

2, 5, 8, 11-テトラオキサドデカンの分析法開発 及び類似物質の同時分析検討について

長野県諏訪湖環境研究センター

○清水健志、中山隆

1 はじめに

環境省では、一般環境中における化学物質の残留状況を調査する化学物質環境実態調査（以下「エコ調査」という。）を昭和49年から地方自治体等の協力により実施し、各種化学物質対策に活用している。また、この調査を実施する上で、分析法がない物質や分析法はあるものの要求感度を満たしていない物質について、分析法を開発・確立することが求められている。

本発表では、水媒体中の2, 5, 8, 11-テトラオキサドデカン（以下「トリグリム」という。）の分析法開発の経過（R3年度実施）、開発した分析法を用いた環境試料への応用結果及び対象物質と類似した構造を有する物質の同時分析法の検討結果について報告する。

2 対象及び方法

2.1 対象物質

用途は溶剤、冷媒、吸収剤及び酸性ガス洗浄剤であり、生殖能又は胎児への悪影響のおそれの疑いがある。環境リスク初期評価の実施にあたって、水環境中のばく露情報等が不足しているため、分析法の確立及び調査が要望されている物質である。対象物質の構造及び物理化学的性状を図1及び表1に示す。

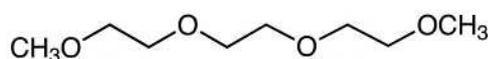


図1 トリグリム構造式

表1 物理化学的性状

項目	値
分子式	C ₈ H ₁₈ O ₄
分子量	178.23
融点	-45 °C
沸点	216 °C
対水溶解度	混和
分配係数 log P _{ow}	-0.48
比重	0.99 g/cm ³

2.2 実施方法

対象物質の既存分析法^{1), 2)}を改良し、現在のエコ調査に係る分析法開発手法³⁾に基づき、添加回収試験、分解性試験、保存性試験等を実施し、分析法を開発した。また、開発した分析法を用いて環境試料へ応用した。

2.3 既存分析法の概要

既存分析法の概要は、次のとおりである。

水質試料を固相抽出し、ジクロロメタンで溶媒抽出する。無水硫酸ナトリウムで脱水し、内標準液を添加後、GC/MS-SIM法で定量する。

GC/MS測定条件を表2に、既存分析フローを図2に示す。

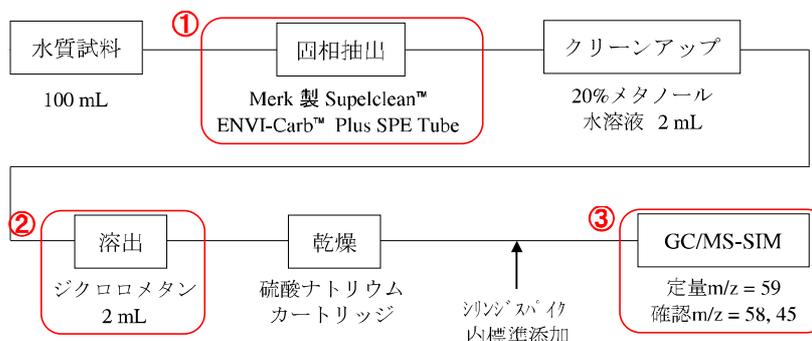


図2 既存分析フロー及び問題点

3 経過及び成果

3.1 分析法の検証及び改良

既存分析フローを検証したところ、図2に示す①～③の問題点が判明したため、次のとおり改善を図り分析フローを改良した。

① 固相カートリッジの代替検討：海外製で輸入困難な時期があったので、入手性が良く、汎用性が高い固相カートリッジへ代替検討した。添加回収試験の結果から、Sep-Pak Plus PS-2を代替品として選定した。

② 抽出溶媒の代替検討：ジクロロメタンは発がん性の懸念があることから作業環境を考慮し、代替検討した。添加回収試験の結果から、酢酸エチルを代替溶媒として選定した。

③ 最適なモニターイオンの選択：既存分析法のモニターイオンは $m/z = 59, 58, 45$ を選定しており、ピーク強度は大きいものの、低い m/z では夾雑ピークとのピークの重なりが懸念されることから、他イオンも検証した。その結果、ピーク形状が良く、環境省の要求感度を満たし、比較的 m/z が高い 103 を定量イオンに、89, 59 を確認イオンに選定した。測定により得られた標準液のクロマトグラムを図3に示す。

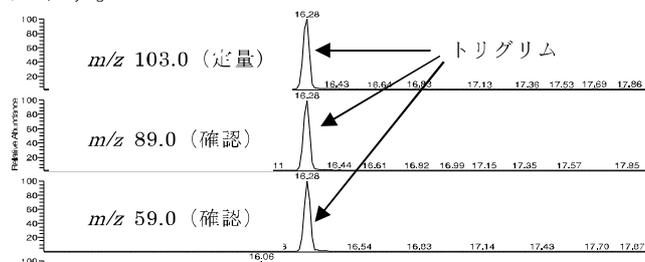


図3 標準液 (1000ng/mL) のクロマトグラム

3.2 精度管理データの取得

改良した図4の分析フローに基づき、調査に必要な精度管理データを取得した。その結果、検量線の直線性 ($R^2 = 0.99$ 以上) の範囲確認、装置検出下限値 (IDL) $0.21 \mu\text{g/L}$ 、分析方法検出下限値 (MDL) $0.62 \mu\text{g/L}$ 、分析方法定量下限値 (MQL) $1.6 \mu\text{g/L}$ 、添加回収試験回収率 91% (湖水)、90% (海水) の良好な精度管理データが得られた。

また、本法を用いて諏訪湖 (長野県) 湖水及び直江津港 (新潟県) 海水を用いて分析を行った結果、対象物質は検出されなかった。⁴⁾

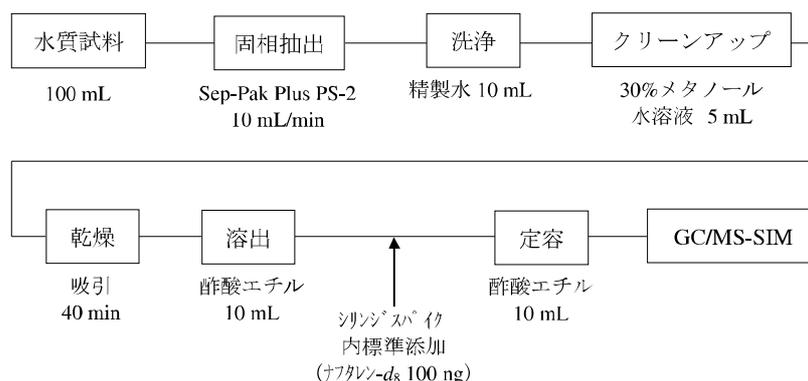


図4 改良法の分析フロー

3.3 同時分析法の検討

本分析法で、1~4つのエチレングリコール構造を含む類縁物質 (モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム) 計4物質との同時分析について検討を行っている。GCの昇温条件を検討することで4種すべてが測定範囲内で検出された。この条件で検量線の直線性の範囲確認、装置検出下限値 (IDL) 等を確認し、精度管理データを取得する見込みである。

4 まとめ及び今後の計画

既存分析法の検証により判明した問題点の改良等に取り組み、国の要望施策上の要求検出下限 $150 \mu\text{g/L}$ レベルの定量が可能なトリグリムの分析法を確立した。

今後は、類似物質との同時分析法について検討し、実際の環境試料の分析に活用することで、トリグリム及び類似物質の県内の残留実態の把握に繋げたい。

【謝辞】

本研究の一部は環境省の化学物質環境実態調査により実施しました。

【参考文献】

- 1) D. K. Stepien et. al., Source identification of high glyme concentrations in the Oder River, Water Research, Volume 54, 1 May 2014, Pages 307-317
- 2) D. K. Stepien et. al., Simultaneous determination of six hydrophilic et

hers at trace levels using coconut charcoal adsorbent and gas chromatography/mass spectrometry, Anal Bioanal Chem, Volume 405, 1 Feb 2013, Pages 1743-51

- 3) 化学物質環境実態調査実施の手引き 令和2年度版（令和3年3月 環境省総合環境政策局環境安全課）
- 4) 令和3年度 化学物質分析法開発調査報告書（令和3年2月 環境省大臣官房環境保健部環境安全課）