

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—固相ディスク法による水質中オクタクロロステレンの分析法—

吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 前田大輔 (水質第二科)

【調査研究】

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—固相ディスク法による水質中オクタクロロスチレンの分析法—

Determination of Octachlorostyrene in Water by Solid Phase Extraction Disk

吉岡敏行, 劔持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 前田大輔 (水質第二科)

Toshiyuki Yoshioka, Katashi Kenmotsu, Hiroichi Fujiwara,

Motoharu Nakagiri, Daisuke Maeda

要 旨

オクタクロロスチレンの水質分析法について検討した。抽出方法は液々抽出法と固相ディスク法について、測定方法は三種類のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて電子衝撃イオン化法(EI)と負イオン化学イオン化法(NCI)について検討した。水質試料1Lをヘキサン抽出し、最終液量0.2mLとし、通常のEI法による低分解能GC/MS法(GC/LRMS-EI法)で測定した場合、検出下限値は0.046ng/Lであった。水質試料10Lを用いてオクタクロロスチレンと残留性有機汚染物質(POPs)の添加回収試験を行ったところ、回収率はオクタクロロスチレンが91%, POPsが75~139%であった。また、オクタクロロスチレンは分解性スクリーニング試験の結果、紫外線により脱塩素化することが確認され、試料採取後から分析に至る全工程で遮光する必要があることがあった。

[キーワード：オクタクロロスチレン, 固相ディスク法, 光分解, GC/MS, 負イオン化学イオン化法]

[Key words : Octachlorostyrene, Solid Phase Extraction Disk, Photolysis, GC/MS, Negative CI]

1 はじめに

オクタクロロスチレンは、水環境保全に向けた取り組みのための要調査項目に選定されており、既存の分析法としては、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル¹⁾があり、有機塩素系農薬、ポリ臭化ピフェニル及びベンゾ[a]ピレンとの同時分析法で、目標検出限界は25ng/Lである。環境省は、1999年から2001年に全国130地点で調査を実施したが、すべての調査地点で検出されなかった(<10ng/L)。今回、平成20年度化学物質分析法開発調査(環境省委託)において、目標検出限界を0.91ng/Lとして、さらなる高感度化とPOPsとの同時分析を目的に、固相抽出法、GC/LRMS-NCI法等の検討を行ったので報告する。

塩電解法でマグネシウム単体を精錬する高温製造過程や、塩素ガスの電解法製造、アルミニウムのヘキサクロロエタンによる精錬・脱気の過程で生成する非意図的生成物である。オクタノール/水分配係数(logPow)が7.46と非常に疎水的で、生物濃縮係数(Bioconcentration Factor: BCF)が20,000と高く、オオミジンコの無影響濃度(NOEC)が0.91 μ g/Lであることから目標検出限界は0.91ng/Lとされた。

表1 物理化学的性状

分子量	沸点(°C)	融点(°C)	蒸気圧 (mmHg)	水溶解度 (mg/L)	logPow
379.71	352.62	99	1.32×10^{-5}	0.00174	7.46

SRC PhysProp Database

Philip H. Haward, William M. Meylan, Handbook of Physical Properties Organic Chemicals, D.R.(ed), CRC Handbook of Chemical and Physics 84th Edition(2008)

2 実験方法

2.1 対象物質

オクタクロロスチレンの物理化学的性状及び用途、毒性等を表1及び表2に示す。オクタクロロスチレンは、商業的には生産されておらず、塩化マグネシウムから溶融

表2 用途・毒性等

生産量	用途等	生物濃縮係数	オオミジンコNOEC
商業的生産無し	非意図的生成物	20,000	0.91 μ g/L

2.2 試薬

標準物質：オクタクロロスチレン，HCH (α -, β -, γ -, δ -)，HCB, DDT (p,p' -, o,p' -), DDD (p,p' -, o,p' -), DDE (p,p' -, o,p' -), Chlordane (cis -, $trans$ -), Nonachlor (cis -, $trans$ -), Aldrin, Dieldrin, Endrin, Milex, Heptachlor

同位体希釈法による定量を行うため次のサロゲート物質(安定同位体標識標準物質)を使用した。

オクタクロロスチレン- $^{13}C_8$, α -HCH- $^{13}C_6$, β -HCH- $^{13}C_6$, γ -HCH- $^{13}C_6$, δ -HCH- $^{13}C_6$, p,p' -DDT- $^{13}C_{12}$, o,p' -DDT- $^{13}C_{12}$, p,p' -DDD- $^{13}C_{12}$, o,p' -DDD- $^{13}C_{12}$, p,p' -DDE- $^{13}C_{12}$, o,p' -DDE- $^{13}C_{12}$, HCB- $^{13}C_6$, $trans$ -chlordane- $^{13}C_{10}$, cis -nonachlor- $^{13}C_{10}$, $trans$ -nonachlor- $^{13}C_{10}$, Aldrin- $^{13}C_{12}$, Dieldrin- $^{13}C_4$, Endrin- $^{13}C_{12}$, Milex- $^{13}C_{10}$, Heptachlor- $^{13}C_4$

ヘキサン，アセトン，ジクロロメタン：残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮品)

塩化ナトリウム，無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

LC-Florisil (1g/6mL)：SUPELCO (Glass Tube w/PTFE Frits)

LC-Si (1g/6mL)：SUPELCO (Glass Tube w/PTFE Frits)

精製水：MilliQ gradient A10 Millipore

エムポアTM ディスク：C18FF, 90mm 3M

2.3 測定装置の検討

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルでは、オクタクロロスチレンの測定法はGC/LRMS-EI法であるが、今回は、高分解能GC/MS-EI法(GC/HRMS-EI法)及びGC/LRMS-NCI法についても検討した。各装置の測定条件を表3に示す。

2.4 分解性スクリーニング試験

化学物質環境実態調査実施の手引き(平成17年度版)²⁾に基づき、分解性スクリーニング試験を実施した。試験液はpH5とpH7、pH9のものを作成し、オクタクロロスチレンを濃度が0.1 μ g/Lになるように添加し、1時間後及び5日後(明所及び暗所に保存)にヘキサン抽出を行い、GC/LRMS-EI法で測定した。

2.5 分析フロー及び前処理工程における検討

既存分析法と今回検討したPOPsとの同時分析法を図1に示す。検出下限値をできるだけ低下させるために、試料10Lを固相ディスク(C18FF, 90mm ϕ)で抽出し、一夜風乾後、高速溶媒抽出装置(ASE)を用いてジクロロメタンで溶出した。ASEの操作条件を表4に示す。

前処理工程では、抽出方法とカラムクリーンアップについて検討を行った。抽出方法はヘキサンによる液々抽出と固相ディスク(C8, C18FF, SDB-XD, 47mm ϕ)について比較した。カラムクリーンアップは、シリカゲル及びフロリジル、グラファイトカーボンについて標準物質の溶出パターンを確認した。

表3 各装置の測定条件

	GC/LRMS-EI	GC/LRMS-NCI	GC/HRMS-EI
GC	Agilent6890	Agilent7890	Agilent6890
MS	JMS-AMsun	JMS-Q1000GC	JMS-7000
カラム	DB-5MS 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m(J&W)		DB-17HT 30m \times 0.32mm \times 0.15 μ m(J&W)
カラム温度	50°C(2min)-20°C/min-120°C(0min) -7°C/min-280°C(5min)		120°C(2min)-20°C/min-160°C(0min) -3°C/min-220°C-10°C/min-300°C(5min)
注入方法		スプリットレス	
注入口温度		250°C	
注入量		1 μ L	
キャリアーガス		ヘリウム(1mL/min)	
パージ時間		1.5分	
インターフェイス温度	240°C	210°C	300°C
イオン源温度	210°C	180°C	250°C
イオン化法	EI	NCI	EI
イオン化電圧	70eV	200eV	45eV
イオン化電流	300 μ A	300 μ A	700 μ A
検出器電圧	700V	-1200V	1200V
反応ガス	-	メタン	-
モニターイオン			
オクタクロロスチレン	380/378	308/310	377.7479/379.7450
オクタクロロスチレン- $^{13}C_8$	388	318/320	385.7751/378.7722
p-ターフェニル-d ₁₄	244	-	-

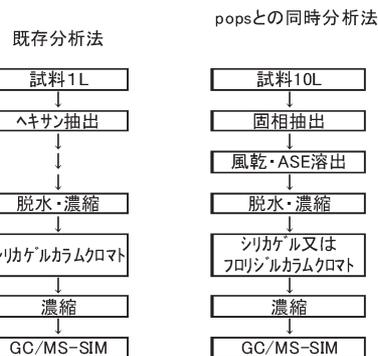


図1 分析フロー

表4 ASE 抽出条件

Cell	33mL
充填材	ガラスビーズ*
Oven Temperature	100°C
System Pressure	1500psi
Heat	5min
Static Time	10min
Flush Volume	70%
Cycles	3times
Purge Time	100sec
Solvent	ジクロロメタン

2.6 水質試料の分析及び添加回収試験

旭川(乙井手堰), 吉井川(鴨越堰), 高梁川(酒津堰)の水質試料10Lを固相ディスクで抽出し, フロリジルカートリッジカラムで精製した後, GC/LRMS-EI法により測定した。

添加回収試験は旭川(乙井手堰)の水質試料にオクタクロロスチレン2ng添加した場合(試料量7L)と, POPsとオクタクロロスチレンをそれぞれ2ng添加した場合(試料量10L)で実施した。なお, POPsを添加した場合は, フロリジルクリーンアップの際, δ -HCHがヘキサンだけでは完全に溶出しないため, 10%エーテル/ヘキサン10mLで溶出し, GC/HRMS-EI法により測定した。

2.7 オクタクロロスチレンの検出下限値及び定量下限値

測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)は, 化学物質環境汚染実態調査の手引き(平成17年度版)²⁾に従って実施した。旭川(乙井手堰)の水質試料1Lにオクタクロロスチレンを0.2ng添加した試料を7個作成し, ヘキサン抽出, フロリジルクリーンアップ後, GC/LRMS-EI法で測定してMDLとMQLを算出した。

3 検討結果及び考察

3.1 測定装置の検討結果

各装置で分析したマスクロマトグラムを図2に, 装置検出下限値(IDL)を表5に示す。

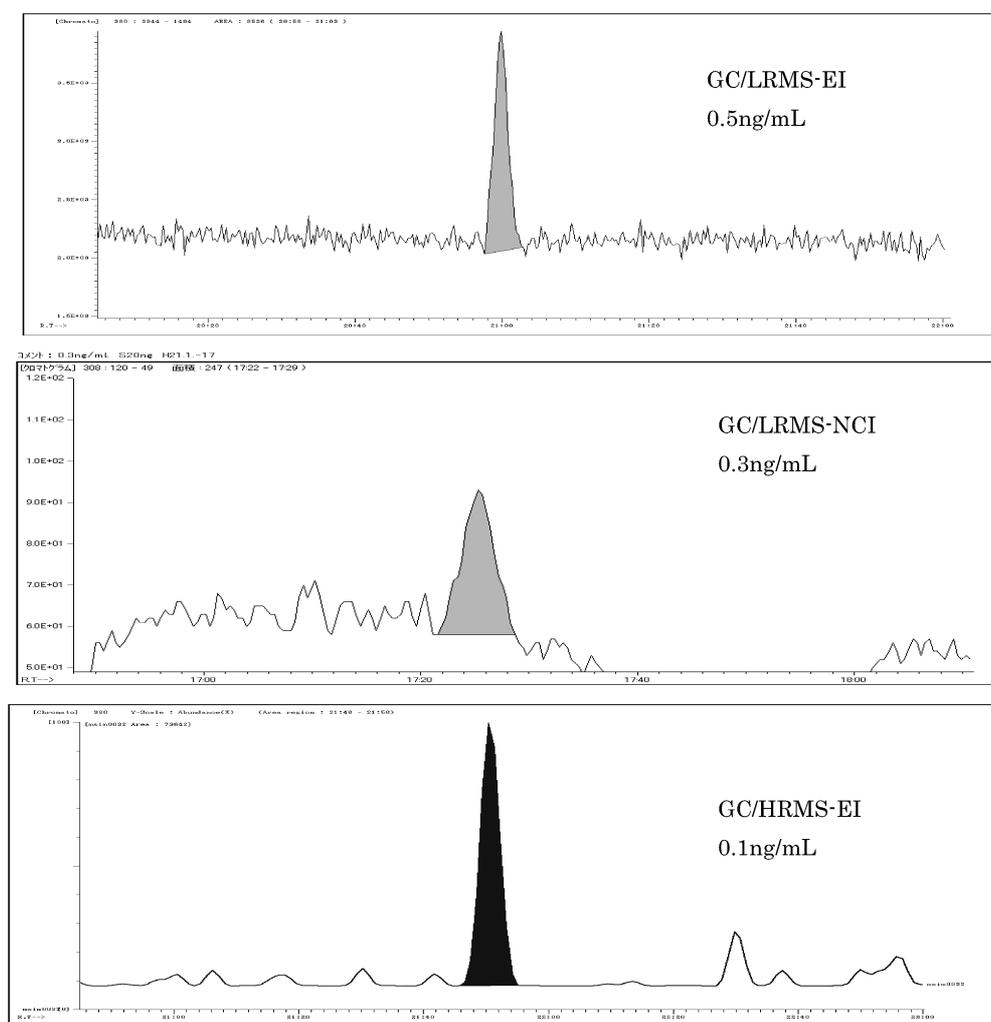


図2 マスクロマトグラム(標準品)

表5 装置検出下限値(IDL)

測定装置	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL換算値 (ng/L)
GC/LRMS EI	0.10	1.00	0.20	0.021
GC/LRMS NCI	0.086	1.00	0.20	0.017
GC/HRMS EI	0.0041	1.00	0.20	0.00081

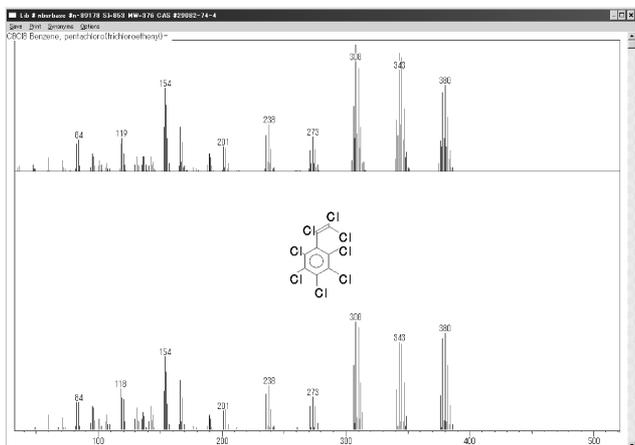


図3 オクタクロロスチレンのマススペクトル (GC/LRMS-EI法)
(上段：標準品, 下段：データベース)

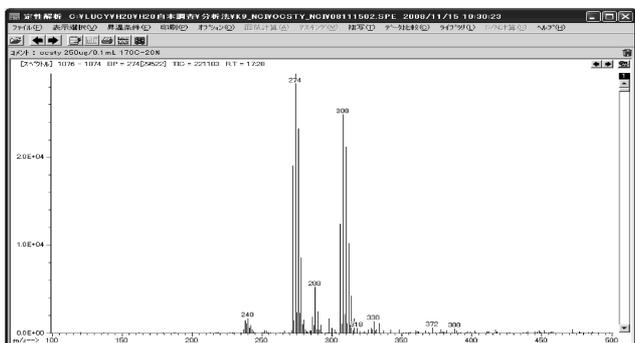


図4 オクタクロロスチレンのマススペクトル (GC/LRMS-NCI法)

最もIDLが低かったのはGC/HRMS-EI法であり、他の装置のIDLの1/20以下であった。GC/LRMS-EI法とGC/LRMS-NCI法のIDLは、ほとんど差がなかった。

GC/LRMS-NCI法のマススペクトルを図4に示す。EI法に比べてフラグメントイオンは少ないが、分子イオンに由来するフラグメントイオンは検出されなかった。CI法の測定を行う場合は、EI法とはイオン源のチャンバー

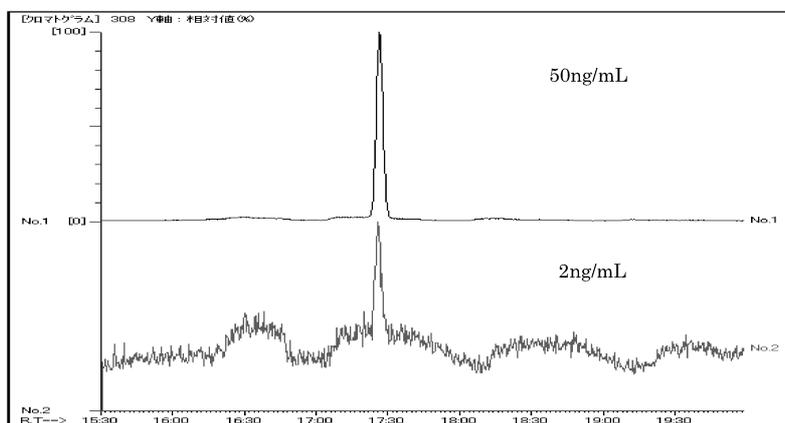


図5 GC/LRMS-NCI法におけるイオン源の温度変動の影響

表6 分解性スクリーニング試験結果

pH	1時間後	5日後	
		暗所	明所
5	99	96	31
7	98	102	25
9	100	97	33

表7 液々抽出法及び固相抽出法における回収率

	ヘキサン抽出	C8	C18FF	SDB-XC
回収率(%)	110	93	101	99
海水1L+20ng				
C8, C18FF, SDB-XC:47mm				

表8 各種カートリッジカラムの溶出試験結果

	ヘキサン	
	0-3mL	3-6mL
LC-Silica (1g)	82	14
LC-Florisil (1g)	105	0
envicarb(0.25g)	99	0
5ng添加時の回収率(%)		

部分の構造が異なり、内部に反応ガスを充填させるためEIチャンバーに比べて気密性が高く設計されているが、図5に示すとおり低濃度になるとイオン源温度の変動の影響を受けたと考えられるベースラインが波打つ現象が見られた。NCI法についても、今回設定した条件を見直し、反応ガスやその他の測定条件を再検討する必要があると考えられた。

3.2 分解性スクリーニング試験結果

分解性スクリーニング試験結果を表6に示す。pHに関係なく5日後の明所での回収率が低くなっており、光分解が推定された。光分解を確認するために、高濃度のオクタクロロスチレン(2.5 μ g/mL, ヘキサン溶液)に紫外線を照射し、GC/LRMS-EI法によりSCAN

測定を行った。図6及び図7に示すとおり、オクタクロロスチレンから塩素が1個脱離したヘプタクロロスチレンと推定される生成物が認められ、時間の経過とともにヘプタクロロスチレンが増加し、オクタクロロスチレンが減少する傾向が見られた。なお、今回の試験期間内では、塩素が2個以上脱離したものは確認されなかった。

オクタクロロスチレンは光分解することが判明したことから、試料採取以降、試料

の保存中や分析操作の各工程で遮光に配慮した。なお、当センターでは、以前から光分解する可能性のある化学物質の分析を想定して、蛍光灯は紫外線カットタイプを使用し、窓ガラスには紫外線遮断フィルムを張るなどして紫外線対策を実施しており、今回、分析に使用したガラス器具は褐色ガラス製のものである。

3.3 前処理工程の検討結果

検出限界をより下げするためには試料量を10L程度に増加させる必要があるため大容量固相抽出法を検討した(表7)。予備実験として、試料1Lにオクタクロロスチレンを20ng添加し、抽出方法別に分析を行ったところ、いずれの抽出方法ともに良好な回収率が得られた。なお、固相は、3M社製の固相ディスクを使用し、溶出はジクロロメタンで行った。オクタクロロスチレンは非常に疎水的で水に溶けにくいことから固相ディスクを使用した場合、ガラス壁面への残存が数%程度認められ、使用したガラス容器はジクロロメタンによる洗いこみを行い、ガラス壁面から回収を行う必要があった。

カラムクリーンアップの検討結果を表8に示す。シリカゲル及びフッロリジル、グラファイトカーボンについて検討したが、いずれの担体でもヘキサン6mLまでに溶出できることが確認された。試料の性状にあわせていずれのカートリッジカラムも使用可能と考えられた。

3.4 水質試料の分析及び添加回収試験結果

オクタクロロスチレンの河川水への添加回収試験結果を表10に示す。無添加の河川水からはオクタクロロスチレンは検出されなかった。また、試料10Lを固相抽出してもサロゲート物質の回収率が60%以上を示すことから、河川水に十分適用できると考えられた。河川水のマスクロマトグラムを図8に示すが、試料10Lを使用し、フッロリジルカートリッジカラムだけの簡易なクリーンアップを行ったにもかかわらず、妨害のない非常にきれいなマスクロマトグラムが得られ

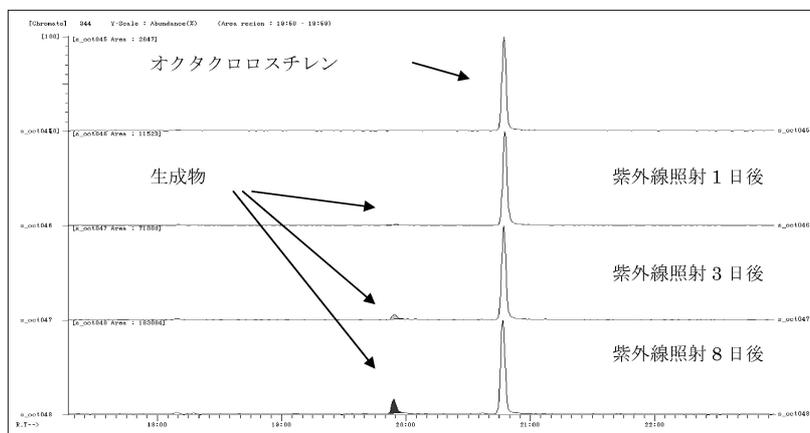


図6 紫外線照射による生成物

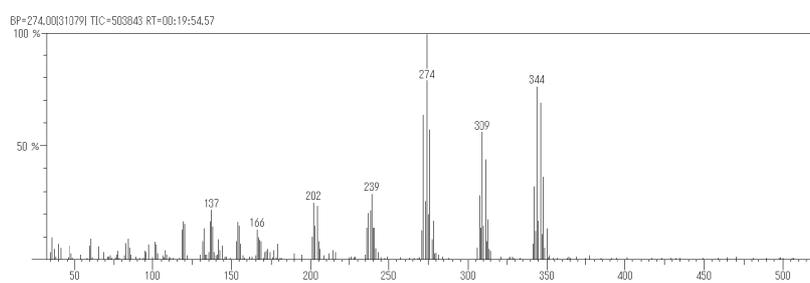


図7 紫外線照射生成物のマススペクトル

表9 添加回収試験結果

試料	試料量 (L)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	サロゲート回収率 (%)
河川水	10	無添加	3	N.D	-	63
	7	2.0	1	0.29	100	64

*抽出は固相ディスク(C18FF,90mmφ)、溶出は高速溶媒抽出装置(ASE 300)で実施した。

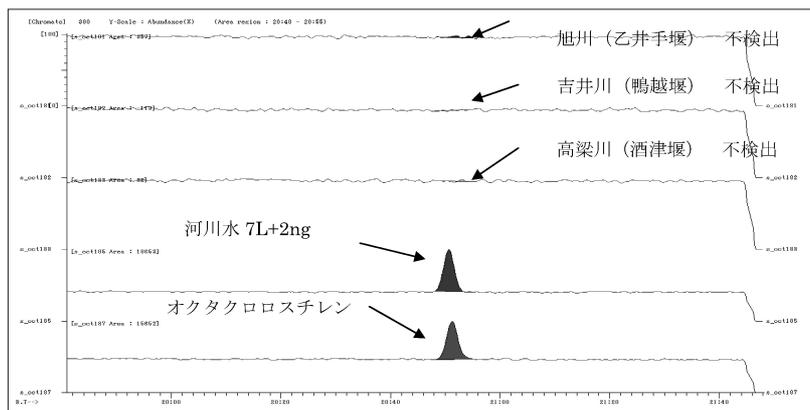


図8 河川水のマスクロマトグラム

た。

オクタクロロスチレンとPOPsの河川水への添加回収試験結果を図9に示す。対象物質の回収率は、オクタクロロスチレンが91%、POPsが75~139%、サロゲート物質の回収率はオクタクロロスチレン-¹³C₈が72%、POPsが45~127%であり、オクタクロロスチレンとPOPsが同時分析できることが確認できた。

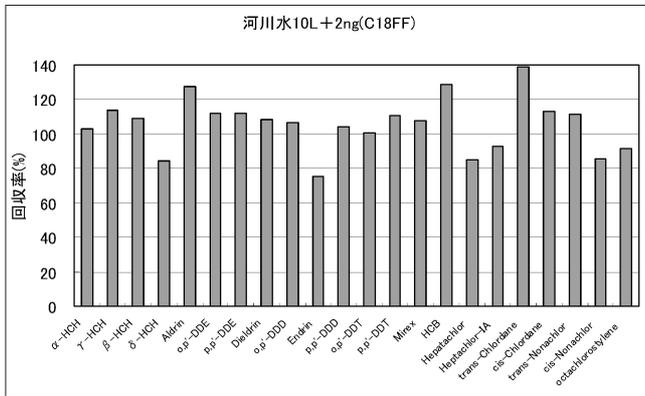


図9 オクタクロロスチレンとPOPsの添加回収試験結果

3.5 GC/LRMS-EI法での検出下限値及び定量下限値

GC/LRMS-EI法での検出下限値及び定量下限値を表10に示す。検出下限値は、水質試料1Lを抽出し、クリーンアップ後、最終液量0.2mLとすれば、目標検出限界(0.91ng/L)を下回る0.046ng/Lが得られた。試料液を10Lとし、測定を最適条件化でGC/HRMS-EI法で行えば、検出限界を更に低下できると考えられる。

表10 検出下限値及び定量下限値

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	検出下限値 (ng/L)	定量下限値 (ng/L)
オクタクロロスチレン	1.00	0.20	0.046	0.12

4 まとめ

オクタクロロスチレンの水質分析法について検討し、次の結果を得た。

- 1) 水質試料1Lをヘキサン抽出、フロリジルクリーンアップ、最終液量0.2mLとし、GC/LRMS-EI法で測定する方法では、検出下限値は0.046ng/Lであった。
- 2) GC/LRMS-NCI法とGC/HRMS-EI法についても検討したが、GC/LRMS-NCI法は測定条件の最適化が不十分であり、さらなる検討が必要であった。
- 3) オクタクロロスチレンは光分解を受け、脱塩素化することが確認された。
- 4) 河川水を試料量10Lで分析したが、オクタクロロスチレンは検出されなかった。
- 5) 固相ディスク抽出後、ASE溶出による添加回収試験の結果、オクタクロロスチレンとPOPsとの同時分析が可能であった。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)，平成10年10月
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境汚染実態調査の手引き(平成17年度版)，平成18年3月，2006