

平成25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26年7月10日 東京
平成26年7月22日 福岡
平成26年7月30日 大阪

目 次

- I . 概要
- II . 詳細項目の結果
- III . 参照項目の結果
- IV . クロマトグラム等の例
- V . 過去の結果との比較
- VI . 分析実施上の留意点等

I . 概要

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)

ドリン類 (アルドリン、ディルドリン、エンドリン)

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

- ・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
有機物を多く含む

追跡調査(概要)

(平成24年度調査の結果)

- ・回答数が少なく、精度の実態が明らかとはいえなかった
(項目により室間精度は大きく異なっており、全体的に室間精度は良くなかった)
- ・その理由としては、
「夾雑物(硫黄、鉱油等)を多く含み、クリーンアップ操作がうまくいかなかった」
「サロゲート等の標準品が購入できなかった」
等があげられた

(平成25年度調査における対処)

- ・夾雑物への対応の例(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(本編)に示す
- ・平成24年度調査結果説明会(平成25年7月実施)等において、この追跡調査を説明し、クリーンアップ操作の検討やサロゲート等の標準品の早期の準備を可能とする
- ・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
- ・推奨方法として、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に、他の方法を追加し、クリーンアップ操作の方法例等を増やす。
- ・クリーンアップが不十分であり妨害等がある場合には、これらのマニュアル等を参照して、クリーンアップ操作の組み合わせやクリーンアップ操作の追加等を行う

追跡調査(概要)

H24とH25の比較

年度	H24	H25
概要	回答数が少なく、精度の実態が明らかとはいえなかった(項目により室間精度は大きく異なっており、全体的に室間精度は良くなかった)。	回答数の増加に対処した調査を行う。
試料	海域底質 (水分:2.6%、強熱減量:15.2%)	海域底質(H24と類似した底質を採取し、同様に調製する) (水分:2.5%、強熱減量:11.9%)
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	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル モニタリング調査マニュアル 底質調査方法

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)
- ・「モニタリング調査マニュアル」(環境省環境保健部環境安全課)
- ・「底質調査方法」(平成24年8月水・大気環境局)

分析方法	抽出操作 (適宜、選択)	クリーニング ^o 操作 適宜、組み合わせ等を行う	測定方法 (適宜、選択)
外因性内分泌攪 乱化学物質調査 暫定マニュアル	アセトン(振とう/超音波)	フロリジ ^o ルラムによる処理	GC/QMS
		シリカゲ ^o ルラムによる処理	GC/HRMS
	還元銅による処理	同上	同上
底質調査方法	同上	同上	同上
モニタリング調 査マニュアル	アセトン/トルエン(ソックスレー)	亜硫酸ナトリウム ^o 亜硫酸ナトリウムによる処理	GC/HRMS
	アセトン/トルエン(ASE)	活性炭ラムによる処理	GC/NCI-MS
		活性炭ラムによる処理	
		亜硫酸ナトリウム ^o 亜硫酸ナトリウムによる処理	
		GPC	
		その他	

全回答数

測定方法別

分析方法	回答数	割合%
1. 溶媒抽出-GC/QMS	14	58.3
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	9	37.5
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	4.2
合計	24	100.0

全体の回答数は、上表のとおり24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、4～20である。
(分析対象項目により回答数は異なる)

Ⅱ．詳細項目の結果

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	18	0	3	3	16.7(16.7)
p, p' -DDE	20	0	2	2	10.0(10.0)
p, p' -DDD	20	0	2	2	10.0(10.0)

(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）

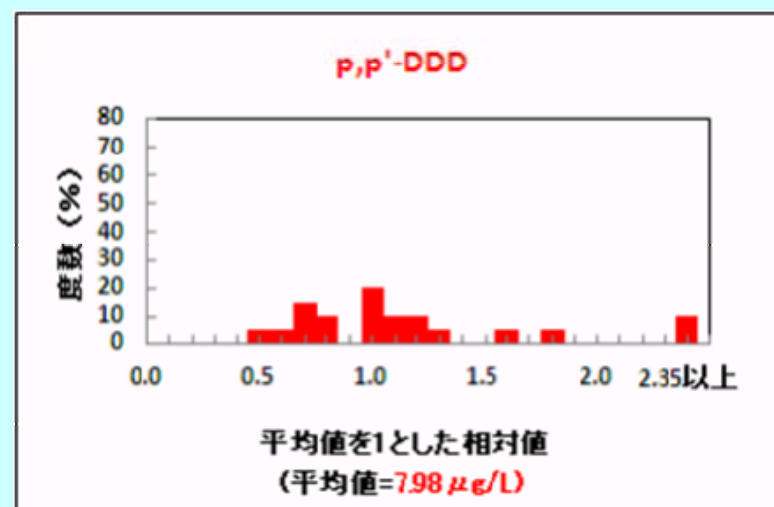
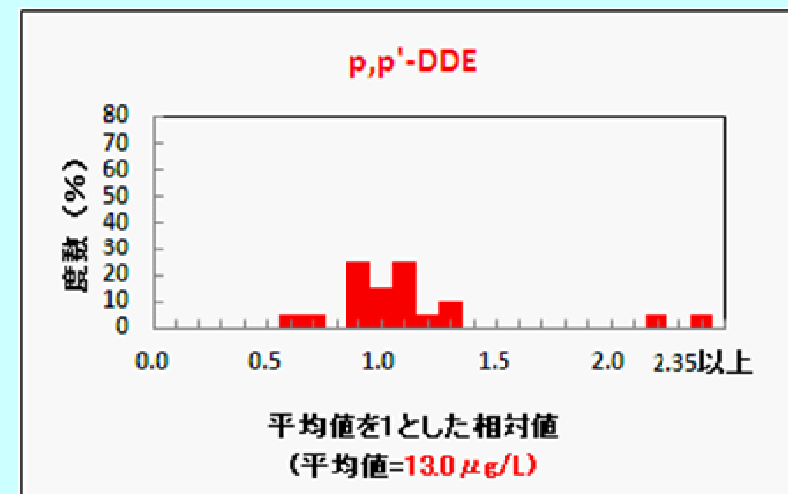
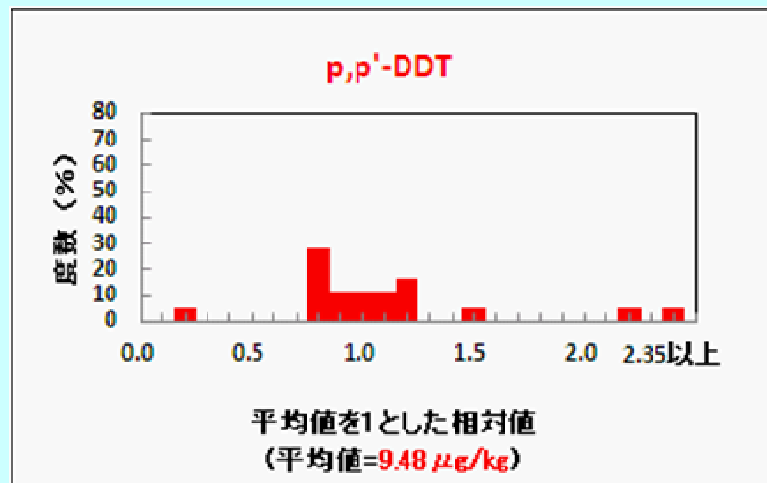
分析項目	Grubbsの検定		（参考）
	下限値 (μ g/kg)	上限値 (μ g/kg)	外れ値等棄却 後の平均値 (μ g/kg)
p, p' -DDT	4. 47	14. 5	9. 48
p, p' -DDE	6. 96	19. 1	13. 0
p, p' -DDD	0. 924	15. 0	7. 98

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	18	11.4	8.05	70.7	1.99	40.0	9.12
	後	15	9.48	1.97	20.7	7.20	13.9	9.04
p, p' -DDE	前	20	16.2	11.0	67.9	8.08	59.2	13.6
	後	18	13.0	2.29	17.6	8.08	16.9	13.3
p, p' -DDD	前	20	11.1	11.5	103	3.63	56.6	8.08
	後	18	7.98	2.66	33.4	3.63	14.2	7.90

(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)



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	9	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	18	0	1	2	3

(p, p' -DDE)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	11	0	0	1	1
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	20	0	0	2	2

(p, p' -DDD)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	11	0	0	1	1
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	8	0	0	1	1
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	0	0	0	0
合計	20	0	0	2	2

外れ値等の原因(詳細項目)

分析方法	分析項目	外れ値等		
		項目と内容	アンケート結果	添付資料等から推定
GC/QMS	p. p' -DDT	p. p' -DDT	硫黄分と油(?)の除去が十分でなかった。	クロマトグラムはGC/QMSによる測定としては良好であり、原因は 不明 である。
	p. p' -DDE	Grubbs		
	p. p' -DDD	(大きい値)		
GC/QMS	p. p' -DDE	2項目とも	誤った濃度の標準原液 を希釈して使用した。	回答のとおりであると推測される。
	p. p' -DDD	Grubbs (大きい値)		
GC/QMS	p. p' -DDT	p. p' -DDT	市販フロリジルカラム(2g)による 精製が不十分 である可能性がある。	回答のとおりと推測される。
	p. p' -DDE	Grubbs		
	p. p' -DDD	(小さい値)		

外れ値等の原因(詳細項目)

分析 方法	分析 項目	外 れ 値 等		
		項 目 と 内 容	ア ン ケ ー ト 結 果	添 付 資 料 等 か ら 推 定
GC/HRMS	p.p'-DDT p.p'-DDE p.p'-DDD	p.p'-DDT Grubbs (大きい値)	過去に調製したサロゲートが濃縮されていたと思われる。新しく調製したサロゲートを使用して分析した結果は平均値の0.85倍であった。	サロゲート標準液が濃縮した場合は、測定値は低くなると考えられる。新しく調製したサロゲートを用いて測定した場合は棄却後平均値の程度であり、最初に使用したサロゲート標準液の調製ミスが原因であると推測される。
GC/HRMS	p.p'-DDT p.p'-DDE p.p'-DDD	p.p'-DDD Grubbs (大きい値)	分析中における共存物質の影響によるp,p'-DDTの分解及びp,p'-DDDの生成。	回答どおりの可能性がある。報告値は棄却後平均値の約3.3倍である。クリーンアップはシリカゲルクロマトグラフィーのみであり、精製不足のためp,p'-DDTが分解し、p,p'-DDDが生成した可能性が高い。ただし、p,p'-DDTとp,p'-DDDの合計値は棄却後平均値の合計値の約1.7倍のため他にも原因があり得る。
GC/HRMS	p.p'-DDT p.p'-DDE p.p'-DDD	p.p'-DDE Grubbs (大きい値)	13C-o,p'-DDTにて定量を行ったため、モニタリング質量数の異なるp,p'-DDEが大きく外れた。	報告値は棄却後平均値の約2倍であり、回答が原因の1つであると考えられる。他の原因として、クリーンアップ法として水酸化カリウムシリカゲル層を含む多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いており、DDTがアルカリ条件下で分解し、DDEを生成している可能性もある。なお、p,p'-DDTの報告値は棄却後平均値の約0.77倍であった。

要因別の解析例(詳細項目)1

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

(p, p'-DDT)

分析方法	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			S. D. (μ g/kg)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/QMS	7	10.9	1.61	14.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.81	0.522	6.7
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	11.4	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値: 1と2

精度: 1と2

(p, p'-DDE)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	12.4	2.46	19.8
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	13.3	1.59	11.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	16.9	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)。

(p, p'-DDD)

1. 溶媒抽出-GC/QMS	10	8.42	3.10	36.9
2. 溶媒抽出-GC/HRMS	7	7.40	2.22	29.9
3. 溶媒抽出-GC/NCI-MS	0	-	-	-
4. その他 溶媒抽出-GC/MS/MS	1	7.66	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない(危険率5%)。

GC/QMSの室間精度は、GC/HRMSよりもよくない

(p, p'-DDTは、GC/QMSとGC/HRMS間に有意差はみられている)

(p, p'-DDE、p, p'-DDDはみられていない)

要因別の解析例(詳細項目)2

外れ値等を棄却後の解析 (参考)

- ・ 分析方法 (溶媒抽出の方法) ……*p, p'* -DDTの例 (他の項目も同様)

(p, p' -DDT)

溶媒	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. アセトンで抽出(固液抽出)後、ヘキサンで液・液抽出	12	9.83	2.04	20.8
2. アセトン、トルエンによるソックスレー抽出	2	7.92	—	—
3. 高速溶媒抽出 (2のソックスレー抽出に代えて)	0	—	—	—
4. その他 10%アセトン含有トルエンによるソックスレー抽出	1	8.41	—	—

(注) 1は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」及び「底質調査方法」の方法である。

2及び3は「モニタリング調査マニュアル」の方法である。

(多くは、1.アセトンによる振とう及び超音波抽出である)

要因別の解析例(詳細項目)3

外れ値等を棄却後の解析 (参考)

- ・ 分析方法 (クリーンアップの方法) …… p, p' -DDTの例 (他の項目も同様)
(p, p' -DDT)

ク リ ー ン ア ッ プ の 方 法		回 答 数	平 均 値 (μ g / k g)	室 間 精 度	
				S . D . (μ g / k g)	C V %
A . フロリシ [®] ルカラムによる処理	1 . 行 う	11	9 . 27	1 . 49	16 . 0
	2 . 行 わ な い	4	10 . 1	3 . 18	31 . 6
B . シリカゲ [®] ルカラムによる処理	1 . 行 う	3	10 . 2	2 . 19	21 . 5
	2 . 行 わ な い	12	9 . 32	1 . 98	21 . 2
C . 活 性 炭 カラムによる処理	1 . 行 う	1	10 . 8	-	-
	2 . 行 わ な い	14	9 . 39	2 . 01	21 . 4
D . 硫 酸 処 理	1 . 行 う	4	10 . 6	2 . 43	22 . 9
	2 . 行 わ な い	11	9 . 08	1 . 72	19 . 0
E . 硫 酸 シリカゲ [®] ルカラムによる処理	1 . 行 う	3	9 . 67	1 . 55	16 . 0
	2 . 行 わ な い	12	9 . 44	2 . 12	22 . 4
F . 多 層 シリカゲ [®] ルカラムによる処理	1 . 行 う	2	9 . 35	-	-
	2 . 行 わ な い	13	9 . 50	1 . 95	20 . 4
G . ク [®] ラファイトカーボ [®] ンカートリッシ [®] による処理	1 . 行 う	3	8 . 46	0 . 645	7 . 6
	2 . 行 わ な い	12	9 . 74	2 . 12	21 . 8
H . DMSO / ヘキサン分 配	1 . 行 う	2	8 . 20	-	-
	2 . 行 わ な い	13	9 . 68	2 . 04	21 . 1
I . アセトニトリル / ヘキサン分 配	1 . 行 う	0	-	-	-
	2 . 行 わ な い	15	9 . 48	1 . 97	20 . 7
J . GPC	1 . 行 う	2	8 . 09	-	-
	2 . 行 わ な い	13	9 . 70	2 . 03	20 . 9
K . 還 元 銅 による処理	1 . 行 う	9	10 . 1	2 . 21	22 . 0
	2 . 行 わ な い	6	8 . 61	1 . 23	14 . 3
L . 亜 硫 酸 テトラフ [®] チルアンモニウムによる処理	1 . 行 う	2	8 . 49	-	-
	2 . 行 わ な い	13	9 . 64	2 . 08	21 . 6
M . そ の 他 の 処 理	1 . Supelclean Sulfoxide	1	13 . 9	-	-
	2 . NH ₂ ミ ニ カ ラ ム	0	-	-	-
	3 . GC / PSAカートリッシ [®]	1	7 . 83	-	-
	4 . 行 わ な い	13	9 . 27	1 . 62	17 . 4

(各種の方法が適用されている) (フロジリルカラム処理、還元銅処理は多い)
(処理の有無による違いはみられていない)

要因別の解析例(詳細項目)4

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 (定量方法)

分析 方 法	回 答 数	平 均 値 (μ g / k g)	室 間 精 度	
			S. D. (μ g / k g)	C V %
p, p' - DDT				
溶 媒 抽 出 - GC / QMS				
1. 絶 対 検 量 線	1	9.04	-	-
3. 内 標 準	2	12.3	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	4	10.6	0.969	9.1
溶 媒 抽 出 - GC / HRMS				
1. 絶 対 検 量 線	0	-	-	-
3. 内 標 準	2	7.81	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	7.81	0.475	6.1
p, p' - DDE				
溶 媒 抽 出 - GC / QMS				
1. 絶 対 検 量 線	2	12.8	-	-
3. 内 標 準	6	12.1	3.13	25.8
4. サロゲートを用いた内標準法	2	12.9	-	-
溶 媒 抽 出 - GC / HRMS				
1. 絶 対 検 量 線	0	-	-	-
3. 内 標 準	2	13.2	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	13.4	1.83	13.7
p, p' - DDD				
溶 媒 抽 出 - GC / QMS				
1. 絶 対 検 量 線	2	10.2	-	-
3. 内 標 準	5	8.47	3.70	43.6
4. サロゲートを用いた内標準法	3	7.16	2.20	30.7
溶 媒 抽 出 - GC / HRMS				
1. 絶 対 検 量 線	0	-	-	-
3. 内 標 準	2	9.08	-	-
4. サロゲートを用いた内標準法	5	6.73	2.20	32.6

(室間精度(CV)が大きくなるのは主にGC/QMSのサロゲートを用いない内標準法の結果による。

(p,p'-DDTではGC/QMSのサロゲートを用いない内標準法の結果の回答は少なかったが、他の方法よりも高値である)

(p,p'-DDE 及びp,p'-DDDでは室間精度CV%が他の方法よりも大きい)

Ⅲ. 参照項目の結果

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 (外れ値等を除く) μ g/kg	室間精度 (CV) (外れ値等を除く) %
		ND等	Grubbs検定	計		
α -HCH	4	0	0	0	0.282	40.4
β -HCH	4	0	0	0	0.388	42.8
γ -HCH (リンデン)	4	0	0	0	0.497	28.7
δ -HCH	4	0	0	0	0.0666	33.9
アルドリン	5	5	—	—	—	—
デルタリン	5	1	0	1	1.19	19.6
エンドリン	5	2	—	—	—	—
cis-クロルデン	6	0	0	0	1.74	25.7
trans-クロルデン	6	0	0	0	2.54	15.1
オキクロルデン	5	5	—	—	—	—
cis-ノナクロル	6	0	0	0	1.13	25.3
trans-ノナクロル	6	0	0	0	1.62	16.8
ヘキサクロロベンゼン (HCB)	5	0	0	0	3.99	53.5
o, p'-DDT	9	1	0	1	1.36	64.0
o, p'-DDE	8	0	0	0	1.37	35.7
o, p'-DDD	9	0	0	0	4.41	22.7

(注)アルドリン、エンドリン及びオキクロルデンについては、回答の多くが「ND等」であり、これらの項目については棄却検定を行っていない（表には「ND等」の回答数は示しているが、「平均値」、「室間精度」等は示していない）。

外れ値等のすべては「ND等」である

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
(4~9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
- ・低濃度と想定された項目(アルドリン、エンドリン及びオキシクロルデン)については、
回答の多くが「ND等」である



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)

分析項目別の外れ値等（ND等）の回答数と検出下限値

区分	分析項目	検出下限値 ($\mu\text{g/kg}$)	回答数		参考 (試料中の濃度)
ドリン類	アルドリン	0.004	1	5	検出下限値等から低濃度 ($0.1 \mu\text{g/kg}$ 以下) と想定される
		0.0125	1		
		0.01	1		
		0.2	1		
		5	1		
	ディルドリン	5	1	1	参加機関の平均値は $1.19 \mu\text{g/kg}$
クロルゲン類	オキシクロルゲン	0.009	1	2	検出下限値等から低濃度 ($0.1 \mu\text{g/kg}$ 以下) と想定される
		5	1		
		0.003	1	5	
		0.06	1		
		0.01	1		
		0.0452	1		
DDT類	o, p'-DDT	0.09	1		検出下限値等から低濃度 ($0.1 \mu\text{g/kg}$ 以下) と想定される
		0.08	1	1	

検出下限値が大きいいため、「ND等」となっている場合が多い

外れ値等の原因(参照項目)

「ND等」として棄却されたデータの検出下限値 ($\mu\text{g/kg}$)、
濃縮倍率[試料/試験液 (g/mL)] 及び分析方法

機関	検出下限値 ($\mu\text{g/kg}$)	試料/試験液 (g/mL)	分析方法
A	0.0125~0.0452	20	GC/HRMS
G	0.08~0.09	6	GC/QMS
H	5	5	GC/QMS
I	0.01	80	GC/HRMS
J	0.003~0.006	100	GC/HRMS
K	0.2~0.003	60	GC/HRMS

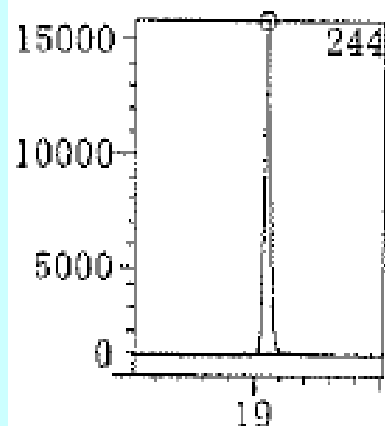
検出下限値が項目により異なる場合には、範囲となっている

IV. クロマトグラム等の例

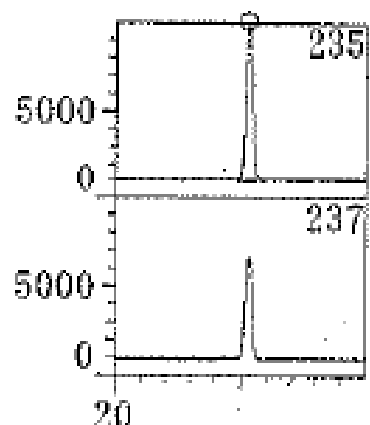
クロマトグラム等の例1 (悪い例QMS)

p,p'-DDT

標準液



ID#:2 m/z:244.20
 タイプ:ISTD
 化合物名:p-ターフェニル
 保持時間:19.052
 面積:27492
 濃度:1.000 μ g

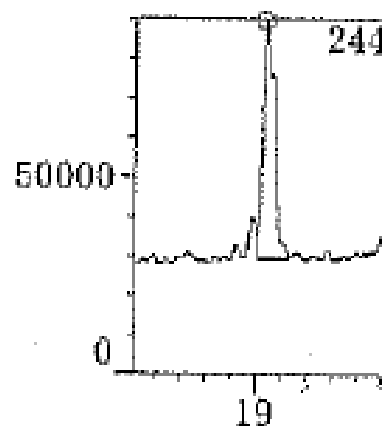


ID#:4 m/z:235.00
 タイプ:ターゲット
 化合物名:p,p'-DDT
 保持時間:20.533
 面積:15832
 濃度:0.010 μ g

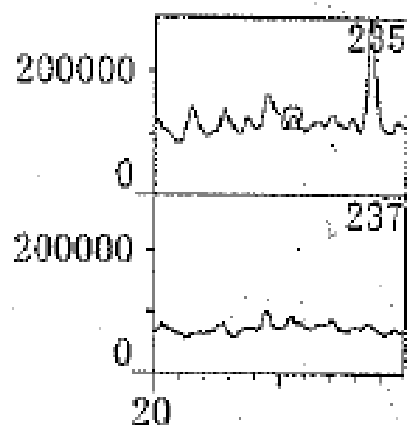
#	m/z	面積/
1	237.00	ϵ

精度管理試料

外れ値 小さい値



ID#:2 m/z:244.20
 タイプ:ISTD
 化合物名:p-ターフェニル
 保持時間:19.041
 面積:185208
 濃度:1.000 μ g



ID#:4 m/z:235.00
 タイプ:ターゲット
 化合物名:p,p'-DDT
 保持時間:20.550
 面積:35822
 濃度:0.003 μ g

#	m/z	面積/
1	237.00	17

カラム: DB5 (MS) (0.32 mm $\times$ 30 m, 0.25 μ m)
 昇温条件: 50°C(1 min)-10°C/min-280°C(5 min)
 圧力: 50 kPa
 注入量: 3 μ L (パルスドスプリットレス)
 注入口温度: 250°C

- 内標準物質、測定対象物質共に
 夾雑物と分離できていない

クリーンアップ方法

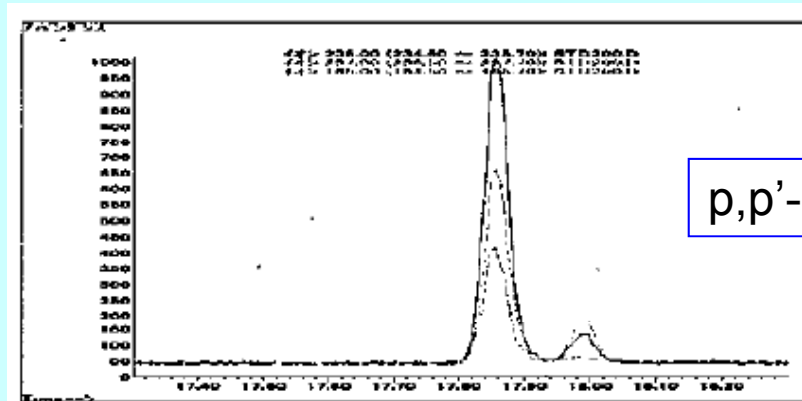
フロリジルカラムカートリッジ+還元銅

クロマトグラム等の例2(悪い例QMS)

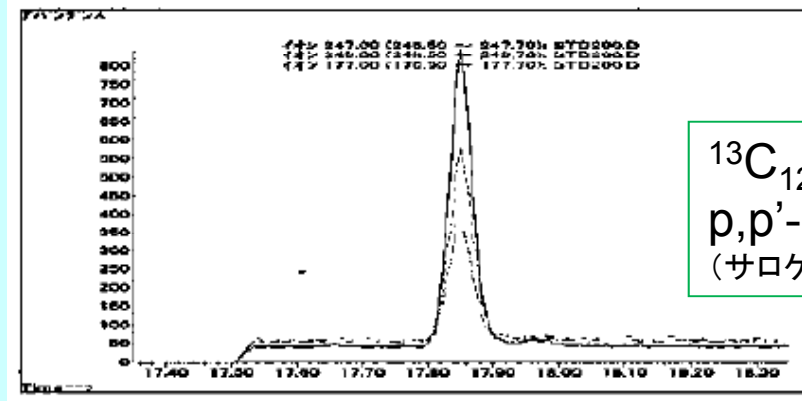
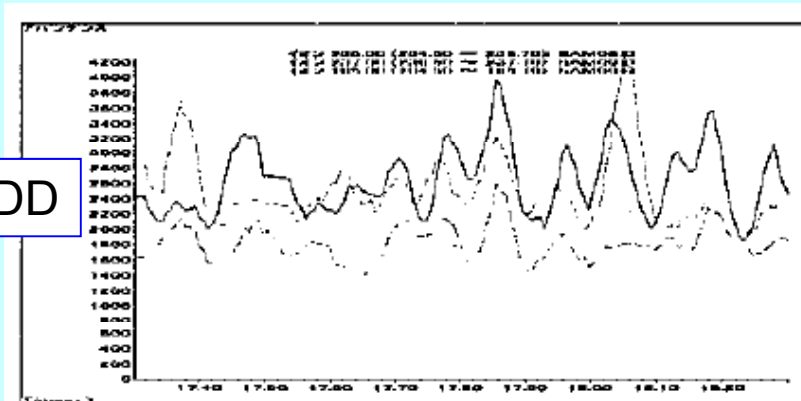
標準液

精度管理試料

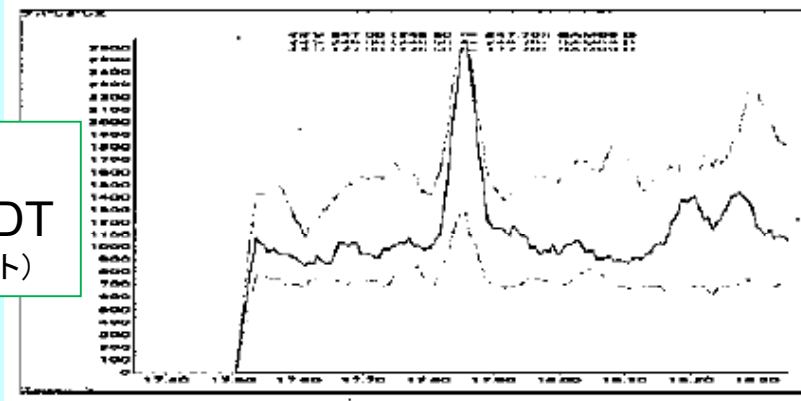
外れ値 大きい値



p,p'-DDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -
p,p'-DDT
(サロゲート)



カラム: HP5 (MS) (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)
昇温条件: 50°C(2 min)-20°C/min-200 °C(1 min) -
4°C/min-240 °C(1 min)-10°C/min-280°C(5 min)
圧力: 40 kPa
注入量: 1 μL (スプリットレス)
注入口温度: 250°C

・ 夾雑物と分離できていない

クリーンアップ方法

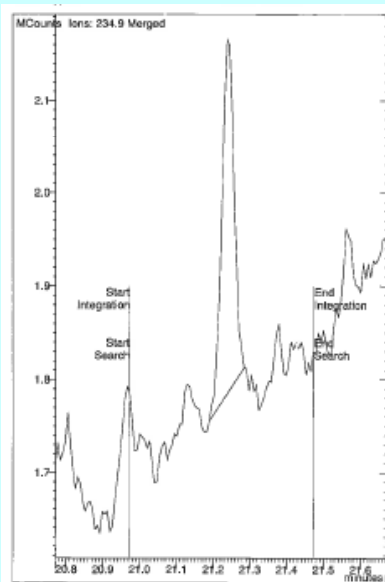
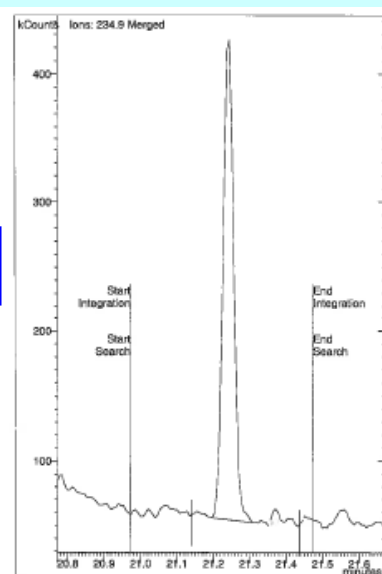
フロリジルカラムクロマトグラフィー+還元銅

クロマトグラム等の例3 (良い例QMS)

標準液

精度管理試料

p,p'-DDT



クリーンアップ方法

硫酸処理



硫酸シリカゲルクロマトグラフィー

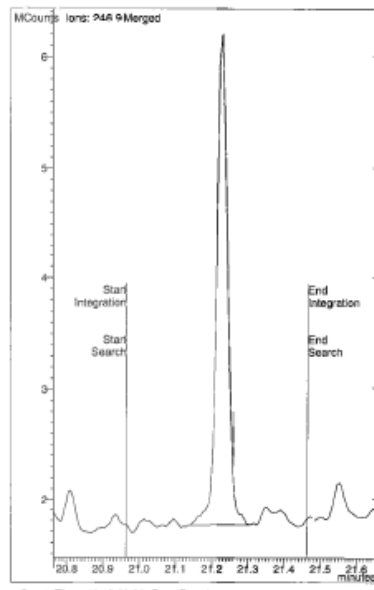
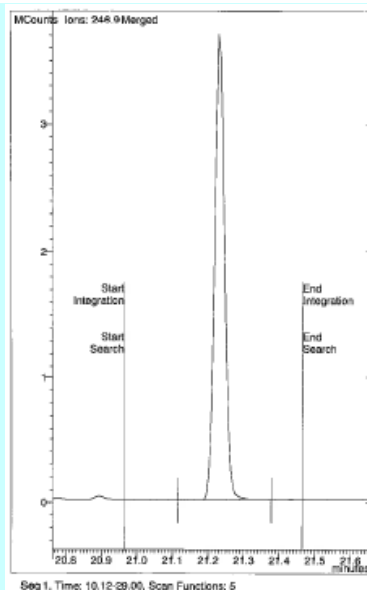


フロリジルカラムクロマトグラフィー



還元銅

$^{13}\text{C}_{12}$ -
p,p'-DDT
(サロゲート)



カラム: VF5MS (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)
昇温条件: 50°C(1 min)-10°C/min-280°C(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°C

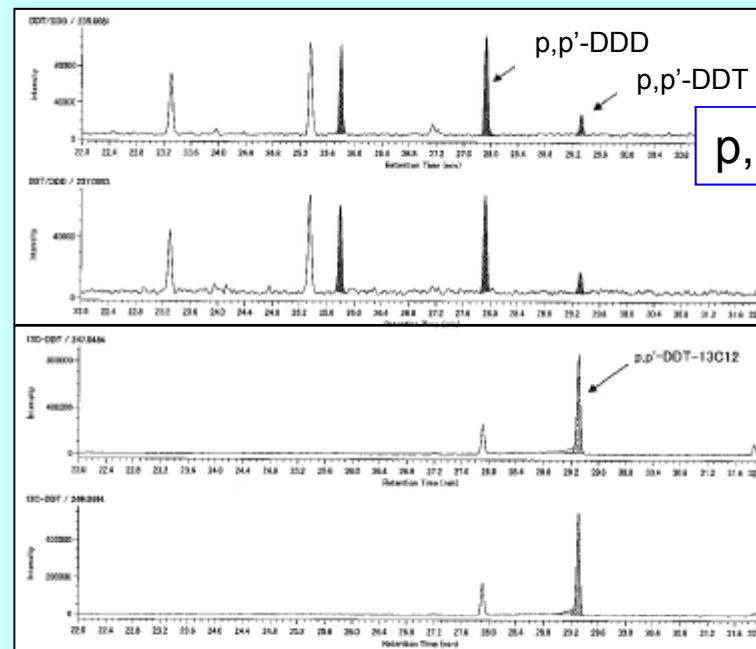
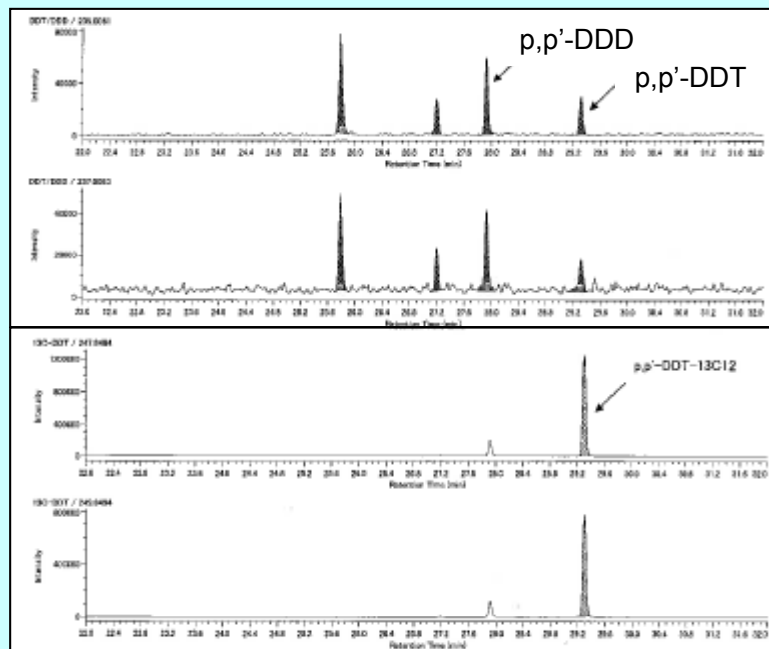
クロマトグラム等の例4 (HRMS)

外れ値

精度管理試料

p,p'-DDD 大きい値

標準液



p,p'-DDT, DDD

$^{13}\text{C}_{12}$ -
p,p'-DDT
(サロゲート)

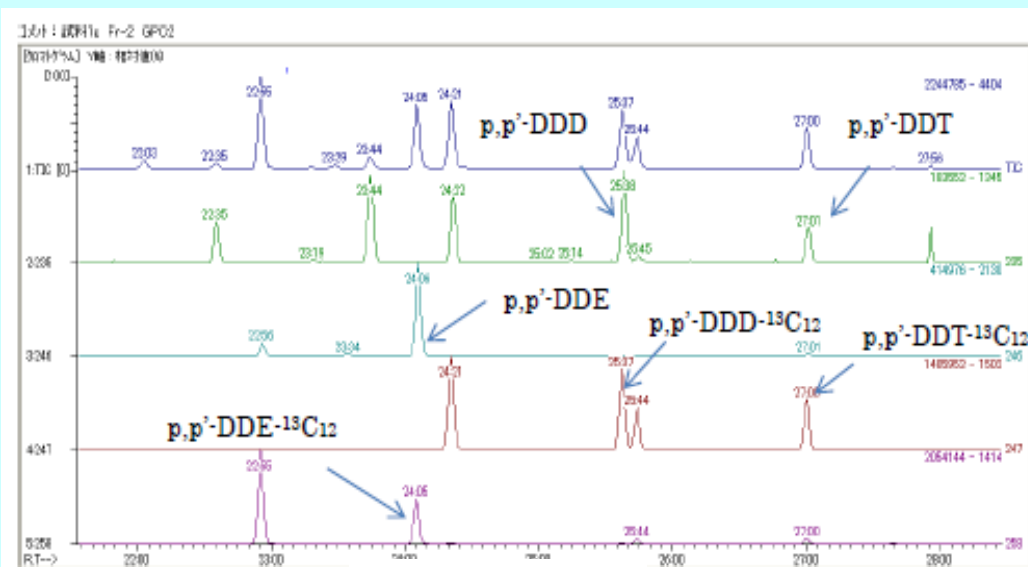
カラム: HT8 (PCB) (0.25 mm × 60 m, 未公開)
昇温条件: 120°C(0 min)-20°C/min-180°C(0 min)-
2°C/min-210°C(0 min)-5°C/min-300°C(5 min)
流量: 1.0 mL/min
注入量: 1 μL (スプリットレス)
注入口温度: 280°C

- 精度管理試料において、
添加していない $^{13}\text{C}_{12}$ - p,p'-DDDの比率が上昇？

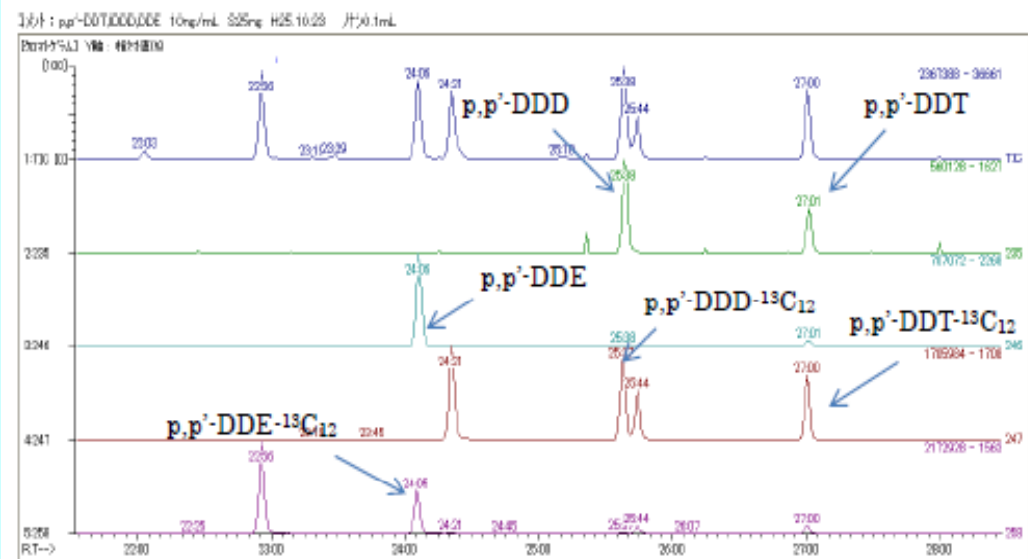
クリーンアップ方法

シリカゲルカラムクロマトグラフィーのみ

クロマトグラム等の例5 (良い例HRMS)



精度管理試料



標準液

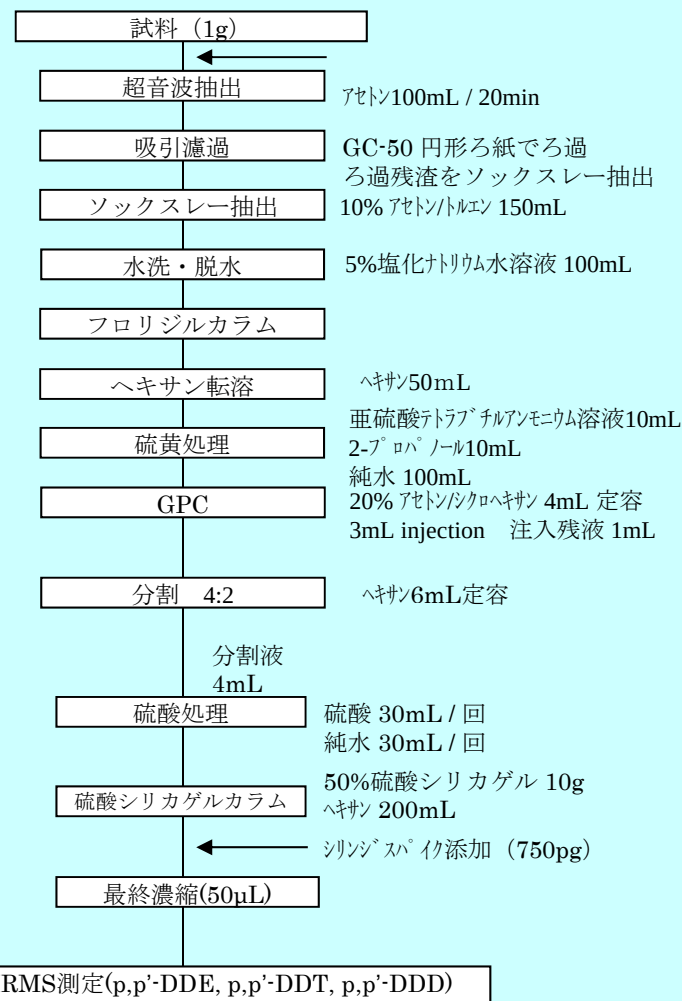
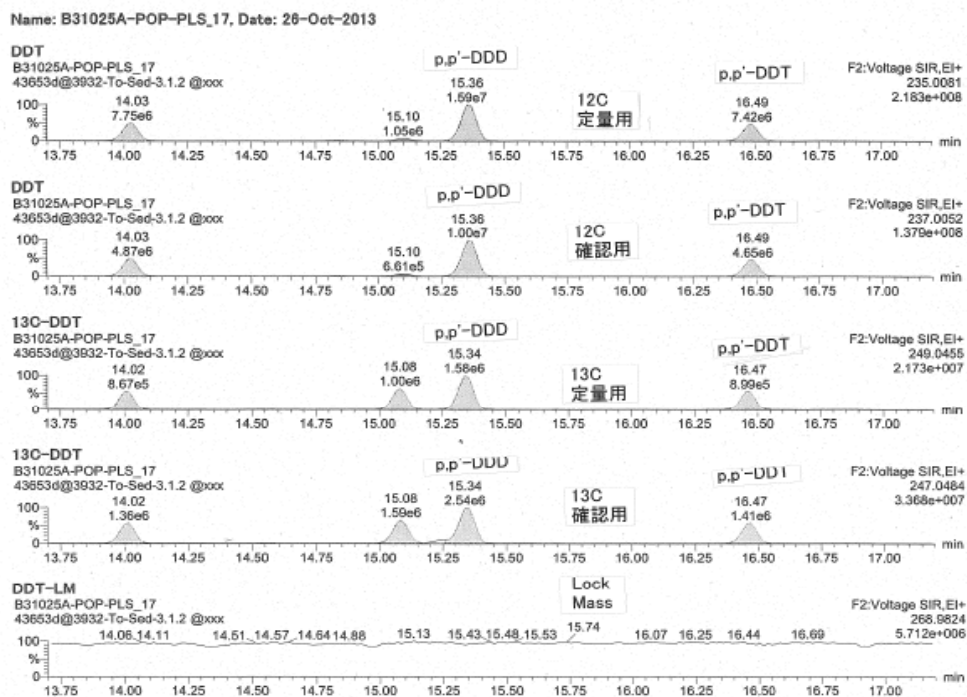
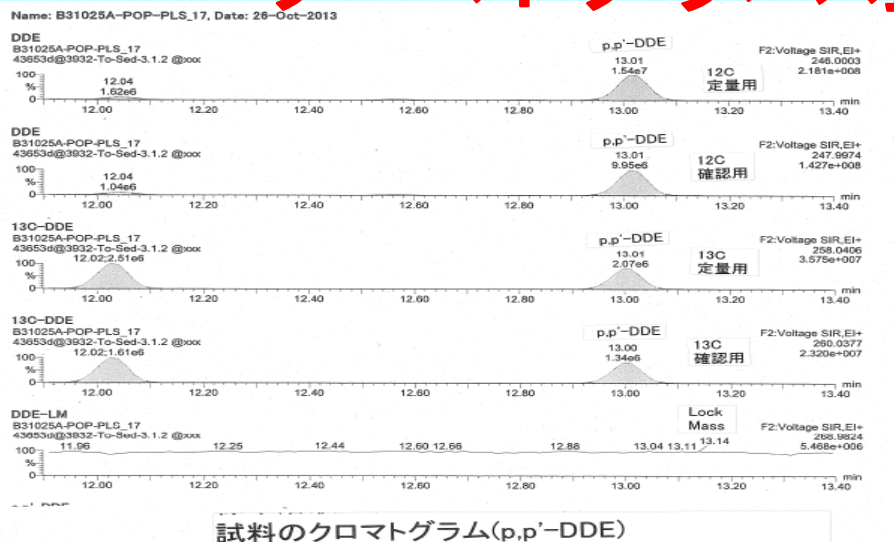
クリーンアップ方法

envicarb(1g)+ 活性フロリジル(10g)	抽出液をヘキサン約5mLで洗い込んだ後はenvicarbは取り除く
Fr1(ヘキサン100mL)⇒銅分処理 Fr2(4%エーテル/ヘキサン100mL) Fr3(15%エーテル/ヘキサン150mL)	
定容	4mL定溶、2mL分取
GPC(AI)	Fr1(11.5~15.0分) Fr2(15.0~18.5分):16mL測定用 Fr3(18.5~22.0分)
RE濃縮	Fr2のみ約1mL程度
N2濃縮	試験管に移す。
定容	1mL(サロゲート濃度25ng/mL)
GC/MS	

カラム: DB5 (MS) (0.32 mm × 60 m, 0.25 μm)
昇温条件: 90°C(2 min)-20°C/min-160°C(0 min)
-7°C/min-310°C(5 min)

流量: 1.0 mL/min
注入量: 1 μL (スプリットレス)
注入口温度: 280°C

クロマトグラム等の例6(良い例HRMS)



カラム: RH12 (MS) (0.25mm × 30m)
 昇温条件: 130°C(1 min)-15°C/min-180°C(0 min)
 -4°C/min-250°C(0 min) -15°C/min- 330°C(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°C

V. 過去の結果との比較

過去との比較(追跡調査)

年度	分析項目	試料形態	回答数 (注1)	Grubbsの 検定による棄却数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度 (CV%)	目標検出下限 ($\mu\text{g/kg}$) (注2)
24	p, p' -DDT	海底質	16	2	26.4	46.5	5
	p, p' -DDE		24	1	31.0	27.5	5
	p, p' -DDD		19	0	19.6	39.4	5
25	p, p' -DDT	海底質	18	3	9.48	20.7	5
	p, p' -DDE		20	2	13.0	17.6	5
	p, p' -DDD		20	2	7.98	33.4	5

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 推奨方法の基となった「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年環境庁水質保全局水質管理課）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。

- ・回答数は変わっていない
- ・室間精度（CV）は25年度は17.6～33.4%であり、24年度（27.5～46.5%）よりも良くなっている

過去との比較

底質（海域）試料における有機化合物の調査結果例

年 度	分析項目	回答数 (注1)	平均値 (注2)	室間精度 CV%) (注2)	目標検出 下限値 (注3)	備考
15	フタル酸ジエ	87	10.4 $\mu\text{g/g}$	40.2	0.025 $\mu\text{g/g}$	追跡調査 (H16) で は、クリーンアッ プ操作が必須
16	チヘキシル	85	6.43 $\mu\text{g/g}$	32.6	0.025 $\mu\text{g/g}$	
18	ベンゾ (a)	71	1660 $\mu\text{g/kg}$	37.4	5 $\mu\text{g/kg}$	
19	ピレン	65	322 $\mu\text{g/kg}$	23.8	5 $\mu\text{g/kg}$	
24	詳細項目	16~24	19.6~31.0 $\mu\text{g/kg}$	27.5~46.5	5 $\mu\text{g/kg}$	前ページの表を 参照
25	詳細項目	18~20	7.98~13.0 $\mu\text{g/kg}$	17.6~33.4	5 $\mu\text{g/kg}$	

(注1) 回答数には「ND」の回答は含まない。

(注2) 平均値及び室間精度 (CV%) は外れ値を棄却後の値である。

(注3) 「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。

有機塩素化合物(詳細項目)の25年度の室間精度は、これまでに調査した有機化合物と同程度又はそれよりもよい

過去との比較

○詳細項目の室間精度(CV)は17.6～33.4%であり、24年度(27.5～46.5%)よりも良くなった

- ・クリーンアップ操作としてフロリジルカラム又はシリカゲルカラムに硫酸処理(硫酸シリカゲルを含む)を追加した回答が25年度は増える
- ・他に、試料中の有機物が強熱減量として24年度15.2%、25年度11.9%と若干少ないことの影響もあるかも知れない

○25年度の詳細項目の室間精度は、これまでに調査した有機化合物と同程度又はそれよりも良かった

○回答数の増加を目指したが、増えなかった(24年度と変わらなかった)

- ・調査項目の有機塩素化合物(DDT類)は、環境基準項目や要監視項目ではない
- ・調査項目は、多くの分析機関で常時測定を行っている物質ではない
 - 標準試薬(サロゲート物質を含む)、器具等を常備していないと考えられる
 - 分析のノウハウも蓄積されていないと考えられる
 - 標準試薬は非常に高価である 等

○参照項目の実態は、24年度と同様に、把握できなかった

- ・回答数はいずれの調査項目とも少ない(4～9回答)
- ・室間精度は調査項目により大きく異なる
 - 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

VI. 分析実施上の留意点等

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

H24年度と同様に、硫黄や鉱物油などの夾雑物を多く含んでおり、分析が比較的難しい試料であった。そのため、留意点等に関するコメントでは、クリーンアップに関する内容が大部分であった。

特に、H24年度と同様、GC/QMS法を使用した分析機関からのものが多かった。

クリーンアップに関する内容を次ページに示す。

分析実施上の留意点等

参加機関の主なコメント等

[GC/QMS]

- ・通常のカラム(フロリジルあるいはシリカゲルカラム)によるクリーンアップでは不足したため、還元銅、油分分離用固相カラム及び硫酸による処理を行った。
- ・ヘキサンでの液・液抽出後に硫酸処理をし、次の硫酸シリカゲルカラム処理のために溶媒を濃縮すると硫黄の結晶が析出した。硫酸処理の前に硫黄除去の処理をした方が良かったかもしれない。
- ・試料中のサロゲートの回収率が悪く、フロリジル(市販品2g)による精製がうまくいっていないと考えられる。
- ・硫黄処理が不十分だったように思う。NCIを用いた方が楽かもしれない。

[GC/HRMS]

- ・クリーンアップ操作において硫酸シリカゲルカラムを併せて行った場合、一部成分で回収率低下がみられた。夾雑物が多い場合、こういった処理を行うべきかが今後の検討課題。