

文中の赤字部分は2015/01/27訂正。

ただし、クロマトグラムの差し替えはページ全体を入れ替えた。

H27年度精査におけるコメントを文末に別紙で追加。(2016/4/22)

三重県保健環境研究所

[対象媒体：水質]

## 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール

### 4-*tert*-Octylphenol

別名：*p-t*-オクチルフェノール，4-(*tert*-オクチル)フェノール

4-*t*-Octylphenol，*p*-Octylphenol

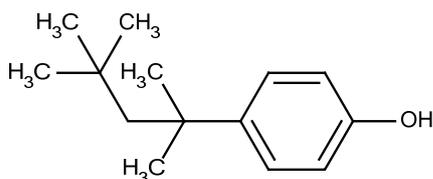
## 4-ノニルフェノール（分岐型）

### Nonylphenol

別名：4-ノニルフェノール：4-ノニルフェノール（分岐鎖異性体混合物）

4-Nonylphenol，*p*-Nonylphenol

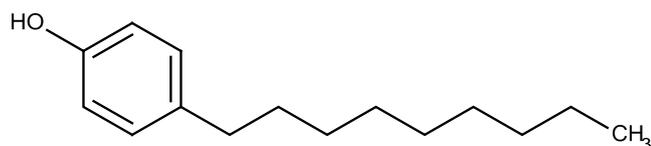
#### 【対象物質の構造】



*p-t*-オクチルフェノール

CAS 番号：140-66-9

分子式：C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O



ノニル基が分岐型のもの

4-ノニルフェノール

CAS 番号：84852-15-3

分子式：C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O

#### 【物理化学的性状】

物質名	分子量	沸点 (°C)	比重 (20°C)	蒸気圧 (mmHg) (25°C)	溶解性 (mg/L) (25°C)	log P <sub>ow</sub> (計算値)
4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	206.32 <sup>2)</sup>	276 <sup>1)</sup>	0.95 <sup>1)</sup>	0.000478 <sup>1)</sup>	5 <sup>1)</sup>	5.28 <sup>1)</sup>

物質名	分子量	沸点 (°C)	比重 (20°C)	蒸気圧 (mmHg) (20°C)	溶解性 (mg/L) (20°C)	log P <sub>ow</sub> (推定値)
4-ノニルフェノール	220.35 <sup>2)</sup>	293-297 <sup>1)</sup>	0.95 <sup>1)</sup>	0.012 <sup>1)</sup>	6.237 <sup>3)</sup>	5.92 <sup>1)</sup>

### 【毒性、用途】

4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール

#### 〔毒性〕

ラット（経口） $LC_{50}$ ：2160 mg/kg<sup>4)</sup>

マウス（経口） $LC_{50}$ ：3210 mg/kg<sup>4)</sup>

#### 〔用途〕

油溶性フェノール樹脂・界面活性剤原料

4-ノニルフェノール（分岐型）

#### 〔毒性〕

ラット（吸入） $LC_{50}$ ：1300-2462 mg/kg<sup>1)</sup>

マウス（経口） $LC_{50}$ ：1300-2462 mg/kg<sup>1)</sup>

#### 〔用途〕

界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレート（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）やゴムへの酸化防止剤であるトリス（ノニルフェニル）フォスファイト（TNPP）の合成原料として、また、フェノール樹脂用積層板の合成原料やインキ用バインダー、エポキシ樹脂等への安定剤として用いられる。<sup>5)</sup>

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム（CHRIP）
- 2) Webkis-plus（化学物質データベース）
- 3) Roy F. Weston Inc. 1990. Determination of the vapor pressure of 4-nonylphenol. Final Report Study No.90-047.
- 4) 関東化学 MSDS
- 5) 製品評価技術基盤機構/ノニルフェノールリスク評価管理研究会

## §1 分析法

### (1) 分析法の概要

水質試料にサロゲート物質を添加し固相抽出後、ジクロロメタンで溶出、脱水、濃縮、ヘキサン転溶後、ジエチル硫酸でエチル化する。その後、クリーンアップを行い、内標準を添加し GC/MS-SIM で定量する。なお、4-ノニルフェノールについては 13 異性体について定量する。

### (2) 試薬及び器具

## 【試薬】

4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	: 関東化学製 環境分析用、純度 97.0%以上 (GC)
4-ノニルフェノール	: 関東化学製 環境分析用、純度 97.0%以上(GC)
<sup>13</sup> Cラベル化 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	: SIGMA-ALDRICH 製 (10 µg/mL)
<sup>13</sup> Cラベル化 4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール	: SIGMA-ALDRICH 製 (10 µg/mL)
フェナントレン- <i>d</i> <sub>10</sub>	: ISTECH 製 純度 98%
アセトン 5000	: 残留農薬・PCB 試験用 関東化学製
ジクロロメタン 5000	: 残留農薬・PCB 試験用 和光純薬製
ヘキサン 5000	: 残留農薬・PCB 試験用 和光純薬製
メタノール 5000	: 残留農薬・PCB 試験用 和光純薬製
エタノール 5000	: 残留農薬・PCB 試験用 和光純薬製
ジエチルエーテル 300	: 残留農薬・PCB 試験用 関東化学製
硫酸ナトリウム (無水)	: 残留農薬・PCB 試験用 和光純薬製
ジエチル硫酸	: 東京化成製 1 級
L(+)-アルコピン酸	: 関東化学製特級
1 mol/L KOH/エタノール溶液	: 水酸化カリウム (特級) 56 g を精製水 50 mL に溶かし、エタノール 950 mL を加えたもの。 (一晩静置後使用する)
精製水	: 3 回蒸留水を使用する。

## 【標準液の調製】

### 〔標準液〕

4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールは、20 mg を 20 mL メスフラスコに分取し、アセトンを加えて 20 mL に定容し、1000 µg/mL の標準原液を調製する。

4-ノニルフェノールは、200 mg を 20 mL メスフラスコに分取し、アセトンを加えて 20 mL に定容し、10000 µg/mL の標準原液を調製する。4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールと 4-ノニルフェノールを 1:1 の割合で混合し、5.00 µg/mL (4-ノニルフェノールは 50.0 µg/mL) と 0.0500 µg/mL (4-ノニルフェノールは 0.500 µg/mL) の標準液を調製する。

### 〔サロゲート標準液〕

市販のサロゲート物質原液 (<sup>13</sup>Cラベル化 4-*t*-オクチルフェノール、<sup>13</sup>Cラベル

化 4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール各 10.0 µg/mL) を 1 mL 分取し、アセトンで 10 mL に希釈し、1.00 µg/mL のサロゲート物質混合標準液を調製する。

#### 〔内標準液〕

20 mL メスフラスコにフェナントレン- $d_{10}$  を 20 mg 量り取り、アセトンを加えて定容し、1.00 mg/mL の内標準原液を調製する。これをヘキサンで希釈し、20.0 µg/mL の内標準液を調製する。

#### 〔検量線用標準液〕

4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールの 5.00 µg/mL (4-ノニルフェノールは 50.0 µg/mL) と 0.0500 µg/mL (4-ノニルフェノールは 0.500 µg/mL) の標準液を 0~100 µL の範囲で段階的に 10 mL のスピッツ管に取り、サロゲート混合標準液 (1.00 µg/mL) を 50 µL 添加後【試験液の調製】に従って処理を行い、濃度が 0.200~500 ng/mL になるように調製したのち (注 1)、内標準液(20.0 µg/mL) を 5 µL 添加する。

#### 【器具】

ガラス器具	: 対象物質を含まない洗剤で洗浄後、水ですすぎ乾燥する。さらにアセトン、ヘキサンで洗浄し乾燥する。
AQUA Trace (ASPE699)	: GL Sciences 製
Sep-Pak Concentrator Uni	: Waters 製
ろ紙	: GF/C (47 mm φ) Whatman 製
Sep-Pak PS-2 Plus (225 mg)、Florisil	: Waters 製

### (3) 分析法

#### 【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月) に従い 500 mL のねじ口ビンに採水し、アスコルビン酸を 0.5 g 添加後、冷暗所に保存し、すみやかに分析する (注 2)。

#### 【試料の前処理】

サロゲート混合標準液 (1.00 µg/mL) 50 µL を 500 mL のねじ口ビン(試料容器) に添加後十分に攪拌し、ガラス繊維ろ紙 (注 3) でろ過する。ろ紙は、アセトン 10 mL で 10 分間超音波抽出する。これを 2 回繰り返しろ液と合わせる。また、

2012年度環境調査において分析法コメントで寄せられた「フロリジルカラムの溶出について、白本の(2%エーテル/ヘキサン)では妨害ピークが重なることがあり(20%ジクロロメタン/ヘキサンに変更した)及び「硫酸ジエチル試薬由来の妨害成分影響を除くため、硫酸ジエチルをあらかじめヘキサン振とうで洗浄してからエチル化処理を行った」は有用な情報である。(2013年度精査等検討会コメント)

試料容器にアセトン 10 mL を入れて内壁を洗い、ろ液に合わせる。試料容器の内壁洗浄は 2 回繰り返す。これを予めコンディショニングした固相カートリッジ (注 4) (Sep-Pak plus PS-2) に 10 mL/min で通水させる (注 5)。通水後、固相カートリッジに精製水 20 mL を通して洗浄し、遠心分離器 (3000 rpm, 15 min) を用いて脱水を行い、ジクロロメタン 5 mL で溶出する。その後、硫酸ナトリウムを用いて脱水 (注 6) を行い、10 mL の丸底試験管に採り、窒素を緩やかに吹き付け 0.2 mL まで濃縮し、これにヘキサンを 2 mL を加えさらに乾固直前まで濃縮したものを試料前処理液とする。

### 【試験液の調製】

試料前処理液に 1 mol/L KOH/エタノール溶液 0.5 mL とジエチル硫酸 0.2 mL を加え、栓をして軽く振り、室温で 30 分放置する。反応終了後、1 mol/L KOH/エタノール溶液を 5 mL にメスアップし、70°C の温浴に 30 分間放置する。その後、精製水を 3 mL 加え激しく振とうする。室温に冷却後、ヘキサン 1 mL を加え激しく振とうし、ヘキサン層が分離するまで静置する。ヘキサン層をパスツールピペットで 10 mL 試験管にとり、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水し、試料抽出液とする。

次に、10 mL の注射筒につけたフロリジルカートリッジカラムをヘキサン 10 mL でコンディショニングし、受器として 10 mL 試験管をセットする。試料抽出液をカートリッジカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、2%ジエチルエーテル/ヘキサン 10 mL で 10 mL 試験管及び注射筒を洗いながらカートリッジカラムに負荷し溶出させる (注 7)。溶出液は、窒素気流で 1 mL まで濃縮し、内標準液 5 µL を加え試験液とする。

### 【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理】及び【試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

### 【測定】

#### 〔GC/MS 条件〕

使用機種	GC : Agilent7890A、MS : Agilent 5975C
カラム	SPB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 µm)
カラム温度	50°C (1 min) → 8°C /min → 280°C (3 min)
注入口温度	250 °C
試料注入法	スプリットレス (パージオン 1 min)
カラム流量	1 mL/min

インターフェース温度 280°C  
 イオン源温度 230°C

モニターイオン

物質名		定量用 (m/z)	確認用 (m/z)
OP	:4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	163.1	135.1
NP1	:4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	149.1	191.1
NP2	:4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	163.1	135.1
NP3	:4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	177.1	219.2
NP4	:4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	163.1	248.2
NP5	:4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	177.1	219.2
NP6	:4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	163.1	248.2
NP7	:4-(3-エチル-2-メチル <del>ヘプタン</del> -2-イル)フェノール <small>ヘキサン</small>	163.1	248.2
NP8	:4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	191.1	149.1
NP9	:4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	205.1	149.1
NP10	:4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	191.1	149.1
NP11	:4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	163.1	135.1
NP12	:4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール	177.1	219.2
NP13	:4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	177.1	135.1
OP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	: <sup>13</sup> Cラベル化 4- <i>t</i> -オクチルフェノール (OP 測定用サロゲート物質)	169.1	-
NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	: <sup>13</sup> Cラベル化 4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール (NP1 ~ 13 測定用測定用サロゲート物質)	183.1	-
フェナントレン- <i>d</i> <sub>10</sub> (内部標準物質)		188.1	-

〔検量線〕

検量線用標準液の 1 μL を GC/MS に注入し、標準物質とサロゲート物質の濃度比及びピーク面積比から検量線を作成する。4-ノニルフェノールは 13 異性体それぞれについて検量線を作成する (注 1)。各異性体の濃度は 注 1 の組成比に従い案分する。

〔定量〕

対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比より試験液中の対象物質 とサロゲート物質との濃度比を求め検出量を算出する。

### 〔濃度の算出〕

試料水中濃度  $C$  (ng/L) は次式により算出する。

$$C = R \times Q / V$$

$R$  : 検量線から求めたサロゲート物質濃度に対する対象物質濃度の比

$Q$  : 試料中に添加したサロゲート物質の量 (ng)

(添加するサロゲート物質の濃度 (ng/μL) × 添加するサロゲート物質の容量 (μL))

$V$  : 試料水量 (L)

4-ノニルフェノールの濃度は 13 異性体の濃度の総和である。

### 〔装置検出限界 (IDL)〕

本分析に用いた装置の IDL を表 1 に示す (注 8)。

表1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)
OP	0.051	0.500	1.0	0.10
NP1	0.50	0.500	1.0	1.0
NP2	0.12	0.500	1.0	0.24
NP3	0.17	0.500	1.0	0.34
NP4	0.16	0.500	1.0	0.32
NP5	0.17	0.500	1.0	0.34
NP6	0.11	0.500	1.0	0.23
NP7	0.11	0.500	1.0	0.23
NP8	0.14	0.500	1.0	0.29
NP9	0.65	0.500	1.0	1.3
NP10	0.20	0.500	1.0	0.40
NP11	0.17	0.500	1.0	0.35
NP12	0.30	0.500	1.0	0.60
NP13	0.11	0.500	1.0	0.22

〔測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本測定方法による MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 9)。

表2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
OP	0.500	1.0	0.75	1.9
NP1	0.500	1.0	0.72	1.8
NP2	0.500	1.0	1.5	3.8
NP3	0.500	1.0	2.0	5.1
NP4	0.500	1.0	0.44	1.1
NP5	0.500	1.0	0.69	1.8
NP6	0.500	1.0	1.1	2.9
NP7	0.500	1.0	0.48	1.2
NP8	0.500	1.0	0.49	1.3
NP9	0.500	1.0	1.7	4.4
NP10	0.500	1.0	1.1	3.0
NP11	0.500	1.0	1.4	3.5
NP12	0.500	1.0	2.2	5.6
NP13	0.500	1.0	0.78	2.0

## 注解

(注1) 今回の分析法は、4-ノニルフェノールを13異性体に区別して測定する方法である。そのため、FIDを用いて各異性体の組成比の算出を行い下表の値を用いてあとの計算を行った（算出方法については【4-ノニルフェノール標準品の異性体比の算出】を参照）。

そのため、4-ノニルフェノール標準 5000 ng/mL の NP1 は、 $(5000 \text{ (ng/mL)} \times 0.052 = 260 \text{ (ng/mL)})$  260 ng/mL となる。以下、各 NP の割合を 使用して検量線の作成を行った。

対象物質	割合(%)
NP1	5.2
NP2	11.0
NP3	17.3
NP4	4.7
NP5	7.5
NP6	8.9
NP7	6.7
NP8	3.8
NP9	8.0
NP10	4.2
NP11	11.4
NP12	5.7
NP13	5.6

(注2) 500 mL のねじ口ビンは、使用の前に質量を量っておき採水後の質量を量りその差から検体量(L)を算出する。

(注3) ガラス繊維ろ紙は、あらかじめアセトンを用いて超音波洗浄器で3回抽出洗浄したものを使用する。

(注4) 固相カートリッジは、使用前にジクロロメタン 5 mL、アセトン 10 mL、メタノール 10 mL、精製水 20 mL でコンディショニングを行う。

(注5) 固相カートリッジを通水する Sep-Pak Concentrator Uni は、メタノールと精製水を用いて十分経路を洗浄してから使用する。

(注6) 小ロートを用いて無水硫酸ナトリウムで脱水を行う前に、ジクロロメタン 5 mL で2回洗浄を行う。

(注7) あらかじめフロリジル固相カートリッジの溶出条件を確認しておく。

(注8) IDL は「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）に従って表 3 に算出した。測定時のクロマトグラムを図 1 に示す。

表 3-1 IDL の算出結果

対象物質名	OP	NP1	NP2	NP3	NP4
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	0.200	1.04	0.550	0.865	0.472
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
結果 1 (ng/mL)	0.153	1.42	0.425	0.701	0.513
結果 2 (ng/mL)	0.136	1.18	0.448	0.621	0.433
結果 3 (ng/mL)	0.171	1.29	0.478	0.672	0.379
結果 4 (ng/mL)	0.159	1.58	0.480	0.753	0.463
結果 5 (ng/mL)	0.156	1.31	0.403	0.706	0.427
結果 6 (ng/mL)	0.176	1.38	0.478	0.709	0.434
結果 7 (ng/mL)	0.153	1.46	0.448	0.741	0.442
平均値 (ng/mL)	0.1577	1.374	0.4514	0.7004	0.4416
標準偏差 (ng/mL)	0.0131	0.130	0.0300	0.0440	0.0405
IDL (ng/mL)*	0.051	0.50	0.12	0.17	0.16
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.10	1.0	0.24	0.34	0.32
S/N 比	15	15	15	15	9.0
CV (%)	8.3	9.4	6.6	6.3	9.2

\* : IDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

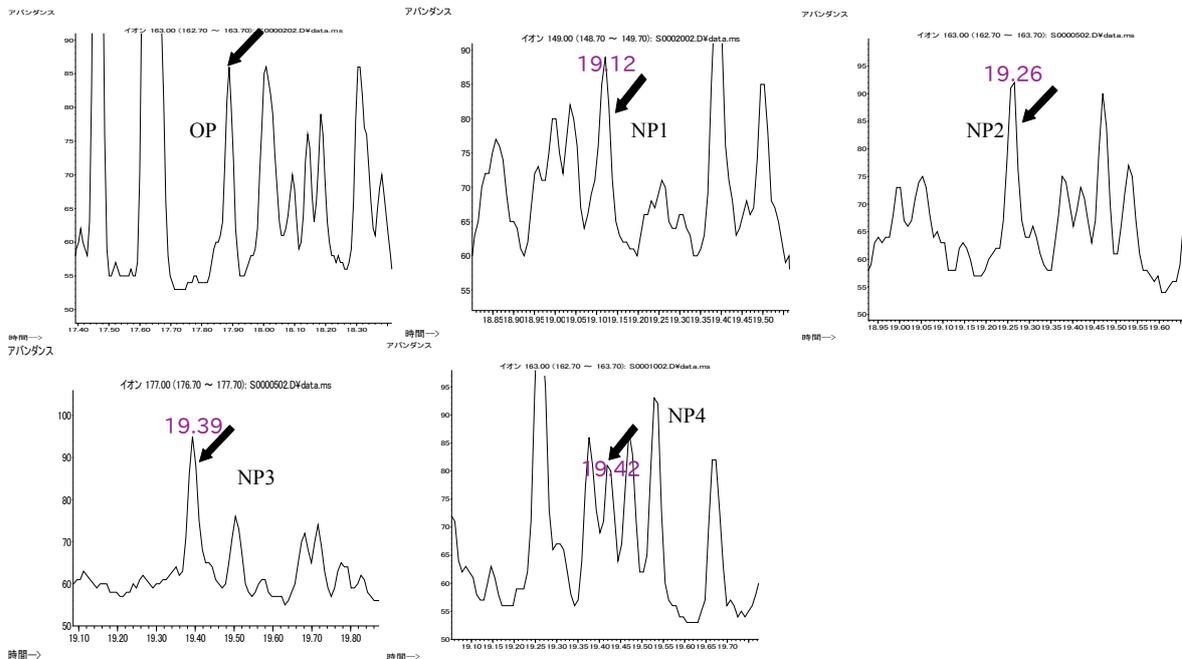


図 1-1 IDL 測定時のクロマトグラム

表 3-2 IDL の算出結果

対象物質名	NP5	NP6	NP7	NP8	NP9
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	0.375	0.445	0.268	0.380	1.60
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
結果 1 (ng/mL)	0.376	0.357	0.275	0.414	1.57
結果 2 (ng/mL)	0.317	0.379	0.303	0.328	1.59
結果 3 (ng/mL)	0.313	0.391	0.304	0.378	1.58
結果 4 (ng/mL)	0.381	0.335	0.248	0.443	1.64
結果 5 (ng/mL)	0.305	0.372	0.295	0.384	1.75
結果 6 (ng/mL)	0.416	0.316	0.343	0.378	1.24
結果 7 (ng/mL)	0.383	0.324	0.298	0.362	1.41
平均値 (ng/mL)	0.3559	0.3524	0.2951	0.3839	1.540
標準偏差 (ng/mL)	0.0434	0.029	0.0291	0.0367	0.166
IDL (ng/mL)*	0.17	0.11	0.11	0.14	0.65
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.34	0.23	0.23	0.29	1.3
S/N 比	15	13	14	10	12
CV (%)	12	8.2	9.8	9.6	11

\* : IDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

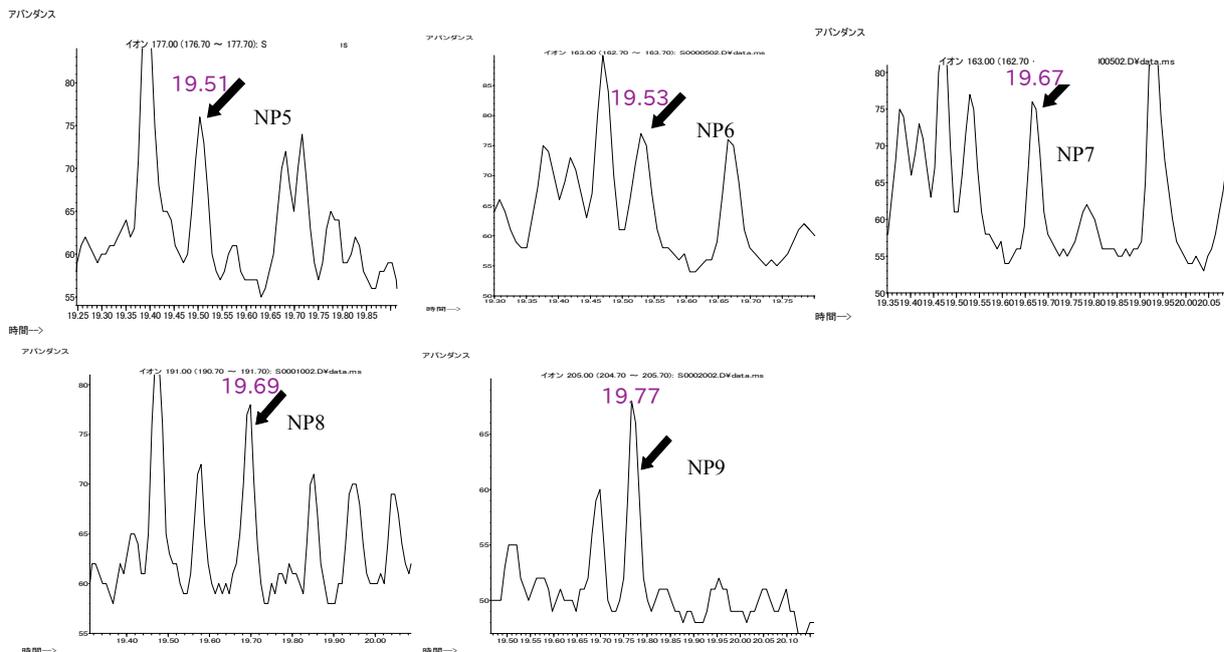


図 1-2 IDL 測定時のクロマトグラム

NP6のクロマトグラムを差し替えた。  
(2015/1/27)

表 3-3 IDL の算出結果

対象物質名	NP10	NP11	NP12	NP13
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	0.500
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	0.840	0.570	1.14	0.560
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00
結果 1 (ng/mL)	0.768	0.588	1.16	0.543
結果 2 (ng/mL)	0.853	0.469	1.10	0.517
結果 3 (ng/mL)	0.866	0.488	1.09	0.480
結果 4 (ng/mL)	0.793	0.478	0.943	0.508
結果 5 (ng/mL)	0.849	0.536	1.02	0.544
結果 6 (ng/mL)	0.861	0.515	1.11	0.477
結果 7 (ng/mL)	0.741	0.462	0.994	0.530
平均値 (ng/mL)	0.8187	0.5051	1.060	0.5141
標準偏差 (ng/mL)	0.0506	0.0449	0.0760	0.0276
IDL (ng/mL)*	0.20	0.17	0.30	0.11
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.40	0.35	0.60	0.22
S/N 比	10	15	10	20
CV (%)	6.2	8.9	7.2	5.4

\* : IDL =  $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

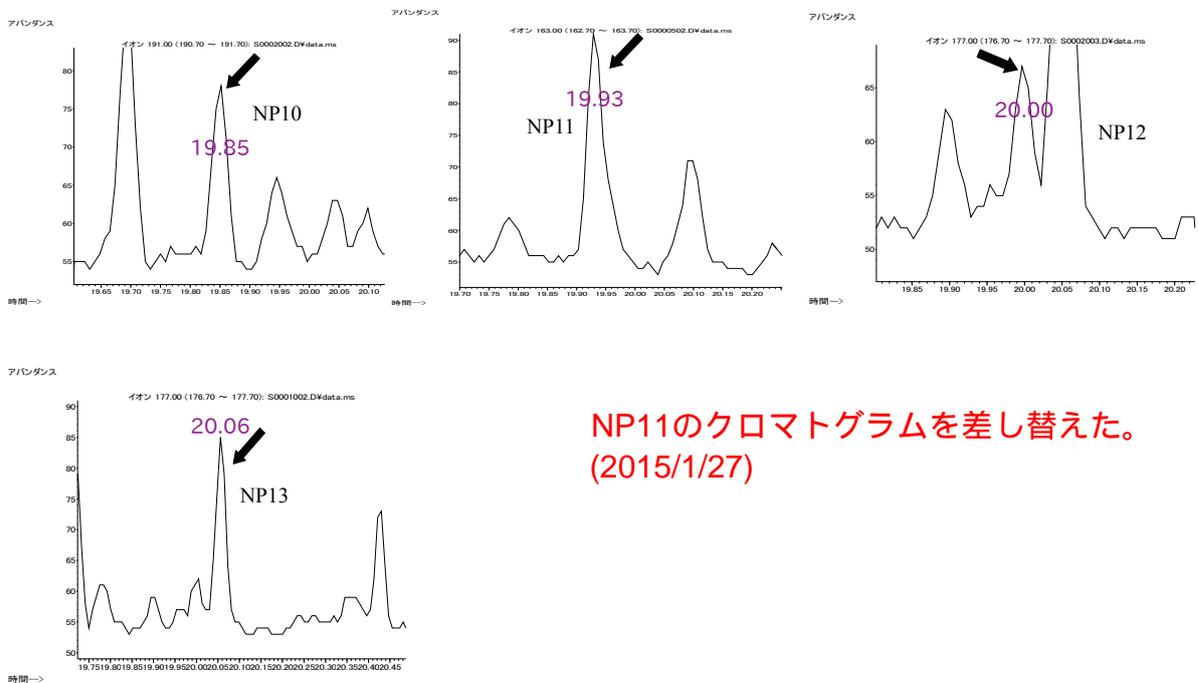


図 1-3 IDL 測定時のクロマトグラム

(注 9) MDL 及び MQL は「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って表 4 のとおり算出した。測定時のクロマトグラムを図 2 に示す。

表 4-1 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	OP	サロゲート回収率 (%)
試料	精製水	-
試料量 (L)	0.500	-
標準添加量 (ng)	-	-
試料換算濃度 (ng/L)	-	-
最終液量 (mL)	1.00	-
注入液濃度 (ng/mL)	-	-
装置注入量 (μL)	1.00	-
操作ブランク平均 (ng/L) <sup>*1</sup>	0.728	77
無添加平均 (ng/L) <sup>*2</sup>	1.84	94
結果 1 (ng/mL)	0.752	76
結果 2 (ng/mL)	1.01	74
結果 3 (ng/mL)	0.707	77
結果 4 (ng/mL)	0.559	81
結果 5 (ng/mL)	0.617	78
結果 6 (ng/mL)	0.502	77
結果 7 (ng/mL)	0.952	76
平均値 (ng/mL)	0.7284	77
標準偏差 (ng/mL)	0.193	
MDL (ng/mL) <sup>*3</sup>	0.75	
MQL (ng/mL) <sup>*4</sup>	1.9	
S/N 比	40	
CV (%)	26	

\*1: 試料マトリックスのない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 7)

\*2: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 7)

\*3:  $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

\*4:  $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

表 4-2 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	NP1	NP2	NP3	NP4	NP5
試料	海水	海水	海水	海水	海水
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
標準添加量 (ng)	-	-	-	-	-
試料換算濃度 (ng/L)	-	-	-	-	-
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	-	-	-	-	-
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
操作ブランク平均 (ng/L)* <sup>1</sup>	1.11	2.11	2.10	0.470	0.777
無添加平均 (ng/L)* <sup>2</sup>	1.35	2.45	3.31	0.708	1.23
結果 1 (ng/mL)	1.57	2.86	3.68	0.796	1.37
結果 2 (ng/mL)	1.47	2.51	3.50	0.725	1.39
結果 3 (ng/mL)	1.12	2.93	4.11	0.856	1.08
結果 4 (ng/mL)	1.46	2.30	2.76	0.757	1.31
結果 5 (ng/mL)	1.42	2.05	2.98	0.538	1.38
結果 6 (ng/mL)	1.29	2.58	3.40	0.697	1.14
結果 7 (ng/mL)	1.09	1.93	2.73	0.587	0.939
平均値 (ng/mL)	1.346	2.451	3.309	0.7080	1.230
標準偏差 (ng/mL)	0.184	0.381	0.511	0.112	0.178
MDL (ng/mL)* <sup>3</sup>	0.72	1.5	2.0	0.44	0.69
MQL (ng/mL)* <sup>4</sup>	1.8	3.8	5.1	1.1	1.8
S/N 比	12	40	40	10	25
CV (%)	14	15	15	16	14

\*1：試料マトリックスのない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値(n=7)

\*2：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値(n=7)

\*3：MDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

\*4：MQL =  $\sigma_{n-1} \times 10$

表 4-3 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	NP6	NP7	NP8	NP9	NP10
試料	海水	海水	海水	海水	海水
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
標準添加量 (ng)	-	-	-	4.00	2.10
試料換算濃度 (ng/L)	-	-	-	8.00	4.20
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
注入液濃度 (ng/mL)	-	-	-	4.00	2.10
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
操作ブランク平均 (ng/L)* <sup>1</sup>	1.43	<0.48	<0.36	<1.7	<1.1
無添加平均 (ng/L)* <sup>2</sup>	1.98	0.631	0.788	1.86	1.28
結果 1 (ng/mL)	2.31	0.762	0.858	11.2	6.09
結果 2 (ng/mL)	2.34	0.538	0.834	10.5	5.81
結果 3 (ng/mL)	2.22	0.778	0.792	11.0	6.25
結果 4 (ng/mL)	1.80	0.549	0.981	10.6	5.85
結果 5 (ng/mL)	1.71	0.517	0.612	11.6	6.45
結果 6 (ng/mL)	1.81	0.749	0.791	10.5	5.74
結果 7 (ng/mL)	1.68	0.523	0.650	10.5	5.64
平均値 (ng/mL)	1.981	0.6309	0.7880	10.84	5.976
標準偏差 (ng/mL)	0.295	0.124	0.126	0.435	0.296
MDL (ng/mL)* <sup>3</sup>	1.1	0.48	0.49	1.7	1.1
MQL (ng/mL)* <sup>4</sup>	2.9	1.2	1.3	4.4	3.0
S/N 比	16	15	12	20	30
CV (%)	15	20	16	4.0	5.0

\*1：試料マトリックスのない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値(n=7)

\*2：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値(n=7)

\*3：MDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

\*4：MQL =  $\sigma_{n-1} \times 10$

表 4-4 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	NP11	NP12	NP13	サロゲート 回収率 (%)	
試料	海水	海水	海水	*5	*6
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	-	-
標準添加量 (ng)	-	2.85	-	-	-
試料換算濃度 (ng/L)	-	5.70	-	-	-
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	-	-
注入液濃度 (ng/mL)	-	2.85	-	-	-
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	-	-
操作ブランク平均 (ng/L) *1	1.40	<2.2	<0.78	72	72
無添加平均 (ng/L) *2	2.28	2.39	1.05	76	76
結果 1 (ng/mL)	2.69	9.78	1.19	78	73
結果 2 (ng/mL)	2.50	8.43	1.23	68	64
結果 3 (ng/mL)	2.72	9.44	1.32	76	79
結果 4 (ng/mL)	1.99	9.39	0.792	79	75
結果 5 (ng/mL)	2.08	8.81	0.941	75	80
結果 6 (ng/mL)	2.13	10.1	0.982	75	82
結果 7 (ng/mL)	1.85	9.22	0.869	78	82
平均値 (ng/mL)	2.280	9.310	1.046	75.5	76.3
標準偏差 (ng/mL)	0.352	0.563	0.200		
MDL (ng/mL) *3	1.4	2.2	0.78		
MQL (ng/mL) *4	3.5	5.6	2.0		
S/N 比	40	25	16		
CV (%)	16	6.0	19		

\*1：試料マトリックスのない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値(n=7)

\*2：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値(n=7)

\*3：MDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

\*4：MQL =  $\sigma_{n-1} \times 10$

\*5：標準を添加しなかった時（無添加）のサロゲート回収率

\*6：標準を添加した時のサロゲート回収率

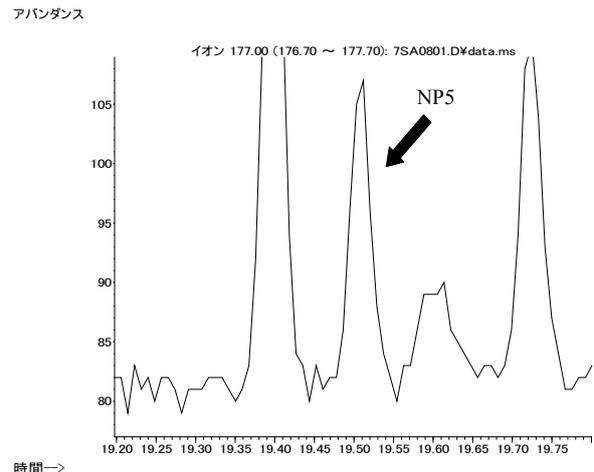
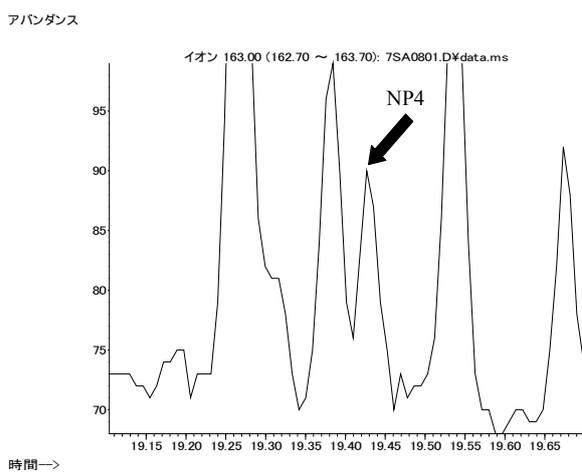
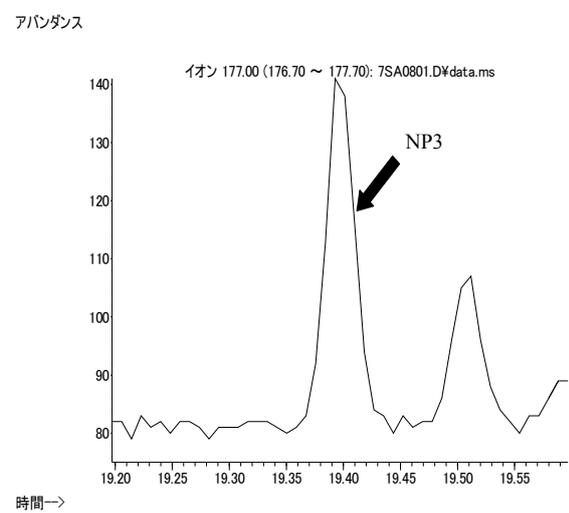
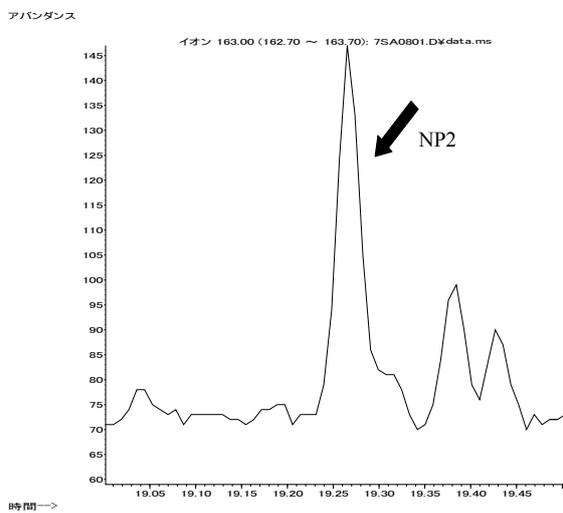
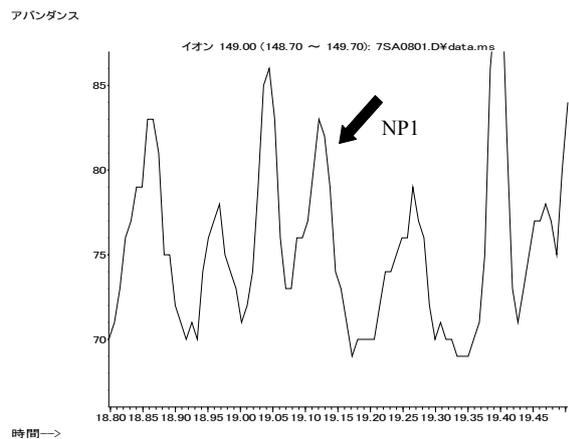
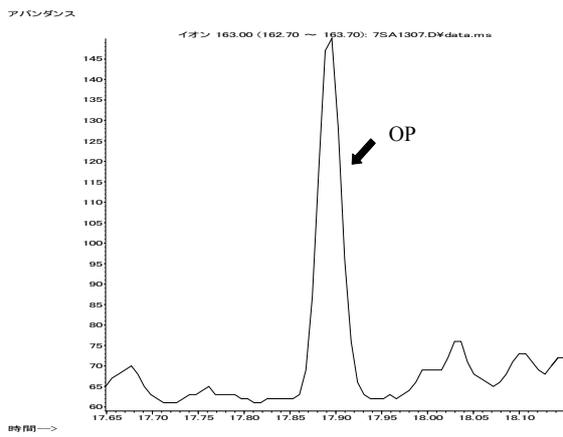


図 2-1 MDL 測定時のクロマトグラム (OP、NP1 ~ NP5)

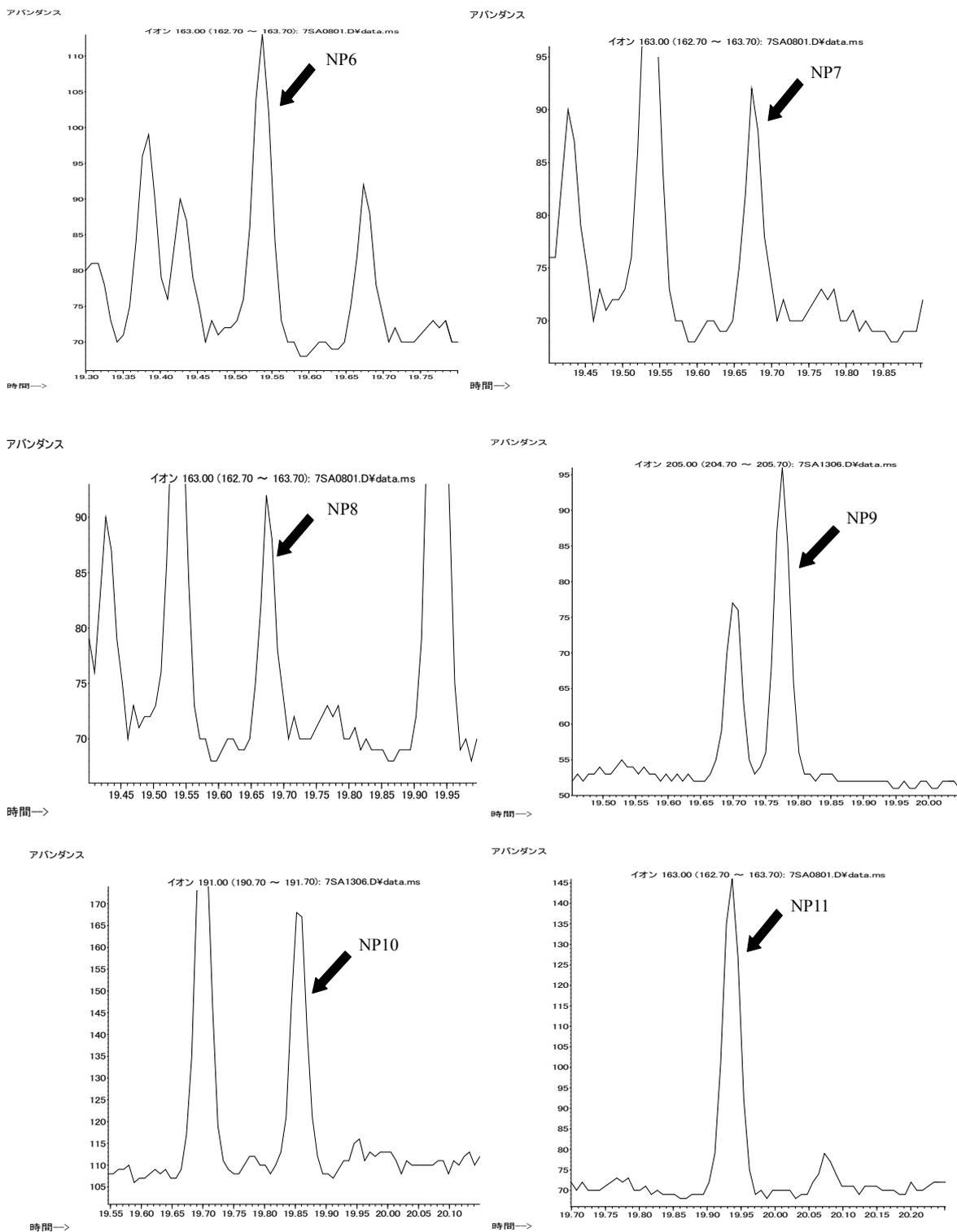
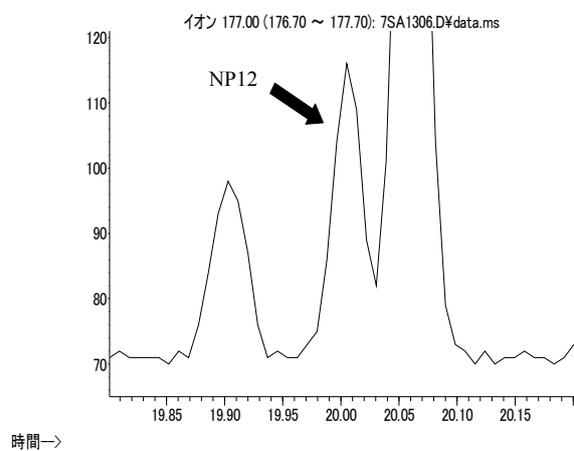


図 2-2 MDL 測定時のクロマトグラム (NP6 ~ NP11)

アバンドス



アバンドス

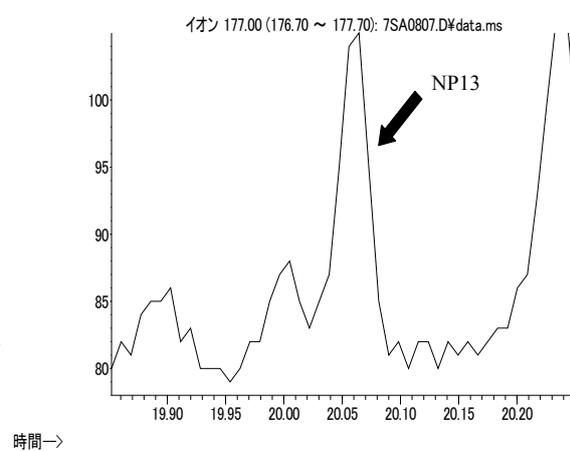


図 2-3 MDL 測定時のクロマトグラム (NP12 ~ NP13)

## §2 解説

### 【分析法】

#### 〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図3に示す。

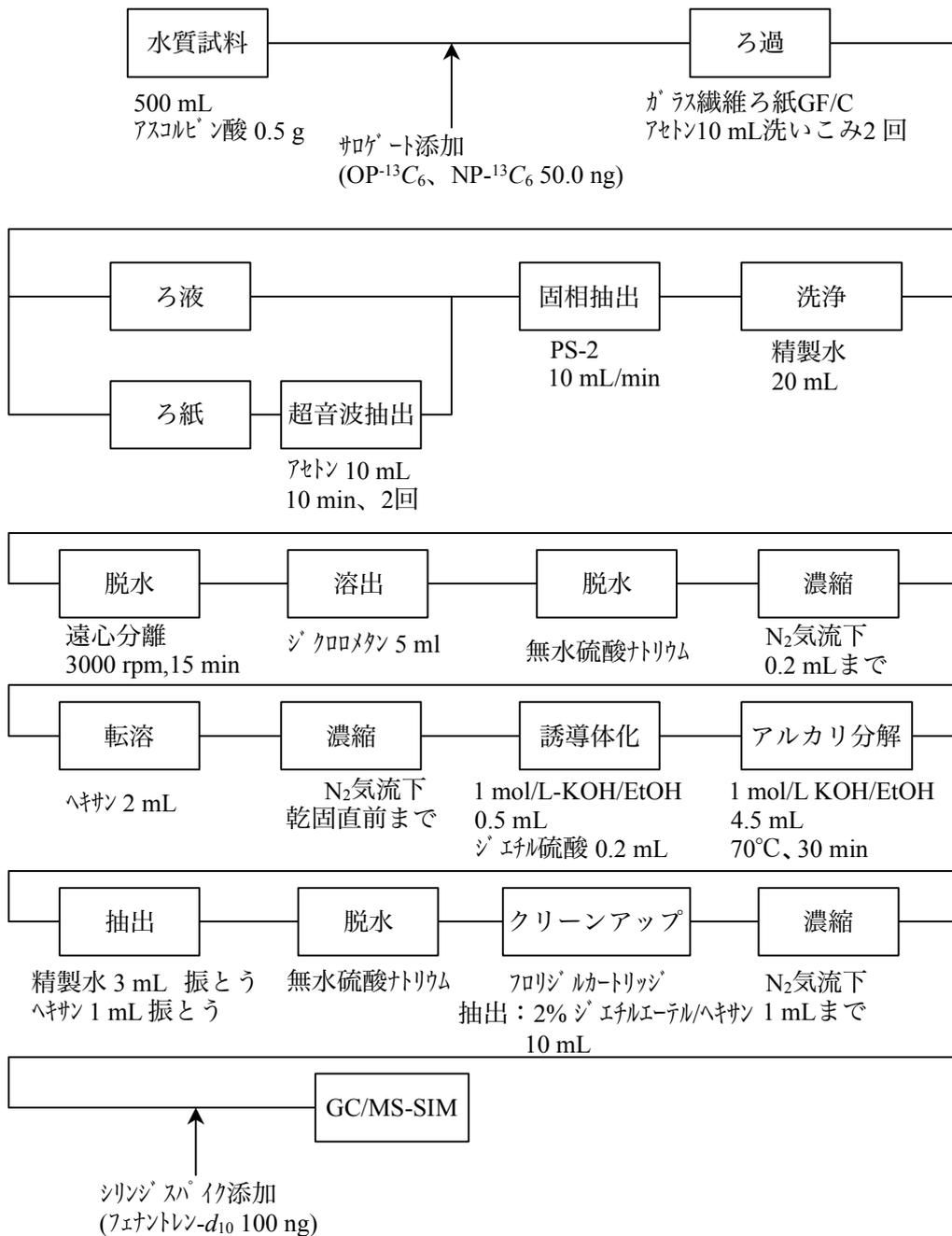


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

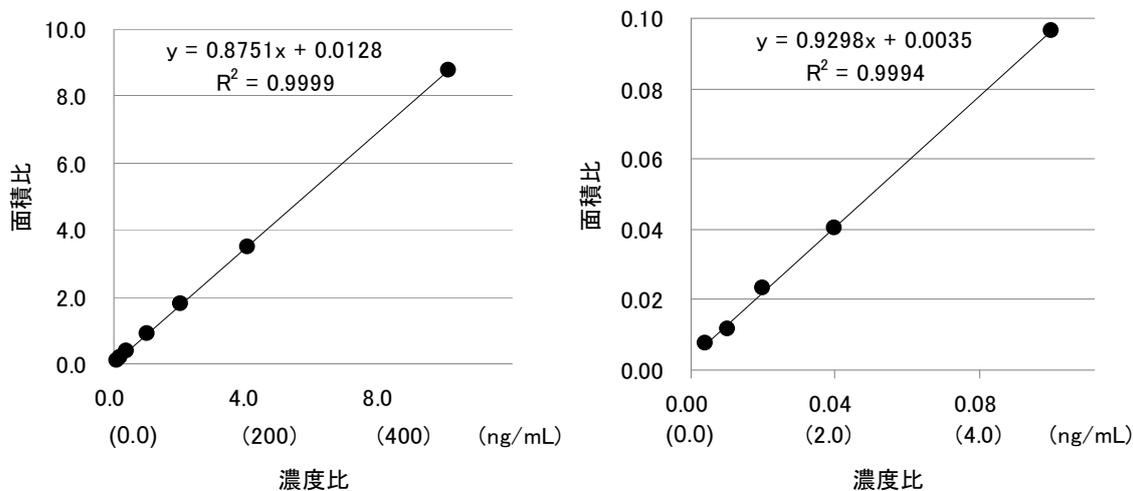


図 4-1 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP) の検量線  
 (サロゲート物質 50.0 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 5.00~500 ng/mL (左図) ; 0.200~5.00 ng/mL (右図))

表 5-1 検量線作成用データ  
 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		OP (As) (m/z=163)	OP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) (m/z=169)	
0.004	0.200	56	7315	0.007656
0.01	0.500	86	7498	0.01147
0.02	1.00	181	7787	0.02324
0.04	2.00	319	7865	0.04056
0.1	5.00	789	8180	0.09646
0.2	10.0	1701	9412	0.1807
0.4	20.0	2675	7441	0.3595
1	50.0	6858	7659	0.8955
2	100	16935	9374	1.8067
4	200	31165	8989	3.467
10	500	93196	10623	8.773

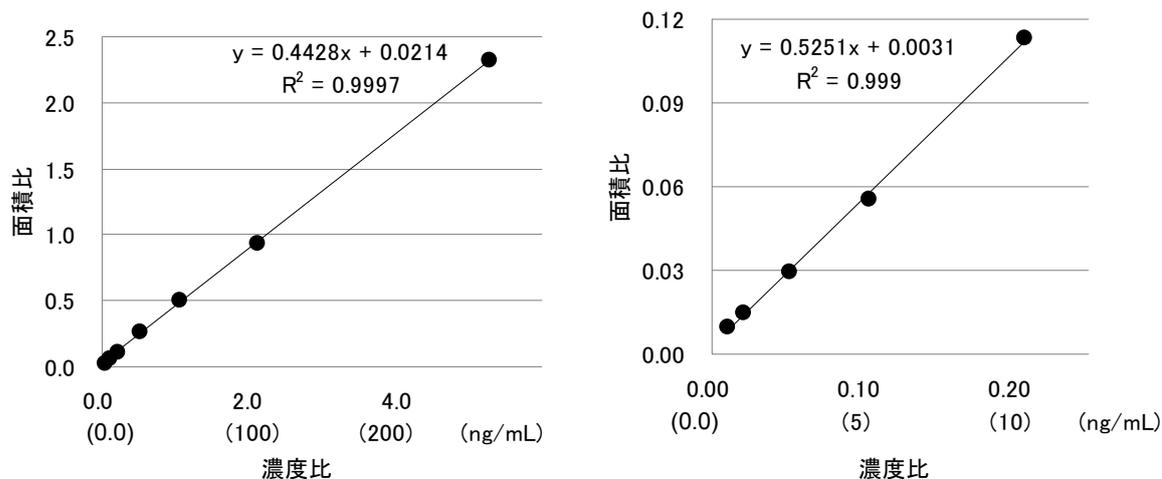


図 4-2 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP1) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 2.60 ~ 260 ng/mL (左図) ; 0.520 ~ 10.4 ng/mL (右図))

表 5-2 検量線作成用データ  
 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP1)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP1 (As) ( $m/z = 149$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.010	0.520	36	3780	0.009524
0.021	1.04	56	3837	0.01460
0.052	2.60	121	4072	0.02972
0.104	5.20	270	4855	0.05561
0.208	10.4	434	3829	0.1133
0.52	26.0	1108	4145	0.2673
1.04	52.0	2717	5406	0.5026
2.08	104	5118	5470	0.9356
5.2	260	15891	6845	2.322

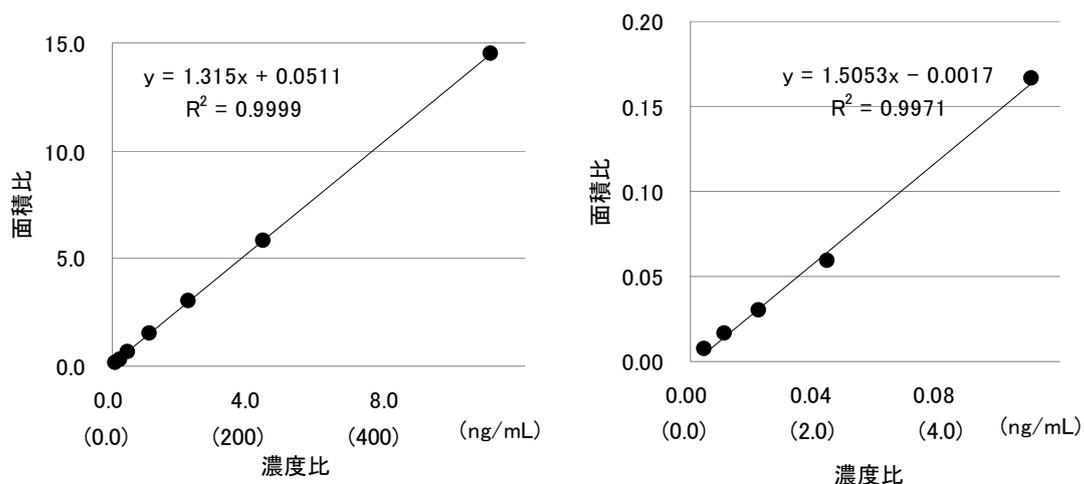


図 4-3 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP2) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 5.50 ~ 550 ng/mL (左図) ; 0.22 ~ 5.50 ng/mL (右図))

表 5-3 検量線作成用データ  
 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP2)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP2 (As) ( $m/z = 163$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.004	0.220	27	3525	0.007660
0.011	0.550	60	3607	0.01663
0.022	1.10	114	3780	0.03016
0.044	2.20	226	3837	0.05890
0.11	5.50	676	4072	0.1660
0.22	11.0	1503	4855	0.3096
0.44	22.0	2387	3829	0.6234
1.1	55.0	6303	4145	1.521
2.2	110	16410	5406	3.036
4.4	220	31670	5470	5.790
11	550	99359	6845	14.52

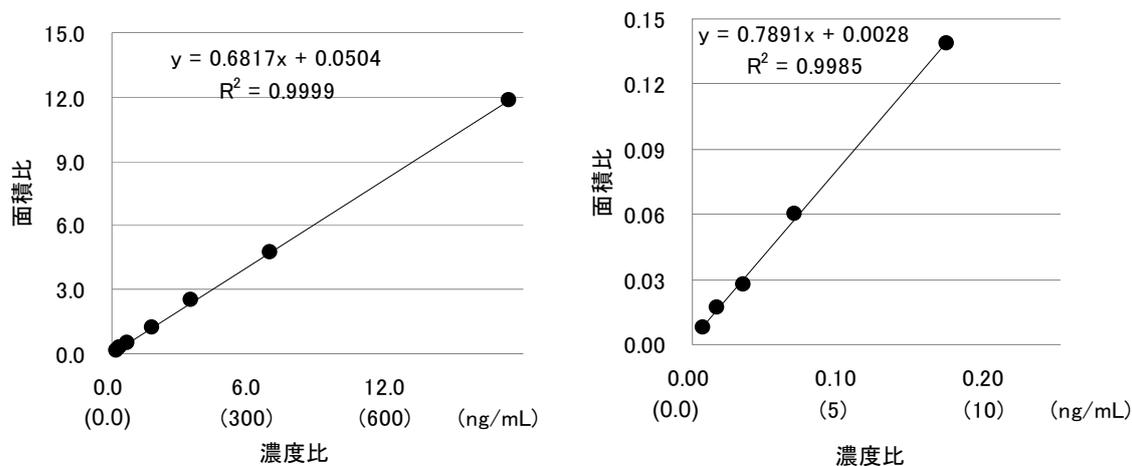


図 4-4 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP3) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 8.65 ~ 870 ng/mL (左図) ; 0.346 ~ 8.65 ng/mL (右図))

表 5-4 検量線作成用データ  
 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP3)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP3 (As) ( $m/z=177$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z=183$ )	
0.007	0.346	28	3525	0.007943
0.017	0.865	61	3607	0.01691
0.035	1.73	104	3780	0.02751
0.069	3.46	232	3837	0.06046
0.173	8.65	564	4072	0.1385
0.346	17.3	1238	4855	0.2550
0.692	34.6	1919	3829	0.5012
1.73	86.5	5145	4145	1.241
3.46	173	13483	5406	2.494
6.92	346	26095	5470	4.771
17.3	865	80950	6845	11.83

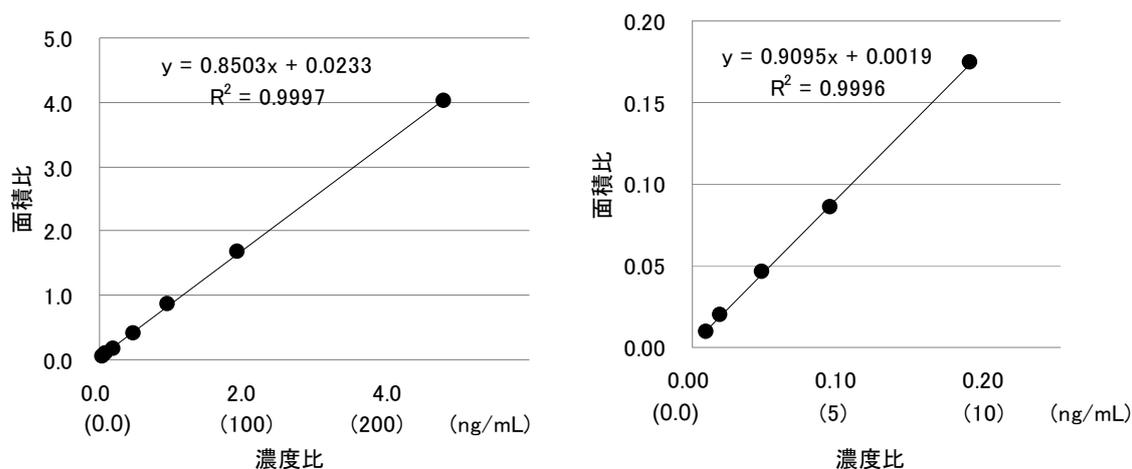


図 4-5 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP4) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 9.44 ~ 236 ng/mL (左図) ; 0.472 ~ 9.44 ng/mL (右図) )

表 5-5 検量線作成用データ  
 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP4)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP4 (As) ( $m/z = 163$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.009	0.472	36	3780	0.009524
0.019	0.944	77	3837	0.02007
0.047	2.36	188	4072	0.04617
0.094	4.72	417	4855	0.08589
0.189	9.44	667	3829	0.1742
0.472	23.6	1734	4145	0.4183
0.944	47.2	4635	5406	0.8574
1.89	94.4	9131	5470	1.669
4.72	236	27488	6845	4.016

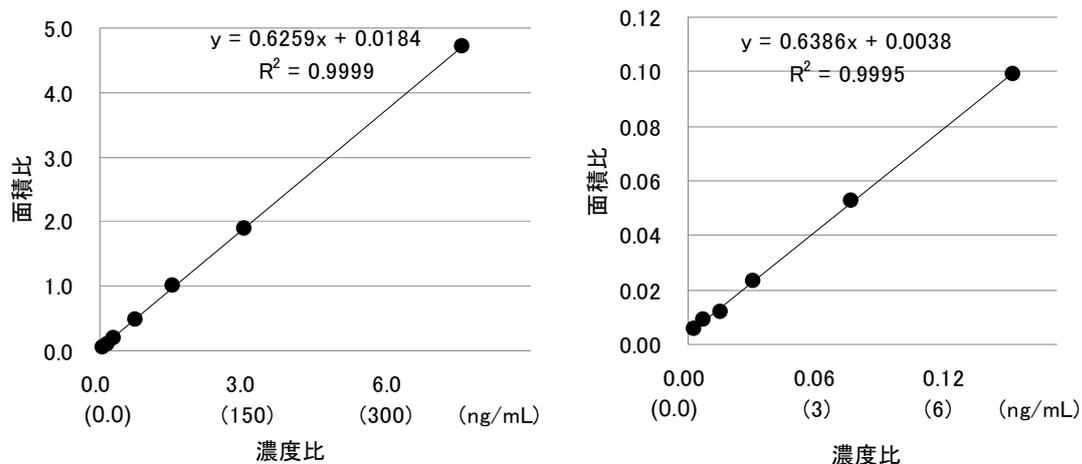


図 4-6 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP5) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 3.75 ~ 375 ng/mL (左図) ; 0.150 ~ 7.50 ng/mL (右図) )

表 5-6 検量線作成用データ  
 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP5)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP5 (As) ( $m/z = 177$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.003	0.150	19	3525	0.005390
0.008	0.375	33	3607	0.009149
0.015	0.750	46	3780	0.01216
0.03	1.50	90	3837	0.02346
0.075	3.75	215	4072	0.05280
0.15	7.50	481	4855	0.09907
0.30	15.0	755	3829	0.1972
0.75	37.5	2029	4145	0.4895
1.5	75.0	5381	5406	0.9954
3.0	150	10389	5470	1.899
7.5	375	32203	6845	4.705

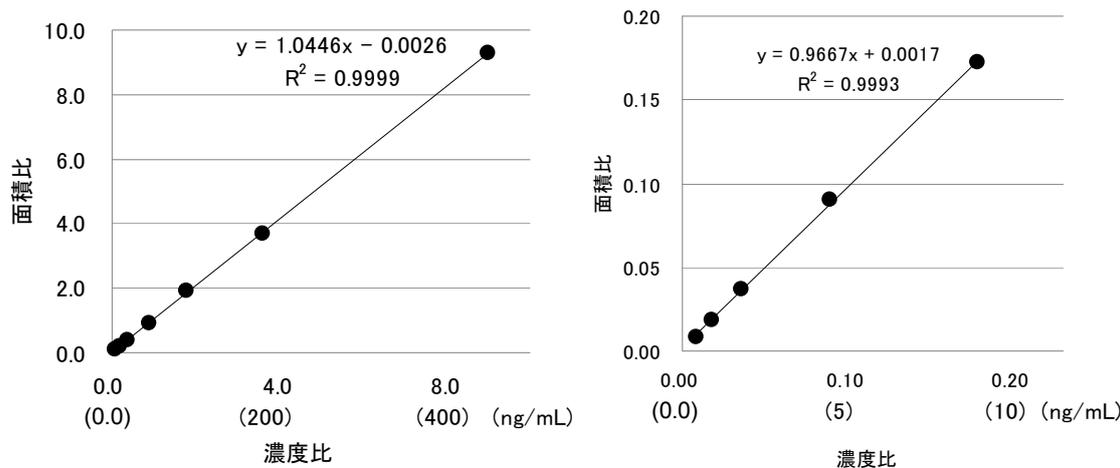


図 4-7 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP6) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 4.45 ~ 445 ng/mL (左図) ; 0.445 ~ 8.90 ng/mL (右図) )

表 5-7 検量線作成用データ  
 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP6)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP6 (As) (m/z = 163)	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) (m/z = 183)	
0.009	0.445	31	3607	0.008594
0.018	0.890	71	3780	0.01873
0.036	1.78	140	3837	0.03649
0.089	4.45	368	4072	0.09037
0.178	8.90	837	4855	0.1724
0.356	17.8	1379	3829	0.3601
0.89	44.5	3821	4145	0.9218
1.78	89.0	10308	5406	1.907
3.56	178	20186	5470	3.690
8.9	445	63632	6845	9.296

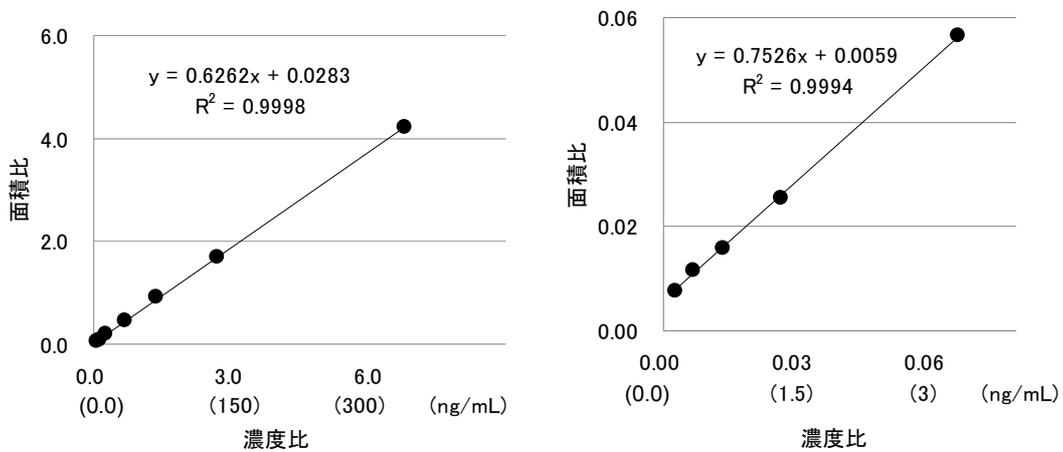


図 4-8 4-(3-エチル-2-メチル~~ヘプタン~~-2-イル)フェノール (NP7) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 3.35 ~ 335 ng/mL (左図) ; 0.134 ~ 3.35ng/mL (右図) )

表 5-8 検量線作成用データ  
 4-(3-エチル-2-メチル~~ヘプタン~~-2-イル)フェノール (NP7)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP7 (As) ( $m/z = 163$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.003	0.134	27	3525	0.007660
0.007	0.335	42	3607	0.01164
0.013	0.670	60	3780	0.01587
0.027	1.34	98	3837	0.02554
0.067	3.35	230	4072	0.05648
0.134	6.70	466	4855	0.09598
0.268	13.4	736	3829	0.1922
0.67	33.5	1872	4145	0.4516
1.34	67.0	4927	5406	0.9114
2.68	134	9285	5470	1.697
6.7	335	28877	6845	4.219

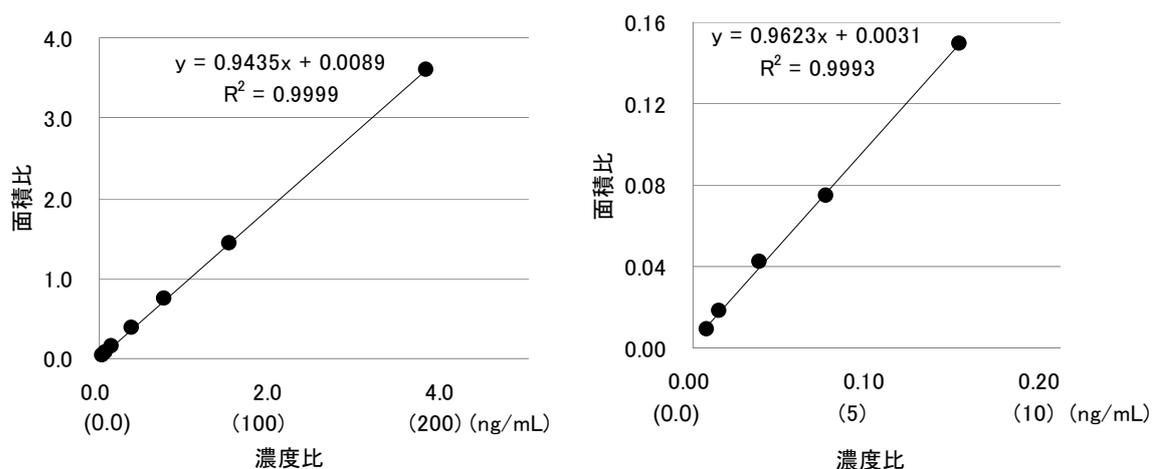


図 4-9 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP8) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 1.90~190 ng/mL (左図) ; 0.380~7.60 ng/mL (右図) )

表 5-9 検量線作成用データ  
 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP8)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP8 (As) ( $m/z=191$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z=183$ )	
0.008	0.380	35	3780	0.009259
0.015	0.760	69	3837	0.01798
0.038	1.90	171	4072	0.04199
0.076	3.80	363	4855	0.07477
0.152	7.60	573	3829	0.1497
0.38	19.0	1551	4145	0.3741
0.76	38.0	4024	5406	0.7444
1.52	76.0	7803	5470	1.427
3.8	190	24619	6845	3.597

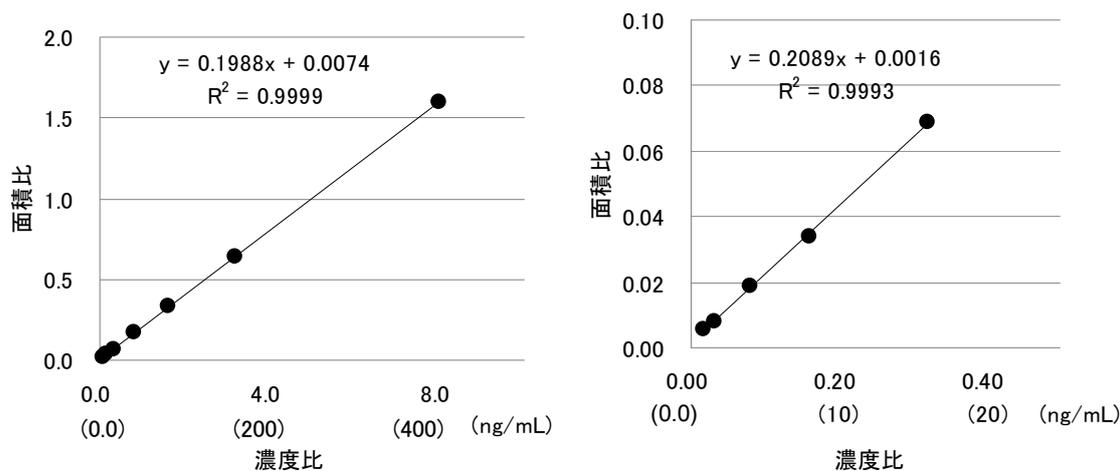


図 4-10 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP9) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 4.00 ~ 400 ng/mL (左図) ; 0.800 ~ 16.0 ng/mL (右図) )

表 5-10 検量線作成用データ  
 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP9)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP 9 (As) ( $m/z = 205$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.016	0.800	21	3780	0.005556
0.032	1.60	31	3837	0.008079
0.08	4.00	76	4072	0.01866
0.16	8.00	165	4855	0.03399
0.32	16.0	264	3829	0.06895
0.8	40.0	709	4145	0.1710
1.6	80.0	1825	5406	0.3376
3.2	160	3504	5470	0.6406
8	400	10929	6845	1.597

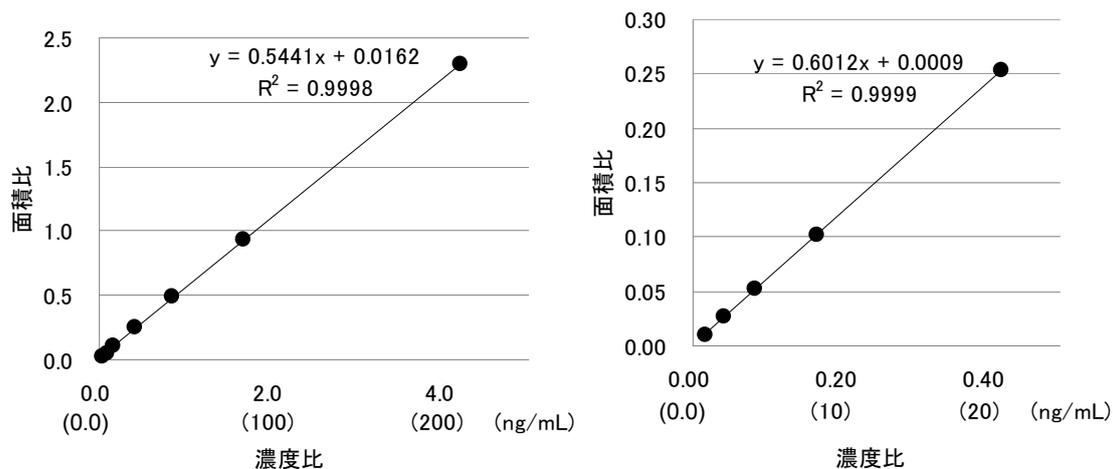


図 4-11 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP10) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 2.10 ~ 210 ng/mL (左図) ; 0.840 ~ 21.0 ng/mL (右図))

表 5-11 検量線作成用データ  
 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP10)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP10 (As) ( <i>m/z</i> = 191)	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( <i>m/z</i> = 183)	
0.017	0.840	36	3837	0.009382
0.042	2.10	109	4072	0.02677
0.084	4.20	254	4855	0.05232
0.168	8.40	391	3829	0.1021
0.42	21.0	1049	4145	0.2531
0.84	42.0	2678	5406	0.4954
1.68	84.0	5100	5470	0.9324
4.2	210	15713	6845	2.296

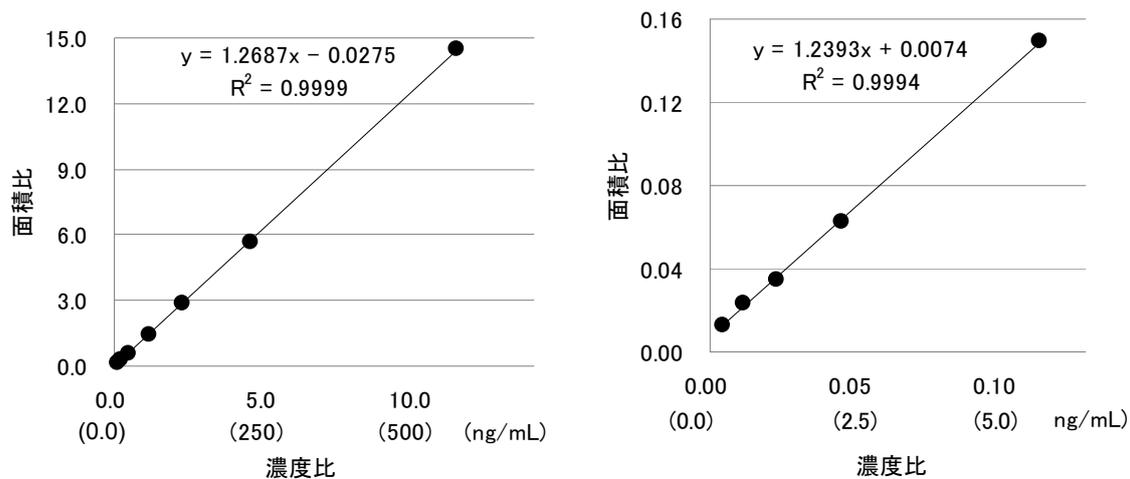


図 4-12 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP11) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 5.70 ~ 570 ng/mL (左図) ; 0.228 ~ 5.70 ng/mL (右図))

表 5-12 検量線作成用データ  
 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP11)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP11 (As) ( $m/z = 163$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.005	0.228	46	3525	0.01305
0.011	0.570	84	3607	0.02329
0.023	1.14	132	3780	0.03492
0.046	2.28	239	3837	0.06229
0.114	5.70	608	4072	0.1493
0.228	11.4	1338	4855	0.2756
0.456	22.8	2132	3829	0.5568
1.14	57.0	5828	4145	1.406
2.28	114	15656	5406	2.896
4.56	228	30909	5470	5.651
11.4	570	99065	6845	14.47

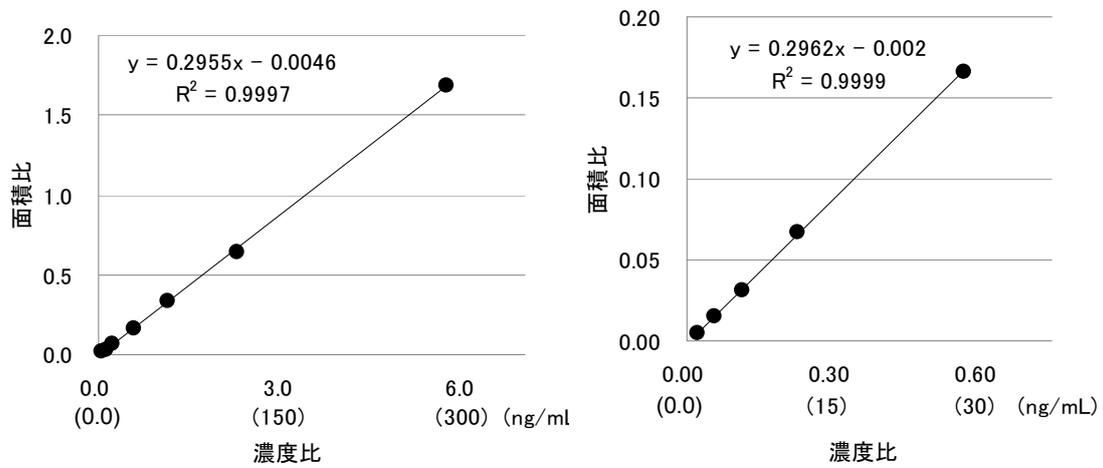


図 4-13 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール (NP12) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 2.85 ~ 290 ng/mL (左図) ; 1.14 ~ 28.5 ng/mL (右図))

表 5-13 検量線作成用データ  
 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール (NP12)

濃度比	標準液濃度	応答値		応答比
	(ng/mL)	NP12 (As)	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais)	
	(Cs)	(m/z = 177)	(m/z = 183)	(As/Ais)
0.023	1.14	17	3837	0.004431
0.057	2.85	60	4072	0.01474
0.114	5.70	153	4855	0.03151
0.228	11.4	256	3829	0.06686
0.57	28.5	690	4145	0.1665
1.14	57.0	1816	5406	0.3359
2.28	114	3530	5470	0.6453
5.7	285	11554	6845	1.688

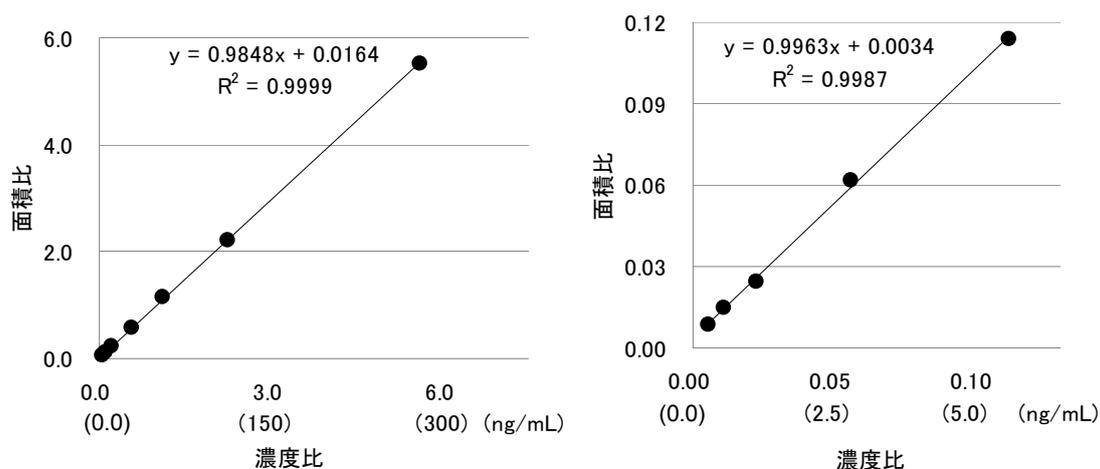


図 4-14 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP13) の検量線  
 (サロゲート物質 50 ng/mL)  
 (対象物質濃度範囲 2.80 ~ 280 ng/mL (左図) ; 0.280 ~ 28.0 ng/mL (右図) )

表 5-14 検量線作成用データ  
 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP13)

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
		NP13 (As) ( $m/z = 177$ )	NP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (Ais) ( $m/z = 183$ )	
0.006	0.280	31	3607	0.008594
0.011	0.560	55	3780	0.01455
0.022	1.12	94	3837	0.02450
0.056	2.80	252	4072	0.06189
0.112	5.60	553	4855	0.1139
0.224	11.2	878	3829	0.2293
0.56	28.0	2367	4145	0.5710
1.12	56.0	6248	5406	1.156
2.24	112	12135	5470	2.218
5.6	280	37827	6845	5.526

〔標準物質のクロマトグラム〕

4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP) 及び NP1 ~ 13 のクロマトグラムを図5に示す。

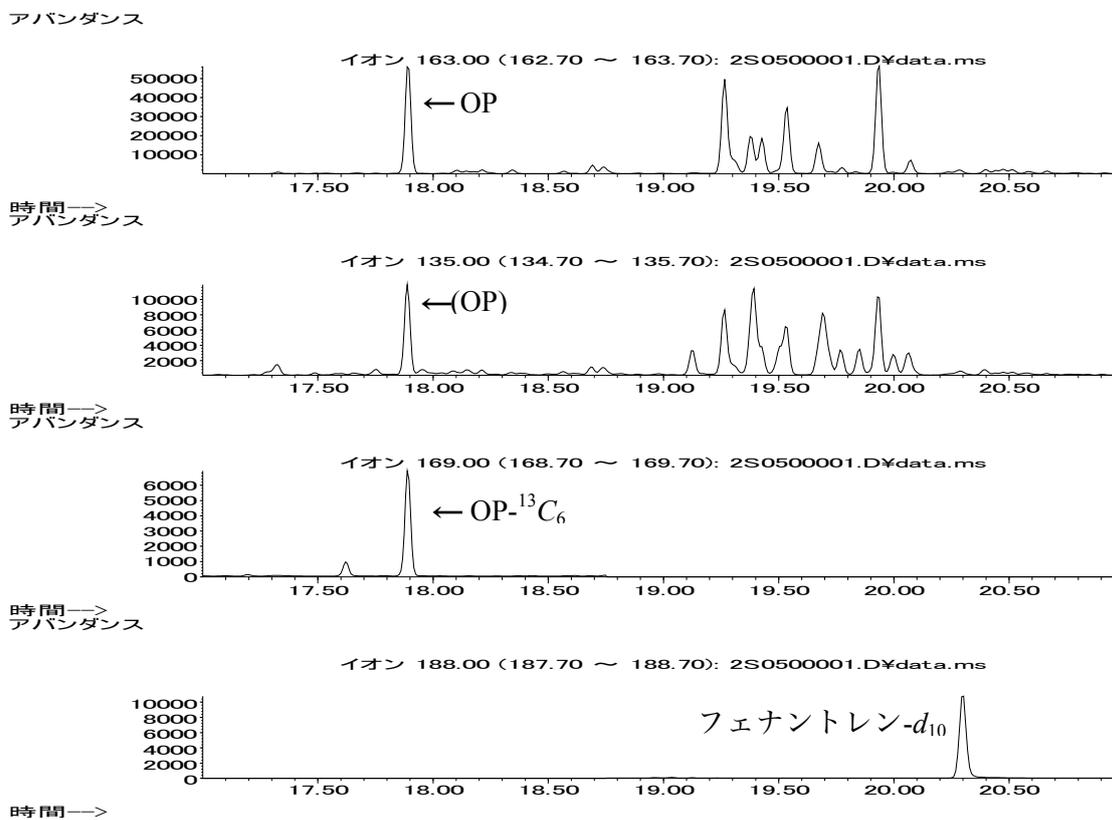


図5-1 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP) のSIMクロマトグラム  
(OP : 500 ng/mL、OP-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> : 50.0 ng/mL、フェナントレン-d<sub>10</sub> : 100 ng/mL)  
\* : OP は測定イオン、(OP) は確認イオンを示す

チャート内に記載したRTは m/z 135 で同定したもので、  
各イオンでの変動は各チャート左上に記した。

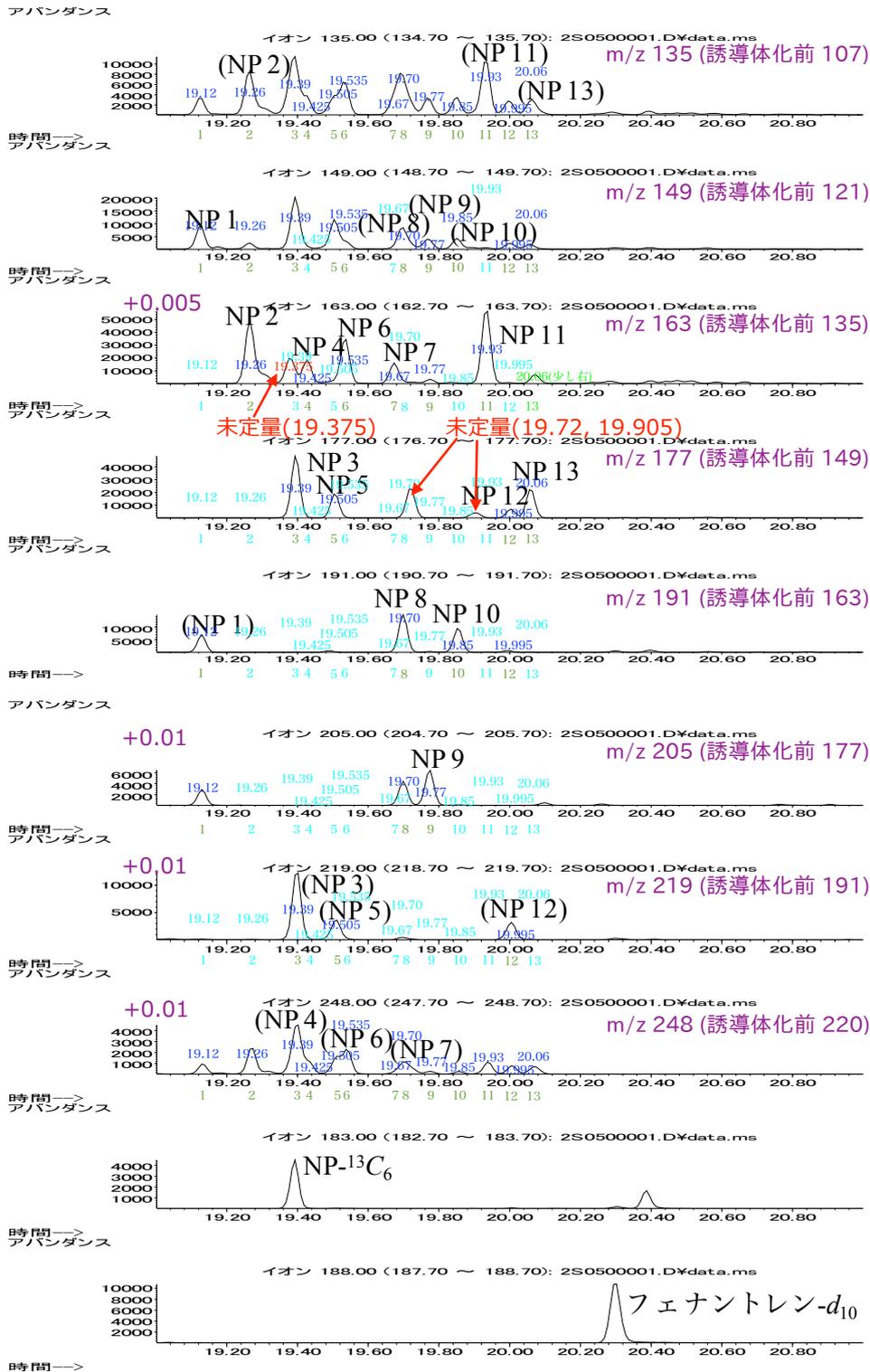


図 5-2 NP1 ~ 13 の SIM クロマトグラム

(NP(total) : 5000 ng/mL、NP-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> : 50.0 ng/mL、フェナントレン-d<sub>10</sub> : 100 ng/mL)

\* : 括弧なし NP は測定イオン、括弧 (NP) は確認イオンを示す

[マススペクトル]

アバundance

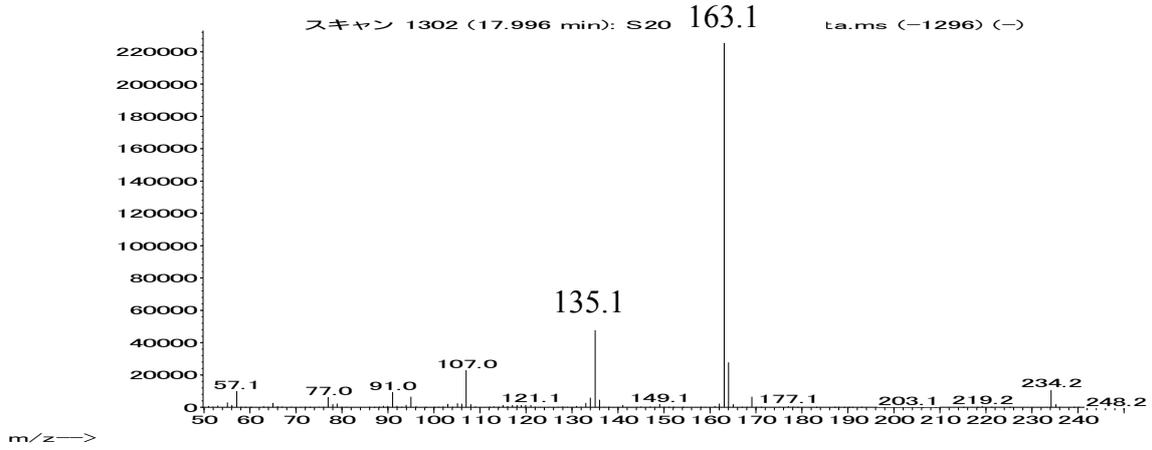


図 6-1 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP) の  
エチル誘導体のマススペクトル

アバundance

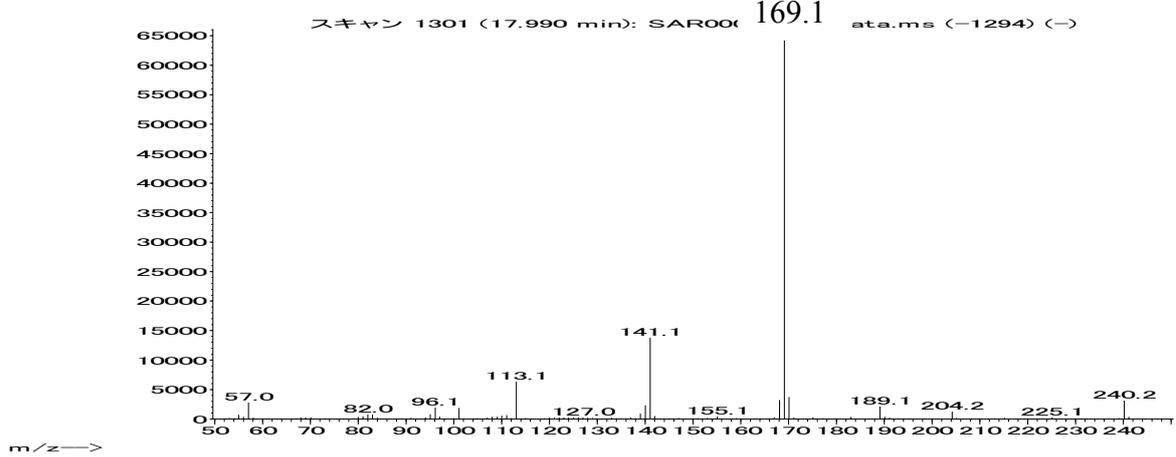


図 6-2 <sup>13</sup>Cラベル化4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールの  
エチル誘導体のマススペクトル

アバundance

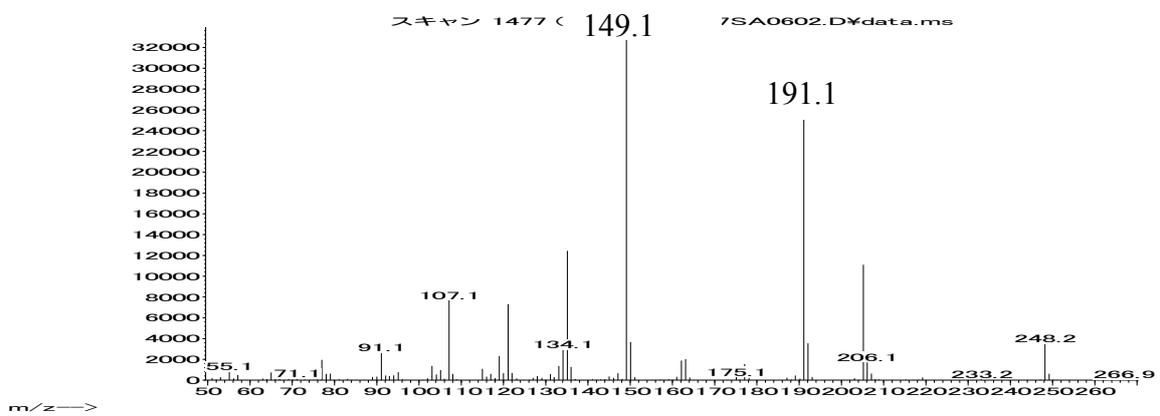


図 6-3 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP1) の  
エチル誘導体のマススペクトル

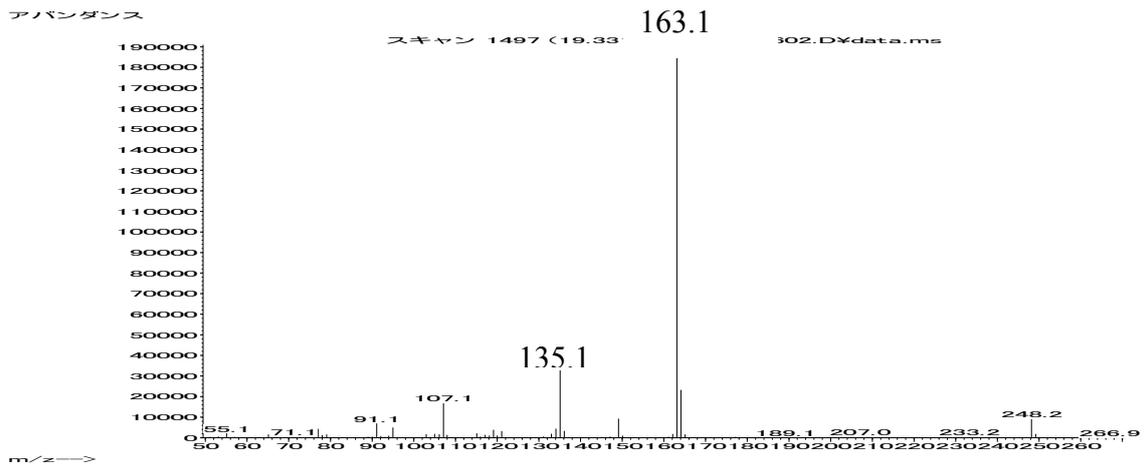


図 6-4 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP2) のエチル誘導体のマススペクトル

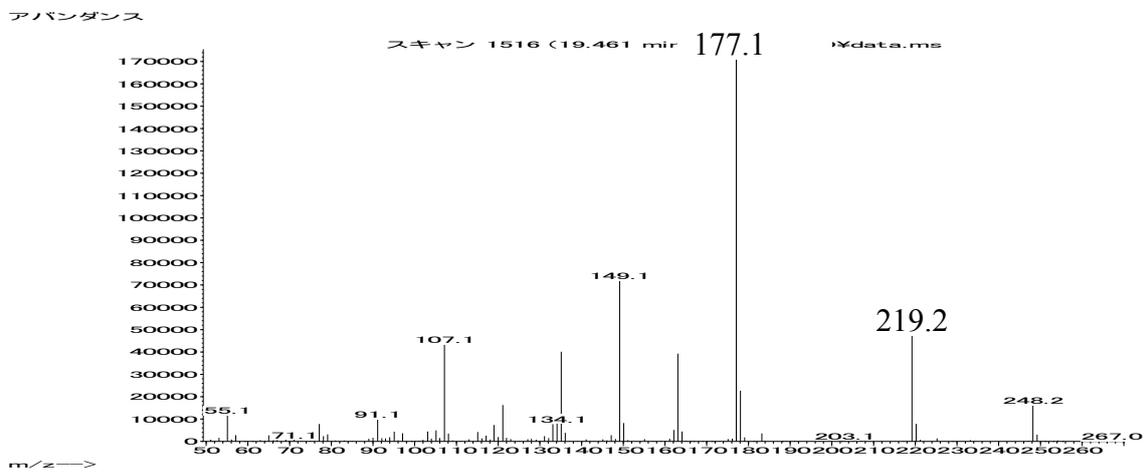


図 6-5 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP3) のエチル誘導体のマススペクトル

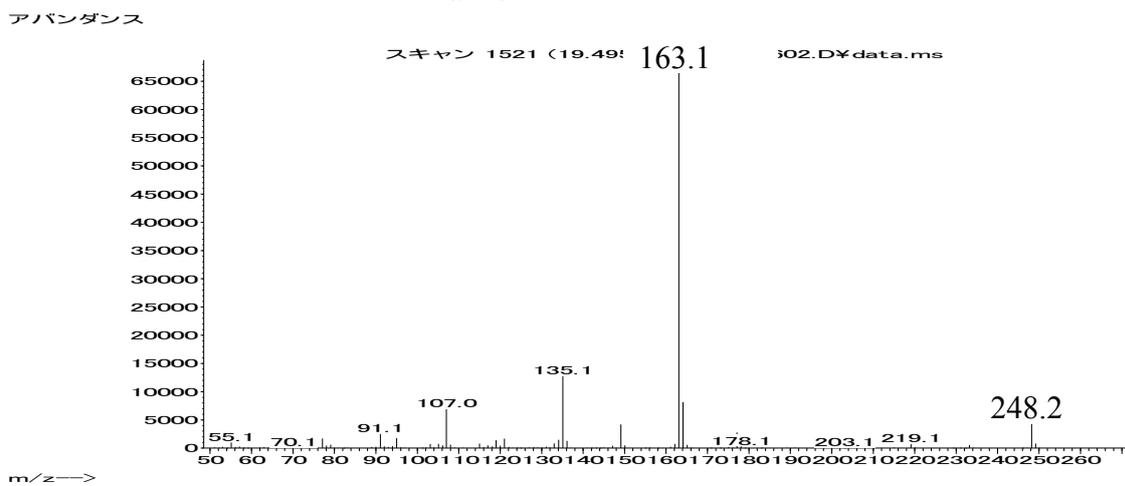


図 6-6 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP4) のエチル誘導体のマススペクトル

アバundance

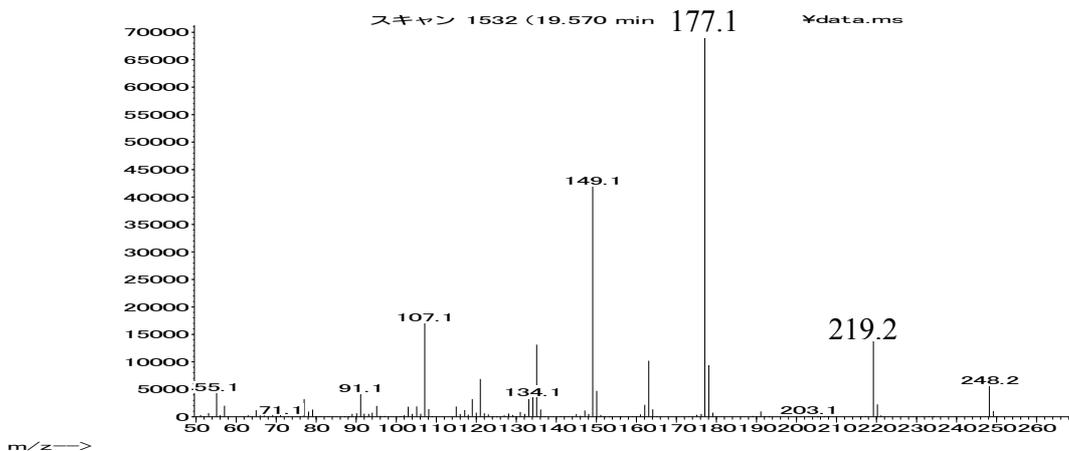


図 6-7 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP5) のエチル誘導体のマススペクトル

アバundance

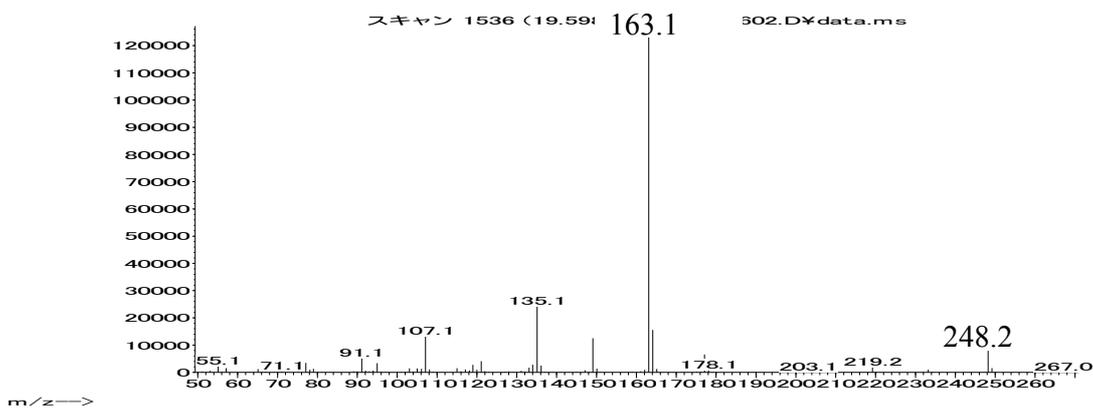


図 6-8 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール(NP6) のエチル誘導体のマススペクトル

アバundance

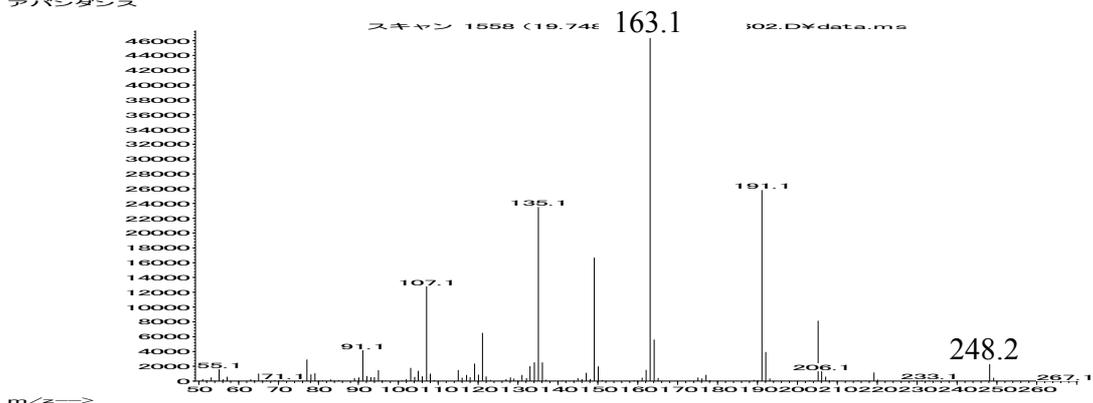


図 6-9 4-(3-エチル-2-メチル~~ヘプタン~~-2-イル)フェノール (NP7) のエチル誘導体のマススペクトル  
ヘキサン

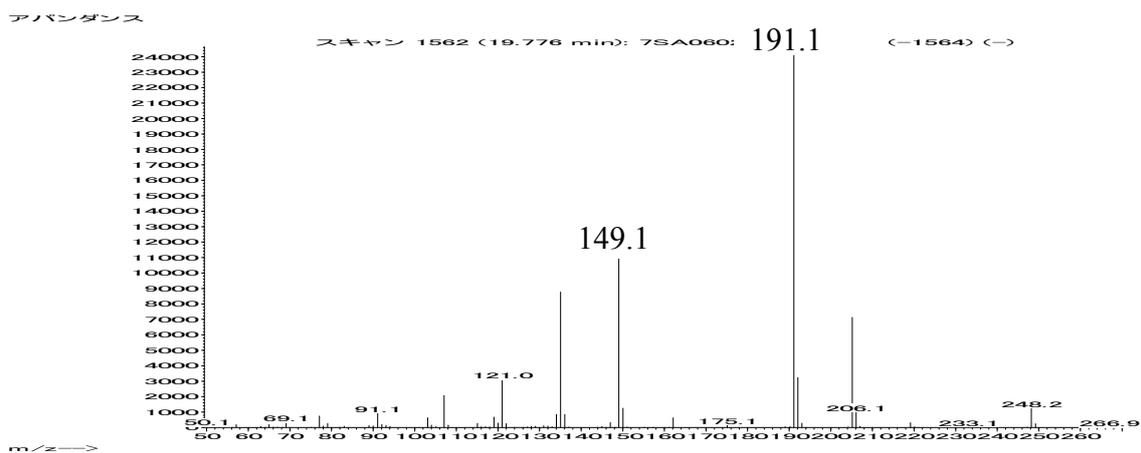


図 6-10 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP8) の  
エチル誘導体のマススペクトル

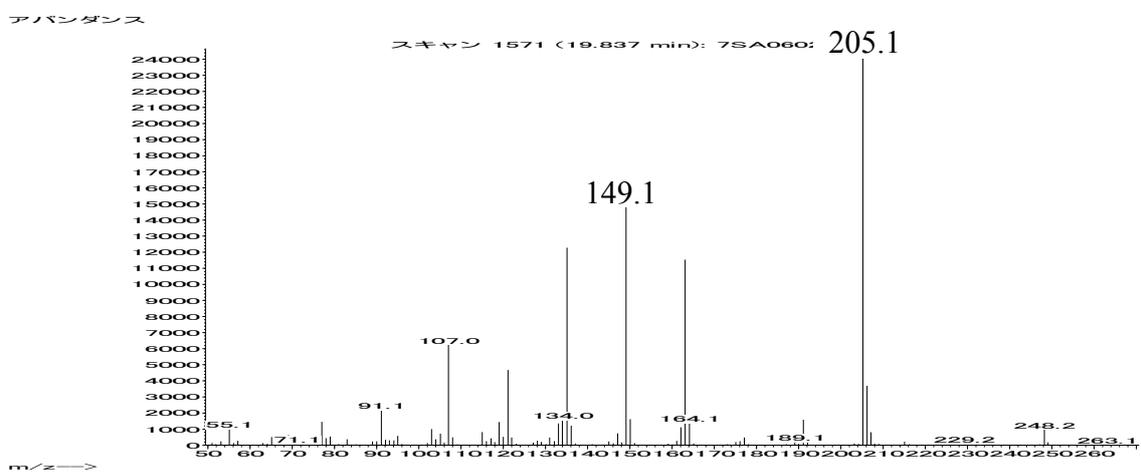


図 6-11 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP9) の  
エチル誘導体のマススペクトル

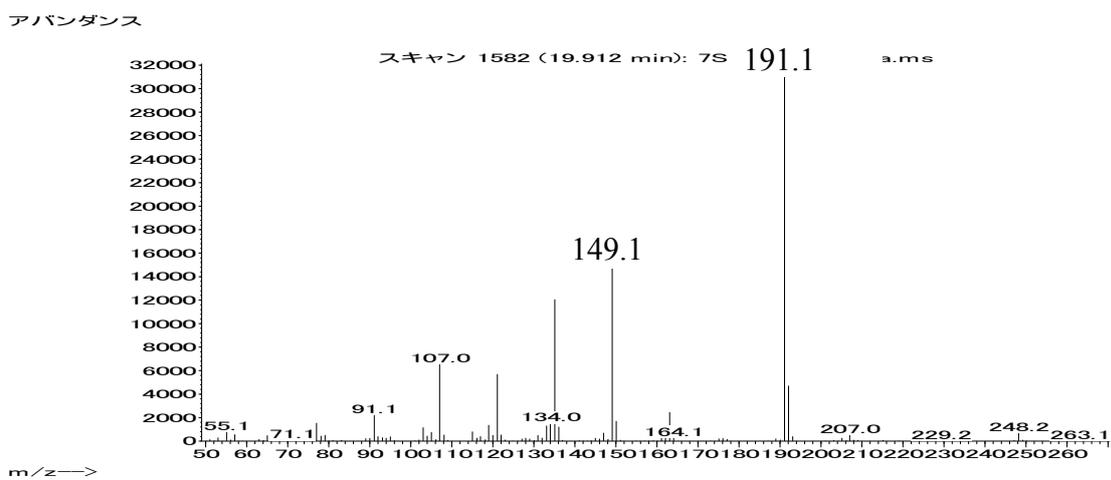


図 6-12 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP10) の  
エチル誘導体のマススペクトル

アバダンス

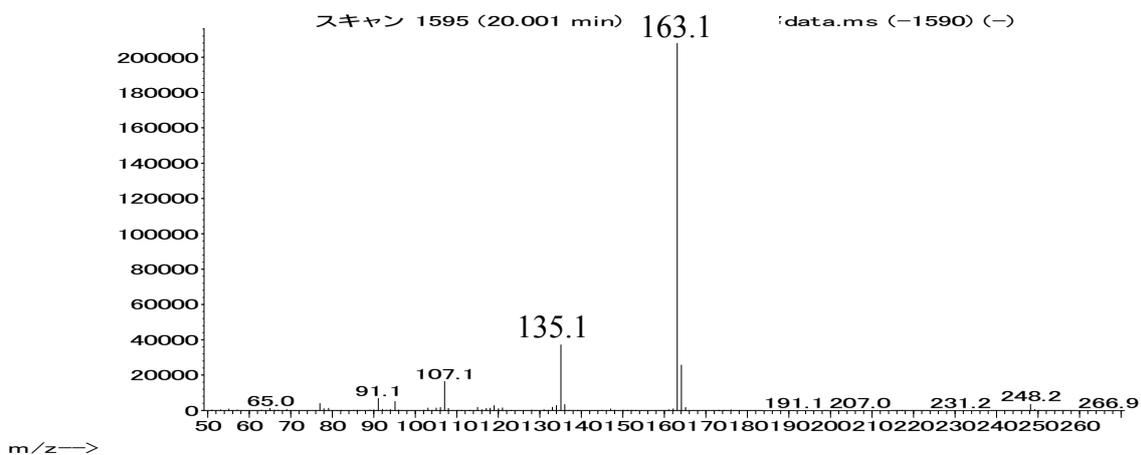


図 6-13 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール(NP11) のエチル誘導体のマススペクトル

アバダンス

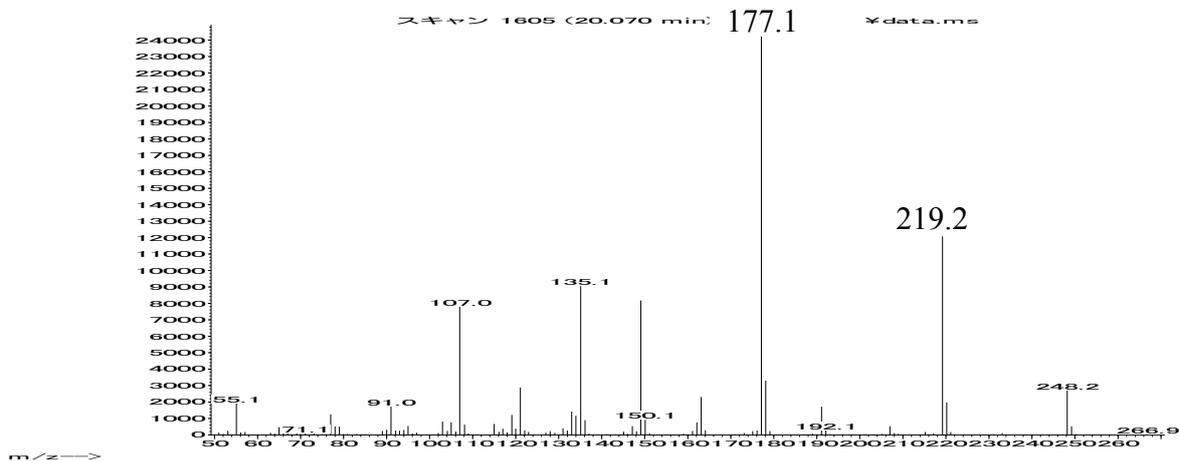


図 6-14 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール (NP12) のエチル誘導体のマススペクトル

アバダンス

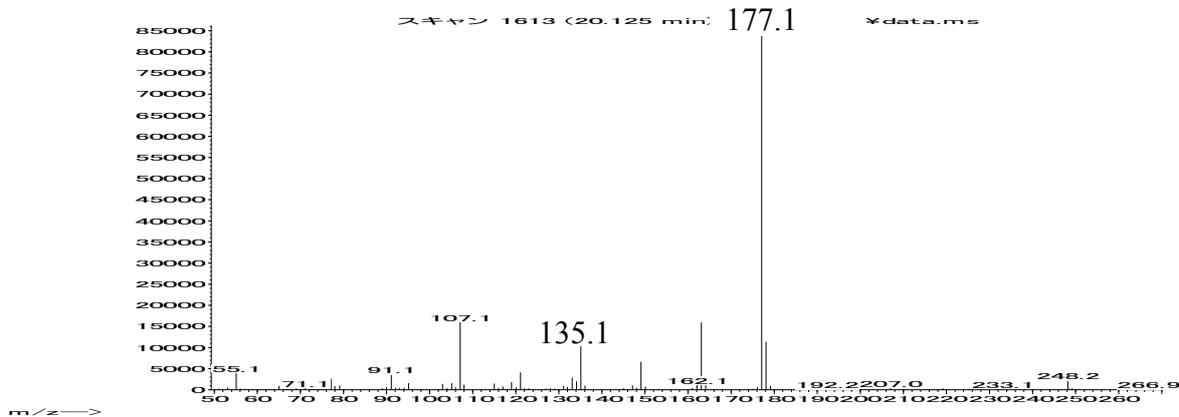


図 6-15 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP13) のエチル誘導体のマススペクトル

アバundance

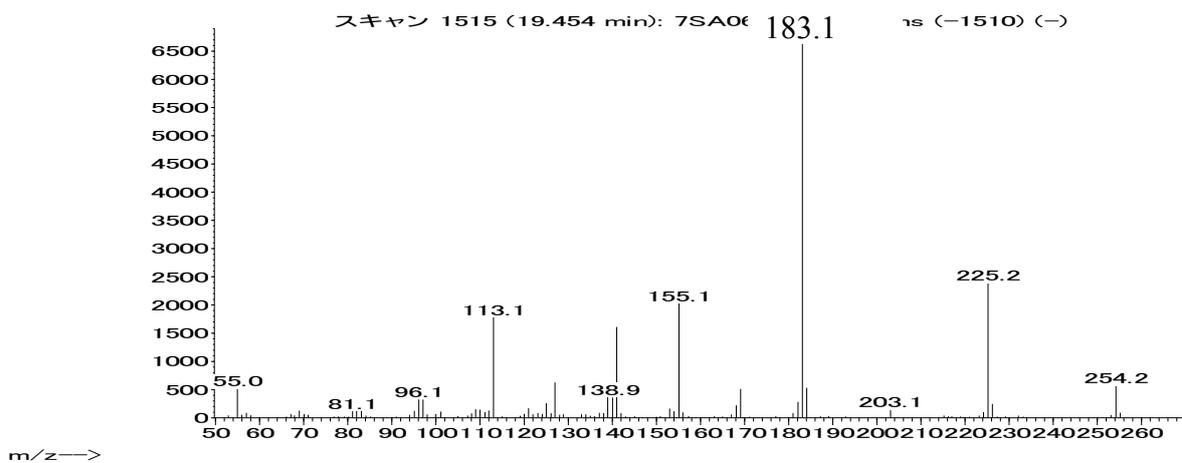


図 6-16  $^{13}\text{C}$  ラベル化 4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノールのエチル誘導体のマススペクトル

アバundance

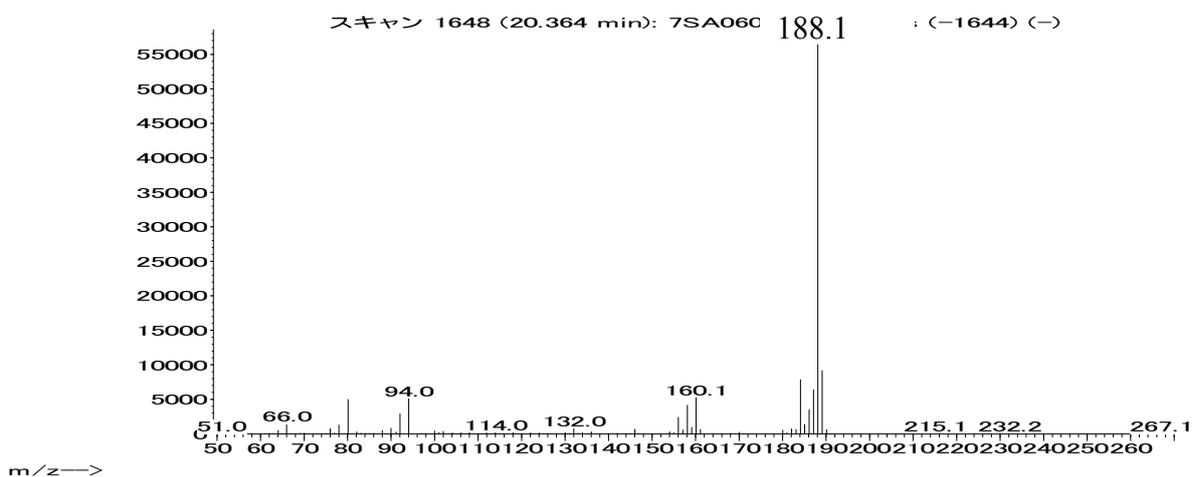


図 6-17 フェナントレン- $d_{10}$  のマススペクトル

### 〔操作ブランク〕

操作ブランクが検出され対象物質について、MDL 及び MQL の算出を行った結果を表 6 に、クロマトグラムを図 7 に示す。また、操作ブランクが MDL 以下の対象物質についてもピークが検出されたので、同じく図 7 に示した。

表 6-1 操作ブランク試験結果

対象物質名	OP	NP1	NP2	NP3	NP4
試料	精製水	精製水	精製水	精製水	精製水
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
結果 1 (ng/mL)	0.752	1.01	2.03	2.07	0.434
結果 2 (ng/mL)	1.01	1.02	2.53	2.36	0.523
結果 3 (ng/mL)	0.707	1.10	1.92	1.96	0.324
結果 4 (ng/mL)	0.559	1.01	2.01	2.33	0.559
結果 5 (ng/mL)	0.617	1.19	1.94	1.77	0.396
結果 6 (ng/mL)	0.502	1.15	1.99	1.84	0.446
結果 7 (ng/mL)	0.952	1.27	2.38	2.39	0.579
平均値 (ng/mL)	0.7284	1.107	2.114	2.103	0.4659
標準偏差 (ng/mL)	0.193	0.101	0.24	0.259	0.0923
MDL (ng/mL) <sup>*1</sup>	0.75	0.39	0.93	1.0	0.36
MQL (ng/mL) <sup>*2</sup>	1.9	1.0	2.4	2.6	0.92
S/N 比	40	8	30	35	10
CV (%)	26	9.0	11	12	20

\*1 : MDL =  $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

\*2 : MQL =  $\sigma_{n-1} \times 10$

表 6-2 操作ブランク試験結果

対象物質名	NP5	NP6	NP11	サロゲート 回収率 (%)
試料	精製水	精製水	精製水	
試料量 (L)	0.500	0.500	0.500	-
最終液量 (mL)	1.00	1.00	1.00	-
装置注入量 (μL)	1.00	1.00	1.00	-
結果 1 (ng/mL)	0.834	1.40	1.32	76
結果 2 (ng/mL)	0.851	1.62	1.60	74
結果 3 (ng/mL)	0.662	1.28	1.41	77
結果 4 (ng/mL)	0.685	1.48	1.46	81
結果 5 (ng/mL)	0.893	1.25	1.16	77
結果 6 (ng/mL)	0.713	1.27	1.28	77
結果 7 (ng/mL)	0.801	1.68	1.67	76
平均値 (ng/mL)	0.7770	1.426	1.414	76.7
標準偏差 (ng/mL)	0.0899	0.173	0.180	
MDL (ng/mL) <sup>*1</sup>	0.35	0.68	0.70	
MQL (ng/mL) <sup>*2</sup>	0.90	1.7	1.8	
S/N 比	20	23	30	
CV (%)	12	12	13	

\*1 : MDL =  $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

\*2 : MQL =  $\sigma_{n-1} \times 10$

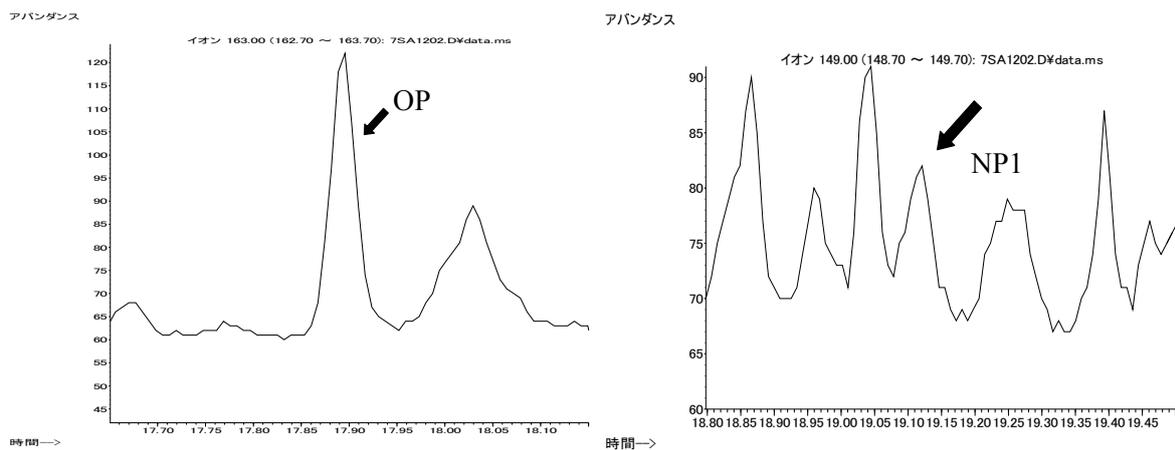


図 7-1 操作ブランクのクロマトグラム(OP、NP1)

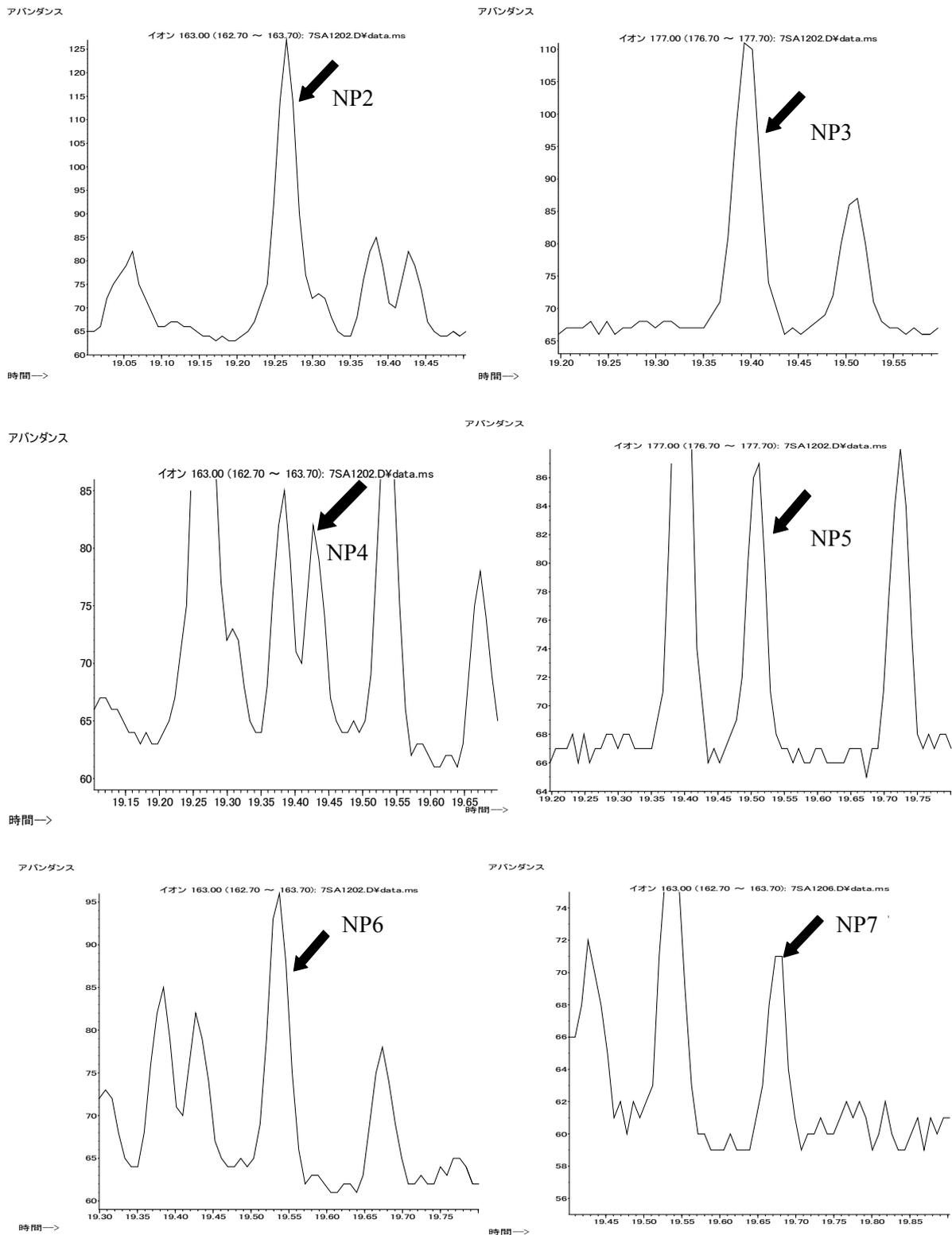


図 7-2 操作ブランクのクロマトグラム(NP2 ~ NP7)

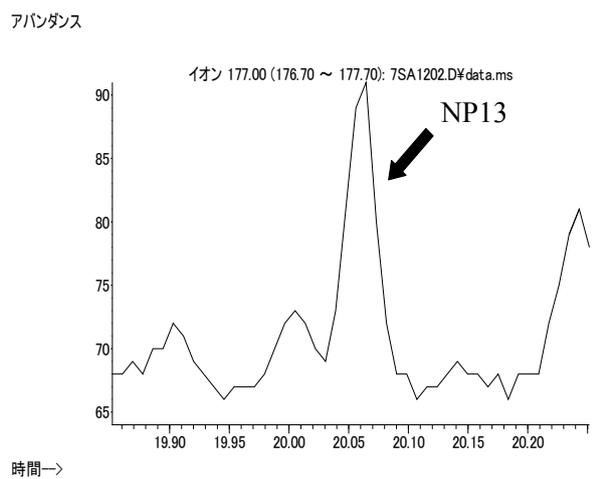
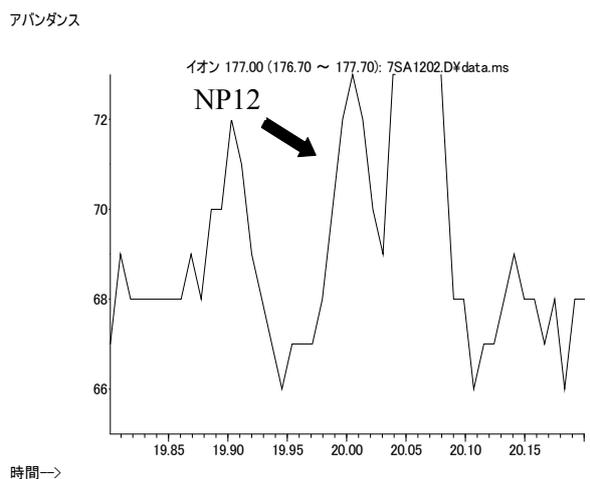
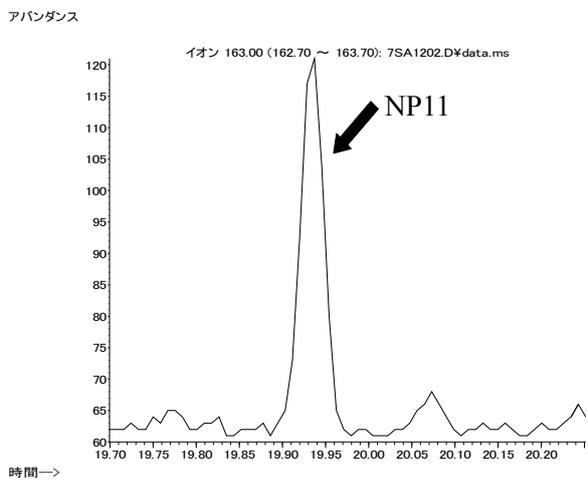
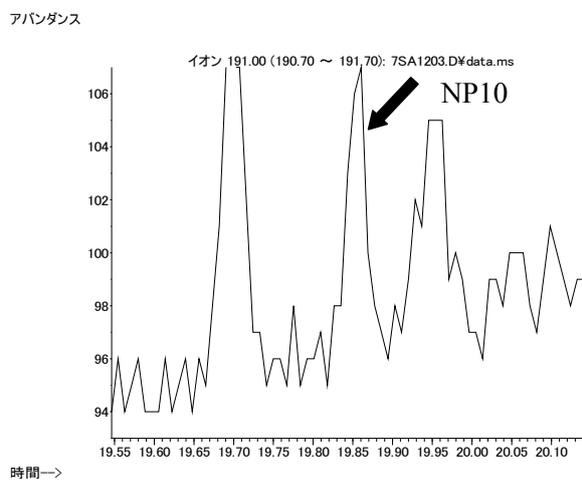
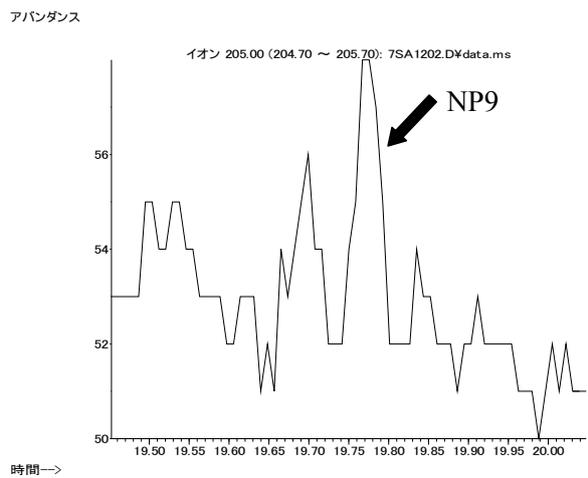
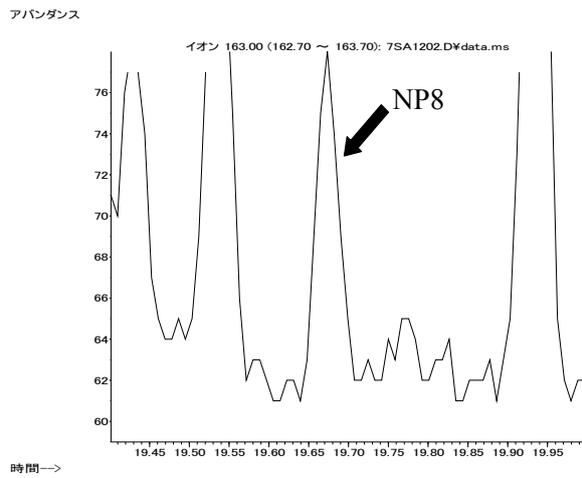


図 7-3 操作ブランクのクロマトグラム(NP8 ~ NP13)

〔添加回収試験〕

精製水、河川水（金沢川）及び海水（四日市港）への添加回収試験結果を表7に示す。

表 7-1 添加回収試験結果（精製水）

試料名	物質名	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート回収率 (%)
精製水	OP	無添加	7	0.83	-	23	77
		50	5	103	104	3.2	89
	NP1	無添加	7	1.1	-	9.2	72
		26	5	50	93	3.8	74
	NP2	無添加	7	2.1	-	11	72
		55	5	110	96	2.7	74
	NP3	無添加	7	2.1	-	12	72
		86	5	167	97	2.6	74
	NP4	無添加	7	0.47	-	20	72
		24	5	43	86	6.7	74
	NP5	無添加	7	0.78	-	12	72
		37	5	75	99	2.5	74
	NP6	無添加	7	1.4	-	12	72
		45	5	84	98	3.5	74
	NP7	無添加	7	<0.48	-	-	72
		34	5	72	108	3.6	74
	NP8	無添加	7	<0.49	-	-	72
		19	5	38	102	2.6	74
	NP9	無添加	7	<1.3	-	-	72
		40	5	89	108	3.5	74
	NP10	無添加	7	<0.80	-	-	72
		21	5	47	108	4.3	74
	NP11	無添加	7	1.4	-	13	72
		57	5	120	106	3.2	74
	NP12	無添加	7	<2.2	-	-	72
		29	5	65	103	3.4	74
NP13	無添加	7	<0.78	-	-	72	
	28	5	63	110	4.5	74	

表 7-2 添加回収試験結果 (河川水)

試料名	物質名	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
河川水	OP	無添加	2	13	-	-	89
		50	5	117	104	1.5	84
	NP1	無添加	2	4.4	-	-	89
		26	5	60	105	1.7	86
	NP2	無添加	2	11	-	-	89
		55	5	127	105	1.7	86
	NP3	無添加	2	16	-	-	89
		86	5	193	105	1.7	86
	NP4	無添加	2	1.9	-	-	89
		24	5	49	97	1.6	86
	NP5	無添加	2	7.6	-	-	89
		37	5	84	102	2.1	86
	NP6	無添加	2	6.2	-	-	89
		45	5	96	106	1.8	86
	NP7	無添加	2	5.3	-	-	89
		34	5	79	110	2.1	86
	NP8	無添加	2	4.4	-	-	89
		19	5	44	106	1.6	86
	NP9	無添加	2	11	-	-	89
		40	5	97	106	1.8	86
	NP10	無添加	2	5.0	-	-	89
		21	5	49	107	1.7	86
	NP11	無添加	2	10	-	-	89
		57	5	134	105	1.6	86
	NP12	無添加	2	5.6	-	-	89
		29	5	72	100	2.6	86
NP13	無添加	2	6.2	-	-	89	
	28	5	68	106	1.7	86	

表 7-3 添加回収試験結果 (海水)

試料名	物質名	添加量	試験数	検出濃度	回収率	変動係数	サロゲート回収率
		(ng)		(ng/L)	(%)	(%)	(%)
海水	OP	無添加	7	1.9	-	7.9	94
		50	5	108	107	4.6	88
	NP1	無添加	7	1.3	-	14	76
		76	5	53	93	4.2	84
	NP2	無添加	7	2.5	-	16	76
		55	5	112	98	4.3	84
	NP3	無添加	7	3.3	-	16	76
		86	5	172	99	4.0	84
	NP4	無添加	7	0.71	-	16	76
		74	5	47	94	3.4	84
	NP5	無添加	7	1.2	-	14	76
		37	5	76	99	4.0	84
	NP6	無添加	7	2.0	-	15	76
		45	5	86	95	3.8	84
	NP7	無添加	7	0.63	-	27	76
		34	5	70	104	3.6	84
	NP8	無添加	7	0.79	-	16	76
		19	5	39	101	4.1	84
	NP9	無添加	7	1.9	-	17	76
		40	5	86	104	5.0	84
NP10	無添加	7	1.3	-	16	76	
	71	5	45	103	4.8	84	
NP11	無添加	7	2.3	-	16	76	
	57	5	118	103	4.5	84	
NP17	無添加	7	2.4	-	24	76	
	79	5	65	102	5.0	84	
NP13	無添加	7	1.1	-	19	76	
	78	5	62	107	4.3	84	

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験結果を表8に示す。

表8 分解性スクリーニング試験結果

	pH	初期濃度 (ng/L)	1時間後の 残存率 (%)	7日間後の残存率 (%)	
				暗所	明所
OP	5	50	97	95	-
	7	50	99	96	94
	9	50	98	98	-
NP1	5	26	92	87	-
	7	26	98	95	88
	9	26	89	97	-
NP2	5	55	100	87	-
	7	55	98	99	92
	9	55	93	97	-
NP3	5	86	100	88	-
	7	86	97	98	92
	9	86	94	96	-
NP4	5	24	118	99	-
	7	24	119	107	94
	9	24	123	98	-
NP5	5	45	94	88	-
	7	45	90	96	91
	9	45	85	97	-
NP6	5	37	123	86	-
	7	37	120	97	91
	9	37	112	96	-
NP7	5	34	109	87	-
	7	34	101	100	92
	9	34	98	99	-
NP8	5	19	106	89	-
	7	19	100	102	95
	9	19	100	99	-
NP9	5	40	120	85	-
	7	40	113	97	94
	9	40	108	104	-
NP10	5	21	109	88	-
	7	21	100	103	98
	9	21	100	101	-
NP11	5	57	112	87	-
	7	57	105	100	92
	9	57	102	100	-
NP12	5	29	97	97	-
	7	29	88	104	103
	9	29	98	92	-
NP13	5	28	112	88	-
	7	28	107	99	90
	9	28	104	100	-

### 〔保存性試験〕

水質の保存性試験結果を表 9-1 ～表 9-14 に示す。水質の保存性試験には河川水は、金沢川（千代崎ひ門）の水質試料（標準無添加）検体を、海水は四日市港の水質試料に標準を添加した検体を使用した。また、海水について *L*-アスコルビン酸を添加して保存性に影響があるか検討を行った。

粗抽出液の保存性試験結果を表 9-1 ～表 9-14 に示す。粗抽出液の保存性試験は、金沢川（千代崎ひ門）の水質試料に標準を無添加及び添加した検体について、固相カートリッジからジクロロメタンで溶出し脱水した検体を冷暗所（冷凍庫、-20℃）で 14 日間保存した検体を使用した。

標準液の保存性試験結果を表 9-1 ～表 9-14 に示す。標準液の保存性試験は、1 ヶ月後に新しい標準を作成し 1 ヶ月前の標準液を測定して算出した。

海水について *L*-アスコルビン酸を添加して保存性に影響があるか検討を行った結果、OP については分解抑制の効果がみられたが、NP1 ～ NP 13 については明確の効果は認められなかった。

このことから、試料を保存する時には、試料 500 mL に対して *L*-アスコルビン酸を 500 mg 添加することとした。また、粗抽出液中の OP、NP1 ～ NP 13 については 2 週間安定であり、標準液については 1 ヶ月間安定であった。

表 9-1 保存性試験結果  
4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7 日間	14 日間	1 ヶ月	
河川水	試料	14	79	-	-
	粗抽出液	14	-	101	-
	粗抽出液 標準添加	120	-	90	-
海水	試料	3.1	47	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	3.1	91	-	-
	試料 標準添加	25	93	-	-
	試料 標準添加	25	91	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	25	91	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	10	-	-	102
	検量線最高濃度	500	-	-	105

表 9-2 保存性試験結果  
4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP1)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	4.4	83	-	-
	粗抽出液	4.4	-	112	-
	粗抽出液 標準添加	54	-	92	-
海水	試料	1.9	64	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	1.9	108	-	-
	試料 標準添加	12	95	-	-
	試料 標準添加	12	91	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	12	91	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	10	-	-	98
	検量線最高濃度	260	-	-	109

表 9-3 保存性試験結果  
4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP2)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	11	66	-	-
	粗抽出液	11	-	101	-
	粗抽出液 標準添加	121	-	83	-
海水	試料	5.1	55	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	5.1	109	-	-
	試料 標準添加	28	94	-	-
	試料 標準添加	28	85	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	28	85	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	11	-	-	104
	検量線最高濃度	550	-	-	107

表 9-4 保存性試験結果  
4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP3)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	16	73	-	-
	粗抽出液	16	-	105	-
	粗抽出液 標準添加	173	-	89	-
海水	試料	7.9	62	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	7.9	102	-	-
	試料 標準添加	44	94	-	-
	試料 標準添加	44	87	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	44	87	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	17	-	-	109
	検量線最高濃度	870	-	-	105

表 9-5 保存性試験結果  
4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP4)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	1.9	36	-	-
	粗抽出液	1.9	-	117	-
	粗抽出液 標準添加	48	-	90	-
海水	試料	1.6	30	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	1.6	94	-	-
	試料 標準添加	15	95	-	-
	試料 標準添加	15	79	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	15	79	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	4.7	-	-	87
	検量線最高濃度	240	-	-	103

表 9-6 保存性試験結果  
4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP5)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	7.5	69	-	-
	粗抽出液	7.5	-	106	-
	粗抽出液 標準添加	83	-	91	-
海水	試料	1.6	30	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	1.6	94	-	-
	試料 標準添加	15	94	-	-
	試料 標準添加	15	82	-	-
	アスコルビン酸添加				
標準液	MDL の 10 倍程度	7.5	-	-	97
	検量線最高濃度	380	-	-	106

表 9-7 保存性試験結果  
4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP6)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	6.1	78	-	-
	粗抽出液	6.1	-	117	-
	粗抽出液 標準添加	100	-	92	-
海水	試料	3.9	53	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	3.9	100	-	-
	試料 標準添加	22	95	-	-
	試料 標準添加	22	86	-	-
	アスコルビン酸添加				
標準液	MDL の 10 倍程度	8.9	-	-	97
	検量線最高濃度	450	-	-	106

表 9-8 保存性試験結果

4-(3-エチル-2-メチル~~ヘキサ~~ン-2-イル)フェノール (NP7)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	5.3	74	-	-
	粗抽出液	5.3	-	107	-
	粗抽出液 標準添加	69	-	90	-
海水	試料	2.9	47	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	2.9	107	-	-
	試料 標準添加	18	92	-	-
	試料 標準添加	18	94	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	18	94	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	6.7	-	-	97
	検量線最高濃度	340	-	-	106

表 9-9 保存性試験結果

4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP8)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	4.4	79	-	-
	粗抽出液	4.4	-	105	-
	粗抽出液 標準添加	43	-	90	-
海水	試料	2.9	47	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	2.9	107	-	-
	試料 標準添加	18	92	-	-
	試料 標準添加	18	94	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	18	94	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	3.8	-	-	100
	検量線最高濃度	190	--	-	107

表 9-10 保存性試験結果  
4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP9)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	11	76	-	-
	粗抽出液	11	-	109	-
	粗抽出液 標準添加	43	-	88	-
海水	試料	5.1	55	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	5.1	90	-	-
	試料 標準添加	24	95	-	-
	試料 標準添加	24	89	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	24	89	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	16	-	-	103
	検量線最高濃度	400	-	-	106

表 9-11 保存性試験結果  
4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール (NP10)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7日間	14日間	1ヶ月	
河川水	試料	5.0	78	-	-
	粗抽出液	5.0	-	110	-
	粗抽出液 標準添加	47	-	91	-
海水	試料	2.9	36	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	2.9	77	-	-
	試料 標準添加	12	84	-	-
	試料 標準添加	12	80	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	12	80	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	8.4	-	-	105
	検量線最高濃度	210	-	-	106

表 9-12 保存性試験結果  
4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール (NP11)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7 日間	14 日間	1 ヶ月	
河川水	試料	11	65	-	-
	粗抽出液	11	-	107	-
	粗抽出液 標準添加	47	-	85	-
海水	試料	5.2	50	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	5.2	108	-	-
	試料 標準添加	31	93	-	-
	試料 標準添加 アスコルビン酸添加	31	87	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	11	-	-	94
	検量線最高濃度	570	-	-	105

表 9-13 保存性試験結果  
4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール (NP12)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7 日間	14 日間	1 ヶ月	
河川水	試料	5.6	65	-	-
	粗抽出液	5.6	-	110	-
	粗抽出液 標準添加	70	-	87	-
海水	試料	2.7	27	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	2.7	81	-	-
	試料 標準添加	13	111	-	-
	試料 標準添加 アスコルビン酸添加	13	90	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	29	-	-	99
	検量線最高濃度	290	-	-	102

表 9-14 保存性試験結果

4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP13)

試料名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)			
		7 日間	14 日間	1 ヶ月	
河川水	試料	6.2	73	-	-
	粗抽出液	6.2	-	107	-
	粗抽出液 標準添加	68	-	93	-
海水	試料	2.7	54	-	-
	試料 アスコルビン酸添加	2.7	104	-	-
	試料 標準添加	15	91	-	-
	試料 標準添加 アスコルビン酸添加	15	92	-	-
標準液	MDL の 10 倍程度	5.6	-	-	90
	検量線最高濃度	280	-	-	104

〔環境試料の分析例〕

河川水（金沢川）のSIMクロマトグラムを図8、図9に示す。河川水からは、OPが13 ng/L、NP1～NP13が1.9～16 ng/L検出された。

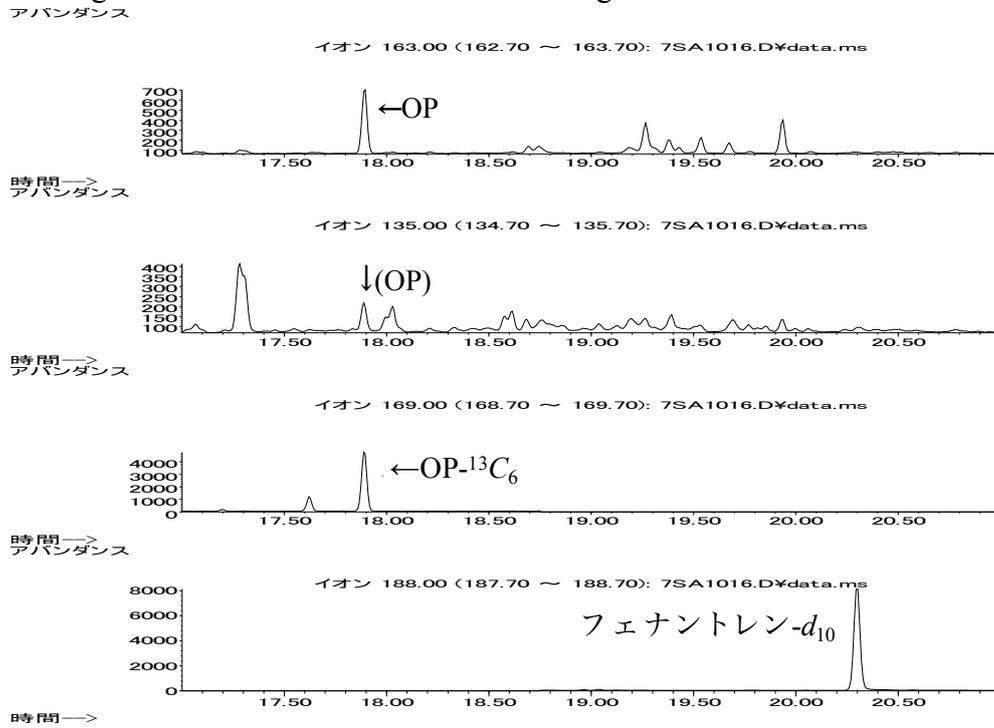


図8-1 河川水（金沢川）OPのSIMのクロマトグラム

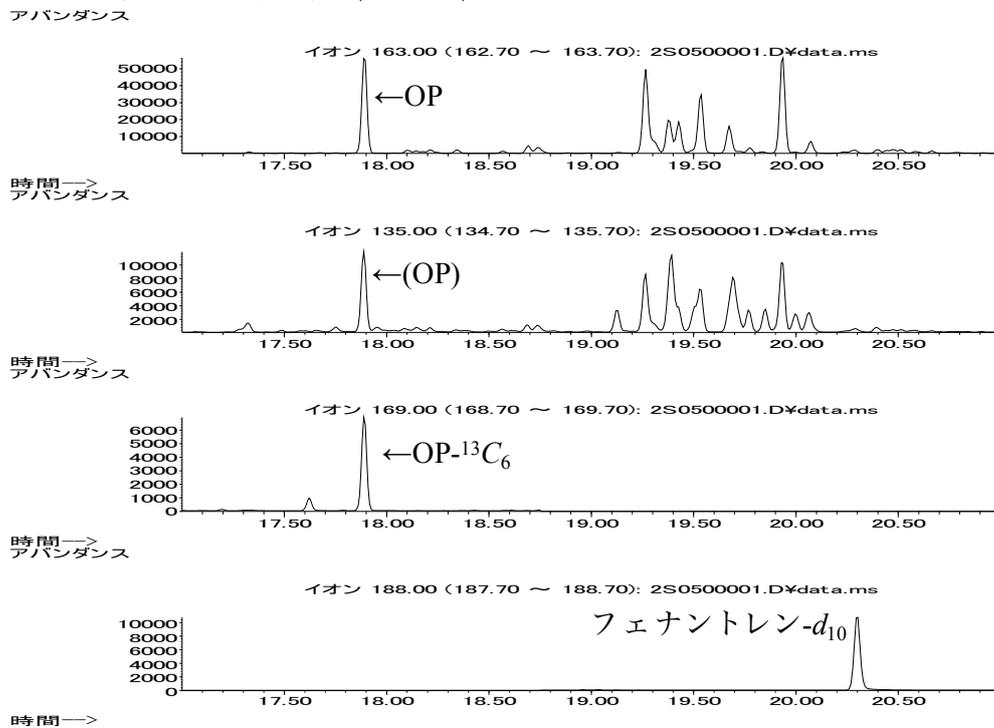


図9-1 河川水（金沢川）OPのSIMのクロマトグラム（標準添加）

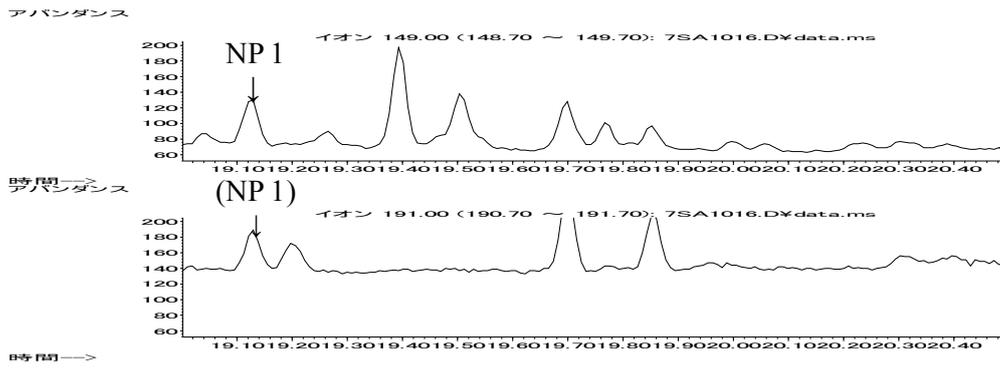


図 8-2 河川水（金沢川）NP1 の SIM のクロマトグラム

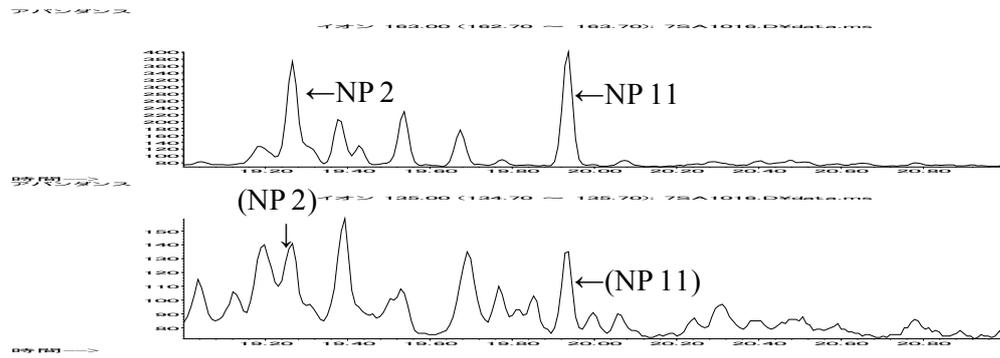


図 8-3 河川水（金沢川）NP2、NP11 の SIM のクロマトグラム

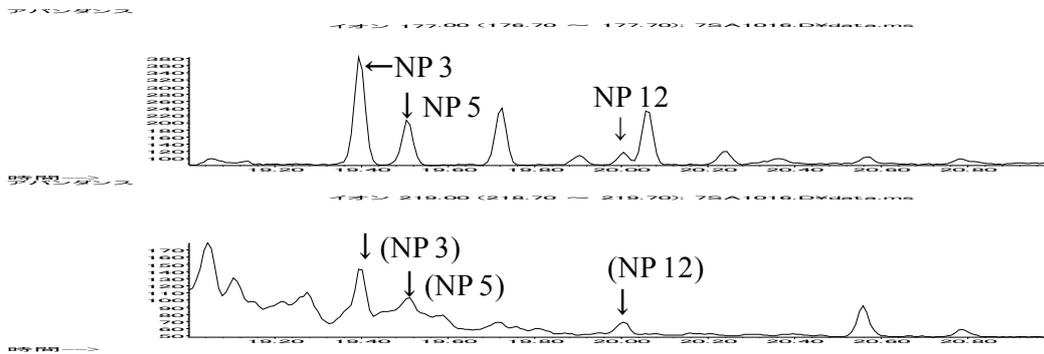


図 8-4 河川水（金沢川）NP3、NP5、NP12 の SIM のクロマトグラム

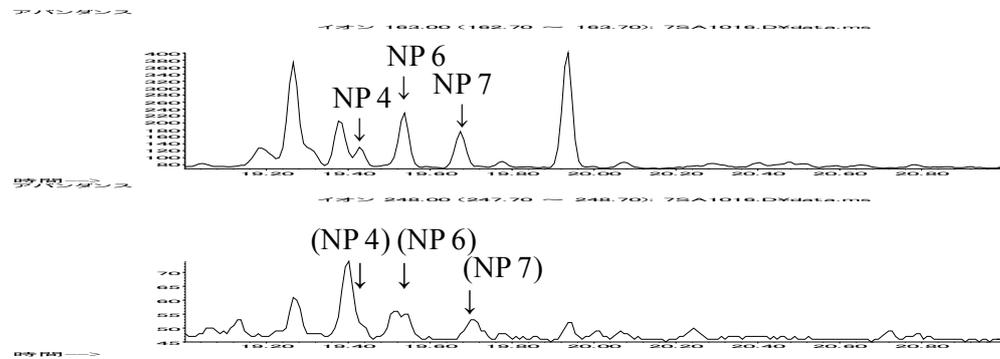


図 8-5 河川水（金沢川）NP4、NP6、NP7 の SIM のクロマトグラム

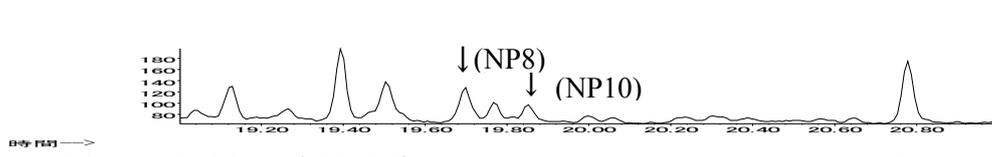
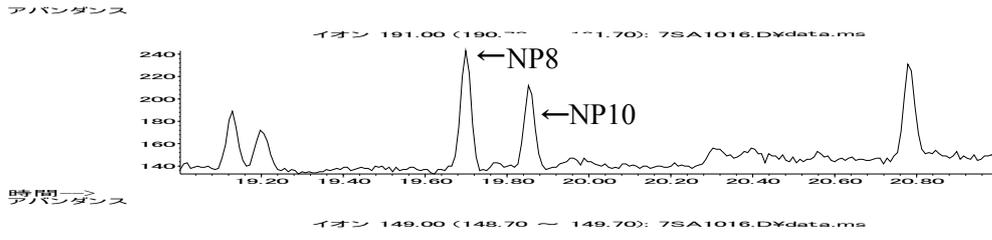


図 8-6 河川水 (金沢川) NP8、NP10 の SIM のクロマトグラム

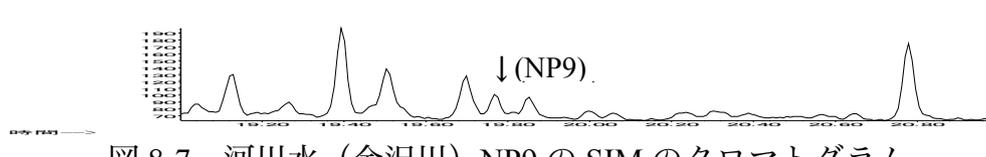
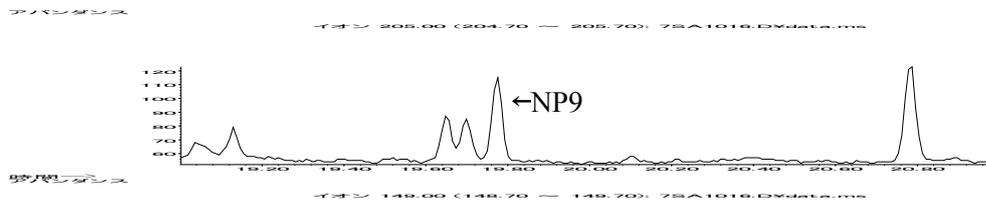


図 8-7 河川水 (金沢川) NP9 の SIM のクロマトグラム

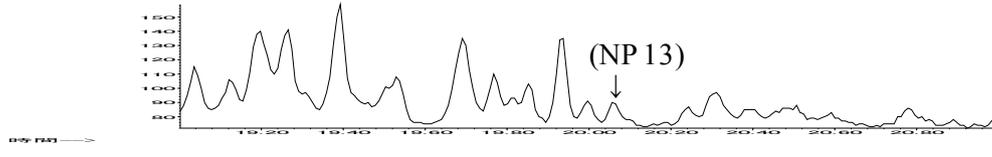
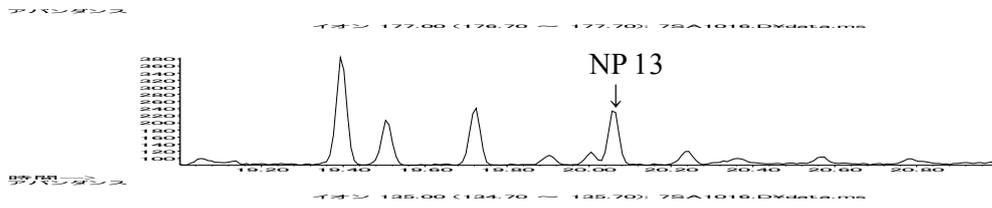


図 8-8 河川水 (金沢川) NP13 の SIM のクロマトグラム

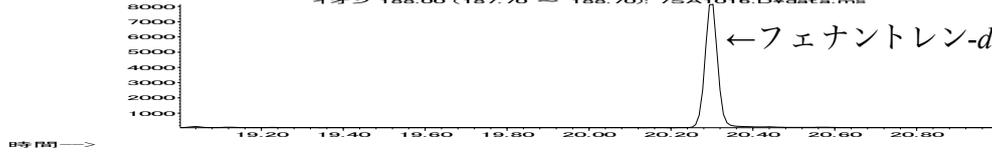
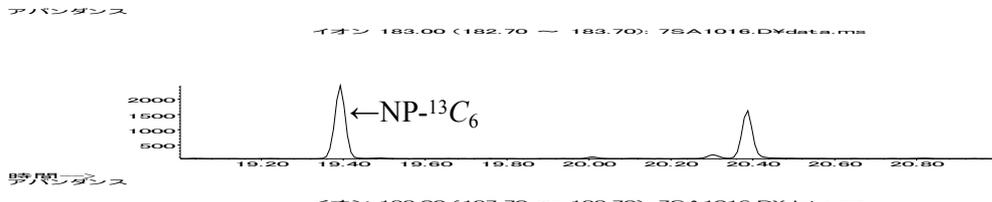


図 8-9 河川水 (金沢川) サロゲート化合物と内標準のクロマトグラム

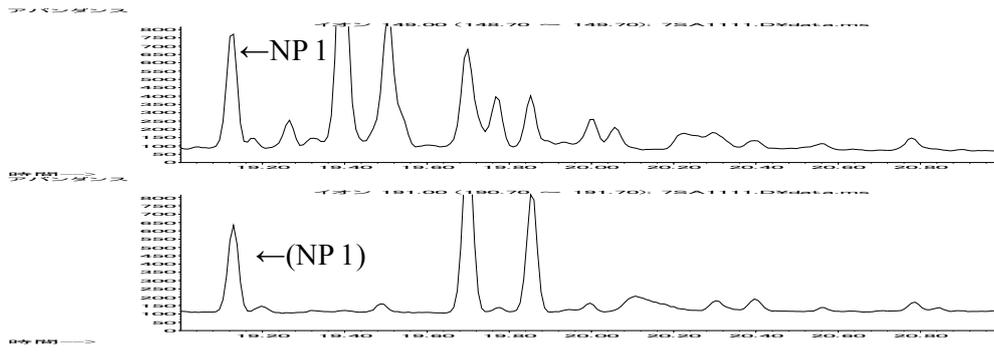


図 9-2 河川水（金沢川）NP1 の SIM のクロマトグラム（標準添加）

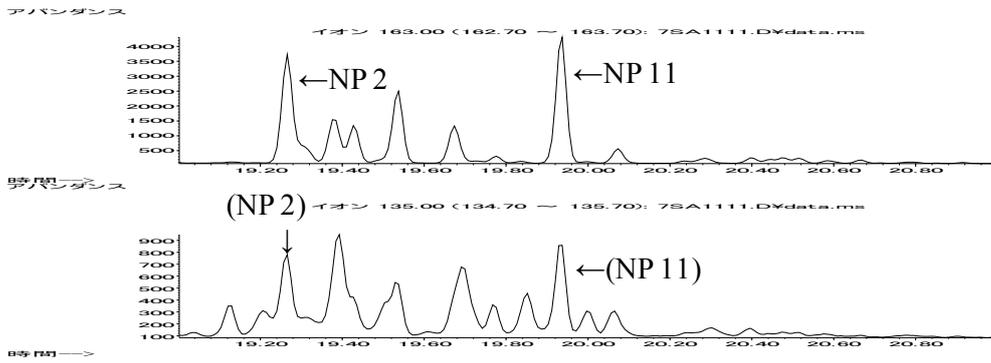


図 9-3 河川水（金沢川）NP2、NP11 の SIM のクロマトグラム（標準添加）

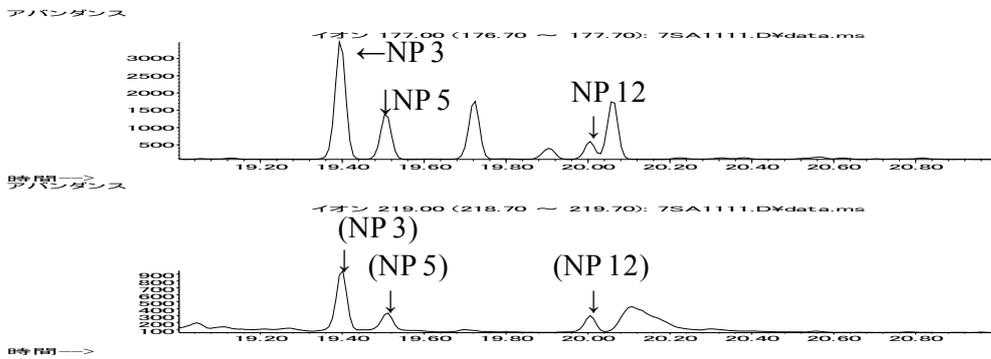


図 9-4 河川水（金沢川）NP3、NP5、NP12 の SIM のクロマトグラム（標準添加）

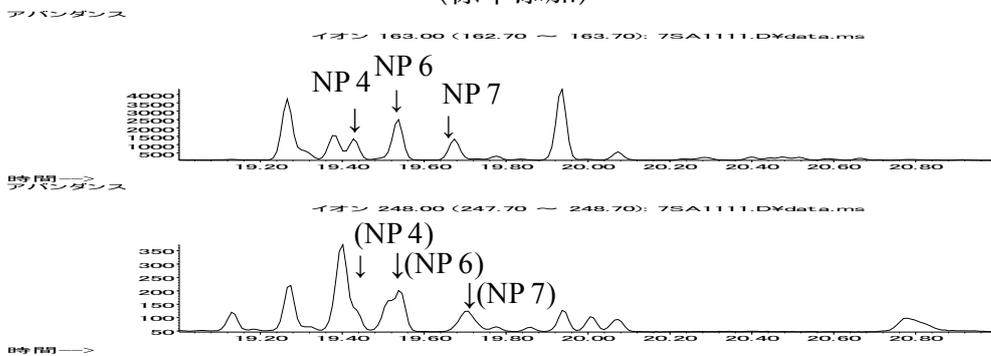


図 9-5 河川水（金沢川）NP4、NP6、NP7 の SIM のクロマトグラム（標準添加）

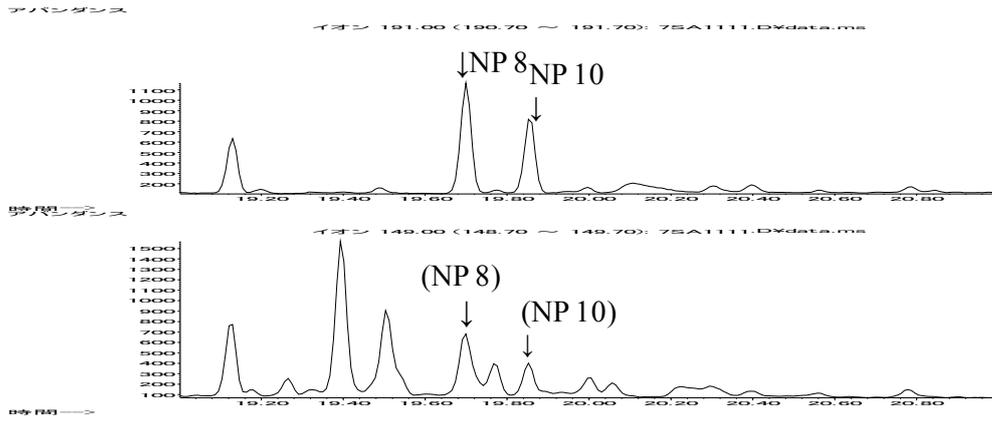


図 9-6 河川水（金沢川）NP8、NP10 の SIM のクロマトグラム（標準添加）

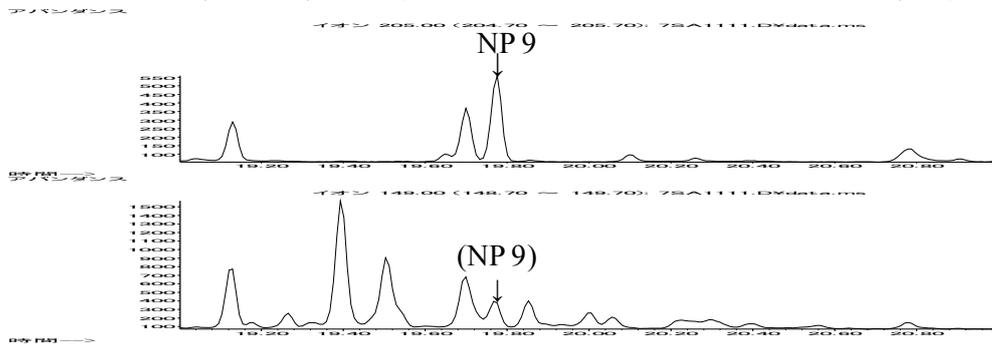


図 9-7 河川水（金沢川）NP9 の SIM のクロマトグラム（標準添加）

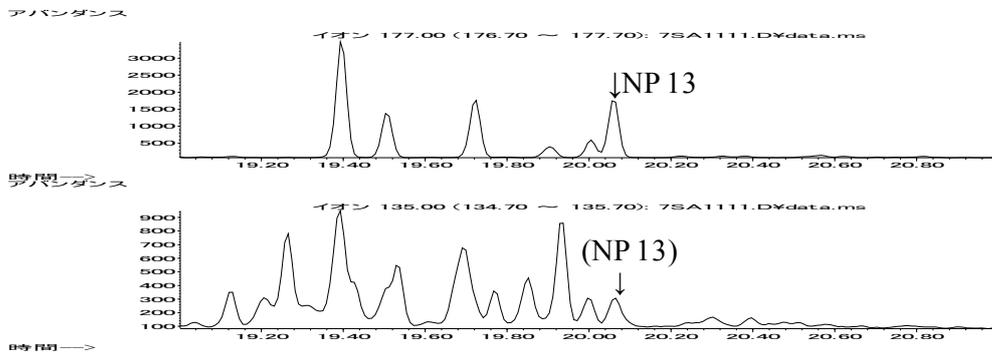


図 9-8 河川水（金沢川）NP13 の SIM のクロマトグラム（標準添加）

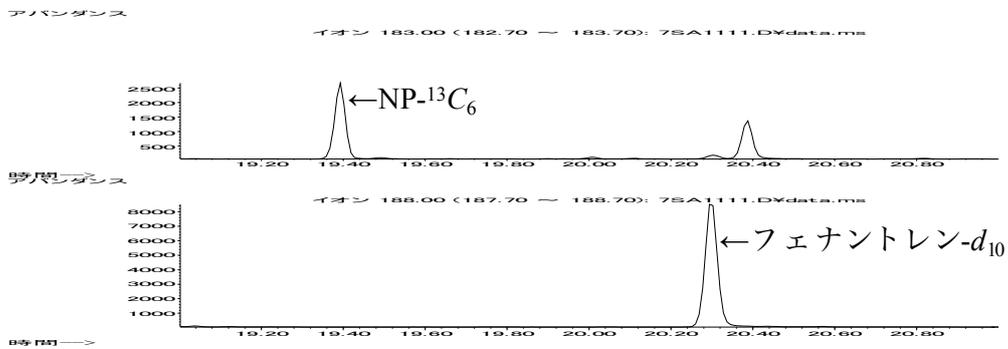


図 9-9 河川水（金沢川）カゲート化合物と内標準のクロマトグラム（標準添加）

#### 〔4-ノニルフェノール標準品の異性体比の算出〕

GC-FIDを用いて4-ノニルフェノールの測定を下記の条件で行い混合比の算出を行った。

カラム：SPB-5、DB-5ms（長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ）

カラム温度：50°C（1 min）→ 8°C/min → 280°C（3 min）

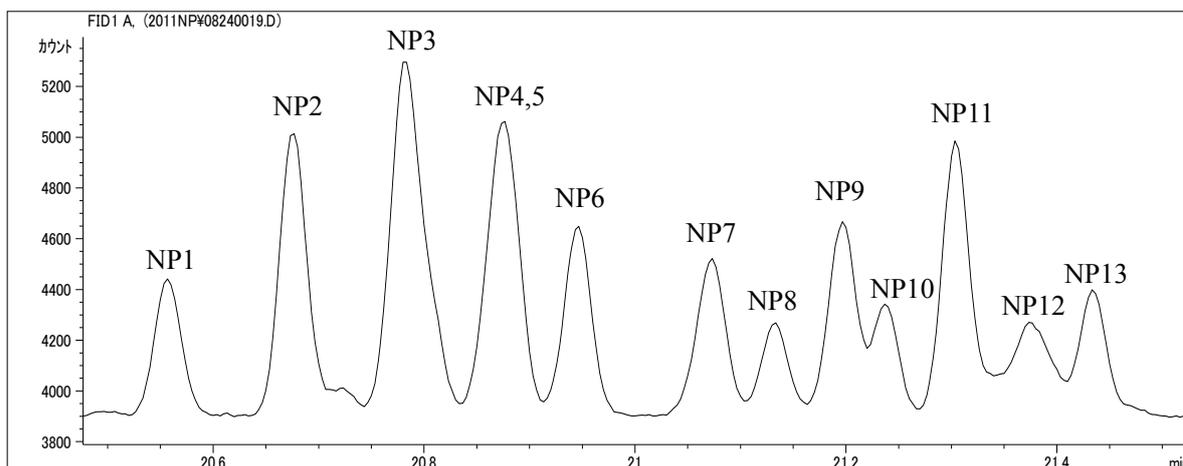


図 10 GC-FID、SPB-5 によるクロマトグラム

アバundance

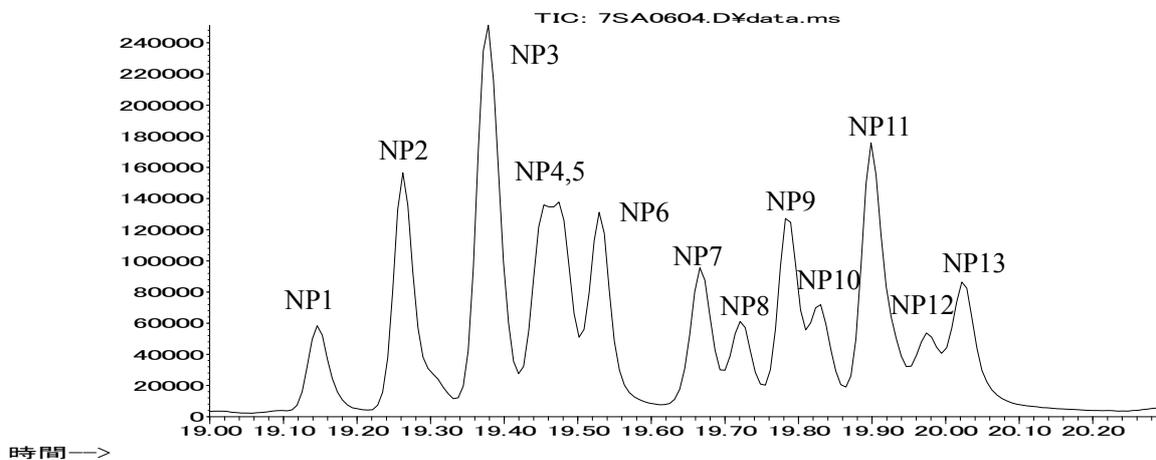


図 11 GC/MS、SPB-5 によるクロマトグラム（誘導体化前）

GC-FID、GC/MS による測定の結果、図 10、図 11 の様に 13 種類の 4-ノニルフェノールのピークに分類を行った。組成比を決めるために NP4、NP5 が分離出来る DB-5 のカラムを用いて GC-FID 測定を行った。

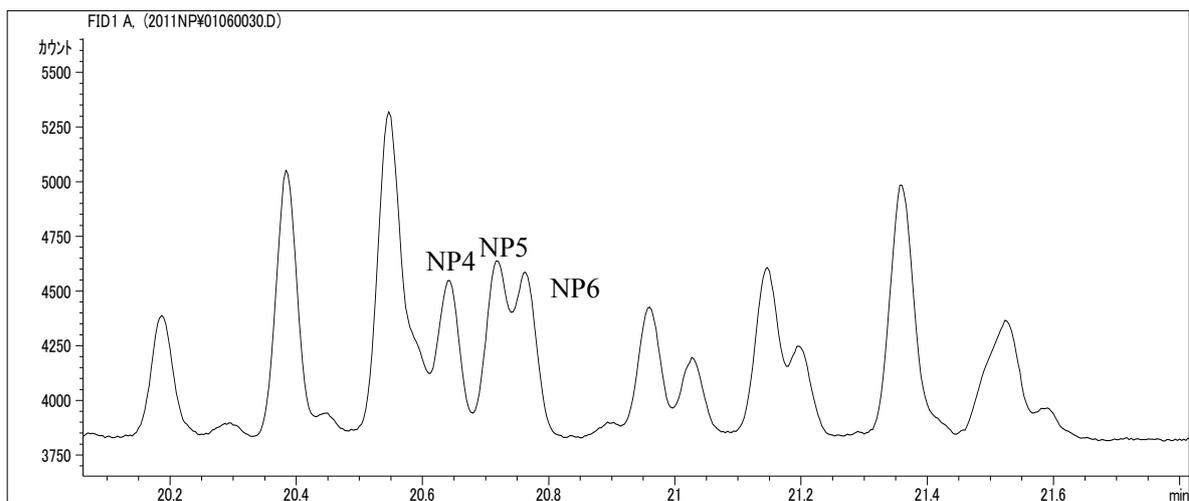


図 12 GC-FID、DB-5ms によるクロマトグラム

表 10 面積測定による組成比決定

誘導体化前	GC-FID SPB-5	GC-FID DB-5ms	面積	割合 (%)	誘導体化後
NP1	979.9		979.9	5.2	NP1
NP2	2084.8		2084.8	11.0	NP2
NP3	3267.5		3267.5	17.3	NP3
NP4	2578.1		893.0	4.7	NP4
NP5		2039.4	1685.1	8.9	NP6
NP6	1415.7	1713.3	1415.7	7.5	NP5
NP7	1273.2		1273.2	6.7	NP 7
NP8	719.9		719.9	3.8	NP8
NP9	1512.3		1512.3	8.0	NP9
NP10	793.6		793.6	4.2	NP10
NP11	2155.9		2155.9	11.4	NP11
NP12	1080.4		1080.4	5.7	NP12
NP13	1057.9		1057.9	5.6	NP13

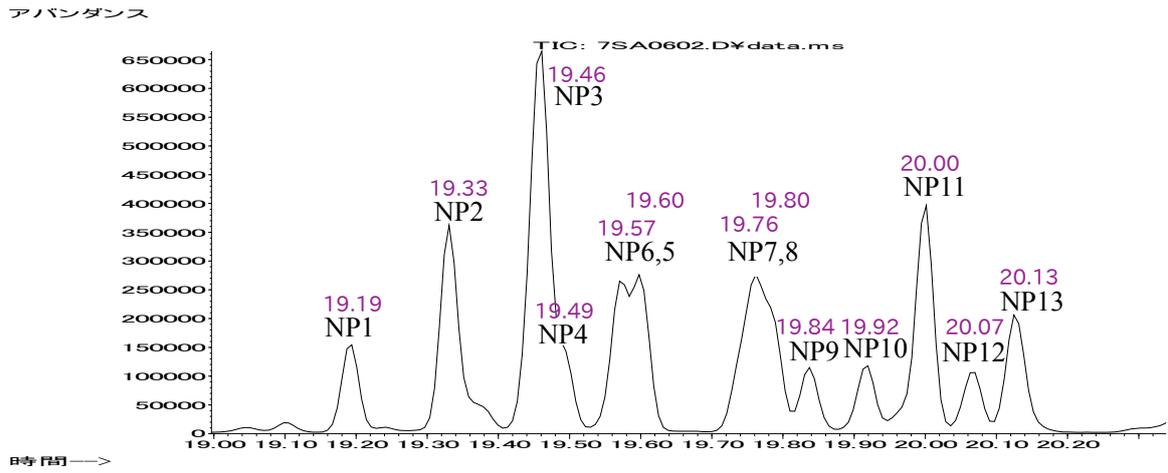


図 13 GC/MS、SPB-5 によるクロマトグラム（誘導体化後）

誘導体化前後のマスペクトルの比較により、誘導体化後は NP5 と NP6 の位置が逆になっていると考えて後の測定を行った。

### 〔カートリッジの検討〕

PS-2、HLB、PR-1、tC18 について回収率の検討を行った。その結果を図 16 に示した。アセトン 40 mL を添加において対象物質の回収率は 100%前後であった。サロゲート物質についても回収率に違いはなかった。

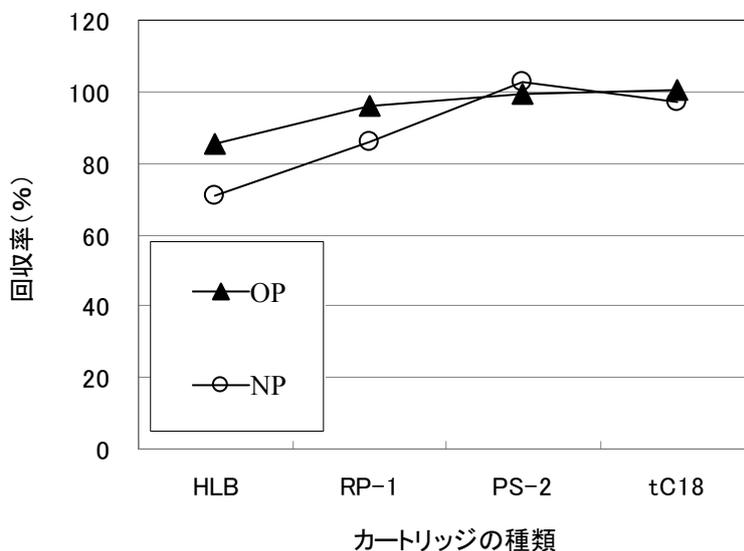


図 14-1 対象物質の回収率 (PS-2、HLB、PR-1、tC18)

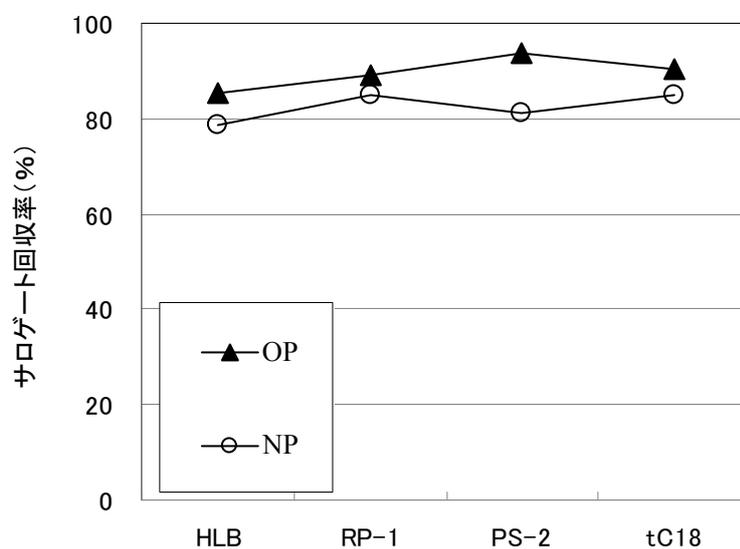


図 14-2 サロゲート物質の回収率 (PS-2、HLB、PR-1、tC18)

### 〔カートリッジブランクの検討〕

今回使用した、Sep-Pak PS-2 固相カートリッジのブランクの検討を行った。ブランク①は、Sep-Pak PS-2 固相カートリッジをジクロロメタン 5 mL、アセトン 10 mL、メタノール 10 mL、精製水 20 mL でコンディショニング後、サロゲート化合物を添加した 10 mL の試料水(精製水 500 mL にアセトン 40 mL を添加した割合のもの)を通水して【試料の前処理】及び【試験液の調製】の項に従って操作し定量を行った結果。ブランク②は、未処理の Sep-Pak PS-2 固相カートリッジをジクロロメタン 5 mL で抽出し【試料の前処理】及び【試験液の調製】の項に従って操作し定量を行った結果を表 11 に示した。

その結果、ブランク①では IDL 試料換算値を超える物質もあったがすべて MDL 以下であった。ブランク②では OP 以外の物質が IDL 試料換算値を超え 11 物質が MDL 値を超えた。そのためコンディショニング前の Sep-Pak PS-2 固相カートリッジには、OP 以外の対象物質が含まれているため十分にコンディショニングを行う必要がある。

表 11 Sep-Pak PS-2 固相カートリッジのブランクの検討

物質名	ブランク① (ng/L)	IDL 試料換算値 (ng/L)	ブランク② (ng/L)	MDL (ng/L)
OP	<0.10	0.10	<0.10	0.72
NP1	<0.72	1.0	1.3	0.72
NP2	1.10	0.23	2.9	1.5
NP3	0.94	0.34	3.2	2.0
NP4	<0.31	0.31	0.76	0.44
NP5	<0.34	0.34	1.4	0.69
NP6	0.67	0.23	1.9	1.1
NP7	<0.23	0.23	1.2	0.48
NP8	<0.29	0.29	0.58	0.49
NP9	<1.3	1.3	1.7	1.7
NP10	<0.39	0.39	<1.2	1.2
NP11	0.48	0.35	2.2	1.4
NP12	1.2	0.59	<2.2	2.2
NP13	<0.21	0.21	0.89	0.78

### 〔アセトン添加量の検討〕

試料にアセトンを添加することにより、固相への吸着の検討を行った。精製水 500 mL にアセトン 0 ~ 60 mL を加え、OP、NP1 ~ NP13 の標準及びサロゲート物質を添加して Sep-Pak PS-2 で固相抽出を行った。その結果を図 15 に示した。対象物質、サロゲート物質ともアセトン添加量が増えても回収率には影響はなかった。

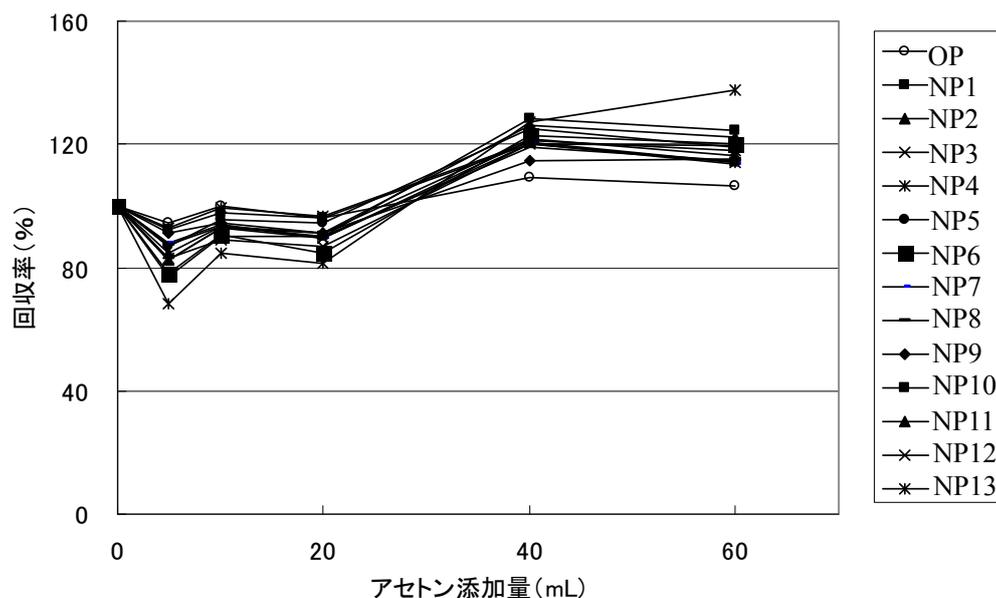


図 15-1 対象物質の回収率

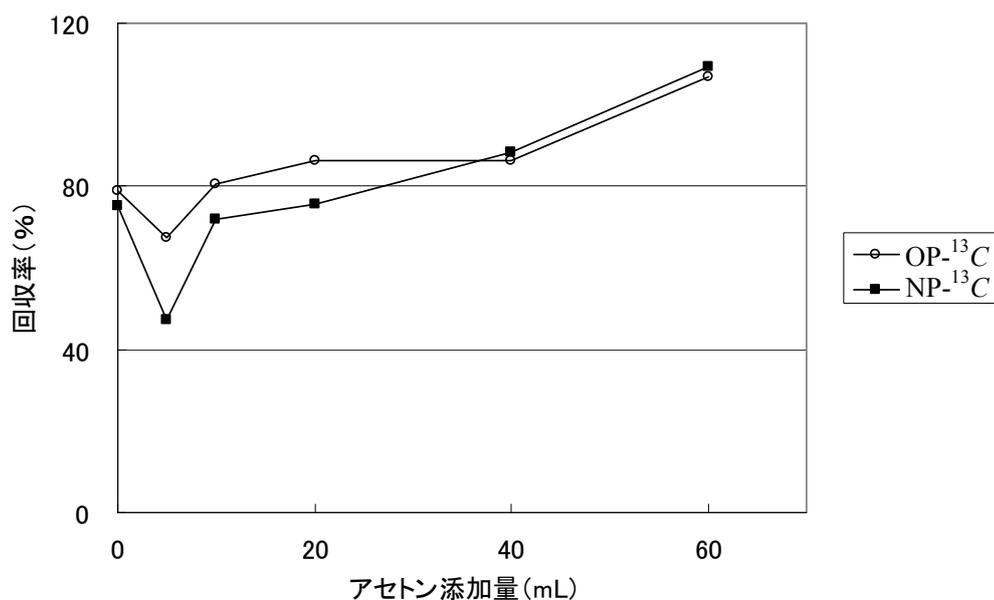


図 15-2 サロゲート物質の回収率

### 〔クリーンアップの検討〕

フロリジルカートリッジカラム (Sep-Pak Plus) による対象物質とサロゲート物質の溶出パターンを図 16 に示す。ヘキサン 10 mL で洗浄したカートリッジカラムに前処理を行った試料 1 mL (OP:5 ng、NP(total):50 ng) を添加し、2%ジエチルエーテル/ヘキサン 20 mL で流したところ、6 mL ですべて溶出した。試験液の調製では、2%ジエチルエーテル/ヘキサン 10 mL で溶出することとした。

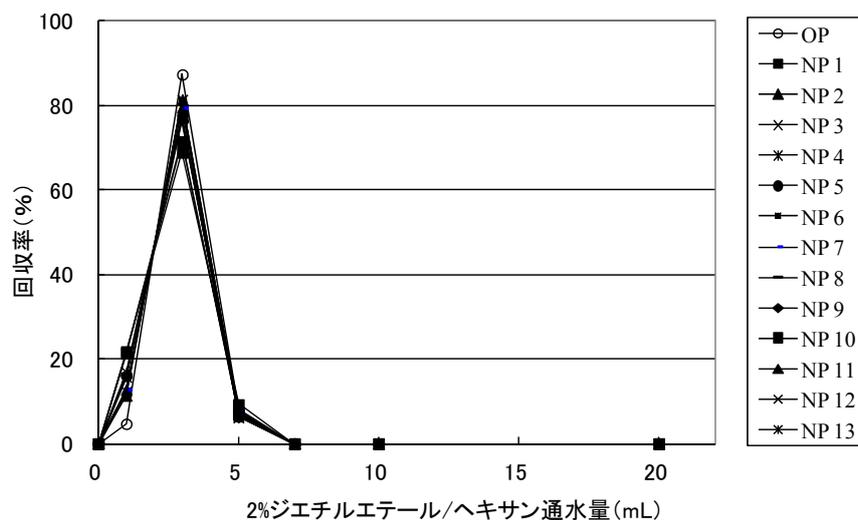


図 16-1 フロリジルカラムの溶出パターン (OP、NP1~13)

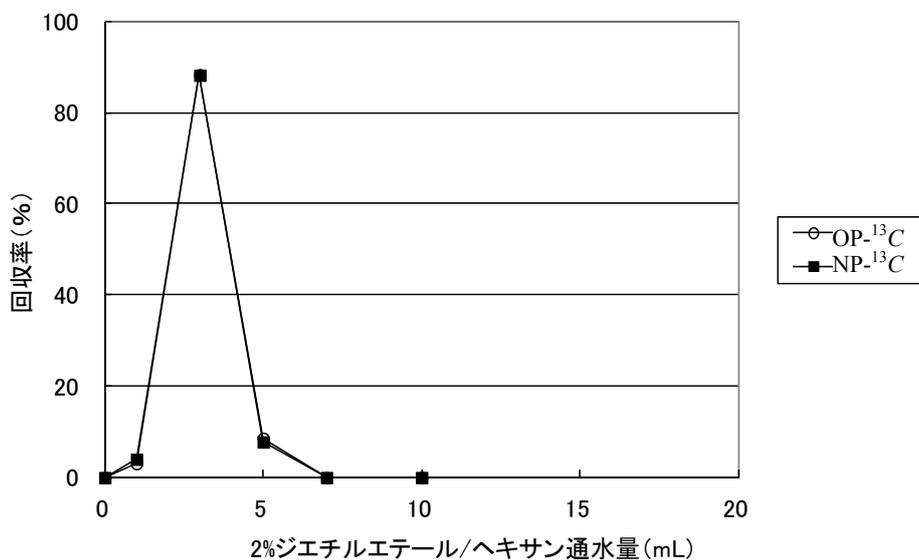


図 16-2 フロリジルカラムの溶出パターン (サロゲート物質)

〔懸濁物への吸着の検討〕

対象物質は、 $\log P_{ow}$  が高く懸濁物への吸着が予想される。そのため、懸濁物への吸着の検討を行ったところ、表 12 に示すとおり OP で 5.5 ～ 14%、OP で 5.5 ～ 14%、NP1 ～ 13 で 17 ～ 57% が懸濁物に吸着していることがわかった。

表 12 懸濁物への吸着の検討

試料名	試験数	物質名	添加量 (ng)	懸濁物中濃度 (ng/L)	水中濃度 (ng/L)	懸濁物中存在割合 (%)
河川水 無添加	2	OP	-	1.8	11	14
		NP1	-	1.4	2.6	35
		NP2	-	3.3	6.1	35
		NP3	-	5.2	11	33
		NP4	-	1.1	1.0	53
		NP5	-	2.8	5.2	36
		NP6	-	2.4	3.5	40
		NP7	-	1.8	3.9	31
		NP8	-	1.4	3.3	30
		NP9	-	3.6	8.7	29
		NP10	-	1.8	3.5	34
		NP11	-	4.1	6.5	39
		NP12	-	2.5	3.4	43
NP13	-	2.4	4.2	37		
河川水 標準 添加	2	OP	50	6.1	105	5.5
		NP1	26	11	44	20
		NP2	55	23	95	20
		NP3	86	31	148	17
		NP4	24	10	35	22
		NP5	45	17	65	20
		NP6	37	19	73	21
		NP7	34	13	64	17
		NP8	19	8.3	34	20
		NP9	40	17	78	18
		NP10	21	8.8	39	19
		NP11	57	26	103	20
		NP12	29	15	54	22
NP13	28	13	52	20		

〔4-ノニルフェノール標準品の異性体比と水質試料との比較〕

4-ノニルフェノール標準品の異性体比と海水及び河川水の存在比率を表 13 に示す。その結果、標準品、海水及び河川水の異性体比は同程度であった。

表 13 4-ノニルフェノールの標準品、海水及び河川水の異性体比

物質名	試料名		
	標準	海水	河川水
NP1	5.2	4.0	4.6
NP2	11	11	12
NP3	17	17	17
NP4	4.7	3.4	2.0
NP5	8.9	7.0	7.9
NP6	7.5	8.3	6.4
NP7	6.7	6.2	5.6
NP8	3.8	4.0	4.7
NP9	8.0	11	12
NP10	4.2	6.2	5.2
NP11	11	11	11
NP12	5.7	5.7	5.8
NP13	5.6	5.7	6.5

(単位：%)

### 〔OP の汚染の可能性について〕

試験室で使用している赤・青・黒のマジックについて試験管に 3 cm 程度描いた線について測定を行った結果を表 14 に示す。OP が高濃度に含まれていることがわかったが、OP は  $\log P_{ow}$  が高く空気からの汚染は考えられにくい容器等への残留には十分に気をつける必要があると思われた。

表 14 赤・青・黒のマジック中の対象物質

物質名	マジック		
	青	赤	黒
OP	650	110	170
NP1	1.8	0.53	<0.12
NP2	0.82	1.1	0.73
NP3	0.34	1.0	0.49
NP4	<0.24	<0.24	<0.24
NP5	0.21	0.75	0.23
NP6	0.28	0.46	0.25
NP7	<0.13	0.60	<0.13
NP8	<0.19	0.20	<0.19
NP9	<0.80	<0.80	<0.80
NP10	<0.42	0.72	<0.42
NP11	<0.29	0.65	<0.29
NP12	<0.55	0.67	<0.55
NP13	0.40	<0.28	<0.28

(単位：ng)

### 〔評価〕

本法の水質試料中の IDL は、4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP) 0.050 ng/mL (試料換算濃度 0.10 ng/L)、4-ノニルフェノール 13 異性体 (NP1 ~ 13) 0.11~0.65 ng/mL (試料換算濃度 0.21-1.3 ng/L) であり、検量線についても、作成範囲で NP13 (低濃度) 以外の検量線の直線性 ( $r=0.999$ ) が確認された。本法の MDL は、OP で 0.75 ng/L、NP1~13 で 0.44~2.2 ng/L であった。精製水、河川水、海水 (各  $n=5$ ) へ対象物質を添加した回収率は、93~110% (サロゲート回収率 74~89%) であった。環境試料 (河川水、海水) を分析した結果、対象物質が MDL 以上で検出された。対象物質は、前処理時に汚染される可能性が高いので使用器具の洗浄については十分注意する必要がある。今回の検討の結果、環境水中に含まれる OP を 1 ng/L、NP1~13 を 2 ng/L のレベルで定量が可能

である。

**【参考文献】**

- 1)日本規格協会 (2006)：JIS K 0450-20-10 「工業用水・工業排水中のアルキルフェノール類試験方法」
- 2)日本規格協会 (2007)：JIS K 0450-60-10 「工業用水・工業排水中の4-ノニルフェノールの異性体別試験方法」
- 3) 環境省保健環境部環境安全課：平成 10 年度 化学物質分析法開発調査報告書 (その1) p.126-147  $\alpha$ -ナフトロール他、大阪府公害監視センター
- 4) 環境省 水・大気環境局 水環境：要調査項目等調査マニュアル平成 22 年 10 月

**【担当者連絡先】**

所属先 : 三重県保健環境研究所

所属先住所 : 〒512-1211 三重県四日市市桜町 3684-11

TEL : 059-329-2925 FAX : 059-329-2924

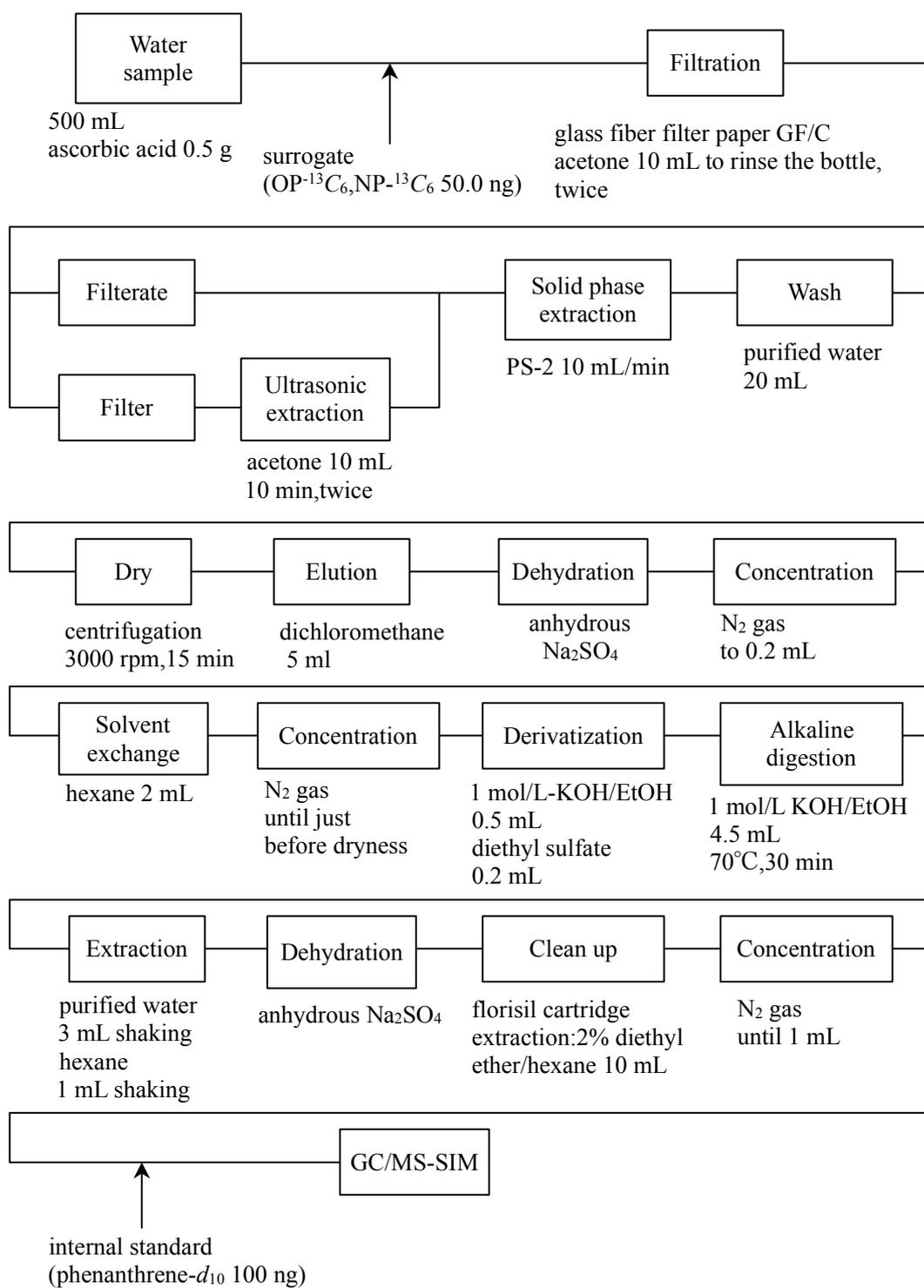
担当者名 : 佐来栄治

E-mail : saraie00@pref.mie.jp

#### **4-(1,1,3,3-Tetramethyl-buthyl)-Phenol**

#### **4-Nonylphenol (branched 13 isomer)**

An analytical method has been developed for determination of 4-(1,1,3,3-tetramethyl-buthyl)-phenol and 4-nonylphenol(branched 13 isomer) in water samples by gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM). Five hundred milliliters of sample water is spiked with 4-tert-Octylphenol- $^{13}\text{C}_6$  and 4-(3,6-Dimethyl-3-heptyl)phenol- $^{13}\text{C}_6$  (50.0 ng each) as the surrogate and passed through the solid-phase extraction cartridge (Sep-Pak PS-2 plus) at the flow rate of 10 mL/min. The extract is eluted with 5 mL of dichloromethane. The eluate is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and is concentrated under gentle stream of nitrogen gas until just before dryness. After adding 1mol/L potassium hydroxide and diethyl sulfate to derivatize. And 1mol/L potassium hydroxide (4.5mL) is added and alkaline degradation is performed. Then, it extracts by adding 3 mL of refining water and 1 mL of hexane. The hexane phase after churning is isolated preparatively and dehydrated with anhydrous sulfate. The liquid is loaded florisil cartridge and washed 10 mL of hexane, and eluted with 10 mL of 2% diethyl ether/hexane. The eluate is concentrated under gentle stream of nitrogen gas to 1 mL. After adding an internal standard, the final extract is measured by GC/MS-SIM. The method detection limit (MDL) of 4-(1,1,3,3-tetramethyl-buthyl)-phenol and 4-nonylphenol(branched 13 isomer) are 0.75 ng/L and 0.44 - 2.2 ng/L, respectively. The method quantification limit (MQL) of 4-(1,1,3,3-tetramethyl-buthyl)-phenol and 4-nonylphenol(branched 13 isomer) are 1.9 ng/L and 1.1 - 5.6 ng/L, respectively. The average recoveries (n=5) of 4-(1,1,3,3-tetramethyl-buthyl)-phenol and 4-nonylphenol(branched 13 isomer) in sea water were 107 % and 93 - 107 %, and the relative standard deviation were 4.6 % and 3.4 - 5.0 % respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>[1] 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール (OP)</p> <p>[2] 4-ノニルフェノール (NP1~13)</p>	<p><b>【水質】</b></p> <p>水質試料</p> <p>ろ過</p> <p>500 mL アスコルビン酸 0.5 g</p> <p>ろ液</p> <p>ろ紙</p> <p>超音波抽出</p> <p>アセトン 10 mL, 10 min、2回</p> <p>固相抽出</p> <p>PS-2 10 mL/min</p> <p>洗浄</p> <p>精製水 20 mL</p> <p>乾燥</p> <p>遠心分離 3000 rpm, 15 min</p> <p>溶出</p> <p>ジクロロメタン 5 mL</p> <p>脱水</p> <p>無水硫酸ナトリウム</p> <p>濃縮</p> <p>N<sub>2</sub>気流下 0.2 mLまで</p> <p>転溶</p> <p>ヘキサン 2 mL</p> <p>濃縮</p> <p>N<sub>2</sub>気流下 乾固直前まで</p> <p>誘導体化</p> <p>1 mol/L-KOH/EtOH 0.5 mL</p> <p>ジエチル硫酸 0.2 mL</p> <p>アルカリ分解</p> <p>1 mol/L KOH/EtOH 4.5 mL</p> <p>70°C、30 min</p> <p>抽出</p> <p>精製水 3 mL 振とう</p> <p>ヘキサン 1 mL 振とう</p> <p>脱水</p> <p>無水硫酸ナトリウム</p> <p>クリーンアップ</p> <p>フロリジルカートリッジ</p> <p>抽出：2% ジエチルエーテル/ヘキサン 10 mL</p> <p>濃縮</p> <p>N<sub>2</sub>気流下 1 mLまで</p> <p>スパイク添加</p> <p>(7-フェナントレン-d<sub>10</sub> 100 ng)</p> <p>GC/MS-SIM</p>	<p>分析原理： GC/MS-SIM</p> <p>検出下限値： 【水質】 (ng/L)</p> <p>[1] OP : 0.75</p> <p>[2] NP1 : 0.72 NP2 : 1.5 NP3 : 2.0 NP4 : 0.44 NP5 : 0.69 NP6 : 1.1 NP7 : 0.48 NP8 : 0.49 NP9 : 1.7 NP10 : 1.1 NP11 : 1.4 NP12 : 2.2 NP13 : 0.78</p> <p>分析条件： 機器 GC : HP6890、 MS : HP5975C カラム SPB-5 (SUPELCO) 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm</p>

## 4-ノニルフェノール(分岐型)分析法に関するコメント

平成 27 年度化学物質環境実態調査結果精査等検討会

H26 調査で本件分析法による4-ノニルフェノール(分岐型)(以下、「NP」という。)測定が実施され、当検討会において調査結果を検討したところ、分析法に掲載されている異性体同定に懸念が見られたことから、次のとおりの取り扱いとした。

「

NP は、測定に用いる標準物質が異性体混合物であり、JIS K0450-60-10:2007(以下、「JIS」という。)及び水質汚濁に係る環境基準付表 11(以下、「公定法」という。)では 13 異性体 (3 立体異性体を含む)の定量が示されている。H26 調査は本件分析方法により調査を実施し、JIS 及び公定法と同一性の認められた 11 異性体 (1 立体異性体を含む)について定量した。

なお、NP 標準物質の組成比(表 1)は JIS または公定法に準拠して FID により算出した結果であり、測定対象以外の異性体との重なるの認められる場合がある組成比を用いている。

」

本件分析法(以下、「白本」という。)は JIS 及び公定法(以下、「公定法等」という。)よりも高感度での測定を行うため、硫酸ジエチルで誘導体化した NP(Et-NP)を測定している(装置検出下限値において、JIS で提示されている 10~50ng/mL に対し、0.1~0.5ng/mL となっている)。ここでは説明の便宜上、公定法等で異性体番号 1~13 とされている異性体を NP1~NP13 とし、白本 122 ページに掲載されているエチル化後の異性体を Et-NP1~Et-NP13 と表記し、番号は白本のままとする。

白本では、Et-NP の定量に際し、組成比は公定法等に示されている NP 用組成比算定手順で算出したものを用い、エチル化後のクロマトグラムについては NP5 と NP6 の検出順が逆となる(NP5、NP6→Et-NP6、Et-NP5)以外、他の異性体は公定法等の検出順と同じとしている。

検討会では、白本で提示された Et-NP のマススペクトル及びクロマトグラムを用い、公定法等及び NP の個々の異性体(以下、「単体」という。)合成による混合標準品を用いた報告\*(以下、「単体報告」という。)などと照合し、再検証を行った。その結果、Et-NP4 は公定法等における異性体 NP3 の重複ピークの一部が分離されたものと推定され、Et-NP5, 6 はそれぞれ NP4, 5 の誘導体化物とすることが適当と判断された。また、Et-NP9 については誘導体化前の NP1~13 には対応が見つからなかった。その他の Et-NP<sub>x</sub>(<sub>x</sub>:1~3,7,8,10~13)については、白本どおり、NP<sub>x</sub> の誘導体化物としての取り扱いが支持されると考えられた。これらの結果のまとめを表 1 に示し、続いて異性体別の検討結果を概説する。

\*吉 赫哲ら、分岐型ノニルフェノール異性体の GC/MS 分析法の検討、環境と安全、Vol.2 No.1(2011)

表 1 NP 標準物質異性体別組成比の調査結果への適用内容一覧

公定法		組成比 (%)			白本	検討会判断				
立体異性体	異性体	定量 $m/z$	白本掲載	H26 調査時	異性体	ピーク番号	異性体	主なピークの $m/z$	適用組成比 (%)	備考
	NP1 (4)	121	5.2	5.4	Et-NP1	①	Et-NP1	149, 191 (4)	5.4	
	NP2 (2)	135	11.0	11.2	Et-NP2	②	Et-NP2	163 (2)	11.2	
	NP3 (3)	135	17.3	17.3	Et-NP3	③	Et-NP3	177 (3)	17.3	
						4	NP3 の重複物質が一部分離	163 (2)	---	Et-NP4 (誘導体化により NP3 の重複ピークが一部分離したものと推定された。)
*	NP4 (3)	149	4.7	6.4	Et-NP4	⑤	Et-NP5	177 (3)	6.4	(Et-NP5 は NP4 の誘導体化物と判断された。)
	NP5 (2)	135	8.9	7.4	Et-NP6	⑥	Et-NP6	163 (2)	7.4	(Et-NP6 は NP5 の誘導体化物と判断された。)
*	NP6 (3)	149	7.5	7.6	Et-NP5					欠測(期待される保持時間で $m/z$ 177 が測定されていない。)
	NP7 (2)	135	6.7	6.5	Et-NP7	⑦	Et-NP7	163 (2)	6.5	
**	NP8 (4)	163	3.8	3.7	Et-NP8	⑧	Et-NP8	191, 149 (4)	3.7	
						9	構造不明	205, 149, 163, 135 (?)	---	Et-NP9 (3-イル( $m/z$ 177)にピークが見られず、NP9 の誘導体化物とは判断できない。)
***	NP9 (3)	149	8.0	7.8	Et-NP9					欠測(少し前の保持時間に 3-イル( $m/z$ 177)のピークは見られるがアサインされていない。)
**	NP10 (4)	163	4.2	4.3	Et-NP10	⑩	Et-NP10	191, 149 (4)	4.3	
	NP11 (2)	135	11.4	11.2	Et-NP11	⑪	Et-NP11	163 (2)	11.2	
	NP12 (3)	191	5.7	5.8	Et-NP12	⑫	Et-NP12	177 (3)	5.8	
***	NP13 (3)	149	5.6	5.5	Et-NP13	⑬	Et-NP13	177 (3)	5.5	

注 1) 公定法・立体異性体欄の \*,\*\*,\*\*\*は、公定法においてそれぞれが立体異性体とされているもの。

注 2) 公定法・異性体及び 検討会判断・主なピークの  $m/z$  欄の( )内数値はフェノールに結合するノニル基の IUPAC 命名法における分岐構造の位置を示す。(2: 2-イル、3: 3-イル、4: 4-イル)

NP3 は、公定法等では「3-イル」異性体とされているが、公定法の定量イオンは 2-イル構造の特徴とされる  $m/z$  135 である。一方、JIS の定量イオンは 3-イル構造の特徴とされる  $m/z$  149 である。公定法等に掲載されているクロマトグラムにおいて、NP3 は  $m/z$  135,149 の両者に明瞭なピークが見られ、複数異性体の重なりが推測される。

注 3) 公定法・定量  $m/z$  欄、検討会判断・主なピークの  $m/z$  欄は整数値に丸めた。

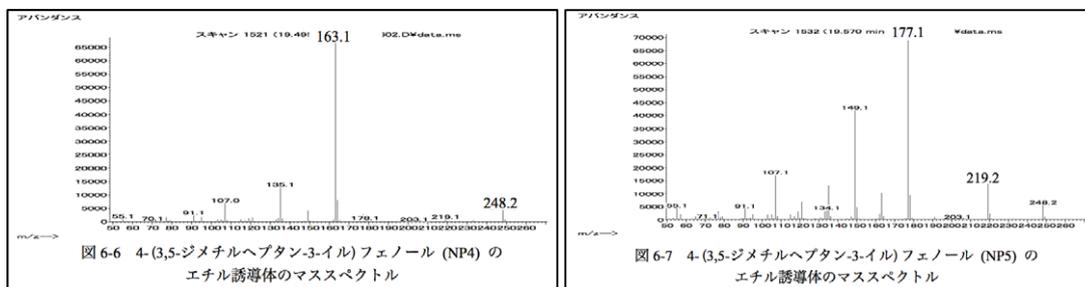
注 4) ピーク番号は報告されたクロマトグラムにおけるピークの順序番号であり、異性体の定量値の算定に用いたものについては丸付き数字とした。

## 1 白本における Et-NP4, Et-NP5 について

白本は Et-NP4, Et-NP5 を 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノールの立体異性体としているが、それぞれのマススペクトルは参考 1 の図 6-6 及び図 6-7 であり、両者は大きく異なることから立体異性体と判断することは困難である。また、単体報告などから、「3-イル」構造は  $m/z$  149、「2-イル」構造は  $m/z$  135 に特徴的なフラグメントを有するマススペクトルが観測されることが知られており、Et-NP ではエチル化による質量数+28 を加え、「3-イル」構造は  $m/z$  177、「2-イル」構造は  $m/z$  163 のフラグメントが

観測されると期待される。

白本図 6-7 のマススペクトル(参考1、右、Et-NP5)は NP5 の誘導体化物と同定されているが、質量数 ( $m/z$  177)が主ピークであり、クロマトグラムにおける保持時間から NP4 の誘導体化物と同定可能である。



参考 1 白本に記載の Et-NP4 および Et-NP5 のマススペクトル

また、白本図 6-6 のマススペクトル(参考1、左、Et-NP4)は NP4 の誘導体化物と同定されているが、 $m/z$  163 が主ピークであることから「2-イル」構造が推定され、単体報告の保持時間から 4-(4-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール(単体 D)の可能性が高い。誘導体化していない NP 標準物質の FID による組成比分析で NP3 用として算定されているピークは単体 C,C',D が重なっていると考えられ、JIS 解説において懸案事項とされている「測定対象以外の異性体との重なり認められる場合」に相当している。白本分析法ではエチル化により単体 D が分離されるようになったと推測された。

これらの知見より、白本手順により Et-NP4 用として算出された組成比(6.4%)は Et-NP5 に適用することが適当(表1「ピーク番号」⑤)である。一方、表1「ピーク番号」4(単体D)の組成比は白本手順では算定されないため定量から除外した(組成比のさらなる推計は本検討会の目的を逸脱するため行わなかった。)。また、白本手順により Et-NP5 用として算出された組成比(7.6%)は「3-イル」構造の NP6 に適用することが適当であるが、当該保持時間付近(表1「ピーク番号」⑥と⑦の間)に「3-イル」構造( $m/z$  177)のピークは測定されていなかった。

## 2 白本における Et-NP6 について

白本で Et-NP6 としているピークは公定法等との保持時間、クロマトグラムパターンの照合により、公定法等における NP5 の誘導体化物であると判断された。白本では NP5 と NP6 が誘導体化により保持時間が逆転しているとされ、Et-NP6 には 公定法等での NP5 を割り当てているため、結果的には Et-NP6 用の組成比(7.4%)がそのまま適用できることとなった(表1「ピーク番号」⑥)。

## 3 白本における Et-NP9 について

NP9 は、公定法では NP13 と立体異性体の関係にある 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノールとされ、白本においても NP9, NP13 はそれぞれ誘導体化後の Et-NP9, Et-NP13 とされているが、マススペクトルはそれぞれ参考 2 の図 6-11、図 6-15 と、大きく異なっており、立体異性体と判断することは困難である。

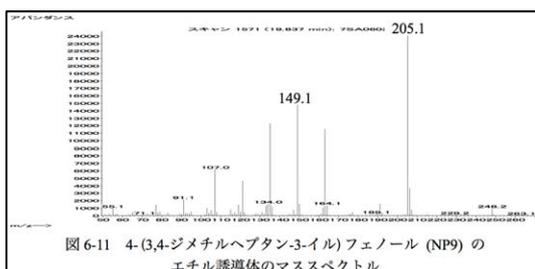


図 6-11 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP9) のエチル誘導体のマススペクトル

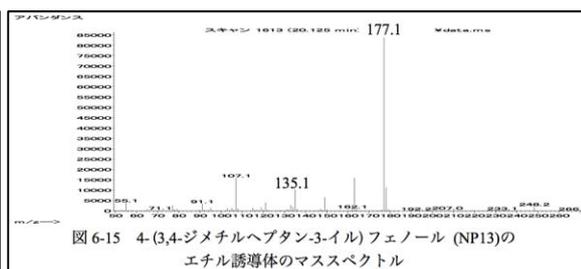


図 6-15 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP13)のエチル誘導体のマススペクトル

参考 2 白本記載の Et-NP9 および Et-NP13 のマススペクトル

Et-NP13 は、「3-イル」構造の特徴である  $m/z$  177 が主ピークであり、クロマトグラムにおける保持時間からも当該物質と同定可能である。一方、Et-NP9 はマススペクトルに「3-イル」構造( $m/z$  177)のピークはなく、「2-イル」構造( $m/z$  163)のピークは見られるものの、ベースイオンは  $m/z$  205 で、他にも多くのイオンが見られるなどマススペクトルの解釈が困難であり、混合物のマススペクトルである可能性も考えられた。このことから、図 6-11 のマススペクトルを根拠に NP9 の誘導体化物とする同定は合理性がないと判断された。また、白本分析法における NP9 の誘導体化物としては、Et-NP9 のアサインよりも少し前の保持時間に「3-イル」構造の特徴である  $m/z$  177 をもつ明瞭なピーク(未定量)があり、ピーク高が立体異性体とされている Et-NP13 とよく一致していることから、こちらの成分のマススペクトルを取得し、NP9 の誘導体化物として同定が可能かどうか確認する必要があると考えられたが、実際には測定対象とされていないことから、NP9 は欠測とすることが適当と判断された(表 1「ピーク番号」9)。

4 NP3 について

Et-NP4 の項で示したように、白本では NP3 に重なる異性体が誘導体化により分離されたと考えられた。NP3 は JIS および公定法では 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノールとされているが、 $m/z$ 135(2-イル), 149(3-イル)のいずれのクロマトグラムにも明瞭なピークが見られ、面積値の比は約 10 : 7 で  $m/z$ 135 >  $m/z$ 149 である。公定法等における両イオンの保持時間はわずかに異なるが GC-FID 及び TIC(全イオンクロマトグラム)におけるピークは分離不能である。NP3 について、JIS は  $m/z$  149、公定法は  $m/z$  135 を定量イオンとし、GC-FID で求めた NP3 用の組成比を用いて定量され、白本では NP3 の誘導体化物と同定された Et-NP3(参考 3 の図 6-5)の主イオン  $m/z$  177 と NP3 用の組成比を用いて定量されており、白本で用いている定量イオンと組成比の対応関係は JIS と整合していると判断された。白本では Et-NP のクロマトグラム情報を用いることで NP3 用組成比を重複している異性体別に分離することが可能であり、JIS 解説において懸案事項とされている「測定対象以外の異性体との重なり認められる場合」に関する取り扱いを確認することが望まれる。

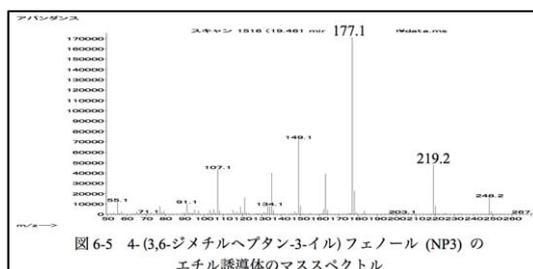


図 6-5 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール (NP3) のエチル誘導体のマススペクトル

参考 3 白本記載の Et-NP3 のマススペクトル

表2 分岐型NPのアルキル基構造とフラグメントイオンの関係

	Q	A	B	C	C'	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	
m/z 107	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
m/z 121	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
m/z 135	○				○			○	≠		○								
m/z 149				○				○	○								○		○
m/z 163		○								○		○		○					
m/z 220	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：ピーク検出

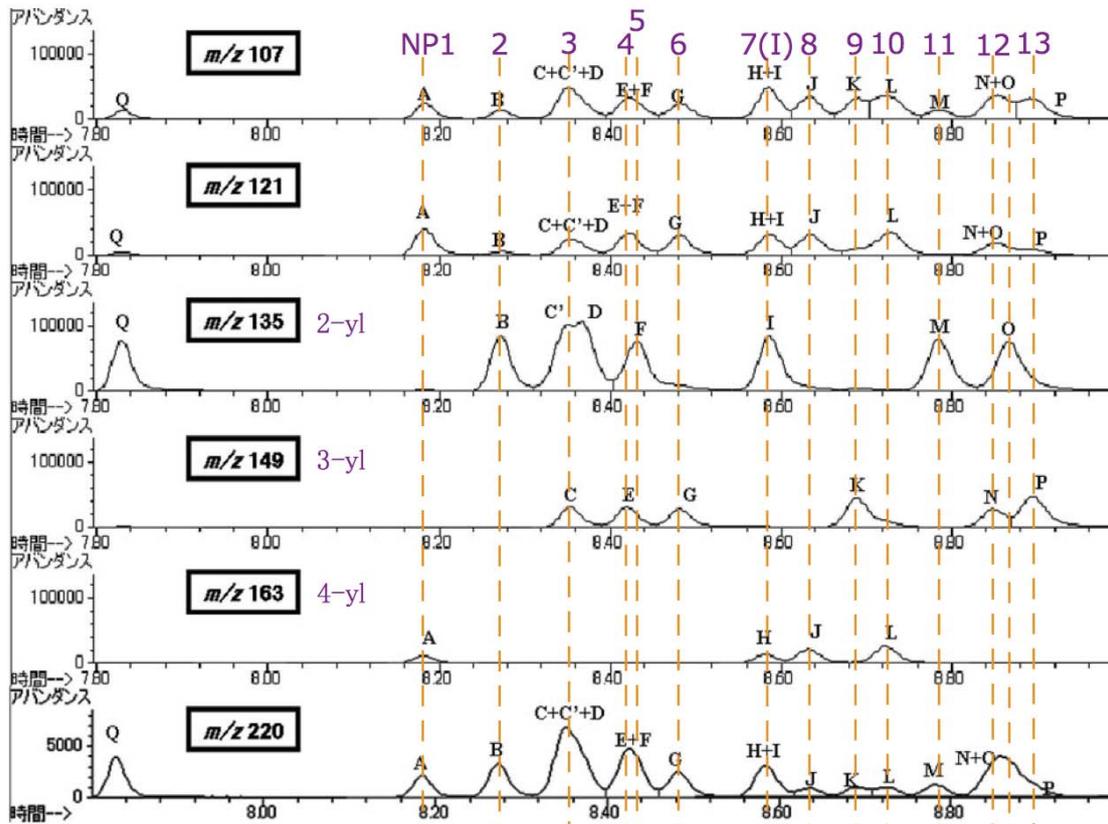


図3 18種分岐型NP異性体のマスククロマトグラム

「吉赫哲ら、分岐型ノニフェノール異性体の GC/MS 分析法の検討, 環境と安全、Vol.2 No.1(2011)」より引用。NP1~13(公定法及び JIS で指定された 13 種類)及び 2-yl, 3-yl, 4-yl 及び 表2 の修正は精査等検討会で追記したものである。

環境と安全

参考4 単体報告におけるモニターイオン別クロマトグラム等