

固相抽出による1,4-ジオキサンの分析法について

Determination Method for 1,4-Dioxane by Solid Phase Extraction

西岡 信浩 三好 益美 久保 正弘
Nobuhiro NISHIOKA Masumi MIYOSHI Masahiro KUBO

はじめに

1,4-ジオキサンは、樹脂等の溶剤やジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として添加されるなど非常に用途が広い¹⁾。しかし、IARC(世界がん研究機関)では、発がん性評価をグループ2Bに分類している。すなわち、動物に対する発がん性の明らかな証拠のあるグループに属している²⁾。

また、環境中での残留性も高いことから昭和62年より指定化学物質となっている。

環境庁の平成2～8年度指定化学物質等検討調査によれば水質での検出割合が60～70%と高く³⁾、高松港においても平成2年度から毎年底濃度(0.2～0.6ng/ml)ではあるが検出されている。

環境庁の指定化学物質等検討調査による1,4-ジオキサンの分析法は、活性炭をカラムに充填した濃縮装置を用いて、水試料を抽出している⁴⁾。しかし、この方法は準備にかなりの時間を費やすため、今回、迅速で簡便な方法として、活性炭カートリッジを用いることとし、数種の活性炭カートリッジについて検討を行ったので報告する。

調査方法

1. 試薬

- 1) 1,4-ジオキサン標準品：スペルコ製、2000mg/1メタノール溶液、1mlアンプル入り
- 2) 内部標準：C.I.L製の1,4-ジオキサン-d₈を使用した。
- 3) 固相抽出カートリッジ：ウォーターズ製の活性炭を充填したSep-Pak Plus AC-1、AC-2及びスペルコ製の Carboxen, ENVI-CARBを使用した。

- 4) 水：市販のペットボトル入りミネラルウォーター
- 5) その他の試薬：ジクロロメタン、アセトンは和光純薬製の残留農薬試験用を使用した。

2. 装置

GC/MS: 島津QP-5000

3. GC/MSの測定条件

1) GC/MS測定条件

カラム：PTE-5 0.25mm×30m 0.5μm

カラム温度：40°C(2min)-10°C/min-65°C

(0min)-40°C/min-150°C(0min)

注入口温度：150°C(スプリットレス)

キャリアーガス：He 35kPa

インターフェイス：230°C

イオン源温度：170°C

イオン化電流：60μA

イオン化電圧：70eV

4. 抽出操作

抽出方法は以下のとおり行った。固相カートリッジは、ジクロロメタン10ml、アセトン20ml、及び水40mlでコンディショニングした。水試料250mlをビーカーに取り、内部標準を0.5μg添加し、固相カートリッジに流速10ml/minで通水後、水10mlで洗浄し、窒素ガスで20分間パージし水分を除去した。更に、遠心分離(3000rpm, 5min)後、アセトン5mlで溶出し、窒素パージにて0.5mlとし、GC/MS(SIM)測定に供した。操作フローを下記に示す。

活性炭固相カートリッジ

- ↓ 10ml ジクロロメタン
- ↓ 20ml アセトン
- ↓ 40ml 水

検水250mlに内部標準を添加し、
固相カートリッジに10ml/minで通水

- ↓ 10ml 水洗浄
- ↓ 20分間通気 (乾燥)
- ↓ 遠心(3000rpm, 5min)
- ↓ 5ml アセトン溶出

溶出液 (N₂パージにて0.5mlとする)



GC/MS-SIM

5. 回収テスト

蒸留水250mlに1,4-ジオキサンの10 μg/mlアセトン溶液を100 μl 添加したもの (濃度 4 ng/ml) を試料として上記操作によりテストを行った。

結果及び考察

今回、SIM測定におけるターゲットイオン及びリファレンスイオン(m/z)は平成元年度化学物質分析法開発調査報告書⁴⁾を基に1,4-ジオキサンは、88.05, 58.05, 1,4-ジオキサン-d₈は96.10, 64.10を使用した。標準物質のSIMクロマトグラムを図1に示す。

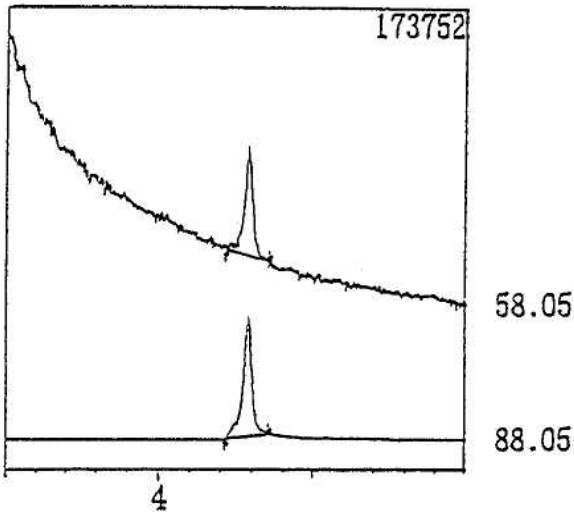


図1 標準物質のSIMクロマトグラム

また、溶出液中に水分が残っているとピークに影響を与えるため、抽出操作において、窒素ガスで20分間パージし水分を除去し、更に、遠心分離(3000rpm, 5min)を行い脱水を行った。

4種の活性炭カートリッジについて、上記、回収テスト要領に従い、抽出効率の検討を行った。その結果を表1に示す。1,4-ジオキサンの平均回収率は Sep-Pak Plus AC-1が58.0%, Sep-Pak Plus AC-2が 81.5%, Carboxenが57.6%であった。また、ENVI-CARBでは全く回収されなかった。したがって、Sep-Pak Plus AC-2が実用レベルであることがわかった。

表1 回収テスト結果

固相	AC-1	AC-2	Carboxen	ENVI-CARB
回収率 (%)	55.3	83.2	59.6	0
	61.6	81.2	58.3	0
	60.8	82.6	54.9	-
	54.6	79.1	-	-
AVG(%)	58.0	81.5	57.6	0
CV(%)	6.2	2.2	4.2	-

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の表示のある市販洗剤類から1,4-ジオキサンが検出されたという報告⁵⁾がある。

そこで、Sep-Pak Plus AC-2を用いて、上記の抽出操作により、市販洗剤類10銘柄について希釈水溶液を作成し分析を行った。その結果を表2に示す。

表2 市販洗剤中の1,4-ジオキサン濃度

銘柄	表示	濃度 (μg/ml)
台所用洗剤	A 界面活性剤 (24%), ポリオキシエチレンアルキルエーテル	1.94
	B 界面活性剤 (43%), ポリオキシエチレンアルキルエーテル	65.0
	C 界面活性剤 (37%), ポリオキシエチレンアルキルエーテル	30.5
	D 界面活性剤 (41%), ポリオキシエチレンアルキルエーテル	32.5
	E 界面活性剤 (44%), ポリオキシエチレンアルキルエーテル	ND
シャンプー	F ポリオキシエチレングリコールエーテル硫酸塩	76.8
	G ポリオキシエチレングリコールエーテル硫酸塩	12.5
	H ポリオキシエチレングリコールエーテル硫酸アンモニウム	24.3
	I ポリオキシエチレングリコールエーテル硫酸塩	4.42
	J ポリオキシエチレングリコールエーテル硫酸塩	15.1

ND値: 0.00008 μg/ml

ま と め

文 献

1,4-ジオキサン迅速分析法として、市販の活性炭固相カートリッジを用いた回収テスト、及び市販洗剤中の1,4-ジオキサン濃度分析を行い、次のことがわかった。

1. 4種類の活性炭について回収テストを行ったが、種類によってかなりの差があることがわかった。
2. 実用レベルの回収率が得られたのは、Sep-Pak Plus AC-2であった。
3. 今回試験したほとんどの台所用洗剤及びシャンプー等から1,4-ジオキサンが検出され、その濃度範囲は1.94~76.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

- 1) 萩原拓幸, 山本耕司, 角谷直哉 他: 第30回日本水環境学会年会講演集, 189(1996)
- 2) 安藤正典: 資源環境対策 34, 2, 75(1998)
- 3) 「平成9年度版化学物質と環境」: 環境庁環境保健部環境安全課
- 4) 「平成元年度化学物質分析法開発調査報告書」: 環境庁環境保健部保健調査室
- 5) 阿部明美: 第31回日本水環境学会年会講演集, 80(1997)