

平成13年度内分泌攪乱化学物質における 環境実態調査結果（大気）について

環境省 環境管理局 大気環境課

1 調査の概要

(1) 調査の目的

内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）とは生物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能阻害や悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある化学物質である。科学的には未解明な点が多いものの、極微量でも作用し、また次世代にわたって影響を及ぼす恐れがあることが報告されている。

環境省は平成10年5月（平成12年11月改訂）にこの問題に関する基本的な考え方、今後の対応方針、科学的知見などをまとめ、SPEED'98（環境ホルモン戦略計画）として発表した。この計画に基づき内分泌攪乱作用が疑われている65物質を中心に全国の汚染状況を把握するため調査を開始した。

大気環境課では、平成10年度及び平成11年度に、外因性内分泌攪乱化学物質大気環境調査において、内分泌攪乱化学物質と疑われている物質であるフタル酸ジエステル類、ベンゾ[a]ピレン及びヘキサクロロベンゼンについて、全国の大気の汚染状況を把握する調査を実施した。また、平成12年度外因性内分泌攪乱化学物質大気環境分析調査において、内分泌攪乱化学物質と疑われている物質のうち、平成9年度以降に全国的な調査が行われていない物質であり、かつ採取方法は定まっていないが、分析方法が「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（平成10年10月、環境庁水質保全局水質保全課）」において示されている44物質について、少なくとも1種類の採取方法で試料サンプリング及びその分析を実施した。

(2) 平成13年度調査の概要

本調査はアルキルフェノール類と有機スズ化合物について、平成12年度の調査結果を踏まえ、平成10年度及び平成11年度に、外因性内分泌攪乱化学物質大気環境調査で選定した地点ならびに平成11年度及び12年度の水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査で測定対象物質が検出された地点を考慮して、アルキルフェノール類について22地点、有機スズ化合物について18地点を選定し、測定分析を行うことにより、大気中の内分泌攪乱化学物質の全国的な状況を把握する調査を実施した。

本調査において、試料捕集及び捕集された試料全ての分析を財団法人日本環境衛生センターが行った。

1) 調査対象物質

本調査での測定対象物質を表-1に示す。その表には、参考としてSPEED'98での物質番号を併記した。

2) 試料捕集時期

本調査の試料捕集は、平成14年1月～3月に実施した。

表－１ 調査対象物質

	物 質 名	SPEED ' 98
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	3 6
	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	
有機スズ化合物	トリブチルスズ化合物	3 3
	トリフェニルスズ化合物	3 4

*SPEED ' 98に該当しない物質であるが、同時測定が可能なため、SPEED ' 98に掲載されている物質とあわせて分析を行った。

3) 試料捕集方法

アルキルフェノール類及び有機スズ化合物の試料捕集は、平成12年度外因性内分泌攪乱化学物質大気環境分析調査の結果をもとに行った。

A. アルキルフェノール類

アセトン洗浄を行った清浄なガラス繊維ろ紙及び固相吸着ディスクにアスコルビン酸を含浸させ、専用のフィルタホルダに装着した。密閉した状態で試料捕集地点まで輸送し、大気試料を流量10l/minで24時間連続捕集した。

B. 有機スズ化合物

アセトン洗浄を行った清浄なガラス繊維ろ紙及び固相吸着ディスクを専用のフィルタホルダに装着した。密閉した状態で試料捕集地点まで輸送し、大気試料を流量10l/minで24時間連続捕集した。

4) 分析方法

A. アルキルフェノール類

フィルタホルダから取り外したガラス繊維ろ紙と固相吸着ディスクは、酢酸メチルで抽出し、濃縮後、ヘキサンに転溶した。無水硫酸ナトリウムで脱水し乾固した。水酸化カリウム存在下、ジエチル硫酸でエチル誘導体化をおこない、内標準物質を含むヘキサン溶液で抽出し、脱水後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて分析した。

B. 有機スズ化合物

フィルタホルダから取り外したフィルタと固相吸着ディスクは、それぞれ1M塩酸－メタノール/酢酸エチル(1:1)混合溶液で抽出した後、抽出液をあわせて濃縮した。これに酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液及びテトラエチルホウ酸ナトリウムを加えて誘導体化後、ヘキサンを加えて抽出し、脱水・濃縮後、内標準物質を添加し、ガスクロマトグラフ質量分析計にて分析した。

5) 精度管理

精度管理として、測定機器の感度変動のチェック、操作ブランク試験、トラベルブランク試験及び二重測定を行った。トラベルブランク試験及び二重測定については、全地点で行った。

(3) 検討会の設置

本調査を実施するにあたり、表－2に掲げる委員よりなる「内分泌攪乱化学物質大気モニタリング検討会」を設置し、検討を行った。

表－2 内分泌攪乱化学物質大気モニタリング検討会委員名簿

(五十音順敬称略)

氏 名	所 属
今村 清	大阪府公害監視センター 主任研究員
白石 寛明	(独) 国立環境研究所 化学物質環境リスクセンター 曝露評価研究室長
鈴木 茂	(独) 国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター 循環資源・廃棄物試験評価研究室 主任研究員
田邊 潔	(独) 国立環境研究所 化学環境研究領域 計測管理研究室長
長谷川 敦子	神奈川県環境科学センター 大気環境部 主任研究員
花田 善文	北九州市環境科学研究所 大気環境室
星 純也	東京都環境科学研究所 分析研究部 次席
村山 等	新潟県保健環境科学研究所 専門研究員
◎ 森田 昌敏	(独) 国立環境研究所 統括研究官
安原 昭夫	(独) 国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター 循環資源・廃棄物試験評価研究室長

◎は検討会座長

(平成14年3月末現在)

2 調査方法

A. アルキルフェノール類

1. 調査

1.1 調査地点

内分泌攪乱化学物質について、全国的な大気環境分析調査を実施した平成10年度及び平成11年度の測定地点を考慮した13地点、ならびに平成11年度及び12年度の水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査でアルキルフェノール類が検出された地点を考慮した9地点を選定し、全国22地点において調査を行った。測定地点ならびに水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査における調査地点を表2A-1に示した。

表2A-1 アルキルフェノール類測定地点

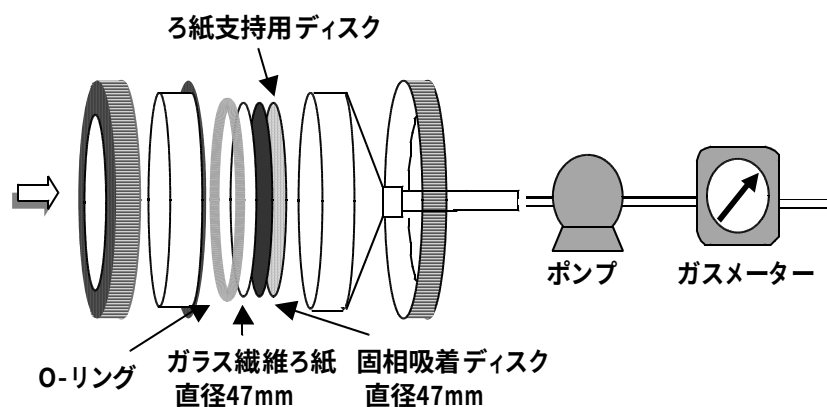
自治体名	試料捕集地点	水環境中の内分泌攪乱化学物質 実態調査検出地点
札幌市	北区	創成川 北16条橋
青森県	八戸市	—
山形県	鶴岡市	—
茨城県	つくば市	—
埼玉県	川島町	市野川 徒歩橋
千葉市	花見川区	—
東京都	港区	—
東京都	町田市	境川 鶴間一号橋
横浜市	緑区	恩田川 都橋
新潟県	柏崎市	鯖石川 安政橋
福井県	福井市	—
長野県	飯田市	松川 永代橋
名古屋市	千種区	—
名古屋市	港区	荒子川 荒子川ポンプ所
京都市	南区	天神川 東海道本線下
大阪府	大阪市	—
大阪府	堺市	—
和歌山県	和歌山市	—
兵庫県	神戸市	福田川 福田橋
徳島県	徳島市	—
福岡市	城南区	—
佐賀県	唐津市	—

1.2 測定方法

(1) 試料捕集方法

試料捕集装置の概要を図2A-1に示した。ガラス繊維ろ紙及び固相吸着ディスク（Empore Disk：SDB-XD）にアスコルビン酸を含浸させ、重ねてろ紙ホルダーに装着し、10l/minの流量で24時間大気試料を捕集した。

図 2 A－1 捕集装置の概要



(2)測定対象物質

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

^{*}SPEED '98に該当しない物質であるが、同時測定が可能なため、SPEED '98に掲載されている物質とあわせて分析を行った。

(3)試薬及び器具

ガラス繊維ろ紙	GB-100R 47mmφ (東洋濾紙)
固相吸着ディスク	Empore Disk : SDB-XD (住友3M)
フィルタホルダ	ろ紙フォルダー EMI-47 (GLサイエンス)
標準物質	市販標準試薬
内標準物質	市販標準試薬
ヘキサン	残留農薬試験用
アセトン	残留農薬試験用
メタノール	残留農薬試験用
酢酸メチル	試薬一級
ジエチル硫酸	試薬一級
無水硫酸ナトリウム	P C B分析用

(4)分析方法

① 前処理法

大気試料捕集後のガラス繊維ろ紙及び固相吸着ディスクを、超音波洗浄器を使って少量の酢酸メチルで2回抽出し、抽出液を合わせて10ml程度にした。温浴で加温しながら窒素ガスを吹き付け、

0.2ml程度まで濃縮した。これにヘキサン5mlを入れ、栓をして振とうした。別に、10ml K D濃縮管に小ロートをセットし、軽く綿栓をし、この上に無水硫酸ナトリウム約7 gを乗せた。振り混ぜた含水ヘキサン溶液をこの無水硫酸ナトリウム上に入れ、さらに容器をヘキサン3mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウム上に入れた。K D濃縮管に得られたヘキサン溶液に窒素ガスを吹き付けて乾固した。

② 試料液の調製

誘導体化及びケン化処理：

乾固した試料に1 M水酸化カリウムエタノール溶液0.5mlを加え、次いでジエチル硫酸0.2mlを加えて室温で10分間放置した。これに1 M水酸化カリウムエタノール溶液を加えて5mlとし、栓をして70℃の湯浴に1時間放置した。

抽出及びクリーンアップ：

室温に戻した試料に8mlの標線まで水を加え、よく振り混ぜて固形物を溶解させ、これに内標準溶液（各0.5 µg/mlヘキサン溶液）1mlを加え、栓をして激しく振り混ぜた後に静置した。あらかじめK D濃縮管に小ロートをセットし、軽く綿栓をした上に約3 gの無水硫酸ナトリウムを乗せ、静置したヘキサン層をパスツールピペットを用いて約0.7mlをとり、無水硫酸ナトリウムの上にしみ込ませ、ヘキサン3mlで溶出した。これを窒素気流下で乾固し、4 %エーテル／ヘキサン1mlを加えて溶解させた。

この溶液を、あらかじめ4 %エーテル／ヘキサン10mlで洗浄したフロリジルカートリッジに付加し、4 %エーテル／ヘキサンで展開させ、最初からの溶出液8mlを採取した。これを窒素気流下で0.5mlまで濃縮し試料処理液とした。

③ 定量及び計算

得られた各対象物質と内標準とのピーク面積比から検量線により検出量を求めた。次に検出量、捕集量などから次式により試料中の対象物質の濃度を計算した。

$$\text{計算値 (ng/ m}^3\text{)} = \frac{\text{試料検出量 (ng)}}{\text{捕集量 (m}^3\text{)}}$$

(5) ブランク試験

操作ブランク試験として密閉保存しておいたアセトン洗浄済フィルタ5組を、大気試料を捕集したものと同様に前処理し分析した。またトラベルブランク試験として全地点について試料捕集以外は前処理などの全ての操作を行った試料を分析した。

(6) 二重測定

二重測定として、全地点で2組の試料捕集装置を使用して試料捕集を行い、その結果を比較した。二重測定の変動率は、2つの測定値の差の絶対値を2つの測定値の平均値で除すことにより求めた。その変動率は30%以下であることを、定量下限値以上の値の信頼性確保の判断基準とした。

(7)装置の感度変動

試料分析の前後に既知濃度の標準物質の測定を行い、分析装置の感度の変動が検量線作成時と比較して、±20%以内であることを確認した。

(8)ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)測定条件

表2 A-2にGC/MSの測定条件を示す。

表2 A-2 GC/MS測定条件

使用GC部	島津製作所 GC-17A	使用MS部	島津製作所 QP-5000
カラム	Ultra-2(Agilent Technologies) 0.2mmID×25m×0.2μm	イオン化法	EI
カラム温度	60°C(1min)→(10°C/min) →280°C (5min)	インターフェイス 温度	250°C
キャリアガス	He 線速度：40cm/sec	検出器電圧	1.5kV
注入方法	スプリットレス (パージ時間1.5min)	検出モード	SIM
試験液注入量	2μl		

(9)測定質量数

表2 A-3に各物質の測定質量数を示す。

表2 A-3 各物質の測定質量数

化合物名	測定質量数 (m/z)	
	定量イオン	確認イオン
[対象物質]		
4-t-ブチルフェノール [*]	163	178
4-n-ペンチルフェノール	192	135
4-n-ヘキシルフェノール	206	178
4-ヘプチルフェノール	163	135
4-t-オクチルフェノール	135	220
4-n-オクチルフェノール	234	220
ノニルフェノール	248	136
[内標準物質]		
フェナントレン-d ₁₀	188	

^{*}SPEED '98に該当しない物質である。

B.有機スズ化合物

1. 調査

1.1 調査地点

内分泌攪乱化学物質について、全国的な大気環境分析調査を実施した平成10年度及び平成11年度の測定地点を考慮した13地点、ならびに平成11年度及び12年度の水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査で有機スズ化合物が検出された地点を考慮した5地点を選定し、全国18地点において調査を行った。測定地点ならびに水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査における調査地点を表2B-1に示した。

表2B-1 有機スズ化合物測定地点

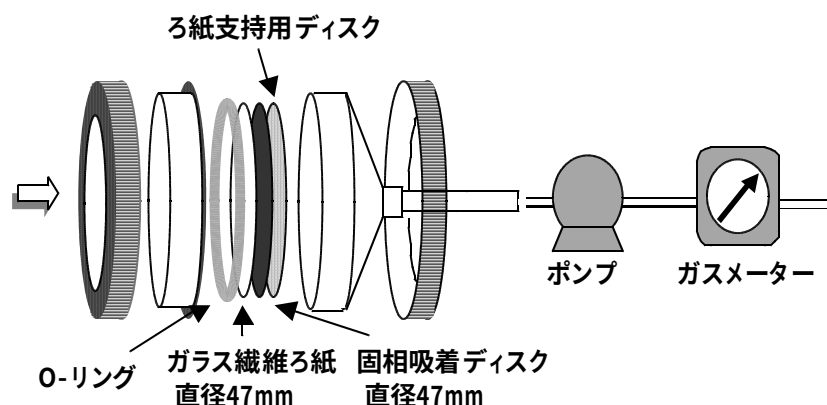
自治体名	試料捕集地点	水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査検出地点
青森県	八戸市	—
山形県	鶴岡市	—
茨城県	つくば市	—
千葉市	花見川区	—
東京都	港区	—
福井県	福井市	—
静岡県	細江町	都田川 落合橋
名古屋市	千種区	—
大阪府	大阪市	—
大阪府	堺市	—
神戸市	北区	志染川 坂本橋
和歌山県	和歌山市	—
広島県	三原市	沼田川 潮止め堰上
徳島県	徳島市	—
福岡市	城南区	—
北九州市	若松区	洞海湾 湾口部
佐賀県	唐津市	—
長崎県	大橋町	浦上川 大橋堰

1.2 測定方法

(1)試料捕集方法

試料捕集装置の概要を図2B-1に示した。ガラス繊維ろ紙と固相吸着ディスク(Empore Disk : C-18)を重ねてろ紙ホルダーに装着し、10l/minの流量で24時間大気試料を捕集した。

図 2 B-1 捕集装置の概要



(2)測定対象物質

トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物

(3)試薬及び器具

ガラス繊維ろ紙

固相吸着ディスク

フィルタホルダ

ヘキサン

アセトン

メタノール

エーテル

酢酸エチル

硫酸

テトラエチルホウ酸ナトリウム

無水硫酸ナトリウム

トリブチルスズ化合物標準品

トリフェニルスズ化合物標準品

トリブチルスズクロリド- d_{27} 標準品

トリフェニルスズクロリド- d_{15} 標準品

テトラブチルスズ- d_{36} 標準品

テトラフェニルスズ- d_{20} 標準品

GB-100R 47mmφ (東洋濾紙)

Empore Disk: C-18 (住友3M)

ろ紙ホルダー EMI-47 (GLサイエンス)

残留農薬試験用

残留農薬試験用

残留農薬試験用

残留農薬試験用

残留農薬試験用

試薬特級

Stream Chemicals Inc.

PCB分析用

和光純薬工業

和光純薬工業

和光純薬工業

和光純薬工業

林純薬工業

林純薬工業

(4)分析方法

①試験溶液の調製

試料を採取したガラス繊維ろ紙と固相吸着ディスクをそれぞれアセトン10mlで10分間超音波抽出を2回行った。抽出液を合わせ、トリブチルスズクロリド- d_{27} とトリフェニルスズクロリド- d_{15} を1 μ g/mlアセトン溶液で20 μ l添加し、ロータリーエバポレータで約10mlまで濃縮後、さらに窒素気流下で酢酸エチル臭がほとんどなくなるまで濃縮した。続いてナス型フラスコに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)20ml及び2%テトラエチルホウ酸ナトリウム水溶液2mlを添加して軽く振り混ぜ、これを50ml分液ロートに移し、10分間振とうして誘導体化を行った。次にヘキサン5mlでナス型フラスコを洗浄し、洗浄したヘキサンを分液ロートに移して10分間振とう抽出した。静置後水層を別のロートに移し、ヘキサン層を分取した。さらにヘキサン5mlでナス型フラスコを洗浄し、同様の抽出操作を繰り返した。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素ガスを穏やかに吹き付けて0.2mlまで濃縮した後、内標準混合溶液を正確に添加したものを測定用試験溶液とした。

②定量及び計算

検量線と同様に測定用試料液(1 μ l)をガスクロマトグラフ質量分析計に注入し、検量線から濃度比を求めた。また、サロゲート物質と内標準物質とのピーク面積比を同様に求めた。

トリブチルスズ化合物は次式によりビス(トリブチルスズ)オキシド換算として試料中の濃度を求めた。

$$\text{計算値 (ng/ m}^3\text{)} = \frac{\text{試料検出量 (ng)}}{\text{捕集量 (m}^3\text{)}} \times 0.916$$

トリフェニルスズ化合物は次式により塩化物換算として試料中の濃度を求める。

$$\text{計算値 (ng/ m}^3\text{)} = \frac{\text{試料検出量 (ng)}}{\text{捕集量 (m}^3\text{)}}$$

(5)ブランク試験

操作ブランク試験として密閉保存しておいたアセトン洗浄済フィルタ5組を、大気試料を捕集したものと同様に前処理し分析した。またトラベルブランク試験として全地点について試料捕集以外は前処理などの全ての操作を行った試料を分析した。

(6)二重測定

二重測定として、全地点で2組の試料捕集装置を使用して試料捕集を行い、その結果を比較した。二重測定の変動率は、2つの測定値の差の絶対値を2つの測定値の平均値で除すことにより求めた。その変動率は30%以下であることを、定量下限値以上の値の信頼性確保の判断基準とした。

(7)装置の感度変動

試料測定前後に検量線の間程度度の標準溶液（0.10 μg/ml）を測定し、測定対象物質及びサロゲート化合物と内標準物質との相対感度変動が検量線作成時の相対感度と比較して±20%以内であることとした。

(8)ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)測定条件

表 2 B－2 にGC/MSの測定条件を示す。

表 2 B－2 GC/MS測定条件表

使用GC部		使用MS部	日本電子 GCmate
カラム	DB-5 (J&W) 0.25mmID×30m×0.25 μm	イオン化法	EI
カラム温度	60°C(2min)→(20°C/min)→ 300°C (2min)	イオン源温度	230°C
注入口温度	290°C	イオン源圧	<10Pa
インレット温度	280°C	イオン化電圧	70eV
ヘリウム流量	1.0ml/min	イオン化電流	300 μA
平均線速度	39.9cm/sec	分解能	500
注入方法	スプリットレス (パージ時間1min)	検出モード	SIM
試験液注入量	1 μl		

(9)測定質量数

表 2 B－3 に各物質の測定質量数を示す。

表 2 B－3

化合物名	測定質量数 (m/z)	
	定量イオン	確認イオン
[対象物質]		
トリブチルスズエチル誘導体	263	261
トリフェニルスズエチル誘導体	351	349
[サロゲート物質]		
トリブチルスズ-d ₂₇ エチル誘導体	318	316
トリフェニルスズ-d ₁₅ エチル誘導体	366	364
[内標準物質]		
テトラブチルスズ-d ₃₆	318	316
テトラフェニルスズ-d ₂₀	366	364

3 調査結果

(1) アルキルフェノール類

4-*t*-ブチルフェノール^{*}が全測定地点中で1地点において定量下限値以上の値で検出された。その他の物質は検出下限値以上～定量下限値未満、あるいは検出下限値未満であった。また、測定地点数22地点のうち、1地点においてポンプ故障があったため欠測とした。測定結果の概要として測定地点数に対する検出数の割合、検出範囲及び平均値を表3に示す。^{*}SPEED'98に該当しない物質であるが、同時測定が可能なため、SPEED'98に掲載されている物質とあわせて分析を行った。

数値の取扱いを次のように決めて、表示及び計算に用いた。検出下限値以上で定量下限値未満の値については、() 内に値を示した。また、検出下限値未満の値については、検出せずと表示し、計算には検出下限値の1/2の値を用いた。また、検出数とは検出下限値以上の全ての検体数を表している。

表3 測定結果の概要

物質名	検出数 ／ 測定地点数	検出範囲 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)
4- <i>t</i> -ブチルフェノール [*]	7/21	検出せず～0.57	0.10
4- <i>n</i> -ペンチルフェノール	0/21	検出せず	—
4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール	0/21	検出せず	—
4- <i>h</i> -ブチルフェノール	1/21	検出せず～(0.10)	—
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	0/21	検出せず	—
4- <i>n</i> -オクチルフェノール	0/21	検出せず	—
ノニルフェノール	0/21	検出せず	—

※定量下限値以上が検出された物質について平均値を算出している。

^{*}SPEED'98に該当しない物質であるが、同時測定が可能なため、SPEED'98に掲載されている物質とあわせて分析を行った。

1) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度の標準試料（ノニルフェノール；0.1 μg/ml、それ以外のアルキルフェノール類；0.01 μg/ml）を5試料作成して、各々測定し、その標準偏差から検出下限値及び定量下限値を算出した。次に、検出下限値及び定量下限値を基に試料捕集量を用いて試料換算検出下限値及び試料換算定量下限値を算出した。結果を表4に示した。

表4 検出下限値及び定量下限値

物質名	注入量 (ng)	平均値 (ng)	標準偏差 (σ)	検出下限値 (3σ)	定量下限値 (10σ)	試料換算 検出下限値 (ng/m ³)	試料換算 定量下限値 (ng/m ³)
4- <i>t</i> -ブチルフェノール※	0.01	0.00943	0.000358	0.001	0.004	0.08	0.26
4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール	0.01	0.0113	0.00998	0.003	0.01	0.2	0.7
4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール	0.01	0.00888	0.00314	0.0009	0.003	0.07	0.22
4- <i>n</i> -ブチルフェノール	0.01	0.00613	0.000216	0.0006	0.002	0.05	0.15
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	0.01	0.00857	0.000911	0.003	0.009	0.2	0.7
4- <i>n</i> -オクチルフェノール	0.01	0.00642	0.000438	0.001	0.004	0.09	0.31
ノニルフェノール	0.1	0.0497	0.0294	0.009	0.03	0.6	2.1

※ 試料注入量：2 μl，最終濃縮量：0.5ml，試料捕集量：14m³として算出

※SPEED '98に該当しない物質である。

2) ブランク試験及び回収率の測定

操作ブランク試験及びトラベルブランク試験ともに検出下限値未満であった。

回収率は、2 μg アルキルフェノール類（ノニルフェノールについては20 μg）を添加して測定を行った結果、良好な結果が得られた。

3) 機器の感度変動

試料分析の前後に既知濃度の標準物質の測定を行い、試料測定前後に検量線の間程度程度の標準試料（0.1 μg/ml）を測定し、感度変動が検量線作成時と比較して±20%以内であった。

4) 二重測定

試料捕集及び分析等における総合的な信頼性を確保するために、二重測定試験として同一条件で捕集した2つの試料について同様の測定を行い、その変動率を算出した。

定量下限値以上の数値で検出された4-*t*-ブチルフェノール※の変動率は11%であり、信頼性確保の評価基準値（30%以下）を満足していた。※SPEED '98に該当しない物質である。

5) まとめ

アルキルフェノール類の調査においては、平成11年度及び12年度の水環境中の内分

泌攪乱化学物質実態調査でアルキルフェノール類が検出された地点を考慮して地点を選定した。

今回の調査では4-tert-ブチルフェノール^{*}が7地点検出された。(内6地点は定量下限値未満、検出下限値以上の値で検出。)また、4-ヘプチルフェノールについて1地点で検出下限値以上～定量下限値未満の値で検出された。他の物質については、検出されなかった。^{*}SPEED'98に該当しない物質であるが、同時測定が可能なため、SPEED'98に掲載されている物質とあわせて分析を行った。

なお、アルキルフェノール類は酸化をうけて分解することがあり、大気中の低濃度の測定についてはより詳細な検討を必要とする。

(2) 有機スズ化合物

全ての測定地点において検出下限値未満であった。なお、検出下限値はトリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物でそれぞれ0.003 ng/m³ 及び0.002 ng/m³であった。測定結果の概要として測定地点に対する検出数の割合、検出範囲を表5に示す。算出方法についてはアルキルフェノール類と同様にした。

表5 測定結果の概要

物質名	検出数 測定地点数	検出範囲 (ng/m ³)
トリブチルスズ化合物	0/18	検出せず
トリフェニルスズ化合物	0/18	検出せず

1) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度の標準試料(トリブチルスズクロリド; 0.005 µg/ml、トリフェニルスズクロリド; 0.001 µg/ml)を5試料作成して、各々測定し、その標準偏差から検出下限値及び定量下限値を同様に算出した。次に、検出下限値及び定量下限値を基に試料捕集量を用いて試料換算検出下限値及び試料換算定量下限値を算出した。結果を表6に示した。

表6 検出下限値及び定量下限値

物質名	注入量 (ng)	平均 (ng)	標準偏差 (σ)	検出下限値 (3σ)	定量下限値 (10σ)	試料換算 検出下限値 (ng/m ³)	試料換算 定量下限値 (ng/m ³)
トリブチルスズ化合物	0.005	0.00314	0.0000657	0.0002	0.0007	0.003	0.009
トリフェニルスズ化合物	0.001	0.00147	0.0000508	0.0002	0.0005	0.002	0.007

※ 試料注入量: 1 µl, 最終濃縮量: 0.2ml, 試料捕集量: 14m³として算出

※ トリブチルスズの試料換算値についてはビス(トリブチルスズ)を1/2換算として算出

2) ブランク試験

操作ブランク試験及びトラベルブランク試験ともに検出下限値未満であった。

3) まとめ

今回の調査では、全地点でトリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物ともに検出されなかった。特に、平成11年度及び12年度の水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査の結果を受けて選定した地点についても全て検出されなかった。

表A アルキルフェノール類の各測定地点における測定結果

(単位:ng/m3)

測定地点	4-t-ブチルフェノール※	4-n-ヘンチルフェノール	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
北海道札幌市北区	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
青森県八戸市	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
山形県鶴岡市	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
茨城県つくば市	欠測*	欠測*	欠測*	欠測*	欠測*	欠測*	欠測*
埼玉県川島町	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
千葉県千葉市花見川区	0.57	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
東京都港区	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
東京都町田市	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
神奈川県横浜市緑区	(0.17)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
新潟県柏崎市	(0.11)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
福井県福井市	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
長野県飯田市	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
愛知県名古屋市千種区	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
愛知県名古屋市港区	(0.18)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
京都府京都市南区	(0.11)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
大阪府大阪市東成区	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
大阪府堺市	(0.19)	検出せず	検出せず	(0.10)	検出せず	検出せず	検出せず
和歌山県和歌山市	(0.20)	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
兵庫県神戸市垂水区	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
徳島県徳島市	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
福岡県福岡市城南区	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
佐賀県唐津市	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
検出下限値	0.08	0.2	0.07	0.05	0.2	0.09	0.6
定量下限値	0.26	0.7	0.22	0.15	0.7	0.31	2.1

(注) 検出下限値未満の値については、検出せずと表示している。

() 検出下限値以上、定量下限値未満

* ポンプ故障による欠測

※ SPEED'98に該当しない物質であるが、同時測定が可能なため、SPEED'98に掲載されている物質とあわせて分析を行った。

表B 有機スズ化合物の各測定地点における測定結果

(単位: ng/m³)

測定地点	トリブチルスズ	トリフェニルスズ
青森県八戸市	検出せず	検出せず
山形県鶴岡市	検出せず	検出せず
茨城県つくば市	検出せず	検出せず
千葉県千葉市花見川区	検出せず	検出せず
東京都港区	検出せず	検出せず
福井県福井市	検出せず	検出せず
静岡県細江町	検出せず	検出せず
愛知県名古屋市千種区	検出せず	検出せず
京都府京都市南区	検出せず	検出せず
大阪府大阪市東成区	検出せず	検出せず
大阪府堺市	検出せず	検出せず
兵庫県神戸市北区	検出せず	検出せず
和歌山県和歌山市	検出せず	検出せず
広島県三原市	検出せず	検出せず
徳島県徳島市	検出せず	検出せず
福岡県福岡市城南区	検出せず	検出せず
福岡県北九州市若松区	検出せず	検出せず
佐賀県唐津市	検出せず	検出せず
検出下限値	0.003	0.002
定量下限値	0.009	0.007

※ 検出下限値未満の値については、検出せずと表示している。