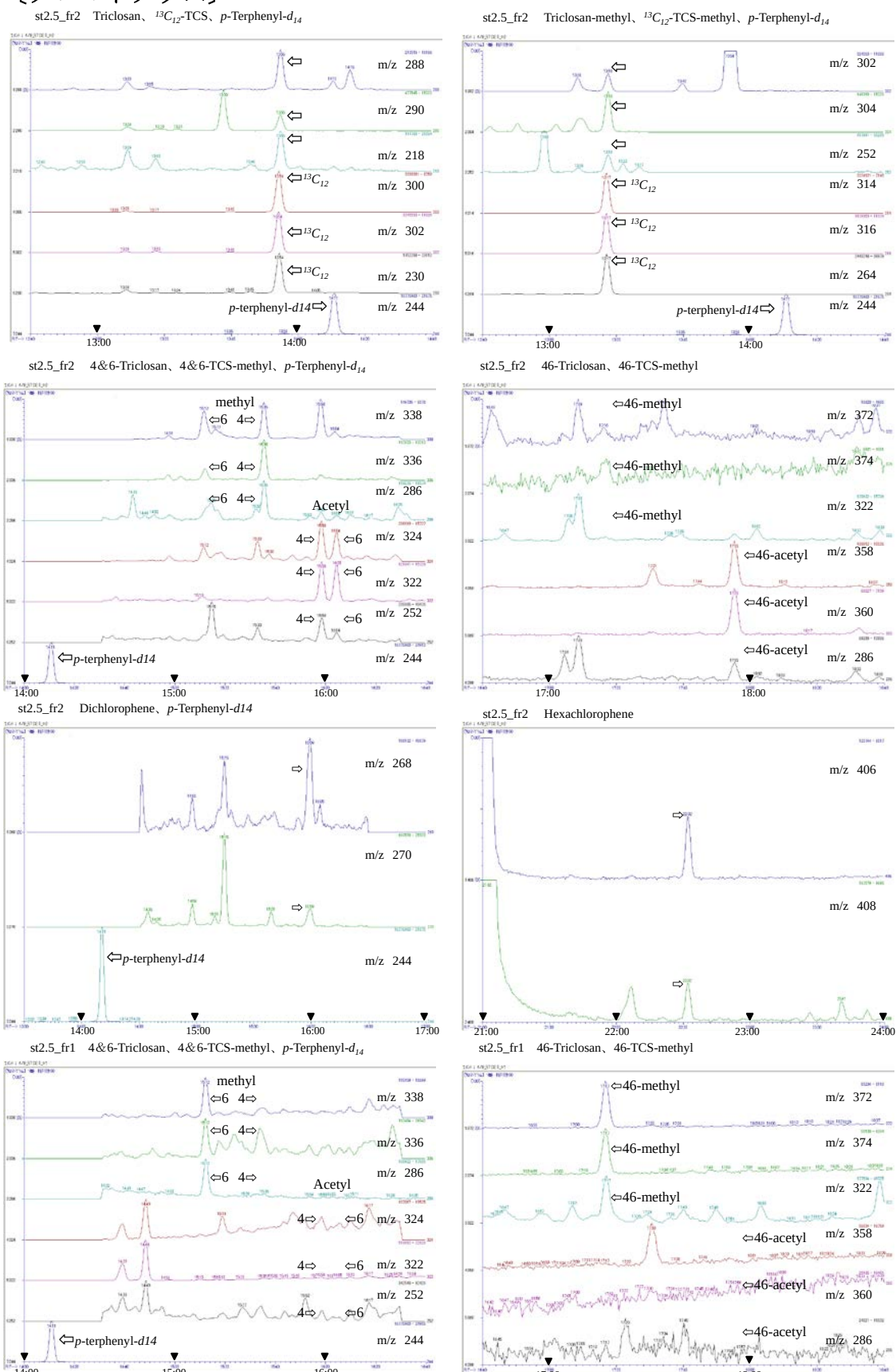


図 6-1 標準液をアセチル化した場合のクロマトグラム (標準液 2.5 ng/mL)

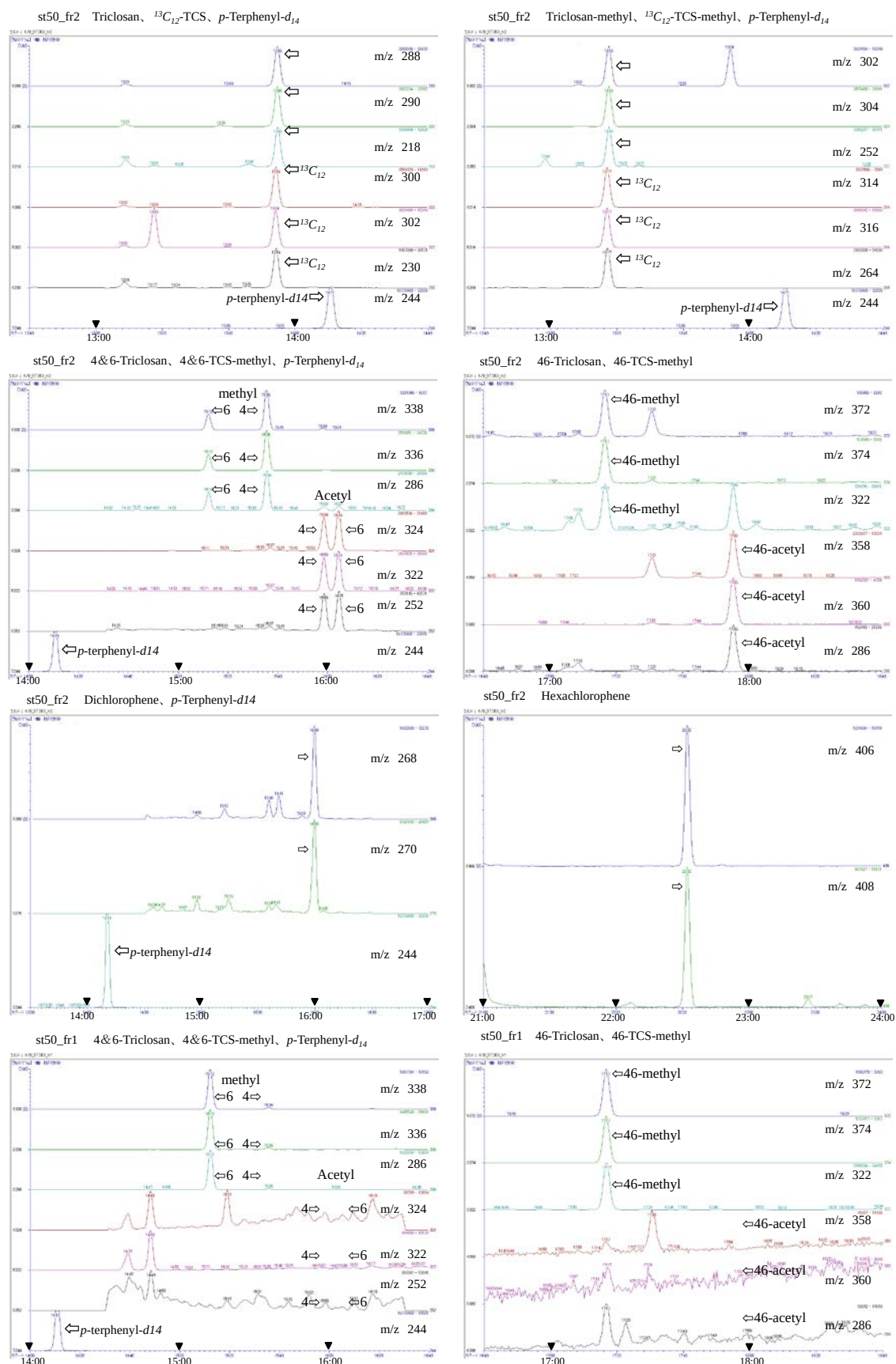


図 6-2 標準液をアセチル化した場合のクロマトグラム (標準液 50 ng/mL)

[マススペクトル]

今回測定した同族体や誘導体化について全て掲載する。

コメント: Triclosan_500ppb

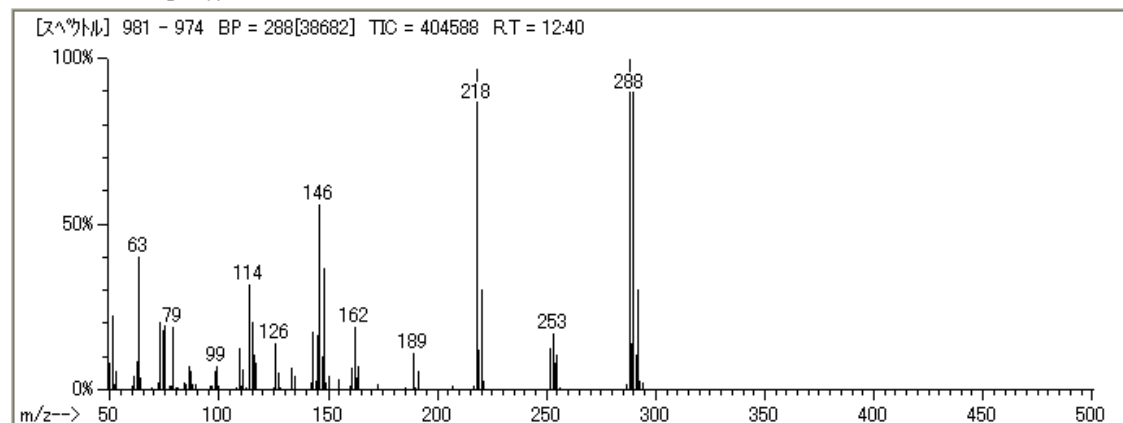


図 7-1 マススペクトル (トリクロサン)

コメント: Triclosan_8mix

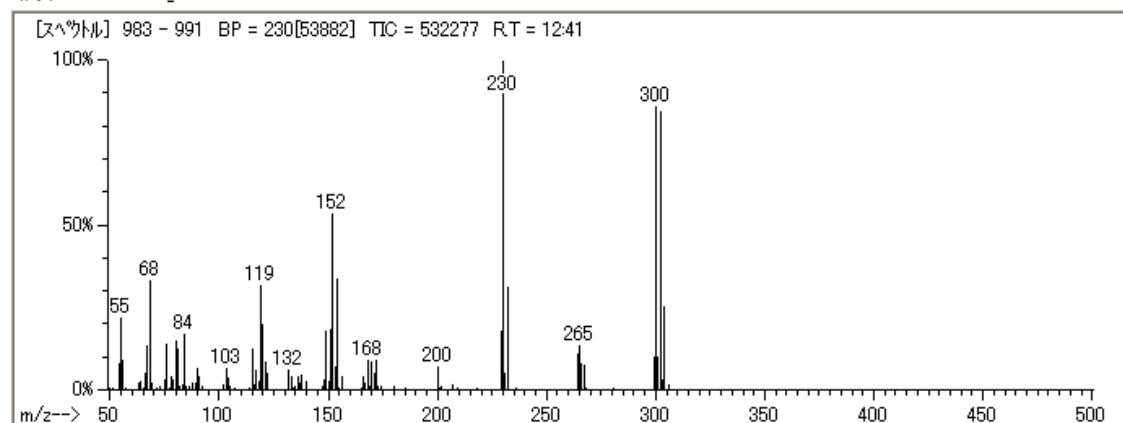


図 7-2 マススペクトル ($^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサン)

コメント: Triclosan-Acetyl_AA1

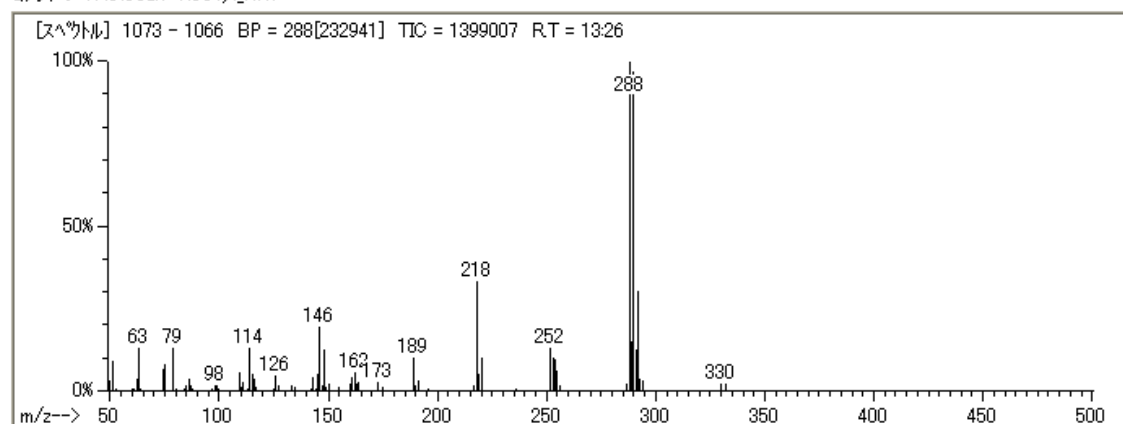


図 7-3 マススペクトル (トリクロサン-アセチル)

コメント：MTCS-acetyl_500ppb_13C12

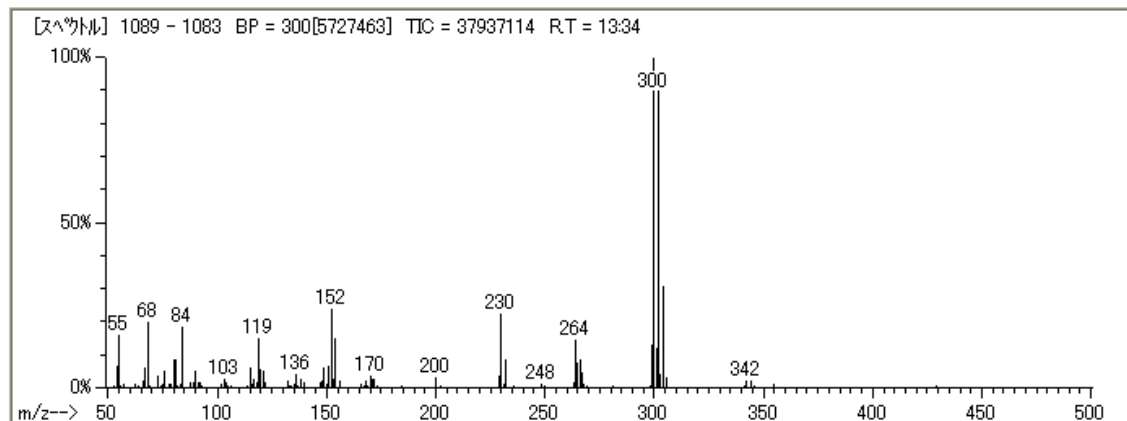


図 7-4 マススペクトル ($^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサン-アセチル)

コメント：TCS-Methyl_500ppb

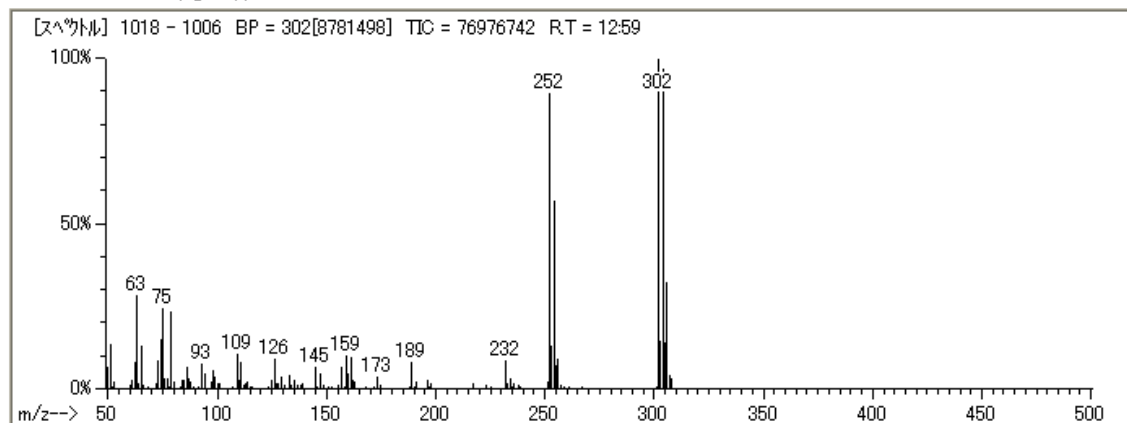


図 7-5 マススペクトル (トリクロサン-メチル)

コメント：Triclosan_8mix

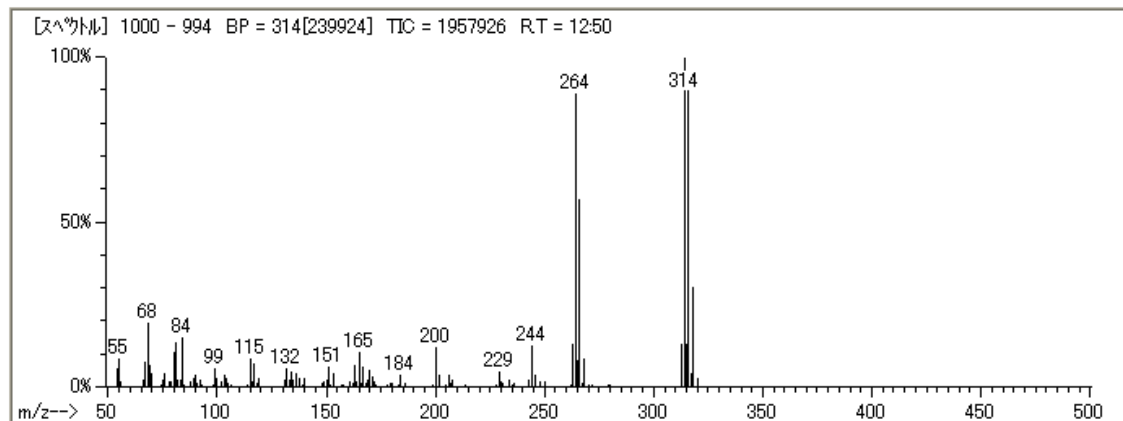


図 7-6 マススペクトル ($^{13}\text{C}_{12}$ -トリクロサンメチル)

コメント: Triclosan_8mix

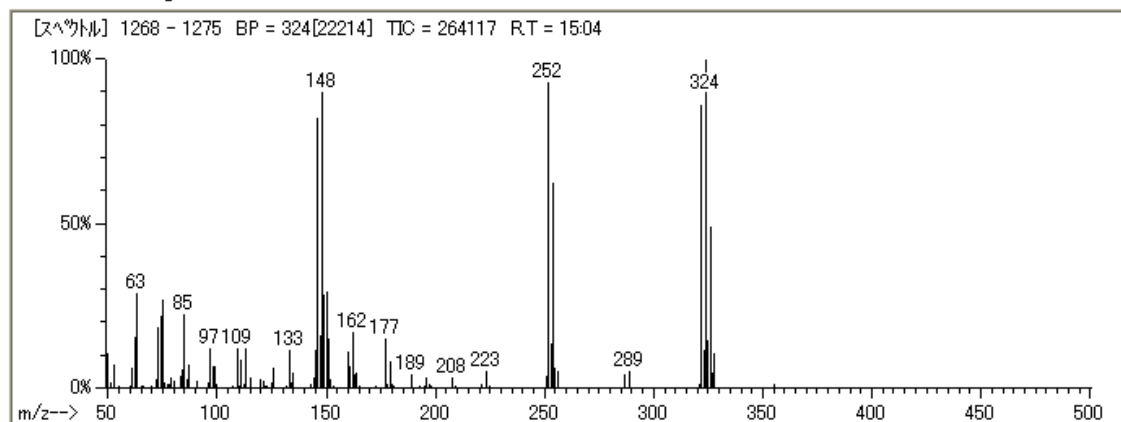


図 7-7 マススペクトル (4-クロロトリクロサン)

コメント: Triclosan_8mix

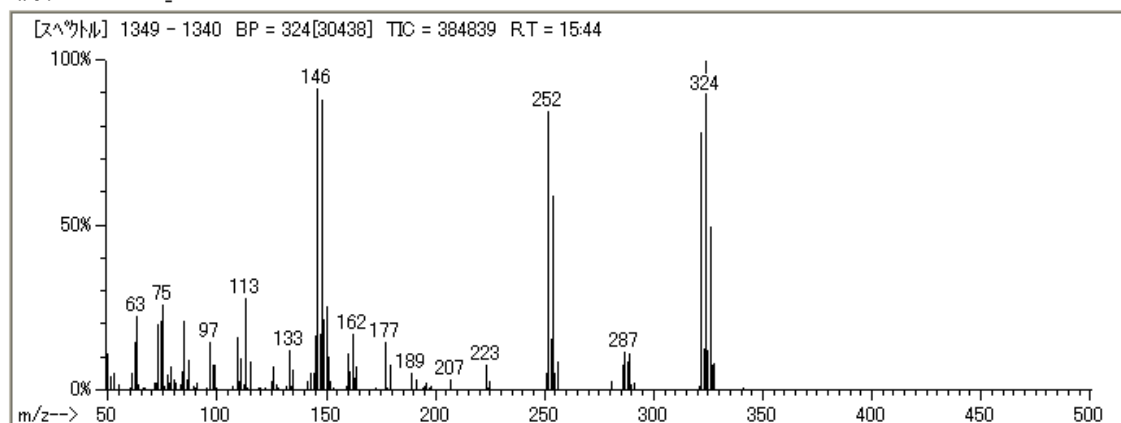


図 7-8 マススペクトル (6-クロロトリクロサン)

コメント: Triclosan_8mix

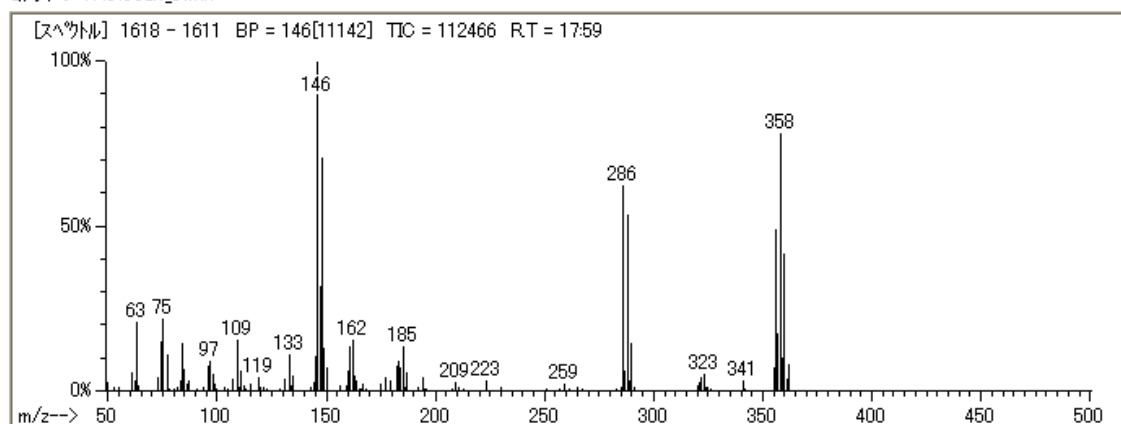


図 7-9 マススペクトル (4,6-ジクロロトリクロサン)

コメント: Triclosan_8mix

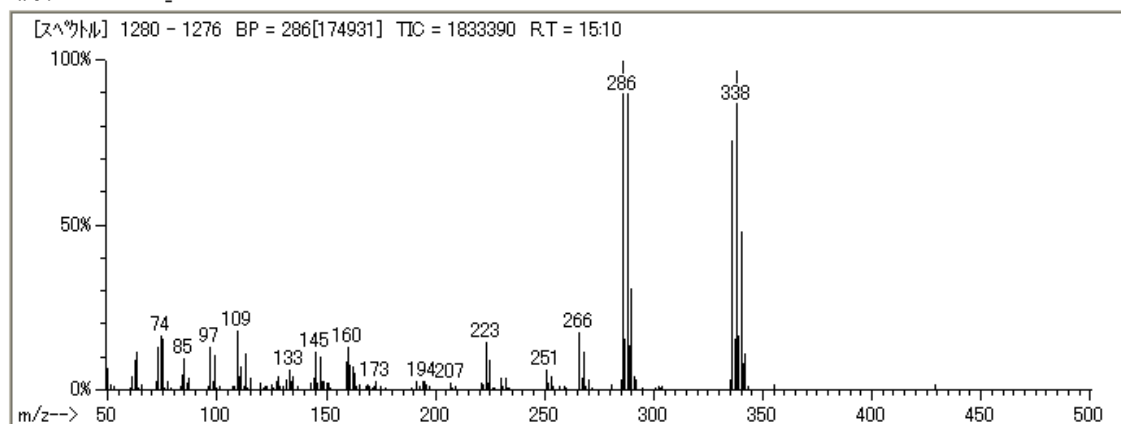


図 7-10 マススペクトル (4-クロロトリクロサン-メチル)

コメント: Triclosan_8mix

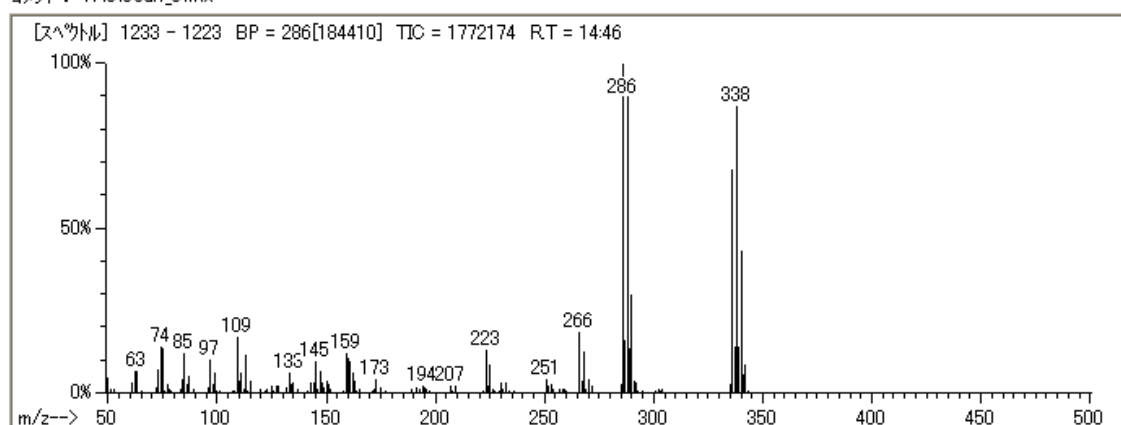


図 7-11 マススペクトル (6-クロロトリクロサン-メチル)

コメント: Triclosan_8mix

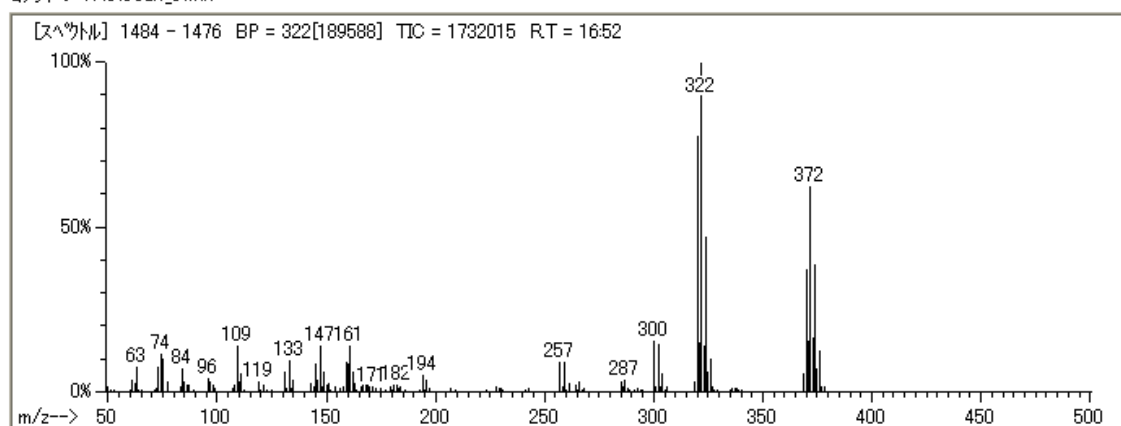


図 7-12 マススペクトル (4,6-ジクロロトリクロサン-メチル)

コメント: Triclosan-7mix_125ppb_AA

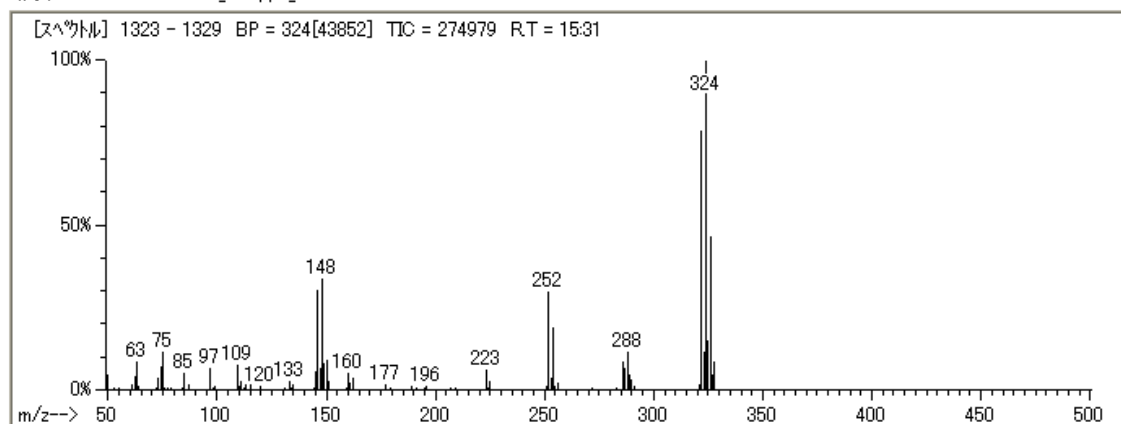


図 7-13 マススペクトル (4-クロトリクロサン-アセチル)

コメント: Triclosan-7mix_125ppb_AA

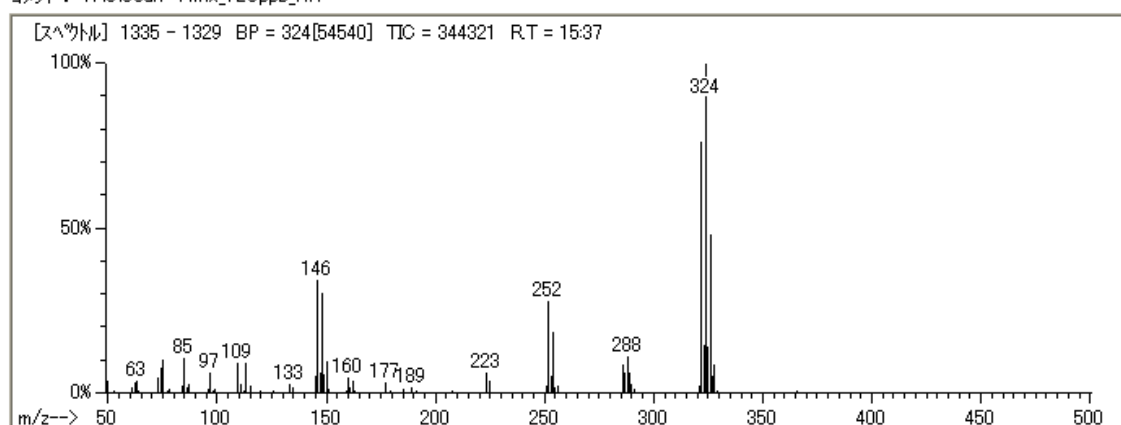


図 7-14 マススペクトル (6-クロトリクロサン-アセチル)

コメント: Triclosan-7mix_125ppb_AA

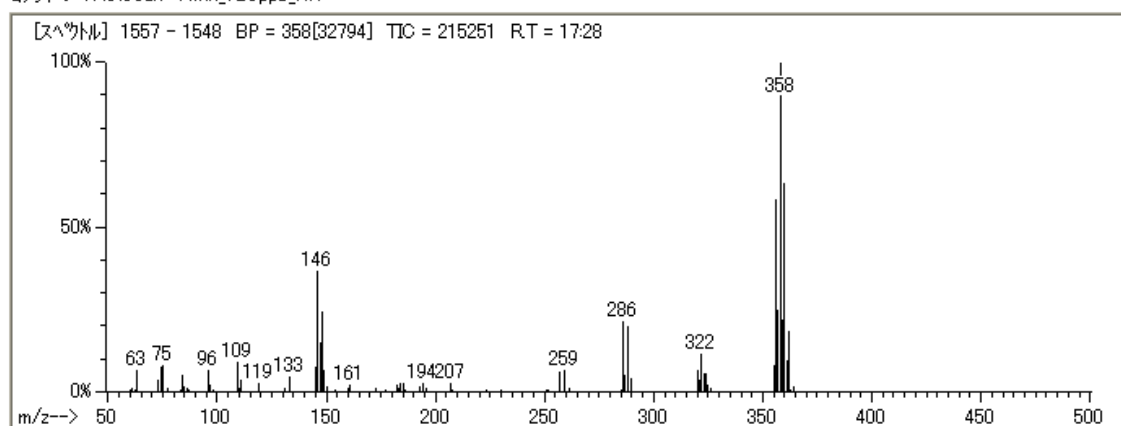


図 7-15 マススペクトル (4,6-ジクロトリクロサン-アセチル)

コメント: Triclosan-TMS1_2ml

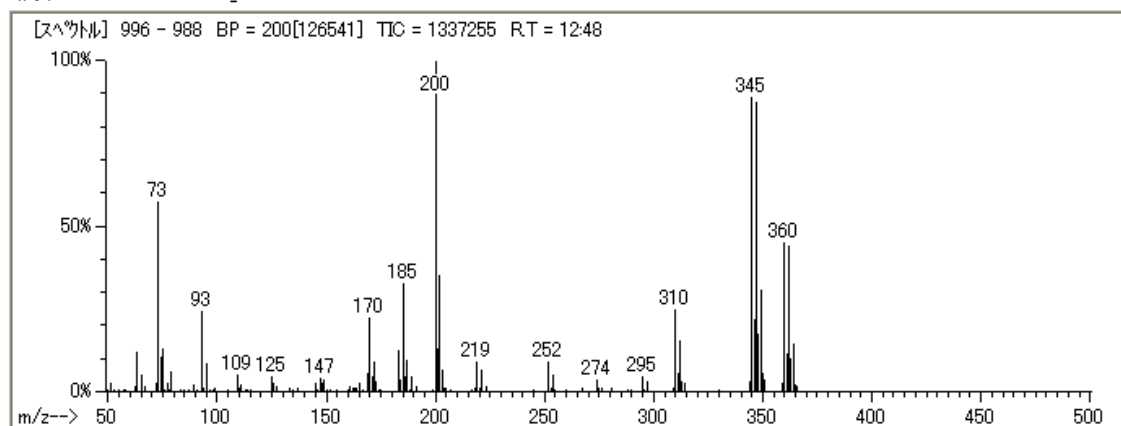


図 7-16 マススペクトル (トリクロサン-TMS)

コメント: Triclosan-TBDMS1_2ml

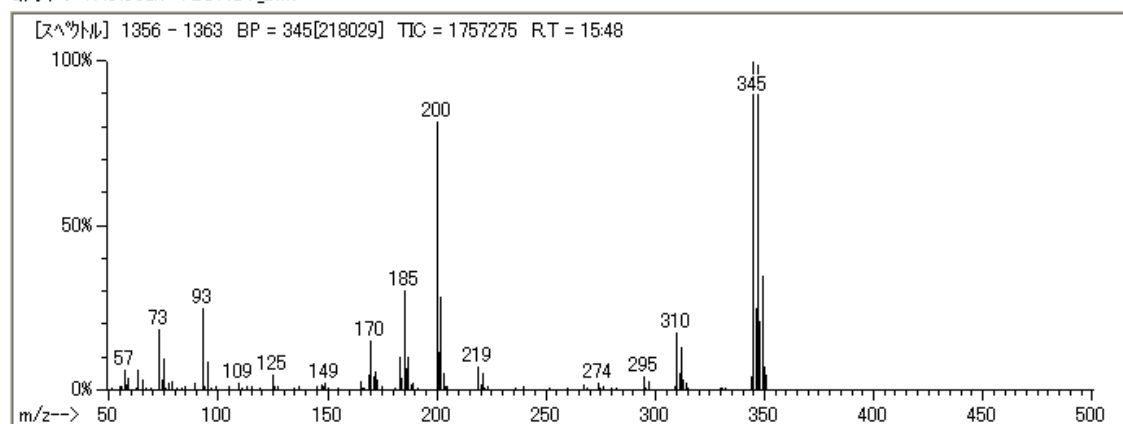


図 7-17 マススペクトル (トリクロサン-TBDMS)

コメント: HxCpDiCP_acetyl_500ppb

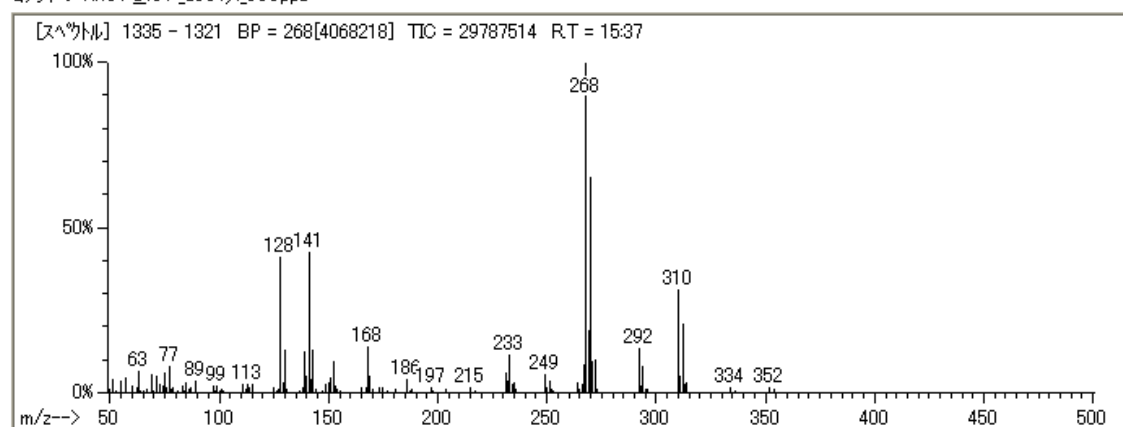


図 7-18 マススペクトル (ジクロロフェン-アセチル)

【スヘクトル】 2114 - 2098 BP = 406[1513081] TIC = 14844060 RT = 22:07

Mass spectrum plot showing relative intensity (%) on the y-axis (0% to 100%) and m/z on the x-axis (50 to 500). The base peak is at m/z 406. Other significant peaks are labeled at m/z 73, 85, 97, 109, 131, 145, 171, 196, 209, 241, 270, 281, 306, 335, 353, 369, 387, and 448.

コメント: Operation Blank_1

[クロマトグラム] Y軸: 相対強度 100

1-TIC [0] 443010752 - 0

2-300 47923 - 0

3-302 45001 - 0

4-314 30649 - 0

5-288 2540 - 0

6-300 47923 - 0

7-338 9702 - 0

8-324 22700 - 0

9-372 33292 - 0

10-358 166996 - 0

11-244

RT → 11.00 12.00 13.00 14.00 15.00 16.00 17.00 18.00 19.00 20.00

11.45 12.41 13.03 13.27 17.98

12.14 13.11 13.46 14.14 14.22 14.45 15.12 15.49 16.10 16.41

12.41 13.03 14.14 14.34 17.53 19.33

11.12 12.26 13.03 13.31 14.04 14.38 15.12 16.41

11.07 11.34 11.61 12.26 12.53 13.03 13.31 13.58 14.04 14.38 15.12 15.47 16.11 16.41 17.10 17.98 19.02 19.20 19.42

12.14 13.03 13.11 13.46 14.14 14.22 14.45 15.12 15.49 16.10 16.41

12.41 17.12 17.33 18.11 18.36 19.51

11.20 12.59 13.20 13.55 14.47

11.45 11.59 12.26 13.04 13.55 14.47

トリクロサンメチル m/z 302

C_{12} -トリクロサンメチル m/z 314

トリクロシアセチル m/z 288

C_{12} -トリクロシアセチル m/z 300

↓ 6- 4-クロトリクロサンメチル m/z 338

4-, 6- クロトリクロシアセチル ↓ m/z 324

↓ 4,6-ジクロトリクロサンメチル m/z 372

↓ 4,6-ジクロトリクロシアセチル m/z 358

p -ターフェニル- d_{14} m/z 244

〔添加回収試験〕

河川水及び海水への標準物質添加回収試験結果を表 6 に示す。

表 6 添加回収試験結果

物質名	試料	試験数	試料量 (mL)	添加量 (ng)	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート回収率 (%)
トリクロサン	海水	2	1000	0.0	0.23	-	-	50～62
	海水	7	1000	2.0	1.98	99	3.2	
トリクロサン	海水	2	1000	10	10.0	100	-	79～100
トリクロサンメチル	海水	2	1000	10	9.9	99	-	
6-クロロトリクロサンメチル	海水	2	1000	10	11.0	110	-	
4-クロロトリクロサンメチル	海水	2	1000	10	11.0	110	-	
4-クロロトリクロサン	海水	2	1000	10	6.5	65	-	
6-クロロトリクロサン	海水	2	1000	10	9.9	99	-	
4,6-ジクロロトリクロサンメチル	海水	2	1000	10	10.0	100	-	
4,6-ジクロロトリクロサン	海水	2	1000	10	8.7	87	-	
ジプロフェン	海水	2	1000	20	24.0	120	-	
ヘキサクロフェン	海水	2	1000	20	22.0	110	-	
物質名	試料	試験数	試料量 (mL)	添加量 (ng)	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート回収率 (%)
トリクロサン	河川水	7	1000	0.0	0.18	-	-	65～76
	河川水	7	1000	2.0	2.48	124	2.1	
トリクロサン	河川水	2	1000	10	11.0	110	-	79～100
トリクロサンメチル	河川水	2	1000	10	11.0	110	-	
6-クロロトリクロサンメチル	河川水	2	1000	10	12.0	120	-	
4-クロロトリクロサンメチル	河川水	2	1000	10	10.0	100	-	
4-クロロトリクロサン	河川水	2	1000	10	10.0	100	-	
6-クロロトリクロサン	河川水	2	1000	10	10.0	100	-	
4,6-ジクロロトリクロサンメチル	河川水	2	1000	10	8.3	83	-	
4,6-ジクロロトリクロサン	河川水	2	1000	10	9.4	94	-	

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング結果を表7に示した。トリクロサンは、いずれのpH域、及び明所・暗所においても分解等は見られなかった。

表7 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	試験数	初期濃度 (µg/L)	1時間後の 残存率 (%)	1週間後の残存率 (%)	
					暗所	明所
トリクロサン	5	2	0.01	110	110	-
	7			120	110	99
	9			120	110	-
トリクロサンメチル	5	2	0.01	110	100	-
	7			110	110	97
	9			110	100	-
6-クロトリクロサンメチル	5	2	0.01	98	100	-
	7			120	99	120
	9			110	120	-
4-クロトリクロサンメチル	5	2	0.01	100	92	-
	7			100	98	91
	9			110	100	-
4-クロトリクロサン	5	2	0.01	100	98	-
	7			100	100	100
	9			110	98	-
6-クロトリクロサン	5	2	0.01	100	97	-
	7			100	98	91
	9			100	95	-
4,6-ジクロトリクロサン メチル	5	2	0.01	97	86	-
	7			95	96	86
	9			99	94	-
4,6-ジクロトリクロサン	5	2	0.01	93	87	-
	7			91	92	86
	9			100	89	-

¹³C₁₂-トリクロサンの回収率：85～96%(pH5)、73～89%(pH7)、73～90%(pH9)

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表 8 に示した。河川水中においては、いずれの同族体も 7 日後において減少は見られなかった。海水中における試験について、図 9 に示した。Aは精製水中反応させたもの（標準）、Bは誘導体化試薬を投入してから保存したもの、Cは一定期間保存後に誘導体化したもの、である。10 日後にはやや減少がみられたが、誘導体化を行ったものについては、分解が抑えられた。

表 8 保存性試験結果（1 L 容褐色ガラス瓶、明所の場合のみ透明瓶）

物質名	試料	試験数	初期濃度 (µg/L)	残存率 (%)				サロゲート回収率 (%)
				0日	1日	7日	10日	
トリクロサン	河川水	2	0.01	110	—	100	—	79-100
	海水	2	0.01	—	110	—	70	
	海水(明所)	2	0.01	—	110	—	59	
	海水	2	0.01	100	—	71	—	
トリクロサンメチル	河川水	2	0.01	110	—	110	—	
	海水	2	0.01	99	—	79	—	
6-クロトリクロサンメチル	河川水	2	0.01	120	—	93	—	
	海水	2	0.01	110	—	89	—	
4-クロトリクロサンメチル	河川水	2	0.01	100	—	99	—	
	海水	2	0.01	110	—	89	—	
4-クロトリクロサン	河川水	2	0.01	100	—	89	—	
	海水	2	0.01	65	—	40	—	
6-クロトリクロサン	河川水	2	0.01	100	—	94	—	
	海水	2	0.01	99	—	110	—	
4,6-ジクロトリクロサンメチル	河川水	2	0.01	83	—	90	—	
	海水	2	0.01	100	—	85	—	
4,6-ジクロトリクロサン	河川水	2	0.01	94	—	92	—	
	海水	2	0.01	87	—	120	—	
ジプロフェン	海水	2	0.02	120	—	110	—	
ヘキサクロフェン	海水	2	0.02	110	—	190	—	



図9 海水を用いた保存性試験（Aは精製水（標準）、Bは誘導体化を行ってから保存、Cは保存後誘導体化。試料名末尾のbcは、b：褐色瓶中で保存、c：透明瓶中で保存 縦軸は、0日目を100%とした。）

〔その他の検討結果〕

〔前処理操作における留意点〕

海水に炭酸カリウムを添加すると、約1.6g程度加えたところで溶解せずに白濁しはじめ、5g添加すると図10の写真(A)に示す通り白濁する。さらに、無水酢酸を添加すると(B)のように白濁が薄くなり、10分後には透明になる。そこで図11に炭酸カリウム無添加（2試料）、1.6及び5g添加におけるアセチル化体の回収量を比較した。僅かに白濁が起こる程度の1.6g添加と完全に白濁する5g添加で回収量に関して大きな差は見られなかったため、炭酸カリウムの添加量は5gとすることとした。

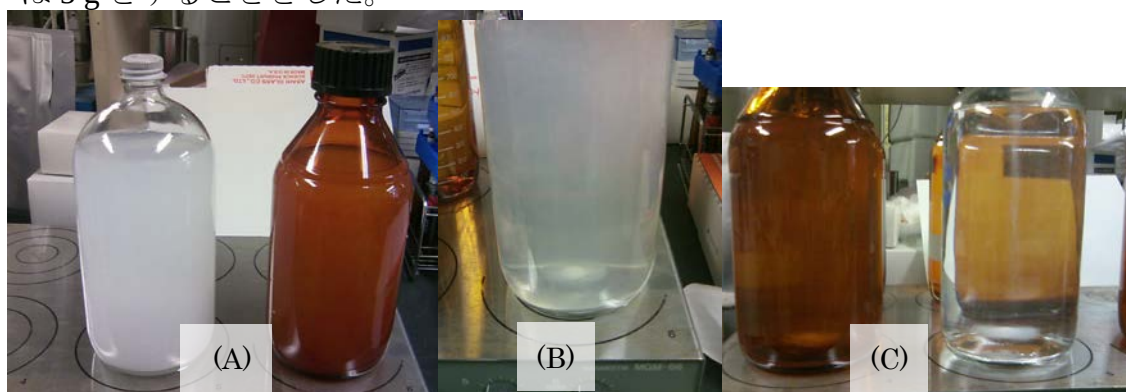


図10 海水試料の無水酢酸によるアセチル化

（写真(A)は、海水に炭酸カリウム5gを添加して白濁した様子。(B)は、そこへ無水酢酸10mLを添加して数分後。(C)は、さらに約10分後の様子。）

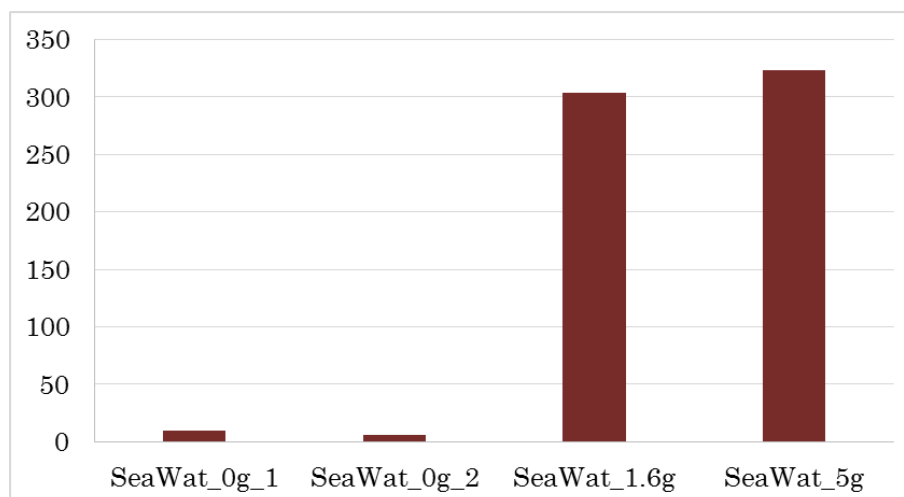


図 11 アセチル誘導体化に及ぼす炭酸カリウム添加量の影響
(縦軸は、トリクロサン回収量 (ng))

〔誘導体化の検討〕

誘導体化方法の検討を行った。シリル化、アセチル化について検討した結果、ピーク強度については、アセチル体と *t*-ブチルジメチルシリル体(TBDMS)は、ほぼ同程度の強度が得られたが、トリメチルシリル体(TMS)はこれらに比べてピーク強度が弱かった。TBDMS 体では、溶出時間が遅く、同族体の分析が困難になると考えられた。以上のことから、アセチル化が妥当ではないかと考えられた。以下に直接導入時 (図 12)、アセチル化 (図 13)、TMS 化及び TBDMS 化 (図 14) 時のクロマトグラムを示した。

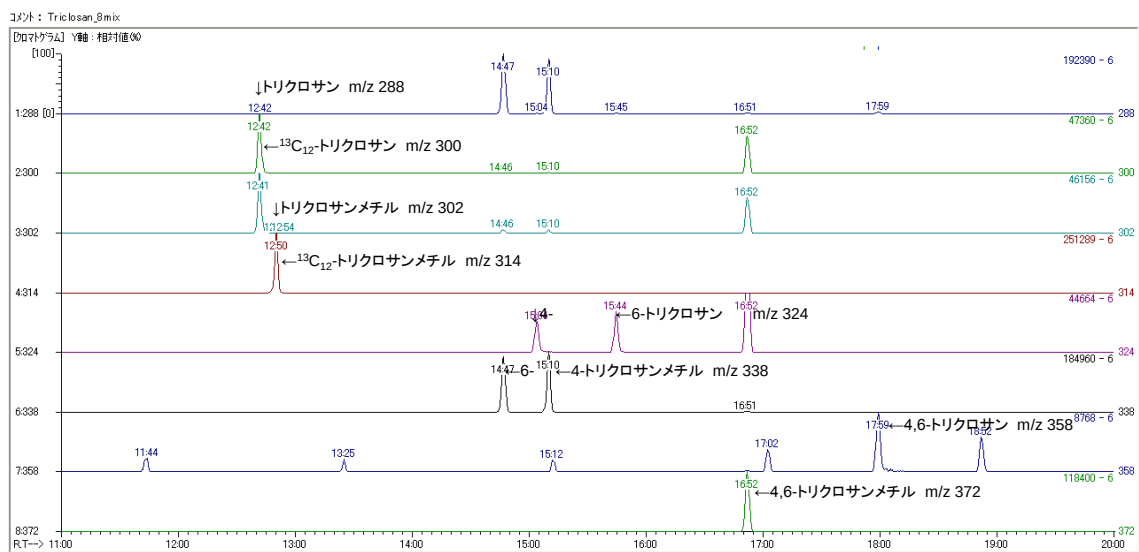


図 12 直接導入した場合のクロマトグラム

カラム : SLB-5ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m)

昇温条件 : 50°C (1 min, hold) – 30°C /min – 200°C – 5°C /min – 300°C (5 min, hold)

注入口温度 : 250°C

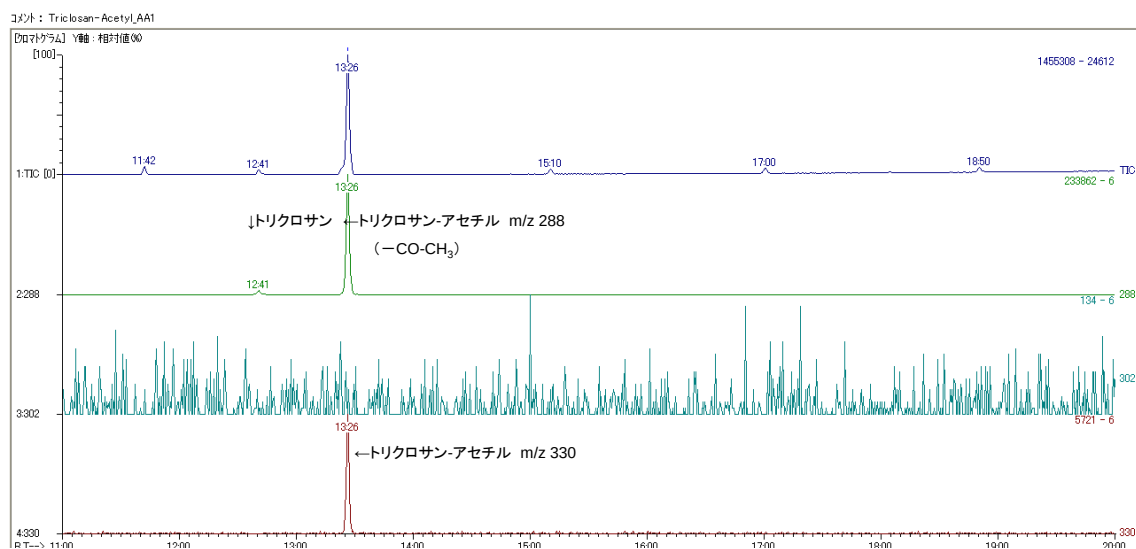


図 13 無水酢酸によるアセチル化した場合のクロマトグラム

カラム : SLB-5ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m)

昇温条件 : 50°C (1 min, hold) – 30°C /min – 200°C – 5°C /min – 300°C (5 min, hold)

注入口温度 : 250°C

→ メチル体と競合しない

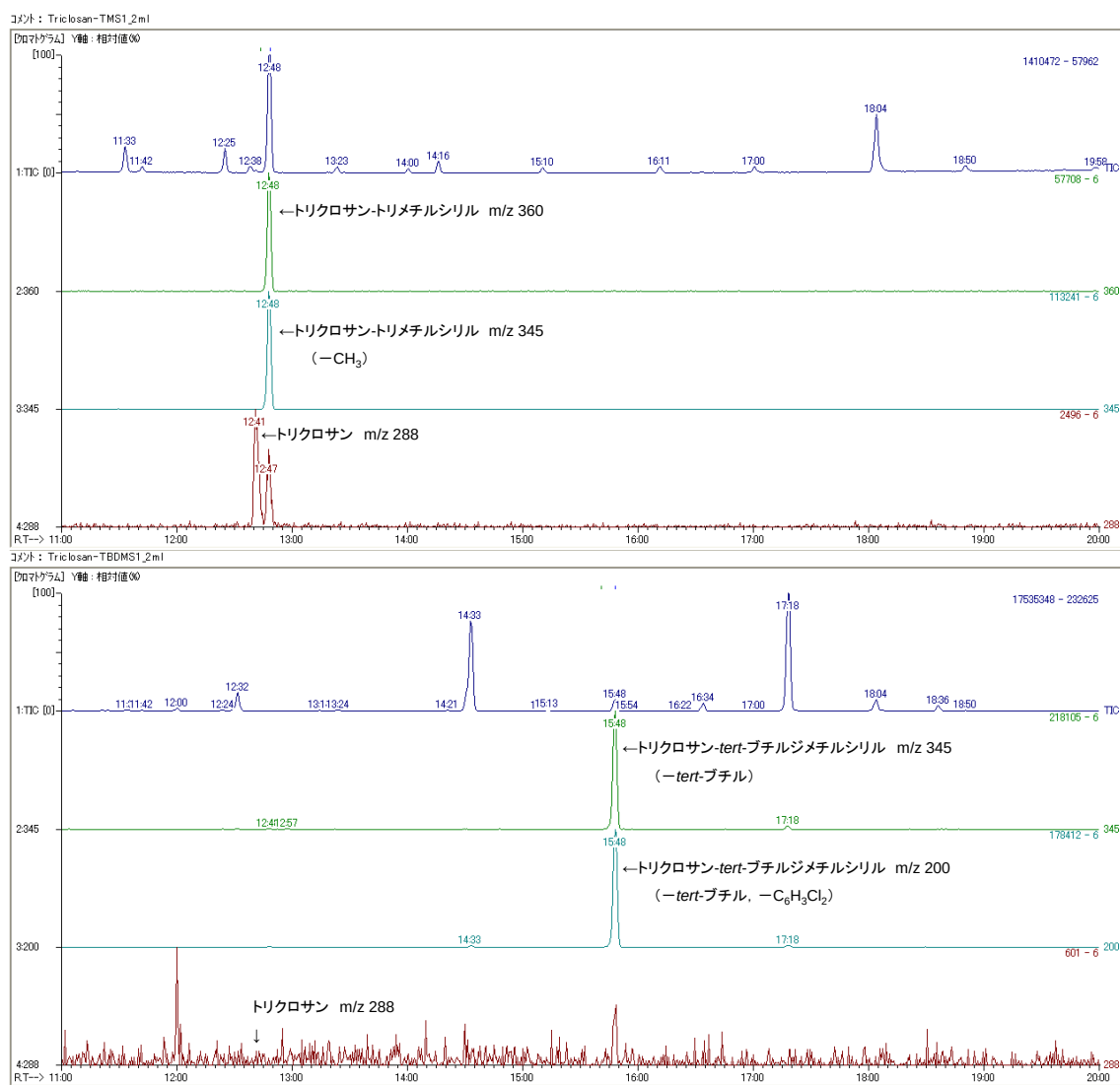


図 14 シリル化した場合のクロマトグラム

上段：トリメチルシリル化、 下段：tert-ブチルジメチルシリル化

カラム：SLB-5ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm)

昇温条件：50°C (1 min, hold) – 30°C /min – 200°C – 5°C /min – 300°C (5 min, hold)

注入口温度：250°C

→ メチル体と競合しない

[カラムクリーンアップの検討]

アセチル化後、液 - 液抽出液について C18 カラムによる吸着を行い、溶出後にシリカゲルカラムによるクリーンアップを試みたが、ピーク形状を比較したところ効果が見られなかった。同様にフロリジルカラムによるクリーンアップを試みたところ、一定の効果が得られる見込みがあったことから、クリーンアップ試験を行った。

図 15-1 は、Sep-Pak Plus フロリジル(910 mg)を用いて誘導体化後の溶出液をクリーンアップした時の溶出パターンである。約 1 mL でカラムに負荷後、ヘキサン 12 mL、ジエチルエーテル/ヘキサン(15:85) 28 mL で溶出させ、それぞれ 4 mL ずつ分取した。アセチル化体は、ジエチルエーテル/ヘキサン(15:85) -フラクションに、メチル化体はヘキサン-フラクションに主に溶出した。

次に、ヘキサン-フラクション 20 mL としてより詳細に分取したのが図 15-2 に示した結果である。4,6-トリクロサンがヘキサン-フラクションにも溶出するが、ヘキサン 12 mL でメチル化体が溶出することから、ヘキサン-フラクション(12 mL) をメチル化体分析用に、ジエチルエーテル/ヘキサン(15:85) -フラクション(12 mL)をアセチル化体分析用に、ジクロロメタン/ヘキサン(1:3) -フラクション(12 mL) を予備溶液とすることとした。

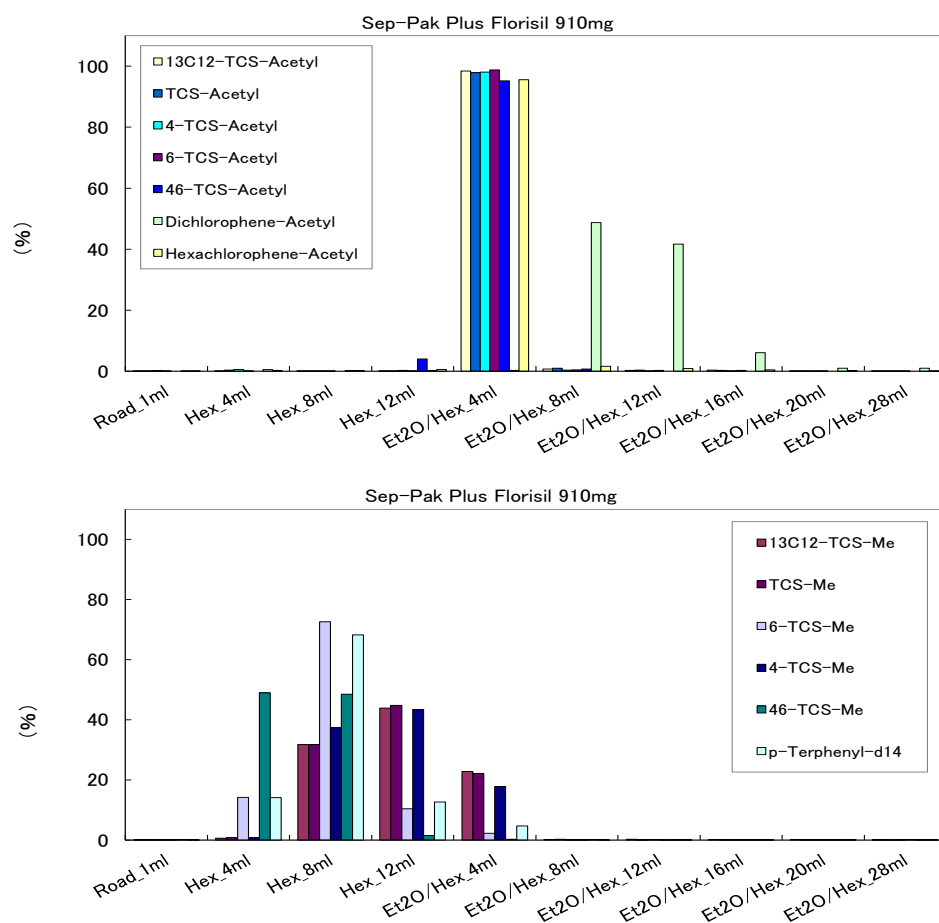


図 15-1 Sep-Pak Plus フロリジル(910 mg)の溶出パターン 1
上段：アセチル化体、 下段：メチル化体

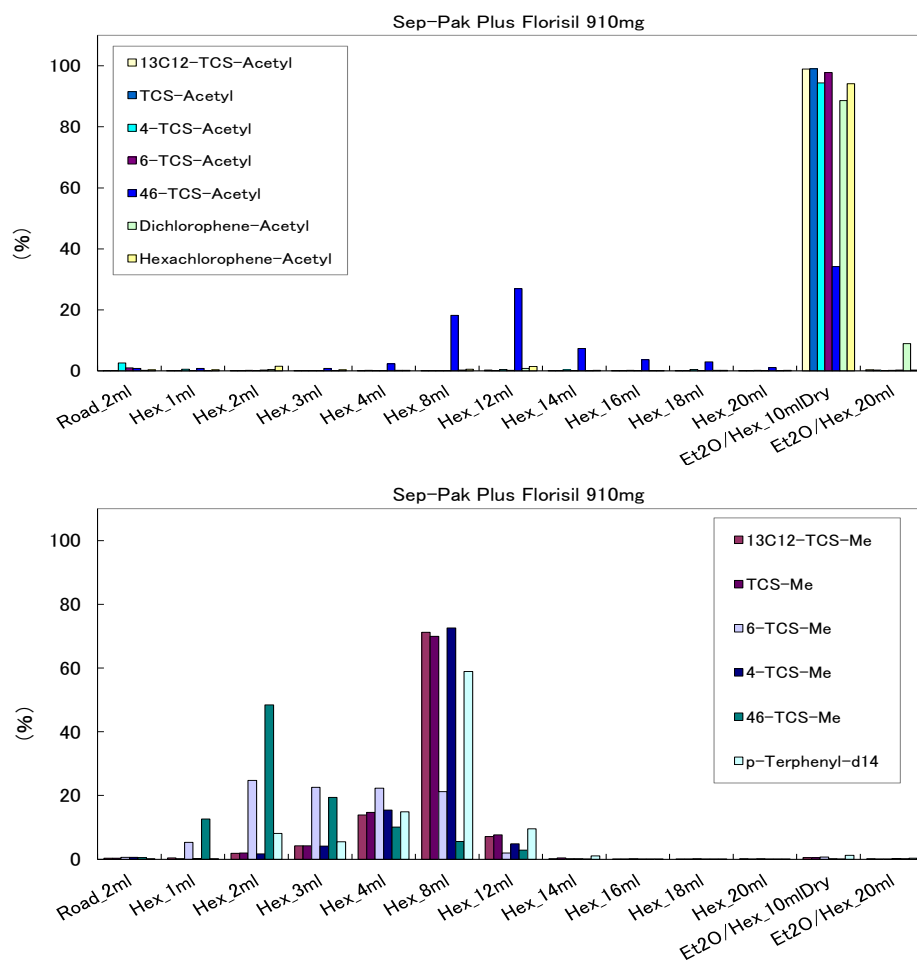


図 15-2 Sep-Pak Plus フロリジル(910 mg) の溶出パターン 2
上段：アセチル化体、 下段：メチル化体

〔環境試料の分析例〕

海水及び河川水を測定したところ、トリクロサンが海水中 0.23-2.2 ng/L、河川水中 0.18 ng/L 及び 1.1 ng/L、トリクロサンメチルが河川水中 0.75 ng/L、4-クロロトリクロサンが海水中 1.9 ng/L、6-クロロトリクロサンメチルが海水中 0.39-1.5 ng/L、河川水中 0.32 ng/L 及び 0.34 ng/L、及びジクロロフェンが海水中 3.2 ng/L 検出された。図 16 に海水試料測定例を示した。

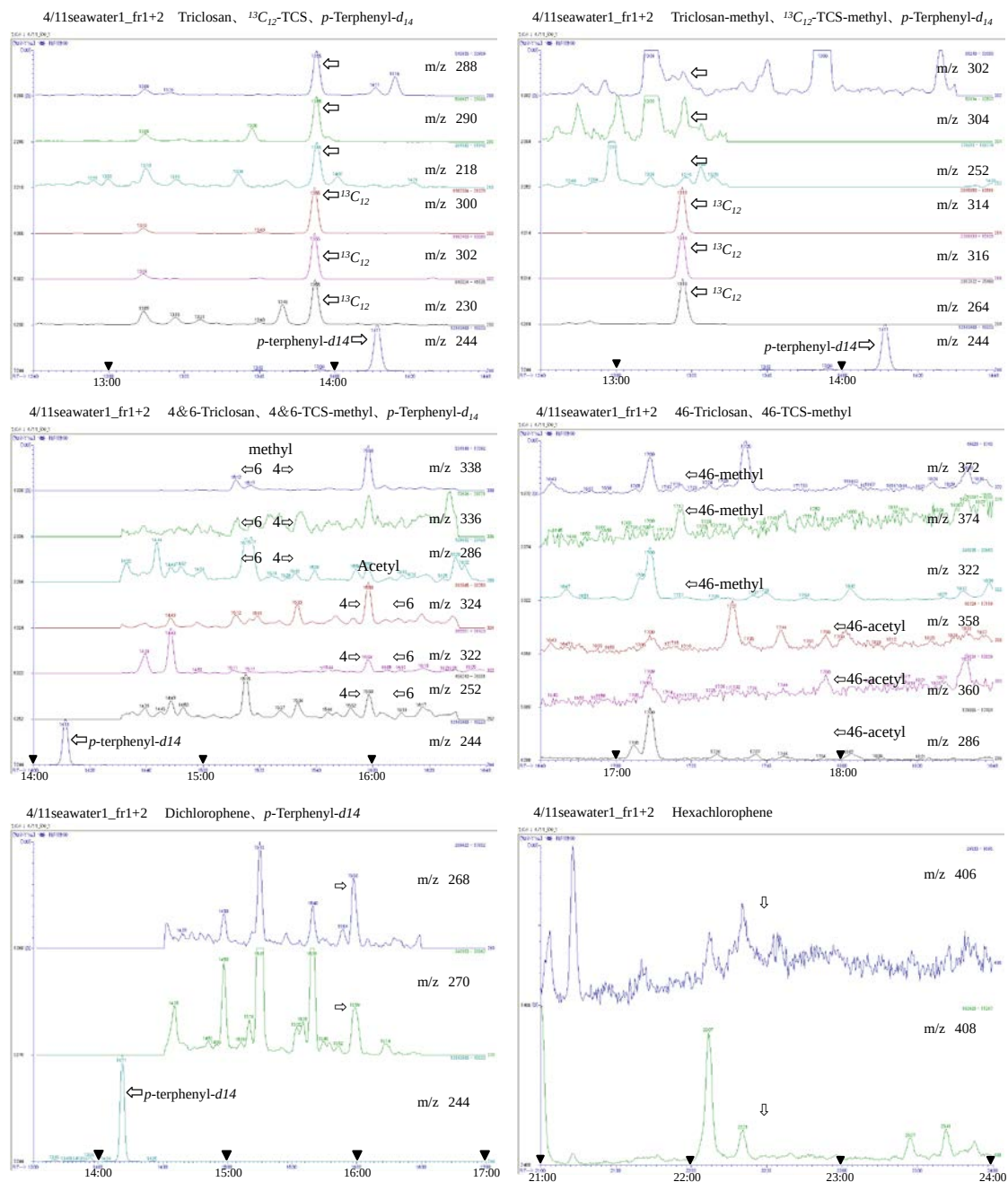


図 16 海水試料をアセチル化した場合のクロマトグラム
(フラクション 1 及び 2 混合)

カラム : SLB-5ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm)

昇温条件 : 75°C (2 min) $\rightarrow$ 25°C/min $\rightarrow$ 200°C (0 min) $\rightarrow$ 5°C/min $\rightarrow$ 300°C (5 min)

キャリアガス : 1.2 mL/min (定流量)

注入口温度 : 250°C

【評価】

MDL 試験の結果、海水試料の結果が要求感度の 0.2 ng/L を上回った。本法はサブ ppt オーダーの水試料中トリクロサンの定量が可能である。

【参考文献】

- 1) 倉田泰人:環境におけるフェノール類の分析, 埼玉県公害センター研究報告, **19**, 1-32 (1992)
- 2) 倉田泰人:底質試料中のフェノール類の直接アセチル化による定量, 埼玉県公害センター研究報告, **21**, 77-85 (1994)
- 3) 倉田泰人:水中のフェノール類の直接アセチル化による定量, 環境化学, **4**(1), 55- (1994)

【担当者連絡先】

所属先名称 : 公益財団法人 ひょうご環境創造協会

所属先住所 : 〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27

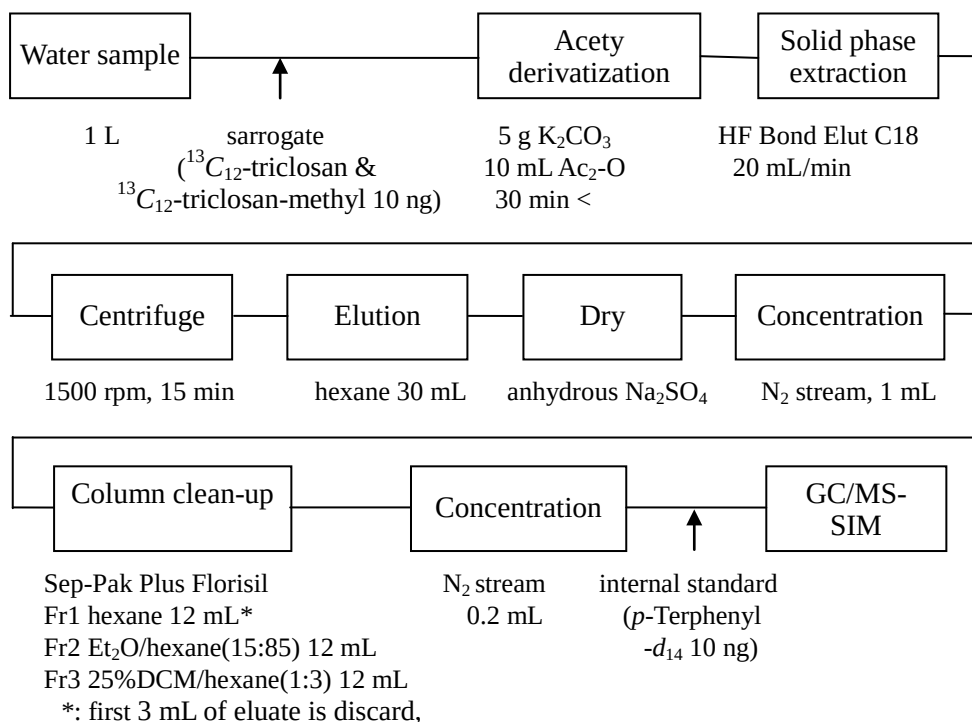
TEL : 078-735-6911、FAX : 078-735-7817

担当者名 : 松村 千里

E-mail : matsumura-c@hies-hyogo.jp

5-Chloro-2-(2',4'-dichlorophenoxy) phenol (Triclosan)

This method provides procedures for the determination of 5-Chloro-2-(2',4'-dichlorophenoxy) phenol (Triclosan) in water samples by gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM). A water sample (1.0 L) is spiked with a sarrogate ($^{13}\text{C}_{12}$ -triclosan and $^{13}\text{C}_{12}$ -triclosan-methyl, 10 ng each), and added 5 g of potassium carbonate and 10 mL of acetic anhydride. Acetyl derivatization is completed by mixing for 30 minutes. After reaction, a water sample is extracted by a C18 cartridge column (HF BOND ELUT C18 0.5 g). The cartridge is centrifuged at 1500 rpm for 10 min, then eluted with 30 mL of hexane. The eluate is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and concentrated to about 1 mL under the nitrogen stream. The concentrate is applied to a florisil cartridge column (Sep-Pak Plus florisil 0.61 g), and washed with 2 mL of hexane, at this time about 3 mL of eluate is discard, then eluted with 12 mL of hexane (fr.1), eluted with 12 mL of ether/hexane(15:85) (fr.2), and eluted with 12 mL of dichloromethane/hexane(1:3) (fr.3). Each eluate are concentrated to 0.2 mL under the nitrogen stream. Finally this concentrate are spiked with an internal standard (*p*-terphenyl- d_{14} , 5 or 10 ng), and measured by GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) is 0.12 ng/mL. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) is 0.24 and 0.64 ng/L, respectively. The average of recoveries (n=4) from 10 ng triclosan added water samples (river and sea water) was 100-110%, and the relative standard deviation was 5.27%. Using this method, the triclosan was detected range of 0.18-1.1 ng/L in the river and 0.23-2.2 ng/L in the sea water samples, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
5-クロロ-2-(2,4-ジ クロロフェノキ シ)-フェノール 5-Chloro-2- (2',4'-di-chloro phenoxy) phenol (Triclosan)	【水 質】 水質試料 1000 L サロゲート添加 (¹³C₁₂-トリクロサン 及び ¹³C₁₂-トリクロサンメチル 10 ng) アセチル 誘導体化 5 g 炭酸カリウム 10 mL 無水酢酸 30 分以上攪拌 固層抽出 HF Bond Elut C18 20 mL/min 遠心分離 1500 rpm, 15min 溶 出 ヘキサン 30 mL 乾 燥 無水硫酸ナトリウム 濃 縮 N₂ 気流下で 1 mL カラムクリー ンアップ Sep-Pak Plus Florisil Fr1 ヘキサン 12 mL Fr2 ジ エチルエーテル/ヘキサン(15:85)12 mL Fr3 ジ クロロメタン/ヘキサン(1:3)12 mL (*洗込みを含めた最初のヘキサン溶出 3 mL は捨てる) 濃 縮 N₂ 気流下で 0.2 mL 内標準添加 (<i>p</i>-Terphenyl -<i>d</i>₁₄ 10 ng) GC/MS- SIM 測定	分析原理： GC/MS-SIM-EI 検出下限値： 【水質】(ng/L) 0.77 分析条件： 機器 GC：HP6890 MS： JMS-Q1000GC カラム SLB-5ms 30 m × 0.25 mm×0.25 μm