

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、10mlKD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7g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。KD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1M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1M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0.5μg/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KD濃縮管に小ロートをセットし、軽く綿栓をした上に約3g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2A-2にGC/MSの測定条件を示す。

表2A-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2A-3に各物質の測定質量数を示す。

表2A-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

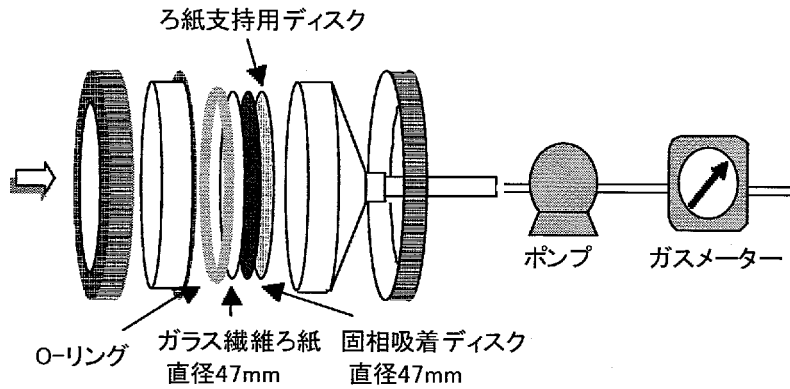
自治体名	試料捕集地点	水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査検出地点
青森県	八戸市	—
山形県	鶴岡市	—
茨城県	つくば市	—
千葉市	花見川区	—
東京都	港区	—
福井県	福井市	—
静岡県	細江町	都田川 落合橋
名古屋市	千種区	—
大阪府	大阪市	—
大阪府	堺市	—
神戸市	北区	志染川 坂本橋
和歌山県	和歌山市	—
広島県	三原市	沼田川 潮止め堰上
徳島県	徳島市	—
福岡市	城南区	—
北九州市	若松区	洞海湾 湾口部
佐賀県	唐津市	—
長崎県	大橋町	浦上川 大橋堰

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	GB-100R 47mm φ (東洋濾紙)
固相吸着ディスク	Empore Disk : C-18 (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)
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
エーテル	残留農薬試験用
酢酸エチル	残留農薬試験用
硫酸	試薬特級
テトラエチルホウ酸ナトリウム	Stream Chemicals Inc.
無水硫酸ナトリウム	PCB分析用
トリブチルスズ化合物標準品	和光純薬工業
トリフェニルスズ化合物標準品	和光純薬工業
トリブチルスズクロリド- d_{27} 標準品	和光純薬工業
トリフェニルスズクロリド- d_{15} 標準品	和光純薬工業
テトラブチルスズ- d_{36} 標準品	林純薬工業
テトラフェニルスズ- d_{20} 標準品	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2B-2にGC/MSの測定条件を示す。

表2B-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 (ページ時間1min)	検出モード	SIM
試験液注入量	1 μl		

(9)測定質量数

表2B-3に各物質の測定質量数を示す。

表2B-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 ₁₆ 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