

### 3. 大気中フタル酸エステルの測定法について

#### Measurement Method of Phthalic Acid Esters in the Atmosphere

林 久緒・石田哲夫・鈴木英世・永田正信・佐藤静雄・市橋正之

Hisao HAYASHI, Tetsuo ISHIDA, Hideyo SUZUKI, Masanobu NAGATA,  
Shizuo SATOH and Masayuki ICHIHASHI

#### 1. はじめに

フタル酸エステル(以下P A E)が環境汚染物質といわれるようになってから久しい。P A Eの急性毒性はほとんどないとされているが輸血管などにポリ塩化ビニルを用いると種々の異常を来たすことなどが報告されている<sup>1),2)</sup> また水生生物においてはかなりの濃縮があったという例<sup>3)</sup>もある。

P A Eの環境測定については水域における例はあるが、大気中の測定例はさほど多くみあたらない。

大気中のP A Eの測定法は従来より次のような方法が用いられている。すなわち、試料採取法としてヘキサンやエチレングリコー 等を用いた溶媒吸収法やグリセリンコーティングのフロリジルを用いた乾式捕集法がとられている。また分析法は溶媒を濃縮あるいはフロリジルから溶媒でP A E等を抽出し、G C-F I DまたはG C-E C Dによって定量する方法が用いられている。

これらの測定法はクリーンアップの操作等を必要とし、各操作上でP A Eの混入が予想され、測定にあたり種々の注意が要求され分析時間もかなりかかる。

そこで今回、分析時間の短縮、分析方法の簡素化、定量限界の向上などを目的として、近年、大気中の中高沸点有機化合物の捕集によく用いられているT E N A X-G C管(以下T-管)でP A Eの捕集を行ない、G C-F I DまたはG C-M S-S I D法で分析する方法について検討したので報告する。

#### 2. 実 験

##### 2.1 試料採取法

T-管はT E N A X-G C 80~100メッシュ0.2 gをガラスウールを用いてガラス製1mℓツベルクリン用注射筒に充填して作成した(図1)。

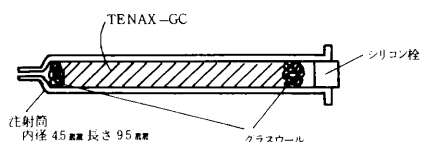


図1. T E N A X-G C管(T-管)

またT-管は使用前に250℃で5分以上清浄空気を流しながら空焼きし、ブランク試験をしたのち用いた。空焼き温度をあまり高温にすると充填剤の分解が予想されブランク試験でゴーストピークが出現するので注意を要する。このT-管を図2のようにセットして試料採取をした。

## 2.2 分析方法

試料を捕集したT-管を図3のようにGCにセットした。次にT-管に捕集されたPAE等有機物質をGCに導入する。試料導入については以下のように若干の注意を要する。三方コックを切り換えT-管にキャリアガスを流し室温から250℃まで数分間でT-管を加熱する方法ではピークがテーリングを起すことがある。したがってここではキャリアガス流路をGC側にし、あらかじめ250℃で3分程T-管を加熱しておいてから三方コックを切換え、試料を一瞬のうちにGCに導入した。このときT-管は必ずGCに装着し、漏れの無いことを確認した。

GC及びGC-MS-SID条件を以下に示した。

### GC条件

ガスクロマトグラフ：日本電子20K-FID

充填剤：10%SE30, 80/100,

クロモゾルブWAW

カラム：1m3mm $\phi$ ステンレスカラム

キャリアガス：N<sub>2</sub> 2kg/cm<sup>2</sup>(恒温時)

カラム温度：250℃恒温又は150℃~250℃

昇温(10℃/min)

### GC-MS-SID条件

GC-MS：日本電子JMS-D100

分析条件 IMV：100

IC：100 $\mu$ A

スリット幅：約3mm

m/e：149

(カラム, 充填剤, カラム温度等はGC条件に同じ)

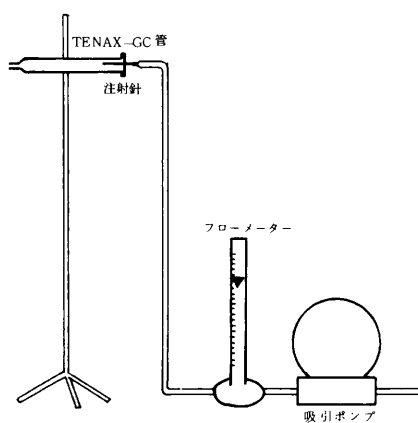


図2. TENAX-GC管による試料採取法

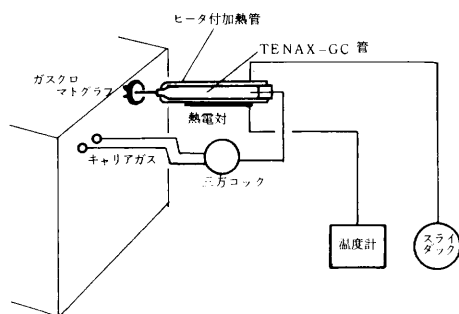


図3. TENAX-GC管からGCへの試料導入法

フタル酸ジエチルヘキシル(以下DEHP)のような高沸点のPAE類を分析する場合には250℃恒温で、フタル酸ジエチル(以下DEP)やフタル酸ジブチル(以下DBP)等も含めた数種のPAE類を分析する場合には昇温で行なった。充填剤は1.5~2%OV225又はOV17でも温度条件さえ適切にすれば充分使用できる。

### 3. 検討結果及び考察

#### 3.1 回収率試験等

大気吸引に近似させて次のように回収率試験を行なった。PAE類は蒸気圧が低く常温での標準ガス作製が困難である<sup>4)</sup>。したがってPAEのn-ヘキサン標準溶液を作り、この一定量(ここでは100μg/mlのものを2μl)をT-管の先端部のグラスウール部分に滴下したのち図2のようにT-管をセットし、清浄空気を0.5ℓ/min前後で一定量通過させ、2.2の分析方法に従って分析した。

図4にDEHPについてT-管を用いてGC-FIDで分析した回収率試験の結果を示した。

表1にはDEP, DBP, DEHPについての回収率を示した。

またGC-FIDによる最高検出感度はDBPで2ng, DEHPで10ngであった。さらにT-管はブランク値が極めて低いため定量限界は100ℓ空気吸引時、DBPで0.02μg/m<sup>3</sup>, DEHPで0.1μg/m<sup>3</sup>であった。

ちなみに本法でPAE製造工場敷地境界でサンプリングし、GC-FIDで分析した例を図5に示した。わずかではあるがDEHPを検出した(DEHP 0.7μg/m<sup>3</sup>)。

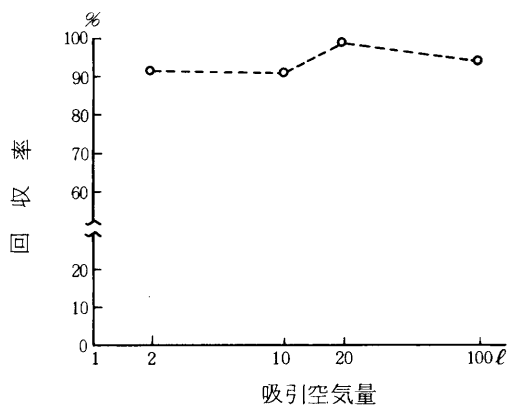


図4. TENAX-GC管によるDEHP回収率

表1. 回収率試験結果

|      |         |    |     |    |     |
|------|---------|----|-----|----|-----|
| DEP  | 吸引流量(ℓ) | 10 | 20  | 50 | 270 |
|      | 回収率(%)  | 98 | 106 | 95 | 88  |
| DBP  | 吸引流量(ℓ) | 10 | 20  | 50 | 270 |
|      | 回収率(%)  | 95 | 95  | 94 | 88  |
| DEHP | 吸引流量(ℓ) | 2  | 10  | 20 | 100 |
|      | 回収率(%)  | 91 | 90  | 98 | 93  |

### 3.2 GC-MS-SID法について

一般環境大気をT-管に捕集してGC-FIDで分析する際、通常のバックドカラムであるとクロマトグラム上のPAEの位置に他の高沸点物質が重なり妨害となるおそれがあり、PAEが極低濃度の場合には、キャピラリーカラム等の使用が必要となってくる。しかしながらGC-MS-SID法は選択性にすぐれ、半定性を行ないながら定量が可能である。

図6にはGC-MS-SID法で行なった標準PAEの昇温クロマトグラムを示した。m/eは149に設定した。これは、生産量の多いDEHPやDBP等のベースピークが149であるのを利用したものである。GC-MS-SID法による最高検出感度はDBPで0.1ng, DEHPで1ngであった。

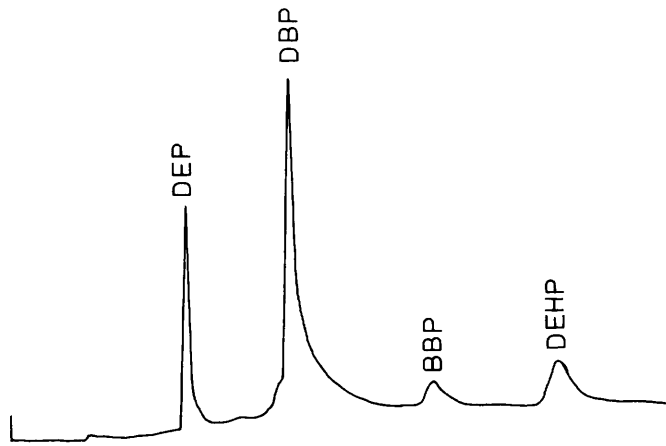


図5. T-管により捕集した環境大気中のDEHP等のクロマトグラム

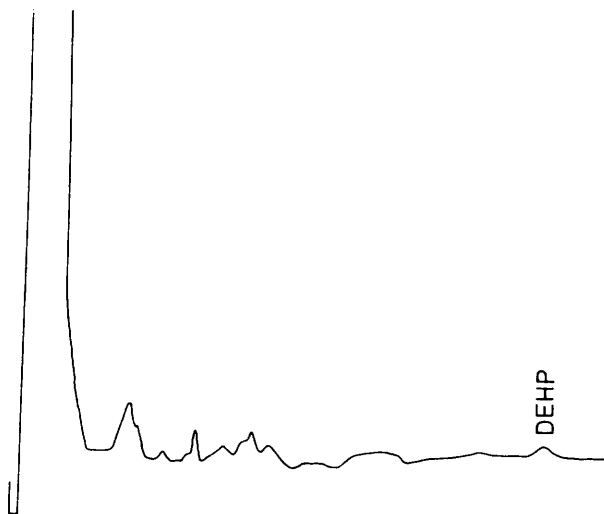
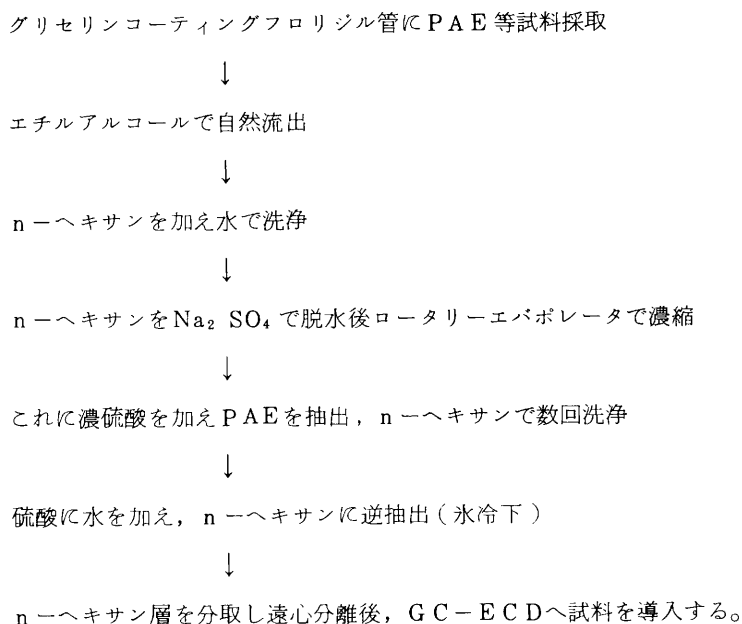


図6. GC-MS-SID法によるPAEの昇温クロマトグラム

#### 4. 結 語

- (1) 従来法のひとつである脇本らの方法<sup>5)</sup>(図7)を検討したところ表2のように、回収率は低くブランク値も高く定量限界は100ℓ空気吸引時でDEHP・12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この従来法と今回検討したT-管-GC法(本法)を比較すると、本法は、クリーンアップ操作を特に必要とせず、極めて短時間で分析でき、しかも定量限界が100倍以上よいということが認められ、大気中のPAE測定に充分使用可能であることがわかった。
- (2) T-管-GC-FID法とT-管-GC-MS-SID法の使用に際し、GC-FID法はPAE製造工場やその取扱い工場周辺一すなわち敷地境界等の試料を分析する場合に用い、GC-MS-SID法は一般環境大気等の極低濃度の試料を分析するのに適しているので、適宜、PAEの濃度に応じて両方法を使い分けると好ましいと思われる。

#### 従 来 法<sup>5)</sup>\*



#### 本 法

テナックスGC管に試料を採取する。

↓

捕捉されたPAE等を加熱追出ししながらGC-FIDまたはGC-MSに導入する

※この従来法は環境庁が昭和52年度調査の際、指定した測定法

図7. 従来法及び本法の測定法フローシート

表2. 脇本らの方法によるPAEの回収率及びブランク値

| 繰返しNo. | 回収率 (%) |      | ブランク値 (µg) |      |
|--------|---------|------|------------|------|
|        | DBP     | DEHP | DBP        | DEHP |
| 1      | 44      | 45   | 3.2        | 1.8  |
| 2      | 40      | 35   | 2.7        | 1.6  |
| 3      | 47      | 38   | 1.9        | 1.8  |
| 4      | 49      | 44   | 2.6        | 1.9  |
| 平均     | 45      | 41   | 2.6        | 1.8  |

#### 参 考 文 献

- 1) K.P. Shea, Theme W-car smell Environment, 13, 2~, (1971)
- 2) J. Neerguard et al, J. Urolog. & Nephrolog, 5, 141-145, (1971)
- 3) F.L. Mayer et al, Nature, 238, 411-413, (1972)
- 4) 近藤平一郎ら, 四国公衆衛生雑誌, 20, 88, (1975)
- 5) 脇本忠明, 立川 涼, 大気汚染研究, 8, 607, (1973)