

環境省 地球環境研究総合推進費プロジェクト

「アジア地域における経済発展による環境負荷評価及びその低減を実現する政策研究」

ワーキングペーパー NO. 2

電子出版日：2007年2月1日

環境試料及び生体試料における化学物質汚染の探索的解析

森 大樹¹⁾、浅井 清実²⁾、石橋 弘志²⁾、有菌 幸司²⁾

¹⁾ 長崎大学大学院研究生産科学科、²⁾ 熊本県立大学大学院環境共生学研究科

編集・発行：東京大学大学院医学系研究科人類生態学教室
地球環境研究総合推進費プロジェクト事務局

環境試料及び生体試料における化学物質汚染の探索的解析

森 大樹¹⁾、浅井 清実²⁾、石橋 弘志²⁾、有菌 幸司²⁾

¹⁾ 長崎大学大学院研究生産科学科、²⁾ 熊本県立大学大学院環境共生学研究科

1. 背景

近年、食品中の残留農薬規制のプライオリティリスト制度への移行や、水道水水質管理項目の新規設定等、分析すべき化学物質の数は年々増加する傾向にある。また、突然発生する環境汚染事故など緊急事態の場合は、不特定多種の化学物質を迅速に把握することが求められており、食品や環境中の化学物質の迅速且つ効率的にスクリーニング分析する技術の開発が求められている。特に農薬では、海外輸入製品等の残留農薬問題が取り上げられ、輸入食品から基準値をはるかに上回る未登録農薬が検出されることもある。しかしながら、農薬は、市場に流通する登録農薬だけでも 5,000 種類を超えており 1)、それらを個々に分析するのは多大な費用、時間、労力を要し、大変困難である。これらの背景から、迅速かつ簡便な多成分一斉分析の開発は急務の課題であるといえる。

一般に、環境中や食物、あるいは、臨床診断領域等での多成分分析は機器分析で行われており、有機化学物質では、ガスクロマトグラフィー (GC)、GC/マススペクトログラフィー (MS)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、LC/MS が用いられている。特に、GC/MS は高感度で多成分分析が可能であることから、広い分野でその分析法の開発や適用範囲拡大の検討が行われている 2-4)。

2. 目的

本研究課題は、プロジェクトメンバーがこれまで調査経験を有するアジア地域の 6 カ国 (バングラデシュ、インドネシア、中国、ベトナム、パプアニューギニア、ネパール) の約 30 村落を対象に、生業転換を引き起こす要因、生業転換の程度、その環境影響 (特に化学物質の蓄積と健康リスク) を記述的に整理し、さらには統計解析による生業転換の要因分析を通して、アジア地域において進行する生業転換と化学環境転換との相互関連性を明らかにすることをとしている。我々は、これらの共同研究者らによって収集された環境・生体試料について化学物質の探索的な同定と定量をおこなうことにしている。とくに農薬由来の化学物質、梱包剤のプラスチックが燃焼することによって発生するダイオキシン類その他の残留性汚染物質の環境動態のみならず生体負荷量を定量化することによって、農村部が市場経済化することによる環境・生体負荷の増大を把握したと考えている。

有機化合物の定性・定量には GC/MS が広く用いられ、微量有機化合物の多成分一斉分析にも欠かせない手段となっている。そこで我々は、主にこれまで食品中の残留農薬、食品用器具や容器包装からの化学物質の検出を行った迅速簡便な抽出方法である Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) 法を用い、さらに 500 種類の化合物を同時に定量できるデー

タベース (NAGINATA) を改良し化学物質の探索的定量をめざす。Sorpative Extraction (吸着・抽出) とは、液-液分配の理論を応用した抽出・濃縮法である。液-液分配の理論を利用した液-液抽出法では、試料溶液に有機溶媒を加え、その有機溶媒相へ目的成分を分配させ、濃縮を行うが、有機溶媒の代わりに Polydimethylsiloxane (PDMS) を使用したのが、Sorpative Extraction である。PDMS は常温で無極性の液体なので、目的成分は試料溶液から有機溶媒に分配するように、PDMS 相へ分配する。この吸着法は比較的安価で数多くの吸着剤が手に入る事から、従来より多種多様な分野で広く利用されている。また、試料液相から PDMS 相への移行は、成分固有の分配係数に依存するため、マトリックスの影響を受けにくい濃縮法といえる。

この Sorpative Extraction を用いた手法として Stir Bar Sorpative Extraction (SBSE) がある。SBSE 法とは、表面に 100%PDMS などの液相をコーティングした攪拌子 (Stir Bar) である Gerstel 社製 Twister (図 1) で試料溶液を攪拌し、目的成分を Twister に分配させて抽出する方法である (図 2)。SBSE 法の操作手順を図 3 に示す。SBSE 法の利点として、操作が非常に迅速・簡便である、対象化合物の範囲が広い、ppt~ppb レベルの分析が可能である、測定ブランクが PDMS 由来のシロキサン類のみで対象化合物との見分けが簡単である、多種多様な試料への応用が可能である、高マトリクス試料にも応用が可能である、などがある。また、TDS-GC/MS を用いる事により、Twister に分配した目的成分を過熱脱着後、GC/MS で測定が可能であり、Twister に吸着した物質を全量導入できるため、従来の抽出法と比べ、微量な化学物質を検出する事が可能であると考えられる。また、濃縮操作なしで試料溶液から抽出できることから、分析の迅速・簡便化を図る事が可能であると共に、現場での使用に比較的近い溶出化合物のスクリーニングが可能であると考えられる。



図 3. SBSE 操作手順

一方、GC/MS においていくつかの仕組みを設定することにより、600 成分あまりの化合物について、分析に必要な化合物情報を固定化しデータベース化するとともにこのデータベースを利用するソフトウェア（NAGINATA）が近年開発され、これらを用いることによって、データベースに登録された化合物であれば、日常的測定には標準物質を使用することなく検出とおおよその定量が可能であると考えられる。また特に測定対象成分を指定する必要の無い包括的な分析が可能と考えられる。以下、本手法の仕組みならびに若干の環境試料への適用性評価について紹介する。

1) データベースの構築

GC/MS による分析（定性・定量）に必要な情報は、保持時間、検出器応答、定量用イオンと確認用イオンの強度比あるいはマススペクトルパターンである。マススペクトルパターンについては、かなり以前よりデータベース化されているが、その他の情報に関しては装置あるいは測定日によって変動するのが通例であり、このため必要に応じて標準溶液を測定して測定対象成分全てについてこれらの値を求め、検量線を作成している。データベース法はこれらの値もデータベース化して、一般的な検量線に代えて利用しようとするものである。図 4 にデータベース法の概略を示す。

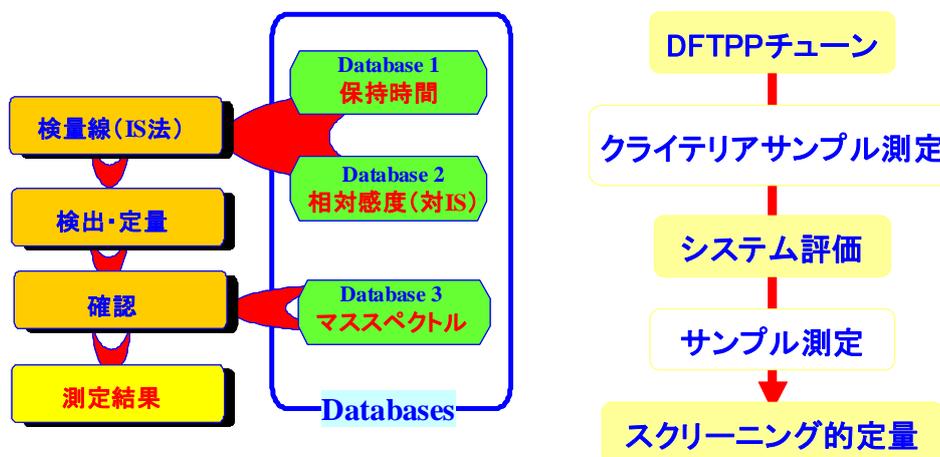


図 4. NAGINATA の概要

保持時間のデータベース化については 10 年ほど前から実用化されたリテンションタイムロッキング（Retention Time Locking : RTL）を利用した。本技術により、GC 条件を同一にすれば絶対時間による保持時間の固定化が可能である。

検出器応答に関しては、内部標準物質（IS）との相対応答（RRF）をデータベース化し、測定対象成分と IS では定量用イオンが異なるので、測定に使用する MS から得られるスペクトルパターン（各イオンの強度比）を一定に保つ必要から、MS のチューニングは一般的

なオートチューンに比べて、強度比をより厳密に調整する DF TPP チューン（EPA メソッド 625 準拠）を採用している。なお、IS としては何種類かの重水素ラベル化多環系芳香族を用い、測定対象成分の保持時間に応じて適切と思われるものを選択している。また、DF TPP チューンの採用により、定量用イオンならびに確認用イオンの強度比も一定にすることができる。

データベース作成は上記の設定に基づき、原則的に環境汚染物質等については 0.01～10ug/ml の 4 濃度、農薬に関しては 0.01～1ug/ml の 6 濃度の標準溶液を実測して得られた値を登録されている。

・クライテリアサンプルについて

GC/MS を用いた測定では、機器自体の状態の維持、把握が必要となる。本研究では、GC/MS システムを一定の状態に保つ為に、客観的かつ簡便な評価を目的として評価用試料（クライテリアサンプル：林純薬工業（株））を用いた。表 1 にクライテリアサンプルに含まれる化合物の一覧を示す。

表 1. NAGINATA クライテリアサンプルに含まれる化合物

1. 4-Chlorotoluene-d4	27. Chlorpyriphos methyl
2. 1,4-Dichlorobenzene-d4	28. n-アルカン C9
3. 1-Octanol	29. n-アルカン C10
4. 2,6-Dimethylphenol	30. n-アルカン C11
5. 2,6-Dimethylaniline	31. n-アルカン C12
6. Naphthalene-d8	32. n-アルカン C13
7. 2,6-Dichlorophenol	33. n-アルカン C14
8. Benzothiazole	34. n-アルカン C15
9. 2,4-Dichloroaniline	35. n-アルカン C16
10. Acenaphthene-d10	36. n-アルカン C17
11. Diethylphthalate	37. n-アルカン C18
12. Tributylphosphate	38. n-アルカン C19
13. Pentachlorophenol	39. n-アルカン C20
14. Tris(2-chloroethyl)phosphate	40. n-アルカン C21
15. Phenanthrene-d10	41. n-アルカン C22
16. DF TPP(Decafluorotriphenylphosphine)	42. n-アルカン C23
17. 2,4-Dinitroaniline	43. n-アルカン C24
18. Fluoranthene-d10	44. n-アルカン C25
19. Butyl benzylphthalate	45. n-アルカン C26
20. Chrysene-d12	46. n-アルカン C27

21. Perylene-d12	47. n-アルカン C28
22. Isoxation	48. n-アルカン C29
23. Simazine	49. n-アルカン C30
24. Fenitrothion	50. n-アルカン C31
25. Chlorpyrifos	51. n-アルカン C32
26. Captafol	52. n-アルカン C33

化合物の濃度は全て 1 ppm

一般的に GC のシステムチェック試料としては Grob のテストミックスが知られているが、このテストミックスは主にカラム性能を確認するものであり、微量分析を目的とした GC/MS 全体のシステムチェックには適していない。また、MS のチェック化合物としては、ステアリン酸メチル、ヘキサクロロベンゼン等が用いられているが、これらも MS のみのシステムチェックである。GC/MS を大きく分別すると注入口、カラムおよび検出器 (MS) となる。ここで、本研究では表 2 に示す GC/MS の条件を前提として、これらを考慮したシステムチェックが可能なクライテリアサンプルを用いることにより、全体のシステムチェックが可能となる。

スプリットレス注入では、試料はインサート中で揮発し、カラムへと移動する。一般的に、注入口が劣化するとピーク形状は変わらないものの、感度の著しい低下が起これ、微量な分析は大変困難となる。原因としては、注入試料の分解、吸着等が推定される。本研究で用いるクライテリアサンプルでは、注入口の僅かな劣化により大きく感度が低下するカプタホル、イソキサチオンを用いて状態をチェックできる。次にカラムでは、特に劣化が起これやすい部位としては、両端である。一般的には注入口側の劣化が知られており、測定回数が増加するにつれて残留した難揮発性化合物がカラム液相と反応する為といわれている。一方 MS 側の劣化は MS インターフェイス側が常に高温に曝されているために劣化が起これるといわれている。クライテリアサンプルでは両端の状態を評価する化合物が含まれていることから、常時、カラムの状態を確認できるものである。

最近の MS にはそのほとんどにオートチューン機能が搭載されている。チューニングに関して、マス軸は厳密に調整する必要があるが、マススペクトルパターン (MS パターン) に関してはそれほど厳密さは要求されていない。なぜなら装置または測定日によって MS パターンが変動することはあるがライブラリ検索にはほとんど影響はないとされているからである。一方、本研究で用いた相対定量法を利用した NAGINATA では装置、測定日間で MS パターンを均一化することで定量性の信頼度が上がる。MS パターンを精密に調整するチューニングとしては、EPA625 メソッドにあるデカフルオロトリフェニルホスフィン (DFTPP) アルゴリズムチューニングがある。本研究でシステムチェックを行うクライテリアサンプルには DFTPP も加えてあるので MS パターンの評価も可能である。

クライテリアサンプルは、表 1 の化合物の 1 ppm ジクロロメタン混合溶液として調整さ

れており、クライテリアサンプルを測定し、注入口およびカラムのインターフェイス側は感度、カラムの注入口側はテーリングファクター、MS パターンは特定イオンの比でシステム評価を行える。従って、データベース作成時と同様の測定条件を保持することで相対定量法を利用した NAGINATA の信頼度は高いといえる。クライテリアサンプルを測定した例を図 1 に示す。

表 2. GC/MS 条件

GC : 6890 (Agilent)	MS : 5973(Agilent)
カラム : HP-5MS 30m×0.25mm×0.25um	
オープン温度 : 70°C (2分) ~20°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	
MS インターフェイス温度 : 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 : クロルピリホスメチルの保持時間を 16.593 分に設定	
注入イオン化法 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 2.86 SCAN/秒	
DFTPP ターゲットチューニング (EPA メソッド 625 準拠)	

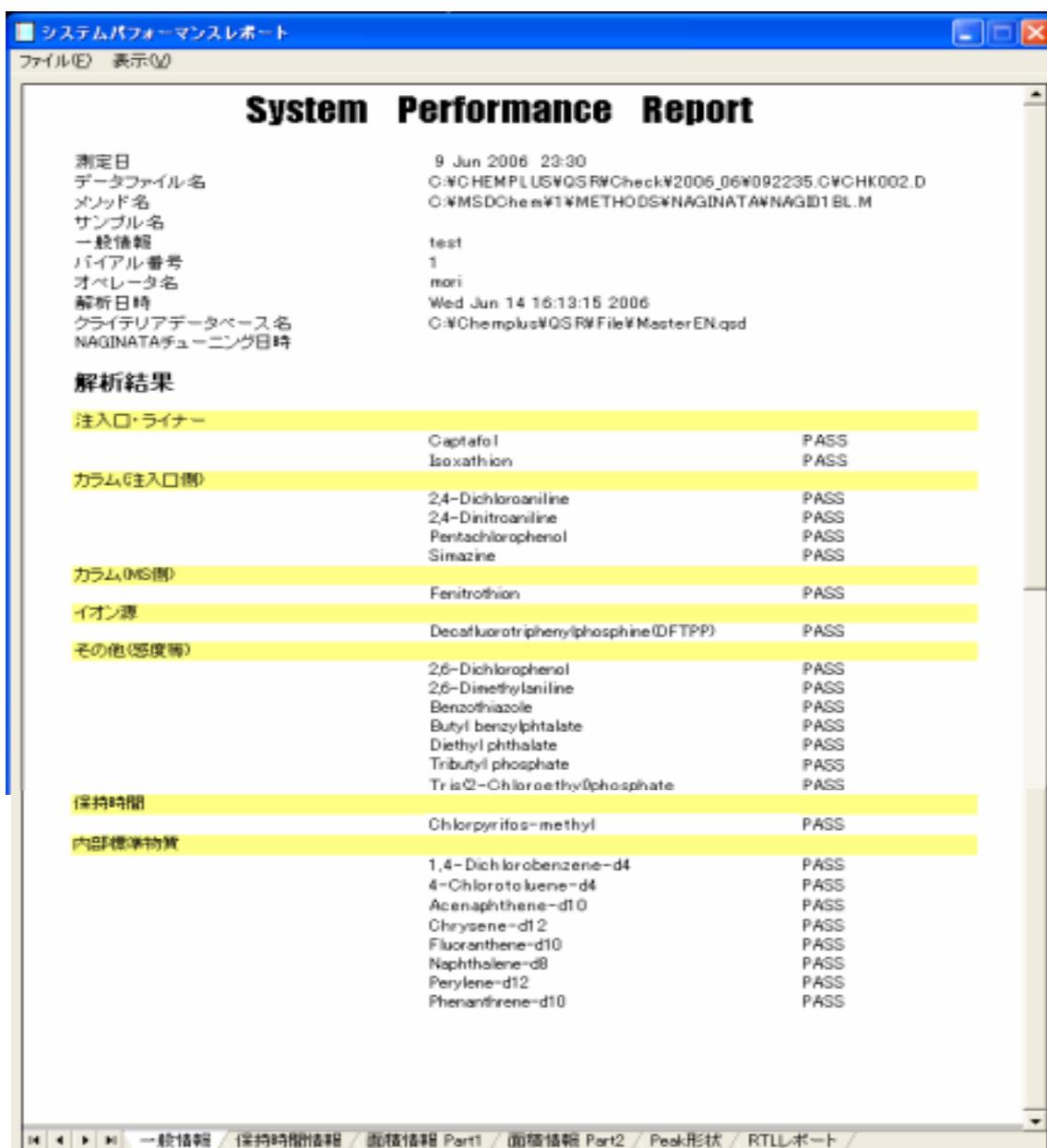


図5. クライテリアサンプルを測定したシステムパフォーマンス結果例

相対定量について

GCやGC/MSの定量では、通常の定量法として内部標準法が用いられている。本研究でもちいるデータベース NAGINATA で採用している相対定量法も基本的には内部標準法と同様の方法である。NAGINATAの相対定量法は、通常「相対感度係数法」と呼ばれており、米国環境保護庁の化学物質分析法 (EPA Method) や我国のダイオキシン分析法等で採用されている。その計算式は、検量線作成用の数濃度段階の標準液を測定し、各濃度の相対感度係数を算出し、その平均値を用いて試料中の対象物質濃度を算出する。

$$\text{相対感度係数 (RRF : Relative Response Factor)} = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \quad \dots \text{式 1}$$

$$\text{試料中の対象物質濃度 (Ct)} = \frac{As \times Cis}{Ais \times RRF} \quad \dots \text{式 2}$$

As : 分析対象物質の定量イオン (ターゲットイオン) のピーク強度

Cis : 標準液中の内部標準物質濃度

Cs : 標準液中の分析対象物質濃度

Ais : 内部標準物質の定量イオン (ターゲットイオン) のピーク強度

この相対定量法は、濃度により相対感度係数が大きく変化しない (検量線が直線である) 事を前提とした方法である。そのため、NAGINATA のように 3 オーダー (0.01 ppm – 10 ppm) と広い濃度範囲を対象とした場合、濃度によって相対感度係数が小さくなる、そのため、全濃度の平均相対感度係数を用いて試料中の対象物質濃度を計算した場合、低濃度では測定値が真値より大きくなり、高濃度では真値より小さくなる可能性がある。

定量値に影響を与える要因

GC/MS 分析で定量値に影響を与える要因は、大きく装置によるものとそれ以外の 2 つに分類できる。装置によるものとしては、1) インサートの不活性度 2) カラムの不活性度 3) MS のチューニング 4) イオン源の状態 など上げられる。すなわち、使用する GC/MS が次の 2 つの条件を満足するならば、検量線の作成は 1 回限りで済むこととなる。第 1 の条件は、注入試料が注入部で熱分解、吸着およびデスクリミネーションを受けずに全量カラムに導入され、カラム中でも、吸着や熱分解を受けずにイオン源に導入され、ここでも分解や吸着を受けることなく、イオン化される。第 2 の条件は、装置のチューニングが、NAGINATA の検量線作成した装置と同一に保たれていることである。異なる装置間でこれらの要因を常時一定に維持することができるなら、NAGINATA の検量線を時間・場所にかかわらず使用しても精確な濃度を得ることが出来る。使用する GC/MS は NAGINATA 検量線作成に用いた GC/MS と当然異なる装置であるものの、使用する装置を NAGINATA 検量線作成した GC/MS に可能な限り近づけることでより精確な定量値を得ることが可能であると考えられる。このことから、先に述べたクライテリアサンプルを用いた GC/MS システムチェックにより、検量線を作成した GC/MS に限りなく近い性能となり、装置性能評価標準を測定して所定の性能を確保できる。これらのことから、NAGINATA 検量線の定量性能は、カラムを含む GC/MS 装置の調整を適切に行うことで、スクリーニングという面では十分な定量精度を持つと示唆される。NAGINATA の定量画面例を図 6 に示す。

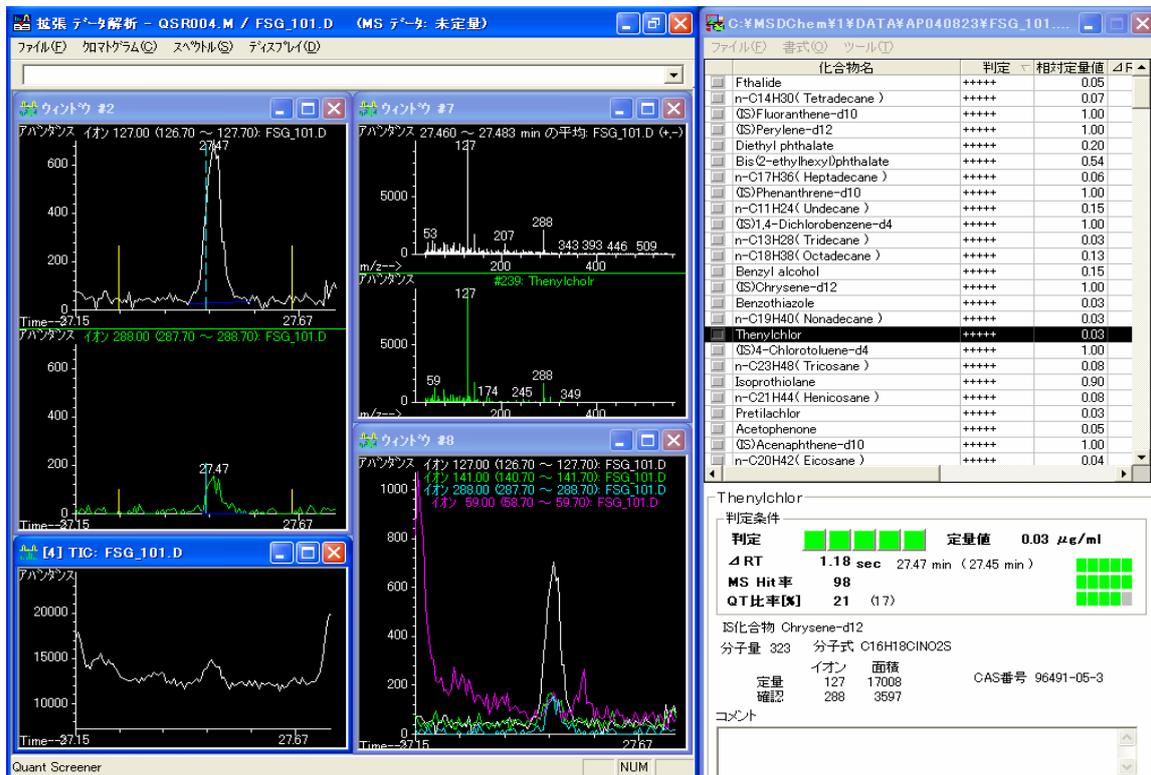


図6. NAGINATA 定量画面例

3. 実験方法

データベース法の環境試料への適用性について、以下の2種類の試料について検討を行った。今回、ブータンで市販されている茶葉を試料とし、化学物質の抽出は TWISTER を使い、化学物質の検出は TDS-GC/MS を使い、化学物質の検索は NAGINATA を用いて検索した。サンプル 2 g にメタノール 10 ml を添加し、5 分間ホモジナイズ後、10 分間超音波抽出を行う。3500 rpm で 10 分間遠心分離し、上清を採取する。残渣にメタノール 5 ml を添加し、10 分間超音波抽出を行い、3500 rpm で 10 分間遠心分離し、上清を採取する。メタノール抽出液を窒素気流下で濃縮し、最終容量 5 ml とする。超純水 1.6 ml にメタノール抽出液 0.4 ml を添加し、800 rpm で 1 時間 SBSE を行う。測定には TDS-GC/MS を使い、以下のような測定条件で測定を行った。

TDS-GC/MS 条件

TDS : Gerstel

TDS 温度 20°C (1.5 min) ~60°C/min~300 (5 min)

CIS 温度-100°C (0.5 min) ~12°C/sec~300°C (10 min)

GC : 6890 (Agilent) MS : 5973(Agilent)

カラム : HP-5MS 30m×0.25mm×0.25um

オープン温度 : 70℃ (2分) ~20℃/分~150℃ (0分) ~3℃/分~

200℃ (0分) ~8℃ /分~280℃ (10分) ~10℃ /分~300℃

注入口温度 : 250℃

MS インターフェイス温度 : 280℃

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 : クロロピリホスメチルの保持時間を 16.593 分に設定

注入イオン化法 EI

イオン源温度 230℃

四重極温度 150℃

SCAN 範囲 35~550 amu

SCAN 速度 2.86 SCAN/秒

DFTPP ターゲットチューニング (EPA メソッド 625 準拠)

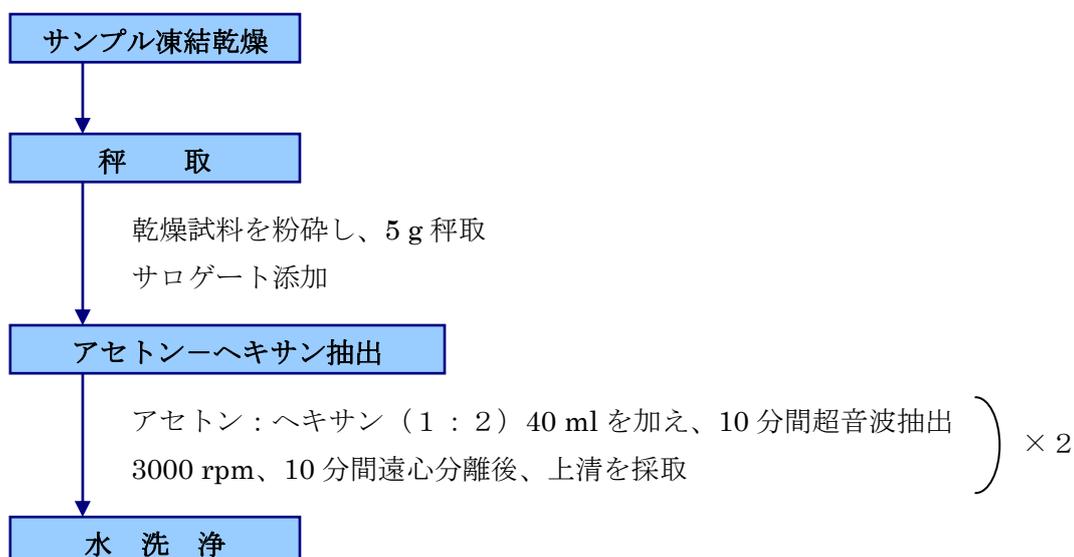
・ 内部標準物質

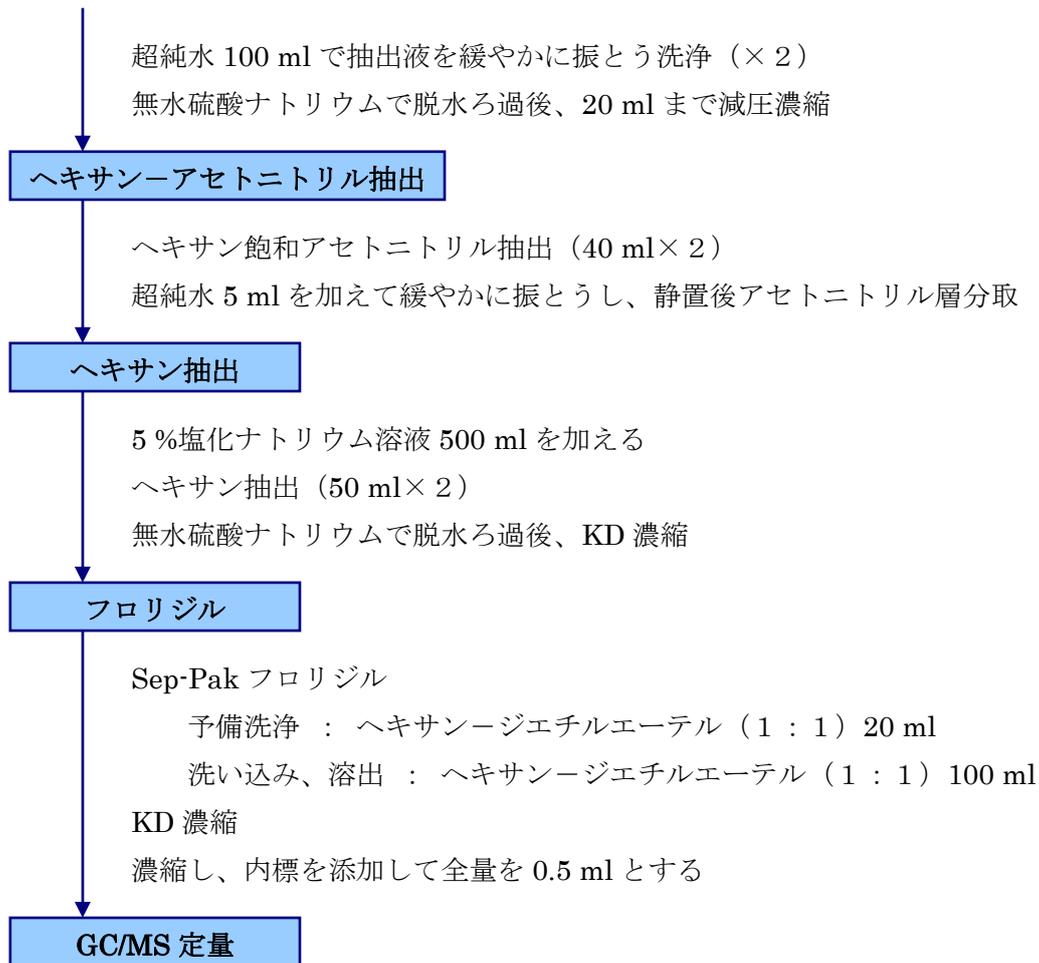
使用した内部標準物質は、林純薬株式会社より販売されている NAGINATA 内部標準物質混合溶液を購入した。混合液中の内部標準物質は、4-Chlorotoluene-d4、1,4-Dichlorobenzene-d4、Naphthalene-d8、Acenaphthene-d10、Phenanthrene-d10、Fluoranthene-d10、Chrysene-d12、Perylene-d12 の 8 種類である。

参考

分析手順 : 魚試料

(有機塩素系農薬・有機リン系農薬)

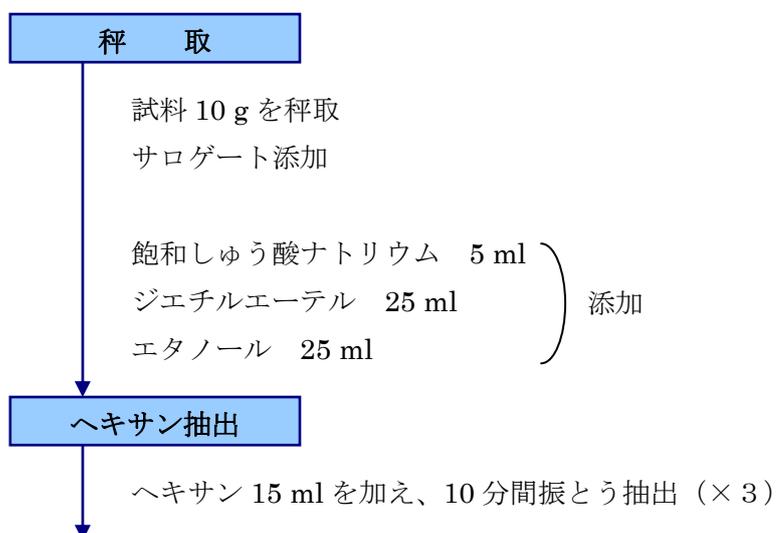


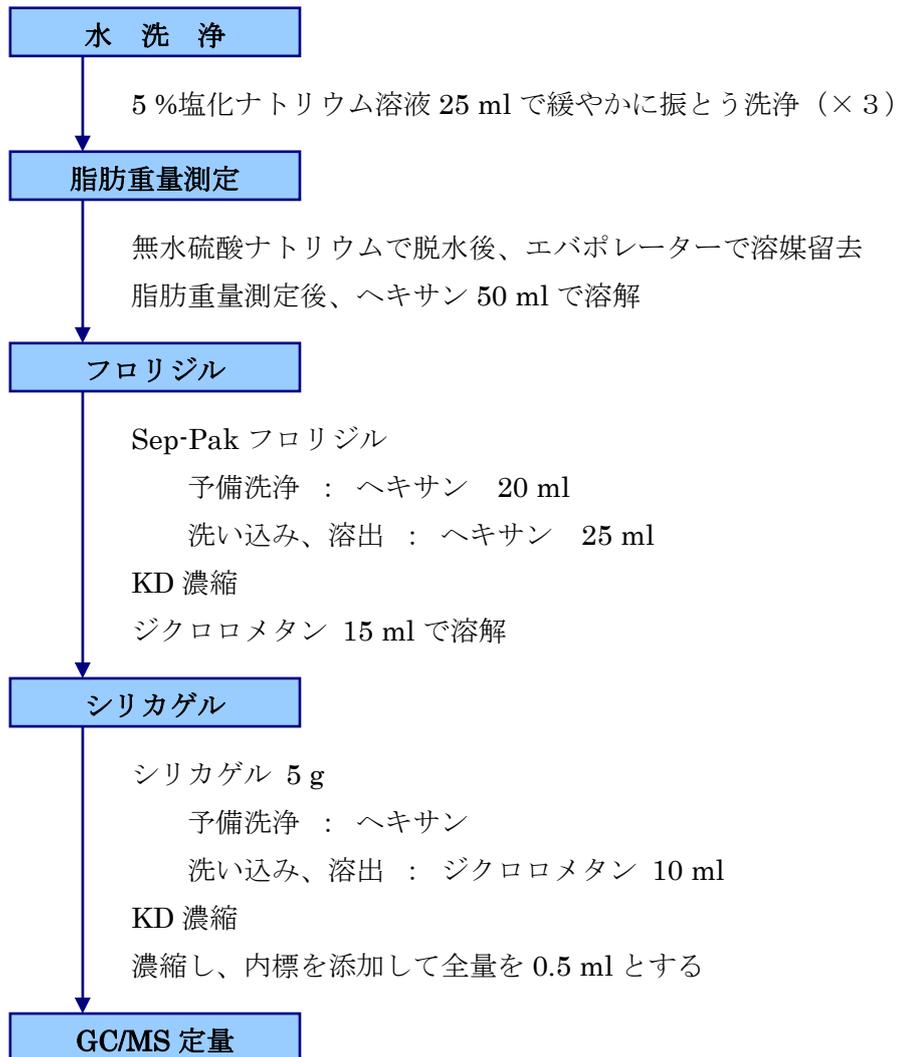


【参考：農薬等の環境残留実態調査分析法 III.水生生物編 (環境庁水質保全局編)】

分析手順：母乳試料

(有機塩素系農薬・有機リン系農薬)





GC/MS 分析条件

GC/MS 装置	JECL MS-700
カラム	DB5 30m × 20mm × 0.25 μ m (Hewlett-packard)
測定法	高分解能 SIM 法
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
イオン化法	EI ⁺
カラム温度	90 $^{\circ}$ C (1 min) → 10 $^{\circ}$ C/min → 280 $^{\circ}$ C (5 min)
注入量	25 μ l Splitless

4. 分析データおよび考察

高分解能 SIM 法を用いて行った GC/MS

魚および母乳試料：分析法の参考に記載した分析手順を用いて前処理を行い、高分解能

SIM 法を用いて行った GC/MS によるインドネシアで採取した魚試料および母乳試料中の有機塩素系農薬の分析結果を以下示す。全ての魚試料および母乳試料から、p,p-DDT が検出され、魚試料（表 3）では、0.69–22.22 ng/g の範囲で検出され、母乳試料（表 4）では、2.46–7.94 ng/g の範囲で検出された。

これらの地域では、DDT が使用されている可能性が考えられ、今後、DDT の代謝物についても検討を加え、DDT の汚染経路について調査する必要性があろう。

p,p-DDT 検出量 （魚試料：ng / 乾燥重量 g、母乳試料：ng / 脂肪重量 g）

表 3. インドネシア 魚試料 （部位別）

No.	Village	Label(サンプルへの明記)	Fish	Part	ng/g
4	Bongas	Bongas 魚 Mas 内臓 usus	cyprinus carpio	内臓	0.94
5	Bongas	Mas 魚 肉 Bongas	cyprinus carpio	肉	0.69
17	Bongas	Sius 内臓 usus 12/21	pangasius pangasius	内臓	4.12
18	Bongas	Sius 肉 12/21daging	pangasius pangasius	肉	3.53
21	Cihawuk	Cihawuk mas の内臓	cyprinus carpio	内臓	22.22
22	Cihawuk	Cihawuk mas の肉	cyprinus carpio	肉	21.75

表 4. インドネシア 母乳試料

No.	Label(サンプルへの明記)	ng/g
1	IBU FARIDA 21 DES 2004	2.46
2	IBU MAGSAROH 15 Des 2004	7.94
5	IBU NAIN 18 DES 2004	3.27
6	IBU ADE 15 Des 2004	6.17

TDS-GC/MS NAGINATA による分析

茶葉試料：ブータンや中国国内で入手した茶葉を試料とし、化学物質の抽出は TWISTER を用い、化学物質の検出は GC/MS を用い、化学物質の検索は NAGINATA を用いて検索した。検索の結果、農薬である Biphenyl（防かび剤）、Chlorpyrifos（有機リン系殺虫剤）が検出された。その他では、Acetophenone、2-methyl naphthalene が検出された。

尿試料：インドネシアで採取された尿サンプルを TDS-GC/MS を用いて計測、NAGINATA で化学物質の検索を行ったところ、12 歳の男性の尿サンプルから、防かび剤由来と考えられる 2-phenylphenol（OPP）、イミベンコナゾールの代謝体と考えられる 2,4-Dichloroaniline が検出された。また、フタル酸エステル類である Diethyl phthalate、Dicyclohexyl phthalate や、4-tert-Octylphenol も検出された。一方、40 歳の男性の尿からは、2,4-Dichloroaniline、Diethyl phthalate、Dicyclohexyl phthalate、4-tert-Octylphenol

が検出され、同様に 35 歳の女性の尿からは、2,4-Dichloroaniline、Dicyclohexyl phthalate、4-tert-Octylphenol が検出された。

農薬の代謝物である 2,4-Dichloroaniline が全ての試料で検出されたが、この地域ではある種の農薬（イミベンコナゾール？）が使用され、その農薬が残留した農作物の摂取か、農薬散布時に吸入あるいは皮膚から直接体内に取り込まれている可能性が示唆される。また、12 歳の子供から防かび剤由来と考えられる OPP が検出された。他化合物由来の代謝生成物かあるいは代謝能力が低く OPP が代謝されず尿へ排出されている可能性もある。一方、界面活性剤として使用されている 4-tert-Octylphenol も全ての試料から検出された。これは主に工業用の洗浄剤として用いられているが、農薬の補助成分としての利用もある。そのためこの地域で、ある種の農薬が使用されている可能性があるのであればその農薬の補助成分として含まれている可能性も示唆される。フタル酸エステル類は、環境中に存在する化合物であることから、吸入や経口による体内取り込みの可能性もあるが、採取中に非意図的に混入された可能性も高い。今後、検出された化合物の定量など詳細に検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 全国農薬協同組合：農薬安全適正使用ガイドブック、99 年度版。上田ワードプロセス企画、東京、1999、p 21.
- 2) Grasso, P. and Benfenati, E. (1998): Deuterated internal standards for gas chromatographic - mass spectrometric analysis of polar organophosphorus pesticides in water samples. *J. Chromatogr. A* **822**: 91-99.
- 3) 山口新一、衛藤修一、江口征夫、他 (1997)：スキャンモードを用いるガスクロマトグラフィー/質量分析法による農産物中残留農薬の一斉分析. *分析化学* **46**：905-914.
- 4) 鈴木 修、屋敷幹雄 編 (2000)：薬毒物分析実践ハンドブック、クロマトグラフィーを中心として、じほう、東京.

・ 目的化合物一覧

NAGINATA 登録化合物一覧			
(IS)1,4-Dichlorobenzene-d4	3.84	(IS)Phenanthrene-d10	13.72
(IS)Acenaphthene-d10	8.339	(IS)4-Chlorotoluene-d4	3.324
(IS)Naphthalene-d8	5.315	(IS)Fluoranthene-d10	20.72
(IS)Chrysene-d12	28.35	2,4-Dichloroaniline	6.562
(IS)Perylene-d12	33.34	2,6-Dichlorophenol	5.445
		2,6-Dimethylaniline	5.178

2,6-Dimethylphenol	4.667	Benzo(c)anthracene	28.32
Benzothiazole	5.664	Benzyl alcohol	4.002
Diethyl phthalate	9.974	Biphenyl	7.099
n-C10H22(Decane)	3.679	Bitertanol @ 1	31.2
n-C11H24(Undecane)	4.57	Bromacil	18.23
n-C12H26(Dodecane)	5.352	Bromobutide	16.25
n-C13H28(Tridecane)	6.167	Buprofezin	24.55
n-C14H30(Tetradecane)	7.137	Cafenstrole	32.14
Octanol	4.334	Captafol	27.59
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	9.392	Carfentrazone-ethyl	26.92
Butyl benzylphthalate	26.98	Chlorfenvinphos 2	21.59
Dicyclohexyl phthalate	29.28	Clomazone	13.25
n-C15H32(Pentadecane)	8.368	Cycloate	10.73
n-C16H34(Hexadecane)	9.945	Cyhalothrin @ 1	30.08
Simazine	12.9	Cymoxanil	10.43
Tributyl phosphate	10.92	Demeton-s-methylsulphon	17.66
Tris(2-Chloroethyl)phosphate	13.41	Dialifos	30.84
2,3,4,5-Tetrachlorophenol	9.31	Dicrotophos	11.49
2,3,4-Trichlorophenol	6.95	Diethofencarb	19.13
2,3,6-Trichlorophenol	7.11	Difenoconazole @ 1	35.09
2,4-Dinitroaniline	18.11	Dimethenamid P	16.21
2-Acetylaminofluorene	27.62	Di-n-octyl phthalate	31.75
2-Methyl naphthalene	6.27	EPTC	6.779
2-Nitrotoluene	5.12	Ethoxyquin	12.81
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol	8.27	Fenitrothion oxon	16.16
3-&4-Chlorophenol	5.32	Fenthion	19.12
4,6-dinitro-o-toluidine	18.98	Flamprop-methyl	24.54
4-Chloroaniline	5.44	Fluorene	9.903
4-n-Butylphenol	6.75	Isoprocarb	9.096
4-Nitrotoluene	5.55	Kresoxim-methyl	24.9
4-n-Octylphenol	13.37	Lenacil	26.86
4-sec-Butylphenol	6.33	Linuron	18.16
Acenaphthene	8.417	Malathion	18.82
Acetochlor	16.55	Metolachlor	18.92
Benzo(a&j&b)fluoranthene	32.19	Monocrotophos	11.72
Benzo(a)pyrene	33.14	Naphthalene	5.328

Nitrobenzene	4.51	2,3,5-Trichlorophenol	6.58
N-Nitroso-di-n-butylamine	5.933	2,3-Dichlorophenol	5.23
N-Nitrosopiperidine	4.699	2,4-&2,5-Dichlorophenol	5.17
o-Terphenyl	16.54	2,4-&2,5-Dichloro-p-terphenyl	28.94
Parathion-Methyl	16.59	2,4,4",6-Tetrachloro-p-terphenyl	32.58
PCB #22	16.72	2,4,5-Trichlorophenol	6.83
PCB #99	22.6	2,4,6-Trichlorophenol	6.78
Pencycuron	11.65	2,4,6-Trichloro-p-terphenyl	29.92
Pentachlorophenol	13.25	2,4,6-Trinitrotoluene	12.12
Phosphamidon 2	16.25	2,4,6-Tri-tert-butylphenol	10.19
Profenofos	23.91	2,4-Dichloronitrobenzene	7.02
Propamocarb	7.141	2,4-Dimethylphenol	4.96
Propetamphos	13.91	2,5-Dichloronitrobenzene	6.93
r-BHC	13.44	2,5-Dichloro-o-terphenyl	23.18
Terbucarb	16.69	2,6-Dichlorobenzamide	11.39
Thenylchlor	27.45	2,6-dinitro-p-toluidine	17.63
Thiocyclam	8.481	2,6-Dinitrotoluene	9.02
Triadimefon	19.39	2-Chloronaphthalene	7.084
Triadimenol @1	21.66	2-Chlorophenol	3.61
Tribufos(DEF)	24.12	2-Naphthol	8.77
Trichlamide	22.78	2-Naphthylamine	9.339
Vinclozolin	16.62	2-Nitroaniline	7.39
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	6.603	2-Nitrophenol	4.89
1,2,4-Trichlorobenzene	5.266	2-Phenylphenol (OPP)	8.79
1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane	37.18	2-sec-Butylphenol	6.01
1,2-Dichlorobenzene	4.062	2-tert-Butylphenol	5.96
1,3,5-Trinitrobenzene	11.85	3- & 4-tert-Butylphenol	6.16
1,3-Dichlorobenzene	3.789	3,4,5-Trichlorophenol	10.41
1,3-Dinitrobenzene	7.887	3,4-Dichlorophenol	7.33
1,4-Dichlorobenzene	3.847	3,5-Dichlorophenol	7.03
1,4-Dinitrobenzene	7.63	3-Chloronitrobenzene	5.67
1-Naphthol	8.65	3-Methylcholanthrene	34.7
1-Naphthylamine	9.113	3-Nitroaniline	8.36
2,3,4,5,6-Pentachloro-p-terphenyl	35.61	3-Nitrotoluene	5.41
2,3,5,6-Tetrachlorophenol	9.24	4,6-dinitro-o-cresol	10.34
2,3,5,6-Tetrachloro-p-terphenyl	32.51	4-Aminobiphenyl	13.13

4-Bromophenylphenyl ether	11.91	b-BHC	13.19
4-Chloro-o-terphenyl	21.77	Benalaxyl	26.74
4-Chlorophenylphenyl ether	10.05	Bendiocarb	11.53
4-Chloro-p-terphenyl	24.07	b-Endosulfan	25.15
4-Dimethylaminoazobenzene	24.87	Benfluralin	11.74
4-Nitroaniline	10.21	Benfuresate	15.97
4-Nitrophenol	8.83	Benzidine	22.39
4-n-Nonylphenol	15.91	Benzo(c)phenanthrene	27.5
4-n-Pentylphenol	7.87	Benzo(ghi)perylene	39.16
4-Phenylphenol	12.22	Bifenazate	28.83
4-tert-Octylphenol	10.15	Bifenox	29.16
5-Bromoindole	10.95	Bifenthrin	28.86
5-Nitro-o-toluidine	10.17	Bioresmethrin	28
7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	32.25	Bis(2-chloroethoxy)methane	5.076
a-BHC	12.07	Bis(2-chloroethyl)ether	3.556
Acenaphthylene	7.956	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	29.69
Acephate	7.613	Bisphenol A	23.83
Acetamiprid	28.42	Bitertanol @2	31.33
Acetophenone	4.323	Bromophos	20.08
Acrinathrin	30.69	Bromopropylate	28.64
Adipic acid, bis-2-ethylhexylester	27.73	Bromuconazole @1	28.44
a-Endosulfan	22.62	Bromuconazole @2	29.19
Alachlor	17.03	Bupirimate	24.8
Aldrin	18.5	Butachlor	23.22
Allidochlor	6.146	Butafenacil	32.01
Ametryn	17.12	Butamifos	23.57
Amitraz	30.16	Butylate	7.579
Aniline	3.5	Cadusafos	11.81
Anilofos	29.22	Captan	21.23
Anthracene	14.03	Carbaryl	16.79
Atrazine	13.15	Carbetamide	19.53
Azaconazole	24.54	Carbofuran	13.01
Azamethiphos	26.49	Carbophenothion	26.64
Azinphos ethyl	30.65	Carboxin	24.34
Azinphos-methyl	29.65	Chinomethionat	21.87
Azoxystrobin	36.63	Chlomethoxynil	28.36

Chlorfenapyr	25.28	Dazomet	12.47
Chlorfenson	23.31	d-BHC	14.54
Chlorfenvinphos 1	20.97	DCIP	4.203
Chloridazon	26.99	Decafluorotriphenylphosphine(DFTPP)	16.95
Chlormephos	7.741	Deltamethrin	35.88
Chlornitrofen (CNP)	26.49	Demeton-S methyl	10.5
Chlornitrofen-amino	24.31	Diazinon	14.48
Chlorobenzilate	25.39	Diazinon oxon	13.84
Chloroneb	8.664	Dibenzo(a,h)anthracene	38.13
Chloropropylate	25.42	Dibenzofuran	8.87
Chlorothalonil (TPN)	14.78	Dichlobenil	6.733
Chlorpropham	11.04	Dichlofenthion	16.18
Chlorpyrifos	19.24	Dichlofluanid	18.41
Chlorpyrifos-methyl	16.59	Dichlofluanide metabolite	11.15
Chlorthal-dimethyl	19.47	Dichlone	14.31
Chlorthiophos	26.12	Dichloran	12.55
Chrysene	28.47	Dichlorvos(DDVP)	5.801
Cinmethylin	17.28	Diclobutrazol	24.42
cis-Chlordane	22.83	Diclofop-methyl	27.68
Clomeprop	29.27	Dieldrin	23.85
Coumaphos	31.7	Difenoconazole @2	35.23
Crimidine	8.809	Diflufenican	27.8
Cyanazine	19.34	Dimepiperate	21.52
Cyanofenphos	26.81	Dimethametryn	21.08
Cyanophos	13.78	Dimethipin	13.1
Cyfluthrin @1	32.27	Dimethoate	12.66
Cyfluthrin @2	32.4	Dimethomorph 1	36.68
Cyfluthrin @3	32.52	Dimethomorph 2	37.44
Cyfluthrin @4	32.58	Dimethyl phthalate	7.901
Cyhalofop Butyl	30.05	Dimethylvinphos	19.15
Cyhalothrin @2	30.37	Diniconazol	25.55
Cypermethrin @1	32.73	Dinoseb	14.56
Cypermethrin @2	32.9	Dioxabenzofos (Salithion)	11.45
Cypermethrin @3	33.01	Dioxathion	31.85
Cypermethrin @4	33.07	Diphenamid	20.2
Cyproconazole	24.88	Diphenylamine	10.51

Dipropyl phthalate	13.64	Fensulfothion 292	25.55
Disulfoton	14.55	Fensulfothion 293	25.55
Ditalimfos	23.18	Fenvalerate @1	34.29
Dithiopyr	18.1	Fenvalerate @2	34.7
Edifenphos	26.76	Flucythrinate @1	33.08
Endosulfan sulfate	26.74	Flucythrinate @2	33.41
Endrin	24.74	Fludioxonil	24.08
Endrin aldehyde	25.89	Fluoranthene	20.81
Endrin ketone	28.22	Flusilazole	24.6
EPN	28.63	Flusilazole metabolite	11.3
EPN oxon	27.2	Flusulfamide	28.95
Esfenvalerate	34.75	Flutolanil	23.8
Esprocarb	18.25	Flutriafol	23.17
Ethalfuralin	11.29	Fluvalinate @1	34.76
Ethiofencarb	15.6	Fluvalinate @2	34.9
Ethion	26	Folpet	21.59
Ethofenprox	33.16	Fonofos	13.88
Ethofumesate	18.32	Formothion	15.53
Ethoprophos	10.74	Fosthiazate @1	20.09
Ethyclozate	21.13	Fosthiazate @2	20.24
Etobenzanid	31.98	Fthalide	19.75
Etridiazole (Echlomezol)	7.942	Furametpyr	29.53
Etrimfos	15.16	Furametpyr metabolite	30.21
Famphur	26.63	Halfenprox	32.76
Fenamiphos	23.59	Heptachlor	16.78
Fenarimol	30.39	Heptachlor epoxide	20.71
Fenbuconazole	32.19	Hexachlorobenzene	12.35
Fenchlorphos	17.33	Hexachlorobutadiene	5.577
Fenitrothion	18.08	Hexachlorocyclopentadiene	6.644
Fenobucarb	10.27	Hexachloroethane	4.42
Fenothiocarb	22.73	Hexachloropropene	5.484
Fenoxanil	25.22	Hexaconazole	23.52
Fenoxaprop-ethyl	30.97	Hexazinone	27.36
Fenoxycarb	28.69	Imibenconazole	37.99
Fenpropathrin	29	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	38
Fenpropimorph	19.26	Iprobenfos	15.34

Iprodione	28.38	n-C19H40(Nonadecane)	16.72
Iprodione metabolite	29.45	n-C20H42(Eicosane)	19.44
Isazophos	15.05	n-C21H44(Henicosane)	22.21
Isocarbophos	19.6	n-C22H46(Docosane)	24.47
Isofenphos	21.63	n-C23H48(Tricosane)	26.23
Isofenphos oxon	19.75	n-C24H50(Tetracosane)	27.71
Isopropalin	20.69	n-C25H52(Pentacosane)	29.02
Isoprothiolane	23.89	n-C26H54(Hexacosane)	30.19
Isosafrole	7.031	n-C27H56(Heptacosane)	31.28
Isoxathion	24.95	n-C28H58(Octacosane)	32.31
Isoxathion oxon	23.85	n-C29H60(Nonacosane)	33.44
Leptophos	29.73	n-C30H62(Triacontane)	34.75
m-&p-cresol	4.34	n-C31H64(Hentriacontane)	36.32
MCPB ethyl	15.61	n-C32H66(Dotriacontane)	38.22
Mecarbam	21.74	n-C33H68(Tritriacontane)	40.51
Mefenacet	29.95	Nereistoxin oxalate	6.028
Mepanipyrim	23.06	Nitralin	28.17
Mepronil	26.26	Nitrofen	24.86
Metalaxyl	17.35	Nitrothal-isopropyl	19.87
Methacrifos	8.574	N-Nitroquinoline-N-oxide	18.55
Methamidophos	5.617	N-Nitrosomorpholine	4.331
Methapyrilene	19.9	N-Nitrosopyrrolidine	4.304
Methidathion	22.3	Nonachlor	23.08
Methiocarb	18.05	Norflurazon	26.93
Methoprene	22.29	o,p'-DDD	24.35
Methoxychlor	28.86	o,p'-DDE	22.5
Methyl dymron	21.36	o,p'-DDT	25.77
Metribuzin	16.24	o-cresol	4.16
Mevinphos	7.595	Omethoate	9.994
Mirex	29.81	o-Toluidine	4.38
Molinate	9.08	Oxabetrinil	15.3
m-Terphenyl	23.26	Oxadiazon	24.43
Myclobutanil	24.43	Oxadixyl	25.89
Napropamide	23.45	Oxyfluorfen	24.71
n-C17H36(Heptadecane)	11.89	p,p'-DDD	25.68
n-C18H38(Octadecane)	14.18	p,p'-DDE	24.02

p,p'-DDT	26.98	PCB #28	15.87
Paclobutrazol	22.55	PCB #3	9.632
Parathion	19.27	PCB #33	16.34
PCB #1	8.455	PCB #37	18.86
PCB #101	22.35	PCB #4&10	10.33
PCB #104	18.46	PCB #44	18.7
PCB #105	26.07	PCB #49	17.86
PCB #110	24.05	PCB #52	17.64
PCB #114	25.52	PCB #54	15.19
PCB #118	25.11	PCB #70	20.83
PCB #119	23.92	PCB #74	20.62
PCB #128 & 167	27.8	PCB #77	24.03
PCB #138	26.9	PCB #8	11.86
PCB #149	25.05	PCB #87	23.61
PCB #15	13.77	PCB #95	21.06
PCB #151	24.57	Pebulate (Tillam)	7.959
PCB #153	25.96	Penconazole	21.02
PCB #155	21.83	Pendimethalin	21
PCB #156	28.5	Pentachlorobenzene	8.939
PCB #157	28.66	Pentachloroethane	3.499
PCB #169	29.56	Pentoxazone	29.74
PCB #170	29.81	Permethrin @1	31.39
PCB #171	28.47	Permethrin @2	31.58
PCB #177	28.17	Phenacetin	12.14
PCB #18	13.69	Phenanthrene	13.81
PCB #180	28.64	Phenol	3.45
PCB #183	27.61	Phenothiol	14.83
PCB #187	27.46	Phenothrin @1	29.42
PCB #189	30.57	Phenothrin @2	29.58
PCB #19	12.71	Phenthoate	21.73
PCB #194	31.47	Phorate	11.96
PCB #199	28.99	Phosalone	29.65
PCB #202	28.44	Phosmet	28.5
PCB #206	32.41	Phosphamidon 1	14.45
PCB #208	30.93	Piperonyl butoxide	27.9
PCB #209	33.26	Piperophos	28.83

Pirimicarb	15.68	Quinoclamine	18.12
Pirimiphos-methyl	18.32	Quintozene	13.68
Pretilachlor	24.13	Quizalofop-ethyl	32.94
Procymidone	21.97	Safrole	6.176
Prohydrojasmon	14.63	Silafluofen	33.43
Promecarb	11.91	Simetryn	16.82
Prometryn	17.35	Sulfotep	11.83
Propachlor	10.36	Sulprofos	26.36
Propanil	16.1	Swep	13.05
Propaphos	22.62	Tebuconazole	27.42
Propargite	27.71	Tebufenpyrad	29.06
Propazine	13.36	Tecnazene	10.25
Propham	7.893	Tefluthrin	15.09
Propiconazole @1	26.93	Temephos	40.81
Propiconazole @2	27.13	Terbacil	14.69
Propoxur	10.33	Terbufos	13.79
Propyzamide	13.94	Terbutryn	17.97
Prothiofos	23.76	Tetrachlorvinphos	22.97
p-Terphenyl	24.07	Tetradifon	29.38
Pyraclofos	30.81	Tetramethrin @1	28.61
Pyrazophos	30.68	Tetramethrin @2	28.83
Pyrazoxyfen	35.5	Thiabendazole	20.91
Pyrene	22.18	Thifluzamide	24.84
Pyributicarb	28.32	Thiobencarb	18.58
Pyridaben	31.51	Thiometon	12.35
Pyridaphenthion	28.5	tolclofos-methyl	16.81
Pyridate	33.99	Tolfenpyrad	36.83
Pyrifenox @1	21.21	Tolyfluanid	21.23
Pyrifenox @2	22.62	Tolyfluanid metabolite	13.36
Pyrimethanil	14.13	trans-Chlordane	22.04
Pyrimidifen	33.94	Triadimenol @2	22.04
Pyriminobac Methyl E	27.42	Triallate	14.96
Pyriminobac Methyl Z	25.93	Triazophos	26.46
Pyriproxyfen	29.84	Tricyclazole	23.54
Pyroquilon	13.78	Triflumizole	22.33
Quinalphos	21.66	Trifluralin	11.65

Uniconazole-P	23.98	Xylycarb	10.08
XMC	9.434		