

# GC/MS/MSによる熊本市内河川水及び有明海中のノニルフェノールの分析について

(平成 25 年度～平成 27 年度)

坂口美鈴 吉田芙美香 清藤順子 渡邊隆 福田照美 津留靖尚 飯銅和浩\* 緒方美治 濱野晃  
近藤芳樹\*\* 甲斐勇 藤井幸三

\*東部環境工場 \*\*環境政策課

## 1 はじめに

平成 24 年 8 月にノニルフェノール (NP) が、水質汚濁に係る環境基準のうち生活環境の保全に関する環境基準に追加された。これに伴い環境庁告示第 59 号付表 11 の NP の分析方法の検討を行い、平成 25 年度から市内河川水及び海水中の NP の調査を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### (1) 試薬及び器具

固相カートリッジ：InertSep RP-1 (ジーエルサイエンス製) をジクロロメタン、メタノール、超純水各 10ml でコンディショニングしたもの

ノニルフェノール (関東化学製)、4-n-ノニルフェノール-d4 (関東化学製)

<sup>13</sup>C 標識化 4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール (<sup>13</sup>C-NP) (和光純薬製)

### (2) 分析方法

#### a) 分析装置及び分析条件

ガスクロマトグラフ分析装置 (GC/FID) :  
GC-2014 (島津製作所製)

注入量：2 μL、注入口温度：280℃、キャリアガス：He、線速度：30cm/s、セプタムパージ流量：2ml/min、スプリットレス：1 分、スプリット比：0.1、メイクアップガス：20ml/min、検出器温度：300℃、高圧注入：200 kPa、昇温条件：50℃ (1 分) →10℃/分→160℃ (0 分) →2℃/分→179℃ (0 分) →30℃/分→300℃ (2 分)、水素ガス：55 kPa、エア：40 kPa、分離カラム：HP-5 (30m、0.32mm、0.25 μm)

タンデム四重極型ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS/MS) : (GC) 7890A、(MSMS) 7000A (アジレントテクノロジー製)

注入量：2 μL、注入口温度：250℃、インターフェイス温度：280℃、スプリットレス：1 分、キャリアガス：He、キャリア流量：1ml/min、イオン源温度：250℃、四重極温度 150℃、昇温条件：50℃ (1 分) →10℃/分→150℃ (0 分) →2℃

表 1 SRM 及び CE 一覧

	定量用 MRM	CE 値	確認用 MRM	CE 値
NP1	121-77	20	163-107	8
NP2	135-107	8	220-135	0
NP3	135-107	8	107-77	18
NP4	149-107	8	191-121	6
NP5	135-77	32	135-107	8
NP6	149-107	8	191-121	6
NP7	135-77	32	135-107	8
NP8	163-107	8	121-77	18
NP9	149-107	8	107-77	18
NP10	163-107	8	121-77	18
NP11	135-107	8	107-77	12
NP12	149-107	8	107-77	18
NP13	149-107	8	107-77	18
<sup>13</sup> C-NP	113-113	2	155-113	12
NP-d4	111-111	0	224-111	20

/分→182°C (0分) →30°C/分→300°C (2分)、分離カラム：HP-5 (30m、0.32mm、0.25 μm)  
各物質のSRM (プリカーサーイオンとプロダクトイオンの組み合わせ) 及びコリジョンエネルギー (CE) 値は表1に示した。

### b) 前処理

環境庁告示第59号付表11「ノニルフェノールの測定方法」<sup>1)</sup>に準じた。

### (3) 実態調査

平成26年2月17日、平成27年2月17日、平成28年2月8日に市内河川の環境基準点8ヶ所及び有明海域の環境基準点4ヶ所で採水を行った。河川水は海水の影響を抑えるために干潮時間を、海水は満潮時間を考慮して採水した。

## 3 結果

### (1) NP 異性体組成比

GC/FIDで測定した100ppmNPのクロマトグラムを図1に示し、得られた面積値から計算した13種のNP異性体の組成比を表2に示した。

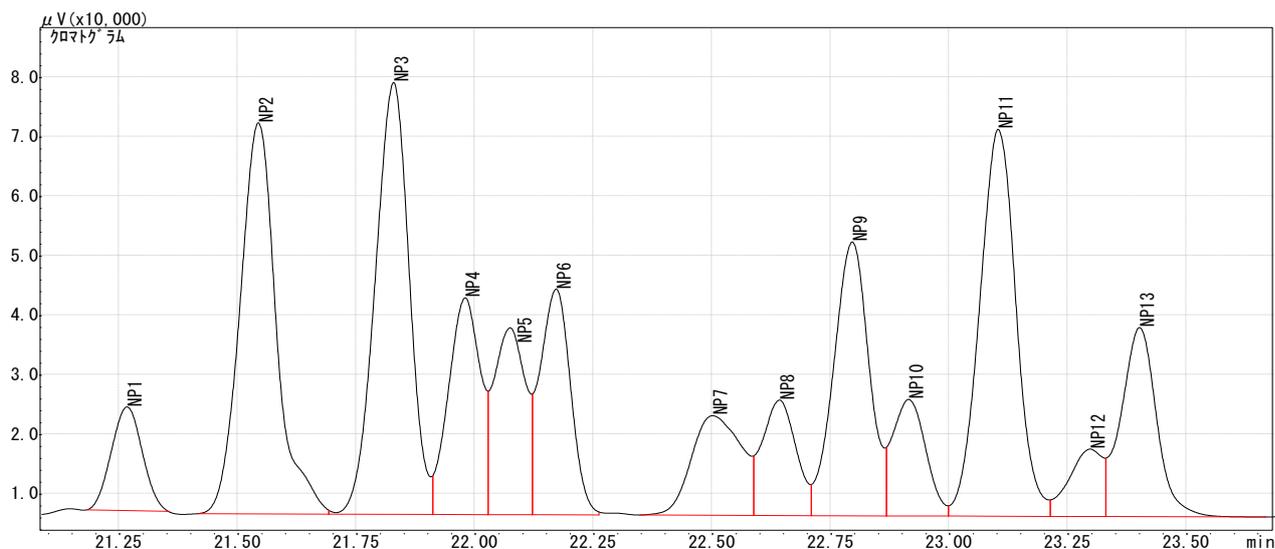


図1 NPのGC/FIDクロマトグラム

### (2) GC/MS/MS装置の定量下限

定量下限濃度に対応する60ppb NP標準溶液を繰り返し測定して(n=7)、装置の定量下限値を確認した。その結果を表3に示した。13種の異性体の総和の報告下限値は、熊本県の測定計画より、試料濃度に換算して0.06ppb未満であり、得られた定量下限はこれを十分に満たしていた。

### (3) 溶出溶媒の検討

サロゲート(<sup>13</sup>C-NP)の回収率を向上させるため溶出溶媒の検討を行った。公定法<sup>1)</sup>通りアセトンで溶出させジクロロメタンに転溶させた場合とジクロロメタンで溶出させた場合とを比較した結果、サロゲートの回収率(n=2)は前者で69%、72%、後者で87%、81%であった。ジ

クロロメタンで溶出すると 1 割ほど回収率が向上したので、溶媒転溶の手間を省ける操作性の向上も鑑み、溶出溶媒はジクロロメタンを採用した。

表 2 NP 組成比

組成比	
NP1	3.4
NP2	14.7
NP3	15.2
NP4	7.3
NP5	6.2
NP6	6.9
NP7	5.0
NP8	3.9
NP9	10.0
NP10	3.8
NP11	14.5
NP12	2.2
NP13	6.9
単位：%	

表 3 定量下限値

定量 下限値	
NP1	0.0009
NP2	0.003
NP3	0.003
NP4	0.0006
NP5	0.0009
NP6	0.002
NP7	0.002
NP8	0.002
NP9	0.003
NP10	0.001
NP11	0.004
NP12	0.0005
NP13	0.002
NP 総和	0.06

単位：ppb

表 4 NP13 種の回収率

添加濃度 (ppb)	回収率 (%)				
	BL	0.06	0.1	0.3	0.5
NP1	—	83	77	84	78
NP2	—	91	90	91	87
NP3	—	90	87	102	99
NP4	—	83	100	94	85
NP5	—	89	101	99	101
NP6	—	84	90	92	90
NP7	—	108	84	98	93
NP8	—	103	86	97	83
NP9	—	109	95	96	97
NP10	—	100	83	78	86
NP11	—	111	97	99	98
NP12	—	129	95	112	111
NP13	—	90	94	103	106
<sup>13</sup> C-NP	72	71	78	72	68

単位：%

#### (4) 添加回収試験

超純水 500ml に NP 標準液を試料濃度 0.06ppb、0.10ppb、0.30ppb、0.50ppb となるように添加した溶液で対象物質の添加回収試験を行った。その結果を表 4 に示した。

サロゲート物質の回収率は 68～78%と良好で、NP の回収率も 77～129%とおおむね良好な結果が得られた。

#### (5) 熊本市内河川水の NP 実態調査結果

市内河川 8ヶ所及び海域 4ヶ所の水試料で NP の測定を行った結果を表 5、6 に示した。その結果、平成 25 年度から平成 27 年度までのすべての検体で定量下限 0.06ppb 以下であった。サロゲート物質の回収率は、52%～83%と良好であった。実試料からは NP の RT に妨害ピークは確認されず、トリプルマスの有効性を確認した。

## 4 まとめ

溶出力の高いジクロロメタンで固相カラムから対象物質を溶出させると、公定法に比べサロゲ

ートの回収率が10%程度向上し、安定して高い回収率を得ることができた。同時に溶媒転溶の操作の省略につながり、操作の時間短縮ができた。

今回の調査ではノニルフェノールは検出されなかったが、今後も引き続き調査を行っていく予定であり、本市の水質環境の状況把握と保全に活かしていきたい。

#### **参考文献**

- 1) 昭和46年12月28日公布、環境庁告示第59号、水質汚濁に係る環境基準について、付表11



表 6 平成 25 年度から平成 27 年度の公共用水域の 13 種 NP 測定結果（海域）

採水地点名	年度	NP1	NP2	NP3	NP4	NP5	NP6	NP7	NP8	NP9	NP10	NP11	NP12	NP13	総和NP		
海 域	坪井川 河口	ST6	H25	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
			H26	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
			H27	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
	白川 地先	ST7	H25	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
			H26	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
			H27	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
	緑川 河口	ST8	H25	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
			H26	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
			H27	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06
緑川 地先	ST9	H25	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06	
		H26	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06	
		H27	<0.0009	<0.003	<0.003	<0.0006	<0.0009	<0.002	<0.002	<0.002	<0.003	<0.001	<0.004	<0.0005	<0.002	<0.06	

単位：ppb