

マスフラグメントグラフィーによる水中の 多環芳香族炭化水素の定量*

松島 肇, 半谷 高久**

(1975 年 1 月 10 日受理)

河川水を加圧型沝過器で沝過水と浮遊物質とに分離して水中の多環芳香族炭化水素の分析法を検討した。まず、沝過水についてはクロロホルム抽出し、又浮遊物質はシクロヘキサン-エタノールの混合溶媒によりソックスレー抽出し、各抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮した。次に、フロリジルカラムを用いてベンゼン溶離でクリーンアップし、流出液を減圧下で 1 ml 以下に濃縮した後、シリカゲルカラムを使用してイソオクタンで脂肪族炭化水素を、イソオクタン-ベンゼン (1:1) で多環芳香族炭化水素を溶離分画した。更に、多環芳香族炭化水素分画を減圧下で蒸発乾固し、それに一定量のベンゼンを加えて溶解し、マスフラグメントグラフィーにより 11 種の多環芳香族炭化水素を定量した。

本分析法は従来の方法に比較して、薄層クロマトグラフィーなどの前処理による各多環芳香族炭化水素の単離という煩雑な操作が必要ない上に、沝過水・浮遊物質ともに数 ppt 以上存在すれば定量が可能であるなどの利点がある。本法の適用例として多摩川河川水を分析した結果、沝過水・浮遊物質ともフルオランセン、ピレン、3,4-ベンゾピレン、1,12-ベンゾペリレンなどを数 ppt から 100 ppt の範囲で同定・定量された。

1 緒 言

広く自然環境にごく微量存在している多環芳香族炭化水素は、その中には発がん性^{1)~4)}のものもあることから、最近注目されている。その起源は都市及び工業活動から人為的に排出されるものと水系植物群など^{5)~7)}によって生産されるものとに大別することができる。そして、前者は工場排水^{8)~13)}・生活污水^{14)~17)}及び大気中降下物など^{18)~25)}とともに供給されることにより都市域の河川水及び沿岸海水においてその汚染が著しいと推察される。又、多環芳香族炭化水素は脂溶性であるという性質から、水中の浮遊物質などがその挙動に対して重要な役割を果たしていると推定される。そこで、それらの知見を得る目的の第 1 段階として著者らは水中の多環芳香族炭化水素の分析法を確立することを試みた。

水中の多環芳香族炭化水素については、Wedgwood¹⁴⁾は下水処理場放流水を、Borneff¹⁵⁾は上水処理に用いた活性炭を、溶媒抽出した後、アルミナカラムクロマトグラフィーなどにより単離して紫外吸収法で定量している。又、Searl¹²⁾はコークス工場排水を銀メンブ

ランフィルターで沝過して得た浮遊物質をソックスレー抽出し、GC カラムで分離して分取した後、紫外吸収法で分析している。次に、Samoilovick¹¹⁾は石油化学工場排水で汚染されている河川水などの抽出物をアルミナカラムクロマトグラフィーで単離しけい光法で定量している。更に、Kunte²⁷⁾、Ellis²⁸⁾及び Borneff¹⁵⁾は地表水などの溶媒抽出物を、Stepanova¹³⁾は排ガスを湿式処理した水からの抽出物を、薄層クロマトグラフィーにより単離してけい光法で分析している。これらの方法のうち、紫外吸収法はけい光法に比較して感度が著しく悪いなどの問題がある。又、けい光法は検液中に数 ng/ml 以上あれば定量可能であるが、前処理として薄層クロマトグラフィーなどにより各多環芳香族炭化水素を単離する必要があり操作が煩雑となるばかりでなく、薄層からかき取って抽出する段階で回収率が悪いなどの難点がある。

そこで、けい光法と感度が同程度又はそれ以上であり、しかも迅速に分離・測定することができるマスフラグメントグラフィーに注目し、河川水を沝過水及び浮遊物質に分けて、それぞれに存在する多環芳香族炭化水素の抽出・分離・定量する方法を検討した。

* 環境中の多環芳香族炭化水素に関する研究(第 1 報)

** 東京都立大学理学部化学教室：東京都世田谷区深沢 2-1-1

2 試薬類と器具類

2.1 試料

分析試料は昭和48年5月23日と11月28日に多摩川丸子橋で採取した河川水を直ちに研究室に持ち帰ったものである。試料の水質²⁹⁾を Table 1 に示した。

Table 1 Water quality of the Tama river†

Components	May 23, 1973	Nov. 28, 1973
Water temperature (°C)	16.5	11.0
pH	7.0	7.0
Suspended solids (mg l ⁻¹)	15	13
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	39	43
NH ₄ ⁺ -N (mg l ⁻¹)	4.2	3.5
Dissolved organic carbon (mg C l ⁻¹)	6.4	7.3
Particulate organic carbon (mg C l ⁻¹)	3.8	3.5
Dissolved organic nitrogen (mg N l ⁻¹)	0.7	0.7
ABS (mg l ⁻¹)	1.6	1.0

† Sampling station: The Marukobashi basin

2.2 試薬

エタノール, クロロホルム, シクロヘキサン, イソオクタン, ベンゼン: 特級試薬を再蒸留して精製した。

硫酸ナトリウム・無水物: 特級試薬をエタノールとベンゼンの混合溶媒を用いて24時間ソックスレー抽出し、減圧下で乾燥して精製した。

フロリジル: フロリディン社製 (100~200) メッシュを脱水剤と同様に精製し、使用前に (150~160)°C で (3~5) 時間加熱し活性化した。

シリカゲル: ワコーゲル C-200 をフロリジルと同様に処理した。

固定相液体・担体: 1.5% Silicone OV-17, Chromosorb W (80~100) メッシュ (AW・DMCS 処理)

標準物質: 本分析に用いた 11 種の多環芳香族炭化水素はブリティッシュ・ドラッグ・ハウジイズ社製, 東京化成工業製, 和光純薬工業製の純品をそのまま使用した。

2.3 器具及び装置

水汙過装置: 東洋汙紙製加圧型汙過器 KS-142 (ステンレス・内容積 10 l) を使用した。

ガラス汙紙: ワットマン GFC (直径 15 cm, 平均口径 1 ミクロン) を電気炉 (500°C) で焼いたものを用いた。

ガスクロマトグラフ-質量分析計: 島津製作所製 LKB-9000 型 GC-MS (*m/e* の固定は 1 チャンネル) を使用した。

カラム: ガラス製で長さ 2 m×内径 3 mm (AW・DMCS 処理)。

試水びん: ガラスびん (10 l) をアルカリ及び酸処理した後、良く水洗したものを用いた。

3 分析法

3.1 汙過水と浮遊物質の分離

加圧型汙過器にガラス汙紙を装着して, (1~2) kg/

cm² の条件下で, 2.1 に述べた試料を汙過して汙過水と浮遊物質とに分離した。なお, 浮遊物質についてはウェットのまま使用した。

3.2 汙過水からの液相分配抽出法

汙過水 5 l にエタノール 300 ml とクロロホルム 200, 100, 100 ml をそれぞれ加えて3回抽出した。次に, クロロホルム層を集めて, 約 1 g の硫酸ナトリウム・無水物を加えて脱水し, このクロロホルム抽出液をロータリーエバポレーターを用いて 40°C 以下で約 2 ml に濃縮した。

3.3 浮遊物質からのソックスレー抽出法

ガラス汙紙上に捕集した浮遊物質をエタノール 60 ml とシクロヘキサン 240 ml との混合溶媒を用いて 48 時間ソックスレー抽出した。抽出液を分液漏斗に移し, シクロヘキサン層を分離した後, 更に, シクロヘキサン 60, 60 ml で2回抽出して, 最初のシクロヘキサン層と合わせた後, 硫酸ナトリウム・無水物で脱水した。最後に, シクロヘキサン抽出液をロータリーエバポレーターを用いて 40°C 以下で約 2 ml に濃縮した。

3.4 クリーンアップ-フロリジルカラムクロマトグラフィー

フロリジル 10 g をベンゼンに懸濁させてカラムに充てんし, これに汙過水からのクロロホルム濃縮液を加えた後, ベンゼン 60 ml で溶離してクリーンアップした。次に, ベンゼン流出液を 40°C 以下の減圧下で濃縮して 1 ml 以下とした。又, 浮遊物質からのシクロヘキサン濃縮液についても同様に操作した。

3.5 分画-シリカゲルカラムクロマトグラフィー

イソオクタンにシリカゲル 10 g を懸濁させてカラムに詰め, これにベンゼン濃縮液を添加した後, イソオクタン 60 ml で脂肪族炭化水素を溶離し, 次に, イソオクタン-ベンゼン (1:1) 40 ml で多環芳香族炭化水素を溶離した。流出したイソオクタン-ベンゼン溶液を減圧下 (40°C 以下) でドライアップした後, これに一定量のベンゼンを加えて全量を 100 μ l 程度にして GC-MS への注入試料とした。

3.6 分析-マスフラグメントグラフィー

3.6.1 GC-MS 操作条件 カラムの調製及びカラムエージングなどについては常法に従って行った。GC-MS の操作条件を Table 2 に示した。

Table 2 Operational conditions for GC-MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons

GC-MS	
Column	1.5% Silicone OV-17 on Chromosorb W (80~100) mesh, 2 m × 3 mm I. D.†
GC	Column temperature (180~280)°C
	Programmed rate 5°C/min
	Carrier gas He 30 ml/min
	Detector TIM
	Chart speed 10 mm/min
MS	Ion accelerating voltage 3.4 kV
	Ionizing chamber temperature 310°C
	Ionizing voltage 20 eV

† Glass column and solid support treatment: AW-DMCS

Table 3 Mass number of parent ion of polynuclear aromatic hydrocarbons

Substance	Parent ion (m/e)	Substance	Parent ion (m/e)
Anthracene	178	3,4-Benzpyrene	252
Fluoranthene	202	Perylene	252
Pyrene	202	3-Methylcholanthrene	268
1,2-Benzfluorene	216	1,2,5,6-Dibenzanthracene	278
1,2-Benzanthracene	228	1,12-Benzperylene	276
Chrysene	228		

3.6.2 同定及び定量 3.5 で述べた注入試料の (15) μ l を GC-MS に注入し, Table 3 に示した多環芳香族炭化水素のそれぞれに特徴的な親イオンの m/e に順次移動させて, 目的物質出現の前後を固定して得たマスフラグメントグラムにおける保持時間から同定した. 又, マスフラグメントグラムのピーク高から判断して, GC-MS への注入絶対量が数十 ng 以上あると推定される多環芳香族炭化水素については, イオン化電圧 20 eV でマスペクトルを取り標準物質と比較した.

次に, その定量については, 前述したマスフラグメントグラムのそれぞれのピーク高から絶対検量線法によって行った.

4 結果及び考察

4.1 抽出溶媒の検討

ベンゼン, ペンタンなどの有機溶媒に対する多環芳香族炭化水素の簡単な溶解実験 (遠沈管に多環芳香族炭化水素と有機溶媒を加えて数分間振とうした後, GC-FID に注入してそのピーク高をチェックした) を行った結果, ベンゼン, クロロホルム及びシクロヘキサンが適当であると判断した. そこで, 汙過水については分析の迅速性とコンタミネーションの防止を考慮して, 1 個の分液漏斗で何回も抽出可能なクロロホルムを使用した. 又, 浮遊物質についてはウェットのまま分析するため, 水溶性有機溶媒との組み合わせなどを考慮して, 抽出溶

媒としてシクロヘキサン-エタノールを選んだ.

4.2 フロリジルカラムクロマトグラフィーの検討

活性化したフロリジル 10 g をベンゼンを用いてカラムに充てんし, ベンゼン 20 ml で空流出させた後, 多環芳香族炭化水素をそれぞれ 500 ng 含むベンゼン混合溶液を一時に添加し, その流出液量 5 ml ごとに分取して, それらの溶離量をマスフラグメントグラフィーで定量した. その結果, 添加した 11 種の多環芳香族炭化水素ともベンゼン 40 ml でほぼ完全に溶離した. そこで, 本法ではベンゼン流出量を 60 ml とした. なお, 本操作は試料の溶媒抽出時にエマルジョンをほとんど生成しないものについては, 省略してもよいことを実験的に確認した.

4.3 シリカゲルカラムクロマトグラフィーの検討

活性化したシリカゲル 10 g をイソオクタンに懸濁させてカラムに詰め, イソオクタン 20 ml で空流出した後, 脂肪族炭化水素として n -ヘキサデカン, n -オクタデカン, n -エイコサン, n -ドコサンのそれぞれ 1 μ g/ μ l n -ヘキサン溶液の 5 μ l と多環芳香族炭化水素を各々 500 ng を含むベンゼン混合溶液を添加し, 分画及び溶出パターンを検討した. その結果, イソオクタン 40 ml 以下で脂肪族炭化水素は完全に溶離した. そこで, 本法では 60 ml を選択した. 次に, イソオクタン-ベンゼン (1:1) で多環芳香族炭化水素を溶離した. すなわち, 流出液量 5 ml ごとに分取してマスフラグメントグラフィーを行い, 多環芳香族炭化水素のそれぞれの溶離量を計算した. それによると大きく三つのパターンに分けることができる.

(I) アントラセン, フルオランセン, ピレンのようにその溶離が早い物質. (II) 1,2-ベンゾフルオレン, 1,2-ベンゾアントラセン, クリセン, 3,4-ベンゾピレン, 3-メチルコラントレンはその溶離が中間的な物質. (III) ペリレン, 1,2,5,6-ディベンゾアントラセン, 1,12-ベンゾペリレンのようにその溶離が遅い物質. 又, 添加した多環芳香族炭化水素を完全に溶離させるためのイソオクタン-ベンゼン (1:1) 量は 30 ml 前後であった. そこで, 溶離混合溶媒量を 40 ml とした.

次に, 本操作でシリカゲルカラムへの添加溶媒であるベンゼンの量を (0.1~3) ml の範囲で変えて, イソオクタン流出部分への多環芳香族炭化水素のリークの有無について検討した. その結果, 添加ベンゼン量が 1 ml 以上になると, 多環芳香族炭化水素がリークすることを確認した. そこで, 3.4 で述べたようにベンゼン濃縮液

量を 1 ml 以下にすることとした。

4.4 検量線

Table 2 に示した GC-MS 条件及び Table 3 の各多環芳香族炭化水素の親イオンの m/e に固定して得たマスフラグメントグラムから、ピーク高による絶対検量線法によって検量線を作成した。標準液はそれぞれの多環芳香族炭化水素の 1000 ppm (ベンゼン溶液) を調製し、それぞれが 10 ppm になるような混合溶液 (ベンゼン溶液) をつくり使用した。その結果、各多環芳香族炭化水素に関する検量線はそれぞれの物質によって相違はあるが、ほぼ (0.1~0.6) ng と (1~6) ng の範囲でよい直線性を示した。その検量線は GC-MS のコンディションにより測定時間中に変動することがまれにある。この主な原因は GC と MS とを連結しているセパレーターの目詰まりの状態に起因するものと考えられる。その理由は、セパレーターの目詰まりの進行によって、GC への注入量中の各多環芳香族炭化水素絶対量の MS への移動割合が減少するからである。しかし、セパレーターの目詰まりが急速に進行することはほとんどないので、通常の測定時間内では問題はない。なお、セパレーターの目詰まりが進行すると各多環芳香族炭化水素の保持時間が遅くなることからチェックすることができる。

4.5 GC カラムによる分離

GC カラムによる多環芳香族炭化水素の分離を検討するために、次の 3 種のカラムを使用した。(1) 1.5% Silicone OV-17 on Chromosorb W (80~100) mesh, (2) 1.5% Silicone SE-52 on Chromosorb W (80~100) mesh, (3) 1.5% Silicone OV-1 on Chromosorb W (60~80) mesh

その結果、SE-52 と OV-1 はほぼ同様の分離状況であった。Table 4 には OV-17 と SE-52 による保持時間などについて示した。それによると、1,2-ベンゾアントラセンとクリセン並びに 3,4-ベンゾピレンとペリレンの分離に問題があるが、他の多環芳香族炭化水素は両カラムとも良好な分離を示した。前者の分離について比較すると、OV-17 のほうが SE-52 よりも良い結果を得たので、定量用カラムとして OV-17 を使用することとした。しかし、1,2-ベンゾアントラセンとクリセンとの分離は GC カラム条件によっては判別しにくいこともある。

4.6 マスフラグメントグラフィーの定量性

多環芳香族炭化水素を GC-MS に注入して Table 2

Table 4 Separation of polynuclear aromatic hydrocarbons

Column	1.5% Silicone OV-17 on Chromosorb W (80~100) mesh, 2 m×4 mm I. D.	1.5% Silicone SE-52 on Chromosorb W (80~100) mesh, 2 m×4 mm I. D.
Column temperature	(150~280)°C	(160~280)°C
Programmed rate	5°C/min	5°C/min
Detector temperature	310°C	310°C
Carrier gas	He 60 ml/min	He 60 ml/min
Detector	FID	FID
Range and sensitivity	10 ² , 64	10 ² , 64
Chart speed	10 mm/min	10 mm/min
Retention time (min)		
Anthracene	3.54	2.66
Fluoranthene	7.26	5.86
Pyrene	8.26	6.56
1,2-Benzfluorene	9.50	8.08
1,2-Benzanthracene	13.48	11.80
Chrysene	13.80	11.80
3,4-Benzpyrene	19.86	17.06
Perylene	20.34	17.48
3-Methylcholanthrene	21.90	18.84
1,2,5,6-Dibenzanthracene	24.20	21.26
1,12-Benzperylene	25.12	22.30

の条件下でのマスペクトルを検討した。それによると、3-メチルコラントレン以外の多環芳香族炭化水素は親イオン群のピーク (親イオン及び親イオン ±1) のみが記録され、その他の m/e にパターン係数 10 以上のピークはない。3-メチルコラントレンはメチル基を持っているので、親イオン群のスペクトルの外に (親イオン-15) の m/e 253 及び (親イオン-16) の m/e 252 が出現する。そして、それぞれの親イオン群の中では親イオンのピークが最大となることが特徴である。そこで、各各の多環芳香族炭化水素のそれぞれに特徴的な親イオンの m/e に順次移動させて、目的物質出現の前後を固定してマスフラグメントグラフィーを行うこととした。しかし、 m/e の固定が手動であるためにその調整が非常に微妙であり、又一度固定した m/e は長時間安定ではない。それゆえ、本定量ではあらかじめ定量しようとする多環芳香族炭化水素のそれぞれの保持時間をストップウォッチで測定しておき、それらの保持時間の直前に注意深く m/e を微調整して目的物質出現の前後を固定することを繰り返し行った。そのため、微調整による m/e のずれなどが起こることもあり、その定量性は GC による定量に比較して定量誤差が大きくなり、その誤差は ±10 % ぐらいになることもあるが、特に定量法として問題になるほどのものではない。次に、Fig. 1 に多環芳香族炭化水素の標準物質によるマスフラグメントグラムなどを示した。マスフラグメントグラフィーによる定量限界は、既に 4.4 で述べたように GC-MS の状態によって異なる。

Table 5 Polynuclear aromatic hydrocarbons in the Tama river water

Substance	May 23, 1973		Nov. 28, 1973		Carcinogenic ^{1)~4)} activities
	Filtered water Observed value (ppt)	Suspended solids Observed value (ppt)	Filtered water Observed value (ppt)	Suspended solids Observed value (ppt)	
Anthracene+Phenanthrene	70	32	100	23	—, —
Fluoranthene	30	17	37	18	—
Pyrene	26	36	32	16	—
1,2-Benzfluorene	9	9	12	8	—
1,2-Benzanthracene+Chrysene	20	24	15	20	+, +
3,4-Benzpyrene(1,2-Benzpyrene)	5	22	9	15	+(+)
Perylene	ND	ND	4	6	—
3-Methylcholanthrene	ND	ND	ND	ND	+
1,2,5,6-Dibenzanthracene	8	12	ND	ND	+
1,12-Benzperylene	11	16	9	13	+

ND: Not detected; + Active or suspected; — Inactive

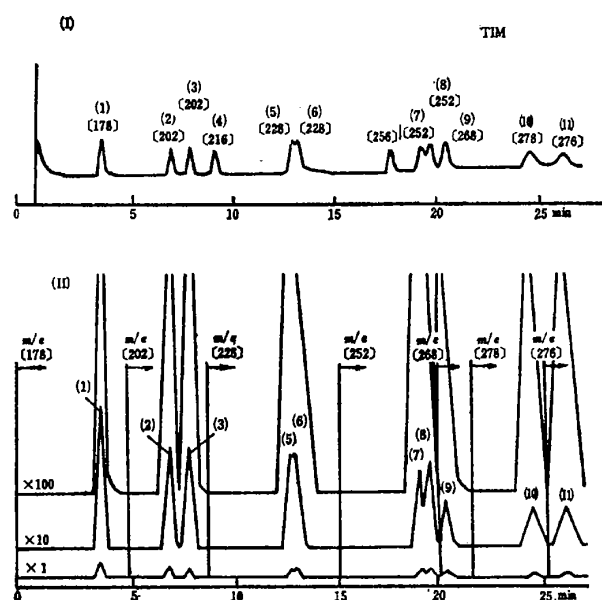


Fig. 1 Gas chromatogram(I) and mass fragmentograms(II) of polynuclear aromatic hydrocarbons

Sample: Standard substances; Peak—(1) Anthracene [178], (2) Fluoranthene [202], (3) Pyrene [202], (4) 1,2-Benzfluorene [216], (5) 1,2-Benzanthracene [228], (6) Chrysene [228], (7) 3,4-Benzpyrene [252], (8) Perylene [252], (9) 3-Methylcholanthrene [268], (10) 1,2,5,6-Dibenzanthracene [278], (11) 1,12-Benzperylene [276]; []: Molecular weight of each polynuclear aromatic hydrocarbons; m/e : Mass of parent ion of each polynuclear aromatic hydrocarbons; Operational conditions: Shown in Table 1

るが, GC 注入量中の各々の多環芳香族炭化水素の絶対量が (0.1~1.0) ng あれば可能である。

4.7 添加回収率試験

河過水に関する回収率試験は, 多摩川河川水を数回採取して河過した試水 1 l に, あらかじめクロロホルムで洗浄した蒸留水 4 l を加えて全量を 5 l とした。この水に多環芳香族炭化水素をそれぞれ一定量含むベンゼン混

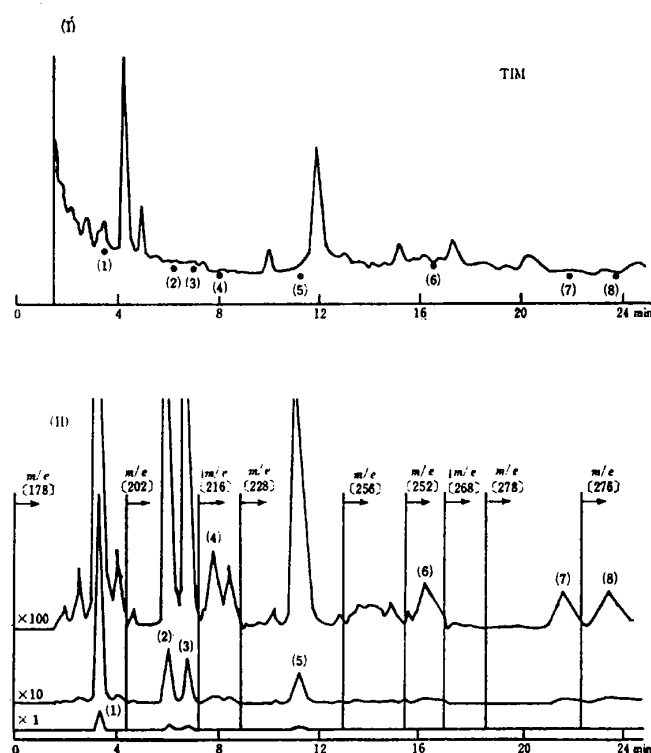


Fig. 2 Gas chromatogram(I) and mass fragmentograms(II) of polynuclear aromatic hydrocarbons in the filtered water of the Tama river

Peak—(1) Anthracene [178]+Phenanthrene [178], (2) Fluoranthene [202], (3) Pyrene [202], (4) 1,2-Benzfluorene [216], (5) 1,2-Benzanthracene [228]+Chrysene [228], (6) 3,4-Benzpyrene (1,2-Benzpyrene) [252], (7) 1,2,5,6-Dibenzanthracene [278], (8) 1,12-Benzperylene [276]; m/e : Mass of parent ion of each polynuclear aromatic hydrocarbons; Operational conditions: Shown in Table 1

合溶液を一時に添加して全操作を行った。一方, 浮遊物質についてはガラス汙紙に前述したベンゼン混合溶液を一時に添加して吸着させた後, ベンゼンを蒸発させて水を含むさせたものを用いて回収率試験を行った。その結果, 多環芳香族炭化水素をそれぞれ 50 ng 及び 500 ng 添加した河過水及び浮遊物質の回収率とも, すべて 80%

以上であったので、(50~500)ng の範囲ではほぼ満足すべき結果を得た。

次に、本法によるブランク試験を行った。汙過水に関する試験では、分液漏斗に直接クロロホルムを加えて振とうした後、又浮遊物質については、ガラス汙紙にあらかじめクロロホルムで洗浄した蒸留水を含ませてソックスレー抽出器に入れてシクロヘキサン-エタノールで抽出した後、本分析法に従って行った。その結果、本定量に妨害となるような不純物の存在は認められなかった。

4.8 多摩川河川水中の多環芳香族炭化水素の定量

本分析法を 2.1 の試料に適用して得た結果を Table 5 に、又 Fig. 2 に汙過水抽出物のマスフラグメントグラムを示した。それによると、フルオランセン、ピレン、1,2-ベンゾアントラセン+クリセン、3,4-ベンゾピレン(1,2-ベンゾピレン)、1,12-ベンゾペリレンなどが同定され、それらの濃度は数 ppt から 100 ppt の間であった。又、これらの水中での存在状態について考察すると、アントラセン+フェナントレンとフルオランセンは主として汙過水に存在する傾向があり、一方、それ以外の多環芳香族炭化水素は浮遊物質に 50%前後から 70%ぐらいが吸着される傾向にある。

5 結 言

河川水を汙過水と浮遊物質とに分けて、それぞれについて多環芳香族炭化水素の分析法を検討した。本法は次のような操作から構成されている。(1) 汙過水からの液-液抽出、浮遊物質はソックスレー抽出、(2) フロリジルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ、(3) シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画、(4) マスフラグメントグラフィーによる同定及び定量。

以上のような方法による回収率は汙過水、浮遊物質ともすべて 80%以上であり、その定量限界は数 ppt であった。又、本法を多摩川河川水に適用した結果、フルオランセン、ピレン、3,4-ベンゾピレン、1,12-ベンゾペリレンなどが数 ppt から 100 ppt の範囲で定量された。

終わりに、多摩川河川水の採取にあたりご協力いただいた東京都立大学理学部分析化学研究室の各位に感謝します。

(1973 年 10 月、日本陸水学会及び 1974 年 11 月、日本分析化学会において一部講演)

文 献

- 1) A. Pullman, B. Pullman: *Nature*, **199**, 467 (1963).
- 2) D. Hoffmann, E. L. Wynder: *Nat. Cancer Inst., Monogr.*, No. 9, 91 (1962).

- 3) A. Pullman, B. Pullman: *Adv. Cancer Res.*, **3**, 117 (1955).
- 4) P. Shubik, J. L. Hartwell: "Survey of compounds which have been tested for carcinogenic activity" Suppl. 1, No. 149 (1957), (Public Health Service Publication).
- 5) P. V. Smith: *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, **38**, 377 (1954).
- 6) M. Knorr, D. Schenk: *Arch. Hyg.*, **152**, 282 (1968).
- 7) J. Borneff, F. Selenka, H. Kunte, A. Maximos: *Environ. Res.*, **2**, 22 (1968).
- 8) W. Gräf: *Arch. Hyg.*, **148**, 489 (1964).
- 9) Z. P. Fedorenko: *Gig. i Sanit.*, **29**, 17 (1964).
- 10) P. Wedgwood, R. L. Cooper: *Analyst*, **80**, 652 (1955).
- 11) L. N. Samoilovich, Y. R. Redkin: *Gig i Sanit.*, **33**, 6 (1968).
- 12) T. D. Searl, F. J. Cassidy, W. H. King, R. A. Brown: *Anal. Chem.*, **42**, 954 (1970).
- 13) M. I. Stepanova, R. I. Ilina, Y. K. Shaposhnikov: *Zh. Anal. Khim.*, **27**, 1201 (1972).
- 14) P. Wedgwood, R. L. Cooper: *Analyst*, **79**, 163 (1954).
- 15) J. Borneff, H. Kunte: *Arch. Hyg.*, **153**, 202 (1969).
- 16) J. Borneff, H. Kunte: *ibid.*, **148**, 585 (1964).
- 17) J. Borneff, H. Kunte: *ibid.*, **149**, 226 (1965).
- 18) 藤江喜美子: 大気汚染研究, **3**, 126 (1969).
- 19) 松下秀鶴, 江角凱夫, 半田 隆: 本誌, **21**, 772 (1972).
- 20) A. L. Liberti, G. P. Cartoni, V. Cantuti: *J. Chromatog.*, **15**, 141 (1964).
- 21) L. Demaio, M. Corn: *Anal. Chem.*, **38**, 131 (1966).
- 22) D. Brocco, V. Cantuti, G. P. Cartoni: *J. Chromatog.*, **49**, 66 (1970).
- 23) R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja, L. Dubois: *Anal. Chem.*, **45**, 908 (1973).
- 24) R. J. Gordon, R. J. Bryan: *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 1050 (1973).
- 25) E. Hluchan, M. Jenik: *J. Chromatog.*, **91**, 531 (1974).
- 26) J. Borneff, R. Fisher: *Arch. Hyg.*, **146**, 1 (1962).
- 27) H. Kunte: *ibid.*, **151**, 193 (1967).
- 28) D. W. Ellis: *Project Completion Report, State of New Hampshire*, A-009-NH, 1 (1972).
- 29) 小倉紀雄ら: 日陸水会誌, 投稿中。

☆

A determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in water by mass fragmentography. Hajime MATSUSHIMA and Takahisa HANYA (Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo)

Mass fragmentographic methods were described for determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in water.

After river water was filtered through 1 μ Whatman GFC filters under added pressure {(1~2) kg/cm²}, it was separated into both filtered water and suspended solids. The method consisted of the following procedures. i) Polynuclear aromatic hydrocarbons in the

filtered water were extracted by liquid-liquid partitions with chloroform. And polynuclear aromatic hydrocarbons in the suspended solids were extracted by cyclohexane-ethyl alcohol (4:1) in soxhlet extractor. ii) Elimination of interfering compounds on florisil column with benzene. iii) The concentrated benzene was fractionated on silica gel column. The first fraction contained aliphatic hydrocarbons, was eluted with isooctane. And the second contained polynuclear aromatic hydrocarbons, was done with isooctane-benzene (1:1). iv) Mass fragmentographic analysis (20 eV) of polynuclear aromatic hydrocarbons.

Recoveries of them in the filtered water and in the suspended solids were at least more than 80% in the

amounts ranging from 50 ng to 500 ng. Samples of the Tama river water were determined with fluoranthene, pyrene, 3,4-benzpyrene, 1,12-benzperylene etc. The contents of them were very small ranging from several ppt to 100 ppt.

(Received Jan. 10, 1975)

Keywords

Carcinogenic substances

GC-MS

Mass fragmentography

Polynuclear aromatic hydrocarbons

Water pollution

ビス (*p*-クロルフェニル) カルビノール系殺ダニ剤のガスクロマトグラフィーによる定量

庄山 正敏, 宮地 雄三*, 榊原 仁作**

(1975 年 2 月 5 日受理)

三級水酸基を持つ殺ダニ剤 1,1-ビス (*p*-クロルフェニル) エタノール, *p,p'*-ジクロルベンジル酸エチル及び *p,p'*-ジクロルベンジル酸イソプロピルのガスクロマトグラフィーによる定量法を検討し, 裁判化学における利用を試みた。

水酸基を無水トリフルオル酢酸でエステル化し, 充てん剤 2% SE-30 を用い, 保持時間を短縮し, 対称性の良いピークを得, アントラセンを内標準として定量精度を向上した。みそしる, 乳酸菌飲料, 牛乳及び肝臓に 50 ppm 添加した場合の回収率は (60~80)% であった。

1 緒 言

有機塩素系殺ダニ剤のなかで, ビス (*p*-クロルフェニル) カルビノール系化合物は, その低毒性のゆえに裁判化学においては従来よりほとんど問題とされなかったが, 近年における大幅な農薬の推移は低毒性のものまで検討することを余儀なくされている。今回水素炎イオン化検出器 (FID) 付きガスクロマトグラフィー (GC) による定量とその裁判化学上の利用について検討した。

使用した殺ダニ剤は 1,1-ビス (*p*-クロルフェニル) エタノール (クロルフェネートール), *p,p'*-ジクロルベンジ

ル酸エチル (クロルベンジレート) 及び *p,p'*-ジクロルベンジル酸イソプロピル (クロルプロピレート) の 3 種類で, クロルベンジレートについては GC による公定検査法があるが¹⁾, 分析装置によっては保持時間が長くなり, 注入口における温度設定に厳密さが要求され, 又ベースラインの乱れ, テーリングなど種々の欠点を起こしうることが指摘されていた。これは蒸気圧の低さと熱安定性に欠ける点にあった。この点の改善策として既に宮崎ら²⁾ はクロルベンジレートの水酸基をヘプタフルオロブチル化し, 河野ら³⁾ はクロルプロピレートを同様にトリフルオロアセチル化した後, これを電子捕獲検出器付きの GC で定量する方法を報告し, この方法は環境庁によって採用⁴⁾ されている。しかしこれらの報告では反応条件並びに検体からの抽出, 精製法などの検討は発表されていない。そこで三種の殺ダニ剤をトリフルオロアセ

* 愛知県警察本部犯罪科学研究所: 愛知県名古屋市中区三ノ丸 2-1-1

** 名古屋市立大学薬学部: 愛知県名古屋市瑞穂区田辺通 3-1