〔水質汚濁研究 第13巻 第5号 311-319 1990〕

〈論 文〉

GC/MS を用いた水中の有害化学物質のスクリーニング法

森 本 美 鈴*   内 村   豊*
原 口 公 子*   篠 原 亮 太**

A Screening Method for 34 Kinds of Organic Pollutants in Water by GC/MS-SIM

Misuzu MORIMOTO*, Yutaka UCHIMURA*
Kimiko HARAGUCHI* and Ryota SHINOHARA**

* Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences, 1-2-1 Shinike, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, 804 Japan

** Environment Bureau, Kitakyushu City Office

Abstract

A screening method for 34 kinds of organic pollutants such as pesticides and harmful chemicals in water by GC/MS-SIM was developed for investigation of the cause of fish mortality accident.

One liter of water sample was extracted with dichloromethane and measured by GC/MS-SIM without future separation.

The detection limit of almost pollutants were decided to $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ according as the toxicity for the fish.

The recovery was 67~117% and 51~97% with dichloromethane and hexane, respectively.

This method was applied to river water from a golf links, as a result CAT, TPN, Flutolanil and Isoprothiolane were found at $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ level.

Key words: screening, organic pollutants, fish mortality, GC/MS-SIM, river water

1. はじめに

近年、農業、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等を含む有害化学物質が、環境中に広く拡散し、社会問題化している。時には、これらの化学物質の局部的な高濃度の汚染によって、魚類の斃死をはじめ地下水の異味異臭等の様々な汚染事故が発生している。

このような突発的な汚染事故が発生した場合、その原因物質を探るべく、迅速かつ的確な汚染化学物質のスクリーニング法が必要とされる。

未知の汚染化学物質を最も効果的に検出する方法と

して、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) が汎用されている。この場合使用される GC/MS 測定手法としては、出現する GC ピークのマススペクトル測定がほとんどで、すでに多くの報告、成書¹⁾がある。しかし、ごく低濃度の汚染化学物質を検出するために、大量の試料を濃縮しようとすれば、環境中の常在有機成分 (炭化水素やフタル酸エステルなど) も濃縮され、これが汚染化学物質検出の妨害となることが多い。また、汚染事故が発生した場合、採水容器や検体数、運搬等の制約から、実際に採取できる試料量は多くの場合、1~2 l と少ない。マススペクトル測定によって検

* 北九州市環境衛生研究所 〒804 北九州市戸畑区新池 1-2-1

** 北九州市環境局環境保全部

Table 1 List of pesticides selected as target compounds

Purpose	Name	Toxicity ¹⁾	Purpose	Name	Toxicity ¹⁾
Insecticide	Acephate	A	Herbicide	Oxadiazon	B
	MIPC *	B		CNP *	A
	BPMC	B-s		Chlomethoxynil	B
	Dimethoate	B		Bifenox	B
	Diazinon	B-s	Fungicide	Pencycuron	B
	Chlorpyrifos methyl	B		TPN *	C
	MEP *	B		Fthalide	A
	Malathion	B		Flutoluanil	B
	MPP *	B		Isoprothiolane	B
	Chlorpyrifos	C		EDDP *	B
	Propaphos	B	Others	TBP *	
	Buprofezin	B		HCN *	
	Isoxathion	B		Parathion methyl	
	EPN	B-s		Parathion	
Herbicide	CAT *	A		t-Chlordane	
	Thiobencarb	B		Pentachlorobiphenyl	
	Butachlor	B		NIP	

* MIPC:Isoprocarb MEP:Fenitrothion MPP:Fenthion CAT:Simazine CNP:Chlornitrofen
 TPN:Chlorothalonil EDDP:Edifenphos TBP:Tributyl phosphate HCB:Hexachlorobenzene

1) Rank of Toxicity for Fish

Rank A : TLM value (48hr) is over 10 ppm for carp, and TLM value (3hr) is over 0.5 ppm for water flea.

Rank B : TLM value (48hr) is from 0.5 ppm to 10 ppm for carp.

Rank B-s : This group is classified to B rank and moreover any one of three conditions as follows;

- 1) TLM value (48hr) is below 2 ppm for carp.
- 2) TLM value (48hr) is below 0.5 ppm for fish except carp.
- 3) Under 0.5 ppm of the pesticide, Olyzia Latipse is exerted such effect as not to get death.

Rank C : TLM value (48hr) is below 0.5 ppm for carp.

出できない場合は、特定の化学物質を対象とした高感度で高選択性のある他の検出法が求められる。

現在まで高感度スクリーニングについては、窒素、塩素あるいはリンなどの特定元素を有する化学物質について、それぞれ FTD, ECD, FPD 検出器付き GC を用いた報告^{2)~13)}がある。しかし種々の元素で構成され

る有害化学物質を、高感度でスクリーニングする系統的分析法に関する報告はほとんどない。魚類斃死等の汚染事故が発生した場合、少量のサンプルでできるだけ迅速に、また確実に汚染物質を同定できることが要求される。本実験では特定元素によらず多種類の有害化学物質を、同時に迅速かつ的確に検索できる GC/

Table 2 PTRI and selected m/z of target compounds

Name	PTRI*	m/z
Acephate	1440	94 125 136
MIPC	1551	91 121 136
BPMC	1622	121 122 150
TBP	1653	99 125 155 211
Pencycuron	1697	125 180 182 209
HCB	1738	142 249 282 284
Dimethoate	1746	87 125 143 229
CAT	1754	173 186 201 203
Phenanthrene-d ₁₀	1805	188
Diazinon	1815	137 179 248 276 304
TPN	1846	230 264 266 268
Chlorpyrifos methyl	1916	125 286 288 321
Parathion methyl	1916	109 125 200 263
MEP	1970	109 125 260 277
Malathion	1989	127 158 173 284
Thiobencarb	1992	72 100 125 257
MPP	2010	169 246 262 278
Chlorpyrifos	2013	199 258 314 316
Parathion	2015	109 186 218 235 291
Fthalide	2052	242 244 270 272
Propaphos	2133	140 220 262 304
t-Chlordane	2141	371 373 375 377
Pentachlorobiphenyl	2152	254 324 326 328
Butachlor	2162	160 176 237 276 311
Flutoluanil	2184	145 173 281 323
Isoprothiolane	2197	162 189 204 231 290
Oxadiazon	2215	175 258 302 344
Buprofezin	2233	105 172 248 305
Isoxathion	2253	105 177 208 313
NIP	2262	202 253 281 283
CNP	2359	236 287 317
EDDP	2376	109 201 218 310
Chlomethoxynil	2475	266 268 283 313 315
EPN	2504	158 169 185 323
BifenoX	2538	281 310 341 343

*PTRI : Programmed temperature retention index

MS-SIMを用いたスクリーニングシステムの開発を試みた。

また、このスクリーニングシステムの実験試料の適用性を調査する目的で、ゴルフ場からの流れ込みのある河川水を分析したので併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 標準品の選択および標準液

農薬は①現在使用されているもので農協で販売かつ使用推進されているもの。②家庭で広く使用されているもの。③現在生産中止されているが、残留性の強い

ものを選んだ。

また、その他に環境汚染が問題になっている有機塩素系化学物質やトリアルキルリン酸エステルなどを加え、合計34種類を標準物質とした (Table 1)。

各標準物質の約50mgを精密に計り取り、アセトンまたはヘキサン50mlで希釈して、それぞれの標準液 (約1000 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)を調製する。標準物質はすべて和光純薬工業製を用いた。

内標準として、フェナンスレンの全重水素化体を用いた。内標準は、ヘキサンで希釈して1000 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 溶液を作成し、これを試料の最終濃縮液に約0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ になるように添加した。

2.2 その他の試薬および器具

各種有機溶媒：すべて残留農薬分析用を使用した。

無水硫酸ナトリウムカラム：試薬特級の無水硫酸ナトリウムを650°Cで2時間加熱後放冷し、内径1.5cm長さ30cmのクロマト管に10cmの高さに充填したものをを使用した。

2.3 装置

GC：HP5890

GC/MS：日本電子製 JMS DX303 データシステム DA5000

2.4 測定条件

(GC)

キャピラリーカラム：HP ULTRA #2
25m×0.32mm i.d.
膜厚 0.52 μm

カラム温度：60°Cで1分間保持し60°C～280°Cまで10°C/minで昇温し280°Cで2分間保持する。

注入口温度：260°C

注入法：スプリットレス

バーン開始時間：0.5min

キャリアガス：He

キャリアガス線速度：48cm $\cdot\text{s}^{-1}$

(GC/MS)

イオン化法：電子衝撃型

イオン化エネルギー：70eV

イオン化電流：300 μA

イオン源温度：280°C

スイッチングインターバル：50msec (SIM 測定時)

2.5 試験溶液の調製

水試料1 lを分液ロートに移して、ジクロロメタン100mlを加え10分間振とうした。この操作を再度行いジクロロメタンを合わせ、予め作製した無水硫酸ナトリウムカラムに通して脱水した。得られたジクロロメタン抽出液をK.D.濃縮器で4～5 mlまで常圧濃縮

Fig. 1 A rapid screening procedure for harmful chemical substances by GC/MS-SIM

①Extraction and concentration, ②Measurement by GC/MS-SIM, ③Are there peaks that their Rt correspond to one of standards?, ④Possibility to concentrate?, ⑤Measurement of mass spectrum, ⑥Possibility of getting alike mass spectra to them of targets?, ⑦Reconstruction of mass chromatogram, ⑧Possibility of confirmation of targets by mass chromatogram?, ⑨Measurement by more than three m/z per one target, ⑩Do peak Rt of estimated substances correspond to one of targets at all or partial m/z?, ⑪Measurement by GC/high resolution MS-SIM, ⑫Do peak Rt of estimated substances correspond to one of targets?, ⑬Quantitation by SIM, GC-ECD, GC-FTD or GC-FPD, ⑭Targets are regarded as below detection limit

Fig. 2 Total ion chromatogram of standards mixture

し、これにヘキサンを 2 ml 添加し、さらに常圧で約 2 ml まで濃縮した。

2.6 GC/MS-SIM の測定

GC/MS-SIM の測定は、物質数が多いため保持時間によって G-1 (5 物質), G-2 (8 物質と内標準), G-3 (7 物質), G-4 (10 物質), G-5 (5 物質) の計 5 グループに分けて行った。各々の物質の昇温相対保持指標 (PTRI: Programmed Temperature Retention Index) と主要なフラグメントイオン (m/z) を Table 2 に示した。

2.7 回収実験

農薬取締法¹⁴⁾では、コイ、ミジンコに対する毒性の強さからみて、各農薬を次のように A, B, C の 3 段階に分けている。

A ランク: コイに対する TLm 値 (半数致死濃度; 48 時間) が 10ppm 以上で、ミジンコへの毒性の低いもの

B ランク: コイに対する TLm (48 時間) が 10~0.5 ppm, ならびにコイに対して 10ppm 以上でも、ミジンコに対する TLm 値 (3 時間) が 0.5ppm 以下のもの

B-s ランク: スペシャル B ランクの意味で、次の 3 条件の 1 を具備するもの

1) コイに対する TLm 値 (48 時間) が 2 ppm 以下

2) コイ以外の魚種に対する TLm 値 (48 時間) が 0.5ppm 以下

3) ヒメダカに対し 0.5ppm 以下で死に至らない程度の影響を与える。

C ランク: コイに対する TLm 値 (48 時間) が 0.5ppm 以下のもの

河川の有害化学物質による汚染事故があった場合、

Fig. 3 GC/MS-SIM chromatograms of standards
1: Acephate 2: MIPC 3: BPMC 4: TBP
5: Pencycuron 6: HCB 7: Dimethoate 8:
CAT 9: Phenanthrene-d₁₀ (I.S.) 10: Di-
azinon 11: TPN 12: Chlorpyrifos methyl
13: Parathion methyl 14: MEP 15:
Malathion 16: Thiobencarb 17: MPP 18:
Chlorpyrifos 19: Parathion 20: Fthalide
21: Propaphos 22: t-Chlordane 23: Penta-
chlorobiphenyl 24: Butachlor 25:
Flutoluanil 26: Isoprothiolane 27: Oxadi-
azon 28: Buprofezin 29: Isoxathion 30:
NIP 31: CNP 32: EDDP 33: Chlomethox-
vnil 34: Bifenox

また回収率を検出限界濃度付近で求めるため、各標準物質が水試料に対して $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ （アセフェートのみ $0.05\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）となるように標準混液を精製水に添加した。回収実験操作は試験溶液の調製（2.5）に従って行った。抽出溶媒として、取扱いの容易なヘキサンとジクロロメタンを選び、それぞれを用いた場合の回収率

N a m e	Recovery(%) ^{a)}	C V (%) ^{b)}
Acephate	0	-
MIPC	86.4	1.9
BPMP	89.5	2.1
TBP	98.0	6.3
Pencycuron	67.4	11
HCB	88.1	4.3
Dimethoate	103	11
CAT	93.5	1.2
TPN	100.8	8.7
Diazinon	85.6	6.2
Chlorpyrifos methyl	88.8	6.5
Parathion methyl	102	6.8
MEP	103	5.1
Malathion	95.8	7.5
Thiobencarb	98.2	2.6
MPP	94.0	7.6
Chlorpyrifos	80.5	6.9
Parathion	104	4.1
Fthalide	97.9	5.2
Propaphos	93.6	5.6
t-Chlordane	101	0.4
Pentachlorobiphenyl	106	4.4
Butachlor	103	0
Flutoluanil	104	3.6
Isoprothiolane	85.4	9.7
Oxadiazon	95.0	6.1
Buprofezin	106	4.9
Isoxathion	109	10
NIP	109	1.3
CNP	111	6.1
EDDP	96.3	7.1
Chlormethoxynil	105	2.8
EPN	117	0.7
Bifenox	115	3.5

b) coefficient of variation

①まず抽出，濃縮した試料を②GC/MS-SIMで測定し，③保持時間が標準品と一致したと判定された時，⑤低分解能GC/MSモードでマススペクトル測定する。SIMで保持時間の一致するピークが認められない

Fig. 4 GC/MS-SIM chromatograms of extract from river water

Rt of A agreed with that of Pencycuron.

Rt of B agreed with that of Acephate.

Rt of C agreed with that of TPN.

Rt of D agreed with that of CAT.

Rt of E agreed with that of Isoprothiolane.

Rt of F agreed with that of Flutoluanil.

時は、④再度濃縮してGC/MS-SIMに戻る。⑭再濃縮できなければ、標的物質は検出限度以下である。

⑥マススペクトルが標準品のマススペクトルと一致するならば、標的物質の存在が確定し、⑬定量操作を行う。⑥SIMの保持時間が標的物質とほぼ一致したが、純度の高いマススペクトルが得られない場合、⑦1物質につき最低5つのフラグメントイオン(分子イオンを含む)を設定してマスキログラムを作成する。⑧すべてのフラグメントイオンのクロマトグラムにおける出現ピークの保持時間が標準品のそれと一致すれば⑬定量操作へ進む。

マスキログラムによる確認が困難な場合、⑨推

Fig. 5 Total ion chromatogram and mass spectra of extract from river water

Peak A was identified as CAT.

Peak B was identified as Flutoluanil.

定される物質のフラグメントを最低3つ以上設定し、再度GC/MS-SIM測定する。⑩GC/MS-SIMで設定したフラグメントイオンのクロマトグラムにおける出現ピークの保持時間が標準品のそれとすべて一致すれば、⑬定量操作へ進む。

また、一部しか一致しない場合は、⑮GC/高分解能MS-SIM測定する。⑮GC/高分解能MS-SIMのクロマトグラムにおける出現ピークの保持時間が標準品のそれと一致すれば、⑬定量操作を行う。

なお、⑬の定量操作はGC/MS-SIMまたはGC

Fig. 6 Mass chromatograms of extract from river water

Peak A was not identified as Acephate.

Peak B was not identified as Pencycuron.

-ECD, FTD, FPD などで行う。一方、⑫GC/高分解能 MS-SIM によって存在が確認されない場合は、⑭標的物質は存在しないか、あるいは検出限度以下である。

魚類死等汚染事故が発生した場合は、直ちにこの系統的手順に従って抽出・分析操作を行う。このスクリーニング法の操作手順は固定的なものでなく、状況によっては操作の省略あるいは追加をされるものである。

3. 結果と考察

3.1 GC/MS-SIM の測定

全標的物質の TIC を Fig. 2 に示した。これによると、標的物質の中には同一保持時間を有する物もあるが、SIM で測定すれば検出 m/z が異なるのでピークの重なりは無視できる。34 種標的物質を保持時間によって 5 つのグループに分け SIM を測定し、得られたグループごとの SIM クロマトグラムを Fig. 3 に示し

Fig. 7 Mass chromatograms of extract from river water

Peak A was identified as Isoprotiholane.

Peak B was identified as TPN.

た。使用した検出 m/z のイオン強度が一樣でないため、各 SIM クロマトグラムの SN (信号/ノイズ) 比に差がある。また、アセフェートのような極性の高いものは感度が他の 1/10 と低く、濃度を高くするとピークのリーディングが観察され、結果的に検出限界が他の標的物質に比べ高くなっている。MIPC の場合は検出 m/z 136.0 と 136.1 と同様なピークが出現しており、アセフェートの場合は検出 m/z 136.0 に大きく検出 m/z 136.1 に小さくピークが出現している。ちなみに両者の精密質量は、アセフェートは 136.0164, MIPC は 136.0888 である。

3.2 添加回収率

抽出溶媒としてヘキサンとジクロロメタンを検討したところ、ヘキサンの場合回収率は 51~97%, ジクロロメタンでは 67.4~117% であり、極性化合物に対してはジクロロメタンの方が抽出効率が良かった。また回収率の変動係数は、ジクロロメタンでは 0~11%, ヘキサンでは 0.8~12% と、ほぼ同じ傾向を示した。

しかし、アセフェートについてはジクロロメタンを用いても回収できなかった。また、ジメトエート、

Fig. 8 High resolution SIM chromatograms of standard and extract from river water
Peak A was identified TPN.
Peak B was identified CAT
Peak C was identified Isoprothiolane.
Peak D was identified Flutolanil.

MIPCは極性が高く、特にジメトエートはジクロロメタンでは回収率が良好であったが、ヘキサンでは全く回収できなかった。MIPCはヘキサンで回収できたが、他の回収率に比して50.6%と最低値を示した。その他にもベンシクロンは両抽出溶媒とも回収率が低く、ジクロロメタン抽出ではその最低値の67.4%であった。

ジクロロメタンを抽出溶媒とした場合の回収率と変動率をTable 3に示した。

3.3 河川水の有害化学物質の定性

先に述べたスクリーニング法のアルゴリズムに従い、実際にゴルフ場からの流れ込みのある河川水を分析し標的物質の検索を行った。

抽出・濃縮後GC/MS-SIM測定したところ、保持時間の一致したものがベンシクロン、アセフェート、TPN、CAT、イソプロチオラン、フルトラニルの6物質(Fig. 4)で、各々についてマススペクトルを測定したところ、CATとフルトラニルについては標準物質と同一のマススペクトル(Fig. 5)が得られ、存在を確

認した。他の4物質については、純度の高いマススペクトルが得られなかったため、次にマスキングマトグラフを用いて確認を試みた。アセフェート、ベンシクロン、イソプロチオランについてはピーク強度が十分強く、また、できる限り高分子量側の5つの m/z を設定してマスキングマトグラムを再生させたところ、アセフェートとベンシクロンでは一部の m/z によるクロマトグラムの保持時間が一致したもの、すべての m/z によるクロマトグラムの保持時間が一致しなかった(Fig. 6)。しかし、イソプロチオランでは、すべての m/z によるクロマトグラムの保持時間が一致し、存在が強く示唆された。一方、TPNについてはClを4個有するので、最も強度の高い m/z 266とその同位体である m/z 264,268によってマスキングマトグラムを作成したところ、得られたクロマトグラムの強度比が m/z 264,266,268でそれぞれ8:15:5となり、理論比と一致し、TPNの存在が認められた(Fig. 7)。

以上までの結果では、CAT、TPN、フルトラニル、

イソプロチオランの存在が確認または予想されたが、さらに確認と定量を目的としてFTDまたはFPD検出器を装着したGCで分析を行った。その結果、GC-FTDによってCAT6.1 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TPN0.4 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、フルトラニル4.4 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、またGC-FPDによってイソプロチオラン2.7 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ という定量値を得た。

今回、選択性をより高めるために、スリットを狭くして分解能を5,000~6,000に上げたGC/中分解能MS-SIMを試みたところ、低分解能SIMよりも高い選択性が得られた。

中分解能分析は、4つのスリットを絞り、磁場スイッチング法で行った。SIMで使用した検出 m/z (M)は一部 $M \sim 2M$ の範囲外にあり、使用したGC/MSの電場スイッチングの能力を超えている。そこで、PFKをモニターとするロックマス方式を用いた磁場スイッチングの中分解能SIMの測定を試みた。この結果をFig. 8に示した。

今後はさらに分解能を上げた(分解能約10,000)SIM測定を試み、より迅速なルーチンの定性ができる方法を検討する予定である。

4. 要 約

1) 水質中の有害化学物質34種について、キャピラリーカラムを用いたGC/MS-SIMで測定し、正確な同定ができることを確認した。

2) 抽出溶媒としてはジクロロメタンが良好で、その回収率は67.4~117%であり、またその変動率は0~11%であった。

3) ルーチンワークとしての実験操作手順をアルゴリズムで作成し、これに従って実際試料を分析したところ、迅速かつ的確に汚染物質分析を行うことができた。

4) 磁場スイッチングによるGC/中分解能MS-SIM分析を試みたが、良好な定性結果であった。今後はさらに分解能を上げて同定の正確性を高めると共に、高分解能SIMのルーチン化を検討する。

(原稿受理 1990年2月8日)

引用文献

1) Keith, L.H. (1976) Identification & analysis organic pollutants in water. Ann Arbor Science. Ann Arbor.

- 2) Bagnati, R., Benfenati, E., Davoli, E. and Fanelli, R. (1988) Screening of 21 pesticides in water by single extraction with C_{18} silicabonded phase columns and HRGC-MS, *Chemosphere*, **17**, 59-65.
- 3) 玉川勝美, 大金由夫, 加藤恵, 三島靖子, 関敏彦, 角田行, (1986) SEP-PAK カートリッジによるジフェニルエーテル系除草剤の簡易分析法, *衛生化学*, **32**(3), 153-158.
- 4) Suzuki, M. and Morimoto, M. (1986) High resolution chemically bonded fused-silica capillary gas chromatography of organochlorine insecticides and related compounds in arable soil samples, *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, **9**, 692-697.
- 5) Ishibashi, M. and Suzuki, M. (1988) Simultaneous XAD-2 resin extraction and high-resolution electron-capture gas chromatography of chlorine-containing herbicides in water samples, *Journal of Chromatography*, **456**, 382-391.
- 6) Lee, H.B. and Stokker, Y.D. (1986) Analysis of eleven triazines in natural waters., *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, **69**, 568-571.
- 7) Neicheva, A., Kovacheva, E. and Marudov, G. (1988) Determination of organophosphorus pesticides in apples and water by gas-liquid chromatography with electron-capture detection., *Journal of Chromatography*, **437**, 249-253.
- 8) Prinsloo, S.M. and Beer, P.R. (1987) Gas chromatographic relative retention data for pesticides on nine packed columns: II. Organophosphorus and organochlorine pesticides, using electron-capture detection., *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, **70**, 878-888.
- 9) Headley, J.V. (1978) GC/MS identification of organosulphur compounds in environmental samples., *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry*, **14**, 275-280.
- 10) Mangani, F. and Bruner, F. (1985) Sample enrichment and GC/MS determination of herbicides in water., *Chromatographia*, **17**, 377-380.
- 11) Leppert, B.C., Markle, J.C., Helt, R.C. and Fujie, G.H. (1983) Determination of carbosulfan residues in plants, soil, and water by gas chromatography, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **31**, 220-223.
- 12) Brooks, M.W., Jenkins, J., Jimenez, M., Quinn, T. and Clark, J.M. (1989) Rapid method for the determination of alachlor, atrazine and metlachlor in groundwater by solid-phase extraction, *The analyst*, **114**, 405-460.
- 13) Daniel, A.H. and Terry, F.B. (1989) Analysis of pesticides in seawater after enrichment onto C_8 bonded-phase cartridges., *Environmental Sciences of Technology*, **23**, 995-1000.
- 14) 農薬ハンドブック編集委員会 (1985) 魚毒性の分類, 農薬ハンドブック1985年版, 615-616, 日本植物防疫協会, 東京.

GC/MS を用いた水中の有害化学物質のスクリーニング法

森本 美鈴* 内村 豊* 原口 公子* 篠原 亮太**

* 北九州市環境衛生研究所 ** 北九州市環境局環境保全部

〈水質汚濁研究 Vol. 13 No. 5 (1990) pp.311~319〉

農薬等有害化学物質による魚類斃死等の汚染事故の原因物質の究明のため、GC/MS-SIM によるスクリーニング法の開発を試みた。対象物質には、広く使用されている農薬の他に、残留性が問題となっている有害化学物質を計34種選んだ。

水質試料から有害化学物質をジクロロメタンまたはヘキサンで抽出し、クリーンアップ処理をせず GC/MS-SIM で測定した。

検出限界は、農薬類の魚類への急性毒性が $0.5\sim 10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、汚染事故発生から分析時までの分解と分析精度を考慮して $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ とした。

回収率試験の結果、ジクロロメタンの回収率は、67~117%で、ヘキサンの51~97%より良好であった。

この方法で実際の河川水を分析したところ、 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ レベルの CAT, TPN, フルトラニン, イソプロチオランが検出された。

大口径パイプを用いた簡易不攪乱柱状採泥器の試作

井澤 博文* 清木 徹* 伊達 悦二*

* 広島県環境センター

〈水質汚濁研究 Vol. 13 No. 5 (1990) pp.320~323〉

底質調査に必要とされる不攪乱状態の底質を採取するためのコアサンプラーを試作した。この装置は本体(約 2 kg), おもり (5 kg $\times$ 2), アクリルパイプ (12cm $\times$ 50cm) の部分からなり、全重量約13kg, 全長約1.5m で人力による採泥が可能である。採泥はロープにつないだ本装置を静かに底泥中に貫入させた後引き上げることで自動的に行われる。これにより、直径11cm, 長さ30cm のコアが不攪乱状態(直上水の乱れがないこと, コアの短縮がないこと)で採取できる。本装置の特徴は採泥器先端のバルブの工夫と機構の簡素化にあり、これにより採泥コア径の増大, 不攪乱柱状採泥, 操作性の簡易化そして採泥の確実性を持たせることができた。

本装置は軟泥質の採泥に適しており、砂質, れき質のような硬い底質は採取できない。