

<9> 札幌市内河川中のフタル酸ジ 2-エチルヘキシルの定量分析について

Quantitative Determination of Di(2-ethylhexyl) Phthalate in the River Water in Sapporo

公害検査課 小塚 信一郎
田坂 克明

I 緒言

高分子化学の急速な発展にともない、プラスチック製品は我々の生活のすみずみまで浸透しており、プラスチックなしの生活は考えられなくなってきた。プラスチックそれ自体は安定なものであるが、その本体の中にはプラスチックに軟化性を与えるための可塑剤を始め、安定剤、着色剤など種々の添加物が加えられている。これらのうち、可塑剤としてはフタル酸エステル類が広く用いられてきたが、最近、その有毒性¹⁾について種々論議されるようになり、また、河川水、土壌などの環境に広くフタル酸エステル類が存在していることが報告²⁾されており、近い将来その分布についての調査が行なわれると予想される。しかし、その分析方法について問題があり、公定法もない状況である。そこで私共は当所において本物質の検出がどの程度出来るかを含めて分析法の検討を行ない、そのさい札幌市内の河川水について若干の調査を行なった。

私共はフタル酸エステル類のうち、生産量が最も多いフタル酸ジ 2-エチルヘキシル(以下、DEHPと記す)を先ず取りあげた。以下その結果を報告する。

II 実験方法

(1) 試薬

クロロホルム：試薬特級のクロロホルムを2回ガラス製蒸留器で蒸留したものを用了。

塩酸：SSG塩酸(和光純薬製)をそのまま用了。

無水硫酸ナトリウム：残農用(和光純薬製)無水硫酸ナトリウムを用了。

フタル酸ジ(2エチルヘキシル)：東京化成工業特級品を用了。

(2) 分析操作

(a) 河川水中のDEHPの抽出

p p bレベルの分析を行なうために、試料水は6 lとした。また溶媒の濃縮度が高くなると、溶媒自体のDEHPピークが出るため、検水を直接エバポレーターで濃縮し、試料水を減少させる方法で行なった。

すなわち、検水6 lをロータリー・エバポレーターで水浴温度を30~35℃に保ち、水流ポンプで減圧し、200 mlまで濃縮する。この濃縮液をSSG塩酸でpHをおよそ2とし、クロロホルム50 mlで10分間2回抽出する。抽出液を少量の無水硫酸ナトリウムで脱水後、ガラス沸石を用以て、K-D濃縮器で2 mlに濃縮し、ガスクロマトグラフ用試料とする。(本法の溶媒の濃縮度は

50倍である)なお、分析に際しては、外部からの汚染をできるだけ少なくするため、使用する器具、採水ガラスビンなどの洗浄には特に注意を払った。

(b) ガスクロマトグラフによる定量分析

(i) 装置

日立073型ガスクロマトグラフ(FID付)を使用した。

(ii) 測定条件

カラム:長さ2m,内径3mmのガラスカラム。
2φOV-17 on chromosorb W AW-DM CS(80/100)

カラム温度:260℃

注入口温度:280℃

キャリアーガス: N₂ 30 ml/min

イオン化用水素ガス: 0.5 Kg/cm²

空気: 1.4 Kg/cm²

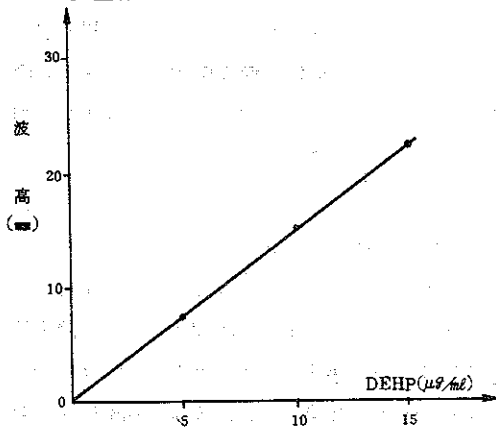
チャート速度: 5 mm/min

アンプ増幅度: 10×8

(iv) 検量線

絶対検量線法による検量線を図(1)に示す。

図1 検量線



(c) シンクログラフ及び薄層クロマトグラフによる同定³⁾。

同定確認は北海道衛生研究所毒劇物科に依頼し

た。窒素ガスをガスクロマトグラフ用試料に吹きつけ、クロホルムを除去した後、0.2 mlのエタノールに溶解させ、同定確認用試料とした。

(i) シンクログラフによる同定。

試料1μlを薄層棒(0.9mm×15cmの石英棒の表面にシリカゲルを焼結)にスポットし、n-Hexane·Ether=10:1で30分間展開する薄層棒上分離された試料は水素炎イオン化検出器(FID)により検出した。

機種: IATORON THINCHROGRAPH
TFG-10

Flow rate: H₂ 1600 ml/min Air 2200 ml/min

Scanning Speed: 2cm/min

(ii) 薄層クロマトグラフによる同定

蛍光剤を添加したメルク社製Kieselgel H F₂₅₄を常法によりガラス板(50mm×200mm)に厚さ0.5mmに塗る。105℃,1時間活性化後2μlをスポットし、n-Hexane·Ether=4:1で展開後、リンモリブデン酸-アニスアルデヒド試薬を噴霧、その後ホットプレート上で加熱呈色させる。

III 実験結果及び考察

実験結果を表1に示した。

表1 実験結果

河川名	測定地点	測定結果		
		ガスクロ法 (μg/l)	シンクロ グラフ	薄層 クロマト
豊平川	藻岩 浄水場取水口	N·D	-	-
豊平川	東橋	1.1	+	+
発寒川	西野 浄水場取水口	1.9	+	+
新川	第一新川橋	2.7	+	+

(注) N·Dとは1μg/l未満をいう。

(注) ⊕:陽性 ⊖:陰性

図2に豊平川東橋地点の試料水についてのガスクロマトグラムを示す。

図2 東橋地点の試料水のガスクロマトグラム

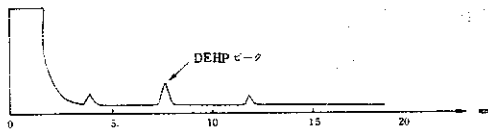


図3, 4に同じ東橋地点の試料水についてのシンクログラム及び薄層クロマトグラムをそれぞれ示す。

図3 東橋地点の試料水のシンクログラム

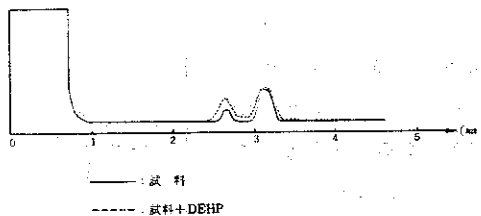


図4 東橋地点の試料水の薄層クロマトグラム

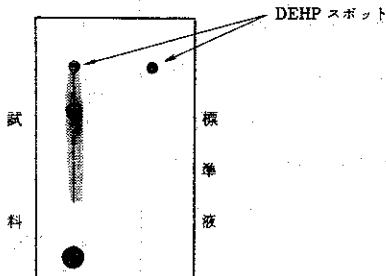


表1の結果より、豊平川藻岩浄水場取水口の分についてはDEHPは検出しなかったが、他の3地点ではいずれもDEHPの存在が確認された。

試料が4試料と少ないため、結論的な事はいえないが、札幌市内河川水のDEHPの測定値は数ppbオーダーで極めて微量である。しかし、本物質の使用が年々増加を示していることを考えると、今後継続調査を行い、分布状態の把握が必要

と思う。

IV 結 語

フタル酸エステル類のうち、生産量の最も多いフタル酸ジ(2エチルヘキシル)について、その分析方法の検討を行い、そのさい札幌市内の河川水中にどの程度検出されるか若干調査した。

検出方法としては、定量はFID付ガスクロマトグラフにより行い、欠かすことのできない同定確認試験については、当所には必要とする機器がないため、道立衛研の協力を得てシンクログラム及び薄層クロマトグラフによる方法を採用した。(他に道公害研に依頼しガス・マスによる同定確認を試みた。)

その結果、札幌市内河川水中のフタル酸ジ2-エチルヘキシルは数ppbオーダーであろうと考えられた。

今後、更に分析方法の検討を進めると共に、試料水をふやして調査したい。

最後に、本調査にあたり、御協力をいただいた公害部水質騒音課の各位、又、同定確認試験について御指導いただいた道立衛生研究所の金島科長に深謝します。

(1974年第26回北海道公衆衛生学会において発表した。)

文 献

- (1) 片瀬隆弘, 井上雅雄. プラスチックス. 24, 9 (1973)
- (2) 片瀬隆弘, 工業用水. 172, 19 (1972)
堀部信好ほか. 岐阜研所報 19, 20 (1974)
- (3) 金島弘恭ほか. 北海道衛生研究所報 第24集 64 (1974)