

## 大気中の有機リン酸トリエステル類の分析法

Determination of Phosphoric Acid  
Triesters in Ambient Air

小 塚 義 昭 Yoshiaki KOTSUKA  
 鈴 木 茂 Shigeru SUZUKI  
 緒 方 行 治 Yukiji OGATA

## 1 はじめに

有機リン酸トリエステル類（以下トリエステル類）はプラスチック用可塑剤、難燃剤等に広く利用されている<sup>1)</sup>。環境中からの検出については水質、底質、魚類では多数の報告<sup>2)</sup>～<sup>8)</sup>があり低濃度ではあるが広範囲に分布していることが確認されている。しかし、環境大気中のトリエステル類の分析例については数が少ない<sup>7)</sup>、<sup>8)</sup>。

トリエステル類の大気中での挙動には不明な点が多いところから大気中のトリエステル類の濃度レベルを把握することは重要と考えられ、簡便で精度のよい分析法が必要とされる。

今回トリエステル類 10 物質について環境大気試料の分析法を検討し、ろ紙及び吸着剤（XAD-4）を用いた捕集、5%含水シリカゲルカラムによるクリーンアップ、GC/MS (SIM) による定量分析により良好な結果が得られたので報告する。

## 2 実 験

## 2.1 試薬等

ジクロロメタン、ヘキサン、アセトン：残留農薬試験用

5%含水シリカゲル：ワコーゲルC200を130℃、24時間活性化し5%の水を加えたもの

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

ポリエチレングリコール200（以下PEG）：試薬1級

ろ紙：47mmφ石英繊維ろ紙をソックスレー抽出器を用いジクロロメタンで24時間洗浄したもの

アンバーライトXAD-4樹脂：20～60メッシュのものを水洗後ソックスレー抽出器を用いメタノール、ベンゼン、ジクロロメタンで各24時間洗浄しジクロロメタン中に保存

クォーツウール：ジクロロメタンで超音波洗浄したもの

表1 分析対象物質

物 質 名	化 学 式	分子量	略 称
トリメチルホスフェート	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	140.08	TMP
トリエチルホスフェート	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	182.16	TEP
トリアリルホスフェート	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	218.19	TALP
トリブチルホスフェート	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	266.32	TBP
トリアミルホスフェート	$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	308.40	TAMP
トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_3\text{P}=\text{O}$	434.64	TEHP
トリス(2-クロロエチル)ホスフェート	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	285.49	TCEP
トリス(2-ブトキシエチル)ホスフェート	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	398.48	TBXP
トリフェニルホスフェート	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	326.29	TPP
トリクレジルホスフェート	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	368.37	TCP

標準物質：試薬特級及び1級（物質名，略称は表1のとおり）

標準液：標準物質100mgを精秤，ベンゼンで100mlに定容したものを標準原液とする。標準原液を等量混合（ただしTBXPは10倍，TCPは3倍），ヘキサンで適宜希釈しPEGを20mg/lとなるように添加したものを標準液とする。内部標準は<sup>13</sup>C-ヘキサクロロベンゼンを用いる。

## 2.2 捕集方法

図1に示す装置を用い，ろ紙及び吸着剤(XAD-4)により環境大気中のトリエステル類を捕集する。捕集空気量は15m<sup>3</sup> (10l/min)とする。

XAD-4は乾燥した状態では捕集管の内壁に付着し充填しにくいのでジクロロメタンで湿式充填し，窒素を流して乾燥したものを使用する。充填量は3gとし，充填前後の重量差から求めることとする。

ろ紙ホルダー及び捕集管までの流路はテフロン製のものを用い，接続には熱収縮テフロンチューブを用いる。

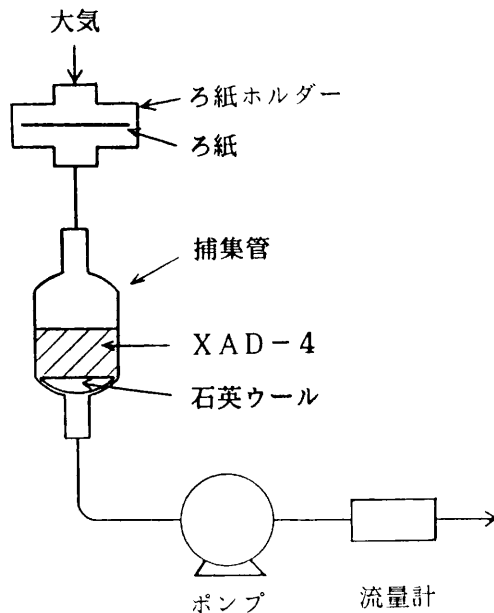


図1 試料捕集方法

## 2.3 分析方法

ろ紙及びXAD-4で捕集した試料はソックスレー抽出器を用いジクロロメタン150mlで8時間抽出，KD濃縮器で濃縮後さらに窒素吹き付けにより1mlに濃縮，ヘキサン1mlを加え0.5mlに濃縮する。

これをシリカゲルカラムに添加しヘキサン30mlで洗浄，20%アセトン含有ヘキサン40mlでトリエステル類を溶出する。シリカゲルカラムは内径10mmのクロマト管に5%含水シリカゲル1gをヘキサンを用いて湿式充填し，その上に無水硫酸ナトリウムを1cm積層したものを使用する。

溶出液はKD濃縮器で濃縮後さらに窒素吹き付けにより0.5mlに濃縮し，内部標準物質として<sup>13</sup>C-ヘキサクロロベンゼンを添加しGC/MS (SIM)で分析する。

## 2.4 GC/MS (SIM) の分析条件

### 2.4.1 GC

使用カラム：SUPEL COWAX10 15m×0.25mmφ，  
膜厚0.25μm

カラム温度：90℃→(15℃/min)→270℃(17min hold)

注入方法：オンカラム注入

キャリアガス：He カラムヘッド圧30kPa

### 2.4.2 MS

イオン源温度：200℃

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：300μA

モニターイオン：	TMP	110, <u>140</u>
	TEP	127, <u>155</u>
	TALP	137, <u>177</u>
	TBP	155, <u>211</u>
	TAMP	99, <u>239</u>
	TEHP	99, <u>211</u>
	TCEP	<u>249</u> , <u>251</u>
	TBXP	<u>199</u> , <u>299</u>
	TPP	<u>233</u> , <u>326</u>
	TCP	<u>261</u> , <u>368</u>

(アンダーラインは定量用)

なお、TCPは異性体混合物であるため定量にはピーク面積の最も大きいものを用いた。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 捕集剤の検討

大気中では、トリエステル類は浮遊粉じん中及び気体として存在しているところから捕集方法は、ろ紙及び吸着剤によるものとした<sup>8)</sup>。

吸着剤については溶媒による脱離が容易であり、湿度の影響の少ない疎水性吸着剤のアンバーライト XAD-2 及び XAD-4 を検討した。

この2種類の吸着剤についてトリエステル類の破過容量を調べるため、最も沸点の低いTMPについて、ガスクロマトグラフィーの保持容量の温度依存性に基づく外挿法により破過容量を求めたところ35°CにおいてXAD-2は2 ml/g、XAD-4は11 ml/gであったので捕集剤としては破過容量の大きいXAD-4を採用した。なお、他のトリエステル類はいずれもTMPより沸点が高いたるところから破過容量もTMPより大きいと推定される。したがって捕集空気量15 m<sup>3</sup>のときの捕集剤の量は、TMPの破過容量をもとに2倍の余裕を取って3 gとした。

なお、破過の有無を確認するため捕集装置の捕集管を2本接続し、上段の捕集管にトリエステル

類を3 µg添加して回収実験を行ったところ下段の捕集管からはトリエステル類は検出されなかった(室内空気15 m<sup>3</sup>吸引)。

#### 3.2 シリカゲルカラムによるクリーンアップの検討

抽出試料のクリーンアップ方法として5%含水シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーを検討した。

トリエステル類は極性に幅があり対象物質すべてを溶出するためには溶離液の極性を強くしなければならず、試料中に共存する他の極性物質も同時に溶出することは避けられない。このためクリーンアップは主に脂肪族炭化水素等の無極性物質の除去を目的とした。

各物質の溶出パターンは表2のとおりであった。溶出に必要な溶媒量は表2から明らかなようにヘキサン30 mlにより妨害物質を除去し、ついでアセトン20%含有ヘキサン40 mlによりトリエステル類を溶出できた。

#### 3.3 添加回収実験

##### 3.3.1 添加回収実験

トリエステル類100 ng (1000 ng/mlの標準液0.1 ml)をろ紙に添加し、気温25°C湿度50%

表2 リン酸トリエステル類の溶出パターン

物質名	ヘキサン 30 ml	アセトン20%含有ヘキサン (ml)					(%)
		10	20	30	40	50	
TMP	0.0	0.0	62.5	35.1	2.0	0.4	
TEP	0.0	74.9	23.9	5.9	0.4	0.3	
TALP	0.0	97.2	2.8	0.0	0.0	0.0	
TBP	0.0	99.0	0.5	0.5	0.0	0.0	
TAMP	0.0	99.8	0.2	0.0	0.0	0.0	
TEHP	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
TCEP	0.0	16.1	79.5	3.2	0.8	0.5	
TBXP	0.0	98.3	1.7	0.0	0.0	0.0	
TPP	0.0	96.6	1.5	0.0	1.7	0.0	
TCP	0.0	98.8	1.2	0.0	0.0	0.0	

の条件で捕集装置に 15 m<sup>3</sup> の室内空気を吸引し「2.3 分析方法」にしたがい分析し、標準液を添加せずに同様の操作を行った分析値を差し引いて回収率を求めたところ表 4 のとおりであった。TMP は 61.5% と回収率が低かったが、他の物質は 75.5~96.2% であり十分な回収率が得られた。

TMP の回収率が低いことについては、トリエステル類の中では TMP が最も沸点が低いところから濃縮操作の際、揮散した可能性が考えられる。

### 3.3.2 標準液への PEG 添加について

標準液に PEG を添加せずに添加回収試料を定量したところ表 3 に示すように回収率が 100% を越える物質がみられた。この現象は、トリエステル類は極性があるため標準液ではカラムにある程度吸着するのに対し、添加回収実験は室内空気を吸引する方法で行ったため空气中に共存する極性物質の影響によりトリエステル類がカラムに吸着する割合が減少することが原因と考えられた。

この現象を改善するため空気中の共存物質に代わるものとして強極性物質である PEG を標準液に加える方法<sup>9)</sup>でトリエステル類のカラムへの吸着を抑えたところ回収率が改善されたので環境試料の分析にもこの方法を用いることにした。

表 3 添加回収実験結果 (標準液 PEG 無添加)

物質名	回収率 (%)	CV (%)
TMP	55.5	6.3
TEP	101.8	8.2
TALP	79.8	13.8
TBP	171.8	12.7
TAMP	147.5	5.6
TEHP	164.7	8.7
TCEP	140.8	11.2
TBXP	154.7	4.0
TPP	107.0	5.0
TCP	112.3	4.6

(n=3)

なお、PEG の添加濃度については 10, 20, 50 mg/l を検討したところ 10mg/l より 20mg/lの方がピークが大きくなり添加効果が認められたが 50mg/l では 20mg/l の場合と変わらなかったため添加濃度は 20mg/l とした。

### 3.4 定量限界

定量限界はクロマトピーク高さで S/N=3 の濃度とした場合、捕集空気量 15 m<sup>3</sup> では表 5 に示すように TBXP は 10ng/m<sup>3</sup>、その他の物質は 0.2~1.0ng/m<sup>3</sup> であった。

### 3.5 環境大気分析結果

本分析法により環境大気 (調査場所: 公害研究所屋上) を分析した結果を表 6 に示す。TEP, TBP, TCEP, TPP, TCP が検出され、その濃度は TEP 0.3~1.0ng/m<sup>3</sup>, TBP 1.4~2.8ng/m<sup>3</sup>, TCEP 1.3~3.3ng/m<sup>3</sup>, TPP 不検出~1.5ng/m<sup>3</sup>, TCP 不検出~1.0ng/m<sup>3</sup> であった。

## 4 まとめ

有機リン酸トリエステル 10 物質について環境大気試料の分析方法を検討した結果、ろ紙及び吸着剤 (XAD-4) を用いた捕集、5% 含水シリカゲルカラムによるクリーンアップ、GC/MS (SIM)

表 4 添加回収実験結果 (標準液 PEG 添加)

物質名	回収率 (%)	CV (%)
TMP	61.5	7.8
TEP	96.2	2.5
TALP	75.5	3.5
TBP	90.0	5.1
TAMP	94.5	4.8
TEHP	87.5	7.1
TCEP	83.7	3.2
TBXP	93.3	7.3
TPP	95.5	9.4
TCP	85.8	3.5

(n=3)

による定量分析により  $\text{ng}/\text{m}^3$  オーダーのトリエステル類を分析できた。

この方法を用いて環境大気を分析したところ、TEP, TBP, TCEP, TPP, TCP が検出され、その濃度は  $0.3\sim 3.3\text{ng}/\text{m}^3$  であった。

- 8) 原口公子, 山下俊郎, 重森伸康: 大気中のリン酸トリエステル類の測定, 大気汚染学会誌, 20, 407~415 (1985)
- 9) 奥村為男, 第32回大気汚染学会要旨集, 161 (1991)

## 文 献

- 1) 12093の化学商品, 化学工業日報社, 917~919 (1993)
- 2) 環境庁企画調整局環境保健部: 昭和50年度化学物質環境調査結果, (1977)
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和57年度化学物質と環境, (1982)
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和58年度化学物質と環境, (1983)
- 5) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和60年度化学物質と環境, (1983)
- 6) S. Ishikawa, M. Taketomi, R. Shinohara: Determination of trialkyl and triaryl phosphates in environmental samples, *Water Res.*, 19(1), 119~125 (1985)
- 7) 剣持堅志, 松永和義, 石田立夫: 各種環境汚染物質の生体への作用機構に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, 5, 167~175 (1981)

表5 定量限界

物質名	定量限界 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
TMP	0.4
TEP	0.2
TALP	1.0
TBP	0.7
TAMP	0.7
TEHP	0.7
TCEP	0.7
TBXP	10.0
TPP	0.5
TCP	1.0

表6 環境濃度

物質名	濃度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
TMP	ND
TEP	0.3~1.0
TALP	ND
TBP	1.4~2.8
TAMP	ND
TEHP	ND
TCEP	1.3~3.3
TBXP	ND
TPP	ND~1.5
TCP	ND~1.0

(n=4)