

加熱脱着法による室内空气中フタル酸エステル類の 微量分析法

岡本 寛*, 川本厚子*, 有賀孝成*,
押田裕子*, 安田和男*

Determination of Trace Phthalic Acid Esters in Indoor Air using Thermal Desorption GC/MS System

Yutaka OKAMOTO*, Atsuko KAWAMOTO*, Takanari ARIGA*,
Hiroko OSHIDA* and Kazuo YASUDA*

Keywords: 加熱脱着thermal desorption, フタル酸エステル類phthalic acid esters, フタル酸ジブチルDBP, フタル酸ジ-2-エチルヘキシルDOP, 室内空気indoor air, 定量法determination, ガスクロマトグラフ/質量分析計GC/MS

緒 言

近年,ホルムアルデヒド,トルエン等の揮発性有機化合物や有機リン系殺虫剤,フタル酸エステル類,有機リン酸トリエステル類等によるシックハウス症候群が注目されている.このうち,フタル酸エステル類は主にプラスチックの可塑剤として大量に使用されており,住宅建材,施行剤または家具等からの揮発により室内空気を汚染する物質として注目されており,建設省(現,国土交通省),厚生省(現,厚生労働省),通商産業省(現,経済産業省),林野庁を母体とする健康住宅研究会は優先取り組み物質の一つとして報告している¹⁾.フタル酸エステル類のなかには精子形成能への影響²⁾,精巢の病理組織学的変化³⁾等内分泌攪乱物質の疑いが持たれているものがあり,フタル酸ジ-*n*-ブチル,フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては室内濃度の指針値が厚生労働省により設定されている^{4,5)}.

フタル酸エステル類の分析法としては固体吸着-溶媒抽出-GC/MS法が開発されているが^{6,7)},ブランク値の低減化が困難であり,室内空气中濃度が低いため,大量のサンプルを必要とする.狭い空間でこの方法を用いて測定するとサンプリング装置が空気清浄機として働くため,実際の汚染レベルより低い測定値が得られる恐れがある.

筆者らは前報⁸⁾で加熱脱着法による室内空气中有機リン系殺虫剤の微量分析法を報告した.この方法はブランク値の低減化が容易で,少量のサンプルで微量化合物の分析ができることが分かった.そこで今回,この固体吸着-加熱脱着-GC/MS法を用いてフタル酸エステル類(12化合物)の分析法の検討を行ったので報告する.

実 験

1. 試薬 標準物質: フタル酸ジメチル(DMPと略す,以下同

様),フタル酸ジエチル(DEP),フタル酸ジイソブチル(DiBP),フタル酸ジ-*n*-ブチル(DnBP),フタル酸ベンジルブチル(BBP),フタル酸ジ-*n*-ヘキシル(DnHxP),フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP),フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)(以上,フタル酸エステル試験用,和光純薬工業(株)製) フタル酸ジアリル(DAP)(1級,和光純薬工業(株)製) フタル酸ジ-*n*-オクチル(DnOP)(1級,東京化成工業(株)製) フタル酸ジイソノニル(DiNP)(特級,和光純薬工業(株)製) フタル酸ジヘプチル(DHpP)(東京化成工業(株)製) 内標準物質:フルオランテン-d₁₀(C/D/N ISOTOPS社製) その他の試薬:アセトン(残留農薬試験用,和光純薬工業(株)製) メタノール(残留農薬・PCB試験用,和光純薬工業(株)製) ポリエチレングリコ-ル200(PEG-200),ポリエチレングリコ-ル300(PEG-300)(1級,和光純薬工業(株)製) Tenax-TA(60-80メッシュ,パ-キンエルマ-社製) 精製窒素ガス:窒素ガスを未使用の捕集管に通気して精製したもの

2. 捕集管 ガラス製サンプルチューブ(4 mm i. d. × 160 mm, ジ-エルサイエンス社製)にTenax-TA 100 mgを充填し,両端をシラン処理した石英ウ-ルで固定し,使用前に純ヘリウムを毎分50 mL流しながら,320 °Cで1時間加熱しコンデイションニングを行った.

3. 装置 加熱脱着装置:サ-マルディソ-ブションコ-ルドトラップインジェクタ-(TCT,クロムパック社製,スプリット注入ができる様にパ-ジガスベントフロ-ラインを切断して内径0.25 mm,長さ2.41 mのキャピラリ-カラムを接続して使用した)

ガスクロマトグラフ/質量分析計:HP6890, HP5973(ヒュ-レットパッカ-ド社製)

吸引ポンプ:HIBLOW AIR PUMP SPP-6GAS(テクノ高槻社

* 東京都立衛生研究所多摩支所理化学研究科 190-0023東京都立川市柴崎町3-16-25

* Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health, 3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

製)

積算流量計: WET GAS METER W-NK-0.5A (シナガワ社製)
 4. 標準液の調製 標準原液: DhPp及びDiNPiは異性体の混合物のため各300 mg, その他のフタル酸エステルは各100 mg をとりアセトンに溶解して100 mLとし混合標準原液を調製した.

内標準原液: フルオランテン-d₁₀ をアセトンに溶解して500 µg/mL溶液を調製した.

PEG混合液: PEG-200及びPEG-300をメタノールに溶解して10 % (v/v) 混合溶液を調製した.

検量線用標準液: フルオランテン-d₁₀ 5 µg/mL及びPEG-200, PEG-300をそれぞれ5,000 ppm (v/v) を含む, フタル酸エステル濃度がそれぞれ0-800 µg/mLのメタノール溶液を調製した (DhPp, DiNPiは3倍の濃度を含む).

添加回収実験用標準液: フタル酸エステル濃度がそれぞれ200 µg/mLのメタノール溶液を調製した (DhPp, DiNPiは3倍の濃度を含む).

5. 分析操作 吸引ポンプを用い, 流量毎分100 mL程度で室内空気を捕集管に通気し24時間試料の採取を行った (吸引空気量: 150 L). 試料採取後の捕集管はサンプルチューブ用キャップで密栓し, 活性炭入りのデシケータに入れて分析直前迄室温で保存した. 分析時に捕集管に0 µg/mLの検量線用標準液1 µLを添加し, 精製窒素ガスを毎分50 mLで

分間通気して水分, メタノール及びアセトンをバジした後, TCTにバックフラッシュモードになる様に装着しGC/MSに試料を導入して分析した. 空試験については, 未使用の捕集管を用い同様の操作を行った. TCTの分析条件を表1に, GC/MSの分析条件を表2に示す.

結果及び考察

1. 相対感度及びその再現性とPEG濃度の関係

フルオランテン-d₁₀ 5 µg/mLを含み, PEGを含まない, DMP, DnBP及びDEHP濃度がそれぞれ0-100 µg/mLの混合標準液を用いて検量線を作成すると右肩上がりの二次曲線になり, 100 µg/mLの標準液の繰り返し測定 (n=3) で変動率 (%) がDMP 7.9%, DnBP 0.65%, DEHP 7.0%でDMPとDEHPの再現性が良くなかった.

検量線が右肩上がりの二次曲線になることから, TCTからGC/MSの経路の間でフタル酸エステルが吸着されていることが考えられるため, 吸着の活性点をキャッピングする目的で標準液にPEGを加えることを検討した.

フルオランテン-d₁₀ 5 µg/mL及びDMP, DnBP, DEHPをそれぞれ100 µg/mL含む標準液中のPEG-200及びPEG-300の濃度をそれぞれ0-7,000 ppm (v/v) の範囲で変えた時のPEG濃度

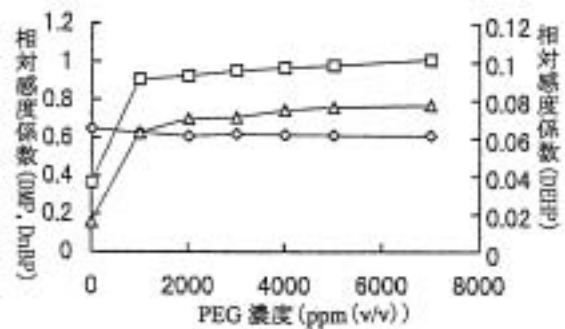


図1. 標準液中のPEG濃度の相対感度係数に及ぼす影響

DMP
 DnBP
 DEHP

表1. TCTの分析条件

キャリアガス	: He (カラム入口圧 1.0kgf/cm ²)
パージ流量	: 11.3 mL/min
スプリット比	: 1.3 : 11.3
トラップ管冷却温度	: -100
パージ温度	: 300
パージ時間	: 10 min
インジェクション温度	: 300
インジェクション時間	: 10 min
GC注入口温度	: 270

表2. GC/MSの分析条件

カラム	DB-1 30m (長さ) × 0.25mm (内径) × 0.25 µm (膜厚)			
カラム温度	100 (5min) - 8 /min - 320 (5min)			
キャリアガス	He (カラム入口圧 1kgf/cm ²)			
トランスファー温度	260			
イオン源温度	250			
モニタイオン				
	定量用	確認用	定量用	確認用
DMP	m/z 163	m/z 194	DhPp	m/z 149 265
DEP	m/z 149	m/z 177	DChP	m/z 149 167
DAP	m/z 132	m/z 189	DEHP	m/z 279 149
DiBP, DnBP	m/z 149	m/z 223	DnOP	m/z 149 279
BBP	m/z 206	m/z 149	DiNP	m/z 293 149
DnHxP	m/z 251	m/z 233	フルオランテン-d ₁₀	m/z 212

と内標準物質に対するフタル酸エステルの相対感度の関係を求めた(図1)。DMPはPEG濃度に関係なく、ほぼ一定の相対感度であったが、DnBPとDEHPはPEG濃度と共に相対感度が高くなり、PEG濃度4,000 ppm(v/v)以上でほぼ一定の相対感度を示した。PEGを5,000 ppm(v/v)含む標準液の繰り返し測定(n=3)の変動率(%)はDMP 0.076%、DnBP 0.48%、DEHP 0.34%で再現性が非常に良くなり、またPEG 5,000 ppm(v/v)を含む標準液ではDMP、DiBP、DEHPは0-100 µg/mLの範囲で相関係数0.998以上の直線であったので以下の実験では標準液中のPEG濃度を5,000 ppm(v/v)とした。

2. 検量線

検量線用標準液1 µLを未使用の捕集管に添加し溶媒をバジした後、TCTにバックフラッシュモードになる様に装着し、GC/MSに試料を導入して得られたピーク面積から検量線を作成した。DHPとDiNPは2,400 µg/mLまで相関係数0.999以上の直線性が認められ、その他のフタル酸エステルはDnOP以外は800 µg/mLまで相関係数0.997以上の直線性があり、DnOPの相関係数は0.991であった。なお、DHPとDiNPは数多くの異性体の混合物であるため、最大ピークを含むDHPは連続する3つのピーク、DiNPは連続する5つのピークの面積の和を求め検量線を作成した。

3. 破過試験

捕集管を直列に2本つなぎ、前段の捕集管に添加回収実験用標準液1 µLを添加した後、35の恒温槽に入れ前段より室内空気を100 ml/minで150 L通気した。この条件では12物質とも後段に破過しないことが確認された。

4. 添加回収実験

捕集管に添加回収実験用標準液1 µLを添加し、室内空気を100 mL/minで150 L通気した(n=3)。同時に標準品無添加の捕集管に室内空気を100 mL/minで150 L通気し(n=1)、その測定値の差より回収率を求めた(表3)。DAP以外の11化合物の回収率は94.5%-105.4%、その変動係数(%)は3.0%以下で良好な結果であった。なおDAPについては、この方法では定量不可能であり、加熱脱着の前に誘導体化する等の検討が必要である。

5. 検出限界

空試験を3回行い、ブランク値を生じたフタル酸エステル(9物質)については標準偏差の10倍を検出限界とし、ブランク値を生じないフタル酸エステル(2物質)については標準液のクロマトグラムよりS/N=3を求め検出限界とした。室内空気150 Lを採取した時の検出限界を表4に示す。固体吸着-加熱脱着-GC/MS法は固体吸着-溶媒抽出-GC/MS法と

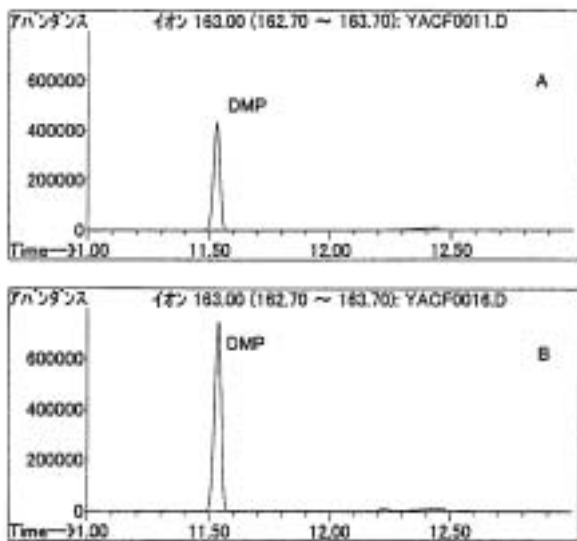


図2. DMPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (50ng)
(B)室内空気(150L)

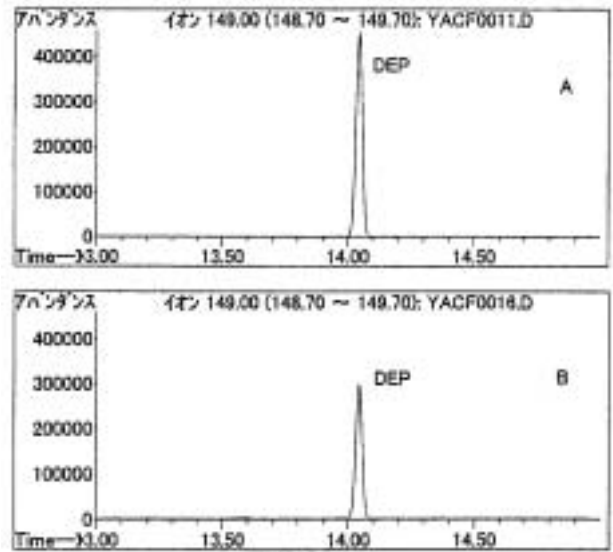


図3. DEPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (50ng)
(B)室内空気(150L)

表3. 添加回収率 (n=3)

	DMP	DEP	DAP	DiBP	DnBP	BBP	DnHxP	DHP	DCHP	DEHP	DnOP	DiNP
回収率 (%)	98.9	98.9	14.2	101.9	95.4	95.0	99.3	104.2	104.3	94.5	105.4	105.1
変動係数 (%)	2.3	1.7	5.6	1.4	3.0	1.2	1.9	1.5	1.3	1.6	1.3	1.4

表4. 検出限界 (ng/m³) 及び室内空気分析例 (ng/m³)

	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BBP	DnHxP	DHP	DCHP	DEHP	DnOP	DiNP
検出限界	0.47	0.18	0.058	0.73	0.17	0.27	0.24	0.065	0.45	0.24	1.38
室内空気濃度	465	142	36.1	1452	1.28	nd	19.0	0.99	239	0.79	7.86

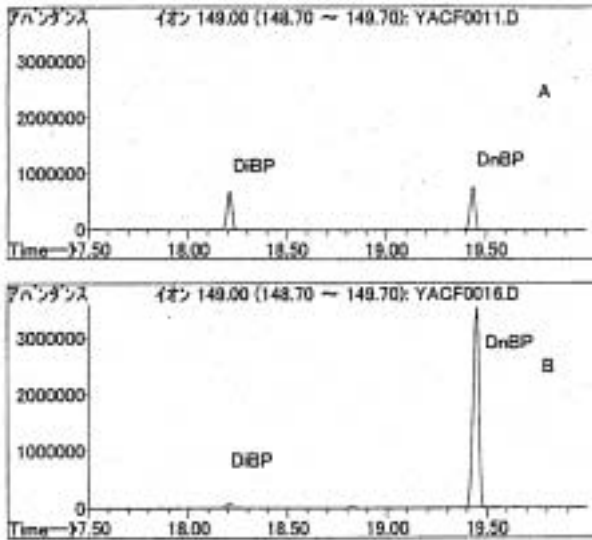


図4. DiBP及びDnBPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (DiBP 50ng, DnBP 50ng)
(B)室内空気(150L)

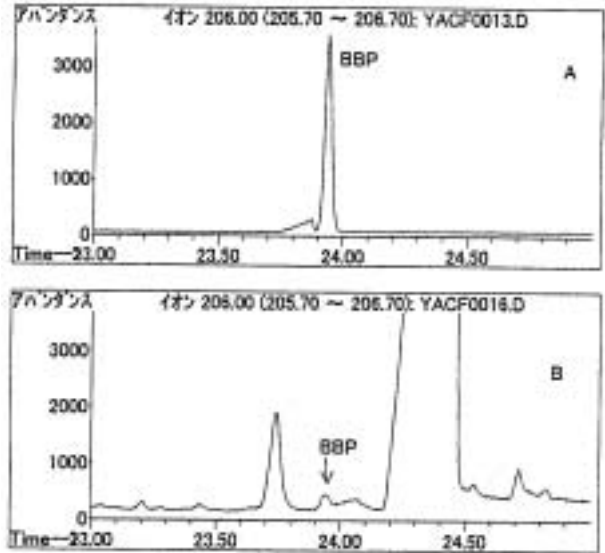


図5. BBPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (2ng)
(B)室内空気(150L)

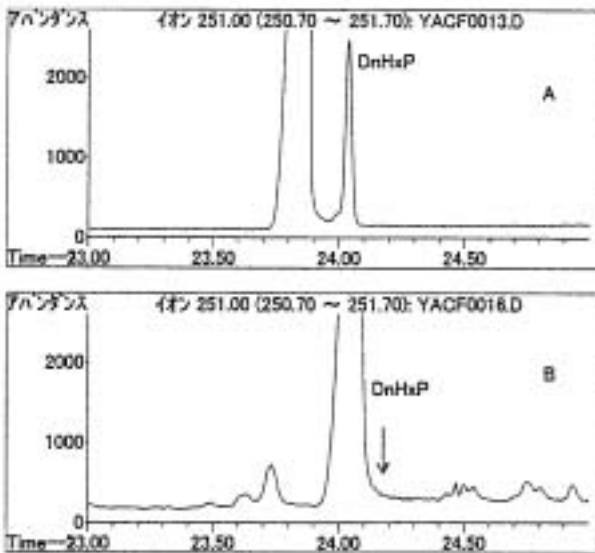


図6. DnHxPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (2ng)
(B)室内空気(150L)

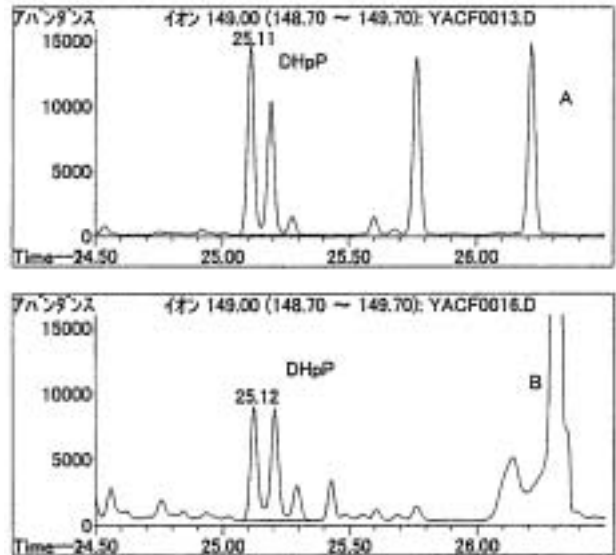


図7. DHPpのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (6ng)
(B)室内空気(150L)

比較すると、ブランク値低減化の操作が簡単なためTCTのキャリアガス精製が適切であればブランク値を低くすることができ、またそのバラツキを小さくすることが可能であった。そのため、DiNP以外のフタル酸エステル類の検出限界は1ng/m³以下であり微量分析が可能である。なお、DiNPの検出限界は1 ng/m³以上であったが、使用した標準品が数多くの異性体の混合物であったためである。

6. 室内空気分析例

当研究所室内環境実験室の空気試料と標準品をGC/MSにより測定したときのSIMクロマトグラムを図2 - 図11, 測定結果を表4に示す。11物質中DnHxPを除く10物質が検出された。検出限界を低くすることができたため、最も検出量が

少ないDnOPでも表4で比較してみると検出限界の3.3倍であり微量成分の分析が可能である。

まとめ

少量の空気試料で測定でき、分析操作が簡易な加熱脱着法によるフタル酸エステル類の分析法を検討した。標準液及び試料採取後の捕集管にPEGを添加することにより、検量線は安定した直線性を示した。さらにTCT装置をスプリット注入できることにし、高濃度迄の測定ができるようになった。またブランク値をかなり低くすることができたため微量分析が可能になり、クリーンな空間からかなり汚染された空間までの測定が可能である。

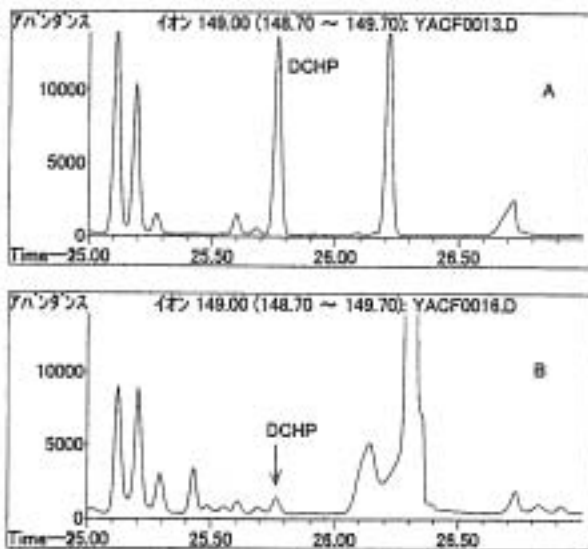


図8. DCHPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (2ng)
(B)室内空気(150L)

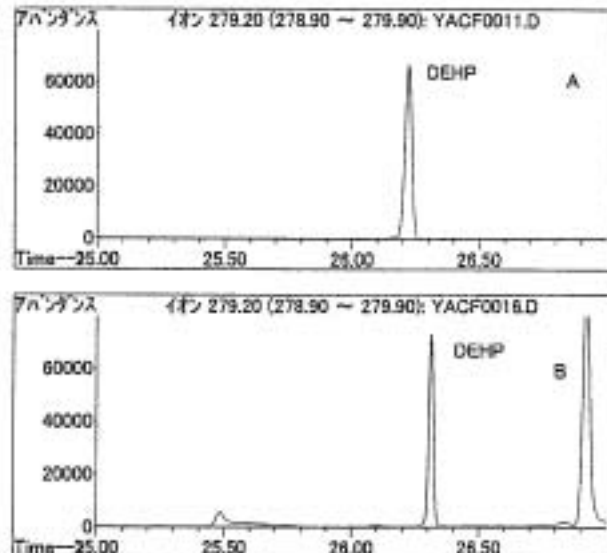


図9. DEHPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (50ng)
(B)室内空気(150L)

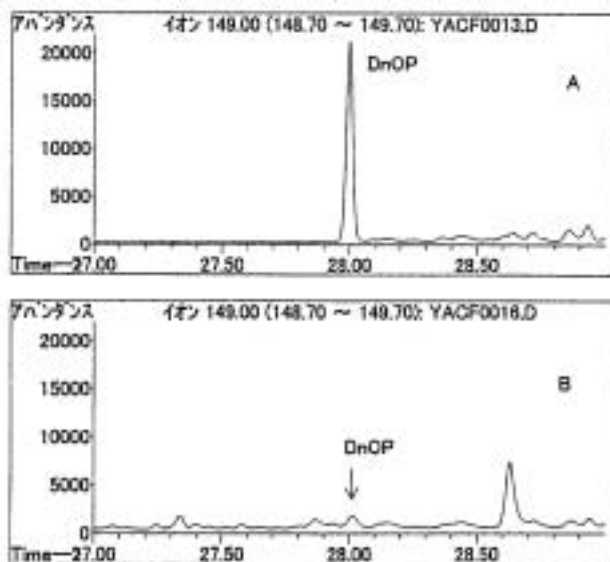


図10. DnOPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (2ng)
(B)室内空気(150L)

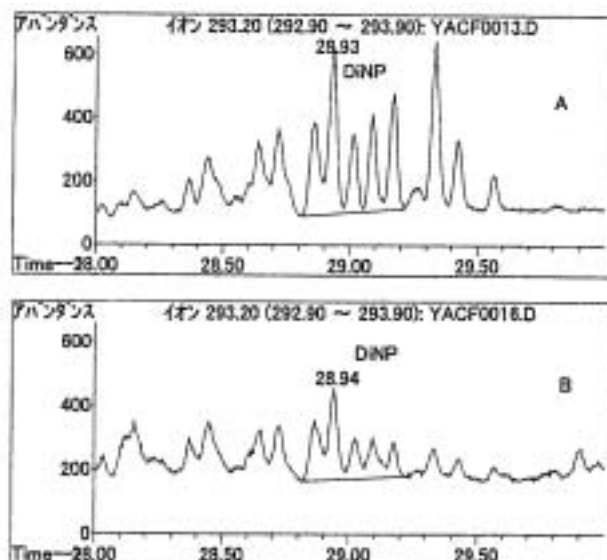


図11. DiNPのSIMクロマトグラム
(A)標準品 (6ng)
(B)室内空気(150L)

文 献

- 健康住宅研究会 - 設計・施工ガイドライン：健康住宅研究会，1998．
- Wine, R.N., Li, L.H., Barnes, L.H., et al.: Environ. Health Perspect., 105, 102-115, 1997.
- Poon, R., Lecavalier, P., Mueller, R., et al.: Food Chem. Toxicol., 35, 225-235, 1997.
- シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書 - 第4回 - 第5回のまとめについて - : 厚生省生活衛生局生活化学安全対策室, 2-3, 2000．
- シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書 - 第6回 - 第7回のまとめについて - : 厚生労働省医薬局化学物質安全対策室, 2-3, 2001．
- 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, 264-274, 1996．
- 斎藤育江, 大貴文, 瀬戸博, 他: 室内環境学会誌, 2, 54-55, 1999．
- 岡本 寛, 川本厚子, 有賀孝成, 他: 東京衛研年報, 52, 213-216, 2001．