

要監視項目；エピクロロヒドリンの分析方法の検討について

Examination of Analysis of Monitoring Substances; Epichlorohydrin

砂古口 博文
Hirofumi SAKOGUCHI

要 旨

GC/MS(SIM)を用いて、水質試料における要監視項目；エピクロロヒドリンの公定法以外の分析方法を検討した。水質試料 250ml にサロゲート物質を添加し、流速 10ml/min で固相抽出(Sep-pak Plus AC-2)に供した。通水した固相カートリッジは、水洗浄後、通気乾燥を行い、ジクロロメタン 1ml を用いて、バックフラッシュ溶出法で溶出させた。得られたジクロロメタン溶液に無水硫酸ナトリウムを添加し、脱水乾燥させた。内部標準を添加後、パルスドスプリットレス注入法を用いて、GC/MS(SIM)に供した。

装置検出下限値 (IDL) の試料換算濃度、測定方法の検出下限値 (MDL)、測定方法の定量下限値 (MQL) はそれぞれ 2.61ng/ℓ, 6.82ng/ℓ, 17.5 ng/ℓ と算出され、公定法の精度を上回る分析法が確立できた。

キーワード：エピクロロヒドリン 要監視項目 固相抽出 パルスドスプリットレス

I はじめに

エピクロロヒドリンは、分子内にエポキシドとハロゲン化アルキルの両方の官能基を持つため、高い反応性を有し、エポキシ樹脂や界面活性剤、殺虫殺菌剤、医薬品等の様々な化学物質の原料となっている¹⁾。実際、その高い反応性のため、1990年、岐阜県において、不適切な取り扱いから爆発事故が発生している。また、高い反応性のため、生体内では、発がん等様々な異常の発現の原因となることが考えられるが、環境中では高い反応性のため速やかに分解するとされるため、全体としては、環境リスクは低いとされる¹⁾。

このエピクロロヒドリンは、環境基準を補完する項目として位置づけられている要監視項目に平成16年に追加され、その分析方法は、平成16年3月31日付け環水企発第040331003号及び環水土発第040331005号「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知)」の付表2において、パーリアンドトラップ-GC/MS法が指定された²⁾。

しかしながら、当センターで平成22年度に新たに整備したパーリアンドトラップ-GC/MS装置では、分析することができなかった。この原因究明および改善策等の措置は実施していない。

一方、要調査項目等調査マニュアルにおいては、ヘッドスペース-GC/MS法も記載されていた³⁾が、当センターが保有するヘッドスペース-GC/MS装置では、明らかに感度不足のため、指針値レベルの分析は不可能であった。

過去に実施したエピクロロヒドリンと同じく揮発性有

機化合物 (VOC) として分類されている 1,2-ジブromo-3-クロロプロパンの高感度分析⁴⁾⁵⁾と同様に、固相抽出-GC/MS法による分析方法を検討したので、ここに報告する。

II 方法

1 試薬

エピクロロヒドリン

関東化学製水質試験用メタノール溶液

エピクロロヒドリン-d₆

林純薬製環境分析用試薬【安定同位元素標識標準液】

アセトン溶液

p-ブromofluorobenzene

和光純薬製水質試験用メタノール溶液

アセトン

関東化学製ダイオキシン類分析用

メタノール

関東化学製水質試験用

ジクロロメタン

関東化学製ダイオキシン類分析用

硫酸ナトリウム(無水)

関東化学製残留農薬試験・PCB試験用

ブランク水

市販のミネラルウォーター、Volvic

2 固相カートリッジ

スチレンジビニルベンゼン共重合体

Waters製Sep-Pak Plus PS-2

ODS

Waters 製 Sep-Pak Plus tC₁₈

活性炭

Waters 製 Sep-Pak Plus AC-2

3 装置

固相抽出装置

Waters(倉橋技研)製 CHRATEC SPC10

GC/MS 装置

GC 部 : 島津製作所製 GC-2010

MS 部 : 島津製作所製 QP-2010

カラム : ジーエルサイエンス製アクアテック
(60m×0.25mm, 1.00 μm)

GC/MS 測定条件

昇温条件 : 40°C(2min)→10°C/min→200°C(0min)

注入法 : パルスドスプリットレス(200kPa, 1min)

注入口温度 : 200°C

キャリアーガス : He(1.0ml/min, 線速度一定モード)

注入量 : 2 μl

インターフェイス温度 : 200°C

イオン源温度 : 200°C

イオン化方式 : EI

イオン化電流 : 60 μA

イオン化電圧 : 70eV

測定モード : SIM

モニターイオン :

エピクロロヒドリン

m/z 57(定量用), *m/z* 62(確認用)

エピクロロヒドリン-*d*₆

m/z 62(定量用), *m/z* 65(確認用)

p-ブロモフルオロベンゼン

m/z 174(定量用), *m/z* 176(確認用)

4 分析方法の検討

分析方法の検討は、原則として、化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)⁶⁾に準拠して実施した。

III 結果及び考察

1 固相抽出条件

試料を固相抽出に供する際、1,4-ジオキサンと同時分析が可能になるかもしれないという期待を込めて、アセトンで溶出させることを前提に検討を行った。今回検討する固相カートリッジは、いずれも、Waters 製の Sep-Pak Plus PS-2, tC₁₈, AC-2 の3種類を選択した。どれもアセトン20mlと精製水20mlでコンディショニングを行った。精製水 1lにエピクロロヒドリンを 250ng 添加し、調製した水溶液を通水速度 10ml/min で通水した。各固相カートリッジを精製水 10mlで洗浄した後、30分間通気乾燥を行った。その後、1mlごとにアセトンで通常溶出及びバックフラッシュ溶出を行った。この結果を表1に示す。

その結果、Sep-Pak Plus PS-2での回収率は40%程度で、残りは固相から破過したものと考えられ、Sep-Pak Plus PS-2を使用する場合は、二連結以上して使用する必要があると考えられる。Sep-Pak Plus tC₁₈は、全くエピクロロヒドリンを捕集しないことが分かったが、逆に、1,4-ジオキサンの分析方法と同様、環境試料にエピクロロヒドリンの測定において妨害となるような物質が混入していた場合、その妨害物質を除去できる可能性のあることが分かった。Sep-Pak Plus AC-2では回収率は約100%であり、バックフラッシュ溶出を選択することで、1mlのアセトンで回収できることが分かった。

以上のことから、固相抽出は、Sep-Pak Plus AC-2を用い、アセトン 1mlでバックフラッシュ溶出を実施することに決定した。

2 装置検出下限値(IDL)

最終液量をアセトン 1mlと決定したので、化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)に従って、装置検出下限値(IDL)の測定及び算出を行った。得られたIDL値から、試料量は250mlと決定した。これらの結果を表2に示す。

表1 固相抽出条件の検討(溶出溶媒:アセトン)

固相種類	回収率 (%)					
	Sep-pak Plus PS-2		Sep-pak Plus tC ₁₈		Sep-pak Plus AC-2	
	通常	バックフラッシュ	通常	バックフラッシュ	通常	バックフラッシュ
溶出方法						
0-1ml	41	30	0	0	60	106
1-2ml	0	6	0	0	38	0
2-3ml	0	3	0	0	0	0
3-4ml	0	1	0	0	0	0
4-5ml	0	0	0	0	0	0
合計	41	40	0	0	98	106

3 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)

最終液量がアセトン 1mlと決定したので、化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)に従って、測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)の測定及び算出を試みた。しかしながら、固相カートリッジからの水分の混入により、妨害ピークの出現やピークずれ等が発生し、ピークの特性が困難になる事態に遭遇したため、溶出溶媒アセトンでの検討を断念した。

4 溶出溶媒の変更

水分が混入しても、水分の除去が容易なジクロロメタンに溶出溶媒を変更することにした。

Ⅲ-1の検討について、溶出溶媒をジクロロメタンに変更し、やり直したところ、ジクロロメタンで代替できることが明らかとなった。固相カートリッジ Sep-Pak Plus AC-2 のコンディショニングはジクロロメタン 50

表2 装置検出下限値(IDL)の算出(アセトン溶液)

対象物質名	エピクロロヒドリン
試料量 (ℓ)	0.25
最終液量 (ml)	1
注入液濃度 (ng/ml)	5
装置注入量 (μℓ)	2
IDL① (ng/ml)	5.11
IDL② (ng/ml)	4.76
IDL③ (ng/ml)	4.98
IDL④ (ng/ml)	4.76
IDL⑤ (ng/ml)	5.20
IDL⑥ (ng/ml)	5.23
IDL⑦ (ng/ml)	4.42
IDL⑧ (ng/ml)	4.52
IDL⑨ (ng/ml)	4.72
IDL⑩ (ng/ml)	5.37
平均値 (ng/ml)	4.92
標準偏差 (ng/ml)	0.293
IDL (ng/ml)*	1.14
IDL試料換算濃度 (ng/ℓ)	4.55
S/N比平均	10.6
CV (%)	5.94

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

表3 装置検出下限値(IDL)の算出(ジクロロメタン溶液)

対象物質名	エピクロロヒドリン
試料量 (ℓ)	0.25
最終液量 (ml)	1
注入液濃度 (ng/ml)	3
装置注入量 (μℓ)	2
IDL① (ng/ml)	2.82
IDL② (ng/ml)	2.94
IDL③ (ng/ml)	2.48
IDL④ (ng/ml)	3.04
IDL⑤ (ng/ml)	2.96
IDL⑥ (ng/ml)	2.72
IDL⑦ (ng/ml)	2.95
IDL⑧ (ng/ml)	3.00
IDL⑨ (ng/ml)	2.99
IDL⑩ (ng/ml)	2.87
平均値 (ng/ml)	2.88
標準偏差 (ng/ml)	0.168
IDL (ng/ml)*	0.652
IDL試料換算濃度 (ng/ℓ)	2.61
S/N比平均	10.1
CV (%)	5.82

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

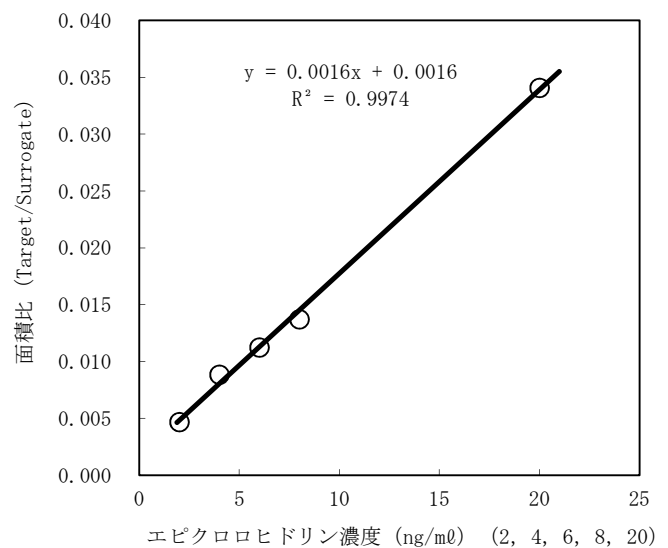
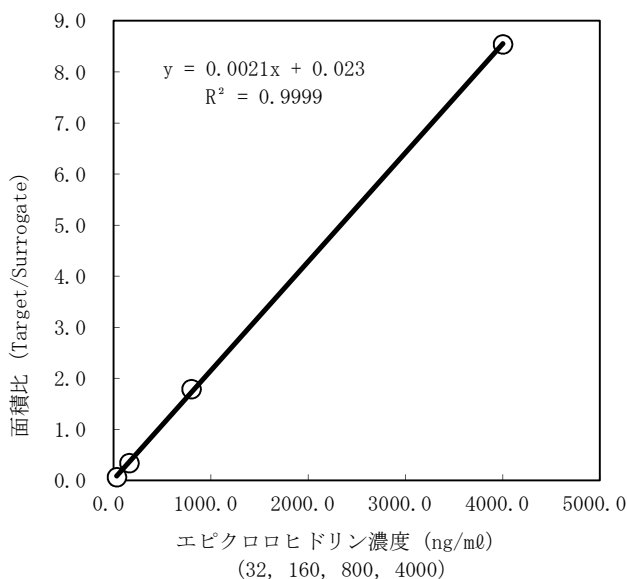


図1 検量線

mℓ、メタノール10mℓ、精製水10mℓとした。また、溶出液に混入してくる水分は、硫酸ナトリウム(無水)約0.3gの添加で十分であることが分かった。また、この検討中、GC/MSへの試料導入方法をスプリットレス法(パージ時間:1min)からパルスドスプリットレス法(パージ時間:1min)に変更したところ、ピーク形状の改善が見られたため、以降の検討はパルスドスプリットレス法で行うことにした。

圧力は、50kPa刻みで複数の圧力を試したところ、200kPaが最適であった。

表4 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)

対象物質名	エピクロロヒドリン
試料	河川水
試料量(ℓ)	0.25
標準添加量(ng)	3.125
試料換算濃度(ng/ℓ)	12.5
最終液量(mℓ)	1.00
注入液濃度(ng/mℓ)	3.125
装置注入量(μℓ)	2
操作ブランク	ピークなし
MDL無添加試料	ピークなし
MDL①(ng/ℓ)	12.5
MDL②(ng/ℓ)	15.6
MDL③(ng/ℓ)	11.9
MDL④(ng/ℓ)	13.3
MDL⑤(ng/ℓ)	10.4
MDL⑥(ng/ℓ)	14.3
MDL⑦(ng/ℓ)	14.4
平均値(ng/ℓ)	13.2
標準偏差(ng/ℓ)	1.75
MDL(ng/ℓ)*1	6.82
MQL(ng/ℓ)*2	17.5
CV(%)	13.3

*1: MDL = t(n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2

*2: MQL = σ_{n-1} × 10

溶出溶媒をジクロロメタンに変更したため、装置検出下限値(IDL)の測定及び算出をやり直した。その結果を表3に示す。また、検量線例を図1に示した。

5 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)

化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)に従って、測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)の測定及び算出を実施した。MDL測定用無添加試料には、県下で採取されたB類型相当の河川水を選択した。その結果を表4に示す。MDLは6.82ng/ℓ、MQLは17.5ng/ℓと算定された。この値は、要監視項目の指針値の1/10以下の値であり、公定法である平成16年3月31日付け環水企発第040331003号及び環水土発第040331005号「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知)」の付表2に掲載されているパージアンドトラップ-GC/MS法の定量下限値0.03μg/ℓを十分下回っている。

なお、サロゲート物質の回収率は、86.0~93.9%の範囲にあり、良好であった。

6 添加回収試験

県下で採取されたB類型相当の海水及び河川水、地下水に標準物質を添加し、低濃度添加回収試験を実施した。その結果を表5に示す。

エピクロロヒドリンの回収率は、どの試料についても70~120%の範囲内にあり、サロゲート物質回収率も50~120%の範囲内にあり、良好な結果であった。なお、今回使用した標準物質を添加していない環境試料からは、エピクロロヒドリンのピークを確認することはできなかった。

表5 添加回収試験結果

試料名	河川水(B類型相当)		海水(B類型相当)		地下水		
	試料量(mℓ)	サロゲート物質	試料量(mℓ)	サロゲート物質	試料量(mℓ)	サロゲート物質	
添加量(ng)	50	回収率(%)	50	回収率(%)	50	回収率(%)	
試験濃度(ng/ℓ)	200		200		200		
無添加試料	測定値(ng/ℓ)	ピークなし	89.9	ピークなし	91.6	ピークなし	96.0
添加回収試験①	測定値(ng/ℓ)	208	84.1	202	86.9	220	91.3
	回収率(%)	103.9		101.1		110.1	
添加回収試験②	測定値(ng/ℓ)	186	91.6	186	82.3	194	75.4
	回収率(%)	93.2		93.0		97.0	
添加回収試験③	測定値(ng/ℓ)	194	107.3	158	86.6	219	92.3
	回収率(%)	97.1		78.8		109.6	
添加回収試験平均	測定値(ng/ℓ)	196		182		211	
	回収率(%)	98.1		91.0		105.6	
標準偏差	(ng/ℓ)	10.9		22.6		14.8	
CV	(%)	5.55		12.4		7.02	

IV まとめ

要監視項目エピクロロヒドリンについて、当センターが保有する機器等では公定法通りの分析ができなかった。今回、固相抽出-GC/MS 法による分析を検討したところ、活性炭カートリッジカラムを用い、バックフラッシュ溶出を行い、さらに、GC/MS への試料導入にパルスドスプリットレス法を用いることで、公定法を上回る感度で分析することが可能となった。

通常、パルスドスプリットレス注入法では、検出感度は上がるものの、ピーク形状は悪くなることが多いが、今回の検討では、逆に、ピーク形状の改善につながった。

文献

- 1) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第1巻, 105-116, 2002.
- 2) 環境省環境管理局水環境部長: 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等についで(通知), 環水企発第 040331003 号及び環水土発第 040331005 号, 2004.
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課: 要調査項目等調査マニュアル(水質・底質・水生生物), 49-60, 2000.
- 4) 砂古口博文, 白井康子, 小山健, 片山正敏: 環境水中の 1, 2-ジブロモ-3-クロロプロパン (DBCP) の高感度分析の開発, 香川県環境研究センター所報, **25**, 32-37 (2000)
- 5) 砂古口博文: 環境水中の 1, 2-ジブロモ-3-クロロプロパン (DBCP) の高感度分析の開発, 日本公衆衛生学会雑誌, **48**(10;特別付録 第 60 回日本公衆衛生学会抄録集 香川), 881 (2001)
- 6) 環境省総合環境政策局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(平成 20 年度版), 平成 21 年 3 月, 2009

Abstract

An analytical method has been developed for monitoring substances; epichlorohydrin in water sample by gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM).

For a water sample, after adding a surrogate standard, 250 ml of sample water passed through the solid-phase extraction cartridge (Sep-pak Plus AC-2) conditioning at the flow rate of 10 ml/min. After passing the purified water through AC-2 column, the AC-2 column is dried by air purge. The extract is eluted with 1ml of dichloromethane by back-flash elution. The eluate is dehydrated with anhydrous sodium sulfate. After adding an internal standard, the dry eluate is measured by GC/MS-SIM using pulsed splitless injection.

The instrument detection limit (IDL), the method detection limit (MDL), and the method quantification limit (MQL) of water sample are 2.61ng/l, 6.82ng/l, and 17.5 ng/l.