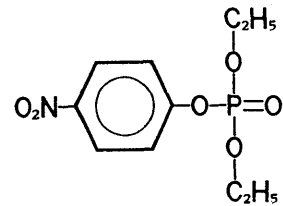
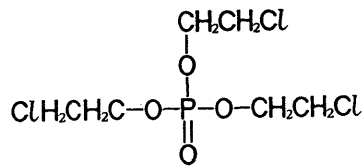
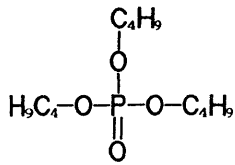
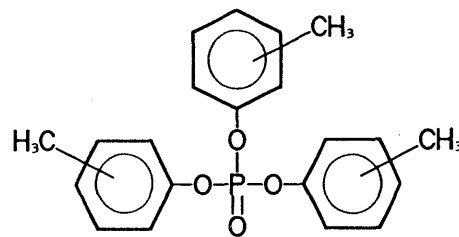
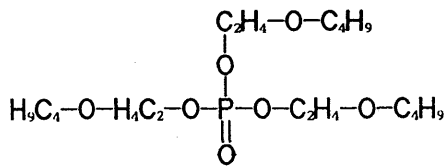


リン酸トリブチル、リン酸トリス（２－クロロエチル）、リン酸ジエチルp－ニトロフェニル
リン酸トリス（２－ブトキシエチル）、リン酸トリクレジル



リン酸トリブチル（TBP） リン酸トリス（２－クロロエチル）（TCEP） リン酸ジエチルp－ニトロフェニル（DENP）



リン酸トリス（２－ブトキシエチル）（TBEP）

リン酸トリクレジル（TCP）

[物 性]

物質名	分子量	比重	融点 (°C)	沸点 (°C)	LogPow	水溶解度 (mg/l)
TBP	266.32	2.91	-80	289	2.91	6000
TCEP	285.49	1.43	-20	220 (20mmHg)	1.49	8300
DENP	275.20	1.27		173 (1mmHg)	1.75	2400
TBEP	398.48	1.02	-70	4 (217mmHg)	4.78	1100
TCP	368.39	1.16	-35	420	5.21	0.36

§ 1 分 析 法

水質試料については、ジクロロメタンで抽出後、脱水・濃縮してGC/MS-SIMで定量する。底質及び生物試料については、アセトニトリルで抽出して濃縮後、塩化ナトリウム溶液を加えてジクロロメタンで抽出する。抽出液を脱水・濃縮後、ヘキサンに転溶し、フロリジルカラム及び活性炭カラムでクリーンアップを行い、GC/MS-SIMで定量する。なお、生物試料では脂質除去のためアセトニトリル抽出後、ヘキサン洗浄を行なう。

試験法

【試料の前処理】

【水質試料】 試料1Lを分液ロートに取り、塩化ナトリウム50g（注1）、ジクロロメタン100mlを加え10分間振とう抽出する。静置してジクロロメタン層（下層）を分取した後、水層にジクロロメタン50mlを加え、同様な操作を繰り返し、ジクロロメタン層を合わせる。ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、KD濃縮器で約1mlまで濃縮し、前処理液とする。

【底質試料】 試料20gを50mlの共栓付遠沈管に取り、アセトニトリル20mlを加え10分間振とう抽出する。抽出後2500rpmで10分間遠心分離を行い、アセトニトリル層を分取する。残さにアセトニトリル20mlを加え、同様の操作をさらに2回繰り返し、アセトニトリル層を合わせる。アセトニトリル層をロータリーエバポレーターで5ml以下まで減圧濃縮し（注2）、5%塩化ナトリウム溶液500mlの入った分液ロートに加え、軽く振り混ぜた後、水質試料と同様にジクロロメタン（100ml、50ml）を加え、2回振とう抽出を行い、前処理液とする。

【生物試料】 試料10gを50ml共栓付遠沈管に取り、底質試料と同様にアセトニトリルで振とう抽出、遠心分離を行いアセトニトリル層を分取する。アセトニトリル層にヘキサンを滴下して飽和させた後、ヘキサン10mlを加えて10分間振とうし、アセトニトリル層を洗浄する（注3）。ヘキサン層（上層）を分取し、5%含水アセトニトリル20mlを加えて10分間振とう抽出（逆抽出）を行い、アセトニトリル層を合わせた後、底質及び水質試料と同様の操作を行い、前処理液とする。

【試料液の調整】

【水質試料】 試料前処理液にヘキサン数mlを加え、マイクロスニードーカラムでヘキサン溶液に転溶し、約1mlとした後、内標準溶液を100 μ l（注4）加えたものを測定用試料液とする。

【底質及び生物試料】 試料前処理液を水質試料と同様にヘキサン溶液に転溶した後、あらかじめ用意したフロリジルカラムクロマト管に移し、液面をカラムヘッドまで下げる。最初にジクロロメタン：ヘキサン=1：1溶液30mlで展開し（注5）、最初の30mlは捨てる。次に2%メタノール含有ジクロロメタン50mlで展開して溶出液を回収する。この溶出液をKD濃縮器で約1mlまで濃縮し、用意した活性炭カラムクロマト管（注6）に移し、液面をカラムヘッドまで下げる。2%メタノール含有ジクロロメタン：ベンゼン=7：3溶液30ml（注7）で展開した後、溶出液を減圧KD濃縮器で約1mlまで濃縮し、内標準溶液を100 μ l加えたものを測定用試料液とする。

【空試料液の調整】

試料と同様の精製水を用いて【試料の前処理】及び【試料液の調整】の項に従って操作をして得た試料液を空試料液とする。

【標準液の調整】

各標準物質は全て粘性の強い液体であるため、マイクロシリンジ若しくはパスツールピペットで正確に100mgとなるように計り取り、各々にヘキサンを加えて100mlとし、1000mg/l溶液を調整する。さらにヘキサンで各10倍希釈したものを標準原液とする（100mg/l標準原液）。この標準原液を表1のように混合し、ヘキサンで50mlとしたものを混合標準液とする。

測定用内標準溶液は、フェナンスレン- d_{10} 、フルオランテン- d_{10} 、ベンゾ（a）ピレン- d_{12} の各100mg/l溶液を調整し、各1mlずつを取って混合し、ヘキサンで希釈して100mlとし、これを測定用内標準溶液（各1mg/l）とする（注8）。

表1 混合標準液の調整

物質名	標準原液添加量	混合標準液濃度	備考
T B P	0.25	0.5	フェナンスレン- d_{10} で定量
T C E P	1	2.0	"
D E N P	5	10	フルオランテン- d_{10} で定量
T B E P	5	10	"
T C P	0.75	1.5	ベンゾ (a) ピレン- d_{12} で定量

添加量: ml、混合標準液濃度: mg/l (ppm)

測定

[GC/MS測定条件]

[GC条件]

カラム: 溶融シリカキャピラリーカラム、液相5%フェニルメチルシリコン
(10m×0.32mm i. d.×0.17 μ m) (注9)

カラム温度: 50℃ (1min) → 20℃/min → 270℃

注入口温度: 250℃ キャリヤーガス: He (カラムヘッド圧, 3psi)

注入方法: スプリットレス (1分後パージ)

[MS条件]

イオン化法: EI インレット温度: 270℃ イオン源温度: 230℃

イオン化電圧: 70eV イオン化電流: 300 μ A

モニターイオン

T B P : 99.0、(211.1)
T C E P : 249.0、(251.0)
D E N P : 109.0、(275.1)
T B E P : 299.2、(199.1)
T C P : 368.2、(367.1)

内標準物質

フェナンスレン- d_{10} : 188.1
フルオランテン- d_{10} : 212.1
ベンゾ (a) ピレン- d_{12} : 264.2

() 内は確認用イオン

検量線

混合標準液 (ヘキサン溶液) 0~0.4mlを段階的に取り、内標準溶液100 μ lを加え、ヘキサンを加えて全量を1mlとし、その1 μ lをGC/MSに注入し、標準物質と内標準とのピーク面積比から検量線を作成する。なお、内標準物質には、TBP、TCEPに対してはフェナンスレン- d_{10} を、DENP、TBEPに対してはフルオランテン- d_{10} を、TCPに対してはベンゾ (a) ピレン- d_{12} (注10) を用いる。

定量

得られたピーク面積と内標準物質のピーク面積比から、検量線により検出量を求め、次式により濃度を算出する (注11)。

【計 算】

$$\text{計算値} (\mu\text{g}/\text{ml} \text{ または } \mu\text{g}/\text{g}) = \text{検出量} (\text{ng}) \times \frac{\text{最終液量} (\text{ml})}{\text{注入量} (\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量} (\text{ml} \text{ または } \text{g})}$$

【検出限界及び定量限界】

本分析法の検出限界及び定量限界を表2及び表3に示す(注12)。

表2 検出限界

試料	試料量	T B P	T C E P	D E N P
水質	1000ml	0.0095	0.031	0.088
底質	20g	0.34	1.7	12 (注13)
生物	10g	1.6	6.1	47

試料	試料量	T B E P	T C P
水質	1000ml	0.12	0.020
底質	20g	14	0.77
生物	10g	58	9.3

水質試料: $\mu\text{g}/\text{l}$ (ppb) 底質、生物試料: $\mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{wet}$ (ppb)

表3 定量限界

試料	試料量	T B P	T C E P	D E N P
水質	1000ml	0.032	0.10	0.29

試料	試料量	T B E P	T C P
水質	1000ml	0.50	0.068

水質試料: $\mu\text{g}/\text{l}$ (ppb)

試薬・器具

【試薬】

TBP、TCEP、TBEP、TCP：試薬特級

リン酸ジエチルp-ニトロフェニル：Aldrich社製

フェナンスレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、ベンゾ(a)ピレン-d₁₂：MSD ISOTOPES製

ジクロロメタン、アセトニトリル、ヘキサン、メタノール、ベンゼン、アセトン

：残留農薬試験用（800倍以上の濃縮保証品）

塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：試薬特級を700℃で8時間以上加熱処理したもの

精製水、5%塩化ナトリウム水：ミリQ水をジクロロメタンで洗浄後、使用。

3%含水フロリジル：フロリジルPR (Floridin Co:和光純薬) を130℃で一夜活性して、デシケーター内で30分間放冷後、97gを共栓（透明摺）付三角フラスコに計り取り、3mlのホールピペットを用いてフロリジルを振り混ぜながら精製水を滴下し含水させる。ついで、1時間以上振とう器で振とうした後、デシケーターに密栓して保存する。

フロリジルカラム：内径1cm、長さ30cmのクロマト管に、3%含水フロリジルを高さ10cmまでヘキサン：ジクロロメタン=1：1で湿式充填し、上部に約1cmの無水硫酸ナトリウムを層積したもの。

精製活性炭：ダルコG60活性炭 (Atlas Powder Co:和光純薬) 100gを2Lの分液ロートに取り、ベンゼン1Lで30分間振とう洗浄する。静置後沈降した活性炭を別の分液ロートに移し、アセトン1L、ついでベンゼン1Lで洗浄する。沈降した活性炭をガラスファイバー紙で減圧ろ過し、少量のアセトンでろ過、洗浄する。洗浄した活性炭を風乾し、130℃で乾燥後、乳鉢で粉碎する。さらに130℃で乾燥後、共栓（透明摺）付三角フラスコに移し、デシケーターに密栓して保存する。

2. 5%活性炭含有無水硫酸ナトリウム：精製活性炭2.5gと無水硫酸ナトリウム97.5gを共栓（透明摺）付三角フラスコに計り取り、振とう器で1時間以上混合する。デシケーターに密栓して保存する。

活性炭カラム：内径1cm、長さ30cmのクロマト管に2%メタノール含有ジクロロメタンを約5cmの高さに満たす。無水硫酸ナトリウムを約2cmの高さに層積した後、2.5%活性炭含有無水硫酸ナトリウムを10cmの高さまで2%メタノール含有ジクロロメタンで湿式充填し上部に約2cmの無水硫酸ナトリウムを層積したもの。

【器具】

振とう器：液液抽出及び固液抽出に使用。

遠心分離器：底質及び生物試料の抽出液の分離に使用。

ロータリーエバポレーター、KD濃縮器：試料液の濃縮に使用。

注 解

- 1) 海水試料については、塩化ナトリウムの添加は不要。
- 2) 抽出したアセトニトリルの濃縮が不十分で液量が5mlより多いときは5%塩化ナトリウム溶液500mlに溶かしても、ジクロロメタン層にかなり多量にアセトニトリルが移行してくるため、5ml以下まで濃縮すること。アセトニトリルが残るとクリーンアップの溶出パターンが変わってくる恐れがある。また、生物試料の場合、ロータリーエバポレーターによる濃縮時に突沸を起こすことがあるので、ヘキサン洗浄時に液の分離を充分に行なうこと。

- 3) 脂質を除去する目的で行なう。
- 4) 内標準溶液の添加量は、使用するGC/MSの感度により変更してもよい。
- 5) フロリジルPRの活性度により、被検物質の溶出パターンが異なるので、カラムクリーンアップの直前に必ずカラムチェックを行なうこと。
- 6) 「環境庁環境保健部保健調査室：水質、底質モニタリング調査マニュアル」参照のこと。
- 7) 展開溶媒として2%メタノール含有ジクロロメタン：ベンゼン=7：3溶液を用いたがアセトン：ヘキサン：ベンゼン=3：3：4溶液でもよい。その際は、溶出パターンを前もって確認すること。なお、TCPは、ベンゼンがないと溶出してこないので注意すること。
- 8) 対象物質の保持時間(Rt)が大きく異なるため内標準物質は、フェナンスレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、ベンゾ(a)ピレン-d₁₂の3種類の混合溶液を添加することが望ましい。
- 9) ピークの形状、分離の状態、測定時間の短縮を考慮して10m程度の短いカラムを使用する方が望ましい。
- 10) ベンゾ(a)ピレン-d₁₂は、光により分解し易く、またテーリングも起こり易いため注意すること。ベンゾ(a)ピレン-d₁₂に代わる内標でTCPとRtが近い物質であればそれでも可。
- 11) TCPは、異性体混合物であるが定量は各異性体の合算値では行なわず、最大面積のピーク(保持時間が2番目、図5参照)について定量を行なった。
- 12) 検出限界及び定量限界は「検出限界の定め方について」(昭和62年5月29日)により算出した。
- 13) DENPの共通底質を用いた添加回収実験では、添加後一夜放置した後では著しく回収率が低下したため添加直後(10分後)に回収実験を行なった。

表4 検出限界の定め方(算出表)

T B P	水 質			底 質 生 物		
試料濃度(μg/l)	0.01	0.02	0.04	検出限界推定値(μg/kg)	0.475	0.950
応答値(X)	0.0539	0.0933	0.2217	試料濃度(μg/kg)	2.5	10
標準偏差(σR)	0.0138	0.0095	0.0072	分析値(X)	1.950	8.204
検出力(Dn)	0.0041	0.0033	0.0021	標準偏差(σR)	0.107	0.496
検出限界(D*3)		0.0095		検出限界(DL)	0.335	1.558
定量限界(D*10)		0.0317		95%信頼区間	0.214~0.737	0.997~3.43
不偏分散(Fd)		4.33				

T C E P	水 質			底 質 生 物		
試料濃度(μg/l)	0.01	0.02	0.04	検出限界推定値(μg/kg)	1.535	3.070
応答値(X)	0.0076	0.0138	0.0241	試料濃度(μg/kg)	10	40
標準偏差(σR)	0.0029	0.0018	0.0041	分析値(X)	8.405	31.42
検出力(Dn)	0.0170	0.0042	0.0095	標準偏差(σR)	0.547	1.929
検出限界(D*3)		0.0307		検出限界(DL)	1.718	6.062
定量限界(D*10)		0.1023		95%信頼区間	1.09~3.77	3.87~13.3
不偏分散(Fd)		5.22				

D E N P	水 質			底 質 生 物		
試料濃度 (μg/l)	0.1	0.2	0.4	検出限界推定値 (μg/kg)	0.440	0.880
応答値 (X)	0.0199	0.0381	0.0800	試料濃度 (μg/kg)	50	200
標準偏差 (σ R)	0.0039	0.0031	0.0039	分析値 (X)	44.91	162.2
検出力 (Dn)	0.0310	0.0260	0.0310	標準偏差 (σ R)	3.876	14.98
検出限界 (D*3)		0.0880		検出限界 (DL)	12.18	47.08
定量限界 (D*10)		0.2933		95%信頼区間	7.79~26.8	30.1~103
不偏分散 (Fd)		3.54				

T B E P	水 質			底 質 生 物		
試料濃度 (μg/l)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値 (μg/kg)	6.165	12.33
応答値 (X)	0.0039	0.0071	0.0087	試料濃度 (μg/kg)	50	200
標準偏差 (σ R)	0.0015	0.0010	0.0004	分析値 (X)	45.39	225.3
検出力 (Dn)	0.0590	0.0412	0.0231	標準偏差 (σ R)	4.312	18.40
検出限界 (D*3)		0.1233		検出限界 (DL)	13.55	57.83
定量限界 (D*10)		0.4110		95%信頼区間	8.67~29.8	37.0~127
不偏分散 (Fd)		8.16				

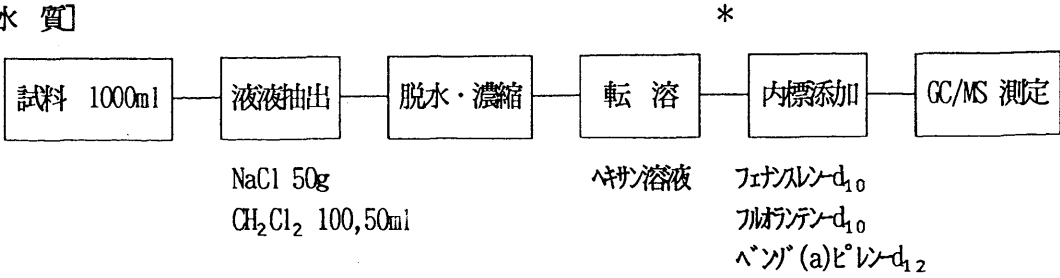
T C P	水 質			底 質 生 物		
試料濃度 (μg/l)	0.02	0.04	0.06	検出限界推定値 (μg/kg)	1.015	2.030
応答値 (X)	0.0627	0.0991	0.1614	試料濃度 (μg/kg)	7.5	30
標準偏差 (σ R)	0.0113	0.0170	0.0098	分析値 (X)	5.770	16.98
検出力 (Dn)	0.0036	0.0109	0.0058	標準偏差 (σ R)	0.2441	2.951
検出限界 (D*3)		0.0203		検出限界 (DL)	0.767	9.275
定量限界 (D*10)		0.0677		95%信頼区間	0.491~1.69	5.94~20.4
不偏分散 (Fd)		3.02				

§ 2 解 説

【分 析 法】

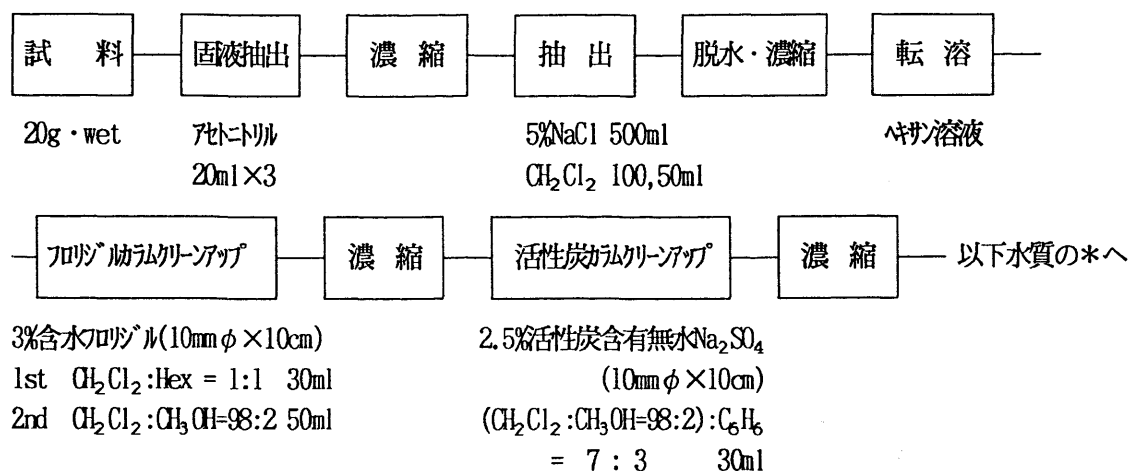
【フローチャート】

【水 質】

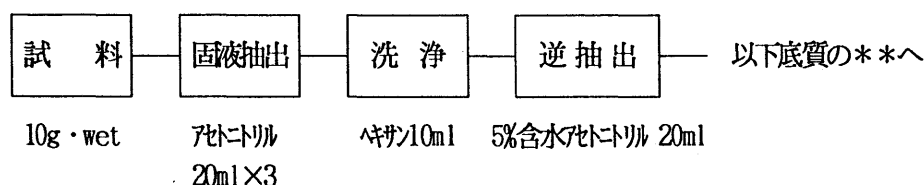


[底質]

**



[生物]



[分析法の検討]

1. 検量線

図1-1から図1-5に代表的な検量線を示す。

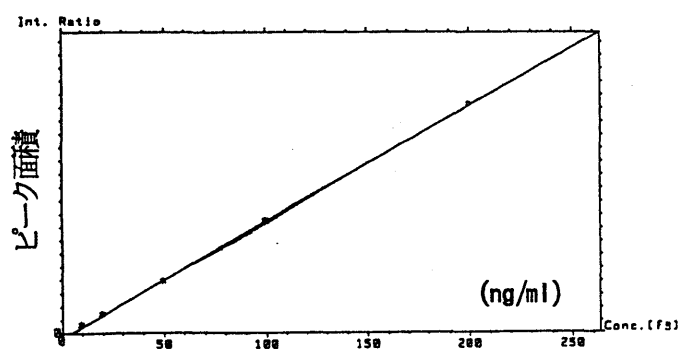


図1-1 TBP

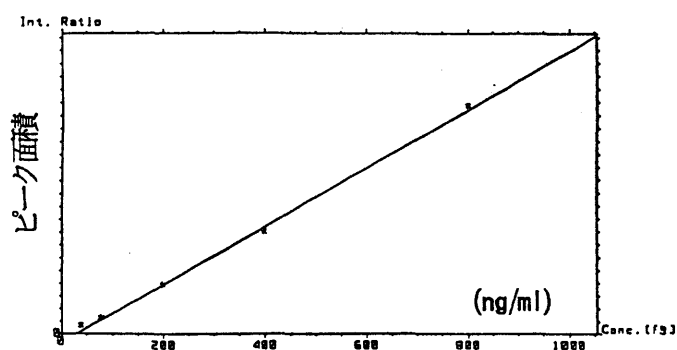


図1-2 TCEP

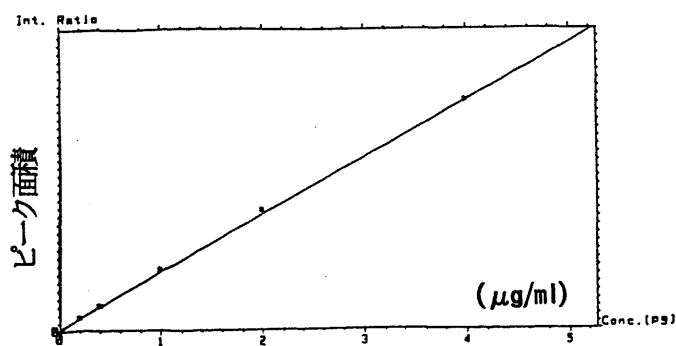


図1-3 DENP

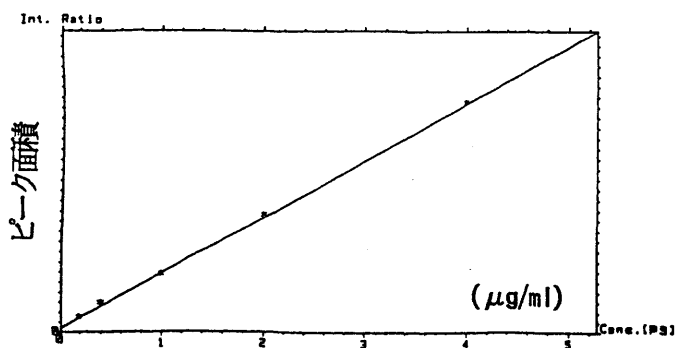


図1-4 TBEP

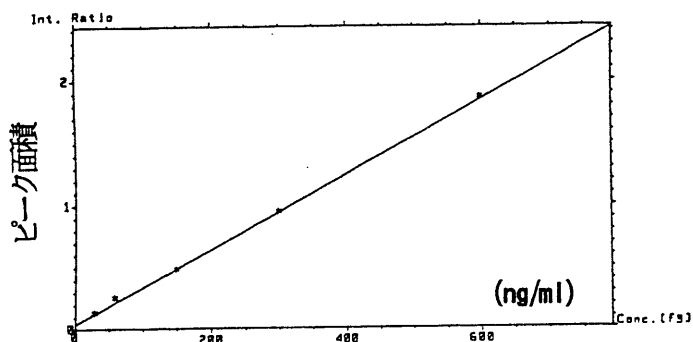


図1-5 TCP

2. フロリジルカラムクリーンアップ検討

クリーンアップとして3%含水フロリジルのカラムクロマトグラフィーを検討した。最初にジクロロメタン：ヘキサン=1：1（30ml）で洗浄し、2%メタノール含有ジクロロメタン（50ml）で溶出した。溶出パターンを図2に示す。フロリジルPRの活性度により、溶出パターンが異なるため、必ず直前にチェックする必要がある。

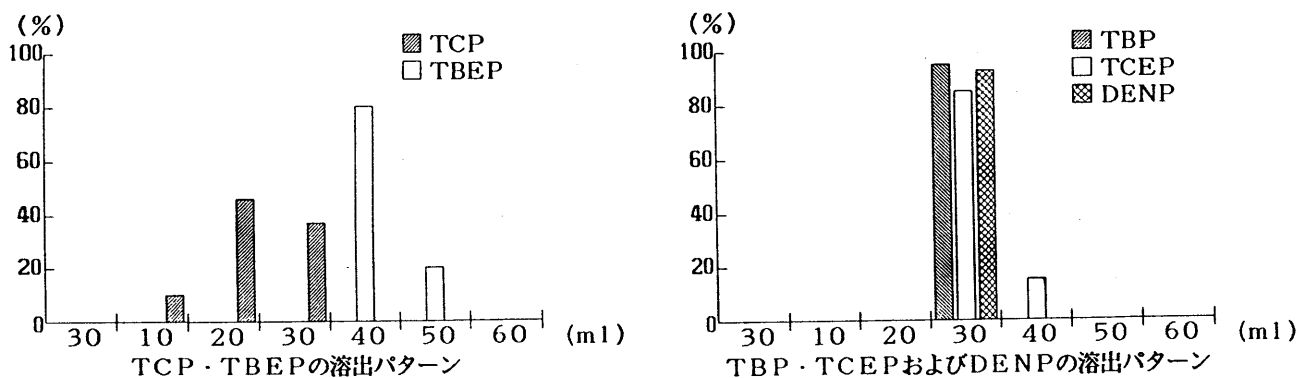


図2 フロリジルカラムクリーンアップ検討結果

CH₂Cl₂ : Hex = 1:1 0~30ml
 CH₂Cl₂ : MeOH= 98:2 30ml~

3. 活性炭カラムクリーンアップ検討

底質及び生物試料の妨害物質を除去する目的で活性炭カラムクリーンアップを検討した。溶出は2%メタノール含有ジクロロメタン：ベンゼン=7：3（30ml）で行なった。図3に溶出パターンを示す。

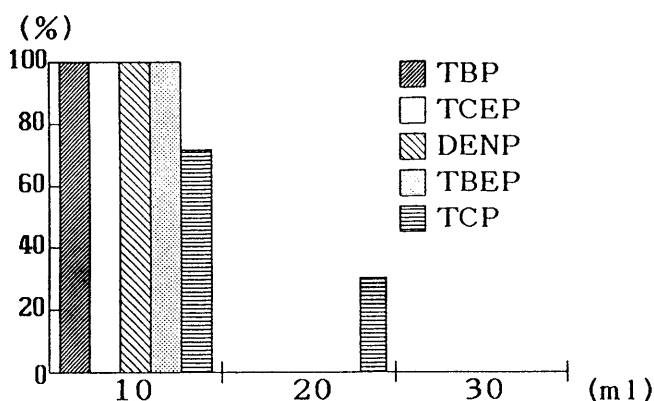


図3 活性炭カラムクリーンアップ検討結果

(CH_2Cl_2 : MeOH = 98 : 2) : C_6H_6 = 7 : 3

4. DENPの底質添加回収実験検討

東京湾の共通底質試料を用いて添加回収実験を行なったところ（1 μg 添加、4℃一夜放置後回収）、DENPはほとんど回収されなかった。DENPが底質中で分解、吸着、還元などの理由で回収されなかったのか、若しくは回収操作の途中で損失が生じたのかを調べるため、以下の条件で添加回収実験を行い、その結果を表5に示した。

表5 DENP底質添加回収実験結果

放置時間	添加量 (μg)	測定値 (μg)	回収率 (%)
一 夜	100	8.12	8.1
	1	0	0
10分間	100	***	***
	1	0.987	98.7

*** : ピークが振り切れて測定不能

表5の結果より一夜放置した試料については、8%程度しか回収されなかった。しかし、添加直後（10分後）に回収実験を行なったものについては90%以上が回収されており、一夜で大部分のDENPが分解、吸着、還元などを起こしたものと推測される。そのため、DENPについては添加直後（10分後）に回収実験を行なうこととした。

5. 低濃度添加回収実験結果

低濃度添加回収実験結果を表6に示した。

表6 低濃度添加回収実験結果

試料	試料量	T B P			T C E P			D E N P		
		添加量	回収率		添加量	回収率		添加量	回収率	
精製水	1000ml	0.01	120	(23.5)	0.01	122	(13.4)	0.1	118	(7.5)
		0.02	107	(9.7)	0.02	123	(11.2)	0.2	115	(7.6)
		0.04	105	(3.2)	0.04	111	(8.4)	0.4	110	(17.9)
河川水	1000ml	0.1	93.2	(2.1)	0.4	96.8	(0.8)	2.0	97.8	(2.4)
海水	1000ml	0.1	91.1	(3.1)	0.4	98.0	(1.3)	2.0	97.7	(0.6)
底質	20g	0.05	78.0	(5.5)	0.2	84.1	(6.5)	1.0	89.8	(8.7)
魚	10g	0.1	82.0	(6.1)	0.4	78.6	(6.1)	2.0	81.1	(9.2)

試料	試料量	T B E P			T C P		
		添加量	回収率		添加量	回収率	
精製水	1000ml	0.1	118	(6.8)	0.02	125	(17.9)
		0.2	91.0	(12.5)	0.04	112	(15.1)
		0.3	109	(5.0)	0.06	109	(6.1)
河川水	1000ml	2.0	96.6	(1.5)	0.3	89.1	(9.7)
海水	1000ml	2.0	98.4	(1.9)	0.3	92.7	(5.0)
底質	20g	1.0	90.8	(9.5)	0.15	76.9	(4.2)
魚	10g	2.0	112	(8.2)	0.3	56.6	(17.3)

添加量: μg 、回収率: %、() は変動率CV%

測定回数: 精製水 河川水 海水 4回、底質 魚 7回

但し、DENPの底質については添加直後に回収実験を行った。

6. 分解性スクリーニング試験結果

マニュアルに従って測定した分解性スクリーニング試験結果を表7に示した。この時は、内標準物質をフルオランテン- d_{10} のみで測定を行なったため回収率のバラツキが大きく、有意の差が認められなかった。しかし、TBPは酸性、中性、アルカリ性の溶液、TCPはアルカリ性で容易に加水分解されとの報告もある。

表7 分解性スクリーニング試験結果

残存率 %

pH	T B P			TCEP			DENP		
	1時間	5 日 間		1時間	5 日 間		1時間	5 日 間	
		暗 所	明 所		暗 所	明 所		暗 所	明 所
5	92	120	—	91	96	—	87	89	—
7	84	102	90	97	86	70	97	78	68
9	72	120	—	81	101	—	97	86	—

pH	TBEP			T C P		
	1時間	5 日 間		1時間	5 日 間	
		暗 所	明 所		暗 所	明 所
5	92	120	—	80	80	—
7	84	102	90	115	67	58
9	72	120	—	91	70	—

試験時の初期濃度は $1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$

7. 被検物質のマススペクトル

TBP、TCEP、DENP、TBEP、TCP、フェナンスレン- d_{10} 、フルオランテン- d_{10} 、ベンゾ
(a) ピレン- d_{12} のマススペクトルを図4-1から図4-8に示した。

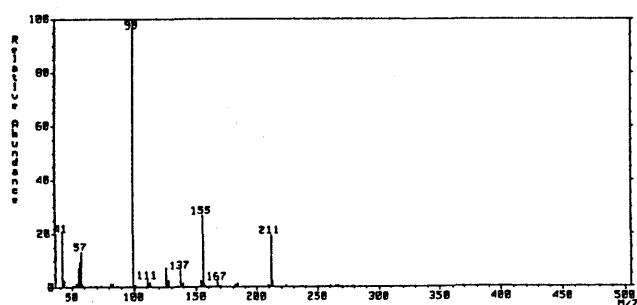


図4-1 TBP

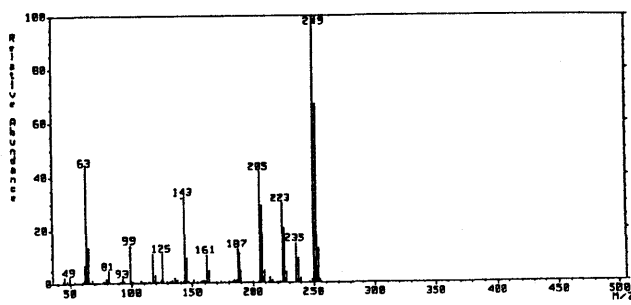


図4-2 TCEP

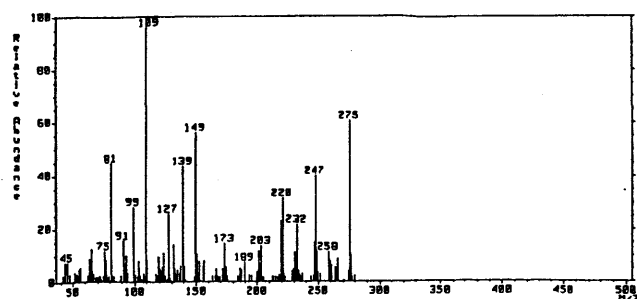


図4-3 DENP

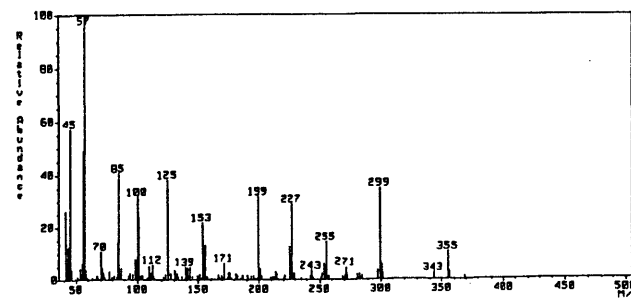


図4-4 TBEP

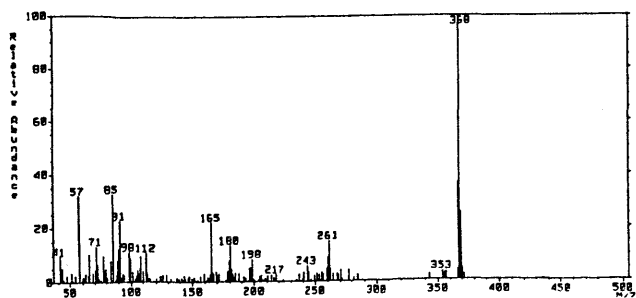


図4-5 TCP

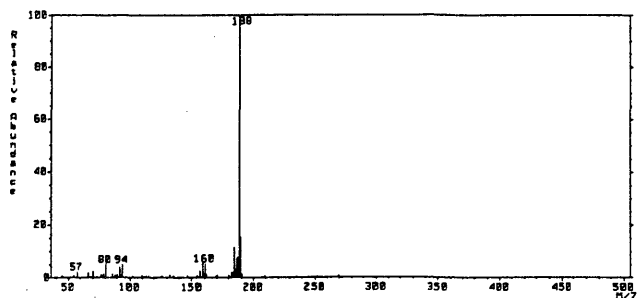


図4-6 フェナンスレン- d_{10}

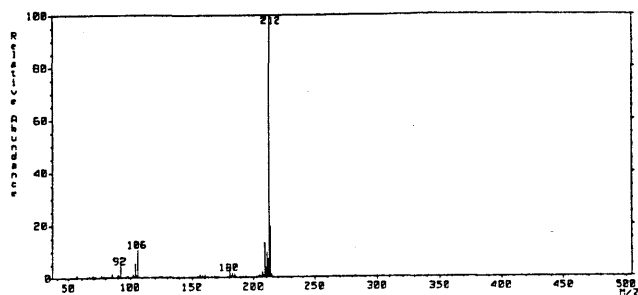


図4-7 フルオランテン- d_{10}

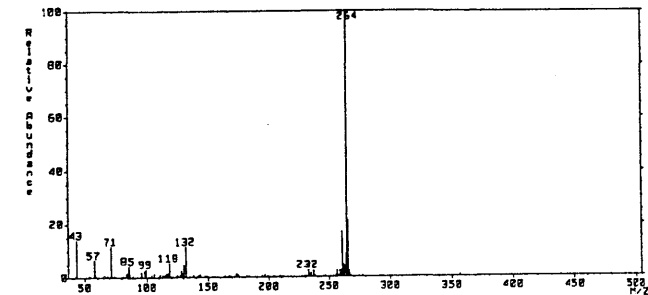


図4-8 ベンゾ (a) ピレン- d_{12}

8. 分析例クロマトグラム

標準液のGC/MS-SIMクロマトグラムを図5に、河川水の分析例を図6-1、2に海水の分析例を図7-1、2に底質の分析例を図8-1、2に生物(魚)の分析例を図9-1、2にそれぞれ示した。但し、底質試料は、共通底質ではTCEP及びTCPが検出限度の10倍以上含まれていたため、北九州市内の河川底質試料で添加回収実験を行なった。

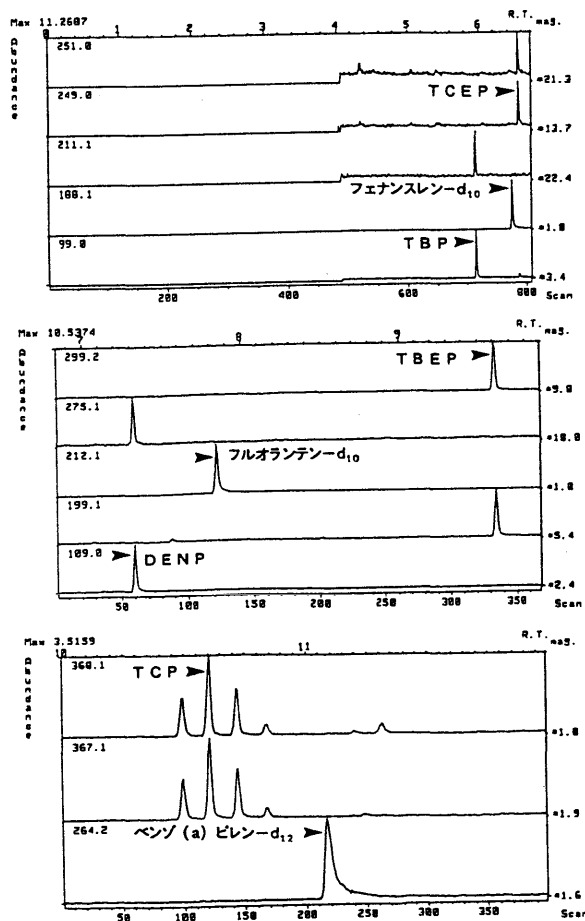


図5 標準液のクロマトグラム

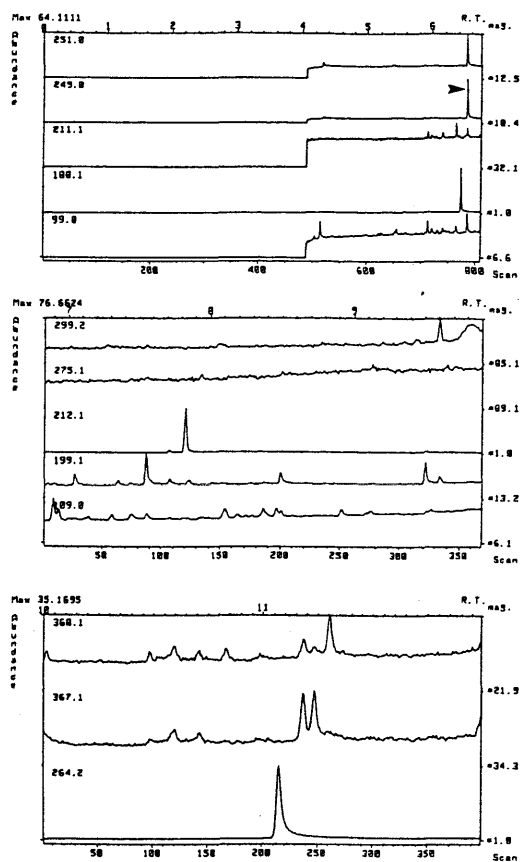


図6-1 河川水 (無添加) のクロマトグラム

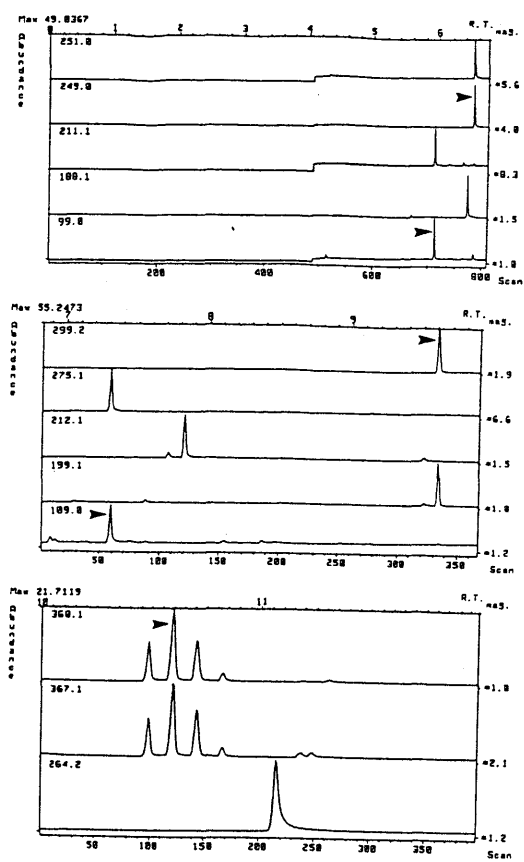


図6-2 河川水 (添加) のクロマトグラム

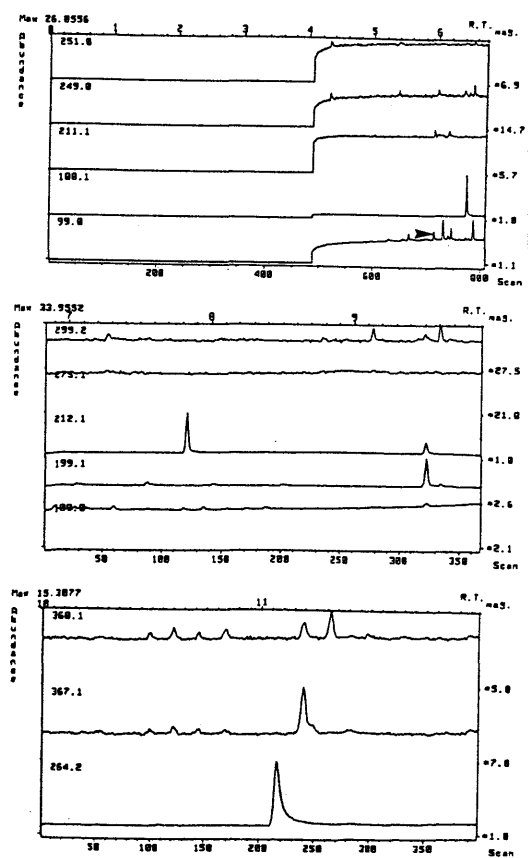


図7-1 海水 (無添加) のクロマトグラム

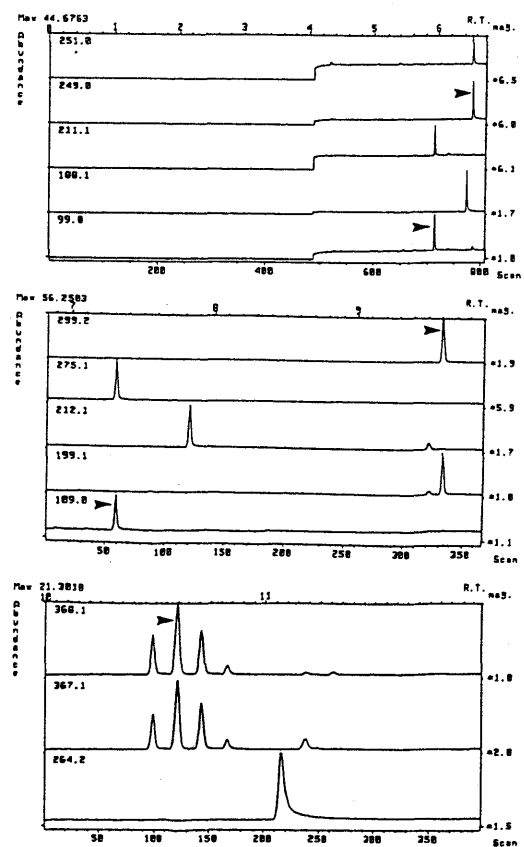


図7-2 海水 (添加) のクロマトグラム

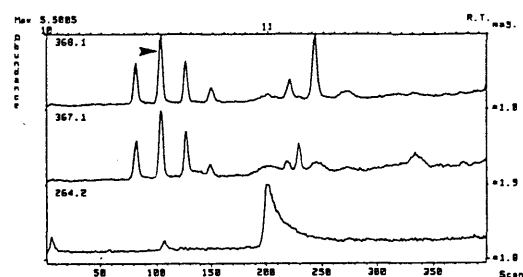
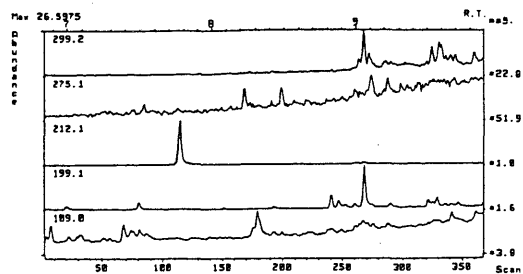
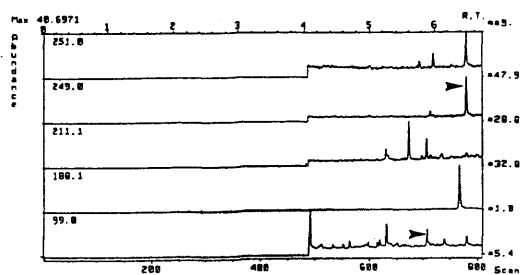


図8-1 底質 (無添加) のクロマトグラム

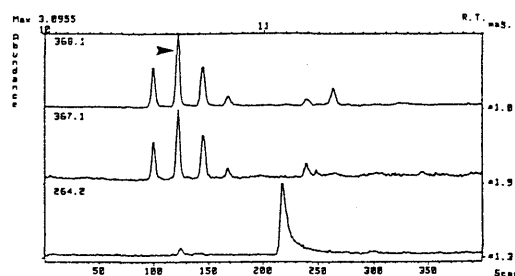
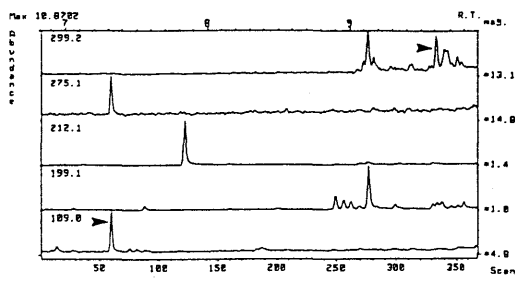
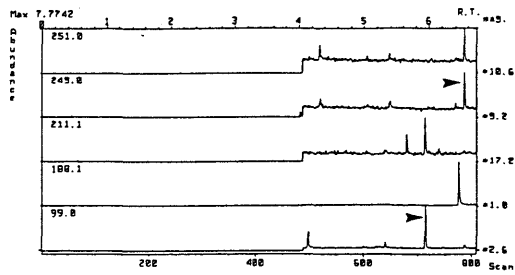


図8-2 底質 (添加) のクロマトグラム

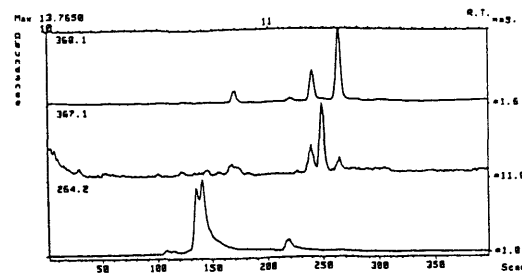
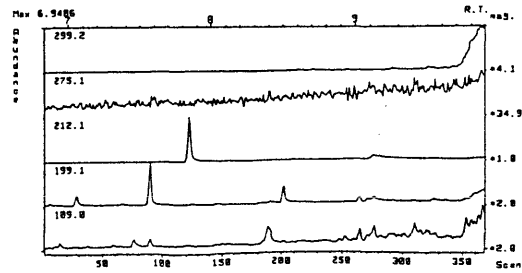
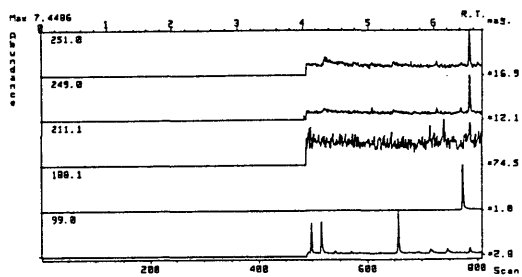


図9-1 生物 (魚) (無添加) のクロマトグラム

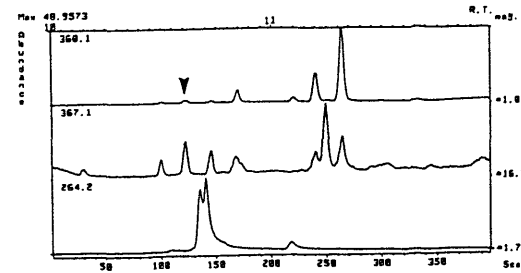
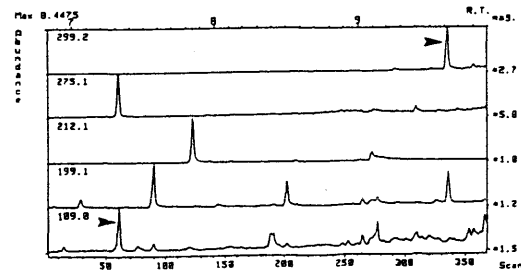
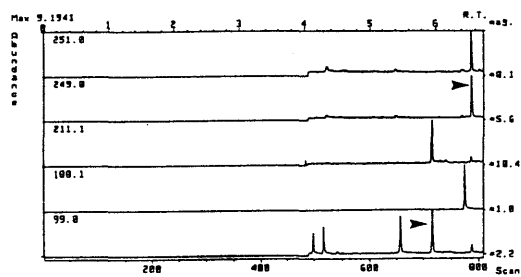


図9-2 生物 (魚) (添加) のクロマトグラム

9. 実試料の分析結果

本分析法により北九州地域の河川水、海水、河川底質、及び魚（カワハギ）試料について分析を行ったところ、河川水からTCEPが数100ppmオーダーで、海水からはTBPが数10ppmオーダーで、底質からはTBP, TCEP, TCPが数 $\mu\text{g}/\text{kg}$ から数10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ のオーダーでそれぞれ検出された。

【評 価】

本分析法により、環境中にppbレベルで存在するリン酸エステル化合物の定量を行なうことができる。

【参考文献】

- 1) 剣持堅志他；魚肉、底質および水質中の有機リン酸トリエステル類の分析法、食品衛生学雑誌、21, 18 (1980)
- 2) 剣持堅志他；岡山県環境保健センター年報、3、175、(1979)
- 3) 剣持堅志他；岡山県環境保健センター年報、6、126、(1982)
- 4) 剣持堅志他；岡山県環境保健センター年報、7、143、(1983)
- 5) 環境庁環境保健部保健調査室；水質、底質モニタリング調査マニュアル、(1991)
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室；WHO環境保健クライテリア 110・111・112 リン酸トリクレジル、リン酸トリフェニル、リン酸トリ-n-ブチル、(1992)

担当者 佐藤 健司 門上 希和夫

物質名	分析法フローチャート	備考
リン酸トリブチル リン酸トリス（ 2-クロロエチル） リン酸ジエチル p-ニトロフェニル リン酸トリス（ 2-ブトキシエチル） リン酸トリクレジル	(水質) <pre> graph LR A[試料 1000ml] --> B[液液抽出 (ジメタノール)] B --> C[脱水] C --> D[濃縮] D --> E[溶媒転溶 (ヘキサン)] E --> F[濃縮] F --> G[GC/MS-SIM] </pre> (底質) <pre> graph LR H[試料 20g] --> I[液固抽出 (アセトニール)] I --> J[濃縮] J --> K[水洗] K --> L[液液抽出 (ジメタノール)] L --> M[濃縮] M --> N[加ジ肪油 加マトグラーフ] N --> O[濃縮] O --> P[活性炭かみ 加マトグラーフ] P --> Q[濃縮] Q --> R[GC/MS-SIM] </pre> (生物) <pre> graph LR S[試料 20g] --> T[液固抽出 (アセトニール)] T --> U[溶媒洗浄 (ヘキサン)] U --> V[以下底質の *へ続く] </pre>	GC/MS -SIM カラム: Ultra-2 10m*0.32mm 膜厚0.17μm 検出限界 水質 (μg/l) T B P: 0.0095 TCEP: 0.031 DENP: 0.088 TBEP: 0.12 T C P: 0.020 底質 (μg/kg) T B P: 0.34 TCEP: 1.7 DENP: 12 TBEP: 14 T C P: 0.77 生物 (μg/kg) T B P: 1.6 TCEP: 6.1 DENP: 47 TBEP: 58 T C P: 9.3