

VII-26

水環境中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 ○音喜多勇治 蝦名康郎
 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

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、環境調査による水質及び底質からの検出例も多数報告されている。水環境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に対する吸着特性の考察を行った。

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
ピレン d ₁₀
ナフタレン d ₈

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時間以上浸漬して洗浄し、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、サロゲート物質および内部標準物質を表-1に示す。

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、25℃の恒温室にあらかじめ6時間ほど置いておいた。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、マグネティックスターラーで攪拌したものを初期濃度の分析をするための試料として採水した。その後、環境試料を加え、経時的に採水を行った。環境試料として盛岡市高松の池の底泥を用い、乾燥重量で 0.5g、1g、2g、5g、10g（強熱減量：32.3%）をそれぞれオートクレーブで滅菌（120℃、30min）した後に添加した。対象物質として DBP のみを用いた吸着実験でも同様の手順で、底泥 10g を用いて行った。

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、試料水 20ml を遠心分離（3600rpm、10min）後、その上澄み 10ml にサロゲート物質混合標準液（100mg/l）50μl を添加した。次に、固相ディスクの上にろ紙（孔径：1μm）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、ろ紙で試料水中の環境試料残留物を除去し、固相ディスクでフタル酸エステル類を回収する。次に、ろ紙を外し、固相ディスクのみとし、溶出溶媒として 2ml のアセトンで 10 分間フタル酸エステル類を溶出させ、次に 4ml で溶出させて吸引する操作を 2 回行い、合計 10ml 弱の溶出液を回収した。回収後、内部標準物質混合標準液を添加し、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の物質で、内部標準物質は注入誤差や装置の感度のばら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以下に示すように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。

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

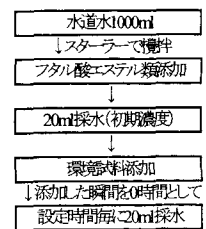


図-1 試料水の作成

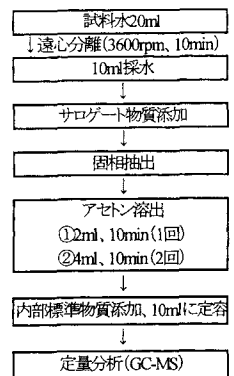


図-2 前処理方法

3. 実験結果および考察

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がわずかながら見られたが、本実験の測定結果には影響しない範囲であることが分かった。

図-3 に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。全ての底泥の添加量において DMP、DEP の濃度は初期から 24 時間経過まではほぼ変わらなかった。DBP は全ての底泥の添加量において濃度が減少したが、底泥の添加量が多いほど濃度の減少も大きかった。DEHP は底泥 0.5g 以外の添加量による平衡濃度にそれほど違いは見られなかったが、対象物質中では最も濃度が減少した。また、後者の 2 物質は、底泥の添加量を増加するほど底泥添加 1 時間後での濃度の減少が大きかったことがわかった。DBP のみの単一成分標準液を用い、底泥 10 g を添加して吸着実験を行った結果、1 時間で平衡濃度に達し、フタル酸エステル類混合標準液を使用した場合に比べると 10 時間程早かったものの、平衡濃度にそれほど違いは見られなかった。

表-2 に本実験で用いたフタル酸エステル類のオクタノール/水分配係数を示す。この値は環境省のデータを参考にした。実験結果と比較すると、疎水性の強い物質ほど吸着量が多いことがわかる。このことから吸着には吸着質の疎水性も影響すると考えられる。

図-4 に DBP と DEHP の Freundlich 式 $W = K_F C^{1/n}$ による吸着等温線を示す。ここで、平衡濃度は 24 時間後の濃度を用いた。その結果、DBP が $W = 0.7447 \times C^{2.1346}$ で DEHP が $W = 13.09 \times C^{2.5386}$ となった。本実験で用いた底泥は、どちらの対象物質も $1/n$ が 2 以上であり、吸着し難いものの、DEHP は DBP に比べて吸着されやすいことがわかった。

表-2 フタル酸エステル類のオクタノール/水分配係数

	DMP	DEP	DBP	DEHP
n-オクタノール/水分配係数	1.56(実測値)	2.47	4.72(実測値)	7.74(実測値)

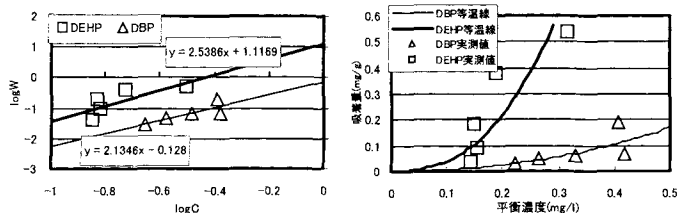


図-4 吸着等温線

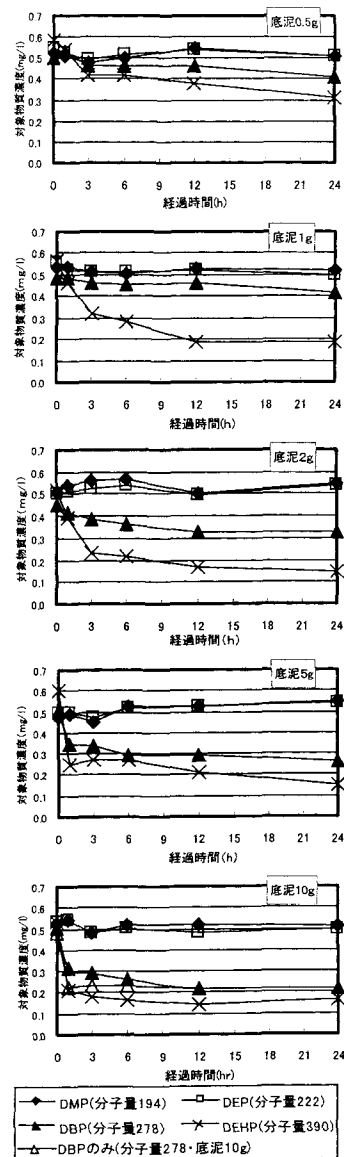


図-3 フタル酸エステル類の経時変化

4. まとめ

フタル酸エステル類は水中の浮遊性の粒子状物質に吸着され、沈降あるいは移動していくものと考えられるが、吸着には吸着剤のサイト特性の他、吸着質のオクタノール/水分配係数の様な吸着質の分子特性も関与し、本実験では DEHP のような疎水性の大きい物質ほど底泥に吸着される傾向がみられた。

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, 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、用水と廃水, Vol.41, No.12, 41-47, 1999