

水質試料中のフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、 フタル酸ジイソブチルの分析について

酒井 学 (横浜市環境科学研究所)

Determination of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-isobutyl phthalate in aqueous samples

Manabu Sakai (Yokohama Environmental Science Research Institute)

キーワード：フタル酸エステル、水質、GC/MS

要 旨

フタル酸エステル類はプラスチックの可塑剤として汎用されているものの、濃度が高い場合には魚の成長阻害が認められるなど生態系への影響が懸念されていることから、水質試料中の3種類のフタル酸エステル（フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル）の一斉分析方法を検討した。水質試料 100 mL にサロゲート内標準物質を各々 25 ng 添加し、GCMS（ガスクロマトグラフ質量分析装置）で測定する方法により、分析方法の検出下限値は 0.011 $\mu\text{g/L}$ （フタル酸ジメチル）、0.013 $\mu\text{g/L}$ （フタル酸ジエチル）、0.026 $\mu\text{g/L}$ （フタル酸ジイソブチル）となった。環境水を用いた添加回収の結果、いずれの添加回収率も 100 % 近いことから、今回検討した方法により、水質試料中の3種類のフタル酸エステルの一斉分析が可能と考えられた。

1. はじめに

フタル酸エステル類はプラスチックの可塑剤として汎用されているものの、濃度が高い場合、魚の成長阻害が認められるなど、生態系への影響が懸念されている^{1), 2)}。平成 30 年度から令和元年度にかけて環境省・化学物質環境実態調査において、水質試料中のフタル酸エステル類の分析法開発を行うこととなり³⁾、横浜市環境科学研究所は分子量の比較的小さいフタル酸ジメチル(DMP)、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジイソブチル(DiBP) (図 1、表 1)について担当した。

DMP の Log Pow (オクタノール/水の分配係数)が小さいことから、3物質の一斉分析に際しては固相抽出とし、検出装置は GCMS (ガスクロマトグラフ質量分析装置)を用いた。

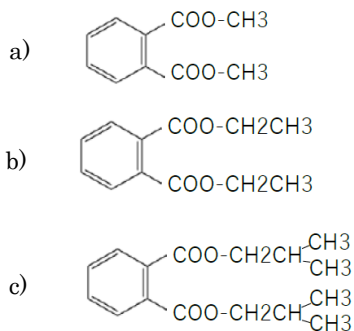


図 1 3種類のフタル酸エステル
a) DMP、b) DEP、c) DiBP

表 1 調査対象物質について^{1), 2)}

項目	DMP	DEP	DiBP
分子量	194.2	222.24	278.35
融点(°C)	5.5	-40.5	-58 * -64
沸点(°C)	283.7	295 * 296.1 298	296.5
蒸気圧(Pa)	133 (20° C)	0.22 (25° C) * 0.28 (25° C)	0.0118 (20° C) * 0.886 (25° C)
水溶解度(g/L)	4 (20° C)	1.08 (25° C) * 1.2 (25° C) 1 (25° C)	0.0014 (25° C) * 0.0203 (20° C)
log Pow	1.56	2.47	4.11

* 融点、沸点、蒸気圧、水溶解度は文献により数値が異なる場合があり、詳細は参考文献^{1), 2)}を参照

2. 分析

2-1 試薬

分析試薬は、DMP(富士フィルム和光純薬工業製)、DEP(富士フィルム和光純薬工業製)、DiBP(富士フィルム和光純薬工業製) DMP-*d*₄(富士フィルム和光純薬工業製)、DEP-*d*₄(関東化学製)、DiBP-*d*₄(富士フィルム和光純薬工業製)、フェナントレン-*d*₁₀(1 mg/mL、富士フィルム和光純薬工業製)、アセトン(残留農薬 PCB 試験用)、精製水(Milli Q 水:イオン交換及び活性炭が付随した Quantum TEX で処理した Q-POD 水)を用いた。

2-2 分析装置及び分析条件

分析には島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析

装置 (GCMS-QP2020) を用い、分析条件は表 2 に示した。

なお、セプタムやインサートを交換する際は、アルミホイル等で個別に梱包された新品を用いるほか、装着前にあらかじめ 280 °C で 1 時間程度加熱処理するなど、フタル酸エステル類の汚染を避けるようにした。

また、試料を入れる GC/MS のオートサンプラー用のバイアル瓶には、National C5000-86W (セプタムは両面テフロン処理) を用いた。

表 2 分析装置及び分析条件

使用機種	島津製作所製 GCMS QP-2020
使用カラム	Agilent製DB-5ms (30 m × 0.25 mm、0.25 μm)
カラム温度	60° C (1 min) → 10° C/min → 150° C (0 min) → 5° C/min → 200° C (0 min) → 10° C/min → 280° C (5 min)
注入口温度	250° C
試料導入方法	スプリットレス (パージ1 min)
試料注入液流量	1 μL
キャリアーガス	He 89.6 kPa (定圧)
インターフェース温度	250° C
イオン源温度	200° C
検出モード	SIM
モニターイオン (m/z)	DMP 163.0 (定量イオン)、194.0 (確認イオン)
	DEP 149.0 (定量イオン)、177.0 (確認イオン)
	DiBP 149.0 (定量イオン)、223.0 (確認イオン)
	DMP-d ₄ 167.0 (定量イオン)、198.0 (確認イオン)
	DEP-d ₄ 153.0 (定量イオン)、181.0 (確認イオン)
	DiBP-d ₄ 153.0 (定量イオン)、227.0 (確認イオン)
	フェナントレン-d ₁₀ 188.0 (定量イオン)

2-3 検量線

DMP、DEP、DiBP の標準品をアセトンで順次希釈し、各物質の濃度 1.0~25 ng/mL の検量線用混合標準液を調製した。検量線用混合標準液に、サロゲート内標準液 (DMP-d₄ DEP-d₄ DiBP-d₄) を 5.0 ng/mL、シリンジスパイク内標準液 (フェナントレン-d₁₀) を 10 ng/mL とするよう添加してから GCMS で測定を行い、各物質に対応する定量イオン (表 2) のピーク面積より検量線を作成した。

2-4 環境試料及びブランク

プラスチック製品からの溶出やプラスチック製品への吸着を防ぐため、ステンレスバケツを用いて環境試料を採水し、あらかじめアセトンで洗浄し、乾燥したガラス製細口びんに、試料を入れて冷暗所に保存した。また、ブランクは、精製水を用いた。

2-5 試料からの抽出

吸引びん (吸引マニホールド) の上にガラス製注射筒 (容量 5 mL) 及び固相カートリッジ (Waters, Oasis HLB Plus) を取り付け、アセトン 15 mL、精製水 10 mL を順次

通してコンディショニングを行い、試料 100 mL に混合サロゲート内標準液 (0.50 mg/L) を 50 μL 添加した溶液を、10~20 mL/min の速度で通水した。固相カートリッジに精製水 5 mL を通して洗浄後、ガラス製注射筒を外してから、アスピレーターで空気を吸引して、30 分程度脱水・乾燥を行った。なお、乾燥する際は室内大気からの汚染を避けるため、あらかじめアセトンで洗浄し乾燥したガード用の固相カートリッジ (Oasis HLB Plus) を試料の固相カートリッジの外側に取り付けてからアスピレーター通気で脱水した。また、固相カートリッジの脱水状況は、カートリッジの重量を測定することで把握した。カートリッジ乾燥後に、ガラス製注射筒 (試料の通水で使用したものとは別に、あらかじめアセトンで洗浄、乾燥したもの) の先に固相カートリッジを取り付け、固相カートリッジの下に目盛り付き試験管を置き、アセトン 5 mL で溶出した。溶出液にアセトンを加えて 5.0 mL に定容した後、シリンジスパイク内標準液 (5.0 mg/L) を 10 μL 加えた。ホールピペットで 1.0 mL を分取し、オートサンプラー用バイアル瓶に入れて試験液とした。

なお、実験操作は、手指からの汚染防止のため⁴⁾、できる限り素手を避け、ニトリル手袋を着用した。

2-6 IDL (装置検出下限値)、MDL (分析方法の検出下限値) 及び MQL (分析方法の定量下限値)

IDL は、濃度が 1.0 ng/mL の混合標準溶液を 7 回連続測定し、分析結果の標準偏差を用いて算出した⁵⁾。

MDL の算出には、横浜市環境科学研究所に近い横浜市神奈川区宝運河で採水した海水を用いた。MDL 及び MQL は、海水 100 mL に各フタル酸エステルを 5.0 ng 添加した試料を 7 連調製して測定を行い、分析結果の標準偏差を用いて算出した⁵⁾。

2-7 添加回収試験

添加回収試験の実施にあたり、環境試料としては、令和 2 年 2 月に横浜市神奈川区の宝運河で採水した海水及び横浜市戸塚区の阿久和川で採水した河川水を用いた。水質試料 100 mL に各フタル酸エステルを 25 ng 添加した溶液を調製し (n=5)、未添加の濃度と添加後の濃度を比較することにより、添加回収率を求めた。

3. 結果

3-1 検量線

標準液を測定し、対象物質 (DMP、DEP、DiBP) とサロゲート内標準物質の面積比より検量線を作成した。検量線は化学物質環境実態調査実施の手引き⁵⁾に従い、低濃度用と高濃度用を作成したが、いずれも相関係数 $r^2 > 0.99$ の検量線が得られた (図 2)。なお、フタル酸エステルの濃度 10 ng/mL の混合標準液のクロマトグラムを図 3 に示した。

3-2 IDL

検量線の最低濃度を 7 回連続測定して IDL を求めたところ、試料換算で、DMP 0.0045 μg/L、DEP 0.0099 μg/L、DiBP 0.0096 μg/L となった。

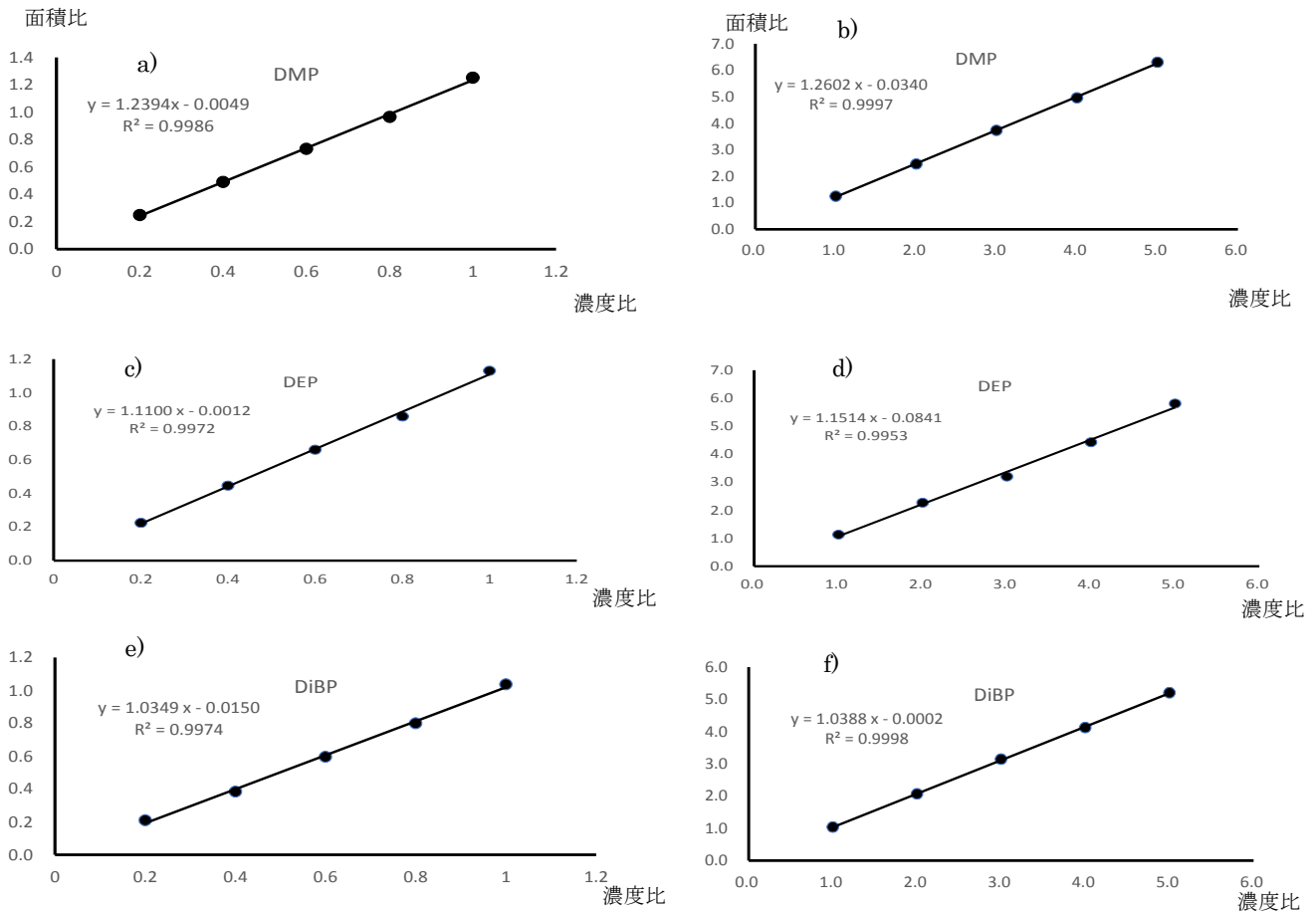


図2 検量線

a)DMP 低濃度領域 1.0~5.0 ng/mL b)DMP 高濃度領域 5.0~25 ng/mL, c)DEP 低濃度領域 1.0~5.0 ng/mL d)DEP 高濃度領域 5.0~25 ng/mL, e)DiBP 低濃度領域 1.0~5.0 ng/mL f)DiBP 高濃度領域 5.0~25 ng/mL
(サロゲート内標準液 いずれも 5.0 ng/mL)

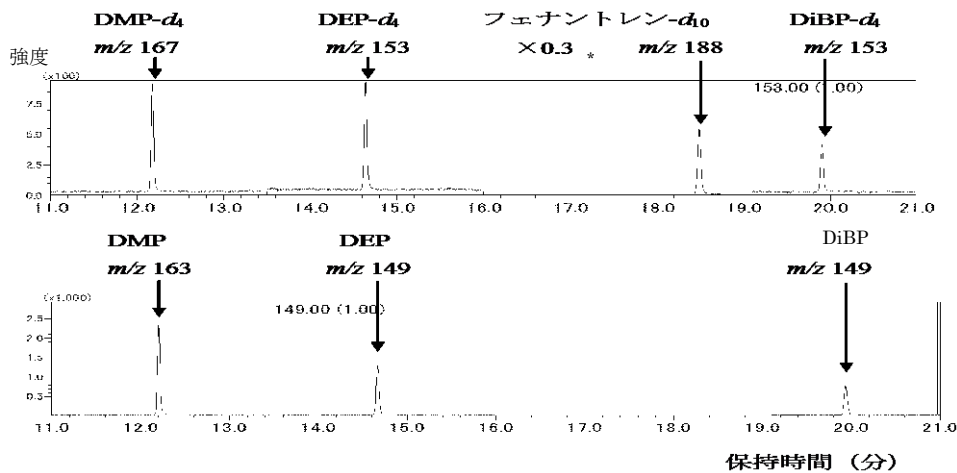


図3 混合標準液のクロマトグラム(各フタル酸エステル 10 ng/mL、サロゲート内標準 5.0 ng/mL)

*フェナントレンは、強度の関係から×0.3して表示

3-3 空試験

精製水を測定した結果、ピークはほとんど認められず(図4)、フタル酸エステルはいずれも MDL 未満であった。

3-4 MDL 及び MQL

MDL は DMP が 0.011 μg/mL、DEP が 0.013 μg/mL、DiBP が 0.026 μg/L となり、MQL は、DMP が 0.027 μg/mL、DEP が 0.032 μg/mL、DiBP が 0.067 μg/L となった(表

3)。

表3 フタル酸エステルの MDL 及び MQL

物質名	試料量(mL)	最終液量(mL)	MDL (μg/L)	MQL (μg/L)
DMP	100	5.0	0.011	0.027
DEP	100	5.0	0.013	0.032
DiBP	100	5.0	0.026	0.067

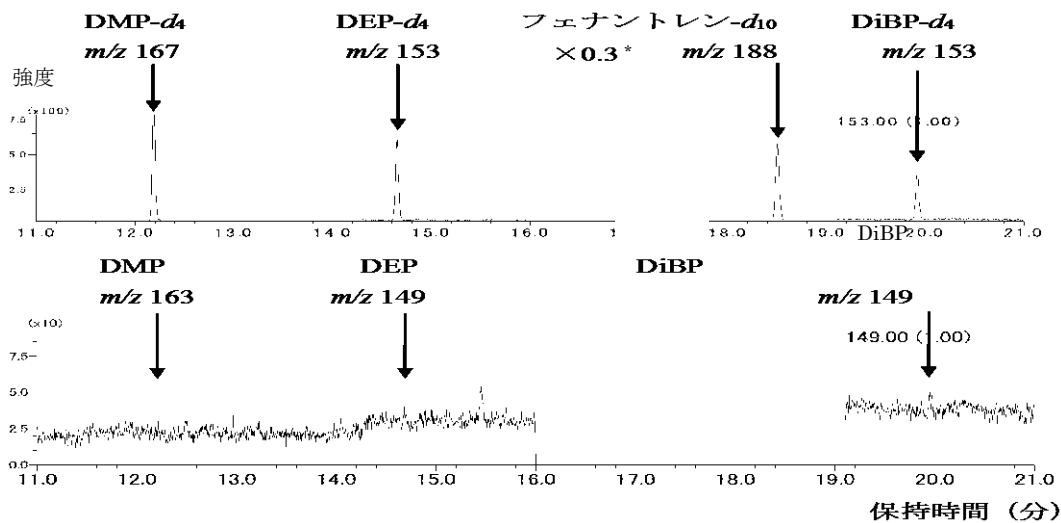


図4 空試験（精製水）のクロマトグラム

*フェナントレンは強度の関係から×0.3として表示

3-5 環境試料の分析及び添加回収試験

宝運河の海水及び阿久和川の河川水の分析結果を図5、6に示した。ピーク面積より、宝運河はいずれもMDL未満であり、阿久和川では、DMPとDiBPはMDL未満、DEPは0.014 μg/mLとなった。

次に宝運河の海水及び阿久和川の河川水にフタル酸エステルを添加した試料を分析したところ、図7、8の結果となった。ピーク面積より濃度を求めた結果、回収率はいずれも100%に近い値であった(表4、5)。

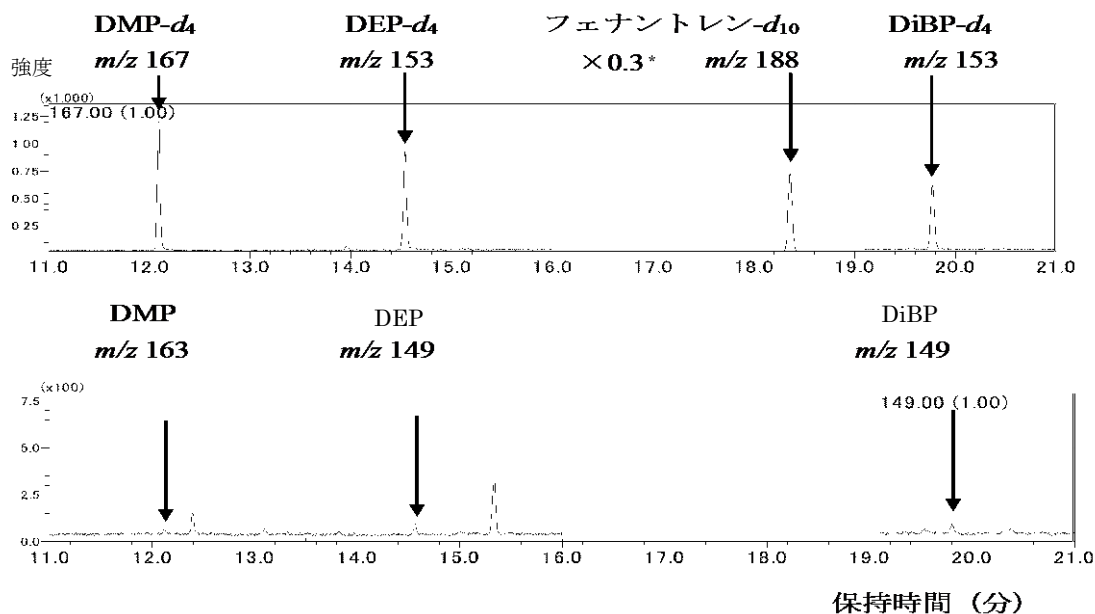


図5 横浜市内海水（宝運河）のクロマトグラム

*フェナントレンは強度の関係から×0.3として表示

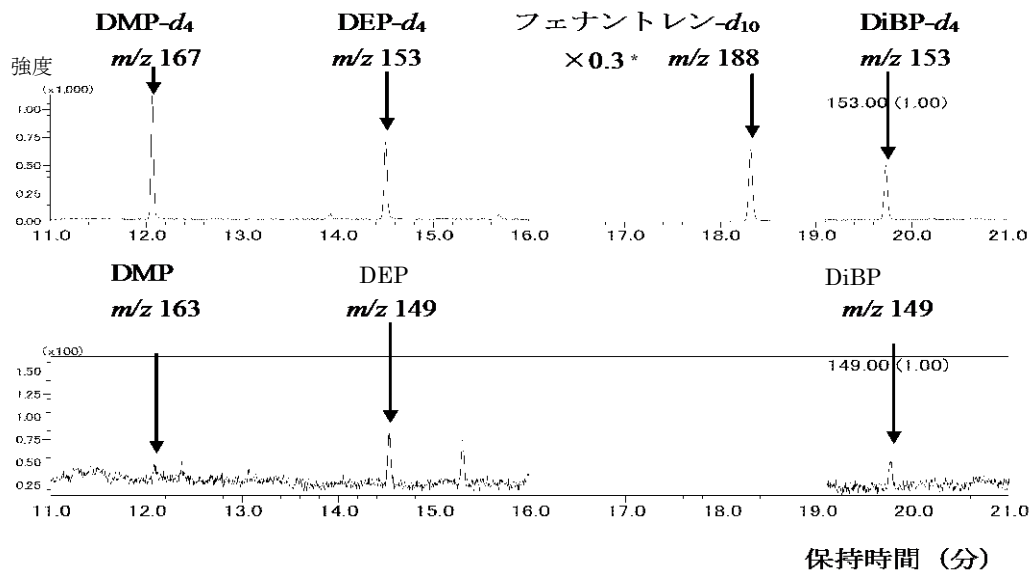


図6 横浜市内河川水（阿久和川）のクロマトグラム

*フェナントレンは強度の関係から $\times 0.3$ として表示

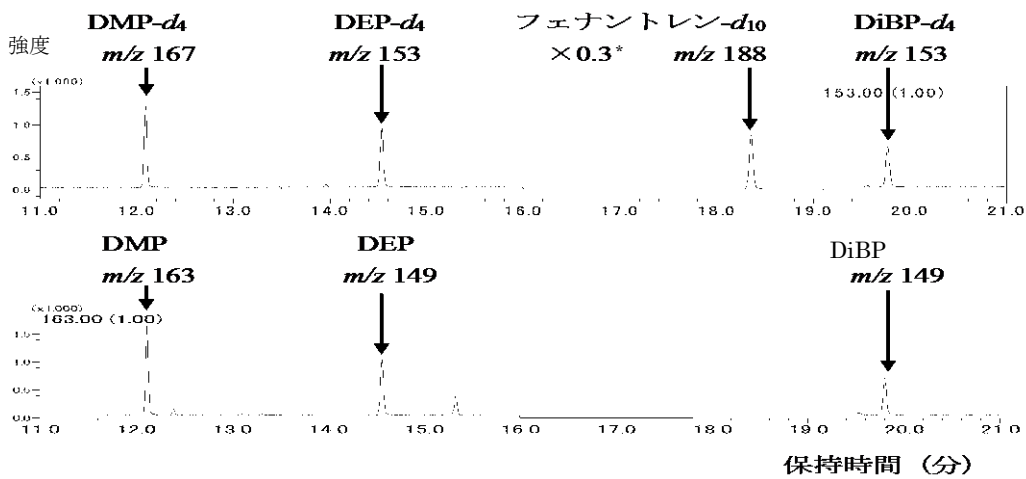


図7 横浜市内海水（宝運河）に標準添加した試料のクロマトグラム

*フェナントレンは強度の関係から $\times 0.3$ として表示

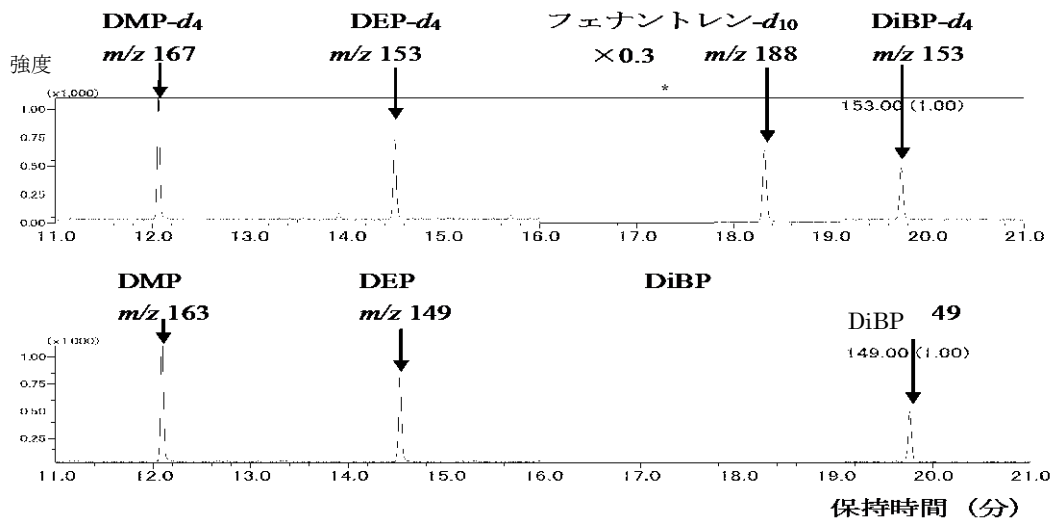


図8 横浜市内河川水（阿久和川）に標準添加した試料のクロマトグラム

*フェナントレンは強度の関係から $\times 0.3$ として表示

表 4 海水試料及び標準添加試料の分析結果

対象物質	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (μ g/L)	回収率 (%)	変動 係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
DMP	100	0	2	<0.011	-	-	100
	100	25	5	0.25	100	2.8	99
DEP	100	0	2	<0.013	-	-	113
	100	25	5	0.27	107	2.8	109
DiBP	100	0	2	<0.026	-	-	119
	100	25	5	0.24	97	4.1	119

表 5 河川水試料及び標準添加試料の分析結果

対象物質	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (μ g/L)	回収率 (%)	変動 係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
DMP	100	0	3	<0.011	-	-	103
	100	25	5	0.25	101	3.8	101
DEP	100	0	3	0.014	-	-	107
	100	25	5	0.27	102	2.7	104
DiBP	100	0	3	<0.026	-	-	111
	100	25	5	0.24	97	2.7	111

4. まとめ

水質試料中の 3 種類のフタル酸エステル (DMP、DEP、DiBP) の一斉分析方法について、検討を行った。その結果、水質試料 100 mL にサロゲート内標準物質を添加し、GCMS (ガスクロマトグラフ質量分析装置) で測定する方法により、MDL は 0.011 μ g/L (DMP)、0.013 μ g/L (DEP)、0.026 μ g/L (DiBP) となった。また、添加回収試験では、DMP、DEP、DiBP いずれの回収率も 100% 近いものであった。このことから、今回検討した方法で、水質試料中の微量のフタル酸エステル類 (DMP、DEP、DiBP) の一斉分析が可能と考えられた。

5. 補足

今回の調査は、環境省化学物質環境実態調査の一環として横浜市が実施したもので、環境省の報告書³⁾から要点を抜粋したものである。

文 献

- 1) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価結果 第 1 巻、387-397 (2002)
- 2) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価結果 第 3 巻、357-395、624-631 (2004)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課、令和元年度化学物質分析法開発調査報告書 フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル (2021)
- 4) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課、平成 23 年度化学物質分析法開発調査報告書 フタル酸ノルマルブチルベンジル、フタル酸ビス (2-エチルヘキシル)、274-305 (2012)
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 27 年度版)、127pp. (2016)