

平成24年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

底質試料
(有機塩素化合物の分析)

平成25年7月12日 東京
平成25年7月23日 福岡
平成25年7月29日 大阪

調査対象

- ・高等精度管理調査

測定回数 1 ~ 5 回

- ・分析対象項目

有機塩素化合物

19項目

- ・詳細項目 (3項目)

DDT類 (p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)

- ・参照項目 (16項目)

HCH類 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH(リンデン)、 δ -HCH)

ドリソ類 (アルドリソ、ディルドリソ、エンドリソ)

クロルデン類 (cis-クロルデン、trans-クロルデン、オキシクロルデン、
cis-ノナクロル、trans-ノナクロル)

HCB (ヘキサクロロベンゼン)

DDT類 (o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD)

試料

- ・共通試料3 : 底質試料2
- ・海域において底質を採取
 - 50 において乾燥後、夾雑物を除去
 - 100メッシュのふるいを通過した部分
 - 混合・均質化
 - 100mLのガラス製の瓶に約50g
- ・参加機関へは瓶を1個送付
- ・対象項目を高濃度に含む試料
有機物を（油分、硫黄分も）多く含む
（強熱減量として15.2%）

分析方法(推奨方法)

「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)

ただし、この方法に定めていない3項目
(o,p'-DDT、o,p'-DDE及びo,p'-DDD)についても、
この方法に準じて分析する。

分析方法	有機塩素化合物
溶媒抽出	
ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法 (GC/QMS)	○
ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法 (GC/HRMS)	○

(注) ○：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定する方法

分析方法(推奨方法)

(溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法) (抽出操作)

試料の適量

← サロゲート物質 (10 ~ 100 ng の一定量)

混合後放置 1時間

抽出 ← アセトン 50 mL

振とう 10分間

超音波 10分間

遠心分離 3000 rpm

10分間

抽出を3回繰り返す

上澄液 分液漏斗

← 塩化ナトリウム溶液 (5%) 500 mL

← ヘキサン 50 mL

抽出振とう 5分間

抽出を2回繰り返す

ヘキサン層

脱水 硫酸ナトリウム (無水)

濃縮 濃縮器

5 mL とする (前処理液)

分析方法(推奨方法)

(溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法)(クリーンアップ、測定操作)

(前処理液)

(選択)

フロシ^ルリルカラムクロマトグ^ラフイー

シリカゲ^ルカラムクロマトグ^ラフイー

濃縮濃縮器

← シリンジス^パイク内標準物質(100~1000ng)

1mLとする(測定用試料液)

GC/QMS

又は

GC/HRMS

全回答数

分析方法	回答数	割合%
1. 溶媒抽出-GC/QMS	18	66.7
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	29.6
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	3.7
合計	27	100.0

全体の回答数は、上表のとおり27である。
分析方法別の回答数としては、GC/QMSが多い。

分析対象項目ごとの回答数は、5～24である。
(分析対象項目により回答数は異なる)

回答数等(詳細項目)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
p,p'-DDT	19	3	2	5	26.3(10.5)
p,p'-DDE	24	0	1	1	4.2(4.2)
p,p'-DDD	19	0	0	0	0.0(0.0)

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

棄却限界値と平均値(詳細項目)

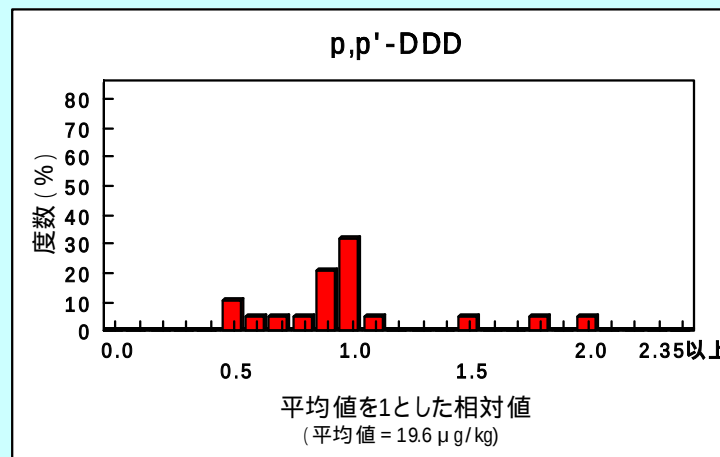
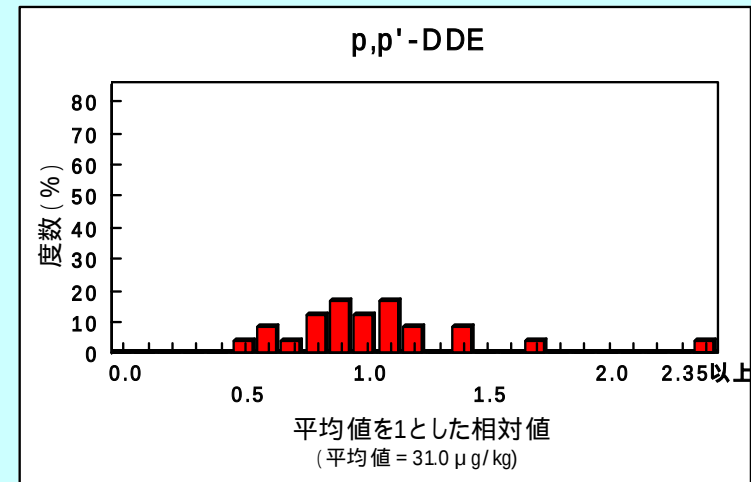
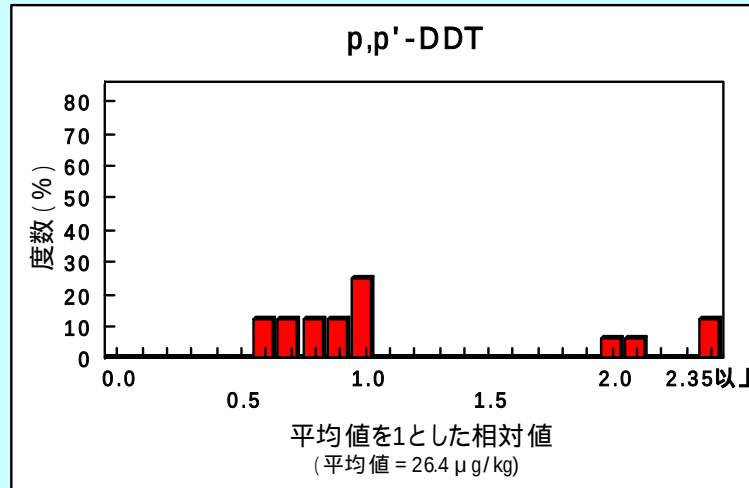
分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g/kg}$)	上限値 ($\mu\text{g/kg}$)	外れ値等棄却 後の平均値 ($\mu\text{g/kg}$)
p,p'-DDT	0	57.2	26.4
p,p'-DDE	7.28	54.7	31.0
p,p'-DDD	0	40.3	19.6

室間精度等(詳細項目)

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %			
p,p'-DDT	前	16	43.1	47.0	109	14.8	168	24.4
	後	14	26.4	12.3	46.5	14.8	54.5	22.7
p,p'-DDE	前	24	549	2540	462	16.6	12500	30.5
	後	23	31.0	8.53	27.5	16.6	51.5	29.9
p,p'-DDD	前	19	19.6	7.72	39.4	9.99	39.9	19.0
	後	19	19.6	7.72	39.4	9.99	39.9	19.0

(注)*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラム(詳細項目)



外れ値(Gurbbs)の数は、
p,p'-DDTが2、p,p'-DDEが1、
p,p'-DDDが0である。
全体の回答数は少なく、ばら
ついているためか、外れ値の
数は少ない。

分析方法別回答数(詳細項目)

(p,p'-DDT)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 溶媒抽出-GC/QMS	12	3	0	2	5
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	0	0	0	0
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	19	3	0	2	5

(p,p'-DDE)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	16	0	0	0	0
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	0	0	1	1
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	24	0	0	1	1

(p,p'-DDD)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	12	0	0	0	0
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	0	0	0	0
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	19	0	0	0	0

外れ値等の原因(詳細項目)

p,p'-DDT

外れ値等 5回答

・ND 3回答

共存物質の影響を受けて、検出されなかった等が考えられる
(いずれも、クリーンアップ不足の可能性が大きい)

・外れ値(大きい値) 2回答

共存物質の影響として、下記が原因と考えられる
(いずれも、クリーンアップ不足と考えられる)

ピークの同定が困難である

ピークの分離ができていない

p,p'-DDE

・外れ値(大きい値) 1回答

計算間違い

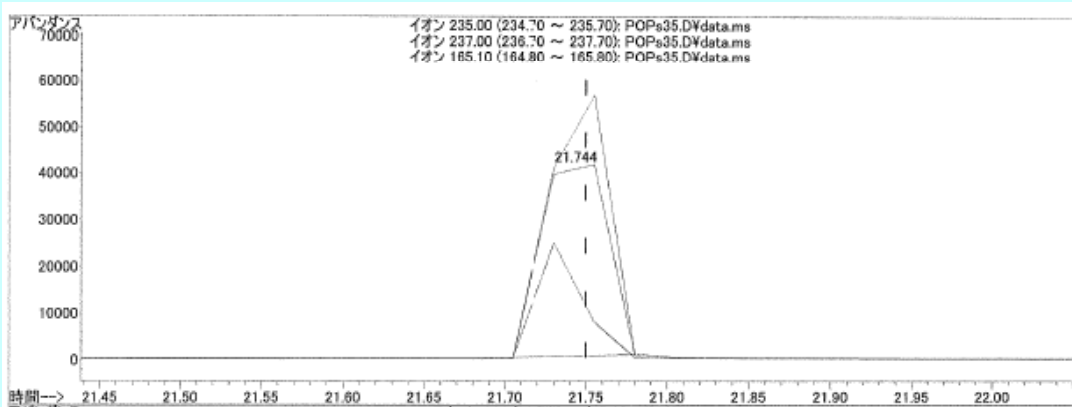
($\mu\text{g/kg}$ の単位に直していない、サロゲートの添加量を間違えて計算する)

p,p'-DDD

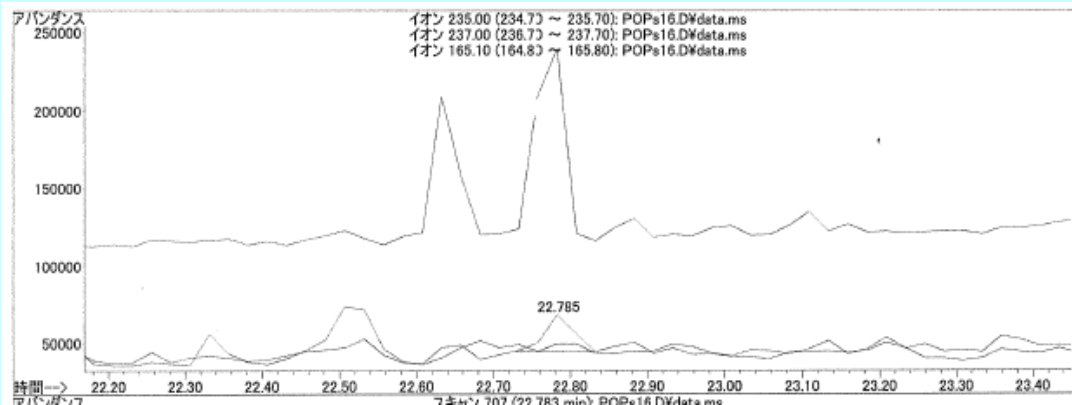
外れ値なし

クロマトグラム等の例 1 (QMS)

p,p'-DDT



標準液



精度管理試料

外れ値 G大

- 標準液と精度管理試料で保持時間が異なる
- 1ピーク当たりの測定点が少なく、ピーク形状が良好でない
- 試料でのベースラインが高い

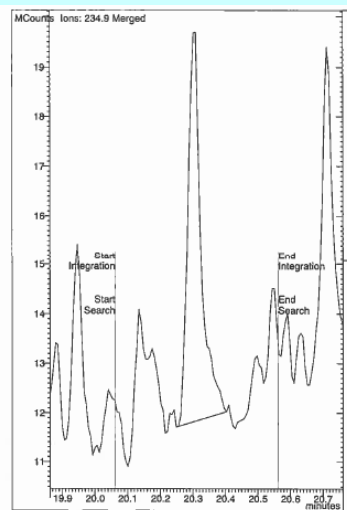
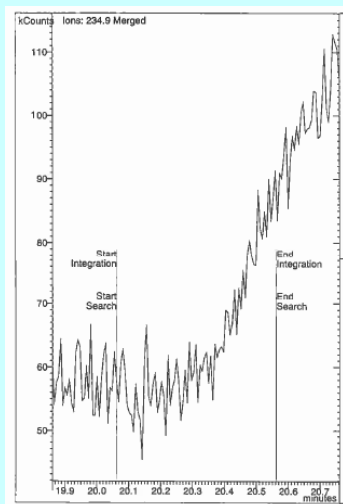
クリーンアップ方法

フロリジルカラムクロマトグラフィーのみ

カラム: HP-5 (MS) (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-10 /min-280 (5 min)
流量: 1.2 mL/min
注入量: 1 μL (スプリットレス)
注入口温度: 250

クロマトグラム等の例2 (QMS)

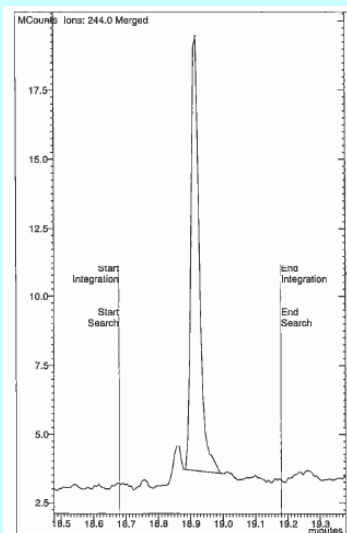
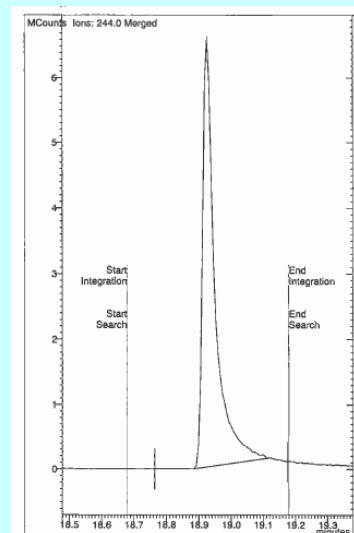
p,p'-DDT



外れ値 G大

- 妨害ピークとの分離ができていない

p-ターフェ
ニル-d₁₄
(シリンジ
スパイク)



クリーンアップ方法

シリカゲルカラムクロマトグラフィー
→還元銅処理のみ

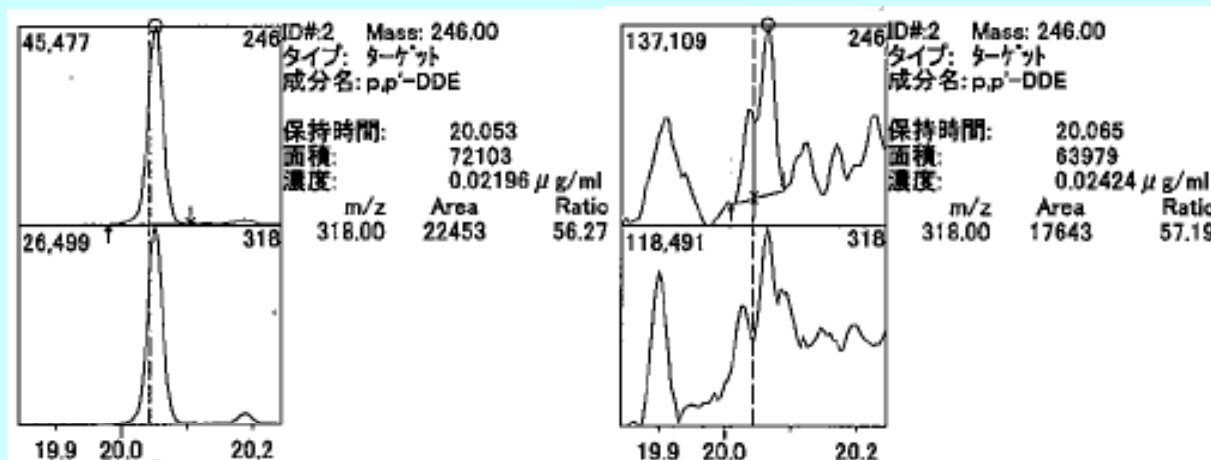
カラム: VF5MS (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 60 (1 min)-10 /min-280 (2 min)
流量: 1.2 mL/min
注入量: 1 μL (スプリットレス)
注入口温度: 260

操作ブランク試料

精度管理試料

クロマトグラム等の例3 (QMS)

p,p'-DDE



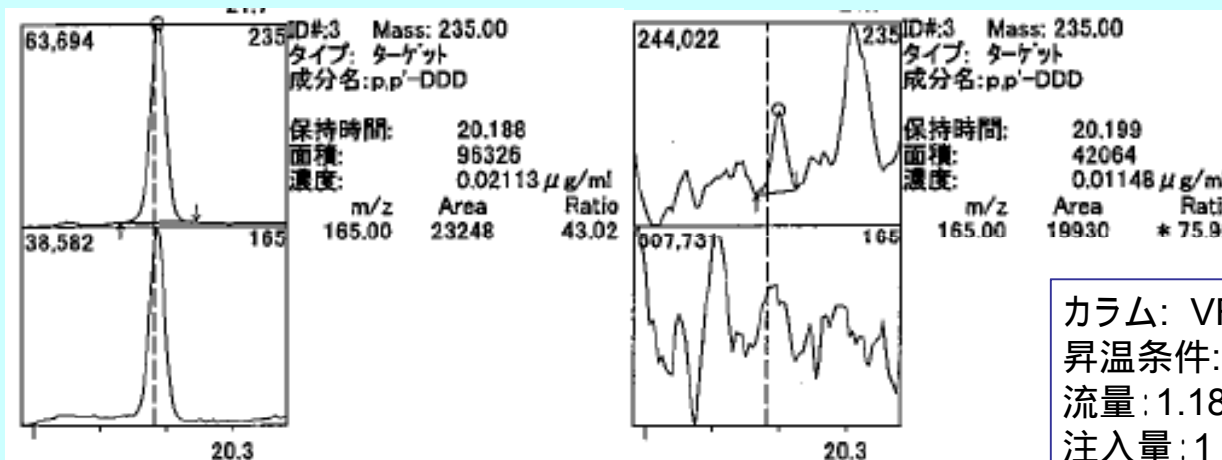
外れ値ではない
(p,p'-DDTはND)

- 妨害ピークとの分離ができていない

クリーンアップ方法

シリカゲル及びGC-NH₂カラムクロマトグラフィー→還元銅処理

p,p'-DDD



標準液

精度管理試料

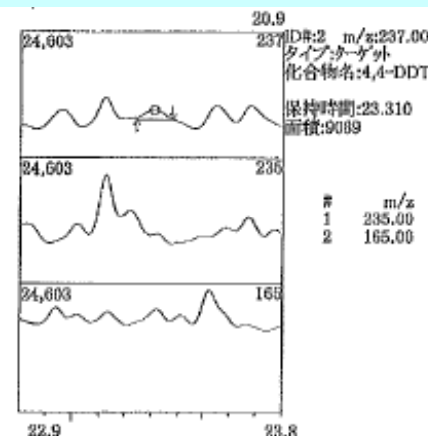
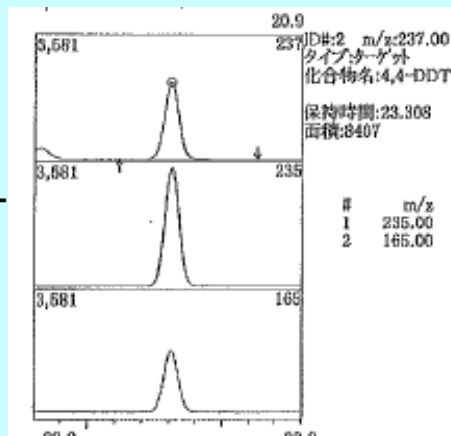
カラム: VF5MS (0.25mm $\times$ 30m, 0.25 μm)
 昇温条件: 50 (1 min)-10 /min-280 (5 min)
 流量: 1.18 mL/min
 注入量: 1 μL (スプリットレス)
 注入口温度: 250

クロマトグラム等の例4 (QMS)

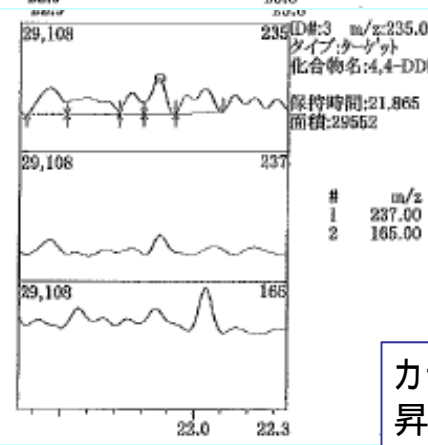
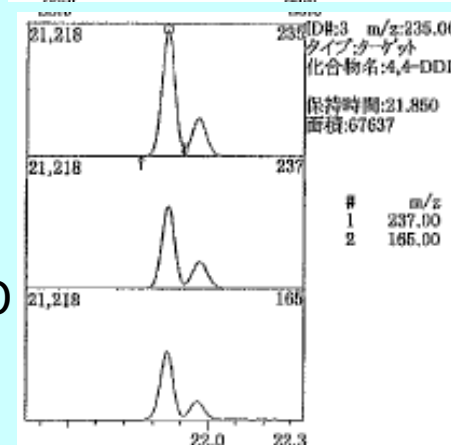
外れ値ではない

- 妨害ピークとの分離ができていない

p,p'-DDT



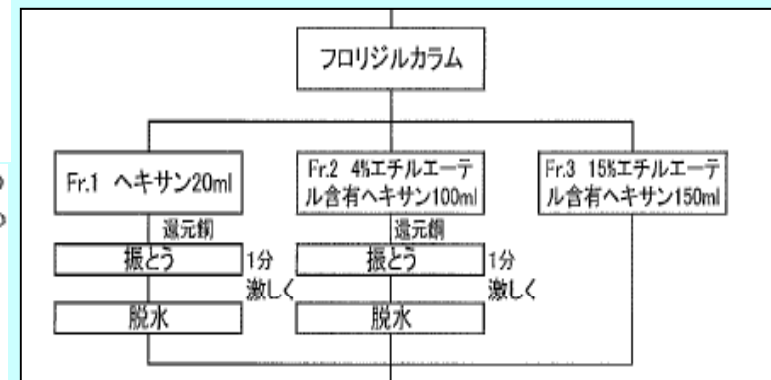
p,p'-DDD



標準液

精度管理試料

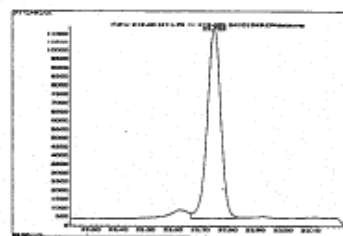
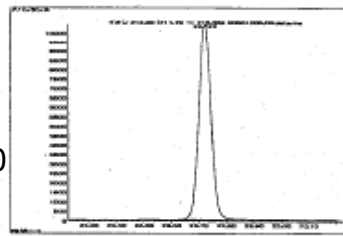
クリーンアップ方法



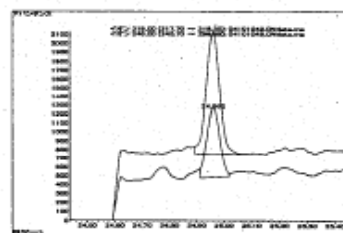
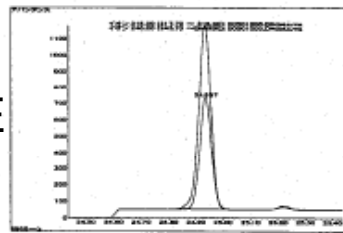
カラム: Rtx5(MS) (0.25mm × 30m, 0.25μm)
 昇温条件: 50 (1 min)-10 /min-220 (0 min) -
 1 /min-230 (0 min) -20 /min-300 (4 min)
 流量: 1.22 mL/min
 注入量: 1 μL (スプリットレス)
 注入口温度: 250

クロマトグラム等の例5 (良い例QMS)

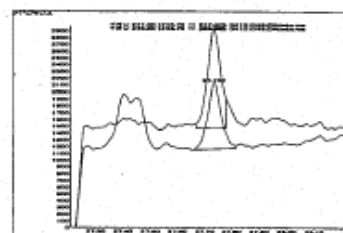
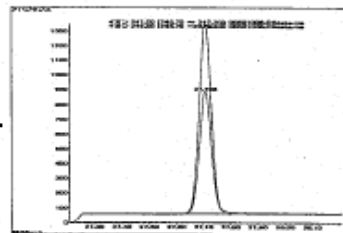
フルオラ
ンテン-d₁₀
(シリンジスパ
イク)



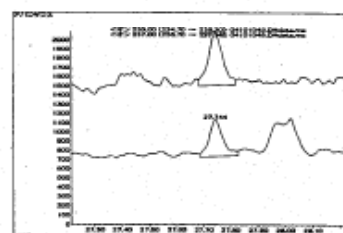
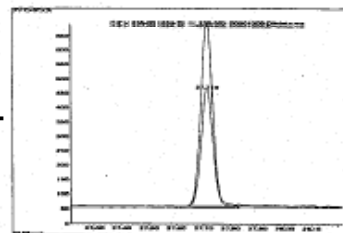
p,p'-DDE



¹³C₁₂-
p,p'-DDT
(サロゲート)



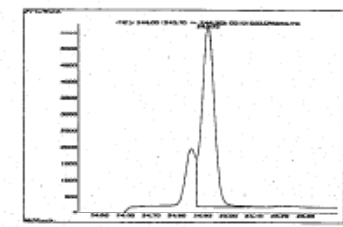
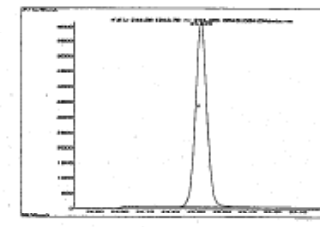
p,p'-DDT



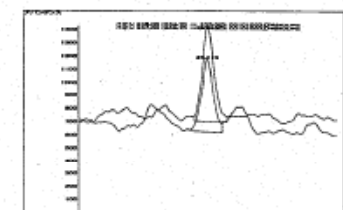
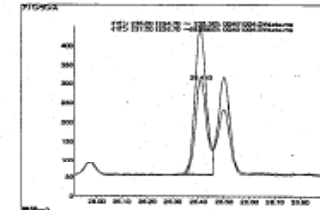
標準液

精度管理試料

p-ターフェ
ニル-d₁₄
(シリンジスパ
イク)



p,p'-DDD



標準液

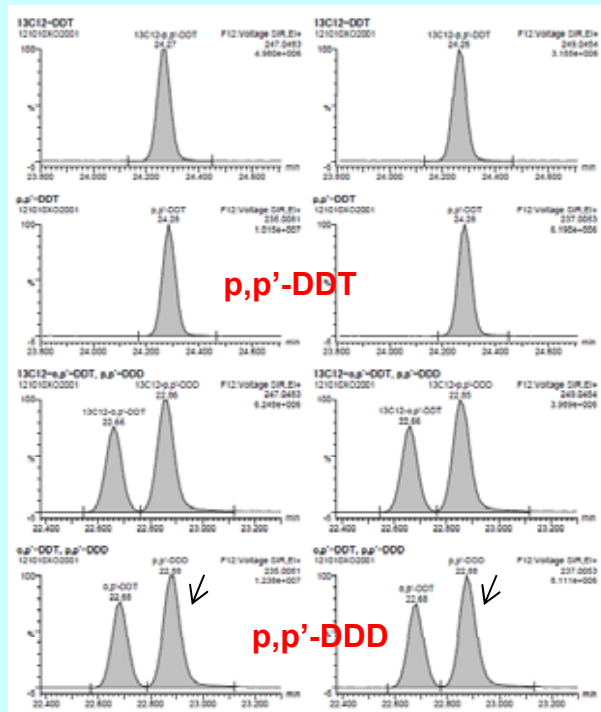
精度管理試料

クリーンアップ方法

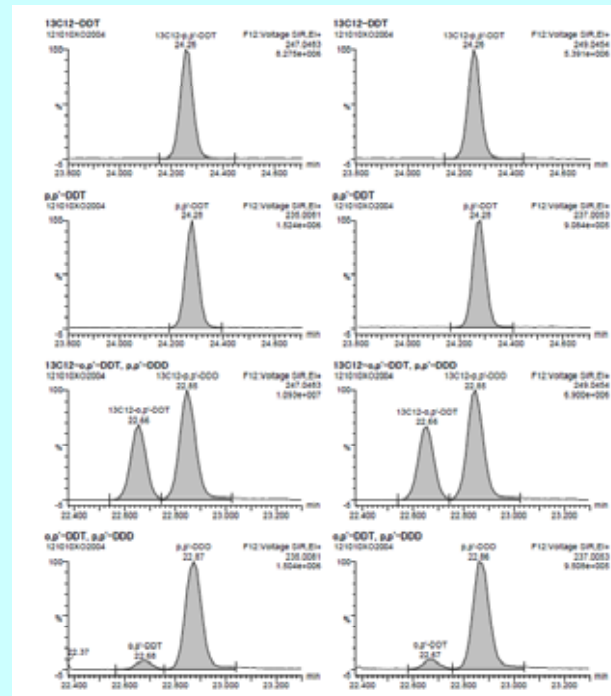
フロリジルオープンカラム→還元銅処理→固相
カートリッジ3連(活性炭 + フロリジル + NH₂)

カラム: HP-5 (MS) (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-10 /min-150 (0 min) -
5 /min-260 (0 min) -30 /min-300 (2 min)
流量: 1 mL/min
注入量: 1 μL (パルスドスプリットレス)
注入口温度: 250

クロマトグラム等の例6 (良い例HRMS)

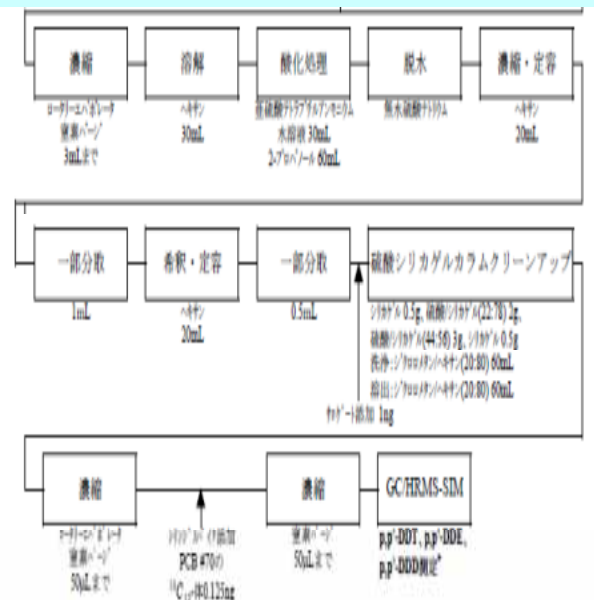


標準液



精度管理試料

クリーンアップ方法 (DDT類)



カラム: DB17-HT (0.32mm × 30m, 0.15μm)

昇温条件: 120 (1 min)-20 /min-160 (0 min)-3 /min-220 (0 min)-10 /min-300 (2 min)

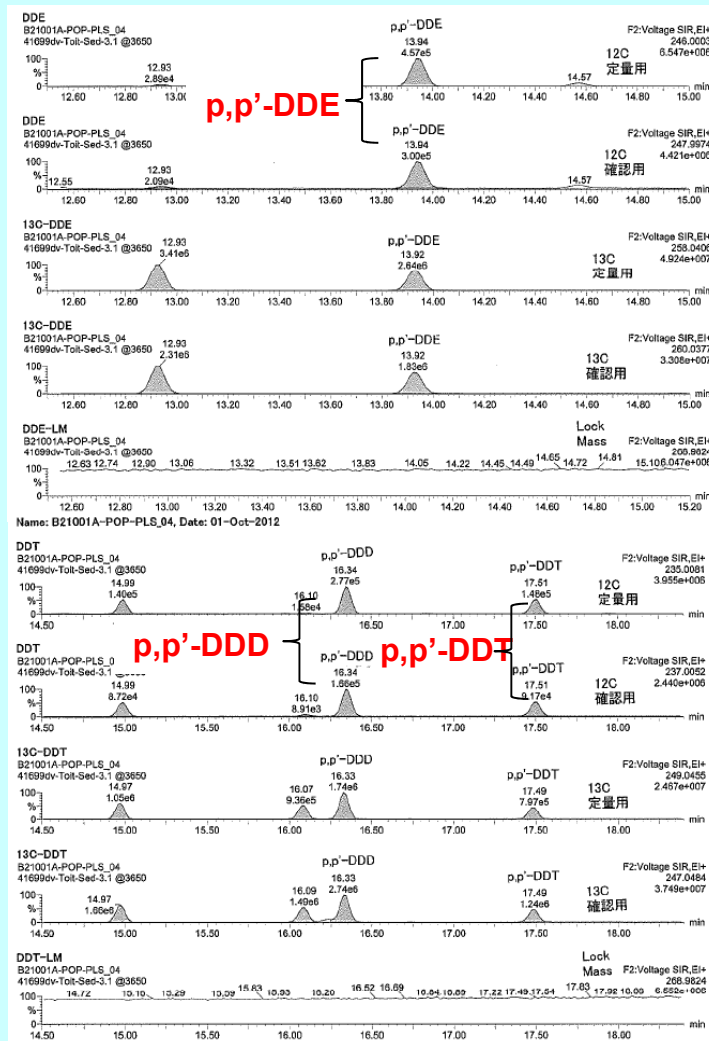
流量: 1 mL/min

注入量: 2 μL (コールドオンカラム)

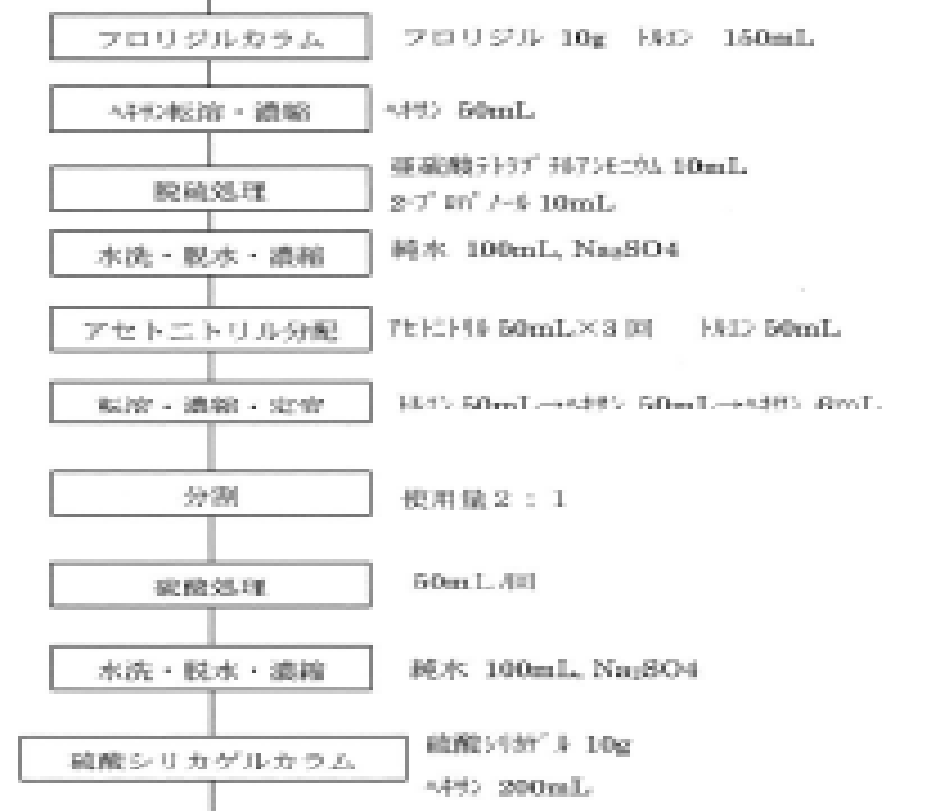
注入口温度: 120

クロマトグラム等の例7 (良い例HRMS)

クリーンアップ方法 (DDT類)



精度管理試料



カラム: RH12 (MS) (0.25mm × 30m)
 昇温条件: 130 (1 min)-15 /min-180 (0 min)-4 /min-
 250 (0 min)-15 /min-330 (0 min)
 流量: 25.4 psi
 注入量: 1.5μL (スプリットレス)
 注入口温度: 250

要因別の解析(詳細項目)

外れ値等を棄却後の解析
(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・ 分析方法
- ・ クリーンアップ方法
- ・ サロゲートの使用と種類

分析方法に関する解析(詳細項目)

(分析結果に影響のあった要因の例)

(p,p'-DDT)

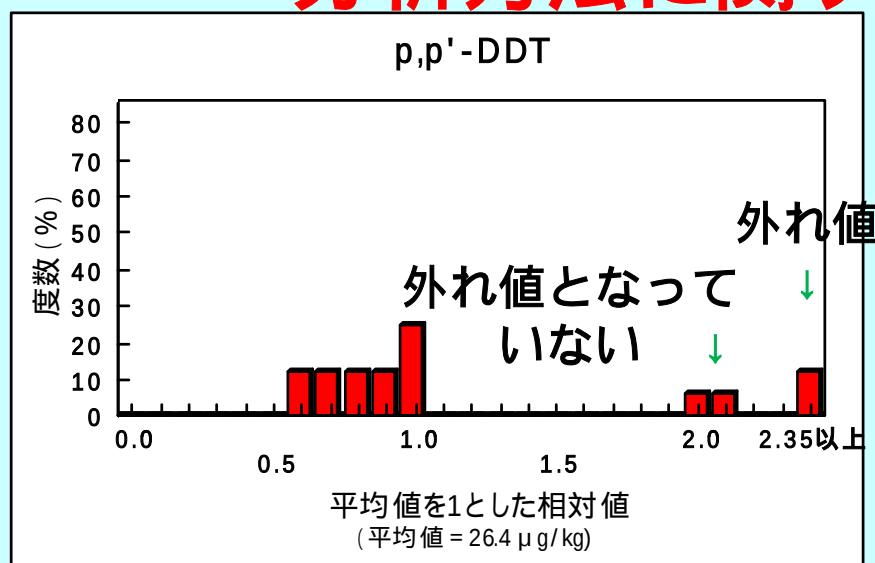
分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	7	30.9	16.2	52.4
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	23.1	3.25	14.1
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	14,8	-	-

(注) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)。

精度: 1と2

(p,p'-DDE、p,p'-DDDでは、GC/QMSとGC/HRMS間に有意差はみられていない)

分析方法に関する解析(詳細項目)



(分析結果に影響のあった要因の例)

回答数が少ないため、平均値の2倍程度の2回答は、外れ値となっていない
2回答を除くと、分析方法間に違いはみられない

回答数が少ない → 実態把握は難しい?

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/QMS	7	30.9	16.2	52.4
溶媒抽出-GC/QMS	5	21.7	4.80	22.1
(外れ値となっていない12回答を除く)				
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	6	23.1	3.25	14.1
3. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	14.8	-	-
全体	14	26.4	12.2	46.5
全体	12	21.8	4.32	19.8
(外れ値となっていない12回答を除く)				

クリーンアップ方法に関する解析(詳細項目)

(p,p'-DDT)

(分析結果に影響のあった要因の例)

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.フロリジルカラム	7	31.7	15.8	50.0
2.シリカゲルカラム	1	19.0	-	-
3.その他	6	21.5	3.70	17.2
4.実施しない	0	-	-	-

(注) 有意(危険率5%)、精度: 1と3

「その他」には
GC/HRMSの
方法が多い

(p,p'-DDE)

1.フロリジルカラム	11	31.5	10.2	32.5
2.シリカゲルカラム	2	22.1	-	-
3.その他	10	32.2	6.38	19.8
4.実施しない	0	-	-	-

(注) 有意(危険率5%)なし

(p,p'-DDD)

1.フロリジルカラム	9	22.3	10.2	45.7
2.シリカゲルカラム	2	18.0	-	-
3.その他	8	17.0	4.08	24.0
4.実施しない	0	-	-	-

(注) 有意(危険率5%)、精度: 1と3

(注) 「その他」とは、1及び2以外の処理及び複数の処理の組み合わせを示す。

サロゲートの使用に関する解析(詳細項目)

(分析結果に影響のあった要因の例)

(p,p'-DDT)

サロゲート物質	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	7	23.6	3.28	13.9
2.使用しない	7	29.3	17.2	58.9

(注) 有意(危険率5%)、精度: 1と2

(p,p'-DDE)

1.使用する	8	29.2	10.5	36.1
2.使用しない	15	32.0	7.48	23.4

(注) 有意(危険率5%) なし

(p,p'-DDD)

1.使用する	8	20.8	8.01	38.5
2.使用しない	11	18.7	7.74	41.3

(注) 有意(危険率5%) なし

サロゲート物質別の
解析結果は
次ページ参照

サロゲート物質(種類)に関する解析(詳細項目)

(p , p' - DDT)

(分析結果に影響のあった要因の例)

サロゲート物質	回答数	平均値 (μ g / kg)	室間精度	
			S . D . (μ g / kg)	CV %
1 . p , p' - DDT - 13C12	7	23 . 6	3 . 28	13 . 9
2 . p , p' - DDT - d8	0	-	-	-
3 . p , p' - DDE - 13C12	0	-	-	-
4 . p , p' - DDE - d8	0	-	-	-
5 . p , p' - DDD - 13C12	0	-	-	-

(p , p' - DDE)

1 . p , p' - DDT - 13C12	3	31 . 4	17 . 5	55 . 5
2 . p , p' - DDT - d8	0	-	-	-
3 . p , p' - DDE - 13C12	4	28 . 7	6 . 53	22 . 8
4 . p , p' - DDE - d8	1	24 . 4	-	-
5 . p , p' - DDD - 13C12	0	-	-	-

(注) 有意 (危険率 5%) なし

(p , p' - DDD)

1 . p , p' - DDT - 13C12	3	24 . 1	13 . 9	57 . 7
2 . p , p' - DDT - d8	0	-	-	-
3 . p , p' - DDE - 13C12	0	-	-	-
4 . p , p' - DDE - d8	1	16 . 8	-	-
5 . p , p' - DDD - 13C12	4	19 . 0	1 . 59	8 . 4

(注) 有意 (危険率 5%) 、 精度 : 1 と 5

回答数、室間精度等(参照項目)

項目	回答数	外れ値等による棄却数			平均値 (外れ値を除く) μg/kg	室間精度(CV) (外れ値を除く) %
		ND等	Grubbs	計		
α-HCH	7	2	2	4	0.611	14.6
β-HCH	7	2	2	4	0.897	22.7
γ-HCH(リンデン)	7	2	2	4	0.706	29.9
δ-HCH	7	2	2	4	0.130	20.1
アルドリ	6	5	0	5	-	-
デルトリ	7	2	1	3	2.82	15.0
エンドリ	6	5	0	5	-	-
cis-クロルデン	7	2	1	3	5.39	13.5
trans-クロルデン	7	1	1	2	6.37	10.5
オキクロルデン	5	3	0	3	-	-
cis-ナクロ	7	2	2	4	3.02	2.1
trans-ナクロ	7	2	1	3	4.61	13.5
ヘキサクロヘン(HCB)	9	1	1	2	12.2	43.9
o,p'-DDT	8	1	1	2	2.18	9.8
o,p'-DDE	8	1	2	3	1.91	21.3
o,p'-DDD	7	0	1	1	8.10	12.7

(注) アルドリ、エンドリ及びオキクロルデンについては、大部分の回答が「ND」であり、平均値及び室間精度は示していない。

回答数、室間精度等(参照項目)

回答数は分析対象項目により異なっている
(5~9回答)

いずれの項目とも、回答数は少ない

室間精度は分析対象項目により大きく異なる
(CV2.1~43.9%)



精度の実態把握は難しいと考えられる
(室間精度等は実態を反映していない可能性も考えられる)

外れ値等の原因(参照項目)

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因等
A	α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、ディルドリン、cis-カドレン、trans-カドレン、cis-ナクロル、trans-ナクロル、ヘキサカドベンゼン、o,p'-DDE	Grubbs (大きい値)	いずれの報告値も2~3桁の高値を示していること、詳細項目のp,p'-DDEにおいても同様の高値が報告されていることから、測定試料液調製時又は検量線作成時の希釈ミスが生じたか、計算時に単位間違いをしている可能性が高いと考えられた。
C	α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD	Grubbs (大きい値)	底質からの抽出・前処理等の操作、カラムや温度などの測定条件によって、同族体毎に同じ要因による類似の変動を示している可能性がある。
F	cis-ナクロル	Grubbs (小さい値)	外れ値とならなかった3回答の報告値と大きな差はみられない。3回答の報告値のばらつきが非常に小さく、少し離れていても外れ値となったと考えられた。

外れ値等の原因(参照項目)

機 関	棄却された物質	棄却 理由	推測される原因等
B	α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、 アルドリ	ND等	不検出であった項目の他機関の報告値は、この機 関の検出下限値よりも低く、検出力不足であると 考えられた。
C	アルドリ、ディアルドリ、エンドリン、cis-クロゲン、 trans-クロゲン、cis-ナクロ、trans-ナクロ、 ヘキサクロベン	ND等	底質からの抽出・前処理等の実験操作、カラムや 温度などの測定条件によって、同族体毎に同じ要 因による類似の変動を示している可能性がある。
D	エンドリン	ND等	エンドリンは測定した6回答のうち、5回答が検出 下限以下と報告しており、原因は不明である。
E	α-HCH、β-HCH、γ-HCH、δ-HCH、 アルドリ、ディアルドリ、エンドリン、cis-クロゲン、 オキシクロゲン、cis-ナクロ、trans-ナクロ	ND等	不検出であった項目の他機関の報告値は、この機 関の検出下限値よりも低く、検出力不足であると 考えられた。
F	アルドリ、エンドリン、オキシクロゲン	ND等	これらの項目は測定した回答のほとんどが検出下 限以下と報告しており、原因は不明である。
G	アルドリ、エンドリン、オキシクロゲン	ND等	これらの項目は測定した回答のほとんどが検出下 限以下と報告しており、原因は不明である。

外れ値等の原因

参考(検出下限値)

- ・回答数の多い詳細項目を例として示す
参照項目も同様な検出下限値と考えられる
- ・各機関での検出下限は異なる
(GC/QMSで10倍以上異なっている)
(GC/HRMSで1000倍以上異なっている)

検出下限値

分析方法	分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)	目標* ($\mu\text{g/kg}$)
1.GC/QMS	p,p'-DDT	12	4.5	0.6	10	5	5
	p,p'-DDE	11	4.7	0.6	10	5	5
	p,p'-DDD	11	4.7	0.6	10	5	5
2.GC/HRMS	p,p'-DDT	6	0.40	0.00026	1	0.45	
	p,p'-DDE	6	0.29	0.00034	0.7	0.26	
	p,p'-DDD	6	0.30	0.00025	0.6	0.35	
3.GC/MS/MS	p,p'-DDT	1	5	-	-	-	
	p,p'-DDE	1	5	-	-	-	
	p,p'-DDD	1	5	-	-	-	
1. ~ 3. 全体	p,p'-DDT	19	3.2	0.00026	10	2	
	p,p'-DDE	23	3.2	0.00034	10	2	
	p,p'-DDD	19	3.1	0.00025	10	2	

(注)* : 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

過去との比較

年 度	分析項目	試料 形態	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	設定値	目標検出 下限値(注2)	備考
19	p,p'-DDE	模擬	41	0.173 $\mu\text{g/L}$	17.5	0.18 $\mu\text{g/L}$	0.025 $\mu\text{g/L}$	—
	p,p'-DDD	水質	41	0.118 $\mu\text{g/L}$	17.7	0.12 $\mu\text{g/L}$	0.025 $\mu\text{g/L}$	
20	p,p'-DDE	模擬	51	0.0756 $\mu\text{g/L}$	12.0	0.084 $\mu\text{g/L}$	0.025 $\mu\text{g/L}$	共存物質と してフミン 酸を添加
	p,p'-DDD	水質	51	0.0625 $\mu\text{g/L}$	17.3	0.066 $\mu\text{g/L}$	0.025 $\mu\text{g/L}$	
24	p,p'-DDT	海底質	16	26.4 $\mu\text{g/kg}$	46.5	—	5 $\mu\text{g/kg}$	—
	p,p'-DDE		24	31.0 $\mu\text{g/kg}$	27.5		5 $\mu\text{g/kg}$	
	p,p'-DDD		19	19.6 $\mu\text{g/kg}$	39.4		5 $\mu\text{g/kg}$	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

：平均値及び室間精度（CV%）は外れ値を棄却後の値である。

過去との比較

年 度	分析項目	試料	回答数 (注1)	平均値	室間精度 (CV%)	目標検出 下限値(注2)	備考
15	フタル酸ジエチル	海底質	87	10.4 µg/g	40.2	0.025 µg/g	追跡調査(H16)では、クリーンアップ操作が必須
16	フェニル	海底質	85	6.43 µg/g	32.6	0.025 µg/g	
18	ベンゾ(a)	海底質	71	1660 µg/kg	37.4	5 µg/kg	
19	ピレン	海底質	65	322 µg/kg	23.8	5 µg/kg	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に記載されている目標検出下限値であり、GC/QMSを使用した方法による。

：平均値及び室間精度(CV%)は外れ値を棄却後の値である。

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

[抽出]

○ GC/QMS

なし

○ GC/HRMS

- ・POPs分析で通常行う分析手法と異なる抽出操作を行った点で、どういう結果が出るか、興味がある。
- ・抽出にはソックスレー抽出法を使用した。

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

[クリーンアップ]

○ GC/QMS

GC/QMSでは、下記の内容に関して多数あった。

詳細は、次ページ以降に示す。

- ・硫黄分の除去等
- ・フロリジルカラム又はシリカゲルカラムによる処理
- ・その他 の処理

○ GC/HRMS

GC/HRMSでは、下記の1件であった。

- ・マニュアルとおりの分析方法では妨害ピークが多く、定量が困難なためクリーンアップは「envicarb+フロリジル+GPC」とした。

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

[クリーンアップ]

○ GC/QMS

・硫黄分の除去等

- 硫黄分が含まれていたため、還元銅を入れて硫黄分を除去した。
- 硫黄分及び油分と考えられる夾雑物の影響が大きいため、参照項目のうちHCB以外の物質の定量が困難であった。
- 硫黄分の除去には還元銅が有効であったが、反応時間の見極めが難しかった。
- 硫黄、夾雑物の除去が難しい。
- カラム処理後の濃縮過程において、多量の析出物(硫黄?)があった。濃縮を中止し5 mLに定容して、GC/MS定性分析したところ多量の硫黄と鉍物油が検出された。定容5mLのうち1 mLを分取し、定量分析を行い、残りの4 mLを再度カラム処理して、1 mLに濃縮し、定量分析した。

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

[クリーンアップ]

○ GC/QMS

・フロリジルカラム又はシリカゲルカラムによる処理

- フロリジルでクリーンアップした検液に着色がみられ、また針状結晶が析出したことから、クリーンナップに問題があると感じた。
- フロリジルカラムからの溶出パターン確認が難しく、DDEとDDTの分離はかなり難しいと感じた。また、フロリジルカラムだけでは精製が不十分と考える。
- シリカゲル又はフロリジルカラムによる分画操作では、サロゲート付近の妨害ピークが除去できず定量が困難であったため、シリカゲルによるヘキサン分画後、フロリジルに通すことで妨害成分を除去した。
- シリカゲルカラムによる精製において、アセトンの濃度勾配だけで落とすと夾雑も大きく引っ張ってくる印象を受けた。

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

[クリーンアップ]

○ GC/QMS

・その他の処理

- 精製は、フロリジルオープンカラム精製後に還元銅処理を行い、さらに固相カートリッジ3連(活性炭 + フロリジル + NH₂)で精製したため、1試料につきフラクションが6つに分かれた。詳細項目のうちp,p'-DDDは、p,p'-DDT、¹³C₁₂-p,p'-DDT及びp,p'-DDEとは別フラクションに溶出するため回収率はみていない。
- 夾雑物が多く、マニュアルの方法によるクリーンアップでは不十分であったため、異なる方法で前処理を行った。
- クリーンアップに留意した。

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

[GC/MS測定]

○ GC/QMS

- ・内標準物質としては、フェナントレン-d₁₀だけでなく、フルオランテン-d₁₀も検討したが、夾雑物のピークと重なったため使用しなかった。
- ・DDTの測定を実施しなかったこともあり、¹³C₁₂-DDTは使用しなかった。
- ・バックグラウンドに妨害物質とみられるピークが多数みられ、定量が困難だった。
- ・DDTは夾雑物の影響が大きく、SN比が低いため報告しないこととした。

○ GC/HRMS

- ・p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDDについては、試料中の濃度が検量線の範囲を超えたため、抽出時に添加したサロゲートの回収率が80%以上であることを確認した上で、抽出液を希釈して一部分取し、サロゲートを再度添加して測定を行った。

今後の課題等

● 問題点等

- 回答数は全体で27、分析対象項目により異なっている
いずれの項目も、回答数は少ない(5～24回答)
- 回答数が少ないため、平均値から離れた値でも外れ値とならないことがあり、離れた値を除くと室間精度は大きく異なった結果になることがある
また、室間精度は分析項目により大きく異なる(CVとして2.1～46.5%)
今回の結果は、精度の実態を適切に把握していない可能性がある
- 共存物質の影響を受けて、「検出されない」、「ピークの同定が困難である」、「ピークの分離ができていない」等の外れ値の例がみられ、いずれもクリーンアップ不足の可能性が大きい
また、外れ値でなくても、共存物質の影響を受けた結果が含まれている可能性がある
(参加機関のコメントの大部分は、クリーンアップ操作に関することである)
- クリーンアップ方法が難しく、結果を回答しなかった機関があったと考えられる
- 標準液、サロゲート等の購入期間が不足し、結果を回答しなかった機関があったと考えられる

今後の課題等

● 追跡調査等

適切な分析操作で多くの回答数となる調査が望まれ、H25に再度調査(追跡調査)を行う。追跡調査として対応する主な点は、以下のとおりである。

○ クリーンアップ方法の操作

- ・クリーンアップ操作例及び留意する点等を平成24年度の調査結果に示す
- ・事前(平成24年度調査結果説明会等)に追跡調査の実施及びクリーンアップ操作例等について説明し、クリーンアップ操作の検討を可能とする
- ・参加機関での分析期間を長くし、クリーンアップ操作の検討や適切なクリーンアップ操作等を可能とする

○ 適切なサロゲート等の使用

- ・事前(平成24年度調査結果説明会等)に追跡調査の実施について説明し、標準液、サロゲート等の購入を可能とする

○ その他

- ・抽出操作としては、これまでのアセトン抽出とともに、ソックスレー抽出を加える(「モニタリング調査マニュアル」を推奨方法に追加する)。

等

今後の課題等

● 追跡調査等

○ クリーンアップ方法の操作例と留意点 1 (詳細項目: DDT類)

1. 分子状硫黄の除去操作

今回の試料では必須の操作

< 留意点 >

- ・ 濃縮過程で結晶が析出するなど操作上取り扱いにくい場合はフロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーの分画操作に先立って実施
- ・ 還元銅による処理で使用する銅粒子は、使用直前に活性化させたものを使用
- ・ 活性化した銅粒子は、少量ずつ試験液に添加 新しく加えた銅粒子の表面が黒くなくなるまで添加
- ・ 亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液による処理も可能

改訂底質調査方法はこちらを採用

2. 油分の除去操作

操作方法としてDMSO/ヘキサン分配、アセトニトリル/ヘキサン分配、GPC等がある また、フロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーの分画操作でもある程度の除去が可能

< 留意点 >

- ・ DMSO/ヘキサン分配及びアセトニトリル/ヘキサン分配: 1)あらかじめ適切な溶媒比率を決定しておく、2)ヘキサンで飽和したDMSO、アセトニトリルを使用
- ・ GPC: 1)分画条件をあらかじめ決定しておく、2)クロスコンタミネーションに気を付ける

今後の課題等

● 追跡調査等

○ クリーンアップ方法の操作例と留意点 2 (詳細項目: DDT類)

3. フロリジルあるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分画

< 留意点 >

- 分画条件をあらかじめ決定しておく ロットが変更になった場合はその都度実施
- 充填剤の活性化状態が分画試験時と同一になるように留意しながら、カラムに充填
- 測定対象物質(サロゲート物質を含む)が溶出してくる範囲内で分画し、できるだけ余分な溶出液を入れない
- フロリジルカラムクロマトグラフィーで油分とp,p'-DDEを分ける場合は、活性化した充填剤を10g程度使用したオープンカラムが有効(ヘキサン溶出において油分はp,p'-DDEよりも先に溶出する)
- 先に硫酸処理及び硫酸シリカゲルカラムで精製を行っておくと、分画しやすい

4. 硫酸処理及び硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製

DDT類は酸性下で安定なため、大部分の夾雑物を取り除くのに有効 ただし、ドリン類(特にディルドリン、エルドリン)との同時分析には使用不可

< 留意点 >

- 硫酸処理は硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返す
- 硫酸シリカゲルクロマトグラフィーでは、1)あらかじめ溶出条件を確認しておく、2)硫酸シリカゲル層の下端まで着色した場合は再度操作を行う

今後の課題等

● 追跡調査等

○ クリーンアップ方法の操作例と留意点 3 (詳細項目: DDT類)

5. その他の精製方法

- ✓ グラファイトカーボンカートリッジカラム(例えば、ENVI-Carb)による精製
着色成分や他のクリーンアップ操作で除去できなかったDDT及びDDDのクロマトグラム上での夾雑物の除去
- ✓ 活性炭カラム(推奨方法及び底質調査方法(平成24年8月改訂))
- ✓ 固相カートリッジ3連(活性炭 + フロリジル + NH₂)(農薬等の環境残留実態調査分析法(平成11年10月))
- ✓ シリカゲルカラムクロマトグラフィーとフロリジルカラムクロマトグラフィーの組合せ(「化学物質と環境」(環境省環境保健部環境安全課)モニタリング調査マニュアル)

6. その他

最近の「化学物質と環境」調査結果報告書詳細版 モニタリング調査対象物質の分析法概要が参考になる