

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

－環境ホルモン調査におけるPOPs等分析のための基礎的検討－

Basic Studies on the Determination of POPs

杉山広和，浦山豊弘，鷹野 洋，藤原博一，劔持堅志（水質第二科）

Hirokazu Sugiyama, Toyohiro Urayama, Hiroshi Takano, Hiroichi Fujiwara, Katashi Kenmotsu

【調査研究】

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

－環境ホルモン調査におけるPOPs等分析のための基礎的検討－

Basic Studies on the Determination of POPs

杉山広和，浦山豊弘，鷹野 洋，藤原博一，劔持堅志（水質第二科）

Hirokazu Sugiyama, Toyohiro Urayama, Hiroshi Takano, Hiroichi Fujiwara, Katashi Kenmotsu

要 旨

水質試料，底質試料中の残留性有機汚染物質（POPs）等を簡便に同時分析するため，抽出方法，クリーンアップ方法などについて基礎的な検討を行った。水質試料はヘキサン抽出及び5%含水フロリジルカラムクロマトグラフィー，底質は高速溶媒抽出装置（ASE），脱硫黄処理，硫酸洗浄及び硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーを組み合わせた簡便な前処理を行うことにより，十分な抽出やクリーンアップ効果が得られた。

[キーワード：POPs, ASE, カラムクロマトグラフィー, HRGC/HRMS]

1 はじめに

岡山県では平成11年度から水質23地点及び底質11地点について，環境ホルモン物質として疑いのある24物質群の環境調査を行っている。平成17年度からは新たに残留性有機汚染物質（POPs）を調査対象物質に加え，調査を実施することとなった。

環境ホルモン調査では24物質群を7系統に分けて分析を行なっているため，できるだけ簡便にPOPsを同時分析できる分析法の確立を目標に，分析法の検討を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬及び器具

- ・クリーンアップスパイク： α -HCH- $^{13}\text{C}_6$ ， β -HCH- $^{13}\text{C}_6$ ， γ -HCH- $^{13}\text{C}_6$ (Lindane- $^{13}\text{C}_6$)， δ -HCH- $^{13}\text{C}_6$ ，p,p'-DDT- $^{13}\text{C}_{12}$ ，o,p'-DDT- $^{13}\text{C}_{12}$ ，p,p'-DDD- $^{13}\text{C}_{12}$ ，o,p'-DDD- $^{13}\text{C}_{12}$ ，p,p'-DDE- $^{13}\text{C}_{12}$ ，o,p'-DDE- $^{13}\text{C}_{12}$ ，HCB- $^{13}\text{C}_6$ ，trans-chlordane- $^{13}\text{C}_{10}$ ，cis-nonachlor- $^{13}\text{C}_{10}$ ，trans-nonachlor- $^{13}\text{C}_{10}$
- ・シリンジスパイク：PCB#8- $^{13}\text{C}_{12}$ ，PCB#95- $^{13}\text{C}_{12}$ ，PCB#170- $^{13}\text{C}_{12}$ ，PCB#202- $^{13}\text{C}_{12}$
- ・5%含水フロリジル：和光純薬製フロリジルPRを130℃で15時間活性化後，5%相当の水を含水させた。
- ・5%含水シリカゲル：和光純薬製シリカゲルWakogel

C-200を130℃で15時間活性化後，5%相当の水を含水させた。

- ・44%硫酸シリカゲル：和光純薬製
- ・クロマト管：ガラス製，内径10mm，長さ350mm又は150mm
- ・その他の試薬は残留農薬試験用又は特級試薬を使用した。

2.2 分析試料

- ・環境水質：岡山市内の河川水
- ・環境底質：倉敷市水島沖の海底土

2.3 装置及び条件

2.3.1 高速溶媒抽出装置：ダイオネクス社製

ASE300型

抽出条件

- ・試料容器：66mL（底質湿泥20g+ハイドロマトリックス10g）
- ・圧力設定：1500psi
- ・抽出溶媒，温度，時間及び繰り返し回数：
アセトン100℃5分間×2～3回
トルエン120℃5分間×2回

2.3.2 ガスクロマトグラフ質量分析装置

(HRGC/HRMS)：

Agilent製6890型GC，JEOL製JMS700D型（高分解能二重収束MS）

測定条件

(a) HRGC

- ・ カラム：キャピラリーカラム (Agilent製, DB-5MS)
長さ60m×内径0.25mm, 膜厚0.25 μ m
- ・ 昇温条件：90 (2分) -15 $^{\circ}$ C/分-160 $^{\circ}$ C (0分) -
5 $^{\circ}$ C/分-310 $^{\circ}$ C(5分)
- ・ 注入口温度：260 $^{\circ}$ C
- ・ 注入法：スプリットレス法 (1.5分後パージ開始)
- ・ 注入量：1 μ L
- ・ キャリアガス：He 1mL/分 (定流量)

(b) HRMS

- ・ インタフェース部：ダイレクトカップリング (300 $^{\circ}$ C)
- ・ イオン化法：E I
- ・ イオン化電圧：45 e V
- ・ イオン源温度：270 $^{\circ}$ C
- ・ イオン化電流：700 μ A
- ・ 検出モード：SIM
- ・ 分解能：10,000
- ・ 加速電圧：10kV

- ・ イオンマルチプライヤ電圧：1.2kV
- ・ モニターイオン及びグルーピング：表1-1及び表1-2
のとおり

2.4 実験操作

同時分析対象物質は、底質試料では α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDE, HCB, cis-chlordane, trans-chlordane, cis-nonachlor及びtrans-nonachlorの14物質, 水試料ではさらにbenzophenone及びbenzo(a)pyreneを加えた16物質に設定し, 抽出, クリーンアップ条件等について検討した。

実験は, 「地下水中のPOPs分析法」¹⁾ (水質) および「モニタリング調査マニュアル」²⁾ (底質) を参考に, 本調査での分析項目のうち, 同時に分析できる項目を考慮しながら数種類のカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ方法を検討した。また, 環境底質試料を用いて, 高速溶媒抽出装置 (ASE) による抽出条件について検討した。

表 1-1 測定質量グループリスト (低質量グループ)

G#:	Repeat:	m/z:	Time:	Compound name
11	0.54[sec]	181.9-234.0 (1.29M)	0min	
Ch.#	m/z			
1	181.9	-		Dummy-GR1
2	182.0732	-		Benzophenone
3	183.0766	-		Benzophenone
4	188.1411	-		Phenanthrene-d10
5	92.1359	-		Benzophenone-d10
6	216.9145	-		HCH
7	218.9116	-		HCH
8	218.9856	-		Lock Check
9	218.9856	-		Mass Lock
10	224.9317	-		13C6-HCH
11	234.0406	-		13C12-2CB#8
G#:	2	Repeat:0.45[sec]	m/z: 212.1- 258.0 (1.22M)	
Ch.#	m/z	Time:22min		Compound name
1	212.141	-		Fluoranthene-d1
2	235.0081	-		DDD&DDT
3	237.0052	-		DDD&DDT
4	242.9856	-		Mass Lock
5	242.9856	-		Lock Check
6	246.0003	-		DDE
7	247.0484	-		13C12-DDD&DDT
8	247.9974	-		DDE
9	258.0406	-		13C12-DDE
G#:	3	Repeat:0.25[sec]	m/z: 252.1- 269.0 (1.07M)	
Ch.#	m/z	Time:33.5min		Compound name
1	252.0939	-		BzP
2	253.0973	-		BzP
3	264.1692	-		BzP-d12
4	268.9824	-		Mass Lock
5	268.9824	-		Lock Check

表 1-1 測定質量グループリスト (高質量グループ)

G#:	Repeat:	m/z:	Time:	Compound name
1	0.33[sec]	233.0- 289.8 (1.24M)	0min	
Ch.#	m/z			
1	233	-		Dummy-GR1
2	234.0406	-		13C12-2CB#8
3	268.9824	-		Lock Check
4	268.9824	-		Mass Lock
5	283.8102	-		HCB
6	285.8072	-		HCB
7	289.8303	-		13C6-HCB
G#:	2	Repeat:0.55[sec]	m/z: 337.9- 441.8 (1.31M)	
Ch.#	m/z	Time:20min		Compound name
1	337.9208	-		13C12-5CB#95
2	372.826	-		Chlordane
3	374.823	-		Chlordane
4	380.976	-		Lock Check
5	380.976	-		Mass Lock
6	382.8595	-		13C10-Chlordane
7	405.8428	-		13C12-7CB#170
8	406.787	-		Nonachlor
9	408.784	-		Nonachlor
10	416.8205	-		13C10-Nonachlor
11	441.8009	-		13C12-8CB#202

表2-1 5%含水フロリジル1g (10mmφ)におけるPOP s等の溶離パターン

溶離分画 回収率%	10% ジエチルエーテル／ヘキサン														
	0-1mL	1-2mL	2-3mL	3-4mL	4-5mL	5-6mL	6-7mL	7-8mL	8-9mL	9-10mL	10-11mL	11-12mL	12-13mL	13-14mL	14-15mL
Benzophenone	1	1	2	28	43	22	7	2	1	1	1	1	1	1	1
α-HCH	0	5	51	39	2	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
β-HCH	1	1	22	67	12	2	0	0	1	1	1	1	1	1	1
γ-HCH	1	1	33	63	10	2	0	0	1	1	1	1	1	1	1
δ-HCH	1	1	1	4	14	24	26	18	10	5	2	0	1	2	1
o,p'-DDE	3	38	46	9	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0
p,p'-DDE	7	47	36	5	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
o,p'-DDD	0	3	37	55	8	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p,p'-DDD	0	2	40	53	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
o,p'-DDT	3	32	52	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p,p'-DDT	1	14	55	26	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BzP	1	0	1	10	18	19	13	7	3	2	2	1	0	0	0
HCB	16	59	20	1	2	1	0	0	1	2	0	0	2	0	1
trans-Chlordane	0	1	38	54	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
cis-Chlordane	0	4	48	36	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
trans-Nonachlor	1	19	56	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
cis-Nonachlor	0	0	34	57	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表2-2 5%含水シリカゲル1g (10mmφ)におけるPOP s等の溶離パターン

溶離分画 回収率%	10% ジエチルエーテル／ヘキサン														
	0-1mL	1-2mL	2-3mL	3-4mL	4-5mL	5-6mL	6-7mL	7-8mL	8-9mL	9-10mL	10-11mL	11-12mL	12-13mL	13-14mL	14-15mL
Benzophenone	1	1	1	8	51	30	9	3	2	1	1	1	1	1	1
α-HCH	0	0	1	48	45	8	1	1	0	1	1	0	1	1	1
β-HCH	0	0	1	15	57	22	9	4	2	2	2	1	4	3	1
γ-HCH	0	0	1	8	57	27	9	4	3	3	2	1	2	2	1
δ-HCH	0	0	1	1	1	2	3	6	14	22	24	16	14	7	4
o,p'-DDE	0	0	22	52	17	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0
p,p'-DDE	0	7	50	32	6	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
o,p'-DDD	0	0	1	37	44	9	2	1	0	0	0	0	0	0	0
p,p'-DDD	0	0	0	44	43	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0
o,p'-DDT	0	0	13	57	21	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
p,p'-DDT	0	0	3	60	30	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BzP	0	0	0	50	39	5	1	0	0	0	1	0	0	0	0
HCB	10	70	17	1	0	1	2	1	1	1	1	1	3	1	1
trans-Chlordane	0	0	0	49	44	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0
cis-Chlordane	0	0	0	47	42	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0
trans-Nonachlor	0	0	1	58	32	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
cis-Nonachlor	0	0	0	33	51	10	2	1	0	0	0	0	0	0	0

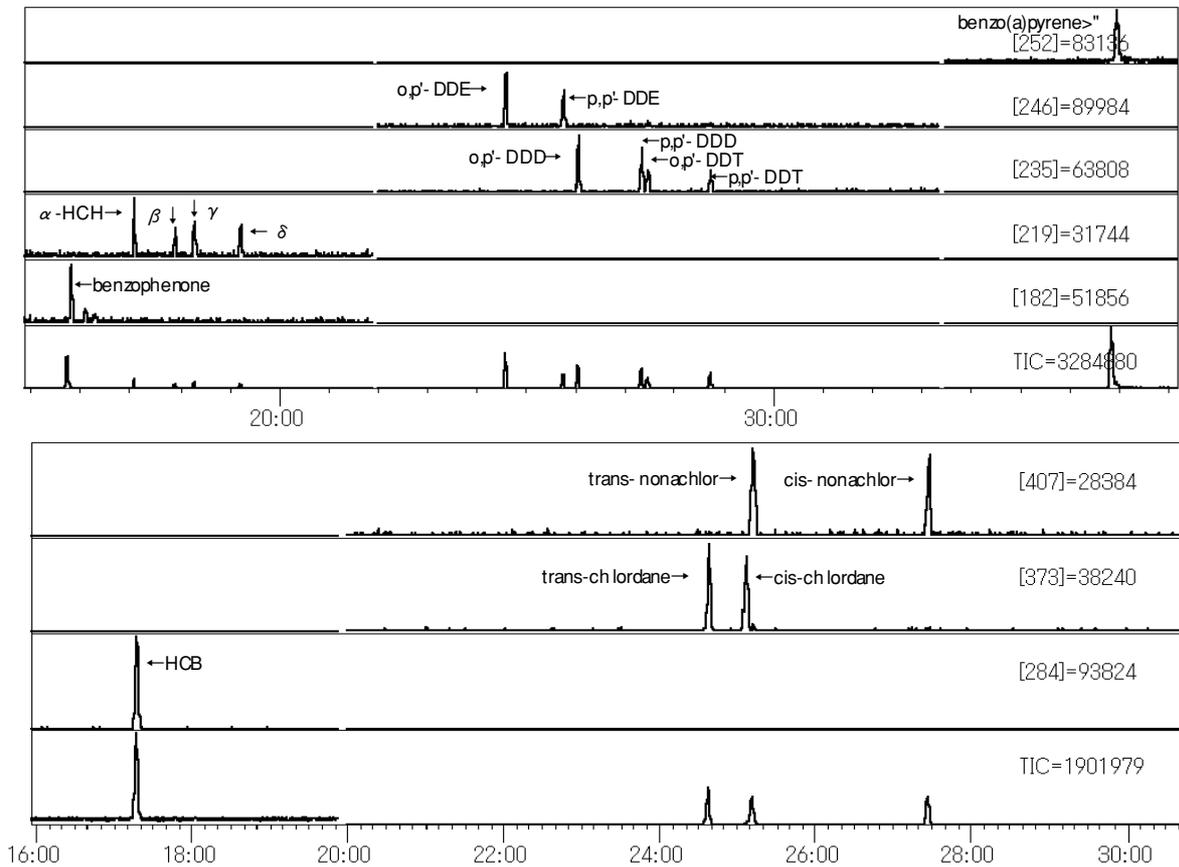


図1 標準品のクロマトグラム

注入量：benzophenone, benzo(a)pyrene各500fg、その他各1pg

3 結果及び考察

3.1 標準品のクロマトグラム

対象物質の質量範囲が広いことから高分解能GC/MSの測定は、低質量及び高質量グループの2回に分けて行った(表1-1, 表1-2)。測定対象物質のクロマトグラムを図1に示したが、対象物質をすべて質量分離することができた。

3.2 クリーンアップ法の検討

3.2.1 水試料のカラムクリーンアップ

図2-1に示す分析フローに従い検討を行った。5%含水フロリジル1gの上下に無水硫酸ナトリウムを各1cmの厚さで積層したカラム及び5%含水シリカゲル1gを用いて同様に調製したカラムについて、標準品添加による溶出分画実験を行った結果をそれぞれ表2-1及び表2-2に示す。いずれのカラムについても δ -HCHが最も遅れて溶出し、フロリジルでは10%ジエチルエーテル/ヘキサン10mLで定量的に溶出したが、シリカゲルでは15mLでも溶出が完了しなかった。また、

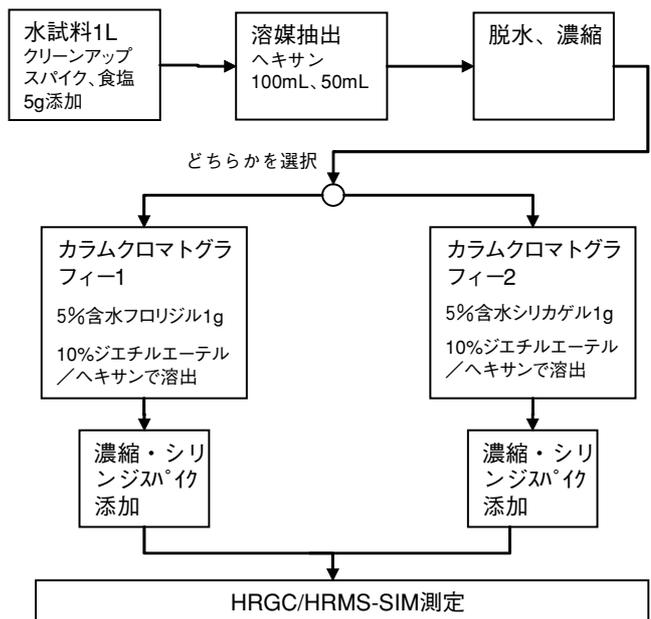


図2-1 水質試料の分析フロー

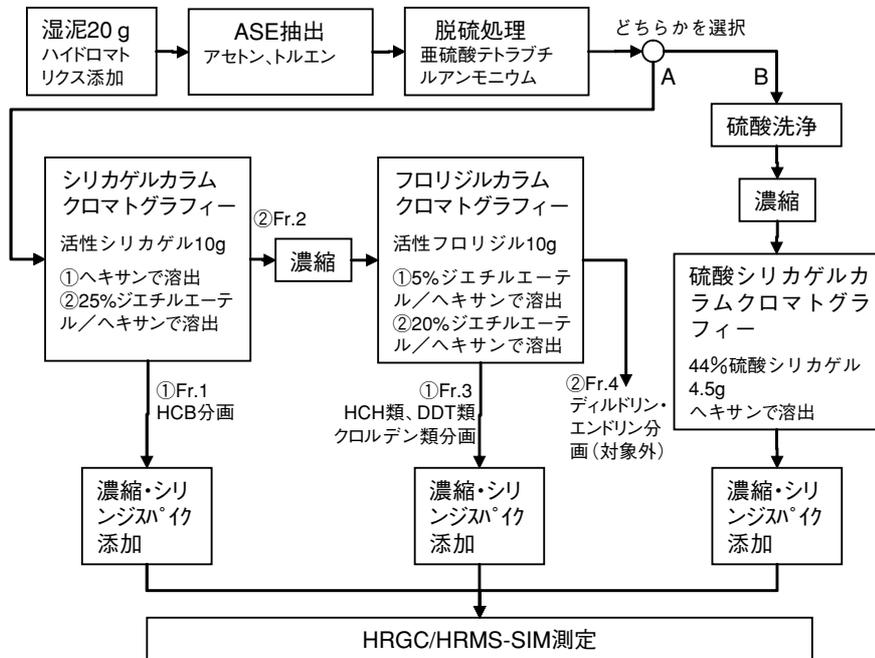


図2-2 底質試料の分析フロー

市販の充填済ミニカートリッジカラム（LC-Florisil及びLC-Si、いずれも充填量1gでガラス外筒）についても同様の実験を行ったところ類似した溶出パターンが得られたが、いずれもベンゾフェノンの顕著な汚染がみとめられ、今回の目的には不相当であることがわかった。以上の結果から、水試料のクリーンアップには5%含水フロリジル1gを用いることにした。

3.2.2 底質試料のカラムクリーンアップ

底質試料は図2-2に示すフローに従い、ASEによる抽出、亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる脱硫黄処理及び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方法を検討した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（選択枝A）では、Fr.1のヘキサシ10～30mLの間でHCBが、Fr.2の25%ジエチルエーテルヘキサシ0～50mLでその他の物質が定量的に溶出した（表3-1）。フロリジルカラムクロマトグラフィーでは、Fr.3の5%ジエチルエーテル／ヘキサシ0～40mLの間で δ -HCH以外の物質が定量的に溶出したが、 δ -HCHは100mLでも溶出し切らずFr.4の20%ジエチルエーテル／ヘキサシ0～40mLまで溶出が続いた（表3-2）。 δ -HCHを定量的に回収するためにはFr.3の溶離条件で200mL程度の溶媒が必要と考えられた。一方、硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィー（選択枝B）では、ヘキサシ0～150mLですべての物質が定量的に回収され、簡

表3-1 活性シリカゲル10g(10mm ϕ)におけるPOP s等の溶離パターン

溶離分画 回収率%	Fr.1 ヘキサシ (第1 溶離溶媒)						Fr.2 25%ジエチルエーテル／ヘキサシ (第2 溶離溶媒)					
	0-10mL	10-20mL	20-30mL	30-40mL	40-50mL	50-60mL	0-10mL	10-20mL	20-30mL	30-40mL	40-50mL	50-60mL
α -HCH	0	0	1	0	0	0	0	0	94	0	0	0
β -HCH	1	1	1	1	1	0	0	0	104	1	0	1
γ -HCH	0	0	0	1	1	1	0	1	106	1	1	0
δ -HCH	0	1	0	1	1	1	0	0	0	59	38	1
o,p'-DDE	0	0	0	0	0	0	0	0	97	0	0	0
p,p'-DDE	0	0	1	0	0	1	6	64	31	0	0	0
o,p'-DDD	0	0	0	0	0	0	0	0	97	0	0	0
p,p'-DDD	0	0	0	0	0	0	0	0	95	0	0	0
o,p'-DDT	0	0	0	0	0	0	0	0	96	0	0	0
p,p'-DDT	0	0	0	0	0	0	0	0	96	0	0	0
HCB	1	67	30	1	1	1	1	1	1	1	1	1
trans-Chlordane	0	0	0	0	0	0	0	0	102	0	0	0
cis-Chlordane	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
trans-Nonachlor	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
cis-Nonachlor	0	0	0	0	0	0	0	0	106	0	0	0

表3-2 活性フロリジル10g(10mmφ)におけるPOP s等の溶離パターン

溶離分画 回収率%	Fr.3 5%ジエチルエーテル/ヘキサン (第1溶離溶媒)					Fr.4 20%ジエチルエーテル/ヘキサン (第2溶離溶媒)				
	0-20mL	20-40mL	40-60mL	60-80mL	80-100mL	0-20mL	20-40mL	40-60mL	60-80mL	80-100mL
α-HCH	56	39	0	0	1	0	0	0	0	0
β-HCH	4	96	1	1	1	0	0	1	1	1
γ-HCH	1	96	3	0	1	0	0	0	0	1
δ-HCH	0	0	1	7	37	44	15	0	1	1
o,p'-DDE	80	13	0	0	0	0	0	0	0	0
p,p'-DDE	91	1	0	0	0	0	0	0	0	0
o,p'-DDD	9	91	0	0	0	0	0	0	0	0
p,p'-DDD	19	82	0	0	0	0	0	0	0	0
o,p'-DDT	80	16	0	0	0	0	0	0	0	0
p,p'-DDT	60	39	0	0	0	0	0	0	0	0
HCB	81	6	1	1	1	1	1	1	1	1
trans-Chlordane	14	85	1	1	1	0	0	0	0	0
cis-Chlordane	36	66	0	1	0	0	0	0	0	0
trans-Nonachlor	90	4	0	1	0	0	0	0	0	0
cis-Nonachlor	14	86	0	0	0	0	0	0	0	0

表3-3 硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィー(10mmφ)におけるPOP s等の溶離パターン 及び硫酸洗浄の回収率

回収率%	44%硫酸シリカゲル (4.5g) カラムのヘキサン溶離分画				硫酸洗浄 処理
	0-150mL	150-200mL	200-250mL	250-300mL	
α-HCH	98	0	0	0	102
β-HCH	103	0	0	0	100
γ-HCH	99	1	0	0	101
δ-HCH	95	5	1	0	97
o,p'-DDE	104	0	0	0	103
p,p'-DDE	99	0	0	0	104
o,p'-DDD	89	0	0	0	91
p,p'-DDD	87	0	0	0	99
o,p'-DDT	91	0	0	0	97
p,p'-DDT	124	0	0	0	105
HCB	98	0	0	0	97
trans-Chlordane	109	0	0	0	102
cis-Chlordane	102	0	0	0	101
trans-Nonachlor	104	0	0	0	102
cis-Nonachlor	107	0	0	0	98

便な処理が可能であった(表3-3)。なお、硫酸シリカゲルカラムへの過負荷を避けるため、選択肢Bでは事前に硫酸洗浄を行なった。

以上の結果から選択肢Aの場合にはBの場合と比較して、2回のカラムクロマト操作を行なうことになるためクリーンアップ効果が期待できる反面、処理操作及び測定に倍以上の労力を要することから、クリーンアップ法として選択肢Bを採用することにした。

3.3 ASE抽出方法の検討

海底土試料を用いて、ASE抽出における抽出溶媒の影響を検討し、その結果を表4に示した。ASE抽出溶媒はアセトン→トルエン連続抽出及びトルエン単独の3種類とし、同一試料について平成16年度に環境省が行った調査結果³⁾と比較した。アセトン→トルエンで抽出した場合、すべての物質でほとんどがアセトンにより抽出され若干量がトルエンの分画に残存したが、

表4 H16年度水島沖底質のASE抽出分析結果

	濃度換算 pg/g 乾土 (n=2 平均)			トルエン 単独抽出	参考 H16年度環境省調査結果* (超音波+ソックスレー法)
	連続抽出		合計		
	アセトン	→トルエン			
α -HCH	53	12	65	52	73
β -HCH	77	15	92	76	110
γ -HCH	8	-2	6	15	16
δ -HCH	12	2	14	11	15
o,p'-DDE	18	1	20	4	15
p,p'-DDE	282	13	294	47	280
o,p'-DDD	187	2	190	11	56
p,p'-DDD	230	15	245	42	260
o,p'-DDT	176	0	176	7	160
p,p'-DDT	1463	4	1468	28	640
HCB	48	10	58	31	56
trans-Chlordane	26	1	26	10	29
cis-Chlordane	27	0	26	8	58
trans-Nonachlor	22	1	23	7	27
cis-Nonachlor	18	1	18	5	18

*) 分析は環境省指定民間分析機関が担当し、抽出方法は超音波(アセトン20分)及びソックスレー(10%アセトン含有トルエン18時間)抽出法が採用されている。

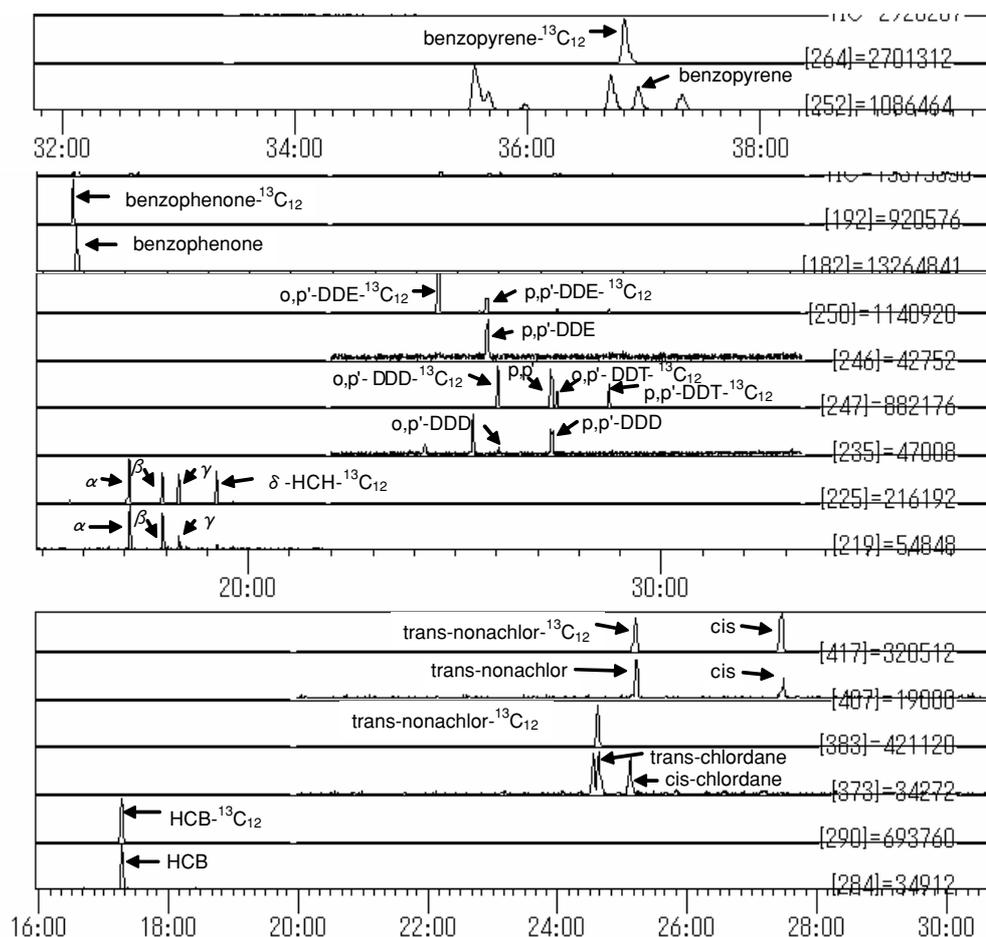


図3-1 河川水試料のクロマトグラム

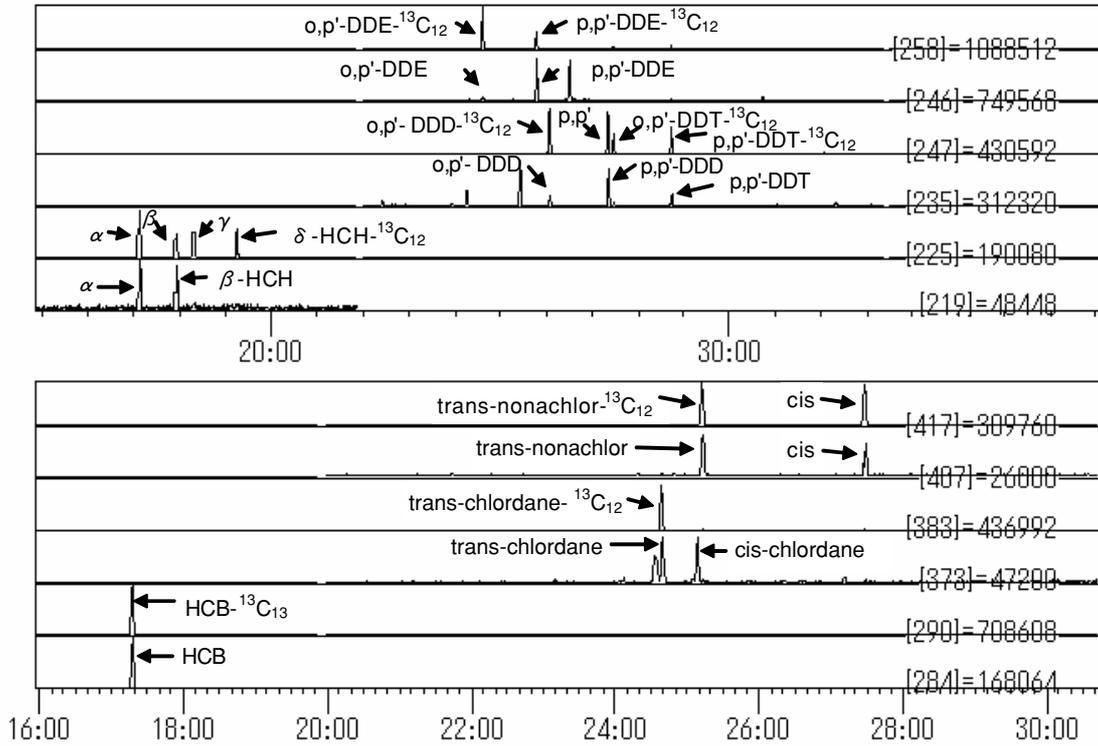


図3-2 海底土試料のクロマトグラム

表5 環境試料分析におけるクリーンアップスパイクの回収率(%)

抽出法 クリーンアップ	河川水資料	海底土資料
	溶媒抽出ヘキサ ン 5%含水フロリジ ル	ASEアセトン 44%硫酸シリカゲ ル
α-HCH-13C6	84	79
β-HCH-13C6	94	77
γ-HCH-13C6	81	79
δ-HCH-13C6	101	84
o,p'-DDE-13C12	103	112
p,p'-DDE-13C12	113	114
o,p'-DDD-13C12	120	84
p,p'-DDD-13C12	113	86
o,p'-DDT-13C12	125	80
p,p'-DDT-13C12	125	91
HCB-13C6	84	74
t-Chlordane-13C10	102	94
t-Nonachlor-13C10	110	88
c-Nonachlor-13C10	111	93
Benzophenon-d10	91	—
BzP-d12	80	—

両者を合計すると環境省報告書の分析結果にはほぼ一致した。トルエンのみで抽出を行った場合には分析値は低く、十分な抽出効率が得られなかった。アセトン→トルエンで抽出した場合、トルエンに抽出された部分は最初のアセトンでの抽出回数を増やすことによりアセトンのみで抽出可能であると考えられること、ならびにトルエンを使用しない場合には濃縮操作がより簡便になることを考慮し、ASE抽出はアセトンのみを使用し抽出回数を2回から3回に増やすことにした。

3.4 実試料への適用

以上の検討結果を適用し、環境試料を分析して得られたクロマトグラム及びクリーンアップスパイクの回収率を図3-1、図3-2及び表5に示す。河川水試料、海底土試料ともに、クロマトグラム上でtrans-chlordaneの左側に未知ピークが迫っていたが、ほぼ分離できており定量には問題はなかった。クリーンアップスパイクの回収率は全体で74～125%であった。回収率が一部の物質で100%を超えた原因は、マトリックス効果の影響であると考えられるが、本分析法では目的物質の安定同位体

標準品をクリーンアップスパイクとしているので、分析操作上の損失やマトリックス効果の分析値への影響は補正できた。

4 まとめ

水質試料、底質試料中のPOPs等を簡便に同時分析するため、抽出方法、クリーンアップ方法などについて検討を行い、以下に示す結果を得た。

- 1) HRGC/HRMS測定は、低質量及び高質量グループの2回に分けて行う必要がある。
- 2) 水質試料では、5%含水フロリジル1gによるカラムクロマトグラフィーにより、簡便で良好なクリーンアップ効果が得られた。なお、市販の充填済みミニカートリッジカラムには、ベンゾフェノンの汚染が認められた。
- 3) 底質試料のASE抽出では、アセトン100℃5分間で

3回抽出することにより十分な抽出効果が得られた。

- 4) 底質試料のASE抽出液を、脱硫黄処理・硫酸洗浄・硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーの組み合わせでクリーンアップすることにより、簡便な前処理が可能になった。

文 献

- 1) 環境省環境管理局水環境部編：埋設農薬調査・掘削等暫定マニュアル，平成17年3月，2005
- 2) 環境省環境保健部環境安全課編：モニタリング調査マニュアル，2003
- 3) 環境省環境保健部環境安全課編：平成17年度版化学物質環境実態調査-化学物質と環境-，平成18年3月，2006