

内分泌かく乱化学物質の水道水中の挙動と対策等に関する調査研究

【資料－1】

分析フローシート

分析方法は概ね平成10年度調査で実施した方法と概ね同様である。ただし、実験の精度を向上するため、以下に示した箇所を変更した。

項目	変更箇所	変更理由
フタル酸類	抽出回数を2回とした。	抽出率の向上
ノニルフェノール	シリカゲルカラムの精製操作を追加した。	ブランク値の低減
ビスフェノールA	測定をGC/MSからLC/MSに変更した。	ブランク値の低減

また、今回実験の対象物質は測定濃度が非常に低く、外的汚染（実験対象以外の外的要因による汚染物質などの混入、通称コンタミ）の影響をいかに排するかが実験の成否を左右する。本実験での外的汚染対策について以下に示す。

写真	予想される外的汚染	問題点	対策
11 12	大気中に含まれているフタル酸エステル類及びフェノール類の影響	玉川浄水場⇄(財)日本食品分析センター間で対象資機材を運搬するとき、及び、通水用配管を組み立て解体するとき、大気に接触する。 この際、浮遊しているフタル酸エステル類及びフェノール類が資機材に触れる可能性がある。	運搬時：管両端部をアルミホイルで2重に覆い、更にアルミホイルの破損を防ぐためにポリエチレンフィルムで包み、糸などで縛った。 溶出試験時：室内溶出試験前に管内を簡易洗浄。 配管後：通水試験前にバルブを全開にして水道水で1時間洗浄した後、通水試験用流量を1 m ³ /日に設定して後実験を開始した。
1 2 3 4 5	供試管以外の水道資機材の影響	接着剤や水道用ゴム（管路を接合するために使用）から溶出する溶剤により、下流に配管する資機材に影響を及ぼすことが想定される。	接着剤を使用しないフランジ継ぎ手及び伸縮継ぎ手（参考資料参照）を基本とした。また、前述の継ぎ手で対応できないポリブデン管・架橋ポリエチレン管については砲金製の金属継ぎ手（オネジタイプ）とした。 フランジ用ガスケット及びOリングについては、水との接触面積が少ないこと、また、材料からの溶剤の溶出が少ないと考えられるEPDM（エチレン・プロピレンゴム）を使用した。 対象資機材以外の材料（自己所有材料）には、分岐部の一部（硬質塩化ビニルパイプ鋼管）を除いてステンレス鋼管（SUS304,SUS316）を使用した。
6 7 8 9 10	樹脂管の紫外線による管自身の劣化及び外気温上昇による管体強度の低下	露出配管の場合、ポリブデン管については、紫外線による管体の劣化が想定されるため遮光措置が必要。また、太陽熱による管温度が上昇することが想定され、耐圧強度を使用温度 20℃で設計されているポリエチレン管については、耐水圧が低下する。	紫外線対策及び温度対策として、硬質ウレタンフォーム・配管保温材（JIS A 9511）を被覆材として樹脂管に装着した。
	管内空気の影響		残留塩素を確保するために、水道水の管内流量を1 m ³ /日以上確保した。（管内の水が1日12回入れ替わったことになる） 残留塩素の確認のため定期的に残留塩素測定を実施した。

フタル酸類の分析法フローシート

<項目>

フタル酸ジ-n-ブチル (DBP) , フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)

<サロゲート>

フタル酸ジ-n-ブチル (DBP-d4) , フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP-d4)

<操作>

1000 mL 透明摺り分液ロート

検水約 700 ml

サロゲート 2 物質各 1.4 μ g (2mg/Lの混合溶液を 0.7 ml)

密栓混合

塩化ナトリウム 100 g

ヘキサン 20 ml

振とう 20 分間

ヘキサン層

水層

ヘキサン 20 ml

振とう 20 分間

ヘキサン層

水層

あわせる

すてる

100ml 遠沈管

濃縮 ロータリーエバポレーター

KD 濃縮管

窒素パージ 0.7 ml まで

脱水 硫酸ナトリウム

内標準物質添加 フルオランテン 1.4 μ g (400mg/L溶液を 3.5 μ l)

測定 GC-MS

ブランクとしてヘキサン 20 ml を分液ロートにとり同様に試験。

<測定機器操作条件>

機種：G1800A GCD [Hewlett-Packard Company]

カラム：TC-WAX Bonded [ジーエルサイエンス株式会社]

φ 0.25mm×30m, 膜厚0.25μm

導入系：スプリットレス

温度：試料注入口 250℃

カラム 120℃(2分保持)→20℃/min 昇温→260℃

ガス流量：ヘリウム(キャリアーガス) 1.0 ml/min

イオン源温度：200℃

イオン化法：EI

<設定質量数>

測定対象物質	分子量	定量イオン (m/z)	保持時間(分)
フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)	278.3	149	9.8
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)	390.6	149	13.4
フタル酸ジ-n-ブチル(DBP-d4)	282.4	153	9.8
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP-d4)	394.6	153	13.4
フルオランテン-d ₁₀	202.3	212	13.7

ノニルフェノールの分析法 フローシート

<項目>

ノニルフェノール

<操作>

1000 mL 分液ロート

- 検水 500 ml
- 塩化ナトリウム 25 g
- 塩酸で pH 3 以下に調整
- ジクロロメタン 100ml

振とう 10 分間

ジクロロメタン層 水層

ジクロロメタン 50 ml

振とう 10 分間

ジクロロメタン層 水層

あわせる

すてる

脱水 無水硫酸ナトリウム

300ml ナス形フラスコ

濃縮 ロータリーエバポレーター

5%シリカゲルカラムクロマトグラフィー (5g)

ジクロロメタン:ヘキサン (30:70 V/V) 50ml 洗淨

ジクロロメタン:ヘキサン (60:40 V/V) 100ml 溶出

濃縮 ロータリーエバポレーター

内標準液 (ナフレン-d₈ 及びフェントリン-d₁₀ の 0.5µg/ml ヘキサン溶液) 0.5ml

測定 GC/MS-SIS

ブランクとして市販のミネラルウォーター500ml を分液ロートにとり同様に試験。

備考： 使用する器具はアセトンで洗浄した。

無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムはアセトンで洗浄し、風乾後 210℃で 2 時間加熱した。

<測定機器操作条件>

機種：SATURN 2000[Varian Japan KK]

カラム：DB-5MS[GL Science Co.] φ 0.25mm×30m, 膜厚0.25μm

導入系：スプリットレス

温度：注入口 280℃

カラム 60℃(2分保持)→10℃/min 昇温→250℃(10分保持)

トランスファーライン 170℃

トラップ温度 150℃

キャリアーガス：ヘリウム, 1.5ml/min

イオン化法：EI

測定法：SIS(選択的イオン蓄積及びイオン放出)法

<設定質量数>

測定対象物質	分子量	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)	保持時間 (分)
ノニルフェノール	220.35	207	221	15.7~16.2
ナフタレン-d ₈ (内標準)	136.18	136	—	8.76
フェナントレン-d ₁₀ (内標準)	188.23	188	—	16.43

ビスフェノール A の分析法フローシート

<項目>

ビスフェノール A

<サロゲート>

ビスフェノール A-d16

<操作>

1000 mL 透明摺り分液ロート

検水 250 ml

サロゲート物質 0.025 μg (0.5 ml)

密栓混合

塩化ナトリウム 15 g* *エマルジョン対策のため添加

6 mol/l 塩酸で pH 3 以下に調整

ジクロロメタン 25 ml

振とう 5 分間

ジクロロメタン層 水層

ジクロロメタン 25 ml

振とう 5 分間

ジクロロメタン層

水層

あわせる

すてる

脱水 無水硫酸ナトリウム

100ml 遠沈管

濃縮 ロータリーエバポレーター

窒素気流下乾固

水及びアセトニトリルの混液(6:4) 0.5 ml に溶解

測定 LC-MS

ブランクとして市販のミネラルウォーター 250 ml を分液ロートにとり同様に試験。

備考：使用する器具はアセトンで洗浄した。
無水硫酸ナトリウムはジクロロメタンで
洗浄した

塩化ナトリウムは 300°C で 3 時間加熱
した。

<液体クロマトグラフ-質量分析計操作条件>

機種：HP1100Series MSD [HEWLETT-PACKARD Company]

カラム：Zorbax Eclipse XDB-C18 5 μ m, ϕ 2.1 mm \times 15 cm [HEWLETT-PACKARD Company]

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：0.01 %酢酸及びアセトニトリルの混液 (6:4)

流量：0.2 ml/min

イオン化法：ESI, 負イオンモード

フラグメンタ：80 V

ネブライザ：窒素 35 psi

乾燥ガス：窒素 10 l/min, 350 $^{\circ}$ C

V-cap : 4250 V

設定質量数：m/z 227 (ビスフェノールA), 241 (ビスフェノールA-d16)