

大気中のフタル酸エステル, アジピン酸エステル, リン酸エステルの同時分析法

Simultaneous Analysis of Phthalic Acid Esters, Ajipic Acid Esters and Phosphoric Acid Esters in Air

小塚 義昭 Yoshiaki KOTSUKA
鈴木 茂 Shigeru SUZUKI

キーワード：大気汚染質，フタル酸エステル，アジピン酸エステル，リン酸エステル，GC/MS分析

Key words : air pollutant, phthalic acid ester, ajipic acid ester, phosphoric acid ester, GC/MS analysis

1 はじめに

フタル酸エステル，アジピン酸エステル，リン酸エステルは，プラスチック可塑剤，溶剤，有機合成原料等として大量に生産，使用され，環境中に広く分布している物質である。フタル酸ジnブチル，フタル酸ジエチルヘキシル^{1) 2)}，アジピン酸ジエチルヘキシル³⁾，リン酸トリブチル，リン酸トリクレジル等⁴⁾は大気中での測定結果が報告されているが，その他の物質については，あまり報告がなく，健康影響についても不明な点が多いところから，大気中の濃度レベルを把握する必要がある。筆者らは既報において，アジピン酸エステル，リン酸エステルの分析法について報告したが^{5) 6)}，今回，アジピン酸エステルの分析法をもとに，フタル酸エステル類20物質，アジピン酸エステル類12物質，リン酸エステル類11物質について，ろ紙及び吸着剤による2段階捕集，溶媒抽出，GC/MS(SIM)を用いた同時分析の可能性について検討したので，その結果を報告する。

なお，試料の捕集は，蒸気圧の異なる物質を同時に捕集するために，粒子状物質として存在するものはろ紙捕集し，気体として存在するものは吸着剤捕集する。従来，吸着剤としてはポーラスポリマー^{6) 7)}，ポリウレタンフォーム⁸⁾などが使われてきたが，これらの吸着剤は洗浄操作，或いは，捕集管への充填操作が煩雑であった。そこで，今回，取り扱いの容易な活性炭素繊維ろ紙を吸着剤として用い⁹⁾，検討を行った。

2 分析法

2.1 対象物質

分析法の対象物質は，表1のとおりである。なお，DiHP，DiNP，DiDP，DiDA，TCPは異性体の混合物であり，DiHPは3個のピークがあるので，このうち大きい2個のピークの合計値を定量に用いた。TCPは4個のピークからなり，最も大きいピークを定量に用いた。DiNP，DiDP，DiDAは個々のピークが分離しないので，全体を1つのピークとして定量した。

表1 対象物質およびモニターイオン

物質名	略称	モニターイオン	
		定量用	確認用
フタル酸ジメチル	DMP	163	194
フタル酸ジエチル	DEP	149	177
フタル酸ジisoプロピル	DiPP	149	209
フタル酸ジアリル	DALP	149	189
フタル酸ジnプロピル	DnPP	149	209
フタル酸ジisoブチル	DiBP	149	223
フタル酸ジnブチル	DnBP	149	223
フタル酸ジメトキシエチル	DMXP	104	149
フタル酸ジnアミル	DAMP	149	237
フタル酸ブチルベンジル	BBP	149	206
フタル酸ジisoヘプチル	DiHP	149	265
フタル酸ジブトキシエチル	DBXP	193	249
フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP	149	249
フタル酸ジnヘプチル	DnHP	149	265
フタル酸ジエチルヘキシル	DEHP	149	279
フタル酸ジフェニル	DPHP	225	226
フタル酸ジトリメチルヘキシル	DTMHP	149	293
フタル酸ジnオクチル	DnOP	149	179
フタル酸ジisoノニル	DiNP	293	149
フタル酸ジisoデシル	DiDP	307	149
アジピン酸ジメチル	DMA	114	143
アジピン酸ジビニル	DVA	155	111
アジピン酸ジエチル	DEA	111	157
アジピン酸ジisoプロピル	DiPA	129	171
アジピン酸ジアリル	DALA	111	169
アジピン酸ジnプロピル	DnPA	129	171
アジピン酸ジisoブチル	DiBA	129	185
アジピン酸ジnブチル	DnBA	129	185
アジピン酸ジメトキシエチル	DMXA	111	187
アジピン酸ジエチルヘキシル	DEHA	129	259
アジピン酸ジベンジル	DBZA	129	235
アジピン酸ジisoデシル	DiDA	129	269
リン酸トリメチル	TMP	140	110
リン酸トリエチル	TEP	155	127
リン酸トリアリル	TALP	137	177
リン酸トリブチル	TBP	211	155
リン酸トリス(2-クロロエチル)	TCEP	249	251
リン酸トリアミル	TAMP	99	239
リン酸トリス(ジクロロプロピル)	TDCPP	99	381
リン酸トリフェニル	TPHP	215	326
リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	TBXP	99	199
リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	TEHP	99	211
リン酸トリクレジル	TCP	368	367

2.2 使用した試薬など

標準物質	試薬特級, 試薬1級
アセトン	残留農薬試験用300, 和光純薬工業
トルエン	同上
ヘキサン	同上
ジクロロメタン	同上
ジエチルエーテル	同上
フルオランテン _{d10}	CIL社製
ポリエチレングリコール200	試薬1級, 和光純薬工業
ガラス繊維ろ紙	GB-100R, 東洋濾紙
活性炭素繊維ろ紙	KFペーパー(P-175A), 東洋紡績(株)
Sep-Pak カートリッジ	Sep-Pak Plus Silica, Waters

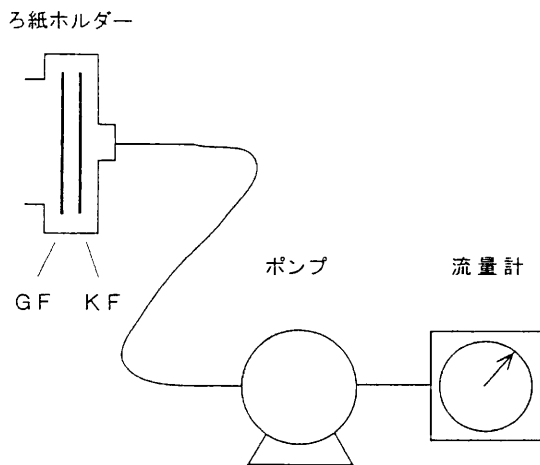


図1 試料捕集装置

2.3 分析法

2.3.1 試料の捕集方法

大気試料の捕集は、ガラス繊維ろ紙（以下、GFと略す）により粒子状物質を捕集し、GFを通過するガス状物質を活性炭素繊維ろ紙（以下、KFと略す）に吸着捕集する2段捕集方法を用いた。

図1のように47mmφのGF及びKFを重ねてろ紙ホルダーに装着し、10ℓ/minの流量で24時間（14～15m³程度）大気試料を捕集する。なお、GF、KFはソックスレー抽出器を用い、アセトンで24時間以上洗浄し、60～70℃で乾燥したものを使用した。

2.3.2 試料の調製

分析フローを図2に示す。大気試料を捕集したGF及びKFを、幅1cm程度に切り、合わせて遠沈管に入れ、30%トルエン含有アセトンを正確に10ml加え、10分間超音波抽出する。ろ紙を取り除いた後、遠心分離（3000rpm、10min）によりろ紙細片等を沈殿させ、上澄液を正確に5ml分取し、内標準（フルオランテン_{d10}）を加え、窒素

を吹き付けて0.5mlに濃縮し、GC/MS(SIM)で分析した。妨害の多い試料の場合は、以下のクリーンアップ操作を追加する。

分取した上澄液を約0.1mlに濃縮し、Sep-Pak Silicaカートリッジに添加する。これにヘキサン5mlを流し、妨害成分を除去する。つぎに、アセトン6mlで目的物質を溶出し、内標準（フルオランテン_{d10}）を加え、窒素を吹き付けて0.5mlに濃縮し、GC/MS(SIM)で分析する。

なお、DnBP, BBP, DiHP, DEHPは、GF, KF等にブランクがあるため、空試験として洗浄済みの未使用GF, KFを用いて、試料の調製と同様の操作を行い、ブランク値を求め試料の分析結果から差し引いた。

2.3.3 標準試料の調製

各標準物質の1000μg/mlトルエン溶液を作成し、これを標準原液とした。ただし、DMXP, DBXP, DMXA, TCPは3000μg/ml、DiNP, DiDP, DiDA, TBXPは10000μg/mlとした。これらの標準原液を等量混合し、トルエンで希釈し、10μg/mlの混合標準原液を作成する。これをトルエンで適宜希釈し、段階的に標準液を作成した。

内標準液は、フルオランテン_{d10}の1μg/mlトルエン溶液を作成し、試料及び標準液の0.5mlについて10μℓを添加した。

なお、標準液には、リン酸エステルの特リングを改善する目的で、ポリエチレングリコール200を20μg/mlになるように添加した⁶⁾。

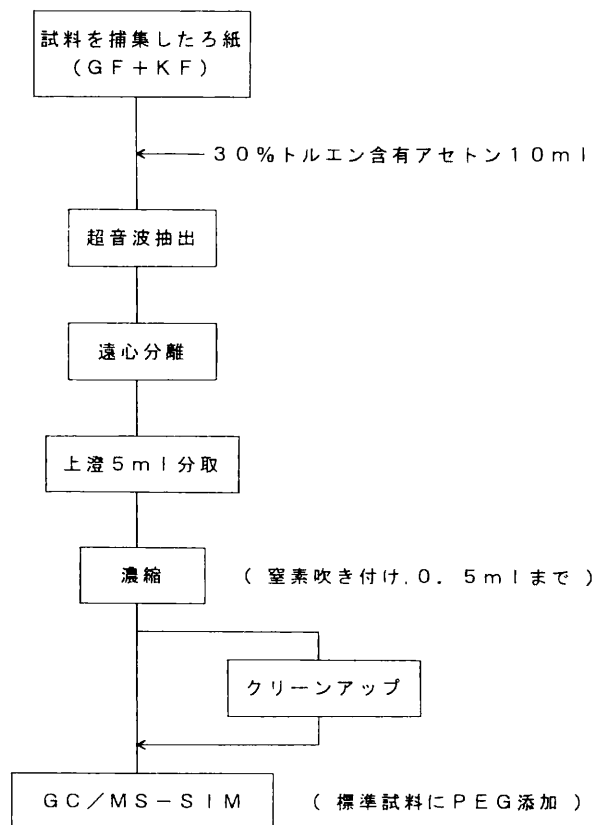


図2 分析フローシート

2.3.4 測定

2.3.4.1 GC/MS分析条件

使用カラム	SPB-1, 0.32mmφ×30m, 膜厚0.25μm
カラム温度	60℃(1min保持)-20℃/min昇温-200℃-10℃/min昇温-300℃(3min保持)
注入口温度	250℃
インターフェース温度	250℃
キャリアガス	He
カラムヘッド圧	30kPa
注入方法	スプリットレス (ページまで1min)
セブタムパーズ	5ml/min
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	表1のとおり

2.3.4.2 対象物質のクロマトグラム

対象物質のSIMクロマトグラムを図3に示す。

3 結果及び考察

3.1 抽出溶媒の検討

抽出溶媒としてジクロロメタン, 30%トルエン含有アセトンを用いて, GF, KFについて溶媒抽出率を検討した結果を表2に示す。GFはジクロロメタン, 30%トルエン含有アセトンともに, DVAはまったく回収できなかったが, それ以外は良好であった。KFはジクロロメタンでは, DPHP, TPHP, TCPの回収率が悪かったが, 30%トルエン含有アセトンでは, すべての物質について良好な回収率が得られた。したがって, 抽出溶媒として30%トルエン含有アセトンを用いることとした。

3.2 添加回収実験

ハイボリウムエアースンプラーを用いて浮遊粉じんを捕集したGFを47mmφにカットし, 標準物質を500ng添加する。GFの下にKF2枚を重ね, ろ紙ホルダーに入れ, 温度40℃で10ℓ/minの流量で24時間通気し, 添加回収実験を行った。なお, 標準物質を添加しない粉じん付着GFについて同様の操作を行い, ブランクとした。

表2 溶媒抽出率 (%)

物質	ジクロロメタン		30%トルエン含有アセトン	
	GF	KF	GF	KF
DMP	90.8	90.8	94.2	93.3
DEP	90.7	90.8	97.1	95.7
DiPP	90.4	89.2	93.8	97.1
DALP	92.8	89.0	91.4	100.7
DnPP	93.2	92.2	90.7	97.4
DiBP	92.9	91.0	94.8	99.4
DnBP	93.4	90.4	98.4	101.9
DMXP	110.2	101.9	93.9	101.3
DAMP	100.1	93.2	97.4	103.1
BBP	104.4	87.1	98.6	107.9
DiHP	96.6	94.7	98.9	102.6
DBXP	112.6	97.9	96.5	103.4
DCHP	97.3	96.3	101.1	104.3
DnHP	102.0	90.7	100.2	97.8
DEHP	106.0	103.9	101.6	96.4
DPHP	100.0	22.7	84.0	94.3
DTMHP	98.3	93.1	71.0	89.0
DnOP	98.0	83.7	102.3	107.2
DiNP	105.9	96.3	107.4	98.4
DiDP	104.8	93.2	104.1	95.3
DMA	74.7	82.2	86.7	92.0
DVA	2.2	101.0	5.5	104.0
DEA	100.4	98.2	98.4	94.2
DiPA	85.4	84.8	86.5	90.2
DALA	94.4	92.8	93.2	98.2
DnPA	95.8	100.5	92.8	95.7
DiBA	93.5	92.4	93.8	97.0
DnBA	97.3	94.8	88.7	99.3
DMXA	105.4	101.2	114.2	128.0
DEHA	97.5	87.9	80.1	83.7
DBZA	98.1	102.8	87.0	104.1
DiDA	95.5	86.5	79.0	80.7
TMP	95.5	100.8	102.7	114.5
TEP	103.0	97.8	95.1	96.1
TALP	94.2	87.1	80.8	94.0
TBP	101.1	95.2	92.6	101.5
TCEP	110.9	102.4	102.8	121.3
TAMP	113.3	98.2	92.6	106.9
TDCPP	115.2	99.2	101.8	92.3
TPHP	96.6	44.3	89.2	91.4
TBXP	118.2	100.9	100.3	126.2
TEHP	106.7	101.4	88.3	103.5
TCP	98.3	38.4	93.9	93.5

表3 添加回収率及び定量限界

物質	添加回収率 (%)	定量限界 (ng/m ³)
DMP	92.5	0.3
DEP	93.2	0.2
DiPP	97.1	0.1
DALP	104.7	1.2
DnPP	93.0	0.2
DiBP	101.3	0.2
DnBP	108.2	4.4
DMXP	103.2	3.1
DAMP	108.9	0.2
BBP	101.5	0.8
DiHP	98.0	2.0
DBXP	123.3	13
DCHP	104.7	0.5
DnHP	114.2	0.5
DEHP	138.8	2.0
DPHP	109.9	0.2
DTMHP	105.7	1.0
DnOP	112.0	0.5
DiNP	119.0	38
DiDP	107.7	60
DMA	72.2	0.3
DVA	74.8	0.5
DEA	93.6	0.3
DiPA	92.0	0.5
DALA	93.9	0.7
DnPA	85.2	0.4
DiBA	105.6	0.2
DnBA	93.2	0.4
DMXA	84.7	4.0
DEHA	89.3	0.4
DBZA	99.6	1.3
DiDA	113.3	24
TMP	39.7	0.4
TEP	90.1	0.3
TALP	82.2	0.7
TBP	82.5	0.6
TCEP	111.6	1.6
TAMP	87.8	0.2
TDCPP	114.9	5.4
TPHP	100.2	1.2
TBXP	99.8	10
TEHP	104.4	6.2
TCP	106.0	1.2

定量限界は15m³捕集した場合

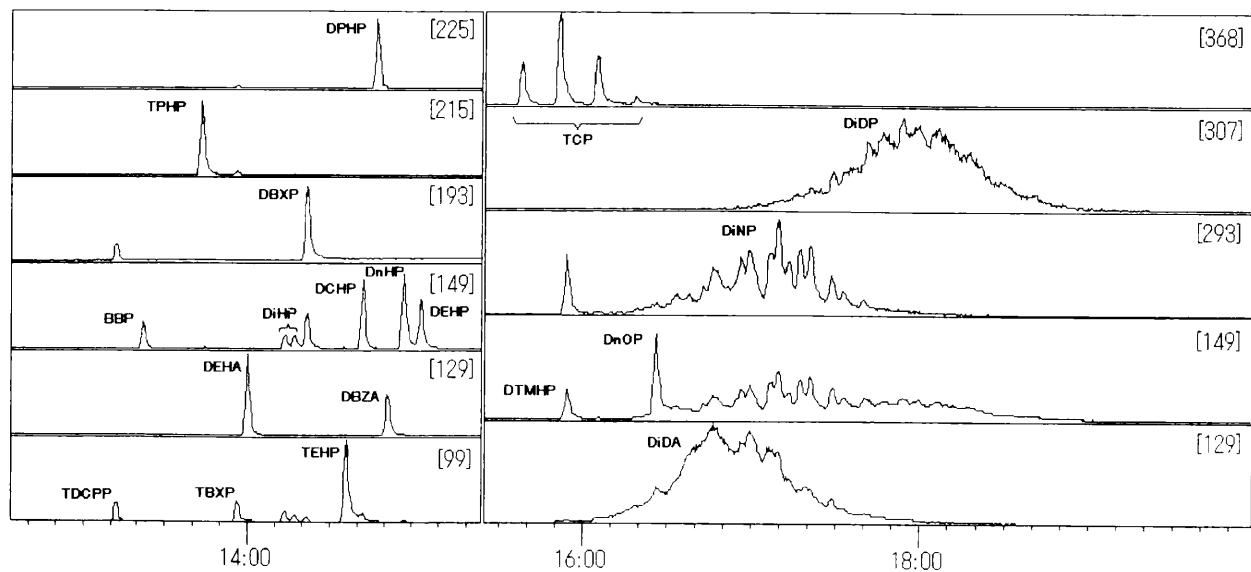
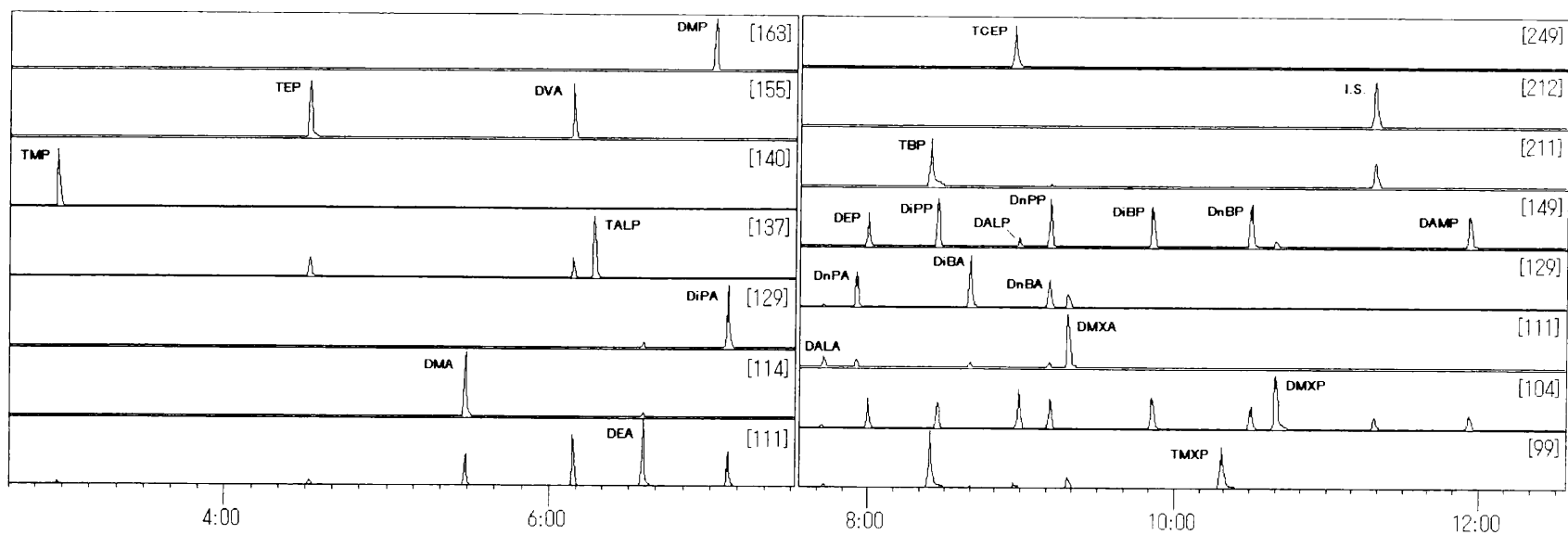


図3 対象物質のSIMクロマトグラム

表4 G C注入口セプタムのブランク

物質	26gゲージ	25ゲージ
DnBP	16	180
DiHP	ND	22
DEHP	10	95

単位: ng/ml (溶媒 1 μl 注入した場合の検出濃度)
 セプタム: サーマグリーンLB-2
 シリンジ: ハミルトン 95N(26sゲージ)
 7002(25sゲージ)

表5 溶媒のブランク (100倍濃縮)

物質	ヘキサン	アセトン	ジクロロメタン	ジエチルエーテル	トルエン
DnBP	7	33	20	12	23
DiHP	ND	7	7	4	5
DEHP	16	28	9	65	12

単位: ng/ml

表6 空試験のブランク

物質	検出量 (ng/m ³)
DnBP	3.2
BBP	0.5
DiHP	0.8
DEHP	1.5

検出量: 15m³捕集した場合の大気中濃度に換算

表7 調査結果

物質	濃度 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)
DMP	4.7- 14.8	8.7
DEP	3.1- 7.5	4.3
DiBP	1.9- 4.3	2.6
DnBP	57.3-102.9	72.2
BBP	3.7- 5.7	4.6
DiHP	6.4- 14.5	9.2
DEHP	19.3- 48.7	31.1
DMA	4.8- 48.9	15.6
DiPA	1.4- 3.3	1.9
DiBA	1.4- 4.9	2.7
DnBA	1.8- 5.3	2.8
DEHA	2.3- 6.4	3.5
TBP	4.9- 12.6	7.4
TCEP	3.3- 7.5	4.5
TPHP	ND- 3.5	1.8
TCP	ND- 2.7	1.4

回収率は表3のとおりであり、TMP以外は70%以上の回収率が得られた。TMPについては、他の物質より蒸気圧が高いため、標準物質添加の際、揮発により損失したと思われる。DVAについては、GFに添加した場合の抽出率は3.1に述べたとおりで全く回収できなかったが、粉じんに添加して回収実験を行った結果は、74.8%と実用上支障のない値であった。

また、2枚目のKFからは、TMPも含め、すべての物質について、ほとんど検出されないという結果であったため、温度40℃においてもすべての物質が1枚目のKFに十分に保持されており、破過していないということが確認された。

3.3 ブランクの検討

3.3.1 G C注入口セプタムに起因するブランク

G C注入口セプタムには可塑剤が含まれているため、試料注入時にセプタムから気化室に可塑剤が持ち込まれる。ニードル径26sゲージのマイクロシリンジを用いて、溶媒に内標準のみを加えたものを1μl注入し、ブランクのピーク面積を標準試料と比較してブランクの量(試料液濃度に換算)を求めた結果、表4のとおりであった。DnBP16ng/ml、DEHP10ng/mlが検出されたが、この程度の数値であれば定量には支障ないと思われる。また、プランジャーがニードルの先端までであるデッドボリュウムレスのマイクロシリンジを使用したところ、ニードル径が25ゲージで若干大きいため、表5に示すようにブランクが大きくなった。したがって、セプタムに起因するブランクを低減するためには、試料液の注入に用いるマイクロシリンジはなるべくニードルの細いものを用いる必要がある。

3.3.2 溶媒のブランク

ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、トルエンについてKD濃縮器(沸石使用)及び窒素吹き付けを用いて100倍濃縮したもののブランク値は表5に示すとおりであった。DnBP、DiHP、DEHPが検出され、ジエチルエーテルのDEHPが65ng/mlとやや高かったが、その他はND~33ng/mlであり、実際の濃縮率は10倍なので、定量には支障ないと思われる。

3.3.3 空試験のブランク

空試験ではDnBP、BBP、DiHP、DEHPが検出され、その検出量は、表6に示すとおりであり、15m³捕集した場合の大気中濃度に換算すると0.5~3.2ng/m³(試料液濃度としては8~48ng/ml)であった。

3.4 定量限界

通気量を 15m^3 とした場合の対象物質の定量限界 (S/N=10) を表3に示す。TCPは4個の異性体のうち最も大きいピークを定量に用いた。DiHPは主に3個の異性体ピークがあるが、最後のピークはDBXPと重なるので前2個のピーク面積の合計で定量した。また、DiNP, DiDP, DiDAは多くの異性体の混合物であり、ピークが分離しないので全体を1つのピークとして定量した。

なお、DnBP, BBP, DiHP, DEHPは空試験でブランクがあるので、空試験7試料を測定し、ブランク値の標準偏差の10倍を定量限界とした。

3.5 クリーンアップの検討

一部の物質で炭化水素による妨害が見られたので、Sep-Pak Silicaカートリッジを用いたクリーンアップを検討した。その結果、ヘキサン5mlを流すことにより炭化水素類を除去し、アセトン6mlで目的物質を溶出することができた。なお、Sep-Pak Silicaカートリッジは、使用前にアセトン5mlで洗浄、ヘキサン5mlで溶媒置換しておく。

3.6 環境試料の測定

1996年7月22日～8月2日に当研究所屋上で11回採取した試料の分析結果を表7に示す。検出された物質は、DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DiHP, DEHP, DMA, DiPA, DiBA, DnBA, DEHA, TBP, TCEP, TPHP, TCPであった。その濃度は、平均値で $1.4\sim 72.2\text{ng}/\text{m}^3$ の範囲であり、DnBPが最も濃度が高く、次いでDEHP, DMAが高かった。

4 まとめ

フタル酸エステル20物質, アジピン酸エステル12物質, リン酸エステル11物質について、大気試料の分析法を検討した結果、ガラス繊維ろ紙, 活性炭素繊維ろ紙を用いた2段捕集, 30%トルエン含有アセトンによる超音波抽出, GC/MS-SIMによる定量分析で、大部分の物質について ng/m^3 オーダーの微量分析が可能であった。

また、この分析法を用いて環境試料を分析したところ、フタル酸エステル7物質, アジピン酸エステル5物質, リン酸エステル4物質が検出された。最も濃度の高い物質は、DnBPであり、その平均濃度は $72.2\text{ng}/\text{m}^3$ であった。

文 献

- 1) 山崎裕康, 桑田一弘: 大気中のフタル酸エステルの測定, 大気汚染学会誌, 16(6), 417~421(1981)
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和61年版化学物質と環境, 69(1985)
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和60年版化学物質と環境, 67(1984)
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成6年版化学物質と環境, 77~79(1994)
- 5) 小塚義昭, 鈴木茂: 活性炭素繊維ろ紙を用いた大気中のアジピン酸エステル類の捕集分析法, 川崎市公害研究所年報, 22, 19~22(1996)
- 6) 小塚義昭, 鈴木茂, 緒方行治: 大気中の有機リン酸トリエステル類の分析法, 川崎市公害研究所年報, 20, 15~19(1994)
- 7) 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(6), 407~415(1985)
- 8) 山崎裕康, 桑田一弘: ポリウレタンフォームプラグによる大気中のフタル酸エステルの捕集, 分析化学, 26(1), 1~5(1977)
- 9) 川田邦明: Simple GC and GC/MS Determination of Herbicides in Air using Quartz Fiber Filter and Activated Carbon Fiver Filter for Sampling, 環境化学, 2(2), 181~186(1992)