

水質汚濁防止法に規定された指定物質の GC/MS を用いた水質分析法の検討*

吉岡敏行**・浦山豊弘**
新和**・山本淳**

キーワード ①水質汚濁防止法 ②指定物質 ③水質事故 ④モニタリング ⑤ GC/MS

要 旨

水質汚濁防止法に規定されている指定物質のうち、GC/MS で測定できる物質の迅速分析法について検討した。30物質を10系統の前処理法と3系統のGC/MS測定条件で分析する方法を開発した。迅速な分析に対応するために、多成分分析法を採用し、試料量を少なくしたが、定量下限値は0.00079 $\mu\text{g/L}$ ～77 $\mu\text{g/L}$ で、いずれの物質も緊急時のモニタリングが可能な分析方法が開発できた。

1. はじめに

平成22年4月に水質汚濁防止法が一部改正され、第14条の2において「指定物質を製造し、貯蔵し、使用し、又は処理する施設がある工場・事業場について、事故時の応急措置および届出(通報)」が義務づけられた。指定物質は、人の健康被害、水道水質への悪影響、水生生物への悪影響、生活環境への悪影響を考慮して、当初、52物質であったが、その後の公共用水域での事故等を受けて、物質の追加や削除があり、現在では56物質となっている。

指定物質の流出等による水質事故が発生した場合は、周辺環境への影響を判断するために、いち早く環境中の指定物質の濃度レベルを把握する必要がある。しかし、指定物質の分析方法は規定されているわけではなく、分析方法がない物質や環

境中に出た場合には直ちに分解する等分析が困難な物質も含まれている。

当センターでは、従来から水質事故時や魚への死事象発生時等の緊急時には、その原因究明のために迅速な分析を実施し、原因物質の特定や濃度レベルの把握に努めてきた^{1)~3)}。また、最新の化学物質情報の入手や分析技術の習得等を目的に、毎年、環境省が実施する化学物質環境実態調査に参画し、化学物質の新規分析法を開発^{4)~16)}し、分析技術の向上を図っている。

今回、指定物質のうち30物質についてGC/MSを用いた緊急時のモニタリングに適応可能な分析方法を検討したのでその結果について報告する。

*Study of Water Quality Analysis Methods for Specified Substances as Defined in Revised Water Pollution Control Law using GC/MS

** Toshiyuki YOSHIOKA, Toyohiro URAYAMA, Kazuhiro ATARASHI, Jun YAMAMOTO (岡山県環境保健センター) Okayama Prefectural Institute for Environmental Science and Public Health

2. 実験方法

2.1 検討物質

検討した指定物質を表1に示す。分析方法は、既存の文献を参考に、個別分析法として8系統、揮発性有機化合物(VOC)多成分分析法として1系統(11物質)、農薬類多成分分析法として1系統(11物質)とした。

2.2 GC/MSの測定条件

検討した指定物質の測定条件等を表2、モニタリーオンを表3に示す。対象物質の定量は、保

持時間の近い内標準物質または、サロゲート内標準物質を用いた。測定は、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)とクロルデンを除いて、原則、SCAN測定とした。

2.3 前処理方法

前処理方法はヘッドスペース(HS)法が2系統、固相抽出法が1系統、固相抽出-ペンタフルオロベンジルブロマイド(PFBB)誘導体化法が1系統、ジクロロメタン抽出法が3系統、フルフラール誘導体化-ヘキサン抽出法が1系統、ヘキサン

表1 検討物質

指定物質	分析系統	前処理法	測定条件
2 ヒドラジン	系統1(単独)	フルフラール誘導体化-ヘキサン抽出	GC/MS条件 3
9 アクリルアミド	系統2(単独)	固相抽出-アセトン溶出	GC/MS条件 3
10 アクリル酸	系統3(単独)	固相抽出-アセトン溶出- PFBB 誘導体化-ヘキサン抽出	GC/MS条件 3
7 アクリロニトリル	系統4(多成分)	ヘッドスペース法	GC/MS条件 1
12 二硫化炭素			
13 酢酸エチル			
14 MTBE			
17 1,2-ジクロロプロパン			
20 クロロホルム			
25 トルエン			
26 エピクロロヒドリン			
27 スチレン			
28 キシレン			
29 p-ジクロロベンゼン			
21 硫酸ジメチル	系統5(単独)	ジクロロメタン抽出	GC/MS条件 3
22 クロルピクリン	系統6(単独)	ヘッドスペース法	GC/MS条件 1
23 DDVP	系統7(多成分)	ジクロロメタン抽出	GC/MS条件 2
30 BPMC			
31 プロピザミド			
32 TPN			
33 MEP			
34 IBP			
35 イソプロチオラン			
36 ダイアジノン			
37 イソキサチオン			
38 CNP			
39 クロルピリホス			
40 フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	系統8(単独)	スターラー-ヘキサン抽出	GC/MS条件 2
42 クロルデン	系統9(単独)	ヘキサン抽出	GC/MS条件 2
55 フェノール類	系統10(単独)	塩酸性-ジクロロメタン抽出	GC/MS条件 3

注：左の数字は指定物質番号

表 2 GC/MS 測定条件

GC/MS 条件 1	
機種	GC : Agilent7890A, MS : JMS-Q1000GCK9
GC カラム	GLScience Inetracap Aquatic2 60m × 0.32mm × 1.8 μ m
カラム温度	40 $^{\circ}$ C (5 min)- 5 $^{\circ}$ C/min-75 $^{\circ}$ C (0 min)-15 $^{\circ}$ C/min-170 $^{\circ}$ C (0 min)-25 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C (5 min)
注入方法	パルスドスプリットレス (30psi, 1min)
キャリアーガス	ヘリウム 1mL/min (定流量)
インターフェース温度	200 $^{\circ}$ C
イオン源温度	200 $^{\circ}$ C
イオン化電圧	70eV
イオン化法	EI
イオン化電流	200 μ A
検出モード	SCAN
HS 条件	
機種	1231HSA (JEOL)
測定モード	ループモード
サンプルループ	1 mL
サンプルループ流量	20.0SCCM
サンプルブロック温度	60 $^{\circ}$ C
トランスファー温度	150 $^{\circ}$ C
バルブブロック温度	100 $^{\circ}$ C
サンプル加熱	60 $^{\circ}$ C
攪拌時間	15分
攪拌後安定時間	2分
加圧圧力	20kpa
加圧時間	10秒
GC/MS 条件 2	
機種	GC : Agilent7890A, MS : JMS-Q1000GCMk II
GC カラム	J&W D B-5MS + DG 30m × 0.25mm × 0.25 μ m
カラム温度	50 $^{\circ}$ C (2 min)-20 $^{\circ}$ C/min-120 $^{\circ}$ C (0 min)-7 $^{\circ}$ C/min-310 $^{\circ}$ C (5 min)
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方法	スプリットレス (パージ開始時間 1.5min)
注入量	1 μ L
キャリアーガス	ヘリウム 1 mL/min (定流量)
インターフェース温度	240 $^{\circ}$ C
イオン源温度	210 $^{\circ}$ C
イオン化電圧	70eV
イオン化法	EI
イオン化電流	300 μ A
検出モード	SCAN (SIM)
GC/MS 条件 3	
機種	GC : Agilent7890A, MS : JMS-Q1000GCMk II
GC カラム	HP-INNOWAX 30m × 0.25mm × 0.25 μ m
カラム温度	50 $^{\circ}$ C (2 min)-20 $^{\circ}$ C/min-120 $^{\circ}$ C (0 min)- 5 $^{\circ}$ C/min-260 $^{\circ}$ C (6 min)
注入口温度	240 $^{\circ}$ C
注入方法	スプリットレス (パージ開始時間 1.5min)
注入量	1 μ L
キャリアーガス	ヘリウム 1.5mL/min (定流量)
インターフェース温度	230 $^{\circ}$ C
イオン源温度	210 $^{\circ}$ C
イオン化電圧	70eV
イオン化法	EI
イオン化電流	300 μ A
検出モード	SCAN

抽出法が 1 系統, スターラーヘキサン抽出法が 1 系統の合計 10 系統を検討した。なお, HS 法とスターラーヘキサン抽出法以外は, 試料水に 10% 相当の塩化ナトリウムを添加した。

2.4 標準溶液および検量線溶液の調製

揮発性物質とクロルピクリンはメタノールに溶解し, 段階的に希釈調製した標準溶液と一定量の内標準物質を精製水 15mL に添加して, 検量線溶

表3 モニターイオン

系統1(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:フルオランテン-d ₁₀	212	-
ヒドラジン	188	160

系統2(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:ナフタレン-d ₈	136	-
アクリルアミド	71	55

系統3(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:アセナフテン-d ₁₀	164	-
アクリル酸	252	253

系統4(多成分)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:フルオロベンゼン	96	70
IS:プロモフルオロベンゼン	174	176
二硫化炭素	76	78
MTBE	73	57
アクリロニトリル	53	52
酢酸エチル	61	70
クロロホルム	83	85
1,2-ジクロロプロパン	76	63
エピクロロヒドリン	57	62
トルエン	91	92
<i>m,p</i> -キシレン	106	91
<i>o</i> -キシレン	106	91
スチレンモノマー	104	103
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	146	148

系統5(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:ナフタレン-d ₈	136	-
ジメチル硫酸	95	96

系統6(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:フルオロベンゼン	96	70
クロルピクリン	117	119

系統7(多成分)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:ナフタレン-d ₈	136	-
IS:アセナフテン-d ₁₀	164	-
IS:フェナントレン-d ₁₀	188	-
IS:フルオランテン-d ₁₀	212	-
IS:クリセン-d ₁₂	240	-
DDVP	185	109
BPMC	121	150
ダイアジノン	179	199
プロピザミド	173	255
TPN	266	264
IBP	204	246
MEP	277	260
クロルピリホス	314	199
イソプロチオラン	189	290
イソキサチオン	177	313
CNP	317	287

系統8(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)-d ₄	153	-
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	149	167

系統9(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
CS:トランス-クロルデン- ¹³ C ₁₀	383	-
CS:トランス-ノナクロル- ¹³ C ₁₀	417	-
CS:シス-ノナクロル- ¹³ C ₁₀	417	-
IS: <i>p</i> -ターフェニル-d ₁₄	244	-
トランス-クロルデン	373	375
シス-クロルデン	373	375
トランス-ノナクロル	409	407
シス-ノナクロル	409	407

系統10(単独)	定量イオン(Q)	参照イオン(I)
IS:ナフタレン-d ₈	136	-
フェノール	94	66
<i>o</i> -クレゾール	108	107
<i>p</i> -クレゾール	108	107
<i>m</i> -クレゾール	108	107

液を作成した。ただし、クロルピクリンは一部の物質を定量する際に妨害となる成分が含まれているため、単独の検量線溶液とした。

アクリルアミド、アクリル酸および硫酸ジメチルはアセトンに溶解し、段階的に希釈して標準溶

液を調製した。その他の物質はヘキサンに溶解し、段階的に希釈して分析系統毎の混合標準溶液を調製した。各分析系統の標準溶液をアセトンまたはヘキサンで段階的に希釈し、一定量の内標準物質(フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)とクロル

デンはサロゲート内標準物質も)を添加して、検量線溶液を調製した。

2.5 装置検出下限値および分析法の検出下限値と定量下限値

装置検出下限値(IDL)および分析方法の検出下限値(MDL)と定量下限値(MQL)の測定および算出は、「化学物質環境汚染実態調査の手引き(平成20年度版)」¹⁾に従った。IDLは、検量線に用いる最低濃度付近の標準液を7回繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出した。MDL試験には、河川水にIDLの5倍程度の標準物質を添加した試料を7個作成し、分析フローに従い前処理を実施した後GC/MSで測定し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出した。

3. 検討結果および考察

検討した指定物質のIDLおよびMDL、MQLを表4に示す。迅速な分析に対応するためにできるだけ多成分分析法を採用し、また、試料量を少なくした結果、もっとも高いMQLはアクリロニトリルが77 $\mu\text{g/L}$ 、もっとも低いMQLはトランス-クロロデンが0.00079 $\mu\text{g/L}$ であった。この結果から、いずれの物質についても緊急時のモニタリングが可能な分析方法が開発できた。

3.1 ヒドラジン

ヒドラジンは、既存分析法¹⁸⁾を参考に水中でヒドラジンをフルフラール誘導体化してヘキサン抽出後、1 mLに定容し、GC/MSで測定した。検量線は40 ng/mL~2000 ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2 > 0.9999$)が確認できた。今回の検討目的が水質事故時等の緊急時のモニタリングであることを考慮して、試料量をできるだけ少量で検討した結果、MQLは0.78 $\mu\text{g/L}$ であり、緊急時モニタリングの分析法として活用できると考えられた。なお、ヒドラジン-フルフラール誘導体化物は、検討した条件ではピーク幅が若干広く、GCカラムや昇温条件等をさらに検討する必要があると考えられた。また、フルフラールは購入後未開封でも劣化し、誘導体化の際の妨害物質となることから、使用直前に購入しなければならない点は問題が残っている¹⁸⁾。

3.2 アクリルアミド

アクリルアミドは、要調査項目等調査マニユ

ル¹⁹⁾を参考に Sep-Pak PS-2 plus(Waters 社製)と Sep-Pak AC2(Waters 社製)を連結し、水質試料 0.1L を固相抽出、AC2 を乾燥後、アセトン 15 mL で溶出、1 mL に定容し、GC/MS で測定した。検量線は 25 ng/mL~500 ng/mL の濃度範囲で直線性($r^2 > 0.9995$)が確認された。MQL は 0.29 $\mu\text{g/L}$ で、緊急時モニタリングの分析法として活用できると考えられた。また、要調査項目等調査マニュアルと違ってキサントヒドロールによる誘導体化操作を省略したが、クロマトグラムのピーク形状等も問題なく、前処理時間の短縮が図れた。ただし、モニターイオンが $m/z = 71$ および 55 と小さいため、妨害成分がある水質試料の場合には誘導体化処理等が必要となることも考えられる。

3.3 アクリル酸

アクリル酸は、既存分析法²⁰⁾を参考に Sep-Pak PS-2 plus(Waters 社製)と Carboxene1000(SUPELCO 社製 6 mL)を連結し、水質試料 0.1L を固相抽出し、Carboxene1000を乾燥後、アセトン 15 mL で溶出した。溶出液は 1 mL まで濃縮し、PFBB 誘導体化した後、精製水 7 mL および内標準物質 0.1 μg を添加しヘキサン 1 mL で抽出した。静置後、上澄みのヘキサン層を分取し、GC/MS で測定した。PFBB 誘導体化物の抽出回数をヘキサン 1 回のみとし、また、ヘキサン層の脱水操作を省略するなどしたが、平均回収率は 84% と良好な結果であった。

アクリル酸-PFBB 誘導体化物の検量線は 20 ng/mL~2000 ng/mL の濃度範囲で直線性($r^2 > 0.9999$)が確認できた。MQL は 0.43 $\mu\text{g/L}$ で、緊急時モニタリングの分析法として活用できると考えられた。なお、アクリル酸とアクリルアミドの同時分析の可能性も検討したが、アクリルアミドは Carboxene1000 での回収率が 20% 未満であったため同時分析は困難であった。

3.4 硫酸ジメチル

硫酸ジメチルは、水質に関する既存分析法は見あたらなかったため、物性等から固相抽出法およびジクロロメタン抽出法を検討した。硫酸ジメチルはメチル化剤等に用いられる物質であり、反応性が高く、精製水に標準物質を添加後、4 時間程度時間が経過するとほとんど回収できなかった。

表 4 IDL および MDL、MQL

指定物質	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
2 ヒドラジン	0.1	1	0.064	0.30	0.78
9 アクリルアミド	0.1	1	0.031	0.11	0.29
10 アクリル酸	0.1	1	0.038	0.17	0.43
7 アクリロニトリル	0.015	-	10	30	77
12 二硫化炭素			0.40	0.52	1.3
13 酢酸エチル			5.0	7.3	19
14 MTBE			0.11	0.12	0.30
17 1,2-ジクロロプロパン			0.31	0.70	1.8
20 クロロホルム			0.14	0.16	0.42
25 トルエン			0.17	0.26	0.66
26 エピクロロヒドリン			6.4	9.3	24
27 スチレン			0.048	0.050	0.13
28 キシレン					
<i>o</i> -キシレン			0.043	0.13	0.33
<i>m,p</i> -キシレン			0.021	0.15	0.38
29 <i>p</i> -ジクロロベンゼン	0.031	0.095	0.24		
21 硫酸ジメチル	0.1	1	0.49	0.59	1.5
22 クロロビクリン	0.015	-	0.023	0.023	0.060
23 DDVP	0.5	1	0.018	0.033	0.084
30 BPMC			0.0014	0.0036	0.0093
31 プロピザミド			0.0047	0.0072	0.018
32 TPN			0.0014	0.0025	0.0065
33 MEP			0.0052	0.018	0.046
34 IBP			0.0028	0.0087	0.023
35 イソプロチオラン			0.0065	0.0093	0.024
36 ダイアジノン			0.0058	0.0071	0.018
37 イソキサチオン			0.023	0.026	0.068
38 CNP			0.0062	0.0071	0.018
39 クロルピリホス			0.0063	0.0071	0.018
40 フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)			0.095	2	0.0076
42 クロルデン					
トランス-クロルデン	0.5	1	0.00028	0.00031	0.00079
シス-クロルデン			0.00041	0.00044	0.0011
トランス-ノナクロル			0.00037	0.00053	0.0014
シス-ノナクロル			0.00045	0.0016	0.0040
55 フェノール類およびその塩類					
フェノール	0.2	1	0.0027	0.0046	0.012
<i>o</i> -クレゾール			0.0067	0.0067	0.017
<i>p</i> -クレゾール			0.0057	0.0059	0.015
<i>m</i> -クレゾール			0.0033	0.0033	0.0084

注：左の数字は指定物質番号

その原因は硫酸ジメチルは水と反応して硫酸モノメチルを生成する²¹⁾ためである。そこで、標準溶液添加した水質試料0.1Lを直ちにジクロロメタン抽出し1 mLに定容したところ、回収率は80%程度であった。したがって抽出は迅速に行う必要があり、ジクロロメタン抽出法を採用した。検量線は、300ng/mL~5000ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2>0.9997$)が確認できた。MQLは1.5 μ g/Lで、緊急時モニタリングの分析法として活用できると考えられた。

3.5 クロロピクリンおよびVOC成分

揮発性のある12物質は、既存分析法²²⁾を参考にHS-GC/MS法を検討した。クロロピクリンの検討結果を図1~3に示す。クロロピクリンは、河水水に低濃度に添加した場合、添加直後でもほとんど回収できなかった。試料水をろ過したり、滅菌したりすることにより回収率は80%以上と良好な結果となった。しかし、クロロピクリンは揮発性があり、採取した試料水は分析開始まで密栓しておく必要があることから、酸化防止剤であるアスコルビン酸の添加により回収率が向上するかどうか検討した。クロロピクリンの保存性試験を無処理区、アスコルビン酸添加区、滅菌処理区、ろ過区の条件で実験を行った。アスコルビン酸の添加により3日程度であれば試料の保存ができることが判明した。したがって、あらかじめアスコルビン酸を添加した試料ビンに水を採取して密栓しておくことでクロロピクリンの分解が抑制され、試料の保存が可能であることが判明した。検量線は0.1ng/mL~4ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2>0.9999$)が確認できた。なお、クロロピクリン標準液には保持時間の早い部分(4分~9分)に他のVOC測定時に妨害となる不純物が含まれていたことから、他のVOC成分と検量線を一緒にには作成できなかった。MQLは0.060 μ g/Lで、要調査項目等調査マニュアルの目標MQL(0.18 μ g/L)より低い値であった。

二硫化炭素は、0.39ng/mL~3.9ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2>0.9999$)が確認できたが、ブランクが0.4ng/mL程度検出された。今回検討したGCカラムの昇温条件では、リテンションタイムが7分未満に検出される物質(二硫化炭素、MTBE、アクリロニトリル等)はピーク幅がかな

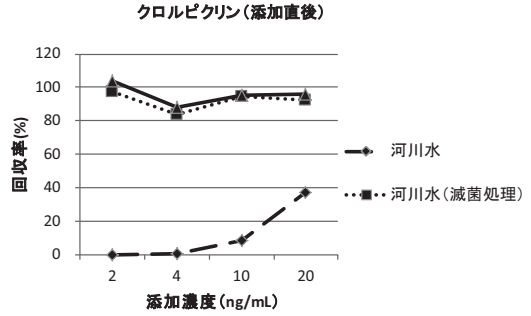


図1 クロロピクリンの分解性

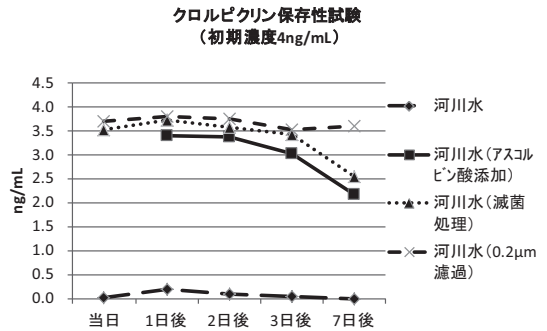


図2 クロロピクリンの保存性



図3 クロロピクリン由来の妨害成分

り広くなり、GCオープンをより低温に制御する等GCの初期温度の再検討が必要と考えられた。また、一般的にはパージアンドトラップ(P&T)-GC/MSで測定するエピクロロヒドリンや固相マイクロ抽出(SPME)-GC/MSで測定するアクリロニトリルは、HS-GC/MS法では感度不足からMQLが高くなったが、緊急時モニタリングの分析法としては問題なく活用できると考えられた。

3.6 農薬類

農薬類はほとんどが要監視項目の対象物質であり、その分析方法は溶媒抽出法または固相抽出法が規定されているが、緊急時の操作性等を考慮して溶媒抽出法を検討した。水質試料0.5Lをジク

ロロメタンで抽出し、脱水・濃縮後、1 mLに定容し、GC/MSで測定した。農薬類は物質によって感度は異なるが、検量線は5 ng/mL~1000 ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2 > 0.9995$)が確認できた。MQLは0.0065~0.084 $\mu\text{g/L}$ であり、もっとも感度がよかった物質はTPNであり、一方、感度が悪かった物質はDDVPであった。なお、いずれの物質のMQLも岡山県が実施する公共用水域および地下水の水質測定計画の報告下限値を下回り、緊急時モニタリングの分析法として問題なく活用できると考えられた。

3.7 フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)

フタル酸エステル類(10種類)の分析方法は、平成23年度化学物質環境実態調査(環境省委託)で検討した結果、手指からの汚染をコントロールできればブランクがほとんど検出されない分析方法を開発した^{15,23)}。

検量線は0.25 ng/mL~100 ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2 > 0.9999$)が確認できた。なお、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)の検討には、他の異性体の分離等を考慮してGCカラムはHP-1を使用した。農薬等を測定するDB-5MSでも測定は可能である。MQLは0.035 $\mu\text{g/L}$ で、緊急時モニタリングの分析法として活用できると考えられた。ただし、試料採取する際には、事前に専用容器(100 mLメスフラスコ)を準備する必要がある。

3.8 クロルデン

クロルデンは、トランス-クロルデン、シス-クロルデン、トランス-ノナクロル、シス-ノナクロルについて検討した。クロルデンは残留性有機汚染物質(POPs)に該当することから、通常は、より低濃度の検出を目的に二重収束型(磁場型)GC/MSで測定するが、緊急時モニタリングのために汎用性の高い四重極型GC/MSでの測定とした。水質試料0.5 Lにサロゲート内標準物質を添加し、ヘキサンを抽出し、脱水・濃縮後、1 mLに定容し、GC/MSで測定した。検量線は、いずれの物質も1 ng/mL~50 ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2 > 0.9997$)が確認できた。MQLは0.00079~0.0040 $\mu\text{g/L}$ であり、四重極型GC/MSでも非常に高感度に分析が可能で緊急時モニタリングの分析法として活用できると考えられた。

3.9 フェノール類

フェノール類は、フェノールとクレゾールについて検討を行った。フェノール類は、要調査項目等調査マニュアル²⁴⁾等では硫酸ジエチルを用いてエチル誘導体化する方法やPFBBを用いて誘導体化する方法があるが、緊急時のモニタリングを考慮してジクロロメタン抽出により直接GC/MSで測定する方法を検討した。水質試料0.2 Lを1 mol/L HClでpH 3未満に調製し、ジクロロメタン抽出し、脱水・濃縮後、1 mLに定容し、GC/MSで測定した。検量線は、いずれの物質も7.5 ng/mL~250 ng/mLの濃度範囲で直線性($r^2 > 0.9996$)が確認できた。MQLは0.0084~0.017 $\mu\text{g/L}$ であり、緊急時モニタリングの分析法として活用できると考えられた。

クレゾールには3種類の構造異性体があり、一般的に農薬等の測定に使用する微極性のGCカラム(DB-5MS)では、*m*-体と*p*-体が分離できないため、強極性のGCカラム(HP-INNOWAX)で測定したところ3種類の構造異性体を分離することができ、ピークのテーリングもほとんどみられなかった。

フェノール類は酸性下で溶媒抽出可能であったがフェノールの回収率は50%程度、クレゾールの回収率はいずれも80%以上であった。フェノールの回収率を補正するためには重水素体(フェノール- d_6)が市販されているため、サロゲート法に変更すれば補正が可能である。

4. ま と め

水質汚濁防止法に規定された指定物質のうち30物質について、GC/MSによるモニタリング可能な水質分析方法を検討し、次の結果を得た。

- 1) 30物質を10系統の前処理法と3系統のGC/MS測定条件で分析する方法を開発し、MQLは0.00079 $\mu\text{g/L}$ ~77 $\mu\text{g/L}$ であった。
- 2) 迅速な分析に対応するために多成分分析法を採用し、試料量を少なくしたが、いずれの物質も緊急時のモニタリングが可能なレベルの分析方法となった。
- 3) 硫酸ジメチルとクロルピクリンは分解性があり、直ちに分析しなければならないことが判明した。なお、クロルピクリンはアスコルビ

ン酸の添加により3日程度は保存が可能であった。

—引用文献—

- 1) 吉岡敏行, 西島倫子, 山辺真一, 林義隆, 今中雅章: 河川における魚の死亡原因物質の特定について, 岡山県環境保健センター年報, (26), 26-28, 2001
- 2) 吉岡敏行: 工場火災に伴う化学物質の流出(特集 災害・事故と環境汚染)―(環境汚染の実態と自治体等の対応)―資源環境対策 43(1), 104-107, 2007
- 3) 中桐基晴, 吉岡敏行, 剣持堅志, 豊福聡史: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―ヘッドスペース GC/MS 法による炭酸ジメチルの分析と水中における分解性について―, 岡山県環境保健センター年報, (33), 59-64, 2008
- 4) 吉岡敏行, 西島倫子, 剣持堅志: 微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究―GPC 法を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) およびポリ塩化ナフタレン (PCNs) の迅速分析―, 岡山県環境保健センター年報, (25), 15-21, 2000
- 5) 吉岡敏行, 西島倫子, 林隆義, 山辺真一, 今中雅章: 微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究―ポリ塩化ビフェニル (PCBs) およびポリ塩化ナフタレン (PCNs) の同時分析法と環境中濃度―, 岡山県環境保健センター年報, (26), 16-20, 2001
- 6) 吉岡敏行, 林隆義, 山辺真一, 斉藤直己, 剣持堅志: 環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究―ポリ臭化ビフェニル, ポリ塩化ビフェニル, ポリ塩化ナフタレンおよびポリ塩化ターフェニル同時分析のための基礎的検討―, 岡山県環境保健センター年報, (27), 23-29, 2002
- 7) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 浦山豊弘: 環境中超微量有害化学物質の分析検索技術の開発に関する研究―フェンバレーレートおよびエスフェンバレーレートの水質分析法の検討―, 岡山県環境保健センター年報, (31), 53-60, 2006
- 8) 吉岡敏行, 剣持堅志, 浦山豊弘, 藤原博一, 中桐基晴: 環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究―高速溶媒抽出装置 (ASE) を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) および残留性有機汚染物質 (POPs) の同時分析の検討―, 岡山県環境保健センター年報, (31), 61-68, 2006
- 9) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 浦山豊弘: 環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究―GC/MS による底質中の農薬多成分同時分析法の検討―, 岡山県環境保健センター年報, (32), 47-57, 2007
- 10) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 前田大輔: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―岡山県の河川における農薬類の環境実態調査―, 岡山県環境保健センター年報, (33), 65-72, 2008
- 11) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 前田大輔: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―固相ディスク法による水質中オクタクロロステレンの分析法―, 岡山県環境保健センター年報, (33), 73-78, 2008
- 12) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 前田大輔: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―GC/MS を用いた水質中トルイジンとメチルナフタレンの同時分析法の検討―, 岡山県環境保健センター年報, (34), 41-50, 2009
- 13) 吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一, 浦山豊弘: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―GC/MS を用いた水質中多環芳香族炭化水素 (PAH) の多成分分析法の検討―, 岡山県環境保健センター年報, (35), 35-42, 2010
- 14) 吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一, 浦山豊弘: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―排出量が多い化学物質の水質実態調査―, 岡山県環境保健センター年報, (35), 43-49, 2010
- 15) 吉岡敏行, 山辺真一, 坂口浩範, 大月史彦: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―GC/MS を用いた水質中フタル酸エステル (PAE) の多成分分析法の検討―, 岡山県環境保健センター年報, (36), 35-43, 2011
- 16) 吉岡敏行, 山辺真一, 坂口浩範, 大月史彦: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究―多環芳香族炭化水素 (PAH) 類の水質環境実態調査―, 岡山県環境保健センター年報, (36), 61-64, 2011
- 17) 環境省総合環境政策局環境保険部環境安全課: 化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版), 平成21年3月, 2009
- 18) 環境省環境保健部環境安全課: 平成13年度化学物質分析法開発調査報告書(その1)平成14年10月, 113-1301, 2002
- 19) 環境庁水質保全局水質管理課: 要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物)平成12年12月, 188-196, 2000
- 20) 環境省環境保健部環境安全課: 平成18年度化学物質分析法開発調査報告書, 201-218, 2007
- 21) 明山恵美子, 吉村恵史, 服部和幸: 大阪府郊外監視センター所報 業務編(報告), 21, 21-25, 2000
- 22) 環境庁水質保全局水質管理課: 要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物)平成12年12月, 49-60, 2000
- 23) 環境省環境保健部環境安全課: 平成23年度化学物質分析法開発調査報告書, 274-305, 2012
- 24) 環境省水環境部企画課: 要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物)平成14年3月, 149-162, 2002