

## 河川水中のノニルフェノールの分析方法の検討

松井 亮

Quantitative Analysis of 4-Nonylphenol in River Water by GC/MS/MS

Ryou MATSUI

## 1. はじめに

ノニルフェノール (4-NP) は、2012年8月に「環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準」のうち、「水生生物保全環境基準」の項目に追加された。これに関して2012年8月22日、環境省告示127号付表11に示される4-NP分析法では、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) 法が採用されたものの、4-NPの13異性体のピーク検出が難しい<sup>1)</sup>。そこで、本研究では、トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS/MS) 法を使用して分析する方法を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

## 2. 1 試験操作法

前処理フローを図1に示す。

前処理操作における濃縮は1000倍とした。また、クリーンアップ操作は行わなかった。それ以外の試験操作法は告示付表11に準じた。

## 2. 2 試薬

4-NP標準液は、100 mg/L (異性体として) アセトン溶液であるノニルフェノール溶液 (和光純薬工業 (株)、環境分析用)、4-NPサロゲート溶液は、10 mg/L アセトン溶液である4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル) フェノール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>標準液 (関東化学 (株)、環境分析用)、4-NP内標準液 (シリンジスパイク溶液) は、4-n-ノニルフェノール-2, 3, 5, 6-d<sub>4</sub>標準品 (関東化学 (株)、環境分析用) を用いた。

検量線作成は、標準液を0.05、0.1、0.2、0.4、1、2.5 mg/Lに希釈した各溶液0.5 mLに4-NPサロゲート溶液10 μLと4-NP内標準液10 μLをそれぞれ添加したものを使用した。

## 2. 3 GC-MS/MS 分析条件

GC-MS/MSはAgilent Technologies 7000Cを用い、多重反応モニタリング (MRM) モードで測定した。分析条件を表1に示す。

## 2. 4 GC-MS/MS モニターイオン

分析に使用したモニターイオンを表2に示す。

## 2. 5 既知濃度試料の分析

設定値0.32 μg/L (総4-NP濃度) の既知濃度試料を、当該条件で最適化したMRMモードで分析した。

## 2. 6 河川水実試料の分析

夾雑物が多い河川水の実試料について、当該条件で最適化したMRMモードで分析した。

表1 GC-MS/MS 分析条件

system :	GC-MS/MS Agilent Technologies 7000C
Column :	ジューエルサイエンス (株) 製 Inert Cap® 5MS/NP ProGuard (0.25 mm, I.D.×30 m, df=0.25 μm, ガードカラム長さ2 m)
Col. Temp :	50°C (1 min. hold) - 8°C/min. - 280°C
Carrier Gas :	He 1.2 mL/min. (Constant Flow)
Injection :	Splitless 1 min.、280°C
Detection :	MS MRM
Interface Temp. :	280°C
Injection Vol. :	2 μL
ion source :	280°C

表2 GC-MS/MS モニターイオン

化合物名	トランジション (Target)	トランジション (Qual.)
4-NP01	121 → 77	121 → 113
4-NP02	135 → 107	135 → 77
4-NP03	135 → 107	135 → 77
4-NP04	149 → 107	149 → 55
4-NP05	135 → 107	135 → 77
4-NP06	149 → 107	149 → 55
4-NP07	135 → 107	135 → 77
4-NP08	163 → 107	163 → 121
4-NP09	149 → 107	149 → 55
4-NP10	163 → 107	163 → 121
4-NP11	135 → 107	135 → 77
4-NP12	191 → 121	191 → 107
4-NP13	149 → 107	149 → 55
Surr.	155 → 113	155 → 127
I.S.	111 → 80	224 → 111

備考 4-NP01~13は、4-NPの各異性体番号を表す

## 3. 結果および考察

## 3. 1 既知濃度試料の分析結果

5回の繰り返し分析の結果、設定値と同値である平均値0.32 μg/L (総4-NP濃度) を得た。このことから標準物質を希釈した試料については、精度の高い結果を得られることが確認された。

## 3. 2 河川水実試料の分析結果

従来法 (GC-MS法) で得た分析結果0.84 μg/Lに対して、GC-MS/MS法のMRMモードでも同値である0.84 μg/Lを得た。

この結果は、実試料についてもGC-MS/MS法が告示における公定法と同等の信頼性を有することを示している。

また、4-NPの12番目の異性体 (4-NP12) のクロマトグラムについてGC-MS法とGC-MS/MS法との比較を図2に示す。ピーク検出の難しい4-NP12ピークは従来法と比べてGC-MS/MS法の方が、明確に分離できていること

が分かる。

### 4. まとめ

河川水等の 4-NP 分析において、GC-MS/MS 法は、クリーンアップ操作を省略しても、従来法である GC-MS 法と同等の精度の高い分析を実現することができた。このことから GC-MS/MS 法の有用性が確認できた。

### 参考文献

- 1) 株式会社島津製作所：トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた河川水中のノニルフェノールの高感度分析, SHIMADZU Application News, No.M269, 2014

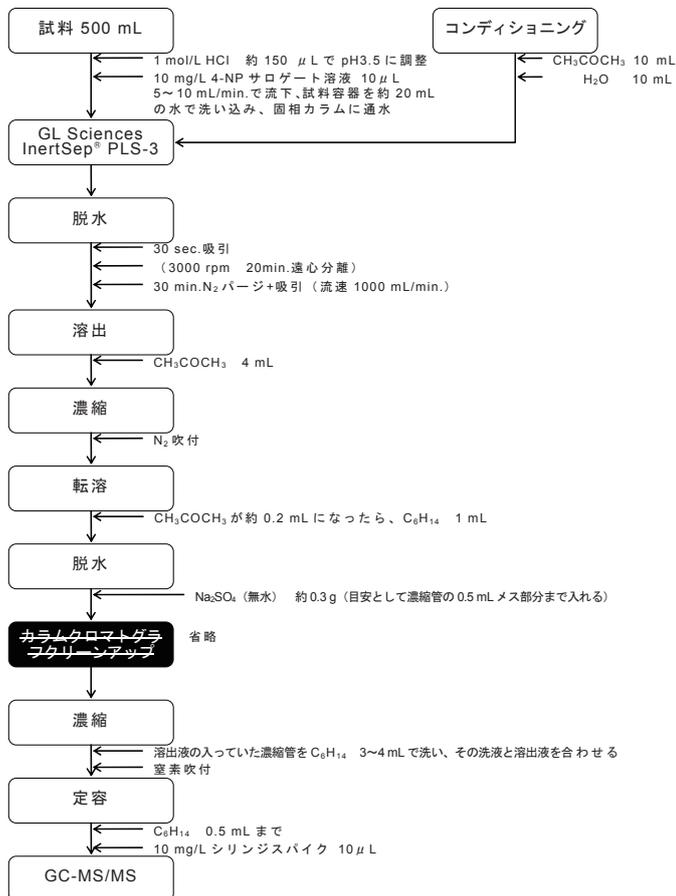


図1 前処理フロー

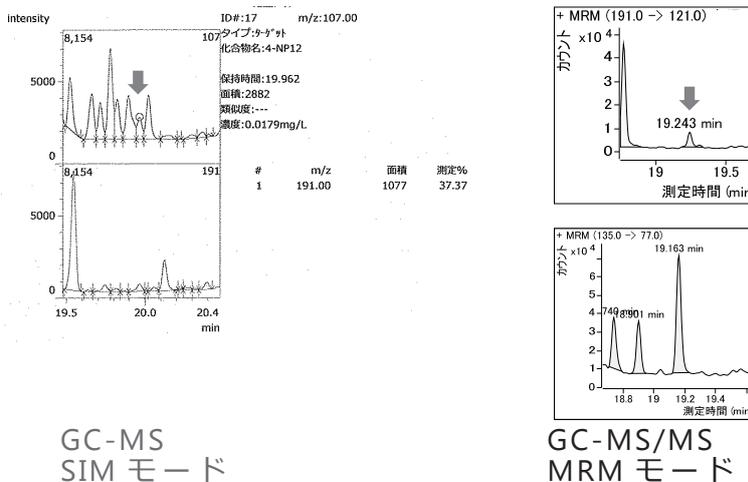


図2 4-NP12 の従来法 (左) と GC-MS/MS 法 (右) のクロマトグラム