

化学物質環境実態調査

－ モルホリンの分析結果 －

清水 明 杉山 寛

1 はじめに

これまでに、当センターでは環境省が実施する「化学物質環境実態調査¹⁾」に参画している。廃棄物・化学物質研究室でも 2005 年度から初期・詳細環境調査において、環境水中の微量化学物質について LC/MS(高速液体クロマトグラフ/質量分析計)を用いて分析を行っている。

今回、乳化剤原料、防錆剤、洗浄剤、殺虫剤などの多用途で使用されているテトラヒドロ-1,4-オキサジン(別名:モルホリン:図1)について、河川水試料の分析を行ったので報告する。

2 調査及び分析方法の概要

「平成 26 年度化学物質環境実態調査委託業務詳細要領」,「化学物質環境実態調査実施の手引き²⁾」に従い、調査を実施し、環境水試料の採水、一般項目(化学的酸素要求量、懸濁物質等)の測定を行った。これらの参考資料に加え「平成 25 年度 化学物質分析法開発調査報告書³⁾(以下、白本と記す)」に記載されているモルホリンの分析法に準じて分析を行うとともに、精度管理として、装置検出下限値の算出、添加回収試験を行った。

2・1 調査日及び地点

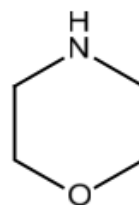
2014 年 10 月 9 日に、市原市内を貫流して東京湾に注ぐ養老川の中流域から下流域に位置する浅井橋で調査を実施した。(図2)

2・2 LC/MS 測定用試験液の調製(試料の前処理)

水試料に内標準物質(モルホリン-*d*₈)を添加し精製水を加えた後、固相カートリッジ(Oasis MCX)に通水してモルホリンの抽出を行った。精製水、メタノールで固相カートリッジを洗浄し固相中の水分除去を行った後、25%アンモニア水/メタノール(5:95)で溶出した。溶出液を窒素気流下で濃縮後、ぎ酸/メタノール(0.1:99.9)で定容して試験液とし、これをLC/MS/MS-SRM(ESI-Positive)法で定量した。分析フローを図3に示した。

2・3 LC/MS測定条件

LC/MS の測定は、Waters Alliance 2695/ Quattro micro API を使用した。測定条件を表1に示した。



CAS 番号: 110-91-8

分子式: C₄H₉NO

図1 モルホリン



図2 採水地点(★:養老川浅井橋)

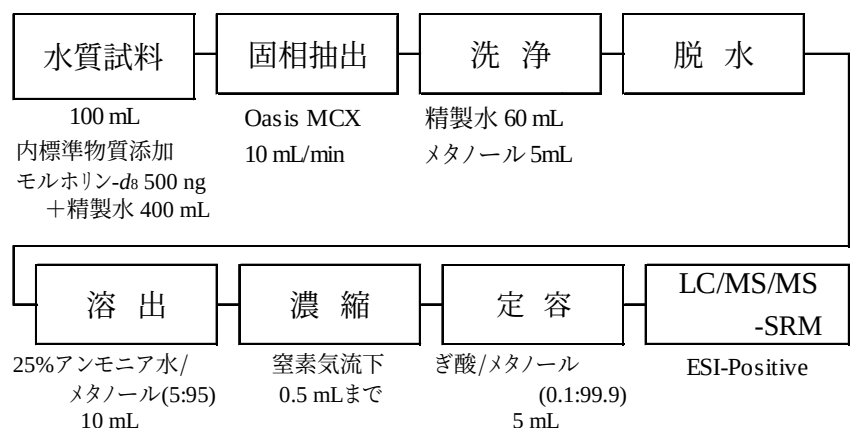


図3 分析フロー

3 結果

3・1 環境水の分析結果

養老川浅井橋で採水した水質試料からは、モルホリンは検出されなかった。環境水測定時のクロマトグラムを図4に示した。

3・2 装置検出下限値(IDL)

今回の調査時の分析ではLC/MS 測定条件を改良してIDLは0.38 ng/mL となり、白本に記載されているIDL(1.3 ng/mL)よりも低い値となった。

3・3 添加回収試験

測定対象物質の検出値を補正するために添加している内標準物質(モルホリン-*ds*)の回収率は、白本記載値(74%：河川水 n=5 平均)と同等の 74%(n=3 平均)であった。また、内標準物質で補正したモルホリンの回収率は97%となった。添加回収試験時のクロマトグラムを図5に示した。

4 考察

モルホリンは、ガラス製の容器には吸着する可能性があるため³⁾、採水の容器や標準液の調製、試料の前処理をするための器具類はポリプロピレン製の製品を使用した。

今回の分析において白本に記載されている LC/MS の測定条件ではモルホリンの検出感度が低い状態が続き測定ができなかったため、LC への試験液注入量を 10 μ L に増やし(白本では 2 μ L)、クロマトグラム上でのモルホリンのピークの広がりを防ぐために、LC の溶出時の移動相条件をアイソクラティックからグラジエントに変更した。その結果、IDL は白本よりも良好な結果が得られ、添加回収試験結果も含め概ね良好な分析ができたと考えられた。

表1 Waters Alliance 2695/Quattro micro API の測定条件

[LC条件]			
使用機器	: Waters Alliance 2695		
カラム	: ZIC-HILIC (2.1 mm×100 mm×3.5 μm) メルク製		
移動相	: A:0.1% ぎ酸 - 10 mmol/L ぎ酸アンモニウム水溶液 B:アセトニトリル		
	0 min	A: B = 15 : 85	
	0 → 15 min	A: 15 → 60 B: 85 → 40	linear gradient
	15 → 35 min	A: B = 60 : 40	
	35 → 36 min	A: 60 → 15 B: 40 → 85	linear gradient
	36 → 47 min	A: B = 15 : 85	
カラム流量	: 0.2 mL/min	カラム温度	: 40 ℃
試料注入量	: 10 μL		
[MS条件]			
使用機器	: Waters Quattro micro API		
キャピラリー電圧	: 3.8 kV	コリジョンエネルギー	: 15 eV ^{(*)1} 18 eV ^{(*)2}
コーン電圧	: 35 V	コーンガス	: N ₂ 50 L/hr
デゾルベーション温度	: 450 ℃	デゾルベーションガス	: N ₂ 700 L/hr
ソース温度	: 120 ℃	モニターイオン	: 88 > 70 (定量用*1)
イオン化法	: ESI(+)		: 88 > 45 (確認用*2)
測定モード	: SRM		: 96 > 78 (内標準*1)

5 まとめ

環境水中のモルホリンの分析を行った。白本の分析法における測定対象物質の定量下限値は 300 ng/L であるが、今回の調査地点では未検出であった。

本事業は環境省による平成 26 年度化学物質環境実態調査委託業務として実施したものである。

引用文献

- 1) 環境省ホームページ：「化学物質環境実態調査－化学物質と環境－」。
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 20 年度版)。
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質と環境「平成 25 年度 化学物質分析法開発調査報告書」。

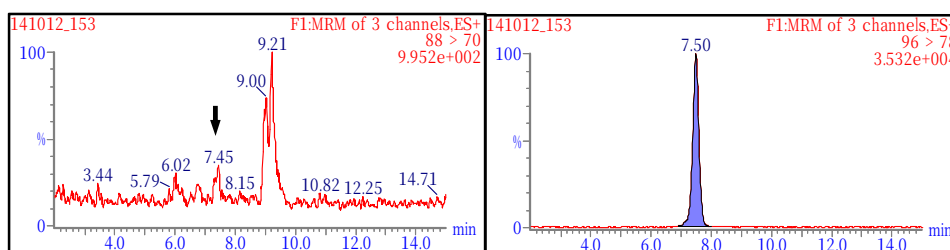


図4 環境水試料測定時

〔 左：養老川浅井橋、採水試料 右：モルホリン-*ds* (100 ng/mL) 〕

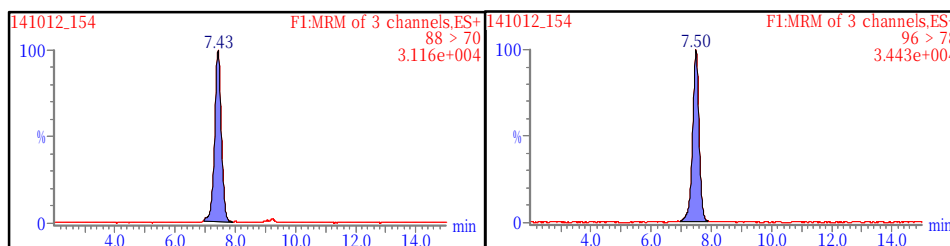


図5 添加回収試験時

〔 左：環境水 100 mL にモルホリン 400 ng を添加回収 右：モルホリン-*ds* (100 ng/mL) 〕