

環境水中のベンゾフェノンの分析法

田崎和子¹, 吉川俊一¹, 中川和子¹, 奥田正三¹, 吉田宏三¹, 三原啓子¹

Determination of Benzophenon in the Enviromental water

Kazuko TAZAKI, Shunichi YOSHIKAWA, Kazuko NAKAGAWA
Shouzou OKUDA, Kouzou YOSHIDA, Keiko MIHARA

Abstract : Benzophenon is considered to be one of the Environmental Endocrine Disruptors among the various aromatic compounds. In an analysis of Benzophenon with use of GC/MS, an obstacle is column dirt eluting during the maintenance time of Benzophenon. This obstacle compound was removed by prior washing of a column by 10% Asetone-Hexan. The recovery rate of Benzophenon by this method was 97% from distilled water and 93% from river water samples.

Key words : 環境ホルモン Endocrine disrupters, ベンゾフェノン Benzophenon

I はじめに

近年、環境中に存在する外因性内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）による、人や野生動物への影響が懸念されている。その一つであるベンゾフェノンは、医療品合成原料や保香剤などに使用されている。環境庁の平成11年度「水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査」によると、ベンゾフェノンの総検体数に占める検出率は、水質中では16%、底質では33%であった。

当所では、ベンゾフェノン分析を溶媒抽出法や精油定量装置を用いて蒸留を行い、市販固相カラムや5%含水シリカゲルカラムなどでクリーンアップ後 GC/MS 分析を行ってきた。しかし妨害ピークが多く、ブランク値が高くなることがあった。妨害物質がカラムから溶出していることが予想されたので、クリーンアップ法を検討した。

II 実験方法

1. 試薬・標準品

精製水：高速液体クロマトグラフ用（ヘキサン洗浄）

無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬分析用を700℃で4時間加熱し放冷後使用する。

ヘキサン、アセトン：残留農薬分析用

ベンゾフェノン標準原液：ベンゾフェノン（標準品）を秤採りヘキサンを用い、1,000 $\mu\text{g/ml}$ とし冷暗所保存する。

サロゲート物質原液：ベンゾフェノン-d10を秤採りヘキサンを用い、1,000 $\mu\text{g/ml}$ とし冷暗所保存する。

内標準物質原液：フルオランテン-d10を秤採りヘキサンを用い、1,000 $\mu\text{g/ml}$ とし冷暗所保存する。

固相用シリカゲル：固相抽出用充填剤ボンデシル

ガラス SPE カートリッジキット：GL Sciences, キットをヘキサン洗浄、乾燥後固相用シリカゲルを詰める（乾式）

2. GC/MS 測定条件

装置：島津 GC/MS-QP5000

カラム：DB-5 (J&W Scientific, 膜厚0.25 μm , 長さ30m, 内径0.32mm)

カラム温度：50℃(1分)-10℃/min-220℃-20℃/min-280℃(2分)

キャリアガス：He 10ml/min

注入口温度：270℃

イオン化法：EI

インターフェース温度：280℃

イオン化電圧：70eV

注入法：スプリット法

注入量：1 μl

3. 定量イオン

ベンゾフェノン：182, 105

ベンゾフェノン-d10：192

フルオランテン-d10：212

4. 分析方法

今回行った溶媒抽出法と精油定量装置を用いた抽出法のフローチャートを図1に示した。

前処理法は、文献の方法に従った²⁾。

5. 添加回収試験の方法

河川水、精製水にベンゾフェノン標準液0.1 $\mu\text{g/ml}$ と、サロゲート物質0.05 $\mu\text{g/ml}$ を各1ml添加し、抽出操作を行い内標準物質0.05 $\mu\text{g/ml}$ を0.5ml加え1mlとして回収試験

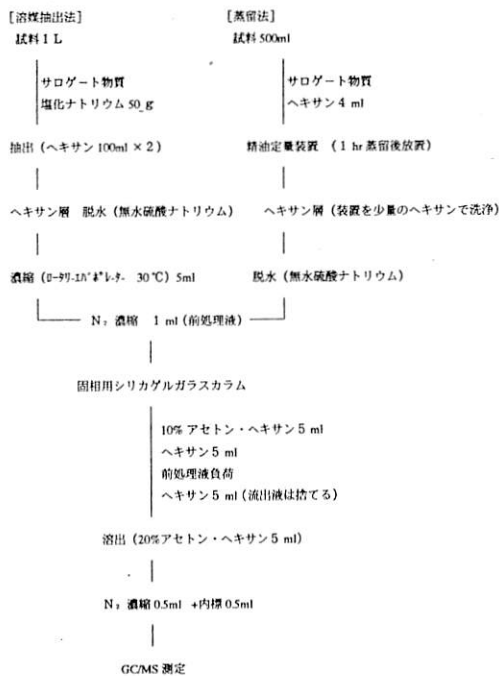


図1 ベンゾフェノンのフローチャート

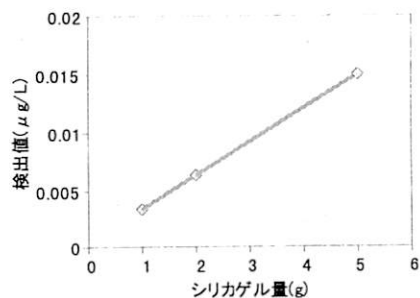


図2 カラム充填剤と妨害物質(ベンゾフェノン換算値)

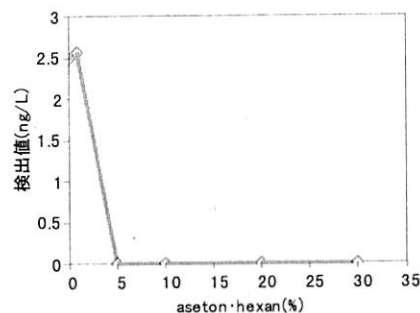


図3 アセトン・ヘキサンの割合と妨害物質(ベンゾフェノン換算値)

を行った。

Ⅲ 結果及び考察

1. クリーンアップの検討

環境水中には、様々な化学物質を含むことが多く、一般にカラムによるクリーンアップが必要とされる。しかし、精製水を使用して抽出したブランク試料を GC/MS 分析すると妨害ピークが現れた (図4)。カラムを使用しないで試験したところ良い結果が得られた。また、カラム充填剤の量を多くすると増加する傾向にあった (図2)。

これらより、カラムからの溶出が考えられたので、クリーンアップ法を検討した。

ガラスカートリッジキットに活性化 (130°C, 15時間) した固相用シリカゲル 1 g を充填して用いることで、大部分の妨害ピークを除くことができた。しかし、ベンゾフェノンの妨害ピークが残った (図5-1)。そこで前処理試料をカラムに負荷する前に溶出溶液で洗浄することを考え、その条件を検討したところ図3の結果を得た。すなわち 1 %アセトン・ヘキサン 5 ml では、妨害物質は残ったが、5 ~ 30%アセトン・ヘキサン 5 ml でベンゾフェノン妨害物質を除くことができた (図5-2)。そこで、10%アセトン・ヘキサン 5 ml で予めカラムを、洗浄することにした。

2. 添加回収試験

固相用シリカゲルを充填し、10%アセトン・ヘキサン 5 ml で洗浄したカラム用い、精製水及び河川水に添加 (n =

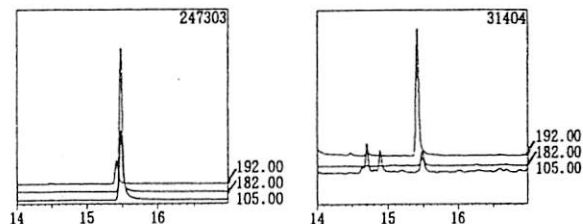


図4 標準 (0.1 μg/ml) と妨害物質

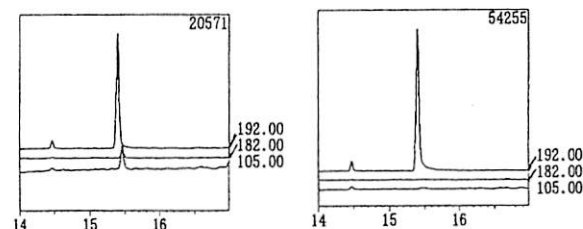


図5 妨害物質の消滅 (5-1), (5-2)

5) して分析した。精製水については、蒸留法では回収率 97%, 変動係数 0.87%, 検出限界 0.002 μg/L, 溶媒抽出法では回収率 94%, 変動係数 3.9%, 検出限界 0.009 μg/L と良い結果が得られた。

また、河川水では蒸留法で回収率 93%, 変動係数 3.7%, 検出限界 0.008 μg/L であった。

IV まとめ

GC/MS 分析する際ベンゾフェノンの保持時間に見られる妨害物質が、カラムから溶出していることが分かった。

そこで、カラムを溶出溶媒10%アセトン・ヘキサン5mlで洗浄することにより妨害物質を除くことができた。

しかし、この方法は、他の芳香族化合物の1つであるベンゾ(a)ピレンについては、前処理液負荷後のヘキサン洗浄で溶出するため適用できない。

また、比較的汚れの少ない河川水などは、カラムを使用しないでヘキサン抽出法で同時分析できることが分かった。今後、汚染された水質等にも同時分析できるような分析法の検討が必要である。

V 参考文献

- 1) 川田邦明：環境ホルモンのモニタリング手法，第24回日本環境学会資料集，46-50(1998)
- 2) 森田昌敏：環境ホルモンのモニタリング技術，分析測定法の実践，89-99(1999)
- 3) 環境庁水質保全局：外因性分泌攪乱化学物質暫定マニュアル，VI-1－VI-8(1998)