報 文

精油定量器を用いる水及び底質中の内分泌攪乱作用が疑われる芳香族化合物類の定量

茨木 剛^{®*}, 川田 邦明^{*}, 雅楽川憲子^{*}, 坂井 正昭^{*},
貴船 育英^{*}, 森田 昌敏^{**}

Determination of endocrine disrupting aromatic compounds in water and sediment by using an essential oil distillator

Tsuyoshi IBARAKI, Kuniaki KAWATA, Noriko UTAGAWA, Masaaki SAKAI,
Ikuei KIFUNE^{*} and Masatoshi MORITA^{**}

^{*}Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment, 314-1, Sowa, Niigata 950-2144

^{**}The National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053

(Received 18 January 1999, Accepted 19 March 1999)

A GC/MS method has been developed for endocrine disrupting aromatic compounds in water and sediment. The target compounds were benzophenone, 4-nitrotoluene, styrene dimmers (*i.e.* 2,4-diphenyl-1-butene, *cis*-1,2-diphenylcyclobutane, *trans*-1,2-diphenylcyclobutane and 1,3-diphenylpropane) and styrene trimmers (*i.e.* 1a-phenyl-4a-(1'-phenylethyl)tetralin, 1a-phenyl-4e-(1'-phenylethyl)tetralin, 1e-phenyl-4a-(1'-phenylethyl)tetralin, 1e-phenyl-4e-(1'-phenylethyl)tetralin and 2,4,6-triphenyl-1-hexene) together with 2-nitrotoluene and 3-nitrotoluene. A water sample of 350 ml or a sediment sample of 20 g with 350 ml of purified water in a 500 ml flask was added to 0.2 µg of surrogate compounds (benzophenone-*d*₁₀, 1,2-diphenylethane-*d*₁₄ and nitrobenzene-*d*₅) and 5 ml of hexane. The flask was connected to an improved essential oil distillator and the mixture was distilled for 90 min. The hexane extract was condensed to 1 ml and fractionated by column chromatography using a silica-gel cartridge; the target compounds and the surrogate compounds were eluted from the column using 4 ml of acetone-hexane (20 : 80, v/v) after a fraction with 4 ml of hexane. The eluate was condensed to 1 ml and then added with internal standards for GC/MS determination. The recoveries of the target compounds were 88 to 111% for water samples and 80 to 113 % for sediment samples. The minimum detectable concentrations were 0.005 to 0.01 mg l⁻¹ in water and 0.3 to 0.5 mg g⁻¹ in sediment.

Keywords : endocrine disruptors; styrene dimmers, styrene trimmers, benzophenone and nitrotoluenes; essential oil distillator; GC/MS; water and sediment.

1 緒 言

^{*} 新潟県保健環境科学研究所: 950-2144 新潟県新潟市
曾和 314-1

^{**} 環境庁国立環境研究所: 305-0053 茨城県つくば市小
野川 16-2

環境庁が 1997 年に作成した報告書において, 内分泌
攪乱作用が疑われている化合物として, 農薬類, ポリ塩

化ビフェニル類、ポリ臭化ビフェニル類、フタル酸エステル類、フェノール類等以外の芳香族化合物として、*n*-ブチルベンゼン、ベンゾ[*a*]ピレン、ベンゾフェノン(BP)、4-ニトロトルエン(4-NT)、スチレン二量体及びスチレン三量体が示されている¹⁾。このうち、*n*-ブチルベンゼンは揮発性有機化合物類として²⁾³⁾、またベンゾ[*a*]ピレンは多環芳香族炭化水素類として^{4)~6)}、各々、多成分同時分析方法が開発されている。

BP、4-NT、スチレン二量体及びスチレン三量体の分析方法として、環境庁の示した分析マニュアルでは⁷⁾⁸⁾、水試料については溶媒抽出後、ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)で定量する方法が示されている。底質試料については、BP及び4-NTは水蒸気蒸留後、溶媒抽出しGC/MSで定量する方法が、スチレン二量体及びスチレン三量体はアルカリ分解後、溶媒抽出しGC/MSで定量する方法が示されている。また、BPについては、水及び底質試料中のBPを溶媒抽出後、誘導体化しGCで定量する方法⁹⁾がある。水試料中のNT類については、固相抽出後、GC¹⁰⁾、GC/MS¹¹⁾、又は誘導体化して高速液体クロマトグラフィー(HPLC)¹²⁾で定量する方法や、溶媒抽出後、GC/MSで定量する方法¹³⁾が報告されている。また、底質試料中のNT類については、水蒸気蒸留後、溶媒抽出し、GC/MSで定量する方法¹³⁾が報告されている。スチレン二量体及びスチレン三量体についてはポリスチレン製品の抽出液中に含まれる化合物のGC/MSによる定性分析¹⁴⁾やGCによる測定結果¹⁵⁾が報告されている。環境試料については、底質からスチレン三量体¹⁶⁾¹⁷⁾を検出したという報告があるが、環境水及び底質を対象とした定量方法に関する報告は見当たらない。

そこで、著者らは、BP、4-NT、スチレン二量体及びスチレン三量体を対象として、水及び底質中のこれらの化合物を同時に分析する方法を検討した。その結果、精油定量器¹⁸⁾を用いる蒸留、抽出後、GC/MSで定量することにより、これらの化合物と同時に、4-NTの異性体である2-NT及び3-NTについても、簡便に精度良く定量できることが分かったので報告する。なお、対象としたスチレン二量体及びスチレン三量体は、ポリスチレン製の容器などから検出されている化合物¹⁴⁾のうち、スチレン二量体としては、2,4-ジフェニル-1-ブテン(DPB)、*cis*-1,2-ジフェニルシクロブタン(*cis*-DPCB)、*trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン(*trans*-DPCB)及び1,3-ジフェニルプロパン(DPP)の4化合物、スチレン三量体としては、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン類(PPET; 4種の異性体)及び2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセ

ン(TPH)の5化合物である。

2 実験

2.1 試薬

標準品は、関東化学、東京化成、林純薬及び和光純薬製を、サロゲート化合物 {1,2-ジフェニルエタン(DPE)-*d*₁₄、BP-*d*₁₀及びニトロベンゼン(NB)-*d*₅}及び内標準化合物(フルオレン-*d*₁₀及びクリセン-*d*₁₂)はIDIアイソトープ、林純薬及び和光純薬製を、ヘキサン、アセトン及び無水硫酸ナトリウムは関東化学及び和光純薬製残留農薬試験分析用を用いた。標準品及び内標準化合物はヘキサンに溶解して500 mg ml⁻¹とし、標準溶液及び内標準溶液とした。サロゲート溶液及び回収率等測定用の標準溶液は、アセトンを用いて作製した。炭素数9~28、30及び32の直鎖脂肪族炭化水素類の混合溶液はHewlett-Packard製を用いた。

銅は和光純薬製元素分析用還元銅(40~80メッシュ)を用いた。精製水は逆浸透膜により精製した水を、活性炭(ジーエルサイエンス製Active Carbon Beads L)を充填したカラムを通過させたものを用いた。シリカゲルカートリッジはWaters製Sep-Pak Plusシリカカートリッジを、使用前にヘキサン5 mlで洗浄して用いた。

Fig. 1 Apparatus for extraction procedure
A: improved essential oil distillator; B: 500 ml flask

2・2 器具及び装置

精油定量器は Fig. 1 に示すものを用いた¹⁸⁾. 加熱には大科電器製マントルヒーター AFS-5 と東芝製スライダック SD120 を, 精油定量器の冷却には, 柴田科学製低温循環水槽クールマン C-503 を用い, 冷却水の温度は 0℃ とした. GC/MS は島津製作所製 GCMS-QP5050A (オートサンプラー AOC 20s 及びオートインジェクター AOC 20i 付き) を用いた. カラムは Hewlett-Packard 製 HP-5 Trace analysis (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm) を用いた.

2・3 分析操作

2・3・1 水試料 試料水 350 ml を 500 ml ナス形フラスコに採り, サロゲート化合物各 0.2 µg を添加して混合した後, ヘキサン 5 ml 及び沸騰石を入れ, あらかじめ精製水約 25 ml を入れた精油定量器に接続する. マントルヒーターでヘキサンが流出するまで穏やかに加熱後, 更に 90 分間加熱し蒸留する. 冷却後, 精油定量器内の水を捨て, ヘキサン相を分取し, 精油定量器を少量のヘキサンで洗浄する. 洗浄液を分取したヘキサン相に合わせ, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 清浄な窒素ガス

Table 1 GC/MS operation conditions

Column	HP-5 trace analysis (0.25 µm film thickness, 30 m long, 0.25 mm i.d.)
Carrier gas	Helium
Carrier gas pressure	Programmed from 6 kPa to 70 kPa (held for 0.5 min) at a rate of 200 kPa min ⁻¹ , then back to 6 kPa at the same rate and to 50 kPa at a rate of 2 kPa min ⁻¹ (held for 2 min)
Injection temperature	280℃
Oven temperature	Programmed from 60℃ (held for 1 min) to 280℃ at a rate of 10℃ min ⁻¹ (held for 2 min)
Interface temperature	280℃
Ionization current	350 µA
Ionization energy	70 eV

Table 2 Selected ions for MS determination of the aromatic compounds

Compound	Abbrs.	Mw ^{a)}	m/z		PTRI ^{d)}	T _R ^{c)} /min
			Q ^{b)}	C ^{c)}		
Benzophenone	BP	182	105	182	1646	15.11
2,4-Diphenyl-1-butene	DPB	208	91	208	1735	16.13
cis-1,2-Diphenylcyclobutane	cis-DPCB	208	104	208	1712	15.87
trans-1,2-Diphenylcyclobutane	trans-DPCB	208	104	208	1765	16.46
1,3-Diphenylpropane	DPP	196	92	196	1669	15.38
2-Nitrotoluene	2-NT	137	91	120	1169	8.72
3-Nitrotoluene	3-NT	137	91	137	1206	9.30
4-Nitrotoluene	4-NT	137	91	137	1226	9.59
1a-Phenyl-4a-(1'-phenylethyl)tetralin	aa-PPET	312	91	207	2579	24.08
1a-Phenyl-4e-(1'-phenylethyl)tetralin	ae-PPET	312	91	207	2571	24.00
1e-Phenyl-4a-(1'-phenylethyl)tetralin	ea-PPET	312	91	207	2589	24.17
1e-Phenyl-4e-(1'-phenylethyl)tetralin	ee-PPET	312	91	207	2557	23.88
2,4,6-Triphenyl-1-hexene	TPH	312	91	207	2463	23.05
Benzophenone-d ₁₀ ^{f)}	BP-d ₁₀	192	192	—	1641	15.05
1,2-Diphenylethane-d ₁₄ ^{f)}	DPE-d ₁₄	196	196	—	1527	13.69
Nitrobenzene-d ₅ ^{f)}	NB-d ₅	128	128	—	1093	7.56
Chrysene-d ₁₂ ^{g)}	Chr-d ₁₂	240	240	—	2501	23.37
Fluorene-d ₁₀ ^{g)}	Flr-d ₁₀	176	176	—	1600	14.57

a) Molecular weight. b) Quantification ion. c) Confirmation ion. d) Programmed temperature retention index calculated by following equation: $PTRI_A = 100 N + 100(t_A - t_N)/(t_{N+1} - t_N)$, where $PTRI_A$ is the PTRI of compound A, t_A is retention time of compound A, and t_N and t_{N+1} are the retention times of the normal alkanes bracketing the compound A with carbon number N and N + 1. e) Retention time. f) Surrogate compound. g) Internal standard.

を穏やかに吹き付けて 1 ml とし、前処理液とする。

2・3・2 底質試料 試料底質 20 g を湿潤状態のまま 500 ml ナス形フラスコに採り、サロゲート化合物各 0.2 μ g 及び精製水 350 ml を加えてから、以下、水試料の場合と同様に操作する。得られたヘキサン相を乾燥し、銅を 100～250 mg 程度加えて振り混ぜた後、ヘキサン相を別の容器に移し、銅をヘキサンで洗浄する。洗浄液を分取したヘキサン相に合わせ、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1 ml とし、前処理液とする。

2・3・3 クリーンアップ及び定量 前処理液をシリカゲルカートリッジに負荷し、ヘキサン 4 ml を流し、溶出液は捨てる。次に、アセトン-ヘキサン (20 : 80 v/v) 4 ml を流す。得られた溶出液に清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1 ml とし、内標準化合物を各 0.2 μ g 添加後、GC/MS で定量する。GC/MS 測定条件を Table 1 に、測定に用いる m/z を Table 2 に示す。対象化合物のうち、BP は BP- d_{10} 、NT 類は NB- d_6 、またスチレン二量体及びスチレン三量体は DPE- d_{14} に対する面積比を用いて定量する。

3 結果と考察

3・1 GC/MS 条件

3 種の NT 類及び 4 種の PPET 類は、各々、極めて類似した質量スペクトルを有するため、これらの定量にはカラムによる分離が不可欠である。NT 類は 50% フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムで良好に分離が可能である¹³⁾。川村らは¹⁴⁾、スチレン二量体及び三量体の分離に無極性のジメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いているが、PPET 類の分離が不十分であるため、これらの化合物の分離には強極性のポリエチレングリコールを液相とするキャピラリーカラムを用いている。そこで、NT 類、スチレン二量体及び三量体等の対象化合物を同時に分離できるカラムを検討したところ、50% フェニルメチルポリシロキサン又は 5% フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いることにより、対象とする化合物及びサロゲート化合物が良好に分離できることが分かった。このうち、前者のカラムでは、対象化合物と同時に抽出される可能性がある多環芳香族炭化水素類の保持時間が後者に比べて長いことから、ここでは後者のカラムを用いることとした。

各化合物の質量スペクトルから、定量及び確認のための最適なイオンを選定した (Table 2)。各化合物の保持時間及び直鎖脂肪族炭化水素類の保持時間を用いて算出した昇温保持指標 (PTRI)¹⁹⁾を Table 2 に合わせて示

Fig. 2 Elution patterns of the aromatic compounds from a silica gel cartridge

Eluent 1-4 ml: hexane; eluent 5-10 ml: acetone-hexane (20 : 80 v/v). (a) ■: BP, □: DPB, ▲: *cis*-DPCB, △: *trans*-DPCB, ●: DPP, ○: 2-NT, ▼: 3-NT, ▽: 4-NT. (b) ■: aa-PPET, □: ae-PPET, ▲: ea-PPET, △: ee-PPET, ●: TPH, ○: BP- d_{10} , ▼: DPE- d_{14} , ▽: NB- d_6 .

す。

3・2 クリーンアップ

抽出液中の妨害物質を除去するために、シリカゲルカートリッジを用いたカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを検討した。溶出にはヘキサン 4 ml 及びアセトン-ヘキサン (20 : 80 v/v) 6 ml を用い、溶出液を 1 ml ずつ分画した。その結果、Fig. 2 に示すように、いずれの対象化合物及びサロゲート化合物とも、アセトン-ヘキサン 3 ml で溶出することが分かった。

そこで、ヘキサン 4 ml を流して溶出液は捨て、次に、アセトン-ヘキサン (20 : 80 v/v) 4 ml を流して得られた溶出液を分画することとした。なお、底質試料については、硫黄が溶出し GC/MS 測定の妨害となる可能性があることから、銅を抽出液に加えて振り混ぜることにより硫黄を除去することとした。

3・3 抽出条件の検討

3・3・1 水試料

精油定量器を用いて抽出操作を行う場合、通常は精油定量器に抽出溶媒を加えておき、加熱を行う。しかし、トリクロロエチレン等の揮発性化合物を対象とした場合には、抽出溶媒を精油定量器の代わりにフラスコに加えておくことにより、良好な回収結果が得られている¹⁸⁾。そこで、抽出溶媒をあらかじめ加える場所が抽出率に及ぼす影響を検討した。抽出溶媒とし

Table 3 Effect of distillation conditions on recoveries of the aromatic compounds from water

	Recovery, %											
	A				B				C			
	<i>M</i>	RSD	<i>M</i> _{SUR}	RSD	<i>M</i>	RSD	<i>M</i> _{SUR}	RSD	<i>M</i>	RSD	<i>M</i> _{SUR}	RSD
BP	67	8.8	96	2.2	79	3.8	101	7.8	49	5.5	110	5.5
DPB	90	1.9	105	1.7	86	3.1	94	4.4	93	2.7	104	3.6
<i>cis</i> -DPCB	85	7.0	99	6.5	92	2.4	101	5.8	89	3.0	100	3.9
<i>trans</i> -DPCB	89	2.7	104	2.4	89	3.0	98	7.7	86	6.8	97	6.8
DPP	86	7.8	101	7.5	87	5.5	95	2.4	88	7.5	99	7.3
2-NT	72	1.6	109	1.8	90	3.9	112	5.7	63	3.9	118	2.4
3-NT	73	2.4	109	2.8	86	2.2	107	7.2	63	6.2	118	1.9
4-NT	73	2.6	110	4.2	84	2.5	105	6.6	60	5.9	112	1.5
aa-PPET	92	5.1	107	2.5	99	2.6	109	8.8	94	3.6	106	2.5
ae-PPET	95	4.3	111	1.6	97	3.0	107	9.6	99	3.4	111	2.6
ea-PPET	96	7.0	112	4.0	100	3.0	109	7.9	97	7.2	108	6.1
ee-PPET	94	4.2	110	3.1	99	3.2	109	8.8	99	3.2	111	2.2
TPH	93	2.4	109	1.6	100	1.9	109	8.1	97	5.4	109	5.1
BP- <i>d</i> ₁₀	70	8.1	—	—	78	4.0	—	—	45	7.9	—	—
DPE- <i>d</i> ₁₄	86	3.2	—	—	91	7.4	—	—	89	1.0	—	—
NB- <i>d</i> ₅	67	3.5	—	—	81	8.4	—	—	54	4.5	—	—

A and B: purified water of 350 ml spiked with 1 µg of the target compounds and the surrogate compounds in a 500 ml flask was distilled for 90 min; hexane was added to the improved essential oil distillator (A) or the flask (B) prior to distillation. C: purified water of 800 ml spiked with 1 µg of the target compounds and the surrogate compounds in a one l flask was distilled for 90 min; hexane was added to the flask prior to distillation. *M*: Mean recovery on extraction (*n* = 3). *M*_{SUR}: Mean recovery corrected by surrogate compound. RSD: relative standard deviation, %.

ては、カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを行うことを考慮してヘキサンを選定した。抽出に用いるヘキサンの量は、用いた精油定量器で使用可能な最大量である 5 ml とした。抽出には 500 ml フラスコに精製水 350 ml と対象化合物及びサロゲート化合物の各 1 µg を加えたものを用い、蒸留時間は 90 分間とした。また、対象化合物及びサロゲート化合物のうち、PTRI < 2000 の化合物はフルオレン (Flr)-*d*₁₀ を、PTRI > 2000 の化合物はクリセン (Chr)-*d*₁₂ を内標準として、各化合物を定量した。その結果、Table 3 に示すように、ヘキサンを精油定量器に加えた場合、BP, NT 類、BP-*d*₁₀, NB-*d*₅ 等の抽出率 (*n* = 3) が 67~73 % と比較的低かったのに対し、ヘキサンをフラスコに加えた場合、抽出率 79% 以上 (*n* = 3) と良好な抽出結果が得られた。この理由として、これらの化合物は比較的蒸気圧が高いため、蒸留開始時点などにおいて揮散等により一部が失われるものと考えられた。そこで、ヘキサンはあらかじめフラスコに加えることとした。次に、用いる水の体積の影響を検討した。すなわち、1 l フラスコに精製水 800 ml と対象化合物及びサロゲート化合物の各 1 µg を加え

Fig. 3 Effect of distillation time on recoveries of the aromatic compounds from sediment

(a) ■: BP, □: DPB, ▲: *cis*-DPCB, △: *trans*-DPCB, ●: DPP, ○: 2-NT, ▼: 3-NT, ▽: 4-NT. (b) ■: aa-PPET, □: ae-PPET, ▲: ea-PPET, △: ee-PPET, ●: TPH, ○: BP-*d*₁₀, ▼: DPE-*d*₁₄, ▽: NB-*d*₅.

Table 4 Overall recoveries of the aromatic compounds from water and sediment

	Recovery ^{a)} , %							
	River water ^{b)}		Seawater ^{c)}		River sediment ^{b)}		Sea sediment ^{c)}	
	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD
BP	91	2.4	97	5.4	80	8.6	86	13
DPB	88	2.7	94	4.2	109	4.2	104	6.7
<i>cis</i> -DPCB	88	2.4	91	5.1	80	10	109	11
<i>trans</i> -DPCB	90	2.9	91	4.0	92	7.9	112	2.9
DPP	90	3.8	94	5.0	90	3.4	106	7.2
2-NT	96	1.8	101	5.6	105	6.5	105	5.6
3-NT	92	2.6	97	5.5	110	5.0	112	2.5
4-NT	94	2.3	99	7.7	109	3.1	113	9.2
aa-PPET	99	7.7	108	5.9	105	6.1	99	9.8
ae-PPET	100	9.2	105	2.2	102	9.0	109	8.0
ea-PPET	101	9.3	109	3.5	98	8.0	97	5.5
ee-PPET	102	8.9	104	4.6	101	8.0	107	7.7
TPH	98	3.8	111	4.1	105	8.6	110	10

a) Mean recovery corrected by surrogate compound ($n = 3$). b) Shinano river. c) Niigata East Port.

たものを用い、90 分間蒸留し、得られた抽出率を上記の精製水 350 ml を用いた場合の抽出率と比較した。その結果、精製水 800 ml を用いた場合、BP、NT 類、BP- d_{10} 、NB- d_6 等の抽出率 ($n = 3$) は、49~63% と低かった (Table 3)。以上のことから、抽出操作には 500 ml フラスコを用い、試料水の体積は 350 ml とした。なお、蒸留時間は、後述する底質試料の結果から、90 分間とした。

3・3・2 底質試料 対象化合物及びサロゲート化合物、各 1 μg を添加した底質試料を用いて、蒸留時間が抽出率に及ぼす影響を検討した。その結果、Fig. 3 に示すように、ヘキサンの流出が完了してから 90~120 分の蒸留で最も良好な抽出結果が得られたことから、蒸留時間は 90 分とした。90 分間蒸留した場合の抽出率 ($n = 3$) は 73% (3-NT)~95% (DBP) の範囲にあり、その相対標準偏差は 1.9% (DPE- d_{14})~15% (DBP) の範囲にあった。なお、底質試料中の対象化合物を有機溶媒で抽出後、得られた抽出液を精油定量器を用いて蒸留することを想定して、底質 20 g をアセトン 20 ml で 2 回抽出し、得られた抽出液を 20 ml に濃縮後、対象化合物及びサロゲート化合物、各 1 μg を添加したものを用いて蒸留を試みた。しかし、BP、BP- d_{10} 及び NB- d_6 の抽出率 ($n = 3$) が 13~20%、また NT 類の抽出率が 25~27% と極めて低いなど、良好な結果は得られなかった。

Fig. 4 Total ion chromatograms of the aromatic compounds

(a) Standard; (b) and (c) river water and river sediment spiked with the aromatic compounds, respectively; peaks 1: BP; 2: DPB; 3: *cis*-DPCB; 4: *trans*-DPCB; 5: DPP; 6: 2-NT; 7: 3-NT; 8: 4-NT; 9: aa-PPET; 10: ae-PPET; 11: ea-PPET; 12: ee-PPET; 13: TPH; 14: BP- d_{10} ; 15: DPE- d_{14} ; 16: NB- d_6 .

3・4 添加回収実験

以上の検討結果から得られた2・3に示す分析操作により, 対象化合物の標準を各0.1 µg添加した水及び底質試料を用いて添加回収を行った. その結果, Table 4に示すように, 水試料では回収率88~111%, 相対標準偏差1.8~9.3%, 底質試料では回収率80~113%, 相対標準偏差2.5~13%といずれも良好な結果が得られた. 本法による水試料の検出下限値²⁰⁾は, *cis*-DPCB, *trans*-DPCB及びDPPは0.005 µg l⁻¹, その他の化合物は0.01 µg l⁻¹であった. また, 底質試料の湿重量当たりの検出下限値は, *cis*-DPCB, *trans*-DPCB及びDPPは0.3 µg g⁻¹, その他の化合物は0.5 µg g⁻¹であった.

標準溶液及び標準を添加した河川水及び河川底質の全イオンクロマトグラム例をFig. 4に示す. いずれの化合物も特に妨害もなく良好に定量可能であった.

文 献

- 1) 門上希和夫: “環境ホルモン”, p. 67 (1997), (環境新聞社).
- 2) K. Kawata, A. Tanabe, S. Saito, M. Sakai, A. Yasuhara: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **58**, 893 (1997).
- 3) 田辺顕子, 川田邦明, 水戸部英子, 坂井正昭: *環境化学*, **7**, 69 (1997).
- 4) J. D. Macrae, K. J. Hall: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3809 (1998).
- 5) 岡山県環境保健センター: “昭和63年度化学物質分析法開発調査報告書”, p. 19 (1989), (環境庁環境保健部保健調査室).
- 6) 川田邦明, 横山ひろみ, 森山 登, 白井文雄:

衛生化学, **34**, 248 (1988).

- 7) 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 (水質, 底質, 水生生物)”, p. VI-1 (1998).
- 8) 川田邦明: 第26回日本環境化学会講演会予稿集, p. 89 (1996).
- 9) 新潟県公害研究所: “昭和55年度化学物質分析法開発調査報告書”, p. 45 (1981), (環境庁環境保健部保健調査室).
- 10) G. C. Slack: *HRC*, **16**, 473 (1993).
- 11) J. Feltes, K. Levsen: *J. Chromatogr.*, **518**, 21 (1990).
- 12) D. Djozan, M. A. Faraj-Zadeh: *Chromatographia*, **43**, 25 (1996).
- 13) 大阪府公害監視センター: “平成2年度化学物質分析法開発調査報告書”, p. 44 (1991), (環境庁環境保健部保健調査室).
- 14) 河村葉子, 杉本直樹, 武田由比子, 山田 隆: *食品衛生学雑誌*, **39**, 110 (1998).
- 15) 河村葉子, 河村麻衣子, 武田由比子, 山田 隆: *食品衛生学雑誌*, **39**, 199 (1998).
- 16) M. Grifoll, A. M. Solanas, J. M. Bayona: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**, 175 (1990).
- 17) P. Fernández, M. Grifoll, A. M. Solanas, J. M. Bayona, J. Albalgés: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 817 (1992).
- 18) 川田邦明, 尾崎邦雄, 横山ひろみ: *衛生化学*, **32**, 128 (1986).
- 19) M. D. Hale, F. D. Hileman, T. Mazer, T. L. Shell, R. W. Noble, J. J. Brooks: *Anal. Chem.*, **57**, 640 (1985).
- 20) D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman: “*Chemometrics: A Textbook*”, p. 114 (1988), (Elsevier Sci., Amsterdam).

要 旨

水及び底質試料中の内分泌攪乱作用が疑われている芳香族化合物を, 精油定量器を用いて蒸留, 抽出後, シリカゲルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップし, GC/MSで定量する方法を確立した. 対象とした化合物はベンゾフェノン, 4-ニトロトルエン, スチレン二量体 (2,4-ジフェニル-1-ブテン, *cis*-1,2-ジフェニルシクロブタン, *trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン及び1,3-ジフェニルプロパン), スチレン三量体 {1-フェニル-4-(1-フェニルエチル)テトラリン類の4種の異性体及び2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン}, 並びに2-ニトロトルエン及び3-ニトロトルエンである. 本法による各化合物の回収率は, 水試料では回収率88~111%, 底質試料では80~113%, 相対標準偏差は水試料では1.8~9.3%, 底質試料では2.5~13%といずれも良好に精度良く定量可能であった. 本法による検出下限値は, 水試料では0.005~0.01 µg l⁻¹, また底質試料 (湿重量当たり) では0.3~0.5 µg g⁻¹であった.