

水質、底質及び魚類中の5-tert-ブチル-2, 4, 6-トリニトロ -m-キシレン(ムスクキシレン)の分析法について

Analytical Method of 5-tert-Butyl-2, 4, 6-trinitroxylyene (Musk Xylene) in Water, Sediment and Fish

担当者 西野 茂幸

1. はじめに

本報告は、昭和62年度に環境庁より化学物質環境汚染実態調査の一環として、化学物質分析法開発調査の委託を受け、水質、底質及び魚類中の5-tert-ブチル-2, 4, 6-トリニトロ-m-キシレン(ムスクキシレン)の分析法を開発したものである。

2. 分析法

水質試料については、ヘキサンで抽出後、脱水、濃縮し、フロリジルカラムによりグリーンアップを行い、GC-ECDで定量する方法である。底質試料については、アセトニトリルでホモジナイズ抽出後ヘキサンに転溶し、以下水質試料と同様に操作する。生物試料については、底質と同様に抽出、溶媒転溶後、アセトニトリル・ヘキサン分配を行い、再度ヘキサンに転溶し、以下水質と同様に操作する。

試験法

【試料の前処理】

〔水質〕 試料500mlを11の分液ロートに取り、塩化ナトリウム15g(海水を除く)、アセトン50ml(注1)及びヘキサン50mlを加え、10分間振とうし、抽出する。静置後、ヘキサン層を分取し、さらにヘキサン50mlを加え、同様の操作を行う。水層を捨て、ヘキサン層を精製水100mlで水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、常圧KD濃縮器で5mlまで濃縮して前処理液とする。

〔底質〕 試料10gを100mlのコニカルビーカーに取り、アセトニトリル50mlを加えて、ホモジナ

イザー(注2)で5分間ホモジナイズ抽出する。静置後、上澄液を吸収ろ過し(注3)、さらにアセトニトリル50mlを加え、同様の操作を行った後、あらかじめ塩化ナトリウム6g、精製水200ml及びヘキサン50mlを入れた500mlの分液ロートにろ液を移し、10分間振とうしてヘキサン層に転溶する。静置後、ヘキサン層を分取し、さらにヘキサン50mlを加え同様の転溶操作を行う。水層を捨て、以下水質試料と同様にヘキサン層を水洗後、脱水、濃縮して前処理液とする。

〔生物〕 試料10gを100mlのコニカルビーカーに取り、底質と同様にホモジナイズ抽出、吸引ろ過及び溶媒転溶を行った後、ヘキサンを10mlに濃縮する。ヘキサンを100mlの分液ロートに移し、ヘキサン飽和アセトニトリル50mlで2回、5分間振とうして液々分配(注4)を行いあらかじめ塩化ナトリウム6g、精製水200ml及びヘキサン50mlを入れた500mlの分液ロートにアセトニトリル層を移し、10分間振とうして再度ヘキサンに転溶する。静置後、ヘキサン層を分取し、さらにヘキサン50mlを加え、同様の転溶操作を行う。水層を捨て、以下水質試料と同様にヘキサン層を水洗後、脱水、濃縮して前処理液とする。

【試料液の調整】

水質、底質及び生物の各前処理液5mlをフロリジルカラムに移し、濃縮受器、カラム管壁を少量のヘキサンで洗浄後、ヘキサン：ベンゼン(80：20)50ml(注5)を毎分約2mlの速度で流

下させる。(捨てる。)次にヘキサン：ベンゼン：エーテル(79：20：1) 60ml(注6)を流下させ、最初の20mlは捨て、残りの40mlを分取し、常圧KD濃縮器で5mlにして、GC-ECD試料液とする。

【空試料液の調整】

試料と同じ量の精製水を用い【試料の前処理】及び【試料液の調整】と同様に操作を行い、得られたものを空試料液とする。

【標準液の調整】

標準品100mgを精秤し、ヘキサンで正確に100mlとして、これを標準原液(約1,000µg/ml)とする。使用時に、添加用はメタノール、検量線用はヘキサンを用いて、それぞれ適宜希釈して使用する。

【測定】

〔GC-ECDの条件〕

- カラム管：ガラスカラム(3mmφ×2m)
- 充てん剤：液相(5%OV-1)
- 担体：(Uniport HP 80/100)
- カラム温度：180°C 注入口温度：250°C
- キャリアーガス：N₂ 70ml/min
- 検出器：ECD ⁶³Ni

〔検量線〕

標準液2µlをガスクロマトグラフに注入して得られたピーク高さにより作成する。

〔定量〕

試料液2µlをガスクロマトグラフに注入して得られたピーク高さから検量線から定量値を求める。

〔計算〕 計算値(µg/l又はµg/kg)

$$= GC \text{ 検出量 (ng)} \times \frac{\text{最終試料量}}{GC \text{ 注入量 } (\mu\text{l}) \times \text{試料量 (ml 又は g)}}$$

〔検出限界及び定量限界〕

本分析法に基づく検出限界及び定量限界を下記に示す。(注7)

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	500ml	0.009µg/l	0.03µg/l
底質試料	10g	0.88µg/kg	—
生物試料	10g	0.44µg/kg	—

試薬・器具

【試薬】

標準品(ムスクキシレン)：高砂香料工業K K。(96%以上)

ヘキサン/アセトニトリル：残留農薬試験用

ベンゼン、メタノール：残留農薬試験用

アセトン、エーテル：残留農薬試験用

塩化ナトリウム：特薬特級(600°Cで一夜加熱し、ヘキサンで洗浄後、使用する。)

無水硫酸ナトリウム・PCB・フタル酸エステル分解用(600°Cで一夜加熱し、ヘキサンで洗後、使用する。)

フロリジル：半井製フロリジルPR60/80meshを130°Cで16時間活性化したものを使用する。

【器具】

フロリジルカラム・クロマト管(10mm×30cm)にフロリジル5gをヘキサンで湿式充てんし無水硫酸ナトリウム2gを積層したものを使用する。

ガラス器具：分液ロート、常圧KD濃縮器、クロマト管等は使用前にヘキサンで洗浄した後、使用する。

(注1) エマルジョンの生成を防ぎ、回収率が上がる。

(注2) KINEMATIKA社製 POLITOLON等を使用する。

(注3) 桐山ロート(SU-40)にNa5Aのろ紙及びろ過助剤のハイフロスーパーセル(和光純薬製 特級)2gを敷き、約20mlのアセトニトリルで洗浄したものを使用し、吸引ろ過を行う。(強めに吸引すると試料とろ過助剤が分かれやすい。)

(注4) エマルジョンが生成して、静置しても液層が分離しない場合は、ヘキサンを10mlから15mlにして液々分配を行う。(分配率はほとんど変わらない。)

(注5) このフラクションにアルドリン、ヘプタク

ロール、BHC及びDDT同属体が溶出する。

(注6) ヘプタクロルエポキシドが同時に溶出するが、本分析法のGC条件では約5分程度リテンションタイムが遅く、問題はない。

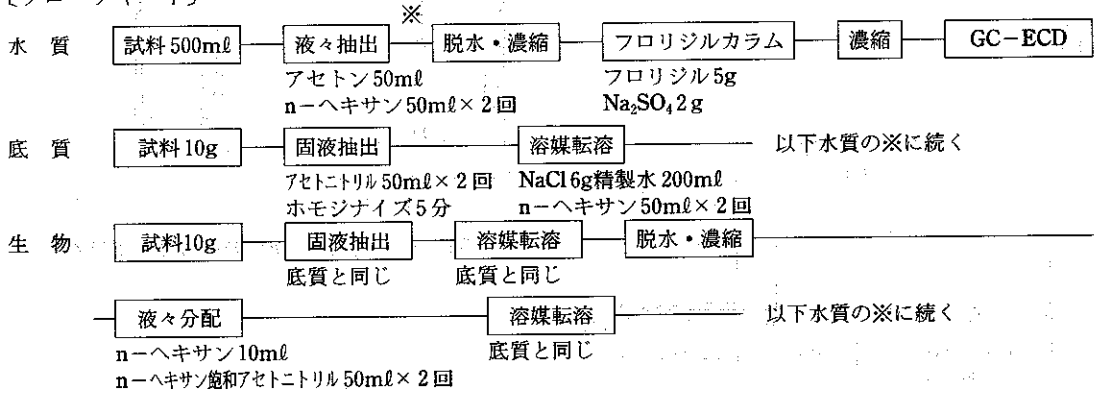
(注7) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」(昭和61年5月29日)により算出した。なお、生物試料の検出限界は底質における求め方に準じた。

水 質			底 質 生 物			
試料濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	0.02	0.04	0.06	検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.0	1.0
応答値 (\bar{X})	40.8	77.6	130.2	試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5.0	5.0
標準偏差 (σ_R)	3.5	2.3	6.3	分析値 (\bar{X})	4.07	4.28
検出力 (D_n)	0.0027	0.0019	0.0045	標準偏差 (S_c)	0.28	0.14
検出限界 ($\bar{D} \times 3$)	0.009			検出限界 (DL)	0.88	0.44
定量限界 ($\bar{D} \times 10$)	0.030			95%信頼区間	0.56-1.93	0.28-0.96

3. 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

(1) 検量線

検量線の例を図1に示す。

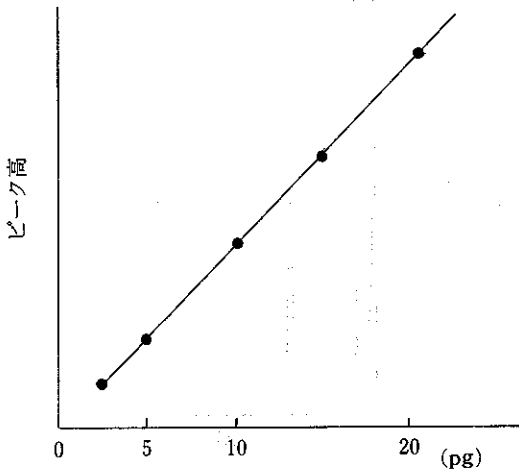


図-1 検量線

(2) 低濃度添加回収実験結果

水質試料500ml, 底質・生物試料10gに標準物質を添加し、本分析法に従って行った回収実験の結果を示す。

試料	添加量(μg)	試料量	回数	回収率(%)	CV(%)
精製水	0.02	500ml	4	90.0	3.0
河水水	0.1	500ml	3	90.9	3.6
海水	0.1	500ml	3	91.1	4.4
底質	0.05	10g	7	81.5	6.8
生物	0.05	10g	7	85.7	3.4

(3) 分解性スクリーニング結果

HPLC法により測定した結果を示す。

pH	放置時間	初期濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	1時間放置後 (%)	5日間放置後	
				暗所(%)	光照射(%)
5		0.1	102	81	-
7		0.1	98	97	60
9		0.1	101	86	-

(4) 抽出溶媒の検討

ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、酢酸エチルを用いて抽出効率を検討した結果、ヘキサンが最も高い抽出率を示した。

(5) 抽出率とpHの関係

塩酸又は水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH2からpH12まで調整を行い、液々抽出におけるpH効果を検討したがpHの調整による抽出率への影響はなかった。

(6) クリーンアップの検討

130°Cで16時間活性化したフロリジルPR 5gを使用したところ、図2に示すように5-tert-ブチル-2,4,6-トリニトロ-m-キシレンはヘキ

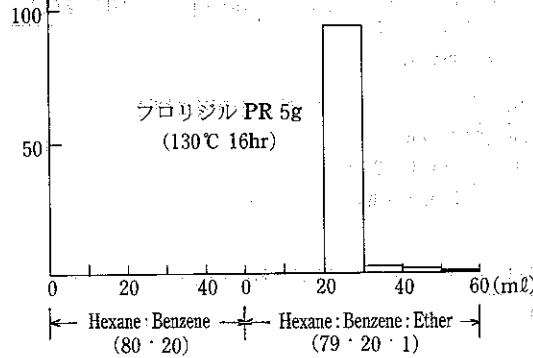


図-2 フロリジルカラム溶出パターン

サン・ベンゼン：エーテル(79：20：1) 40mlで溶出する。

(7) 実試料のECD-GCガスクロマトグラム

各試料に標準物質を添加した際のガスクロマトグラムを図3,4に示す。

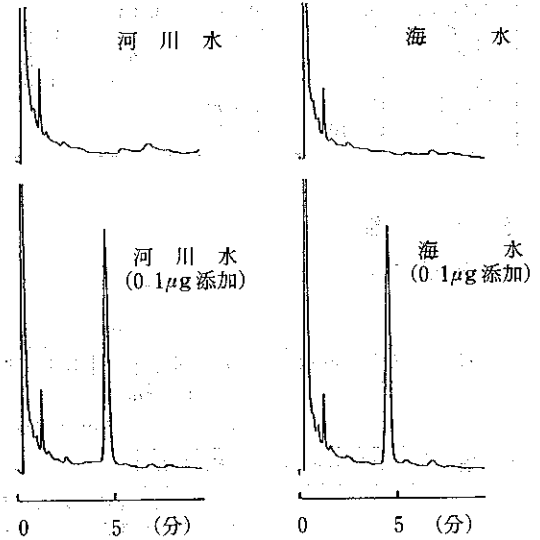


図-3 河川水 海水のクロマトグラム

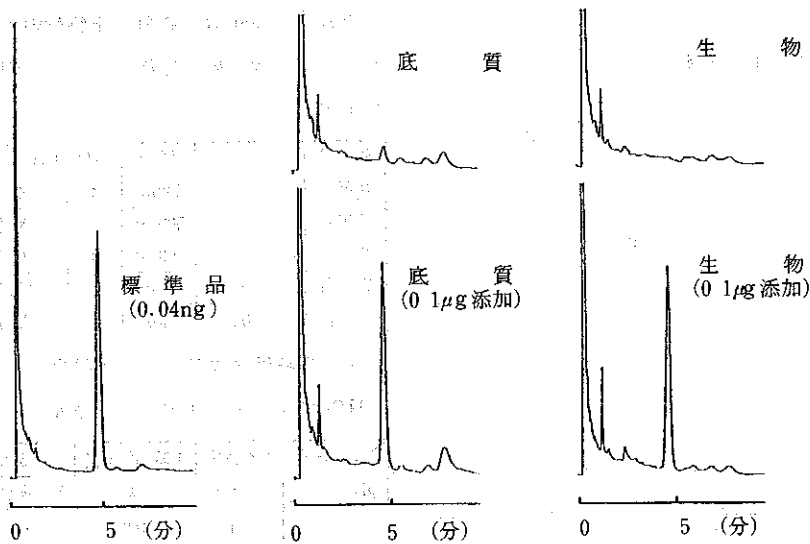


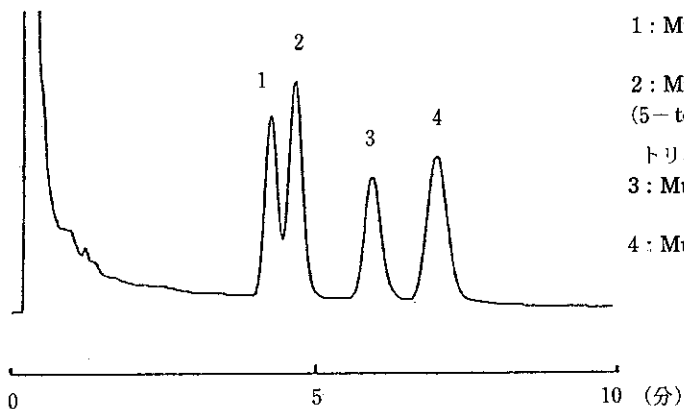
図-4 標準品 底質 生物のクロマトグラム

(8) 類似物質のガスクロマトグラム

本分析法のGC-条件による類似物質のガスクロ

マトグラムを図5に示す。

1: Musk ambrette
2: Musk xylene
3: Musk tibetene
4: Musk ketone



- 1 : Musk ambrette
- 2 : Musk xylene
(5-tert-ブチル-2,4,6-トリニトロ-m-キシレン)
- 3 : Musk tibetene
- 4 : Musk ketone

図-5 類似物資のガスクロマトグラム

(9) GC/MS スペクトル

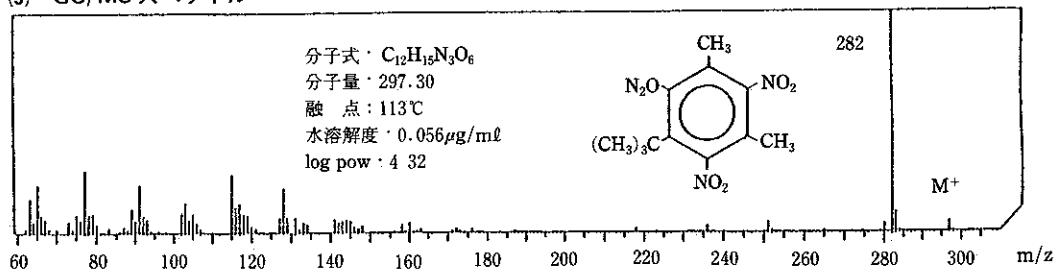


図-6 標準品のマススペクトル

(10) SIM クロマトグラム

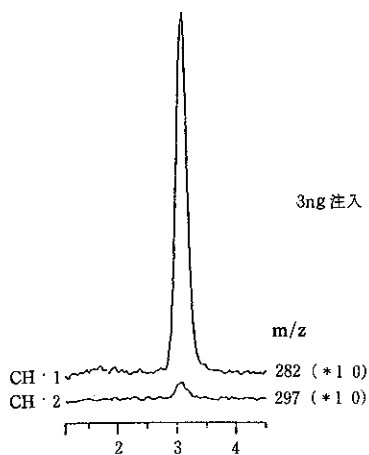


図-7 標準品のSIMクロマトグラム

4. 評価

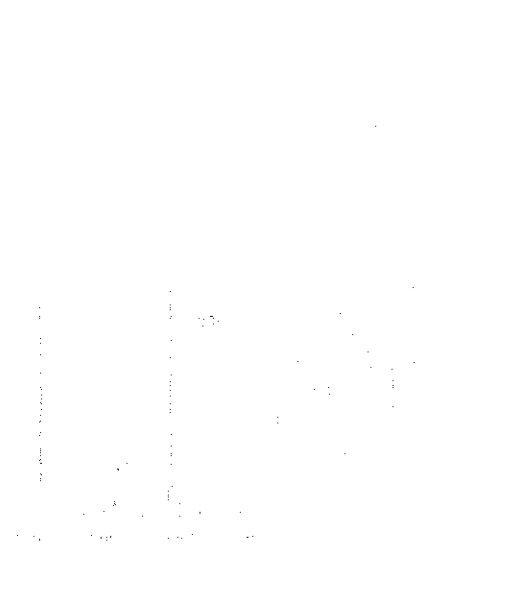
本分析法により、環境中に ppb オーダで存在する 5-tert-ブチル-2,4,6-トリニトロ-m-キシレンの定量を行うことが可能である。

5. 参考文献

- (1) T. Yamagishi et al : Synthetic musk residue in biota and water from Tama river and Tokyo Bay (Japan) Arch. Environ. Contam. Toxicol. **12**, 83 (1983)
- (2) Mark R. Sine : Nitromusks · False positive in the analysis for nitrosamines. J. Soc. Cosmet. Chem. **37**, 267 (1986)

(3) Yurawecz Martin P : Nitro musk fragrances as potential contaminants in pesticide residue analysis. J. Assoc. of Anal. Chem. **66**, 2 (1983)

The authors describe the detection of nitro musk fragrances in pesticide residues. The study involves the analysis of various pesticide samples for the presence of these contaminants. The results show that nitro musk fragrances are indeed present in some pesticide residues, which is a significant finding for analytical chemists.



The chromatogram shows a series of peaks, with the most significant ones occurring at approximately 10, 20, and 30 minutes. These peaks are identified as nitro musk fragrances, which are known to be potential contaminants in pesticide residues. The presence of these peaks is a clear indication of contamination.

The authors conclude that nitro musk fragrances are indeed present in pesticide residues, and their detection is crucial for ensuring the safety and quality of agricultural products. The study highlights the need for more rigorous testing and monitoring of pesticides to prevent such contamination.

The authors describe the detection of nitro musk fragrances in pesticide residues. The study involves the analysis of various pesticide samples for the presence of these contaminants. The results show that nitro musk fragrances are indeed present in some pesticide residues, which is a significant finding for analytical chemists.



The chromatogram shows a series of peaks, with the most significant ones occurring at approximately 10, 20, and 30 minutes. These peaks are identified as nitro musk fragrances, which are known to be potential contaminants in pesticide residues. The presence of these peaks is a clear indication of contamination.

The authors conclude that nitro musk fragrances are indeed present in pesticide residues, and their detection is crucial for ensuring the safety and quality of agricultural products. The study highlights the need for more rigorous testing and monitoring of pesticides to prevent such contamination.