

フェニル誘導体化-GC-MS 法による地下水中の アルキル水銀のスクリーニング分析法

環境科学課 水質担当

1 はじめに

地下水の水質汚濁に係る環境基準の水銀に関する基準は、総水銀及びアルキル水銀として定められている¹⁾。地下水質モニタリングの手引き²⁾では、総水銀が検出された場合にのみアルキル水銀を測定することとしてもよいとされている。2000年代までに福岡市内での地下水からの総水銀検出事例は複数ある^{3~5)}ものの、福岡市保健環境研究所では少なくとも過去5年は地下水からの総水銀の検出事例がなく、アルキル水銀の分析の実績はなかった。しかし、令和6年度地下水概況調査において、総水銀が定量下限値(基準値と同じ0.0005 mg/L)を超えて検出された事例があり、アルキル水銀の検査が必要となった。

地下水中のアルキル水銀の環境基準は、公共用水域告示付表3に掲げる方法⁶⁾(GC-ECD法)により、「検出されないこと」とされており、この検査方法の定量限界は0.0005 mg/Lとされている。GC-ECD法では、ピークと妨害ピークと分離できない可能性があることから、アルキル水銀が検出された場合には質量分析計での確認が必要であると考えられる。

そこで、地下水中のアルキル水銀のスクリーニング分析法として、伴らの報告⁷⁾及びJISの工業用水・工場排水試験方法のアルキル水銀(II)化合物のガスクロマトグラフィーマ質量分析法(JIS K 0102-3 25.3.2)(以下、「JISの分析法」とする。)を参考にして、フェニル誘導体化-GC-MS法の検討を行ったので、その結果を報告する。

2 方法

2.1 試料

令和6年に福岡市内で採水され、総水銀が検出された地下水を用いた。

2.2 試薬等

塩化メチル水銀(II)：ジーエルサイエンス製、ガスクロ用

塩化エチル水銀(II)：片山化学工業製、ガスクロ用

テトラフェニルほう酸ナトリウム：富士フィルム和光純薬製、ガスクロマトグラフ用

テトラフェニルほう酸ナトリウム溶液(20 g/L)：テトラフェニルほう酸ナトリウム 2 g を精製水に溶かして100 mLとした。

2,4,6-トリクロロアニソール-*d*3 標準液：1 mg/mL メタノール溶液、富士フィルム和光純薬製、水質検査用
メタノール：関東化学製、残留農薬・PCB分析用、5000倍濃縮

トルエン：関東化学製、残留農薬・PCB分析用、5000倍濃縮

酢酸：富士フィルム和光純薬製、特級

水酸化ナトリウム：富士フィルム和光純薬製、特級

塩酸：富士フィルム和光純薬製、有害金属測定用

ポリエチレングリコール 300：富士フィルム和光純薬製一級

水酸化ナトリウム溶液(3 mol/L)：水酸化ナトリウム 12 g を精製水に溶かして100 mLとした。

酢酸緩衝液：精製水に酢酸 23 mL 及び水酸化ナトリウム溶液(3 mol/L)を 8.5 mL を加え、200 mLとした。

PEG300 溶液(100 g/L)：ポリエチレングリコール 300 を 1 g をトルエンで 10 mLとした。

精製水：アドバンテック製 RFU666HA で精製した超純水を用いた。

2.3 器具等

ガラス器具は、アルカリ性洗浄剤を用いて洗浄後、アセトン及びヘキサンで洗浄したものを使用した。

2.4 標準溶液の調製

塩化メチル水銀(II)標準原液(Hgとして100 µg/mL)：塩化メチル水銀(II) 1.25 mg を秤量し、メタノールで10 mLとした。

塩化エチル水銀(II)標準原液(Hgとして100 µg/mL)：塩化エチル水銀(II) 1.32 mg を秤量し、メタノールで10 mLとした。

アルキル水銀混合標準液(Hgとして各10 µg/mL)：塩化メチル水銀(II)標準原液、塩化エチル水銀(II)標準原液を各1 mL採り、メタノールで10 mLとした。

2.5 試験溶液の調製

試料水 200 mL を 300 mL 平底フラスコに採り、3 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は塩酸 (1+1) で中性にし、酢酸緩衝液 10 mL を加えて、pH を 5.0±0.1 とした。テトラフェニルほう酸ナトリウム溶液を 2 mL 加えて攪拌後、トルエン 10 mL を加えて密栓し、マグネティックスターラーで 60 分間激しく攪拌した。10 分間静置し、トルエン層の下部が平底フラスコの細口部に達するまで精製水を加え、トルエン層を試験管に採り、脱水、窒素ガス気流下で濃縮後、2 mL とした。次に PEG 溶液を 4 μL 添加したものを試験溶液とした。また、精製水を同様に操作したものをブランクとした。検量線作成用標準試料溶液は、精製水 200 mL にアルキル水銀混合標準液を Hg とし、0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01 mg/L となるように添加して調製したものを同様に操作した。さらに、添加回収試験として、試料に Hg とし各 0.002 mg/L となるように、アルキル水銀混合標準液を添加し同様に操作した。

2.6 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表 1 に示す。

表 1 装置及び測定条件

GC/MS機器	: アジレント製 GC-MS/MS 7980B/7000D
使用カラム	: アジレント製 DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)
カラム温度	: 100°C (3 min) → 10°C/min-280°C→30°C/min→300°C (5 min)
注入口温度	: 250°C
注入方法	: パルスドスプリットレス
試料注入液量	: 1 μL
キャリアーガス	: ヘリウム (1.2 mL/min)
インターフェイス温度	: 280°C
イオン源温度	: 230°C
検出モード	: SIM
モニターイオン	: フェニルメチル水銀 (II) m/z 294, 292 フェニルエチル水銀 (II) m/z 308, 306

* ; 太字 : 定量イオン, 細字 : 確認イオン

3 結果及び考察

3.1 標準試料

フェニルメチル水銀 (II) 標準試料のクロマトグラム及び検量線を図 1 及び図 2 に示す。標準試料のピークにはテーリングが認められ、標準試料の保持時間の近接にピークが認められた。検量線については、試料換算 Hg とし 0.0005~0.01 mg/L の間で直線性があった。同様に、フェニルエチル水銀 (II) 標準試料のクロマトグラム及び検量線を図 3 及び図 4 に示す。フェニルメチル水銀と同様にピークのテーリング及び近接にピークが認められ

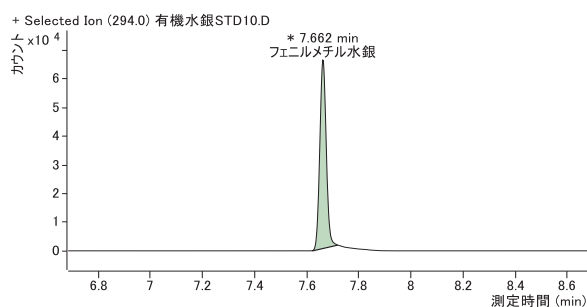


図 1 フェニルメチル水銀 (II) 標準試料のクロマトグラム

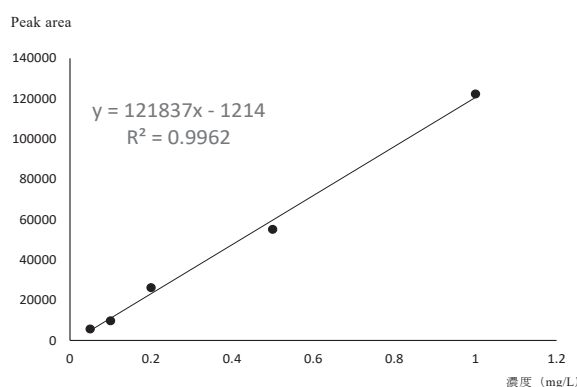


図 2 フェニルメチル水銀 (II) の検量線

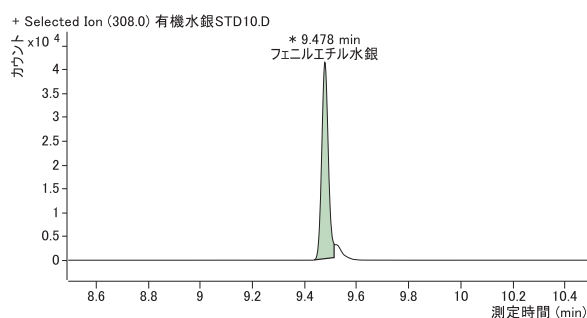


図 3 フェニルエチル水銀 (II) 標準試料のクロマトグラム

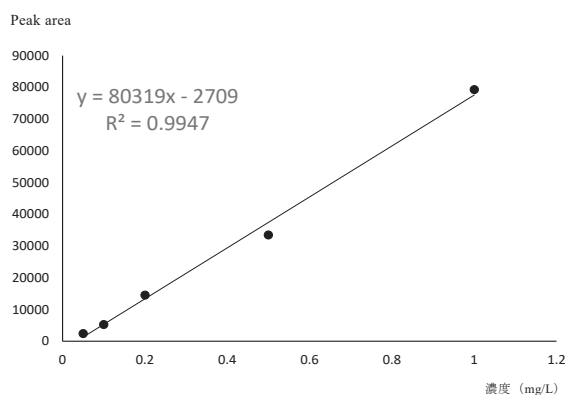


図 4 フェニルエチル水銀 (II) の検量線

た。しかしながら、試料換算 Hg として 0.0005 mg/L を確認できる感度であったことからアルキル水銀のスクリーニング分析には有用であると考えられる。

伴らは、当所と同じ微極性カラム (DB-5MS) から中極性の DB-17MS に変更してピークのテーリングを改善し⁷⁾、Shigeta らは、分析に無極性カラム (DB-1MS) を使用している⁸⁾ ことから、分離の改善のために、今後、分析カラムについて検討の余地がある。

また、JIS の分析法及び伴らの方法⁷⁾ では、分析の内部標準として、2,4,6-トリクロロアニソール-*d*3、フェナントレン-*d*10 を用いているが、今回の分析では、内部標準で補正した場合より、絶対検量線の直線性が良かったため、絶対検量線を採用した。内部標準のピークと同じ保持時間に SIM では検出されない妨害ピークが存在する可能性があり安定的に内部標準尾ピークが検出されないことが考えられた。内部標準の分析条件についても、カラム同様、今後検討の余地がある。

3.2 試料の分析結果

本市内の概況検査において、総水銀が 0.0007 mg/L 検出された地下水を分析した結果、フェニルメチル水銀及びフェニルエチル水銀のいずれも Hg として 0.0005 mg/L 未満であった。並行して実施した試料への添加回収試験の結果、フェニルメチル水銀が回収率 118%、フェニルエチル水銀が回収率 119% であった。内部標準補正又はサロゲートを用いない分析の際には、結果の信頼性確保のために、添加回収試験が重要である。

なお、この地下水の総水銀の環境基準値超過を受け実施された周辺調査の結果、地下水から検出された水銀は断層裂かに沿って地殻中の水銀蒸気が上昇し地下水に混入した自然的原因によるものであり、検出されたのは金属水銀か無機水銀化合物と判断された⁹⁾。

3.3 まとめ

地下水調査において総水銀が検出された場合における

フェニル誘導体化-GC-MS法によるアルキル水銀のスクリーニング分析法の検討を行った。このスクリーニング法でアルキル水銀が検出された場合は、公共用水域告示付表3に掲げる方法⁶⁾での判断を行うこととなる。今回検討した分析法については、ピーク形状等に改善の余地があるが、本市内ではこれまでも自然由来の地下水汚染事例が複数報告^{3~5)}されており、検出される水銀は自然由来の金属水銀か無機水銀化合物の可能性が高い^{3~5)} ことから、スクリーニング法としては有用であると考えられる。

文献

- 1) 環境庁告示第10号：地下水の水質汚濁に係る環境基準について、平成9年（1997年）3月13日
- 2) 環境省水・大気環境局地下水・地盤環境室：地下水水質モニタリングの手引き、平成20年（2008年）8月
- 3) 中牟田啓子，他：金属水銀による地下水汚染機構の解明，水環境学会誌，21，875～878，1998
- 4) 宮原正太郎，他：早良区小田部地区における地下水水銀汚染，福岡市保健環境研究所報，27，61～65，2002
- 5) 上野祐子，他：城南区における地下水水銀汚染事例，福岡市保健環境研究所報，30，117～121，2005
- 6) 環境庁告示第59号：水質汚濁に係る環境基準について、昭和46年（1971年）12月28日
- 7) 伴聡美，他：フェニル誘導体化GC/MS法による環境水中のアルキル水銀の定量，日本環境衛生センター所報，47，70～75，2020
- 8) Shigeta, K et al, A Simple and Robust Method for Determination of Alkylmercury in Seawater and Industrial Wastewater by Phenylation Pretreatment Combined with GC-MS, Analytical Sciences, 34 (2), 227～233, 2018
- 9) 福岡市地下水・土壌汚染検討委員会：資料，令和6年度に判明した地下水汚染について，令和7年（2025年）1月29日