

Ⅶ-53

岩手県内の河川におけるフタル酸エステル類の挙動について

岩手大学工学部 学生会員 ○日馬正貴

岩手大学工学部 正会員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

岩手県公害センター 三浦通利

1. はじめに

人工的に合成された化学物質で、生体内に入るとホルモン様作用やホルモン拮抗作用を起こし内分泌系を攪乱する物質、いわゆる環境ホルモンが生体へ悪影響を及ぼすことが報告されている。環境ホルモンと疑われている物質のひとつであるフタル酸エステル類は、主にプラスチック可塑剤として大変幅広く使用されており、環境中に広く存在していると考えられる。

本研究では、岩手県内の水環境における環境ホルモンの挙動を把握するために、県内 10ヶ所の河川水に含まれるフタル酸エステル類について、固相抽出法により分離し、GC・MSを用いて分析を行った。

2. 実験方法

2.1 器具類の洗浄及び試薬の調製

器具類は汚染の少ないガラス製のものを、図-1 に示した手順で洗浄して使用した。固相ディスクは、ガラスシャーレ内において図-2 に示した手順で洗浄して使用した。試薬類はヘキサン、アセトン及び無水硫酸ナトリウムはフタル酸エステル試験用、また対象物質・サロゲート物質・内部標準物質はいずれも純度 98%以上のものを使用した。本研究で分析の対象としたフタル酸エステル類、サロゲート物質、及び内部標準物質を表-1 に示す。

2.2 採水

採水は平成 11 年 11 月 4、5、9 日に表-2 に示した 10 地点で行った。採水には、洗浄したネジロの採水瓶と汚染の少ないテフロンで加工された蓋を用いた。瓶と蓋を採水地点の河川水で 3 回以上念入りに洗浄した後、表層水を静かに採取し、満水にして密栓した。試料水は 1 地点につき 3 本採取し、クーラーボックスに保管して持ち帰り、実験室において 4℃以下で保存した。

2.3 前処理及び分析

試料水の前処理は、洗浄したガラス器具と固相ディスクをマニホールドにセットして、図-3 に示した手順で行った。試料水 1L に 100mg/l サロゲート物質混合標準液を 2μl 添加し、流速 100~200ml/分でディスクを完全に乾燥させるように吸引・通水した。次に溶出溶媒としてアセトンを用いて、まず 1ml 添加して 3 分間溶出させ、次に 3ml 添加して 3 分間溶出させた後ディスクが乾燥しないように吸引する操作を 3 回繰り返して、合計 10ml 弱の溶出液を濃縮管に回収した。これに純度 99.9995%以上の窒素ガスを吹き付けて約 0.8ml になるまで濃縮した後 100mg/l の内部標準物質混合標準液を 2μl 添加し、アセトンで 1ml に定容した。これに無水硫酸ナトリウム約 0.2g を添加して密栓・混合して脱水し、静置したのち上澄み液を

表-1 対象物質、サロゲート物質及び内部標準物質

対象物質
フタル酸ジェチル
フタル酸ジプロピル
フタル酸ジ-n-ブチル
フタル酸ジイソブチル
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
フタル酸ジシクロヘキシル
フタル酸ジアミル
サロゲート物質
フタル酸ジ-n-ブチル d4
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル d4
内部標準物質
フルオランテン d10
フェナントレン d10

表-2 採水地点

玉山村・北上川（芋田橋）
二戸市・馬淵川（合川橋）
久慈市・久慈川（港橋）
宮古市・閉伊川（小山田橋）
釜石市・甲子川（新開橋）
大船渡市・盛川（川口橋）
陸前高田市・気仙川（姉歯橋）
水沢市・北上川（藤橋）
北上市・北上川（三号橋）
盛岡市・北上川（南大橋）

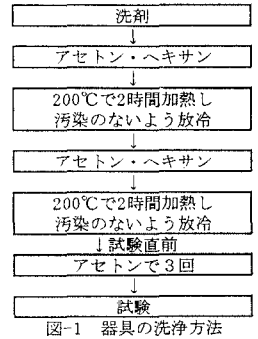


図-1 器具の洗浄方法

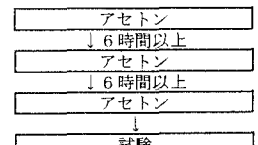


図-2 固相ディスクの洗浄方法

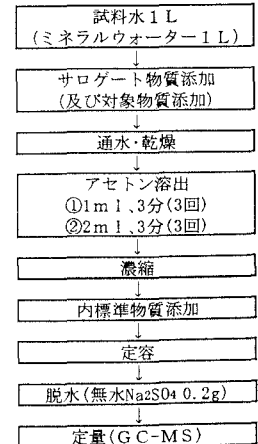


図-3 前処理方法

採取し、この上澄み液に含まれるフタル酸エステル類について、GC-MSを用いて内標準法により定量を行った。また、試薬、溶媒類、器具類、空気中などからの汚染は、フタル酸エステル類の測定結果に大きく影響を及ぼすので、空試験としてアセトン溶出から同様の操作を行い、これに含まれるフタル酸エステル類をブランクとした。さらに、回収試験として試料水の代わりにミネラルウォーター1Lに100mg/l サロゲート物質・対象物質混合標準液を0.2μl、2.0μl 添加したもの、及び無添加のもの(ブランク)について同様の操作を行い、これを標準試料とした。

3. 結果及び考察

まず、標準試料の定量結果からブランクを差し引いて回収量、回収率を求め、表-3,4 に示した。ここに示されていない残りの対象物質は、検出されなかったかあるいは検出されたが検出下限値(0.1~0.3 μg/l)を下回ったため、除いた。標準試料200 μg/l のフタル酸ジブチルの回収率が低いのは、ミネラルウォーターとその操作中の汚染があり、その影響として大きな誤差を生じたため、と考えられる。全体としての回収率は70~140%程度であった。

次に試料水の定量結果から、標準試料と同様にして回収量、回収率を求め、そこから実際の河川水にお

けるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの濃度を求めて、図-5 に示した。フタル酸ジ-2-エチルヘキシル以外の対象物質は、検出されなかったかあるいは検出されたが検出下限値を下回ったため、除いた。今回の実験の結果、各採水地点から検出されたフタル酸エステルのうちフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが最も濃度が高かった。

4. まとめ

本調査結果では、環境庁及び岩手県の水質調査結果と同様に、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが検出されたが、少なくとも今回調査した岩手県内10地点の河川水中のフタル酸エステル類は、環境基準値0.06mg/lを上回るものではなく、問題となるような汚染は見られなかった。北上川沿いの玉山、盛岡、北上、水沢の各採水地点におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの濃度から、上流から下流への流下に伴う相関関係は見られなかった。

表-3 ブランク、標準試料の測定結果(μg/L)

試料名	ジブチル d 4		ジアミル	ジ-2-エチルヘキシル d 4	
	ジブチル	ジブチル		ジ-2-エチルヘキシル	ジ-2-エチルヘキシル
アセトン	0	8.3	26.5	0	34.4
ミネラルウォーター	0	1515.9	60.3	0	420.3
標準試料200 μg/l	195.5	1554	239.7	288.8	596.4
(ミネラルウォーターとの差)	195.5	38.1	179.4	288.8	176.1
標準試料2,000 μg/l	1846.8	3404.6	1534.3	1558.6	1770.1
(ミネラルウォーターとの差)	1846.8	1888.7	1474	1558.6	1349.8

表-4 ブランク、標準試料からの回収量、回収率

物質名	回収量(μg/l)		回収率(%)	
	添加量200 μg/l	添加量2000 μg/l	添加量200 μg/l	添加量2000 μg/l
ジエチル	143.8	1488	71.9	74.4
ジプロピル	148.3	1473	74.2	73.7
ジイソブチル	142.3	1382	71.2	69.1
ジブチル d4	195.5	1846	97.8	92.3
ジブチル	38.1	1888	19.1	94.4
ジアミル	179.4	1474	89.7	73.7
ジヘキシル	275.4	2039	137.7	102.0
ジ-2-エチルヘキシル d4	288.8	1558	144.4	77.9
ジ-2-エチルヘキシル	176.1	1349	88.1	67.5
ジシクロヘキシル	260.6	2370	130.3	118.5

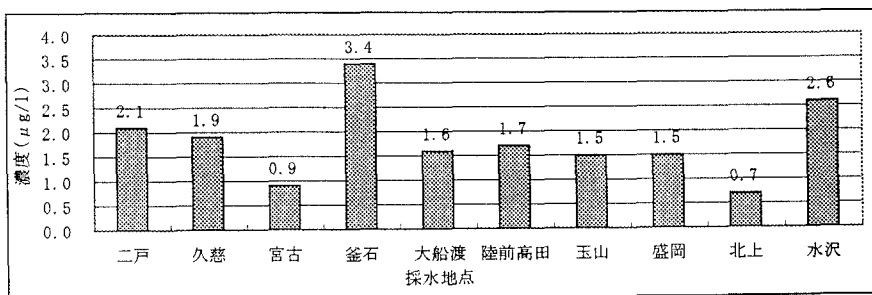


図-4 フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの濃度