

平成 16 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）

環境省 水・大気環境局 大気環境課

目 次

I 調査の概要.....	1
1. 調査目的.....	1
2. 調査内容.....	2
3. 検討会の設置.....	5
II 調査方法及び調査結果.....	6
1. ポリ塩化ビフェニル、trans-ノナクロル.....	6
1.1 調査地点.....	6
1.2 測定方法.....	7
1.3.1 ポリ塩化ビフェニルの調査結果.....	14
1.3.2 trans-ノナクロルの調査結果.....	24
2. 有機スズ.....	28
2.1 調査地点.....	28
2.2 測定方法.....	29
2.3 調査結果.....	34
3. アルキルフェノール類、ビスフェノールA.....	37
3.1 調査地点.....	37
3.2 測定方法.....	38
3.3 調査結果.....	42
4. クロスチェック試験.....	46

Ⅰ 調査の概要

1. 調査目的

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。

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かったが、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年度から15年度においては、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）、ポリ塩化ビフェニル類(PCB)、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（以上平成15年度）について、測定分析を行った。

内分泌攪乱作用が疑われている65物質については、環境省「内分泌攪乱化学物質問題検討会」で逐次有害性評価が実施されているところである。大気環境状況把握調査の調査対象物質については、この有害性評価結果に加え、前回測定時の結果及び前回測定からの経過期間を考慮して選定を行い、trans-ノナクロル、トリブチルスズ、トリフェニルスズ、アルキルフェノール類、ビスフェノールAを対象物質とした。また、昨年度調査対象物質であったポリ塩化ビフェニル(PCB)については、ブランク管理に問題があったため、検討のうえ再測定を行うこととした。

対象物質について、前回の測定時の結果ならびに水質での検出データなどを元に、全国20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ことを目的として調査を実施した。

2. 調査内容

ポリ塩化ビフェニル(PCB)、trans -ノナクロルは、平成12年度に実施された「外因性内分泌攪乱化学物質大気環境分析調査」の検討結果、「平成8年度化学物質開発調査報告書」および昨年度調査の検討結果に基づいて、トリブチルスズ、トリフェニルスズならびにアルキルフェノール類、ビスフェノール類については平成12年度に実施された「外因性内分泌攪乱化学物質大気環境分析調査」の検討結果に基づいてそれぞれ調査分析を実施した。

(1) 試料捕集期間

平成16年10月～平成16年12月

新潟県中越地震の影響で、新潟におけるサンプリングは平成17年2月に行った。

(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

調査対象物質分類	物質名	SPEED ' 98
ポリ塩化ビフェニル(PCB)	ポリ塩化ビフェニル (PCB)	2
trans -ノナクロル	trans -ノナクロル	16
有機スズ	トリブチルスズ	33
	トリフェニルスズ	34
フェノール類	ノニルフェノール 4 -オクチルフェノール	36
ビスフェノールA	ビスフェノールA	37

(3) 試料捕集方法の概要

ポリ塩化ビフェニル、trans -ノナクロル

ポリウレタンフォーム2個の間にスチレンジビニルベンゼン共重合体の樹脂（以後XAD樹脂と略す）を20g充填した採取筒を石英繊維ろ紙後段に取り付けたハイポリウムエアサンプラを用い、流量300L/minで24時間連続捕集した。

有機スズ

内標準物質を添加したガラス繊維ろ紙と、固層ディスク(C-18)を重ねてる紙ホルダにセットし、流量7L/minで24時間連続捕集した。

アルキルフェノール、ビスフェノールA

石英繊維ろ紙と固層ディスク(SDB-XD)を重ねてアスコルビン酸を含浸させたものに、内標準物質を添加後、ろ紙ホルダにセットし、流量7L/minで24時間連続捕集した。

(4) 分析方法の概要

ポリ塩化ビフェニル、trans-ノナクロル

試料採取したポリウレタンフォーム及びXAD樹脂はクリーンアップ用内標準物質を添加し、アセトンでソックスレー抽出を行った。石英繊維ろ紙はトルエンで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濃縮後、ヘキサンに転溶し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。5%含水シリカゲルカラムによるクリーンアップを行った後、濃縮し、シリンジスパイク用内標準物質を添加して、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計で分析を行った。

有機スズ類

試料採取したガラス繊維ろ紙ならびに固層ディスクは、重ねて遠沈管にいれ、アセトンで超音波抽出を行った。抽出液を濃縮後、酢酸 酢酸ナトリウム緩衝液を加え、テトラホウ酸ナトリウム溶液を添加して、エチル誘導体化した。誘導体化したものをヘキサンで再抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮し、シリンジスパイク用内標準物質を添加して、ガスクロマトグラフ質量分析計で分析を行った。

アルキルフェノール類(ノニルフェノール、4-オクチルフェノール)、ビスフェノールA

試料採取したガラス繊維ろ紙ならびに固層ディスクは、重ねて水で洗浄後、メタノールで溶出を行った。溶出液を濃縮し、シリンジスパイク用内標準物質を添加して、高速液体クロマトグラフ質量分析計で分析を行った。

(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。

(6) 調査地点

全国的な汚染状況の推移を把握するため、trans-ノナクロル及びビスフェノールAについては、平成14年度調査時に検出された地点(平成10年度から実施している継続地点(網掛け:13地点))を、トリブチルスズ、トリフェニルスズについては海域で検出された地点(網掛けのない地点:7地点)を選定し、全国20地点で調査を行った。

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

調査日	調査地点	施設名	検出 ²
12/2	青森県八戸市	三戸地方健康福祉こどもセンター	
10/18	秋田県男鹿市	船川局	
2/21 ¹	新潟県北蒲原郡聖籠町	杉谷内測定局	
10/14	千葉市花見川区	花見川自動水質モニター	
10/12	東京都港区	港区白金一般環境大気測定局	
11/25	東京都八丈島八丈町	東京都防災行政無線三原山中継所	
10/26	福井県福井市	社局	
10/28	岐阜県大垣市	西濃総合庁舎屋上	
11/1	三重県鳥羽市	鳥羽海上保安部	
11/18	大阪市東成区	国設大阪	
11/16	兵庫県明石市	明石大久保市民センター	
11/4	和歌山県和歌山市	和歌山県消防学校	
10/26	岡山県岡山市	三野浄水場	
10/28	広島県福山市	曙小学校	
11/4	山口県宇部市	小野市民センター	
11/11	徳島県徳島市	郷土文化会館	
12/2	北九州市若松区	若松一般大気測定局	
12/9	佐賀県唐津市	久里公民館	
11/29	佐賀県伊万里市	黒川局	
11/25	鹿児島県鹿児島市	環境保健センター城南庁舎	

1 新潟県中越地震の影響で新潟におけるサンプリングは平成 17 年 2 月に行った。

2 : trans - ノナクロル検出地点、 : trans-ノナクロル・ビスフェノールA 検出地点

(7) クロスチェック試験

分析法の妥当性をみるため、クロスチェック試験を実施した。

調査検体数の 10%程度（各 2 地点）において 2 検体分の試料採取を行い、それぞれの検体を別の機関で分析し、得られた結果の妥当性について検証をおこなった。

3. 検討会の設置

本調査を実施するにあたり、「内分泌攪乱化学物質大気モニタリング検討会」を設置し、調査内容及び結果についての検討を行った。

表1-4に検討会委員名簿を示す。

表1-4 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 喜文	北九州市環境科学研究所 環境研究課
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

1. ポリ塩化ビフェニル、trans -ノナクロル

1.1 調査地点

本調査における試料採取地点を表2-1に示す。

表2-1 ポリ塩化ビフェニル、trans -ノナクロルの調査地点

調査地点	施設名	高さ (m)	2重測 定地点
青森県八戸市	三戸地方健康福祉こどもセンター	1.5	
秋田県男鹿市	船川局	1.5	
新潟県北蒲原郡聖籠町	杉谷内測定局	1.5	
千葉市花見川区	花見川自動水質モニター	1.5	
東京都港区	港区白金一般環境大気測定局	1.5	
東京都八丈島八丈町	東京都防災行政無線三原山中継所	1.5	
福井県福井市	社局	1.5	
岐阜県大垣市	西濃総合庁舎屋上	17	
三重県鳥羽市	鳥羽海上保安部	11	
大阪市東成区	国設大阪	15	
兵庫県明石市	明石大久保市民センター	12	
和歌山県和歌山市	和歌山県消防学校	1.5	
岡山県岡山市	三野浄水場	1.5	
広島県福山市	曙小学校	4.5	
山口県宇部市	小野市民センター	4.5	
徳島県徳島市	郷土文化会館	10	
北九州市若松区	若松一般大気測定局	15	
佐賀県唐津市	久里公民館	4.5	
佐賀県伊万里市	黒川局	1.5	
鹿児島県鹿児島市	環境保健センター城南庁舎	1.5	

1.2 測定方法

(1) 測定対象物質

ポリ塩化ビフェニル

塩化ビフェニル 六塩化ビフェニル

二塩化ビフェニル 七塩化ビフェニル

三塩化ビフェニル 八塩化ビフェニル

四塩化ビフェニル 九塩化ビフェニル

五塩化ビフェニル 十塩化ビフェニル

trans-ノナクロル

(2) 試薬及び器具

石英繊維ろ紙

PALLFLE 社 PALLFLEX TISSUQUARTZ

2500QAT-UP 8×10inch

ポリウレタンフォーム

柴田科学株式会社 直径 90mm×高さ 50mm

XAD 樹脂

Supelco Supel-pak2

アセトン

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

ヘキサン

関東化学株式会社 残留農薬試験・PCB 試験用

デカン

メルク株式会社 試薬特級

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

ワコーゲル C-200

和光純薬工業株式会社 カラムクロマトグラフ用

130 で約 18 時間乾燥して活性化したもの

5%含水シリカゲル

活性化したシリカゲル 95g を 300mL の褐色共栓(透明摺)付き三角フラスコに秤りとり。シリカゲルを攪拌しながら、ホールピペットを用いて精製水 5mL を滴下して含水させ、密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう器で 30 分間振とうした後、デシケータ(乾燥剤:シリカゲル)中に密栓して 15 時間以上保存したもの。

標準物質

ポリ塩化ビフェニル

Wellington Laboratories 社製混合溶液 BP-WD

19 種類混合: #1,#3,#10,#15,#19,#37,#54,

#77,#104,#126,#155,#169,#188,

#189,#202,#205,#206,#209

trans-ノナクロル

Promochem GmbH 社製標準溶液

クリーンアップスパイク用内標準物質

¹³C₁₂-ポリ塩化ビフェニル

Wellington Laboratories 社製混合溶液 MBP-CG

10 種類混合: #3,#15,#31,#52,#118, #153

#180,#194,#206,#209(¹³C₁₂)

$^{13}\text{C}_{12}$ -trans-ノナクロル
シリンジスパイク用内標準物質

Cambridge Isotope Laboratories 社製標準溶液

2,3,3',5,5'-五塩化ビフェニル (#111) Wellington Laboratories 社製混合溶液

2,2',3,4,4',5'-六塩化ビフェニル (#138) 混合試薬

(3) 捕集材の調製

石英繊維ろ紙は 600 で 6 時間以上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、XAD 樹脂はソックスレー抽出器を用いてアセトン、トルエンでそれぞれ 18 時間以上洗浄し、最後にアセトンで置換し減圧乾燥したものを使用した。ガラス製の採取筒に、ポリウレタンフォーム、XAD 樹脂 20g、ポリウレタンフォームの順で充填したものを作成し、運搬・保管は密封可能なステンレス缶に入れて行った。

(4) 試料捕集方法

ポリウレタンフォーム用採取筒を装備したハイポリウムエアサンプラに、(1)で作成した試料捕集材を装着し、流量 300L/min で 24 時間連続捕集した。試料捕集装置の概要を 図 2 - 1 に示す。

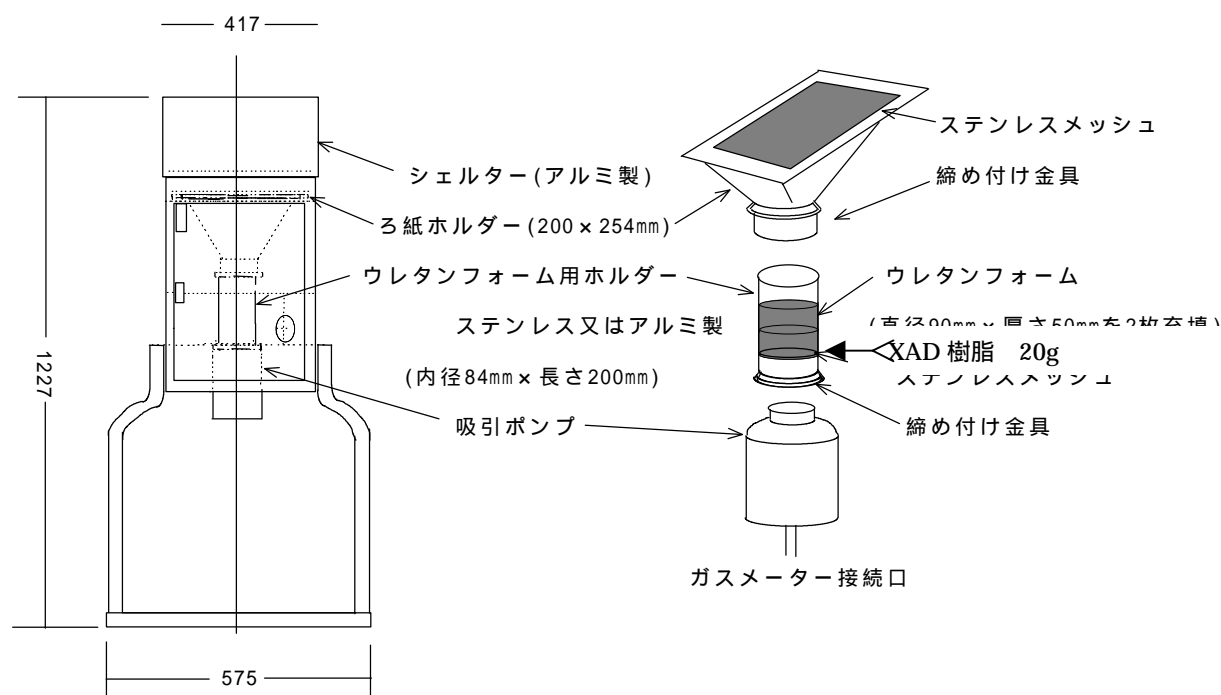


図 2 - 1 試料捕集装置の概要

(5) 分析方法

前処理法

大気試料採取後のポリウレタンフォーム及びXAD樹脂にクリーンアップスパイク用内標準溶液(200ng/mL, デカン溶液)を10 μ L添加し、アセトンで18時間以上ソックスレー抽出を行った。石英繊維ろ紙はトルエンで18時間以上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で脱水してヘキサンを加えて100mLの粗抽出液とした。

試料液の調製

の抽出液を50mL分取し、KD濃縮器で5mL程度に濃縮した。

5%含水シリカゲル5gをヘキサンで湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウム1gを積層した。カラムを洗浄した後、液面を無水硫酸ナトリウムの上面まで下げ、試料液を負荷した。少量のヘキサンで数回濃縮容器及びカラムの壁面を洗い、液面を無水硫酸ナトリウムの上面まで下げたから、ヘキサン100mLを流下させて対象成分を溶出させた。

溶出液はKD濃縮器を用いて5mL程度に濃縮し、さらに窒素気流下で0.1mL程度に濃縮した。この濃縮液にn-デカンを100 μ L添加し、窒素気流下0.1mL程度に濃縮した後、シリンジスパイク用内標準溶液(100ng/mL, デカン溶液)を10 μ L添加し分析用試料液とした。

検量線の作成

標準液をデカンで希釈して0.5~200ng/mLの濃度範囲で段階的に調製したものに、内標準溶液を10ng/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 μ L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。

定量及び計算

試料液1 μ L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(試料液中の測定対象物質の重量)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。

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

C : 20 における大気中の測定対象物質の濃度 (pg/m³)

A_s : 試料液中の測定対象物質の重量 (pg)

A_t : 測定対象物質の操作ブランク値 (pg)

: 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)

(6) 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捕集材を、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全て同様の処理を行った。

(7) 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。定量下限以上の値について、個々の測定値が平均値の $\pm 30\%$ 以内であることを信頼性確保の判断基準とした。

(8) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間程度程度の濃度(10ng/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 $\pm 20\%$ 以内であることを確認した。

(9) ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析条件

表 2 - 2 に GC/MS の分析条件を示す。

表 2 - 2 GC / MS 分析条件

使用GC部	Agilent Technologies 6890 Series	使用MS部	日本電子 JMS -700D
カラム	HT -8 (SGE) 0.22mmID × 50m × 0.25 μm	イオン化法	EI
カラム温度	(1 ~ 5 塩素化物) 120 (1.5min) (20 /min) 180 (2 /min) 260 (20 /min) 320 (5min)	イオン源圧	< 3 × 10 ⁻⁴ Pa
	(6 ~ 10 塩素化物) 120 (1.5min) (20 /min) 210 (2 /min) 260 (5 /min) 320 (5min)		
	(trans -ノナクロル) 120 (1.5min) (20 /min) 180 (2 /min) 260 (20 /min) 320		
インターフェース温度	320	イオン化電圧	35eV
キャリアーガス	He	イオン化電流	500 μA
均線速度	40cm / sec	分解能	10000<
注入方法	スプリットレス (パージ時間 1.5min)	検出モード	SIM (ロックマス方式)
試験液注入量	1 μL		

質量校正用物質として PFK (パーフルオロケロセン) を用いた。

(10) モニターイオン

表 2 - 3 に各物質のモニターイオンを示す。

表 2 - 3 各物質のモニターイオン

物質名	測定質量数(m/z)	
	定量用	確認用
< PCB:1~5 塩素化物 >		
[測定対象物質]		
塩化ビフェニル	188.0393	190.0364
二塩化ビフェニル	222.0003	223.9974
三塩化ビフェニル	255.9613	257.9587
四塩化ビフェニル	289.9224	291.9195
五塩化ビフェニル	323.8834	325.8805
[クリーンアップスパイク用内標準物質]		
¹³ C ₁₂ -塩化ビフェニル	200.0795	202.0766
¹³ C ₁₂ -二塩化ビフェニル	234.0406	236.0376
¹³ C ₁₂ -三塩化ビフェニル	268.0016	269.9986
¹³ C ₁₂ -四塩化ビフェニル	301.9626	303.9597
¹³ C ₁₂ -五塩化ビフェニル	335.9237	337.9207
[ロックマス]		
PFK	230.9856	230.9856
< PCB:6~10 塩素化物 >		
[測定対象物質]		
六塩化ビフェニル	359.8415	361.8386
七塩化ビフェニル	393.8025	395.7996
八塩化ビフェニル	427.7636	429.7606
九塩化ビフェニル	461.7246	463.7216
十塩化ビフェニル	497.6826	499.6797
[クリーンアップスパイク用内標準物質]		
¹³ C ₁₂ -六塩化ビフェニル	371.8817	373.8788
¹³ C ₁₂ -七塩化ビフェニル	405.8428	407.8398
¹³ C ₁₂ -八塩化ビフェニル	439.8038	441.8008
¹³ C ₁₂ -九塩化ビフェニル	473.7648	475.7619
¹³ C ₁₂ -十塩化ビフェニル	509.7229	511.7199
[ロックマス]		
PFK	442.9729	442.9729

表 2 - 3 各物質のモニターイオン (つづき)

物質名	測定質量数(m/z)	
	定量用	確認用
< ノナクロル >		
[測定対象物質]		
trans- ノナクロル	406.7870	408.7840
[クリーンアップスパイク用内標準物質]		
¹³ C ₁₂ -trans- ノナクロル	416.8205	418.8175
[シリンジスパイク用内標準物質]		
¹³ C ₁₂ -六塩化ビフェニル	371.8817	373.8788
[ロックマス]		
PFK	392.9760	392.9760

1.3.1 ポリ塩化ビフェニルの調査結果

(1) 調査結果の概要

ポリ塩化ビフェニルは全地点において検出された。調査結果を表 2 - 4 に示す。ポリ塩化ビフェニルの調査結果は「1 から 10 塩素化ビフェニルまでを全て含めたもの()」と「一塩化ビフェニルを除いたもの()」に分けて表記した。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 - 5 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。

岐阜県大垣市については他の地点と比較し、任意に高い値を示したため追加調査を行った。追加調査では、今回測定した測定地点付近 3 ヶ所に加えて、対照地点として室内についても調査を行った。試料はカートリッジカラムを用い積算流量 2 m³ 程度の大気を捕集し、カートリッジにクリーンアップスパイクを添加後、ジクロロメタン 20mL で溶出し、ヘキサンに転溶してから、所定の分析操作を行った。

その結果、大気中 PCB は本調査と同等のレベルで検出され、柵側よりも壁側の方が PCB 濃度が高くなる傾向がみられた。また、対照地点として選定した室内については、屋外と比較して高めの値を示した。

これらの結果から、大垣市の値については周辺環境からの影響が大きいものとして、参考値扱いとすることとした。

表 2-4-1 ポリ塩化ビフェニル測定結果 (一塩化ビフェニルを含む)

調査地点	捕集日	塩化 ビフェニル (pg/m ³)	二塩化 ビフェニル (pg/m ³)	三塩化 ビフェニル (pg/m ³)	四塩化 ビフェニル (pg/m ³)	五塩化 ビフェニル (pg/m ³)	六塩化 ビフェニル (pg/m ³)	七塩化 ビフェニル (pg/m ³)	八塩化 ビフェニル (pg/m ³)	九塩化 ビフェニル (pg/m ³)	十塩化 ビフェニル (pg/m ³)	総 PCB (pg/m ³)
青森県八戸市	12/2	5.3	16	20	8.2	6.1	2.9	0.17	(0.05)	-	< 0.1	59
秋田県男鹿市	10/18	6.0	26	41	15	6.2	2.3	0.15	(0.08)	-	< 0.1	97
新潟県北蒲原郡聖籠町	2/21	4.2	14	19	10	5.9	0.99	-	-	-	< 0.1	54
千葉市花見川区	10/14	12	46	68	23	19	6.4	-	-	-	< 0.1	170
東京都港区	10/12	20	150	440	170	97	36	0.16	0.25	-	< 0.1	910
東京都八丈島八丈町	11/25	3.4	20	41	24	15	3.8	0.22	-	-	< 0.1	110
福井県福井市	10/26	5.2	20	28	9.2	2.6	3.5	0.19	-	-	< 0.1	69
岐阜県大垣市	10/28	<37>	<1200>	<9000>	<3200>	<2300>	<560>	<22>	<0.37>	-	< 0.1	<16000>
三重県鳥羽市	11/1	7.2	74	300	89	58	25	0.59	-	-	< 0.1	550
大阪市東成区	11/18	24	120	310	100	22	18	0.52	0.22	-	< 0.1	590
兵庫県明石市	11/16	13	40	66	30	27	8.5	1.0	-	-	< 0.1	190
和歌山県和歌山市	11/4	9.3	45	79	30	7.9	8.6	0.43	-	-	< 0.1	180
岡山県岡山市	10/26	3.8	21	44	22	10	6.9	0.65	-	-	< 0.1	110
広島県福山市	10/28	18	75	110	22	12	3.8	0.19	-	-	< 0.1	240
山口県宇部市	11/4	13	44	54	21	7.5	2.7	0.29	-	-	< 0.1	140
徳島県徳島市	11/11	7.3	130	690	650	750	260	0.39	0.87	-	< 0.1	2500
北九州市若松区	12/2	95	75	90	40	13	5.4	0.58	-	-	< 0.1	320
佐賀県唐津市	12/9	15	30	26	6.4	3.6	2.8	0.11	0.11	-	< 0.1	84
佐賀県伊万里市	11/29	8.2	24	45	16	5.3	0.55	-	-	-	< 0.1	99
鹿児島県鹿児島市	11/25	17	40	48	31	5.9	6.0	1.6	-	-	< 0.1	150

同族体濃度の下限値については、異性体ごとに下限値が異なり、混合物としての下限値を示すことはできないことから「-」で表記した。なお、異性体の装置の下限値は表 2-6 に示している。「岐阜県大垣市」の値については室内からの影響が考えられたため参考値扱いとした。

表 2-4-2 ポリ塩化ビフェニル測定結果 (一塩化ビフェニルを含まない)

調査地点	捕集日	二塩化 ビフェニル (pg/m ³)	三塩化 ビフェニル (pg/m ³)	四塩化 ビフェニル (pg/m ³)	五塩化 ビフェニル (pg/m ³)	六塩化 ビフェニル (pg/m ³)	七塩化 ビフェニル (pg/m ³)	八塩化 ビフェニル (pg/m ³)	九塩化 ビフェニル (pg/m ³)	十塩化 ビフェニル (pg/m ³)	総 PCB (pg/m ³)
青森県八戸市	12/2	16	20	8.2	6.1	2.9	0.17	(0.05)	-	< 0.1	53
秋田県男鹿市	10/18	26	41	15	6.2	2.3	0.15	(0.08)	-	< 0.1	91
新潟県北蒲原郡聖籠町	2/21	14	19	10	5.9	0.99	-	-	-	< 0.1	50
千葉市花見川区	10/14	46	68	23	19	6.4	-	-	-	< 0.1	160
東京都港区	10/12	150	440	170	97	36	0.16	0.25	-	< 0.1	890
東京都八丈島八丈町	11/25	20	41	24	15	3.8	0.22	-	-	< 0.1	100
福井県福井市	10/26	20	28	9.2	2.6	3.5	0.19	-	-	< 0.1	63
岐阜県大垣市	10/28	<1200>	<9000>	<3200>	<2300>	<560>	<22>	<0.37>	-	< 0.1	<16000>
三重県鳥羽市	11/1	74	300	89	58	25	0.59	-	-	< 0.1	550
大阪市東成区	11/18	120	310	100	22	18	0.52	0.22	-	< 0.1	570
兵庫県明石市	11/16	40	66	30	27	8.5	1.0	-	-	< 0.1	170
和歌山県和歌山市	11/4	45	79	30	7.9	8.6	0.43	-	-	< 0.1	170
岡山県岡山市	10/26	21	44	22	10	6.9	0.65	-	-	< 0.1	100
広島県福山市	10/28	75	110	22	12	3.8	0.19	-	-	< 0.1	220
山口県宇部市	11/4	44	54	21	7.5	2.7	0.29	-	-	< 0.1	130
徳島県徳島市	11/11	130	690	650	750	260	0.39	0.87	-	< 0.1	2500
北九州市若松区	12/2	75	90	40	13	5.4	0.58	-	-	< 0.1	220
佐賀県唐津市	12/9	30	26	6.4	3.6	2.8	0.11	0.11	-	< 0.1	69
佐賀県伊万里市	11/29	24	45	16	5.3	0.55	-	-	-	< 0.1	91
鹿児島県鹿児島市	11/25	40	48	31	5.9	6.0	1.6	-	-	< 0.1	130

同族体濃度の下限値については、異性体ごとに下限値が異なり、混合物としての下限値を示すことはできないことから「-」で表記した。なお、異性体の装置の下限値は表 2-6 に示している。「岐阜県大垣市」の値については室内からの影響が考えられたため参考値扱いとした。

表 2 - 5 ポリ塩化ビフェニ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/測定地点数	検出範囲 (pg/m ³)	平均値 (pg/m ³)
塩化ビフェニル	19/19	3.4 ~ 95	15
二塩化ビフェニル	19/19	14 ~ 150	53
三塩化ビフェニル	19/19	19 ~ 690	130
四塩化ビフェニル	19/19	6.4 ~ 650	69
五塩化ビフェニル	19/19	2.6 ~ 750	57
六塩化ビフェニル	19/19	0.55 ~ 260	21
七塩化ビフェニル	16/19	- ~ 1.6	0.39
八塩化ビフェニル	7/19	- ~ 0.87	0.10
九塩化ビフェニル	0/19	検出せず	-
十塩化ビフェニル	0/19	< 0.1	-
総 P C B	19/19	54 ~ 2500	350
総 P C B	19/19	53 ~ 2500	330

ここでは「岐阜県大垣市」の測定値は除外して計算した。

(2) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度(0.5ng/mL)の標準試料を5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2-6に示す。

表 2 - 6 検出下限値及び定量下限値

物質名 (IUPAC #)	注入量 (pg)	平均値 (pg)	標準偏差 ()	装置の 検出下限値 (3)	装置の 定量下限値 (10)	試料換算 検出下限値 (pg/m ³)	試料換算 定量下限値 (pg/m ³)
M1CB #1	0.5	0.64	0.019	0.06	0.19	0.03	0.09
M1CB #3	0.5	0.58	0.036	0.1	0.4	0.05	0.17
D2CB #10	0.5	0.47	0.017	0.05	0.17	0.02	0.08
D2CB #15	0.5	0.51	0.057	0.2	0.6	0.08	0.26
T3CB #19	0.5	0.49	0.047	0.1	0.5	0.07	0.22
T3CB #37	0.5	0.61	0.091	0.3	0.9	0.1	0.4
T4CB #54	0.5	0.53	0.054	0.2	0.5	0.08	0.25
T4CB #77	0.5	0.44	0.036	0.1	0.4	0.05	0.17
P5CB #104	0.5	0.71	0.067	0.2	0.7	0.09	0.31
P5CB #126	0.5	0.61	0.081	0.2	0.8	0.1	0.4
H6CB #155	0.5	0.69	0.046	0.1	0.5	0.06	0.21
H6CB #169	0.5	0.45	0.034	0.1	0.3	0.05	0.16
H7CB #188	0.5	0.55	0.034	0.1	0.3	0.05	0.16
H7CB #189	0.5	0.44	0.075	0.2	0.8	0.1	0.4
O8CB #202	0.5	0.52	0.035	0.1	0.4	0.05	0.16
O8CB #205	0.5	0.34	0.038	0.1	0.4	0.05	0.18
N9CB #208	0.5	0.56	0.040	0.1	0.4	0.06	0.19
N9CB #206	0.5	0.34	0.040	0.1	0.4	0.06	0.18
D10CB #209	0.5	0.55	0.073	0.2	0.7	0.1	0.3

試料注入量：1.0 μL，最終濃縮量：0.1mL，分取量：1/2，試料捕集量：430m³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一部の異性体について検出された。この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 - 7 に示す。ポリ塩化ビフェニルの定量においては、測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を求めた。

添加回収試験は、10ng/mL の内標準溶液（アセトン溶液）を 100 μL 石英繊維ろ紙に添加し、300L/min の流量で 24 時間大気を通気し、所定の操作を行い回収率を求めた。添加回収試験の結果を表 2 - 8 に示す。

表 2 - 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	トラベルブランク		検出下限値 (3)	定量下限値 (10)	試料換算	
	平均値 (pg)	標準偏差 ()			検出下限値 (pg/m ³)	定量下限値 (pg/m ³)
M1CB #3	0.11	0.030	0.09	0.30	0.05	0.15
D2CB #8/5	0.63	0.45	1	4	0.7	2.2
D2CB #11	1.3	0.48	1	5	0.7	2.4
T3CB #16	0.38	0.15	0.5	1.5	0.2	0.8
T3CB #17	0.45	0.24	0.7	2.4	0.4	1.2
T3CB #18	1.2	0.51	2	5	0.8	2.6
T3CB #22	0.43	0.15	0.4	1.5	0.2	0.7
T3CB #28	1.1	0.36	1	4	0.5	1.8
T3CB #31	1.1	0.40	1	4	0.6	2.0
T3CB #32	0.39	0.18	0.5	1.8	0.3	0.9
T3CB #37	0.30	0.070	0.2	0.7	0.1	0.3
T4CB #43/#49	0.24	0.070	0.2	0.7	0.1	0.4
T4CB #44	0.32	0.080	0.2	0.8	0.1	0.4
T4CB #52	0.62	0.15	0.5	1.5	0.2	0.8
T4CB #60	0.20	0.22	0.7	2.2	0.3	1.1
T4CB #64	0.21	0.050	0.1	0.5	0.07	0.24
T4CB #65/75	0.27	0.35	1	4	0.5	1.8
T4CB #70	0.46	0.090	0.3	0.9	0.1	0.5
T4CB #74	0.20	0.050	0.2	0.5	0.08	0.27
T4CB #80/66	0.34	0.11	0.3	1.1	0.2	0.6
P5CB #102/93/98	0.57	0.16	0.5	1.7	0.3	0.8
P5CB #120/110	0.49	0.42	1	4	0.6	2.1

試料注入量：1.0 μ L，最終濃縮量：0.1mL，分取量：1/2，試料捕集量：430m³として算出

表 2 - 8 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 ± RSD
¹³ C ₁₂ - M1CB #3	1	55	55	61	57 ± 18
¹³ C ₁₂ - D2CB #15	1	58	53	60	60 ± 14
¹³ C ₁₂ - T3CB #31	1	74	60	72	72 ± 16
¹³ C ₁₂ - T4CB #52	1	70	60	69	69 ± 12
¹³ C ₁₂ - P5CB #118	1	97	79	92	92 ± 12
¹³ C ₁₂ - H6CB #153	1	73	68	76	76 ± 13
¹³ C ₁₂ - H7CB #180	1	58	68	70	70 ± 20
¹³ C ₁₂ - O8CB #194	1	80	76	84	84 ± 12
¹³ C ₁₂ - N9CB #206	1	82	87	92	92 ± 14
¹³ C ₁₂ - D10CB #209	1	81	77	83	83 ± 8

(4) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の中間濃度(10ng/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±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つの試料について測定を行った。

定量下限値以上の値が測定されたポリ塩化ビフェニルについて評価を行った。結果を表 2 - 9 に示す。なお、岐阜県大垣市については、屋上でのサンプリングであり、設置場所の都合上、やむなく壁面から 20cm 程度しか離すことができなかったため、壁面および室内からの汚染の可能性も考えられた。

なお後日、大垣市について追加調査を行ったところ、室外の測定値は本測定時と同様に高濃度を示した。また、室内についても試料採取を行い、室内は室外の 10~20 倍程度の濃度であったことから、大垣市で高濃度を示したのは、室内からの汚染によるものと断定した。

表 2 - 9 二重測定結果

調査地点	物質名	(pg / m ³)	(pg / m ³)	誤差 (%)	判定 (:30%以下)
千葉県 花見川区	塩化ビフェニル	12	11	4.3	
	二塩化ビフェニル	46	46	0	
	三塩化ビフェニル	68	70	1.4	
	四塩化ビフェニル	23	28	9.8	
	五塩化ビフェニル	19	24	12	
	六塩化ビフェニル	6.4	6.7	2.3	
	七塩化ビフェニル	-	0.12	-	-
	八塩化ビフェニル	-	-	-	-
	九塩化ビフェニル	-	-	-	-
	十塩化ビフェニル	< 0.1	< 0.1	-	-
		総 P C B	170	190	5.6
	総 P C B	160	170	3.0	
福井県 福井市	塩化ビフェニル	5.2	5.7	4.9	
	二塩化ビフェニル	20	18	5.3	
	三塩化ビフェニル	28	33	8.2	
	四塩化ビフェニル	9.2	7.0	14	
	五塩化ビフェニル	2.6	3.5	15	
	六塩化ビフェニル	3.5	4.0	6.7	
	七塩化ビフェニル	0.19	0.19	0	
	八塩化ビフェニル	-	-	-	-
	九塩化ビフェニル	-	-	-	-
	十塩化ビフェニル	< 0.1	< 0.1	-	-
		総 P C B	69	71	1.4
	総 P C B	63	66	2.3	

信頼性確保の判断基準である「誤差」の求め方及び判定基準については、ダイオキシン類の二重測定で用いられている評価法に準じ、個々の測定値が平均値の±30%以内であることを判定基準とした。

表 2 - 9 二重測定結果（つづき）

自治体名 試料捕集地点	物質名	(pg / m ³)	(pg / m ³)	誤差 (%)	判定 (:30%以下)
岐阜県 大垣市	塩化ビフェニル	37	32	7.2	
	二塩化ビフェニル	1200	670	28	
	三塩化ビフェニル	9000	5000	29	
	四塩化ビフェニル	3100	1700	29	
	五塩化ビフェニル	2300	1300	28	
	六塩化ビフェニル	560	330	26	
	七塩化ビフェニル	22	12	29	
	八塩化ビフェニル	0.37	0.28	14	
	九塩化ビフェニル	-	-	-	-
	十塩化ビフェニル	< 0.1	< 0.1	-	-
		総 P C B	16000	9000	28
	総 P C B	16000	9000	28	
佐賀県 唐津市	塩化ビフェニル	15	16	3.2	
	二塩化ビフェニル	30	34	6.3	
	三塩化ビフェニル	26	30	7.1	
	四塩化ビフェニル	6.4	7.0	4.5	
	五塩化ビフェニル	3.6	2.4	20	
	六塩化ビフェニル	2.8	1.9	19	
	七塩化ビフェニル	0.11	0.11	0	
	八塩化ビフェニル	0.11	-	-	-
	九塩化ビフェニル	-	-	-	-
	十塩化ビフェニル	< 0.1	< 0.1	-	-
		総 P C B	84	93	5.1
	総 P C B	69	75	4.2	

信頼性確保の判断基準である「誤差」の求め方及び判定基準については、ダイオキシン類の二重測定で用いられている評価法に準じ、個々の測定値が平均値の±30%以内であることを判定基準とした。

(6) まとめ

ポリ塩化ビフェニルの調査は、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 地点において調査を行った。

今回の調査では、ポリ塩化ビフェニルは全測定地点で検出された。平均濃度は 350(pg/m^3) (一塩化ビフェニルを除いた平均濃度は 330(pg/m^3)) であった。

1.3.2 trans -ノナクロルの調査結果

(1) 調査結果の概要

trans -ノナクロルは全地点において検出された。調査結果を表 2 - 10 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 - 11 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 - 10 trans -ノナクロル調査結果

調査地点	捕集日	trans -ノナクロル (pg/m ³)
青森県八戸市	12/2	6.4
秋田県男鹿市	10/18	8.5
新潟県北蒲原郡聖籠町	2/21	0.79
千葉市花見川区	10/14	84
東京都港区	10/12	87
東京都八丈島八丈町	11/25	6.9
福井県福井市	10/26	40
岐阜県大垣市	10/28	32
三重県鳥羽市	11/1	34
大阪市東成区	11/18	140
兵庫県明石市	11/16	72
和歌山県和歌山市	11/4	53
岡山県岡山市	10/26	74
広島県福山市	10/28	93
山口県宇部市	11/4	22
徳島県徳島市	11/11	110
北九州市若松区	12/2	37
佐賀県唐津市	12/9	16
佐賀県伊万里市	11/29	16
鹿児島県鹿児島市	11/25	46
検出下限値		0.1
定量下限値		0.4

表 2 - 11 trans -ノナ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/測定地点数	検出範囲 (pg/m ³)	平均値 (pg/m ³)
trans -ノナクロル	20/20	0.79 ~ 140	49

(2) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度(0.5ng/mL)の標準試料を5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2-12に示す。

表 2 - 12 検出下限値及び定量下限値

物質名	注入量 (pg)	平均値 (pg)	標準偏差 ()	装置の 検出下限値 (3)	装置の 定量下限値 (10)	試料換算 検出下限値 (pg/m ³)	試料換算 定量下限値 (pg/m ³)
trans -ノナクロル	0.5	0.48	0.0402	0.1	0.4	0.06	0.19

試料注入量：1.0µL，最終濃縮量：0.1mL，分取量：1/2，試料捕集量：430m³として算出

(3) ブランク試験及び添加回収試験の測定

trans -ノナクロルの測定においてはトラベルブランクが検出された。この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2-13に示す。trans -ノナクロルの定量においては、測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を求めた。

添加回収試験は、100ng/mL濃度の内標準溶液(アセトン溶液)を10µL石英繊維ろ紙に添加し、300L/minの流量で24時間大気を通気し、所定の操作を行い回収率を求めた。添加回収試験の結果を表2-14に示す。

表 2 - 13 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	トラベルブランク 平均値 (pg)	標準偏差 ()	検出下限値 (3)	定量下限値 (10)	試料換算 検出下限値 (pg/m ³)	試料換算 定量下限値 (pg/m ³)
trans -ノナクロル	0.41	0.0821	0.25	0.82	0.1	0.4

試料注入量：1.0µL，最終濃縮量：0.1mL，分取量：1/2，試料捕集量：430m³として算出

表 2 - 14 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 ± RSD
trans -ノナクロル	1	78	84	78	80 ± 4

(4) 装置の感度変動

試料分析の前後に検量線の間濃度(10ng/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±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つの試料について測定を行った。

定量下限値以上の値が測定された trans -ノナクロルについて評価を行った。結果を表 2 - 15 に示す。二重測定を行った4地点全てにおいて信頼性確保の評価基準(30%以内)を満足していた。

表 2 - 15 二重測定結果

調査地点	trans -ノナクロル (pg/m ³)	誤差 (%)	判定 (: 30%以下)
千葉県花見川区	84	4	
	81		
福井県福井市	40	11	
	36		
岐阜県大垣市	32	6	
	30		
佐賀県唐津市	16	6	
	17		

(6) まとめ

trans -ノナクロルの調査は、平成 14 年度調査で検出された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、trans -ノナクロルは全測定地点において定量下限値以上の値で検出され、平均濃度は 49(pg/m^3)であった。

2. 有機スズ

2.1 調査地点

本調査における試料捕集地点を表 2 - 16 に示した。

表 2 - 16 有機スズの調査地点

調査地点	施設名	高さ (m)	2重測 定地点
青森県八戸市	三戸地方健康福祉こどもセンター	1.5	
秋田県男鹿市	船川局	1.5	
新潟県北蒲原郡聖籠町	杉谷内測定局	1.5	
千葉市花見川区	花見川自動水質モニター	1.5	
東京都港区	港区白金一般環境大気測定局	1.5	
東京都八丈島八丈町	東京都防災行政無線三原山中継所	1.5	
福井県福井市	社局	1.5	
岐阜県大垣市	西濃総合庁舎屋上	17	
三重県鳥羽市	鳥羽海上保安部	11	
大阪市東成区	国設大阪	15	
兵庫県明石市	明石大久保市民センター	12	
和歌山県和歌山市	和歌山県消防学校	1.5	
岡山県岡山市	三野浄水場	1.5	
広島県福山市	曙小学校	4.5	
山口県宇部市	小野市民センター	4.5	
徳島県徳島市	郷土文化会館	10	
北九州市若松区	若松一般大気測定局	15	
佐賀県唐津市	久里公民館	4.5	
佐賀県伊万里市	黒川局	1.5	
鹿児島県鹿児島市	環境保健センター城南庁舎	1.5	

2.2 測定方法

(1) 測定対象物質

トリブチルスズ
トリフェニルスズ

(2) 試薬及び器具

ガラス繊維ろ紙	東洋濾紙株式会社 GB-100R 47mm
固相ディスク	住友 3M Empore Disk : C-18
ろ紙ホルダ	GL サイエンス株式会社 ろ紙ホルダ EMI-47
ヘキサン	関東化学株式会社 残留農薬試験用
アセトン	関東化学株式会社 残留農薬試験用
ノナン	関東化学株式会社 試薬特級
酢酸エチル	関東化学株式会社 残留農薬試験用
酢酸	関東化学株式会社 試薬特級
テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt ₄)	Strem Chemicals Inc.社製標準試薬
無水硫酸ナトリウム	関東化学株式会社 PCB 分析用
対象物質	
塩化トリブチルスズ標準品	和光純薬工業株式会社製標準溶液
塩化トリフェニルスズ標準品	和光純薬工業株式会社製標準溶液
混合標準溶液	各測定対象物質をヘキサンに溶解したものを、さらにヘキサンで 1 μg/mL、0.1 μg/mL に混合希釈したものを。混合標準液は使用時に調製した。
サンプリングスパイク用内標準物質	
塩化トリブチルスズ - d ₂₇ 標準品	和光純薬工業株式会社製標準試薬
塩化トリフェニルスズ - d ₁₅ 標準品	和光純薬工業株式会社製標準試薬
サンプリングスパイク用内標準溶液	サンプリングスパイク用内標準物質をアセトンで各 10 μg/mL に混合希釈したもの
シリンジスパイク用内標準物質	
テトラブチルスズ - d ₃₆ 標準品	林純薬工業株式会社 標準試薬
テトラフェニルスズ - d ₂₀ 標準品	林純薬工業株式会社 標準試薬
シリンジスパイク用内標準溶液	シリンジスパイク用内標準物質をヘキサンで溶解後、ノナンで各 10 μng/mL に混合希釈したもの

(3) 捕集材の調製

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で18時間以上洗浄したものを、固層ディスク(C-18)は超音波抽出器を用いて溶媒(アセトン)を換えながら洗浄したものを使用した。ガラス繊維ろ紙と固層ディスクを重ねてサンプリングスパイク用内標準溶液(各10μ

g/mL)を10 μ L添加し、ろ紙ホルダに装着した。ろ紙ホルダはアルミホイルで個別に包み、ブリキ缶に入れて運搬・保管した。

(4) 試料捕集方法

試料採取装置の概要を図2-2に示した。ガラス繊維ろ紙と固相ディスク(Empore Disk:C-18)を重ねてろ紙ホルダに装着し、7L/minの流量で24時間大気試料を捕集した。

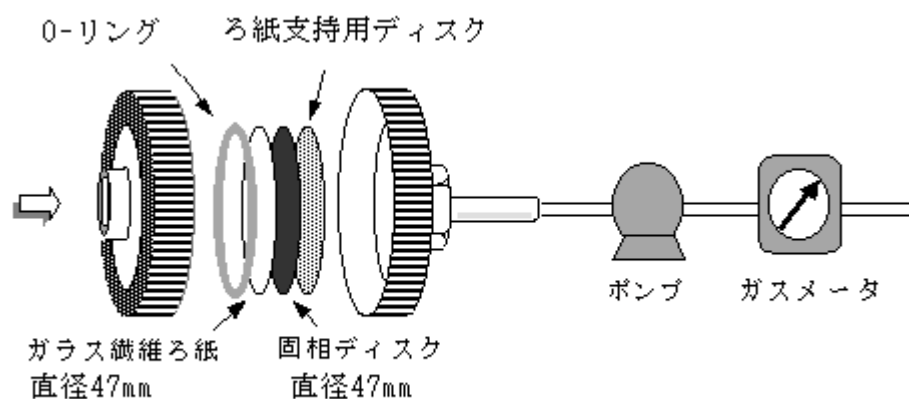


図2-2 試料捕集装置の概要

(5) 分析方法

前処理法

試料を採取したガラス繊維ろ紙と固相ディスクをそれぞれアセトン10mLで10分間超音波抽出を3回行った。抽出液を合わせ、ロータリーエバポレータで5mLまで濃縮後、さらに窒素気流下で1mL程度に濃縮した。

試料液の調製

前処理液の入ったナス型フラスコに酢酸 酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)20mL及2%NaBE₄水溶液2mLを添加して軽く振り混ぜた後、100mL分液ロートに移し、10分間振とうして誘導体化を行った。

使用したナス型フラスコをヘキサン5mLで洗浄し、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。静置後水層を別の分液ロートに移し、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、ロータリーエバポレータを用いて5mL程度に濃縮し、さらに窒素気流下で0.1mL程度に濃縮した。この濃縮液にn-デカン₂を200 μ L添加し、窒素気流下0.2mL程度に濃縮した後、シリンジスパイク用内標準溶液(10ng/mL, デカン₂溶液)を20 μ L添加し分析用試料液とした。

検量線

あらかじめ酢酸 酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)20mLの入った50mLの分液ロートに、混合標準液(1µg/mL、0.1µg/mL)をそれぞれ500、200、100µL添加した後、サンプリングスパイク用内標準溶液(10µg/mL)を500µL添加して軽く振り混ぜた。次に、2%テトラエチルホウ酸ナトリウム水溶液0.5mLを添加して10分間振とうし、誘導体化を行った。これにヘキサン3mLを加え、10分間振とう抽出を行う。静置後、水層を別のロートに移し、ヘキサン層を分取する。さらにヘキサン3mLを加え、同様の抽出操作を繰り返す。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、シリジンスパイク用内標準溶液(10µg/mL)を100µL添加したものを検量線作成用混合標準液とした。この3µLをGC/MSに注入し、測定対象物質及びサンプリングスパイク用内標準物質のピーク面積比から検量線を作成した。

定量及び計算

検量線と同様に測定用試料液(3µL)をガスクロマトグラフ質量分析計に注入し、検量線から検出量(試料液中の測定対象物質の重量)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。また、サンプリングスパイク用内標準物質とシリジンスパイク用内標準物質とのピーク面積比を同様に求め、サンプリングスパイク用内標準物質の回収率を求めた。

トリブチルスズは次式によりビス(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。

$$C = \frac{A_s - A_t}{\times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \times 0.916$$

C : 20 における大気中のトリブチルスズの濃度 (ng/m³)

A_s : 試験液中のトリブチルスズの重量 (ng)

A_t : トリブチルスズの操作ブランク値 (ng)

: ガスメーターで測定した捕集量 (m³)

t : 試料採取時の平均気温 ()

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

トリフェニルスズは、次式により塩化物換算として試料中の濃度を求めた。

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

C : 20 における大気中のトリフェニルスズの濃度 (ng/m³)

A_s : 試験液中のトリフェニルスズの重量 (ng)

A_t : トリフェニルスズの操作ブランク値 (ng)

- ：ガスメーターで測定した捕集量 (m³)
- t : 試料採取時の平均気温 ()
- P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

(6) 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。

(7) 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。

(8) 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。

(9) ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)分析条件

表2-17にGC/MSの分析条件を示す。

表2-17 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-5MS (Agilent Technologies) 0.25mmID × 30m × 0.15 μm	イオン化法	EI
カラム温度	60 (2min) (20 /min) 300 (2min)	イオン源圧	<10Pa
インターフェース 温度	280	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	2ユニット
注入方法	スプリットレス	検出モード	SIM
試験液注入量	3 μL		

(10) モニターイオン

表2-18に各物質のモニターイオンを示す。

表 2 - 18 各物質のモニターイオン

物質名	測定質量数(m/z)	
	定量用	確認用
[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

2.3 調査結果

(1) 調査結果の概要

トリブチルスズ化合物ならびにトリフェニルスズ化合物は全ての測定地点において検出されなかった。調査結果を表 2 - 19 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 - 20 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 - 19 トリブチルスズ化合物およびトリフェニルスズ調査結果

調査地点	捕集日	トリブチルスズ	トリフェニルスズ
青森県八戸市	12/2	< 0.01	< 0.003
秋田県男鹿市	10/18	< 0.01	< 0.003
新潟県北蒲原郡聖籠町	2/21	< 0.01	< 0.003
千葉市花見川区	10/14	< 0.01	< 0.003
東京都港区	10/12	< 0.01	< 0.003
東京都八丈島八丈町	11/25	< 0.01	< 0.003
福井県福井市	10/26	< 0.01	< 0.003
岐阜県大垣市	10/28	< 0.01	< 0.003
三重県鳥羽市	11/1	< 0.01	< 0.003
大阪市東成区	11/18	< 0.01	< 0.003
兵庫県明石市	11/16	< 0.01	< 0.003
和歌山県和歌山市	11/4	< 0.01	< 0.003
岡山県岡山市	10/26	< 0.01	< 0.003
広島県福山市	10/28	< 0.01	< 0.003
山口県宇部市	11/4	< 0.01	< 0.003
徳島県徳島市	11/11	< 0.01	< 0.003
北九州市若松区	12/2	< 0.01	< 0.003
佐賀県唐津市	12/9	< 0.01	< 0.003
佐賀県伊万里市	11/29	< 0.01	< 0.003
鹿児島県鹿児島市	11/25	< 0.01	< 0.003
検出下限値		0.01	0.003
定量下限値		0.03	0.009

表 2 - 20 トリブチルスズ化合物およびトリフェニルスズ化合物の
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)
トリブチルスズ	0/20	< 0.01	< 0.03
トリフェニルスズ	0/20	< 0.003	< 0.009

(2) 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(塩化トリブチルスズ; 0.002 µg/mL、塩化トリフェニルスズ; 0.001 µg/mL)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 - 21に示した。

表 2 - 21 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 ()	装置の 検出下限値 (3)	装置の 定量下限値 (10)	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	0.006	0.0069	0.000571	0.002	0.006	0.01	0.03
トリフェニルスズ	0.003	0.0028	0.000140	0.0004	0.0014	0.003	0.009

1) 試料注入量: 3 µL, 最終濃縮量: 0.2mL, 試料捕集量: 10m³として算出

2) 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)オキシド換算として算出

(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、サロゲート物質を 0.5 µg、塩化トリブチルスズと塩化トリフェニルスズを各 0.02 µg ずつガラス繊維ろ紙に添加し、エムポアディスク C18 と重ねてフィルタホルダに装着した。7L/min の流量で 24 時間大気を吸引し、所定の操作を行い対象物質の回収率を求めた。

(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±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2-17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。

(6) まとめ

トリブチルスズ、トリフェニルスズの調査においては、海域から検出されたことのある地点の付近7地点、ならびに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地点の計20地点において調査を行った。

今回の調査では、20地点全てで検出下限値未満であった。

3. アルキルフェノール類、ビスフェノールA

3.1 調査地点

本調査における試料捕集地点を表2-22に示す。

表2-22 アルキルフェノール、ビスフェノールAの調査地点

調査地点	施設名	高さ (m)	2重測定地点
青森県八戸市	三戸地方健康福祉こどもセンター	1.5	
秋田県男鹿市	船川局	1.5	
新潟県北蒲原郡聖籠町	杉谷内測定局	1.5	
千葉市花見川区	花見川自動水質モニター	1.5	
東京都港区	港区白金一般環境大気測定局	1.5	
東京都八丈島八丈町	東京都防災行政無線三原山中継所	1.5	
福井県福井市	社局	1.5	
岐阜県大垣市	西濃総合庁舎屋上	17	
三重県鳥羽市	鳥羽海上保安部	11	
大阪市東成区	国設大阪	15	
兵庫県明石市	明石大久保市民センター	12	
和歌山県和歌山市	和歌山県消防学校	1.5	
岡山県岡山市	三野浄水場	1.5	
広島県福山市	曙小学校	4.5	
山口県宇部市	小野市民センター	4.5	
徳島県徳島市	郷土文化会館	10	
北九州市若松区	若松一般大気測定局	15	
佐賀県唐津市	久里公民館	4.5	
佐賀県伊万里市	黒川局	1.5	
鹿児島県鹿児島市	環境保健センター城南庁舎	1.5	

3.2 測定方法

(1) 測定対象物質

ビスフェノールA (BPA)
4-n-オクチルフェノール(4-n-OP)
4-tert-オクチルフェノール(4-t-OP)
ノニルフェノール(NP：異性体混合物)

(2) 試薬及び器具

ガラス繊維ろ紙	東洋濾紙株式会社 GB-100R 47mm
固相ディスク	住友 3M Empore Disk : SDB-XD
ろ紙ホルダ	GL サイエンス株式会社 ろ紙ホルダ EMI-47
メタノール	関東化学株式会社 残留農薬試験用
メタノール	関東化学株式会社 HPLC 用
アセトニトリル	関東化学株式会社 HPLC 用
蒸留水	関東化学株式会社 HPLC 用
酢酸	関東化学株式会社 試薬特級
アスコルビン酸	関東化学株式会社 試薬特級
標準物質	
ビスフェノールA (BPA)	関東化学株式会社製標準試薬
4-n-オクチルフェノール(4-n-OP)	関東化学株式会社製標準試薬
4-tert-オクチルフェノール(4-t-OP)	関東化学株式会社製標準試薬
ノニルフェノール(NP：異性体混合物)	関東化学株式会社製標準試薬
混合標準溶液	各測定対象物質をメタノールに溶解したものを、メタノールで10 µg/mL に混合希釈したもの。混合標準液は使用時に調製した。
サンプリングスパイク用内標準物質	
ビスフェノールA ¹³ C ₁₂ (BPA ¹³ C ₁₂)	Cambridge Isotope Laboratories社製標品溶液
4-n-ノニルフェノール-d ₄ (4-n-NP-d ₄)	関東化学株式会社製標準試薬
4-tert-オクチルフェノール-d ₄ (4-t-OP-d ₄)	林純薬工業株式会社製標準試薬
4-(1-methyl)-オクチルフェノール-d ₅ (4-m-OP-d ₅)	林純薬工業株式会社製標準試薬
ビスフェノールA-d ₁₆ (BPA-d ₁₆)	
サンプリングスパイク用内標準溶液	サンプリングスパイク用内標準物質をそれぞれメタノールに溶解し、BPA ¹³ C ₁₂ 10 µg/mL、4-n-NP-d ₄ 50 µg/mL、4-t-OP-d ₄ 50 µg/mL、4-m-OP-d ₅ 10 µg/mLの濃度になるようにメタノールで混合希釈したもの
シリンジスパイク用内標準物質	
BPA-d ₁₆	関東化学株式会社製標準試薬

シリンジスパイク用内標準溶液

シリンジスパイク用内標準物質を、メタノールで10 $\mu\text{ng/mL}$ に希釈したもの

(3) 捕集材の調整方法

ガラス繊維ろ紙及びエムポアディスクを固相抽出用フィルターアダプタに装着させ、メタノール50mLを通液した。ついで5% -アスコルビン酸水溶液30mLを通液してコンディショニング後、サンプリングスパイク用内標準溶液を10 μL 添加した。その後、吸引条件下で十分に乾燥させる紙ホルダに装着した。ろ紙ホルダはアルミホイルに包み、密封可能なブリキ缶に個別に入れて運搬・保管した。

(4) 試料捕集方法

試料採取装置の概要を図2-3に示した。ガラス繊維ろ紙と固相ディスク (Empore Disk : SDB-XD) を重ねてろ紙ホルダに装着し、7L/minの流量で24時間大気試料を捕集した。

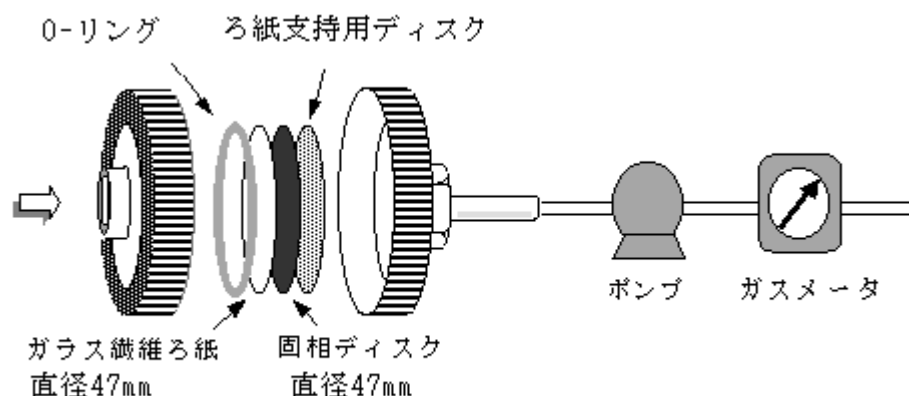


図2-3 試料捕集装置の概要

(5) 分析方法

前処理法

試料を採取したガラス繊維ろ紙と固相ディスクを固相抽出用フィルターアダプタに装着し、精製水50mLで洗浄後、メタノール30mLで対象物質を溶出させた。抽出液を濃縮乾固させた。

試料液の調製

濃縮乾固させたものをメタノール1.0mLで再溶解させ、シリンジスパイク用標準溶液を10 μL 添加し分析用試料液とした。

検量線の作成

標準液をメタノールで希釈して1.0~1000ng/mLの濃度範囲で段階的に調製したもの10mLに、サンプリングスパイク用標準溶液100 μL 、シリンジスパイク用標準溶液を100 μL 添加し、検量

線用の試料液とした。この10 μL をLC/MSに注入し、測定対象物質及びサンプリングスパイク用内標準物質のピーク面積比から検量線を作成した。

定量及び計算

検量線と同様に測定用試料液(10 μL)を高速液体クロマトグラフ質量分析計に注入し、検量線から検出量(試料液中の測定対象物質の重量)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。また、サンプリングスパイク用内標準物質とシリジンスパイク用内標準物質とのピーク面積比を同様に求め、サンプリングスパイク用内標準物質の回収率を求めた。

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

C : 20 における大気中の対象物質の濃度 (ng/m³)

A_s : 試料液中の対象物質の重量 (ng)

A_t : 対象物質の操作ブランク値 (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)

(6) 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ガラス繊維ろ紙と固層ディスクを、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処理を行った。

(7) 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。

(8) 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。

(9) 高速液体クロマトグラム質量分析計(LC/MS)分析条件

表 2 - 23 に LC/MS の分析条件を示す。

表 2 - 23 LC / MS / MS 測定条件

使用 LC 部	Agilent 1100	使用 MS 部	API3000
カラム	Mightysil RP-18 GP (2.0 × 150mm, 5 μm)	イオン化法	Electrospray Negative
移動相	0.01%-CH ₃ COOHaq:C H ₃ CN (70 :30-12 min-30:70 [35min],V/V)	イオン化電圧	140V
流速	0.2mL/min	ネブライザー	ゼロエアー
オープン温度	40	検出モード	MRM
試料液注入量	10 μL		

(10) モニターイオン

表 2 - 24 に各物質のモニターイオンを示す。

表 2 - 24 各物質のモニターイオン

物質名	測定質量数(m/z)	
	定量イオン	確認イオン
[対象物質]		
BPA	226.9	133.2
4-n-OP	204.9	106.2
4-t-OP	204.9	133.2
NP	219.1	133.2
[サロゲート物質]		
BPA- ¹³ C ₁₂	239.1	139.3
4-n-NP-d ₄	223.1	110.3
4-t-OP-d ₄	209.1	137.2
4-m-OP-d ₅	224.1	123.0
[内標準物質]		
BPA-d ₁₆	241.1	142.3

3.3 調査結果

(1) 調査結果の概要

ビスフェノールAは全測定地点中 12 地点、4-tert-オクチルフェノールは 17 地点、フノニルフェノール (NP : 異性体混合品) は全地点において定量下限値以上の値で検出された。4-n-オクチルフェノール(4-n-OP)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 - 25 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 - 26 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 - 25 アルキルフェノール類、ビスフェノールA 調査結果

調査地点	捕集日	BPA	4-n-OP	4-t-OP	NP
青森県八戸市	12/2	(0.5)	< 0.04	0.22	1.0
秋田県男鹿市	10/18	(0.6)	< 0.04	(0.13)	1.1
新潟県北蒲原郡聖籠町	2/21	(0.4)	< 0.04	< 0.04	(0.2)
千葉県花見川区	10/14	(0.6)	< 0.04	0.28	1.7
東京都港区	10/12	1.5	< 0.04	0.71	4.2
東京都八丈島八丈町	11/25	< 0.4	< 0.04	(0.04)	0.7
福井県福井市	10/26	ND	< 0.04	<0.04	0.7
岐阜県大垣市	10/28	(1.0)	< 0.04	0.30	1.8
三重県鳥羽市	11/1	< 0.4	< 0.04	(0.04)	1.4
大阪市東成区	11/18	(0.9)	< 0.04	0.83	3.6
兵庫県明石市	11/16	<0.4	< 0.04	0.14	1.1
和歌山県和歌山市	11/4	(0.7)	< 0.04	(0.07)	1.0
岡山県岡山市	10/26	< 0.4	< 0.04	(0.04)	0.6
広島県福山市	10/28	2.0	< 0.04	2.5	1.7
山口県宇部市	11/4	(0.4)	< 0.04	(0.11)	1.2
徳島県徳島市	11/11	<0.4	< 0.04	0.40	5.1
北九州市若松区	12/2	(0.7)	< 0.04	0.32	2.1
佐賀県唐津市	12/9	< 0.4	< 0.04	< 0.04	0.7
佐賀県伊万里市	11/29	(0.4)	< 0.04	0.21	2.7
鹿児島県鹿児島市	11/25	< 0.4	< 0.04	0.22	1.6
検出下限値		0.4	0.04	0.04	0.1
定量下限値		1.3	0.13	0.14	0.5

表 2 - 26 アルキルフェノール類、ビスフェノールA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)
BPA	12/20	< 0.4 ~ 2.0	0.6
4-n-OP	0/20	< 0.04	-
4-t-OP	17/20	< 0.04 ~ 2.5	0.33
NP	20/20	(0.2) ~ 5.1	1.7

(2) 検出下限値及び定量下限値

検量線の最低濃度 (0.005 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 - 27 に示す。

表 2 - 27 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 ()	装置の 検出下限値 (3)	装置の 定量下限値 (10)	試料換算 検出下限値 (ng/m ³)	試料換算 定量下限値 (ng/m ³)
BPA	0.05	0.046	0.000766	0.002	0.008	0.02	0.08
4-n-OP	0.05	0.044	0.00134	0.004	0.013	0.02	0.13
4-t-OP	0.05	0.052	0.00136	0.004	0.014	0.04	0.14
NP	0.05	0.053	0.00128	0.004	0.013	0.04	0.13

試料注入量：10 µL，最終濃縮量：1.0mL，試料捕集量：10.08m³として算出

(3) ブランク試験の測定

操作ブランク試験ではビスフェノールAが、トラベルブランク試験においては、ビスフェノールAおよびノニルフェノールが全検体から検出されたため、これらの物質については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。操作ブランク試験の結果を表 - 28 に、トラベルブランク試験の結果を表 2 - 29 に示す。ビスフェノールAおよびノニルフェノールの定量においては、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 - 28 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 ()	検出 下限値 (3)	定量 下限値 (10)	試料換算 検出下限値 (ng/m ³)	試料換算 定量下限値 (ng/m ³)
BPA	5/5	4.5	4.7	4.6	0.0837	0.3	0.8	0.03	0.08

試料捕集量：10.08m³として算出

表 2 - 29 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 ()	検出 下限値 (3)	定量 下限値 (10)	試料換算 検出下限値 (ng/m ³)	試料換算 定量下限値 (ng/m ³)
BPA	18/18	11	17	13	1.29	4	1.3	0.4	1.3
NP	18/18	1.1	3.6	2.3	0.495	1	5	0.1	0.5

試料捕集量：10.08m³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(0.1 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。

(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2-30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 - 30 2 重測定結果

調査地点	物質名	(ng/m ³)	(ng/m ³)	誤差 (%)	判定 (:30%以下)
東京都港区	BPA	1.5	(1.1)	-	-
	4-n-OP	<0.04	<0.04	-	-
	4-t-OP	0.71	0.76	7	
	NP	4.2	4.7	11	
和歌山県和歌山市	BPA	(0.7)	(0.9)	-	-
	4-n-OP	<0.04	<0.04	-	-
	4-t-OP	(0.07)	(0.06)	-	-
	NP	1.0	1.2	18	
北九州市若松区	BPA	(0.7)	(0.6)	-	-
	4-n-OP	<0.04	<0.04	-	-
	4-t-OP	0.32	0.31	3	
	NP	2.1	2.0	5	
佐賀県唐津市	BPA	<0.4	<0.4	-	-
	4-n-OP	<0.04	<0.04	-	-
	4-t-OP	<0.04	<0.04	-	-
	NP	0.7	0.8	13	

(6) まとめ

アルキルフェノール類、ビスフェノールAの調査は、平成 14 年度調査で検出された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、ビスフェノールAは全測定地点中 12 地点(定量下限値以上 2 地点)、4-tert-オクチルフェノールは 17 地点(定量下限値以上 11 地点、ノフニルフェノール(異性体混合品)は全地点(定量下限値以上 19 地点)において検出下限値以上の値で検出された。4-n-オクチルフェノール(4-n-OP)は、全測定地点で検出下限値未満であった。

4 . クロスチェック試験

分析法の妥当性を確認するためにクロスチェック試験を行った。結果の評価方法について図 2 - 4 に、結果について表 2 - 31 に示す。クロスチェックの結果はおおむね良好な一致となった。一部値の乖離しているものについては、値が低濃度領域であるため比較評価が困難であると考えられる。

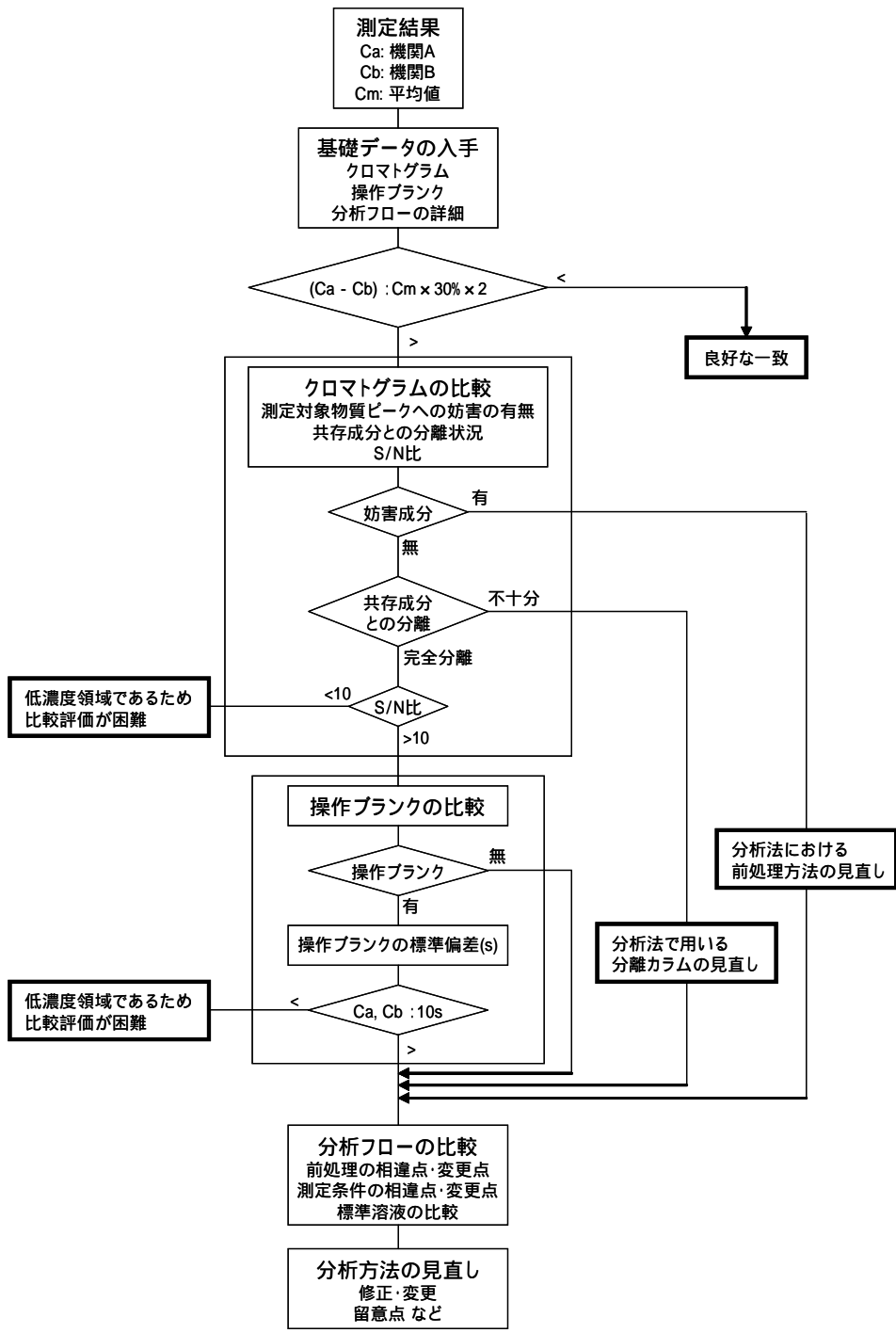


図 2 - 4 クロスチェック試験の評価方法

表 2 - 31 クロスチェック試験の結果

物質名	調査地点	A社	日本環境 衛生センター	変動率(%)
PCB (pg/m ³)	北九州市若松区	330	320	3
	佐賀県伊万里市	83	99	18
PCB (pg/m ³)	北九州市若松区	180	224	22
	佐賀県伊万里市	72	91	23
trans-ナカール (pg/m ³)	北九州市若松区	36	37	3
	佐賀県伊万里市	15	16	6
ニルフェニール (ng/m ³)	青森県八戸市	0.4	1.0	86
	鹿児島県鹿児島市	1.0	1.6	50
4-n-オキシルフェニール (ng/m ³)	青森県青森市	<0.17	< 0.04	-
	鹿児島県鹿児島市	<0.17	< 0.04	-
4-t-オキシルフェニール (ng/m ³)	青森県青森市	<0.19	0.2	-
	鹿児島県鹿児島市	<0.19	0.2	-
ビスフェニール A (ng/m ³)	青森県青森市	<0.09	(0.5)	-
	鹿児島県鹿児島市	<0.09	< 0.4	-
トリフェニルス* 化合物 (ng/m ³)	東京都八丈島八丈町	<0.005	< 0.01	-
	佐賀県伊万里市	<0.005	< 0.01	-
トリフェニルス* 化合物 (ng/m ³)	東京都八丈島八丈町	<0.012	< 0.003	-
	佐賀県伊万里市	<0.012	< 0.003	-

1 塩化ビフェニルを含めた値

1 塩化ビフェニルをのぞいた値