

イソプロピルナフタレン

Isopropylnaphthalene (IPN)

(別名 1-メチルエチルナフタレン)

ジイソプロピルナフタレン

Diisopropylnaphthalene (DIPN)

(別名 ビス (1-メチルエチル) ナフタレン)

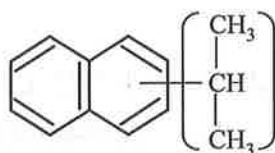
(参考)

トリイソプロピルナフタレン (注 1)

Triisopropylnaphthalene (TIPN)

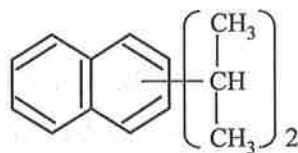
(別名 トリス (1-メチルエチル) ナフタレン)

【対象物質の構造】



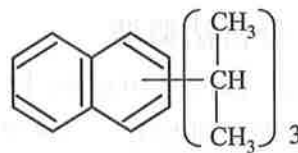
IPN

	Cas.No.
1-IPN	6158-45-8
2-IPN	2027-17-0
IPN	29253-36-9



DIPN

	Cas.No.
1,3-DIPN	57122-16-4
1,4-DIPN	24157-79-7
1,5-DIPN	-
1,6-DIPN	51113-41-8
1,7-DIPN	94133-80-9
2,3-DIPN	94133-81-0
2,6-DIPN	24157-81-1
2,7-DIPN	40458-98-8
DIPN	38640-62-9



TIPN

	Cas.No.
TIPN	35860-37-8

【物理化学的性状】

物質名	分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (Pa)	水溶解度 (mg/L)	LogPow
1-IPN	170.25	-	-	-	-
2-IPN	170.25	268	-	-	-
DIPN	212.33	301 ^{1), 2)}	0.0620(18°C) ^{1), 2)}	0.18~0.44 ³⁾	4.90*
TIPN	254.40	-	-	-	-

*Hazardous Substances Data Bank (HSDB), U. S. National Library Medicine (1996)

【毒性、用途】

DIPN: (毒性) 肝臓や脂質代謝への影響と皮膚の肥厚。ほ乳動物で肝臓と脂質代謝に影響。急性経口毒性 (LD₅₀): ラット約 5000 mg/kg、マウス 3400-5100 mg/kg^{4), 5), 6)}。LC₅₀: *Orizias iatipes* (ヒメダカ) 4.5 mg/L (48 h) (toxic に該当)。

(用途) 感熱紙用染料溶剤、ジェットプリンタ用インキ、液晶ポリマーの原料、特高压コンデンサー用絶縁体⁷⁾、ポリエチレンナフタレート樹脂等の原料など。

§ 1 分析法

(1) 分析法概要

(底質) 湿泥 (10 g-dry 相当) をアセトン及び 20%ヘキサン含有アセトンにより振とう・超音波抽出し、ヘキサンに転溶する。ENVITM-Carb カートリッジ及び銅粉添加によりクリーンアップした後に、内標準物質を添加して GC/MS-SIM 法により定量する。

(生物) ホモジナイズした魚試料 10 g-wet を 1MKOH/エタノールにより常温アルカリ分解し、ヘキサンに転溶する。ENVITM-Carb II/PSA カートリッジ及び HF BOND ELUT-SI カートリッジによりクリーンアップした後に、内標準物質を添加して GC/MS-SIM 法により定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

2,6-DIPN (>99%): 東京化成製

DIPN: 異性体ごとの保持時間が確認できる高純度のもの (注 2)

2-IPN (>95%) : 東京化成製

1-IPN (>85%) : 東京化成製 (注 3)

ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}^6$ (>99%) : 内標準物質 (注 4)

ヘキサン : 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)

アセトン : 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)

エタノール : 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)

水酸化カリウム (粒状) : 試薬特級

塩化ナトリウム : 残留農薬試験用

デカン : 環境測定用 (注 5)

銅 (粉末) : 試薬一級

クリーンアップカートリッジ :

- Supelclean ENVITM-Carb SPE Tubes 0.5 g, 6 mL : SUPELCO 製 (注 6)
- Dual Layer ENVITM-Carb II /PSA 500/500 mg 6 mL SPE Tube : SUPELCO 製
- HF BOND ELUT-SI, 500 mg 3 mL : VARIAN 製

【試薬の安定性・毒性】

IPN 及び DIPN は、比較的皮膚刺激は少ない方であるが、暴露されないよう取り扱いに注意する。ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}^6$ は、化審法第一種指定化学物質のラベル化されたものであるため、取り扱いに十分注意する。

【器具】(注 7)

ガラス器具 : 50 mL 遠沈管、300 mL 分液ロート、100 mL ビーカー、50 mL ガラス製シリンジ、パスツールピペット、200 mL 濃縮管

ホモジナイザー : 生体試料のホモジナイズに用いる。

振とう器 (SR-2w : TAITEC 製) : 振とうに用いる。

超音波洗浄器 (AS ONE 製) : 超音波抽出に用いる。

窒素ガス吹付け器 (TurboVap II : Zymark 製) : 濃縮に用いる。

遠心分離機 : 試料と抽出液の分離に用いる。

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。

【試料の前処理】

(底質) 底質 20 g-wet (10 g-dry 相当) を 50 mL 遠沈管に入れ、アセトン 20 mL を加えて振とう及び超音波抽出をそれぞれ 10 分間行う。遠心分離を 2200 rpm で 10 分間行い、抽出液をヘキサン 20 mL と 5%塩化ナトリウム水溶液 200 mL と共に 300 mL 分

液ロートに移す。再度、底質に 20%ヘキサン含有アセトン 20 mL を加えて抽出操作を行い（注 8）、抽出液を分液ロートに移す。10 分間の振とうにより、対象物質をヘキサンに転溶し、静置後にヘキサン層を 100 mL ビーカーに分取する。繰り返し、ヘキサン 10 mL により転溶操作を行い、ヘキサン層を合わせる。無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、200 mL 濃縮管に移し入れて窒素吹付けにより 1 mL に濃縮する（注 9）。

（生物）ホモジナイザーによりホモジナイズした魚試料 10 g-wet を 50 mL 遠沈管に入れ、1M KOH エタノール溶液 30 mL を加えて室温で一晩放置しアルカリ分解する。放置後、振とう及び超音波抽出をそれぞれ 10 分間行う。遠心分離を 2200 rpm で 10 分間行い、抽出液をヘキサン 20 mL と 5%塩化ナトリウム水溶液 200 mL と共に 300 mL 分液ロートに移す。再度、魚試料に 20%ヘキサン含有エタノール 20 mL を加えて振とう及び超音波を行い、遠心分離後に抽出液を分液ロートに移す。10 分間の振とうにより、対象物質をヘキサンに転溶し、静置後にヘキサン層を 100 mL ビーカーに分取する。繰り返し、ヘキサン 10 mL により転溶操作を行い、ヘキサン層を合わせる。無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、200 mL 濃縮管に移し入れて窒素吹付けにより 1 mL に濃縮する。

【試料液の調製】

〔底質〕

予めヘキサン 20 mL によりコンディショニングした ENVI™-Carb（注 10）に前処理した抽出液を添加し、ヘキサン 15 mL により溶出する。溶出液にデカン 20 μ L を添加し、窒素吹付けにより 1 mL に濃縮する。活性化させた銅粉を加えて脱硫黄処理する（注 11）。銅粉は硫黄と反応すると黒く変色するので、変色しなくなるまで添加する。次に、内標準溶液（HCB- $^{13}\text{C}_6$ 0.5 mg/L）20 μ L を添加して 1 mL の定容にし、試料液とする。

〔生物〕（注 12）

クリーンアップカートリッジを ENVI™-Carb/PSA、HF BOND ELUT-SI（注 13）の順に接続し、予めヘキサン 30 mL によりコンディショニングする。前処理した抽出液をカートリッジに添加し、ヘキサン 15 mL により抽出する。溶出液にデカン 20 μ L を添加して窒素吹付けにより濃縮する。内標準溶液（HCB- $^{13}\text{C}_6$ 0.5 mg/L）20 μ L を添加して 1 mL の定容にし、試料液とする。

【空試験液の調製】

試料を加えずに【試料の前処理】及び【試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

2-IPN 及び 2,6-DIPN 50 mg を正確に秤取り（有効数字 3 桁）、それぞれ 10 mL 全量フ

ラスコに入れ、ヘキサンを用いて溶解させて 5000 mg/L の標準原液を作成する。尚、濃度の許容誤差を 10%以下にできる他の計量器を用いてもよい。標準原液をそれぞれ 100 μ L 分取し、ヘキサン 50 mL に希釈して 2-IPN と 2,6-DIPN の混合標準液 10 mg/L を作成する。10 mg/L の混合標準液を 100 μ L 分取し、ヘキサン 10 mL に希釈して 100 μ g/L の混合標準液を作成する。

内標準物質は、HCB- $^{13}\text{C}_6$ を 50 mg 秤取り、ヘキサン 10 mL に溶解させて 5000 mg/L の原液を作成する。原液を 1 mL 分取し、ヘキサン 50 mL に希釈して内標準溶液 100 mg/L を作成する。100 mg/L の内標準溶液を 100 μ L 分取し、ヘキサン 20 mL に希釈して 0.5 mg/L の内標準溶液を作成する。

保持時間確認用試料は、1-IPN 及び高純度の DIPN (KSK-280) を 50 mg 秤取り、それぞれヘキサン 10 mL に溶解させて 5000 mg/L の原液を作成する。原液を 100 μ L 分取し、それぞれヘキサン 50 mL に希釈してそれぞれ 10 mg/L とする。更に 100 μ L 分取し、それぞれヘキサン 10 mL に希釈して 100 μ g/L とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕⁸⁾

使用機器	6890N (Agilent Technologies)/ Jms-Q1000GC K9 (JEOL)
カラム	Supelcowax-10 (Polyethleneglycol) (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)
昇温条件	50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}\rightarrow$ 100 $^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}\rightarrow$ 210 $^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}\rightarrow$ 270 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)
注入方法	スプリットレス(1.5 min)
注入量	2 μ L
注入口温度	270 $^{\circ}\text{C}$
キャリアーガス流量	1.2 mL/min
イオン化法	EI (イオン化電流 200 μ A、イオン化エネルギー 70 eV)
イオン源温度	210 $^{\circ}\text{C}$
インターフェイス温度	240 $^{\circ}\text{C}$
検出モード	SIM

対象物質	定量イオン	確認イオン
IPN	170	155
DIPN	212	197
TIPN	254	239
HCB- $^{13}\text{C}_6$ (内標準物質)	290	—

〔検量線〕

検量線用標準液は、1 mL バイアルに 100 µg/L の混合標準液を 1 µg/L から 10 µg/L になるように添加し、0.5 mg/L の内標準溶液を 20 µL 添加してヘキサンにより 1 mL にする。

内標準物質のみを添加した溶媒ブランクを含めて、5 種類以上の検量線用標準溶液 2 µL を GC/MS に注入して分析する。溶媒ブランクからは被検物質のピークが検出されないことを確認する。標準物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割った比を計算し、検量線の縦軸とする。分析した検量線用標準溶液に含まれる標準物質の濃度を内標準物質の濃度で割った比を検量線の横軸とする。重み付けなしで、最小二乗法により、原点を通過する一次の検量線を作成し、関係式及び寄与率 (r^2) を計算する。寄与率は、0.995 以上であることを確認する。各測定点における濃度比の残さを計算し、測定誤差が±15%以下であることを確認する。

〔定量〕

試料液 2 µL を GC/MS に注入して分析する。保持時間確認用サンプルの測定により、IPN 及び DIPN の異性体を同定する。IPN 及び DIPN の異性体は、MS の感度がほぼ同じであるため、検出した IPN 及び DIPN のそれぞれの異性体と HCB- $^{13}\text{C}_6$ のピーク面積比から、2-IPN 及び 2,6-DIPN の検量線を用いて各異性体の濃度を内標準物質の濃度で割った比 (R) を求める。

〔濃度の算出〕

各異性体の試料中の濃度 C_{isomer} (底質 ng/g-dry, 生物 ng/g-wet) を次式により算出し、IPN および DIPN の濃度は、それぞれ検出されたすべての C_{isomer} の合計から求める。

$$C_{\text{isomer}} = (R_{\text{isomer}} - R_{\text{blank}}) \cdot Q/V$$

R_{isomer} : 検量線から求めた試料液中の異性体濃度を内標準物質濃度で割った比

R_{blank} : 検量線から求めたブランク試料中の異性体濃度を内標準物質濃度で割った比

Q : 試料中に添加した内標準物質の量 (ng)

V : 試料量 (底質 g-dry, 生物 g-wet)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q=10 \text{ (ng)}$$

$$V=10 \text{ (底質 g-dry, 生物 g-wet)}$$

即ち、

$$C_{\text{isomer}} = R_{\text{isomer}} \times 1 \text{ (底質 ng/g-dry, 生物 ng/g-wet)}$$

である。

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を下表に示す (注 14)。なお、参考値として高純度に精製した IPN、DIPN 及び TIPN を用いて算出した IDL も示す。

物質	IDL (pg)	試料量 (g-dry, g-wet)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/g-dry, ng/g-wet)
1-IPN	0.27	10	1	0.013
2,6-DIPN	0.28	10	1	0.014
IPN	0.35	10	1	0.017
DIPN	0.47	10	1	0.023
TIPN	0.90	10	1	0.045

〔測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)〕

本測定方法における検出下限及び定量下限を次に示す (注 15)。なお、参考値として高純度に精製した IPN、DIPN 及び TIPN を用いて算出した検出下限及び定量下限も示す。

(底質)

物質	試料量 (g-dry)	最終液量 (mL)	MDL (ng/g-dry)	MQL (ng/g-dry)
1-IPN	10	1	0.12	0.32
2,6-DIPN	10	1	0.18	0.47
IPN	10	1	0.16	0.41
DIPN	10	1	1.1	2.9
TIPN	10	1	0.82	2.1

(生物)

物質	試料量 (g-wet)	最終液量 (mL)	MDL (ng/g-wet)	MQL (ng/g-wet)
1-IPN	10	1	0.08	0.20
2,6-DIPN	10	1	0.10	0.27
IPN	10	1	0.15	0.38
DIPN	10	1	0.60	1.6
TIPN	10	1	0.52	1.3

注 解

- (注1) TIPN は標品が市販されておらず、工業原体も入手できなかったため、参考資料として記載した。なお、本検討で用いた TIPN は過去に当センターで高純度に精製したものであるが、入手元は不明である。
- (注2) KSK-OIL280 (綜研テクニックス株式会社の熱媒体油) などを使用するとよい。ここでは、高純度に精製した DIPN 原液を使用した。
- (注3) 1-IPN の保持時間の確認に用いる。2-IPN の標品には、1-IPN が 2~5%程度含まれているため、それから保持時間を確認してもよい。ちなみに、1-IPN の標品には 2-IPN が 15%程度含まれている。
- (注4) HCB-¹³C₆ の保持時間は DIPN と近く、定量イオン 290 は妨害ピークも少ない

ことから内標に選んだ。HCB-¹³C₆の代わりにアセナフテン-*d*₁₀（定量イオン164）を用いてもよいが、環境試料を測定するとマトリクスの影響によりピークが大きくなる傾向がある。

- (注5) 濃縮時の乾固防止のため、キーパーとしてデカンあるいはノナンを添加する。デカンやノナンがなければ省いても良いが、その場合は、窒素ガス吹き付け時に試料を乾固しないように注意する。
- (注6) Bond Elute Carbon（500 mg, 6 mL, VARIAN 製）を用いてもよい。
- (注7) DIPN は一般的な環境下でも様々なところに存在するため、前処理時に汚染を受けやすい⁹⁾。また、異性体ピークが夾雑物による妨害を受ける場合がある。そのため、使用器具は必ず溶媒洗浄し、予め汚染及び妨害のないことを確認する。実試料中の DIPN は、10 ng のオーダーで検出されるため、操作ブランク値は1 ng オーダー以下にすることが望ましい。今回、新たに TPX[®]製のピペットチップとオートサンプラー用シリンジ（Agilent 製）に DIPN の汚染が確認された。シリンジの汚染はプランジャーについているテフロンチップが原因と考えられ、洗浄を繰り返しても除去できなかった。よって、テフロンチップがついていないシリンジ（HAMILTON 製）を使用した。ピペットチップは汚染がなかった Treff 製のものをを使用した。
- (注8) DIPN は極性が低いため（log *P*_{ow}=4.90）、アセトンより低極性のヘキサンを含有させることで抽出効率が向上した。アセトン抽出を2回繰り返すと回収率は50～60%であったのに対し、2回目の抽出溶媒に20%ヘキサン含有アセトンを用いると回収率が70～90%に向上した（表1）。

表1 抽出回数ごとの回収率

Solvent			Recovery(%)		
			IPN	DIPN	TIPN
1回目	Acetone	20mL	50	49	28
2回目	20%Hexane/Acetone	20mL	17	33	42
3回目	50%Hexane/Acetone	10mL	4	7	6
total			71	90	75

（添加量：100ng）

- (注9) 回収率が低下するため、濃縮操作にロータリーエバポレータは使用しない⁸⁾。
- (注10) ENVITM-Carb は、ヘキサン 15 mL で IPN、DIPN 及び TIPN を溶出する（表2）。ENVITM-Carb にも DIPN の汚染がみられたが、ヘキサン 20 mL でコンディショニングを行なうことで完全に除去できた。

表2 ENVITM-Carb カートリッジの溶出パターン

ENVI TM -Carb Hexane(mL)	溶出率(%)		
	IPN	DIPN	TIPN
5	49	81	85
10	31	5	1
15	3	0	0
20	0	0	0

（添加量：100ng）

- (注11) 銅粉は遠沈管に入れ、濃塩酸を加えて振とうにより活性化し、溶媒を蒸留水、アセトン、ヘキサン順に置換したものを用いる。添加後は、沈殿させて溶媒のみをパスツールにより分取する。ろ紙によるろ過操作を行なうと、IPN、DIPN 及び TIPN の回収率が 10%程度減少する。また、ろ紙から数 ng の DIPN が検出されたため、コンタミも懸念される。
- (注12) 生物試料の脂質除去に有効なアセトニトリル-ヘキサン分配は、IPN、DIPN 及び TIPN のかなりの割合がヘキサンに分配されたため適用しなかった。
- (注13) VARIAN 製の High-Flow シリーズ (HF-SI、HF-C18) は、DIPN の汚染がヘキサンにより容易に除去でき、ヘキサン 5 mL で IPN、DIPN 及び TIPN が良好に回収できた。BOND ELUTE-SI (500 mg 3 mL) 及び BOND ELUTE-C18 (500 mg 3 mL) は、ヘキサン 30mL で洗浄しても DIPN の汚染が除去できなかった。
- (注14) 装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月)に従って、表 3 のとおり算出した。また、高純度に精製した IPN、DIPN 及び TIPN を用いて、含まれる全ての異性体を合計した IDL を算出した。

表 3 装置検出下限(IDL)の算出

物質名	1-IPN	26-DIPN	IPN	DIPN	TIPN
試料量 (g-dry, g-wet)*	10	10	10	10	10
注入液濃度 (ng/mL)	0.38	0.20	1.0	1.0	1.0
試料換算濃度 (ng/g-dry, ng/g-wet)	0.038	0.020	0.10	0.10	0.10
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
装置注入量 (μL)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
結果1	0.26	0.21	1.1	1.3	0.79
結果2	0.31	0.23	1.1	1.3	0.73
結果3	0.37	0.18	1.2	1.4	0.84
結果4 (ng/mL)	0.29	0.25	1.0	1.4	0.89
結果5	0.33	0.23	1.2	1.3	0.84
結果6	0.31	0.28	1.1	1.4	1.09
結果7	0.33	0.18	1.1	1.3	0.94
平均値 (ng/mL)	0.317	0.224	1.11	1.35	0.88
標準偏差 (ng/mL)	0.034	0.036	0.045	0.06	0.12
IDL** (ng/mL)	0.13	0.14	0.17	0.23	0.45
IDL試料換算値 (ng/g-dry, ng/g-wet)	0.013	0.014	0.017	0.023	0.045
S/N***	5	4	5~7	2~5	2~8
CV (%)	11	16	4.0	4.4	13

*底質はg-dry, 生物はg-wet

***totalのS/Nは異性体ごとに異なる

**IDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

- (注15) 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月)に従い、表 4 のとおり算出した。また、高純度に精製した IPN、DIPN 及び TIPN を用いて、含まれる全ての異性体を合計した MDL 及び MQL を算出した。

表4 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

底質試料	1-IPN	26-DIPN	IPN	DIPN	TIPN
試料量 (g-dry)	10	10	10	10	10
注入液濃度* (ng/mL)	1.8	-	4.0	-	4.0
試料換算濃度 (ng/g-dry)	0.18	-	0.40	-	0.40
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
装置注入量 (μL)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
操作BL (ng/mL)	0.0	0.0	0.0	0.32	0.0
無添加 (ng/mL)	0.0	7.0	1.1	32	8.0
結果1	1.9	6.9	4.2	35	10
結果2	1.5	6.4	3.8	30	7.8
結果3	1.4	6.8	4.1	29	9.1
結果4 (ng/mL)	1.3	6.7	3.7	30	11
結果5	1.4	5.5	3.6	26	6.1
結果6	2.1	6.1	4.5	29	7.2
結果7	1.3	6.3	3.3	28	12
平均値 (ng/mL)	1.56	6.39	3.86	29.46	8.98
標準偏差 (ng/mL)	0.32	0.47	0.41	2.9	2.1
MDL** (ng/g-dry)	0.12	0.18	0.16	1.1	0.82
MQL*** (ng/g-dry)	0.32	0.47	0.41	2.9	2.1
S/N****	5	5	5~7	0~5	0~5
CV (%)	20	7.3	11	9.7	23

*DIPNは無添加

***MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$ **MDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

****totalのS/Nは異性体ごとに異なる

生物試料	1-IPN	26-DIPN	IPN	DIPN	TIPN
試料量 (g-wet)	10	10	10	10	10
注入液濃度 (ng/mL)	2.9	1.1	6.0	6.0	6.0
試料換算濃度 (ng/g-wet)	0.29	0.11	0.60	0.6	0.60
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
装置注入量 (μL)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
操作BL (ng/mL)	0.48	1.1	0.48	5.0	0.82
無添加 (ng/mL)	0.26	1.0	0.26	5.2	0.77
結果1	1.3	2.4	4.6	17	7.2
結果2	1.4	2.3	5.1	19	9.4
結果3	1.4	2.6	4.6	20	9.5
結果4 (ng/mL)	1.8	2.4	5.7	18	8.4
結果5	1.6	2.4	5.2	18	9.7
結果6	1.7	2.2	5.2	16	7.5
結果7	1.7	3.0	5.3	16	6.2
平均値 (ng/mL)	1.54	2.47	5.11	17.6	8.28
標準偏差 (ng/mL)	0.20	0.27	0.38	1.6	1.3
MDL* (ng/g-wet)	0.079	0.10	0.15	0.60	0.52
MQL** (ng/g-wet)	0.20	0.27	0.38	1.6	1.3
S/N***	5	5	5~7	0~5	0~5
CV (%)	13	11	7.4	8.8	16

*MDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

***totalのS/Nは異性体ごとに異なる

**MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

底質及び生物試料の分析フローチャートを図1及び図2に示す。

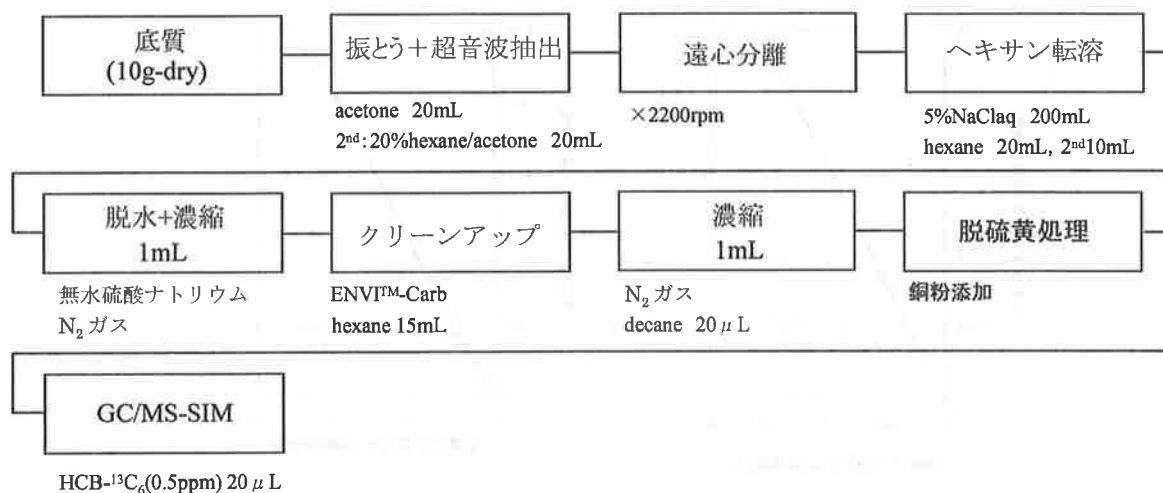


図1 底質試料の分析フロー

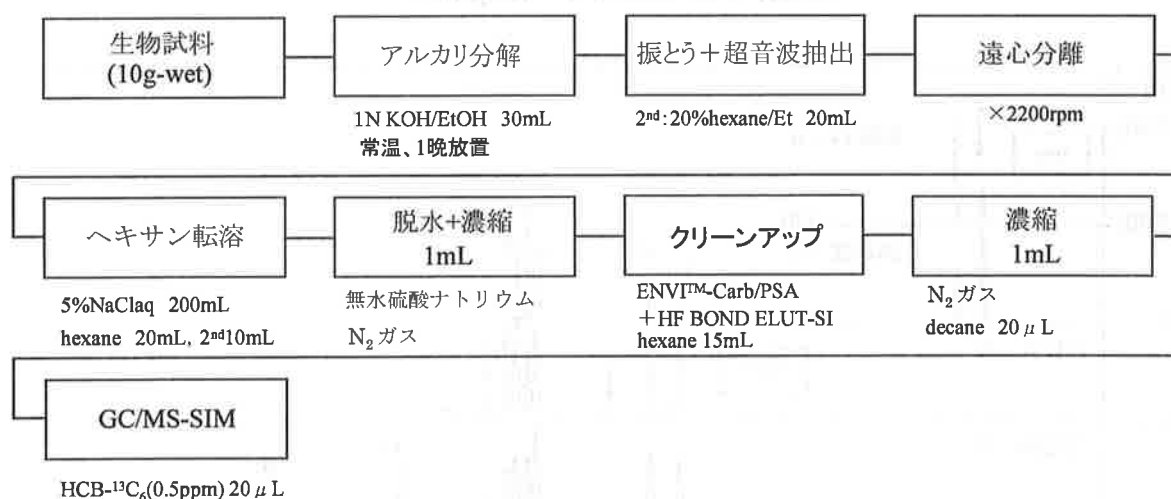


図2 生物試料の分析フロー

〔検量線及びマススペクトル〕

検量線、SIM クロマトグラム及びマススペクトルを図3、図4及び図5に示す。マスキングクロマトグラムは、高純度に精製した IPN、DIPN 及び TIPN を希釈混合し、それぞれ 0.2 ng を分析したものである。IPN の 2 つの異性体ピークはそれぞれ 2-, 1-IPN と同定した。DIPN の 8 つの異性体は、それぞれ 1,3-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 1,6-, 1,4-及び 1,5-DIPN と同定した⁹⁾。1,2-DIPN と 1,8-DIPN は構造的に存在割合が低く¹⁰⁾、用

いた工業原体にもほとんど含まれていなかった。TIPN は同定できなかったが 6 つの異性体ピークを確認した。IPN、DIPN 及び TIPN のマススペクトルは、異性体による違いがほとんどみられなかった。

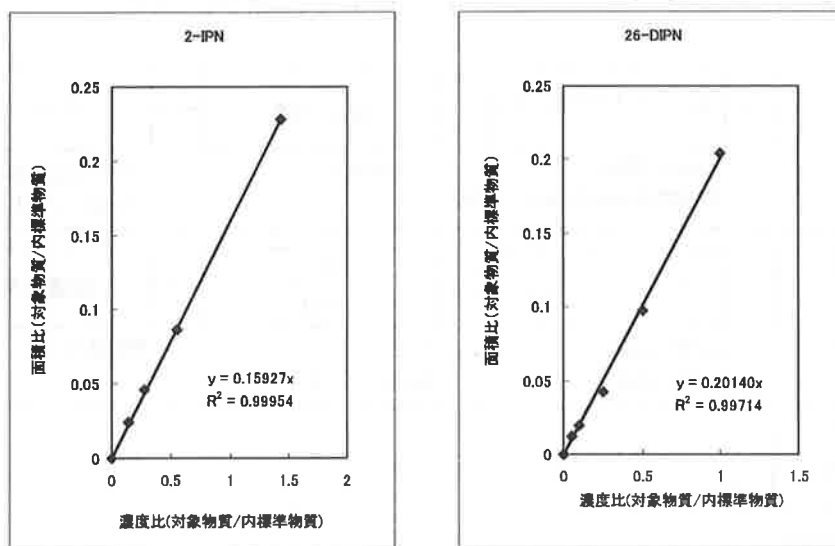


図3 検量線（内標準物質 10.0 ng/mL、2-IPN 濃度範囲 0～25 ng/mL、2,6-DIPN 濃度範囲 0～10ng/mL）

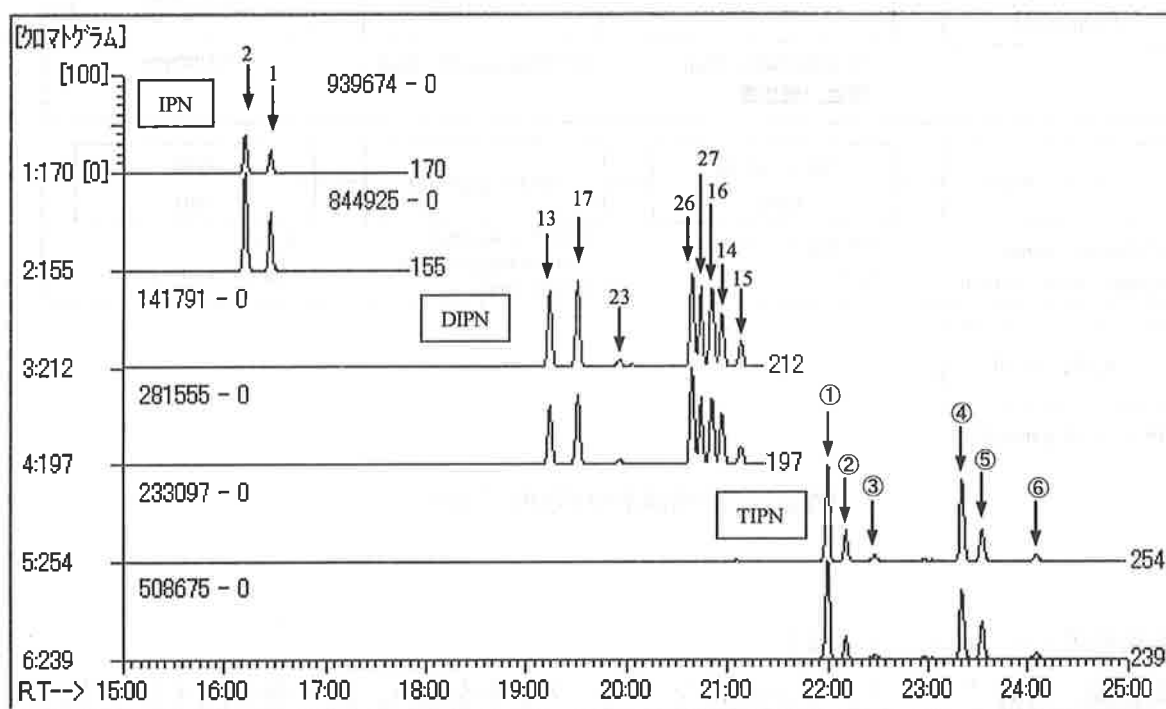


図4 SIM クロマトグラム（混合標準液 100 ng/mL）

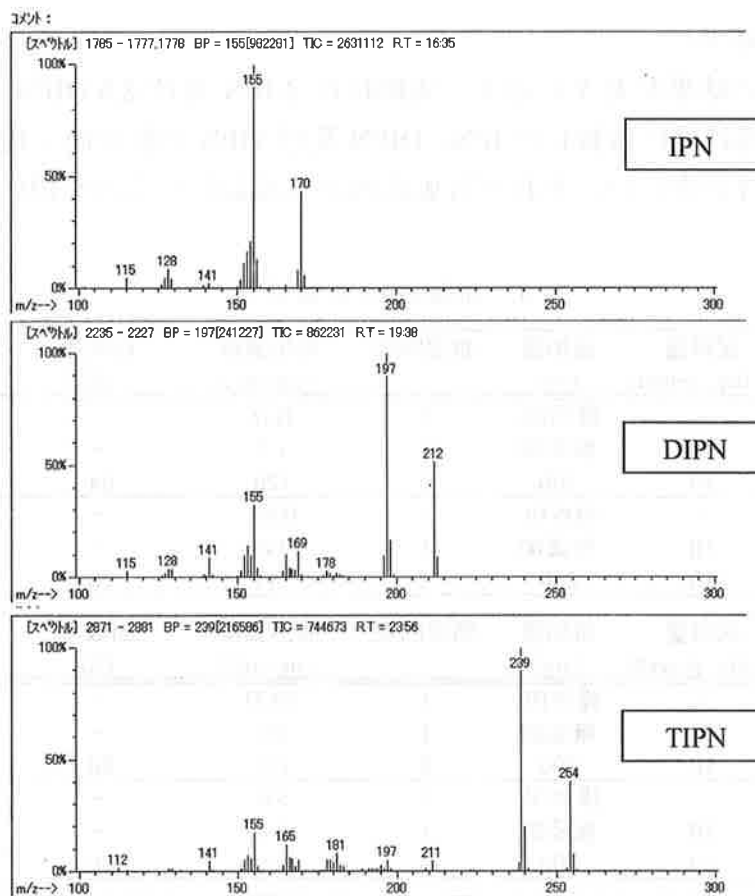


図 5 マススペクトル

[IDL SIM クロマトグラム]

IDL 算出用の混合標準液の SIM クロマトグラムを図 6 に示す。本検討では高純度で精製した IPN、DIPN 及び TIPN の混合液を用いて IDL を算出した。

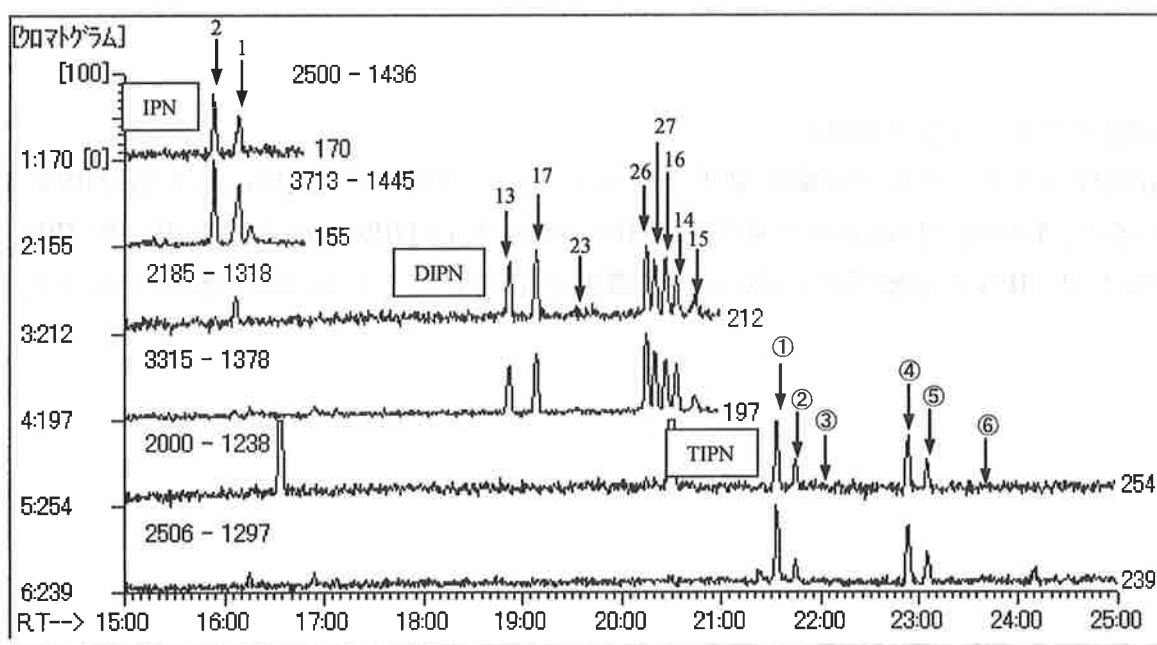


図 6 IDL 算出時の SIM クロマトグラム

〔添加回収実験結果〕

添加回収試験の結果を表 5 に示す。実際には 2-IPN 及び 2,6-DIPN を添加して行うが、本検討では高純度に精製した IPN、DIPN 及び TIPN の混合液を用いた。底質及び生物試料（スズキの身）は、それぞれ姫路沖から採取したものを用いた。

表 5 添加回収実験結果

IPN	試料量 (g-dry, g-wet)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	変動係数 (%)
底質	—	操作BL	1	N.D.	—	—
	10	無添加	1	1.2	—	—
	10	200	5	128	64	3.4
生物	—	操作BL	1	0.48	—	—
	10	無添加	1	(0.26)	—	—
	10	200	4	147	73	8.6
DIPN	試料量 (g-dry, g-wet)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	変動係数 (%)
底質	—	操作BL	1	(0.3)	—	—
	10	無添加	1	20	—	—
	10	200	5	172	86	3.8
生物	—	操作BL	1	5.0	—	—
	10	無添加	1	5.2	—	—
	10	200	4	159	79	11
TIPN	試料量 (g-dry, g-wet)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	変動係数 (%)
底質	—	操作BL	1	N.D.	—	—
	10	無添加	1	2.4	—	—
	10	200	5	181	90	1.7
生物	—	操作BL	1	(0.8)	—	—
	10	無添加	1	(0.8)	—	—
	10	200	4	159	79	13

〔分解スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験の結果を表 6 に示す。実際には 2-IPN 及び 2,6-DIPN を用いるが、本検討では高純度に精製した IPN、DIPN 及び TIPN の混合液を用いた。IPN、DIPN 及び TIPN の分解性は認められず、濃度を 1 µg/L にしても同様の結果であった。

表 6 分解性スクリーニング試験の結果

IPN	暗所			明所 pH7
	pH5	pH7	pH9	
1時間後	106	84	103	103
1日後	111	109	106	97
5日後	129	108	121	122

DIPN	暗所			明所 pH7
	pH5	pH7	pH9	
1時間後	104	85	100	103
1日後	108	106	104	96
5日後	128	107	122	121

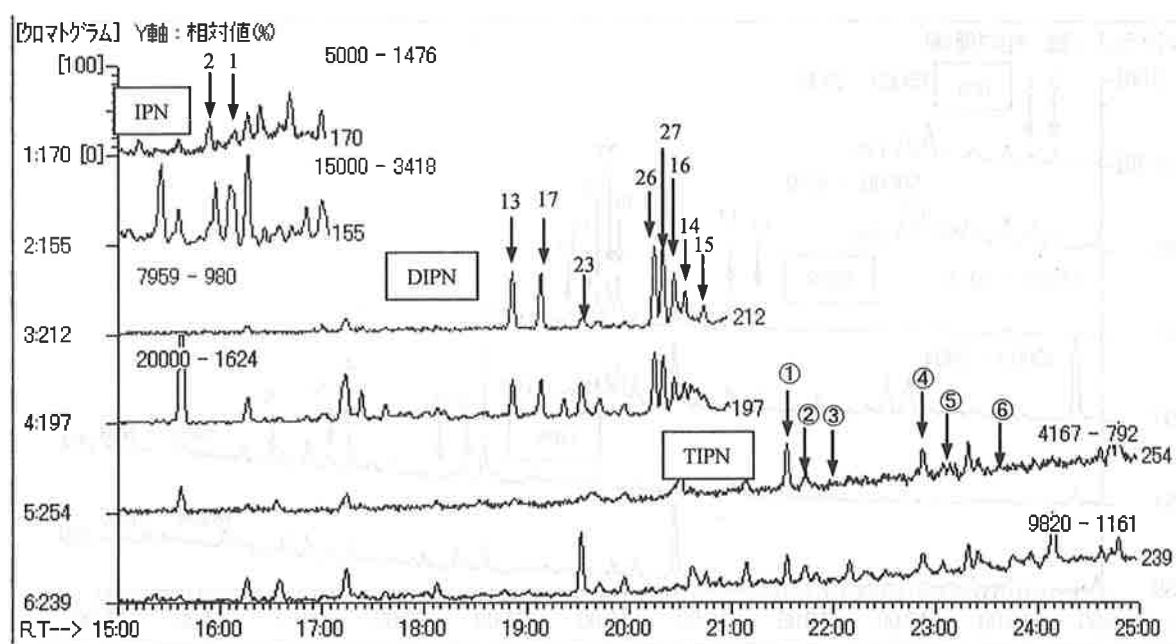
TIPN	暗所			明所 pH7
	pH5	pH7	pH9	
1時間後	102	85	99	102
1日後	104	102	103	95
5日後	122	102	117	114

単位: (%), 設定濃度 $10 \mu\text{g/L}$

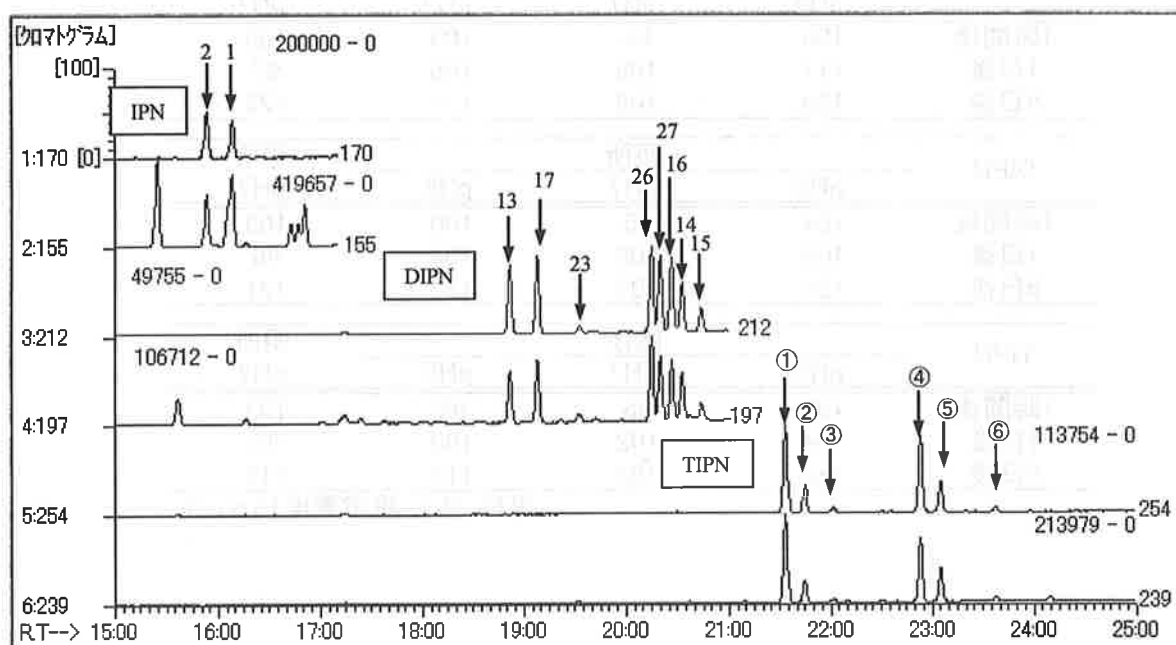
〔環境試料分析例〕

底質 (姫路沖)

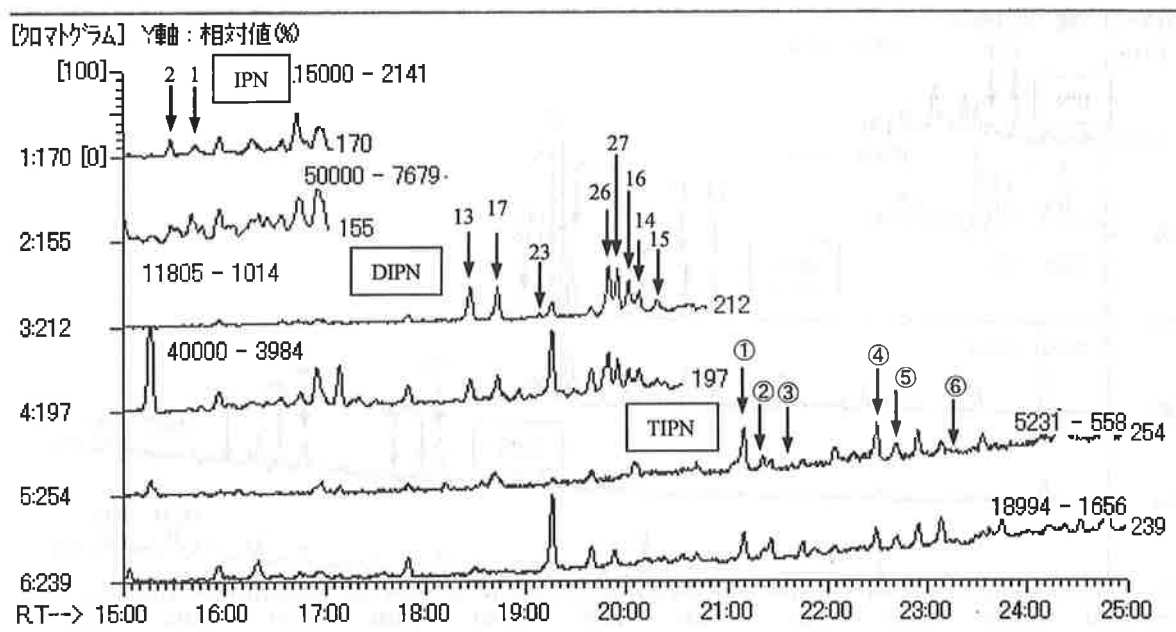
〔無添加の SIM クロマトグラム〕



[IPN、DIPN 及び TIPN それぞれ 200 ng 添加の SIM クロマトグラム]

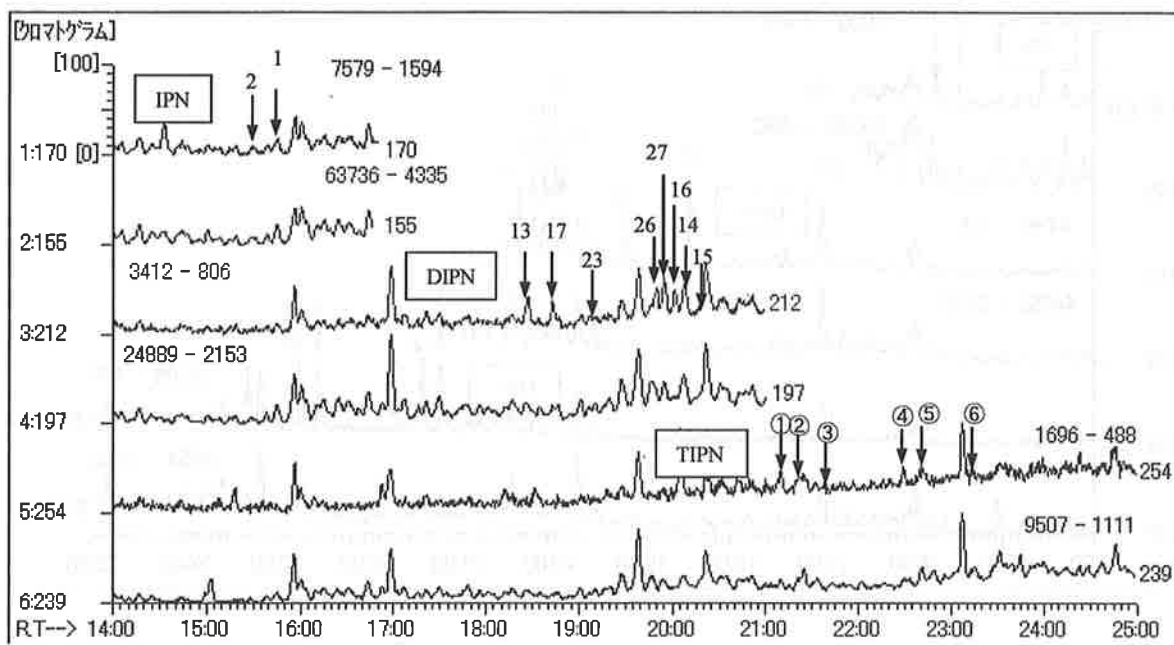


[IPN 及び TIPN それぞれ 4 ng 添加の SIM クロマトグラム
(MDL 算出用、DIPN は無添加)]

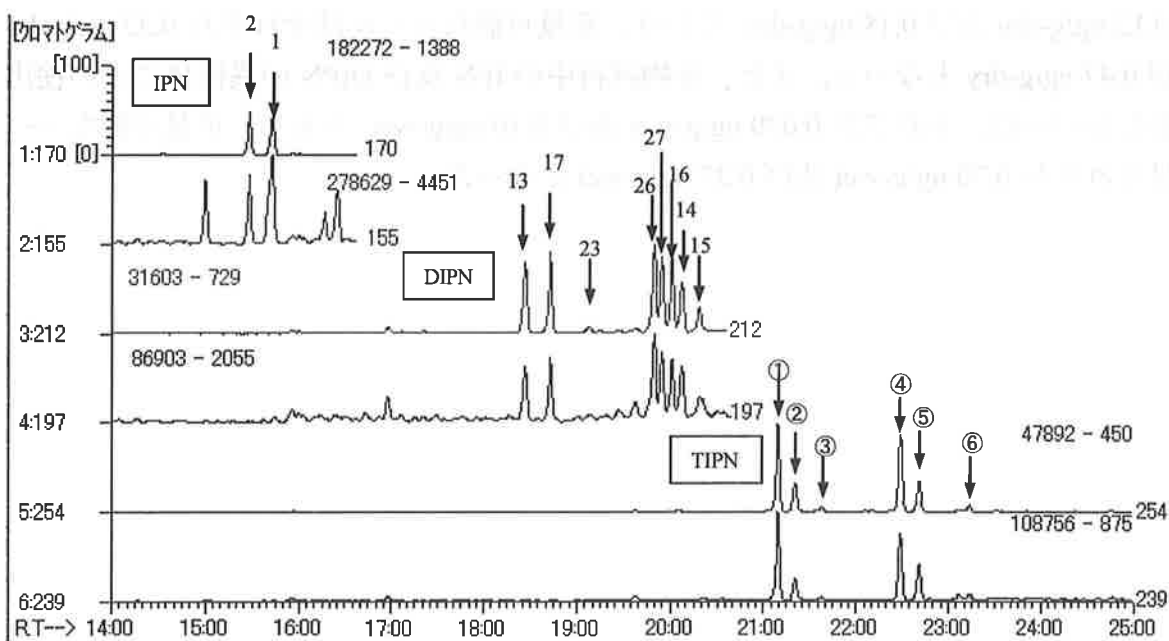


生物試料（姫路沖のスズキ）

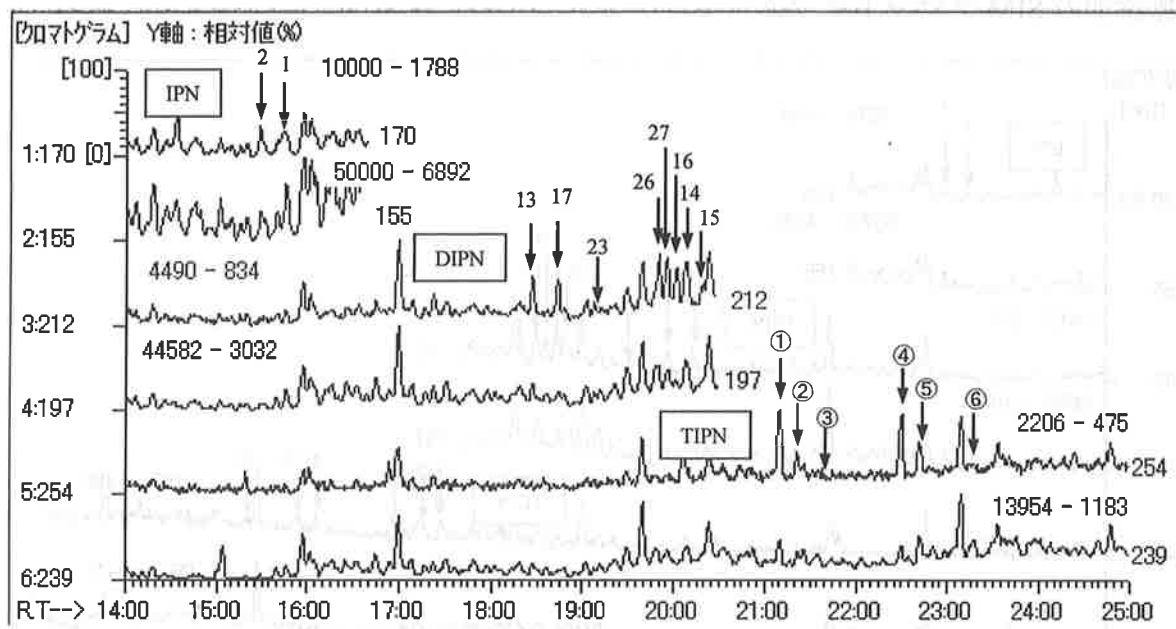
〔無添加の SIM クロマトグラム〕



〔IPN、DIPN 及び TIPN それぞれ 200 ng 添加の SIM クロマトグラム〕



〔IPN、DIPN 及び TIPN それぞれ 6 ng 添加の SIM クロマトグラム (MDL 算出用)〕



【評価】

本法は、DIPN のコンタミネーションが少なく、回収率のよい前処理方法を選択した。その結果、底質中の IPN 及び DIPN の異性体ごとの検出可能なレベルは、それぞれ 0.12 ng/g-dry 及び 0.18 ng/g-dry であり、定量可能なレベルはそれぞれ 0.32 ng/g-dry 及び 0.47 ng/g-dry となった。また、生物試料中の IPN 及び DIPN の異性体ごとの検出可能なレベルは、それぞれ 0.079 ng/g-wet 及び 0.10 ng/g-wet であり、定量可能なレベルはそれぞれ 0.20 ng/g-wet 及び 0.27 ng/g-wet となった。

【参考文献】

- 1) 環境庁環境化学物質研究会編,環境化学物質要覧,丸善(1988)
- 2) 後藤稠,池田正之,原一郎編,産業中毒便覧・増補版,医歯薬出版(1991)
- 3) International Uniform Chemical Information Database IUCLID Data Set
- 4) Hazardous Substances Data Bank(HSDS), U.S.National Library Medicine(1996)
- 5) Registry of Toxic Effects of Chemical Substances(RTECS),US NIOSH(1996)
- 6) 河合正計,医学と生物学,86(3),217-221(1973)
- 7) (社)日本化学工業協会調査資料 (1997)
- 8) 鈴木元治,化学物質と環境(平成18年度)(環境省編),271-290(2007)
- 9) 鈴木元治,松村千里,中野武:GC/MSを用いたジイソプロピルナフタレンの高感度測定法の開発:兵庫県立健康環境科学研究センター紀要第3号(2006)30-35
- 10) Robert Brzozowski, Jan Cz. Dobrowolski, Michal H.Jamroz, Wincenty Skupinski : Studies on diisopropylnaphthalene substitutional isomerism. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 170(2001)95-99

【担当者氏名・連絡先】

担当 兵庫県立健康環境科学研究センター

住所 〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27

TEL : 078-735-6918 FAX : 078-735-7817

担当者 鈴木元治

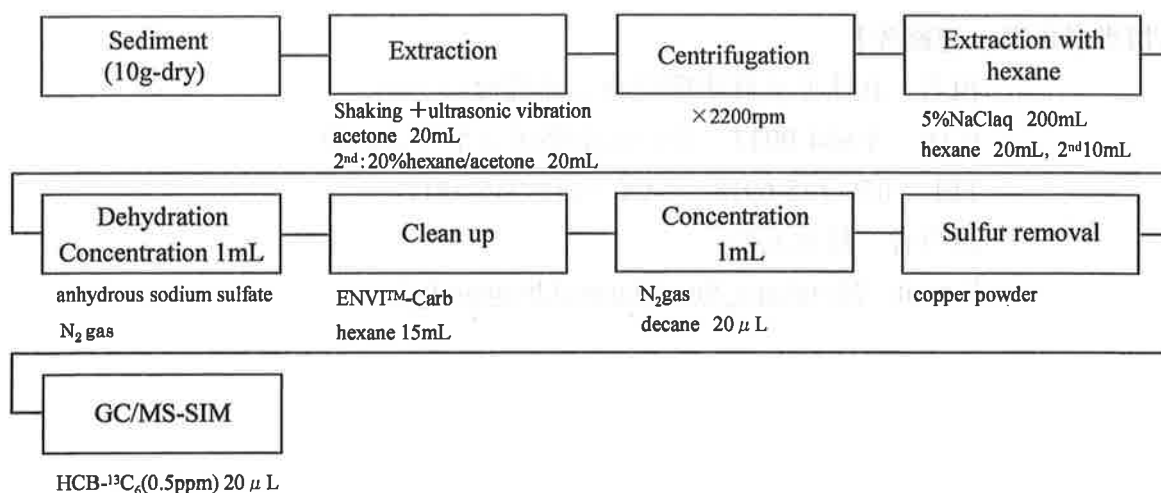
E-mail : Motoharu_Suzuki@pref.hyogo.lg.jp

Isopropylnaphthalene (IPN) and Diisopropylnaphthalene (DIPN)

This method provides procedures for the determination of isopropylnaphthalene (IPN) and diisopropylnaphthalene (DIPN) in sediment and biological samples by gaschromatography-mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM).

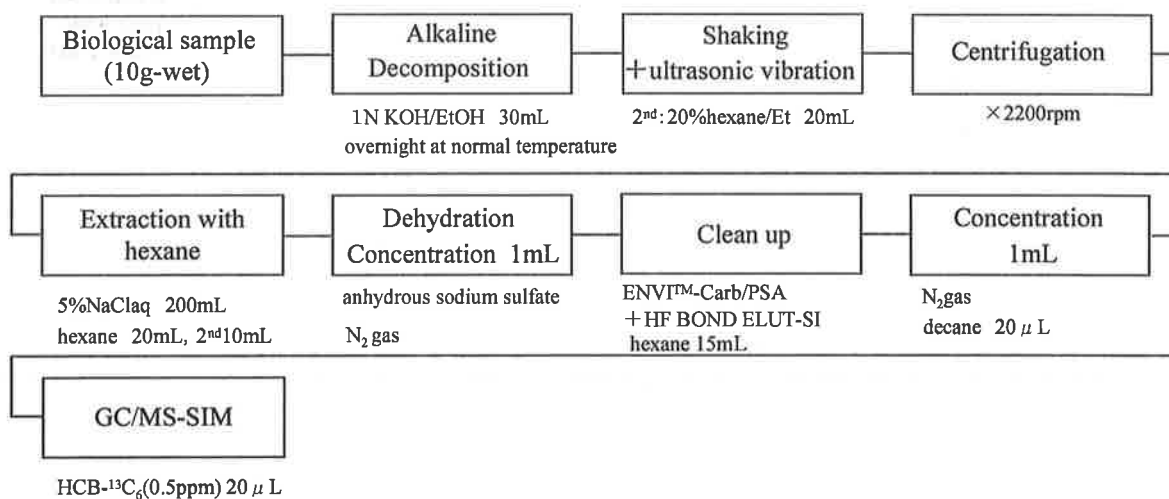
【Sediment sample】

IPN and DIPN in a sediment sample (10 g-dry) are extracted by shaking and ultrasonic vibration with 20 mL of acetone (second extraction, 20 mL of 20%hexane/acetone). The solvent phase is added to 200 mL of water contained 5% sodium chloride, and then extracted with 20 mL of hexane (second extraction, 10 mL of hexane). The hexane phase is dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and concentrated to 1 mL. The extract is cleaned-up by an ENVI-Carb cartridge, and then IPN, DIPN and TIPN are eluted with 15 mL hexane. After the eluate is concentrated to 1 mL, sulfur in the eluate is removed by copper powder addition. And after HCB-¹³C₆ is added to the eluate as a syringe spike, the eluate is analyzed by GC/MS-SIM. The *m/z* for quantification of IPN and DIPN are 170 and 212, respectively. The instrument detection limits (IDL) for IPN and DIPN individual isomer are 0.013 ng/g-dry and 0.014 ng/g-dry, respectively. The method detection limits (MDL) for IPN and DIPN individual isomer in sediment samples are 0.12 ng/g-dry and 0.18 ng/g-dry, respectively. The quantification limits (MQL) for IPN and DIPN individual isomer in sediment samples are 0.32 ng/g-dry and 0.47 ng/g-dry, respectively. As reference, MQL for total-IPN and total-DIPN in sediment samples are 0.41 ng/g-dry and 2.9 ng/g-dry, respectively. The averages of recoveries (N=5) from addition of 200ng IPN and DIPN are 64% and 86%, and the relative standard deviations are 3.4% and 3.8%, respectively. Using this method, the concentrations of IPN and DIPN in the sediment sampled at off Himeji were <0.16 ng/g-dry and trace (2.0) ng/g-dry, respectively.



【Biological sample】

IPN and DIPN in a biological sample (10 g-wet) are extracted by alkaline decomposition with 30 mL of 1M KOH/EtOH overnight at a room temperature, and then by shaking and ultrasonic vibration (second extraction, 20 mL of 20%hexane/EtOH). The solvent phase is added to 200 mL of water contained 5% sodium chloride, and extracted with 20 mL hexane (second extraction, 10 mL of hexane). The hexane phase is dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and concentrated to 1 mL. The extract is cleaned-up by an ENVI-Carb/PSA cartridge, and then IPN, DIPN and TIPN are eluted with 15 mL of hexane. After HCB-¹³C₆ is added to the eluate as a syringe spike, the eluate is concentrated to 1 mL and analyzed by GC/MS-SIM. The *m/z* for quantification of IPN and DIPN are 170 and 212, respectively. The instrument detection limits (IDL) for IPN and DIPN individual isomer are 0.013 ng/g-wet and 0.014 ng/g-wet, respectively. The method detection limits (MDL) for IPN and DIPN individual isomer in biological samples are 0.08 ng/g-wet and 0.10 ng/g-wet, respectively. The quantification limits (MQL) for IPN and DIPN individual isomer in biological samples are 0.20 ng/g-wet and 0.27 ng/g-wet, respectively. As reference, MQL for total-IPN and total-DIPN in biological samples are 0.38 ng/g-wet and 1.6 ng/g-wet, respectively. The averages of recoveries (N=4) from addition of 200 ng IPN and DIPN are 73% and 79%, and the relative standard deviations are 8.6% and 11%, respectively. Using this method, the concentrations of IPN and DIPN in the fish (*Lateolabrax japonicus*) sampled at off Himeji were <0.20 ng/g-wet and trace (0.52) ng/g-wet, respectively, but they were same level as the blank one.



物質名	分析法フローチャート	備考
イソプロピル ナフタレン (IPN) ジイソプロピル ナフタレン (IPN) (参考) トリイソプロピル ナフタレン (IPN)	底質 (10g-dry) → 振とう+超音波抽出 (acetone 20mL, 2%:20%hexane/acetone 20mL, ×2200rpm) → 遠心分離 (×2200rpm) → ヘキサン転溶 (5%NaClq 200mL, hexane 20mL, 2%10mL) → 脱水+濃縮 1mL (無水硫酸ナトリウム, N₂ガス) → クリーンアップ (ENVITM-Carb, hexane 15mL) → 濃縮 1mL (N₂ガス, decane 20 μL) → 脱塩質処理 (銀粉添加) → GC/MS-SIM (HCB-¹³C₆(0.5ppm) 20 μL) 生物試料 (10g-wet) → アルカリ分解 (1N KOH/EtOH 30mL, 常温、1晩放置) → 振とう+超音波抽出 (2%:20%hexane/Et 20mL, ×2200rpm) → 遠心分離 (×2200rpm) → ヘキサン転溶 (5%NaClq 200mL, hexane 20mL, 2%10mL) → 脱水+濃縮 1mL (無水硫酸ナトリウム, N₂ガス) → クリーンアップ (ENVITM-Carb/PSA + HF BOND ELUT-SI, hexane 15mL) → 濃縮 1mL (N₂ガス, decane 20 μL) → GC/MS-SIM (HCB-¹³C₆(0.5ppm) 20 μL)	GC/MS-SIM カラム Supelcowax-10 (30m×0.25mm, 0.25 μm) 検出下限 <底質> IPN isomer 0.12ng/g-dry DIPN isomer 0.18ng/g-dry (参考値) Total-IPN 0.16ng/g-dry Total-DIPN 1.1ng/g-dry Total-TIPN 0.82ng/g-dry <生物> IPN isomer 0.08ng/g-wet DIPN isomer 0.10ng/g-wet (参考値) Total-IPN 0.15ng/g-wet Total-DIPN 0.60ng/g-wet Total-TIPN 0.52ng/g-wet