

技術論文

活性炭カートリッジを用いる固相抽出-ガスクロマトグラフィー/
質量分析法による河川水中の親水性有機化合物の定量神野 憲一^{①,2}, 清水 得夫¹, 上原 伸夫¹

水試料中のサブ $\mu\text{g/L}$ レベルの親水性有機化合物 4 物質をガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) により定量するため、活性炭カートリッジを用いる固相抽出法を検討した。サロゲート物質を添加した試料水 500 mL を、直列に連結したカートリッジ型の C18 固相 1 個と活性炭固相 2 個に通水した。活性炭カラムを 5 分間吸引乾燥後、下段に脱水用のカートリッジを連結し、ジクロロメタン 5 mL で溶出した。溶出液を合わせ、ごく緩やかに窒素を吹き付けて濃縮を行い、内部標準物質として *p*-ブロモフルオロベンゼンを添加して 1 mL 定容とし、GC/MS により測定した。本法による検出下限は $0.013 \sim 0.017 \mu\text{g/L}$ 、定量下限は $0.034 \sim 0.045 \mu\text{g/L}$ であった。本法を用いて河川水試料を分析した結果、エピクロロヒドリン及び 2-エトキシエタノールは検出されなかったが、1,4-ジオキサン及び *N,N*-ジメチルホルムアミドが検出された。

1 緒 言

現在、国内で約十萬種の化学物質が様々な用途で使用されており、日常生活に不可欠なものも多い。しかし、化学物質の生産、使用及び廃棄の仕方しだいで、人又は生態系に悪影響を及ぼすことが懸念されている。環境中の化学物質の存在状況を把握することにより、人又は生態系に対する化学物質の暴露量の見積もり等に活用できる。著者らは、人又は水生生物に対して影響が懸念される水試料中の化学物質について、分析方法を開発するとともに、栃木県内の公共用水域における存在状況調査を実施している¹⁾。

平成 16 年 3 月、人の健康の保護に関する要監視項目として、エピクロロヒドリンと 1,4-ジオキサンが追加され、それぞれ $0.4 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ の指針値が設定された²⁾。また、2-エトキシエタノール及び *N,N*-ジメチルホルムアミドは、平成 16 年度の化学物質排出把握管理促進法 (PRTR 法) に基づく届出の集計の結果、栃木県内の公共用水域への排出量が多いことが明らかとなった³⁾。これらの 4 物質は水への溶解性が高く、このうち 1,4-ジオキサン及び *N,N*-ジメチルホルムアミドは国内の地下水や河川水からしばしば検出されている^{4)~6)}。

1,4-ジオキサン及び *N,N*-ジメチルホルムアミドは、溶剤として広く使用されている。1,4-ジオキサンは動物に対する発がん性を有し、水道水の水質基準値として $50 \mu\text{g/L}$

が設定されている⁷⁾。また、*N,N*-ジメチルホルムアミドは、皮膚や目を強く刺激するほか、長期間の吸入により肝臓障害を起こすことが知られている⁸⁾。エピクロロヒドリンはエポキシ樹脂や界面活性剤の合成原料として使用されており、皮膚や目を強く刺激するほか、動物に対する発がん性を有する⁹⁾。2-エトキシエタノールは溶剤やシンナーの原料として使用されており、ヒトへの慢性暴露で精巣への影響が認められている¹⁰⁾。

環境省から告示された 1,4-ジオキサンの分析法として活性炭カートリッジを用いる固相抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) 及び固相マイクロ抽出 (SPME)-GC/MS が、エピクロロヒドリンの分析法としてページ・トラップ (P&T)-GC/MS が規定されている²⁾。SPME-GC/MS は、1,4-ジオキサン以外の親水性有機化合物についても報告されており¹¹⁾¹²⁾、操作が簡便で前処理操作を必要としない、有機溶媒を使用しないで済む、特別な装置が不要である等の長所があるが、固相抽出-GC/MS 及び P&T-GC/MS よりも検出下限が高い。また、P&T-GC/MS は、エピクロロヒドリンのほかに 1,4-ジオキサンについても報告されており¹³⁾¹⁴⁾、操作が簡便で感度が高く、前処理操作を必要としない等の長所があるが、高価な P&T 装置を必要とする。一方、固相抽出-GC/MS は固相を安価で入手でき、操作が簡便で処理時間も短いという長所があり、同時処理が可能ならば多検体を効率よく分析することができる。

前処理に活性炭カートリッジを用いる方法は、1,4-ジオキサン及び *N,N*-ジメチルホルムアミドについては報告されている^{15)~19)}が、エピクロロヒドリン及び 2-エトキシエ

¹ 宇都宮大学工学部応用化学科: 321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2

² 栃木県保健環境センター: 329-1196 栃木県宇都宮市下岡本町 2145-13

タノールについては報告がない。そこで、本報では環境省の告示法²⁾に基づき、これらの4種類の親水性有機化合物について活性炭カートリッジを用いる固相抽出-GC/MSにより、疎水性有機化合物の妨害を受けることなしに、より簡便かつ迅速に分析する方法について検討することにした。また、本分析法を用いて、栃木県下45地点について河川水の水質調査を行ったので併せて報告する。

2 実 験

2.1 装 置

測定にはAgilent製6890ガスクロマトグラフと日本電子製JMS-700V質量分析計を組み合わせ使用した。分析用のキャピラリーカラムとして、J&W製DB-624(60 m, 0.32 mm i.d., 1.8 μ m)又はJ&W製DB-WAX(30 m, 0.25 mm i.d., 0.5 μ m)を用いた。固相抽出にはWaters製Sep-Pak Plus C18カートリッジ(充填剤量, 230 mg)及びWaters製Sep-Pak Plus AC-2カートリッジ(充填剤量, 230 mg)を用い、通水にはWaters製Sep-Pak コンセントレーターを使用した。窒素吹き付け装置はZymark製Turbo vap LVを使用した。

2.2 試 薬

標準物質として、エピクロロヒドリンは和光純薬製特級を、*N,N*-ジメチルホルムアミドは和光純薬製インフィニティピュアを用いた。2-エトキシエタノールはDr. Ehrenstorfer GmbH製標準物質を用いた。これらの標準物質をそれぞれメタノールに溶解し、1000 mg/L標準原液を調製した。また、1,4-ジオキサンは関東化学製1000 mg/Lメタノール標準原液を用いた。これらの標準原液を混合し、ジクロロメタンで希釈して1 mg/L標準溶液を調製した。

サロゲート物質として、エピクロロヒドリンについてはCambridge Isotope Laboratories製エピクロロヒドリン-*d*₅を、*N,N*-ジメチルホルムアミドについてはCambridge Isotope Laboratories製*N,N*-ジメチルホルムアミド-*d*₇を用いた。これらの標準物質をそれぞれメタノールで溶解し、1000 mg/L標準原液を調製した。また、1,4-ジオキサンについては和光純薬製1000 mg/L 1,4-ジオキサン-*d*₈メタノール標準原液を用いた。これらの標準原液を混合し、メタノールで希釈して、10 mg/Lサロゲート溶液を調製した。

内部標準物質として、関東化学製1000 mg/Lフルオロベンゼンメタノール標準原液及び1000 mg/L 4-ブロモフルオロベンゼンメタノール標準原液を用いた。これらの標準原液を混合し、メタノールで希釈して10 mg/L内部標準溶液を調製した。

メタノール、アセトン及びジクロロメタンは関東化学製残留農薬試験・ポリ塩化ビフェニル(PCB)試験用5000

倍濃縮検定品を使用した。その他の試薬は特級品を用いた。水はMillipore製Milli-Q SP TOC超純水製造装置により精製した超純水を、更に活性炭カラム(ジエールサイエンス製Active Carbon Beads-L 5 gを内径1 cmのガラスカラムに充填して調製したもの)で精製したものをを用いた。

2.3 分析方法

試料水500 mLを用いる場合、サロゲート物質としてエピクロロヒドリン-*d*₅、1,4-ジオキサン-*d*₈及び*N,N*-ジメチルホルムアミド-*d*₇をそれぞれ0.2 μ g添加し、直列に連結したSep-Pak Plus C18(C18カートリッジ)1個とSep-Pak Plus AC-2(活性炭カートリッジ)2個に、流量5 mL/minで通水した。なお、C18カートリッジ及び活性炭カートリッジは、使用前にジクロロメタン5 mL、アセトン5 mL、水5 mLでコンディショニングを行った。それぞれの活性炭カートリッジについて5分間吸引乾燥後、下段にSep Pak Dryカートリッジを連結し、ジクロロメタン5 mLで溶出した。溶出液を合わせた後、ごく緩やかに窒素を吹き付けて濃縮を行い、内部標準物質として4-ブロモフルオロベンゼン0.2 μ g添加し、1 mL定容としGC/MSにより測定した。なお、基礎検討には試料水100 mLを用い、活性炭カートリッジは1個使用した。

GC/MSの測定条件をTable 1に示す。分析は、電子衝撃イオン化(EI)、正イオンモード、選択イオンモード(selected ion monitoring, SIM)により行った。

エピクロロヒドリン、1,4-ジオキサン及び*N,N*-ジメチルホルムアミドは、それぞれサロゲート物質であるエピクロロヒドリン-*d*₅、1,4-ジオキサン-*d*₈、*N,N*-ジメチルホルムアミド-*d*₇に対するピーク面積比を求めて定量した。2-エトキシエタノールは、内部標準物質4-ブロモフルオロベンゼンに対するピーク面積比を求めて定量した。また、サロゲート物質の回収率を求めるため、内部標準物質4-ブロモフルオロベンゼンに対するピーク面積比から算出した。

河川水試料は、栃木県下45地点から採取した。調査は、2006年1月に実施した。試料水は、褐色ガラス瓶に採取して冷暗所に保存し、1日以内に分析した。なお、懸濁物質が多い試料は、ガラス繊維濾紙(Whatman製GF/A, 孔径1.6 μ m)で濾過したものを試料水とした。

3 結果と考察

3.1 キャピラリーカラムの検討

キャピラリーカラムに揮発性有機化合物(VOC)の分析に適しているDB-624を用いたところ、1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリンは良好なピークが得られたが、2-エトキシエタノール及び*N,N*-ジメチルホルムアミドのピークはテイリングした。一方、アルコールやアルデヒドの分析に適しているDB-WAXを使用したところ、4物質に

Table 1 Operating conditions of GC/MS

Column	DB-WAX (30 m long, 0.25 mm i.d., 0.5 μ m film thickness obtained from J & W)	
Column temperature	Programed from 35 $^{\circ}$ C (held for 4 min) to 180 $^{\circ}$ C at rate of 8 $^{\circ}$ C/min (held for 1.5 min)	
Injection temperature	150 $^{\circ}$ C	
Interface temperature	200 $^{\circ}$ C	
Carrier gas	Helium	
Flow rate	1 mL/min	
Injection method	Splitless (purge on time 1 min)	
Injection volume	2 μ L	
Quantification ion for SIM	1,4-dioxane	88.05
	1,4-dioxane-d ₈ ^{a)}	96.10
	epichlorohydrin	57.03
	epichlorohydrin-d ₅ ^{b)}	62.06
	<i>N,N</i> -dimethylfolmamide	73.05
	<i>N,N</i> -dimethylfolmamide-d ₇ ^{c)}	80.10
	2-ethoxyethanol	58.03
	4-bromofluorobenzene ^{d)}	173.95
	1,4-dioxane	58.04
	1,4-dioxane-d ₈ ^{a)}	64.08
Confirmation ion for SIM	epichlorohydrin	61.99
	epichlorohydrin-d ₅ ^{b)}	65.01
	<i>N,N</i> -dimethylfolmamide	57.02
	2-ethoxyethanol	71.05
	4-bromofluorobenzene	175.95

a) 1,4-dioxane-d₈ was used as a surrogate standard for 1,4-dioxane. b) epichlorohydrin-d₅ was used as a surrogate standard for epichlorohydrin. c) *N,N*-dimethylfolmamide-d₇ was used as a surrogate standard for *N,N*-dimethylfolmamide. d) 4-bromofluorobenzene was used as an internal standard.

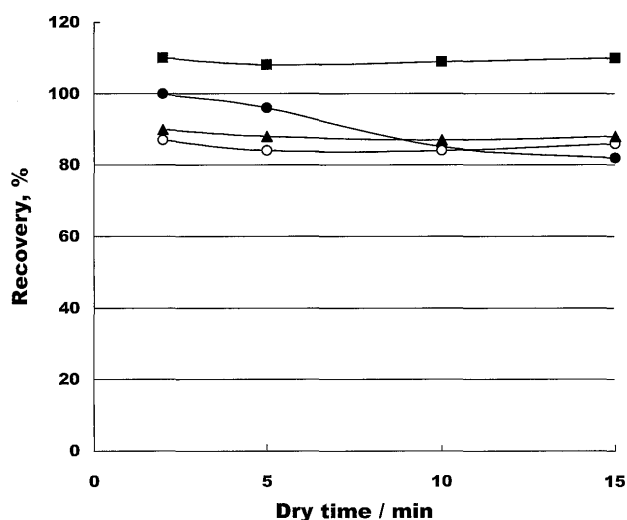


Fig. 1 Effect of dry time on the recovery of hydrophilic organic compounds

●: 1,4-dioxane; ○: epichlorohydrin; ▲: 2-ethoxyethanol; ■: *N,N*-dimethylfolmamide

ついて良好なピークが得られたため, 4物質の同時分析が可能となった. なお, 固相抽出条件の検討においては DB-624 をエピクロロヒドリン及び 1,4-ジオキサンに用い, DB-WAX を 2-エトキシエタノール及び *N,N*-ジメチルホルムアミドの測定に用いた.

3.2 固相抽出カートリッジの検討

1,4-ジオキサン及び *N,N*-ジメチルホルムアミドについて

は, 公定法²⁾では 1 段目に疎水性の妨害物質を吸着する C18 カートリッジ, 2 段目に目的物質を吸着する活性炭カートリッジを連結した固相抽出法が規定されているが, エピクロロヒドリン及び 2-エトキシエタノールについては適用例がない. そこで, エピクロロヒドリン及び 2-エトキシエタノールについて検討することにした. C18 カートリッジと活性炭カートリッジを連結し, 各標準物質 0.2 μ g を添加した精製水 100 mL を通水した. その結果, C18 カートリッジによる 2 物質の回収率は 0% であったが, 活性炭固相による回収率は 90% 以上であった. したがって, 4 物質の同時濃縮が可能となった.

3.3 活性炭カートリッジの乾燥時間の検討

各標準物質 0.2 μ g を水 100 mL に溶解し, 活性炭カートリッジに通水後, 活性炭カートリッジの乾燥時間を 2, 5, 10, 15 分間として検討した. なお, ここでは目的物質の内部標準物質に対するピーク面積比により定量し, 回収率を求めた. その結果を Fig. 1 に示す. 1,4-ジオキサンは 10 分間以上の乾燥では回収率が緩やかに低下したが, その他の 3 物質の回収率はほぼ一定であった. したがって, 活性炭カートリッジの乾燥時間を 5 分間とした.

3.4 活性炭カートリッジからの溶出溶媒の検討

活性炭カートリッジからの溶出溶媒として, ジクロロメタン, アセトン及びメタノールを用いて検討した. 各標準物質 0.2 μ g を水 100 mL に溶解し, 活性炭カートリッジに通水後, 活性炭カートリッジを 5 分間乾燥し, 各溶出溶

Table 2 Effect of passing volume on break through of activated carbon column

Passing volume/mL	Recovery, %							
	epichlorohydrin		1,4-dioxane		2-ethoxyethanol		<i>N,N</i> -dimethylformamide	
	Fr-1	Fr-2	Fr-1	Fr-2	Fr-1	Fr-2	Fr-1	Fr-2
200	97	0	88	0	93	0	101	0
300	98	0	89	0	100	0	92	10
400	96	0	81	7	100	0	78	21
500	95	0	78	11	95	0	70	32

Table 3 MDL and MQL ($\mu\text{g/L}$) of the proposed method

	MDL	MQL
1,4-dioxane	0.013	0.034
Epichlorohydrin	0.017	0.045
<i>N,N</i> -dimethylformamide	0.016	0.043
2-ethoxyethanol	0.015	0.040

MDL: Method detection limit; MQL: Method quantitation limit

Table 4 Recoveries of spiked hydrophilic organic compounds from river water

	Recovery, %	CV, %
1,4-dioxane	103	4.1
Epichlorohydrin	98	5.2
<i>N,N</i> -dimethylformamide	105	6.0
2-ethoxyethanol	87	4.8

CV: Coefficient of variation ($n = 5$)

媒 5 mL で溶出した。その結果、アセトンでは水分の影響を受け、目的物質のピークがブロードになった。メタノールによる溶出では、溶出液を酢酸エチルで転溶した後、無水硫酸ナトリウムで脱水したが、目的物質の回収率が 60% 未満と低かった。一方、ジクロロメタンを用いた場合、目的物質の回収率が 87~105% と良好であり、活性炭カートリッジと Sep Pak Dry カートリッジ（無水硫酸ナトリウム充填）を連結して溶出することにより脱水を迅速に行うことができた。したがって、活性炭カートリッジからの溶出はジクロロメタン 5 mL で行うこととした。

3.5 活性炭カートリッジへの通水量の影響

水 100, 200, 300, 400, 500 mL に対して各標準物質 0.2 μg を添加し、C18 カートリッジ 1 個に活性炭カートリッジ 2 個を連結し、それぞれの活性炭カートリッジについて目的物質の回収率を求めた。なお、ここでは目的物質の内部標準物質に対するピーク面積比により定量し、回収率を求めた。その結果を Table 2 に示す。1,4-ジオキサンは通水量が 400 mL 以上で、*N,N*-ジメチルホルムアミドは通水量が 300 mL 以上で 2 段目の活性炭カートリッジへの破過が見られた。なお、エピクロロヒドリンと 2-エトキシエタノールは、通水量が 500 mL まで 2 段目の活性炭カートリッジへの破過は見られなかった。したがって、通水量を 300 mL 以上にするときは、活性炭カートリッジ 2 個を連結することにした。

3.6 検出下限及び定量下限

本法による検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) を、環境省の化学物質環境調査実施の手引き²⁰⁾に基づき、次式

により算出した。

$$\text{MDL} = t(n-1, 0.05) \times s \times 2$$

$$\text{MQL} = 10 \times s$$

ただし、 $t(n-1, 0.05)$: 危険率 5% の t 値, s : 標準偏差。

結果を Table 3 に示す。本法による検出下限は 0.013~0.017 $\mu\text{g/L}$ 、定量下限は 0.034~0.045 $\mu\text{g/L}$ であった。また、目的物質の回収率は 85~108%, サロゲート物質の回収率は 85~103% であった。化学物質環境調査実施の手引き²⁰⁾によると目標回収率は目的物質で 70~120%, サロゲート物質で 50~120% とされており、本法の回収率は目標を達成していた。

3.7 河川水への添加回収実験

河川水に各標準物質を 0.2 μg 添加し、回収率を求めた。結果を Table 4 に示す。いずれの物質も回収率は 87~105%, 変動係数 (CV) は 4.1~6.0% と良好な結果が得られた。

3.8 実際試料への適用

本法を河川水試料へ適用した結果の一部を Fig. 2 に示す。調査の結果、1,4-ジオキサンと *N,N*-ジメチルホルムアミドが検出された。1,4-ジオキサンの検出頻度は 30/45, 検出濃度は 0.03~7.5 $\mu\text{g/L}$ の範囲であり、要監視項目の指針値 50 $\mu\text{g/L}$ を超過した地点はなかった。*N,N*-ジメチルホルムアミドの検出頻度は 19/45, 検出濃度は 0.07~11 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。エピクロロヒドリンと 2-エトキシエタノールは検出されなかった。

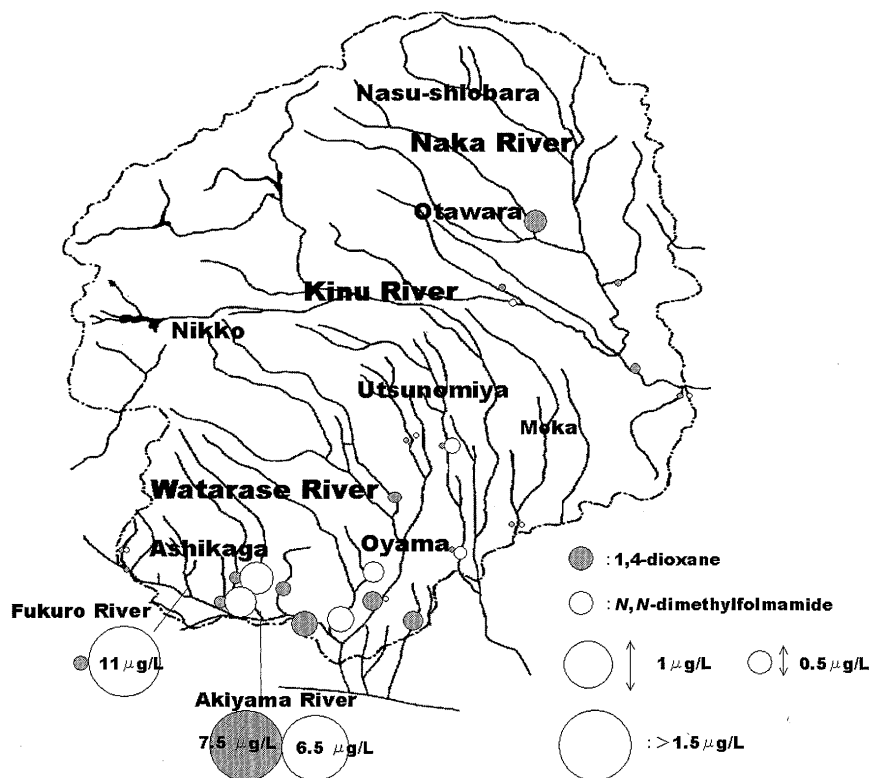


Fig. 2 Analytical results of hydrophilic organic compounds in river water at several sampling sites in Tochigi prefecture

なお、過去の環境省による化学物質環境実態調査（全国調査）^{4)~6)}によると、1,4-ジオキサンは0.08~88 μg/L、N,N-ジメチルホルムアミドの検出濃度は0.1~6.6 μg/Lであった。

4 結 言

固相抽出-GC/MSにより、簡便・迅速に水試料中のサブμg/Lレベルの親水性有機化合物4物質の定量が可能となった。疎水性有機化合物をC18カートリッジで除去し、活性炭カートリッジに親水性有機化合物を吸着させることによって固相抽出を行い、ジクロロメタンで溶出した。今回の調査結果では、汚濁負荷が高い調査地点において1,4-ジオキサンとN,N-ジメチルホルムアミドの検出濃度が高い傾向が見られた。

（2007年5月、第68回分析化学討論会において一部発表）

文 献

- 1) 神野憲一, 清水得夫, 上原伸夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 721 (2006).
- 2) 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: 環境省環境管理局水環境部長通知, 環水企発第040331003号, 平成16年3月.
- 3) 環境省環境保健部環境安全課: “平成16年度PRTRデータ—化学物質の排出量・移動量の集計結果”, (2006).
- 4) 環境省環境保健部環境安全課: “平成4年度版化学物質環境汚染実態調査—化学物質と環境”, p. 64 (1992).
- 5) 環境省環境保健部環境安全課: “平成12年度版化学物質環境汚染実態調査—化学物質と環境”, p. 220 (2001).
- 6) 環境省環境保健部環境安全課: “平成13年度版化学物質環境汚染実態調査—化学物質と環境”, p. 188 (2002).
- 7) 水質基準に関する省令: 厚生労働省令第101号, 平成15年5月.
- 8) 化学品検査協会編: “化学物質・ハザードデータ集第1巻”, p. 311 (1997), (第一法規出版).
- 9) 化学品検査協会編: “化学物質・ハザードデータ集第1巻”, p. 1031 (1997), (第一法規出版).
- 10) 化学品検査協会編: “化学物質・ハザードデータ集第2巻”, p. 1821 (1997), (第一法規出版).
- 11) 宮崎照美, 門上希和夫, 塚本秀幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 685 (2001).
- 12) S. Nakamura, S. Daishima: *Anal. Chim. Acta*, **548**, 79 (2005).
- 13) 吉川サナエ, 柴田幸雄, 宮島周二, 黒沢康弘: 水環境学会誌, **12**, 879 (1998).
- 14) W. M. Draper, J. S. Dhoot, J. W. Remoy, S. K. Perera: *Analyst*, **125**, 1403 (2000).
- 15) K. Kadokami, M. Koga, A. Otsuki: *Anal. Sci.*, **6**, 843 (1990).
- 16) 安部明美: 環境化学, **7**, 95 (1997).
- 17) 茨木 剛, 水戸部英子, 川田邦明, 坂井正昭: 環境化学, **9**, 407 (1999).
- 18) 矢野美穂, 川元達彦, 巻幡希子, 谷本高敏, 河野義一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 917 (2005).

19) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法：厚生労働省告示第 261 号，平成 15 年 7 月。

20) 環境省環境保健部環境安全課：“化学物質環境調査実施の手引き（平成 17 年度版）”，p. III-17 (2005)。

Determination of Hydrophilic Organic Compounds in River Water by
GC/MS Coupled with Solid-Phase Extraction
Using Activated Carbon Cartridge

Ken'ichi JINNO^{1,2}, Tokuo SHIMIZU¹ and Nobuo UEHARA¹

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585

² Tochigi Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 2145-13, Shimo-okamoto-cho, Utsunomiya-shi, Tochigi 329-1196

(Received 15 July 2007, Accepted 19 September 2007)

A simple GC/MS method coupled with solid-phase extraction for the determination of four hydrophilic organic compounds in river water was developed. Target hydrophilic organic compounds were 1,4-dioxane, epichlorohydrin, 2-ethoxyethanol, and *N,N*-dimethylfolmamide. A 500 mL portion of a water sample spiked with surrogate standards was passed to one C₁₈ cartridge and two activated-carbon cartridges in series. A C₁₈ cartridge was used for to trap coexistent hydrophobic organic compounds, and activated-carbon cartridges were used for the preconcentration of hydrophilic organic compounds. A C₁₈ cartridge was removed and discarded. After elution with dichloromethane and enrichment with a gentle steam of nitrogen, hydrophilic organic compounds were determined by GC/MS. The detection and quantitation limits of hydrophilic organic compounds by the proposed method were 0.013~0.017 µg/L and 0.034~0.045 µg/L, respectively. Using the proposed method, the concentrations of hydrophilic organic compounds in river water sampled at 45 sites in Tochigi prefecture were determined. The results show that the range of concentrations of 1,4-dioxane was between ND and 7.5 µg/L; *N,N*-dimethylfolmamide was between ND and 11 µg/L. Epichlorohydrin and 2-ethoxyethanol were not detected.

Keywords : hydrophilic organic compounds; GC/MS; solid-phase extraction; activated carbon cartridge.