

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)による 河川水質, 底質中の化学物質モニタリング調査

小林規矩夫 村松克彦

Monitoring Study of Chemical Compounds in River Water and Sediment
by using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

Kikuo KOBAYASHI and Katsuhiko MURAMATSU

近年, 多種多様の化学物質の製造, 使用, 廃棄に伴う環境汚染が社会問題として関心を集めている。化学物質による環境汚染の実態把握については環境庁が1974年から全国規模で化学物質環境安全性総点検調査を実施している。また環境庁はこの調査の一環として人の健康や生態系に対して影響を及ぼすと考えられる化学物質による水質, 底質の汚染を経年的に監視する目的で「水質, 底質モニタリング調査」を1985年に開始した。この調査では分析機器として多種類の化学物質を同時に感度よく定量できる特徴を持つガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下GC/MSと略す) を用いている。

本県でも1990年からこの調査を受託し甲府市の荒川の二川橋を定点として調査を行ってきた。今回, 県内の主要河川の流末を重点に12地点について化学物質の環境中の濃度を把握する目的で調査を行ったので結果を報告する。

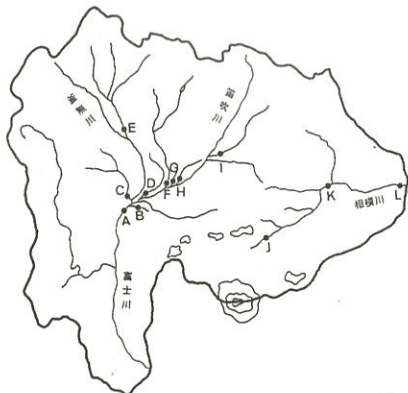


図1 調査地点

- A: 富士橋
- B: 鳴沢川流末
- C: 滝沢川流末
- D: 鎌田川流末
- E: 塩川流末
- F: 荒川流末
- G: 濁川流末
- H: 平等川流末
- I: 重川流末
- J: 宮川流末
- K: 猿橋
- L: 桂川橋

調査方法

環境庁の水質, 底質モニタリング調査マニュアル¹⁾ (以下マニュアルという) に準拠して行った。

1 調査地点等

調査地点は図1に記号で示した。試料採取は天候の安定した秋期に行った。

水質試料は共栓付きガラス容器に採取し, 密封して4℃の冷暗所に保存した。

底質試料は小石, 木片等の異物を除き混合した後, ガラス容器に入れ水質試料と同様に保存した。

2 調査物質

調査物質は主に化学物質の審査及び製造に関する法律の第一種特定化学物質を対象として環境庁が行っている環境調査及び生物モニタリング調査で環境中にかなりの範囲に, かなりの濃度で残留していることが確認されている次の19物質とした。

HCB, ディルドリン, DDT類3物質 (p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT), クロロデン類4物質 (trans-クロロデン, cis-クロロデン, trans-ノナ

表1 GC/MS 測定条件

GC部	HP5890A	MS部	AX505W
カラム	ULTRA-2 25m 0.32mm	イオン化法	EI
注入口温度	270℃	イオン源温度	250℃
インレット温度	270℃	イオン化電圧	70V
注入口背圧	20 psi	イオン化電流	300 μA
平均線速度	30 cm/sec	イオンマルチ電圧	1.5kV
注入方法	スプリットレス	検出モード	SIM
注入量	1 μl	分解能	500

カラム温度: 50℃-5℃/min-80℃-10℃/min-300℃

クロル, cis-ノナクロル), α -HCH, β -HCH, o-ジクロロベンゼン, m-ジクロロベンゼン, p-ジクロロベンゼン, BHT, o-ターフェニル, m-ターフェニル, p-ターフェニル, ベンゾ(a)ピレン

活性炭:ダルコ G-60

その他の試薬:残留農薬試験用

サロゲート化合物 (安定同位体でラベルした標的化合物で同位体希釈法用の内標準物質): HCB- $^{13}\text{C}_6$, o-ジクロロベンゼン-d₄, BHT-d₂₀, p-ターフェニル-d₁₆, ベンゾ(a)ピレン-d₁₂, 内標準物質: ナフタレン-d₈, フルオランテン-d₁₀, ペリレン-d₁₂

3 測定方法

1) 試料の前処理等

以下のフローシートに示すマニュアルの方法で目的物質の抽出, クリーンアップを行い, GC/MS 用検液の調製をした。

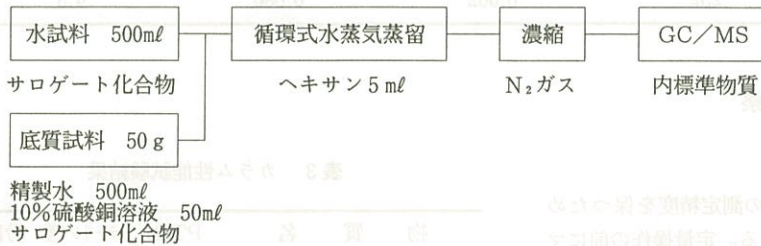
2) 試薬

水:蒸留水をヘキサン(残留農薬試験用)で洗浄して用いた。

塩化ナトリウム, 無水硫酸ナトリウム:600℃で4時間マッフル炉で加熱したのち使用した。

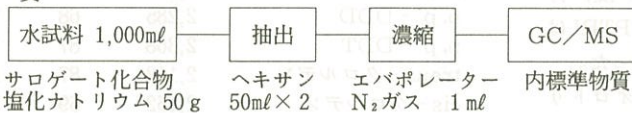
シリカゲル:ワコーゲル c-200

ジクロロベンゼン類(水質及び底質)

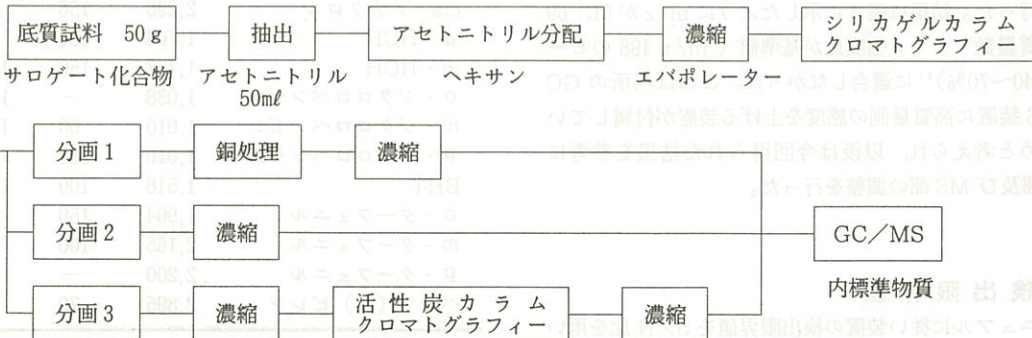


HCB等(ジクロロベンゼン類以外の物質)

水質



底質



シリカゲルクロマトグラフィー:5%含水シリカゲル5g

分画1:ヘキサン 20ml

分画2:1%アセトン含有ヘキサン 50ml

分画3:10%アセトン含有ヘキサン 40ml

活性炭カラムクロマトグラフィー:2.5%活性炭含有無水硫酸ナトリウム 10g
30%アセトン含有ヘキサン 20ml

表2 測定質量数 (m/z) と検出限界値

物質名	測定質量数 (m/z)	装置の検出限界値 (ng)	試料の検出限界値	
			水質 (μg/l)	底質 (ng/g)
HCB	284	0.002	0.005	0.38
ディルドリン	277	0.020	0.031	3.1
p, p' - DDE	318	0.009	0.003	0.49
p, p' - DDD	235	0.007	0.004	0.45
p, p' - DDT	235	0.010	0.007	0.57
trans - クロルデン	373	0.012	0.004	0.37
cis - クロルデン	373	0.005	0.004	0.24
trans - ノナクロル	408	0.009	0.003	0.33
cis - ノナクロル	408	0.009	0.003	0.27
α - HCH	181	0.019	0.004	0.50
β - HCH	181	0.030	0.005	0.47
o - ジクロロベンゼン	146	0.003	0.007	0.65
m - ジクロロベンゼン	146	0.002	0.006	0.44
p - ジクロロベンゼン	146	0.003	0.010	1.3
BHT	205	0.007	0.058	1.2
o - ターフェニル	230	0.004	0.003	0.43
m - ターフェニル	230	0.003	0.003	0.51
p - ターフェニル	230	0.006	0.004	0.50
ベンゾ (a) ピレン	252	0.002	0.080	4.3

結果及び考察

1 GC/MS 装置の調整

マニュアルでは GC/MS 装置の測定精度を保つための調整方法が詳細に規定されている。定量操作の前にマニュアルに従い装置の調整を行った。その中で GC カラム性能チェックとして各標準物質の PTRI (Programmed Temperature Retention Index), テーリング度, 分離数について検討した。結果を表3に示した。PTRIは石塚²⁾, 岡本ら³⁾とほぼ同様で良好な結果であった。

また MS 装置について DFPTP (デカフルオロトリフェニルホスフィン) を用いての質量パターンをチェックを行った。結果は表4に示したように m/z が 51, 69 の低質量数でイオン強度比が基準値 (m/z 198 のピークの 40~70%)⁴⁾に適合しなかった。これは当所の GC/MS 装置に高質量側の感度を上げる装置が付属しているためと考えられ、以後は今回得られた結果を参考に GC 部及び MS 部の調整を行った。

2 検出限界値

マニュアルに従い装置の検出限界値を S/N 比を用いて算出した。

さらに水質, 底質試料に各標準物質を添加し, その回収試験結果から両試料の検出限界値を算出した。結果を表2に示す。環境庁の水質, 底質モニタリング調査⁴⁾

表3 カラム性能試験結果

物質名	PTRI	テーリング度	分離数
HCB	1,728	119	15.2
ディルドリン	2,198	—	6.1
p, p' - DDE	2,197	—	6.1
p, p' - DDD	2,285	68	9.7
p, p' - DDT	2,368	87	7.2
trans - クロルデン	2,118	87	6.1
cis - クロルデン	2,152	59	8.3
trans - ノナクロル	2,163	100	6.1
cis - ノナクロル	2,296	156	9.7
α - HCH	1,704	120	4.5
β - HCH	1,757	150	15.2
o - ジクロロベンゼン	1,038	—	13.0
m - ジクロロベンゼン	1,010	60	13.0
p - ジクロロベンゼン	1,016	188	13.0
BHT	1,518	100	11.9
o - ターフェニル	1,904	150	9.8
m - ターフェニル	2,165	100	6.1
p - ターフェニル	2,200	—	6.1
ベンゾ (a) ピレン	2,895	70	3.4

(以下モニタリング調査という)では試料の目標検出限界値を水質0.01 ($\mu\text{g}/\ell$), 底質1 (ng/g)と定めている。今回はディルドリン, p-ジクロロベンゼン, BHT, ベンゾ(a)ピレンで回収率の変動, 装置の感度, 操作ブランク等により検出限界値が高くなり目標値をクリア出来なかった。

3 測定結果

1) 水質

濁川流末でp-ジクロロベンゼンが0.028 ($\mu\text{g}/\ell$) 検出された以外は全て検出限界未満の値であった。1992年度の環境庁の全国的なモニタリング調査では主にジクロロベンゼン類が検出され, 特にp-ジクロロベンゼンは18地点中13地点から0.005~0.42 ($\mu\text{g}/\ell$) 検出されている。しかし全国的にも他の物質の検出率は低い状況になっている。

表4 DFTPPのキーイオンの測定値

m/z	測定強度比	m/z	測定強度比
51	18.9	198	70.6
68	0	199	5.8
69	18.8	275	21.2
70	0	441	0
127	37.3	442	100
197	0	443	26.4

2) 底質

表5に試料採取日と底質の水分量, 強熱減量を示した。また測定結果を表6に対象化学物質が検出された地点のみについて示した。いずれかの物質が検出された地点は12地点の中で5地点であった。他の7地点では全ての物質が検出限界未満であった。化学物質が検出された4地点では3物質以上が同時に検出され, 複数の化学物質による汚染が認められた。これらの地点の底質試料の強熱減量は他の地点より高い傾向にあった。

また物質ごとの検出地点数はDDT類は5地点, ターフェニル類は3地点, クロルデン類, p-ジクロロベンゼン, ベンゾ(a)ピレンは2地点から検出された。

表5 底質の採取日と性状

調査地点	採取日	水分量%	強熱減量%
富士橋	1993.10.16	26.6	1.0
鳴沢川流末	10.16	25.5	1.5
滝沢川流末	10.16	26.2	3.2
鎌田川流末	10.16	29.0	1.1
塩川流末	10.16	31.7	1.2
荒川流末	11.2	16.0	0.2
濁川流末	10.16	36.2	3.2
平等川流末	10.13	39.8	1.4
重川流末	10.13	27.8	0.9
宮川流末	10.13	36.1	2.6
猿橋	10.13	23.6	0.6
桂川橋	10.13	22.1	1.6

表6 底質の測定結果(検出された地点のみ)

物質名	調査地点	鳴沢川流末	鎌田川流末	濁川流末	宮川流末	猿橋
HCB		-	-	-	-	-
ディルドリン		-	-	-	-	-
p, p' - DDE		0.54	0.63	1.40	0.50	0.67
p, p' - DDD		0.77	-	1.03	0.68	-
p, p' - DDT		-	-	-	-	-
trans - クロルデン		-	0.53	0.70	-	-
cis - クロルデン		-	0.38	0.54	-	-
trans - ノナクロル		-	0.41	0.51	-	-
cis - ノナクロル		-	0.40	0.44	-	-
α - HCH		-	-	-	-	-
β - HCH		-	-	-	-	-
o - ジクロロベンゼン		-	-	-	-	-
m - ジクロロベンゼン		-	-	-	-	-
p - ジクロロベンゼン		-	-	1.5	2.5	-
BHT		-	-	-	-	-
o - ターフェニル		-	-	-	-	-
m - ターフェニル		3.0	-	0.68	0.71	-
p - ターフェニル		-	-	-	-	-
ベンゾ(a)ピレン		-	-	14	3.3	-

(-)は検出限界未満

一方、検出濃度は P - ジクロロベンゼン、ベンゾ (a) ピレンは他の物質に比べると高くなっていた。

今回の調査で検出された物質について全国的なモニタリング調査での検出状況を表 7 に示した。

本県で検出された物質はモニタリング調査でも調査地点のほぼ半数以上の地点で検出されている。さらに東京都⁶⁾、京都府⁷⁾、青森県⁹⁾の調査でも本県と同様な物質が検出されている。

このようにこれらの物質は各地の底質中から高頻度で検出され、広い範囲の環境中に残存が認められており、県内河川の底質中に存在しても当然の結果とも考えられた。

また本県の検出濃度は全国的にみるといずれの物質も低濃度側に属していた。

今回検出された物質は、かつて多用された殺虫剤で難分解性のもの (DDT 類, クロルデン類), 有機溶媒・殺虫剤として用いられているもの (ジクロロベンゼン類), 熱媒体として使用されているもの (ターフェニル類), 化石燃料の燃焼等により非意図的に生成するもの (ベンゾ (a) ピレン) で、環境中への由来、経路は様々であり、特定の発生源を持たない一般的な人間生活の結果による環境汚染とも考えられる。今後化学物質が検出された河川についてその流域の状況との関連、また汚染濃度の経年変化を監視して行く必要がある。

表 7 環境庁による調査結果 (底質)⁴⁾ (1992)

物質名	検出範囲	検出頻度
p, p' - DDE	0.062~60	11/18
p, p' - DDD	0.15~12	9/18
trans - クロルデン	0.030~14	10/18
cis - クロルデン	0.025~13	9/18
trans - ノナクロル	0.025~12	8/18
cis - ノナクロル	0.012~4.6	6/18
P - ジクロロベンゼン	0.038~130	16/18
m - ターフェニル	0.33~200	16/18
ベンゾ (a) ピレン	3.0~2,200	17/18

(濃度単位: ng/g dry)

ま と め

環境庁の水質、底質モニタリング調査のマニュアルに準拠し GC/MS を用いて県内の主要河川の流末等で化学物質の調査を行った。

- 1 MS 装置の DF/TPP の質量パターンは低質量側で基準強度比に適合しなかった。
- 2 ディルドリン, P - ジクロロベンゼン, BHT, ベンゾ (a) ピレンの検出限界値は環境庁のモニタリング調査の目標値である水質 0.01 ($\mu\text{g}/\ell$), 底質 1 (ng/g) をクリアできなかった。
- 3 水質試料からは 1 地点で P - ジクロロベンゼンが検出されたが、他の地点ではすべて検出限界未満であった。
- 4 底質試料では 5 地点から何らかの化学物質が検出された。検出されたのは DDT 類, クロルデン類, P - ジクロロベンゼン, m - ターフェニル, ベンゾ (a) ピレンであった。しかし検出濃度は全国的にみて低濃度レベルであった。

文 献

- 1) 環境庁保健調査室: 水質、底質モニタリング調査マニュアル, 1991年7月
- 2) 石塚伸一: 青森県保セ研究報告, 3, 25~35 (1992)
- 3) 岡本泰明, 荻野泰夫, 吉村 広: 岡山県保セ年報, 12, 153~154 (1988)
- 4) 環境庁保健調査室: 化学物質と環境 (1992年版)
- 5) 環境庁保健調査室: 最新環境微量物質分析マニュアル, 136, 公害対策技術同友会 (1992)
- 6) 東京都環境科学研究所: 化学物質による環境汚染, 1994年3月
- 7) 神林純二ら: 京都府衛公研年報, 36, 144~50 (1991)
- 8) 八島 哲, 坂 雅宏, 森本温威: 京都府衛公研年報, 37, 73~80 (1992)
- 9) 石塚伸一, 早狩 進: 青森県保セ研究報告, 4, 38~46 (1993)