

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン

1-Allyloxy-2,3-epoxypropane

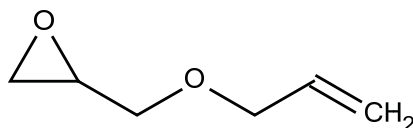
別名：アリルグリシジルエーテル

アリル-2,3-エポキシプロピルエーテル

Allyl glycidyl ether

Allyl-2,3-epoxypropyl ether

【対象物質の構造】



CAS 番号：106-92-3

分子式：C₆H₁₀O₂

【物理化学的性状】

項目	値	出典
分子量（平均分子量）	114.14	－
分子量（モノイソトピック質量）	114.0681	－
融点	-100°C	1)
沸点	153.9°C	1)
密度	0.9698 g/cm ³	2)
蒸気圧	4.7 mmHg (6.251hPa*) (25°C)	1)
	*: 換算値（1mmHg = 1.33hPa による。）	
溶解性	水：141 g/L	1)
log P _{ow}	0.45（計算値）	1)

【毒性、用途】

【毒性】

[実験動物に対する急性毒性情報]

ラット（経口）LD₅₀：830-1600 mg/kg³⁾

マウス（吸入）LC₅₀：1300 mg/m³³⁾

ウサギ（経皮）LD₅₀：707-2550 mg/kg³⁾

〔用途〕

ガラス繊維強化プラスチック処理剤（シランカップリング剤）の合成原料、水処理剤（凝集剤）、エピクロルヒドリンゴム合成原料、不飽和ポリエステル樹脂・アルキッド樹脂改質剤の合成原料³⁾

出典：

- 1) PRTR 排出量等算出マニュアル 第3版（経済産業省・環境省）
- 2) Lide, D.R.(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition
- 3) NITE 初期リスク評価書

§ 1 分析法

以下の本文においては、1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンをアリルグリシジルエーテルという。

(1) 分析法の概要

捕集管に大気試料を通気して測定対象物質を捕集する。捕集管からアセトンで溶出した後、シリンジスパイク内標準（以下、「内標準」という）を加え、GC/HRMS (SIM) で分析する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

アリルグリシジルエーテル	：SIGMA-ALDRICH 製 純度 99.0%
<i>p</i> -ブロモフルオロベンゼン	：和光純薬工業製 特級 98.0%
アセトン	：和光純薬工業製 5000 倍濃縮 残留農薬試験用
捕集管	：Waters 製 Sep-Pak PLUS AC-2

【標準液の調製】

〔標準原液〕

アリルグリシジルエーテル 100 mg を精秤し、アセトン 100 mL に溶解して、標準原液 (1.00 mg/mL) を調製する。

〔内標準液〕

p-ブロモフルオロベンゼン 100 mg を精秤し、アセトンで 100 mL に溶解して、内標準原液 (1.00 mg/mL) を調製する。内標準原液をアセトンで希釈して 2.00 µg/mL の内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

標準原液をアセトンで希釈して、10.0 ~ 5000 ng/mL 程度の濃度範囲で、5 段階の検量線用標準液を調製する。それぞれに 10.0 ng/mL となるように内標準液を添加する。

【捕集管の調製】

捕集管 (Sep-Pak PLUS AC-2) をアセトン 5 mL で洗浄し、0.2 L/min 程度の流速で 10 分程度高純度窒素を通気して乾燥する。調製した捕集管は両端を密栓し、アルミホイルで包んで冷暗所に保存する。

【器具】

遠心管	: 10 mL	ガラス製
注射筒	: 5 mL	ガラス製
マイクロシリンジ		
メスフラスコ		
試料採取用ポンプ	: 柴田科学 (株) 製	ミニポンプ MP-Σ30

(3) 分析法

【試料の捕集及び保存等】

捕集管に大気試料を 500 mL/min の流速で 24 時間 (0.720 m³ (20°C、1 気圧として)) 捕集する。捕集時には、捕集管をアルミホイル等で遮光する。また試料を採取した捕集管を保存する場合は、捕集管の両端を密栓し、アルミホイル等で遮光して分析時まで冷暗所に保管する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

大気試料を捕集した捕集管から、捕集時とは逆方向に 1 秒に 1 ~ 2 滴の溶出速度で、アセトンで溶出させ、最初の溶出液 2 mL を遠心管に取る。内標準液 (*p*-ブロモフルオロベンゼン、2.00 µg/mL) 10.0 µL を添加したものを試験液とする。

【空試験液の調製】

未使用の捕集管を用いて、【試料の前処理及び試験液の調製】に従って操作し、

得られた試験液を空試験液とする

【測定】

〔GC/HRMS 条件〕

GC/HRMS	: GC : 7890 (Agilent 製)	
	: HRMS : JMS-700 (日本電子製)	
カラム	: InertCap Pure WAX (ジーエルサイエンス製)	
	(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)	
昇温条件	: 40°C (1 min) → 5°C/min → 150°C (3 min)	
キャリアーガス	: He (流量 1.0 mL/min)	
注入法	: スプリットレス (パージ時間 2 min)	
注入口温度	: 200°C	
試料注入量	: 1 μL	
インターフェース	: 200°C	
温度		
イオン源温度	: 200°C	2015(H27)調査において、分析法に指定されたモニターイオン(定量 m/z 57.0339、確認 m/z 56.0261)では I/Q ≒ 0.05 であり、確認にはほとんど使えなかった。定量イオン m/z 57 には妨害物質が多く、HRMSを用いたとしても保持時間だけでは同定に難があるので、指定以外のモニターイオンの状況を調査し、確認イオンとして使用可能と考えられるものを複数測定することが望まれる。(2016(H28)精査等検討会コメント)
イオン化電圧	: 35 eV	
イオン化法	: EI	
質量分解能	: 10000 以上	
検出モード	: SIM	
モニターイオン	: アリルグリシジルエーテル	m/z 57.0339 (定量用)
(注 1)		m/z 56.0261 (確認用)
	p-ブロモフルオロベンゼン	m/z 95.0296 (定量用)
		m/z 75.0233 (確認用)
	ロックマス	m/z 68.9952

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μL を GC/HRMS に注入して分析する。標準物質の濃度と内標準物質の濃度の比及び得られた標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1 μL を GC/HRMS に注入して分析する。得られた標準物質と内標準物質のピーク面積比から検量線により定量する。

〔濃度の算出〕

大気中のアリルグリシジルエーテルの濃度 C (ng/m³) は次式より算出する。

$$C = (W - W_b) / V \times (273 + t) / (273 + 20.0) \times 101.3 / P$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (ng)

W_b : 空試験溶液の測定物質質量 (ng)

V : 試料量 (m³)

t : 試料採取時の平均気温 (°C)

P : 試料採取時の平均気圧 (kPa)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$V = 0.720 \text{ m}^3$$

即ち、

$$C = (W - W_b) / 0.720 \times (273 + t) / (273 + 20.0) \times 101.3 / P$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析に用いた GC/HRMS の IDL を表 1 に示す (注 2)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
アリルグリシジルエーテル	0.90	0.72	2.0	2.5

〔測定方法の検出下限値 (MDL)及び定量下限値 (MQL)〕

本分析方法の MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 3)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
アリルグリシジルエーテル	0.72	2.0	8.6	22

注解

- (注 1) モニターイオンの強度比（定量イオンの強度に対する確認イオンの強度比）については、標準物質測定時の強度比と環境試料測定時の強度比が同程度であることを確認する。
- (注 2) IDL は環境省「化学物質環境実態調査の手引き」（平成 21 年 3 月）に従って、表 3 のとおり算出した。IDL 測定時のクロマトグラムを図 1 に示す。

表 3 IDL の算出結果

物質名	アリルグリシジルエーテル
試料量 (m ³)	0.720
最終液量 (mL)	2.0
注入濃度 (ng/mL)	5.0
装置注入量 (μL)	1.0
結果 1 (ng/mL)	5.12
結果 2 (ng/mL)	4.89
結果 3 (ng/mL)	5.05
結果 4 (ng/mL)	5.12
結果 5 (ng/mL)	4.76
結果 6 (ng/mL)	5.23
結果 7 (ng/mL)	5.47
平均値 (ng/mL)	5.093
標準偏差 (ng/mL)	0.232
IDL (ng/mL)*	0.90
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	2.5
S/N 比	12
CV (%)	4.6

*：IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

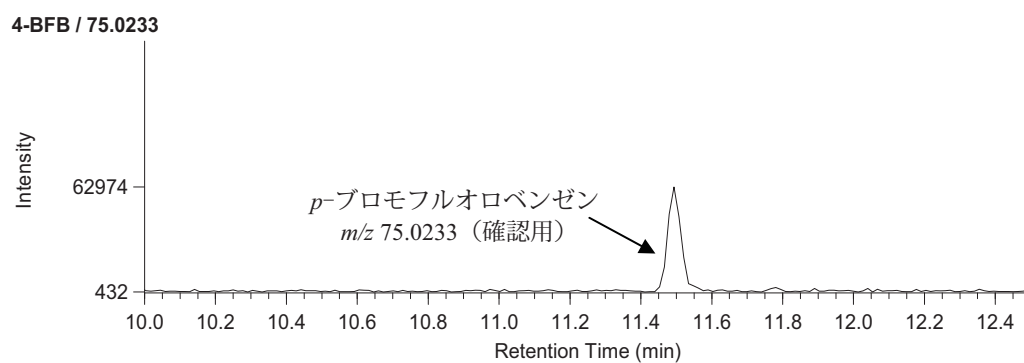
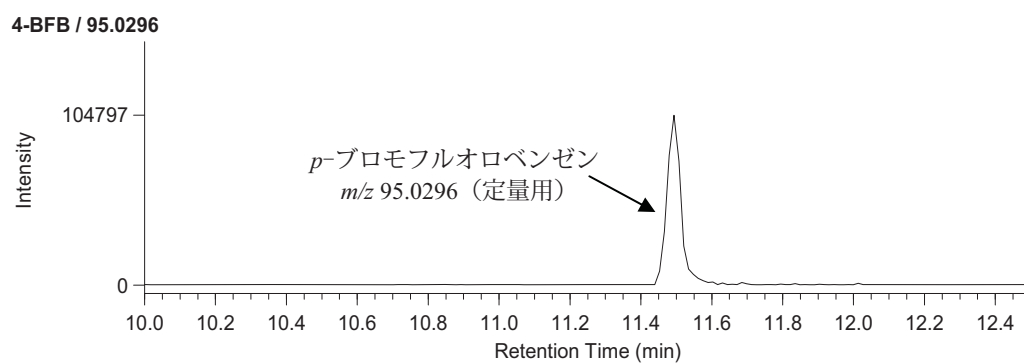
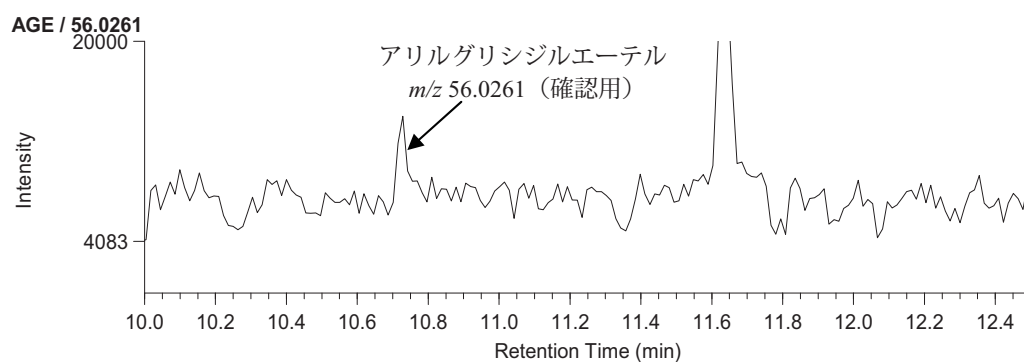
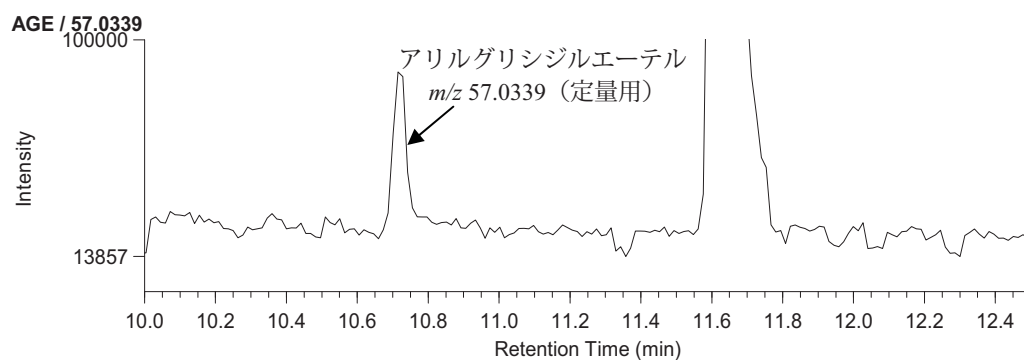


図1 IDL 測定時のクロマトグラム
(対象物質：5.0 ng/mL、内標準物質：10 ng/mL)

(注3) MDL 及び MQL は「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。MDL 測定時のクロマトグラムを図 2 に示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	アリルグリシジルエーテル
試料量 (m ³)	0.720
標準添加量 (ng)	10.0
試料換算濃度 (ng/m ³)	14
最終液量 (mL)	2.0
注入濃度 (ng/mL)	5.0
装置注入量 (μL)	1.0
操作ブランク平均 (ng/m ³)* ¹	<MDL
無添加平均 (ng/m ³)* ²	15
結果 1 (ng/m ³)	24.8
結果 2 (ng/m ³)	29.2
結果 3 (ng/m ³)	30.2
結果 4 (ng/m ³)	28.8
結果 5 (ng/m ³)	25.1
結果 6 (ng/m ³)	29.7
結果 7 (ng/m ³)	29.1
平均値 (ng/m ³)	28.13
標準偏差	2.21
MDL (ng/m ³)* ³	8.6
MQL (ng/m ³)* ⁴	22
S/N 比* ⁵	10
CV (%)	7.9

*1：試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した時の平均値 (n = 2)

*2：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

*3：MDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4：MQL = $\sigma_{n-1} \times 10$

*5：アリルグリシジルエーテルの S/N 比

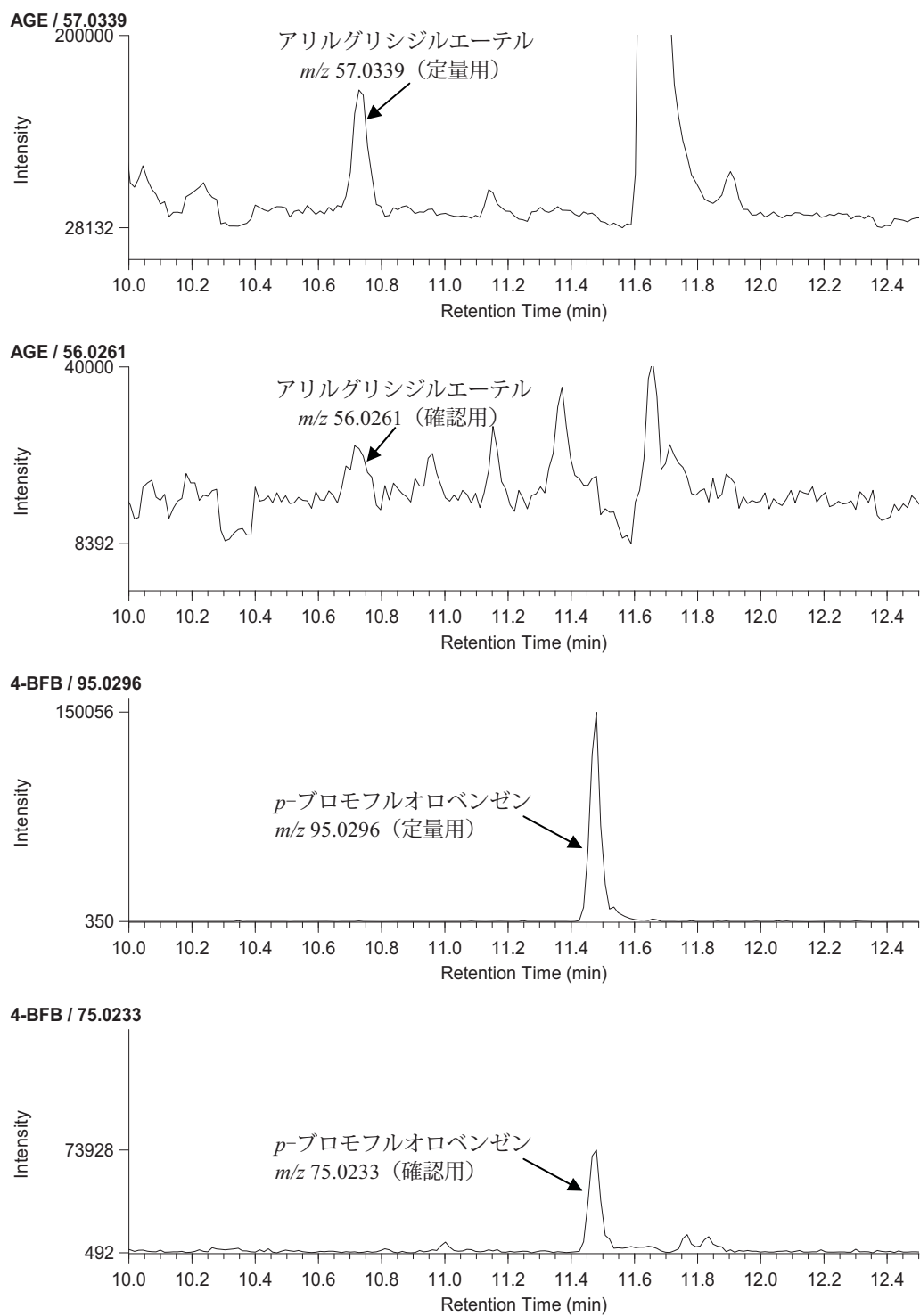


図2 MDL 測定時のクロマトグラム

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図 3 に示す。

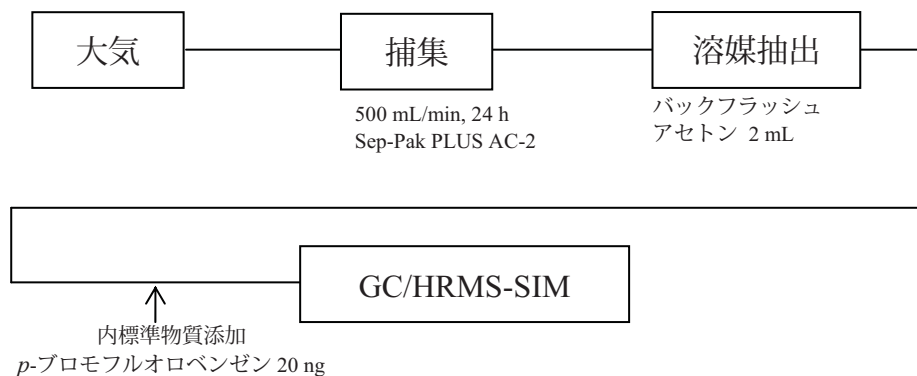


図 3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4-1、図 4-2 に、検量線作成用データを表 5-1、表 5-2 に示す。検量線測定時のクロマトグラムを図 5 に示す。

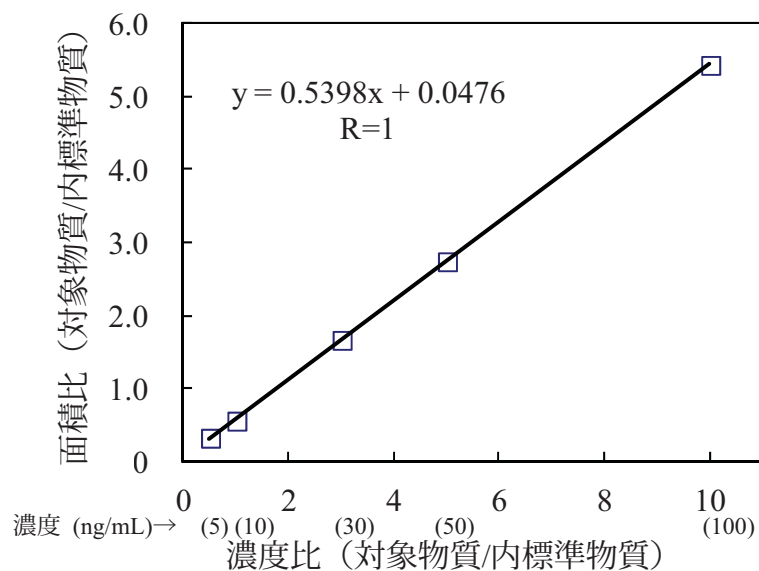


図 4-1 検量線（低濃度域：5.0～100 ng/mL、内標準物質濃度：10 ng/mL）

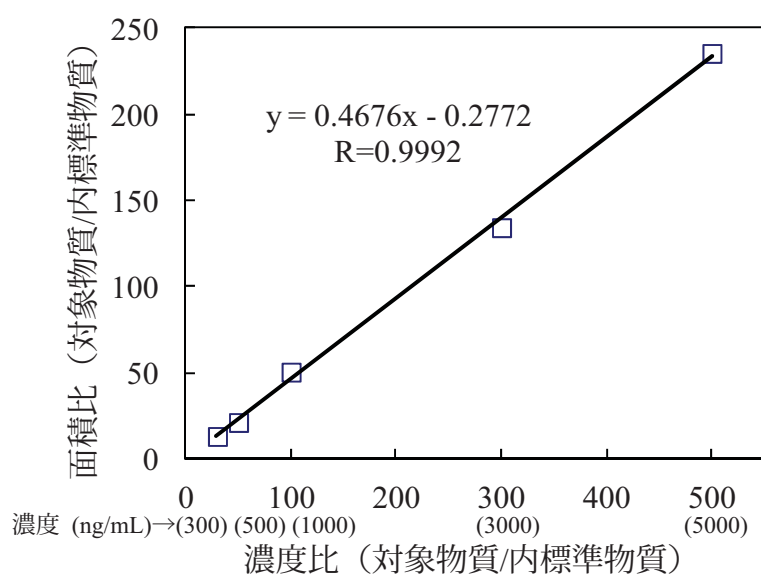


図 4-2 検量線（高濃度域 300～5000 ng/mL、内標準物質濃度：10 ng/mL）

表 5-1 検量線作成用データ（低濃度域）

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	対象物質 (A_s) [アリルグリシジル エーテル] (m/z 57.0339)	内標準物質 (A_{is}) [p -ブロモフルオロ ベンゼン] (m/z 95.0296)*	
5.0	1347	4062	0.33
10	2135	3774	0.57
30	7172	4287	1.7
50	12216	4442	2.8
100	27431	5040	5.4

*：内標準物質濃度：10 ng/mL (C_{is})

表 5-2 検量線作成用データ（高濃度域）

標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
	対象物質 (A _s)	内標準物質 (A _{is})	
	[アリルグリシジル エーテル] (<i>m/z</i> 57.0339)	[<i>p</i> -ブロモフルオロ ベンゼン] (<i>m/z</i> 95.0296)*	
300	61911	4563	14
500	107861	4974	22
1000	231230	4542	51
3000	720056	5344	135
5000	993815	4213	236

*：内標準物質濃度：10 ng/mL (C_{is})

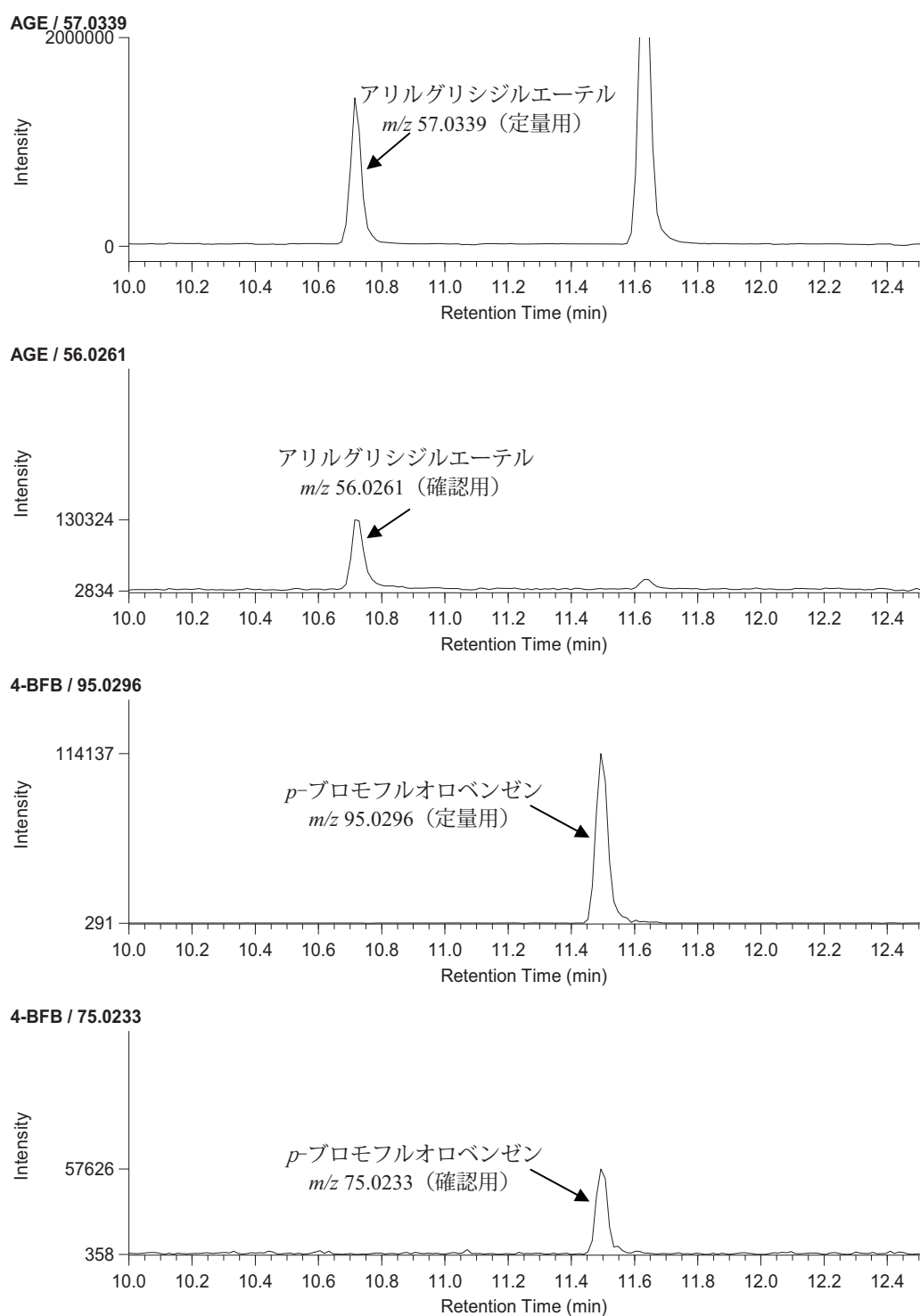


図5 検量線測定時のクロマトグラム
(対象物質：100 ng/mL、内標準物質：10 ng/mL)

〔マススペクトル〕

アリルグリシジルエーテル及び内標準物質（*p*-ブロモフルオロベンゼン）のマススペクトルを図 6、図 7 に示す。

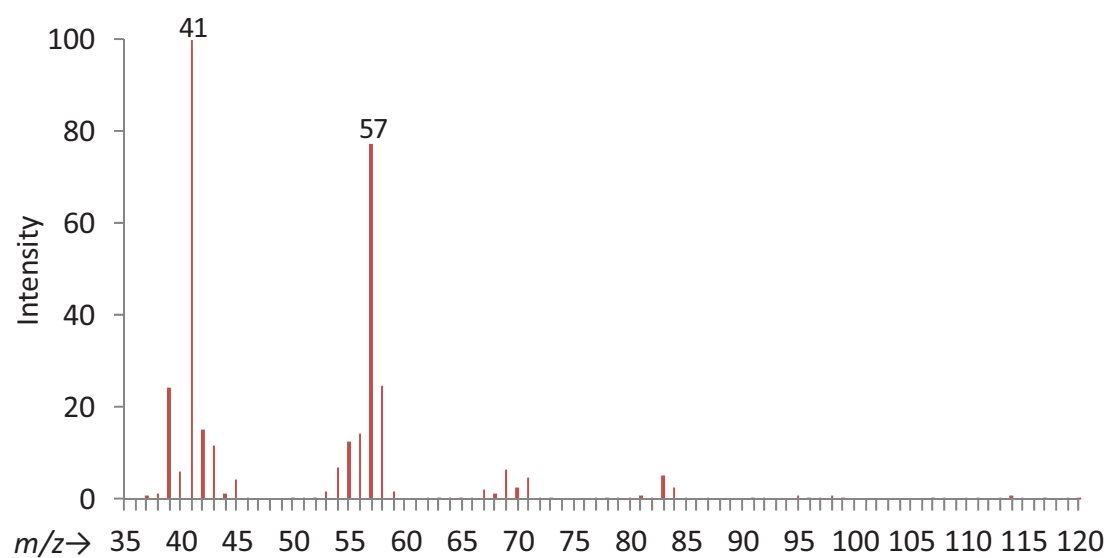


図 6 アリルグリシジルエーテルのマススペクトル
(JMS-700 (日本電子製) による SCAN 測定)

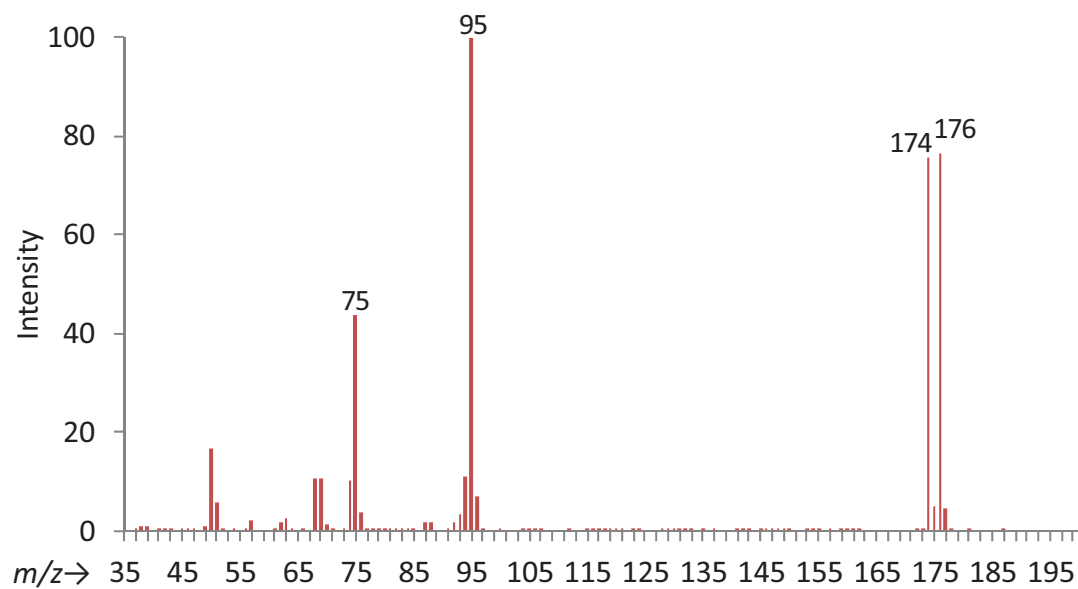


図 7 *p*-ブロモフルオロベンゼンのマススペクトル
(JMS-700 (日本電子製) による SCAN 測定。)

〔操作ブランク試験〕

操作ブランクからはアリルグリシジルエーテルは検出されなかった。クロマトグラムを図 8 に示す。

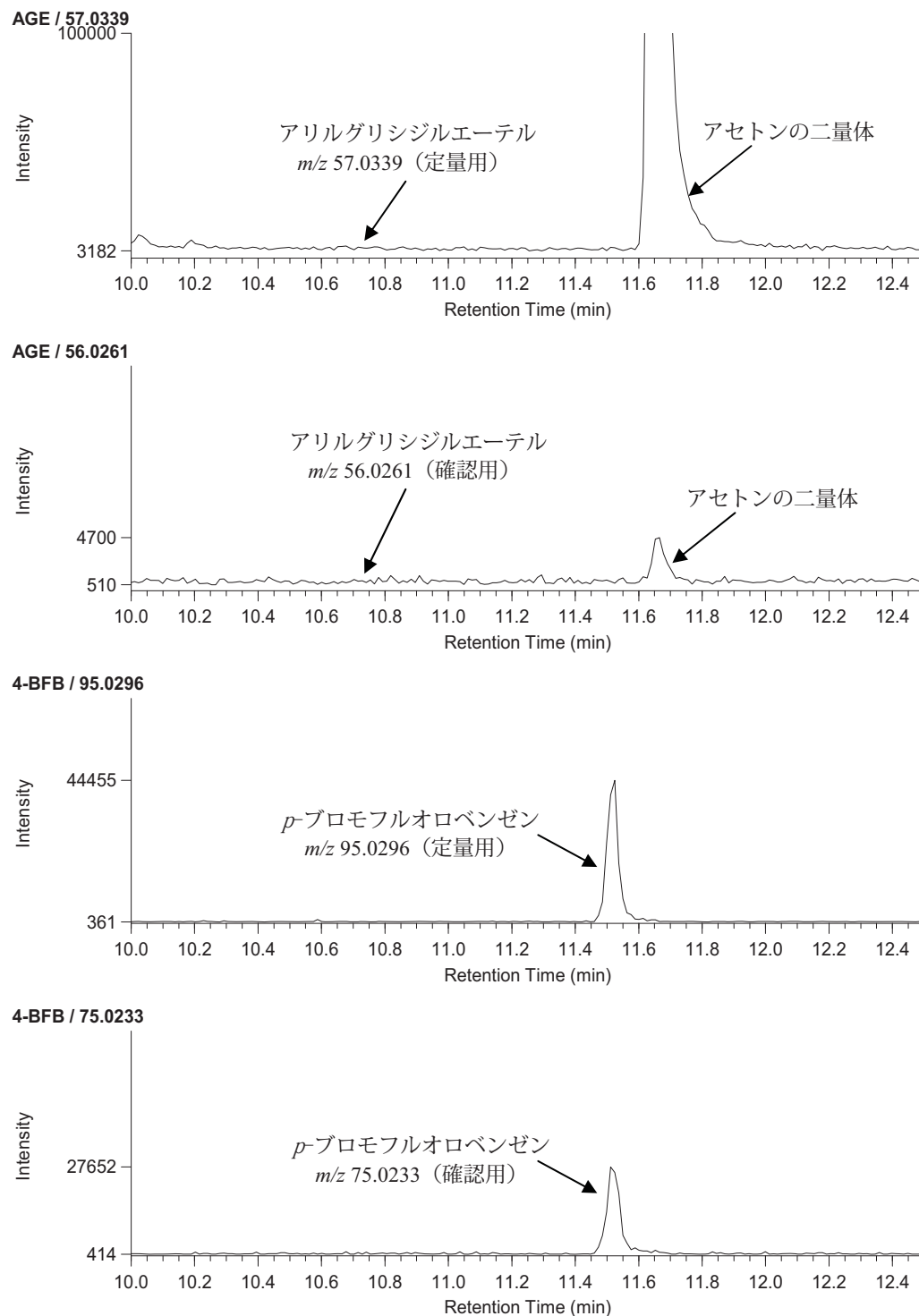


図 8 操作ブランク試験のクロマトグラム

〔添加回収試験〕

標準物質(100 ng)を添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気を採取して測定した。2種の捕集管の定量値の差から添加回収率を求めた結果を表6に示す。添加量100 ngでは、回収率及び変動係数とも良好な結果が得られた。

なお、添加回収試験時には、対象物質の近傍に妨害ピークが検出された（図10）が、ピークは小さく、同定はできなかった。環境試料を測定する際には、標準物質測定時における対象物質の保持時間や定量イオンと確認イオンの強度比が、大気試料測定時のそれと一致することを十分に確認する必要がある。

また、平均気温37.2、平均相対湿度88.2%に保った乾燥器内で、標準物質(100 ng)を添加した捕集管と無添加の捕集管に室内大気を採取して測定した。2種の捕集管の定量値の差から添加回収率を求めた結果、回収率及び変動係数とも良好な結果が得られた（表6）。添加回収試験時のクロマトグラムを図9、図10に示す。

表6 アリルグリシジルエーテルの添加回収試験結果

試料、気温、湿度	試料量 (m ³)	試験数	添加量 (ng)	検出 濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	変動係数 (%)
大気試料、 4.0℃、42.6%	0.720	1	無添加	<MDL	-	-
		5	100	150	107	4.7
室内（乾燥器内）、 37.2℃、88.2%	0.720	1	無添加	<MDL	-	-
		3	100	130	96	1.2

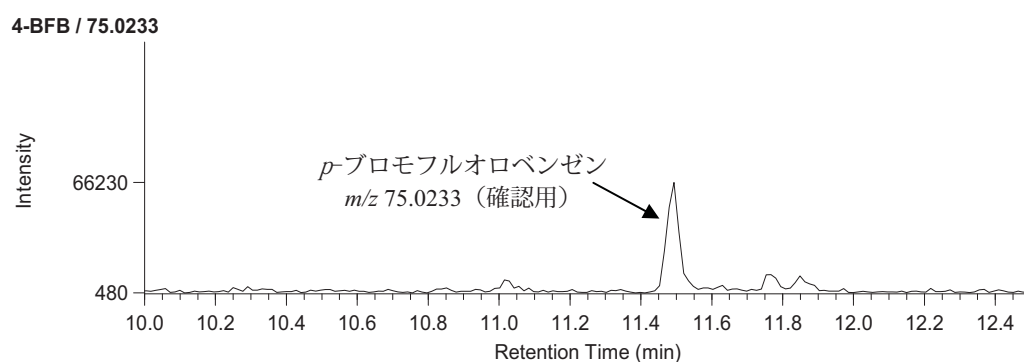
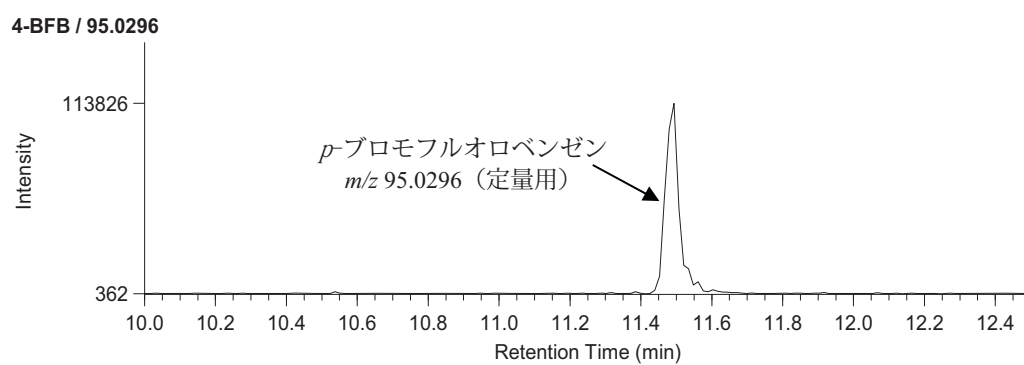
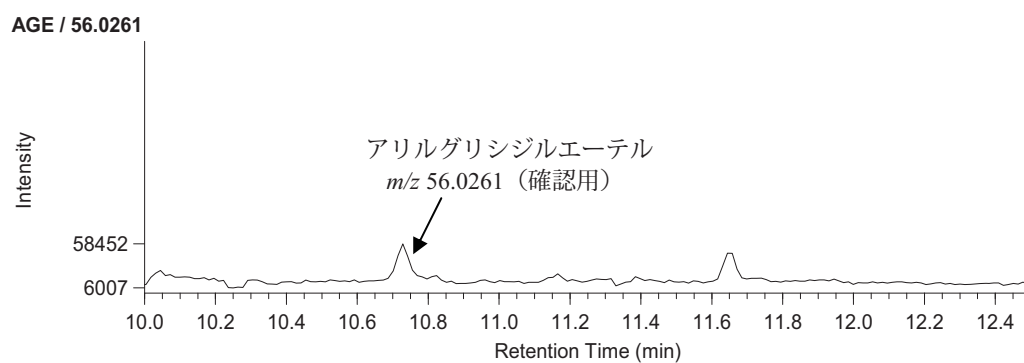
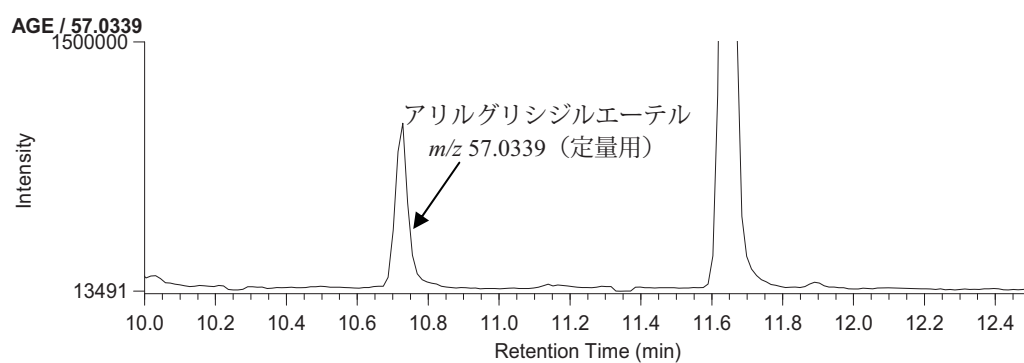


図9 添加回収試験のクロマトグラム（標準物質100 ng添加）

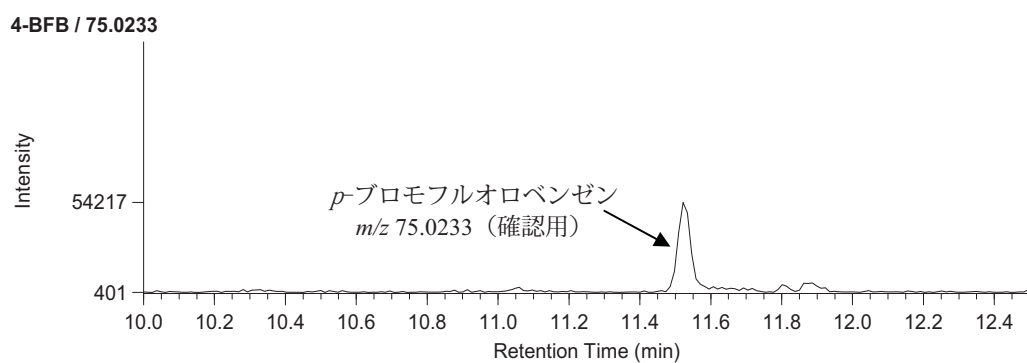
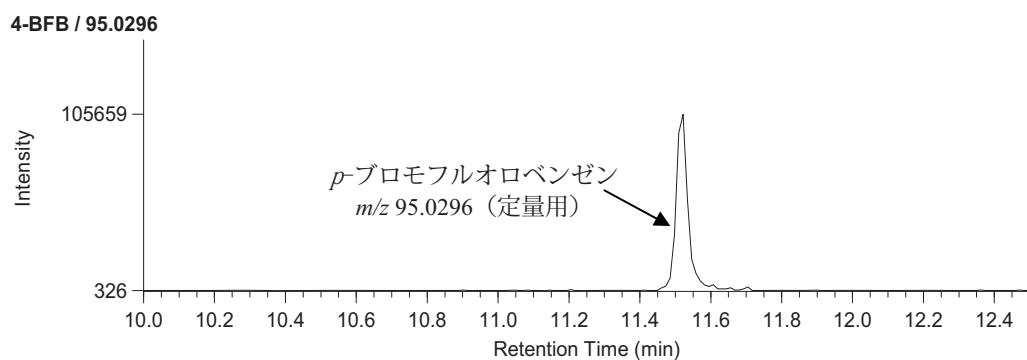
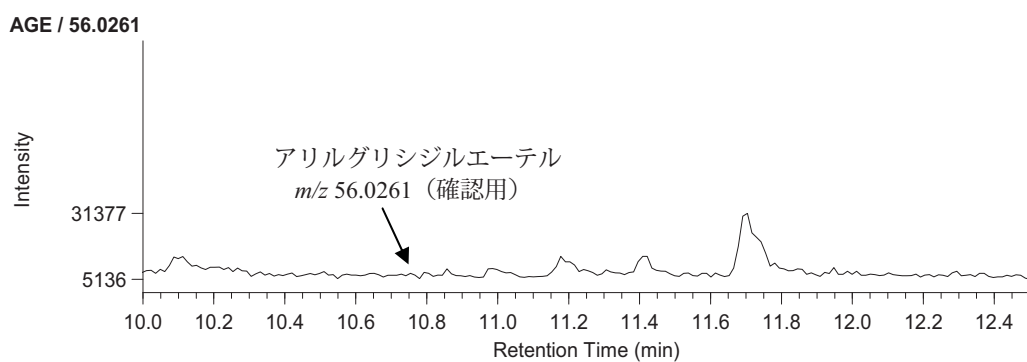
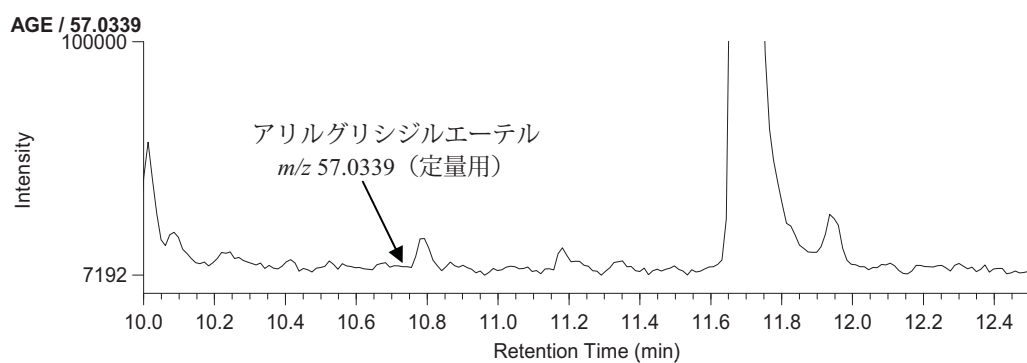


図10 添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）

〔保存性試験〕

標準物質(100 ng)を添加した捕集管に環境大気等を採取して、捕集管の両端を密栓し、チャック付きアルミバック等に入れて冷蔵庫（4℃ 以下）で保管した。捕集後直ちに測定した際の回収率を 100%として、試料採取 3 日後及び 7 日後の残存率を算出した。また、標準液の保存性試験は、5.0 ng/mL の標準液を冷蔵庫（4℃ 以下）で保存し、28 日後に測定した。調製後直ちに測定した際の回収率を 100%として残存率を算出した。保存性試験の結果を表 7 に示す。

表 7 保存性試験結果

物質	試料名	試験数	残存率 (%)		
			3 日後	7 日後	28 日後
アリルグリシジルエーテル	捕集管	2	98	92	-
	抽出液	2	-	-	100
	標準液 (5.0 ng/mL)	2	-	-	100

以下の検討は、GC/LRMS を用いて測定を行った結果であり、本分析法とは、保持時間等、若干の差異がある。

〔内標準物質の検討〕

トルエン- d_8 、1-ブタノール- d_9 、2-ブロモエタノール- d_4 、 p -ブロモフルオロベンゼンについて内標準物質としての検討を行った結果を表 8 に示す。アリルグリシジルエーテルの保持時間が 11.35 分であるのに対して、最も保持時間が近かった p -ブロモフルオロベンゼンを内標準物質とすることとした。

表 8 対象物質及び内標準物質 4 種のリテンションタイム

物質名	保持時間 (分)	
	対象物質	内標準物質
アリルグリシジルエーテル	11.35	-
トルエン- d_8	-	4.83
1-ブタノール- d_9	-	6.74
p -ブロモフルオロベンゼン	-	12.13
2-ブロモエタノール- d_4	-	15.93

〔捕集管の検討〕

AC-2、PS-2、PS-Air 及び OLBO 402 について捕集管としての検討を行った結

果を表 9 に示す。洗浄、乾燥した捕集管の大気捕集側に標準液 10 µg/mL を 0.01 mL 添加し、24 時間大気捕集を行った後に、それぞれ試験液の調製を行い、GC/LRMS で測定した。その結果、AC-2 については、88%の添加回収が得られたが、PS-2、PS-Air、OLBO 402 については、それぞれ 20、31、23%の回収率であった。その結果、本分析法における捕集管として AC-2 を用いることとした。

表 9 捕集管とアリルグリシジルエーテルの回収率との関係

捕集管	添加量 (ng)	試験数	回収率 (%)
AC-2	100	2	89
PS-2	100	2	20
PS-Air	100	2	31
OLBO 402	100	2	23

〔捕集管の洗浄方法の検討〕

未使用の AC-2 をアセトン 5 mL で洗浄後、窒素通気で乾燥し、【試料の前処理及び試験液の調製】に従って操作ブランク試料を調製して測定したところ、アリルグリシジルエーテルは検出されなかった。従って、本分析法においては、捕集管の洗浄にアセトン 5 mL で洗浄することとした。

〔捕集管の分画試験〕

AC-2 の分画試験を行った結果を図 11 に示す。アセトン 5 mL で洗浄し、乾燥した AC-2 に標準物質 100 ng を添加後、アセトンにより 1 mL ずつ、計 4 mL まで別々に遠心管に溶出した後、内標準物質を添加し、測定を行った。その結果、最初の溶出液 1 mL ですべて回収された。従って、本分析法においては、捕集管からの溶出量は 2 mL とすることとした。

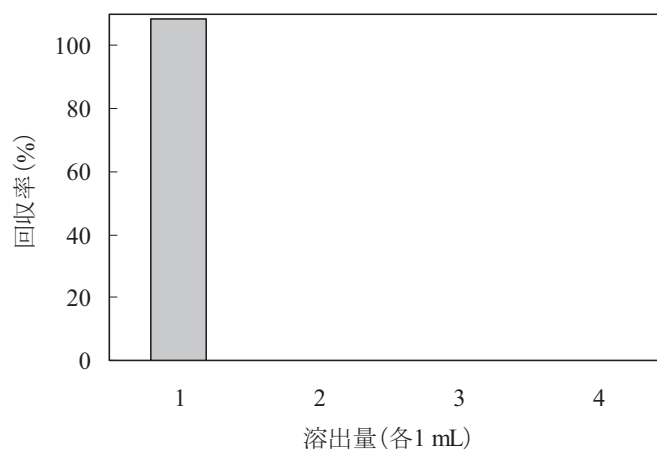


図 11 AC-2 の分画試験結果

〔環境大気の分析例〕

本分析法による環境大気（川崎市）の測定の結果、アリルグリシジルエーテルは 8.6 ng/m^3 未満～ 15 ng/m^3 であった。環境試料のクロマトグラムを図 12 に示す。ただし、今回対象物質が検出されたクロマトグラム（図 12）においては、定量イオンと確認イオンのピークトップが若干異なっており、対象物質の保持時間の若干後に妨害が被っている可能性もある。大気試料測定時には、標準物質測定時における対象物質の保持時間や定量イオンと確認イオンの強度比と、大気試料測定時のそれが一致することに十分留意して対象物質の同定を行う必要がある。

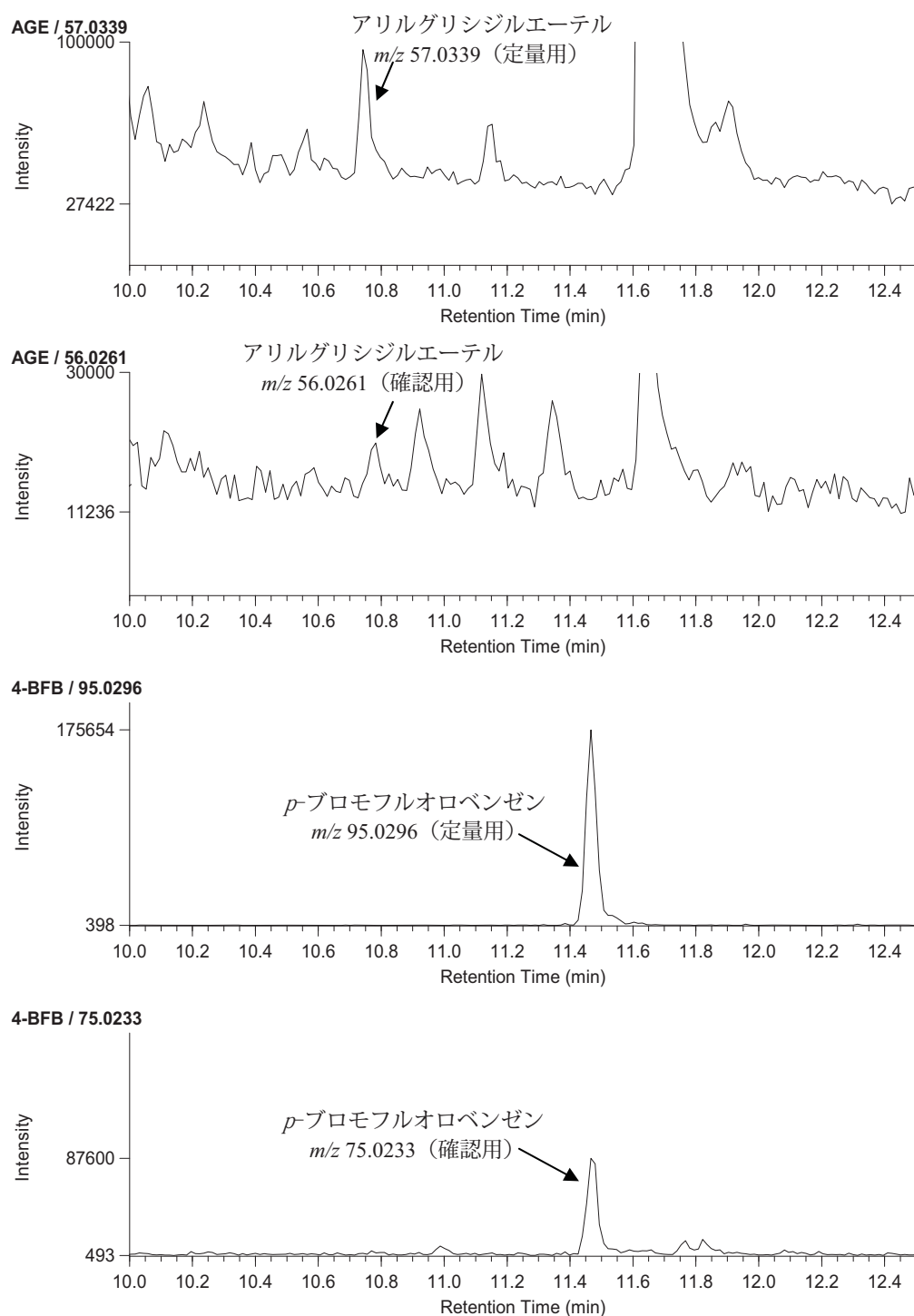


図 12 環境試料（川崎市）のクロマトグラム

【評価】

環境大気中に含まれるアリルグリシジルエーテルの定量分析法を開発した。本分析法による環境大気中のアリルグリシジルエーテルの MDL は 8.6 ng/m^3 、MQL

は 22 ng/m³ である。川崎市の環境大気試料を用いた添加回収試験での回収率は 107% であった。川崎市の環境大気試料からアリルグリシジルエーテルは、<8.6 ~15 ng/m³ の濃度範囲で検出された。アリルグリシジルエーテルは、クロマトグラム上では、他の炭化水素類などの妨害ピークが被る可能性が高いため、質量分解能を 10000 程度とした GC-HRMS にて測定を実施した。物質の同定には、標準物質測定時における対象物質の保持時間や定量イオンと確認イオンの強度比が、大気試料測定時のそれと一致することを十分に確認する必要がある。

【参考文献】

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル；81-90（平成 23 年 3 月）
- 2) 財団法人化学物質評価研究機構：CERI 有害性評価書 1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン；1-15（平成 18 年 3 月）
- 3) NIOSH：Manual of Analytical Methods (NMAM), ALLYL GLYCIDYL ETHER: METHOD 2545, Issue 1, Fourth Edition；2-4 (1994)

【担当者連絡先】

所属先名称：一般財団法人 日本環境衛生センター

所属先住所：神奈川県川崎市川崎区四谷上町 10-6

TEL：(044)288-4905 FAX：(044)288-5232

担当者名：堀内 泰、紀平あずさ

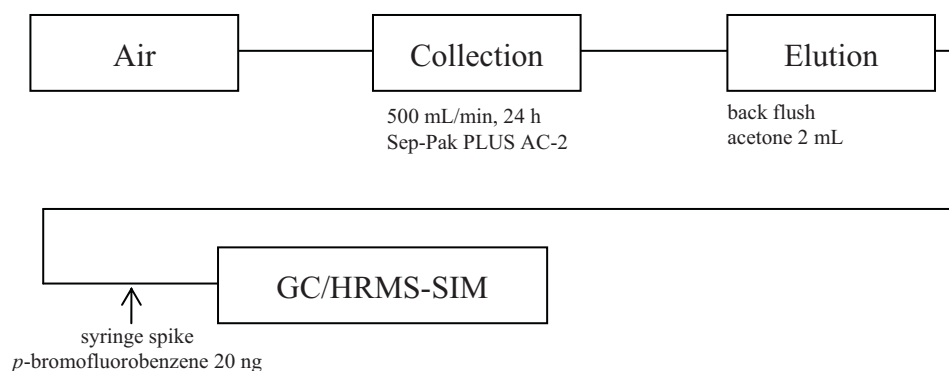
E-mail：yutaka_horiuchi@jesc.or.jp、kihira-az@jesc.or.jp

1-Allyloxy-2,3-epoxypropane

An analytical method is developed for 1-allyloxy-2,3-epoxypropane (AGE) in ambient air by gas chromatography /high resolution mass spectrometry (GC/HRMS).

Before sampling and analysis, a cartridge (Sep Pak Plus AC-2) is washed with 5 mL of acetone, and dried with high purity nitrogen gas. The air sample is passed through the cartridge at a flow rate of 500 mL/min for 24 hours (total volume: 720 L). After collecting the air sample, the collected AGE is eluted by backflow with 2 mL of acetone from the cartridge and *p*-bromofluorobenzene is added as a syringe spike (internal standard). AGE is determined using GC/HRMS-SIM.

The instrument detection limit (IDL), the method quantification limit (MQL) and the method detection limit (MDL) for AGE are 0.90 ng/mL, 8.6 ng/m³ and 22 ng/m³, respectively. The recovery of AGE from the cartridge added with 100 ng of AGE followed by air sampling (720 L in volume under 4.0°C of temperature and 42.6% of relative humidity) was 107% , and the relative standard deviation was 4%, . Using this method, the concentration in Kawasaki city area were determined. The results show that the range of concentration of AGE was in the range of less than 8.6 ng/m³ and 15 ng/m³.



物質名	分析法フローチャート	備考
1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン 1-Allyloxy-2,3-epoxypropane 別名： アリルグリシジルエーテル アリル-2,3-エポキシプロピルエーテル	【大気】 <pre> graph LR A[大気] --> B[捕集 500 mL/min, 24 h Sep-Pak PLUS AC-2] B --> C[溶媒抽出 バックフラッシュ アセトン 2 mL] C --> D[GC/HRMS-SIM] E[↑ 内標準物質添加 p-プロモフルオロベンゼン 20 ng] --> D </pre>	分析原理： GC/HRMS-SIM 検出下限値： 【大気】(ng/m³) 8.6 分析条件 機器： GC; 7890 (Agilent 製) HRMS; JMS-700 (日本電子製) カラム： InertCap Pure WAX (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)