

ノニルフェノールの測定方法に関する検討

徳島県立保健製薬環境センター

山本 昇司・村田 武史

Study on Analysis of Nonylphenol

Shoji YAMAMOTO, Takeshi MURATA

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

水生生物の保全に係る水質環境基準に新たにノニルフェノールが追加されたため、測定方法の検討を行った。環境省が事務の処理基準で定める報告下限値(0.00006 mg/L)を満たすためには、ブランク値を低減することが非常に重要であった。また、県内の河川及び海域で調査を行った結果、1地点を除いた25地点で報告下限値(0.00006 mg/L)未満と良好な水質であった。

Key words : ノニルフェノール nonylphenol

I はじめに

ノニルフェノールは、主に工業用の界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレートの原材料として使用されている物質である。環境への排出経路としては、ノニルフェノールが直接排出されるものと、ノニルフェノールエトキシレートが分解してノニルフェノールを生成するものが考えられている。

環境省においては、平成10年に環境中での検出状況や複合影響等の観点から見て「環境リスク」に関する知見の集積が必要な物質として位置づけ(要調査項目リスト)調査を行った結果、平成15年には相対的にリスクが高い可能性があり「詳細な評価を行う候補」ととりまとめていた。

さらに、平成24年8月には、水生生物の保全に係る環境基準が設定され、徳島県においても平成25年度から測定を実施することとなった。

測定を実施するにあたり、種々の検討を行ったので、その結果を報告する。

II 方法

1 試薬類

ノニルフェノール標準品は関東化学(株)製の4-ノニルフェノールを用いた。サロゲートはSIGMA-ALDRICH製の4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール-ring13C6を、内標準は和光純薬工業(株)製の*p*-*n*-ノニルフェノール-d4標準品を使用した。シリカゲルは和光純薬工業(株)製5%含水シリカゲルを使用した。固相カラムはジーエルサイエンス(株)製InertSepPLS-3を使用した。

2 測定装置及び測定条件

(1) 測定装置

ガスクロマトグラフ質量分析計は日本電子(株)製 JMS-Q1000GC MkIIを使用した。

(2) 測定条件

測定条件は以下のとおりである。

カラム : HP-5MS 30 m×0.25 mm (内径) × 0.25 μm (膜厚)

注入口温度 : 250 °C

注入条件 : Pulsed splitless

オープン温度 : 50 °C (1分) ~ 8 °C/分 ~ 300 °C (1分)

イオン源温度 : 250 °C

3 前処理方法

(1) 固相抽出

環境庁告示59号付表11（以下「告示法」という。）により行った。固相カラムからの溶出にジクロロメタンを使用する場合は、固相カラムのコンディショニングはジクロロメタン10 mL、アセトン10 mL、水10 mLを順次通した。

試料の通水には、Waters製Sep-Pak Concentrator Plusを使用し、加圧により毎分10 mLの速度で通水した。

空試験を行い、回収率はサロゲートと内標準の面積比から、ブランク値はノニルフェノールとサロゲートの面積比から求めた。

(2) シリカゲルカラムクロマトグラフ

告示法により行った。シリカゲルは500℃で6時間加熱した後、5%含水となるように水を加えて混合した。無水硫酸ナトリウムは使用前に加熱する場合は500℃で6時間加熱した。

溶出パターンの確認は、ジクロロメタン-ヘキサン混合液(3+7)を50 mL流下させた後、ジクロロメタン-ヘキサン溶離液(3+2)を流下させ10 mLずつの画分とし、各画分を2 mL程度に濃縮しガスクロマトグラフ質量分析計で分析した。

III 結果及び考察

1 固相抽出条件の検討

告示法では固相カラムからの溶出にはアセトンを使用し、その後ジクロロメタンに転溶することとなっている。しかし、この方法では操作に時間を要し、また転溶操作による回収率の低下のおそれもあったことから、ジクロロメタンで溶出する方法との比較を行った。また、使用する水についてもMILLIPORE EDS-Pakで処理したもの（以下「EDS水」という。）と、市販のミネラルウォーターを使用したものとの比較を行った。それらの結果を表1に示す。回収率及びブランク値に大きな差はなかったため、操作の簡便さを考慮し、水はEDS水を使用することとし、固相カラムからの溶出はジクロロメタンで行うこととした。

なお、試験当初はブランク値が非常に高かったが、原因を調査した結果、固相抽出のコンセントレーターからの汚染が疑われた。装置を繰り返しアセトンで洗浄したところ、試験可能な程度にまで低減できた。以降は、コンセントレーター使用時にはアセトンを十分量流し、少量のEDS水でアセトンを洗い流してから使用することとした。

2 カラムクロマトグラフ条件の検討

カラムクロマトグラフの溶出パターンを図1に示す。その結果、ジクロロメタン-ヘキサン溶離液50 mLから80 mLの画分にノニルフェノールが溶出することが確認できた。

また、カラムクロマトグラフを行うとブランク値が非常に

大きくなることが確認できたので、原因の調査を行った。分析操作やガラス器具からよりも、試薬からの汚染の可能性が

表1 前処理条件による回収率とブランク値

前処理条件	回収率 (%)	ブランク値 (µg/L)
ジクロロメタン溶出 EDS水	79	4.7
ジクロロメタン溶出 ミネラルウォーター	87	10.2
アセトン溶出 EDS水	74	4.8
アセトン溶出 ミネラルウォーター	81	5.9

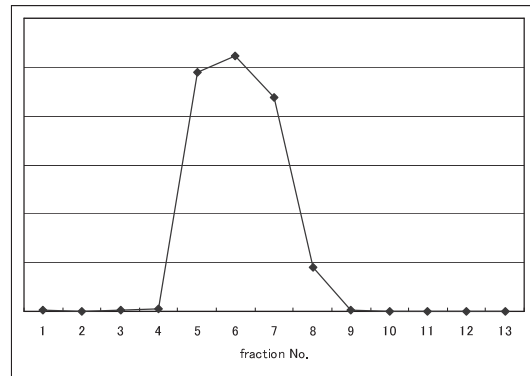


図1 ノニルフェノールの溶出パターン

表2 無水硫酸ナトリウムの加熱処理の効果

加熱の有無	ブランク値(µg/L)
加熱あり	0.0055
加熱なし	0.21

高いと考え、無水硫酸ナトリウムを加熱したものとしなかったものとの比較を行った結果を表2に示す。無水硫酸ナトリウムからの汚染の影響は非常に大きいことが分かり、また加熱することにより低減が可能なが分かった。

3 公共用水域中濃度の測定結果

徳島県の水質測定計画により、平成25年5月に河川17地点及び海域9地点で調査を行った結果、河川については全ての地点で報告下限値(0.00006 mg/L)未満であり、海域については1地点で0.00056 mg/L、他の8地点では報告下限値未満と良好な水質であった。カラムクロマトグラフによるクリーンアップの必要はなかった。

IV まとめ

ノニルフェノールの測定体制を整えた。それにはブランク値の低減が重要であった。徳島県内公共用水域の濃度を測定した結果、水質は良好であった。

参考文献

- 1) 小西浩之, 富士栄聡子, 矢口久美子, 中川順一: 化学
生物総合管理, 4, 49-59
- 2) 環境省ホームページ: 化学物質ファクトシート 2012
年版, [http://www.env.go.jp/chemi/communication/
factsheet.html](http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html)
- 3) 環境省報道発表資料: 「水環境保全に向けた取組のた
めの要調査項目リスト」について, [http://www.env.go.
jp/press/press.php?serial=2343](http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=2343)
- 4) 環境省報道発表資料: 化学物質の環境リスク初期評価
等 (第2次とりまとめ) の結果について, [http://www.
env.go.jp/press/press.php?serial=3877](http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=3877)