【特集】

飲料水中ノニルフェノールの分析法の検討

Determination of nonylphenol in water

小西浩之[1]、冨士栄聡子[1]、矢口久美子[1]、中川順一[2]
東京都健康安全研究センター環境保健部
[1]水質研究科、[2]環境衛生研究科
Hiroyuki KONISHI[1], Satoko FUJIE[1], Kumiko YAGUCHI[1], Junichi NAKAGAWA[2]
Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

要旨：ノニルフェノールは水道法水質基準の要検討項目の一つにあげられている。GC/MS 法で得られる異性体の 13 本のピークについて測定し精度の高い分析法とするため、GC 条件・抽出法の検討を行った。分離カラムは HP-5 で良好な分離ができ、高圧注入法で注入圧を 30 psi のときすべてのピークを 0.01 ppm まで測定できた。固相カラムは PLS-3 で回収率は 84～114 %と良好であった。検討した分析法を用いて東京都の島しょ及び多摩地域の 48 地点の水道水及び水道原水中 NP 濃度の実態調査を行ったところ、すべての地点で定量下限値未満であった。
キーワード：ノニルフェノール、ガスクロマトグラフ／質量分析計、固相抽出

Abstract: Nonylphenol (NP) is a parameter of the water quality standard that must be examined under the drinking water law. Since NP is not a single substance, being separated into 13 isomers by the GC/MS method. To measure these isomers with a high degree of accuracy, we evaluated the analytic conditions, such as GC conditions, and extraction methods. As a result, the peaks of all isomers could be measured at a level of 0.01 ppm by the high-pressure injection method at an injection pressure of 30 psi using an HP-5 separation column. Extraction using a PLS-3 solid-phase column provided a high yield of 84-114%. We examined the NP concentration in tap and raw water samples collected from 48 sites on islands and in the Tama area, in Tokyo, and found that it was below the detection limit in all samples.
Keywords：nonylphenol, GC/MS, solid phase extraction

社会的意義：ノニルフェノール（以下 NP という）は生物への影響が懸念される代表的な内分泌かく乱化学物質の一つであり、環境省では魚類に対して内分泌かく乱作用があるとの報告をまとめている（環境省総合環境政策局, 2001)。NP は工業的には非イオン界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレート（以下 NPEO という）の原料として使用され、2004 年度の国内における生産量は推定で 17000 トン（化学工業日報社, 2006）であり約 9 トンが環境中へ排出された（経済産業省製造産業局他, 2006)。また、NPEO は主に工業用洗剤として使われ、環境中に放出される。環境中に放出された NPEO は下水処理場や水環境中で分解して NP が生成する（W.Gigger, et al., 1984)。

NPは日本国内では「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法)」の対象となっているほか、「海洋汚染及び海上災害の防止に

化学生物総合管理　第 4 巻第 1 号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

関する法律」で規制されている。しかし、NPは環境中から広範囲に検出されており、平成10年及び11年に環境省及び建設省が実施した「環境ホルモン全国一斉調査」、「水環境における内分泌撹乱化学物質に関する実施調査」の水質調査では1574地点中617地点で検出され（検出率39%)、濃度範囲はND（＜0.03～0.1)～21μg/Lであった。NPの化学構造はフェニル基にヒドロキシル基とアルキル基が置換し、側鎖構造や置換の位置により理論上170の異性体をもち、GC/MSでは複数のピークとして測定される（B.D. Bhatt, et al., 1992; T.F. Wheeler, et al., 1997）。

国内における水試料中NPの分析法としては環境省暫定マニュアル及びJIS (JIS K 0450-20-10, 2002）があり、飲料水の試験ではこれらに準じた方法が示されている（日本水道協会, 2001)。いずれの分析法も固相抽出または液々抽出で試料中NPを抽出し、ガスクロマトグラフ／質量分析計（以下GC/MSという）を用いて選択イオン検出法で定量している。これらの分析法ではNP標準品をキャピラリーカラム付四重極型GC/MSにより分析し、得られた11～13本のピークのうち数本のピークを用いて定量しているに過ぎず、NPのスクリーニングには適しているが試料中のNP異性体の組成が異なった場合には必ずしも正確な濃度を測定できない可能性がある。

NP は水道法水質基準において今後必要な情報・知見の収集に努めていくべき要検討項目の一つにあげられている。しかし要検討項目の中では分析法は示されていないため水道水中 NP を正確に分析するためには分析法の詳細な検討が必要である。本研究では GC/MS 法で得られる 11～13 本の主なピークすべてについて測定し、精度の高い分析法を確立するために、キャピラリーカラムや高圧注入法などの GC 分離条件、固相カラムを用いての分離抽出条件の検討を行った。また、検討した分析法を用いて東京都の多摩西部および島しょ地域 48 地点について水道水及び水道原水中 NP 濃度の実態調査を行った。

化学生物総合管理　第 4 巻第 1 号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

１．はじめに

ノニルフェノール（以下NPという）は生物への影響が懸念される代表的な内分泌かく乱化学物質の一つであり、環境省では魚類に対して内分泌かく乱作用があるとの報告をまとめている(環境省総合環境政策局, 2001)。NPは工業的には非イオン界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレート（以下NPEOという）の原料として使用され、2004年度の国内における生産量は推定で17000トン（化学工業日報社, 2006）であり約9トンが環境中へ排出された（経済産業省製造産業局他, 2006）。また、NPEOは主に工業用洗剤として使われ、環境中に放出される。環境中に放出されたNPEOは下水処理場や水環境中で分解してNPが生成する（W.Gigger,et al., 1984)。

NPは日本国内では「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法)」の対象となっているほか、「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律」で規制されている。しかし、NPは環境中から広範囲に検出されており、平成10年及び11年に環境省及び建設省が実施した「環境ホルモン全国一斉調査」、「水環境における内分泌撹乱化学物質に関する実施調査」の水質調査では1574地点中617地点で検出され（検出率39%)、濃度範囲はND (＜0.03～0.1)～21μg/Lであった。

NPの化学構造はフェニル基にヒドロキシル基とアルキル基が置換し、側鎖構造や置換の位置により理論上170の異性体をもち、GC/MSでは複数のピークとして測定される（B.D. Bhatt, et al., 1992; T.F. Wheeler, et al., 1997)。

国内における水試料中NPの分析法としては環境省暫定マニュアル[7]及びJIS（JIS K 0450-20-10, 2002）があり、飲料水の試験ではこれらに準じた方法が示されている（日本水道協会, 2001)。いずれの分析法も固相抽出または液々抽出で試料中NPを抽出し、ガスクロマトグラフ／質量分析計（以下GC/MSという）を用いて選択イオン検出法で定量している。これらの分析法ではNP標準品をキャピラリーカラム付四重極型GC/MSにより分析し、得られた11～13本のピークのうち数本のピークを用いて定量しているに過ぎず、NPのスクリーニングには適しているが試料中のNP異性体の組成が異なった場合には必ずしも正確な濃度を測定できない可能性がある。

NP は水道法水質基準において今後必要な情報･知見の収集に努めていくべき要検討項目の一つにあげられている。しかし要検討項目の中では分析法は示されていないため水道水中 NP を正確に分析するためには分析法の詳細な検討が必要である。本研究では GC/MS 法で得られる 11～13 本の主なピークすべてについて測定し、精度の高い分析法を確立するために、キャピラリーカラムや高圧注入法などの GC 分離条件、固相カラムを用いての分離抽出条件の検討を行った。また、検討した分析法を用いて東京都の多摩西部および島しょ地域 48 地点について水道水及び水道原水中 NP 濃度の実態調査を行った。

２．実験方法

２-１．試薬，器具及び装置

(1) 試薬

表１に実験に用いたNP標準品を示した。

サロゲートとして4-*n*-ノニルフェノール-d_4標準品（関東化学）、*p*-ノニルフェノール(ring-$^{13}C_6$)(Cambridge Isotope Laboratories Inc)を用いた。

アセトン、ジクロロメタン、メタノール、ヘキサン、ジエチルエーテル：残留農薬・PCB試験用（関東化学）酢酸メチル、硫酸ナトリウム（無水）：残留農薬試験用（和光純薬)、L(+)-アスコルビン酸　（和光純薬）

化学生物総合管理　第 4 巻第 1 号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

(2) 固相カラム

Sep-pak Plus PS-2 Cartridges、OASIS HLB 5cc/200mgLP, Class Cartridge、OASIS HLB Plus Extraction, Cartridge (以上3製品はWaters)、SPE-GLF 8ml/500mg (Agilent Technologies)、Aqusis PLS-3 Jr.230mg (GL Sciences Inc.)

表１．NP標準品

No	製造業者	商品名 （和　名）
A	キシダ化学	4-Nonylphenol（4-ノニルフェノール）
B	関東化学	4-Nonylphenol（4-ノニルフェノール）
C	関東化学	*p*-Nonylphenol（*p*-ノニルフェノール）
D	Aldrich	Nonylphenol,tech.
E	ワコーケミカル	Nonylphenol （mixture of isomers） （ノニルフェノール異性体混合物）
F	東京化成工業	4-Nonylphenol(mixture of compunds with branched side chain) （4-ノニルフェノール）
G	SIGMA-ALDRICH	Nonylphenol technical mixture

(3) 分析装置

1) ガスクロマトグラフ（GC）　HP6890 Series GC System（HEWLETT PACKARD）
2) 質量分析計（MS）　5973 Mass Selective Detector（HEWLETT PACKARD）

２-２．実験操作

(1) GC/MS分析条件の検討

1) 分離カラムの検討

GC/MSを表２の分析条件とし、GC/MS用キャピラリーカラムDB-5MS及びHP-5について10 ppmに調製したNP標準品をSCAN測定した。得られたNP標準品のクロマトグラムからNP異性体の分離パターンを比較検討し、分離カラムを決定した。

2) 定量イオンの決定

10 ppmに調製したNP標準品を(1)により決定したキャピラリーカラムHP-5を用いてSCAN測定した。得られた13本のピークについてマススペクトルを解析し各ピークの定量イオンを決定した。

表２．GC/MS分析条件

カラム	HP-5（または DB-5MS） 30 m×0.25 mmφ×膜厚 0.25 μm
注入口温度	330℃，注入量 2 μL
注入方法	スプリットレス（パージオフ 1 min）
昇温プログラム	50℃（0 min）～8℃/min ～280℃（5 min）
イオン源温度	300℃
イオン化電圧	70 eV，イオン化電流 300 μA

化学生物総合管理　第 4 巻第 1 号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

3) GC注入圧の検討

NPの異性体すべてのピークをSIM測定で低濃度まで測定するためにGC分析条件を高圧注入法とし、GC注入圧を検討した。注入圧を10、20、30、35、40、50 psiとし、注入圧力の保持時間を0.75 minで一定として10 ppmに調製したNP標準品をSCAN測定した。得られたクロマトグラムのピーク面積を比較し、最も感度の得られる注入圧を決定した。決定した注入圧の分析条件でNP標準品をSIM測定し、NPの13本の異性体ピークのうち最も小さいピークについて検出限界を求め、本試験法の機器検出限界とした。

(2) NP標準品の検討

NP標準品に含まれるNP異性体のパターンを比較検討した。市販されているNP標準品6社7製品（表１）についてガスクロマトグラフ－水素炎イオン化型検出器（以下FIDという）及びCG/MS(SCANモード)で測定し、検出された各異性体ピークについて全ピーク面積に占める割合を求めた。表３にFIDの分析条件を示した。

表３．FID分析条件

カラム	DB-5 30 m×0.25 mmφ×膜厚 0.25 µm
注入口温度	330℃
注入方法	スプリット（スプリット比 1/20）
昇温プログラム	50℃（0 min）～8℃/min～30 ℃（0 min）
カラムヘッド圧	15 psi（1.3 ml/分，定流量モード）
検出器温度	300℃

(3) 抽出法の検討

試料中からのNPの分離抽出には固相抽出法を用いることとし、固相カラムについて検討を行った。

1) 固相カラムの検討

アルキルフェノール類の抽出に適しているとされるプラスチック製及びガラス製の3社5製品の固相カラムについて、あらかじめジクロロメタン10 mL→メタノール10 mL→精製水10 mLでコンディショニングした。10 mLの精製水にサロゲートとして*p*-ノニルフェノール(ring-$^{13}C_6$)（以下NP-$^{13}C_6$という）及び4-*n*-ノニルフェノール-d_4（以下NP-d_4という）の0.2 ppm及び0.3 ppmに調整したものを200 µL添加して固相カラムに通水、窒素パージで１時間乾燥後5 mLのジクロロメタンで溶出、窒素パージで250 µLに濃縮してGC/MSで測定した。NP標準液を0.01 ppm～1 ppmに段階的に希釈して検量線を作成し、13本の同位体ピークの面積の合計値とサロゲートの面積の比から固相カラムから溶出したNPの濃度を求めた。

固相カラムから溶出したNPのブランク値及び妨害ピークの有無、抽出操作の容易さなどを総合的に判断し、以降の実験で使用する固相カラムを決定した。

2) 添加回収試験

試料水として精製水、水道水、環境水（水道原水）を用いてNP標準品の添加回収試験を行った。水道水にはあらかじめアスコルビン酸を加えて残留塩素を除去した。

試料水１ Lに塩酸を加えてｐＨ 3～3.5に調整し、サロゲート（NP-$^{13}C_6$ 0.2 ppm、NP-d_4 0.3 ppm）を200 µL、NP標準品10 ppm溶液を最終濃度2 ppmとなるように50 µL添加した。あらかじめコンディショニングした固相カラムPLS-3に20 mL/minで通水、窒素パージで１時間乾燥後5 mLのジクロロメタンで溶出、窒素パージで250 µLに濃縮してGC/MSで測定した。また、同様にしてサロゲートのみを添加した各試料水のブランク値を測定した。NP標準液を0.01 ppm

化学生物総合管理　第 4 巻第 1 号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

～5 ppmに段階的に希釈して検量線を作成し、13本の同位体ピークの面積の合計値とサロゲートの面積の比から回収率を求めた。

２-３．実態調査

(1)～(3)で検討した分析法を用いて東京都の島しょおよび多摩西部地域24地点で採水した水道水及び水道原水48検体について水道水中NPの実態調査を行った。

３．結果及び考察

３-１．GC/MS 分析条件

NPには理論上170の異性体があり、GC/MSで22種以上に分離できる異性体混合物である[5,6]。NP標準品を一般的な四重極型GC/MSで溶融シリカ製等のキャピラリーカラムの内面にジメチルポリシロキサンを被覆したものを用いてGC/MS分析したときに確認できるNPのピークの数は11～13本である。質量数135で得られる数本のピークを用いてのみ定量する場合にはカラムの分離能はさほど問題とならないが、これらすべての異性体ピークについて定量する場合には良好な分離能を有するカラムを用いたほうが精度の高い分析が可能となる。DB-5MS及びHP-5はそれぞれNPの分析に一般的に用いられている分離カラムであるが、本実験のGC/MS条件ではNP標準品からDB-5MSで12本のピークが得られたのに対してHP-5では13本のピークに分離した。（図１）よって、以降の実験ではHP-5を用いることとした。

なお、13本のピークは溶出順にNP1～NP13と番号をつけた。

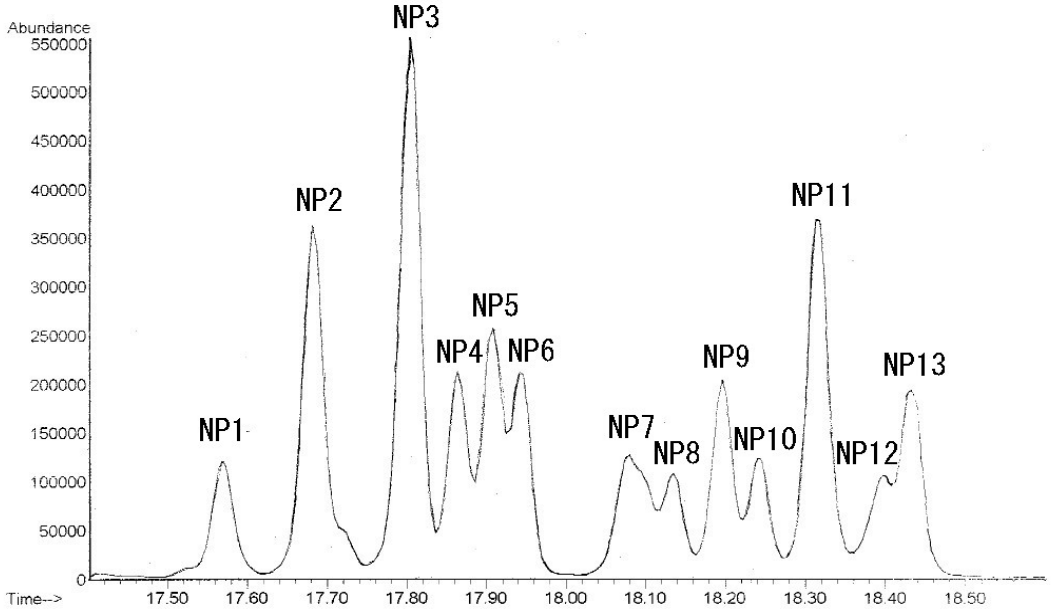

図１．キャピラリーカラムHP-5におけるNP標準品のGC/MSクロマトグラム（TIC）

次に、キャピラリーカラムにHP-5を用いてSCAN測定して得られたNP1～NP13のピークについてフラグメントイオンを解析した。13本のピークを高感度に測定するために隣接する異性体との分離がよく、強度が高く、かつ妨害ピークと重ならない5つの定量イオン及び2つの確認イオン（質量数107，220）を選定した。選定したNP1～NP13のピーク番号とそれぞれの定量イオンを表４に、またNP標準品のそれぞれの定量イオンのマスクロマトグラムを図２に示した。

環境省暫定マニュアルではNPの定量下限値0.1 μg/L、機器検出限界は0.01 μg/Lである。この

化学生物総合管理　第４巻第１号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

方法で定量に用いられる質量数135のイオン強度は他のフラグメントイオンの強度に比べて大きいことから通常の分析条件で容易に必要な感度を得ることができる。

表４．NP1～NP13の定量イオン

NP ピーク番号	定量イオン(m/z)
NP1	121
NP2,3,5,7,11,13	135
NP4,6,9	149
NP8,10	163
NP12	191

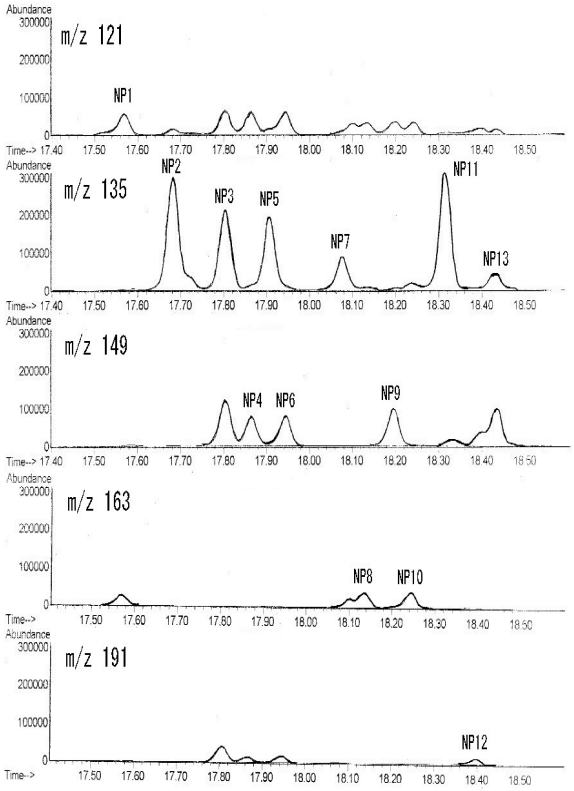

図２．NP標準品のマスクロマトグラム（SCANモード）

5つの定量イオンを用いてNP1～NP13までの13本のピークすべてについて同等の検出限界を得るためにはGC/MSの感度を上げる必要が認められた。そのためにGCへのサンプル注入を高圧注入法で行うこととし、最も良好な感度の得られる注入圧を検討した。注入圧を10 psi～50 psiの範囲で測定したところ、注入圧30psiとしたときNP1～NP13のピークは最大となった。この分析条件でNP標準品をSIM測定したところ、0.01μg/Lのとき13本のピークの中で最も小さいNP12の質量数191のピークも確認でき、S/N比は7であった。そこでこれを機器検出限界とした。

３-２．NP標準品の検討

NPは異性体によって異なるエストロゲン様活性を示すため（Y.S. Kim, et al, 2004)、正確なリスク評価を行うためには異性体別に濃度を求める必要がある（堀井勇一他, 2004)。現在、異

化学生物総合管理　第４巻第１号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

性体別の単体の標準品は市販されていないため、異性体の混合物を標準品として用い、定量を行っている。しかし、使用する標準品により異性体組成が大きく異ることも予想され、その際には分析精度を一定に保つことが困難となる。そこで容易に入手可能な市販のNP標準品6社7製品（表１）について検討した。FID及びCG/MS（SCANモード）で測定し、検出された各異性体ピークについて全ピーク面積に占める割合を求めた。

FID（図３）では測定原理からGC/MSに比べて試料中の異性体の比率を正確に表すことができるメリットがある。各社標準品のうち一製品（C）を除くとNP3のピーク比率に多少の差はあるが、ほぼ同じような異性体の分布であることを確認した。同様にしてGC/MSでSCAN測定した結果を図４に示した。

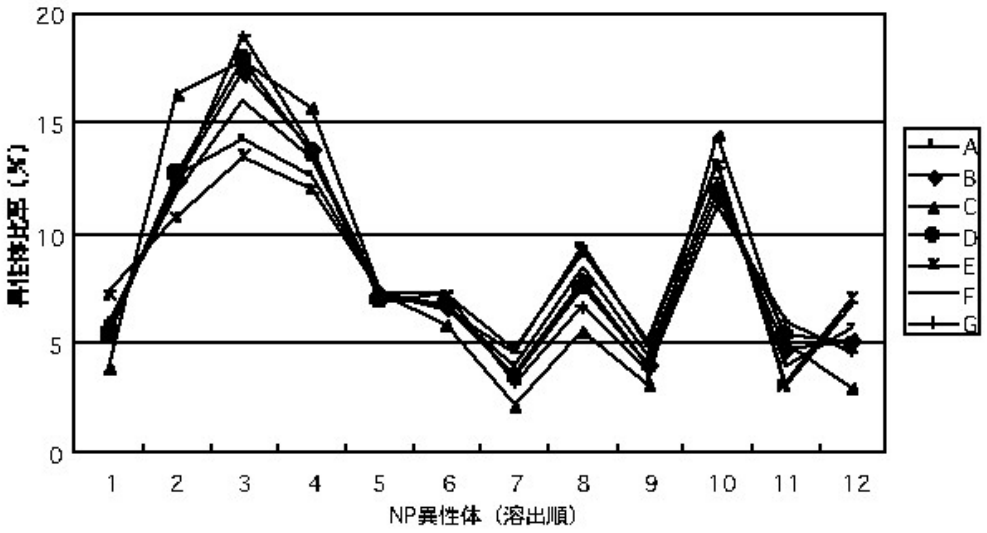

図３．NP標準品の異性体比率（FID）

FIDで同じような同位体の組成を示した標準品はGC/MSでも同様な傾向を示したことから、本実験では一般的に入手し易く、安価で同位体のパターンが類似している関東化学製（B）と

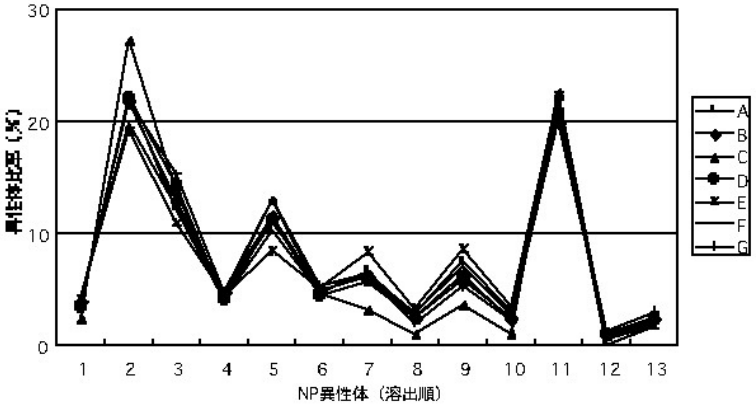

図４．NP標準品の異性体比率（GC/MS（SCANモード））

化学生物総合管理　第４巻第１号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

Aldrich製（D）のうち関東化学製のものを以降の実験に用いることとした。

なお、この結果のみから各異性体別の濃度を正確に計算することは難しいので、本研究ではNP1～NP13の面積の合計値でNP濃度を求めることにした。

３-３．抽出法の検討

アルキルフェノール類の固相抽出には、充填剤としてスチレンジビニルベンゼン共重合体、オクタデシル基を化学結合したシリカゲルまたはこれと同等の性能を有する固相カラムが汎用されるが、キャピラリーカラムで分離される13本のピークについて、固相カラムから溶出されるブランク値が低く、かつすべての異性体を回収率よく抽出する固相カラムを使用する必要がある。アルキルフェノール類の抽出に適しているとされる3社5製品についてNPの溶出試験を行い、NPの分析に適した固相カラムの検討を行った。各カラムから溶出したブランク値を表５に示した。

表５．固相カラムから溶出したNP濃度（n＝5）

固相カラム	NP 濃度(μg/L)
OASIS HLB Glass Cartridge	0.034　±0.008
OASIS HLB Cartridge	0.025　±0.002
SPE-GLF	0.038　±0.007
PS-2	0.026　±0.002
PLS-3	0.022　±0.001

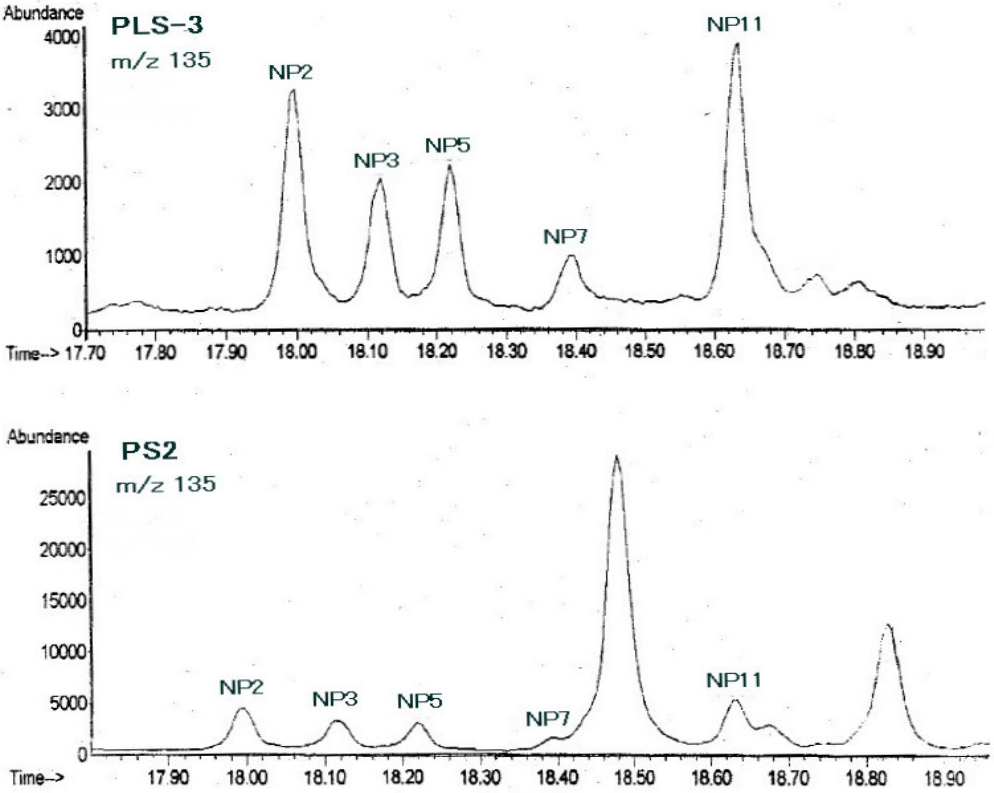

図５．PLS-3及びPS-2から溶出したNPブランク

外装がガラス製のものとプラスチック製のものとを比較した結果、ブランク値に大きな違い

化学生物総合管理　第４巻第１号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

はなくいずれも同等の性能を有していたので、ルーチン検査としての操作の容易さを考慮してプラスチック製の固相カートリッジPS-2及びPLS-3について検討することとした。PLS-3及びPS-2から溶出するNPブランクのクロマトグラムを検討した結果、PS-2ではNP7とNP13の付近に大きな妨害ピークがみられ、本試験法に示した5つの定量イオンにより13本すべてのピークを測定するためには支障となった。そこで、以降の実験では固相カラムはPLS-3を使うこととした（図５）。

以上の結果より、GC/MSを用いてNP標準品から得られる13種の異性体すべてを用いる定量法として次の方法を確立した。すなわち、試料水1 Lに塩酸を加えてｐH 3～3.5に調整し、サロゲート（NP-$^{13}C_6$ 0.2 ppm、NP-d_4 0.3 ppm）を200 µL添加した。あらかじめコンディショニングした固相カラムPLS-3に20 mL/minで通水、窒素パージで1時間乾燥後5 mLのジクロロメタンで溶出、窒素パージで250 µLに濃縮した。GCの分離カラムにHP-5を用い、高圧注入法でGC/MS測定を行った。NP標準品の検量線を作成し、13本のピークの面積の合計値とサロゲートの面積の比からNP濃度を求めた。

３-４．添加回収実験

検討した分析法を用いて添加回収実験を行った。試料水として蒸留水、水道水、水道原水を用い、NP標準品を1 µg/Lになるように加え、回収率を求めた。13本すべての異性体ピークの面積の合計値から求めた回収率は84～114%であり、良好であった（表６）。また、NP1～NP13個々のピークについても同様に良好な回収率が得られた。

なお、精製水でのブランク値は0.022 µg/L±0.007 µg/Lであったため、本分析法の定量下限値は0.1 µg/Lとした。

表６．添加回収試験（n＝5）

試料水	回収率（%）
精製水	88.5 ± 6.4
水道水	84.0 ± 6.3
水道原水	114.0 ± 9.0

３-５．実態調査

本分析法を用いて東京都の島しょおよび多摩西部地域24地点で採水した水道水及び水道原水48検体について水道水中NPの実態調査を行った。

水道水及び水道原水48検体すべての地点で定量下限値未満であった。

水道水及び水道原水中のNP異性体の組成は試薬標準品の異性体組成と異なる可能性もあるので検討を加えたが、すべての地点において定量下限値未満であったため詳細はわからなかったが以下の傾向がみられた。

検体試料では試薬標準品に比べNP11の組成が高く、NP5及びNP6の組成が低かった。また、NP12のピークが小さく検出されなかった。

以上、水試料中 NP の分析法として行われている GC/MS でキャピラリーカラムを用いて得られる NP 異性体ピークのうち質量数 135 で確認される数本のピークを用いて定量する一般的な NP 分析法に改良を加え、これまでの方法と同等の定量下限値で 5 つの質量数から 13 本のピークを用いて定量する分析法を確立した。NP 標準品を比較検討したところ、NP 異性体の比率に若干ではあるが差があったこと、48 検体の水道水及び水道原水の調査で標準品の異性体組成と異なる傾向が認められたことから、分析対象とするピークの数を増やしたことにより従来からの方法に比べより正確な NP 濃度を測定可能な水試料中 NP 分析法が確立できたと考えられる。

化学生物総合管理　第 4 巻第 1 号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日

４．まとめ

A) NPのGC/MS分析条件を検討したところ、分離カラムとしてHP-5を用いて13本のNP異性体ピークを良好に分離することができた。また、分析感度を上げるために高圧注入法について検討したところ注入圧を30 psiとしたとき13本すべてのピークについて0.01 µg/Lまで測定することができ、機器検出限界を0.01 µg/Lとした。

B) 市販NP標準品6社7製品についてFID及びGC/MSで比較したところ1製品を除きほぼ同様な異性体のパターンを示した。

C) 抽出に用いる固相カラムはPLS-3で妨害ピークも少なく13の異性体を抽出でき、精製水、水道水、水道原水での回収率は84～114 %で良好であった。分離抽出全試験行程の精製水でのブランク値は0.022 µg/L±0.007 µg/Lであったため、本分析法の定量下限値は0.1 µg/Lとした。

D) 本分析法を用いて東京都の島しょおよび多摩西部地域 24 地点で採水した水道水及び水道原水 48 検体について水道水中 NP の実態調査を行ったところ、すべての検体で定量下限値未満であった。

以上により従来から行われている分析法と比べより正確な NP 濃度を測定可能な水試料中 NP の分析法を確立した。

本報文は、東京都健康安全研究センター研究年報第 57 号(2006)に掲載された論文の内容に一部加筆したものである。

参考資料

- B.D. Bhatt, J.V. Prasad,G. Kalapana, *et al.* (1992), *J, Chromatogr. Sci.*, **30**, 203, 1992.
- T.F. Wheeler, J.R. Heim, M.R. LaTorre, *et al.* (1997), *J, Chromatogr. Sci.*, **35**, 19, 1997.
- Y.S. Kim, T. Katase, S. Sekine, *et al.* (2004), *Chemosphere*, **54**, 1127, 2004.
- W. Gigger, P.H. Brunner, W. Schaffner (1984), *Science*, **225**, 623, 1984.
- 化学工業日報社(2006)，14906 の化学商品，2006 年 1 月.
- 環境省水質保全局水質管理課(1998)，外因性内分泌撹乱物質調査暫定マニュアル，1998.10
- 環境省総合環境政策局環境保健部(2001)，ノニルフェノールが魚類に与える内分泌撹乱作用の試験結果に関する報告，2001.
- 経済産業省製造産業局化学物質管理課，環境省環境保健部環境安全課(2006)，平成 16 年度 PRTR データの概要－化学物質の排出量・移動量の集計結果—，平成 18 年 2 月.
- JIS K0450-20-10(2002)，用水・排水中のアルキルフェノール類試験方法，2002.
- 日本水道協会(2001)，上水試験方法　2001 年版，2001.
- 堀井勇一，片瀬隆雄，金倫硯，他(2004)，分析化学，**53**, 10, 1139-1147,2004

化学生物総合管理　第 4 巻第 1 号（2008.6）　49－59 頁
連絡先：〒169-0073　新宿区百人町 3-24-1　E-mail: Hiroyuki_Konishi@member.metro.tokyo.jp
受理日：2008 年 6 月 23 日