

# キャピラリー GC-MS を用いた臭気物質 および農薬の分析



(環)技術室  
中 町 眞 美  
Mami Nakamachi

## Analysis of Odorous Compounds and Pesticides in Water by Capillary Gas Chromatographic-Mass Spectrometry

There are serious social problems of odorous compounds in potable water and environmental pollution caused by pesticides in the waste water from golf links.

This investigation has been designed to establish suitable methods for determinations of odorous compounds and pesticides in water using capillary gas chromatographic-mass spectrometry. (GC-MS)

The pretreatment with GC-MS analysis included the solvent extraction for odorous compounds, and the solid extraction for pesticides in water.

The results of investigation show that the odorous compounds analysis depends strongly on extraction pH and vacuum pressure in concentration and that the solid extraction for pesticides can be a useful analytical method.

### まえがき

近年、藍藻類や放線菌による水道原水の異臭味の問題や、ゴルフ場に起因する農薬による環境汚染問題が大きな社会問題となっている。

異臭味の原因物質としては、2-メチルイソボルネオール(以下、MIB)、ジオスミン(以下、Geos)が上げられ、これらの物質の濃度が、重要な指標とされている。これらかび臭物質の嗅覚の閾値は10 ng/ℓ程度であるため<sup>1)</sup>、測定は、ng/ℓレベルで行う必要があり、低濃度領域においても選択性・定量性の優れた分析法が望まれている。

農薬については、平成2年(1990)5月にゴルフ場で使用される21種類の農薬について、厚生省から飲料水中における暫定水質目標が公表され、続いて環境庁からゴルフ場の排水口における暫定指導指針が公表された<sup>2)3)4)</sup>。(第1、2表)これら農薬は、種類も多く個々の分析法を適用することは困難であり、簡易で効率よく分析する方法が要求さ

れている。

最近普及しているガスクロマト質量分析計(以下、GC-MS)は、多成分が同時に比較的容易に低濃度領域まで測定可能な分析計である。そこで、このGC-MSを用いて、臭気物質および農薬の分析法の検討を行い、知見を得たのでここに紹介する。

### 1. GC-MSについて

GC-MSは、ガスクロマトグラフ(GC)の検出器として質量分析計(MS)を用いたものである。さらにGCカラムには、保持時間の再現性の良さと高分離能を得ることができるキャピラリーカラムを使用した。

GC部で分離された物質は、MS部イオン化室でイオン化され、その物質特有の分子イオンを生成する。さらにイオン化により分子の結合開裂が起き(フラグメンテーション)、フラグメントイオンを生成する。このイオン種を質量数ごとに分離し、測定する方法が質量分析法である。保

第1表 厚生省による暫定的水質目標と検査方法(水道水)

Table 1 Interim water quality goal and test methods by the Welfare Ministry (tap water)

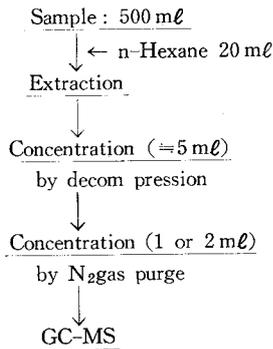
| Name                 | Water quality goal (mg/ℓ) | Test method                           |
|----------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| [Insecticides]       |                           |                                       |
| Isoxathion           | 0.008                     | GC-MS, GC-FPD(P), GC-FTD              |
| Isofenphos           | 0.001                     | GC-MS, GC-FPD(P), GC-FTD              |
| Chlorpyrifos         | 0.004                     | GC-MS, GC-FPD(P), GC-FTD              |
| Diazinon             | 0.005                     | GC-MS, GC-FPD(P), GC-FTD              |
| Trichlorphon (DEP)   | 0.03                      | GC-MS, GC-FPD(P)                      |
| Fenitrothion (MEP)   | 0.01                      | GC-MS, GC-FPD(P), GC-FTD              |
| [Fungicides]         |                           |                                       |
| Isoprothiolane       | 0.04                      | GC-MS, GC-ECD, GC-FPD(S)              |
| Iprodione            | 0.3                       | GC-MS, GC-FTD                         |
| Oxine-copper         | 0.04                      | HPLC-Ultraviolet                      |
| Captan               | 0.3                       | GC-MS, GC-FPD(S), GC-ECD              |
| Chlorothalonil (TPN) | 0.04                      | GC-MS, GC-ECD                         |
| Thiram               | 0.006                     | HPLC-Ultraviolet                      |
| Tolclofosmetyl       | 0.08                      | GC-MS, GC-FPD(P)                      |
| Flutolanil           | 0.2                       | GC-MS, GC-FTD                         |
| [Herbicides]         |                           |                                       |
| Asulam               | 0.2                       | HPLC-Ultraviolet                      |
| Simazine (CAT)       | 0.003                     | GC-MS, GC-FTD                         |
| Napropamide          | 0.03                      | GC-MS, GC-FTD                         |
| Butamifos            | 0.004                     | GC-MS, GC-FPD(P), GC-FTD              |
| Propyzamide          | 0.008                     | GC-MS, GC-ECD, GC-FTD                 |
| Bensulide (SAP)      | 0.1                       | GC-MS, GC-FPD(P)<br>GC-FPD(S), GC-FTD |
| Pendimethalin        | 0.05                      | GC-MS, GC-FTD                         |

A test method with HPLC is acceptable for Iprodione and Bensulide (SAP).

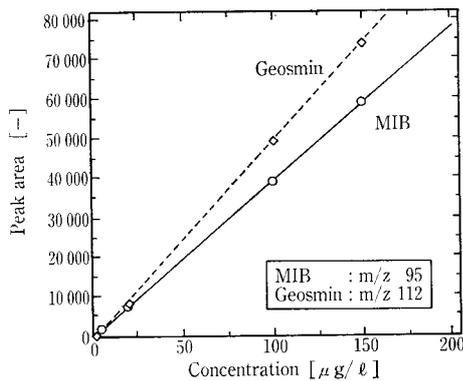
第2表 環境庁による暫定指導指針値と標準分析方法(ゴルフ場排水)

Table 2 Interim guideline and standard analysis methods by the Environment Agency (Discharge water from golf course)

| Name                 | Guideline (mg/ℓ) | Standard analysis method |
|----------------------|------------------|--------------------------|
| [Insecticides]       |                  |                          |
| Isoxathion           | 0.08             | GC-FTD                   |
| Isofenphos           | 0.01             | GC-FTD                   |
| Chlorpyrifos         | 0.04             | GC-FTD                   |
| Diazinon             | 0.05             | GC-FPD(P)                |
| Trichlorphon (DEP)   | 0.3              | GC-FPD(P)                |
| Fenitrothion (MEP)   | 0.1              | GC-FPD(P)                |
| [Fungicides]         |                  |                          |
| Isoprothiolane       | 0.4              | GC-ECD                   |
| Iprodione            | 3                | GC-FTD                   |
| Oxine-copper         | 0.4              | HPLC-Fluorescence        |
| Captan               | 3                | GC-ECD                   |
| Chlorothalonil (TPN) | 0.4              | GC-ECD                   |
| Thiram               | 0.06             | HPLC-Ultraviolet         |
| Tolclofosmetyl       | 0.8              | GC-FPD(P)                |
| Flutolanil           | 2                | GC-FTD                   |
| [Herbicides]         |                  |                          |
| Asulam               | 2                | GC-FTD                   |
| Simazine (CAT)       | 0.03             | GC-FTD                   |
| Napropamide          | 0.3              | GC-FTD                   |
| Butamifos            | 0.04             | GC-FPD(P)                |
| Propyzamide          | 0.08             | GC-ECD                   |
| Bensulide (SAP)      | 1                | GC-FTD                   |
| Pendimethalin        | 0.5              | GC-FTD                   |



第1図 溶媒抽出法  
 Fig. 1 Solvent extraction method



第2図 検量線  
 Fig. 2 Calibration curve

持時間に対し、全イオン（分子イオンとフラグメントイオン）を測定したものが、Total ion chromatogram (TIC) である。物質に特長的な分子イオンやフラグメントイオンの質量数を利用し測定する方法が、Selected ion monitoring (SIM) 法であり、選択性が高く優れた定量性を得ることができる。

## 2. 臭気物質について

臭気物質の測定方法としては、GC-MSを用いたパージントラップ法が確立されているが<sup>5)6)</sup>、この方法では特別な前処理装置を必要とするため、今回は溶媒抽出法にてMIB, Geos の検討を行った。

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 試薬

市販のMIB, Geos 及びフミン酸を用いて次の溶液を作成した。

臭気物質：MIB標準液（和光純薬製）；100 mg/l（残留農薬試験用メタノール溶解）

Geos 標準液（和光純薬製）；100 mg/l（残留農薬試験用メタノール溶解）

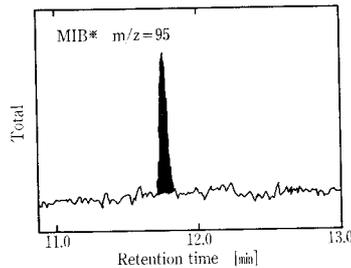
フミン酸溶液：フミン酸を0.1 N-NaOHで溶解後No. 5C 濾紙で濾過。

これらの標準液をイオン交換水に所定量溶解し試料とした。

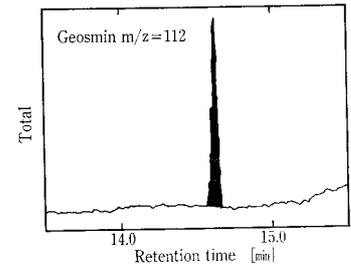
#### 2.1.2 装置および測定条件

装置：GC-MS（島津QP2000A），自動注入装置（島津AOC-1400）

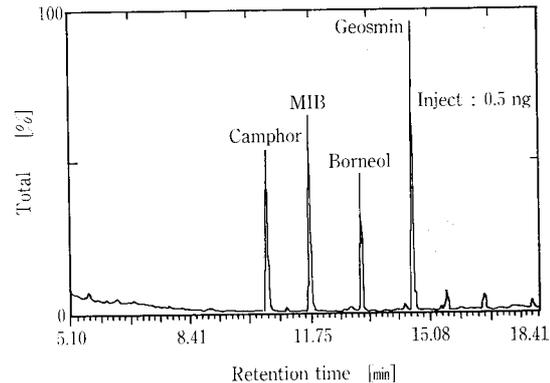
GC部：キャピラリーカラムCBP20（25 m×0.33 mm φ，膜厚0.50 μm）



第3図 マスクロマトグラム  
 Fig. 3 Mass chromatogram



Inject : 2 pg/2 μl  
 (※) MIB : 2-Methylisoborneol



第4図 トータルイオンクロマトグラム（MIB, ジェオスミン, ボルネオール, カンファー）  
 Fig. 4 Total ion chromatogram (MIB, Geosmin, Borneol, Camphor)

カラム温度 ; 50 °C 3分,  
 50~150 °C 10 °C/min,  
 150~200 °C 15 °C/min,  
 200 °C 10分

注入口温度 ; 200 °C

キャリアーガス ; He ガス

注入量 ; 2 μl

注入法 ; スプリット・レス

MS部 : 四重極型

イオン源温度 ; 250 °C

イオン化電圧 ; 70 eV (EI法)

減圧濃縮装置 : 遠心型フリーズドライヤー

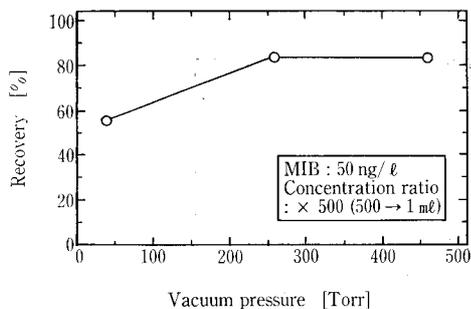
### 2.2 測定方法

前処理として第1図に示す溶媒抽出法を行い、臭気物質を抽出・濃縮後、GC-MSにて定量した。濃縮量による臭気物質の回収率の低下は浅野らにより報告されており<sup>7)</sup>、本研究における濃縮量はその報告に基づいた。

定量は絶対検量線法で行った。すなわち、MIB, Geos 標準液（1~150 μg/l）を直接GCに導入し、SIM法にて測定した。得られた面積と濃度の関係から検量線を作成し第2図に示した。この時のマスクロマトグラムは、第3図に示すように1 μg/l注入した時もバックグラウンドは低く、十分な感度を得られた。

また、第4図のTICに示すように、使用カラムは臭気物質と類似構造を持つカンファーおよびボルネオールのピークを完全に分離した。

なお、溶解性有機炭素（以下、DOC）は0.45 μmのメンブレンフィルターで濾過後のTOC値とした。



第5図 減圧濃縮時の真空度と回収率  
Fig. 5 Relationship between recovery of MIB and vacuum pressure

第3表 抽出回数と回収率

Table 3 Relationship between recovery and times of extraction

| MIB (ng/ℓ) | Extraction | Concentrated volume (ml) | Recovery (%) |
|------------|------------|--------------------------|--------------|
| 100        | 1 st.      | 1                        | 103          |
|            | 2 nd.      | 1                        | 3            |
| 300        | 1 st.      | 3                        | 102          |
|            | 2 nd.      | 1                        | 3            |
| 500        | 1 st.      | 5                        | 103          |
|            | 2 nd.      | 1                        | 3            |

Humic acid: Carbon source  
Sodium carbonate: 50 mg/ℓ  
(stabilizing pH of sample)  
MIB, Geosmin: 100 ng/ℓ  
Neutralizing agent: NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

第6図 試料調製  
Fig. 6 Conditioning of sample

## 2. 3 結果

### 2. 3. 1 減圧濃縮時の真空度

減圧濃縮時の真空度と回収率の関係を第5図に示す。真空度を高くすると(260 Torr以下)、濃縮に要する時間は短くなるが、回収率が低下する傾向を示したので、これより真空度は260 Torr以上で行うべきであると考えられる。なお、260 Torrでの濃縮に要する時間は、約2時間であった。

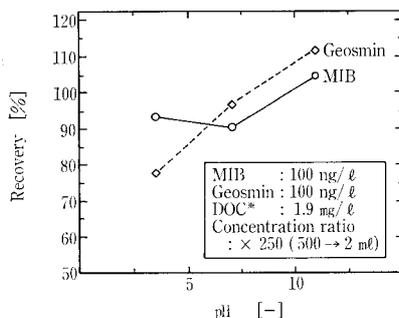
### 2. 3. 2 抽出法の検討

第3表にMIB標準液をイオン交換水で100~500 ng/ℓに調製した溶液の抽出回数と回収率の関係を示す。本濃度範囲において、MIBは1回目抽出でほぼ回収されたので抽出回数は1回で十分であると考えられる。

次に第6図に示す試料を用いてpH調整による抽出効率、およびDOC濃度差異による抽出効率について検討を行った。

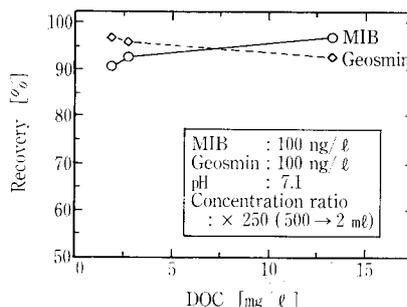
第7図に、DOC=1.9 mg/ℓにおけるpHと臭気物質の回収率の関係を示す。MIBはpH 3.5~11、GeosはpH 7.1~11の範囲で90%以上の回収率を得た。しかし、両物質共、pH 3.5における変動係数は15%程度もあり、また、高pH側では変動係数が高くなる傾向にあることから、pH 7近傍で抽出を行うべきであると考えられる。

次に、第8図にpH 7.1におけるDOCと臭気物質の回収率の関係を示す。臭気物質は、DOC=13.3 mg/ℓ以下



(※) DOC: Dissolved organic carbon

第7図 pHと回収率  
Fig. 7 Relationship between recovery and sample pH



第8図 DOCと回収率  
Fig. 8 Relationship between recovery and DOC

第4表 農薬とその物性

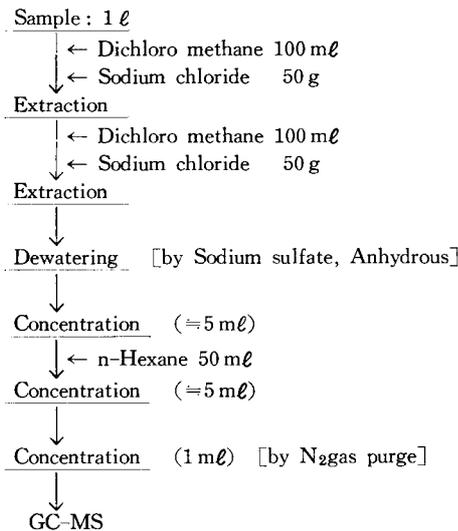
Table 4 Characteristics of pesticide

|                      | Molecular formula   | Molecular weight | Melting point (°C) | Solubility mg/ℓ (°C)  | Vapor pressure mmHg (°C)    |
|----------------------|---|------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|
| [Insecticide]        |   |                  |                    |                       |                             |
| Isioxathion          | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS                            | 313.3            | —                  | 1.9                   | —                           |
| Isofenphos           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PS                            | 345.4            | <12                | 20 (20)               | 3 × 10 <sup>-6</sup> (20)   |
| Chlorpyrifos         | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS             | 350.6            | 41~42              | 0.3 (25)              | 1.2 × 10 <sup>-3</sup> (20) |
| Diazinon             | C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS              | 304.3            | Liquid             | 40 (22)               | 6.4 × 10 <sup>-3</sup> (20) |
| Trichlorophon (DEP)  | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P                | 257.4            | 83                 | 1.5 × 10 <sup>5</sup> | 7.8 × 10 <sup>-6</sup> (20) |
| Fenitrothion (MEP)   | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS                             | 277.2            | 0.3                | Refractory            | 6 × 10 <sup>-6</sup> (20)   |
| [Fungicide]          |   |                  |                    |                       |                             |
| Isoprothiolane       | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>                 | 290.4            | 50~51              | 48 (20)               | 0.5 (179)                   |
| Iprodione            | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 330.2            | 136                | 13                    | <10 <sup>-6</sup>           |
| Oxine-Copper         | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>               | 351.85           | —                  | Insoluble             | Nonvolatil                  |
| Captan               | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S               | 300.6            | 178                | <0.5                  | <1.33 × 10 <sup>-3</sup>    |
| Chlorothalonil (TPN) | C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>                                 | 265.9            | 250                | 0.6 (25)              | <0.1 (40)                   |
| Thiram               | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>                  | 240.42           | 155~156            | 30 (Room temperature) | —                           |
| Tolclofosmetyl       | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS              | 301.1            | 78~80              | 0.4                   | 4.3 × 10 <sup>-4</sup>      |
| Flutolanil           | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>                | 323.3            | 108                | 9.6                   | 1.3 × 10 <sup>-5</sup>      |
| [Herbicide]          |   |                  |                    |                       |                             |
| Asulam               | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S                | 230.2            | 143                | 5 × 10 <sup>3</sup>   | —                           |
| Simazine (CAT)       | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> CIN <sub>3</sub>                               | 201.7            | 225                | 5                     | 6.1 × 10 <sup>-9</sup> (20) |
| Napropamide          | C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>                               | 271.4            | 69.5               | 73                    | 5.3 × 10 <sup>-6</sup>      |
| Butamifos            | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1</sub> PS              | 332.4            | —                  | 5.1                   | 6.3 × 10 <sup>-4</sup>      |
| Propyzamide          | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO                            | 255.9            | 155~156            | 15                    | 8.5 × 10 <sup>-5</sup>      |
| Bensulide (SAP)      | C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>               | 397.5            | 34.4               | 25                    | —                           |
| Pendimethalin        | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                 | 281.3            | 56~57              | 0.3 (20)              | 3 × 10 <sup>-5</sup> (25)   |
| NIP                  | C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>                | 284.1            | —                  | —                     | —                           |
| CNP                  | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>               | 322.56           | 107                | Refractory            | 0.35 (109)                  |

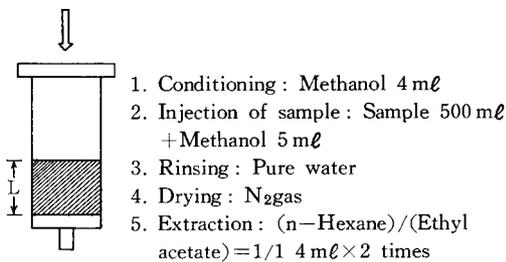
で濃度に関係なく良好な回収率が得られ、DOC濃度の影響は認められなかった。

### 2. 4 臭気分析のまとめ

臭気物質の溶媒抽出—キャピラリーGC-MS分析法は、pH 7近傍で抽出を行い、減圧濃縮時の真空度を260 Torr以上とすれば、90%以上の回収率が得られ、十分有効な分析法であった。また、この時DOC=13.3 mg/ℓ以下ではDOC濃度による影響は認められなかった。



第9図 溶媒抽出法による前処理法  
Fig. 9 Pretreatment for the solvent extraction method



Column  
D=13 mmφ, L=10 mm

第10図 固相抽出法による前処理法  
Fig. 10 Pretreatment for the solid extraction method

### 3. ゴルフ場使用農薬について

キャピラリー GC-MS を用いて、ゴルフ場使用農薬の一斉分析法の検討を行った。対象農薬中、厚生省が液体クロマトグラフィーで検査方法を定めるオキシメチル、チララム、アシュラムは除外した。また、トリクロロホン (DEP) は、容易に熱分解しジロルホス (DDVP) を生成するため、同一条件での測定は困難であるので除外した。こうして、対象農薬17成分に NIP, CNP を加えた計19成分の農薬について検討を行った。なお、農薬の物性を第4表に示す<sup>8)</sup>。

#### 3.1 実験方法

##### 3.1.1 試薬および吸着剤

農薬標準原液: 農薬標品をアセトンで溶解し調製した。  
吸着剤: 前処理用カラム  
酢酸エチル, n-ヘキサン, メタノール, アセトンは、残留農薬試験用試薬を用いた。

##### 3.1.2 装置及び測定条件

装置: 2.1.2 に同じ

GC部: キャピラリーカラム CBJ 1

(30 m × 0.33 mmφ, 膜厚 25 μm)

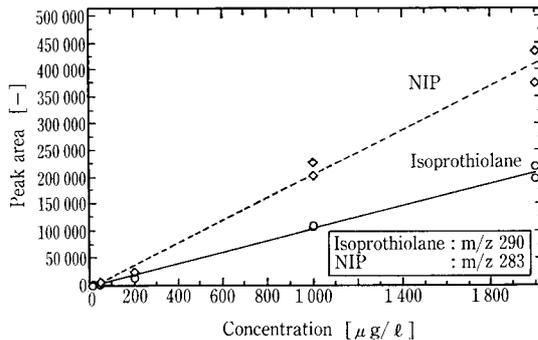
カラム温度: 50 °C 3分,

50~100 °C 20 °C/min,

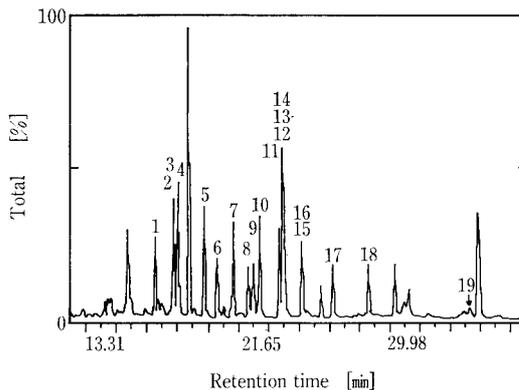
100~170 °C 10 °C/min,

170~245 °C 5 °C/min,

245 °C 10分



第11図 検量線  
Fig. 11 Calibration curve



1 Simazine (CAT) 2 Chlorothalonil (TPN) 3 Propyzamide 4 Diazinon  
5 Tolclofosmetyl 6 Fenitrothion (MEP) 7 Chlorpyrifos 8 Captan  
9 Pendimethalin 10 Isofenphos 11 Isoprothiolane 12 Napropamide  
13 Butamifos 14 Flutolanil 15 Isoxathion 16 NIP  
17 CNP 18 Iprodione 19 Bensulide (SAP)

第12図 トータルイオンクロマトグラム (農薬)  
Fig. 12 Total ion chromatogram (TIC) of pesticides

注入口温度: 250 °C

キャリアーガス: He ガス

注入量: 1 μℓ または 2 μℓ

注入法: スプリット・レス

MS部: 四重極型

イオン源温度: 200 °C

イオン化電圧: 70 eV (E I 法)

#### 3.2 測定方法

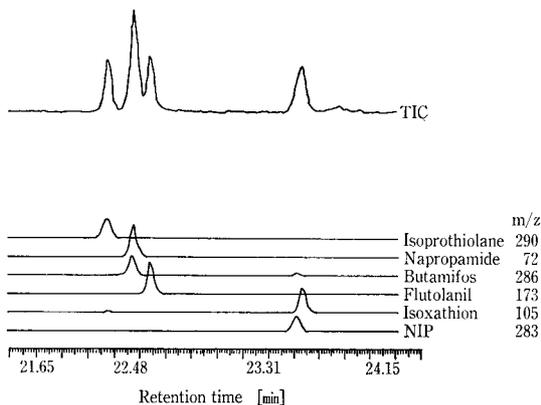
厚生省が公表した、GC-MS による農薬検査方法の前処理法を第9図に示す。水中農薬は濃度が低いため (ng/ℓ ~ μg/ℓ), 前処理としてジクロロメタン, ヘキサンなどの有機溶剤を用いた液/液抽出法による抽出・濃縮操作を行っている。しかし、この方法では多量の溶剤を使用すること、抽出・濃縮操作に熟練を要すること、前処理に長時間かかることなどから検討問題が指摘されている。そこで、これらの問題点を解決するため、前処理として固相抽出<sup>9)10)11)</sup>を行い検討を行った。固相抽出法を第10図に示す。

定量は絶対検量線法で行った。即ち各農薬標準原液から混合標準液 (10~2000 μg/ℓ) を調製し、直接 GC に導入して SIM 法で測定した。得られた面積と濃度の関係から検量線を作成し、その一例を第11図に示す。

#### 3.3 結果

##### 3.3.1 固相抽出法による検出ピークの確認

約 5 mg/ℓ に調製した混合標準液を固相抽出法で前処理し、100倍濃縮した時の TIC を第12図に示す。



第13図 マスクロマトグラム  
Fig. 13 Mass chromatogram

全農薬が検出されたが、ベンスリド(SAP)のピークが小さく、また前処理用カラムから溶出する物質のピークが観察された。SAPは、前処理の問題以前に、沸点が高くその一部がGCカラム内で吸着されているのではないかと考えられる。そのため、カラムの長さを短くする<sup>12)</sup>、または、他の分析法を試みるなどの検討を行う必要があると考えられる。

また、第13図に示すように不分離ピークであっても、各農薬に特長な質量数によるマスクロマトグラムを用いるとピーク分離が可能であった。

これより、特定質量数を用いSIM法で定量することにより、ピーク的不分離や溶出ピークに影響されことなく、良好な測定ができると考えられ、固相抽出法による農薬の抽出・測定は可能であると推定される。

### 3. 3. 2 固相抽出法による回収率

純水に混合標準液を添加し、所定濃度とした標準液を固相抽出した時の回収率を第5表に示す。回収率のばらつきが大きいものもあるが、平均で80%以上の回収率が得られ、固相抽出法の有効性が期待できると考えられる。

次に、河川水に農薬を添加した試料について、溶媒抽出法と固相抽出法の比較を行い、第6表に示す。インプロチオランは、抽出法による差異は認められないと考えられる。しかし、他の成分については固相抽出法の方が、分析値が低くなる傾向が認められた。この原因として共存物質の妨害作用も考えられるが、本試料は、濁質があったため前処理用カラムに通水する前に濾過し濁質を除去した。この際、濾紙に吸着された可能性なども考えられるため、さらに検討が必要であると思われる。

### 3. 4 農薬分析まとめ

前処理法として固相抽出を行い、キャピラリーGC-MSで測定した結果、今回検討した農薬の全成分の検出が認められ、SAPを除く成分についてSIM法で定量可能であると推定された。さらに、一部の農薬の標準液回収率を検討したが、80~96%の回収率が得られ、固相抽出法の有効性が認められた。しかし、農薬を添加した河川水では、回収率の低下が見られさらに検討が必要であると考えられる。

### むすび

以上、キャピラリーGC-MSを用いた臭気物質とゴルフ場使用農薬の分析法について述べた。どちらも大きな社会問題となっており、その測定は今後さらに重要性を増していくものと考えられる。臭気物質については、本法によ

第5表 固相抽出法における標準液の回収率(%)

Table 5 Recovery of standard solution in the solid extraction

| Concentration of standard solution | CAT | Diazinon | Isoprothiolane | NIP | CNP |
|------------------------------------|-----|----------|----------------|-----|-----|
| 1 $\mu\text{g}/\ell$               | 110 | 110      | —              | 100 | 90  |
| 5 $\mu\text{g}/\ell$               | 86  | 78       | 94             | 78  | 78  |
| 20 $\mu\text{g}/\ell$              | 82  | 75       | 115            | 71  | 69  |
| 50 $\mu\text{g}/\ell$              | 97  | 110      | 80             | 86  | 84  |
| Average                            | 94  | 93       | 96             | 84  | 80  |

Concentration ratio:  $\times 50$  (500 $\rightarrow$ 10 m $\ell$ )

第6表 溶媒抽出法と固相抽出法の比較

Table 6 Comparison between solvent vs. solid extraction method (solid extraction) / (solvent extraction) (%)

| Concentration             | CAT | Diazinon | Isoprothiolane | NIP | CNP |
|---------------------------|-----|----------|----------------|-----|-----|
| 1~10 $\mu\text{g}/\ell$   | 75  | 56       | —              | —   | —   |
| 10~50 $\mu\text{g}/\ell$  | —   | 71       | 98             | 58  | 50  |
| 50~100 $\mu\text{g}/\ell$ | 126 | —        | 99             | —   | —   |

る模擬水の分析の有効性が明確となったが、今後は実際の湖沼、河川水での確認などを行う予定である。農薬については、対象全農薬の回収率の確認、河川水での回収率低下の原因追究、吸着材の使用可能濃度範囲など、固相抽出法についてさらに検討を重ねていく予定である。

また、今後GC-MSをSIM法による定量分析だけでなく、TICを利用した未知物質の分離・定性など、幅広く活用していきたいと考えている。

### 【参考文献】

- 1) 梶野勝司ら; パージ・トラップ・マスフラグメントグラフィによる水中及び藍藻培養液中の2-メチルイソボルネオールとジオスミンの超微量分析, 水道協会雑誌, 第53巻, 9号, P29, (1984)
- 2) 厚生省生活衛生局; 衛水第152号「ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策」, 平成2年5月31日
- 3) 厚生省生活衛生局; 衛水第153号「ゴルフ場使用農薬に係る検査方法について」, 平成2年5月31日
- 4) 環境庁水質保全局; 環水工第77号「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について」, 平成2年5月24日
- 5) 藤本信之ら; パージトラップ・マスフラグメントグラフィによるかび臭物質の定量, 第34回全国水道研究発表会講演集, P483, (1983)
- 6) 伊藤保ら; ガスクロマトグラフ質量分析計によるかび臭物質の定量, 第34回全国水道研究発表会講演集, P483, (1983)
- 7) 浅野雄三ら; キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析計を用いたかび臭物質の定量, 第38回水道研究発表会講演集, P507, (1987)
- 8) 森田昌敏ら; 農薬の物性, 水道汚濁研究, vol. 14, No. 2, P75, (1991)
- 9) 高木博夫ら; 固相抽出法を用いた水中農薬分析のための前処理法の検討, 第25回水質汚濁学会講演集, 日本水質汚濁研究協会, P298, (1991)
- 10) 小林規矩夫ら; キャピラリーGCによる水中農薬の多成分分析, 第25回水質汚濁研究協会, 日本水質汚濁研究協会, P296, (1991)
- 11) 廣部雅也ら; ゴルフ場で使用されている農薬の分析について, 環境と測定技術, vol. 18, No. 2, P43, (1991)
- 12) 剣持堅志ら; ゴルフ場農薬の分析法について, 第25回水質汚濁学会講演集, 日本水質汚濁研究協会, P508, (1991)
- 13) 牧野圭祐ら; ライフサイエンスのためのガスクロマトマススペクトル, 廣川書店, (1989)