

GC-MS 法による魚体中の化学物質の分析方法の検討*

Evaluation of GC-MS analysis to the identification
of chemicals in fishes

仲 山 伸 次** 河 辺 安 男*** 石 黒 智 彦**
滝 本 ま ゆ み**** 高 橋 誠 二****

Shinzi Nakayama, Yasuo Kawabe, Tomohiko Ishiguro,
Mayumi Takimoto and Seizi Takahashi

1 結 言

水中に含まれている有機汚染質の分析は、揮発性成分については、ヘッドスペース法^{1,2,3)}、不揮発性成分については、液-液抽出法^{4,5,6)}、液-固吸着法^{7,8)}による前処理後、ガスクロマトグラフ (GC) およびガスクロマトグラフ質量分析器 (GC-MS) に供する方法が報告されている。一方、魚体中の有機汚染質の分析については、PCB, BHC⁹⁾等の塩素系殺虫剤等の主として ECD による分析方法は、内外で数多く報告されているが、有機汚染質全般に対する分析は、工場排水や重油流出による悪臭魚の分析^{10,11)}にみられる他は、行われていない。しかし、分析方法としては、水中有機汚染質の分析方法を発展的に応用することによって、魚体中有機汚染質の系統的 GC-MS 分析が可能であると考える。

そこで本研究では、水中の有機物分析でとられている方法を適用し、揮発性成分についてはヘッドスペース法、不揮発性成分については溶媒抽出法を用い GC-MS 分析する方法を検討した。その結果、ヘッドスペース法においては、GC 試料管とテナックス GC 管を用いることにより、広沸点領域の成分を検出することができた。また、溶媒抽出法の前処理過程において、ブランクを最

小限にし、濃縮効率を高める方法として、プレカラム方式を用いて良好な結果を得た。以下報告する。

なお、分析方法の検討に用いた物質の選定にあたっては、生産量が多く、難分解性で蓄積性の高い物質を基準とした。表 1 に検討に用いた化学物質を示す。

2 ヘッドスペース法による揮発性成分の分析方法の検討

2-1 分析方法

魚体試料の粉碎には、凍結処理法を用いた。魚の体重、体長を測った後、試料をアルミ箔にくるみ、液体窒素または液体酸素の中に入れ、凍結させる。その後、アルミ箔の上からハンマーで粉碎、さらにガラス製すりばちで細片化し均一化をはかり、100g を試料とする。

粉碎した試料が氷解しないうちにヘッドスペースガス発生容器に入れ、清浄窒素ガス 1 l を流し、容器内の空気を置換して容器のバルブを閉じる。その後、図 1 に示すように、ヘッドスペースガス発生容器、常温吸着用テナックス GC 管および液体酸素で冷却した GC 試料管の順に真空ポンプと連結し、ヘッドスペースガス発生容器を 40°C の恒温槽に入れる。容器内の試料が十分に氷解した後、真空ポンプを作動させ、GC 試料管およびテナックス GC 管に濃縮させる。15分後、GC 試料管のコックを閉じ、次いでヘッドスペースガス発生装置のバルブを開け、窒素ガスを流し容器内を常圧にもどし、真空ポンプを止めて濃縮操作を終了する。GC 試料管およびテナックス管は常法^{12,13)}に従い GC-MS に導入、分析を行う。

2-2 分析条件

(i) 低温濃縮試料

カラム: PEG1000 25% + SE30 10% (2.5m + 0.5m)
担体 chromosorb W AW DMCS 60~80
mesh 3 m, 3 mmφ ガラスカラム

* 本研究は、昭和51年度環境庁委託“魚を試料とする GC-MS による未知化学物質の検索に関する研究”により実施された。

** 日本環境衛生センター公害部特殊公害課
Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

*** 日本環境衛生センター技監室
Research & Technology Section

**** 島津製作所 分析センター
Analytical Application Laboratory, Shimadzu Seisakusho Ltd.

表 1 分析方法の検討に用いた化学物質

| 分 類 | 化 学 物 質 名 | |
|---------|--|---|
| 炭 化 水 素 | トルエン, β -メチルナフタレン, β -エチルナフタレン | |
| 窒素化合物 | アミン類 | 2,6-トルイレンジアミン |
| | ニトロ化合物 | o-ニトロトルエン |
| | ニトロ, クロロ化合物 | 2,4-ジニトロクロロベンゼン, o-クロロニトロベンゼン |
| 塩素化合物 | パラフィン系 | クロロホルム, エチレンジクロライド |
| | オレフィン系 | トリクレン, テトラクロロエチレン |
| | 芳香族 | クロロベンゼン, o-ジクロロベンゼン, 1,2,4,5-テトラクロロベンゼン |
| | PCB | |
| 酸素化合物 | フェノール, クレゾール類 | p-ニルフェノール, 2,6-ジターシャリプチル p-クレゾール |
| | エーテル | ブチルセルソルブ |
| | エステル | ジブチルフタレート (DBP) ジオクチルフタレート (DOP) |
| | カルボニル | アセトフェノン |

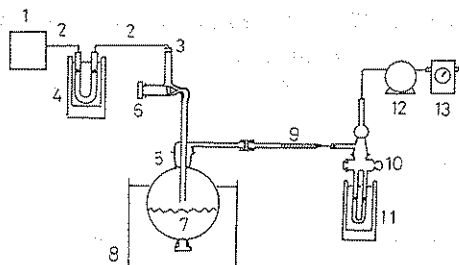


図 1 ヘッドスペースガス濃縮系統図

1. 窒素ガス充てんテドラバッグ
2. テフロンパイプ
3. 窒素ガス注入口 (シリコン栓)
4. 不純物除去管
5. ヘッドスペースガス発生装置
6. テフロンニードルバルブ
8. 恒温水槽 (40°C)
9. テナックス GC 管 (常温吸着)
10. GC 試料管 (低温濃縮)
11. 液体酸素
12. 真空ポンプ
13. 流量計

カラム温度: 30°C → 100°C, 6°C/min 昇温

試料注入口温度: 150°C

セパレータ温度: 300°C

イオン源温度: 250°C

キャリアーガス流量: He 50ml/min

トラップ電流: 60 μ A

加速電圧: 3.5kV

スキャンスピード: 7

UV レコーダーチャートスピード: 10cm/sec

TIC チャートスピード: 10mm/min

検出器: TIC

装置: 島津 LKB-9000, PAC-300DG

(ii) 常温吸着試料

カラム: PEG 20M, 担体 chromosorb W AW

DMCS 60~80 mesh

3 m, 3mm ϕ ガラスカラム

カラム温度: 50°C → 180°C, 6°C/min 昇温

試料注入口温度: 250°C

セパレータ温度: 300°C

イオン源温度: 250°C

キャリアーガス温度: He 50ml/min

トラップ電流: 60 μ A

加速電圧: 3.5kV

スキャンスピード: 7

UV レコーダーチャートスピード: 10cm/sec

TIC チャートスピード: 10mm/sec

検出器: TIC

装置: 島津 LKB-9000, PAC-300DG

2-3 検討事項

2-3-1 回収率

環境中で比較的多く検出されるクロロホルム、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、トルエン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼンを用いて本法の回収率を求めた。

あらかじめ作製した10 μ g/ml相当のガス試料1mlを、魚肉(コイ)100gの入ったヘッドスペースガス発生装置の底の注入口より添加し、既定の方法で分析を行い回収率を求めた。結果を表2に示す。

2-3-2 ヘッドスペースガス発生装置における GC

試料管、およびテナックス管の濃縮領域

本装置において、GC 試料管、テナックス管に濃縮される物質を把握するために、n-C₄~n-C₁₀までの試料を用いて、実際と同じ操作を行った場合の回収率を求めた。表3に示す。この結果と別に求めた Tenax GC の相対

表2 ヘッドスペース法の回収率

| | 回収率(%) |
|-------------|--------|
| クロロホルム | 89.4 |
| トリクロロエタン | 45.0 |
| 1,2-ジクロロエタン | 56.3 |
| トルエン | 45.8 |
| テトラクロロエチレン | 41.1 |
| クロロベンゼン | 41.0 |

表3 ヘッドスペース法における GC試料管とテナックス管の捕集率

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

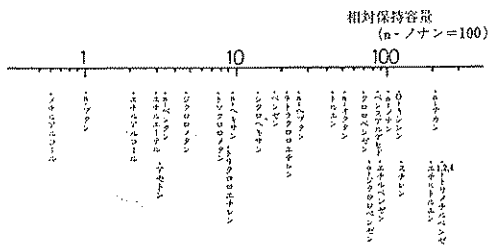


図2 Tenax GC の相対保持容量 (n-ノナン=100)

保持容量(図2)より、n-ペンタンより Tenax GC の保持容量の少ない成分は、GC 試料管に100%捕集され、また、n-ヘプタンより保持容量の多い成分は、テナックス管に100%捕集される。その間の成分は両方に捕集されることになる。

3 不揮発性成分の分析法の検討

3-1 分析方法

揮発性成分も同様の方法で粉碎した試料100gを500ml ロートに入れ、その中へ100mlのクロロホルム+メタノール溶液(1:1)を加え、振とう機を用いて30分間抽出操作を行う。そして遠心分離管に移し、3000 rpm で5分間遠心分離を行う。クロロホルム層、メタノール+水層、固型物の3層から、クロロホルム層を注射器で分取する。この抽出液を、無水硫酸ナトリウムを充てんしたクロマト管(5cm×2cm ϕ)中を通し脱水する。脱水したクロロホルム抽出液をKD濃縮器を用いて70°Cに加温しながら5mlまで濃縮する。

試料のクリーンアップおよびGC-MSへの導入はつぎのようにして行った。濃縮試料10 μ lをマイクロシリンジで採取し65% SE-30(担体 chromosorb W AW, DMCS)を充てんした試料濃縮管に注入し、GC-MS用試料とした。試料濃縮管を、キャリアーガス流路に三方コックを介してのバイパス流路を備えたGC-MSに接続、温度を上げ(200°C, 15分間)試料を導入し分析を行った。

抽出試料の濃度が薄い場合、つぎのようにして溶媒の濃縮操作を行った。抽出試料100 μ lを同様の試料濃縮管に注入し、反対側より真空ポンプで5分間吸引、その後窒素ガスを100ml通気させて溶媒を排除し、被検出成分を濃縮した。

3-2 試薬

- クロロホルム: 特級, 蒸留して用いる
- メタノール: 特級, 2回蒸留して用いる
- 無水硫酸ナトリウム: アセトン, n-ヘキサンで洗浄し, 500°Cで2時間加熱する

3-3 分析条件

- カラム: OV-17, 2%
- 担体 chromosorb W AW, DMCS 60~80 mesh 3m, 3mm ϕ ガラスカラム
- カラム温度: 150°C→300°C, 5°C/min 昇温
- 試料注入口温度: 270°C
- セパレータ温度: 300°C
- イオン源温度: 310°C
- キャリアーガス: He, 50ml/min

表 4 各種溶媒による魚肉中に添加した試料の回収率

| 抽出溶媒 被検成分 | ジクロロメタン | ジクロロメタン + メタノール | クロロホルム | クロロホルム + メタノール | n-ヘキサ サン | n-ヘキサ ン + メタノール |
|-----------------------|------------|-----------------------|--------|----------------------|-------------|-----------------------|
| | n-ブチルセルソルブ | 14 | 13 | — | 14 | — |
| アセトフェノン | 40 | 64 | 36 | 54 | 53 | 48 |
| o-クロロニトロベンゼン | 47 | — | 61 | 53 | 53 | 59 |
| 2,6-トルイレンジアミン | 13 | 9.8 | 16 | 7.7 | 6 | 9.8 |
| p-ニルフェノール | 49 | — | 56 | 51 | 46 | 66 |
| ジブチルフタレート | — | — | 49 | — | 65 | — |
| ジオクチルフタレート | 38 | 51 | 2 | 50 | 36 | 80 |
| クロロベンゼン | 49 | 41 | 31 | 24 | 20 | 17 |
| ジクロロベンゼン | 70 | 59 | 36 | 33 | 44 | 69 |
| ニトロトルエン | 72 | 66 | 51 | 51 | 62 | 76 |
| β-メチルナフタレン | 77 | 73 | 53 | 56 | 71 | 89 |
| β-エチルナフタレン | 72 | 68 | 53 | 56 | 68 | 90 |
| 2,4-ジニトロクロロベンゼン | 61 | 20 | 74 | 10 | 22 | 25 |
| ジ(2,エチルヘキシル) フタレート | 42 | 70 | 57 | 58 | 53 | — |

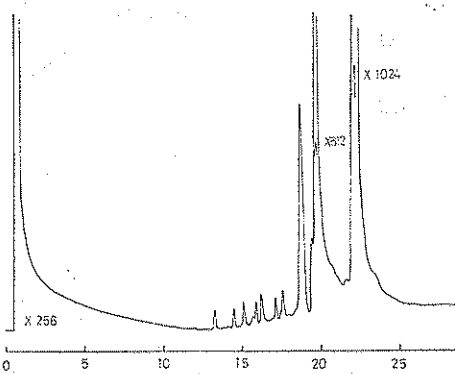


図 3(a) クロロホルム-メタノール抽出のクロマトグラム

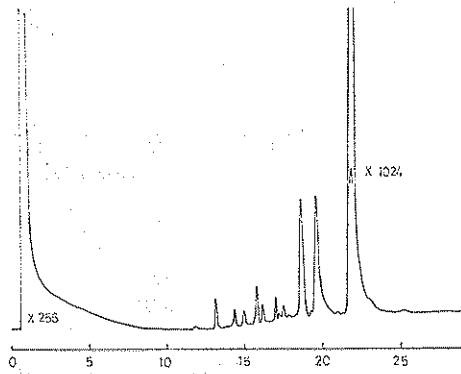


図 3(b) ヘキサン-メタノール抽出のクロマトグラム

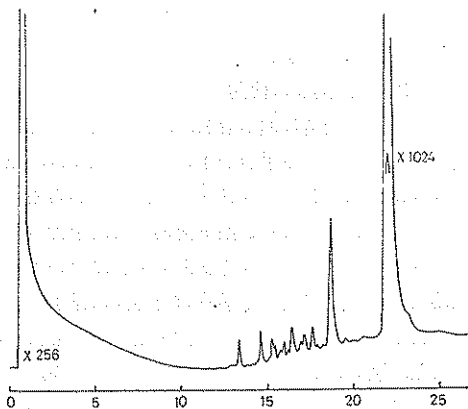


図 3(c) ジクロロメタン-メタノール抽出のクロマトグラム

トラップ電流: 60 μ A
 加速電圧: 3.5kV
 スキャンスピード: 7
 レコーダスピード: 10cm/min
 TIC チャートスピード: 10mm/min
 検出器: TIC
 装置: 島津LKB-9000, PAC-300DG

3-4 検討事項

3-4-1 アルカリ分解法の検討

アルカリ分解法は、PCB の試料処理に用いられており、アルカリ-アルコールでケン化するため、脂肪との分離操作が不要になり、組織の膨潤、分解が進み抽出は容易で効率がよいとされている。本研究でも脂肪を化学

表 5 各種のプレカラムによる化学物質の回収率

単位(%)

| 化学物質名 | Chromosorb W | Flusin GU | Tenax GC | SE-30(5%)担体 chromosorb W AW |
|---------------------------|--------------|-----------|----------|--------------------------------|
| クロロベンゼン | 100 | 76 | 91 | 100 |
| o-ジクロロベンゼン | 100 | 80 | 100 | 100 |
| o-ニトロトルエン | 84 | 81 | 94 | 93 |
| β-メチルナフタレン | 82 | 82 | 94 | 100 |
| 2,6-ジターシャリプチ ル-p-クレゾール | 78 | 83 | 55 | 94 |
| 2,4-ジニトロクロロベン ゼン | 0 | 79 | 0 | 95 |
| DBP | 0 | 61 | 0 | 100 |
| DnOP | 0 | 54 | 0 | 51 |
| コレステロール | 0 | 15 | 0 | 7.4 |

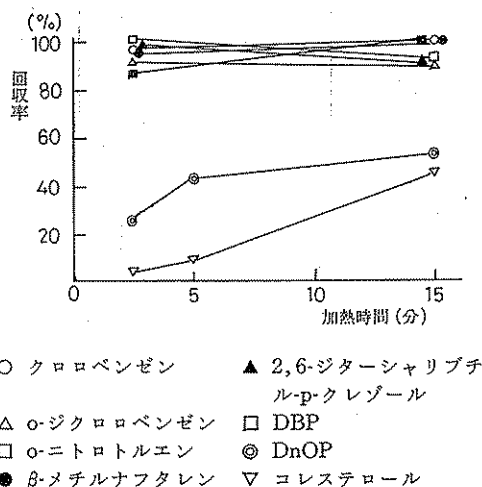


図 4 試料濃縮管の加熱時間と回収率の関係

表 6 KD 濃縮器による化学物質の回収率

| 化学物質名 | 回収率(%) |
|-----------------------|--------|
| クロロベンゼン | 57.3 |
| o-ジクロロベンゼン | 96 |
| o-ニトロトルエン | 100 |
| β-ニトロトルエン | 100 |
| 2,6-ジターシャリプチル-p-クレゾール | 100 |
| 2,4-ジニトロクロロベンゼン | 100 |
| DBP | 100 |
| DnOP | 100 |
| コレステロール | 100 |

物質と分離する目的でアルカリ分解法を検討したが、魚体中に含まれる有機物の分解生成物が数多く検出され化学物質の同定を困難にした。また物質が分解変質する可能性があるため、本研究の目的に沿う前処理方法として

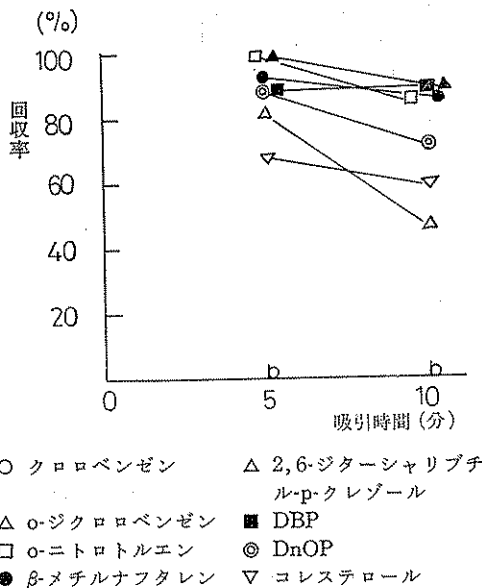


図 5 吸引時間と回収率の関係

は不適當であると判断した。

3-4-2 抽出溶媒の検討

水中の有機汚染質の抽出溶媒は、一般に有機塩素系の試薬が使用されている場合が多い。本実験では、塩素系のクロロホルム、ジクロロメタンと、古くから用いられているヘキサンについて抽出溶媒の検討を行った。また、それぞれにメタノールを加えた場合についての比較も同時に行った。14種の化学物質を魚肉に添加し、回収率をそれぞれの溶媒について求めた。結果を表4に示す。また、図3にジクロロメタン-メタノール、クロロホルム-メタノール、n-ヘキサン-メタノール抽出試料のクロマトグラムを示す。以上の二つの結果ではさほど顕著な差が認められなかったが、出現ピーク数のやや多

表 7 ヘッドスペース法による魚体中の揮発性成分の分析結果

| 物 質 名 | M ⁺ | 低 温 濃 縮 法 | | 常 温 吸 着 法 |
|----------------|----------------|-----------|---------|---------------|
| | | ポ ラ | イ シ モ チ | セ イ ゴ |
| 塩素系化合物 | | | | |
| 1 ジクロロメタン | 48 | ○(4) | ○(7)(8) | ○(1) |
| 2 クロロホルム | 118 | ○(9)(8) | ○(11) | ○(2) |
| 3 トリクロロエチレン | 130 | | ○(12) | |
| 4 四塩化炭素 | 152 | | ○(4) | |
| 5 テトラクロロエチレン | 164 | | ○(14) | |
| 6 ジクロロベンゼン | 146 | | | ○(9) |
| 炭化水素 | | | | |
| 7 シクロペンタジエン | 66 | ○(1) | | |
| 8 n-ヘキサン | 86 | ○(2) | | |
| 9 n-ノナン | 128 | | | ○(4) |
| 10 n-デカン | 142 | ○(7) | | |
| 11 ベンゼン | 78 | | ○(9) | |
| 12 トルエン | 92 | ○(10) | ○(15) | ○(8) |
| 13 エチルベンゼン | 106 | | ○(20) | ○(5) |
| 14 キシレン | 106 | | ○(21) | ○(6) |
| 15 スチレン | 104 | | | ○(6) |
| 16 メチルスチレン | 118 | | | ○(7) |
| 17 アセナフテン | 154 | | | ○(7) |
| 18 メチルインデン | 132 | ○(6) | | ○(11)(12)(13) |
| 含酸素化合物 | | | | |
| 19 アセトン | 58 | ○(3) | ○(1) | ○(1) |
| 20 メタノール | 32 | ○(4) | | |
| 21 エタノール | 46 | ○(5) | ○(10) | |
| 22 ベンズアルデヒド | 106 | | | ○(16) |
| 23 クレゾール | 108 | | | ○(16) |
| 24 エチルベンズアルデヒド | 134 | | | ○(17)(18) |
| 25 ビニルベンズアルデヒド | 132 | | | ○(18) |
| その他 | | | | |
| 26 シリコン化合物 | | ○(6) | ○(9) | |

注：()内の数字は、TIC クロマトグラム上のピーク番号である

いクロロホルム-メタノールを用いることにした。

3-4-3 クリーンナップ法の検討

魚体中に含まれている有機物の GC-MS 分析を行う場合、魚体中に含まれている脂質等がインジェクション部、カラムにたまることによるバックグラウンドの増加のため、同定に際し困難を生じる。これらの脂質の除去のため、従来カラムクロマトによるクリーンナップ法が一般に用いられてきた。フロリジル、シリカゲル、ゲルパーミエーションクロマト (Bio Beads) を用いて検討を行った。その結果、(i) 溶出溶媒を多量に使う、(ii) 完全に脂質部分との分離が困難であることの二つの欠点が明らかになった。とくに、溶媒を多量に使う (300ml)

ことと、新たにカラム層中を通すことにより、溶媒、カラム中のブランクの除去、点検がむずかしい。この点は、微量分析の場合不適当な要素と考える。これを解決する方法として、プレカラムを用いる方法を採用した。プレカラム用装置として、常温吸着用試料濃縮管を用いた。濃縮管に GC 用カラムを 5 cm に充てんし、この中に KD 濃縮後の試料 5 ml のうち 10 μ l を注入する。その後 GC-MS に導入する。なお、この濃縮管は、毎回換えるものとする。

プレカラム用充てん剤を検討するため各種充てん剤 (Flusin GU, chromosorb W, Tenax GC, SE-30 5% 担体 chromosorb W AW, DMCS) を用いて代表的化学

表 8(a) ヘッドスペース法による魚体中の揮発性成分の分析結果

| 成 分 名 | マスクロマトグラムに用いた m/e | | | 低温濃縮法 | | |
|-----------------------------------|-------------------|---------|---------------|--------|------|--------|
| | M ⁺ | ベースピーク | その他のフラグメントイオン | イシモチ-1 | フグ-1 | イシモチ-2 |
| ③ 塩素系物質 | | | | | | |
| 1. クロロメタン | 50,52 | | | | | ○ |
| 2. ジクロロメタン | 84,86 | | | ○ | ○ | ○ |
| 3. クロロホルム | | 83,85 | | ○ | ○ | ○ |
| 4. 四塩化炭素 | | 117,119 | | ○ | ○ | ○ |
| ④ 炭化水素 | | | | | | |
| 5. n-ペンタン | 72 | 43 | | ○ | ○ | |
| 6. n-ヘキサン | 86 | 57 | | ○ | ○ | ○ |
| 7. C ₃ H ₁₀ | 70 | 55 | | ○ | ○ | ○ |
| 8. シクロヘキサン | 84 | | | ○ | ○ | ○ |
| ⑤ 含 O, S 化合物 | | | | | | |
| 9. エチルエーテル | 74 | 59 | 35 | ○ | ○ | ○ |
| 10. ジメチルサルファイド | 62 | | | ○ | ○ | ○ |
| 11. アセトン | 58 | 43 | | ○ | ○ | ○ |
| 12. メタノール | 32 | 31 | | ○ | ○ | ○ |
| 13. エタノール | 46 | 31 | 45 | ○ | ○ | ○ |
| 14. メチルメタアクリレート | 100 | 69 | | ○ | ○ | |

物質による回収率を調べた。結果を表5に示す。その結果、Flusin GU, SE-30ともに同様の結果を示した。

加熱装置の加熱時間について、SE-30を充てんした場合について回収率の変化を調べた。結果を図4に示す。4分程度では回収率は悪いが、15分加熱することにより回収率の向上がみられた。

3-4-4 溶媒濃縮法の検討

魚体中に含まれる有機汚染質はきわめて希薄であり、GC-MS分析する場合濃縮操作が必要である。本実験では、PCB、残留農薬の分析に一般に用いられているKD濃縮器を使用することとした。KD濃縮器を用いて溶媒を5mlまで濃縮した場合の化学物質の回収率を表6に示す。被検成分のうち最も沸点の低いクロロベンゼンの回収率は57.3%であったが、それ以外の成分は100%の回収率を示し問題はなかった。

KD濃縮後の試料も希薄な場合が多い。そのためプレカラム方式による溶媒の濃縮法を検討した。操作の概要を以下に示す。KD濃縮後の試料100 μ lをマイクロシリンジで前記試料濃縮管に注入する。その後真空ポンプで吸引し溶媒を除去した後、窒素ガス100ml通気して分析試料とする。この際の真空ポンプの吸引時間と化学物質の回収率の関係を図5に示す。その結果、揮発性の高いクロロベンゼンは逸散してしまうが、他の成分は5分間の吸引で十分溶媒の排除を行うことができ、回収率も60

%以上あり有効な濃縮法であることを示している。

4 東京湾、相模湾内の魚体中化学物質の分析

4-1 ボラ、セイゴ、イシモチ中の揮発性成分のGC-MS分析

平塚沖で採取したボラ、セイゴ、および金沢八景沖で採取したイシモチの3試料についてGC-MS分析を行った。ジクロロメタン、クロロホルム等の有機塩素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、エタノール等の含酸素化合物が検出された。結果を表7に示す。

4-2 マスクロマトグラフィーによる東京湾のフグ、イシモチの分析

東京湾川崎沖で採取した、フグ、イシモチの2試料について、コンピューターシステムPAC-300DGを用いたマスクロマトグラフ法により分析を行った。その結果、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、ジクロロベンゼン、PCBなどの塩素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、C₉~C₁₅のオレフィン系炭化水素、C₁₄~C₁₈の脂肪酸メチルエステル、フェノール類、フタル酸エステルなどの含酸素化合物が検出された。表8(a), (b), (c)に分析結果をマスクロマトグラムに用いたフラグメントピークと併せて示す。また、図6(a), (b), (c)にマスクロマ

表 8(b) ヘッドスペース法による魚体中の揮発性成分の分析結果







| 成 分 名 | マスキロマトグラムに用いた m/e | | | 常温吸着法(Tenax GC) | | | |
|--|-------------------|--------------------|---------------|-----------------|------|--------|------|
| | M ⁺ | ベースピーク | その他のフラグメントイオン | イシモチ-1 | フグ-1 | イシモチ-2 | フグ-2 |
| 塩素系化合物 | | | | | | | |
| 1. トリクロロエチレン | 130,132 | | | ○ | ○ | ○ | |
| 2. テトラクロロエチレン | 164,166 | | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 3. ジクロロベンゼン | 146,148 | | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4. 1,1,1-ゼントリフッロー 2,2,2-トリクロロエタン | | 101,103 151,153 | | | | ○ | ○ |
| アルキルベンゼン | | | | | | | |
| 5. ベンゼン | 78 | | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6. トルエン(C ₇) | 92 | 91 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 7. キシレン(C ₈) | 106 | 91 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 8.  -(CH ₃) ₃ (C ₉) | 120 | 105 | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 9.  -(CH ₃) ₄ (C ₁₀) | 134 | 119 | | | | ○ | ○ |
| 10. ベンズアルデヒド | 106 | 105 | | ○ | ○ | ○ | |
| 11. スチレン | 104 | | 78 | | | ○ | ○ |
| 12. メチルベンゾフラン | 132 | 117 | | | | ○ | ○ |
| 炭化水素(1)C_nH_{2n} | | | | | | | |
| 13. C ₈ H ₁₆ | 112 | | | | | ○ | ○ |
| 14. C ₉ H ₁₈ | 125 | | | | | ○ | ○ |
| 15. C ₁₀ H ₂₀ | 140 | | | | ○ | ○ | ○ |
| 16. C ₁₁ H ₂₂ | 154 | | | | | ○ | ○ |
| 17. C ₁₂ H ₂₄ | 168 | | | | | ○ | ○ |
| 18. C ₁₃ H ₂₆ | 182 | | | | | ○ | ○ |
| 19. C ₁₄ H ₂₈ | 196 | | | | | ○ | ○ |
| 20. C ₁₅ H ₃₀ | 210 | | | | | ○ | |
| 炭化水素(2) C_nH_{2n-2} | | | | | | | |
| 21. C ₉ H ₁₆ | 124 | | | | | ○ | ○ |
| 22. C ₁₀ H ₁₈ | 138 | | | | | ○ | ○ |
| 23. C ₁₁ H ₂₀ | 152 | | | | | ○ | ○ |
| 24. C ₁₂ H ₂₂ | 166 | | | | | ○ | |
| 脂肪酸メチルエステル | | | | | | | |
| 25. パルミチン酸メチル | 270 | 74 | 87 | | | ○ | |
| 26. パルミトレイン酸メチル | 268 | 74 | 87 | | | ○ | |
| 27. ステアリン酸メチル | 298 | 74 | 87 | | | ○ | ○ |

表 8(c) 溶媒抽出法による魚体中の高沸点成分の分析

| 成 分 名 | マスキロマトグラムに用いた m/e | | | イシモチ-2 | フグ-2 |
|---|-------------------|--------|---------------|--------|------|
| | M ⁺ | ベースピーク | その他のフラグメントイオン | | |
| フタル酸エステル | | | | | |
| 1. DBP | | 149 | 205 | ○ | ○ |
| 2. DOP | | 149 | 205 | ○ | ○ |
| 脂肪酸メチルエステル | | | | | |
| 3. ミリスチン酸メチル C ₁₄ | | 74 | 87 | ○ | ○ |
| 4. C ₁₅ | | 74 | 87 | | ○ |
| 5. パルミチン酸メチル C ₁₆ | 270 | 74 | 87 | ○ | ○ |
| 6. C ₁₇ | | 74 | 87 | | ○ |
| 7. ステアリン酸メチル C ₁₈ | 298 | 74 | 87 | ○ | ○ |
| PCB | | | | | |
| 8. Cl ₄ | 290, 292, 294 | | | ○ | ○ |
| 9. Cl ₅ | 324, 326, 328 | | | ○ | ○ |
| フェノール系 | | | | | |
| 10. フェノール | 94 | | 65, 65 | | ○ |
| 11. クレゾール | 108 | | 107 | | ○ |
| 12. 2,6-ジターシャリブチル -4-メチルフェノール | 220 | 502 | | ○ | ○ |
| 13.  | 124 | | 109 | | ○ |
| 14.  | 252 | | 109 | | ○ |
| 15.  | 166 | | 123 | | ○ |
| 16.  | 180 | 124 | 137 | | ○ |

○印は検出されたことを示す

トグラム例を示す。

5 ま と め

検討を加えた方法で、セイゴ、ボラ、イシモチ、フグの GC-MS 分析を行った結果、化学物質と魚体由来物質とを含め、約70物質が同定され、揮発性成分に対するヘッドスペース法、不揮発性成分に対するプレカラム方式の有効性が示された。また、本実験で用いたような希薄でかつ、バックグラウンドの多い試料に対して、マスキロマトグラフィーの適用が有効であった。

引用文献

1) Bellar, T. A. & J. J. Lichtenberg: Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography, J. Amer. Water Works Assn., 66 : 739, 1974.

2) Grob, K. & G. Grob: Organic substances in potable water and its precursor. Part 2 Applications in the area of Zurich. J. Chromatog., 90 : 303, 1974.

3) Berpert, K. H. et al.: Study of volatile organic trace pollutants in air and water by means of low-temperature capillary gas chromatography-mass spectrometry. Chromatog. (Ger), 7 : 115, 1974.

4) Keith, L. H.: Chemical characterization of industrial waste waters by gas chromatography-mass spectrometry. Sci. Total Environ., 3 : 87, 1974.

5) Scheiman, M. A. et al.: Organic contaminant in the district of Columbia water supply, Biomed. Mass Spectroscopy, 1 : 209, 1974.

6) Webb, R. G., A. W. Garrison, L. H. Keith

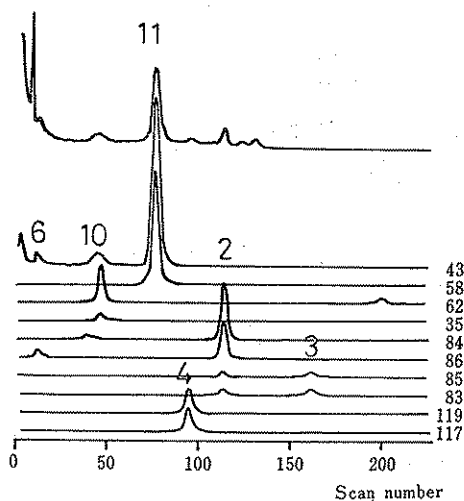


図 6(a) イシモチ-1 低温濃縮試料のマスクロマトグラム例

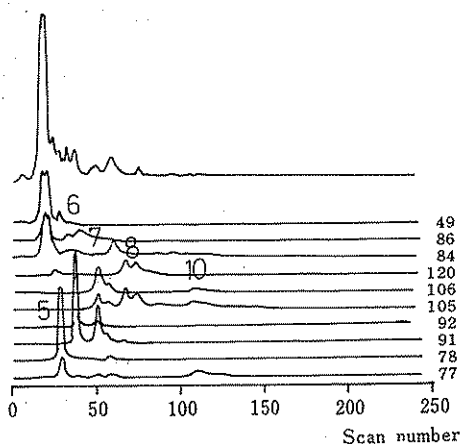


図 6(b) フグ-1 常温吸着試料のマスクロマトグラム例

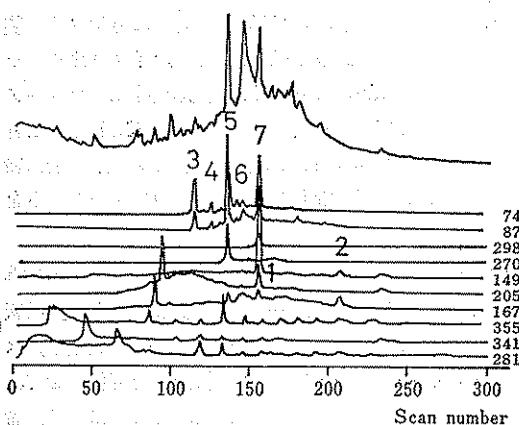


図 6(c) フグ抽出試料のマスクロマトグラム例

- 10) 加藤龍夫, 田中 晋: 水質および魚介類汚染に対するガスクロマトグラフ分析技術, 安全工学, 10(4): 206~211, 1971.
- 11) 緒方正名, 三宅与志雄: 石油汚染と水産生物 (日本水産学会編), p 109, 1976.
- 12) 村田 武, 高橋誠二, 加藤龍夫: 環境分析に対する GC-MS 技術, 安全工学, 12(1): 46~55, 1973.
- 13) 石黒智彦, 長谷川隆, 重田芳廣: GC-MS 法による下水臭とし尿臭の分析, 日環セ所報, No. 2: 78~82, 1975.

Summary

This paper describes the experiments for evaluating the application of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to the identification of chemicals contained in fishes. For volatile organics, head-space method was applied using the GC sampling tube and the Tenax sampling-tube. For high boiling organics, liquid-solid extract technique chloroform-methanol was applied. and pre-column method using a gas sampling tube was very effective to clean up the extracts. As the results, more than sixty chemicals were detected using mass-chromatograph method as follows: dichloromethane, chloroform, trichloroethylene, dichlorobenzene, PCB, benzaldehyde, acetone methanol, ethanol, methylmethacrylate, aromatics, paraffins, fatty acid methylesters, DOP, DBP and phenols.

& J. M. McGuire: Current practice in GC-MS analysis of organics in water. Environmental Protection Agency, Report No. EPA-R2-73-277, August 1973.

- 7) Junl, G. A. et al.: Use of macroreticular rasins in the analysis of water for trace organic contaminants. J. Chromatog., 99: 745, 1974.
- 8) Sves, H. J. et al.: Trace soluble organic compounds in portable water supplies. Natl. Tech. Info. Service, U. S. Dept. of Commerce, Springfield, Va., PB-228: 523, 1974.
- 9) 日本環境衛生センター: 化学物質の分解蓄積に関する研究, 公害防止等調査研究報告書, 1975.