

新規制物質 1,4-ジオキサンの固相抽出及びヘッドスペース分析法の検討

小川千春 小林貴司

公共用水域及び地下水中 1,4-ジオキサン分析の公定法である固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法の導入に係る基礎的検討を行った。その結果、精度良く分析するために、活性炭カラム 2 本とも抽出を行うこと、適度な窒素吹きつけ濃縮を行うことが必要であった。また、廃水や地下水などの実試料について、固相抽出法とヘッドスペース法での定量値を比較したところ、ヘッドスペース法の定量下限値（0.05 mg/L）以上の濃度での 2 法の定量値は良く一致しており、排水試料の分析方法としてヘッドスペース法は十分適用できる方法と考えられた。

1. はじめに

1,4-ジオキサンは、環境中で分解しにくく、非常に水に溶けやすい¹⁾化学物質である。そのため、汚水の一般的な処理法である活性汚泥法や凝集沈殿法では除去効果が低く^{2,3)}、環境中での広範囲な残存状況が報告⁴⁾されるなど、生態系への悪影響が懸念されている。人に対する毒性としても、発がん性が疑われている⁵⁾ことから、平成 21 年 11 月に公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準に 1,4-ジオキサンが追加された^{6,7)}。

この 1,4-ジオキサンの公定分析法は、固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法（固相抽出法）であり、水に溶けやすい 1,4-ジオキサンを精度良く回収するために、吸着力の強い活性炭を二段連結で使う特殊な方法である。さらに 1,4-ジオキサンは揮発性物質でもあり、揮散による損失にも注意を払う必要がある。そこで、公共用水域及び地下水中の 1,4-ジオキサンを精度よく分析するため、活性炭による固相抽出法についての基礎的な検討を行った。

また、1,4-ジオキサンは排水基準への追加も検討されており、基準値は環境基準（0.05 mg/L）の 10 倍値（0.5 mg/L）となる見込みである。分析方法として、前処理操作の簡便なヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法（ヘッドスペース法）も採用される可能性があるため⁸⁾、固相抽出法とヘッドスペース法での定量値を比較したので併せて報告する。

2. 方法

2.1 試薬の調製

メタノールは関東化学製水質試験用、アセトンは和光純薬製残留農薬・PCB 試験用（5000 倍濃縮保証品）、水はザルトリウス製 arium 611UV 超純水製造装置で製造した超純水を使用した。

添加回収試験に用いる 1000 mg/L 1,4-ジオキサン水溶液及びサロゲートとして用いる 1000 mg/L 1,4-ジオキサン-d₈ 水溶液の調製にはスペルコ製 neat を使用した。

測定感度補正のための内標準（シリンジスパイク）として用いる 1000 mg/L 4-ブロモフルオロベンゼン メタノール溶液の調製にはスペルコ製 25000 µg/mL 4-ブロモフルオロベンゼン メタノール溶液を使用した。

検量線用標準液として用いる 0.1, 0.2, 0.5, 1, 10, 100 mg/L 1,4-ジオキサン アセトン溶液の調製にはスペルコ製 1000 µg/mL 1,4-ジオキサンメタノール溶液を使用し、それぞれに 1,4-ジオキサン-d₈ と 4-ブロモフルオロベンゼンを 2 mg/L となるよう添加した。

2.2 装置

固相抽出装置は Waters 製 Sep-Pak Concentrator を使用した。活性炭カラムはジーエルサイエンス製 GL-Pak 活性炭 Jr. 400 mg を、妨害成分除去用カラムはジーエルサイエンス製 InertSep mini RP-1 を用い、いずれもアセトンと水でコンディショニングしてから使用した。濃縮管はジーエルサイエンス製 GL-SPE 濃縮管 0.5 mL & 1.0 mL メスを使用した。

測定には J&W 製キャピラリーカラム DB-624 (内径 0.32 mm, 長さ 60 m, 膜厚 1.8 μ m) を取り付けた島津製ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) GCMS-QP5000 を使用した。

ヘッドスペースオートサンプラーはパーキンエルマー製 TurboMatrix HS-40 を使用した。

2.3 分析方法

固相抽出法における試料水の前処理手順を図 1 に示した。試料水 200 mL にサロゲート溶液 10 μ L を添加後、妨害成分除去用 SDB カラムと活性炭カラム 2 本を直列に接続したものに毎分 10 mL で通水した。水 10 mL で洗浄後、活性炭カラムをそれぞれ 30 分間の吸引により脱水した。活性炭カラムからアセトン 5 mL のバックフラッシュにより得られた溶出液に室温 (25 $^{\circ}$ C) で流速 300 mL/min の窒素を吹きつけ 2 mL に濃縮後、シリンジスパイク溶液 10 μ L を添加し、GC/MS 測定用試料とした。GC/MS 測定条件は以下のとおりである。

注入方法：スプリットレス，注入量：1 μ L，注入口温度：200 $^{\circ}$ C，キャリアーガス及びカラム入口圧：He 100 kPa，オープン温度：40 $^{\circ}$ C (1 min) - 5 $^{\circ}$ C/min - 120 $^{\circ}$ C - 10 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C (5 min)，インターフェース温度：230 $^{\circ}$ C，測定モード：SIM 法，測定質量数 (m/z：定量イオン，確認イオン)：1,4-ジオキサン (88, 58)，1,4-ジオキサン- d_8 (96, 64)，4-ブロモフルオロベンゼン (174, 95)

1,4-ジオキサンの定量は 1,4-ジオキサン- d_8 を，1,4-ジオキサン- d_8 の回収率は 4-ブロモフルオロベンゼンを内部標準として算出した。

2.4 実試料の分析及びヘッドスペース法との比較

公定法である固相抽出法での精度を確認するため，実試料 15 検体（公共用水域：4 検体，地下水：4 検体，産業廃棄物処理施設の浸出水・処理水：7 検体）の分析を行った。

また，分析値の比較のため，同一試料をヘッドスペース法でも分析した。手順は次のとおりである。

試料水 10 mL，塩化ナトリウム 3.0 g 及び内標準液を入れ，キャップした 22 mL バイアルからヘッドスペースオートサンプラーを用いて，気

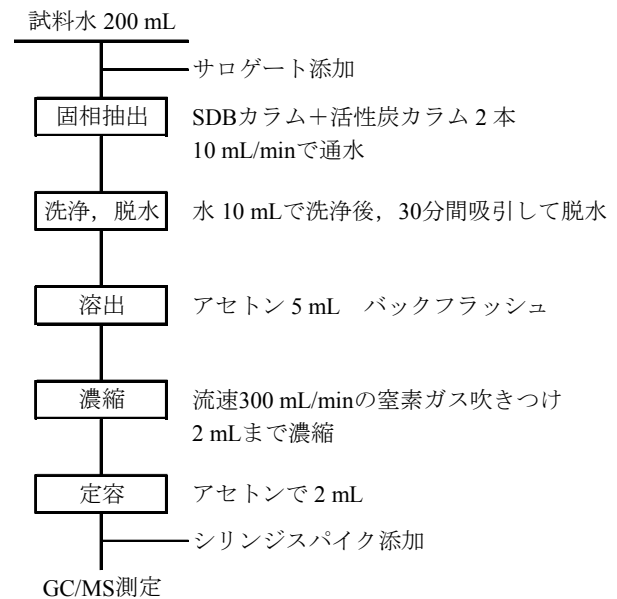


図 1 試料水の前処理手順

液平衡温度：60 $^{\circ}$ C，気液平衡時間：30 min，ニードル温度：120 $^{\circ}$ C，トランスファーライン温度：120 $^{\circ}$ C，加圧時間：3.0 min，インジェクション時間：0.14 min の条件で採取した試料を GC/MS に導き測定した。

3. 結果及び考察

3.1 活性炭カラムの溶出本数の検討

試料水 200 mL 中 1,4-ジオキサン濃度を目標定量下限（環境基準値の 1/10）の 0.005 mg/L として分析 (n=3) を行い，サロゲートの回収率を求めた結果，1 段目は 69.7～82.9%，2 段目は 21.9～31.8%，1 段目と 2 段目の合計は 101.5～104.8% となった。1,4-ジオキサンの破過を考慮し，十分なコンディショニングなどで有機溶媒混入を極力避けたにもかかわらず，2 段目への破過が 30% も確認される結果であった。廃水など有機物量が多い試料の場合，活性炭カラム 1 本の溶出では回収率が 50% を下回るおそれがあるため，活性炭カラム 2 本とも溶出操作を行い，あわせて 1 試料とすることにした。

また，通水量による 1,4-ジオキサンの挙動を確認するため，試料量を 500 mL として同様にサロゲートの回収率を求めた結果，1 段目は 76.7～80.4%，2 段目は 23.2～26.3%，1 段目と 2 段目の合計は 102.9～103.6% と，試料量 200 mL での 1,4-ジオキサン- d_8 の存在割合とほぼ同等の結果であった。

3.2 窒素吹きつけ濃縮の検討

1,4-ジオキサンは揮発性が高く、濃縮操作により揮散するため⁹⁾、当センターでの窒素吹きつけ条件下において揮散状況の確認を行った。

確認試験は、濃度 1 mg/L の 1,4-ジオキサンのアセトン溶液 5 mL に流速 300 mL/min の窒素を吹きつけ、4,3,2,1,0.5 mL まで濃縮後、5 mL にメスアップしシリンジスパイクを添加、回収率を確認することで行った。図 2 に窒素吹きつけ濃縮による回収率の低下を示した。濃縮量が 2 mL を下回ると 1,4-ジオキサンの回収率は、大きく低下した。2 mL までは減少傾向がゆるやかであるため、濃縮操作は 2 mL まで行うことにした。

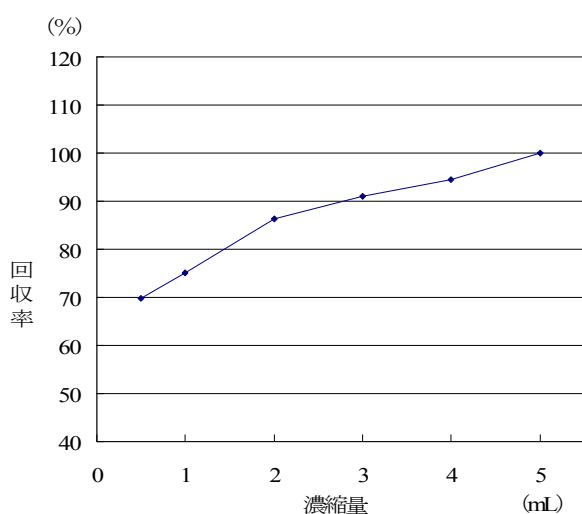


図2 窒素吹きつけ濃縮による回収率の低下

3.3 添加回収試験

3.1 と 3.2 の検討を踏まえ、図 1 の手順により、試料水 200 mL 中 1,4-ジオキサン濃度を目標定量下限の 0.005 mg/L とし、添加回収試験 (n=3) を行った。表 1 に回収率を示す。1,4-ジオキサンの回収率は 88.7~91.7%、サロゲートの回収率は 82.6~89.3%と、それぞれ公定法で規定されている回収率 70~120%及び 50~120%を満たしていた。測定感度の面からも、窒素吹きつけ濃縮により十分なピーク強度が得られており、

表 1 1,4-ジオキサン及び 1,4-ジオキサン-d₈ の回収率 (%)

	1,4-ジオキサン	サロゲート (-d ₈)
1 回目	90.5	83.0
2 回目	91.7	82.6
3 回目	88.7	89.3

目標定量下限 0.005 mg/L という低い濃度であっても、良好な結果を得ることができた。

3.4 実試料の分析及びヘッドスペース法との比較

表 2 に固相抽出法及びヘッドスペース法による公共用水域及び地下水の分析結果を示した。実試料の定量値が 0.005 mg/L 以下の低濃度であるため定量値の比較はできないが、固相抽出法でのサロゲートの回収率は 67.9~89.5%であった。表 3 に産業廃棄物処理施設の浸出水・処理水の分析結果を、図 3 に固相抽出法とヘッドスペース法での定量値の相関を示した。固相抽出法でのサロゲートの回収率は、有機物量の多い廃水試料であっても 96.7~109.2%と良好であった。また、固相抽出法とヘッドスペース法で得られた定量値は、ヘッドスペース法での定量下限 0.05 mg/L 以上の濃度であり、非常に良く一致していた。予想される排水基準値が 0.5 mg/L であることを考慮すると、排水試料の分析方法としてヘッドスペース法は十分適用できる方法と考えられた。

4. まとめ

公共用水域及び地下水中の 1,4-ジオキサン分析の公定法である固相抽出法の基礎的検討を行った。精度よく分析を行うためには①活性炭カラム 2 本とも抽出を行うこと、②窒素吹きつけ濃縮を 2 mL まで行うことが必要であった。

また、固相抽出法とヘッドスペース法での定量値を比較した結果、ヘッドスペース法の定量下限 0.05 mg/L 以上の濃度であれば、両法の定量値は良く一致していた。排水などの高濃度試料には前処理操作の簡便なヘッドスペース法、地下水などの低濃度試料には固相抽出法と 2 つの分析法を使い分けることで、精度良く迅速に 1,4-ジオキサン分析を行うことができると考えられる。

今後は、低濃度でのヘッドスペース法の適用範囲を広げるために、ヘッドスペース法の定量下限について検討を行う予定である。

表 2 公共用水域及び地下水の 1,4-ジオキサン濃度

	1,4-ジオキサン (mg/L)	
	固相抽出法	HS 法*
公共用水域 1	< 0.005 (68.1)	< 0.05
公共用水域 2	0.005 (67.9)	< 0.05
公共用水域 3	< 0.005 (83.7)	< 0.05
公共用水域 4	0.005 (81.9)	< 0.05
地下水 1	< 0.005 (89.5)	< 0.05
地下水 2	< 0.005 (83.8)	< 0.05
地下水 3	< 0.005 (76.7)	< 0.05
地下水 4	< 0.005 (89.2)	< 0.05

() はサロゲートの回収率 (%)

*: ヘッドスペース法

表 3 産業廃棄物処理施設の浸出水及び処理水の 1,4-ジオキサン濃度

	1,4-ジオキサン (mg/L)	
	固相抽出法	HS 法*
浸出水 1	1.7 (96.7)	1.9
浸出水 2	2.6 (101.2)	3.2
浸出水 3	0.43 (109.2)	0.46
処理水 1	0.069 (106.2)	0.06
処理水 2	0.15 (104.6)	0.16
処理水 3	0.57 (107.0)	0.61
放流水	0.24 (108.0)	0.27

() はサロゲートの回収率 (%)

*: ヘッドスペース法

参考文献

- 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2巻，2003，150.
- 2) 牧野良次，蒲生昌志，佐藤修之，中西準子：1,4-ジオキサンの下水処理場における除去率について，水環境学会誌，**28**, 3, 2005, 211-215.
- 3) 高木総吉，宮野啓一，小泉義彦，安達史恵，渡邊功，織田肇：大阪府内水道水源および淀川水系における 1,4-ジオキサンレベルの実態調査，環境化学，**16**, 4, 2006, 669-676.
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成 14 年度版 化学物質と環境，2003，209-247.
- 5) International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, **71**, 1999, 589-602.
- 6) 環境省：環境省告示第 78 号，平成 21 年 11 月 30 日.
- 7) 環境省：環境省告示第 79 号，平成 21 年 11 月 30 日.
- 8) 環境省：中央環境審議会水環境部会 排水規制等専門委員会（第 10 回）資料，2011.
- 9) 矢野美穂，川元達彦，巻幡希子，谷本高敏，河野義一：改良型固相抽出ガスクロマトグラフィー/質量分析法による兵庫県下の原水及び水道水中の 1,4-ジオキサンの高感度定量，分析化学，**54**, 9, 2005, 917-921.

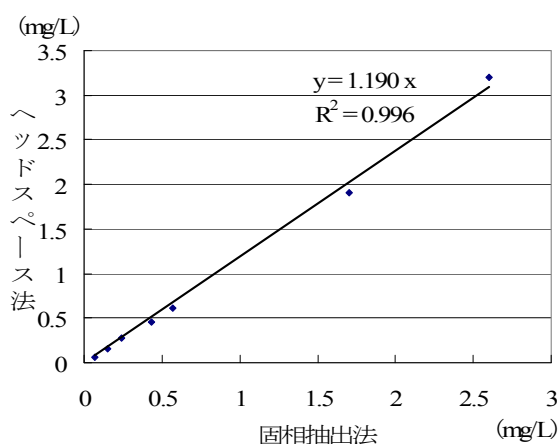


図 3 固相抽出法とヘッドスペース法の相関