

14. 有害物質の環境汚染に関する研究(第5報)

フタル酸エステル分析におけるGC-MSの応用

田 川 専 照 八 木 光 行 塩 谷 勝 夫

I 緒 言

近年、急速に発展した高分子化学工業は、大衆消費材として大量のプラスチック製品を供給した。これに伴ない、この可塑剤として使用されているフタル酸エステル類(PAE)の生産量も増大した。特にこれらは、開放系用途が中心である為、無類の発生源があり、大量に環境に放出されているのが現状である。最近、PAEによると推定される人体障害¹⁾や、環境汚染問題^{1~5)}がクローズアップされてきた。これまで、PAEの分析について検討されているが、いろいろ難点があり、昭和49年12月、立川等の分析方法をベースにして作られた環境庁のPAE分析法⁶⁾について検討したが、分析上問題があるが、検出器にGC-MS(peak Detector)を用いることにより満足すべき結果を得ましたので報告する。

II 方 法

1. 試 薬

n-ヘキサン、特級n-ヘキサン(和光純薬製)を濃硫酸と振り混ぜたのち、n-ヘキサン層を分取し蒸留する。エチルエーテル、和光残留農薬用エチルエーテルを蒸留し使用、エチルアルコール、和光残農用エチルアルコールに少量の水酸化カリウムペレットを加え、1時間環流処理した後蒸留し使用、アセトン、特級アセトン(和光)を蒸留し使用、水、n-ヘキサンで洗浄し使用、硫酸(和光精密分析用)、無水硫酸ナトリウム(和光特級)700℃で5時間以上焼成しデシケータで放冷し使用、フロリジル(Froridin社)60-100 meshのフロリジルを650℃で5時間以上焼成し、デシケータで放冷後直ちに使用する。

フタル酸エステル標準品、DBP、DEHP(和光純薬製)、DIBP Dnop, DDP, DHP(東京都衛研より譲受)

2. 装置及び器具

ガラス器具、水、アセトン、n-ヘキサンで洗浄し乾燥したのち直ちに使用

機 器

ガスクロマトグラフィー shimadzu GC-5A(⁶³Ni), shimadzu GC-4B(3H)

ガスクロマト質量分析器

JGC-20K・JMS D-100・MS-PD-1

測定条件

GC

ov-225 2% gaschromQ(DMC S)(80-100 mesh)

3mmφ×1.5m ガラスカラム

column Temp 200℃ Detect Temp 250℃
Inject Temp 240℃ carrier gas N₂ 60ml/min

GC-MS

ov-1 3% gaschromQ (DMCS) (80-100 mesh)

2mmφ×1m ガラスカラム

column Temp 200℃ Inject Temp 250℃

Enricher Temp 220℃ Ion source Temp 160℃

Ionizing V 28eV Ionizing Current 300uA

Ion multi 1.6 KV

MID (peak Detector) m/e 149

3. 分析方法

Sample 20g

↓
homogenizing

↓
Extraction

↓ n-hexane 200ml

↓
concentration

↓
Frorisil column chromatography

↓ n-hexane

↓ 1090 Ether-n-hexane

↓
concentration

↓
sulfuric acid treatment

↓ Centrifuge

↓
Alkali treatment

↓ centrifuge

GC. GC-MS

Water

Sample 3l

↓
Extraction

↓ n-hexane 200ml

↓ shaking 10min

↓
Concentration

↓
Frorisil column chromatography

↓
Concentration

※

Sediment

Sample 100g

↓
Extraction

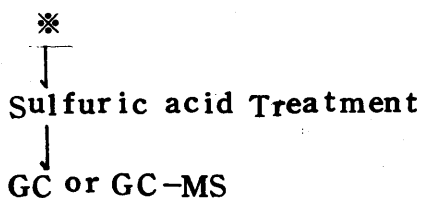
↓ Aceton 200ml

↓ h-hexane

↓
Frorisil column chromatography

↓
Sulfuric acid treatment

↓
GC or GC-MS



II 結果及び考察

1. PAEのガスクロマトグラフィー

環境庁のPAE分析法を用いて分析を行なったが、クリーンアップ操作が不十分であり、図-1に示したようにGC(ECD)のクロマトグラムは爽雑ピークが多く、又PAEと爽雑ピークとの分離が困難である。特にGCに於て標品との保持時間を対照によってのみ、成分の同定、定量を行なう為、この分析法では、PAEの同定定量が難かしい。この為多くの研究者はクリーンアップに蒸留法^{7,8)}、フロリジルドライカラム法⁹⁾、マブシ法¹⁰⁾

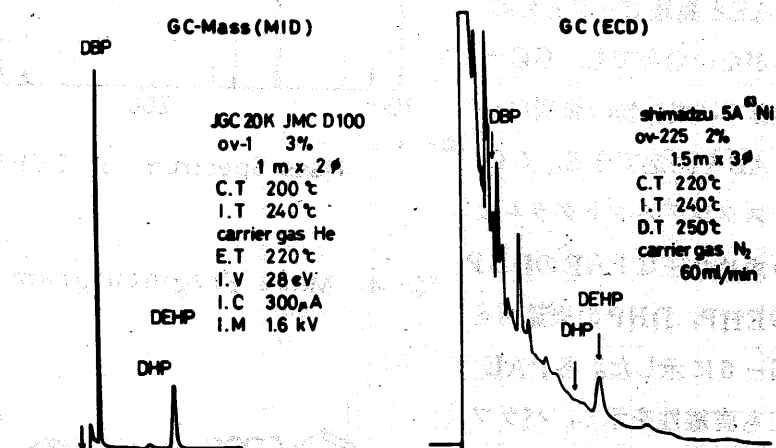


図-1

Comparison between GCMS and GC of River mud (NO.7)

アセトニトリル分配等いろいろ工夫をこらしている。しかし、この分析法を用いても検出器にGC-MS (Peak Detector) を応用することにより分離定量できた。(図-1)

2. PAEのGC-MS分析

PAEの代表的なDBP(dibutyl phthalate), DEHP(Di ethyl hexyl phthalate)のマススペクトル(E1)を図-2, 図-3に示した。DBP, DEHPとも分子ピークは小さいが、 m/e 149に強いBase peakを持つ。これは図-4に示すように質量分析器のイオン源内で電子衝撃により m/e 149のイオンが特徴的に現われることによる。他のPAEも同様に m/e 149に特徴的な強いピークを示した。

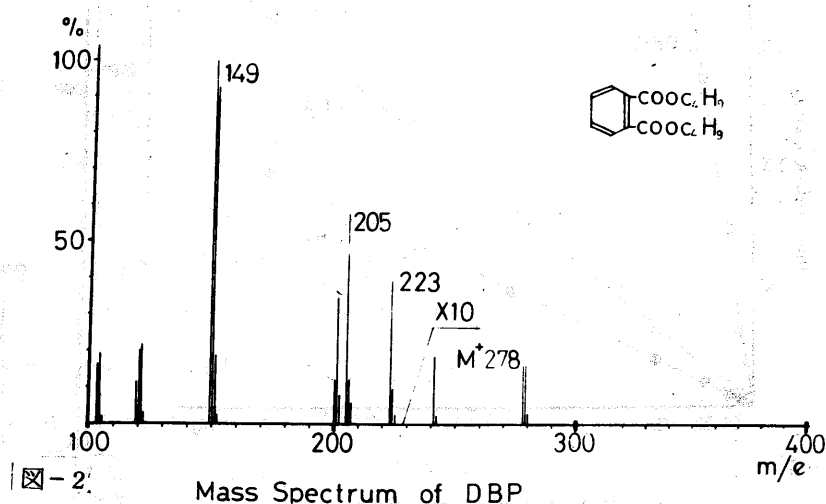


図-2

ここで、これに注目し、

GC-MS (peak Detector) を用いて磁場強度を

m/e 149 に設定し、PAE

を分析すると図-5に示す

PAEのマスフラグメント

グラムが得られる。GCで

PAEと夾雑ピークと分離

しがたい場合でも、GC-

MSでは夾雑物の影響なく

PAEを測定できる。この

マスフラグメントグラムより

求めた主なPAEのDBP

DEHP, DHPの検量線を

図-6に示した。各PAE

とも直線性を示し、バラツ

キも少なくCV% 4.3~6.4

%であった。DBPはDE

HP, DHPに比して10倍

以上感度が良く、GC(E

CD)法より1オーダから

2オーダ感度がよく10-100pgのPAEの分析が可

能である。

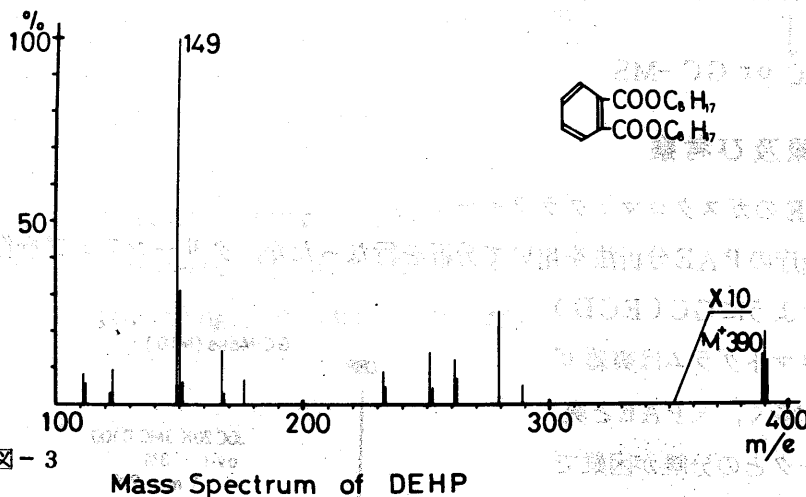
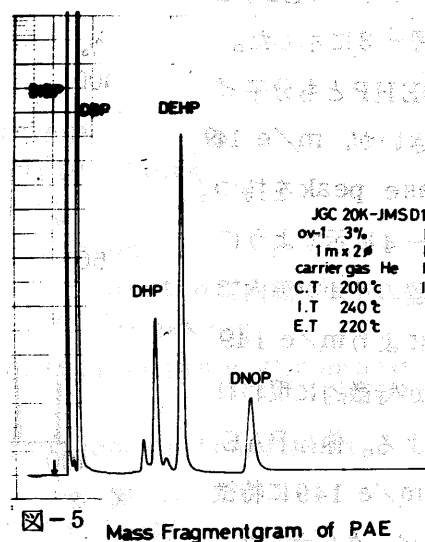
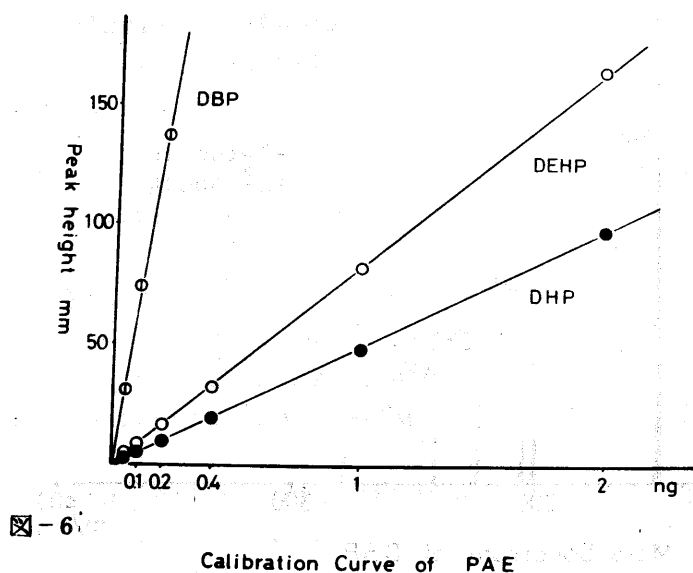
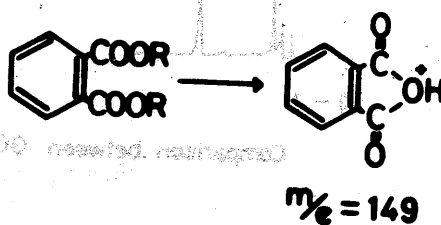


図-4 Mass Fragmentgram of PAE



3. GC (ECD) と GC-MS (Peak Detector) との比較

環境中の河川魚、河川底泥、河川水、雨水についてGC法とGC-MS法による分析結果を表-1に示した。両法による分析結果は、ほぼ一致していた。特にPAEの高濃度の試料ではよい一致がみられるが、低濃度の場合充分な一致がみられない。又、河川水では有機物が少ない為によく一致しているが、魚や底泥では有機物が多いためにDBPの値はかなり異なっていた。この原因は、GC法の検出限界が高いこと、及びGC法ではクリーンアップが不十分であるため、PAEピークと爽雜ピークが重なり合い定量を不正確にしていることによると推測できる。これより、GC-MS法がPAE分析に於いて、GC法より検出器であると考えられる。

表-1

Comparison between GC-Mass(Peak Detector) and GC(ECD) of PAE

Detector Sample		GC-Mass (P.D)			GC (ECD)			
		DBP	DEHP	DHP	DBP	DEHP	DHP	
Fish	1	0.14	0.06	ND	ND	ND	ND	Unit ppm
	2	0.26	0.05	0.09	"	"	"	
	3	0.22	0.12	ND	"	"	"	
	4	0.21	0.22	0.58	"	"	"	
	5	0.55	0.10	0.16	0.6	"	"	
River Mud	1	0.11	1.95	0.03	0.01	1.20	"	Unit ppm
	2	0.01	0.05	1.56	0.02	0.1	1.1	
	3	0.12	0.19	ND	0.2	0.3	ND	
	4	0.09	0.41	0.03	0.06	0.3	"	
	5	0.03	0.01	0.01	0.02	ND	"	
River Water	1	0.43	0.04	ND	0.4	0.1	"	Unit ppb
	2	1.15	0.04	ND	1.0	0.1	"	
	3	0.26	ND	ND	0.4	ND	"	
	4	1.04	0.48	ND	0.8	0.4	"	
	5	1.27	0.48	ND	1.0	0.4	"	
Rain Water	1	ND	0.4	ND	ND	0.4	"	Unit ppb
	2	1.6	0.7	ND	0.6	0.15	"	
	3	0.4	0.6	ND	ND	0.3	"	

IV 結 語

GC-MS (peak Detector) 法は環境試料のPAEの分析検出器として、GC法より爽雜物の妨害が少なく、感度分離ともすぐれており、現在のPAE分析法でも充分に対処できる。更にGC法で不明確なPAEの確認にも応用できる有効な検出器であり、又クリーンアップ操作をGC法より簡便におこなえる可能性がある。今後、GC-MS法はPAEの分析にかぎらず、環境汚染物質の微量検出に強力な機器になると考えられる。

本報告の要旨は第3回北陸公衆衛生学会で発表した。

文 献

- 1) 片瀬隆雄, 用水と廃水 Vol 14 1544(1972)
- 2) F.L Mayer, et al Nature 238 411 (1972)
- 3) 立川涼, et al 農芸化学会予稿集 2G-26 1974
- 4) 片瀬隆雄, 科学 42 349 (1972)
- 5) 佐藤英二, et al chem Pharm Bull 22.1933 (1974)
- 6) 環境庁 昭和49年度 化学物質環境調査分析法
- 7) 児玉剛則, et al 公害と対策 Vol 10.488 (1974)
- 8) 児玉剛則, et al 公害と対策 Vol 10.850 (1974)
- 9) 日本分析化学会関東支部編 公害分析指針 共立出版 (1972)
- 10) 児玉剛則, et al 公害と対策 Vol 10.1109 (1974)