

# 化学物質による汚染の調査手法に関する基礎的研究 (第7報)

## — プラスチック配合剤の分析 —

Fundamental Study on the Research Methods of the Pollutions by Chemical Substances(VII)

— Analysis of Compound Plastic Substances —

久保 正弘  
Masahiro KUBO

三好 益美  
Masumi MIYOSHI

西岡 信浩  
Nobuhiro NISHIOKA

塚本 武  
Takeshi TUKAMOTO

増井 武彦  
Takehiko MASUI

The simultaneous extraction and measuring methods are studied for following 8 substances: 3 kinds of phosphoric acid containing plasticizers, an adipic acid containing plasticizer, a plastic stabilizer called Bisphenol A, and others which decomposed from a phosphoric acid containing plasticizer.

For the liquid extraction method using dichloromethane, the recovery rate was good as 75~108%, so this method is useful. For the solid extraction method, 2 kinds of chemicals were studied. SPE-UNI, which had better result, gave only 32~89% recovery rate. In the case of adipic acid-2-ethylhexyl, especially, the recovery rate was low as 32%. From the fact mentioned above, the solid extraction method is not useful.

Besides, none of the substances were detected on the environmental study in two lakes.

## はじめに

プラスチック類は食器、食品容器などとして大量に使用されている。このプラスチックの配合剤として大量に使用されているのが可塑剤、酸化防止剤、安定剤<sup>1)~4)</sup>である。可塑剤の使用量としては、フタル酸エステル系のものが多いが、これについての分析法の検討、調査結果はすでに当センター所報第19号<sup>5)</sup>で報告している。今回は、フタル酸エステル系以外の可塑剤で、生産量の多い、アジピン酸エステル系、リン酸エステル系、併せて、生産量がアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの約10倍<sup>2)・6)</sup>と多く、樹脂の合成原料、酸化防止剤等して使用されているビスフェノールA、さらに、リン酸エステル類からの分解物で、アルキルフェノール類でもあるp-クレゾールなどについて分析法の検討をした。これら物質の分析法としては、各系統毎に固相抽出、溶媒抽出法<sup>7)~10)</sup>などが報告されているが、これらの物質を一斉分析する方法はみられないようである。そこで、その一斉分析法を溶媒抽出で、さらに、有害な有機溶媒の使用量の少ない固相抽出法についても検討を行い、併せて、環境調査も実施したので報告する。

## 分析方法

### 1. 試薬

(対象物質)

リン酸トリクレジル (ナカライ, 特級)  
トリフェニルホスフェート (和光, 一級)  
オクチルジフェニルホスフェート (東京化成, 特級)  
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル  
(和光, 可塑剤試験用)

ビスフェノールA (和光, 一級)  
o, m-クレゾール (東京化成, 特級)  
p-クレゾール (和光, 特級)

(誘導体化試薬)

N, O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド「BSTFA」 (和光, 特級)

(内部標準)

ナフタレンd 8体 (アルドリッチ)  
ベンゾ (a) ピレンd 12体 (CIL)

(固相カートリッジ)

SPE-UNI/154, 8ml, 500MG (YOKOGAWA)  
SPE-ENV/124, 8ml, 250MG (YOKOGAWA)

(その他試薬)

ジクロロメタン, アセトン, メタノール, 硫酸ナトリウム (和光, 残留農薬用)  
塩化ナトリウム (和光, 特級)  
塩酸, 硝酸 (和光, 有害金属分析用)

↓  
N<sub>2</sub>パージで乾固後ジクロロメタンで1mlに定容  
↓  
GC/MS測定

## 2. 分析操作

### 1) 溶媒抽出法での操作

蒸留水250ml, HCLでpH3.5(3~4)調整  
8種混合10ppmアセトン溶液を50μl添加  
↓  
NaCl15g添加  
↓  
ジクロロメタン50mlで抽出(10min, 2回)  
↓  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で脱水  
↓  
エバポレータで濃縮(40°C)  
↓  
IS添加後, N<sub>2</sub>パージで1mlに定容  
↓  
GC/MS測定  
↓  
BSTFAを200μl添加後, 室温で20分間放置  
↓  
N<sub>2</sub>パージで乾固後ジクロロメタンで1mlに定容  
↓  
GC/MS測定

### 2) 固相抽出法での操作

蒸留水250ml, HNO<sub>3</sub>でpH3.5(3~4)調整  
8種混合10ppmアセトン溶液を50μl添加  
↓  
15ml/分程度の速度で固相に捕集  
↓  
ジクロロメタン7mlで溶出  
↓  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(約8g)で脱水  
↓  
IS添加後, N<sub>2</sub>パージで1mlに定容  
↓  
GC/MS測定  
↓  
BSTFAを200μl添加後, 室温で20分間放置

## 3. 測定条件

装置 : 日本電子 AutomassII 50  
カラム : DB-MS5 0.25mm X 15m 0.25μm  
カラム温度 : 60°C(2min)-(15°C/min)-290°C(1min)  
キャリアガス : He, 50kPa  
注入口温度 : 250°C(パルススプリット, 注入時圧100KPa)  
インターフェイス温度 : 250°C  
イオン源温度 : 210°C  
イオン化電流 : 300μA  
イオン化電圧 : 70eV  
(モニターイオン)

リン酸トリクレジル(TCP)	261, 368
トリフェニルホスフェート(TPP)	215, 326
オクチルジフェニルホスフェート(ODP)	251, 362
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOA)	129, 241
ビスフェノールA(BPA)	(357, 372)
o, m, p-クレゾール	108, 107(165, 180)
ナフタレンd 8体	136
ベンゾ(a)ピレンd 1 2体	264

注) カッコ内の数値は誘導体化後のもの

## 結果および考察

### 1. GC/MS測定条件について

図1, 2に示すように, 対象物質のR<sub>t</sub>にかなりの差があることから内部標準としてナフタレン-d 8体(クレゾール類用)およびベンゾ(a)ピレン-d 8体(BPA, TPP, DOA, ODP, TCP用)を使用することにした。また, GCへの注入法としてパルススプリットレス法を採用することによりクレゾール類のピーク割れ現象をおさえた。また, TCPについては4本のピークをすべて合計して, 検量線を作成した。なお, モニターイオンについては前述のとおりである。

### 2. 溶媒抽出法について

報告されている各々のシステムの抽出条件<sup>7)~10)</sup>を整理してみると, ほぼ次のようになる。

	塩析	pH	溶媒
リン酸エステル系	NaCl	無	ジクロロメタン
クレゾール類	無	酸性	ジクロロメタン
アジピン酸エステル系	無	無	ヘキサン
ビスフェノールA	NaCl	3~4	ジクロロメタン

このことから、これらの系をすべて抽出する方法としては、ビスフェノールAの方法を採用するのが最良と考

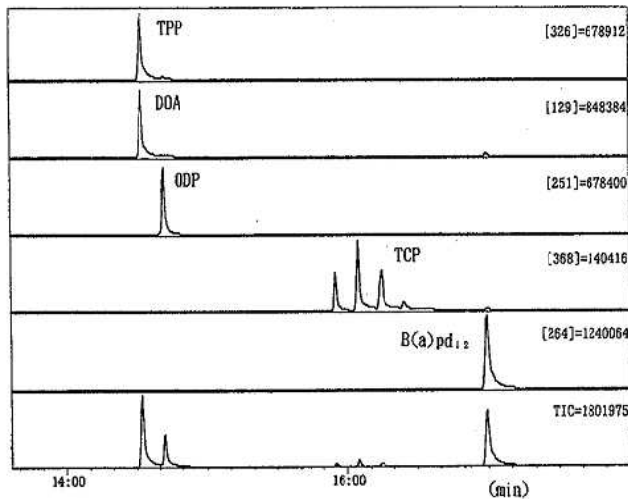
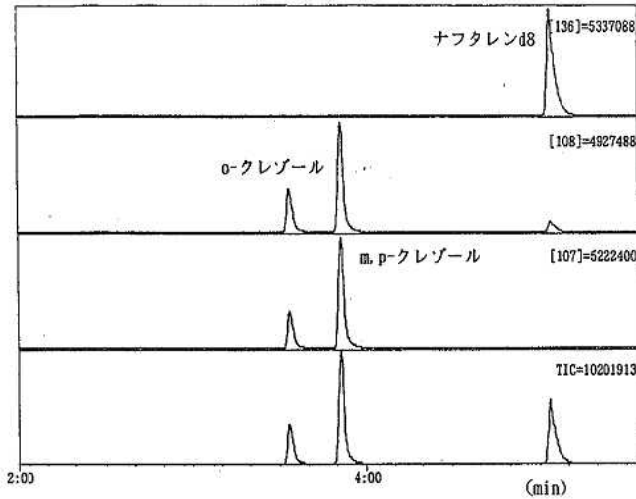


図1. 誘導体化前のクロマトグラム

え、前述の分析フローで回収テストを行った。結果は表1に示すとおりであり、回収率80~110%、変動係数1.5~8.6%とほぼ良好な結果が得られた(誘導体化前)。なお、BSTFAによってトリメチルシリル化<sup>10)</sup>するBPAと同時に、クレゾール類も図3のとおり、誘導体化され、図2のとおり、m-, p-体が分離するようになり、o-, m-, p-体がそれぞれ定量可能となった。誘導体化後の回収率は66~115%、変動係数は1.9~17%で

対象物質によっては、回収率、変動係数ともに悪くなる傾向がみられた。特に、DOAの回収率81→66、変動係数8.6→17%、ODPの84→69、4.6→9.6%などが目についた。また、誘導体化後は日数が経つと検出値が低下する傾向も認められた。これらのことから、精度を確保するためには、誘導体化の前後の2回測定する、誘導体化したものは当日測定するという条件が必要である。ただ、スクリーニング的に利用するのであれば、誘導体化後の1回測定を行うのが簡便である。

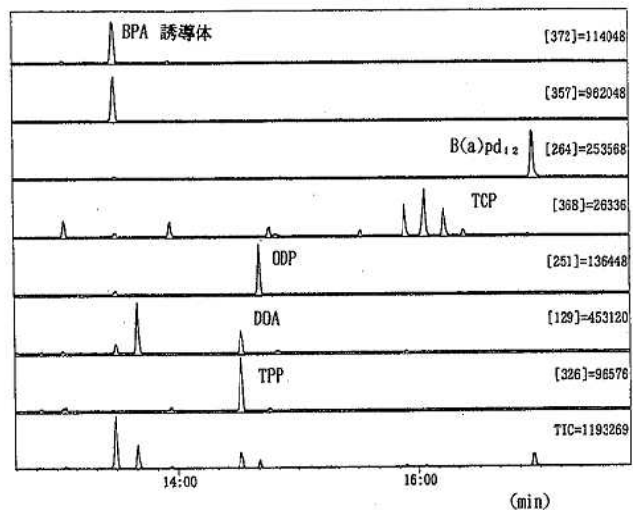
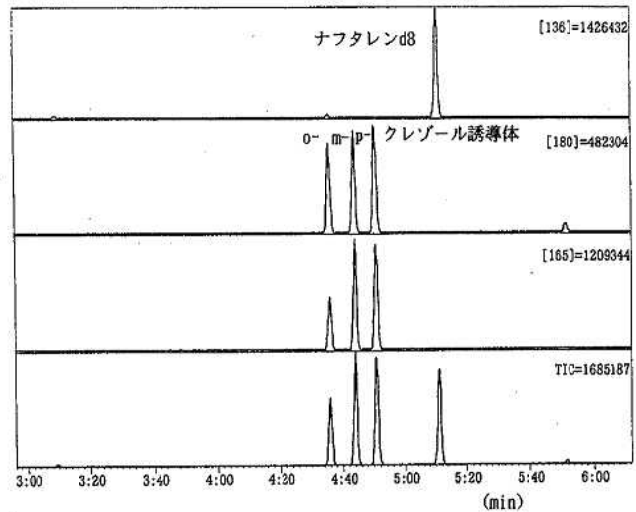


図2. 誘導体化後のクロマトグラム

### 3. 固相抽出法について

検討の対象とした固相はスチレンジビニルベンゼン/メタクリレート系ポリマーのもので、SPE-UNI(フェノール用)と、SPE-ENV(農薬用)である。分析フローは、YOKOGAWA提供のアプリケーション例、SPE-UNIを使用してのフェノール類の抽出を参考に前述のようにした。ここでもサンプルのpHを

3.5とした。これはアプリケーション例で採用されていたものであり、また、pH無調整 (pH5.4程度) および、pH2.0で、予備テストして、クレゾール類およびその他のものについてもpH3.5が適当であったことによる。

前述のフローに従い、SPE-UNIおよびSPE-ENVについて回収テストを行った結果は表2のとおりである。表から明かなようにENVよりUNIのほうが回収率はよい、フェノール類分析用ということもあり、クレゾール類は安定して高回収率であるが、その他については、DOA32%、ODP57%など低い回収率に留まった。また、各物質の変動係数も大きく、クレゾール以外の抽出には適当でないと思われるが、スクリーニング的使用であれば、DOA以外の物質への適用は可能と思われる。なお、BPAについても、回収率66%、CV13% (n=3) に留まった。

以上のように検討した固相については十分な成果は得られなかったが、今後、他の固相などについても検討を行っていきたいと考えている。

#### 4. 環境調査について

検討した固相抽出では、安定した高回収率が得られなかったことから、溶媒抽出法で実試料環境水の分析を行った。測定は誘導体化前後で行った。

実試料は、県下で毎月1回定期調査を行っている、山間部と平野部にある2湖沼の水質試料である。その結果、いずれの湖沼からも、ビスフェノールA、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルやリン酸エステル系可塑剤、その分解物のp-クレゾールなども検出されなかった。なお、各物質の定量下限値はクレゾール0.2ppb、BPA0.2ppb、TPP0.2ppb、DOA0.4ppb、ODP0.4ppb、TCP0.4ppb程度である。

表1. 溶媒抽出法による回収率

	誘導体化前		誘導体化後	
	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)
o-クレゾール	84	1.6	82	1.7
m,p-クレゾール	83	1.5	98	2.9
p-クレゾール	-	-	106	2.4
BPA	-	-	75	4.7
TPP	82	4.7	86	5.6
DOA	81	8.6	66	17
ODP	84	4.6	69	9.6
TCP	108	5.2	115	6.5
	n = 5		n = 4	

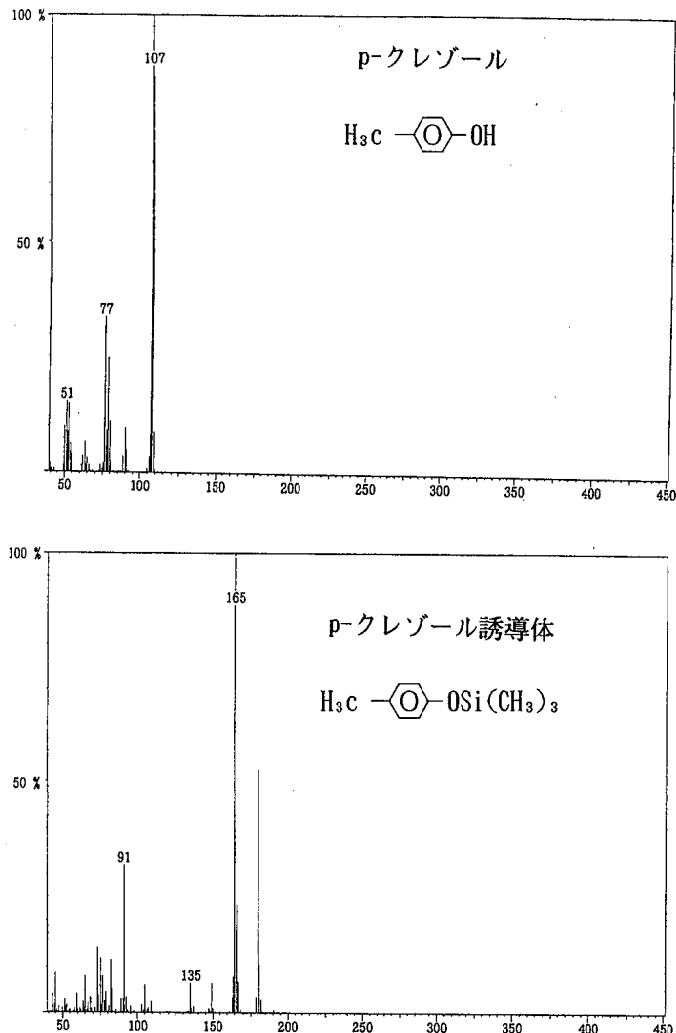


図3. P-クレゾールのTMS化例

表2. 固相抽出法による回収率

	SPE-UNI (n=5)		SPE-ENV (n=3)	
	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)
o-クレゾール	87	5.0	55	23
m,p-クレゾール	89	4.7	53	23
TPP	65	14	29	23
DOA	32	23	11	20
ODP	57	14	19	14
TCP	74	11	21	17

## ま と め

プラスチック配合剤等の一斉分析法について検討し、次のことがわかった。

1. プラスチック配合剤のBPA, TPP, DOA, ODP, TCP, さらにTCPからの分解物であるp-クレゾール等の有機溶媒による一斉抽出では、回収率81~108%, 変動係数1.5~8.6% (BPAを除く)と良好な結果が得られた。
2. BPAの測定にはTMS化が必要であるが、この際にクレゾール類も誘導体化され、誘導体化前には分離しなかったm, p-体も分離するようになり、クレゾールの異性体の個別定量が可能であった。なお、BPAの回収率は75%, 変動係数4.7%とほぼ良好な結果が得られたが、DOA, ODPなどでは、悪影響もみられた。
3. 固相抽出による一斉抽出では、検討した固相のうち、SPE-ENVよりはSPE-UNIのほうが回収率は良かったが、UNIで32~89%, (CV4.7~23%)に留まった。特に、DOAでは実用には適さないと思われる。
4. 2湖沼での環境調査では、BPA, DOAなど、すべて定量下限未満であった。

## 文 献

- 1) 村田徳治：資源環境対策, 33, 1157 (1997)
- 2) 村田徳治：資源環境対策, 33, 1321 (1997)
- 3) 村田徳治：資源環境対策, 34, 103 (1998)
- 4) 村田徳治：資源環境対策, 34, 191 (1998)
- 5) 久保正弘, 古川恵美, 日野康良, 他：香川県環境研究センター所報, 19, 17 (1994)
- 6) 日本公衆衛生協会：「外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告」(1997)
- 7) 平成4年度化学物質分析法開発調査報告書, 131 (1993)
- 8) 平成6年度化学物質分析法開発調査報告書, 127 (1990)
- 9) 平成7年度化学物質分析法開発調査報告書, 90 (1990)
- 10) 平成7年度化学物質分析法開発調査報告書, 195 (1990)