

[ノート]

大気中の5-エチリデン-2-ノルボルネンの分析について

中越 章博¹ 八木 正博¹ 松村 千里¹ 吉田 光方子²¹ 兵庫県環境研究センター 水環境科 ² 同 大気環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-18)

Analysis of 5-Ethylidene-2-norbornene in the atmosphere

Akihiro NAKAGOSHI¹, Masahiro YAGI¹, Chisato MATSUMURA¹
Mihoko YOSHIDA²¹ Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences, ² Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-18, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)は、2021年に改正された特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(化管法)の第一種指定化学物質に追加された。また、ENBは揮発性物質であり大気中への拡散が懸念される。作業環境中のENBの分析法は厚生労働省により示されているが、室内の空気を対象にしていることに加えて毒性の強い二硫化炭素を用いた分析であることから、本報では溶出溶媒にアセトンを使用するGC/MS法を用いた分析を検討した。

I はじめに

ENBは、主に自動車部品に使用される合成ゴムEPDM(エチレン・プロピレン・ジエン・メチレンリンケージ)の製造に使用されている化学物質¹⁾で、2021年に改正された化管法の第一種指定化学物質に新たに追加された。このENBは構造式をFig. 1に示す2種類の異性体がある。

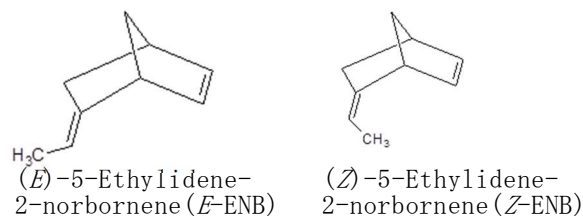


Fig. 1 ENBの構造式

化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律により公表されている日本でのENBの製造・輸入量は10,000t以上20,000t未満であり、また蒸気圧が560Pa(25℃)と酢酸*n*-ブチルと同程度の揮発性があり、大気への拡散が懸念されるため、今後、大

気環境中ENBの実態把握を行う必要がある。

作業環境中のENBの分析法は、厚生労働省の「エチリデンノルボルネン 測定・分析手法に関する検討結果報告書」²⁾に示されているが、室内の空気を対象にしていることに加え、毒性の強い二硫化炭素を用いた分析であることから、本報では溶出溶媒にアセトンを使用するGC/MS法を用いた分析を検討したので、報告する。

II 方法

1. 試薬

ENBは東京化成工業製(純度98%以上)を、内標準としてトルエン-*d*₈(T_{d8})標準品は、富士フィルム和光純薬製(大気汚染物質測定用)を使用した。

ENBの捕集剤として、活性炭固相カートリッジ(Waters製Sep-Pak Plus AC2(400mg))を使用した。また、溶出溶媒として用いるアセトンは、富士フィルム和光純薬製(残留農薬・PCB試験用)を使用した。

2. 標準溶液の調製

ENB200 mgをアセトンで200 mLに溶解して, 1000 µg/mL標準原液を調製する. 標準原液をアセトンで希釈して10 µg/mLの標準液を調製する.

Td₈ 200 mgをアセトン200 mLに溶解して, 1000 µg/mL溶液を調製し, これをアセトンで希釈して10 µg/mLのシリンジスパイク内標準液を調製する.

3. 捕集方法

アセトン8 mLで洗浄したSep-Pak Plus AC2 (捕集材) に高純度窒素を500 mL/minで30分以上通気して溶媒を除去・乾燥し, エンドキャップで密栓して保存する. 大気試料の採取は, 捕集材をアルミ箔等で遮光した上でサンプリングポンプに接続し, 吸引流量100 mL/min で24時間採取する.

4. 試験液の調製

大気試料を採取した捕集材に, 大気捕集時とは逆方向 (バックフラッシュ) でアセトン5 mLを通液し, 対象物質を溶出する. 溶出液は目盛付共栓試験管に受け, アセトンで5 mL に定容する. 10 µg/mLのシリンジスパイク内標準液を50 µL添加して混合し, 試験液とする.

5. 測定方法

GCはAgilent Technologies製6890Nを, MSは日本電子製JMS-Q1000GCを使用した. カラムは, Agilent J&W DB-WAX (60 m×0.25 mm, 0.25 µm)を用いた.

測定条件の詳細をTable 1に示す.

Table 1 GC/MSの測定条件

GC part	
Temp. program	40 °C (2.5 min) →10 °C /min→200 °C (13 min)
Injection temp.	250 °C
Injection volume	1µL
Injection mode	Split (Split Ratio 10:1)
MS part	
Ionization method	EI
Interface temp.	250 °C
Ion Source temp.	250 °C
Ionization voltage	70 eV
Ionization current	200 µA
Selected monitor ion	ENB 66, 120 Td ₈ 98

III 結果および考察

1. 装置検出下限値 (IDL)

化学物質環境実態調査実施の手引き³⁾ の手順に

従い, 5 ng/mLに調製されたENBアセトン溶液を7回測定することによって, IDLをTable 2のとおり算出した.

Table 2 IDL

	濃度(pg)
結果1	5.84
結果2	5.61
結果3	5.78
結果4	5.56
結果5	5.30
結果6	5.30
結果7	5.34
平均(pg)	5.533
標準偏差(pg)	0.228
IDL(pg)	0.88
CV(%)	4.1

2. 検出下限値 (MDL) と定量下限値 (MQL)

Fig. 2に示した装置で捕集管の先端に取付けたテフロンチューブ (約5 cm) のガラスウール部分にENBを添加してMDL等を求める試験を実施した. ENBアセトン溶液 (25 µg/mL×2 µL) をガラスウール部分に添加した後, 大気を100 mL/minの流量で24時間通気し, アセトン5 mLで溶出・定容したものを7検体調製し, GC/MSで測定した.

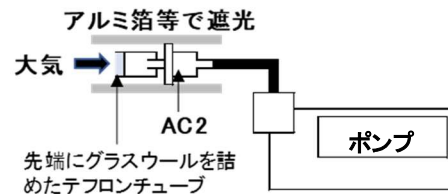


Fig. 2 添加回収用装置

これらを用い化学物質環境実態調査実施の手引き³⁾ の手順に従い, MDL及びMQLをTable 3のとおり算出した. この時の回収率は, 76%であった.

Table 3 MDL及びMQL

	濃度(ng/m ³)
結果1	245
結果2	256
結果3	269
結果4	250
結果5	265
結果6	286
結果7	267
平均 (ng/m ³)	262.6
標準偏差 (ng/m ³)	13.7
MDL(ng/m ³)	53
MQL(ng/m ³)	140
CV(%)	5.2

厚生労働省のリスク評価書¹⁾で示されたENBの無毒性量のうち、最小の数値は0.24 mg/m³であった。安全係数及び実験動物での数値であることを考慮に入れた1/1000の数値である240 ng/m³をMQLが下回ったため、健康影響の調査に必要な濃度での分析が可能であると判断した。

3. 検量線

Fig. 3に検量線の例を示す。検量線に直線性があることを確認した。なお、応答比はENBのクロマトグラムの面積及びT_{d8}のクロマトグラムの面積の比から求めた。また、ENBの面積は*E*-ENB及び*Z*-ENBのクロマトグラムの面積の合計から算出した。

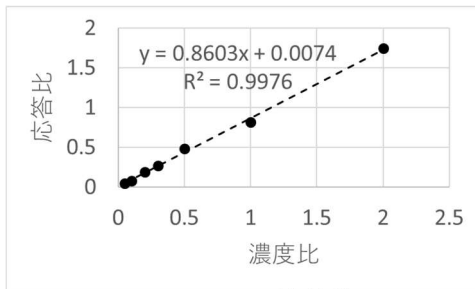


Fig.3. ENBの検量線
(ENB 5.0~200 ng/mL T_{d8} 100 ng/mL)

4. アセトン溶出による回収率の検討

大気中の1,3-ジオキソランの分析法⁴⁾を参考に、Sep-Pac AC2を捕集剤とし、溶出溶媒をアセトンにする方法でのENBの添加回収試験を行った。

結果をTable 4に示す。

Table 4 添加回収試験の結果

試験	添加量 (ng)	測定回数	試料量 (m ³)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	CV値 (%)
添加回収	0	3	0.144	<53	-	-
	500	3	0.144	3000	87.1	5.8

回収率は80%以上と良好であり、溶媒を二硫化炭素からアセトンに変更できることが分かった。

5. キャピラリーカラムの検討

環境水中のENBの分析法⁵⁾には、VOC測定で用いられるGCカラムが用いられていることから、環境水中VOCの測定で用いられるGL Science製InertCap AQUATIC-2 (60 m×0.32 mm, 0.18 μm)を用いて、兵庫県環境研究センターで採取した大気の測定を行った。ENB標準液及び上記大気試料のクロマトグラムをFig. 4-1, 2に示す。(特徴的なピークが見られるため*m/z*=105のものも示した。)

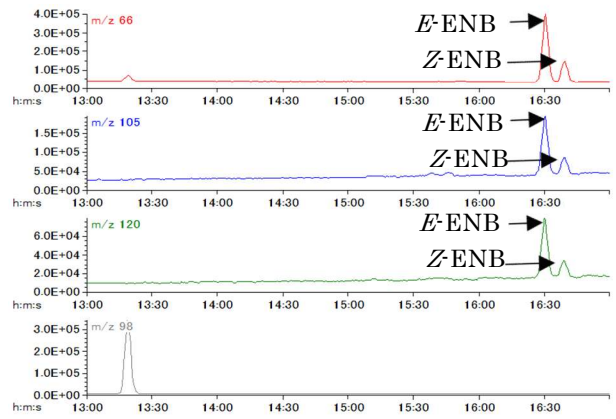


Fig. 4-1 標準液 (ENB 50ng/mL) クロマトグラム (AQUATIC-2)

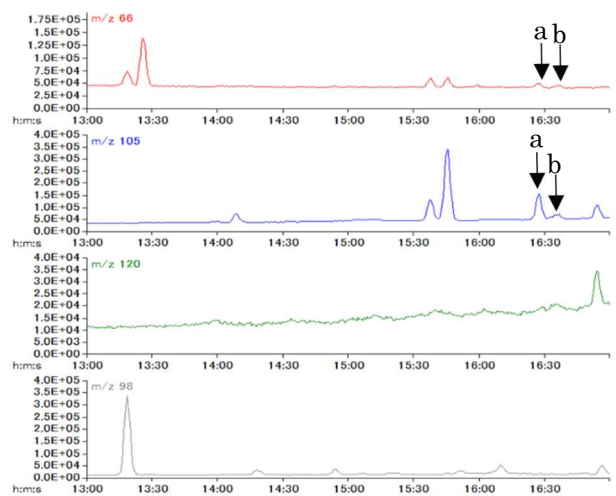


Fig. 4-2 兵庫県環境研究センターの大気試料のクロマトグラム (AQUATIC-2)

Fig. 4-1の*E*-ENBのピーク及びFig. 4-2のピークa, bのマススペクトルをFig. 5-1, 2, 3に示す。(*Z*-ENBのマススペクトルは*E*-ENBと同様のため割愛する。)

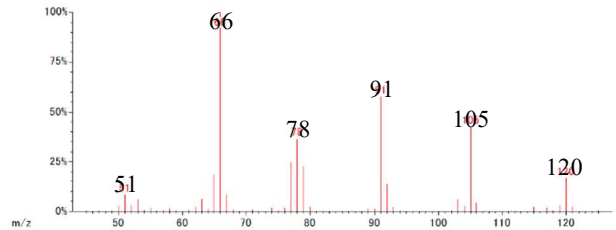


Fig. 5-1 *E*-ENBのマススペクトル

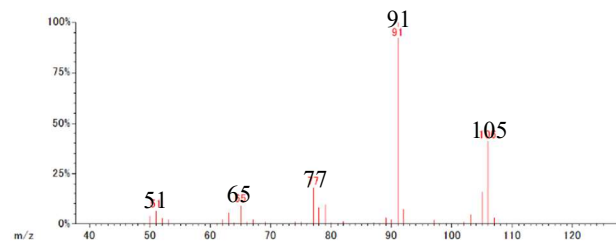


Fig. 5-2 ピークaのマススペクトル

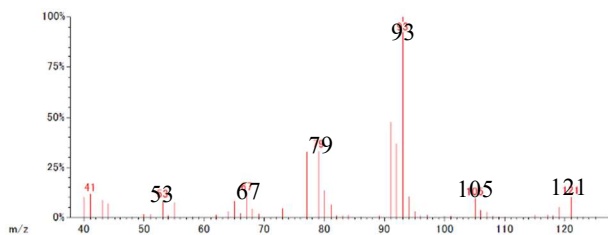


Fig. 5-3 ピークbのマスペクトル

ピークa及びbのマスペクトルはENBのマスペクトルと異なることから、VOC分析用のGCカラムでは他の物質と分離できないことが分かった。なお、ENB以外の物質を同条件で分析した結果、他の物質を用いた分析によりピークaはキシレンによるものと判明した。また、ピークbのマスペクトルをライブラリサーチしたところ、 α -ピネンなど $C_{10}H_{16}$ の化合物が検索結果の上位を占めた。

次にAgilent J&W DB-WAX (60 m×0.25 mm, 0.25 μ m)を用いて同様の分析を行った。ENB標準液及び兵庫県環境研究センターで採取した大気試料のクロマトグラムのクロマトグラムをFig. 6-1, 2に示す。

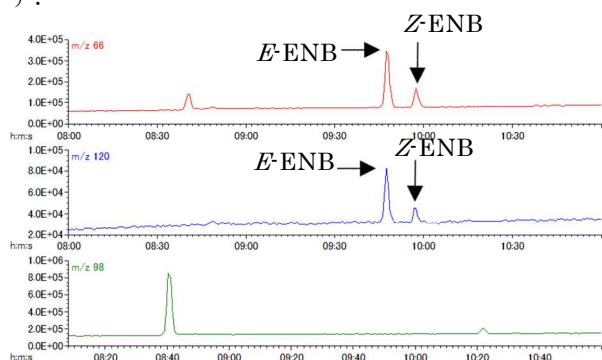


Fig. 6-1 標準液(ENB 50ng/mL)クロマトグラム(DB-WAX)

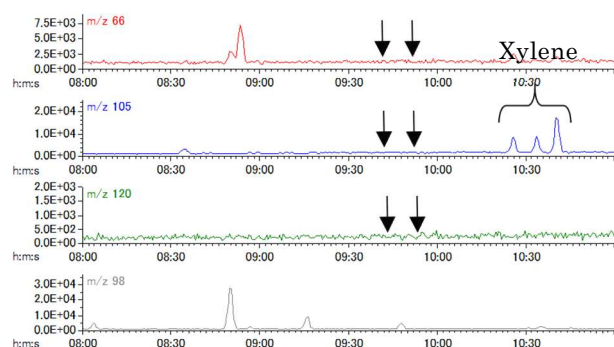


Fig. 6-2 兵庫県環境研究センターの大気試料のクロマトグラム(DB-WAX)

Agilent J&W DB-WAXを用いた大気試料中のクロマトグラムでは、*E*-ENB及び*Z*-ENBの保持時間周辺でピークは現れなかった。なお、アセトンにキシ

レンを添加した分析でキシレンとENBは分離できていることが確認できた。また、AQUATIC-2を用いた大気試料の分析3検体全てでピークbは検出されたが、Agilent J&W DB-WAXを用いた分析5検体全てで*E*-ENB及び*Z*-ENBの保持時間周辺にピークbは検出されなかったことから、 $C_{10}H_{16}$ の化合物も分離できたと判断した。

IV 結論

アセトンを溶出溶媒として使用したGC/MS法によるENB分析方法を検討した結果、良好な添加回収試験結果を得た。検量線は直線性があり、140 ng/ m^3 が定量下限値であることが確認できた。

文献

- 1) 厚生労働省労働基準局: リスク評価書No. 114(初期) エチリデンノルボルネン(5-Ethylidene-2-norbornene)
- 2) 厚生労働省 エチリデンノルボルネン 測定・分析手法に関する検討結果報告書
- 3) 環境省大臣官房環境保健部化学物質安全課 化学物質環境実態調査実施の手引き(令和2年度版)
- 4) 環境省大臣官房環境保健部化学物質安全課 化学物質分析法開発調査報告書(平成30年度) 対象媒体: 大気 1,3-ジオキソラン
- 5) 環境省大臣官房環境保健部化学物質安全課 化学物質分析法開発調査報告書(令和5年度) 対象媒体: 水 エチリデンノルボルネン

Abstract

An analytical method was developed for the determination of 5-Ethylidene-2-norbornene in the atmosphere in ambient air by GC/MS. An absorption cartridge of Sep-Pak Plus AC2 is used for sampling air. The sample air is drawn through the cartridge at a flow rate of 0.1 L/min for 24 hours. The cartridge is eluted with 5 mL of acetone. A 500 ng of toluene-*d*8 is added to the eluate as an internal standard. Measurement is conducted by GC/MS-SIM mode with a DB-WAX column. The method of detection limit (MDL) and the method of quantification limit (MQL) are 53 ng/ m^3 and 140 ng/ m^3 .