

平成21年度環境測定分析精度管理 ブロック会議

環境測定分析における土壌・底質中の
フタル酸エステル等有機化合物
測定について

目次

環境測定分析における土壌・底質中のフタル酸エステル等 有機化合物測定について

1. 測定方法

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

2. 調査結果例

- (1) 概要
- (2) フタル酸エステル
- (3) ベンゾ(a)ピレン
- (4) 有機スズ化合物

3. 分析における留意点等

4. 過去のQ & A

- (1) フタル酸エステル
- (2) ベンゾ(a)ピレン

1. 測定方法

(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)

- ・要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)

- 平成11年12月

- 平成12年12月

- 平成14年3月

- 平成15年3月

- 平成16年3月

- 平成20年3月

- ・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)、「分析法開発報告書」(同)

(1) 概要

- JISに規定している測定方法例(水質)

- 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」
- JIS K 0450-60-10 「工業用水・工場排水中の4 - ノニルフェノールの異性体別試験方法」
- JIS K 0128 「用水・排水中の農薬試験方法」

(2) 対象物質例

「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)」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: 水質、水質・底質

No	区分	項目
1	ポリ塩化ビフェニル(PCB)	一～十塩化ビフェニル
2	有機塩素系農薬	α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH(リンデン)、 δ -HCH、 <i>p,p'</i> -DDT、 <i>p,p'</i> -DDE、 <i>p,p'</i> -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、 エンドサルファンI 、 エンドサルファンII 、ヘプタクロル、 <i>trans</i> -クロルデン、 <i>cis</i> -クロルデン、オキシクロルデン、 <i>trans</i> -ノナクロル、 <i>cis</i> -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)	ベンゾ(a)ピレン
3	フェノール類	
	アルキルフェノール類	4- <i>t</i> -ブチルフェノール、4- <i>n</i> -ペンチルフェノール、4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール、4- <i>n</i> -ヘプチルフェノール、 4-<i>t</i>-オクチルフェノール 、 4-<i>n</i>-オクチルフェノール 、 ノニルフェノール
	ビスフェノールA	ビスフェノールA
	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、 フタル酸ジ-<i>n</i>-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	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ニュアル(水質、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: 水質、水質・底質

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、4 - ニトロトルエン	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	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)、2,4,6-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-メチルカーバメート系殺虫剤	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

(2) 対象物質例

「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)」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: 水質、水質・底質

No	区分	項目
8	農薬つづき	
	ピレスロイド系殺虫剤	シペルメトリン、エスフェンバレレート、フェンバレレート、ペルメトリン、 ビンクロゾリン
	フェノキシ酢酸系	2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)、2,4-ジクロロフェノキシ酢 酸(2,4-D)
	ベノミル	ベノミル
	アミトロール	アミトロール
	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	β-エストラジオール	β-エストラジオール

(3) 底質に関する測定方法例(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 <u>本調査(底質として)で対象とした物質</u>		
		抽出方法等	精製等	測定
1	ポリ塩化ビフェニル (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又はフロリジルカラム	GC/MS
5	アジピン酸ジ-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)	フロリジルカラム	GC/MS

(3) 底質に関する測定方法例(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 <u>本調査(底質として)で対象とした物質</u>		
		抽出方法等	精製等	測定
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-ジブロモ-3-クロロプロパン	メタノール抽出 - ヘッドスペース	-	GC/MS
	スチレン n-ブチルベンゼン	メタノール抽出 - パージトラップ	-	GC/MS
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 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) - 溶媒抽出(ジクロロメタン)	-	GC/MS
		アセトン抽出(超音波) - 固相抽出(アセトン溶出)		GC/MS

(3) 底質に関する測定方法例(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 <u>本調査(底質として)で対象とした物質</u>		
		抽出方法等	精製等	測定
8	農薬つづき			
	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 誘導体化(メチル化) シリカゲルカラム	GC/MS
	ベノミル	アセトン抽出(超音波)	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	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体化後 - 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)	シリカゲルカラム ポストカラム誘導体化 - HPLC/蛍光	
9	トリブチルスズ化合物 トリフェニルスズ化合物	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 誘導体化(プロピル化) フロリジル	GC/MS 又は GC/FPD
10	β - 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)	TLC又はHPLC 誘導体化(tBDMS化)	GC/MS
		メタノール抽出 - 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 フタル酸エステル類

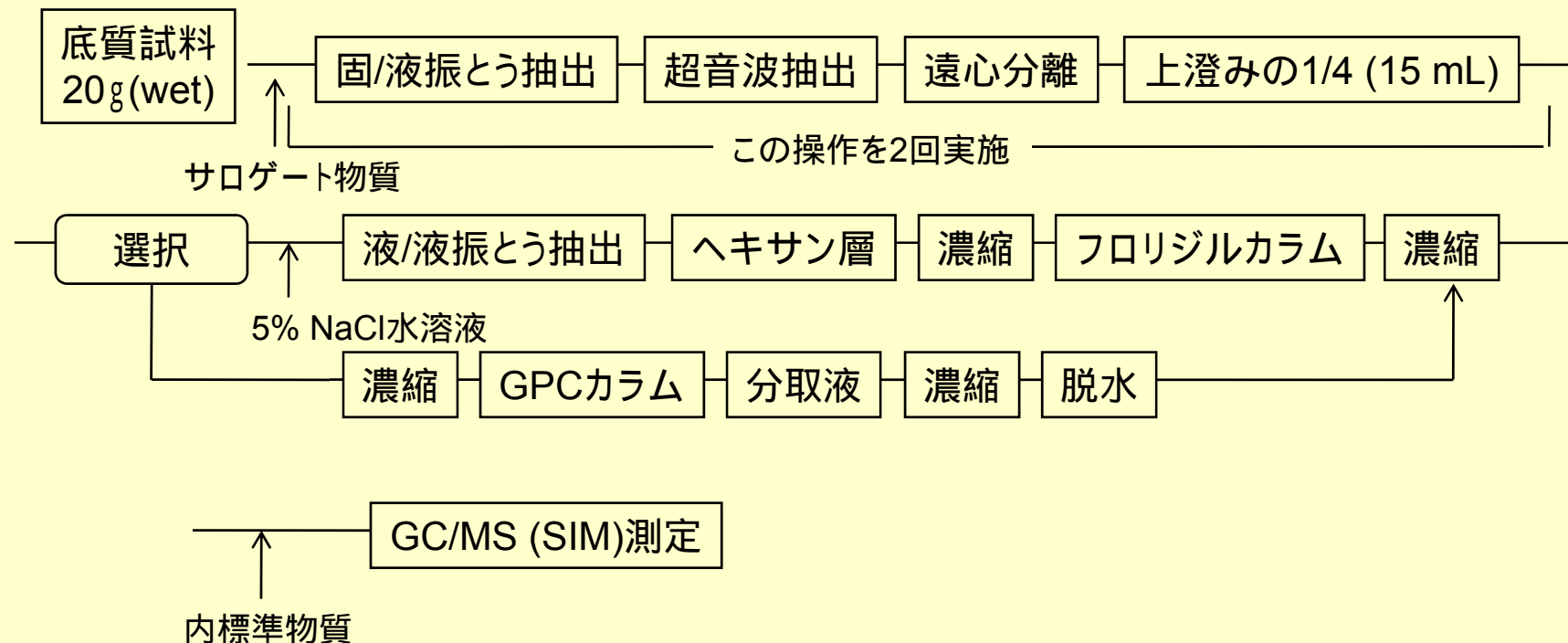
◆ 対象物質

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

◆ マニュアル

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

◆ 分析フロー



(4) 底質に関する測定方法 ベンゾ(a)ピレン

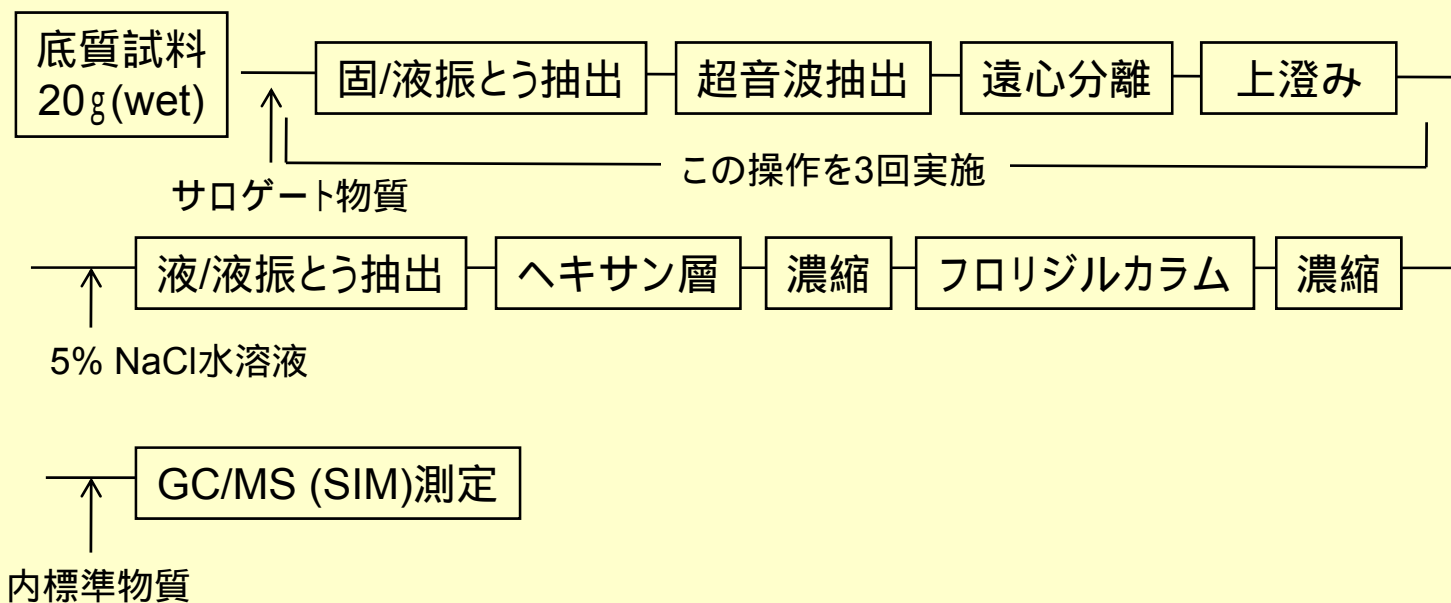
◆ 対象物質

ベンゾ(a)ピレン

◆ マニュアル

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

◆ 分析フロー



(4) 底質に関する測定方法 有機スズ化合物

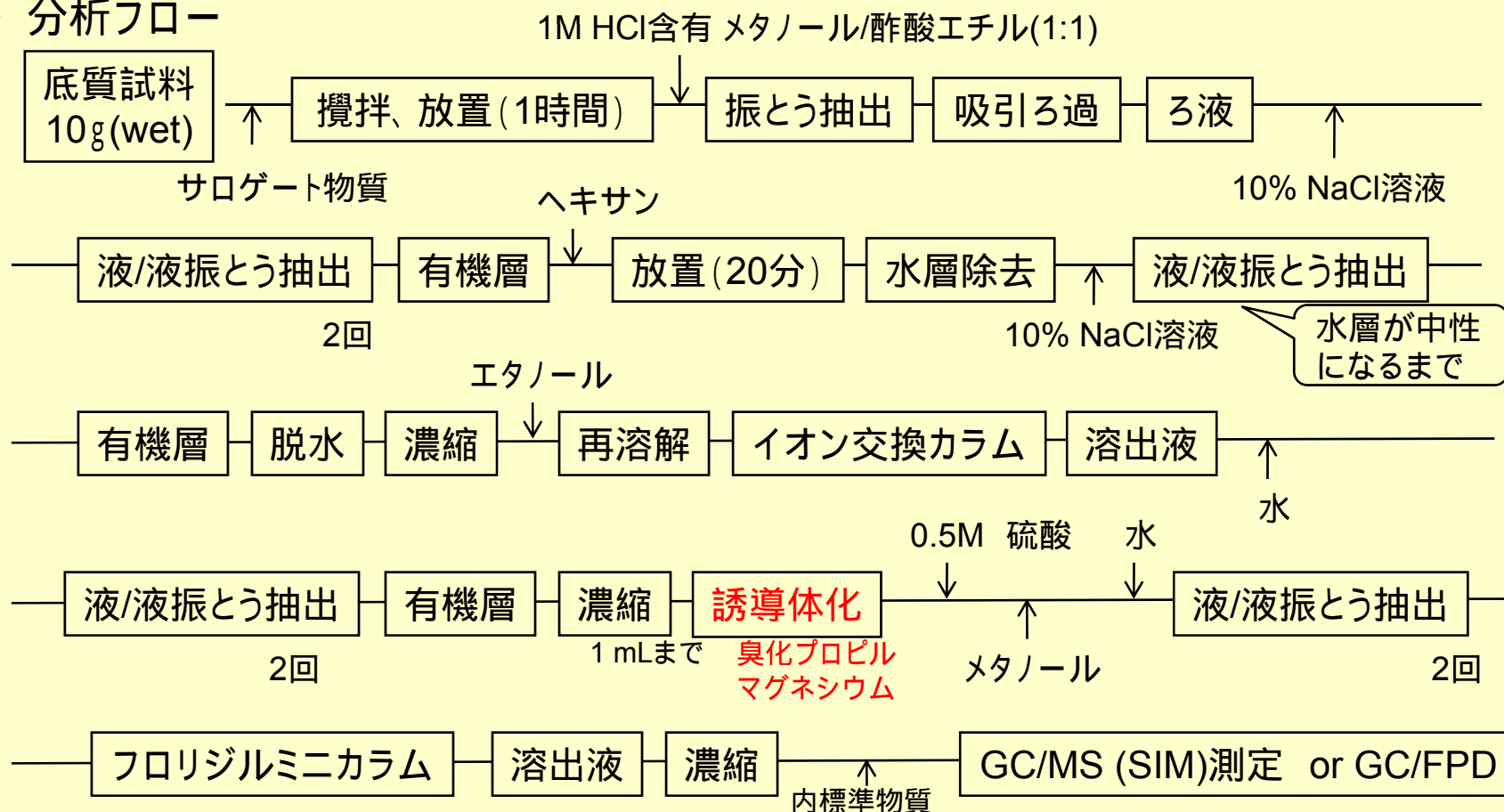
◆ 対象物質

トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物

◆ マニュアル

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

◆ 分析フロー



(4) 底質に関する測定方法 有機スズ化合物

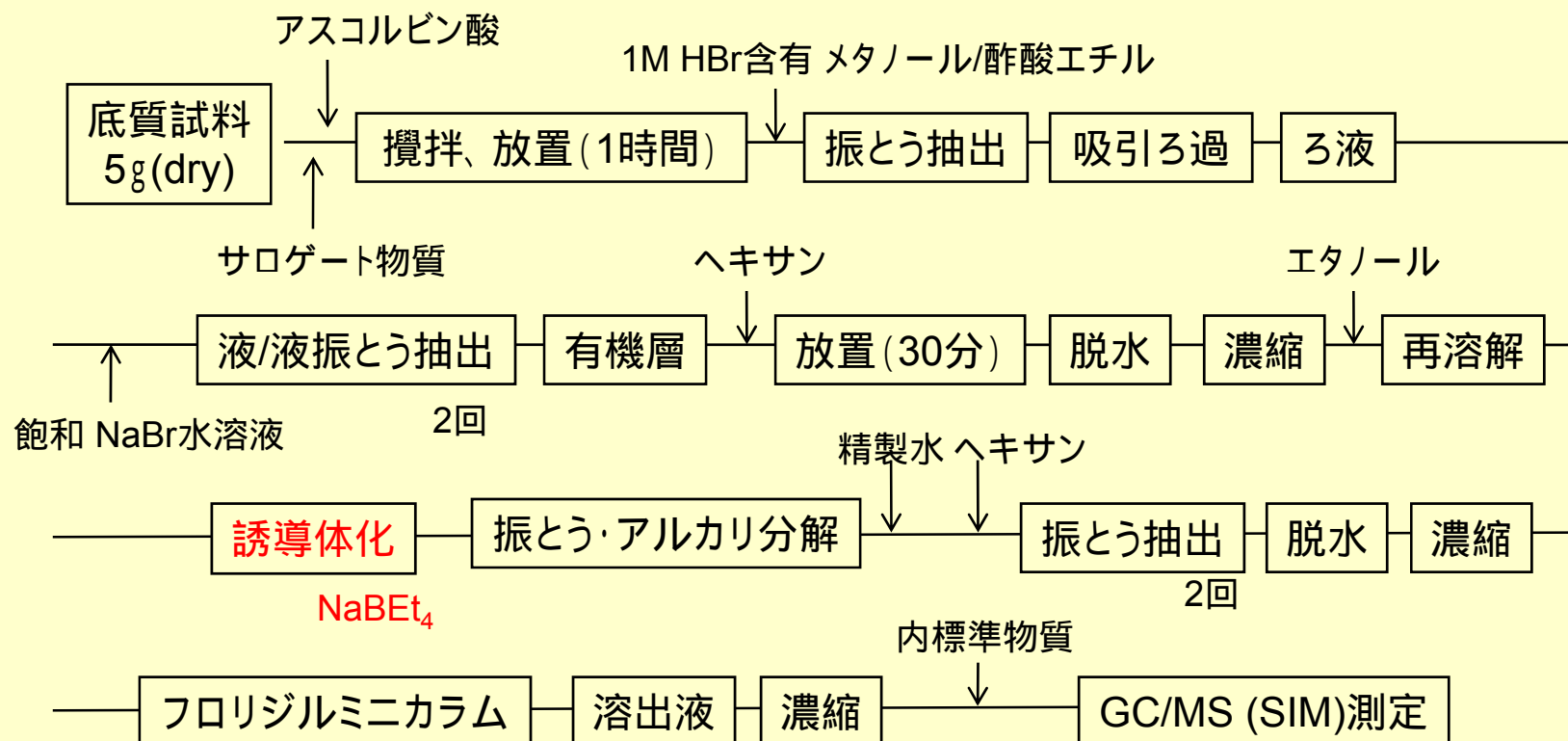
◆ 対象物質

ジブチルスズ化合物、トリブチルスズ化合物、モノフェニルスズ化合物、ジフェニルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物

◆ マニュアル

要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成14年3月 環境省水環境部企画課

◆ 分析フロー



(4) 底質に関する測定方法 アルキルフェノール類

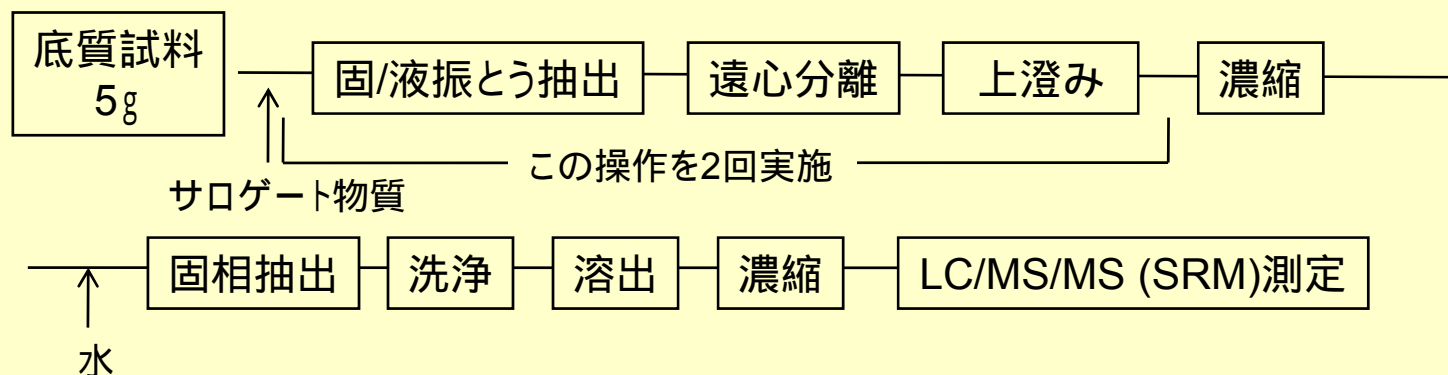
◆ 対象物質

4-*t*-オクチルフェノール

◆ マニュアル

化学物質と環境 平成20年度 化学物質分析法開発調査報告書 平成21年予定 環境省環境政策局
環境保健部環境安全課

◆ 分析フロー



2. 調査結果例

(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
10	模擬水質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	116	235
11	模擬水質試料	フタル酸ジエチルヘキシル (追跡調査)	115	211
13	模擬水質試料	フタル酸ジ-n-ブチル	108	235
14	模擬水質試料	フタル酸ジ-n-ブチル (追跡調査)	90	211
15	底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	88	144
16	底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル (追跡調査)	85	126
	模擬水質試料	ベンゾ(a)ピレン	88	122
17	模擬水質試料	ベンゾ(a)ピレン (追跡調査)	84	110
18	底質試料	ベンゾ(a)ピレン	71	88
19	底質試料	ベンゾ(a)ピレン (追跡調査)	65	87
	模擬水質試料	トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物	57, 58	103
20	模擬水質試料	トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物 (追跡調査)	55, 57	101

(2)フタル酸エステル

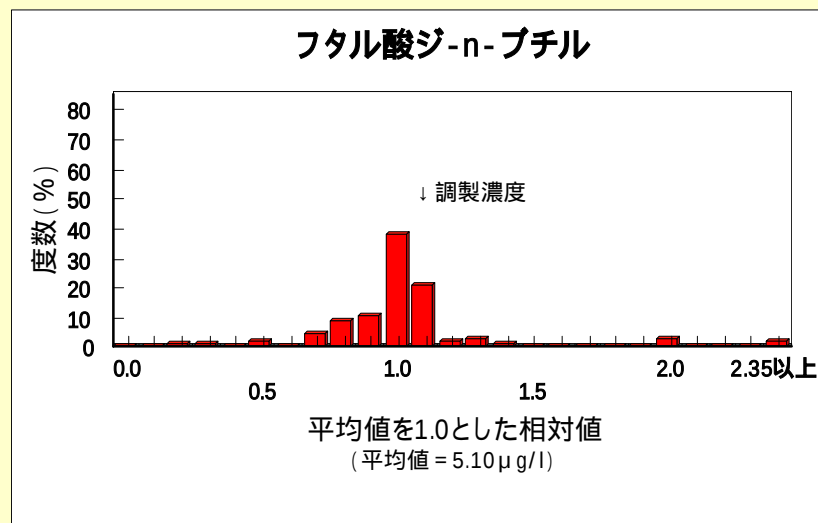
外れ値等を棄却後の平均値及び精度(フタル酸エステル:水質)

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 %	
10	フタル酸ジエチルヘキシル	114	48.8	15.8	32.3	60.0
11	フタル酸ジエチルヘキシル	107	4.38	1.52	34.7	5.0
13	フタル酸ジ-n-ブチル	103	5.51	1.18	21.5	6.0
14	フタル酸ジ-n-ブチル	81	5.10	0.663	13.0	5.5

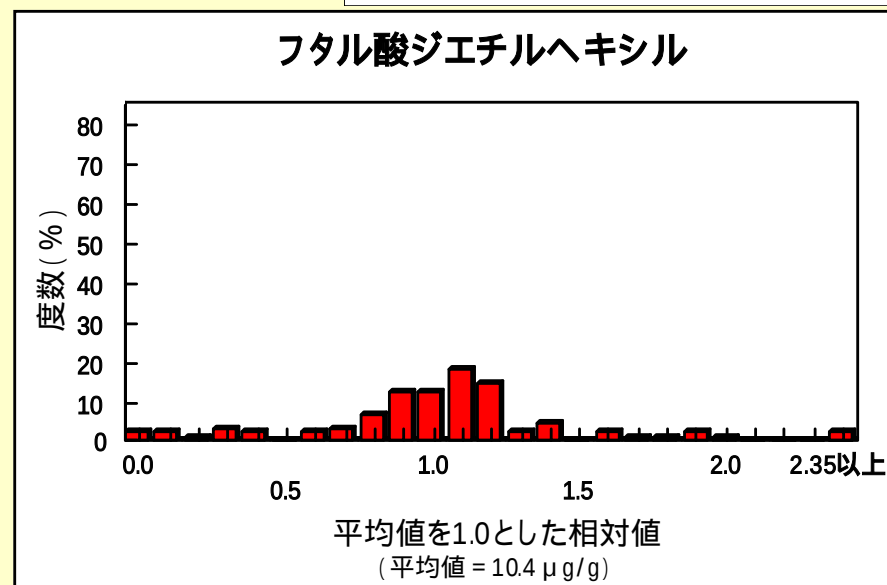
外れ値等を棄却後の平均値及び精度(フタル酸エステル:底質)

年度	分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
15	フタル酸ジエチルヘキシル	85	10.4	4.17	40.2
16	フタル酸ジエチルヘキシル	83	6.43	2.10	32.6

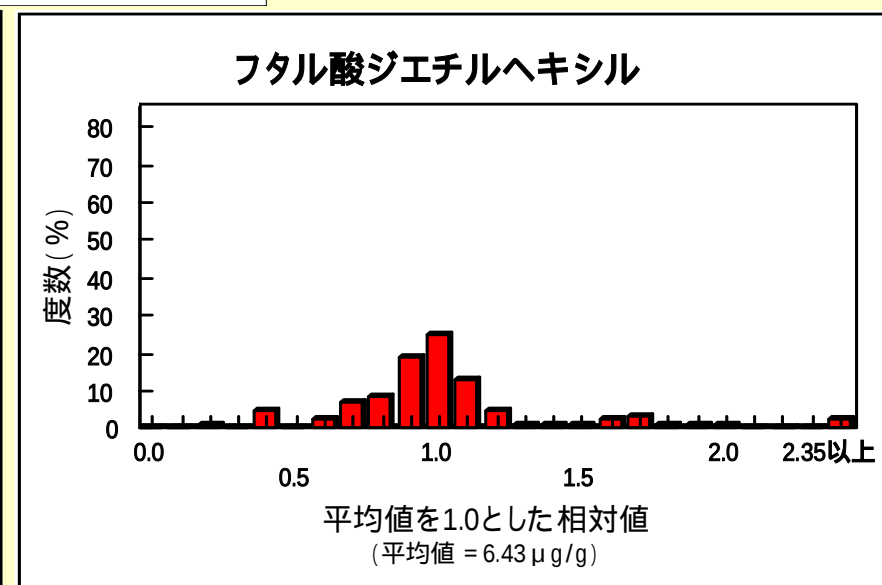
(2)フタル酸エステル



平成14年度（水質試料）



平成15年度（底質試料）



平成16年度（底質試料）[追跡調査]

(2)フタル酸エステル 水質試料

分析方法に関する解析例 (H11: 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 (H13: 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)フタル酸エステル 底質試料

分析方法に関する解析例 (H15: 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	-	-	-

分析方法に関する解析例 (H16: 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	83	6.43	2.10	32.6
2. その他	0	-	-	-

(2)フタル酸エステル 底質試料

(H16: フタル酸ジエチルヘキシル)
試料量

試料量 (g)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 1未満	11	5.66	2.60	46.0
2. 1 ~ 2	19	6.95	1.91	27.5
3. 2 ~ 5	46	6.54	2.05	31.4
4. 5 ~ 10	7	5.50	1.78	32.4
5. 10超える	0	-	-	-

抽出溶媒

溶媒	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. アセトニトリル	79	6.38	2.08	32.5
2. アセトン	2	6.23	-	-
3. その他	0	-	-	-

クリーンアップ方法

クリーンアップの方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. GPC	10	7.27	1.79	24.6
2. 含水フロリジル	68	6.43	2.08	32.3
3. シリカゲル	3	4.06	2.57	63.3
4. 1 ~ 3の複数	1	4.38	-	-
5. 実施しない	1	6.90	-	-

(2)フタル酸エステル 底質試料

(H16: フタル酸ジエチルヘキシル)
サロゲート

サンプルスパイク内標準物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 使用する	64	6.26	1.82	29.1
2. 使用しない	18	6.90	2.87	41.6

定量方法

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
溶媒抽出—GC/MS				
1. 絶対検量線	10	7.42	3.23	43.5
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	72	6.30	1.90	30.1

(3) ベンゾ(a)ピレン

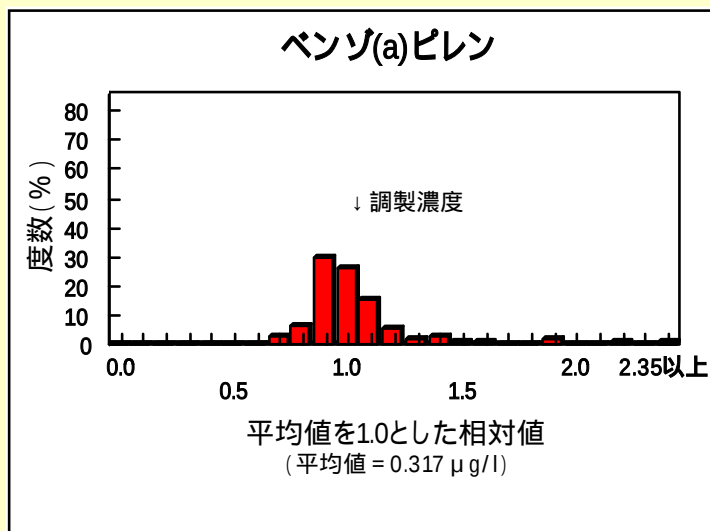
外れ値等を棄却後の平均値及び精度 (ベンゾ(a)ピレン:水質)

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 %	
16	ベンゾ(a)ピレン	83	0.317	0.0463	14.6	0.33
	ベンゾフェノン	78	0.231	0.0318	13.8	0.25
	4-ニトロトルエン	75	0.431	0.143	33.1	0.46
17	ベンゾ(a)ピレン	80	0.0305	0.00701	23.0	0.032
	ベンゾフェノン	81	0.0245	0.00692	28.3	0.024
	4-ニトロトルエン	82	0.0877	0.0267	30.4	0.096

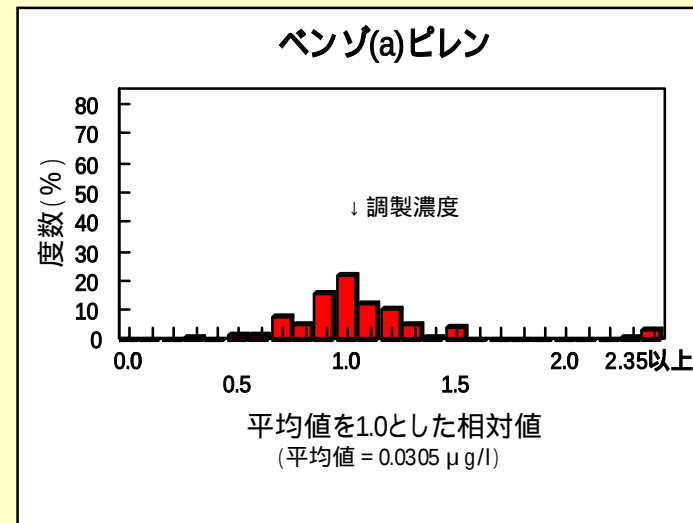
外れ値等を棄却後の平均値及び精度 (ベンゾ(a)ピレン:底質)

年度	分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
18	ベンゾ(a)ピレン	71	1660	623	37.4
19	ベンゾ(a)ピレン	64	322	76.7	23.8

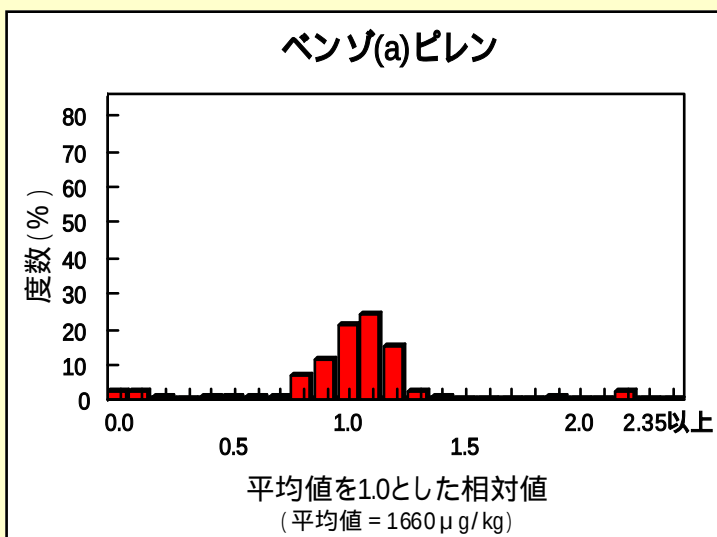
(3) ベンゾ(a)ピレン



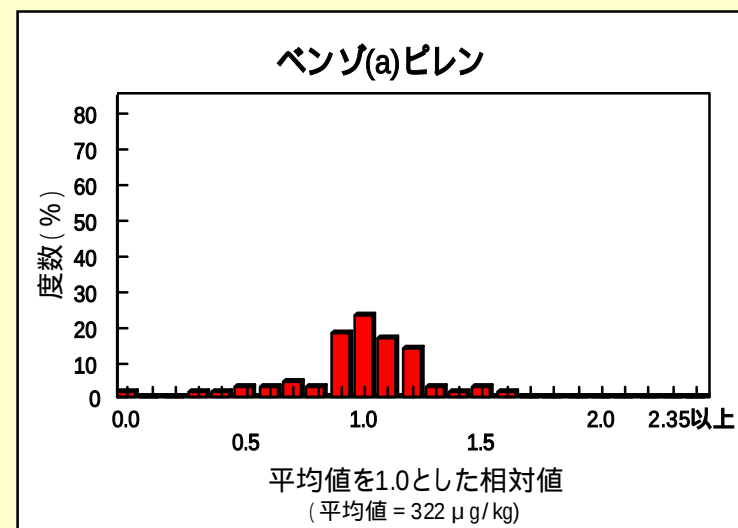
平成16年度（水質試料）



平成17年度（水質試料）[追跡調査]



平成18年度（底質試料）



平成19年度（底質試料）[追跡調査]

(3) ベンゾ(a)ピレン 水質試料

分析方法に関する解析例 (H16: 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	85	0.318	0.0468	14.7
2. 溶媒抽出—HPLC	2	0.298	-	-
3. その他	0	-	-	-

分析方法に関する解析例 (H17: 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	80	0.0305	0.00701	23.0
2. その他	0	-	-	-

(3) ベンゾ(a)ピレン 底質試料

分析方法に関する解析例 (H18: ベンゾ(a)ピレン)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. 溶媒抽出—GC/MS	71	1160	623	37.4
2. その他	0	-	-	-

分析方法に関する解析例 (H19: ベンゾ(a)ピレン)

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. 溶媒抽出—GC/MS	64	322	76.7	23.8
2. その他	0	-	-	-

(3) ベンゾ(a)ピレン 底質試料

(H19: ベンゾ(a)ピレン)
試料量

試料量 (g)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. 0.5未満	6	372	57.8	15.5
2. 0.5 ~ 1.0	3	289	49.0	16.9
3. 1.0 ~ 2.5	26	337	70.7	21.0
4. 2.5 ~ 5.0	14	319	76.5	24.0
5. 5.0 ~ 10	12	303	70.6	23.3
6. 10以上	3	210	115	55.0

抽出溶媒

溶媒	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. アセトン	63	321	77.0	24.0
2. その他 水酸化カリウム / エタノール	1	372	-	-

クリーンアップ方法

クリーンアップの方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. シリカゲルカラム	47	314	79.1	25.2
2. フロリジルカラム	13	349	70.1	20.1
3. その他 GPC	2	366	-	-
4. アルカリ、酸で洗浄	1	336	-	-
5. 実施しない	1	237	-	-

(3) ベンゾ(a)ピレン 底質試料

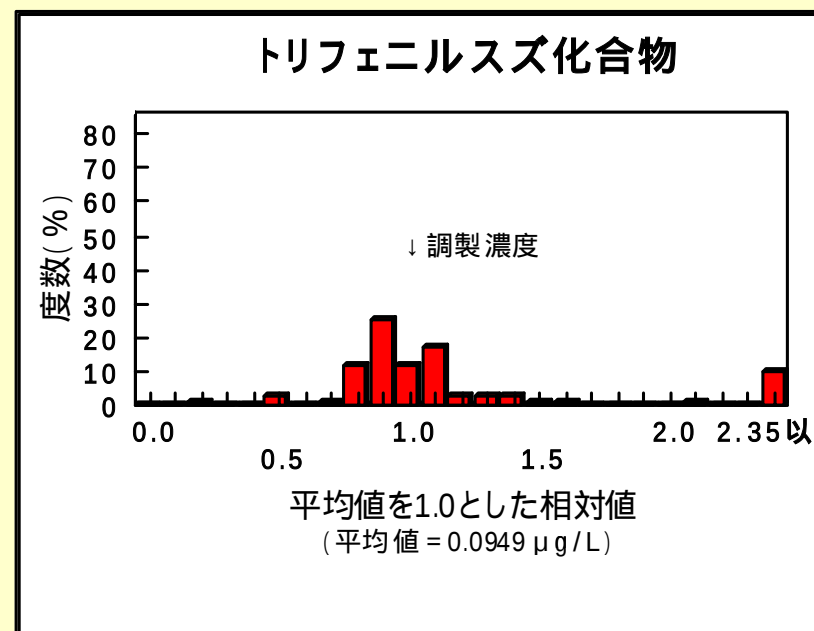
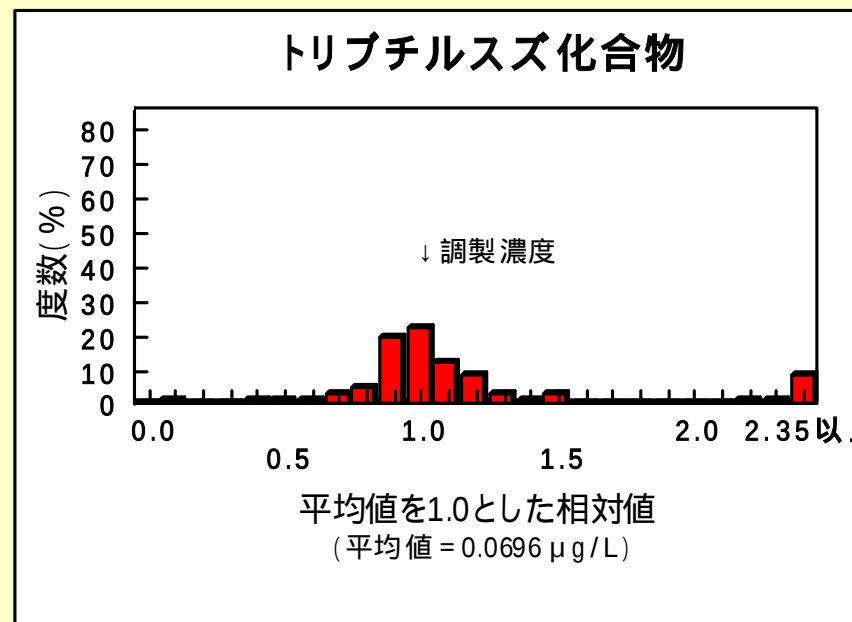
(H19: ベンゾ(a)ピレン)
サロゲート

サンプルスパイク内標準物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. 使用する	59	321	76.3	23.8
2. 使用しない	5	330	89.8	27.2

定量方法

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
溶媒抽出—GC/MS				
1. 絶対検量線	0	-	-	-
2. 標準添加	1	264	-	-
3. 内標準	63	323	76.9	23.9

(4) 有機スズ化合物



平成19年度 (水質試料)

(4) 有機スズ化合物 水質試料

分析方法に関する解析例 (H19: トリブチルスズ化合物)

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 - プロピル化 - GC/MS	27	0.0693	0.0125	18.0
2. 溶媒抽出 - プロピル化 - GC/FPD	2	0.0526	-	-
3. エチル化 - 溶媒抽出 - GC/MS	17	0.0715	0.0159	22.2
4. その他の誘導体化 - GC/MS	3	0.0720	0.0336	46.7

分析方法に関する解析例 (H19: トリフェニルスズ化合物)

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 - プロピル化 - GC/MS	29	0.101	0.0207	20.5
2. 溶媒抽出 - プロピル化 - GC/FPD	1	0.0484	-	-
3. エチル化 - 溶媒抽出 - GC/MS	18	0.0889	0.0159	17.8
4. その他の誘導体化 - GC/MS	2	0.0843	-	-

3 . 分析における留意点等 フタル酸エステル

参加機関での留意点等のまとめ

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)

1. 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
- クリーンアップ操作における空試験の低減に注意

2. 測定方法

- サロゲートを使用して測定

3. 分析における留意点等 ベンゾ(a)ピレン

参加機関での留意点等のまとめ

底質試料 (H18:ベンゾ(a)ピレン)
(H19:ベンゾ(a)ピレン)

1. 抽出

- 適切な試料量 ← サンプル量による回収率の違い

2. 前処理全般

- 対象物質の光分解を避ける → 遮光、褐色ガラス等の仕様、クリーンアップ後は早めにGC/MSにかける
- ブランク管理(操作ブランクと装置ブランク) → 使用器具は全て250℃で焼き出し、使用試薬は未開封のフレッシュなものを使用
- 揮散しやすい物質のため損失が起きないように配慮 → ロータリーエバポレーターの温度、窒素吹き付け濃縮の際の乾固に注意
- 高濃度試料のため、適切な分取量

3. クリーンアップ操作

- 分画テストの実施
- カラムクリーンアップ前に5%NaCl洗浄
- 硫黄処理
- 濃縮時の析出に対する適切な処理
- 液液抽出の際のエマルジョン生成を避ける

3 . 分析における留意点等 ベンゾ(a)ピレン

4. GC/MS測定

- シリンジスパイクには、なるべく保持時間が近い化合物を選択
- 検量範囲を超えたため、希釈を実施
- GC/MS分析時のカラムの劣化及びテ - リングの防止
- マトリックス効果への対応
 - 試料と標準液を交互に測定、ポリエチレングリコール (PEG) を添加

5. その他

- ベンゾ(a)ピレン以外の多環芳香族化合物も検出されたことから同定を間違わないように留意
- 前処理場所が、喫煙場所に近かったので値に影響していないか心配

3. 分析における留意点等 有機スズ化合物

参加機関での留意点等のまとめ

水質試料（H19:トリブチルスズ、トリフェニルスズ）

1. 前処理(抽出、誘導体化、クリーンアップ)

- 試料の吸着に注意 → 十分な洗いこみ、試料調製から抽出までの時間を短時間に
- 汚染の防止 → ガラス器具のHCl-MeOHによる洗浄
- 熱分解に配慮 → ロータリーエバポレータの湯浴温度に注意
- 誘導化効率を高める → 入念に攪拌、適切な誘導体化試薬の扱い
- 分析過程が多いので損失しないように注意 → 丁寧な操作

2. GC/MS測定

- サロゲートを使用して測定 塩化トリペンチルスズを用いる場合はTPTと若干性質が異なるので注意

4. 過去のQ & A

(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、器具、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、H16: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

実験台上にポリ袋等で簡易シェルター

但し、汚染源となる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 μ g/g-dry(=10000 μ 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(μ g/g)	S.D.(μ 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

(1)フタル酸エステル

[質問] サロゲート物質の使用の有無によって室間精度に影響していましたが、精度よりも平均値に影響すると思われますが、どうでしょうか。

(H15:底質:フタル酸ジエチルヘキシル)

[回答] 試料は比較的高濃度であり、サロゲートの使用量が多いためか、表のように室間精度に影響したとも考えられます。なお、サロゲートの使用の有無でなく、使用量(添加量)については、平均値に影響することが考えられます(表参照)。なお、過去の調査では、一部の項目でサロゲート物質の使用によって偏り(平均値の差)が改善された例もあり、低濃度試料の分析ではサロゲート物質の使用が有効であると考えられます。

外れ値等を棄却後の解析

(サロゲート物質使用の有無)

サロゲート物質	回答	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1. 使用する	62	10.4	3.22	31.1
2. 使用しない	22	10.5	6.28	60.0

注) 精度の違い: 1と2

(サロゲート物質の添加量)

サロゲート物質の添加量 (ng)	回答	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %
1000 より小	20	9.22	4.35	47.2
1000 以上 2000 以下	18	10.2	2.22	21.9
2000 より大	22	11.2	2.45	21.8

(2) ベンゾ(a)ピレン

[質問] 抽出後濃縮して沈殿物が生じたときに、アセトンを加えて溶かして抽出液とする。それをカラムでクリーンアップすると、アセトンを含んでいるため、最初のヘキサン溶出でベンゾ(a)ピレンが溶出してしまう。どのようにすればよろしいでしょうか。

(H18:底質:ベンゾ(a)ピレン)

[回答] 抽出液にアセトンが入っていれば、カラムクリーンアップでのヘキサン溶出でベンゾ(a)ピレンが溶出するでしょう。したがって、抽出液にアセトンを使用しない方法(アセトンが含まない方法)とすべきである。

濃縮時後にアセトンは使用しない。沈殿物が生成する場合には、その生成を減らすために、試料を減らして行う等の工夫が必要である。

(2) ベンゾ(a)ピレン

[質問] マトリックス効果が生じた際の一般的な対策を知りたい。
(H18:底質:ベンゾ(a)ピレン)

[回答] マトリックス効果は、試料溶液中の夾雑物質によって対象物質のピーク形状が良好(シャープ)になる現象であり、対策としてはクリーンアップを十分に行って夾雑物を除くことが挙げられます。また、標準液を測定する際にポリエチレングリコール溶液と一緒に注入して標準溶液でもマトリックス効果を起こさせ、試料濃度の過大評価を避けるという方法もあります。

(2) ベンゾ(a)ピレン

[質問] サンプルスパイク内標準物質 (ベンゾ(a)ピレン- d_{12}) の回収率が、ブランク試料で150%、サンプルで140%となった。回収率が低くなる原因はいくつか考えられるが、高くなる原因がうまく説明できない。

回収率が高くなる原因について、何かあれば教しえてほしい。

(H19:底質:ベンゾ(a)ピレン)

[回答] 原因の一つとしては、GC/MS分析でのマトリックス効果が挙げられます。これは、共存成分の影響で測定対象物質のピーク形状が良好(シャープ)になり、標準液と比べてピーク高さ・面積が大きくなる効果で、結果としてご質問の通りサンプルスパイクの回収率が高くなります。

(2) ベンゾ(a)ピレン

[質問] 今回の精度管理での推奨方法ではないが、ベンゾ(a)ピレンをアルカリ分解法で分析する際、ヘキサン抽出後硫酸処理をした。するとベンゾ(a)ピレンが分解されたのか全く回収されなかった。一方、平成11年10月環境庁水質保全局水質管理課「水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査」によると、硫酸処理を実施している。なぜ、うまくいかなかったのか、その理由が判ればご教授願いたい。

(H19:底質:ベンゾ(a)ピレン)

[回答] 硫酸処理によって多環芳香族化合物は分解するので、これらの化合物の前処理には硫酸処理は行うべきではありません。ご指摘の平成10年度の実態調査での底質中多環芳香族化合物の分析では、前処理として硫酸処理を行ったようですが、それ以降の年度では硫酸処理を省いたことから、やはり分解等分析上の問題があったと考えられます。