

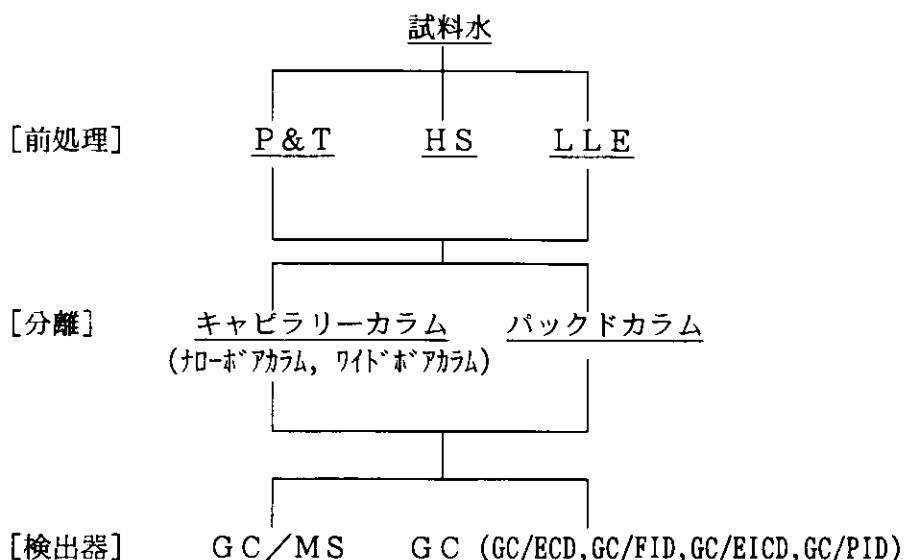
## VI. 水中の有害有機物の分析法

■1993.3, 中国, 中国環境研究センター, 短期派遣

高橋保雄

### 1. 揮発性有機化合物の分析法の概要

揮発性有機化合物の汎用的な分析法はパーミアントラップ(P&T)、ヘッドスペース(HS)、溶媒抽出(LLE)による三種類の前処理と、バックドカラム、キャピラリーカラムによる二種類の分離と、ECD、FID、その他検出器付ガスクロマトグラフ(GC/ECD、GC/FID、その他)、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)の二種類の検出器による定量の組み合わせである。



この組み合わせの内、一番感度が良い測定法は P&T・ナローボアキャピラリーカラム・GC 法または GC/MS 法による組み合であり、迅速かつ容易な測定法は HS サンプラー付のワイドボアキャピラリーカラム GC/MS<sup>1)</sup> である。HS サンプラー付のワイドボアキャピラリーカラム GC/MS 法は試料量及び注入量を多くすれば、分離度の低下もさほどなく、感度、精度も P&T・キャピラリーカラム・GC/MS 法とほぼ同程度<sup>2)</sup> である。

バックドカラムはキャピラリーカラムに比較して、分離、感度及び多成分同時分析における成分で格段に劣る。GC/MS は他の検出器と比較して、どの揮発性有機化合物も定量ができ、かつほぼ同一感度であるので非常に便利である。

今回の基準改正では、キャピラリーカラムを用いた P&T-GC/MS 法、HS-GC/MS 法、P&T-GC 法、HS-GC 法、及 LLE-GC 法が試験方法として採用された。但し、GC 法の内、今回 ECD、FID 検出器は採用されたが、電気伝導度検出器(EICD)、光イオン化検出器(PID)は不採用であった。

表 6.1 に JIS に採用された各分析方法の各揮発性有機化合物の定量範囲を示した。なお、定量範囲または定量下限、並びに繰り返し分析精度は試料水、装置、測定条件、試験室の雰囲気により大きく異なるので、各実験者が試験室で、使用する分析方法及び分析機器で確認する必要がある。

以下の項に各分析方法の概略と主な注意事項を書いたが、詳細は 7. 関係情報源情報一覧の参考書及び雑誌を参照して貰いたい。

表 6.1 JIS に採用された試験方法における検出器別の対象揮発性有機化合物の定量範囲

| No. 揮発性有機化合物           | P & T 法 (ng) |          |          | H S 法 (μg/L) |          |         | L L E 法 (ng) |
|------------------------|--------------|----------|----------|--------------|----------|---------|--------------|
|                        | GC/MS        | GC/ECD   | GC/FID   | GC/MS        | GC/ECD   | GC/FID  | GC/ECD       |
| 1. シクロメタン              | 0.5~250      | 2.5~25   | 2.5~1000 | 0.2~200      | 5~50     |         |              |
| 2. 四塩化炭素               | 0.5~250      | 0.01~0.1 | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.05~0.5 |         | 0.0025~0.05  |
| 3. 1,2-ジクロロメタン         | 0.5~250      | 2.5~25   | 2.5~1000 | 0.2~200      | 5~50     |         |              |
| 4. 1,1-ジクロロエチレン        | 0.5~250      | 2.5~25   | 2.5~1000 | 0.2~200      | 5~50     |         |              |
| 5. cis-1,2-ジクロロエチレン    | 0.5~250      | 10~100   | 2.5~1000 | 0.2~200      | 25~250   |         |              |
| 6. 1,1,1-トリクロロエタン      | 0.5~250      | 0.04~0.4 | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.2~2    |         | 0.004~0.06   |
| 7. 1,1,2-トリクロロエタン      | 0.5~250      | 0.4~4    | 2.5~1000 | 0.2~200      | 2~20     |         | 0.016~0.32   |
| 8. トリクロロエチレン           | 0.5~250      | 0.04~0.4 | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.5~5    |         | 0.016~0.32   |
| 9. テトラクロロエチレン          | 0.5~250      | 0.02~0.2 | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.4~4    |         | 0.004~0.08   |
| 10. cis-1,3-ジクロロプロパン   | 0.5~250      | 0.1~1    | 2.5~1000 | 0.2~200      | 1~10     |         |              |
| 11. trans-1,3-ジクロロプロパン | 0.5~250      | 0.2~2    | 2.5~1000 | 0.2~200      | 1~10     |         |              |
| 12. ベンゼン               | 0.5~250      |          | 2.5~1000 | 0.2~200      |          | 10~2000 |              |
| -----                  |              |          |          |              |          |         |              |
| 13. trans-1,2-ジクロロエチレン | 0.5~250      | 4~40     | 2.5~1000 | 0.2~200      | 10~100   |         |              |
| 14. 1,2-ジクロロプロパン       | 0.5~250      | 1~10     | 2.5~1000 | 0.2~200      | 5~50     |         |              |
| 15. p-ジクロロベンゼン         | 0.5~250      | 2~20     | 2.5~1000 | 0.2~200      | 5~50     |         |              |
| 16. o-キシレン             | 0.5~100      |          | 2.5~1000 | 0.2~200      |          | 10~2000 |              |
| 17. m-キシレン             | 0.5~100      |          | 2.5~1000 | 0.2~200      |          | 10~2000 |              |
| 18. p-キシレン             | 0.5~100      |          | 2.5~1000 | 0.2~200      |          | 10~2000 |              |
| 19. トルエン               | 0.5~100      |          | 2.5~1000 | 0.2~200      |          | 10~2000 |              |
| -----                  |              |          |          |              |          |         |              |
| 20. クロロホルム             | 0.5~250      | 0.1~1    | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.5~5    |         | 0.01~0.2     |
| 21. ブロモジクロロメタン         | 0.5~250      | 0.02~0.2 | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.5~5    |         | 0.0024~0.048 |
| 22. ジブromジクロロメタン       | 0.5~250      | 0.02~0.2 | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.5~5    |         | 0.004~0.06   |
| 23. プロモホルム             | 0.5~250      | 0.1~1    | 2.5~1000 | 0.2~200      | 0.5~5    |         | 0.02~0.4     |

揮発性有機化合物:日本の各試料水の基準項目はNa1~Na2、但し、水道水ではNa20~Na23も基準項目。

監視(要監視)項目はNa3~Na9であるが、環境水ではNa20も要監視項目である。

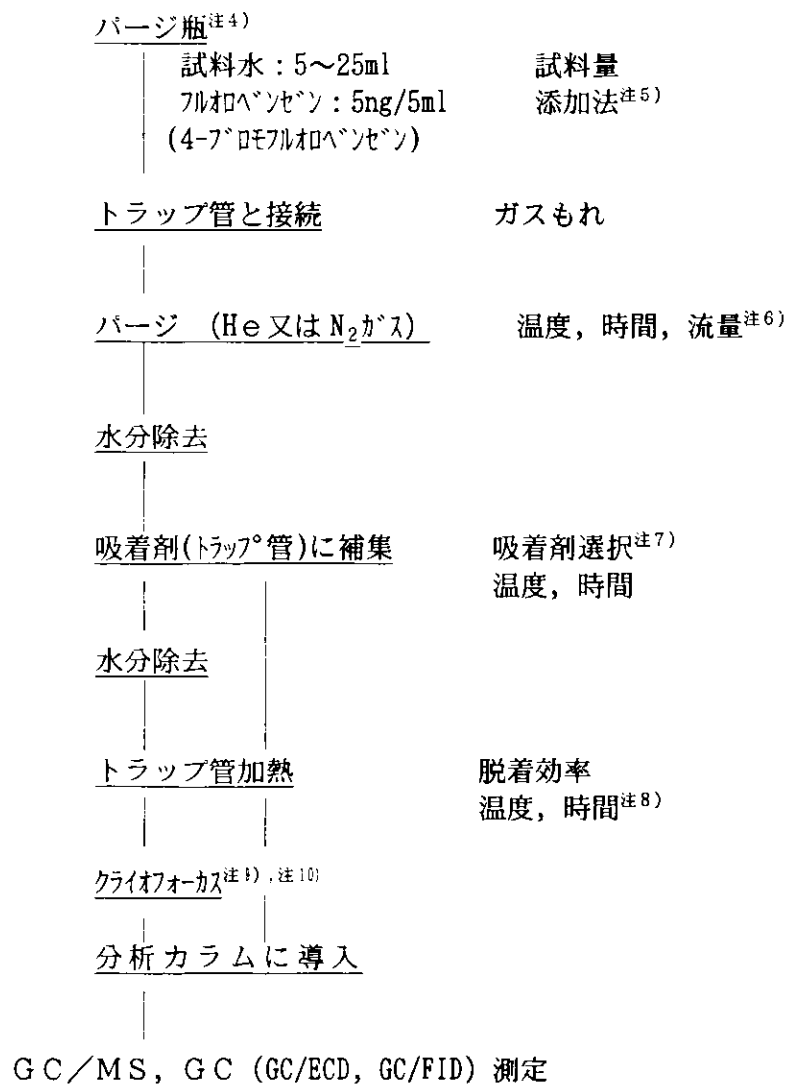
EPA Method 502 に記載された60種類の揮発性有機化合物:P&T-Gc法、HS-GC法で定量可能。

出典:日本工業規格 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS k 0125(1995)他

### 1.1 P&T-GC/MS 法、P&T-GC 法による多成分同時分析法及び個別分析

P&T 法は揮発性有機化合物の多成分同時分析法である EPA Method 500 シリーズ(飲料水)、600 シリーズ(排水)<sup>注1)</sup> をベースにした高感度分析法(ppt~ppb レベル)である。

本分析方法<sup>注2), 注3)</sup> は試料水中に不活性ガスを通気することで揮発性有機化合物を気相に追い出し、補集管(トラップ管)に捕集する。次に補集管を加熱して揮発性有機化合物を脱着し、揮発性有機化合物を冷却凝集装置で再度冷却凝縮(クライオフォーカス)させた後、GC/MS に導入して表 6.2 の選択イオン検出法(SIM)またはマスクロマトグラフ法(MC)で測定し、あるいは GC/ECD または GC/FID に導入して測定し、揮発性有機化合物の濃度を求める方法である。パックドカラム及びワイドボアキャピラリーカラムでは冷却凝集装置は不必要であるが、ナローキャピラリーカラムではクライオフォーカスでサンプル体積を小さくしてから、即ち GC 導入バンド幅を小さくした後、ナローキャピラリーカラムに注入している。これで感度上昇及び分離低下防止を行っている。



注：

1) 参考にした EPA Method 500 シリーズ、600 シリーズは以下の通り。

| EPA Method             | カラム            | 検出器                 | 対象物質数 |
|------------------------|----------------|---------------------|-------|
| Method 502.1 Revision2 | パケットカラム        | GC/EICD, GC/MS      | 40    |
| Method 502.2 Revision2 | ワイドボアキャピラリーカラム | GC/EICD, GC/PID     | 60    |
| Method 503.1           | パケット・キャピラリーカラム | GC/PID, GC/MS       | 28    |
| Method 524.1 Revision3 | パケットカラム        | GC/MS               | 48    |
| Method 524.2 Revision3 | キャピラリーカラム      | GC/MS               | 60    |
| Method 601             | パケットカラム        | GC/EICD, マイクロロマトリック | 29    |
| Method 602             | パケットカラム        | GC/PID              | 7     |
| Method 624             | パケットカラム        | GC/MS               | 31    |

- 2) この分析法はトリハロメタン、クロロピクリン、塩化シアンに適用できる。トリハロメタン測定ではアスコルビン酸で試料水の残留塩素を除去し、塩酸(1+1)で pH 値約 2 以下とする。なお、トリハロメタンの中間体・前駆体の中には捕集管に捕集後、加熱・脱着のさい、水分と加熱によりトリハロメタン等になる物質もある。その為、トリハロメタン測定値が真値より大きくなる可能性がある。
- 3) この P&T 法には大きな問題点が二点ある。一点はバージと共に水分も揮散すること、二点は高濃度のサンプルを測定するとラインを汚染することである。  
前者の問題点に対して、一つはバージ部とトラップ部の中間に水分除去部を設置する。水分除去は循環冷却水または電子冷却装置により冷却した管を通過させる方法と、脱水剤を入れた管を通過させる方法がある。二つはバージ終了後、トラップ管に乾燥したヘリウムまたは窒素を通気する。但し、乾燥したガスの通気時間を必要以上長くすると、揮発性有機化合物は損失するので、あらかじめガスの通気量を把握しておく。  
後者の問題点に対してはトラップ管の加熱脱着後のエージング条件を検討、またベーキングを行う工夫、最悪の場合にはラインを全部交換することが必要である。
- 4) バージ瓶において、フリットガラスを使用する場合には、穴の大きさが均一であるものを用いる。一つでも大きな穴があると、気泡が大きくなり回収率の低下を生じる。
- 5) 内部標準溶液として、フルオロベンゼン、4-ブromoフルオロベンゼンがある。しかし、4-ブromoフルオロベンゼンは保持時間が大きいので、保持時間の小さいクロロホルム等には不向きである。  
内部標準溶液のメタノールの添加量は 4μl を越えると、GC/MS 装置の操作に支障をきたす機種もあるので、装置固有のメタノール最大添加容量を把握しておく。絶対検量線法で定量を行う場合には、検量線作成の為に添加する標準液量と同量のメタノールを加える。
- 6) バージ部はバージガス流量が毎分 20~60ml の範囲で一定に調整でき、これをバージ容器に供給できる流量調節器及びバージ瓶を 0~30℃の範囲(または室温)で一定に保持できる試料保温部を備えたもの。  
なお、バージ瓶の温度を 0~30℃にする理由はバージガスのラインでの水の凝縮を防ぐためである。
- 7) 最適条件は吸着剤の種類、使用量等により異なるので、あらかじめ揮発性有機化合物が定量的に吸着・脱着されることを確認し、使用前に十分にエージングを行うこと。  
活性炭・シリカゲルを使用のトラップ管は常温で気体である有機化合物及び水分の補足率が高い。特に活性炭は沸点の低い揮発性有機化合物(クロロホルムより GC 保持時間の短い物質)を補足するのに有効である。その為、活性炭・シリカゲルを使用のトラップ管はドライバージ時間を長くし、水分除去を行う必要がある。水分除去が不十分であると、MS をストップさせる可能性が非常に高い。新しい EPA Method は活性炭を使用しない傾向がある。  
一方 Tenax G を使用のトラップ管は水分の補足率が低い、沸点の低い揮発性有機化合物(クロロホルムより GC 保持時間の短い物質)の補足率も低い。Tenax G の容量は小さく、バージ時間を長くすると、Tenax G の容量を破過し、定量性に欠ける欠点がある。
- 8) トラップ部またはトラップ管を 1 分間以内に 250℃程度まで加熱できるもの。
- 9) クライフォーカス部は分析カラムの先端部分 0.5~1.0m または脱着部と分析カラムの間の連結管 10~30cm を -30℃以下まで冷却でき、再脱着時に 1 分間以内に 250℃程度まで加熱でき、一定温度保持できるもの。
- 10) クライフォーカス部を採用している場合は、カラム初期温度を必要以上に短くしても、多くの揮発性有機化合物のピーク形状は悪くならないが、クロロホルムより保持時間の短い揮発性有機化合物の形状は悪くなる。

## 1.2 HS-GC/MS 法、HS-GC 法による多成分同時分析法及び個別分析

本分析方法注 1) はバイアル瓶に試料水及び塩化ナトリウムを空間が残るようにとり、密閉した後、一定温度で気液平衡状態とした後、その気相の一定量をキャピラリーカラム GC-MS に導入して表 6.2 の選択イオン検出法(SIM)またはマスクロマトグラフ法(MC)で測定し、あるいはキャピラリーカラム GC/ECD または GC/FID に導入して測定し、揮発性有機化合物の濃度を求める方法である。

試料水 バイアル瓶 10~100ml 注2)

内部標準液

絶対検量線 (メタノールを添加) 注3)

塩析 塩化ナトリウム(30%添加)注4)

振盪

静置注5)

気相注6)

GC/MS, GC (GC/ECD注7), GC/FID) 測定注8)

注:

- 1) トリハロメタンを測定する試料水ではアスコルビン酸で残留塩素を除去し、塩酸(1+11)でpH値約2以下とする。pH値が中性~塩基性領域であると、ハロアセトアルデヒド等の消毒副生成物はトリハロメタン等になり、正の誤差になる。
- 2) 試料水(5~100ml)に対して、10~30%空間が残るバイアル瓶、即ち試料量とバイアル瓶の容量比は0.70~0.85になるように試料水を入れ、その上部の口に四ふっ化エチレン樹脂フィルム、シリコンゴム栓、アルミニウムキャップをアルミニウムキャップ締め器で固定する。試料水とバイアル瓶の容量比を0.70~0.85にすることは気相中の揮発性有機化合物の気-液平衡率を安定させる為である。
- 3) 試料10mlに対して、内標準溶液を2μlの割合でマイクロシリンジを用いて加える。絶対検量線法で定量を行う場合も、検量線作成の為に添加する標準液量と同量のメタノールを加える。
- 4) HS法は汚濁の著しい試料水では揮発性有機化合物の分配比が変わる。その為、清浄でない試料水(通常、環境水・排水等を指す)に対して塩濃度が30%になるように塩化ナトリウムを加え、分配比を一定にして、絶対検量線法かまたは内部標準法で、あるいは標準添加法で、実試料水中の揮発性有機化合物の定量を行う。  
一方水道水では塩類濃度が1%以下であるので、揮発性有機化合物の分配比は塩類の量に関係なく、ほぼ一定と見なせる。その為、塩化ナトリウム等を加えず絶対検量線法または内部標準法で、実試料水中の揮発性有機化合物を定量している。
- 5) バイアル瓶を振り混ぜた後、20~60℃の範囲で一定温度に保つた恒温槽に入れ、30~120分間放置する。
- 6) HS サンプラー付のキャピラリーカラム GC/MS または GC 法の再現性は非常に良いが、手動注入のキャピラリーカラム GC/MS または GC 法の再現性は非常に悪い。
- 7) ECD 線源を汚すことが非常に少ないので、ルーチンに向けた分析方法である。
- 8) ガスクロマトグラフへの気相注入量が多い為、ナローボアカラムは使用できなかった。しかし、最近では高圧注入方式が汎用的に普及し、これを使用した場合にはナローボアカラムが使用できる。

表 6.2 対象揮発性有機化合物の選択イオン検出法における選択イオンの一例

| No  | 揮発性有機化合物名                                     | 化学式   | 分子量    | 選択イオン(m/z) |     |     |
|-----|---|---|--------|------------|-----|-----|
| 1.  | ジクロロメタン                                       | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                               | 84.93  | 84         | 86  | 49  |
| 2.  | テトラクロロメタン(四塩化炭素)                              | CCl <sub>4</sub>  | 153.82 | 117        | 119 | 121 |
| 3.  | 1,2-ジクロロエタン                                   | CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl                          | 98.96  | 62         | 64  | -   |
| 4.  | 1,1-ジクロロエテン<br>(1,1-ジクロロエチレン)                 | CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>                             | 96.94  | 96         | 61  | -   |
| 5.  | cis-1,2-ジクロロエテン<br>(cis-1,2-ジクロロエチレン)         | cis-CHCl=CHCl   | 96.94  | 96         | 61  | 98  |
| 6.  | 1,1,1-トリクロロエタン                                | CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>                              | 133.40 | 97         | 99  | 61  |
| 7.  | 1,1,2-トリクロロエタン                                | CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl                          | 133.40 | 97         | 83  | 99  |
| 8.  | トリクロロエテン(トリクロロエチレン)                           | CHCl=CCl <sub>2</sub>   | 131.39 | 130        | 132 | 95  |
| 9.  | テトラクロロエテン(テトラクロロエチレン)                         | CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>                            | 165.83 | 166        | 164 | 129 |
| 10. | cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン<br>(cis-1,3-ジクロロプロペン)     | ClCH <sub>2</sub> CH=CHCl                                     | 110.97 | 75         | 110 | 49  |
| 11. | trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン<br>(trans-1,3-ジクロロプロペン) | ClCH <sub>2</sub> CH=CHCl                                     | 110.97 | 75         | 110 | 49  |
| 12. | ベンゼン  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                 | 78.11  | 78         | 77  | 52  |
| 13. | trans-1,2-ジクロロエチレン                            | CHCl=CHCl   | 96.94  | 96         | 61  | 98  |
| 14. | 1,2-ジクロロプロパン                                  | CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl                        | 112.99 | 63         | 76  | 62  |
| 15. | p-ジクロロベンゼン                                    | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>                 | 147.00 | 146        | 148 | 111 |
| 16. | 1,2-ジメチルベンゼン(o-キシレン)                          | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 106.17 | 106        | 91  | 105 |
| 17. | 1,3-ジメチルベンゼン(m-キシレン)                          | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 106.17 | 106        | 91  | 105 |
| 18. | 1,4-ジメチルベンゼン(p-キシレン)                          | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 106.17 | 106        | 91  | 105 |
| 19. | メチルベンゼン(トルエン)                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                 | 92.14  | 92         | 91  | -   |
| 20. | トリクロロメタン(クロロホルム)                              | CHCl <sub>3</sub>   | 119.38 | 83         | 85  | 47  |
| 21. | ブromoジクロロメタン                                  | CHBrCl <sub>2</sub>   | 163.82 | 83         | 85  | 47  |
| 22. | ジブromoクロロメタン                                  | CHBr <sub>2</sub> Cl  | 208.28 | 129        | 127 | 131 |
| 23. | トリブromoメタン(ブromoホルム)                          | CHBr <sub>3</sub>   | 252.73 | 173        | 171 | 175 |
|     | フルオロベンゼン                                      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F                               | 96.10  | 96         | 70  | -   |
|     | 4-ブromoフルオロベンゼン                               | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF                             | 175.00 | 174        | 176 | 95  |

選択イオンの選択基準は、強度の大きいもの、実試液中で妨害のあるものは避ける。

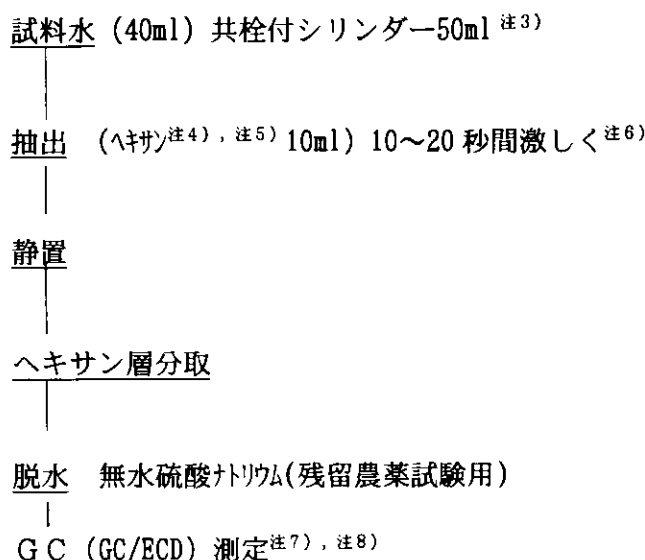
出典：日本工業規格 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS K 0125(1995)他

### 1.3 LLE-GC 法による多成分同時分析法及び個別分析

本分析方法は揮発性有機化合物が高濃度で、P&T 装置を汚染してしまう可能性がある試料に対して、特に有効である。しかし、汚濁の著しい試料では ECD 線源を汚す場合もあるので、注意する。

試料水中の揮発性有機化合物をヘキサンで抽出し、ヘキサン層の一定量をキャピラリーカラム GC/ECD<sup>注1)</sup> に導入して測定し、揮発性有機物<sup>注2)</sup> の濃度を求める方法である。

LLE-GC 法は従来からある公定法（ヘキサン抽出、パックドカラム・GC/ECD）のパックドカラムをキャピラリーカラムに変更したにすぎない。



注：

- 1) LLE-GC 法は従来からある公定法(ヘキサン抽出・パックドカラム・GC/ECD)のパックドカラムをキャピラリーカラムに変えたにすぎない。  
ヘキサン抽出-GC/MS 測定でもジプロモクロロメタン、プロモホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等は定量可能である。しかし、ヘキサンの保持時間とほぼ同一である 1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルムの定量は不能である。
- 2) ECD 検出器は有機ハロゲン化合物に対して選択的に高い感度を有し、化合物間の相対的感度差も 100~1000 倍も異なる。その為、標準液を調製しても、不純物のピークが大きくなる場合もある。その一例として、*trans*-1,2-ジクロロエチレンでは不純物のクロロホルム及び四塩化炭素が大きなピークとして認められる。但し、現在市販されている *trans*-1,2-ジクロロエチレン標準溶液ではそのような心配はない。
- 3) 公定法にある共栓シリンダー 50ml は密閉の良いものを使用する。一例として、SPC 摺り合わせのガラス製を推奨する。
- 4) 抽出溶媒として、1974 年頃研究者はエチルエーテル中の有機ハロゲン化合物を水酸化リチウムアルミニウムで還元後、蒸留したエチルエーテルを直ちに使用していた。その後水質試験用ヘキサンが市販されるに至っている。試料水によるが、パックドカラム GC/ECD 測定ではクロロホルムのピークの前側にドロップが生じることがある。それを解消する為、水質試験用 *n*-ペンタン(現在販売中止)を使用した時期がある。
- 5) 日本では汚染されていないヘキサン(水質試験用)が市販されている。ヘキサンは無極性溶媒であるので、選択性が高く、夾雑物を MTBE、エチルエーテルほど抽出しない。
- 6) 振盪時間は 10~20 秒としてある。しかし、揮発性有機化合物が抽出されないことが多くある。但し、精製水に標準液を添加した場合は 10~20 秒の振盪で揮発性有機化合物は抽出される。その理由として、メタノールの介在が考えられる。振盪を 1~4 分にすれば、揮発性有機化合物、消毒副生成物は抽出される。そこで、著者は SPC 摺り合わせの分液漏斗(容量 100ml 以下)を使用し、振盪器で 2 分振盪している。
- 7) 上水試験方法では試料水 40ml にメタノールに溶解した混合標準液を加え、以下実試料水と同様の試験操作を行い、絶対検量線を作成する。一方他の公定法では回収率 100%と見なし、抽出操作を省略し、ヘキサンに溶解した標準溶液を GC/ECD に注入して絶対検量線を作成する。
- 8) ECD 検出器は有機溶剤に対して非常に高感度であるので、テトラクロロエチレンが多量に含有する試料において、GC/ECD でジプロモクロロメタン測定が不能になる場合もある。その場合には P&T-GC/MS、または HS-GC/MS で定量を行う必要がある。

## 1.4 まとめ

### 1.4.1 分析法

揮発性有機化合物測定で、各分析法上の共通する問題点は実験室内及び大気中の揮発性有機化合物、特にクロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等汚染をいかにさけるか、また汚染されていない精製水を調製確保し、並びに汚染されていない溶媒・器具を用いることである。

その為、精製水は随時沸騰させ、非汚染の場所で冷却後使用する。開封した水質分析用の溶媒は後日使用しない。器具は水洗浄、アセトン洗浄後、使用直前乾燥器(約 100°C)に数時間入れたものを使用する。

各分析方法により同一試料水中の揮発性有機化合物を測定しても、汚濁または夾雑物の著しい実試料水では、測定値が異なる場合がある 3)。

### 1.4.2 妨害物質が顕著に存在する時

各分析方法は多量の鉍物油類が共存する場合には揮発性有機化合物の回収率を低下させるが、20mg/L 程度であれば妨害しない。またメタンチオール(メチルメルカプタン)、硫化ジメチル(硫化メチル)、二硫化ジメチル(二硫化メチル)等の硫黄化合物が共存しても妨害しない。また浮遊物(SS)が多量に存在すると、回収率の低下及びバラッキを生じる場合が多くある。

妨害物質等が存在し、定量困難である場合には更に EPA Method 3800 と 5000(クリーンアップ操作)シリーズ、EPA Method 8000(GC 法、GC/MS 法)シリーズを参照することを勧める。

## 1.5 参考文献

- 1) Philip L.W.:Comparing headspace with purge and trap for analysis of volatile priority pollutants, Jour.A.W.W.A., 80(8), 65-72(1988)
- 2) Donna E.G-B. and John M.K.:Using headspace sampling with capillary column GC-MS to analyze trace volatile organics in water and wastewater, Jour.A.W.W.A., 80(10), 52-55(1988)
- 3) 高橋保雄, 中川順一, 細川奈津子, 森田昌敏:各公定法等による水道水中のトリハロメタン測定値の相違. 環境化学. 6(3). 357-362(1996)

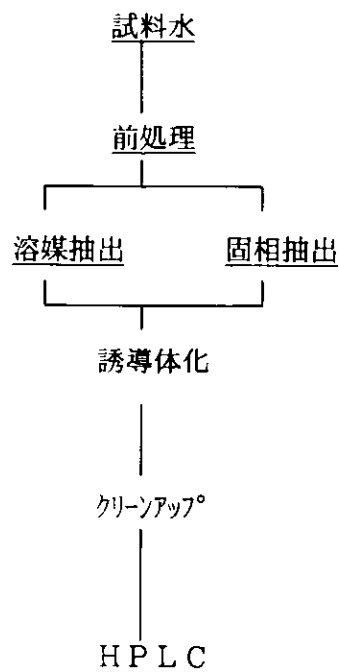
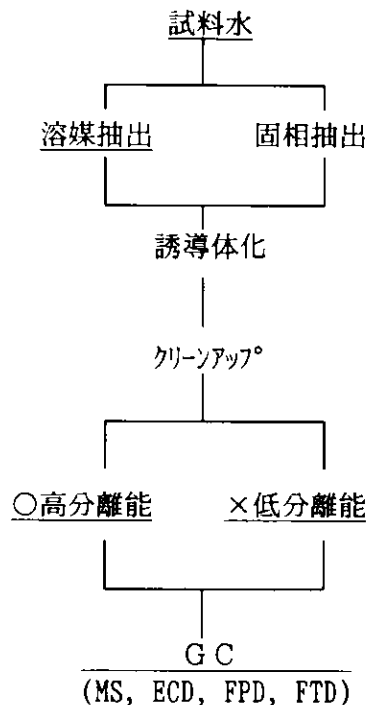
## 2 農薬の分析法の概要

農薬の分析法は試料水中の農薬を溶媒抽出または固相抽出で濃縮し、GC/MS、GC または HPLC<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>で定量する組み合わせである。但し、農薬の中には誘導化を行う農薬もあるし、また夾雑物の多い試料水ではクリーンアップを必要とする。



検出器付ガスクロマトグラフ (GC)

各検出器付高速液体クロマトグラフ (HPLC)

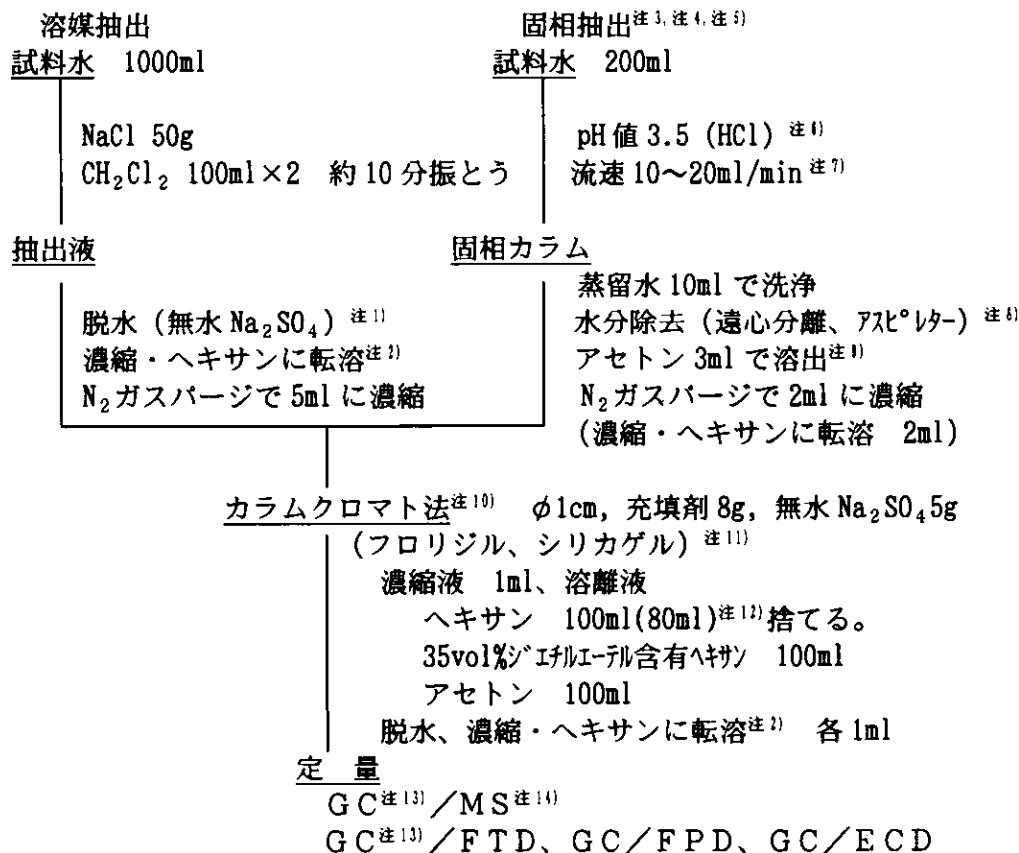


なお、定量範囲または定量下限、並びに繰り返し分析精度は試料水、装置、測定条件、試験室の雰囲気により大きく異なるので、各実験者が試験室で、使用する分析方法及び分析機器で確認する必要がある。

以下の項に各分析方法の概略と主な注意事項を書いたが、詳細は7.関係情報源情報一覧の参考書及び雑誌を参照して貰いたい。

### 2.1 各検出器付 GC による農薬の多成分同時分析法

本分析方法は試料水中の対象農薬を塩化ナトリウム共存下でジクロロメタンで抽出、または固相カラムに吸着しアセトンで溶出する。これを脱水し、濃縮・転溶し、必要に応じてカラクロマトグラフ法でクリーンアップし、キャピラリーカラムガスクロマトグラフー質量分析計(キャピラリーカラム GC/MS)に導入して表 6.3 の選択イオン検出法(SIM)またはマスクロマトグラフ法(MC)で、あるいは選択的に検出するアルカリ熱イオン化検出器(FTD)、炎光光度検出器 [FTD(P)]、電子捕獲検出器(ECD)付のキャピラリーカラムガスクロマトグラフに導入し、各農薬の濃度を求める方法である。検出器別の農薬の定量下限量を表 6.3 に示した。



注:

- 1) 脱水後の抽出液と無水硫酸ナトリウムとの分離は傾斜分離、又は溶媒で十分に洗浄したろ紙又は石英ウールを使用して行う。表6.3にジクロロメタン抽出による農薬類の回収率を示した。
- 2) 濃縮・転溶における減圧濃縮は水浴温度約40℃で、濃縮速度約1滴/秒で行う。同様に、常圧濃縮では水浴温度75℃以上に加熱して行う。但し、夾雑物が多くある場合は、濃縮速度をもっと早くしても良い。
- 3) 固相カラム使用の場合、浮遊物が多く存在する場合には予め濾過し、浮遊物をアセトンで洗い、この洗液を固相カラムの溶出液と合わせる。
- 4) 固相カラムはスチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチル系ゲル)またはオクタデシル(ODS)を化学結合したシリカゲルを200~1000mg詰め、使用前にアセトン5ml、水5mlを順次緩やかに通し、活性化する。ODSシリカゲルカラムは使用后、洗浄し、再び同様に、活性化すれば繰り返し使用できる。
- 5) 固相カラムではあらかじめ添加回収実験を行い、良好な回収率を得てから、試料水の分析を行う。抽出溶媒をジクロロメタンで水道水・水道原水を試料水にした固相抽出の一例として、表6.4<sup>3)</sup>にセガク Plus tC<sub>18</sub>、セガク Plus PS-2による農薬類の回収率及び変動係数を示した。
- 6) 固相カラムにODSシリカゲルを用いる場合には、pH値3.5に調整する必要はない。ポリスチレン系ゲル及びポリメタクリレートを用いる場合には製品により、pH値3.5に調整する有無が異なるので、製品のマニュアルに従う。
- 7) 固相カラムに試料水を通水する速度は通常10~20ml/minであるが、回収率が低い場合及び排水等では、5ml/min以下で行うと改善されることが多くある。
- 8) 試料水を通水後の固相カラムは水分除去を十分に行う。
- 9) 固相抽出の抽出溶媒は今回の対象農薬ではアセトンでも、ジクロロメタンでも良い。公定法では環境庁法(環境水・排水)はアセトン、厚生省法(水道水・水道原水)はジクロロメタンとしている。対象農薬をアセトンまたはジクロロメタン3ml/minで溶出させる。但し、カートリッジの形状等により、抽出溶媒量を多くする必要がある場合もある。
- 10) 地下水・水道水・河川水・排水等はクリーンアップ操作(カラムクロマト法)を省略できることが非常に多い。(但し、GC/ECDはクリーンアップ操作を必要とすることが多い。)
- 11) フロリジル・シリカゲルは粒径、ロット、活性化温度及び時間、保存の仕方により、溶出面分、再現性及び回収率が異なるので、各自が確認する。  
一例として、表6.3にフロリジル及びシリカゲルカラムクロマトで所定の分画における農薬類の回収率を示した。
- 12) イオウはフロリジルカラムクロマト法にかけるとヘキサン分画の初期に溶出する。従って、フロリジルカラムクロマト法を適用すれば、妨害物質イオウを除去できる。
- 13) 試料水中にDEPが存在する時、注入温度100℃以上のスプリット方式のGCで定量すると、DEPは熱分解してDDVP等に変化する。
- 14) GC/MSで定量する時、精度及び再現性を高める為に、内部標準法を用いることがある。内部標準物質として、n-alkylbis(trifluoromethyl)phosphine sulfides、脂肪酸メチルエステル、水素の同位体をラベルした多環芳香族が用いられている。

表 6.3 農薬類の選択イオン、溶媒抽出とカラムカットの回収率及び各検出器の定量下限量

| 農薬名             | 選択イオン<br>(m/z)                                       | 回収率  |       |       | 定量下限量(ng) |       |      |       |
|-----------------|--|------|-------|-------|-----------|-------|------|-------|
|                 |  | メチクロ | カラム 1 | カラム 2 | GC-MS     | ECD   | FPD  | FTD   |
| 1)ジクロロホス(DDVP)  | 109,185 <sup>+</sup> ,79                             | 95%  | 0%    | 75%   | 0.001     | 0.01  | 0.04 | 0.01  |
| 2)フェルカルブ( BPMC) | 121,150,77,91  | 95%  | 100%  | 80%   | 0.003     | 0.5   |      | 0.25  |
| 3)シマジロン(CAT)    | 201 <sup>+</sup> ,186 <sup>+</sup> ,173 <sup>+</sup> | 80%  | 90%   | 100%  | 0.01      | 0.5   |      | 0.02  |
| 4)プロピサミト        | 173 <sup>+</sup> ,145 <sup>+</sup> ,109              | 98%  | 100%  | 100%  | 0.01      | 0.01  |      | 0.02  |
| 5)ダイジロン         | 179,137,152,304                                      | 99%  | 100%  | 95%   | 0.01      | 0.02  | 0.02 | 0.005 |
| 6)クロタニル(TPN)    | 264 <sup>+</sup>                                     | 98%  | 90%   | 100%  | 0.005     | 0.002 |      | 0.02  |
| 7)イプロベソス(IBP)   | 91,204,246   | 96%  | 100%  | 90%   | 0.005     | 0.1   | 0.05 | 0.02  |
| 8)フェニチオン(MEP)   | 125,109,277  | 96%  | 90%   | 100%  | 0.02      | 0.01  | 0.03 | 0.01  |
| 9)ベンチカーブ        | 100,72,125 <sup>+</sup>                              | 98%  | 85%   | 85%   | 0.005     | 0.1   |      | 0.05  |
| 10)イソプロチオン      | 118,162,189,204                                      | 90%  | 85%   | 85%   | 0.02      | 0.02  |      |       |
| 11)イキサチオン       | 105,177,77,313                                       | 96%  | 100%  | 100%  | 0.03      | 0.05  | 0.05 | 0.05  |
| 12)CNP          | 317 <sup>+</sup> ,287 <sup>+</sup> ,236 <sup>+</sup> | 90%  | 100%  | 100%  | 0.05      | 0.01  |      | 0.1   |
| 13)EPN          | 157,169,185  | 80%  | 100%  | 100%  | 0.04      | 0.02  | 0.05 | 0.02  |

注：

- 1)農薬は以下の測定条件の保持時間順である。  
カラム：SPB-5 0.25mm×30m 0.25 $\mu$ m、カラム温度：50 $^{\circ}$ C(2min)~20 $^{\circ}$ C/min~  
200 $^{\circ}$ C(0min)~4 $^{\circ}$ C/min~235 $^{\circ}$ C(0min)~9 $^{\circ}$ C/min~260 $^{\circ}$ C(9min)。
- 2)\*は塩素による同位体の質量数を持っている。
- 3)回収率メチクロとはジクロロメタン抽出で、減圧濃縮した時の回収率である。  
カラム 1、2 はフリジック、シカガがカラムカットの所定の分画を濃縮した時の回収率である。
- 4)定量下限量の空白欄は 10ng でも検出しない。
- 5)アンダーライン —— は基準値の 1/10 を測定することが困難である。
- 6)定量下限量は分析装置、測定条件により異なる。  
ヘキサンに溶解し、溶媒効果を得れば表の定量下限量は必ずクリアする。

出典：日本水道協会 上水試験方法(1993) 他

表 6.4 固相抽出による農薬類の回収率及び変動係数 (CV)

| 農薬名             | セツバック Plus tC18 |       |        |      | セツバック Plus PS-2 |       |        |       |
|-----------------|-----------------|-------|--------|------|-----------------|-------|--------|-------|
|                 | 水道原水            |       | 水道水    |      | 水道原水            |       | 水道水    |       |
|                 | 回収率             | CV    | 回収率    | CV   | 回収率             | CV    | 回収率    | CV    |
| 1)ジクロロホス(DDVP)  | 42.9%           | 12.7% | 52.9%  | 8.1% | 67.7%           | 17.0% | 91.2%  | 8.7%  |
| 2)フェノルカルブ(BPMC) | 80.0%           | 13.4% | 90.9%  | 5.6% | 106.8%          | 5.1%  | 93.7%  | 3.4%  |
| 3)シマジソ(CAT)     | 69.5%           | 16.1% | 84.0%  | 2.5% | 109.9%          | 5.9%  | 105.6% | 5.0%  |
| 4)プロピザミト        | 78.8%           | 11.9% | 92.0%  | 1.2% | 103.7%          | 5.0%  | 91.2%  | 6.8%  |
| 5)ダイアジノン        | 81.9%           | 15.0% | 96.9%  | 0.6% | 96.4%           | 4.8%  | 89.6%  | 5.7%  |
| 6)クロタロニル(TPN)   | 84.0%           | 14.0% | 102.9% | 2.9% | 107.5%          | 5.6%  | 99.9%  | 3.7%  |
| 7)イプロベンホス(IBP)  | 78.7%           | 10.8% | 89.1%  | 2.2% | 102.3%          | 6.1%  | 86.7%  | 5.6%  |
| 8)フェニトチオン(MEP)  | 81.2%           | 12.0% | 96.9%  | 1.9% | 96.4%           | 6.0%  | 87.1%  | 4.1%  |
| 9)ベンチカーブ        | 84.7%           | 10.5% | 100.8% | 1.4% | 110.7%          | 7.8%  | 95.5%  | 2.7%  |
| 10)イソプロチオラン     | 90.4%           | 8.4%  | 105.3% | 0.8% | 121.2%          | 10.5% | 95.3%  | 4.3%  |
| 11)イキサチオン       | 79.6%           | 7.8%  | 93.2%  | 1.9% | 100.0%          | 7.2%  | 91.9%  | 5.8%  |
| 12)CNP          | 63.9%           | 8.3%  | 79.9%  | 4.9% | 73.6%           | 6.8%  | 84.3%  | 6.8%  |
| 13)EPN          | 70.0%           | 11.9% | 86.5%  | 3.6% | 92.3%           | 5.9%  | 80.9%  | 7.1%  |
| 14)チラム          | 85.4%           | 1.6%  | 0.0%   | -    | 83.8%           | 8.2%  | 0.0%   | -     |
| 15)有機銅          | 0.0%            | -     | 0.0%   | -    | 63.0%           | 10.5% | 40.7%  | 15.1% |

注:

1)日本水道協会水質分析検査委員会のデータ 2)溶出溶媒はジクロロメタン 3)セツバック Plus tC18はオクタデシル基 (ODS) を化学結合したシリカゲル  
セツバック Plus PS-2はスチレンジビニル共重合体 (非粒子系ゲル) である。

出典: 環境庁水質保全局水質規制課監修 新しい水質環境基準とその分析方法、環境化学研究会(1993)他

## 2.2 HPLC の一成分毎の分析法

### 2.2.1 チラムの分析法<sup>4)</sup>

本分析方法<sup>注1), 注2)</sup>は試料水中のチラムを塩化ナトリウム存在下でジクロロメタンで抽出し、脱水し、アセトニトリルに転溶する。または試料水を pH 値 3.5 にして、チラムを固相カラムに吸着しアセトニトリルで溶出する。これを脱水し、濃縮した後、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて、紫外吸光検出器の波長 272nm で測定し、チラムの濃度を求める方法である。

## 溶媒抽出

試料水 1000ml

NaCl 50g

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100ml×2 約10分振とう

## 抽出液

脱水（無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）

濃縮・アセトニトリルに転溶<sup>注3)</sup>

N<sub>2</sub> ガスパージで 1ml に濃縮

## 固相抽出<sup>注4), 注5)</sup>

試料水 500ml<sup>注6)</sup>

pH 値 3.5 (HCl)<sup>注7)</sup>

流速 10~20ml/min<sup>注6)</sup>

## 固相カラム

蒸留水 10ml で洗浄

水分除去（遠心分離、アスピレーター）

アセトニトリル 3ml で溶出

N<sub>2</sub> ガスパージで 1ml に濃縮

## 定 量

HPLC カラム：ポリマーゲル<sup>注8)</sup>（φ3~6mm, h15~25cm）

移動相：7:3 トリルと 50mmol/L リン酸緩衝液を 55:45 の割合で混合

カラム槽温度：40~45℃、流速：約 1ml/min、

検出器：紫外吸光検出器 272nm

注：

- 1) 浮遊物質が多く存在すると、チウラムの回収率は低下することが多くある。
- 2) 妨害物質が存在して定量できない時、アルミナカラムクロマトでクリーンアップを行うと、チウラムが定量できる場合もある。
- 3) チウラムはジクロロメタン中で分解しやすいので、抽出後、アセトニトリルに転溶することを推奨する。最近市販されたジクロロメタンでは分解しない。  
(チウラムはアセトニトリル中で分解しない。)
- 4) 固相カラム使用の場合、浮遊物が多く存在する場合には予め濾過し、浮遊物をアセトニトリルで洗い、この洗液を固相カラムの溶出液と合わせる。
- 5) 固相カラムはスチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチレン系ゲル)またはオクタデシル(ODS)を化学結合したシリカゲルを 200~1000mg 詰め、使用前にアセトニトリル 5ml、水 5ml を順次緩やかに通し、活性化する。
- 6) 排水等は固相カラムに 500ml 通水すると、破過することもある。その場合には通水量を 100~200ml にしたり、通水速度を極端に遅くする。
- 7) 固相カラムは ODS シリカゲルまたはポリスチレン系ゲルを使用できる。蒸留水・水道水では pH 調整を必要としないが、河川水では必ず pH 値 3.5 に調整して通水する。
- 8) HPLC の充填剤は昭和電工 RSPAK DE-613(ポリメチル)、横河 Excelpak GCF-R27(ポリメタクリレート)、東ソー TSK-GEL(ビニルポリマー)、Waters ゴルフバック N2800(ポリメタクリレート)。
- 9) 各検出器付 GC による多成分同時分析法の 1)、2)、5)、7)、8)、9) も参照する。

### 2.2.2 有機銅の分析法<sup>5, 6, 7)</sup>

本分析方法<sup>注1, 注2)</sup>は試料水中の有機銅を pH 値 8.0~10.0 にしてジクロロメタンで抽出し、脱水し、メタノール、あるいはアセトニトリルに転溶する。または試料水を pH 値 3.5 にして有機銅を固相カラムに吸着させ、アセトニトリルで溶出する。これを脱水し、濃縮した後、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて、蛍光検出器の波長(励起 380nm、蛍光 520nm)、または紫外吸光検出器の波長 240nm で測定し、有機銅の濃度を求める方法である。

| 溶媒抽出(蛍光法)  | 溶媒抽出(紫外法)  | 固相抽出 <sup>注4)</sup>   |
|--|--|---|
| 試料水 1000ml   | 試料水 1000ml   | 試料水 500ml   |
| 1molHCl 3ml <sup>注3)</sup><br>1%CuSO <sub>4</sub> 0.5ml<br>NaCl 50g<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 100ml×2 | pH値2.0以下(HCl) <sup>注3)</sup><br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 100ml×2                      | pH値 3.5(HCl)<br>流速 10~15ml/min  |
| 水層   | 水層   | 固相カラム   |
| NaOHで中性<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 100ml×2   | NaOHで中性<br>酢酸ナトリウム溶液 20ml(pH8)<br>NaCl 50g<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 100ml×2        | 蒸留水 10ml で洗浄<br>水分除去 (遠心分離、<br>又はアセトニトリルで 15min)<br>アセトニトリル 3ml で溶出<br>N <sub>2</sub> ガススージで 1ml 濃縮 |
| 抽出液  | 抽出液  |   |
| 脱水 (無水 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )<br>濃縮・メタノールに転溶<br>N <sub>2</sub> ガススージで 1ml                           | 脱水 (無水 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )<br>濃縮・アセトニトリルに転溶<br>濃縮 N <sub>2</sub> ガススージで 1ml 濃縮 |   |

### 定 量

HPLC カラム：ODS (φ3~5mm, h15~25cm) 担体はシリカゲル、高純度シリカ<sup>注5)</sup>  
 移動相：蛍光法→硝酸アルミニウム九水和物 10g をメタノール 1000ml に溶かす。  
 紫外法及び固相抽出→アセトニトリルと EDTA-りん酸緩衝液(pH 値 3.5)  
 を 2:3 の割合で混合。

カラム槽温度：40~45℃ 流速：約 1ml/min  
 検出器：蛍光検出器(励起 380nm、蛍光 520nm)、紫外吸光検出器 240nm

注：

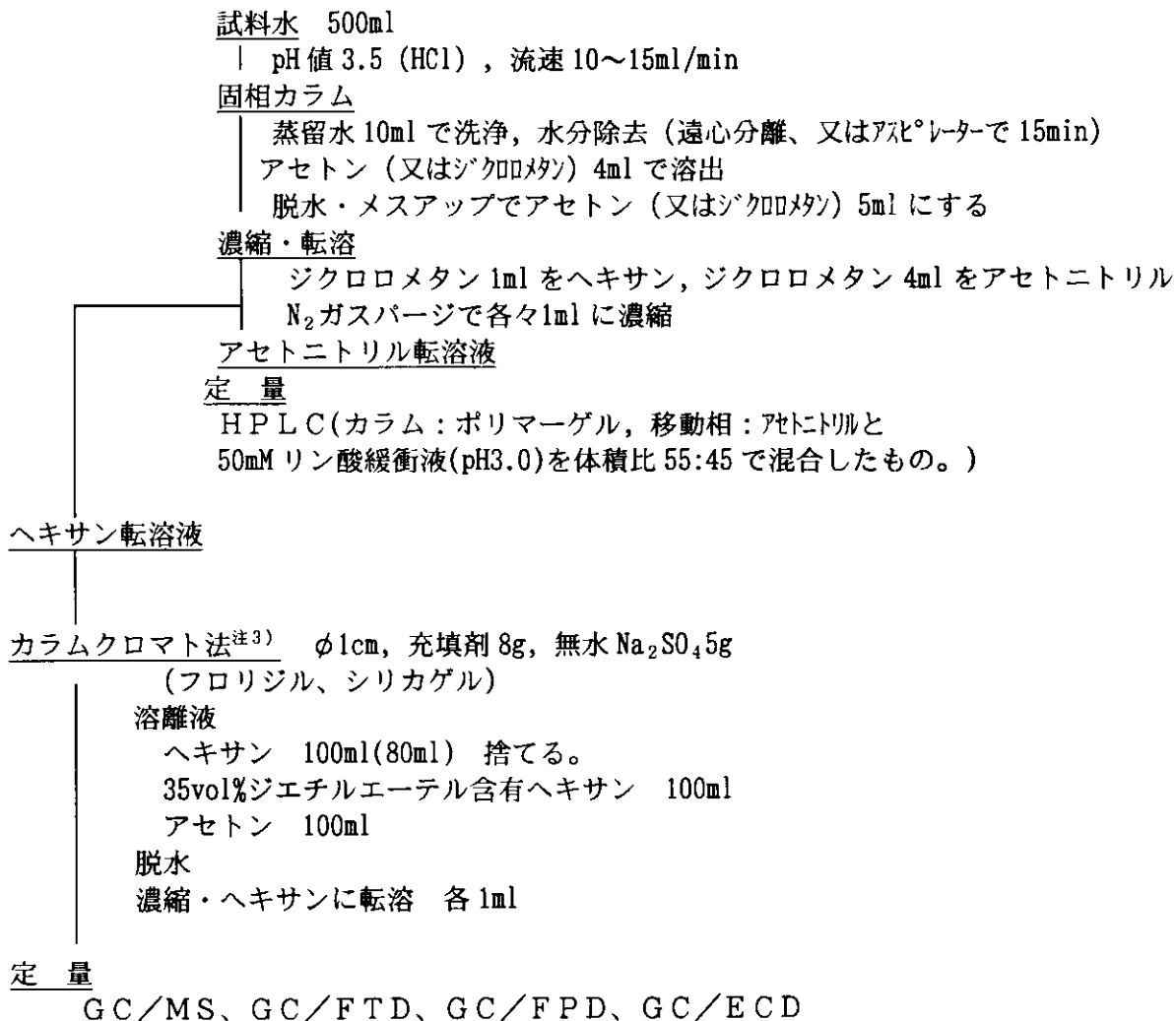
- 1) この分析方法は有機銅及び8-キノリノール系化合物の全量を定量している。
- 2) 浮遊物質が多く存在すると、有機銅の回収率は低下することが多くある。
- 3) 溶媒抽出法の前処理で、pH 値 2 以上の抽出ではジクロロメタン層に有機銅が移行し、回収率が低下する。
- 4) ODS シリカゲルの固相カラムは使用不可である。有機銅はポリスチレン系ゲルの固相カラムのみ使用可で、試料水を pH 値 3.5 に調整して通水することが望ましい。
- 5) 充填剤の担体(シリカゲル)中の不純物の金属と有機銅が錯体を作り、測定を妨害する。その為、有機銅専用カラムが市販されている。同様に、カラム管及びカラムフィルターの材質や製法等も影響を受けることがあるので注意する。
- 6) 各検出器付 GC による多成分同時分析法の 1)、2)、5)、7)、8)、9) も参照する。
- 7) チウラムの分析法の 4)、5)、6) も参照する。

## 2.3 固相抽出法による一括多成分濃縮法の農業分析法

本分析方法<sup>注1)、注2)</sup>は試料水を pH 値 3.5 にして、試料中の農薬を固相カラムに吸着しアセトン(またはジクロロメタン)で溶出する。これを脱水し、濃縮する。

一つは、この濃縮液の 1/5 をヘキサンに転溶する。この転溶液を必要に応じてカラムクロマトグラフ法でクリーンアップし、キャピラリーカラムガスクロマトグラフ質量分析計を用いて選択イオン検出法(SIM)または同等の性能を有する方法で測定、又は選択的に検出するアルカリ熱イオン化検出器(FTD)、炎光光度検出器 [FPD(P)] 及び電子捕獲検出器(ECD)付のキャピラリーカラムガスクロマトグラフ法で測定し、各農薬の濃度を求める。

二つは、濃縮液の 4/5 をアセトニトリルに転溶する。この転溶液を高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて、紫外吸光検出器の波長 272nm と波長 240nm で測定し、チウラム及び有機銅の濃度を求める。



注:

- 1) 浮遊物が多く存在する場合には予め濾過し、浮遊物をアセトン (またはジクロロメタン) で洗い、この洗液を固相カラムの溶出液と合わせる。
- 2) 固相カラムはスチレンジビニルベンゼン共重合体 (ポリシリカゲル) またはポリメタクリレート を 200~1000mg 詰め、使用前にアセトン 5ml、水 5ml (またはジクロロメタン 5ml、メタノール 5ml、水 5ml) を順次緩やかに通し、活性化する。
- 3) 地下水・水道水・河川水・排水等はこの分析法のクリーンアップ操作 (加減法) を省略できることが非常に多い。但し、GC/ECD ではクリーンアップ操作を必要とすることが多い。
- 4) 各検出器付 GC による農薬の多成分同時分析法、チウラムの分析法及び有機銅の分析法の固相抽出法の注意事項を参照する。

## 2.4 まとめ

### 2.4.1 農業の分析法

各検出器付 GC による多成分同時分析法の溶媒抽出法は成熟した分析法であるので、今後大きな改善はない。しかし、改善するとすれば、三点ある。一点はジクロロメタンは環境基準項目にあるので、抽出溶媒の変更が必要である。二点は今後 GC 注入において、高圧注入方式(通称、EPC)が使用され、サンプルサイズの縮小がある。三点は GC の昇圧装置(通称、EPC)の発達により、CNP・EPN 等の感度上昇及び測定時間の短縮がある。

チウラム及び有機銅の分析法は未成熟なので、今後大幅に改善されると予測される。その大きな要因は二点ある。一点は浮遊物質が多く存在すると、回収率が低下することがある。二点は HPLC では確認がとれないので、誘導体化して GC に注入して確認をとる必要性がある。高感度の LC-MS が発達すれば問題は解消する。固相抽出法は溶媒抽出法に比較して、実験操作が容易で溶媒使用量も少ないが、未成熟な分析法であるので、今後大幅に改善されると予測される。その要因の一点は固相カラムに使用される充填剤にある。初期には、非常に選択性に富んだ ODS シリカゲル(通称、C<sub>18</sub>)が使用され、最近では C<sub>18</sub>より選択性の富んでいないポリスチレン系ゲルが使用され、今後選択性の富んでいない高性能の充填剤(カーボン系)が開発され、使用されてくると予測される。要因の二点は浮遊物が多く(濁度約 20 度以上)存在する場合、濾過する必要性が生じる。加圧方式で濾過すれば、ある程度の浮遊物を無視して濾過できる。要因の三点は充填剤の吸着速度が改良され、充填剤量の軽減及び通水速度の高速化が予測される。最近では充填剤を詰めたタイプから濾紙のタイプ<sup>8)</sup>が市販され、通水速度・目詰まりが改善されている。要因の四点は脱水問題並びに GC 注入における EPC 使用による改善である。要因の五点は充填剤からのコンタミ及び充填剤のバラッキの改善である。しかし、固相抽出法の大きなメリットは自動化できることである。現在、非熟練者でも自動化装置で分析を行えば、良好な再現性が確保できる。

### 2.4.2 妨害物質が顕著に存在する時

浮遊物が多くある場合は直接ろ過でなく、遠心分離後、ろ過すると時間短縮される。

また、試料水中の洗剤及び油(脂肪酸エステル)は定量分析を困難にする場合がある。油由来の問題はゲルパーミエシオンクロマトグラフ法を用いれば、解消する場合が多い。しかし、洗剤量が多く(10 $\mu$ g/ml 以上)なると、問題を解消できない場合もある。

## 2.5 参考文献

- 1) Corcia A.D. and Marchett M.:Method development for monitoring pesticides in environmental waters;liquid-solid extraction followed by liquid chromatography. Environ.Sci.Technol., 26, 66-74(1992)



- 2) 池田憲広、伊藤重美、佐々木美智子(1992)：ホリスチンニカートリッジ濃縮法と高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による水道水及び河川水中の農薬の定量。環境化学，2(3)，581-590(1992)
- 3) 日本水環境学会関西支部：水道水質基準改正と今後の展望，61-78(1992)
- 4) 環境庁保健調査室：ビス(ジメチルオカルガモイル)スルフェド及びビス(ジメチルオカルガモイル)ジスルフェド。昭和59年化学物質分析法開発調査報告書，1467-1471(1985)
- 5) 家合浩明、尾崎邦雄：ゴルフ場で使用される農薬の分析方法の検討。新潟県衛生公害年報，6，121-125(1990)
- 6) 小川広、桂英二、兼俊昭夫、金島弘恭：高速液体クロマトグラフィーによるオキシ銅の定量。衛生化学，37，246-250(1991)
- 7) Kobayashi H., Matano O. and Goto S.: Determination of oxine-copper in orange by gas chromatography. J.Chromatogr., 474, 381-387(1989)
- 8) 伊藤伸一、上村仁、節田節子：固相マイクロ抽出(SPME)/GC-MS法を用いた農薬の分析。水道協会雑誌，65(12)，10-17(1998)

### 3. 導入目的

日本では水道水の水質基準改訂(1992年)に連動して、水道水の水質基準項目・監視項目が環境水(1992年)、地下浸透水(1993年)、排水(1993年)の基準項目・要監視項目に追加された。表 6.5 には揮発性有機化合物、表 6.6 には農薬における水道水、環境水、地下浸透水、排水の基準項目・監視項目(要監視項目)を◎で示した。但し、1,3-ジクロロプロパンは農薬であるが、分析方法が揮発性有機化合物と同一であるので、揮発性有機化合物の表 6.5 に入れた。

途上国でも日本と同様に生活衛生確保・環境保全の為に、各種の水に対して、揮発性有機化合物の項目設定及び基準値を設定する必要性が生じてくると予想される。しかし、設定項目及び基準値が日本と同一である必要性はない。

そこで、表 6.5 には今回揮発性有機化合物の分析方法のベースになった EPA Method 502 の揮発性有機化合物も記載した。また表 6.6 には GC/MS 法、GC 法で定量でき、かつ東南アジア・中国で使用されている農薬も極力記載し、その農薬の分析方法(抽出方法、検出器)もコメントした。

### 4. 導入方法

導入にあたり組織・運営、即ち分析機器・図書室の整備、及び人材の育成・確保が必要である。

中国では分析機器の絶対数が不足しているのに、分析機器を個人個人が嚴重に管理し、共有する概念が希薄である。その理由として、情報が有料(高価な売買の対象物)であること、また故障した場合の修理費が殆ど計上されていないことが大きな要因と考えられる。そして、多くの分析機器は朝昼夜連続稼働であるのに、停電しない電力供給または停電した場合には自家発電に自

動的に切り換えが行われるシステムができていない。

情報と絡むが図書室の蔵書・情報検索を充実し、また蔵書複写、情報検索を無料にする大胆さも必要である。

優秀な研究者とそれに次ぐ研究者との格差が非常に大きいので、それに次ぐ研究者のレベル向上が必要である。

表 6.5 各対象外の基準項目、監視（要監視）項目及びその他の揮発性有機化合物の一覧表

| No. | 揮発性有機化合物              | 水道水 |    | 環境水 |     | 地下浸透水 | 排水 |
|-----|-----------------------|-----|----|-----|-----|-------|----|
|     |                       | 基準  | 監視 | 基準  | 要監視 | 基準    | 基準 |
| 1.  | シクロヘキサン               |     |    |     |     |       |    |
| 2.  | クロロベンゼン               |     |    |     |     |       |    |
| 3.  | 塩化ビニル                 |     |    |     |     |       |    |
| 4.  | アセトン                  |     |    |     |     |       |    |
| 5.  | クロロホルム                |     |    |     |     |       |    |
| 6.  | トリクロロエタン              |     |    |     |     |       |    |
| 7.  | 1,1-ジクロロエタン           | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 8.  | シクロヘキサン               | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 9.  | trans-1,2-ジクロロエタン     |     | ◎  |     | ◎   |       |    |
| 10. | 1,1-ジクロロエタン           |     |    |     |     |       |    |
| 11. | 2,2-ジクロロプロパン          |     |    |     |     |       |    |
| 12. | cis-1,2-ジクロロエタン       | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 13. | クロロホルム                | ◎   |    |     | ◎   |       |    |
| 14. | アセトン                  |     |    |     |     |       |    |
| 15. | 1,1,1-トリクロロエタン        | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 16. | 1,1-ジクロロプロパン          |     |    |     |     |       |    |
| 17. | 四塩化炭素                 | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 18. | 1,2-ジクロロエタン           | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 19. | ベンゼン                  | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 20. | トリクロロエタン              | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 21. | 1,2-ジクロロプロパン          |     | ◎  |     | ◎   |       |    |
| 22. | アセトン                  | ◎   |    |     |     |       |    |
| 23. | ジブチルエタン               |     |    |     |     |       |    |
| 24. | cis-1,3-ジクロロプロパン      | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 25. | トルエン                  |     | ◎  |     | ◎   |       |    |
| 26. | trans-1,3-ジクロロプロパン    | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 27. | 1,1,2-トリクロロエタン        | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 28. | 1,3-ジクロロプロパン          |     |    |     |     |       |    |
| 29. | テトラクロロエタン             | ◎   |    | ◎   |     | ◎     | ◎  |
| 30. | ジブチルエタン               | ◎   |    |     |     |       |    |
| 31. | 1,2-ジブチルエタン           |     |    |     |     |       |    |
| 32. | クロロベンゼン               |     |    |     |     |       |    |
| 33. | 1,1,1,2-テトラクロロエタン     |     |    |     |     |       |    |
| 34. | イソブチルエタン              |     |    |     |     |       |    |
| 35. | m-キシレン                |     | ◎  |     | ◎   |       |    |
| 36. | p-キシレン                |     | ◎  |     | ◎   |       |    |
| 37. | o-キシレン                |     | ◎  |     | ◎   |       |    |
| 38. | スチレン                  |     |    |     |     |       |    |
| 39. | イソブチルエタン              |     |    |     |     |       |    |
| 40. | プロモホルム                | ◎   |    |     |     |       |    |
| 41. | 1,1,2,2-テトラクロロエタン     |     |    |     |     |       |    |
| 42. | 1,2,3-トリクロロプロパン       |     |    |     |     |       |    |
| 43. | n-ブチルエタン              |     |    |     |     |       |    |
| 44. | アセトン                  |     |    |     |     |       |    |
| 45. | 1,3,5-トリメチルベンゼン       |     |    |     |     |       |    |
| 46. | o-クロロトルエン             |     |    |     |     |       |    |
| 47. | p-クロロトルエン             |     |    |     |     |       |    |
| 48. | tert-ブチルエタン           |     |    |     |     |       |    |
| 49. | 1,2,4-トリメチルベンゼン       |     |    |     |     |       |    |
| 50. | sec-ブチルエタン            |     |    |     |     |       |    |
| 51. | p-イソブチルエタン            |     |    |     |     |       |    |
| 52. | m-シクロヘキサン             |     |    |     |     |       |    |
| 53. | p-シクロヘキサン             |     | ◎  |     | ◎   |       |    |
| 54. | n-ブチルエタン              |     |    |     |     |       |    |
| 55. | o-シクロヘキサン             |     |    |     |     |       |    |
| 56. | 1,2-ジブチルエタン-3-クロロプロパン |     |    |     |     |       |    |
| 57. | 1,2,4-トリクロロベンゼン       |     |    |     |     |       |    |
| 58. | ヘキサクロロブタジエン           |     |    |     |     |       |    |
| 59. | ナフタレン                 |     |    |     |     |       |    |
| 60. | 1,2,3-トリクロロベンゼン       |     |    |     |     |       |    |

揮発性有機化合物：EPA Method 502に記載の60種類で、通常使用されるtert-ブチルエタンの保持時間順。

出典：EPA Method 602に記載された揮発性有機化合物他

表 6.6 各対象水の基準項目、監視（要監視）項目及びその他の農業一覧表

| No. 農業                                 | 水道水 |    | 環境水 |     | 排水 | No. 農業                        | 水道水 |    | 環境水 |     | 排水 |
|--|-----|----|-----|-----|----|-------------------------------|-----|----|-----|-----|----|
|  | 基準  | 監視 | 基準  | 要監視 | 基準 |                               | 基準  | 監視 | 基準  | 要監視 | 基準 |
| [GC/MS法又はGC法測定の基準、(要)監視項目]             |     |    |     |     |    | 35) エントリン                     |     |    |     |     |    |
| 1) シクロホス(DDVP)                         |     | ◎  |     | ◎   |    | 36) クロルピリ                     |     |    |     |     |    |
| 2) フェルカルブ(BPMC)                        |     | ◎  |     | ◎   |    | 37) ティメトリン                    |     |    |     |     |    |
| 3) シメジン(CAT)                           | ◎   |    | ◎   |     | ◎  | 38) ヘブタクロル                    |     |    |     |     |    |
| 4) プロピサミト                              |     | ◎  |     | ◎   |    | 39) ヘブタクロルイホキト                |     |    |     |     |    |
| 5) クイアジノン                              |     | ◎  |     | ◎   |    | 40) D D T                     |     |    |     |     |    |
| 6) クロタロニル(TPN)                         |     | ◎  |     | ◎   |    | 41) D D E                     |     |    |     |     |    |
| 7) イプロヘンホス(IPP)                        |     | ◎  |     | ◎   |    | 42) B H C                     |     |    |     |     |    |
| 8) フェトリチオン(MEP)                        |     | ◎  |     | ◎   |    | 43) ベンゾエチン                    |     |    |     |     |    |
| 9) ベンチオカーブ(チオベンカルブ)                    | ◎   |    | ◎   |     | ◎  | [水稲農業]                        |     |    |     |     |    |
| 10) イソプロチオン                            |     | ◎  |     | ◎   |    | 44) モリネト                      |     |    |     |     |    |
| 11) イソキサチオン                            |     | ◎  |     | ◎   |    | 45) シメリン                      |     |    |     |     |    |
| 12) クロルニトロフェン(CNP)                     |     | ◎  |     | ◎   |    | 46) フタクロル                     |     |    |     |     |    |
| 13) E P N                              |     | ◎  |     | ◎   |    | 47) オキサジアゾン                   |     |    |     |     |    |
| [JISに記載のGC/MS法又はGC法測定の農業(除No.1~No.13)] |     |    |     |     |    | 48) クロメキニル(X-52)              |     |    |     |     |    |
| 14) イソフェンホス                            |     |    |     |     |    | 49) メトラクロル                    |     |    |     |     |    |
| 15) クロルピリホス                            |     |    |     |     |    | 50) ベンタゾン                     |     |    |     |     |    |
| 16) トリクロホス(DEP)                        |     |    |     |     |    | 51) ビフェノクス                    |     |    |     |     |    |
| 17) ビリタフェンチオン                          |     |    |     |     |    | 52) プロメトリン                    |     |    |     |     |    |
| 18) イプロンオン                             |     |    |     |     |    | 53) プロモチト                     |     |    |     |     |    |
| 19) エトリンアザール(イクロメザール)                  |     |    |     |     |    | 54) フレチクロル                    |     |    |     |     |    |
| 20) キアタク                               |     |    |     |     |    | 55) メフェセト                     |     |    |     |     |    |
| 21) クロネブ                               |     |    |     |     |    | 56) テニクロル                     |     |    |     |     |    |
| 22) トルクロメチル                            |     |    |     |     |    | [HPLC法で測定]                    |     |    |     |     |    |
| 23) フルトラニル                             |     |    |     |     |    | 57) シラム                       | ◎   |    | ◎   |     | ◎  |
| 24) ヘンシクロ                              |     |    |     |     |    | 58) 有機銅                       |     |    |     | ◎   |    |
| 25) メプロニル                              |     |    |     |     |    | 59) アシラム                      |     |    |     |     |    |
| 26) テルブカルブ(MBPMC)                      |     |    |     |     |    | 60) ベニル                       |     |    |     |     |    |
| 27) プロサミト                              |     |    |     |     |    | 61) チオアネトメチル                  |     |    |     |     |    |
| 28) プロタミホス                             |     |    |     |     |    | 62) M B C                     |     |    |     |     |    |
| 29) ベンズリト                              |     |    |     |     |    | 63) シフェロン                     |     |    |     |     |    |
| 30) ベンフルリン(ヘスジノン)                      |     |    |     |     |    | [誘導体化した後GC/MS法、GC法又はHPLC法で測定] |     |    |     |     |    |
| 31) ベンテイメタリン                           |     |    |     |     |    | 64) トリクロル                     |     |    |     |     |    |
| 32) メチルタムロン                            |     |    |     |     |    | 65) メコプロブ(MCPP)               |     |    |     |     |    |
| 33) フェフェト                              |     |    |     |     |    | 66) M C P A                   |     |    |     |     |    |
| [有機塩素系殺虫剤]                             |     |    |     |     |    | 67) P C P                     |     |    |     |     |    |
| 34) アルトリン                              |     |    |     |     |    |                               |     |    |     |     |    |

(注) GC/MS法又はGC法測定の基準、(要)監視項目：固相抽出、溶媒抽出の両方が可能。

JISに記載のGC/MS法又はGC法測定の農業(除No.1~No.13)：固相抽出、溶媒抽出の両方が可能、但し、No.33は溶媒抽出のみ可能。

有機塩素系殺虫剤：溶媒抽出-GC/MS法又はGC法が可能、固相抽出は検討データなし。

水稲農業：溶媒抽出-GC/MS法又はGC法が可能、固相抽出は検討データなし。

HPLC法で測定：固相抽出、溶媒抽出の両方が可能。

誘導体化した後GC/MS法、GC法又はHPLC法で測定：固相抽出、溶媒抽出の両方が可能。但し、No.67はHPLC法だけである。

出典：日本水道協会 上水試験方法(1993)

## 5. 成果、問題と課題

私は中国の環境研究所に15日間行き、講義をしてきた。大きな問題点として言葉であったが、講義を通じて、日本の既成項目・基準値、分析方法が中国に直接的に役立つか大いに疑問であると感じた。

揮発性有機化合物・農薬の設定項目、基準値は次の要因から決定されるべきである。一点は試料水中に存在する揮発性有機化合物・農薬の実態(全体)像を解明し、その濃度レベル、起源由来、毒性を把握することが必要である。非常に困難を伴う仕事であるが、行う必要性はある。一方1研究者または1研究機関が水環境中の揮発性有機化合物・農薬全てを同定確認(構造解析)、毒性評価を行うことは非常に困難であるので、雑誌・EPA・WHO等の情報を入手することも必要である。中国ではこの情報収集に着手した段階であると私は解釈している。二点は指摘された揮発性有機化合物・農薬は規制でき、処理方法が確立していることである。これについては日本の処理技術は非常に参考になるが、中国ではコストの面で折り合うか疑問である。三点は中国の社会通念、経済事情も考慮も必要であろう。日本の設定項目・基準値は以上三点の内、一点目を十二分に反映しているとは言い難い。

日本が採用した設定項目の分析方法は、中国にとっては高額な備品・高価な消耗品を使用していると感じている。分析機器を援助しても、これら分析機器を稼働させる為の消耗品を自国で販売供給できるか大いに疑問である。一例として、キャピラリーカラム、残留農薬用・水質分析用溶媒等の性能、純度がある。また消耗品を外国から購入するとしても、高価すぎる。一例として、試料水1件体に付き、使い捨ての固相カラムが一つ必要であるが、一つが500~1000円であり、中国にとっては買えるか大いに疑問である。従って、自国の生産状況、経済状況を考慮した分析方法を確立する必要がある。また勤務状況(勤務実態は10時から4時まで)にも配慮しないと分析が行われないことが予想される。

## 6. 水道水、環境水、排水の公定法の作成経過及び比較

### 6.1 水道水、環境水、排水の公定法の作成経過

今回日本の水道水の水質基準改訂では、厚生省の委託を受けた認可団体の(社)日本水道協会はWHO報告書・EPA Method等に基づいた揮発性有機化合物・農薬の分析方法の追試試験を行った。その後、再現性のある測定値が得られた分析方法を使用し、WHO・EPAガイドラインの揮発性有機化合物・農薬について、水道事業体の水道水・水道原水を用いて濃度レベル調査を行った。これと平行して、毒性評価・水処理技術を調査した。それら結果を踏まえて、1992年に水道水質基準の設定項目・基準値等の改訂が行われた。

その結果、今回の水質基準改訂でも、水道水ではトリハロメタン以外の項目で基準値を越えることは殆どない。しかし水道水中には今回設定されいない揮発性有機化合物、農薬が非常に沢山

存在する。即ち水道水中に存在する揮発性有機化合物は消毒副生成物であり、農業はゴルフ場使用農業でなく、水稻農業及び多目的施用農業である。従って、水道水質基準は現実に沿った揮発性有機化合物、農業を設定すべきである。(日本では健康に関する項目について、基準値を越えた水道水を供給できない。供給した場合は職場長の退職を意味する。中国では処罰なし。)

今後は実際に水道水中に存在する揮発性有機化合物・農業及びその分解生成物を同定確認する研究を行い、水道水の安全性の確保を高める必要がある。この研究は今後、水道水・水道原水の基準改正では多いに役立つはずである。中国・東南アジアでは実際に存在する揮発性有機化合物・農業を設定すべきである。

水道水の水質基準改訂に連動して、環境水の水質基準改訂が行われた。時間の制約等から、水道水と同一の基準項目・監視項目、そして、その基準値・指針値がそのまま採用されている。しかし、環境庁環境保健部保健調査室が行っている結果を十二分に活用し、また日本では河川水にいる魚を食べているので、食物連鎖を十二分に考慮して、環境水の項目設定及び基準値・指針値を設定すべきである。以上の事柄を踏まえて、今後環境水の基準項目・要監視項目を見直すことが必要である。また総合的有害物質対策の実施、トリハロメタン前駆物質の対応、水生生物や生態系への影響も考慮することが必要である。

更に環境水の汚染源である排水にも連動して、排水の基準改訂が行われた。日本の場合排水は河川に入り、10倍に希釈(現実には約5倍程度)されると考えられているので、排水の基準値は環境水の基準値の10倍にしてある。今後の排水規制の課題として、一点は環境水質基準の達成していない河川においては上乘せ排水基準を行うこと、二点はそれでも環境水質基準が達成しない場合には発生源毎に対策を行うこと等が必要である。

## 6.2 水道水・水道原水、環境水、排水の公定法の比較

表 6.7 は揮発性有機化合物の各公定法に採用されている検査方法・検定方法・試験方法の一覧表である。P&T-GC/MS 法、HS-GC/MS 法はどの揮発性有機化合物にも採用されているが、GC/ECD 法、GC/FID 法には採用されていない揮発性有機化合物もある。公定法の内、一番最後に作成された JIS 法は揮発性有機化合物の試験方法として最も信頼性がある。これは JIS の公定法作成には、水道水・水道原水、環境水、排水の検査の公定法作成の委員が参加したことに起因している。

なお、これら公定法の骨格は EPA Method と殆ど同一である。しかし、EPA Method では一つはサロゲート化合物を用いて、分析系の性能と分析方法の有効性を監視すること、二つは GC/MS で定量する場合、精度及び再現性を高める為に必ず内部標準物質法を用いていること、三つは定量用、確認用のキャピラリーカラムを区別して使用していること、四つは検出器として EICD、PID を採用している点で日本の公定法と大きく異なっている。サロゲート化合物は日本ではシグマ・ス

ルジカリン等で市販されているが、非常に高価格である。同様に内部標準物質も高い傾向にある。環境庁環境保健部保健調査室で開発した分析方法は最近では、サロゲート化合物及び内部標準物質を使用する傾向にある。

公定法における農薬は厚生省法の水道水・原水では固相抽出、JIS法の用水・排水では溶媒抽出、上水試験方法の水道水・原水及び環境庁法の環境水・排水では固相抽出・溶媒抽出を採用し、水中の農薬類を濃縮している。固相抽出法、溶媒抽出法はそれぞれの公定法の骨格ではほぼ同一であるが、操作工程において随所で異なっている。そこで、GC/MS法、GC法で分析する農薬の検査方法・検定方法・試験方法の操作工程の比較表を表6.8に、同様にチウラム及び有機銅の操作工程の比較表を表6.9、表6.10に示した。これは対象とする水の相違だけでなく、水道水・水道原水、JISと環境水、排水の公定法の作成委員が異なることも大きく起因している。即ち委員がルーチン分析しているかどうか、及び基礎知識の有無より生じている。それら異なる点の理由は7.1の中の参考書に記載してある。なお、GC/MS法はGC法に比較して、多くの農薬に適用できる長所がある。

表 6.7 各公定法の検査・検定・試験方法における検出器別の対象揮発性有機化合物

|                       | GC/MS分析 |      | GC分析     |          |         |         |          |
|-----------------------|---------|------|----------|----------|---------|---------|----------|
|                       | P&T法    | H S法 | P&T-ECD法 | P&T-FID法 | HS-ECD法 | HS-FID法 | LLE-ECD法 |
|                       | ○●□■    | ○●□■ | ○●□■     | ○●□■     | ○●□■    | ○●□■    | ○●□■     |
| 1)シメトリン               | ○●□■    | ○●□■ | ○●       | ○●□■     | ■       |         |          |
| 2)四塩化炭素               | ○●□■    | ●□■  | ○●□      | ●        | ■       | ●□■     | ●□■      |
| 3)1,2-ジクロロエタン         | ○●□■    | □■   | ●□       | ●        | ■       | ■       |          |
| 4)1,1-ジクロロエタン         | ○●□■    | ○●□■ | ○●       | ○●□■     | ■       |         |          |
| 5)cis-1,2-ジクロロエタン     | ○●□■    | ○●□■ | ●        | ○●□■     | ■       |         |          |
| 6)1,1,1-トリクロロエタン      | ○●□■    | ○●□■ | ○●□      | ○●       | ■       | ●□■     | ●□■      |
| 7)1,1,2-トリクロロエタン      | ○●□■    | □■   | ○●□      | ○●       | ■       | □■      | □■       |
| 8)トリクロロエタン            | ○●□■    | ○●□■ | ○●□      | ●        | ■       | ●□■     | ●□■      |
| 9)テトラクロロエタン           | ○●□■    | ○●□■ | ○●□      | ○●       | ■       | ●□■     | ●□■      |
| 10)cis-1,3-ジクロロプロパン   | ○●□■    | □■   | ●□       | ●        | ■       | ■       |          |
| 11)trans-1,3-ジクロロプロパン | ○●□■    | □■   | ●□       | ●        | ■       | ■       |          |
| 12)ベンゼン               | ○●□■    | ○●□■ |          | ○●□■     |         | ■       |          |
| 13)trans-1,2-ジクロロエチレン | ○●□     | ○●□  | ○●       | ○●       | ●       | ●       |          |
| 14)1,2-ジクロロプロパン       | ○●□     | ○●□  | ○●       | ○●       | ●       | ●       |          |
| 15)p-ジクロロベンゼン         | ○●□     | ○●□  | ○●       | ○●       | ●       | ●       |          |
| 16)o-キシレン             | ○●□     | ○●□  |          | ●        | ●       |         | ●        |
| 17)m-キシレン             | ○●□     | ○●□  |          | ●        | ●       |         | ●        |
| 18)p-キシレン             | ○●□     | ○●□  |          | ●        | ●       |         | ●        |
| 19)トルエン               | ○●□     | ○●□  |          | ●        | ●       |         | ●        |
| 20)クロロホルム             | ○●□     | ○●□  | ○●       | ○●       | ●       | ●       | ●        |
| 21)アセチルクロロホルム         | ○●      | ○●   | ○●       | ○●       | ●       | ●       | ●        |
| 22)アセチルベンゼン           | ○●      | ○●   | ○●       | ○●       | ●       | ●       | ●        |
| 23)ブロモホルム             | ○●      | ○●   | ○●       | ○●       | ●       | ●       | ●        |

- ：水道水・水道原水（厚生省）の検査方法
- ：水道水・水道原水（上水試験方法）の検査方法
- ：環境水（環境庁）の検定方法
- ：排水（環境庁）の検定方法
- ◎：用水・排水（JIS）の試験方法

環境水（環境庁）の検定方法：対象揮発性有機化合物はNo1～No20である。その内、No1～No12は検定方法が指定されている。

しかし、No13～No20はないが、P&T-GC/MS法とHS-GC/MS法は可能であるので、□とした。

排水（環境庁）の検定方法：表5より、対象揮発性有機化合物はNo1～No12である。No13～No20は対象外である。

出典：各分析機器メーカーのカタログ他

表 6.8 各検出器付 GC による多成分同時分析法の公定法の比較

|  | 厚生省法                               | 上水試験方法                        |   | 環境庁法                                 |                                 | JIS法                      |
|--|------------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 試料水  | 水道水・原水                             | 水道水・原水                        |   | 環境水・排水                               |                                 | 用水・排水                     |
| 標準原液溶媒                                       | アセトン                               | アセトン                          |   | 極力ヘキサン                               |                                 | アセトン                      |
| 抽出方法<br>と溶媒                                  | 固相抽出<br>ジクロロメタン                    | 固相抽出<br>ジクロロメタン               | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン                                     | 固相抽出<br>アセトン                         | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン                 | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン           |
| 濃縮方法<br>転溶<br>N <sub>2</sub> ガスを定溶           | 無<br>無<br>MS→ジクロロメタン<br>GC→乾固,ヘキサン | 無<br>MS→ジクロロメタン<br>GC→乾固,ヘキサン | 常圧・減圧(注1)<br>MS→無, GC→ヘキサン<br>MS→ジクロロメタン<br>GC→ヘキサン | 減圧・常圧<br>ヘキサン・(注3)<br>ヘキサン<br>(アセトン) | 減圧・常圧<br>ヘキサン<br>ヘキサン           | 減圧・常圧(注4)<br>無<br>乾固→アセトン |
| クリーンアップ<br>濃縮方法<br>転溶<br>N <sub>2</sub> ガスを定 | 無                                  | 無                             | (ECD-GCのみ)(注2)<br>常圧・減圧<br>ヘキサン<br>ヘキサン             | 必要に応じて<br>減圧・常圧<br>ヘキサン<br>ヘキサン      | 必要に応じて<br>減圧・常圧<br>ヘキサン<br>ヘキサン | 無                         |
| 溶媒効果<br>(注入温度)                               | MS→考慮無<br>GC→考慮有                   | MS→考慮無<br>GC→考慮有              | MS→考慮無<br>GC→考慮有                                    | 考慮有                                  | 考慮有                             | 考慮有                       |

(注1) : GC測定する時、ジクロロメタンをヘキサンに転溶する。  
 (ジクロロメタンはECD-GC、FTD-GCに注入できない。)  
 (注2) : ECD-GC測定する物質だけに、クリーンアップを行う。  
 (注3) : クリーンアップが必要でない時、濃縮はN<sub>2</sub>ガスバージで行い、アセトン濃縮液をGCに直接注入する。  
 (注4) : K、D、濃縮では常圧方式(減圧方式は不可)で行う。

出典 : 環境庁水質保全局水質規制課監修 新しい水質環境基準とその分析方法、環境化学研究会(1993) 他

表 6.9 チラニウム分析法の公定法の比較

|                                   | 厚生省法              | 上水検討法             |                             | 環境庁法              |                             | JIS法            |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------|
| 試料水                               | 水道水・原水            | 水道水・原水            |                             | 環境水・排水            |                             | 用水・排水           |
| 標準原液                              | アセトニトリル           | アセトニトリル           | アセトニトリル                     | アセトニトリル           | アセトニトリル                     | アセトニトリル         |
| 抽出方法<br>と溶媒                       | 固相抽出<br>ジクロロメタン   | 固相抽出<br>アセトニトリル   | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン             | 固相抽出<br>アセトニトリル   | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン             | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン |
| 濃縮方法<br>転溶<br>N <sub>2</sub> ガスを定 | 無<br>無<br>アセトニトリル | 無<br>無<br>アセトニトリル | 常圧・減圧<br>アセトニトリル<br>アセトニトリル | 無<br>無<br>アセトニトリル | 常圧・減圧<br>アセトニトリル<br>アセトニトリル | 無<br>乾固→アセトニトリル |
| UV検出器<br>移動相                      | UV270nm<br>①      | UV270nm<br>①②     | UV270nm<br>①②               | UV272nm<br>②      | UV272nm<br>②                | UV272nm<br>①    |

(注) 移動相 : ① アセトニトリルと水を体積比50:50で混合して脱気したもの。  
 (充填剤はオクタデシル基(ODS)を化学結合したシリカゲルを充填したもの。)  
 移動相 : ② アセトニトリルと50mMリン酸緩衝液(pH3.0)を体積比55:45で混合して脱気したもの。  
 (充填剤はポリウレタン系中極性ゲルを充填したもの。)

出典 : 環境庁水質保全局水質規制課監修 新しい水質環境基準とその分析方法、環境化学研究会(1993) 他

表 6.10 有機銅分析法の公定法の比較

|                                   | 上水試験法           |                             | 環境庁法            |                             |                 | JIS                    |                        |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| 試料水                               | 水道水・水道原水        |                             | 環境水             |                             |                 | 用水・排水                  |                        |
| 標準原液溶媒                            | アセトニトリル         | アセトニトリル                     | メタノール           | アセトニトリル                     | アセトニトリル         | メタノール                  | アセトニトリル                |
| 前処理                               | 有               | 無                           | 有               | 有                           | 無               | 有                      | 有                      |
| 抽出方法<br>と溶媒                       | 固相抽出<br>アセトニトリル | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン             | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン             | 固相抽出<br>アセトニトリル | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン        | 溶媒抽出<br>ジクロロメタン        |
| 濃縮方法<br>転溶<br>N <sub>2</sub> ガスを定 | 無<br>アセトニトリル    | 常圧・減圧<br>アセトニトリル<br>アセトニトリル | 減圧・常圧<br>メタノール  | 減圧・常圧<br>アセトニトリル<br>アセトニトリル | 無<br>アセトニトリル    | 減圧・常圧<br>無<br>乾固→メタノール | 減圧・常圧<br>無<br>乾固→メタノール |
| 検出器<br>移動相                        | UV<br>②③        | UV<br>②③                    | 蛍光<br>①③        | UV<br>②③                    | UV<br>②③        | 蛍光<br>①                | UV<br>②                |

(注) 移動相 : ① 硝酸アルミニウム九水和物10gをメタノール1000mlに溶かし、脱気したもの。  
 (充填剤はメタノール又はオクタデシル基(ODS)を化学結合したシリカゲルを充填したもの。)  
 移動相 : ② アセトニトリルとEDTA-リン酸(pH3.5)を体積比2:3で混合して脱気したもの。  
 (充填剤はメタノール又はオクタデシル基(ODS)を化学結合したシリカゲルを充填したもの。)  
 移動相 : ③ アセトニトリルと50mMリン酸緩衝液(pH3.0)を体積比55:45で混合して脱気したもの。  
 (充填剤はポリウレタン系中極性ゲルを充填したもの。)

出典 : 環境庁水質保全局水質規制課監修 新しい水質環境基準とその分析方法、環境化学研究会(1993)

## 7. 関係情報源情報一覧（関与している大学・研究所・メーカー名）

### 7.1 報告物質（EPA、WHO 等で報告）の分析方法の追試試験、及び処理方法

追試試験……

水道水・水道原水→厚生省委託の日本水道協会（常時開催）

（国立衛生試験所、委員会に参加の水道事業者、衛生研究所）

環境水・排水等→環境庁委託の委員会（随時開催）

（国立環境研究所、地方環境・衛生研究所、分析機器メーカー）

用水・排水等→日本工業標準調査会(JIS)（常時と随時の中間）

（委員会に参加している大学、国・地方研究所、分析機器メーカー）

処理方法……

国立公衆衛生院、国立資源研究所、大学等

参考書……

EPA Method→日本環境化学会(情報担当:安原昭夫)が一番多く保有。

（但し、複写有料）

（訳本 EPA Method 600 シリーズ：埼玉県公害センター）

水道水・水道原水→日本水道協会：上水試験方法。（1993）

APHA AWWA WEF : Standard Methods

(For the examination of water and waste water)

環境水→環境化学研究会：新しい水質環境基準とその分析法。（1993）

排水→環境化学研究会：新しい排水基準とその分析法。（1994）

用水・排水→用水・水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS K 0125.（1995）

用水・水中の農薬試験方法 JIS K 0128.（1994）

### 7.2 未知物質の情報（環境水、排水中、水道水の存在物質の検索及び存在レベル）

大学・国立研究所…

環境庁環境保健部保健調査室（常設で組織対応）

国立環境研究所（森田、安原、白石等）、

地方の環境・衛生研究所……

北九州環境研究所（篠原・門上等）、大阪府公害センター（奥村）、

大阪市環境衛生研究所（福島等）、新潟環境衛生研究所（尾崎・川田等）、

大阪府立衛生研究所（鶴川・宮野等）、東京都立衛生研究所（高橋）

（但し、揮発性有機化合物の場合、衛生研究所では主に水道水中の消毒副生成物を対象としている。）



雑誌……

和雑誌→環境化学、水環境学会誌（旧、水質汚濁研究）、分析化学、  
日本農薬学会誌、衛生化学、日本水道協会誌、  
地方環境研究所年報、地方衛生研究所年報

洋雑誌→Water Research, Journal Chromatography,  
Journal of American Water Works Association,  
Environmental Science Technology, Water Science Technology,

環境庁出版本→化学物質分析法開発調査報告書、化学物質と環境

基準改正の為の文献調査報告書→

水質環境基準検討調査(平成3年度環境庁委託業務結果報告書)

水質環境基準検討調査(平成4年度環境庁委託業務結果報告書)