

# 固相抽出法を用いた地下水からの フタル酸エステル類の分析方法について

—第二報—

赤石 準一 浦嶋 幸雄 大谷 崇 菊地由生子

## 要 旨

前報のフタル酸エステル類(PAE類)の分析法のなかで、実験途上での PAE類の汚染が分析精度に影響を与え、その防止策が課題として残された。そこで今回は使用ガラス器具の硫酸洗浄と固相抽出操作での負荷後の樹脂の吸引乾燥を遠心脱水に変更し汚染をできるだけ軽減させた。分析法の省力化については高速用カラムの使用により、1回の分析時間を従来の 1/4 に短縮し作業能率を向上させた。定量精度については標準液の添加回収率平均 81.0% と変動係数平均 9.2% のほぼ良好な測定結果を得た。実試料としての地下水からはフタル酸ジブチル(DBP)とフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)を 0.18~1.20ppb の範囲で検出された。

## 1. 緒 言

フタル酸エステル類(PAE類)はプラスチックの可塑剤や顔料として多く用いられ、環境中に広く分布している物質である。動物実験でも DBP の胎児毒性や DEHP による催奇形性なども指摘されている。そこでこれらの PAE類について、前報<sup>1)</sup>の分析法にさらに検討を加え、試料の前処理段階での PAE類からの実験室内汚染の防止法と HPLC条件を再構築し、定量精度の向上と分析時間の短縮に努めた。実試料については飲用地下水を試料とし、PAE類の検出を実験の最終目的とした。

## 2. 方 法

### 2-1 試 薬

#### (1) 標準試薬

フタル酸ジメチル (DMP), フタル酸ジエチル (DEP), フタル酸ジ-n-プロピル (DPP), フタル酸ジブチル (DBP), フタル酸ジヘプチル (DHP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP): 以

上、フタル酸エステル試験用、和光純薬工業

#### (2) 使用溶媒

液体クロマトグラフ用アセトニトリル、残留農薬試験用メタノール、アセトン (特級): MERCK社  
氷酢酸 (特級): 和光純薬工業

#### (3) カートリッジカラム・充填剤

5mlガラスシリンジ, Adsorbex RP-18 400mg (固相用)

Lichrosorb RP-18, 5 $\mu$ m: MERCK社 (分離用)

### 2-2 装置および器具

分析用カラム(PE/HS-5C18) カラムホルダー付き  
4.6 $\times$ 150mm): パーキン・エルマー社

スカベンジャーカラム(4.6 $\times$ 150mm), ガードカラム  
(4.6 $\times$ 10mm): ガスクロ工業

L-6000インテリジェントポンプ, L-4000 UV検出器,  
D-2500インテグレーター: 日立製作所

クボタ8100遠心分離器: クボタ商事

水流アスピレーター

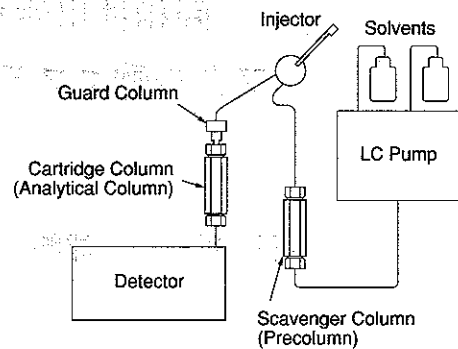
シリンジ(5ml), フラスコ, スピッツ (硫酸-アセト洗浄)

ガラスカートリッジ  
(Adsorbex RP-18)

試料 500, 1000ml

- メタノール : 2ml
- 超純水 : 2ml
- 通水速度 : 5-6ml
- 洗浄 : 超純水 2ml
- 遠心脱水 : 2500rpm, 10min
- 溶出 : メタノール 8ml
- 乾固 : 窒素ガスパージ
- 溶解 : 80% アセトニトリル 1ml

コンディショニング



HPLC

Fig.1 Columns Installed in LC system

Scheme 1 Extractive method by a solid phase of Phthalate esters

2-3 固相抽出方法

ガラスシリッジに Adosorbex RP-18(400mg)を再充填し使用した。固相の洗浄にはアセトン 3mlを用い、コンディショニングはメタノール 2ml、膨潤に活性炭処理水 2mlを用いた。

試料 1000ml の負荷は吸引速度 5~6ml/min で行ない、負荷後活性炭処理水 2mlで洗浄し 2500rpm, 10min で遠心脱水した。溶出は酢酸加メタノール 2ml で溶出した。溶出液を N<sub>2</sub> ガスで乾固させ、80%アセトニトリル 1.0ml で溶解し HPLC の注入試料とした(Scheme 1)。

2-4 HPLC条件

分析用カラムは PE/HS-5C18(125×4.6mm) のカラムを装着し、スカベンジャーカラム及びガードカラムに Lichrosorb RP-18 を充填し使用した<sup>2)</sup>(Fig. 1)。流速は 2ml/min, 検出波長は UV 275nm, 移動相に 80, 100%アセトニトリルを用いグラジュエントで分析した。1回の注入量を50μl, 測定時間を 15min 単位とした(Fig. 2)。

3. 結果

実験室内からの汚染については硫酸洗浄したガラスカートリッジを用いたことと、負荷後の樹脂乾燥を吸引から遠心脱水へ変更したことで汚染を約30%軽減できた。

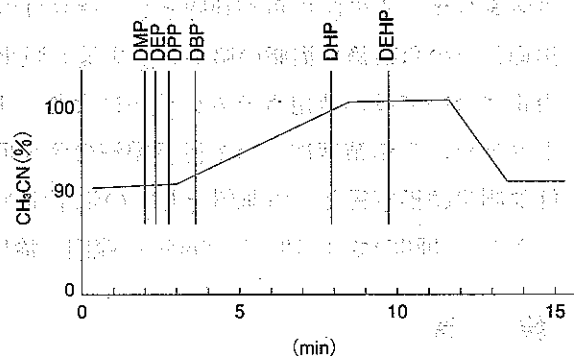


Fig. 2 Gradient cycle for analysis of six Phthalate esters

ブランク水については超純水をさらに活性炭に通水して用いた。その結果は DEHP のみ微量に検出され、n=5 で平均検出値 0.28ppb, 変動係数 10.2% であった。

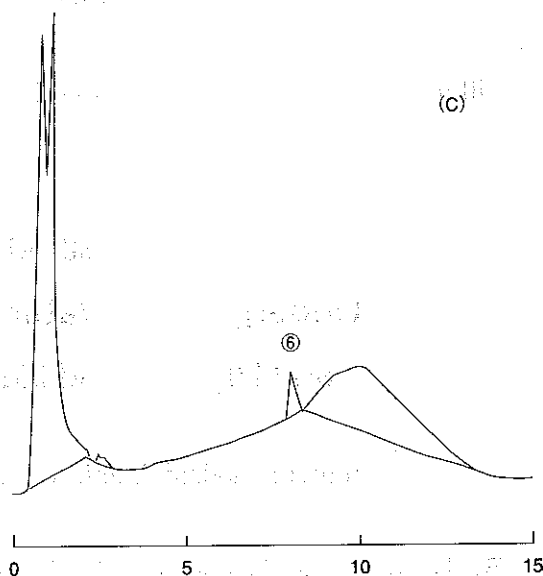
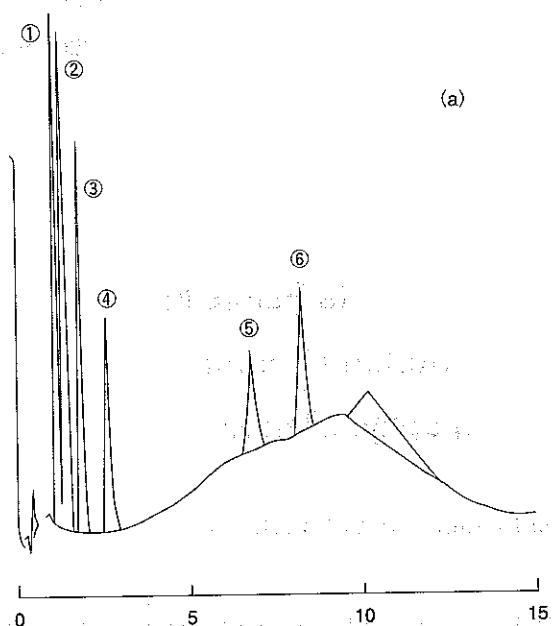
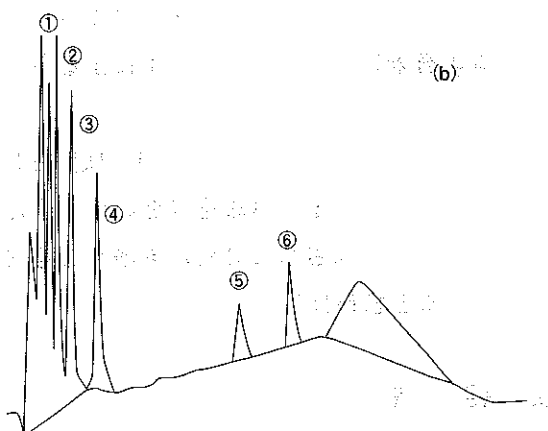
実験に用いた溶媒類からは PAE類は全て不検出であった。標準液の添加回収率は n=5 で 6種類平均 81.0%, 変動係数は 9.2% であった (Table 1)。

分析時間については 4.6×150mm の分析カラムを用いることで従来の 1/4 に短縮することができた。このカラムの分離能は時間-半値幅計算では理論段数が約13,000であった。

地下水 10検体の定量結果は 5 検体より DBP を0.18~0.29ppb, 10検体全てより DEHP を 0.23~1.20ppb の範囲で検出された(Fig. 3)。

**Table.1 Recovery(%) and Coefficient of Variation(%) in extract of enriched six Phthalate esters. (n=5)**

試料	DMP	DEP	DPP	DBP	DHP	DEHP
添加濃度(μg)	1.48	1.34	1.32	1.36	1.30	1.12
回収率(%)	61.9	84.6	94.1	109.3	63.8	72.2
CV(%)	9.9	13.8	8.1	8.5	4.4	10.2



**Fig.3 Chromatograms of phthalate esters (a)in standard solution, (b)in added recovery solution and (c)in ground water.**

**Peak identicator: ① DMP, ② DEP, ③ DPP, ④ DBP, ⑤ DHP, ⑥ DEHP**

#### 4. 考 察

室内からの汚染防止策として固相抽出過程での樹脂の吸引乾燥を遠心脱水に変えたことで、空気中の PAE類の取り込みをかなり抑えることができた。ブランク水については超純水製造装置にもプラスチック製品が使用されており PAE類を皆無にすることは困難であった。つまり超純水活性炭処理ブランク水から微量に検出された DEHP については水道水、超純水製造装置を経由して DEHP が

混入するためと推察され、しかも活性炭処理については大きな除去効果はなかった。

標準液添加回収率は 6 種平均で 81.0%，変動係数平均は 9.2% であった。これら係数の変動幅はおもに負荷速度の安定性に影響されるものと考察された。

分析時間の短縮のため HPLC を高圧下で操作する方法が考えられるが、ポンプシールの破損の危険性がある。この点を改良するとさらに分析時間

が短縮できると考えられた。またスカベンジャーカラムの有効性はグラジュエントによるドリフトを抑制すると考えられた。

地下水からは DBP, DEHP が微量に検出されたが単に水脈由来かあるいは設備構造の違いや採水方法によるものかはさらに分析数を増やし考察する必要があると思われた。

## 5. 結 語

実験室内汚染防止策として固相抽出用カラムを硫酸洗浄のガラス製シリンジに変えたことと、試料の固相への負荷後の吸引乾燥を遠心脱水に変更したことにより従来より 30%程室内汚染を軽減できた。

分析用カラムを 125×4.6mm サイズのカラムに

変えたことで分析時間を前回の 1/4 に短縮することができた。

標準液の添加回収率は n=5 で 6 種類平均 81.0%で変動係数 9.2% とほぼ良好な分析精度であった。地下水からの定量結果は 10検体中5検体より DBP を 0.18~0.29ppb, 10検体全てより DEHP を 0.23~1.20ppb の範囲で検出された。

## 6. 文 献

- 1) 赤石準一, 他: 札幌市衛生研究所年報 20, 102-105, 1993.
- 2) Michael W. Dong and Joseph L. Dicesare: Journal of Chromatographic Science, 20, Nov., 1982.

# Investigation of Method for Detecting Phthalate Esters in Underground Water using an Extraction Column and High-Speed Liquid Chromatography. (Part 2)

Junichi Akaishi, Yukio Urashima, Takashi Otani and Yuko Kikuchi

By the previous method of analysis with phthalate esters(PASs), it was found that the contamination by PAEs during the process of the experiment influenced the analytical accuracy and the measures to prevent the remained to be resolved.

In this experiment, an attempt was made to reduce the contamination as much as possible by washing glass utensils with sulfuric acid and by using the centrifugal dehydration method (instead of the suction dehydration methods) for resin after the resin has been loaded for solid-phase extraction.

The labor savings of the analytical method was achieved by using the high-speed, by which the time required for a single analysis was shortened to 1/4 of that for each single conventional analysis and the work efficiency was improved. In terms of the quantitative accuracy, satisfactory results were obtained from the measurements; the average recovery of 6 phthalate esters was 81.0% for the standard solution and the coefficient of variation was 9.2%.

The underground waters which were used as the experimental samples contained from 0.18 to 1.20 ppb of dibutyl phthalate and di-(2-ethylhexyl)phthalate.