

## オンライン SPE-GC/MS/MS システムを用いたノニルフェノール分析法の検討

○浅井 智紀, 佐々野 僚一

(株式会社アイスティサイエンス)

### 【はじめに】

ノニルフェノールは環境省が定める水生生物保全環境基準の項目に含まれ、内分泌攪乱物質の一種とされる化合物である。ノニルフェノールは界面活性剤や化学製品製造に使用される薬剤から生成され、近年ではそれらの使用量の増加から環境中に含まれるノニルフェノールの増加を招いている。

従来法によるノニルフェノールの測定法では、多量の試料が必要であり、さらに濃縮操作に時間を必要とするなど測定までの前処理操作に様々なコストを要する。開発した自動前処理装置は、測定に必要な試料量を低減することで、濃縮操作に要する時間や溶媒量の削減などの低コスト化と共に前処理操作から分析までの全自動化を実現した。本演題では、オンライン SPE-GC/MS/MS システムによるノニルフェノール分析法とその結果について報告する。

### 【方法】

#### 《システム概要》

本研究に用いたオンライン SPE-GC システムの概要を図 1 に示した。

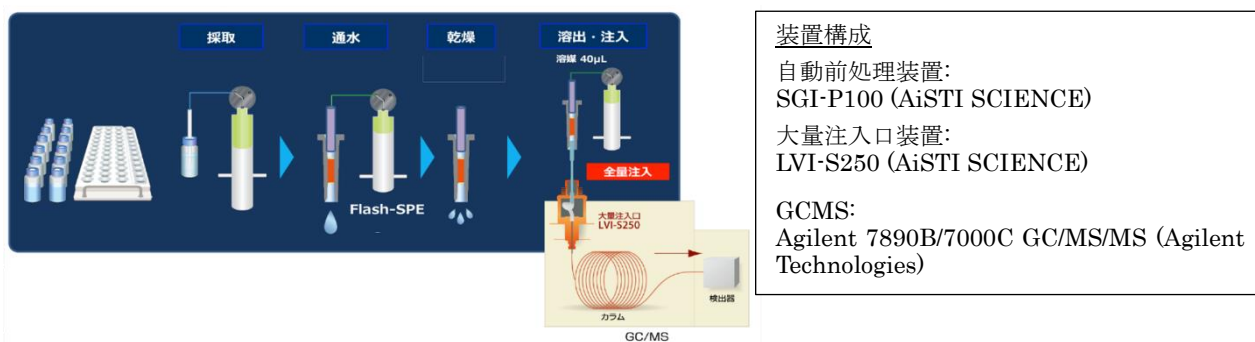


図 1 オンライン SPE-GC システムの概要

#### 《試料調製および前処理方法》

本試験では試料として市販のミネラルウォーターを使用した。ミネラルウォーターにアセトニトリルを 20%(v/v)になるように加えた後、アセトンに溶解した 4-ノニルフェノール標準液(関東化学)を添加して各濃度に調製したものを試験液として使用した。固相はスチレン-ジビニルベンゼン系合成吸着材を充填した専用の固相カートリッジカラム(Flash-SPE)を使用した。アセトン/ヘキサン混合溶媒、アセトン、超純水を固相カラムに順に通液させてコンディショニングを行った後、試験液 1mL を通水して目的成分を保持させた。次に固相カラムに窒素ガスを吹き付け、十分に乾燥させた。溶出にはアセトン/ヘキサン混合溶媒を用い、固相溶出液 40 µL 全量を大量注入口に注入し、胃袋型インサート内で濃縮した目的成分を GC/MS/MS に導入した。4-ノニルフェノール標準液に含まれる 13 種の異性体(NP1-NP13)を MRM モードにより測定し、それぞれの面積値を積算した。

### Development of methods for analysis of nonylphenol by automatic online SPE-GC/MS/MS system

○Tomonori Asai, Ryoichi Sasano

AiSTI SCIENCE Co., Ltd.

## 【結果と考察】

## 《添加回収試験》

4-ノニルフェノール標準液をアセトン/ヘキサン混合溶媒に溶解して 12.5 ppb (pg/ $\mu$ L)に調製したスタンダード(STD) 40  $\mu$ L (絶対注入量: 500 pg)を直接 GC に注入してピーク面積値を積算した。次に、0.5 ppb に調製した試験液 1 mL (絶対注入量: 500 pg)をオンライン SPE-GC システムに供して得られたピーク面積値から絶対検量線法により回収率を算出した。5 回の連続分析による面積値結果を表 1 に示した。回収率は NP7 が 75%となったが、その他の成分については良好な回収率結果が得られた。また、再現性についても RSD%が 10 以下となる結果が得られた。

表 1 オンライン SPE-GC システムによる回収率評価結果

化合物名	STD	test1	test2	test3	test4	test5	平均値	回収率	RSD%
NP01	25,511	22,242	21,192	23,579	24,317	25,654	23,397	92	7.5
NP02	174,547	164,928	151,598	180,808	171,481	165,702	166,903	96	6.4
NP03	76,671	74,676	70,313	77,518	72,356	75,159	74,005	97	3.7
NP04	60,887	63,362	56,416	66,548	56,230	56,351	59,781	98	8.1
NP05	111,477	97,203	87,019	100,026	98,529	87,999	94,155	84	6.5
NP06	64,344	69,504	60,106	67,703	58,884	59,185	63,076	98	8.1
NP07	60,065	42,149	41,200	49,072	49,215	44,501	45,227	75	8.3
NP08	31,329	30,082	29,581	32,841	30,331	29,837	30,535	97	4.3
NP09	76,604	81,898	76,874	87,742	77,728	81,445	81,137	106	5.3
NP10	25,372	26,405	22,264	26,191	25,304	25,368	25,106	99	6.6
NP11	194,132	181,210	175,930	209,231	203,680	197,172	193,444	100	7.4
NP12	6,230	6,577	5,761	6,643	6,201	6,711	6,379	102	6.2
NP13	96,071	105,432	98,498	114,565	100,989	101,321	104,161	108	6.1

※前処理操作の評価を行うため、内部標準による補正は行わずにピーク面積値の比較により回収率および RSD を算出。

## 《直線性評価》

4-ノニルフェノール標準液を 0.02、0.05、0.1、0.5、1 ppb になるように添加した試験液を調製し、オンライン SPE-GC システムにより 3 回連続分析した平均面積値と RSD を表 2 に示した。NP1-13 の各成分において良好な直線性が得られた。

表 2 直線性評価結果

化合物名	0.02 ppb		0.05 ppb		0.1 ppb		0.5 ppb		1 ppb		R <sup>2</sup> 値
	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	
NP01	2,171	12.4	3,331	14.8	4,306	15.4	19,995	9.6	47,221	3.6	0.991
NP02	10,537	15.4	16,706	6.3	25,740	9.1	140,225	7.5	333,754	4.7	0.992
NP03	4,222	16.2	7,118	3.5	10,450	7.6	60,231	7.2	146,378	4.5	0.991
NP04	3,047	6.9	5,821	6.5	8,691	10.1	50,665	6.4	117,455	3.7	0.994
NP05	5,295	15.3	9,474	4.1	14,398	6.6	90,680	10.2	195,240	4.2	0.998
NP06	3,165	17.0	5,816	5.4	8,973	7.8	51,829	2.3	122,316	2.7	0.993
NP07	2,607	18.5	4,700	7.3	7,347	9.8	40,158	7.5	96,709	4.0	0.992
NP08	1,511	8.1	2,843	7.7	4,234	8.2	25,521	6.2	63,560	0.8	0.989
NP09	4,653	10.3	8,006	6.7	11,512	9.1	68,023	4.8	163,609	0.6	0.991
NP10	1,542	14.0	2,776	5.0	3,633	7.8	21,658	7.1	49,442	2.2	0.994
NP11	10,911	14.0	17,601	7.5	28,072	5.5	166,984	7.9	403,573	3.6	0.991
NP12	144	26.6	231	19.8	464	10.0	3,385	9.3	9,304	4.9	0.982
NP13	5,184	16.0	9,156	6.9	13,750	10.0	81,631	7.4	203,037	1.5	0.989

## 【結論】

オンライン SPE-GC/MS/MS システムを用いることで、ノニルフェノール分析の前処理工程から測定までを全自動化することができ、前処理に要する時間を 10 分程度に短縮することが可能であった。また、本システムでは手作業による濃縮操作を必要とせず、使用する器具類を減らすことができることからノニルフェノール汚染の低減に貢献できると期待される。