

平成10年度 化学物質分析法開発調査報告書(その2)

平成12年1月

環境庁 環境保健部 環境安全課

本報告書は、平成10年度環境庁公害防止等調査委託費により、地方公害試験研究機関に委託した化学物質分析法開発調査の報告書を取りまとめたものである。

(注)

1. 目次中の○印は、環境中の微量物質の分析法の開発がなされたことを示す。
2. 目次中の×印は、環境中の微量物質の分析法の開発が困難とされたことを示す。
3. 目次中の△印は、環境中の微量物質の分析法の開発が当報告書に記載の方法では困難であるが、引き続き分析法を検討していることを示す。
4. 各分析法の冒頭、最後尾等に分析法開発担当者のコメント等が付されている場合があるので特に留意されたい。
5. 本報告書において用いられている分析関係語句のうち、商品名を示すものについては、適当な一般名が見当らなかったためやむをえず使用しているものであり、環境庁環境安全課においてその商品の使用を推薦することを意味するものではない。
6. 本報告書に記載する分析法は、環境庁環境安全課が関係地方公共団体等の協力を得て実施している化学物質環境安全性総点検調査等に使用するため開発されたものであるため、個々の化学物質について当該分析法が最良ではない場合もあり得ることを了解されたい。

# 目 次

## I. 水質、底質又は生物中化学物質に関する分析法

| 開発担当<br>自治体名 | 対 象 物 質 名               | 対象媒体 |    |    | 分析法<br>記載頁 | ①:log Pow<br>②:水溶解度<br>の記載頁 |
|--------------|-------------------------|------|----|----|------------|-----------------------------|
|              |                         | 水質   | 底質 | 生物 |            |                             |
| 岡山県          | ベンゾ[a]アントラセン            | ○    | ○  | ○  | 1          |                             |
|              | ベンゾ[e]ピレン               | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | ベンゾ[b]フルオランテン           | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | +ベンゾ[k]フルオランテン          | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | +ベンゾ[j]フルオランテン          | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | ベンゾ[ghi]ペリレン            | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | ジベンゾ[a, h]アントラセン        | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | ピレン                     | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | アントラセン                  | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | フェナントレン                 | ○    | ○  | ○  |            |                             |
|              | アセナフテン                  | ○    | ○  | ○  |            |                             |
| 岡山県          | リン酸トリス(2-エチルヘキシル)       | ○    | ○  | —  | 71         |                             |
|              | (リン酸トリオクチル)             |      |    |    |            |                             |
|              | リン酸トリキシレニル              | ○    | ○  | —  |            |                             |
|              | リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) | ○    | ○  | —  |            |                             |
| 新潟県          | アジピン酸ジブチル               | ○    | ○  | —  | 115        |                             |

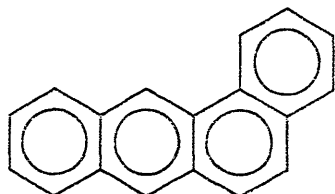
# I. 水質、底質及び生物中化学物質に関する分析法

# 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の分析法

【対象物質及び化学式】

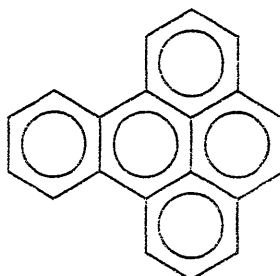
① Benzo[a]anthracene

$C_{18}H_{12}=228$



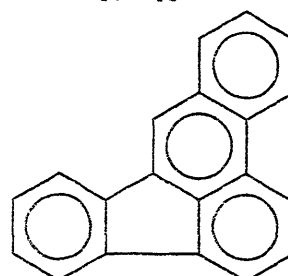
② Benzo[e]pyrene

$C_{20}H_{12}=252$



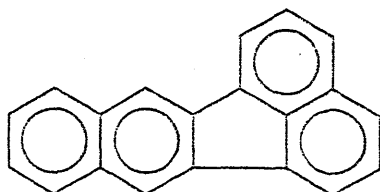
③ Benzo[b]fluoranthene

$C_{20}H_{12}=252$



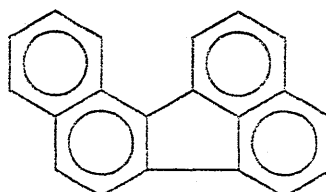
④ Benzo[k]fluoranthene

$C_{20}H_{12}=252$



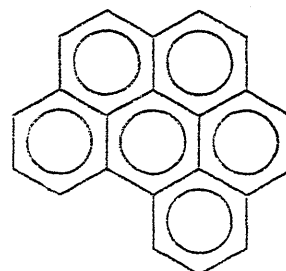
⑤ Benzo[j]fluoranthene

$C_{20}H_{12}=252$



⑥ Benzo[ghi]perylene

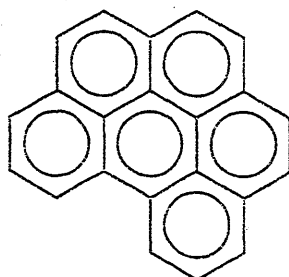
$C_{22}H_{12}=276$



⑦ Dibenzo[a,h]anthracene

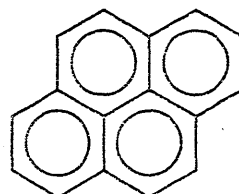
(1,2,5,6-Dibenzanthracene)

$C_{22}H_{14}=278$



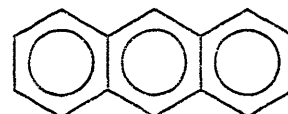
⑧ Pyrene

$C_{16}H_{10}=202$



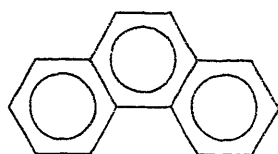
⑨ Anthracene

$C_{14}H_{10}=178$



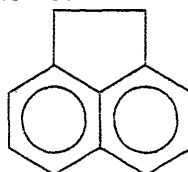
⑩ Phenanthrene

$C_{14}H_{10}=178$



⑪ Acenaphthene

$C_{12}H_{10}=154$



【物性】

|   | 分子量 | 融点<br>(°C) | 沸点<br>(°C) | log Pow        | 水溶解度<br>(mg/ )   | 蒸気圧<br>(mmHg)                    | 生産量<br>(t) |
|---|-----|------------|------------|----------------|------------------|----------------------------------|------------|
| ① | 228 | 161        | 435        | 5.61           | 0.011<br>(27°C)  |                                  |            |
| ② | 252 | 178        | 493        | 6.95           | 0.0046           |                                  |            |
| ③ | 252 | 167        | 480        | 6.12           | 0.010<br>(20°C)  | $1.0 \times 10^{-8}$             |            |
| ④ | 252 | 217        | 480        | 6.08           | 0.0068<br>(20°C) | $9.59 \times 10^{-11}$<br>(25°C) |            |
| ⑤ | 252 | 166        | 480        | 6.07<br>(20°C) | 0.050<br>(20°C)  |                                  |            |
| ⑥ | 276 | 278        | 545        | 7.10           | 0.0003<br>(25°C) | $1.01 \times 10^{-10}$<br>(25°C) |            |
| ⑦ | 278 | 266        | 524        | 6.77           | 0.0050<br>(27°C) | $1.0 \times 10^{-10}$            |            |
| ⑧ | 202 | 156        | 393        | 4.48           |                  |                                  |            |
| ⑨ | 178 | 218        | 340        | 4.45           |                  |                                  |            |
| ⑩ | 178 | 100        | 340        | 4.46           |                  |                                  |            |
| ⑪ | 154 | 96         | 279        | 3.92           |                  |                                  |            |

## § 1 分 析 法

本分析法は、水質試料は固相ディスク、ヘキサンまたはジクロロメタンで抽出後、シリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップし、底質試料はアセトンで抽出後、濃縮し、1N KOH/エタノール溶液を用いた室温アルカリ分解を行い、生物試料は 直接試料を1N KOH/エタノール溶液を用いた室温アルカリ分解を行った後、5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いてクリーンアップし、GC/MSで定量する方法であり、室温アルカリ分解により精製可能な他の多環芳香族炭化水素類 (PAHs、表1)、ポリ塩化ビフェニル類 (PCB)、ポリプロモビフェニル類 (PBB)、スチレンダイマー・トリマー等の同時分析にも配慮した。

なお、水質試料は、固相ディスク法を基本とするが、対応できない場合は、溶媒抽出法を用いる。

### 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。前処理操作は試料採取後、速やかに行なう。

表1-1 検討対象関連物質の分子量、モニターイオン及び昇温GC保持指標(PTRI)

| No | 物質名                                      | 化学式     | CAS 番号     | MW  | M/Z     | 1系   | 5系   |
|----|------------------------------------------|---------|------------|-----|---------|------|------|
| 1  | 3,4-Dihydro-6-methyl-2H-pyran-2-one      | C6H8O2  | 3740-59-8  | 112 | 112 84  | 962  | 996  |
| 2  | 2,3-Benzofuran                           | C8H6O   | 271-89-6   | 118 | 118 89  | 972  | 992  |
| 3  | Indane                                   | C9H10   | 496-11-7   | 118 | 117 118 | 1019 | 1034 |
| 4  | Indene                                   | C9H8    | 95-13-6    | 116 | 116 115 | 1021 | 1046 |
| 5  | 3a,4,7,7a-Tetrahydricindene              | C9H12   | 3048-65-5  | 120 | 120 91  | 1028 | 955  |
| 6  | trans-Decalin                            | C10H18  | 493-02-7   | 138 | 138 96  | 1048 | 1061 |
| 7  | 5,6-Dihydrocyclopentadiene               | C10H14  | 4488-57-7  | 134 | 134 91  | 1056 | 1070 |
| 8  | Tetrahydrodicyclopentadiene              | C10H16  | 6004-38-2  | 136 | 136 95  | 1081 | 1096 |
| 9  | cis-Decalin                              | C10H18  | 493-01-6   | 138 | 138 96  | 1090 | 1096 |
| 10 | 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene(Tetraline) | C10H12  | 119-64-2   | 132 | 104 132 | 1138 | 1163 |
| 11 | 1,2-Dihydronaphthalene                   | C10H10  | 447-53-0   | 130 | 130 129 | 1140 | 1164 |
| 12 | Naphthalene-d <sub>8</sub>               | C10D8   | 1146-65-2  | 136 | 136 108 | 1152 | 1185 |
| 13 | 1,4-Dihydronaphthalene                   | C10H10  | 612-17-9   | 130 | 130 129 | 1159 | 1182 |
| 14 | Naphthalene                              | C10H8   | 91-20-3    | 128 | 128 102 | 1160 | 1187 |
| 15 | 1-Benzothiophene                         | C8H6S   | 95-15-8    | 134 | 134 89  | 1164 | 1195 |
| 16 | 1-Indanone                               | C9H8O   | 83-33-0    | 132 | 132 104 | 1238 | 1280 |
| 17 | Indole                                   | C8H6NH  | 120-72-9   | 117 | 117 90  | 1253 | 1290 |
| 18 | 2-Methylbenzothiazole                    | C8H7NS  | 120-75-2   | 149 | 149 108 | 1262 | 1297 |
| 19 | 2-Methylnaphthalene                      | C11H10  | 91-57-6    | 142 | 142 115 | 1270 | 1300 |
| 20 | Azulene                                  | C10H8   | 275-51-4   | 128 | 128 102 | 1274 | 1311 |
| 21 | 1-Methylnaphthalene                      | C11H10  | 90-12-0    | 142 | 142 115 | 1285 | 1315 |
| 22 | 5-Hydroxyindole                          | C9H10O  | 1470-94-6  | 134 | 133 134 | 1311 | 1339 |
| 23 | 3,4-Dihydrocoumarin                      | C9H8O2  | 119-84-6   | 148 | 148 120 | 1332 | 1385 |
| 24 | Biphenyl                                 | C12H10  | 92-52-4    | 154 | 154 76  | 1351 | 1383 |
| 25 | 3,4,5,11-Tetrahydroacenaphthene          | C12H14  | 26761-12-6 | 158 | 158 130 | 1358 | 1377 |
| 26 | 2,2'-Bithiophene                         | C8H6S2  | 492-97-7   | 166 | 166 121 | 1360 | 1396 |
| 27 | 2,6-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 581-42-0   | 156 | 156 141 | 1381 | 1409 |
| 28 | 2,7-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 582-16-1   | 156 | 156 141 | 1381 | 1411 |
| 29 | 1,7-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 575-37-1   | 156 | 156 141 | 1392 | 1420 |
| 30 | Dimethylnaphthalene(Mixture)             | C12H12  | 28804-88-8 | 156 | 156 141 | 1394 | 1404 |
| 31 | 1,3-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 575-41-7   | 156 | 141 156 | 1394 | 1423 |
| 32 | 1,6-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 571-61-9   | 156 | 156 141 | 1395 | 1426 |
| 33 | Diphenylmethane                          | C13H12  | 101-81-5   | 168 | 168 167 | 1400 | 1435 |
| 34 | 2,2'-Dimethylbiphenyl                    | C14H14  | 605-39-0   | 182 | 167 182 | 1401 | 1424 |
| 35 | 1,4-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 571-58-4   | 156 | 156 141 | 1414 | 1443 |
| 36 | 2,3-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 581-40-8   | 156 | 156 141 | 1414 | 1443 |
| 37 | 1-Methoxynaphthalene                     | C10H10O | 2216-69-5  | 158 | 158 115 | 1414 | 1448 |
| 38 | 1,5-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 571-61-9   | 156 | 156 141 | 1417 | 1446 |
| 39 | Acenaphthylene                           | C12H8   | 208-96-8   | 152 | 152 76  | 1417 | 1453 |
| 40 | 1,2-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 573-98-8   | 156 | 156 141 | 1417 | 1458 |
| 41 | Biphenylene                              | C12H8   | 259-79-0   | 152 | 152 126 | 1430 | 1459 |
| 42 | 2-Isopropyl-naphthalene                  | C13H14  | 2027-17-0  | 170 | 170 155 | 1433 | 1460 |
| 43 | 1,8-Dimethylnaphthalene                  | C12H12  | 569-41-5   | 156 | 156 141 | 1444 | 1477 |
| 44 | Acenaphthene-d <sub>10</sub>             | C12D10  | 15067-26-2 | 164 | 164 163 | 1444 | 1481 |
| 45 | Acenaphthene                             | C12H10  | 83-32-9    | 154 | 153 154 | 1454 | 1487 |
| 46 | 3-Methylbiphenyl                         | C13H12  | 643-93-6   | 168 | 168 167 | 1458 | 1487 |
| 47 | 4-Methylbiphenyl                         | C13H12  | 644-08-6   | 168 | 168 167 | 1467 | 1497 |

表1-2 検討対象関連物質の分子量、モニターイオン及び昇温GC保持指標(PTRI)

| No | 物 質 名                                           | 化学式      | CAS 番号     | MW  | M/Z     | 1系   | 5系   |
|----|-------------------------------------------------|----------|------------|-----|---------|------|------|
| 48 | 1-Naphthol                                      | C10H7OH  | 90-15-3    | 144 | 144 115 | 1473 | 1506 |
| 49 | 2-Naphthol                                      | C10H7OH  | 135-19-3   | 144 | 144 115 | 1479 | 1518 |
| 50 | Dibenzofuran                                    | C12H8O   | 132-64-9   | 168 | 168 139 | 1487 | 1521 |
| 51 | 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-cyclododecatriene         | C15H24   | 21064-19-7 | 204 | 189 121 | 1541 | 1556 |
| 52 | 2,3,5-Trimethylnaphthalene                      | C14H14   | 2245-38-7  | 170 | 170 155 | 1541 | 1566 |
| 53 | Dibenzo-p-dioxin                                | C12H8O2  | 262-12-4   | 184 | 184 128 | 1544 | 1575 |
| 54 | Fluorene                                        | C13H10   | 86-73-7    | 166 | 166 165 | 1553 | 1589 |
| 55 | 2,4,5-Trimethylnaphthalene                      | C13H14   | 17057-91-9 | 170 | 170 155 | 1555 | 1588 |
| 56 | 3,3'-Dimethylbiphenyl                           | C14H14   | 612-75-9   | 182 | 182 167 | 1564 | 1593 |
| 57 | 1,4,5-Trimethylnaphthalene                      | C13H14   | 2131-41-1  | 170 | 170 155 | 1576 | 1611 |
| 58 | 4,4'-Dimethylbiphenyl                           | C14H14   | 613-33-2   | 182 | 182 167 | 1581 | 1614 |
| 59 | Benzophenone                                    | C13H10O  | 119-61-9   | 182 | 105 182 | 1588 | 1633 |
| 60 | Diphenylacetylene                               | C14H10   | 501-65-5   | 178 | 178 152 | 1624 | 1663 |
| 61 | 1,8-Dihydroanthracene                           | C14H12   | 613-31-0   | 180 | 179 180 | 1643 | 1680 |
| 62 | Diisopropylnaphthalene-1                        | C16H20   | 24157-81-1 | 212 | 197 212 | 1656 | 1671 |
| 63 | 9,10-Dihydrophenanthrene                        | C14H12   | 776-35-2   | 180 | 180 152 | 1659 | 1697 |
| 64 | Diisopropylnaphthalene-2                        | C16H20   | 24157-81-1 | 212 | 197 212 | 1661 | 1679 |
| 65 | Hexachlorobenzene- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> | 13C6Cl6  | 118-74-1   | 290 | 290 292 | 1680 | 1698 |
| 66 | 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrophenanthrene           | C14H18   | 5325-97-3  | 186 | 186 158 | 1690 | 1721 |
| 67 | Phenazine                                       | C12H8N2  | 92-82-0    | 180 | 180 153 | 1693 | 1741 |
| 68 | Diisopropylnaphthalene-3                        | C16H20   | 24157-81-1 | 212 | 197 212 | 1694 | 1717 |
| 69 | 2,7-Diisopropylnaphthalene                      | C16H20   | 40458-98-8 | 212 | 212 197 | 1698 | 1725 |
| 70 | Diisopropylnaphthalene-4                        | C16H20   | 24157-81-1 | 212 | 197 212 | 1700 | 1723 |
| 71 | 2,6-Diisopropylnaphthalene                      | C16H20   | 24157-81-1 | 212 | 197 212 | 1705 | 1727 |
| 72 | Dibenzothiophene-d <sub>8</sub>                 | C12D8S   | 33262-29-2 | 192 | 192 146 | 1705 | 1755 |
| 73 | Diisopropylnaphthalene-5                        | C16H20   | 24157-81-1 | 212 | 197 212 | 1706 | 1728 |
| 74 | Phytane (Phytan)                                | C20H42   | 638-36-8   | 282 | 183 113 | 1707 | 1701 |
| 75 | Dibenzothiophene                                | C12H8S   | 132-65-0   | 184 | 184 139 | 1711 | 1759 |
| 76 | Phenanthrene-d <sub>10</sub>                    | C14D10   | 1517-22-2  | 188 | 188 160 | 1725 | 1782 |
| 77 | Dibenzosuberane                                 | C15H14   | 833-48-7   | 194 | 194 179 | 1731 | 1785 |
| 78 | Phenanthrene                                    | C14H10   | 85-01-8    | 178 | 178 152 | 1732 | 1787 |
| 79 | Anthracene-d <sub>10</sub>                      | C14D10   | 1719-06-8  | 188 | 188 94  | 1733 | 1794 |
| 80 | Anthracene                                      | C14H10   | 120-12-7   | 178 | 178 152 | 1740 | 1798 |
| 81 | Carbazole                                       | C12H9N   | 86-74-8    | 167 | 167 139 | 1764 | 1842 |
| 82 | Acenaphthenequinone                             | C12H6O2  | 82-86-0    | 182 | 126 182 | 1778 | 1868 |
| 83 | 1-Phenylnaphthalene                             | C16H12   | 605-02-7   | 204 | 204 203 | 1789 | 1860 |
| 84 | o-Terphenyl                                     | C18H14   | 84-15-1    | 230 | 230 215 | 1829 | 1886 |
| 85 | Benzo[c]cinnoline                               | C12H8N2  | 230-17-1   | 180 | 180 152 | 1835 | 1919 |
| 86 | 2-Methylphenanthrene                            | C15H12   | 2531-84-2  | 192 | 192 165 | 1846 | 1907 |
| 87 | 2-Methylantracene                               | C15H12   | 613-12-7   | 192 | 192 165 | 1860 | 1918 |
| 88 | 4,5-Methylenephenanthrene                       | C15H10   | 203-64-5   | 190 | 190 95  | 1860 | 1919 |
| 89 | 2-Hydroxyfluorene                               | C23H9OH  | 2443-58-5  | 182 | 182 152 | 1860 | 1929 |
| 90 | 1-Methylantracene                               | C15H12   | 610-48-0   | 192 | 192 165 | 1873 | 1929 |
| 91 | 10,10'-Dihydro-10,10'-dianthrone                | C28H18O2 | 434-84-4   | 386 | 194 165 | 1889 | 1952 |
| 92 | Thianthren                                      | C12H8S2  | 92-85-3    | 216 | 216 184 | 1912 | 1969 |
| 93 | Anthraquinone                                   | C14H8O2  | 84-65-1    | 208 | 208 180 | 1915 | 1976 |
| 94 | 1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthene                  | C16H14   | 20279-21-4 | 206 | 178 206 | 1917 | 1959 |

表1-3 検討対象関連物質の分子量、モニターイオン及び昇温GC保持指標(PTRI)

| No  | 物質名                                     | 化学式      | CAS 番号     | MW  | M/Z     | 1系   | 5系   |
|-----|-----------------------------------------|----------|------------|-----|---------|------|------|
| 95  | 9-Methylanthracene                      | C15H12   | 779-02-2   | 192 | 192 165 | 1917 | 1964 |
| 96  | 2-Phenynaphthalene                      | C16H12   | 35465-71-5 | 204 | 204 203 | 1931 | 1977 |
| 97  | 4,4'-Dibromobiphenyl                    | C12H8Br2 | 92-86-4    | 312 | 312 152 | 1955 | 2006 |
| 98  | 2,8-Dimethyldibenzothiophene            | C14H12S  | 1207-15-4  | 212 | 212 105 | 1958 | 1997 |
| 99  | Triphenylmethane                        | C19H16   | 519-73-3   | 244 | 244 165 | 1961 | 2002 |
| 100 | 3,6-Dimethylphenanthrene                | C16H14   | 1576-67-6  | 206 | 206 191 | 1973 | 2012 |
| 101 | 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline        | C14H12N2 | 484-11-7   | 208 | 208 207 | 2004 | 2075 |
| 102 | Fluoranthene-d <sub>10</sub>            | C16D10   | 206-44-0   | 212 | 212 106 | 2008 | 2063 |
| 103 | Fluoranthene                            | C16H10   | 206-44-0   | 202 | 202 101 | 2018 | 2067 |
| 104 | Dibenzothiophene sulfone                | C12H8O2S | 1016-05-3  | 216 | 216 187 | 2038 | 2112 |
| 105 | 2-Methylanthraquinone                   | C15H10O2 | 84-54-8    | 222 | 222 194 | 2050 | 2109 |
| 106 | Pyrene-d <sub>10</sub>                  | C16D10   | 129-00-0   | 212 | 212 106 | 2058 | 2113 |
| 107 | Pyrene                                  | C16H10   | 129-00-0   | 202 | 202 101 | 2068 | 2122 |
| 108 | 9,10-Dimethylanthracene                 | C18H14   | 781-43-1   | 206 | 206 191 | 2091 | 2135 |
| 109 | m-Terphenyl                             | C18H14   | 92-06-8    | 230 | 230 202 | 2108 | 2155 |
| 110 | p-Terphenyl-d <sub>14</sub>             | C18D14   | 1718-51-0  | 244 | 244 212 | 2133 | 2186 |
| 111 | 9,10-Dihydroxyanthraquinone             | C14H8O4  | 117-10-2   | 240 | 240 212 | 2139 | 2198 |
| 112 | 1,4-Diphenoxybenzene                    | C18H14O2 | 3061-36-7  | 262 | 262 185 | 2145 | 2196 |
| 113 | p-Terphenyl                             | C18H14   | 92-94-4    | 230 | 230 202 | 2146 | 2194 |
| 114 | 4-Benzylbiphenyl                        | C19H16   | 613-42-3   | 244 | 244 165 | 2181 | 2234 |
| 115 | 2,3-Benzofluorene                       | C17H12   | 243-17-4   | 216 | 216 215 | 2185 | 2237 |
| 116 | 1-Methyl-7-isopropylphenanthrene(Reten) | C18H18   | 483-65-8   | 234 | 219 234 | 2188 | 2215 |
| 117 | 1,1'-Binaphthyl                         | C20H14   | 604-53-5   | 254 | 253 254 | 2303 | 2359 |
| 118 | 1,2-Benzodithiophenylene sulfide        | C16H10S  | 239-35-0   | 234 | 234 189 | 2324 | 2384 |
| 119 | 9-Phenylanthracene                      | C29H14   | 602-55-1   | 254 | 254 126 | 2368 | 2419 |
| 120 | Tetraphenylene                          | C24H16   | 212-74-8   | 304 | 304 151 | 2377 | 2427 |
| 121 | Chrysene-d <sub>12</sub>                | C18D12   | 1719-03-5  | 240 | 240 120 | 2394 | 2462 |
| 122 | Benzo[a]anthracene                      | C18H12   | 56-55-3    | 228 | 228 114 | 2400 | 2458 |
| 123 | Chrysene                                | C18H12   | 218-01-9   | 228 | 228 114 | 2407 | 2469 |
| 124 | Triphenylene                            | C18H12   | 217-59-4   | 228 | 228 113 | 2409 | 2466 |
| 125 | Benzanthrone                            | C17H10O  | 82-05-3    | 230 | 230 202 | 2425 | 2500 |
| 126 | Naphthacene                             | C18H12   | 92-24-0    | 228 | 228 114 | 2426 | 2497 |
| 127 | Tetraphenylethylene                     | C26H20   | 632-51-9   | 332 | 332 253 | 2444 | 2480 |
| 128 | 3,4-Dihydrobenz[a]anthracen-1(2H)-one   | C18H14O  | 57652-74-1 | 246 | 246 190 | 2561 | 2635 |
| 129 | 7-Methylbenz[a]anthracene               | C19H14   | 2541-69-7  | 242 | 242 241 | 2589 | 2644 |
| 130 | Squalane                                | C30H62   | 111-01-3   | 422 | 183 113 | 2658 | 2649 |
| 131 | Benzo[k]fluoranthene-d <sub>12</sub>    | C20D12   | 207-08-9   | 264 | 264 132 | 2707 | 2774 |
| 132 | Benzo[b]fluoranthene                    | C20H12   | 205-99-2   | 252 | 252 126 | 2714 | 2774 |
| 133 | Tetraphenyltin                          | C24H20Sn | 595-90-4   | 428 | 351 274 | 2715 | 2748 |
| 134 | 7,12-Dimethylbenz[a]anthracene          | C20H16   | 57-97-6    | 256 | 256 241 | 2715 | 2775 |
| 135 | Benzo[j]fluoranthene                    | C20H12   | 205-82-3   | 252 | 252 126 | 2715 | 2777 |
| 136 | 7,12-Dimethylbenz[a]anthracene          | C20H16   | 57-97-6    | 256 | 256 241 | 2721 | 2777 |
| 137 | Benzo[k]fluoranthene                    | C20H12   | 207-08-9   | 252 | 252 126 | 2731 | 2782 |
| 138 | Benzo[e]pyrene-d <sub>12</sub>          | C20D12   | 192-97-2   | 264 | 264 132 | 2731 | 2840 |
| 139 | Benzo[a]pyrene-d <sub>12</sub>          | C20D12   | 50-32-8    | 264 | 264 132 | 2785 | 2857 |
| 140 | Benzo[e]pyrene                          | C20H12   | 192-97-2   | 252 | 252 126 | 2787 | 2850 |
| 141 | Perylene-d <sub>12</sub>                | C20D12   | 1520-96-3  | 264 | 264 132 | 2794 | 2880 |

表1-4 検討対象関連物質の分子量、モニターイオン及び昇温GC保持指標(PTRI)

| No  | 物質名                                       | 化学式      | CAS 番号     | MW  | M/Z     | 1系   | 5系   |
|-----|-------------------------------------------|----------|------------|-----|---------|------|------|
| 142 | Benzo[a]pyrene                            | C20H12   | 50-32-8    | 252 | 252 126 | 2798 | 2864 |
| 143 | Squalene                                  | C30H50   | 7683-64-9  | 410 | 231 123 | 2810 | 2810 |
| 144 | Perylene                                  | C20H12   | 198-55-0   | 252 | 252 125 | 2823 | 2887 |
| 145 | 3-Methylcholanthrene                      | C21H18   | 56-49-5    | 268 | 268 252 | 2919 | 2972 |
| 146 | 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadiene         | C28H22   | 1450-63-1  | 358 | 358 267 | 2944 | 3003 |
| 147 | 7-Methylbenzo[a]pyrene                    | C21H14   | 63041-77-0 | 266 | 266 132 | 2949 | 3009 |
| 148 | 9,10-Dihydrobenz[a]pyrene-7(8H)-one       | C20H14O  | 3331-46-2  | 270 | 270 214 | 2971 | 3057 |
| 149 | 9,10-Diphenylanthracene                   | C26H18   | 1499-10-1  | 330 | 330 252 | 2975 | 3033 |
| 150 | 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadiene   | C29H22   | 479-33-4   | 370 | 370 291 | 2991 | 3038 |
| 151 | p-Quaterphenyl                            | C24H18   | 135-70-6   | 306 | 306 153 | 3024 | 3092 |
| 152 | Dibenz[a,h]anthracene-d <sub>14</sub>     | C22D14   | 53-70-3    | 292 | 292 146 | 3104 | 3178 |
| 153 | Indeno[1,2,3-cd]pyrene                    | C22H12   | 193-39-5   | 276 | 276 138 | 3113 | 3177 |
| 154 | Dibenz[a,h]anthracene                     | C22H14   | 53-70-3    | 278 | 278 139 | 3113 | 3188 |
| 155 | 1,2,3,4-Dibenzanthracene                  | C22H14   | 215-58-7   | 278 | 278 139 | 3126 | 3189 |
| 156 | Benzo[ghi]perylene-d <sub>12</sub>        | C22D12   | 191-24-2   | 288 | 288 144 | 3165 | 3235 |
| 157 | Benzo[ghi]perylene                        | C22H12   | 191-24-2   | 276 | 276 138 | 3187 | 3242 |
| 158 | Pentacene                                 | C22H14   | 135-48-8   | 278 | 278 139 | 3205 | 3275 |
| 159 | Anthanthrene                              | C22H12   | 191-26-4   | 276 | 276 138 | 3208 | 3273 |
| 160 | 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene | C35H26   | 2519-10-0  | 446 | 446 291 | 3252 | 3280 |
| 161 | 9,9'-Bifluoronylidene                     | C26H16   | 746-47-4   | 328 | 328 162 | 3521 | 3589 |
| 162 | 10,10'-Bianthrone                         | C28H16O2 | 434-85-5   | 384 | 384 355 | 3546 | 3604 |
| 163 | Coronene                                  | C24H12   | 191-07-1   | 300 | 300 150 | 3561 | 3607 |
| 164 | Naphtho[2,3-a]pyrene                      | C24H14   | 196-42-9   | 302 | 302 151 | 3574 | 3617 |
| 165 | 3,4,8,9-Dibenzpyrene                      | C24H14   | 189-64-0   | 302 | 302 151 | 3603 | 3627 |
| 166 | 1,2,8,9-Dibenzopentacene                  | C30H18   | 227-09-8   | 378 |         | N.D. | N.D. |
| 167 | p-Quinquephenyl                           | C30H22   | 3073-05-0  | 382 |         | N.D. | N.D. |

注1) 1系:メチルシリコン系カラム(Quadrex MS)における昇温GC保持指標(PTRI)

注2) 5系:5%フェニルメチルシリコン系カラム(DB-5MS)における昇温GC保持指標(PTRI)

注3) PTRI値は誤差を含むため、各物質の相対検出位置と異なる場合がある。

#### 【試料の前処理】(注1、2)

##### 〔水質:固相ディスク法〕

試料1Lを2Lの分液ロートに採取し、サロゲート化合物標準液(20μg/ml)を正確に5μl添加した後約10分間振とうする(注3)。試料採取に用いた試料容器(ガラス製)は転倒させて容器内に残存した水分を除去しておく(注4)。

固相ディスク抽出装置に固相ディスク(SDB-XD)を装着し、メタノールを滴下してディスク表面を湿らした後、ガラス繊維ろ紙(GF/A)を重ねさせ、再びメタノールを滴下してディスク表面を湿らした後、ガラスファンネルを装着する(注5)。ディスクを酢酸メチル、アセトン、メタノール各20mlで洗浄した後、精製水20mlで2回洗浄する(注6)。分液ロートに採取した試料をガラスファンネルに移し、試料水を固相抽出(通液速度約50ml/min)する(注7)。通液の終了した2Lの分液ロートは、下部のコックを解放して残存した水分を除去しておく(注4)。

通水終了後、ガラスファンネルと固相ディスクを精製水20mlで2回洗浄した後、5秒程度の強い減圧と常圧に戻す操作を数回繰り返して、固相ディスク及びガラスサポートベースに付着した水滴を除去する(注8)。

抽出液採取容器を抽出装置に装着し、酢酸メチル5mlをガラスファンネルの内面を洗浄しながら滴下

し、2ml程度を弱い減圧により通液した後、残りの酢酸メチルを用いて自然流下により固相ディスクから目的物質を抽出する。この抽出操作を合計4回繰り返し、目的物質を溶出する（注9）。試料抽出液は100mlのトールピーカーに移し、抽出液採取容器はヘキサン5mlずつで4回洗浄し、ヘキサン洗液は先の酢酸メチル抽出液にあわせる（注10）。

転倒により脱水した試料採取容器はヘキサン10mlを用いて洗浄し、ヘキサン洗浄液は試料水の採取・混合に用いた2Lの分液ロートに移し、このヘキサンを用いて分液ロート内も洗浄する。水分を分液により除去した後、ヘキサン洗浄液は、酢酸メチル抽出液と合わせる（注4、10）。この試料採取容器洗浄操作を合計3回繰り返した後、抽出液を無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し（注11）、200mlのナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約1mlまで減圧濃縮し、更に、ヘキサン10mlを用いてナス型フラスコの内壁を洗浄し、再度約1mlまで減圧濃縮する（注12、13）。

#### 〔水質：溶媒（ヘキサン）抽出法〕

試料1Lを2Lの分液ロートに採取し、サロゲート化合物標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l添加し、塩化ナトリウム30g（注14）を加えて十分混合・溶解する（注3）。試料容器（ガラス製）をアセトン用いて数回洗浄し（アセトン総容量50ml）、更にヘキサン100mlを用いて試料容器を洗浄する。得られたアセトン及びヘキサン洗液を分液ロート内の試料水に合わせ（注4）、約10分間振とう抽出し、十分静置してヘキサン相を採取する（注15）。水相はヘキサン50mlを用いて振とう抽出操作を更に1回繰り返し、得られたヘキサン抽出液は200mlのトールピーカーに合わせ、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水（注11）した後、デカンテーションにより200mlのナス型フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムはヘキサンを用いて数回洗浄し、洗液はナス型フラスコ中の抽出液に合わせる。抽出液をロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約1mlまで減圧濃縮する（注13）。

#### 〔水質：溶媒（ジクロロメタン）抽出法〕

試料1Lを2Lの分液ロートに採取し、サロゲート化合物標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l添加し混合する（注3）、塩化ナトリウム30g（注14）を加えて十分混合・溶解する。試料容器（ガラス製）をジクロロメタン用いて数回洗浄し（ジクロロメタン総容量100ml）、得られたジクロロメタン洗液を分液ロート内の試料水に合わせ、約10分間振とう抽出し、十分静置してジクロロメタン相を採取する（注15）。水相はジクロロメタン50mlを用いて振とう抽出操作を更に1回繰り返し、得られたジクロロメタン抽出液は200mlのトールピーカーに合わせ、ヘキサン20mlを添加した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する（注16）。デカンテーションにより200mlのナス型フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムはヘキサンを用いて数回洗浄し、洗液はナス型フラスコ中の抽出液に合わせる。抽出液ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約1mlまで減圧濃縮し、更に、ヘキサン10mlを用いてナス型フラスコの内壁を洗浄し、再度約1mlまで減圧濃縮する（注12、13）。

#### 〔底質〕（注17）

試料20gを100mlの遠心分離管に採取し、サロゲート化合物標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l添加し混合する（注18）。アセトン50mlを加えた後、密栓して10分間振とうした後、10分間超音波抽出する。遠心分離（3,000rpm、10分）を行い得られたアセトン抽出液は、200mlのナス型フラスコに移す。残渣にアセトン50mlを加え、振とう（注19）・超音波抽出・遠心分離操作を繰り返し、得られた抽出液は先の抽出液と合わせる。抽出液をロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約20mlまで減圧濃縮し（注20）、濃縮液に1N KOH/エタノール溶液50mlを加え、室温で暗所15時間放置する（注21、22）。

得られた分解液は、エタノール/ヘキサン（1:1）20ml及びヘキサン50mlを用いて250mlの分液ロートに移し、精製水50mlを加えた後、10分間振とう抽出し、十分静置する。ヘキサン相は200mlの分液ロートに移し（注23）、分解抽出液は、ヘキサン50mlを用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は、先のヘキサン抽出液と合わせ、精製水50mlを加えて、穏やかに振とうして洗浄する（注24）。ヘキサン相は、再度精製水25mlを用いて穏やかに洗浄した後、200mlのトールピーカーに移し、無水硫酸ナ

トリウムを用いて脱水した後、200mlのナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて35°C以下で約3mlまで減圧濃縮する（注13）。

#### 〔生物〕（注25）

試料20gを100mlの三角フラスコに採取（注26）し、サロゲート化合物標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l添加し混合する（注17）。1N KOH/エタノール溶液50mlを加えた後、磁気攪拌子を投入し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温で15時間アルカリ分解する（注22、27）。分解終了後、磁気攪拌子を取り出した後、振とう機を用いて30分以上激しく振とうする（注22、28）。

得られた分解液は、エタノール/ヘキサン（1:1）20ml及びヘキサン50mlを用いて250mlの分液ロートに移し、底質と同様な方法により抽出・洗浄・濃縮操作を行い抽出液を得る。

#### 【試料液の調製】

##### 〔水質〕

予め1%アセトンヘキサン10mlで洗浄したシリカゲルカートリッジカラム（注29）にスピッツ型試験管をセットした後、試料液をカラムに負荷（注30）し、液面をカラムベッドまで下げてから、2mlの1%アセトンヘキサンで濃縮容器及び注射筒の壁面を洗いながら試料をカラムに負荷（注31）し、1%アセトンヘキサン10mlを用いて溶出（注32）する。溶出液に窒素ガスを吹き付けて1ml以下まで濃縮し（注13）、測定用内標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l加えた後、ヘキサンを用いて1mlとする。

##### 〔底質・生物〕

シリカゲルカラム（5%含水シリカゲル5g）に50mlのナス型フラスコをセットした後、試料液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、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ながら試料をカラムに負荷する（試料液のヘキサンも含めてヘキサン総量15ml）（第1フラクション：直鎖炭化水素類等が溶出する）。受器を100mlのナスフラスコに交換し、1%アセトン含有ヘキサン100mlで目的物質を溶出する（第2フラクション、注33）。溶出液は、ロータリーエバポレータを用いて35°C以下で約3mlまで減圧濃縮し（注13）、測定用内標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l加えた後、ヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素ガスを吹き付けて1mlまで濃縮する（注13）。

#### 【空試料液の調製】

固相ディスク抽出法では100ml（注34）、液々抽出法では1L、底質試料では10ml（注35）、生物試料では20mlの精製水を用いて【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試料液とする。

#### 【標準液の調製】（注1）

各標準物質及びサロゲート化合物及び測定用内標準物質（ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>）10mgを正確に秤取り、少量のアセトン及びベンゼンに溶解した後、ヘキサンを加えて正確に100mlとし、100 $\mu$ g/mlの標準原液とする。

検量線（0.005–1.0 $\mu$ g/ml、サロゲート化合物及び内標準物質濃度：0.1 $\mu$ g/ml）及び測定用内標準液（20 $\mu$ g/ml）は、ヘキサンを用いて希釈し、添加用サロゲート化合物標準液（20 $\mu$ g/ml）は、アセトンを用いて希釈する。

【測定】

〔GC/MSの条件〕 (注36)

使用カラム : キャピラリーカラム (注37)  
 ①液相 : メチルシリコン (Quadrex社MS、SUEPELCO社SPB-1)  
 膜厚 : 0.25 $\mu$ m 長さ、内径 : 25m x 0.25mm  
 ②液相 : 5%フェニルメチルシリコン (J&W社DB-5MS、HP社HP-5MS)  
 膜厚 : 0.25 $\mu$ m 長さ、内径 : 30m x 0.25mm  
 カラム温度 : 50°C (2分) - 20°C/分 - 120°C - 7°C/分 - 310°C (10分) (注38)  
 又は、50°C (2分) - 7°C/分 - 310°C (10分)  
 注入法 : スプリットレス法 注入口温度 : 270°C  
 流速 : 1ml/min 線速度 : 36cm/sec パージ開始時間 : 1.5分  
 インタフェース部 : ダイレクトカップリング (240°C)  
 イオン化条件 : EI法 イオン源温度 : 210°C イオン化電圧 : 70eV (EI)  
 モニターイオン : 測定法 (SCAN法) (注39)

|                                                 |              |
|-------------------------------------------------|--------------|
| 内標準物質 (注40)                                     | 定量イオン        |
| Hexachlorobenzene- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> | M/Z 290, 292 |

|                                        |              |
|----------------------------------------|--------------|
| サロゲート物質 (注41)                          |              |
| ①Chrysene-d <sub>12</sub>              | M/Z 240      |
| ②Benzo[e]pyrene-d <sub>12</sub>        | M/Z 264      |
| ③Benzo[k]fluoranthene-d <sub>12</sub>  | M/Z 264      |
| ④Benzo[ghi]perylene-d <sub>12</sub>    | M/Z 288      |
| ⑤Dibenz[a,h]anthracene-d <sub>14</sub> | M/Z 292      |
| ⑥Pyrene-d <sub>10</sub>                | M/Z 212      |
| ⑦Phenanthrene-d <sub>10</sub>          | M/Z 188      |
| ⑧Acenaphthene-d <sub>10</sub>          | M/Z 164, 162 |

|                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 対象物質                  | サロゲート                  |
| Benzo[a]anthracene    | M/Z 228, 114 ①         |
| Benzo[e]pyrene        | M/Z 252, 126 ②         |
| Benzo[b]fluoranthene  | M/Z 252, 126 ③         |
| Benzo[k]fluoranthene  | M/Z 252, 126 ③         |
| Benzo[j]fluoranthene  | M/Z 252, 126 ③         |
| Benzo[ghi]perylene    | M/Z 276, 138 ④         |
| Dibenz[a,h]anthracene | M/Z 278, 139 ⑤         |
| Pyrene                | M/Z 202, 101 ⑥         |
| Anthracene            | M/Z 178, 152 ⑦         |
| Phenanthrene          | M/Z 178, 152 ⑦         |
| Acenaphthene          | M/Z 154, 153 ⑧、⑦ (注42) |

〔検量線〕

標準液1 $\mu$ lをGC/MSに注入し、各物質の示すピーク面積とサロゲート物質及び内標準物質のピーク面積値の比を用いて検量線を作成する (注43)。

〔定量〕

試料液を1 $\mu$ lをGC/MSに注入し、得られた各物質の示すピーク面積とサロゲート物質及び内部標準物質のピーク面積値の比から検量線により定量する (注43)。

〔計 算〕

以下の式により計算を行う。

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

〔装置検出限界 (IDL) 〕

本分析法に用いたGC/MSの装置検出限界を以下に示す (注44)。

| 物 質 名                    | IDL(pg/ $\mu$ l) | 濃縮率 (倍) | IDL 試料濃度<br>換算値 (ng/L) |
|--------------------------|------------------|---------|------------------------|
| Benzo[a]anthracene       | 3.02             | 1000    | 3.02                   |
| Benzo[e]pyrene           | 1.36             | 1000    | 1.36                   |
| Benzo[b+j+k]fluoranthene | 1.50             | 1000    | 1.50                   |
| Benzo[ghi]perylene       | 2.15             | 1000    | 2.15                   |
| Dibenz[a,h]anthracene    | 5.79             | 1000    | 5.79                   |
| Pyrene                   | 1.24             | 1000    | 1.24                   |
| Anthracene               | 1.35             | 1000    | 1.35                   |
| Phenanthrene             | 0.48             | 1000    | 0.48                   |
| Acenaphthene             | 0.51             | 1000    | 0.51                   |

〔検出限界〕 本分析法の検出限界を下記に示す (注45)。

水質の検出限界は固相抽出法により求めた値を、底質は乾泥換算値を示した。

Benzo[a]anthracene

| 試 料 | 試料量 | 検出限界            | 定量限界            |
|-----|-----|-----------------|-----------------|
| 水 質 | 1L  | 0.023 $\mu$ g/L | 0.023 $\mu$ g/L |
| 底 質 | 20g | 5.1 $\mu$ g/kg  | —               |
| 生 物 | 20g | 0.69 $\mu$ g/kg | —               |

Benzo[e]pyrene

| 試 料 | 試料量 | 検出限界            | 定量限界            |
|-----|-----|-----------------|-----------------|
| 水 質 | 1L  | 0.015 $\mu$ g/L | 0.050 $\mu$ g/L |
| 底 質 | 20g | 4.1 $\mu$ g/kg  | —               |
| 生 物 | 20g | 0.41 $\mu$ g/kg | —               |

Benzo[b]fluoranthene、Benzo[j]fluoranthene、Benzo[k]fluoranthene

| 試 料 | 試料量 | 検出限界            | 定量限界            |
|-----|-----|-----------------|-----------------|
| 水 質 | 1L  | 0.018 $\mu$ g/L | 0.058 $\mu$ g/L |
| 底 質 | 20g | 4.8 $\mu$ g/kg  | —               |
| 生 物 | 20g | 0.22 $\mu$ g/kg | —               |

Benzo[ghi]perylene

| 試料 | 試料量 | 検出限界                  | 定量限界                  |
|----|-----|-----------------------|-----------------------|
| 水質 | 1L  | 0.027 $\mu\text{g/L}$ | 0.089 $\mu\text{g/L}$ |
| 底質 | 20g | 9.0 $\mu\text{g/kg}$  | —                     |
| 生物 | 20g | 0.20 $\mu\text{g/kg}$ | —                     |

Dibenz[a,h]anthracene

| 試料 | 試料量 | 検出限界                  | 定量限界                  |
|----|-----|-----------------------|-----------------------|
| 水質 | 1L  | 0.023 $\mu\text{g/L}$ | 0.078 $\mu\text{g/L}$ |
| 底質 | 20g | 1.0 $\mu\text{g/kg}$  | —                     |
| 生物 | 20g | 0.78 $\mu\text{g/kg}$ | —                     |

Pyrene

| 試料 | 試料量 | 検出限界                  | 定量限界                  |
|----|-----|-----------------------|-----------------------|
| 水質 | 1L  | 0.006 $\mu\text{g/L}$ | 0.022 $\mu\text{g/L}$ |
| 底質 | 20g | 6.2 $\mu\text{g/kg}$  | —                     |
| 生物 | 20g | 0.34 $\mu\text{g/kg}$ | —                     |

Anthracene

| 試料 | 試料量 | 検出限界                  | 定量限界                  |
|----|-----|-----------------------|-----------------------|
| 水質 | 1L  | 0.013 $\mu\text{g/L}$ | 0.044 $\mu\text{g/L}$ |
| 底質 | 20g | 1.1 $\mu\text{g/kg}$  | —                     |
| 生物 | 20g | 0.54 $\mu\text{g/kg}$ | —                     |

Phenanthrene

| 試料 | 試料量 | 検出限界                  | 定量限界                  |
|----|-----|-----------------------|-----------------------|
| 水質 | 1L  | 0.012 $\mu\text{g/L}$ | 0.038 $\mu\text{g/L}$ |
| 底質 | 20g | 5.6 $\mu\text{g/kg}$  | —                     |
| 生物 | 20g | 0.69 $\mu\text{g/kg}$ | —                     |

Acenaphthene

| 試料 | 試料量 | 検出限界                  | 定量限界                  |
|----|-----|-----------------------|-----------------------|
| 水質 | 1L  | 0.011 $\mu\text{g/L}$ | 0.035 $\mu\text{g/L}$ |
| 底質 | 20g | 0.45 $\mu\text{g/kg}$ | —                     |
| 生物 | 20g | 0.77 $\mu\text{g/kg}$ | —                     |

## 試薬・器具

## 【試薬】(注1)

PAHs、テトラフェニルスズ、ポリ塩化ビフェニル等：東京化成、和光純薬、関東化学、G Lサイエンス及びAldrich社製

ベンゾ[b]フルオランテン- $\text{d}_{12}$ 、フルオランテン- $\text{d}_{10}$ 、ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ 等：CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES (CIL) 社製

ヘキサン、アセトン、エタノール、ジクロロメタン、無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農業分析用

酢酸メチル：試薬1級

水酸化カリウム：試薬特級

精製水：超純水製造装置（ミリボア社製 Milli-Q SP.TOC.）による精製水をヘキサンで2回洗浄して用いる。固相ディスク法に用いるブランク水は、ヘキサン洗浄を行わない。

固相ディスク：3M社製Emporeディスク（SDB-XD、47mm）

1N KOH/エタノール溶液：水酸化カリウムの含量を考慮して、1Nとなる量をガラス製三角フラスコに秤量し、所定量のエタノールを加えた後、テフロン被覆磁気回転子とマグネチックスターラーを用いて水酸化カリウムを溶解させる。冷暗所（4℃）に保存しする。

シリカゲルカートリッジカラム：Sep-Pak Plus Silica Cartridges(690mg)（Waters社製）

5%含水シリカゲル：カラムクロマト用シリカゲル（和光純薬社製ワコーゲルC-200）を130℃で15時間加熱活性化した後、95gを300mlの共栓（透明摺）付き三角フラスコにステンレス製ロートを用いて秤量し、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、5mlのホールピペットを用いて精製水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15時間以上保存したものを使用する。密栓してデシケータ中に保存した場合、活性度は1年以上安定である。

シリカゲルカラム：ガラスフィルター付きガラスカラム(10mmφ)にヘキサン5mlを満たした後、5gの5%含水シリカゲルを投入し、直ちにヘキサンをカラム上端まで満たす。密栓してカラムを転倒させながら十分に攪拌した後、カラムを静置してシリカゲルを自然沈降させ、10分後に再度密栓して払戻し、自然沈降させる（気泡が生じた場合は、再度攪拌する）。ヘキサンの液面を下げた後、カラムの壁面をヘキサンで洗浄し、ヘキサンを約5cmの高さまで充填し、無水硫酸ナトリウムを約2cmの高さに積層充填し、液面を下げる。

ガラス繊維ろ紙：GF/A（Whatman社製）

## 【器 具】

ロータリエバポレータ（恒温槽付き）：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：液々抽出に用いる。

超音波洗浄器：底質試料の超音波照射に用いる。

マグネチックスターラー及び磁気攪拌子（テフロン被覆）：室温アルカリ分解に用いる。

マイクロシリンジ：内部標準液の添加及びGC/MSの注入に用いる。

注射筒（10ml）：固相カートリッジカラムを用いたクリーンアップに用いる。

カラムクロマト管（10mmφ×30cm、G2ガラスフィルター付き）：アセトンで洗浄し、熱風乾燥後、ヘキサンで洗浄して用いる。褐色ガラス製が望ましい（注2）

試料採取瓶（共栓付き全ガラス製）、分液ロート（2L、200ml、250ml）、トールピーカー（100ml、200ml）、ナス型フラスコ（50ml、100ml、200ml）、共栓付き三角フラスコ（100ml）、スピッツ型共栓付き試験管（10ml）、パスツールピペット：アセトンで洗浄し、乾燥して用いる。褐色ガラス製が望ましい（注2）。

固相抽出装置：ジーエルサイエンス社製エムボアディスク吸引マニホールド（ガラス製減圧ろ過装置も使用可能）

## 注 解

- 1) 多環芳香族炭化水素類（PAHs）には発がん性を有する化合物が多数存在するため、標準物質、標準液等の取り扱いには十分に注意して、健康障害や周辺環境の汚染の防止に努める必要がある。本分析法では、PAHs、PCB、ダイオキシン類等が試料液中に混入してくるため、前処理操作及び試料抽出液の取り扱いには十分に注意する必要がある。

また、1N KOH/エタノール溶液は刺激性の強い試薬であり、他の試薬も健康に有害な場合があ

るため、その取り扱いには十分注意する必要がある。

- 2) PAHsは、光分解しやすい物質があるため、できる限り褐色のガラス器具を用いるとともに、太陽光、蛍光灯等に長時間さらさないように配慮するとともに、短期間で前処理を完了する必要がある。

なお、ヘキサン等の疎水性有機溶媒中で冷暗所に保存した場合は、PAHsは長期間安定である。

- 3) PAHsは一般に疎水性であり、また固相ディスク法では十分な同位体希釈効果を得る必要があるため、振とうして均一な試料液を得る必要がある。

なお、サロゲート化合物及び測定用内標準の添加量及び試料液の濃縮量は、試料中濃度、GC/MSの感度等の状況に応じて適宜変更する。

- 4) PAHsは一般に疎水性であり、懸濁物質に吸着して存在する。試料容器内や分液ロート内に残存した懸濁物質から目的物質を溶出する目的で溶媒洗浄操作を行う。ヘキサンのみを用いて洗浄する場合は、残存する水分が抽出率を下げる可能性があるため、転倒等により容器内の水分を予め除去しておく。

- 5) 固相ディスクはメタノールを吸収して膨潤するため、予めメタノールを滴下して固相ディスクを膨潤させる。また、ガラス線維ろ紙と固相ディスクの間に空隙が生じると通水が困難になるため、メタノールを滴下してからガラス線維ろ紙を重ねる。

- 6) 溶媒洗浄時には、溶媒がろ紙上に残っている状態で、次の溶媒を加える。溶媒を完全に吸引するとガラス線維ろ紙と固相ディスクの間に空隙が生じて通水が困難になる。

- 7) 通水速度は100ml/min以下とする。抽出時には、試料水がろ紙上に残っている状態で、次の試料水を加える。試料水を完全に吸引するとガラス線維ろ紙と固相ディスクの間に空隙が生じて通水が困難になる。

通水が困難となった場合には、他のファンネルの吸引を一時中止した後、通水困難なファンネルの減圧度を高くして、ガラス線維ろ紙と固相ディスクの間に生じた空隙を吸引除去すると良い。

また、通水が困難な試料の場合は、pH 3程度の塩酸酸性にしてから通液すると良好に通液できる場合がある。

- 8) 通気脱水を行うと、酸化等の影響や大気からの汚染を受ける可能性があるため、短時間に減圧・常圧操作を繰り返して、ろ過器等に付着した過剰な水分を除去する。抽出装置下部に残存した水分は、実験用ティッシュペーパーで拭いて除去すると良い。

- 9) 試料容器の壁面に付着した目的物質を溶出させる目的で壁面を洗浄しながら溶出溶媒を加える。酢酸メチル2mlを通液することにより、固相ディスク及びろ紙上の懸濁物質から脱水を行う。

自然落下により溶出できない場合には減圧により溶出させるが、3分程度放置して十分に酢酸メチルを固相ディスク及び懸濁物質に湿潤させてから減圧溶出させる。

- 10) 試料液採取容器に付着した水分は、できる限り抽出液に混入しないように注意する。ヘキサンは、酢酸メチルの脱水を促進する効果があることから、必要量以上のヘキサンを使用して容器等を洗浄している。

- 11) 無水硫酸ナトリウムを添加後は直ちに攪拌し、無水硫酸ナトリウムの固化を防止する。

過剰の無水硫酸ナトリウムは、空試験値を増大させるので、できるだけ少量（固相抽出法：30-40g程度、ヘキサン抽出法：10g程度）で脱水する。抽出液が透明になると脱水は完了している。

- 12) ヘキサンを用いて再濃縮することにより、抽出液中に残存する酢酸メチル、ジクロロメタン等を除去する。これらの溶媒が残存すると、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶離パターンが変動する場合がある。

- 13) 濃縮濃縮乾固すると低分子のPAHsが損失するので、乾固は避ける。

- 14) 海水試料の場合は、添加しない。ブランク試料水には、ヘキサンまたはジクロロメタンで洗浄した3%塩化ナトリウム溶液を用い、使用する予定の分液ロートで用事作成すると良い。

- 15) ヘキサン抽出の場合は、分液ロート上部の共栓部からデカンテーションにより抽出液を採取する。エマルジョンが生成した場合は、静置によりできる限り水相を除去した後、分液ロートを強く振っ

てエマルジョンをガラス壁面に付着させ、エマルジョンが購入しないようにヘキサン相を採取する。

ヘキサン抽出では、分液時の水相を試料採取容器に採取すると良い。

ジクロロメタン抽出の場合は、分液ロート下部から抽出液を採取する。この際ロート下部のコック部に水が存在すると脱水が困難になるので、分液前にロートを転倒させ、コックを開いてコック部の水を除去させた後に分液する。

- 16) ジクロロメタン抽出を行った場合には、ジクロロメタン抽出液にヘキサンを添加して脱水を促進させる。また、減圧濃縮時にジクロロメタンを留去させることを目的としている。

ジクロロメタン抽出液にヘキサン（20ml程度）を静かに添加し、ヘキサン層がジクロロメタン層の上層にある状態で無水硫酸ナトリウム（約40g程度）を均一に添加（注11）すると、エマルジョンを容易に破壊できる。

著しくエマルジョンが生成した場合は、脱水操作を行う前に遠心分離等で脱水する。

- 17) ベンゾチオフェン及びジベンゾチオフェンの分析法（平成9年度報告書）に記載した加熱還流アルカリ分解法で分析しても良い。加熱分解法では、高塩素化ダイオキシン類（7及び8塩素）、高臭素化ポリプロモビフェニル系（PBBs）の脱ハロゲン化が生じる欠点がある。

- 18) 試料、特に底質中には、多量のPAHsが存在するため、試料液を希釈して測定する必要がある場合がある。サロゲート化合物及び測定用内標準の添加量及び試料液の濃縮量は、試料中濃度等の状況に応じて適宜変更するとともに、測定時には、GC/MS検出器の飽和に注意する必要がある。

- 19) 遠沈管中の残渣は、振とう操作のみでは完全に混合しないため、予めガラス棒等を用いて十分に攪拌、分散させてから振とうする。

- 20) 20ml以下まで濃縮すると揮発性のPAHsが損失する可能性がある。

泡が立ち始め、不溶性物質が観察され始めたら、概ね濃縮は完了している。

- 21) 放置中に時々軽く攪拌してフラスコ側面に付着した試料をアルカリ分解する。

夾雑成分の少ない試料では、5時間程度で分解が終了する。

光分解を防止する目的で、アルミ箔等で遮光する（夜間に分解するのが望ましい）。

- 22) 摺り合わせ部にアルカリが付着すると摺り合わせが固着するので注意する。共栓を予め精製水で濡らせておくといよい。

- 23) 水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので、ヘキサン抽出液中に混入しないように分液する。アルカリ分解液が混入すると、次の水洗操作で分解液に含まれる成分がヘキサン相に抽出されてくるため、分液を十分に行うとともに、ヘキサン相は別の分液ロートに移す。分液ロート中に水洗用の精製水を予め入れておく、損失と活栓の固着防止になる。

- 24) ヘキサン抽出液中に混入した塩基性成分、グリセリド、エタノール等を除去する目的で行う。除去が不十分な場合、次のカラムクロマトグラフィー操作の溶離パターンに影響がでる場合がある。激しく振とうするとエマルジョンが生成する場合があるので、手で軽く振とうする。

- 25) 加熱還流アルカリ分解法（注17）で分析しても良い。高脂肪試料等で分解が困難な場合は、加熱還流分解法を用いる。

- 26) 生物試料は、肉用ミンチ等を用いて予め細切して均質化した試料を用いる。細切化が不十分な場合は、分解が不十分となる可能性がある。

- 27) 1N KOH/エタノール溶液50mlを加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、容器の壁面に試料が付着しないように注意して試料を採取する。アルカリ分解時には、試料が完全に混合するように、磁気攪拌子の回転数を調整するとともに、光分解を防止する目的で、アルミ箔等で遮光する（夜間に分解するのが望ましい）。

なお、脂肪量が多いなど、アルカリ分解が十分でない場合は、1N KOH/エタノール溶液の添加量を100mlにするとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄用精製水等の使用量を2倍にして分析を実施するか、加熱還流アルカリ分解法（注16）を用いる。

脂肪量の少ない試料では、5時間程度で分解が終了する。

- 28) 壁面に付着した試料、沈殿・固着した試料等を完全にアルカリ分解する目的で行う。

29) シリカゲルカラムカートリッジは、ロットによって、目的物質のコンタミネーションや妨害物質の溶出が生じる場合がある。また、ロットによって溶離パターンが変化する場合があるので、予め、コンタミネーション及び妨害物質の有無、溶離パターン等を必ず確認しておくこと。

30) パスツールピペットを用いると良い。

31) 複数回に分けてフラスコ内に残存した試料をカラムに負荷する。

32) 固相ディスク法及びジクロロメタン抽出法で抽出した場合は、第2フラクションとして更に極性の強い溶媒を用いて溶離させると、磷酸エステル類（有機リン酸トリエステル類の分析法：平成10年度報告書）、農薬等も同時分析できる。

なお、溶離は自然落下により行うが、自然落下しない場合は、注射筒に内筒を装着し、少し押し下げてから内筒を急激に引き抜くとカートリッジと注射筒の間隙存在する空気層が除去されて自然落下するようになる。また、汚濁の少ない試料では、シリカゲルクリーンアップを省略できる。

33) カラムクロマトグラフィーの溶離液量は、分析目的物質に応じて適宜変更する。底質試料の場合、最初の着色成分は、第2フラクションの50～60mlに溶出するため、50ml以前に溶出する成分のみを対象とする場合は、溶離液量を50ml以下とする。

また、ナフタレン類の分析が不要な場合は、第2フラクションの最初の分画を採取しない。

34) 固相ディスク法では食塩等の添加剤が不要のため、ディスク、溶出溶媒等に起因するブランク値のみ評価する目的で、少量の精製水をブランク試料水として用いる。

35) 揮発性のPAHsはマトリックス成分の無い空試験液では水と共存した状態で減圧濃縮すると損失が生じる可能性があるため、底質試料の空試験操作は、分析に使用したアセトン100mlを10mlまで減圧濃縮した後、精製水10mlを添加してアルカリ分解する。

36) 使用機種は、日本電子Automass20及び50（GC：HP5890）である。

37) Quadrex社MSは十分にキャリアガスで置換してから、カラムをエージング（注入口温度はOFFして、バックフラッシュ状態でエージングすると良い）する必要がある。置換が不十分な場合、カラムバックが異常に高くなる場合がある。

カラムが汚染するとテーリング現象が顕著になる場合がある。テーリングが著しい場合は、カラムの先端を1～3m程度切断（切断後、同一長さのカラムを接続するのが良い）するか、カラムの方向を逆転させてエージング後、バックフラッシュ状態のままでMSに接続して分析するのが良い。

また、注入口が汚染したり、注入口内にグラフアイトフェラルの破片が入り込むとPAHsの分離が悪化する場合がある。グラフアイトフェラル、グラフアイトOリング等の使用は避ける（グラフアイトベスペルフェラル、バイトンOリング等を使用する）。標準品のみの注入で分離が次第に悪化する場合、GC装置内の配管からの汚染（高分子絶縁用オイル等）が考えられるので、流路の点検を行う。

一般に、5%フェニルメチルシリコン系のカラムはメチルシリコン系カラムに比較して保持時間が大きくなる欠点があるが、カラムバックは低い。

38) 昇温条件は、Benzo[a]anthraceneとChrysene及びTriphenylene、Benzo[e]pyreneとBenzo[a]pyrene及びPeryleneが完全に分離できる条件に設定する。

39) 感度が不足する場合はSIM法を用いる。

40) Hexachlorobenzene- $^{13}\text{C}_6$ は、第1フラクションに溶出する物質の定量と絶対回収率の計算に用いる。

41) 定量計算に用いるサロゲート化合物は、保持時間の近く、カラムクロマトグラフィーにおける挙動が類似している物質を選定する。底質等で妨害が生じた場合には、他のサロゲート化合物を使用する。なお、アントラセン類、ベンゾ[a]ピレン、ペリレン等の重水素化体は著しい光分解性を有するため、当該物質の定量以外に使用してはならない。

42) Acenaphthene- $\text{d}_{10}$ は、妨害を受ける場合があるので、Phenanthrene- $\text{d}_{10}$ も併用して定量する。

43) Benzo[b]fluorantheneとBenzo[k]fluorantheneはクロマトグラム上で分離できない。

Benzo[j]fluorantheneは、前2物質とわずかに分離できるため、ピークを垂直分割して定量可能なGC/MSでは、Benzo[j]fluorantheneを別個に定量できるが、通常は3物質の面積値の合計値を用いて定量

する。

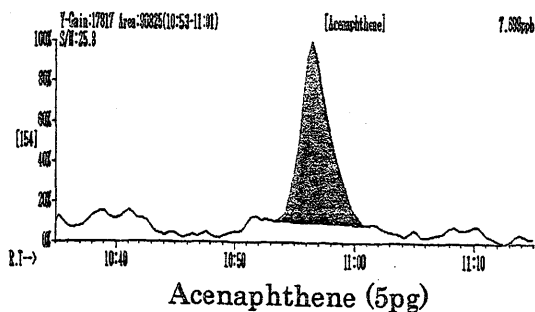
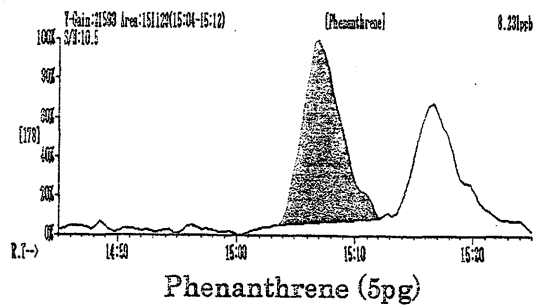
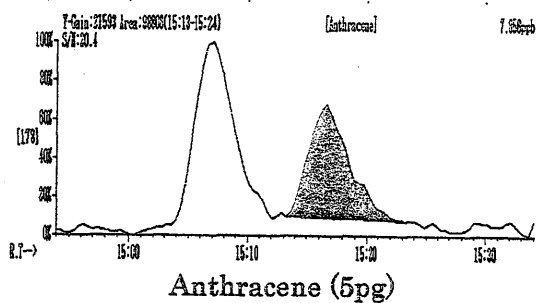
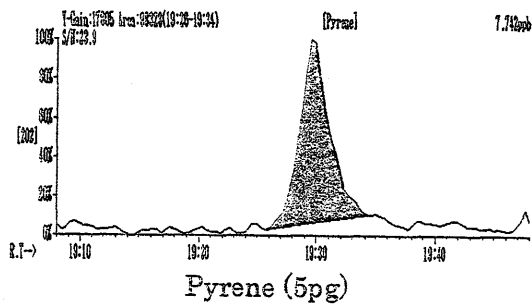
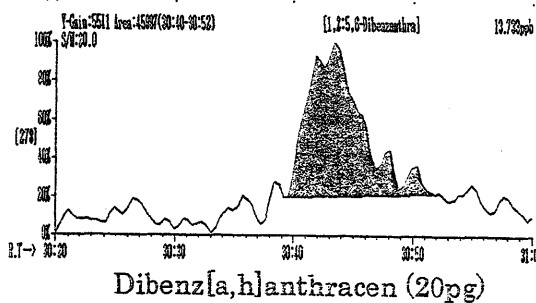
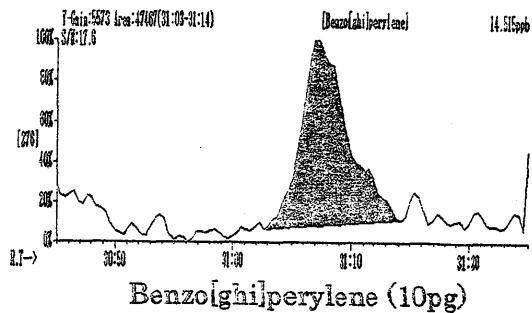
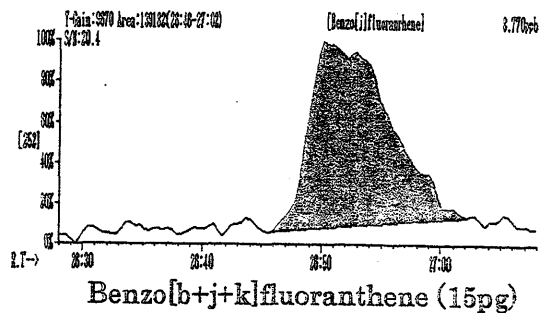
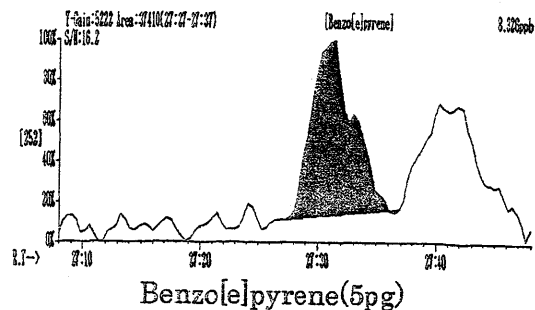
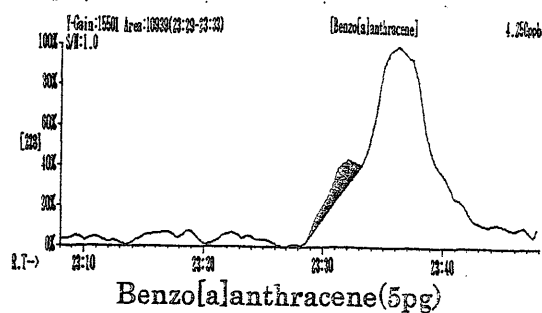
また、Dibenz[a,h]anthracene (1,2:5,6-Dibenzanthracene) は、1,2:3,4-Dibenzanthraceneと完全に重なるため、両者の合計値で定量する。Benzo[a]anthraceneはChrysene及びTriphenylene (両者は完全に重なる) との分離が不十分であり、濃度差が大きい場合やカラムが劣化した場合には定量できないことがある。

44) 装置検出限界 (IDL) は、平成11年度年度第16回環境科学セミナー「分析法開発時におけるIDL算定基準の具体案」に従い、以下のとおり算出した。

| 物質名         | Benzo[a]<br>anthracene | Benzo[e]<br>pyrene | Benzo[b+j+k]<br>fluoranthene | Benzo[ghi]<br>perylene | Dibenz[a,h]<br>anthracen |
|-------------|------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 注入液濃度       | 5ng/ml                 | 5ng/ml             | 15ng/ml                      | 10ng/ml                | 20ng/ml                  |
| 第1回         | 6.73                   | 7.10               | 17.97                        | 8.82                   | 12.09                    |
| 第2回         | 3.53                   | 5.34               | 19.90                        | 6.35                   | 14.71                    |
| 第3回         | 3.59                   | 5.68               | 18.01                        | 8.62                   | 17.23                    |
| 第4回         | 7.42                   | 6.20               | 18.99                        | 8.29                   | 21.59                    |
| 第5回         | 5.28                   | 5.28               | 19.25                        | 9.87                   | 15.03                    |
| 第6回         | 5.57                   | 5.43               | 18.48                        | 8.96                   | 14.49                    |
| 第7回         | 3.92                   | 6.59               | 19.67                        | 9.22                   | 15.13                    |
| 標準偏差        | 1.55                   | 0.70               | 0.77                         | 1.10                   | 2.98                     |
| IDL [pg/μl] | 3.02                   | 1.36               | 1.50                         | 2.15                   | 5.79                     |
| 換算値 [ng/L]  | 3.02                   | 1.36               | 1.50                         | 2.15                   | 5.79                     |
| S/N 比       | 6                      | 6                  | 7                            | 10                     | 10                       |
| S/N 適否      | O                      | O                  | O                            | O                      | O                        |
| 平均値 [pg]    | 5.15                   | 5.95               | 18.89                        | 8.59                   | 15.75                    |
| CV% [%]     | 30.14                  | 11.79              | 4.07                         | 12.86                  | 18.92                    |

| 物質名         | Pyrene | Anthracene | Phenanthrene | Acenaphthene |
|-------------|--------|------------|--------------|--------------|
| 注入液濃度       | 5ng/ml | 5ng/ml     | 5ng/ml       | 5ng/ml       |
| 第1回         | 5.15   | 7.54       | 6.08         | 6.02         |
| 第2回         | 6.59   | 5.66       | 6.39         | 6.31         |
| 第3回         | 6.93   | 6.81       | 6.12         | 6.11         |
| 第4回         | 5.83   | 7.46       | 6.02         | 5.87         |
| 第5回         | 5.49   | 6.41       | 5.81         | 5.87         |
| 第6回         | 6.49   | 6.34       | 6.11         | 5.53         |
| 第7回         | 6.00   | 6.09       | 5.62         | 6.23         |
| 標準偏差        | 0.64   | 0.70       | 0.25         | 0.26         |
| IDL [pg/μl] | 1.24   | 1.35       | 0.48         | 0.51         |
| 換算値 [ng/L]  | 1.24   | 1.35       | 0.48         | 0.51         |
| S/N 比       | 15     | 10         | 15           | 10           |
| S/N 適否      | O      | O          | O            | O            |
| 平均値 [pg]    | 6.07   | 6.62       | 6.02         | 5.99         |
| CV% [%]     | 10.50  | 10.50      | 4.10         | 4.40         |

注) 注入液量: 1 μl、最終液量: 1 ml、試料量: 1 L



45) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」(S63年5月27日)により、次のとおり算出した。

## Benzo[a]anthracene

|                          | 水 質    |        |        |                             | 底 質        | 生 物        |
|--------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|------------|------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ )  | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 2.3        | 1.1        |
| 応 答 値(X)                 | 0.040  | 0.076  | 0.12   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0       | 5.0        |
| 標準偏差( $\sigma\text{R}$ ) | 0.0015 | 0.0061 | 0.0033 | 分 析 値(X)                    | 11.1       | 7.8        |
| 検 出 力(Dn)                | 0.0030 | 0.013  | 0.0068 | 標準偏差(Sc)                    | 1.6        | 0.18       |
| 検出限界(Dx3)                |        | 0.023  |        | 検出限界(DL)                    | 5.1        | 0.69       |
| 定量限界(Dx10)               |        | 0.075  |        | 95%信頼区間                     | 3.3 - 11.2 | 0.44 - 1.5 |
| 普遍分散(Fd)                 |        | 15.7   |        |                             |            |            |

## Benzo[e]pyrene

|                          | 水 質    |        |        |                             | 底 質       | 生 物         |
|--------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|-----------|-------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ )  | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 1.5       | 0.7         |
| 応 答 値(X)                 | 0.054  | 0.093  | 0.14   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0      | 5.0         |
| 標準偏差( $\sigma\text{R}$ ) | 0.0024 | 0.0038 | 0.0030 | 分 析 値(X)                    | 11.3      | 5.2         |
| 検 出 力(Dn)                | 0.0035 | 0.065  | 0.0049 | 標準偏差(Sc)                    | 1.3       | 0.11        |
| 検出限界(Dx3)                |        | 0.015  |        | 検出限界(DL)                    | 4.1       | 0.41        |
| 定量限界(Dx10)               |        | 0.050  |        | 95%信頼区間                     | 2.6 - 9.1 | 0.26 - 0.90 |
| 普遍分散(Fd)                 |        | 2.5    |        |                             |           |             |

## Benzo[b]fluoranthene、Benzo[j]fluoranthene、Benzo[k]fluoranthene

|                          | 水 質    |        |        |                             | 底 質        | 生 物         |
|--------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|------------|-------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ )  | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 1.8        | 0.9         |
| 応 答 値(X)                 | 0.038  | 0.011  | 0.15   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0       | 5.0         |
| 標準偏差( $\sigma\text{R}$ ) | 0.0045 | 0.0017 | 0.0036 | 分 析 値(X)                    | 10.8       | 4.8         |
| 検 出 力(Dn)                | 0.0095 | 0.0025 | 0.0055 | 標準偏差(Sc)                    | 1.5        | 0.06        |
| 検出限界(Dx3)                |        | 0.018  |        | 検出限界(DL)                    | 4.8        | 0.22        |
| 定量限界(Dx10)               |        | 0.058  |        | 95%信頼区間                     | 3.0 - 10.5 | 0.14 - 0.49 |
| 普遍分散(Fd)                 |        | 7.2    |        |                             |            |             |

## Benzo[ghi]perylene

|                          | 水 質    |        |        |                             | 底 質        | 生 物         |
|--------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|------------|-------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ )  | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 2.7        | 1.3         |
| 応 答 値(X)                 | 0.054  | 0.10   | 0.15   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0       | 5.0         |
| 標準偏差( $\sigma\text{R}$ ) | 0.0052 | 0.0046 | 0.0072 | 分 析 値(X)                    | 11.7       | 4.9         |
| 検 出 力(Dn)                | 0.0078 | 0.0071 | 0.0119 | 標準偏差(Sc)                    | 2.9        | 0.05        |
| 検出限界(Dx3)                |        | 0.027  |        | 検出限界(DL)                    | 9.0        | 0.2         |
| 定量限界(Dx10)               |        | 0.069  |        | 95%信頼区間                     | 5.7 - 19.7 | 0.13 - 0.44 |
| 普遍分散(Fd)                 |        | 2.5    |        |                             |            |             |

## Dibenz[a,h]anthracene

|                          | 水 質    |       |        |                             | 底 質       | 生 物        |
|--------------------------|--------|-------|--------|-----------------------------|-----------|------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ )  | 0.05   | 0.10  | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 2.3       | 1.2        |
| 応 答 値(X)                 | 0.046  | 0.11  | 0.15   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0      | 5.0        |
| 標準偏差( $\sigma\text{R}$ ) | 0.0014 | 0.010 | 0.0043 | 分 析 値(X)                    | 9.9       | 4.9        |
| 検 出 力(Dn)                | 0.0024 | 0.014 | 0.0067 | 標準偏差(Sc)                    | 0.3       | 0.21       |
| 検出限界(Dx3)                |        | 0.023 |        | 検出限界(DL)                    | 1.0       | 0.78       |
| 定量限界(Dx10)               |        | 0.078 |        | 95%信頼区間                     | 0.6 - 2.2 | 0.50 - 1.7 |
| 普遍分散(Fd)                 |        | 51.3  |        |                             |           |            |

Pyrene

|                         | 水 質    |        |        |                             | 底 質       | 生 物        |
|-------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|-----------|------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ ) | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 0.6       | 0.3        |
| 応 答 値(X)                | 0.052  | 0.098  | 0.15   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0      | 5.0        |
| 標準偏差( $\sigma_R$ )      | 0.0003 | 0.0017 | 0.0020 | 分 析 値(X)                    | 10.6      | 4.5        |
| 検 出 力(Dn)               | 0.0005 | 0.0027 | 0.0033 | 標準偏差(Sc)                    | 2.0       | 0.09       |
| 検出限界(Dx3)               |        | 0.006  |        | 検出限界(DL)                    | 6.2       | 0.34       |
| 定量限界(Dx10)              |        | 0.022  |        | 95%信頼区間                     | 4.0 -13.6 | 0.22- 0.75 |
| 普遍分散(Fd)                |        | 34.7   |        |                             |           |            |

Anthracene

|                         | 水 質    |        |        |                             | 底 質       | 生 物       |
|-------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|-----------|-----------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ ) | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 1.3       | 0.7       |
| 応 答 値(X)                | 0.045  | 0.099  | 0.15   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0      | 5.0       |
| 標準偏差( $\sigma_R$ )      | 0.0012 | 0.0013 | 0.0055 | 分 析 値(X)                    | 9.7       | 5.5       |
| 検 出 力(Dn)               | 0.0022 | 0.0022 | 0.0089 | 標準偏差(Sc)                    | 0.3       | 0.14      |
| 検出限界(Dx3)               |        | 0.013  |        | 検出限界(DL)                    | 1.1       | 0.54      |
| 定量限界(Dx10)              |        | 0.044  |        | 95%信頼区間                     | 0.7 - 2.4 | 0.35- 1.2 |
| 普遍分散(Fd)                |        | 20.1   |        |                             |           |           |

Phenanthrene

|                         | 水 質    |        |        |                             | 底 質       | 生 物       |
|-------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|-----------|-----------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ ) | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 1.1       | 0.6       |
| 応 答 値(X)                | 0.044  | 0.099  | 0.15   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0      | 5.0       |
| 標準偏差( $\sigma_R$ )      | 0.0013 | 0.0017 | 0.0039 | 分 析 値(X)                    | 9.7       | 5.3       |
| 検 出 力(Dn)               | 0.0024 | 0.027  | 0.0063 | 標準偏差(Sc)                    | 1.8       | 0.18      |
| 検出限界(Dx3)               |        | 0.011  |        | 検出限界(DL)                    | 5.6       | 0.69      |
| 定量限界(Dx10)              |        | 0.038  |        | 95%信頼区間                     | 3.6 -12.3 | 0.44- 1.5 |
| 普遍分散(Fd)                |        | 9.1    |        |                             |           |           |

Acenaphthene

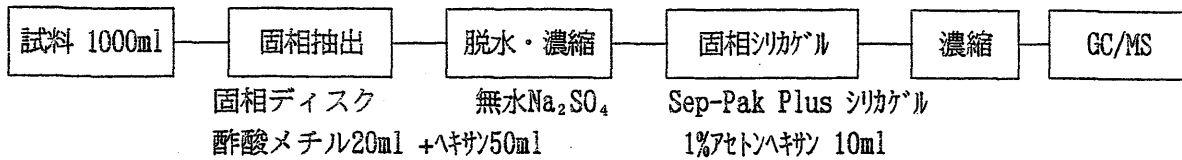
|                         | 水 質    |        |        |                             | 底 質       | 生 物       |
|-------------------------|--------|--------|--------|-----------------------------|-----------|-----------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ ) | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 1.1       | 0.5       |
| 応 答 値(X)                | 0.049  | 0.098  | 0.14   | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 10.0      | 5.0       |
| 標準偏差( $\sigma_R$ )      | 0.0007 | 0.0021 | 0.0036 | 分 析 値(X)                    | 10.0      | 4.8       |
| 検 出 力(Dn)               | 0.0011 | 0.034  | 0.0060 | 標準偏差(Sc)                    | 0.1       | 0.21      |
| 検出限界(Dx3)               |        | 0.011  |        | 検出限界(DL)                    | 0.4       | 0.77      |
| 定量限界(Dx10)              |        | 0.035  |        | 95%信頼区間                     | 0.3 - 1.0 | 0.49- 1.7 |
| 普遍分散(Fd)                |        | 29.2   |        |                             |           |           |

## § 2 解 説

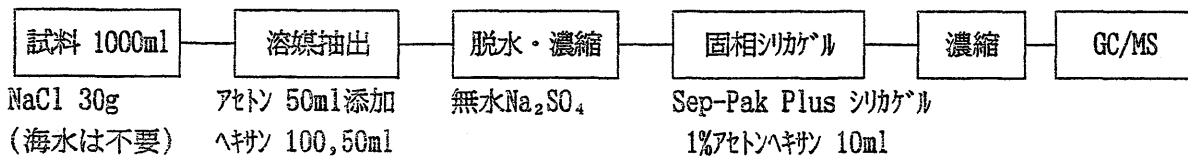
### 【分析法】

#### 〔分析法フローチャート〕

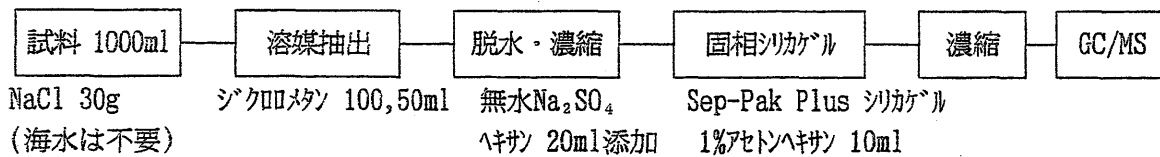
##### 水質（固相ディスク法）



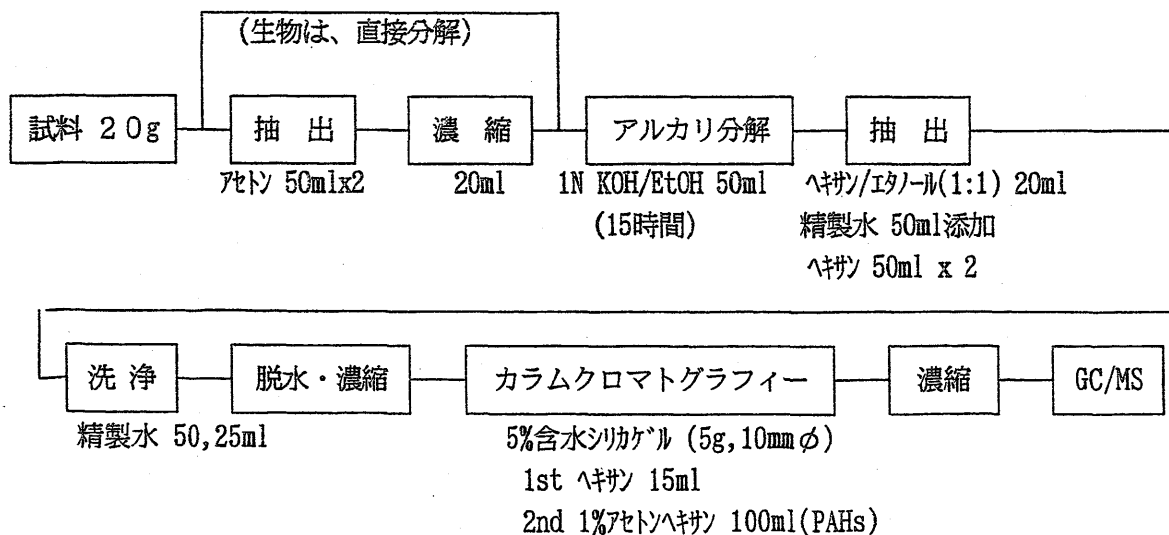
##### 水質（ヘキサン抽出法）



##### 水質（ジクロロメタン抽出法）



##### 底質及び生物（室温アルカリ分解法）



# 1. 検量線

図1に検量線の例を示す(サロゲート物質濃度:  $0.1\mu\text{g/ml}$ )。

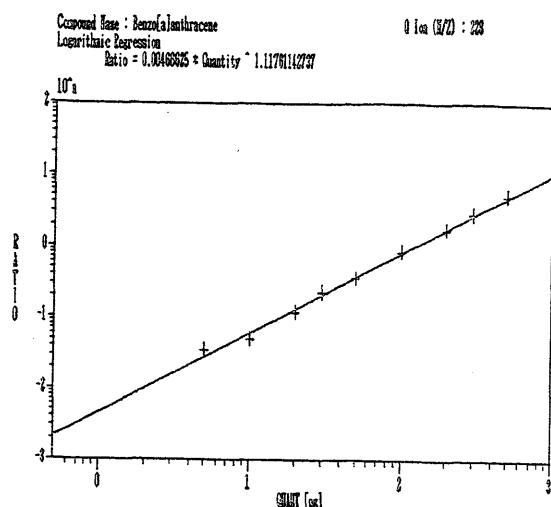


図1-1 Benzo[a]anthraceneの検量線  
 検量線範囲:  $0.005 \sim 1\mu\text{g/ml}$

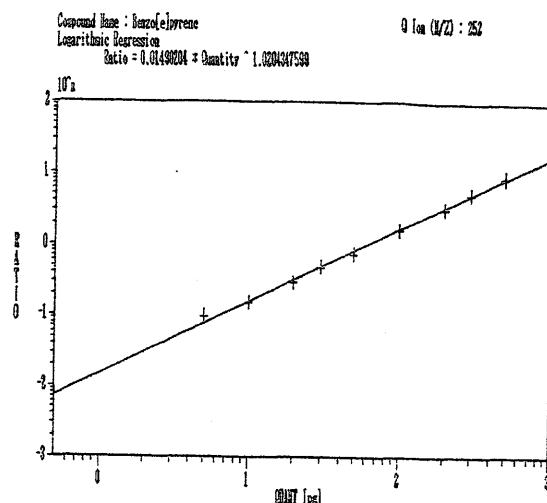


図1-2 Benzo[e]pyreneの検量線  
 検量線範囲:  $0.005 \sim 1\mu\text{g/ml}$

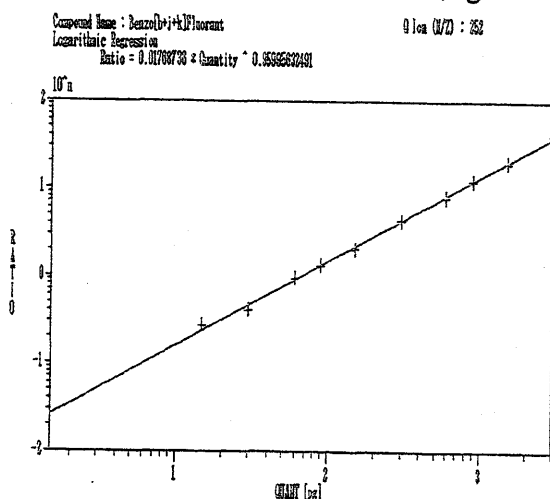


図1-3 Benzo[b+j+k]fluorantheneの検量線  
 検量線範囲:  $0.015 \sim 3\mu\text{g/ml}$

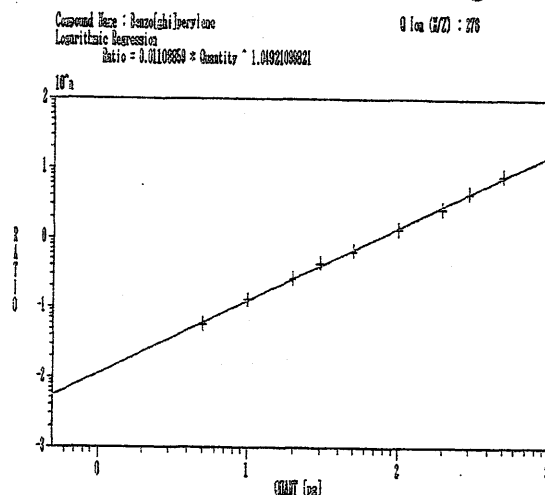


図1-4 Benzo[ghi]peryleneの検量線  
 検量線範囲:  $0.005 \sim 1\mu\text{g/ml}$

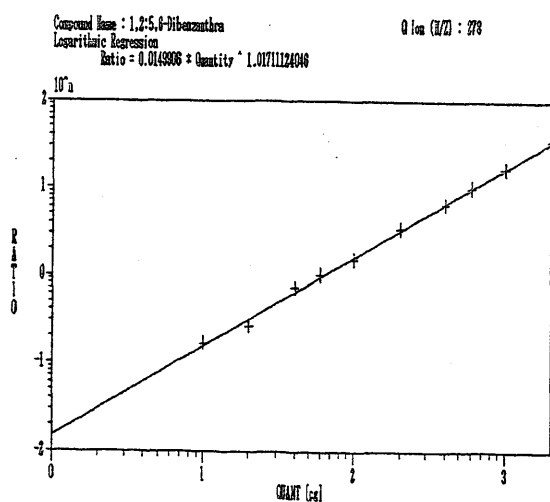


図1-5 Dibenz[a,h]anthraceneの検量線  
 検量線範囲:  $0.01 \sim 2\mu\text{g/ml}$

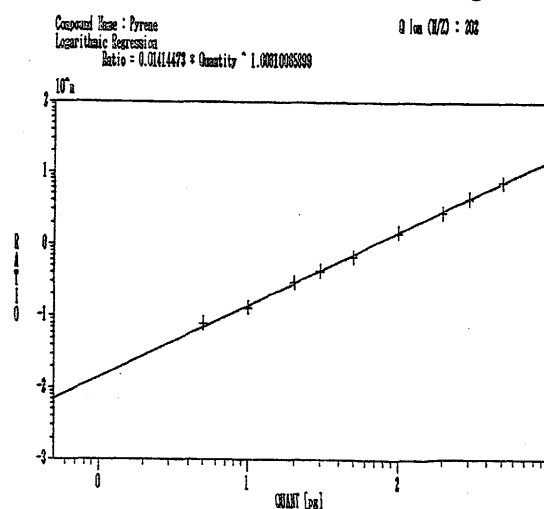


図1-6 Pyreneの検量線  
 検量線範囲:  $0.005 \sim 1\mu\text{g/ml}$

Compound Name : Anthracene  
Logarithmic Regression  
Ratio =  $0.01109013 \times \text{Quantity} + 1.05327479104$

Q 1m (N/2) : 173

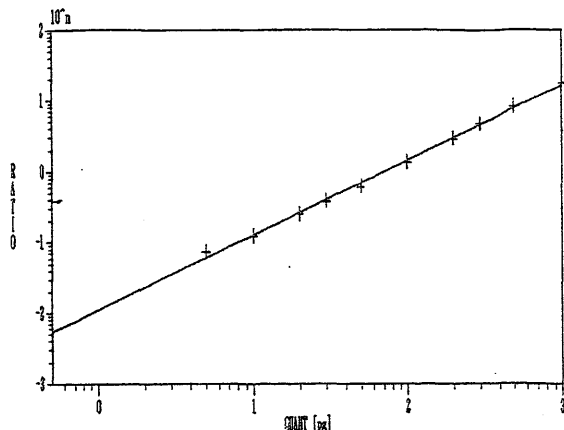


図 1-7 Anthraceneの検量線

検量線範囲 : 0.005~1  $\mu\text{g/ml}$

Compound Name : Phenanthrene  
Logarithmic Regression  
Ratio =  $0.01734012 \times \text{Quantity} + 1.0232230062$

Q 1m (N/2) : 173

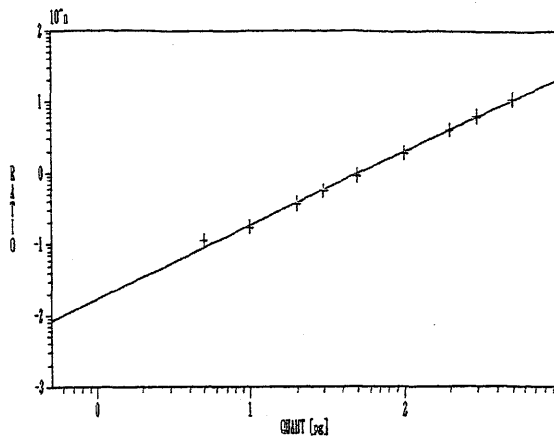


図 1-8 Phenanthreneの検量線

検量線範囲 : 0.005~1  $\mu\text{g/ml}$

Compound Name : Acenaphthene  
Logarithmic Regression  
Ratio =  $0.019384 \times \text{Quantity} + 0.97145162841$

Q 1m (N/2) : 154

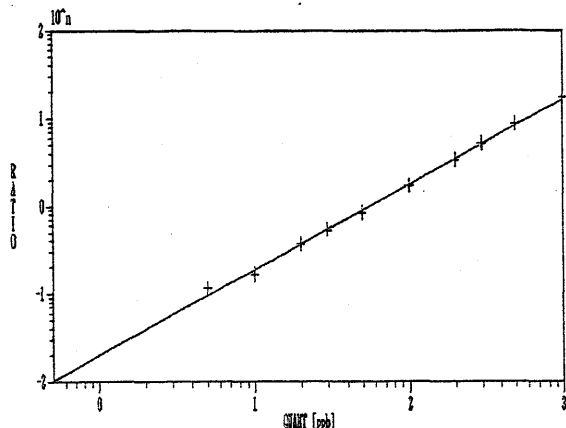


図 1-9 Acenaphthene類の検量線

検量線範囲 : 0.005~1  $\mu\text{g/ml}$

## 2. 低濃度添加回収実験

PAHsの低濃度回収実験の結果を、表2（精製水：固相ディスク法）、表3（海水、河川水：固相ディスク法）、表4（海水、河川水：ヘキサン抽出法）、表5（海水、河川水：ジクロロメタン抽出法）及び表6（底質、生物）に示した。

固相ディスク法は、液々抽出法に比較して若干ばらつきが大きい傾向を示し、また技術的にも熟練を要することから液々抽出法についても検討した。

底質については、抽出後減圧縮してアルカリ分解を行う方法としたため、ナフタレン類の絶対回収率が平成9年度の加熱アルカリ分解法より低下したが、ナフタレン- $d_8$ を用いたサロゲート法により十分に補正できた。

なお、PAHsは共通底質中に多量に含まれていたため、農業用水路河底土を使用して添加回収実験を実施したが、この底質にも、標準添加濃度を大幅に上回るPAHs（ナフタレン、フェナンスレンフルオランテン、ピレン、レテン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾフルオランテン類、ベンゾピレン類、ベリレン等）が存在したため、回収率の変動が大きくなった。

底質及び生物の回収率は、HCB- $^{13}\text{C}_6$ を内標とした絶対回収率がクリセンより分子量の大きな物質では過大になる傾向を示したが、サロゲート法ではかなり改善され、変動率も小さくなる傾向を示した。

表 2-1 低濃度添加回收実験結果 (Benzo[a]anthracene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 57.6      | 6.6      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 61.7      | 12.5     |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 64.4      | 12.2     |

表 2-2 低濃度添加回收実験結果 (Benzo[e]pyrene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 74.9      | 4.7      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 82.4      | 6.3      |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 83.1      | 8.0      |

表 2-3 低濃度添加回收実験結果 (Benzo[b]+Benzo[k]+Benzo[b]fluoranthene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 75.4      | 2.4      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 84.1      | 6.6      |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 82.3      | 8.4      |

表 2-4 低濃度添加回收実験結果 (Benzo[ghi]perylene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 74.4      | 5.9      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 80.8      | 13.4     |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 85.6      | 7.7      |

表 2-5 低濃度添加回收実験結果 (Dibenz[a,h]anthracene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 87.5      | 11.5     |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 80.3      | 16.1     |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 84.9      | 8.4      |

表 2-6 低濃度添加回收実験結果 (Pyrene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 86.6      | 7.9      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 91.8      | 4.3      |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 86.5      | 6.5      |

表 2-7 低濃度添加回收実験結果 (Anthracene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 77.5      | 5.5      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 90.5      | 4.5      |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 86.0      | 5.4      |

表 2-8 低濃度添加回收実験結果 (Phenanthrene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 74.2      | 3.2      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 89.5      | 4.8      |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 85.5      | 6.0      |

表 2-9 低濃度添加回収実験結果 (Acenaphthene)

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|-----|------------------------|------|-----------|----------|
| 精製水 | 1L  | 0.05                   | 4    | 78.8      | 4.2      |
| 精製水 | 1L  | 0.10                   | 4    | 89.9      | 6.2      |
| 精製水 | 1L  | 0.15                   | 4    | 83.2      | 6.8      |

表3-1 固相抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                   | 媒体<br>単位 | 海 水  |      |       |      | 河 川 水 |      |       |      |
|-----------------------|----------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|                       |          | 絶対   | 変動   | 相対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   |
|                       |          | %    | %    | %     | %    | %     | %    | %     | %    |
| Tetraline (Tetralin)  |          | 61.2 | 8.4  | 91.3  | 5.1  | 65.4  | 8.2  | 100.0 | 2.5  |
| 1,2-Dihydronaphthale  |          | 61.5 | 7.6  | 90.7  | 6.0  | 65.1  | 8.8  | 99.5  | 2.3  |
| Naphthalene-d8        |          | 67.7 | 8.1  |       |      | 65.4  | 10.2 |       |      |
| Naphthalene           |          | 64.8 | 10.7 | 96.7  | 7.4  | 64.8  | 12.4 | 94.2  | 3.1  |
| 1,4-Dihydronaphthale  |          | 63.0 | 8.1  | 94.3  | 6.5  | 63.8  | 7.0  | 97.1  | 4.0  |
| 1-Benzothiophene      |          | 63.8 | 7.1  | 95.8  | 5.4  | 64.6  | 10.0 | 98.6  | 1.2  |
| 1-Indanone            |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| Indole                |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 2-Methylbenzothiazol  |          | 30.9 | 53.6 | 41.2  | 63.1 | 59.2  | 21.2 | 91.0  | 24.9 |
| 2-Methylnaphthalene   |          | 70.1 | 7.5  | 106.2 | 7.2  | 76.6  | 12.3 | 115.4 | 1.4  |
| Azulene               |          | 62.3 | 7.8  | 93.2  | 6.5  | 65.3  | 7.4  | 99.8  | 3.1  |
| 1-Methylnaphthalene   |          | 69.7 | 7.7  | 104.6 | 5.3  | 74.1  | 8.6  | 112.9 | 2.9  |
| 5-Hydroxyindole       |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 3,4-Dihydrocoumarin   |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| Biphenyl              |          | 73.2 | 7.1  | 82.3  | 1.8  | 72.6  | 8.1  | 83.2  | 6.1  |
| 3,4,5,11-Tetrahydroa  |          | 70.3 | 5.0  | 78.8  | 2.0  | 68.4  | 8.8  | 78.6  | 6.4  |
| 2,2'-Bithiophene      |          | 76.5 | 5.7  | 86.1  | 0.7  | 78.3  | 7.5  | 90.0  | 6.4  |
| 2,6-Dimethylnaphthal  |          | 73.7 | 6.8  | 83.0  | 1.6  | 79.5  | 6.5  | 91.3  | 4.9  |
| 2,7-Dimethylnaphthal  |          | 73.7 | 6.8  | 83.0  | 1.6  | 79.5  | 6.5  | 91.3  | 4.9  |
| 1,7-Dimethylnaphthal  |          | 77.7 | 7.5  | 87.5  | 2.4  | 81.2  | 6.7  | 92.7  | 4.6  |
| 1,3-Dimethylnaphthal  |          | 77.7 | 7.5  | 87.5  | 2.4  | 81.2  | 6.7  | 92.7  | 4.6  |
| 1,6-Dimethylnaphthal  |          | 77.7 | 7.5  | 87.5  | 2.4  | 81.2  | 6.7  | 92.7  | 4.6  |
| 2,2'-Dimethylbipheny  |          | 69.2 | 6.5  | 78.2  | 1.8  | 76.4  | 6.5  | 87.7  | 4.5  |
| Diphenylmethane       |          | 56.2 | 6.1  | 62.2  | 2.2  | 63.7  | 3.9  | 70.3  | 5.4  |
| 1,4-Dimethylnaphthal  |          | 75.1 | 6.8  | 84.8  | 2.1  | 78.8  | 6.1  | 90.5  | 4.2  |
| 2,3-Dimethylnaphthal  |          | 75.1 | 6.8  | 84.8  | 2.1  | 78.8  | 6.1  | 90.5  | 4.2  |
| 1,5-Dimethylnaphthal  |          | 75.1 | 6.8  | 84.8  | 2.1  | 78.8  | 6.1  | 90.5  | 4.2  |
| 1-Methoxynaphthalene  |          | 80.5 | 5.0  | 90.9  | 1.2  | 83.5  | 5.3  | 96.0  | 3.9  |
| Acenaphthylene        |          | 70.8 | 25.0 | 74.7  | 25.1 | 80.8  | 5.4  | 92.7  | 4.0  |
| 1,2-Dimethylnaphthal  |          | 79.9 | 6.2  | 89.9  | 1.3  | 85.8  | 6.6  | 98.5  | 3.6  |
| Biphenylene           |          | 78.0 | 6.5  | 87.9  | 2.8  | 78.9  | 5.8  | 90.7  | 4.3  |
| 2-Isopropyl-naphthale |          | 73.5 | 5.8  | 82.7  | 0.7  | 74.6  | 6.5  | 85.7  | 4.5  |
| 1,8-Dimethylnaphthal  |          | 67.3 | 6.6  | 75.6  | 1.4  | 59.6  | 6.6  | 68.4  | 4.5  |
| Acenaphthene          |          | 80.8 | 7.9  | 91.5  | 3.5  | 84.6  | 4.4  | 95.8  | 4.2  |
| 3-Methylbiphenyl      |          | 82.1 | 5.9  | 92.1  | 0.8  | 85.5  | 3.8  | 98.1  | 3.3  |
| 4-Methylbiphenyl      |          | 81.7 | 6.0  | 91.8  | 1.8  | 84.7  | 4.1  | 97.3  | 2.8  |

表3-2 固相抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 海 水   |      |       |      | 河 川 水 |     |       |      |
|----------------------|----------|-------|------|-------|------|-------|-----|-------|------|
|                      |          | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   | 絶対    | 変動  | 相対    | 変動   |
|                      |          | %     | %    | %     | %    | %     | %   | %     | %    |
| Dibenzofuran         |          | 82.2  | 6.3  | 93.3  | 2.9  | 84.6  | 5.1 | 96.9  | 3.9  |
| 2,3,5-Trimethylnapht |          | 82.8  | 8.6  | 93.2  | 3.1  | 83.4  | 3.4 | 95.7  | 3.4  |
| 1,5,9-Trimethyl-1,5, |          | 43.4  | 11.9 | 48.2  | 5.4  | 54.0  | 7.8 | 60.7  | 12.2 |
| Dibenzo-p-dioxin     |          | 84.5  | 6.0  | 95.7  | 2.4  | 83.8  | 3.5 | 96.3  | 2.8  |
| Fluorene             |          | 84.5  | 6.0  | 94.9  | 1.5  | 86.2  | 4.3 | 98.7  | 2.2  |
| 2,4,5-Trimethylnapht |          | 84.0  | 6.9  | 94.4  | 1.9  | 84.5  | 3.2 | 97.2  | 3.5  |
| 3,3'-Dimethylbipheny |          | 82.4  | 7.3  | 93.1  | 2.5  | 85.2  | 3.1 | 97.4  | 3.0  |
| 1,4,5-Trimethylnapht |          | 83.0  | 5.4  | 93.2  | 0.5  | 83.7  | 3.3 | 96.2  | 2.0  |
| 4,4'-Dimethylbipheny |          | 85.6  | 6.5  | 95.6  | 1.7  | 89.7  | 3.8 | 103.2 | 3.1  |
| Benzophenone         |          | 105.5 | 8.8  | 118.4 | 3.8  | 113.7 | 1.8 | 130.8 | 3.1  |
| Diphenylacetylene    |          | 79.0  | 6.3  | 87.8  | 2.6  | 79.0  | 3.3 | 90.7  | 1.9  |
| 1,8-Dihydroanthracen |          | 85.9  | 6.5  | 97.0  | 1.9  | 82.6  | 4.9 | 94.9  | 3.0  |
| Diisopropylnaphthale |          | 72.2  | 5.6  | 81.0  | 1.6  | 79.6  | 3.2 | 91.3  | 0.8  |
| 9,10-Dihydrophenanth |          | 82.5  | 6.1  | 92.9  | 1.9  | 84.6  | 4.4 | 97.2  | 3.7  |
| Diisopropylnaphthale |          | 69.0  | 6.1  | 77.4  | 3.9  | 74.1  | 2.9 | 85.1  | 2.8  |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-Octa |          | 84.5  | 6.7  | 95.0  | 1.4  | 86.8  | 3.5 | 99.8  | 1.9  |
| Phenazine            |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |     | 0.0   |      |
| Diisopropylnaphthale |          | 74.6  | 8.5  | 82.9  | 3.9  | 76.1  | 4.3 | 87.3  | 2.0  |
| 2,7-Diisopropylnapht |          | 63.5  | 4.0  | 70.9  | 2.6  | 63.1  | 3.5 | 72.5  | 3.1  |
| Diisopropylnaphthale |          | 63.5  | 4.0  | 70.9  | 2.6  | 63.1  | 3.5 | 72.5  | 3.1  |
| 2,6-Diisopropylnapht |          | 63.5  | 5.7  | 70.8  | 1.9  | 70.4  | 3.0 | 80.9  | 1.8  |
| Diisopropylnaphthale |          | 63.5  | 5.7  | 70.8  | 1.9  | 70.4  | 3.0 | 80.9  | 1.8  |
| Dibenzothiophene-d8  |          | 85.2  | 5.8  |       |      | 82.3  | 4.1 |       |      |
| Dibenzothiophene     |          | 84.0  | 4.7  | 99.0  | 1.5  | 81.5  | 4.6 | 98.8  | 1.7  |
| Phenanthrene-d10     |          | 89.0  | 5.2  |       |      | 86.9  | 3.4 |       |      |
| Phenanthrene         |          | 87.4  | 5.7  | 98.3  | 0.7  | 87.1  | 2.9 | 99.7  | 2.8  |
| Dibenzosuberane      |          | 89.0  | 4.3  | 100.0 | 1.2  | 90.0  | 2.9 | 103.4 | 1.5  |
| Anthracene           |          | 88.2  | 5.2  | 99.1  | 0.5  | 91.5  | 2.9 | 105.2 | 2.4  |
| Carbazole            |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |     | 0.0   |      |
| Acenaphthenequinone  |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |     | 0.0   |      |
| 1-Phenylnaphthalene  |          | 92.3  | 4.2  | 103.7 | 1.5  | 93.4  | 3.0 | 107.4 | 3.0  |
| o-Terphenyl          |          | 88.1  | 4.7  | 91.3  | 2.0  | 89.6  | 2.5 | 94.9  | 3.7  |
| Benzo[c]cinnoline    |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |     | 0.0   |      |
| 2-Methylphenanthrene |          | 89.3  | 5.7  | 84.1  | 1.1  | 90.3  | 2.0 | 88.6  | 1.3  |
| 2-Methylanthracene   |          | 87.1  | 5.9  | 82.2  | 1.6  | 90.3  | 2.3 | 88.6  | 1.1  |
| 1-Methylanthracene   |          | 87.7  | 5.4  | 83.0  | 1.7  | 89.2  | 2.0 | 87.5  | 1.6  |
| 4,5-Methylenephenant |          | 86.7  | 5.2  | 82.1  | 1.7  | 88.5  | 3.0 | 86.9  | 1.6  |
| 2-Hydroxyfluorene    |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |     | 0.0   |      |
| 10,10'-Dihydro-10,10 |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |     | 0.0   |      |
| Thianthren           |          | 90.3  | 7.2  | 84.9  | 3.5  | 87.0  | 2.2 | 85.3  | 1.6  |
| Anthraquinone        |          | 69.0  | 15.2 | 64.0  | 14.2 | 76.7  | 7.0 | 74.9  | 5.6  |
| 1,2,3,4-Tetrahydrofl |          | 85.6  | 6.2  | 81.3  | 2.4  | 82.6  | 3.5 | 81.1  | 2.9  |
| 9-Methylanthracene   |          | 81.3  | 6.1  | 76.9  | 1.9  | 86.0  | 2.7 | 84.4  | 1.2  |

表3-3 固相抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 海 水   |       |       |       | 河 川 水 |      |       |       |
|----------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
|                      |          | 絶対    | 変動    | 相対    | 変動    | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動    |
|                      |          | %     | %     | %     | %     | %     | %    | %     | %     |
| 2-Phenynaphthalene   |          | 95.4  | 7.0   | 90.0  | 1.9   | 93.0  | 2.0  | 91.3  | 1.1   |
| 4,4'-Dibromobiphenyl |          | 88.8  | 6.0   | 83.0  | 3.7   | 94.6  | 3.5  | 92.8  | 2.0   |
| 2,8-Dimethyldibenzot |          | 91.4  | 5.8   | 86.7  | 1.2   | 92.9  | 2.0  | 91.2  | 0.9   |
| Triphenylmethane     |          | 91.5  | 4.5   | 86.3  | 1.8   | 91.6  | 3.3  | 89.9  | 1.2   |
| 3,6-Dimethylphenanth |          | 92.7  | 5.0   | 87.9  | 1.2   | 94.9  | 5.0  | 93.1  | 3.6   |
| Fluoranthene-d10     |          | 105.6 | 5.1   |       |       | 101.9 | 2.1  |       |       |
| Fluoranthene         |          | 98.1  | 6.3   | 92.5  | 1.1   | 97.6  | 2.9  | 95.7  | 1.2   |
| Dibenzothiophene sul |          | 4.4   | 138.6 | 4.3   | 118.9 | 0.0   |      | 1.4   | 114.8 |
| 2-Methylanthraquinon |          | 85.4  | 9.0   | 82.0  | 7.3   | 95.7  | 8.6  | 94.0  | 9.3   |
| Pyrene-d10           |          | 93.8  | 5.5   |       |       | 93.1  | 3.0  |       |       |
| Pyrene               |          | 91.8  | 6.3   | 97.7  | 1.5   | 93.6  | 3.7  | 100.2 | 2.4   |
| 9,10-Dimethylanthrac |          | 51.3  | 10.0  | 53.8  | 9.8   | 72.6  | 7.1  | 77.8  | 5.4   |
| m-Terphenyl          |          | 97.2  | 5.4   | 101.0 | 2.9   | 96.5  | 2.7  | 102.1 | 2.0   |
| p-Terphenyl-d14      |          | 96.9  | 6.5   |       |       | 94.6  | 4.3  |       |       |
| p-Terphenyl          |          | 92.9  | 5.7   | 96.5  | 2.5   | 92.6  | 2.4  | 97.9  | 2.3   |
| 1,4-Diphenoxybenzene |          | 97.4  | 5.5   | 103.3 | 2.9   | 101.2 | 2.3  | 108.6 | 1.6   |
| 2,3-Benzofluorene    |          | 98.1  | 6.5   | 104.8 | 1.5   | 100.4 | 3.5  | 107.7 | 2.8   |
| Reten                |          | 91.6  | 6.0   | 99.0  | 3.7   | 96.4  | 3.8  | 103.2 | 2.0   |
| 4-Benzylbiphenyl     |          | 99.8  | 6.6   | 106.0 | 2.1   | 105.0 | 4.3  | 112.7 | 2.9   |
| 1,1'-Binaphthyl      |          | 95.2  | 4.9   | 101.9 | 2.8   | 102.0 | 5.5  | 109.4 | 2.6   |
| 1,2-Benzodithiopheny |          | 108.1 | 8.2   | 116.4 | 4.0   | 121.6 | 5.0  | 130.5 | 3.0   |
| 9-Phenylanthracene   |          | 86.2  | 6.5   | 91.9  | 2.8   | 98.6  | 3.9  | 105.8 | 2.0   |
| Tetraphenylene       |          | 89.3  | 3.0   | 98.9  | 3.0   | 92.2  | 2.7  | 105.5 | 1.3   |
| Benzo[a]anthracene   |          | 89.9  | 7.9   | 99.0  | 1.7   | 86.6  | 1.6  | 99.2  | 3.8   |
| Chrysene-d12         |          | 90.3  | 6.2   |       |       | 87.3  | 2.3  |       |       |
| Chrysene             |          | 89.9  | 5.5   | 99.3  | 0.8   | 90.0  | 3.8  | 102.9 | 2.7   |
| Triphenylene         |          | 89.9  | 5.5   | 99.3  | 0.8   | 90.0  | 3.8  | 102.9 | 2.7   |
| Benzanthrone         |          | 55.9  | 31.2  | 61.9  | 28.1  | 63.5  | 10.8 | 72.7  | 11.2  |
| Naphthacene          |          | 8.8   | 31.6  | 8.8   | 30.9  | 28.8  | 13.6 | 32.8  | 15.3  |
| Tetraphenylethylene  |          | 75.6  | 5.0   | 84.4  | 3.6   | 81.8  | 4.1  | 93.5  | 1.9   |
| 3,4-Dihydrobenz[a]an |          | 19.9  | 63.8  | 18.4  | 82.4  | 42.8  | 22.0 | 48.5  | 22.0  |
| 7-Methylbenz[a]anthr |          | 99.1  | 7.5   | 109.2 | 2.1   | 98.5  | 2.9  | 112.8 | 1.3   |
| Tetraphenyltin       |          | 68.3  | 3.7   | 74.9  | 6.3   | 73.1  | 4.1  | 82.8  | 4.5   |
| Benzo[k]fluoranthene |          | 91.0  | 9.1   |       |       | 92.4  | 4.3  |       |       |
| Benzo[b]fluoranthene |          | 90.7  | 7.5   | 100.2 | 2.9   | 97.0  | 1.9  | 105.1 | 5.0   |
| Benzo[j]fluoranthene |          | 90.7  | 7.5   | 100.2 | 2.9   | 97.0  | 1.9  | 105.1 | 5.0   |
| Benzo[k]fluoranthene |          | 90.7  | 7.5   | 100.2 | 2.9   | 97.0  | 1.9  | 105.1 | 5.0   |
| 7,12-Dimethylbenz[a] |          | 28.4  | 6.4   | 29.3  | 3.1   | 51.9  | 5.4  | 47.1  | 7.5   |
| Benzo[e]pyrene-d12   |          | 96.3  | 5.0   |       |       | 102.0 | 2.4  |       |       |
| Benzo[e]pyrene       |          | 93.8  | 5.2   | 97.7  | 1.2   | 102.1 | 1.7  | 99.9  | 1.5   |
| Benzo[a]pyrene       |          | 90.0  | 9.0   | 94.1  | 4.9   | 106.9 | 2.6  | 104.6 | 2.7   |
| Perylene             |          | 87.0  | 7.3   | 90.8  | 2.9   | 98.5  | 2.9  | 96.5  | 4.0   |
| 3-Methylcholanthrene |          | 61.1  | 8.5   | 70.3  | 3.0   | 68.5  | 17.8 | 63.5  | 17.8  |

表3-4 固相抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                    | 媒体<br>単位 | 海    |      | 水     |      | 河     |      | 川     |      |
|------------------------|----------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|                        |          | 絶対   | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   |
|                        |          | %    | %    | %     | %    | %     | %    | %     | %    |
| 1,1,4,4-Tetraphenyl-   |          | 91.9 | 3.0  | 106.7 | 6.1  | 112.8 | 3.2  | 105.1 | 9.8  |
| 7-Methylbenzo[a]pyre   |          | 89.5 | 12.6 | 104.7 | 8.4  | 106.6 | 8.7  | 99.4  | 13.9 |
| 9,10-Dihydrobenz[a]p   |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 9,10-Diphenylanthrac   |          | 80.7 | 4.2  | 94.2  | 4.5  | 104.2 | 1.7  | 96.7  | 8.8  |
| p-Quaterphenyl         |          | 79.7 | 6.6  | 91.8  | 4.6  | 103.6 | 5.8  | 96.6  | 7.5  |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre   |          | 91.2 | 8.2  | 106.8 | 5.4  | 113.1 | 9.5  | 103.9 | 8.9  |
| Dibenz[a,h]anthra-d14  |          | 86.0 | 7.3  |       |      | 107.3 | 7.1  |       |      |
| Dibenz[a,h]anthracene  |          | 86.4 | 8.2  | 100.8 | 2.5  | 105.1 | 3.6  | 97.9  | 4.5  |
| 1,2:3,4-Dibenzanthra   |          | 86.4 | 8.2  | 100.8 | 2.5  | 105.1 | 3.6  | 97.9  | 4.5  |
| Benzo[ghi]perylene-d12 |          | 90.1 | 9.7  |       |      | 106.5 | 5.0  |       |      |
| Benzo[ghi]perylene     |          | 89.9 | 5.8  | 99.5  | 4.3  | 98.0  | 6.3  | 92.1  | 6.6  |
| Anthanthrene           |          | 84.8 | 13.9 | 72.4  | 5.9  | 100.6 | 16.1 | 93.6  | 13.5 |
| 9,9'-Bifluoronyliden   |          | 78.6 | 7.3  | 88.2  | 4.3  | 112.6 | 11.4 | 105.2 | 8.6  |
| Coronene               |          | 77.9 | 10.7 | 86.2  | 4.5  | 103.7 | 20.4 | 97.3  | 19.9 |
| Naphtho[2,3-a]pyrene   |          | 44.6 | 16.8 | 52.2  | 14.8 | 51.6  | 82.4 | 48.8  | 19.2 |
| 3,4:8,9-Dibenzpyrene   |          | 46.2 | 18.3 | 51.5  | 9.2  | 56.5  | 66.0 | 60.7  | 26.4 |

注1: 物質名の正式名については、表1を参照

注2: 添加量は50ng(n=4)

絶対: HCB-13C6 を内標準とした絶対回収率(%)

相対: サロゲート化合物を内標準とした相対回収率(%)

変動: 変動係数(%)

表4-1 ヘキサン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 海    |     | 水    |     | 河    |     | 川     |     |
|----------------------|----------|------|-----|------|-----|------|-----|-------|-----|
|                      |          | 絶対   | 変動  | 絶対   | 変動  | 絶対   | 変動  | 絶対    | 変動  |
|                      |          | %    | %   | %    | %   | %    | %   | %     | %   |
| Tetraline (Tetralin) |          | 68.4 | 1.8 | 78.8 | 1.7 | 76.7 | 4.5 | 97.3  | 3.2 |
| 1,2-Dihydronaphthale |          | 66.0 | 2.0 | 75.9 | 2.2 | 74.2 | 3.6 | 94.2  | 2.3 |
| Naphthalene-d8       |          | 86.8 | 2.0 |      |     | 78.8 | 4.3 |       |     |
| Naphthalene          |          | 69.8 | 4.4 | 80.4 | 3.1 | 73.7 | 6.5 | 90.6  | 4.0 |
| 1,4-Dihydronaphthale |          | 76.3 | 1.8 | 87.8 | 1.6 | 79.6 | 4.0 | 100.8 | 2.1 |
| 1-Benzothiophene     |          | 79.1 | 1.3 | 91.1 | 1.8 | 79.8 | 3.8 | 101.3 | 2.7 |
| 1-Indanone           |          | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0   |     |
| Indole               |          | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0   |     |
| 2-Methylbenzothiazol |          | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0   |     |
| 2-Methylnaphthalene  |          | 80.5 | 2.6 | 92.7 | 2.8 | 84.7 | 4.8 | 106.7 | 3.2 |
| Azulene              |          | 81.4 | 2.2 | 93.8 | 3.6 | 82.8 | 3.5 | 105.0 | 3.0 |
| 1-Methylnaphthalene  |          | 82.0 | 2.5 | 94.5 | 2.2 | 86.7 | 3.8 | 109.5 | 2.5 |
| 5-Hydroxyindole      |          | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0   |     |
| 3,4-Dihydrocoumarin  |          | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0  |     | 0.0   |     |
| Biphenyl             |          | 88.6 | 1.4 | 87.7 | 5.1 | 90.0 | 3.2 | 101.5 | 2.1 |

表4-2 ヘキサン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 海     |      | 水    |      | 河    |      | 川     |      | 水  |    |
|----------------------|----------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|----|----|
|                      |          | 絶対    | 変動   | 絶対   | 変動   | 絶対   | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対 | 変動 |
|                      |          | %     | %    | %    | %    | %    | %    | %     | %    | %  | %  |
| 3,4,5,11-Tetrahydroa |          | 82.0  | 1.3  | 81.2 | 4.6  | 87.8 | 2.5  | 99.3  | 1.7  |    |    |
| 2,2'-Bithiophene     |          | 89.4  | 0.8  | 88.5 | 4.4  | 89.7 | 4.1  | 101.3 | 3.0  |    |    |
| 2,6-Dimethylnaphthal |          | 86.2  | 1.5  | 85.4 | 5.1  | 91.9 | 3.3  | 103.8 | 2.6  |    |    |
| 2,7-Dimethylnaphthal |          | 86.2  | 1.5  | 85.4 | 5.1  | 91.9 | 3.3  | 103.8 | 2.6  |    |    |
| 1,7-Dimethylnaphthal |          | 89.4  | 1.5  | 88.6 | 5.5  | 93.6 | 3.0  | 105.8 | 2.3  |    |    |
| 1,3-Dimethylnaphthal |          | 89.4  | 1.5  | 88.6 | 5.5  | 93.6 | 3.0  | 105.8 | 2.3  |    |    |
| 1,6-Dimethylnaphthal |          | 85.0  | 1.6  | 84.1 | 5.8  | 91.3 | 3.1  | 103.0 | 2.4  |    |    |
| 2,2'-Dimethylbipheny |          | 80.2  | 2.0  | 79.5 | 5.7  | 92.4 | 2.7  | 104.4 | 2.9  |    |    |
| Diphenylmethane      |          | 82.8  | 6.0  | 81.4 | 11.0 | 96.3 | 4.7  | 107.2 | 2.5  |    |    |
| 1,4-Dimethylnaphthal |          | 86.9  | 0.7  | 86.1 | 4.4  | 88.6 | 2.5  | 100.2 | 2.1  |    |    |
| 2,3-Dimethylnaphthal |          | 86.9  | 0.7  | 86.1 | 4.4  | 88.6 | 2.5  | 100.2 | 2.1  |    |    |
| 1,5-Dimethylnaphthal |          | 86.9  | 0.7  | 86.1 | 4.4  | 88.6 | 2.5  | 100.2 | 2.1  |    |    |
| 1-Methoxynaphthalene |          | 89.5  | 1.9  | 88.6 | 4.4  | 87.6 | 3.3  | 98.9  | 3.0  |    |    |
| Acenaphthylene       |          | 87.7  | 0.7  | 86.8 | 3.9  | 90.5 | 2.6  | 102.3 | 2.4  |    |    |
| 1,2-Dimethylnaphthal |          | 88.9  | 1.8  | 88.0 | 4.7  | 90.4 | 3.5  | 102.2 | 1.6  |    |    |
| Biphenylene          |          | 85.8  | 1.6  | 85.0 | 4.5  | 89.4 | 3.5  | 101.0 | 3.1  |    |    |
| 2-Isopropylnaphthale |          | 74.0  | 10.3 | 73.3 | 9.7  | 82.7 | 6.0  | 93.4  | 7.4  |    |    |
| 1,8-Dimethylnaphthal |          | 83.5  | 1.3  | 82.5 | 3.7  | 85.5 | 2.7  | 96.0  | 2.0  |    |    |
| Acenaphthene-d10     |          | 101.0 | 4.2  |      |      | 88.5 | 2.8  |       |      |    |    |
| Acenaphthene         |          | 93.0  | 3.2  | 91.8 | 4.8  | 89.4 | 5.3  | 99.9  | 3.6  |    |    |
| 3-Methylbiphenyl     |          | 88.5  | 3.0  | 87.4 | 7.3  | 93.2 | 3.1  | 104.3 | 3.0  |    |    |
| 4-Methylbiphenyl     |          | 90.4  | 2.2  | 89.3 | 6.5  | 96.0 | 2.4  | 107.3 | 2.8  |    |    |
| Dibenzofuran         |          | 89.0  | 1.2  | 85.3 | 1.5  | 88.2 | 1.6  | 96.2  | 1.4  |    |    |
| 2,3,5-Trimethylnapht |          | 92.4  | 1.3  | 88.5 | 2.0  | 92.3 | 3.0  | 100.8 | 4.0  |    |    |
| 1,5,9-Trimethyl-1,5, |          | 39.1  | 0.1  | 39.4 | 39.9 | 89.0 | 8.9  | 96.6  | 10.2 |    |    |
| Dibenzo-p-dioxin     |          | 91.5  | 0.9  | 87.7 | 1.7  | 88.9 | 2.4  | 97.2  | 3.3  |    |    |
| Fluorene             |          | 93.1  | 0.2  | 89.2 | 1.9  | 93.4 | 2.3  | 102.2 | 3.5  |    |    |
| 2,4,5-Trimethylnapht |          | 89.7  | 1.5  | 85.8 | 2.6  | 93.3 | 1.8  | 101.8 | 1.0  |    |    |
| 3,3'-Dimethylbipheny |          | 85.6  | 1.4  | 82.0 | 2.5  | 89.9 | 1.3  | 97.9  | 2.2  |    |    |
| 1,4,5-Trimethylnapht |          | 87.8  | 1.4  | 84.1 | 2.0  | 90.6 | 2.2  | 99.0  | 2.3  |    |    |
| 4,4'-Dimethylbipheny |          | 90.3  | 1.8  | 86.6 | 2.6  | 93.4 | 2.0  | 102.0 | 1.1  |    |    |
| Benzophenone         |          | 35.4  | 95.7 | 33.7 | 95.6 | 15.6 | 82.9 | 16.6  | 85.3 |    |    |
| Diphenylacetylene    |          | 85.9  | 6.3  | 82.3 | 5.9  | 82.5 | 4.1  | 90.1  | 4.7  |    |    |
| 1,8-Dihydroanthracen |          | 94.7  | 1.6  | 90.8 | 2.2  | 94.5 | 3.2  | 103.4 | 3.9  |    |    |
| Diisopropylnaphthale |          | 92.5  | 2.4  | 88.6 | 3.3  | 98.7 | 2.7  | 107.8 | 3.2  |    |    |
| 9,10-Dihydrophenanth |          | 93.4  | 0.8  | 89.5 | 2.2  | 92.8 | 2.7  | 101.4 | 3.2  |    |    |
| Diisopropylnaphthale |          | 90.2  | 3.8  | 86.5 | 4.5  | 97.4 | 2.7  | 106.5 | 4.0  |    |    |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-Octa |          | 91.0  | 1.1  | 87.2 | 2.2  | 93.3 | 2.1  | 102.0 | 2.9  |    |    |
| Phenazine            |          | 0.0   |      | 0.0  |      | 0.0  |      | 0.0   |      |    |    |
| Diisopropylnaphthale |          | 89.3  | 3.6  | 85.6 | 4.1  | 94.1 | 2.1  | 102.9 | 3.0  |    |    |
| 2,7-Diisopropylnapht |          | 89.3  | 3.6  | 85.6 | 4.1  | 93.6 | 2.1  | 102.2 | 3.1  |    |    |
| Diisopropylnaphthale |          | 89.3  | 3.6  | 85.6 | 4.1  | 93.6 | 2.1  | 102.2 | 3.1  |    |    |
| 2,6-Diisopropylnapht |          | 88.8  | 3.0  | 85.1 | 3.8  | 93.1 | 2.5  | 101.8 | 3.0  |    |    |

表4-3 ヘキサン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                    | 媒体<br>単位 | 海 水   |      |      |      | 川 水   |      |       |      |
|------------------------|----------|-------|------|------|------|-------|------|-------|------|
|                        |          | 絶対    | 変動   | 相対   | 変動   | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   |
|                        |          | %     | %    | %    | %    | %     | %    | %     | %    |
| Diisopropylnaphthalene |          | 88.8  | 3.0  | 85.1 | 3.8  | 93.1  | 2.5  | 101.8 | 3.0  |
| Dibenzothiophene-d8    |          | 98.0  | 2.0  |      |      | 86.5  | 1.3  |       |      |
| Dibenzothiophene       |          | 90.4  | 0.9  | 92.2 | 1.5  | 88.4  | 2.2  | 102.1 | 1.7  |
| Phenanthrene-d10       |          | 104.3 | 2.0  |      |      | 91.5  | 1.8  |       |      |
| Phenanthrene           |          | 96.4  | 1.4  | 92.4 | 1.3  | 92.4  | 1.2  | 100.8 | 2.1  |
| Dibenzosuberane        |          | 97.9  | 1.3  | 93.9 | 1.5  | 93.0  | 2.7  | 101.6 | 3.0  |
| Anthracene             |          | 96.6  | 2.0  | 92.6 | 2.9  | 95.5  | 0.9  | 104.4 | 1.8  |
| Carbazole              |          | 0.0   |      | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| Acenaphthenequinone    |          | 0.0   |      | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 1-Phenynaphthalene     |          | 102.5 | 1.5  | 98.3 | 1.6  | 99.8  | 0.9  | 109.1 | 1.8  |
| o-Terphenyl            |          | 101.0 | 2.0  | 87.1 | 3.6  | 98.8  | 2.1  | 102.7 | 5.9  |
| Benzo[c]cinoline       |          | 0.0   |      | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 2-Methylphenanthrene   |          | 103.0 | 1.7  | 87.0 | 2.4  | 99.0  | 1.7  | 99.6  | 2.6  |
| 2-Methylantracene      |          | 98.7  | 2.4  | 83.4 | 2.8  | 96.9  | 1.3  | 97.6  | 2.0  |
| 1-Methylantracene      |          | 97.3  | 3.3  | 82.2 | 3.5  | 96.5  | 1.7  | 97.1  | 1.7  |
| 4,5-Methylenephenant   |          | 98.0  | 2.1  | 82.8 | 1.9  | 90.7  | 10.9 | 91.3  | 11.2 |
| 2-Hydroxyfluorene      |          | 0.0   |      | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 10,10'-Dihydro-10,10   |          | 0.0   |      | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| Thianthren             |          | 90.6  | 3.5  | 76.6 | 3.3  | 92.2  | 2.2  | 92.8  | 2.8  |
| Anthraquinone          |          | 33.4  | 79.9 | 28.3 | 80.0 | 14.5  | 64.9 | 14.7  | 65.6 |
| 1,2,3,4-Tetrahydrofl   |          | 104.5 | 3.4  | 88.3 | 2.6  | 97.9  | 3.5  | 98.5  | 4.3  |
| 9-Methylantracene      |          | 90.9  | 4.2  | 76.9 | 5.3  | 92.4  | 2.3  | 93.0  | 3.2  |
| 2-Phenynaphthalene     |          | 100.3 | 2.3  | 84.7 | 2.2  | 97.6  | 1.6  | 98.2  | 2.6  |
| 4,4'-Dibromobiphenyl   |          | 103.6 | 2.5  | 87.6 | 3.3  | 95.7  | 2.8  | 96.2  | 3.0  |
| 2,8-Dimethyldibenzot   |          | 103.6 | 2.5  | 87.6 | 3.3  | 95.7  | 2.8  | 96.2  | 3.0  |
| Triphenylmethane       |          | 95.7  | 6.6  | 80.9 | 6.9  | 89.8  | 7.0  | 90.3  | 6.8  |
| 3,6-Dimethylphenanth   |          | 106.0 | 2.3  | 89.5 | 1.2  | 100.7 | 1.5  | 101.4 | 2.6  |
| Fluoranthene-d10       |          | 118.2 | 2.1  |      |      | 99.4  | 1.5  |       |      |
| Fluoranthene           |          | 104.1 | 2.7  | 87.9 | 2.6  | 97.2  | 1.3  | 97.7  | 2.0  |
| Dibenzothiophene sul   |          | 0.0   |      | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 2-Methylantraquinon    |          | 35.3  | 94.8 | 29.8 | 94.9 | 13.8  | 71.7 | 13.9  | 71.9 |
| Pyrene-d10             |          | 116.7 | 1.8  |      |      | 99.0  | 1.8  |       |      |
| Pyrene                 |          | 102.9 | 4.8  | 87.9 | 3.6  | 98.7  | 1.6  | 99.7  | 1.0  |
| 9,10-Dimethylanthrac   |          | 81.0  | 9.1  | 68.5 | 9.6  | 94.2  | 5.0  | 94.8  | 4.5  |
| m-Terphenyl            |          | 110.0 | 1.7  | 94.9 | 3.0  | 103.7 | 1.7  | 107.7 | 4.5  |
| p-Terphenyl-d14        |          | 115.7 | 2.7  |      |      | 96.5  | 5.6  |       |      |
| p-Terphenyl            |          | 106.5 | 1.9  | 91.8 | 1.4  | 100.0 | 2.7  | 103.8 | 3.1  |
| 1,4-Diphenoxybenzene   |          | 57.0  | 54.9 | 48.2 | 55.1 | 30.5  | 49.1 | 30.8  | 50.0 |
| 2,3-Benzofluorene      |          | 109.9 | 2.3  | 92.9 | 3.2  | 99.9  | 1.8  | 100.6 | 2.5  |
| Reten                  |          | 115.2 | 3.4  | 97.4 | 4.0  | 107.7 | 2.7  | 108.4 | 2.5  |
| 4-Benzylbiphenyl       |          | 87.7  | 19.2 | 74.2 | 19.5 | 77.8  | 12.6 | 78.3  | 12.8 |
| 1,1'-Binaphthyl        |          | 119.8 | 3.7  | 94.8 | 2.5  | 110.8 | 2.7  | 107.6 | 4.3  |
| 1,2-Benzodithiopheny   |          | 113.4 | 3.2  | 89.8 | 1.8  | 102.1 | 3.5  | 99.1  | 2.1  |

表4-4 ヘキサン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                    | 媒体<br>単位 | 海     |       | 水     |       | 河     |      | 川     |      |
|------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
|                        |          | 絶対    | 変動    | 絶対    | 変動    | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   |
|                        |          | %     | %     | %     | %     | %     | %    | %     | %    |
| 9-Phenylanthracene     |          | 120.6 | 4.9   | 95.5  | 4.0   | 114.0 | 3.6  | 110.5 | 2.5  |
| Tetraphenylene         |          | 59.9  | 47.8  | 47.4  | 47.4  | 36.5  | 40.5 | 35.4  | 41.3 |
| Benzo[a]anthracene     |          | 103.0 | 49.6  | 80.4  | 49.6  | 98.7  | 2.3  | 95.8  | 1.9  |
| Chrysene-d12           |          | 126.2 | 3.6   |       |       | 103.0 | 3.7  |       |      |
| Chrysene               |          | 107.2 | 3.7   | 84.8  | 2.8   | 98.7  | 2.3  | 95.8  | 1.9  |
| Triphenylene           |          | 107.2 | 3.7   | 84.8  | 2.8   | 98.7  | 2.3  | 95.8  | 1.9  |
| Benzanthrone           |          | 34.0  | 106.6 | 26.5  | 104.5 | 10.5  | 60.0 | 9.9   | 59.1 |
| Naphthacene            |          | 64.2  | 18.7  | 50.6  | 15.5  | 77.1  | 5.8  | 74.8  | 5.5  |
| Tetraphenylethylene    |          | 65.5  | 42.7  | 51.9  | 42.4  | 42.5  | 33.6 | 41.3  | 34.2 |
| 3,4-Dihydrobenz[a]an   |          | 0.0   |       |       |       | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 7-Methylbenz[a]anthr   |          | 118.4 | 7.5   | 93.5  | 5.8   | 106.4 | 3.8  | 103.3 | 2.6  |
| Tetraphenyltin         |          | 61.4  | 50.6  | 48.5  | 49.5  | 33.1  | 40.8 | 31.9  | 41.7 |
| Benzo[k]fluoranthene   |          | 123.0 | 6.9   |       |       | 99.6  | 4.9  |       |      |
| Benzo[b]fluoranthene   |          | 111.2 | 5.3   | 90.3  | 2.4   | 101.2 | 5.2  | 101.5 | 2.6  |
| Benzo[j]fluoranthene   |          | 111.2 | 5.3   | 90.3  | 2.4   | 101.2 | 5.2  | 101.5 | 2.6  |
| Benzo[k]fluoranthene   |          | 111.2 | 5.3   | 90.3  | 2.4   | 101.1 | 5.2  | 101.5 | 2.6  |
| 7,12-Dimethylbenz[a]   |          | 90.1  | 8.1   | 71.8  | 6.6   | 98.2  | 10.4 | 96.1  | 9.9  |
| Benzo[a]pyrene-d12     |          | 128.4 | 5.1   |       |       | 106.1 | 3.6  |       |      |
| Benzo[e]pyrene         |          | 113.8 | 5.6   | 88.4  | 1.4   | 104.0 | 5.3  | 98.0  | 3.8  |
| Benzo[a]pyrene         |          | 118.5 | 8.6   | 91.7  | 4.2   | 109.4 | 6.0  | 103.1 | 4.1  |
| Perylene               |          | 137.7 | 9.0   | 106.8 | 4.8   | 126.1 | 5.7  | 118.5 | 4.3  |
| 3-Methylcholanthrene   |          | 121.7 | 13.9  | 124.7 | 15.1  | 107.0 | 8.1  | 137.9 | 7.2  |
| 1,1,4,4-Tetraphenyl-   |          | 69.6  | 54.0  | 67.7  | 35.9  | 38.2  | 48.9 | 46.7  | 43.4 |
| 7-Methylbenzo[a]pyre   |          | 118.4 | 9.9   | 121.3 | 16.2  | 108.3 | 7.1  | 140.0 | 11.4 |
| 9,10-Dihydrobenz[a]p   |          | 0.0   |       | 0.0   |       | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 9,10-Diphenylanthrac   |          | 113.5 | 5.7   | 116.6 | 12.4  | 106.7 | 5.0  | 137.8 | 9.6  |
| p-Quaterphenyl         |          | 59.4  | 58.4  | 57.4  | 40.3  | 27.7  | 51.7 | 33.9  | 42.0 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre   |          | 117.6 | 12.5  | 121.0 | 17.6  | 106.1 | 9.5  | 136.5 | 6.7  |
| Dibenz[a,h]anthra-d14  |          | 99.0  | 19.0  |       |       | 78.2  | 14.1 |       |      |
| Dibenz[a,h]anthracene  |          | 97.7  | 15.5  | 99.5  | 8.6   | 48.4  | 80.3 | 65.0  | 77.9 |
| 1,2,3,4-Dibenzanthra   |          | 97.7  | 15.5  | 99.5  | 8.6   | 48.4  | 80.3 | 65.0  | 77.9 |
| Benzo[ghi]perylene-d12 |          | 126.3 | 9.2   |       |       | 101.7 | 8.7  |       |      |
| Benzo[ghi]perylene     |          | 113.6 | 9.2   | 89.5  | 1.1   | 99.2  | 7.4  | 97.3  | 3.5  |
| Anthanthrene           |          | 113.7 | 14.0  | 90.0  | 6.5   | 110.8 | 7.7  | 109.5 | 4.2  |
| 9,9'-Bifluoronyliden   |          | 104.4 | 18.6  | 82.2  | 13.2  | 99.3  | 12.8 | 97.1  | 5.8  |
| Coronene               |          | 110.1 | 13.0  | 86.9  | 5.1   | 93.5  | 11.1 | 91.8  | 5.8  |
| Naphtho[2,3-a]pyrene   |          | 82.9  | 18.4  | 63.9  | 14.9  | 66.6  | 21.9 | 65.7  | 12.5 |
| 3,4,8,9-Dibenzpyrene   |          | 78.7  | 24.2  | 63.1  | 19.9  | 72.0  | 26.9 | 70.4  | 20.5 |

注1: 物質名の正式名については、表1を参照

注2: 添加量は 100ng(n=6)

絶対: HCB-13C6 を内標準とした絶対回収率(%)

相対: サロゲート化合物を内標準とした相対回収率(%)

変動: 変動係数(%)

表5-1 ジクロロメタン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 海 水  |      |       |      | 河 川 水 |      |       |      |
|----------------------|----------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|                      |          | 絶対   | 変動   | 相対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   |
|                      |          | %    | %    | %     | %    | %     | %    | %     | %    |
| Tetraline (Tetralin) |          | 62.9 | 2.1  | 84.3  | 6.1  | 73.9  | 1.4  | 89.6  | 9.0  |
| 1,2-Dihydronaphthale |          | 65.3 | 2.2  | 88.2  | 8.0  | 73.1  | 2.0  | 87.6  | 7.3  |
| Naphthalene-d8       |          | 76.2 | 5.6  |       |      | 80.6  | 7.1  |       |      |
| Naphthalene          |          | 76.7 | 5.0  | 103.7 | 5.4  | 73.0  | 4.8  | 94.2  | 7.1  |
| 1,4-Dihydronaphthale |          | 68.6 | 1.6  | 91.6  | 6.0  | 75.1  | 1.1  | 91.5  | 7.0  |
| 1-Benzothiophene     |          | 78.1 | 2.3  | 103.2 | 6.2  | 77.9  | 2.2  | 94.5  | 7.2  |
| 1-Indanone           |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| Indole               |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 2-Methylbenzothiazol |          | 12.9 | 45.7 | 15.3  | 58.4 | 17.0  | 32.5 | 28.0  | 15.7 |
| 2-Methylnaphthalene  |          | 77.1 | 1.6  | 103.2 | 5.3  | 81.2  | 3.7  | 99.4  | 5.7  |
| Azulene              |          | 78.7 | 2.3  | 103.8 | 5.4  | 78.4  | 4.9  | 95.3  | 3.9  |
| 1-Methylnaphthalene  |          | 77.4 | 3.6  | 103.1 | 5.3  | 82.8  | 3.9  | 100.1 | 5.5  |
| 5-Hydroxyindole      |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| 3,4-Dihydrocoumarin  |          | 0.0  |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |
| Biphenyl             |          | 76.0 | 1.5  | 83.2  | 1.1  | 79.5  | 3.3  | 86.3  | 3.9  |
| 3,4,5,11-Tetrahydroa |          | 83.4 | 3.1  | 71.1  | 5.8  | 80.4  | 4.6  | 87.5  | 5.6  |
| 2,2'-Bithiophene     |          | 83.2 | 3.5  | 91.2  | 1.1  | 85.8  | 3.5  | 92.6  | 2.3  |
| 2,6-Dimethylnaphthal |          | 73.7 | 1.4  | 81.5  | 2.5  | 84.9  | 4.3  | 92.3  | 3.9  |
| 2,7-Dimethylnaphthal |          | 73.7 | 1.4  | 81.5  | 2.5  | 84.9  | 4.3  | 92.3  | 3.9  |
| 1,7-Dimethylnaphthal |          | 77.6 | 1.7  | 85.0  | 1.7  | 88.4  | 3.1  | 96.1  | 4.6  |
| 1,3-Dimethylnaphthal |          | 77.6 | 1.7  | 85.0  | 1.7  | 88.4  | 3.1  | 96.1  | 4.6  |
| 1,6-Dimethylnaphthal |          | 77.6 | 1.7  | 85.0  | 1.7  | 88.4  | 3.1  | 96.1  | 4.6  |
| 2,2'-Dimethylbipheny |          | 66.0 | 2.2  | 72.8  | 3.0  | 83.6  | 4.6  | 89.7  | 6.1  |
| Diphenylmethane      |          | 57.8 | 4.5  | 81.2  | 4.4  | 69.0  | 3.1  | 74.2  | 1.2  |
| 1,4-Dimethylnaphthal |          | 76.8 | 2.0  | 84.5  | 1.5  | 85.2  | 4.1  | 93.3  | 3.9  |
| 2,3-Dimethylnaphthal |          | 76.8 | 2.0  | 84.5  | 1.5  | 85.2  | 4.1  | 93.3  | 3.9  |
| 1,5-Dimethylnaphthal |          | 76.8 | 2.0  | 84.5  | 1.5  | 85.2  | 4.1  | 93.3  | 3.9  |
| 1-Methoxynaphthalene |          | 85.5 | 2.5  | 94.2  | 1.9  | 88.3  | 4.3  | 96.5  | 2.4  |
| Acenaphthylene       |          | 77.4 | 16.4 | 84.3  | 17.5 | 87.0  | 3.9  | 95.8  | 2.9  |
| 1,2-Dimethylnaphthal |          | 83.5 | 2.8  | 91.6  | 0.5  | 89.4  | 2.2  | 97.7  | 4.8  |
| Biphenylene          |          | 83.2 | 2.3  | 90.7  | 0.5  | 85.5  | 3.3  | 92.8  | 4.4  |
| 2-Isopropylnaphthale |          | 67.8 | 3.0  | 75.3  | 5.1  | 81.9  | 1.3  | 89.5  | 6.6  |
| 1,8-Dimethylnaphthal |          | 70.2 | 2.6  | 76.4  | 1.3  | 70.5  | 2.9  | 76.6  | 4.8  |
| Acenaphthene         |          | 84.1 | 2.6  | 91.7  | 0.3  | 86.8  | 3.7  | 95.3  | 2.6  |
| 3-Methylbiphenyl     |          | 79.6 | 1.2  | 86.9  | 1.4  | 91.6  | 3.6  | 99.8  | 4.2  |
| 4-Methylbiphenyl     |          | 79.9 | 3.5  | 87.9  | 2.8  | 91.7  | 3.1  | 100.6 | 3.3  |
| Dibenzofuran         |          | 87.5 | 2.9  | 94.6  | 2.4  | 87.3  | 1.5  | 96.2  | 5.1  |
| 2,3,5-Trimethylnapht |          | 80.8 | 4.4  | 88.1  | 2.5  | 88.5  | 2.4  | 96.1  | 3.6  |
| 1,5,9-Trimethyl-1,5, |          | 52.5 | 9.2  | 61.2  | 9.7  | 74.6  | 4.8  | 73.1  | 17.1 |
| Dibenzo-p-dioxin     |          | 86.7 | 2.5  | 94.1  | 1.6  | 89.1  | 2.0  | 97.3  | 3.4  |
| Fluorene             |          | 87.7 | 2.2  | 95.0  | 0.7  | 88.1  | 2.2  | 95.4  | 4.3  |
| 2,4,5-Trimethylnapht |          | 80.4 | 2.0  | 88.5  | 2.5  | 86.7  | 2.1  | 94.5  | 4.3  |
| 3,3'-Dimethylbipheny |          | 80.8 | 2.5  | 88.8  | 3.2  | 88.2  | 2.0  | 95.4  | 4.9  |

表5-2 ジクロロメタン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 海 水   |     |       |     | 河 川 水 |      |       |     |
|----------------------|----------|-------|-----|-------|-----|-------|------|-------|-----|
|                      |          | 絶対    | 変動  | 相対    | 変動  | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動  |
|                      |          | %     | %   | %     | %   | %     | %    | %     | %   |
| 1,4,5-Trimethylnapht |          | 83.7  | 2.4 | 91.5  | 2.5 | 87.4  | 1.9  | 95.9  | 5.6 |
| 4,4'-Dimethylbipheny |          | 82.1  | 1.5 | 90.5  | 2.1 | 89.5  | 1.3  | 96.9  | 5.8 |
| Benzophenone         |          | 105.8 | 2.9 | 113.3 | 2.6 | 96.3  | 6.5  | 102.5 | 6.4 |
| Diphenylacetylene    |          | 76.5  | 2.6 | 84.8  | 4.5 | 86.3  | 1.4  | 95.1  | 3.5 |
| 1,8-Dihydroanthracen |          | 89.9  | 1.7 | 97.8  | 2.1 | 89.2  | 1.2  | 97.2  | 4.1 |
| Diisopropylnaphthale |          | 76.4  | 4.0 | 84.5  | 5.0 | 88.6  | 5.1  | 93.7  | 3.5 |
| 9,10-Dihydrophenanth |          | 86.7  | 1.7 | 94.0  | 1.4 | 87.3  | 2.1  | 95.0  | 4.7 |
| Diisopropylnaphthale |          | 76.4  | 4.0 | 84.5  | 5.0 | 86.2  | 1.4  | 93.2  | 6.0 |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-Octa |          | 81.1  | 2.0 | 89.6  | 3.7 | 91.6  | 2.5  | 99.9  | 4.1 |
| Phenazine            |          | 0.0   |     | 0.0   |     | 0.0   |      | 0.0   |     |
| Diisopropylnaphthale |          | 79.4  | 4.2 | 86.7  | 5.3 | 88.1  | 2.5  | 93.6  | 5.5 |
| 2,7-Diisopropylnapht |          | 76.5  | 3.4 | 83.8  | 3.6 | 85.0  | 4.2  | 89.5  | 6.7 |
| Diisopropylnaphthale |          | 76.5  | 3.4 | 83.8  | 3.6 | 85.0  | 4.2  | 89.5  | 6.7 |
| 2,6-Diisopropylnapht |          | 75.0  | 2.1 | 82.8  | 5.1 | 86.8  | 4.9  | 91.4  | 6.6 |
| Diisopropylnaphthale |          | 75.0  | 2.1 | 82.8  | 5.1 | 86.8  | 4.9  | 91.4  | 6.6 |
| Dibenzothiophene-d8  |          | 89.1  | 1.9 |       |     | 88.1  | 3.6  |       |     |
| Dibenzothiophene     |          | 86.3  | 2.9 | 96.6  | 2.2 | 86.7  | 3.8  | 98.8  | 2.5 |
| Phenanthrene-d10     |          | 92.3  | 2.5 |       |     | 90.7  | 4.7  |       |     |
| Phenanthrene         |          | 90.8  | 2.6 | 98.2  | 1.0 | 92.5  | 5.1  | 100.7 | 4.7 |
| Dibenzosuberane      |          | 88.7  | 2.5 | 96.5  | 2.0 | 93.1  | 2.7  | 100.0 | 4.5 |
| Anthracene           |          | 92.8  | 2.7 | 100.9 | 0.9 | 93.7  | 3.4  | 102.7 | 2.2 |
| Carbazole            |          | 0.0   |     | 0.0   |     | 0.3   | 17.2 | 0.0   |     |
| Acenaphthenequinone  |          | 0.0   |     | 0.0   |     | 0.4   | 64.4 | 0.0   |     |
| 1-Phenynaphthalene   |          | 94.1  | 2.9 | 101.7 | 1.1 | 96.6  | 1.9  | 103.9 | 5.0 |
| o-Terphenyl          |          | 91.6  | 4.1 | 87.7  | 2.4 | 96.9  | 2.6  | 93.8  | 3.1 |
| Benzo[c]cinnoline    |          | 0.0   |     | 0.0   |     | 0.0   |      | 0.0   |     |
| 2-Methylphenanthrene |          | 91.0  | 2.1 | 85.8  | 1.0 | 95.1  | 2.6  | 90.8  | 2.6 |
| 2-Methylanthracene   |          | 90.3  | 2.9 | 85.0  | 1.3 | 92.4  | 4.2  | 88.2  | 1.3 |
| 1-Methylanthracene   |          | 90.7  | 2.1 | 85.7  | 1.0 | 93.6  | 3.5  | 90.2  | 1.3 |
| 4,5-Methylenephenant |          | 89.7  | 2.2 | 85.1  | 0.5 | 94.3  | 3.9  | 91.2  | 1.1 |
| 2-Hydroxyfluorene    |          | 0.0   |     | 0.0   |     | 0.0   |      | 0.0   |     |
| 10,10'-Dihydro-10,10 |          | 0.0   |     | 0.0   |     | 0.0   |      | 0.0   |     |
| Thianthren           |          | 88.9  | 2.1 | 84.6  | 1.0 | 92.2  | 2.0  | 89.5  | 1.9 |
| Anthraquinone        |          | 78.6  | 4.6 | 76.1  | 2.9 | 81.4  | 9.9  | 81.1  | 5.6 |
| 1,2,3,4-Tetrahydrofl |          | 88.7  | 1.3 | 83.8  | 1.7 | 95.4  | 3.1  | 92.3  | 2.6 |
| 9-Methylanthracene   |          | 91.1  | 0.6 | 86.5  | 1.5 | 93.4  | 2.4  | 88.7  | 3.7 |
| 2-Phenynaphthalene   |          | 95.4  | 1.5 | 91.1  | 2.1 | 98.8  | 4.2  | 92.7  | 0.9 |
| 4,4'-Dibromobiphenyl |          | 91.8  | 0.7 | 88.3  | 2.2 | 92.1  | 4.5  | 88.7  | 1.6 |
| 2,8-Dimethyldibenzot |          | 94.2  | 1.5 | 90.5  | 0.5 | 98.2  | 2.8  | 93.7  | 2.7 |
| Triphenylmethane     |          | 95.6  | 2.8 | 90.5  | 0.9 | 98.9  | 3.4  | 94.1  | 2.1 |
| 3,6-Dimethylphenanth |          | 93.7  | 2.9 | 88.7  | 2.3 | 97.9  | 4.1  | 94.3  | 1.9 |
| Fluoranthene-d10     |          | 105.1 | 1.7 |       |     | 103.9 | 3.8  |       |     |
| Fluoranthene         |          | 100.7 | 2.7 | 95.3  | 2.2 | 97.3  | 2.7  | 92.6  | 3.5 |

表5-3 ジクロロメタン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                   | 媒体<br>単位 | 海     |      | 水     |      | 河     |      | 川     |      | 水  |    |
|-----------------------|----------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|----|----|
|                       |          | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対 | 変動 |
|                       |          | %     | %    | %     | %    | %     | %    | %     | %    | %  | %  |
| Dibenzothiophene sul  |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |    |    |
| 2-Methylanthraquinon  |          | 101.8 | 6.3  | 96.7  | 5.4  | 91.8  | 12.7 | 89.3  | 14.3 |    |    |
| Pyrene-d10            |          | 96.9  | 1.9  |       |      | 99.5  | 3.4  |       |      |    |    |
| Pyrene                |          | 94.3  | 2.4  | 96.9  | 0.9  | 94.2  | 4.9  | 95.3  | 3.3  |    |    |
| 9,10-Dimethylanthrac  |          | 85.5  | 2.5  | 87.0  | 3.9  | 89.7  | 5.4  | 89.9  | 1.8  |    |    |
| m-Terphenyl           |          | 98.3  | 2.6  | 94.8  | 0.9  | 102.4 | 2.7  | 97.4  | 1.8  |    |    |
| p-Terphenyl-d14       |          | 101.8 | 1.7  |       |      | 103.8 | 2.6  |       |      |    |    |
| p-Terphenyl           |          | 97.7  | 1.3  | 95.4  | 0.9  | 100.5 | 4.1  | 96.2  | 1.6  |    |    |
| 1,4-Diphenoxybenzene  |          | 100.6 | 2.0  | 105.0 | 2.4  | 106.9 | 2.4  | 105.1 | 2.9  |    |    |
| 2,3-Benzofluorene     |          | 101.2 | 1.8  | 105.2 | 1.5  | 104.1 | 2.3  | 103.5 | 2.9  |    |    |
| Reten                 |          | 104.8 | 1.7  | 108.5 | 1.2  | 111.7 | 2.7  | 110.3 | 2.8  |    |    |
| 4-Benzylbiphenyl      |          | 103.3 | 2.7  | 109.0 | 3.2  | 105.1 | 3.1  | 103.2 | 2.7  |    |    |
| 1,1'-Binaphthyl       |          | 99.9  | 0.9  | 103.2 | 0.9  | 110.0 | 4.0  | 109.6 | 5.0  |    |    |
| 1,2-Benzodithiopheny  |          | 109.1 | 1.8  | 114.4 | 2.0  | 114.1 | 1.9  | 113.4 | 2.7  |    |    |
| 9-Phenylanthracene    |          | 99.1  | 1.6  | 101.6 | 2.4  | 108.4 | 4.9  | 106.4 | 4.0  |    |    |
| Tetraphenylene        |          | 91.7  | 1.4  | 91.6  | 2.6  | 98.8  | 2.2  | 104.3 | 2.7  |    |    |
| Benzo[a]anthracene    |          | 92.2  | 2.0  | 93.4  | 1.3  | 85.1  | 5.5  | 89.1  | 1.1  |    |    |
| Chrysene-d12          |          | 98.7  | 1.1  |       |      | 94.4  | 0.8  |       |      |    |    |
| Chrysene              |          | 95.8  | 0.8  | 96.3  | 1.8  | 91.2  | 2.2  | 96.3  | 1.6  |    |    |
| Triphenylene          |          | 95.8  | 0.8  | 96.3  | 1.8  | 91.2  | 2.2  | 96.3  | 1.6  |    |    |
| Benzanthrone          |          | 54.4  | 5.9  | 52.5  | 12.0 | 49.1  | 9.5  | 55.8  | 12.0 |    |    |
| Naphthacene           |          | 63.4  | 13.1 | 62.4  | 9.4  | 47.9  | 14.8 | 49.1  | 13.6 |    |    |
| Tetraphenylethylene   |          | 97.3  | 1.0  | 96.8  | 3.2  | 102.2 | 1.7  | 110.1 | 3.1  |    |    |
| 3,4-Dihydrobenz[a]an  |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |    |    |
| 7-Methylbenz[a]anthr  |          | 104.7 | 4.0  | 105.4 | 3.1  | 99.1  | 2.5  | 103.7 | 0.2  |    |    |
| Tetraphenyltin        |          | 91.2  | 3.5  | 90.2  | 5.1  | 88.7  | 0.9  | 94.7  | 3.7  |    |    |
| Benzo[k]fluoranthene  |          | 98.6  | 3.3  |       |      | 93.0  | 3.7  |       |      |    |    |
| Benzo[b]fluoranthene  |          | 95.6  | 2.2  | 96.2  | 1.4  | 95.0  | 3.7  | 101.7 | 1.9  |    |    |
| Benzo[j]fluoranthene  |          | 95.6  | 2.2  | 96.2  | 1.4  | 95.0  | 3.7  | 101.7 | 1.9  |    |    |
| Benzo[k]fluoranthene  |          | 95.6  | 2.2  | 96.2  | 1.4  | 95.0  | 3.7  | 101.7 | 1.9  |    |    |
| 7,12-Dimethylbenz[a]  |          | 78.0  | 3.8  | 78.1  | 3.7  | 78.8  | 3.7  | 75.0  | 6.9  |    |    |
| Benzo[a]pyrene-d12    |          | 98.1  | 2.1  |       |      | 99.2  | 4.0  |       |      |    |    |
| Benzo[e]pyrene        |          | 98.0  | 1.3  | 99.6  | 2.1  | 97.5  | 2.7  | 97.7  | 3.1  |    |    |
| Benzo[a]pyrene        |          | 101.2 | 3.2  | 103.2 | 1.3  | 101.0 | 3.4  | 102.0 | 2.8  |    |    |
| Perylene              |          | 92.9  | 4.0  | 94.5  | 3.3  | 94.5  | 4.1  | 95.1  | 2.8  |    |    |
| 3-Methylcholanthrene  |          | 94.3  | 8.6  | 85.0  | 4.8  | 106.1 | 6.5  | 102.5 | 3.9  |    |    |
| 1,1,4,4-Tetraphenyl-  |          | 104.1 | 1.5  | 95.8  | 3.2  | 126.4 | 1.9  | 119.7 | 5.5  |    |    |
| 7-Methylbenzo[a]pyre  |          | 107.8 | 7.2  | 99.8  | 4.9  | 119.0 | 3.4  | 112.4 | 6.0  |    |    |
| 9,10-Dihydrobenz[a]p  |          | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      | 0.0   |      |    |    |
| 9,10-Diphenylanthrac  |          | 101.6 | 2.1  | 93.2  | 3.1  | 115.5 | 2.0  | 110.5 | 4.3  |    |    |
| p-Quaterphenyl        |          | 114.5 | 5.3  | 106.0 | 3.2  | 107.9 | 4.3  | 102.5 | 3.6  |    |    |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre  |          | 108.5 | 3.9  | 100.5 | 1.9  | 122.0 | 9.1  | 111.8 | 5.5  |    |    |
| Dibenz[a,h]anthra-d14 |          | 106.6 | 2.0  |       |      | 105.1 | 6.6  |       |      |    |    |

表5-4 ジクロロメタン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名                    | 媒体<br>単位 | 海 水   |      |       |      | 河 川 水 |      |       |      |
|------------------------|----------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|                        |          | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   |
|                        |          | %     | %    | %     | %    | %     | %    | %     | %    |
| Dibenz[a,h]anthracene  |          | 106.7 | 1.9  | 100.6 | 2.1  | 105.3 | 6.7  | 98.1  | 5.2  |
| 1,2,3,4-Dibenzanthra   |          | 106.7 | 1.9  | 100.6 | 2.1  | 105.3 | 6.7  | 98.1  | 5.2  |
| Benzo[ghi]perylene-d12 |          | 108.9 | 3.8  |       |      | 106.9 | 4.4  |       |      |
| Benzo[ghi]perylene     |          | 111.1 | 5.7  | 101.1 | 4.2  | 105.7 | 5.4  | 97.8  | 1.4  |
| Anthanthrene           |          | 118.7 | 7.3  | 110.0 | 4.5  | 123.1 | 9.4  | 112.7 | 8.4  |
| 9,9'-Bifluoronyliden   |          | 119.8 | 7.3  | 107.0 | 3.5  | 151.8 | 6.3  | 142.0 | 3.5  |
| Coronene               |          | 122.0 | 4.7  | 111.8 | 1.7  | 106.2 | 10.3 | 94.2  | 5.1  |
| Naphtho[2,3-a]pyrene   |          | 149.0 | 9.1  | 138.6 | 10.5 | 110.1 | 25.8 | 97.6  | 9.6  |
| 3,4:8,9-Dibenzpyrene   |          | 143.6 | 11.2 | 125.0 | 8.6  | 106.2 | 5.5  | 94.1  | 10.9 |

注1:物質名の正式名については、表1を参照

注2:添加量は50ng(n=4)

絶対: HCB-13C6 を内標準とした絶対回収率(%)

相対: サロゲート化合物を内標準とした相対回収率(%)

変動: 変動係数(%)

表6-1 底質及び生物試料の回収率と試料中の存在量

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 底 質   |      |      |       |      | 生 物   |      |      |       |      |
|----------------------|----------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|
|                      |          | 存在    | 回    | 収    | 率     |      | 存在    | 回    | 収    | 率     |      |
|                      |          | 量(ng) | 絶対   | 変動   | 相対    | 変動   | 量(ng) | 絶対   | 変動   | 相対    | 変動   |
|                      |          | /20g  | %    | %    | %     | %    | /20g  | %    | %    | %     | %    |
| Tetraline (Tetralin) |          | 3.0   | 45.6 | 8.4  | 99.6  | 4.4  | 0.0   | 74.1 | 5.5  | 100.5 | 5.9  |
| 1,2-Dihydronaphthale |          | 1.9   | 46.6 | 7.7  | 102.1 | 2.8  | 1.9   | 73.2 | 6.5  | 99.7  | 6.2  |
| Naphthalene-d8       |          | 0.0   | 45.6 | 6.7  |       |      | 0.0   | 73.0 | 5.4  |       |      |
| Naphthalene          |          | 203.4 | 52.3 | 9.2  | 90.8  | 10.0 | 21.4  | 70.4 | 7.9  | 98.3  | 7.1  |
| 1,4-Dihydronaphthale |          | 14.4  | 41.0 | 6.6  | 88.9  | 2.4  | 0.0   | 74.2 | 5.6  | 100.9 | 5.2  |
| 1-Benzothiophene     |          | 5.4   | 54.7 | 7.0  | 119.2 | 2.2  | 0.0   | 71.0 | 5.8  | 97.1  | 5.1  |
| 1-Indanone           |          | 0.0   |      |      | 0.0   |      | 0.0   |      |      | 0.0   |      |
| Indole               |          | 0.0   |      |      | 0.0   |      | 0.0   |      |      | 0.0   |      |
| 2-Methylbenzothiazol |          | 4.5   | 59.6 | 38.8 | 108.1 | 35.8 | 54.9  | 64.4 | 40.0 | 93.3  | 42.9 |
| 2-Methylnaphthalene  |          | 171.7 | 71.6 | 3.4  | 126.8 | 11.3 | 28.9  | 85.3 | 5.5  | 121.1 | 9.5  |
| Azulene              |          | 3.8   | 53.2 | 7.8  | 116.1 | 4.3  | 0.8   | 85.4 | 4.3  | 118.1 | 6.7  |
| 1-Methylnaphthalene  |          | 90.4  | 65.9 | 3.6  | 131.9 | 6.7  | 14.1  | 86.1 | 4.7  | 121.5 | 8.6  |
| 5-Hydroxyindole      |          | 0.0   |      |      | 0.0   |      | 0.0   |      |      | 0.0   |      |
| 3,4-Dihydrocoumarin  |          | 0.0   |      |      | 0.0   |      | 0.0   |      |      | 0.0   |      |
| Biphenyl             |          | 52.6  | 80.5 | 5.6  | 98.7  | 8.3  | 8.6   | 90.6 | 4.2  | 94.7  | 2.3  |
| 3,4,5,11-Tetrahydroa |          | 0.0   | 69.5 | 24.6 | 91.6  | 28.5 | 0.0   | 91.1 | 2.5  | 94.8  | 2.7  |
| 2,2'-Bithiophene     |          | 0.8   | 74.7 | 5.5  | 99.8  | 4.0  | 0.7   | 92.0 | 3.2  | 95.9  | 1.8  |
| 2,6-Dimethylnaphthal |          | 20.8  | 75.7 | 7.9  | 97.8  | 2.3  | 6.0   | 95.0 | 3.1  | 99.2  | 1.8  |
| 2,7-Dimethylnaphthal |          | 20.8  | 75.7 | 7.9  | 97.8  | 2.3  | 6.0   | 95.0 | 3.1  | 99.2  | 1.8  |
| 1,7-Dimethylnaphthal |          | 21.8  | 82.8 | 7.6  | 110.3 | 2.1  | 8.4   | 93.2 | 3.3  | 97.6  | 1.6  |
| 1,3-Dimethylnaphthal |          | 21.8  | 82.8 | 7.6  | 110.3 | 2.1  | 8.4   | 93.2 | 3.3  | 97.6  | 1.6  |

表6-2 底質及び生物試料の回収率と試料中の存在量

| 物質名                  | 媒体   | 底 質   |       |       |       |       | 生 物   |       |      |       |      |
|----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
|                      |      | 存在    | 回     | 收     | 率     | 存在    | 回     | 收     | 率    |       |      |
|                      |      | 量(ng) | 絶対    | 変動    | 相対    | 変動    | 量(ng) | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   |
| 単位                   | /20g | %     | %     | %     | %     | /20g  | %     | %     | %    | %     |      |
| 1,6-Dimethylnaphthal |      | 21.8  | 82.8  | 7.6   | 110.3 | 2.1   | 8.4   | 93.2  | 3.3  | 97.6  | 1.6  |
| 2,2'-Dimethylbipheny |      | 0.5   | 71.3  | 6.8   | 95.6  | 2.3   | 2.7   | 92.0  | 3.3  | 96.0  | 1.9  |
| Diphenylmethane      |      | 3.2   | 72.7  | 7.2   | 75.2  | 6.0   | 1.2   | 93.5  | 3.1  | 97.6  | 1.7  |
| 1,4-Dimethylnaphthal |      | 6.8   | 74.2  | 7.5   | 98.4  | 2.2   | 3.2   | 93.9  | 2.8  | 98.2  | 1.6  |
| 2,3-Dimethylnaphthal |      | 6.8   | 74.2  | 7.5   | 98.4  | 2.2   | 3.2   | 93.9  | 2.8  | 98.2  | 1.6  |
| 1,5-Dimethylnaphthal |      | 6.8   | 74.2  | 7.5   | 98.4  | 2.2   | 3.2   | 93.9  | 2.8  | 98.2  | 1.6  |
| 1-Methoxynaphthalene |      | 2.8   | 73.3  | 12.8  | 98.4  | 9.8   | 0.0   | 93.4  | 2.9  | 97.6  | 1.4  |
| Acenaphthylene       |      | 39.5  | 78.6  | 8.7   | 101.6 | 8.1   | 12.3  | 91.5  | 3.1  | 95.9  | 2.0  |
| 1,2-Dimethylnaphthal |      | 9.8   | 75.6  | 7.9   | 100.2 | 3.9   | 4.0   | 100.8 | 3.3  | 105.2 | 1.5  |
| Biphenylene          |      | 6.4   | 66.6  | 7.4   | 89.5  | 1.0   | 2.0   | 94.8  | 2.6  | 99.0  | 2.3  |
| 2-Isopropylnaphthale |      | 5.2   | 76.0  | 7.7   | 101.5 | 3.3   | 8.8   | 92.8  | 5.5  | 97.4  | 2.0  |
| 1,8-Dimethylnaphthal |      | 0.0   | 99.7  | 7.2   | 133.0 | 2.0   | 0.8   | 91.2  | 2.7  | 95.6  | 2.2  |
| Acenaphthene-d10     |      | 0.0   | 74.4  | 7.8   |       |       | 0.0   | 95.2  | 4.3  |       |      |
| Acenaphthene         |      | 19.5  | 77.0  | 7.7   | 100.4 | 1.4   | 49.2  | 90.6  | 7.4  | 96.4  | 4.3  |
| 3-Methylbiphenyl     |      | 35.2  | 80.1  | 8.7   | 101.3 | 3.5   | 8.8   | 100.6 | 3.3  | 105.7 | 1.4  |
| 4-Methylbiphenyl     |      | 17.3  | 79.7  | 8.3   | 103.8 | 1.6   | 3.3   | 100.7 | 2.8  | 105.4 | 1.7  |
| Dibenzofuran         |      | 84.9  | 82.7  | 13.4  | 81.2  | 14.5  | 46.3  | 95.1  | 5.4  | 96.5  | 3.8  |
| 2,3,5-Trimethylnapht |      | 22.0  | 84.6  | 7.7   | 84.9  | 7.5   | 5.6   | 98.3  | 2.4  | 98.9  | 2.1  |
| 1,5,9-Trimethyl-1,5, |      | 0.0   | 233.6 | 196.0 | 174.8 | 256.9 | 0.0   | 85.6  | 44.2 | 86.0  | 44.2 |
| Dibenzo-p-dioxin     |      | 1.9   | 81.7  | 6.0   | 82.6  | 5.8   | 0.0   | 98.8  | 2.1  | 99.2  | 2.0  |
| Fluorene             |      | 90.1  | 80.4  | 12.8  | 77.5  | 14.4  | 28.2  | 94.5  | 4.4  | 96.0  | 3.7  |
| 2,4,5-Trimethylnapht |      | 13.1  | 79.9  | 5.9   | 80.8  | 5.9   | 1.4   | 100.3 | 1.5  | 100.7 | 1.1  |
| 3,3'-Dimethylbipheny |      | 7.4   | 91.2  | 6.0   | 91.4  | 6.1   | 4.1   | 104.7 | 2.8  | 105.2 | 2.2  |
| 1,4,5-Trimethylnapht |      | 4.9   | 84.5  | 5.8   | 85.4  | 5.8   | 1.9   | 99.1  | 3.0  | 99.6  | 2.7  |
| 4,4'-Dimethylbipheny |      | 3.8   | 86.8  | 6.3   | 87.7  | 6.2   | 0.5   | 109.9 | 2.7  | 110.3 | 2.5  |
| Benzophenone         |      | 41.9  | 73.8  | 6.2   | 73.9  | 6.2   | 5.6   | 94.1  | 4.5  | 95.0  | 4.3  |
| Diphenylacetylene    |      | 2.1   | 86.0  | 3.5   | 87.0  | 3.4   | 0.0   | 100.4 | 3.1  | 101.0 | 2.5  |
| 1,8-Dihydroanthracen |      | 0.0   | 91.4  | 3.8   | 92.4  | 3.5   | 0.9   | 104.2 | 2.1  | 104.8 | 2.2  |
| Diisopropylnaphthale |      | 5.3   | 91.4  | 4.1   | 92.2  | 3.5   | 7.8   | 110.3 | 2.2  | 94.1  | 47.8 |
| 9,10-Dihydrophenanth |      | 2.4   | 85.3  | 4.1   | 86.2  | 3.8   | 1.9   | 100.2 | 2.2  | 101.0 | 2.4  |
| Diisopropylnaphthale |      | 6.5   | 92.3  | 4.2   | 92.9  | 3.2   | 3.8   | 91.5  | 46.1 | 77.3  | 71.8 |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-Octa |      | 6.4   | 91.5  | 2.8   | 92.5  | 3.3   | 5.2   | 103.8 | 1.9  | 104.6 | 1.6  |
| Phenazine            |      | 105.5 | 44.5  | 17.0  | 42.4  | 19.8  | 7.7   | 62.7  | 11.7 | 64.4  | 11.6 |
| Diisopropylnaphthale |      | 4.5   | 94.1  | 2.3   | 95.0  | 3.4   | 2.4   | 108.5 | 2.0  | 109.4 | 2.3  |
| 2,7-Diisopropylnapht |      | 4.5   | 93.7  | 2.0   | 94.6  | 1.7   | 0.3   | 110.8 | 1.9  | 111.5 | 2.2  |
| Diisopropylnaphthale |      | 4.5   | 93.7  | 2.0   | 94.6  | 1.7   | 0.3   | 110.8 | 1.9  | 111.5 | 2.2  |
| 2,6-Diisopropylnapht |      | 3.5   | 95.0  | 1.8   | 95.8  | 1.3   | 0.0   | 109.3 | 2.4  | 110.0 | 3.2  |
| Diisopropylnaphthale |      | 3.5   | 95.0  | 1.8   | 95.8  | 1.3   | 0.0   | 109.3 | 2.4  | 110.0 | 3.2  |
| Dibenzothiophene-d8  |      | 0.0   | 92.6  | 2.3   |       |       | 0.0   | 101.2 | 3.5  |       |      |
| Dibenzothiophene     |      | 25.4  | 90.0  | 1.4   | 95.7  | 3.0   | 4.5   | 100.3 | 1.8  | 99.0  | 1.9  |
| Phenanthrene-d10     |      | 0.0   | 98.8  | 1.7   |       |       | 0.0   | 98.8  | 3.4  |       |      |
| Phenanthrene         |      | 471.7 | 106.4 | 17.1  | 97.1  | 18.3  | 16.7  | 104.7 | 3.2  | 106.5 | 3.5  |

表6-3 底質及び生物試料の回収率と試料中の存在量

| 物質名                  | 媒体<br>単位 | 底 質   |       |      |       |      | 生 物   |       |      |       |     |
|----------------------|----------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|-----|
|                      |          | 存在 回  |       | 収 率  |       | 率    | 存在 回  |       | 収 率  |       | 率   |
|                      |          | 量(ng) | 絶対    | 変動   | 相対    |      | 量(ng) | 絶対    | 変動   | 相対    |     |
|                      |          | /20g  | %     | %    | %     | %    | /20g  | %     | %    | %     | %   |
| Dibenzosuberane      |          | 0.0   | 100.3 | 2.6  | 101.6 | 2.3  | 0.0   | 104.6 | 2.0  | 105.7 | 3.2 |
| Anthracene           |          | 127.2 | 100.9 | 10.1 | 96.8  | 3.6  | 3.5   | 108.7 | 2.7  | 109.4 | 2.6 |
| Carbazole            |          | 26.1  | 7.0   | 51.9 | 6.9   | 51.5 | 0.0   | 39.4  | 18.1 |       |     |
| Acenaphthenequinone  |          |       | 0.0   |      | 0.0   |      |       | 0.0   |      | 0.0   |     |
| 1-Phenynaphthalene   |          | 19.6  | 100.8 | 2.7  | 101.2 | 2.3  | 4.1   | 108.5 | 2.4  | 109.8 | 3.5 |
| o-Terphenyl          |          | 2.4   | 102.9 | 3.3  | 90.9  | 4.3  | 0.2   | 104.7 | 1.5  | 88.0  | 5.2 |
| Benzo[c]cinoline     |          |       | 0.0   |      | 0.0   |      |       | 0.0   |      | 0.0   |     |
| 2-Methylphenanthrene |          | 150.2 | 98.4  | 4.9  | 89.1  | 6.2  | 0.8   | 118.3 | 3.5  | 107.1 | 3.9 |
| 2-Methylanthracene   |          | 13.8  | 106.2 | 5.5  | 96.7  | 2.1  | 0.1   | 119.0 | 1.2  | 107.4 | 2.7 |
| 1-Methylanthracene   |          | 96.8  | 90.9  | 4.4  | 82.1  | 3.8  | 2.9   | 113.0 | 2.1  | 101.9 | 2.3 |
| 4,5-Methylenephenant |          | 41.0  | 81.8  | 1.3  | 74.2  | 5.5  | 1.6   | 111.8 | 1.7  | 101.1 | 2.3 |
| 2-Hydroxyfluorene    |          |       | 0.0   |      | 0.0   |      |       | 0.0   |      | 0.0   |     |
| 10,10'-Dihydro-10,10 |          |       | 0.0   |      | 0.0   |      |       | 0.0   |      | 0.0   |     |
| Thianthren           |          | 0.5   | 97.2  | 3.6  | 88.9  | 1.4  | 0.2   | 102.8 | 3.1  | 93.3  | 2.2 |
| Anthraquinone        |          | 139.7 | 71.4  | 12.0 | 66.2  | 20.0 | 9.2   | 129.9 | 5.0  | 118.6 | 5.8 |
| 1,2,3,4-Tetrahydrofl |          | 3.1   | 51.9  | 12.7 | 47.7  | 14.9 | 2.6   | 103.1 | 2.8  | 93.8  | 2.5 |
| 9-Methylanthracene   |          | 0.7   | 97.7  | 3.6  | 89.3  | 1.6  | 0.0   | 109.8 | 1.2  | 99.3  | 1.9 |
| 2-Phenynaphthalene   |          | 78.1  | 104.6 | 3.4  | 94.9  | 6.9  | 1.4   | 111.7 | 1.9  | 101.3 | 1.6 |
| 4,4'-Dibromobiphenyl |          | 0.0   | 104.1 | 3.5  | 95.2  | 2.0  | 0.0   | 114.5 | 2.6  | 104.1 | 2.4 |
| 2,8-Dimethyldibenzot |          | 0.0   | 99.0  | 2.8  | 90.4  | 2.1  | 0.0   | 114.5 | 2.6  | 104.1 | 2.4 |
| Triphenylmethane     |          | 3.0   | 103.2 | 2.9  | 94.4  | 2.0  | 0.4   | 107.2 | 1.9  | 97.0  | 2.4 |
| 3,6-Dimethylphenanth |          | 15.6  | 111.0 | 3.0  | 101.5 | 1.9  | 0.4   | 115.3 | 5.8  | 104.4 | 4.1 |
| Fluoranthene-d10     |          | 0.0   | 109.3 | 4.0  |       |      | 0.0   | 109.5 | 3.3  |       |     |
| Fluoranthene         |          | 674.3 | 91.1  | 17.8 | 89.8  | 16.2 | 5.7   | 109.7 | 2.5  | 99.9  | 2.0 |
| Dibenzothiophene sui |          |       | 0.0   |      | 0.0   |      |       | 0.0   |      | 0.0   |     |
| 2-Methylanthraquinon |          | 57.7  | 109.2 | 10.7 | 97.6  | 6.4  | 0.0   | 114.6 | 6.1  | 104.8 | 6.2 |
| Pyrene-d10           |          | 0.0   | 101.1 | 5.5  |       |      | 0.0   | 119.5 | 3.5  |       |     |
| Pyrene               |          | 514.7 | 106.9 | 13.5 | 105.5 | 18.7 | 2.5   | 106.8 | 2.8  | 89.2  | 2.0 |
| 9,10-Dimethylanthrac |          | 5.8   | 84.6  | 6.8  | 82.8  | 3.1  | 0.0   | 115.0 | 2.9  | 104.6 | 3.2 |
| m-Terphenyl          |          | 18.3  | 111.0 | 4.4  | 98.2  | 3.6  | 0.8   | 114.4 | 3.6  | 97.7  | 2.5 |
| p-Terphenyl-d14      |          | 0.0   | 113.3 | 7.1  |       |      | 0.0   | 116.7 | 4.4  |       |     |
| p-Terphenyl          |          | 8.1   | 110.3 | 5.4  | 97.5  | 2.5  | 0.0   | 116.6 | 4.3  | 99.4  | 2.8 |
| 1,4-Diphenoxybenzene |          | 0.6   | 113.6 | 5.5  | 112.4 | 1.0  | 2.2   | 112.7 | 3.9  | 103.3 | 3.8 |
| 2,3-Benzofluorene    |          | 69.6  | 106.7 | 7.3  | 103.2 | 3.8  | 0.9   | 119.9 | 3.4  | 109.8 | 3.4 |
| Reten                |          | 202.5 | 110.7 | 3.1  | 104.7 | 13.4 | 1.8   | 119.8 | 3.4  | 109.7 | 3.6 |
| 4-Benzylbiphenyl     |          | 1.3   | 111.8 | 6.3  | 110.3 | 1.7  | 3.2   | 121.9 | 5.2  | 112.4 | 4.7 |
| 1,1'-Binaphthyl      |          | 0.9   | 116.8 | 7.4  | 115.3 | 2.9  | 0.9   | 120.5 | 4.7  | 97.4  | 3.3 |
| 1,2-Benzodithiopheny |          | 53.3  | 116.1 | 8.8  | 113.0 | 4.1  | 0.0   | 121.4 | 4.9  | 99.2  | 2.2 |
| 9-Phenylanthracene   |          | 0.0   | 119.0 | 6.7  | 117.8 | 2.4  | 1.0   | 124.1 | 4.6  | 100.6 | 2.7 |
| Tetraphenylene       |          | 0.0   | 106.0 | 6.3  | 95.5  | 2.8  | 0.0   | 113.5 | 4.9  | 92.2  | 2.2 |
| Benzo[a]anthracene   |          | 351.4 | 145.1 | 16.9 | 110.6 | 14.7 | 1.1   | 188.1 | 4.6  | 155.6 | 2.4 |
| Chrysene-d12         |          | 0.0   | 111.0 | 7.5  |       |      | 0.0   | 122.4 | 5.1  |       |     |

表6-4 底質及び生物試料の回収率と試料中の存在量

| 物質名                     | 媒体 | 底質    |       |      |       | 生 物  |       |       |      |       |      |
|-------------------------|----|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|
|                         | 単位 | 存在    | 回     | 収    | 率     | 存在   | 回     | 収     | 率    |       |      |
|                         |    | 量(ng) | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   | 量(ng) | 絶対    | 変動   | 相対    | 変動   |
|                         |    | /20g  | %     | %    | %     | %    | /20g  | %     | %    | %     |      |
| Chrysene                |    | 216.9 | 122.2 | 11.7 | 112.3 | 14.2 | 0.5   | 126.4 | 4.6  | 102.9 | 2.4  |
| Triphenylene            |    | 216.9 | 122.2 | 11.7 | 112.3 | 14.2 | 0.5   | 126.4 | 4.6  | 102.9 | 2.4  |
| Benzanthrone            |    | 56.3  | 79.4  | 6.7  | 70.1  | 7.7  | 1.3   | 128.7 | 5.3  | 103.8 | 5.9  |
| Naphthacene             |    | 139.9 | 63.7  | 20.9 | 53.9  | 21.6 | 1.2   | 101.3 | 9.1  | 81.5  | 9.2  |
| Tetraphenylethylene     |    | 0.0   | 112.6 | 7.4  | 101.2 | 1.3  | 0.0   | 116.7 | 5.4  | 94.8  | 2.2  |
| 3,4-Dihydrobenz[a]an    |    | 0.0   | 115.1 | 6.7  | 103.8 | 5.3  | 0.0   | 148.6 | 4.4  | 121.4 | 4.2  |
| 7-Methylbenz[a]anthr    |    | 13.0  | 123.7 | 8.3  | 110.6 | 5.6  | 0.3   | 134.0 | 4.5  | 108.8 | 2.6  |
| Tetraphenyltin          |    | 0.0   | 115.4 | 12.7 | 102.5 | 8.3  | 4.3   | 126.0 | 6.7  | 102.5 | 3.5  |
| Benzo[k]fluoranth-d12   |    | 0.0   | 115.5 | 8.2  |       |      | 0.0   | 128.6 | 4.9  |       |      |
| Benzo[b]fluoranthene    |    | 168.2 | 133.2 | 15.1 | 108.3 | 14.0 | 0.2   | 124.5 | 4.3  | 96.4  | 1.2  |
| Benzo[j]fluoranthene    |    | 168.2 | 133.2 | 15.1 | 108.3 | 14.0 | 0.2   | 124.5 | 4.3  | 96.4  | 1.2  |
| Benzo[k]fluoranthene    |    | 167.8 | 133.2 | 15.1 | 108.3 | 14.0 | 0.2   | 123.9 | 4.3  | 95.8  | 1.2  |
| 7,12-Dimethylbenz[a]    |    | 0.0   | 97.3  | 8.3  | 87.2  | 4.7  | 0.2   | 116.2 | 6.4  | 89.4  | 7.8  |
| Benzo[e]pyrene-d12      |    | 0.0   | 112.6 | 7.4  |       |      | 0.0   | 128.4 | 4.6  |       |      |
| Benzo[e]pyrene          |    | 253.2 | 122.0 | 20.7 | 113.1 | 11.6 | 0.4   | 134.4 | 4.5  | 104.0 | 2.1  |
| Benzo[a]pyrene          |    | 274.2 | 135.5 | 18.1 | 124.4 | 20.2 | 0.2   | 152.6 | 3.5  | 118.1 | 2.1  |
| Perylene                |    | 111.1 | 108.9 | 11.3 | 99.7  | 7.7  | 2.6   | 134.2 | 3.9  | 104.0 | 3.7  |
| 3-Methylcholanthrene    |    | 4.3   | 125.6 | 10.5 | 99.5  | 5.1  | 0.0   | 161.6 | 5.6  | 106.6 | 6.4  |
| 1,1,4,4-Tetraphenyl-    |    | 0.0   | 123.5 | 8.2  | 97.5  | 2.9  | 1.8   | 148.8 | 5.1  | 96.8  | 8.0  |
| 7-Methylbenzo[a]pyre    |    | 27.1  | 131.3 | 12.8 | 104.1 | 7.2  | 0.0   | 155.4 | 3.7  | 101.6 | 3.4  |
| 9,10-Dihydrobenz[a]p    |    | 33.9  | 99.7  | 10.2 | 78.9  | 4.3  | 0.0   | 126.0 | 9.6  | 81.9  | 11.5 |
| 9,10-Diphenylanthrac    |    | 6.0   | 118.5 | 7.9  | 93.5  | 2.3  | 0.0   | 132.6 | 6.1  | 86.3  | 7.6  |
| p-Quaterphenyl          |    | 7.3   | 117.8 | 8.0  | 93.0  | 1.5  | 0.0   | 166.0 | 5.6  | 108.6 | 3.6  |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre    |    | 168.9 | 145.0 | 24.4 | 116.8 | 25.9 | 0.1   | 148.8 | 4.4  | 96.8  | 1.8  |
| Dibenz[a,h]anthrace-d14 |    | 0.0   | 126.8 | 8.2  |       |      | 0.0   | 152.5 | 4.6  |       |      |
| Dibenz[a,h]anthracene   |    | 0.0   | 125.9 | 8.0  | 99.4  | 3.2  | 0.0   | 200.5 | 5.7  | 97.6  | 4.2  |
| 1,2:3,4-Dibenzanthra    |    | 0.0   | 125.9 | 8.0  | 99.4  | 3.2  | 0.0   | 197.5 | 6.5  | 97.6  | 4.2  |
| Benzo[ghi]perylene-d12  |    | 0.0   | 120.3 | 8.1  |       |      | 0.0   | 138.5 | 4.3  |       |      |
| Benzo[ghi]perylene      |    | 203.1 | 136.4 | 19.2 | 117.2 | 24.3 | 0.9   | 136.7 | 3.5  | 97.9  | 1.1  |
| Anthanthrene            |    | 90.6  | 136.2 | 18.6 | 112.7 | 17.1 | 0.0   | 149.3 | 2.4  | 107.0 | 1.6  |
| 9,9'-Bifluoronyliden    |    | 0.0   | 139.9 | 10.5 | 116.4 | 4.1  | 0.0   | 127.4 | 5.4  | 91.6  | 2.8  |
| Coronene                |    | 98.9  | 125.3 | 10.5 | 103.2 | 17.7 | 0.0   | 132.7 | 7.1  | 94.2  | 4.7  |
| Naphtho[2,3-a]pyrene    |    | 30.4  | 151.4 | 8.3  | 113.1 | 4.7  | 0.0   | 137.4 | 15.7 | 97.6  | 13.8 |
| 3,4:8,9-Dibenzpyrene    |    | 23.8  | 120.0 | 13.2 | 98.8  | 8.0  | 0.0   | 145.9 | 10.4 | 100.8 | 11.4 |

注1) 物質名の正式名については、表1を参照

注2) 存在量は、添加回収実験に用いた試料(20g, Wet)中に存在する目的物質の絶対量

注2) 添加量は 100ng(n=7)

絶対: HCB-1306 を内標準とした絶対回収率(%)

相対: サロゲート化合物を内標準とした相対回収率(%)

変動: 変動係数(%)

### 3. 分解性スクリーニング試験結果

PAHsは、アントラセン類、ナフタセン、ベンゾ[a]ピレン、ペリレン、アンタンスレン等で顕著な光分解が認められた(表7)。

表7 分解性スクリーニング結果

| 物質名                          | pH 5<br>1時間 | pH 5<br>暗所 | pH 5<br>明所 | pH 7<br>1時間 | pH 7<br>暗所 | pH 7<br>明所 | pH 9<br>1時間 | pH 9<br>暗所 | pH 9<br>明所 |
|------------------------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| Benzo[a]anthracene           | 103         | 87         | 55         | 94          | 89         | 164        | 86          | 95         | 89         |
| Benzo[e]pyrene               | 107         | 91         | 83         | 96          | 92         | 76         | 89          | 97         | 85         |
| Benzo[b]+[j]+[k]fluoranthene | 103         | 89         | 69         | 93          | 93         | 65         | 86          | 96         | 80         |
| Benzo[ghi]perylene           | 110         | 89         | 71         | 93          | 100        | 66         | 93          | 98         | 57         |
| Dibenz[a,h]anthracene        | 121         | 91         | 0          | 104         | 104        | 0          | 94          | 106        | 0          |
| Pyrene                       | 100         | 87         | 76         | 95          | 84         | 79         | 85          | 90         | 78         |
| Anthracene                   | 99          | 88         | 7          | 95          | 85         | 13         | 86          | 94         | 15         |
| Phenanthrene                 | 99          | 86         | 91         | 95          | 83         | 94         | 85          | 91         | 90         |
| Acenaphthene                 | 94          | 80         | 81         | 93          | 82         | 80         | 81          | 99         | 74         |

注1)暗所及び明所は、5日後に測定

注2)添加量:10  $\mu$ g/L

注3)抽出時のpH調整は行わなかった(ジクロロメタン2回抽出)。

注4)その他のPAHsについては、平成9年度報告書(岡山県)に記載

### 4 分析法の検討

#### (1) 抽出溶媒の検討

PAHsは、表8に示すとおり、ジクロロメタンが最も良い回収率を示し、続いてベンゼン、ヘキサンが良好な回収率を示したが、ベンゼンは有害性があること、高沸点溶媒であるため、低分子PAHsの濃縮損失が大きく、また濃縮による留去が困難でカラムクリーンアップの溶離パターンを乱す可能性が大きいことから、ヘキサンを抽出溶媒としたが、有機リン酸トリエステル類、農薬等の同時分析が可能で、また、懸濁成分に吸着したPAHsを効率的に抽出できると考えられるジクロロメタンについても検討した。

#### (2) 固相ディスク抽出の検討

5種のディスクについて検討したが、表9に示すとおりC18、C8及びXCは、分子量の小さいPAHsの回収率が低い傾向があることから、回収率が比較的安定していたSDB-XDを使用することとした。

固相抽出法(SDB-XD)における各種溶出溶媒による回収率を表10に示したが、ヘキサン等の疎水性溶媒やエタノール等の水溶性溶媒は分子量の大きなPAHsの回収率が低下する傾向を示した。酢酸メチル、酢酸エチル及びアセトンが良好な回収率を示したが、酢酸エチルは減圧濃縮による除去が困難なこと、アセトンは脱水が困難なことから酢酸メチルを抽出溶媒として選定した。

一般に固相ディスク法では通気脱水が行われるが、大気中からの汚染の可能性があるため、比較的水溶性の高い酢酸メチルで固相の脱水を兼ねて溶出し、過剰のヘキサンを添加して無水硫酸ナトリウムで脱水する方法とした。なお、通気脱水を行った場合には、溶出溶媒の必要量は5ml程度で十分であったが、懸濁物質に吸着されたPAHsの溶出を完全に行い、また、溶出操作技術の個人差を考慮して溶出溶媒量を20mlとした。更に、表10-3及び10-4に示すように、精製水の実験では、ガラス壁(分液ロート)に対するPAHsの吸着・残存量は無視できたが、河川水等では懸濁物質に吸着してガラス壁に残存すると考えられることから、試料容器と分液ロートをヘキサン等の溶媒で洗浄することとした。

表8 各種溶媒による液々抽出率(%)

| 物質名                          | ヘキサン  | ベンゼン  | ジクロロメタン | エチルエーテル | 酢酸エチル |
|------------------------------|-------|-------|---------|---------|-------|
| Naphthalene-d8               | 84.1  | 74.5  | 89.0    | 82.4    | 75.6  |
| Naphthalene                  | 78.7  | 68.8  | 81.0    | 76.2    | 70.8  |
| Biphenyl                     | 82.9  | 82.6  | 82.0    | 78.7    | 73.1  |
| Acenaphthylene               | 85.1  | 61.3  | 68.1    | 65.8    | 60.8  |
| Acenaphthene-d10             | 90.6  | 80.1  | 91.9    | 88.6    | 80.2  |
| Acenaphthene                 | 85.6  | 76.3  | 85.0    | 80.6    | 75.2  |
| Dibenzofuran                 | 86.4  | 80.8  | 87.1    | 83.3    | 80.2  |
| Dibenzo-p-dioxin             | 88.6  | 83.8  | 87.4    | 83.3    | 80.4  |
| Fluorene                     | 87.9  | 84.2  | 88.6    | 84.9    | 80.5  |
| Benzophenone                 | 89.8  | 93.6  | 95.6    | 90.7    | 93.6  |
| Dibenzothiophene-d8          | 94.3  | 95.0  | 95.3    | 93.5    | 90.7  |
| Dibenzothiophene             | 90.1  | 91.5  | 90.4    | 86.0    | 86.5  |
| Phenanthrene-d10             | 93.2  | 94.3  | 95.0    | 93.1    | 90.2  |
| Phenanthrene                 | 91.3  | 93.2  | 91.4    | 86.6    | 87.0  |
| Anthracene                   | 91.4  | 94.3  | 91.6    | 89.5    | 88.8  |
| Fluoranthene-d10             | 95.1  | 98.1  | 97.3    | 94.6    | 93.0  |
| Fluoranthene                 | 94.6  | 98.2  | 93.7    | 90.1    | 92.2  |
| Pyrene                       | 93.3  | 96.8  | 93.3    | 87.7    | 89.4  |
| p-Terphenyl-d14              | 96.7  | 99.7  | 97.8    | 95.5    | 97.7  |
| p-Terphenyl                  | 93.1  | 98.6  | 94.1    | 88.4    | 92.4  |
| Reten                        | 94.1  | 99.1  | 93.8    | 90.2    | 94.9  |
| Benzo[a]anthracene           | 93.8  | 98.1  | 94.5    | 88.5    | 94.0  |
| Chrysene-d12                 | 93.3  | 99.1  | 97.4    | 91.9    | 94.3  |
| Chrysene+Triphenylene        | 94.1  | 98.2  | 94.6    | 88.5    | 94.1  |
| Benzo[k]fluoranthene-d12     | 95.0  | 98.9  | 97.3    | 91.3    | 97.4  |
| Benzo[b]+[j]+[k]fluoranthene | 91.6  | 95.8  | 93.1    | 85.1    | 92.6  |
| Benzo[e]pyrene-d12           | 95.8  | 99.6  | 96.4    | 93.1    | 96.3  |
| Benzo[e]pyrene               | 91.3  | 95.0  | 91.6    | 86.3    | 93.0  |
| Benzo[a]pyrene               | 90.5  | 93.1  | 93.8    | 84.4    | 89.2  |
| Perylene                     | 101.7 | 103.6 | 96.3    | 97.5    | 97.4  |
| 3-Methylcholanthrene         | 75.0  | 80.9  | 79.5    | 63.1    | 70.1  |
| 7-Methylbenzo[a]pyrene       | 88.0  | 94.8  | 92.7    | 80.5    | 87.2  |
| p-Quaterphenyl               | 88.1  | 95.3  | 92.0    | 84.3    | 92.1  |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene       | 89.6  | 94.9  | 93.9    | 84.8    | 89.3  |
| Dibenz[a,h]anthracene-d14    | 86.8  | 97.8  | 96.1    | 90.7    | 88.7  |
| Dibenz[a,h]anthracene        | 90.7  | 92.5  | 94.1    | 84.3    | 86.5  |
| Benzo[ghi]perylene-d         | 91.0  | 95.8  | 99.5    | 90.9    | 93.0  |
| Benzo[ghi]perylene-d12       | 90.3  | 95.2  | 93.1    | 83.7    | 87.3  |
| Anthanthrene                 | 79.5  | 86.8  | 86.1    | 74.6    | 77.4  |
| Coronene                     | 79.1  | 89.3  | 87.3    | 77.9    | 76.7  |
| Naphtho[2,3-a]pyrene         | 73.5  | 87.9  | 85.9    | 80.0    | 66.6  |
| 3,4:8,9-Dibenzpyrene         | 68.7  | 80.9  | 83.4    | 84.1    | 71.5  |

注1: 物質名の正式名については、表1を参照

注2: その他の PAHs については、平成9年度報告書(岡山県)に記載

表9 各種固相抽出剤による PAHs の回収率(%)

| 物質名                          | C18FF | C18  | C8    | XC    | XD    |
|------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Naphthalene-d8               | 62.9  | 81.1 | 49.6  | 64.7  | 72.7  |
| Naphthalene                  | 67.4  | 91.2 | 65.1  | 89.9  | 91.8  |
| Biphenyl                     | 63.7  | 83.1 | 82.9  | 67.9  | 84.0  |
| Acenaphthylene               | 70.8  | 87.2 | 83.7  | 74.4  | 86.4  |
| Acenaphthene-d10             | 74.0  | 85.8 | 83.1  | 71.1  | 81.8  |
| Acenaphthene                 | 67.3  | 85.2 | 84.2  | 71.4  | 85.1  |
| Dibenzofuran                 | 71.5  | 86.1 | 85.5  | 74.0  | 88.3  |
| Dibenzo-p-dioxin             | 69.3  | 85.5 | 84.7  | 75.7  | 86.4  |
| Fluorene                     | 72.0  | 85.9 | 86.1  | 75.3  | 87.9  |
| Benzophenone                 | 88.5  | 93.2 | 92.4  | 87.7  | 92.7  |
| Dibenzothiophene-d8          | 80.2  | 87.6 | 87.4  | 76.5  | 87.9  |
| Dibenzothiophene             | 79.4  | 86.7 | 89.0  | 79.4  | 89.6  |
| Phenanthrene-d10             | 82.9  | 89.0 | 88.9  | 78.8  | 90.3  |
| Phenanthrene                 | 84.6  | 88.3 | 93.8  | 80.2  | 93.2  |
| Anthracene                   | 85.3  | 90.8 | 89.1  | 82.5  | 94.5  |
| Fluoranthene-d10             | 89.2  | 90.9 | 98.5  | 83.8  | 96.9  |
| Fluoranthene                 | 87.0  | 91.7 | 97.8  | 88.5  | 95.7  |
| Pyrene-d10                   | 91.3  | 90.6 | 95.6  | 87.2  | 96.9  |
| Pyrene                       | 88.4  | 89.8 | 96.8  | 87.1  | 95.9  |
| p-Terphenyl-d14              | 98.7  | 89.4 | 100.5 | 92.2  | 95.9  |
| p-Terphenyl                  | 97.0  | 88.5 | 95.7  | 96.7  | 97.0  |
| Benzo[a]anthracene           | 112.1 | 91.9 | 108.7 | 108.5 | 108.8 |
| Chrysene-d12                 | 100.1 | 89.2 | 96.4  | 99.0  | 95.6  |
| Chrysene+Triphenylene        | 93.5  | 87.6 | 95.5  | 98.2  | 97.5  |
| Benzo[k]fluoranthene-d12     | 98.1  | 85.8 | 92.6  | 104.9 | 96.7  |
| Benzo[b]+[j]+[k]fluoranthene | 99.9  | 89.7 | 95.0  | 105.1 | 100.2 |
| Benzo[e]pyrene-d12           | 109.4 | 94.6 | 106.2 | 113.1 | 104.2 |
| Benzo[e]pyrene               | 104.3 | 91.2 | 99.9  | 111.5 | 101.7 |
| Benzo[a]pyrene               | 105.5 | 88.5 | 94.6  | 113.3 | 101.0 |
| Dibenz[a,h]anthracene-d14    | 99.6  | 87.1 | 92.2  | 125.3 | 99.6  |
| Dibenz[a,h]anthracene        | 96.9  | 82.7 | 86.6  | 120.0 | 90.8  |
| Benzo[ghi]perylene-d12       | 94.3  | 84.9 | 88.7  | 109.9 | 94.3  |
| Benzo[ghi]perylene           | 90.8  | 81.4 | 86.9  | 111.2 | 92.5  |
| Coronene                     | 80.9  | 78.9 | 78.6  | 113.5 | 81.7  |

注1: 物質名の正式名については、表1を参照

表 10-1 各種溶出溶媒を用いた固相ディスク(SDB-XD)法における回収率(%)

| 物質名            | 酢酸<br>メチル | 酢酸<br>エチル | アセトン  | エチル<br>エーテル | n-ブチルエチル<br>エーテル | メタノール |
|----------------|-----------|-----------|-------|-------------|------------------|-------|
| Naphthalene    | 111.5     | 110.0     | 136.4 | 103.0       | 92.3             | 82.1  |
| Biphenyl       | 82.8      | 73.1      | 83.2  | 85.0        | 75.3             | 82.5  |
| Acenaphthylene | 76.4      | 95.7      | 91.7  | 98.3        | 65.1             | 77.8  |
| Acenaphthene   | 83.2      | 68.0      | 81.0  | 86.6        | 75.3             | 90.0  |
| Dibenzofuran   | 88.1      | 76.0      | 89.5  | 89.8        | 79.0             | 111.4 |

表 10-2 各種溶出溶媒を用いた固相ディスク(SDB-XD)法における回収率(%)

| 物質名                      | 酢酸<br>メチル | 酢酸<br>エチル | アセトン  | エチル<br>エーテル | セブチルエチ<br>ルエーテル | メタノール |
|--------------------------|-----------|-----------|-------|-------------|-----------------|-------|
| Dibenzo-p-dioxin         | 90.5      | 71.0      | 80.7  | 89.4        | 79.1            | 104.0 |
| Fluorene                 | 91.4      | 72.3      | 81.5  | 92.5        | 76.7            | 105.1 |
| Benzophenone             | 110.0     | 85.6      | 92.0  | 99.7        | 94.5            | 149.5 |
| Dibenzothiophene         | 92.5      | 75.2      | 84.4  | 102.5       | 75.9            | 119.7 |
| Phenanthrene             | 96.2      | 82.1      | 90.0  | 106.0       | 83.0            | 123.9 |
| Anthracene               | 92.2      | 77.6      | 83.9  | 100.0       | 77.3            | 109.8 |
| Fluoranthene             | 101.9     | 89.5      | 102.9 | 110.3       | 88.5            | 132.4 |
| Pyrene                   | 104.4     | 91.2      | 102.9 | 108.1       | 89.2            | 126.8 |
| p-Terphenyl              | 99.7      | 92.0      | 103.2 | 111.2       | 100.0           | 90.7  |
| Reten                    | 96.1      | 88.5      | 93.2  | 111.9       | 108.4           | 104.2 |
| Benzo[a]anthracene       | 97.8      | 94.3      | 101.3 | 112.5       | 75.7            | 59.4  |
| Chrysene+Triphenylene    | 103.1     | 101.2     | 108.1 | 124.6       | 86.4            | 99.3  |
| Benzo[b+j+k]fluoranthene | 89.1      | 91.1      | 90.6  | 109.8       | 72.7            | 43.4  |
| Benzo[e]pyrene           | 100.2     | 99.4      | 96.7  | 117.7       | 79.1            | 63.4  |
| Benzo[a]pyrene           | 88.0      | 75.5      | 76.9  | 93.9        | 66.2            | 24.3  |
| Perylene                 | 72.9      | 68.4      | 72.3  | 82.6        | 56.8            | 34.1  |
| 3-Methylcholanthrene     | 64.2      | 56.6      | 56.1  | 67.2        | 45.0            | 18.0  |
| p-Quaterphenyl           | 90.1      | 90.7      | 85.5  | 110.6       | 99.6            | 6.7   |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre     | 91.8      | 83.5      | 75.9  | 98.6        | 62.2            | 13.6  |
| Dibenz[a,h]anthracen     | 85.2      | 77.7      | 81.4  | 102.2       | 62.6            | 6.0   |
| Benzo[ghi]perylene       | 85.4      | 86.5      | 78.8  | 106.6       | 74.0            | 14.1  |
| Anthanthrene             | 85.4      | 86.5      | 78.8  | 106.6       | 74.0            | 14.1  |
| Coronene                 | 79.2      | 77.5      | 74.6  | 99.1        | 75.1            | 11.3  |
| Naphtho[2,3-a]pyrene     | 20.4      | 13.8      | 13.5  | 17.1        | 8.5             | 1.7   |
| 3,4:8,9-Dibenzpyrene     | 24.4      | 24.3      | 25.0  | 26.5        | 15.3            | 3.4   |

表 10-3 各種溶出溶媒を用いた固相ディスク(SDB-XD)法における回収率(%)

| 物質名              | エタノール | アセトニ<br>トリル | ジクロロメ<br>タン | ベンゼン  | ヘキサン  | 分液ロー<br>ト残存 |
|------------------|-------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|
| Naphthalene      | 125.1 | 134.6       | 99.8        | 82.2  | 108.6 | 6.1         |
| Biphenyl         | 87.9  | 88.0        | 75.9        | 277.1 | 76.8  | 1.0         |
| Acenaphthylene   | 61.5  | 64.0        | 77.0        | 59.6  | 56.4  | 0.9         |
| Acenaphthene     | 86.2  | 87.0        | 78.3        | 61.5  | 78.7  | 0.9         |
| Dibenzofuran     | 90.6  | 90.9        | 83.6        | 65.6  | 80.7  | 1.1         |
| Dibenzo-p-dioxin | 85.1  | 84.9        | 79.5        | 68.0  | 79.4  | 0.7         |
| Fluorene         | 87.9  | 85.2        | 81.4        | 66.7  | 80.0  | 1.2         |
| Benzophenone     | 97.0  | 91.9        | 82.8        | 80.3  | 79.9  | 1.0         |
| Dibenzothiophene | 87.4  | 91.7        | 81.9        | 76.0  | 78.0  | 0.4         |
| Phenanthrene     | 88.4  | 91.7        | 82.9        | 80.0  | 78.7  | 0.6         |
| Anthracene       | 81.9  | 88.0        | 78.9        | 77.1  | 72.8  | 0.4         |
| Fluoranthene     | 89.2  | 96.4        | 82.1        | 94.6  | 88.3  | 0.5         |
| Pyrene           | 86.7  | 93.8        | 80.1        | 92.2  | 87.7  | 0.9         |
| p-Terphenyl      | 74.4  | 105.5       | 76.8        | 96.3  | 90.3  | 2.2         |

表 10-4 各種溶出溶媒を用いた固相ディスク(SDB-XD)法における回収率(%)

| 物質名                      | エタノール | アセトニ<br>リル | ジクロロメ<br>タン | ベンゼン  | ヘキサン | 分液ロー<br>ト残存 |
|--------------------------|-------|------------|-------------|-------|------|-------------|
| Reten                    | 78.2  | 96.3       | 69.1        | 89.0  | 81.0 | 6.1         |
| Benzo[a]anthracene       | 49.2  | 103.1      | 69.6        | 98.7  | 65.0 | 0.8         |
| Chrysene+Triphenylene    | 77.5  | 110.9      | 76.2        | 105.7 | 78.0 | 1.3         |
| Benzo[b+j+k]fluoranthene | 59.5  | 110.6      | 65.0        | 95.6  | 64.2 | 2.2         |
| Benzo[e]pyrene           | 82.5  | 122.5      | 71.1        | 101.3 | 69.7 | 4.0         |
| Benzo[a]pyrene           | 41.2  | 101.1      | 57.2        | 85.7  | 49.9 | 3.0         |
| Perylene                 | 42.2  | 96.3       | 54.9        | 82.9  | 48.9 | 2.0         |
| 3-Methylcholanthrene     | 20.0  | 90.6       | 38.3        | 65.2  | 39.1 | 8.5         |
| p-Quaterphenyl           | 20.0  | 129.4      | 62.6        | 96.0  | 67.0 | 9.0         |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre     | 41.1  | 102.6      | 60.3        | 101.5 | 48.9 | 7.2         |
| Dibenz[a,h]anthracen     | 25.3  | 108.8      | 60.1        | 92.4  | 40.1 | 5.4         |
| Benzo[ghi]perylene       | 50.3  | 93.1       | 63.7        | 92.6  | 55.8 | 7.3         |
| Anthanthrene             | 50.3  | 93.1       | 63.7        | 92.6  | 55.8 | 7.3         |
| Coronene                 | 37.1  | 50.2       | 49.5        | 81.3  | 39.5 | 11.1        |
| Naphtho[2,3-a]pyrene     | 2.2   | 9.9        | 17.1        | 24.7  | 2.9  | 3.0         |
| 3,4:8,9-Dibenzpyrene     | 2.9   | 6.2        | 20.5        | 38.6  | 3.6  | 4.6         |

注1: 物質名の正式名については、表1を参照

注2: 添加量 0.05  $\mu$ g/200ml 精製水

## (3) アルカリ抽出条件の検討

PAHsをアルカリ分解法で分析している報告は多数あり、また、PCB、ダイオキシン類等の分析でも、アルカリ分解法は、抽出・クリーンアップ法として採用されている。

平成9年度の報告書では、底質の抽出法として加熱還流分解法を採用したが、加熱分解法では高塩素化ダイオキシン類、ポリプロモビフェニル(PBB)類等が分解することから、溶媒抽出(アセトン)を行った後に室温アルカリ分解(図2)する方法を検討した。この方法では、アセトン抽出液を減圧濃縮する際に低沸点PAHsの回収率が若干低下するが、サロゲート法で補正できた。

アルカリ分解抽出液の抽出時における水添加量の影響を図3に示したが、PCBの公定法で用いられている25mlでは回収率が低下する傾向があった。水添加量を増加させると、目的物質の回収率が向上する反面、KOH/EtOH中に溶解している妨害物質の移行量も増加すること、また、抽出時にエマルジョンを生成しやすくなることから、水添加量を80%以上の回収率が得られる最低量の50mlとした。

本条件下では、図4及び図5に示すようにスチレンダイマー・トリマー、PBBsも抽出可能であった。

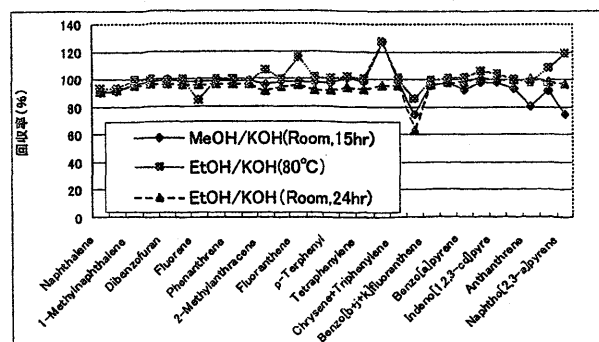


図2 室温アルカリ分解と加熱分解

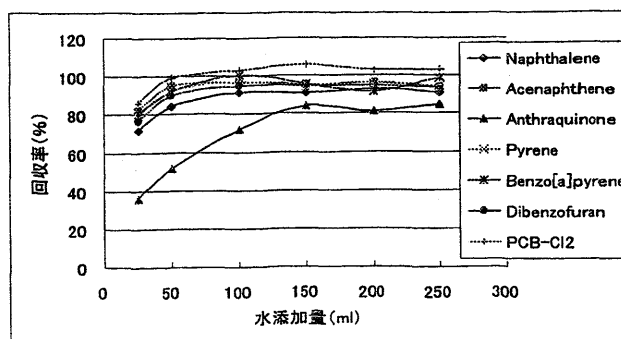


図3 アルカリ分解抽出への水添加量の影響

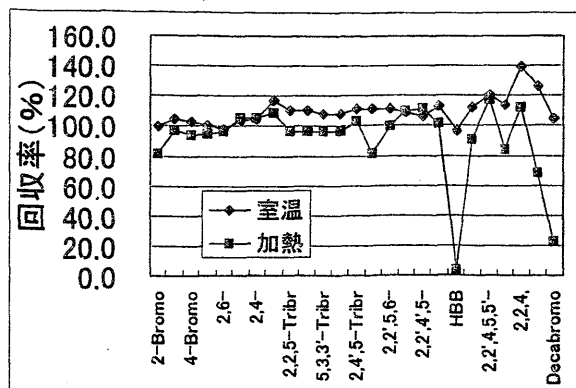


図4 PBBsのアルカリ分解

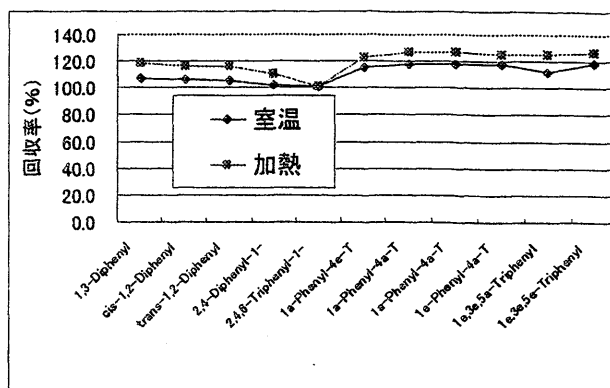


図5 スチレントリマー・ダイマーのアルカリ分解

アルカリ分解法は、底質中の硫黄分、フミン質等、生物試料中の脂肪、コレステロール等を分解し、カラムクリーンアップの負荷を大幅に削減をできる利点があった。また、生物試料では試料を完全に液体化できることから、安定した抽出率が得られる利点も認められた。

なお、底質の抽出ではアセトンを使用した。試料によっては、ベンゼン/エタノール系溶媒、トルエンを用いたソックスレー抽出等で抽出した後に、室温アルカリ分解する方法が良いと考えられる。

#### (4) 水質試料のクリーンアップ法の検討

水質は、簡便な操作が可能な固相カートリッジカラムについて検討した。Sep-Pakシリカゲルカラムにおける溶出パターンを表11に示したが、目的物質の大部分を1%アセトンヘキサン10mlで溶離できたが、平成9年度報告書に示した溶出パターンと比較すると全般に溶離が遅れる傾向にあった。このようにカートリッジのロットにより溶出パターンが変動すること、また、カートリッジからはかなりの不純物質が検出されることから、予めカートリッジを溶離液である1%アセトンヘキサン10mlで洗浄し、活性度を若干低下させることとした。

なお、Sep-Pakフロリジルカラムについても検討したが、アセトン及びエチルエーテルを溶離溶媒とした場合には、Benzo[a]pyrene、Perylene、3-Methylcholanthrene等の回収率が極めて低くなる傾向を示した。

表 11-1 Sep-Pak Plus シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

| 物質名                  | Hexane |       | 1%AcetoneHexane |       |       |        | 1st Fr. | 2nd Fr. |
|----------------------|--------|-------|-----------------|-------|-------|--------|---------|---------|
|                      | 2ml    | 0-2ml | 2-4ml           | 4-6ml | 6-8ml | 8-10ml | 合計      | 合計      |
| Naphthalene          | 0      | 56    | 45              | 1     | 1     | 1      | 99      | 0       |
| 1,4-Dihydronaphthale | 0      | 36    | 68              | 2     | 0     | 0      | 103     | 0       |
| 1-Benzothiophene     | 0      | 66    | 37              | 1     | 0     | 0      | 96      | 0       |
| 1-Indanone           | 0      | 0     | 0               | 0     | 21    | 0      | 23      | 61      |
| Indole               | 0      | 0     | 0               | 0     | 0     | 0      | 0       | 74      |
| 2-Methylbenzothiazol | 0      | 0     | 0               | 0     | 87    | 2      | 90      | 9       |
| 2-Methylnaphthalene  | 0      | 42    | 58              | 1     | 0     | 1      | 100     | 1       |
| Azulene              | 0      | 2     | 60              | 20    | 1     | 1      | 86      | 0       |
| 1-Methylnaphthalene  | 0      | 44    | 57              | 1     | 2     | 1      | 100     | 1       |
| 5-Hydroxyindole      | 0      | 0     | 0               | 0     | 0     | 0      | 0       | 87      |
| 3,4-Dihydrocoumarin  | 0      | 0     | 0               | 0     | 6     | 0      | 7       | 79      |
| Biphenyl             | 0      | 3     | 72              | 24    | 0     | 1      | 97      | 13      |
| 3,4,5,11-Tetrahydroa | 0      | 57    | 44              | 1     | 0     | 1      | 102     | 0       |
| 2,2'-Bithiophene     | 0      | 34    | 62              | 1     | 0     | 0      | 98      | 0       |

表 11-2 Sep-Pak Plus シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

| 物質名                   | Hexane |       | 1%AcetoneHexane |       |       |        | 1st Fr. | 2nd Fr. |
|-----------------------|--------|-------|-----------------|-------|-------|--------|---------|---------|
|                       | 2ml    | 0-2ml | 2-4ml           | 4-6ml | 6-8ml | 8-10ml | 合計      | 合計      |
| 2,6-Dimethylnaphthal  | 0      | 22    | 77              | 3     | 0     | 0      | 98      | 0       |
| 2,7-Dimethylnaphthal  | 0      | 22    | 77              | 3     | 0     | 0      | 98      | 0       |
| 1,7-Dimethylnaphthal  | 0      | 24    | 77              | 3     | 0     | 0      | 99      | 0       |
| 1,3-Dimethylnaphthal  | 0      | 24    | 77              | 3     | 0     | 0      | 99      | 0       |
| 1,6-Dimethylnaphthal  | 0      | 24    | 77              | 3     | 0     | 0      | 99      | 0       |
| 2,2'-Dimethylbipheny  | 0      | 1     | 46              | 50    | 0     | 3      | 98      | 1       |
| Diphenylmethane       | 0      | 0     | 8               | 33    | 5     | 55     | 100     | 0       |
| 1,4-Dimethylnaphthal  | 0      | 22    | 75              | 3     | 0     | 0      | 98      | 0       |
| 2,3-Dimethylnaphthal  | 0      | 22    | 75              | 3     | 0     | 0      | 98      | 0       |
| 1,5-Dimethylnaphthal  | 0      | 22    | 75              | 3     | 0     | 0      | 98      | 0       |
| 1-Methoxynaphthalene  | 0      | 1     | 4               | 0     | 50    | 40     | 96      | 0       |
| Acenaphthylene        | 0      | 17    | 101             | 6     | 0     | 0      | 80      | 0       |
| 1,2-Dimethylnaphthal  | 0      | 13    | 84              | 5     | 0     | 0      | 102     | 1       |
| Biphenylene           | 0      | 22    | 76              | 3     | 0     | 0      | 97      | 0       |
| 2-Isopropylinaphthale | 0      | 51    | 47              | 1     | 0     | 0      | 98      | 1       |
| 1,8-Dimethylnaphthal  | 0      | 16    | 82              | 4     | 0     | 1      | 99      | 0       |
| Acenaphthene          | 0      | 19    | 78              | 4     | 0     | 0      | 99      | 0       |
| 3-Methylbiphenyl      | 0      | 0     | 43              | 49    | 0     | 3      | 99      | 0       |
| 4-Methylbiphenyl      | 0      | 0     | 36              | 56    | 0     | 4      | 100     | 0       |
| 1-Naphthol            | 0      | 0     | 0               | 1     | 1     | 1      | 1       | 1       |
| 2-Naphthol            | 0      | 0     | 0               | 0     | 0     | 0      | 0       | 94      |
| Dibenzofuran          | 0      | 3     | 79              | 17    | 0     | 1      | 97      | 0       |
| 2,3,5-Trimethylnapht  | 0      | 3     | 76              | 20    | 0     | 1      | 100     | 0       |
| 1,5,9-Trimethyl-1,5,  | 3      | 67    | 36              | 1     | 7     | 3      | 102     | 1       |
| Dibenzo-p-dioxin      | 0      | 2     | 72              | 23    | 0     | 1      | 97      | 0       |
| Fluorene              | 0      | 0     | 24              | 66    | 0     | 8      | 98      | 0       |
| 2,4,5-Trimethylnapht  | 0      | 5     | 81              | 13    | 0     | 1      | 99      | 0       |
| 3,3'-Dimethylbipheny  | 0      | 0     | 17              | 66    | 0     | 13     | 99      | 0       |
| 1,4,5-Trimethylnapht  | 0      | 8     | 81              | 10    | 1     | 1      | 99      | 1       |
| 4,4'-Dimethylbipheny  | 0      | 0     | 9               | 65    | 0     | 22     | 100     | 0       |
| Benzophenone          | 0      | 0     | 0               | 0     | 88    | 21     | 107     | 2       |
| Diphenylacetylene     | 0      | 0     | 29              | 52    | 5     | 5      | 97      | 3       |
| 1,8-Dihydroanthracen  | 0      | 0     | 0               | 7     | 25    | 73     | 103     | 0       |
| Diisopropylinaphthale | 0      | 45    | 50              | 1     | 0     | 0      | 101     | 0       |
| 9,10-Dihydrophenanth  | 0      | 0     | 11              | 63    | 0     | 20     | 98      | 0       |
| Diisopropylinaphthale | 0      | 36    | 57              | 1     | 0     | 1      | 100     | 1       |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-Octa  | 0      | 28    | 70              | 2     | 0     | 0      | 100     | 0       |
| Phenazine             | 0      | 0     | 1               | 0     | 2     | 1      | 3       | 90      |
| Diisopropylinaphthale | 0      | 51    | 44              | 1     | 0     | 0      | 99      | 0       |
| 2,7-Diisopropylnapht  | 0      | 51    | 43              | 1     | 0     | 0      | 101     | 0       |
| Diisopropylinaphthale | 0      | 51    | 43              | 1     | 0     | 0      | 101     | 0       |
| 2,6-Diisopropylnapht  | 0      | 65    | 35              | 0     | 0     | 0      | 101     | 0       |
| Diisopropylinaphthale | 0      | 65    | 35              | 0     | 0     | 0      | 101     | 0       |
| Dibenzothiophene      | 0      | 12    | 75              | 5     | 0     | 0      | 95      | 2       |

表 11-3 Sep-Pak Plus シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

| 物質名                  | Hexane |       | 1%AcetoneHexane |       | Hexane |        | 1st Fr. | 2nd Fr. |
|----------------------|--------|-------|-----------------|-------|--------|--------|---------|---------|
|                      | 2ml    | 0-2ml | 2-4ml           | 4-6ml | 6-8ml  | 8-10ml | 合計      | 合計      |
| Phenanthrene         | 0      | 1     | 45              | 28    | 11     | 9      | 98      | 0       |
| Dibenzosuberane      | 0      | 0     | 0               | 0     | 56     | 44     | 102     | 0       |
| Anthracene           | 0      | 1     | 59              | 25    | 1      | 4      | 100     | 0       |
| Carbazole            | 0      | 0     | 0               | 0     | 0      | 0      | 0       | 93      |
| Acenaphthenequinone  | 0      | 0     | 1               | 0     | 0      | 0      | 1       | 80      |
| 1-Phenynaphthalene   | 0      | 0     | 18              | 66    | 0      | 14     | 100     | 0       |
| o-Terphenyl          | 0      | 0     | 0               | 0     | 60     | 44     | 100     | 0       |
| Benzo[c]cinnoline    | 0      | 0     | 0               | 0     | 0      | 0      | 0       | 104     |
| 2-Methylphenanthrene | 0      | 0     | 27              | 56    | 0      | 6      | 101     | 0       |
| 2-Methylantracene    | 0      | 0     | 33              | 47    | 0      | 3      | 101     | 0       |
| 1-Methylantracene    | 0      | 0     | 41              | 44    | 0      | 2      | 101     | 0       |
| 4,5-Dimethylenephena | 0      | 0     | 44              | 43    | 0      | 2      | 99      | 1       |
| 2-Hydroxyfluorene    | 0      | 0     | 1               | 0     | 0      | 0      | 1       | 80      |
| 10,10'-Dihydro-10,10 | 0      | 0     | 0               | 0     | 1      | 0      | 2       | 31      |
| Thianthren           | 0      | 0     | 17              | 46    | 0      | 7      | 78      | 2       |
| Anthraquinone        | 0      | 0     | 0               | 1     | 58     | 14     | 88      | 26      |
| 1,2,3,4-Tetrahydrofl | 0      | 0     | 2               | 39    | 4      | 50     | 103     | 1       |
| 9-Methylantracene    | 0      | 0     | 31              | 48    | 0      | 4      | 99      | 1       |
| 2-Phenynaphthalene   | 0      | 0     | 1               | 39    | 2      | 50     | 102     | 0       |
| 4,4'-Dibromobiphenyl | 0      | 56    | 28              | 1     | 0      | 0      | 99      | 0       |
| 2,8-Dimethyldibenzot | 0      | 1     | 56              | 24    | 0      | 1      | 93      | 5       |
| Triphenylmethane     | 0      | 0     | 0               | 0     | 66     | 32     | 104     | 0       |
| 3,6-Dimethylphenanth | 0      | 0     | 9               | 59    | 1      | 22     | 102     | 1       |
| Fluoranthene         | 0      | 0     | 15              | 62    | 0      | 15     | 102     | 0       |
| Dibenzothiophene sul | 0      | 0     | 0               | 0     | 0      | 0      | 0       | 101     |
| 2-Methylanthraquinon | 0      | 0     | 0               | 0     | 70     | 14     | 107     | 1       |
| Pyrene               | 0      | 1     | 59              | 27    | 0      | 1      | 102     | 0       |
| 9,10-Dimethylantrac  | 0      | 0     | 10              | 51    | 2      | 14     | 92      | 2       |
| m-Terphenyl          | 0      | 0     | 0               | 0     | 54     | 42     | 105     | 0       |
| p-Terphenyl          | 0      | 0     | 0               | 0     | 59     | 35     | 106     | 0       |
| 1,4-Diphenoxybenzene | 0      | 0     | 0               | 0     | 67     | 25     | 105     | 0       |
| 2,3-Benzofluorene    | 0      | 0     | 0               | 5     | 30     | 59     | 107     | 0       |
| Reten                | 0      | 0     | 13              | 56    | 0      | 15     | 107     | 0       |
| 4-Benzylbiphenyl     | 0      | 0     | 0               | 0     | 62     | 28     | 105     | 0       |
| 1,1'-Binaphthyl      | 0      | 0     | 0               | 4     | 32     | 65     | 107     | 0       |
| 1,2-Benzodithiopheny | 0      | 0     | 27              | 44    | 0      | 5      | 106     | 1       |
| 9-Phenylantracene    | 0      | 0     | 1               | 18    | 10     | 66     | 106     | 0       |
| Tetraphenylene       | 0      | 0     | 0               | 0     | 64     | 31     | 102     | 0       |
| Benzo[a]anthracene   | 0      | 0     | 0               | 8     | 10     | 59     | 110     | 0       |
| Chrysene             | 0      | 0     | 0               | 10    | 12     | 65     | 107     | 0       |
| Triphenylene         | 0      | 0     | 0               | 10    | 12     | 65     | 107     | 0       |
| Benzanthrone         | 0      | 0     | 0               | 0     | 79     | 8      | 110     | 17      |
| Naphthacene          | 0      | 0     | 0               | 8     | 3      | 29     | 67      | 0       |
| Tetraphenylethylene  | 0      | 0     | 0               | 0     | 65     | 30     | 103     | 0       |

表 11-4 Sep-Pak Plus シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

| 物質名                   | Hexane |       | 1%AcetoneHexane |       |       |        | 1st Fr. | 2nd Fr. |
|-----------------------|--------|-------|-----------------|-------|-------|--------|---------|---------|
|                       | 2ml    | 0-2ml | 2-4ml           | 4-6ml | 6-8ml | 8-10ml | 合計      | 合計      |
| 3,4-Dihydrobenz[a]an  | 0      | 0     | 0               | 0     | 58    | 1      | 63      | 27      |
| 7-Methylbenz[a]anthr  | 0      | 0     | 0               | 2     | 35    | 50     | 107     | 0       |
| Tetraphenyltin        | 0      | 0     | 1               | 0     | 67    | 28     | 106     | 0       |
| Benzo[b]Fluoranthene  | 0      | 0     | 0               | 1     | 39    | 49     | 108     | 0       |
| Benzo[j]fluoranthene  | 0      | 0     | 0               | 1     | 39    | 49     | 108     | 0       |
| Benzo[k]fluoranthene  | 0      | 0     | 0               | 1     | 39    | 49     | 108     | 0       |
| 7,12-Dimethylbenz[a]  | 0      | 0     | 0               | 1     | 36    | 38     | 92      | 6       |
| Benzo[e]pyrene        | 0      | 0     | 0               | 7     | 17    | 65     | 110     | 0       |
| Benzo[a]pyrene        | 0      | 0     | 0               | 10    | 11    | 62     | 108     | 0       |
| Perylene              | 0      | 0     | 0               | 5     | 22    | 61     | 108     | 2       |
| 3-Methylcholanthrene  | 0      | 0     | 1               | 0     | 59    | 27     | 104     | 1       |
| 1,1,4,4-Tetraphenyl-  | 0      | 1     | 0               | 0     | 61    | 27     | 102     | 1       |
| 7-Methylbenzo[a]pyre  | 0      | 0     | 0               | 3     | 30    | 56     | 106     | 1       |
| 9,10-Dihydrobenz[a]p  | 0      | 0     | 0               | 1     | 1     | 0      | 1       | 114     |
| 9,10-Diphenylanthrac  | 0      | 0     | 0               | 0     | 57    | 30     | 102     | 0       |
| p-Quaterphenyl        | 0      | 0     | 0               | 0     | 67    | 22     | 112     | 1       |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre  | 0      | 0     | 0               | 1     | 44    | 40     | 109     | 1       |
| Dibenz[a,h]anthracene | 0      | 0     | 0               | 0     | 63    | 24     | 109     | 1       |
| 1,2,3,4-Dibenzanthra  | 0      | 0     | 0               | 0     | 63    | 24     | 109     | 1       |
| Benzo[ghi]perylene    | 0      | 0     | 0               | 6     | 19    | 63     | 109     | 1       |
| Anthanthrene          | 0      | 0     | 0               | 7     | 12    | 62     | 103     | 1       |
| 9,9'-Bifluoronyliden  | 0      | 0     | 0               | 0     | 67    | 30     | 107     | 1       |
| Coronene              | 0      | 0     | 0               | 5     | 20    | 63     | 109     | 1       |
| Naphtho[2,3-a]pyrene  | 0      | 0     | 0               | 0     | 52    | 10     | 92      | 2       |
| 3,4:8,9-Dibenzpyrene  | 0      | 1     | 0               | 0     | 54    | 6      | 95      | 1       |

注1: 物質名の正式名については、表1を参照

注2: 1st Fr. 合計=Hexane2ml + 1%AcHex10ml の合計値(全量測定値)

注3: 2nd Fr. 合計=30%Bz5%EtOHHex10ml の合計値(全量測定値)

#### (5) 底質及び生物試料のクリーンアップ法の検討

溶出条件の制御が容易な5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーについて検討し、その結果を表12に示した。第1フラクションには、直鎖炭化水素、単体硫黄等が溶出し、目的物質の大部分は第2フラクションに溶出した。この溶離条件では、炭化水素類とPAHsの完全分離を目的としているため、高塩素化PCBの一部は、第1フラクションに溶出するが、ダイオキシン類は、全て第2フラクションに溶出した。

クロマトグラムのベースラインを上昇させる成分の大部分は第1フラクションに溶出するが、夾雑物の多い試料では、第2フラクションのベースラインも高くなる場合があり、この場合には、第1フラクション(ヘキサン)溶離液量を30ml程度に増加させるのが有効であった。

また、次の第3フラクション(5%アセトンヘキサン)にはかなり多量のピークが検出されることから、分析目的に応じて第2フラクションの溶離液量を削減(80ml程度)するのも効果的であった。

なお、室温アルカリ分解で回収可能なスチレンダイマー・トリマー(表13)、ポリプロモビフェニル類(PBBs: 表14)等もPAHsとほぼ同じ分画に溶出することから、同時分析が可能と考えられる。

表 12-1 5%含水 シリカゲルクロマトグラフィー(5g)の溶出パターン

| 物質名                     | Solvent<br>Volume(ml) | Hexane |     |     | 1%Acetone-Hexane |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|-------------------------|-----------------------|--------|-----|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                         |                       | -5     | -10 | -15 | -10              | -20 | -30 | -40 | -50 | -60 | -70 | -80 | -90 | -100 |
| 2,3-Benzofuran          |                       | 0      | 0   | 0   | 90               | 19  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Indane                  |                       | 0      | 0   | 8   | 82               | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Indene                  |                       | 0      | 0   | 0   | 101              | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| trans-Decalin           |                       | 0      | 53  | 44  | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 5,6-Dihydrocyclopent    |                       | 0      | 33  | 70  | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Tetrahydrodicyclopent   |                       | 0      | 65  | 42  | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| cis-Decalin             |                       | 1      | 45  | 38  | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Tetraline (Tetralin)    |                       | 0      | 0   | 3   | 102              | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,2-Dihydronaphthalene  |                       | 0      | 0   | 0   | 98               | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Naphthalene-d8          |                       | 0      | 0   | 0   | 99               | 5   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Naphthalene             |                       | 0      | 0   | 0   | 95               | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,4-Dihydronaphthalene  |                       | 0      | 0   | 0   | 98               | 5   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1-Benzothiophene        |                       | 0      | 0   | 0   | 100              | 3   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1-Indanone              |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 13  | 45  | 22  | 10   |
| Indole                  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 3    |
| 2-Methylbenzothiazol    |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 81  | 12  | 0   | 1    |
| 2-Methylnaphthalene     |                       | 0      | 0   | 0   | 94               | 8   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Azulene                 |                       | 0      | 0   | 0   | 16               | 82  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1-Methylnaphthalene     |                       | 0      | 0   | 0   | 96               | 8   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 5-Hydroxyindole         |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 3,4-Dihydrocoumarin     |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 8   | 39  | 21   |
| Biphenyl                |                       | 0      | 0   | 0   | 39               | 64  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 3,4,5,11-Tetrahydroa    |                       | 0      | 0   | 0   | 104              | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,2'-Bithiophene        |                       | 0      | 0   | 0   | 89               | 15  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,6-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 87               | 18  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,7-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 87               | 18  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,7-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 87               | 18  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,3-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 87               | 18  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,6-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 87               | 18  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,2'-Dimethylbipheny    |                       | 0      | 0   | 0   | 48               | 56  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Diphenylmethane         |                       | 0      | 0   | 0   | 8                | 55  | 32  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,4-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 81               | 21  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,3-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 81               | 21  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,5-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 81               | 21  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1-Methoxynaphthalene    |                       | 0      | 0   | 0   | 4                | 1   | 22  | 53  | 11  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Acenaphthylene          |                       | 0      | 0   | 0   | 61               | 40  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,2-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 75               | 29  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Biphenylene             |                       | 0      | 0   | 0   | 81               | 23  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2-Isopropyl naphthalene |                       | 0      | 0   | 0   | 100              | 6   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,8-Dimethylnaphthal    |                       | 0      | 0   | 0   | 75               | 28  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Acenaphthene-d10        |                       | 0      | 0   | 0   | 71               | 33  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Acenaphthene            |                       | 0      | 0   | 0   | 81               | 21  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 3-Methylbiphenyl        |                       | 0      | 0   | 0   | 13               | 84  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 4-Methylbiphenyl        |                       | 0      | 0   | 0   | 7                | 92  | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |

表 12-2 5%含水 シリカゲルクロマトグラフィー(5g)の溶出パターン

| 物質名                  | Solvent<br>Volume(ml) | Hexane |     |     | 1%Acetone-Hexane |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|----------------------|-----------------------|--------|-----|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                      |                       | -5     | -10 | -15 | -10              | -20 | -30 | -40 | -50 | -60 | -70 | -80 | -90 | -100 |
| 1-Naphthol           |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2-Naphthol           |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Dibenzofuran         |                       | 0      | 0   | 0   | 37               | 62  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,3,5-Trimethylnapht |                       | 0      | 0   | 0   | 44               | 59  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,5,9-Trimethyl-1,5, |                       | 0      | 0   | 4   | 91               | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 3    |
| Dibenzo-p-dioxin     |                       | 0      | 0   | 0   | 41               | 62  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Fluorene             |                       | 0      | 0   | 0   | 1                | 90  | 11  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,4,5-Trimethylnapht |                       | 0      | 0   | 0   | 52               | 52  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 3,3'-Dimethylbipheny |                       | 0      | 0   | 0   | 2                | 91  | 8   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,4,5-Trimethylnapht |                       | 0      | 0   | 0   | 56               | 44  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 4,4'-Dimethylbipheny |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 83  | 15  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzophenone         |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 2   | 88  | 3   | 0   | 0    |
| Diphenylacetylene    |                       | 0      | 0   | 0   | 1                | 76  | 10  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,8-Dihydroanthracen |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 5   | 73  | 16  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Diisopropylnaphthale |                       | 0      | 0   | 0   | 87               | 10  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 9,10-Dihydrophenanth |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 76  | 18  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Diisopropylnaphthale |                       | 0      | 0   | 0   | 86               | 12  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,2,3,4,5,6,7,8-Octa |                       | 0      | 0   | 0   | 89               | 10  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Phenazine            |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 2   | 28  | 25  | 12   |
| Diisopropylnaphthale |                       | 0      | 0   | 0   | 91               | 7   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,7-Diisopropylnapht |                       | 0      | 0   | 0   | 91               | 7   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Diisopropylnaphthale |                       | 0      | 0   | 0   | 91               | 7   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,6-Diisopropylnapht |                       | 0      | 0   | 0   | 95               | 6   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Diisopropylnaphthale |                       | 0      | 0   | 0   | 95               | 6   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Dibenzothiophene-d8  |                       | 0      | 0   | 0   | 42               | 51  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Dibenzothiophene     |                       | 0      | 0   | 0   | 54               | 41  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Phenanthrene-d10     |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 89  | 11  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Phenanthrene         |                       | 0      | 0   | 0   | 2                | 72  | 10  | 10  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Dibenzosuberane      |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 28  | 48  | 11  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Anthracene           |                       | 0      | 0   | 0   | 7                | 82  | 7   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Carbazole            |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 7    |
| Acenaphthenequinone  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1-Phenylnaphthalene  |                       | 0      | 0   | 0   | 1                | 85  | 12  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| o-Terphenyl          |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 53  | 34  | 5   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[c]cinnoline    |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2-Methylphenanthrene |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 78  | 16  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2-Methylanthracene   |                       | 0      | 0   | 0   | 1                | 84  | 9   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 4,5-Methylenephenant |                       | 0      | 0   | 0   | 2                | 79  | 8   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2-Hydroxyfluorene    |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1-Methylanthracene   |                       | 0      | 0   | 0   | 2                | 88  | 7   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 10,10'-Dihydro-10,10 |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Thianthren           |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 68  | 22  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Anthraquinone        |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 2   | 60  | 2   | 0   | 0    |
| 1,2,3,4-Tetrahydrofl |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 30  | 54  | 5   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |

表 12-3 5%含水 シリカゲルクロマトグラフィー(5g)の溶出パターン

| 物質名                  | Solvent<br>Volume(ml) | Hexane |     |     | 1%Acetone-Hexane |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|----------------------|-----------------------|--------|-----|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                      |                       | -5     | -10 | -15 | -10              | -20 | -30 | -40 | -50 | -60 | -70 | -80 | -90 | -100 |
| 9-Methylanthracene   |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 77  | 13  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2-Phenynaphthalene   |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 31  | 54  | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 4,4'-Dibromobiphenyl |                       | 0      | 0   | 0   | 91               | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2,8-Dimethyldibenzot |                       | 0      | 0   | 0   | 91               | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Triphenylmethane     |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 11  | 51  | 19  | 6   | 0   | 0   | 0    |
| 3,6-Dimethylphenanth |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 60  | 30  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Fluoranthene-d10     |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 31  | 56  | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Fluoranthene         |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 49  | 39  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Dibenzothiophene sul |                       | 0      | 0   | 0   | 3                | 3   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 2-Methylanthraquinon |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 77  | 2   | 0   | 0    |
| Pyrene-d10           |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 80  | 13  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Pyrene               |                       | 0      | 0   | 0   | 2                | 85  | 7   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 9,10-Dimethylanthrac |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 61  | 30  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| m-Terphenyl          |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 29  | 45  | 9   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| p-Terphenyl-d14      |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 45  | 29  | 8   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| p-Terphenyl          |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 4   | 56  | 19  | 3   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,4-Diphenoxybenzene |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 5   | 78  | 0   | 0   | 0    |
| 2,3-Benzofluorene    |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 1   | 45  | 28  | 4   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Reten                |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 58  | 27  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 4-Benzylbiphenyl     |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 12  | 39  | 23  | 0   | 0   | 0    |
| 1,1'-Binaphthyl      |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 3   | 72  | 18  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,2-Benzodithiopheny |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 64  | 19  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 9-Phenylanthracene   |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 18  | 66  | 8   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Tetraphenylene       |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 8   | 81  | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[a]anthracene   |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 48  | 30  | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Chrysene-d12         |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 32  | 36  | 6   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Chrysene             |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 48  | 30  | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Triphenylene         |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 48  | 30  | 4   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzanthrone         |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 1   | 51  | 9   | 0   | 0    |
| Naphthacene          |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 1   | 53  | 14  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Tetraphenylethylene  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 9   | 78  | 0   | 0   | 0    |
| 3,4-Dihydrobenz[a]an |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 36  | 16  | 4   | 0    |
| 7-Methylbenz[a]anthr |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 18  | 45  | 10  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Tetraphenyltin       |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 8   | 77  | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[k]fluorant-d12 |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 1   | 42  | 21  | 4   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[b]fluoranthene |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 4   | 48  | 16  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[j]fluoranthene |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 4   | 48  | 16  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[k]fluoranthene |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 4   | 48  | 16  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 7,12-Dimethylbenz[a] |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 10  | 50  | 13  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[e]pyrene-d12   |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 10  | 52  | 13  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[e]pyrene       |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 27  | 41  | 8   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[a]pyrene       |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 40  | 26  | 3   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Perylene             |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 18  | 43  | 9   | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 3-Methylcholanthrene |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 15  | 37  | 11  | 2   | 0   | 0   | 0    |

表 12-4 5%含水 シリカゲルクロマトグラフィー(5g)の溶出パターン

| 物質名                   | Solvent<br>Volume(ml) | Hexane |     |     | 1%Acetone-Hexane |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|-----------------------|-----------------------|--------|-----|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                       |                       | -5     | -10 | -15 | -10              | -20 | -30 | -40 | -50 | -60 | -70 | -80 | -90 | -100 |
| 1,1,4,4-Tetraphenyl-  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 6   | 71  | 0   | 0   | 0    |
| 7-Methylbenzo[a]pyre  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 15  | 35  | 7   | 0   | 4   | 0   | 0   | 0    |
| 9,10-Dihydrobenz[a]p  |                       | 1      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 3   | 15  | 10   |
| 9,10-Diphenylanthrac  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 3   | 49  | 21  | 5   | 1   | 0   | 0   | 0    |
| 1,2,3,4-Tetraphenyl-  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 77  | 0   | 0   | 0    |
| p-Quaterphenyl        |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 4   | 69  | 0   | 0   | 0    |
| Indeno[1,2,3-cd]pyre  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 1   | 47  | 21  | 5   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Dibenz[a,h]anthr-d14  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 2   | 29  | 24  | 0   | 0   | 0    |
| Dibenz[a,h]anthracene |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 17  | 35  | 18  | 0   | 0   | 0    |
| 1,2,3,4-Dibenzanthra  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 17  | 35  | 18  | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[ghi]peryle-d12  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 4   | 47  | 15  | 2   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Benzo[ghi]perylene    |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 14  | 43  | 10  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Anthanthrene          |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 29  | 31  | 6   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| 1,2,3,4,5-Pentapheny  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 83  | 9   | 0   | 0    |
| 9,9'-Bifluoronyliden  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 32  | 24  | 10  | 0   | 0   | 0    |
| Coronene              |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 15  | 46  | 11  | 1   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| Naphtho[2,3-a]pyrene  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 13  | 28  | 14  | 0   | 0   | 0    |
| 3,4,8,9-Dibenzpyrene  |                       | 0      | 0   | 0   | 0                | 0   | 0   | 0   | 12  | 32  | 16  | 0   | 0   | 0    |
| PCB-C12               |                       | 0      | 0   | 0   | 94               | 2   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| PCB-C13               |                       | 0      | 0   | 0   | 93               | 2   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| PCB-C14               |                       | 0      | 0   | 0   | 88               | 3   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| PCB-C15               |                       | 0      | 0   | 0   | 88               | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| PCB-C16               |                       | 0      | 0   | 20  | 74               | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| PCB-C17               |                       | 0      | 0   | 65  | 28               | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |
| PCB-C18               |                       | 0      | 0   | 64  | 27               | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0    |

注1) 物質名の正式名については、表1を参照

注2) 第3フラクション(5%アセトンヘキサン)の溶出状況は、平成9年度報告書に記載

表 13 スチレンダイマー・トリマーの分離状況(5%含水シリカ、5g)

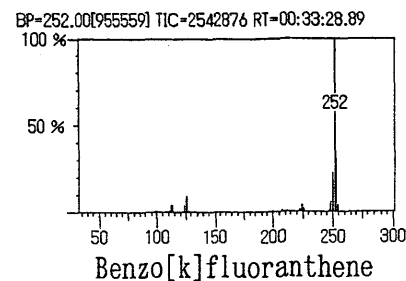
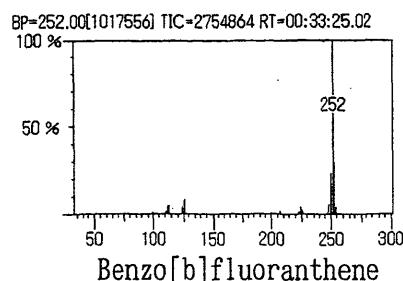
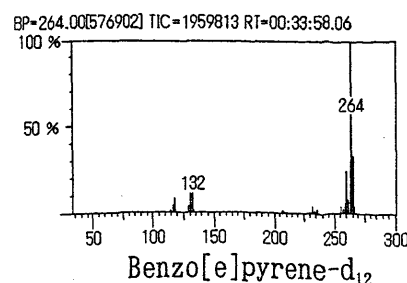
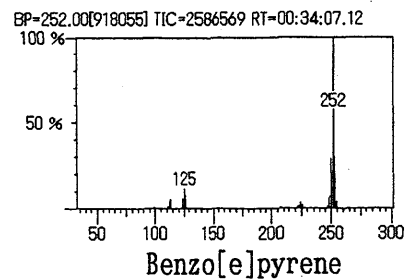
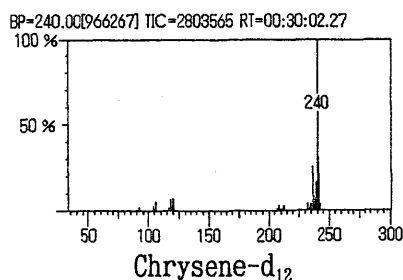
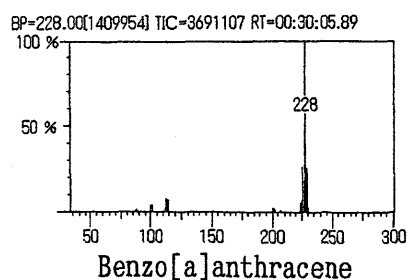
| 物質名                  | Hexane |        | 1%AcetoneHexane |         |         |         |  |
|----------------------|--------|--------|-----------------|---------|---------|---------|--|
|                      | 0-30ml | 0-50ml | 50-60ml         | 60-70ml | 70-80ml | 80-90ml |  |
| 1,3-Diphenylpropane  | 0      | 96     | 0               | 0       | 0       | 0       |  |
| cis-1,2-Diphenylcycl | 0      | 94     | 0               | 0       | 0       | 0       |  |
| trans-1,2-Diphenylcy | 0      | 96     | 0               | 0       | 0       | 0       |  |
| 2,4-Diphenyl-1-butan | 0      | 95     | 0               | 0       | 0       | 0       |  |
| 2,4,6-Triphenyl-1-he | 0      | 0      | 3               | 107     | 0       | 0       |  |
| 1a-Phenyl-4e-Tetrali | 0      | 41     | 24              | 19      | 0       | 0       |  |
| 1a-Phenyl-4a-Tetrali | 0      | 33     | 29              | 19      | 0       | 0       |  |
| 1a-Phenyl-4a-Tetrali | 0      | 34     | 28              | 17      | 0       | 0       |  |
| 1e-Phenyl-4a-Tetrali | 0      | 8      | 35              | 40      | 0       | 0       |  |
| 1e,3e,5a-Triphenylcy | 0      | 0      | 0               | 101     | 0       | 0       |  |
| 1e,3e,5e-Triphenylcy | 0      | 0      | 0               | 106     | 0       | 0       |  |

表 14 ポリブロモビフェニル類の分離状況 (5%含水シリカ、5g)

| 物質名                  | Hexane |         |         |         | 1%AcHex |         |         |
|----------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                      | 0-10ml | 10-15ml | 15-20ml | 20-30ml | 0-20ml  | 20-40ml | 40-50ml |
| 2-Bromobiphenyl      | 0      | 0       | 6       | 96      | 0       | 0       | 0       |
| 3'-Bromobiphenyl     | 0      | 0       | 33      | 22      | 0       | 0       | 0       |
| 4-Bromobiphenyl      | 0      | 0       | 26      | 44      | 0       | 0       | 0       |
| 2,2'-Dibromobiphenyl | 0      | 0       | 1       | 96      | 3       | 0       | 0       |
| 2,6-Dibromobiphenyl  | 0      | 0       | 3       | 97      | 1       | 0       | 0       |
| 2,5-Dibromobiphenyl  | 0      | 1       | 67      | 16      | 0       | 0       | 0       |
| 2,4-Dibromobiphenyl  | 0      | 1       | 72      | 20      | 0       | 0       | 0       |
| 4,4'-Dibromobiphenyl | 0      | 1       | 38      | 0       | 0       | 0       | 0       |
| 2,2,5-Tribromobiphen | 0      | 0       | 75      | 20      | 0       | 0       | 0       |
| 2,4,6-Tribromobiphen | 0      | 0       | 75      | 20      | 0       | 0       | 0       |
| 2,3',5-Tribromobiphe | 0      | 1       | 85      | 8       | 0       | 0       | 0       |
| 2,4,5-Tribromobiphen | 0      | 1       | 85      | 8       | 0       | 0       | 0       |
| 2,4',5-Tribromobiphe | 0      | 3       | 82      | 2       | 0       | 0       | 0       |
| 3,4,5-Tribromobiphen | 0      | 0       | 69      | 10      | 0       | 0       | 0       |
| 2,2',5,6-Tetrabromob | 0      | 1       | 32      | 62      | 0       | 0       | 0       |
| 2,2',5,5'-Tetrabromo | 1      | 2       | 87      | 11      | 0       | 0       | 0       |
| 2,2',4',5-Tetrabromo | 0      | 5       | 85      | 5       | 0       | 0       | 0       |
| 3,3',5,5'-Tetrabromo | 0      | 51      | 23      | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Hexabromobenzene     | 0      | 79      | 7       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| 2,2',4,5,6-Pentabrom | 0      | 16      | 83      | 4       | 0       | 0       | 0       |
| 2,2',4,5,5'-Pentabro | 0      | 13      | 76      | 3       | 0       | 0       | 0       |
| 2,2,4,4',6,6'-Hexabr | 1      | 64      | 37      | 1       | 0       | 0       | 0       |
| 2,2,4,4',5,5'-Hexabr | 1      | 37      | 57      | 3       | 0       | 0       | 0       |
| 3,3',4,4',5,5'-Hexab | 7      | 2       | 81      | 6       | 0       | 0       | 0       |
| Decabromobiphenyl    | 6      | 22      | 72      | 9       | 0       | 0       | 0       |

## 5. マススペクトル

検討対象物質のマススペクトルを図 6 に示す。



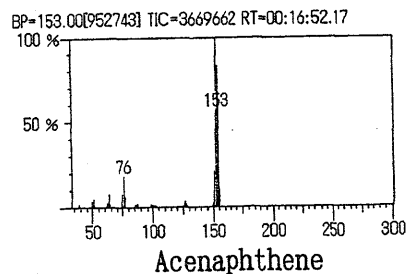
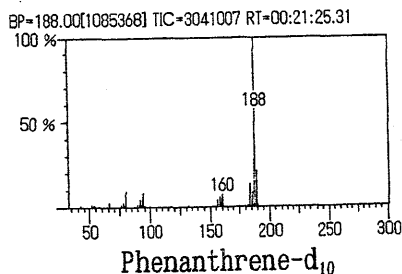
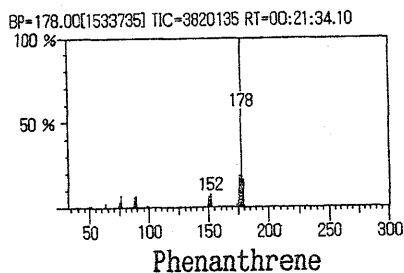
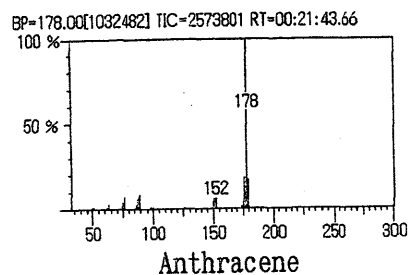
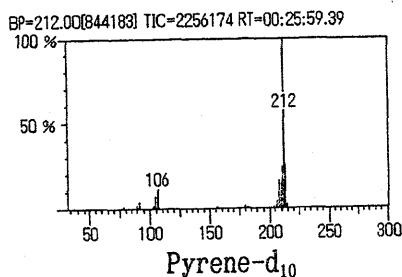
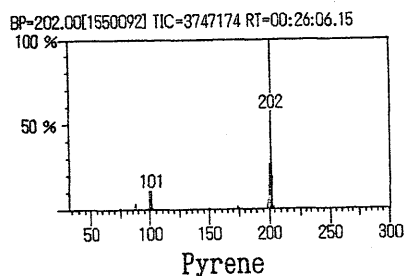
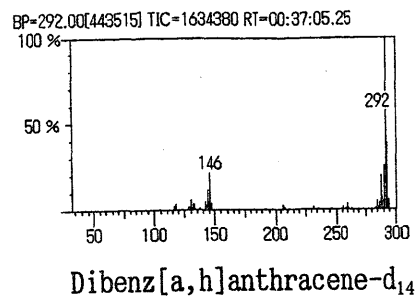
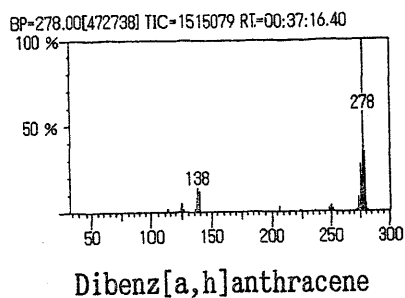
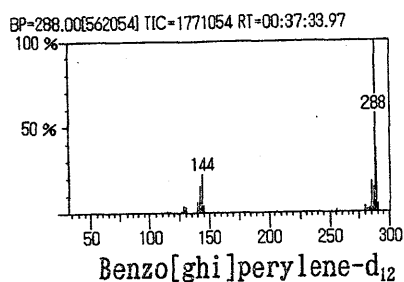
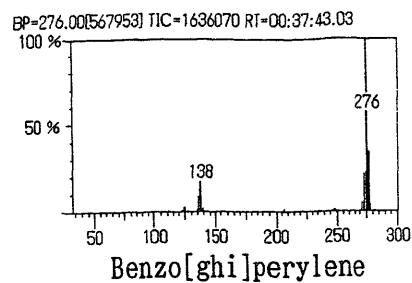
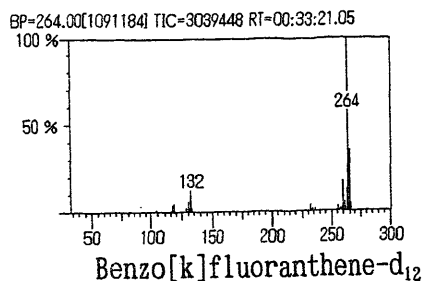
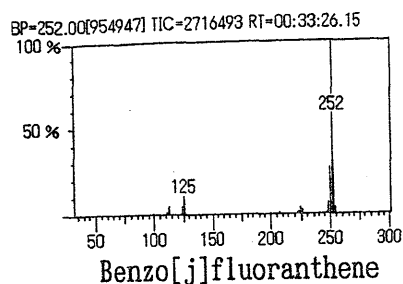


図 6-1 検討対象物質のマススペクトル

## 6. マスクロマトグラム

検討対象物質のマスクロマトグラムを図7～8示す。

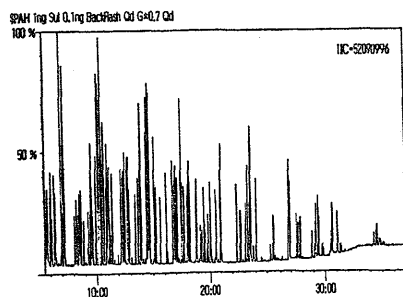


図 7 PAHsのTICクロマトグラム

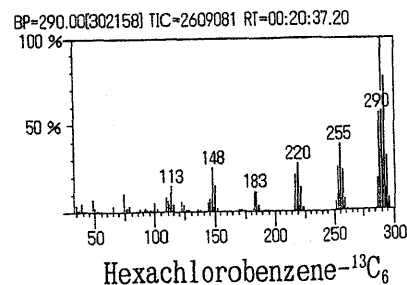
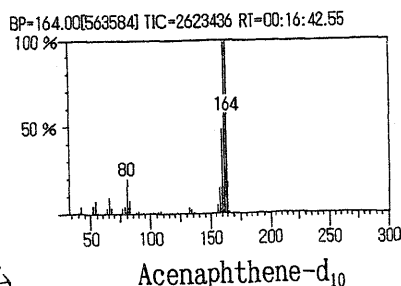


図 6-2 検討対象のマススペクトル

\$1ng Qudrex 50(2)-7-310 1ml/min

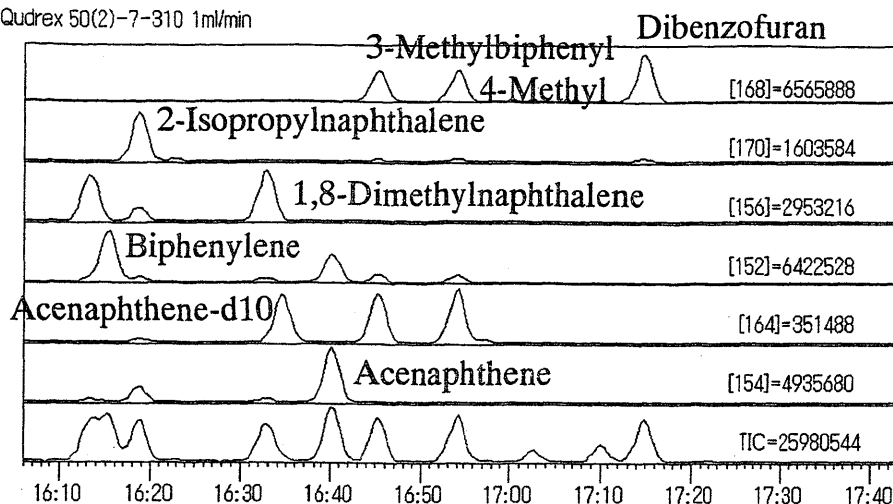


図 8-1 PAHs のマスククロマトグラム

GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

\$1ng Qudrex 50(2)-7-310 1ml/min

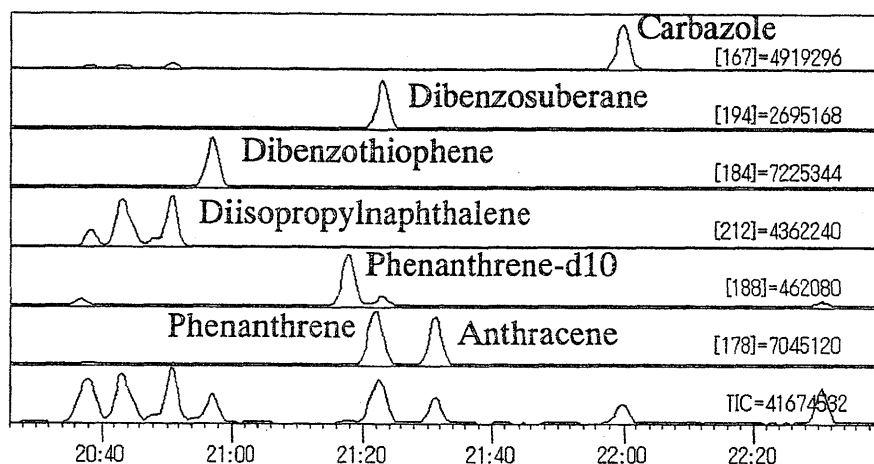


図 8-2 PAHs のマスククロマトグラム

GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

\$1ng Qudrex 50(2)-7-310 1ml/min

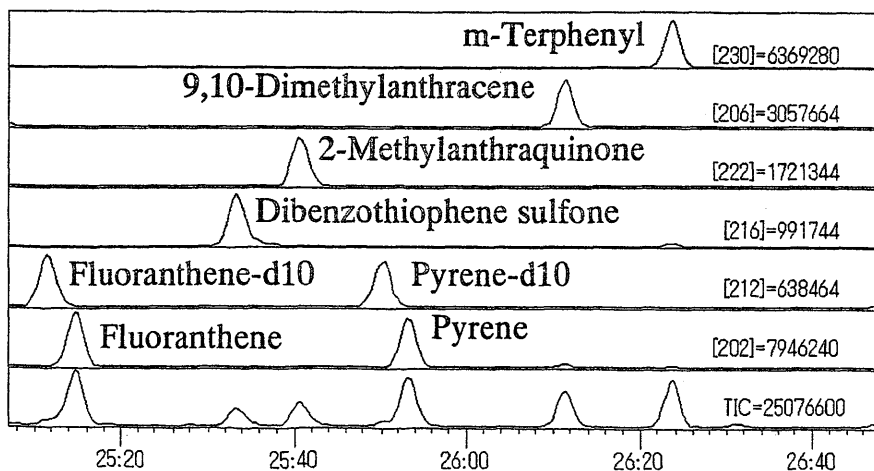


図 8-3 PAHs のマスククロマトグラム

GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

\$1ng Qudrex 50(2)-7-310 1ml/min

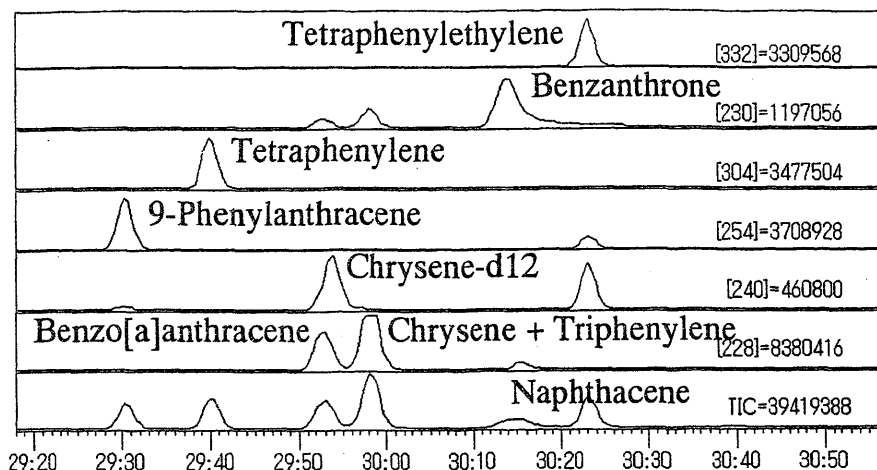


図 8-4 PAHs のマスククロマトグラム

GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

\$1ng Qudrex 50(2)-7-310 1ml/min

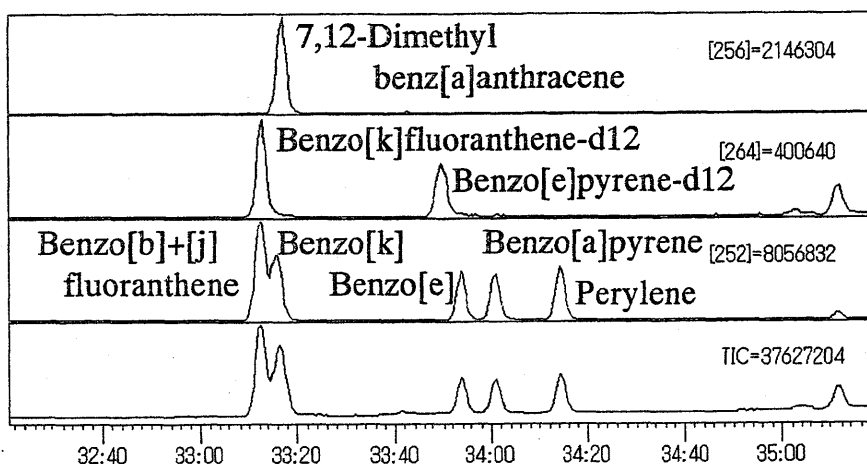


図 8-5 PAHs のマスククロマトグラム

GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

\$1ng Qudrex 50(2)-7-310 1ml/min

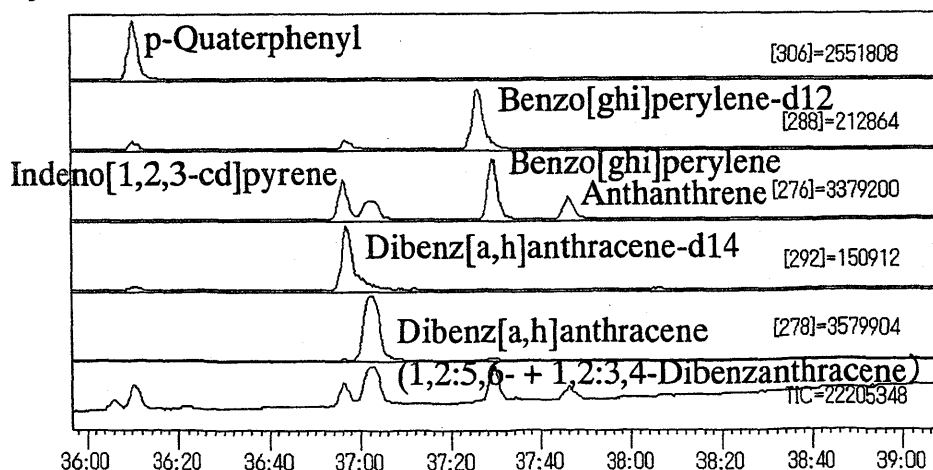


図 8-6 PAHs のマスククロマトグラム

GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

〔環境試料分析〕

環境中の底質には、多種類のPAHsが比較的高濃度に存在する。

共通底質（東京湾）を分析した例を図9に示したが、アセトン抽出法による分析値は、加熱アルカリ分解法、エタノールーベンゼン（1:1）抽出法と同等の分析値を示したが、天然起源と考えられるReten、Perylene等では、アセトン抽出法が低い傾向を示す場合があった。

河川水、底質及び生物試料の分析例を表15及び図10～13に示す。

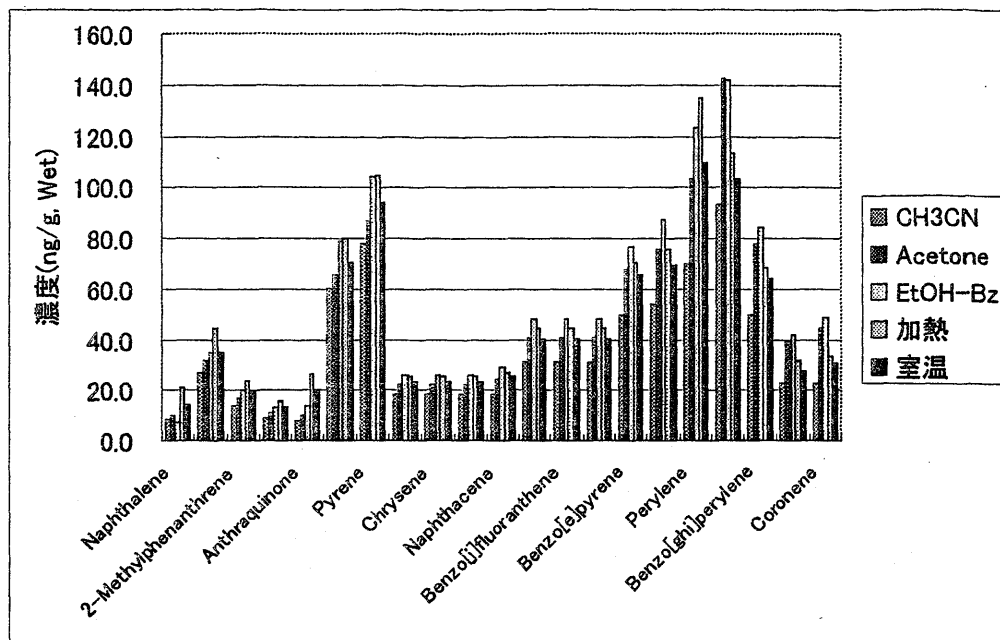
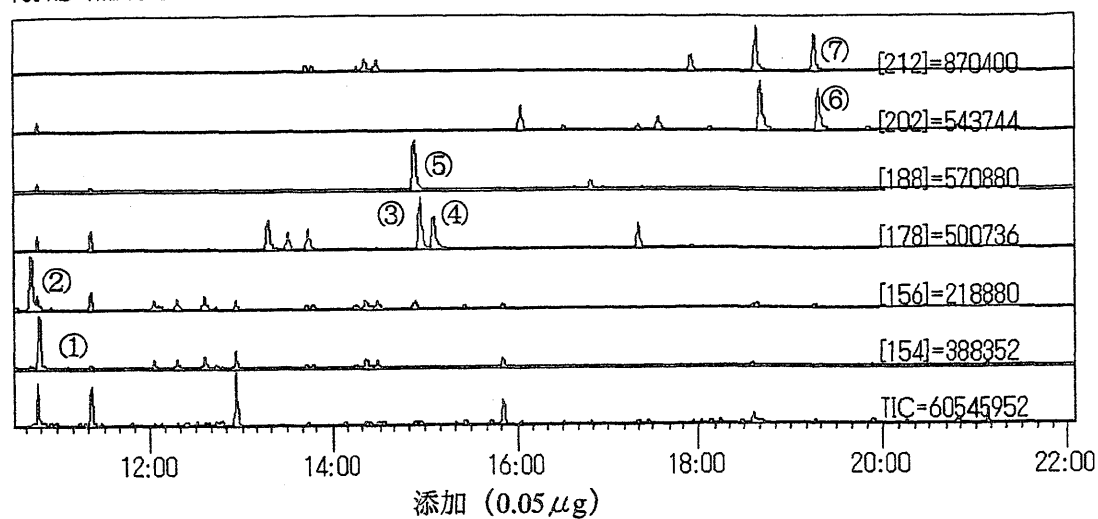


図9 各種抽出法による共通底質の分析結果

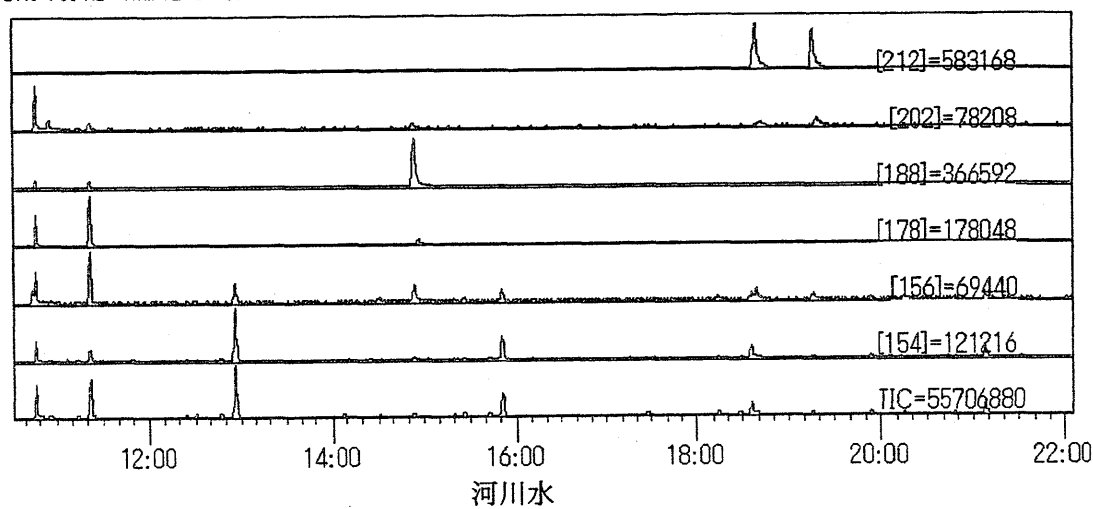
表 15 環境試料の分析例 ( $\mu\text{g/kg}$ 、底質:乾泥、生物:Wet)

| 物質名                      | 農業用水底質 |    | 東京湾底質 |     | 生物(ボラ) |
|--------------------------|--------|----|-------|-----|--------|
|                          | 加熱     | 室温 | 加熱    | 室温  | 室温     |
| Acenaphthene             | 2      | 2  | 16    | 13  | ND     |
| Phenanthrene             | 57     | 40 | 254   | 159 | 0.8    |
| Anthracene               | 19     | 16 | 88    | 56  | ND     |
| Pyrene                   | 59     | 58 | 485   | 418 | 2.1    |
| Benzo[a]anthracene       | 17     | 18 | 220   | 192 | ND     |
| Chrysene+Triphenylen     | 18     | 17 | 137   | 124 | ND     |
| Benzo[b+j+k]fluoranthene | 18     | 18 | 139   | 168 | ND     |
| Benzo[e]pyrene           | 28     | 26 | 211   | 253 | ND     |
| Benzo[a]pyrene           | 25     | 25 | 209   | 266 | ND     |
| Perylene                 | 13     | 9  | 320   | 356 | 0.2    |
| 3-Methylcholanthrene     | 0      | 0  | 4     | 3   | ND     |
| 7-Methylbenzo[a]pyrene   | 1      | 0  | 17    | 20  | ND     |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene   | 31     | 28 | 222   | 302 | ND     |
| Dibenz[a,h]anthracene    | 2      | 2  | 13    | 17  | ND     |
| Benzo[ghi]perylene       | 25     | 20 | 187   | 245 | ND     |
| Anthanthrene             | 9      | 8  | 73    | 99  | 2.3    |
| Coronene                 | 8      | 5  | 50    | 53  | ND     |

River-1 1st XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



River-Cont 1st XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



BL PW-XD 1st 1ml/1L G\*0.7 Qd

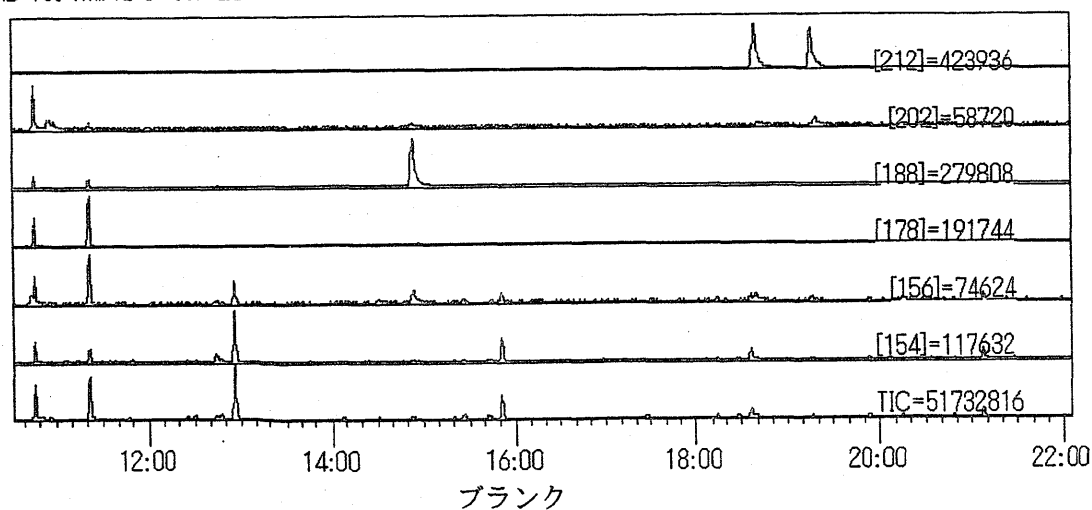
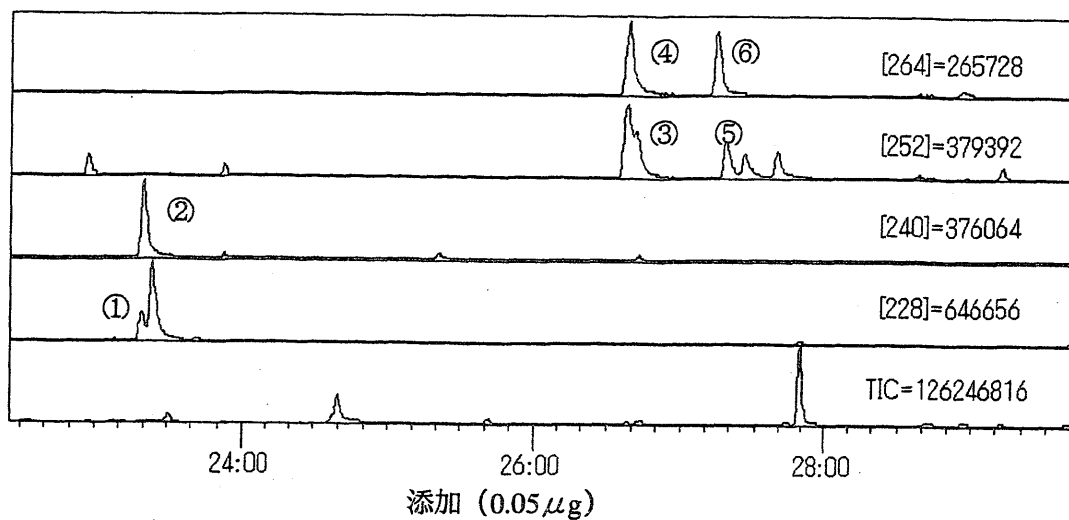


図10-1 河川水の分析例 (固相抽出)

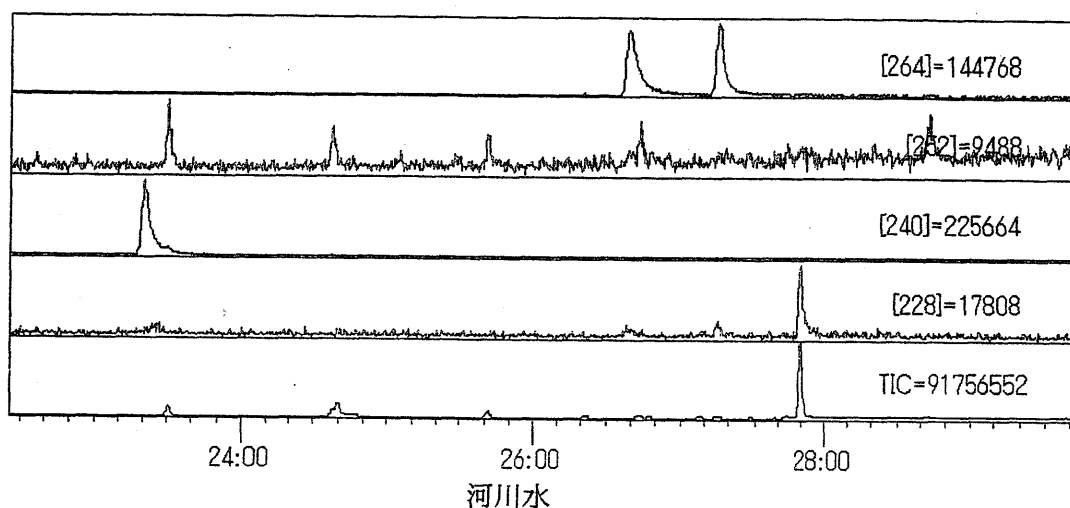
- ①Aenaphthene      ②Acenaphthene-d<sub>10</sub>      ③Phenanthrene      ④Anthracene  
 ⑤Phenanthrene-d<sub>10</sub>      ⑥Pyrene      ⑦Pyrene-d<sub>10</sub>

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

River-1 1st XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



River-Cont 1st XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



BL PW-XD 1st 1ml/1L G\*0.7 Qd

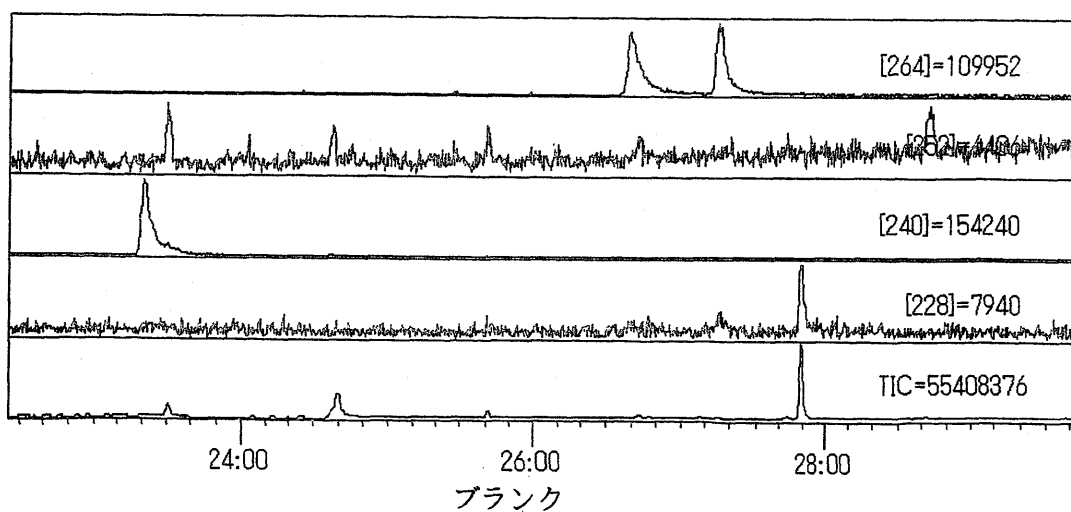
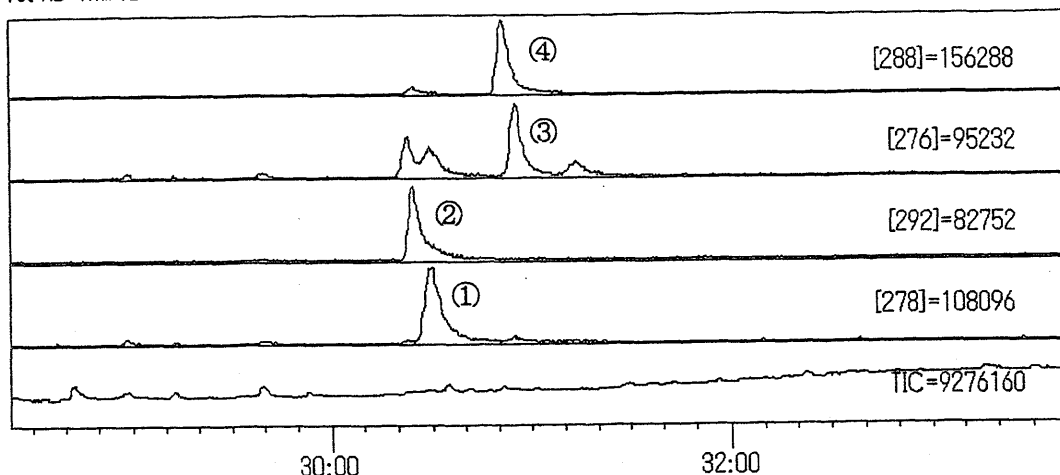


図10-2 河川水の分析例 (固相抽出)

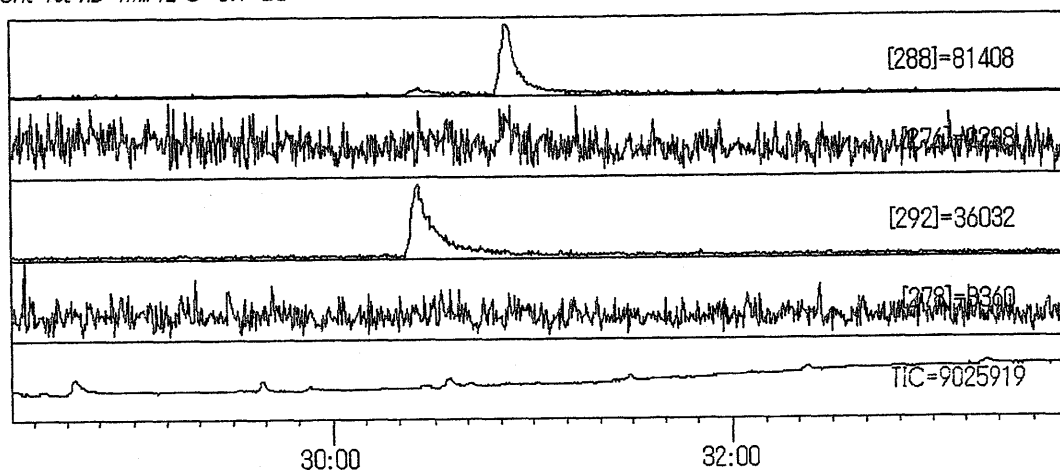
- ①Benzo[a]anthracene      ②Chrysene-d<sub>12</sub>      ③Benzo[b+j+k]fluoranthene  
 ④Benzo[k]fluoranthene-d<sub>12</sub>      ⑤Benzo[e]pyrene      ⑥Benzo[e]pyrene-d<sub>12</sub>  
 GC Temp: 50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

River-1 1st XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



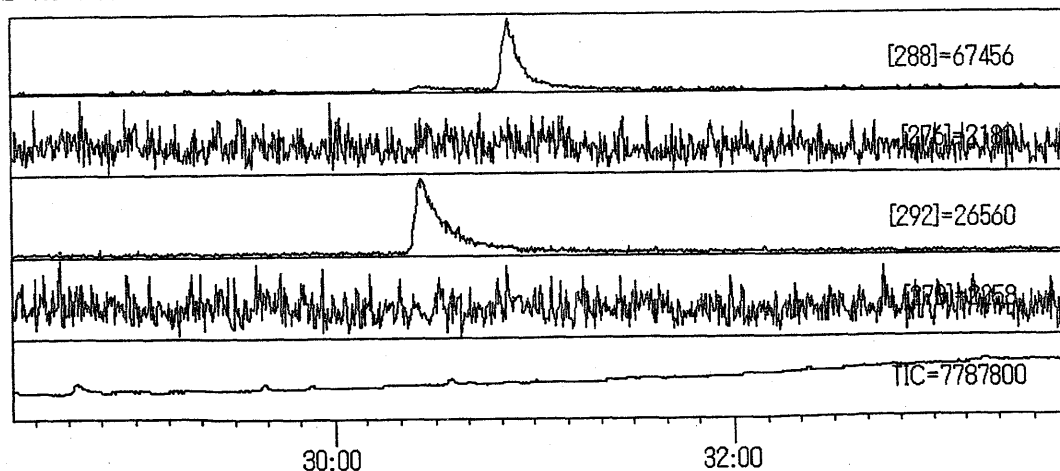
添加 (0.05  $\mu$ g)

River-Cont 1st XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



河川水

BL PW-XD 1st 1ml/1L G\*0.7 Qd



ブランク

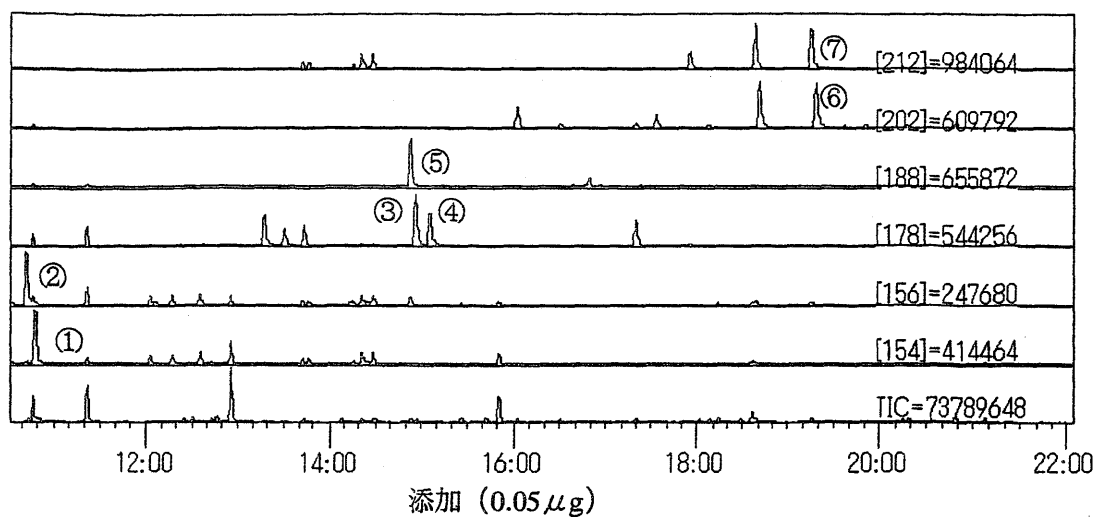
図10-3 河川水の分析例 (固相抽出)

①Dibenz[a,h]anthracene ②Dibenz[a,h]anthracene-d<sub>14</sub>

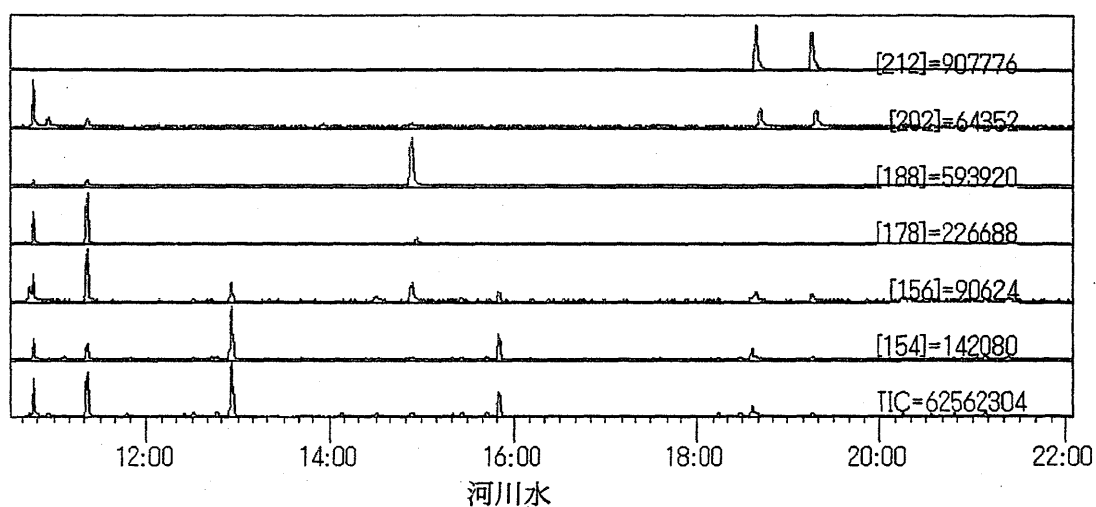
③Benzo[ghi]perylene ④Benzo[ghi]perylene-d<sub>12</sub>

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

River-2 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G\*0.7 Qd



River-Cont 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G\*0.7 Qd



Bl 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G\*0.7 Qd

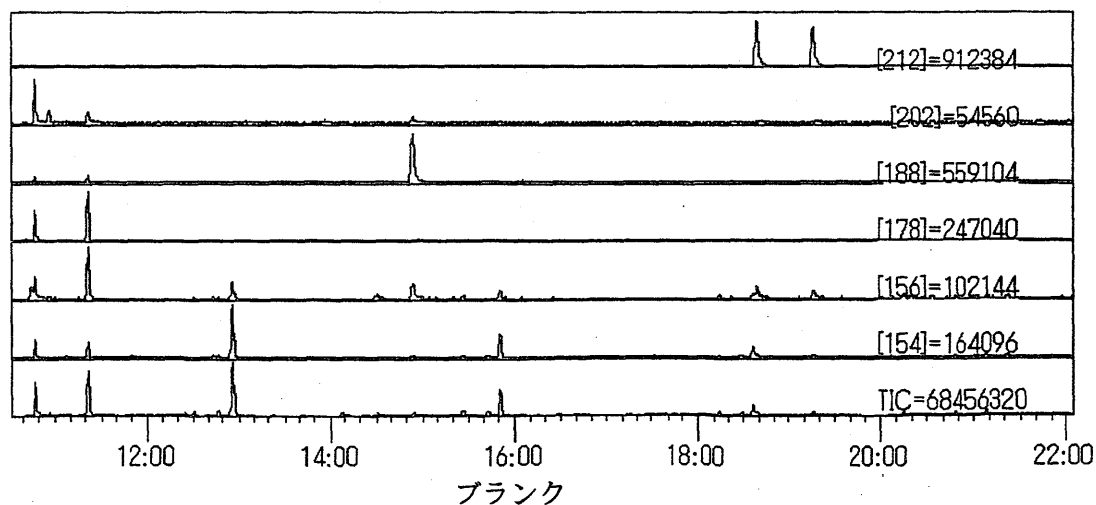
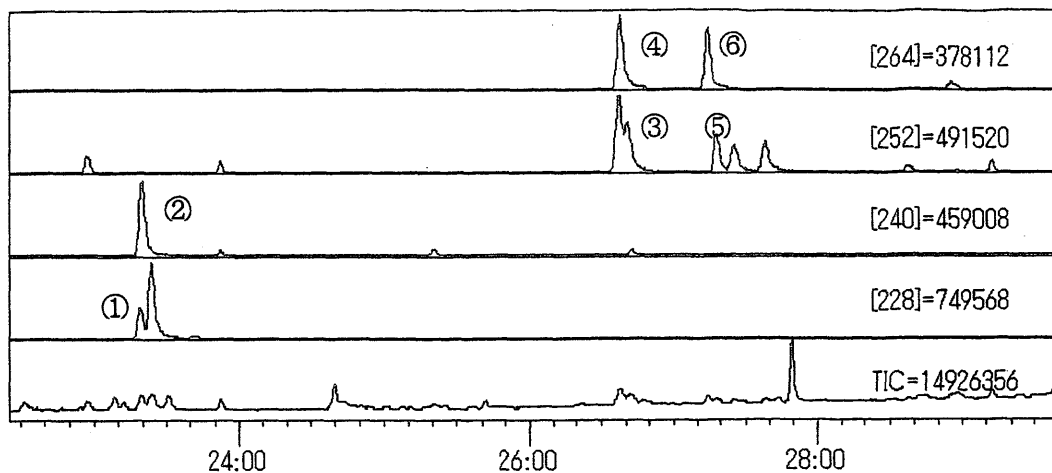


図11-1 河川水の分析例 (ジクロロメタン抽出)

- ①Aenaphthene      ②Acenaphthene-d<sub>10</sub>      ③Phenanthrene      ④Anthracene  
 ⑤Phenanthrene-d<sub>10</sub>      ⑥Pyrene      ⑦Pyrene-d<sub>10</sub>

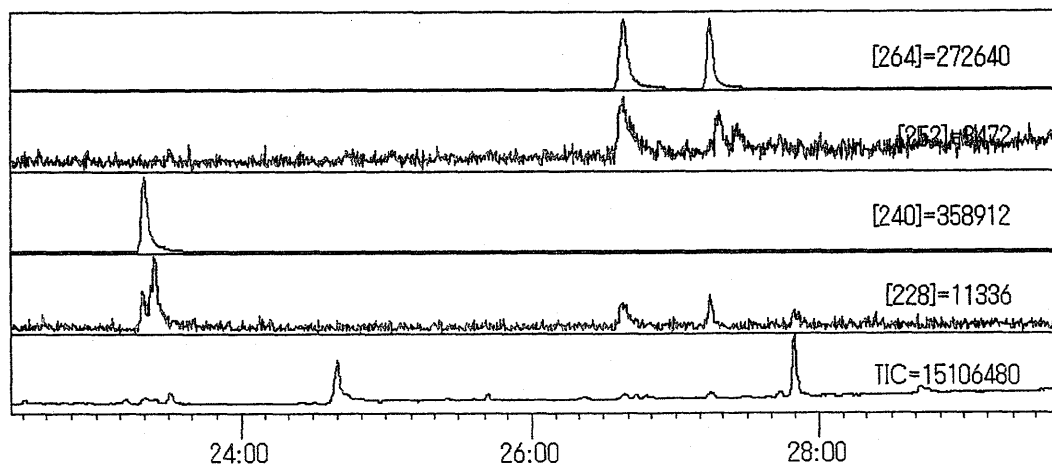
GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

River-2 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



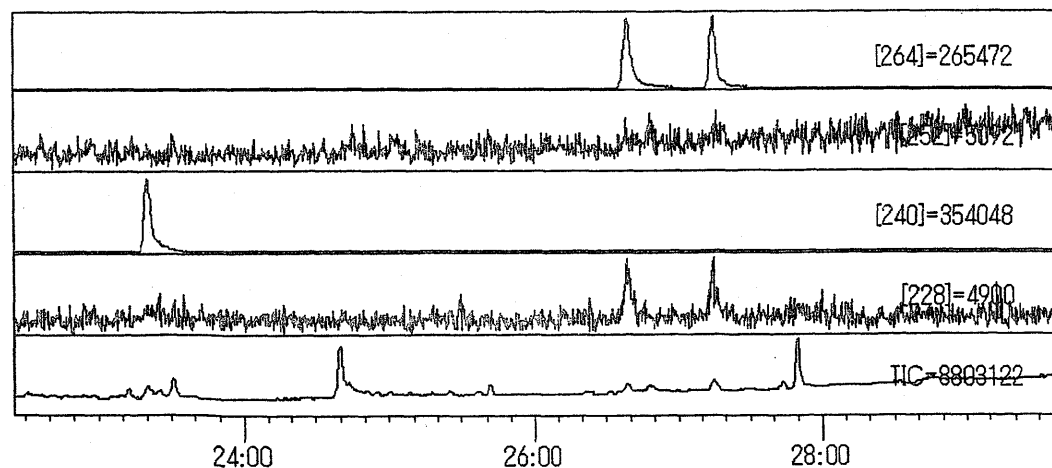
添加 (0.05  $\mu$ g)

River-Cont 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



河川水

BI 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



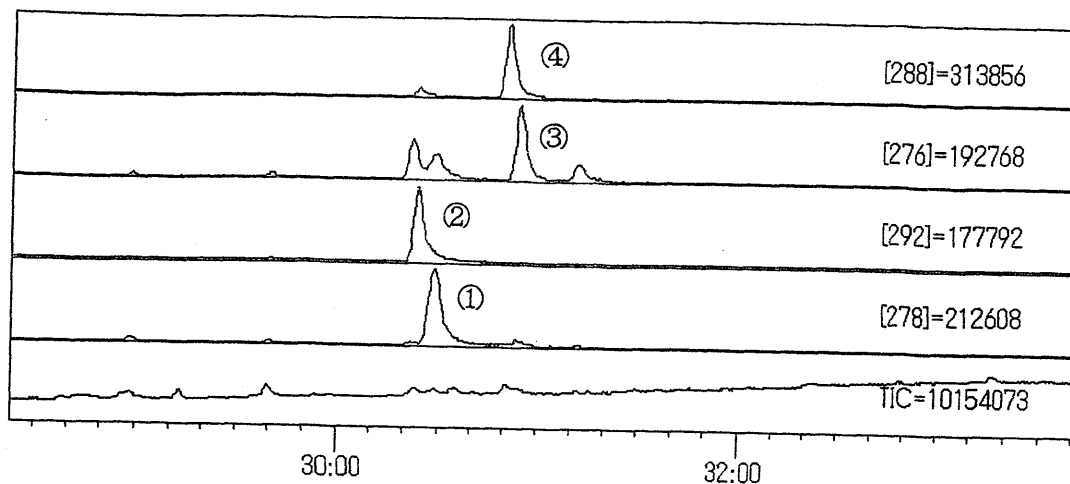
ブランク

図11-2 河川水の分析例 (ジクロロメタン抽出)

- ①Benzo[a]anthracene      ②Chrysene-d<sub>12</sub>      ③Benzo[b+j+k]fluoranthene  
 ④Benzo[k]fluoranthene-d<sub>12</sub>      ⑤Benzo[e]pyrene      ⑥Benzo[e]pyrene-d<sub>12</sub>

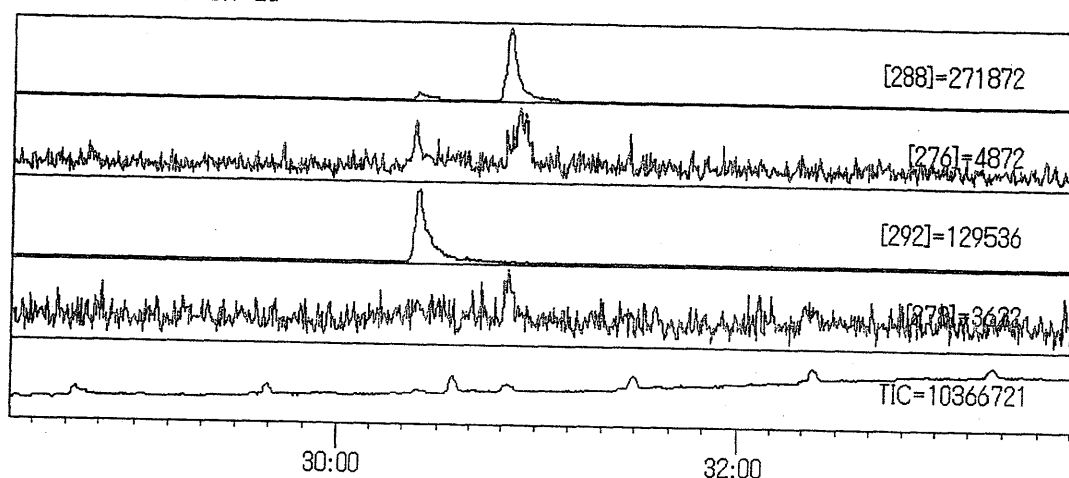
GC Temp: 50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

River-2 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



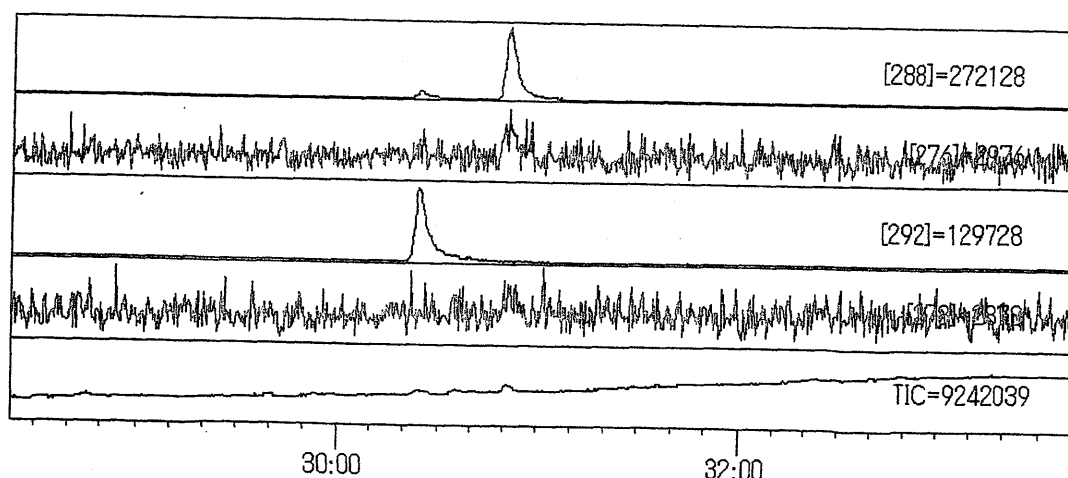
添加 (0.05 $\mu$ g)

River-Cont 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



河川水

BI 1st CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



ブランク

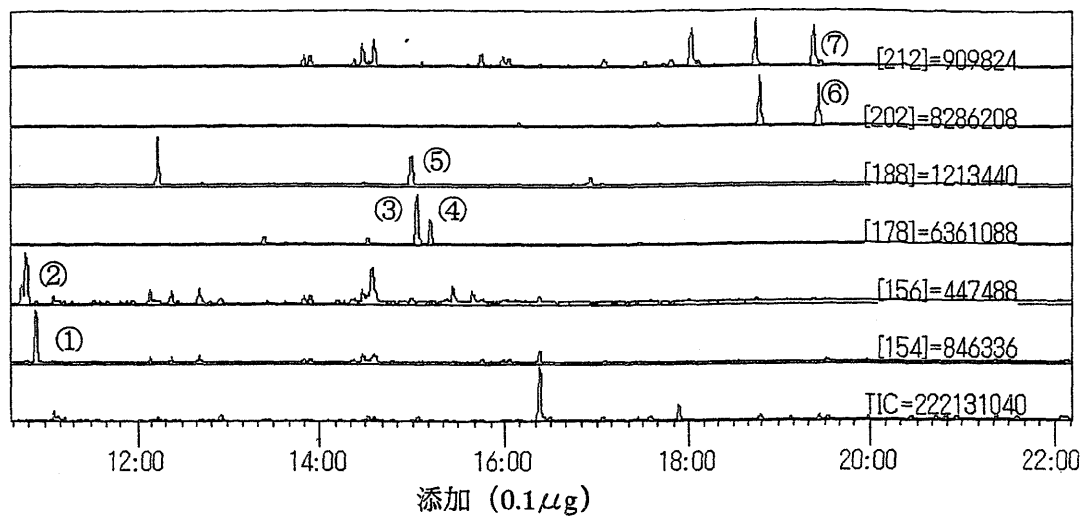
図11-3 河川水の分析例 (ジクロロメタン抽出)

①Dibenz[a,h]anthracene ②Dibenz[a,h]anthracene-d<sub>14</sub>

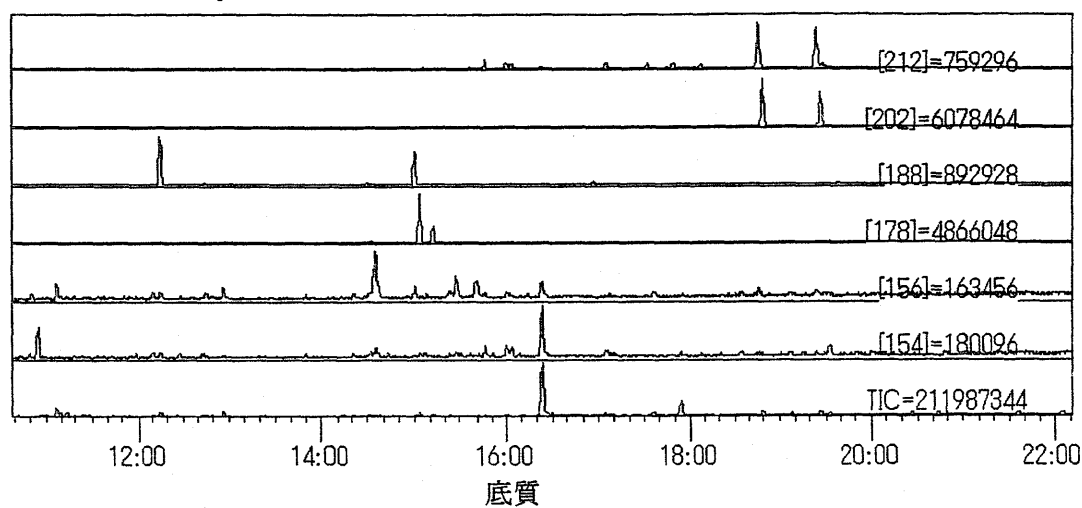
③Benzo[ghi]perylene ④Benzo[ghi]perylene-d<sub>12</sub>

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

Add-1 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd



Cont-2 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd



BL-2 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd

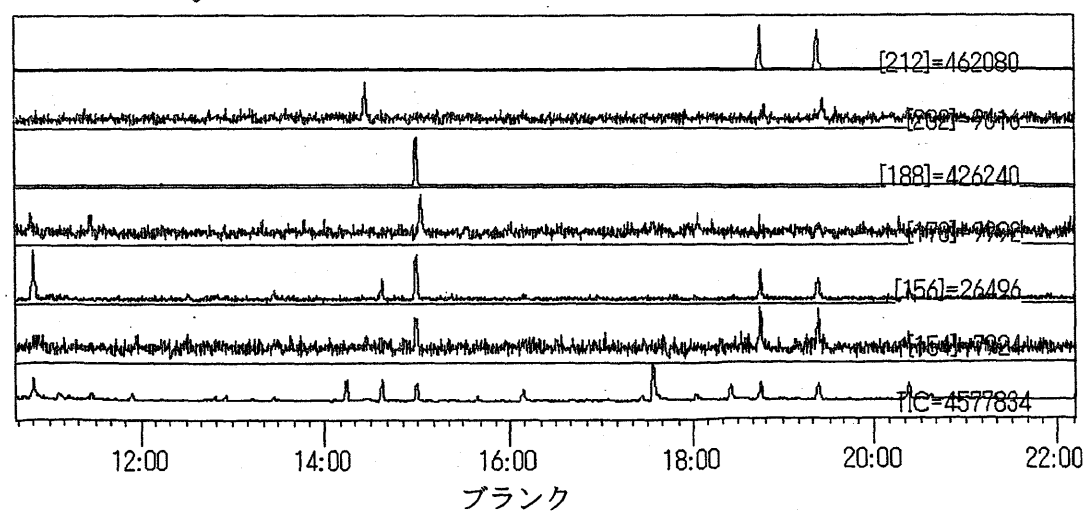
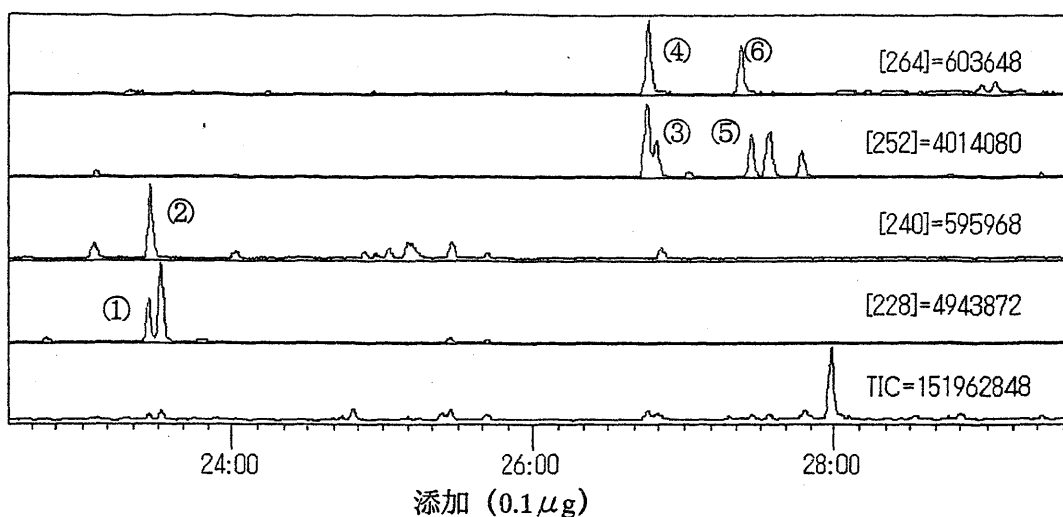


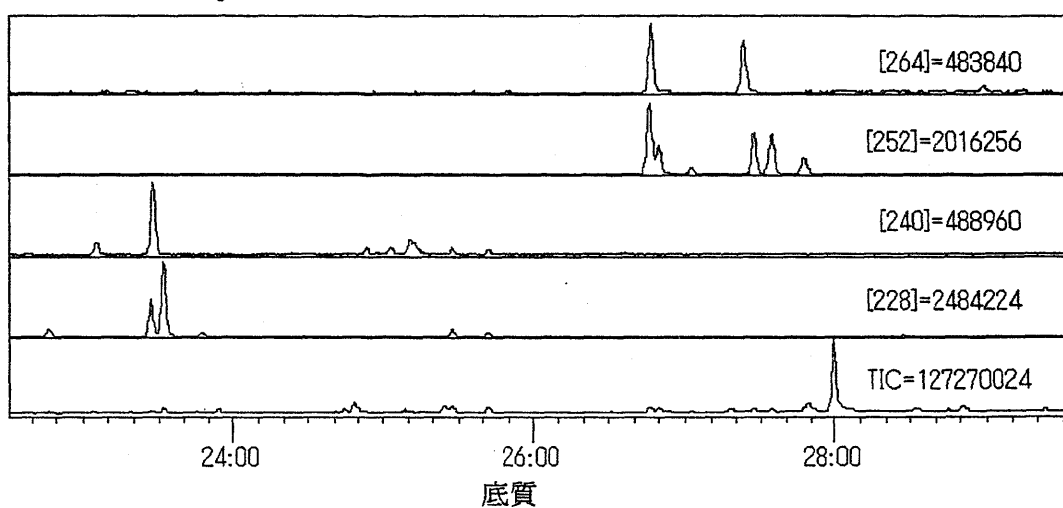
図12-1 底質（農業用水）の分析例

- ①Aenaphthene      ②Acenaphthene-d<sub>10</sub>      ③Phenanthrene      ④Anthracene  
 ⑤Phenanthrene-d<sub>10</sub>      ⑥Pyrene      ⑦Pyrene-d<sub>10</sub>  
 GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

Add-1 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd



Cont-2 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd



BL-2 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd

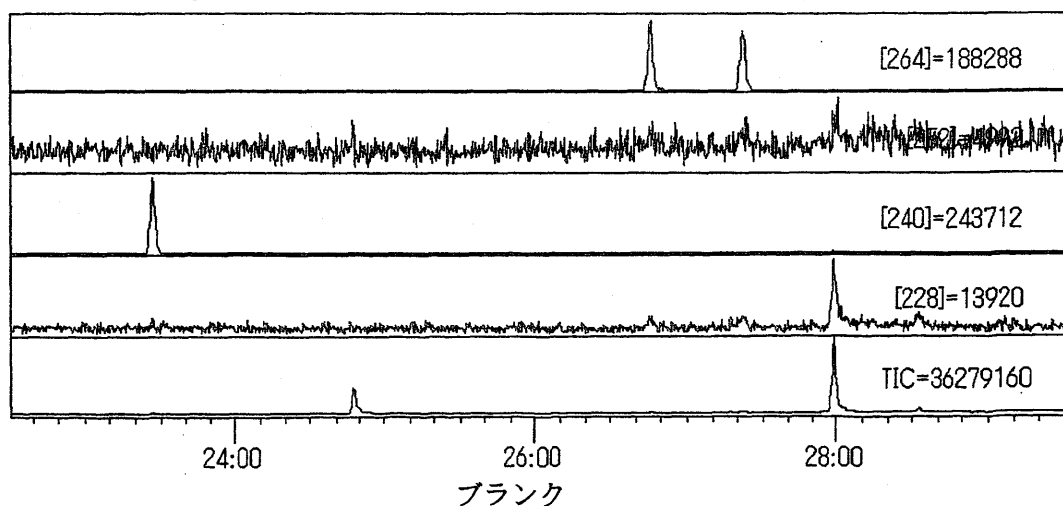
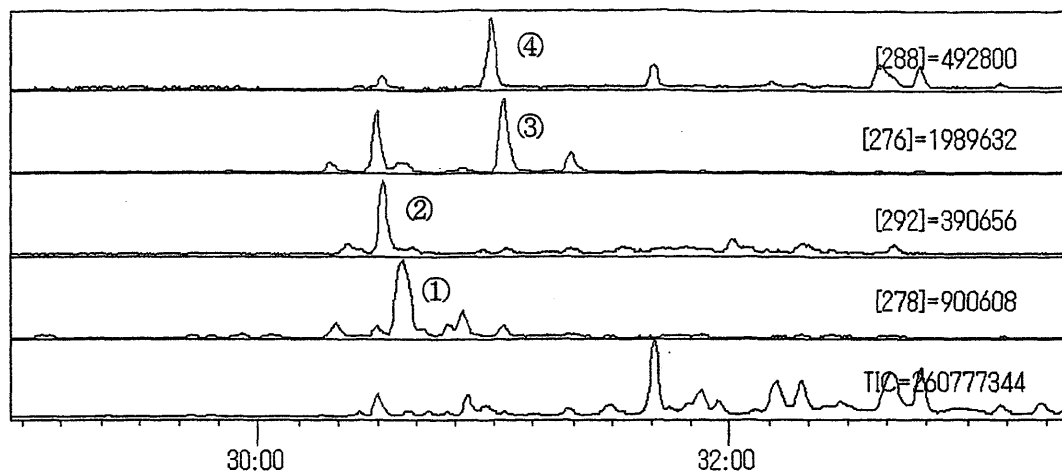


図12-2 底質（農業用水）の分析例

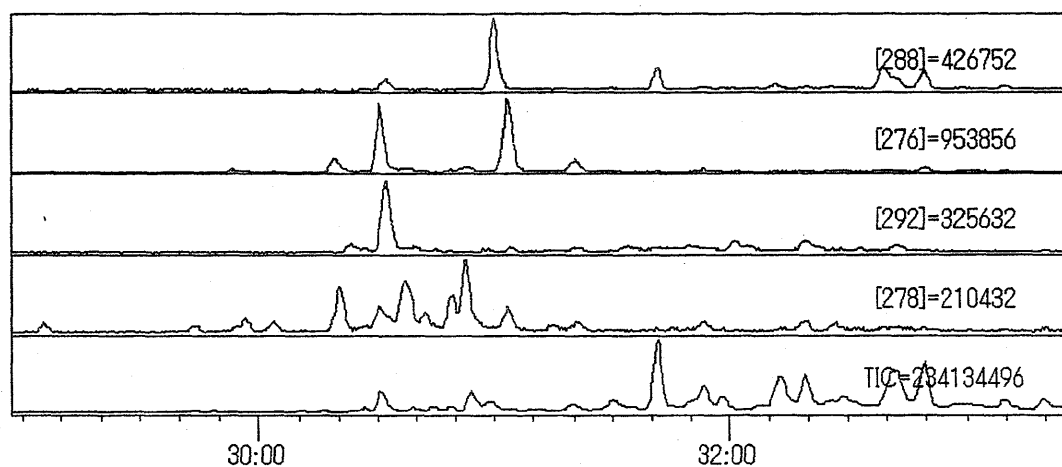
①Benzo[a]anthracene      ②Chrysene-d<sub>12</sub>      ③Benzo[b+j+k]fluoranthene  
 ④Benzo[k]fluoranthene-d<sub>12</sub>      ⑤Benzo[e]pyrene      ⑥Benzo[e]pyrene-d<sub>12</sub>  
 GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

Add-1 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd



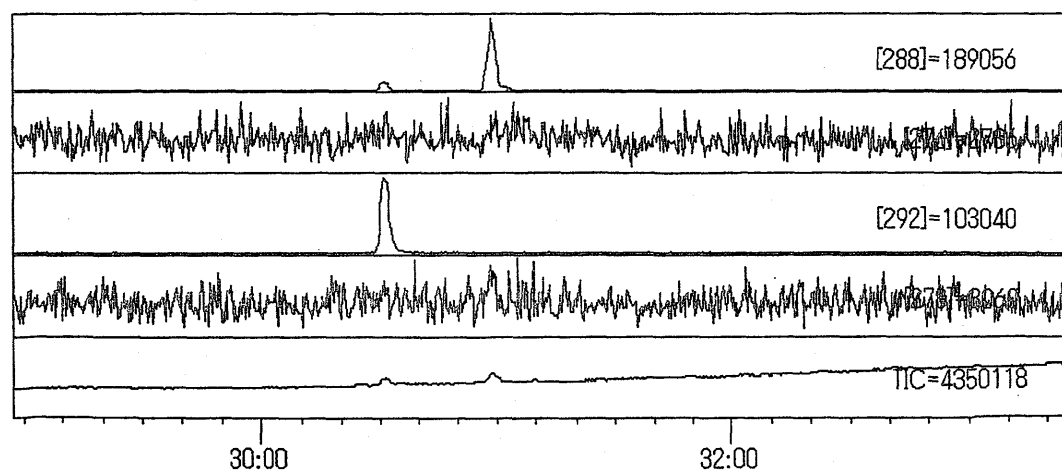
添加 (0.1 $\mu$ g)

Cont-2 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd



底質

BL-2 2nd Sed-Alk 1ml/20g G\*0.7 Qd



ブランク

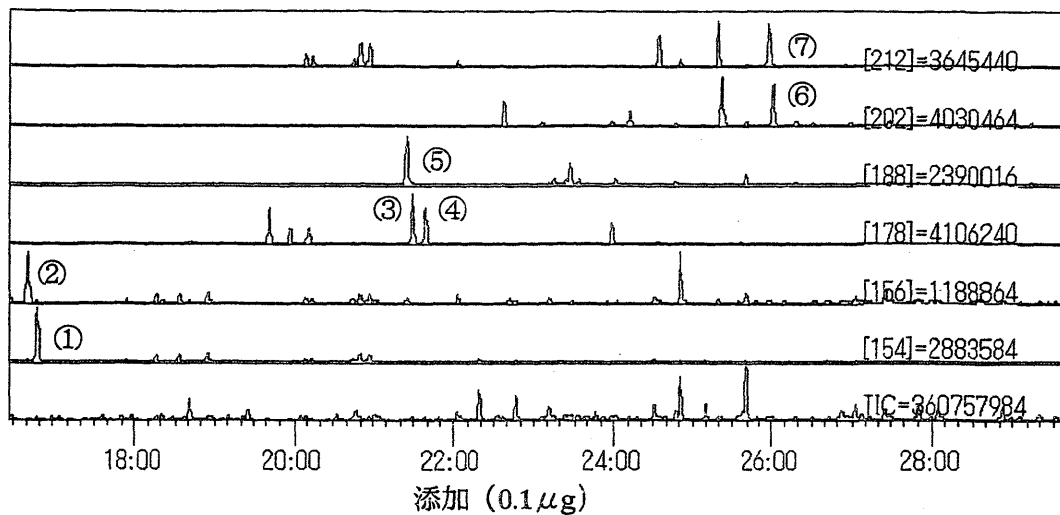
図12-3 底質（農業用水）の分析例

①Dibenz[a,h]anthracene ②Dibenz[a,h]anthracene-d<sub>14</sub>

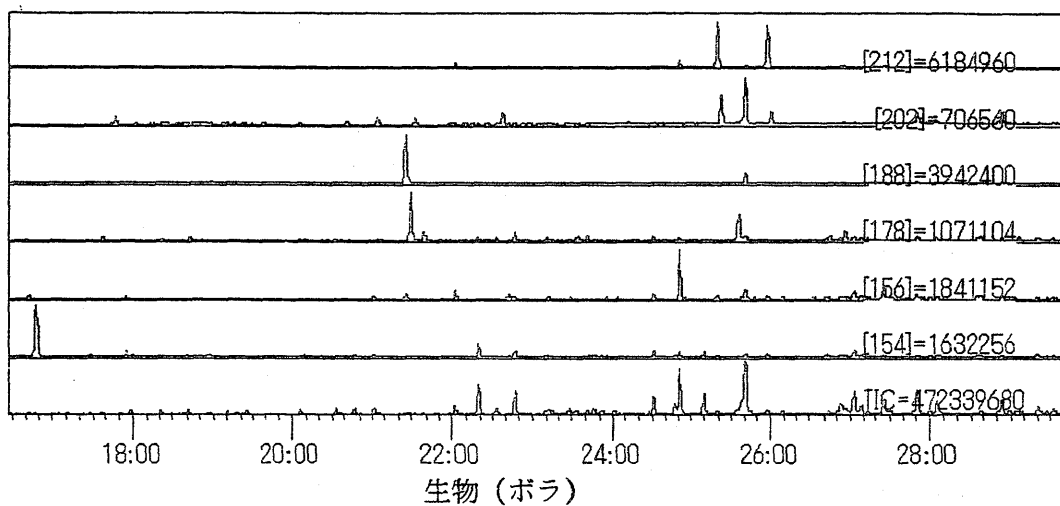
③Benzo[ghi]perylene ④Benzo[ghi]perylene-d<sub>12</sub>

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

F-1 Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7G



FC-2 Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7



Fish-BI Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7

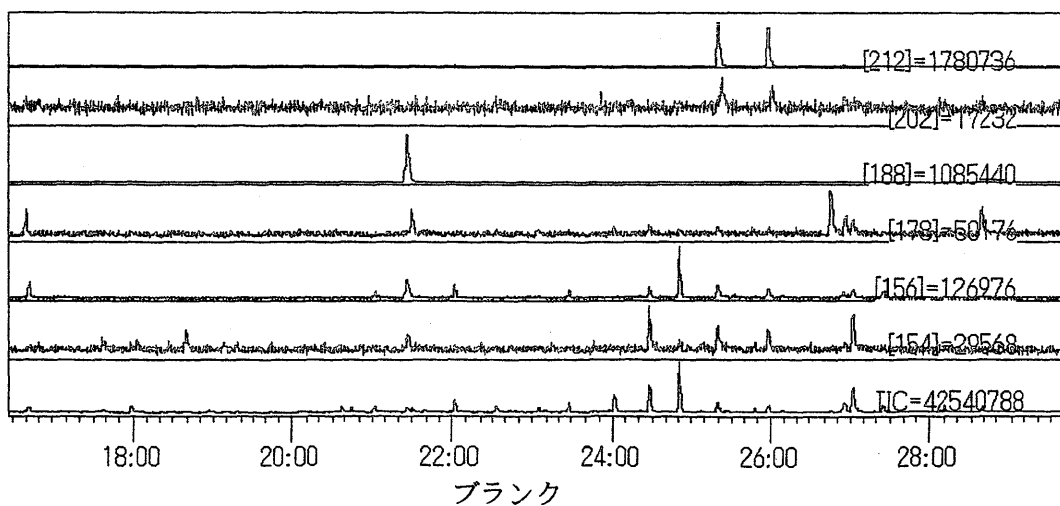
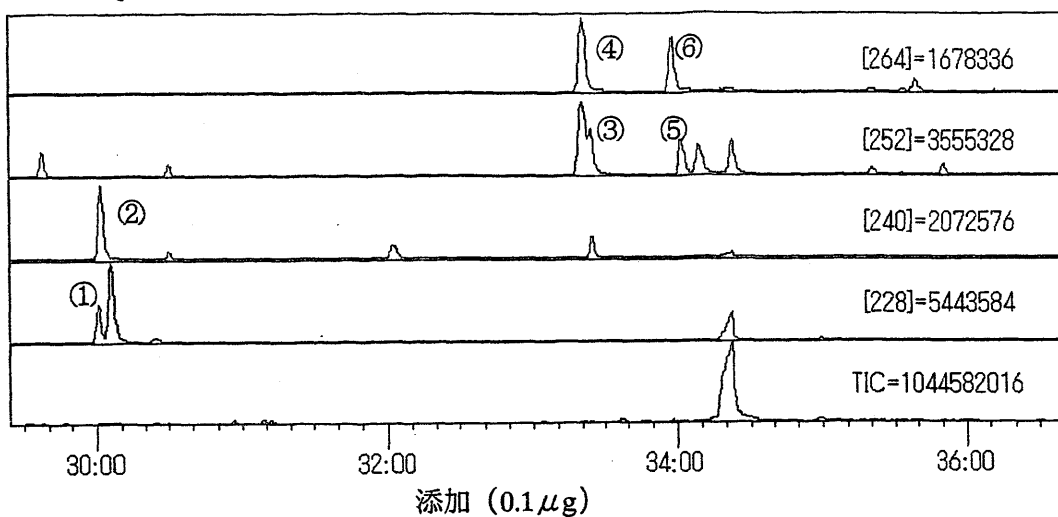


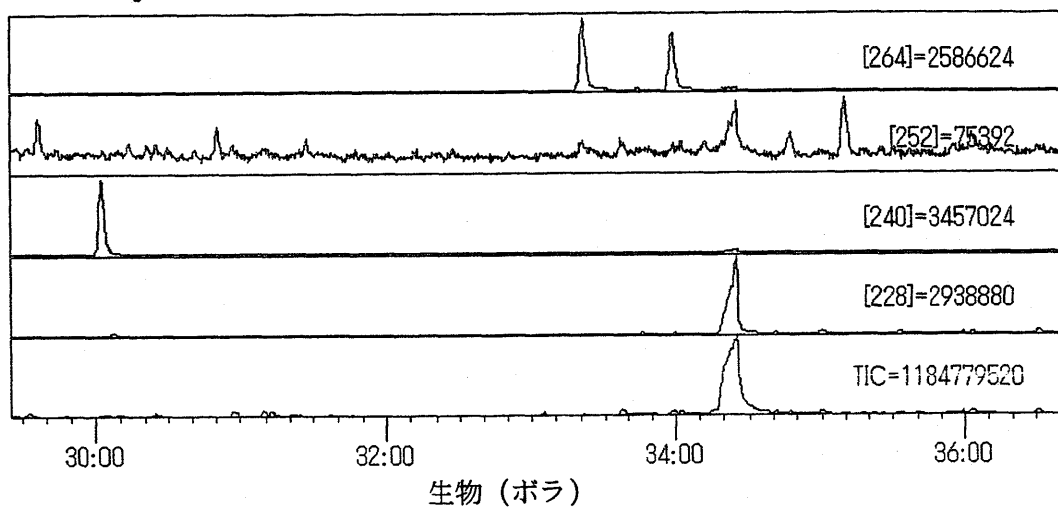
図13-1 生物 (ボラ) の分析例

- ①Aenaphthene      ②Acenaphthene- $d_{10}$       ③Phenanthrene      ④Anthracene  
 ⑤Phenanthrene- $d_{10}$       ⑥Pyrene      ⑦Pyrene- $d_{10}$   
 GC Temp: 50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

F-1 Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7G



FC-2 Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7



Fish-BI Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7

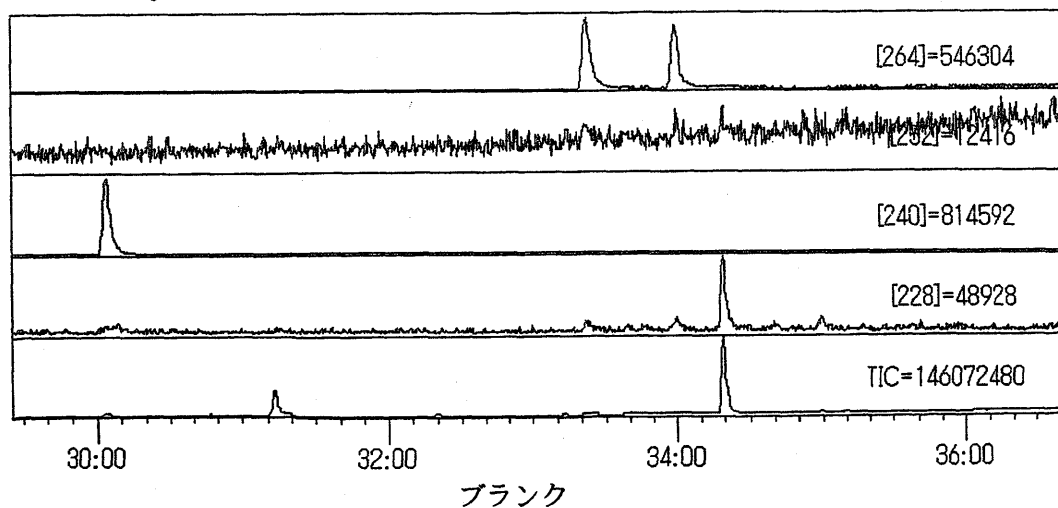
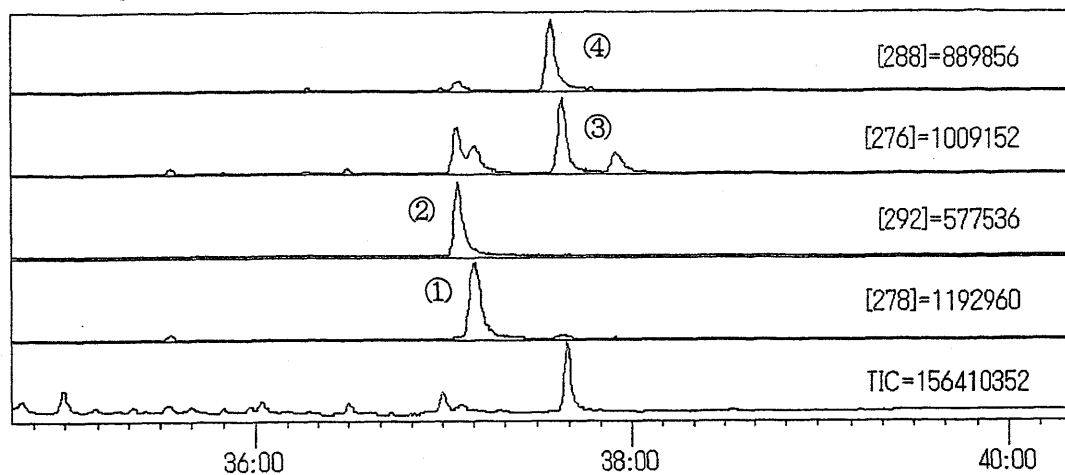


図13-2 生物 (ボラ) の分析例

- ①Benzo[a]anthracene      ②Chrysene-d<sub>12</sub>      ③Benzo[b+j+k]fluoranthene  
④Benzo[k]fluoranthene-d<sub>12</sub>      ⑤Benzo[e]pyrene      ⑥Benzo[e]pyrene-d<sub>12</sub>

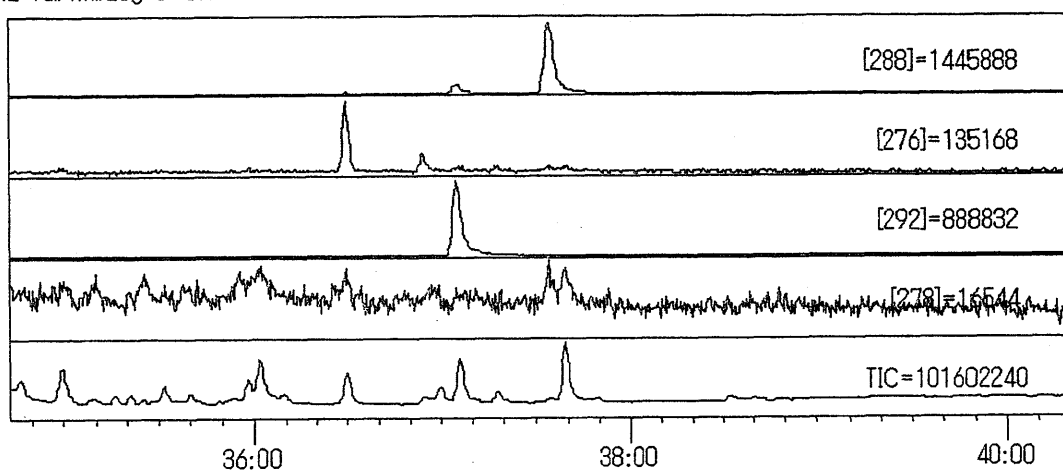
GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

F-1 Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7G



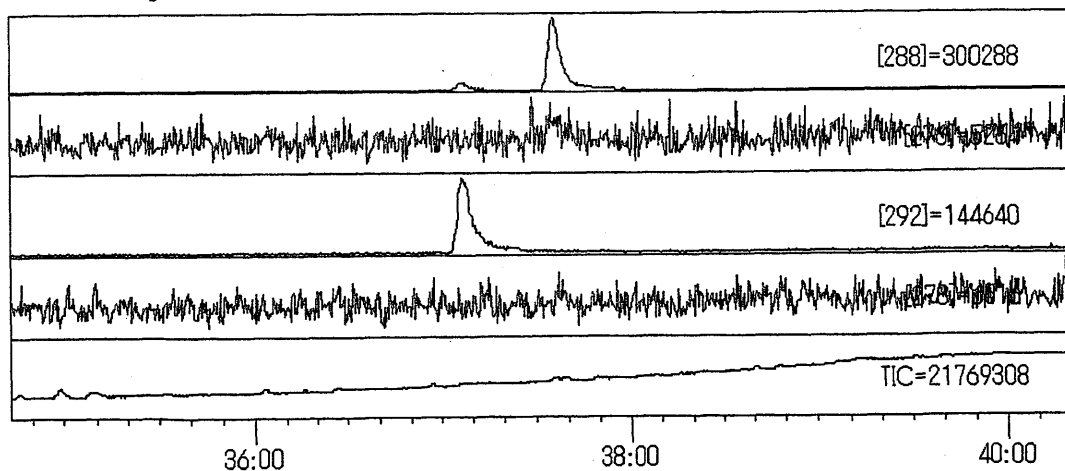
添加 (0.1 $\mu$ g)

FC-2 Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7



生物 (ボラ)

Fish-BI Fr.2 1ul/1ml/20g G\*0.7



ブランク

図13-3 生物 (ボラ) の分析例

①Dibenz[a,h]anthracene ②Dibenz[a,h]anthracene-d<sub>14</sub>

③Benzo[ghi]perylene ④Benzo[ghi]perylene-d<sub>12</sub>

GC Temp:50°C(2min)-7°C/min-310°C(10min)

## 【評価】

本法により環境試料中に存在するppbレベルの多環芳香族炭化水素類を測定することが可能である。

## 参考文献

- 1) 日本薬学会：衛生試験法・注解，p619-621,(1990)
- 2) 日本工業標準調査会：ポリ塩素化ビフェニル (JIS K 0093)
- 3) 環境庁委託業務報告書：大気汚染物質レビュー 多環芳香族炭化水素，日本科学技術情報センター，(1984)
- 4) 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（ポリプロモビフェニル；神奈川県公害センター），(1980)
- 5) 環境庁保健調査室：昭和56年度化学物質分析法開発調査報告書（ベンゾ[a]ピレン等；東京都立衛生研究所、神奈川県公害センター），(1981)
- 6) 環境庁保健調査室：昭和57年度化学物質分析法開発調査報告書（ベンゾ[b]フルオランテン、アセナフチレン等；東京都立衛生研究所、横浜市公害研究所），(1982)
- 7) 環境庁保健調査室：昭和59年度化学物質分析法開発調査報告書（アセナフチレン等；北九州市環境衛生研究所），(1984)
- 8) 環境庁保健調査室：昭和63年度化学物質分析法開発調査報告書（フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン等；愛知県公害調査センター、岡山県環境保健センター），(1987)
- 9) 環境庁保健調査室：水質、底質モニタリング調査マニュアル（1991版），(1991)
- 10) 剣持堅志他：ゴルフ場農薬の分析法：環境化学，3，41-58,(1993)
- 11) 剣持堅志他：水質、底質モニタリング調査の分析方法，環境化学，3，279-293,(1993)
- 12) 環境庁環境安全課：平成8年度化学物質分析法開発調査報告書（4,4'-ジプロモビフェニル；岡山県環境保健センター），(1997)
- 13) 環境庁環境安全課：平成8年度化学物質分析法開発調査報告書（テトラフェニルスズ；大阪市立環境科学研究所），(1997)
- 14) 剣持堅志他：油汚染時における化学成分のスクリーニング分析，環境化学，7,561-576,(1997)
- 15) 環境庁環境安全課：平成8年度非意図的生成化学物質等汚染実態追跡調査報告書（日本食品分析センター），(1998)
- 16) 環境庁環境安全課：平成9年度化学物質分析法開発調査報告書（ベンゾオチフェン、ジベンゾチオフェン等；岡山県環境保健センター），(1998)
- 17) 環境庁環境安全課：平成10年度化学物質分析法開発調査報告書（有機リン酸トリエステル類(OPEs)岡山県環境保健センター），(1999)

担 当：岡山県環境保健センター

住 所：〒701-0298 岡山市内尾739-1

<http://www.pref.okayama.jp/seikatsu/kanpo/kanpo.htm>

電 話：086-298-2681

FAX：086-298-2088

担当者：剣持 堅志

E-mail: [katashi\\_kenmotsu@pref.okayama.jp](mailto:katashi_kenmotsu@pref.okayama.jp)

[GBE03522@nifty.ne.jp](mailto:GBE03522@nifty.ne.jp)

## 分析用試料送付方法

①分析担当機関と、予め試料の採取日と送付日を協議する。

②試料採取後、直ちに送付する。

## 【水質】

試料瓶はアセトンで洗浄後乾燥した共栓付きガラス瓶（1L）を用い、試料瓶を試料水で2～3回共洗いした後、ヘッドスペースの残らないように採取し、冷蔵便で送付する。

## 【底質、生物】

均一化した試料を200ml褐色耐熱ねじ口瓶（ねじ規格45程度、PTFE張りパッキン付）に採取し、ドライアイスで冷却して、冷蔵便で送付する。

# Multiresidue Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs)

## Abstract

An analytical method was developed for determining of residue of 130 kinds of PAHs in water, sediment and Fish.

### [Water: Solid-Phase Extraction]

A water sample was spiked with surrogate compounds, and extracted with a membrane extraction disk (SDB-XD). PAHs extracted on the disk were eluted with 20ml of methyl acetate. The extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and purified by use of silicagel cartridge column(Waters Sep-Pak Plus) with 10ml of 1%acetone-hexane. The effluent was concentrated to 1ml and spiked with HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> as the internal standard and determined by GC/MS.

### [Water: Solvent Extraction]

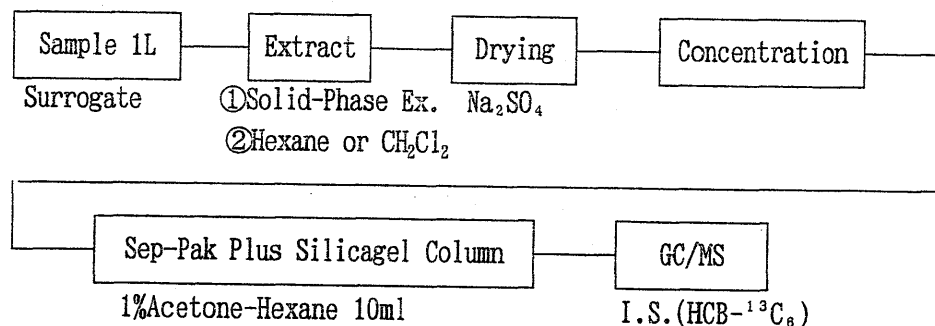
A water sample was spiked with surrogate compounds, and extracted with hexane or dichloromethane. The extract was purified by solid-phase extraction method.

### [Sediment and Biological sample]

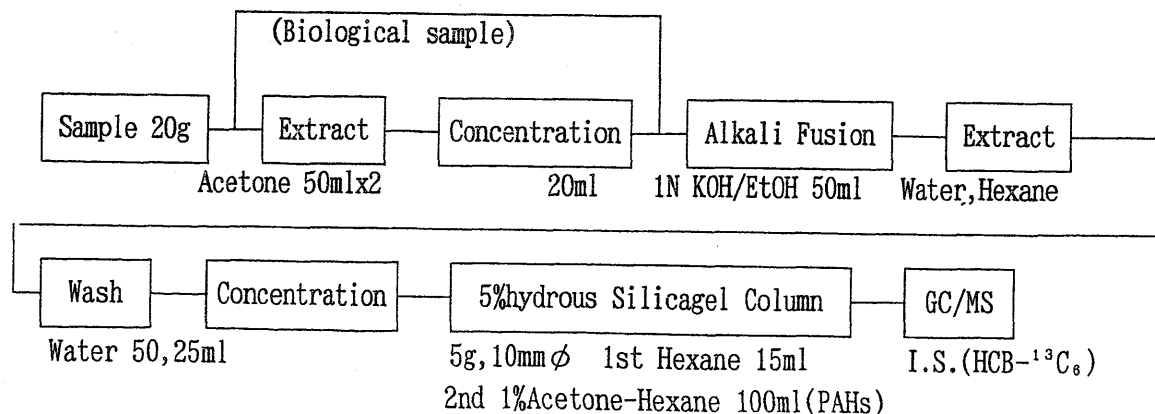
A sediment sample was spiked with surrogate compounds and extracted with acetone. The eluent was concentrated to 20ml.

A biological sample was spiked with surrogate compounds. The biological sample and sediment eluent were mixed with 1N KOH/EtOH solution. The samples were shake for 15 hours at room temperature and were extracted with hexane. The extract was washed with water, and concentrated to 3ml. The concentrate was purified by use of a column packed with 5% hydrous silicagel column(5g,10mm  $\phi$ ) with 15ml of hexane and 100ml of 1%acetone-hexane. The effluent was concentrated to 1ml after having been added HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> as the internal standard and determined by GC/MS.

## Water



## Sediment & Biological sample



| 物質名                                                                                                                                                                                                                            | 分析法フローチャート                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 備考                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ①Benzo[a]anthracene<br>②Benzo[e]pyrene<br>③Benzo[b]fluoranthene<br>④Benzo[k]fluoranthene<br>⑤Benzo[j]fluoranthene<br>⑥Benzo[ghi]perylene<br>⑦Dibenz[a,h]anthracene<br>⑧Pyrene<br>⑨Anthracene<br>⑩Phenanthrene<br>⑪Acenaphthene | <p>水質</p> <pre>           graph LR             A[試料 1L] --&gt; B[抽出]             B --&gt; C[脱水・濃縮]             C --&gt; D[GC/MS]             A --&gt; E[Sep Pak Plus]             E --&gt; F[濃縮]             F --&gt; D           </pre> <p>塩化ナトリウム30g      固相ディスク      無水硫酸ナトリウム<br/>(海水は不要)      または溶媒抽出</p> <p>Sep Pak Plus      濃縮      GC/MS<br/>シリカゲル<br/>1%アセトンヘキサン10ml</p> <p>底質・生物</p> <pre>           graph LR             G[試料20g] --&gt; H[抽出・濃縮]             H --&gt; I[アルカリ分解]             I --&gt; J[GC/MS]             G --&gt; K[抽出]             K --&gt; L[洗浄]             L --&gt; M[脱水濃縮]             M --&gt; N[GC/MS]           </pre> <p>生物：直接分解</p> <p>アセトン 50mlx2      1N KOH/EtOH50ml<br/>室温分解(15時間)</p> <p>抽出      洗浄      脱水濃縮<br/>ヘキサン/エタノール(1:1)20ml      精製水      無水硫酸ナトリウム<br/>精製水50ml      50, 25ml<br/>ヘキサン50mlx2</p> <p>カラムカマトグラフィー      濃縮      GC/MS<br/>5%含水シリカゲル(5g, 10mmφ)<br/>1st ヘキサン15ml<br/>2nd 1%アセトンヘキサン100ml(PAHs)</p> | <p>GC/MS<br/>カラム: Quadrex MS<br/>0.25mm×25m<br/>膜厚0.25μm</p> <p>検出限界<br/>水質<br/>0.006~0.027<br/>μg/L<br/>底質<br/>0.45~9.0<br/>μg/kg</p> <p>生物<br/>0.20~0.78<br/>μg/kg</p> |

## 有機リン酸トリエステル類 (OPEs) の分析法

## 【対象物質及び化学式】

## ①リン酸トリス(2-エチルヘキシル)

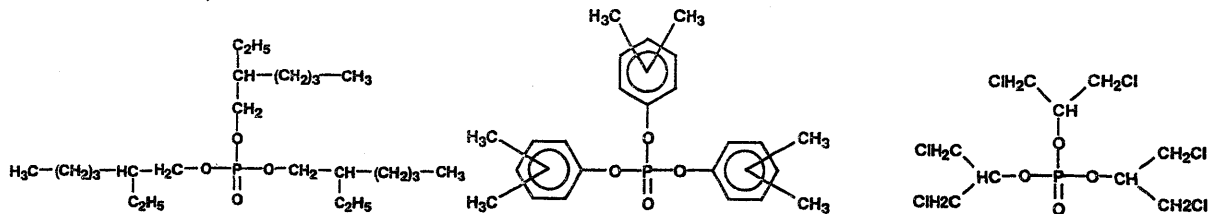
別名：リン酸トリオクチル  
 Tris(2-ethylhexyl) phosphate  
 略称：TOP, TEHP

## ②リン酸トリキシレニル

Trixylenyl phosphate  
 略称：TXP

## ③リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)

Tris(1,3-dichloro-2-propyl)  
 略称：CRP, TDCP



## 【物性】

|   | 分子量 | 融点<br>(°C) | 沸点<br>(°C) | log<br>Pow | 水溶解度<br>(mg/l) | 蒸気圧<br>(mmHg) | 生産量<br>(t) |
|---|-----|------------|------------|------------|----------------|---------------|------------|
| ① | 435 | -74        | 220(5mmHg) | 4.23       | 0.1            | <0.01         | -          |
| ② | 410 | -25        | 250(2mmHg) | 5.63       | 0.89           | -             | -          |
| ③ | 461 | 26.8       | 200(4mmHg) | 3.76       | 100            | -             | -          |

## § 1 分 析 法

本分析法は、水質試料は固相ディスクまたはジクロロメタンで抽出後、シリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップし、底質試料はアセトンで抽出後、濃縮し、精製水に希釈してジクロロメタン抽出を行った後、5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いてクリーンアップし、GC/MSで定量する方法であり、他の有機リン酸トリエステル類(OPEs：表1)の同時分析にも配慮した。

なお、水質試料は、固相ディスク法を基本とするが、対応できない場合は、溶媒抽出法を用いる。

## 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。  
 前処理操作は試料採取後、速やかに行なう。

表1 検討対象関連物質の物性、モニターイオン及び昇温GC保持指標 (PTRI:メキシコ)

| 化学名<br>化学式                                                                                                                                       | 略称         | 分子量                        | 融点<br>下段: モニターイオン, (PTRI) °C | 沸点<br>°C    | 水溶解度<br>μg/ml       | Log Pow |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------|------------------------------|-------------|---------------------|---------|
| Trimethyl phosphate<br>(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                                                       | TMP        | 140.09                     | -46, -62                     | 197.2       | 易溶                  |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 110, 140, 109, (902)       |                              |             |                     |         |
| Triethyl phosphate<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                                          | TEP        | 182.16                     | -56.6                        | 215-216     | 1.2x10 <sup>5</sup> | 0.09    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 155, 127, 99, (1095)       |                              |             |                     |         |
| Triallyl phosphate<br>(CH <sub>2</sub> :CHCH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                                     | TAP        | 218.19                     |                              |             |                     |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 137, 177, 99, (1316)       |                              |             |                     |         |
| Tributyl phosphate<br>(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                                          | TBP        | 266.36                     | -80                          | 289         | 6,000               | 4.0     |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 211, 155, 99, (1619)       |                              |             |                     |         |
| Tris(2-chloroethyl) phosphate<br>(CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                           | TCEP       | 285.49                     | -20                          | 210-220     | 8,300               | 1.7     |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 249, 251, 205 (1701)       |                              | (20mmHg)    |                     |         |
| Tris(chloropropyl) phosphate<br>((CH <sub>2</sub> Cl)(CH <sub>2</sub> CHO) <sub>3</sub> PO                                                       | TCPP       | 327.57                     | -40                          | 55-60       | 1,300               | 2.75    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 157, 175, 99 (1750-1772)   |                              | (0.004mmHg) |                     |         |
| Tri-n-amyl phosphate<br>(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                                       | TNAP       | 308.39                     |                              |             |                     |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 239, 169, 99, (1897)       |                              |             |                     |         |
| Tris(1,3-dichloro-2-propyl)<br>phosphate ((CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> CHO) <sub>3</sub> PO                                                 | CRP(TDCPP) | 460.91                     | 26.8                         | 200         | 100                 | 3.76    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 99, 191, 381, (2262)       |                              | (4mmHg)     |                     |         |
| Tris(2-butoxyethyl) phosphate<br>(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> PO                                | TBXP       | 398.54                     | -70                          | 222         | 1,100               | 3.65    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 199, 125, 299, (2372)      |                              | (4mmHg)     |                     |         |
| Triphenyl phosphate<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                                         | TPP        | 326.29                     | 50                           | 370         | 1.9                 | 4.63    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 326, 325, 170, (2330)      |                              |             |                     |         |
| Tris(2-ethylhexyl) phosphate<br>(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                               | TOP(TEHP)  | 434.64                     | -74                          | 220         | 0.1                 | 4.23    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 99, 113, 211, (2454)       |                              | (5mmHg)     |                     |         |
| Tricresyl phosphate<br>(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                         | TCP        | 368.36                     | -35                          | 265-285     | 0.36                | 5.1     |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 368, 367, 165, (2576-2664) |                              | (20mmHg)    |                     |         |
| 2-Ethylhexyl diphenyl phosphate<br>(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PO                           | ODP(EHDP)  | 362.40                     | -54                          | 239         | 1.9                 | 5.73    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 251, 250, 362, (2381)      |                              | (10mmHg)    |                     |         |
| Cresyl diphenyl phosphate<br>(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PO                  | CDP        | 340.32                     | -38                          | 245         | 2.6                 | 4.51    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 340, 339, 247, (2413-2442) |                              | (4mmHg)     |                     |         |
| Dicresyl phenyl phosphate<br>(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O)PO                  | DCP        | 354.34                     |                              |             |                     |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 354, 353, 247, (2493-2552) |                              |             |                     |         |
| Xylenyl diphenyl phosphate<br>((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PO | XDP        | 354.34                     |                              |             |                     |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 354, 353, 165, (2492-2550) |                              | (2mmHg)     |                     |         |
| Trixylenyl phosphate<br>((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> PO                                        | TXP        | 410.45                     | -25                          | 240-260     | 0.89                | 5.63    |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 410, 305, 209, (2669-2744) |                              | (2mmHg)     |                     |         |
| Tris(iso-propylphenyl) phosphate<br>((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> PO                          | TIPP       | 452.53                     | <-20                         | 250-260     |                     |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 410, 251, 293, (2664-2788) |                              | (10mmHg)    |                     |         |
| Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate<br>(BrCH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> PO                                                   | TDBP       | 697.61                     |                              |             |                     |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 219, 137, 417, (2956)      |                              |             |                     |         |
| Tris(4-tert-butyl) phosphate<br>((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> PO                               | TBPP       | 494.61                     |                              |             |                     |         |
|                                                                                                                                                  | M/Z        | 479, 494, 232, (3320)      |                              |             |                     |         |

注) TIPP (M/Z 452) の主成分はDi(iso-propylphenyl) phenyl phosphateのため、これを測定する。

### 【試料の前処理】（注1）

#### 〔水質：固相ディスク法〕

試料1Lを2Lの分液ロートに採取し、サロゲート化合物標準液（50 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l添加した後約10分間振とうする（注2）。試料採取に用いた試料容器（ガラス製）は転倒させて容器内に残存した水分を除去しておく（注3）。

固相ディスク抽出装置に固相ディスク（SDB-XD）を装着し、メタノールを滴下してディスク表面を湿らした後、ガラス繊維ろ紙（GF/A）を重ねさせ、再びメタノールを滴下してディスク表面を湿らした後、ガラスファンネルを装着する（注4）。ディスクを酢酸メチル、アセトン、メタノール各20mlで洗浄した後、精製水20mlで2回洗浄する（注5）。分液ロートに採取した試料をガラスファンネルに移し、試料水を固相抽出（通液速度約50ml/min）する（注6）。通液の終了した2Lの分液ロートは、下部のコックを解放して残存した水分を除去しておく（注3）。

通水終了後、ガラスファンネルと固相ディスクを精製水20mlで2回洗浄した後、5秒程度の強い減圧と常圧に戻す操作を数回繰り返して、固相ディスク及びガラスサポートベースに付着した水滴を除去する（注7）。

抽出液採取容器を抽出装置に装着し、酢酸メチル5mlをガラスファンネルの内面を洗浄しながら滴下し、2ml程度を弱い減圧により通液した後、残りの酢酸メチルを用いて自然流下により固相ディスクから目的物質を抽出する。この抽出操作を合計4回繰り返し、目的物質を溶出する（注8）。試料抽出液は100mlのトールピーカーに移し、抽出液採取容器はヘキサン5mlずつで4回洗浄し、ヘキサン洗液は先の酢酸メチル抽出液にあわせる（注9）。

転倒により脱水した試料採取容器はヘキサン10mlを用いて洗浄し、ヘキサン洗浄液は試料水の採取・混合に用いた2Lの分液ロートに移し、このヘキサンをういて分液ロート内も洗浄する。水分を分液により除去した後、ヘキサン洗浄液は、酢酸メチル抽出液と合わせる（注3、9）。この試料採取容器洗浄操作を合計3回繰り返した後、抽出液を無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し（注10）、200mlのナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約1mlまで減圧濃縮し、更に、ヘキサン10mlを用いてナス型フラスコの内壁を洗浄し、再度約1mlまで減圧濃縮する。（注11、12）。

#### 〔水質：溶媒（ジクロロメタン）抽出法〕

試料1Lを2Lの分液ロートに採取し、サロゲート化合物標準液（50 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l添加し混合する（注2）、塩化ナトリウム30g（注13）を加えて十分混合・溶解する。試料容器（ガラス製）をジクロロメタン用いて数回洗浄し（ジクロロメタン総容量100ml）、得られたジクロロメタン洗液を分液ロート内の試料水に合わせ、約10分間振とう抽出し、十分静置してジクロロメタン相を採取する（注14）。水相はジクロロメタン50mlを用いて振とう抽出操作を更に1回繰り返し、得られたジクロロメタン抽出液は200mlのトールピーカーに合わせ、ヘキサン20mlを添加した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する（注15）。デカンテーションにより200mlのナス型フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムはヘキサンを用いて数回洗浄し、洗液はナス型フラスコ中の抽出液に合わせる。抽出液ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約1mlまで減圧濃縮し、更に、ヘキサン10mlを用いてナス型フラスコの内壁を洗浄し、再度約1mlまで減圧濃縮する（注11、12）。

#### 〔底質〕

試料20gを100mlの遠心分離管に採取し、サロゲート化合物標準液（50 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l添加し混合する（注16）。アセトン50mlを加えた後、密栓して10分間振とうした後、10分間超音波抽出する。遠心分離（3,000rpm、10分）を行い得られたアセトン抽出液は、200mlのナス型フラスコに移す。残渣にアセトン50mlを加え、振とう（注17）・超音波抽出・遠心分離操作を繰り返し、得られた抽出液は先の抽出液と合わせる。抽出液をロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約20mlまで減圧濃縮する（注18）。

得られた抽出液を予め5%塩化ナトリウム溶液100mlを入れた250mlの分液ロートに移し、更にナス型

フラスコをジクロロメタン（総量30ml）を用いて数回洗浄し、ジクロロメタン洗液は先の分液ロート内の抽出液に合わせ、10分間振とう抽出し、十分静置した後に分液する（注15,19）。抽出液（水相）は、ジクロロメタン10mlを用いて再度振とう抽出し、得られたジクロロメタン抽出液は、先の抽出液と合わせ、ヘキサン10mlを添加した後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水（注15）し、ヘキサンを用いて200mlのナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で約1mlまで減圧濃縮し、更に、ヘキサン10mlを用いてナス型フラスコの内壁を洗浄し、再度約1mlまで減圧濃縮する（注11、12）。

#### 【試料液の調製】

##### 〔水質〕

予め1%アセトンヘキサン10mlで洗浄したシリカゲルカートリッジカラム（注20）にスピッツ型試験管をセットした後、試料液をカラムに負荷（注21）し、液面をカラムベッドまで下げてから、2mlの1%アセトンヘキサンで濃縮容器及び注射筒の壁面を洗いながら試料をカラムに負荷（注22）し、1%アセトンヘキサン10mlを用いて洗浄し（注23）、更に30%ベンゼン5%エチルアルコール含有ヘキサン6mlを用いてOPEsを溶離する。溶出液に窒素ガスを吹き付けて0.5ml以下まで濃縮し（注12）、測定用内標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l加えた後、ヘキサンを用いて1mlとする。

##### 〔底質〕

シリカゲルカラム（5%含水シリカゲル5g）に50mlのナス型フラスコをセットした後、試料液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、少量のヘキサンの数回濃縮容器及びカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷し（試料液のヘキサンも含めてヘキサン総量15ml、第1フラクション：直鎖炭化水素類等が溶出する。注24）、受器を100mlのナスフラスコに交換し、1%アセトン含有ヘキサン100mlでカラムを洗浄する（第2フラクション、注24）。受器を50mlのナスフラスコに交換し、5%アセトン含有ヘキサン50mlを用いてTXP、TOP等の弱極性OPEsを溶離する（第3フラクション）。更に、受器を50mlのナスフラスコに交換し、30%ベンゼン5%エチルアルコール含有ヘキサン50mlを用いてCRP、TCEP等の強極性OPEsを溶離する（第4フラクション、注25）。

第4フラクションの溶出液は、ロータリーエバポレータを用いて35℃以下で乾固直前まで減圧濃縮（注26）し、ヘキサンを用いて約1mlとする。予めトルエン（5ml、2回）、ベンゼン（5ml）、アセトン（5ml）及びヘキサン（5ml、2回）で洗浄した活性炭固相抽出管（ENVI-Carb）（注27）にスピッツ型試験管をセットした後、試料液をカラムに負荷（注21）し、液面をカラムベッドまで下げてから、2mlのヘキサンで濃縮容器及び注射筒の壁面を洗いながら試料をカラムに負荷（注22）し、50%アセトンヘキサン4mlを用いて目的物質を溶離する（注28）。

第3及び第4フラクションの溶出液に窒素ガスを吹き付けて0.5ml以下まで濃縮し（注12）、測定用内標準液測定用内標準液（20 $\mu$ g/ml）を正確に5 $\mu$ l加えた後、ヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素ガスを吹き付けて1mlまで濃縮する（注12）。

#### 【空試料液の調製】

固相ディスク抽出法では100ml（注29）、液々抽出法では1L、底質試料では10ml（注30）の精製水を用いて【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試料液とする。

#### 【標準液の調製】（注1）

各標準物質及びサロゲート化合物及び測定用内標準物質（ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>）10mgを正確に秤取り、少量のアセトン及びベンゼンに溶解した後、ヘキサンを加えて正確に100mlとし、100 $\mu$ g/mlの標準原液とする。

検量線 (0.005–1.0 $\mu$ g/ml、TXPは5倍量、サロゲート化合物：0.25 $\mu$ g/ml、内標準物質濃度：0.1 $\mu$ g/ml) 及び測定用内標準液 (20 $\mu$ g/ml) は、ヘキサンを用いて希釈し、添加用サロゲート化合物標準液 (50 $\mu$ g/ml) は、アセトンを用いて希釈する。

# 【測定】

〔GC/MSの条件〕 (注31)

使用カラム : キャピラリーカラム (注32)  
 ①液相：メチルシリコン (Quadrex社MS、SUPELCO社SPB-1、J&W社DB-1)  
 膜厚：0.25 $\mu$ m 長さ、内径：25m x 0.25mm  
 ②液相：5%フェニルメチルシリコン (J&W社DB-5MS、HP社HP-5MS)  
 膜厚：0.25 $\mu$ m 長さ、内径：30m x 0.25mm  
 カラム温度 : 50°C (2分) –20°C/分–120°C–7°C/分–310°C(10分)  
 注入法 : スプリットレス法 注入口温度：270°C (注33)  
 流速：1ml/min 線速度：36cm/sec パージ開始時間：1.5分  
 インタフェース部：ダイレクトカップリング (240°C)  
 イオン化条件 : EI法 イオン源温度：210°C イオン化電圧：70eV (EI)  
 モニターイオン : 測定法 (SCAN法) (注34)

|                                                 |              |
|-------------------------------------------------|--------------|
| 内標準物質 (注35)                                     | 定量イオン        |
| Hexachlorobenzene- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> | M/Z 290, 292 |

|                                                                              |                   |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| サロゲート物質 (注36)                                                                |                   |
| ①Tri-p-cresyl phosphate-d <sub>21</sub><br>(略称：TpCP-d <sub>21</sub> )        | M/Z 389, 387, 275 |
| ②Tributyl phosphate-d <sub>27</sub><br>(略称：TBP-d <sub>27</sub> )             | M/Z 103, 167, 231 |
| ③Tris(2-chloroethyl) phosphate-d <sub>12</sub><br>(略称：TCEP-d <sub>12</sub> ) | M/Z 261, 263, 213 |

|      |                     |
|------|---------------------|
| 対象物質 | サロゲート               |
| TOP  | M/Z 99, 113, 211 ①  |
| TXP  | M/Z 410, 305, 209 ① |
| CRP  | M/Z 99, 191, 381 ②  |

# 〔検量線〕

標準液1 $\mu$ lをGC/MSに注入し、各物質の示すピーク面積とサロゲート物質及び内標準物質のピーク面積値の比を用いて検量線を作成する (注37)。

# 〔定量〕

試料液を1 $\mu$ lをGC/MSに注入し、得られた各物質の示すピーク面積とサロゲート物質及び内部標準物質のピーク面積値の比から検量線により定量する (注37)。

# 〔計算〕 (注37)

以下の式により計算を行う。

計算値( $\mu$ g/mlまたは $\mu$ g/g)=検出量(ng) / 注入量( $\mu$ l) x 最終液量(ml) / 試料量(mlまたはg)

〔装置検出限界 (IDL) 〕

本分析法に用いたGC/MSの装置検出限界を以下に示す (注38)。

| 物 質 名 | IDL(pg/ $\mu$ l) | 濃縮率 (倍) | IDL 試料濃度<br>換算値 (ng/L) |
|-------|------------------|---------|------------------------|
| TOP   | 3.8              | 1000    | 3.8                    |
| TXP   | 110              | 1000    | 110                    |
| CRP   | 24.9             | 1000    | 24.9                   |

〔検出限界〕 本分析法の検出限界を下記に示す (注39)。

水質の検出限界は固相抽出法により求めた値を、底質は乾泥換算値を示した。

TOP

| 試 料 | 試料量 | 検出限界           | 定量限界           |
|-----|-----|----------------|----------------|
| 水 質 | 1L  | 0.19 $\mu$ g/L | 0.63 $\mu$ g/L |
| 底 質 | 20g | 5.0 $\mu$ g/kg | —              |

TXP

| 試 料 | 試料量 | 検出限界            | 定量限界          |
|-----|-----|-----------------|---------------|
| 水 質 | 1L  | 0.46 $\mu$ g/L  | 1.5 $\mu$ g/L |
| 底 質 | 20g | 35.4 $\mu$ g/kg | —             |

CRP

| 試 料 | 試料量 | 検出限界           | 定量限界           |
|-----|-----|----------------|----------------|
| 水 質 | 1L  | 0.10 $\mu$ g/L | 0.34 $\mu$ g/L |
| 底 質 | 20g | 8.0 $\mu$ g/kg | —              |

試薬・器具

【試 薬】 (注1)

OPEs標準品：東京化成、和光純薬、関東化学及びAldrich社製

TXP：大八化学製

Tri-p-cresyl phosphate-d<sub>21</sub>、Tributyl phosphate-d<sub>27</sub>、Tris(2-chloroethyl) phosphate-d<sub>12</sub>：林純薬製

Chrysene-d<sub>12</sub>、Hexachlorobenzene-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>等：CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES (CIL) 社製

ヘキサン、アセトン、エタノール、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬分析用

酢酸メチル：試薬1級

精製水：超純水製造装置 (ミリポア社製 Milli-Q SP.TOC.) による精製水をジクロロメタンで2回洗浄して用いる。固相ディスク法に用いるブランク水は、ヘキサン洗浄を行わない。

固相ディスク：3 M社製Emporeディスク (SDB-XD、47mm)

シリカゲルカートリッジカラム：Sep-Pak Plus Silica Cartridges(690mg) (Waters社製)

活性炭固相抽出管：ENVI-Carb(250mg/6ml) (SUPELCO社製)

5%含水シリカゲル：カラムクロマト用シリカゲル (和光純薬社製ワコーゲルC-200) を130℃で15時間加熱活性化した後、95gを300mlの共栓 (透明摺) 付き三角フラスコにステンレス製ロートを用いて秤量し、

密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、5mlのホールピペットを用いて精製水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15時間以上保存したものを使用する。密栓してデシケータ中に保存した場合、活性度は1年以上安定である。

シリカゲルカラム：ガラスフィルター付きガラスカラム(10mmφ)にヘキサン5mlを満たした後、5gの5%含水シリカゲルを投入し、直ちにヘキサンをカラム上端まで満たす。密栓してカラムを転倒させながら十分に攪拌した後、カラムを静置してシリカゲルを自然沈降させ、10分後に再度密栓して払戻し、自然沈降させる（気泡が生じた場合は、再度攪拌する）。ヘキサンの液面を下げた後、カラムの壁面をヘキサンで洗浄し、ヘキサンを約5cmの高さまで充填し、無水硫酸ナトリウムを約2cmの高さに積層充填し、液面を下げる。

ガラス繊維ろ紙：GF/A（Whatman社製）

### 【器 具】

ロータリエバポレータ（恒温槽付き）：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：液々抽出に用いる。

超音波洗浄器：底質試料の超音波照射に用いる。

マイクロシリンジ：内部標準液の添加及びGC/MSの注入に用いる。

注射筒（10ml）：固相カートリッジカラムを用いたクリーンアップに用いる。

カラムクロマト管（10mmφx30cm、G2ガラスフィルター付き）：アセトンで洗浄し、熱風乾燥後、ヘキサンで洗浄して用いる。

試料採取瓶（共栓付き全ガラス製）、分液ロート（2L、200ml、250ml）、トールピーカー（100ml、200ml）、ナス型フラスコ（50ml、100ml、200ml）、共栓付き三角フラスコ（100ml）、スピッツ型共栓付き試験管（10ml）、パスツールピペット：アセトンで洗浄し、乾燥して用いる。

固相抽出装置：ジエールサイエンス社製エムポアディスク吸引マニホールド（ガラス製減圧ろ過装置も使用可能）

## 注 解

- 1) 本分析法で使用するジクロロメタン、ベンゼン、トルエン等の有機溶媒及び標準物質は、健康に有害であり、健康障害と周辺環境の汚染防止に努める必要がある。

本分析法では、多環芳香族炭化水素類（PAHs）、PCB、ダイオキシン類等が試料液中に混入してくるため、前処理操作及び試料抽出液の取り扱いには十分に注意する必要がある。

- 2) TXP、TOP、TCP、TIPP等は一般に疎水性であり、また固相ディスク法では十分な同位体希釈効果を得る必要があるため、振とうして均一な試料液を得る必要がある。

なお、サロゲート化合物及び測定用内標準の添加量及び試料液の濃縮量は、試料中濃度、GC/MSの感度等の状況に応じて適宜変更する。

- 3) TXP、TOP、TCP、TIPP等は一般に疎水性であり、懸濁物質に吸着して存在する。試料容器内や分液ロート内に残存した懸濁物質から目的物質を溶出する目的で溶媒洗浄操作を行う。ヘキサンのみを用いて洗浄する場合は、残存する水分が抽出率を下げる可能性があるため、転倒等により容器内の水分を予め除去しておく。

- 4) 固相ディスクはメタノールを吸収して膨潤するため、予めメタノールを滴下して固相ディスクを膨潤させる。また、ガラス繊維ろ紙と固相ディスクの間に空隙が生じると通水が困難になるため、メタノールを滴下してからガラス繊維ろ紙を重ねる。

- 5) 溶媒洗浄時には、溶媒がろ紙に残っている状態で、次の溶媒を加える。溶媒を完全に吸引すると

ガラス線維ろ紙と固相ディスクの間に空隙が生じて通水が困難になる。

- 6) 通水速度は100ml/min以下とする。抽出時には、試料水がろ紙上に残っている状態で、次の試料水を加える。試料水を完全に吸引するとガラス線維ろ紙と固相ディスクの間に空隙が生じて通水が困難になる。

通水が困難となった場合には、他のファンネルの吸引を一時中止した後、通水困難なファンネルの減圧度を高くして、ガラス線維ろ紙と固相ディスクの間に生じた空隙を吸引除去すると良い。

また、通水が困難な試料の場合は、pH 3程度の塩酸酸性にしてから通液すると良好に通液できる場合がある。

- 7) 通気脱水を行うと、酸化等の影響や大気からの汚染を受ける可能性があるため、短時間に減圧・常圧操作を繰り返して、ろ過器等に付着した過剰な水分を除去する。抽出装置下部に残存した水分は、実験用ティッシュペーパーで拭いて除去すると良い。

- 8) 試料容器の壁面に付着した目的物質を溶出させる目的で壁面を洗浄しながら溶出溶媒を加える。酢酸メチル2mlを通液することにより、固相ディスク及びろ紙上の懸濁物質から脱水を行う。

自然落下により溶出できない場合には減圧により溶出させるが、3分程度放置して十分に酢酸メチルを固相ディスク及び懸濁物質に湿潤させてから減圧溶出させる。

- 9) 試料液採取容器に付着した水分は、できる限り抽出液に混入しないように注意する。ヘキサンは、酢酸メチルの脱水を促進する効果があることから、必要量以上のヘキサンを使用して容器等を洗浄している。

- 10) 無水硫酸ナトリウムを添加後は直ちに攪拌し、無水硫酸ナトリウムの固化を防止する。

過剰の無水硫酸ナトリウムは、空試験値を増大させるので、できるだけ少量（固相抽出法：30-40g程度、ヘキサン抽出法：10g程度）で脱水する。抽出液が透明になると脱水は完了している。

- 11) ヘキサンを用いて再濃縮することにより、抽出液中に残存する酢酸メチル、ジクロロメタン等を除去する。これらの溶媒が残存すると、シリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶離パターンが変動する場合がある。

- 12) 濃縮濃縮乾固すると低分子のOPEsが損失可能性があるため、乾固は避ける。

- 13) 海水試料の場合は、添加しない。ブランク試料水には、ヘキサンまたはジクロロメタンで洗浄した3%塩化ナトリウム溶液を用い、使用する予定の分液ロートで用事作成すると良い。

- 14) ジクロロメタン抽出の場合は、分液ロート下部から抽出液を採取する。この際ロート下部のコック部に水が存在すると脱水が困難になるので、分液前にロートを転倒させ、コックを開いてコック部の水を除去させた後に分液する。

- 15) ジクロロメタン抽出液にヘキサンを添加して脱水を促進させるとともに、減圧濃縮時にジクロロメタンを留去させることを目的としている。

ジクロロメタン抽出液にヘキサン（20ml程度）を静かに添加し、ヘキサン層がジクロロメタン層の上層にある状態で無水硫酸ナトリウム（水質約40g、底質約20g程度）を均一に添加（注10）すると、エマルジョンを容易に破壊できる。

著しくエマルジョンが生成した場合は、脱水操作を行う前に遠心分離等で脱水する。

- 16) 底質中には、多量のOPEsが存在する場合があります。試料液を希釈して測定する必要がある場合がある。

サロゲート化合物及び測定用内標準の添加量及び試料液の濃縮量は、試料中濃度等の状況に応じて適宜変更するとともに、測定時には、GC/MS検出器の飽和に注意する必要がある。

- 17) 遠沈管中の残渣は、振とう操作のみでは完全に混合しないため、予めガラス棒等を用いて十分に攪拌、分散させてから振とうする。

- 18) 20ml以下まで濃縮すると揮発性のOPEsが損失する可能性がある。

泡が立ち始め、不溶性物質が観察され始めたら、概ね濃縮は完了している。

- 19) 水相とジクロロメタンの界面に不溶性物質が生じるので、ジクロロメタン抽出液中に混入しないように分液する。

- 20) シリカゲルカラムカートリッジは、ロットによって、目的物質のコンタミネーションや妨害物質の

溶出が生じる場合がある。また、ロットによって溶離パターンが変化する場合があるので、予め、コンタミネーション及び妨害物質の有無、溶離パターン等を必ず確認しておくこと。

- 21) パスツールピペットを用いると良い。
- 22) 複数回に分けてフラスコ内に残存した試料をカラムに負荷する。
- 23) 第1フラクションには、PAHs、PCB、PBB、スチレンダイマー・トリマー等が溶出するので、同時分析可能である（多環芳香族炭化水素類の分析法：平成10年度報告書）。

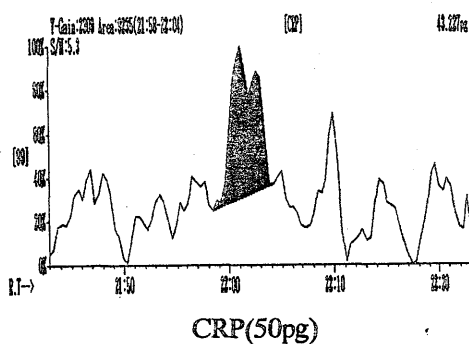
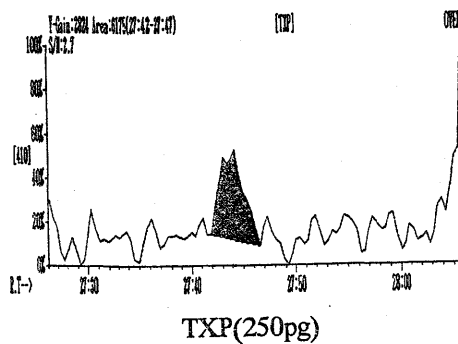
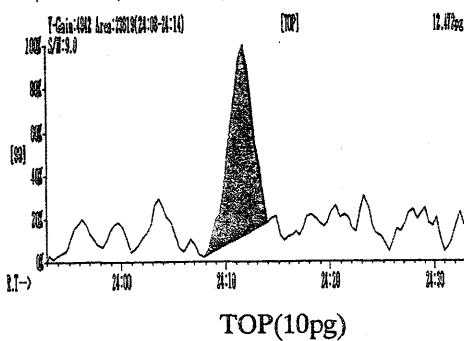
なお、溶離は自然落下により行うが、自然落下しない場合は、注射筒に内筒を装着し、少し押し下げてから内筒を急激に引き抜くとカートリッジと注射筒の間隙存在する空気層が除去されて自然落下ようになる。また、汚濁の少ない試料では、シリカゲルクリーンアップを省略できる。
- 24) 第1及び2フラクションには、PCB、PBB、PAHs、スチレンダイマー・トリマー等が溶出するので、同時分析可能である（多環芳香族炭化水素類の分析法：平成10年度報告書）
- 25) 汚濁の少ない試料でTXP、TOP及びCRPのみを分析する場合は、第3フラクションを省略して10%アセトンヘキサン60mlで溶出し、活性炭カラムクリーンアップを省略して分析しても良い。
- 26) ベンゼンが残存すると活性炭カラムによるクリーンアップ効果が低下する。
- 27) 活性炭カラムには多量のトルエン可溶性成分が存在するので、洗浄が必要である。洗浄操作は、駒込ピペットを用いて自然落下により行う。
- 28) 活性炭カラムは、ロットによって溶離パターンが変化する場合があるので、予め溶離パターンを必ず確認しておくこと。また、汚濁の少ない試料では、5%含水シリカゲルカラムの第4フラクションの溶出時に活性炭カラムを装着し、溶出液を直接クリーンアップ（濃縮を省略する）しても良い。
- 29) 固相ディスク法では食塩等の添加剤が不要のため、ディスク、溶出溶媒等に起因するブランク値のみ評価する目的で、少量の精製水をブランク試料水として用いる。
- 30) 揮発性のOPEsはマトリックス成分の無い空試験液では水と共存した状態で減圧濃縮すると損失が生じる可能性があるため、底質試料の空試験操作は、分析に使用したアセトン100mlを10mlまで減圧濃縮した後、精製水10mlを添加して分析を行う。
- 31) 使用機種は、日本電子Automass20及び50（GC：HP5890）である。
- 32) Quadrex社MSは十分にキャリアガスで置換してから、カラムをエージング（注入口温度はOFFして、バックフラッシュ状態でエージングすると良い）する必要がある。置換が不十分な場合、カラムバックが異常に高くなる場合がある。

カラムが汚染した場合は、カラムの先端を1～3m程度切断（切断後、同一長さのカラムを接続するのが良い）するか、カラムの方向を逆転させてエージング後、バックフラッシュ状態のままでMSに接続して分析するのが良い。
- 33) TBP、TBXP、TXEP、TDBP等のアルキル系OPEsは、注入口の材質及び汚染の影響を受けて感度や再現性が極めて悪化する場合があるので、注意を要する。

一般に、5%フェニルメチルシリコン系のカラムはメチルシリコン系カラムに比較して芳香族系OPEsの保持時間が大きくなる欠点があるが、カラムバックは低い。また、TPPとTBXPが重なる場合があるが、質量分離できるので問題ない。
- 34) 感度が不足する場合はSIM法を用いる。その他のOPEsのモニターイオンは表1に記載。
- 35) Hexachlorobenzene- $^{13}\text{C}_6$ は、第1フラクションに溶出する物質の定量と絶対回収率の計算に用いる。
- 36) 定量計算に用いるサロゲート化合物は、カラムクロマトグラフィーにおける挙動が類似している物質を選定する。TCEP- $\text{d}_{12}$ は、TCEP、TEP、TCPP、TBXP等の定量に用いる。
- 37) TXPの定量は、主要な3ピークについてそれぞれ別個に検量線を作成し、試料の示す面積値から得られた検出量の平均値から計算値を求める。
- 38) 装置検出限界（IDL）は、平成11年度年度第16回環境科学セミナー「分析法開発時におけるIDL算定基準の具体案」に従い、以下のとおり算出した。

| 物質名<br>注入液濃度      | TOP<br>10ng/ml | TXP<br>250ng/ml | CRP<br>50ng/ml |
|-------------------|----------------|-----------------|----------------|
| 第1回               | 6.4            | 159             | 52.4           |
| 第2回               | 7.2            | 255             | 75.1           |
| 第3回               | 11.3           | 154             | 60.3           |
| 第4回               | 9.4            | 270             | 74.1           |
| 第5回               | 10.9           | 295             | 51.1           |
| 第6回               | 9.1            | 227             | 38.4           |
| 第7回               | 6.6            | 166             | 54.7           |
| 標準偏差              | 2.0            | 58              | 13.1           |
| IDL [pg/ $\mu$ l] | 3.81           | 110             | 24.9           |
| 換算値 [ng/L]        | 3.81           | 110             | 24.9           |
| S/N 比             | 5              | 5               | 5              |
| S/N 適否            | O              | O               | O              |
| 平均値 [pg]          | 8.7            | 218             | 58.0           |
| CV% [%]           | 23.1           | 26.7            | 22.6           |

注) 注入液量: 1  $\mu$ l、最終液量: 1ml、試料量: 1L



39) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」(S63年5月27日)により、次のとおり算出した。

| TOP               |       |       |       | 底質                   |           |
|-------------------|-------|-------|-------|----------------------|-----------|
| 水質                |       |       |       |                      |           |
| 試料濃度( $\mu$ g/L)  | 0.20  | 0.40  | 0.60  | 検出限界推定値( $\mu$ g/kg) | 19.0      |
| 応答値(X)            | 0.14  | 0.38  | 0.56  | 試料濃度( $\mu$ g/kg)    | 40.0      |
| 標準偏差( $\sigma$ R) | 0.014 | 0.018 | 0.056 | 分析値(X)               | 37.7      |
| 検出力(Dn)           | 0.031 | 0.030 | 0.095 | 標準偏差(Sc)             | 1.6       |
| 検出限界(Dx3)         |       | 0.19  |       | 検出限界(DL)             | 5.0       |
| 定量限界(Dx10)        |       | 0.63  |       | 95%信頼区間              | 3.2 -11.1 |
| 普遍分散(Fd)          |       | 9.43  |       |                      |           |

## TXP

|                          | 水 質   |      |      | 底 質                         |             |
|--------------------------|-------|------|------|-----------------------------|-------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ )  | 1.0   | 2.0  | 3.0  | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 46.0        |
| 応 答 値(X)                 | 0.96  | 2.0  | 3.1  | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 200.0       |
| 標準偏差( $\sigma\text{R}$ ) | 0.043 | 0.11 | 0.13 | 分 析 値(X)                    | 198         |
| 検 出 力(Dn)                | 0.072 | 0.19 | 0.21 | 標準偏差(Sc)                    | 11.3        |
| 検出限界(Dx3)                |       | 0.46 |      | 検出限界(DL)                    | 35.4        |
| 定量限界(Dx10)               |       | 1.5  |      | 95%信頼区間                     | 22.7 ? 77.9 |
| 普遍分散(Fd)                 |       | 9.25 |      |                             |             |

## CRP

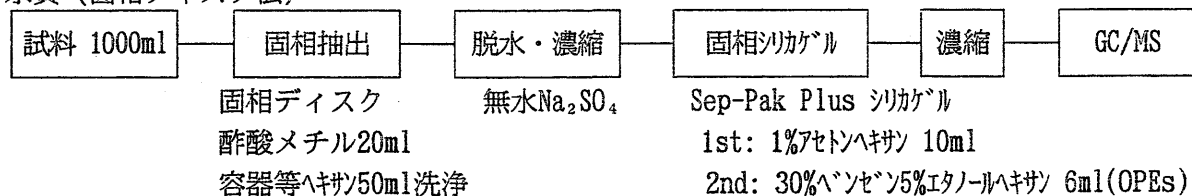
|                          | 水 質   |       |       | 底 質                         |            |
|--------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------|------------|
| 試料濃度( $\mu\text{g/L}$ )  | 0.20  | 0.40  | 0.60  | 検出限界推定値( $\mu\text{g/kg}$ ) | 10.0       |
| 応 答 値(X)                 | 0.25  | 0.42  | 0.65  | 試料濃度( $\mu\text{g/kg}$ )    | 40.0       |
| 標準偏差( $\sigma\text{R}$ ) | 0.011 | 0.012 | 0.048 | 分 析 値(X)                    | 40.0       |
| 検 出 力(Dn)                | 0.014 | 0.018 | 0.070 | 標準偏差(Sc)                    | 2.5        |
| 検出限界(Dx3)                |       | 0.10  |       | 検出限界(DL)                    | 8.0        |
| 定量限界(Dx10)               |       | 0.34  |       | 95%信頼区間                     | 5.1 ? 17.5 |
| 普遍分散(Fd)                 |       | 19.7  |       |                             |            |

## § 2 解 説

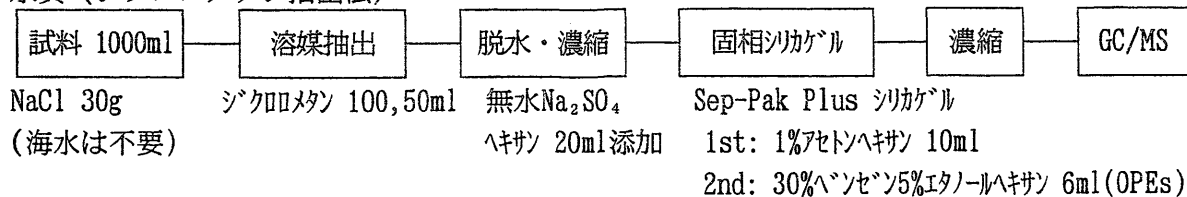
## 【分析法】

〔分析法フローチャート〕

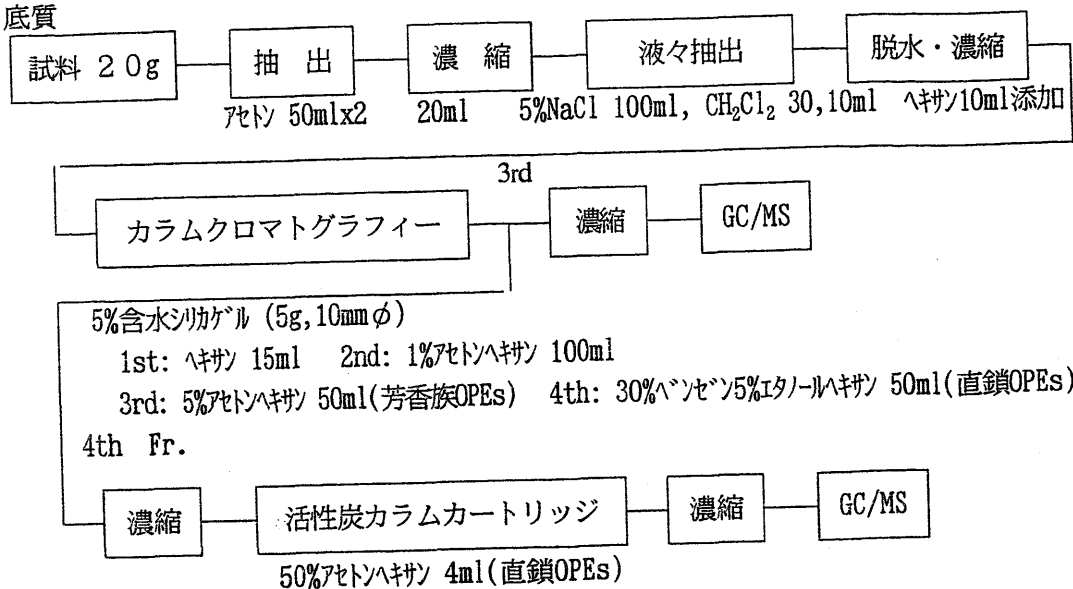
## 水質（固相ディスク法）



## 水質（ジクロロメタン抽出法）



底質



## 1. 検量線

図1に検量線の例を示す(サロゲート物質濃度: 0.25 μg/ml)。

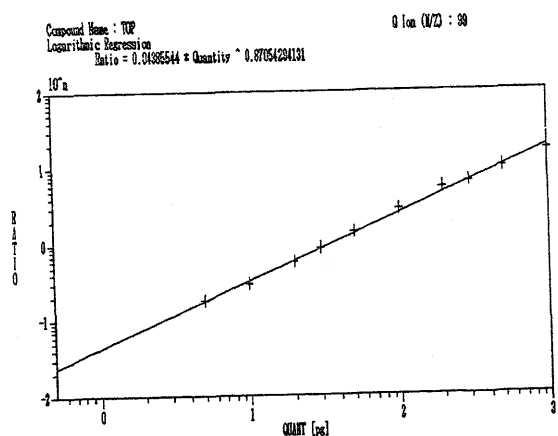


図1-1 TOPの検量線(M/Z 99)  
検量線範囲: 0.005~1 μg/ml

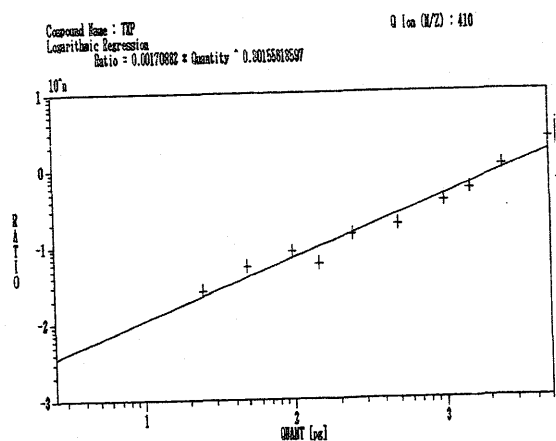


図1-2 TXPの検量線(M/Z 410)  
検量線範囲: 0.025~5 μg/ml

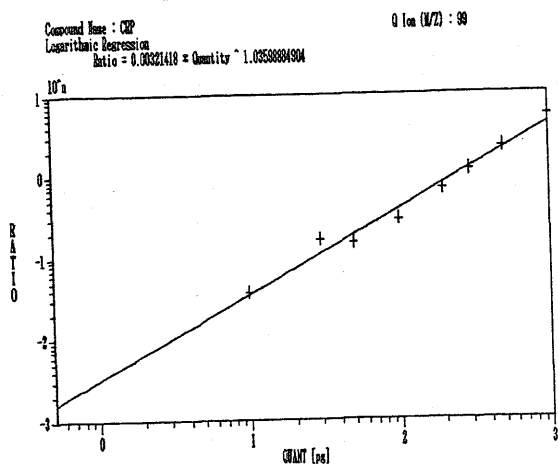


図1-3 CRPの検量線(M/Z 99)  
検量線範囲: 0.005~1 μg/ml

## 2. 低濃度添加回収実験

OPEsの低濃度回収実験の結果を、表2（精製水：固相ディスク法）、表3（海水、河川水：固相ディスク法）、表4（海水、河川水：ジクロロメタン抽出法）及び表5（底質）に示した。

固相ディスク法は、液々抽出法に比較して若干ばらつきが大きい傾向を示し、また技術的にも熟練を要することから液々抽出法についても検討した。

なお、OPEsは共通底質中に多量に含まれていたため、農業用水路河底土を使用して添加回収実験を実施した。

回収率は、HCB- $^{13}\text{C}_6$ を内標とした絶対回収率が過大になる傾向を示し、特にTBXPではその傾向が著しかったが、サロゲート法では大部分の物質で過大な回収率が補正され、変動率も小さくなる傾向を示した。

表2-1 低濃度添加回収実験結果（TOP）

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率(%) | 変動係数(%) |
|-----|-----|------------------------|------|----------|---------|
| 精製水 | 1L  | 0.2                    | 4    | 65.1     | 8.8     |
| 精製水 | 1L  | 0.4                    | 4    | 65.5     | 5.1     |
| 精製水 | 1L  | 0.6                    | 4    | 76.0     | 11.3    |

表2-2 低濃度添加回収実験結果（TXP）

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率(%) | 変動係数(%) |
|-----|-----|------------------------|------|----------|---------|
| 精製水 | 1L  | 1.0                    | 4    | 79.4     | 9.3     |
| 精製水 | 1L  | 2.0                    | 4    | 74.3     | 4.2     |
| 精製水 | 1L  | 3.0                    | 4    | 84.9     | 13.9    |

表2-3 低濃度添加回収実験結果（TOP）

| 試料  | 試料量 | 添加量( $\mu\text{g/L}$ ) | 測定回数 | 絶対回収率(%) | 変動係数(%) |
|-----|-----|------------------------|------|----------|---------|
| 精製水 | 1L  | 0.2                    | 4    | 126.1    | 9.5     |
| 精製水 | 1L  | 0.4                    | 4    | 110.0    | 3.0     |
| 精製水 | 1L  | 0.6                    | 4    | 115.9    | 11.8    |

表3-1 固相抽出法の回収率（海水、河川水）

| 物質名      | 媒体 | 海     |      | 水     |      | 河     |      | 川     |      | 水  |    |
|----------|----|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|----|----|
|          |    | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対 | 変動 |
|          | 単位 | %     | %    | %     | %    | %     | %    | %     | %    | %  | %  |
| TBP-d27  |    | 111.4 | 9.1  |       |      | 102.2 | 5.0  |       |      |    |    |
| TCEP-d12 |    | 147.8 | 3.8  |       |      | 123.9 | 5.5  |       |      |    |    |
| TpCP-d21 |    | 76.7  | 7.4  |       |      | 85.5  | 4.4  |       |      |    |    |
| TEP      |    | 88.1  | 16.9 | 74.7  | 16.7 | 98.6  | 5.6  | 83.7  | 11.6 |    |    |
| TAP      |    | 131.3 | 4.0  | 93.3  | 7.8  | 124.0 | 5.5  | 122.6 | 5.3  |    |    |
| TBP      |    | 131.6 | 6.2  | 113.3 | 5.6  | 103.7 | 10.4 | 97.0  | 7.6  |    |    |
| TCEP     |    | 138.0 | 6.0  | 94.1  | 4.6  | 123.4 | 8.3  | 98.3  | 4.2  |    |    |
| TCPP     |    | 148.5 | 8.3  | 105.1 | 10.0 | 123.5 | 9.3  | 105.0 | 6.7  |    |    |
| TNAP     |    | 74.6  | 3.4  | 64.6  | 13.0 | 66.9  | 2.8  | 66.4  | 1.5  |    |    |
| CRP      |    | 143.8 | 9.5  | 111.9 | 1.9  | 128.3 | 2.7  | 126.3 | 2.4  |    |    |

表3-2 固相抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名  | 媒体<br>単位 | 海     |      | 水     |     | 河     |      | 川     |      | 水  |    |
|------|----------|-------|------|-------|-----|-------|------|-------|------|----|----|
|      |          | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動  | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対 | 変動 |
|      |          | %     | %    | %     | %   | %     | %    | %     | %    | %  | %  |
| TPP  |          | 123.0 | 7.8  | 116.6 | 6.3 | 141.7 | 3.3  | 162.7 | 3.5  |    |    |
| ODP  |          | 75.2  | 3.8  | 103.6 | 6.1 | 74.1  | 2.6  | 86.1  | 4.8  |    |    |
| TBXP |          | 68.6  | 5.4  | 65.0  | 9.5 | 81.0  | 4.5  | 64.4  | 8.5  |    |    |
| TOP  |          | 75.7  | 1.9  | 102.2 | 7.3 | 84.4  | 3.5  | 98.5  | 2.7  |    |    |
| CDP  |          | 120.0 | 8.4  | 114.0 | 7.9 | 126.2 | 5.5  | 141.4 | 7.9  |    |    |
| DCP  |          | 103.3 | 8.2  | 109.6 | 5.5 | 105.5 | 3.6  | 123.5 | 4.9  |    |    |
| TCP  |          | 81.9  | 10.7 | 105.1 | 7.4 | 89.3  | 6.1  | 104.9 | 5.9  |    |    |
| XDP  |          | 72.7  | 4.8  | 98.3  | 4.5 | 73.5  | 5.9  | 85.8  | 5.0  |    |    |
| TIPP |          | 69.4  | 5.6  | 96.3  | 9.3 | 81.3  | 8.5  | 98.9  | 5.4  |    |    |
| TXP  |          | 84.8  | 5.6  | 106.9 | 3.6 | 94.9  | 8.6  | 107.5 | 3.0  |    |    |
| TBPP |          | 82.5  | 4.6  | 106.1 | 4.1 | 75.6  | 12.4 | 87.6  | 10.6 |    |    |

注)添加量は 200ng(n=4)

絶対: HCB-13C6 を内標準とした絶対回収率(%)

相対: サロゲート化合物を内標準とした相対回収率(%)

変動: 変動係数(%)

表4 ジクロロメタン抽出法の回収率(海水、河川水)

| 物質名      | 媒体<br>単位 | 海     |      | 水     |      | 河     |      | 川     |      | 水  |    |
|----------|----------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|----|----|
|          |          | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対    | 変動   | 絶対 | 変動 |
|          |          | %     | %    | %     | %    | %     | %    | %     | %    | %  | %  |
| TBP-d27  |          | 127.5 | 6.3  |       |      | 101.8 | 3.9  |       |      |    |    |
| TCEP-d12 |          | 134.1 | 11.9 |       |      | 109.0 | 4.0  |       |      |    |    |
| TpCP-d21 |          | 131.4 | 4.2  |       |      | 109.1 | 3.4  |       |      |    |    |
| TEP      |          | 96.7  | 5.4  | 76.7  | 14.0 | 74.0  | 14.6 | 66.2  | 16.2 |    |    |
| TAP      |          | 130.0 | 8.7  | 102.1 | 5.8  | 109.2 | 9.2  | 100.0 | 7.3  |    |    |
| TBP      |          | 128.0 | 9.0  | 98.8  | 0.6  | 104.7 | 5.7  | 101.1 | 2.3  |    |    |
| TCEP     |          | 124.4 | 13.5 | 89.6  | 4.5  | 111.0 | 5.6  | 99.1  | 3.1  |    |    |
| TCPP     |          | 135.2 | 2.7  | 102.9 | 10.7 | 113.0 | 3.9  | 102.4 | 3.5  |    |    |
| TNAP     |          | 119.6 | 3.8  | 96.6  | 2.9  | 112.7 | 6.1  | 108.3 | 3.7  |    |    |
| CRP      |          | 149.0 | 7.2  | 116.3 | 5.5  | 134.9 | 2.5  | 133.7 | 1.7  |    |    |
| TPP      |          | 129.5 | 4.1  | 99.4  | 2.0  | 160.9 | 5.9  | 143.9 | 2.7  |    |    |
| ODP      |          | 129.5 | 5.3  | 98.6  | 3.4  | 121.0 | 2.8  | 108.3 | 4.9  |    |    |
| TBXP     |          | 102.4 | 20.4 | 73.2  | 10.0 | 114.6 | 2.4  | 102.0 | 9.2  |    |    |
| TOP      |          | 108.6 | 3.7  | 83.9  | 3.0  | 102.7 | 2.2  | 91.0  | 8.6  |    |    |
| CDP      |          | 130.5 | 4.7  | 99.2  | 4.2  | 129.6 | 5.2  | 119.8 | 3.5  |    |    |
| DCP      |          | 132.6 | 4.2  | 103.4 | 2.7  | 119.2 | 2.4  | 106.4 | 6.4  |    |    |
| TCP      |          | 146.3 | 2.6  | 112.5 | 3.0  | 108.3 | 7.6  | 102.2 | 3.8  |    |    |
| XDP      |          | 135.0 | 8.0  | 99.5  | 9.6  | 123.7 | 3.7  | 108.9 | 11.3 |    |    |
| TIPP     |          | 127.6 | 6.6  | 94.8  | 2.6  | 111.8 | 3.6  | 103.0 | 4.2  |    |    |
| TXP      |          | 137.5 | 4.4  | 109.5 | 1.1  | 110.0 | 7.6  | 102.1 | 7.3  |    |    |
| TBPP     |          | 134.9 | 4.5  | 101.8 | 1.7  | 113.4 | 3.3  | 100.5 | 11.8 |    |    |

注)表3に記載

表5 底質の回収率

| 物質名                                   | 媒体<br>単位 | 底 質     |         |         |         |
|---------------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|
|                                       |          | 絶対<br>% | 変動<br>% | 相対<br>% | 変動<br>% |
| Tributyl phosphate-d27                |          | 117.2   | 14.2    |         |         |
| Tris(2-chloroethyl) phosphate-d12     |          | 111.7   | 8.6     |         |         |
| Tri-p-cresyl phosphate-d21            |          | 121.6   | 7.9     |         |         |
| Triethyl phosphate                    |          | 71.9    | 7.5     | 66.5    | 5.1     |
| Triallyl phosphate                    |          | 86.3    | 14.5    | 69.5    | 1.3     |
| Tributyl phosphate                    |          | 129.1   | 18.0    | 93.0    | 8.9     |
| Tris(2-chloroethyl) phosphate         |          | 106.4   | 8.1     | 93.1    | 2.6     |
| Tris(chloropropyl) phosphate          |          | 125.2   | 11.6    | 111.5   | 3.1     |
| Tri-n-amyl phosphate                  |          | 135.7   | 15.9    | 108.5   | 5.6     |
| Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate |          | 142.7   | 12.4    | 102.4   | 6.9     |
| Triphenyl phosphate                   |          | 108.4   | 6.5     | 93.5    | 7.1     |
| 2-Ethylhexyl diphenyl phosphate       |          | 102.4   | 13.3    | 85.6    | 11.4    |
| Tris(2-butoxyethyl) phosphate         |          | 190.5   | 19.8    | 187.5   | 9.3     |
| Tris(2-ethylhexyl) phosphate          |          | 115.2   | 11.0    | 93.4    | 7.1     |
| Cresyl diphenyl phosphate             |          | 112.1   | 7.8     | 95.3    | 4.4     |
| Diphenyl Cresyl phosphate             |          | 120.7   | 5.7     | 101.0   | 3.8     |
| Tricresyl phosphate                   |          | 113.9   | 10.0    | 97.2    | 4.5     |
| Xylenyl diphenyl phosphate            |          | 116.3   | 9.4     | 97.2    | 11.6    |
| Tris(iso-propylphenyl) phosphate      |          | 116.7   | 11.8    | 98.0    | 6.6     |
| Trixylenyl phosphate                  |          | 126.6   | 10.5    | 99.2    | 5.7     |
| Tris(4-tert-butylphenyl) phosphate    |          | 129.6   | 8.5     | 103.7   | 6.3     |

注) 添加量は 400ng または 2  $\mu$ g (n=4)

絶対: HCB-13C6 を内標準とした絶対回収率 (%)

相対: サロゲート化合物を内標準とした相対回収率 (%)

変動: 変動係数 (%)

### 3. 分解性スクリーニング試験結果

分析対象のOPEsは、比較的安定で、光分解する傾向も認められない。

| TOP      |       |        |        |
|----------|-------|--------|--------|
| 時間<br>pH | 1 時間後 | 5 日 後  |        |
|          |       | 光照射    | 暗所     |
| 5        | 100 % | 99.8 % | -      |
| 7        | 101 % | 97.2 % | 99.4 % |
| 9        | 102 % | 97.2 % | -      |

注: 昭和 55 年度報告書 (岡山県) <sup>1)</sup>

| TXP      |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|
| 時間<br>pH | 1 時間後  | 5 日 後  |        |
|          |        | 光照射    | 暗所     |
| 5        | 99.3 % | 94.5 % | -      |
| 7        | 101 %  | 96.3 % | 94.8 % |
| 9        | 101 %  | 97.2 % | -      |

注: 昭和 55 年度報告書 (岡山県) <sup>1)</sup>

CRP

| 時間<br>pH | 1 時間後 | 5 日 後 |       |
|----------|-------|-------|-------|
|          |       | 光照射   | 暗所    |
| 5        | 100 % | 100 % | 96.8% |
| 7        | 95.7% | 90.2% | 96.2% |
| 9        | 95.3% | 94.1% | 90.4% |

注：昭和58年度報告書（岡山県）<sup>3)</sup>

#### 4 分析法の検討

##### (1) 抽出溶媒の検討

OPESの液々抽出率は、表6に示すとおり、エステル系及びエーテル系が最も高く、続いてジクロロメタン及びベンゼンが良い回収率を示した。

TOP及びTBXPは、ジクロロメタンにおける回収率がかなり低いが、塩析を行うことにより、回収率が80%以上に向上した。

なお、ジクロロメタンは有害であることから、水質の分析法では固相ディスク法を、また、底質では、アセトン抽出液を濃縮することによりジクロロメタンの使用量を削減する方法を検討した。

表6 有機リン酸トリエステ類(OPES)の液々抽出率

| 物質名  | Log<br>Pow | ヘキサ<br>ン | ベンゼ<br>ン | ジクロ<br>ロメ<br>タン | 酢酸エ<br>チル | 酢酸メ<br>チル | エチル<br>エー<br>テル | tert-ブ<br>チル<br>エー<br>テル |
|------|------------|----------|----------|-----------------|-----------|-----------|-----------------|--------------------------|
| TMP  |            | 0        | 0        | 1               | 0         | 2         | 0               |                          |
| TEP  | 0.09       | 1        | 15       | 69              | 28        | 28        | 9               | 18                       |
| TAP  |            | 8        | 60       | 96              | 85        | 72        | 62              | 67                       |
| TBP  | 4.00       | 58       | 75       | 88              | 96        | 104       | 84              | 94                       |
| TCEP | 1.70       | 2        | 39       | 67              | 97        | 106       | 29              | 68                       |
| TCPP | 2.75       | 27       | 79       | 90              | 98        | 101       | 69              | 85                       |
| TNAP |            | 61       | 82       | 87              | 96        | 85        | 74              | 80                       |
| CRP  | 3.76       | 57       | 80       | 91              | 102       | 87        | 78              | 83                       |
| TPP  | 4.63       | 82       | 76       | 94              | 98        | 100       | 86              | 93                       |
| ODP  | 5.73       | 77       | 71       | 84              | 95        | 83        | 73              | 78                       |
| TBXP | 3.65       | 1        | 6        | 25              | 111       | 119       | 5               | 62                       |
| TOP  | 4.23       | 43       | 44       | 52              | 91        | 76        | 62              | 69                       |
| CDP  | 4.51       | 80       | 73       | 90              | 95        | 97        | 78              | 88                       |
| DCP  |            | 86       | 79       | 88              | 100       | 89        | 82              | 85                       |
| TCP  | 5.10       | 80       | 71       | 87              | 89        | 89        | 80              | 84                       |
| TIPP |            | 88       | 69       | 79              | 104       | 91        | 79              | 85                       |
| TXP  | 5.63       | 97       | 71       | 79              | 104       | 128       | 86              | 107                      |
| TDBP |            | 29       | 54       | 73              | 92        | 100       | 64              | 82                       |
| TBPP |            | 46       | 43       | 49              | 90        | 80        | 55              | 68                       |

注)容積比=10(精製水):1(溶媒)

## (2) 固相ディスク抽出の検討

5種のディスクについて検討したが、表7に示すとおりTAPより分子量の大きなOPEsは60%以上の回収率を示した。しかし、TOP、TNAP等のアルキル基の長い物質は、C18系における回収率が低い傾向を示した。この傾向はフタル酸2-エチルヘキシル等でも認められることから、C18系固相材のアルキル基に対象物質のアルキル基が絡み合い、溶離しにくくなるものと推定された。

ポリスチレンゲル系については、SDB-XD及びXCで大きな差は認められなかったが、PAHsの回収率が比較的安定し、同時分析が可能なSDB-XDを採用した。

固相抽出法（SDB-XD）における各種溶出溶媒による回収率を表8に示したが、ヘキサン、ジクロロメタン等の疎水性溶媒やエタノール等の水溶性溶媒は分子量の大きなOPEsの回収率が低下する傾向を示した。酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン及びエーテル系溶媒が良好な回収率を示したが、酢酸エチルは減圧濃縮による除去が困難なこと、アセトンは脱水が困難なこと、エーテル系溶媒は取り扱いが困難なことから、PAHsとの同時分析も可能な酢酸メチルを抽出溶媒として選定した。

一般に固相ディスク法では通気脱水が行われるが、大気中からの汚染や酸化の可能性があるため、比較的水溶性の高い酢酸メチルで固相の脱水を兼ねて溶出し、過剰のヘキサンを添加して無水硫酸ナトリウムで脱水する方法とした。なお、通気脱水を行った場合には、溶出溶媒の必要量は5ml程度で十分であったが、懸濁物質に吸着されたOPEsの溶出を完全に行い、また、溶出操作技術の個人差を考慮して溶出溶媒量を20mlとした。更に、表8-2に示すように、精製水の実験では、ガラス壁（分液ロート）に対するOPEsの吸着・残存量がかなり大きいこと、また、TXP、TCP等は懸濁物質に吸着してガラス壁に残存すると考えられることから、試料容器と分液ロートをヘキサン等の溶媒で洗浄することとした。

表7 固相ディスク法を用いた OPEs の回収率

| 物質名  | C18FF | C18 | C8  | XC  | XD  |
|------|-------|-----|-----|-----|-----|
| TMP  | 1     | 2   | 1   | 1   | 1   |
| TEP  | 57    | 87  | 67  | 85  | 82  |
| TAP  | 96    | 91  | 98  | 108 | 99  |
| TBP  | 88    | 89  | 96  | 98  | 90  |
| TCEP | 102   | 100 | 106 | 134 | 110 |
| TCPP | 96    | 88  | 99  | 105 | 99  |
| TNAP | 64    | 78  | 89  | 90  | 80  |
| CRP  | 102   | 91  | 102 | 108 | 95  |
| TPP  | 95    | 89  | 98  | 92  | 89  |
| ODP  | 73    | 78  | 92  | 86  | 84  |
| TBXP | 93    | 112 | 108 | 155 | 115 |
| TOP  | 75    | 69  | 95  | 83  | 86  |
| TCP  | 79    | 75  | 94  | 85  | 82  |
| TXP  | 89    | 84  | 98  | 97  | 85  |
| TDBP | 139   | 134 | 115 | 162 | 109 |
| TBPP | 68    | 59  | 90  | 81  | 87  |

注) 溶出溶媒は、アセトン、ジクロロメタン、ヘキサン各 20ml

表8-1 各種溶出溶媒を用いた固相ディスク(SDB-XD)法における回収率(%)

| 物質名  | 酢酸メチル | 酢酸エチル | アセトン  | エチルエーテル | tert-ブチルエチルエーテル | メタノール |
|------|-------|-------|-------|---------|-----------------|-------|
| TEP  | 116.9 | 85.5  | 96.7  | 99.1    | 84.4            | 0.3   |
| TAP  | 135.7 | 104.2 | 110.6 | 113.8   | 106.5           | 150.3 |
| TBP  | 122.6 | 90.9  | 89.5  | 82.3    | 82.2            | 132.4 |
| TCEP | 128.6 | 95.3  | 91.4  | 106.2   | 94.2            | 147.9 |
| TOCP | 116.1 | 96.9  | 88.3  | 109.4   | 95.0            | 159.0 |
| TNAP | 54.1  | 47.1  | 62.3  | 43.3    | 60.2            | 51.8  |
| CRP  | 132.5 | 98.0  | 106.4 | 119.2   | 116.0           | 162.8 |
| TPP  | 120.4 | 100.5 | 109.5 | 111.7   | 113.2           | 157.4 |
| ODP  | 85.4  | 71.2  | 91.8  | 72.3    | 82.2            | 75.2  |
| TBXP | 92.9  | 81.8  | 83.4  | 45.8    | 63.8            | 113.9 |
| TOP  | 141.5 | 131.6 | 149.1 | 92.0    | 85.1            | 114.8 |
| CDP  | 109.6 | 93.3  | 102.3 | 104.7   | 106.6           | 137.9 |
| DCP  | 98.7  | 78.5  | 94.0  | 96.6    | 103.1           | 118.0 |
| TCP  | 80.5  | 69.4  | 79.4  | 86.3    | 96.5            | 83.0  |
| TIPP | 79.2  | 68.2  | 79.9  | 88.9    | 95.9            | 102.8 |
| XDP  | 85.3  | 74.9  | 83.0  | 94.5    | 106.6           | 105.3 |
| TXP  | 83.4  | 69.6  | 78.2  | 101.1   | 115.8           | 106.5 |
| TDBP | 29.7  | 25.8  | 27.8  | 28.5    | 35.5            | 41.5  |
| TBPP | 90.8  | 79.9  | 78.4  | 96.4    | 98.4            | 158.4 |

注1) 添加量 0.5  $\mu$ g/200ml 精製水

表8-2 各種溶出溶媒を用いた固相ディスク(SDB-XD)法における回収率(%)

| 物質名  | エタノール | アセトニトリル | ジクロロメタン | ベンゼン  | ヘキサン | 分液ロート残存 |
|------|-------|---------|---------|-------|------|---------|
| TEP  | 0.7   | 0.2     | 72.6    | 71.7  | 22.6 | 0.2     |
| TAP  | 101.8 | 92.2    | 83.4    | 83.2  | 36.2 | 1.2     |
| TBP  | 91.3  | 95.9    | 79.0    | 88.9  | 29.7 | 4.1     |
| TCEP | 105.3 | 93.1    | 67.1    | 94.7  | 8.4  | 2.1     |
| TOCP | 108.5 | 100.8   | 74.5    | 104.9 | 29.9 | 3.1     |
| TNAP | 34.5  | 34.8    | 32.0    | 37.2  | 13.3 | 47.9    |
| CRP  | 111.9 | 99.1    | 78.3    | 93.9  | 32.1 | 2.3     |
| TPP  | 107.5 | 102.2   | 75.1    | 96.7  | 76.0 | 1.0     |
| ODP  | 51.5  | 54.9    | 36.6    | 61.7  | 32.8 | 29.1    |
| TBXP | 70.5  | 74.6    | 20.7    | 35.4  | 0.4  | 1.7     |
| TOP  | 79.9  | 90.7    | 52.4    | 89.1  | 33.1 | 15.4    |
| CDP  | 92.6  | 94.5    | 65.6    | 97.9  | 63.7 | 3.2     |
| DCP  | 76.8  | 79.2    | 56.8    | 85.2  | 55.4 | 9.6     |
| TCP  | 61.9  | 62.1    | 40.0    | 70.5  | 35.7 | 16.3    |
| XDP  | 69.3  | 73.0    | 44.9    | 84.8  | 47.3 | 25.1    |
| TIPP | 68.4  | 67.7    | 49.8    | 78.2  | 31.0 | 23.3    |
| TXP  | 64.3  | 76.0    | 39.8    | 84.0  | 41.0 | 19.7    |
| TDBP | 31.4  | 44.0    | 31.6    | 64.4  | 1.6  | 0.7     |
| TBPP | 93.7  | 113.7   | 60.9    | 92.5  | 61.3 | 13.9    |

注1) 添加量 0.5  $\mu$ g/200ml 精製水

### (3) 水質試料のクリーンアップ法の検討

水質は、簡便な操作が可能な固相カートリッジカラムについて検討した。Sep-Pakシリカゲルカラムにおける溶出パターンを表9に示したが、TOP及びTXPは5%アセトンヘキサンで溶離できるが、CRP、T CPP等の含ハロゲン系のOPEsは強極性のエタノールを必要とし、特に、TCEPはベンゼンも溶離液とする必要があった。この傾向はフロリジルでも認められ、分析目的物質3成分のみを溶離できる条件を設定することは困難なこと、また、水質中では強極性のOPEsが検出される傾向にあることから、OPEsの大部分を同じフラクションに溶離できる条件を検討し、その結果を表10に示した。

なお、表10の1%Acetone-Hexaneのフラクションには、PAHsが溶離されることから、PAHsの同時分析が可能である（平成10年度報告書）。また、第2フラクションに強極性の溶離液を用いることから、ジクロロメタンで抽出可能な物質は大部分が溶出し、カラムに残存する成分はほとんど認められない。

表9 Sep-Pak Plus シリカゲルカラムの溶離パターン(予備実験)

| 物質名   | Hexane<br>3ml | 1%Ac<br>10ml | 2%Ac<br>5ml | 5%Ac<br>5ml | 10%Ac<br>5ml | 5%EtHex<br>5ml | 5%EtBz<br>5ml |
|-------|---------------|--------------|-------------|-------------|--------------|----------------|---------------|
| TEP   | 1             | 3            | 1           | 1           | 3            | 63             | 12            |
| TAP   | 3             | 2            | 4           | 1           | 6            | 80             | 2             |
| TBP   | 2             | 2            | 0           | 1           | 96           | 11             | 4             |
| TCEP  | 1             | 0            | 1           | 1           | 0            | 1              | 120           |
| T CPP | 3             | 3            | 2           | 2           | 6            | 74             | 4             |
| TNAP  | 1             | 1            | 5           | 2           | 87           | 2              | 2             |
| CRP   | 1             | 1            | 0           | 1           | 25           | 53             | 1             |
| TPP   | 0             | 0            | 0           | 94          | 0            | 0              | 0             |
| ODP   | 0             | 0            | 0           | 77          | 0            | 0              | 1             |
| TBXP  | 1             | 0            | 1           | 1           | 0            | 80             | 17            |
| TOP   | 1             | 0            | 0           | 110         | 1            | 0              | 1             |
| CDP   | 0             | 0            | 0           | 92          | 0            | 0              | 0             |
| DCP   | 0             | 1            | 1           | 85          | 0            | 0              | 0             |
| TCP   | 1             | 0            | 1           | 94          | 0            | 0              | 0             |
| XDP   | 3             | 2            | 7           | 79          | 1            | 1              | 3             |
| TIPP  | 0             | 2            | 45          | 26          | 1            | 1              | 1             |
| TXP   | 1             | 0            | 50          | 26          | 0            | 1              | 1             |
| TDBP  | 1             | 1            | 1           | 2           | 2            | 66             | 1             |
| TBPP  | 0             | 1            | 86          | 4           | 0            | 0              | 0             |

注) Ac:Acetone、Et:EtOH、Hex:Hexane、Bz:Benzene

表 10-1 Sep-Pak Plus シリカゲルカラムの溶離パターン

| 物質名   | 1%AcHex | 30%Benzen5%EtOH-Hexane |       |       |       | 5%EtOHBz |     |
|-------|---------|------------------------|-------|-------|-------|----------|-----|
|       | 0-10ml  | 0-2ml                  | 2-4ml | 4-6ml | 6-8ml | 8-10m    | 5ml |
| TEP   | 0       | 0                      | 100   | 14    | 0     | 1        | 0   |
| TAP   | 0       | 1                      | 122   | 3     | 0     | 1        | 1   |
| TBP   | 0       | 0                      | 115   | 2     | 0     | 0        | 0   |
| TCEP  | 0       | 1                      | 81    | 44    | 0     | 1        | 1   |
| T CPP | 0       | 1                      | 111   | 4     | 1     | 1        | 2   |
| TNAP  | 0       | 0                      | 109   | 2     | 0     | 0        | 1   |
| CRP   | 0       | 2                      | 116   | 2     | 1     | 1        | 2   |

表 10-2 Sep-Pak Plus シリカゲルカラムの溶離パターン

| 物質名  | 1%AcHex |       | 30%Benzene5%EtOH-Hexane |       |       |       | 5%EtOHBz |   |
|------|---------|-------|-------------------------|-------|-------|-------|----------|---|
|      | 0-10ml  | 0-2ml | 2-4ml                   | 4-6ml | 6-8ml | 8-10m | 5ml      |   |
| TPP  | 0       | 0     | 102                     | 0     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| ODP  | 0       | 0     | 109                     | 0     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| TBXP | 0       | 0     | 145                     | 8     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| TOP  | 0       | 0     | 96                      | 1     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| CDP  | 0       | 0     | 105                     | 0     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| DCP  | 0       | 0     | 102                     | 0     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| TCP  | 0       | 0     | 98                      | 0     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| XDP  | 0       | 1     | 98                      | 0     | 0     | 0     | 0        | 0 |
| TIPP | 0       | 11    | 72                      | 1     | 1     | 1     | 1        | 1 |
| TXP  | 0       | 11    | 73                      | 0     | 0     | 1     | 0        | 0 |
| TDBP | 0       | 0     | 99                      | 1     | 0     | 1     | 0        | 0 |
| TBPP | 0       | 63    | 17                      | 0     | 0     | 0     | 0        | 0 |

注) Ac:Acetone、Et:EtOH、Hex:Hexane、Bz:Benzene

#### (4) 底質試料のクリーンアップ法の検討

##### (4-1) メタノール／ヘキサン及びアセトニトリル／ヘキサン分配

目的物質が比較的極性を持つことから、メタノール／ヘキサン等について検討した(表11)。大部分の物質は、メタノール及びアセトニトリル相に分配されたが、TOPはヘキサン相に残存する傾向を示し、アジピン酸2-エチルヘキシルと類似していた。底質試料では、ヘキサン相に分配される成分はシリカゲルクロマトグラフィーで容易に分離可能なことから、今回はこの操作を省略することとした。

表 11 メタノール／ヘキサン、アセトニトリル／ヘキサン分配

| 物質名  | 分配法<br>含水率 | MeOH/Hexane 分配 |       | CH3CN/Hexane 分配 |       |
|------|------------|----------------|-------|-----------------|-------|
|      |            | 0%H2O          | 5%H2O | 0%H2O           | 5%H2O |
| TEP  |            | 0.3            | 0.9   | 0.5             | 1.0   |
| TAP  |            | 3.4            | 1.8   | 2.7             | 2.4   |
| TBP  |            | 2.2            | 3.4   | 1.5             | 1.2   |
| TCEP |            | 1.6            | 1.8   | 1.5             | 2.4   |
| TCPP |            | 2.5            | 2.3   | 4.4             | 3.1   |
| TNAP |            | 4.5            | 5.8   | 4.9             | 1.6   |
| CRP  |            | 0.6            | 0.7   | 0.8             | 0.7   |
| TPP  |            | 0.9            | 0.9   | 0.3             | 0.3   |
| ODP  |            | 1.9            | 3.4   | 2.0             | 1.5   |
| TBXP |            | 0.6            | 0.9   | 1.7             | 0.9   |
| TOP  |            | 3.9            | 18.5  | 18.9            | 18.9  |
| CDP  |            | 1.4            | 1.4   | 0.8             | 0.5   |
| DCP  |            | 1.6            | 2.3   | 0.9             | 0.9   |
| TCP  |            | 1.3            | 1.9   | 0.9             | 0.8   |
| XDP  |            | 3.1            | 4.9   | 4.5             | 10.9  |
| TIPP |            | 2.1            | 8.2   | 3.4             | 3.5   |
| TXP  |            | 4.7            | 13.6  | 7.1             | 6.4   |
| TDBP |            | 1.3            | 1.0   | 0.9             | 1.0   |
| TBPP |            | 3.5            | 13.8  | 4.5             | 8.0   |

注) 数値はヘキサン相残存率(%)を示す(容積比=10:1)

(4-2) 5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィー

溶出条件の制御が容易な5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーについて検討し、その結果を表12に示した。目的物質の大部分は第3フラクションに以後に溶出し、Sep-Pakシリカゲルカラムと類似した溶離パターンを示した。TOP及びTXP等の芳香族OPESは5%アセトンヘキサンで溶離され、CRP、TCPP等の含ハロゲン系のOPEsは強極性のエタノールを必要とし、特に、TCEPはエタノールとともにベンゼンを溶離液とする必要があった。フロリジルについても検討したが同様な傾向が認められた。この結果から、5%含水シリカで分析目的物質3成分のみを溶離するためには、10%アセトンヘキサン60mlで十分であると判断できたが、OPEsの多成分分析を目的に溶離条件を検討し、その結果を表12に示した。

なお、本溶離条件では、第1フラクションに、直鎖炭化水素、単体硫黄、高塩素化PCB等が溶出し、第2フラクションには、PAHs、スチレンダイマー・トリマー、ポリプロモビフェニル類(PBBs(平成10年度報告書)、有機塩素系農薬(表13)等が溶出し、第3フラクションにはピレスロイド系農薬、第4フラクション以後には極性の強い農薬類が溶出(表14)することから、これらのフラクションを再クリーンアップすることで同時分析も可能と考えられる。

この条件における共通底質(東京湾)のクリーンアップ状況を図2に示すが、バックグラウンドを増加させる成分は第1及び第2フラクションに主として溶出されたが、第3フラクションにはコレステロール系の物質がかなり多量に存在し、GCカラムの条件によってはTXPの分析を妨害する場合があった。また、第4フラクション以後の溶出液はかなり着色するため、活性炭カートリッジカラムによるクリーンアップを必要とする。

表 12-1 5%含水 シリカゲルクロマトグラフィー(5g)の溶出パターン(予備実験)

| 物質名  | Hexane | 1%AcHex | 5%Acetone-Hexnae |         |         | 10%Acetone-Hexnae |         |         |
|------|--------|---------|------------------|---------|---------|-------------------|---------|---------|
|      | 30ml   | 100ml   | 0-20ml           | 20-40ml | 40-60ml | 0-20ml            | 20-40ml | 40-60ml |
| TMP  | 3      | 5       | 3                | 3       | 3       | 1                 | 5       | 4       |
| TEP  | 2      | 1       | 0                | 1       | 3       | 1                 | 0       | 1       |
| TAP  | 1      | 2       | 2                | 1       | 1       | 5                 | 28      | 39      |
| TBP  | 1      | 2       | 1                | 1       | 2       | 51                | 19      | 1       |
| TCEP | 0      | 1       | 1                | 0       | 0       | 0                 | 0       | 0       |
| TCPP | 3      | 2       | 2                | 3       | 3       | 3                 | 9       | 18      |
| TNAP | 1      | 2       | 2                | 1       | 23      | 37                | 1       | 5       |
| CRP  | 0      | 0       | 1                | 0       | 0       | 0                 | 62      | 17      |
| TPP  | 0      | 0       | 0                | 65      | 15      | 0                 | 0       | 0       |
| ODP  | 0      | 0       | 0                | 53      | 1       | 0                 | 0       | 0       |
| TBXP | 1      | 1       | 0                | 0       | 1       | 0                 | 0       | 0       |
| TOP  | 0      | 0       | 5                | 63      | 0       | 0                 | 0       | 0       |
| CDP  | 0      | 0       | 0                | 74      | 5       | 0                 | 0       | 0       |
| DCP  | 0      | 0       | 0                | 85      | 3       | 0                 | 0       | 0       |
| TCP  | 0      | 0       | 0                | 89      | 1       | 0                 | 0       | 0       |
| XDP  | 3      | 1       | 2                | 90      | 1       | 2                 | 2       | 4       |
| TIPP | 1      | 1       | 17               | 42      | 1       | 2                 | 4       | 5       |
| TXP  | 0      | 0       | 35               | 27      | 0       | 0                 | 1       | 1       |
| TDBP | 0      | 0       | 0                | 0       | 1       | 0                 | 3       | 27      |
| TBPP | 0      | 5       | 71               | 6       | 0       | 0                 | 0       | 0       |

注) Ac:Acetone

表 12-2 5%含水 シリカゲルクロマトグラフィー(5g)の溶出パターン(予備実験)

| 物質名   | 5%EtOH-Hexane |         | 5%EtOH-Benzene |         |         |
|-------|---------------|---------|----------------|---------|---------|
|       | 0-20ml        | 20-40ml | 0-20ml         | 20-40ml | 40-60ml |
| TMP   | 2             | 5       | 95             | 1       | 1       |
| TEP   | 8             | 47      | 6              | 3       | 1       |
| TAP   | 8             | 6       | 1              | 4       | 3       |
| TBP   | 1             | 2       | 1              | 2       | 2       |
| TCEP  | 1             | 1       | 85             | 2       | 1       |
| T CPP | 14            | 24      | 11             | 6       | 5       |
| TNAP  | 5             | 3       | 2              | 3       | 4       |
| CRP   | 0             | 1       | 1              | 3       | 0       |
| TPP   | 0             | 0       | 0              | 0       | 0       |
| ODP   | 0             | 0       | 0              | 0       | 1       |
| TBXP  | 1             | 101     | 2              | 1       | 1       |
| TOP   | 0             | 0       | 0              | 0       | 1       |
| CDP   | 0             | 0       | 0              | 0       | 1       |
| DCP   | 0             | 0       | 0              | 0       | 1       |
| TCP   | 0             | 0       | 0              | 0       | 1       |
| XDP   | 2             | 2       | 3              | 1       | 2       |
| TIPP  | 3             | 2       | 2              | 3       | 3       |
| TXP   | 1             | 0       | 1              | 0       | 0       |
| TDBP  | 3             | 2       | 0              | 1       | 1       |
| TBPP  | 0             | 0       | 1              | 0       | 0       |

表 13 5%含水 シリカゲルクロマトグラフィー(5g)の溶出パターン

| 物質名   | Hexane | 1%AcHex | 5%AcHex | 30%Bz5%EtHex |         |         | 5%EtBz |
|-------|--------|---------|---------|--------------|---------|---------|--------|
|       | 15ml   | 100ml   | 50ml    | 0-20ml       | 20-40ml | 40-60ml | 20ml   |
| TEP   | 0      | 0       | 0       | 0            | 64      | 0       | 0      |
| TAP   | 0      | 1       | 0       | 0            | 82      | 0       | 0      |
| TBP   | 0      | 0       | 0       | 42           | 36      | 0       | 0      |
| TCEP  | 0      | 0       | 0       | 0            | 103     | 0       | 0      |
| T CPP | 1      | 0       | 0       | 0            | 96      | 0       | 0      |
| TNAP  | 1      | 0       | 1       | 85           | 3       | 0       | 1      |
| CRP   | 0      | 0       | 0       | 0            | 96      | 0       | 0      |
| TPP   | 0      | 0       | 99      | 1            | 0       | 0       | 0      |
| ODP   | 0      | 0       | 64      | 0            | 0       | 0       | 0      |
| TBXP  | 0      | 0       | 0       | 0            | 95      | 0       | 0      |
| TOP   | 0      | 0       | 87      | 0            | 0       | 0       | 0      |
| CDP   | 0      | 0       | 95      | 0            | 0       | 0       | 0      |
| DCP   | 0      | 0       | 98      | 0            | 0       | 0       | 0      |
| TCP   | 0      | 0       | 97      | 0            | 0       | 0       | 0      |
| XDP   | 0      | 0       | 99      | 0            | 0       | 0       | 0      |
| TIPP  | 0      | 0       | 101     | 0            | 0       | 0       | 0      |
| TXP   | 0      | 0       | 102     | 0            | 0       | 0       | 0      |
| TDBP  | 0      | 0       | 0       | 0            | 69      | 0       | 0      |
| TBPP  | 0      | 9       | 80      | 0            | 0       | 0       | 0      |

注) Ac:Acetone、Et:EtOH、Hex:Hexane、Bz:Benzene

表 14 塩素系農薬等の分離状況(5%含水シリカ、5g)

| 物質名                  | Hexane | 1%AcetoneHexane |         |         |         |         |
|----------------------|--------|-----------------|---------|---------|---------|---------|
|                      | 0-30ml | 0-50ml          | 50-60ml | 60-70ml | 70-80ml | 80-90ml |
| 4-Nitrotoluene       | 0      | 0               | 13      | 94      | 1       | 1       |
| Benzophenon          | 0      | 0               | 8       | 117     | 0       | 0       |
| a-HCH                | 0      | 120             | 0       | 0       | 0       | 0       |
| b-HCH                | 0      | 0               | 17      | 92      | 0       | 0       |
| g-HCH                | 0      | 10              | 28      | 75      | 1       | 0       |
| d-HCH                | 0      | 0               | 1       | 17      | 41      | 43      |
| HCB                  | 106    | 0               | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Chlordene            | 110    | 0               | 0       | 0       | 0       | 1       |
| Alachlor             | 0      | 1               | 0       | 225     | 0       | 1       |
| Heptachlor           | 93     | 0               | 0       | 0       | 1       | 0       |
| Aldrin               | 96     | 0               | 1       | 0       | 0       | 0       |
| Octachlorostylene    | 106    | 0               | 1       | 0       | 0       | 1       |
| Oxychlordane         | 1      | 91              | 1       | 7       | 1       | 1       |
| Heptachlor-exo-epoxi | 1      | 7               | 16      | 94      | 1       | 0       |
| Heptachlor-end-epoxi | 0      | 2               | 23      | 94      | 1       | 1       |
| 2,4,8-TCDF           | 108    | 0               | 0       | 0       | 0       | 0       |
| trans-Chlordane      | 2      | 116             | 0       | 0       | 0       | 0       |
| o,p'-DDE             | 108    | 0               | 0       | 0       | 0       | 0       |
| cis-Chlordane        | 7      | 107             | 0       | 0       | 0       | 0       |
| trans-Nonachlor      | 55     | 46              | 0       | 0       | 0       | 0       |
| a-Endsulfan          | 10     | 126             | 1       | 1       | 4       | 3       |
| p,p'-DDE             | 111    | 0               | 0       | 1       | 0       | 0       |
| Dieldrin             | 2      | 1               | 14      | 93      | 1       | 1       |
| o,p-DDD              | 3      | 106             | 0       | 9       | 0       | 0       |
| Nitrofen(NIP)        | 98     | 2               | 3       | 10      | 4       | 2       |
| Endrin               | 107    | 0               | 1       | 2       | 1       | 0       |
| b-Endsulfon          | 1      | 7               | 2       | 3       | 5       | 7       |
| cis-Nonachlor        | 0      | 113             | 0       | 0       | 0       | 0       |
| p,p'-DDD             | 4      | 113             | 0       | 0       | 0       | 0       |
| o,p'-DDT             | 49     | 29              | 0       | 0       | 0       | 0       |
| p,p'-DDT             | 54     | 11              | 1       | 0       | 0       | 0       |
| Kepone(Chlordecon)   | 2      | 114             | 2       | 1       | 0       | 1       |
| Endsulfan Sulfate    | 3      | 1               | 1       | 0       | 1       | 1       |
| Di(2-ethylhexyl) Adi | 2      | 2               | 12      | 130     | 3       | 1       |
| Methoxychlor         | 0      | 0               | 9       | 106     | 0       | 0       |
| Kelthane(Dicofol)    | 0      | 0               | 7       | 84      | 14      | 0       |
| Mirex                | 98     | 0               | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Benzo[a]pyrene       | 0      | 105             | 0       | 0       | 0       | 0       |

表 15 農薬類の分離状況(5%含水シリカゲル、5g)

| 物質名              | ml | Hex  | 1%AcetoneHexane |       |       |       |       |      | 10%AcetoneHexane |       |       |       |
|------------------|----|------|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|------------------|-------|-------|-------|
|                  |    | 0-30 | 0-50            | 50-60 | 60-70 | 70-80 | 80-90 | -100 | 0-20             | 20-40 | 40-60 | 60-80 |
| Trifluralin      |    | 1    | 2               | 17    | 104   | 1     | 0     | 1    | 1                | 0     | 1     | 2     |
| Simazine         |    | 0    | 0               | 0     | 1     | 0     | 0     | 0    | 0                | 61    | 29    | 1     |
| Atrazine         |    | 0    | 0               | 0     | 0     | 1     | 0     | 0    | 0                | 113   | 1     | 0     |
| Carbaryl         |    | 3    | 0               | 0     | 1     | 1     | 0     | 0    | 0                | 3     | 68    | 12    |
| Metribuzin       |    | 0    | 0               | 0     | 0     | 1     | 0     | 0    | 1                | 118   | 4     | 0     |
| Vinclozolin      |    | 0    | 0               | 9     | 100   | 1     | 0     | 1    | 0                | 0     | 0     | 0     |
| Malathion        |    | 5    | 1               | 0     | 1     | 1     | 0     | 0    | 25               | 56    | 2     | 1     |
| Parathion        |    | 1    | 1               | 8     | 100   | 3     | 1     | 1    | 1                | 1     | 2     | 0     |
| cis-Permethrin   |    | 0    | 0               | 10    | 113   | 0     | 0     | 0    | 0                | 0     | 0     | 0     |
| trans-Permethrin |    | 0    | 0               | 10    | 113   | 0     | 0     | 0    | 0                | 0     | 0     | 0     |
| Cypermethrin-1   |    | 8    | 5               | 11    | 118   | 1     | 1     | 1    | 2                | 4     | 3     | 4     |
| Cypermethrin-2   |    | 0    | 2               | 9     | 101   | 9     | 1     | 0    | 0                | 3     | 0     | 0     |
| Fenvalerate      |    | 1    | 1               | 7     | 78    | 29    | 2     | 1    | 1                | 0     | 0     | 1     |
| Esfenvalerate    |    | 0    | 0               | 3     | 31    | 49    | 8     | 0    | 0                | 0     | 0     | 0     |

注) Hex:Hexane

## (4-3) 活性炭カラムクロマトグラフィー

5%含水シリカゲルクロマトグラフィーの第3フラクション以後には、底質中の着色成分がかなり溶出するため、活性炭カラムカートリッジ(ENVI-Carb)によるクリーンアップを検討した(表16)。

アルキル系のOPESは、ヘキサン5mlでほぼ完全に溶出した。しかし、芳香族系のOPESはアセトンを含む溶離溶媒で溶出したが、全般に回収率が低い傾向を示し、活性炭で芳香族化合物を溶離する際に用いるベンゼン、トルエン等でも溶離することができなかった。

また、カートリッジのロットによっては、ヘキサンのみではアルキル系のOPESの溶出が遅れる場合があり、表17に示すように溶離溶媒として50%アセトンヘキサンを使用し、溶離液量もやや余裕のある4mlとした。

活性炭は、表18に示したポリブロモビフェニル類(PBBs)で観察されるように、立体構造に依存した溶離パターンを示す。このため、多数の異性体が存在するTXP、TIPP、DCP、CDP、TCP等の芳香族系OPESを活性炭でクリーンアップすることは危険なため、5%含水フロリジルカラムクロマトグラフィーでアルキル系と芳香族系OPESを分離する方法を採用した。

ENVI-Carbは極めて吸着力の弱い活性炭であり、通液性も良好な特性を持つ。表19~21に示した環境ホルモン関連物質も5%含水シリカゲルクロマトグラフィーで分離可能なことから、これらの物質を同時分析する際に生じる妨害の除去等に使用できる。

図3にENVI-Carbの効果を示したが、脱色とともに、ベースラインの上昇やカラムの劣化を防止するのに効果が認められた。

表 16 活性炭カートリッジカラム(ENVI-Carb,250mg)の溶出パターン(予備実験)

| 物質名  | Hexane | 50%AcetoneHexane |       | Bz:Ac:Hex(3:3:4) |       | Benzene | Toluene |     |
|------|--------|------------------|-------|------------------|-------|---------|---------|-----|
|      | 0-5ml  | 5-10ml           | 0-5ml | 5-10ml           | 0-5ml | 5-10ml  | 10ml    | 5ml |
| TEP  | 106    | 2                | 1     | 0                | 1     | 0       | 1       | 0   |
| TAP  | 97     | 1                | 2     | 1                | 3     | 3       | 1       | 1   |
| TBP  | 92     | 1                | 0     | 1                | 1     | 1       | 0       | 1   |
| TCEP | 82     | 1                | 1     | 1                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| TCPP | 97     | 0                | 3     | 1                | 1     | 2       | 1       | 2   |
| TNAP | 95     | 1                | 1     | 2                | 1     | 1       | 1       | 0   |
| CRP  | 87     | 1                | 0     | 1                | 1     | 1       | 0       | 1   |
| TPP  | 62     | 16               | 1     | 0                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| ODP  | 78     | 1                | 0     | 0                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| TBXP | 60     | 1                | 4     | 0                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| TOP  | 95     | 0                | 0     | 0                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| CDP  | 7      | 45               | 15    | 0                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| DCP  | 1      | 29               | 39    | 0                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| TCP  | 0      | 7                | 61    | 2                | 0     | 0       | 0       | 0   |
| XDP  | 3      | 31               | 44    | 2                | 1     | 1       | 1       | 0   |
| TIPP | 51     | 0                | 1     | 0                | 0     | 1       | 0       | 0   |
| TXP  | 0      | 4                | 61    | 7                | 1     | 0       | 0       | 0   |
| TDBP | 39     | 5                | 4     | 0                | 0     | 0       | 1       | 0   |
| TBPP | 63     | 10               | 1     | 0                | 0     | 0       | 0       | 0   |

表 17 活性炭カートリッジカラム(ENVI-Carb,250mg)の溶出パターン

| 物質名  | 50%AcetoneHexane |       |       |       |       | Bz:Ac:Hex |
|------|------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
|      | 0-1ml            | 1-2ml | 2-3ml | 3-4ml | 4-5ml | 10ml      |
| TEP  | 62               | 24    | 1     | 0     | 0     | 0         |
| TAP  | 62               | 29    | 2     | 2     | 4     | 0         |
| TBP  | 60               | 28    | 0     | 0     | 0     | 0         |
| TCEP | 75               | 32    | 2     | 0     | 0     | 0         |
| TCPP | 70               | 24    | 2     | 1     | 6     | 1         |
| TNAP | 58               | 28    | 2     | 2     | 0     | 0         |
| CRP  | 59               | 26    | 1     | 1     | 1     | 0         |
| TPP  | 4                | 31    | 12    | 2     | 0     | 0         |
| ODP  | 31               | 42    | 1     | 0     | 0     | 0         |
| TBXP | 84               | 44    | 1     | 0     | 0     | 0         |
| TOP  | 59               | 28    | 0     | 0     | 0     | 0         |
| CDP  | 2                | 22    | 16    | 7     | 2     | 1         |
| DCP  | 1                | 5     | 15    | 15    | 10    | 15        |
| TCP  | 0                | 1     | 5     | 7     | 7     | 23        |
| XDP  | 1                | 5     | 14    | 16    | 11    | 21        |
| TIPP | 0                | 0     | 1     | 3     | 5     | 58        |
| TXP  | 46               | 21    | 1     | 1     | 0     | 1         |
| TDBP | 41               | 22    | 0     | 0     | 0     | 0         |
| TBPP | 13               | 46    | 19    | 3     | 0     | 0         |

注) Bz:Ac:Hex=Benzene:Acetone:Hexane(3:3:4)

表 18 ポリブロモビフェニル類の溶出パターン(ENVI-Carb)

| 物質名                   | Hexane |        | 50%AcetoneHexane |        | Bz:Ac:Hex(3:3:4) |        | Benzene | Toluene |
|-----------------------|--------|--------|------------------|--------|------------------|--------|---------|---------|
|                       | 0-5ml  | 5-10ml | 0-5ml            | 5-10ml | 0-5ml            | 5-10ml | 10ml    | 10ml    |
| 2-Bromobiphenyl       | 134    | 0      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 3'-Bromobiphenyl      | 72     | 20     | 9                | 0      | 0                | 0      | 0       | 1       |
| 4-Bromobiphenyl       | 42     | 11     | 26               | 4      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 2,2'-Dibromobiphenyl  | 101    | 0      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 1       |
| 2,6-Dibromobiphenyl   | 95     | 0      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 2,5-Dibromobiphenyl   | 107    | 3      | 1                | 0      | 0                | 0      | 1       | 0       |
| 2,4-Dibromobiphenyl   | 105    | 3      | 1                | 0      | 0                | 0      | 1       | 0       |
| 4,4'-Dibromobiphenyl  | 1      | 0      | 0                | 1      | 67               | 0      | 0       | 0       |
| 2,2,5-Tribromobiphen  | 102    | 0      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 2,4,6-Tribromobiphen  | 102    | 0      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 2,3,5-Tribromobiphe   | 90     | 4      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 2,4,5-Tribromobiphen  | 90     | 4      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 2,4,5'-Tribromobiphe  | 94     | 3      | 0                | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 3,4,5-Tribromobiphen  | 0      | 0      | 2                | 6      | 65               | 0      | 0       | 0       |
| 2,2',5,6-Tetrabromob  | 104    | 1      | 0                | 0      | 0                | 1      | 1       | 0       |
| 2,2',5,5'-Tetrabromo  | 105    | 1      | 0                | 0      | 0                | 1      | 1       | 0       |
| 2,2',4',5'-Tetrabromo | 106    | 0      | 0                | 0      | 1                | 0      | 0       | 0       |
| 3,3',5,5'-Tetrabromo  | 3      | 31     | 12               | 5      | 8                | 1      | 0       | 0       |
| HBB                   | 0      | 0      | 2                | 1      | 21               | 34     | 31      | 1       |
| 2,2',4,5,6-Pentabrom  | 128    | 0      | 1                | 1      | 1                | 1      | 1       | 0       |
| 2,2',4,5,5'-Pentabro  | 132    | 1      | 1                | 0      | 1                | 0      | 2       | 0       |
| 2,2,4,4',6,6'-Hexabr  | 124    | 1      | 0                | 3      | 3                | 0      | 3       | 3       |
| 2,2,4,4',5,5'-Hexabr  | 133    | 5      | 1                | 1      | 1                | 4      | 2       | 1       |
| 3,3',4,4',5,5'-Hexab  | 5      | 18     | 7                | 3      | 16               | 3      | 150     | 4       |
| Decabromobiphenyl     | 80     | 3      | 10               | 1      | 23               | 12     | 19      | 6       |

注) Bz:Ac:Hex=Benzene:Acetone:Hexane(3:3:4)

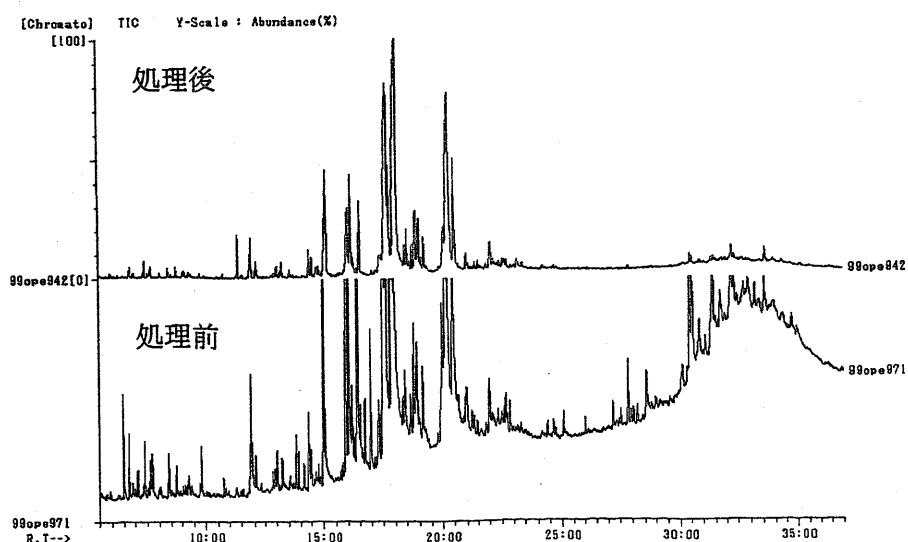


図3 ENVI-Carbによる共通底質(東京湾)のクリーンアップ効果

表 19 ヘキサン抽出可能物質の溶出パターン(ENVI-Carb)

| 物 質 名                | Hexane | 50%AcHexane |       | Bz:Ac:Hex(3:3:4) |       | Benzene |      |
|----------------------|--------|-------------|-------|------------------|-------|---------|------|
|                      | 0-5ml  | 5-10ml      | 0-5ml | 5-10ml           | 0-5ml | 5-10ml  | 10ml |
| 4-Nitrotoluene       | 86     | 7           | 4     | 0                | 1     | 0       | 1    |
| Benzophenon          | 98     | 7           | 3     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| a-HCH                | 110    | 0           | 0     | 0                | 0     | 1       | 0    |
| b-HCH                | 100    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| g-HCH                | 105    | 1           | 1     | 2                | 0     | 1       | 1    |
| d-HCH                | 103    | 0           | 0     | 1                | 0     | 0       | 1    |
| HCB                  | 1      | 18          | 33    | 17               | 11    | 0       | 0    |
| Chlordene            | 114    | 2           | 0     | 0                | 0     | 0       | 1    |
| Alachlor             | 104    | 0           | 0     | 0                | 0     | 1       | 0    |
| Heptachlor           | 103    | 1           | 1     | 0                | 1     | 0       | 0    |
| Aldrin               | 112    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 1    |
| Octachlorostylene    | 109    | 0           | 1     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| Oxychlordane         | 106    | 1           | 2     | 1                | 0     | 1       | 1    |
| Heptachlor-exo-epoxi | 26     | 1           | 1     | 1                | 1     | 1       | 0    |
| Heptachlor-end-epoxi | 108    | 2           | 1     | 1                | 1     | 1       | 0    |
| 2,4,8-TCDF           | 0      | 0           | 0     | 0                | 1     | 40      | 46   |
| trans-Chlordane      | 104    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| o,p'-DDE             | 107    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| cis-Chlordane        | 105    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| trans-Nonachlor      | 105    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| a-Endsulfan          | 108    | 4           | 5     | 1                | 2     | 3       | 3    |
| p,p'-DDE             | 118    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| Dieldrin             | 109    | 1           | 4     | 1                | 1     | 2       | 2    |
| o,p'-DDD             | 110    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| Nitrofen(NIP)        | 117    | 3           | 1     | 2                | 0     | 1       | 2    |
| Endrin               | 120    | 0           | 2     | 0                | 0     | 1       | 0    |
| b-Endsulfon          | 100    | 0           | 2     | 2                | 1     | 1       | 1    |
| cis-Nonachlor        | 104    | 0           | 1     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| p,p'-DDD             | 113    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| o,p'-DDT             | 104    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| p,p'-DDT             | 98     | 0           | 0     | 1                | 0     | 0       | 0    |
| Kepone(Chlordecon)   | 38     | 3           | 154   | 1                | 1     | 3       | 3    |
| Endsulfan Sulfate    | 109    | 1           | 1     | 1                | 1     | 1       | 2    |
| Di(2-ethylhexyl) Adi | 118    | 1           | 4     | 2                | 0     | 3       | 1    |
| Methoxychlor         | 104    | 1           | 0     | 1                | 0     | 0       | 0    |
| Kelthane(Dicofol)    | 90     | 2           | 1     | 1                | 0     | 0       | 0    |
| Mirex                | 100    | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |
| Benzo[a]pyrene       | 0      | 0           | 0     | 0                | 0     | 0       | 0    |

注) Bz:Ac:Hex=Benzene:Acetone:Hexane(3:3:4)

表 20 スチレンダイマー・トリマーの溶出パターン(ENVI-Carb)

| 物質名                  | Hexane |        | 50%AcHexane |        | Bz:Ac:Hex(3:3:4) |        | Benzene | Toluene |
|----------------------|--------|--------|-------------|--------|------------------|--------|---------|---------|
|                      | 0-5ml  | 5-10ml | 0-5ml       | 5-10ml | 0-5ml            | 5-10ml | 10ml    | 10ml    |
| 1,3-Diphenylpropane  | 90     | 0      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       | 2       |
| cis-1,2-Diphenylcycl | 91     | 0      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| trans-1,2-Diphenylcy | 96     | 0      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 2,4-Diphenyl-1-butan | 59     | 13     | 5           | 1      | 1                | 0      | 0       | 1       |
| 2,4,6-Triphenyl-1-he | 64     | 17     | 1           | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 1a-Phenyl-4e-Tetrali | 96     | 0      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 1a-Phenyl-4a-Tetrali | 98     | 0      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 1a-Phenyl-4a-Tetrali | 96     | 0      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 1e-Phenyl-4a-Tetrali | 94     | 0      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       | 0       |
| 1e,3e,5a-Triphenylcy | 0      | 0      | 3           | 6      | 89               | 0      | 0       | 0       |
| 1e,3e,5e-Triphenylcy | 2      | 10     | 48          | 10     | 3                | 0      | 0       | 0       |

注) Bz:Ac:Hex=Benzene:Acetone:Hexane(3:3:4)

表 21 農薬類の溶出パターン(ENVI-Carb)

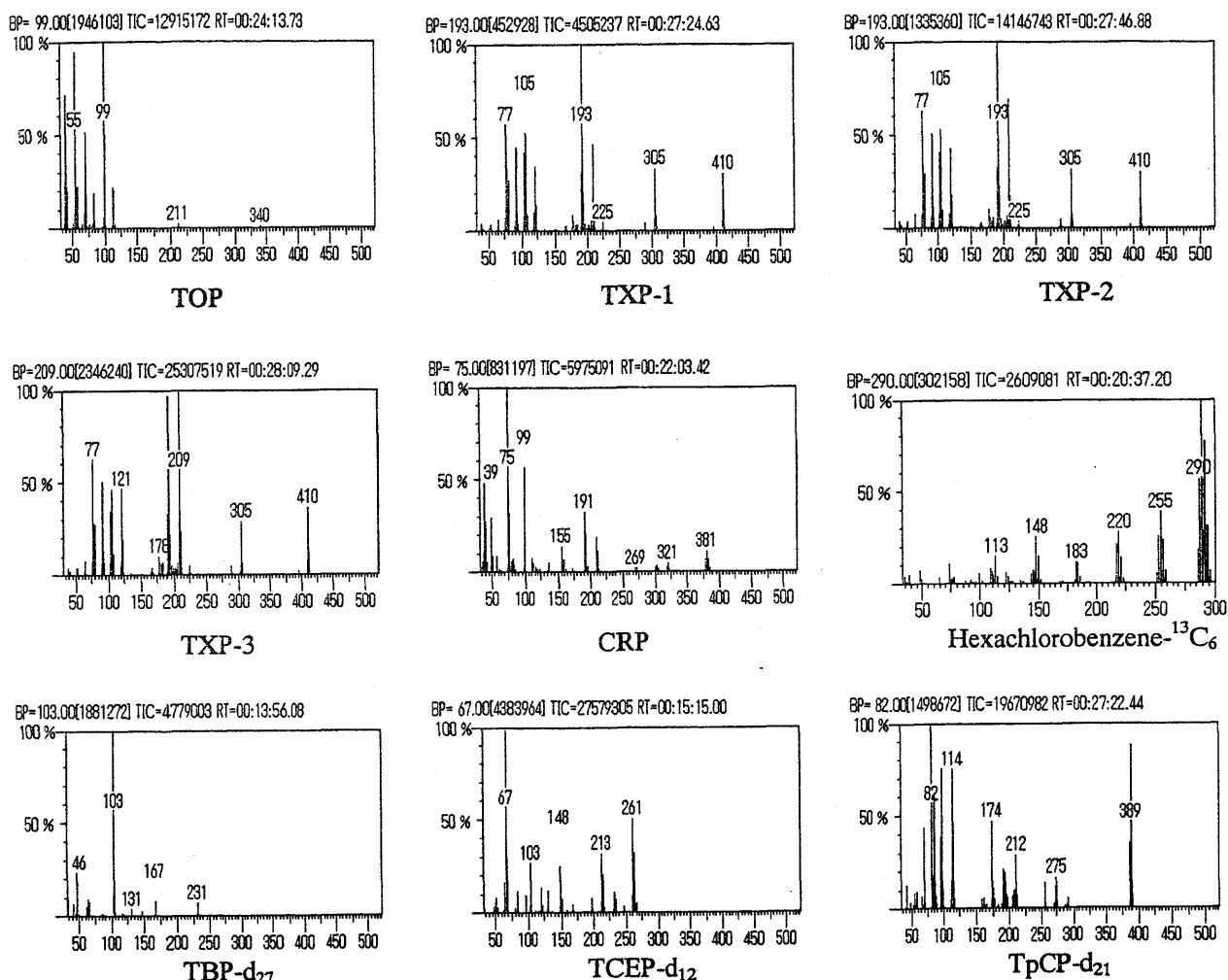
| 物質名              | Hexane |        | 50%AcHexane |        | Bz:Ac:Hex(3:3:4) |        | Benzene |
|------------------|--------|--------|-------------|--------|------------------|--------|---------|
|                  | 0-5ml  | 5-10ml | 0-5ml       | 5-10ml | 0-5ml            | 5-10ml | 10ml    |
| Trifluralin      | 104    | 1      | 1           | 1      | 1                | 2      | 0       |
| Simazine         | 0      | 1      | 111         | 1      | 0                | 0      | 0       |
| Atrazine         | 25     | 28     | 17          | 0      | 0                | 0      | 1       |
| Carbaryl         | 2      | 0      | 113         | 6      | 2                | 2      | 1       |
| Metribuzin       | 89     | 0      | 1           | 0      | 0                | 1      | 0       |
| Vinclozolin      | 104    | 0      | 0           | 0      | 0                | 1      | 1       |
| Malathion        | 108    | 2      | 1           | 2      | 0                | 3      | 0       |
| Parathion        | 101    | 7      | 9           | 4      | 2                | 2      | 4       |
| cis-Permethrin   | 103    | 3      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       |
| trans-Permethrin | 101    | 2      | 0           | 0      | 0                | 0      | 0       |
| Cypermethrin-1   | 95     | 10     | 1           | 1      | 0                | 2      | 2       |
| Fenvalerate      | 64     | 29     | 5           | 1      | 1                | 1      | 1       |
| Esfenvalerate    | 50     | 32     | 2           | 0      | 0                | 1      | 0       |

注) Bz:Ac:Hex=Benzene:Acetone:Hexane(3:3:4)

## 5. マススペクトル

検討対象物質のマススペクトルを図6に示す。TOPは選択できるモニターイオンが限られ、M/Z 99及び113以外は極めて感度が低い。TXPの主要3ピークのスペクトルを示したが、異性体によってM/Z 209の相対感度は変動している。また、OPEsのマススペクトルはCRPの例に示すように、測定に用いる装置の違い、イオン源の状態、注入濃度、マトリックス成分の影響等により異なる場合があるので、装置によって適宜モニターイオンを変更するのが望ましい。

### 【四重極型MS】



### 【磁場型MS】

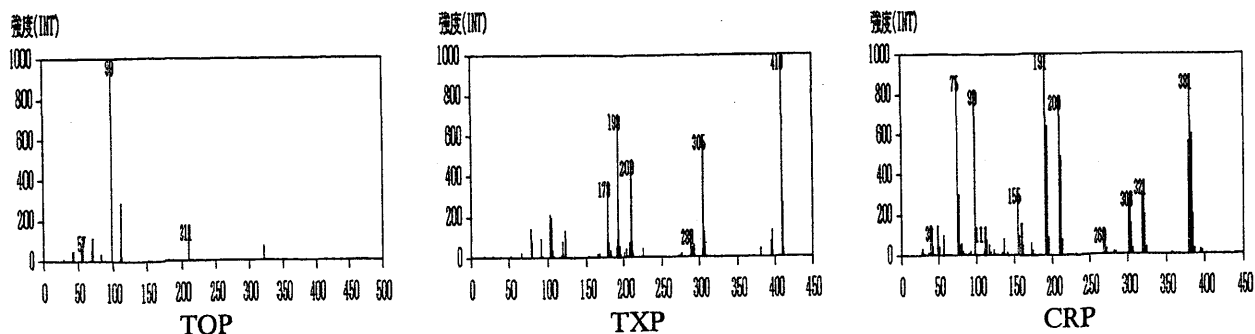


図6 検討対象物質のマススペクトル

## 6. マスクロマトグラム

検討対象物質のマスクロマトグラムを図7～8示す。

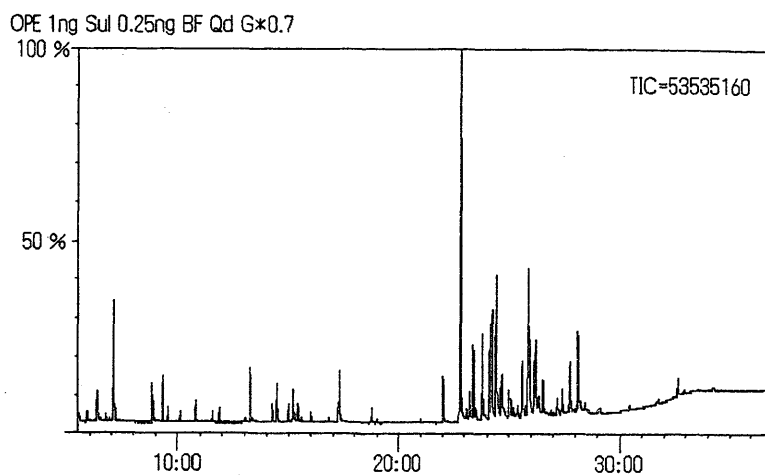


図7 OPEsのTICクロマトグラム (Quadrex MS)

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

QPES19 1ng QD 50-20-120-7-310 1ml

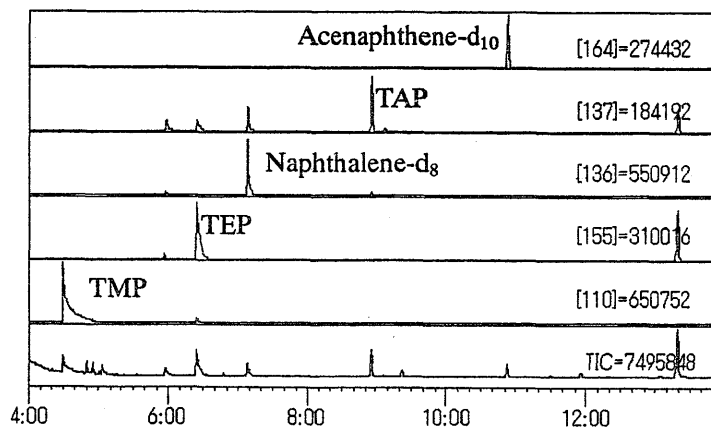


図8-1 OPEsのマスクロマトグラム (Quadrex MS)

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

OPE 1ng Sul 0.25ng BF Qd G×0.7

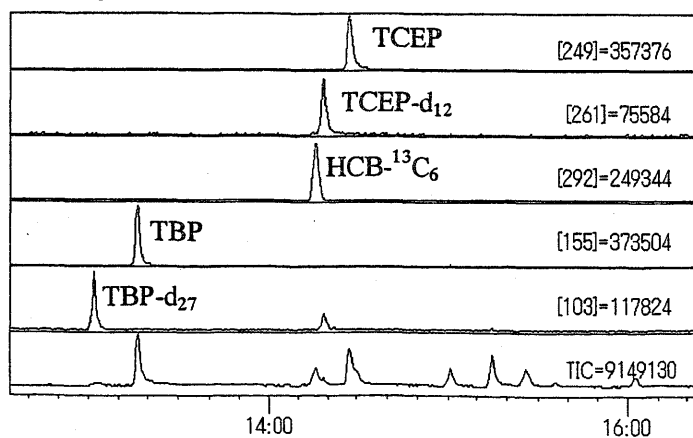


図8-2 OPEsのマスクロマトグラム (Quadrex MS)

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

OPE 1ng Sul 0.25ng BF Qd G\*0.7

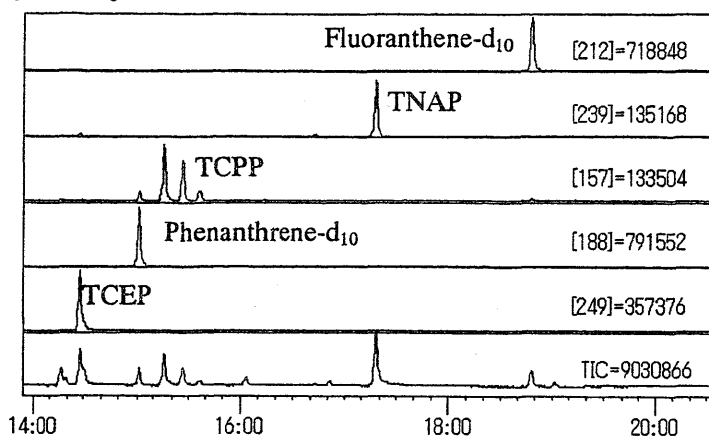


図 8-3 OPEsのマスキロマトグラム (Quadrex MS)  
GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

OPE 1ng Sul 0.25ng BF Qd G\*0.7

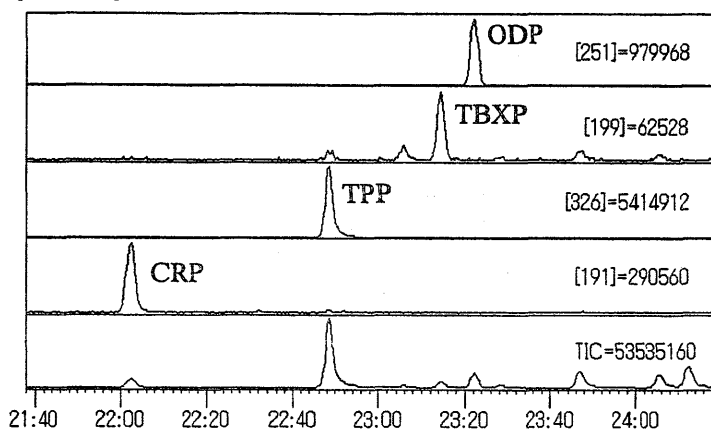


図 8-4 OPEsのマスキロマトグラム (Quadrex MS)  
GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

OPE 1ng Sul 0.25ng BF Qd G\*0.7

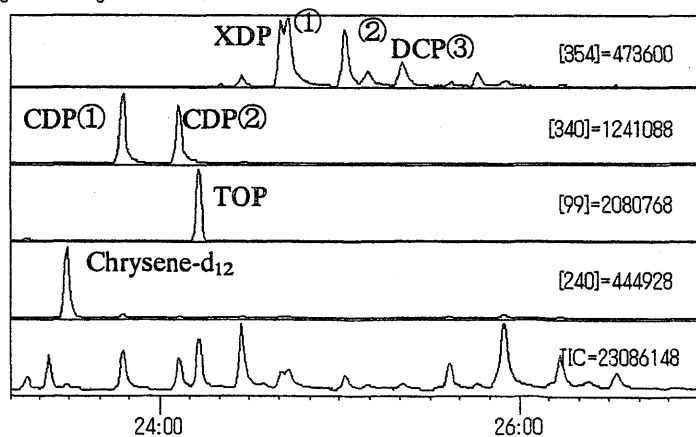


図 8-5 OPEsのマスキロマトグラム (Quadrex MS)  
GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

OPE 1ng Sul 0.25ng BF Qd G\*0.7

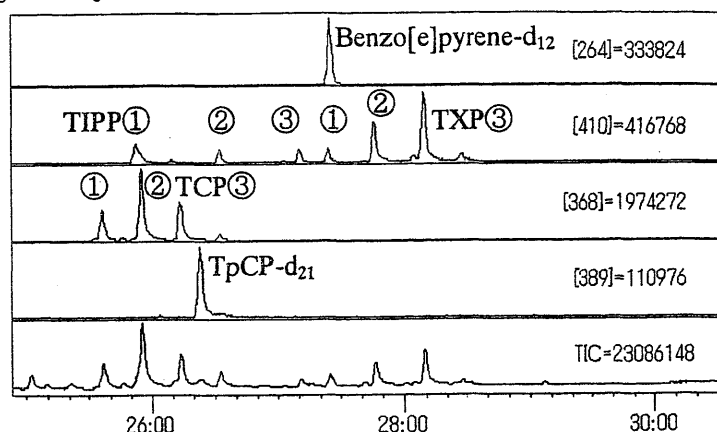


図 8-6 OPEsのマスキロマトグラム (Quadrex MS)

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

QPES19 1ng QD 50-20-120-7-310 1ml

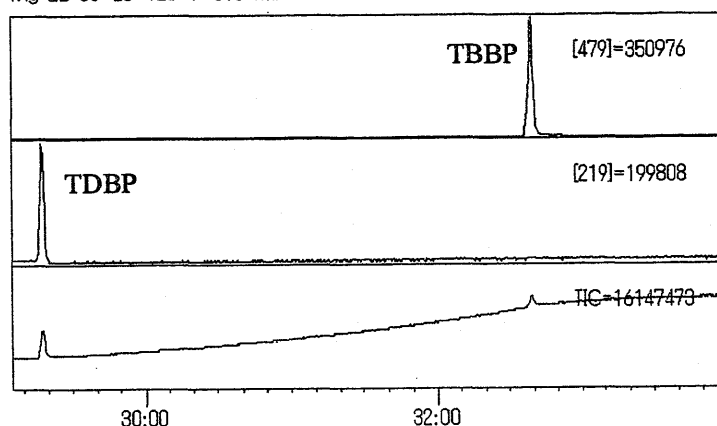


図 8-7 OPEsのマスキロマトグラム (Quadrex MS)

GC Temp:50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C(10min)

## 7. OPEsのGC/MS測定における問題点

### 7-1 工業製品中の異性体及び不純物について

工業的に生産されている芳香族系OPEsは、メーカーによって原料フェノール類の純度と異性体組成が異なるため、工業製品の異性体組成が一定せず、また、多くの不純物を含む場合が多い。図9に大八化学及び鹿島工業製のTXPの異性体組成を示したが、異性体含量がかなり異なることから、今回の検討では比較的単純なパターンを示す大八化学製のTXPを標準品として用いた。

TXP(D) 10ng QD 50-20-120-7-310 1ml

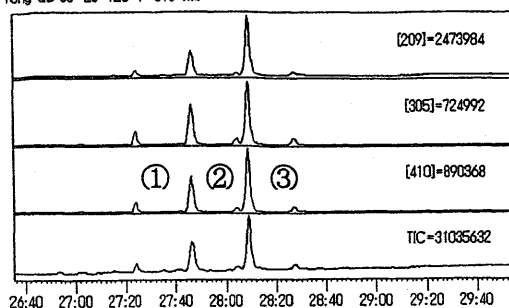


図10-1 大八化学製のTXP

①~③：定量ピーク

TXP(K) 10ng QD 50-20-120-7-310 1ml

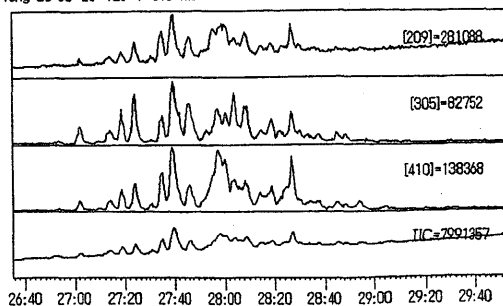


図10-2 鹿島工業製のTXP

また、工業的に生産されているCDP、DCP、XDP及びTIPPも図11に示すように多くの不純物を含み、特にTIPPは、本来のTIPPの含量は非常に低かったため、比較的含量的の高かった Di(iso-propylphenyl) phenyl phosphate（略称：DIPP）を分析法の検討対象とした。

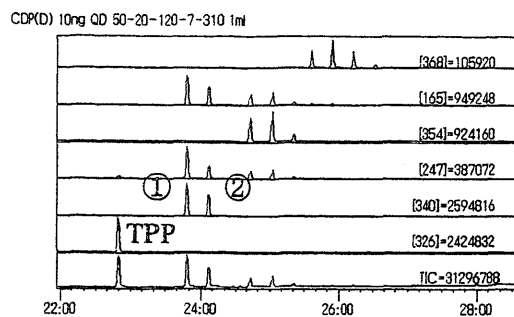


図11-1 工業用CDP（大八化学）

①～②：定量ピーク

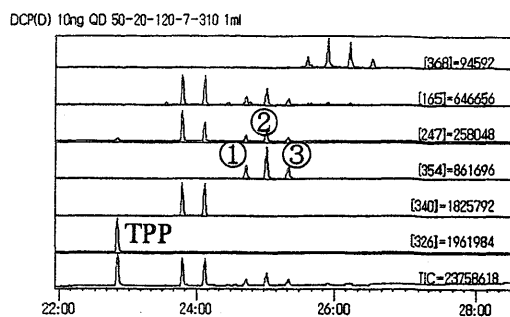


図11-2 工業用DCP（大八化学）

①～③：定量ピーク

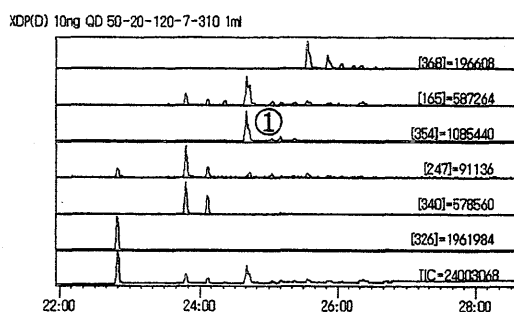


図11-3 工業用XDP（大八化学）

①：定量ピーク

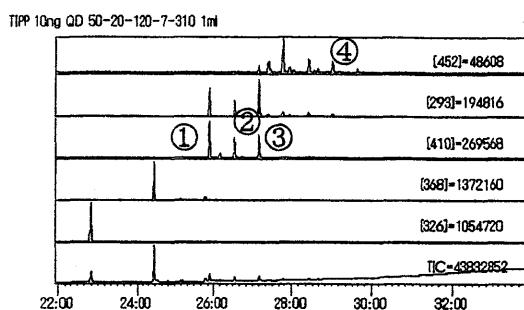


図11-2 工業用TIPP（味の素）

①～③：定量ピーク（DIPP）

④：TIPP本体

## 7-2 定量上の問題点について

OPEsの定量性は、注入口及びカラムの汚染等により大きく変動する場合があります。図12に示すTOPの例のように、同じ製品のカラムでも、カラムの汚染等が原因して、検量線が全く直線性を示さない場合があった。また、TDBPについては、注入口インサートの交換とカラムのバックフラッシュ接続の実施により、全くピークが検出できなくなった例もあった。このため、注入口温度の変更（図13）、インサートの材質を変更（ガラス及び石英）する等の検討を行ったが、TDBPを除いて大きな影響は認められず、OPEsの定量性に影響している因子を特定することはできなかった。

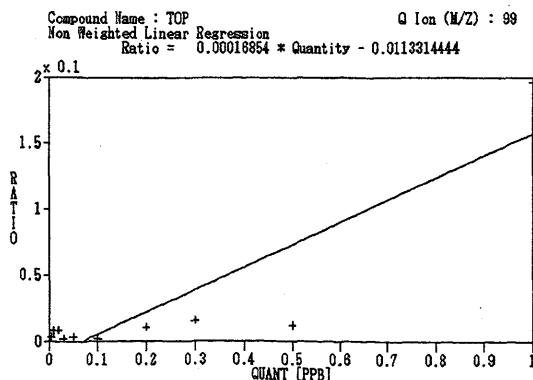


図12 定量性のないカラム（TOP、Quadrex MS）

検量線範囲：0.005～1 $\mu$ g/ml

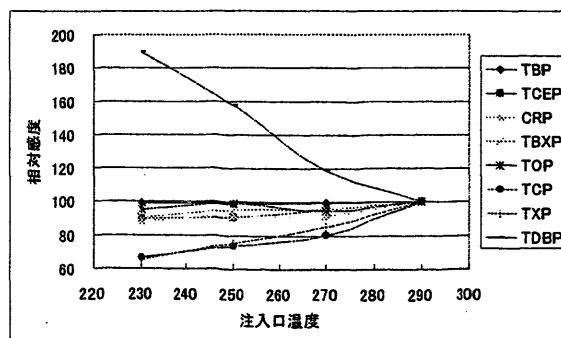
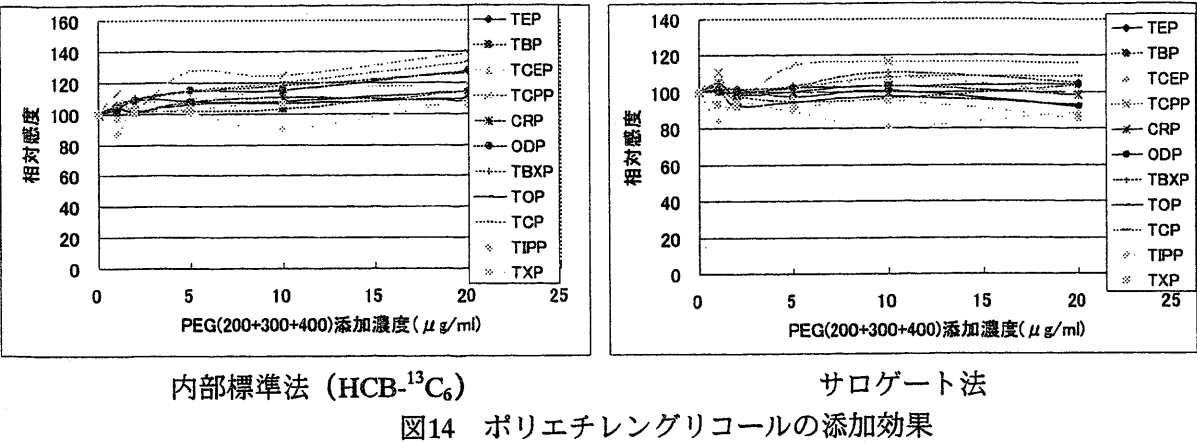


図13 注入口温度の感度に対する影響

更に、定量性の改善を目的に、ポリエチレングリコールの添加（図14）も検討したが、環境試料で認められる大きなピーク強度の変動を補正できる効果は認められず、カラムクロマトグラフィーで同じ挙動を示すサロゲート化合物を用いた定量で十分補正できたこと、更に、ポリエチレングリコールの添加によりGC保持時間が遅くなる等の弊害が認められたため、今回の検討では使用しなかった。



〔環境試料分析〕

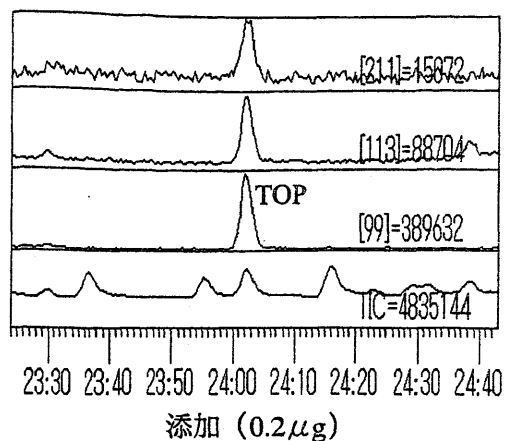
環境水中からは、CRP,TBXP、TCEP等のアルキル系OPEsが検出された報告は多数ある。また、底質中には、TXP,TIPP、TCP等の芳香族系OPEsが検出される（表22）。特にTIPP及びTXPは共通底質から比較的多量に検出される。

河川水及び底質（農業用水底質）の分析例を図15に、共通底質の分析例を図16に示す。

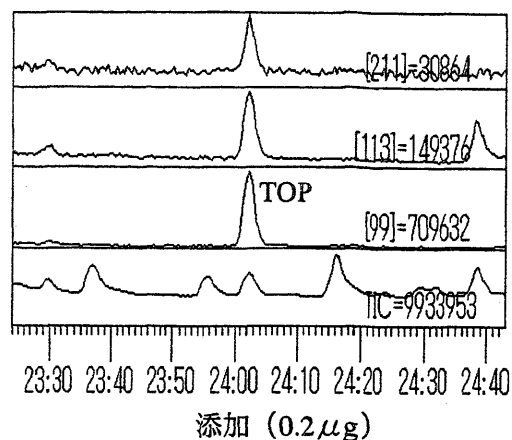
共通底質からは、工業用TIPPの主成分（Di(iso-propylphenyl) phenyl phosphate、M/Z 410、図16-6～9）及びTIPP自体（M/Z 452）が検出されなど、多種類のOPEsが検出された。

| 表 22 各種底質中の OPEs の分析例 (μg/kg・dry) |     |      |      |      |
|-----------------------------------|-----|------|------|------|
| 物質名                               | 池底質 | 用水底質 | 瀬戸内海 | 共通底質 |
| TEP                               | <5  | <5   | <5   | <5   |
| TAP                               | <5  | <5   | <5   | <5   |
| TBP                               | <5  | <5   | <5   | <5   |
| TCEP                              | <5  | <5   | <5   | 11   |
| TCPP                              | <5  | <5   | <5   | 妨害あり |
| TNAP                              | <5  | <5   | <5   | <5   |
| CRP                               | <5  | <5   | <5   | <5   |
| TPP                               | <25 | <25  | <25  | <25  |
| ODP                               | <5  | <5   | <5   | 8    |
| TBXP                              | <25 | 264  | <25  | 1141 |
| TOP                               | <25 | <25  | <25  | 61   |
| CDP                               | <25 | <25  | <25  | <25  |
| DCP                               | <25 | <25  | <25  | <25  |
| TCP                               | <25 | <25  | <25  | 80   |
| XDP                               | <25 | <25  | <25  | <5   |
| TIPP                              | <25 | <25  | <25  | 623  |
| TXP                               | <25 | <25  | <25  | 140  |
| TBPP                              | <5  | <5   | <5   | <5   |

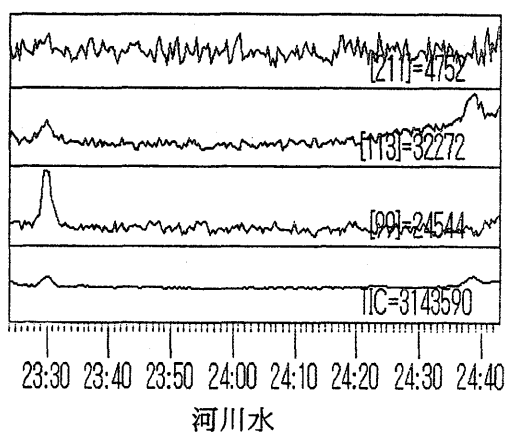
River-1 2nd XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



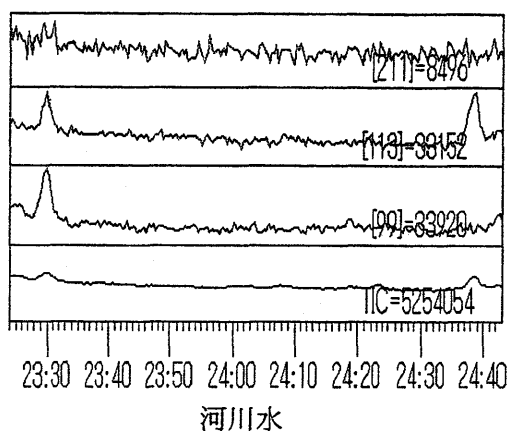
River-6 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G\*0.7 Qd



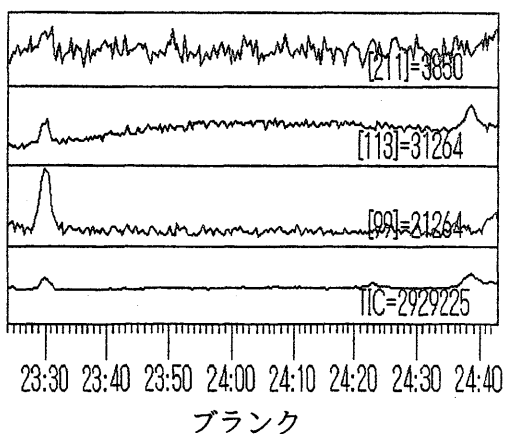
River-Cont 2nd XD 1ml/1L G\*0.7 Qd



River-Cont 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G\*0.7 Qd



BL PW-XD 2nd 1ml/1L G\*0.7 Qd



BL 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G\*0.7 Qd

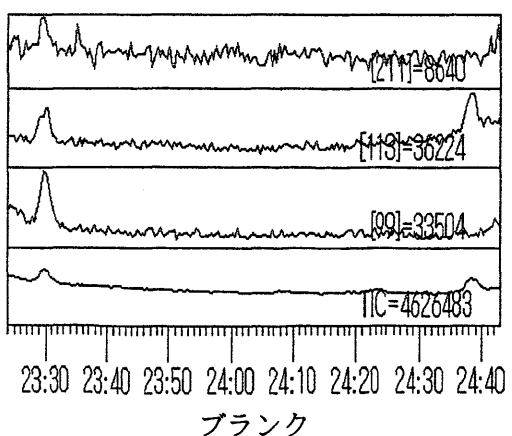
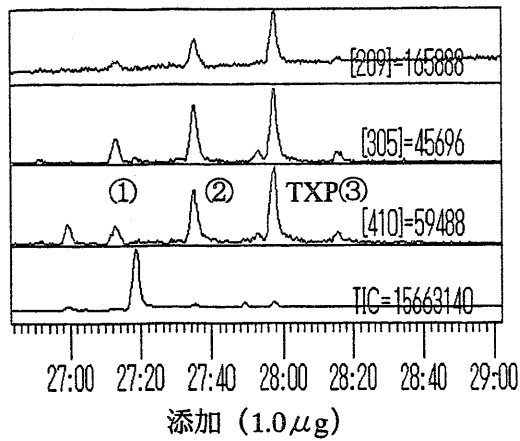


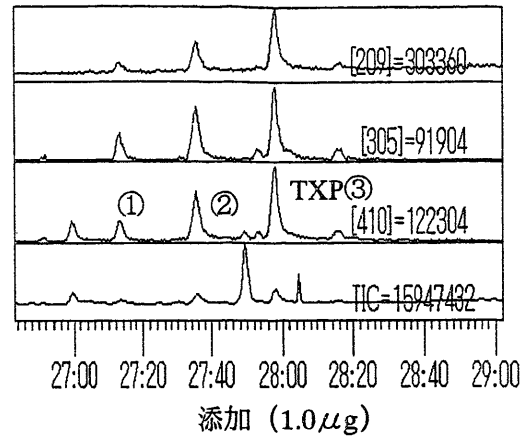
図15-1 河川水の分析例 (TOP : 固相抽出)

図15-2 河川水の分析例 (TOP : 溶媒抽出)

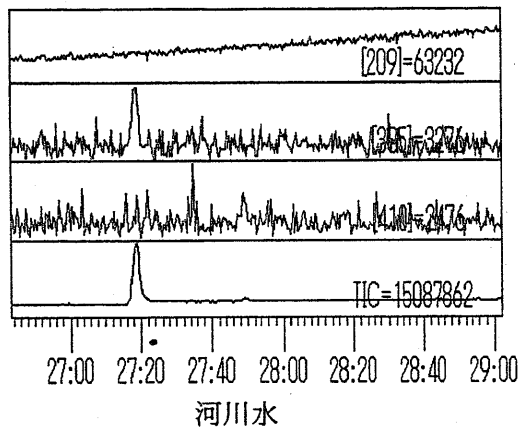
River-1 2nd XD 1ml/1L G×0.7 Qd



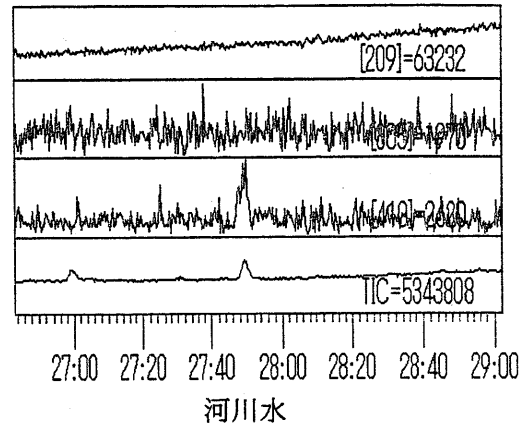
River-6 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



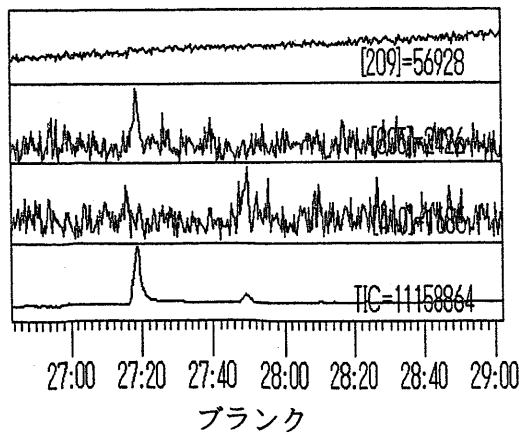
River-Cont 2nd XD 1ml/1L G×0.7 Qd



River-Cont 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



BL PW-XD 2nd 1ml/1L G×0.7 Qd



Bl 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd

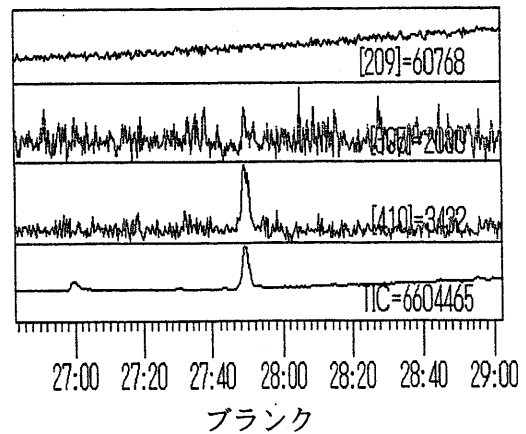
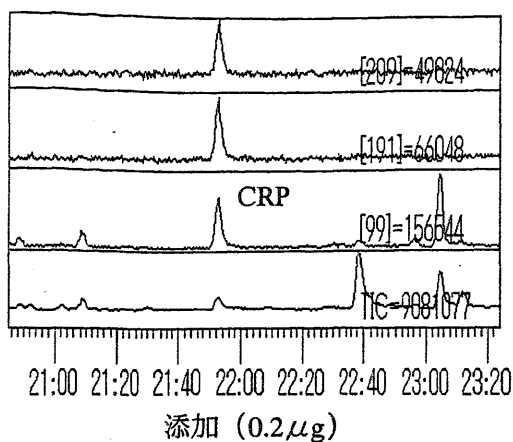


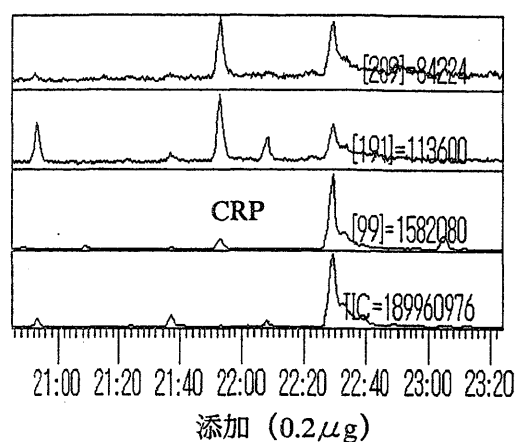
図15-3 河川水の分析例 (TXP : 固相抽出)

図15-4 河川水の分析例 (TXP : 溶媒抽出)

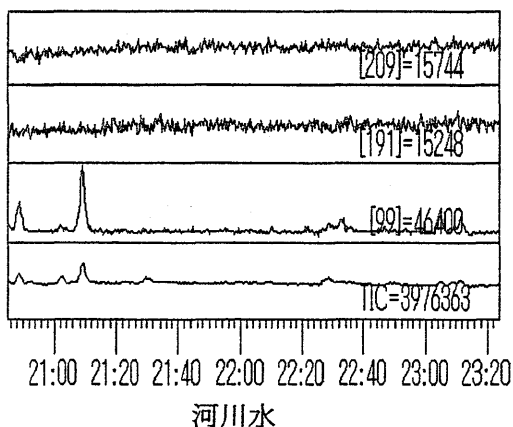
River-1 2nd XD 1ml/1L G×0.7 Qd



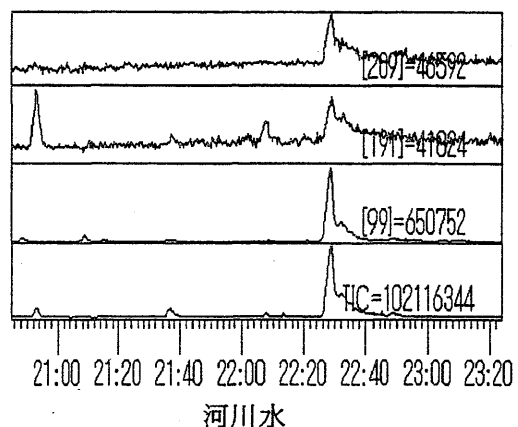
River-6 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



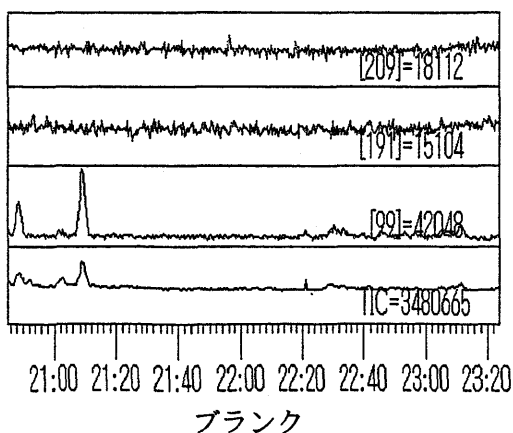
River-Cont 2nd XD 1ml/1L G×0.7 Qd



River-Cont 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd



BL PW-XD 2nd 1ml/1L G×0.7 Qd



BI 2nd CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> G×0.7 Qd

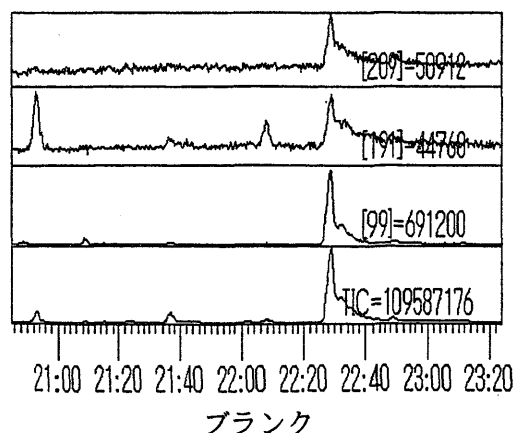
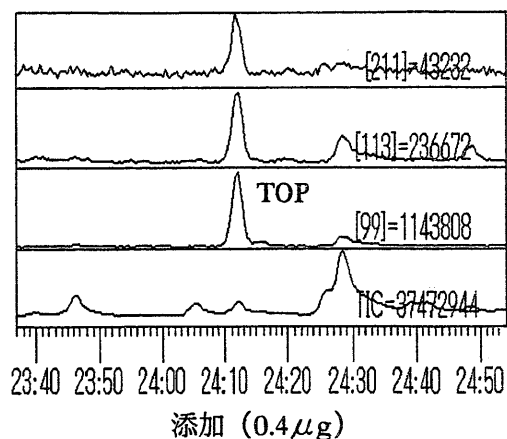


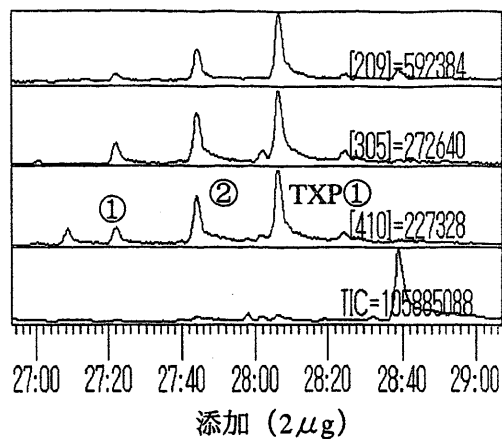
図15-5 河川水の分析例 (CRP : 固相抽出)

図15-6 河川水の分析例 (CRP : 溶媒抽出)

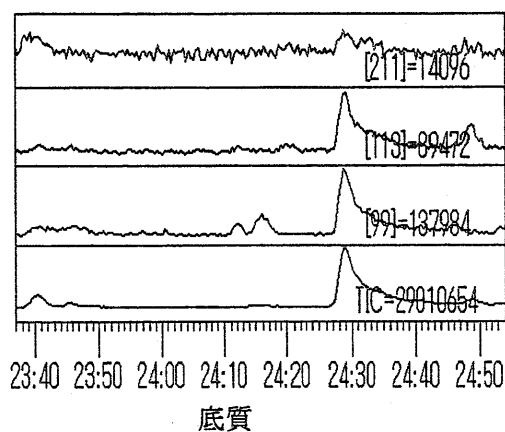
Add-3 3rd Sed-Ex 1ml/20g Qd G×0.7



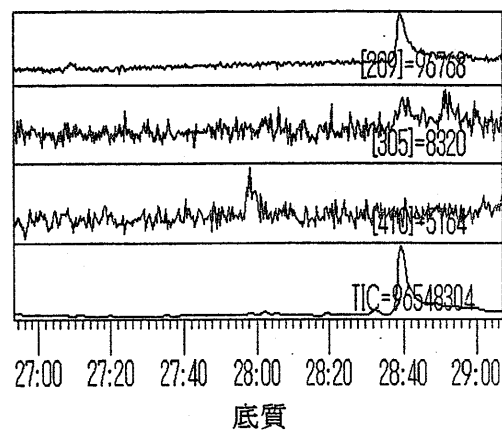
Add-3 3rd Sed-Ex 1ml/20g Qd G×0.7



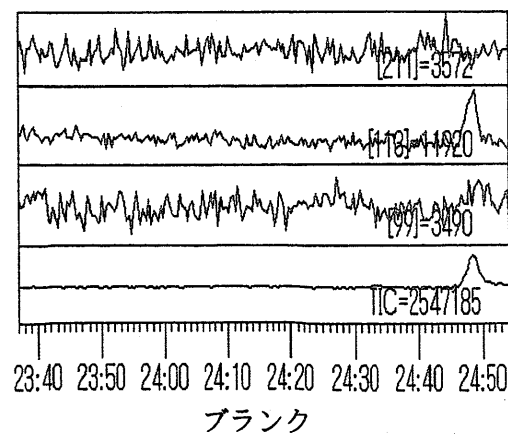
Cont-3 3rd Sed-Ex 1ml/20g Qd G×0.7



Cont-3 3rd Sed-Ex 1ml/20g Qd G×0.7



Bl-2 3rd Sed-Ex 1ml/20g Qd G×0.7



Bl-2 3rd Sed-Ex 1ml/20g Qd G×0.7

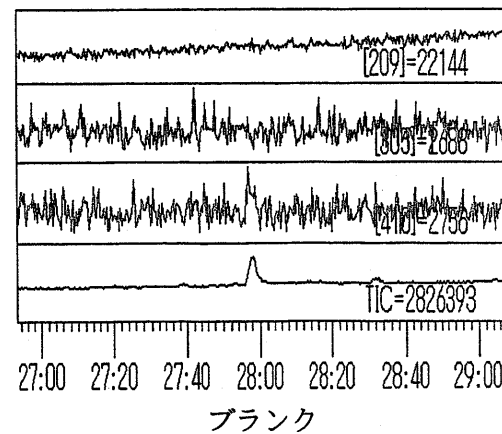
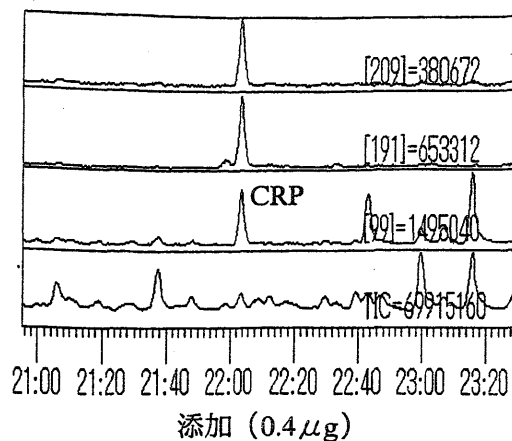


図15-7 底質の分析例 (TOP)

図15-8 底質の分析例 (TXP)

Add-5 4th Sed-Ex 1ml/20g Qd G\*0.7



Tokyo-1 4th Ex 1ml/20g G\*0.7 Qd

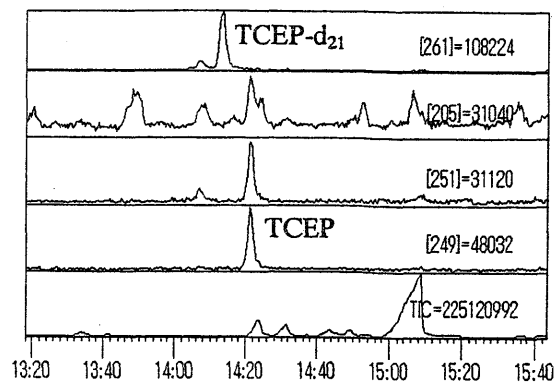
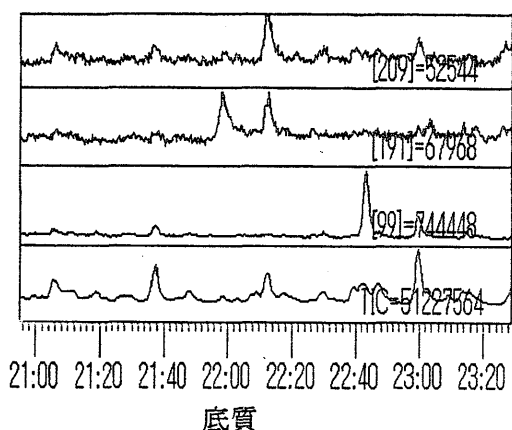


図16-1a TCEPの検出例 (共通底質)

Cont-3 4th Sed-Ex 1ml/20g Qd G\*0.7



BP=249.00[27163] TIC=159744 RT=00:14:23.04

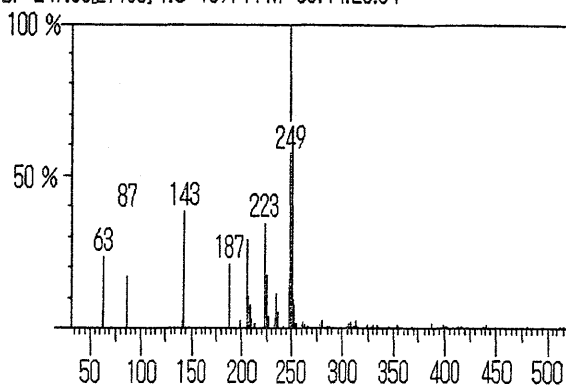
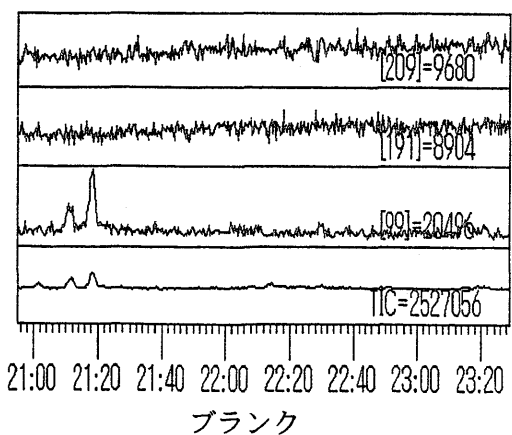


図16-1b TCEPの検出例 (共通底質)

Bl-2 4th Sed-Ex 1ml/20g Qd G\*0.7



Tokyo-1 3rd Ex 1ml/20g G\*0.7 Qd

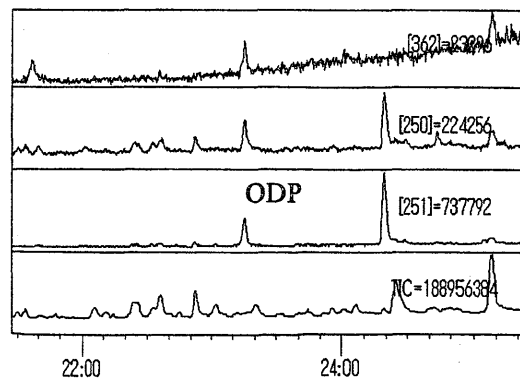
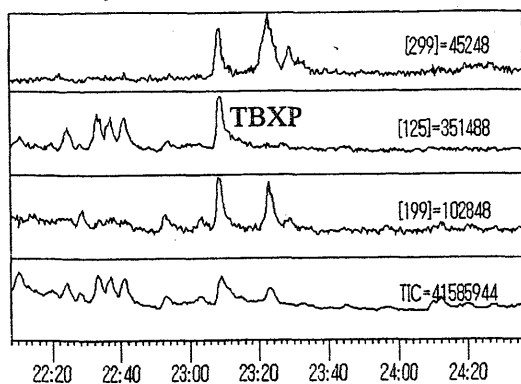


図16-2 ODPの検出例 (共通底質)

図15-9 底質の分析例 (CRP)

Tokyo-1 4th Ex 1ml/20g G×0.7 Qd



BP= 45.00[93952] TIC=600254 RT=00:23:10.10

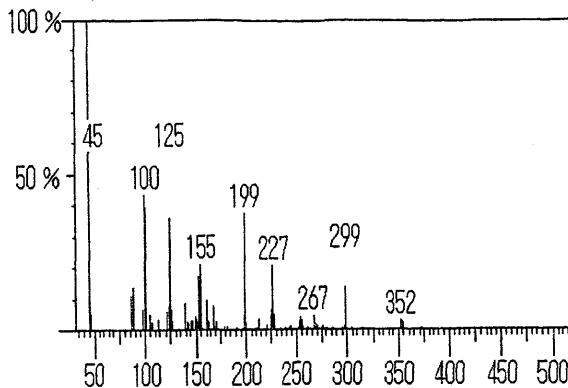
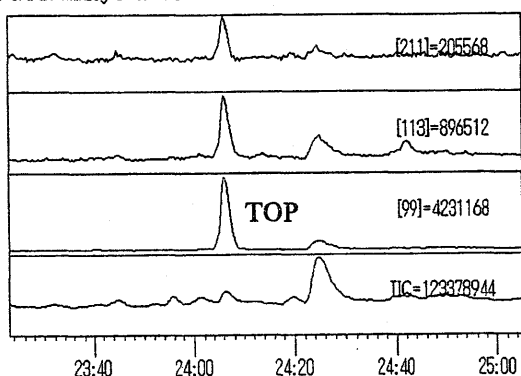


図16-3 TBXPの検出例（共通底質）

Tokyo-1 3rd Ex 1ml/20g G×0.7 Qd



BP= 99.00[3431972] TIC=15895353 RT=00:24:07.78

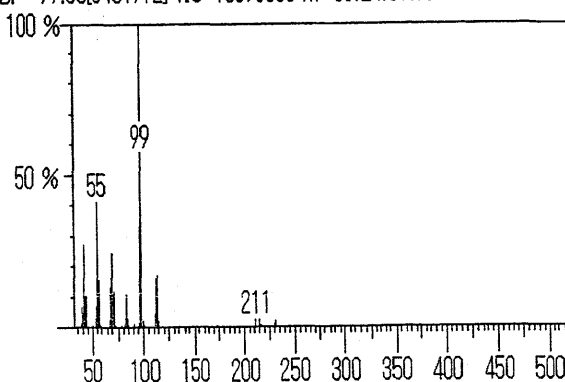
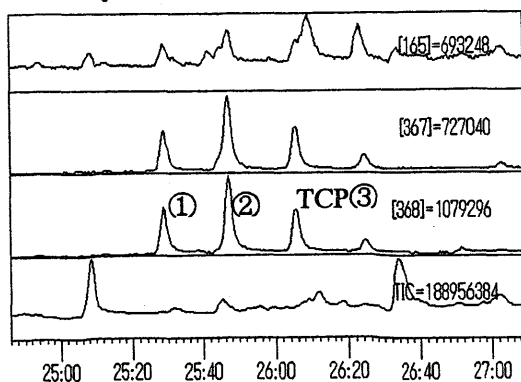


図16-4 TOPの検出例（共通底質）

Tokyo-1 3rd Ex 1ml/20g G×0.7 Qd



BP=368.00[494826] TIC=2611512 RT=00:25:30.17

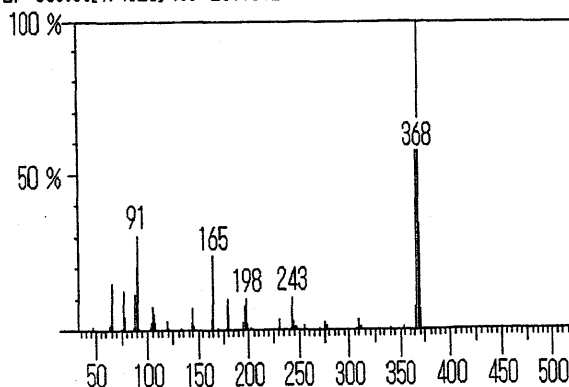
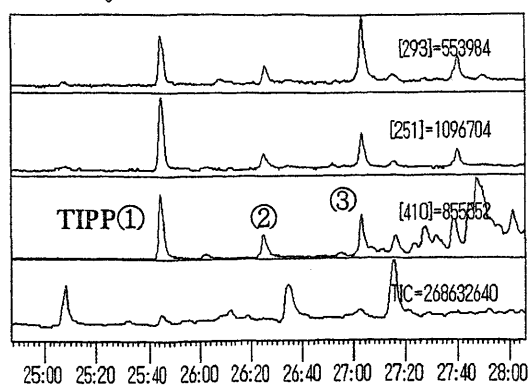


図16-5 TCPの検出例（共通底質）

Tokyo-1 3rd Ex 1ml/20g G\*0.7 Qd



BP=118.00[2437434] TIC=18905856 RT=00:25:46.48

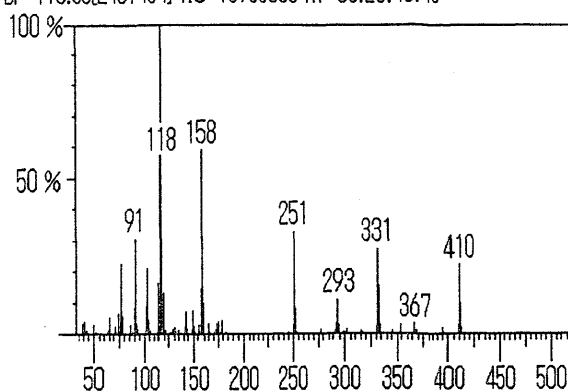
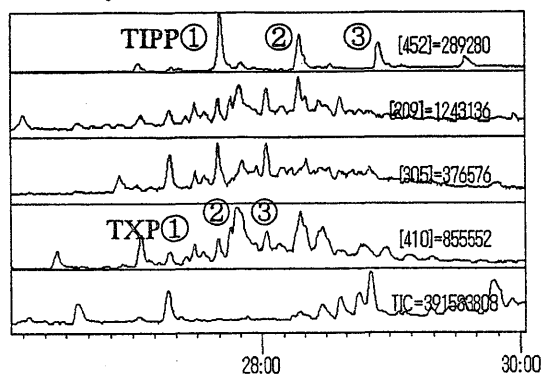


図16-6 TIPP主成分の検出例 (共通底質)

(主成分: Di(iso-propylphenyl) phenyl phosphate, MW=410)

Tokyo-1 3rd Ex 1ml/20g G\*0.7 Qd



BP=209.00[346464] TIC=6014557 RT=00:28:02.64

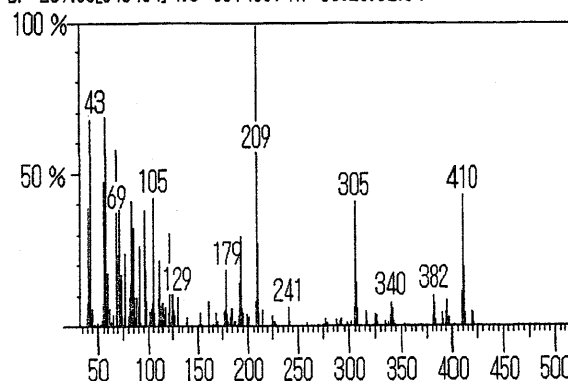
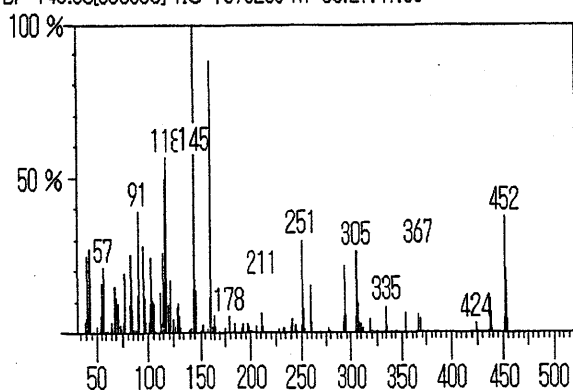


図16-7 TXPの検出例 (共通底質)

(M/Z452は、TIPP本体(MW=452)類似の物質と推定される)

BP=145.00[566586] TIC=7698208 RT=00:27:41.55



BP=145.00[130392] TIC=1389340 RT=00:27:48.22

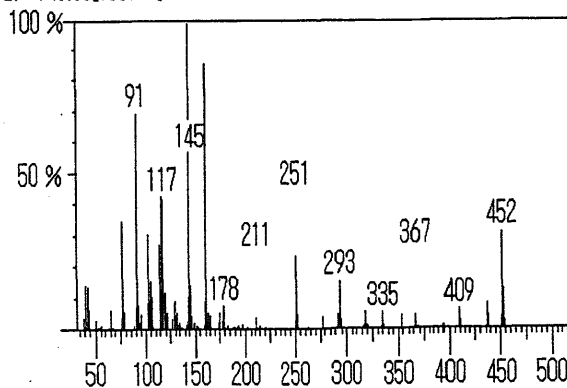


図16-8 共通底質中のTIPP本体類似物質

図16-9 工業用TIPP中のTIPP本体 (MW=452)

## 【評価】

本法により環境試料中に存在するppbレベルの有機リン酸トリエステル類（OPEs）を測定することが可能である。

なお、汚濁の著しい底質試料では、TXP及びTIPPがコレステロール類の影響を、TCPP（第1異性体）が脂肪酸類の影響を受ける場合がある。また、本法はGC/MSを使用するが、GC/FPDによる測定も有用である。

## 参考文献

- 1) 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（有機リン酸トリエステル類；岡山県環境保健センター）、（1981）
- 2) 環境庁保健調査室：昭和56年度化学物質分析法開発調査報告書（有機リン酸トリエステル類；岡山県環境保健センター）、（1982）
- 3) 環境庁保健調査室：昭和58年度化学物質分析法開発調査報告書（有機リン酸トリエステル類；岡山県環境保健センター）、（1984）
- 4) 環境庁環境安全課：平成4年度化学物質分析法開発調査報告書、（有機リン酸トリエステル類；北九州市環境衛生研究所）、（1993）
- 5) 環境庁保健調査室編、水質、底質モニタリング調査マニュアル（1991年版）、（1991）
- 6) 土屋悦輝他編、水のリスクマネジメント実務指針、サイエンスフォーラム社、（1991）
- 7) 日本環境化学会：環境中有害化学物質マスのデータベース（1998年版）、（1998）
- 8) 環境庁環境安全課：平成10年度化学物質分析法開発調査報告書（多環芳香族炭化水素類（PAHs）：岡山県環境保健センター）、（1999）

担 当：岡山県環境保健センター

住 所：〒701-0298 岡山市内尾739-1

<http://www.pref.okayama.jp/seikatsu/kanpo/kanpo.htm>

電 話：086-298-2681

FAX：086-298-2088

担当者：剣持 堅志

E-mail: [katashi\\_kenmotsu@pref.okayama.jp](mailto:katashi_kenmotsu@pref.okayama.jp)

[GBE03522@nifty.ne.jp](mailto:GBE03522@nifty.ne.jp)

## 分析用試料送付方法

①分析担当機関と、予め試料の採取日と送付日を協議する。

②試料採取後、直ちに送付する。

## 【水質】

試料瓶はアセトンで洗浄後乾燥した共栓付きガラス瓶（1L）を用い、試料瓶を試料水で2～3回共洗いした後、ヘッドスペースの残らないように採取し、冷蔵便で送付する。

## 【底質、生物】

均一化した試料を200ml褐色耐熱ねじ口瓶（ねじ規格45程度、PTFE張りパッキン付）に採取し、ドライアイスで冷却して、冷蔵便で送付する。

# Multiresidue Determination of Organic Phosphoric Acid Triesters(OPEs)

## Abstract

An analytical method was developed for determining of residue of 18 kinds of OPEs in water and sediment.

### [Water: Solid-Phase Extraction]

A water sample was spiked with surrogate compounds, and extracted with a membrane extraction disk (SDB-XD). PAHs extracted on the disk were eluted with 20ml of methyl acetate. The extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and purified by use of silicagel cartridge column(Waters Sep-Pak Plus) with 10ml of 1%acetone-hexane (1st) and 6ml of 30%benzene-5%ethylalcohol-hexane (2nd). The 2nd effluent was concentrated to 1ml and spiked with HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> as the internal standard and determined by GC/MS.

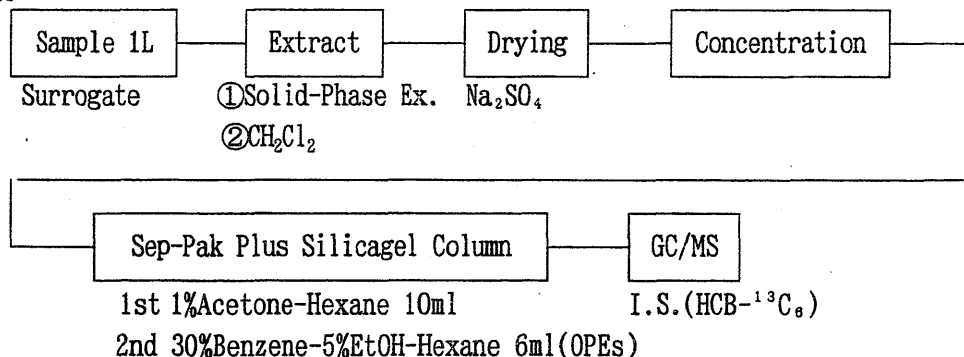
### [Water: Solvent Extraction]

A water sample was spiked with surrogate compounds, and extracted with dichloromethane. The extract was purified by solid-phase extraction method.

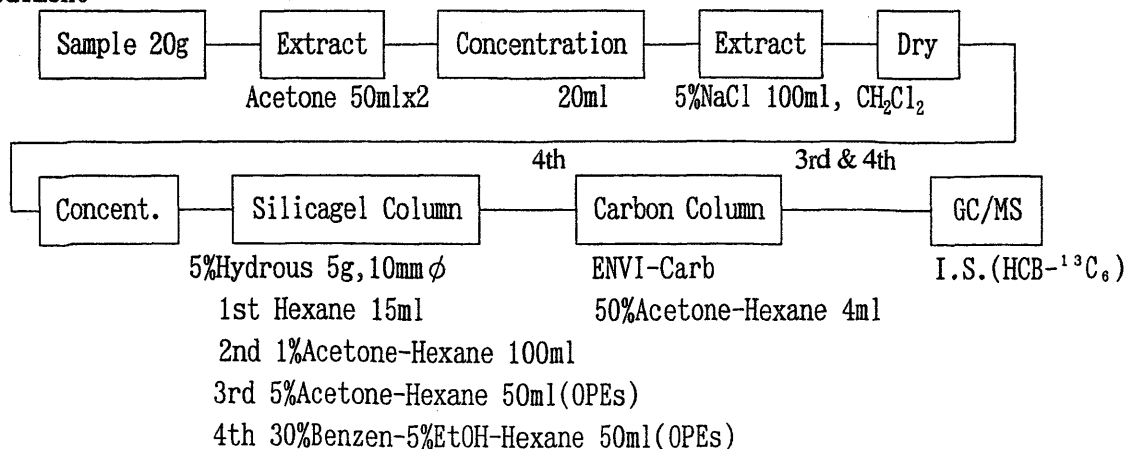
### [Sediment sample]

A sediment sample was spiked with surrogate compounds and extracted with acetone. The eluent was concentrated to 20ml. The extract was diluted with 100ml of 5%sodiumchloride and extracted with dichloromethane. The extract was concentrated to 3ml. The concentrate was purified by use of a column packed with 5% hydrous silicagel column(5g,10mm  $\phi$ ) with 15ml of Hexane(1st), 100ml of 1%Acetone-Hexane(2nd), 50ml of 5%acetone-hexane(3rd) and 50ml of 30%benzene-5%ethylalcohol-hexane (4th). The 4th effluent was purified by use of activated carbon cartridge column(SUPELLCO ENVI-Carb) with 4ml of 50%acetone-hexane. The 3rd and 4th effluents were concentrated to 1ml after having been added HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> as the internal standard and determined by GC/MS.

## Water



## Sediment



| 物質名                                                                                                 | 分析法フローチャート                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 備考                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ①リン酸2-エチル<br>ヘキシル(TOP)<br><br>②リン酸トリキシ<br>レニル(TXP)<br><br>③リン酸トリス<br>(1,3-ジクロ<br>ロ-2-プロピル)<br>(CRP) | <p>水質</p> <pre>           graph LR             A[試料 1L] --&gt; B[抽出]             B --&gt; C[脱水・濃縮]             C --&gt; D[GC/MS]             A --&gt; E[Sep Pak Plus]             E --&gt; F[濃縮]             F --&gt; D           </pre> <p>塩化ナトリウム30g    固相ディスク    無水硫酸ナトリウム<br/>(海水は不要)    または溶媒抽出</p> <p>シリカゲル<br/>1st 1%アセトンヘキサン10ml<br/>2nd 30%ベンゼン/EtOHヘキサン6ml(OPEs)</p> <p>底質</p> <pre>           graph LR             G[試料20g] --&gt; H[抽出・濃縮]             H --&gt; I[抽出・濃縮]             I --&gt; J[GC/MS]             G --&gt; K[カラムクロマトグラフィー]             K --&gt; L[活性炭]             L --&gt; J           </pre> <p>アセトン 50mlx2    CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> 30,10ml</p> <p>4th    3rd,4th</p> <p>5%含水シリカゲル(5g,10mmφ)    ENVI-Carb<br/>1stヘキサン15ml    50%アセトンヘキサン4ml<br/>2nd 1%アセトンヘキサン100ml<br/>3rd 5%アセトンヘキサン50ml(OPEs)<br/>4th 30%ベンゼン/5%EtOHヘキサン50ml(OPEs)</p> | <p>GC/MS<br/>カラム: Quadrex MS<br/>0.25mm×25m<br/>膜厚0.25μm</p> <p>検出限界<br/>水質<br/>TOP<br/>0.019μg/L<br/>TXP<br/>0.46 μg/L<br/>CRP<br/>0.10 μg/L</p> <p>底質<br/>TOP<br/>5.0 μg/kg<br/>TXP<br/>35.4μg/kg<br/>CRP<br/>8.0μg/kg</p> |

## アジピン酸ジブチル

Dibutyl adipate

構造式



|      |                                        |
|------|----------------------------------------|
| 分子式  | $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$ |
| 分子量  | 258.36                                 |
| 沸点   | 190～191℃(16mmHg)                       |
| 使用用途 | 可塑剤                                    |

本稿は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に示されたアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの分析法をアジピン酸ジブチルに適用したものである。

## § 1 分析法

## 1. 分析法要旨

水質試料は、ヘキサンで抽出し、濃縮後、GC/MS で定量する。

底質試料は、アセトニトリルを加え振とう後、超音波抽出し、遠心分離により分取したアセトニトリル層に水（塩化ナトリウム水溶液）を加え、ヘキサンで抽出する。ヘキサン抽出液を濃縮後、フロリジルカートリッジでクリーンアップを行い、GC/MS で定量する。  
内標準物質として、フルオレン- $d_{10}$ を用いた。

## 2. 試験方法

### 【試料の採取及び保存】

環境庁「化学物質環境調査試料採取要領」に従い、前処理は試料採取後速やかに行う。

### 【試料の前処理】

#### [水質試料]

試料 1000ml を 2L 分液漏斗にとり、塩化ナトリウム 50g(注 1)を加え溶解した後、ヘキサン 100ml を加え 5 分間振とう抽出し、静置後ヘキサン層を分取する。再び水層にヘキサン 100ml を加えて、同様な操作を繰り返す。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、30℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて、約 10ml まで濃縮し、前処理液とする。

#### [底質試料]

試料 20g を 100ml 共栓付遠沈管にとり、アセトニトリル 50ml を加え 5 分間振とう後、10 分間の超音波抽出を行う。3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。この抽出分離操作を 2 回繰り返して行い、上澄液を合わせた後、予め 5%塩化ナトリウム水溶液 500ml を入れた 1L 分液漏斗に加える。これにヘキサン 100ml を加え 5 分間振とう抽出する。この抽出操作を 2 回繰り返して行い、ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、30℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて、約 10ml まで濃縮後、さらに窒素ガスを吹き付けて 5ml まで濃縮し、前処理液とする。

### 【試料液の調製】

#### [水質試料]

前処理液に、窒素ガスを吹き付けて 1ml まで濃縮し、内標準液 10 $\mu$ l を添加したものを測定試料液とする。

#### [底質試料]

前処理液をフロリジルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げてから、ヘキサン 100ml を流し、アセトニトリル/ヘキサン(1:100) 100ml で溶出する。この溶出液を 30℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて、約 10ml まで濃縮後、さらに窒素ガスを吹き付けて 1ml まで濃縮後、内標準液 10 $\mu$ l を添加したものを測定用試料液とする。

### 【空試験液の調製】

試料と同量の精製水を用い、【試料の前処理】及び【試料液の調製】と同様に行う。

### 【標準液の調製】

アジピン酸ジブチルを 50mg 秤量して、ヘキサンで正確に 50ml とし、1000mg/L 標準原液を調製する。標準原液をアセトンで希釈し、20mg/L の標準溶液を作成する。この標準溶液をアセトンで希釈して 1~0.01mg/L の濃度範囲の溶液を作成し、検量線用溶液とする。

フルオレン- $d_{10}$  はヘキサンに溶解し、100mg/L の溶液を作成する。

### 【測定】

#### [GC/MS 測定条件]

|              |                                                                                 |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 使用機種         | GCMS-QP5050A(島津)                                                                |
| 使用カラム        | HP-5 Trace Analysis                                                             |
|              | 膜厚 0.25 $\mu$ m 内径、長さ 0.25mm $\times$ 30m                                       |
| 注入口温度        | 280℃                                                                            |
| カラム温度        | 60℃(1分)→10℃/分→300℃(5分)                                                          |
| 注入法          | スプリットレス (パージオンタイム 1分)                                                           |
| キャリアーガス      | He                                                                              |
| カラムヘッド圧(注 2) | 6.0kPa(0分)→200kPa/分→70.0kPa(0.5分)→200kPa/分→<br>6.0kPa(0分)→2kPa/分→54.0kPa(4.86分) |
| インターフェース温度   | 280℃                                                                            |
| モニターイオン      | 129 (アジピン酸ジブチル)<br>185 (アジピン酸ジブチルの確認用イオン)<br>176 (フルオレン- $d_{10}$ )             |

#### [検量線]

検量線作成用標準溶液 4 $\mu$ l を GC/MS に注入し、アジピン酸ジブチルとフルオレン- $d_{10}$  のピーク面積比から検量線を作成する。

#### [定量]

試料液 4 $\mu$ l を GC/MS に注入し、得られたクロマトグラム のピーク面積とフルオレン- $d_{10}$  のピーク面積比から検量線により定量する。

#### [計算式]

濃度( $\mu$ g/ml または  $\mu$ g/g)=

検出量(ng) $\times$ 測定試料液量(ml)/注入量( $\mu$ l) $\times$ (1/試料量(ml または g))

# [装置検出限界 (IDL) ]

本分析法に用いた GC/MS の装置検出限界 (IDL) を表 1 に示す (注 3)。

表 1 本分析法に用いた GC/MS の装置検出限界 (IDL)

| 注入量<br>(pg/μl) | 検出量(pg/μl) |      |      |      |      |      |      | CV<br>(%) | IDL<br>(pg) | 試料濃度換算値<br>(ng/l) |
|----------------|------------|------|------|------|------|------|------|-----------|-------------|-------------------|
|                | 1          | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 平均   |           |             |                   |
| 20             | 20.6       | 22.3 | 18.2 | 20.7 | 19.6 | 18.6 | 20.0 | 1.5       | 12.2        | 3.0               |

# [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 に示す (注 4)。

表 2 本分析法の検出限界及び定量限界

| 試料 | 試料量    | 検出限界            | 定量限界            |
|----|--------|-----------------|-----------------|
| 水質 | 1000ml | 0.049 $\mu$ g/L | 0.162 $\mu$ g/L |
| 底質 | 20g    | 20.9 $\mu$ g/kg | —               |

# 【試薬及び器具】

## [試薬]

アジピン酸ジブチル：試薬特級 (和光純薬)

フルオレンー d<sub>10</sub>：CDN Isotopes

ヘキサン，アセトン，アセトニトリル：残留農薬試験用 (関東化学) (注 5)

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用 (関東化学) (注 6)

塩化ナトリウム：残留農薬試験用 (関東化学)

精製水：ミネラルウォーターをヘキサンで洗浄 (注 5)

フロリジルカラム：メガボンドエリートフロリジル PR(10g/60mL)

(ジーエルサイエンス)

## [器具]

超音波洗浄器：底質試料の抽出用

遠心分離器：底質試料抽出液の分離用

## 注解

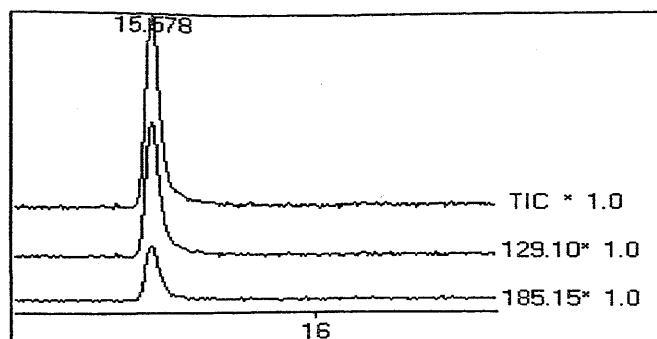
(1) 海水の場合は加えない。

(2) 試料液注入と同時にカラムヘッド圧を上げ、試料の全量をカラムに導入した。そ

の後、カラムヘッド圧を下げ、以後定流量となるように、カラム温度の上昇に伴い、カラムヘッド圧を上げた。

(3) 装置検出限界 (IDL) は、「分析法開発調査における装置検出限界 (IDL) の算出手順 (案)」(平成 11 年) に従い、算出した。

なお、繰り返し試験の代表的な SIM クロマトグラムを以下に示す。



(4) 検出限界及び定量限界は「検出限界及び定量限界の算定方法」(平成 6 年 8 月) により次のとおり算出した。

#### 水質試料

| 試料濃度 ( $\mu\text{g/l}$ ) | 0.05  | 0.1   | 0.3   |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| 応答値 ( $x$ )              | 0.036 | 0.095 | 0.278 |
| 標準偏差 ( $\sigma$ )        | 0.002 | 0.009 | 0.017 |
| 検出力 ( $D_n$ )            | 0.004 | 0.015 | 0.029 |
| 検出限界 ( $D \times 3$ )    |       | 0.049 |       |
| 定量限界 ( $D \times 10$ )   |       | 0.162 |       |
| 不偏分散 ( $F_d$ )           |       | 70.74 |       |

#### 底質試料

|                              |               |
|------------------------------|---------------|
| 検出限界推定値 ( $\mu\text{g/kg}$ ) | 2.43          |
| 試料濃度 ( $\mu\text{g/kg}$ )    | 50            |
| 分析値 ( $x$ )                  | 38.50         |
| 標準偏差 ( $S_c$ )               | 6.65          |
| 検出限界 (DL)                    | 20.92         |
| 95%信頼区間                      | 13.39 ~ 46.03 |

(5) いずれも使用前に空試験を行い使用の適否を確認する。

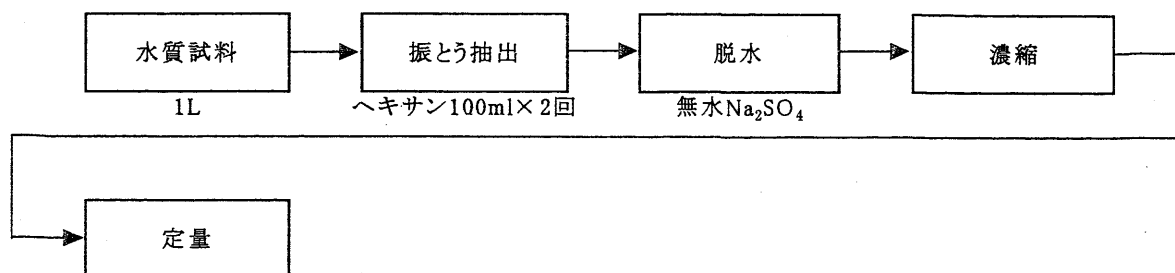
(6) 無視できない汚染が認められる場合には、250~450℃で 8 時間程度加熱後、汚染のない場所で放冷して用いる。

## § 2 解説

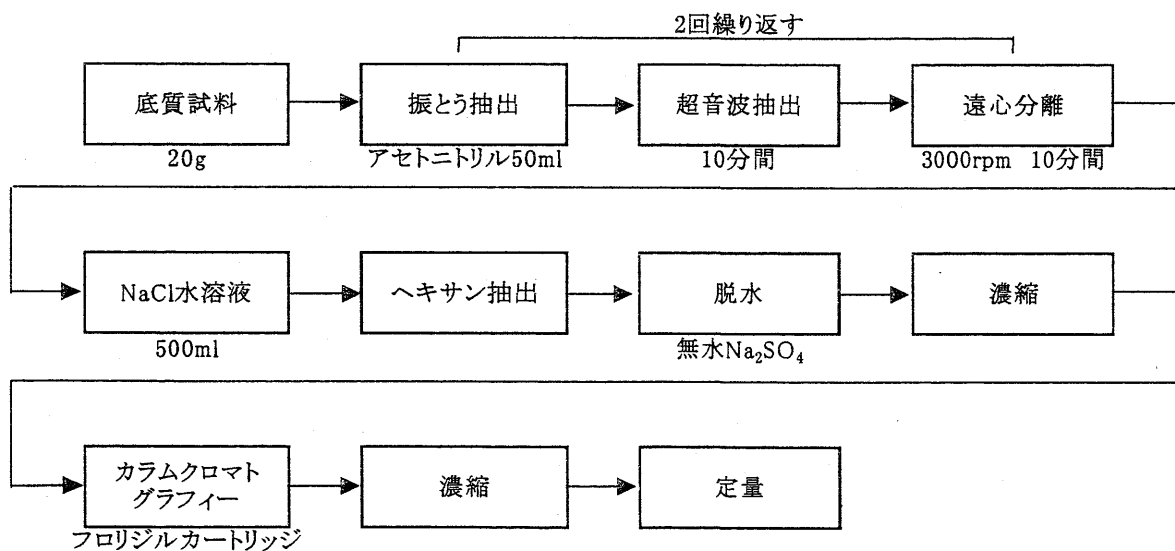
### 【分析法】

#### [分析法フローチャート]

##### 水質試料



##### 底質試料



#### [分析法の検討]

##### 1. 検量線

図1に検量線の例を示す。

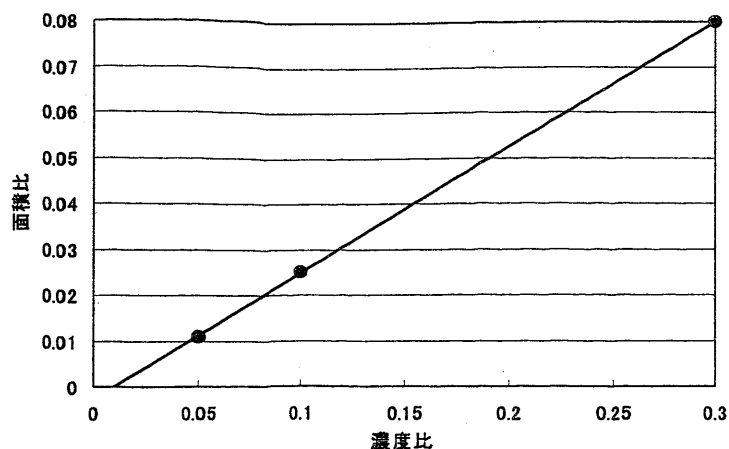


図1 アジピン酸ジブチルの検量線の例

## 2. 低濃度添加回収実験

本分析法による回収実験の結果を以下に示す。

| 試料  | 試料量    | 添加量 ( $\mu\text{g}$ ) | 回数 | 回収率 (%) | 変動係数 (%) |
|-----|--------|-----------------------|----|---------|----------|
| 精製水 | 1000ml | 0.3                   | 4  | 92.8    | 6.1      |
|     | 1000ml | 0.1                   | 4  | 95.4    | 9.6      |
|     | 1000ml | 0.05                  | 4  | 72.9    | 5.5      |
| 河川水 | 1000ml | 0.3                   | 4  | 97.2    | 16.9     |
| 海水  | 1000ml | 0.3                   | 4  | 112.7   | 6.1      |
| 底質  | 20g    | 1.0                   | 7  | 77.0    | 17.3     |

## 3. マススペクトル

アジピン酸ジブチルのマススペクトルを図2に示す。

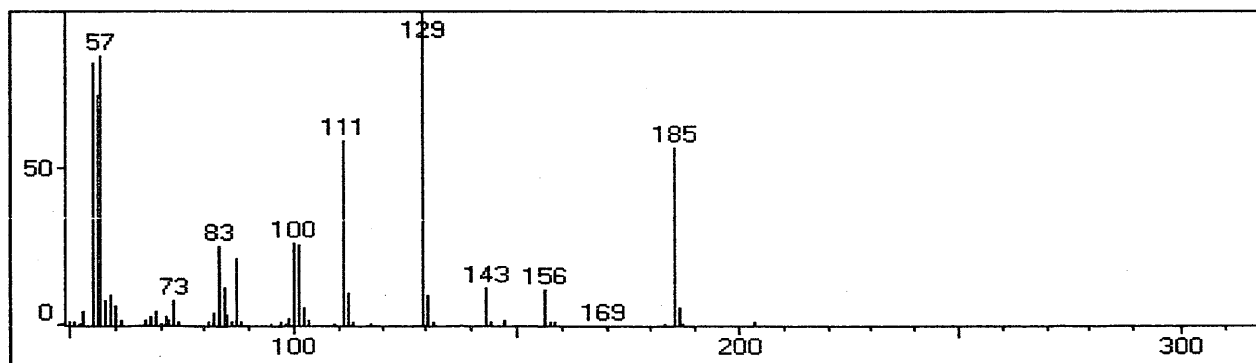


図2 アジピン酸ジブチルのマススペクトル

## 4. SIM クロマトグラム

対象物質のSIM クロマトグラムを図3に示す。

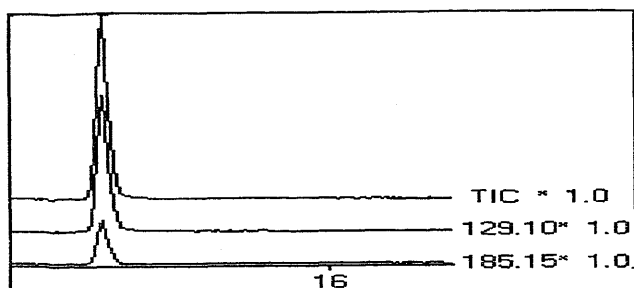


図3 アジピン酸ジブチルの  $0.3 \mu\text{g/ml}$  標準溶液の SIM クロマトグラム

#### 5. 空試料液の SIM クロマトグラム

空試料液の SIM クロマトグラムを図4に示す。

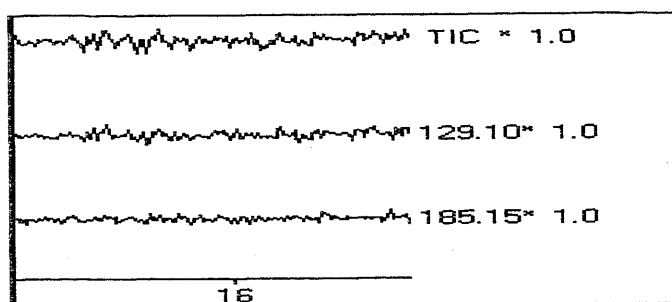


図4 空試料液の SIM クロマトグラム

#### 【環境試料分析】

水質試料として、新潟県内の河川水（信濃川）と海水（新潟東港）、底質試料として平成10年度の共通底質（東京湾）の各試料について、本分析法を適用した。その結果、いずれの試料からもアジピン酸ジブチルは検出されなかった。

河川水、海水及び底質の各試料について、アジピン酸ジブチルを添加したものと無添加のものの分析例を図5～図10に示す。

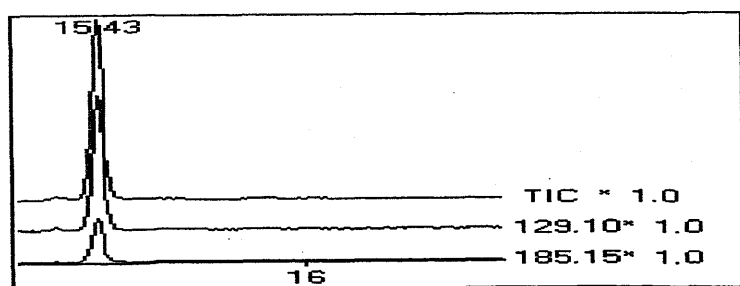


図6 河川水（信濃川）の分析例  $0.3 \mu\text{g}$  添加

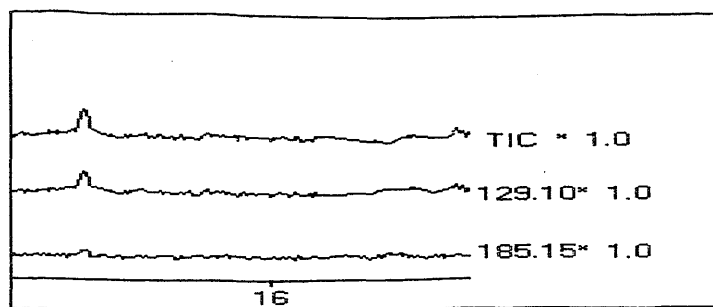


図7 河川水（信濃川）の分析例 無添加

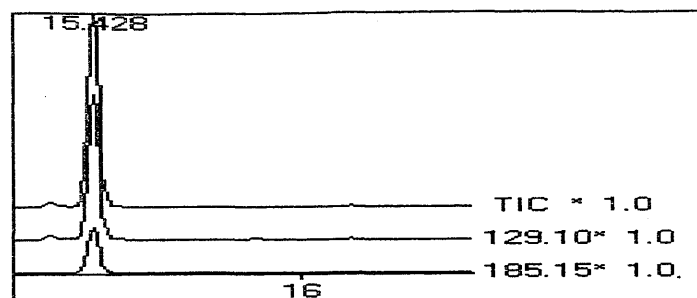


図8 海水（新潟東港）の分析例 0.3  $\mu\text{g}$  添加

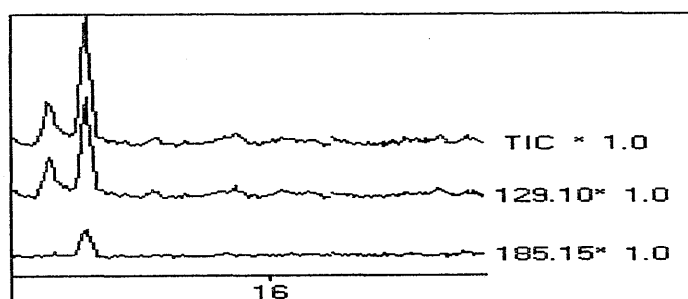


図9 海水（新潟東港）の分析例 無添加

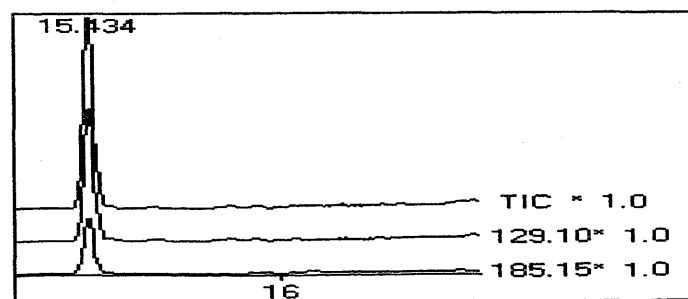


図10 底質（東京湾）の分析例 1.0  $\mu\text{g}$  添加

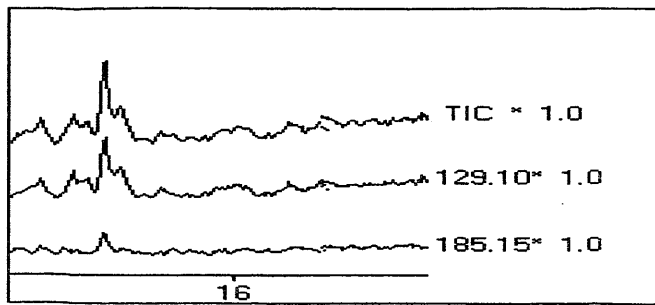


図11 底質（東京湾）の分析例 無添加

#### 【評価】

本分析法によって、環境（水質、底質）中に存在するアジピン酸ジブチルを ppb レベルで測定することが可能である。

#### 参考文献

1) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの分析法）

担当 : 新潟県保健環境科学研究所  
 住所 : 〒950-2144 新潟市曾和314-1  
 電話 : 025-263-9417  
 FAX : 025-263-9410  
 担当者 : 雅楽川 憲子、茨木 剛、中野 友香、川田 邦明

| 物質名           | 分析法フローチャート                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 備考                                                                                                                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| アジピン酸<br>ジブチル | <p>(水質)</p> <pre> graph LR     A[水質試料<br/>1L] --&gt; B[振とう抽出<br/>ヘキサン100ml×2回]     B --&gt; C[脱水<br/>無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]     C --&gt; D[濃縮]     D --&gt; E[定量]           </pre> <p>(底質)</p> <pre> graph LR     F[底質試料<br/>20g] --&gt; G[振とう抽出<br/>アセトニトリル50ml]     G -- 2回繰り返す --&gt; H[超音波抽出<br/>10分間]     H --&gt; I[遠心分離<br/>3000rpm 10分間]     I --&gt; J[NaCl水溶液<br/>500ml]     J --&gt; K[ヘキサン抽出]     K --&gt; L[脱水<br/>無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]     L --&gt; M[濃縮]     M --&gt; N[カラムクロマトグラフィー<br/>フクロシカカートリッジ]     N --&gt; O[濃縮]     O --&gt; P[定量]           </pre> | <p>GC/MS-SIM</p> <p>カラム<br/>HP-5 Trace Analysis<br/>長さ 30m<br/>内径 0.25mm<br/>膜厚 0.25 μm</p> <p>検出限界<br/>水質: μg/L<br/>0.049</p> <p>底質: μg/kg<br/>20.9</p> |

## Dibutyl adipate

### Brief of Analytical Procedure

A water sample of 1 L is extracted twice with 100 ml of hexane. After dehydration with anhydrous sodium sulfate, the hexane layer is concentrated to 1 ml and then added with fluorene-d<sub>10</sub> as an internal standard for GC/MS determination.

A sediment sample of 20 g is extracted with acetonitril by shaking, followed by ultrasonication. The extract is added with 500 ml of sodium chloride solution, and is extracted with hexane. After dehydration with anhydrous sodium sulfate, the hexane layer is concentrated to 1 ml, and fractionated by column chromatography using a cartridge containing 10 g of Florisil. The target compound is eluted with 100 ml of acetonitril-hexane(1:100, v/v) after a fraction with 100 ml of hexane. The eluate is concentrated to 1 ml and then added with the internal standard for GC/MS determination.

