

水質試料中の有機リン酸トリエステル類の定量

Determination of Phosphoric Acid Triesters in Water Samples

倉田 泰人

Yasundo Kurata

Abstract

A determination method of 12 organophosphoric acid triesters in water samples was developed. Water sample was extracted with dechloromethane. The extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and concentrated to a volume of 1 ml using Kuderna-Danish apparatus. Sub-ppb levels of organophosphoric acid triesters were determined by gas chromatography/mass spectrometry. Method detection limits(MDLs) ranged from 0.003(ODP) to 0.087 $\mu\text{g/l}$ (TBXP). This method was applied to the analysis of environmental water samples. Eight organophosphoric acid triesters were detected in surface waters. In particular, TCEP was detected in each sample. Again, TBXP was detected at higher concentration levels than the others.

1 はじめに

有機リン酸トリエステル類(以下OPEと略す)はプラスチック製品の可塑材, 難燃剤として, また溶媒, 重合触媒, 燃料・潤滑油添加剤, 消泡剤等として開放系で大量に, かつ広範囲に使用されている¹⁾。そのため, 河川水²⁻⁵⁾, 工場排水⁶⁾, 底泥^{2, 5)}, 大気⁷⁾, 魚介類^{8), 9)}から検出されており, 環境中に広く分布していることが明らかにされている。

埼玉県では法律による規制を受けていない化学物質を中心に環境調査を平成2年度から実施してきた。平成6年度においては河川水・河川底質等に存在するOPEについて調査を実施した。

一般的に, OPEは試料から有機溶媒で抽出した後にはGC/FPD(Pフィルター)で分析される場合が多い^{2, 3, 10-13)}。しかしながら, 選択性の問題と昨今のGC/MSの普及により, 分析法の見直しが必要と考えられた。

OPEのGC/MSによる分析法開発についてはあまり報告がない^{5, 7, 14)}。しかも, 埼玉県が実施した環境調査で対象とした全ての物質を分析できる方法は報告されていない。したがって, 環境調査を実施するに先立ってそれぞれの環境試料を対象とした分析法を開発する必要が生じた。ここでは水質試料中の12種類のOPEについてGC/MSによる分析法を開発したので報告する。さらに河川表流水に対して行った環境調査の結果も併せて報告する。

2 材料及び方法

2・1 試薬等

有機リン酸トリエステル類: 本研究で対象としたOPEは12種類であり, それぞれの化学構造式と略称をFig. 1に, 物性をTable 1に示した。使用した標準品のメーカーとグレードはつぎのとおりである。

TEP・TAP・TPP・TCP(以上, 東京化成工業(株)EP), TBP・TNAP・TEHP(以上,

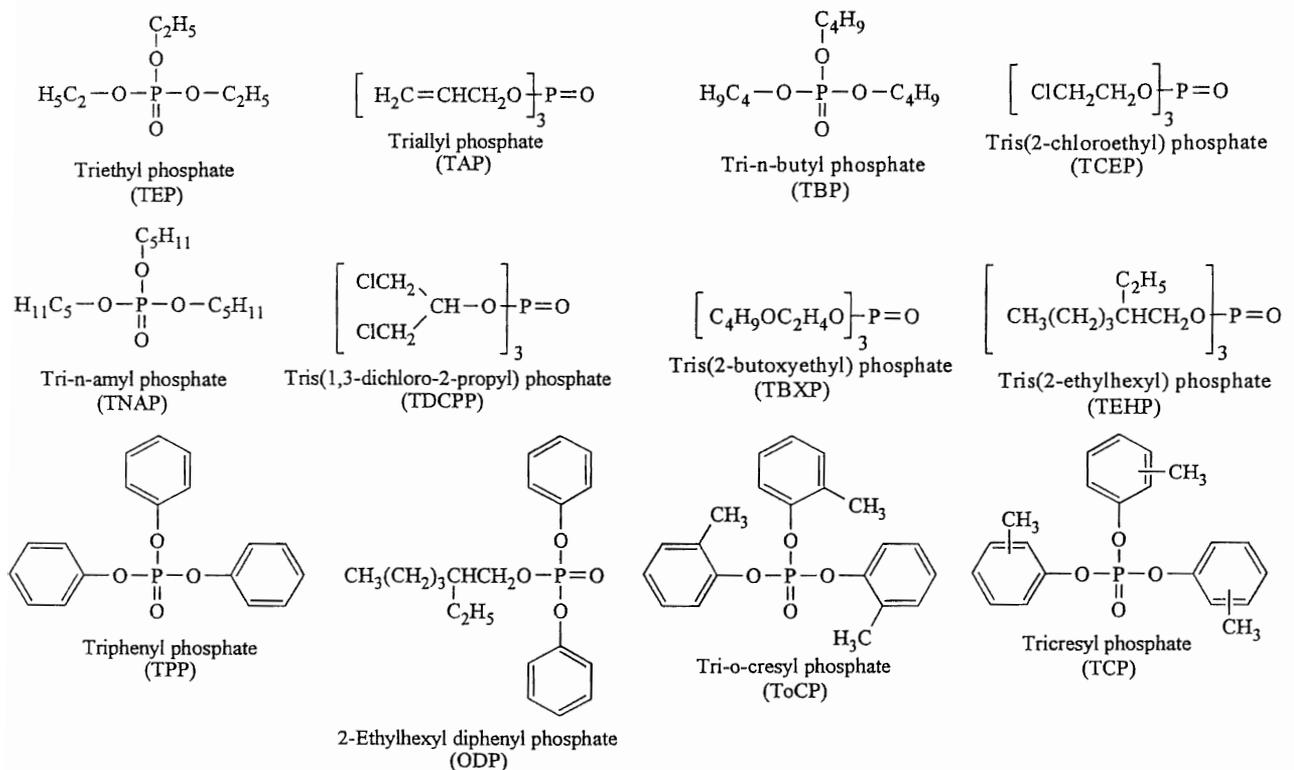


Fig.1 Structural formulas and abbreviations of 12 organophosphoric acid triesters

Table 1 Properties of 12 organophosphoric acid triesters

Compound	CAS No.	M.W.	d	mp.(°C)	bp.(°C)	LogPow	W.S.(mg/l) ^a
TEP	78-40-0	182.16	1.0695	-56.5	215-216	—	—
TAP	1623-19-4	218.19	1.09	—	—	—	—
TBP	126-73-8	266.32	0.982	<-80	289(decomp)	4.00	280
TCEP	115-96-8	285.49	1.425	-20	210~220(20mmHg)	1.49	8,300
TNAP	2528-38-3	308.40	0.96	—	—	—	—
TDCPP	13674-87-8	430.91	1.518	—	—	3.76	100
TBXP	78-51-3	398.48	1.020	<-70	222(4mmHg)	3.65	1,100
TPP	115-86-6	326.29	1.268	49.9	370	4.63	1.9
ODP	1241-94-7	362.41	1.090	-35	375	5.73	1.9
TEHP	78-42-2	434.64	0.926	<-70	216(5mmHg)	4.23	5.4 ^b
ToCP	78-30-8	368.37	1.17	-25~-30	410(slit decomp)	—	—
TCP	1330-78-5	368.37	1.162	<-35	420	5.10	0.36

^a Water Solubility

^b Calculated from Pow value.

東京化成工業(株)GR), ODP (東京化成工業(株)), TCEP (和光純薬工業(株)), TDPP・TBXP (以上,和光純薬工業(株)化学用), ToCP (Kodak社)。

OPE標準原液:各OPEについて1000mg/lの濃度のアセトン溶液を標準原液とした。

内部標準物質:GC/MS測定における内部標準物質として,ナフタレン-d₈,アセナフテン-d₁₀,フルオランテン-d₁₀,クリセン-d₁₂を使用した。これらはいずれもCambridge Isotope Lab.から入手した。

内部標準添加用溶液:ナフタレン-d₈,アセナフテン-d₁₀,フルオランテン-d₁₀,クリセン-d₁₂をそれぞれ0.2μg/mlの濃度で含むジクロロメタン溶液を内部標準添加用溶液とした。ナフタレン-d₈はTEPを,アセナフテン-d₁₀はTAP, TBPを,フルオランテン-d₁₀はTCEP, TNAPを,クリセン-d₁₂はTD

CPP, TBXP, TPP, ODP, TEHP, ToCP, TCPを測定するのに使用した。

ジクロロメタン,アセトン:関東化学(株)残留農薬試験用

無水硫酸ナトリウム:和光純薬工業(株)残留農薬試験用

ポリエチレングリコール200,ポリエチレングリコール300:和光純薬工業(株)試薬1級

PEG溶液:ポリエチレングリコール200,ポリエチレングリコール300をそれぞれ100mg/lの濃度で含むジクロロメタン混合液¹⁵⁾

回収率測定用水質試料:荒川上流に流入する中津川表流水を使用した。TCEPを0.020μg/l, TBPを0.009μg/lの濃度で含んでいたが,その他のOPEは検出されなかった。

2・2 分析操作

1 lの水質試料を2 lの分液ロートにとり、100mlのジクロロメタンで振とう抽出した。有機層は無水硫酸ナトリウムを充填したカラムを通して脱水・ろ過し、三角フラスコに入れた。さらに水層を50mlのジクロロメタンで振とう抽出し、有機層は同様の操作を繰り返して先の三角フラスコに合わせた。有機層を無水硫酸ナトリウムでさらに脱水し、抽出液はKuderna-Danish (KD)濃縮装置により約1 mlまで濃縮した。1 mlの内部標準添加用溶液及び50 μ lのPEG溶液を添加して窒素気流下で約1 mlまで濃縮し、これを測定試料溶液とした。

2・3 検量線の作成

OPE標準原液を混合し、ジクロロメタンで順次希

釈して対象物質をそれぞれ0.02~2 μ g/mlの数段階の濃度で含む混合標準溶液を調製する。各濃度の混合標準液1 mlにつき1 mlの内部標準添加用溶液及び50 μ lのPEG溶液を添加し、窒素気流で緩やかに約1 mlまで濃縮したものを検量線用試料とした。

2・4 GC/MS (SIM) の操作条件

分析に使用したGC/MS装置及びその操作条件をTable 2に示す。また、GC/MS-SIM分析におけるモニターイオンをTable 3に示す。TCPは異性体混合物であることから定量にはピークの最も大きいものを用いた。

なお、注入口ガラスインサートはジメチルジクロロシラン(DMCS)を用いて不活性化処理したものを使用した。

Table 2 Operating conditions for gas chromatography / mass spectrometry(GC/MS)

Gas chromatograph	HP-5890 series II (Hewlett Packard)
Detector	HP-5971A(Hewlett Packard)
	Ionization energy : 70eV (Electron Impact ; EI)
	Ionization current : 300 μ A
Column	J&W DB-5ms (30m \times 0.25mm id., film thickness 0.25 μ m)
Temperature	Column oven : 50 $^{\circ}$ C (1 min) $\xrightarrow{10^{\circ}$ C /min} 250 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{5^{\circ}$ C /min} 285 $^{\circ}$ C
	Injection port : 250 $^{\circ}$ C
	Transfer line : 280 $^{\circ}$ C
Carrier gas	He (carrier flow 1ml/min, under constant flow mode)
Injection mode	Splitless injection (purge activation time, 2 min)
Sample volume	1 μ l

Table 3 Characteristic ions for organophosphoric acid triesters and internal standards

Compound	Characteristic ion, m/z		
	Primary	Secondary	Secondary
TEP	155	99	127
TAP	137	177	99
TBP	99	211	155
TCEP	249	251	205
TNAP	99	239	169
TDCPP	381	191	383
TBXP	199	299	99
TPP	326	325	—
ODP	251	250	—
TEHP	99	211	—
ToCP	368	165	277
TCP	368	367	165
Naphthalene-d ₈	136	—	—
Acenaphthene-d ₁₀	164	—	—
Fluoranthene-d ₁₀	212	—	—
Chrysene-d ₁₂	240	—	—

3 結果及び考察

3・1 GC/MS測定におけるOPEのピーク分離

本研究で対象としたOPEのトータルイオンクロマ

トグラム及びSIMクロマトグラムをFig. 2, Fig. 3に示す。TEPのピークが若干テーリングした他は全て良好なピーク形状であった。

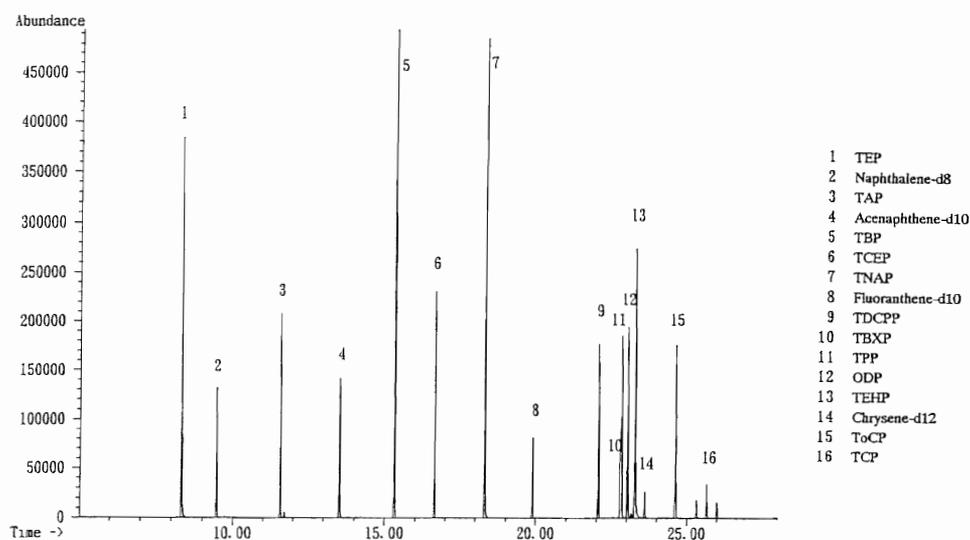


Fig.2 Total ion chromatogram of 12 organophosphoric acid triesters and internal standards

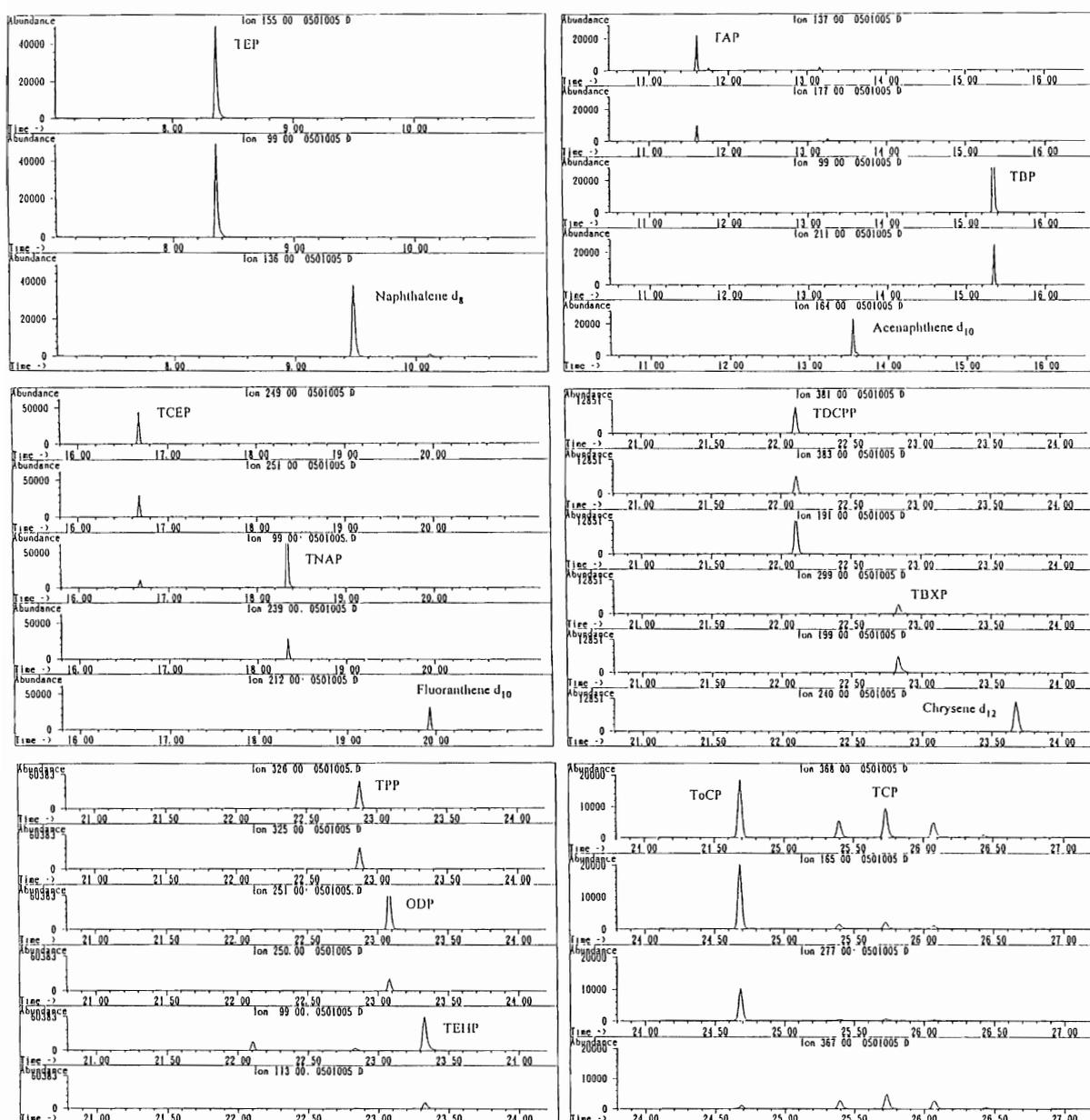


Fig.3 SIM chromatograms of 12 organophosphoric acid triesters and 4 internal standards

3・2 添加回収試験

剣持ら¹⁶⁾は水中のOPEを抽出する溶媒について検討した。その結果、特にTCEPに対してはヘキサンによる抽出が困難であることを報告している。またTBXPの回収率も若干低いことから、他のOPEと比べてこれらの水溶解度が高いことが理由と考えられる (Table 1を参照のこと)。今回対象にしているOPEの中でもTEPの水溶解度が特に高いことから、ジクロロメタンを抽出溶媒に使用して添加回収試験を行うことにした。

小塚ら⁷⁾は大気中のOPEの添加回収実験においてPEGを測定試料に添加した場合と添加しなかった場合の回収率を比較している。その結果、PEGを添加した場合に良好な回収結果が得られたことを報告して

いる。したがって、2・2節、2・3節の試料調製においてPEG溶液を試料に添加した。

河川表流水に対してOPEをそれぞれ0.2 $\mu\text{g/l}$ 、1 $\mu\text{g/l}$ の濃度になるように添加し、ジクロロメタンで抽出したときの回収率と変動係数をTable 4に示す。いずれの濃度においてもOPEがほぼ定量的に回収された。また、変動係数も小さいことから、サブppbからppbレベルの濃度範囲で分析を行うことができると考えられる。

3・3 検量線及び検出限界

検量線をFig. 4に示す。TBXPの検量線は緩やかな曲線となったが、他のOPEは原点を通る直線検量線となった。

Table 4 Recovery tests(n=4) of various organophosphoric acid triesters

Fortification Level	0.2 $\mu\text{g/l}$		1 $\mu\text{g/l}$		
	Compound	Recovery (%)	CV(%)	Recovery (%)	CV(%)
TEP		95.8	2.2	91.6	4.4
TAP		97.8	3.6	96.0	2.8
TBP		99.9	2.0	96.2	5.8
TCEP		107	3.3	104	2.0
TNAP		97.8	0.8	102	7.0
TDCPP		96.2	3.1	109	3.3
TBXP		99.5	6.6	106	7.0
TPP		99.7	2.1	112	1.6
ODP		93.7	2.9	108	1.8
TEHP		92.3	4.3	94.6	7.3
ToCP		95.4	2.2	105	5.3
TCP		99.5	3.2	103	6.7

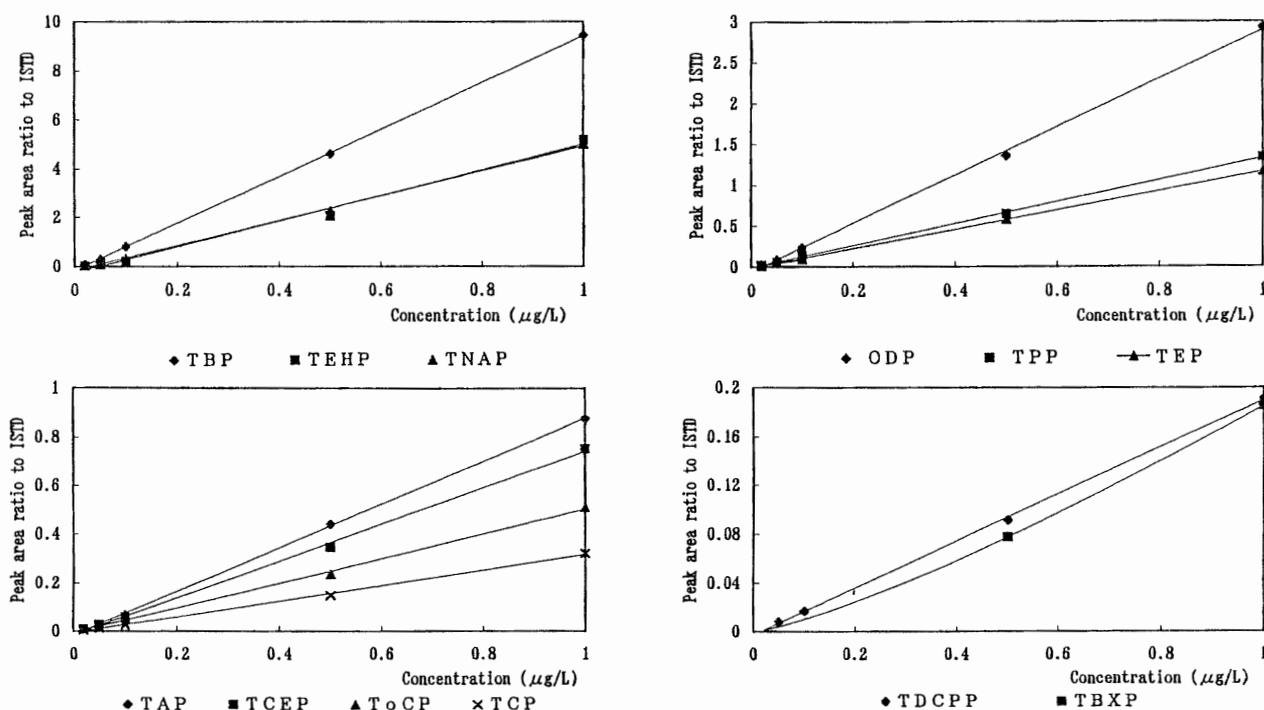


Fig.4 Calibration curves for 12 organophosphoric acid triesters

方法の検出限界 (Method Detection Limit, MDL) を求めるのにそれぞれの OPE に対して適当な濃度における添加回収試験を行った。試験は河川水に対して添加して行った。各 OPE の SIM クロマトグラムにおいて応答の SN 比が約 5 になるような濃度の 5 倍に相当する濃度で添加した。添加濃度, 回収濃度, 相対標準偏差 (RSD) 及び MDL を Table 5 に示す。ここで MDL は次式^{17, 18)}から計算した。

$$MDL = t(n-1, 1-\alpha=.99) \times Sc$$

ここで, $t(n-1, 1-\alpha=.99)$ は 99% 信頼水準と $n-1$ の自由度で算定される標準偏差に特有の スチューデントの t である。

Sc は繰り返し分析の標準偏差

その結果, 各 OPE とも低濃度まで測定できることがわかった。しかし, TBXP の検出はイオン源の汚れ具合に特に影響を受けた。清浄な場合には MDL 程度までの測定が行えたが, イオン源が汚染されるにしたがって低濃度での検出が困難となり, 検出限界が高くなる傾向があった。

3・4 環境試料への適用

本法を河川表流水に対して適用し, 環境調査を実施した。県内 7 地点について 2 回ずつ実施した調査結果を Table 6 に示す。

TEP, TBP, TCEP, TDCPP, TBXP,

Table 5 Recovery data(n=7) and method detection limits of organophosphoric acid triesters

Compound	Fortification level($\mu\text{g/l}$)	Recovery (RSD) ($\mu\text{g/l}$, %)	MDL ($\mu\text{g/l}$)
TEP	0.050	0.052 (6.2)	0.010
TAP	0.100	0.110 (7.1)	0.025
TBP	0.020	0.021 (7.7)	0.005
TCEP	0.040	0.043 (10.8)	0.015
TNAP	0.040	0.040 (5.8)	0.007
TDCPP	0.100	0.105 (3.9)	0.013
TBXP	0.600	0.725 (3.8)	0.087
TPP	0.050	0.050 (4.3)	0.007
ODP	0.050	0.049 (1.9)	0.003
TEHP	0.100	0.108 (5.6)	0.019
ToCP	0.050	0.048 (6.5)	0.010
TCP	0.100	0.098 (6.4)	0.020

Table 6 Concentrations of organophosphoric acid triesters in surface waters(unit: $\mu\text{g/l}$)

Compound	Sampling location and sampling date						
	Tone Weir, Tone River Oct 12, 1994 Feb 27, 1995	Oyahana Bridge, Ara River Oct 13, 1994 Feb 28, 1995	Akigase Weir, Ara River Oct 25, 1994 Feb 15, 1995	Sasame Bridge, Shingashi River Oct 25, 1994 Feb 15, 1995	Iruma Bridge, Iruma River Oct 25, 1994 Feb 27, 1995	Hachijo Bridge, Naka River Oct 19, 1994 Feb 15, 1995	Takumi Bridge, Ayase River Oct 19, 1994 Feb 15, 1995
TEP	nd nd	nd nd	nd 0.018	0.012 0.072	nd nd	0.047 0.040	0.067 0.091
TAP	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd
TBP	nd 0.022	nd 0.014	0.027 0.021	0.065 0.13	0.065 0.11	0.051 0.10	0.12 0.36
TCEP	0.022 0.066	tr(0.011) 0.083	0.087 0.064	0.33 0.23	0.062 0.25	0.38 0.22	0.75 0.25
TNAP	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd
TDCPP	nd nd	nd 0.020	nd nd	tr(0.010) 0.037	nd 0.016	0.013 0.017	0.041 0.037
TBXP	0.17 0.53	nd 0.54	0.74	0.44 1.8	nd 1.9	0.65 1.8	1.6 2.2
TPP	nd tr(0.006)	nd 0.010	nd 0.009	0.021 0.022	nd nd	0.018 0.023	0.16 0.055
ODP	nd tr(0.002)	nd nd	nd nd	nd 0.003	nd nd	nd 0.003	nd 0.010
TEHP	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd
ToCP	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd	nd nd
TCP	nd tr(0.010)	nd nd	nd tr(0.010)	nd tr(0.012)	nd tr(0.014)	nd tr(0.010)	0.54 0.18

nd = not detected (present at < MDL).

T P P の検出頻度が高かったが、検出濃度では T B X P が比較的高かった。また、人口の多い地域に位置する新河岸川・笹目橋、中川・八条橋、綾瀬川・内匠橋地点では7～8種類のO P E が検出された。特に、綾瀬川・内匠橋地点では他の地点よりも高い濃度で検出された。

4 ま と め

水質試料中の有機リン酸トリエステル類の分析法を開発した。水質試料をジクロロメタンで抽出することにより、水溶性の高いT E P を含む12種類の有機リン酸トリエステル類がほぼ定量的に回収された。そして、G C / M S による測定でこれら有機リン酸トリエステル類をサブ p p b レベルで分析することができた。検出限界は $0.003 \mu\text{g}/\text{l}$ (O D P) $\sim 0.087 \mu\text{g}/\text{l}$ (T B X P) であった。

本法を河川表流水に適用したところ、T E P, T B P, T C E P, T D C P P, T B X P, T P P, O D P, T C P の8種類が検出された。

参 考 文 献

- 1) 12093の化学商品, 化学工業日報社, 1993.
- 2) 若林明子: 有機リン系難燃性可塑剤による環境汚染, 東京都公害研究所年報, 110-113, 1980.
- 3) 福島実・川合真一郎: 難燃性可塑剤有機リン酸トリエステル類による水質汚濁の現状と推移, 生態化学, 8, 13-24, 1986.
- 4) L.S.Scheldon and R.A.Hites: Organic Compounds in the Delaware River, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1188-1194, 1978.
- 5) S.Ishikawa *et al.*: Determination of Trialkyl and Triaryl Phosphates in Environmental Samples, *Water Res.*, 19, 119-125, 1985.
- 6) 石井精一ら: 工場排水および生活排水中の有機リン酸トリエステル類の定量, 水質汚濁研究, 8, 529-535, 1985.
- 7) 小塚義昭ら: 大気中の有機リン酸トリエステル類

の分析法, 川崎市公害研究所年報, [20], 15-19, 1994.

- 8) P.Lombardo and I.J.Egry: Identification and Gas-Liquid Chromatographic Determination of Aryl phosphate Residues in Environmental Samples, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 62, 47-51, 1979.
- 9) 剣持堅志ら: 有機リン酸トリエステル類の環境における実態について(II), 岡山県環境保健センター年報, [6], 167-175, 1982.
- 10) 剣持堅志ら: 有機リン酸トリエステルの分析法, 岡山県環境保健センター年報, [3], 175-191, 1979.
- 11) 剣持堅志ら: 魚肉, 底質および水質中の有機リン酸トリエステル類の分析法, 食品衛生学雑誌, 21, 18-31, 1980.
- 12) 高橋保雄, 森田昌敏: 水中の有機化合物に関する研究(第3報) 水道水および水道原水中の有機塩素農薬, 有機リン農薬および有機リン酸トリエステル, 水質汚濁研究, 11, 161-168, 1988.
- 13) 四月朔日富司子ら: 環境中の残留可塑剤に関する研究(第1報) -ガスクロマトグラフィーによるフタル酸エステル系及びリン酸エステル系可塑剤の分析, 石川県保健環境センター年報, [31], 91-98, 1994.
- 14) 環境庁環境保健部保健調査室: 平成4年度化学物質分析法開発調査報告書, pp.131-147, 平成5年6月.
- 15) 奥村為男: 第32回大気汚染学会要旨集, 161-162, 1991.
- 16) 剣持堅志ら: 有機リン酸トリエステル類の分析法, 岡山県環境保健センター年報, [3], 175-191, 1979.
- 17) J.A. Glaser *et al.*: Trace Analysis for Wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1426-1435, 1981.
- 18) 環境庁環境保健部保健調査室: 水質, 底質モニタリング調査マニュアル, 1991.