

## II-6. 油分および流出油成分の分析法

石油は、総論第1章において述べられているように多種多様な成分から構成される複雑な混合物である。また、総論第2章で述べたように水生生物に対する有害性や蓄積は、流出油の成分により著しく異なることが明かである。したがって、流出油の濃度を総量（以後油分と言う。）として測定する他に石油構成成分の各成分に区分して測定する必要がある。

石油を構成する成分は多様なために、各構成成分の沸点などの物性も著しく異なる。抽出や濃縮などの分析操作は、分析対象とする成分の物性、特に沸点により異なる。そこで本指針では、低沸点化合物と高沸点化合物に区分してそれぞれの構成成分の分析法についてとりまとめる。

石油を構成する主要な成分は n-アルカンや多環芳香族化合物であり、重油汚染の指標物質として有機硫黄化合物がしばしば測定されている。したがって、流出油汚染の影響調査およびモニタリング調査を実施するために、これらの成分の分析手法について既往の手法を総述してとりまとめる。

### 6.1 海水中油分

#### 1) 測定方法および原理

①重量法（n-ヘキサン抽出物重量の測定）（JIS 1986a）、②四塩化炭素抽出-赤外分析法（JIS 1986b, c, 日本海洋学会 1979）、また、③ヘキサン抽出-蛍光光度法（IOC 1984）などが水中油分の測定法として提案されている。

重量法は、試水を酸性とし、n-ヘキサンで抽出を行った後に溶剤を揮散させた時に残留する物質をヘキサン抽出物とし、その重量を秤量して油分を求める方法である。本法は石油成分以外の n-ヘキサンで抽出され、揮散し難い動・植物油脂類も測定値に含まれる。本法の検出限界は、使用する天秤の精度に大きく依存するが、試水を 1 l 通常の分析天秤を用いて分析すると仮定すると、検出限界は 1 mg/l であると考えられる。

四塩化炭素抽出-赤外線吸光法は、試水から石油や動・植物油脂を四塩化炭素で抽出し、抽出液を濃縮して CH 基、CH<sub>2</sub> 基あるいは CH<sub>3</sub> 基等の C-H 結合の伸縮振動に由来する波長 3.4 μm 付近の赤外線の吸光度を非分散赤外分光光度計で測定し、標準物質で作成した検量線から油分を定量する方法である。したがって、本法はアルキル鎖に着目して油分（主として石油中の炭化水素）を測定する方法である。また、本法では、珪酸マグネシウムカラムクロマトグラフィーで極性の高い動植物油脂（脂肪酸等）を除去（JIS 1986c）すれば、石油に由来する炭化水素類を分別して測定することができる。本法の

定量限界は、1 l の試水を用いたとすれば、約 0.01 mg/l である。

ヘキサン抽出-蛍光光度法は、試水のヘキサン抽出物に 310 nm の励起光を照射したときに発生する蛍光（360 nm）の強度から油分を測定する方法である。この蛍光は2個あるいはそれ以上の数のベンゼン環が結合した多環芳香族化合物に由来するので、石油中の多環芳香族化合物量を指標にして油分を測定する方法である。本法の検出限界は 1 l の試水を用いた場合約 0.1 μg/l と考えられるが、蛍光強度は原油の産地により異なるので、クリセンを標準物質として作成した検量線から定量する。カラムクロマトグラフィー（日本海洋学会 1979）を併用することにより、動・植物油脂類と石油系物質を分別して定量できることが報告されている。

流出油による海洋汚染状況を詳細に検討するためには、石油を構成する成分を指標として定量し、かつ、検出限界の低い方法を採用する必要がある。これらの目的に適する方法は、上で述べた3方法の中で四塩化炭素抽出-赤外線吸光法及びヘキサン抽出-蛍光光度法が適していると考えられる。したがって、この2法について解説する。

#### 2) 分析方法

上記3方法の分析フローチャートは図 II.6.1 のようにまとめられる。これらの分析法の操作は、基本的には①試料の採集、②試料の保存、③抽出、④脱水・濃縮および⑤定量に区分されるが、それぞれの項目に分けて解説する。

##### (1) 海水の採集と保存方法

海水の採集とその保存方法（注1、分析方法の解説の注釈の番号に一致する。）は、II-1「海水および底質の調査方法」の項で解説しているので参照していただきたい。

##### (2) 油分の抽出・濃縮及び定量

###### ① 使用する器具・試薬

###### a. 四塩化炭素抽出-赤外線吸光法

分液ロート（2 l）、分液ロート（200 ml）、シェーカー（2 l の分液ロートが使用できるもの）、ロータリーエバポレーター、赤外分光光度計、四塩化炭素（油分測定用）、無水硫酸ナトリウム（残留農薬分析用）

###### b. ヘキサン抽出-蛍光光度法

分液ロート（2 l）、分液ロート（500 ml）、シェーカー（2 l の分液ロートが使用できるもの）、ロータリーエバポレーター、蛍光分光光度計、n-ヘキサン（残留農薬分析用）、無水硫酸ナトリウム（残留農薬分析用）

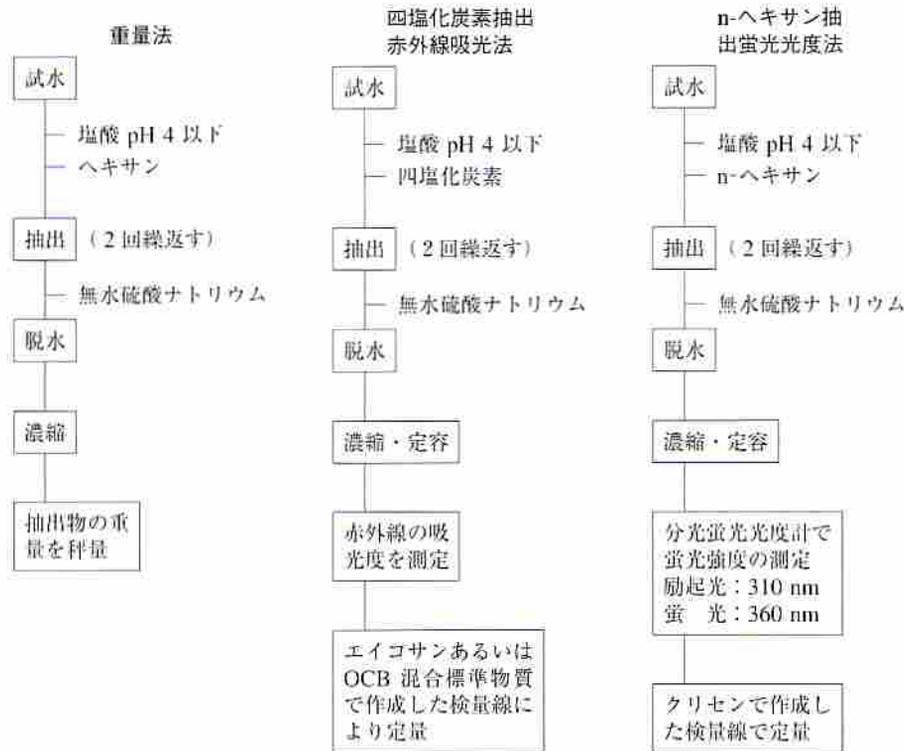


図 II.6.1 海水中油分の分析フローチャート

## ② 分析操作

### a. 四塩化炭素抽出-赤外線吸光法

試水瓶の中の試水量を確認(注2)した後に試水(約1 l)を2 lの分液ロートに移す。50 mlの四塩化炭素を用いて空になった試料瓶を数回に分けて洗浄した後に分液ロートに合わせて入れる。試水及び四塩化炭素混液をシェーカーで約10分間振とうして良く混合する。静置し、四塩化炭素層と水層が完全に分離した後に四塩化炭素層を別の分液ロートに移す。水層に四塩化炭素 50 mlを加えて再度振とうして抽出を繰り返す。浸とう終了後四塩化炭素層と水層が完全に分離した後に、四塩化炭素層を200 mlの分液ロートに移し、先の四塩化炭素抽出物と合わせる。

四塩化炭素抽出物に蒸留水約 20 mlを加え、約1分間振り混ぜた後、放置する。四塩化炭素層と水層が完全に分離した後に、水層は捨てる。この操作を数回繰り返す。試料の変性防止のために添加された塩酸を除去する。

四塩化炭素抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて40°Cで濃縮した後に定容する。試料溶液を長光路の石英セルに移し、赤外分光光度計を用いて3.42 μm (2,920 cm<sup>-1</sup>)付近の波長で吸光度(注3)を測定し、標準物質(注4)で作成した検量線から油分を求める。

### b. ヘキサン抽出-蛍光光度法

試料瓶の中の試水量を確認した後に試水(約1 l)を

2 lの分液ロートに移し、空になった試料瓶を抽出に使用するn-ヘキサン100 mlを数回に分けて洗浄(注6)した後に分液ロートに移す。試水とn-ヘキサンの混合液をシェーカーで約10分間振とうして良く混合する。静置し、n-ヘキサン層と水層が完全に分離した後にn-ヘキサン層を別の分液ロートに移す。水層にn-ヘキサン50 mlを加えて再度振とうして抽出を繰り返す。浸とう終了後n-ヘキサン層と水層が完全に分離した後に、n-ヘキサン層を200 mlの分液ロートに移し、先のn-ヘキサン抽出物と合わせる。

n-ヘキサン抽出物に蒸留水約20 mlを加え、約1分間振り混ぜた後、放置する。n-ヘキサン層と水層が完全に分離した後に、水層は捨てる。この操作を数回繰り返す。試料の変性防止のために添加された塩酸を除去する。

n-ヘキサン抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーター(注6)を用いて40°Cで濃縮する。濃縮液をn-ヘキサンで10 mlに定容した後に蛍光分光光度計を用いて310 nmの励起光で発する360 nmの蛍光を測定して、クリセン(注7)を標準物質として作成した検量線から油分を測定する(注8)。

## 3) 分析法の解説

注1: 採水後速やかに分析することが理想的であるが、船上での作業の困難さのために試料を保存する必要がある。試水の保存法として、酸性条件下で冷暗所に保

存して微生物活動や光・温度の作用を抑制して変性を防止する方法が、一般的に採用されている。しかし、酸性条件下では、脂肪酸など極性の高い脂質が抽出されやすくなり、石油由来の炭化水素類以外に生物由来脂質を抽出する危険性を有する。

注2：石油の採水瓶壁面への吸着を防止するために、IOCの方法では採水瓶に抽出用溶剤を直接加えて振とう・混合して油分を抽出している。しかし、この方法は操作性に劣るために、試水を分液ロートに移して抽出する方が能率的である。新たな容器（例えば、メスシリンダーなど）に試水を移すことなく、採水瓶で試水量を測定すると便利である。

注3：赤外線分光光度計は、分光型と非分散型があり、注4で述べるOCB混合標準物質を分析すると、波長 $3.38\ \mu\text{m}$  ( $2960\ \text{cm}^{-1}$ )付近と、波長 $3.41\ \mu\text{m}$  ( $2930\ \text{cm}^{-1}$ )付近、波長 $3.5\ \mu\text{m}$  ( $2850\ \text{cm}^{-1}$ )付近の3箇所に吸収スペクトルがあるので、それぞれの吸光度を測定し、平均吸光度を求める。一方、非分散赤外分光光度計を用いるときは、得られた吸光度を用いる。

注4：日本海洋学会の方法（日本海洋学会，1979）では、標準物質としてn-エイコサンが用いられている。また、JISの方法では、イソオクタン、ヘキサデカン、ベンゼンの3:3:2の混合物がOCB混合標準物質として用いられている。この混合物の0.200gを四塩化炭素に溶解して200mlにすれば1mg/mlの原液が調整される。これを適宜希釈して検量線を作成する。

注5：横須賀市長井港で採集した海水を①直接分液ロートに採水、②試水を採水瓶から分液ロートに移したが、瓶は洗浄しない、③試水を採水瓶から分液ロートに移し、瓶をn-ヘキサンで洗浄、④試水を採水瓶から分液ロートに移し、瓶をアセトンおよびn-ヘキサンで洗浄の4実験で、採水瓶器壁への石油の吸着を検討した。結果を表II.6.1に示したが、測定された油分は、分液ロー

トで直接測定した① ( $3.27\ \mu\text{g/l}$ ) に比較して採水瓶を洗浄しなかった②の実験では $2.84\ \mu\text{g/l}$ であり、約10%低い結果が得られた。一方、採水瓶の器壁を溶剤で洗浄した実験③および④では、油分はそれぞれ $3.56$ 及び $3.72\ \mu\text{g/l}$ であり、①の実験 ( $3.27\ \mu\text{g/l}$ ) に比較して僅かではあるが高い傾向であった。これらの結果から、採水瓶器壁への石油の吸着は、n-ヘキサンによる洗浄で回収できることが明かであった。

注6：抽出液の濃縮は、低沸点化合物の揮発を引き起こし、分析値を低くする可能性がある。したがって、以下の3実験により油分分析のための濃縮法を検討した。

市販の軽油をヘキサンで1000倍に希釈した溶液をロータリーエバポレータおよびKD濃縮器のナス型フラスコ中のn-ヘキサンに添加し、それぞれの濃縮装置で濃縮し、10mlに定容した。この濃縮液の蛍光強度を蛍光分光光度計で測定し、クリセンで作成した検量線を用いて1lの海水中に溶存する場合の油分として表II.6.2に示した。濃縮過程で揮発などによる損失がなければ、この値は同じ軽油をn-ヘキサンで10000倍に希釈した溶液1mlの蛍光強度に一致する筈である。表II.6.2に示したように、ロータリーエバポレータおよびKD濃縮器のいずれの場合にも濃縮しなかった実験による測定値の95%以上の蛍光強度が得られ、ロータリーエバポレータおよびKD濃縮器による濃縮操作により油分の損失のないことが明かであった。

横須賀市長井漁港の海水の分析結果（表II.6.3）は、ロータリーエバポレータおよびKD濃縮器による濃縮操作でそれぞれ $1.5\ \mu\text{g/l}$ 及び $1.6\ \mu\text{g/l}$ であり、両者の間に著しい差異は認められなかった。

揮発性成分を多量に含有するダイヤモンドグレース号流出原油を用いて、原油と海水を14時間攪拌し、水溶性画分を調整した。この原油水溶性画分を適宜希釈してその油分を抽出・濃縮・定量し、濃縮操作の測定値に及ぼ

表II.6.1 試料保存ガラス瓶の洗浄方法による油分の相違

試料 No	実験グループ	油分 <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/l}$ )	備 考
1	1	3.35	分液ロートに直接採水して抽出・濃縮した後に定容し、蛍光分光光度計を用いて測定した。
2		3.30	
3		3.16	
4	2	3.27	試水を採水瓶から分液ロートに移したが、採水瓶の器壁は洗浄しない。
5		3.04	
6		2.22	
7	3	3.52	試水を採水瓶から分液ロートに移し、採水瓶の器壁を抽出に使用するn-ヘキサン(100ml)で3回洗浄した。
8		3.62	
9		3.53	
10	4	3.71	採水瓶の器壁をアセトン10mlで洗浄した後に、実験グループ3と同様にn-ヘキサンで洗浄した。
11		3.89	
12		3.55	

a: クリセンに換算して示した値。

表 II.6.2 濃縮操作による油分の差異

濃縮操作	油分 <sup>a</sup> (μg/l)	回収率
濃縮操作なし	0.82 0.81 0.81	
ロータリーエバポレーターで濃縮 (40°C)	0.78 0.78 ± 0.005 0.77	95.7 95.3 ± 0.6 94.5
KD 濃縮器で濃縮 (80°C)	0.79 0.76 0.78 ± 0.01 0.78	96.9 93.3 95.3 ± 1.5 95.7

a: クリセンに換算して示した値。

表 II.6.3 長井漁港海水中油分の濃縮方法による差異

濃縮方法	油分 <sup>a</sup> (μg/l)
ロータリーエバポレーター (40°C)	1.5 1.4 1.5 ± 0.05 1.5
KD 濃縮器 (80°C)	1.8 1.4 1.6 ± 0.2 1.6

a: クリセンに換算して示した値。

表 II.6.4 原油水溶性画分中油分の濃縮方法による差異

濃縮方法	油分 <sup>a</sup> (μg/l)
ロータリーエバポレーター (40°C)	1.1 1.3 1.2 ± 0.08 1.2
KD濃縮器で濃縮 (80°C, 減圧)	1.4 1.1 1.3 ± 0.12 1.3
KD 濃縮器で濃縮 (80°C)	1.4 1.2 1.3 ± 0.08 1.3

原油水溶性画分は、ダイヤモンドグレース号流出原油で調整した。

a: クリセンに換算して示した値。

す影響を検討した。結果を表 II.6.4 に示したが、ロータリーエバポレーター (40°C)、KD 濃縮 (40°C, 減圧) および KD 濃縮 (80°C) の 3 濃縮方法でそれぞれ 1.2 μg/l、1.3 μg/l 及び 1.3 μg/l であり、油分は濃縮操作により変化しなかった。したがって、油分測定の濃縮方法として比較的容易なロータリーエバポレーター (40°C) の方法を採用しても差し支えないことが明かであった。

注 7: イラニアンライト原油から調製した標準物質およびクリセンで作成した検量線を図 II.6.2 に示したが、蛍光強度は両標準物質で著しく異なっていた。原油や流出油で調製した標準物質の成分組成は一様でないために、蛍光強度は個々の標準物質により異なることが考えられ

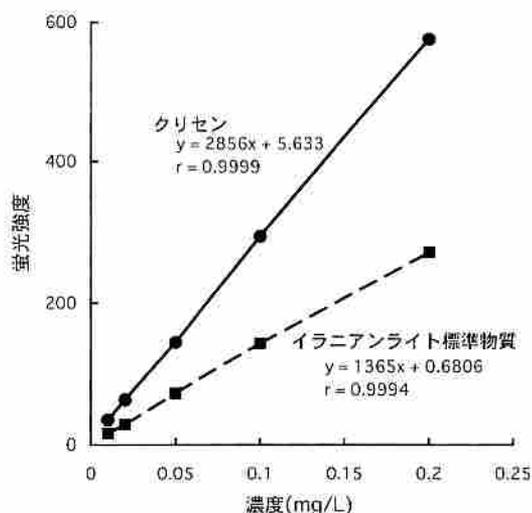


図 II.6.2 クリセンおよびイラニアンライト標準物質により作成した検量線

る。したがって、原油や流出油で調製した標準物質で作成した検量線を用いて油分を測定すると、個々の測定データを相互に比較検討することができない。したがって、クリセンで作成した検量線で測定し、必要に応じて流出油の濃度に換算して表示することが適切であると考えられる。

注 8: 活性炭ろ過海水にナホトカ号流出油精製物の n-ヘキサン溶液を添加し、回収率を検討した結果を表 II.6.5 に示したが、本指針で述べたヘキサン抽出-蛍光光度法の回収率は 83% であり、低濃度の油分の測定に適用できることが明かであった。

表 II.6.5 海水中油分の回収率

設定値 (μg/l)	測定値 <sup>a</sup> (μg/l)	回収率 (%)
10.00	8.12 8.45 8.30 ± 0.14 8.33	83.0 ± 1.4

## 引用文献

- JIS, 1986a. 24. ヘキサン抽出物質, 工場排水試験方法 (JIS K 0102), pp. 56-62.
- JIS, 1986b. 25. 四塩化炭素抽出物質, 工場排水試験方法 (JIS K 0102), pp. 62-63.
- JIS, 1986c. 26. 炭化水素及び動植物油脂類, 工場排水試験方法 (JIS K 0102), pp. 64-65.
- 日本海洋学会, 1979. 7. 化学調査, 7.2 油分及びベンゾ (a) ピレン, 海洋環境調査法, pp. 162-203, 恒星社厚生閣.
- 日本海洋学会, 1990. 6. 有機汚染物質の分析, 6.2 石油・油脂, 沿岸環境調査マニュアル II (水質・微生物編), pp. 184-185, 恒星社厚生閣.

<山田 久>

## 6.2 流出油成分

### 6.2.1 低沸点化合物

低沸点化合物は多種多様な石油成分の中で沸点の低い化合物のことであるが明確に定義されていない。これとほとんど同義的に使用されている揮発性化合物または揮発性成分については、空気中に自然に漂わせるのに十分な蒸気圧を有する化合物で、沸点がひじょうに広い範囲にわたっており、非凝縮性ガスから 300°C 以上で沸騰するような化合物まで含まれるといわれる（杉浦・小林共訳，1974）。しかし、このように沸点の高い物質は、揮発してくる量は少ないものといえよう。表 II.6.6 に油種別の留出温度範囲（日本化学会，1977，日本化学会，1978），留分の主成分を成す炭化水素の炭素数の範囲（日本化学会，1977，上原，1980）及びその揮発成分の分析により検出された主な炭素数（剣持他，1997）を示した。原油をはじめ、原油を蒸留してできるガソリン、灯油、軽油、重油のような石油製品の中には、低沸点化合物は量の多少はあるがいずれにも含まれていることがわかる。石油を構成している化合物の低沸点化合物と高沸点化合物をどこで分けるか明確な区分はみられないが、これらの石油製品から揮発してくる主成分を低沸点化合物と考え、パラフィン系炭化水素では、C12～C13 ぐらいの化合物まで、また、その他の炭化水素、たとえば芳香族炭化水素などでは C12 ぐらいの化合物までとみてよからう。そのように考えると沸点が約 200°C 以下のガソリンでは、C10 以下の化合物が主成分であり、ほとんどが低沸点化合物で構成されているといえる。

石油成分の中でも低沸点化合物は、人を含む生物に対する毒性が強いことが知られている（緒方・藤沢，1991）。石油が海に流出した場合、まず、流出油の低沸点成分が大気中に揮散することによる人への直接的な影響があり、流出油を処理する作業（漁業者が回収作業に従事する機会が多い）の呼吸器、眼等への症状が報告されている（緒方・藤沢，1999）。一方、流出油が海水中に分散・溶解することにより、水生生物へ接触、体内に取り込まれ

る。中でも低沸点化合物である単環芳香族化合物は、水への溶解度が大きいことが知られている（McAuliffe, 1966, Miller *et al.*, 1985）。それにより、水生生物への影響、油臭魚発生などが生じることになる。石油化学コンビナート周辺海域では、工場排水からの石油成分による油臭魚の発生が1960年代を中心にみられた（緒方・藤沢，1991）。

これらの影響を評価するために、低沸点化合物を対象とした分析が行われてきた。それらの過程で実施された分析事例を中心にその方法を記す。なお、本項をまとめるにあたり、岡山大学名誉教授・緒方正名博士および岡山県環境保健センター研究員・剣持堅志博士に助言していただいた。

#### 1) 試料の採取・保存

石油類に汚染された海水、海底泥及び水生生物の採集、保存について注意する点について記すが、試料から大気中への揮発し易い成分の分析という性格から、分析方法は大気中の分析法とも共通することから、採取、前処理さらに以下の項で述べる分析操作全般にわたってこれらの分野のマニュアルも参考となる点が多い。

##### (1) 試料の採取

試料の採取は、用具が分析対象物質で汚れていないこと、試料以外から汚れを持ち込まないようにする点に留意して行う。

採水装置としては、Petty の採水ビン（日本海洋学会，1990）、ガロンビン（IOC，1984）による採水方法も紹介されているが、一般にニスキン、バンドン採水器等（日本海洋学会，1990）が使用される。採泥は、スミスマッキンタイヤー、エクマンバージ採泥器（日本海洋学会，1986）やコアーサンプラーが使用される。油流出海域での採水・採泥の場合、表層油膜で用具が汚れないよう注意する。繰り返して使用される用具は、一度汚れると洗浄が困難であり、以後の採水、採泥に支障がでる。採水、採泥試料は、分析対象が低沸点化合物だけでなく、高沸点化合物の分析も同時に行うことが普通であり、高沸点化合物の含まれるワイヤーロープ、採泥器のスプリング

表 II.6.6 油種別の留分に含まれる炭化水素主組成とその空間ガスで検出された主な炭化水素（オレフィン系）分子中の炭素数

(\*日本化学会，1978，\*\*日本化学会，1975，\*\*\*剣持他，1997，\*\*\*\*上原，1980)

油種	留出温度範囲*	炭化水素主組成** (分子中の炭素数)	空間ガスで検出された主な炭化水素分子中の炭素数****
ガソリン	35-180	C5-C10	C5-C8
灯油	170-255	C10-C14	C9-C11
軽油	214-351	C10-C18	C10-C13
重油	(350-)****	C10-Cn	C7-C13

(Cn: 特定されていない複雑な化合物群を含む)

部等に石油系グリスの付けたものは、極力使用しない（日本海洋学会，1979）。また、船での採取では、船の機関、補機から生じる水を介した直接の汚染の他に、低沸点化合物を分析する場合、排気による大気からの汚れにも注意する必要がある。自動車で採集用具、試料ビン等を運搬することも多く、排気、給油時の汚染にも注意する。用具類は、使用時以外はポリエチレン袋に入れておくことが好ましい。

## (2) 試料保存

水試料は、試水の pH を塩酸で約 2 に調整した後に容器いっぱいに充たした状態で密閉する。低沸点化合物を分析対象とする場合、容器内に空隙がないように注意する必要がある。底泥試料についても同様に空隙がないようにする。試料採取後、ただちに保冷剤を用いてクーラーボックスに冷蔵して実験室に持ち帰る。試料の測定は、採集後、速やかに行われなければならないが、実施できない場合は、冷暗所に冷蔵保存する。生物試料は、捕獲入手後、直ちに分析するのが望ましいがやむを得ない場合は、ポリエチレン袋に入れて冷凍保存する。

## 2) 分析法

### (1) 試薬及び器具類

#### ① 試薬

##### a. 試薬

溶剤は、残留農薬用のものを使用する。その他の試薬類は、分析対象物質の存在しないことをチェックしてから使用する必要がある。

##### b. 石油

原油及び石油製品は、流出源から入手できない場合、基本的物性の情報とともに製油所等から入手する。

##### c. 標準化合物

炭化水素の定量及び定性（同定）のための標準化合物は、単品ないし混合試料（キット）が標準試料として市販されている。

##### d. 内部標準物質等

内部標準物質は、試料に添加して石油成分の定量に利用される。内部標準物質のピークは、他の物質のピークと重ならず、その近くに出ることが望ましい。石油成分のように多成分で構成されている試料のガスクロマトグラフ（Gas Chromatography）及びガスクロマトグラフ質量分析計（Gas Chromatography Mass Spectrometry）での分析では、複数の内部標準物質の添加が望ましい。近年では、安定同位体（炭化水素化合物の水素が重水素  $[d]$  で置換されたもの）の炭化水素化合物が市販されており、現在取り扱われている低沸点化合物は、芳香族炭化水素のベンゼン- $d_6$ 、トルエン- $d_8$ 、エチルベンゼン- $d_{10}$ 、*o*-、*m*-、*p*-キシレン- $d_{10}$ 、パラフィン系炭化水素の *n*-ヘプタン- $d_{12}$ 、*n*-オクタン- $d_{18}$ 、*n*-ノ

ナン- $d_{20}$ 、*n*-デカン- $d_{22}$ 、*n*-ドデカン- $d_{26}$ 、ナフテン系炭化水素のシクロヘキサン- $d_{12}$  があり、内部標準物質として使用されている。サンプルスパイクは、試料に添加して、クリーンアップスパイクは、前処理試料に添加、さらにシリンジスパイクは、ガスクロマトグラフ（GC）、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）への注入試料に添加して、回収率、容量変化補正、注入量補正等に用いられる。

##### e. 蒸留水

蒸留水を加熱、沸騰させて、汚染されない状態で冷却、保存したものを使用する。

## ② 器具類

試料からの低沸点成分の揮発、飛散を防止するための気密性を有し、分析成分が容器に吸着しないこと、また妨害物質及び分析対象の低沸点化合物が溶出しにくい容器を使用する必要がある。

##### a. 採集容器

採水容器は、内壁が四フッ化樹脂コーティングされた細口スクリュウキャップ付きガラスビンを、採泥容器は、広口スクリュウキャップ付きガラスビンを使用する。キャップ内側は、シリコンセプタムを装着したものをを用いる。

##### b. ヘッドスペースバイアルビン

テフロンシリコンセプタムの上にアルミシールをかぶせてハンドクリッパーで締め付ける。

##### c. ガラス器具類

洗浄後、加熱冷却する。ガラス容器類は、使用前まで密閉しておく。すぐ使用しないもので密栓できないものは、活性炭を入れたデシケーター内で保管しており、デシケーターの口の周りに非吸着性のグリースを塗ったものを使用している。

## (2) 低沸点化合物の分離、濃縮

### ① 分離及び濃縮方法

環境中の石油成分を分析する場合、石油成分を水、底泥そして生物試料から分離する必要がある。分離させた状態（気体ないし液体）の試料の一部をシリンジにとり分析するには検出感度が低い場合、さらに濃縮する必要がある。低沸点化合物の分析においても分離、濃縮の操作が必要であり、いろいろな分離、濃縮方法が紹介されている（杉浦・小林共訳，1974，加藤，1985）。

濃度が高い場合、分離操作だけで濃縮操作は必要ない。その方法としては、空間（ヘッドスペース）ガス法があり、その報告例は多い。この方法は、密閉容器であるバイアルビンに試水を入れて、容器を一定時間、加温する。これにより、低沸点化合物は、密閉容器内のヘッドスペースに揮発して、液層と空間との間に気液分配して平衡に達する。このヘッドスペースガスの一部を取り、機器分析に供する。しかしながら、環境試料中の濃度は低い場

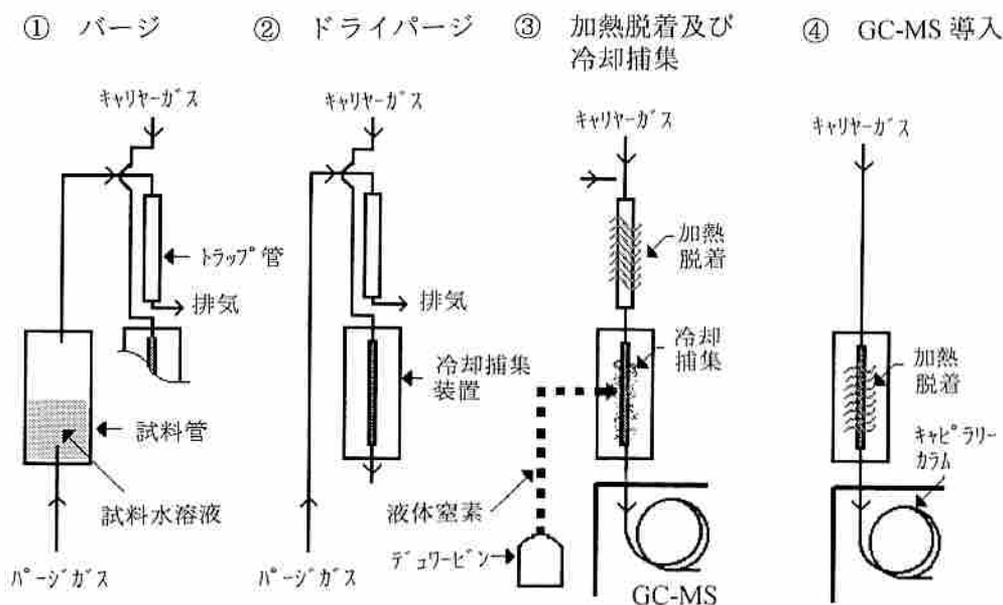


図 II. 6.3 バージ・トラップ法による試料中の低沸点化合物の濃縮導入概念図 (Tekmar 4000J バージ&トラップ濃縮導入装置による)

合が多く、このような場合、分離操作に加えて濃縮操作が必要となってくる。そして、濃縮された低沸点化合物はその全量ないし一部を用いて、機器分析を行う。

水蒸気蒸溜法 (緒方・三宅, 1970) は、試料水溶液を蒸溜することにより低沸点化合物が蒸留された留分に分離、濃縮される。留分の水溶液は、さらに低沸点化合物を分離するために上記のヘッドスペース法が用いられ、ヘッドスペースガスはガスクロマトグラフ (GC)、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) に導入にされる。

バージ・トラップ法 (環境化学研究会, 1994, 日本水道協会, 1995) は、ヘリウムないし窒素ガスをバージ容器の試料液に通じて連続して低沸点化合物を追い出す。バージされた物質は、トラップ管 (活性炭, シリカゲル, Tenax-GR 管) に捕集する。その後、トラップ管内の水分除去のためドライバージする。そして、トラップ管を加熱することにより低沸点化合物を脱着させ、液体窒素等で冷却された冷却捕集 (クライオフォーカス) 装置に捕集、濃縮する。そして、急速加熱により脱着させてキャピラリーカラムへ導入する。トラップ管からキャピラリーカラムへの直接導入に比してクライオフォーカスを行うことにより得られたピークがよりシャープになる利点がある (図 II. 6.3)。

固相マイクロ抽出 (Solid Phase Microextraction) 法は、細い針に結合された固相 (ファイバー) に試料中の化学物質を吸着させ、吸着後、ファイバーを GC、GC-MS の注入口に直接挿入して、化学物質を加熱脱着させることにより測定を行う方法である。低沸点化合物が平衡に達したヘッドスペース空間に固相マイクロ抽出 (SPME)

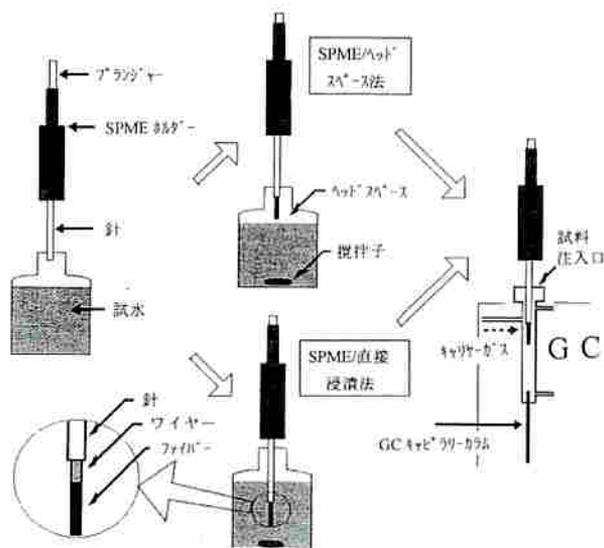


図 II. 6.4 固相マイクロ抽出 (SPME) 法によるヘッドスペース及び水中からの抽出とガスクロマトグラフ (GC) への導入についての簡略図 (スベルコ社, SPME ガイドによる)

ファイバーを挿入して、SPME ファイバーに吸着捕集、濃縮させる方法、さらに SPME ファイバーを直接、試水に挿入し、濃縮させる方法がある (図 II. 6.4)。

溶媒抽出法は、有機溶媒で試料から抽出分離する方法である。石油成分の分析は、この方法によるものがほとんどであるが、低沸点化合物を対象とした分析にかぎるとその分析例は少ない。この方法では、低沸点化合物ばかりでなく、高沸点化合物さらに夾雑物も同時に抽出される。そして、ジエチルエーテル (Conell, 1974)、ベン

タン (Boylan and Tripp, 1971), 二硫化炭素 (緒方・朝倉, 1973) のような沸点の低い溶媒による抽出でも溶媒を蒸発させて試料を濃縮する操作上で低沸点化合物の一部が失われるが、濃縮操作の必要ない試料には有効といえる。他に極性の高いメタノール抽出がある。

② 石油汚染海水、底泥及び生物試料の前処理と分離、濃縮方法

海水、底泥及び生物別の前処理と分離、濃縮方法を以下の述べる。また、分離、濃縮方法のフローを図 II. 6.5 に示した。

a. 海水

海水試料は、先端に濾過器をつけた 100-300 ml/容ルアーロック注射筒で濾過する。濾過には電気炉で 500°C で加熱冷却したガラスフィルター (Whatmann GF/C) をフィルターホルダーに装着した濾過器を使用する。試料は、注射器からヘッドスペースバイアルビンに泡立てないように押し出す。そして、塩化ナトリウム、硫酸等 (緒方・三宅, 1970, 環境庁水質保全局, 1998) を加えて飽和にする。さらに、内部標準物質をマイクロシリンジで添加し、バイアルビンの口を密閉する。ヘッドスペース法では、その後、30-70°C の温浴中にビンの口まで入れて、一定時間置き、気相の一部をガスタイトシリンジにとり、GC ないし GC-MS に注入する。なお、パージ・トラップ法はパージ・トラップ装置の取り扱い説明書に従って操作する。また、SPME 法については後項の分析例で述べる。

b. 底泥

底泥試料からの石油類 (低沸点化合物) の分析事例はみられないが、n-ブチルベンゼン等を対象とした分析法

(環境庁水質保全局, 1998) があり、本法はベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン等の分析も可能である。

まず、底泥試料はゴミ等を取り除き、性状の均一な試料を遠心分離によって間隙水を分離したものを用いる。そして、底泥にメタノールを加えて超音波抽出し、遠心分離によりメタノール層を分離する。このメタノール層 2 を蒸留水 98 で希釈したものを試料液としてバイアルビンに入れ、塩化ナトリウム、硫酸等を加えて飽和にする。さらに、内部標準物質をマイクロシリンジで添加し、バイアルビンの口を密閉する。そして、パージ・トラップ法で分離・濃縮して GC ないし GC-MS に導入される。

c. 生物

生物は調理して分析部位を取り出し、ミートチョッパーを用いてペースト状にする。液化窒素に浸けて凍結し、アルミ箔で包んで木植でたたいて粉状試料にする方法もある (加藤, 1975)。そして、冷蒸留水を加えてホモジナイザーを使ってホモジナイズする。この試料液を用いて水蒸気蒸留法ないしヘッドスペース法を行う。メタノール抽出法 (ホモジナイズされた試料につき底質試料とほぼ同様の処理を行う。) も考えられるが、その分析例は底泥同様ない。水蒸気蒸留法は、上記で処理したホモジネートの重量 1 に対して、蒸留水の 0.5 を加えた試料液に内部標準物質をマイクロシリンジで添加して水蒸気蒸留を行ない、試料液と同量の蒸留液を得る。そして、この蒸留液の一部を用いヘッドスペース法で分析する。また、直接ホモジネートをヘッドスペース法で分析するには、バイアルビンにホモジネートの重量 1 に蒸留水 100-200 を入れて、内部標準物質をマイクロシリンジ

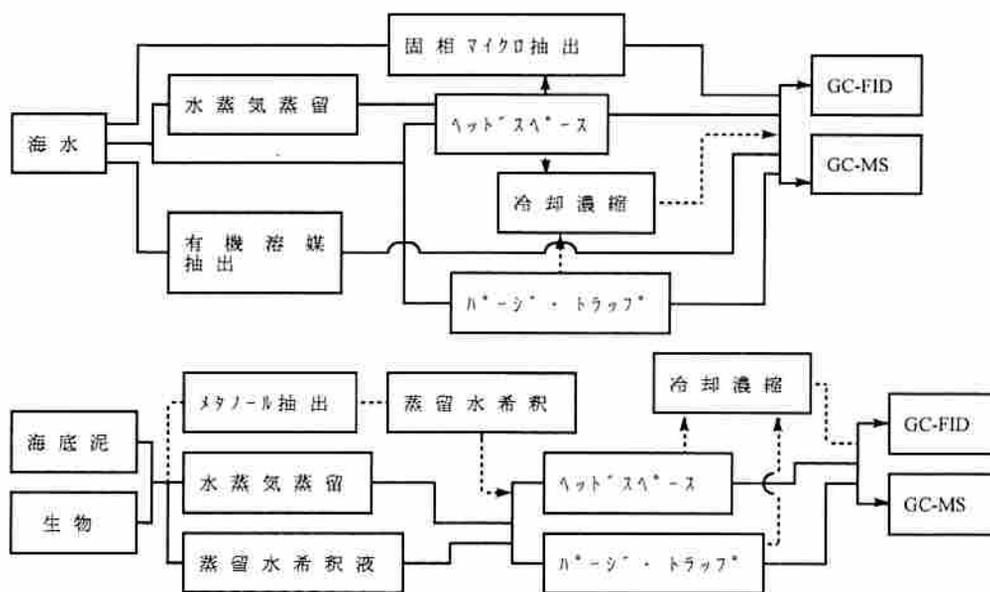


図 II. 6.5 石油汚染海水、底泥及び生物試料の分離・濃縮方法  
—: 分析事例あり, ...: 分析事例なし

で添加する。

### (3) 低沸点化合物の同定・定量

石油成分は、個々の化合物を同定、定量する場合、前項で述べた分離、濃縮された試料により水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector) 付きガスクロマトグラフ (GC) ないしガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で分析される。これらの機器の原理等の詳細については、専門の解説書 (船坂・池川, 1967, 1967, 1971, 日本分析化学会, 1997, 土屋, 1974) を参照されたい。なお、分析方法とその条件は、文献、資料及び実務経験者に尋ねて選択するのが最も賢明な方法であろう。

#### ① ガスクロマトグラフ

石油のように多成分で構成された試料は、ガスクロマトグラフ (GC) カラムの入り口 (注入口) に添加される。そして、移動相であるキャリアガスと共にカラム内を移動して行く過程でカラム内の分配相 (吸着相) により個々の成分に分離し、順次成分が検出器に達して、その濃度が測定される。GC カラムでの石油成分の分離方法は、気固 GC と気液 GC があるが、石油の分析には、大半が前者が使用され、固定相の吸着作用により試料成分を分離する方法である。一方、気液 GC は、液相 (固定相液体) と移動する気相の 2 相間の分配により試料成分を分離する方法である。

##### a. カラム

カラムは、充填カラムによるものと高分解能に勝れたキャピラリーカラムを用いる方法がある。石油に含まれる多数の化合物の分析には、キャピラリーカラムを用いられることが多い。キャピラリーカラムの素材は、ガラスキャピラリーカラム、溶融シリカ (Fused silica) カラムなどがある。固定相は、キャピラリーカラムの内壁に位置しており、固定相を内壁に均一にコーティングされているウォールコートド・オープンチューブラ (WCOT) カラム、カラム内壁に吸着性物質の層が作られているポーラスレイヤー・オープンチューブラ (PLOT) カラムなどがある (細川訳, 1990)。低沸点の炭化水素化合物の分析に適用されるカラムは、TC-1 (0.25 mmI.D.×100 m) 膜厚 0.2  $\mu\text{m}$ 、CP-Sil (0.22 mmI.D.×50 m) 膜厚 0.12  $\mu\text{m}$ 、また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl PLOT (0.32 mmI.D.×50 m) 膜厚 5.0  $\mu\text{m}$  などがある。

##### b. キャリヤガス (移動相)

純度 99.999 v/v %以上の窒素またはヘリウムガスを使用し、必要に応じてモレキュラーシーブ、活性炭、シリカゲル等を用いて精製する。

##### c. 試料の導入法

キャピラリーカラムは、充填カラムと比べて試料成分の保持容量が少なく、高分離能を生かすためには、試料量を少なくする必要があることから、スプリット注入法

が用いられる。この方法は、注入試料の一部をカラムに導入し、残りを排出する方法である。しかし、カラムへ導入される試料成分の濃度が低くて十分な感度が得られない場合が生じる。スプリットレス注入法は、この欠点を補うため開発され、スプリット注入法で使用される排出流口にバルブを設けて、試料注入後、このバルブを閉めたままにしておく。ほとんどの試料成分がカラムに導入されたのち、バルブを開いてカラムに導入されなかった残余の成分を排出する。この際、カラムは、低温に保たれ、試料中の溶媒が先にカラムに導入され、後から導入された試料中成分をこの溶媒に濃縮される。この溶媒濃縮効果により、試料成分の高分離能が保たれる。他にもカラム入口付近を冷却して、試料成分をその場所に捕捉し、その後、昇温する方法もある。ダイレクト注入法は、スプリット注入法、スプリットレス注入法のように試料をスプリットすることなく、すべての試料を加熱したガラスライナーに注入し、カラムに導入する方法である。

##### d. 検出器

炭化水素測定用の検出器は、水素炎イオン化検出器 (FID) の使用が一般的であり、これは、水素炎中で有機物質を燃焼させるとイオンがプラズマ状となり、生じる電極間の電流を増幅測定する方法である。他に、メルカプタン、ベンゾチオフェン等の硫黄を含む化合物測定には、炎光光度検出器 (Flame Photometric Detector) なども使用される。

##### e. 定量法

絶対検量線法と内部標準法がある。前者は、試料中の各成分の定量を行う場合、各成分の純物質である標準化合物のピークと比較して定量を行うために必要である。この分析法では、マイクロシリンジを用いて GC に注入する試料はきわめて微量であることから、正確に試料を注入出来ない場合、誤差が大きくなる。後者は、試料を構成している物質とピークが重ならない純物質 (内部標準物質) の一定量を試料の中に添加して分析する方法であり、GC に正確に試料を注入することが出来ない場合でも、正確に測定ができる方法である。

#### ② ガスクロマトグラフ質量分析計

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) は、まず、GC で試料中の成分が分離され、インターフェイスを経て質量分析計 (-MS) に移行される。そして、質量分析計で質量 (M/e) に応じたマススペクトル (Mass Spectrograms) が得られる。分離された成分の一部は別ラインでトータルイオンモニターとして検出され、トータルイオンクロマトグラム (Total Ion Chromatogram) が得られる。これらで得られたデータはコンピューターで処理され、トータルイオンクロマトグラム (TIC)、マススペクトル (MS) を始め、任意の質量のクロマトグラムであるセレクトイオンモニター (Selected Ion

Monitor)として抽出、表示、さらに定量計算等が行なわれる。

石油成分等の有機化合物の同定は、GC-MSで得られた未知物質のMS、セレクトイオンモニター (SIM)などのデータをライブラリーと比較、また、保持時間 (Retention Time) をリテンションインデックス (Retention index) と対比して、化合物の日安をたて、その純物質の測定による確認により同定される。異なったキャピラリーカラムを二つ同時に使用して両カラムともに標準物質と保持時間 (RT) が一致することによる方法、また、GCに赤外検出器を付けて赤外スペクトルの測定を行うガスクロマトグラフ赤外分光光度計 (Gas Chromatography Infrared Spectrophotometry) などの異なった方法を併用することでより確かな確認が得られる。次にGC-MSによる同定で代表的なスキャン法及びSIM法について以下に述べる。

#### a. スキャン法

ある物質のマスマスペクトルライブラリー、またはその物質の標準試料測定によるMSと対比する方法であり、マスマスペクトルは、親分子イオンによるペARENTピーク (Parent peak) と親分子が電子衝撃で開裂した分子の一部であるさまざまなフラグメントイオンによるフラグメントピークで構成されている。横軸に質量を、縦軸に最多イオンをフルスケールにしてその他のイオンはこれに相対的な量として表されたスペクトルであり、有機化合物に固有のスペクトル像が得られることにより、同定に利用される。この方法を適用するには、ある程度の感度が要求される。

#### b. SIM法

成分が微量で高感度分析が必要な場合、SIMが使われる。検出イオン、確認イオンなどの特定イオンの相対強度比を標準試料と対比する。その際、それらのイオンのRTが標準試料と一致する必要がある。SIMは、あらかじめ質量数を選択したクロマトグラムである。RTが同じ二つの成分は、TICでは分離されない成分でも、両成分別々の特定の質量としてSIMで抽出することができる。

### 3) 分析例

#### (1) 油臭魚の原因物質の同定

瀬戸内海でみられた油臭魚の原因物質についての緒方ら (1970, 1974) による石油化学コンビナートの石油精製工場排水に起因した油臭魚のGC及びMS分析による油臭物質の同定 (緒方・三宅, 1970) 及び石油廃液に起因した油臭魚中の石油成分 (Ogata and Ogura, 1974) の確認についての分析事例を紹介する。

##### ① 分析方法

工場排水や汚染海水は、その10 mlを共栓つきの試験管に入れて、55°Cに加熱振盪し、そのヘッドスペース

ガスをGCに注入した。また、重油懸濁海水や魚肉は水蒸気蒸溜により分離、濃縮された。魚体の可食部は、ミキサーを用いてすりつぶした後、その重量1に対し蒸溜水を0.5加えてホモジナイズした。このホモジネイトを用いて水蒸気蒸溜が行われ、油臭物質を蒸溜液に集めた。蒸溜液は、注射筒に入れて、硫酸で飽和後、55°Cに加熱振盪し、そのヘッドスペースガスをGCに注入した。

##### ② 機器分析

ヘッドスペースガスは、GCにより分析し、さらに油臭ピークは、担体のジオクチルフタレート (DOP) に-68°Cで吸着させ、加熱脱着してMSで分析した。また、油臭ピーク物質はドライアイスアルコール (86%) 冷却下 (-68°C) に、採取管の中のガラスビーズ上に採集し、油臭ピーク物質は四塩化炭素に分取して赤外部吸収スペクトル測定を行なった。さらに、-66°Cでエチルアルコールに分取して紫外外部吸収スペクトルの測定を行った。石油精製工場排水に起因した油臭魚は、GC (Hitachi 063), MS (Hitachi Mass Spectra RMU-6) により、石油廃液に起因した油臭魚は、GC (Shimadzu GC-IC), GC-MS (Shimadzu LKB-9000) により測定した。その測定条件は、次のとおりである。

石油精製工場排水

GC (Hitachi 063)

充てん剤; 1,2,3-Tris(cyano ethoxy) Propane (TCEP),  
メッシュ; 60-80, カラム; 3 mm I.D. × 2 m, カラム温度; 60°C, キャリヤーガス; N<sub>2</sub> ガス 40 ml/min., 検出器; FID

MS (Hitachi Mass Spectra RMU-6)

MS 導入方法; 間接導入, Chamber 電圧; 70V, トータルエミッション; 100 μA, トラップ電流; 70 μA, カラム温度; 200°C, エバポレーション温度; 180°C

石油廃液

GC (Shimadzu GC-IC)

充てん剤; 20 wt% ββ'-TDPN (Thiodipropionitrile),  
メッシュ; 60-80, カラム; 0.75 mm I.D. × 7 m, カラム温度; 80°C, キャリヤーガス; N<sub>2</sub> ガス 50 ml/min., 検出器; FID

GC-MS (Shimadzu LKB-9000)

充てん剤; Apiezon L25%, Shimalite, メッシュ;  
60-80, カラム; 3 mm I.D. × 3 m, カラム温度; 50-140°C, 昇温; 7°C/min., キャリヤーガス; He ガス 30 ml/min., 検出器; TIC, セパレーター温度; 160°C, イオン源温度; 250°C, 加速電圧; 3.5 kV, イオン化電流; 70 eV, トラップ電流; 60 μA.

##### ③ 結果

石油精製工場排水に起因した油臭魚及び正常魚のヘッドスペースガスのガスクロマトグラムによると、油臭ボラには正常ボラに認められない新しいピークの出現が認め

られた(図 II.6.6)。相対保持比はトルエンのそれと一致した。また、分取した油臭ピークのMSは、トルエンのそれとまったく一致した。そして、トルエンの分子量は92であり、ベースピーク、ベアレントピークのM/e値はそれぞれ91, 92を示した(図 II.6.7)。さらに排水及び油臭魚より分取した試料の紫外外部吸収スペクトル(図 II.6.8)、赤外部吸収スペクトル(図 II.6.9)、についてもトルエンのスペクトルとまったく等しい結果が得られた。

石油廃液に起因した油臭ボラのガスクロマトグラムは、図 II.6.10 に示した。魚肉中には重油成分のガスクロマトグラムとほとんど等しい成分が認められた。すなわち、アリファテックス化合物(炭素数6), シクロヘキサン, 1-デセン, トルエン, 不飽和アリファテックス化合物(炭素数12), エチルベンゼン, m-, p-キシレン, o-キシレン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, n-ブチルベンゼン等が

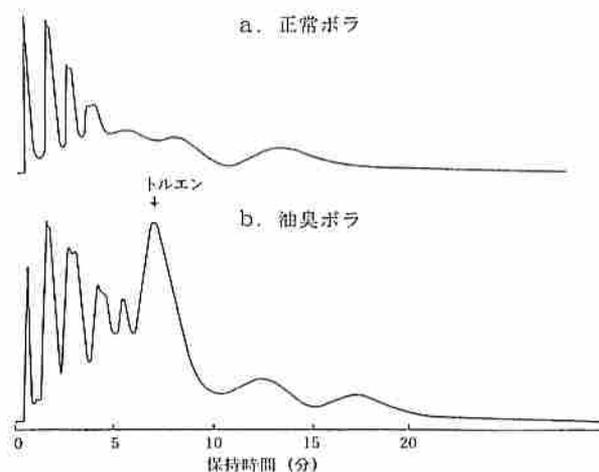


図 II.6.6 水島海域で捕獲された油臭ボラの水蒸気蒸留物からのガスクロマトグラム(緒方・三宅, 1970による)  
a: 正常ボラ b: 油臭ボラ 矢印: トルエン

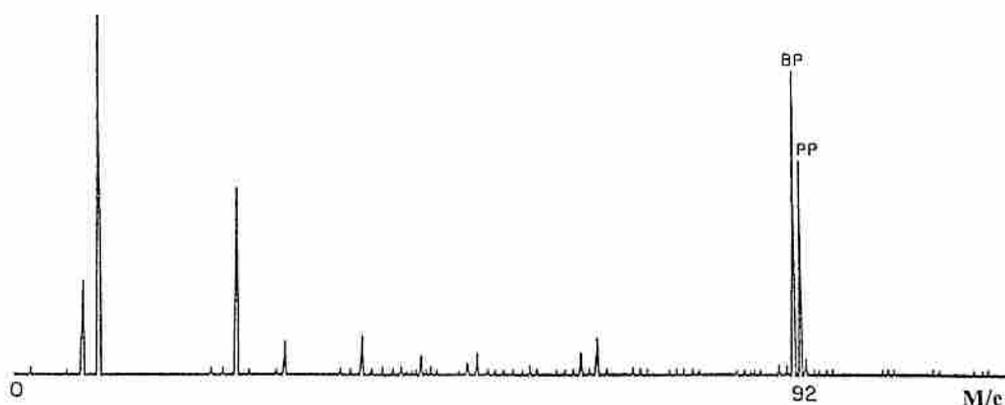


図 II.6.7 排水の蒸留物より分取した油臭ピークのマススペクトル(緒方・三宅, 1970による)  
PP: ベアレントピーク, BP: ベースピーク

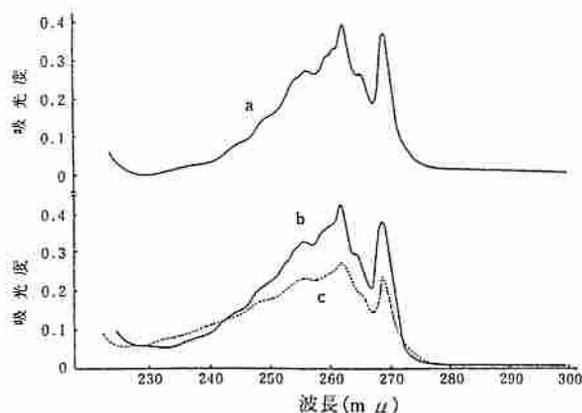


図 II.6.8 排水及び水島海域で捕獲された油臭魚の水蒸気蒸留物よりガスクロマトグラフで分離した油臭峰の成分と標品トルエンから得られた紫外外部吸収スペクトル(緒方・三宅, 1970による)  
a: 標品トルエン, b: 排水, c: 油臭魚

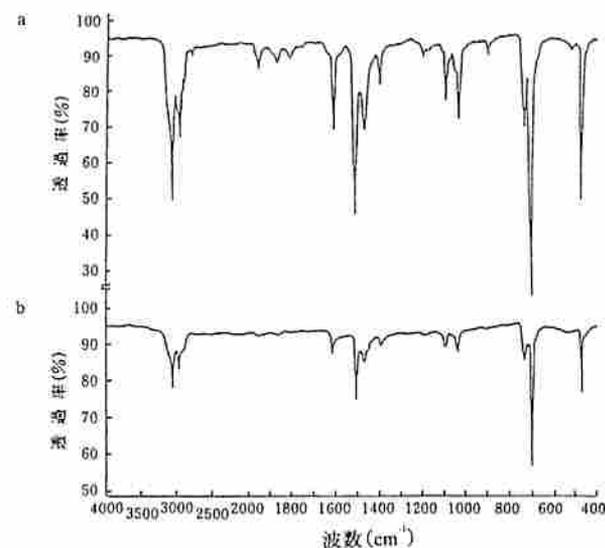


図 II.6.9 排水の水蒸気蒸留物よりガスクロマトグラフで分離した油臭峰の成分と標品トルエンから得られた赤外部吸収スペクトル(緒方・三宅, 1970による)  
a: 標品トルエン, b: 排水

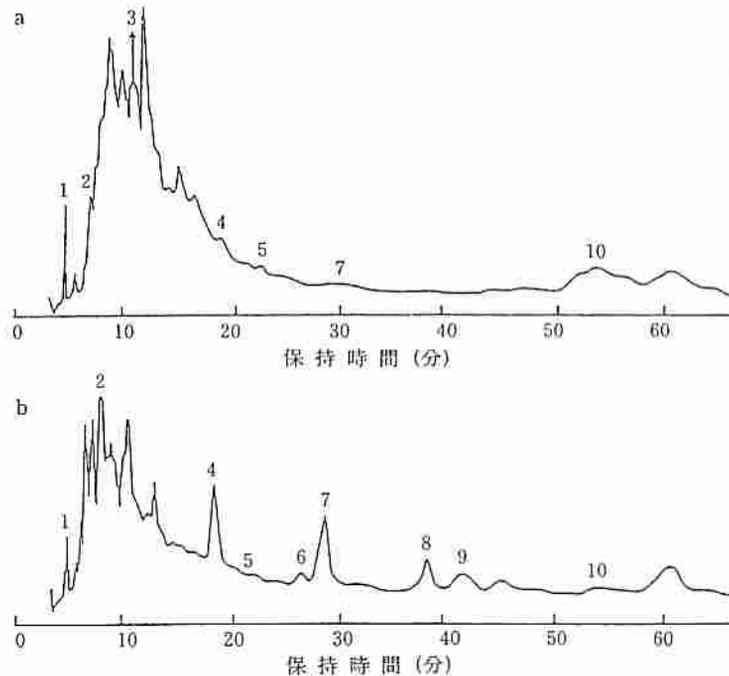


図 11.6.10 岩国海域で捕獲された油臭魚 (a) 及び A 重油懸濁海水 (b) の水蒸気蒸留物からのガスクロマトグラム (Ogata and Ogura, 1974 による)

1: アリファテックス化合物 (炭素数 6), 2: シクロヘキサン, 3: 1-デセン, 4: トルエン, 5: 不飽和アリファテックス化合物 (炭素数 12), 6: エチルベンゼン, 7: m-, p-キシレン, 8: o-キシレン, 9: 1,3,5-トリメチルベンゼン, 10: n-ブチルベンゼン

みられた。一部のピークは、過塩素酸処理で消失することからオレフィン系炭化水素よりなるものと考えられた。

## (2) 石油類及び炭化水素暴露試験における機器分析及官能試験

石油類 (軽油, A 重油, アラビアンライト原油), 炭化水素 (トルエン, 1,2,4-トリメチルベンゼン) に汚染された魚肉の官能試験結果と飼育水, 魚肉中の石油類, 石油成分の機器分析結果を対比して, 着臭限界の飼育水中の石油類, 炭化水素濃度を調べた事例 (緒方・藤沢, 1989) を紹介する。

石油類及び炭化水素に暴露された汚染魚は汚染が進むと油臭魚となる。油臭魚は, 調理された魚肉から発する臭いを嗅いで油臭があると判定される場合と口に含んで油臭があると判定される場合がある。口に含んで油臭魚と判断する場合, 喉より鼻を通して臭覚で感知する場合, 舌で正常な魚にない味がする場合, あるいはその複合した感覚で判断する場合がある。これらの官能試験をする場合, 魚肉に鼻を近づけて臭気を嗅ぐ試臭試験と魚肉を口に入れて油臭味を調べる試食試験がある。前者の場合の直接試料に鼻を近づける試験では試料から鼻に入る臭気の濃度は試臭している間, 一定に保つことは難しく, 機器分析と比較するのも困難である。それには, 魚肉をバッグ内に入れてバッグ内空気と魚肉の気固平衡に達した空気を嗅ぐバッグ臭気試験とその空気の一部を用いて

機器分析する方法が適当と考える。

### ① 試験方法

#### a. 魚類曝露試験

ガラス水槽中にコイを 1 尾/10ℓ となるように収容し, 水温  $25 \pm 1.0^\circ\text{C}$  で石油類, 炭化水素で汚染された試験水中に 24 時間曝露した。

#### b. 試験原液調整方法

トルエン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 軽油, A 重油, アラビアンライト原油を, それぞれ 0.2 ml を 1ℓ の水を加えた分液ロートに入れ, 振盪静置後, 下層を GF/C グラスフィルターで濾過して原液とした。

#### c. 飼育魚の処理

魚は飼育後, 取り揚げ, 肉をミートチョッパーでペースト状にした。そして, 耐圧バイアルビンにいっぱいとなるように入れて, 密栓して沸騰水中で 15 分間煮沸後, 室温までもどし, 官能試験及び機器分析に供した。

### ② 官能試験

耐圧バイアルビンより取り出した曝露魚肉および対照魚肉は, 3 点比較試験法により試臭試験, 試食試験及びバッグ臭気試験を行った。

#### a. 試臭試験

魚肉に鼻を近づけ臭いを嗅ぐ方法で行った。

#### b. 試食試験

肉を口に含み試食後, 吐き出し, 蒸留水で口をすすぎ,

次の試料に移るといふ過程で行った。

### c. バッグ臭気試験

2 l テドラーバッグに 1~10 g の肉を入れて密閉し、活性炭処理空気を 2 l 入れた後に、38°C のインキュベーターに 1 時間入れた。バッグの中の空気をスリーブより外部に導き、試臭した。

### ③ 機器分析

ベンゼン、トルエンなどの炭化水素（単一系）や複数でも特定の化合物を対象とした分析の場合、GC、GC-MS 分析が一般的である。しかし、原油、軽油及び重油などの石油類（複合系）のすべての化合物を含めた濃度として、いわゆる油分濃度として表す場合もある。ここでは、原油、軽油及び重油汚染飼育水は油分濃度としても測定している。

#### a. 赤外分光光度計

石油類による汚染飼育水の油分濃度は、油分濃度計により測定した。原油、軽油及び重油試験原液はそれぞれ 1 l を分液漏斗に入れ、四塩化炭素（油分濃度測定用）50 ml を加えて振とう抽出した。そして、非分散赤外分光光度計（油分濃度計）で測定した。なお、標準物質として、四塩化炭素・OCB 混合標準品を用いた。

#### b. GC 及び GC-MS

石油成分の分離、濃縮：飼育水は、バイアルビン 100 ml に入れ、内部標準物質として、トルエン-d8 ないし 1-オクテンをマイクロシリンジで 0.5 µl 加えた。そして、湯浴中 70°C で 1 時間加熱、ヘッドスペース法で分離し、ガスタイトシリンジを用いて 0.5~1.0 ml を採取し、GC に注入した。一方、コイ、ウナギ肉は、そのホモジネートの 1~2 g に蒸留水懸濁液 200 ml を試料ビン 240 ml に入れて、内部標準物質として、トルエン-d8 ないし 1-オクテン（1000 ppm）をマイクロシリンジで 5 µl 加えた。湯浴中 70°C で 1 時間加熱、ヘッドスペース法で分離し、ガスタイトシリンジを用いて 0.5~1.0 ml を採取し、GC に注入した。臭気成分は、上記のテドラーバッグ内の空気をガスタイトシリンジを用いて 1~2 ml を採取し、GC に注入した。

#### c. 石油成分の定量

GC (Shimadzu 7AG) により測定し、その測定条件は、次のとおりである。

GC カラム；J & W DB-1 0.53 mm I.D.×30 m 膜厚 5 µm, カラム温度；30°C (7 min) -7°C/min -220°C (13 min), キャリアーガス；N<sub>2</sub> (99.999%), 注入口温度；250°C, 注入法；スプリットレス（流速 1.5 または 2 ml/min, パージ時間 1.5 min), 測定法；FID, データ処理；Shimadzu クロマトパック C-R6A

#### d. 石油成分の同定

GC (ヒューレットパッカー社製 HP5890J), MS (日本電子 JMS-DX303) により測定した。その測定条

件は、次のとおりである。

GC カラム；J & W DB-1 0.53 mm I.D.×30 m 膜厚 5 µm, カラム温度；30°C (7 min) -7°C/min -220°C (20 min), キャリアーガス；He (99.9999%), 注入口温度；250°C, 注入法；ダイレクト（流速；10 ml/min), GC/MS インタフェース；セパレーター（追加ガス；20 ml/min., 温度 280°C), イオン源温度；250°C, 測定法；スキャン法（イオン化電圧 70 eV (EI)), データ処理；JMA-DA5100

### ④ 結果

#### a. 石油類、炭化水素の濃度と官能試験結果

炭化水素：コイをトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼンを添加して、24 時間飼育した。トルエン、トリメチルベンゼンそれぞれの飼育水濃度、肉中濃度と試臭試験、試食試験及びバッグ気中濃度とバッグ内臭気試験の結果を表 II. 6.7 に示した。

トルエン、トリメチルベンゼンの試食試験による油味臭のみられた検知限界肉中濃度は、それぞれ 36.3 µg/g, 73.3 µg/g であり、そのときの飼育水濃度はそれぞれ 4.9 mg/l, 2.0 mg/l であった。トルエンの臭気試験による検知限界気中濃度は 8.0 ml/m<sup>3</sup> であり、トリメチルベンゼンでは 9.4 ml/m<sup>3</sup> であった。純トルエン、純トリメチルベンゼンの臭覚閾値がそれぞれ 0.31 ppm, 0.12 ppm であることから考えるとやや高い結果といえる。これは油臭に魚の臭いが加わっており判別に高い濃度が必要なためと考える。オクタノール/水分係数の高いトリメチルベンゼンはトルエンより濃縮率が高いことが認められた。また、パラフィン類のヘプタンは濃縮率はほぼトリメチルベンゼン程度であり、試食による感知濃度が 1,115 µg/g と高く、油臭に対する寄与は小さいと考えられる。

石油類：コイを軽油、A 重油、アラビアンライト原油試験原液を添加した飼育水で 24 時間飼育した。軽油、重油、原油それぞれの飼育水濃度と試臭試験、試食試験及びバッグ臭気試験の結果を表 II. 6.7 に示した。

石油類は多成分の化合物で構成されており、さらに個々の石油成分の割合は水中、生物中、気中でそれぞれ異なっている。油分濃度として全体の濃度を測定することは便宜的な方法であり、油分の標準物質として重油ないしは OCB 標準液（イソオクタン・ヘキサデカン・ベンゼン混合液）が用いられている。しかし、低沸点化合物を対象とした標準物質は定められてない。候補として、ガソリンや複数の低沸点化合物混合液などが考えられるが、ここでは OCB 標準液を用いている。それによると、軽油、重油、原油の試食試験による検知限界のみられたときの飼育水油分濃度がそれぞれ 0.8 mg/l, 3.0 mg/l, 0.4 mg/l に相当した。一方、着臭試験による検知限界のみられたときはそれぞれ約 0.9 mg/l, 3.0 mg/l, 0.8 mg/l に相当した。油臭魚が問題となるのは試食によってで

表 II.6.7 石油成分飼育コイを用いた分析及び官能試験 (A 単一系, B 複合系)  
(緒方・藤沢, 1991 による)

区 分	飼育水 濃度 (mg/l)	肉中濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	試臭 試験	試食 試験	バッグ気中 濃度 ( $\text{ml/m}^3$ )	バッグ臭気 試験	
A	トルエン	2.8	16.9	—	—	3.9	—
		3.5	22.6	—	—	5.1	—
		→4.9	36.3	—	*	8.0	**
		8.4	47.7	—	***	14.1	***
	1,2,4- トリメチル ベンゼン	1.3	36.3	—	—	7.5	—
	→2.0	56.4	*	*	9.4	*	
	3.3	93.9	***	***	13.1	**	
同上肉 添加		96.1	—	**	13.1	***	
ヘプタン 添加		450	—	—		**	
		1125	—	*			
B	原油	0.5	—	—	—	—	
		→0.8	—	—	**	—	—
		0.9	—	—	**	—	*
軽油	1.3	—	—	—	—	—	
	→0.3	—	—	***	—	**	
A 重油	0.2	—	—	—	—	—	
	→0.4	—	—	**	—	—	
	0.8	—	—	***	—	***	

→: 着臭限界濃度 \* : <0.05 \*\* : <0.01 \*\*\* : <0.001

あるが, 試臭ではやや感度の低い成績が得られた。官能試験と異臭物質濃度との整合性を得るため, バッグを用いる測定法の基準化(試料重量およびバッグの容量の設

定)が必要と考える。

b. 石油類中の石油成分の同定及び定量

石油類中の石油成分の同定は, GC-MS および TIC 保

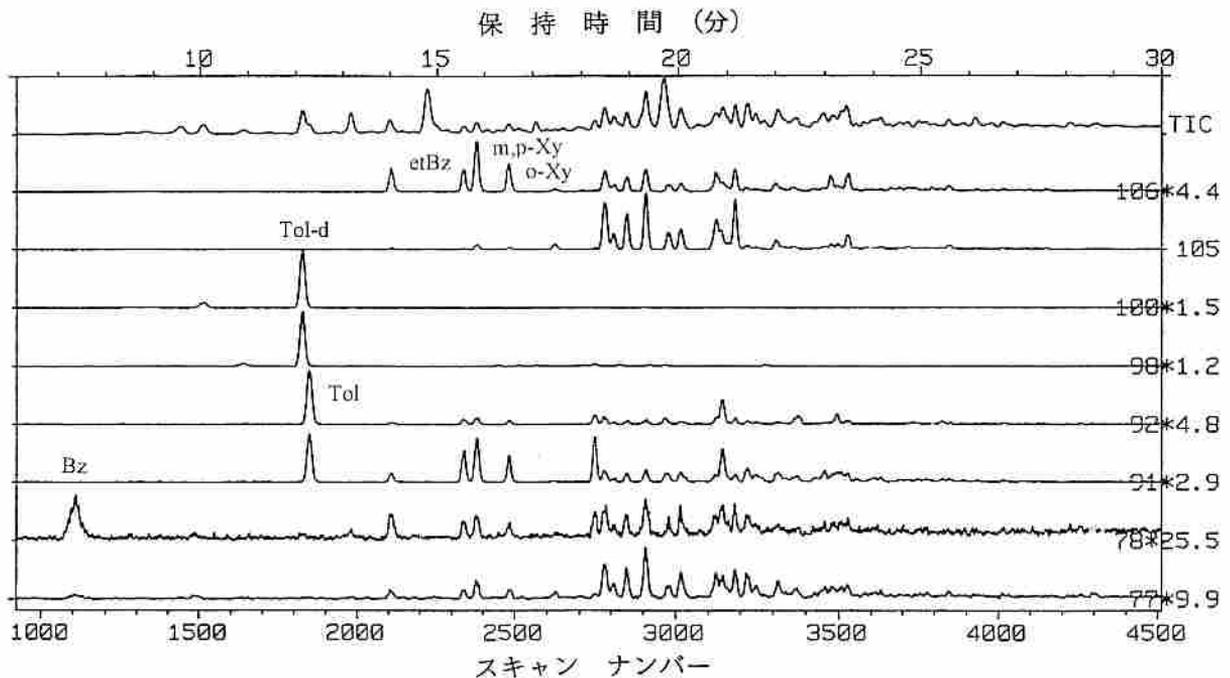


図 II.6.11 原油汚染水飼育魚の肉のヘッドスペースガスより検出された石油成分のマスククロマトグラム  
Bz: ベンゼン, Tol-d: トルエン-d8 (重水素 8 個), Tol: トルエン, etBz: エチルベンゼン, m,p-Xy: m,p-キシレン, o-Xy: o-キシレン, TIC: トータルイオンクロマトグラム

持比により、定量は、GC-FID により行われた。軽油、重油、原油飼育水を用い、ヘッドスペース法によりその気相を採取し、GC-MS による石油成分の同定を行った。図 II.6.11 には、原油汚染水飼育コイ肉のヘッドスペースガスより検出された石油成分のマスクロマトグラム (Mass Chromatogram) の質量77, 78, 91, 92, 98, 100, 105, 106及びTICを示した。マスクロマトグラム (MC) のライブラリー及び標準物質のMCより、芳香族炭化水素は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*o*-,*m*-,*p*-キシレン、*n*-プロピルベンゼン、*o*-,*p*-,*m*-エチルトルエン、1,3,5-,1,2,4-,1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、パラフィン系炭化水素は、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、ナフテン系炭化水素はシクロヘキサンを確認した。

原油汚染飼育水、原油汚染水飼育コイ肉からのヘッドスペースガス及びテドラーバッグ内コイ肉からの揮発成分のガスクロマトグラムを図 II.6.12 に示したが、軽油、重油、原油それぞれについて、飼育水、汚染コイ肉中の同定された炭化水素の定量を行なった。オクタノール/水分係数 (対数) と飼育水からコイ肉への濃縮率との関係には直線関係が認められ、軽油、A 重油による石油成分の濃縮率の差異はない結果が得られた。

### (3) 固相マイクロ抽出法による水、大気中の揮発性物質の迅速分析

石油製品のヘッドスペース法による分析例及び固相マイクロ抽出 (SPME) 法を用いた揮発性成分の迅速分析法等の検討 (剣持他, 1997.) について紹介する。

#### ① 分析方法

##### a. 内部標準物質

ベンゼン-d<sub>6</sub>, トルエン-d<sub>8</sub>, 1,2-ジクロロエタン-d<sub>4</sub> 等の重水素置換体標準品は、CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES 社 (CIL) 製を使用した。

##### b. SPME ファイバー

スベルコ社製を使用した。固相材は、PDMS ポリジメチルシリコサン (メチルシリコン) (100 μm Polydimethylsiloxane), PDMS/DVB ポリジメチルシリコサン/スチレンジビニルベンゼンポラスポリマー (65 μm Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene), Poly-acrylate ポリアクリレート (85 μm), Carbowax/DVB ポリエチレングリコール/スチレンジビニルベンゼンポラスポリマー (65 μm Carbowax/Divinylbenzene) が使用された。

##### c. ヘッドスペース法による各種石油製品の分析

各種石油製品は、その 0.001 g から 0.1 g を 20 ml のバイアル瓶に採取して密封した後、内部標準液 8 μl (ベンゼン-d<sub>6</sub>, トルエン-d<sub>8</sub>, 1,2-ジクロロエタン-d<sub>4</sub> の各々 25 μg/ml メタノール溶液) を添加し、60°C で 50

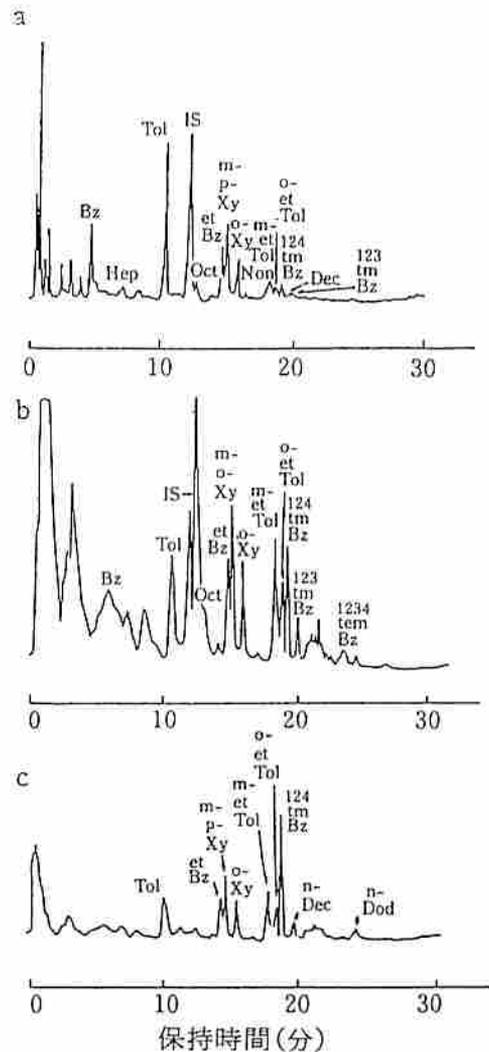


図 II.6.12 原油汚染水(a)、原油汚染水飼育コイ肉ホモジネート(b)からのヘッドスペースガス及びテドラーバッグ内コイ肉(c)からの揮発成分のガスクロマトグラム (緒方・藤沢, 1991による)  
Bz: ベンゼン, Hep: ヘプタン, Tol: トルエン, Xy: キシレン, Oct: オクタン, etBz: エチルベンゼン, etTol: エチルトルエン, tmBz: トリメチルベンゼン, Dec: デカン, Dod: ドデカン, temBz: テトラメチルベンゼン, n: ノルマル, o: オルト, m: メタ, p: パラ, IS: 内部標準物質 (1-オクテン)

分間加熱した後、ヘッドスペースガスは、その 0.001~0.1 ml を GC に注入した。

##### d. SPME 法・SPME (浸漬法) 法による分析

SPME 法による水質試料の分析: 重油 1 g を 250 ml の分液漏斗に採取し、ミネラルウォーターまたは 3% 塩化ナトリウム溶液 200 ml を添加し、1 時間振とうした。静置後、水層をガラス繊維ろ紙でろ過し、試料水とした。試料水は、その 15 ml を 20 ml のバイアル瓶に採取して、10% 相当の塩化ナトリウムを添加して密封した後、内部標準液 (ベンゼン-d<sub>6</sub>, トルエン-d<sub>8</sub>, 1,2-ジクロロ

エタン-d4 各々 10 µg/ml メタノール溶液) 2 µl を添加した。SPME ファイバーをヘッドスペース空間に挿入し、60°C で50分間吸着させた後、ファイバーを GC に注入した。

e. SPME 法による大気試料の分析

漂着油 (C 重油) 回収ドラム缶付近の大気試料を採血用バイアルに採取し、内部標準液 10 µl を添加し、ファイバーをバイアル中に挿入し、45°C で50分間加熱しながら試料を吸着し、GC に注入した。

f. SPME 法 (浸漬法) による水質試料の分析

試料水 15 ml を 20 ml のバイアル瓶に採取し、10% 相当の塩化ナトリウム及び磁気回転子を入れて密封した後、内部標準液 10 µl を添加し、ファイバーを試料中に浸漬し、回転子を回転させながら常温で50分間吸着させた。ファイバーを GC に注入した。

② 機器分析

石油成分の定量・同定は、MS (日本電子製 Automass 20又は50), GC (ビュレットパックカード社製 HP5890 シリーズ II) により測定された。その測定条件は、次のとおりである。

GC カラム; スベルコ社製 Vocol 0.32 mmI.D.×60 m 膜厚; 3 µm, カラム温度; 20°C (2 min) - 15°C/min- 210°C (13 min), キャリアーガス; He (99.9999%), 注入口温度; 250°C, 注入法; スプリットレス (流速: 1.5または 2 ml/min, バージ時間 1.5 min), GC/MS インタフェース; ダイレクトカップリング (温度: 210°C), イオン源温度; 210°C, 測定法; スキャン法

(イオン化電圧 70eV (EI))

③ 結果

a. ヘッドスペース法を用いた各種石油製品中の揮発性成分の分析

各種石油製品中のマスキロマトグラムパターンの解析と同定を行い、ガソリンは、トルエン、キシレン、ベンゼン、トリメチルベンゼン、ジエチルベンゼン等のアルキルベンゼン類を主成分とし、炭素数 (C) 5 から C8 の直鎖脂肪族炭化水素 (n-パラフィン) 類、側鎖を持つパラフィン類及び不飽和のパラフィン類を含んでいた。灯油は C9 から C11 の n-パラフィン類が検出され、キシレン等のアルキルベンゼン類も含有していた。軽油は C10 から C13 の n-パラフィン類を主成分とし、アルキルベンゼン類の含有量は小さかった。重油類は C7 以上の n-パラフィン類が検出されるとともに、多数のアルキルベンゼン類 (n-パラフィン と保持時間が一致ピーク群) が比較的多量に検出され、特に B 重油及び C 重油でこの傾向が強かった。なお、分析に用いたヘッドスペース加熱温度が 60°C であること、また、重油類は不揮発性成分が多く揮発性成分を吸着しやすいことから、ヘッドスペース法では C13 以後に 検出される物質の感度が急激に低下した (図 II.6.13)。

b. SPME 法を用いた水中及び大気中の揮発性成分の分析

水中及び大気中の揮発性成分の SPME 法による分析が検討された。固相材では PDMS/DVB が最も感度がよく、トルエン-d8 でヘッドスペース法の約20倍の感度

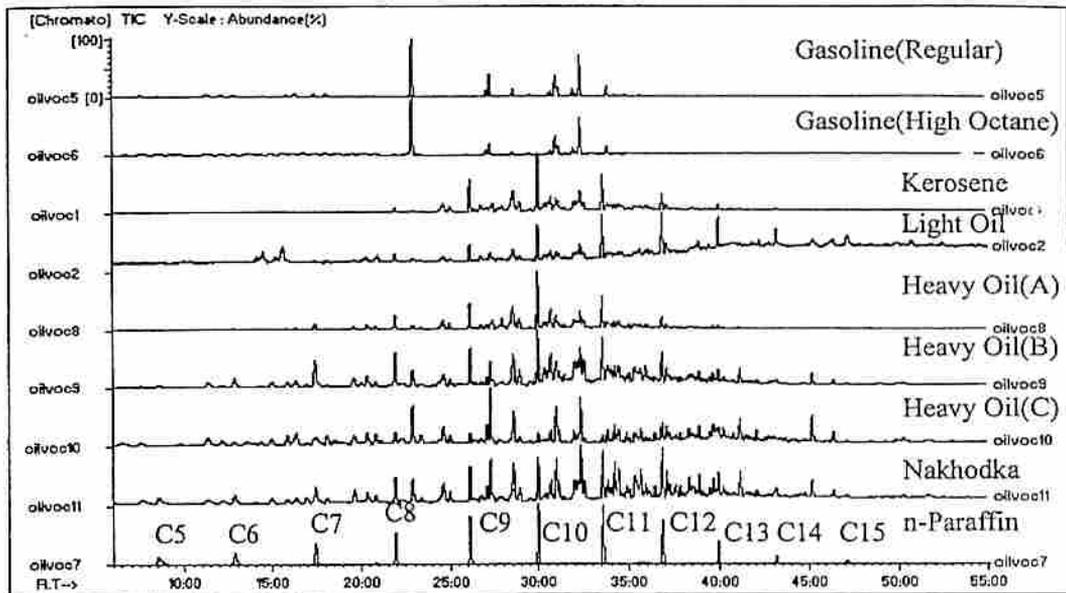


図 II.6.13 油種別のヘッドスペースガス中の低沸点化合物のマスキロマトグラム (剣持他, 1997 による)  
Gasoline: ガソリン, Kerosene: 灯油, Light Oil: 軽油, Heavy Oil: 重油, Nakhodka: ナホトカ号重油, n-Paraffin: パラフィン系炭化水素標準品

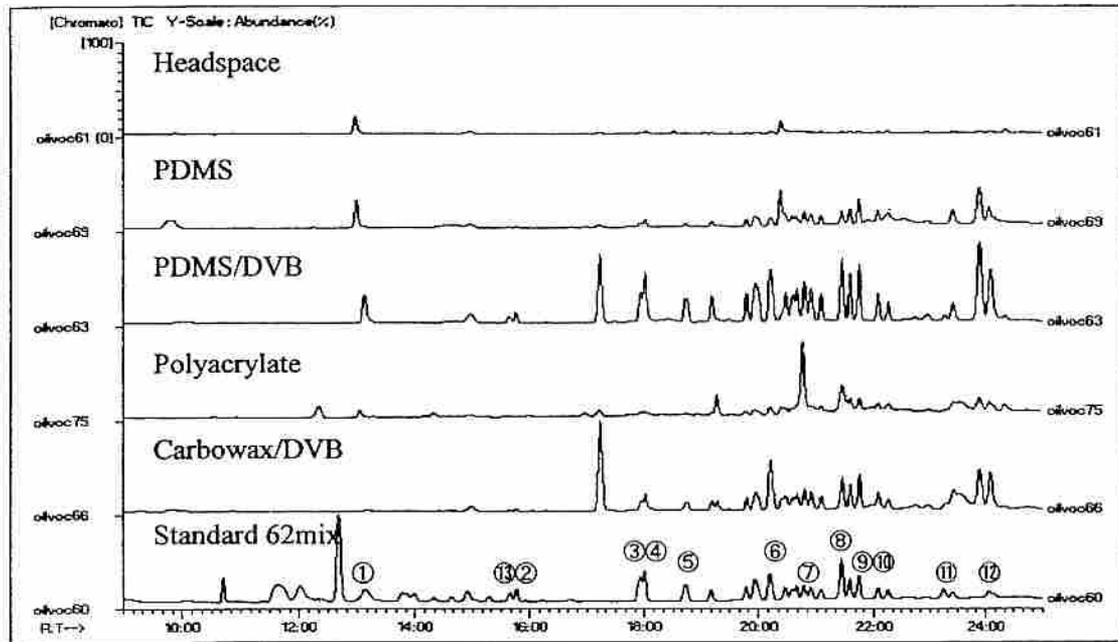


図 II.6.14 各種固相を用いた SPME/ヘッドスペース法による水中の石油成分のマスキングクロマトグラム (劍持他, 1997 による)  
 Headspace: ヘッドスペース, PDMS: ポリジメチルシリコサン (メチルシリコン), PDMS/DVB: ポリジメチルシリコサン/スチレンジビニルベンゼンポラスポリマー, Polyacrylate: ポリアクリレート, Carbowax/DVB: ポリエチレングリコール/スチレンジビニルベンゼンポラスポリマー, Standard 62 mix: 標準62物質, RT: 保持時間 (分)  
 ①ベンゼン, ②トルエン, ③エチルベンゼン, ④ m,p-キシレン, ⑤ o-キシレン, ⑥1,3,5-トリメチルベンゼン, ⑦1,2,4-トリメチルベンゼン, ⑧1,2,3-トリメチルベンゼン, ⑨1,3-ジエチルベンゼン, ⑩1,4-ジエチルベンゼン, ⑪ m-ジイソプロピルベンゼン, ⑫ p-ジイソプロピルベンゼン

を示した (図 II.6.14)。水中の揮発性成分の分析では、自動化されたバージアンドトラップ装置やヘッドスペースオートサンプラーが用いられる。多量の重油が混入した試料を分析する場合には、測定装置が汚染し、ゴーストピーク等が生じる可能性がある。一方、この SPME 法は、通常のカクロマトグラフに標準装備されているスプリットレス注入口で分析が可能であり、揮発性成分を分析するための専用の注入口や導入装置を必要としない。また、極めて少量の試料で迅速な分析が可能なこと、SPME の固相に吸着された成分のみがカクロマトグラフに導入されるため装置の汚染・損傷が少ない利点がある。さらに、簡便で迅速な測定が可能なことから緊急時の分析に有効である。ただし、浸漬法による SPME 法の感度は、ヘッドスペース法の感度と大差なかったが、水分の影響でピーク分離が悪化すること、更に重油が SPME ファイバーに付着して妨害する欠点が認められた。

### 引用文献

Boylan, D. B. and B. W. Tripp, 1971. Determination of Hydrocarbons in Seawater Extracts of Crude Oil and Oil Fraction. *Nature*, 230, 5, 44-47.  
 Connell, D. W., 1974. A Kerosene-Like Taint in the Sea Mullet, *Mugil cephalus* (Linnaeus), I. Composition and Environmental Occurrence of the Tainting Substance,

*Aust. J. Mar. Freshwat. Res.*, 25, 7-24.  
 船坂 渡・池川信夫, 1967. 最新ガスクロマトグラフィー, 基礎と応用, I 基礎編, 化学同人, 314 pp.  
 船坂 渡・池川信夫, 1967. 最新ガスクロマトグラフィー, 基礎と応用, II 応用編, 化学同人, 866 pp.  
 船坂 渡・池川信夫, 1971. 最新ガスクロマトグラフィー, 3, 化学同人, 277 pp.  
 Hyver, K. J. and P. Sandra, 1989. キャピラリーガスクロマトグラフィー (細川秀治訳, 1990.), 第3版, 横河電気株式会社, 289 pp.  
 Intergovernmental Oceanographic Commission, 1984. Manuals and Guides 13, Manual for Monitoring Oil and Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches, Procedures for the Petroleum Component of IOC Marine Pollution Monitoring System (MARPOLMON-P), UNESCO, pp. 35.  
 加藤龍夫, 1975. 大気汚染物質のガスクロマトグラフ技術, 三共出版, pp. 398.  
 加藤龍夫, 1985. 臭気物質の機器測定. 水質汚濁研究, 8(11), 721-728.  
 環境化学研究会, 1994. 新しい排水基準とその分析法, 環境庁水質保全局水質規制課, pp. 739.  
 劍持堅志・萩野泰夫・松永和義・森 忠繁・緒方正名, 1997. 油汚染時における化学成分のスクリーニング分析. 環境化学, 7(3), 561-576.  
 環境庁水質保全局水質管理課, 1998. 外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物)  
 McAuliffe, C., 1966. Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and hydrocarbons.

- J. Phycol. Chem.*, **70**(4), 1267-1275.
- Miller, M. M., S. P. Wasilk, G. Huang, W. Shlu and D. Mackay, 1985. Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(6), 522-529.
- 日本化学会, 1977. 化学便覧応用編, 改訂2版, 丸善, pp. 1916.
- 日本化学会, 1978. 炭化水素, 丸善, pp. 311.
- 日本海洋学会, 1979. 海洋環境調査法, 恒星社厚生閣, pp. 665.
- 日本海洋学会, 1986. 沿岸環境調査マニュアル, 底質・生物編, 恒星社厚生閣, pp. 266.
- 日本海洋学会, 1990. 沿岸環境調査マニュアルII, 水質・微生物編, 恒星社厚生閣, pp. 386.
- 日本水道協会, 1995. 上水試験方法 (1993年版), 第3版, 厚生省生活衛生局水道環境部, pp. 795.
- 日本水道協会, 1995. 上水試験方法解説編 (1993年版), 第3版, 日本水道協会, pp. 687.
- 日本分析化学会, 1997. キャピラリーガスクロマトグラフィー, 朝倉書店, pp. 159.
- 緒方正名・三宅与志雄, 1970. 異臭魚に含まれる異臭物質 (第1報), 異臭物質の同定. 日本公衛誌, **17**(14), 1125-1130.
- 緒方正名・朝倉悦子, 1973. 二硫化炭素抽出液のガスクロマトグラフによる石油工場廃水油分の定量. 医学と生物学, **86**(1), 5-8.
- Ogata, M. and T. Ogura, 1974. Petroleum compounds and objectionable malodorous Substances in fish flesh polluted by boiler fuel oil. *Water Res.*, **10**, 408-412.
- 緒方正名・藤沢邦康, 1991. 石油系化合物, 魚貝類の生息環境と着臭, 水産学シリーズ77, 日本水産学会, 29-40.
- 緒方正名・藤沢邦康, 1991. 石油による海洋汚染と環境及び生物モニタリング, 水産研究叢書41, 日本水産資源保護協会, pp. 104.
- 緒方正名・藤沢邦康, 1999. 石油汚染の海洋生物への影響評価及び石油除去作業者の傷害と対策. 日本海水学会誌, **53**(2), 84-94.
- 土屋利一, 1974. GC-MS とその応用, 講談社, pp. 304.
- Teranishi, R., I. Hornstein, P. Issenberg, and E. L. Wick, 1971. フレーバー研究法その原理と方法 (杉浦 博・小林彰夫共訳, 1974.), 南江堂, pp. 285.
- 上原益夫, 1980. 石油学入門, 日刊工業新聞社, pp. 289.

< 藤沢 邦康 >

## 6.2.2 高沸点成分 (n-アルカン, 多環芳香族炭化水素類 (PAHs), 有機硫黄化合物)

本稿では石油中高沸点化合物の代表的成分として流出油事故においてしばしば問題となる成分 (n-アルカン, 多環芳香族炭化水素類および有機硫黄化合物) を取り上げ, 水質, 底質および生物試料における分析方法について述べる。

### 1) 高沸点成分の定義

高沸点成分の明確な定義はないが, 常温で揮発性の高い物質に比較して沸点が高く, 揮発性の乏しい炭素鎖10 (以後 C<sub>10</sub> と記載する) 以上の n-アルカン, 2環以上の多環芳香族化合物, 有機硫黄化合物, 含窒素化合物など多くの成分が含まれる。しかし, ここでは, 石油の主成分である n-アルカン (C<sub>10</sub> 以上), 水生生物や人の健康に有害性が指摘されている多環芳香族炭化水素類及び重油中に多量に含有される有機硫黄化合物も対象物質とする。

### 2) 分析法の原理

水質試料はヘキサンで抽出後, シリカゲルカートリッジカラムを用いて精製した後に濃縮して試料溶液とする。底質試料および生物試料はアルカリ分解により中性脂肪をけん化した後に, 不けん化物を抽出する。抽出物を5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し, 定容して試料溶液とする。これら前処理により調整された試料をガスクロマトグラフ (GC), ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) および高速液体クロマトグラフ (HPLC) などの機器分析により分離, 定量するが, その分析の流れは図 II.6.15 のようにまとめられる。

石油成分の分離・定量には, 一般的には FID 検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID), 蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフ (HPLC), ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) が用いられ, 各成分毎に測定される。また, 精製, 濃縮した抽出物の蛍光強度を蛍光光度計で測定すれば, 水中油分の項で述べたように, 底質および生物中の流出油に由来する油分を各成分としてではなく総量として測定することができる。

定量する機器の選択には, 緊急性, 感度及び選択性等を考慮する必要がある。GC-FID 及び HPLC 法では, それぞれ, n-アルカン以外の妨害物を定量する危険性があることおよび定量限界が高いことなどが短所であると考えられる。一方, GC-MS による分析は, 検出器の選択性が高く, 分離した成分の同定が可能である。したがって, 分析妨害物による誤差が小さく, さらに, 定量限界も低いので, 前2者の方法に比較すると多くの長所を有する。さらに, 試料に含まれる多成分の同時一斉分析が可能で, 分析業務を効率的に行うことができる。以上のような理由により, ここでは, ナホトカ号油流出事故調査において環境庁環境保健部環境安全課 (1998) が中心となって開発したガスクロマトグラフ質量分析装置による (GC-MS) 同時一斉分析法を中心に記述する。

### 3) 分析方法

本方法は, 環境庁環境保健部環境安全課 (1998) により報告されている方法を参考にし, 部分的に改変した分析方法である。分析の流れは図 II.6.15 に示されているが, 水質試料はヘキサンで抽出後, シリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップした後に GC-MS (SIM) で分離・定量する。底質試料および生物試料は 1N KOH/エタノール溶液を用いた加熱還流してアルカリ分解を行った後に n-ヘキサンで高沸点成分を抽出する。抽出物を濃縮した後に, 5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ, 濃縮, 定容して試料溶液を調整する。水質試料と同様に GC-MS (SIM) で定量する。(1) 抽出 (注1は「4)の分析方法の解説」における項目を示す。)

#### ① 水質試料

試料 1 l を 2 l の分液ロートに採取し, 採水瓶 (ガラス製) をアセトンを用いて数回洗浄し (アセトン総容量 50 ml), 得られたアセトン洗液を分液ロート内の試料水に合わせる (注3)。n-ヘキサン 100 ml を加えて約10分間振とう抽出し, 十分静置して n-ヘキサン層を採取する。水層は n-ヘキサン 50 ml を用いて振とう抽出操作を更に1回繰り返す, 得られた n-ヘキサン抽出液は 200 ml のトールビーカーに合わせ, 無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後, 200 ml のナス型フラスコに移して, ロータリーエバポレータを用いて 30°C で約 2 ml

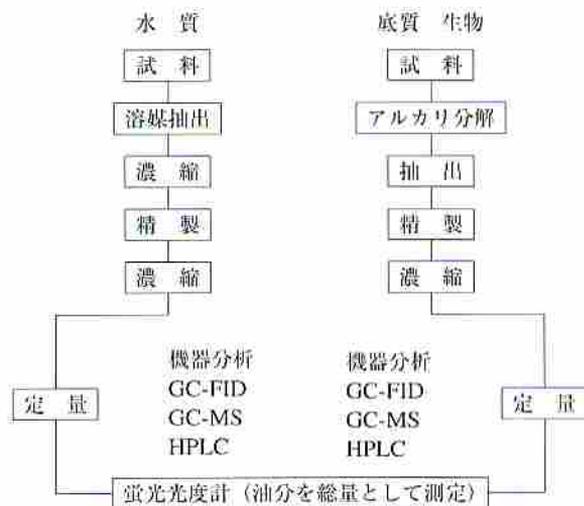


図 II.6.15 高沸点化合物の分析フローチャート

まで減圧濃縮する（注4）。

## ② 底質及び生物試料

試料 20 g を 200 ml のナス型フラスコに採取し（注5），1N KOH/エタノール溶液 50 ml を加えた後，還流冷却管を装着して湯浴（80°C）中で1時間アルカリ分解する（注6）。分解終了後，還流冷却を継続しながらナス型フラスコを室温まで冷却し，冷却管上部から n-ヘキサン 50 ml を加える（注7）。得られた分解抽出液は，ガラス繊維ろ紙（GF/A）を用いて減圧ろ過する。ナス型フラスコ内の残渣は，エタノール/n-ヘキサン混液（1:1）20 ml および n-ヘキサン 30 ml を用いてろ過装置に洗い込んでろ過する（注8）。ろ液を少量の n-ヘキサンを用いて，300 ml の分液ロートに移し，精製水 50 ml 加えた後，10分間振とう抽出し，2層に別れるまで充分静置する。生物試料の場合は，減圧ろ過操作を省略し，分解液をエタノール/n-ヘキサン混液（1:1）20 ml を用いて 300 ml の分液ロートに移して，50 ml の精製水を加えて振とう抽出する。（注9）。

n-ヘキサン層は 300 ml の分液ロートに移し，分解抽出液は，n-ヘキサン 50 ml を用いて再度振とう抽出し，得られた n-ヘキサン抽出液は，先の n-ヘキサン抽出液と合わせ，精製水 50 ml を加えて，穏やかに振とうして洗浄する（注10）。n-ヘキサン層は，再度精製水 25 ml を用いて穏やかに洗浄した後，200 ml のトルビーカーに移し，無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後，200 ml のナス型フラスコに移して，ロータリーエバポレータを用いて 30°C で約 3 ml まで減圧濃縮する（注4）。

## (2) 精製

### ① 水質試料（注11）

図 II. 6.16 に概要を示したが，水質試料はディスポーザブルシリカゲルカートリッジカラムを用いて精製する。予め n-ヘキサン 10 ml で洗浄したシリカゲルカートリッジカラムに 10 ml のスピッツ型試験管をセットした後，試料液をカラムに負荷し，液面をカラムベッドまで下げてから，少量の 1%アセトン/n-ヘキサン混液で数回濃縮容器及び注射筒の壁面を洗いながら試料をカラムに負荷し，1%アセトン/n-ヘキサン混液 10ml（洗液も含めて 1%アセトン/n-ヘキサン混液の総量が 10 ml）を用いて分析対象物質を溶出する。溶出液は窒素ガスを吹き付けて 1 ml 以下まで濃縮し（注4），定量用内部標準物質溶液（ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>: 20 µg/ml）を正確に 5 µl 加えた後，n-ヘキサンを用いて 1 ml とする。

### ② 底質及び生物試料（注11）

シリカゲルカラム（5%含水シリカゲル 5 g）に 50 ml のナス型フラスコをセットした後，液面をカラムベッドまで下げてから，少量の n-ヘキサンで数回濃縮容器およびカラムの壁面を洗いながら試料液をカラムに

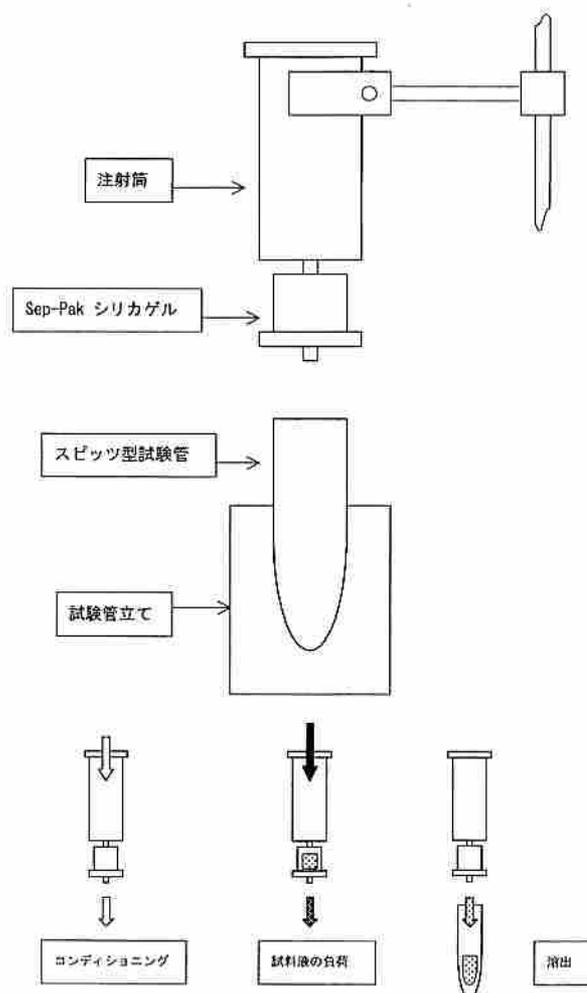


図 II. 6.16 水質試料のシリカゲルカートリッジカラムによる精製方法

負荷する。少量の n-ヘキサン（洗液も含めて約 15 ml）で目的成分を溶出させる。この n-ヘキサンで溶離する第 1 画分には n-アルカン類が含まれる。受器を 100 ml のナスフラスコに交換し，1%アセトン含有 n-ヘキサン 100 ml で溶離する成分を第 2 画分として分取する。この画分には，多環芳香族炭化水素類および有機硫黄化合物が含まれる。

溶出液は，ロータリーエバポレータを用いて 30°C で約 3 ml まで減圧濃縮し，定量用内部標準物質溶液（20 µg/ml）を正確に 5 µl 加えた後，n-ヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し，窒素ガスを吹き付けて 1 ml まで濃縮する（注12）。

### (3) 空試料液の調製

試料と同量の精製水を用いて試料と同様な操作をして得た試料液を空試験用試験溶液とする。

### (4) 標準液の調製（注1）

測定対象成分の標準物質 10 mg を個別に正確に秤量し，それぞれ少量のベンゼンに溶解した後，n-ヘキサン

を加えて正確に 100 ml とし、100 µg/ml の標準物質原液とする。個々の原液から 10 ml を分取して合わせ、n-ヘキサンで正確に 100 ml とし、10 µg/ml の混合標準物質溶液を調製する。

定量用内部標準物質（ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>）10 mg を正確に秤量し、少量のベンゼンに溶解した後、n-ヘキサンを加えて正確に 100 ml とし、100 µg/ml の定量用内部標準物質の原液を調製する。

10 µg/ml の混合標準物質溶液を分取・希釈して数濃度の標準溶液（0.01～1.0 µg/ml）を作成する。この標準物質希釈溶液に定量用内部標準物質をその濃度が 0.1 µg/ml になるように添加する。

この標準物質溶液を GC-MS（SIM）を用いて分析し、測定対象成分の標準物質および定量用内部標準物質の濃度比およびピーク面積比の関係から検量線を作成する。検量線の具体例を図 II. 6.17 に示した。

(5) GC-MS の測定条件

使用カラム：キャピラリーカラム

液相：5 %フェニルメチルシリコン（J & W 社 DB-5MS）

膜厚：0.25 µm 長さ、内径：30 m × 0.25 mm

カラム温度：50°C（2分）～7°C/分～310°C（10分）

注入法：スプリットレス法 注入口温度：270°C

流速：1 ml/min 線速度：36 cm/sec パージ

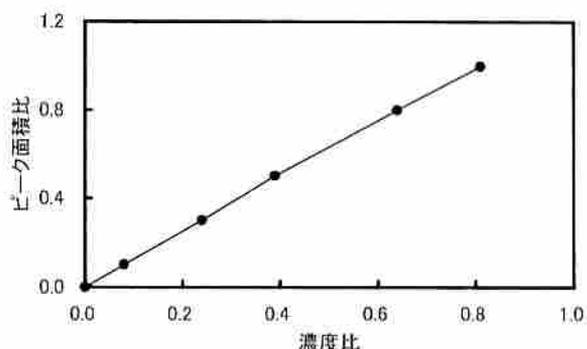


図 II. 6.17 多環芳香族化合物の検量線の例

開始時間：1.5分

インタフェース部：ダイレクトカップリング（240°C）

イオン化条件：EI 法 イオン源温度：210°C イオン化電圧：70eV（EI）

モニターイオン：測定法（SIM 法）

対象物質の分子量およびモニターイオン：表 II. 6.8 および II. 6.9 に示したモニターイオンを用いる。

(6) 検量線の作成方法

(4)標準溶液の調製の項で述べた標準物質溶液の 2 µl を GC-MS に注入して分析し、各物質のピーク面積を測定する。測定対象成分の標準物質と定量用内部標準物質との濃度比（X 軸）およびピーク面積比（Y 軸）の関係から検量線を作成する。検量線の具体例を図 II. 6.17 に

表 II. 6.8 n-アルカンのモニターイオン

No.	対象物質	CAS 番号	分子量	モニターイオン (m/Z)
1	n-Decane (C10)	124-18-5	142.28	57.1 <u>71.1</u> 85.1
2	n-Undecane (C11)	1120-21-4	156.31	57.1 <u>71.1</u> 85.1
3	n-Dodecane (C12)	112-40-3	170.33	57.1 <u>71.1</u> 85.1
4	n-Tridecane (C13)	629-50-5	184.36	57.1 <u>71.1</u> 85.1
5	n-Tetradecane (C14)	629-59-4	198.39	57.1 <u>71.1</u> 85.1
6	n-Pentadecane (C15)	629-62-9	212.41	57.1 <u>71.1</u> 85.1
7	n-Hexadecane (C16)	544-76-3	226.44	57.1 <u>71.1</u> 85.1
8	n-Heptadecane (C17)	629-78-7	240.47	57.1 <u>71.1</u> 85.1
9	n-Octadecane (C18)	593-45-3	254.49	57.1 <u>71.1</u> 85.1
10	n-Nonadecane (C19)	629-92-5	268.52	57.1 <u>71.1</u> 85.1
11	n-Eicosane (C20)	112-95-8	282.55	57.1 <u>71.1</u> 85.1
12	n-Heneicosane (C21)	629-94-7	296.57	57.1 <u>71.1</u> 85.1
13	n-Docosane (C22)	629-97-0	310.60	57.1 <u>71.1</u> 85.1
14	n-Tricosane (C23)	638-67-5	324.63	57.1 <u>71.1</u> 85.1
15	n-Tetracosane (C24)	646-31-1	338.65	57.1 <u>71.1</u> 85.1
16	n-Pentacosane (C25)	629-99-2	352.68	57.1 <u>71.1</u> 85.1
17	n-Hexacosane (C26)	630-01-3	366.71	57.1 <u>71.1</u> 85.1
18	n-Heptacosane (C27)	593-49-7	380.73	57.1 <u>71.1</u> 85.1
19	n-Octacosane (C28)	630-02-4	394.76	57.1 <u>71.1</u> 85.1
20	n-Nonacosane (C29)	630-03-5	408.79	57.1 <u>71.1</u> 85.1
21	n-Triacontane (C30)	638-68-6	422.81	57.1 <u>71.1</u> 85.1
22	n-Hentriacontane (C31)	630-04-6	436.84	57.1 <u>71.1</u> 85.1
23	n-Dotriacontane (C32)	544-85-4	450.87	57.1 <u>71.1</u> 85.1

下線部の質量数のイオンを用いて定量する。

表 II. 6.9 多環芳香族炭化水素類及び含硫黄化合物のモニターイオン

No.	対象物質	CAS 番号	分子量	モニターイオン (m/Z)
1	Naphthalene	91-20-3	128	<u>128</u> 102
2	1-Benzothiophene	95-15-8	134	<u>134</u> 89
3	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	<u>142</u> 115
4	1-Methylnaphthalene	90-12-0	142	<u>142</u> 115
5	Acenaphthylene	208-96-8	152	<u>152</u> 76
6	1,2-Dimethylnaphthalene	573-98-8	156	<u>156</u> 141
7	Acenaphthene	83-32-9	154	<u>153</u> 154
8	Fluorene	86-73-7	166	<u>166</u> 165
9	Hexachlorobenzene- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (内標)	118-74-1	290	<u>290</u> 292
10	Dibenzothiophene	132-65-0	184	<u>184</u> 139
11	Phenanthrene	85-01-8	178	<u>178</u> 152
12	Anthracene	120-12-7	178	<u>178</u> 152
13	Fluoranthene	206-44-0	202	<u>202</u> 101
14	Pyrene	129-00-0	202	<u>202</u> 101
15	Benzo (a) anthracene	56-55-3	228	<u>228</u> 114
16	Chrysene	218-01-9	228	<u>228</u> 114
17	Benzo (b) fluoranthene	205-99-2	252	<u>252</u> 126
18	Benzo (k) fluoranthene	207-08-92	252	<u>252</u> 126
19	Benzo (a) pyrene	50-32-8	252	<u>252</u> 126
20	Indeno (1,2,3-cd) pyrene	193-39-5	276	<u>276</u> 138
21	Dibenz (a,h) anthracene	53-70-3	278	<u>278</u> 139
22	Benzo (ghi) perylene	191-24-2	276	<u>276</u> 138

下線部の質量数のイオンを用いて定量する。

示した。

#### (7) 定量方法

試料液を 2  $\mu$ l を GC/MS に注入し、得られた各物質の示すピーク面積と内部標準物質のピーク面積値の比から検量線により定量する。

#### (8) 濃度の計算方法

図 II. 6.17 に示した検量線から相対検度係数 (検量線の傾き) RF を (6.1) 式に従って求める。

$$RF = (As/Ais) \times (Cis/Cs) \quad (6.1)$$

ここで, As: 分析対象標準物質のレスポンス (ピーク面積, 高さ, カウントなど)

Ais: 定量用内部標準物質のレスポンス (ピーク面積, 高さ, カウントなど)

Cs: 分析対象標準物質の検量線用試験液中濃度

Cis: 定量用内部標準物質の検量線用試験液中濃度

計算した RF 値の妥当性は作成した検量線の直線性からの判断できるが, 最低 5 点の濃度レベルで求め, その変動係数が 10% 以下であれば 5 測定値の平均値が一般的に採用される。

分析試料溶液中の分析対象物質濃度 (C) は (6.2) 式, また, 試料中濃度は (6.3) 式により計算できる。

$$C = (As/Ais) \times (Cis/RF) \quad (6.2)$$

$$\text{試料中濃度} = \text{分析試料溶液中濃度} \times (\text{最終液量} / \text{試料量}) \quad (6.3)$$

#### (9) 定量下限

海水を 1 l を使用した場合, 定量下限は n-アルカンで 10 ng/l, 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) で 3 ng/l, 有機硫黄化合物で 16~40 ng/l, 底質および生物試料を 20 g 使用した場合, n-アルカンで 2  $\mu$ g/kg, 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) で 0.2  $\mu$ g/kg, 有機硫黄化合物で 0.3~2  $\mu$ g/kg となる。

#### (10) 試薬・器具

##### ① 標準物質

n-アルカン: GL サイエンス社製

ベンゾチオフェンおよびジベンゾチオフェン: 東京化成製

1-メチルナフタレンおよび 2-メチルナフタレン: 和光純薬工業製

多環芳香族化合物混合標準液 (16種): Accustandard Inc. 関東化学製

ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>8</sub> 等: CAMBRIDGE ISO-TOPE LABORATORIES (CIL) 社製

##### ② 試薬

ヘキサン, アセトン, エタノール, 無水硫酸ナトリウムおよび塩化ナトリウム:

残留農薬分析用を使用する。

水酸化カリウム: 試薬特級を使用する。

精製水: 超純水製造装置による精製水をヘキサンで 2 回洗浄して用いる。

1N KOH/エタノール溶液：

水酸化カリウムを所定量のエタノールを加え、テフロン被覆磁気回転子とマグネチックスターラーを用いて水酸化カリウムを溶解させる。使用時毎に調製する。

シリカゲルカートリッジカラム：

SEP-PAK Plus Silica Cartridges (690 mg) (Waters 社製)

5%含水シリカゲル：

カラムクロマト用シリカゲル (和光純薬社製ワコーゲル C-200) を 130°C で15時間加熱活性化した後、95 g を 300 ml の共栓 (透明摺) 付き三角フラスコに秤量し、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、5 ml のホールピペットを用いて精製水を滴下して含水させ、密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう器で30分間振とうした後、デシケータ (乾燥剤：シリカゲル) 中に15時間以上保存したものを使用する。

密栓してデシケータ中に保存した場合、活性度は1年以上安定である。

シリカゲルカラム：

ガラスフィルター付きガラスカラム (10 mm φ) に n-ヘキサン 5 ml を満たした後、5 g の 5%含水シリカ

ゲルを投入し、直ちに n-ヘキサンをカラム上端まで満たす。密栓してカラムを転倒させながら十分に攪拌した後、カラムを静置してシリカゲルを自然沈降させる。

気泡が生じた場合には、再度攪拌して気泡を除く。n-ヘキサンの液面を下げた後、カラムの壁面を n-ヘキサンで洗浄する。n-ヘキサンを 5%含水シリカゲル上面から約 5 cm の高さに保ち、無水硫酸ナトリウムを約 2 cm の高さに積層充填した後に、カラムベッド上面まで液面を下げる。

ガラス繊維ろ紙：GF/A (Whatman 社製)

### ③ 器具

ロータリエバポレータ (恒温槽付き)：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：液々抽出に用いる。

マイクロシリンジ：定量用内部標準物質溶液の添加および GC-MS 分析試料の注入に用いる。

注射筒 (10 ml)：

注射筒に固相カートリッジカラムを装着し、水質試料抽出物のクリーンアップに用いる。

分液ロート (2 l および 300 ml)、トルピーカー (200 ml)、ナス型フラスコ (50 ml, 100 ml および 200

表 II.6.10 魚介類中の n-アルカン濃度

試料	濃度 (ng/g 湿重量)							Total
	C <sub>20</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>32</sub>	
1. シロイカ	2	5	4	5	5	4	3	28
2. ヤマガレイ	2	4	5	9	8	6	ND	34
3. キス	8	11	12	13	21	18	11	94
4. タコ	ND	2	3	3	3	ND	ND	11
5. ハタハタ	13	23	18	12	10	11	6	93
6. トビウオ	28	20	9	8	9	8	5	87
7. ズワイガニ	ND	ND	2	4	5	4	3	18
8. イワシ	58	12	10	13	17	17	15	142
9. サバ	35	46	21	16	13	9	7	147
10. サバ	30	47	28	19	11	8	5	148
11. スルメイカ	ND	3	ND	ND	ND	ND	ND	3
12. ムシカレイ	ND	ND						
13. サバ	36	57	46	29	22	15	10	215
14. スルメイカ	4	10	2	ND	ND	ND	ND	16
15. エテガレイ	6	6	5	6	8	7	3	41
16. サザエ	ND	ND	ND	ND	2	4	5	11
17. ヤリイカ	ND	4	2	4	6	4	ND	20
18. メダイ	19	17	12	5	4	4	ND	61
19. ホタテ	ND	ND						
20. カレイ	ND	ND	2	2	3	ND	ND	7
21. ワカメ	21	14	6	8	9	8	6	72
22. マガレイ	2	ND	2	4	6	6	5	25
23. ホッケ	21	28	47	108	137	116	75	532
24. マス	93	11	8	10	18	28	34	202
25. ヤリイカ	ND	ND	ND	ND	2	4	7	13
26. ホタテ	ND	ND						
27. ソーダカツオ	138	135	50	8	10	6	3	350

ND: 検出限界以下

m), 共栓付き三角フラスコ (1 l), 三角フラスコ (1 l), カラムクロマト管 (10 mm×30 cm, G2 ガラスフィルター付き), スピッツ型共栓付き試験管 (10 ml) :

アセトンで洗浄し, 乾燥して用いる。これらのガラス器具は, 褐色ガラス製が望ましい (注2)。

還流冷却装置: アルカリ分解に用いる。

減圧ろ過装置: アルカリ分解液のろ過に用いる。

#### 4) 分析方法の解説

注1: 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) には発がん性を有する化合物が多数存在するため, 標準物質, 標準液等の取り扱いには十分に注意して, 健康障害や周辺環境の汚染の防止に努める必要がある。

また, 1N KOH/エタノール溶液は刺激性の強い試薬であり, 他の試薬も健康に有害な場合があるため, その取り扱いには十分注意する必要がある。

注2: PAHs のなかには, 光分解しやすい物質があるため, できる限り褐色のガラス器具を用いるとともに,

太陽光, 蛍光灯等に長時間さらさないように配慮するとともに, 短期間で前処理を完了する必要がある。n-ヘキサン等の疎水性有機溶媒中で冷暗所に保存すれば, PAHs は長期間安定である。

注3: 試料採水瓶の壁面に吸着した分析対象物質の溶脱と水中懸濁物質に吸着した分析対象物質の水中への溶脱を促進する目的で加える。

注4: 溶剤を完全に除去すると, ベンゾチオフェン等が損失するので, 乾固は避ける。

注5: 生物試料は, 肉用ミンチ等を用いて予め細切して均質化した試料を用いる。細切化が不十分な場合は, 分解が不十分となる可能性がある。1N KOH/エタノール溶液 50 ml/を加えたときに, 試料が完全に浸漬・分解されるように, 容器の壁面に試料が付着しないように注意して試料を採取する。

なお, 脂肪量が多いためアルカリ分解が不十分な場合は, 1N KOH/エタノール溶液の添加量を 100 ml/に増加するとともに, 以後の分析操作で使用する抽出溶媒, 洗浄用精製水等の使用量を 2 倍にして分析を実施する。

表 II. 6.11 魚介類中の多環芳香族炭化水素類濃度

試料	濃度 (ng/g湿重量)								Total
	DBT	PH	AN	PY	BA	CH	B(b)F	B(a)P	
1. シロイカ	0.4	1.2	ND	0.2	0.2	0.1	ND	ND	2.1
2. ヤマガレイ	0.2	0.4	ND	0.2	ND	0.2	0.1	ND	1.1
3. キス	0.2	0.6	ND	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	1.6
4. タコ	0.2	0.8	ND	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	1.7
5. ハタハタ	0.5	2.7	ND	0.4	0.4	0.1	0.3	ND	4.4
6. トビウオ	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	0.1
7. ズワイガニ	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	0.1
8. イワシ	0.5	4.1	ND	0.3	0.3	0.2	0.2	1.1	6.7
9. サバ	0.3	1.4	ND	0.2	ND	0.2	0.2	ND	2.3
10. サバ	0.2	0.7	ND	0.1	ND	ND	0.1	ND	1.1
11. スルメイカ	0.2	1.1	ND	1.2	1.0	3.5	1.3	ND	8.3
12. ムシカレイ	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	0.1
13. サバ	0.3	1.0	ND	0.1	ND	ND	0.1	ND	1.5
14. スルメイカ	0.2	0.5	ND	0.8	1.7	1.5	0.7	ND	5.4
15. エテガレイ	0.2	0.5	ND	0.1	0.2	ND	0.1	ND	1.1
16. サザエ	0.3	0.8	ND	0.4	0.4	0.2	0.3	ND	2.4
17. ヤリイカ	0.3	1.4	ND	1.3	1.2	0.6	0.4	ND	5.2
18. メダイ	0.4	1.0	ND	0.1	0.2	0.1	0.1	ND	1.9
19. ホタテ	0.2	1.5	ND	1.8	1.1	4.3	5.5	1.1	15.5
20. カレイ	0.2	0.7	ND	0.1	0.2	0.1	ND	ND	1.3
21. ワカメ	1.3	7.9	ND	1.3	0.2	0.2	0.2	ND	11.1
22. マガレイ	0.2	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	0.3
23. ホッケ	0.2	1.0	ND	0.1	0.2	0.1	0.1	ND	1.7
24. マス	0.4	1.3	ND	0.2	0.4	0.2	ND	ND	2.5
25. ヤリイカ	0.3	1.5	ND	1.3	2.2	1.4	0.6	ND	7.3
26. ホタテ	0.2	1.0	ND	1.3	1.9	2.4	2.9	0.3	10.0
27. ソーダカツオ	0.5	4.2	ND	0.2	0.2	0.1	ND	ND	5.2

Dibenzothiophen (DBT), Phenanthrene (PH), Anthracene (AN), Pyrene (PY), Benzo (a) anthracene (BA), Chrysene (CH), Benzo (b) fluoranthene (B[b]F), Benzo (a) pyrene (B[a]P)  
ND: 検出限界以下

注6：アルカリ分解中に、時々ナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。

注7：冷却管に付着した分析対象物質を回収する目的で加える。添加したn-ヘキサンは、次の抽出操作における抽出溶媒となる。

注8：分解液の減圧ろ過は、デカンテーションにより上澄みをろ過した後、残渣をろ過すると迅速にろ過できる。残渣は、エタノール/n-ヘキサン混液(1:1) 20 ml/及びn-ヘキサン 30 ml/を用いて、残渣を完全に洗い込

んでろ過することで、残渣中に残存する分析対象物質を回収する。ろ過中に洗浄に用いる溶媒が残渣の上部にわずかに残る状態で、次の洗い込み操作を行うことで、ろ過操作の迅速化と回収率の向上を図ることができる。

注9：水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので、ヘキサン中に残存しないように分液する。

注10：ヘキサン抽出液中に混入した塩基性成分、グリセリド、エタノール等を除去する目的で行う。除去が不十分な場合、次のカラムクロマトグラフィー操作の溶離

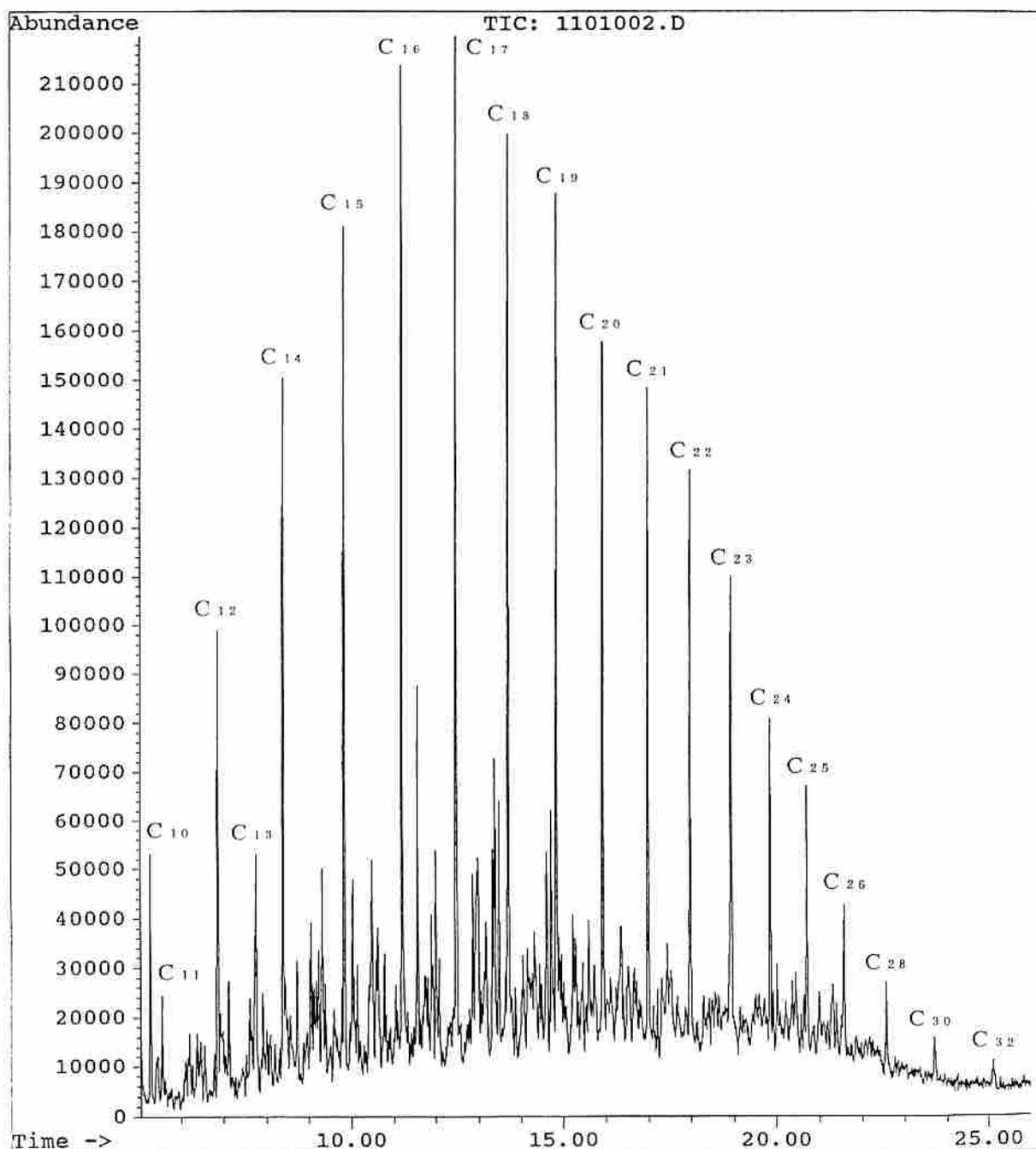


図 II.6.18 GC/MS による n-アルカン類のクロマトグラム

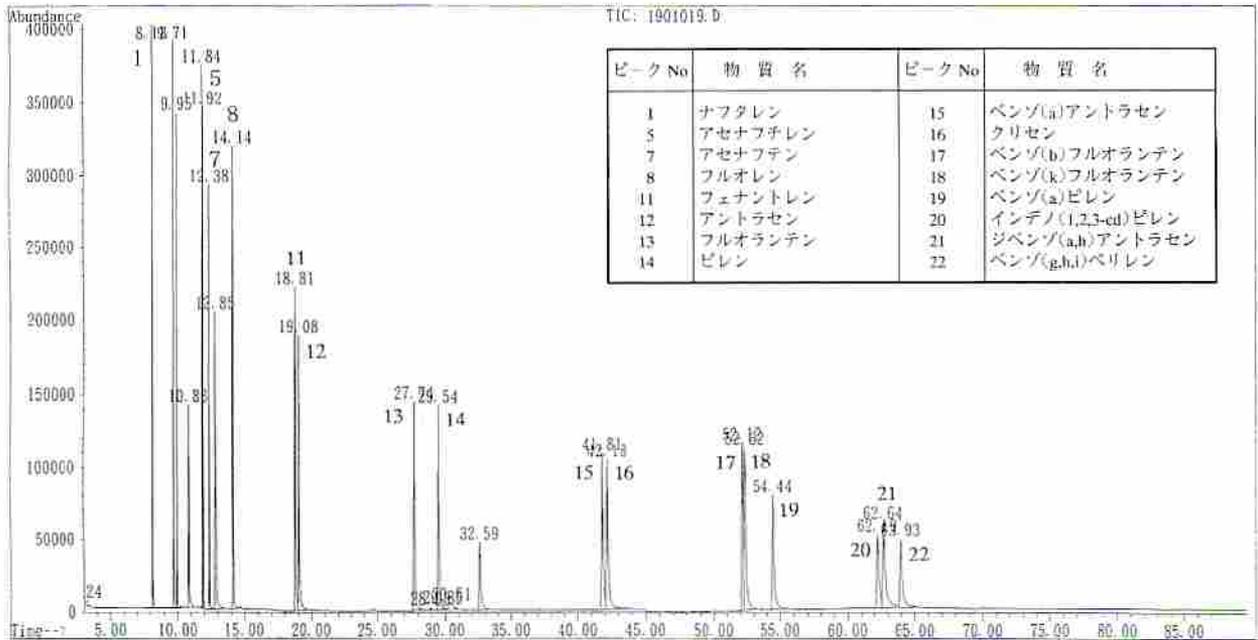


図 II.6.19 GC/MS による多環芳香族化合物のクロマトグラム

パターンに影響がでる場合がある。激しく振とうするとエマルジョンが生成するので、手で軽く振とうする。

注11：シリカゲルカラムカートリッジは、ロットによって、分析対象物質のコンタミネーションや妨害物質が溶出する場合がある。また、ロットによって溶離パターンが変化する場合があるので、予め、コンタミネーションおよび妨害物質の有無、溶離パターン等を必ず確認する必要がある。

注12：底質中には、多量の PAHs が存在するため、試料液を希釈して測定する必要がある場合がある。定量用内部標準物質の添加量および試料液の濃縮度は、試料中濃度等の状況に応じて適宜変更するとともに、測定時には、GC-MS 検出器の飽和に注意する必要がある。

### 5) 分析実施例

根元他(1998)は、重油汚染を受けていない海域で漁獲した各種魚介類の n-アルカン、多環芳香族炭化水素類を測定している。測定値を表 II.6.10 および II.6.11 に示したが、魚介類における石油系炭化水素類のバック

グラウンド濃度と考えられる。

また、本分析法の操作により n-アルカンおよび多環芳香族炭化水素類を GS-MS (SIM) を用いて分析した時に得られたクロマトグラムを、それぞれ、図 II.6.18 および II.6.19 に示した。

### 引用文献

- 環境庁環境保健部環境安全課, 1998, 化学物質分析法開発調査報告書, ベンゾチオフェン, ジベンゾチオフェン (多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の同時分析法)
- 根元 了・高附 巧・松田りえ子・佐々木久美子・豊田正武, 1998, GC/MS (SIM) による魚介類中の重油関連汚染物質の分析, 食品衛生学雑誌, 39(1), 31-38
- 剣持堅志・荻野泰夫・松永和義・森忠 繁・緒方正名, 1997, 油汚染時における化学成分のスクリーニング分析, 環境化学, 7(3), 561-576
- 柴田康行, 1997, 石油成分の分析について, 環境化学, 7(3), 577-593

<立石 晶浩>