

環境水中ノニルフェノール分析における固相抽出について

愛知県環境調査センター
山内 幸一

1 はじめに

水生生物の保全に係る水質環境基準項目に指定されているノニルフェノール（以下、NP と示す）の分析法は、昭和 46 年 12 月 28 日付け環境庁告示第 59 号付表 11（以下、付表 11 と示す）により、固相抽出によるガスクロマトグラフィー質量分析法が規定されている。この方法では固相抽出とクリーンアップが必要なため、操作が煩雑であり、溶媒も大量に使用する。本報では、固相抽出操作に着目して詳細な条件の検討を行い、クリーンアップ操作の省略を試みた結果を報告する。

2 実験方法

固相抽出カートリッジは、表 1 に示す 6 種類のものを使用した。試料の測定はガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所製 GCMS-TQ8040NX）を用いて行った。モニタリングする質量数は付表 11 と同一とした。NP の分析方法について、本検討で決定した分析フローを図 1 に示す。

表 1 検討に使用した固相抽出カートリッジ

固相抽出カートリッジ	充填剤	充填量 (mg)
Waters Sep-Pak PS-2 Plus Short Cartridge	スチレンジビニルベンゼン共重合体	265
ジールサイエンス InertSep Slim-J PLS-3	N含有メタクリレートスチレンジビニルベンゼン共重合体	230
ジールサイエンス InertSep Slim C18-C	シリカゲル-オクタデシル基	360
ジールサイエンス InertSep Slim-J PH	シリカゲル-フェニル基	500
ジールサイエンス InertSep Slim-J AC	活性炭	400
ジールサイエンス InertSep Slim GC	グラファイトカーボン	400

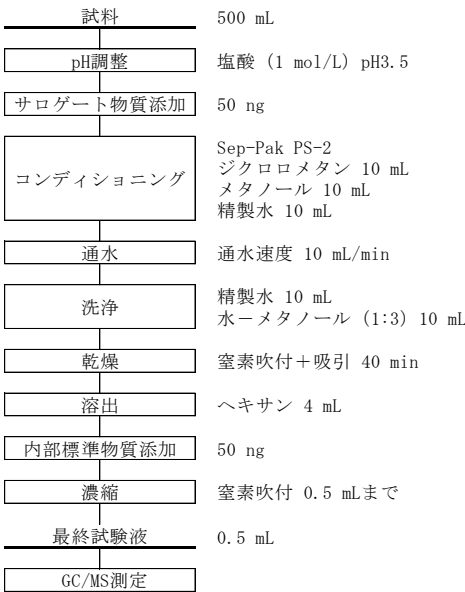


図 1 分析フロー

3 結果および考察

3. 1 固相抽出カートリッジの検討

表 1 に示した 6 種類の固相抽出カートリッジについて、pH3.5 に調整した精製水 50 mL に NP 標準物質 200 ng を添加した溶液を通水後、ヘキサンまたはジクロロメタンで溶出させた場合の NP 溶出プロファイルを図 2 に示す。

ヘキサンは PS-2 において 4 mL の流出で 82%、ジクロロメタンは PS-2、PLS-3、C18-C、PH において 4 mL の流出で 75~85% の NP が溶出した。以降では溶出が確認できた PS-2、PLS-3、C18-C および PH の 4 種類で検討を進めた。

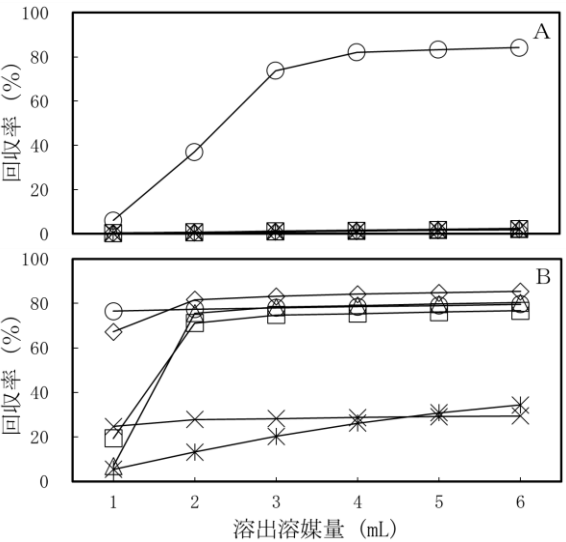


図 2 NP の溶出プロファイル
A) ヘキサン B) ジクロロメタン
○:PS-2 △:PLS-3 □:C18-C ◇:PH ※:AC ×:GC

3. 2 洗浄液および溶出溶媒の検討

洗浄液について、水より極性の低いメタノールとの混合溶液を用いることで、水のみでの洗浄と比較して固相抽出カートリッジに残留する極性の高いマトリックスを効果的に除去できる可能性がある。しかし、メタノール比率が高くなることにより NP 回収率が低下するおそれがあるため、水-メタノールの比率に対する NP の回収率を調べた。結果を表 2 に示す。なお、洗浄液量は 10 mL とし、溶出溶媒は PS-2 がヘキサン、その他の固相抽出カートリッジはジクロロメタンとした。

水-メタノールの比率は、洗浄液のメタノール比率が高い方がマトリックスをより除去できると考えられるため、メタノール比率が高く回収率も良好な条件として、表 2 より PS-2 は 1:3、PLS-3 と C18-C は 2:3、PH は 1:1 の比率の混合溶液を洗浄液として選定した。

表 2 洗浄液と NP 標準物質回収率 (%)

固相抽出カートリッジ	水：メタノール混合比				
	9:1	3:1	1:1	2:3	1:3
Sep-Pak PS-2	89	89	85	90	90
InertSep PLS-3	78	81	85	93	26
InertSep C18-C	89	85	88	96	1
InertSep PH	87	85	88	72	4

溶出溶媒について、固相抽出カートリッジに保持されたマトリックスと NP を分離して溶出させるため、比較的極性のあるジクロロメタンと無極性溶媒であるヘキサンを溶出溶媒として分画試験を行った。結果を図 3 に示す。なお、PS-2 は図 2 よりヘキサンのみで溶出できることが確認できるため、この検討からは除外した。

この結果から、ジクロロメタン-ヘキサンの比率は、PH では 1:3、PLS-3 と C18-C では 1:1 とし、溶出量は 4 mL とした。また、これら 3 種類の固相抽出カートリッジは 6 mL のヘキサンで NP の溶出しなことが図 2 から確認できているため、無極性のマトリックス除去を目的に、固相抽出カートリッジの乾燥後、ヘキサンでの洗浄操作を追加することにした。

3. 3 添加回収試験

検討の結果から選定した洗浄液および溶出溶媒を用いて、精製水への添加回収試験を行った結果を表 3 に示す。PS-2 は NP 標準物質の回収率が 82%、サロゲート物質の回収率が 105%と最も良好な結果が得られたため、最終的に固相抽出カートリッジは PS-2 を選定した。

愛知県内の河川で採水した試料を用いて、図 1 の分析フローに従って添加回収試験を行った結果を表 4 に示す。NP 標準物質の回収率は 78~89%、サロゲート物質の回収率は約 60%であり付表 11 の回収率の基準を満たしていた。

3. 4 マトリックス除去

マトリックスがどの程度除去できたかを確認するため、(a)本報で検討した方法と(b)付表 11 の方法を河川水に適用し GC/MS で測定した。これらの TIC クロマトグラムを図 4 に示す。なお、河川水は NP が未検出のものを用い、(b)については固相抽出のみを行った。

マトリックス由来と思われるピークの強度とベースラインが(b)より(a)の方が低いことが確認でき、マトリックスが十分に除去できることがわかった。

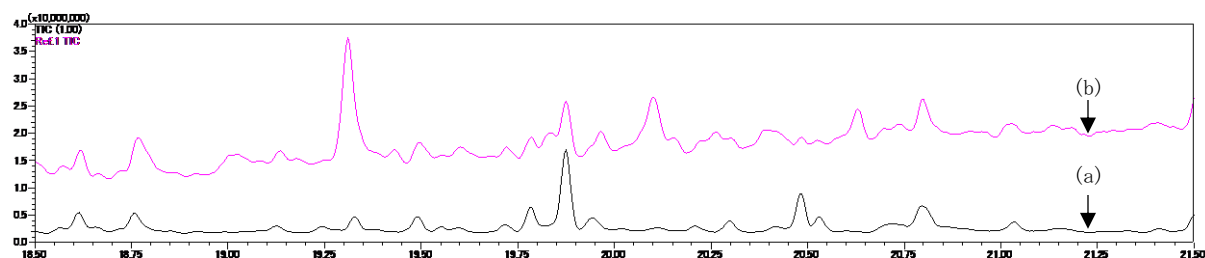


図 4 TIC クロマトグラムの比較

a) 本報 b) 付表 11(但しクリーンアップ操作は省略)

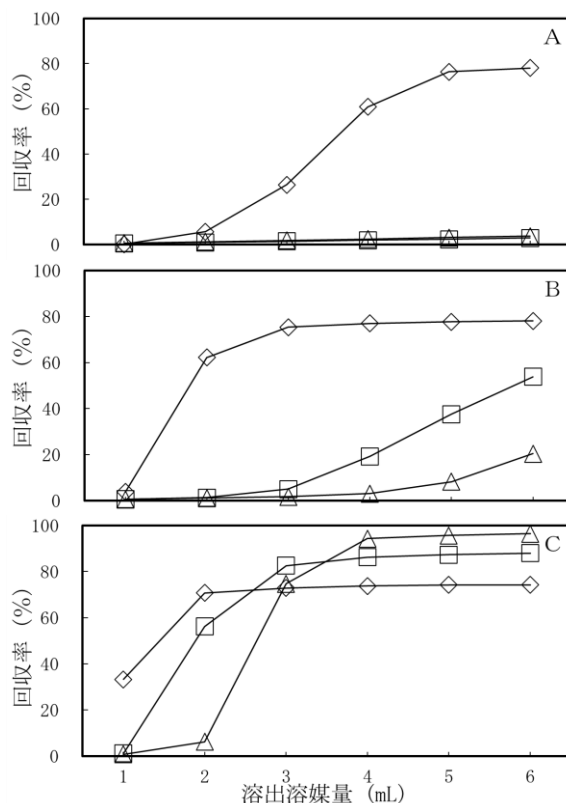


図 3 ジクロロメタン-ヘキサン混合溶液による NP の溶出プロファイル

A) 1:9* B) 1:3* C) 1:1*

△:PLS-3 □:C18-C ◇:PH

*ジクロロメタン：ヘキサンを示す

表 3 精製水添加回収試験結果

固相抽出カートリッジ	洗浄液比率*	溶出溶媒比率**	NP標準物質回収率 (%)	サロゲート物質回収率 (%)
Sep-Pak PS-2	1:3	0:1	82	105
InertSep PLS-3	2:3	1:1	86	61
InertSep C18-C	2:3	1:1	93	69
InertSep PH	1:1	1:3	97	67

*水：メタノール **ジクロロメタン：ヘキサン

表 4 河川水添加回収試験結果

河川	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定濃度* (μg/L)	NP標準物質回収率 (%)	サロゲート物質回収率 (%)
A	500	200	0.3568	89	58
B	500	200	0.3571	89	59
C	500	200	0.3103	78	59

*測定濃度は、添加前の河川水に含まれる NP 濃度を差し引いた値である。