

河川水中のフタル酸エステル類の分析法の検討

Studies on Analytical Method for Phthalic Acid Esters in River Water

公害検査課 小塚信一郎
横田 秀幸
田坂 克明

I はじめに

主にプラスチックの可塑剤として広く用いられている、フタル酸ジブチル (DBP) 及びフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) は、急性毒性が少なく使用に際しあまり問題にされなかったが、最近その慢性毒性が重要視されるようになり、また、その環境汚染が問題となってきた。河川水中の DBP 及び DEHP の分析法は各都道府県の衛生研究所等から、種々報告されており、また昭和 49 年には環境庁が「化学物質環境調査分析方法」をまとめ、この方法を参考にして環境調査を行なうように指導している。

我々は、これらの分析方法を参考にして、FIDを用いる河川水中の ppb レベルの分析を簡単迅速に行なう方法を検討し、また河川水中の DBP 及び DEHP の保存による経日変化について調べ、若干の知見が得られたので、ここに報告する。

II 試 薬

(1) n-ヘキサン

和光純薬製 n-ヘキサン 300 をそのまま用いた。

(2) アセトン, エチルアルコール

和光純薬製残留農薬試験用をそのまま用いた。

(3) 無水硫酸ナトリウム

和光純薬製残留農薬試験用無水硫酸ナトリウムを 700℃ で 4 時間焼成し、デシケーター中に保存したものをを用いた。

(4) フロリジル

和光純薬製フロリジル (60~100メッシュ) を 650℃ で 4 時間焼成し、デシケーター中で、30 分間放冷したのち、直ちに使用した。

(5) フタル酸ジブチル標準原液

東京化成工業製フタル酸ジブチル 100mg を 100ml のメスフラスコにとり、アセトンを加えて 100ml とする。

フタル酸ジブチル標準原液 1ml

= 1000 μ g フタル酸ジブチル

(6) フタル酸ジブチル標準溶液

上記標準原液をアセトンで適宜希釈して1〜20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液としたものを標準溶液とする。

(7) フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)標準原液

東京化成工業(株)製フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)1000mgを1000mlのメスフラスコにとり、アセトンを加えて1000mlとする。

フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)標準原液1ml=1000 μg フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)

(8) フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)標準溶液

上記標準原液をアセトンで適宜希釈して1〜20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液としたものを標準溶液とする。

III 器具及び装置

(1) ガラス器具類

クロム酸混液槽に1日以上浸せきしたのち、水洗し、蒸留水、アセトン、n-ヘキサンの順に洗浄したのち使用した。

(2) カラムクロマトグラフ用ガラス管(以下クロマト管という)

内径10mm、長さ300mmのガラスコック付きガラス管を用いた。

(3) 濃縮器

クデルナダニッシュ濃縮器(キャピラリーを用いない方法)を用いた。

(4) 振とう器

イワキ製K-Mシーカーを用いた。

(5) ガスクロマトグラフ

日立073型(水素炎イオン検出器付)を使用した。

IV 分析方法

分析方法は、n-ヘキサンによる抽出、フロリジルカラムによるクリーン・アップ及びガスクロマトグラフによる定量の以上3操作からなる。

(1) 河川水中のDBP及びDEHPの抽出

水質からのフタル酸エステル類の抽出溶媒としては、エチルエーテル¹⁾、ジクロルメタン²⁾、n-ヘキサン³⁾を用いる方法が報告されている。我々の追試の結果、エチルエーテルは抽出効果がn-ヘキサンより劣り、またジクロルメタンはガスクロマトグラフ検出器に好ましくなく、したがって抽出溶媒としてn-ヘキサンを用いた。

すなわち、検水1lをn-ヘキサン100mlで5分間2回抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で5mlに濃縮する。

(2) クリーン・アップ

クリーン・アップ法は、フロリジル⁴⁾、シリカゲル⁵⁾、アルミナ⁶⁾を用いる方法が報告されており、また展開溶媒として、エチルエーテル-n-ヘキサン系⁷⁾、アセトニトリル-n-ヘキサン系⁸⁾、エチルエーテル-ベンゼン系⁶⁾、エチルアルコール-n-ヘキサン系⁴⁾などを用いる方法が報告さ

れている。

我々の追試の結果、650℃で4時間焼成したフロリジルを用い、1%エチルアルコール含有n-ヘキサン⁴⁾を展開溶媒として用いる方法が、ブランク値が低く、また短時間で分析をおこなえることがわかったので、この方法を用いることとした。

すなわち、n-ヘキサン30mlを入れたビーカーにフロリジル8gを手早く秤取し、ガラス棒でゆるやかに攪拌して気泡を除いてから、クロマト管に充填する。フロリジルの上部に1cmの高さに無水硫酸ナトリウムをのせ、n-ヘキサンを無水硫酸ナトリウム上部まで流下させる。このクロマト管に(1)の濃縮液5mlを注入し、n-ヘキサンを無水硫酸ナトリウム直下まで流下させる。2ml前後のn-ヘキサンで2回クロマト管の壁面を洗ったのち、1%エチルアルコール含有n-ヘキサンを1滴/秒の流速で流下させ、その50~100ml画分をとり、濃縮器で1mlに濃縮し、ガスクロマトグラフィー試料とする。

(3) ガスクロマトグラフィーによる定量分析

昇温装置を用いず、カラム温度はDBP及びDEHPそれぞれ一定温度条件下で行なった。測定条件は次の通りである。

カラム：3mm×2m。ガラスカラム

充填剤：2%OV-17 ChromosorbW Aw-DMCS(80~100メッシュ)

カラム温度：200℃(DBP) 240℃(DEHP)

試料注入口及び検出器温度：260℃

キャリアーガス：N₂ 50ml/min

イオン化用水素：0.6Kg/cm² 空気：1.4Kg/cm²

アンプ増巾度：10×1

チャート速度：5mm/min

V 実験結果及び考察

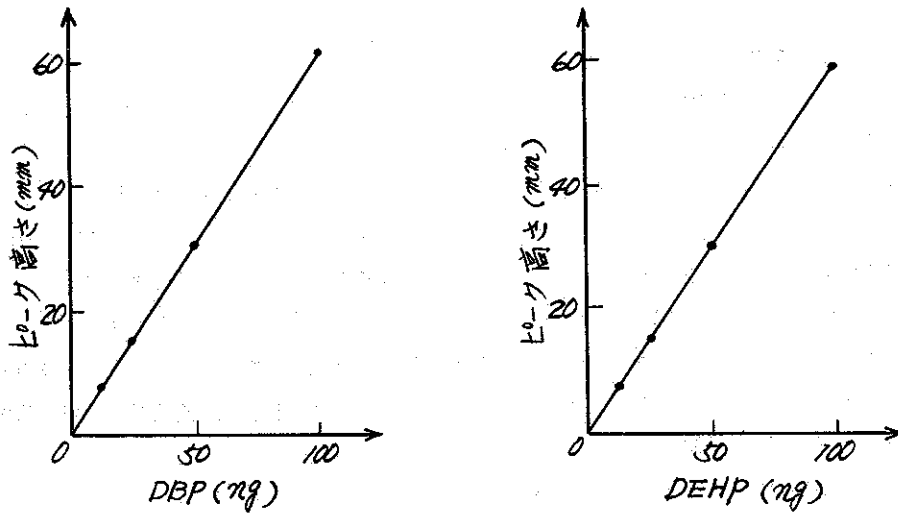
(1) ガスクロマトグラフィーによる検量線の作成

DBP及びDEHPの絶対検量線を図(1)に示す。

検出限界はDBP及びDEHP共に5ng(S/N=3mmとして)である。試料注入量を5μlとすれば、試料水1ℓを用いて分析するのであるから、DBP及びDEHPの定量限界は共に1μg/ℓである。

(2) 蒸留水を用いてのDBP及びDEHPの添加回収率実験

蒸留水1ℓにDBP、DEHP共に2μg及び20μg添加した場合の回収率を表(1)に示す。



図(1) DBP及びDEHPの検量線

表(1) 蒸留水中のDBP及びDEHPの添加回収率実験

添 加 量 回収率 回数	2 μ g		20 μ g	
	DBP (%)	DEHP (%)	DBP (%)	DEHP (%)
第 1 回	112	100	97	101
第 2 回	111	100	99	104
第 3 回	100	92	100	102
平 均	108%	97%	99%	102%

表(1)の結果より、n-ヘキサン100mlで5分間2回抽出すれば、ほぼ満足できる回収率が得られた。

(3) フロリジルカラムによるクリーン・アップ。

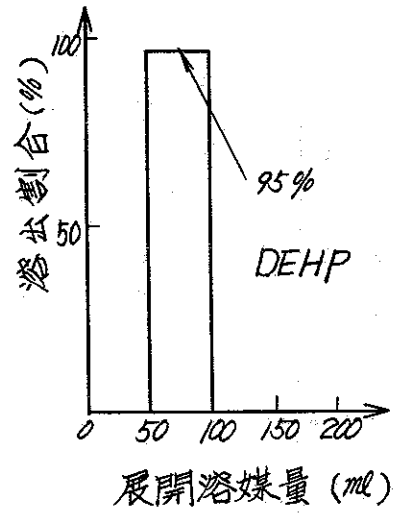
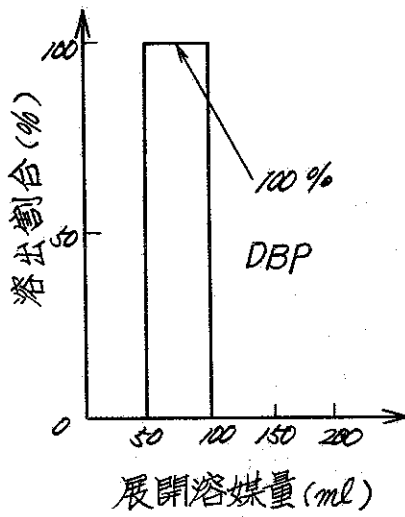
フロリジルカラムによるDBP及びDEHPの溶出状況を図(2)に示す。

図(2)の結果からDBP、DEHP共に50~100ml画分に溶出する。

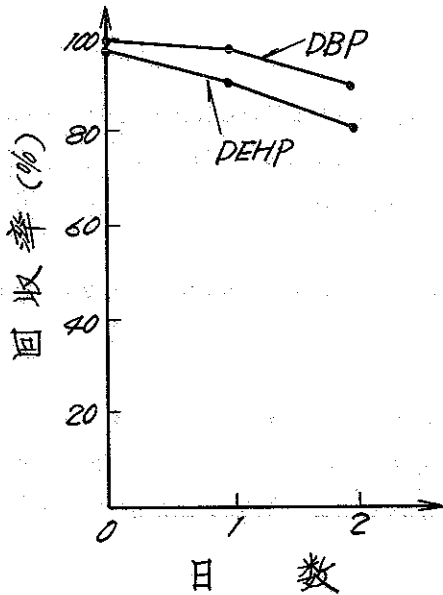
(4) 保存による経日変化

河川水を室温で保存した場合のDBP及びDEHPの経日変化を調べた。

結果を図(3)-1、図(3)-2に示す。



図(2) フロリジルからの溶出状況



河川水(A)

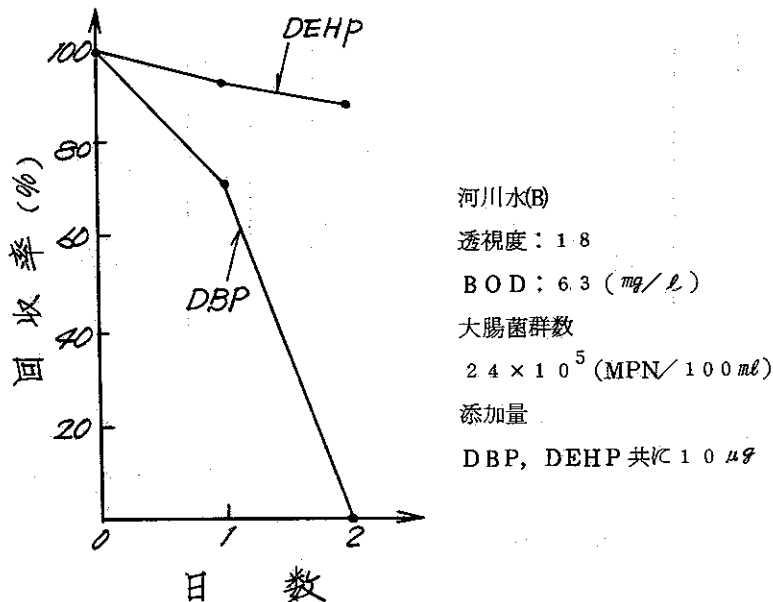
透視度: 30

BOD: 2.6 (mg/l)

大腸菌群数: 8.0×10 (MPN/100ml)

添加量: DBP, DEHP 共計 10 μg

図(3)-1 保存による経日変化



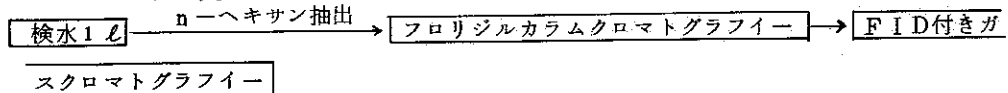
図(3)-2 保存による経日変化

図(3)の結果から、保存日数がふえるにしたがって、DBP及びDEHP共に減少する傾向がある。河川水(A)の場合、2日後のDBP、DEHPの回収率は共に80%以上であったが、河川水(B)の場合には、DBPの2日後の回収率はゼロであった。これらのことから汚濁している河川水ほど、DBPの保存による経日変化が顕著となると思われる。

以上の事から、検水採水後nへキサン抽出はただちに行なった方が安全かと考えられる。

VI 結 語

- (1) FID付きガスクロマトグラフィーによる河川水中のフタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)のppbレベルの簡便な分析方法を検討した。フローチャートは次の通りである。



- (2) 保存によるフタル酸ジブチル及びフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の経日変化については、汚濁している河川水ほどフタル酸ジブチルの経日変化が顕著となるのではないかと考えられる。(第28回北海道公衆衛生学会にて発表)

VII 参考文献

- (1) 森田ら：東京都衛生研究所年報 24 351 (1972)
- (2) 赤路ら：水処理技術 15 967 (1974)
- (3) 立川ら：第36回分析化学討論会講演要旨集
- (4) 環境庁：化学物質環境調査分析方法 13 (1974)
- (5) 児玉ら：公害と対策 10 595 (1974)

(6)上田ら：奈良県衛生研究所年報 7 45 (1972)

(7)栗原ら：長崎県衛生公害研究所報 47 (1973)

(8)斉藤ら：食品衛生学雑誌 17 170 (1976)

学会・学術雑誌発表(51年分)

年 月	会の名称・雑誌名	開催地	演 題	報 告 者
51 6	第2回東北・北海道研究連絡会議研究発表会	秋田市	札幌市内のある河川水域の水質についての統計的解析	横 田
6	"	"	原子吸光法によるアンチモンの測定	盛 田
9	全国衛生化学技術者協議会(第13回)	横浜市	ガスクロマトグラフィーによる食品中のジメチルニトロソアミンの分析について	大 森 茂
9	第13回全国衛生化学協議会	"	スパンズ法とALC法によるフッ素定量法に関する諸検討	立 野 英 嗣
# 11	第28回北海道公衆衛生学	札幌市	札幌市内のある河川の水質についての統計的解析	横 田
# 11	"	"	河川水中のフタル酸エステル類の分析法の検討	小 塚
# 11	"	"	食品・容器包装中の塩化ビニールモノマーについて	鈴 木 俊 一
# 11	風疹に関する研究会	東 京	半閉鎖環境における風疹流行の様相	佐伯(市病) 太田 前田
# 6	衛生検査Vol25 No6		食品細菌検査の問題点	白 石 圭四郎
# 3	北海道衛生誌第12号検査技師会		札幌市の食中毒とサルモネラについて	"