

## 4．水底質中の POPs モニタリング調査

### 4.1 基本的な考え方

ここでは、POPs 12 物質（注 1）のうちダイオキシン類特別措置法に基づいて国内で別途モニタリングが実施されているダイオキシン類、フラン類を除き、以下の 10 物質の分析法を定める。また、あわせて  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH も測定するものとする。

なお、実際の実験操作にあたっては、法律にのっとり、また健康被害等が出ることはないよう十分注意する必要がある。

### 4.2 測定対象物質

- (1) PCB 類
- (2) DDT 類
- (3) HCB
- (4) アルドリン
- (5) デルドリン
- (6) エンドリン
- (7) クロルデン類
- (8) ヘプタクロルおよびヘプタクロルエポキサイド
- (9) マイレックス
- (10) トキサフェン
- (11) HCH 類

上記物質を、PCB 類とそれ以外の有機塩素系剤 10 物質の 2 つに大別し、それぞれについて分析法を定めて測定を行う。

### 4.3 分析方法の概要

#### (1) PCB 類

環境省の定める方法（注 2）に従うものとし、1 から 10 塩素化体までの塩素数ごとに  $^{13}\text{C}$  ラベルの内部標準物質（サロゲート標準物質）を 1 種類づつ加えて回収率を補正しながら全異性体についての濃度をガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計（GC/HRMS）を用いて定量し、それらを足し合わせて PCB 総濃度と定義する。

#### (2) DDT 類

$o,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDT、 $o,p'$ -DDE、 $p,p'$ -DDE、 $o,p'$ -DDD、 $p,p'$ -DDD の 6 種類について同位体ラベルのサロゲート標準物質を加えて回収率を補正しながら定量を行い、その総濃度を DDT 類総濃度と定義する（注 3）。

#### (3) クロルデン類

$trans$ -クロルデン、 $cis$ -クロルデン、 $trans$ -ノナクロル、 $cis$ -ノナクロル、オキシクロルデンを含む 5 種類について  $^{13}\text{C}$  ラベルのサロゲート標準物質を加えて回収率を補正しながら定量を行い、その総濃度をクロルデン類総濃度と定義する（注 4）。

#### (4) トキサフェン（暫定版）

特に環境残留性が高いとされる 2 つの異性体、2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8,8,10,10-オクタクロロボルナン（B8-1413、T2、Parlar 26 (P26)とも呼ばれる）と 2-exo,3-endo,5-exo,6-endo,8,8,9,10,10-ノナクロロボルナン（B9-1619、T12、P50 とも呼ばれる）について標準物質を用意し、<sup>13</sup>C ラベルのクロルデンをサロゲートとして加えて定量を行う。なお、その他の標準物質が入手可能な異性体についても、可能であれば測定対象とする。

#### (5) その他の POPs

HCB、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、マイレックス、ヘプタクロルにヘプタクロルエポキサイドを加えた 7 物質（注 5）については、いずれも <sup>13</sup>C ラベル化合物をサロゲート標準物質として加え、前処理操作過程での回収率を補正しながら定量を行う。

以上の物質は基本的に国内製造も輸入もすでに原則禁止されているもの、あるいはこれまでに国内登録・使用実績のないものである。これまでの黒本調査等の結果を見ても、現在の環境中濃度は一般に極めて低いと想定される。したがって、定量に際しては特に高感度かつ選択性の高い検出方法を採用する必要がある。高分離能のキャピラリーガスクロマトグラフの使用を前提とした上で、トキサフェンを除く POPs 全般に対して二重収束型の大型質量分析計を用いて質量分解能 10,000 以上に設定して高分解能選択イオン検出法（GC/HRMS-SIM）測定を行う（注 6）。なお、トキサフェンについては負化学イオン化（NCI；ECNI または電子捕獲負イオン化とも呼ばれる）をイオン化法とする GC/NCI-MS を用いる。NCI は選択性が高いため、この場合は四重極型質量分析計を用いてもよい。また、トキサフェン以外の POPs 化合物についても感度、選択性ともに十分と判断されれば GC/ECNI-MS を適用することもできるものとする。

なお、非意図的生成物質であるダイオキシン類、フラン類を除く POPs はいずれも「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」（「化審法」）の第一種特定化学物質に指定されていることに十分留意し、法律にのっとり安全に十分配慮した取り扱いを行うこと。また、ヘキサソール等溶媒の毒性や可燃性に留意し、ドラフトを利用するなど良好な作業環境の確保を図ること。

### 4.4 試料採取および分析方法の分類

#### 4.4.1 試料の輸送と保管

試料採取から採取後実験室まで輸送し、分析に供するまでの時間をなるべく短くする。水試料については、輸送、保管は冷暗所で行うものとし、できるだけ速やかにろ過捕集、抽出処理までを済ませる。長距離輸送の場合は冷蔵温度のクール宅急便を指定する。なお、10L 程度ないしそれ以上のサイズのガラス容器に水を入れて輸送する場合、容器に水を入れすぎて上部空間が少ない状態で密栓して冷却すると容器が破損することがあることに十分留意する。なお、採取時期については当面モニタリング調査マニュアルに従って秋期の天候の安定した時期に設定するが、今後の調査結果を踏まえて変更される可能性もある。

底質試料は採取後、目視で大きな固形物を除いたあと 2mm メッシュのステンレス製ふるいをスパチュラ等で押しながら通し、微細画分を集める。目視で 2mm 以上の粒子がほとんど認

められない場合は、ふるい操作を省略してもかまわない。湿状態のまま混合均質化を行い、気密を保てるステンレス容器等に入れて分析時まで低温で保管する。分析までの保管は可能な限り短くすること。

#### 4.4.2 試料採取

##### (1) 水捕集方法

水試料の捕集方法としては、10L 採水・固相抽出に基づく方法と、数十 L から 1,000L の通水捕集方法の 2 通りに分け、それぞれ対象物質（群）ならびに水中濃度の高低に応じて適宜使い分けるものとする。大まかな目安として、比較的濃度の高い河川水、湖沼水中の POPs 化合物の分析、ならびに吸着力の比較的弱い HCB やアルドリノ、ヘプタクロル、低塩素化 PCB の分析については 10L 採水法あるいは数十 L レベルの通水捕集を基本とし、相対的に低濃度の河川水、あるいは沿岸海水の中の吸着しやすい物質の捕集の目的で最大 1,000L クラスの通水捕集方法を主として適用するものとする。

10L 採水は、汚染や吸着の恐れのない適当な容器を用いて汲み上げた水に対してサロゲート標準物質を一定量加えた後、固相抽出を用いた方法で抽出し、それぞれの測定対象物質（群）にあわせた前処理法を実施して測定を行うものである。一方、数十 L ないし 1,000L 単位の抽出はウレタンフォームを用いた固相抽出を原則とし、捕集された化合物を抽出したあと、それぞれの測定対象物質（群）にあわせた前処理法を実施して測定を行う。いずれの場合もそれぞれの測定対象物質（ただしトキサフェンの場合は化学的に類似した挙動を示す *trans*-クロルデン）の  $^{13}\text{C}$  ラベル化体をサロゲート物質として吸着開始前に吸着材に既知量添加し、全体の回収率を補正しながら測定を実施する。

当面、河川水等の場合は PCB 類、トキサフェン、その他の POPs の分析用にそれぞれ 10L を採水し、予備の 10L をあわせて合計 40L の採水を 1 箇所について行うものとする。大容量捕集の場合は、破過しやすい HCB や低塩素化 PCB 類、ヘプタクロルの測定のため、50L 採水を 1 回、その他の POPs 測定用に 250L 採水を 1 回、それぞれ地点ごとに実施する。大容量採水の場合は採水量が多く時間がかかるために平均化が期待できること、実行上 1 日では以上の採取が限界であることから、1 地点 1 箇所ですべての採取とする。

##### (2) 底質採取方法

底質試料については、モニタリング調査マニュアルに従い、1 地点で 3 箇所の試料を採取する。底質試料は採取後、目視で大きな固形物を除いたあと 2mm メッシュのステンレス製ふるいをスパチュラ等で押しながら通し、微細画分を集める。目視で 2mm 以上の粒子がほとんど認められない場合は、ふるい操作を省略してもかまわない。湿状態のまま混合均質化を行い、以下の分析操作に供する。

なお、採取方法の詳細については、それぞれ水質・底質モニタリング調査マニュアル（第 1 章）（環境省環境保健部環境安全課）に従うものとする。また、採取地点と採取時期については別途取り決める。

#### 4.4.3 各手法の概要説明

##### (1) PCB 類測定法

1 塩素化体から 10 塩素化体まで各 1 種類ずつ、合計 10 種類の  $^{13}\text{C}$  ラベル PCBs 標準物質を内標準物質（サロゲート物質）として加え、GC/HRMS を用いて定量する。

サロゲート物質を試料採取前に添加し、捕集後、抽出して脱水・濃縮し、濃縮液をフロリジルカラムでクリーンアップして、GC/HRMS-SIM で測定する。状況に応じてゲルろ過 (GPC)、硫酸処理（硫酸シリカゲルカラム）などを組み合わせてもよい。

##### (2) 有機塩素系剤測定法

HCB、ククロルデン類、DDT 類、ディルドリン、HCH 類、アルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキサイド、マイレックス、トキサフェンの測定を行う。

サロゲート物質を添加しながら捕集し、抽出後フロリジルカラムでクリーンアップし、GC/HRMS-SIM または GC/NCI-MS-SIM で測定する。そのほか、必要に応じてゲルろ過 (GPC)、シリカゲルカラム等（硫酸シリカゲルカラム）を組み合わせてもよい。

なお、トキサフェンを除き、サロゲート物質としては  $^{13}\text{C}$  ラベル化した測定対象物質を使用することとする。DDD に関しては  $^{13}\text{C}$  ラベル化体が市販されておらず、当面は  $\text{d}_8$  ラベル化体を使用するが、入手可能になった時点で  $^{13}\text{C}$  ラベル化体に変更することにする。

#### 4.4.4 分析精度管理

分析精度管理の考え方、進め方については、モニタリング調査マニュアル（第 部第 2 章）（環境省環境保健部環境安全課）に従う。

#### 4.5 分析方法

##### 4.5.1 PCB 類および有機塩素系剤の分析法

###### (1) 試料の採取および保存

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」、ならびに別項の水試料捕集方法（第 部第 1 章）に従う。前処理操作は試料採取後、速やかに行うこととし、やむをえずしばらく保存する場合は、捕集剤に吸着した状態あるいはそれらからの粗抽出液の状態ですばやく清浄な密閉容器に入れて冷凍庫に保存することとする。なおその場合はあらかじめ同一条件で対象物質の保存性に問題がないことを標準添加法などで確かめておきデータを提出すること。また、一連の保管試料に対して最低一つの割合で清浄操作後未使用の捕集剤ないしそれからの粗抽出液について同一条件で保管し、保存の間の汚染が起きないことを確認できるようにする。

###### (2) 試料採取方法

###### [ 水試料 ]

水試料の捕集にあたっては、一般的には以下の小容量サンプリング法を用いることとし、沿岸海洋水についてのみ中～大容量サンプリング法を適用するものとする。小容量サンプリングは 10L を目安とする。すなわち試料 10L を 10L の三角フラスコに採取し、サロゲート物質標準溶液を添加し、十分混合する。次に固相ディスク抽出装置に固相ディスク (Empore™ Disk、90mm 径) をのせ、その上にガラス繊維ろ紙 (Whatman GMF150、ポア径  $2\mu\text{m}$ ) を重ね、

ガラスファネルを装着する。トルエン 10mL をディスクに負荷させ、ディスク上端 1mm 程度までトルエンを通液し、その状態で 2 分間静置する。次に、アセトン 10mL とメタノール 10mL を用いて順次同様の操作を行う。最後に精製水 10mL を通水し、ディスク上端 1mm 程度を残してコンディショニングを終了する。試料水をガラスファネルに移し、試料水を固相抽出する（通水速度 100mL/分程度）。通水終了後、三角フラスコ、ガラスファネルおよび固相ディスクを精製水 10mL で洗浄した後、2 分間吸引して固相ディスクを乾燥させる。固相ディスクは 0.5 g のハイドロマトリックスを封入した高速溶媒抽出用の高耐圧ステンレス製容器に直ちに移送し、アセトン(100℃、静置 5 分間、加熱 5 分間、パージ 1.5 分間、1,500psi)およびトルエン(120℃、静置 5 分間、加熱 6 分間、パージ 1.5 分間、1,000psi)を用いて各溶媒で 2 回ずつ抽出を行う。アセトンおよびトルエンの抽出液を混合し、一晩放置あるいは大形の遠心分離機で水相を分離する。有機溶媒相は脱水し、分離した水相にはジクロロメタン 20mL を添加して液々抽出を行い、分相後、再度ジクロロメタン層を脱水する。脱水した有機溶媒相を混合し、ヘキサン置換しながらロータリーエバポレータを用いて 5mL 程度に濃縮する。

PUF を用いる大量採水の場合は、1,000L 程度まで適用できる専用の捕集装置を用いる。PUF ならびに前段のガラス繊維ろ紙は、あらかじめジクロロメタンでソックスレー抽出を行い洗浄しておく。大形高速溶媒抽出装置など同等の抽出機器が使える場合はそれを用いても良い。捕集の際の通水速度は 1.2L/分を越えないこと（注 7）。HCB や HCH 類、ヘプタクロル、低塩素化 PCB など破過しやすい化合物の捕集に際しては通水量を 50L にとどめる。それ以外の化合物の捕集には 250L 通水を基本とする。捕集後、同じくジクロロメタンでソックスレー抽出を行い、溶出液をあわせて先に記した各化合物の前処理方法に従って試験溶液を作成し、測定を行う。

#### [ 底質試料 ]

採泥は、1 地点 3 回以上行い、底質表面から 10cm 程度の試料を混合して採泥試料とする。採取した試料はステンレス製バットに移し、小石、貝類、動植物片などの異物を洗浄済みのピンセットで取り除いた後、ステンレス製スコップを用いて均等に混合した後、試料採取容器に 8 分目程度採取する。その際、固まりがあればスコップ等で押しつぶして 2mm 以下（目視判定）に砕き、十分混ぜ合わせる。なお、目視で小石など 2mm 以上のサイズの異物が多数混入していることが確認できた場合は、あらかじめ十分洗浄したステンレス製のふるい（2mm メッシュ程度）を使って、必要に応じてスコップ等で押しながらふるい分け操作を行う。その場合、ふるい分けによって砂質成分と粘土質成分の分離などがおきないように注意しながら、操作を行う。

試料採取容器は、試料を採取する直前に採取予定地点の試料水を採取容器に 10 分の 1 量程度採取し、十分に振とうして洗浄する。この共洗い操作を合計 3 回程度行ってから、底質を採取する。その際、水を十分に切る。また、試料採取用具は、採取直前に採取対象の水面に数回投入して十分に洗浄してから使用する。採取した試料は冷暗所状態にして、実験室に持ち帰る。

#### (3) 前処理法

試料の捕集は別途記載されている方法に従い、その際、捕集に際してあらかじめサロゲート

物質標準溶液を所定量捕集剤に添加し、前処理過程を通じた回収率（捕集効率を含めた）を求めて測定データを補正する。各データにはサロゲートの回収率を明記する。

#### [ 水試料 ]

試料の捕集は別途記載されている方法に従い、1塩素化体から10塩素化体まで塩素数ごとに1種類の<sup>13</sup>CラベルPCB異性体を既知濃度含むサロゲート標準物質を一定量添加して固相抽出あるいは大量通水捕集を行う。なお、抽出後、無水硫酸ナトリウムで脱水してからヘキサンに転溶する際にPCB（特に低塩素化異性体）を揮散させることのないよう、ロータリーエバポレータの水温管理や乾固の防止に特に注意する。

#### [ 底質試料 ]

底質試料は分析前によく混合して均質化した後、一部を採取して以後の操作を行う。3,000回転、20分程度（上清が透明になるまで）遠沈し、上清を捨てて底質を清浄なスパチュラ等であらかじめ洗浄済みの適当な容器に取り出す。良く混合、均質化し、一部を泥分測定用にまわし、残りを以下の分析前処理に供する。

#### PCB 類単独測定法

湿重量約 20g を精密に秤り取り、200mL ナス型フラスコに採取する。サロゲート標準物質を添加後、1.2mol/L の水酸化カリウムエタノール溶液 50mL を加えて、室温で約 12 時間、または水浴中（80℃）で 1 時間アルカリ分解を行う。分解終了後（温度を上げた場合は室温に戻るまで還流冷却を続けた後）、ガラス繊維ろ紙（GF/A）を用いて減圧ろ過し、ナス型フラスコ内の残さをエタノール/ヘキサン（1：1）20mL およびヘキサン 30mL、50mL を用いてろ過装置に洗いこむ。ろ液を少量のヘキサンを用いて 500mL の分液ロートに移し、精製水 100mL を加えた後、10 分間振とうし、十分静置する。

ヘキサン層を 300mL の分液ロートに移し、水層はヘキサン 50mL を用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は 300mL の分液ロートに合わせる。得られたヘキサン溶液に濃硫酸 50mL を加えて振とうし、静置後硫酸層を除く。この操作を、ヘキサン層の着色が薄れ硫酸層がきれいになるまで繰り返す。

硫酸洗浄が終了したヘキサン溶液にヘキサンと同等量の飽和塩化ナトリウム溶液を加え、振とう後静置し、水層を除去する。この操作を 3 回繰り返す。ガラス製ロート下部にグラスウールをつめ、無水硫酸ナトリウムを積層したもので脱水後、200mL のナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて 30℃以下で約 3mL まで減圧濃縮する。

別に操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、二重測定用試料も同様に操作して抽出する。

#### PCB 類ならびに有機塩素系剤前処理法

他の有機塩素系剤をあわせて測定する場合は、アルカリ処理、硫酸処理を省き、かわりにアセトン、トルエンによるソックスレー抽出を行う。湿重量約 20g を 150mL（注 8）のアセトンで約 3 時間、トルエンで約 18 時間ソックスレー抽出を行う。アセトン抽出液はトルエン抽出液とあわせてヘキサンに転溶し、約 5mL に濃縮後、さらに乾燥窒素で 1.0mL にまで濃縮する。これを 50mL ガラスビン（テフロンライナー付きキャップで密栓可能なもの）に入れ、1.0mL のヘキサンで濃縮容器を洗いこむ。これに 1.0mL の亜硫酸テトラブチルアン

モニウム（注 9）溶液と 2.0mL の 2-プロパノールを加え、密栓して 1 分間以上振とうする。もし一旦内部にできた結晶（亜硫酸ナトリウム）が再び溶解して消えるようであれば、0.1g ずつ亜硫酸ナトリウムの結晶を加えて振とうし、加えた結晶が消えなくなるまで作業を繰り返す。その後純水（有機物を含まないこと）5mL を加えて 1 分間以上振とうし、5 分以上静置してから上部のヘキサン層を集めて画分 2 と混ぜあわせる。無水硫酸ナトリウムで脱水処理した後、ロータリーエバポレータで乾固させないように注意しながら約 5mL まで濃縮し、クリーンアップに進む。なお、ソックスレー抽出の代わりに高速溶媒抽出装置を用いてもよい。

何らかの理由でヘプタクロルの測定を行う必要がない場合は、亜硫酸トリブチルアンモニウムによる硫黄除去作業のかわりに還元銅の粒子を用いて画分 1 の硫黄を除いてもよい。この場合は画分 1 に還元銅 5g を加えて 5 分間振とうし、溶出液を無水硫酸ナトリウムでろ過し、還元銅を除いた後画分 2 と混ぜ合わせる。以下、ロータリーエバポレータで乾固させないように注意しながら約 5mL まで濃縮し、クリーンアップに進む。なお、可能であればこれらの脱硫処理のかわりにクリーンアップを兼ねてゲルろ過を用いてもよい。

以上の処理を終えた抽出液について、シリカゲルカラムクリーンアップを行う（注 10）。あらかじめ活性化（130℃、約 18 時間乾燥）したシリカゲル 10g（注 11）と無水硫酸ナトリウム 2g をそれぞれヘキサンに懸濁し、カラムクロマト管（内径 1cm 長さ 30cm ガラス製；ストップコック付き）の上下に無水硫酸ナトリウムを、真ん中にシリカゲルをはさんで湿式充填する。同溶液でカラムを洗浄した後、300mL のナシ型フラスコをセットし、試料液をカラムに負荷する。クロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げてから、少量のヘキサンで数回濃縮容器およびカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。ヘキサン 60mL で目的成分を溶出する（画分 1）。ナシ型フラスコを取り替え、さらに 25%ジエチルエーテル含有ヘキサン 60mL でさらに溶出する（画分 2）。それぞれの溶出液をロータリーエバポレータを用いて 30℃で約 5mL まで濃縮し、ヘキサンを加えて濃縮を繰り返してジエチルエーテルを除く。画分 1 はさらにヘキサンを用いてスピッツ管に移し、シリンジスパイクを加えてから乾燥室素で 500mL まで濃縮する。この操作により、PCB 類と HCB、アルドリン、マイレックスは画分 1 に、残りは画分 2 に分配される。

画分 2 はさらにフロリジルカラムクリーンアップを行う。あらかじめ活性化（200℃、約 18 時間乾燥）したフロリジル 10g（注 11）と無水硫酸ナトリウム 2g をそれぞれ 5%ジエチルエーテル含有ヘキサンに懸濁し、カラムクロマト管に上下に無水硫酸ナトリウム、真ん中にフロリジルの形で湿式充填する。同溶液でカラムを洗浄した後、300mL のナス型フラスコをセットし、試料液をカラムに負荷する。上記同様、少量の 5%ジエチルエーテル含有ヘキサンで試料を洗いこんだ後、5%ジエチルエーテル含有ヘキサン 100mL で目的成分を溶出する（画分 3）。ナス型フラスコを取り替え、さらに 20%ジエチルエーテル含有ヘキサン 100mL で溶出を継続する（画分 4）。画分 3、4 をそれぞれロータリーエバポレータを用いて 30℃で約 5mL まで濃縮し、さらにヘキサンを用いてスピッツ管に移し、シリンジスパイクを加えてから乾燥室素で 500mL まで濃縮する。この操作により、ディルドリンとエンドリンは画分 4 に、残りのクロルデン類、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキサイド、DDT 類、トキサフェンは画分 3 に分配される。

なお、これらの分配については、用いるシリカゲル、フロリジルの製品やロットによって

分離条件が異なる場合があることに留意し、標準溶液を用いてあらかじめ確認試験を行っておくこと。

GC/MSによる測定で5%フェニルメチルポリシロキサン相当のカラムを用いる場合はオキシクロルデンとヘプタクロルエポキサイドが互いに分離しないため、前処理操作でこれらを別々の画分に分ける必要がある。その場合は、フロリジルカラムクロマトグラフィーの展開溶媒を以下のように変更する。画分3として20%ジクロロメタン(v/v)を含むヘキサン溶液、画分4としてジクロロメタン溶液を用いて展開させ、その後、それらを濃縮しGC/MS分析用試料とする。この操作によりディルドリン、エンドリンとヘプタクロルエポキサイドは画分4に、それ以外は画分3に分配される。

また、フロリジルカラムクロマトグラフィーの代わりにシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて、DMSO/ヘキサン分配と組み合わせることも可能である。ただし、分画条件は使用する充填剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類および量によって異なるので、あらかじめ標準物質等の分画試験を行って条件を決めなければならない。なお、サロゲートを用いて良好な回収率が示され、ガスクロマトグラフのピーク形状や目的物質ピーク周辺の妨害ピークの状態、SIMにおける定量イオンと確認イオンの比などから妨害なく測定できていると判断できる場合は、その他の前処理方法で測定することも可能とする。

PCB類だけを測定する場合は、フロリジルカラムクリーンアップの代わりに多層シリカゲルカラムクリーンアップを用いても良い。活性化したシリカゲル 0.9g、2%水酸化カリウムシリカゲル 3g、活性化したシリカゲル 0.9g、44%硫酸シリカゲル 4.5g、22%硫酸シリカゲル 6g、活性化したシリカゲル 0.9g、10%硝酸銀シリカゲル 3g および無水硫酸ナトリウム 6g をカラムクロマト管(内径 1.5cm 長さ 30cm ガラス製; ストップコック付き)に順次湿式充填する。ヘキサンでカラムを洗浄した後、200mL のナス型フラスコをセットし、試料液をカラムに負荷する。液面をカラム無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げてから少量のヘキサンで数回濃縮容器およびカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。ヘキサン 120mL で目的成分を溶出する。市販の大容量シリカゲルカートリッジカラムや多層シリカゲルカラムを用いる場合には、あらかじめ標準物質を用いて溶出に必要な最小限のヘキサン溶液の量を決めておく。

#### (4) 空試験液の調製

前洗浄済みのポリウレタンフォーム(PUF)、固相ディスクおよびガラス繊維ろ紙に対して抽出・前処理操作を行って得た試料液をそれぞれ空試験液とし、それぞれの測定結果から差し引く。

#### (5) PCB の測定

##### 標準液および内標準液の調製

標準液については、市販の PCBs 標準溶液の中から、1 塩素化体から 10 塩素化体までの複数の PCB 異性体を含む適当なものを選ぶ(例えば、Wellington Laboratories の BP-MS 標準溶液あるいは Cambridge Isotope Laboratories の EC-4976、EC-4989 など)。内標準液についても、市販品の中で 1 塩素化体から 10 塩素化体までの各 1 種類ずつの異性体を含む <sup>13</sup>C ラベル標準物質の混合溶液を選択する(例えば Wellington Laboratories の MBP-CG、CIL



の EC-4189 など)。なお、シリンジスパイクとしては  $^{13}\text{C}$  ラベル化 PCBs を 3 種類程度 (例えば  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5'-TeCB、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PeCB、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-HxCB) を含む標準溶液を用いる。

なお、これらの内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討し確認を行うこと。

なお、商品名については便宜のために、一般に入手できるものから記載したが、これらに限定されるものではなく、同等以上の性能を有すると判断されるものを他から選んでもよい。

#### GC/HRMS

GC/HRMS の条件の一例、ならびに測定イオンを以下に示す。キャピラリーカラムは、内径 0.25 ~ 0.32mm、長さ 25 ~ 60m の溶融シリカ製の物であって、メチルシリコン系無極性カラムや微極性カラムが一般的で、最近ではシロキサン・カルボランをベースにしたカラムも用いられている。特に PCBs については分離が良好で、それらの異性体のクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムの使用を標準とする。DB-1、DB-5、DB-5MS (J&W 社製)、Ultra#1、Ultra#2 (Agilent 社製)、SPB-1、SPB-5 (Supelco 社製)、HT8 (SGE 社製) 等が利用できる。

なお、商品名については便宜のために、一般に入手できるものから記載したが、これらに限定されるものではなく、同等以上の性能を有すると判断されるものを他から選んでもよい。

#### 【GC】

使用機器 : Agilent 6890 (Agilent Technologies 社製)  
注入口温度 : 280  
注入方法 : スプリットレス  
試料注入量 : 1.5 $\mu\text{L}$   
恒温槽温度 : 130 (1分) (20 /分) 220 (0分) (5 /分) 320 (hold)  
分離カラム : HT8 (SGE 社製)、50m (長さ)  $\times$  0.22mm (内径) 0.25 $\mu\text{m}$  (膜厚)

#### 【MS】

使用機器 : Autospec Ultima (Micromass 社製)  
測定方法 : 選択イオン検出法 (SIM)  
インターフェース温度 : 290  
イオン源温度 : 320  
イオン化電流 : 500 $\mu\text{A}$   
イオン化電圧 : 30 ~ 40V  
分解能 (M/ M) : 10,000 以上 (10% Valley)  
加速電圧 : 8kV  
質量数補正 : ロックマス方式 (PFK 使用)

表 - 4.1 対象物質の測定イオン

	対象物質		サロゲート物質	
	定量イオン	確認イオン	定量イオン	確認イオン
1 塩素化体	188.0393	190.0364	200.0795	202.0766
2 塩素化体	222.0003	223.9974	234.0406	236.0376
3 塩素化体	255.9613	257.9587	268.0016	269.9986
4 塩素化体	289.9224	291.9195	301.9626	303.9597
5 塩素化体	323.8834	325.8805	335.9237	337.9207
6 塩素化体	359.8415	361.8386	371.8817	373.8788
7 塩素化体	393.8025	395.7996	405.8428	407.8398
8 塩素化体	427.7636	429.7606	439.8038	441.8008
9 塩素化体	461.7246	463.7216	473.7648	475.7619
10 塩素化体	497.6826	499.6797	509.7229	511.7199
HCB	283.8102	285.8072	289.8303 ( $^{13}\text{C}_6$ )	
アルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )	
マイレックス	271.8102	273.8072	276.8269 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )	

( 画分 3 を一斉分析する場合は下段 3 化合物を対象に加える )

#### (6) 有機塩素系剤の測定

##### 標準液および内標準液の調製

標準溶液の作製においては、各標準物質、サロゲート物質および測定用内標準物質を正確に秤り取り、上記のいずれかの溶媒に溶解し、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$  および 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$  を調製する。これを同じ溶媒を用いて適宜混合・希釈し、検量線用標準溶液を数点調製する。GC/HRMS-SIM 測定用の検量線としては、例えば 0.0001 ~ 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ( *o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキサイド、ディルドリン、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH )、0.00005 ~ 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ( HCB、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロル )、0.0005 ~ 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ( *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、オキシクロルデン、アルドリン、エンドリン ) が挙げられる。なお、すべての検量線用標準溶液には  $^{13}\text{C}$  ラベルのサロゲート物質が 0.0005 $\mu\text{g}/\text{mL}$  ( HCB )、0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$  ( *o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキサイド、ディルドリン、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、*trans*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロル )、0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$  ( *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、オキシクロルデン、アルドリン、エンドリン )、測定用内標準物質が 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$  (  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-HxCB ( IUPAC #153 ) ) 含まれている。

一方、GC/NCI-LRMS-SIM 測定用の検量線としては、例えば 0.001 ~ 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ( *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、オキシクロルデン、ヘプタクロル、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロルエポキサイド、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $\delta$ -HCH )、0.0001 ~ 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$  ( HCB、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロル )、0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$  (  $^{13}\text{C}$  ラベルの各サロゲート物質 )、測定用内標準物質が 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$  (  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-HxCB ( IUPAC #153 ) ) 含まれている。サロゲートと内標準の添加量も上記の濃度を目標として定められている。なお、NCI-LRMS の場合、特

に DDT、DDD の感度が低めに出る傾向がある。使用装置の感度にあわせてこれらの濃度を適宜調節する。

#### GC/HRMS

GC/MS の条件の一例、ならびに測定イオンを以下に示す。キャピラリーカラムは、内径 0.25 ~ 0.32mm、長さ 25 ~ 60m の溶融シリカ製のものであって、内面に微極性または中極性の液体を被覆したものが用いられている。HT8、BPX-5、BPX-5Q (SGE 社製)、DB-5、DB-5MS、DB-17 (J&W 社製) 等が利用できる。

なお、商品名については便宜のために、一般に入手できるものから記載したが、これらに限定されるものではなく、同等以上の性能を有すると判断されるものを他から選んでもよい。

#### 【GC】

使用機器 : Agilent 6890 (Agilent Technologies 社製)  
注入口温度 : 260  
注入方法 : スプリットレス  
試料注入量 : 1.0 $\mu$ L  
恒温槽温度 : 40 (1分) (10 /分) 280 (hold)  
分離カラム : BPX-5 (SGE 社製)、60m (長さ)  $\times$  0.25mm (内径)、0.25 $\mu$ m (膜厚)

#### 【HRMS】

使用機器 : Autospec Ultima (Micromass 社製)  
測定方法 : 選択イオン検出法 (SIM)  
インターフェース温度 : 290  
イオン源温度 : 320  
イオン化電流 : 500 $\mu$ A  
イオン化電圧 : 30 ~ 40V  
分解能 (M/ M) : 10,000 以上 (10% Valley)  
加速電圧 : 8kV  
質量数補正 : ロックマス方式 (PFK 使用)

表 - 4.2 GC/HRMS-SIM による測定イオン

物質	測定イオン		サロゲート
	定量イオン	確認イオン	定量イオン
$\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -HCH	218.9116	216.9145	224.9317 ( $^{13}\text{C}_6$ )
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDT	235.0081	237.0058	247.0484 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDD	235.0081	237.0058	
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDE	246.0003	247.9974	258.0406 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
ヘプタクロル	271.8102	273.8072	276.8269 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
ヘプタクロルエポキサイド*	352.8442	354.8413	362.8778 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -クロルデン	372.8260	374.8230	382.8595 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -ノナクロル	406.7870	408.7840	416.8205 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
ディルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
エンドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
オキシクロルデン	386.8052	388.8023	396.8388 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
HCB	283.8102	285.8072	289.8303 ( $^{13}\text{C}_6$ )
アルドリン	262.8570	264.8540	269.8804 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
マイレックス	271.8102	273.8072	276.8269 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )

\* : ヘプタクロルエポキサイドとオキシクロルデンは GC 分離が難しい (特に 5%フェニルメチルポリシロキサン系のカラムの場合)。HT8 では両者は分離する。

: 下段 3 化合物は、場合によっては PCB 類とともに別に定量する。

#### GC/NCI-LRMS

GC/NCI-LRMS-SIM による測定では、アルドリンならびにヘプタクロルについては近傍に、あるいは重なって妨害ピークの見られる場合がある。したがって、これを検出法として用いる場合は前処理工程における相互分離が必要であるため、シリカゲルカラムを用いたクリーンアップとフロリジルカラムクリーンアップを行い、画分ごとに測定を行うことを原則とする。また、必要に応じて異なる種類のキャピラリーカラムを採用して妨害ピークの重なりを除去する。なお、使用可能なキャピラリーカラムは 4.5.1 (4) GC/HRMS の場合と同様である。

#### 【GC/NCI-LRMS】

使用機器 : Agilent 6890 + 5973N MSD (Agilent Technologies 社製)  
 注入口温度 : 260  
 注入方法 : スプリットレス  
 試料注入量 : 1.0 $\mu$ L  
 恒温槽温度 : 40 (0.3 分) (20 /分) 200 (2.5 /分) 280 (hold)  
 分離カラム : HT8 (SGE 社製)、50m (長さ)  $\times$  0.22mm (内径)、0.25 $\mu$ m (膜厚)  
 イオン化法 : NCI 法  
 反応ガス : メタン  
 イオン源温度 : 150

表 - 4.3 対象物質の測定イオン

	定量	確認	サロゲート
ヘプタクロル	300	266	310 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
ヘプタクロルエポキサイド	388	282	398 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
アルドリン	330	237	342 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
エンドリン	380	346	392 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
マイレックス	368	403	378 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
トキサフェン			
$\alpha$ -トキサフェン ( B8-1413 )	377	375	
$\beta$ -トキサフェン ( B9-1619 )	413	411	
$^{13}\text{C}$ -PCB 153 ( SS )			372 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )

## &lt; その他の有機塩素化合物の測定イオン &gt;

	定量	確認	サロゲート
$\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -HCH	255	71	261 ( $^{13}\text{C}_6$ )
ディルドリン	380	346	392 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
HCB	284	250	290 ( $^{13}\text{C}_6$ )
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -クロルデン	410	374	420 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
<i>trans</i> -、 <i>cis</i> -ノナクロル	444	300	454 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
オキシクロルデン	424	352	434 ( $^{13}\text{C}_{10}$ )
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDT	283	318	295 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDD	248	320	256 ( $d_8$ )
<i>o,p'</i> -、 <i>p,p'</i> -DDE	318	281	330 ( $^{13}\text{C}_{12}$ )

## 4.6 ブランク試験および二重測定

試料分析に先立ち、また分析操作中適当な頻度で、試料を加えずに一連の操作を実施するブランク試験を実施し、その結果を記録する。各試料の分析結果の算出にあたっては、このブランクの平均値を差し引いて表示する。なお、測定法の検出下限については別途定める手法に従い計算する(第 2 部 2 . 分析精度管理 参照)。

試料採取、前処理操作および機器分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析し、算出した 2 つの試料の濃度差が平均値の 30% 以下であることを確認する。この判定基準(30%)より大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。

管理基準を超した場合に、測定試料があれば前処理を含めて各々もう 1 回測定を繰り返す。再測定の結果が判定基準値以内であればその値を使用する。しかし、再測定でも判定基準を超えた場合には、試料採取に問題がある恐れが高い。

このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項について確認、改善した後、再度試料採取を行う。

ブランク試験、二重測定ともに毎回測定は困難であるため、一連の試料採取において試料数の数～10%程度の頻度で行う。

なお、気密を保てる容器を用いた水や底質の輸送については、輸送中の容器破損や口のゆるみなどのないことを確認すること。これらについては、トラベルブランクの確認試験を定期的に行わなくても良いものとする。ただし、PUFを用いた大容量捕集装置については、フィルターや PUF の輸送、保管の際の気密性確保に留意し、輸送、保管に伴うブランク増加のないことを一度は確認しておくこと。

なお、以上を含む分析精度管理について、より詳しくは 第 部 2 .分析精度管理 を参照されたい。

#### 4.7 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- 試料採取マニュアルに記載された試料採取後の測定項目に対応する情報。
- 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正および操作。
- 容器、捕集用フィルター、ポリウレタンフォーム等の準備、取り扱いおよび保管の状況。
- 調査地点に関する詳細な情報（採取方法、採取地点の緯度と経度、採取日時、温度、湿度、気圧）。
- 試料採取の条件（採取流量、採取流量の補正方法、採取時間）。
- 分析装置の校正および操作。
- 測定値を得るまでの各種の数値。
- 試料採取地点の写真撮影。

## 【注解】

- (1) 2001年5月22日に採択された「POPs(残留性有機汚染物質)に関するストックホルム条約」において、アルドリン、クロルデン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、DDT、ヘキサクロロベンゼン、PCB、マイレックス、トキサフェン、ダイオキシン類、フラン類の12物質がPOPs条約対象物質として指定され、環境負荷の状況および対策の効果を把握するための環境モニタリング手法の確立が求められた。なお、本条約ではPOPs化合物の追加に関する事項も定められており、今後対象物質がさらに増える可能性がある。
- (2) 「モニタリング調査マニュアル」(環境省環境安全課)
- (3) DDT類については、POPs条約に関するUNEP専門家会合で *p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD の少なくとも3種類を測定対象に含むことが提案されている。これらに加えてこれまでの黒本調査とのデータの継続性に配慮し、*o,p'*-体の DDT、DDE、DDD もあわせた計6物質を測定対象とする。なお、DDDについては<sup>13</sup>Cラベル体が製造されていないため、当面サロゲート物質には含めない。
- (4) クロルデン類については、POPs条約に関するUNEP専門家会合で *trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、オキシクロルデンの名前が具体的に挙げられている。これらに加えてこれまでの黒本調査とのデータの継続性に配慮し、*cis*-ノナクロルを加えた5物質を測定対象とする。
- (5) 国内法である「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」においては、ヘプタクロルはクロルデンの1成分としてクロルデンに含めて考えられているが、ここではストックホルム条約に規定されるPOPsの定義に従い、ヘプタクロルをクロルデンの他の成分と分けて、単独で測定を行い値を報告する。また、ヘプタクロルの測定にあたってその代謝産物であるヘプタクロルエポキシサイドの分析を同時に行うことがUNEPで開催された専門家会合で提案されており、ここではヘプタクロルエポキシサイドも測定対象とする。
- (6) これらの測定対象についてはPOPsに関するストックホルム条約への対応、国内関連法における指定、国内でのこれまでの関連調査との継続性、国連環境計画(UNEP)における分析法の議論などを踏まえて選定されているが、今後の国際的な動きなどに対応して改訂される可能性がある。また、分析法についても今後の改訂の可能性があるほか、データの信頼性について一定の基準を満たすことが具体的に示されれば、ここに記載された方法に完全に準拠しなくてもよいものとする。
- (7) PUFを用いた通水採取で50L採水の場合、1L/分以下の通水速度で行えば、破過しやすいHCH類も90%程度の捕集効率が可能であると報告されている。
- (8) 用いるソックスレー抽出器の大きさなどにあわせて変更してもかまわない。
- (9) 硫酸水素テトラブチルアンモニウム3.39gを100mLの純水に溶解させ、20mLのヘキサンを加えて振とうし、有機物除去する工程を3回繰り返す。ヘキサンを除いた水層に亜硫酸ナトリウム25gを溶解し、この飽和溶液をテフロン内張りのねじ口キャップのついた褐色ビンに保存する。この状態で室温で少なくとも1ヶ月は安定である。
- (10) 生物試料測定法とは異なり、底質の場合はシリカゲルクリーンアップを先に、フロリジ

ルカラムクリーンアップを後に実施する。底質についてはアルドリンの回収率が下がる場合がしばしば見られ、その場合にシリカゲルカラムクリーンアップを先に持ってきた方がよりよい回収率が得られることが、経験的に示されている。なお、以上の操作によってもサロゲートのアルドリンの回収率が悪い場合は、注意しながら底質を乾燥させ、乾燥底泥について抽出、クリーンアップを行うことでサロゲートの回収率をあげることができる。ただし、この場合は HCB、低塩素化 PCB などが揮散しやすいために風乾条件に注意しつつ風乾時の回収率補正を行う必要があること、風乾で失われた物質が作業空間を汚染したり他の試料のコンタミを引き起こす可能性もあることに十分留意しながら、処理を進める必要がある。

- (11) 夾雑物の量に応じて増減したり、市販の大容量カートリッジなどを利用してもかまわない。その場合は溶出液量も適宜増減すること。