

VII-42

水環境中におけるフタル酸エステル類の挙動に関する基礎的研究

岩手大学工学部 学生会員 ○蝦名康郎 遠藤光浩
岩手大学工学部 正会員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

環境ホルモンの一つとされるフタル酸エステル類は、主にプラスチックに柔軟性を与えるための可塑剤として幅広く使用されており、人体への影響は確認されていないものの、動物実験から生殖能力への影響が確認されている。また、生産量が多く用途も幅広いことから、その危険性は無視できなくなっている。水中でのフタル酸エステル類の挙動やそのメカニズムについてはいくつか報告されている^{1), 2)}が、その詳細は不明な点が多い。

そこで本研究では、水環境中におけるフタル酸エステル類の挙動を把握することを目的とし、実験と分析により、フタル酸エステル類についての環境試料および粘土鉱物に対する吸着機構の考察を行った。

2. 実験方法

2.1 器具類の洗浄および試薬の調整

実験器具類はガラス製のものをアセトンで洗浄した後、200℃で2時間加熱する操作を2回繰り返してから使用した。固相ディスクおよびろ紙は、ガラスシャーレ内においてアセトンで6時間以上漬浸して洗浄し、これを2回以上繰り返してから使用した。本研究で用いた対象物質、サロゲート物質及び内部標準物質を表-1に示す。

表-1 試薬類

対象物質
フタル酸ジメチル (DMP)
フタル酸ジエチル (DEP)
フタル酸ジブチル (DBP)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)
サロゲート物質
フタル酸ジ-n-ブチル d_4
フタル酸ビス-2-エチルヘキシル d_4
内部標準物質
ビレン d_{10}
ナフタレン d_8

2.2 試料水の作成

試料水の作成は図-1に示した手順で行った。水道水 1000ml をビーカーに取り、ホールピペットを用いて 20ml 採水し、これを水ブランクとした。次に、フタル酸エステル類を設定濃度 0.5mg/l になるように添加して採水したものを初期濃度を分析するための試料とした。その後、環境試料または粘土鉱物に加え、マグネティックスターラーで攪拌し、経時的に採水を行った。環境試料はそれぞれ乾燥重量で盛岡市高松の池の底泥 1g (強熱減量: 15.2%)、一般園芸用に市販されている腐葉土 1g (強熱減量: 54.5%)、10g、粘土鉱物はカオリン、モンモリロナイト 1g をそれぞれ用いた。本実験で使用した腐葉土は乳鉢で粉碎したものを使用した。

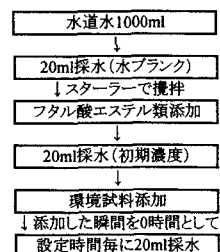


図-1 試料水の作成

2.3 フタル酸エステル類添加後の前処理および測定^{1), 3)}

GC-MS 定量分析の前処理は、アセトンで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、図-2に示した手順で行った。まず、前述の採水した 20ml を遠心分離 (3600rpm、30min) し、その上澄み 10ml にサロゲート物質混合標準液 (100mg/l) 50 μ l を添加した。次に、固相ディスクの上にろ紙 (孔径: 1 μ m) をセットし、試料水とサロゲート物質混合標準液の混合液の吸引を行った。この操作により、ろ紙に試料水中の環境試料あるいは粘土鉱物を堆積させ、固相ディスクにはフタル酸エステル類が回収される。次に、ろ紙を外し、固相ディスクのみとし、溶出溶媒として 3ml のアセトンで 10 分間フタル酸エステル類を溶出させてから吸引する操作を 2 回、次に 4ml で 10 分間溶出させて吸引する操作を 1 回行い、合計 10ml 弱の溶出液を回収した。回収後、内部標準物質混合液を添加し、アセトンで 10ml に定容した後、この溶液に含まれるフタル酸エステル類について GC-MS (SHIMADZU QP-5000) を用いて内部標準法により定量分析を行った。ここで、サロゲート物質は、実験操作を行った時の回収率を調べるために添加する物質で、内部標準物質は注入誤差や装置の感度のバラつきを補正するための物質である。

GC-MS 測定で求められた対象物質濃度をサロゲート物質濃度で除し回収率を求め、それとサロゲート物質の設定濃度 0.5mg/l の積を求め、対象物質濃度とした。

対象物質濃度 (mg/l) =

$$\frac{\text{測定による対象物質濃度 (mg/l)}}{\text{測定によるサロゲート物質濃度 (mg/l)}} \times \text{設定サロゲート物質濃度 (0.5mg/l)}$$



図-2 前処理方法

3. 実験結果および考察

図-3 に粘土鉱物および池の底泥、腐葉土とフタル酸エステル類混合後の攪拌開始から 24 時間後までのフタル酸エステル類の濃度変化を示す。なお、pH はそれぞれ 7~8 の中性あるいは弱アルカリ性であり、時間による変化はほとんどなかった。

空試験の結果、実験器具類、空気中からのフタル酸エステル類の混入やガラス器具への吸着もほとんど無く、本実験の測定には影響しないことが分かった。図-3 において対象物質濃度が 0.5mg/l を超えているのは、試料水作成時での誤差や実験および測定操作中での誤差が生じたためと考えられる。

粘土鉱物を添加した条件では、カオリンとモンモリロナイトの双方においてフタル酸エステル類の濃度の減少が見られた。カオリンでは、急激な濃度の減少は見られず、緩やかに減少した。減少量は DBP でおおよそ 0.2mg/l であったが、その他の減少は小さかった。モンモリロナイトでは DBP、DEHP が添加後 1 時間までの短時間で平衡に達する傾向が見られた。DMP、DEP も減少していたが、その減少量はわずかであった。カオリン、モンモリロナイトは粘土鉱物であるが、吸着の傾向に違いが見られた。

次に、底泥を見ると DEHP の濃度が 3 時間経過までで急激に減少した。DEHP 以外も減少の傾向が見られたが、減少量は小さく、カオリンと同様な傾向であった。底泥は DEHP を吸着しやすいが他のフタル酸エステル類は吸着しにくいことが分かった。

一方、腐葉土でもフタル酸エステル類の濃度の減少が見られた。腐葉土の添加量で比較すると、添加量の多いほうが、減少量が大きいことが分かり、フタル酸エステル類の吸着には、有機物量が影響すると思われる。腐葉土 10g では DMP、DEP の濃度も顕著に減少する傾向が見られ、これらのフタル酸エステル類は、DBP や DEHP に比べて吸着が平衡状態に達するまでの時間が長いことが分かった。

本実験で得られた結果を全体的に比較してみる。吸着剤の添加量が同じ条件で DEHP だけを見ると、カオリン以外では濃度の減少が大きく、その中でも、底泥での吸着量が最も多かった。また、底泥と腐葉土を比較すると、有機物量が多い腐葉土の方が底泥より DMP、DEP、DBP の吸着量が多かった。一方、底泥の方が腐葉土より DEHP の吸着量が多いことが分かった。これは今回使用した底泥が DEHP を吸着しやすい成分を含んでいたか、底泥中の有機物以外の物質へも吸着が起り、濃度が減少したと考えられる。環境試料を用いた場合、濃度の減少量が底泥で 3 時間後、腐葉土で 6 時間後、さらにモンモリロナイトの DEHP も 1 時間までに急激に減少し、そこからほぼ平衡状態になっていることがわかり、6 時間経過程度の早い時間で吸着が進んでいると思われる。

今後の課題としては、粘土鉱物に付着する有機物へのフタル酸エステル類の吸着や pH の違いによる吸着の変化について調べていきたい。

4. まとめ

フタル酸エステル類の吸着は、無機の粘土鉱物より有機物に対して起こりやすいことがわかった。したがって、水環境に放出されたフタル酸エステル類は、水中の浮遊性の粒子状有機物に吸着し、沈降あるいは移動していくものと考えられる。

参考文献

- 1) Jun L.Zhou, Steve J.Rowland: Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters, Wat.Res, Vol.31, No.7, pp.1708-1997
- 2) A.Turner, M.C.Rawling: The behaviour of di-(2-ethylhexyl) phthalate in estuaries, Marine Chemistry 68, 203-217, 2000
- 3) 藤本千鶴: 水中のフタル酸エステル類の分析方法の検討とモニタリング、用水と排水、Vol.41、No.12、41-47、1999

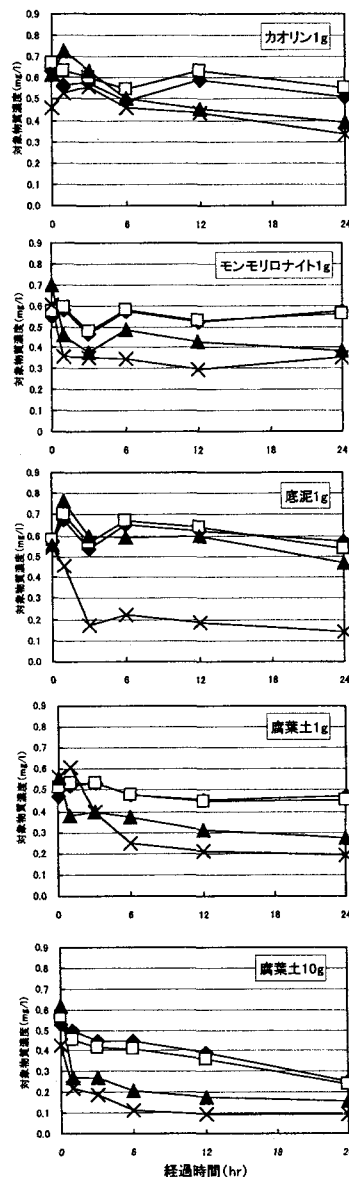


図-3 フタル酸エステル類の経時変化