

シリカモノリス捕集剤を用いた迅速分析法の検討

環境科学課 水質担当

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、自然災害及び事故などによる環境中へ有害化学物質が漏洩した場合を想定し、緊急時における様々な化学物質の検査体制を強化している。その中で、現場検知が困難な物質については試料採取から前処理、分析までが迅速に実施可能な分析法が必要とされている。

シリカモノリス捕集剤「モノトラップ (GL Science 社製)」は高純度のシリカ骨格により、高い通気性・通液性を持つ三次元網目構造 (モノリス構造) をとっていることで表面積が大きく化学物質の捕集効率が高いという物性を有する。加えて、物質の吸脱着に選択性を持つよう、シリカモノリス内部に活性炭を含有するものと含有しないものが販売されている。シリカモノリス捕集剤のこれまでの使用例は、食品における香気や腐敗臭に由来する成分の捕集、燃焼物や生活品に由来する揮発性物質の捕集といったものが多く、環境関連への活用はほとんどなされていない^{1~3)}。

そこで本研究では、シリカモノリス捕集剤に着目し、環境関連化学物質の吸着・溶出の確認を行い、空気中の化学物質の捕集から検査室での機器分析までを特殊な器具を用いることなく迅速に行える分析法を検討した。

2 調査方法

2.1 対象物質

検討対象物質は空气中に揮散して健康被害の原因となる揮発性有機化合物 (以下、「VOC」とする。) のうち混合標準液中に含有される 23 物質 (表 1) と、畑や土壌等の消毒作業中に気化し周辺住民に被害を及ぼした事例や一般廃棄物中に混入し清掃作業員に影響を及ぼした事例のある農薬の土壌殺菌剤クロルピクリン、カーバム及びダゾメットを選定した。カーバム及びダゾメットについては土壌中の水分と速やかに反応することから、加水分解物メチルイソチオシアネート (以下、「MITC」とする。) として検討を行った (図 1)。

2.2 検討方法

VOC については HS-GC/MS を、農薬クロルピクリン、及び MITC については HS-GC/MS と GC/MS を使用し、

表 1 VOC23 物質一覧表

No.	検討対象物質 揮発性有機化合物 (VOC)	沸点 (°C)
1	1,1-ジクロロエチレン	32
2	ジクロロメタン	39.6
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	47.5
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	60.3
5	クロロホルム	61.2
6	1,1,1-トリクロロエタン	114
7	四塩化炭素	76.72
8	ベンゼン	80.1
9	1,2-ジクロロエタン	83.47
10	フルオロベンゼン	85
10	トリクロロエチレン	87.2
11	1,2-ジクロロプロパン	96
12	1,4-ジオキサン	101
13	プロモジクロロメタン	90
14	cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン	104
15	トルエン	110.6
16	trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン	112
17	1,1,2-トリクロロエタン	114
18	テトラクロロエチレン	121.1
19	ジプロモクロロメタン	119-120
20	m,p-キシレン	メタ 139 パラ 138
21	o-キシレン	144
22	プロモホルム	149.1
23	p-ジクロロベンゼン	174

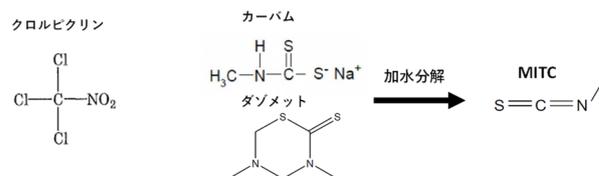


図 1 クロルピクリン、カーバム・ダゾメット (MITC) の構造式

モノトラップに吸着した対象物質が気化等で脱着することを溶出と定義して検討を行った。

分析条件の検討を行うにあたり、溶出・吸着の検討を以下の方法で行うこととした。

2.2.1 溶出率の確認方法

既知濃度の標準液サンプルをモノトラップに滴下し全量吸着したと仮定し、加温気化させた試料のピーク面積と、標準液のピーク面積の比を溶出率として算出した (図 2)。



図2 溶出試験

2.2.2 吸着率の確認方法

バイアル内に既知濃度の標準液サンプルを入れ、その雰囲気下にモノトラップを設置し、20°Cで24時間静置し、対象物質を吸着させた。その後、モノトラップを新しいバイアルに移し、加温気化させ分析を行った。モノトラップに吸着した試料と同濃度の標準液のピークの面積比を溶出率で割ったものを吸着率として算出した(図3)。

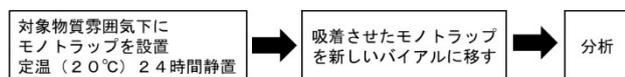


図3 吸着試験

3 結果及び考察

3.1 分析方法

3.1.1 HS-GC/MS

HS-GC/MSを使用した際の分析として、通常、当所で使用する条件を元に、バイアル保温温度をモノトラップからの脱着温度とし、60°C、80°C、100°Cでそれぞれ30分間加温し、溶出率の比較を行った(表2)。一般的に加温温度が高い方が溶出率は高くなるが、80°Cと100°Cで大きな差はなく同様の傾向を示したことから、加温によるバイアル内圧の上昇回避や昇温時間短縮といった安全性及び迅速性を考慮して80°Cと設定し、分析条件を決定した(表3)。

表2 加温温度による溶出率比較

No.	化合物名	溶出率 (%)		
		60°C	80°C	100°C
1	1,1-ジクロロエチレン	90.5	88.9	102.9
2	ジクロロメタン	97.1	95.3	107.6
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	84.0	87.7	97.3
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	76.7	84.3	92.5
5	クロロホルム	78.3	85.4	94.3
6	1,1,1-トリクロロエタン	62.5	77.4	84.5
7	四塩化炭素	60.9	77.3	84.4
8	ベンゼン	24.3	47.3	50.9
9	1,2-ジクロロエタン	69.8	79.1	87.1
10	トリクロロエチレン	39.3	61.3	64.7
11	1,2-ジクロロプロパン	43.1	62.0	66.5
12	1,4-ジオキサン	36.5	49.0	48.6
13	プロモジクロロメタン	49.6	70.1	74.6
14	cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン	35.8	56.5	60.3
15	トルエン	4.5	16.2	15.7
16	trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン	26.2	44.9	47.2
17	1,1,2-トリクロロエタン	23.2	42.6	46.8
18	テトラクロロエチレン	8.3	20.8	22.3
19	ジプロモクロロメタン	22.5	43.4	47.1
20	m,p-キシレン	0.5	1.5	1.8
21	o-キシレン	0.2	0.9	1.1
22	プロモホルム	7.7	19.7	22.0
23	p-ジクロロベンゼン	0.0	0.2	0.3

表3 HS-GC/MS 分析条件

【HS-GC/MS】	
使用機器	島津GCMS-QP2020NX
使用カラム	GLサイエンスSH-Rtx-624 0.32mm×60m, 1.80µm
カラム温度	35°C(5min)-10°C/min-230°C(5min)
キャリアガス	He(3.68mL/min)
モニターイオン	35-500(Scan)
【ヘッドスペースサンプラー：島津HS-20】	
バイアル保温温度	80°C, 保温時間：30 min

3.1.2 GC/MS

GC/MSを使用する分析は、災害発生時に対応できるよう、当所で通常使用している条件を参考に設定した。抽出はバイアル内での酢酸エチルに浸漬し、5分間超音波照射した(表4)。

表4 GC/MS 分析条件

【GC/MS】 分析条件	
使用機器	Agilent 7890B/7000D
使用カラム	Agilent DB-5MS 0.25mm×30m, 0.25µm
カラム温度	40°C(5min)-4°C/min-100°C-10°C/min-310°C(5min)
注入口温度	250°C
キャリアガス	He(1.0mL/min)
モニターイオン	クロロピクリン m/z=117, メチルイソチオシアネート m/z=73
溶媒	酢酸エチル

3.1.3 モノトラップ

VOC23物質を対象とし、対象物質を漏れなく捕集・測定を行うため、吸着力の強い「活性炭有り」と吸着性のより低い「活性炭無し」のモノトラップでの検討を行った。溶出率の確認を行ったところ、活性炭有りでは低沸点の物質で高い傾向であった。一方、ベンゼン環を有する芳香族化合物の溶出率は低く、活性炭に強固に保持されている可能性が考えられた。活性炭無しでは高沸点の物質と芳香族化合物で高い傾向が認められた(表5)。

表5 活性炭有り・活性炭無しでの溶出率比較

No.	化合物名	溶出率 (%)	
		【活性炭有り】	【活性炭無し】
1	1,1-ジクロロエチレン	88.9	10.3
2	ジクロロメタン	95.3	30.3
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	87.7	28.5
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	84.3	52.4
5	クロロホルム	85.4	64.9
6	1,1,1-トリクロロエタン	77.4	53.9
7	四塩化炭素	77.3	52.5
8	ベンゼン	47.3	55.6
9	1,2-ジクロロエタン	79.1	66.3
10	トリクロロエチレン	61.3	64.7
11	1,2-ジクロロプロパン	62.0	72.5
12	1,4-ジオキサン	49.0	78.8
13	プロモジクロロメタン	70.1	81.9
14	cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン	56.5	80.5
15	トルエン	16.2	75.4
16	trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン	44.9	84.6
17	1,1,2-トリクロロエタン	42.6	85.0
18	テトラクロロエチレン	20.8	72.6
19	ジプロモクロロメタン	43.4	86.0
20	m,p-キシレン	1.5	81.2
21	o-キシレン	0.9	80.5
22	プロモホルム	19.7	83.6
23	p-ジクロロベンゼン	0.2	70.8

また、吸着率の確認を行ったところ、溶出率と同様に活性炭有りでは低沸点、活性炭無しで高沸点の物質が高くなる傾向が認められた（表6）。

表6 活性炭有り・活性炭無しでの吸着率比較

No.	化合物名	吸着率 (%)	
		【活性炭有り】	【活性炭無し】
1	1,1-ジクロロエチレン	22.3	0.6
2	ジクロロメタン	6.0	1.1
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	15.1	2.2
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	13.3	2.8
5	クロホルム	15.0	3.7
6	1,1,1-トリクロロエタン	26.2	7.7
7	四塩化炭素	28.0	7.3
8	ベンゼン	39.5	6.1
9	1,2-ジクロロエタン	11.8	5.6
10	トリクロロエチレン	23.8	8.3
11	1,2-ジクロロプロパン	16.9	11.4
12	1,4-ジオキサン	2.1	11.5
13	プロモジクロロメタン	20.9	9.6
14	cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン	15.1	11.1
15	トルエン	20.7	15.1
16	trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン	14.2	18.4
17	1,1,2-トリクロロエタン	21.2	18.6
18	テトラクロロエチレン	32.8	19.2
19	ジブロモクロロメタン	26.3	18.4
20	m,p-キシレン	17.5	31.9
21	o-キシレン	25.8	37.4
22	プロモホルム	28.9	33.0
23	p-ジクロロベンゼン	0.0	52.1

これらの結果から「活性炭有り」と「活性炭無し」のモノトラップの併用によって対象物質がより幅広く測定できるものと考えた。

3.2 モノトラップ併用による吸着の確認

決定した分析方法で、モノトラップ併用時の VOC 23 種と農薬クロルピクリン及び MITC について、吸着濃度範囲の確認を行った。バイアル内に封入し、その雰囲気下とした標準物質は全量気化していると仮定して、気体濃度とピーク面積との相関を確認した。VOC23 物質並びにクロルピクリン及び MITC について HS-GC/MS 及び GC/MS 使用時にいずれも濃度とピーク面積との間に二次の相関が見られた（相関係数 0.99 以上）。GC/MS 使用時には標準物質の濃度が増大するに従い、一定値に近づく傾向が認められた。（図4）これは、溶媒抽出での回収

率が 80℃での加熱脱着の回収率よりも高いことと、一定濃度以上ではモノトラップ吸着での破過が起きているためと推定された。

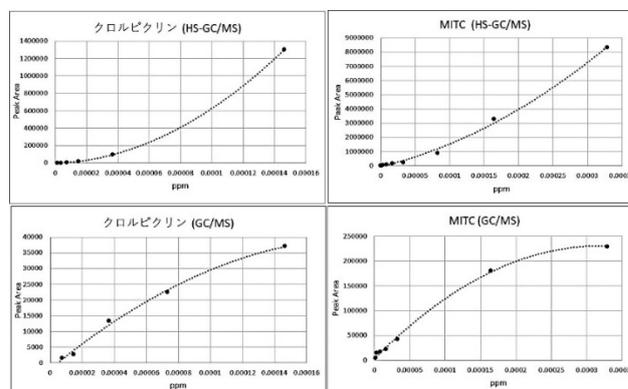


図4 クロルピクリン・MITC の濃度-ピーク面積相関図

4 まとめ

シリカモノリス捕集剤を用いた空気中の VOC 23 物質並びに農薬クロルピクリン及び MITC（カーバム又はダゾメットの加水分解物）の迅速分析法の検討を行い、HS-GC/MS, GC/MS による測定条件、モノトラップの使用条件を決定した。また、検討した迅速分析法では、特定の濃度範囲において、検出された対象物質とピーク面積との相関関係を確認した。

文献

- 1) 松尾美咲, 他: 海産養殖魚における異臭物質の環境分析化学的アプローチ (におい嗅ぎ GC) による推定, 環境科学, 28 (2), 51~55, 2018
- 2) 土田典明, 他: 米飯臭気の化学分析と竹炭による臭気成分の低減効果, 日本食品科学工業会誌, 66 (1), 1~8, 2019
- 3) 福田真博, 他: 火災原因調査における新たなサンプリング手法の検討, 環境監理, 43, 63~68, 2014