

ヘキサクロロフェン
hexachlorophene

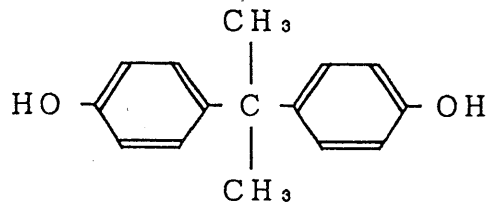
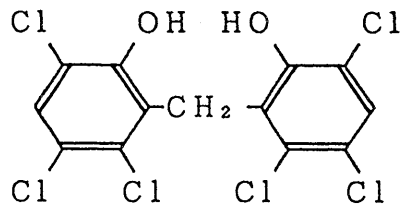
ビスフェノールA
bisphenol A

化学物質名

2,2'-メチレン ビス(3,4,6-トリクロロフェノール)
2,2'-methylene bis(3,4,6-tri-
chlorophenol)

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane

構造式



分子式 $C_{13}H_6O_2Cl_6$
分子量 406.9
融点 $166-167^{\circ}C$
沸点 -
溶解度 $1.7 \times 10^{-3} mg/l$
(水、W/V%, $25^{\circ}C$)
 $\log Pow$ 7.54

$C_{15}H_{16}O_2$
228.3
 $153-157^{\circ}C$
 $360.5^{\circ}C$
120mg/l
3.84

§1 分析法

水質試料については、試料を1M塩酸で pH 3~4に調整しジクロロメタンで抽出した後、脱水・濃縮し、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)によりTMS化を行い、キャピラリーGC/MS(SIM)で定量する。底質試料については、試料をエタノールで抽出し、抽出液に5M水酸化ナトリウム溶液を加え、アルカリ性下でヘキサン洗浄を行う。洗浄後、3%NaCl溶液に加え、6M塩酸で酸性としてジクロロメタンで抽出し、その抽出液を水洗した後、脱水・濃縮し、水質試料と同様の誘導体化操作を行う。さらに、グラファイトカーボンカートリッジカラムに負荷し、ヘキサンで溶出後、溶出液を濃縮・定容し、キャピラリーGC/MS(SIM)で定量する。生物試料については(対象はビスフェノールAのみ)、メタノールで抽出し、抽出液をヘキサンで洗浄した後、ジクロロメタンで抽出を行い、脱水・濃縮した後、Sep-Pak シリカカートリッジカラムに負荷し、ジクロロメタンで洗浄した後、酢酸エチル-ジクロロメタン混合溶液で溶出させ、溶出液を濃縮し、水質試料と同様の誘導体化操作を行い、キャピラリーGC/MS(SIM)で定量する。

試 験 法

【試料の採取及び保存】

環境庁「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。

【試料の前処理】

〔水質試料〕 試料 1 l を 2l 分液ロートにとり、1M塩酸で pH 3 ～ 4 に調整し、NaCl 30g (注 1) 及びジクロロメタン 100ml を加え、5 分間振とう抽出する。静置後、ジクロロメタン層を分取し、再度ジクロロメタン 50ml を加え、同様の操作を行う。

ジクロロメタン層を合わせて、無水硫酸ナトリウムで脱水し、湯浴温度 40℃ 以下のロータリーエバポレーターで約 1ml に濃縮し、試料前処理液とする。

〔底質試料〕 試料 5g を 100ml 共栓付遠沈管にとり、エタノール 30ml (注 2) を加え、20 分間振とう機で振とうさせ、さらに、10 分間超音波抽出を行い、これを 2500rpm で 10 分間遠心分離させ、上澄み液を分取後、再度エタノール 30ml を加え同様の操作を行う。

この抽出液を 300ml 分液ロートに移し、5M 水酸化ナトリウム溶液 30ml とヘキサン 50ml を加え 5 分間振とうさせる (注 3)。静置後、下層を 3% NaCl 溶液 300ml (注 4) が入った 500ml 分液ロートに移し、6M 塩酸で pH 3 ～ 4 に調整し (注 5)、ジクロロメタン 50ml で抽出する。ジクロロメタン層を分取した後、再度ジクロロメタン 30ml で抽出し、ジクロロメタン層を合わせて 200ml 分液ロートに移し、精製水 50ml (注 4) を加えてジクロロメタン層を水洗する。

ジクロロメタン層を分取した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、湯浴温度 40℃ 以下のロータリーエバポレーターで約 1ml に濃縮し、試料前処理液とする。

〔生物試料〕 試料 5g を遠沈管にとり、メタノール 30ml を加え、ホモジナイザーで 5 分間ホモジナイズする。これを 2500rpm で 10 分間遠心分離させ、上澄み液を分取後、再度メタノール 30ml を加え同様の操作を行う。

この抽出液を合わせ、精製水 (注 4) 200ml が入った 500ml 分液ロートに移し、ヘキサン 50ml を加え 5 分間振とうさせる。静置後、下層を別の 500ml 分液ロートに移し、NaCl 6g、ジクロロメタン 30ml を加え 5 分間振とう抽出する。静置後、ジクロロメタン層を分取し、再度ジクロロメタン 30ml を加え、同様の操作を行う。

ジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水し、湯浴温度 40℃ 以下のロータリーエバポレーターで約 1ml に濃縮し、試料前処理液とする。

【試料液の調製】

〔水質試料〕 試料前処理液に BSTFA 200 μ l を加え、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 15 分間放置させ、誘導体化する。この後、窒素ガスを吹き付けて乾固させジクロロメタン 1ml を正確に加えて内標準液 20 μ l を添加し、測定用試料とする (注 6)。

〔底質試料〕 試料前処理液に BSTFA 200 μ l を加え、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 15 分間放置させ、誘導体化する (注 6)。この後、窒素ガスを吹き付けて乾固させヘキサン約 1ml で溶解した後、グラファイトカーボンカートリッジカラム (注 7) に負荷し、容器を少量のヘキサンで洗い、洗液を含めヘキサン 10ml で溶出させる。溶出液を湯浴温度 40℃ 以下のロータリーエバポレーターで約 1ml に濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固させジクロロメタン 1ml を正確に加えて内標準液 20 μ l を添加し、測定用試料とする (注 6)。

【生物試料】 試料前処理液をSep-Pakシリカ カートリッジカラム（注8）に負荷し、容器を少量のジクロロメタンで洗い、洗液も含めジクロロメタン10mlをそのカートリッジカラムに通し、洗浄した後、1%酢酸エチル含有ジクロロメタン10mlで溶出させる。溶出液を湯浴温度40℃以下のロータリーエバポレーターで約1mlに濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固させジクロロメタン約1mlで溶解し、BSTFA200 μ lを加え、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で15分間放置させ、誘導体化する。この後、窒素ガスを吹き付けて乾固させジクロロメタン1mlを正確に加えて内標準液20 μ lを添加し、測定用試料とする（注6）。

【空試料液の調製】

試料と同量の精製水（注4）を用い、【試料の前処理】及び【試料液の調製】と同様に操作を行い、得られたものを空試料液とする。

【標準液の調製】

各対象標準物質10mgを正確にはかりとりジクロロメタンを加えて正確に100mlとし、それぞれ100 μ g/mlの標準原液とする。また、内標準物質として使用するp-ターフェニル- d_{14} については標準物質10mgを正確にはかりとりジクロロメタンを加えて正確に100mlとし、100 μ g/mlの内標準原液とする。標準原液をジクロロメタンで希釈し、0.025 - 0.500 μ g/mlの標準溶液とする。各標準溶液1mlをとり、BSTFA200 μ lを加え、以下、【試料液の調製】と同様の誘導体化操作を行い1mlに定容されたものを標準液とする。また、内標準原液はジクロロメタンで希釈して5 μ g/mlの内標準液とする。なお、内標準物質の添加量は、標準液あるいは試料液1mlに対し、この内標準液を20 μ lの割合で添加する。

【測定】

【GC/MS-SIMの測定条件】

使用機種	MS: 日本電子 JMS-DX303, GC: HP 5890		
使用カラム	Ultra 2 (HP社製、固定相膜厚:0.52 μ m 長さ:25m 内径:0.32mm)		
カラム温度	40 $^{\circ}$ C (1分間保持) ----- 10 $^{\circ}$ C/分 ----- 280 $^{\circ}$ C (2分間保持)		
注入口温度	240 $^{\circ}$ C		
キャリアーガス	He (定流量モード 初期線速度: 31cm/秒)		
注入方法	スプリットレス (バージョフ時間 1分)		
注入量	2 μ l	イオンマルチ電圧	1.2kV
イオン源温度	250 $^{\circ}$ C	セパレーター温度	250 $^{\circ}$ C
イオン化電圧	70 V	イオン化電流	300 μ A
モニターイオン	HCP : m/z	73 (定量用)、514 (確認用) (注9)	
	BPA : m/z	357 (定量用)、372 (確認用)	
	内標準物質: m/z	244 (p-ターフェニル-d ₁₄)	

【検量線】 標準液（内標準濃度: 0.100 μ g/ml）2 μ lをGC/MSに注入し、注入量と得られたクロマトグラムの標準物質と内標準物質のピーク面積比との関係から検量線を作成する。

【定量】 試料液2 μ lをGC/MSに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積と内標準物質のピーク面積比を求め、検量線から定量する。

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

〔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下記に示す（注11）

（1） 検出限界

試 料	試 料 量	H C P	B P A
水 質	1000 ml	0.03 $\mu\text{g/l}$	0.008 $\mu\text{g/l}$
底 質	5 g	3.7 $\mu\text{g/kg}$	0.9 $\mu\text{g/kg}$
生 物	5 g	—	0.8 $\mu\text{g/kg}$

（2） 定量限界

試 料	試 料 量	H C P	B P A
水 質	1000 ml	0.09 $\mu\text{g/l}$	0.026 $\mu\text{g/l}$
底 質	5 g	—	—
生 物	5 g	—	—

試 薬・器 具

【試薬】

ヘキサクロロフェン：東京化成製 東京化成一級

ビスフェノールA：和光純薬製 和光特級

p-ターフェニル- d_{14} ：MSD ISOTOPE S製 （注10）

エタノール、メタノール、ジクロロメタン、ヘキサン、酢酸エチル：和光純薬製 残留農業試験用(300)

塩化ナトリウム：和光純薬製 試薬特級 600℃ 6hrで加熱処理したもの

無水硫酸ナトリウム：和光純薬製 残留農業試験用

塩酸：和光純薬製 有害金属測定用（注4）

水酸化ナトリウム：和光純薬製 試薬特級（注4）

N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（BSTFA）：和光純薬製 ガスクロマトグラフ用

グラファイトカーボンカートリッジカラム：スベルコジャパン製 Envi-carb (250mg)（注7）

Sep-Pakシリカカートリッジカラム：ウオーターズ製 Sep-Pakシリカ プラス (690mg)（注8）

【器具】

ロータリーエバポレーター：抽出液の濃縮に用いる。

振とう機：底質試料からの抽出に用いる。

超音波洗浄機：底質試料からの抽出に用いる。
ホモジナイザー：生物試料からの抽出に用いる。
遠心分離器：底質試料及び生物試料の抽出液の分離に用いる。

~~~~~ 注 解 ~~~~~

- 1) 海水試料については、NaClの添加は不要。
- 2) アルカリ性エタノールで抽出すると、底質中のフミン酸、フルボ酸等が加水分解されBPAを生成する可能性があり、正の誤差となる場合があるため注意する必要がある。
- 3) BPAはpHに関係なくヘキサンに抽出されない。また、HCPは中性及び酸性下ではヘキサンに抽出されるが、塩基性では抽出されない。したがって、この操作によりヘキサン洗浄を実施した。
- 4) BPAは、エポキシ樹脂及びポリカーボネイト樹脂等の原料として広範に使用されているため、場合によっては精製水中に存在する可能性がある。本分析法開発に当初使用した精製水は、逆浸透させイオン交換樹脂を通したもので、その精製水中にBPAが約10ppt検出された。そのため、試薬の調製、水洗及び空試料液の調製に使用する精製水は、あらかじめBPAの存在の有無を確認する必要がある。もしBPAが存在している場合は、活性炭(Active Carbon Beads L:シー・エル・アイエス製)に通せば除去できる。なお、水道水中では検出されなかった。
- 5) 静かに加え、pH試験紙で確認する。
- 6) HCPのTMS体は、約2時間は安定であるが、それ以後徐々に分解するため、誘導体化操作後約2時間以内に定量する必要がある。なお、底質試料については、誘導体化操作後グラファイトカーボンカートリッジカラム処理があるが、この操作は約30分で実施可能であり問題ない。
- 7) アセトン 5ml、ヘキサン10mlでコンディショニングをする。
- 8) アセトン 5ml、ジクロロメタン10mlでコンディショニングをする。また、展開液の流下速度は約1ml/minとする。
- 9) 底質試料について、汚染が著しくm/z 73では定量が困難な場合は、m/z 514で定量する。
- 10) 現在、MSD ISOTOPESは存在せず、代わりにCAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIESで入手できる。
- 11) 検出限界及び定量限界は、「化学物質分析法開発マニュアル（案）」（昭和62年3月）に定められた方法に従い、以下のように算出した。

(水質)

| 対 象 物 質     | H C P  |        |        | B P A  |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 試料濃度 (μg/l) | 0.05   | 0.15   | 0.25   | 0.025  | 0.075  | 0.125  |
| 応 答 値 (X)   | 0.126  | 0.339  | 0.570  | 0.067  | 0.209  | 0.339  |
| 標準偏差 (σR)   | 0.0108 | 0.0152 | 0.0154 | 0.0021 | 0.0045 | 0.0067 |
| 検 出 力 (Dn)  | 0.0068 | 0.0107 | 0.0107 | 0.0013 | 0.0026 | 0.0040 |
| 検出限界 (D×3)  |        | 0.03   |        |        | 0.008  |        |
| 定量限界 (D×10) |        | 0.09   |        |        | 0.026  |        |
| 不偏分散 (Fd)   |        | 8.06   |        |        | 8.25   |        |

(底質)

| 対 象 物 質                             | H C P       | B P A       |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| 検出限界推定値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 6.0         | 1.6         |
| 試料濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )    | 40          | 10          |
| 分析値 (X)                             | 31.8        | 9.31        |
| 標準偏差 (Sc)                           | 1.16        | 0.282       |
| 検出限界 (DL)                           | 3.7         | 0.89        |
| 95 % 信頼区間                           | 2.34 ~ 8.03 | 0.57 ~ 2.00 |

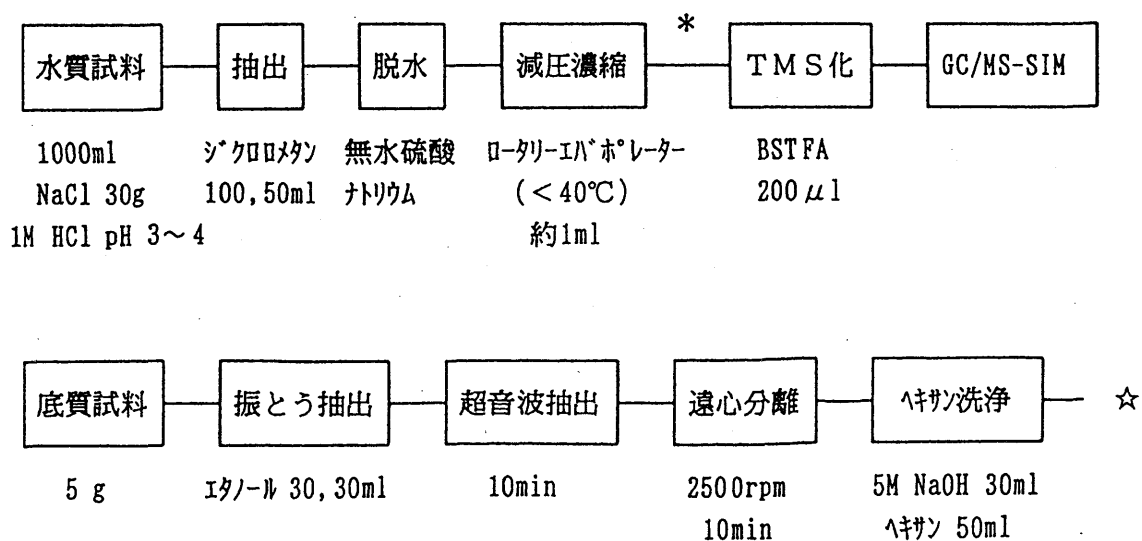
(生物)

| 対 象 物 質                             | H C P | B P A       |
|-------------------------------------|-------|-------------|
| 検出限界推定値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | —     | 1.6         |
| 試料濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )    | —     | 5.0         |
| 分析値 (X)                             | —     | 4.85        |
| 標準偏差 (Sc)                           | —     | 0.264       |
| 検出限界 (DL)                           | —     | 0.83        |
| 95 % 信頼区間                           | —     | 0.53 ~ 1.83 |

## § 2 解 説

### 【分析法】

〔フローチャート〕





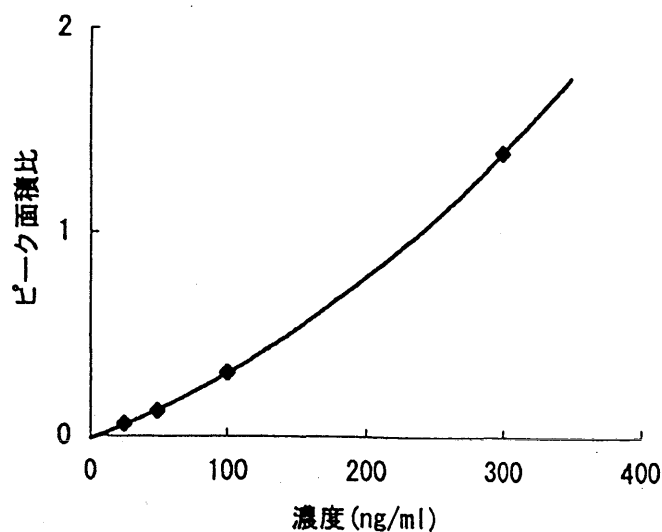


図2 BPAの検量線  
( $m/z$ : BPA-TMS 357, 内標準 244)

## 2. 低濃度添加回収実験結果

水質試料1000ml、底質試料5g及び生物試料5gにそれぞれ所定の標準物質を添加し、本分析法にしたがって回収実験を行い、その結果を表1に示した。

表1 低濃度添加回収実験結果

| 試料  | 試料量     | 測定回数 | H C P              |                   | B P A              |                   |
|-----|---------|------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
|     |         |      | 添加量<br>( $\mu g$ ) | 回収率<br>( )内は変動係数% | 添加量<br>( $\mu g$ ) | 回収率<br>( )内は変動係数% |
| 精製水 | 1000 ml | 4    | 0.05               | 96.8 (4.7)        | 0.025              | 102 (3.2)         |
|     | 1000 ml | 4    | 0.15               | 101 (3.4)         | 0.075              | 95.9 (2.1)        |
|     | 1000 ml | 4    | 0.25               | 99.0 (2.7)        | 0.125              | 92.2 (1.9)        |
| 河川水 | 1000 ml | 4    | 0.075              | 88.9 (2.7)        | 0.075              | 91.8 (1.1)        |
| 海水  | 1000 ml | 4    | 0.075              | 89.6 (4.9)        | 0.075              | 106 (4.8)         |
| 底質  | 5 g     | 7    | 0.2                | 79.4 (3.7)        | 0.05               | 93.1 (3.0)        |
| 生物  | 5 g     | 7    | —                  | —                 | 0.025              | 97.0 (5.4)        |

## 3. 分解性スクリーニング試験結果

所定の方法により測定した結果を表2に示した。

表2 分解性スクリーニング試験結果

| 対象物質 | pH | 初期濃度<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | 1時間後<br>残存率<br>(%) | 5日後残存率 (%) |      |
|------|----|-------------------------------------|--------------------|------------|------|
|      |    |                                     |                    | 暗所         | 光照射  |
| HCP  | 5  | 50                                  | 90.9               | 81.2       |      |
|      | 7  | //                                  | 95.1               | 92.6       | 89.0 |
|      | 9  | //                                  | 100                | 97.9       |      |
| BPA  | 5  | 10                                  | 101                | 99.1       |      |
|      | 7  | //                                  | 98.3               | 97.8       | 98.2 |
|      | 9  | //                                  | 99.2               | 98.7       |      |

注) HCPは昭和55年度分析法開発調査報告書 p.127のデータである。

#### 4. 溶媒抽出方法の検討

##### 4.1 抽出溶媒

精製水 100mlに各標準品 $1.0\mu\text{g}$ を添加し、各種溶媒20mlで溶媒抽出を行い、その抽出率の結果を表3に示した。ヘキサンについてはBPAが全く抽出されず、また、酢酸エチルについては、両物質ともあまり抽出されなかったため、今回は、両物質とも良好な抽出結果を示したジクロロメタンを、抽出溶媒として使用することにした。

表3 溶媒抽出結果

(抽出率 %)

| 抽出溶媒    | HCP | BPA |
|---------|-----|-----|
| ヘキサン    | 59  | 0   |
| ジクロロメタン | 92  | 89  |
| エーテル    | 99  | 109 |
| 酢酸エチル   | 33  | 32  |

##### 4.2 塩析効果

NaCl濃度 0~10% (W/V) となるように調製した食塩水 100mlに各標準品 $0.5\mu\text{g}$ を添加し、ジクロロメタン20mlで抽出を行った結果を図3に示した。図3よりHCPについて、若干塩析効果が認められたので、抽出時のNaCl濃度を3% (W/V) として抽出を行うことにした。

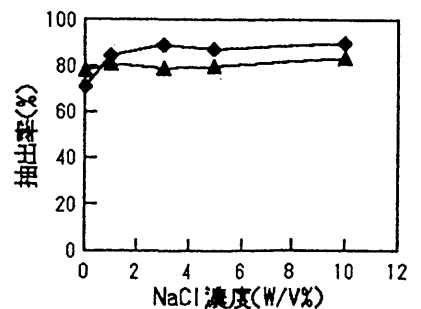


図3 塩析効果

◆HCP ▲BPA

#### 4. 3 抽出時のpHの影響

水層のpHが抽出率に及ぼす影響について精製水 100mlに塩酸及び水酸化ナトリウムでpHを調整し、各標準品0.5 $\mu$ g添加し、ジクロロメタン20mlで抽出を行った結果を図4に示した。図4よりHCP及びBPAともpH10以上で、ジクロロメタン層への抽出が急激に低下している。したがって、ジクロロメタンによる抽出はpH3~4で行うことにした。

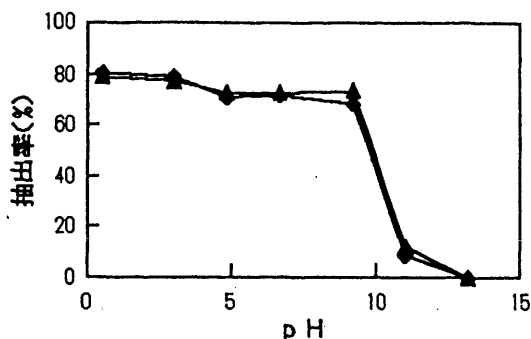


図4 pHの抽出に及ぼす影響

◆HCP ▲BPA

#### 5. クリーンアップの検討

底質試料については妨害物質が多く、まず、ヘキサン洗浄を実施して無極性物質を除去し、次に、シリカゲル、フロリジル等のカラム処理を検討した。しかし、HCPは吸着活性が強く、容易に溶出されなかったため、誘導体化した後、簡易型のグラファイトカーボンカートリッジカラム処理を行った。両対象物質の誘導体化物の溶出は、図5に示したとおり、両物質ともヘキサン10ml以下でほぼ100%溶出された。この操作により着色物質を取り除くことができクリーンアップ操作として有効であった。

生物試料については、対象がBPAのみであるため、4.1で述べたようにBPAはヘキサンに対して全く抽出されないで、pH調整をしないでそのままヘキサン洗浄を実施し、無極性物質を除去した後、Sep-Pak シリカによるカラム処理を行った。このカラム処理による溶出条件結果を図6に示した。図6より試料添加後、まず、ジクロロメタン10mlで洗浄し、続いて、1%酢酸エチル含有ジクロロメタン10mlで溶出させることにした。

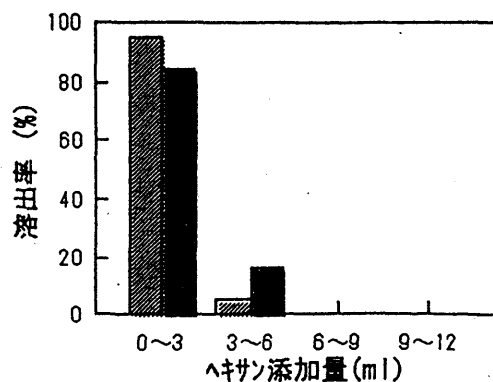


図5 Envi-Carb溶出条件

▨HCP-TMS ■BPA-TMS

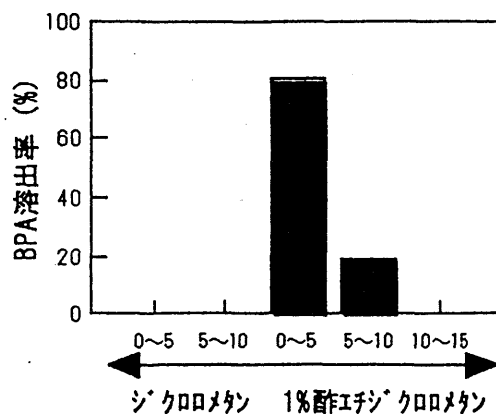
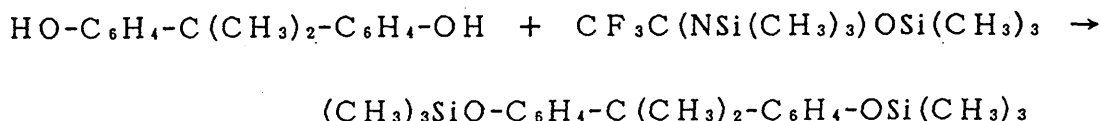


図6 BPAのSep-Pakシリカ溶出条件

## 6. 誘導体化条件の検討

誘導体化については、HCPは以前、ジアゾメタンによりメチル化する方法が、また、BPAについては、トリメチルアミンベンゼン溶液を添加して無水ヘptaフルオロ酪酸によりアシル化する方法が報告されている。しかし、ジアゾメタンによるメチル化は、対象物質を直接ジアゾメタン発生器の外管に入れて行っても、BPAはメチル化されず、また、無水ヘptaフルオロ酪酸によるアシル化は、反応時間が長く、副生成物質に酸が生成されるため水洗が必要であるため、今回は反応が室温で瞬時に完了し、水洗操作も不要なBSTFAを誘導体化試薬とするトリメチルシリル化を採用した。

BSTFAによる誘導体化は、BPAを例にすると以下ようになる。



また、TMS体の安定性については、HCP 0.5ppm、BPA 0.1ppm溶液 1mlにBSTFA 200 $\mu$ l加え、【試料液の調製】と同様の誘導体化操作を実施し、測定用試料を調製した後、時間経過に伴う定量結果を図7に示した。図7よりHCPのTMS体は約2時間安定であり、以後徐々に減少するため、誘導体化操作後約2時間以内に定量する必要がある。なお、BPAのTMS体は1週間以上安定であった。また、HCPのTMS体も、BSTFAを共存させた状態で保存すれば、1週間以上安定であった。

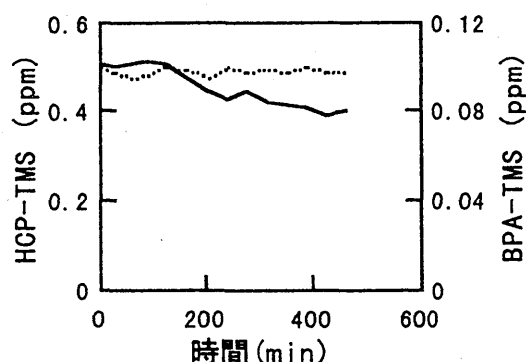


図7 TMS体の安定性  
—HCP-TMS ...BPA-TMS

## 7. マススペクトル及びSIMの質量数の設定

図8、9にHCP及びBPAのトリメチルシリル誘導体のマススペクトルを示し、さらに、図10に本法で内標準物質として使用したp-ターフェニル-d<sub>14</sub>のマススペクトルを示した。HCPの誘導体では、m/z 73が基準ピークに相当し、また、BPAの誘導体では、分子イオンピーク (m/z 372) よりも、これよりメチル基 (-CH<sub>3</sub>) 1個脱離したm/z 357が基準ピークに相当した。以上より m/z 73、m/z 357をそれぞれHCP及びBPA誘導体のGC/M S-SIM法による定量時のモニターイオンとした。

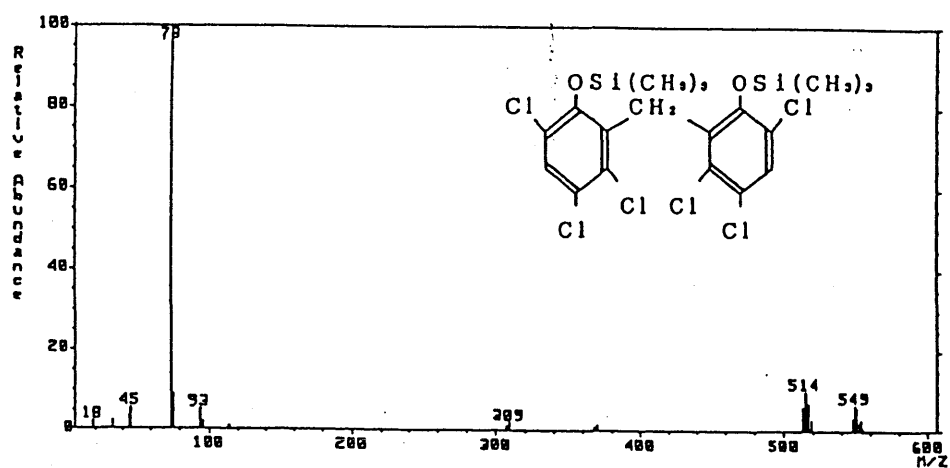


図8 HCP誘導体のマススペクトル

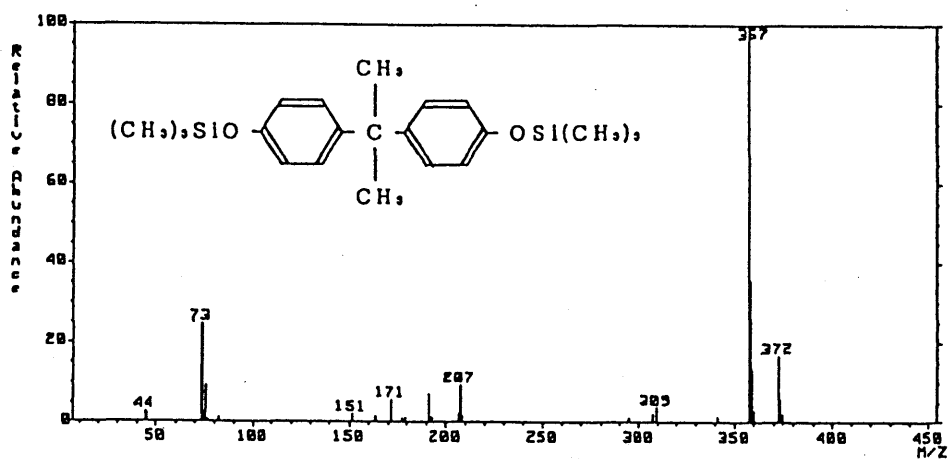


図9 BPA誘導体のマススペクトル

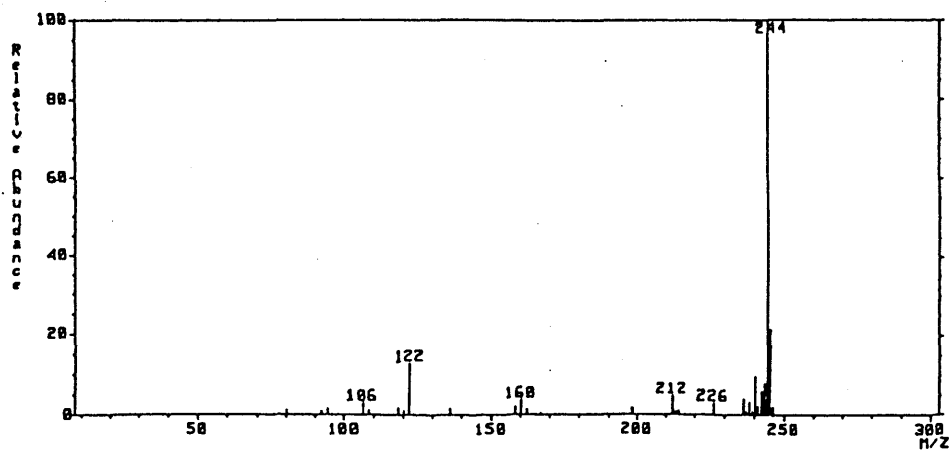


図10 p-ターフェニル-d<sub>14</sub>のマススペクトル

## 8. SIMクロマトグラム

図11に標準品TMS誘導体のSIMクロマトグラムを示した。

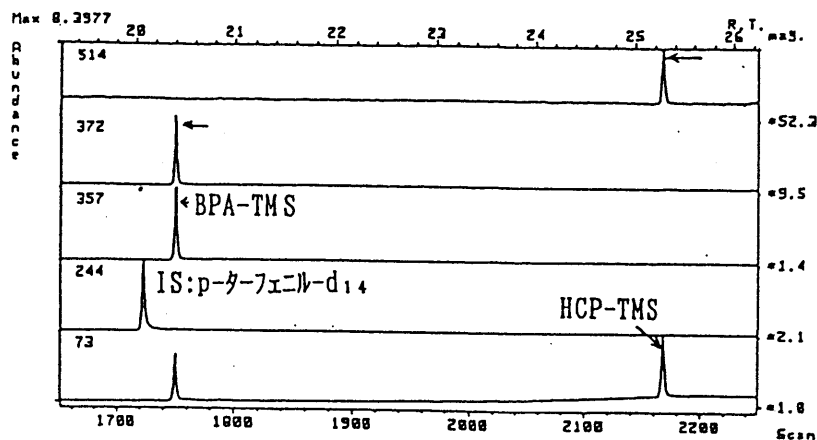


図11 標準品TMS誘導体のSIMクロマトグラム

〔環境試料の分析〕

愛知県内の環境基準B類型の河川水及び海水、名古屋港外の底質、名古屋港の生物（ボラ）及び共通底質（東京湾）の各試料に本分析法を適用した。その結果、HCPが共通底質（ $20 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{wet}$ ）で、また、BPAが河川水（ $0.023 \mu\text{g}/\text{l}$ ）、名古屋港外底質（ $3.5 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{wet}$ ）及び共通底質（ $85 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{wet}$ ）で検出された。図12～16には河川水、海水、名古屋港外底質、生物及び共通底質の標準物質無添加及び添加の各分析例を示した。

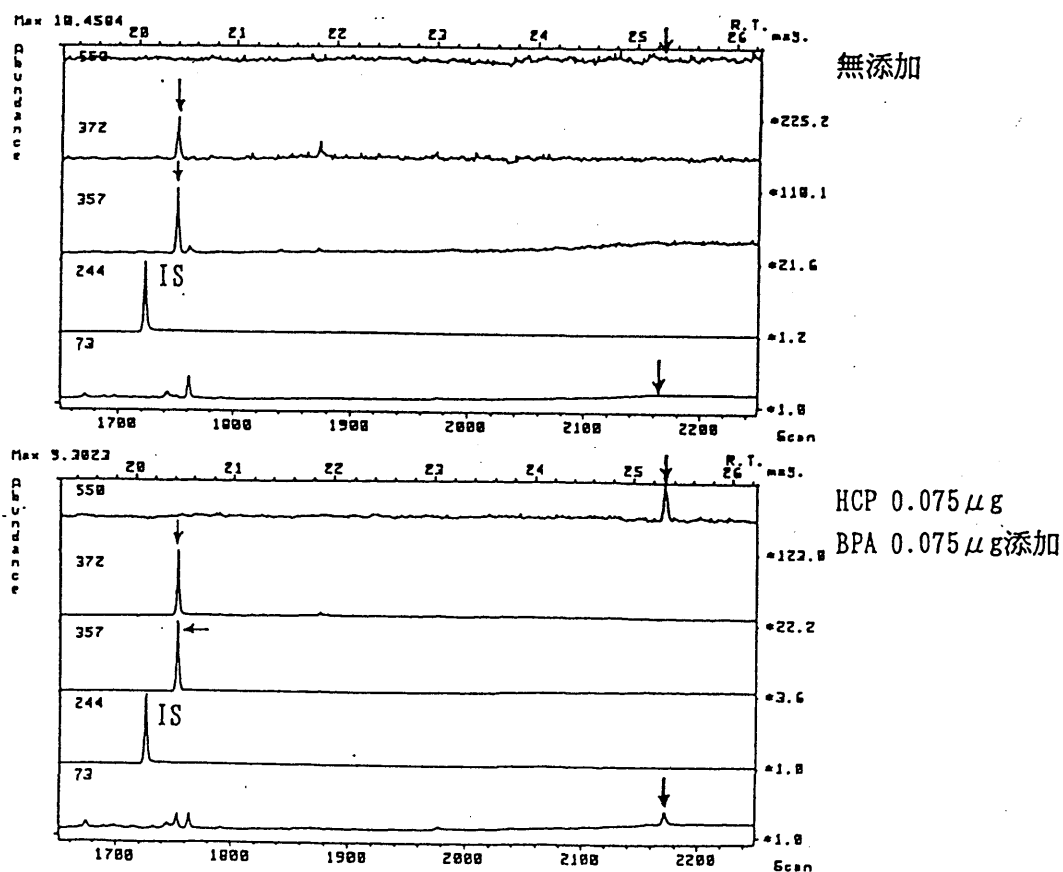
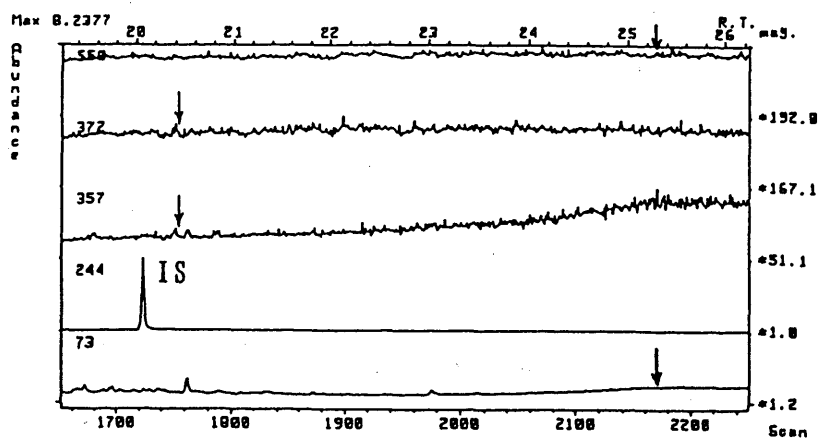
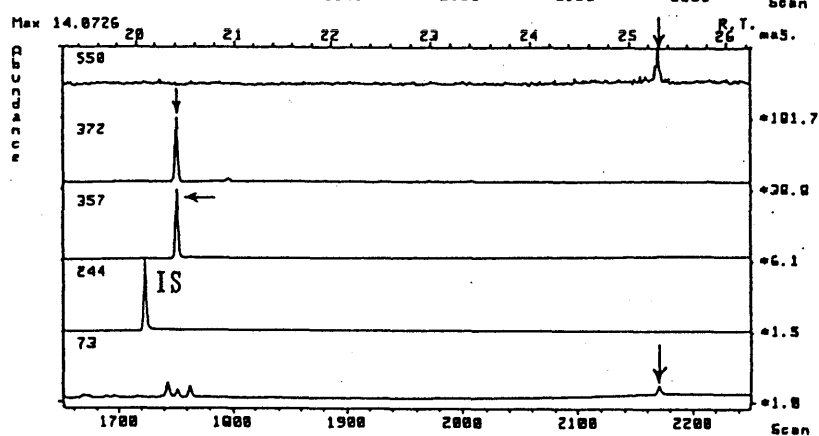


図12 河川水試料のSIMクロマトグラム

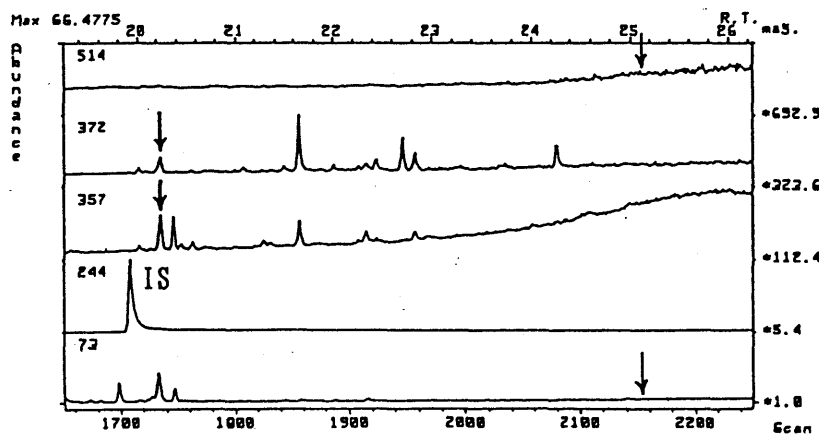


無添加

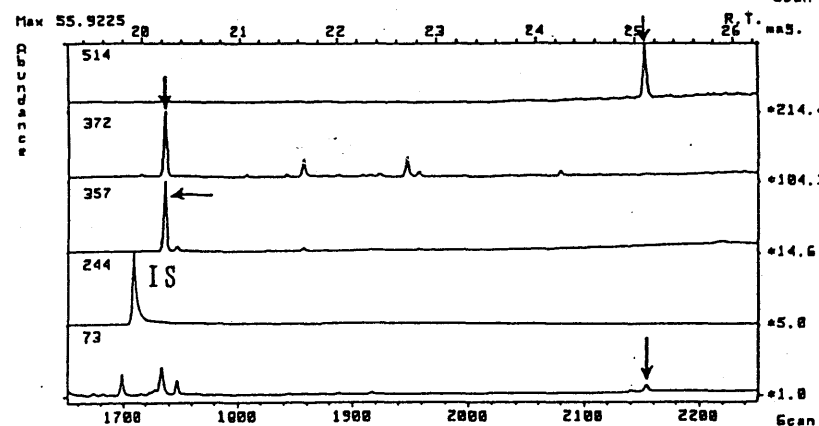


HCP 0.075  $\mu$ g  
BPA 0.075  $\mu$ g添加

図13 海水試料のSIMクロマトグラム



無添加



HCP 0.2  $\mu$ g  
BPA 0.05  $\mu$ g添加

図14 名古屋港外底質試料のSIMクロマトグラム

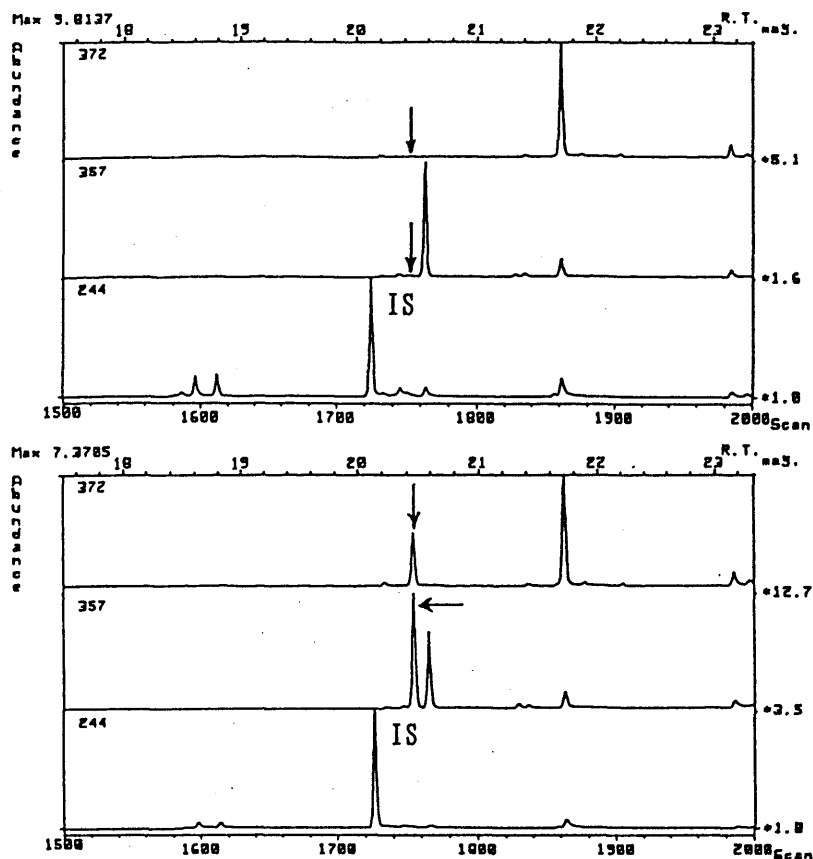


図15 生物試料（ボラ）のSIMクロマトグラム

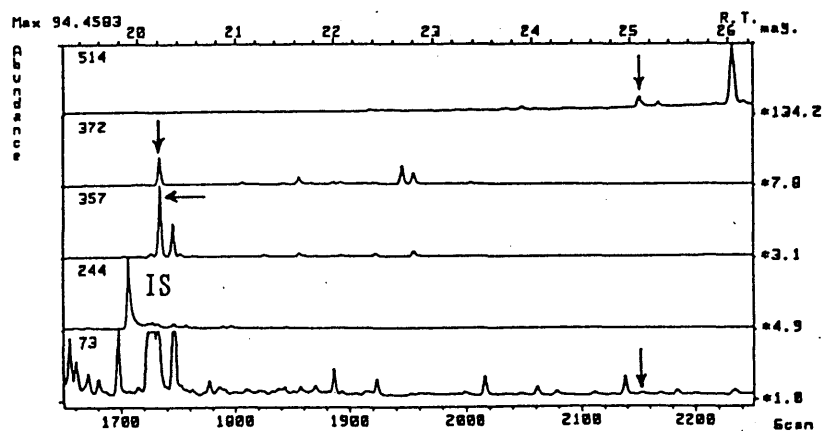


図16 共通底質試料のSIMクロマトグラム

# 【評 価】

本分析法により環境試料中に存在するヘキサクロロフェン及びビスフェノールAをppbレベルで測定することが可能である。

## 参考文献

- 1) 環境庁保健調査室：昭和51年度化学物質分析法開発調査報告書，247-257
- 2) 環境庁保健調査室：昭和55年度化学物質分析法開発調査報告書，123-129
- 3) 高見勝重他：分析化学，37，T36-T40（1988）
- 4) Hajime Matsushima：Biomed. Environ. Mass Spectrom.，16，255-257（1988）

担当者 内藤 宏孝 角脇 怜

## 分析試料の送付方法

### 1. 試料の前処理を行わない場合

〔水質試料〕 試料をヘッドスペースの残らないようにガラス瓶に入れ、梱包して送付する。

〔底質及び生物試料〕 均一化した試料をガラス瓶に入れ、ドライアイスで冷却した状態で梱包して送付する。

### 2. 試料の前処理を行う場合

〔水質、底質及び生物試料〕 分析法に示した【試料の前処理】の要領にしたがって調製し、得られた試料前処理液をアンプルまたはバイアル瓶に密封して送付する。

なお、使用するガラス瓶等の容器は、洗剤で洗った後0.1N塩酸で洗浄し、精製水で十分すすいでから乾燥させ、さらに少量のアセトンで洗い、アセトンを完全に除去したものをを用いる。

| 物質名                   | 分析法フローチャート                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 備考                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ヘキサクロロフェン<br>ビスフェノールA | <p>(水質)</p> <pre> graph LR     A[試料 1 L] --&gt; B[抽出 ジクロロメタン]     B --&gt; C[脱水 *]     C --&gt; D[濃縮]     D --&gt; E[TMS化 BSTFA]     E --&gt; F[定容 p-ターフェニル d14]     F --&gt; G[GC/MS-SIM]           </pre> <p>(底質)</p> <pre> graph LR     H[試料 5g] --&gt; I[抽出 エタノール]     I --&gt; J[洗浄 ヘキサン]     J --&gt; K[抽出 ジクロロメタン]     K --&gt; L[水洗]     L --&gt; M[脱水]     M --&gt; N[濃縮]     N --&gt; O[TMS化 BSTFA]     O --&gt; P[グラファイトカーボン カートリッジ カラム]     P --&gt; Q[定容 p-ターフェニル d14]     Q --&gt; R[GC/MS-SIM]           </pre> <p>(生物) (ビスフェノールAのみ)</p> <pre> graph LR     S[試料 5g] --&gt; T[抽出 メタノール]     T --&gt; U[洗浄 ヘキサン]     U --&gt; V[抽出 ジクロロメタン]     V --&gt; W[脱水]     W --&gt; X[濃縮]     X --&gt; Y[Sep-Pakシリカ カートリッジ カラム]     Y --&gt; Z[以下、水質の*に続く]           </pre> | <p>GC/MS-SIM</p> <p>カラム: Ultra 2</p> <p>カラム長 25m<br/>カラム径 0.32mm<br/>膜厚 0.52 <math>\mu</math>m</p> <p>検出限界</p> <p>ヘキサクロロフェン<br/>水質: 0.03 <math>\mu</math>g/l<br/>底質: 3.7 <math>\mu</math>g/kg</p> <p>ビスフェノール A<br/>水質: 0.008 <math>\mu</math>g/l<br/>底質: 0.9 <math>\mu</math>g/kg<br/>生物: 0.8 <math>\mu</math>g/kg</p> |

# Hexachlorophene and Bisphenol A

## (ABSTRACT)

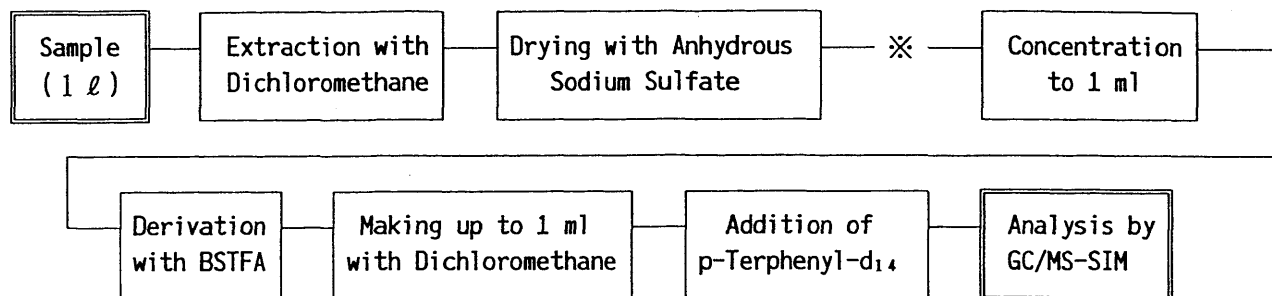
A water sample was extracted into dichloromethane with hydrochloric acid. The extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then was concentrated to 1 ml. The hexachlorophene (HCP) and bisphenol A (BPA) in the extract were treated with N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) to form the trimethylsilyl derivatives. The derivatives were determined by GC/MS-SIM, respectively.

A sediment sample was extracted with ethanol. The ethanol solution was washed with hexane after the addition of sodium hydroxide, and the pH value of the ethanol solution was adjusted to 3 ~ 4 with hydrochloric acid. The HCP and BPA in the ethanol solution were extracted into dichloromethane and were treated with BSTFA in the same procedure for the water samples. After clean-up by graphite carbon column chromatography, the derivatives were determined by GC/MS-SIM, respectively.

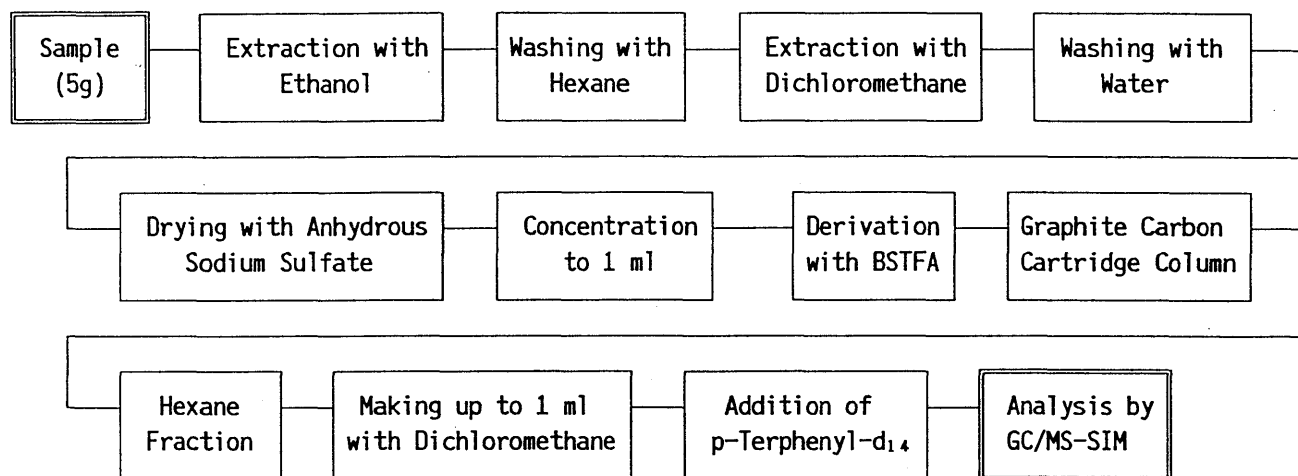
A biological sample, in which the target was only BPA, was extracted with methanol. The methanol solution was washed with hexane. The BPA in the methanol solution was extracted with dichloromethane and then was purified by silica gel column chromatography. The fraction of 1% ethyl acetate/hexane was treated with BSTFA in the same procedure for the water samples. The derivative of BPA was determined by GC/MS-SIM.

# Hexachlorophene and Bisphenol A

(Water sample)



(Sediment Sample)



(Biological Sample) (For Bisphenol A Only)

