

第3 講演発表・報告書・論文



講演発表



ループ及びトラップモードを用いたヘッドスペース-GC/MSによる低濃度VOCの分析について

○廣瀬純子 寺師朗子 江口芳夫

Analysis of Low Concentration VOC by HS-GC/MS Using a Loop and Trap Mode, by Junko HIROSE, Akiko TERASHI, Yoshio EGUCHI (Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences)

1 はじめに

環境水中のVOC類については、平成24年5月23日付けで1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの測定方法にヘッドスペース-GC/MS法が追加された。また、試料の自動注入法としてトラップ機能を有する装置ではトラップ管による試料の導入(以下、「トラップモード」)も可能となった。今後は、トラップモードにより高感度の測定を行うことができ、かつパージ・トラップ-GC/MSと比較して、短時間、低コストで測定が可能なヘッドスペース-GC/MS法の活用が拡がることが予想される。

今回、エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンについて、ヘッドスペース-GC/MS法により極低濃度領域の測定をループ及びトラップモードで検討した。その他のVOC類(VOC23種混合標準)についても同様の検討を行い若干の知見を得たのであわせて報告する。

2 測定方法

(1) 測定対象物質

エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン

表1 物理化学的性状

| 物質名 | エチルベンゼン | スチレン | 1,1,2,2-テトラクロロエタン |
|-------------------------|----------------|-----------------|------------------------|
| 分子量 | 106.16 | 104.14 | 167.84 |
| 比重 (g/cm ³) | 0.866 (25°C) | 0.9059 (20°C) | 1.58658 (25/4°C) |
| 沸点(°C) | 136.25 | 145-146 | 146.5 |
| 融点(°C) | -95.01 | -30.6 | -44 |
| 蒸気圧 | 1.28kPa (25°C) | 0.81kPa (25°C) | 6.67-13.3hPa (20-32°C) |
| 水溶解度 | 0.2g/L (0°C) | 0.321g/L (25°C) | 1 g/350mL (25°C) |
| log P _{ow} | 3.15 | 3.05 | 2.39 |

(2) 分析法の概要

水質試料を塩化ナトリウムの入ったバイアルに入れ、サロゲート物質を添加し、密栓して混和した後、ヘッドスペース-GC/MS-SIM法で定量した。

(3) 測定条件

[GC/MS測定条件]
 装置 JMS-Q1050GC (JEOL)
 カラム AQUATIC (GL Sciences製) 60m×0.25mm, 1.0µm
 昇温条件 40°C (3min) →5°C/min→160°C (0min)→20°C/min→200°C (5min)
 キャリヤーガス He 30psi (定圧力)

インターフェース温度 180°C イオン源温度 200°C
 イオン化法 EI 四重極温度 70°C
 イオン化電流 100µA イオン化電圧 70eV
 測定モード SIM
 モニターイオン エチルベンゼン 106 91
 エチルベンゼン-d₁₀ 116 98
 スチレン 104 78
 スチレン-d₈ 112 84
 1,1,2,2-テトラクロロエタン 83 85
 1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂ 84 86

[ヘッドスペース条件]

装置 12031HSA (JEOL)
 (ループモード)
 サンプルループ 1 mL
 スタンバイ サンプルループ流量 20.0SCCM
 サンプルブロック温度 68°C
 トランスファー温度 150°C
 バルブブロック温度 100°C
 サンプル加熱 68°C
 攪拌 攪拌時間 15分 安定時間 2分
 加圧 圧力 20kPa 加圧時間 10秒
 サンプルループ流量 20.0SCCM
 サンプリング終了時圧力 3 kPa
 サンプリング後平衡時間 3秒

(トラップモード)

トラップ管 GLトラップ1
 抽出回数 3回
 スタンバイ ループモードと同じ
 ※トラップ管温度 23°C
 サンプル加熱、攪拌 ループモードと同じ
 加圧 圧力 40kPa 加圧時間 10秒
 トラップ管流量 20.0SCCM
 サンプリング終了時圧力 3 kPa
 ドライパージ時間 2分30秒
 サンプリング後平衡時間 3秒
 GCインジェクション トラップ管温度 220°C 時間3分
 トラップバイク トラップ管温度 230°C 時間5分
 トラップ管流量 20.0SCCM

3 結果と考察

(1) 装置検出下限値(IDL)

本測定に用いたGC/MSのIDLを表2～4に示す。ループモードとトラップモードによる測定結果を比較したところ、各物質でIDLが10倍前後向上した。

表2 IDLの算出結果(エチルベンゼン)

| 試料導入方式 | ループ方式 | トラップ方式 |
|-----------|---------|----------|
| 試料濃度 µg/L | 0.0500 | 0.00250 |
| 平均値 µg/L | 0.04791 | 0.002583 |
| 標準偏差 µg/L | 0.0017 | 0.00017 |
| IDL µg/L | 0.0064 | 0.00066 |
| S/N | 8.8 | 11 |
| CV% | 3.4 | 6.5 |

表3 IDLの算出結果(スチレン)

| 試料導入方式 | ループ方式 | トラップ方式 |
|----------------------|---------|----------|
| 試料濃度 $\mu\text{g/L}$ | 0.0300 | 0.00250 |
| 平均値 $\mu\text{g/L}$ | 0.03011 | 0.002433 |
| 標準偏差 $\mu\text{g/L}$ | 0.00064 | 0.00010 |
| IDL $\mu\text{g/L}$ | 0.0025 | 0.00038 |
| S/N | 11 | 24 |
| CV% | 2.1 | 4.0 |

表4 IDLの算出結果(1,1,2,2-テトラクロロエタン)

| 試料導入方式 | ループ方式 | トラップ方式 |
|----------------------|---------|----------|
| 試料濃度 $\mu\text{g/L}$ | 0.0800 | 0.00500 |
| 平均値 $\mu\text{g/L}$ | 0.08154 | 0.004658 |
| 標準偏差 $\mu\text{g/L}$ | 0.0017 | 0.00013 |
| IDL $\mu\text{g/L}$ | 0.0065 | 0.00052 |
| S/N | 9.0 | 6.3 |
| CV% | 2.1 | 2.9 |

(2) 検量線

高濃度域では、いずれの物質においても良好な直線性が確認された(エチルベンゼン、スチレンは $0.2 \sim 5 \mu\text{g/L}$ 、1,1,2,2-テトラクロロエタンは $0.2 \sim 10 \mu\text{g/L}$)。

$0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線を図1～図3に示す。物質により程度は異なるが、ループモードによる測定において検量線の直線性が低下し、二次曲線で良好に回帰された。直線からのずれは、S/N50程度の低濃度から顕著であった。一方、トラップモードによる測定結果では、ループモードと同じ濃度領域では良好な直線性が得られたが、さらに低濃度の領域では、ループモードと同様の現象(直線からのずれ)が認められた。

(3) その他VOCについて

環境基準が定められているベンゼン、ジクロロメタン等を含むVOC23物質についても、低濃度領域で同様の傾向があるのかを確認した。

いずれの物質も $0.2 \sim 20 \mu\text{g/L}$ での検量線は直線で良好に回帰されたが、 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域をループモードで測定したところ、ブランクが検出されるベンゼン、トルエンを除いたすべての物質で検量線が2次曲線で良好に回帰された。トラップモードでの測定結果は、エチルベンゼン等3物質と同様に、ループモードで測定可能な濃度領域では良好な直線性が得られたが、 $0.01 \mu\text{g/L}$ 以下の極低濃度領域まで定量できる物質では、当該低濃度領域に限っては二次曲線で回帰したほうが妥当であった。ただし、トラップモードでは、ベンゼン、トルエンの他にジクロロメタン、クロロホルム、キシレン、1,2-ジクロロベンゼンでブランクが検出され、これらの物質についてはおおむね全測定範囲($0.001 \sim 0.2 \mu\text{g/L}$)で良好な直線性が得られた。

4 まとめ

ヘッドスペース-GC/MS法によりエチルベンゼン等3物質を測定し、ループモードにおいては、IDLで $0.0025 \sim 0.0065 \mu\text{g/L}$ 、トラップモードでは、IDLで $0.00038 \sim 0.00066 \mu\text{g/L}$ の感度を得られ、トラップモー

ドによりIDLが10倍前後向上する結果が得られた。しかしながら、ヘッドスペース-GC/MS法で極低濃度のVOCを測定する場合は、検量線の直線性が低下するため、標準液測定点数を増やして二次曲線で近似する必要があると判断された。

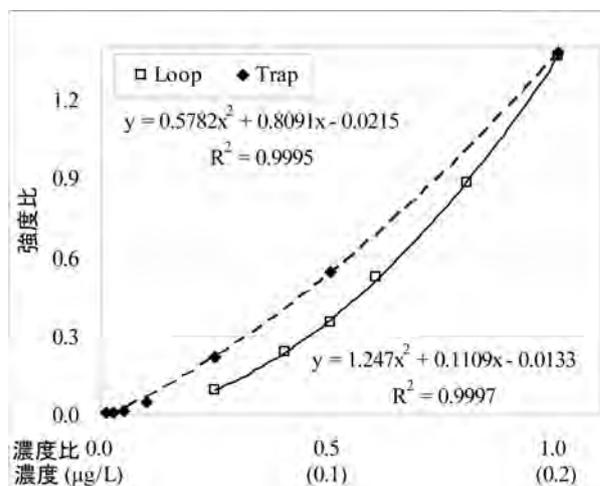


図1 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線(エチルベンゼン)

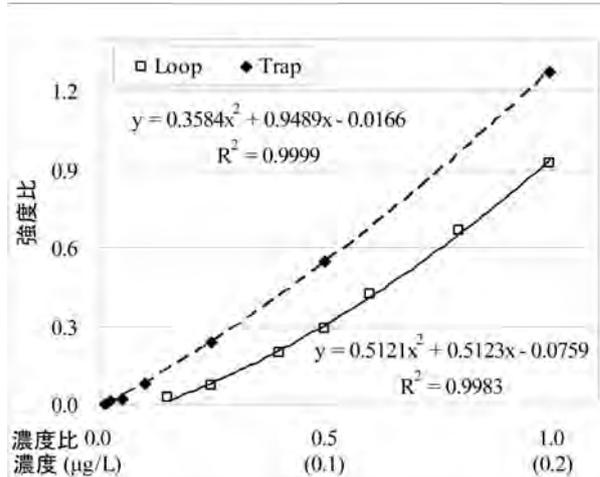


図2 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線(スチレン)

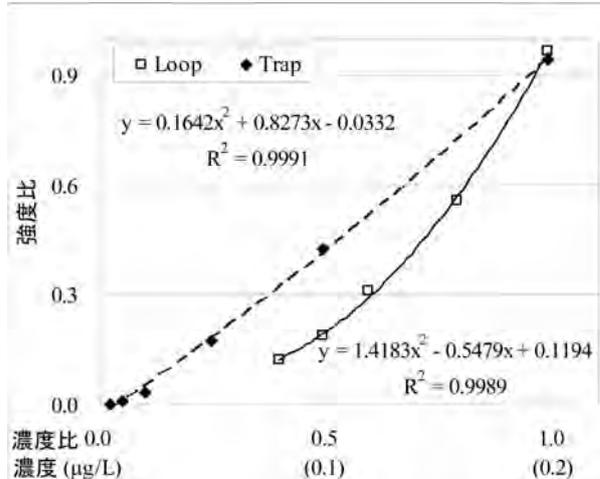


図3 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線(1,1,2,2-テトラクロロエタン)

謝辞

本研究の一部は、環境省環境安全課の平成23年度化学物質環境実態調査業務の委託を受けて実施したものである。

北九州市洞海湾の岸壁における貝類組成の変化と水質の長期変動

○梶原葉子(北九州市・保健所)・寺師朗子(北九州市・環科研)・山田真知子(福女大・国際文理)

〔目的〕

北九州市の洞海湾はかつて深刻な水質汚濁により1960年代には「死の海」とまで称されたが、水質浄化対策が実施されるに従い水質は急速に改善された。1980年代から生物の復帰が認められ、付着動物は1991年から1992年の調査で生息が確認されたが、当時は依然として富栄養化が著しい状態であった。しかし、1997年に「窒素・リンに係る環境基準(第4類型)」が設定され流入負荷削減の努力がなされた結果、2001年には環境基準が達成された。このように富栄養化が低減している洞海湾において、水質の長期変動と付着動物全種の組成の変化については2011年の本学会で報告した。今回は、付着動物の中でも特徴的な変化が認められた貝類組成について報告する。

〔方法〕

1991～1992年と2010～2011年の両期間にわたって、それぞれの四季に1回ずつ、洞海湾内に5地点を設定し、各地点では上層(潮間帯:潮位+20～+50cm)、中層(潮下帯:潮位-50～-80cm)および下層(海底から120～150cm)の3層で調査を行った。これらの調査地点で水温、塩分、透明度、全窒素(TN)、全リン(TP)、化学的酸素要求量(COD)、浮遊物質量(SS)、溶存酸素量(DO)およびクロロフィルa(Chl. a)などの水質調査を実施した。付着動物は30×30cmのコドラート内の生物をはぎ取って採集し、同定・計数を行った。各調査地点での種多様度はShannon-Index(H')および(S-1)/logNの多様度指数を算出して評価した。

〔結果および考察〕

2010～2011年の水質調査では、1991～1992年と比べて、湾内全域にわたって水温の上昇、DOの大幅な増加、およびTN、TPの著しい低下が認められ、塩分の増加の傾向が認められた。

貝類の総湿重量は、2010～2011年の調査では1991～1992年の場合と比較し約10分の1にと大幅に減少したが(図1左参照)、これはムラサキイガイ *Mytilus galloprovincialis*、コウロエンカワヒバリガイ *Xenostrobus securis* およびマガキ *Crassostrea gigas* の3種の激減によるものであり、貝類全体の総湿重量に占める3種合計の割合は1991～1992年では97%、2010～2011年では81%であった。一方、貝類の総種類数は47種から81種へと増加した(図1右参照)。中でも腹足綱が1991～1992年の19種から2010～2011年の51種へと、大幅な増加を示した。

貝類の地点毎の総種類数は、1991～1992年と2010～2011年の両調査ともに湾口部で多く湾奥部に近づくにつれ減少するという傾向は同じであったが、2010～2011年の場合は1991～1992年と比べて全地点において種類数が増加した。とくに腹足綱では、1991～1992年には湾奥部から湾中央部にはシマメノウフネガイ *Crepidula onyx* 1種が出現したのみであったが、2010～2011年には全地点にわたって他の腹足綱の出現がみられるようになり、とくにムギガイ *Mitrella bicincta* は1991～1992年には湾口部のみにしか出現しなかったものが2010～2011年は湾内全地点に出現した。また、多板綱は1991～1992年には湾口部のみにしか出現しなかったが、2010～2011年には湾中央部まで出現した。

Shannon-Index(H')および(S-1)/logNの2つの多様度指数は、ともに湾口部で高く湾内では低下しており、この傾向は1991～1992年と2010～2011年で変わらなかったが、1991～1992年の場合と比較して2010～2011年の多様度指数は各調査地点ともに下層で高くなっていった。

以上、洞海湾における貝類の付着状況を約20年前と比較したところ、総湿重量は著しく減少したが、総出現種類数は増加し、種多様度も増加していることが確認された。

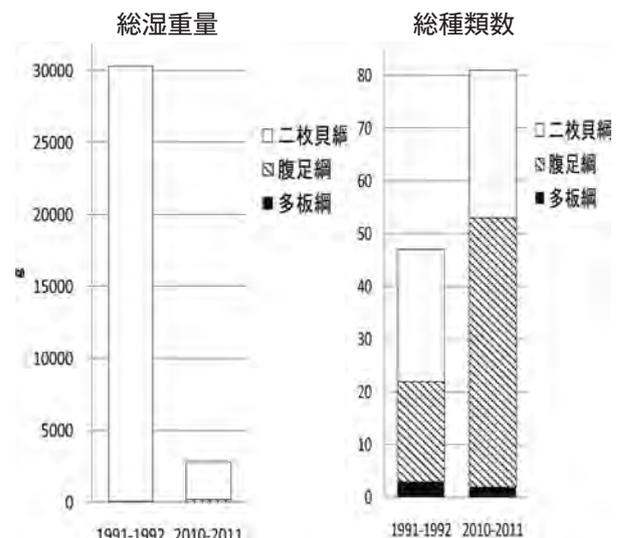


図1 洞海湾における貝類の総湿重量と総種類数の20年経過後の変化

※ 本研究は三井物産環境基金より研究助成を受けて実施したものです。

Y. Kajiwara, A. Terashi (Kitakyushu City), M. Yamada (Fukuoka Woman's Univ.)

Study on long-term variation of water quality and shellfish species composition on quay wall in Dokai Bay, Japan.

VOC分析におけるヘッドスペース-GC/MS法のループモードとトラップモードの比較

廣瀬純子

1 はじめに

環境水中のVOC類については、平成24年5月23日付けで1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの測定方法にヘッドスペース-GC/MS法が追加された。また、試料の自動注入法としてトラップ機能を有する装置ではトラップ管による試料の導入(以下、「トラップモード」)も可能となった。今後は、トラップモードにより高感度の測定を行うことができ、かつパージ・トラップ-GC/MSと比較して、短時間、低コストで測定が可能なヘッドスペース-GC/MS法の活用が拡がることが予想される。

今回、エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンについて、ヘッドスペース-GC/MS法により極低濃度領域の測定をループ及びトラップモードで検討した。その他のVOC類(VOC23種混合標準)についても同様の検討を行い若干の知見を得たのであわせて報告する。

2 測定方法

(1) 測定対象物質

エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン

(2) 分析法の概要

水質試料を塩化ナトリウムの入ったバイアルに入れ、サロゲート物質を添加し、密栓して混和した後、ヘッドスペース-GC/MS-SIM法で定量した。

(3) 測定条件

[GC/MS測定条件]

| 装置 | JMS-Q1050GC (JEOL) | |
|------------|--|-------------------|
| カラム | AQUATIC (GL Sciences製) | 60m×0.25mm, 1.0μm |
| 昇温条件 | 40℃ (3min) →5℃/min→160℃ (0min)→20℃/min→200℃ (5min) | |
| キャリアーガス | He 30psi (定圧力) | |
| インターフェース温度 | 180℃ | イオン源温度 200℃ |
| イオン化法 | EI | 四重極温度 70℃ |
| イオン化電流 | 100 μA | イオン化電圧 70 eV |
| 測定モード | SIM | |
| モニターイオン | エチルベンゼン | 106 91 |
| | エチルベンゼン-d ₁₀ | 116 98 |
| | スチレン | 104 78 |
| | スチレン-d ₈ | 112 84 |
| | 1,1,2,2-テトラクロロエタン | 83 85 |
| | 1,1,2,2-テトラクロロエタン-d ₂ | 84 86 |

[ヘッドスペース条件]

| 装置 | 12031HSA (JEOL) | |
|------------|---------------------|--------------------|
| | (ループモード) | (トラップモード) |
| サンプルループ | 1mL | GLトラップ1 |
| ・トラップ管 | | 抽出回数 3回 |
| スタンバイ | サンプルループ流量 20.0SCCM | ループモードと同じ |
| | サンプルブロック温度 68℃ | ※トラップ管温度 23℃ |
| | トランスファー温度 150℃ | |
| | バルブブロック温度 100℃ | |
| サンプル加熱 | 68℃ | ループモードと同じ |
| 攪拌 | 攪拌時間 15分 安定時間 2分 | ループモードと同じ |
| 加圧 | 圧力 20 kPa 加圧時間 10秒 | 圧力 40 kPa 加圧時間 10秒 |
| | サンプルループ流量 20.0 SCCM | トラップ管流量 20.0SCCM |
| | サンプリング終了時圧力 3kPa | サンプリング終了時圧力 3kPa |
| | サンプリング後平衡時間 3秒 | ドライパーズ時間 2分30秒 |
| | | サンプリング後平衡時間 3秒 |
| GCインジェクション | | トラップ管温度 220℃ 時間3分 |
| トラップベイク | | トラップ管温度 230℃ 時間5分 |
| | | トラップ管流量 20.0SCCM |

3 結果と考察

(1) 装置検出下限値(IDL)

本測定に用いたGC/MSのIDLを表2に示す。ループモードとトラップモードによる測定結果を比較したところ、各物質でIDLが10倍前後向上した。

表2 IDLの算出結果

| 試料導入方式 | エチルベンゼン | | スチレン | | 1,1,2,2-テトラクロロエタン | |
|------------|---------|----------|---------|----------|-------------------|----------|
| | ループ | トラップ | ループ | トラップ | ループ | トラップ |
| 試料濃度 μ g/L | 0.0500 | 0.00250 | 0.0300 | 0.00250 | 0.0800 | 0.00500 |
| 平均値 μ g/L | 0.04791 | 0.002583 | 0.03011 | 0.002433 | 0.08154 | 0.004658 |
| 標準偏差 μ g/L | 0.0017 | 0.00017 | 0.00064 | 0.00010 | 0.0017 | 0.00013 |
| IDL μ g/L | 0.0064 | 0.00066 | 0.0025 | 0.00038 | 0.0065 | 0.00052 |
| S/N | 8.8 | 11 | 11 | 24 | 9.0 | 6.3 |
| CV% | 3.4 | 6.5 | 2.1 | 4.0 | 2.1 | 2.9 |

(2) 検量線

高濃度域では、いずれの物質においても良好な直線性が確認された（エチルベンゼン、スチレンは $0.2 \sim 5 \mu\text{g/L}$ 、1,1,2,2-テトラクロロエタンは $0.2 \sim 10 \mu\text{g/L}$ ）。

$0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線を図1～図3に示す。物質により程度は異なるが、ループモードによる測定において検量線の直線性が低下し、二次曲線で良好に回帰された。直線からのずれは、S/N50程度の低濃度から顕著であった。一方、トラップモードによる測定結果では、ループモードと同じ濃度領域では良好な直線性が得られたが、さらに低濃度の領域では、ループモードと同様の現象（直線からのずれ）が認められた。

(3) その他VOCについて

環境基準が定められているベンゼン、ジクロロメタン等を含むVOC23物質についても、低濃度領域で同様の傾向があるのかを確認した。

いずれの物質も $0.2 \sim 20 \mu\text{g/L}$ での検量線は直線で良好に回帰されたが、 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域をループモードで測定したところ、ブランクが検出されるベンゼン、トルエンを除いたすべての物質で検量線が二次曲線で良好に回帰された。トラップモードでの測定結果は、エチルベンゼン等3物質と同様に、ループモードで測定可能な濃度領域では良好な直線性が得られたが、 $0.01 \mu\text{g/L}$ 以下の極低濃度領域まで定量できる物質では、当該低濃度領域に限っては二次曲線で回帰したほうが妥当であった。ただし、トラップモードでは、ベンゼン、トルエンの他にジクロロメタン、クロロホルム、キシレン、1,2-ジクロロベンゼンでブランクが検出され、これらの物質についてはおおむね全測定範囲（ $0.001 \sim 0.2 \mu\text{g/L}$ ）で良好な直線性が得られた。

4 まとめ

ヘッドスペース-GC/MS法によりエチルベンゼン等3物質を測定し、ループモードにおいては、IDLで $0.0025 \sim 0.0065 \mu\text{g/L}$ 、トラップモードでは、IDLで $0.00038 \sim 0.00066 \mu\text{g/L}$ の感度得られ、トラップモードによりIDLが10倍前後向上する結果が得られた。しかしながら、ヘッドスペース-GC/MS法で極低濃度のVOCを測定する場合は、検量線の直線性が低下するため、標準液測定点数を増やして二次曲線で近似する必要があると判断された。

謝辞

本研究の一部は、環境省環境安全課の平成23年度化学物質環境実態調査業務の委託を受けて実施したものである。

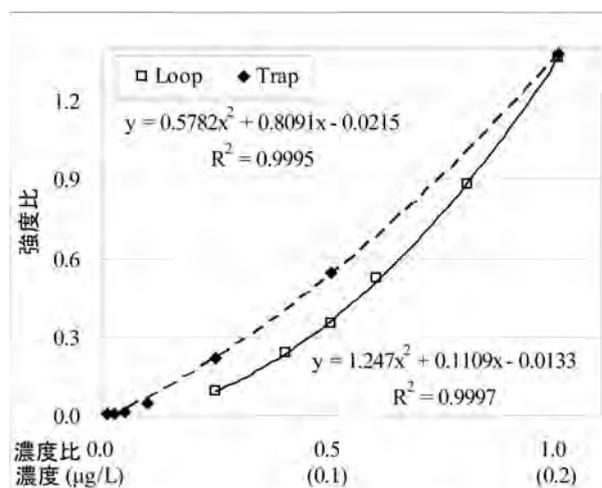


図1 低濃度領域の検量線（エチルベンゼン）

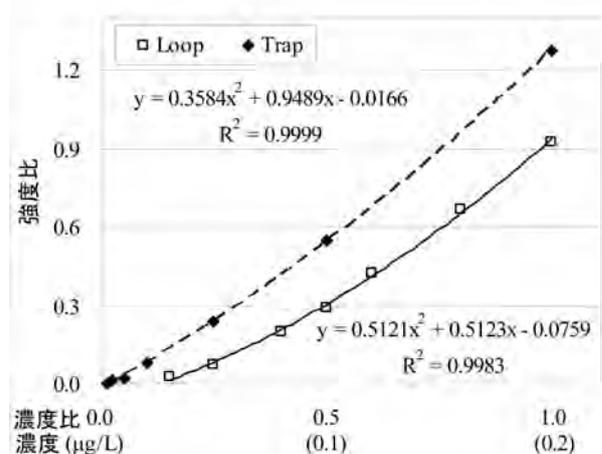


図2 低濃度領域の検量線（スチレン）

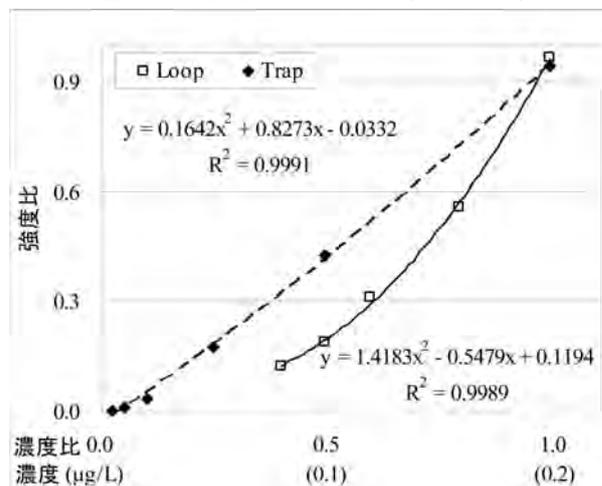


図3 低濃度領域の検量線（1,1,2,2-テトラクロロエタン）