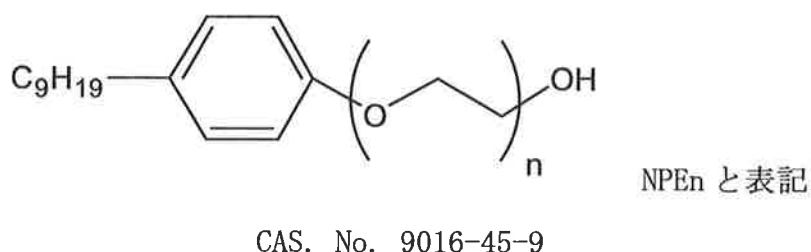


ポリ（オキシエチレン）=ノニルフェニルエーテル
 （ノニルフェノールエトキシレート、ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル）
 Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-(nonylphenyl)-.omega.-hydroxy-

構造式



物理化学的性状及び用途

分子式	融点	沸点*	水溶解度	比重
$(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O$	-20°C (NPE _{9.5})	268°C	> 1,000 mg/L (25 °C)	1.06 (NPE _{9.5} , 20°C)

蒸気圧	用途
3.2×10^{-8} Pa	洗浄剤、分散剤、顔料・塗料添加剤、メッキ浴添加剤

化学物質有害性評価書/化学物質安全性有害性評価書(2005年2月)より

*ChemFinder, <http://chemfinder.cambridgesoft.com/> (2001)

過去の調査実績

(「化学物質と環境」総集編(昭和49年度～平成13年度調査結果) 環境省環境保健部)

物質名	試料媒体 (単位)	実施年度	検出頻度 (B/A)	検出範囲	検出下限
ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	水質(ppm)	昭和52年	3/15	0.19-0.28	0.1
	底質(ppm)	昭和52年	6/15	7.2-30	4.0
	水質(ppm)	昭和53年	26/105	0.13-0.93	0.1
	底質(ppm)	昭和53年	69/88	2.1-50	2
	水質(ppm)	昭和57年	1/10	0.090	0.015
	底質(ppm)	昭和57年	4/10	2.6-4.9	2.0

§1 分析法

水質試料は固相カートリッジに通水捕集する。メタノール及び50%酢酸エチル/メタノール(v/v)で溶出・濃縮し、内標準を添加しLC/MS-SIMで定量する。

【試薬・器具】

〔試薬〕

- ・ノニルフェノールエトキシレート 15 成分混合標準液 NPE MIX-XV(エトキシ基数 1~15)：林純薬工業(株)製
- ・ポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテル：和光純薬(株)製
- ・ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル $n \approx 10$ ：東京化成(株)製
- ・メタノール：関東化学(株)製 残留農薬分析用及び高速液体クロマトグラフィー用
- ・酢酸エチル：関東化学(株)製 残留農薬分析用
- ・精製水：関東化学(株)製 高速液体クロマトグラフィー用
- ・内標物質標準液：ノニルフェノールジエトキシレート- $^{13}\text{C}_2$ 林純薬工業(株)製(1000 ppm メタノール溶液を希釈)
- ・Autoprep EDS-1：Shodex 製

〔試薬の安全性・毒性〕

- ・ポリ（オキシエチレン）=ノニルフェニルエーテル：眼及び皮膚に対する刺激性がみられ、アレルギー性皮膚炎が疑われている。触れると有害の可能性がある。

〔器具〕

- ・Sep-Pak Concentrator：Waters 製
- ・遠心分離器：通水後のカートリッジの脱水に使用
- ・超音波洗浄器：SS からの抽出に使用
- ・KD 濃縮器 KD 濃縮管（標線付き）
- ・試料液用試薬びん（1L 容）（注 1）
- ・遠心エバポレーターEYELACVE-200D：東京理科機器社製

分析法

【試料の採取及び採取試料の保存】

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。前処理操作は試料採取後、速やかに行う。

【試料の前処理及び試料液の調製】

〔水試料〕

試料 1L をあらかじめ洗浄とコンディショニングをした Autoprep EDS-1（2 つ連結）に、10mL/min の流速で通水する（注 2）。通水終了後、カートリッジを分けて遠心分離により間隙水を除去する（4000rpm, 15 分）（注 3）。溶出はカートリッジそれぞれを 1 個ずつ行い、カートリッジ 1 個あたり最初にメタノール 2mL 次いで 50%酢酸エチル/メタノール(v / v) 10mL で溶出する。また、試料が入っていた容器を少量のメタノールで数回洗浄し溶出液と合わせる。溶出液を標線つき KD 管に合わせて、遠心エ

バポレーターで軽く加温（約 30℃）しながら 1mL まで濃縮し、内標物質としてノニルフェノールジエトキシレート- $^{13}\text{C}_2$ を 1 μg （注 4）添加し試料液とする。

【空試験液の調製】

試料と同量の精製水を用いて【試料の前処理及び試料液の調製】の項に従って処理したものを空試験液とする。

【標準液の調製】

市販の NPE_n 標準原液 NPE MIX-XV 1mL を正確に取り、50%メタノール/精製水にて 100mL に定容し 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準混合溶液とする。内標物質は 1000ppm 標準混合溶液 1mL を正確に取り、50%メタノール/精製水にて 100mL に定容し 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準混合溶液とする。これらを 50%メタノール/精製水で希釈して標準混合溶液を調製する。

【試料液の保存・安定性】

〔標準物質の保存〕

密封して冷暗所に保存すれば、長期間安定である。

【測定】

測定条件

LC/MS 測定条件（注 5）

SHIMADZU LCMS-2010

(a) LC カラム Inertsil Ph-3 2.1 × 150 mm

（ガードカラムとして SUMIPAX Filter PG-OH（セミマイクロ用）を使用）

移動相 A; メタノール B; 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液

溶離条件 グラディエント A; 65 % → (20 min) → 95 %

流量 0.1mL / min

カラム温度 40 °C

注入量 5 μL

(b) MS 検出器電圧 1.5 kV Q-Array 1 +35 V Q-Array 2 +25 V

ネブライザーガス 窒素 4.5 L / min

CDL 温度 250°C

ブロック温度 200°C

検出モード ESI(+)-SIM

測定イオン $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ として検出

NPE₂: 326.2 NPE₃: 370.3 NPE₄: 414.3 NPE₅: 458.3

NPE₆: 502.4 NPE₇: 546.4 NPE₈: 590.4 NPE₉: 634.4

NPE₁₀: 678.5 NPE₁₁: 722.5 NPE₁₂: 766.5 NPE₁₃: 810.5

NPE₁₄: 854.5 NPE₁₅: 898.6 IS: 328.2

〔検量線〕

各濃度の標準混合溶液に内標物質を添加し、各溶液 5 μ L を LC/MS に注入する。各標準物質と内標物質の濃度比とピーク面積比を用いて検量線を作成する。

〔定量及び濃度の算出〕

試料液 5 μ L を LC/MS に注入し、得られた目的物質と内標準物質のピーク面積比から検量線により濃度比を求め、次項の計算式により試料中の濃度を算出する。(注 6)

計算式

試料中濃度 (μ g/L) =

$$\frac{\text{検量線から求めた濃度比} \times \text{内標準添加量} (\mu \text{ g})}{\text{試料量 (L)}}$$

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析法に用いた LC/MS の装置検出下限を表 1 に示す。装置検出下限は、平成 11 年度第 16 回環境科学セミナー「分析法開発における IDL 算定手順の具体案」に従った。ここでは、各物質の濃度が 5ng/mL の溶液を用いた。

表-1 各物質の装置検出下限 単位 (ng / mL)

	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	6 回目	7 回目	Ave	SD	IDL
NPE ₂	4.6	3.6	6.0	4.1	4.1	4.4	4.8	4.5	0.76	1.48
NPE ₃	4.7	7.5	5.5	4.4	4.3	4.5	4.3	5.0	1.2	2.26
NPE ₄	4.4	6.6	5.3	5.1	5.1	4.7	4.4	5.1	0.76	1.46
NPE ₅	4.2	7.2	5.1	5.1	5.5	5.0	5.5	5.4	0.92	1.77
NPE ₆	4.6	6.2	5.0	4.5	4.3	4.0	4.2	4.7	0.74	1.43
NPE ₇	3.9	6.5	5.6	5.1	5.7	5.2	4.7	5.2	0.82	1.59
NPE ₈	7.0	6.9	6.1	5.2	5.5	5.0	5.9	5.9	0.78	1.52
NPE ₉	3.3	6.1	7.2	5.3	5.9	5.0	6.1	5.6	1.2	2.36
NPE ₁₀	3.1	6.6	6.0	6.4	5.4	5.2	5.3	5.4	1.2	2.26
NPE ₁₁	3.8	6.7	5.9	5.4	6.1	5.6	5.2	5.5	0.90	1.76
NPE ₁₂	2.9	6.7	6.8	4.5	5.5	5.8	5.4	5.4	1.3	2.61
NPE ₁₃	3.2	5.3	6.5	5.5	5.4	5.7	6.3	5.4	1.1	2.09
NPE ₁₄	2.8	5.7	6.5	6.3	6.0	6.2	5.3	5.5	1.3	2.47
NPE ₁₅	3.8	5.8	7.4	6.3	7.2	6.9	6.9	6.3	1.3	2.41

〔検出限界及び定量限界〕

本分析法による検出限界及び定量限界を次に示す（注 7）。

	水質	
	検出下限(μg / L)	定量下限(μg / L)
NPE ₂	3.7	12
NPE ₃	4.2	14
NPE ₄	1.8	6.1
NPE ₅	3.4	11
NPE ₆	3.7	12
NPE ₇	3.8	12
NPE ₈	2.7	9.1
NPE ₉	2.3	7.8
NPE ₁₀	2.4	8.2
NPE ₁₁	3.6	12
NPE ₁₂	2.6	8.6
NPE ₁₃	2.4	8.1
NPE ₁₄	4.3	14
NPE ₁₅	3.5	11

注 解

- (1) NPE_n はガラス用の洗剤などに使用されているので、試料容器などからの汚染が問題となることから、試料保存用の試薬びん及び分析に用いるガラス器具類を完全に洗浄する必要がある。ガラス器具については分析前に硝酸槽に浸し、水道水及び精製水で洗浄後、メタノールで洗ってから用いた。
- (2) Autoprep EDS-1 は 50%酢酸エチル/メタノール(v/v)、メタノール次いで精製水を通水してから使用する。NPE_n がカートリッジ内に残存する可能性があるため十分に洗浄する。コンセンレーター（加圧式）が無い場合はアスピレーター等により減圧通水してもよい。
また、この他にも Sep-Pak Plus tC18 などのカートリッジを使用してもよい。
SS が多く通水が出来ない場合は、あらかじめ試料水をガラス繊維濾紙で濾過し、SS 分はメタノール 10mL ずつで 2 回抽出し、メンブランフィルターでろ過後、ろ過水に合わせて通水する。この際、試料によってはメタノールにより回収率が低下する可能性があるため、その場合は濃縮してから試料水にあわせることが必要。
- (3) このときの脱水が不十分である場合、溶出が不十分であつたりばらつきが大きくなることもある。特に通気脱水を行う場合、通気時間は十分にとる必要がある。
- (4) 内標物質の添加量は装置の感度に応じて変更してもよい。

- (5) LC/MS 条件は本測定に使用した機種(SHIMADZU LCMS-2010)特有のものである(解説参照)。MS の設定は測定モード及びモニターイオンの設定以外は装置のデフォルト値を用いた。
- (6) NPE_n 汚染を防ぐために LC/MS 系内を完全に洗浄する必要があるため、LC/MS 使用前にはメタノールを十分流した。
- (7) 検出下限値及び定量下限値は、「化学物質分析法開発マニュアル(案)」(昭和 62 年 3 月 環境庁環境保健部調査室 以下「分析法開発マニュアル」)に従った。

検出下限値及び定量下限値(算出表)

NPE ₂	水質		
試料濃度(ng/L)	5	10	25
応答値(X)	112897	183953	474222
標準偏差(σ_R)	7704	21979	15520
検出力(D _n)	0.5428	1.901	1.301
検出下限(D×3)	3.7		
定量下限(D×10)	12		
不偏分散(F _d)	8.38		

NPE ₃	水質		
試料濃度(ng/L)	5	10	25
応答値(X)	106154	221812	684056
標準偏差(σ_R)	14034	12954	38738
検出力(D _n)	1.051	0.9291	2.252
検出下限(D×3)	4.2		
定量下限(D×10)	14		
不偏分散(F _d)	7.34		

NPE ₄	水質		
試料濃度(ng/L)	5	10	25
応答値(X)	86094	193739	592487
標準偏差(σ_R)	7781	7151	8002
検出力(D _n)	0.7090	0.5872	0.5372
検出下限(D×3)	1.8		
定量下限(D×10)	6.1		
不偏分散(F _d)	1.25		

NPE ₅	水質		
試料濃度(ng/L)	5	10	25
応答値(X)	107050	208850	613528
標準偏差(σ_R)	12864	21136	13406
検出力(D _n)	0.9559	1.610	0.8691
検出下限(D×3)	3.4		
定量下限(D×10)	11		
不偏分散(F _d)	3.31		

NPE ₆	水質		
試料濃度(ng/L)	5	10	25
応答値(X)	111721	193122	529201
標準偏差(σ_R)	9295	20252	19475
検出力(D _n)	0.6260	1.668	1.463
検出下限(D×3)	3.7		
定量下限(D×10)	12		
不偏分散(F _d)	4.80		

NPE ₇	水質		
試料濃度(ng/L)	5	10	25
応答値(X)	103484	182937	481530
標準偏差(σ_R)	8144	17346	20681
検出力(D _n)	0.6260	1.508	1.708
検出下限(D×3)	3.8		
定量下限(D×10)	12		
不偏分散(F _d)	6.09		

NPE ₈	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	89548	149118	420744
標準偏差(σ_R)	5669	11798	10236
検出力 (Dn)	0.5036	1.258	0.9677
検出下限(D×3)	2.7		
定量下限(D×10)	9.1		
不偏分散 (Fd)	4.26		

NPE ₉	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	64019	116788	286989
標準偏差(σ_R)	3882	5341	8325
検出力 (Dn)	0.4824	0.7276	1.153
検出下限(D×3)	2.3		
定量下限(D×10)	7.8		
不偏分散 (Fd)	4.73		

NPE ₁₀	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	45103	95784	233532
標準偏差(σ_R)	2902	5006	6726
検出力 (Dn)	0.62290	0.8315	1.145
検出下限(D×3)	2.4		
定量下限(D×10)	8.2		
不偏分散 (Fd)	5.42		

NPE ₁₁	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	32132	76451	204071
標準偏差(σ_R)	4540	3494	9046
検出力 (Dn)	1.124	0.7270	1.763
検出下限(D×3)	3.6		
定量下限(D×10)	12		
不偏分散 (Fd)	6.83		

NPE ₁₂	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	27825	53251	173293
標準偏差(σ_R)	1694	2992	5324
検出力 (Dn)	0.4845	0.8941	1.222
検出下限(D×3)	2.6		
定量下限(D×10)	8.6		
不偏分散 (Fd)	9.92		

NPE ₁₃	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	26110	46359	132415
標準偏差(σ_R)	1705	1720	4473
検出力 (Dn)	0.51970	0.5095	1.343
検出下限(D×3)	2.4		
定量下限(D×10)	8.1		
不偏分散 (Fd)	7.10		

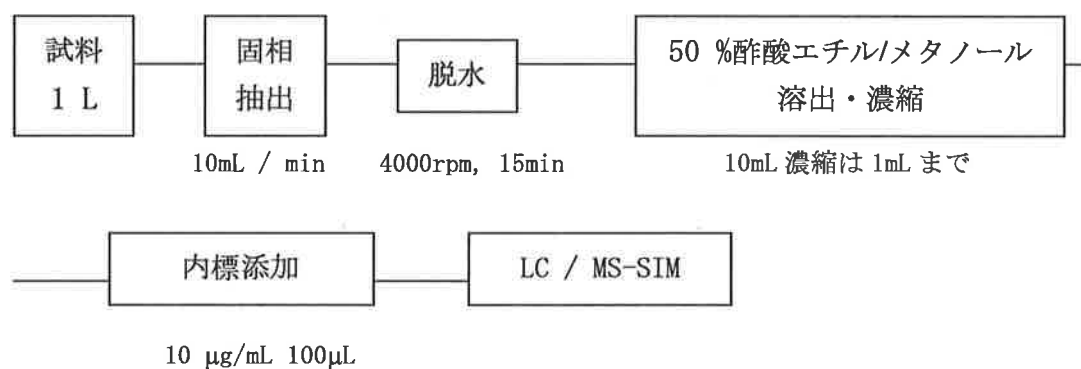
NPE ₁₄	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	14441	24696	95990
標準偏差(σ_R)	1242	3399	3533
検出力 (Dn)	0.6843	2.190	1.464
検出下限(D×3)	4.3		
定量下限(D×10)	14		
不偏分散 (Fd)	7.84		

NPE ₁₅	水質		
試料濃度(ng /L)	5	10	25
応答値(X)	7150	17035	57812
標準偏差(σ_R)	800.0	1618	1668.0
検出力 (Dn)	0.8900	1.511	1.147
検出下限(D×3)	3.5		
定量下限(D×10)	11		
不偏分散 (Fd)	5.32		

§ 2 解説

【分析法】

〔分析法フローチャート〕

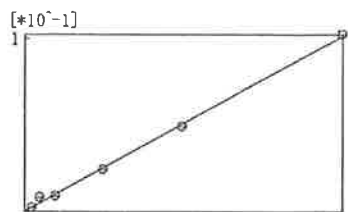


〔分析法の検討〕

1. 検量線

各物質の検量線を示す。濃度範囲はいずれも 5ng/mL-100ng/mL で、良好な直線性が得られた。

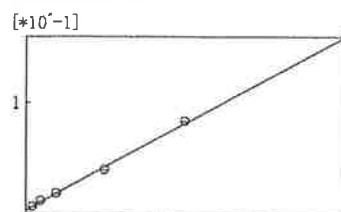
MS Calibration
ID#:2 Mass:326.20 Name:NPE2
 $f(x)=1.00928*x+0.000272264$ $r^2=0.998762$
Internal Standard



NPE₂ の検量線 [*10⁻¹]

No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

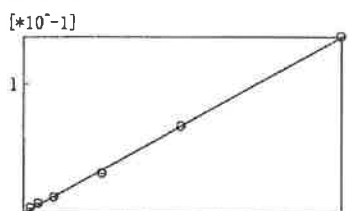
MS Calibration
ID#:3 Mass:370.30 Name:NPE3
 $f(x)=1.56029*x+0.00269671$ $r^2=0.999620$
Internal Standard



NPE₃ の検量線 [*10⁻¹]

No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

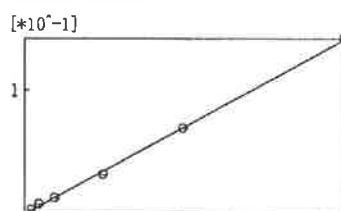
MS Calibration
ID#:4 Mass:414.30 Name:NPE4
 $f(x)=1.38033*x-0.00192013$ $r^2=0.999646$
Internal Standard



NPE₄ の検量線 [*10⁻¹]

No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

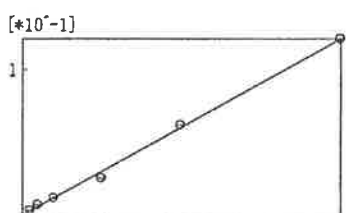
MS Calibration
ID#:5 Mass:458.30 Name:NPE5
 $f(x)=1.42307*x-0.00171753$ $r^2=0.999624$
Internal Standard



NPE₅ の検量線 [*10⁻¹]

No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

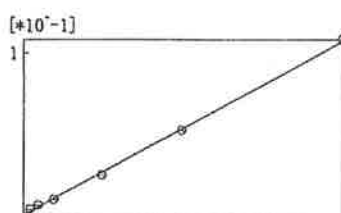
MS Calibration
ID#:6 Mass:502.40 Name:NPE6
 $f(x)=1.2146*x-0.00099344$ $r^2=0.998795$
Internal Standard



NPE₆ の検量線 [*10⁻¹]

No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

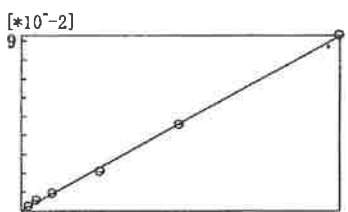
MS Calibration
ID#:7 Mass:546.40 Name:NPE7
 $f(x)=1.07802*x-0.000706126$ $r^2=0.999498$
Internal Standard



NPE₇ の検量線 [*10⁻¹]

No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

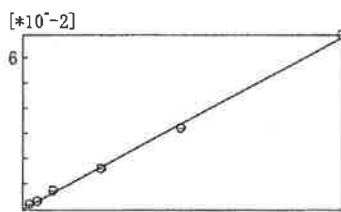
MS Calibration
ID#:8 Mass:590.40 Name:NPE8
 $f(x)=0.925274*x-0.000402019$ $r^2=0.999503$
Internal Standard



NPE₈ の検量線 [*10⁻¹]

No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

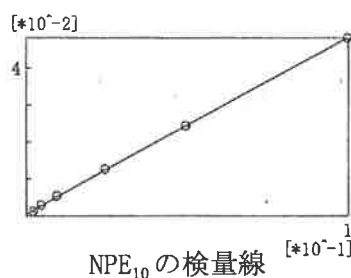
MS Calibration
ID#:9 Mass:634.40 Name:NPE9
 $f(x)=0.688897*x-0.000845618$ $r^2=0.999180$
Internal Standard



NPE₉ の検量線 [*10⁻¹]

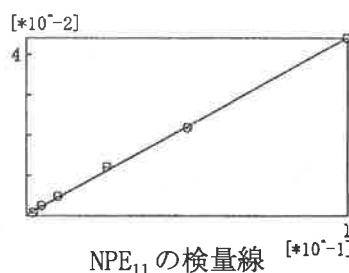
No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

MS Calibration
ID#:10 Mass:678.50 Name:NPE10
 $f(x)=0.478834*x+0.000365112$ $r^2=0.999912$
Internal Standard



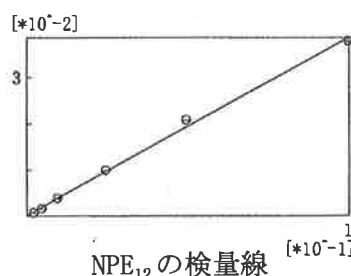
No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

MS Calibration
ID#:11 Mass:722.50 Name:NPE11
 $f(x)=0.438442*x+0.000257277$ $r^2=0.999543$
Internal Standard



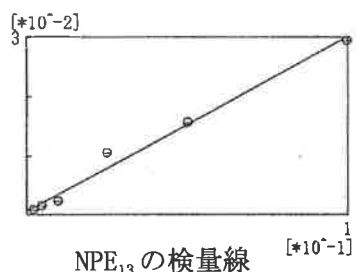
No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

MS Calibration
ID#:12 Mass:766.50 Name:NPE12
 $f(x)=0.383906*x+0.000123198$ $r^2=0.998505$
Internal Standard



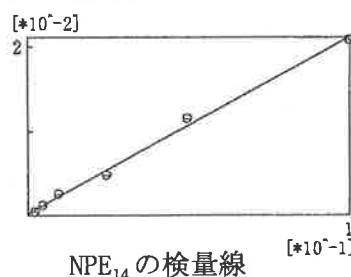
No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

MS Calibration
ID#:13 Mass:810.50 Name:NPE13
 $f(x)=0.295827*x+0.000549341$ $r^2=0.992873$
Internal Standard



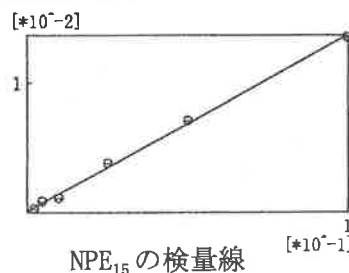
No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

MS Calibration
ID#:14 Mass:854.50 Name:NPE14
 $f(x)=0.208774*x+0.000174535$ $r^2=0.997805$
Internal Standard



No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

MS Calibration
ID#:15 Mass:898.60 Name:NPE15
 $f(x)=0.135588*x+9.53707e-005$ $r^2=0.998900$
Internal Standard



No.	Conc.
1	0.002
2	0.005
3	0.010
4	0.025
5	0.050
6	0.100

2. 固相カートリッジの検討

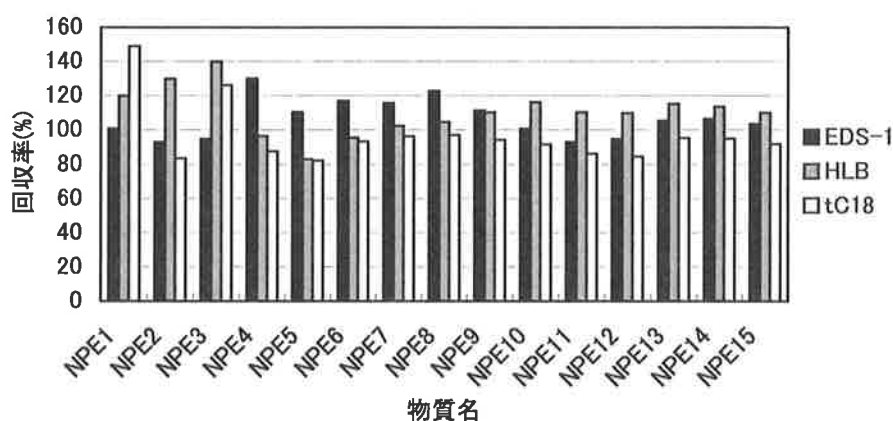
【試料の前処理】に従い、精製水及び河川水を用いた添加回収試験を行い水質試料の前処理に用いる固相カートリッジの検討を行った。

(1) 精製水への添加回収試験

NPE (n=1-15) 各 100 ng を 500mL の精製水に添加したものを数種のカートリッジに通水し回収率を求めた。溶出溶媒は NPE_n への報告例があるものはその報告に従い、EDS-1 には 50 %酢酸エチル/メタノール、その他のカートリッジに対してはメタノールを用いた。

各カートリッジの回収率を次の図-1 に示す。

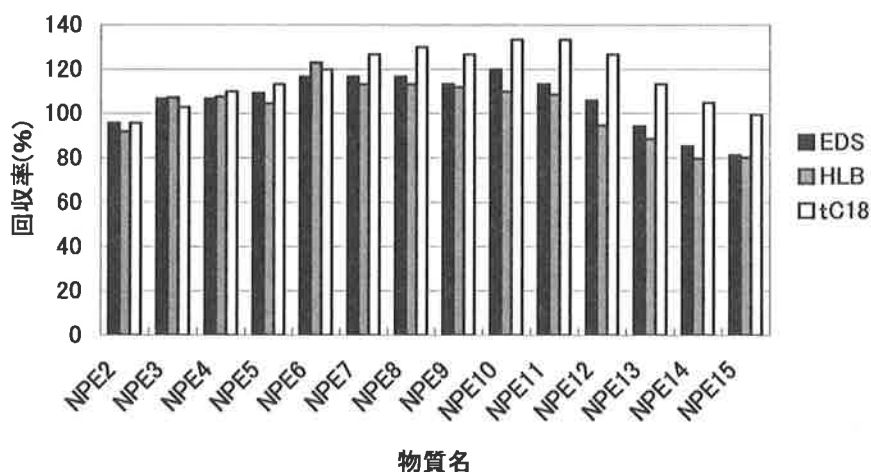
図-1 精製水を用いた添加回収試験



(2) 河川水からの添加回収試験

河川水 500 mL に NPE 各 0.1 μg を添加し各固相カートリッジからの回収試験を行った。カートリッジは精製水と同様に Waters Sep-Pak tC18, OASIS HLB 及び Autoprep EDS-1 の 3 種類について検討した。各カートリッジからの回収率を次の図-2 に示す。

図-2 河川水を用いた添加回収試験



精製水を用いた添加回収試験及び河川水を用いた添加回収試験の結果、精製水を用いた場合、カートリッジにより若干の差が見られたものの、河川水を用いた場合には大きな差は見られなかった。しかしながら、下水道処理場からの排水の影響を強く受けている河川水を抽出したところ、EDS-1 からの抽出液の着色が少なかったため、ここでは EDS-1 を使用することとした。また、使用するカートリッジによっては溶出液に微粒子が混入し LC カラムのつまりを招くことがあるので、その際にはメンブレンフィルターなどで微粒子を除去してから注入する。この時、フィルターからの汚染に注意する。いずれのカートリッジも、使用前に十分に洗浄を行った。

3. 低濃度回収試験

分析法開発マニュアルに従い、水質試料 1 L に混合標準溶液を所定の濃度となるように添加し、本分析法に従って回収試験を行った。

*は環境試料中で定量下限値未満だったことを示す

	試料名	試料量 (L)	添加量(ng) (測定値)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
NPE ₂	精製水	1	5	4	6.9	138	7.1
		1	10	4	11.4	114	13
		1	25	4	23.1	93	5.4
	河川水	1	無添加	3	4.1*	-	15
		1	20.6	3	19.1	93	4.8
		1	41.2	3	39.4	96	4.1
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	20.6	3	17.9	87	10
		1	41.2	3	28.4	69	5.4
NPE ₃	精製水	1	5	4	2.6	53	22
		1	10	4	7.4	74	7.2
		1	25	4	20.0	80	4.2
	河川水	1	無添加	3	6.2*	-	26
		1	17.6	3	18.9	107	10
		1	35.2	3	35.0	100	7.8
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	17.6	3	15.2	87	9.6
		1	35.2	3	24.3	69	5.8
NPE ₄	精製水	1	5	4	5.4	108	6.7
		1	10	4	10.4	104	3.2
		1	25	4	22.1	89	3.4
	河川水	1	無添加	3	7.4	-	28
		1	21.1	3	19.8	94	5.6
		1	42.2	3	44.6	106	4.1
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	21.1	3	19.8	94	6.6
		1	42.2	3	31.1	74	2.4

	試料名	試料量 (L)	添加量(ng) (測定値)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
NPE ₅	精製水	1	5	4	6.0	121	9.4
		1	10	4	10.6	106	8.7
		1	25	4	23.0	92	1.6
	河川水	1	無添加	3	8.4*	-	13
		1	22.5	3	22.2	99	8.1
		1	45.0	3	51.4	114	6.1
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	22.5	3	20.3	90	7.8
		1	45.0	3	31.9	71	3.3
NPE ₆	精製水	1	5	4	6.7	135	7.3
		1	10	4	11.0	110	9.8
		1	25	4	22.4	90	3.6
	河川水	1	無添加	3	9.2*	-	7.8
		1	21.3	3	19.5	92	9.3
		1	42.6	3	48.7	114	5.9
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	21.3	3	20.3	95	7.4
		1	42.6	3	31.4	74	4.1
NPE ₇	精製水	1	5	4	6.8	137	7.1
		1	10	4	11.5	115	9.1
		1	25	4	23.5	94	5.9
	河川水	1	無添加	3	10.6*	-	9.8
		1	20.8	3	19.9	96	6.6
		1	41.6	3	46.7	112	4.9
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	20.8	3	23.5	113	6.6
		1	41.6	3	38.5	93	2.0

	試料名	試料量 (L)	添加量(ng) (測定値)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
NPE ₈	精製水	1	5	4	6.7	133	5.9
		1	10	4	10.8	108	7.5
		1	25	4	24.6	99	3.5
	河川水	1	無添加	3	10.3	-	16
		1	18.1	3	21.3	118	9.2
		1	36.2	3	45.1	125	9.0
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	18.1	3	22.0	122	9.0
		1	36.2	3	33.2	92	5.8
NPE ₉	精製水	1	5	4	7.1	141	4.7
		1	10	4	12.1	121	4.5
		1	25	4	25.8	103	6.7
	河川水	1	無添加	3	8.3	-	18
		1	20.5	3	21.3	104	9.1
		1	41.0	3	45.2	110	1.2
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	20.5	3	20.2	99	8.0
		1	41.0	3	32.2	78	3.4
NPE ₁₀	精製水	1	5	4	5.3	106	7.3
		1	10	4	12.1	121	5.6
		1	25	4	25.6	102	4.5
	河川水	1	無添加	3	7.0*	-	32
		1	20.0	3	20.2	101	9.1
		1	40.0	3	44.3	111	6.8
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	20.0	3	18.7	94	1.9
		1	40.0	3	32.7	82	9.2

	試料名	試料量 (L)	添加量(ng) (測定値)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
NPE ₁₁	精製水	1	5	4	4.1	82	16
		1	10	4	10.6	106	4.7
		1	25	4	24.8	99	6.1
	河川水	1	無添加	3	5.5*	-	37
		1	17.7	3	17.3	98	7.3
		1	35.4	3	41.3	117	9.2
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	17.7	3	17.7	100	6.9
		1	35.4	3	30.4	86	1.9
NPE ₁₂	精製水	1	5	4	4.3	87	6.6
		1	10	4	8.6	86	5.8
		1	25	4	25.4	101	3.4
	河川水	1	無添加	3	3.0*	-	57
		1	16.6	3	15.7	95	1.7
		1	33.2	3	32.4	98	9.0
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	16.6	3	19.0	115	13
		1	33.2	3	31.0	93	4.0
NPE ₁₃	精製水	1	5	4	3.8	76	9.7
		1	10	4	8.2	82	5.1
		1	25	4	22.6	90	5.5
	河川水	1	無添加	3	-	-	-
		1	13.7	3	10.8	79	11
		1	27.4	3	31.6	115	6.3
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	13.7	3	13.7	100	7.2
		1	27.4	3	31.0	113	4.0

	試料名	試料量 (L)	添加量(ng) (測定値)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
NPE ₁₄	精製水	1	5	4	3.6	72	11
		1	10	4	6.8	68	16
		1	25	4	25.5	102	3.1
	河川水	1	無添加	3	-	-	-
		1	13.6	3	10.8	80	11
		1	27.2	3	27.0	99	8.7
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	13.6	3	12.2	90	26
		1	27.2	3	20.2	74	8.2
NPE ₁₅	精製水	1	5	4	2.7	54	14
		1	10	4	7.4	74	10
		1	25	4	24.9	100	7.7
	河川水	1	無添加	3	-	-	-
		1	15.8	3	7.3	46	17
		1	31.6	3	24.0	76	9.0
	海水	1	無添加	3	-	-	-
		1	15.8	3	11.9	75	11
		1	31.6	3	21.3	68	9.0

4. 分解性スクリーニング試験結果

分析法開発マニュアルに従い分解性スクリーニング試験を行った。結果を次に示す。

	pH	原液 (ng/mL)	1 時間保存後の残存率 (%)	5 日間保存後の残存率(%)	
				暗所	光照射
NPE ₂	5	105	89.9	100	102
	7		98.1	87.6	
	9		110	94.8	
NPE ₃	5	234	90.6	118	110
	7		99.1	103	
	9		108	107	

	pH	原液 (ng/mL)	1 時間保存後の残存率 (%)	5 日間保存後の残存率(%)	
				暗所	光照射
NPE ₄	5	352	84.7	118	110
	7		96.0	103	
	9		101	107	
NPE ₅	5	397	80.9	119	109
	7		96.0	103	
	9		101	101	
NPE ₆	5	388	78.1	123	112
	7		94.8	105	
	9		100	105	
NPE ₇	5	414	73.7	122	108
	7		92.5	104	
	9		99.5	99	
NPE ₈	5	372	72.6	119	103
	7		95.4	105	
	9		97.6	102	
NPE ₉	5	374	71.1	119	103
	7		89.8	105	
	9		98.1	102	
NPE ₁₀	5	363	71.3	119	106
	7		94.5	101	
	9		94.5	107	
NPE ₁₁	5	317	65.6	113	100
	7		89.6	107	
	9		92.4	96.2	
NPE ₁₂	5	271	61.6	105	89.9
	7		83.8	107	
	9		86.7	94.9	
NPE ₁₃	5	186	68.8	93.8	97.2
	7		96.8	92.8	
	9		95.2	94.9	
NPE ₁₄	5	158	61.6	89.4	90.1
	7		82.9	103	
	9		95.2	94.9	

	pH	原液 (ng/mL)	1 時間保存後の残存率 (%)	5 日間保存後の残存率(%)	
				暗所	光照射
NPE ₁₅	5	93.3	76.5	82.8	96.5
	7		93.8	113	
	9		95.0	110	

5. クロマトグラム

標準物質、河川水を用いた低濃度添加回収試験、海水を用いた低濃度回収試験の各物質のクロマトグラムを示す。

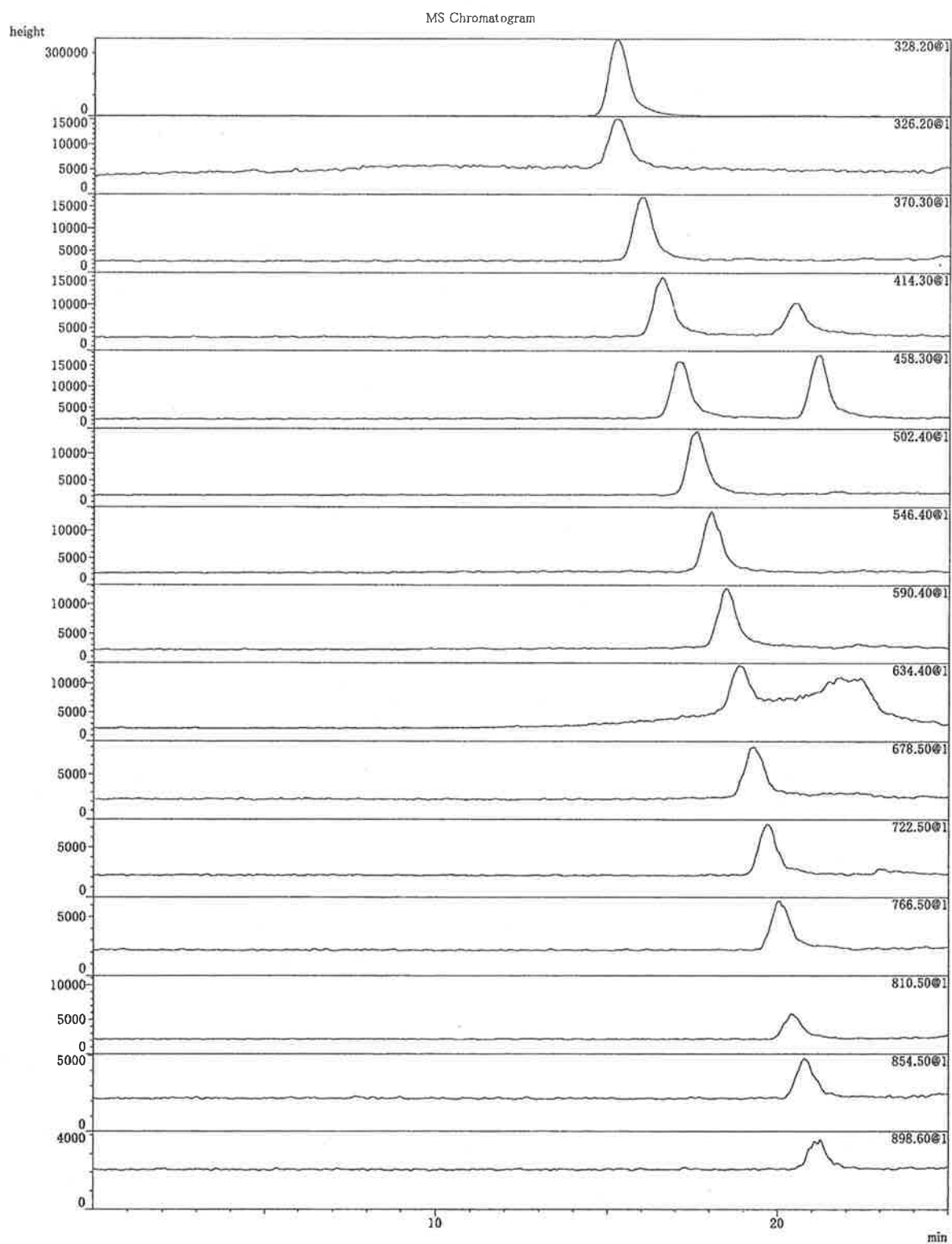


図-3 標準品のクロマトグラム (各 NPE 濃度 ; 100 μ g/mL)

上より IS、NPE₂、NPE₃、NPE₄、NPE₅、NPE₆、NPE₇、NPE₈、NPE₉、NPE₁₀、
NPE₁₁、NPE₁₂、NPE₁₃、NPE₁₄、NPE₁₅

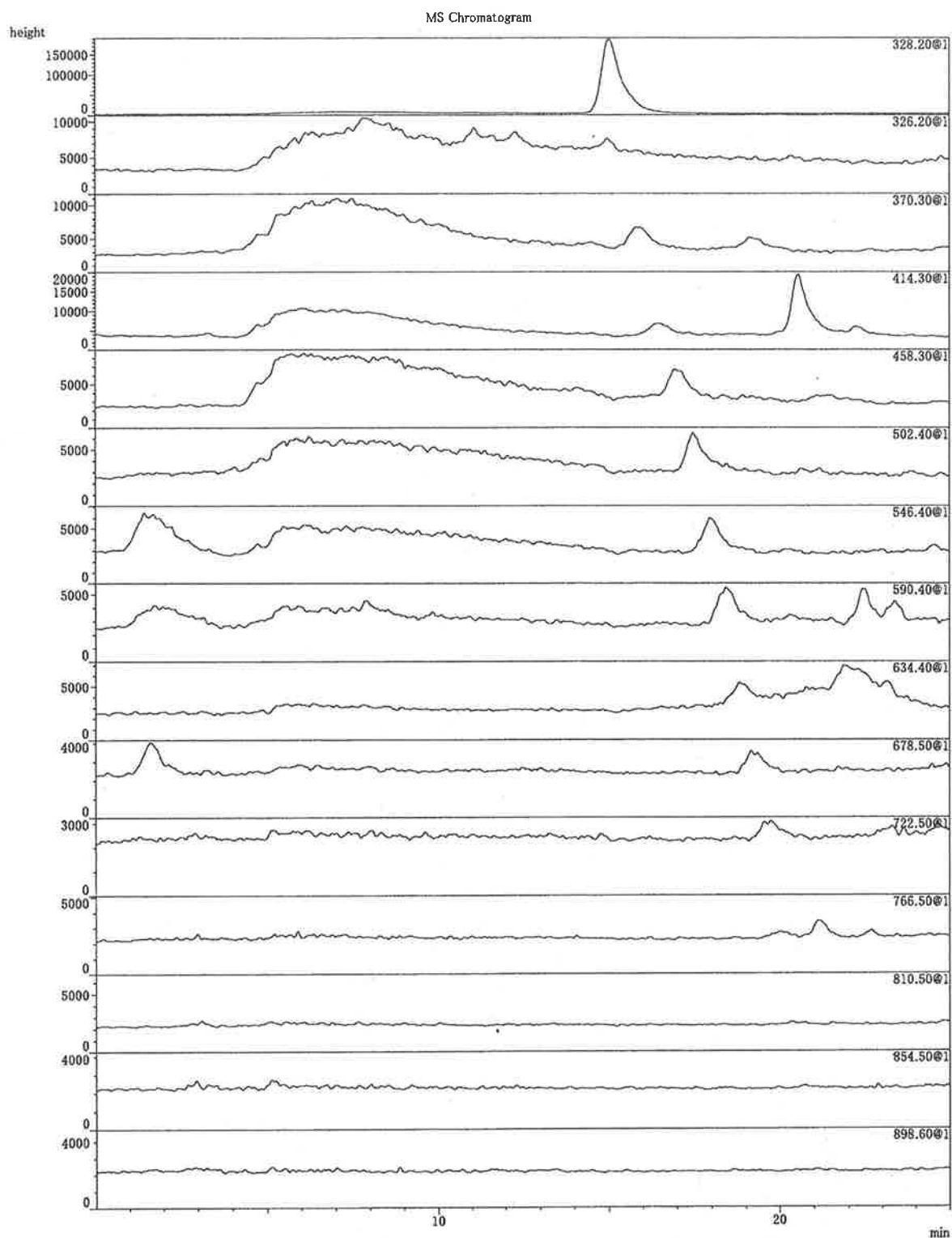


図-4 河川水のクロマトグラム（無添加）

上より IS、NPE₂、NPE₃、NPE₄、NPE₅、NPE₆、NPE₇、NPE₈、NPE₉、NPE₁₀、
NPE₁₁、NPE₁₂、NPE₁₃、NPE₁₄、NPE₁₅

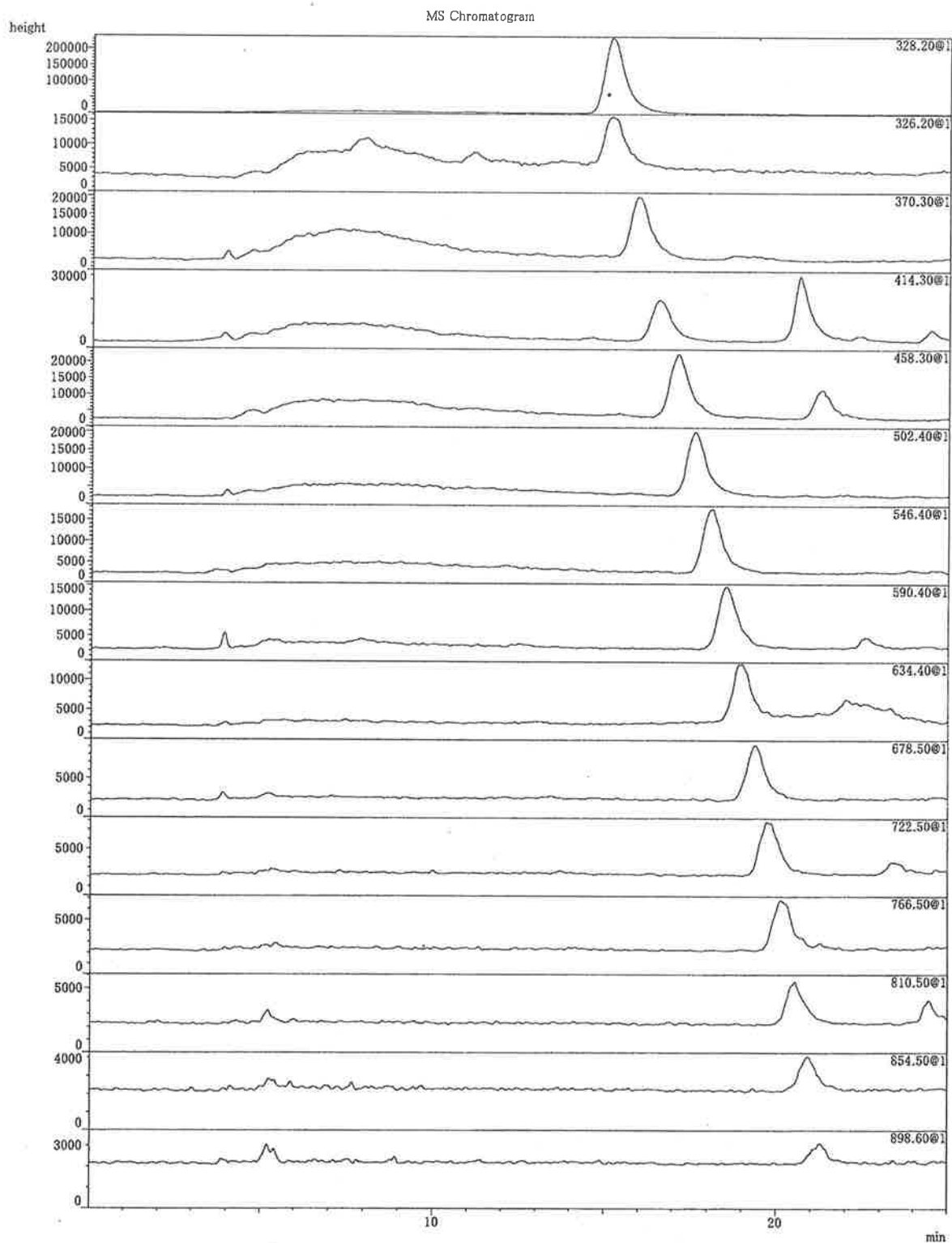


図-5 河川水のクロマトグラム (添加)

上より IS、NPE₂、NPE₃、NPE₄、NPE₅、NPE₆、NPE₇、NPE₈、NPE₉、NPE₁₀、
NPE₁₁、NPE₁₂、NPE₁₃、NPE₁₄、NPE₁₅

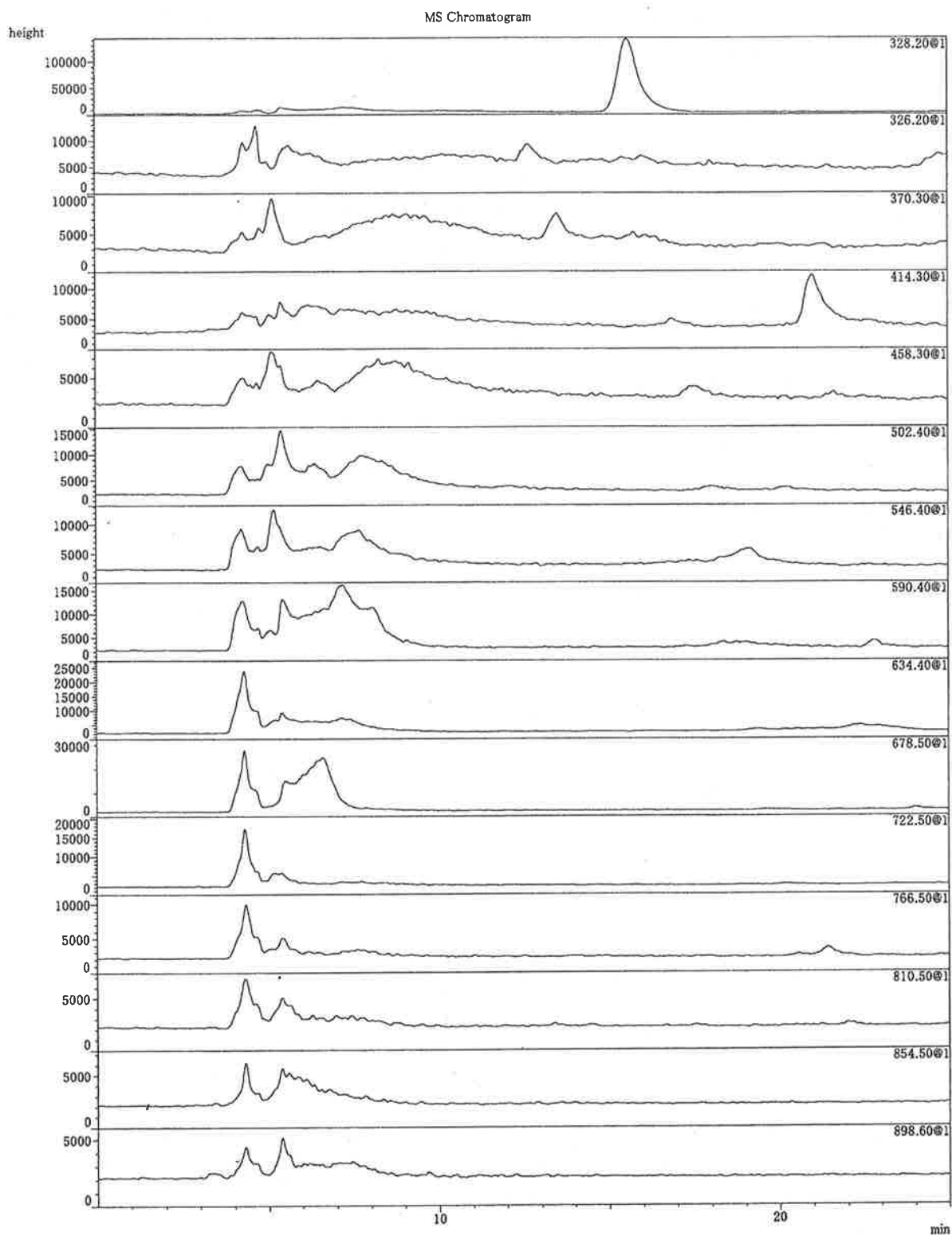


図-6 海水のクロマトグラム（無添加）

上より IS、NPE₂、NPE₃、NPE₄、NPE₅、NPE₆、NPE₇、NPE₈、NPE₉、NPE₁₀、
NPE₁₁、NPE₁₂、NPE₁₃、NPE₁₄、NPE₁₅

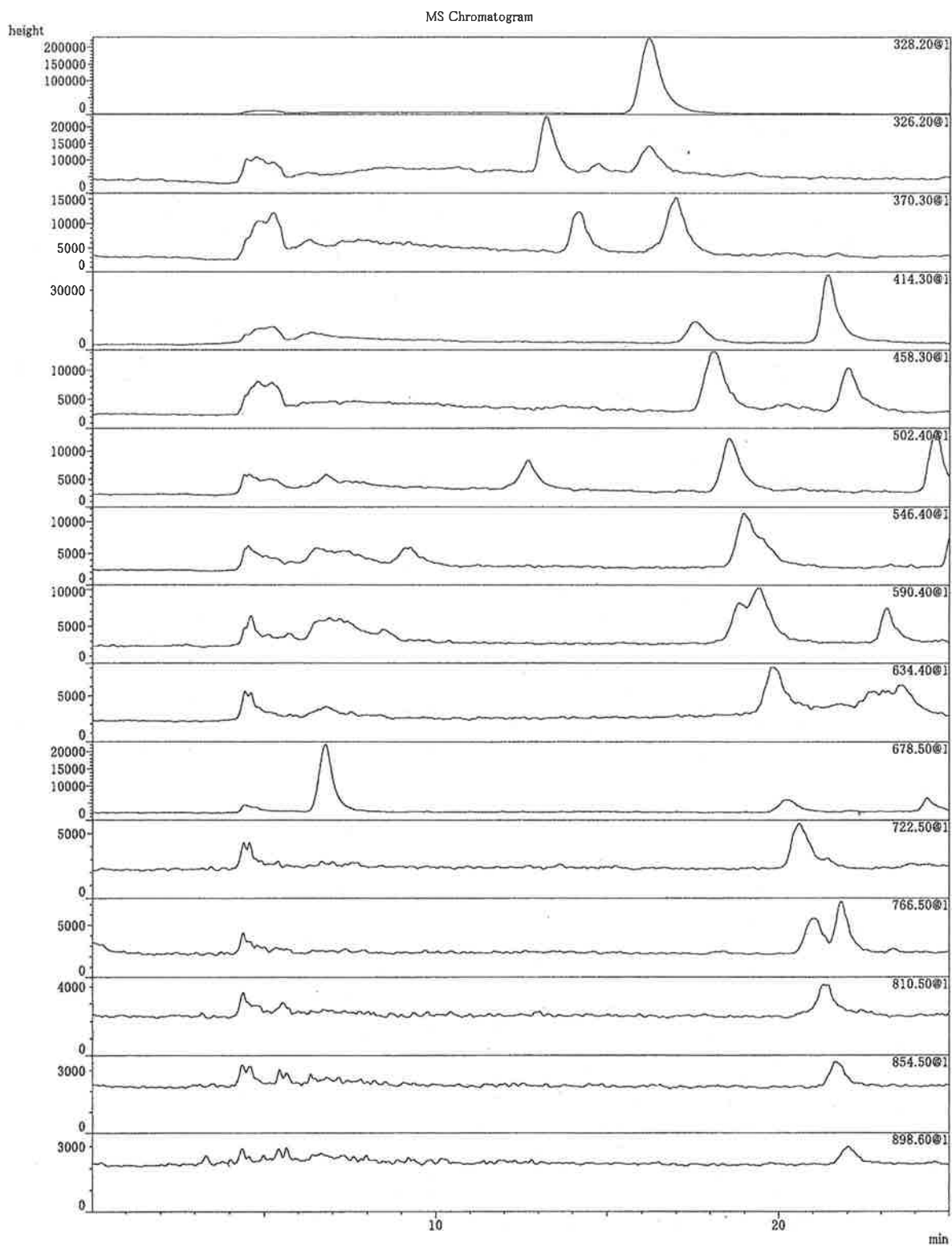


図-7 海水のクロマトグラム (添加)

上より IS、NPE₂、NPE₃、NPE₄、NPE₅、NPE₆、NPE₇、NPE₈、NPE₉、NPE₁₀、
NPE₁₁、NPE₁₂、NPE₁₃、NPE₁₄、NPE₁₅

6. 他の LC/MS を用いた場合の測定条件

測定装置に LC/MS を用いる場合、機種により設定条件が大きく異なることがある。
次に他の機種における測定条件を示す。

(a) LC Waters alliance 2690

カラム Inertsil Ph-3 2.1 × 150 mm

(ガードカラムとして SUMIPAX Filter PG-OH (セミマイクロ用) を使用)

移動相 A; メタノール B; 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液

溶離条件 グラディエント A; 65 % → (20 min) → 95 %

流量 0.2 mL/min

カラム温度 40 °C

注入量 5 µL

(b) MS Micromass Platform LCZ

Ion Source Block 150 °C

Desolvation Gas 350 °C N₂ 650 L/hour

検出モード ESI(+)-SIM

測定イオン $[M+NH_4]^+$ として検出

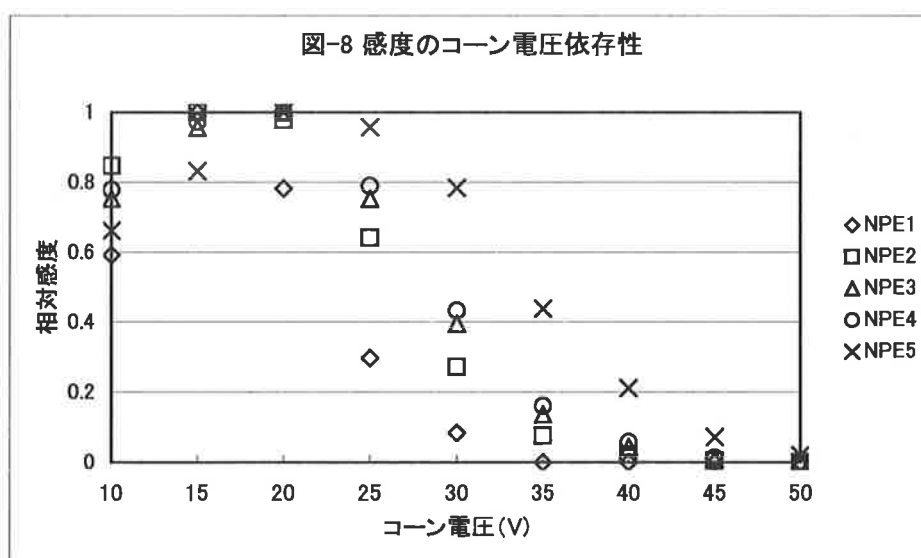
NPE₂: 326.2 NPE₃: 370.3 NPE₄: 414.3 NPE₅: 458.3

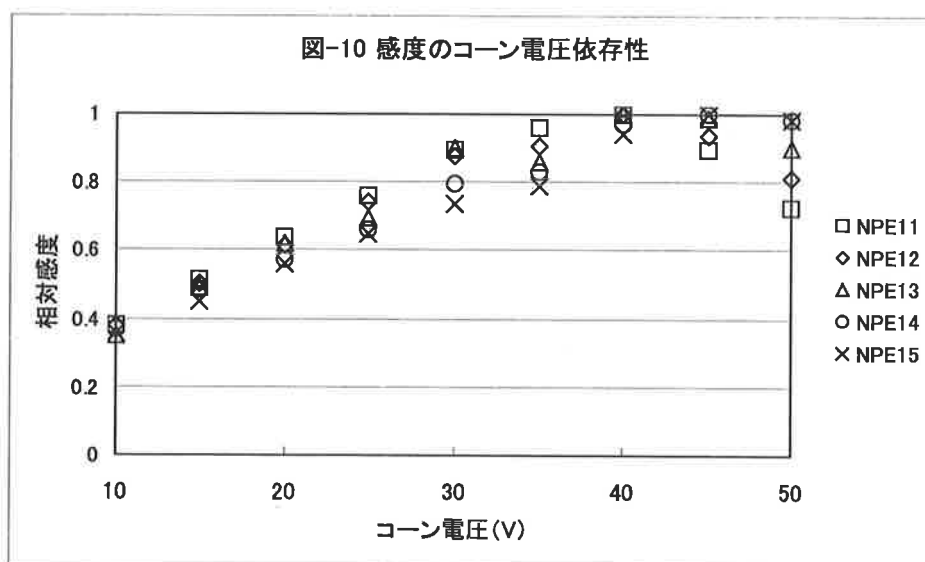
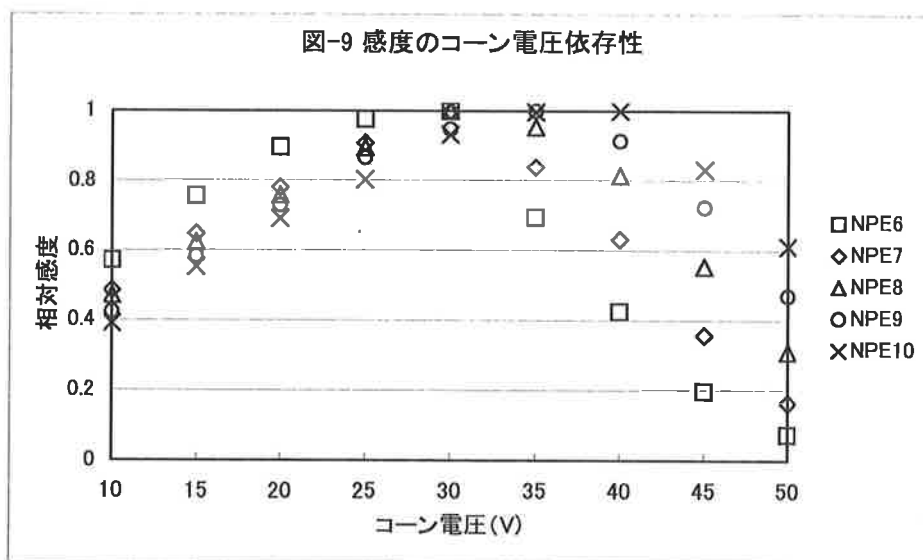
NPE₆: 502.4 NPE₇: 546.4 NPE₈: 590.4 NPE₉: 634.4

NPE₁₀: 678.5 NPE₁₁: 722.5 NPE₁₂: 766.5 NPE₁₃: 810.5

NPE₁₄: 854.5 NPE₁₅: 898.6 IS: 328.2

コーン電圧は物質により最適電圧が異なった。図-3～図-5 に各 NPE_n の感度のコーン電圧依存性を示す。





また、この装置では全ての対象物質を一斉分析すると、NPE₁の感度が著しく低下した。この物質に対するモニタリング時間を十分にとる必要から、一斉分析を行わず複数回に分けて測定を行う必要があった。この条件で得られたクロマトグラムを次に示す。

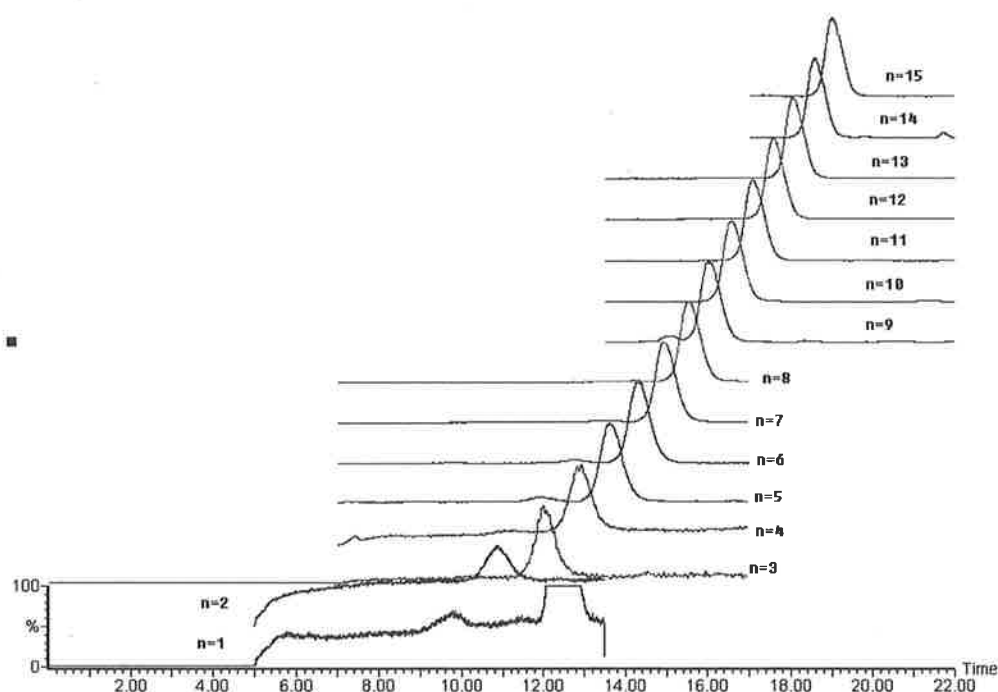


図-11 標準物質のクロマトグラム

測定条件；NPE₁、NPE₂、NPE₉~NPE₁₃を同時に測定

NPE₃~NPE₈、NPE₁₄、NPE₁₅を同時に測定

2回に分けて測定を行った。

【評価】

本分析法により、環境中のポリ（オキシエチレン）=ノニルフェニルエーテルをそれぞれ 10ng/L レベルで分析できる。

試料採取及び試料液の郵送

1. 試料の前処理を行わない場合

水質試料：試料をガラスびんに採取しクール便で送付する。

2. 試料の前処理を行う場合

分析法に示した【試料の前処理】及び【試料液の調製】の要領に従って調製し、得られた試料液をアンプルまたはバイアル瓶に密封してクール便で送付する。

参考文献

1. 伊藤ほか 第36回水環境学会講演集、p430。
2. 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成11年度環境保全成果集（Ⅰ）、p9-8-9-9。
3. 日本下水道協会：下水試験法（追補暫定版）－内分泌攪乱物質及びクリプトスポリジウム編－2002年版、p250 - p261。

担当 北海道環境科学研究センター

住所：〒060-0819 札幌市北区北19条西12丁目

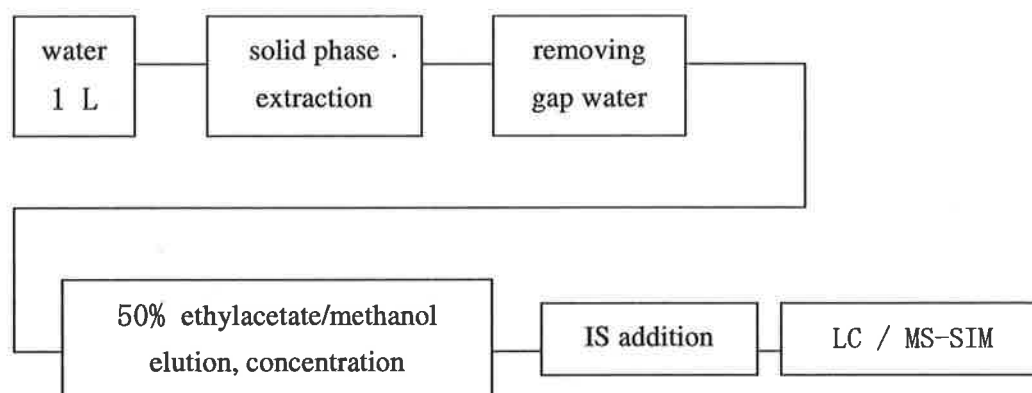
TEL：011-747-3521（内線536）

FAX：011-747-3254

担当：田原 るり子

Summary

A water sample was passed through a solid phase extraction cartridge (Autoprep EDS-1), which cartridge was preconditioned and was connected two, at a flow rate of 10 mL / min. After removing gap water on a cartridge by centrifugal separation, the analytes were eluted with 10 ml of methanol followed by 10ml of 50 % ethylacetate / methanol (v/v) per cartridge, respectively. Then the eluate added the methanol which washed the sample bottle was concentrated to 1 mL by centrifugal evaporator at 30 °C.



物質名	分析法フローチャート	備考
ポリ(オキシエチレン) = ノニルフェニルエーテル	(水質) <pre> graph LR A[水質試料 1L] --> B[固相抽出 (EDS-1)] B --> C[脱水 (遠心分離)] C --> D[溶出 メタノール 2mL → 50%酢酸エチル/メタノール 10mL] D --> E[濃縮] E --> F[LC/MS-SIM ESI(+)] </pre>	LC/MS-SIM ESI(+) カラム Inertsil Ph-3 長さ 150mm 内径 2.1mm 検出下限 NPE₂: 3.7 ng/L NPE₃: 4.2 ng/L NPE₄: 1.8 ng/L NPE₅: 3.4 ng/L NPE₆: 3.7 ng/L NPE₇: 3.8 ng/L NPE₈: 2.7 ng/L NPE₉: 2.3 ng/L NPE₁₀: 2.4 ng/L NPE₁₁: 3.6 ng/L NPE₁₂: 2.6 ng/L NPE₁₃: 2.4 ng/L NPE₁₄: 4.3 ng/L NPE₁₅: 3.5 ng/L