総 説

REVIEW

大 気 分 析 に お け る GC-MS

GC-MS Analysis of Environmental Air Samples

藤 井 敏 博・安 原 昭 夫・横 内 陽 子・安 部 喜 也

Toshihiro Fujii, Akio Yasuhara, Yoko Yokouchi, Yoshinari Ambe

(1978年6月26日受理)

1. ま え が き

混合物中の未知成分の分離・同定、微量成分の高感度検出に偉力を発揮しているガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)は、環境の重要な部分である大気の実分析においても、有力な武器として微量の汚染物質の検索、測定のために用いられている。

現在のところ、我が国においてはGC-MSによる分析は、JIS法その他大気分析の公定法としては採用されていないが、各地方自治体の公害関係の研究機関にもGC-MSの設備のあるところが少なからずあり、特殊な成分の測定にはすでに活用されている。最近の四重極質量分析計(QMS)の普及にとともに、GC-MSの利用は、さらに一般化するものと考えられる。

大気中に存在する物質は、その形態から大まかに、気体、固体(浮遊粒子)、液体(雨、霧等)とに分けられ、また分析の対象となる成分も、無機物、有機物があり分析にあたってはそ

れぞれ目的に応じて、適当な前処理を行ってから測定機器にかけるわけである。本稿はこうした分類にしたがって、ガス状物質、粒子状物質のそれぞれの有機、無機成分について、高分解能質量分析法(高分解能MS)、スパークイオン源質量分析法(スパークMS)、フィールドデシオリゼーション質量分析法(FD-MS)等を含め、GC-MSを用いて行った分析法を中心に、我々の研究室で収集した資料、文献をもとに紹介を試みたものである。

大気中の微量成分の測定に関連した一般的な問題としては、機器による同定定量操作のみならず、その前段階であるサンプリング方法、とくに容器への吸着の問題、妨害物質の処理、標準ガスの調製法など解決すべきことが様々あり、GC-MSを用いた測定もこうした前処理技術とからんで発展してきたわけである。こうした観点から、かならずしもGC-MSを用いてない大気分析の方法についても関連技術(とくにガスクロマトグラフィー、GC)がGC-MSへ適

用できる可能性を考慮して、重要なものはとりあげることにした。

GC-MSによる大気分析関連の文献の出現頻度の高い定期刊行物としては、大気汚染関係、環境公害関係、医学公衆衛生関係、分析化学関係の専門誌がそれぞれあり、主要なものを表1に示す。また単行本については、このテーマで単独のものはほとんどないが、GC-MSの専門

書に応用例として、あるいは大気分析法の専門書の一部として書かれたものがいくつかあり、参考として文末にあげた。

2. ガス状物質

2.1. 無機成分

この項は、測定対象化合物毎に分類し、GCとGC-MSによる測定法を紹介し（表2）、その

表1 関連する主要な定期刊行物

	発行所
A. 大気汚染関係	
Atmospheric Environment	(Pergamon Press)
Journal of Air Pollution Control Association	(Air Pollution Control Association)
Pollution Atmospherique	(Societe de la Revue, Pollution Atmospherique)
大気汚染学会誌	(大気汚染学会)
B. 環境科学一般及び公衆衛生関係	
Environmental Science and Technology	(American Chemical Society)
The Science of Total Environment	(Elsevier Scientific Publishing Co.)
Water Air Soil Pollution	(D. Reidel Publishing Co.)
International Journal of Environmental Analytical Chemistry	(Gordon & Breach Science Pub.)
Journal of Environmental Science	(Marcel Dekker)
AMBIO	(Royal Swedish Academy of Sciences)
Chemosphere	(Pergamon Press)
Environmental Pollution	(Applied Science Publishers)
Journal of American Industrial Hygiene Association	(American Industrial Hygiene Association)
Annals of Occupational Hygiene	(British Occupational Hygiene Society)
C. 分析化学関係	
Analytical Chemistry*	(American Chemical Society)
The Analyst	(Elsevier Scientific Pub. Co.)
Journal of Chromatography	(Elsevier Scientific Pub. Co.)
Biomedical Mass spectrometry**	(Heydon & Son Ltd.)
Analytical Letters	(Marcel Dekker)
分析化学	(日本分析化学会)
分析機器	(産業開発社)

*奇数年毎に“Air pollution”というタイトルでReviewが載る。

**定期的ではないが“Environmental Applications of Mass spectrometry”というタイトルでReviewが載る。

表2 無機ガス分析法

化合物	分析手段	検出感度	文献
SO ₂	GC(FPD),GC(TCD)	5ppb	(1)
H ₂ S	GC(FPD)	7ppb	(4)
SF ₆	GC-MS	3pg	(5)
COS	GC(FPD)	ppm	(8)
CS ₂	GC(FPD)	ppm	(7)
NO	GC-MS(MID)	ppm 以下	(9)
NO ₂	GC(TCD)	—	(13)
N ₂ O	GC-MS(MID)	ppm 以下	(11)
NH ₃	GC(TCD)	—	(13)
CO	GC(TCD, HID, FID)	ppm~ppb	(14,16)
CO ₂	GC(FID)	ppm	(17)

特徴を他の分析法と比較しながら記述する。

硫黄化合物 (SO₂, H₂S, SF₆, COS, CS₂)

環境大気中のSO₂の測定には、溶液導電率法、滴定法、吸光法、炎光光度法、紫外線蛍光法、GC等が検討されている。Marshall¹⁾は、それらの方法について、妨害物質による干渉の問題と、それによる分析精度への影響について解説している。その中で、炎光光度検出器 (FPD) 付のGCによる測定法の特徴を、非常に特異性のある (含硫黄化合物にのみ応答する) 高感度の検出法(5ppb 検出可能)として評価し、通常の大気分析の場合、干渉の影響を考慮しなくてよいとしている。

GCによるSO₂の分析のカラムとして、Schrodtは、diisodecyl phthalate²⁾、Hemsは、dinonyl phthalate³⁾をそれぞれ推しようし、テーリングの少い、鋭いピークを得ている。

硫化水素 (H₂S) は、悪臭防止法に記載される物質であり、その分析は、GC(FPD) によって行っている。Blanchette⁴⁾等は、GC(FPD) により、ねずみの呼気中 H₂S の ppb レベルの定量分析を行っている。パーミュエーション管を用いた標

準ガスの新しい調製法を検討し、ねずみの呼気中の H₂S の定量法を確立している。10ml の呼気試料で 7 ppb まで定量できるこの分析システムは、環境分析の分野にも応用が期待できる。

六フッ化硫黄 (SF₆) は、大気拡散調査のトレーサーとして用いられ、分析は、電子捕獲型検出器 (ECD) 付 GC が一般的である。大気を直接導入して、ppb オーダーまで容易に定量できる。最近 Hoppesch⁵⁾は、高い圧力下での電荷交換 (charge exchange) を利用した MS に、多重イオン検出器 (MID) を装備し、 $3 \times 10^{-12} \text{g}$ レベルの SF₆ の検出を行っている。すなわち化学イオン化イオン源を用い、セパレーターを取り除き、GC に直接 MS を接続して、イオン源圧力を 1 Torr 程度に保たせる。He の一次イオンと SF₆ の電荷交換により、試料はイオン化される。特異イオン m/e 127 (M-19)⁺ をモニターして検出を行っている。

硫黄化合物 (COS, H₂S, CS₂, SO₂ 等) の GC による測定には、カラム充填剤、検出器の選択に充分注意する必要がある。Thorrnsberg 等⁶⁾は、不活性化処理をしたシリカゲルの“デアクチゲル (Deactigel)”が、これらの分離により性能を示すことを報告している。しかし濃度レベルが、パーセントオーダーの試料に対する実験結果であり、環境大気の実効かどうかは検討を要する。その後、Bruner⁷⁾等は、大気中の ppm レベルのこれらの物質に、0.5% のリン酸と 0.3% の Dexsil 300 (担体カーボンブラック) を充填したカラムを用いた方法を検討している。このカラムは良い結果を得ているが、H₂S, SO₂ が空気のピークと分離しないし、メチルメルカプタンのピークがテーリングする欠点がある。この欠点に対し、de Souza⁸⁾等は、アセトンで洗浄した porapak QS を 50cm のテフロンカラムに充填して、H₂S, COS, SO₂ とメルカプタン類の分析を行っている。テーリングも少なく、分離も充分で、FPD を用いて検出すれば、ppm レベル以下の分析も充分可能で、大気分析に利用できる。

窒素酸化物とアンモニア

大気中の二酸化窒素 (NO_2) の測定は、現在吸光光度法 (ザルツマン法) が、標準になっている。又 NO_x の測定には、化学発光法が一般的である。

飯田⁹⁾等は、GC-MS におけるマスフラグメントグラフィーにより、ppbレベルの NO 、 NO_2 の分析を検討している。 NO_2 は検出できないが、 NO は、20 ml の大気試料導入で、1 ~ 0.5 ppb レベルまで検出可能としている。ただ、示された NO のピークは、テーリングしている。 NO の分析カラムの検討は、Clay 等¹⁰⁾ が、特殊処理したモレキュラーシーブ 5 A で行っており、テーリングの少ないピークを得ている。

亜酸化窒素 (N_2O) は、大気常在成分であり、土壌および海水中のバクテリアによって生産される。近年の窒素肥料の大量使用がこの N_2O を増加させ、最終的には成層圏を汚染し、オゾンの減少につながると考えられ、注目されるようになってきた。加藤¹¹⁾ 等は、GC-MS を用い、 N_2O のフラグメントイオン NO^+ (m/e 30) をモニターし、地表近くの N_2O の状態を測定し、大気汚染との関連性を考察している。ベースライン値は、約 0.2 ppm としている。又高度変化を測定し、高度が増すとともに次第に減少し、1000m 付近で、ベースライン値に近づく。ただバクテリア活動以外の発生源を探索した結果、自動車、工場等すべての排気ガス中に存在せず、地表付近の光化学反応で変化が認められず、結局 N_2O は、こうした人為的活動とは全く関係ないとしている。このことは、上述した窒素肥料の大量使用による N_2O の増加が心配されている事実と対比されるが、今後のおもしろい検討事項であろう。

Landau¹²⁾ 等は、一酸化窒素 (NO) のアンモニアと水素による処理過程 (reduction) 中の生成物 (H_2 , N_2 , O_2 , NO , NH_3 , N_2O) を迅速に測定する目的で、これらの分離を GC (TCD) を用いて検討している。Porapak Q と、Molecular Sieve 5 A を直列に接続し、流路を切換えるこ

とにより、これらが全て分離されている。ただ NH_3 のピークは、テーリングが著しく、定量は、2500 ppm 以上でないと不可能である。

又、Moretti¹³⁾ は、アンモニアを酸化させた場合の生成物の分析にあたり、 O_2 , N_2 , N_2O , NO_2 , NH_3 , H_2O の分離を検討している。二つのカラム A, B を直列に接続し、分析途中で流路を切換えて、これらを完全に分離している。A のカラムは、10% の THEED (担体 Chromosorb 102), B のカラムはモレキュラーシーブ 5A を充填したものを使用している。 NH_3 , NO_2 , H_2O のピークとも、テーリングの少ない非常にシャープなクロマトグラムが得られている。

一酸化炭素と二酸化炭素

Harrison¹⁴⁾ は、大気中の CO の種々の代表的な測定法として、非分散型の赤外分析計 (NDIR), 電気化学的方法, クーロメトリー法, カナリヤの挙動で検出する生物学的な方法等とともに、GC による方法, MS による方法を挙げて、それらの特徴を列記している。GC による場合、測定濃度によって、使用する検出器は異なる。パーセントレベルの場合、検出は TCD を用いて充分検出できるが、この程度の濃度レベルの場合、NDIR が得意とする領域である。従って GC の使用は、あくまで特殊な分離が必要な時に限られる。0.01 ppm レベルの場合、ヘリウム検出器 (HID) を装備した GC により測定¹⁵⁾ できる。正確さも、1 ppm レベルで、比正確度 ± 0.02 が得られる。ppm レベルの場合は、還元法を用いて、水素炎イオン化検出器 (FID) で検出する方法が実用的である¹⁶⁾。すなわち、一酸化炭素を還元ニッケル触媒を用いて、反応温度 310°C で水素によりメタンに還元して検出する方法で、分析時間は約 3 分程度である。 CO_2 も同様に検出できる¹⁷⁾。

MS による、 CO , CO_2 の測定例の代表的なものに、呼気ガス中の CO , CO_2 の連続測定がある。特に、四重極質量分析計を用いての測定システム (呼気分析計) は、完成の域に達してい

るといえよう。このシステムを、大気分析に直接適用することはできないが、大気中のある特定成分を連続してモニタリングする分析手法を考える上で、参考になると思われる。

多成分の分析

大気中の揮発性の高い成分の分離に、低温 GC は、大変有効となるし、もう一つの効用として、低温濃縮の機能を持たせることができる。最近の GC-MS に装備されるガスクロマトグラフも、低温ガスクロマトグラフが常識となってきた。

Giannovario 等¹⁸⁾は、カラム恒温槽が、 -100°C まで温度コントロールできる低温 GC を製作し、ppm レベル以下の、非常に揮発性の高い炭化水素と NO_x , SO_x , CO , CO_2 , H_2S , COS 等の無機成分を同時に分析している。従来、有機成分の分析と無機成分の分析を別々に分けて行う傾向があったが、彼等はカラム充填剤に、Chromosorb 102, 104 を使用し、無機成分、有機成分と区別することなく測定を行っている。検出器、カラムの昇温条件等、いろいろ検討

し、これらの分離を行っているが、その中から一つ分析例（ガスクロマトグラム）を選んで、図 1 に示す。

2.2. 有機成分

現在、多種多様のガス状有機化合物が化学工業の副産物として、あるいは交通機関の排気ガスとして人為的に我々の環境中に放出されている。その中にはベンツ (a) ピレン等の多環芳香族炭化水素のように発ガン作用をもつ物質をはじめ、人体に有毒な有機化合物も多く含まれている。また、大気中の炭化水素、特にオレフィン類は紫外線の下で窒素化合物と反応してアルデヒドや種々の過酸化化合物へ変化し、いわゆる光化学スモッグ発生の原因物質となっている。このように、直接現代の我々の生活をおびやかすだけでなく、フロン等は^{19,20,21)}成層圏における光化学反応によりリオゾゾン層を破壊し、将来皮膚ガンの増加につながるのではないかと警告されている。

これら大気中の微量有機汚染物質の濃度は、大体 $0.1\text{--}10\text{ ppb}$ 程度のものが多く、ときには

図 1¹⁸⁾ 低温 GC-MS による揮発性炭化水素と無機ガスの分離
初期温度； -60°C (200秒保持)，昇温速度； $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，流速； $40\text{ ml}/\text{min}$ ，検出器；TCD，
0：空気，1：CO，2：NO，3： CH_4 ，4： CO_2 ，5： N_2O ，6： C_2H_4 ，7： C_2H_6 ，8： H_2S ，
9： H_2O ，10： COS ，11： C_3H_6 ，12： C_3H_8 ，13： SO_2 ，14： $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ，15： $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ ，

数 ppt を問題にすることすらある。このように大気分析は典型的な超微量成分分析であるから、信頼できるサンプリング法と高感度の分析機器が不可欠となる。

分離・濃縮

GCやGC-MSに直接導入できるサンプルは気体の場合通常数 10ml 以下であり、この中の有機成分を充分測定できる程感度にゆとりがあることは稀である。そこで最初に直面する問題は大量の大気試料からいかに目的物質を取り出すかという分離濃縮操作である。これには通常、低温濃縮、常温吸着、溶液吸収、反応捕捉等々があるが、現在最もよく用いられている低温濃縮と常温吸着について紹介する。

低温濃縮²²⁾は、液体酸素などの寒剤の中にけいそう土耐火れんがなどを充てんしたU字管を置き、それに大気試料を流して含まれている有機物を捕捉する方法であり、広く利用されている。ただ空気中に存在する多量の水蒸気も同時に凝縮するため、GC分析に好ましくなく、通常は大気試料を前もって脱水カラムに通す。対象とする物質がこのカラムで水と共に吸着されてしまう危険性もあるので、目的成分の損失がないかどうかをあらかじめ調べておかなければならない。

常温吸着法は、活性炭等の吸着剤により有機物を捕捉する方法で、常温で濃縮が可能である。Grob²³⁾らは、活性炭フィルターに 25m³の大気を通して捕捉された有機化合物を少量の二硫化炭素により抽出し、抽出液をキャピラリーGC-MSで分析して、都市大気中のC₆からC₂₀までの、108種の有機化合物の同定を行なった。

最近では吸着剤として、化学的に不活性で広い表面積をもつ多孔質ポリマービーズがよく使われている。このポリマービーズの場合は表面に吸着した物質が温度を上げるだけで容易に脱着するため溶媒抽出操作などが不要となる。本方法は操作が非常に簡便であり、サンプルを吸着させてしまえば、保存や運搬が容易であるこ

と、また吸着剤の選択性を利用することなどによって今後もますます利用される方法であろう。各種ポリマービーズのうち Tenax GC^{24,25)}は熱的に安定であり(350°C 位まで安定)、バックグラウンドが低いこと、水に対する吸着力が小さくて空気中の水蒸気の影響を受けないことなどにより最も広く用いられている。

この常温吸着による濃縮法はで、吸着効率と回収効率が共に100%近くで、再現性のよいことが重要である。この点に関しては、Pellizzari^{26,27,28)} 他いくつかの報告^{29,30)}があり、各種化合物に対し、吸着剤の検討が行なわれている。表3はいくつかの化合物群に対する代表的吸着剤とその捕集効率を、表4はTenax GCの加熱脱着の効率をまとめたものである。

GC

大気中には、多くの低級脂肪族炭化水素が含まれている。これらの分析のための代表的なカラムとして、Rasmussen³¹⁾は、C₁とC₂の炭化水素に対してPorapak N、C₂-C₆の化合物に対してジメチルスルホラン、n-octane/Porasil C、OPN/Porasil C (Durapak という商品名で知られている。)を推奨している。図2にn-Octane/Porasil C 20 ft × 1/16in, カラムを用いて、低温GC (-60°Cで初期凍結)により、C₂-C₅の炭化水素を分析した例を示す。高分離能を示し、ピークもシャープで昇温の際のブリーディングも少ない。Jeltes³²⁾は大気試料を連続して自動的に導入できる装置を作り、GCによる自動分析システムを検討している。アルミナを充てんしたカラムを用いて、ppbレベルのC₁-C₅の日時変化を測定している。

Black³³⁾はマルチカラムGCシステムを開発し、4本のカラム(Porapak Q, シカリゲル 58, 15% 1, 2, 3-tris (2-cyanoethoxy) propane, 40%HgSO₄-20% H₂SO₄)の組合わせにより、メタン、エタン、プロパン、アセチレン、ベンゼンを分離した。又、Greef³⁴⁾は、低温濃縮法により、ppbレベル以下のエチレンの高精度

表3 吸着剤の捕集効率²⁶⁾

			捕集効率*		
	吸着剤	化合物名	Mixture I	Mixture II	Mixture**
			I	II	III
Polymer beads	Tenax GC	2,6-Diphenyl-p-phenylene oxide	95	90	80
	Porapak Q	Polyaklyl styrene	90	95	90
	Chromosorb 101	Styrene-divinyl benzene	95	95	95
	Chromosorb 104	Acrylonitrile-divinyl benzene	98	90	80
Carbons	Activated carbons	PCB cocoanut (Pittsburgh Act.)	90	95	90
		BPL coal (Pittsburgh Act.)	90	90	—
		SAL19190 coccanut (Barneby-Cheney)	90	30	—
		580-26 Cocoanut/pecan (Barneby-Cheney)	95	30	—
Liquid Phases	20% Carbowax 600 on Chromosorb W (HP) 100/120 mesh		90	90	90
	Carbowax 400/Poracil C 100/120		90	90	95
	Oxypropionitrile/Poracil C 80/100		98	96	90
	25% Didecyl phthalate on Chrom P 100/120		50	80	50
	20% Tricresyl phosphate on Chrom W (HP) 100/120		20	20	20

*採気速度 0.25ℓ/min, 吸着管寸法 1.056 i. d. × 3.0 cm.

**Mixture

I	Ethyl methanesulfonate	III	Aniline
	β-Prepiolactone		Bis-(2-chloroethyl)ether
	N-nitrosodiethylamine		N-nitrosodiethylamine
	1,2-Dichloroethyl ethyl ether		Bis-(chloromethyl)ether
	Nitromethane		Maleic anhydride
II	Methyl ethyl ketone		1,3-Propanesulfone
	Styrene epoxide		
	N-nitrosodiethylamine		
	Butadiene diepoxide		
	Glycidaldehyde		
	Sulfolane		
	Propylene oxide		

分析法を確立している。

C₆以上の中級炭化水素の分析には、飽和、不飽和、芳香族化合物が混ざり、異性体も多くなるので、高分離能が要求される。Raymondら³⁹⁾は、パリの大気を活性炭で濃縮して、液相 OV-101の WCOT (wall coated open tubular) カラムを用い、C₈—C₁₈の70種の炭化水素を分離して、MSにより同定している。

大気中には、塩化ビニル、フロン11、フロン12、ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロメチルエーテル等の多くのハロカーボンも存在する³⁹⁾。塩化ビニルの分析は活性炭濃縮や

低温濃縮後、Porapak Q³⁷⁾、Porapak QS³⁸⁾、Carbowax 20M³⁹⁾等を充てんしたカラムで行なわれている。塩化ビニルはアセトアルデヒドとの分離が難しいが、プレカラムからの脱着温度を適当に選ぶことにより分離できる⁴⁰⁾。その他のハロカーボンの分析は比較的容易で、シリコン系の充てん剤⁴¹⁾や Porapak Q⁴²⁾、Durapak (n-Octane/Porasil C)^{43,44)}、Durapak (Carbowax 400/Porasil F) 等を用いて GC (ECD), GC-MS により分析される。

BCME (Bis (chloromethyl) ether) は、よく知られている発ガン性物質で^{45,46)}、このppbレ

ベルの分析法がいくつか報告されている^{47,48,49)}。
 その中、Solomonら⁴⁷⁾は、溶液吸収法により濃縮後 2,4,6-Trichlorophenol のナトリウム塩と反応させ、誘導体に変えて、QF-1, OV-17 のカ

ラムでBCMEを分析している。誘導体に変えることによれこの化合物を安定化させ、ppb レベルの定量分析ができる。

光化学反応の結果生成される PAN (Per-

表 4 加熱脱着による Tenax GC に吸着された化合物の回収率^{*27)}

化 合 物	吸 着 量 (ng)			
	50	100	200	300
N-nitrosodiethylamine	100	100	—	—
β -Propiolactone	105	100	100	100
Ethyl methanesulfonate	105	100	95	100
Nitromethane	—	—	70	70
Glycidaldehyde	100	100	95	80
Butadiene diepoxide	100	100	100	100
Styrene epoxide	100	100	105	90
Aniline	95	95	95	60
Bis-(chloromethyl)ether	100	100	100	90
Bis-(2-chloroethyl)ether	95	90	90	—

*吸着管 10.5 mm i. d. $\times$ 30mm. 加熱温度 225°C.

図 2³¹⁾ 標準混合ガス、分析条件：カラム n-octane/porasil C, 120/150 メッシュ, 20 フィート $\times$ 内径 1/8 インチ, He 7ml/min, カラム温度, 横軸に示す。

oxyacetylnitrate) や PBzN (Peroxybenzoyl nitrate) は, ppb レベルの定量はなかなか困難である。昆野ら⁵⁰⁾は, PAN 標準ガスの簡単な調整装置をつくって 2 ppb までの検量法を確立し, 大気中の PAN の定量を可能にした。この他, PAN 分析のための GC カラムとして 10% carbowax 600⁵¹⁾ が検討されている。また, PBzN は目に対して非常に強い刺激をあたえることで知られているが, 大変不安定な物質で, 検出は難しい。そこで Appel⁵²⁾は, PBzN を安息香酸メチルに変えて GC (FID) で, 高感度に検出する方法を報告している。この測定法を用いて芳香族炭化水素と NOx との光化学反応から PBzN が生成することを確認している。

GC-MS

GC-MSは, 大気中の有機物分析の最も有力な手段となっている。最近ではGC-MS-Computerシステムが普及し, その応用例も多い^{25,26,53,54,55)}。例えば, Pellizzari ら²⁵⁾は, ロスアンゼルスの大気を Tenax GC で濃縮し, キャピラリーカラムを用いた GC-MS-Computer システムにより21種のハロゲン化炭化水素や多くの含酸素, 含硫黄, 含窒素化合物を同定している。

次に, マスフラグメントグラフィー(MF) という手法を利用したいくつかの興味ある測定例をあげる。Farwell ら⁵⁶⁾は, 2,4-D 化合物の分析において充てん剤にブリーディングの少ない Bondapak C₁₈/Porasil C を選んで, MF の手法により 1-0.1 pg まで検出できたと報告している。この手法を GC (ECD) を用いた手法と比較して, 定性的情報のふえることと, 昇温の際のベースラインのドリフトがおこらないことの利点をあげている。

高分解能 MS と MF の組合わせにより, 高感度で, より高選択性の検出を行なうことができる。例えば Evans ら⁴⁸⁾は, BCME (前述) の C₂H₄OCI⁺ ($m/e=78, 99, 50$) の特異イオンを利用して, 10 μ l の大気中から, 0.1ppb の BCME の分析が行なえると報告している。

PCB は異性体の種類が多く, DDT 等の塩素系農薬とも物理的, 化学的性質が似ているため分離が困難である。Eichelberger ら⁵⁷⁾は, PCB に特異な m/e 190, 224, 260, 294, 330, 362, 394 を選んで (これらのイオン群を Subset Masses と呼んでいる) モニターし, それらのイオン強度の和をクロマトグラムに描き Cl 基が 1 個から 6 個までの PCB の異性体を高感度に分析している。

Grimsrud ら⁴³⁾のハロカーボンの分析に関する報告は, MF の手法とさらにいくつかの新しい工夫を用いた興味あるものである。前処理としての濃縮操作は多くの場合, サンプルの損失または不純物の混入といった何らかの誤差の入る余地がある。そこで彼らは前処理なしに大気試料 20 ml を直接 GC-MS に導入している。GC はオープン温度を -60°C まで下げられる低温ガスクロマトグラフで, 大気試料注入後 3 分間 -60°C に保って, 窒素及び酸素を追い出した後 32°/min で 100°C まで昇温する。この場合, 試料量が 20ml と少量であるため凝縮した水蒸気は問題とならない。1/16" のマイクロパックドカラムに最近注目されている化学結合固定相 (デュラバック) を充てんし, キャリヤーガス流量を 10ml/min として GC と MS を直接結合し測定を行っている。5 ppt の検出感度が得られる上, サンプルの損失がなくなるため定量結果の信頼度も高い。この方法で, 米国の農村地域の大気について, 19種のハロカーボンの分析を試みている。

筆者ら⁵⁸⁾は, 同じく低温 GC と MF の手法を利用して, 50 ml の大気試料の直接導入による全分析を試みた。 m/e 15 から 100 までのすべてのイオンについて MF を行ったのち, 保持時間の同じピークを選び出してマスペクトルに組み立て, 同定を行うもので, この手法を Survey MF と呼ぶことにした。分析時間は長くなるが大気試料の直接導入による ppb レベルの物質を定性・定量できる。

ポータブル QMS

大気環境中の有機物を現場で高感度に測定できれば非常に便利である。衛生工学的にも、労働者の健康に重大にかかわる有機物を職場で常時モニタリングする必要が生じてきた。Evans⁵⁹⁾は、大気中の多くの有機物を ppb レベルで測定できる QMS を用いたポータブルなモニタリングシステムを開発している。二つのポータブルな金属ケースの中に組み込まれ、一つにコントロールパネル、ミニコンピューター、データ表示装置、電源が収納され、もう一方に QMS、排気システム、試料導入系が入っている。試料導入系は、大気試料の吸入のためのポンプと 3 段のメンブランセパレーターから成っている。

表 5 ポータブル QMS による大気中有機物の検出限界⁵⁹⁾

化 合 物	検 出 限 界
ベンゼン	<1.0ppb (< 3.2 μ g/m ³)
ニトロトルエン	<2.0ppb (<12.0 μ g/m ³)
パークロロエチレン	<0.1ppb (< 0.7 μ g/m ³)
ホスドリン	<5.0ppb (<45.7 μ g/m ³)
ヘキサン	<5.0ppb (<17.5 μ g/m ³)

質量スペクトルも記録できるようになっているが、マスフラグメントグラフィーの利用が実用上の意味をもつと思われる。表 5 にこのシステムによる大気中の数種の有機物の検出限界を示す。

標準ガス

定量に関して最も基本的な問題は、検量線作成のための標準ガスの調製である。環境試料のように低濃度のガス成分を対象とするときには濃縮過程などの前処理に伴う誤差の検討が必要であり、そのためにも標準ガスの重要性が増す。反面、標準ガスの調製は濃度が低い程、容器の壁への吸着や浸透などが無視できなくな

り、困難さを増してくる。今後、測定機器の性能が向上するにつれて、この標準の問題が分析結果に対する信頼度を最も大きく左右するものとなるであろう。

簡便法として、常温で液体であるものについては、清浄な空気または窒素の入った一定容積の容器にマイクロシリンジで液体サンプルを一定量注入して揮発させ、容器内部のガス濃度を計算によって求めることができる。室温でガス状のものについては、高压容器詰め標準ガスを利用したり、純ガスの一定量を希釈ガスである窒素などと混合し、それぞれのもとの圧力や容積の比から濃度を算出する。この方法は、ある濃度の標準ガスを作って容器に保存する静的な方法で低濃度になるにつれて、先に指摘した吸着、時間変化の問題が無視できなくなる。このことは、特に沸点の高い化合物、極性や反応性の高い物質に顕著である。

そこでこのような弊害を除くため、最近では、動的方法が低濃度の標準ガス調製に用いられている。そのうち代表的なパーミュエーションチューブ法と流量比混合法を紹介する。パーミュエーション管法は O'keeffe⁶⁰⁾ によって開発されたものであり、大気分析の正確な較正法として広く受け入れられている^{61,62,63,64)}。彼らは、液化ガスをテフロンチューブに封入し、テフロン膜を通して浸透した ng 量のガスをチューブのまわりを一定流量で流れる希釈ガスでうすめて、低濃度標準ガスをつくった。このパーミュエーションのプロセスは、浸透圧によるもので、膜の厚さ、チューブの長さ及び温度に依存する。従って、これらの条件や希釈ガスの流量を変えることによって ppm レベルから ppb レベルまでの標準を任意につくることができる。ガスのチューブから浸透した量は、重量を正確に測って求められる。すなわち、数日間での変化重量から単位時間当たりの浸透量を計算すればよい。反応性ガス等の場合につくつかの問題を残しているが、比較的簡単な装置で、1～2%の高精度で、ppb レベルの標準ガスを作るこ

とができる。ただ欠点としては、厳密な温度制御が必要なことと、平衡に達するまで長時間かかることであろう。

次に流量比法⁶⁶⁾は、対象とするガスと希釈ガスの流量をオリフィスやキャピラリーを使って制御し、その流量比から標準ガス濃度 (ppm～ppb レベル) を求める。流量が正確に測定できることがもっとも重要となる。また、オリフィスやキャピラリーがつまってガス濃度が変わってくることもあるのでときどき生成ガス濃度のチェックが必要となる。この方法はパーミュエーション法に比べ平衡に達する時間が短いという長所をもつ。

2.3. 悪 臭

悪臭に関連した測定は、大気分析のうちでも特殊な位置を占めているので、特に一項をもうけた。悪臭は公害苦情件数では騒音と共に上位にあるが、人体に肉体的損傷を与えないために、その研究はおくれている。日本では悪臭防止法が昭和46年に公布、47年より施行され、現在では8物質(アンモニア、トリメチルアミン、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル、アセトアルデヒド、スチレン)を悪臭物質として規制している。悪臭の測定には官能試験法と機器分析法があり、各々長一短があるが、東京都などは官能試験法を推奨しており、悪臭防止法では機器分析法に統一してある。官能試験法の詳細については文献⁶⁶⁾を参照されたい。

分離、濃縮

一般に臭気の研究では臭気成分を効率よく分離・濃縮することがもっとも重要で、かつ困難な問題である。分離・濃縮法としては、(1)凍結濃縮法、(2)活性炭や樹脂による吸着法、(3)溶媒抽出法、(4)低温凝縮法、(5)反応捕捉法などが主なものである。

悪臭成分のサンプリング法について注意する点は、容器への吸着が起りやすいことと、空

気中の酸素や光によって変化しやすいことである。ほとんどの悪臭物質はGCで分析されるが、通常使用する濃縮法では目的成分以外に多種類の成分がいろいろな濃度で混在してくるので、カラムの選択には、特に十分な検討が必要である。

GCを用いる場合、その検出器としてはFIDがよく使われるが、イオウ化合物に対してはFPDが使用される。FPDはFIDより高感度で選択的検出に適しているが、ダイナミックレンジが狭いことと、イオウ化合物が炭化水素などと同時に流出してくるとFPDの感度が低下する欠点がある。また窒素化合物に対しては熱イオン化検出器(TID)が使われる場合⁶⁷⁾もある。

含イオウ化合物

硫化水素、メルカプタン、硫化メチルなどイオウを含んだ有機化合物は強い悪臭をもっているグループである。通常は大気を液体酸素で冷却した濃縮管に通して有機物を濃縮するが、二硫化炭素を活性炭で吸着濃縮した例⁶⁸⁾もある。GCのカラム充填剤としてはリン酸トリクレジル⁶⁹⁾、ポリフェニルエーテル(5リング)⁷⁰⁾、リン酸とDexsil 300をコーティングしたカーボンブラック^{71,72)}、リン酸トリトリル⁷³⁾、トリス(シアノエトキシ)プロパン⁷⁴⁾、ボラバックQS⁷⁵⁾、シアノシリコンXE-60⁷⁶⁾などがよい分離を示している。カラムの内壁や担体をリン酸でコーティングすることによってカラムを不活性化し、非可逆的吸着を防ぐと、ピークのテーリングがなくなる。石黒ら⁷⁷⁾は、6種類のカラム充填剤を比較検討して、25%トリス(シアノエトキシ)プロパンと5%ポリフェニルエーテル(5リング)が良いと報告している。畜舎^{78,79,80,81)}、パルプ工場^{82,83)}、他の工場^{84,85)}の大気中から、また人間の呼気⁸⁶⁾の中からも種々の悪臭イオウ化合物がみつまっている。大気中のマスタードガス(ビス(2-クロロエチル)スルフィド)はSE-30⁸⁷⁾、FFAP^{88,89)}をカラム充填剤としてGCで検出されている。食品中で発生した硫化水素

が反応して Catty odor を生じさせるが、この原因物質は4-メルカプト-4-メチルペンタ-2-オンと推測され⁹⁰⁾、GC-MSを用いて図3に示したフラグメンテーションの解釈により構造が決定された⁹¹⁾。このMSの結果はMaarseら⁹²⁾によっても確認された。

アミン類

アミン類は腐敗臭をもっており、悪臭物質の重要な一員である。アンモニアは比色法で測定されるが、他のものはGCで分析される。アミンの塩基性を利用して、硫酸ロ紙に大気を通したり、酸の水溶液に大気をバブリングさせてアミンを捕捉し、次にアルカリ性にして分析を行うのが一般的である。カラム充填剤としては15%ジグリセロール+5%テトラエチレンペンタミン+2%水酸化ナトリウム^{89,90)}やChromosorb 103⁹³⁾が使われている。アミンのピークはテーリングをおこしやすいので、誘導体にかえて分析する方法も報告されている。Mosier ら⁹⁴⁾は牛の飼育場から発生する脂肪族アミンを二つの方法で分析している。ひとつはアミンの酸性溶

液を直接GCに注入して、熱分解で発生したアミンをFIDで検出している。もう一つの方法は塩化ペンタフロロベンゾイルと反応させてベンズアミド誘導体とし、10% Igepal CO 880を充填したカラムで分析している。この場合、カラム温度は高くしないといけないが、GCの検出器としてECDを使用して感度を上げている。星加⁹⁵⁾は低級脂肪族アミンをベンズアルデヒドと反応させてシッフ塩基とし、Tenax GCをカラム充填剤としてGC分析をしており、興味ある方法である。ただし誘導体にかえて分析する方法は、適用できるアミンが星加の方法では一級アミン、あるいはMosier らの方法では一級と二級アミンだけに限られることと、同時に存在する多量のアンモニア誘導体がGCの分離を悪くするという難点はある。

カルボン酸

カルボン酸も重要な悪臭物質であるが、報告されている分析例は多くない。アルカリ性の溶液あるいは充填剤に大気を通して反応捕捉し、次に酸性にしてカルボン酸を遊離させてGC分

図3⁹¹⁾ 4-mercapto-4-methylpenta-2-oneのフラグメンテーション

析をおこなう^{81,96,97)}。カラム充填剤としてPOSE+PEG 20M^{81,96)}、Chromosorb 101⁹⁷⁾が使われており、畜舎の大気から6種類、畜糞から8種類のカルボン酸が検出されている。Yasuhara⁹⁸⁾は、DEGS+リン酸のカラム充填剤を用いて、腐敗した豚尿から17種類のカルボン酸をGC-MSで検出同定した。

アルデヒド類

アルデヒド類は酸素に対して不安定な化合物であり、サンプリング容器に吸着しやすいので、種々のサンプリング法や分析法が検討されている。Levaggi⁹⁹⁾はアルデヒドを酸性亜硫酸ナトリウムの水溶液でトラップし、ホルムアルデヒドとアクロレインは比色法で、 C_2 - C_9 のアルデヒドはGCで分析している。しかし、他の物質の妨害をなくするために誘導体にかえてGCで分析する方法が多く用いられている。オキシム¹⁰⁰⁾、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン^{81, 101, 102)}、チオセミカルバゾン¹⁰³⁾などが主な誘導体である。Tenax GCによるプレカラム方式では、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドを80%以上の回収率で測定できる¹⁰⁴⁾。

スチレン

スチレンは化学工場から発生する代表的な悪臭物質であり、濃縮には低温法とポラスポリマービーズによる常温吸着法が使われており、筆者らの経験によれば、ほとんど同じ結果を与えているが、後者の方が操作が簡便である。ポラスポリマーとしてはTenax GC¹⁰⁴⁾、Porapak Q¹⁰⁵⁾などがある。GCのカラム充填剤としてSP-1200+Bentone 34が用いられている。

フェノール類

フェノール及びクレゾール類とそのハロゲン誘導体は強い悪臭をもち、大気だけではなく水質の方でも問題になっている。これらの化合物は比色法では分別定量ができないので、GCが

使われる。通常の充填カラムでは、m-クレゾールとp-クレゾールを分離するのは困難である。カラム充填剤としてはDOS¹⁰⁶⁾、フタル酸ジデシル+リン酸¹⁰⁷⁾などが用いられる。家畜の糞尿からもフェノール、クレゾールが検出されている^{81,98)}。フェノールを含んだ水を塩素処理すると、悪臭が生じるが、それらの原因物質はGC-MSでハロフェノールと同定された¹⁰⁸⁾。

3. 粒子状物質

3.1. 無機成分

大気中粉じんや降下ばいじん中の無機元素(金属元素)の測定は、これらの人体影響、発生源、地域汚染を研究する上で、重要である。粉じんやばいじんの様に、測定段階で試料が固体の場合の多元素分析法としては、中性子放射化分析法、発光分光分析法、蛍光X線分析法、スパークイオン源質量分析法(以下スパークMSと書く)等がある。

スパークMSは、固体試料中に含まれる全元素をほぼ均一にイオン化し、ごく少量の試料を消耗するのみで、多成分の全元素を同時に、高感度に検出し、定量(ppm~ppb)できる特長をもつ。Mattauch-Herzog型の2重収束質量分析装置が出現してから、全元素の質量範囲が、写真乾板上に記録できる様になった。

以下、このスパークMSと金属キレートGCによる分析法と、これを用いた最近の大気中の無機成分の応用例を挙げる。最後にイオンマイクロアナライザー(IMA)、フィールドデソープション質量分析法(FD-MS)、高分解能MSを用いての大気中の無機成分の分析法についても簡単に紹介する。

スパークMS

Brown¹⁰⁹⁾は、電気検出法(electrical detection)によるスパークMSを用い、ニューヨーク市の大気粉じんの元素分析を行っている。ニトロセルロース製フィルターに、10.8m³の大気を捕集したのち、灰化し、それを黒鉛の支持電

極に保持し、スパークさせ、28元素の定量分析($\mu\text{g}/\text{m}^3$)を行っている。ただ灰化の時の揮発性元素の損失が考慮されてない。又スパークMSにおいては、元素の違いによる感度差が比較的少ないとして、相対感度係数による元素間補正を行っていない。実際には、イオン化効率が元素により違ひ、マトリックス効果もあるので、今後は標準物質を用いての補正が必要となろう。

杉前ら¹¹⁰⁾は、粉じん、降下ばいじん、ビル空調フィルター付着粉じん中の15種の超微量の希土類元素の分析を行っている。水酸化アンモニウムによって水酸化物として沈澱・分離することにより濃縮したのち、写真乾板法のスパークMSにより、定量を行っている。

Myer等¹¹¹⁾は、大気中のウランの分析を行っている。ニューヨーク州の、都市域と農村地域から8地点を選び、13の大気試料について測定を行い、 $0.03\sim 1.72\text{ ng}/\text{m}^3$ のウラン濃度の地域差のあることを見出した。又、各々の採取地点での全粉じん量とウラニウム濃度の比を求めて考察を行い、発生源が、核燃料再生工場であるとしている。この他同様の手法を用い石炭を用いる火力発電所の近くの大気粉じんの分析¹¹²⁾を行い、発電所がベリリウム汚染の発生源になるという報告や、鉛汚染は、ガソリンに添加する有機鉛が一番大きく寄与しているという報告¹¹³⁾がある。

同位体希釈法によるMSも今後、環境分析に応用されるようになろう。原理から明らかな様に、定量精度は、同位体存在率とスパイク量だけに依存し、スパイクの混合後は、同位体比測定に至る過程の試料の収率には無関係である。この点は超微量分析にとって大きな特長となる。この方法の大気分析への応用例として、カドミウムの測定例¹¹⁴⁾($0.05\sim 10\text{ ppm}$)がある。

GC と GC-MS

大気粉じん中の金属元素のうち、ベリリウム(Be)、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)等は、キ

レート剤トリフルオロアセチルアセトン(TFA)により、金属キレートにして、GC(ECD)によって高感度で分析できる。Beは、電子工業、自動車工業など各種工業材料として用いられ、その毒性が強いことから、環境汚染が懸念されているし、Crも6価クロムの強い毒性で知られている。

Ross等¹¹⁵⁾は、大気粉じん中のBeをGCによって分析している。米国オハイオ州南西部の農村地帯、住宅地帯、工業地帯から3地点を選び、Beの地域汚染を調査している。農村地域の測定結果は、 $0.02\sim 0.06\text{ ng}/\text{m}^3$ であり、石炭による火力発電所付近での結果は、数倍の値を示した。セレン(Se)についても、5-ニトロフェニレンジアミンで、金属キレートにして、GCでの分析法¹¹⁶⁾が検討されている。溶出したSeの金属キレートは、発光分光法(emission spectrometry)で検出し、40 pgの検出感度を得ている。

最近、大気汚染物質として注目されている水素化ほう素の分析に、GCが検討されている。Sowinsky等¹¹⁷⁾は、ECD、クーローメトリ検出器、FPD(546 nmの波長を用いてほう素を検出)を用いて検討を行っている。FPDを用いた時、 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ の検出感度として、0.05 ppmが得られている。上記3種の検出器を組合せて使用すると、有機ボランの分離検出ができるが、GC-MSによる分析法の検討も興味をもたれ、有望な手法となることは間違いなからう。同様に、有機水銀もGC-MSによって分析可能であろう。すでに、GC(ECD)やGCに発光分光法を組合せた方法により、ピコグラム以下の分析法が確立¹¹⁸⁾しているが、GC(ECD)には、再現性、分析精度に問題があり、発光分光法による測定法は普及した機器ではないことから、GC-MSの分析法の確立が待たれる。

IMA と FD-MS

最近イオンマイクロアナライザー(IMA)が、粉じんの分析に応用されるようになって来た。

金属元素の人体および環境におよぼす影響は、接触反応とも考えられるので、粒子状物質の表面組成を知ることが、重要な情報を提供することになる。IMAを用いての分析法の特徴を列記すると、(1)表面およびバルクの微小部分の痕跡分析(ppm オーダー)が可能となり、(2)スパッタリング現象を利用した特定元素の深さ方向の分析ができる、(3)二次イオン像を観察できる、(4)同位体分析も可能となる。今後注目される手法となろう。

又、フィールドデソープション MS を用いて、エアロゾルの直接分析を行い、多くの硝酸塩、硫酸塩のクラスターイオンを検出した興味ある報告¹¹⁹⁾、高分解能 MSを用いてエアロゾル成分の分析を行い、有機成分とともに、多くのアンモニウム塩、硝酸塩、硫酸塩、金属酸化物(As_4O_6 , SeO_2)等を検出した報告¹²⁰⁾があるが、詳しくは原報を参照されたい。

3.2. 有機成分

生活環境中の大気粉じんからは多くの多環芳香族炭化水素(PAH)がたつねに検出されるが、それらの中には発癌性を示したり、その疑いを抱えているものがいくつかある。そのために大気粉じんの研究の大部分は PAH に関したものであり、とくにベンゾ[a]ピレンに注目したものが多く。しかしその他の PAH が人間に与える危険性についてはまだ信頼できる結論を得るには至っていない。ベンゾ[a]ピレンだけでなく、種々の化合物が作用し合って発癌性を大きくしていることが考えられるので、PAH の全分析が望ましい。

前処理

大気粉じんは通常ハイボリュームサンプラーを用いてガラスファイバーフィルター上に集めた後、溶媒抽出法あるいは昇華法により有機成分を取り出す。ここでは溶媒抽出法について説明する。Soxhlet 抽出法がもっともよく使われているが、抽出を完全におこなうのは難かし

く、再現性に乏しく、時間がかかるという難点がある。超音波洗浄器を使用する方がよい場合もある。抽出物は多様な化合物が混合しているので、分析に先だってある程度分画しておくことが望ましい。有機化学的な手法を用いた例¹²¹⁾もあるが、酸性、塩基性、中性画分への分別あるいは溶媒分配を用いるだけでも分析が容易になる^{122,123,124,125)}。代表的な分画の一例を図 4 に示す。

HPLC

分析には主として薄層クロマトグラフィー(TLC)、液体クロマトグラフィー(LC)、GC、GC-MS が用いられている。わが国では従来、高分離能という点で TLC がよく用いられている。しかし最近では高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で高分離、高感度の分析ができるようになった。HPLCによる PAH の分析では、逆相型^{126,127,128)}、吸着型¹²⁹⁾、分配型^{130,131)}、錯体型^{132,133,134)} カラムが用いられているが、Dong ら¹³⁵⁾によればオクタデシルシラン系の逆相充填剤がもっともよい分離能をもち、長期間安定である。彼らはグラスファイバーフィルターで採取した粉じんをシクロヘキサンで Soxhlet 抽出した後、TLCで PAH をパラフィン、オレフィン、複素環化合物に分離してから、HPLCで PAH を分析した。ODS Zorbax カラムを用いて、65%メタノールから 100%メタノールまでのグラジエント溶出をおこなうと、GCでは 1本のピークとして現われるアントラセンとフェナントレン、トリフェニレンとベンゾ[a]アントラセンとクリセンが各々分離すると同時に、ベンゾ[a]ピレンも他の化合物とはよく分離して溶出される。なお HPLCについてはMSと接続することにより、さらに有力な手段となる。

GC

GCが PAHの分析に使用されるようになったのは、昇温プログラマーの開発、高性能充填剤

図 4¹²⁴⁾ 溶媒分配の一例

の実現, キャピラリーカラムの普及によるものである。分析できるのは現在のところコロネンまでである¹³⁶⁾。充填剤としては Dexsil 300^{122,137)}などが用いられているが、アントラセンとフェナントレン、ベンゾアントラセンとクリセンと

トリフェニレンなどは 1本のピークとして現れ、同定や定量が困難な場合が多い^{138,139)}。よりよい分離をうためにキャピラリーカラムを使用した例^{124,125,140,141)}も多くあり、液相としてはシリコン SE-52^{140,141,142)}, Versamid 900¹⁴³⁾な

図 5 ¹⁴⁵⁾ 16種類の多環芳香族炭化水素混合物のガスクロマトグラム

どが使われているが、ベンゾ [a] ピレンとベンゾ [e] ピレンの完全な分離は難しい。しかし PAH の分析法としては、最小限 ベンゾ [a] アントラセン、ベンゾ [a] ピレン、ベンゾ [e] ピレン、ベンゾ [ghi] ペリレン、ピレン、ベンゾ [k] フルオランテン、コロネンが完全に分離できることが望ましい。すでにこれらの分離にある程度成功した例^{139,144)}もあるが、最近、Janini ら¹⁴⁵⁾は、液相に液晶 (N, N'-bis (p-methoxy-benzylidene)- α , α' -bi-p-toluidine) を使用することにより完全分離を可能にした。この物質は 181°C 以下では固体であるが、181–320°C ではネマチック液晶状態になる。この液相を Chromosorb W に2.5~20%コーティングした充填剤を用い、カラム温度 185–265°C で16種類の PAH をほとんど完全に分離することができた (図5)。PAH と液晶との間の電荷移動相互作用で分離が起こり、特に分子の長軸と短軸の比がおもな分離因子なので、各 PAH の流出順序は通常の GC の場合と異なることに注意する必要がある。

PAH が強い蛍光を発する点に注目して検出に蛍光分光法を使用した例¹⁴⁶⁾がある。ベンゾ [a] ピレンを励起光 360 nm、測定波長 404 nm で分析して定量限界 20 pg/m³ を得ている。この方法は GC で完全分離していなくても測定波長の選択によって光学的に分離できる利点はあるが、多成分同時分析には適さない。

GC への興味あるサンプル導入法として、Burchfield ら¹⁴⁷⁾は、次のような方法を考案した。粉じんを窒素気流中で、300°C に熱し、昇華してくる PAH をプレカラムに吸着濃縮し、次にプレカラムを GC のメインカラムと接続してプレカラムを短時間に 450°C まで加熱して PAH を測定した。これは従来の抽出操作を必要としない点で特徴がある。

GC-MS

大気粉じんの研究で GC-MS がはたした役割はもっとも重要である。Lao ら¹³⁷⁾は、GC-MS-

コンピュータ (CPU) で粉じん中から数10種類の PAH を同定しており、なかでも PAH のアルキル誘導体やヒドロ誘導体の存在を初めて明らかにした。

Karasek¹⁴⁸⁾ らは、GC での Kovats 指数とマスキロマトグラフィー (MC) を併用して粉じん中の有機物を同定している。Cautreels ら¹²²⁾は、粉じんのベンゼン抽出物を酸性、塩基性、中性画分に分け、コンピュータ制御の QMS で分析している。 m/e 50 から 200 までのすべての m/e についてマスキロマトグラムを作製し、膨大な数の化合物を同定した。結果の一部を表 6 に示した。飽和脂肪族炭化水素では $C_6H_{13}^+$

表 6 大気粉じん中の有機化合物¹²²⁾

化 合 物	濃 度*
Octadecane	28
Eicosane	26
Docosane	74
Tetracosane	265
Pentacosane	351
Heptacosane	381
Octacosane	265
Nonacosane	390
triacontane	185
Fluoranthene	20
Pyrene	15
Benzo[a]anthracene	39
Chrysene	
Benzo[b]fluoranthene	83
Benzo[k]fluoranthene	
Benzo[a]pyrene	51
Benzo[e]pyrene	
Methylnaphthalene	1
Methylfluoranthene	2
Methylpyrene	2
Methylbenzopyrene	3
Anthraquinone	15
Diethyl phthalate	250
Dibutyl phthalate	320
Di-2-ethylhexyl phthalate	720
Lauric acid	91
Myristic acid	103

Palmitic acid	452
Stearic acid	510
Arachidic acid	196
Behenic acid	250
Benzoic acid	9
Phthalic acid	25
Terephthalic acid	150
4-Hydroxybenzoic acid	66
Naphthoic acid	18
Anthracene carboxylic acid	42
Tetrachlorophenol	20
Pentachlorophenol	75
Quinoline	0.1
Isoquinoline	0.3
Acridine	6
Benzo[f]quinoline	1
Phenanthridine	1
Methylbenzoquinolines	4
Aza-fluoranthenes	16

*乾燥重量あたりの ppm 表示

が特異的なイオンであり、 m/e 85のMCで検出できる。PAHでは電子衝撃型イオン化法(EI)でも分子イオンがベースピークになるので、各PAHの分子量に設定したMCでいちじるしい検出感度と選択性が示された。含酸素化合物には2種類の化合物群が存在し、ひとつはPAHの酸化生成物であり、他方はフタル酸エステルである。フタル酸エステルでは m/e 149に特徴的なフラグメントイオンが現われるので、MCで検出しやすい。酸性画分の主成分である長鎖脂肪酸類はメチルエステル化したのち、 m/e 74 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3^+$)のMCで高感度に検出した。また塩素原子の同位体ピークを利用して、テトラクロロフェノールとペンタクロロフェノールを検出した。塩基性画分についてはPAHと比べて $-\text{CH}=\text{N}^+$ に変わっているため、PAHの場合の m/e 値より1多い m/e 値でMCをおこなったが、化合物の化学的性質が複雑な上に、マススペクトル、マスキロマトグラムが複雑なパターンを示しているため、十分な解析には成功していない。GC-MSには超微

量成分分析法のひとつとしてMFがあるが、大気粉じん中の有機物の分析に応用した例はみつからなかった。

GC-高分解能MSを用いれば元素組成を求めることができるので同定が容易になる。Shutzら¹⁴⁹⁾は、この手法で粉じん中の汚染物質を同定し、得られた物質ごとに炭素数を横軸に、水素数を縦軸にプロットしていくと脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、PAHの区別ができると同時に、それらの存在状態をパターンとして把握できるので、地域の大気汚染の内容を理解するのに役立つ。

Grosjeanら¹⁵⁰⁾はキャピラリーカラムと化学イオン化法(CI)を使ったGC-MSで大気粉じん中から、マロン酸、コハク酸、グルタル酸など15種類のジカルボン酸を検出した。これらの物質は光化学スモッグで生成した二次汚染物質と思われる。メチルエステル化してGC-MSをおこなっているが、EIではフラグメントイオンがモノカルボン酸のそれと類似しており、MCによる検出は困難である。それに比べてCIでは $[\text{MH}\cdot\text{CH}_3\text{OH}]^+$ がベースピークになり、さらに m/e 101, 115, 129などのピーク(EIでは出現する)が現われないために、モノカルボン酸は妨害にならず、同定が容易であった。

高分解能質量分析

スモッグチャンバーを使った炭化水素とNO_xから光化学的に発生するスモッグについて最近、研究が盛んになってきたが^{151,152,153)}、光化学スモッグで生成したエアロゾル中の有機物の安定性や分子組成に関する測定はほとんどなされていない。最近、Schuetzleら^{154,155)}によってコンピューター制御による高分解能質量分析をエアロゾルに応用する手法が開発された。その際、彼らは金板でインパクターを作り、それに直接エアロゾルを吹きつけて粒子状物質をサンプリングし、次にそのインパクターを高分解能質量分析計に直接導入し、インパクターを20℃から400℃まで一定速度で昇温し、精度3ミリ

マスの高分解能マススペクトルを連続測定することにより、多くの化合物を同定した¹⁵⁰⁾。同定は分子イオンと主要な3本のピークでおこない、定量はヘキサヒドロピレンを用いた内部標準法を使った。本法によれば、過酸化化物でもマススペクトルが測定できるので、通常のGC-MSより有利な場合もある。またサンプリングが短時間で済むために、光化学スモッグが発生した場合の経時変化が追跡できるので、そこでの反応の解析に威力を発揮することが示された。

森林から、イソブレン、ピネン、リモネンなどのテルペン系炭化水素が大気中に放出されていることはよく知られており^{157,158,159)}、これらが、オゾンやNO_xとの反応あるいは紫外線の作用でスモッグを発生させている。Schuetzleら¹⁶⁰⁾はリモネンとNO_xとの反応で生じたエアロゾル中から、30種以上の化合物を、上述のインパクターを用いる方法で同定した。生成物のいくつかは下のような構造のものであるが、他は

X=CHO, CH₂OH, COOH, CH₂ONO,
COOOH, COONO (あるいはCONO₂)
COONO₂ (あるいはCONO₃), COONO₂
(あるいはCOONO₃)
Y=CH₂, O

極性をもった高分子量の物質であった。リモネンとオゾンとの暗反応で生じた物質も、含窒素化合物が存在しないだけで、ほとんど同様の結果を与えた。

FD-MS

最近FD-MSが注目を集めており、大気汚染の研究にも使われ始めた。Schultenら¹⁶¹⁾は、実験室的に1-ブテンとオゾンとを反応させてスモッグを発生させ、FD-高分解能MSで反応生成物を調べた。サンプリングは、減圧下あるいは

は大気圧下で生成したエアロゾルをエミッター上に吹きつけておこなっている。生成物はアルデヒドとカルボン酸が大部分であったが、高分子量の生成物も認められた。また彼ら¹⁶²⁾は大気粉じんのアセトン懸濁液をエミッターにつけてFD-高分解能MS(写真乾板法)で測定し、C₂₆~C₃₄の脂肪族炭化水素を検出した。

4. 降水中の微量有機物

降水中の汚染物質含量は大気汚染の一つの指標となる。また降水は大気中の汚染物質の除去という点から、あるいは、地表面への汚染物質の供給源として重要な意味をもつ。

降水の分析はカテゴリーとしては上述の大気分析よりむしろ、水質分析の応用に属し、水質分析で開発された手法が利用出来るが、成分組成がちがったり、成分濃度がいちじるしく低いという特徴をもつ。

GC-MSを用いた水中有機物の測定法は、Grobら^{163,164,165)}の研究をさがりかけとして、最近目ざましい発展をとげており詳細については、次号で紹介される予定であるが、降水分析に応用した例はあまりない。いずれもGC-MSによる測定を行う前処理段階として微量成分の抽出分離を、いかにコンタミネーションを防いで、効率よく行うかということがポイントになっている。

Gigerら¹⁶⁶⁾は13ℓの雨水をロータリーエバポレータで250mlに濃縮し、塩化メチルで抽出した試料をゲルクロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィーを用いて精製し、GCおよびGC-MSを用いて、多環芳香族炭化水素12種およびPCBを測定した。Lundeら¹⁶⁷⁾は、ノルウェー各地で採取した雨と雪の微量有機成分について抽出分離しGC-MSを用いて分析し、中性成分にして各種炭化水素など75種、酸性成分45種、その他PCBなどを同定するとともに、Grobら¹⁶⁸⁾によって開発された少量の溶媒による抽出法を応用し、キャピラリーカラムおよびスプリットレス注入法を用いて、若干の成分につい

て GC-MS による定量を試みている。

また Saunders¹⁶⁸⁾ は、スモッグの続いた後に降った雨を試料とし、ヘリウムを通して、揮発性分を分離（バブリング）し、抽出操作後 GC-MS に導入して測定し、ベンゼン、クロロホルム、キシレンなど 8 種の成分を同定した。なかでも 3-ナフチルフランの含量が高く、これは森林から発生するテルペン系炭化水素の分解生成物と考えられ、この時のスモッグの原因が、人為的な大気汚染によるよりもむしろ、森林から発生する炭化水素の酸化に由来するものであることが推定された。

誤差の原因となる前処理を行わずに試料水を GC-MS に直接導入する方法が検討されている。Fujii¹⁶⁹⁾ はジグリセロールを充填剤としたカラムを用いることにより、水分を MS に入れることなく、目的物を分離測定する手法を開発し、GC-MS(MID) を用いて降水中の塩化ビニールの測定を試みている。降水の分析にもこの直接導入法の今後の適用が期待される。

文 献

1. 大気汚染分析関連の単行本

大喜多敏一、重田芳広：微量ガス悪臭の分析（講談社）1972.

大喜多敏一、山県 登編：環境汚染分析法（大日本図書）1974.

左右田礼典：大気分析におけるサンプリング（講談社）1970.

加藤龍夫：大気汚染のガスクロマトグラフ技術（三共出版）1975.

R. K. Stevens and W. F. Herget(ed.): Analytical Methods Applied to Air Pollution Measurements (*Ann Arbor Sci.*) 1974.

P. O. Warner: Analysis of Air Pollutants (*John Wiley & Sons*) 1976.

R. L. Grob (ed.): Chromatographic Analysis of the Environment (*Dekker*) 1977.

R. Perry and R. J. Young(ed): Handbook of Air Pollution Analysis (*Chapman and Hall*) 1977.

M. Katz (ed.): Methods of Air Sampling and Analysis (*Interdisciplinary Book*) 1977.

2.1. 無機成分

1) G. B. Marshall, Clear Air, 15 Spring 1975.

2) R. Patrick, T. Schrodtt, and R. Kermode, *J.*

Chromatogr. Sci., **9**, 381 (1971).

3) R. V. Hems and J. B. Adams, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 476 (1972).

4) A. R. Blanchette and A. D. Cooper, *Anal. Chem.*, **48**, 729 (1976).

5) J. P. Hoppersch and R. C. Domingo, *Anal. Lett.*, **8**, 839 (1975).

6) W. L. Thornsberry, Jr., *Anal. Chem.*, **43**, 452 (1971).

7) F. Bruner, A. Liberti, M. Possanzini, and I. Allegrini, *Anal. Chem.*, **44**, 2070 (1972).

8) T. L. C. de Souza, D. C. Lane, and S. P. Bhatia, *Anal. Chem.*, **47**, 543 (1975).

9) 飯田芳男, 柏木 武, 代島茂樹, 岡田静子, 第37回日本化学会春季年会要旨集, 292 (1977).

10) D. T. Clay and S. Lynn, *Anal. Chem.*, **47**, 1205 (1975).

11) 加藤龍夫, 花井義道, 三村正文, 第18回大気汚染全国協議会(福岡)要旨集, 359 (1977).

12) J. I. Landan and E. E. Petersen, *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 362 (1974).

13) E. Morretti, G. Leofanti, D. Andreazza, and N. Giordano, *J. Chromatogr. Cci.*, **12**, 64 (1974).

14) N. Harrison, *Ann. Occup. Hyg.*, **18**, 37 (1975).

15) F. Bruner, P. Ciccioli, and R. Rastelli, *J. Chromatogr.*, **77**, 125 (1973).

16) K. Tesarik and M. Krejci, *J. Chromatogr.*, **91**, 539 (1974).

17) 永井久晃, 打木英夫, 分析機器, **9**, 40 (1971).

18) J. A. Giannovario, R. L. Grob, and P. W. Rulon, *J. Chromatogr.*, **121**, 285 (1976).

2.2. 有機成分

19) R. J. Cicerone, R. S. Stolarski and S. Walters, *Science*, **185**, 1165 (1974).

20) M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature Lond.*, **245**, 27 (1973).

21) D. Lillian, H. B. Singh, A. Appleby, L. Lobban, R. Arnts, R. Gumpert, R. Hague, J. Toomey, J. Kazazis, M. Antell, D. Hansen and B. Scott, *Environ. Sci. Tech.*, **9**, 1043 (1975).

22) B. J. Tyson and G. C. Carle, *Anal. Chem.*, **46**, 610 (1974).

23) K. Grob and G. Grob, *J. Chromatogr.*, **62**, 1 (1971).

24) J. W. Russell, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1175 (1975).

25) E. D. Pellizzari, J. E. Bunch, R. E. Berkley and J. McRae, *Anal. Chem.*, **48**, 803 (1976).

26) E. D. Pellizzari, J. E. Bunch and B. H. Carpenter, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 552 (1975).

27) E. D. Pellizzari, B. H. Carpenter and J. E. Bunch, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 556 (1975).

28) E. D. Pellizzari, J. E. Bunch, R. E. Berkley and

- J. McRae, *Anal. Lett.*, **9**, 45 (1976).
- 29) A. Zlatkis, H. A. Lichtenstein and A. Tishbee, *Chromatographia*, **6**, 67 (1973).
 - 30) P. Ciccio, G. Bertoni, E. Blancaloni, R. Fratarcangeli, and F. Bruner, *J. Chromatogr.*, **126**, 757 (1976).
 - 31) R. A. Rasmussen, H. H. Westberg and M. Holdren, *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 80 (1974).
 - 32) R. Jeltos and E. Burghardt, *Atoms. Environ.*, **6**, 793 (1972).
 - 33) F. M. Black, L. E. High and J. E. Sigsby, *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 257 (1976).
 - 34) J. de Greef and M. de Proft, *Anal. Chem.*, **48**, 38 (1976).
 - 35) A. Raymond and G. Guiochon, *Environ. Sci. Tech.*, **8**, 143 (1974).
 - 36) J. E. Lovelock, *Nature*, **230**, 379 (1971).
 - 37) J. E. Cuddeback, W. R. Burg and S. R. Birch, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1168 (1975).
 - 38) D. H. Ahlstrom, R. J. Kilgour and S. A. Liebman, *Anal. Chem.*, **47**, 1411 (1975).
 - 39) M. Ravey and J. Klopstock, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 552 (1975).
 - 40) 今村 清, 環境技術, **4**, 884 (1975).
 - 41) 奥野年秀, 辻 正彦, 新谷幸三, 渡辺 弘, 兵庫県公害研究所報告第6号, **1** (1974).
 - 42) B. J. Tyson, *Anal. Lett.*, **8**, 807 (1975).
 - 43) E. P. Grimsrud and R. A. Rasmussen, *Atmos. Environ.*, **9**, 1014 (1975).
 - 44) E. P. Grimsrud and R. A. Rasmussen, *Atoms. Environ.*, **9**, 1010 (1975).
 - 45) B. L. Van Duuren, A. Sinak, B. M. Goldschmidt, *J. Nat. Cancer Inst.*, **43**, 481 (1969).
 - 46) B. K. J. Leong, H. N. Macfarland and W. H. Reese, *Arch. Environ. Health*, **22**, 663 (1971).
 - 47) R. A. Solomon and G. J. Kallos, *Anal. Chem.*, **47**, 955 (1975).
 - 48) K. P. Evans, A. Mathias, N. Mellor, R. Silvester and A. E. Williams, *Anal. Chem.*, **47**, 821 (1975).
 - 49) D. Ellgehausen, *Anal. Lett.*, **8**, 11 (1975).
 - 50) 昆野信也, 大喜多敏一, 公衆衛生院研究報告, **23**, 50 (1974).
 - 51) W. A. Lonneman, J. J. Bufalini and R. L. Seila, *Environ. Sci. Tech.*, **10**, 374 (1976).
 - 52) B. R. Appel, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **23**, 1043 (1973).
 - 53) R. C. Lao, R. S. Thomas and J. L. Monkman, *J. Chromatogr.*, **112**, 681 (1975).
 - 54) R. C. Lao, H. Oja, R. S. Thomas and J. L. Monkman, *The Science of the Total Environment*, **2**, 223 (1973).
 - 55) B. Versino, H. Knoppel, M. de Groot, A. Peil, J. Poelman, H. Schanenburg, H. Vissers and F. Geiss, *J. Chromatogr.*, **122**, 373 (1976).
 - 56) S. O. Farwell, F. W. Bowes and D. F. Adams, *Anal. Chem.*, **48**, 420 (1976).
 - 57) J. W. Eichelberger, L. E. Harris and W. L. Budde, *Anal. Chem.*, **46**, 227 (1974).
 - 58) 藤井敏博, 横内陽子, 安部喜也, 不破敬一郎, 第26年会日本分析化学会 (1977).
 - 59) J. E. Evans and J. T. Arnold, *Environ. Sci. Tech.*, **9**, 1134 (1975).
 - 60) A. E. O'Keefe and G. C. Ortman, *Anal. Chem.*, **38**, 760 (1966).
 - 61) F. P. Scaringelli, A. E. O'Keefe, E. Rosenberg and J. P. Bell, *Anal. Chem.*, **42**, 871 (1970).
 - 62) B. E. Saltzman, W. R. Burg and G. Ramawamy, **5**, 1121 (1971).
 - 63) A. E. O'Keefe, *Anal. Chem.*, **49**, 1278 (1977).
 - 64) W. R. Burg, S. R. Birch, J. E. Cuddeback and B. E. Saltzman, *Environ. Sci. Tech.*, **10**, 1233 (1976).
 - 65) 稲垣孝文, 計測技術, **5**, 89 (1971).
- ### 2.3. 悪 臭
- 66) 岩崎好陽, 悪臭の研究, **6**, 7 (1977).
 - 67) 重田芳廣, 石黒智彦, 長谷川隆, 加藤龍夫, 大気汚染研究, **7**, 120 (1972).
 - 68) C. S. McCammon, Jr., P. M. Quinn, and R. E. Kupel, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **36**, 618 (1975).
 - 69) T. Okita, *Atoms. Environ.*, **4**, 93 (1970).
 - 70) R. K. Stevens, J. D. Mulik, A. E. O'Keefe, and K. J. Krost, *Anal. Chem.*, **43**, 827 (1971).
 - 71) F. Bruner, A. Libreti, M. Possanzini and I. Allegrini, *Anal. Chem.*, **44**, 2070 (1972).
 - 72) F. Bruner, P. Ciccio, and F. D. Nardo, *Anal. Chem.*, **47**, 141 (1975).
 - 73) L. Kremer and L. D. Spicer, *Anal. Chem.*, **45**, 1963 (1973).
 - 74) 星加安之, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二, 分析化学, **23**, 1393 (1974).
 - 75) T. L. C. De Souza, D. C. Lane, and S. P. Bhatia, *Anal. Chem.*, **47**, 543 (1975).
 - 76) F. Bruner, P. Ciccio, and G. Bertoni, *J. Chromatogr.*, **120**, 200 (1976).
 - 77) 石黒智彦, 長谷川 隆, 悪臭の研究, **5**, 23 (1976).
 - 78) J. A. Merkel, T. E. Hazen, and J. R. Miner, *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, **12**, 310 (1969).
 - 79) W. E. Burnett, *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 744 (1969).
 - 80) 星加安之, 角脇 怜, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二, 分析化学, **23**, 917 (1974).
 - 81) 長谷川 隆, 石黒智彦, 岡林南洋, 長島常一, 重田芳廣, 悪臭の研究, **5**, 15 (1976).
 - 82) T. E. Applebury and M. J. Schaer, *J. Air*

- Pollut. Contr. Assoc.*, **20**, 83 (1970).
- 83) T. L. C. De Souza, D. C. Lane, and S. P. Bhatia, *Pulp. Pap. Can.*, **76**, 73 (1975).
 - 84) 星加安之, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二, 油化学, **24**, 317 (1975).
 - 85) 星加安之, 角脇 怜, 小島一郎, 小池一美, 吉本健二, 油化学, **24**, 685 (1975).
 - 86) A. R. Blanchette and A. D. Cooper, *Anal. Chem.*, **48**, 729 (1976).
 - 87) R. L. Erickson, R. N. Macnair, R. H. Brown, and H. D. Hogan, *Anal. Chem.*, **44**, 1040 (1972).
 - 88) A. A. Casselman, N. C. C. Gibson, and R. A. B. Bannard, *J. Chromatogr.*, **78**, 317 (1973).
 - 89) N. C. C. Gibson, A. A. Casselman, and R. A. B. Bannard, *J. Chromatogr.*, **92**, 162 (1974).
 - 90) R. L. S. Patterson, *Chem. Ind.*, 548 (1968).
 - 91) R. L. S. Patterson, *Chem. Ind.*, 48 (1969).
 - 92) H. Maarse and M. C. Ten Noever de Brauw, *Chem. Ind.*, 36 (1974).
 - 93) C. E. Andre and A. R. Mosier, *Anal. Chem.*, **45**, 1971 (1973).
 - 94) A. R. Mosier, C. E. Andre, and F. G. Viests, Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 642 (1973).
 - 95) Y. Hoshika, *Anal. Chem.*, **48**, 1716 (1976).
 - 96) 岡林南洋, 石黒智彦, 長谷川 隆, 重田芳廣, 分析化学, **25**, 436 (1976).
 - 97) 仲山伸次, 石黒智彦, 重田芳廣, 日環センター所報, 79 (1976).
 - 98) A. Yasuhara and K. Fuwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 731 (1977).
 - 99) D. A. Levaggi and M. Feldstein, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **20**, 312 (1970).
 - 100) J. W. Vogh, *Anal. Chem.*, **43**, 1618 (1971).
 - 101) L. J. Papa and L. P. Turner, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 744 (1972).
 - 102) 長島常一, 石黒智彦, 長谷川 隆, 重田芳廣, 日環センター所報, 54 (1974).
 - 103) Y. BaBa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 270 (1975).
 - 104) P. P. K. Kuo, E. S. K. Chian, F. B. DeWalle, and J. H. Kim, *Anal. Chem.*, **49**, 1023 (1977).
 - 105) E. Spinner, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 181 (1975).
 - 106) 内藤昭治, 金子幹広, 節田節子, 松崎淳三, 福井昭三, 菅野三郎, 衛生化学, **16**, 41 (1970).
 - 107) W. A. Dietz, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 423 (1972).
 - 108) 大橋則雄, 森田昌敏, 三村秀一, 東京都衛生研年報, **27**, 312 (1976).
 - 109) R. Brown and P. G. T. Vossen, *Anal. Chem.*, **42**, 1820 (1970).
 - 110) 松前昭好, 松尾 謙, 第18回 大気汚染全国協議会講演要旨集, 259 (1977).
 - 111) P. McEachern, W. G. Myers and F. A. White, *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 700 (1971).
 - 112) M. A. Phillips, *Environ. Letters*, **5**, 183 (1973).
 - 113) T. J. Chow, J. L. Earl, and C. F. Bennett, *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 737 (1969).
 - 114) J. A. Carter and J. R. Sites, *Anal. Letters*, **4**, 351 (1971).
 - 115) W. A. Ross, J. L. Pyle, and R. E. Sievers, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 467 (1977).
 - 116) Y. Talmi and A. W. Andren, *Anal. Chem.*, **46**, 2122 (1974).
 - 117) E. J. Sowinski and I. H. Suffet, *Anal. Chem.*, **46**, 1218 (1974).
 - 118) Y. Talmi, *Anal. Chim. Acta*, **74**, 107 (1975).
 - 119) H. -R. Schulten and U. Schurath, *Atmos. Environ.*, **9**, 1107 (1975).
 - 120) D. Schuetzle, *Biomed. Mass Spectrom.*, **2**, 288 (1975).
- 3.2. 有機成分**
- 121) W. Giger and M. Blumer, *Anal. Chem.*, **46**, 1663 (1974).
 - 122) W. Cautreels and K. Van Cauwenberghe, *Atmos. Environ.*, **10**, 447 (1976).
 - 123) W. Cautreels and K. Van Cauwenberghe, *J. Chromatogr. Sci.*, **131**, 253 (1977).
 - 124) M. Novotny, M. L. Lee, and K. D. Bartle, *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 606 (1974).
 - 125) K. D. Bartle, M. L. Lee, and M. Novotny, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **3**, 349 (1974).
 - 126) J. A. Schmit, R. A. Henry, R. C. Williams, and J. F. Dieckman, *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 645 (1971).
 - 127) C. G. Vaughan, B. B. Wheals, and M. J. Whitehouse, *J. Chromatogr.*, **78**, 203 (1973).
 - 128) B. B. Wheals, C. G. Vaughan, and M. J. Whitehouse, *J. Chromatogr.*, **106**, 109 (1975).
 - 129) W. Strubert, *Chromatographia*, **6**, 205 (1973).
 - 130) H. J. Klimisch, *J. Chromatogr.*, **83**, 11 (1973).
 - 131) H. J. Klimisch, *Anal. Chem.*, **45**, 1960 (1973).
 - 132) B. L. Karger, M. Martin, J. Loheac, and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **45**, 496 (1973).
 - 133) R. Vivilecchia, M. Thiebaud, and R. W. Frei, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 411 (1972).
 - 134) C. H. Lochmuller and C. W. Amoss, *J. Chromatogr.*, **108**, 85 (1975).
 - 135) M. Dong, D. C. Locke, and E. Ferrand, *Anal. Chem.*, **48**, 368 (1976).
 - 136) M. Zander, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **4**,
- 3.1. 無機成分**
- 109) R. Brown and P. G. T. Vossen, *Anal. Chem.*,

- 109 (1975).
 - 137) R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja, and L. Dubois, *Anal. Chem.*, **45**, 908 (1973).
 - 138) K. Bhatia, *Anal. Chem.*, **43**, 609 (1971).
 - 139) D. A. Lane, H. K. Moe, and M. Katz, *Anal. Chem.*, **45**, 1776 (1973).
 - 140) M. L. Lee, K. D. Bartle, and M. V. Novotny, *Anal. Chem.*, **47**, 540 (1975).
 - 141) T. Doran and N. G. McTaggart, *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 715 (1974).
 - 142) M. L. Lee, M. Novotny, and K. D. Bartle, *Anal. Chem.*, **48**, 1566 (1976).
 - 143) D. Brocco, A. Cimmino, and M. Possanzini, *J. Chromatogr.*, **84**, 371 (1973).
 - 144) N. Carugno and S. Rossi, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 103 (1967).
 - 145) G. M. Janini, K. Johnston, and W. L. Zielinski, Jr., *Anal. Chem.*, **47**, 670 (1975).
 - 146) J. Mulik, M. Cooke, M. F. Guyer, G. M. Semeniuk, and E. Sawicki, *Anal. Lett.*, **8**, 511 (1975).
 - 147) H. P. Burchfield, E. E. Green, R. J. Wheeler, and S. M. Billedeau, *J. Chromatogr.*, **99**, 697 (1974).
 - 148) F. W. Karasek, D. W. Denny, K. W. Chan, and R. E. Clement, *Anal. Chem.*, **50**, 82 (1978).
 - 149) J. L. Shultz, A. G. Shakey, Jr., R. A. Friedel, and B. Nathanson, *Biomed. Mass Spectrom.*, **1**, 137 (1974).
 - 150) D. Grosjean, K. V. Cauwenberghe, J. P. Schmid, P. E. Kelley, and J. N. Pitts, Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 313 (1978).
 - 151) R. A. Cox and S. A. Penkett, *J. Chem., Sci., Faraday Trans. I*, **68**, 1735 (1972).
 - 152) C. W. Gillies, R. P. Lattimer, and R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1536 (1974).
 - 153) M. Hoshino, H. Akimoto, and M. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 718 (1978).
 - 154) D. Schuetzle, A. L. Crittenden, and R. J. Charlson, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **23**, 704 (1973).
 - 155) D. Schuetzle, *Biomed. Mass Spectrom.*, **2**, 288 (1975).
 - 156) D. Schuetzle, D. Cronn, A. L. Crittenden, and R. J. Charlson, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 838 (1975).
 - 157) R. A. Rasmussen and F. W. Went, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **53**, 215 (1965).
 - 158) R. A. Rasmussen, *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 667 (1970).
 - 159) R. A. Rasmussen, *J. Air. Pollut. Contr. Assoc.*, **22**, 537 (1972).
 - 160) D. Schuetzle and R. A. Rasmussen, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **28**, 236 (1978).
 - 161) H. R. Schulten and U. Schurath, *J. Phys. Chem.*, **79**, 51 (1975).
 - 162) H. R. Schulten and U. Schurath, *Atoms. Environ.*, **9**, 1107 (1975).
- 4. 降水中の微量有機物**
- 163) K. Grob, *J. Chromatogr.*, **84**, 255 (1973).
 - 164) K. Grob, and G. Grob, *J. Chromatogr.*, **90**, 303 (1974).
 - 165) K. Grob, K. Grob Jr., and G. Grob, **106**, 299 (1975).
 - 166) W. Giger, Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water (ed. by L. H. Keith), 431 (1976).
 - 167) G. Lunde, J. Gether and N. Gjos, *Atmospheric Environment*, **11**, 1007 (1976).
 - 168) R. A. Saunders, J. R. Griffith and F. E. Saalfeld, *Biomed. Mass Spectrometry*, **1**, 192 (1974).
 - 169) T. Fujii, *Anal. Chem.*, **49**, 1985 (1977).

Keywords

GC-MS
Air pollution
Gaseous
Particulate
Odorous