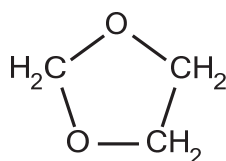


1,3-ジオキソラン

1,3-dioxolane

別名：1,3-ジオキサシクロペンタン、グリコールホルマール
1,3-Dioxacyclopentane, Glycolformal

【対象物質の構造】



CAS 番号：646-06-0 分子式：C₃H₆O₂

【物理化学的性状】

項目	値	測定条件	備考	出典
分子量	74.08	-	-	1
モノアイソトピック質量	74.0368	-	-	
比重	-	-	-	
沸点	78°C	-	-	1
融点	-95°C	-	-	1
蒸気圧	7.9×10 mmHg (105.07 hPa*)	20°C	実測値	1
水溶解度	自由混和	25°C	-	1
log P _{ow}	-0.37	-	実測値	1

*：換算値（1 mmHg=1.33 hPa による。）

【毒性、用途等】

〔毒性〕

環境影響	無脊椎動物 に関する毒 性	水生環境有害性（急性）区分外 甲殻類（オオミジンコ）の48時間 EC ₅₀ = 6950000 µg/L
健康影響	急性毒性	経口：LD ₅₀ ：3200 mg/kg（マウス） ¹⁾ 3000 mg/kg（ラット） ¹⁾ 5200 mg/kg（ラット） ¹⁾

	<p>吸入：LC₅₀：10500 mg/m³ (2 hr) (マウス)¹⁾ 20650 mg/m³ (4 hr) (ラット)¹⁾ 経皮 (区分外)：LD₅₀：9074 mg/kg (ウサギ)¹⁾ 吸入・蒸気 (区分外)：LC₅₀：22574 µg/mL (4 hr) (ラット)¹⁾</p>
刺激性及び腐食性	<p>ヒトへの影響：皮膚を刺激し、眼を重度に刺激する 眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性：区分 2A：警告：H319: 強い眼刺激：ウサギの試験で 72 時間後の観察で刺激性 (severity rating 8) (ACGIH (2002))の記載</p>
生殖・発生毒性	<p>ラットに 0、0.5、1%の濃度で雄には交尾前 90 日から交尾期間、雌には交尾期間から離乳後 10 日まで投与 (約 0、500、1,000 mg/kg/day) した結果、0.5%以上の群で交尾率及び分娩率の減少、死産仔数の増加、仔の生存率の低下、1%群で母ラットの体重増加の抑制、仔の数の減少を認めた。また、受胎能を確認した未処置の雄と処置雌を交尾させた結果、0.5%以上の群で受胎率、分娩率の減少を認めた。この結果から、LOAEL を親及び仔で 0.5% (500 mg/kg/day) とする。</p> <p>ラットに 0、0.01、0.03、0.1%の濃度で雄には交尾前 90 日から交尾期間、雌には交尾期間から哺育期間まで飲水投与 (0、10、30、100 mg/kg/day 相当) した結果、0.01%群で哺育 21 日の仔 (雄) の体重が低かった以外には影響はなかった。この結果から、NOAEL を 0.1% (100 mg/kg/day) 以上とする。</p> <p>ラットに 0、125、250、500、1,000 mg/kg/day を妊娠 6 日から 15 日まで強制経口投与した結果、500 mg/kg/day 以上の群で体重増加の抑制を認め、1,000 mg/kg/day 群で胎仔の体重は低く、尾、心臓、椎骨の奇形発生率は増加し、中手骨の骨化遅延もみられた。この結果から、NOAEL を母ラットで 250 mg/kg/day、仔で 500 mg/kg/day とする。</p> <p>ラットに 0、760 mg/m³ を雄には交尾前 90 日から交尾期間、雌には交尾期間から分娩の 1~2 日前まで</p>

吸入（6時間/日、5日/週）させた試験、交尾前120日から同様に吸入させた雄と哺育終了後の処置雌を交尾、吸入させた試験では、受胎率や分娩率、出生仔数、仔の体重や生存率などに影響はなく、外表奇形の発生率増加もなかった。この結果から、NOAELを760 mg/m³（ばく露状況で補正：136 mg/m³）とする。

遺伝毒性 *in vivo* 試験でマウス骨髄細胞に体細胞小核試験を行った結果、陽性（変異原性クラス1）

〔用途〕

リチウム電池・コンデンサー溶媒¹⁾、エンジニアリングプラスチック¹⁾、原料鎖長調整、連鎖移動剤としてポリマー製造に使用¹⁾、ポリオキシメチレン製造時にモノマーとして使用¹⁾、繊維分野で膨張剤・仕上剤¹⁾、ペイント¹⁾、ワニス¹⁾、塗料の剥離剤¹⁾、除去剤や洗浄剤¹⁾、ハロゲン化溶剤の安定剤¹⁾、電解液溶剤¹⁾、樹脂分散剤¹⁾、接着剤の成分¹⁾

出典

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構ホームページ「化学物質総合情報提供システム (CHRIP)」

§1 分析法

(1) 分析法の概要

大気試料を捕集管（活性炭カートリッジ）に通気、捕集し、アセトンで溶出する。溶出液にシリンジスパイク内標準（以下、「内標準」という）を添加し、GC/MS-SIM法で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】（注1）

- 1,3-ジオキソラン : 富士フィルム和光純薬製 (99.0%)
1,4-ジオキサン-*d*₈ : 富士フィルム和光純薬製 (1 mg/mL メタノール溶液、99.5%)
アセトン : 関東化学製 (残留農薬試験・PCB 試験用 5000 倍濃縮)

捕集管 : Waters 製 Sep-Pak AC2 Plus
充填量 400 mg, 粒子径 85 μm
塩化カルシウム : キンダ化学製 (U字管用 (水分測定用))

【標準液の調製】

〔標準原液〕

1,3-ジオキソランを正確に 20.0 mg 量り取り、アセトンで 20 mL として、1000 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製する。さらに、これを 1 mL 分取し、アセトンで 10 mL として、100 $\mu\text{g/mL}$ の標準液を調製する。

〔内標準液〕

市販の 1,4-ジオキサン-d8 (1 mg/mL メタノール溶液) を内標準原液とする (1000 $\mu\text{g/mL}$)。

〔検量線用標準液〕

1000 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液及び 100 $\mu\text{g/mL}$ の標準液をアセトンで順次希釈し、100 ng/mL から 10000 ng/mL の範囲の検量線用標準液を調製する。各濃度の検量線用標準液には、内標準 (1,4-ジオキサン-d₈) を 1000 ng/mL の濃度になるよう添加する (注 2)。

【器具】

メスフラスコ、マイクロシリンジ (注 3)、注射筒 (10 mL)、共栓目盛付試験管 (6 mL)、ホールピペット、パスツールピペット、ガラス製インピンジャー (30 mL)、ポリエチレン・ポリプロピレン製除湿管 (16 cm)、テフロンチューブ、グラスウール、保冷剤

(3) 分析法

【捕集管の調製】

捕集管 (Sep-Pak AC2 Plus) をアセトン 8 mL で洗浄し、0.5 L/min 程度の流速で 10 分程度窒素ガス (ガス純度 99.99% 以上) を通気して乾燥する。調製後の捕集管は両端を密栓して保存する。

【試料の捕集及び保存等】

大気試料採取用ポンプに捕集管をセットし、0.35 L/min の流量で 24 時間、大気試料を捕集する。大気捕集後の捕集管は密栓し、チャック付きアルミパック等に入れ、分析時まで冷暗所で保存する。なお、梅雨や夏季等の高温高湿が予

想される場合に捕集を行う際は、事前に添加回収試験を行うこと。添加回収試験で 90%程度の回収率が得られない場合は、図 1 を参考にガラス製インピンジャー2 個と塩化カルシウムを充填したポリエチレン・ポリプロピレン製除湿管(16 cm)を接続し、除湿管の後段に捕集管をセットすること。また、除湿効果を高めるため、少なくともガラス製インピンジャーは保冷剤等を用いて冷却すること。高温高湿条件での添加回収試験の結果、除湿管及び捕集管については冷却の有無で回収率に差は見られなかった。

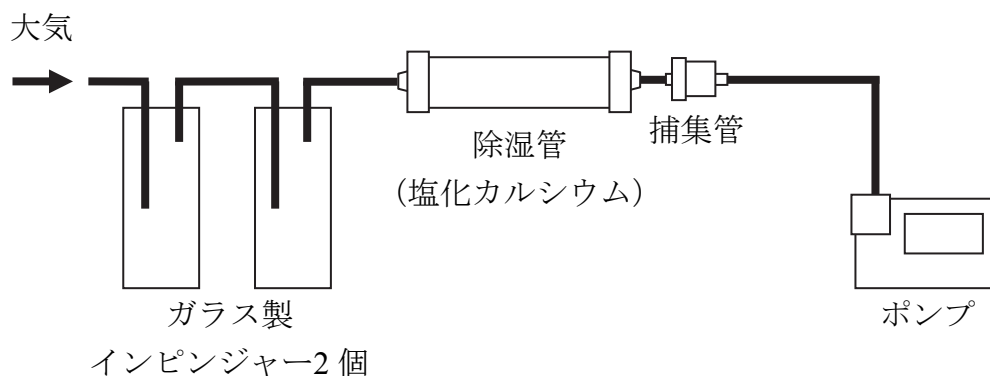


図 1 高温高湿時の大気捕集概要

【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に、捕集口と同じ方向から短いテフロンチューブ等を介して注射筒を接続し、対象物質をアセトン 3 mL で溶出、共栓目盛付試験管に受ける。溶出液は 0.5 mL 程度捕集管に残留するため、アセトンで 3 mL に定容する。これに内標準液を 3 μ L 添加し、試験液とする。

【空試験液の調製】

試料捕集を行っていない捕集管について、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 測定条件〕

使用機種	: GC : Agilent 6890N、MS : Agilent 5973
使用カラム	: DB-624UI (Agilent 製) 60 m \times 0.32 mm, 1.80 μ m
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C (0 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C (0 min) \rightarrow 2 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 120 $^{\circ}$ C (0 min) \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 220 $^{\circ}$ C (0 min)
注入口温度	: 220 $^{\circ}$ C
試料導入方法	: スプリット (スプリット比 40 : 1)

試料注入量	: 1 μL
キャリアーガス	: He 1 mL/min (定流量)
インターフェイス温度	: 220°C
イオン源温度	: 220°C
イオン化電圧	: 70eV
検出モード	: SIM
モニターイオン	: 1,3-ジオキソラン m/z 73.0 (定量用)、 m/z 45.0 (確認用) 1,4-ジオキサン- d_8 m/z 96.0

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質と内標準物質の濃度比及び得られたピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質と内標準物質の面積比から検量線により定量する。

〔濃度の算出〕

大気中の対象物質の濃度 $C(\text{ng}/\text{m}^3)$ は、次式により算出する。

$$C = (R \times Q / V) \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101.3 / P)$$

- R : 検量線から求めた内標準物質に対する対象物質の濃度比
- Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)
(= 添加内標準の濃度 (ng/ μL) \times 添加内標準の容量 (μL))
- V : 試料量 (m^3)
- T : 捕集時の平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)
- P : 捕集時の平均気圧 (kPa)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 3000 \text{ ng}$$

(= 添加内標準の濃度 (1000 ng/ μL) \times 添加内標準の容量 (3 μL))

$$V = 0.504 \text{ (m}^3\text{)}$$

すなわち、

$$C = R \times 5.95 \times 10^3 \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101.3 / P) \text{ (ng}/\text{m}^3\text{)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS (Agilent 6890N/5973) の IDL を表 1 に示す (注 4)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (pg)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
1,3-ジオキソラン	6.4	0.50	3.0	38

〔分析方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本分析方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 5)。

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)
1,3-ジオキソラン	0.50	3.0	86	220

注解

- (注 1) ここで示す製品は実際に使用した商品を掲げたが、これらを推奨するわけではなく、これらと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。
- (注 2) 内標準物質の添加量は、使用する GC/MS の感度等により適宜変更してもよい。
- (注 3) マイクロシリンジを使用する場合には精度管理ないしはバリデーションされたものを用いることを基本とし、測定誤差 2%以下となることを担保しておくことが望ましい。
- (注 4) IDL は「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って、表 3 のとおり算出した。また、IDL 測定時のクロマトグラムを図 2 に示した。

表 3 IDL の算出結果

物質名	1,3-ジオキソラン
試料量 (m ³)	0.50
最終液量 (mL)	3.0
注入液濃度 (ng/mL)	100
注入量 (pg)	100
装置注入液量 (μL)	1.0
結果 1 (pg)	105
結果 2 (pg)	105
結果 3 (pg)	103
結果 4 (pg)	106
結果 5 (pg)	107
結果 6 (pg)	104
結果 7 (pg)	102
平均値 (pg)	105
標準偏差 (pg)	1.65
IDL (pg)*	6.4
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	38
S/N 比	22
CV (%)	1.6

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

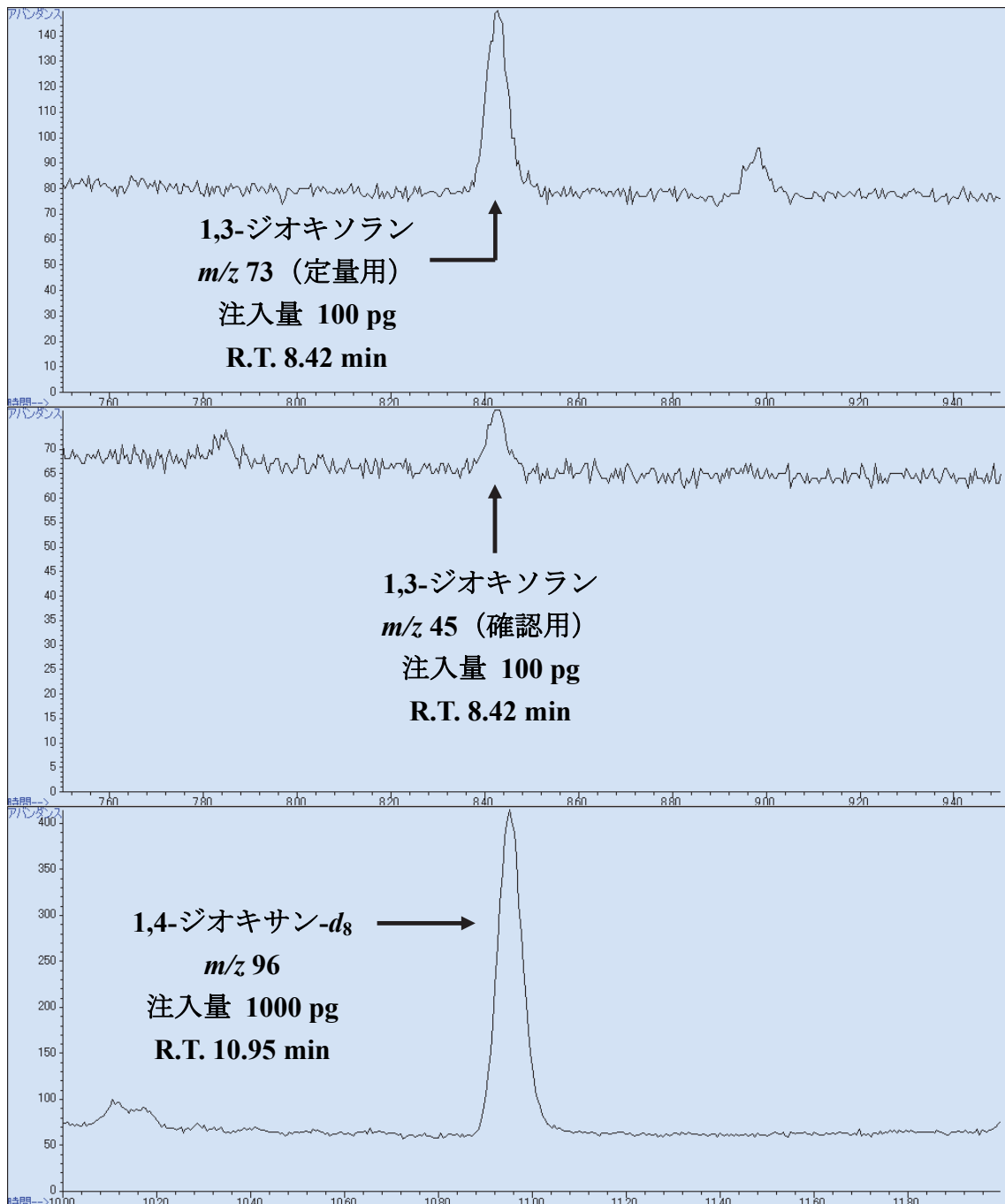


図2 IDL 測定時のクロマトグラム
 (1,3-ジオキソラン : 100 ng/mL、内標準 1,4-ジオキサン- d_8 : 1000 ng/mL)

(注5) MDL及びMQLは環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成28年3月)に従って、表4のとおり算出した。また、MDL測定時のクロマトグラムを図3に示した。

表4 MDL及びMQLの算出結果

物質名	1,3-ジオキソラン	回収率 (%)
試料量 (m ³)	0.50	-
標準添加量 (ng)	300	-
最終液量 (mL)	3.0	-
試料換算濃度 (ng/m ³)	600	-
注入液濃度 (ng/mL)	100	-
装置注入液量 (μL)	1.0	-
操作ブランク平均 (ng/m ³) ^{*1}	<86	-
無添加試料 (ng/m ³) ^{*2}	<86	-
結果1 (ng/m ³)	634	107
結果2 (ng/m ³)	622	104
結果3 (ng/m ³)	633	106
結果4 (ng/m ³)	592	99
結果5 (ng/m ³)	591	99
結果6 (ng/m ³)	579	97
結果7 (ng/m ³)	601	101
平均値 (ng/m ³)	607.5	102
標準偏差 (ng/m ³)	22.2	-
MDL (ng/m ³) ^{*3}	86	-
MQL (ng/m ³) ^{*4}	220	-
S/N比	23	-
CV (%)	3.7	-

*1 操作ブランク平均：試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値($n = 2$)

*2 無添加試料：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($n = 1$)

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

*4 $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

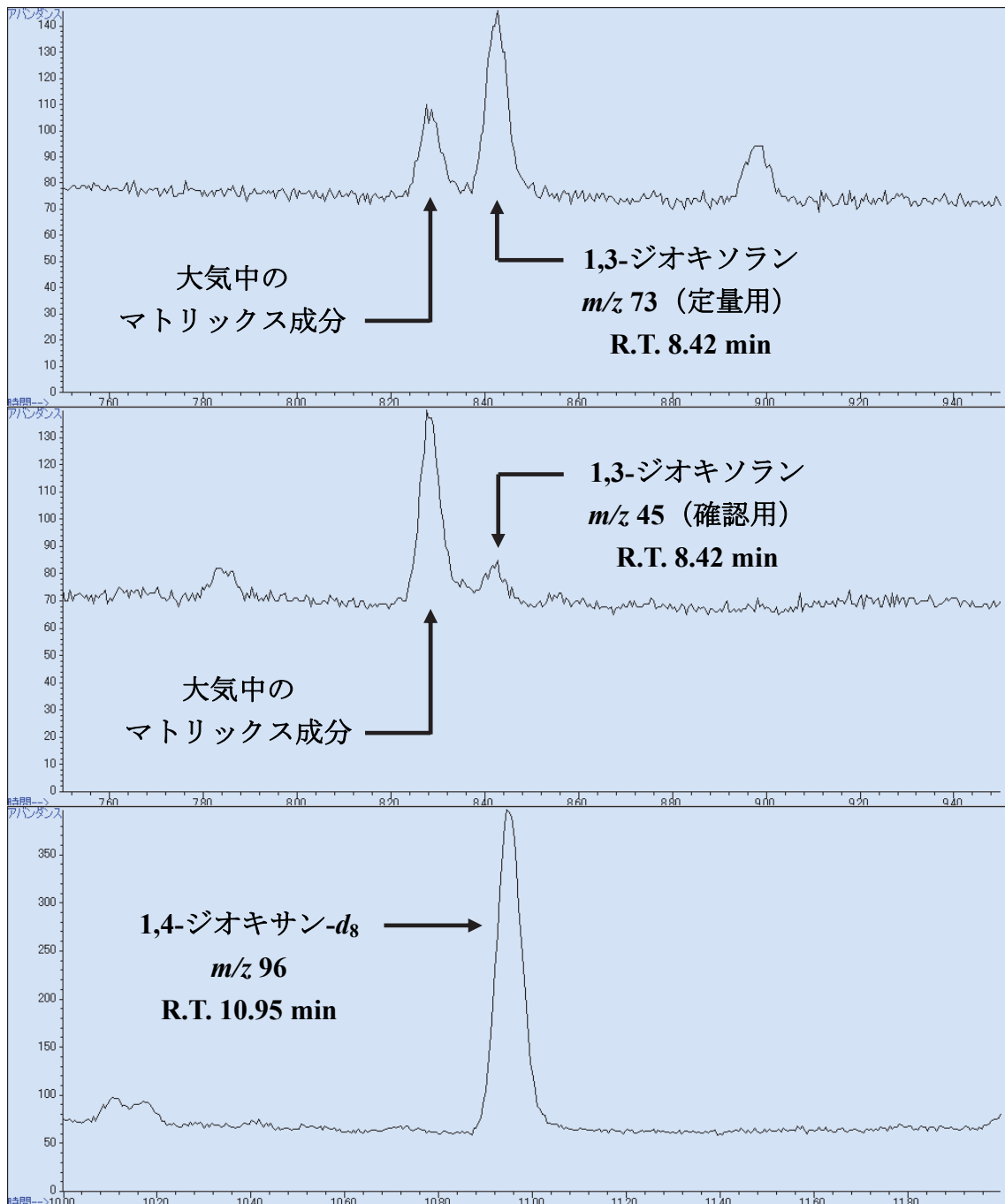


図3 MDL測定時のクロマトグラム

§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4に示す。

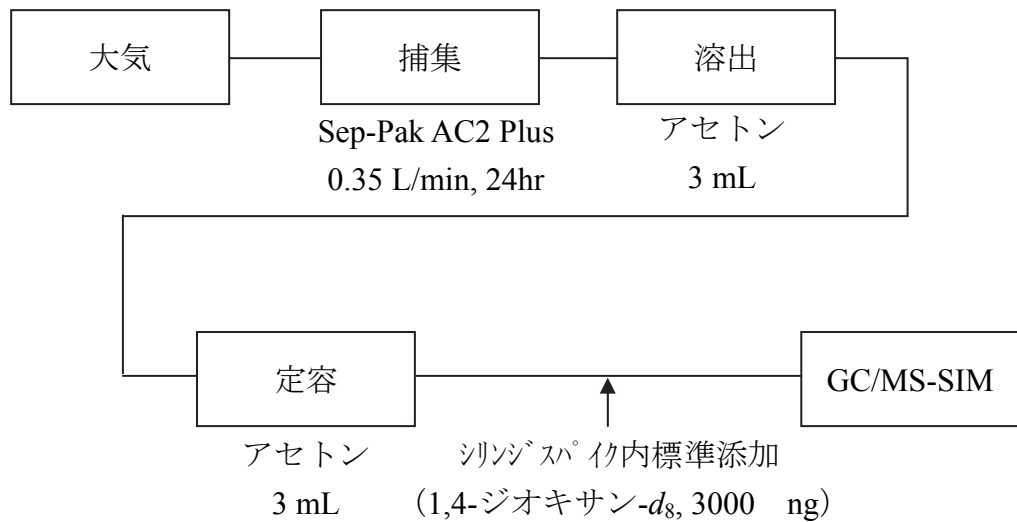


図4 分析法のフローチャート

〔検量線〕

1,3-ジオキソランの検量線を図5に、検量線作成用データを表5に示す。

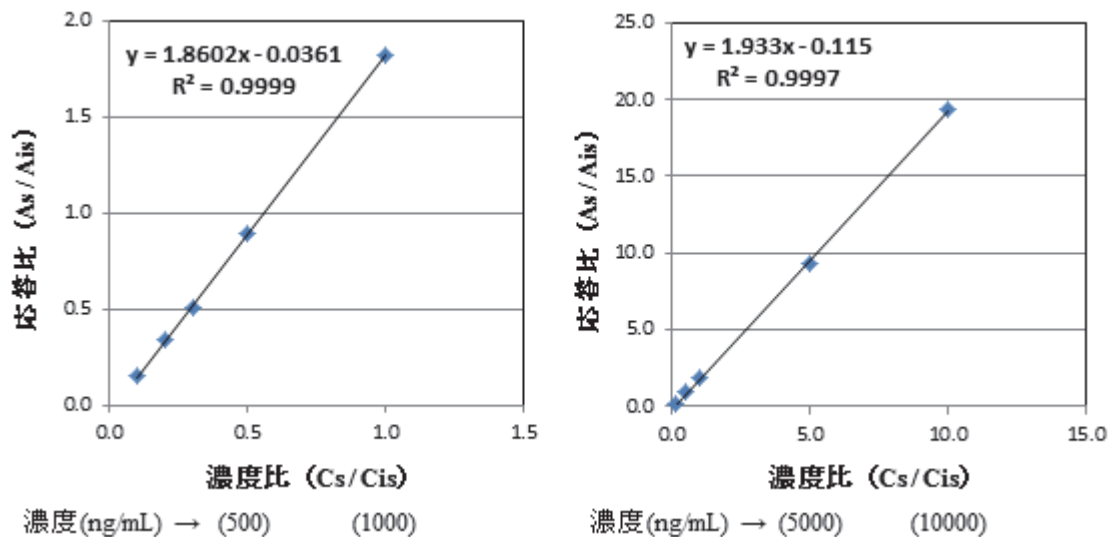


図5 低濃度用及び高濃度用の検量線

(低濃度用：100～1000 ng/mL (左図)、高濃度用：100～10000 ng/mL (右図))

表 5 検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	濃度比 (C _s /C _{is})	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	内標準物質(A _{is})	
		1,3-ジオキソラン	1,4-ジオキササン-d ₈	
100	0.10	2144	13668	0.157
200	0.20	4630	13618	0.340
300	0.30	6778	13289	0.510
500	0.50	11886	13327	0.892
1000	1.0	24044	13158	1.827
2000	2.0	48266	13041	3.701
3000	3.0	72971	12997	5.614
5000	5.0	120752	12983	9.301
10000	10	245961	12721	19.335

* 内標準濃度 : 1000 ng/mL(C_{is})

[クロマトグラム]

1,3-ジオキソラン及び内標準物質である 1,4-ジオキサン- d_8 の標準液のクロマトグラムを図 6 に示す。

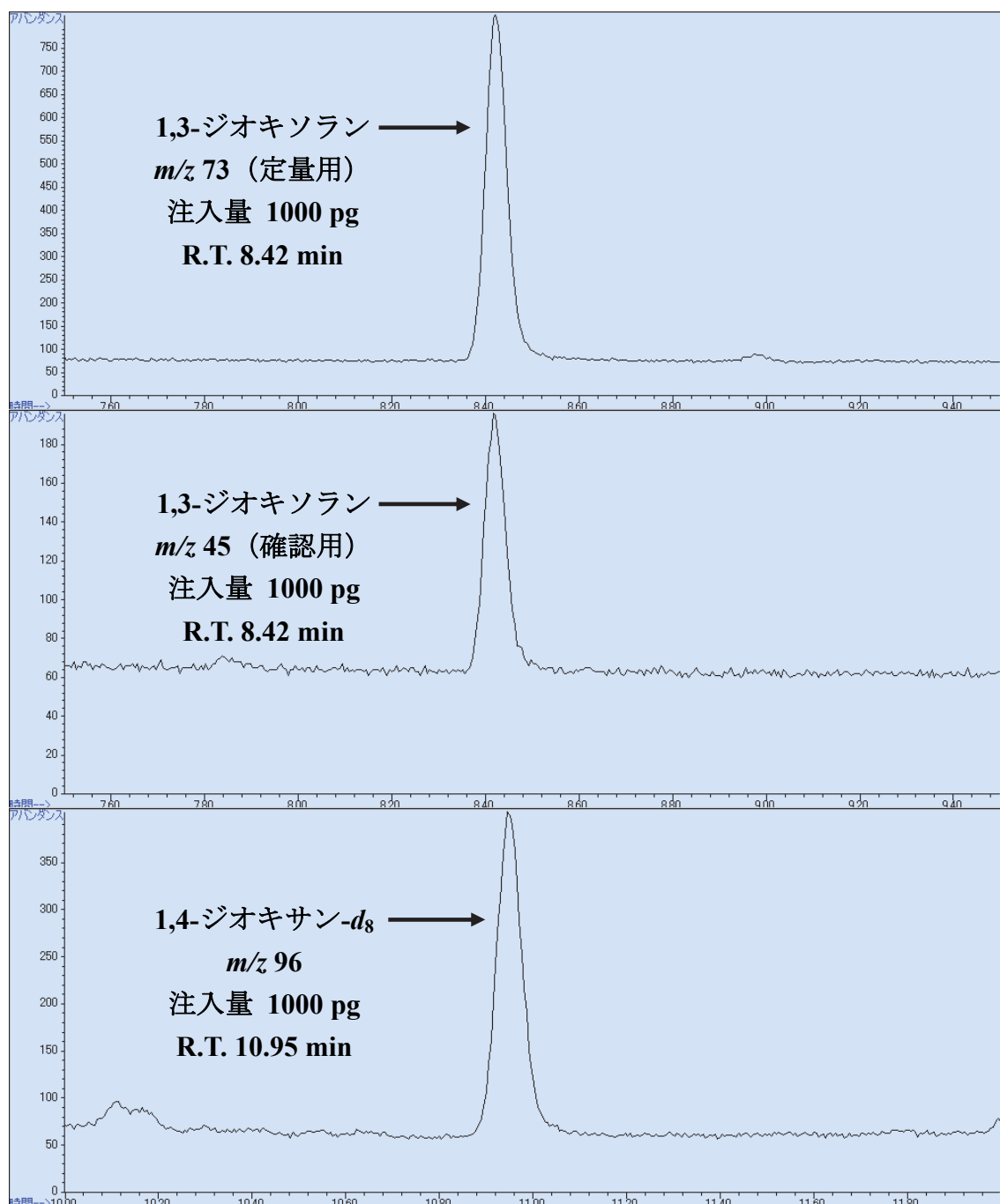


図 6 標準液のクロマトグラム
(1,3-ジオキソラン : 1000 ng/mL、
内標準 1,4-ジオキサン- d_8 : 1000 ng/mL)

[マススペクトル]

1,3-ジオキサランのマススペクトルを図7に、内標準物質である1,4-ジオキササン- d_8 のマススペクトルを図8に示す。

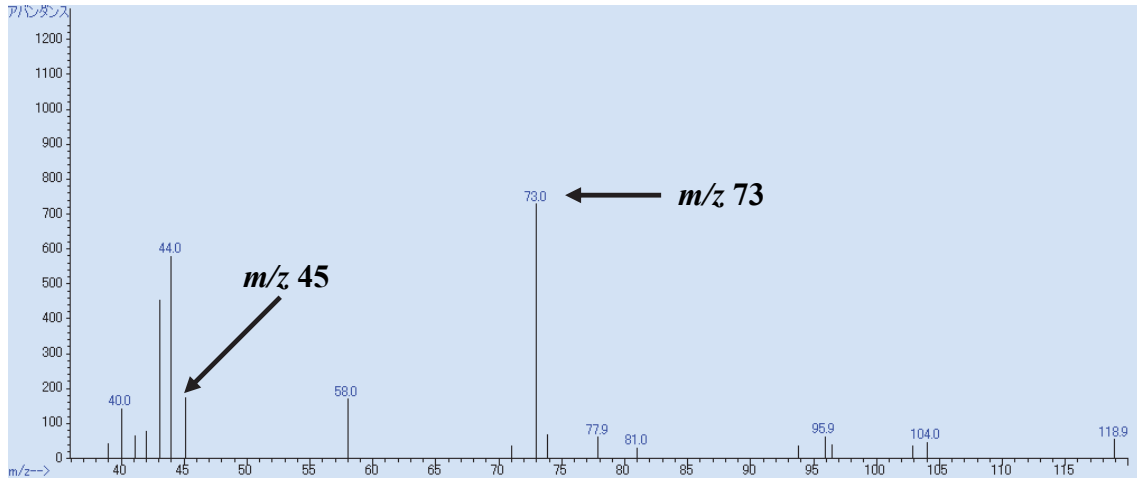


図7 1,3-ジオキサランのマススペクトル

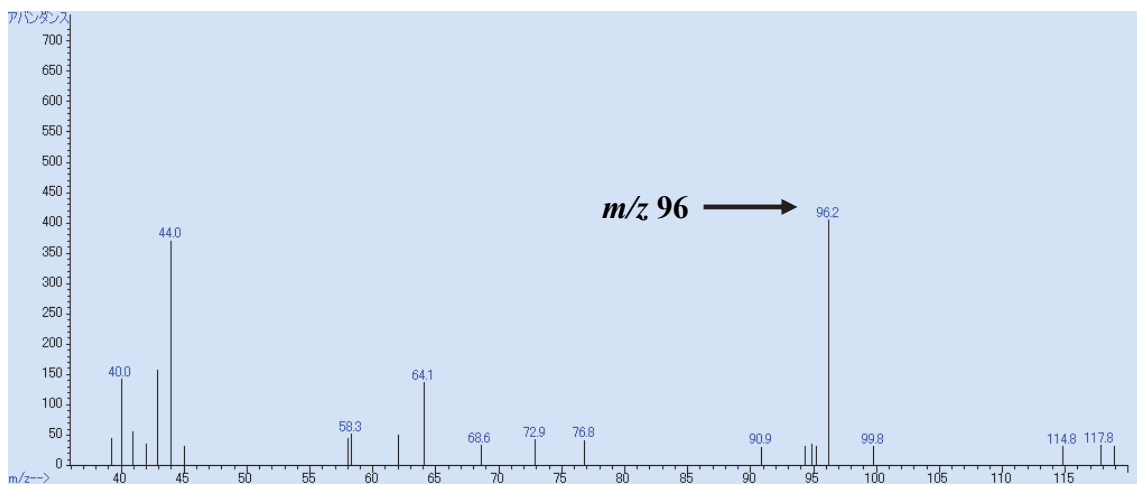


図8 内標準物質 (1,4-ジオキササン- d_8) のマススペクトル

〔操作ブランク〕

大気を捕集していない捕集管を用いて操作ブランクの検討を行った。操作ブランク試料のクロマトグラムを図9に示す。結果、対象物質はMDL (86 ng/m³) 未満であった。

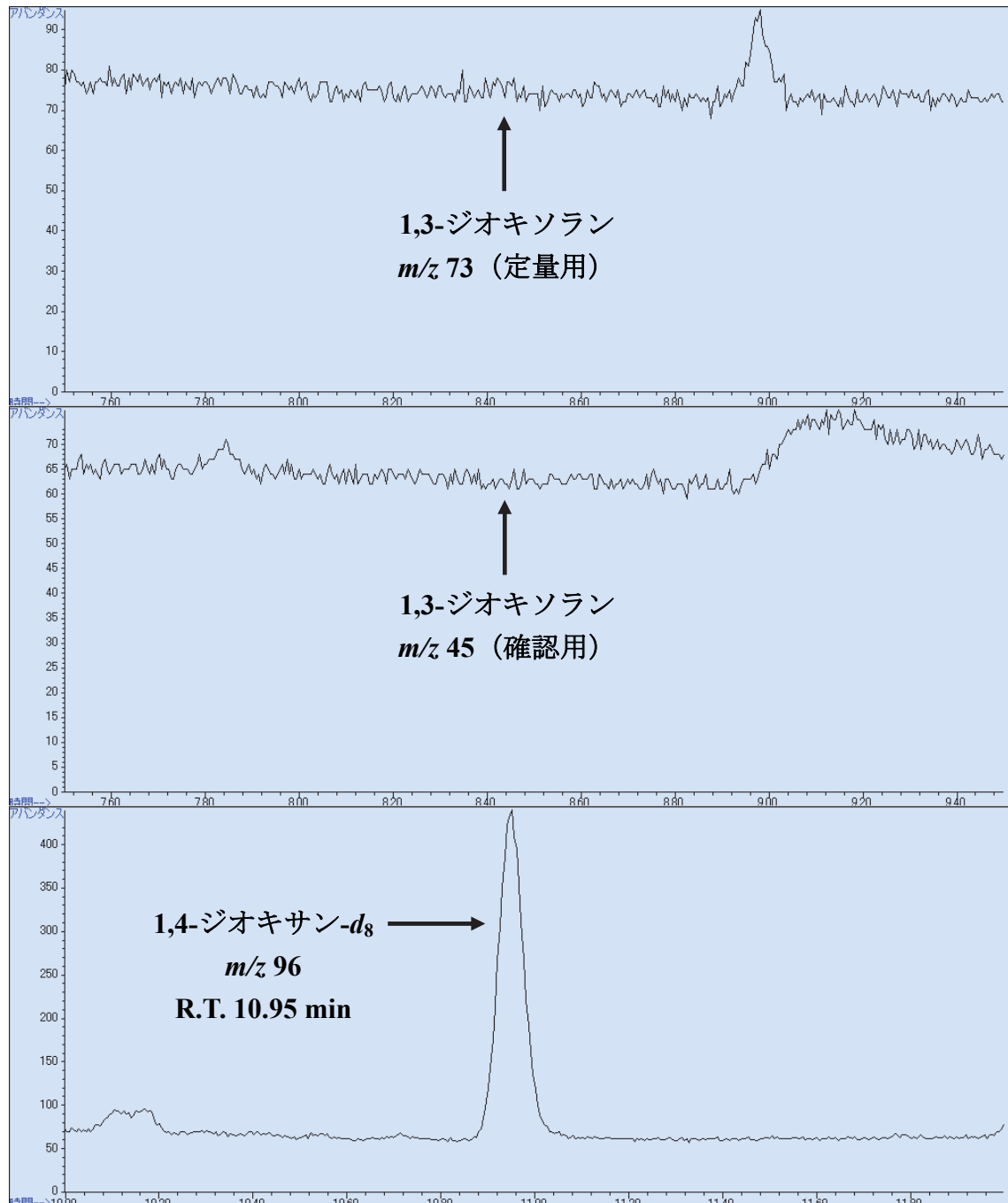


図9 操作ブランク試料のクロマトグラム

〔添加回収試験〕

ガラスウールを詰めたテフロンチューブを介して、標準液（100 µg/mL、アセトン溶液）を 8 µL 添加した捕集管と無添加の捕集管に大気を採取し、測定を行い、その定量値の差から回収率を求めた。添加回収試験の結果を表 6 に、添加回収試験時の添加試料及び無添加試料のクロマトグラムを図 10 に示す。結果は表 6 に示すとおり、良好な回収率が得られ、再現性も高かった。

表 6 添加回収試験の結果（気温：8.6°C、湿度：65%）
（試験数：無添加 $n=1$ 、添加 $n=5$ ）

	試料量 (m^3)	添加量 (ng)	検出濃度 (ng/m^3)	回収率 (%)
無添加	0.504	0	< 86	-
結果 1	0.504	800	1545	97
結果 2	0.504	800	1572	99
結果 3	0.504	800	1552	98
結果 4	0.504	800	1563	98
結果 5	0.504	800	1536	97
			平均回収率 (%)	98
			変動係数 (%)	0.9

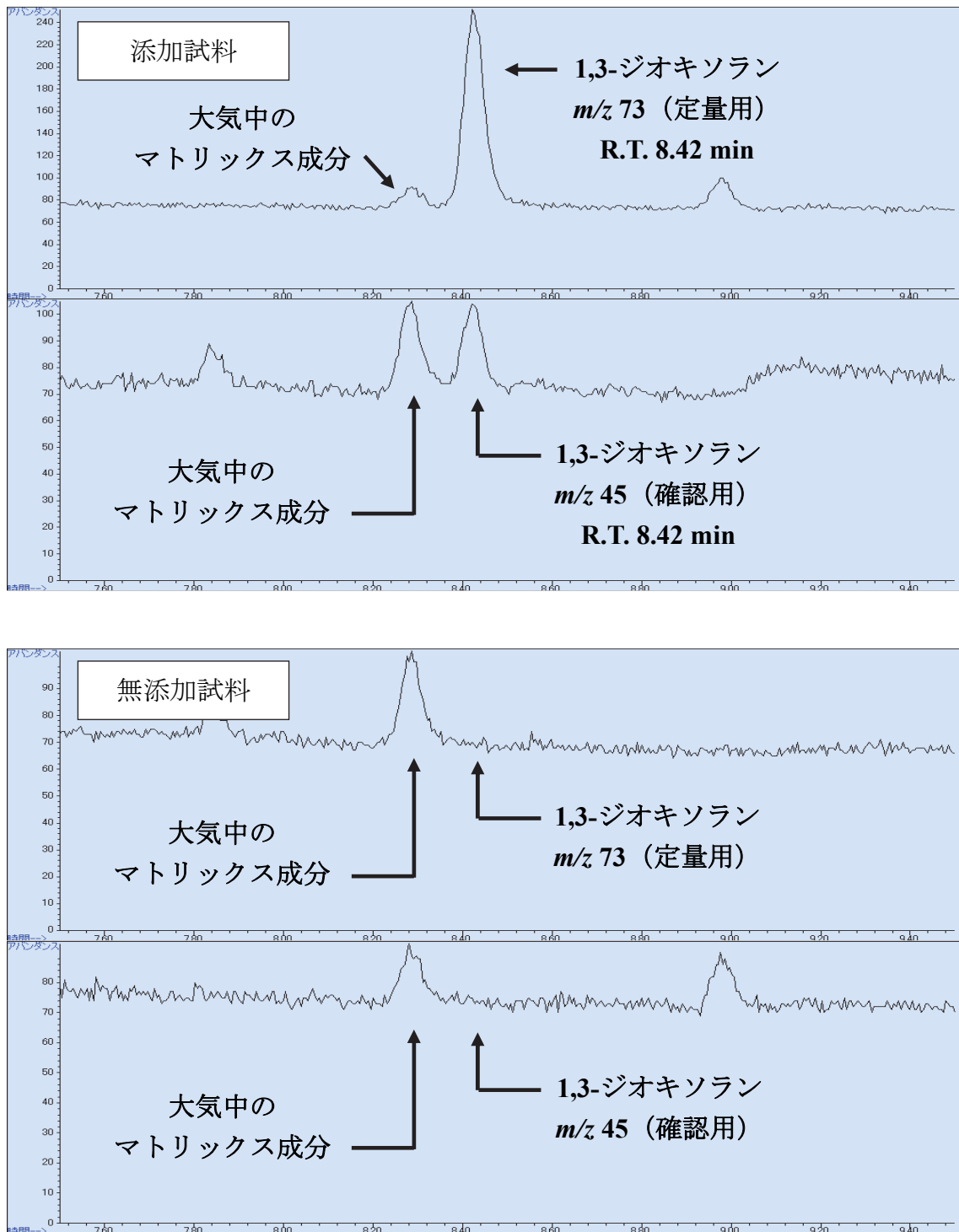


図 10 添加回収試験時のクロマトグラム
 (上図：添加試料、下図：無添加試料)

〔破過に関する確認〕

捕集管を2本又は3本直列に接続し、1段目にグラスウールを詰めたテフロンチューブを介して、1,3-ジオキソランを1000 ng、2000 ng、4000 ng 添加した捕集管に大気を採取した。それぞれの捕集管について、1,3-ジオキソランを測定した結果を表7に示す。1段目からは平均90%の回収率が得られたが、2段目又は3段目からは検出されず、破過は認められなかった。

表7 破過に関する確認の結果
(温度：16°C、湿度：67%) (試験数：各 n=1)

サンプル名	添加量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
1000 ng 添加・1 段目	1000	1750	88
2 段目	0	< 86	0
2000 ng 添加・1 段目	2000	3614	91
2 段目	0	< 86	0
3 段目	0	< 86	0
4000 ng 添加・1 段目	4000	7214	91
2 段目	0	< 86	0
3 段目	0	< 86	0
	平均回収率 (%)	1 段目	90
		2 段目	0
		3 段目	0

〔高温高湿時に対応した添加回収試験〕

高温高湿条件下（温度 35～40°C、湿度 70%以上：乾燥器を 40°C に設定し、排気口を閉じ、超純水を張ったトレーを入れ加湿した。温度と湿度はデータロガーにて記録）で添加回収試験を実施した。まず、除湿について検討したところ、結果は、表8に示すように、除湿を行わなければ、回収率は0%であった。

そこで、最も回収率の高くなると予想された2連にしたガラス製インピンジャーと塩化カルシウムを充填したポリエチレン・ポリプロピレン製除湿管（16 cm）を捕集管の前段に接続する方法で試験を行ったところ、表9に示す結果が得られた。無添加試料からは1,3-ジオキソランが検出されず、添加試料からは平均92%の回収率が得られ、変動係数も良好であった。

また、外気温によっては、除湿部分を保冷剤等で冷却する必要があると思われるため、冷却範囲を変えて回収率の検討を行った。結果は表10のとおり、少なくともガラス製インピンジャーは保冷剤等を用いて冷却する必要があるが、除湿管及び捕集管については冷却の有無で回収率に大差は見られなかった。

表 8 除湿方法についての検討
(温度：38°C、湿度：75%) (試験数：各 $n=1$)

除湿方法	添加量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
なし	800	< 86	0
インピンジャー (2 連)	800	217	14
除湿管 (炭酸ナトリウム)	800	< 86	0
除湿管 (過塩素酸マグネシウム)	800	—*	—*
除湿管 (塩化カルシウム)	800	—*	—*
インピンジャー+			
除湿管 (炭酸ナトリウム)	800	402	25
インピンジャー+			
除湿管 (過塩素酸マグネシウム)	800	1236	78
インピンジャー+			
除湿管 (塩化カルシウム)	800	1436	90

* 除湿剤が潮解し、捕集管に流入したため、未測定

表 9 高温高湿条件での添加回収試験の結果*
(温度：38°C、湿度：75%) (試験数：無添加 $n=1$ 、添加 $n=3$)

	試料量 (m ³)	添加量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
無添加	0.504	0	< 86	-
結果 1	0.504	800	1493	94
結果 2	0.504	800	1461	92
結果 3	0.504	800	1530	96
			平均回収率 (%)	94
			変動係数 (%)	2.3

* ガラス製インピンジャーを 2 個と塩化カルシウムを充填したポリプロピレン製除湿管 (16 cm) を連結して除湿した。

表 10 除湿部分の冷却範囲の検討

(温度：38°C、湿度：75%)

(試験数：インピンジャーのみ $n=3$ 、インピンジャーのみ以外 $n=2$)

冷却範囲	添加量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
インピンジャーのみ	800	1495±34	96
インピンジャーと捕集管	800	1558±20	98
インピンジャー、除湿管及び捕集管	800	1498±17	94

〔保存性試験〕

ガラスウールを詰めたテフロンチューブを介して、標準液（100 µg/mL、アセトン溶液）を 3 µL 添加し、大気を採取した捕集管及びその抽出液を、それぞれ密栓及び遮光して冷蔵保存（4°C）した。捕集管については 7 日後に、抽出液については 14 日後に【試料の前処理及び試験液の調製】に従って分析を行い、残存率を評価した($n=2$)。また、同時に 1 ヶ月保存した検量線用標準溶液（低濃度用検量線の最低濃度と最高濃度及び高濃度用検量線の最高濃度）についても残存率を評価した。調製濃度を 100%とした時の残存率は表 11 に示すとおり、いずれも良好な結果であった。

表 11 保存性試験の結果（試験数：各 $n=2$ ）

試料名	調製濃度 (ng/m ³)	検出濃度(ng/m ³) (残存率(%))*			
		7 日間	14 日間	1 ヶ月	
捕集管	1800	1700 ±19(97)	-	-	
抽出液	1800	-	1700 ±43(98)	-	
標準液	検量線最低濃度	1800	-	-	1800 ±13(99)
	低濃度用検量線 最高濃度	18000	-	-	17000 ±150(96)
	高濃度用検量線 最高濃度	180000	-	-	170000 ±2300(94)

* 残存率 (%)：調製濃度に対する検出濃度の割合

〔GC カラムの検討〕

1,3-ジオキソラン 1000 ng/mL と 1,4-ジオキサソラン-*d*₈ 1000 ng/mL をアセトンに添加した試験液を用いて、3 種のカラム（DB-WAX（Agilent 製, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm）、DB-5ms（Agilent 製, 60 m × 0.25 mm, 0.25 μm）及び DB-624UI（Agilent 製, 60 m × 0.32 mm, 1.80 μm））を評価した結果を表 12 に、また、DB-WAX 及び DB-5ms のクロマトグラムを図 11 に示す。測定条件は、【測定】の〔GC/MS 測定条件〕とカラム温度及び試料導入方法が異なり、カラム温度は 40°C (0 min) → 5°C/min → 120°C (0 min) → 25°C/min → 220°C (0 min) で、試料導入方法はスプリット（スプリット比 20 : 1）である。なお、DB-624UI 以外のカラムは新品ではない。

これらのカラムの中で、十分なピーク高さが得られ、また、溶媒ピークによる妨害の少なかったものは DB-624UI のみであったため、本法ではこれを用いることとした。

表 12 GC カラムの検討結果

カラム名	1,3-ジオキソランのピーク高さ	1,3-ジオキソランの保持時間(min)	備考
DB-WAX	800	3.0	溶媒ピークと重なる
DB-5ms	10	8.7	十分なピーク高さが得られない
DB-624UI	1200	10.3	問題なし

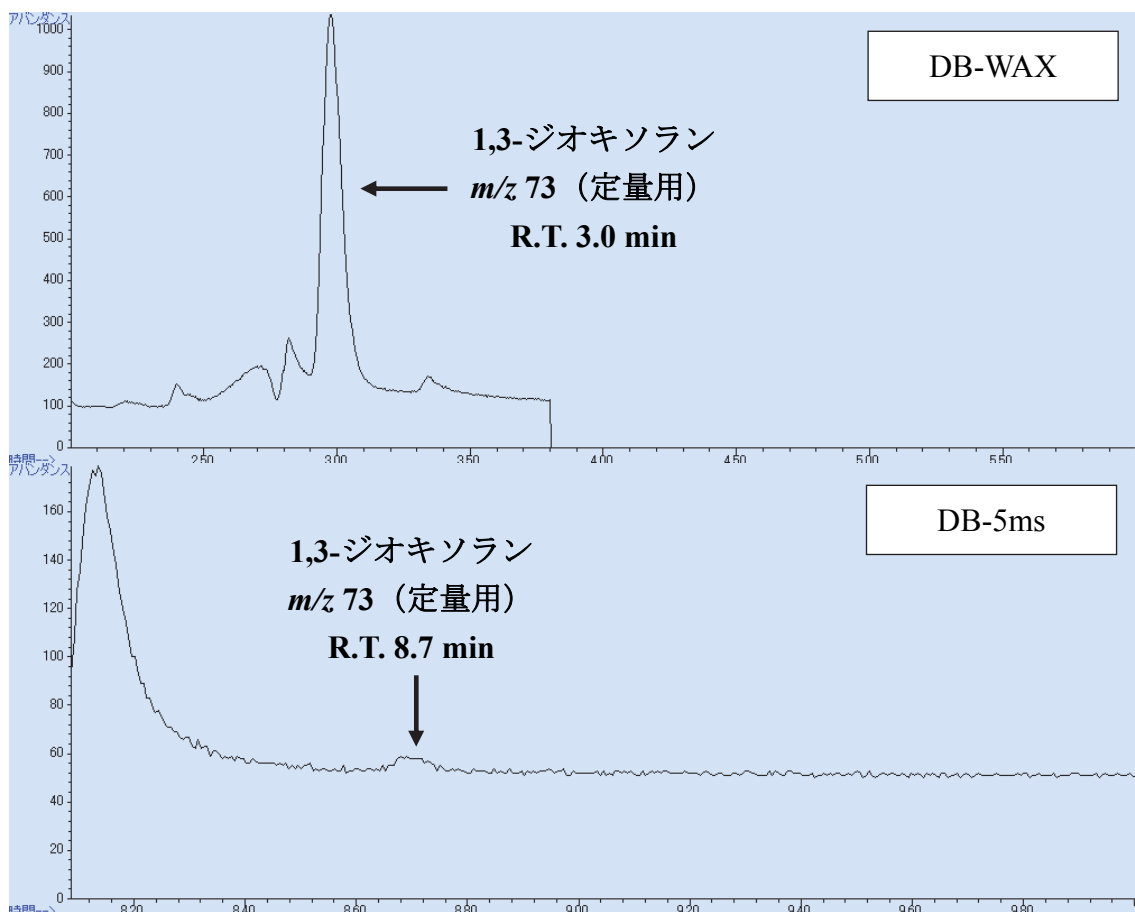


図 11 DB-WAX 及び DB-5ms のクロマトグラム
(上図 : DB-WAX、下図 : DB-5ms)

〔捕集管の検討〕

アセトン 8 mL でコンディショニングした Oasis HLB Plus (Waters 製、充填量 225 mg、粒子径 60 μm)、Sep-Pak Plus PS Air (Waters 製)、Sep-Pak Plus C18 (Waters 製、充填量 360 mg、粒子径 55-105 μm) 及び Sep-Pak AC2 Plus (Waters 製、充填量 400 mg、粒子径 85 μm) について、標準原液 (1000 $\mu\text{g/mL}$ 、アセトン溶液) を 1 μL 添加し、吸引速度 0.35 L/min で 24 時間大気を捕集した。捕集後の捕集管については、【試料の前処理及び試験液の調製】に示した方法に従って前処理を行い、GC/MS で対象成分を測定した。それぞれの捕集管についての添加回収試験の結果($n=3$) を表 13 に示す。

1,3-ジオキソランを捕集できたのは、4 種の捕集管の中では Sep-Pak AC2 Plus のみであり、また良い回収率を示したため、これを用いることとした。

表 13 捕集管の検討結果（試験数：各 $n=3$ ）

捕集管名	試料量 (m^3)	添加量 (ng)	残存率 (%)
Oasis HLB Plus	0.504	1000	0±0
Sep-Pak Plus PS Air	0.504	1000	0±0
Sep-Pak C18 Plus	0.504	1000	0±0
Sep-Pak AC2 Plus	0.504	1000	93±6.4

〔カラム温度と試料導入方法について〕

大気を捕集した試料で 1,3-ジオキソランとその直前に見られる大気中のマトリックス成分のピークが表 14 の条件では図 12 のとおり非常に近かった。そのため、カラム温度と試料導入方法について検討し、表 15 の条件に設定したところ、図 13 のようにピーク間をベースライン付近にまで落とすことができた。そのため、〔GC/MS 測定条件〕としてこれを採用することとした。

表 14 カラム温度と試料導入方法（変更前）

GC/MS 測定条件	設定
カラム温度	40°C (0 min) → 5°C/min → 120°C (0 min) → 25°C/min → 220°C (0 min)
試料導入方法	スプリット（スプリット比 20 : 1）

表 15 カラム温度と試料導入方法（変更後）

GC/MS 測定条件	設定
カラム温度	40°C (0 min) → 10°C/min → 100°C (0 min) → 2°C/min → 120°C (0 min) → 25°C/min → 220°C (0 min)
試料導入方法	スプリット（スプリット比 40 : 1）

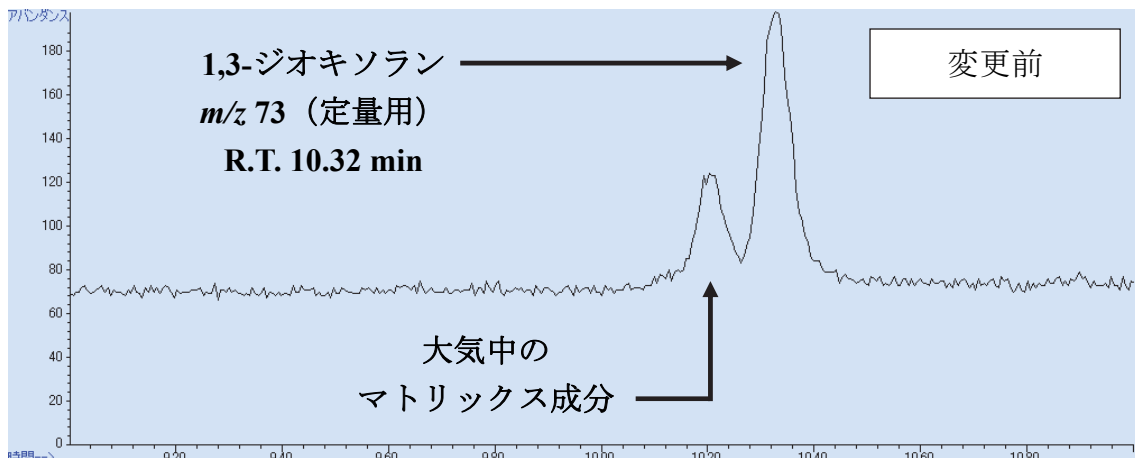


図 12 MDL 試料のクロマトグラム (測定条件変更前)

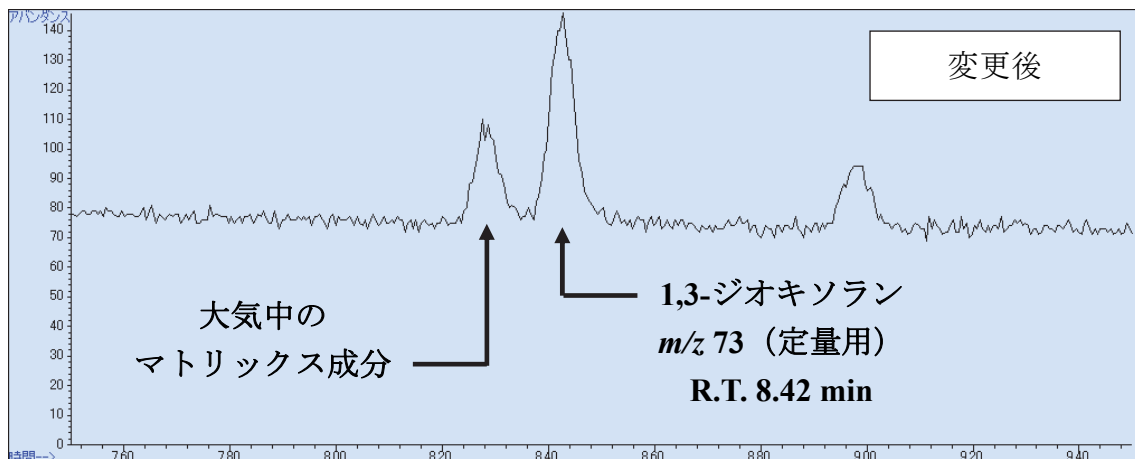


図 13 MDL 試料のクロマトグラム (測定条件変更後)

〔大気中のマトリックス成分〕

大気を捕集した試料で 1,3-ジオキソランのピークの直前に見られる大気中のマトリックス成分を調べるため、吸引速度 0.35 L/min で 96 時間大気を捕集した試料を用いて確認を行った。測定は【測定】の【GC/MS 測定条件】から試料導入方法のスプリット比を 20 : 1 に、検出モードを SCAN モードに変更して行った。併せて、標準原液を 1000 ng/mL になるよう希釈した検量線用標準液についても、同条件で測定を行った。

大気中のマトリックス成分のピークより得られたマススペクトルをライブラリ検索した結果、酢酸エチルや 4-ヒドロキシ-2-ブタノンである可能性が考えられた。また、このピークには 1,3-ジオキソランには見られない m/z 88 のマススペクトルが確認できるため、SIM で m/z 88 もモニターしておけば、ピークを取り違えることはないと考えられる。

測定にて得られた 1,3-ジオキソラン及び大気中のマトリックス成分のクロマトグラム (m/z 88, 73, 45) を図 14 に、また、大気中のマトリックス成分のマススペクトルを酢酸エチル及び4-ヒドロキシ-2-ブタノンと比較したものを図 15 に示す。

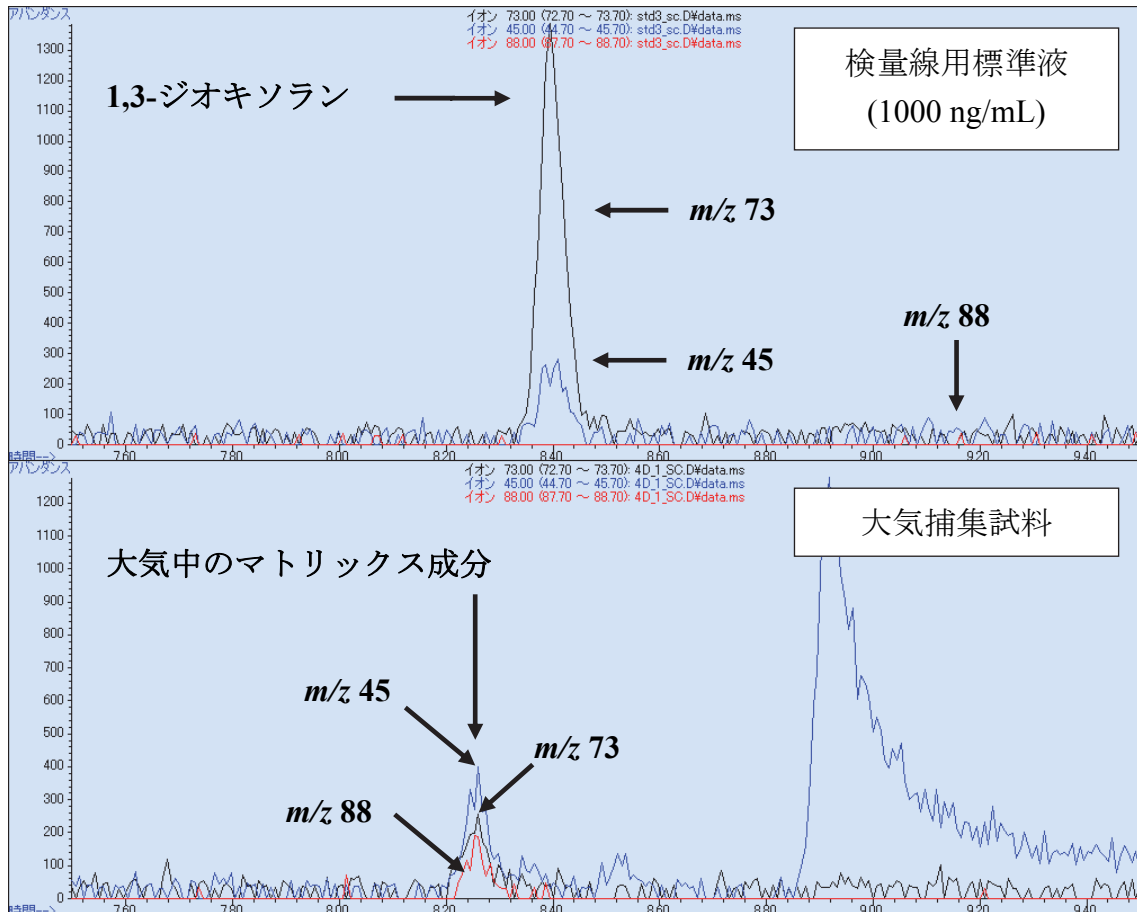


図 14 検量線用標準液 (1000 ng/mL) と大気捕集試料のクロマトグラム (m/z 88, 73, 45)

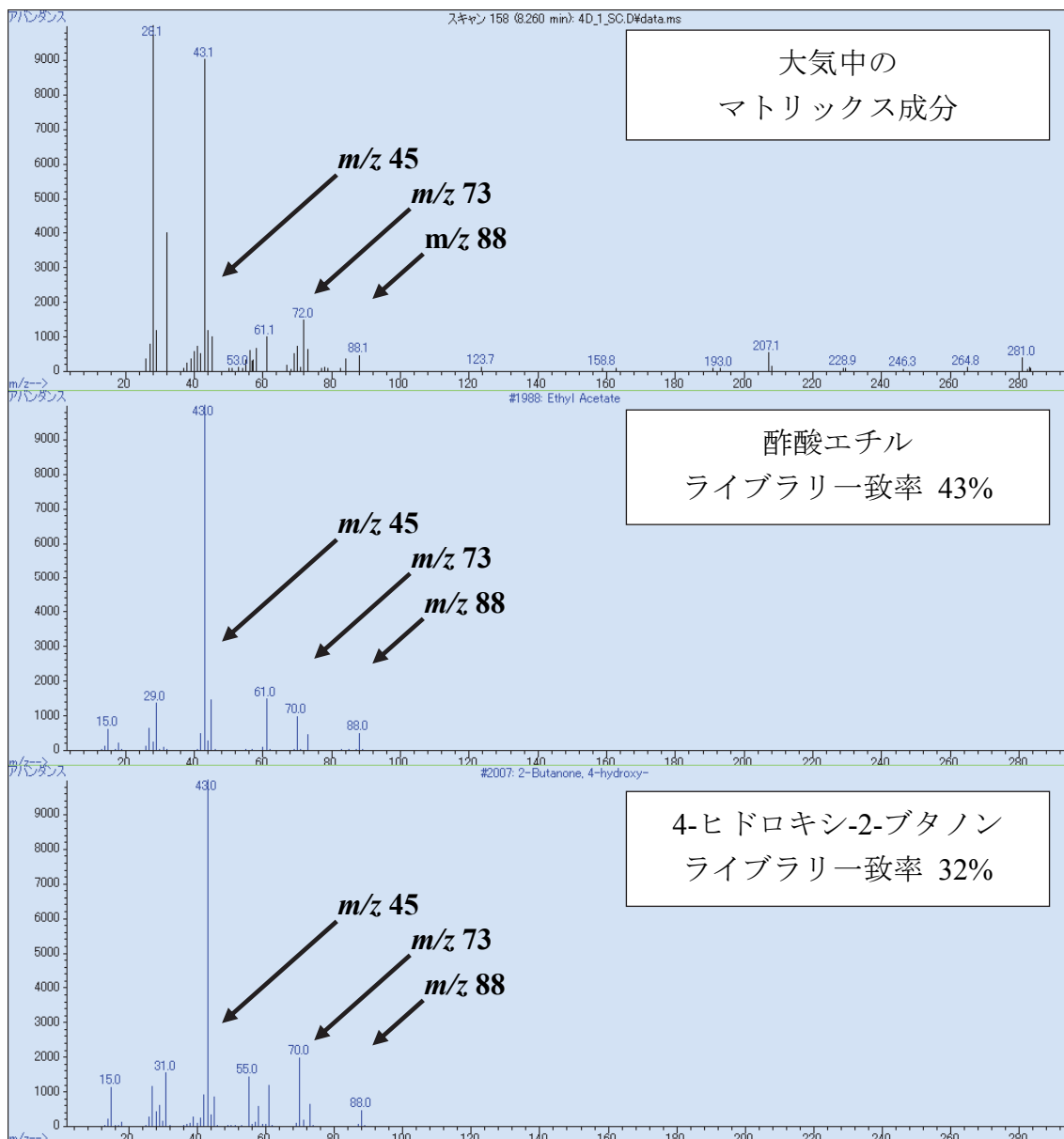


図 15 マススペクトルの比較（上図：大気中のマトリックス成分、中図：酢酸エチル、下図：4-ヒドロキシ-2-ブタノン）

〔環境試料の分析〕

本分析法を用いて、和歌山県和歌山市で環境大気試料（平均気温：6.9℃、平均湿度：59%）の測定を行った。環境大気試料のクロマトグラムを図 16 に示す。環境大気試料から 1,3-ジオキソランは検出されなかった。

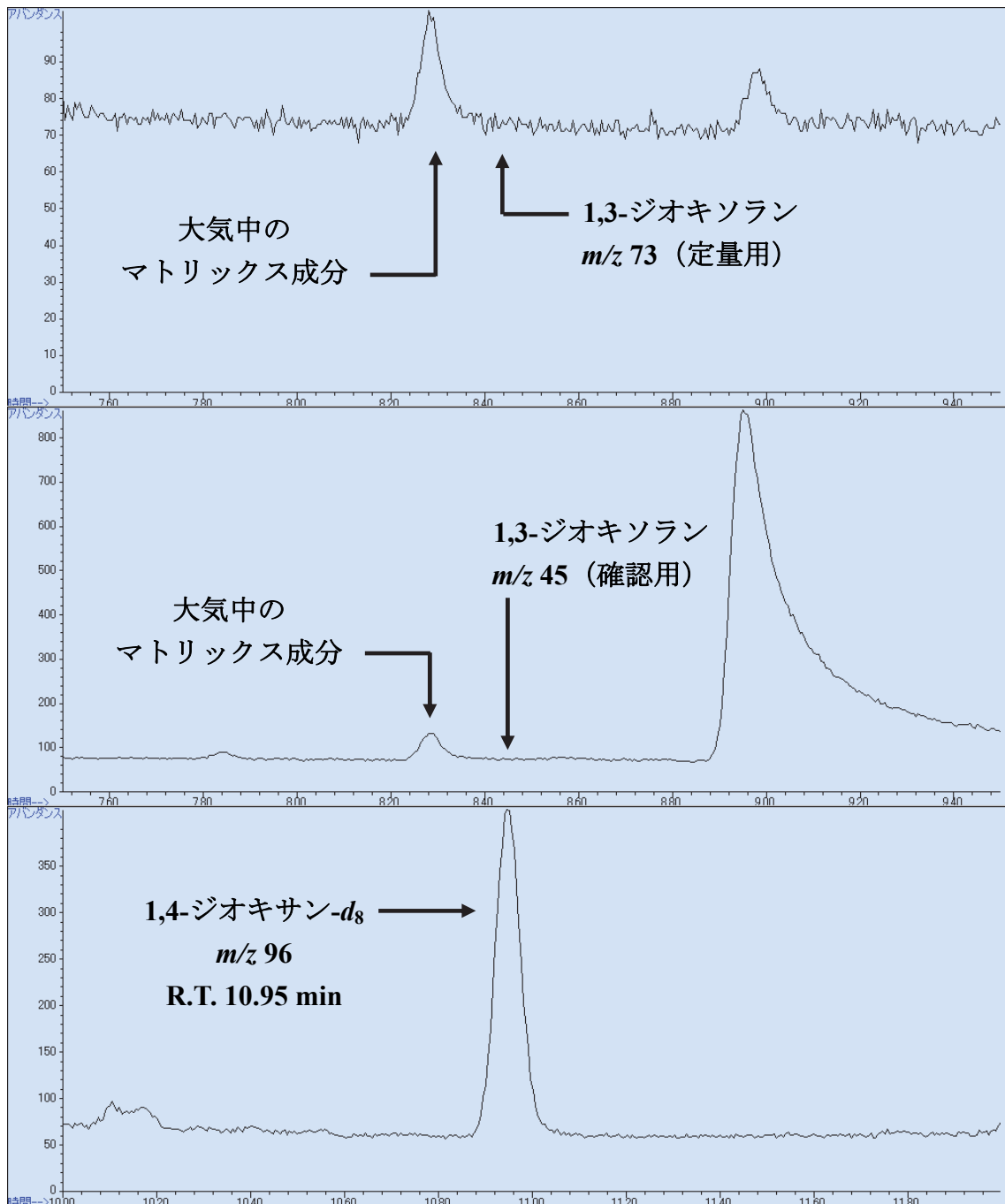


図 16 大気試料のクロマトグラム
 (和歌山市、平成 30 年 12 月 27 日～28 日、
 平均気温：平均気温：6.9°C、平均湿度：59%)

【評価】

本法における 1,3-ジオキソランの IDL は 6.4 pg (試料換算濃度 38 ng/m³) であり、100～10000 ng/mL の濃度範囲で検量線の直線性 ($r^2 > 0.999$) が確認された。

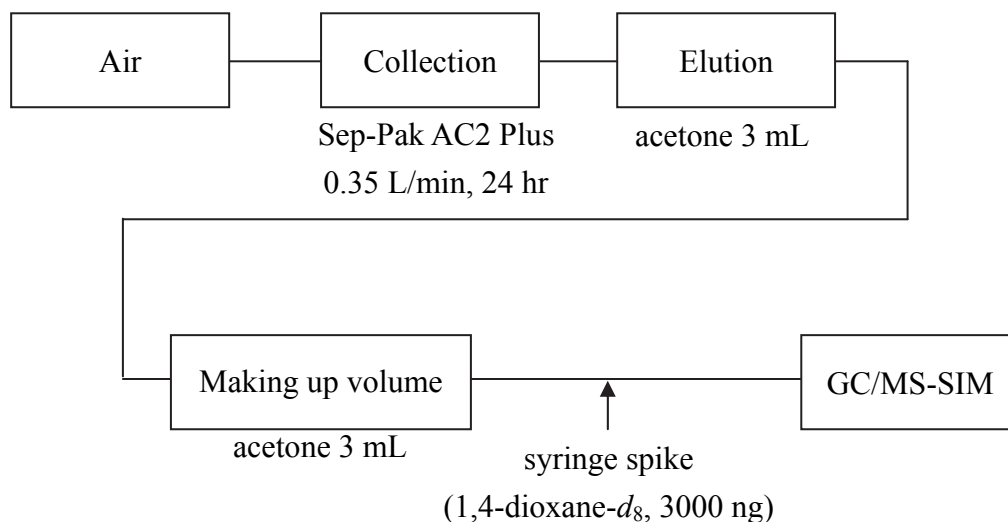
本法の MDL は 86 ng/m^3 、MQL は 220 ng/m^3 であった。大気試料に対する添加回収試験の結果、回収率は 98% (添加量 : 800 ng、変動係数 0.9%) であった。また、高温高湿条件下の添加回収試験においても除湿を行うことで回収率は 92% (添加量 : 800 ng、変動係数 2.3%) であった。本法を用いて和歌山県和歌山市で環境大気を測定した結果、1,3-ジオキソランは MDL (86 ng/m^3) 未満であった。以上の結果から、本法は環境大気中に含まれる 90 ng/m^3 レベルの 1,3-ジオキソランの検出に適用可能であると判断される。

【担当者連絡先】

所属先名称 : 和歌山県環境衛生研究センター
所属先住所 : 〒640-8272 和歌山県和歌山市砂山南 3-3-45
TEL 073-423-9570 FAX073-423-8798
担当者名 : 吉田天平
E-mail : yoshida_t0033@pref.wakayama.lg.jp

1,3-Dioxolane

An analytical method has been developed for the determination of 1,3-dioxolane in ambient air by gas chromatography-mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM). This method is based on solid-phase collection using Sep-Pak AC2 Plus cartridge. An ambient air sample is collected at a flow rate of 0.35 L/min for 24 hours (total volume is 0.504 m³) on an Sep-Pak AC2 Plus, previously washed with 8 mL of acetone and dried with high purity nitrogen gas. 1,3-Dioxolane collected in the cartridge is eluted with 3 mL of acetone, and the elution is adjusted to 3 mL with acetone. Then, an internal standard (3000 ng of 1,4-dioxane-*d*₈) is added to the eluate. The eluate is transferred to analytical vial, and it is determined by GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) is 6.4 pg. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) are 86 ng/m³ and 220 ng/m³, respectively. The average of recoveries from five ambient air samples added with 800 ng of 1,3-dioxolane was 98% with the relative standard deviation of 0.9%.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>1,3-ジオキソラン</p> <p>別名： 1,3-ジオキサシクロペンタン グリコールホルマール</p>	<p>【大気】</p> <pre> graph LR A[大気] --> B[捕集] B --- C["Sep-Pak AC2 Plus 0.35 L/min, 24hr"] C --> D[溶出] D --- E["アセトン 3 mL"] E --> F[定容] F --- G["アセトン 3 mL"] G --> H[GC/MS-SIM] I["シリンジスパイク内標準添加 (1,4-ジオキサン-d8, 3000 ng)"] --> 標準添加 G </pre>	<p>分析原理： GC/MS-SIM</p> <p>検出下限値： 【大気】(ng/m³) 86</p> <p>分析条件： 機器 GC： Agilent 6890N MS： Agilent 5973</p> <p>カラム DB-624UI (Agilent 製) 60 m × 0.32 mm, 1.80 μm</p>