

北九州市洞海湾における水質改善と付着動物出現状況の変化

北九州市・環科研 ○村田達海, 北九州市・保健所 梶原葉子  
北九州市・環科研 廣瀬純子, 寺師朗子, 福女大・国際文理 山田真知子

Improvement of Water Quality and Changes in Occurrence of Sessile Animal in Dokai Bay, by Tatsumi MURATA, Youko KAJIWARA, Junko HIROSE, Akiko TERASHI (City of Kitakyushu) and Machiko YAMADA (Fukuoka Women's Univ)

1 はじめに

北九州市の洞海湾は1960年代には著しい汚濁のため全く生物のいない「死の海」と称されていたが、種々の対策が功を奏し、1989～1993年の生態系調査では様々な生物の復帰が確認された。しかし当時の洞海湾は全窒素濃度が高く極度に富栄養化していた。その後2001年には窒素・リンに係る環境基準を達成するなど水質がさらに改善している。そこで水質の変化が湾内の付着動物出現状況にどのような影響をおよぼしているか明らかにするため付着動物調査を行い、1991-1992年に行った調査結果<sup>1)2)</sup>と比較した。

2 調査方法

調査は1991-1992年および2010-2011年の四季に1回ずつ湾内5地点で実施し、各地点の上層、中層および下層の3層で試料を採取した。水質は水温、塩分、DO、Chla, TN, TP, CODおよびSSを測定した。付着動物は30cm×30cmのコドラート内の生物を剥ぎ取り種を同定し、個体数および湿重量の計測を行った。さらに、出現量が大きく変化した種の一部について殻長を計測し、個体群動態の解析および過去のデータとの比較を行った。なお、1991-1992年の個体群動態は小濱らの報告<sup>3)</sup>を参照した。また、出現量の変化におよぼす環境要因および生物要因の影響を考察するため相関係数を求めた。

3 結果および考察

3.1 水質の変化

湾内の水質はTNが5地点平均で5.6から0.58mg/Lへ、TPが0.10から0.05mg/Lへと大きく減少した。また、夏季のDO濃度には改善傾向がみられた。

3.2 付着動物の変化

今回の調査では113種の付着動物が採集され、前回の74種に比べ総種類数が増加していた。一方、総出現量(湿重量)は前回調査の6.4kg/m<sup>2</sup>・回に対し、今回は1.3kg/m<sup>2</sup>・回と約1/5に減少した(図1)。内訳をみると、前回の調査で総湿重量の85%を占めていたムラサキガイ、コウロエンカワヒバリガイおよびマガキの減少が顕著だった。

3.3 減少した種について

出現量が大きく減少したムラサキガイおよびコウロエンカワヒバリガイについて更に解析をおこない減少原因を考察した。

3.3.1 個体群動態

ムラサキガイは両調査期間とも春に新規個体群の加入が認められ、前回調査ではその後成長する様子が観

察されたが、今回の調査では夏を過ぎると出現がみられなくなった。コウロエンカワヒバリガイは前回の調査では夏から秋にかけて湾奥部から湾中央部と広範囲に新規個体群の加入が見られ、その後成長する様子が観察されたが、今回の調査では夏に湾奥部から湾中央部に新規個体群の加入がみられたものの、その後湾奥部を除いて個体数が著しく減少した。

3.3.2 環境要因および生物要因との関係

ムラサキガイの出現量は水温と高い負の相関が認められ、夏季の高水温が出現量の減少に影響を及ぼしていることが考えられた。コウロエンカワヒバリガイの出現量は付着動物種類数と負の相関が認められた。水質の改善により湾内の付着動物相が豊かになったため生息場所を奪われ、より競争種の少ない湾奥部に生息域が限局したものと考えられた。

4 まとめ

洞海湾では夏季の高水温および富栄養化の低減による湾内の環境変化に伴い、付着動物の出現状況が大きく変化した。

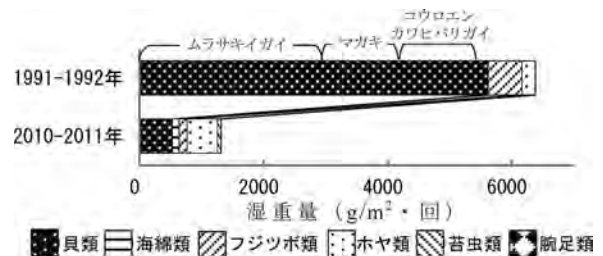


図1 総出現量(湿重量)の変化

※本研究は三井物産環境基金より研究助成を受けて実施したものです

参考文献

- 1) 梶原葉子, 山田真知子(1997) 洞海湾における付着動物の出現特性と富栄養度の判定, 水環境学会誌, 20(3), 185-192.
- 2) 北九州市環境衛生研究所(1994)「洞海湾総合調査報告書Ⅲ 生態系の主要生物群」, pp.144-157, 北九州市環境衛生研究所, 北九州.
- 3) 小濱剛, 門谷茂, 梶原葉子, 山田真知子(2001) ムラサキガイおよびコウロエンカワヒバリガイの個体群動態と過栄養海域における環境との関係, 日本水産学会誌, 67(4), 664-671.

北九州市洞海湾における付着生物の分布状況について

○寺師朗子・村田達海(北九州市環境科学研究所)  
梶原葉子(同保健所)、山田真知子(福岡女子大学)

【目的】

洞海湾は北九州市の北西部に位置する全長約13kmの細長い湾である。周辺は工場地帯で、かつて激甚な産業公害により汚濁が進み、生物の棲めない「死の海」となっていた。その後、排水対策や底泥の浚渫等により水質が改善され、1989-1992年に実施した洞海湾総合調査により湾内に多くの生物が復帰していることを確認した。この調査から約20年が経過しさらに水質改善された洞海湾の状況を把握すべく今回の調査を実施した。

【方法】

付着動物の採集(30cm×30cm枠取り)を平成22年8月、10月、12月、平成23年5月に行った。調査地点はStn. 1(湾奥)からStn. 5(湾口)までの5地点で、採集深度は1地点について潮間帯(潮位+20~+50cm)、潮下帯(潮位-50cm~-80cm)、海底付近(海底から120~150cm)の3層とした。試料は中性ホルマリンで固定した後、1mm目でふるい、残ったものについて同定し、種ごとに個体数と湿重量を計測した。また、採集地点・深度における水質(水温、塩分、透明度、溶存酸素量、浮遊物質量、化学的酸素要求量、全窒素、全リン、クロロフィルa)の調査を実施した。さらに平成23年5月及び10月には目視による付着生物の垂直分布調査を実施した。

【結果】

図1に各地点における付着動物量の季節変化を示す。いずれの地点においても10月に重量の減少が認められた。種別に見るとコウロエンカワヒバリガイ、ムラサキイガイ、タテジマフジツボなどがこの時期に多くの地点で激減していたが、原因については不明である。また、Stn. 2からStn. 5では平成3-4年調査時に比べ、すべての季節で生物量が減少しており、平成3-4年の10~20%程度となっていた。

コウロエンカワヒバリガイは湾奥の潮間帯に生息域が狭められたと考えられ(図2)、この様子は目視による垂直観察においても確認できた。マガキ、ムラサキイガイはいずれの地点、季節においても生物量が激減した。一方、カイメン類、コケムシ類などは、湾の奥まで分布を拡大し、生物量が大きく増加していた。

垂直分布では平成3-4年にはStn. 1下層の生物量が非常に少ないことが特徴的であったが、これは当時のStn. 1下層が著しい貧酸素状態で生物の生存に適さなかったためと考えられる。水質の改善された今回調査では生物量の増加が観察された(図3)。

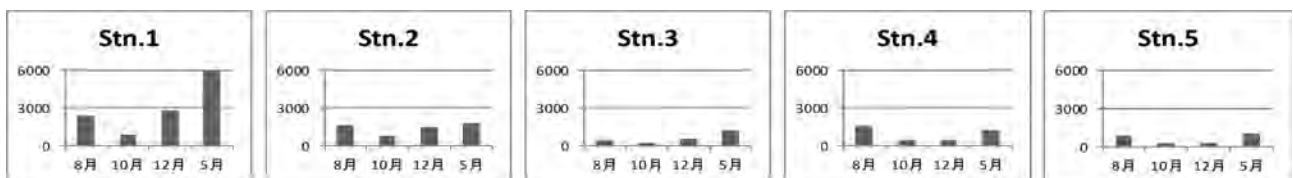


図1 H22-23年 各調査地点における生物量の季節変化(上中下層の平均湿重量: g/ m<sup>2</sup>)

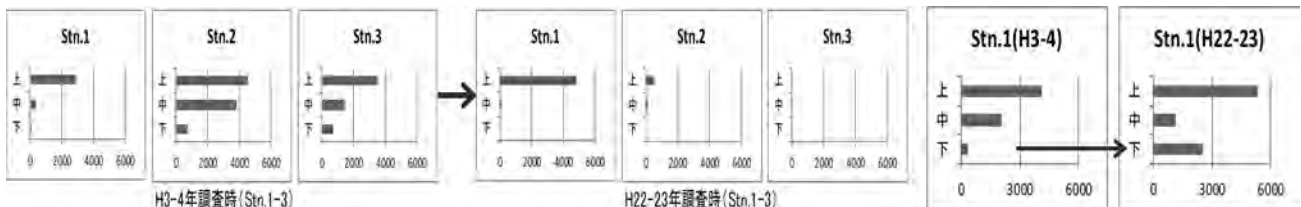


図2 コウロエンカワヒバリガイの垂直水平分布変化(g/ m<sup>2</sup>)

図3 Stn.1における生物量の変化(g/ m<sup>2</sup>)

※本研究は三井物産環境基金より研究助成を受けて実施したものです。

農薬等多成分同時分析のためのGC/MS装置の性能評価物質の提言

○陣矢大助、岩村幸美、石橋正博、山口新一、花田喜文、齊藤 寛(北九州市環境科学研究所)

1 はじめに

現在の食品中残留農薬の一斉分析法は、各食品の種類毎に細かく最適化された方法ではないため、最終抽出液に試料由来の夾雑物が残留しやすい傾向にある。特にGC/MS分析では、試料中の不揮発性夾雑物によって、対象物質の吸着抑制に起因する応答値増幅(マトリックス効果)や、熱分解促進に起因する応答値減少が起こることが知られている。これらの現象は、注入口部品の交換やカラムの一部切除・交換によって改善でき、また一定のマトリックス効果は装置感度の維持に必要とされるものの、装置状態を一定に保つのは難しい。そこで、効率的に装置状態を把握するための装置性能評価物質(PCS)を検討し、食品中残留農薬分析に適したPCSに関する知見を得たので報告する。

2 実験

2.1 試薬及び装置

【PCS溶液】米国EPAやKadokamiら<sup>1)</sup>の性能評価物質等に、農薬類等を加えた220物質をPCS候補物質として選択した(表2)。内標準物質を含めた1 µg/mLアセトン溶液を実験に用いた。

【食品抽出試料】玄米、大豆、ほうれんそう、じゃがいも、キャベツ、りんご及びオレンジ各10gを厚生労働省の通知法(GC/MS農産物一斉法)に準じて処理し抽出試料を調製した。

【GC/MS装置】PCS溶液の測定条件を表1に示す。なお食品抽出試料については、厚労省通知一斉法のGC昇温条件で運転し、データ採取は行わなかった。

表1 GC/MS 測定条件

装置	島津製作所GC/MS QP-2010 Plus
注入口	250℃、Splitless (1 min), 2µL注入
注入口インサート	GLサイエンス製スプリットレス(ウール無)及び石英ウール付
キャリアガス	ヘリウム・40cm/s
カラム	Agilent DB-5ms (長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25µm)
カラム温度	40℃ (2 min)→(8℃/min)→310℃ (5min)
I/F	300℃
イオン源	200℃ (四重極: 150℃)
スキャン	範囲: m/z33 ~ 600, 速度: 0.3s/cycle

2.2 マトリックス負荷及び保守試験

手順を図1に示す。新品のカラム及び注入口インサートを取り付けた装置に、食品抽出試料を注入し通常の測定と同様に昇温した。この測定操作を繰り返すことで、装置内部を不揮発性成分等で汚染させ、その後、注入口インサートの交換やカラム切除、ウール付インサートへの交換、イオン源の洗浄等の保守操作を行い、操作の都度PCS溶液を測定して、定量値や保持時間の変化を調べた。PCS候補物質の同定・定量は、島津製作所製データベースソフトにより行った。定量結果は、初回測定時の定量値を100とした定量値比により評価した。またn-アルカンを保持指標として上記ソフトにより各物質の予測保持時間(RT)を求め、実測RTとの差ΔRTを求めた。なお石英ウール付インサート設置から同交換までについては、ウール無インサートの場合との定量値の比較を行った。

図1 マトリックス負荷及び保守試験手順



3 結果

3.1 定量値及び保持時間の変動(手順1~4)

【定量値変動】定量に用いた内標準物質の面積値(図2)は、初期値の0.5~1.6倍に変動した。しかしこれらを用いて定量した候補物質220種のうち、約半数の103物質(ベンゼン類、アルキルフェノール類、有機塩素系農薬類等)の定量値は、初期値の80~120%の範囲内でほぼ一定であった(図3)。しかしその他の115物質(表2の\*印)は、80%以下もしくは120%以上に定量値が低下もしくは増加した(図4)。これらの多くは、Inj20にかけて定量値が一旦増加した後、ニトロベンゼン類等はほぼ一定で推移し、アニリド系農薬等は次第に増加し、また一部のハロゲン化フェノール類等



表2 装置性能評価候補物質

No.	Compound	Qi <sup>a)</sup> IS <sup>b)</sup>	No.	Compound	Qi <sup>a)</sup> IS <sup>b)</sup>	No.	Compound	Qi <sup>a)</sup> IS <sup>b)</sup>	No.	Compound	Qi <sup>a)</sup> IS <sup>b)</sup>	
n-alkanes												
1	n-C9H20	85 i	phenols			114 *	3-Nitroaniline	138 iv	171 *	Chlorpyrifos	314 vi	
2 *	n-C14H30	85 iv	57	Phenol	94 i	115 *	4-Nitroaniline	138 iv	172 *	Fenthion	278 vi	
3 *	n-C19H40	85 v	alkyl phenols			116 *	2,4-Dinitroaniline	183 vi	173 *	Tolclofos-methyl	265 v	
4	n-C24H50	85 vii	59	2-Methylphenol	108 ii	nitrosoamines			174 *	Diazinon	137 v	
5 *	n-C29H60	85 viii	60	3-Methylphenol	107 ii	117 *	N-Nitroso-di-n-butylamine	84 iii	175 *	Isofenphos	213 vi	
6 *	n-C33H68	85 viii	61	2,4-Dimethylphenol	107 iii	118	N-Nitrosodiethylamine	102 i	176 *	Iprobenfos (IBP)	204 v	
halogenated aliphatic hydrocarbons												
7	3-Chloro-1,2-dibromopropane	157 iii	62	2,6-Dimethylphenol	122 iii	119 *	N-Nitrosodiphenylamine	169 iv	177 *	Fenitrothion (MEP)	277 vi	
8	Pentachloroethane	167 ii	63	4-tert-Butylphenol	135 iii	120	N-Nitrosomorpholine	116 ii	178 *	Chlorpyrifos-methyl	286 vi	
9	Hexachloroethane	201 ii	halogenated phenols			121	N-Nitrosopiperidine	114 iii	179 *	EPN	157 vii	
10	Hexachlorocyclopentadiene	237 iv	64	2-Chlorophenol	128 ii	heterocyclic compounds, etc.			180 *	Isoxathion	177 vi	
alcohols												
11 *	2-Butoxyethanol	57 i	65	2,4-Dichlorophenol	162 ii	123	Dibenzofuran	168 iv	181 *	Pyridaphenthion	340 vii	
12 *	2-Ethyl-1-hexanol	83 ii	66	2,6-Dichlorophenol	162 iii	124	Isosafrole	162 iv	182 *	Butamifos	286 vi	
13 *	2-Methyl-2,4-pentandiol	59 i	67	2,4,5-Trichlorophenol	196 iv	125	Safrole	162 iii	183 *	Isofenphos oxon	229 vi	
14	2-Heptanol	45 i	68	2,4,6-Trichlorophenol	196 iv	126	Carbazole	167 v	184 *	Malathion	173 vi	
15 *	Octanol	56 ii	69 *	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	232 iv	127	Benzothiazole	135 iii	185 *	Methidathion	145 vi	
16	Benzyl alcohol	108 ii	70 *	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	232 iv	128	Dibenzothiophene	184 v	186 *	Piperophos	320 vii	
halogenated alcohols												
17	1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol	125 ii	71 *	Pentachlorophenol	266 v	129	Triphenylmethane	244 vi	187 *	Edifenphos	173 vii	
18	1,3-Dichloro-2-propanol	79 i	72	2-Chloro-6-methylphenol	107 ii	130	DFTPP	198 v	188 *	Dimethoate	125 v	
ethers												
19	Bis(2-chloroethyl)ether	93 ii	73	4-Chloro-3-methylphenol	142 iii	phthalates			189 *	Anilofos	226 vii	
20	Bis(2-chloroethoxy)methane	93 iii	74 *	Triclosan	290 vi	131	Dimethyl phthalate	163 iv	190 *	Disulfoton	88 v	
21	Bis(2-chloroisopropyl)ether	121 ii	75	3-Methylpyridine	93 i	132	Diethyl phthalate	149 iv	191 *	Phenthoate	274 vi	
22 *	1-Acetoxy-2-methoxyethane	58 i	76 *	Dibutylamine	86 i	133	Di-n-butyl phthalate	149 vi	phenylurea pesticides			
aromatic ethers												
23 *	4-Bromophenylphenyl ether	248 v	77 *	e-Caprolactam	113 iii	134 *	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	149 vii	192 *	Penycuron	125 v	
24	4-Chlorophenylphenyl ether	204 iv	78	N-Ethylmorpholine	100 i	135 *	Butyl benzyl phthalate	149 vii	193 *	Methyl dymron	107 vi	
ketones												
25	Isophorone	82 iii	79 *	Methapyrilene	97 vi	phosphates			194 *	Captafol	79 vii	
aromatic ketones												
26	Acetophenone	105 ii	aromatic amines			137	Trimethyl phosphate	110 i	195 *	Captan	79 vii	
aliphatic esters												
27 *	3-Methoxy-1-butyl acetate	71 ii	80	Aniline	93 i	138 *	Tributyl phosphate	99 iv	pyrazole pesticides			
28 *	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	185 viii	81	2-Methylaniline	106 ii	139 *	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	99 vii	196 *	Tebufenpyrad	171 vi	
29 *	Di(2-ethylhexyl) adipate	129 vii	82	2,6-Dimethylaniline	121 iii	140 *	Tris(2-chloroethyl) phosphate	249 v	pyrethroid pesticides			
30	n-Butylacrylate	73 i	83	3,4-Dimethylaniline	121 iii	amide pesticides			197 *	Etofenprox	163 viii	
sulfonate esters												
31 *	Ethyl methanesulfonate	109 i	84 *	2,6-Diaminotoluene	122 iv	141	Bromobutide	119 v	198	Tefluthrin	177 v	
32 *	Methyl methanesulfonate	80 i	85 *	4-Dimethylaminoazobenzene	225 vi	142	Propylamide	175 v	thiadiazine pesticides			
benzenes												
33	1,2-Dichlorobenzene	146 ii	86	m-Phenylenediamine	108 iii	143 *	Napropamide	128 vi	199 *	Buprofezin	105 vi	
34	1,3-Dichlorobenzene	146 ii	87	p-Phenylenediamine	108 iii	anilide pesticides			thiadiazole pesticides			
35	1,4-Dichlorobenzene	146 ii	88	Diphenylamine	169 iv	144	Alachlor	188 v	200	Etriazole (Echloomezol)	211 iv	
36	1,2,4-Trichlorobenzene	180 iii	halogenated aromatic amines			145 *	Mefenacet	192 vii	201 *	Dimepiperate	119 vi	
37 *	1,2,4,5-Tetrabromobenzene	394 v	89	4-Chloroaniline	127 iii	146 *	Pretilachlor	162 vi	202 *	Pyributicarb	165 vii	
38	Benzyl chloride	91 ii	90	2,4-Dichloroaniline	161 iv	147 *	Thenylchlor	127 vii	203 *	Thiobencarb	100 vi	
39	Hexachlorobenzene	284 v	91	2-Amino-5-chlorotoluene	106 iii	148 *	Flutolanil	173 vi	204	Esprocarb	222 vi	
biphenyls												
40	Biphenyl	154 iv	92 *	4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline)	266 vii	149 *	Mepronil	119 vii	205	Molinate	126 iv	
halogenated biphenyls												
41	2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl	308 viii	amino-biphenyl			carbamate pesticides			other pesticides			
PAHs <sup>c)</sup>												
42	Naphthalene	128 iii	93 *	4-Aminobiphenyl	169 v	150 *	Carbofuran	164 v	206	Atrazine	200 v	
43	Acenaphthylene	152 iv	94 *	Benzidine	184 vi	151	Fenobucarb	150 iv	207	Dimethametryn	212 vi	
44	Fluorene	166 iv	halogenated amino-biphenyls			152 *	Isoprocab	121 iv	208	Simazine (CAT)	201 v	
45	Anthracene	178 v	95	3,3'-Dichlorobenzidine	252 vii	153	Terbutacarb (MBPMC)	205 v	209	Simetryn	213 v	
46	Fluoranthene	202 vi	aminophenols			chlorobenzene pesticides			triazole pesticides			
47	Benzo(a)anthracene	228 vii	96 *	m-Aminophenol	109 iii	154	Chloroneb	191 iv	210 *	Cafenstrole	100 viii	
48	Chrysene	228 vii	amino PAHs			155	Fthalide	243 vi	nitrobenzenes			
49	Benzo(a)pyrene	252 viii	97 *	2-Acetylaminofluorene	181 vii	dinitroaniline pesticides			diphenylethers pesticides			
50	Benzo(e)pyrene	252 viii	98 *	2-Naphthylamine	143 iv	156 *	Benfluralin	292 v	211 *	Fluthiacet-methyl	403 viii	
51	Benzo(b)fluoranthene	252 viii	99 *	N-Phenyl-1-naphthylamine	219 vi	157 *	Pendimethalin	252 vi	212 *	Bentazone	198 vi	
52	Perylene	252 viii	nitrobenzenes			158 *	Trifluralin	306 v	213 *	Thiopyr	286 v	
53 *	Benzo(ghi)perylene	276 viii	100	Nitrobenzene	123 ii	nitrobenzenes			214 *	Iprodione	314 vii	
54 *	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276 viii	101 *	1,4-Dinitrobenzene	168 iv	159 *	Pyriproxyfen	136 vii	215 *	Isoprothiolane	118 vi	
55 *	Dibenzo(a,h)anthracene	278 viii	102 *	1,3,5-Trinitrobenzene	213 v	160 *	Bifenox	341 vii	216	Procymidone	283 vi	
halogenated PAHs <sup>c)</sup>												
56	2-Chloronaphthalene	162 iv	103	2,4-Dinitrotoluene	165 iv	161 *	Chlormetofen (CNP)	317 viii	217 *	Propiconazole 1	259 vii	
			104	2,6-Dinitrotoluene	165 iv	nitrile pesticides			218 *	Propiconazole 2	259 vii	
			105 *	2,4,6-Trinitrotoluene	210 v	162	Dichlobenil	171 iv	219 *	Pyroquilon	130 vi	
			halogenated nitrobenzenes			##	163 *	Chlorothalonil (TPN)	266 v	220 *	Tricyclazole	189 vi
			106	4-Chloronitrobenzene	157 iii	organochlorine pesticides			internal standards (IS)			
			107 *	2,4-Dichloronitrobenzene	191 iv	164	p,p'-DDT	235 vii	235 vi	i	4-Chlorotoluene-d4	95
			108	Pentachloronitrobenzene	237 v	165	p,p'-DDD	246 vi	246 vi	ii	1,4-Dichlorobenzene-d4	150
			nitrophenols			166	p,p'-DDE	241 vi	241 vi	iii	Naphthalene-d8	136
			109 *	4-Nitrophenol	65 iv	167	Endosulfan I	195 vi	195 vi	iv	Acenaphthene-d10	164
			110 *	4-Methyl-3-nitrophenol	77 iv	168 *	Endosulfan II	409 vi	409 vi	v	Phenanthrene-d10	188
			111 *	2,4-Dinitrophenol	184 iv	169 *	trans-Nonachlor	organophosphorus pesticides			212	
			112 *	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	198 iv	nitroanilines			170	DDVP	185 iii	240
			nitroanilines			170	DDVP	185 iii	organothiophosphorus pesticides			264
			113 *	2-Nitroaniline	138 iv	organothiophosphorus pesticides			viii	Perylene-d12	264	

\*, compounds whose quantitation values exceeded 120% and/or decreased under 80% of those of inj0, respectively.

<sup>a)</sup> Numbers listed in "Qi" column indicate quantification ion of each compounds.

<sup>b)</sup> Numbers listed in "IS" column indicate corresponding internal standard. <sup>c)</sup> Polycyclic aromatic hydrocarbons.

は減少した。定量値が増減した物質の多くは、インサート交換及びカラム切除(主に注入口側)により、初期の定量値(Inj 0)に近づいた。

【保持時間変動】ΔRTは、220物質中209物質以上が-0.03~0.1minの範囲内であり、負荷試験を通じてほとんど変化しなかった。しかしフェノール類、芳香族アミン類やニトロ化合物等、極性官能基を持つ物質の保持時間は、食品試

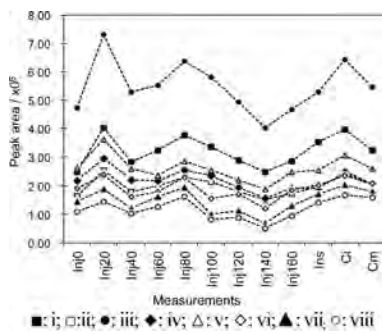


図2 内標準物質のピーク面積

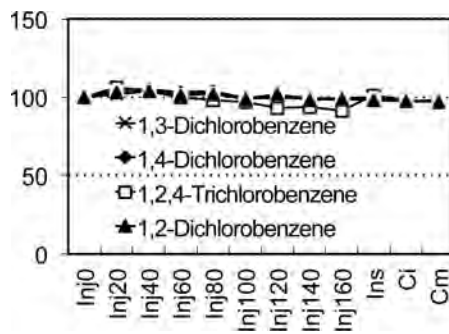


図3 マトリックス負荷及び保守試験での定量値変動 (変動小)

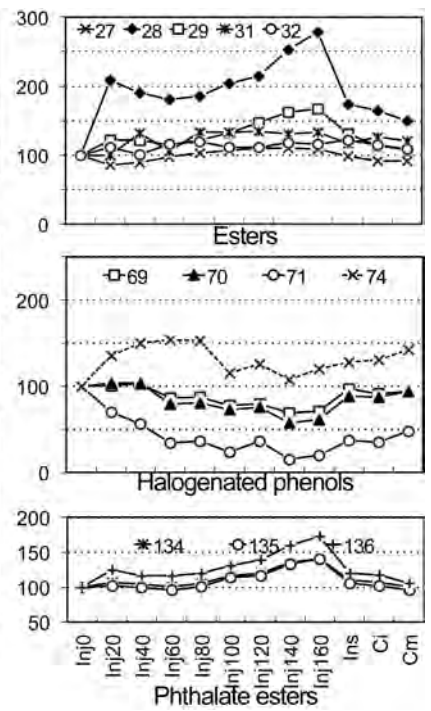
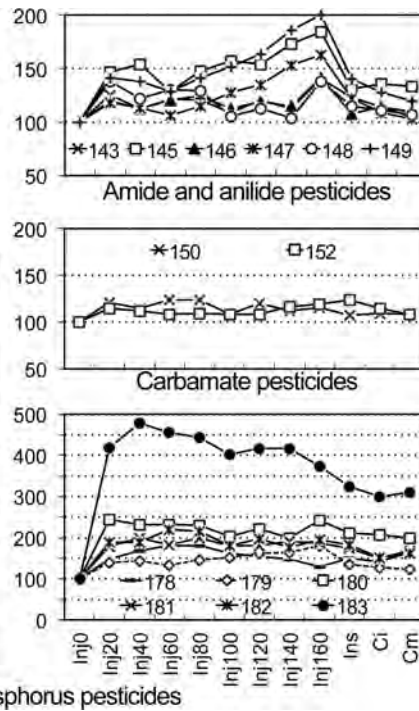
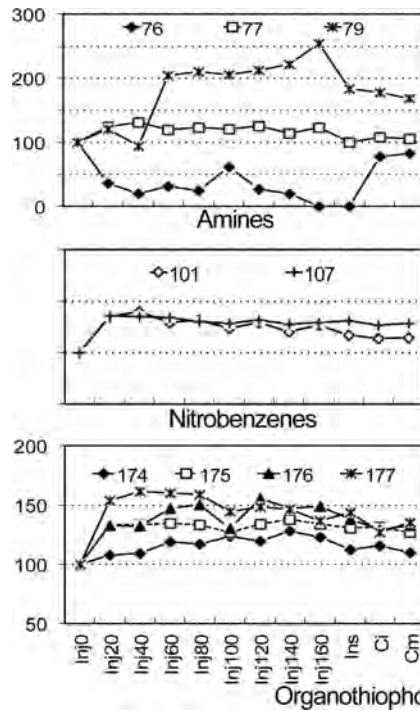
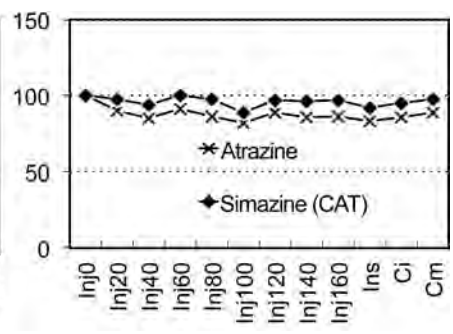


図4 マトリックス負荷及び保守試験での定量値変動 (変動大)

料の注入回数が増えるに従って次第に増加し、カラム前端の切除により(Ci)、初期値近くに戻った。最大の $\Delta RT$ は、Pencycuron (192)の0.168minであった。 $\Delta RT$ が大きく変化した6物質を図5に示す。

### 3.2 石英ウールの影響比較(手順1~4と手順5~7の比較)

ウール無し及びウール付インサートの結果を比較したところ、一部の農薬類の定量値に顕著な差がみられた(図6)。即ち、Carbofuran (150)及びMethyl dymron (193)は、ウール無の場合ほぼ一定であったが、ウール付の場合、取付け時・交換時(Ins (w 1, 2))に減少した。一方Captafol (194)は、ウール付でのマトリックス負荷時(Inj40)に減少し、Pencycuron (192)は、ウール無しでマトリックス負荷時に減少し、ウール付では増加した(Inj40)。

### 3.3 イオン源保守操作の影響(手順8~9)

ベンゼン類やカーバメート系農薬等143物質の定量値は、イオン源部品の洗浄及び交換では、80~120%とほとんど変化しなかった。しかしニトロ化合物等77物質の定量値は70%未満に減少した。クロロフェノール類やニトロ化合物等39物質はイオン源の洗浄及び交換時に、アニリド系及び有機リン系農薬類等21種はイオン源洗浄時に、またアルコール類17物質はイオン源交換時に、それぞれ定量値が減少する傾向が見られた。これらのうち11物質の定量値変化を図7に示す。

### 3.4 装置性能評価物質(PCS)

以上から、マトリックス負荷による装置汚染や、インサート交換・イオン源洗浄等の保守操作により、定量値や保持時間が影響を受けやすい物質が明らかとなった。これらのうち表3に示す物質を、カラム・注入口・イオン源の汚染や不活性さ等、装置状態を把握するための装置性能評価物質(PCS)として活用することを提案する。



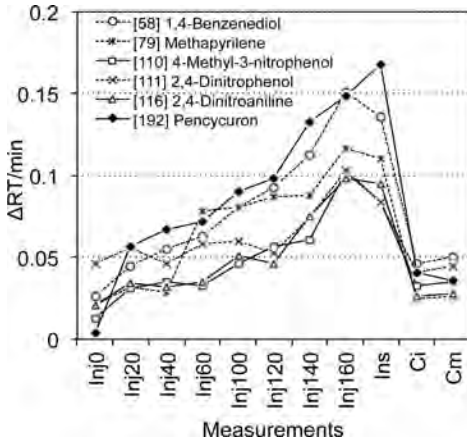


図5 保持時間変動

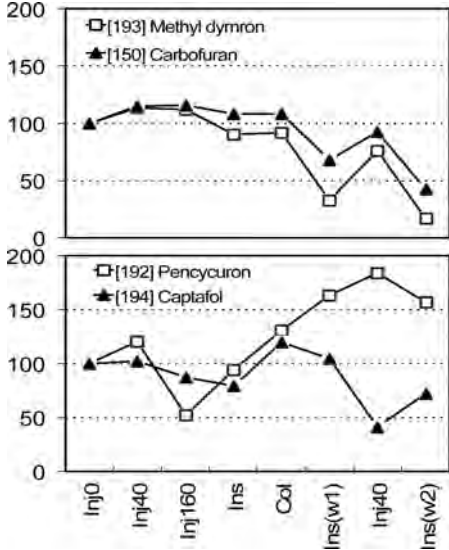


図6 ウール有無インサート比較

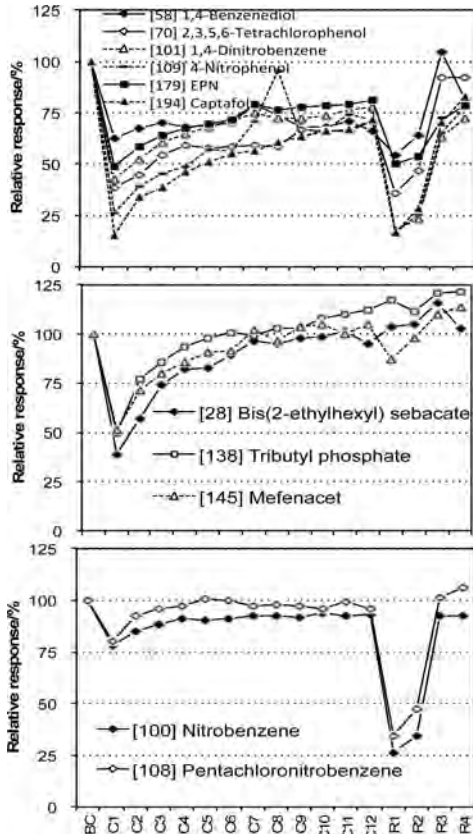


図7 イオン源保守の影響値変化

表3 提案する装置性能評価物質 (PCS)

No.	Compound	Items checked*
70	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	<i>inj, col, source</i>
71	Pentachlorophenol	<i>inj, col, source</i>
183	Isofenphos oxon	<i>inj, col, source</i>
194	Captafol	<i>inj, col, source</i>
147	Thenylchlor	<i>inj, col</i>
193	Methyl dymron	<i>inj(glass wool), source</i>
135	Butylbenzyl phthalate	<i>inj</i>
163	Chlorothalonil (TPN)	<i>inj</i>
58	1,4-Benzenediol	<i>col, source, rt</i>
109	4-Nitrophenol	<i>col, source</i>
76	Dibutylamine	<i>col</i>
100	Nitrobenzene	<i>source</i>
103	2,4-Dinitrotoluene	<i>source</i>
138	Tributyl phosphate	<i>source</i>
116	2,4-Dinitroaniline	<i>rt</i>
192	Pencycuron	<i>inj, rt</i>
37	1,2,4,5-Tetrabromobenzene	<i>ms</i>
130	DFTPP	<i>ms</i>
129	Triphenylmethane	
131	Dimethyl phthalate	
206	Atrazine	

\* "inj": 注入口, "col": カラム不活性さ, "source": イオン源不活性さ, "rt": 保持時間シフト, "ms": MSチューニング

#### 4 まとめ

本報で提案するPCSを定期的に測定することによって、GC/MSが残留農薬分析等の多成分同時分析に適した状態にあるかを把握する一助となると考える。

#### 謝辞

測定にご協力いただいた(株)島津製作所 宮川治彦様、近藤友明様、中川勝博様に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Kadokami et, al, J. Chromatogr. A, 1089, 219 (2005) .
- 2) 陣矢ら, 分析化学, 60, 12, 965 (2011) .