

表- 34 第 2 回目添加濃度に対する工程ごとの検出割合

調査物質	調査箇所						(%)
	② 沈 澱 水	③ 中オゾン 処 理 水	④ 砂ろ過水	⑤ 後オゾン 処 理 水	⑥ 活 性 炭 処 理 水	⑦ 浄 水	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	6.0	75.4	18.6	18.0	7.2	6.4	
フタル酸ジ-n-ブチル	12.4	82.2	61.4	63.4	0	0	
ノニルフェノール	0	20.0	14.0	0	0	0	
ビスフェノールA	4.4	12.2	10.2	0	0	0	

(a)フタル酸類は、中オゾン工程で 69.0~82.2%で検出され、以後、砂ろ過処理、後オゾン処理、活性炭処理で順次低減し、フタル酸ジ-n-ブチルは、活性炭処理工程ですべて除去された。一方、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、浄水からは極めて低い濃度で検出したが、除去率は、第 1 回目調査では 96.2%、第 2 回目調査では 93.6%であった。図- 24、図- 25に工程ごとの濃度を示す。

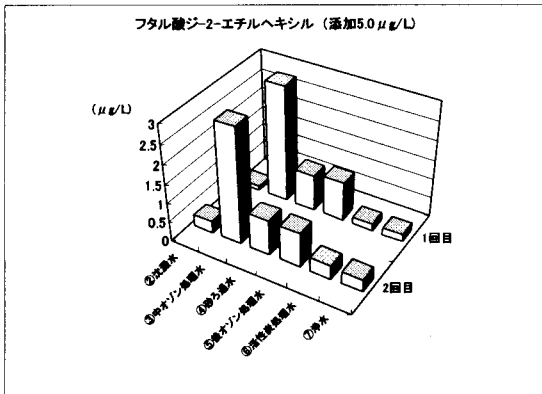


図- 24 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (5 μg/L 添加実験)

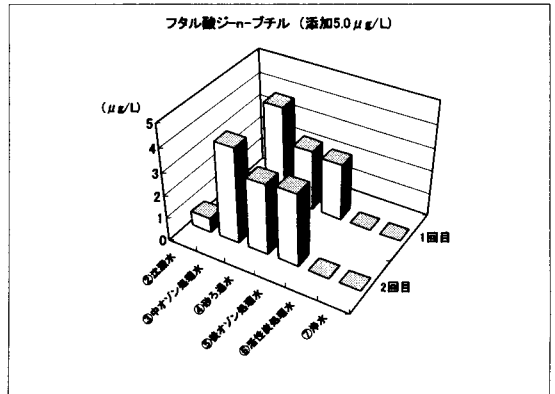


図- 25 フタル酸ジ-n-ブチル (5 μg/L 添加実験)

(b)アルキルフェノール類は、第 1 回目調査では中オゾン処理工程で 2 物質ともに検出されず、第 2 回目調査では、中オゾン処理水でノニルフェノールが添加濃度の 20.0%、ビスフェノールAが 12.2%と検出割合が低かった。この傾向は 1 μg/L 添加実験と同様であり、中オゾン処理工程でオゾン注入を行っていることによる現象と考えられる。第 2 回目調査で中オゾン処理水に残存したノニルフェノールとビスフェノールAは、後オゾン処理工程で 2 物質とも除去された。図- 26、図- 27に工程ごとの濃度を示す。

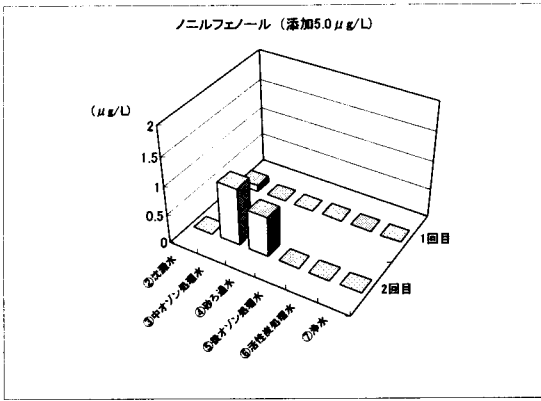


図-26 ノニルフェノール(5  $\mu\text{g/L}$  添加実験)

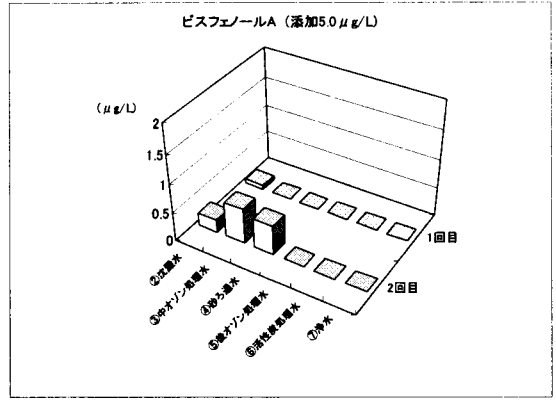


図-27 ビスフェノール A (5  $\mu\text{g/L}$  添加実験)

## 4.2 ろ過砂調査

通常処理系及び高度浄水処理系のろ過池において、第2回目調査の $5\mu\text{g/L}$ 添加実験前後のろ過池表層ろ過材を採取し、ろ過材中の調査対象物質の存在を調査した。

ろ過材は、通常処理系は砂単層でろ層厚 $60\text{cm}$ 、高度浄水処理系は上層アンスラサイト、ろ層厚 $20\text{cm}$ 、下層に砂、ろ層厚 $40\text{cm}$ の複層である。

試料の採取は、ろ過池逆洗後採取し、次に10時間で通常処理系では対象物質 $75\text{mg}$ 含む水 $15\text{m}^3$ を、高度浄水処理系では対象物質 $150\text{mg}$ 含む水 $30\text{m}^3$ を処理した後に再度ろ過砂を採取して、これを添加前後の試料とした。採取箇所は通常処理系が2地点、高度浄水処理系は3地点で採取し、採取範囲は、縦、横 $10\text{cm}$ 、深さ $5\text{cm}$ である。

調査結果は、表・24、表・25に示すとおり、フタル酸ジ・2・エチルヘキシル以外は添加前後で濃度変化は認められなかった。砂ろ過材の濃度から算出できるフタル酸ジ・2・エチルヘキシルの量は、砂の比重を $2.6\text{g/cm}^3$ 、アンスラサイトの比重を $1.5\text{g/cm}^3$ とし、ろ過材表層 $5\text{cm}$ に吸着している場合、次のようになる。

通常処理系

$$52.5\text{cm} \times 60\text{cm} \times 5\text{cm} \times 2.6\text{g/cm}^3 \times 10^{-3} \times 0.88\text{mg/kg} = 36.0\text{mg}$$

高度浄水処理系

$$65\text{cm} \times 100\text{cm} \times 5\text{cm} \times 1.5\text{g/cm}^3 \times 10^{-3} \times 2.09\text{mg/kg} = 101.9\text{mg}$$

一方、砂ろ過工程で除去されたフタル酸ジ・2・エチルヘキシルの量は次のとおりである。

通常処理系

$$2.75\mu\text{g/L} \times 15\text{m}^3 = 41.25\text{mg}$$

高度浄水処理系

$$2.76\mu\text{g/L} \times 30\text{m}^3 = 82.8\text{mg}$$

通常処理系では、水処理工程から算出した負荷量よりろ過材濃度から算出される物質の量が少ない。このことは、ろ過砂の採取層が $0\sim 5\text{cm}$ であり、これより深い層でもフタル酸ジ・2・エチルヘキシルが吸着されているためではないかと思われる。一方、高度浄水処理系では、通常処理系とは逆に負荷量よりろ過材から算出した量が多くなった。この要因は、①フタル酸ジ・2・エチルヘキシルは環境中に広く存在し、工業製品の中にも含まれること。②3地点の添加前後の差が $1.75$ 、 $1.80$ 、 $2.72\text{mg/kg}$ であり、採取箇所によってばらつきがあるためではないかと推測できる。高濃度で検出した箇所を除いた2箇所の平均濃度から算出できる添加物質量は $86.5\text{mg}$ となり、砂ろ過工程で除去された量に近似する。

また、フタル酸ジ・2・エチルヘキシルを除く3物質の物質収支は、通常処理系の砂ろ過工程でフタル酸ジ・n・ブチルがほとんど除去されず、ノニルフェノール、ビスフェノールAが凝集沈澱処理工程で100%処理されて負荷がなかった。以上のことは、砂ろ

過材の分析結果と一致する。一方、高度浄水処理系の水処理工程で除去された量は、フタル酸ジ・n-ブチル 65.0mg、ノニルフェノール 62.5mg、ビスフェノール A 79.3mg であるが、ろ過材の調査ではこの 3 物質ともほとんど検出されなかった。今回の調査でこの現象を説明できる知見は得られなかったが、ろ過材の採取層より深層に吸着されていることや、アルキルフェノール類は吸着された後に形態変化したことが考えられる。

## 5. 添付資料

# 1. フタル酸エステル類等の分析法

## 1. 対象物質

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸-n-ブチルベンジル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル

## 2. 目標検出限界

本分析法の目標検出限界は  $0.2 \mu\text{g/L}$  (アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルのみ  $0.01 \mu\text{g/L}$ ) である。更に可能な場合は、目標検出限界を  $0.05 \mu\text{g/L}$  まで下げてもよい。

## 3. 分析法概要

試料水をヘキサンで抽出後、濃縮して GC/MS-SIM で測定する。

## 4. 試薬・器具

### 4. 1 試薬

- ・対象物質：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・内部標準物質（アントレン-d10）：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・サロゲート物質（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4、フタル酸ジ-n-ブチル-d4、フタル酸-n-ブチルベンジル-d4、フタル酸ジシクロヘキシル-d4、フタル酸ジエチル-d4、フタル酸ジペンチル-d4、フタル酸ジ-n-プロピル-d4、フタル酸ジヘキシル-d4、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d8）：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・アセトン、ヘキサン：和光純薬・残留農薬分析用（Grade1000）
- ・精製水：活性炭カートリッジ及び RO 膜で処理したもの

表-4.1 対象物質、サロゲート物質及び内部標準物質

No.	化合物名	メーカー	Lot.No	備考
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	和光純薬	ACJ8833	対象物質
80	フタル酸ジエチル	和光純薬	ACL9722	対象物質
81	フタル酸ジ-2-ブチル	和光純薬	ACK7231	対象物質
82	フタル酸-n-ブチルベンジル	関東化学	006G7206	対象物質
83	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	和光純薬	TPM7602	対象物質
84	フタル酸ジシクロヘキシル	東京化成	GG01	対象物質
85	フタル酸ジ-n-プロピル	東京化成	FIH01-GB	対象物質
86	フタル酸ジペンチル	GL	FIE01	対象物質
87	フタル酸ジヘキシル	林純薬	JII06025	対象物質
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4	関東化学	011G7208	サロゲート物質
	フタル酸ジエチル-d4	関東化学	011G7201	サロゲート物質
	フタル酸ジ-2-ブチル-d4	関東化学	011G7209	サロゲート物質
	フタル酸-n-ブチルベンジル-d4	関東化学	012G7203	サロゲート物質
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d8	林純薬	JIK08467	サロゲート物質
	フタル酸ジシクロヘキシル-d4	和光純薬	YWP9928	サロゲート物質
	フタル酸ジ-n-プロピル-d4	林純薬	JJB00070	サロゲート物質
	フタル酸ジペンチル-d4	関東化学	010G7201	サロゲート物質
	フタル酸ジヘキシル-d4	林純薬	JIM10238	サロゲート物質
	アントラセン-d10	Aldrich	12709PZ	内部標準物質

## 4. 2 器具及び装置

- ・振盪機：TAITEC・SR-2W
- ・乾燥機：Yamato・Drying Oven DV61
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：島津製作所・QP5000
- ・ガラス器具：洗浄後 250℃で 2 時間乾燥させて、使用直前にアセトン及びヘキサンで洗浄する

## 5. 試験操作

### 5. 1 前処理法<sup>注1</sup>

1L 分液ロートに試料水 1L 及びサロゲート物質各 250ng（アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル処理は 100ng）を採り、十分混合する。この試料水にヘキサン 25mL を加え、60 分間振盪抽出<sup>注2</sup>する。ヘキサン層を 10mL（アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル処理は全量）分取し、窒素ガスを吹き付けて 1mL まで濃縮して試験液とする。

注 1：試料の前処理から GC/MS 測定までの行程を一連の操作で短時間（2 時間以内が理想）に行い、実験室に長時間放置しない。

注 2：抽出操作は空気との接触を可能な限り少なくする。

## 5. 2 空試験液の調製

あらかじめヘキサン 100mL で 2 回洗浄した精製水を用いて、試料と同じ操作を行い、得られた試験液を空試験液とする。また、水を用いないで試料と同じ操作を行い、得られた試験液を容器空試験液とする<sup>注3</sup>。

注 3：この容器空試験液から対象物質が検出された場合は、この値を差し引いて検出値とする。

## 5. 3 添加回収試験液の調製

任意の水質試料 1L に対象物質とサロゲート物質を添加し、十分混合した後、「前処理法」に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする。

## 5. 4 標準液の調製

対象物質の標準品をそれぞれ 20mg 秤量し、アセトンで 20mL に定容して 1000mg/L 標準原液を調製する。これを適宜混合し、ヘキサンの希釈して所定の濃度の標準混合液を調製する。サロゲート物質の調製も、対象物質と同様に行う。内部標準物質（アトラン-d10）及び内部標準添加液（10mg/L）の調製も、対象物質と同様に行う。

注 4：アセトン及びヘキサンは調製時に開封し、GC/MS 測定により、対象物質が検出されないことを確認する。対象物質が検出された場合は、最初から再調製する。

## 5. 5 測定

### 5. 5. 1 GC/MS 測定条件

#### (1) GC

- ・カラム：GL サイエンス社製キャピラリーカラム TC-1 (30m×0.25mmI.D.、 $d_f=0.25\mu\text{m}$ )
- ・カラム温度：50℃ (3分) →20℃/分→200℃ (1分) →5℃/分→220℃ (1分)  
→20℃/分→280℃ (1分)
- ・注入口温度：250℃
- ・注入法：スプリットレス法
- ・キャリアガス：He



## (2) MS

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70eV
- ・イオン源温度：280℃
- ・検出モード：SIM

## (3) 定量イオン

対象物質及び内部標準物質の定量イオンと確認イオンを表-5.1 に示す。

表-5.1 対象物質とサロゲート物質及び内部標準物質の測定イオン

No.	化合物名	備考	測定イオン		
			定量用	確認用①	確認用②
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	対象物質	149	167	
80	フタル酸ジエチル	対象物質	149	177	
81	フタル酸ジ-2-ブチル	対象物質	149	150	
82	フタル酸-n-ブチルベンジル	対象物質	149	206	
83	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	対象物質	129	147	
84	フタル酸ジシクロヘキシル	対象物質	149	167	
85	フタル酸ジ-n-プロピル	対象物質	149	150	
86	フタル酸ジペンチル	対象物質	149	150	
87	フタル酸ジヘキシル	対象物質	149	150	
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4	サロゲート物質	153	171	
	フタル酸ジエチル-d4	サロゲート物質	153	181	
	フタル酸ジ-2-ブチル-d4	サロゲート物質	153	154	
	フタル酸-n-ブチルベンジル-d4	サロゲート物質	153	210	
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d8	サロゲート物質	137	155	
	フタル酸ジシクロヘキシル-d4	サロゲート物質	153	171	
	フタル酸ジ-n-プロピル-d4	サロゲート物質	153	154	
	フタル酸ジペンチル-d4	サロゲート物質	153	154	
	フタル酸ジヘキシル-d4	サロゲート物質	153	154	
	アントラセン-d10	内部標準物質	188		

### 5. 5. 2 検量線

検量線は一連の測定ごとに作成する。標準混合液 1mL に内部標準添加液 5 $\mu$ L を加えてよく混合し、2 $\mu$ L を GC に注入する。各対象物質及びサロゲート物質と内部標準物

質とのピーク高さの比から各物質ごとの検量線を作成し、それを用いて試料を定量する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出下限値付近と予測される濃度レベルを含む5段階以上とする。

### 5. 5. 3 試料の測定

検量線作成後、測定用試験液、空試験液、容器空試験液及び添加回収試験液に内部標準添加液5 $\mu$ Lを加えてよく混合し、各2 $\mu$ LをGCに注入して測定を行う。

## 6. 同定、定量及び計算

### 6. 1 同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と $\pm 5$ 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と $\pm 20\%$ 以内の差で合致すれば、同一物質とみなす。

### 6. 2 定量

得られた各対象物質と内部標準物質とのピーク高さの比から検量線により検出量を求める。次に、検出量、分析した試料量などから次式により試料中の対象物質及びサロゲート物質の濃度を計算する。

水質試料中濃度 ( $\mu$ g/L) =

$$\text{検出量 (ng)} \times [\text{測定用試験液量 (mL)} / \text{GC 注入量 (\mu L)}] \times [1 / \text{試料量 (L)}]$$

## 参考文献

第24回 日本環境化学会講演会 資料集

第26回 日本環境化学会講演会 予稿集

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）

「平成10年10月環境庁 水質保全局 水質管理課」