

有害大気汚染物質（酸化エチレン）測定法の検討

門田 実, 石井 学, 野村 茂, 杉山広和, 前田 泉 (大気科)

【資 料】

有害大気汚染物質（酸化エチレン）測定法の検討

Analysis of a Hazardous Air Pollutant (Ethylene Oxide)

門田 実, 石井 学, 野村 茂, 杉山広和, 前田 泉 (大気科)

Minoru Kadota, Manabu Ishii, Sigeru Nomura, Kazuhiro Sugiyama, Izumi Maeda

[キーワード：有害大気汚染物質，酸化エチレン，オートインジェクタ，GC-MS]

[Key words : Hazardous Air Pollutant, Ethylene Oxide, Autoinjector, GC-MS]

1. 緒言

酸化エチレンは有害大気汚染物質の優先測定対象物質で、発ガン性が指摘されている毒性のある可燃性気体状化合物である^{1,2,3)}。酸化エチレンは食品、衣料の燻蒸剤、農業殺菌および工業原料として利用される他、医療器具の滅菌に大量使用されている。主な発生源は医療機関などで、これら施設では高温滅菌のできないプラスチック製医療器具の低温滅菌に使用され、高濃度のまま屋外や下水管内に排出されている。現在日本では何等の法的規制はないが、環境汚染上極めて問題であり、その処理対策に加え、正確で迅速な測定法が求められている。

岡山県では、平成13年10月から酸化エチレンの環境測定を開始し、現在に至っている。酸化エチレンの測定法は有害大気汚染物質測定法マニュアル（酸化エチレン）により固体捕集-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS法）と定められている¹⁾。分析の省力化にはオートインジェクタによる自動連続分析法が望ましいが、この試験溶液は粒子状の捕集剤（活性炭）とアルカリ性の中和剤（炭酸ナトリウム）を含むため、シリンジの目詰まりや空気の混入などにより正常な自動連続分析ができないことがしばしば起きた。

そこでGC-MS分析条件の基礎的検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

- (1)メタノール：トリハロメタン分析用
- (2)トルエン：大気汚染物質測定用
- (3)アセトニトリル：環境分析用
- (4)トルエン／アセトニトリル（1：1）：2-ブロモエタ

ノール抽出溶媒

- (5)標準試薬：2-ブロモエタノール 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ （トルエン）スペルコ製
- (6)標準原液：0.0704 μg 酸化エチレン(EO)/ μL
2-ブロモエタノール 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ （トルエン）1 mLをトルエン／アセトニトリル（1：1）溶液で希釈し、10mLに定容した（この溶液1 μL は0.0704 μg の酸化エチレン(EO)に相当）。
- (7)内標準物質：2-ブロモエタノール d4（EOd4）（MW=129）
2-ブロモエタノール d4 269 mgは酸化エチレン d4（MW=48）100 mgに相当する。
- (8)内標準液：0.1 μg EOd4/ μL
2-ブロモエタノール d4 を269 mg精秤し、メタノールに溶かして、50mlに定容した。
この液0.5mlを10mlメスフラスコにとり、メタノールで希釈定容した（この溶液1 μL は0.1 μg の酸化エチレン d4に相当）。
- (9)標準液：0, 0.007, 0.014, 0.035, 0.070, 0.14, 0.28, 0.42 ngEO/ μL
標準原液を0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 6 μL をトルエン／アセトニトリル（1：1）1.0mlの入ったバイアル瓶(1.5ml容量)に加え、さらに、内標準液1 μL を各バイアル瓶に添加した。
- (10)炭酸ナトリウム：和光純薬工業(株)製試薬特級
各試験バイアル瓶に100 mg添加した。

2.2 器具及び装置

- (1)抽出瓶：GCオートサンプラー用1.5 mL スクリューバイアル（褐色）
- (2) マイクロシリンジ：容量1 μL , 10 μL

(3) 試料採取装置

- a) 捕集管：シグマアルドリッチ社製ORBO 78(メッシュサイズ20/45, 比表面積400 m²/gのCarboxen564を臭化水素酸(約24%)に含浸し乾燥させたものを2層(400mg/200mg)に充填させ、両端を密封したもの)
- b) 流量調整及び積算流量計(ガスメーター)付きポンプ：ジーエルサイエンス(株)製サンプリングポンプSP204-1000 Dual
採取条件：700ml/min 24時間(1000L)

(4) 分析装置

ガスクロマトグラフィー：(株)島津製作所製GC-17A

質量分析装置：(株)島津製作所製QP-5000

オートインジェクタ/オートサンブラ：

(株)島津製作所製AOC-20

分析条件

1) オートインジェクタ(AOC-20i)設定条件

試料洗浄回数：1, 溶媒洗浄回数(前)：1,

吸入後待ち時間：1.0sec

プランジャ注入速度：高速,

シリンジ注入速度：高速, 注入後待ち時間：2.0sec

溶媒洗浄回数(後)：5,

注入モード：0(通常の注入(試料+Air))

ポンピング回数：5

溶媒選択：1(トルエン：アセトニトリル(1：1)のみ)

バイアル瓶までシリンジが下がる高さの変更(上方向)を5mm(ファンクションキーNo25)にし、シリンジ針先が固相部分にふれないようにした。

2) GC-MS分析条件

カラム：Varian CP WAX 52CB キャピラリーカラム
DF=0.25 μ m 60m \times i.d. 0.25mm ϕ

カラム温度：50 $^{\circ}$ C, 平衡待時間：3min

昇温プログラム1：分析時間30分

50 $^{\circ}$ C(2分保持) \rightarrow 7 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 120 $^{\circ}$ C(0分保持)
 \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C(5分保持)

昇温プログラム2：分析時間25分

50 $^{\circ}$ C(2分保持) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C(3分保持)

昇温プログラム3：分析時間22分

50 $^{\circ}$ C(2分保持) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C

気化室温度：250 $^{\circ}$ C,

インターフェース温度：250 $^{\circ}$ C, サンプリング時間：2min

注入法：スプリットレス

キャリアーガス：ヘリウム(150, 160, 180, 200kPa)

キャリアーガス流量：24.7mL/min

カラム流量：1.3, 1.7, 1.8, 1.9mL/min

イオン化モード：EI

検出器電圧：1.4~1.8kV

ターゲット質量(M/Z)：2-プロモエタノール

31(定量用), 45, 124, 126(確認用)

内部標準 質量(M/Z)：2-プロモエタノールd4

49(定量用)

3. 試験結果及び考察

3.1 オートインジェクタの設定条件の検討

オートインジェクタによる連続分析を行うとプランジャー動作の不良による注入エラーがしばしば認められた。試料抽出液中には、粒子状の捕集剤(活性炭)と抽出溶媒のトルエン、アセトニトリルに加え、臭化水素酸とその中和剤である炭酸ナトリウムが含まれている。シリンジの洗浄は、通常メタノールを使用してきた。注入エラーの原因は、炭酸ナトリウムがシリンジ内に堆積し、プランジャーの動きが鈍くなると考え、その都度蒸留水でシリンジ内を洗浄してきた。しかし、捕集剤の無い標準試料では正常に分析できたが、捕集剤が共存する環境試料の分析では、シリンジ内に空気が混入し、正確な試料注入が行われていないことがしばしば認められた。種々検討した結果、プランジャー動作の正常なシリンジを選び、シリンジの洗浄にメタノールを使わず、抽出溶媒(トルエン：アセトニトリル(1：1))のみで洗浄し、更にシリンジ先端が固体層(活性炭)に接触しないよう高速注入設定すれば、安定したオートインジェクタによる連続分析が可能であることを確認した。

3.2 分析法の検討

環境省の酸化エチレン測定マニュアルでは、標準溶液の最低濃度は酸化エチレン換算濃度0.05 μ g/mLで、目標定量下限値0.01 μ g/m³とされている。しかし、岡山県の酸化エチレン環境試料液は0.05 μ g/mL以下の低濃度が多い。また、定量用質量M/Z 31のピークは標準ブランク溶液には検出されないが、抽出直後のトラベルブランクや操作ブランク抽出液には、しばしば検出された。一方、質量M/Z 124のピーク強度はM/Z 31の40~60分の1であるが、妨害ピークの少ない安定した測定結果が得ら

れたのでモニタリング測定開始当初はこの質量で定量を行ってきた。しかし、低濃度ではノイズとピークの区別が困難なため、現在はM/Z 31のピークで測定を行っている。このブランク濃度を正確に測定するため、最低濃度を0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ から0.007 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の約1/10に下げ、カラム流量と昇温プログラムを変更しながら、標準試料8検体とモニタリング試料13検体を5回連続自動測定を行った。なお、分析は図1に従った。

3.2.1 分析の高感度迅速化

GC-MS分析を高感度迅速化するため、カラム流量と昇温速度を変更した。カラム流量を上げると2-プロモエタノールをより早く検出でき、ピーク形状が良くなると考え、カラムの限界圧力の200kPaまで上げ、最大カラム流量を1.9mL/minとした。一方、昇温速度はGC分析の迅速化に効果があったが、急激な温度上昇はピーク形状が不安定になった。また、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では2-プロモエタノールのピークが出る前に温度が上昇し、検出できなくなったため、マニュアルに従い最大昇温速度を10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。MS検出器電圧を1.4kVから1.8kVまで上げピーク強度を大きくしたが、ノイズも大きくなるためフィラメントの寿命と感度劣化

大気試料採取：捕集管(ORBO 78:臭化水素酸飽和含有(約24%)活性炭(Carboxen564))

捕集管両端をカットし、試料採取装置にセット
 大気試料採取(0.7 L/min, 24時間)
 捕集管両端を密栓、冷蔵回収
 冷蔵保存
 試験液の調製：1.5 mL抽出瓶(炭酸ナトリウム100 mgを添加したもの)
 捕集管内の吸着剤を抽出瓶に移動。
 トルエン：アセトニトリル(1:1) 1.0 mL添加
 混合攪拌
 超音波抽出 30 分間
 内部標準液 1.0 μL 添加
 混合攪拌
 2時間以上放置
 GC-MS 試験液

図1 分析フローシート

を考え、1.6kVとした。

3.2.2 定量下限値

分析を繰り返す毎にピーク強度は減少し、検量線(M/Z=31)の傾きも測定回数に従い減少した(表1, 図2)が、定量下限値(0.0030~0.0087 $\mu\text{g}/\text{mL}$)は目標定量下限値(0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$)以下で安定した測定結果が得られた。

3.2.3 環境試料測定例(試料保存性)

環境試料中の酸化エチレン濃度は分析1回目が最も高いが、ブランク中にも酸化エチレンのピークが検出された。しかし、2回目以降は、1回目の値の83~87%で

表1 GC-MS分析条件の検討結果及び環境大気測定例

抽出日時 2007/4/23 11:00:00	抽出後 経過時間 (hr)	定量値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	大気中濃度					検出下限値	定量下限値	2-プロモエタノール 保持時間(min)	Peak面積		GC-MS分析条件
			$\mu\text{g}/\text{m}^3$								2-プロモエタノール (M/Z31)	2-プロモエタノール d4 (M/Z49)	
初回 分析日時 2007/4/23 20:22	9.4	0.0881	0.081	0.0068	0.0049	0.00089	0.00298	17.21	79283	52644	キャリアガス圧力:180kPa, カラム流量:1.7mL/min, キャリアガス流量:24.7mL/min, 昇温プログラム:50 $^{\circ}\text{C}$ (2min) \rightarrow 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 120 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$ (5min), MS検出器電圧:1.6 V, 分析時間:30min		
2回目 分析日時 2007/4/24 19:41	32.7	0.0715	0.071	ND	ND	0.00177	0.00590	16.99	50685	43165	キャリアガス圧力:190kPa, カラム流量:1.8mL/min, キャリアガス流量:24.7mL/min, 昇温プログラム:50 $^{\circ}\text{C}$ (2min) \rightarrow 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 120 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$, MS検出器電圧:1.6 V, 分析時間:25min		
3回目 分析日時 2007/4/25 17:36	54.6	0.0682	0.067	ND	ND	0.00192	0.00640	16.79	40210	35245	キャリアガス圧力:200kPa, カラム流量:1.9mL/min, キャリアガス流量:24.7mL/min, 昇温プログラム:50 $^{\circ}\text{C}$ (2min) \rightarrow 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 120 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$, MS検出器電圧:1.6 V, 分析時間:25min		
4回目 分析日時 2007/4/27 08:16	93.3	0.0700	0.070	ND	ND	0.00242	0.00807	17.95	20716	17836	キャリアガス圧力:150kPa, カラム流量:1.3mL/min, キャリアガス流量:24.7mL/min, 昇温プログラム:50 $^{\circ}\text{C}$ (2min) \rightarrow 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 120 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$, MS検出器電圧:1.6 V, 分析時間:25min		
GC-MS検出器洗浄(ガラスインサート,イオン源交換)													
5回目 分析日時 2007/5/2 08:00	189.0	0.0700	0.070	ND	ND	0.0013	0.0042	15.55	75980	87639	キャリアガス圧力:150kPa, カラム流量:1.3mL/min, キャリアガス流量:24.7mL/min, 昇温プログラム:50 $^{\circ}\text{C}$ (2min) \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$ (3min), MS検出器電圧:1.6V, 分析時間:25min		
平均値		0.074											
標準偏差		0.0073											
変動係数(%)		10.0											

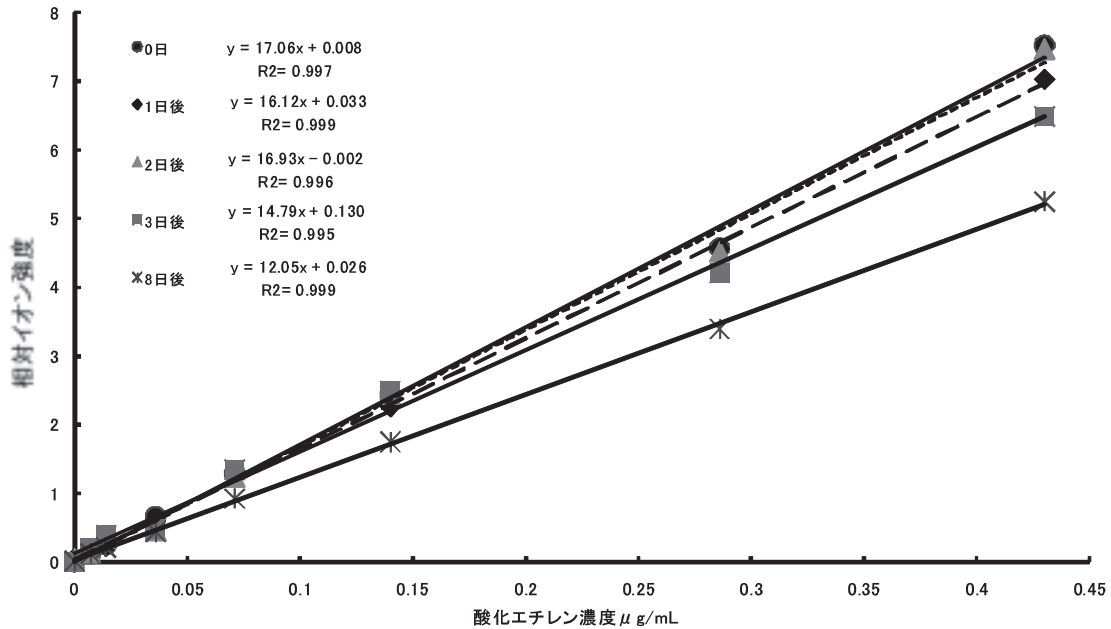


図2 酸化エチレン（2-ブロモエタノール）検量線（M/Z=31）
* 8日後：MS検出器洗浄（ガラスインサート，イオン源交換）

推移し，安定した測定結果が得られ，ブランク中に酸化エチレンのピークは検出されなかった。

一方，分析を繰り返す毎に各試料のピーク強度は減少した（表1）。文献値では4週間後も90%以上の試料保存性が確認されている⁴⁾。そこで，分析5回目の前に，GC-MS検出器のガラスインサート，セプタム及びイオン源の交換，洗浄を行い，測定を行った。その結果，2-ブロモエタノールのピーク強度は初回と同程度に戻り，内部標準の2-ブロモエタノールd4は，初回ピーク強度の1.6倍に回復し，2回目と同程度の測定結果となった。

オートサンプラーのシリンジを交換しないで延べ130回のオートインジェクタによる連続自動分析を行った。その間，GC-MS分析装置とパソコンとの通信エラーによる分析中断が6回あったが，イオン強度ピークが認められない空測定が1件あった以外，正常な測定が行われた。なお，分析中断の原因はオートサンプラー駆動部分の動作不良（シリンジプランジャー）よりもパソコン側ソフトに通信上の問題があると考えら

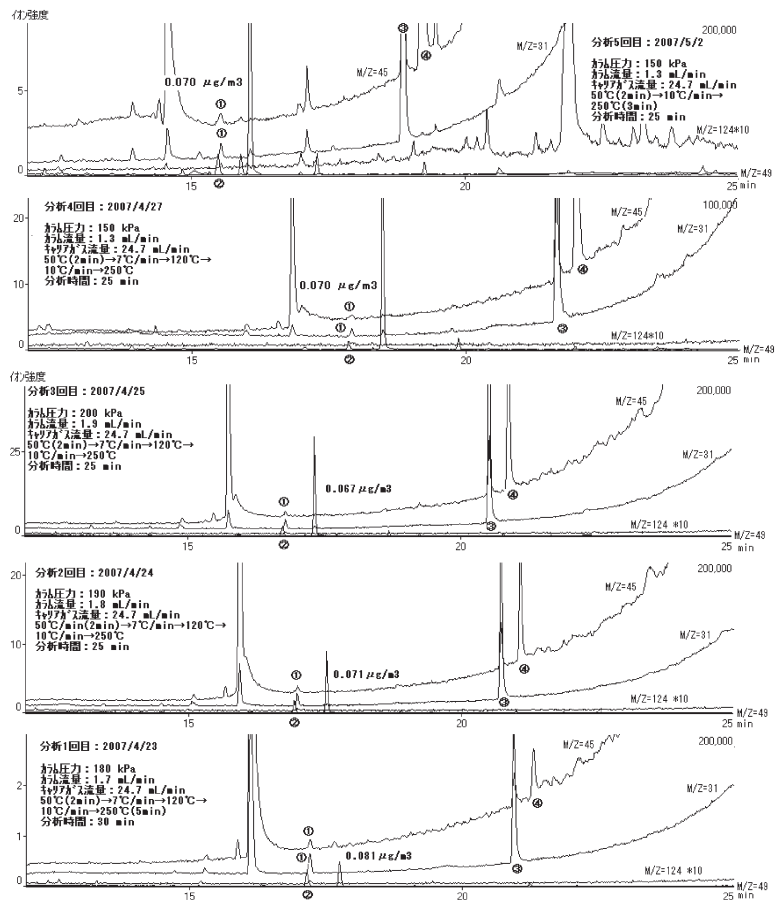


図3 環境試料繰り返し測定クロマトグラム

- ①：2-ブロモエタノール（酸化エチレン）
- ②：2-ブロモエタノールd4（内部標準）
- ③：酢酸アミド（アセトアルデヒド関連化合物）
- ④：ホルムアミド（ホルムアルデヒド関連化合物）

れた。

大気採取試料は、抽出後、初回分析が最も高い測定結果が得られたが、ブランク中にも酸化エチレンのピークが検出され、補正する必要があった。しかし、2回目以降、ブランクは定量下限値以下で、初回分析値の85%以上の安定した測定結果が得られた。このことから抽出操作を迅速にし、1日経過後に分析すればブランク影響の少ない安定した測定結果が得られると考えられた。

なお、分析時間を30分から15分以内に短縮化することを試みたが、分析対象成分(2-プロモエタノール)の後から酢酸とギ酸の副生物と思われる酢酸アミドとホルムアミドが標準溶液を除くすべての試料から検出されたため、十分なカラムエージングが必要と考え、22分に設定した(図3, 4)。

4. 結論

酸化エチレンは、環境大気中の通常成分であり、正確で迅速な測定が求められている。

- (1) 酸化エチレンのGC-MS分析は、プランジャー動作の正常なシリンジを選び、シリンジの洗浄にメタノールを使わず、抽出溶媒(トルエン:アセトニトリル(1:1))のみで洗浄し、更にシリンジ先端が固体層(活性炭)に接触しないよう高速注入設定すれば、安定したオートインジェクタによる連続分析が可能であることを確認した。
- (2) 検量線の最低濃度 $0.05 \mu\text{g}$ (酸化エチレン)/mL を $0.007 \mu\text{g}/\text{mL}$ に変更し、GC-MS分析条件を検討した結果、目標定量下限値 ($0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の3倍の精度で測定可能であることを確認した。更に分析時間を30分から

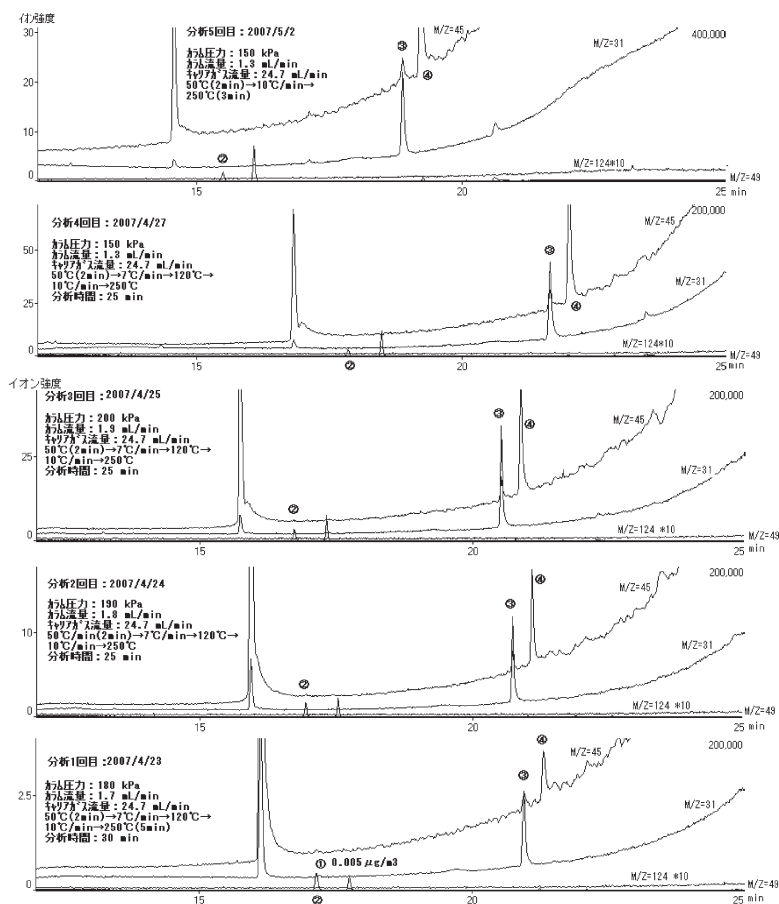


図4 トラベルブランク繰り返し測定クロマトグラム

- ①: 2-プロモエタノール (酸化エチレン)
- ②: 2-プロモエタノール d4 (内部標準)
- ③: 酢酸アミド (アセトアルデヒド関連化合物)
- ④: ホルムアミド (ホルムアルデヒド関連化合物)

15分以内に短縮化することを試みたが、分析対象成分（2-ブプロモエタノール）以外の残留成分があるため、十分なカラムエージングが必要と考え、昇温温度を250℃に設定し、22分とした。

(3)酸化エチレンの分析は、抽出操作を迅速にし、1日経過後分析すればブランク影響の少ない安定した測定結果が得られることを確認した。

(4)GC-MSの分析感度は試料の劣化よりも検出器の感度劣化が影響していた。従って、セプタム、ガラスインサート、イオン源及びフィラメントなど常に交換洗浄して測定することが望ましいと考えられた。

文 献

1. 環境庁大気保全局大気規制課，有害大気汚染物質測定方法マニュアル（酸化エチレン），平成11年3月
2. 樋口 雅人 辰市 祐久 太田 祐嗣* 岩崎 好陽；病院等から排出される酸化エチレンの排出状況の検討，東京都環境科学研究所年報，20-24，2003
3. The Merk Index 14 Edition, 3802, 2006
4. George G. Esposito, Kenneth Williams, and Rodolfo Bongiovanni : Determination of Ethylene Oxide in Air by Gas Chromatography, Anal. Chem., 56, 1950-1953, 1984