

# 環境調査における一斉分析法の可能性について

## — 多成分一斉分析用 GC/MS データベースの開発 —

門上 希和夫

第22回環境化学セミナー（東京都）

平成17年2月

### 《はじめに》

水道水水質管理設定項目や残留農薬へのポジティブリスト制の導入など分析が必要な化学物質の数は、年々増加している。また、地震などの緊急時や環境汚染事故・事件では、予想もしない物質による環境汚染が生じる可能性がある。その為、多数の化学物質を短時間に効率的にモニタリングする手法が求められている。これらに対応するため、我々は従来のマススペクトルに加えて、保持時間情報及び検量線情報を登録した多成分一斉分析用 GC/MS データベースを開発した。本データベースでは測定対象物質の標準品を測定することなく、登録物質約700種の同定・定量が可能である。現在、本データベースを実用化したデータベースソフトが2社から販売されている。ここでは、製品化されたデータベースを例に、データベースの使用法、登録物質、同定・定量精度及び実試料適用例など、本データベースの性能について報告する。

### 《データベース登録情報》

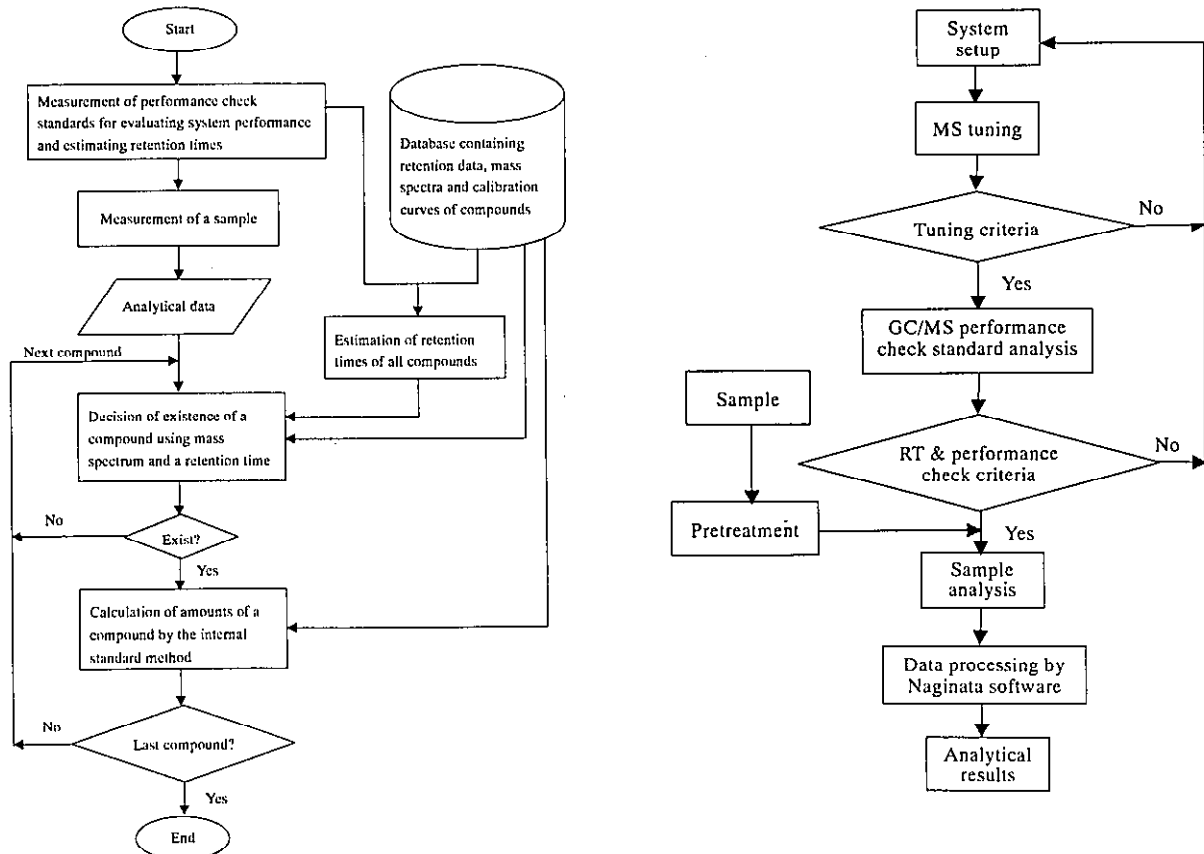
データベースには、対象物質の同定・定量に必要な全ての情報（物質名、保持時間情報〔A社：登録物質及び保持時間補正用のn-アルカン保持時間、B社：登録物質の保持時間〕、マススペクトル、定量・確認イオン、内標準、検量線）が登録されている。現在までの登録物質数は、672物質である。その内訳を表1に示す。

表1 データベース登録物質

区分	物質数
CH物質	160
含酸素物質	81
含窒素物質	85
含硫黄物質	8
含リン物質	6
農薬	332
合計	672

### 《データベースを用いた化学物質測定手順》

A社及びB社のデータベースを用いて化学物質を測定する手順を図1に示す。両者で異なる点は、保持時間の予測法である。（A社：n-アルカンを用いた保持時間予測、B社：保持時間ロック）



## B 社

両者とも試料測定前に保持時間予測（ロック）のための性能評価標準測定（1 時間）が必要であるが、その後は約 1 時間で 1 試料の測定及びデータ処理が完了する。

### 《測定 GC/MS 条件》

保持時間の予測法は製品化した 2 社で異なっている。A 社は n-アルカンの保持時間から次式により保持時間を予測する方法を採用しており、B 社は既存技術のリテンションタイムロックで保持時間を固定している。

—A 社の保持時間予測法—

$$RTT' = RTC'n + (RTT - RTCn) \times (RTC'n+1 - RTC'n) / (RTCn+1 - RTCn)$$

ここで、RTT, RTCn, 及び RTCn+1 は、データベースに登録した対象物質 T 及び T の前後に出現する n-アルカン Cn と Cn+1 の保持時間である。また、RTT', RTC'n 及び RTC'n+1 は、試料測定時の対象物質 T 及び n-アルカン Cn と Cn+1 の保持時間である。

保持時間の予測だけでなく、データベースの性能を最大限に発揮するには、データベース作成時と同一の GC/MS 条件（表 2 参照）で測定する必要がある。なお、同一の GC/MS 条件を用いれば、他の機種で測定したデータも本データベースで処理可能である。

表 2 データベース使用時の GC/MS 測定条件

図 1 データベースを用いた化学物質測定手順

A 社	GC/MS : 島津 GCMS-QP 2010
	カラム : J&W DB-5 ms, 30 m X 0.25 mm i.d., 0.25 μm
	温度 カラム : 40 °C (2分) - 8 °C/分 - 310 °C (5分), 注入口 : 250 °C, トランスファーライン : 300 °C, イオン源 : 200 °C
	注入法 : スプリットレス, 1分後パージ
	キャリアガス : He, 線速度 : 40 cm/秒, 定流量モード イオン化法 : EI, フェニング法 : ターゲットチューン (EPA method 625), スキャン範囲 : 33 ~ 600 amu, スキャン速度 : 0.3秒/スキャン
B 社	GC/MS : Agilent 5973 GCMSD
	カラム : IIP-5MS (5% phenyl/95% methylsilicone) fused-silica capillary column, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film
	温度 カラム : 70 °C (2分), 25 °C/分 - 150 °C, 3 °C/分 - 200 °C, 8 °C/分 - 280 °C (10分), 10 °C/分 - 300 °C; 注入口 : 250 °C; トランスファーライン : 280 °C; イオン源 : 230 °C
	注入法 : スプリットレス, 2分後パージ
	キャリアガス : He, 定圧モード リテンションタイムロック : クロロピリフィカスチル, 16.593分 イオン化法 : EI, フェニング法 : ターゲットチューン (EPA method 625), スキャン範囲 : 33 ~ 600 amu, スキャン速度 : 0.35秒/スキャン

### 《GC/MS 性能評価標準による装置の性能評価と維持》

本データベースを用いれば、試料の測定に先立ち行われる対象物質の測定（検量線の作成や確認）が不要である。しかし、対象物質に代わり装置性能評価標準物質を測定して装置性能を評価すると共に、保持時間予測（またはロック）のための情報を得る必要がある。もし、測定装置の性能が判定基準を満足しない場合は、必要に応じて対策を講じる。装置性能評価標準の内容や評価基準等は、表 3 のとおりである。

表3 性能評価標準, 評価項目, 判定基準及び内標準物質

Chemicals	Check items	Criteria
Decafluorotriphenylphosphine (DFTPP)	Spectrum validity	Mass spectrum of DFTPP should meet the mass intensity criteria of EPA method 1625.
<i>trans</i> -Nonachlor		Mass spectrum of nonachlor should be the same as that of standard.
Benzidine, Pentachlorophenol	Inertness of a column and a GC inlet liner	Benzidine, pentachlorophenol and 2,4-dinitroaniline should be present at their normal responses, and extreme peak tailing should not be visible.
4,4'-DDT	Inertness of a GC inlet liner	Degradation of DDT to DDD should not exceed 20 %.
<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> , <i>n</i> -C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> , <i>n</i> -C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> , <i>n</i> -C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> , <i>n</i> -C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> , <i>n</i> -C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> , <i>n</i> -C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> , <i>n</i> -C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> , <i>n</i> -Octanol, 2,4-Dichloroaniline, 2,6-Dichlorophenol, Tris(2-chloroethyl)phosphate, Decafluorotriphenylphosphine, Benzothiazole, 2,4-Dinitroaniline, Benzidine, <i>trans</i> -Nonachlor, 4,4'-DDT Pentachlorophenol, 2,4,6-Trinitrotoluene	Stability of response	Determination amounts of these compounds should come in 95% confidence limits of the mean values.
4-Chlorotoluene-d <sub>4</sub> , 1,4-Dichlorobenzene-d <sub>4</sub> , Naphthalene-d <sub>8</sub> , Phenanthrene-d <sub>10</sub> , Acenaphthene-d <sub>10</sub> , Fluoranthene-d <sub>10</sub> , Chrysene-d <sub>12</sub> , Perylene-d <sub>12</sub>	Internal standards	-

《保持時間の精度と変動への対応》

データベースが実際に利用できるかどうかは、誤検出（第二種のエラー）をできるだけ少なくしつつ、誤不検出（第一種のエラー）を確実に防止できるかにかかっている。その為に求められる最重要の性能は、保持時間の正確な予測（再現）である。そこで、データベース作成の間に種々の検討を行った。その結果、*n*-アルカンの保持指標から保持時間を予測する場合の予測精度は、使用機種に拘わらず実際の保持時間の±3秒以内であった。一方、リテンションタイムロックでは、ロックしたクロロピリフォスメチル（16.593分）から保持時間が離れるほど実際の保持時間との差が大きくなるものの、実用上は問題なかった。

保持時間を変動させる要因中で最も予測が困難（実際には不可能）な要因は、試料マトリックスの影響である。食品試料をGPC処理したのみの抽出液に農薬を添加し、その保持時間を予測値と比較した結果、イソフェンホスオキソンやシプロコナゾールなど幾つかの農薬が、予測値から大きくズレた。多量のマトリックスを含む試料を測定する場合、保持時間が変動しやすい物質のラベル化体をシリンジスパイクして、予測保持時間からのズレを調べることにより、確実な検出ができると考えられる。

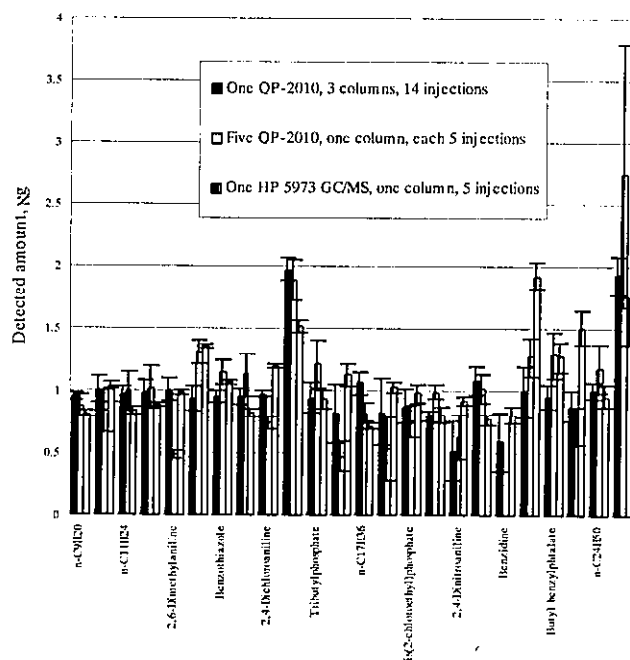


図2 データベースの性能評価標準物質の定量精度  
注入濃度：1µg/ml, 但し n-C15H32 と n-C30H62 は 2µg/ml

### 《定量精度》

データベースの定量精度を確認するため、装置性能評価標準各 1 µg/l を種々の条件で測定し、A 社のデータベースで定量した。検討は、3 本のカラムを用いた 4 ヶ月間での 14 回測定、5 台の装置（同一カラム使用）で各 5 回測定、また Agilent 5973 GCMSD での 5 回測定である。その結果を図 2 に示すが、同一メーカーの装置では、カラム等に不可逆的に吸着しやすいペンタクロロフェノールやベンジジン、及びイオン化効率が悪くピーク強度が非常に小さいトリニトロトルエンや 2,4-ジニトロアニリンなどの一部の物質を除くと、測定値の相対標準偏差は 20% 未満であった。また、メーカーが異なっても測定値は良く一致していた。これは本データベースが、EPA625 に準拠したチューニング法を採用しているため、ほぼ一定のマススペクトルが常に得られることによる。

### 《装置検出限界》

本データベース登録物質の検量線は、注入量として 10pg から 10ng まで 4 段階の濃度を設定して作成した。その結果、A 社、B 社とも大半の物質において 10pg まで検量線を作成することができた。これは水質試料の場合、1000 倍濃縮で 10ppt まで測定可能であることを示しており、通常の分析に十分使用できる。

### 《実試料を用いた性能評価》

A 社のデータベースを用いて 4 種の実試料（河川水、土壌、ホウレン草及びオレンジ）を測定し、データベースの性能を評価した。河川水は抽出後、濃縮のみを行った試料液に、土壌はシリカゲルカラムで分画した最終試料液に、オレンジ及びホウレン草は、超臨界抽出後 2 種類のカラムクリーンアップを経て得られた最終試料液に、それぞれ農薬などの化学物質を各 1 µg または 0.1 µg 添加して測定した。その結果を表 4 に示すが、比較的マトリックスが少ない河川水及び土壌抽出液では、十分に正確な結果が得られた。一方、オレンジとホウレン草の定量結果は、河川水等と比べて劣っていた。原因として添加量の少なさや機器の感度などが考えられる。正確な値を得るには、機器の高感度化などハード面での改善が必要であることが確認された。

ここでは測定値を示さないが、ゴルフ場周辺水を固相抽出して得られた試料液を直接測定し、他の GC/MS での測定結果と比較した。その結果、他の GC/MS で検出された基準農薬以外に未規制農薬も数物質検出され、多数の有害物質を一斉に測定できる本データベースの有効性が確認された。また、本データベースの最大の特徴は、従来の分析法では不可能な包括的な分析ができることである。例として、北九州市周辺の 3 海域の底質を分析した結果を表 5 示す。A 地域は他 2 地域に比較して化学物質、特に多環芳香族炭化水素による汚染が著しいことが分かった。

表 4 実試料における同定・定量性能

Sample	Number of spiked chemicals	Spiked amounts, µg	Mean	Max	Min	RSD, %
River water <sup>a</sup>	13	1	0.86	1.2	0.37	26.5
Soil <sup>b</sup>	56	1	1.14	1.53	0.61	20.3
Spanish <sup>c</sup>	150	0.1	0.096	0.41	0.007	53.5
Orange <sup>c</sup>	150	0.1	0.107	0.38	0.012	51.0

<sup>a</sup> 試料水 1L をジクロロメタン抽出、1ml に濃縮後 1 µg 添加。

<sup>b</sup> 土壌 20g の抽出液をシリカゲルクリーンアップ後、1ml に濃縮して 1 µg 添加。

<sup>c</sup> 試料 2g に 0.1 µg を添加し、超臨界抽出・2 種のカラムクリーンアップ処理を行い、内標準法とデータベースの 2 法で測定。両者の結果を比較（データベース内標準法）

表 5 北九州市周辺海域底質の分析結果

Area	Number of detected chemicals	Concentration ratio
A	97 (36)	1 (1)
B	72 (29)	0.025 (0.016)
C	68 (31)	0.025 (0.011)

括弧は多環芳香族炭化水素

#### 《まとめ》

以上の結果から、使用する GC/MS が一定の性能以上であれば、開発データベースを用いて測定試料液に含まれる約 700 物質を確実に同定・定量することが可能であることが確認された。但し、定量の精確さは、データベースの検量線、使用装置の性能、測定試料中の夾雑物量などから、従来の内標準法に比べて劣っており、基準の判定など高い精度が必要な分析には適用が困難である。しかし、多数物質の迅速スクリーニング能力を活用すれば、緊急時の安全評価、原因物質の特定、試料全体の化学物質汚染評価など、従来不可能だった包括的分析が可能であり、黒本調査のスクリーニングとしても十分活用できると考えられる。今後新たな物質を追加登録し、装置面での改善（感度、安定性）などが進めば、その有用性は飛躍的に高まると期待される。

## GC/MS 一斉分析用新規データベースの開発 (II)

門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博

第13回環境化学討論会(静岡市)

平成16年7月

### 《はじめに》

水道水水質管理設定項目や残留農薬など分析が必要な化学物質の数は、年々増加している。また、地震などの緊急時や環境汚染事故・事件では、予想もしない物質による環境汚染が生じる可能性がある。その為、多数の化学物質を短時間に効率的にモニタリングする手法が求められている。我々は、昨年の本討論会において、開発した一斉分析用データベースの構造、同定・定量法、特徴及び用途などについて報告した。今回の報告では、現在までのデータベース登録物質、データベースの性能を最大限に発揮させるための手法、同定精度や定量精度など、本データベースの性能及び使用法について報告する。

### 《データベース登録物質》

データベースには、対象物質の同定・定量に必要な全ての情報(コード、物質名、保持時間、マススペクトル、定量イオン、対応内標準、検量線、保持時間補正用 n-アルカン保持時間データ)が登録されている。現在までの登録物質数は、583 物質である。その内訳を表1に示す。

表1 データベース登録物質

区分	物質数
CH 物質	160
含酸素物質	81
含窒素物質	75
含硫黄物質	8
含リン物質	6
農薬	253
合計	583

### 《測定 GC/MS 条件》

データベースの性能を最大限に発揮するには、データベース作成時と同一の GC/MS 条件(表2参照)で測定する必要がある。なお、同一の GC/MS 条件を用いれば、他の機種で測定したデータも処理可能である。

表2 データベース使用時の GC/MS 測定条件

GC/MS : 島津 GCMS-QP 2010
カラム : J&W DB-5 ms, 30 m X 0.25 mm i.d., 0.25 µm
温度 カラム : 40 C (2分) - 8 C/分 - 310 C (5分), 注入口 : 250 C, トランスファーライン : 300 C, イオン源 : 200 C
注入法 : スプリットレス, 1分後パージ
キャリアガス : He, 線速度 : 40 cm/秒, 定流量モード
イオン化法 : EI, チューニング法 : ターゲットチューン (EPA method 625), スキャン範囲 : 33 ~ 600 amu, スキャン速度 : 0.3秒/スキャン

### 《GC/MS 性能評価標準による装置の性能評価と維持》

本データベースを用いれば、試料の測定に先立ち行われる対象物質の測定(検量線の作成や確認)が不要である。しかし、対象物質に代わり装置性能評価標準物質を測定して装置性能を評価すると共に、保持時間予測のための情報を得る必要がある。もし、測定装置の性能が判定基準を満足しない場合は、必要に応じて対策を講じる。装置性能評価標準の内容や評価基準等の詳細は、会場で報告する。

### 《保持時間の精度と変動への対応》

データベースが利用できるかどうかは、誤検出（第二種のエラー）をできるだけ少なくしつつ、誤不検出（第一種のエラー）を確実に防止できるかにかかっている。その為に求められる最重要の性能は、保持時間の正確な予測である。そこで、データベース作成の間に種々の検討を行った。その結果、表2のGC条件を満たせば、使用機種に拘わらず保持時間の予測精度は、実際の保持時間の±3秒以内であることを確認した。保持時間を変動させる要因中で最も予測が困難な（実際には不可能）要因は、試料マトリックスの影響である。食品試料をGPC処理したのみの抽出液に農薬を添加し、その保持時間を予測値と比較した結果、イソフェンホスオキソンやシプロコナゾールなど幾つかの農薬が、予測値から大きくズレた。多量のマトリックスを含む試料を測定する場合、これらのラベル化体を添加して、予測保持時間からのズレを調べることにより、確実な検出ができると考えられる。

#### 《定量精度》

データベースの定量精度を確認するため、装置性能評価標準各1µg/lを4ヶ月間にわたり14回測定した。その結果を表3に示すが、カラム等に不可逆的に吸着しやすいペンタクロロフェノールやベンジジン、及びイオン化効率が悪くピーク強度が非常に小さいトリニトロトルエンや2,4-ジニトロアニリンなどの一部の物質を除くと、測定値の相対標準偏差は20%未満であった。

#### 《装置検出限界》

本データベース登録物質の検量線は、注入量として10pgから10ngまで4段階の濃度を設定して作成した。その結果、大半の物質において10pgまで検量線を作成することができた。

#### 《実試料への適用》

3種の実試料（オレンジ、土壌及びゴルフ場周辺水）を用いて本データベースの性能を確認した。オレンジは、GPC処理して得られた最終試料液に、土壌はシリカゲルカラムで分画した最終試料液に異性体を含む56種の農薬各1µgをそれぞれ添加して測定後、同定及び定量性能を評価した。その結果を表4に示すが、マトリックス量が少ない土壌抽出液では、十分に正確な測定ができた。しかし、オレンジでは、添加量より相当大きな定量値の物質が存在し、分析精度も悪かった。原因としてマトリックスの多さが考えられ、正確な値を得るには、さらに精製操作が必要であることが確認された。ゴルフ場周辺水は、固相抽出後、得られた試料液を直接測定し、他のGC/MSでの測定結果と比較した。その結果、他のGC/MSで検出された基準農薬以外に未規制農薬も数物質検出され、多数の有害物質を一斉に測定できる本データベースの有効性が確認された。

以上から、本データベースを用いることにより、対象物質を測定することなしに登録583物質を迅速にスクリーニングすることができ、測定値も充分信頼できるレベルであることが確認された。今後、登録物質をさらに増やすと共に、他の機種においても本データベースを利用できるよう検討を行う予定である。

表3 定量精度 (1µg 注入)

物質	n	µg/l	
		平均	RSD, %
Octanol	14	1.005	10.9
2,6-Dimethylphenol	14	0.981	10.8
2,6-Dimethylaniline	14	1.006	9.30
2,6-Dichlorophenol	14	0.934	10.4
Benzothiazole	14	0.952	5.59
2,4-Dichloroaniline	14	0.975	2.63
<i>n</i> -C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	14	1.974	4.61
Tributylphosphate	14	0.943	13.4
2,4,6-Trinitrotoluene	14	0.817	29.0
Pentachlorophenol	14	0.827	32.7
Tris(2-chloroethyl)phosphate	14	0.873	15.6
Decafluorotriphenylphosphine	14	0.801	4.89
2,4-Dinitroaniline	14	0.517	46.5
<i>n</i> -C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	14	1.078	9.98
Benzidine	14	0.592	39.8
<i>trans</i> -Nonachlor	14	0.992	19.6
Butyl benzylphthalate	14	0.956	9.83
4,4'-DDT	14	0.879	13.8
<i>n</i> -C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	14	0.999	6.85

表4 添加実試料の分析結果 µg

	オレンジ	土壌
最大	0.85	0.74
最小	2.77	1.53
平均	1.50	1.12
RSD, %	30.1	17.8

添加農薬：56種、添加量：1µg

# GC/MS における標準物質を用いない相対定量データベースの構築と 食品中残留農薬分析への適用の試み

山上 仰, 小川義謙, 中島晋也, 中 聡子, 瀧川 義澄, 門上 希和夫, 棚田 京子, 樋口 雅之

日本農薬学会残留農薬研究会 (多摩市)

平成16年11月

## 〔はじめに〕

測定すべき成分ならびに試料が膨大なものとなっている今般では、できるだけ多くの成分を一斉かつ迅速に測定する技術は測定作業効率化のために重要なものになっている。このような背景を受けて、残留農薬分析においても、いくつかのすぐれた一斉分析法が考案・発表されている。しかしながら、多成分一斉分析では測定対象成分が多くなるにつれて、分析あるいは解析自体が困難になることはもとより、標準物質の確保ならびに維持管理に要する時間も無視し得ないものになりつつある。

近年 GC/MS 分析において、データベースを構築・利用することで、測定ならびに解析の簡便化を図るとともに標準物質を使用しない測定方法が提唱されている<sup>1)</sup>。本法ではこの考え方を踏襲したうえで、いくつかのデータベースを構築した。また、データベースに基づく測定を担保するための装置の管理方法および支援ツールソフトウェアを作成した。さらに擬似試料を用いて実試料への適用性の検討を試みた。

## 〔基本的考え方とデータベースの構築〕

GC/MS による定量分析では、標準物質を必要とするのが通例である。さらには残留農薬分析のような微量分析では、定性についても標準物質が必要となる場合が多い。これは、同じ装置かつ同じパラメータであっても、定性に必要な保持時間ならびに定量計算に用いる検出器応答（レスポンスファクター）が変化するためである。本法はこれらの値を固定化するとともにデータベース化し、「検量線」として利用することで標準物質を必要としない検出・定量を行おうとするものである。また、データベースに登録された化合物であれば特に測定対象成分に定めなくても、測定することが可能となる網羅的検出（スクリーニング）も視野に置いた。この考え方に基づき、保持時間ならびに測定対象成分と内部標準物質との検出器応答比である相対感度（相対レスポンスファクター）のデータベースを構築した。また、マススペクトルデータベースも合わせて構築した。Fig.1 に本法の概念を示す。

近年、開発されたりテンションタイムロッキング（Retention Time Locking : RTL）は、GC 上ある一定条件の下、異なる装置

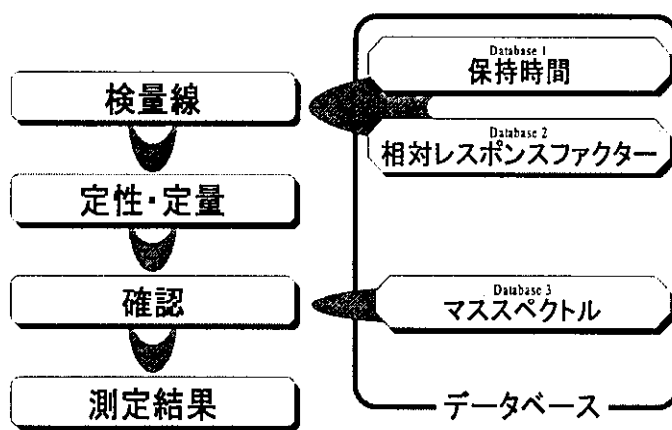


Fig.1 ソフトウェア/データベースの構造



あるいは測定日の間で実用上問題無いレベルで化合物の保持時間を同一に保つことができる技法である<sup>2)</sup>。原理的には、一定の条件下である特定の化合物（基準化合物）に関して、カラムヘッド圧と保持時間の関係式を作成しておき、保持時間の差分をヘッド圧に換算してカラム長さの微妙な違いな

Table 1 測定条件

GC/MS: Agilent 5973 GCMSD		
カラム: HP-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm		
オープン温度: 70°C(2分) ~ 25°C/分 ~ 150°C(0分) ~ 3°C/分 ~ 200°C(0分) ~ 8°C/分 ~ 280°C(10分) ~ 10°C/分 ~ 300°C		
注入口温度: 250 °C		
トランスファーライン温度: 280 °C		
注入法: スプリットレス(パージオフ時間 2分)		
キャリアーガス: ヘリウム		
カラムヘッド圧: RTL設定(クロルピリホスメチル = 16.593分)		
MS		
イオン化法	EI	イオン源温度 230°C 四重極温度 150°C
SCAN範囲	35 ~ 550 amu	Scan 速度 0.35秒/scan

どによる保持時間のずれを補正するものである。この方法により得られたヘッド圧に設定することで、基準化合物以外の成分の保持時間も一定に保たれるとされている。本法もこの手法を利用して、各化合物の保持時間の固定化を図った。なお、GC 条件および基準化合物は AgilentRTL 農薬データベース用のものを転用した。Table 1 に測定条件を示す。

絶対レスポンスファクターの固定化は既存の GC/MS 技術では特に異なる装置間で困難と思われる。そこで、本法では相対レスポンスファクターの固定化を試みた。内部標準物質には重水素ラベル化多環系芳香族 8 成分を用いて、この中から対象とする化合物の保持時間に応じて適切と思われるものを選択した。一般的に内部標準物質と定量しようとする化合物ではレスポンスファクターの算出に使用するイオンが異なるので、相対レスポンスファクターを固定化するためには、測定に用いる MS から得られるイオン強度比（スペクトルパターン）を一定に保つ必要がある。このため、本法では相対レスポンスファクターならびにマススペクトルのデータベース構築に際して、一般的なオートチューニングに代えて、イオン強度比率をより厳密に調整する EPA 625 メソッドによる DF TPP ターゲットチューニングを用いた。なお、ここで行った「DF TPP チューン」は一般的な校正物質である PFTBA を用いて、そのスペクトルパターンから EPA DF TPP チューンのクライテリアに適合するように調整する方法を採っている。Table 2 に 10 台の MS における DF TPP チューンによるイオン強度比（対 m/z 69）の変動を示す。

Table 2 DF TPP チューンによるイオン強度比

Target m/z	50	69	131	219	414	502
Target Abundance(%)	1.0	100.0	45.0	55.0	2.4	2.0
Instrument	Tuning Abundance(%)					
	1	2	3	4	5	6
1	1.1	100.0	47.6	57.9	2.6	2.4
2	1.0	100.0	47.7	53.7	2.6	2.3
3	1.0	100.0	45.6	54.2	2.6	2.1
4	1.2	100.0	47.2	54.2	2.7	2.2
5	1.0	100.0	44.4	53.0	2.4	2.1
6	1.0	100.0	45.4	53.1	2.7	2.2
7	0.9	100.0	47.3	55.1	2.6	2.3
8	1.0	100.0	44.5	51.3	2.7	2.1
9	1.0	100.0	48.8	53.6	2.6	2.4
10	1.1	100.0	47.1	59.1	2.5	2.3
Average	1.0	100.0	46.6	54.5	2.6	2.2
SD	0.1	0.0	1.5	2.3	0.1	0.1
RSD, %	8.0	0.0	3.2	4.3	3.6	5.2

〔装置管理〕

相対レスポンスファクターのもう一つの変動要因として、GC/MS の状態変化にともなうクロマトグラフィックな影響が挙げられる。GC/MS は大別すると注入口、カラムおよび検出器 (MS) から構成されているが、これらのうち不具合のある部位によってその影響を受ける化合物が異なるのが通例である。また影響の受け方もほとんど無いものから、極めて大きいものまで多種多様である。本法では、データベースを構築した際と同等の状態に GC/MS を保てるようにあるいは同様の状態であることを担保するために、各部位の変化に対する感受性が高いと思われる化合物を混合したパフォーマンスチェックサンプル (Performance Check Sample : PCS) を調製してシステム適合性試験を行うこととした。PCS に含まれる化合物は測定経験に基づいて選択したが、日本国内での入手し易さの点にも考慮した。例えば、p,p-DDT は注入口ライナーの劣化により p,p-DDD に分解することが良く知られており、両者の比率から注入口ライナーの汚染をモニターできるので、この部分のチェック化合物として最適と思われる。しかしながら、同化合物はストックホルム条約により POPs に指定されている関係でその使用を避けている。

注入口ライナーはイソキサチオンおよびカプタホル、カラムの注入口側は 2,4-ジニトロアニリン、ペンタクロロフェノールおよびシマジン、カラムのインターフェース側はフェニトロチオン、MS パターンは DFPTP、保持時間はクロルピリホスメチルでチェックする。その他に 10 成分ほどの感度チェック用化合物と内部標準物質が含まれている。カラムの注入口側はテーリングファクター、それ以外はデータベースに登録されている相対レスポンスファクターとの差分で評価する。測定に先立って PCS を測定しあらかじめ定めておいたクライテリアに適合することを確認する。先にも述べたように、PCS には各部位の劣化に対して感受性の高い化合物が含まれているので、これらがクライテリアをパスすれば、その他の成分は問題無く測定できるものと判断した。

〔支援ツールソフトウェア〕

本ソフトウェアは Agilent 製 MSD オペレーティングソフトウェアにアドオンする形で作成した。主な機能は、マニュアル積分機能を含む定量ブラウザおよびシステム適合性試験レポート機能である。

Fig.2 に示すように、定量ブラウザでは化合物毎に、検出ピークもしくは該当する保持時間位置におけるマスクロマトグラム (2 種類) およびスペクトルとデータベース上のスペクトルならびにその付近の TIC を表示するように設計した。

さらに、スペクトルの一致度、ターゲットイオンとクオリファイイオンの比率の一致度および保持時

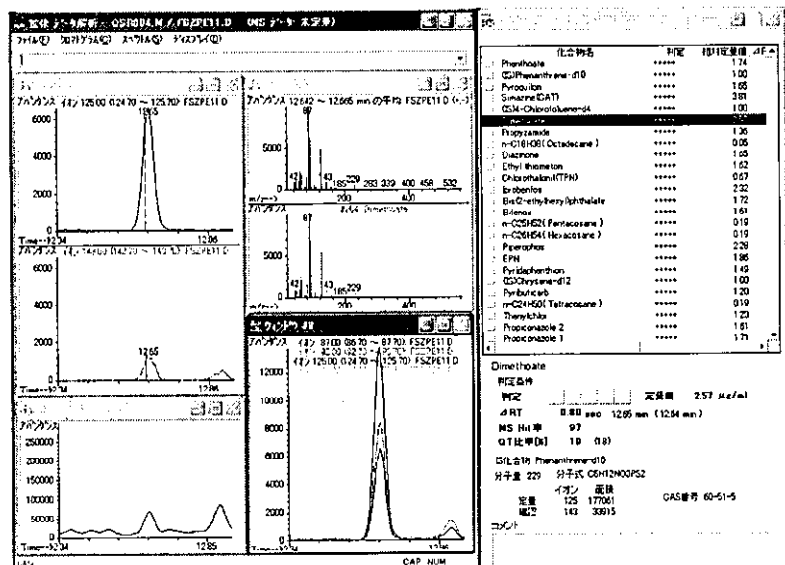


Fig.2 定量ブラウザ画面

間のずれ方（小ささ）に基づく同定の「確実度」に関する判定基準も表示できるようにしてある。また、同時に化合物一覧も設けてあり、この画面から化合物のイニシャル順などによるソート機能を実行することができる。

システム適合性試験レポート機能は上記の PCS 測定結果に基づきいくつかの計算を行い、あらかじめ定めておいたクライテリアに従って、各項目の合否を判定・印刷する。

### [試料への適用について]

磨砕均質化したきゅうり 2g に対して農薬 100 成分程度を 100ng/g になるよう添加して、超臨界流体抽出ならびに Envicarb+NH<sub>2</sub> カラム処理を行い、内部標準物質を添加した後アセトンおよびヘキサンの混液（1：1）に溶解して 1ml にしたものを試験用検液とした。

この検液を Table 1 の条件により測定し、従来の内部標準法ならびに本法により解析を行った。Fig.3 に従来法と本法との比較を、両者の定量値の差分として示した。ほとんどの化合物で差分が 30% 内に収まっており、スクリーニング分析としては十分使用可能と思われる。なお、逸脱の大きいカフェンストール（約 4 倍）およびトリフルラリン（約 2 倍）に関しては、今後原因を検討する予定である。

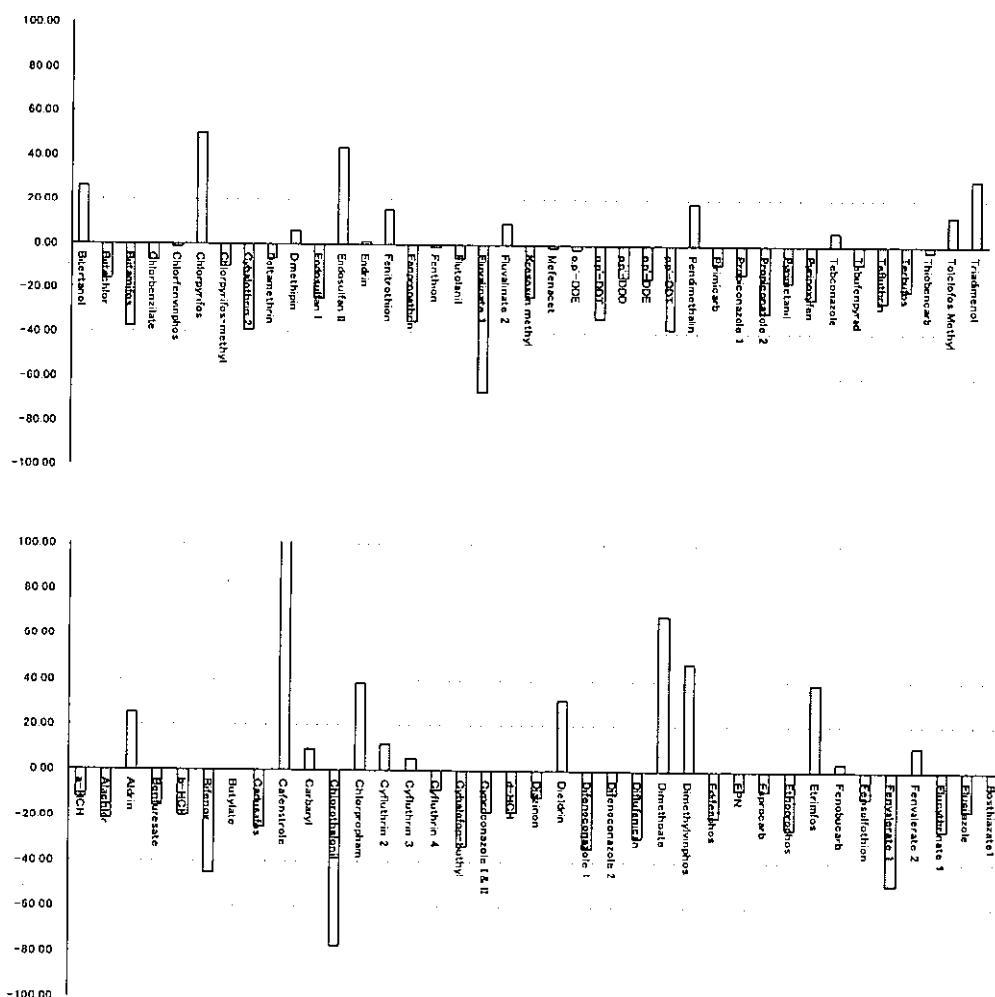


Fig.3 従来法との比較（定量値の差分）その 1



## 北九州市山田緑地の過剰肢ガエルの原因究明

武石全慈（北九州市自然史博）・門上希和夫（北九州市環科研）・倉本満（環境ホルモン北九州委）・柏木昭彦（広島大）・柏木啓子（広島大）・花田秀樹（広島大）・吉里勝利（広島大）・坂雅宏（京都府保環研）・小野勇一（環境ホルモン北九州委）

日本動物学会第75回大会（神戸市）

平成16年9月

### 1 はじめに

福岡県北九州市の自然公園「山田緑地」（140ha、標高18m～188m）は、自然度の高い常緑二次林からなる丘陵地である。1995年6月、同地で採集されたヤマアカガエル *Rana ornativentris* の幼体59匹中7匹（出現率 11.9%）に過剰肢が見られた。同地を含む一帯352haは旧山田弾薬庫跡地と称され、旧日本陸軍（1934年～1945年）及び在日アメリカ軍（1945年～1972年）によって弾薬庫として使用された経緯があった。そのため過剰肢出現の原因が、直接的または間接的に何らかの有害化学物質によっているのではないかという懸念が生じた。実際、旧日本陸軍関係者からの情報によれば、1941年から1945年までは砲弾・手榴弾等にTNT爆薬を填充する「山田填薬所」が存在し、飛散したTNT粉末により極度の汚染が生じていたという。そこで北九州市は、1996年から2002年にかけて原因究明のための調査を行ない、環境ホルモンを含む有害物質の観点と遺伝の観点とから原因究明を行った。

### 2 過剰肢発生率調査

1995年から2001年までに、山田緑地のヤマアカガエル、ニホンアカガエル *Rana japonica japonica* 及びニホンヒキガエル *Bufo japonicus japonicus* の幼体について四肢異常を調べたが、過剰肢はヤマアカガエルにほぼ限られた。

1997年から2001年まで、旧山田弾薬庫跡地内に産卵されたヤマアカガエルの一部の卵（1年当たり9卵塊～160卵塊）から、発生途中の卵（1卵塊当たり50卵～850卵）を採取し、変態直後まで室内で飼育して過剰肢幼体の出現率を調べた。1卵塊当たりの過剰肢幼体の出現率には大きな差（各年の最大出現率は7.6～31.0%）があったものの、全卵塊の平均では0.7～2.0%と年による変動はほとんどなかった。また、過剰肢は、ほぼ前肢に限られた。

2000年には、山田緑地以外の福岡県内4ヶ所、宮城県1ヶ所、青森県2ヶ所から、ヤマアカガエルの3～9卵塊を採集して飼育した。430匹から2,877匹までの幼体を得たが、北九州市内の1ヶ所からの1匹（823匹中1匹で出現率0.1%）を除き、過剰肢を持つ幼体は出現しなかった。

日本国内では1928年以降1993年までに、少なくとも10種26件の過剰肢を持つカエル類の事例が、青森県から沖縄県の範囲で報告されている。過剰肢個体の出現率を求めた事例はないが、1件当たり1匹又は2匹の過剰肢個体が確認されているだけである。これらから、過剰肢を持つカエル類は時々出現するものの、その出現率はかなり低く、山田緑地におけるヤマアカガエル過剰肢幼体の出現率はかなり高いと考えられた。

### 3 交配試験

遺伝の観点から行った交配試験は、次の通りである。1998年6月に山田緑地でヤマアカガエル幼体を採集し、室内飼育を行ない、2000年1月には成熟期に達した正常肢個体25匹（雄13匹、雌12匹）と異常肢個体20匹（雄15匹、雌5匹）を得た。これらから、正常前肢の雌と正常前肢の雄、正常前肢の雌と異常前肢の雄、異常前肢の雌と正常前肢の雄、及び異常前肢の雌と異常前肢の雄、の4通りの交配を行なった。その結果、正常前肢の雌雄同士の組み合わせを除く、他のすべての組み合わせから得られた子孫では発生は著しく阻害された。また、正常前肢の雌と異常前肢の雄、及び異常前肢の雌雄同士の交配から生まれた子孫の中には、異常前肢を示すものはもと

より、後肢異常を持つものも見られ、ヤマアカガエルの四肢異常の遺伝子は複数存在することが示唆された。

#### 4 有害化学物質調査

有害物質の観点から実施した調査の概要を以下に述べる。調査は過剰肢ガエルが発見された1995年から毎年行ない、1998年度には環境庁（現環境省）の協力を得て、総合的な調査を実施した。分析した有害物質は、揮発性化学物質、重金属、半揮発性化学物質、環境ホルモン及びダイオキシン類などで、計400物質以上にのぼる。また、放射線（空間線量）やバイオアッセイによる水質や土壌の変異原性などについても調査を行った。分析を行った試料は、山田緑地と比較対照とした市内の2地点の環境（水質及び土壌）、そこに生息する2種のカエル（ヤマアカガエル及びニホンアカガエル）及びメスガエルから採取した卵である。

調査結果であるが、1970年代はじめまで殺虫剤として使用されたDDT類と爆薬の2,4,6-トリニトロトルエン（TNT）を除き、水質、土壌共に一般環境と大きく異なる濃度は検出されなかった。また、DDT及びTNTの検出濃度も特に高くはなかった。以上から、現在の山田緑地の環境からは、調べた限り過剰肢と関連の可能性がある物質は見出されなかった。

しかし、DDTとTNTの検出は、第二次大戦及び米軍進駐時に山田緑地が、TNTやDDTにより高濃度に汚染されていたことを裏付けるものである。即ち、現在の山田緑地には、過剰肢を発生させる程の化学物質汚染は存在しないが、過去には存在した可能性が否定できない。特に、TNT及びその代謝物（2-アミノ-4,6-ジニトロトルエン及び4-アミノ-2,6-ジニトロトルエン、共に土壌から検出）は、催奇形性、変異原性、染色体異常能を有していることが調査の結果明らかとなった。2-アミノ-4,6-ジニトロトルエンは、催奇形性が特に大きく、TNTは強い染色体異常能を示した。これらの毒性は、過剰肢の発生に結びつく可能性があるため、TNTとその代謝物と過剰肢の関連について今後調査研究が進められることを期待する。

一方、カエルの調査からDDTやダイオキシン類などの疎水性化学物質の体内濃度に、雌雄差（オス>メス）があることが確認された。分析に供したカエルは、交配期に採集してメスは卵を除いて分析したため、メスの体内濃度がオスに比較して低い原因は、メスからその卵へ化学物質が移行しているためと考えられた。これを裏付けるため、メスから取り出して保存していた卵を分析し、その親の濃度と比較した結果、メスの体内中に存在する化学物質の2/3が、産卵により卵に移行することが確認された。化学物質の影響は、成体より発生期や幼生期に現れやすいと言われており、母体に蓄積された化学物質の2/3が卵へ移行することを考慮すると、今後は発生期や幼生期の化学物質の影響を調査する必要がある。

#### 5 おわりに

1980年以降、全世界でカエルの減少が報告されている。この原因として、種々の要因が挙げられ、それらの複合的な影響も指摘されている。原因の1つに化学物質が挙げられているが、その影響を見る時は、成体への影響だけでなく、母体から卵への化学物質の移行を踏まえて発生期や幼生期の化学物質の影響を調査する必要がある。また、カエルなどの両生類は、冬眠という特殊な生活史をもっている。ダイオキシンなどの疎水性化学物質は脂肪に溶け込んでいるため、冬眠時に脂肪をエネルギーとして消費する時に、化学物質が体内に放出される。そのため、化学物質の影響を見る時は、冬眠というカエルにとって大きなストレス時での影響を検討する必要もある。

山田緑地で発見された過剰肢ガエルの原因は、交配試験の結果から遺伝によることがほぼ間違いないことが確認されたが、化学物質の面から実施した原因究明を通して、これまで十分に分かっていなかったカエル生態系での化学物質の動態の一部が明らかになった。得られた成果が、両生類の減少の原因究明に役立てられることを希望する。

# DEVELOPMENT OF A GC/MS SOFTWARE FOR SCREENING AND TENTATIVE QUANTIFICATION INCLUDING QUALITY CONTROL PROCEDURE

Takashi YAMAGAMI, Yoshinori OGAWA, Shinya NAKASHIMA, Satoko NAKA,  
Yoshizumi TAKIGAWA, Kiwao KADOKAMI, Kyoko TANADA and Masayuki HIGUCHI

日中環境化学連合シンポジウム（北京市）

平成16年10月

## INTRODUCTION

Due to the significant increase of compounds to monitor under several circumstances, simultaneous analysis is getting popular and important. However, for such a multiple analysis, particularly in case of large number of target compounds, not only analysis itself but also standard compounds management are complicated and difficult. A GC/MS software is developed on the purpose of enabling such a multiple analysis easily by screening and tentative quantification not using standard compounds but databases, combining with proper quality control procedure. This report describes conception and methodology of this software.

## SOFTWARE AND DATABASE DESIGN

For typical GC/MS trace analysis, qualification and quantification are done based upon retention time and response factor of target compound. These two values are normally variable instrument-to-instrument or day-to-day. Then, standard should be analyzed at the same time as sample analysis, followed by revising compound's information such as a calibration curve. This is the one of the reasons why multiple analysis is so complicated. Also, target compounds' standard are required every time. To simplify a simultaneous analysis, a new designed GC/MS method using database instead of standard compounds was introduced<sup>1)</sup>. Developed software's framework basically amplifies on this method with several modifications. This software operates associating with databases which were built aiming to "fix" these values conventionally obtained by standard analysis. As a result, the software enables GC/MS to determine numerous chemicals without standard compounds except a few internal standard compounds. To make compound information registered in database applicable over any analysis, GC/MS parameters were strictly defined on building database and practical analysis. For this software three kinds of database, mass spectra, retention time and relative response factor (RRF) were constructed. Mass spectra registered were that yielded by DFTPP target tuning according to US EPA method625. Retention time database was developed based upon retention time locking (RTL) technique, which was introduced several years ago<sup>2)</sup>. RRF was calculated as same way as general internal standard method using deuterium-labeled PAHs as internal standard. About 600 hazardous chemicals were registered in databases. In this software determination is done by retention time and RRF databases which work as if "calibration curve", and mass spectra database is used for confirming identification.

## RESULT AND DISCUSSION

The success key factor for this software and method is consistency of retention time and RRF over all instruments anytime under same GC/MS parameters. For the former, RTL has already been evaluated and has been known to be of good reproducibility. Concerning to the latter, uniformed mass spectrum pattern is needed because ion for quantify is normally different between internal standard and analytes. This is the main reason why MS is DFTPP tuned. Using DFTPP tuning, relative standard deviations for ion ratio with m/z 69 are 4.88% for m/z 50, 3.45% for m/z 131, 3.83% for m/z 219, 4.13% for m/z 414 and 6.15% for m/z 502 respectively among 6 instruments. This deviation will be added to that derived from conventional internal standard quantification, hence conventional method is essentially better than this method about quantitative accuracy. This additional deviation seemed to be small enough for practical use, however, conventional determination will be helpful in case of more precise quantification is needed after detection using this software. One more significant factor affecting RRF is GC/MS's chromatographic conditions. To minimize deviation among instrument, proper instrument quality control is very important. This is executed by analyzing "performance check sample" containing several compounds which tend to be keenly influenced by condition of each GC/MS elements; injection port, column or MS. Then each GC/MS part is checked by chromatographic result typically tailing factor or peak ratio. The sample chemicals are selected depends upon our practical experience and availability in Japan. For an instance, Isoxathion, one of pesticides has a nature of analytical difficulty by dirty injection liner, is chosen instead of p,p'-DDT. Because of its well-known decomposition at dirty injection liner, p,p'-DDT may be suitable for check sample, however, it is regulated under Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. All calculations and reporting for performance check are done by the software automatically. This software can perform "whole analysis" means analyzing all compound registered in database needing not specify particular target compound: similar to screening. And also be able to do "standard-less" determination: tentative quantification.

## REFERENCES

- 1) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K., Nakagawa K.: Development of a Novel GC/MS Database for Simultaneous Determination of Hazardous Chemicals. *BUNSEKI KAGAKU*, 53(6), 581-588(2004)
- 2) Blumberg, L.M., Klee, M.S.: Method translation and Retention Time Locking in Partition GC. *Anal. Chem.*, 70, 3828-3839(1996)



# DEVELOPMENT OF A NOVEL GC/MS DATABASE FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF HAZARDOUS CHEMICALS

Kiwao KADOKAMI, Kyoko TANADA, Katsuyuki TANEDA, Katsuhiro NAKAGAWA

日中環境化学連合シンポジウム (北京市)  
平成16年10月

## INTRODUCTION

Concern of people has been increasing about adverse effects of chemicals on not only human health. Therefore, the number of chemicals that are regulated as effluent standards and/or environmental standards has increased rapidly. In Japan it will be necessary to analyze about 700 pesticides in food stuffs near future. GC/MS is the most useful instrument to analyze chemicals, because it has both high selectivity and sensitivity that are essential for trace analysis. Since the analyst has to prepare calibration curves of targets before sample analyses, it is difficult to analyze more than one hundred chemicals simultaneously. The authors have developed a novel mass spectral database for GC/MS. Since GC retention time data and calibration curves other than mass spectra of 600 substances are registered into the database, identification and determination of the chemicals in the database can be performed for a short time. By using the database, anyone can determine the 600 chemicals in samples without standard substances.

## EXPERIMENTAL SECTION

### Instruments

GC/MS and its conditions that were used for constructing the database and sample analyses are listed in Table 1. Table 1 GC/MS conditions for simultaneous analysis

---

GC/MS: Shimadzu GCMS-QP 2010

Column: J&W DB-5 ms (5% phenyl-95% methylsilicone) fused silica capillary column, 30 m X 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m film

Temperature

Column: temperature programmed: 2 min at 40 °C, 8 °C/min to 310 °C, 5 min at 310 °C; Injector: 250 °C; Transfer line: 300 °C; Ion source: 200 °C

Injection method: splitless, 1 min for purge-off time

Carrier gas: He; Linear velocity: 40 cm/s, constant flow mode

Ionization method: EI; Tuning method: target tuning for US EPA method 625; Scan range: 33 amu to 600 amu

Scan rate: 0.3 s/scan

---

### Construction of the database

After performing the target tuning for EPA Method 625, GC/MS performance check standards (Check) that consisted of 47 substances including C<sub>9</sub> to C<sub>33</sub> n-alkanes were analyzed. Then it was confirmed that GC/MS performance passed the criteria. After confirmation, target chemicals were measured. Finally, targets' retention times, mass spectra, calibration curves obtained by the internal standard method and retention times of the n-alkanes were registered in the database.

### Sample analysis and determination

After setting the same GC/MS conditions as the conditions used for the database and measuring Check, an aliquot of 1  $\mu$ l of sample solution containing the internal standards was injected into GC/MS. Predicted retention times of the target chemicals were calculated from the following equation.

$$RT_T = RT_{C_n} + (RT_T - RT_{C_n}) \times (RT_{C_{n+1}} - RT_{C_n}) / (RT_{C_{n+1}} - RT_{C_n})$$

where  $RT_T$ ,  $RT_{C_n}$  and  $RT_{C_{n+1}}$  are retention times of target and n-alkanes before and after target in the database.  $RT_T$ ,  $RT_{C_n}$  and  $RT_{C_{n+1}}$  are retention times of target and n-alkanes before and after target of a sample. By the combination of the predicted retention times and reverse search, the chemicals were identified. When a chemical was judged to exist, its amount was calculated by the registered calibration curve in the database.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Accuracy of predicted retention times

Precise prediction of retention times is essential for reliable identification of the target chemicals. Its importance becomes larger as increasing number of targets. From the analytical results of standard solutions and actual samples for 1 year, it was confirmed that the retention times of the registered chemicals in samples were exactly predicted with the error for less than 3 seconds as long as GC/MS conditions in Table 1 were used for analysis.

### Identification ability

Using both of exact predict retention times and the reverse search, reliable identification was able to be accomplished even when high quality mass spectrum could not be obtained. But when a small peak was completely overlapped with a large peak, identification could not be performed. In order to solve this problem, appropriate sample clean-up should be done.

### Quantification ability and detection limits

Accuracy and precision of quantification were examined in the three cases. First case was that determination of Check was carried out using the same instrument with 4 columns. Second was carried out using 5 GC/MS with the same column. Third was examined using other maker's GC/MS. The results were showed in Fig. 1. From the results, it was confirmed that reliable quantification data can be obtained by the database except for a part of high polarity materials such as pentachlorophenol and benzidine which are very easy to adsorb on a column. More than 90 % of the chemicals in the database could be detected at 100 or less pg, and it was practically sufficient sensitivity.

### Applicability for actual samples

The database was applied to various samples, such as environmental water, effluent water, sediments, soils and foodstuffs. From the results of practical use, it was confirmed that the analyst can easily determine the chemicals in the database without standard substances. In addition, it was clarified that the database can be applied various uses, such as confirmation safety of environment or foods, investigation of causes of environmental pollution incidents, understanding environmental conditions. Especially, by using the database the analyst can examine whole conditions of samples, which is difficult by conventional methods. For example, the authors examined two coastal areas around Kitakyushu City,

Japan. The results are shown in Table 2 from which it was clarified that Area 2 was heavily polluted by chemicals, particularly polycyclic aromatic hydrocarbons. Finally, since one sample analysis requires one hour, the database system offers the analyst both low cost and high efficiency for micro-pollutant analysis.

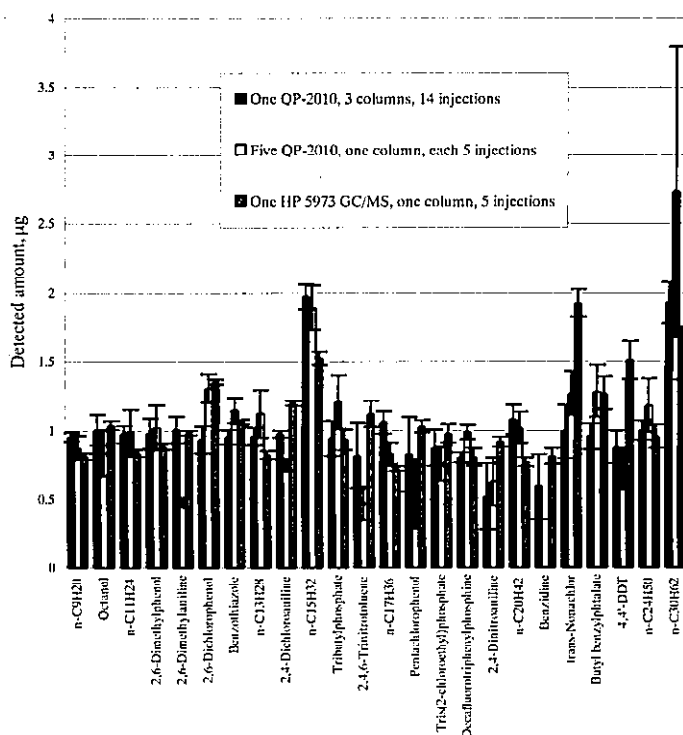


Fig. 1 Accuracy and precision of quantification by the database, mean  $\pm$  SD

Table 2 Example of understanding whole pollution by chemicals

Area	Detected number	Concentration ratio
Area 1	40 (14)	1.0 (1.0)
Area 2	103 (37)	12.1 (123)

Parenteses: polycyclic aromatic hydrocarbons

# Comparison of amount of dioxin accumulation in fish and shellfishes

KIWAO KADOKAMI AND YOKO KAJIWARA  
内分泌攪乱化学物質問題に関する日韓共同研究シンポジウム (福岡市)  
平成17年1月

## Study in 2003

### Experimental section

In 2003, we conducted a study on the crucian *Carassius auratus (gibelio) langsdorfi*. We created four area categories (large cities, small towns, agricultural areas, and remote areas), and in the autumn collected at least 30 specimens 20 to 25 cm in length at two sites within each area. Based on the provisional measurement guidelines by the Ministry of Health and Welfare (1999) for dioxins and Co-PCBs in food, we analyzed the samples, which were mixed muscle samples of 30 fish, for concentrations of dioxins, toxic equivalents (TEQs), proportions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/DFs) and coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs), concentrations of herbicide (CNP) impurity isomers, and other items, and we examined the concentrations by area and the contributions of dioxin sources. At one site we conducted a spring study to determine whether there were sexual differences in dioxin concentration during the spawning season, and the rate of transference to eggs. We collected 10 male and 20 females that had not yet spawned, and prepared mixed muscle samples of both sexes and mixed egg samples for analysis.

### Results and Discussion

- 1) The average accumulation of dioxins in crucian at the eight sites including remote-area sites was 0.58 pg-TEQ/g (wet weight equivalent) and 44.8 pg-TEQ/g (lipid equivalent). Accumulation at remote-area sites was about one-fourth that of the other sites, while there were no big differences among the other six sites. The six-site average concentrations and their 95% confidence intervals were, for wet weight equivalent, 0.72 pg-TEQ/g wet wt and 0.53 to 0.91 pg-TEQ/g wet wt, and, for lipid equivalent, 55.2 pg-TEQ/g lipid wt and 43.2 to 67.2 pg-TEQ/g lipid wt.
- 2) Areas with high-concentration accumulations were the large cities and agricultural areas. Fig. 1 shows that CNP impurity 1,3,6,8-TCDD accounted for over 80% at agricultural areas, Hachiro-gata Lake and Lake Biwa, suggesting the strong influence of CNP. The wet weight equivalent concentration in agricultural areas was higher than that of the large-city areas.
- 3) Our investigation of the isomer percentage distribution found four origin types from the PCDDs percentage distribution: the herbicide type, the combustion type, the type falling between herbicides and combustion, and the background type. Even at the background sites, the isomer compositions in colder regions differed from those of other areas not only for PCDDs, but also for PCDFs and Co-PCBs.
- 4) The Co-PCBs percentage distributions coincided very closely except for the cold-region remote-area site, suggesting that these PCBs are from commercial products.
- 5) We found that in crucian 1,3,7,9-TCDD is more easily metabolized than 1,3,6,8-TCDD.
- 6) From the spring study, we found that in the breeding season about 30% of the dioxins in females' bodies transfers to their eggs, producing a sex-based difference in bodily concentration (males are higher than females). In a comparison of the spawning season (spring) and autumn, bodily concentration was higher in the spawning season than in the autumn.

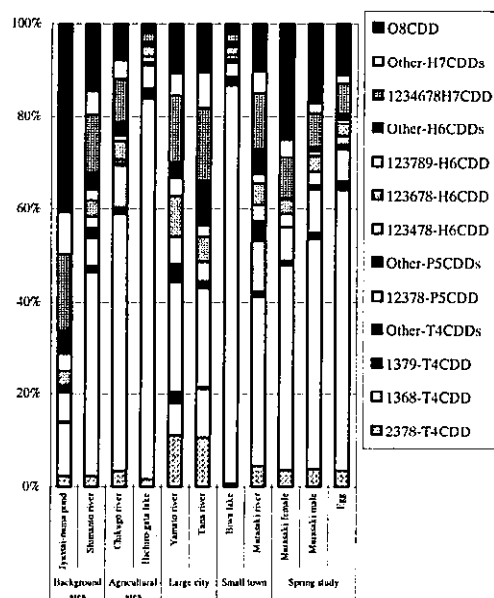


Fig. 1 Contributions of each congener to total PCDDs at each site

**Study in 2004**

We have already collected fish samples, which are the same species, sample size and number as those in 2003, from rivers in 1 large-city, 2 small towns and 1 remote area in autumn, 2004. We have also taken sediment samples in the remote area. By the same method as 2003, we are analyzing the samples now.

# DEVELOPMENT OF A GC/MS DATABASE FOR RAPID COMPREHENSIVE ANALYSIS

Kiwao KADOKAMI, Kyoko TANADA, Masayuki HIGUCHI, Satoko NAKA,  
Takashi YAMAGAMI, Yoshinori OGAWA, and Yoshizumi TAKIGAWA

日中環境化学連合シンポジウム（北京市）  
平成16年10月

## INTRODUCTION

The kinds and amounts of manmade chemicals have been increasing rapidly. Although chemicals are indispensable for modern society, many of them have adverse effects on human health and the environment. Thus, we need to obtain as much information as possible on not only their toxicities but also their levels in the environment and foodstuffs. To examine pollution by chemicals efficiently, a combination of retention time locking (RTL) and screening has been put to practical use. This system is very useful for identifying chemicals, but it cannot quantify the detected chemicals. We have thus added a quantification function to that system. By using the new system, analysts can not only quickly identify chemicals in samples but also quantify them. This system is suitable for routine analyses and has been named "Naginata", which is the name of a traditional Japanese sword.

## EXPERIMENTAL SECTION

### Instruments in the Naginata system

The GC/MS instrument and the conditions that were used for Naginata are listed in Table 1.

Table 1. GC/MS conditions for the Naginata analytical system.

---

*GC/MS instrument:* Agilent 5973 GCMSD

*Column:* HP-5MS (5% phenyl/95% methylsilicone) fused-silica capillary column, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film

*Temperature* – Column: temperature programmed as 2 min at 70 °C, 25 °C min<sup>-1</sup> to 150 °C, 3 °C min<sup>-1</sup> to 200 °C, 8 °C min<sup>-1</sup> to 280 °C, 10 min at 280 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C; Injector: 250 °C; Transfer line: 280 °C; Ion source: 230 °C

*Injection method:* splitless, 2 min for purge-off time

*Carrier gas:* He

*Retention time locking:* chlorpyrifos-methyl, 16.593 min

*Other operating conditions* – Ionization method: EI; Tuning method: target tuning for US EPA Method 625; Scan range: 35 amu to 550 amu; Scan rate: 0.35 s/scan

---

### Contents of the Naginata database

The database that is used in the Naginata system contains retention times, mass spectra, peak intensities of monitor ions, and calibration curves for hundreds of chemicals. Since these data were obtained under the above-mentioned GC/MS conditions, analysts must use the same conditions for sample analysis.

### Procedures

The flowchart for using the Naginata system is shown in Fig. 1. If there is no problem at the two decision points in Fig. 1, all analytical results are obtained in only one hour. Since decision results by the two criteria are output both to the screen and as hard copies, the analyst can easily check whether all items pass the criteria or not.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Reproducibility of retention times

Reproducibility of retention times by the use of RTL is essential for reliable identification of the target chemicals. Since RTL was developed in 1995, and its performance has already been proven; it is known to assure good reproducibility of retention times.

### Identification

The combination of RTL and screening has also been used for a long time. Chemicals are identified by three characteristics: retention time, mass spectrum, and intensity ratio with monitor ions. The higher the agreement of these three properties between a chemical in a sample and in the Naginata database, the greater the probability of accurate identification. In actual samples, retention times are usually slightly different from those in the Naginata database, and high-quality mass spectra are not obtained because of low chemical concentrations in samples and/or interferences of matrixes in samples. Therefore, to aid the analyst in making accurate identifications, the Naginata software provides as much information as possible on these three properties.

### Quantification

The accuracy of quantification with the conventional calibration method, in which calibration curves for target chemicals are made before each sample analysis, is better than that with the Naginata system. To achieve accuracy close to that achieved by the conventional method, Naginata utilizes GC/MS performance-check standards (PCS). PCS

consists of 30 substances that have a wide range of properties with respect to polarity, boiling point, stability, acidity, and alkalinity. When the instrument runs at the highest performance, its accuracy can be extremely close to that of analytical results obtained by the conventional method. Thus, if the analyst can constantly maintain the instrument's performance at its best, the analyst can obtain consistent results. The Naginata software is designed to offer useful information about analytical results of PCS. By reading the information provided by the software, the analyst can easily understand how to maintain the instrument.

### Uses of the Naginata system

The Naginata system is suitable for routine analysis, because it uses the same GC conditions as are usually used for pesticide analyses, especially for analyses of pesticide residues. Since Naginata can determine all substances registered in its database without the use of standard substances, the analyst can analyze samples with extremely high efficiency and low cost. At present, 500 chemicals are registered in the database. However, it is easy to add new chemicals to the database, so Naginata can function almost as a true "Comprehensive Analysis" platform.

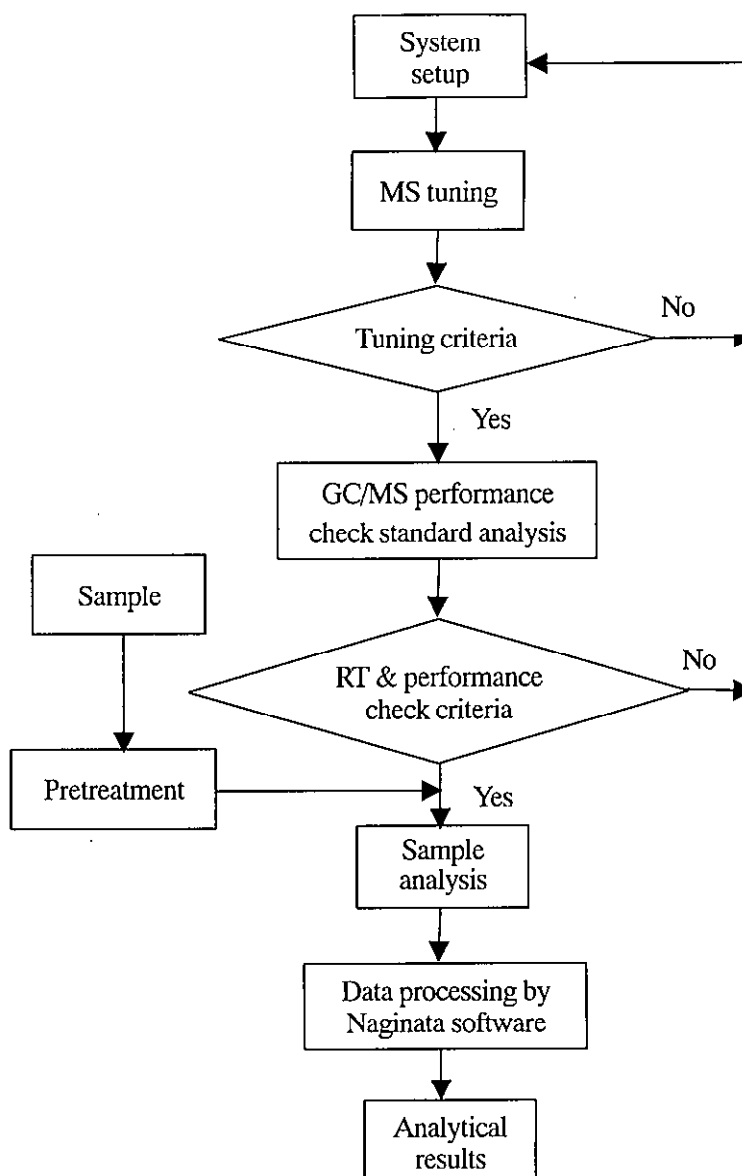


Fig.1. Flowchart of analysis using Naginata system

## 2. 論文・報告書

## 光触媒の大気環境浄化への応用

谷崎定二

平成15年度 学術フロンティア推進事業 研究成果報告書

－資源循環・環境制御システムに関する研究－

pp. 111-115 (2004)

酸化チタン光分解反応は、特に気相中に存在する化学物質を、光のみをエネルギー源として、原理的には半永久的に、かつ急速・完全に（炭酸ガス・水等無機物まで）分解する特性が知られているが、今回我々は、環境機器分析に用いるノウハウと不活性な反応チャンバを用いることにより 1 $\mu$ L/L 以下の濃度範囲の、シックハウス症候群の原因物質と言われる芳香族炭化水素の VOCs（具体的には、ベンゼン、トルエン、m, p, o-キシレン及びスチレン）について酸化チタン光分解反応による濃度の低減効果を確認した。

特に、気相中においてトルエンやベンゼンが他の化学物質と共存した場合、酸化チタン光分解反応の反応速度に影響を与える場合があることを見いだした。今回、この現象について若干の知見を得たので報告する。

### LC/MSを用いた環境中のトリフェニルボランの定量

花田喜文、谷崎定二、古賀実<sup>1)</sup>、白石寛明<sup>2)</sup>、相馬光之<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>熊本県立大学、<sup>2)</sup>国立環境研究所、<sup>3)</sup>静岡県立大学  
全国環境研会誌, Vol. 28, No. 4, 235-239 (2004)

トリフェニルボラン化合物は、1990年以來我が国では使用禁止となっている有機スズ化合物の代替品として開発された化学物質である。その形態は、ピリジン・トリフェニルボランやトリフェニル（オクタデシルアミン）ボランなどのようにトリフェニルボラン錯体として製品化されている。トリフェニルボラン化合物の毒性は、経口毒性としてラットを用いた LD<sub>50</sub> が 426 mg/kg と公表されている。これは、塩化トリブチルスズ（129 mg/kg）や塩化トリフェニルスズ（190 mg/kg）などの有機スズ化合物に比べると弱いものの、その使用形態が有機スズと同様に環境中では開放系で用いられるため、トリフェニルボランによる環境汚染が懸念されている。しかしながら、トリフェニルボランの使用量や環境への排出量に関する情報は殆どなく、また、十分な感度と選択性を持つ分析法もないため、現在までのところ、この物質に関する環境調査やモニタリングは行われていない。ここでは、GC や GC/MS での分析が困難な不揮発性化学物質や熱的に不安定な化学物質に対する新しい分析技術として期待されている液体クロマトグラフィー/質量分析法（LC/MS）を応用し、トリフェニルボランの新しい分析法を開発したので報告する。トリフェニルボランを酸性下で Empore™ C18 固相ディスクを用いて捕集した後、液体クロマトグラフ-質量分析装置に導入し、負イオンエレクトロスプレーイオン化法による選択イオン検出法（SIM法）で分析した。SIM法では、トリフェニルボラン固有のイオンを測定イオンとし、このイオンのピーク面積から定量した。蒸留水、海水及び河川水に 0.30  $\mu$ g/L となるように添加したときの回収率は、各々 92.3、100 及び 85.3% であり、検出限界はトリフェニルボラン換算で 0.023  $\mu$ g/L に達した。以上の結果から本分析法は、実試料に十分適用できる感度と再現性を示していた。



2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール  
2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、ベンゾチアゾール

石川精一

森田昌敏（国立環境研究所）、石井康雄（農業環境技術研究所）、大田壮一（摂南大学薬学部）  
岡本拓（広島県保健環境センター）、奥村為男（大阪府公害監視センター）、彼谷邦光（国立環境研究所）  
川田邦明（新潟県保健環境科学研究所）、白石寛明（国立環境研究所）、高橋保雄（東京都立衛生研究所）  
福島実（大阪市立環境科学研究所）、藤森一男（兵庫県立公害研究所）

吉永淳（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）

環境省水環境部企画課，pp.73-83，pp.101-107（2004）

平成10年に作成した要調査項目リストに基づき、高感度で高精度の測定方法を確立し、調査実施に当たってのマニュアル作りを行う。今回は、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール及びベンゾチアゾールについてマニュアルを開発した。

*t*-ブチルフェノール類については、水試料 500 mL にピロガロール 0.5 g を添加し混合する。ハウジングがガラス製の ODS カートリッジに本試料水を通水し、乾燥後、ヘキサン 5 mL で溶出する。この溶出液に無水硫酸ナトリウムを加え脱水した後、ターボバップを用いて窒素を吹きつけ約 1 mL まで濃縮し、試料前処理液とする。底質試料 20 g を 50 mL ガラス製共栓付遠沈管に取り、アセトン 50 mL を加え、15 分間超音波処理、10 分間振とう抽出した後、2,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い抽出液を分取する。残渣にアセトン 50 mL を加え、再度同様の操作を行い、抽出液を合わせる。精製水 500 mL を入れた 1 L 分液ロートにこの抽出液を合わせ、ヘキサン 100 mL を加え、10 分間振とう後静置し、ヘキサン層を分取する。水層に再度ヘキサン 100 mL を加え、同様の操作を行う。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、以下水質試料と同様の操作を行い、試料前処理液とする。生物試料 5 g を 50 mL ガラス製共栓付遠沈管に取り、アセトニトリル 50 mL を加え、15 分間超音波処理、ホモジナイズした後、2,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い抽出液を分取する。残渣にアセトニトリル 50 mL を加え、再度同様の操作を行い、抽出液を合わせる。2%塩化ナトリウム水溶液 500 mL を入れた 1 L 分液ロートにこの抽出液を合わせ、ヘキサン 100 mL を加え、10 分間振とう後静置し、ヘキサン層を分取する。水層に再度ヘキサン 100 mL を加え、同様の操作を行う。ヘキサン層を合わせ、精製水 100 mL で 3 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、以下水質試料と同様の操作を行い、試料前処理液とする。各試料の前処理液に、内標準物質として 1  $\mu$ g/mL HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 溶液 0.1 mL を添加し、GC/MS (SIM) 測定を行う。

ベンゾチアゾールについては、水試料 1 L を ODS カートリッジに 5 mL/min の流速で通水し、真空ポンプを用いて ODS カートリッジを 30 秒間乾燥後、ジクロロメタン 3 mL で溶出する。この溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ターボバップを用いて窒素を吹きつけ約 1 mL まで濃縮し、試料前処理液とする。底質試料 20 g を 500 mL 水蒸気蒸留フラスコに採取し、精製水約 100 mL 及び 20%硫酸銅溶液 10 mL を加え、留出液が約 180 mL になるまで水蒸気蒸留を行う。留出液について水質試料と同様の操作を行い、試料前処

理液とする。各試料の前処理液に、内標準物質として 10  $\mu\text{g/mL}$  ナフタレン- $d_8$  溶液 5  $\mu\text{L}$  を添加し、GC/MS (SIM) 測定を行う。目標検出下限値は、水質試料 0.087  $\mu\text{g/L}$ 、底質試料 1.8  $\mu\text{g/kg}$  であった。

### 経年モニタリング・暴露量調査

石川精一

池田正之（京都大学名誉教授）、劔持堅志（岡山県環境保健センター）

小泉昭夫（京都大学大学院医学研究科）、清水誠（東京大学名誉教授）、白石寛明（国立環境研究所）

杉森文夫（山階鳥類研究所）、瀬戸博（東京都立衛生研究所）

田中博之（水産総合研究センター瀬戸内海区水産研究所）、田辺信介（愛媛大学沿岸環境科学研究センター）

中澤裕之（星薬科大学薬品分析化学教室）、堀口敏宏（国立環境研究所）、松本幸雄（国立環境研究所）

宮田秀明（摂南大学薬学部）、柳沢幸雄（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

平成 15 年度版化学物質と環境

環境省環境保健部環境安全課. pp. 93-214 (2004)

毎年、環境省環境保健部環境安全課が全国の環境研究所等に委託して実施している底質及び生物モニタリング結果と暴露量調査結果について、平成 14 年度の調査結果報告書（所謂「黒本」）を作成した。今回は、モニタリング物質に有機スズ化合物の TBT 及び TPT を加え、暴露量調査として 1,2-ジクロロベンゼン、PFOS、PFOA、ベンゾ[a]ピレン、ポリ塩化ナフタレン及びポリ臭素化ジフェニルエーテルについて調査した。POP s 関連物質は今後も注意深く調査を行う。

## 北九州市域に流通する食品中の残留農薬調査

石川精一, 苗床江理, 川村誠二, 山口理香  
樋口雅之, 小嶋勉, 大和康博, 高橋正規  
食品衛生学雑誌, 45(2), pp.87-94 (2004)

北九州市域に流通している食品 116 種類 715 検体について、160 種類の農薬の残留実態調査を行った。食品 55 種類 204 検体から 0.002~22mg/kg の濃度範囲で 60 種類の農薬が検出された。食品衛生法による残留基準値が設定されていない農薬の検出割合は、国産品が 27.8%、輸入品が 33.0%であった。検出率が高かった農薬は、国産品ではイプロジオン>ジコホール>ジエトフェンカルブ>プロシミドン>クロルフェナピルなどで、輸入品では総臭素及びベノミルをはじめ、クロルピリホス>ジコホール>フェンバレレート>シペルメトリン>ジメトエートなどであった。輸入果実類や輸入冷凍食品類、輸入加工食品類から農薬が検出されやすい傾向にあった。

## 病院給食を用いたフェノール類の一日摂取量の推定

樋口雅之, 宮田大典, 川村誠二, 植田英一, 今中雅章(1)、外海康秀(2)  
(1)岡山県環境保健センター、(2)国立医薬品食品衛生研究所大阪支所  
食品衛生学雑誌 45(6) pp.339-343 (2004)

内分泌攪乱作用を有すると推定される 12 種類のフェノール類について、病院給食を試料とし、2 年間にわたる実態調査を行った。

## 九州地区における食品由来感染症の拡大防止・予防に関する取り組みⅡ －研修と精度管理－

藤田景清

堀川和美, 村上光一, 野田多美枝, 濱崎光宏, 石黒靖尚 (福岡県保環研), 河野喜美子 (宮崎県衛環研)  
尾崎延芳 (福岡市保環研), 松雪星子 (佐賀県衛薬セ), 山口仁孝 (長崎県衛公研), 海部春樹 (長崎市保環試)  
八尋俊輔 (熊本県保環科研), 丸住美都里 (熊本市環総研), 緒方喜久代 (大分県衛環研)  
中山浩一郎 (鹿児島県環保セ), 久高潤 (沖縄県衛環研)

厚生労働科学研究費補助金 (新興・再興感染症 研究事業「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」平成16年度総括・分担研究報告書 (主任研究者 渡辺治雄), pp.172-179 (2005)

標準菌株のアガロースで包埋したDNAの分離度は良好であったが、泳動距離が施設間によって異なり、泳動結果に影響がみられた。精度管理については、DNAの未消化の断片の影響と考えられるバンドにより、バンド数が異なる結果となった。DNA未消化の問題に関しては、DNA量や反応時間等の検討が必要である。

### 食中毒及び感染性胃腸炎原因物質の臨床症状

藤田景清

久高潤 (沖縄県衛環研), 堀川和美 (福岡県保環研), 尾崎延芳 (福岡市保環研), 松雪星子 (佐賀県衛薬セ)  
丸住美都里 (熊本市環総研), 緒方喜久代 (大分県衛環研), 河野喜美子 (宮崎県衛環研)  
山口仁孝, 山崎省吾 (長崎県衛公研), 中山浩一郎 (鹿児島県環保セ)

厚生労働科学研究費補助金 (新興・再興感染症 研究事業「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」平成16年度総括・分担研究報告書 (主任研究者 渡辺治雄), pp.210-214 (2005)

集団食中毒の発生初期段階において、症状等の疫学的調査結果から得られた具体的数値に基づき原因物質を推測し、検査方針を決定するのに必要な資料を得ることを目的として、過去5年間に九州地区で発生した食中毒のうち、頻度の高い10原因物質について、原因物質が得られた646症例の臨床症状を集計し、その特徴について解析を行った。

### レジオネラ属菌についてのPFGE画像の機関間差の検討及び九州地区で検出されたレジオネラ属菌のデータベース化についての基礎的研究

藤田景清

河野喜美子, 岡田美香 (宮崎県衛環研), 田栗利紹 (長崎県衛公研), 丸住美都里 (熊本市環総研)  
緒方喜久代 (大分県衛環研), 中山浩一郎 (鹿児島県環保セ), 久高潤 (沖縄県衛環研), 瓜生佳世 (福岡市保環研)  
松雪星子 (佐賀県衛薬セ), 植木信介 (長崎市保環試)

厚生労働科学研究費補助金 (新興・再興感染症 研究事業「食品由来感染症の細菌学的疫学指標のデータベース化に関する研究」平成16年度総括・分担研究報告書 (主任研究者 渡辺治雄), pp.215-233 (2005)

標準菌株のPFGE画像の精度管理を5機関で、各機関分離株についてPFGE画像の相同性比較を6機関で行った。さらに2000～2004年のレジオネラ属菌の由来別検出状況を10機関から収集、解析した。

標準菌株5株のPFGEパターンは、それぞれの菌株で80%以上の類似性が見られたが、異なる機関間の画像解析には、より安定したデータが必要と思われた。また *L. pneumophila* 内での類似性は血清群とは関連しなかった。さらにレジオネラ属菌は、九州全体で15菌種検出されており、*L. pneumophila* については、12血清型 (不明分を除く) が検出されていた。

## 洞海湾で鞭毛藻類が大増殖しない理由

多田邦尚, 一見和彦, 横田隼人トニ, 山田真知子, 門谷茂  
海の研究, 13 (3), pp. 271-279 (2004)

洞海湾ではエスチュアリー循環が周年卓越し、表層水が2.0日~2.5日で湾外に流出することと、室内実験から得られた植物プランクトンの増殖速度から、水温、照度環境が好適な夏季にのみ、増殖速度の大きい珪藻類が卓越できると考えられた。これに対し多くの鞭毛藻類は、夏季の環境条件下にあっても湾外への流出速度を上回る増殖速度を有しておらず、洞海湾で大きく増殖することはきわめて困難であることが示唆された。

## 著しく富栄養化の進行した洞海湾の植物プランクトン出現特性

山田真知子, 梶原葉子  
海の研究, 13 (3), pp. 281-293 (2004)

洞海湾における植物プランクトン密度の季節変化パターンは、温帯域海洋に特徴的な2山型とは異なり、夏にピークを持つ1山型を示し、富栄養化の進行した淡水湖や河口堰での場合と類似していた。しかし、洞海湾が常に高栄養塩条件下にありながら、高水温期においてさえも常には赤潮が形成されない主要な要因は、エスチュアリー循環速度を促進し低日照をもたらす降雨であることが明らかになった。植物プランクトンの種多様度指数  $H'$  は低く、全窒素や植物プランクトン密度等がこの  $H'$  の低下に影響していた。また、洞海湾の赤潮生物は十数種に限定されたが、赤潮は珪藻によって形成されることが多く、代表的な赤潮生物は他の富栄養化した内湾と同様に珪藻類の *Skeletonema* 属であった。

## 洞海湾における水環境の現状と生態学的環境修復

山田真知子, 田中和彦, 吉川ひろみ  
全国環境研会誌, 29 (2), pp. 23-29 (2004)

水域への物理的構造の改変と人為的富栄養化が強まると生態系の疲弊、多様性の低下、物質循環の阻害等が連鎖的、有機的に進行し、水質浄化能や豊かな生物生産機能が損なわれる。本報では、この典型的な例である洞海湾について、産業公害脱却後1980年以降の海域環境特性と水環境問題を明らかにし、現在研究している環境修復法について述べた。

## Maternal transfer of organochlorine pesticides, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and coplanar polychlorinated biphenyls in frogs to their eggs

Kiwao Kadokami, Masayoshi Takeishi, Mitsuru Kuramoto, Yuiti Ono  
Chemosphere, 57, pp383-389 (2004)

Previous study confirmed that there were sexual differences in concentrations of organochlorine pesticides and dioxins in frogs during the breeding season. The present study utilized the egg masses from the previous study to determine the cause(s) of the sexual differences. When concentrations of the detected chemicals were compared between the female frogs and their eggs, it was found that the concentrations in the eggs were several times those in their mothers. The results indicated that maternal transfer reduced tissue concentrations in females. Since the weight of each egg mass was half that of the mother, two-thirds of the chemicals in a female frog were transferred to its eggs. In addition, the degree of maternal transfer differed among compounds. Maternal transfer of PCDDs and PCDFs with four or five chlorine atoms and coplanar PCBs followed the fugacity model. However, maternal transfer decreased for PCDDs/DFs with six or more chlorines as the octanol-water partition coefficient increased. From these results, maternal transfer was confirmed as the cause of sexual differences in concentrations of organochlorine pesticides and dioxins in adult frogs during the breeding season.

## 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発

門上 希和夫, 棚田 京子, 種田克行, 中川勝博  
分析化学, 53, pp581-588 (2004)

環境や食品中の有害化学物質を一斉分析するための新しいガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS)用データベースを開発した。本データベースには、マススペクトルの他に GC 保持時間情報と検量線情報が登録され、試料中の登録物質を 1 時間以内に全て同定・定量できる。n-アルカンを保持指標物質として、同一の GC 条件下では、試料測定時での登録物質の保持時間を  $\pm 3$  秒以内の誤差で予測し、確実な同定ができた。また、異なる昇温条件やキャリアーガス線速度でも、予測保持時間  $\pm 1\%$  の範囲に登録物質が出現した。定量では、装置性能評価標準物質を用いて GC 注入口やカラム及びチューニング条件を調整することにより、ペンタクロロフェノールなどの非常に吸着しやすい一部の高極性物質を除き、測定値の相対標準偏差は 20% 以下であった。感度の面では、登録物質の 90% 以上が 100pg 以下で検出可能であり、実用上十分な感度であった。以上から、本データベースを用いることにより、標準物質を測定することなく、1000 種以上の有害化学物質の迅速分析が可能であり、環境や食品中の化学物質の安全性評価に適

用できる.

Human Exposure to PCDDs, PCDFs, and Dioxin Like PCBs in Japan, 2001

Y. Mato, N. Suzuki, K. Kadokami, N. Katatani, T. Nakano, T. Matsuoka, T. Takei, S. Nakayama,  
I. Uchiyama, H. Miyata, M. Toyoda, M. Morita  
Organohalogen Compounds, 66, pp2457-2463 (2004)

シュードモナス属細菌 TM15 株による 2,4,6-トリニトロトルエンの生分解に関する研究

前田憲成, 門上希和夫, 尾川博明  
Science and Technology of Energetic Materials, 65, pp94-96 (2004)

試料別に見る分析前処理技術(水質編)

門上希和夫  
資源環境対策, 41, pp54-61, (2005)