

資料 2 - 1 - 2

平成 15 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

目 次

I. 調査の概要	1
1. 調査の目的	1
2. 平成15年度調査の概要	1
3. 検討会の設置	1
II. 調査方法及び調査結果	7
A. ヘキサクロロベンゼン	7
1. 調査方法	7
2. 調査結果	10
B. メトキシクロル	14
1. 調査方法	14
2. 調査結果	17
C. フタル酸ジエステル類	20
1. 調査方法	20
2. 調査結果	23
D. ベンゾフェノン	30
1. 調査方法	30
2. 調査結果	33

I. 調査の概要

1. 調査の目的

内分泌攪乱化学物質は生物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能障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)にこの問題に関しての基本的な考え方、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」として、内分泌攪乱化学物質と疑われている物質のうち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 年度は、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、かつ捕集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 種類のサンプリング方法を用いての試料捕集及びその分析を実施した。次いで平成 13 年度及び 14 年度は、平成 12 年度の調査を踏まえアルキルフェノール類、有機スズ化合物(以上平成 13 年度)、フェノール類、有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル、オクタクロロスチレン、ベンゾフェノン、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン、4-ニトロトルエン(以上平成 14 年度)について、全国調査を実施している。

2. 平成 15 年度調査の概要

本調査は、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、メトキシクロル、フタル酸ジエステル類、ベンゾフェノンについて、過去の調査結果を踏まえ、全国 30 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、試料の捕集及び捕集された試料全ての分析は環境省請負事業者により行われた。

(1) 試料捕集時期

平成 15 年 11 月～平成 16 年 2 月

(2) 調査対象物質

本調査における測定対象物質を表1－1に示す。なお、参考として SPEED ' 98 での物質番号を併記した。

表1－1 調査対象物質

物 質 名		SPEED ' 98
ヘキサクロロベンゼン (HCB)		4
メトキシクロル		29
フタル酸ジエステル類	フタル酸ジエチル	42
	フタル酸ジ-n-プロピル	65
	フタル酸ジ-n-ブチル	40
	フタル酸ジ-n-ペンチル	63
	フタル酸ジヘキシル	64
	フタル酸ブチルベンジル	39
	フタル酸ジシクロヘキシル	41
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	38
	フタル酸ジイソノニル	—
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	45
ベンゾフェノン		46

(3) 調査地点

本調査における調査地点一覧を表1－2に示す。

表1－2 調査地点一覧

対象物質	自治体名	試料採取地点	施設名	測定地点の 高さ(m)
◎	青森県	八戸市	八戸保健所	1
○	秋田県	秋田市	(財)秋田勤労者福祉総合センター	1
◎	山形県	鶴岡市	鶴岡市市民プール	7
●	宮城県	岩沼市	岩沼大気測定局	1
○	仙台市	青葉区	吉成小学校	10
○	福島県	須賀川市	田中区民館	10
◎	茨城県	つくば市	豊里庁舎	10
○	埼玉県	富士見市	水子貝塚公園	1
●	千葉市	中央区	蘇我保育所大気汚染測定局	4
◎	東京都	港区	港区白金一般環境大気測定局	1
○	東京都	町田市	鶴川第二小学校	1
○	福井県	三国町	三国町臨海体育館事務棟	10
◎	福井県	福井市	社局	1
●	静岡県	大東町	大東町役場	1
◎	名古屋市	千種区	愛知県立城山病院	13
●	三重県	四日市市	三浜小学校	1
○	三重県	鈴鹿市	鈴鹿青少年の森	1
○	大阪府	東大阪市	府立東大阪養護学校	13
◎	大阪市	東成区	国設大阪	16
●	大阪市	西淀区	淀中学校	13
●	兵庫県	明石市	環境政策課分室	7
◎	和歌山県	和歌山市	和歌山県消防学校	1
●	岡山県	岡山市	三野浄水場	1
●	広島県	福山市	曙小学校	4
●	山口県	宇部市	小野市民センター	4
○	徳島県	徳山市	郷土文化会館	10
○	福岡県	大牟田市	明治測定局	3
◎	福岡市	城南区	長尾小学校	16
●	北九州市	若松区	若松一般大気測定局	13
◎	佐賀県	唐津市	久里公民館	4

◎：ヘキサクロロベンゼン、メトキシクロル、フタル酸ジエステル類、ベンゾフェノン

○：ヘキサクロロベンゼン

●：メトキシクロル、フタル酸ジエステル類

(4) 試料捕集及び分析方法の概要

A. ヘキサクロロベンゼン

試料採取

試料捕集管は、ガラス製の捕集管に Tenax-TA を 0.14g 充填し、両端に石英ウールを詰め、純窒素を流しながら 300℃で 24 時間エージングを行った。密閉した状態で試料採取地点まで輸送し、流量 0.1L/min で 24 時間連続捕集した。

分析方法

試料採取したガラス管に内標準物質を 1ng 添加し、加熱脱着装置(TCT)に取り付けた。所定の操作によりキャピラリーカラムに導入し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で分析を行った。

B. メトキシクロル

試料採取

石英繊維ろ紙は、600℃で 2～3 時間程度加熱処理したものを、ポリウレタンフォームは、水・アセトンで洗浄後、18 時間以上ソックスレー抽出器を用いてアセトンで洗浄したものを使用した。ポリウレタンフォーム 2 個を装着した採取筒を、石英ろ紙後段に取り付けたハイボリウムエアサンプラを用い、流量 350L/min で 24 時間連続捕集した。

分析方法

試料採取したポリウレタンフォームと石英繊維ろ紙を個別にソックスレー抽出器に入れ、ポリウレタンフォームはアセトンで、石英繊維ろ紙はトルエンで約 16～24 時間ソックスレー抽出を行った。各試料から得られた抽出液をあわせてロータリーエバポレータで 5mL 程度に濃縮後、ヘキサンに転溶し、無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。続いてフロリジルカラムによるクリーンアップを行った後、内標準物質を添加し濃縮後ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で分析を行った。

C. フタル酸ジエステル類

試料採取

ガラス繊維ろ紙は、24 時間以上ソックスレー抽出器を用いてアセトンならびにジクロロメタンで洗浄したものを、固相ディスクは超音波洗浄機を用いてジクロロメタンで洗浄を行ったものを使用した。ガラス繊維ろ紙と固相ディスクを専用のフィルタホルダに装着したものを、密閉した状態で試料捕集地点まで輸送し、流量 7L/min で 24 時間連続捕集した。

分析方法

試料採取したガラス繊維ろ紙及び固相ディスクは、ただちにジクロロメタンで超音波抽出を行い、必要量を分取した。内標準物質を添加し、濃縮後ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で分析を行った。

D. ベンゾフェノン

試料採取

石英繊維ろ紙は 600℃で 2 時間加熱したものを、固相ディスクはアセトンで超音波洗浄したものを使用した。石英繊維ろ紙にサロゲート用内標準物質を添加し、固層ディスクとともに専用のフィルタホルダに装着した。密閉した状態で試料採取地点まで輸送し、流量 10L/min で 24 時間連続捕集した。

分析方法

試料採取した石英繊維ろ紙及び固層ディスクは、アセトンで攪拌抽出した後、窒素気流下で 1mL ま
で濃縮した。これにシリンジスパイク用内標準物質を添加し、遠心分離後の上澄み溶液をガスクロマ
トグラフ質量分析計(GC/MS)で分析を行った。

(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、二重
測定を実施した。トラベルブランク試験及び二重測定については検体数の 20%程度の割合で実施した。

3. 検討会の設置

本調査を実施するにあたり、表1－3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1－3 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	大阪府環境情報センター 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 暴露評価研究室長
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・廃棄物試験評価室 室長

◎は検討会座長

(平成16年3月末現在)

II. 調査方法及び調査結果

A. ヘキサクロロベンゼン

1. 調査方法

(1) 試料捕集方法

試料捕集装置の概要を図2 A-1に示した。Tenax-TAを充填した捕集管に、流量0.1L/minで24時間連続捕集した。捕集管は、窒素気流下、300℃で24時間エージングしたものを用いた。

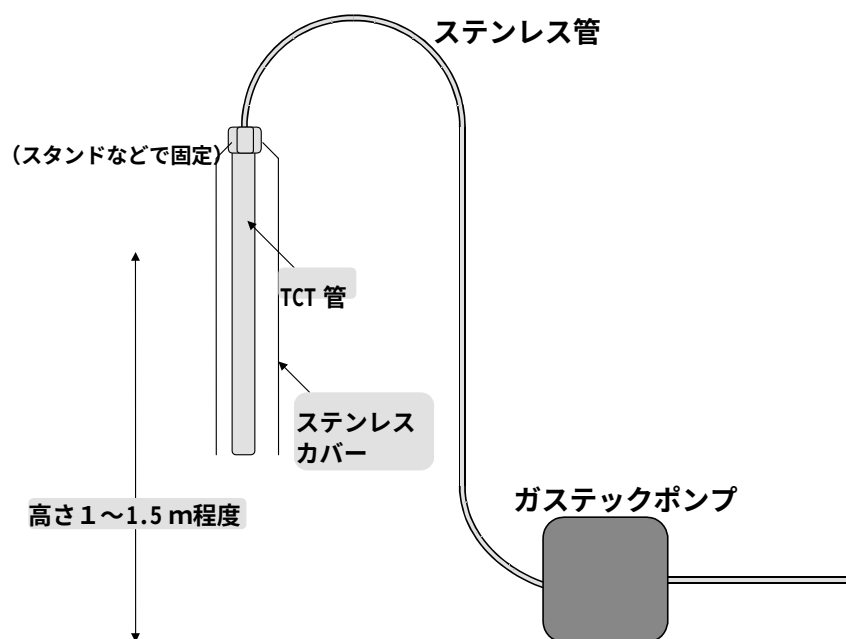


図2 A-1 試料捕集装置の概要

(2) 測定対象物質

ヘキサクロロベンゼン

(3) 試薬及び器具

捕集管

クロムパック社 TCT 用サンプル管

捕集剤

GLサイエンス株式会社 Tenax-TA

ヘキサン

関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用

標準物質

ヘキサクロロベンゼン

AccuStandard Inc.社製標準試薬

内標準物質

ナフタレン-d₈

Aldrich chemical 社製標準試薬

(4) 分析方法

①加熱脱着

大気試料捕集後の捕集管を以下に示す条件の加熱脱着装置で加熱脱着、濃縮を行った。

ロット温度	: 250℃
加熱脱着温度	: 300 °C
加熱脱着時間	: 10 min
冷却濃縮温度	: -130℃
インジェクション温度	: 250℃
インジェクション時間	: 1 min

② 検量線の作成

標準液(10 µg/mL)をヘキサンで希釈して 0.001~0.1 µg/mL の濃度範囲で段階的に調製した検量線用標準液 10 µL 及び、内標準溶液 (0.2 µg/mL) 5 µL をマイクロシリンジで捕集管に添加した後、高純度窒素 (10~30mL/min)を 5 分間通気し溶媒のヘキサンを揮発させた。試料と同様の条件で測定を行い、各測定対象物質及び内標準物質のピーク面積比から検量線を作成した。

③定量及び計算

大気試料を捕集した捕集管を加熱脱着装置で脱着、濃縮後、GC/MS に導入し、得られた各対象物質と内標準物質とのピーク面積比から検量線により検出量 (試料中のヘキサクロロベンゼンの重量) を求めた。次に検出量、試料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。

$$C = \frac{A_s - A_t}{V \times 293/(273+t) \times P/101.3}$$

C	: 20℃における大気中のヘキサクロロベンゼンの濃度(ng/m ³)
A _s	: 試料中のヘキサクロロベンゼンの重量(ng)
A _t	: ヘキサクロロベンゼンのトラベルブランク値(ng)
V	: 試料捕集量 (m ³)
t	: 試料捕集時の平均気温(℃)
P	: 試料捕集時の平均大気圧(kPa)

(5) ブランク試験

操作ブランク試験として密閉保存した捕集管について、試料と同様に分析を行った。また、トラベルブランク試験として試料捕集以外は試料と全く同様の処理を行った。

(6) 二重測定

二重測定として、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、定量下限以上の値について、測定値の差が 30%以下であることを信頼性確保の判断基準とした。

(7) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間程度 (0.1ng) の標準試料の測定を行い、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)分析条件

表 2 A－1 に GC/MS の分析条件を示す。

表 2 A－1 GC／MS 分析条件

使用 G C 部	島津製作所 QP-5000	使用 M S 部	島津製作所 QP-5000
カラム	DB-5MS (Agilent Technologies) 0.25mmID×30m×0.15 μ m	イオン化法	EI
カラム温度	40°C(1min)→(10°C/min)→250°C (10min)	イオン源圧	<10Pa
インターフェース温度	220°C	イオン化電圧	70eV
キャリアーガス	He	イオン化電流	60 μ A
均線速度	40cm／sec	分解能	マスユニット
注入方法	加熱脱着	検出モード	SIM
試験液注入量	全量		

(9) モニターイオン

表 2 A-2 に各物質のモニターイオンを示す。

表 2 A-2 各物質のモニターイオン

物 質 名	モニターイオン (m/z)	
	定量イオン	確認イオン
[対象物質] ヘキサクロロベンゼン	284	286
[内標準物質] ナフタレン-d ₈	136	

2. 調査結果

(1) 調査結果の概要

ヘキサクロロベンゼンは全ての測定地点において検出された。調査結果を表 2 A-3 に示す。また、調査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 2 A-4 に示す。

数値の取り扱いを次のように定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、検出下限値の左に<印を付して表示し、平均値の計算には検出下限値の 1/2 の値を用いた。なお、検出数とは検出下限値以上のすべての検体数を表している。

表 2 A-3 ヘキサクロロベンゼン調査結果

自治体名	試料捕集地点	ヘキサクロロベンゼン (ng/m ³)
青森県	八戸市	0.13
秋田県	秋田市	0.07
山形県	鶴岡市	0.21
仙台市	青葉区	0.07
福島県	須賀川市	0.10
茨城県	つくば市	0.08
埼玉県	富士見市	0.09
東京都	港区	欠測
東京都	町田市	0.12
福井県	三国町	0.13
福井県	福井市	0.10
名古屋市	千種区	0.10
三重県	鈴鹿市	0.12
大阪府	東大阪市	0.08
大阪市	東成区	0.10
和歌山県	和歌山市	0.10
徳島県	徳島市	0.21
福岡県	大牟田市	0.14
福岡市	城南区	0.14
佐賀県	唐津市	0.04

※ 東京都の結果については、サンプリング時にポンプが停止したため欠測とした。

表 2 A-4 ヘキサクロロベンゼンの測定地点数に対する検出数の割合、検出範囲及び平均値

物質名	検出数/測定地点数	検出範囲 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)
ヘキサクロロベンゼン	19/19	0.04～0.21	0.11

(2) 検出下限値及び定量下限値

捕集管に、検量線の最低濃度(0.001 µg/mL)の標準液 10 µL と内標準溶液 (0.2 µg/mL)5 µL を添加し、高純度窒素(100mL/min)を 5 分間通気し、溶媒のヘキサンを揮散させた後、試料と同様に測定を行った。これを 7 回繰り返し測定し、その標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値として算出した。次に、検出下限値及び定量下限値をもとに、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 2 A-5 に示す。

表 2 A－5 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)	装置の 検出下限値 (3σ)	装置の 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)
ヘキサクロロベンゼン	0.01	0.010	0.00060	0.002	0.006	0.01	0.04

※ 試料捕集量：0.144m³として算出

(3) ブランク試験及び添加回収試験の測定

操作ブランク試験及びトラベルブランク試験は検出下限値未満であった。

添加回収実験は、0.02 $\mu\text{g/mL}$ 濃度の HCB-¹³C₆ 標準溶液(ヘキサン溶液)5 μL と 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 濃度の内標準溶液(ヘキサン溶液)5 μL を捕集管に添加し、高純度窒素(100mL/min)を 5 分間通気し溶媒のヘキサンを揮散させた後、100mL/min の流量で 24 時間大気を通気し、所定の操作を行い HCB-¹³C₆ の回収率を求めた。添加回収試験の結果を表 2 A－6 に示す。

表 2 A－6 添加回収試験結果

物 質 名	添加量 (ng)	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3	平均 (%)	$\pm\text{RSD}$
HCB- ¹³ C ₆	0.1	105	104	106	105	± 1

(4) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間用量 (0.1 μg) の標準溶液を測定し、感度変動が検量線作成時と比較して $\pm 20\%$ 以内であることを確認した。

(5) 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地点において、同一条件で試料を捕集した 2 つの試料について同様の測定を行った。

その結果、定量下限値以上の値が測定された試料について評価を行った。結果を表 2 A－7 に示す。二重測定を行った 4 地点すべてにおいて、信頼性確保の評価基準 (30% 以下) を満足していた。

表 2 A-7 二重測定結果

自治体名	試料捕集地点	ヘキサクロロベンゼン (ng/m ³)	誤差 (%)	判定 (○：30%以下)
福島県	須賀川市①	0.10	22	○
	須賀川市②	0.08		
茨城県	つくば市①	0.08	13	○
	つくば市②	0.07		
東京都	町田市①	0.12	9	○
	町田市②	0.11		
福岡市	城南区①	0.14	0	○
	城南区②	0.14		

(6) まとめ

ヘキサクロロベンゼンの調査においては、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全国 20 地点において調査を行った。

今回の調査では、欠測の東京都港区を除く 19 地点全てにおいて定量下限値以上で検出された。平均濃度は 0.11ng/m³であった。

B. メトキシクロル

1. 調査方法

(1) 試料捕集方法

ポリウレタンフォーム 2 個を装着した採取筒を、石英繊維ろ紙後段に取り付けたハイボリウムエアサンブラを用い、流量 350L/min で 24 時間連続捕集した。石英繊維ろ紙は 600℃で 2～3 時間加熱処理したものを、ポリウレタンフォームは、水・アセトンで洗浄後、ソックスレー抽出器を用いてアセトンで 18 時間以上洗浄したものを使用した。試料捕集装置の概要を 図 2 B－1 に示す。

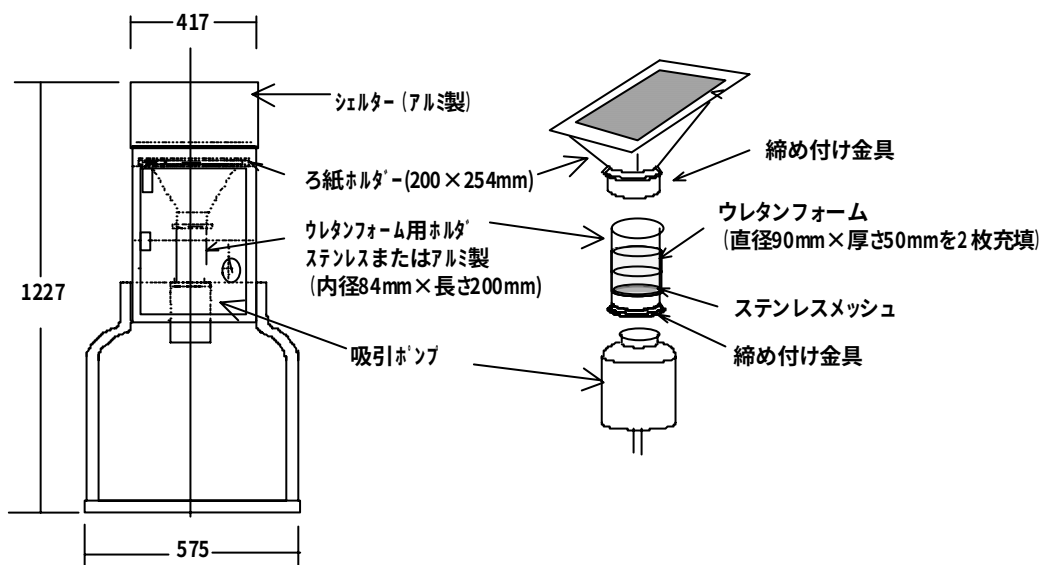


図 2 B－1 試料捕集装置の概要

(2) 測定対象物質

メトキシクロル

(3) 試薬及び器具

石英繊維ろ紙

Advantec 社 QR-100 8×10in

ポリウレタンフォーム

柴田科学株式会社 直径 90mm×高さ 50mm

アセトン

関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用

ヘキサン

関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用

トルエン

関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用

無水硫酸ナトリウム

関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用

フロリジル

和光純薬株式会社 フロリジール P R

130℃で 16 時間加熱し、活性化したもの。

標準物質

メトキシクロル

関東化学株式会社 残留農薬試験用

内標準物質

p-ターフェニル-d₁₄

関東化学株式会社 環境分析用

(4) 分析方法

① 前処理法

大気試料捕集後のポリウレタンフォームと石英繊維ろ紙を個別にソックスレー抽出器に入れ、ポリウレタンフォームはアセトンで、石英繊維ろ紙はトルエンで約 16～24 時間ソックスレー抽出を行った。各試料から得られた抽出液をあわせてロータリーエバポレータで 5mL 程度に濃縮後、ヘキサン 50mL を加え再度 5mL 程度に濃縮した。この操作を 2～3 回繰り返し、抽出液をヘキサンに転溶した。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、さらに窒素気流下 1mL に濃縮した。

② 試料液の調製

内径 10mm×長さ 30cm のガラスカラムにフロリジル 3g をヘキサンで湿式充填し、その上に無水硫酸ナトリウムを約 10mm 積層した。液面を無水硫酸ナトリウムの上面まで下げ、これに①の抽出液を負荷した。液面をカラムヘッドまで下げ、少量のヘキサンで数回抽出液の容器及びカラムの壁面を洗い、ヘキサン 100mL で展開した。つづけて、液面を切らさないように、ジエチルエーテル 15%含有ヘキサンを 50mL 流下し対象物質を溶出させ、この溶液をロータリーエバポレータで 5mL 程度に濃縮した。

濃縮液に内標準液 (10 µg/mL, ヘキサン溶液) を 10 µL 添加し、さらに窒素吹き付けで 0.5mL まで濃縮したものを試料液とした。

③ 検量線の作成

標準液 (各 1.0 µg/mL) をヘキサンで希釈して 0.005～1 µg/mL の濃度範囲で段階的に調製したものに、内標準溶液を、0.2 µg/mL の濃度になるよう添加し、検量線用の試料液とした。この 1 µL を GC/MS に注入し、測定対象物質及び内標準物質のピーク面積比から検量線を作成した。

④ 定量及び計算

試料液 1 µL を GC/MS に注入し、得られた各対象物質と内標準物質とのピーク面積比から検量線により検出量 (試料液中のメトキシクロルの重量) を求めた。次に検出量、試料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。

$$C = \frac{A_s - A_t}{V \times 293/(273+t) \times P/101.3}$$

C : 20℃における大気中のメトキシクロルの濃度 (ng/m³)

A_s : 試料液中のメトキシクロルの重量 (ng)

A_t : メトキシクロルのトラベルブランク値 (ng)

V : 試料捕集量 (m³)

t : 試料捕集時の平均気温 (℃)

P : 試料捕集時の平均大気圧 (kPa)

(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ポリウレタンフォームと石英繊維ろ紙を、試料と同様に前処理を行い、分析した。またトラベルブランク試験として試料捕集以外は試料と全て同様な処理を行った。

(6) 二重測定

二重測定として 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、定量下限以上の値について、測定値の差が 30%以下であることを信頼性確保の判断基準とした。

(7) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間濃度 (0.1 μg/mL) の標準試料の測定を行い、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)分析条件

表 2 B-1 に GC/MS の分析条件を示す。

表 2 B-1 GC/MS測定条件

使用GC部	HP 6890	使用MS部	日本電子 GCmate
カラム	DB-5MS(Agilent Technologies) 0.25mmID×30m×0.25 μm	イオン化法	EI
カラム温度	70°C(2min)→(5°C/min) →280°C (5min)	イオン源圧	<10Pa
インターフェース温度	250°C	イオン化電圧	70eV
キャリアーガス	He	イオン化電流	300 μA
均線速度	40cm/sec	分解能	500
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	1 μL		

(9) モニターイオン

表 2 B-2 に各物質のモニターイオンを示す。

表 2 B-2 各物質のモニターイオン

物 質 名	モニターイオン(m/z)	
	定量イオン	確認イオン
[対象物質] メトキシクロル	227.1	228.1
[内標準物質] p-ターフェニル-d ₁₄	244.2	

2. 調査結果

(1) 調査結果の概要

メトキシクロルは全測定地点で不検出であった。調査結果を表 2 B-3 に示す。また、調査結果の概要として調査地点数に対する検出数の割合、検出範囲及び平均値を表 2 B-4 に示す。

数値の取り扱いを次のように定めて、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、検出下限値の左に<印を付して表示し、平均値の算出には検出下限値の 1/2 の値を用いた。また、検出数とは検出下限値以上のすべての検体数を表している。

表 2 B-3 メトキシクロル調査結果

自治体名	試料捕集地点	メトキシクロル (ng/m ³)
青森県	八戸市	< 0.001
山形県	鶴岡市	< 0.001
宮城県	岩沼市	< 0.001
茨城県	つくば市	< 0.001
千葉市	中央区	< 0.001
東京都	港区	< 0.001
福井県	福井市	< 0.001
静岡県	大東町	< 0.001
名古屋市	千種区	< 0.001
三重県	四日市市	< 0.001
大阪市	東成区	< 0.001
大阪市	西淀区	< 0.001
兵庫県	明石市	< 0.001
和歌山県	和歌山市	< 0.001
岡山県	岡山市	< 0.001
広島県	福山市	< 0.001
山口県	宇部市	< 0.001
福岡市	城南区	< 0.001
北九州市	若松区	< 0.001
佐賀県	唐津市	< 0.001

表 2 B-4 メトキシクロルの測定地点数に対する検出数の割合、検出範囲及び平均値

物質名	検出数/測定値点数	検出範囲 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)
メトキシクロル	0/20	< 0.001	-

(2) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度 (0.005~0.01ng/mL) の標準試料を 7 回繰り返し測定し、その標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値として算出した。次に、検出下限値及び定量下限値をもとに、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 2 B-5 に示す。

表 2 B－5 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)	装置の 検出下限値 (3σ)	装置の 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)
メトキシクロル	0.005	0.004	0.00034	0.001	0.003	0.001	0.003

※ 試料注入量：1.0 μ L，最終濃縮量：500 μ L，試料捕集量：500m³として算出

(3) ブランク試験及び添加回収率の測定

操作ブランク試験、トラベルブランク試験とも検出下限値未満であった。添加回収試験は、10 μ g/mL 濃度の標準溶液（アセトン溶液）を 10 μ L 石英繊維ろ紙に添加し、溶媒が乾燥するのを確認した後、350L/min の流量で 24 時間大気を通気した。この試料を所定の操作で分析し、回収率を求めた。添加回収試験の結果を表 2 B－6 に示す。

表 2 B－6 添加回収試験結果

物 質 名	添加量 (μ g)	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3	サンプル 4	サンプル 5	平均 $\pm$ RSD (%)
メトキシクロル	0.1	75	82	72	77	92	80 $\pm$ 8

(4) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間濃度（0.05～0.1 μ g/mL）の標準試料を測定し、感度変動が検量線作成時と比較して $\pm 20\%$ 以内であることを確認した。

(5) 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、同一地点において、同一条件で試料を捕集した 4 つの試料について測定を行った。

今回の測定では、二重測定を行った地点で定量下限値以上の値が検出されなかったため、二重測定の評価はできなかった。

(6) まとめ

メトキシクロルの調査は、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全国 20 地点において実施した。今回の調査では、全地点において検出されなかった。

C. フタル酸ジエステル類

1. 調査方法

(1) 試料捕集方法

ガラス繊維ろ紙はソックスレー抽出器を用いて、アセトン及びジクロロメタンで抽出洗浄した。抽出溶媒を定期的に交換するとともに洗浄後のフィルタのブランク値を確認し、洗浄の終了時期を決定した。洗浄済ろ紙は清浄なアセトン中に試料捕集の直前まで保存しておいた。固相ディスクは使用直前に超音波洗浄機を用い、ジクロロメタンで溶媒を交換しながら洗浄した。

フィルタホルダは四弗化エチレン樹脂性のものを用い、ろ紙装着前に超音波洗浄等によりアセトン洗浄を行った。

ろ紙装着済フィルタホルダは測定地点に到着するまでは送付時の状態（ブリキ缶内で密閉した状態）のまま輸送し、捕集直前に開封した。各測定地点にてフィルタホルダを器材と接続し、流量 7L/min で 24 時間連続捕集を行った。フィルタホルダとポンプは約 2m のテフロン管で接続し、機材からの影響を直接受けないようにした。試料捕集後はテフロン棒で密閉した後ブリキ缶内に保管し、速やかに冷蔵宅配便にて輸送した。試料捕集装置の概要を図 2 C-1 に示す。

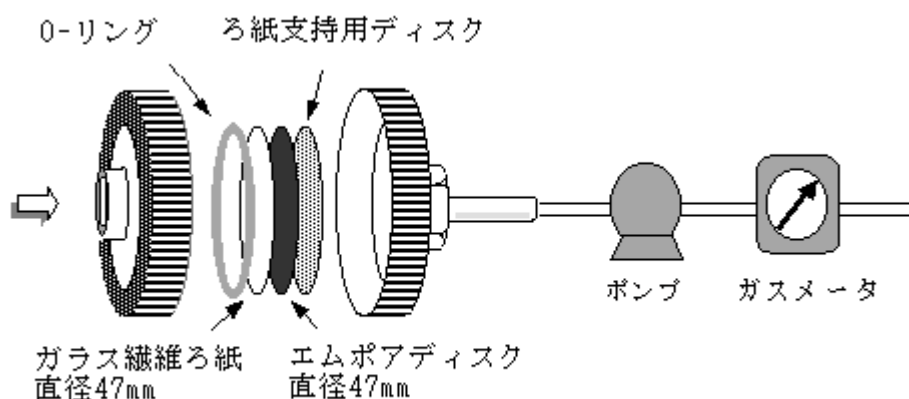


図 2 C-1 試料捕集装置の概要

(2) 測定対象物質

以下に示す 10 物質である。

フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

(3) 試薬及び器具

ガラス繊維ろ紙

Advantec 社 GB-100R 47mmφ

固相ディスク

住友スリーエム株式会社 Empore Disk C18

フィルタホルダ

GL サイエンス株式会社 ろ紙ホルダ EMI-47

ジクロロメタン

関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用

アセトン	関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用
標準物質	
混合標準溶液	関東化学株式会社製 フタル酸混合標準溶液 ¹⁾
フタル酸ジヘキシル	関東化学株式会社 環境分析用
フタル酸ジイソノニル	和光純薬株式会社 和光特級
内標準物質	
フルオランテン-d ₁₀	Chambridge Isotope Laboratories, Inc.製

¹⁾ フタル酸混合標準溶液はフタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-デシル、フタル酸ジ-n-ドデシル、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、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの 9 種混合標準溶液。

(4) 分析方法

① 試料液の調製

試料到着後ただちに、ジクロロメタン 10mL で 10 分間超音波抽出を行った。抽出液を遠心分離処理 (3000rpm, 10min) し、上澄み液 5mL を分取した。この液に内標準物質 (フルオランテン-d₁₀, 10 μg/mL) を 10 μL 添加し、窒素気流中で 1mL に濃縮したものを試料液とした。

② 検量線の作成

標準液 (10 μg/mL) をヘキサンで希釈して 0.01~1 μg/mL (異性体混合物：フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジイソノニルについては 0.1~10 μg/mL) の濃度範囲で段階的に調製したものに、内標準溶液を 0.1 μg/mL 濃度となるように添加し、検量線用の試料液とした。この 1 μL を GC/MS に注入し、測定対象物質及び内標準物質のピーク面積比から検量線を作成した。

③ 定量及び計算

試料液 1 μL を GC/MS に注入し、得られた各対象物質と内標準物質とのピーク面積比から検量線により検出量 (試料液中のフタル酸ジエステル類の重量) を求めた。次に検出量、試料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。

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times V_e}{V_e' \times V \times 293 / (273 + t) P / 101.3}$$

C : 20℃における大気中のフタル酸ジエステル類の濃度 (ng/m³)

A_s : 試料液中のフタル酸ジエステル類の重量 (ng)

A_t : フタル酸ジエステル類のブランク値 (ng)

V_e : 抽出量 (mL)

V_e' : 分取量 (mL)

V : 試料捕集量 (m³)

t : 試料捕集時の平均気温 (°C)

P : 試料捕集時の平均大気圧 (kPa)

(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を試料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全て同様に扱ったフィルタを分析した。

(6) 二重測定

二重測定として 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、定量下限以上の値について、測定値の差が 30%以下であることを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(フタル酸ジヘキシル・フタル酸ジイソノニル;1.5 µg/mL、その他;0.15 µg/mL)を測定し、測定対象物質と内標準物質(フルオランテン-d₁₀)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%以内であることを確認した。

(8) ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析条件

表 2 C - 1 に G C / M S の測定条件を示す。

表 2 C - 1 G C / M S 測定条件表

使用 G C 部	島津製作所 QP-2010	使用 M S 部	島津製作所 QP-2010
カラム	DB-1 (Agilent Technologies) 0.25mmID×30m×0.25 µm	イオン化法	EI
カラム温度	60°C(1min)→(20°C/min)→ 200°C→(10°C/min)→300°C (10min)	イオン源温度	260°C
注入口温度	260°C	イオン源圧	<10Pa
インレット温度	260°C	イオン化電圧	70eV
キャリアーガス	He	イオン化電流	300 µA
平均線速度	39.9cm/sec	分解能	マスユニット
注入方法	スプリットレス (ページ時間 1min)	検出モード	SIM
試験液注入量	1 µL		

(9) モニターイオン

表 2 C - 2 に各物質のモニターイオンを示す。

表 2 C - 2 各物質のモニターイオン

物 質 名	モニターイオン (m/z)	
	定量イオン	確認イオン
[対象物質]		
フタル酸ジエチル	149	177
フタル酸ジ-n-プロピル	149	209
フタル酸ジ-n-ブチル	149	223
フタル酸ジ-n-ペンチル	149	237
フタル酸ジヘキシル	149	251
フタル酸ブチルベンジル	149	206
フタル酸ジシクロヘキシル	149	167
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	149	167
フタル酸ジイソノニル	149	293
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	129	147
[内標準物質]		
フルオランテン-d ₁₀	212	

2. 調査結果

(1) 調査結果の概要

フタル酸ジエチルは全測定地点中 19 地点、フタル酸ジブチルは 17 地点、フタル酸ブチルベンジルは 17 地点、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは 8 地点、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは 16 地点において定量下限値以上の値で検出された。そのほかの物質は、全測定地点で定量下限値未満であった。調査結果を表 2 C - 3 に示す。また、調査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 2 C - 4 に示す。

数値の取り扱いを次のように定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、検出下限値の左に<印を付して表示し、平均値の計算には検出下限値の 1/2 の値を用いた。なお、検出数とは検出下限値以上のすべての検体数を表している。

表2 C-3 フタル酸ジエステル類調査結果

自治体名	試料捕集 地点	フタル酸 ジエチル (ng/m ³)	フタル酸 ジ-n-プロピル (ng/m ³)	フタル酸 ジブチル (ng/m ³)	フタル酸 ジ-n-ペンチル (ng/m ³)	フタル酸 ジヘキシル (ng/m ³)
青森県	八戸市	2.7	< 0.2	15	< 0.2	< 10
山形県	鶴岡市	3.4	< 0.2	19	< 0.2	< 10
宮城県	岩沼市	1.4	< 0.2	7	< 0.2	< 10
茨城県	つくば市	1.9	< 0.2	7	< 0.2	< 10
千葉県	中央区	1.2	< 0.2	20	< 0.2	< 10
東京都	港区	2.4	< 0.2	8	< 0.2	< 10
福井県	福井市	1.6	< 0.2	10	< 0.2	< 10
静岡県	大東町	2.4	< 0.2	25	< 0.2	< 10
名古屋市	千種区	2.0	< 0.2	17	< 0.2	< 10
三重県	四日市市	1.3	< 0.2	(5)	< 0.2	< 10
大阪市	東成区	3.8	< 0.2	36	< 0.2	< 10
大阪市	西淀区	1.3	< 0.2	9	< 0.2	< 10
兵庫県	明石市	2.1	< 0.2	14	< 0.2	< 10
和歌山県	和歌山市	4.6	< 0.2	26	< 0.2	< 10
岡山県	岡山市	2.2	< 0.2	6	< 0.2	< 10
広島県	福山市	1.0	< 0.2	9	< 0.2	< 10
山口県	宇部市	2.1	< 0.2	(5)	< 0.2	< 10
福岡市	城南区	4.8	< 0.2	45	< 0.2	< 10
北九州市	若松区	4.2	< 0.2	14	< 0.2	< 10
佐賀県	唐津市	< 0.2	< 0.2	(3)	< 0.2	< 10

表 2 C-3 フタル酸ジエステル類調査結果 (つづき)

自治体名	試料捕集 地点	フタル酸 ブチルベンジル (ng/m ³)	フタル酸 ジシクロヘキシル (ng/m ³)	フタル酸 ジ-2-エチルヘキシル (ng/m ³)	フタル酸 ジイソノル (ng/m ³)	フタル酸 ジ-2-エチルヘキシル (ng/m ³)
青森県	八戸市	1.6	< 0.6	38	(19)	4.0
山形県	鶴岡市	1.2	< 0.6	(14)	< 8	3.9
宮城県	岩沼市	1.4	< 0.6	(14)	< 8	3.2
茨城県	つくば市	1.4	< 0.6	49	< 8	3.2
千葉市	中央区	1.2	< 0.6	33	(19)	3.2
東京都	港区	1.3	< 0.6	(25)	< 8	3.1
福井県	福井市	0.9	< 0.6	(18)	< 8	< 0.2
静岡県	大東町	0.8	< 0.6	42	< 8	3.3
名古屋市	千種区	1.3	< 0.6	(23)	< 8	4.2
三重県	四日市市	1.3	< 0.6	(10)	< 8	3.0
大阪市	東成区	1.2	< 0.6	59	< 8	4.7
大阪市	西淀区	0.9	< 0.6	(23)	< 8	2.5
兵庫県	明石市	1.3	< 0.6	(19)	< 8	3.2
和歌山県	和歌山市	1.2	< 0.6	(23)	< 8	3.7
岡山県	岡山市	< 0.2	< 0.6	< 8	< 8	< 0.2
広島県	福山市	< 0.2	< 0.6	49	< 8	< 0.2
山口県	宇部市	1.4	< 0.6	(9)	< 8	3.0
福岡市	城南区	1.4	< 0.6	45	(27)	4.9
北九州市	若松区	1.3	< 0.6	(23)	< 8	3.5
佐賀県	唐津市	< 0.2	< 0.6	68	< 8	< 0.2

表 2 C-4 フタル酸ジエステル類の測定地点数に対する検出数の割合、検出範囲及び平均値

物質名	検出数/測定地点数	検出範囲 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)
フタル酸ジエチル	19/20	< 0.2 ~ 4.8	2.3
フタル酸ジ-n-プロピル	0/20	< 0.2	—
フタル酸ジブチル	20/20	(3) ~ 45	15
フタル酸ジ-n-ヘキシル	0/20	< 0.2	—
フタル酸ジヘキシル	0/20	< 10	—
フタル酸ブチルベンジル	17/20	< 0.2 ~ 1.6	1.1
フタル酸ジシクロヘキシル	0/20	< 0.6	—
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	19/20	< 8 ~ 68	29
フタル酸ジイソニル	3/20	< 8 ~ (27)	< 8
アジピノン酸ジ-2-エチルヘキシル	16/20	< 0.2 ~ 4.9	2.9

(2) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度（フタル酸ジヘキシル・フタル酸ジイソニル；0.1 µg/mL、その他；0.01 µg/mL）の標準試料を 5 回繰り返し測定し、その測定値の標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値とした。次に、検出下限値及び定量下限値をもとに、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 2 C-5 に示す。

表 2 C-5 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)	装置の 検出下限値 (3σ)	装置の 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)
フタル酸ジエチル	0.01	0.011	0.00043	0.001	0.004	0.2	0.8
フタル酸ジ-n-プロピル	0.01	0.012	0.00044	0.001	0.004	0.2	0.8
フタル酸ジブチル	0.01	0.017	0.0017	0.005	0.020	1	4
フタル酸ジ-n-ヘキシル	0.01	0.012	0.00041	0.001	0.004	0.2	0.8
フタル酸ジヘキシル	0.1	0.14	0.017	0.05	0.20	10	40
フタル酸ブチルベンジル	0.01	0.012	0.00038	0.001	0.004	0.2	0.8
フタル酸ジシクロヘキシル	0.01	0.011	0.00086	0.003	0.009	0.6	1.8
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	0.07	0.0062	0.02	0.06	4	12
フタル酸ジイソニル	0.1	0.14	0.014	0.04	0.14	8	28
アジピノン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	0.01	0.00045	0.001	0.005	0.2	1.0

※ 試料注入量：1.0 µL，最終濃縮量：1.0 mL，試料捕集量：10 m³ として算出

(3) ブランク試験の測定

操作ブランク試験及びトラベルブランク試験において、全検体からフタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが検出された。フタル酸ジブチルについては、トラベルブランク試験が操作ブランク試験と同等とみなすことができる値であったため、操作ブランク値から検出下限値及び定量下限値を算出した。結果を表2 C-6に示す。また、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、トラベルブランク値が操作ブランク値より高かったため、トラベルブランク値から検出下限値及び定量下限値を算出した。結果を表2 C-7に示す。フタル酸ジブチルの定量においては、操作ブランクの平均値を、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルにおいては、トラベルブランクの平均値をそれぞれ測定値から差し引いて濃度を求めた。

表2 C-6 操作ブランク値から求めた検出下限値及び定量下限値

物質名	検出数	最小値 (ng)	最大値 (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)
フタル酸ジブチル	5/5	0.006	0.012	0.0087	0.0026	0.01	0.03	2	6
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	5/5	0.016	0.025	0.019	0.0046	0.01	0.05	3	9

※ 試料注入量：1.0μL，最終濃縮量：1.0mL，試料捕集量：10m³として算出

表2 C-7 トラベルブランク値から求めた検出下限値及び定量下限値

物質名	検出数	最小値 (ng)	最大値 (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)
フタル酸ジブチル	19/19	0.004	0.011	0.007	0.0021	0.01	0.02	1	4
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	19/19	0.01	0.057	0.028	0.013	0.04	0.13	8	27

※ 試料注入量：1.0μL，最終濃縮量：1.0mL，試料捕集量：10m³として算出

(4) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間濃度（0.1μg/mL）の標準試料の測定を行い、感度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。

(5) 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地点において、同一条件で試料を捕集した2つの試料について同様の測定を行った。

その結果、定量下限値以上の値が測定された試料について評価を行った。結果を表2 C-8に示す。二重測定を行った4地点すべてにおいて、信頼性確保の評価基準（30%以下）を満足していた。

表 2 C - 8 2 重測定結果

自治体名 試料捕集地点	物 質 名	① (ng/m ³)	② (ng/m ³)	誤差 (%)	判定 (○:30%以下)
青森県 八戸市	フタル酸ジ エチル	2.7	2.5	8	○
	フタル酸ジ -n-プロピル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジブチル	15	13	14	○
	フタル酸ジ -n-ヘキシル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジヘキシル	< 10	< 10	-	-
	フタル酸ブチルベンジル	1.6	1.3	21	○
	フタル酸ジシクロヘキシル	< 0.6	< 0.6	-	-
	フタル酸ジ -2-エチルヘキシル	38	33	19	○
	フタル酸ジイソニル	(19)	(17)	-	-
	アジピン酸ジ -2-エチルヘキシル	4.0	3.3	19	○
山形県 鶴岡市	フタル酸ジ エチル	3.4	3.0	13	○
	フタル酸ジ -n-プロピル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジブチル	19	18	5	○
	フタル酸ジ -n-ヘキシル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジヘキシル	< 10	< 10	-	-
	フタル酸ブチルベンジル	1.2	1.2	0	○
	フタル酸ジシクロヘキシル	< 0.6	< 0.6	-	-
	フタル酸ジ -2-エチルヘキシル	(14)	(11)	-	-
	フタル酸ジイソニル	< 8	< 8	-	○
	アジピン酸ジ -2-エチルヘキシル	3.9	3.4	14	○

表 2 C - 8 2 重測定結果 (つづき)

自治体名 試料捕集地点	物質名	① (ng/m ³)	② (ng/m ³)	誤差 (%)	判定 (○:30%以下)
名古屋市 千種区	フタル酸ジエチル	2.0	1.8	11	○
	フタル酸ジ-n-プロピル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジブチル	17	14	13	○
	フタル酸ジ-n-ヘキシル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジヘキシル	< 10	< 10	-	-
	フタル酸ブチルベンジル	1.3	1.4	7	○
	フタル酸ジシクロヘキシル	< 0.6	< 0.6	-	-
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	(23)	(19)	-	-
	フタル酸ジイソニル	< 8	< 8	-	-
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	4.2	4	5	○
北九州市 若松区	フタル酸ジエチル	4.2	4.7	11	○
	フタル酸ジ-n-プロピル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジブチル	14	13	7	○
	フタル酸ジ-n-ヘキシル	< 0.2	< 0.2	-	-
	フタル酸ジヘキシル	< 10	< 10	-	-
	フタル酸ブチルベンジル	1.3	1.2	8	○
	フタル酸ジシクロヘキシル	< 0.6	< 0.6	-	-
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	(23)	(22)	-	-
	フタル酸ジイソニル	< 8	< 8	-	-
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	3.5	3.9	11	○

(6) まとめ

フタル酸ジエステル類の調査は、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全国 20 地点において実施した。今回の調査では、フタル酸ジエチルは全測定地点中 19 地点、フタル酸ジブチルは 20 地点 (うち定量下限値以上が 17 地点)、フタル酸ブチルベンジルは 17 地点、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは 19 地点 (うち定量下限値以上が 8 地点)、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは 16 地点において定量下限値以上の値で検出された。そのほかの物質は、全測定地点で定量下限値未満であった。

D. ベンゾフェノン

1. 調査方法

(1) 試料捕集方法

試料採取装置の概要を図2 D-1に示した。石英繊維ろ紙及び C18 ディスクを重ねてろ紙ホルダに装着し、サンプリングスパイク用内標準溶液(ベンゾフェノン-d₁₀、10 µg/mL)を10 µL 添加した後、流速 2L/min で5L 吸引したものを試料採取用ホルダとした。このホルダを用い、10 L/min の流量で24 時間大気試料を捕集した。石英繊維ろ紙は 600°C で2 時間加熱後、アセトンで超音波洗浄し、C18 ディスクはアセトン洗浄したものをを用いた。

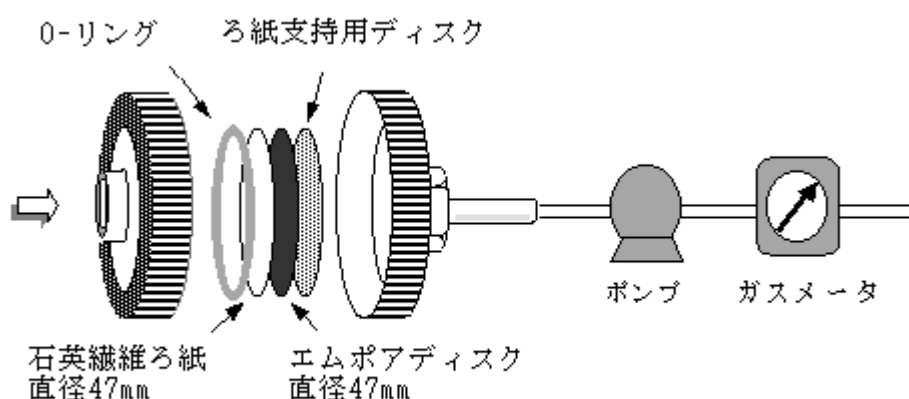


図2 D-1 試料捕集装置の概要

(2) 測定対象物質

ベンゾフェノン

(3) 試薬及び器具

石英繊維ろ紙	Advantec 社 QR-100
固相ディスク	住友スリーエム株式会社 Empore Disk C18
フィルタホルダ	GL サイエンス株式会社 ろ紙ホルダ EMI-47
アセトン	関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用
標準物質	
ベンゾフェノン	関東化学株式会社製標準試薬
内標準物質	
フェナントレン-d ₁₀	関東化学株式会社製標準試薬
サンプリングスパイク用内標準物質	
ベンゾフェノン-d ₁₀	関東化学株式会社製標準試薬

(4) 分析方法

① 試料液の調製

大気吸引した石英繊維ろ紙及びディスクをそれぞれ遠沈管にとり、石英繊維ろ紙は 4mL のアセトンで攪拌抽出し、再度 2.5mL のアセトンで 2 回攪拌抽出した。C18 ディスクは 3mL のアセトンで 3 回攪拌抽出し、得られた抽出液を合わせ、窒素気流下で 1mL まで濃縮した。これに内標準物質（フェナントレン-d₁₀、20 µg/mL）を 5 µL 加え、遠心分離（3,000rpm, 10min）し、上澄みを採取し試料溶液とした。

②検量線の作成

標準液（10 µg/mL）をヘキサンで希釈して 0.01~1 µg/mL の濃度に調製したものに、内標準溶液を 0.1 µg/mL 濃度となるように添加し、検量線用の試料液とした。この 1 µL を GC/MS に注入し、測定対象物質及びサロゲートの定量用質量数のピーク面積比を求め、そのピーク面積比と測定対象物質の重量（ng）とにより検量線を作成した。また、サロゲートと内標準物質の面積比により回収率を求めた。

③定量及び計算

試料液 1 µL を GC/MS に注入し、得られた対象物質と内標準物質とのピーク面積比から検量線により検出量（試料液中のベンゾフェノンの重量）を求めた。次に検出量、試料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。

$$C = \frac{A_s - A_t}{V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3}$$

C : 20°Cにおける大気中のベンゾフェノンの濃度（ng/m³）

A_s : 試料液中のベンゾフェノンの重量（ng）

A_t : ベンゾフェノンの操作ブランク値（ng）

V : ガスメータで測定した捕集量（m³）

t : 試料捕集時の平均気温（°C）

P : 試料捕集時の平均大気圧（kPa）

（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洗浄済フィルタを、試料と同様に前処理し分析を行った。また、トラベルブランク試験として試料捕集以外は試料とすべて同様の処理を行った。

（6）二重測定

二重測定として、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、定量下限以上の値について、測定値の差が 30% 以下であることを信頼性確保の判断基準とした。

（7）装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間濃度（0.1 µg /mL）の標準試料の測定を行い、感度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)分析条件

表2 D-1 に GC/MS の分析条件を示す。

表2 D-1 GC/MS分析条件

使用GC部	島津製作所 QP-2010	使用MS部	島津製作所 QP-2010
カラム	DB-17 (Agilent Technologies) 0.2mmID×30m×0.25 μm	イオン化法	EI
カラム温度	50℃(1min)→(10℃/min) → 200 °C (20 °C /min) → 300 °C (10min)	イオン源圧	<10Pa
インターフェース温度	250℃	イオン化電圧	70eV
キャリアーガス	He	イオン化電流	60 μA
均線速度	40cm/sec	分解能	マスユニット
注入方法	スプリットレス (パージ時間 1.0min)	検出モード	SIM
試験液注入量	1 μL		

(9) モニターイオン

表2 D-2 に各物質のモニターイオンを示す。

表2 D-2 各物質のモニターイオン

物質名	モニターイオン (m/z)	
	定量イオン	確認イオン
[対象物質] ベンゾフェノン	182	105
[内標準物質] ベンゾフェノン-d ₁₀	192	110
フェナントレン-d ₁₀	188	

2. 調査結果

(1) 調査結果の概要

ベンゾフェノン は全ての地点で検出された。調査結果を表 2 D－3 示す。また、調査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 2 D－4 に示す。

数値の取り扱いを次のように定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、検出下限値の左に<印を付して表示し、平均値の計算には検出下限値の 1/2 の値を用いた。なお、検出数とは検出下限値以上のすべての検体数を表している。

表 2 D－3 ベンゾフェノン調査結果

自治体名	試料捕集地点	ベンゾフェノン (ng/m ³)	サロゲート 回収率(%)
青森県	八戸市	1.2	96
宮城県	岩沼市	0.74	93
山形県	鶴岡市	0.99	95
茨城県	つくば市	1.2	80
千葉県	蘇我市	0.73	97
東京都	港区	1.2	99
福井県	福井市	0.82	86
静岡県	大東町	0.81	97
名古屋市	千種区	0.98	83
三重県	四日市市	0.86	73
大阪府	東成区	1.7	69
大阪市	西淀区	1.2	98
兵庫県	明石市	1.3	91
和歌山県	和歌山市	1.5	98
岡山県	岡山市	0.53	89
広島県	福山市	(0.32)	81
山口県	宇部市	0.34	97
福岡市	城南区	1.8	89
北九州市	若松区	3.1	92
佐賀県	唐津市	0.45	89

表 2 D-4 ベンゾフェノンの測定地点数に対する検出数の割合、検出範囲及び平均値

物 質 名	検出数/測定地点数	検出範囲 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)
ベンゾフェノン	20/20	(0.32)~3.1	1.1

(2) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度 (0.01 µg/mL) の標準試料を 7 回繰り返し測定し、その標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値として算出した。次に、検出下限値及び定量下限値をもとに、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 2 D-5 に示す。

表 2 D-5 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)	装置の 検出下限値 (3σ)	装置の 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)
ベンゾフェノン	0.01	0.012	0.00049	0.001	0.005	0.07	0.35

※ 試料注入量：1 µL, 最終濃縮量：1.0mL, 試料捕集量：14.4m³として算出

(3) ブランク試験及び添加回収試験の測定

操作ブランク試験及びトラベルブランク試験は検出下限値未満であった。

添加回収試験は、ヘキサンに溶解したサロゲート溶液(10 µg/mL)10 µL を石英繊維ろ紙に添加した。溶媒が乾燥するのを確認した後、C18 ディスクとともに流速 10L/min で 24 時間大気吸引した。この試料を所定の操作で分析し、回収率を求めた。添加回収試験の結果を表 2 D-6 に示す。

表 2 D-6 添加回収試験結果

物 質 名	添加量 (µg)	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3	平均値 (%)	± RSD
ベンゾフェノン-d ₁₀	0.1	90	91	94	92	± 2

(4) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間濃度 (0.1 µg/mL) の標準試料の測定を行い、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。

(5) 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地点において、同一条件で試料を捕集した2つの試料について同様の測定を行った。

その結果、定量下限値以上の値が測定された試料について評価を行った。結果を表2 D-7に示す。二重測定を行った4地点すべてにおいて、信頼性確保の評価基準(30%以下)を満足していた。

表2 D-7 二重測定結果

自治体名	試料捕集地点	ベンゾフェノン (ng/m ³)	誤差 (%)	判定 (○:30%以下)
青森県	八戸市①	1.2	9	○
	八戸市②	1.1		
静岡県	大東町①	0.81	6	○
	大東町②	0.76		
三重県	四日市市①	0.86	2	○
	四日市市②	0.88		
福岡市	城南区①	1.8	6	○
	城南区②	1.7		

(6) まとめ

ベンゾフェノンの調査においては、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全国20地点において調査を行った。

今回の調査では、20地点全て(うち定量下限値以上が19地点)において、検出下限値以上で検出された。平均濃度は1.1ng/m³であった。