解 説

環 境 研 究 に お け る GC-MS 技 術

—— その経過と展望 ——

GC-MS Technique in Environmental Study

加 藤 龍 夫†

Tatsuo Katou

(1978年4月11日受理)

1. 緒 言

筆者が大気汚染の測定にガスクロマトグラフを適用したのは昭和34年であるから、今から19年前である。当時はガスクロマトグラフの技術が導入されて1, 2年目で、汚染問題がようやく注目され始めた頃であり、ガスクロマトグラフによって大気汚染質の分析を行なうのは日本では初めてであった。その後しばらくは同じ仕事をする者がいない状況だったので、分析化学会や日本化学会で研究報告をしても、討論になることもなく、環境部門という分類などなかったもので、見当違いの部門に入れられて面喰らうこともあった。近年、この方面の研究が急ににぎやかになり、環境にガスクロマトグラフを用いるのは極く当然のこととなってきたのを見て、今昔の感に耐えない。

初期の事情を思い起こしてみると、当時ガスクロマトグラフによる大気分析はすでに米国で

ロスアンゼルススの光化学スモッグに関連し、三報告されていた。たまたま、筆者はオゾンの発生と反応の仕事に従事していたので、大学の研究室* に戻って光化学スモッグあるいは大気汚染を取上げ、その研究手段として新来のガスクロマトグラフ法を勉強することにした。当時手法は主に比色法であり、媒煙が重要な対象であったから、ガスクロマトグラフは変った一方法であった。

ガスクロマトグラフは初めレンガを砕いてカラムを作り、熱伝導度セル検出の時代から、水素炎検出器、昇温法、キャピラリーカラム、電子捕獲型検出器、炎光光度測定とつぎつぎ発展して、今日 GC-MS を駆使できるようになった。その各段階毎に環境研究の領域が広げられ、結局 GC-MS に至ってガスクロマトグラフ技術は環境の分野で欠くことのできない基本的研究手段になったといえる。GC-MS 装置は最初輸入されたものであるが、大気や水質汚染の問題は

*この時新しく開講した都立大学荒木研究室は機器分析の日本における草分け的存在であったので、常に分析化学上の先端の技術をもって環境に当る便宜があった。

†横浜国立大学環境科学研究センター（横浜市保土ヶ谷区常盤台156）

Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, Hodogaya-ku, Yokohama-City.

日本独自に進展しており、そのガスクロマトグラフ分析の手法はほとんど確立されていたから、GC-MSの導入に際してこの点で障害はなかった。

2. GC-MS 適用の経過

ガスクロマトグラフで環境試料を扱う場合の障害の1つは線りかえしがきかないことである。そのためにガスクロマトグラフでピークは得られても定性が困難ということが起る。それゆえ、環境分析の手順として、まず汚染源試料あるいは周囲の情報から見当をつけて目的成分を探すわけであるが、ガスクロマトグラフの定性面での弱点が常に問題になる。したがって、ガスクロマトグラムのピーク部分を質量分析にかける方法が当然考えられた。当時（昭和35年頃）は検出器は熱伝導度セルであり、大量濃縮で捕集してピークを得たとすれば、量はまず充分であるから、カラム出口で必要部分を再捕集して、これを質量分析に持って行けば未知成分の同定が可能な筈である。この方法はしばしば試みられたが結局大した成果は得られなかった。今考えてみると、なるべく多く分取するのが良いと判断して目的のピーク全部をとるようにしたために、かえって妨害を多くしたのが失敗の原因である。

GC-MSの開発と環境のGC分析は、それぞれ着実に進歩し、両者が結合する機会は昭和45年におとずれた。この年の正月2日に東京都朝霞浄水場から配水された水道水に異臭が発生する事件¹⁾が起った。

ちなみに、この昭和45年は環境汚染では多難な年であって、夏には本邦最初の光化学スモッグが発生し、入院騒ぎとなった大事件があった。秋には田子の浦のヘドロ騒動が発生した。大製紙会社が10年間流し続けた廃液がその限度を越えたためである。これら大小さまざまなトラブルの後、暮にはいわゆる公害国会で各種公害法規が可決された。

東京都では直ちに緊急措置をとって被害の拡大防止に努めたが、その影響する範囲は、総計

126万人に達すると言われ、事件後直ちに原因調査が開始された。筆者は富山にいて相談を受けたので、すぐ島津製作所に協力を依頼して、GC-MSを利用することにした。この時点でたまたまLKB 9000のGC-MSが試験運転中であつた。この型式はRyhage型のセパレータを有し、従来のものより高感度であることが特徴であつた。

異臭水試料として残されていたのは、事件当時塩素化した処理水と、これをろ過吸着させた活性炭であつて、そのほかに後日採取した河川水であつた。これら試料中から異臭原因物質を探す必要がある。筆者らが知らせを受けたのが1月12日、直ちに学生を飛行機でやって試料を取りよせ、15日試料濃縮GC分析を行なつて、多数の未知成分を得た。ついで同様の処理をした試料をGC-MS分析に供したのが同月27日で、この間大急ぎであつたが日時がかかってしまった。その結果26のピークについて、多くの塩素化合物、臭素化合物および炭化水素を確認した。これが筆者がGC-MSを環境分析へ適用した最初となつたものである。

この時の主な成分は、1,2-ジクロロエタン、臭化メチル、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクレン、ブromジクロロエチレン、ブromジクロロメタン、ジクロロエチレン、モノクロルベンゼン、シクロヘキセン等であつた。この中、四塩化炭素、クロロホルム、ブromジクロロメタン、トリクレンは通常時の塩素化水道水に含まれていることがわかつたが、その他の多様な成分は事件当時の異常に関係あると判断された。なおこの時、Ryhage型セパレータが環境試料に有効であることが示された。その後、約1年にわたつて異臭水関係の分析が続けられたが、GC-MSデータの解析が調査の主流となつた。この調査研究でとくに注目したのは、シクロヘキシルアミンの追跡であるが、この物質は塩素添加で著しい異臭を発生する性質があり、前年大阪でこれが原因の異臭事件が起つている。そのためシクロヘキシルア

ミンの塩素化実験が行なわれ、シクロヘキシルクロライドとシクロヘキセンを生成することが確められた。後者は異臭水試料から見つかったものである。一方、活性炭に吸着させて加熱脱離させた試料から、シクロヘキシルアミンの位置に m/e 56, 99 をもつピークを認めたが、43が一致しないため、この成分の確認にはならなかった。結局そのマススペクトルに一致する成分は存在せず、疑問は解消しないままに残った。また、この調査で水道水中にクロロホルムや四塩化炭素が常に存在することが明らかになった。これらはその後各方面で取上げられるようになったので、その最初のデータとしてマススペクトルを図1に示した。

水道水のクロマトグラムピークのスペクトル

トリクロレン標準スペクトル

クロロホルムの標準スペクトル

図 1

水道水のピークはたまたまトリクロレンと重なっていたがスペクトルではそれぞれ明瞭に同定されることがわかる。この調査の結論は、異臭水が発生した当時、取水した河川水には化学工場の排水が多量混入していたことが確実であって、その中でシクロヘキシルアミンが異臭水の原因となったとする可能性を否定できないと言うものであった。この時点では後で示す水質定量操作は完成しておらず、また原因調査に最も必要な第一物証、つまり汚染河川水を採取していないといった悪条件のために、十分な成果は得られなかった。しかし、GC-MSの性能が抜群であって、これからの環境研究に不可欠な手段となることを証明する結果になった。

この報告書²⁾は結局未公表で終わったが、関係諸機関を通じてその後の環境計測に影響を及ぼしたと考えられる。その年からGC-MSが予想以上に多数行政研究機関に導入されたのはそのひとつである。ちなみに市販台数が100台になった昭和50年の時点で26ヶ所に達した。これはガスクロマトグラフが環境分析に普及して来た状況にくらべると、大変速いと感じられる。その後の発展は現に見る通りで、GC-MSを使用することがすでに常識化しつつある。

3. GC-MS による大気分析

3.1. 分析操作

GC-MSの感度はRyhage型においては水素炎イオン化検出器(FID)にほぼ匹敵する。したがって、大気試料の扱いでは従来のガスクロマトグラフ法で用いられる操作に変更を加える必要はない。以下に概要を述べる。

大気試料は被検成分の沸点または炭素数に応じて、低沸点と高沸点成分の2群に大別される。低沸点(あるいは低沸点と中沸点)とは沸点約150°C以下、炭素数8以下の成分で、試料の濃縮は液体酸素による低温吸着を使用する。高沸点は沸点、炭素数がそれ以上の成分で、試料の濃縮にはTenax GCを用いる常温吸着を

使用する。この他に、アミン類や有機酸類のような反応性物質に対しては、それぞれの選択的反応を利用した反応捕捉剤が用いられる。これらについて GC-MS 分析の実際を示す。

1ℓ 真空びん採取：この方式は排ガス中のベンゼンおよびアクロレイン分析法の JIS 規格³⁾、またはメチルメルカプタンと二硫化メチルの悪臭防止法⁴⁾の手法と同様であるから、その試料取り扱いの部分を用いて示す。

試料ガスの採取 採取容器としてグリースのいらないコックを付けたガラスびん 1ℓ を用意する。例えば、図 2 に示すようなガラスふっ素樹脂コック付きの内容積既知の真空びん (1) が望ましい。試料ガス採取に当っては、容器をあらかじめ真空に脱気しておき、直接又は導管 (2) を通して試料ガスを吸引採

取する (3)。

- 注 (1) 容器のコックはすりのないものを用い、十分に洗浄して油分を除いておく。水及洗浄用溶剤が残留しないように注意し、特にアセトンを用いた場合は加熱、脱気して、除去する。
- (2) 管径の大きい導管では、管内に試料ガスを満たした状態で採取する。導管の材質はふっ素樹脂又はガラスとし、導管はなるべくふっ素樹脂管 (内径 2mm 程度) を用いる方がよい。
- (3) 気温及び排ガス温度を測定しておき、補正が必要なときに用いる。排ガス温度が著しく高い場合のほかは、そのときの気温をもって採取時の試料ガス温度としてよい。

試料を濃縮する場合は、図 3 に示すように試料ガス採取びんを採続し、試料ガス全量をガスクロマトグラフ用試料管に移す。

A: 真空びん (1ℓ)

B: ガラスふっ素樹脂コック

C: けい素ゴムせん

図 2. 試料ガス採取びんの一例

A: 真空びん (1ℓ)

B: けい素せん

C: ふっ素樹脂管 (径 2~3mm)

D: 寒 剤

E: ガスクロマトグラフ用試料管

F: 接続管

G: 真空ポンプ

図 3. 濃縮装置の一例

ガスクロマトグラフ用試料管は図4に示す。

図4. GC試料管

まず、ガスクロマトグラフ用試料管部分を寒剤（液体空気、液体酸素(4)又はドライアイス(5)で冷却したのち、必要に応じて採取びんを加温し、真空ポンプで試料ガスを吸引する。移しかえの吸引速度は、液体酸素の場合は500ml/min以下、ドライアイスの場合は100ml/min以下とする。移しかえの操作が終わったら、ガスクロマトグラフ用試料管のコックを閉じ、真空ポンプを止めて試料管を常温にもどし、これを分析用試料とする。

注(4) 液体酸素等を用いるとき、次の事項に注意する。

1. 密閉した場所に保管しない。
 2. 大量の有機物と混ぜない。
 3. 液体酸素の代わりに液体窒素を用いると、空気中の酸素がガスクロマトグラフ用試料管に溶け込むので、液体窒素は用いない。
- (5) -78°C 程度。

操 作

- (a) 分析用試料は、採取びんのけい素ゴムせんから試料ガス1mlを注射器にとり、ガスクロマトグラフに導入し、クロマトグラムをとる。

(b) 濃縮した分析用試料の場合には、図5に示すような試料の気化導入装置を用いて、ガスクロマトグラフ装置からキャリアーガスを引き出し、L形接続管を通してガスクロマトグラフ用試料管に接続し、コックを切り換えて分析用試料全量を導入し、クロマトグラムをとる。このときガスクロマトグラフ用試料管を 100°C に加熱して水分などが残らないように完全に導入する。

(c) 分析の前又は後に校正用ガス0.2mlを導入して同一分析条件でクロマトグラムをとる。

A: ガスクロマトグラフ用試料管 B: L形接続管
C: 注射針 D: ガスクロマトグラフ用試料導入口
E: 流路切換三方コック F: 小形加熱器
G: 電圧調整器

図5. ガスクロマトグラフへの試料の気化導入装置の一例

計 算 試料及び校正用ガス中のベンゼンのピーク面積を測定し、両者の比較によって濃度を算出する。

上記操作は悪臭防止法での硫黄化合物分析操作でも同様であるが、コックの無いGC試料管を使用している点が異なる。GC試料管はコックの有るものと無いものの2種類あって使い分

けている。コック無し試料管を図6に示す。

図6. コック無しGC試料管

この場合はガスクロマトグラフに接続導入する際に、試料管を寒剤につけた状態でキャリアガスを流した後、寒剤をはずして加熱導入するために、キャリアガス中の不純物が妨害となる。これを防止する目的で通常キャリアガス流路に不純物除去管をつける（図7）。

これら分析操作は、検出器としてGC-MSを

図7. ガスクロマトグラフ導入系統図

用いる場合も全く同様である。その場合 TIC (Total ion current) で数 ppb が確認でき、定量も可能であるが、定量はFID等の方が精度が高いので、成分確認後の定量にはFIDを用いるのが普通となっている。

大量試料採取：

工業地域と都市地域の環境大気中の汚染質は ppb 前後の存在が常態であるから、この程度の濃度で確実に GC-MS 分析を行なうことが必要である。このために大気は 100ℓ まで採取する。この場合低温吸着の濃縮管を大型にし、脱水脱炭酸管を備える。また、一旦捕集した試料を加熱追出して GC 試料管に再捕集する方法をとる。濃縮装置の要目はつぎに示す通りである。また、後で述べるように GC-MS の環境分析という点では、昭和47年以来とくにコンビナート調査に最も多く使われたのは、この方法であった。それゆえ、その装置を図8に示すことにする。

濃 縮 管	長さ 30cm×径 2cm けいそう土耐火レンガ
冷 却	液体酸素
脱炭酸管, 脱水管	長さ 17cm×径 3cm, ソーダライム(精製) 30g, 無水炭酸カリウム(精製) 50g
吸 引 ポ ンプ	500W, 10ℓ/min, 10ℓ 採取
流 量 計	1ℓ 回転乾式

図8. 100ℓ濃縮装置

*Flame photometric detector

高沸点試料採取：

公定法に関係した対象としては、フェノール、クレゾール、スチレンが定められている⁶⁾。通常沸点が150°C以上の物質に対しては、常温吸着（または吸収）法が適しており、その吸着剤には近年 Tenax GC が最も汎用性があることが認められている。スチレンは沸点145°Cであるけれども規制濃度があまり低くないために、大量の試料空気を処理する必要はなく、同様に扱ってよい。この捕集管は、図9に普通に用いられる型を示す。

図9. 捕集管

図10. GC-MS試料導入系統図

① 試料濃縮管と加熱炉	⑥ リハーゲ型ジェットセパレータ
② 発振式指示調節温度計	⑦ 三方コック
③ ステンレス針	⑧ フローメータ
④ テフロン管	⑨ 不純物除去トラップ
⑤ カラムとカラム槽	

内径0.5cmφ、長さ8cmのガラス管に、Tenax GC 60/80 mesh を1ml (0.25g) 充てんして両端は石英ガラスで栓をしたものである。この大きさの捕集管で、1.5 l/min の速度で大気を採取する。また、一旦前記真空びんに試料を採取した場合は、びんを200°Cに加熱し、真空ポンプで吸引して捕集管に濃縮する。

高沸点成分を濃縮した捕集管はGC、GC-MSに接続し加熱追出して導入する。この時、図10のように接続し、電熱炉で300°Cまで1分で昇温して、吸引と逆方向に導入する。この手法の対象となるボビュラーな汚染質はDOP やベンズピレン等である。

反応性成分の採取：

酸とかアルカリ成分は化学反応を利用して選択的に捕集することが行なわれる。代表的悪臭成分とされる低級脂肪酸やアンモニア、アミン類はこの方法が採用される。ガスクロマトグラフ分析試料としては、水と溶媒はない方がよいので、試薬固体の表面反応を利用する方式が便利である。

アルデヒド類など反応捕捉が可能な成分は色々あるが、操作法としては大差ないので、酸とアルカリについて述べる。

有機酸の方法はつぎの通り⁶⁾である。

採取方法

よく洗ったガラスビーズ(15~28mesh)に水酸化ストロンチウムを1wt % コーティングする。これを試料採取管(固体反応管、径1.5cm、長さ5cm)に

図11. 試料採取管(固体反応管)

2cmの高さに充填する。これを図11に示す。試料採取前に蒸留水を500 μ lビベットでビーズ上に滴下する。この採取管中に試料ガスを通し脂肪酸ガスを捕集する。なお、吸引速度は10l/minを基準とした。

分解回収方法

試料を捕集した採取管を分解装置に接続する。これを図12に示す。まず、GC試料管を接続しない状

図12. 分解装置

態で採取管を150°Cに加熱し、不純物を除去した窒素ガス3lを流して、ビーズを乾燥する。ついで図のようにGC試料管を接続、180°Cに加熱した気化室から20%ギ酸50 μ lを注入する。再び窒素ガス3lを流し、GC試料を試料管に再濃縮する。濃縮したGC試料管は、三方コックを介してガスクロマトグラフに接続、試料管を150°Cに加熱して導入分析する。なお、コックなしGC試料管中にはChromosorb

WAWを充填した。

アミン類に対して、反応試剤はシュウ酸1wt%にグリセリン0.15%塗布とし、同じようにガラス管に充てんし、試料空気は5l/min、5分採取とする。分解試薬は飽和KOH溶液を3ml用いる。

これらの操作によってC₆までの脂肪酸、約10種のアミン類を選択的に100%捕集導入ができる。

3.2. 大気分析実施例

GC-MSによる大気分析の実施例として最も多いのは、全分析による各成分の確認およびSIM法*による特定成分の探索と定量である。

工場地帯環境大気分析：

コンビナート環境調査の初期の資料として、塗料工場周辺の分析事例を示す。（試料は昭和48年11月6日採取）。100l 10分低温吸着法により、低沸点部分、キシレンまでを分析したものである。

TICクロマトグラムを図13に示す。この時にえられたマススペクトルの一部を図14に示す。GC-MSの分析条件は以下の通りとした。

カラム：TCP 25%，担体 chromosorb W AW 60/80mesh, 2.8m, 3mm ϕ + Silicone SE-52（又はSE-30）25%，担体 chromosorb W AW 60/80 mesh, 0.2m, 3mm ϕ , ガラスカラム
 キャリヤーガス：ヘリウム 30l/min。
 温度：カラム、昇温0°C→110°C, 6°C/min, インジェクション 200°C, セパレーター 250°C, イオン源 270°C

トラップ電流：60 μ A

検出器：TIC

GCレコーダースピード：10mm/min

スキャンスピード：8

UVレコーダースピード：10cm/sec

なお、マススペクトルの解析に当たっては、「Index of Mass Spectral Data」および「Compilation of Mass Spectral Data」を参照にした。

*単イオンモニタ（Single Ion Monitoring）法または選択イオンモニタ（Selective Ion Monitoring）法のこと、特定質量数のイオンだけ記録する。複数イオンを扱う時はMID（Multiple ion detector）法という。またマスフラグメントグラフィーともよばれる。コンピュータを使用する場合はマスクロマトグラフィーとよばれる。

環境研究におけるGC-MS技術

図 13. 塗料工場周辺大気のTIC クロマトグラム

図 14. Acetone, Diacetyl, Ethyl acetate, Methyl isobutyl ketone のマススペクトル

また、同一の時点でもう 1 度検体試料を採取して FID 分析を行なって、GC-MS 確認成分の定量を行なう。その定量値を表 1 に示す。

<表 1>

番 号	成 分 名	濃度 (ppb)
5	i-Pentane	3.3
6	Chloroethylene	1.7
7	n-Pentane	2.3
9	2-Methyl-pentane	2.3
10	3-Methyl-pentane	2.0
11, 12	Acetaldehyde	55.4
13	n-Hexane	—
15	2-Methyl-hexane	1.8
16	3-Methyl-hexane	0.9
18	Methyl alcohol	3420
20, 21	Acetone	313
23, 24	Ethyl alcohol	943
25, 26	Diacetyl	223
27	Ethyl acetate	260
28	Methyl ethyl ketone	117
29	Benzene	8.6
31	Trichloroethylene	12.1
33	Methyl methacrylate	18.2
34	i-Butyl alcohol	309
36	Methyl isobutyl ketone	4.7
37, 38	Toluene	866
39	n-Butyl acetate	16.1
41	Ethylbenzene	238
43	m, p-Xylene	295
44	o-Xylene	70.9

環境調査においては、このような GC-MS と FID の同時併用は最も一般的に行なわれてよい方法である。

SIM 法による塩化ビニル汚染調査：

塩化ビニル製造工場から風下約 3 m, 幅 2 km の範囲内の 30 数地点の測定⁷⁾ 調査が昭和 50 年 5 月に行なわれた。この地区はすでに数年前から塩化ビニルモノマーとその原料である二塩化エタンが大気と水から分析されていて、GC-MS は分布調査に適用された。試料は 1 ℓ 真空びんに採取し、できるだけ短時間に自動車で行って実験室に持ち帰り、液体酸素低温吸着で GC 試料管にとって GC-MS に導入した。GC-MS の測定条件はつぎの通りである。

カラム：TCP 25%

担体クロモソルブ W AW 60/80 メッシュ,
2.8 m × 3 mm φ + シリコン SE-52 25%

担体クロモソルブ W AW 60/80 メッシュ,
0.2 m × 3 mm φ ガラスカラム

キャリアガス：ヘリウム 30 ml/min

温度：カラム 室温 (22°C), インジェクション
160°C, セパレータ 180°C, イオン源 270°C

トラップ電流：60 μA

UV レコーダスピード：10 mm/min

塩化ビニルのマススペクトルは図 15 に示す通りであって、分子イオン m/e 62 が定量に最も適当であった。上記条件で塩化ビニルは約 3 分で溶出するが、この前後に m/e 62 のフラグメントを持つ妨害成分は環境大気中に存在しな

図 15. 塩化ビニルのマススペクトル

い。また、カラムなど装置に関係したバックグラウンドについても m/e 62 はほとんど最低値を示し、塩化ビニルの測定に SIM 法が最も適していると結論される。この調査では定量限界は 0.1 ppb であった。なお、対照地点においては塩化ビニル濃度は 0 であった。環境大気のチャートを図 16 に示し、地図上の分布を図 17 に示す。これらでわかるように、風下 (西南方向) に向かって ppb レベルの汚染の状態を追跡することが容易となった。

図 16. GC-MS, SIM による大気中塩化ビニル分析

なお、この SIM 法による検量線を図 18 に示した。実験した範囲で倍 10^4 の直線領域がある極めて優秀なものである。

同様の手法によって、ガスおよび蒸気の実環境分析が試みられて、いずれも好結果をえている。アクリル酸メチル、アセトアルデヒド、スチレン等工場汚染質の実環境分析は GC-MS, SIM 法ですべて満足されて、他の方法の必要がないことから、今後本法が環境計測の基本法となると考えられる。

図 17. 塩化ビニル環境分布図

光化学スモッグ研究への適用：

光化学スモッグは多種多様の有機物質が関係することから、ガスクロマトグラフ法の適用が早くから進められ、都市大気中に自動車燃料と同じ組成の炭化水素類が含まれることは明らかになったが、変った異性体や反応生成物は、GC-MS でないと確認できない。光化学スモッグ研究の分析対象にはスモッグ発生時の現場環境大気⁸⁾とスモッグチャンバー等の反応生成物⁹⁾がある。いずれも未知物質の検出という興味深い内容をもっており、GC-MS の効用が最も期待される。

一例として環境大気中のアクロレインの確認を上げる。アクロレインは眼刺激性の高い物質で光化学実験で生成される。ただ、炭素二重結

図 18. 塩化ビニルの検量線

合を含んでいて、オゾンによって容易に分解するために、その動向がつかみ難いところがある。その上外国で眼の刺激は PAN が原因だと

報告されると、日本ではその他の原因を考えようとせず、研究が順調に進まぬきらいがある。

昭和47年都市大気からアクロレインをマススペクトルとして確認したデータを図19に示す。

昭和46年 8月26日 大気 100ℓ採取 横浜国立大学構内

図 19. 大気中のアクロレイン

単独のスペクトルをうために無極性のカラムを使用した。通常アクロレインは不完全燃焼の時に共存するアセトン、プロピオンアルデヒド等と分離しないままで測定されることが多いが、同一マススペクトル上に2また3成分が同時に記録され、それぞれ明瞭に分別確認ができる。

高沸点成分とくに芳香族の誘導体は、GC-MSによらなければ測定は全く不可能である。筆者は芳香族光化学反応を主要テーマとしてきたが、昭和45年以来トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン類とNO系の反応を行なわせ、反応生成物中の酸化化合物、ニトロ化合物、30数成分の確認を行なった。これらはすべて試料濃縮、GC-MS確認の手法によったものである。それらの中でとくに量も多くて重要性が高いのは、4-ヘキセン-2,5-ジオンとニトロフェノール、ニトロクレゾール異性体である。前者は芳香族の開裂を直接示すものであり、後者は血圧低下、しびれ、けいれんなどの重症被害と類似性のある生理作用を有する毒物である。これらの因果関係について今後ともGC-MSの機能が決定的な役割を果たすことになるのであろう。光化学反応実験の1例を表2に示す。

つぎに都市大気中に見出される反応生成物のSIM法による分析結果を図20に示す。

<表 2> 光化学反応実験の例

原料 トルエン、初期濃度 8 ppm

(単位 ppb)

照射時間 (hr.)	1	2	4	6
ベンズアルデヒド	40	150	120	210
トルキノン	—	6	20	31
o-ニトロトルエン	—	—	10	10
m- "	10	170	110	150
p- "	—	20	30	50
6-ニトロ-o-クレゾール	10	30	90	150
2-ニトロ-p-クレゾール	10	30	50	80
o-クレゾール	80	450	320	460
p- "	10	60	90	60
m- "	10	40	70	30
ベンジルナイトレート	3	16	16	31

図 20. 大気中高沸点成分のSIM分析

横浜国立大学 9月14日 13:05~13:15

1. ベンズアルデヒド	0.88ppb
2. アセトフェノン	1.0
3. 2-ニトロ-p-クレゾール	0.03
4. o-クレゾール	0.08
5. m,p-クレゾール	0.27
6. 安息香酸	3.3

これは大気 10ℓを常温吸着採取の後、GC-MS導入、溶出順に m/e を 106, 120, 137, 153, 108, 122 と設定して測定したものの 1 例であ

る。これらは都市大気中にすでに常在する成分であるので、光化学反応の状況に応じて同時に測定するのが普通になっている。この巨大なピークはそれぞれ、ベンズアルデヒド 0.88ppb, クレゾール（異性体混合）0.08 ppb, 安息酸 3.3ppb に相当するから、定量限界は0.01ppbに達する。実はこのような超微量分析を行なうのはニトロフェノール類の追跡のためである。この例ではニトロクレゾールは m/e 153 を用いわずに検出された。なお、この時は天候は曇で O_3 は 30ppb であった。

また、常温吸着濃縮と GC-MS の SIM法の結合で、全く同じ条件で DBP と DOP が容易に測定される。これらは光化学スモッグではないが環境常在成分であって、その測定にも上記方法が最適と考えられる。

4. GC-MSによる水質分析

4.1. 分析操作

水に溶存している微量の揮発性成分に対する操作法として最初は窒素ガスによる曝気追い出しが行なわれたが、これでは定量的扱いが難しいので、改良されて真空曝気方式が今のところ有効な方法¹⁰⁾となっている。これは蒸気成分が気液平衡にある状態で一定の分配率を示すとするヘンリーの法則に基づいて、気相中の濃度を用いて水中の濃度を測る方法である。実験の結果ヘンリーの法則は ppm から ppb の低濃度でも成立することが確かめられ、実際相当精度よく水中濃度の測定ができる。単に液の表面上空気を注射器にとって試料とする方法は、ヘッドスペース法などと呼ばれているが、非常に濃い排液の場合以外は十分なピークをえることは難しい。ここでは一般の環境試料に適した真空曝気法の操作を示す。

分析に供する水試料量は200mlとする。1回の測定には、洗浄した1l真空びんを2つ用意する。この真空びんをヒーターで加温し真空ポンプによって真空 (0.1~0.3mmHg) にする。この一方の真空びん

図 21. 試料水の注入

に試料水 200ml を注射器によって注入する。操作は図21に示す。

つぎに試料水を入れた真空びんともう一つの真空びんの口とをシリコンチューブで接続する。ただし、使用するシリコンチューブは、使用前に乾燥器 (120℃) に入れて十分脱ガス処理をする。接続された2本の真空びんを試料水が入っている真空びんが下にくるように針金で台に取り付ける。両方の真空びんのテフロンコックを開けた後、台ごとおもりを付けて静かに 70℃ の恒温槽中に沈める。この状態を図22に示す。

3時間後水中で上部の真空びんのテフロンコックを閉め、恒温槽中より取り出し、上部の真空びんを取りはずす。

図 22. 真空曝気操作

つぎに真空ビン中に揮発した被検成分ガスを濃縮準備する。その操作は大気分析と同様である。まず高純度窒素ガスの不純物を除去し、それをバックに貯える。そして三方コックを介してバック中の窒素ガスを真空ビン中に導入する。1気圧の状態になったら真空びんのテフロンコックを閉にする。

この真空びんをヒーターで加温しながら真空ポンプで吸引して GC 試料管に濃縮する。この時吸引速度は 200ml/min 以下とする。

濃縮した GC 試料管は、キャリアー流路を引き出し L 型接続管を備えた導入装置によってガスクロマ

トグラフに導入する。なお、成分の確認には上記同様の導入装置を備えた GC-MS を用いた。これも大気の場合ととくに異なる点はない。

ただ、定量についてはあらかじめ同条件で標準物質に対して検量を行なって置く必要があるので、その1例をつぎに示す。

試薬 $10\mu\text{l}$ をマイクロシリンジで採り、 1l 真空びん中に入れる。また、ガス体の場合は、純ガス 1ml をガスタイトシリンジで採り、同様に真空びんの中に入れる。この真空びん中に窒素を導入し、常圧に戻す。この真空びんから、ガスタイトシリンジで 1ml 採り、 200ml の水を入れた真空びん中に入れ、1時間振とう後、上述の分析操作に従って、定量する。この時の気相部の濃度を Cs ppb とする。このときの液の濃度は、試薬が液体の場合、試薬の密度を d とすると 50d ppb 溶液となる。つぎに試料水を分析したときの気相部の濃度を Ca ppb とすると、試料水の濃度は 50d Ca/Cs ppb となる。また、試薬がガス体の場合には、試薬の分子量を M とすると、 $5/24\text{M}$ ppb 溶液となり、このときの気相部の濃度を Cs ppb、また、試料水の気相部の濃度を Ca ppb とすると、同様に試料水の濃度は、 $5\text{M Ca}/24\text{Cs}$ ppb となる。従って、各成分について 50d/Cs 値および $5\text{M}/24\text{Cs}$ を求めておけば、常に気相部の濃度を測るだけで溶液濃度を知ることができる。なお、気相部の濃度決定は、通常の大気試料 1l の分析と同様で

<表 3> 各成分の 50d/Cs 値

成 分	50d/Cs 値 ($\times 10^{-2}$)
Ethyl alcohol	65
Isopropyl alcohol	51
n-Butyl alcohol	59
Ethyl alcohol	13
Acetone	17
Methyl ethyl ketone	35
Toluene	6.0
Benzene	3.6
n-Hexane	1.8
Trichloromethane	7.4
Trichloroethylene	5.7
1,2-Dichloroethane	12
Chloroethylene	3.0
Chloroprene	3.3

ある。表 3 にいくつかの成分についての 50d/Cs 値、または、 $5\text{M}/24\text{Cs}$ 値を示す。

なお、この真空曝気操作の中で、恒温槽放置の部分がやや面倒であるため、現在沸とう方式に改良が試みられている。つまりこの真空条件下では、水は 63.7°C で沸とうするから、直接加熱しても再現性のよい曝気条件がえられる。ただ、この場合も同操作で標準の検量が必要なのは勿論である。

4.2. 水質分析実施例

工場排水拡散調査：

利根川の調査の次に GC-MS が環境分析に適用されたのは、同じ昭和45年夏、糸魚川海域の排水汚染であった。市役所から電話があって、数日後には試水を採取分析して、クロロブレン、

図 23. 排水口のクロマトグラム

<表 4> 排水の測定値

Chloroethylene	82.7ppb
1-Butene-3-yne	159ppb
Acetone	34200ppb
Chloroprene	1990ppb
Methyl ethyl ketone	4620ppb
Benzene	328ppb
1,4-Dichlorobutylene-2	22.7ppb
Toluene	1230ppb

ビニル アセチレン, 塩化ビニル, アセトン, 1,4-ジクロロブチン-2等を確認した。それまでの, これら環境試料の扱いの困難さを考えると, これは異例の速さであった。したがってこの地域の汚染については, 汚染物質の付加をいかに減らすかという明確な目標を直ちに立てることができた。その後, 毎年1回ないし2回定期調査が続けられ, 始めのうちは曝気追い出しにより半定量というべき状態であったが, 49年度から上記真空曝気法を採用することになった。海域試料は1km まで数30ヶ所, 500ml の褐色試薬びんにとり, これでGC-MSとGC-FIDと2検体分準備し, 残りは予備とする。ただし, 汚染源がきまっている拡散調査などではGC-MS 分析を全部に行なうことはない。代り

に, クロロブレンのような重要成分に着目してSIM法を適用する。すべて大気分析と同様である。49年10月試料の確認成分についての定量結果の例を示す。図23はクロマトグラム, 表4はその濃度である。

水道水中, 河川水中の塩素化合物:

濃度がやや低くて, 注目される環境試料は都市水道水および河川水に含まれる有機塩素化合物がある。これもGC-MS 確認, 定量分析共に現在では容易となっている。MSに関しては最初に述べたので繰返さないが, 水道水と河川水の分析例を示す¹⁾。図24は水道水の定量のためのFIDクロマトグラムであり, 図25は河川水の同定のためのTICクロマトグラムの実際

図 24. 水道水のクロマトグラム例 (宇都宮)
TCP. 30→120°C, 6°C/min

図 25. 河川水の TIC クロマトグラム例

これら一連の研究で水道水中にはクロロホルム、四塩化炭素が常在し、これらは塩素浄化過程で生ずること、およびこれらの成分は河川原流に微量含まれていることがわかった。陸水系

全体を見る場合は、有機塩素化合物、アセトン、トルエン等の ppb 前後の追求が課題となるが、その GC-MS 確認と定量分析に支障となる点はない。

湖水のカビ臭の原因：

GC-MS 技術の適用に関して、びわ湖の水のカビ臭の原因物質の確認が、早い時期に行なわれたことが注目される。昭和45年頃からびわ湖の水質汚染が著しくなって種々の放線菌や藻類が異常増殖し、これを水源とする水道水にカビ臭が発生するようになった。京都大学、京都薬科大学、京都市水道局が共同して原因究明を続け、びわ湖底泥から *Streptomyces* 属放線菌びわ湖B株というのを単離し、この菌から得られる臭気成分としてGeosminをガスクロマトグラフィーによって同定することに成功した。ついで、このことを確実に証明するために GC-MS を適用した¹³⁾。分析は環境試料をそのまま扱ったのとは異なるが、原因究明の証明に GC-MS を利用した見事な事例である。

a) 菌抽出液からのスペクトル
b) dl-Geosminの標準スペクトル

図 26. カビ臭のマスペクトル

図 27. Geosmin の構造

まず、単離したこの菌を寒天培地を用いて 28°C で 8 日間培養し、この全培養物を滅菌蒸留水で浸漬し、浸出水溶液を蒸留後、塩化メチレンで抽出してカビ臭を示す微量の油状物を得た。この油状物を GC-MS に導入して m/e 182 に分子イオンピークを示すスペクトルを得て、これが dl-Geosmin の標準スペクトルと同一のパターンを示すことを明らかにした。両スペクトルの比較を図26に示す。

なお、Geosminは $C_{12}H_{22}O$ で構造は図27に示す。GC-MS 装置は日立 RMU 6 型、カラムは Golay HB-2000、カラム温度 100°C、イオン化電圧 80 eV であった。

4.3. 土壌と生物試料分析実施例

環境汚染の試料を形態別に分けると、大気、水質、土壌、生物となる。これらは気体、液体、固体ということであるが、元来 GC および GC-MS は気相で測定する装置であるために、試料の由来は異なっても最後は気体試料と同じ扱いとなる。これらは水質においても見てきた通りである。土壌と生物試料でも、事情は変わらない。ただ、GC-MS の適用例は極く少いから、今後の参考として紹介する。

土壌調査は大気や水を経由した汚染質が、土壌中に蓄積する状態を見るためであって、大気が常に変動するのに対して、長期間の拡散状況を把握するのに役立つ。生物では魚介類がどのような種類の排水の影響を受けているかを知ることができる。両者共完全な定量操作、つまり試料 g 当り被検成分の含有量を出すことはまだ難点が取っていて、半定量の段階であり、含有成分の確認が当面の中心課題となる。

土壌成分の分析法：

土壌試料10gを耐熱、気密のフラスコにとり、窒素気流中で加熱、追い出された成分を捕集分析する。捕集管は Tenax GC 管である。試料処理系統を図28に示す。また、試料用フラスコの形式を図29に示す。

試料の追い出しは200°C、1時間吸引とする。

図 28. 土壌濃縮系統図

① キャリヤーガス N_2	⑩ 真空コック S 形 (N_2 ガス流速の調節部分)
② 真空コック T 形 (洗浄 N_2 ガス注入口)	⑪ 試料を入れる平底フラスコ: 容量 150ml
③ N_2 ガス充填テドラバッグ	⑫ 恒温槽
④ ムッフ	⑬ 恒温槽の温度調節部分
⑤ 流量計	⑭ Tenax GC (60/80mesh) 捕集管
⑥ 支持台	⑮ 水分除去トラップ
⑦ 活性炭 (N_2 ガス中の不純物除去トラップ)	⑯ 真空ポンプ
⑧ 液体酸素 (N_2 ガス中の不純物除去トラップ)	⑰ 積算流量計
⑨ U 字管 (担体 Chromosorb W 30/60mesh)	

図 29. 土壌用フラスコ

濃縮試料は常法に従って GC-MS に導入する。

一般の土壌中にはフルフラールやインドール類が認められ、これらは生物活動に起因する自然常在成分である。一例の TIC クロマトグラムを図30に、主成分のマススペクトルを図31に示す。

GCの測定条件は、カラム、Tenax GC 1m, 100~260°C, 10°C/min 昇温である。都市近郊の土壌中からは、これら自然起源の成分に混って、ジクロロベンゼン、DBP、DOP 等の人為汚染質の蓄積が確認される。これらは大気中を飛来した筈であるから、環境汚染の一指標と考えることができよう。上記方法で検出される成分の一覧表を表5に示す。

図 30. 土壌分析例 TIC クロマトグラム

(39)

図 31. 土壌における検出成分のマスマスペクトルとデータ集によるマスマスペクトル

① 2-フルフラール

② 5-メチル-2-フルフラール

魚の分析：

昭和43年頃徳山湾でナマコに異臭がつく事件が起り、原因工場を特定するのに GC 分析が試みられた。この時点では原因物質を確認することは困難を極めたが、このような目的で魚介類の分析が進められたのは、多分始めてではなかったかと思う。その後、フナの汚染調査では ECD やアセトアルデヒドを同定し、前者は排水成分、後者は自然成分であることなどが分ってきた¹³⁾。GC-MS が加わった現在、ようやく本来の目的が達成できる条件がそろったと考えられる。

魚介類の試料扱いは以下の通りである。まず魚体の体重と体長、年令を測った後アルミ箔に包み、液体窒素に浸けて凍結させる。中まで完全に凍結するには5～10分を要する。アルミ箔の上から木づちで粉砕し、粉末状にして、その100gを試料とする。つぎに揮発成分は水または土壌試料と同様で、フラスコ容器に入れ、窒素ガスで容器内空気を置換した後、40℃に加熱し、試料が氷解したら、窒素を流し、真空ポンプで吸引して汚染質を追い出す。この際、40℃で蛋白質は通常変質するので、それ以上加熱し過ぎないようにする。追い出された成分は、最

<表5> 土壌検出成分

分 類		検 出 成 分
芳香族化合物	単環芳香族化合物	炭 化 水 素
		ハ ロ ゲ ン 置 換 体
		ア ミ ン
		ク レ ゾ ー ル 類
		ア ル デ ヒ ド
		エ ス テ ル
	縮環芳香族化合物	ナフタレン及び誘導体
複素環化合物	フラン及び誘導体	2-メチルフラン, 2-フルフラール, 5-メチル-2-フルフラール, 2-フリルメチルケトン
	ピロール及び誘導体	ピロール, 2-メチルインドール, 5,7-ジメチルインドール
鎖状化合物	炭化水素	パラフィン系炭化水素
		ジエン系炭化水素
	カルボン化合物	飽和モノケトン

初 Tenax 管で高沸点成分を捕集し、その後低温吸着で GC 管に低沸点成分を捕集する。この時、窒素流量 200ℓ/min, 15分の条件で、両者の捕集状況を調べた結果は、表6の通りであった¹⁴⁾。

<表6>

	GC試料管 (%)	テナックス管 (%)
n-ブタン	100	—
n-ペンタン	96.5	3.5
n-ヘキサン	24	76
n-ヘプタン	3.8	96.2
n-オクタン	—	100
n-ノナン	—	100
n-デカン	—	100

大よその目安として、ヘプタンより保持容量の大きい成分、トルエン、ジクロロベンゼン、

スチレン等は Tenax 管に捕集され、ペンタンより保持容量の小さい成分、アセトン、エチルエーテル、エチルアルコール等は GC 管に捕集されることになる。また、その中間のトリクレン、パークレン、シクロヘキサン等は両方に分かれて捕集される。

不揮発成分には従来の溶媒抽出法が用いられる。PCB等で規定されている常法を1例として述べる。上記粉末試料 100g に 100ml のクロロホルム+メタノール (1:1) 液を加え、30分間振とう抽出し、ついで5分間遠心分離する。クロロホルム層を注射器で分け取り、この抽出液を無水硫酸ナトリウム充てんのクロマト管 (5 cm × 2 cmφ) を通して脱水し、さらに KD 濃縮器によって 70°C 加温下 5 ml まで濃縮する。

試料の濃度が薄い場合は、抽出液 10 から 100

μl を一旦 SE-30 を充てんした GC 用カラム 5cm に注入して約 5 分間窒素ガス 100 ml を通気吸引し、溶媒を除去した後、200°C まで加熱して GC-MS に導入する。この操作での濃縮管は毎回取りかえるものとする。

なお、魚体試料の前処理において、カラムクロマトグラフはクリーンアップ操作等に溶媒を 300ml と多量に使うこと、脂質の妨害除去が困難なことなどで、GC-MS 分析には不適當である。これら、各操作を検討した結果、一応上記手法を決めている。ただ、魚体中に含まれる成分を 100% 回収して定量することはまだ困難である。

東京湾川崎沖で採取した魚のマスクロマトグラフの 1 例を図 32 に示す。

1. DBP
2. DOP
3. ミリスチン酸メチル C_{14}
4. ミリスチン酸メチル C_{15}
5. パルミチン酸メチル C_{16}
6. パルミチン酸メチル C_{17}
7. ステアリン酸メチル C_{18}

図 32. フグ抽出試料のマスクロマトグラム例

溶媒抽出 - カラム濃縮法により、PCB- Cl_4 , PCB- Cl_5 , クレゾール, メトキシフェノール, ブトキシフェノール等約 70 物質が同定されている。

5. まとめ——今後の動向——

以上、GC-MS の環境研究への適用に関して、その経過と実施状況を中心に述べた。経過をやや詳しく触れたのは、今後の動向を考えるのに参考になると思ったからである。現在までの使用法は、つぎのように要約することができる。環境試料とは大気、水質、土壌、生物である。いずれも濃度は低く、大体が機器の定量限界以下である。したがって、与えられた試料を濃縮し、ガス、蒸気として扱うことが要求される。そこで低濃度ガス分析が、GC-MS 環境分析操作の基本となる。これらに対する前処理操作として溶媒抽出だけを主要な方法とすると、GC-MS の環境への適用が制限される危険性がある。

GC-MS は環境化学の研究に必要な一手段であるが、決して高遠な、特別な専門分野に限られた手段ではない。その目的は、環境悪化の防止という身近な要請に従っており、一通りの習熟で容易に運営できるものでなければならない。GC-MS 自体は充分堅ろうで、この要求を満している。使用条件を考えた場合、GC-MS で最も禁止すべき点は、溶媒や水の多量導入、測定目的外の不純物の混入であろう。これはガスクロマトグラフによる環境分析での注意であるが、GC-MS では一層重要となる。単に試薬びん中の試料を注射器で導入して、マススペクトルを得るのなら、練習の必要もないが、環境試料を扱う場合、試料の性質を一通り心得た上で、GC-MS 装置を汚さないように細心の注意を払う必要がある。ガスとして一旦濃縮して導入するのは、これらの点を熟考した上での操作法である。この方法に従う限り、経験上、GC-MS を少なくとも 1 年連続稼動してトラブルを生じないことを付記して置く。

操作の具体的な手順を示すと、まず、未知試料を GC-MS によって TIC 分析して、各ピークについてマススペクトルを得て成分を確認する。最初の試料を 2 検体採取できる場合は、1 本を GC-MS、1 本を FID 分析して確認成分を

定量する。つぎに、その中で定量的検討を必要とする成分をSIM法によって測定する。それらの間に、必要があれば、多重イオン検出(MID)やコンピューターによるマスクロマトグラムをとることもある。ただこれらはSIMに比して感度が1/100程度低いことを記憶して置かねばならない。最近化学イオン化法が注目され、高分子成分の測定に有利なことは確かであるが、環境分析に不可欠ということはないように思われる。単なる炭化水素類であれば、少しの練習でFID分析で充分間に合う。GC-MS装置面での進歩は他に紹介が多いので、ほとんど触れなかったが、それはそれらの進歩の重要性を軽く見るものではなく、何よりもまず環境試料で最も広範に使用されて効果のある方法を設定することが前提であると考えからである。今日我々に課せられた課題は、何が測れるかではなくて、何の中にあるものが測れるかであって、環境試料ではとくにこの点を痛感する次第である。

広く環境研究を考えてみると、汚染質の連続測定、分布調査および多成分分析が必要であり、GC-MS法は成分分析において他に追従するものがない機能を有している。単なる1, 2成分の定点連続監視だけしか必要でない場合は、GC-MSの出番はないが、環境問題を近代社会の重要要素と見て、その複雑な内容を正確に把握して行こうとすれば、GC-MSは微量成分の確認、定量の決定的手段として環境研究の基礎的かつ必須の手法であると言える。また装置としてはTIC分析によるマススペクトル解析と単イオンモニタ機能が備っていればまず充分なので、その普及が要望される。

最後に、GC-MSの使用上何と言っても欠くことができない事項を述べて置きたい。それは最も基本的なことで、カラムの分離の良否である。いかに検出機構がすぐれていようとも、カラム分離が不良であれば、GC-MSの性能を発揮することはできない。ガスクロマトグラフィーの基本として、きれいなクロマトグラムが得

られるように工夫する。幸い環境試料については、低沸点成分はTCP, Reoplex 400等、高沸点成分ではSE系, OV系またはPEG等で上手に分離することが可能である。ただし、市販のあり合わせのカラムを無難に使っていたのでは良好な結果は得られないので、分離条件を調べて最も適当な担体、液相、量、酸アルカリ処理など、自分で設定する位の心掛けが望まれる。前述した環境試料濃縮処理の幾つかの手法も結局はGC-MS機能を充分発揮できる技術が前提になっていることを強調しておきたい。

文 献

- 1) 加藤龍夫, 石黒智彦: 朝霞浄水場異臭水の原因解明, 環境科学研究センター紀要, No. 4 p. 13(1978).
- 2) 日本環境衛生センター: 朝霞浄水場異臭水分析試験報告書, 昭46年5月.
- 3) JIS K0088, K 0089: 排ガス中のベンゼン, アクロレイン分析法, 昭50年8月.
- 4) 悪臭防止法施行令; 環境庁告示第9号: メチルメルカプタン, 硫化水素および硫化メチルの測定方法, 昭47年5月.
- 5) 悪臭防止法施行令改訂; 環境庁告示第47号: スチレンの測定方法, 昭51年9月.
- 6) 加藤龍夫, 仲山伸次: 低級脂肪酸の環境大気分析, 環境科学研究センター紀要, No.3, p. 21 (1977).
- 7) 加藤龍夫, 仲山伸次: SIM法による塩化ビニルの環境分析, 安全工学, 15, 387 (1976).
- 8) 加藤龍夫: 光化学スモッグ原因物質の調査研究, 安全工学, 11, 271 (1972).
- 9) 加藤龍夫, 花井義道: 芳香族炭化水素の光化学反応に関する研究, 環境科学研究センター紀要, Vol. 2, p. 1 (1976).
- 10) 加藤龍夫, 仲山伸次: 揮発性有機汚染質のGC法による水質定量分析, 環境科学研究センター紀要, Vol. 2, p. 13 (1976).
- 11) 加藤龍夫, 秋山賢一: 水道水中の発ガン性有機塩素化合物の全国調査, 環境科学研究センター紀要, Vol. 3, p. 11 (1977).
- 森田昌敏他: 東京都衛生研究所年報, 25, 399 (1974).
- 12) 菊地徹, 森脇祥寿他: 放線菌琵琶湖B株の臭気成分, ガスクロマトグラフィー直結質量スペクトルによるGeosminの証明, 薬学雑誌 92, 652(1972).
- 13) 加藤龍夫, 田中 晋: 水質および魚介類汚染に対するガスクロマトグラフ分析技術, 安全工学, 10, 206 (1971).

- 14) 仲山伸次, 滝本まゆみ他: GC-MS 法による魚体中の化学物質の分析方法の検討, 日本環境衛生センター所報, No. 4, 106 (1977).

Keywords

GC-MS
SIM Method
Air Pollution
Photochemical Smog
Odor
Tenax GC