固相抽出-GC/MSによる1,4-ジオキサンの 分析法と環境水への適用

安部 明美

神奈川県環境科学センター (〒254 神奈川県平塚市中原下宿842)

[平成 8 年10月11日受理]

Determination Method for 1,4-Dioxane in Water Samples by Solid Phase Extraction-GC/MS

Akemi ABE

Kanagawa Environmental Research Center
(842 Nakahara-shimajuku, Hiratsuka, Kanagawa 254)

[Received October 11, 1996]

Summary

1,4-Dioxane has been frequently detected in river water, and particularly in ground water polluted by volatile halogenated hydrocarbons. However conventional determination method was not suitable for analyzing many samples due to the complexities and difficulties in extraction procedures. In this study, the application of solid phase extraction was investigated in order to simplify a preconcentration procedure. Water samples were passed through activated carbon cartridge and styrene divinyl benzene polymer cartridge connected in a series, and 1,4-dioxane on activated carbon cartridge was desorbed with 1ml of acetone. The desorbed solution was directly subjected to GC/MS without loss of 1,4-dioxane during concentration procedure, hence rapid and sensitive determination of 1,4-dioxane in water sample became possible. Detection limit was $0.1 \mu\text{g}/\ell$. This method was applied to the analysis of real samples, and the results were $\text{nd}-16 \mu\text{g}/\ell$ for river samples from 10 sites in six rivers, $0.3-0.9 \mu\text{g}/\ell$ for coastal seawater, $\text{nd}-79 \mu\text{g}/\ell$ for ground water and $0.2-1.5 \mu\text{g}/\ell$ for tap water from 6 Cities in Kanagawa Prefecture in Japan from 1995 to 1996. This method was useful to elucidate the sources and diffusion mechanism in an aquatic environment.

Key words: capillary column GC/MS, 1,4-dioxane, solid phase extraction, environmental water sample

1. はじめに

1,4-ジオキサンは溶剤や1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として用いられてきたが、世界がん研究機関(IARC)が動物に対する発がん性を2Bにランクする等、その毒

性が指摘されている。環境庁は「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」に基づき、1,4-ジオキサンを昭和62年に指定化学物質とし、製造・輸入の届出を義務づけている。日本での生産量はここ数年、年間7,000t程度で推移していたが、平成6年度には4,650tとやや

減少する兆しが見られた¹⁾。

環境庁が平成元年度から全国30数地点の河川、湖沼及び海域で行っている指定化学物質等検討調査では、水質での検出割合が高く、既に汚染が広範囲に及んでいることが認められている²⁾。環境水中の1,4-ジオキサンの分析は水からの効率的な抽出・濃縮が困難で、従来、活性炭カラム吸着-GC/MS法³⁾、改良型ディーンスターク濃縮-GC/MS法⁴⁾等が用いられてきた。しかし、これらの方法は特殊な器具を必要とし、操作が煩雑で水試料を多数処理するには必ずしも適当ではなく、回収率も十分でなかった。

本研究では、1,4-ジオキサンの抽出・濃縮に固相抽出を用い、少量の水試料を用いて短時間に効率良く前処理を行いGC/MSで定量する迅速で簡便な方法を開発したので報告する。また、本分析法を神奈川県内の河川水、海水、地下水、水道水等に適用し、本方法の有効性を確認した。

2. 実験方法

2. 1 試薬

1,4-ジオキサン標準品：スベルコ製、2000mg/ℓ メタノール溶液、1 ml アンプル入り。1,4-ジオキサン-d8：シー・アイ・エル(株)製、1 g アンプル入り。ジクロロメタン、アセトン、メタノール：残留農薬試験用(1000倍濃縮保証品)。塩化ナトリウム：残留農薬試験用。水：市販のペットボトル入りミネラルウォーター。

2. 2 標準溶液の調製

1,4-ジオキサン標準品(2000mg/ℓ、メタノール溶液)はメタノールで希釈して10mg/ℓ 溶液としたもの、1,4-ジオキサン-d8はメタノールで1000mg/ℓ 溶液を調製後、さらにメタノールで希釈して10mg/ℓ 液としたものを、各々褐色アンプルに封入して保存し、検量線用の標準原液として用いた。

標準液は1,4-ジオキサン標準原液の段階的希釈溶液(0～1 mg/ℓ)に1,4-ジオキサン-d8を各0.5mg/ℓ となるように添加して調製した。なお、この標準液の調製にはアセトンを用いた。

別に、水試料へのサロゲート添加用及び標準添加回収試験用として、1000mg/ℓ メタノール溶液を水で希釈してそれぞれ100mg/ℓ 水溶液を調製し、各々褐色アンプルに封入して保存した。

2. 3 装置及び器具

GC/MSはヒューレットパッカード社製の6890型GC-5972A型MSDシステムを用いた。

固相抽出装置はウォーターズ社製の加圧式固相抽出用定量ポンプ(コンセントレーター)を用い、固相カー

トリッジはウォーターズ社製活性炭カートリッジ(AC-1)及びスチレンジビニルベンゼンポリマーカートリッジ(PS-2)を用いた。

2. 4 分析方法

2. 4. 1 抽出・濃縮

水試料からの1,4-ジオキサンの抽出・濃縮操作の概要をFig. 1に示す。固相カートリッジは使用直前に、AC-1とPS-2を直列に接続し、PS-2側からジクロロメタン10ml、アセトン20ml及び水40mlを逐次通してコンディショニングした。水試料(100mlまたは200ml)をビーカーに取り、100mlあたり3gの塩化ナトリウムとサロゲートとして0.5μgの1,4-ジオキサン-d8を添加して軽く攪拌した。この試料を予めコンディショニングした固相カートリッジにPS-2側から流速10ml/minで通水した。通水後、AC-1を取り外して水10mlで洗浄し、窒素ガス2 kg/cm²で約20分バージして水分を除去した。AC-1からの1,4-ジオキサンの脱離はアセトンを約1 ml/minの流速で通水方向とは逆向きに通液して行った。アセトン脱離液1 mlを得、GC/MS測定に供した。

2. 4. 2 GC/MS測定

1,4-ジオキサンの定量は、GC/MS-SIM法で1,4-ジオキサン-d8を内部標準とした3点検量線法によって行った。カラムはAquaticまたはHP-624を用いた。WAX系カラムも適しているが、本分析法では低沸点有機化合物の分析と共通に使用でき、比較的水分に強い上記カラムを採用した。GC/MS測定条件をTable 1に示す。

3. 結果及び考察

3. 1 通水量の検討

試料通水量は、Fig. 1に示すカートリッジの下流側にさらにAC-1を直列に連結し、100ml通水毎にこのカートリッジを交換して1,4-ジオキサンのこのカートリッジへの破過量を測定することによって求めた。結果をFig. 2に示す。横軸は試料通水量、縦軸は試料通水量100mlごとの破過量から求めた平均破過濃度Cの試料濃度C₀に対する割合であるが、濃度Cが試料濃度C₀の10%を超えない限界通水量は、図から分かるように試料濃度にかかわらず200mlであった。従って、本分析法では試料通水量を、試料濃度に応じて100ml(必要があれば希釈して)または200mlとした。

3. 2 脱離溶媒の種類と溶媒量の検討

AC-1からの脱離に用いる溶媒は、アセトン、ジクロロメタン、メタノール共に良好な回収率を与えた。但し、メタノールではピーク形状が不良であった。脱離溶媒としてアセトンを使用した場合の脱離液量ごとの回収率を

Fig. 1 Extraction procedures of 1,4-dioxane from water samples

Fig. 2 Break through point

Table 1 GC/MS conditions for determining 1,4-dioxane

Column	① Aquatic (G.L.Science) 60m, 0.25mm i.d., 1 μm film ② HP-624 (Hewlett Packard) 60m, 0.32mm i.d., 1.8 μm film
Operating condition	① temperature programmed from 45 °C (1min) to 200 °C at the rate of 10 °C / min ② temperature programmed from 45 °C (1min) to 220 °C at the rate of 7 °C / min injector 200 °C
Injection method	splitless
Carrier gas	Helium, column head pressure ① 19 psi, ② 4.7psi
Monitor ion (m/z)	88, 58, 96, 64

Table 2 Recoveries (%) in each volume of desorbed acetone

Added (μg)	Sample volume (ml)	Recovery in desorbed solution (%)			
		0-0.5ml	0.5-1ml	1-2ml	2-3ml
0.2	200	65 /78 ^{a)}	0 /2.5	0 /0	0 /0
2.0	200	62 /73	1.8 /2.4	0 /0	0 /0
10	100	70 /70	2.0 /5.9	0 /0.5	0 /0

a) Forward desorption /Backward desorption

Table 2 に示す。表から分かるように、通液方向は逆方向とした方が回収率はやや良好で、脱離液 1 ml までに 75%～81% が回収された。この結果、脱離液の濃縮操作を省略することが可能となり、分析を迅速化すると同時に濃縮操作によるロスを防ぐことができた。

なお、脱離液中に水分が残っているとピークが割れる等、形状が悪くなり定量結果に影響を与える。従って、

脱離操作に先立って行う AC-1 の窒素パージは、カートリッジの側面に気化熱で付着した水滴が乾燥するくらいまで (約 20 分) 行う必要がある。

3. 3 塩化ナトリウム添加の影響

本分析法では、海水以外の試料には 100 ml あたり 3 g の塩化ナトリウムを添加して塩濃度を一定とした。これ

は本方法を1,4-ジオキサン以外の化学物質の分析に応用する可能性を念頭に置いたためである。しかし、1,4-ジオキサンのみの分析であれば、Table 3 に示したとおり、塩化ナトリウムは添加しなくても定量値には影響がなかった。

3. 4 添加回収試験と検出下限値

検量線は原点を通る直線となり、この検量線を用いて0.02mg/ℓの標準液を定量したところ、S/N比10以上のピークが得られ、再現性良く (n=4, 標準偏差ゼロ) 検出することが可能であった。

次に、水200mlに1,4-ジオキサン0.02μg, 0.06μg, 0.5μg, 1μg及び1,4-ジオキサン-d8を各0.5μg添加し、回収試験を行った。Table 4 に示すとおり、各濃度において内部標準法で求めた平均回収率は、125%, 133%, 103%及び104%であった。検出下限値付近の低濃度では若干高めであったもののこの濃度レベルの回収率としてはほぼ満足できる結果と考えられた。このとき

Table 3 Effect of addition of NaCl

NaCl (%)	Recovery (%)			Mean
	1	2	3	
0	80	76	78	78
3	82	84	76	81

Sample: 200 ml water added 0.5μg 1,4-dioxane

絶対検量線法で計算した回収率はそれぞれ100%, 107%, 89%及び76%と良好であったが、相対標準偏差RSDが内部標準法に比較して大きく、再現性の点で内部標準法が優れていた。

低濃度添加回収試験の結果から、環境庁の定めた統計的手法⁵⁾を用いて求めた検出下限値は0.07μg/ℓであったので、指定化学物質等検討調査で採用している検出下限値0.1μg/ℓを十分クリアすることが判明した。

3. 5 環境水への適用

Kadokamiら³⁾は、活性炭カラム吸着法において、ODSカートリッジを直列に連結した活性炭カラム (内径5mm, 長さ40cm) を使用している。これは試料水中の疎水性の共存物質を予め吸着除去し、活性炭カラムの吸着能力を保持するためである。本研究では、本分析法を多成分同時抽出法として応用する可能性を考え、ODSカートリッジの代わりに、農薬等の固相抽出に用いられ抽出効率の良好な⁶⁾ PS-2カートリッジを採用した。PS-2使用の効果を調べるため、PS-2ありとなしの場合にpH無調整とpH3.5の両条件下で、1,4-ジオキサン濃度4.5μg/ℓの河川水200mlを用いて添加回収試験を行った結果をTable 5 に示す。PS-2の有無及びpHは回収率に大きな影響を与えなかったが、低濃度ではPS-2ありの方が若干回収率が良好であった。また、河川水等ではPS-2に着色成分が吸着するのが認められた。従って、1,4-ジオキサンのみを分析する場合には、水道水、

Table 4 Overall recoveries (%) of 1,4-dioxane from water samples by the internal/external standard method

Added (μg)	Found (μg)	RSD	Recovery (%)
0.02	0.025 / 0.02	0.23 / 0.23	125 / 100
0.06	0.08 / 0.065	0 / 0.13	133 / 107
0.5	0.51 / 0.46	0.016 / 0.13	103 / 89
1.0	1.03 / 0.76	0.004 / 0.16	104 / 76

Sample: 200 ml water, n=4 for each concentration

Table 5 Overall recoveries (%) of 1,4-dioxane from river water with or without PS-2 at neutral and pH 3.5

	Added (μg)	Recovery (%)	
		Neutral	pH3.5
with PS-2	0.1	114 / 67	104 / 49
	1.0	101 / 90	106 / 68
without PS-2	0.1	84 / 175	94 / 182
	1.0	101 / 62	103 / 65

Sample: 200 ml river water, 4.5μg/L

Recovery was calculated by the internal / external standard method

地下水等の清澄な試料ではPS-2は使用しなくてもよいが、河川水等ではPS-2を併用の方がよいと考えられた。また、実試料では絶対検量線法による定量は回収率のばらつきが大きく、内部標準法の必要性が確認された。

本分析法を1995年から1996年にかけて神奈川県内で採取した河川水 (n=19)、海水 (n=3)、地下水 (n=25) 及び水道水 (n=12) に適用して得た結果を Table 6 に示す。検出された地点の割合は、河川水 9/10、海水 3/3、地下水 23/25、水道水 6/6 で、検出された検体数の割合も、河川水 18/19、海水 3/3、地下水 23/25、水道水 12/12 といずれも高く、ごく少数の例外を除いてほとんどの試料から検出された。検出濃度範囲は、河川水 nd~16 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、海水 0.3~0.9 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、地下水 nd~79 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、水道水 0.2~1.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ で、このときサロゲートとして添加した1,4-ジオキサン-d8の回収率は、それぞれ61~100%, 80~84%, 76~87%, 65~96%であった。サロゲート回収率のばらつきに試料水の種類による傾向は認められず、試料水のマトリックスの違いよりは、カートリッジの個体差、通水時のコンディション及び脱離液量の誤差等を反映していると考えられた。サロゲート添加-内部標準法は、これらの影響に加えてGC/MSへの注入量や機器の感度を補正することができ有効であった。

さらに、一部の試料については、1,4-ジオキサンのマススペクトルを確認した。Fig. 3 に河川水試料の代表的なSIMクロマトグラムを示すが、クロマトグラム上の妨害は認められなかった。以上の結果から、本方法が環境水の分析法として十分に実用性があることが示された。

4. おわりに

固相抽出-GC/MS法を用いた水試料中の1,4-ジオキサンの分析法を検討して次の結果を得た。

- 1) 試料通水量及びアセトン脱離液量等の固相抽出条件を最適化することによって水試料中の1,4-ジオキサンを感度よく迅速に分析する方法を示した。
- 2) 開発した方法を神奈川県内の河川水、海水、地下水、水道水等に適用した結果、本分析法の有効性

Table 6 Analytical results of environmental water samples

Sample	Detected frequency		Detected range($\mu\text{g}/\text{L}$)
	/sites	/samples	
River water	9 / 10	18 / 19	nd - 16
Coastal seas	3 / 3	3 / 3	0.3 - 0.9
Ground water	23 / 25	23 / 25	nd - 79
Tap water	6 / 6	12 / 12	0.2 - 1.5

nd: <0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$

Fig. 3 Typical SIM chromatograms of river water sample

が確認された。

1,4-ジオキサンは水源を汚染すると、その物性から除去がかなり困難となることが予想される。そこで、迅速かつ簡易な本分析法を用いて、環境中濃度のきめ細かな監視・管理を行うことが求められると共に、汚染原因及び拡散機構の解明を行うことが必要である。

要 約

1,4-ジオキサンは河川水、特に汚染された地下水でしばしば検出されている。しかし、従来の方法では水試料からの抽出が煩雑で試料を多数処理するには適していなかった。本研究では、抽出操作を簡易化するため、固相抽出法を適用した。即ち、スチレンジビニルベンゼンポリマーカートリッジと活性炭カートリッジを連結したものに試料水100mlまたは200mlを通水し、活性炭カートリッジから1,4-ジオキサンを1mlのアセトンで脱離した。脱離液を濃縮することなく直接GC/MS分析を行うことにより、検出下限値0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ と感度よく、迅速に分析することができた。本方法を、1995年から1996年にかけて神奈川県内で採取した環境水に適用した結果、河川水でnd~16 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、海水で0.3~0.9 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、地下水でnd~79 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、水道水で0.2~1.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ が検出され、本分析法の有効性が示された。

文 献

- 1) 12996の化学商品：化学工業日報社，pp713 (1996)
- 2) 環境庁環境保健部環境安全課：指定化学物質等検討調査の概要，pp159-182，平成7年度版「化学物質と環境」(1995)
- 3) Kadokami, K., Koga, M. and Otsuka, A.: Gas Chromatography/ Mass Spectrometric Determination of Traces of Hydrophilic and Volatile Organic Compounds in Water after Preconcentration with Activated Carbon, *Anal. Sci.*, **6**, 843-849 (1990)
- 4) 鶴川昌弘，宮野啓一，布浦雅子，桐山晴光：水中有機物質の検索に関する研究，大阪府立公衛研所報，**28**，89-100 (1990)
- 5) 環境庁環境保健部保健調査室：検出限界及び定量限界の算出方法，pp186-191，「化学物質分析法開発マニュアル」(1987)
- 6) 環境化学研究会：環境水質分析法マニュアル，pp313-325 (1993)