

ミネラルウォーター中のフタル酸エステル類と無機成分

高橋保雄*, 栃本博*, 竹島有希*, 真木俊夫*

Phthalic Acid Esters and Inorganic Compounds in Mineral Water Samples

YASUO TAKAHASHI*, HIROSHI TOCHIMOTO*,
YUKI TAKESHIMA* and TOSHIO MAKI*

Keywords: ミネラルウォーター mineral water, フタル酸エステル phthalic acid ester, 無機成分 inorganic compound

緒言

有機化合物, 無機化合物に対する毒性評価は従来の致死性, 発癌性, 催奇形性等の毒性に加え, 最近では外因性内分泌攪乱物質(環境ホルモン)の毒性¹⁻²⁾が加わって来ている. その結果, 食品, 大気, 水中の微量有機化学物質が見直しされ始めている.

これら微量有機化合物の水中における同定確認は国内では1970年頃から, 磁場型パックドカラム-ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS³⁻⁶⁾)を用いて行われ始めた. また, それら微量有機化学物質の分析法開発及び濃度レベル等に関する調査研究は1980年前後から, 四重極型キャピラリーカラム-GC/MS等の分析機器で盛んに行われ, それに関する報文⁷⁻¹⁷⁾が多数報告されている.

それら微量有機化学物質の一つであるフタル酸エステル(PAE)類は環境ホルモン物質として, 取り上げられている. このPAE類の分析法及び濃度調査は多数報告¹⁸⁻²⁵⁾されているが, いずれも分析操作中の汚染の問題から, 測定値の信頼性が欠けている. 環境ホルモン問題を契機として, 環境庁水質保全局水質管理課は水質・底質・生物試料中のPAE分析法を見直し, 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル²⁶⁾を提示してきた.

そこで, 著者らは環境庁の外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルを用いて, 飲料水であるミネラルウォーター中のPAE類を調査し, 更に無機成分(陽イオン, 陰イオン)も調査し, 若干の結果知見を得たので報告する.

実験の部

1) 試料

1998年に都内で市販しているミネラルウォーター15種類を用いた. その内, 国内産では6種類中, ビン容器が1種類, ポリエチレン容器が5種類であり, 外国産では9種類中, ビン容器が4種類, ポリエチレン容器が5種類であった.

2) 試薬

2)-(1)PAEの標準品及び関連物質

対象としたPAE13種類の標準品, フタル酸ジメチル(DMP), フタル酸ジエチル(DEP), フタル酸ジ-n-プロピル(D-n-PP), フタル酸ジイソプロピル(D-iso-PP), フタル酸ジ-n-ブチル(D-n-BP), フタル酸ジイソブチル(D-iso-BP), フタル酸ジペンチル(DPeP), フタル酸ジヘキシル(DHxP), フタル酸ジヘプチル(DHP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP), フタル酸ジオクチル(DOP), フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP), フタル酸ブチルベンジル(BBP)(和光純薬社製, ジーエルサイエンス社製, キシダ社製の標準試薬または特級試薬), また標準品のサロゲート物質, フタル酸ジエチル-d₄, フタル酸ジイソブチル-d₄, フタル酸ジ-n-ブチル-d₄, フタル酸ジ-n-ヘプチル-d₄, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d₄, フタル酸ジシクロヘキシル-d₄, フタル酸ブチルベンジル-d₄(林純薬社製), 内標準物質としてピフェニル-d₁₀, フェナントレン-d₁₀, フルオランテン-d₁₀, クリセン-d₁₂(Aldrich社製).

2)-(2)PEAの試薬

抽出溶媒, 洗浄溶媒のヘキサン, アセトンは和光純薬

* 東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

社製で使用直前に未開封の残留農薬1000倍試験用を、また脱水剤の無水硫酸ナトリウムも和光純薬社製で未開封のPCB・フタル酸エステル試験用を使用した。

塩析剤の塩化ナトリウムは和光純薬社製の試薬特級を450で8時間加熱後、ガラス製デシケーターで使用直前まで放冷したものをを使用した。精製水は逆浸透水をポリプロピレン製タンクに貯蔵し、更にミリQ処理した精製水を活性炭カートリッジに通したものをを使用した。

ヘキサン抽出液を濃縮するのに用いた吹き付け用の窒素ガスは高純度窒素ガス（純度99.999%以上）をHewlett Packard社製の窒素用スペシャルガストラップの活性炭製ガスフィルタシステムカートリッジに通したガスを使用した。

2) (3)無機成分の試薬

Ca, Mg, Cl, NO₃, SO₄, F標準溶液（1000ppm）（和光純薬社製）、Na, K, Si標準溶液（1000ppm）（関東化学社製）、硝酸（和光純薬社製の有害金属測定用）、またその他の試薬は和光純薬社製の特級を使用した。

3) 装置及び分析条件

PEA類の定量分析は島津 - GC17A/島津 - QP5050を使用し、表1にGC/MSの分析条件を示した。一方、無機成分の定量分析では、Ca, Mg, Na, K, Siの陽イオ

表1. ガスクロマトグラフ/質量分析計の分析条件

| ガスクロマトグラフ | | | |
|------------------|---------------------------------|------------------|----------------|
| カラム | HP-1 (長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.1μm) | | |
| オープン温度 | 50 (2分保持)~10 /分~260 (5分保持) | | |
| キャリアーガス | ヘリウム | | |
| カラムヘッド圧 | 85.10kPa | | |
| 注入温度 | 240 | | |
| 注入量 | 1μl | | |
| 注入システム | スプリットレス (パージオフ時間: 1.0分) | | |
| 質量分析計 | | | |
| イオン化法 | EI | | |
| イオン化エネルギー | 70eV | | |
| インターフェース温度 | 270 | | |
| モニターイオン (m/z) | | | |
| DMP;163,194 | DEP;149,177 | D-iso-PP;149,209 | D-n-PP;149,209 |
| D-iso-BP;149,223 | D-n-BP;149,223 | DPeP;149,237 | BBP;149,206 |
| DHxP;149,251 | DHP;149,265 | DCHP;149,167 | DEHP;149,257 |
| | | | DOP;149,279 |

表2. 高周波誘導結合プラズマ発光分析の分析条件

| | | |
|------------------|----------|----------|
| 高周波出力 (W) | : 1150 | |
| トーチガス流量 | : 高速流量 | |
| 補助ガス流量 (L/min) | : 1.0 | |
| 観察位置 (mm) | : 15 | |
| ネブライザーガス圧力 (psi) | : 30 | |
| ポンプ回転数 (RPM) | : 100 | |
| ポンプチューブの種類 | : タイゴン | |
| 測定波長 (nm) | | |
| Ca 317.9 | Mg 279.0 | Na 588.9 |
| K 766.4 | Si 288.2 | |

表3. イオンクロマトグラフの分析条件

| | |
|--------|--|
| 分離カラム | : Dionex ION PAC AG4A (長さ250mm, 内径9mm) |
| 検出器 | : 電気伝導度検出器 |
| サプレッサー | : Dionex ASRS-I |
| 溶離液 | : 0.75mM炭酸水素ナトリウム / 2.2mM 炭酸ナトリウム |
| 流速 | : 1.0ml/分 |
| 注入量 | : 50μl |

ンは高周波誘導結合発光分析計 (ICP-PEA) でジャレールアッシュ ポリスキャン61ESSを使用し、表2に示した分析条件で、またCl, NO₃, SO₄, Fの陰イオンはイオンクロマトグラフィー計 (IC) でダイオネックス2000iを使用し、表3に示した分析条件で行った。

4) 定量方法

4) (1)PEAの定量方法

環境庁水質保全局水質管理課が提示した外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル²⁶⁾に従いPEA類を分析した。なお、水質試料水の回収率は所定量のサロゲート物質を用いて行い、DMPで44%、DMP以外のPAE類で93~120%であることを確認した。

4) (2)無機成分の定量方法

上水試験方法に従い、陽イオンをICP-PEAで、陰イオンをICで分析し、pH値はpHメーターで測定した。

結果と考察

1) ミネラルウォーター中のPEA類

表4は調査したミネラルウォーター(1)中のPEAの試験した検体数、PEAを検出した検体数、最高濃度と定量下限値である。D-n-BPは15件中2件、DEHPは15件中1件検出され、それぞれの定量下限値は0.3μg/Lである。検出した最高濃度はD-n-BPで1.5μg/L、DEHPで約13.2μg/Lであった。それ以外のPAE, 11種類は不検出であり、その定量下限値は0.1μg/Lである。

D-n-BP, DEHP汚染の認められたミネラルウォーターを検討したところ、容器自身からPEAの溶出は認められず、ガラス瓶の場合には容器の栓の内側に張り付けてあるフィルムからDEHP, ポリ瓶の場合には栓自身からD-n-BPが溶出していた。従って、PEA含有のフィルムまたは栓を用いたミネラルウォーターの場合には、ミネラルウォーターを満水または容器を転倒状態にすると、DEHPまたはD-n-BPは徐々にミネラルウォーター中に移行する。

ミネラルウォーターは店頭で置かれていることがあるので、野外に1ヶ月間放置した後、ミネラルウォーター中のPEA濃度を調べた。すなわち、ミネラルウォーター(2)はミネラルウォーター(1)と同一銘柄、同一ロットを同

表4. ミネラルウォーター中のフタル酸エステル類の濃度

(単位: $\mu\text{g/L}$)

| フタル酸エステル | ミネラルウォーター(1) | ミネラルウォーター(2) |
|-------------------------|--------------|--------------|
| D-n-BP | | |
| 試験した検体数 | 15 | 15 |
| 検出した検体数 | 2 | 2 |
| 最高値 | 1.5 | 0.9 |
| 定量下限値 | (0.3) | (0.3) |
| DEHP | | |
| 試験した検体数 | 15 | 15 |
| 検出した検体数 | 1 | 3 |
| 最高値 | 10.0 | 13.2 |
| 定量下限値 | (0.3) | (0.3) |
| D-n-BP, DEHP以外のフタル酸エステル | | |
| 試験した検体数 | 15 | 15 |
| 検出した検体数 | 0 | 0 |
| 最高値 | nd | nd |
| 定量下限値 | (0.1) | (0.1) |

ミネラルウォーター(1): 市販のミネラルウォーター

ミネラルウォーター(2): 同一時購入のミネラルウォーター(1)を野外に1ヶ月間放置

D-n-BP, DEHP以外のフタル酸エステル: DMP, DEP, D-ios-PP, D-n-PP, D-iso-BP, DPeP, DCHP, BBP, DHxP, DHP, DOP

一時に購入し、軒下に1ヶ月間放置したミネラルウォーター中のPEA濃度である。D-n-BPを検出したミネラルウォーター(1)は1ヶ月間放置後も検出されたが、2件中1件は濃度が下がった。D-n-BP濃度が下がったミネラルウォーターは購入するまでに転倒された有無に大きく影響されたと考えられる。一方、DEHPを検出したミネラルウォーター(1)は1ヶ月間放置後、DEHP濃度は高くなり、またDEHPを検出するミネラルウォーターの件数も新たに2件増えた。DEHP検出件数の増加と濃度が高くなったことから、1ヶ月間放置すると、容器の栓の内側に張り付けてあるフィルム中のDEHPが瓶内の空気及

び水滴を通して、徐々に移行したと考えられる。

2) ミネラルウォーター中の無機成分

水の特質を反映している無機成分として、Ca, Mg, Na, K, Siは主な陽イオンであり、Cl, NO₃, SO₄は主な陰イオンであり、その他として、F, pH値がある。表5は調査した国内産ミネラルウォーター、表6は調査した外国産ミネラルウォーター中の無機成分濃度の最小値、最高値、平均値である。なお、これら無機成分濃度はミネラルウォーターの容器にラベル表示してある濃度とほぼ同一であった。

国内産と外国産のミネラルウォーター中の無機成分濃

表5. 国内産のミネラルウォーター(6本)中の無機成分(10種類)の最小値, 最高値, 平均値

(単位: mg/L 但し, pH値は除く)

| 無機成分 | pH | Ca | Mg | Na | K | Si | Cl | NO ₃ | SO ₄ | F |
|------|-----|------|------|------|-----|------|------|-----------------|-----------------|-----|
| 最小値 | 7.2 | 6.9 | 1.0 | 2.1 | nd | 5.2 | 0.8 | nd | 1.4 | nd |
| 最高値 | 7.9 | 28.9 | 12.1 | 25.5 | 4.4 | 15.0 | 19.2 | 0.7 | 66.3 | 0.1 |
| 平均値 | 7.7 | 16.7 | 3.3 | 10.7 | 1.0 | 8.5 | 6.8 | 0.4 | 15.2 | 0.1 |

nd: 0.1mg/L未満

表6. 外国産のミネラルウォーター(9本)中の無機成分(10種類)の最小値, 最高値, 平均値

(単位: mg/L 但し, pH値は除く)

| 無機成分 | pH | Ca | Mg | Na | K | Si | Cl | NO ₃ | SO ₄ | F |
|------|-----|-------|------|------|-----|------|------|-----------------|-----------------|-----|
| 最小値 | 5.3 | 5.0 | 1.6 | 2.0 | nd | 2.5 | 3.3 | nd | 5.3 | nd |
| 最高値 | 8.2 | 192.9 | 54.3 | 41.8 | 6.0 | 13.9 | 13.7 | 4.0 | 543.6 | 0.7 |
| 平均値 | 7.2 | 71.5 | 15.0 | 11.7 | 1.8 | 5.6 | 6.7 | 0.9 | 83.4 | 0.1 |

nd: 0.1mg/L未満

度を比較すると、SiとCl以外の無機成分では国内産のミネラルウォーターは最小値と最高値の差が小さかった。また国内産と比べ、外国産の平均値が小さい成分はpH値であり、逆に平均値が大きい成分は特にSO₄、Ca、Mgであった。すなわち、外国産ミネラルウォーターの中には弱酸生のミネラルウォーターがあり、硬度濃度の高い(Ca、Mgの高い)ミネラルウォーターがあり、またSO₄濃度の高いミネラルウォーターがあったためである。別の見方をすれば、外国産ミネラルウォーターにはCa、Mg、SO₄濃度が特に高い製品もあったが、国内産ミネラルウォーターと同濃度の製品もあった。

ま と め

著者らはミネラルウォーター中のPEA13種類と無機成分10種類を調査した。

その結果、PEA類ではミネラルウォーター中のD-n-BPは15件中2件、DEHPは15件中1件検出され、それ以外のPAE類は不検出であった。検出した最高濃度はD-n-BPで1.5 µg/L、DEHPで約13.2 µg/Lであった。D-n-BP、DEHP汚染の認められたミネラルウォーターを検討したところ、容器自身からPEAの溶出は認められず、ガラス瓶の場合には容器の栓の内側に張り付けてあるフィルムからDEHPが、ポリ瓶の場合には栓自身からD-n-BPが溶出していた。

一方、無機成分濃度はラベル表示とほぼ同じであった。国内産と外国産のミネラルウォーター中の無機成分を比較すると、SiとCl以外の無機成分では国内産のミネラルウォーターは最小値と最高値の差が小さかった。外国産ミネラルウォーターにはSO₄、Ca、Mg濃度が特に高い製品もあったが、国内産ミネラルウォーターと同濃度の製品もあった。

なお、この報文は日本環境化学会第9回環境化学討論会(2000年6月、北海道)における発表の一部である。

文 献

- 1) Colborn, T. and Clement, C. (eds): Chemically-induced alterations in sexual and functional development. The wildlife/human connection, Princeton Sci. Pub., 403PP.
- 2) Soto, A., Sonnenschein, C. and Colborn, T. (eds): *Comments Toxicol.*, 5, 315-506, 1996.
- 3) 古賀実, 篠原亮太, 貴戸東, 他: 水質汚濁研究, 1, 23-32, 1978.
- 4) 大国信行, 三橋隆夫, 足立一彦: 兵庫県衛研報告, 19, 1-6, 1984.
- 5) 尾崎邦雄, 富永泰子, 黒崎裕人: 新潟公害研報告, 10, 12-18, 1985.
- 6) 高橋保雄: 水質汚濁研究, 10, 171-179, 1987.
- 7) Suzuki, M., Yamato, Y. and Akiyama, T.: *Water Reserach*, 12, 771-781, 1978.
- 8) 高橋保雄, 森田昌敏, 土屋悦輝: 東京衛研年報, 30, 224-226, 1979.
- 9) Yamato, Y. and Suzuki, M.: *Water Reserach*, 14, 1435-1438, 1980.
- 10) 渡辺貞夫, 渡辺重信, 池田陽男: 神奈川県衛研報告, 10, 53-56, 1980.
- 11) 富永泰子, 尾崎邦雄, 向井博之, 他: 新潟公害研報告, 7, 70-74, 1982.
- 12) 尾崎邦雄, 富永泰子, 黒崎裕人: 新潟公害研報告, 8, 70-74, 1983.
- 13) 大国信行, 三橋隆夫, 足立一彦: 兵庫県衛研報告, 18, 61-63, 1983.
- 14) 高橋保雄, 中川順一, 細川奈津子, 他: 東京衛研年報, 45, 165-172, 1994.
- 15) 高橋保雄, 中川順一, 細川奈津子, 他: 環境化学, 5, 207-214, 1995.
- 16) 森口泰男, 塩出貞光, 竹中勝信, 他: 水道協会雑誌, 63, 28-37, 1994.
- 17) 山口之彦, 福島実, 藤田忠男, 他: 環境化学, 1, 56-63, 1991.
- 18) EPA Method 506, US EPA
- 19) EPA Method 525.2, US EPA
- 20) EPA Method 8270B, US EPA
- 21) 環境庁環境保健部環境安全課: 昭和50年度化学物質分析法開発調査報告書
- 22) 環境庁環境保健部環境安全課: 昭和56年度化学物質分析法開発調査報告書
- 23) 環境庁環境保健部環境安全課: 昭和58年度化学物質分析法開発調査報告書
- 24) 環境庁環境保健部環境安全課: 昭和59年度化学物質分析法開発調査報告書
- 25) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成7年度化学物質分析法開発調査報告書
- 26) 環境庁水質保全局: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル, 1998.