

化学物質による汚染の調査手法に関する基礎的研究 (第4報)

— 可塑剤について —

Fundamental Studies on the Research Methods of the Pollutions by
chemical Substances (IV)

— Studies of Plasticisers —

久保 正弘 古川 恵美 日野 康良
Masahiro KUBO Emi FURUKAWA Yasuyoshi HINO
藤田 淳二 増井 武彦
Junji FUJITA Takehiko MASUI

プラスチックの副材料として多く生産され、大量に使用されている可塑剤の代表的な物質14種について、GC/MSでの分析の可能性を調べたところ、9種については十分定量性があることがわかった。その9種について、ブランク、抽出の問題を検討し、あわせて、2湖沼でフィールド調査を実施したが、ほとんど検出されず、わずかに、ジ-2-エチルヘキシルフタレートが環境基準・要監視項目(指針値)の1/120から1/30のレベルで検出されたのみであった。可塑剤に関して両湖沼とも良好な水質を維持していることがわかった。

はじめに

プラスチックは、われわれの暮らしのあらゆる場面で、また、大量に使用されており、なくてはならないものとなっている。そのプラスチックの副材料として、多く使用されているのが、可塑剤である。可塑剤の日本における生産量は、1992年には、55万tとなっており、なかでも、フタル酸エステル系のものが8割を占めている。^{1) 2)} また、環境基準で、基準値が設定されているのは、ジ-2-エチルヘキシルフタレートのみである。³⁾

そこで、フタル酸エステル類による環境汚染の状況を把握するため、代表的なフタル酸エステル類、14種を選出し、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)での分析の可能性を検討し、そのうち9種のものがほぼ、分析可能であったことから、これら9種について、ブランクテスト、回収テスト等を実施し、さらに、年間を通しての湖沼調査を実施したので報告する。

調査方法

1. 試薬

1) 調査対象可塑剤

dimethyl phthalate(DMP)	和光特級
diethyl phthalate(DEP)	和光特級
di-i-butyl phthalate(DIBP)	和光特級
di-n-butyl phthalate(DBP)	和光特級
n-butyl benzyl phthalate(BBP)	和光特級
diheptyl phthalate(DHP)	和光特級
di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP)	和光特級
di-n-octylphthalate(DnOP)	和光一級
n-octyl-n-decyl phthalate(ODP)	PFALTZ&BAUER
di-i-heptyl phthalate(DIHP)	Aldrich
di-i-octyl phthalate(DIOP)	Aldrich
dinonyl phthalate(DNP)	和光特級
di-i-decyl phthalate(DIDP)	和光一級
di-i-nonyl phthalate(DINP)	和光特級

- 2) その他試薬：ジクロロメタン（和光特級）
 硫酸ナトリウム（和光特級）

DIOP

2. 抽出操作および測定条件

1) 抽出法

試料 1 ℓ 分取
 ↓
 ジクロロメタン 100m ℓ で
 10分間振とう抽出（2回）
 ↓
 Na₂SO₄ で脱水
 ↓
 エバポレータで濃縮
 N₂ で 1 m ℓ 以下
 ジクロロメタンで 1 m ℓ に定容
 ↓
 GC/MS 測定

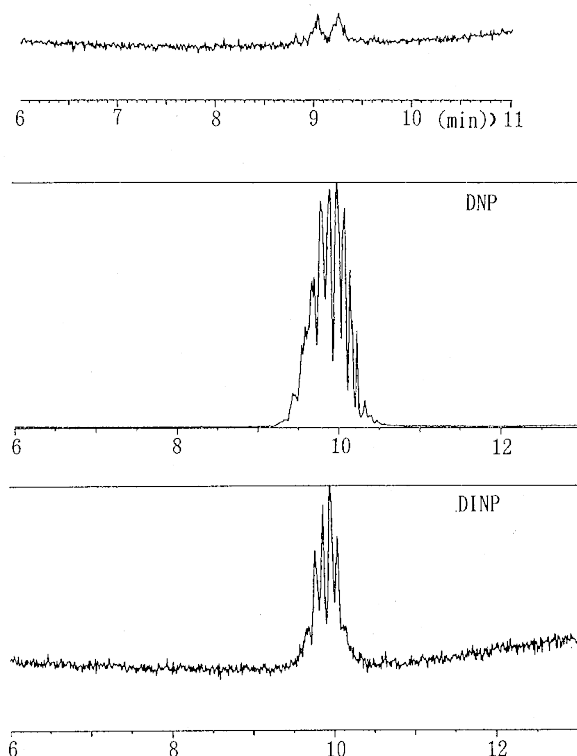


図1 可塑剤単体注入例

2) 測定条件

GC/MS

装置：島津QP-5000

カラム：PTE-5 0.25mm X 7m 0.25 μm

カラム温度：70°C(2min)-30°C/min-160°C-10
 °C/min-170°C-20°C/min-290°C

注入口温度：280°C

キャリアガス：He 50ml/min 40kPa

GCインターフェイス：280°C

イオン源温度：220°C

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：60 μA

Multi : 1.5

結果及び考察

1. GC/MSでの測定の可能性について

選定した14種の可塑剤を単体で、前記の測定条件でGC/MSに導入し、ピーク波形をTICでチェックしたが、DIHP、DIOP、DNP、DIDP、DINPは図1に示すように、ブロードなピークになるもの、あるいはほとんどピークが認められないなどから、この5種に関しては定量は難しいと判断した。そこで、9種のものについて定量をすることにした。その9種のTICを図2に示す。

2. ブランク、抽出方法について

可塑剤はあらゆるところで使用されていることから、周囲からの汚染を受けやすい物質である。使用する器具、試薬は極力少なくした⁴⁾ことから、抽出には、化学物質の検索調査等^{5)、6)}で用いられているジクロロメタンのみを使用することとした。脱水用のNa₂SO₄は600 °C、8時間程度加熱したものを

3. 調査対象湖沼

湖沼A（平野部に位置する）

湖沼B（山間部に位置する）

各湖沼について毎月1回採水する（平成6年8月～7年7月）。

使用したエバポレータあるいはN₂ パージも汚染をまねく恐れはあるが通常どおり使用した。

ブランク水には、蒸留水をジクロロメタンで10分間、2回洗浄したものを使用した。回収テストではこのブランク水1ℓに、9種の標準品を1ppbになるように添加して行った。あわせて、水道水、蒸留水の分析も行った、その結果を表1に示す。

ブランクは完全には除くことができず、3物質検出されたが濃度はほぼ安定しており、最も高いDEHPで0.2ppb程度であった。なお、DBPは、ブランク1、2とブランク3、4で多少の差が出ている

が、これは、ブランク1、2に使用したNa₂SO₄は加熱後1週間程度経過したもの、ブランク3、4は加熱後1夜おいたものを使用しただけの違いである。ほとんど測定値に影響はないと思われるが、試薬は加熱処理後すぐに使用するようになるほうがより安全である。回収テストはブランク値を差し引いたが、回収率80から110%と良好であり、この抽出法で十分定量可能であると思われた。回収テストなどと同時に、水道水、蒸留水の測定を行ってみたが、相対的に可塑剤に関しては水道水のほうが濃度は低かった。

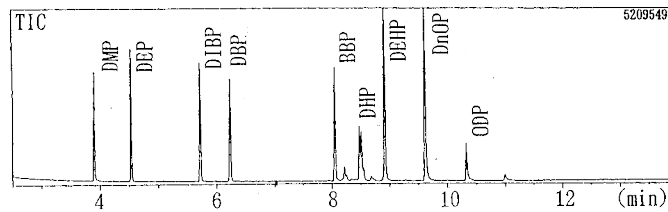


図2 混合9種可塑剤のTIC

表1. 回収テスト等の結果

(単位 ppb)

	物質名および モニターイオン	ブランク1	ブランク2	ブランク3	ブランク4	回収1	回収2	水道水	蒸留水
1	DMP 163(77)	ND	ND	ND	ND	0.94	1.06	ND	ND
2	DEP 149(177)	ND	ND	ND	ND	0.94	1.07	ND	ND
3	DIBP 149(57)	ND	ND	ND	ND	0.91	1.09	ND	ND
4	DBP 149(41)	0.052	0.077	0.031	0.027	0.89	1.06	0.01	1.26
5	BBP 149(206)	ND	ND	ND	ND	0.84	1.00	0.14	0.15
6	DHP 149(265)	0.16	0.16	0.17	0.15	0.71	0.88	0.01	0.01
7	DEHP 149(167)	0.18	0.19	0.19	0.21	0.96	1.06	ND	0.04
8	DnOP 149(279)	ND	ND	ND	ND	0.78	0.88	0.18	ND
9	ODP 149(279)	ND	ND	ND	ND	0.81	0.90	ND	ND

ND 0.01ppb未満

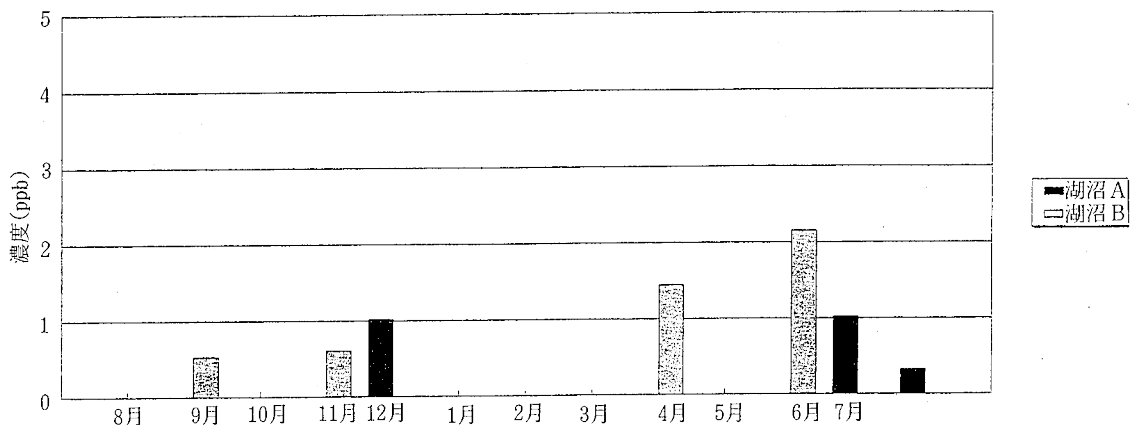


図3 di-2-ethylhexyl phthalateの濃度変化

3. 湖沼調査について

湖沼調査は2湖沼について、1年間行った。9種のうち検出されたのはDEHPのみで他はすべて、0.5ppb未満であった。DEHPの変動を図3に示す。両湖沼の検出頻度は3、4回であり、その濃度も0.5～2ppb程度で、この濃度は環境基準・要監視項目（指針値）の1/120～1/30でありまったく問題はない。季節的には、若干、夏期に高くなるような傾向があり、湖沼Aと湖沼Bは、ほぼ同レベルの濃度であった。

DEHPの濃度を、他県と比較してみると、石川県の河北潟で1～4ppb（平成5年5、10月調査）⁷⁾東京都多摩川でND～3ppb（可塑剤工業会調べ、昭和50年～56年）²⁾などと同レベルであった。

ま と め

14種の可塑剤について抽出、GC/MSでの測定 of 検討を行い、あわせてフィールド調査を年間をとおして実施し、次のことがわかった。

1. 14種のうちGC/MSで定量可能であったのはDMP, DEP, DIBP, DBP, BBP, DHP, DEHP, DnOP, ODPの9種であった。

2. 9種の可塑剤の抽出はジクロロメタンのみで80～110%と良好であり、十分定量性はある。
3. 2湖沼での調査では、9種のうち、DEHPのみ検出されたが、その濃度は環境基準・要監視項目（指針値）（60ppb）の1/120～1/30程度であり、問題のないレベルであった。

文 献

- 1) 可塑剤工業会：Kasozai Information (1994)
- 2) 可塑剤工業会：暮らしの豊かさを支える可塑剤 (1994)
- 3) 環境庁水質保全局、環水管第21号：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について (1993)
- 4) 環境水質分析法マニュアル：環境化学研究会、429 (1993)
- 5) 尹 順子, 寺口智美, 朱 曉明, 他：環境化学講演要旨集, 325 (1994)
- 6) 高橋保雄, 中川順一, 細川奈津子, 他：環境化学講演要旨集, 538 (1994)
- 7) 四月朔日富司子, 塚林 裕, 平尾真規子：石川県保健環境センター所報, 31, 91 (1994)