

# 1 水中におけるフタル酸エステルの試験法の検討

## 1-1 ま え が き

最近、新環境汚染物質としてフタル酸エステルが問題化されている。フタル酸エステル（以下 P A E）はプラスチック製品の可塑剤として多量に使用されており、その量は年々増大し P C B の 10~100 倍に相当するといわれている。又その毒性はラットの経口的投与による LD<sub>50</sub> は 1~34 g/Kg<sup>1)</sup> で P C B に比べ少ないが、しかし最近慢性毒作用があるという報告（致死量以下での母体から生まれるネズミ胎児の奇形<sup>2)</sup>、水生生物の 60% 生長阻止<sup>3)</sup>、グッピーの繁殖抑制<sup>3)</sup>、など）がある。又 P C B、B H C と同様に水生生物はフタル酸類を 13000 倍に濃縮蓄積したという報告<sup>3)</sup>もある。又可塑剤はプラスチックのポリマー間の力を弱めるため、本体の中に混入しており、化学結合していないため流出しやすい。そこで本報は P A E の環境汚染に関する研究の一環として水中における P A E の試験法について検討した結果を述べる。

## 1-2 実 験

フタル酸エステル標準液は市販の特級品をエチルアルコールでメスフラスコを用いて順次稀釈し 100 μg/ml としたものを使用した。

### 1-2-1 抽 出

#### 1-2-1-① 各溶媒の抽出効率の比較

水道水 500ml を 0.3 規定硫酸酸性としフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル（2-エチルヘキシル）（以下 DBP、DOP）各標準液（100 μg/ml）を 5ml ずつ添加し、表-1 に示す溶媒で 3 回（100, 50, 50ml）抽出を行った。これを濃縮し、水素炎イオン化検出器（F I D）付ガスクロマトグラフで定量した。その結果、表-1 に示すごとくエチルエーテルによる抽出が最も回収率が良かった。

表-1 抽出溶媒による回収率の差

標準 溶媒	単位 %	
	DBP 500 μg	DOP 500 μg
エチルエーテル	101.0	100.0
n-ヘキサン	94.5	91.6
ベンゼン	61.3	47.8

抽出は 100, 50, 50ml 3 回抽出

#### 1-2-1-② 抽出時における酸濃度

最適抽出酸濃度を知るため、硫酸濃度をかえてエチルエーテル 100ml で 1 回抽出を行い比較してみた。

図-1 に示すごとく、0.2~0.4 N 硫酸域において最大となり過剰の硫酸添加は効率を悪くする。

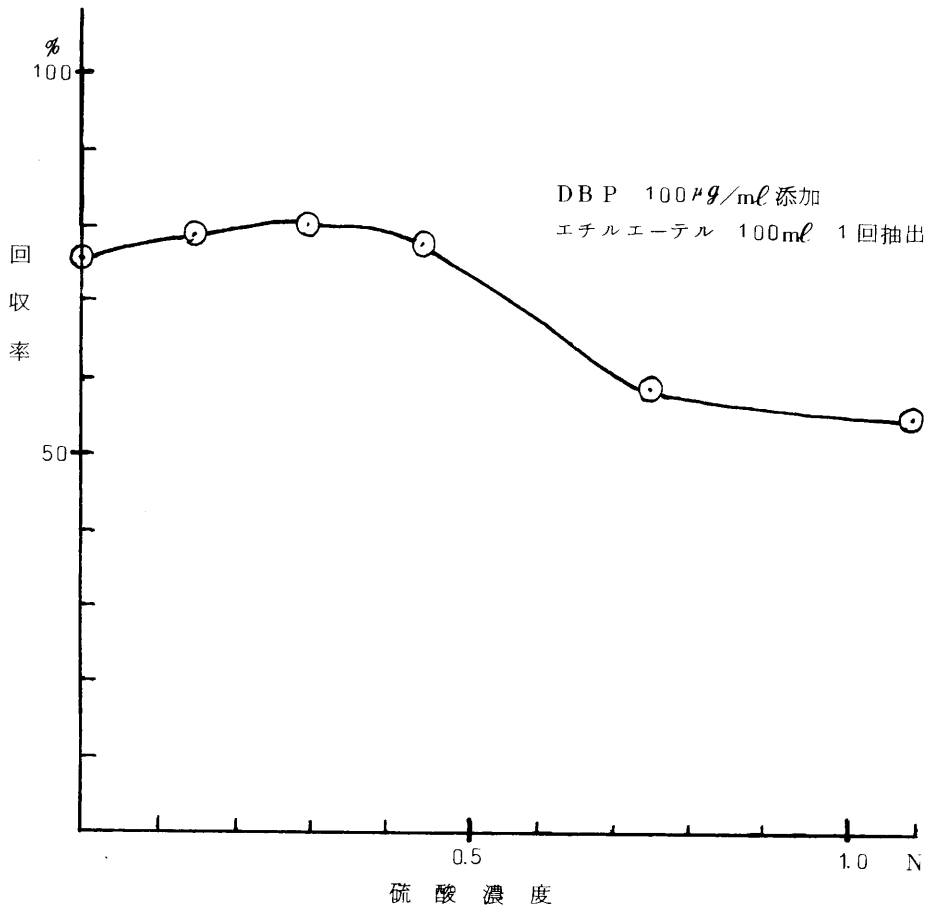


図-1 酸濃度と回収率の関係

1-2-1-③ 塩析効果

抽出操作の簡便と効果を上げるため、1-2-1-①と同じ試料に塩析剤として、試料に対して10%の塩化ナトリウムを加え、エチルエーテル100mlで一振とう抽出を行った。その結果、DBPでは98.5%、DOP:96.0%の回収率を得た。(表-2)又、塩化ナトリウム自体の吸収はなかった。ここで6%の塩化ナトリウムの添加では、DBP:85.1%、DOP:75.2%であり、塩化ナトリウムを添加しない時には、DBP:74.5%、DOP:63.2%であった。

表-2 10%の塩化ナトリウム添加時の回収率

		単位 %							
標準	%	1	2	3	4	5	6	7	平均
DBP 500 μg		95.3	100.0	86.0	102.3	104.0	105.1	97.1	98.5
DOP 500 μg		92.6	102.4	80.4	104.8	93.8	102.7	95.3	96.0

以上により 10%の塩化ナトリウムを塩析剤として使用することにより、抽出効果を上げると同時に抽出は 100ml エチルエーテル一回振とうで充分である。しかし、この実験は標準液を用いた時の結果であり、実際の試料においては、残存するエチルエーテルを回収するため、2回抽出が必要であると考える。

#### 1-2-1-④ 濃 縮

濃縮操作は常圧にて行い、速度、温度による PAE の損失はほとんどなかった。ただし最終容量を少なく正しくメスアップするため、KD濃縮器を使用した方が誤差は少ない。

#### 1-2-1-⑤ クリーンアップ

有機汚染の少ない試料については、抽出→濃縮→ガスクロマトグラフ（定量）の操作で充分であるが、汚染の多い水に対しては、クリーンアップ操作が必要である。そこでクロマトグラフの条件を決めるため、120°C～130°Cで10時間以上活性化したフロリジルを使用し、ガラスカラム（ $\phi 10\text{ mm}$ ）に高さ12cmになるように詰め、各混合溶媒について検討を行った。その結果、10%以上のエチルエーテル・*n*-ヘキサン混合溶媒では PAE の溶出が不十分である。そこで、5%エチルエーテル・*n*-ヘキサン150mlで溶出し、これを捨てて、5%エタノール・*n*-ヘキサン及び10%エタノール・*n*-ヘキサン100mlでそれぞれ溶出を行ったところ、前者は DBP：98.7%、DOP：97.3%、後者は DBP：98.7%、DOP：101.4%の回収を得た。又溶出画分は前者では20～40ml、後者では初流～20mlであった。以上のことより、5%エチルエーテル・*n*-ヘキサン150mlで展開を行い、溶出液を捨て、5%エタノール・*n*-ヘキサン100mlで溶出を行えばクリーンアップ操作はできる。

#### 1-2-2 定 量

定量法としてガスクロマトグラフィー（FID）と紫外外部吸収スペクトル法を用いた。

ガスクロマトグラフでは充てん剤として2%OV-1、OV-7、OV-17/Gaschrom-Q（60～80 mesh）を用い、その他、表-3の条件で昇温（180°C～300°C）で分析した。その結果2%OV-17が分離が良好であった（図-2）。

紫外外部吸収スペクトル法では PAE の吸収はエチルエーテル抽出を行った時、エーテル・ベンゼン・エステル吸収が重なり、ブローの吸収スペクトルを示した。次にエステル部の吸収だけのスペクトルをとるためベンゼンを対称液として PAE の吸収スペクトルをとったところ、波長283nmに単一のピークを示した（図-3）。又エチルエーテルの吸収スペクトルをとり、ベンゼン対照の PAE 吸収スペクトルから差し引いた時、PAE の検量線は 100ppm から 1000ppm の範囲で直線性を示した。

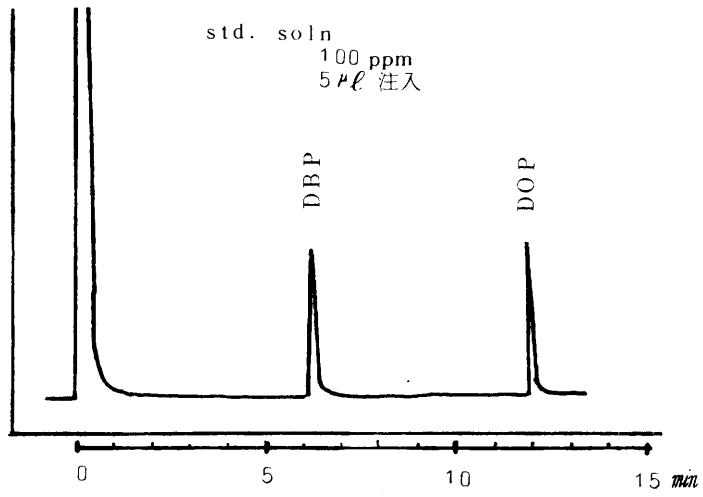


図-2 ガスクロマトグラム

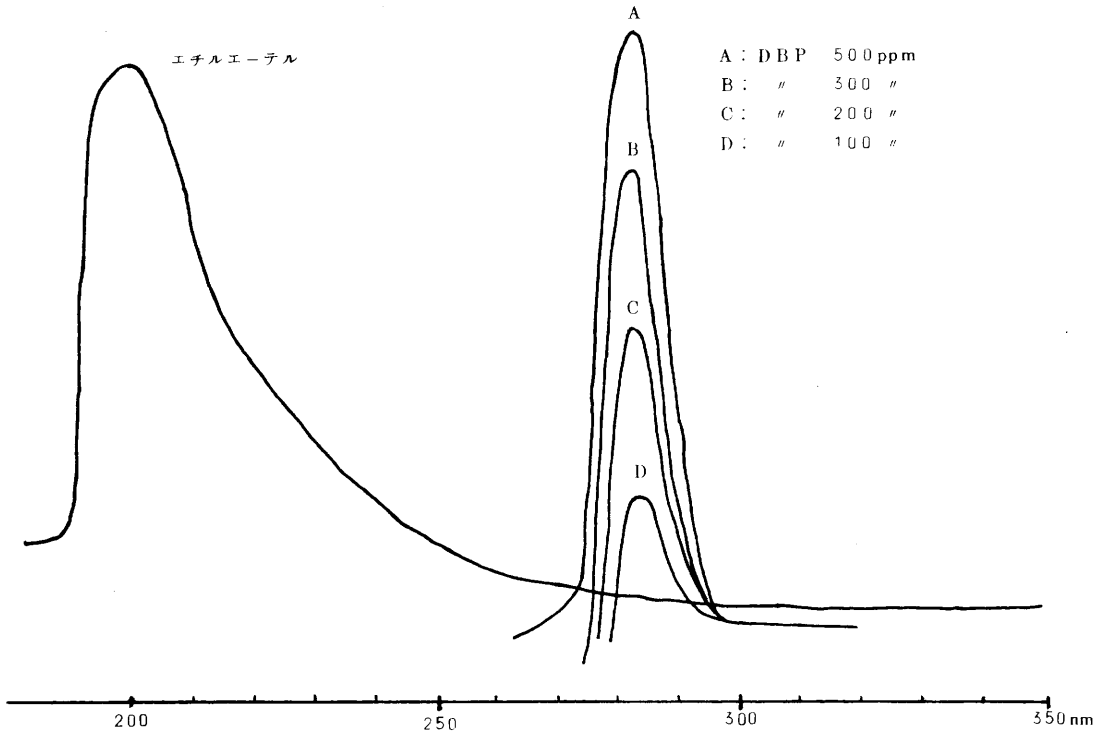


図-3 U.V.によるDBPの吸収スペクトル

1-3 あとがき

PAEの試験法のフローシートを図-4に載せた。FID付ガスクロマトグラフを使用し、検水を5ℓとした時、定量限界は5ppbである。これは文献<sup>1)</sup>によればDBP, DOPの水に対する溶解度は、400.28ppm, 100.18ppmであり、この感度であれば定量可能である。高濃度のPAEを含む水溶液に対しては、

表-3 ガスクロマトグラフ操作条件

Detector temp	: 280°C
Injector temp	: 280°C
Carrier gas N <sub>2</sub>	: 50 ml/min
Air flow rate	: 1.0 ℓ/min
Chart speed	: 1 cm/min

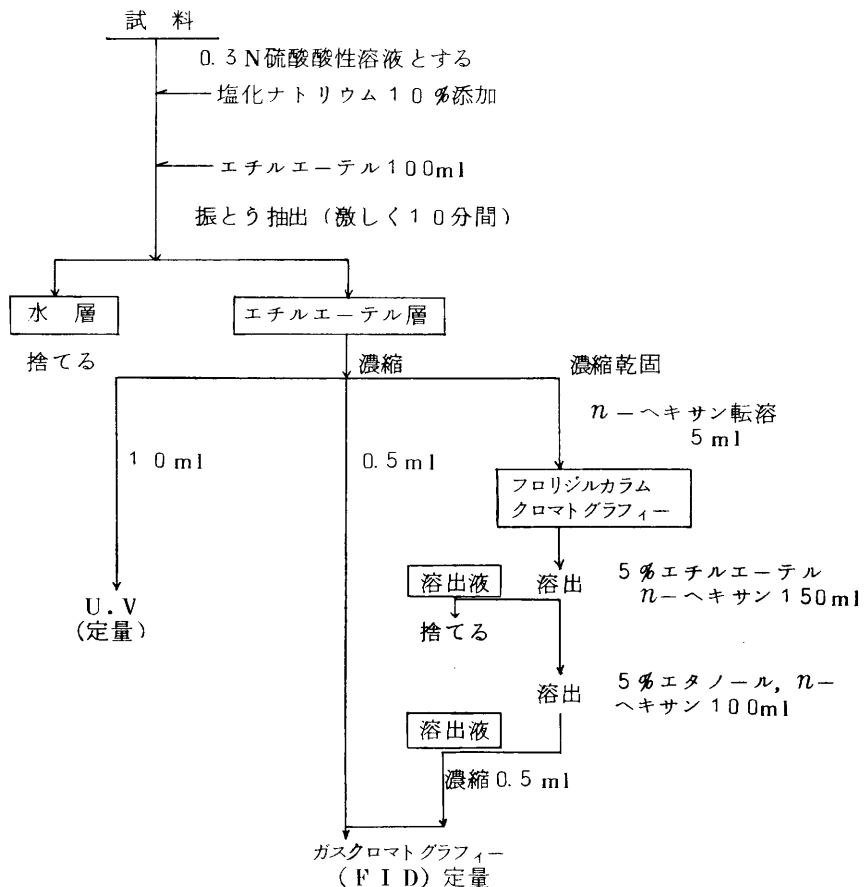


図-4 PAE試験法フローシート

UVを使用し簡単に定量することも可能である。又抽出操作は振とう抽出（バッチ法）で行った方が連続（液-液）抽出法に比べ、はるかに能率、回収率が良かった。これらの結果は代表的PAEであるDBP、DOPにつき行った検討であるが他のPAEにも適用可能と考える。最後に、これからは分析法のいっそうの検討とともに環境におけるPAEの汚染、その形体を知る必要があると考える。

#### 参 考 文 献

- 1) 塩ビ食品衛生協会編：プラスチック添加剤の衛生性（幸書房1970）
- 2) Singh, A.R. et al Teratogenicity of phthalate Esters in Rats
- 3) Mayer, F.L. et al Phthalate Esters : an Environmental Contaminant  
Nature 1972