総 説

REVIEW

水 環 境 研 究 に お け る GC-MS

GC-MS in the Studies of Aquatic Environment

石 渡 良 志
Ryoshi Ishiwatari

(1978年9月25日受理)

1. ま え が き

水環境は人間活動の結果としてさまざまな汚染や影響を受けている。これに関しては今日緊急な課題としていろいろな分野の研究者によって取組まれている。国際的にはMAB事業計画(Man and the Biosphere Program)やSCOPE(Scientific Committee of Problems of the Environments)の計画, 国内的には1971~1976年の文部省科学研究費・特定研究「人間の生存にかかわる自然環境に関する基礎研究」や1977年より発足した環境特別研究がその1つである。

筆者らの研究室では水環境に存在する有機物の問題をとりあげ, その実体と環境中ではたしている役割を明らかにすべく長年取り組んできた。この分野においても本稿でとりあげるGC/MSという研究手段の導入は大きな転期をつくり出しつつある。

本稿は加藤¹⁾ 藤井ら²⁾の総説のあとを受けて, 水環境研究においてGC/MSがはたしている役

割の現状を紹介したい。なお, 水中の揮発性成分に関しては藤井らの総説²⁾とも重複するのであまりふれず, より不揮発性の有機物のGC/MS研究を紹介することとしたい。環境に関する研究は広範囲な雑誌に載るのでそれらを網羅するのはむずかしいので重要な文献を見落しているかも知れない。あらかじめお許し願いたい。またここで言う“水環境”とは水(各種天然水, 排水等)とそれに接触する堆積物を指す。

本稿に関連した総説としてBurlingameら^{3,4)}(環境化学全般), Junk⁵⁾(1970年までのGC/MSの応用一般を網羅している), Eglintonら⁶⁾(主として堆積物有機物のGC/MS分析)のもの, 会議のProceedingsとしての成書⁷⁾がある。

2. 水環境中の有機物研究の必要性

水環境中の有機物研究の必要性が大きくなってきた直接の要因として, 前記のように人間活動による環境汚染が全水圏に進行した結果, 今日われわれがどのような水を持ってくるまで(地下水, 飲料水に至るまで)絶対安全とはい

れなくなってきたという事情があげられよう。したがってこれら水環境中に、どのような有機化合物がどのくらい存在し人間にとってどのような意味を持っているかについて知る必要がある。しかし後にふれるように水環境中に存在する有機物についてのわれわれの知識はきわめてわずかなものである。

水環境中の有機物がもたらす作用、影響とそれに対する研究の現状を簡単に述べたい。

(1) **臭いおよび味の原因物質** 天然水を飲料水にするときには臭い（カビ臭など）や味は重要な要素で、古くから水中の有機物がその原因物質として考えられ研究されてきた^{8~16)}。わが国においても京阪神水道原水としての琵琶湖水のカビ臭の原因物質を追求した菊池らの一連の研究^{17~22)} 篠原らの井戸水中の臭気成分の検索²³⁾がある。その他については前記の総説^{1,2)}にふれられているので省略する。

(2) **色の原因物質** 透明と思われる天然水を濃縮してゆくと黄色になる。また泥炭地帯の水は褐色をしていることが多い。このような水は飲料には適さない。この色の原因物質を通常“腐植物質” “フミン酸” “フルボ酸” “黄色酸 (yellow acid)” などと呼んでいるが、後にもふれるように比較的分子量が大きな有機物の集合体である。この色の原因物質に関する研究は数多く行なわれている^{24~27)}が今だによくわかっていない。これらの腐植物質は直接あるいは間接的に水中の生物に対して作用することが知られている。

(3) **生物に対する毒作用** 水環境に存在する有機物が水環境中の生物に対して色々な作用をしていることは十分考えられ、またその一部は明らかにされている。水環境中の有機物は直接あるいは間接的経路をたどって最終的に人間の体内に入ることを見ると、それらの有機物の生物に対する毒性をチェックすることが重要であろう。1963年アメリカにおいてはじめて上水中の有機物が発ガン性を持つことが証明され²⁸⁾、1969年にはその上水中に発ガン性物質として

bis (2-chloroethyl) etherが検出された^{29,30)}。また Tardiff, Deinzer³¹⁾は飲料水中に見出された60種類の有機化合物（表1）についてマウスを用いて毒性試験を行なった結果、表2に示すよ

表 1. 飲料水中で同定された有機化合物³¹⁾

Compound
1. Acetone
2. Acetophenone
3. Acetylene dichloride
4. Benzene
5. Benzene thiazole
6. Bromo benzene
7. Bromo chlorobenzene
8. Bromo dichloromethane
9. Bromoform
10. Bromo phenyl phenyl ether
11. Butyl benzene
12. Camphanol
13. Camphor
14. Caprolactam
15. Carbon tetrachloride
16. Chloro benzene
17. Chloro dibromo methane
18. Chloro ethoxy ether
19. Chloro ethyl ether
20. Chloroform
21. Chloro hydroxy benzophenone
22. Bis-chloroisopropyl ether
23. Chloromethyl ether
24. Chloronitro benzene
25. Chloropyridine
26. Chloromethylethyl ether
27. Dibromo benzene
28. Dichloroethane
29. Dichloroethyl ether
30. Dimethoxy benzene
31. Dimethyl naphthalene
32. Dimethyl sulfoxide
33. Dinitro toluene
34. Ethyl benzene
35. Ethylene dichloride
36. Exo-2-camphanol
37. Hexachloro benzene
38. Hexachloro ethane
39. Hydroxy adiponitrile
40. Isoborneol
41. Isocyanic acid
42. Isopropanyl isopropyl benzene
43. Isopropyl benzene

44. p-Menth-1-en-8-ol
45. o-Methoxy phenol
46. 2-Methyl biphenyl
47. Methyl benzothiazole
48. Methyl biphenyl
49. Methyl chloride
50. Nitroanisole
51. Nitrobenzene
52. Octane
53. Pentane
54. Propylbenzene
55. Tetrachloroethylene
56. Toluene
57. Trichloroethane
58. Triglycodichloride
59. Thiomethylbenzothiazole
60. Vinyl benzene

表 2. 飲料水中に検出された有機化合物の毒性³¹⁾

事実上無毒	1 (化合物数)
わずかに毒	0
中程度に毒	14
かなりの程度毒	16
非常に毒	2
きわめて毒	0
わからない	27
合 計	60

うにその大部分の化合物は何らかの毒性を示したと述べている。これらの有機化合物は水環境に存在する全有機化合物にくらべればその種類においても量においてもほんのわずかにすぎない。

(4) 水環境におけるその他の役割 その他水環境中の有機物はさまざまな無機金属と錯体を作ることが知られており³²⁾、生物の生育や無機物の地球化学的循環に重要な役割をはたしているものと考えられている。さらに水環境中の有機物は環境に新たに入りこんだ有機物（たとえば農薬）とも相互作用することも考えられ³³⁾、環境汚染物質の行動や変化に対しても重要な役割をはたしていると考えられる。

3. 有機物分析のあゆみ

水環境中の有機物の研究は上記のような役割あるいは機能についてのものと同時に、当然のことながらその実体（有機化合物としての認識）についても古くから行なわれてきた。

水環境中の有機物を有機化合物として認識する課題は、特に比較的低分子の化合物に関しては1960年代におけるガスクロマトグラフィー(GC)の実用化と1970年前後のGC/MSの導入によって飛躍的進歩がみられる。GC/MS導入以前においては、特定の有機物（たとえば、DDT, BHC など）をあらかじめきめてGC分析する方法が使われ^{34,35)}微量な未知物質の同定は相当な難事であった。アメリカ環境庁(EPA)は淡水中の汚染有機化合物の検出に関する1970年までの文献調査を行なった³⁶⁾。それによれば存在が予想された化合物の種類は496であったのに対して検出されたものはわずかに66種類であった。

1960年代後半からGC-質量分析計が有機地球化学の分野から環境化学の分野へと普及しはじめて事情は一変しはじめた。質量分析からの情報の特異性のゆえに有機化合物の同定が容易かつ正確であり、それにもまして極微量な有機化合物を分析できることがGC-質量分析計をこれまで環境化学の分野に普及させた最大の理由であろう。筆者らの研究室でも1971年に文部省科学研究費によってGC-質量分析計を設置し今日まで多くの成果をあげることができた³⁷⁾。おそらく水環境中の微量な低分子化合物の分析手段としてはGC/MSが最高のものであろう。

しかし、たとえば天然水試料をとった場合、GC/MSによって直接分析しうる化合物量は全有機物の数パーセントにすぎない。さまざまな水環境試料中について測定された有機物の見かけ上の分子量分布を表3に示す。表3からわかるように水環境中の大部分の有機物は分子量5000以上である。これら高分子の有機物に関しては今のところ決定的に有効な方法は見つっていない。別な測定によれば⁴¹⁾たとえば河川水

表 3. 水中有機物の見かけの分子量分布
(全有機物に対する%)

見かけの分子量 範 囲	二次処理水 全有機物	河 川 全有機物	水 分離した 有機物	湖 水 全有機物	湖 底 堆 積 物 間 隙 水	フミン酸	海底堆積物 フミン酸
<700	59-62	19-33	↑	29	70-80	10-13	11-17
700-1500	13-17	↑	25-53	8	7-15	9-19	2-11
1500-5000	0	1-14	↓	↑ 3	1-6	0	0-13
5000-10000	↑	↓	37-64	↓	4-11	11-20	8-15
10000-100000	20-29	37-44	↑	31	1-3	5-9	5-6
>100000	↓	22-31	5-15 ↓	30	0	43-70	57-69
発 表 者	Sachder et al. (1976) ⁴³⁾	Ogura et al. (1975) ⁴¹⁾	Ishiwatari et al. (未発表)	Allen (1974) ³⁹⁾	Kemp & Wong (1974) ⁴⁰⁾	Ishiwatari (1971) ⁴²⁾	

表 4. 河川（多摩川）中の有機物組成⁴¹⁾

(単位: %)

脂 質	～3
尿 素	～1
A B S	9～16
炭水化物	16～18
タンパク質	29～36
未知	30～60

中の有機物は表 4 のように分類されている。既知有機物の測定法として大半は比色法などを使用しているので正確とは云えないが、それでも全有機物の30～50%はこれらの分析法で分析できない部分である。GC/MS 法で直接分析可能な部分は脂質（～3%）の一部にすぎず、その他のものは何らかの形で誘導体化ないしは低分子化合物に分解した後誘導体化してGC/MS測定される。

このようにGC/MSの環境研究への導入によって、従来の限定された物質の環境における分布や挙動の研究に対して、特定物質とその変化生成物質や予測がたないような物質を環境中でさがし出すといったタイプの研究——サーベイタイプ分析またはスクリーニング分析——が可能となった。

4. GC/MS による水環境試料の分析

水環境試料のGC/MS分析の一般的操作を図1に示し操作の順序にしたがって現状を紹介する。ただし常温における揮発性成分についてはほとんどふれない。

図 1. 水環境試料のGC/MS分析の操作

(1) 抽出操作

試料が固体である場合（水中の懸濁物質または堆積物の場合）は溶媒抽出法が用いられるので特に問題はないが、水試料の場合従来より色々な方法が使われてきた⁴⁴⁾。通常の水試料中には有機物は数 mg/ℓ という濃度含まれているにすぎないので、有機物のみを効率よく水試料から取り出すことはむずかしい。現在多用されている方法は溶媒抽出法、活性炭吸着法および最近特に使われるようになった XAD 樹脂 (Macroteticular resin) への吸着法である。

溶媒抽出 抽出溶媒および抽出方法は目的によって多少異なる。溶媒としては n-ペンタン⁴⁵⁾、n-ヘキサン⁴⁶⁾、酢酸エチル⁴⁷⁾ が使われる場合はむしろ少なく、大部分はクロロホルム^{48,49~52)} やジクロロメタン^{53~58)} が使われている。石油汚染物質の炭化水素類を対象とした場合 n-ペンタンや n-ヘキサンのような極性のない溶媒を使用した方が余分なものを抽出してくることが少なく都合がよい。一方松本ら⁴⁷⁾ は水中のフェノールや芳香族カルボン酸といった親水基をもった物質の分析を目的としたので最適な溶媒は酢酸エチルであった。しかし酢酸エチルは水に対する溶解度が大きいので他の溶媒にくらべて溶媒量を多く使用するためにそれだけ試薬による汚染の可能性が高くなるという欠点がある。クロロホルム、ジクロロメタン共に沸点が適度に低く (61.2°, 41°C) 水への溶解度も低く抽出溶媒として適当である。中性物質だけでなく酸性物質を対象とする場合水試料溶液を pH 2 付近にした後抽出を行なう。

実際例として著者ら⁴⁶⁾ の行なった方法を紹介する。河川水中の有機物を抽出するために、10 ℓ の分液ロートと攪拌のためのモーターよりなるセットを河川端に持って行き、まず 10 ℓ の試水を上記分液ロートに取る。これに濃塩酸を加え pH 2 以下にして次にクロロホルム 200ml を入れモーターで約 20 分間攪拌する。10 分間静置後試水をすて、新しい試水を入れ再び抽出をくりかえす。クロロホルムは水より比重が大

いので下層に分離する。適当な回数同じクロロホルムを使用して抽出をくりかえしたら、抽出物の入ったクロロホルムを試薬ビンにとる。この抽出操作を 50 回くりかえし、合計 500 ℓ の試水を処理してクロロホルム抽出液は約 6 ℓ になった。このようにして最終的に 350mg の抽出物を得ることができた。以上からわかるように、大量の試水を溶媒抽出する場合は相当な労力と時間を必要とする欠点をもつ。試水を連続的に流しながら抽出を連続的に行なう装置も考案されている^{59,60)} が多用はされていない。少量の試水を処理すればよい場合には、溶媒抽出法は適していると言えよう。

活性炭吸着 — 溶媒抽出法 この方法は水試料を大量（数トン～数 10 トン）処理しその中の有機物を取り出す方法として使用されてきた^{50,61~65)}。Keith ら⁶¹⁾ はさまざまな規模で飲料水中の有機物の活性炭吸着を行なった。中規模では、7 日間で 6000 ℓ の水を 46cm × 7.6cmφ につめた活性炭 (340g) に通した後乾燥させてからクロロホルムによるソックスレー抽出を 48 時間行ない有機物を得た。大規模の吸着では、1136 トンの水を 20kg の活性炭に通した後、大型のソックスレー抽出器⁴²⁾ で 190 ℓ のクロロホルムをもちい抽出している。活性炭吸着法の欠点は活性度（吸着効率と脱着効率）にばらつきがあることと活性炭中に不純物が存在することである。活性炭の洗滌には、まず活性炭を 5% 塩酸を含む水（有機物を含まぬ）で煮沸してから水で洗滌後 150°C で約 4 時間乾燥させるのがよいと言われる⁶¹⁾。Keith ら⁶¹⁾ はこのようにして飲料水から多種類の中性成分を得た。要約したものを表 5 に示す。

XAD 樹脂吸着 — 溶媒抽出法 本法はある種の合成樹脂の表面に水中の有機物を吸着させ分離した後適当な溶媒にて脱離する方法である。多用されている合成樹脂として、たとえば Amberlite XAD-2 はスチレンとジビニルベンゼンの共重合体で、水中の疎水基を持った有機物を吸着する。吸着力は主として van der

表 5. 活性炭吸着—溶媒抽出法で得られた飲料水中の有機物⁶¹⁾

分 類	化合物数
殺虫剤とその関連物質	8
除草剤とその関連物質	8
脂肪族ハロゲン化物	20
芳香族塩素化物	7
脂肪族炭化水素	10
芳香族炭化水素	17
可塑剤	14
工場起源物質	21
天然起源と思われる物質	7
一部同定された化合物	5
合 計	117

Waals力によると考えられているので、適当な溶媒を用いれば再び比較的容易に脱着させることができる。最近各種の水中の有機物の分離に使用されている^{52,61,63~72)}。まず中性および酸性物質を吸着させるために試水を酸性(pH2)にして(淡水の場合はNaClのような塩を加えた方が吸着率がよくなる)XAD-2をつめたカラムに通し、脱離操作としては充分な水洗後アンモニア水(例えば0.05M)を通して酸性物質を溶離し、つづいてジエチルエーテルとメタノールを使用して中性物質を溶離する。これらの混合物を用いて酸性物質および中性物質を同時に溶離することもある。このような方法を用いると、従来有機溶媒による液液抽出で行っていた有機化合物をほぼ定量的に抽出可能であることがわかった。表6にJunkら^{69,70)}の得た結果を示す。この結果からみると、比較的低分子量の化合物に対しては良い方法であると言える。今後微量の有機物の抽出法として有望である。著者ら⁷³⁾が実際の河川水に適用してみると全溶存有機炭素の約40%を抽出することができた。この値は液液抽出法による値の約10倍に相当する。この方法はより高分子の有機物の抽出にも使用されているが^{74,75)}、かならずしも低分

表 6. XAD-2 樹脂による各種有機物の抽出率^{69,70)}

化合物の種類	試験した化合物数	平均回収率%
アルコール	8	94
アルデヒド+ケトン	7	95
エステル	15	93
酸*	5	101
フェノール*	6	89
エーテル	5	90
ハロゲン化合物	10	87
多環芳香族	8	89
アルキルベンゼン	4	90
N, S 化合物	10	89
殺虫剤+除草剤**	5	90
合 計	83	平均 91

注 *試水 1ℓ 当り 5 ml 濃塩酸を加え酸性にした。
 **20ng/ℓ レベルで試験、他のものは10~100μg/ℓ レベルで試験。

子化合物の場合のように分離効率はよくないので改良が試みられている^{76,77)}。Thurman ら⁷⁷⁾はXAD-2よりもXAD-8(アクリルポリマー)の方が吸着後の脱着率がよいと述べている。親水性のつよい化合物(たとえばアミノ酸類や炭水化物類)に対してはこれらの方法は有効でない。

(2) 相互分離

抽出された有機物を濃縮してそのままGC/MS測定をすることは可能な場合もあるが通常は適当な方法で相互分離をすることが望ましい。相互分離の方法は、かつて著者が紹介したもの⁴⁴⁾と本質的に変わっていない。一例としてGarrisonら⁵³⁾の方法を図2に示す。同様の分離法をDunlapら⁶⁴⁾も用いている。しかしながら実際の試料の場合にはこのようにクリアカットにはゆかない。中性成分についてはシリカゲルカラムクロマトグラフィーを使うことによってさらに細分が可能である。一例を図3に示す⁴⁶⁾。松本ら⁴⁷⁾は酸性成分を細分するためにシリカゲルカラムクロマトグラフィーを試みている。GC/MS分析においては後述するようにGC

図 2. 都市廃水中の有機物の抽出と相互分離の例 (Garrison ら⁵³⁾)

における同定と定量の場合とはちがって、各成分の相互分離を完全に行なう必要はかならずしもない。

図 3. 河川水より分離した中性成分のカラムクロマトグラフィーの例⁴⁸⁾

(3) GC/MS による分析

この段階ではガスクロマトグラフィーの種類(充填カラム, キャピラリーカラム)と質量分析計の種類(直交磁場型質量分析計, 四重極質量分析計, 高分解能質量分析計)とのいろいろな組合せが実用化されている。それぞれの方式の特徴は土屋の成書⁷⁸⁾にくわしい。

水試料中の有機物分析には充填カラムが使われている場合が多いが, キャピラリーカラムの使用も増えている^{52,54,61,79)}。GrobとGrob⁷⁹⁾によれば, 同一の河川水からの抽出物試料を充填カラム(3m×2mmφ, 3% OV-1 Gaschrom Q, 80~100mesh, 50~200°C, 2°C/min 昇温)とガラスキャピラリーカラム(35m×0.28mmφ, OV-1, 25~170°C, 3.5°C/min 昇温)を使用して分析すると, 前者ではピーク数が118であるのに対し後者では490であった。このようにキャピラリーカラムを使用すると分解能が飛躍的にあがるのでMSによる同定が容易になる。た

PACKED COLUMN

図 4. 充填カラムとキャピラリーカラムとの比較⁶¹⁾
試料: 飲料水中の有機物
液相: SP-2100

だしそれにとまってキャピラリーカラムの場合 1 つのピークが立上ってから下るまでの時間が数秒と非常にみじかい場合が多いので、それに対して短時間にマスペクトルを採取することが要求される。同一試料を充填カラムおよびキャピラリーカラムで測定した例を図 4 に示す。

一般に普及している GC-質量分析計の大部分は低分解能のものを使用している。現在は GC/MS/コンピュータシステムとして市販されており、いずれも有機物分析の上で同様な機能（マスペクトルの測定、マスフラグメントグラフィ、マスキロマトグラフィ；ミリマスの測定やデータ検索は機種によりできるものとできないものがある）を持っている。これに対して Burlingame ら^{66,69)}は、キャピラリーカラムを使用した GC に高分解能質量分析計 (HRMS) を直結した装置を作成した。彼らの装置では質量分析計として AEI MS902 二重収束質量分析計 (分解能 10000) を使用し、質量 m/e 60~800 の範囲を 9.6 秒おきに測定可能である。GC/低分解能 MS では最終的にある特定のフラグメントに対応するクロマトグラム (マスキロマトグラム) が得られるのに対して、GC/HRMS においては各フラグメントの精密な質量に対応するクロマトグラム (elemental composition mass chromatogram または accurate mass

表 7 汚染有機物の分析法の比較⁶⁾

方 法*	感 度	同定の確度	コ メ ン ト
FID-GC	++	+	混合物に対してはあまり有効でない。
ECD-GC	+++	+	主にハロゲン化物に限定される。
GC-MS	++	+++	混合物に対してあまり有効でない。
MIM-GC-MS(GC-MF)	+++	++	あらかじめ検出すべき化合物に対する知識が必要。
C-GC-MS	++	+++	すべての GC-MS データを解析でき、混合物であっても解析可能。
C-GC-HRMS	++	++++	非常に高価。

*FID (水素炎検出器), ECD (電子捕獲型検出器), MIM (多重イオン検出器), MF (マスフラグメントグラフィ), C (コンピュータ), HRMS (高分解質量分析計)。

chromatogram⁸⁰⁾ が得られ、環境試料のような非常に複雑な混合物に対しては強力な分析手段である。HRGC (高分解能ガスクロマトグラフィー) /HRMS はおそらく GC/MS 分析法の到達点であろうし、いずれ市販されるようになるものと考えられる。Eglinton ら⁸¹⁾ がまとめた各 GC 法の比較を若干加筆して表 7 に示す。

(4) 分析例

GC/MS は水環境におけるほとんどすべての試料について適用されていると考えてよいであろう。また対象とする有機化合物の種類も低分子化合物のかなりの範囲 (中性物質, 酸性物質, 塩基性物質, 人工合成物質, 天然物質など) におよんでおり, 筆者がこれを分類し列挙するのはたいへんである。GC/MS の出現のおかげで一挙に急増した世界各地の水環境を中心とした有機化合物に関する情報 (種類, 存在量, 毒性など) を集め整理する仕事はアメリカ環境庁で行なわれている⁸¹⁾。それによれば 1976 年度に 1000 種類の化合物がファイルされるとのことなので, 現在でははるかにその数も増しているにちがいない。本稿では GC/MS によって分析が行なわれた試料の例をつぎにあげるにとどめる: 水道水^{52,61,63,70,82~84)}, 地下水^{64,70)}, 河川水および湖水^{46,47,51,58,67,70)}, 下水および排水および処理水^{48,50,53,54,57,58,66,67,68,80,81,85~87)}, 河川および湖底堆積物^{48,58,67,88~90)}, 海水および海底堆積物^{91~97)} また筆者らは, これまで筆者らの研究室で行なってきた水環境における有機化合物の分析値をデータブックにまとめた⁹⁸⁾。

5. 今後の問題

すでに述べたように, 水環境研究における GC/MS はコンピュータ技術を導入することによって, 今日最も強力な武器となっている。しかし水環境における有機化合物の分析の分野だけをとりとめても今後解決すべき問題があまりにも多い。

(1) GC/MS 測定データのファイル: すでに 4 (4) でふれたように GC/MS の導入によって膨大な数の有機化合物がさまざまな研究機関で測定されるようになった。したがってアメリカ EPA が試みているようにわが国でも, これらの測定値のファイルと共に環境中で見出されたある有機化合物のマススペクトルデータが他の測定データと一致しているかどうかなどの検索および比較システムを全国的に統一して行う必要がある。

(2) 極性および高分子有機物質の分析: 水環境に存在する有機物の大半は 3 でふれたようにそのままでは GC/MS 分析ができない。その意味では GC/MS の限界は見えているが, 極性物質や高分子物質に対する方法として FD (Field Desorption) /MS や LC (液体クロマトグラフィー) /MS の試みや開発が行なわれている。

大槻ら⁹⁹⁾ はメンブレンフィルターに含まれる水溶性の中性洗剤ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

(分子量 396~660)

を FD-MS により測定した。柘植ら¹⁰⁰⁾ は LC/MS 用のインターフェイスを開発した。

より高分子の化合物に対しては MS を測定することはほとんど不可能であろう。これらの化合物については何らかの方法でより低分子化合物に分解してから測定せざるを得ない。筆者ら¹⁰¹⁾ は河川水より分離した有機物をアルカリ性の過マンガン酸カリウム溶液中で酸化して, 脂肪族モノカルボン酸 ($C_6 \sim C_{24}$), 脂肪族ジカルボン酸 ($C_3 \sim C_{11}$), ベンゼンカルボン酸類を得て河川水中の高分子化合物の特徴づけを行なった。

これら極性物質および高分子物質の研究は GC/MS の問題とははなれるが, より発展した形での MS 技術の応用の分野でもあり, 今後精力的に発展させる必要があろう。

文 献

- 1) 加藤竜夫, 質量分析, **26**, 123 (1978).
- 2) 藤井敏博ら, 質量分析, **26**, 209 (1978).
- 3) A. L. Burlingame et al., *Anal. Chem.* **48**, 363R (1976).
- 4) A. L. Burlingame et al., *Anal. Chem.* **50**, 346R (1978).
- 5) G. A. Junk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* **8**, 1 (1972).
- 6) G. Eglinton et al., *Proc. Royal Soc. Lond. B.* **189**, 415 (1975).
- 7) L. H. Keith (Ed.), "Identification and analysis of organic pollutants in water" *Ann Arber Science*, p. 718 (1976).
- 8) D. E. Henley et al., *Environ. Sci. Tech.* **3**, 268 (1969).
- 9) D. Jenkins et al., *Environ. Sci. Tech.* **1**, 731 (1967).
- 10) P. Koppe, *Vom Wasser* **32**, 33 (1965).
- 11) L. L. Medsker et al., *Environ. Sci. Tech.* **3**, 476 (1969).
- 12) L. L. Medsker et al., *Environ. Sci. Tech.* **2**, 461 (1968).
- 13) R. L. Morris et al., *J. Amer. Water Works Ass.* **55**, 1380 (1963).
- 14) A. H. Romano and R. S. Safferman, *J. Amer. Water Works Ass.* **55**, 169 (1963).
- 15) J. K. G. Silvey et al., *J. Amer. Water Works Ass.* **60**, 440 (1968).
- 16) A. A. Rosen et al., *Water Treatment and Exam.* **19**, 106 (1970).
- 17) 菊池 徹 他, 薬学雑誌, **91**, 1255 (1971).
- 18) 菊池 徹 他, 薬学雑誌, **92**, 652 (1972).
- 19) 菊池 徹 他, 薬学雑誌, **92**, 1442 (1972).
- 20) 菊池 徹 他, 薬学雑誌, **92**, 1567 (1972).
- 21) 菊池 徹 他, 薬学雑誌, **93**, 658 (1973).
- 22) 菊池 徹 他, 水道協会雑誌, No. 476 (1974).
- 23) 篠原亮太 他, 水道協会雑誌, No. 501, 30 (1976).
- 24) R. F. Christman and M. Ghassemi, *J. Amer. Water Works Ass.* **58**, 723 (1966).
- 25) R. F. Christman, "Organic Matter in Natural Waters" (Ed. D. W. Hood), 181 (1970).
- 26) J. Shapiro, *Limnol. Oceanogr.* **2**, 161 (1975).
- 27) D. H. Stuermer and J. R. Payne, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1109 (1976).
- 28) W. C. Heuper and W. W. Payne, *Am. J. Clinical Pathol.* **38**, 475 (1963); Ref. No. 30.
- 29) J. R. M. Innes et al., *J. Nat. Cancer Inst.* **42**, 1101 (1969); Ref. No. 30.
- 30) A. A. Rosen, Ref. 7, 3 (1976).
- 31) Committee Report, *J. Amer. Water Works Ass.* **66**, 682 (1974).
- 32) A. Siegel, "Organic Compounds in Aquatic Environments" (Eds. S. D. Faust and J. V. Hunter), 265 (1971).
- 33) M. Schnitzer and S. U. Khan, "Humic Substances in the Environment", *Marcel Dekker, Inc.* p. 327 (1972).
- 34) P. A. Frank and R. J. Demint, *Environ. Sci. Tech.* **3**, 69 (1969).
- 35) M. L. Schafer et al., *Environ. Sci. Tech.* **3**, 1261 (1969).
- 36) "Water Quality Criteria Data Book" Vol. 1, Water Pollution Control Res. Ser. 18010 DPV 12/70, E. P. A., (1970).
- 37) "都市における化学物質の社会地球化学的行動に関する研究" (代表者 半谷高久) 昭和46, 47, 48 中間報告書.
- 38) および "都市水域における有機物の存在形態とその起源に関する研究" (代表者 半谷高久) 昭和49, 50, 中間報告書.
- 39) H. L. Allen, *Oikos* **27**, 64 (1976).
- 40) A. L. W. Kemp and H. K. T. Wong, *Chem. Geol.* **14**, 15 (1974).
- 41) 小倉紀雄 他, 陸水学雑誌, **36**, 23 (1975).
- 42) R. Ishiwatai, *Geochem. J.* **5**, 121 (1971).
- 43) D. R. Sachdev et al., *J. W. P. C. F.* **48**, 570 (1976).
- 44) 石渡良志, "水質汚濁研究法" (半谷高久, 安部喜也編著), 丸善, 218 (1972).
- 45) M. Blumer, Ref. 25, 153 (1970).
- 46) M. Ishiwatari and T. Hanya, "Adv. Organic Geochemistry 1973", Editions Technip. 1051 (1974).
- 47) G. Matsumoto et al., *Water Res.* **11**, 693 (1977).
- 48) B. Brownlee and W. M. J. Strachan, Ref. 7, 661 (1976).
- 49) L. H. Keith, *Sci. Total Environ.* **3**, 87 (1974).
- 50) L. H. Keith, Ref. 7, 671 (1976).
- 51) W. M. J. Strachan, Ref. 7, 479 (1976).
- 52) L. H. Suffet et al., Ref. 7, 357 (1976).
- 53) A. W. Garrison et al., Ref. 7, 517 (1976).
- 54) W. Giger et al., Ref. 7, 433 (1976).
- 55) W. Giger et al., *Vom Wasser* **43**, 343 (1974).
- 56) R. A. Hites and K. Biemann, *Science* **178**, 158 (1972).
- 57) G. A. Jungclaus et al., *Anal. Chem.* **48**, 1894 (1976).
- 58) G. A. Jungclaus et al., *Environ. Sci. Tech.* **12**, 88 (1978).
- 59) L. Kahn and C. H. Wayman, *Anal. Chem.* **36**, 1340 (1964).
- 60) N. C. Goldberg et al., *Environ. Sci. Tech.* **5**, 161 (1971).
- 61) L. H. Keith et al., Ref. 7, 329 (1976).

- 62) R. D. Kleopfer and B. J. Fairless, *Environ. Sci. Tech.* **6**, 1036 (1972).
- 63) R. D. Kleopfer, Ref. 7, 399 (1976).
- 64) W. J. Dunlap et al., Ref. 7, 453 (1976).
- 65) J. D. McKinney et al., Ref. 7, 417 (1976).
- 66) A. L. Burlingame et al., Ref. 7, 557 (1976).
- 67) M. E. Fox, Ref. 7, 641 (1976).
- 68) W. H. Glaze et al., Ref. 7, 247 (1976).
- 69) G. A. Junk et al., *J. Chromatogr.* **99**, 745 (1974).
- 70) G. A. Junk et al., Ref. 7, 135 (1976).
- 71) G. K. Wun et al., *Water Research* **10**, 955 (1976).
- 72) 篠原亮太 他, 分析化学, **26**, 856 (1977).
- 73) 浜名 浩, 石渡良志, 日本地球化学会講演要旨, 73 (1977).
- 74) R. F. C. Mantoura and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta* **76**, 97 (1975).
- 75) D. H. Stuermer and G. R. Harvey, *Deep-Sea Res.* **24**, 303 (1977).
- 76) J. A. Leenheer and E. W. D. Huffman, Jr., *J. Res. U. S. Geol. Survey* **4**, 737 (1976).
- 77) E. M. Thurman et al., *Proc. 4th Joint Conf. Sensing Environ. Pollutants* 630 (1978).
- 78) 土屋利一 (編著) “GC-MS とその応用”, 講談社, p. 304 (1974).
- 79) K. Grob and G. Grob, Ref. 7, 75 (1976).
- 80) A. L. Burlingame et al., Ref. 7, 587 (1976).
- 81) J. M. McGuire et al., Ref. 7, 177 (1976).
- 82) B. J. Dowty et al., *Environ. Sci. Tech.* **9**, 762 (1975).
- 83) V. A. Sanjivamurthy, *Water Res.* **12**, 31 (1978).
- 84) L. S. Sheldon and R. A. Hites, Preprint of the ACS meeting (Anaheim, Cal. 1978). 396.
- 85) I. H. Rogers and L. H. Keith, Ref. 7, 625 (1976).
- 86) L. M. Games and R. A. Hites, *Anal. Chem.* **49**, 1433 (1977).
- 87) L. H. Keith, *Environ. Sci. Tech.* **10**, 555 (1976).
- 88) A. Hase and R. A. Hites, Ref. 7, 205 (1976).
- 89) K. Ogura, “Paleolimnol. Lake Biwa and the Japanese Pleistocene” (Ed. S. Horie), Vol. 3, 263 (1975).
- 90) K. Ogura and T. Hanya, 質量分析, **22**, 281 (1974).
- 91) 秋山 高 ら, 公害と対策, **14**, 282 (1974).
- 92) 立川 涼 ら, 農化, **51**, 315 (1977).
- 93) 伊藤治郎, 立川 涼, 地球化学, **12**, 9 (1978).
- 94) W. Giger and M. Blumer, *Anal. Chem.* **46**, 1663 (1974).
- 95) R. A. Hites et al., *Science* **198**, 829 (1977).
- 96) R. E. Laflamme and R. A. Hites, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289 (1978).
- 97) W. W. Youngblood and M. Blumer, *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 1303 (1975).
- 98) “Organic Compounds in the Aquatic Environment” Data Book Vol. 1. p. 81 (1977).
- 99) 大槻 晃, 不破敬一郎, 日本陸水学会講演要旨集, B14 (1977).
- 100) 柘植 新 ら (未発表).
- 101) 石渡良志 ら (未発表).

Keywords

GC-MS
Organic pollutants
Water
Water pollution