

# 環境水中ノニルフェノールの測定方法に関する検討

○市川智宏 佐藤啓太 吉田恭司 丹羽智子

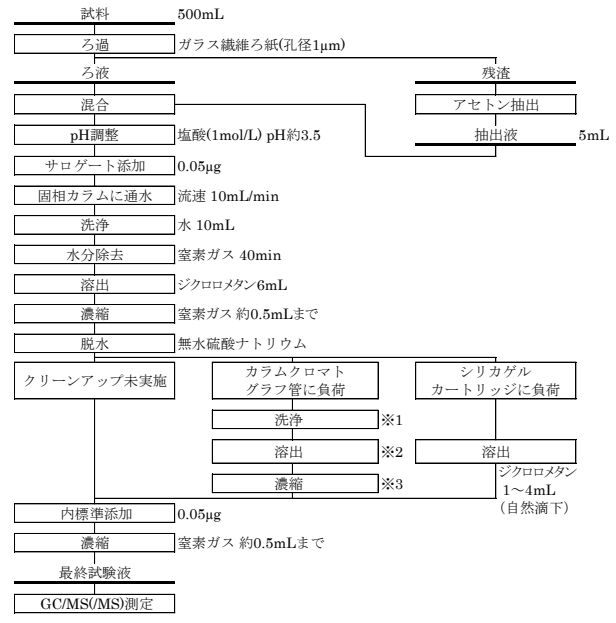
## 1 はじめに

2012年8月に環境基本法に基づく「水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準」のうち、水生生物の保全に係る環境基準項目に追加されたノニルフェノール（以下、NP）は、公共用水域水質調査の測定項目として各都道府県が常時監視を行っているが、NPの測定方法は試料の前処理で有機溶媒を多量に使用し、また、操作が煩雑で時間を要することが難点である。

本研究では、NPの測定方法について、市販のシリカゲルカートリッジを用いた試料のクリーンアップの簡略化により、使用する有機溶媒の減量および前処理に要する時間の短縮を検討した結果を報告する。

## 2 実験方法

NPの分析方法は図1のとおりである。なお、固相抽出後の濃縮液のクリーンアップは、カラムクロマトグラフ管（内径10mm、長さ300mmのクロマトグラフ管にヘキサンでかゆ状にした5%含水シリカゲルを8g充填し、上部に硫酸ナトリウム（無水）2cmを積層したもの）またはシリカゲルカートリッジ（InertSep SI、500mg/6mL、ジューエルサイエンス）を用い、カラムクロマトグラフ管はヘキサン25mLで、シリカゲルカートリッジはジクロロメタン15mLであらかじめコンディショニングしたものを使用した。また、GC/MS/MSを用いた分析方法についても検討を行った。



※1 ジクロロメタン-ヘキサン混合液(3+7)50mLを流下(1mL/分)  
 ※2 ジクロロメタン-ヘキサン溶離液(3+2)75mLを流下(1mL/分)  
 ※3 減圧下40℃で約1mLまで

図1 NPの分析方法フローチャート

## 3 結果と考察

### 3.1 シリカゲルカートリッジを用いた溶出量の検討

シリカゲルカートリッジに NP 0.2µg およびサロゲート 0.05µg を含むジクロロメタン溶液 0.5mL を負荷し、その後上部からジクロロメタンを通液し、NPを溶出させるのに必要なジクロロメタン量を調べた。通液したジクロロメタン量に対する NP 各異性体と内標準との面積比を図2に示す。ジクロロメタン量が3mL以上であれば、NP各異性体の面積比が安定し、サロゲート回収率も概ね100%であったため、溶出時に使用するジクロロメタン量は3mLとした。

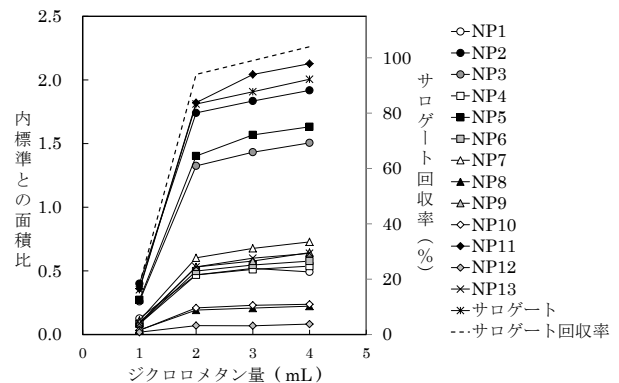


図2 ジクロロメタン量に対する NP 各異性体と内標準の面積比及びサロゲート回収率

### 3.2 クリーンアップ効果

ノニルフェノールが検出された河川水を試料として、固相抽出後に(a)クリーンアップ未実施、

(b)カラムクロマトグラフ管によるクリーンアップ、  
(c)シリカゲルカートリッジによるクリーンアップの  
3種類の操作をそれぞれ実施し、クリーンアップ効果  
を比較した。

ピーク形状に違いが見られたGC/MSクロマトグラム  
のうち、 $m/z$  135, 155のクロマトグラムを図3に示す。  
夾雑物由来と思われるピーク(図中の①、②、③)が  
(b)、(c)、(a)の順で大きくなったが、特に③はサロ  
ゲートの定量イオン( $m/z$  155)のピークに重なっており、  
定量に支障をきたす場合があった。なお、サロゲートの  
確認イオン( $m/z$  113)では、夾雑物の影響がほとんど見  
られず、かつ面積値も定量イオンと同程度であったため、  
③のピークがサロゲートの定量イオンのピークに重なる  
場合はサロゲートの確認イオンで定量した。

また、NPの各異性体およびサロゲートのピーク面積は、  
どの $m/z$ のピークも(b)と比較して(c)が1.8倍、(a)が  
4倍程度大きくなったが、内標準のピーク面積については、  
(b)と比較して(c)が約1.8倍、(a)が5.5倍程度あ  
った。これらの面積の増加は河川水中に存在するマトリッ  
クスの影響を受けているためと考えられるが、(a)につ  
いては内標準のピーク面積の増加率がNP各異性体とサ  
ロゲートの面積増加率よりも約1.4倍大きいことから、  
内標準の方がより強くマトリクスの影響を受けている  
と考えられる。これにより(a)は、サロゲートの回収率  
が見かけ上低下している可能性が示唆された。

他の複数の河川水試料について、それぞれのクリーンア  
ップ方法を適用したところ、(a)は全体的にサロゲート  
回収率が低く、試料によっては(b)とのNP濃度差が大  
きいものもあった。また、NP濃度として一致している  
場合でも、異性体別の濃度に関しては乖離が見られる  
試料が多かった。一方、(c)に関しては、すべての河川  
で(b)のNP濃度とほぼ一致し、異性体別の濃度に関  
しても大きな乖離は見られなかった。また、サロゲート  
回収率も概ね良好な結果が得られた。

### 3.3 クリーンアップに要する作業時間、溶媒使用量

1検体あたりに要するクリーンアップの標準的な作業時  
間は、(b)のクリーンアップが、カラムの充填から最終  
試験液の調整までに165分を要するのに対し、(c)のク  
リーンアップは、市販のシリカゲルカートリッジを用い  
ることで20分で操作を終了することができた。また試料  
1検体あたりの溶媒使用量は、(b)がヘキサン110mL、  
ジクロロメタン63mLであるのに対し、(c)はジクロ  
ロメタン18mLのみであり、どちらの溶媒も大幅に削  
減できた。

### 3.4 GC/MS/MSによる分析

GC/MSでの分析において、クリーンアップ方法でNP  
濃度に差が生じた河川水について、(a)および(b)の  
クリーンアップを実施した試料をGC/MS/MSで分析し  
た。(a)、(b)どちらも、各対象物質のピークに重  
なるような夾雑ピークはなく、感度良く定量することが  
でき、定量結果にもほとんど差は生じなかった。しか  
し、サロゲート回収率に関しては、GC/MSと同様に  
(a)の値が低くなる減少が見られたため、サロゲート  
回収率を向上させることができるよう検討を加えてい  
きたい。

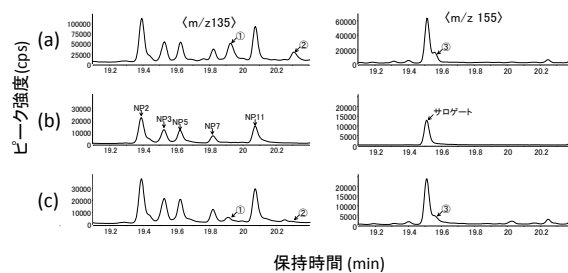


図3 クリーンアップ方法別GC/MS クロマトグラム