

# 活性炭吸着-GC/MS-による環境水や洗剤中の 1, 4-ジオキサン分析の検討

小川 綾子・松井 利夫

Analysis of 1,4-dioxane in Environmental Water and Detergents  
Ayako OGAWA, Toshio MATSUI

## 1. はじめに

1,4-ジオキサン(CAS: 123-91-1)は工業溶剤として広く用いられている合成有機化合物であり、国内では約85%が抽出・反応用として使用され、国内の生産量は5,000トン前後で推移している<sup>1)</sup>。同物質は、水に対して任意に溶解し、*n*-オクタノール/水分配係数(Pow)は $\log \text{Pow} = -0.27$ (または $-0.49$ )、蒸気圧3.9kPa(20°C)であることから、底質での検出割合は低く、水環境<sup>2)~3)</sup>や大気中<sup>4)</sup>に存在するといわれている<sup>1)5)</sup>。

国際がん研究機関(JARC)は、同物質を「ヒトに対する発ガン性の可能性あり」のグループ2Bに分類しており、有害性が懸念されている<sup>6)7)</sup>。そのため、わが国の水道水質基準や公共用水域の要監視項目指針値として $50 \mu\text{g/l}$ が設定されており、同物質の分析方法として、LC/MS<sup>8)</sup>の他、パージ&トラップ-GC/MSや固相抽出-GC/MSがある。

著者らは、活性炭による固相抽出-GC/MSについて絶対検量線による方法で追認試験を行ったので報告する。

## 2. 方法

### 2. 1 試薬と固相剤

1,4-ジオキサンの標準物質は関東化学製(1mg/mlメタノール溶液)を使用した。この原液1mlをアセトンで適宜希釈して標準液系列を作成した。固相剤は、GLサイエンス製の活性炭Jr(400mg)を用いた。

### 2. 2 測定条件

GCとMSの条件は以下のとおりである。

表1 機器分析条件

GC条件	
装置	Agilent製 6890GC
カラム	Agilent製 DB-WAX
カラム温度	40°C(1min)→150°C(0min)
キャリアーガス	ヘリウム(G1)
注入方式	スプリットレス
注入量	1 $\mu\text{l}$
注入口温度	200°C

### MS条件

装置	Agilent製 5973MSD
イオン源温度	230°C
インターフェース温度	250°C
測定モード	SIM
モニターイオン質量数	m/z (88)

### 2. 3 試料の前処理

固相剤をアセトン5ml及び精製水5mlでコンディショニングした後、河川水200ml(濃度が高い場合:50ml)を約10ml/minで通水した。その後、固相剤を乾燥するため、空気を約10分間吸引し、さらに遠心分離機(3000rpm, 10min)で水分を除去し、アセトン5mlで溶出後、GC/MSで測定した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 試料中有機溶媒量と吸着割合との関係

精製水に標準液を添加し、さらに有機溶剤(メタノール、アセトン、アセトニトリル)を0~4mlずつ加え、全量を50mlとした液を通水した。次にアセトン5mlで溶出し、固相剤への吸着作用を調べた結果、通水液中にアセトンまたはアセトニトリル等の有機溶剤が若干含まれると固相剤への吸着作用が急激に弱まることが観察された(図1)。

さらに、GC/MS測定において、注入液中にメタノールが存在するとリーディングを起こし、かつ保持時間にずれが生じたことから、固相剤の溶出はメタノールではなく、アセトンを用いる必要がある。

アセトンによる固相剤の溶出条件を調べたところ、2ml以上でほぼ完全に溶出できたが、十分な回収を見込んで溶出液量を5mlとした。Isaacsonら<sup>9)</sup>は、ジクロロメタンでの溶出例も報告したが、著者らは健康への影響を考慮し、検討しなかった。

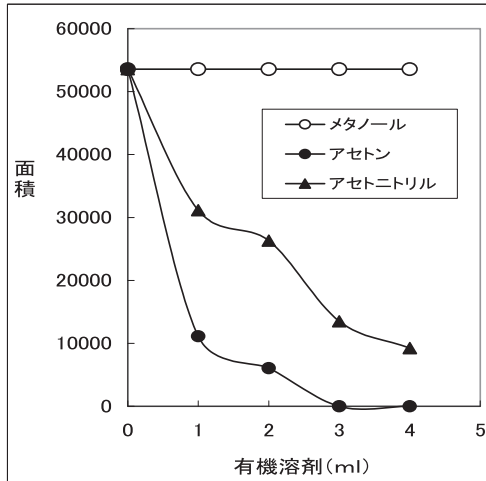


図1 試料中有機溶媒量と吸着割合との関係

### 3. 2 検量線と添加回収試験

標準液系列を用いて検量線を作成したところ、0~1mg/l で相関係数(R<sup>2</sup>)が 0.99 の良好な直線関係が得られた(図2)。装置検出限界(IDL)を求めるため、0.1mg/l の標準溶液で 7 回測定し、標準偏差を算出し、これに危険率 5%となる t-分布(片側検定)の t 値(1.94)を乗じ、さらに 2 倍した結果、IDLは 53 μg/l となった。試料を 40 倍(200ml → 5ml)濃縮した時の測定方法検出限界(MDL)は 1.0 μg/l であった。

環境水への添加回収試験として、河川水 200ml に 1,4-ジオキサンを 2 μg 添加し、5 回測定したところ、回収率は 88.6%、相対標準偏差(RSD)は 3.41%であった。

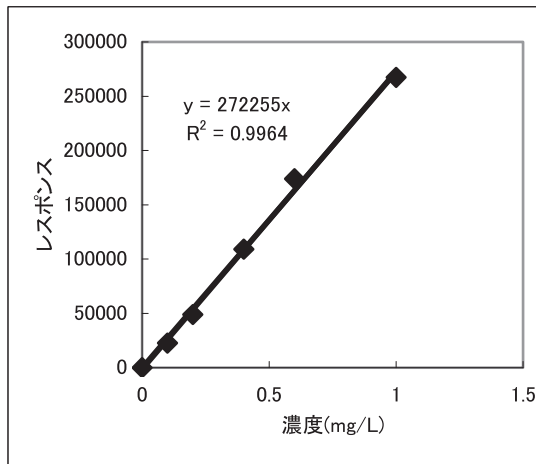


図2 1,4-ジオキサンの検量線

### 3. 3 固相剤の破過

固相剤(活性炭)を 3 段直列接続して、破過を観察したところ、1 段目、2 段目からは 1,4-ジオキサンが検出されたが、3 段目からは不検出であった。2 回試行した時の平均吸着率は 1 段目 89.6%、2 段目 10.4%であった。

次に固相剤の通水方法を吸引流入と加圧方式で比較したが、大きな差異は認められなかった。

### 3. 4 加熱濃縮による揮散損失

有機溶剤を窒素気流下で加温濃縮する方法<sup>10)~12)</sup>が見られるが、加温による揮散損失が懸念される。そこで、ドライサーモバス(40℃)で、アセトン 3ml に 1,4-ジオキサンを添加した溶液に窒素を吹きつけながら 2~0ml まで濃縮乾固し、1,4-ジオキサンの残存率を求めたところ、2ml では 90%、1ml では 36%、乾固では 9%であった。

### 3. 5 洗剤中の含有量調査

これまでの研究事例<sup>13)14)</sup>では、洗剤中に 1,4-ジオキサンがかなり含まれていることが報告されている。そこで、K 社洗剤、F 社洗剤、J 社洗剤、H 社ハンドソープの 4 種の洗剤 1ml を 500ml 精製水に添加混合し、1,4-ジオキサンの測定を行なった。その結果、K 社洗剤 0.17mg/l、F 社洗剤 0.6mg/l、J 社洗剤 0.6mg/l、H 社ハンドソープは ND(3 μg/l 未満)となり、洗剤に 1,4-ジオキサンが含まれていることが確認でき、家庭からの排出もあると推察される。

## 4. まとめ

1,4-ジオキサンを活性炭による固相剤で精製濃縮し、GC/MS で分析できることを追認した。GC/MS でのリーディングを避けるため、固相剤の溶出にはアセトンを用い、破過試験から、固相剤(400mg)は 2 段直列接続する事が必須であった。また、溶出液を加温もしくは濃縮することで揮散することを確認した。活性炭に通水する場合、試料液にアセトンやアセトニトリル等の有機溶媒が含まれていると回収率が著しく低下することも分かった。

このように、1,4-ジオキサンの分析では、回収率低下の要因があり、絶対検量線法による分析では注意する必要がある。

## 参考文献

- 1) 中西準子他：初期リスク評価書シリーズ 57 1,4-ジオキサン, 丸善, 東京(2005)
- 2) 西野貴裕他：多摩川水系における 1,4-ジオキサンの動態調査, 東京都環境科学研究書年報, p69-76(2007)
- 3) 西野貴裕他：都内河川における 1,4-ジオキサンの環境動態, 環境化学, Vol118, No. 12, p333-340 (2008)
- 4) 濱田ゆかり他：ケミカルトラップを備えた HS による 1,4-ジオキサン・VOCs の高感度同時分析, 環境化学討論会, p617(2005)
- 5) 安部明美: 1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策, 神奈川県環境科学センター研究報告, p53-63(2006)
- 6) 1,4-ジオキサンによる健康障害を防止するための指針について 基発第 658 号 平成 4 年 12 月 21 日
- 7) 国際化学物質安全性カード(ICSC) - 日本語版 ICSC 番号: 0041
- 8) Nakamiya K., et al : Degradation of 1,4-dioxane and cyclic ethers by an isolated Fugus, Applied and Environmental Microbiology 71(3), p1254-1258 (2005)
- 9) Isaacson C., et al : Quantitative determination of 1,4-dioxane and tetrahydrofuran in ground water by solid phase extraction GC/MS/MS, Environ Sci., Technol. 40, p7305-7311(2006)
- 10) 厚生労働省告示第 261 号 別表第 16 号に定める方法
- 11) 新水道法に基づく 1,4-ジオキサンの測定-固相抽出・誘導体化・GC/MS 法, JEOL 技術情報, No. 015

- 12) 岡本仁志他：固相抽出-GC/MS 法における 1,4-ジオキサン及びエピクロロヒドリン一斉分析法の検討, 第 12 回日環協”環境セミナー” 発表要旨集
- 13) 安部明美：1,4-ジオキサンの水系汚染における負荷要

- 因と特性, 第 31 回水環境学会要旨, p80 (1997)
- 14) 田辺顕子：家庭用洗剤中の 1,4-ジオキサン濃度, 第 15 回環境化学討論会要旨, p728-729 (2006)