ポリウレタンフォームプラグによる大気中のフタル酸 エステルの捕集

山崎 裕康, 桑田 一弘*

(1976 年 4 月 15 日受理)

ガラスファイバーフィルターとポリウレタンフォームプラグを組み合わせることによって大気中のフタル酸エステル, すなわちフタル酸ジブチル (DBP), フタル酸ジヘプチル (DHP), フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) を効率よく捕集することができた。ガラスファイバーフィルターとポリウレタンフォームプラグを内径 20 mm, 長さ 14 cm のガラス管に装てんし, このガラス管を通して大気を 28 l/分で 48 時間吸引した。捕集したフタル酸エステルを 5% 石油エーテル含有 *n*-ヘキサンで抽出し, 濃縮し, 硫酸処理した後, 電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフで定量した。DBP, DHP, DEHP の平均回収率は, それぞれ, 99.1%, 93.3%, 92.9% であり, 大気を 80 m³ 吸引したときの検出限界は, それぞれ, (0.0041~0.011) µg/m³, 0.001 µg/m³, (0.0019~0.0036) µg/m³ であった。

1 緒 言

フタル酸エステル (PAE) は塩化ビニルなどの可塑性剤として大量に用いられており, その環境汚染が問題になっている^{1)~4)}。土壌⁵⁾⁶⁾, 水中^{7)8)~9)} の PAE の測定例は多いが, 大気中の測定例³⁾ は少ない。その原因は大気中の PAE の捕集方法にあると考えられる。

PAE の微量分析には一般に電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (ECD-GC) 法が用いられる^{4)10)~15)} が, ECD が高感度であるために, 実験器具, 試薬, 実験室内空気からの汚染によるブランクが問題である^{10)~15)}。従って環境大気中の PAE を測定するときには, ブランクの影響を少なくするために大量の大気を吸引する必要がある。従来から用いられている PAE の捕集方法には, インピンジャー, バブラーによる湿式捕集方法¹⁶⁾¹⁷⁾, フロリジルにグリセリンをコーティングしたものを用いた固相吸着法¹⁰⁾¹¹⁾ などがある。しかし, これらの捕集方法では大量の大気を吸引できない {(1~10) m³} ので, 環境大気中の PAE の捕集方法としては十分ではない。

最近, ポリウレタンフォームプラグが水中の PAE¹⁸⁾, PCB, 有機塩素系農薬^{19)~21)}, 海上大気中の PCB²²⁾ の捕集に用いられ, 興味ある結果が得られている。

著者らはガラスファイバーフィルターとポリウレタン

フォームプラグを組み合わせ大気中の PAE, 特に我が国で生産量の多い²³⁾ フタル酸ジブチル (DBP), フタル酸ジヘプチル (DHP), フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) の捕集方法について検討した。その結果, ポリウレタンフォームプラグは通気抵抗が少ないので, 大量の大気を吸引でき, しかも, ガラスファイバーフィルターを通過する PAE を効率よく捕集することが分かったので報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

試薬は次の市販品をそのまま用いた。

n-ヘキサン: 和光純薬残留農薬用 *n*-ヘキサン 300

石油エーテル: 和光純薬残留農薬用

アセトン: 試薬特級

濃硫酸: 試薬特級

DBP, DHP, DEHP 標準試薬: 和光純薬 PAE 標準品

2.2 装置及び器具

使用した装置, 器具及びその条件は次のとおりである。
ガスクロマトグラフ: ECD (*H) 付きバリアン 2100 型

カラム: ジメチルシラン処理したガラス管 (内径 2 mm, 長さ 1.5 m)

液相: 2% OV-225

担体: バラポート 30 {(100~120) メッシュ}

* 大阪府公害監視センター: 大阪府大阪市東成区中道 1-3-62

キャリアーガス：窒素 30 ml/分
 カラム温度：205°C，注入口温度：210°C，検出部温度：220°C

吸引ポンプ：エノモトマイクロポンプ DM-480 型

恒温そう：500°C 程度まで加熱できるもの。

ガラスファイバーフィルター：ワットマン GF/A を直径 20 mm に打ち抜き，恒温そう中で 420°C，15 時間以上加熱し，使用直前に室温まで冷却した。

ポリウレタンフォームプラグ：厚み 50 mm のポリウレタンフォームシート（エーテルタイプ，密度約 0.024 g/cm³）を直径 23 mm の円筒状に打ち抜いたもの。

活性炭カラム：和光純薬クロマトグラフ用活性炭をステンレス管（内径 30 mm，長さ約 10 cm）に充てんし，窒素気流中（50 ml/分）で 200°C，10 時間加熱後使用した。

3 実験操作

3.1 実験器具の洗浄

実験器具の洗浄は次のとおりである。

3.1.1 ガラス器具類，サポート 超音波洗浄器で洗浄後，水洗いし，恒温そう内で 420°C で 15 時間以上加熱し，使用直前に室温まで冷却した。

3.1.2 メスフラスコ，テフロン管 濃硫酸に浸せきした後，水，アセトン，*n*-ヘキサン順に洗浄し，風乾した。

3.1.3 ポリウレタンフォームプラグ ポリウレタンフォームプラグ（直径 23 mm，長さ 50 mm，密度約 0.024 g/cm³）を水，アセトンでもみ洗った後，石油エーテルに 1 週間以上浸せきした。その後，アセトン，石油エーテルで各々 10 時間ソックスレー抽出し，使用直前まで *n*-ヘキサンにつけておく。使用時にポリウレタンフォームプラグを取り出し，コック付き 100 ml の注射器のシリンダー部に入れる。プランジャーでポリウレタンフォームプラグを圧縮し，*n*-ヘキサンをしばらく出す。石油エーテルで 3 回洗浄した後，シリンダーから取り出し，約 1 分間風乾した。

3.2 大気中の PAE の捕集方法

ガラスファイバーフィルターと 2 個のポリウレタンフォームプラグを Fig. 1 のように装てんした。捕集管の吸引口を下に向けて大気を約 28 l/分，48 時間（約 80 m³）吸引した。

3.3 抽出，分析

ガラスファイバーフィルターとポリウレタンフォームプラグ上に捕集された PAE を約 65 ml の 5% 石油エーテル含有 *n*-ヘキサンで 2.5 時間ソックスレー抽出した。抽出液を 10 ml に濃縮し，硫酸処理を行い⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾，

Fig. 1 Collection tube of phthalate esters

(a) Glass fiber filter; (b) Support; (c) First polyurethane foam plug; (d) Second polyurethane foam plug; (e) Tapered joint; (f) Aluminum foil

ECD-GC で各 PAE を定量した。各 PAE の量は PAE ごとに検量線を作成し，相当するピーク高さから求めた。

3.4 ブランク試験

Fig. 1 の装置の両端をアルミホイルで覆い，48 時間放置後，3.3 の操作を行った。ブランク試験は測定ごとに 3 回並行して行い，それらの平均値をブランク値とした。

4 結果と考察

4.1 ブランク値と検出限界

PAE のブランク値は実験日ごとにばらつきがあるが，DBP で (0.33~0.90) µg，DEHP で (0.15~0.29) µg，DHP で 0 µg あった。DBP，DEHP についてはブランク値の 2 倍を定量限界とし，それからブランク値を差し引いた値を最小検出量とした⁽¹⁵⁾。DHP については ECD の感度の 2 倍を最小検出量とした。これらの値を大気を 80 m³ 吸引したときの PAE 濃度に換算した値を本方法の検出限界とすると，DBP で (0.0041~0.011) µg/m³，DHP で 0.001 µg/m³，DEHP で (0.0019~0.0036) µg/m³ であった。

4.2 大気中の PAE の捕集方法の検討

Fig. 1 のガラス管にポリウレタンフォームプラグを 2 個装てんし大気を吸引したとき，2 段目のポリウレタン

フォームプラグ上に PAE が検出された。又、2 段目のポリウレタンフォームプラグの後ろにガラスファイバーフィルターを取り付けて吸引したとき、ガラスファイバーフィルター上かなりの粉じんが捕集され、この中から PAE が検出された。そこで、Fig. 1 のようにガラスファイバーフィルターをポリウレタンフォームプラグの前に取り付けて大気を吸引した。Table 1 にガラスファイバーフィルターとポリウレタンフォームプラグ上に捕集された PAE の定量結果を示す。ガラスファイバーフィルターを通過した PAE はほとんど 1 段目のポリウレタンフォームプラグ上に捕集され、2 段目のプラグには検出されなかった。従って実際の測定ではガラスファイバーフィルターと 1 段目のポリウレタンフォームプラグ上に捕集された PAE を定量すればよいと思われる。又、ガラスファイバーフィルターを取り付けることにより、粉じんなどによるポリウレタンフォームプラグの汚染が少なくなるので、3.3 のソックスレー抽出を行った後プラグを再使用できた。

4.3 添加回収率試験

回収率試験での各 PAE の添加量は、ブランク値の影響を避けるため環境大気中の PAE 捕集量よりも多くした。Fig. 2 の (c) 部のガラスファイバーフィルター上に DBP, DHP, DEHP をそれぞれ 500 µg/ml を含む *n*-ヘキサン溶液を 40 µl (各 PAE 20 µg) 添加した。PAE

Table 1 Phthalate esters trapped on the glass fiber filter and the polyurethane foam plugs

Air flow rate (l/min)	Volume of air sample (m ³)	Collecting material	Phthalate ester trapped (µg)		
			DBP	DHP	DEHP
29.6	85.2	GF	1.2	0.4	2.5
		PU-1	3.9	0.2	n. d.
		PU-2	n. d.	n. d.	n. d.
Blanks : DBP 0.35 µg; DHP 0.00 µg; DEHP 0.22 µg; n. d. : Not detectable; GF : Glass fiber filter; PU-1 : First polyurethane foam plug; PU-2 : Second polyurethane foam plug					

を添加したカラムに清浄空気を通すために、活性炭カラムとポリウレタンフォームプラグカラムを Fig. 2 のように PAE 添加カラムの前に取り付けた。約 26 l/分、48 時間 (約 75 m³) 清浄空気を吸引し、PAE 添加カラム中のガラスファイバーフィルター、及びポリウレタンフォームプラグ上に保持されている PAE を定量した。

Fig. 2 Apparatus for recovery test of phthalate esters

(a) Air purification column : stainless steel tube packed with activated charcoal; (b) Pre-column as same one as shown in Fig. 1; (c) Collection tube of phthalate esters : 20 µg of each phthalate ester was put on the glass fiber filter; (d) Teflon tube

Table 2 Recovery of phthalate esters†

Run	Air flow rate (l/min)	Volume of air sample (m ³)	Collecting material	Phthalate ester found (µg)			Recovery (%)		
				DBP	DHP	DEHP	DBP	DHP	DEHP
1	25.0	72.0	GF	1.3	13.3	16.0			
			PU-1	18.3	6.3	3.2			
			PU-2	n. d.	0.0	n. d.			
			Total	19.6	19.6	19.2	98.0	98.0	96.0
2	26.6	76.6	GF	0.8	13.0	15.2			
			PU-1	18.2	4.8	2.6			
			PU-2	n. d.	0.0	n. d.			
			Total	19.0	17.8	17.8	95.0	89.0	89.0
3	25.7	74.0	GF	1.8	13.5	16.5			
			PU-1	18.5	5.3	2.5			
			PU-2	n. d.	0.0	n. d.			
			Total	20.3	18.8	19.0	101.5	94.0	95.0
4	26.4	76.0	GF	2.3	12.8	15.0			
			PU-1	18.0	6.0	3.1			
			PU-2	n. d.	0.0	n. d.			
			Total	20.3	18.8	18.1	101.5	94.0	90.5
5	25.2	72.6	GF	1.7	10.9	14.4			
			PU-1	18.2	7.4	4.4			
			PU-2	n. d.	0.0	n. d.			
			Total	19.9	18.3	18.8	99.5	91.5	94.0
Average							99.1	93.3	92.9

† 20 µg of each phthalate ester put on the GF; Blanks : DBP 0.33 µg; DHP 0.00 µg; DEHP 0.07 µg (without sulfuric acid treatment); n. d. : Not detectable; GF : Glass fiber filter; PU-1 : First polyurethane foam plug; PU-2 : Second polyurethane foam plug

結果を Table 2 に示す。蒸気圧の高い DBP がガラスファイバーフィルターを通過しやすく、低い DEHP は通過しにくい、フィルターを通過した PAE はほとんど 1 段目のポリウレタンフォームプラグ上に捕集されており、2 段目のプラグには検出されなかった。ガラスファイバーフィルターと 1 段目のポリウレタンフォームプラグ上に捕集された PAE を合計して回収率を求めた。DBP, DHP, DEHP の平均回収率は、それぞれ 99.2%, 93.3%, 92.9% であり満足すべき値と考えられる。

4.4 大気中の PAE の測定例

大気中の PAE の測定例を Table 3 に示す。大気中から検出される PAE のガスクロマトグラムは Fig. 3 のとおりである。DBP, DEHP の存在はガスクロマトグラフ-マススペクトロメーターで確認した。

Table 3 Phthalate esters in the ambient air samples†

Date	Phthalate esters found ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	DBP	DHP	DEHP
Feb. 17~19, 1976	0.060	0.006	0.031
Feb. 21~23, 1976	0.031	0.005	0.027
Feb. 25~27, 1976	0.025	0.006	0.036

† Sampling site : Environmental Pollution Control Center (1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka)

Fig. 3 A gas chromatogram of phthalate esters in the ambient air

Peak : (1) DBP, (2) DHP, (3) DEHP

5 結 論

ガラスファイバーフィルターとポリウレタンフォームプラグを組み合わせた大気中の PAE の捕集方法は大量の大気を吸引でき、捕集率、回収率がよいので、ECD-GC 法と組み合わせることにより大気中の PAE を高感

度に測定できる。又、サンプリングに使用したポリウレタンフォームプラグはソックスレー抽出後再使用できるので操作が簡単になり、ルーチン分析にも適していると考えられる。

終わりに、本研究に対して有益な御教示を頂きました大阪府立公衆衛生研究所鶴川昌弘氏に謝意を表します。

(1975 年 11 月, 第 16 回大気汚染全国協議会大会において一部発表)

文 献

- 1) 片瀬隆雄, 半谷高久 : 用水と廃水, **14**, 8 (1972).
- 2) 片瀬隆雄 : 環境技術, **3**, 645 (1974).
- 3) 立川 涼 : 同上, **3**, 618 (1974).
- 4) F. L. Mayer, Jr., D. L. Stalling, J. L. Johnson : *Nature*, **238**, 411 (1972).
- 5) S. D. Ciffrulak : *Soil Science*, **107**, 63 (1969).
- 6) G. Ogner, M. Schnitzer : *Science*, **170**, 317 (1970).
- 7) R. A. Hites : *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 570 (1973).
- 8) R. A. Hites : *Environ. Health Perspect.*, **3**, 17 (1973).
- 9) M. Morita, H. Nakamura, S. Mimura : *Water Research*, **8**, 781 (1974).
- 10) 脇本忠明 : 環境技術, **3**, 659 (1974).
- 11) 立川 涼, 脇本忠明 : 大気汚染研究, **8**, 607 (1973).
- 12) C. S. Giam, H. S. Chan, G. S. Neff : *Anal. Chem.*, **47**, 2225 (1975).
- 13) A. A. Belisle, W. L. Reichel, J. W. Spann : *Bull. Environ. Contami. Toxic.*, **13**, 129 (1975).
- 14) J. Vessman, G. Rietz : *J. Chromatogr.*, **100**, 153 (1974).
- 15) 環境庁企画調整局環境保健部保健調査室 : 昭和 49 年度化学物質環境調査分析方法, 7 (1974).
- 16) 林 美代子, 林 智 : 大阪府立公衆衛生研究所研究報告 (労働衛生編), No. 7, 46 (1969).
- 17) 児玉剛則, 高井義治 : 大気汚染研究, **9**, 215 (1974).
- 18) K. M. Gough, H. D. Gesser : *J. Chromatogr.*, **115**, 383 (1975).
- 19) P. R. Musty, G. Nickless : *ibid.*, **100**, 83 (1974).
- 20) H. D. Gesser, A. Chow, F. C. Davis : *Anal. Lett.*, **4**, 883 (1971).
- 21) J. W. Bedford : *Bull. Environ. Contami. Toxic.*, **12**, 622 (1974).
- 22) T. F. Bidleman, C. E. Olney : *ibid.*, **11**, 442 (1974).
- 23) 通商産業大臣官房調査統計部 : 化学工業統計年報, 96 (1974).

☆

Collection of atomospheric phthalate esters using polyurethane foam plugs. Hiroyasu YAMASAKI and Kazuhiro KUWATA (Environmental Pollution Control Center, 1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka)

A high volume air sampling approach with combination of a glass fiber filter and polyurethane foam plugs was performed to determine phthalate esters (PAEs), such as dibutyl phthalate (DBP), diheptyl phthalate (DHP) and diethylhexyl phthalate (DEHP), in atomos-

pheric environments. Air was sampled at 28 l/min for 48 hours through a glass tube with a glass fiber filter (20 mm diameter) and two polyurethane foam plugs (density 0.024 g/cm³, 23 mm diameter×50 mm) in series. The filter and the first plug were extracted in a soxhlet extractor with 5% petroleum ether in *n*-hexane followed by determination of PAEs by gas chromatography with an electron capture detector. Minimum detectable concentrations of DBP, DHP and DEHP were (0.0041~0.011), 0.001 and (0.0019~0.0036) µg/m³, respectively, when 80 m³ of air was sampled. When 20 µg of each PAE was put on the filter and 75 m³ of clean air was passed through the tube, the PAEs moving away from the filter were completely trapped on the first plug and no PAEs were detectable on the second plug. Averaged re-

coveries of DBP, DHP and DEHP were 99.1, 93.3 and 92.9%, respectively. Actual levels of DBP, DHP and DEHP found in urban atmosphere at the Environmental Pollution Control Center, Osaka, were (0.025~0.060), (0.005~0.006) and (0.027~0.036) µg/m³, respectively.

(Received Apr. 15, 1976)

Keywords

Air pollution

Air sampling technique

ECD-Gas chromatography

Phthalate esters

Polyurethane foam

NMR スペクトル法によるアルキルスルホン酸ナトリウムの分析*

橋 本 茂, 浅野 克二, 永井 敏雄**

(1976 年 5 月 17 日受理)

長鎖アルキルスルホン酸ナトリウム (PS) 中のスルホン基位置異性体の定量法について検討した。PS をメチルエステル化して NMR スペクトルを測定したが, スルホン基位置に関する情報を得ることができなかった。しかしながら, 常磁性シフト試薬 [Eu(dpm)₃] を添加することによって, エステルメチルシグナルが低磁場側にシフトすることを見いだした。シフトの大きさは, スルホン基位置により異なり, 末端にあるものが最もシフトしやすく内部になるに従って小さくなり, スルホン基位置別にエステルメチルシグナルを分別することができた。スルホン基位置の異なる混合試料を作り定量分析を行ったところ, Youden の方法による測定値の標準偏差は 0.94~1.15 であった。本法は炭素鎖長の異なる PS 混合物及び分析が困難であったアルキルスルホネートにも適用できた。

1 緒 言

長鎖アルキルスルホン酸ナトリウム (PS) は, 合成洗剤用の界面活性剤として用いられている。スルホオキシ化反応¹⁾によって合成された PS は, 種々の位置にスルホン基を持つ 2 級スルホネートの混合物であるといわれている²⁾。これらの異性体を正確に定量することは, 反応解析, 物性検討の上からも非常に重要な問題である。Kupfer²⁾及び石井ら³⁾は, PS を揮発性誘導体にしてガスクロマトグラフィー (GC) で位置別の定量を行っている。

* スルホン基を含む界面活性剤の組成分析に対する NMR シフト試薬の利用 (I)

** ライオン油脂 (株) 中央研究所: 東京都江戸川区平井 7-13-12

る。しかしながら, 炭素鎖長に分布を持つ PS の場合には, ピークが重複してスルホン基位置別に定量することが困難であった。又, PS 中に含まれるアルキルスルホン酸ナトリウム (DS) の揮発性誘導体は, モノスルホン酸ナトリウムに比べて沸点が更に高くなり GC で分析することができなかった。

著者らは, 核磁気共鳴スペクトル (NMR) 法による異性体分析法を検討した。PS のメチルエステル化物 (PSMe) の四塩化炭素溶液に, トリスジピバロイルメタナートユーロピウム [Eu(dpm)₃] を加えると, はじめは, シングレットであったエステルメチルのシグナルが, 低磁場側にシフトし, しかも, スルホン基の位置によりシフトの大きさが異なり, 精度よく位置別の定量分析を