

水質事故等の緊急時における油分をはじめとした有機化合物の GC/MS Scan 法による迅速な定性分析法の検討

(財)島根県環境保健公社 ○園山 雅幸 石原 正彦

1. はじめに

水質事故等における原因究明として、有機化合物については GC/MS の Scan 測定による定性分析を行うのが一般的である。しかしながら、マススペクトルライブラリーあるいは保持指標といった情報をもとに試料中の成分を同定した後、標準試料による確認を行う本手法は、非常に熟練と時間を要する。そのため緊急の際の定性分析として、より迅速かつ簡便な定性分析法が望まれる。

近年、Scan測定で得られたデータ解析についての支援ソフトウェアが開発されてきており、その迅速性および有用性から既に残留農薬分析の分野では、ポジティブリスト制に係る一斉スクリーニングの一手法として検討がなされている¹⁾。

水質検査においても、このようなソフトウェアが適用できれば、緊急時における有機化合物の定性分析を、迅速かつ簡便に行えるのではないかと考え、これまでに、水道水質農薬成分を用い、その定性・定量面および迅速性を検証し、その有用性を報告してきたところである²⁾。

本法は、測定に Scan 法を採用しているため農薬成分のみならず、多種多様な成分の同時モニタリングおよび定性が可能であり、試料中の成分の包括的な把握ができると考えられる。そこで今回、本手法の適用範囲をさらに広げるため、水質事故時の緊急検査として頻度の高い油分の定性分析に適用することを試みた。主に鉱物油の分類に本測定を適用し、その簡便性、迅速性および有用性を検証することとした。

2. 実験

2-1 適用ソフトウェアの概要

Scan 測定データの解析支援ソフトウェアとして NAGINATA (西川計測) を適用した。ソフトウェアの概要および装置条件を Fig.1 に示す。約 600 種の有機化合物についてのマススペクトルおよび保持時間情報、さらには内部標準法による検量線も備えており、Scan 測定によるデータを迅速に定性・定量(相対定量) 処理することができる。

農薬成分だけでなく直鎖型飽和炭化水素 (C10~C33) および多環芳香族化合物についてもデータベース化されているため、鉱物油由来の炭化水素

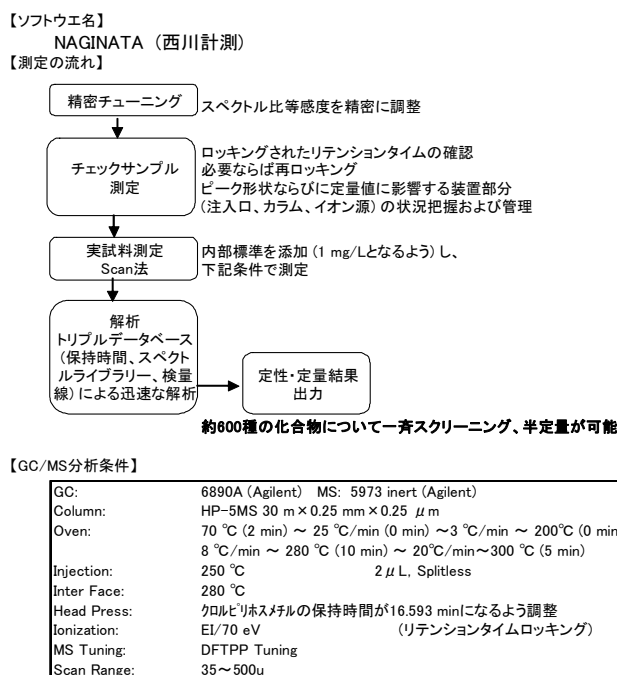


Fig. 1 ソフトウェア概要および分析条件

化合物の定性も同時に可能であり、油分の迅速なスクリーニングおよび分類に適用できると考えられる。

2-2 GC/MS 条件およびデータ解析

本法における分析条件を Fig.1 に示す。データベースとの比較・参照の為、GC のリテンションタイムロッキング (以下 RTL) 機能を用い、各化合物の保持時間がカラム長に関係なく一定となるよう注入口圧力を制御したメソッドにて測定を行った。

油分 (鉱物油) の分類・定性においては、炭化水素類のピークパターン解析が一般的に用いられるが、その都度、同一条件で参照試料を測定し、その結果との比較・参照が必要となる。本法では、RTL 機能による GC メソッドを使用しているため一度測定した標準試料のデータは、以降メンテナンス等によるカラム長の変化にかかわらず、参照データ (データベース) として用いることができ、試料測定後即座に比較・参照が可能となる。

そこで本検討では、まず各種鉱物油を参照試料として本分析条件にて測定し、得られたデータをソフトウェアにより解析処理し、各直鎖型飽和炭化水素類あるいは多環芳香族を指標とした、各鉱物油の参照データベースの構築を行い、その適用を試みた。データベース作成についての概要を Fig.2 に示す。

2-3 前処理方法

本法では油分に限らず、緊急時における多種多様な有機化合物の一斉スクリーニングに主眼を置いていることから、前処理において種々の有機化合物について高い抽出効率が期待できるジクロロメタンを抽出溶媒として使用することとした。前処理法の詳細を Fig.3 に示す。本前処理法にて、油類に含まれる直鎖型飽和炭化水素化合物の混合標準 (C10~C33) を用いた添加回収試験を行ったところ良好な回収であった。また農薬類として水道水質農薬成分 (GC/MS 一斉分析対象成分) を用い、本前処理を試みたところ、ほとんどの成分についてスクリーニングとしては十分な回収率 (50%~150%) であった。

3 結果および考察

3-1 直鎖型飽和炭化水素化合物を指標とした油分の分類について

本法で測定した、各鉱物油のピークパターンの一例を Fig.4 に示す。また、各参照試料の直鎖型飽和炭化水素化合物のピークパターン (m/z=85 について) の強度比 (最も強度の高い炭化水

【油分のデータベース作成および定性・分類方法】

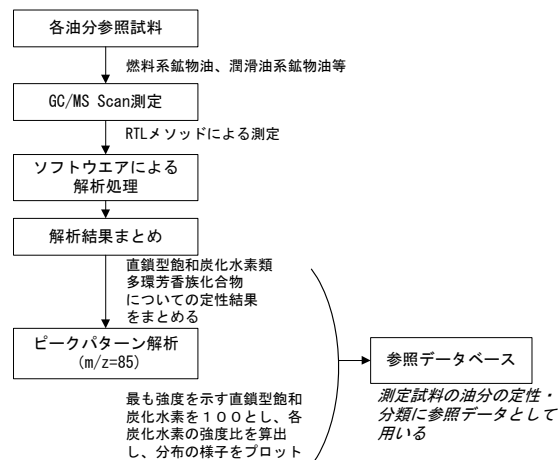


Fig.2 油分の参照データベース構築の概要

【前処理フロー】

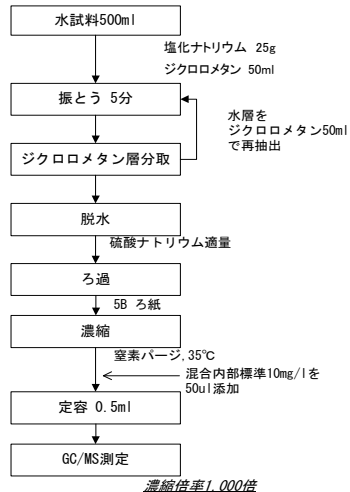


Fig.3 本法の前処理フロー

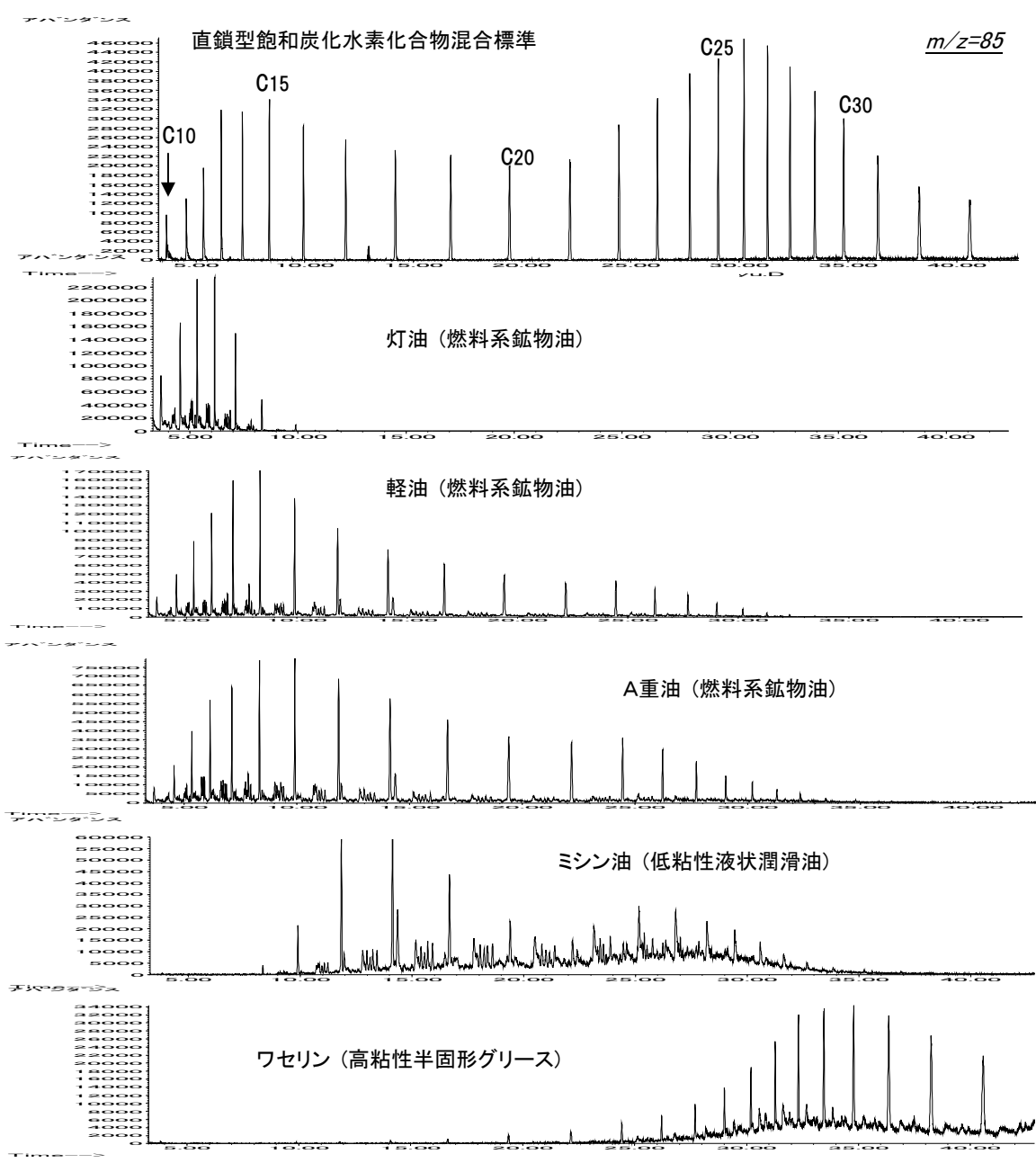


Fig.4 直鎖型飽和炭化水素標準品と各鉱物油のピークパターン (m/z=85) 一例

素を 100 とし計算) を算出し、ピークパターンの分布をまとめたものを Fig.5 に示す。A 重油および軽油のピークパターンの類似性が高く判別が困難であったが、それ以外については容易に分類が可能であった。A 重油は軽油と比較すると、多環芳香族類 (ナフタレン、アントラセン、ピレン等) を含んでいるため、これらを指標とすることで軽油との分類が可能であった。

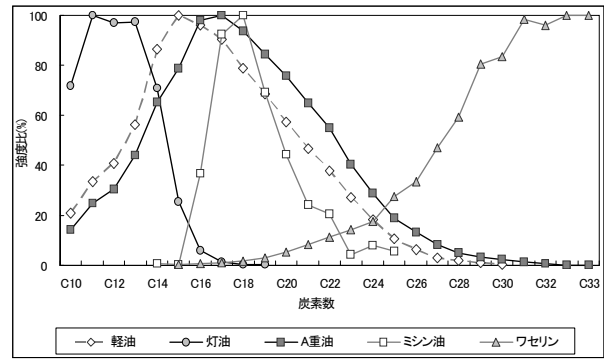


Fig.5 各鉱物油のピークパターン強度(m/z=85)の分布 (強度の最も高いものを 100 とし、強度比をプロット)

3-2 前処理方法を含めた油分の分類

3-1 のとおり、参照試料レベルでの鉱物油の分類は可能であったが、前処理を行った場合には抽出効率や揮散によるピークパターンへの影響が懸念される。そこで、各鉱物油について純水を用い添加回収試験を行い、その結果を参照試料と比較することとした。その結果、参照試料と比較してピークパターンにやや変化が見られるものの、分類するには充分可能であった。以上より前処理も含め本法が実用充分であると判断できる。

3-3 模擬試料による適用例

本法の実試料測定への適用として、模擬試料を用い測定を試みた。農薬散布時期の環境水（ダム水）に、低粘性潤滑油（スピンドル油）を添加し、本法に従い前処理および測定を行った。詳細を Fig.6 にまとめる。測定結果をソフトウェアにより解析処理したところ、C13～C31 が定性処理された。ピークパターンを検証したところ、低粘性潤滑油（ミシン油）とほぼ一致しており、的確に油分の分類ができた。また同時に、農薬成分であるプレチラクロール、ピリプチカルブも定性処理されていた。このように本法では、標準試料の測定を行うことなく、データベース化した油分のピークパターンおよびソフトウェアによる解析を行うことのみで、油分および農薬成分をはじめ試料中に含まれる成分の包括的な把握が可能であった。このことから、本法が水質事故等の緊急時の迅速な定性分析の一手法として有用であることが示唆された。

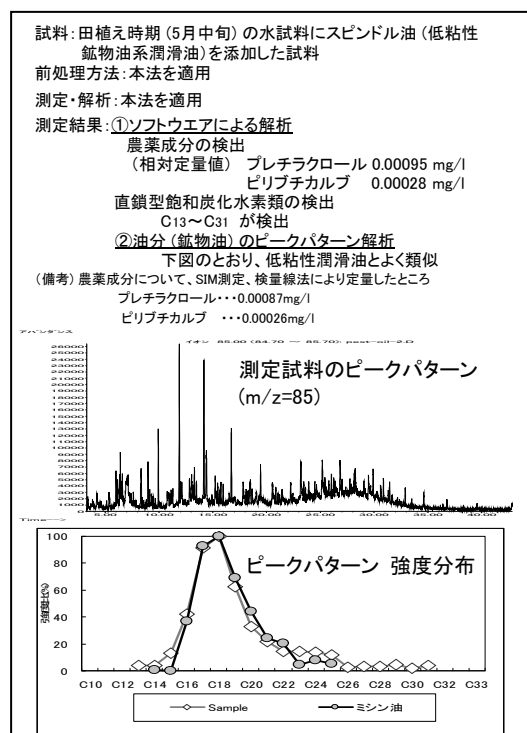


Fig.6 模擬試料を用いた適用例およびその概要

また本ソフトウェアは、内部標準法による検量線情報もデータベース化されているため、検出した成分について定量（相対定量）も行うことができる。なお、本法による農薬成分の定量性については、既報のとおりである²⁾。本試料で検出した農薬成分の相対定量値もFig.6 に併せて示す。

4 まとめおよび今後の展望

GC/MSを用いた油分（主に鉱物油）の定性分析におけるピークパターン解析について、GCのRTL機能を用い各油分についてデータベースを構築した。さらに市販のScan測定による定性支援ソフトウェアを適用することで油分、農薬成分をはじめとした有機化合物の迅速なスクリーニングが可能となった。実試料の測定に適用したところ、本法が緊急時における簡便かつ迅速な定性・スクリーニング法として有用であることが示唆された。

今後、緊急時の迅速な定性分析法として本測定法を水質試料に限らず、土壌試料あるいは食品試料についても検討・適用していく予定である。また、鉱物油に限らず本法で測定可能な油分および他の有機化合物への適用性を検証し、適用範囲をさらに拡充していく考えである。

参考文献 1) 上田、伊藤、小島、田中；(社)日本食品衛生学会第90回学術講演会要旨集 p31
2) 園山、石原、岡本；西日本地区給水衛生検査協議会第25回研究発表会資料 p88-91