

データベースを用いた有機物質の迅速モニタリング法

○石原 正彦, 園山 雅幸, 岡本 仁志 (島根県環境保健公社)

【はじめに】

近年、環境中の有害化学物質への包括的分析手法の報告が数多くなされている。その中で、データベースを用いた包括的分析手法は一般的な一斉分析法と比較し、迅速性・網羅性に優れている。この利点を活かし、迅速な対応が要求される水質事故において、主な原因物質の一つである農薬について、我々はデータベースを用いた包括的分析手法を適用し、その有用性を見出してきた。しかしながら、水質事故においては農薬等の流出もさることながら、油類の流出事故が最も多い。そこで我々は既報の農薬に関する包括的分析手法の油類定性への適用性を検証したので報告する。

【実験方法】

前処理 河川水及び海水については、試料 500ml を分液ロートに採り、ジクロロメタンで 2 回 (各 50ml) 振とう抽出し、硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮し、1ml 定容した。土壌試料については、試料 10g を共栓付三角フラスコに採り、硫酸ナトリウム 30g、ジクロロメタン 30ml を加え、5 分間振とう後、超音波にて 5 分間抽出し、抽出液をろ過する操作を 2 回繰り返した。抽出液を合わせて濃縮後、1ml 定容した。いずれの試料も鉍物油の含有量が高い場合には適宜希釈を行った。

測定及び油類の定性 測定条件及びデータベースの概要を図 1 に示す。検討に使用したデータベースに登録されている化学物質約 600 種のうち、直鎖型飽和炭化水素化合物 (C10~C33) 及び多環芳香族化合物に関して同定・定量し、検出された化合物及びその強度を基に油類の定性を行った。油類の定性については検出された直鎖型飽和炭化水素化合物のうち最も濃度の高い化合物を 100 とし、相対比を求め、各種油類とパターン比較を行った。

【結果と考察】

直鎖型飽和炭化水素化合物及び多環芳香族化合物を指標とした油類の分類 鉍物油として、灯油、軽油、A 重油、C 重油、低粘性潤滑油 (スピンドル油)、高粘性潤滑油 (ギアオイル) 及びワセリンについて比較を行った結果を図 2 に示す。直鎖型飽和炭化水素化合物を指標とすることで、灯油、軽油、C 重油、低粘性潤滑油及びワセリンは明確な分類が可能であった。しかし、軽油と A 重油との差はわ

使用したデータベース : NAGINATA (西川計測)

【測定条件】

GC : 6980(Agilent) MS : 5973 inert(Agilent)

Column : HP-5MS (30m-0.25mm-0.25 μ m)

Oven : 70°C(2min)→25°C/min,150°C(0min)→3°C/min,200°C(0min)→8°C/min,280°C(10min)→20°C/min,300°C(5min)

Injection : 250°C,2 μ l(splitless) Interface : 280°C

Injection Press : Constant Pressure(クロルピリホスメチルの保持時間を 16.59min に調整)

MS Tuning : DFTPP Tune

【測定手順】

装置状態を一定レベルに調整 { 精密チューニング
チェックサンプル測定

↓

実サンプル測定 (SCAN 法)

↓

データベースを用いた解析

↓

定性・定量結果の出力

図 1. 測定手順及び測定条件

ずかであり明確な分類は困難であった。そこで、各鉱物油に含まれる多環芳香族化合物の相対比を比較した結果、軽油には芳香族化合物はほとんど含まれていないのに対し、A重油ではナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族化合物が含まれていた。このことより軽油とA重油の分類が可能であった。また、高粘性潤滑油について、その大半が高沸点の分岐型飽和炭化水素化合物で構成されているため、直鎖型飽和炭化水素化合物を同定することは困難であった。そこで、高粘性潤滑油についてはSCAN法の利点を活かし、油類の定性分析において従来から用いられているピークパターン分析を試みた。その結果、飽和炭化水素化合物特有のマスペクトル(m/z 85)を基に、ピークパターン及び分布範囲を比較することでその他の鉱物油と分類可能であった。また、高粘性潤滑油には化学合成された潤滑油も存在するが、図3に示すように分布範囲を比較することで分留精製されたものとの分類も可能であった。これらのことより、直鎖型飽和炭化水素化合物及び多環芳香族化合物を指標とすることで種々の鉱物油の分類が可能であった。

環境試料への適用 実際に油類に汚染された環境水の同定例を図4に示す。環境水試料においても、十分に油類の同定が可能であった。

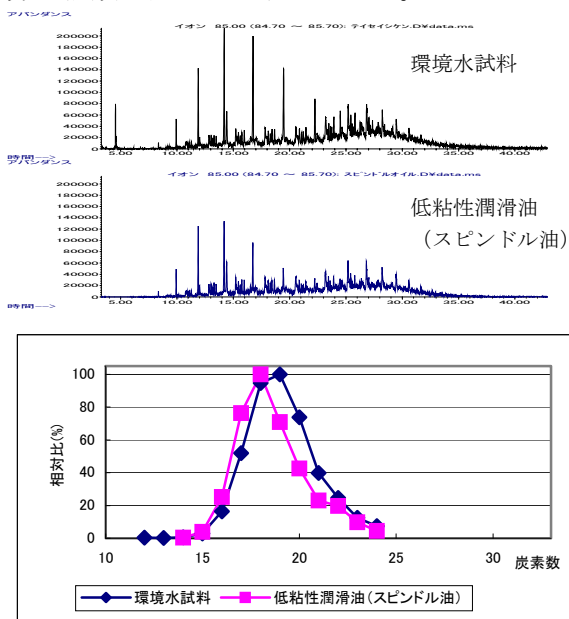


図4. 環境水試料と低粘性潤滑油の比較

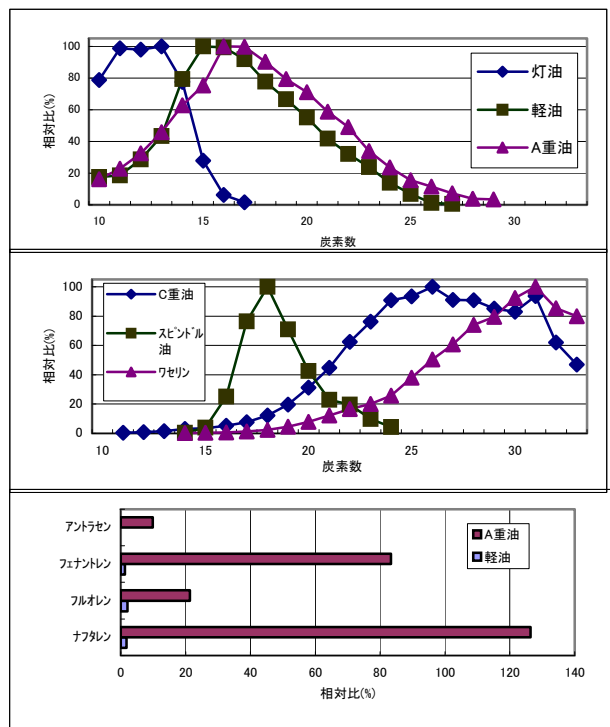


図2. 種々の油類のピークパターン比較

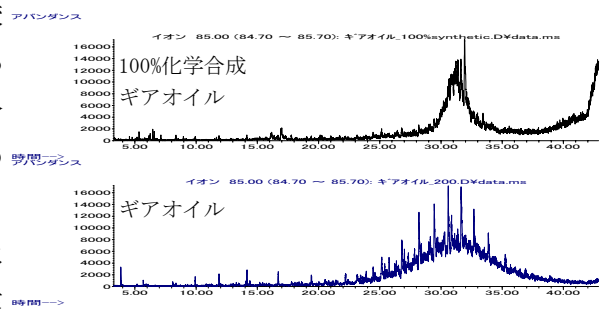


図3. 高粘性潤滑油のピークパターン比較

【まとめ】

データベースを用いた包括的分析手法の適用性を検証した結果、環境試料において、種々の油類の同定が可能であった。更に本法は油類のみならず農薬などの微量有機成分の把握も可能であることから、緊急を要する際の非常に有用なモニタリング手法と言える。今後は同定可能な油種の拡張及びその他の微量有機化合物への適用性の検証を含め適用範囲を拡大していく予定である。

【参考文献】

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