

o-トルイジン

o-Toluidine

別名：2-メチルアニリン

IUPAC：2-Methylaniline

1-メチルナフタレン

1-Methylnaphthalene

別名： α -メチルナフタレン

α -Methylnaphthanene

2-メチルナフタレン

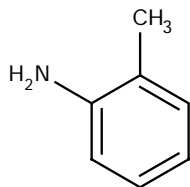
2-Methylnaphthalene

別名： β -メチルナフタレン

β -Methylnaphthanene

【対象物質の構造】

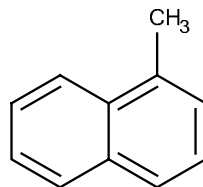
o-トルイジン



CAS 番号： 95-53-4

分子式： C₇H₉N

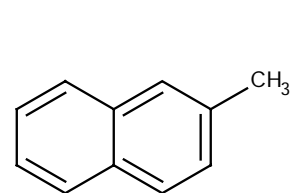
1-メチルナフタレン



CAS 番号： 90-12-0

分子式： C₁₁H₁₀

2-メチルナフタレン



CAS 番号： 91-57-6

分子式： C₁₁H₁₀

【物理化学的性状】

物質名	分子量	沸 点 (°C)	融 点 (°C)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
<i>o</i> -トルイジン	107.2	200 ~ 202	-21	16.6	1.32
1-メチルナフタレン	142.2	247.7	-30.43	25.8	3.87
2-メチルナフタレン	142.2	241.1	34.4	24.6	3.86

有機合成化学協会編(1985)有機化学合成辞典，講談社

The Merck Index, 12th. Ed.(1996) Merck & Co., Inc.

Richardson M.L.et al. (1992-1995) The Dictionary of Substances and their Effects, Royal Society Syracuse Research Corporation (SCR), HENRYWIN v3.20

Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 89thEdition, CRC Press LLC(2008)

Yalkowsky, S.H. and R.H. Dannenfelser (1992):The Aquasol Database of Aqueous Solubility. Ver 5. Univ AZ, College of Pharmacy. Tucson, AZ.

Hansch. C., A. Leo and D. Hoekman (1995):Exploring QSAR – Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. American Chemical Society. Washington, DC.

【毒性、用途】

物質名	用途	魚毒性 (mg/L)	ADI (mg/kg/日)	急性毒性 (LD ₅₀) げっ歯類経口 投与等
<i>o</i> -トルイジン	染料中間体	13	23.7	750
1-メチルナフタレン	ナフト工酸原料、蛍 光増白剤、界面活性 剤原料	5.7	72	1840
2-メチルナフタレン	ナフト工酸原料、ビ タミン K3 用原料	-	50	1630

Bayer AG (1978). Loeser E, *o*-Toluidin Untersuchungen zur akuten Toxizität, unpublished

Dupont Chem (1981).Inhalation Median Lethal Concentration. December 22,1981:NIST/OTS 057956

環境省環境保健部環境リスク評価室・化学物質審査室、生態影響試験実施事業報告(2008)
US National Institute for Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) Database.

Murata, Y., A.Denda, H. Maruyama and Y. Konishi (1993):Chronic toxicity and carcinogenicity studies of 1-methylnaphthalene in B6C3F1 mice. Fndam. Appl.

Murata, Y., A. Denda, H. Maruyama, D. Nakae, M. Tsutsumi, T. Tsujimura and Y. Konishi (1997):Short communication. Chronic toxicity and carcinogenicity studies of 2-methylnaphthalene in B6C3F1 mice. Fundam. Appl. Tozicol. 35:90-93

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料 0.5 L にサロゲート物質を添加し、固相抽出カラムに通水後、ジクロロメタンで溶出する。または、水質試料 0.5 L に塩化ナトリウム 50 g とサロゲート物質を添加し、ジクロロメタン抽出を行う。ジクロロメタン層を脱水、濃縮後、必要に応じて 5%含水シリカゲルカラムで精製し、GC/MS-SIM 法で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

o-トルイジン：特級 和光純薬工業製 (99.0%)

o-トルイジン-*d*₉：CDN ISOTOPES 製 (98%)

1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン：特級 和光純薬工業製 (97.0%, 96.0%)

1-メチルナフタレン-*d*₁₀、2-メチルナフタレン-*d*₁₀：CIL 製 (98%)

ナフタレン-*d*₈：CIL 製 (99.5%)

ジクロロメタン、アセトン、ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮品)

塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

固相カートリッジ：VARIAN 製 absolut Jr NEXUS (200 mg) 等(注 1)

シリカゲル：ワコーゲル (R) C-200 和光純薬工業製

精製水：Milli-Q Advantage Millipore 製

【器具】

固相抽出専用吸引マニホールド

ロータリーエバポレータ(恒温槽付き)：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：分液ロートの振とうに用いる。

窒素濃縮装置：溶媒の濃縮に用いる。

分液ロート (1 L)、トールビーカー (300 mL)、ナス型フラスコ (200 mL)、メスシリンダー (500 mL、100 mL)、小型ロート、共栓付き試験管 (10 mL、20 mL)、クロマト管 (内径 1 cm、長さ約 20 cm)、マイクロシリンジ

(3) 分析法

【試料の採取及び採取試料の保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

〔固相抽出法〕

1 L 分液ロートに水試料 500 mL をメスシリンダーで量り取り、サロゲート物質混合標準

液 (1.00 µg/mL) をマイクロシリンジで 10.0 µL 添加し、約 10 分間振とうする。水質試料 500 mL を予めジクロロメタン 15 mL 及びアセトン 10 mL、精製水 15 mL でコンディショニングした固相カートリッジに 10 mL/min で通水する。通水終了後、固相カートリッジを精製水 20 mL で洗浄し、数分間通気脱水を行う。固相カートリッジの下に小型ロートにガラスウールを詰め、無水硫酸ナトリウムを約 3 g 程度加えたものと共栓付き試験管をセットし、固相カートリッジをジクロロメタン 5 mL を用いて溶出する。無水硫酸ナトリウムを少量のジクロロメタンで洗浄し、溶出液とあわせる。

クリーンアップを行う場合、溶出液はロータリーエバポレータ等を用いて溶媒をヘキサン 5 mL に転溶する。クリーンアップを行わない場合は、溶出液にヘキサン 5 mL を添加し、窒素ガス吹付けにより 1 mL まで濃縮し、内標準液 (2.00 µg/mL) をマイクロシリンジで 5.00 µL 添加し、試験液とする。

〔液々抽出法〕

1 L 分液ロートに水質試料 500 mL をメスシリンダーで量り取り、塩化ナトリウム 50.0 g とサロゲート物質混合標準液 (1.00 µg/mL) をマイクロシリンジで 10.0 µL 添加し、約 10 分間振とうする。ジクロロメタン 100 mL を加え、約 10 分間振とうする。ジクロロメタン層を採取後、再度ジクロロメタン 50 mL で振とう抽出を行う。抽出液は合わせた後、ヘキサン約 20 mL を添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水する。抽出液は、ヘキサンで 200 mL ナス型フラスコに洗いこみ、ロータリーエバポレータを用いて減圧濃縮し、溶媒をヘキサンに転溶し、約 1 mL とする。

クリーンアップを行わない場合は、ヘキサンを用いて共栓付き試験管に洗いこみ、窒素ガス吹付けにより 1 mL まで濃縮し、内標準液 (2.00 µg/mL) をマイクロシリンジで 5.00 µL 添加し、試験液とする。

〔クリーンアップ〕(注2)

5%含水シリカゲル(注3)1 g を詰めたクロマト管(注4)に共栓付き試験管をセットし、抽出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、ヘキサン 9 mL で濃縮容器及びカラム壁面を洗い込みながら溶出し、第1溶出画分(メチルナフタレン画分)10 mL を得る。別の共栓付き試験管をセットした後、20%ジクロロメタン含有ヘキサンを少量ずつカラムに負荷し、10 mL の第2溶出画分を得る(この画分は分析しない)。さらに、別の共栓付き試験管をセットした後、50%ジクロロメタン含有ヘキサンを少量ずつカラムに負荷し、15 mL の第3溶出画分(トルイジン画分)を得る。第1及び第3溶出画分は、窒素ガス吹付けにより 1 mL まで濃縮し、内標準液 (2.00 µg/mL) をマイクロシリンジで 5.00 µL 添加し、試験液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従った操作をし

て得た試験液を空試験液とする。

【標準液の調製】

o-トルイジン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレンをそれぞれ 25 mg 精秤し、ヘキサンで正確に 25 mL とし、1000 mg/L の標準原液を調製する。各標準原液を分取し、ヘキサンで 10.0 mg/L の混合標準液を調製する。

サロゲート物質 (*o*-トルイジン-*d*₉、1-メチルナフタレン-*d*₁₀、2-メチルナフタレン-*d*₁₀) をそれぞれ 10 mg 精秤し、ヘキサンで正確に 100 mL とし、100 mg/L のサロゲート物質標準原液を調製する。各サロゲート物質原液を分取し、ヘキサンで希釈し、1.00 µg/mL のサロゲート物質混合標準液を調製する。

ナフタレン-*d*₈ を 10 mg 精秤し、ヘキサン 100 mL に溶解させ、100 µg/mL の内標準原液を調製する。内標準原液を分取し、ヘキサンで 2.00 µg/mL の内標準液を調製する。

【検量線用標準液の調製】

混合標準液を適宜ヘキサンで希釈して 0.300 ~ 100 ng/mL の検量線用標準液を作製する。各濃度の検量線用標準液にはサロゲート物質混合標準液及び内標準液を 10.0 ng/mL の濃度になるように添加する。

【測定】

〔測定条件〕

GC/MS : GC	: Agilent 6890 , MS ; JEOL JMS-AM
カラム	: DB-WAX 30 m×0.25 mm×0.5 µm (J&W)(注 5)
カラム温度	: 50°C (2 min) 10°C/min 230°C (10 min)
注入方法	: スプリットレス パージ開始時間 1.5 min
注入口温度	: 200°C
注入量	: 1 µL キャリヤーガス ヘリウム(1 mL/min)
インターフェース温度	: 200°C
イオン源温度	: 200°C
イオン化電圧	: 70 eV
イオン化電流	: 300 µA
検出モード	: SIM
モニターイオン	:
<i>o</i> -トルイジン	: 106.1 (107.1)
<i>o</i> -トルイジン- <i>d</i> ₉	: 112.1 (114.1)
1-メチルナフタレン , 2-メチルナフタレン	: 142.1 (141.1)
1-メチルナフタレン- <i>d</i> ₁₀ , 2-メチルナフタレン- <i>d</i> ₁₀	: 152.1 (150.1)
ナフタレン- <i>d</i> ₈	: 136.1

〔検量線〕

標準液 1.00 μL を GC/MS に注入し、標準物質とサロゲート物質のピーク面積比及び濃度比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1.00 μL を GC/MS に注入し、標準物質とサロゲート物質のピーク面積比及び濃度比から検量線により検出量を求める。また、ナフタレン-*d*₈ はサロゲート物質の回収率の計算に使用する。

〔濃度の算出〕

試料中の濃度は C (ng/L) は、次式により算出する。

$$C \text{ (ng/L)} = R \times Q / V$$

R : 検量線から求めたサロゲート物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加したサロゲート物質の量 (ng)

V : 試料量 (L)

〔装置検出下限(IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の装置検出下限を表 1 に示す (注 6)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)
<i>o</i> -トルイジン	0.068	0.50	1.00	0.14
2-メチルナフタレン	0.082	0.50	1.00	0.16
1-メチルナフタレン	0.070	0.50	1.00	0.14

〔検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)〕

本測定方法(固相抽出 - 5%含水シリカゲル)による MDL 及び MQL を表 2 に示す(注 7)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
<i>o</i> -トルイジン	0.50	1.00	0.29	0.74
2-メチルナフタレン	0.50	1.00	0.34	0.88
1-メチルナフタレン	0.50	1.00	0.26	0.68

注 解

- (注1) 固相カートリッジにはメーカーやロットによってメチルナフタレンが含まれていることがあり、ブランクの少ないものを選択すること。
- (注2) クリーンアップ操作は、ほとんどの試料で省略できる。実施する場合は、あらかじめ操作ブランクを行い、妨害ピークや汚染がないことを確認すること。
- (注3) ワコーゲル (R) C-200 を 130°C で一晩 (16 時間以上) 活性化し、加熱した状態のものを 95 g、三角フラスコ等に量り取り、密栓して冷却後、ホールピペットを用いて精製水 5 mL を添加し、振とう器で約 1 時間振とうし、1 昼夜デシケーター中に放置した後を使用する。
- (注4) ガラス製クロマト管 (内径 1 cm) にガラスウールを詰め、5%含水シリカゲル 1 g をヘキサンで湿式充填し、無水硫酸ナトリウムを約 1 cm 積層する。標準物質を用いてあらかじめ溶出パターンを確認すること。また、市販のシリカゲルカートリッジカラムにはメチルナフタレンが含まれていたり、*o*-トルイジンに妨害する成分が含まれていたりすることがある。
- (注5) トルイジンの異性体 (*m*- , *p*- , *o*-) が分離できるキャピラリーカラム (WAX 系の液相) を選択すること。
- (注6) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 3 のとおり算出した。

表3 IDLの算出結果

対象物質名	<i>o</i> -トルイジン	2-メチルナフタレン	1-メチルナフタレン
試料量 (L)	0.50	0.50	0.50
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	0.50	0.50	0.50
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00
結果 1 (ng/mL)	0.49	0.52	0.45
結果 2 (ng/mL)	0.48	0.51	0.44
結果 3 (ng/mL)	0.48	0.47	0.47
結果 4 (ng/mL)	0.50	0.51	0.46
結果 5 (ng/mL)	0.47	0.53	0.47
結果 6 (ng/mL)	0.52	0.53	0.46
結果 7 (ng/mL)	0.48	0.50	0.50
平均値 (ng/mL)	0.489	0.509	0.464
標準偏差 (ng/mL)	0.0176	0.0211	0.0181
IDL (ng/mL)*	0.068	0.082	0.070
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.14	0.16	0.14
S/N 比	15	13	16
CV (%)	3.6	4.1	3.9

*: IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

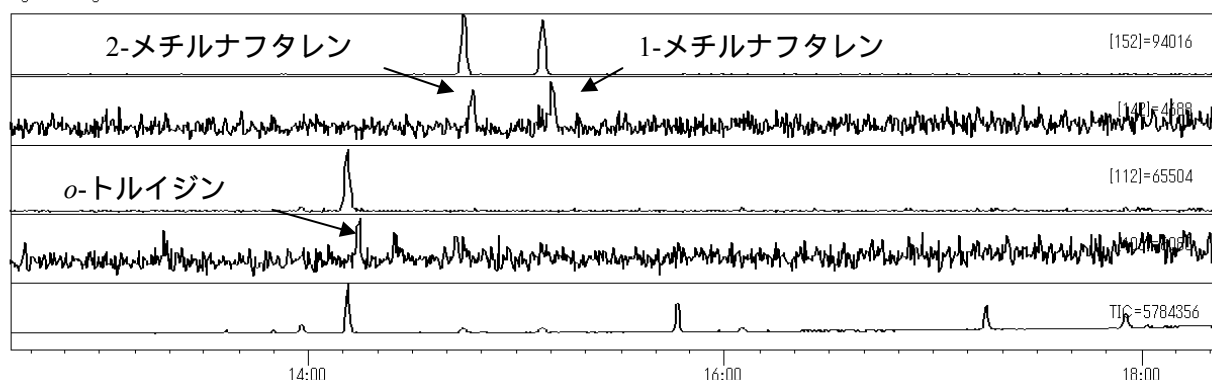


図1 IDL 測定時のクロマトグラム (0.500 ng/mL)

(注7) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って、表4のとおり算出した。

表4 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	o-トルイジン	2-メチルナフタレン	1-メチルナフタレン
試料量 (L)	0.50	0.50	0.50
添加量 (ng)	0.50	0.50	0.50
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.5	0.5	0.5
装置注入量 (μL)	1.0	1.0	1.0
操作ブランク 平均(ng/L) * ¹	< 0.29	< 0.34	< 0.26
無添加平均 (ng/L) * ²	< 0.29	0.71	0.56
結果 1 (ng/L)	1.67	1.50	1.35
結果 2 (ng/L)	1.66	1.50	1.34
結果 3 (ng/L)	1.75	1.47	1.23
結果 4 (ng/L)	1.59	1.60	1.38
結果 5 (ng/L)	1.76	1.41	1.22
結果 6 (ng/L)	1.60	1.66	1.40
結果 7 (ng/L)	1.76	1.45	1.32
平均	1.685	1.513	1.320
標準偏差	0.0739	0.0880	0.0680
n=7:t (n-1,0.05)	1.9432	1.9432	1.9432
MDL (ng/L)* ³	0.29	0.34	0.26
MQL (ng/L)* ⁴	0.74	0.88	0.68
S/N	12	35	33
CV (%)	4.4	5.8	5.2

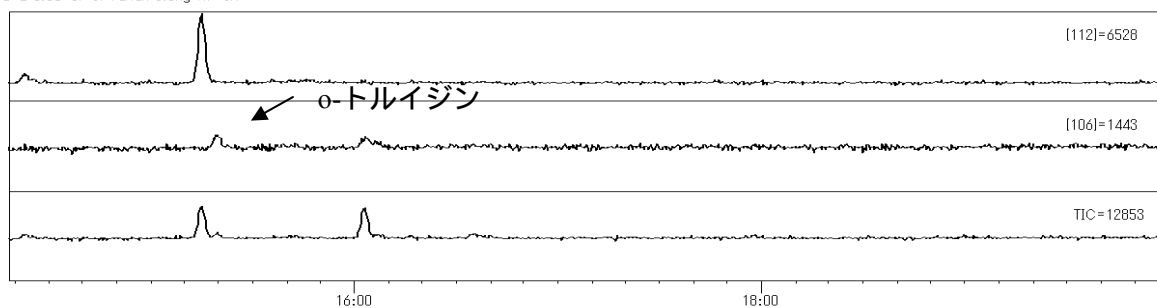
*1: 操作ブランク平均: 試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n=2)

*2: 無添加平均: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n=2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

fr3 MDL+2 0.5L-5%Si Varian 0.3ng HP-IN



fr1 MDL+6 0.5L-5%Si Varian 0.3ng HP-IN

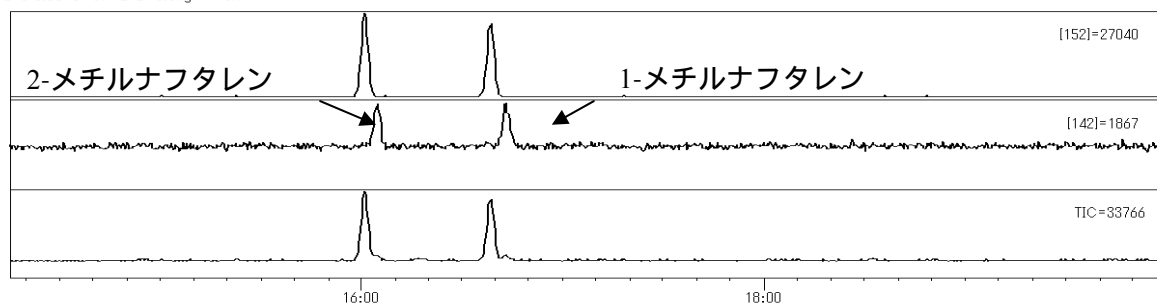


図2 MDL 測定時のクロマトグラム (固相抽出 - 5%含水シリカゲル)

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図 3 に示す。

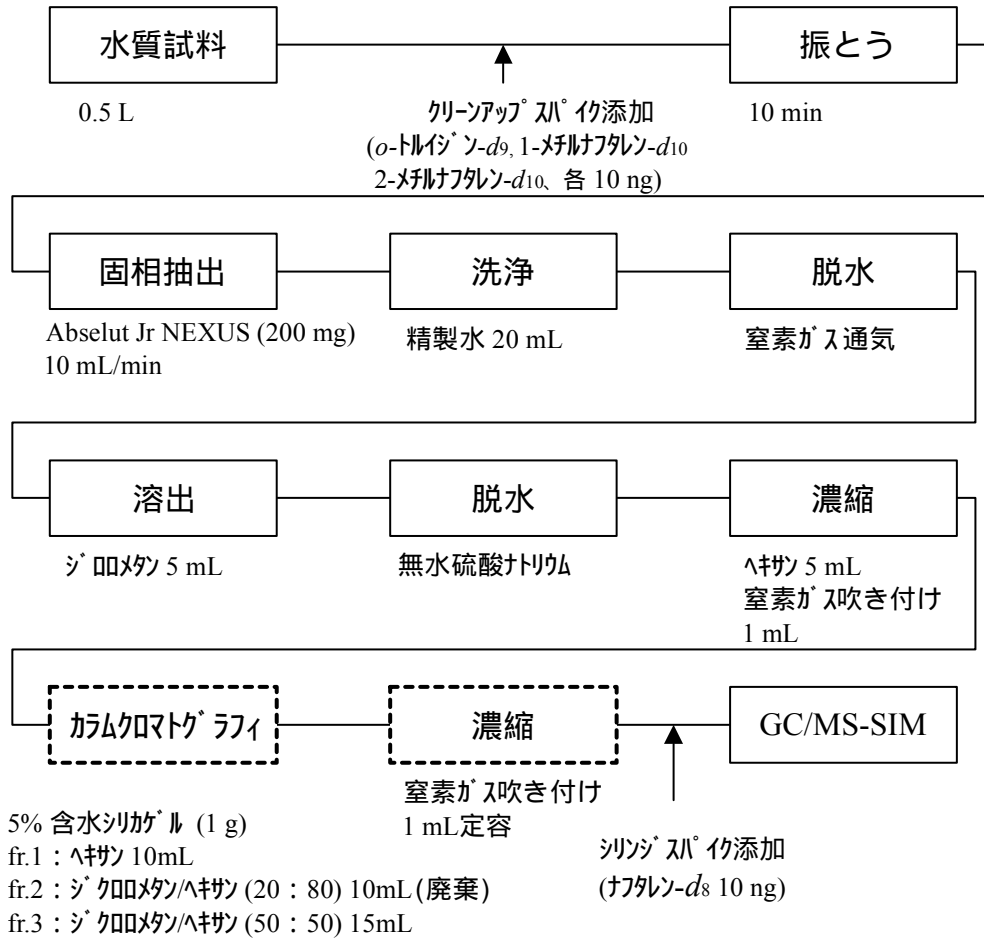


図 3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図4と図5に示す。

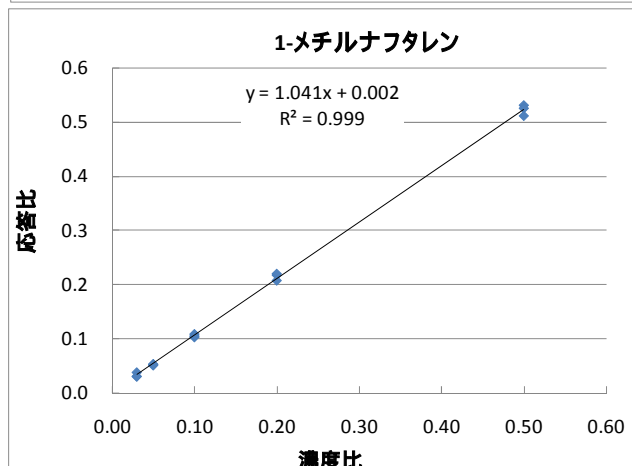
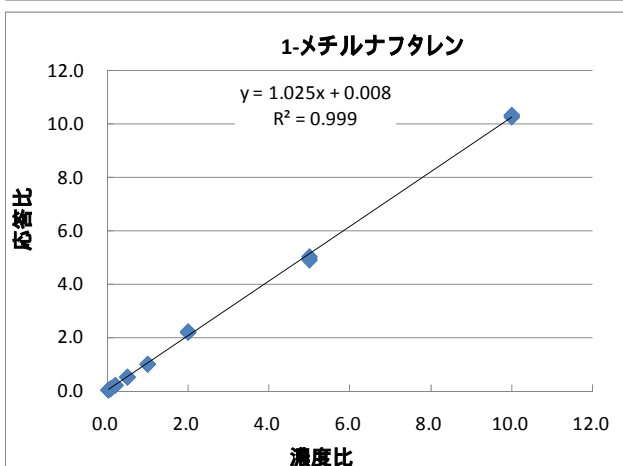
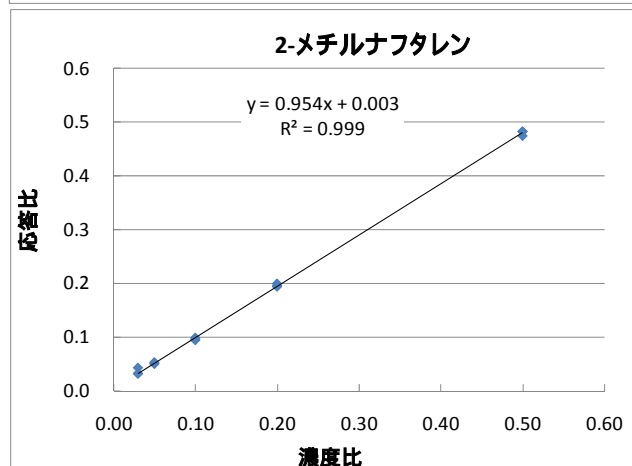
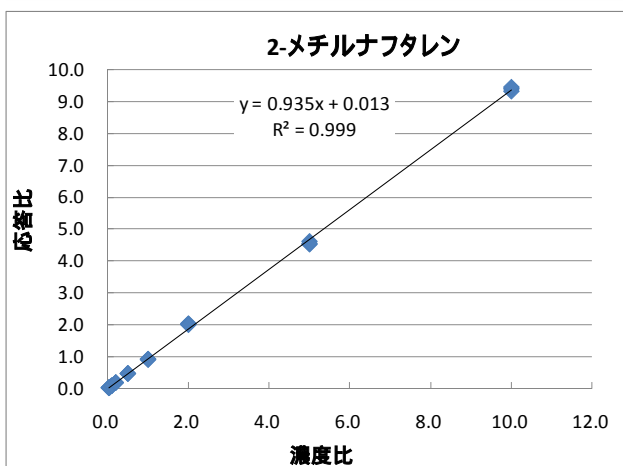
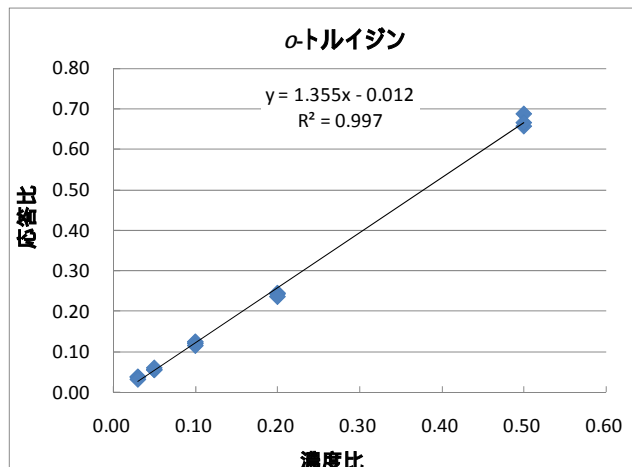
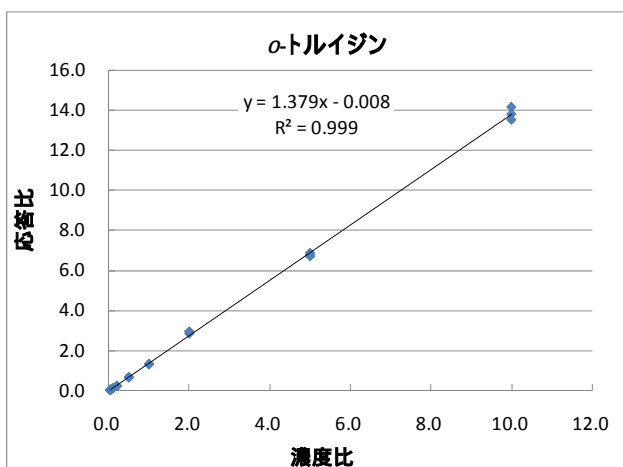


図4 検量線：o-トルイジン，2-メチルナフタレン，1-メチルナフタレン
サロゲート物質 10.0 ng/mL
対象物質濃度範囲 0.300 ~ 100 ng/mL

図5 検量線：o-トルイジン，2-メチルナフタレン，1-メチルナフタレン
サロゲート物質 10.0 ng/mL
対象物質濃度範囲 0.300 ~ 5.00 ng/mL

表5 (1) 検量線作成用データ(*o*-トルイジン)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	測定 回数	応答値 (平均値)		応答比 (As/Ais)	
			<i>o</i> -トルイジン(As) (<i>m/z</i> = 106.1)	<i>o</i> -トルイジン- <i>d</i> ₉ (Ais) (<i>m/z</i> = 112.1)	平均値	CV%
0.03	0.300	3	1864.3	50256.0	0.03709	9.4
0.05	0.500	3	2943.0	50476.0	0.05835	5.0
0.1	1.00	3	6267.7	51563.3	0.1215	3.8
0.2	2.00	3	12519.0	51592.0	0.2427	1.9
0.5	5.00	3	36379.0	54194.7	0.6714	2.3
1	10.0	3	80076.3	60391.3	1.326	0.54
2	20.0	3	157823.7	54146.7	2.916	2.0
5	50.0	3	365412.7	53886.0	6.783	1.2
10	100	3	753580.3	54595.0	13.82	2.3

表5 (2) 検量線作成用データ(2-メチルナフタレン)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	測定 回数	応答値 (平均値)		応答比 (As/Ais)	
			2-メチルナフタレン(As) (<i>m/z</i> = 142.1)	2-メチルナフタレン- <i>d</i> ₁₀ (Ais) (<i>m/z</i> = 152.1)	平均値	CV%
0.03	0.300	3	3834.0	111536.0	0.03438	18.1
0.05	0.500	3	5680.7	113256.7	0.05017	3.1
0.1	1.00	3	11059.7	115858.7	0.0955	2.4
0.2	2.00	3	22386.7	114396.7	0.1957	1.5
0.5	5.00	3	56367.0	117364.7	0.4803	1.0
1	10.0	3	118383.0	127850.3	0.926	1.3
2	20.0	3	234014.0	115384.0	2.028	1.0
5	50.0	3	534618.0	116986.3	4.571	1.1
10	100	3	1106577.3	117703.0	9.40	0.69

表5 (3) 検量線作成用データ(1-メチルナフタレン)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	測定 回数	応答値 (平均値)		応答比 (As/Ais)	
			1-メチルナフタレン(As) (<i>m/z</i> = 142.1)	1-メチルナフタレン- <i>d</i> ₁₀ (Ais) (<i>m/z</i> = 152.1)	平均値	CV%
0.03	0.300	3	3477.0	103340.3	0.03364	13
0.05	0.500	3	5506.7	104273.3	0.05282	2.2
0.1	1.00	3	11286.7	106528.3	0.1060	2.7
0.2	2.00	3	22864.7	106333.3	0.2150	3.1
0.5	5.00	3	56722.7	108706.3	0.5219	1.9
1	10.0	3	120185.0	119424.0	1.006	0.87
2	20.0	3	238529.3	107847.7	2.212	1.0
5	50.0	3	543411.7	109214.0	4.977	1.4
10	100	3	1128786.0	109377.0	13.82	2.3

〔標準物質のクロマトグラム〕

DB-WAXでの標準物質のクロマトグラムを図6に示す。このカラムでは、トルイジンの各異性体が分離できる。

H21_5mix 1ppm-new Ac 5/1 WAX 30min

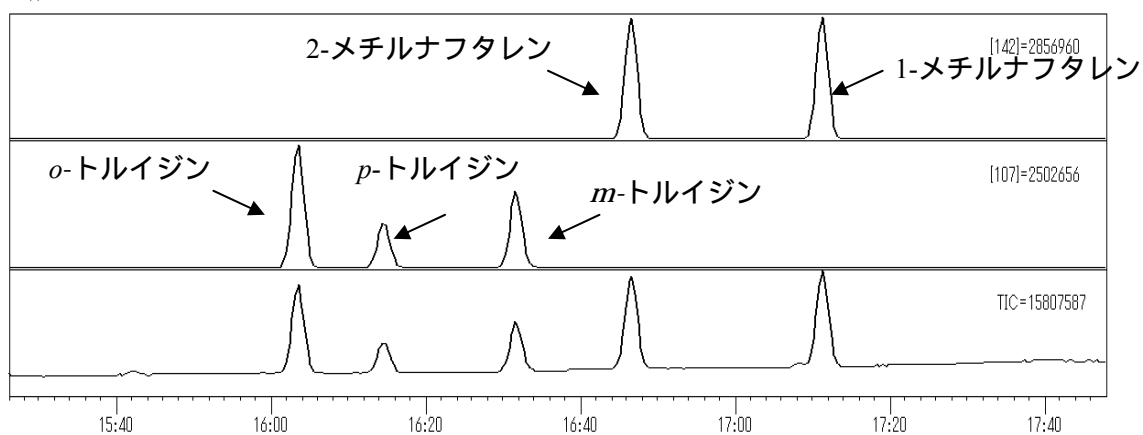
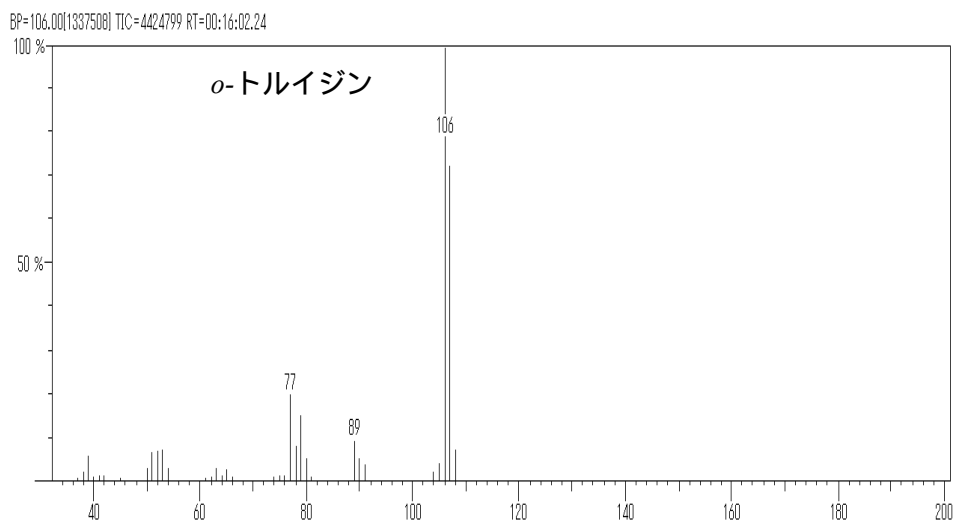


図6 標準物質のクロマトグラム

〔標準物質のマスペクトル〕

標準物質とサロゲート物質のマスペクトルを図7に示す。



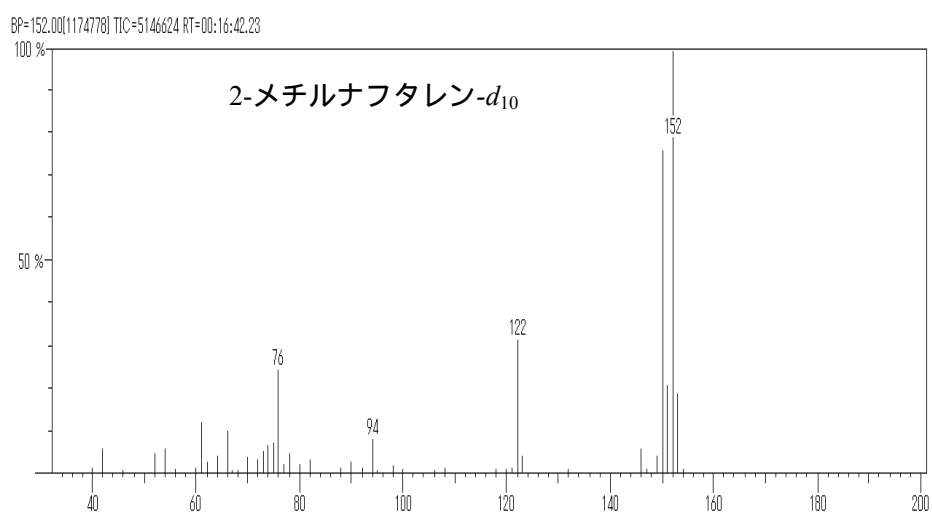
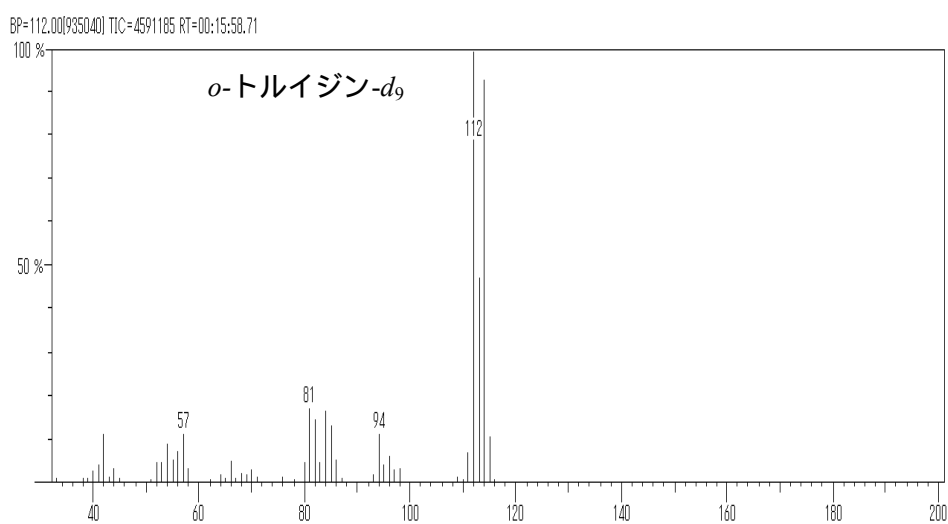
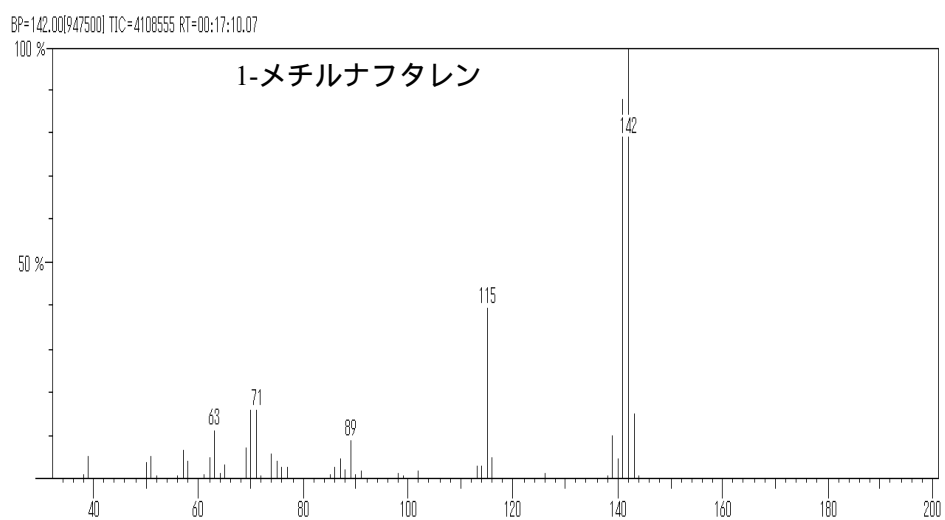
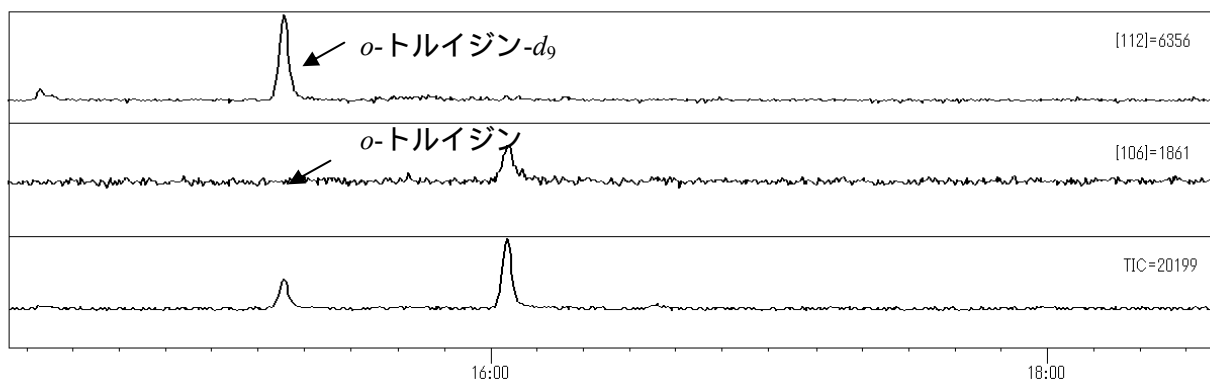


図7 標準物質のマスペクトル

〔操作ブランク〕

操作ブランクのクロマトグラムを図 8 に示す。

fr3 MDL-1 0.5L-5%Si Varian 1/14 HP-IN



fr1 MDL-1 0.5L-5%Si Varian 1/14 HP-IN

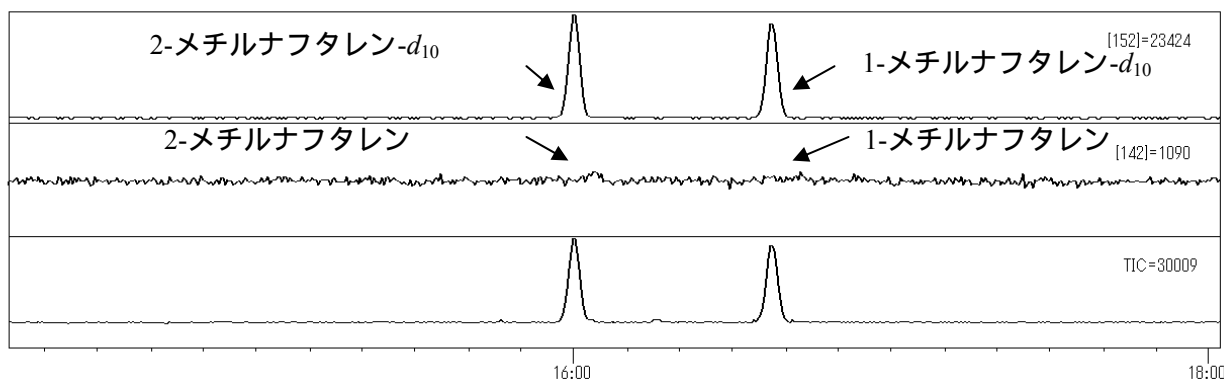


図 8 操作ブランクのクロマトグラム

〔添加回収試験〕

添加回収試験結果を表 6 に示す。添加回収試験には河川水は旭川乙井手堰（固相抽出 - 5%含水シリカゲル操作有）、海水は岡山県水島沖（液々抽出 - 5%含水シリカゲル操作無）の水質試料を使用した。

表 6 添加回収試験結果

試料	物質名	試料量 (L)	添加量 (ng)	検体数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	加ゲート 回収率 (%)
河川水	o-toluidine	0.5	0	2	< 0.29	-	56
		0.5	0.5	7	1.69	137	50
	2-methylnaphtalene	0.5	0	2	0.71	-	80
		0.5	0.5	7	1.51	112 80	77
	1-methylnaphtalene	0.5	0	2	0.56	-	82
		0.5	0.5	7	1.32	103 76	79
海水	o-toluidine	1	0	2	2.53	-	74
		1	25	5	31.1	114	84
	2-methylnaphtalene	1	0	2	5.93	-	82
		1	25	5	30.7	99	90
	1-methylnaphtalene	1	0	2	5.77	-	83
		1	25	5	30.9	100	90

回収率は無添加濃度を差し引いている

回収率の修正は、2011/6/10 岡山県に確認済み。

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験結果を表 7 に示す。

表 7 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	1 時間後の 残存率 (%)	7 日後の残存率	
			暗所(%)	明所(%)
o-toluidine	5	109	106	106
	7	104	101	102
	9	104	108	92
2-methylnaphtalene	5	92	97	93
	7	88	93	95
	9	87	93	93
1-methylnaphtalene	5	91	97	94
	7	89	93	93
	9	87	93	93

〔保存性試験〕

保存性試験結果を図9に示す。河川水(旭川乙井手堰)0.1 Lに標準物質を10 ng添加し、各経過期間後にジクロロメタン抽出し、分析を行った。7日後、いずれの対象物質も80%以上残存していた。

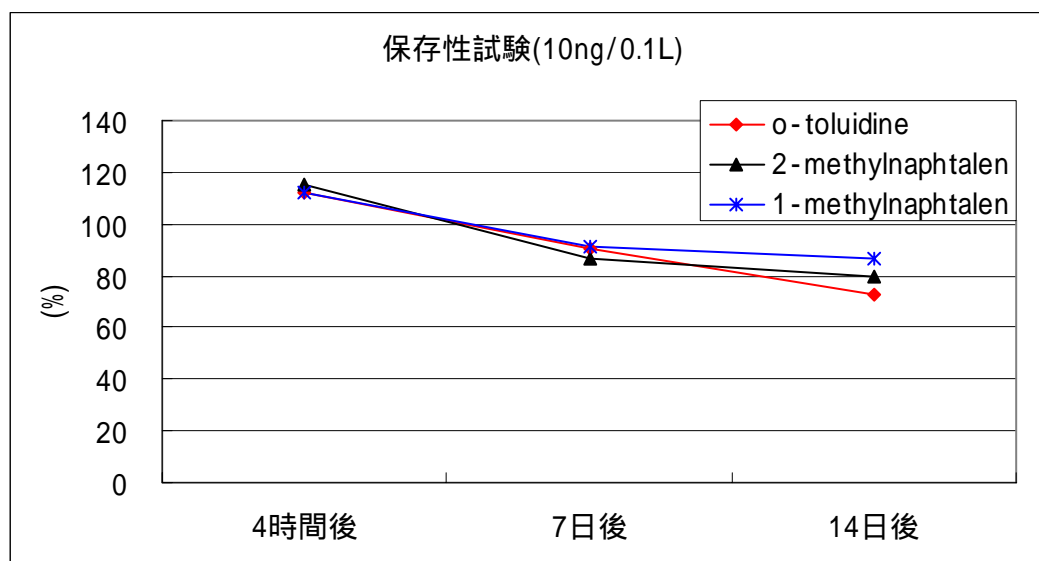


図9 保存性試験結果

〔固相抽出の検討〕

各種固相の添加回収実験(精製水0.5 Lに標準物質を0.5 ng添加)を実施した。固相の種類によってはメチルナフタレンが検出された。

表8 検討した固相の種類

固相の種類	メーカー	容量
Presep-C RPP (short)	和光純薬	190 mg
ABSELUT-NEXUS	VARIAN	200 mg
PLS-3 Jr	GL サイナス	230 mg
miniRP-1	GL サイナス	230 mg
EnviChlom-P	SUPELCO	340 mg
SPEC EDS-1	Shodex	500 mg

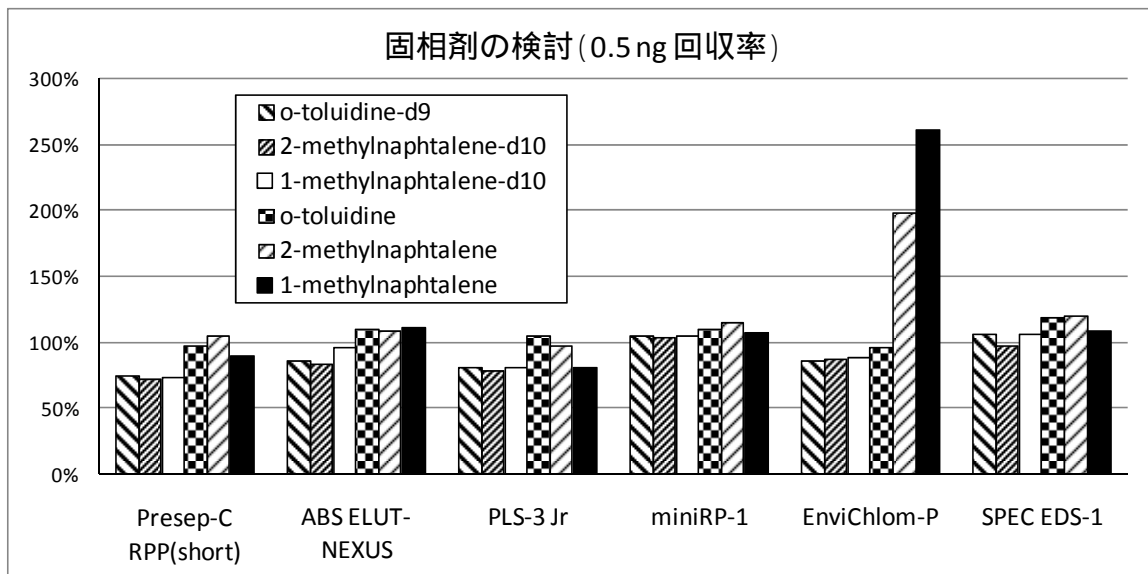


図 10 固相剤の添加回収試験結果

〔クリーンアップの検討〕

市販のガラス製カートリッジタイプのシリカゲル等からメチルナフタレンが検出された。そのため、自家調製のクリーンアップ剤を検討した。クロマト管は内径 1 cm、長さ約 20 cm で、5%含水シリカゲル (1 g) または 5%含水フロリジル (1 g) を湿式充填した (活性化は 130°C、16 時間以上)。標準物質を 10 ng 添加し、溶媒を順次流したところ、メチルナフタレンはヘキサン画分に、*o*-トルイジンは 50%ジクロロメタン : ヘキサン画分に溶出した。なお、フロリジルは今回対象となっていない *p*-トルイジンの回収率が低いいためシリカゲルを使用したほうが望ましい。

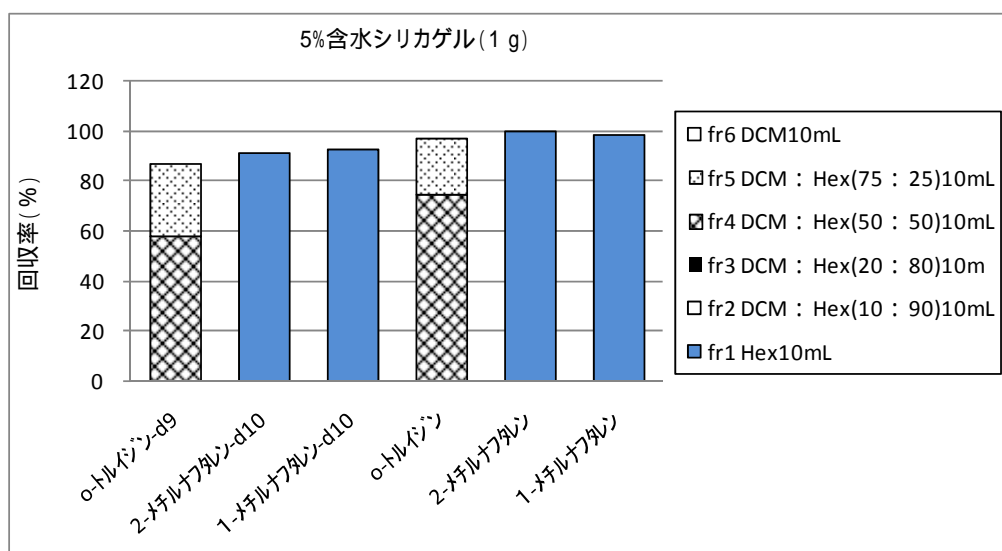


図 11 5%含水シリカゲルカラムの溶出パターン

〔環境試料の分析〕

環境試料のクロマトグラムを図 12～図 17 に示す。河川水（旭川乙井手堰）から 2-メチルナフタレンが 0.71 ng/L、1-メチルナフタレンが 0.56 ng/L 検出された。海水（水島沖）から *o*-トルイジンが 2.5 ng/L、2-メチルナフタレンが 5.9 ng/L、1-メチルナフタレンが 5.8 ng/L 検出された。

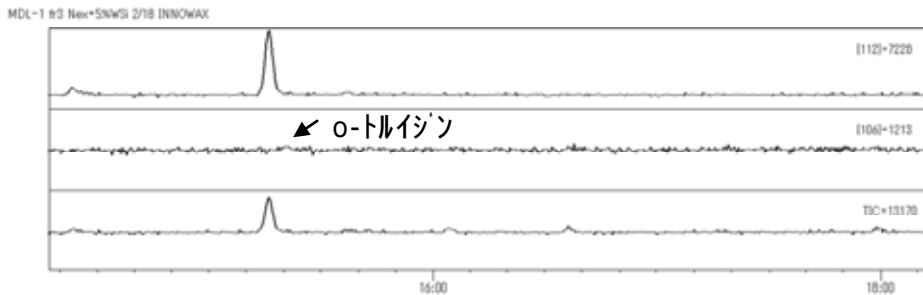


図 12 河川水（無添加）のクロマトグラム（5%含水シリカゲル）

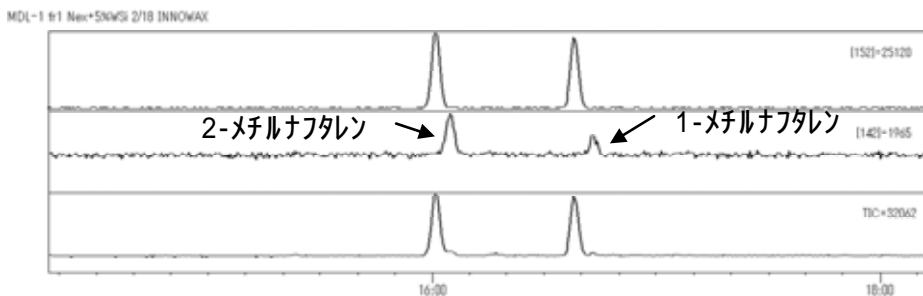


図 13 河川水（無添加）のクロマトグラム（5%含水シリカゲル）

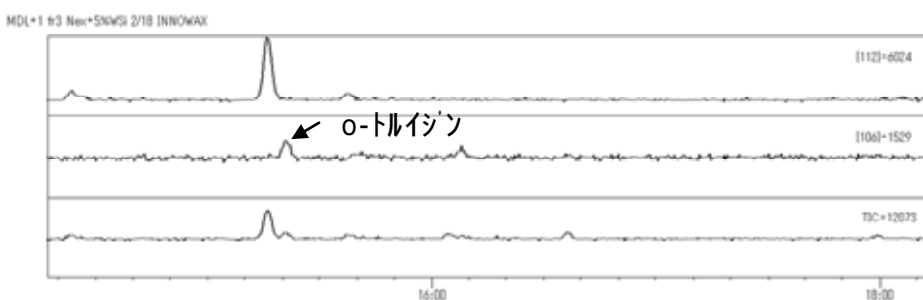


図 14 河川水（添加）のクロマトグラム（5%含水シリカゲル）

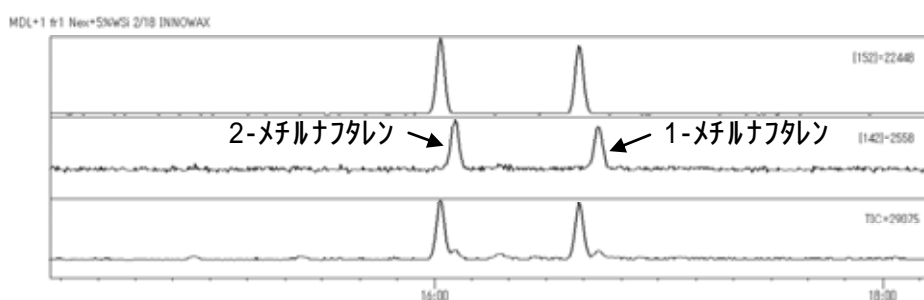


図 15 河川水（添加）のクロマトグラム（5%含水シリカゲル）

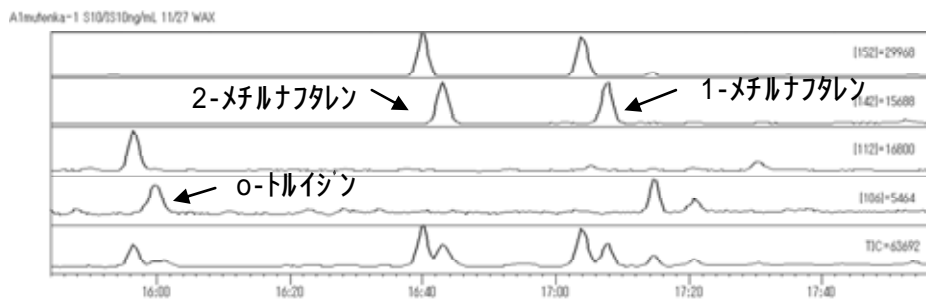


図 16 海水（無添加）のクロマトグラム（クリーンアップ無し）

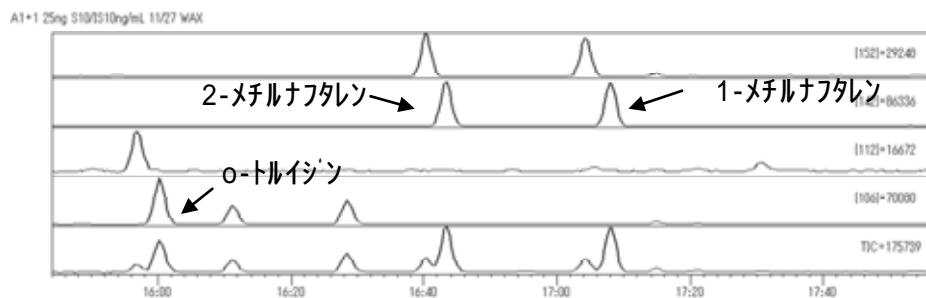


図 17 海水（添加）のクロマトグラム（クリーンアップ無し）

【評価】

本法により水質試料中の *o*-トルイジンが 0.74 ng/L、2-メチルナフタレンが 0.88 ng/L、1-メチルナフタレンが 0.68 ng/L で定量可能である。

【参考文献】

- 環境庁環境保健部環境安全課：平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書
(アニリン、*o*-トルイジン等：大阪府公害監視センター)
- 環境庁環境保健部環境安全課：平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書
(メチルナフタレン、ジメチルナフタレン：川崎市公害研究所)
- 環境庁環境保健部環境安全課：平成 10 年度化学物質分析法開発調査報告書 (その 2)
(多環芳香族炭化水素類(PAHs)：岡山県環境保健センター)

【担当者氏名・連絡先】

所属先名称：岡山県環境保健センター

所属先住所：〒701-0298 岡山市南区内尾 739-1

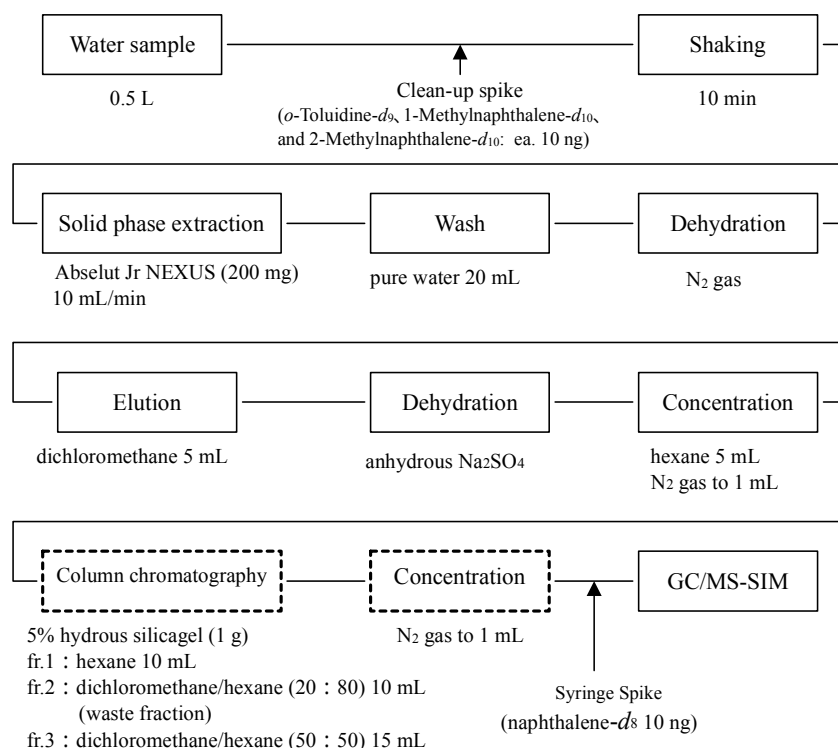
TEL：086-298-2681 FAX：086-298-2088

担当者名：吉岡敏行、劔持堅志

E-mail：toshiyuki_yoshioka@pref.okayama.lg.jp、katashi_kenmotsu@pref.okayama.lg.jp

***o*-Toluidine , 1-Methylnaphthalene , 2-Methylnaphthalene**

An analytical method is developed for the determination of *o*-toluidine, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene in water by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS). A 0.5 L of water sample is spiked with *o*-toluidine-*d*₉, 1-methylnaphthalene-*d*₁₀, 2-Methylnaphthalene-*d*₁₀ (10 ng each) as the surrogate, and extracted by the solid-phase extraction cartridge. The extract is eluted with 5 mL of dichloromethane. The extracted solution is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and concentrated to 1 mL under gentle stream of ultra-pure grade nitrogen gas. If necessary, the extract is exchanged to hexane and cleaned up with 1 g of 5% hydrous silica gel column. The first fraction is eluted with 10 mL of hexane, and the second fraction with 10 mL of dichloromethane/hexane (20:80), and then the third fraction with 15 mL of dichloromethane/hexane (50:50). The first fraction and the third fraction are concentrated to 1 mL under gentle stream of ultra-pure grade nitrogen gas, added 10 ng of naphthalene-*d*₈ as an internal standard. The analyte is determined by GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) of *o*-toluidine, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene are 0.14, 0.14, and 0.16 ng/L. The method detection limit (MDL) of *o*-toluidine, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene are 0.29, 0.26, and 0.34 ng/L. The method quantification (MQL) of *o*-toluidine, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene are 0.74, 0.68, and 0.88 ng/L. The average of recoveries (n = 7) from 0.5 ng added river water was 103%-137%. The average of recoveries (n = 5) from 25 ng added sea water was 99%-114%. Using this method, *o*-toluidine, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene was detected in river water and sea water in Okayama prefecture.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>[1] o-トルイジン 別名： 2-メチルアニリン</p> <p>[2] 1-メチルナフレン 別名： α-メチルナフレン</p> <p>[3] 2-メチルナフレン 別名： β-メチルナフレン</p>	<p>【水質】</p> <p>水質試料 0.5 L</p> <p>振とう 10 min</p> <p>クリーンアップ剤の添加 (o-トルイジン-<i>d</i>₉, 1-メチルナフレン-<i>d</i>₁₀, 2-メチルナフレン-<i>d</i>₁₀, 各 10 ng)</p> <p>固相抽出 Absolut Jr NEXUS (200 mg) 10 mL/min</p> <p>洗浄 精製水 20 mL</p> <p>脱水 窒素が入通気</p> <p>溶出 ジクロロメタン 5 mL</p> <p>脱水 無水硫酸ナトリウム</p> <p>濃縮 アセトン 5 mL 窒素が入吹き付け 1 mL</p> <p>カラムクロマトグラフィー</p> <p>濃縮 窒素が入吹き付け 1 mL定容</p> <p>GC/MS-SIM</p> <p>5% 含水シリカゲル (1 g) fr.1 : アセトン 10mL fr.2 : ジクロロメタン/アセトン (20 : 80) 10mL (廃棄) fr.3 : ジクロロメタン/アセトン (50 : 50) 15mL</p> <p>シリンジの添加 (ナフレン-<i>d</i>₈ 10 ng)</p>	<p>分析原理： GC/MS-SIM-EI</p> <p>検出下限値： 【水質】(ng/L) [1] 0.29 [2] 0.26 [3] 0.34</p> <p>分析条件： 機器 GC : Agilent 6890 MS : JEOL JMS-AM</p> <p>カラム DB-WAX 30 m × 0.25 mm、 0.5 μm</p>

