

# 環境測定分析における フタル酸エステル等有機化合物 測定について

(平成 17年度環境測定分析  
統一精度管理ブロック会議資料)

# 目次

## 1. フタル酸エステル等有機化合物の測定方法について

- (1) 概要
- (2) 対象物質例
- (3) 水質に関する測定方法の概略
- (4) 底質に関する測定方法の概略

## 2. 過去の調査結果例について

- (1) 概要
- (2) 水質試料
- (3) 底質試料

## 3. フタル酸エステル等有機化合物の分析における留意点、過去のQ& A等について

- (1) フタル酸エステル
- (2) フェノール類 : アルキルフェノール類
- (3) フェノール類 : ビスフェノールA
- (4) スチレン 2量体、スチレン 3量体
- (5) 芳香族化合物 (ベンゾ(a)ピレン等)
- (6) エストラジオール類
- (7) エンドスルファン

# 1. フタル酸エステル等有機化合物の測定方法 について (1)概要

## 環境省が規定している測定方法例

- ・外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)」  
(平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課)

他に、【LC/MSを用いた化学物質分析マニュアル】(環境庁環境安全課)

## JISに規定している測定方法例

- ・JIS K 0450-10-10 用水 排水中のビスフェノール A試験方法」
- ・JIS K 0450-20-10 用水 排水中のアルキルフェノール類試験方法」
- ・JIS K 0450-30-10 用水 排水中のフタル酸エステル類試験方法」
- ・JIS K 0450-40-10 用水 排水中のアジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)試験方法」
- ・JIS K 0450-50-10 用水 排水中のベンゾフェノン試験方法」

他に、JIS K 0128 用水 排水中の農薬試験方法」

# (1)概要

## 参考

予測無影響濃度 (水中濃度)

ニルフェノール 0.608  $\mu\text{g/l}$   
4-オクチルフェノール 0.992  $\mu\text{g/l}$

最大無作用濃度 (水中濃度)

ニルフェノール 6.08  $\mu\text{g/l}$   
4-オクチルフェノール 9.92  $\mu\text{g/l}$

・予測無影響濃度は、魚類へ内分泌攪乱作用による影響を及ぼさない最大の濃度 (最大無作用濃度) に、10倍の安全率を乗じて設定された濃度である。

・人への健康影響については、現在各種実験中であり、魚類の予測無影響濃度がそのまま人には当てはまらないことに留意する必要がある。

# (2)対象物質例

「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニキュア(化粧品、底質、水生生物)」に  
規定する物質 (区分は分析方法による) 本調査で対象とした物質

No	区分	項目
1	ポリ塩素化ビフェニル(PCB)	一～十塩素化ビフェニル
2	有機塩素系農薬	-HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH(リンデ ン)、 $\alpha$ -HCH、p,p'-DDT、p,p'-DD E、p,p'-DDD、メトキシクロル、ケルセ ン(ディコホル)、アルドリン、ディルド リン、エンドリン、 <b>エンドサルファン</b> 、 <b>エンドサルファン</b> 、ヘプタクロル、ヘプ タクロルエポキシサイド、trans-クロルデ ン、cis-クロルデン、オキシクロルデン、t rans-ノナクロル、cis-ノナクロル、ヘキサ クロロベンゼン(HCB)、オクタクロロ スチレン
	ポリ臭化ビフェニル(PBB)	ポリ臭化ビフェニル
	ベンゾ(a)ピレン(BaP)	<b>ベンゾ(a)ピレン</b>
3	フェノール類	
	アルキルフェノール類	4-t-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェ ノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-ヘプ チルフェノール、4-t-オクチルフェノー ル、4-n-オクチルフェノール、 <b>ノニルフェ ノール</b>
	ビスフェノールA	<b>ビスフェノールA</b>
	クロロフェノール類	2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフ ェノール
4	フタル酸エステル	フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、 フタル酸ジイソブチル、 <b>フタル酸ジ-n-ブチ ル</b> 、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキ シル、 <b>フタル酸ジ-2-エチルヘキシル</b> 、フタル 酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベン ジル
5	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

# (2)対象物質例

「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マテリアル底質、水生生物」に規定する物質（区分は分析方法による）本調査で対象とした物質

No	区分	項目	
6	ベンゾ(a)ピレン	ベンゾ(a)ピレン	
	ベンゾフェノン	ベンゾフェノン	
	4-ニトロトルエン	4-ニトロトルエン	
	スチレン 2 量体	1,3-	ジフェニルプロパン (DPP)、cis-1,2-ジフェニルシクロブタン (cis-DPCB)、trans-1,2-ジフェニルシクロブタン (trans-DPCB)、2,4-ジフェニル-1-ブテン (DPB)
	スチレン 3 量体	2,4,6-	6-トリフェニル-1-ヘキセン (TPH)、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン類 (PPET: 4種の異性体がある)、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン (TPCH)
7	1,2-ジブromo-3-クロロプロパン	1,2-ジブromo-3-クロロプロパン	
	スチレン	スチレン	
	n-ブチルベンゼン	n-ブチルベンゼン	
8	農薬		
	トリアジン系除草剤	アトラジン、シマジン、メトリブジン	
	N-メチルカルバメート系殺虫剤	カルバリル	
	酸アミド系除草剤	アラクロール	
	有機リン系殺虫剤	エチルパラチオン、馬拉チオン	
	ジフェニルエーテル系除草剤	ニトロフェン	
	ジニトロフェノール系除草剤	トリフルラリン	
	ピレスロイド系殺虫剤	シベルメトリン、エスフェンバレレート、フェンバレレート、ペルメトリン、ピンクロゾリン	
	フェノキシ酢酸系	2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4,5-T)	
	ベノミル	ベノミル	
アミトロール	アミトロール (3-アミノ-1,2,4-トリアゾール)		
メソミル	メソミル		
9	トリブチルスズ化合物	トリブチルスズ化合物	
	トリフェニルスズ化合物	トリフェニルスズ化合物	
10	-エストラジオール	-エストラジオール	

## (2)対象物質例

「JIS」(用水・排水)に規定する物質(JIS K 0128の「農薬」は除いている  
本調査で対象とした物質)

No	区分	項目
3	フェノール類	
	ビスフェノールA (JIS K 0450-10-10)	ビスフェノールA
	アルキルフェノール類 (JIS K 0450-20-10)	4-t-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-ヘプチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、ノニルフェノール
4	フタル酸エステル (JIS K 0450-30-10)	フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル
5	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (JIS K 0450-40-10)	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル
6	ベンゾフェノン (JIS K 0450-50-10)	ベンゾフェノン

# (3)水質に関する測定方法の概略

A : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)

B : JIS (「農薬」は除いている)

No	区分	測定方法		精製等 (省略可能なことが多い)	測定
		方法	抽出方法等		
1	ポリ塩素化ビフェニル (PCB)	A	溶媒抽出 (ヘキサン)	シリカゲルカラム	GC/MS
2	有機塩素系農薬 ポリ臭化ビフェニル ベンゾ(a)ピレン	A	溶媒抽出 (ヘキサン)	シリカゲルカラム	GC/MS
3	フェノール類				
	アルキルフェノール類	A	溶媒抽出 (ジクロロメタン)pH3	シリカゲルカラム	GC/MS
		A	固相抽出 (酢酸メチル溶出)pH3.5	-	GC/MS
	ビスフェノールA クロフェノール類	A	溶媒抽出 (ジクロロメタン)pH3	シリカゲルカラム	GC/MS
		A	固相抽出 (ジクロロメタン)pH3.5	-	GC/MS
	アルキルフェノール類 ビスフェノールA	A	固相抽出 (酢酸メチル溶出)	誘導体化 (エチル化)	GC/MS
	ビスフェノールA	B	溶媒抽出 (ジクロロメタン)pH3	シリカゲルカラム 誘導体化 (TMS化)	GC/MS
		B	固相抽出 (ジクロロメタン)pH3.5	シリカゲルカラム 誘導体化 (TMS化)	GC/MS
	アルキルフェノール類	B	溶媒抽出 (ジクロロメタン)pH3	-	GC/MS
		B	固相抽出 (酢酸メチル溶出)pH3.5	-	GC/MS
	アルキルフェノール類	B	アセチル誘導体化後 - 溶媒抽出 (ヘキサン)	-	GC/MS
		B	溶媒抽出 (ジクロロメタン)pH3	誘導体化 (TMS化)	GC/MS



# (3)水質に関する測定方法の概略

A : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)

B : J I S (「農薬」は除いている)

No	区分	測定方法			
		方法	抽出方法等	精製等 (省略可能なことが多い)	測定
4	フタル酸エステル	A	溶媒抽出 (ヘキサン) : 攪拌	GPC又はフロリジルカラム	GC/MS
	フタル酸エステル	B	溶媒抽出 (ヘキサン)	フロリジルカラム	GC/MS
	フタル酸エステル	B	固相抽出 (酢酸エチル溶出)	フロリジルカラム	GC/MS
5	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	A	溶媒抽出 (ヘキサン)	フロリジルカラム	GC/MS
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	B	溶媒抽出 (ヘキサン)	シリカゲルカラム又はフロリジル	GC/MS
6	ベンゾ (a)ピレン ベンゾフェノン 4-ニトロトルエン スチレン 2 量体 スチレン 3 量体	A	溶媒抽出 (ヘキサン)	シリカゲルカラム	GC/MS
	ベンゾフェノン	B	溶媒抽出 (ヘキサン)	シリカゲルカラム又はフロリジル	GC/MS
7	1,2-ジブプロモ-3-クロロブ ロパン スチレン n-ブチルベンゼン	A	ヘッドスペース	-	GC/MS
		A	パーシトラップ	-	GC/MS

# (3)水質に関する測定方法の概略

A : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)

B : J I S (「農薬」は除いている)

No	区分	測定方法			
		方法	抽出方法等	精製等 (省略可能なことが多い)	測定
8	農薬				
	トリアジン系除草剤 N-メチルカルバメート系殺虫剤	A	溶媒抽出 (ジクロロメタン)	-	GC/MS
	酸アミド系除草剤 有機リン系殺虫剤	A	固相抽出 (アセトン溶出)	-	GC/MS
	シフェニルエーテル系除草剤 シニトロフェノール系除草剤 ピレスロイド系殺虫剤				
	フェノキシ酢酸系	A	溶媒抽出 (ジエチルエーテル)pH2	アルカリ分解 誘導体化(メチル化) シリカゲルカラム	GC/MS
	ヘノミル	A	溶媒抽出 (ジクロロメタン)	ジクロロメタン洗浄 誘導体化(メチル化)	GC/MS
	アミトロール	A	フルベスカミン誘導体化後 - 固相抽出 (メタノール溶出)	-	HPLC/ 蛍光
	メソミル	A	溶媒抽出 (ジクロロメタン)	ホストカラム誘導体化 - HPLC/蛍光	
9	トリフェニルスルホン化合物 トリフェニルスルホン化合物	A	溶媒抽出 (ヘキサン)塩酸酸性	誘導体化(フロロヒル 化) フロリジル	GC/MS 又は GC/FPD
10	-イストラジオール	A	固相抽出 (酢酸エチル・メタノール溶出)	TLC又はHPLC 誘導体化(tBDMS化)	GC/MS
		A	固相抽出 (酢酸エチル・メタノール溶出)	-	ELISA

# (4)底質に関する測定方法の概略

「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」

No	区分	測定方法（水質と異なる操作、追加する操作）		
		抽出方法等	精製等	測定
1	ポリ塩素化ビフェニル (PCB)	アルカリ分解 - 溶媒抽出(ヘキサン)	硫酸処理 シリカゲルカラム	GC/MS
2	有機塩素系農薬 ポリ臭化ビフェニル ベンゾ(a)ピレン	アセトン抽出 - 溶媒抽出(ヘキサン)	フロリジールカラム	GC/MS
3	フェノール類			
	アルキルフェノール類	塩酸酸性-アセトン抽出 - 溶媒抽出(ジクロロメタン)	シリカゲルカラム	GC/MS
	ビスフェノールA クロロフェノール類	塩酸酸性-アセトン抽出 - 溶媒抽出(ジクロロメタン)	シリカゲルカラム	GC/MS
	アルキルフェノール類 ビスフェノールA	メタノール抽出 - 溶媒抽出(ジクロロメタン)	誘導体化(エチル化) フロリジールカラム	GC/MS
4	フタル酸エステル	アセトニトリル抽出(超音波)	GPC又はフロリジールカラム	GC/MS
5	アジピノン酸ジ-2-エチルヘキシル	アセトニトリル抽出(超音波) - 溶媒抽出(ヘキサン)	フロリジールカラム	GC/MS
6	ベンゾ(a)ピレン	アセトン抽出 - 溶媒抽出(ヘキサン)	フロリジールカラム	GC/MS
	ベンゾフェノン 4-ニトロトルエン	水蒸気蒸留 - 溶媒抽出(ヘキサン)	シリカゲルカラム	GC/MS
	スチレン2量体 スチレン3量体	アルカリ分解 - 溶媒抽出(ヘキサン)	シリカゲルカラム	GC/MS
7	1,2-ジブトキシ-3-クロロ ロパン	メタノール抽出(超音波) - ヘットスペース	-	GC/MS
	スチレン p-フルオロベンゼン	メタノール抽出(超音波) - ヘットスペース	-	GC/MS

# (4)底質に関する測定方法の概略

「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」

No	区分	測定方法 (水質と異なる操作、追加する操作)		
		抽出方法等	精製等	測定
8	農薬			
	トリアジン系除草剤 N-メチルカルバメート系殺虫剤	アセトン抽出(超音波) - 溶媒抽出(ジクロロメタン)	-	GC/MS
	酸アミド系除草剤 有機リン系殺虫剤 ジフェニルエーテル系除草剤 ジニトロフェノール系除草剤 ピレスロイド系殺虫剤	アセトン抽出(超音波) - 固相抽出(アセトン溶出)	-	GC/MS
	フェノキシ酢酸系	アセトン抽出(超音波)	アルカリ分解 ジクロロメタン洗浄 誘導體化(メチル化) シリゲルカラム	GC/MS
	ヘノミル	アセトン抽出(超音波)	ジクロロメタン洗浄 誘導體化(メチル化)	GC/MS
	アミトロール	アンモニア水を加えて抽出(超音波) - ジクロロメタン洗浄 - フルオレスカミン誘導體化後 - 固相抽出(メタノール溶出)		HPLC/ 蛍光
	メソミル	メタノール抽出(超音波) - 溶媒抽出(ジクロロメタン)	シリゲルカラム ホストカラム誘導體化 -	HPLC/蛍光
9	トリフェニルスルホン化合物 トリフェニルスルホン化合物	メタノール・酢酸エチル抽出 - 溶媒抽出(ヘキサン)	陰イオン交換カラム 誘導體化(フロピル化) フロリジル	GC/MS 又は GC/FPD
	- エストラジオール	メタノール抽出 固相抽出 (酢酸エチル・メタノール溶出) メタノール抽出 - 固相抽出 (酢酸エチル・メタノール溶出)	TLC又はHPLC 誘導體化(tBDMS化) -	GC/MS ELISA

# 2.過去の調査結果例について (1)概要

これまでの調査対象試料、対象項目、参加機関数

年度	試料	分析対象	回答 機関数	参加 機関数	
11	模擬水質 試料	ノニルフェノール 4-t-オクチルフェノール フタル酸ジエチルヘキシル ビスフェノールA	9 1 1 1	1 0 1 5 9	・窒素類 分析用の 試料との 区別なし
12	模擬水質 試料	スチレン2量体 1,3-ジフェニルプロパン シス-1,2-ジフェニルシクロブタン トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン 2,4-ジフェニル-1-ブテン スチレン3量体 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン 1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン エストラジオール類 17 -エストラジオール 17 -エストラジオール エチニルエストラジオール	7 7 7 7	7 5 1 1 6 1 7 1 3 6 1 5 1 4 0 3 1 3 2 2 7	・金属類 分析用の 試料との 区別なし
13	模擬水質 試料	フタル酸ジ-n-ブチル ノニルフェノール	1 1	0 3 8 0	2 3 5
14	模擬水質 試料	フタル酸ジ-n-ブチル ノニルフェノール 4-t-オクチルフェノール 4-n-オクチルフェノール エンドスルファン	(H13の追跡調査) (H13の追跡調査)	9 1 1 0 7 8 2 6	0 2 1 1 1
15	底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	8	8	1 4 4
16	底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル (H15の追跡調査)		8	5 1 2 6
	模擬水質 試料	ベンゾ(a)ピレン ベンゾフェノン 4-ニトロトルエン	8 8 7	8 4 7	1 2 2

## (2)水質試料

外れ値等を棄却後の平均値及び精度 ( 4 . フタル酸エステル )

年度	分析項目	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/l}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %	
11	フタル酸ジ <sup>〃</sup> エチルヘキシル	107	4.38	1.52	34.7	5.0
13	フタル酸ジ <sup>〃</sup> -n-ブチル	103	5.51	1.18	21.5	6.0
14	フタル酸ジ <sup>〃</sup> -n-ブチル	81	5.10	0.663	13.0	5.5
**	フタル酸ジ <sup>〃</sup> -n-ブチル	66	5.10	0.676	13.2	

\*\* : 前年度の追跡調査 ( 下段は試料量等が本調査の規定どおりでない回答を除く ) 。

( 注 ) 前記 1 における分析方法区分No.

## (2)水質試料

分析方法に関する解析例 ( H 1 1 : フタル酸ジエチルヘキシル )

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
溶媒抽出-GC/MS	106	4.37	1.52	34.8
その他 - 固相抽出-GC/MS	1	4.96	-	-

分析方法に関する解析例 ( H 1 3 : フタル酸ジ-n-ブチル )

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
1. 溶媒抽出-GC/MS	101	5.51	1.19	21.7
2. その他 - 固相抽出-GC/MS	1	5.01	-	-
3. 溶媒抽出-GC/ECD	1	5.81	-	-

## (2)水質試料

外れ値等を棄却後の平均値及び精度 ( 3 . フェノール類 )

年度	分析項目	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/l}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %	
11	ニルフェノール	86	0.763	0.246	32.3	0.90
13	ニルフェノール	116	0.567	0.0967	17.0	0.60
14	ニルフェノール	112	0.708	0.203	28.7	0.75
**	ニルフェノール	102	0.713	0.204	28.6	
11	ビスフェノールA	99	0.103	0.0305	29.5	0.12
11	4-t-オクチルフェノール	95	0.135	0.0393	29.2	0.15
14	4-t-オクチルフェノール	100	0.164	0.0362	22.0	0.18
14	4-n-オクチルフェノール	98	0.145	0.0476	32.8	0.14

\*\* : 前年度の追跡調査 ( 下段は試料量等が本調査の規定どおりでない回答を除く ) 。

( 注 ) 前記 1 における分析方法区分No.



## (2)水質試料

### 分析方法に関する解析例 ( H 1 3 : ノニルフェノール )

分析方法	数	回答	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
1. 溶媒抽出-GC/MS	52	0	0.563	0.0932	16.6
2. 固相抽出-GC/MS	31	0	0.573	0.115	20.1
3. 溶媒抽出-IC誘導体化-GC/MS	11		0.557	0.0687	12.3
4. 固相抽出-IC誘導体化-GC/MS	14		0.567	0.0881	15.6
5. 溶媒抽出-LC/MS	0	-	-	-	-
6. 固相抽出-LC/MS	1	0	0.396	-	-
7. 溶媒抽出-HPLC	0	-	-	-	-
8. 固相抽出-HPLC	2	0	0.688	-	-
9. その他 - 溶媒抽出-TMS誘導体化-GC/MS	4	0	0.578	0.0794	13.7
10. 固相抽出-TMS誘導体化-GC/MS	1	0	0.588	-	-

### 分析方法に関する解析例 ( H 1 1 : ビスフェノールA )

分析方法	数	回答	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
溶媒抽出-GC/MS (TMS誘導体化法)	50	0	0.103	0.0275	26.6
固相抽出-GC/MS (TMS誘導体化法)	21	0	0.0957	0.0402	42.0
溶媒抽出-GC/MS (IC誘導体化法)	7		0.0995	0.0188	18.9
固相抽出-GC/MS (IC誘導体化法)	17		0.112	0.0185	16.5
その他-固相抽出-HPLC	2	0	0.164	-	-
溶媒抽出-GC/MS	0	-	-	-	-
固相抽出-GC/MS	2	0	0.0719	-	-

## (2)水質試料

外れ値等を棄却後の平均値及び精度 ( 6 . スチレン2量体、ベンゾ(a)ピレン等 )

年度	分析項目	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/l}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %	
12	スチレン2量体					
	1,3-ジフェニルプロパン	71	0.0825	0.0192	23.3	0.085
	シス-1,2-ジフェニルシクロブタン	56	0.111	0.0230	20.8	0.12
	トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン	66	0.0851	0.0189	22.2	0.090
	2,4-ジフェニル-1-ブテン	68	0.103	0.0172	16.7	0.11
12	スチレン3量体					
	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	59	0.0881	0.0281	31.9	0.080
	1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン	48	0.135	0.0466	34.6	0.12
	1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン	37	0.0765	0.0231	30.1	0.080
16	ベンゾ(a)ピレン	83	0.317	0.0463	14.6	0.33
16	ベンゾフェノン	78	0.231	0.0318	13.8	0.25
16	4-ニトロトルエン	75	0.431	0.143	33.1	0.46

(注) 前記 1 における分析方法区分No.

## (2)水質試料

分析方法に関する解析例 ( H 1 2 : 1, 3-ジフェニルプロパン )

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
溶媒抽出-GC/MS	70	0.0829	0.0189	22.8
固相抽出-GC/MS	1	0.0510	-	-
その他	0	-	-	-

分析方法に関する解析例 ( H 1 6 : ベンゾ(a)ピレン )

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
1. 溶媒抽出-GC/MS	81	0.318	0.0468	14.7
2. 溶媒抽出-HPLC	2	0.298	-	-
3. その他	0	-	-	-

## (2)水質試料

外れ値等を棄却後の平均値及び精度 ( 10 . エストラジオール類 )

年度	分析項目	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/l}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %	
12	エストラジオール類					
	17 -エストラジオール	27	0.0276	0.0133	48.1	0.030
	17 -エストラジオール	28	0.0223	0.00910	40.8	0.025
	イチニルエストラジオール	24	0.0372	0.0158	42.3	0.040

(注) 前記 1 における分析方法区分No.

## (2)水質試料

分析方法に関する解析例 ( H 1 2 : 17 - エストラジオール )

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
固相抽出-メチル誘導体化-GC/MS	24	0.0220	0.00978	44.5
固相抽出-ベンゼン誘導体化-GC/MS	2	0.0232	-	-
固相抽出-tBDMS誘導体化-GC/MS	0	-	-	-
その他-固相抽出-HPLC/ECD	1	0.0234	-	-
固相抽出-TMS誘導体化-GC/MS	1	0.0267	-	-
固相抽出-I誘導体化-GC/MS	0	-	-	-

## (2)水質試料

外れ値等を棄却後の平均値及び精度 ( 2 . 有機塩素系農薬 )

年度	分析項目	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		調製濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/l}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %	
14	エンドスルファン	24	0.0382	0.0127	33.2	0.034

(注) 前記 1 における分析方法区分No.

分析方法に関する解析例 ( H 1 4 : エンドスルファン )

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %
1. 溶媒抽出-GC/MS	23	0.0394	0.0129	33.6
2. 固相抽出-GC/MS	1	0.0339	-	-
3. その他	0	-	-	-

### (3)底質試料

外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 4 . フタル酸エステル )

	分析項目	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )	室間精度		中央値 ( $\mu\text{g/g}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/g}$ )	CV %	
15	フタル酸ジ <sup>g</sup> イソルヘキシル	85	10.4	4.17	40.2	10.9
16	フタル酸ジ <sup>g</sup> イソルヘキシル	83	6.43	2.10	32.6	6.25
**	フタル酸ジ <sup>g</sup> イソルヘキシル	81	6.44	2.11	32.8	6.25

\*\* : 前年度の追跡調査 ( 下段は試料量等が本調査の規定どおりでない回答を除く ) 。

( 注 ) 前記 1 における分析方法区分No.

### (3)底質試料

分析方法に関する解析例 ( H 1 5 : フタル酸ジエチルヘキシル )

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g/g}$ )	室間精度	
			S.D. ( $\mu\text{g/g}$ )	CV %
1. 溶媒抽出-GC/MS	85	10.4	4.17	40.2
2. その他	0	-	-	-



# 3. フタル酸エステル等有機化合物の分析 における留意点、過去のQ&A等について (1)フタル酸エステル

## 〔前記 1における分析方法区分No. 4〕

〔参加機関での代表的な留意点等の例〕

水質試料 (H11 :フタル酸ジエチルヘキシル) (H13 :フタル酸ジ-n-ブチル)

(H14 :フタル酸ジ-n-ブチル)

底質試料 (H15 :フタル酸ジエチルヘキシル) (H16 :フタル酸ジエチルヘキシル)

汚染防止 (ブランクの低減)

室内、器具等からの汚染に注意。器具等の加熱処理 (空焼き)。

器具等の洗浄。フタル酸エステル分析用の水、溶媒、試薬を使用

試薬の加熱処理 (空焼き)。試薬は開封後すぐに使用

ミネラルウォーターを使用。ヘキサン洗浄した超純水を使用

濃縮をしない、クリーンアップをしない……(水質)

クリーンアップ操作における空試験の低減に注意…(底質)

測定方法

サロゲートを使用して測定

# (1)フタル酸エステル

**質問** 推奨方法は手数が多いため、汚染の増加が考えられます。推奨方法と他の方法とのブランク値 (空試験値) の検討や対策について教えてください。  
(H15 底質 :フタル酸ジエチルヘキシル)

**回答** 推奨方法による分析は手数が多く煩雑  
低濃度 高倍率の濃縮操作が必要  
夾雑物が多い クリーンアップ操作が必要  
選択性や感度を上昇させる必要性 誘導体化などの操作が必要

14年度までの模擬水質試料

夾雑物を含まない クリーンアップ操作を省略しても、それなりの結果

必要な操作を省いた場合

夾雑物 測定対象ピークに対する妨害  
保持時間がずれる (同定を間違う)  
GCカラムや注入口が汚染される可能性  
(底質試料の場合には硫黄によってカラムがダメージ)

手数が多 (必要な操作は省かない)

実験室内の汚染源にさらされる可能性が増える

実験室や装置 哭目 試薬などあらゆる汚染源を減らしていく努力で解決

# (1)フタル酸エステル

**質問** 前処理をクリーンルームで行わない場合、汚染を防ぐ方法があれば教えてください。

(H15 底質 :フタル酸ジエチルヘキシル)

**回答** 汚染を防ぐ方法、例えば

器具や装置の洗浄

試薬は未開封のものを使用

実験室、測定者の衣服や指先なども清潔にする

同一物質の高濃度試料と低濃度試料を同じ実験室で扱わない

実験中は室への出入りを制限する

クリーンルーム

防じんなどに有効、それだけですべての汚染を防ぐわけではない

クリーンルームの代用 市販のクリーンバッグや簡易ドラフト

実験台上にビニール袋等で簡易シェルター

但し、塩化ビニル等の素材を含まない物を使用

# (1)フタル酸エステル

**質問** 空試験値の具体的な分布、クリーンアップ方法による空試験値の違い等の解析結果があれば、参考としたい。

(H15 底質 :フタル酸ジエチルヘキシル)

**回答** 試料の値に対する空試験値の比率 (ブランク比率)

ブランク比の平均0.074    ブランクの影響はそれほど大きくない

(試料は10  $\mu$ g/g-dry(=10000  $\mu$ g/kg-dry)とかなり高濃度)

ブランク比の最大では0.82、0.2以上が10回答    操作全体を見直す必要性

クリーンアップとブランク比の関係

GPC法                    0.063  
フロリジル法            0.093  
クリーンアップ操作なし    0.046

クリーンアップ操作でブランクの大きさは多少大きくなる

GPCによるクリーンアップ  
フロリジル、クリーンアップなし  
に比べて精度良い

クリーンアップ	回答	平均値 ( $\mu$ g/g)	S.D. ( $\mu$ g/g)	CV %
1. GPC	12	10.9	0.766	7.0
2. 含水フロリジル	42	9.85	4.08	41.4
3. シリカゲル	2	10.1	-	-
4. その他	1	8.87	-	-
5. 1~4の複数	3	8.97	9.69	108.1
6. 実施しない	25	11.3	4.73	41.8

# (2)フェノール類 :アルキルフェノール類

## 【前記 1における分析方法区分No. 3】

### 【参加機関での代表的な留意点等の例】

水質試料 (H11 :ニルフェノール、4-t-オクチルフェノール)

(H13 :ニルフェノール)

(H14 :ニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール)

汚染防止 (ブランクの低減)

室内汚染に注意、器具等の加熱処理 (空焼き)、ヘキサン洗浄した水を使用

ジクロロメタン洗浄した水を使用、ミネラルウォーターを使用

アセトンで洗浄した器具の使用

### 測定方法

抽出時の pH調節に留意

分析前にインサートを交換、カラムカット

標準物質には混合品を使用し、全ピークで定量

一番大きいピークで定量

代表的な4~5のピークで定量

誘導体化 (TM S化)は感度、分離が良い

## (2)フェノール類 :アルキルフェノール類

**質問** ]どこから汚染すると考えられますか。  
(H13 水質 :ノニルフェノール)

**回答** ]ノニルフェノールは、非イオン系洗剤やプラスチックの添加剤等に使用されています。したがって、洗剤、プラスチック等からの汚染が考えられます。

\* 河村ら、食品衛生学雑誌、41、212 (2000)

## (2)フェノール類 :アルキルフェノール類

**質問** ]ピークごとに質量数を決めて定量すべきでしょうか。それとも、同じ質量数でよいですか。

(H13 水質 :ノルフェノール)

**回答** ]マニュアルでは明示していないため、分析者によって操作が異なる

誘導体化しないで測定する場合、質量数135  
強度の大きいピーク何本かについて測定

複数の質量数を用い、ピークごとに詳細に行う  
調査結果をみる限り、その必要性はないと考えられます

\* ノルフェノールのピークと質量スペクトルの関係  
Wheeler et al., J. Chromatogr. Sci, 35, 19 (1997)

## (2)フェノール類 :アルキルフェノール類

**質問** 濃縮方法として、窒素パージとロータリーエバポレーターでどちらが適当ですか。  
(H13 水質 :ニルフェノール)

**回答** どちらが良い、悪いとは一概には言えません  
分析者自身で回収率等を調べ、その結果から選択する



## (2)フェノール類 :アルキルフェノール類

**質問** ]ノニルフェノールの異性体の組成は、どのようになっていますか。  
(H13 水質 :ノニルフェノール)

**回答** ]環境中のノニルフェノールを調べた研究例では、環境中や生物中で標準品からの異性体組成と変化はあまりないとの結果であり、組成の変化はないと考えられます。したがって、分析する場合にも、組成の変化がないと考えて測定して良いと思います。

\* 磯部ら、水環境学会誌、22、118 (1999)

# (3)フェノール類 :ビスフェノールA

## 〔前記 1における分析方法区分No.3〕

### 〔参加機関での代表的な留意点等の例〕

#### 水質試料 (H11 :ビスフェノールA)

汚染防止 (ブランクの低減)

室内汚染に注意

器具等の加熱処理 (空焼き)

器具等の洗浄

#### 測定方法

サロゲートを使用して測定

# (4)スチレン 2量体、スチレン 3量体

## [前記 1における分析方法区分No. 6]

### 参加機関での代表的な留意点等の例]

水質試料 (H12 :スチレン 2量体、 3量体)

汚染防止 (ブランクの低減)

室内汚染に注意

器具等の加熱処理 (空焼き)

器具等の洗浄

ヘキサン洗浄した水を使用

### 測定方法

1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンは、2つの異性体の合計濃度で算出

1,3,5-トリフェニルシクロヘキサンの異性体のピーク面積比が異なり、別々に定量

# (4) スチレン 2量体、スチレン 3量体

**質問** スチレン 3量体 (1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン) の回収のばらつきが大きい理由は何ですか。また、ピークは複数出ますか。公定法ではピークを別々に定量することとは記述されていないと思いますが。

**回答** 異性体が複数あり 各機関で定量方法が異なる  
各々の標準液を用いて別々に定量  
・1つを定量し 異性体比から算出

公定法 異性体を別々に定量するように記述されていない

ばらつきの原因として考えられること

各機関で定量方法が異なる

回答数が少ないこと、分析者の不慣れもあること 等

# (4)スチレン 2量体、スチレン 3量体

**質問]** 1-フェニル-4-(1'フェニルエチル)テトラリンの 4つの異性体のピークを完全に分離できなかったが、他の機関の状況を教えて欲しい。

**回答]** 各機関で定量方法

- ・ピークごとに検量線を作成した機関 28
- ・ピークをひとまとめに作成した機関等 22

# (5)芳香族化合物 (ベンゾ(a)ピレン等)

## 【前記 1における分析方法区分No. 6】

### 【参加機関での代表的な留意点等の例】

水質試料 (H16 :ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン)

汚染防止 (ブランクの低減)

器具、試薬等からの汚染に注意

### 測定方法

抽出液の濃縮時には乾固させないように注意

ピークの形状がよくなかった

ピークのテーリングがあった

### 分解、回収率等

ベンゾ(a)ピレンの光分解に注意

サロゲート(ニトロベンゼン-d<sub>5</sub>)の回収率が良くない

サロゲート(ニトロベンゼン-d<sub>5</sub>)は揮散しやすい

4-ニトロトルエンは揮発しやすいので注意

# (6) エストラジオール類

**【前記 1における分析方法区分No. 10】**

**【参加機関での代表的な留意点等の例】**

・水質試料 (H12 :17 -エストラジオール、17 -エストラジオール、エチニル  
エストラジオール)

測定方法

濃縮時の汚染やロスに注意

誘導体化時の水分と温度が重要

誘導体化前の乾固では、水分が残らないように注意

水分により回収が悪くなるため、サロゲートにより回収を確認

## (6) エストラジオール類

**質問]** クリーンアップ操作を行ったり、サロゲートを使用しないと低値となっている理由を教えてください。

### **回答]**

- クリーンアップを必要としない試料に対して  
クリーンアップを行ったために回収率低下し、低値となる  
ただし、サロゲートを使用していれば回収率に問題はない
- サロゲートは使用しない  
乾固の時点での回収の低下となり、低値となる



## (6) エストラジオール類

**【質問】**メチル化前の乾燥において、完全に乾燥せずに液状分が残る結晶の中にメチル化剤を入れても大丈夫ですか（マニュアルでは乾固乾燥となっている）。

**【回答】**乾固することが望ましいが、水が混入することによる反応率の減少はサロゲート物質を使用することによりある程度補正されると考えられます。

# (7) エンドスルファン

## 【前記 1における分析方法区分No. 2】

### 【参加機関での代表的な留意点等の例】

#### ・水質試料 (H14 : エンドスルファン)

汚染防止 (ブランクの低減)  
活性炭処理した超純水を使用

#### 測定方法

試料濃度が低く、定量が困難  
GC / MS装置の感度が足りず注入 2 $\mu$ lとする  
GC / MSの感度がよくなないと目標下限値は達成が困難