

図-14 ビスフェノールA (5 μ g/L 添加実験)

4.2 通常処理と高度浄水処理の処理特性

添加実験の各工程ごと濃度推移は表- 22、表- 24に示したとおりである。

砂ろ過水の除去率を表- 26に示す。

表- 26 凝集沈澱(処理)水、砂ろ過水での除去率(原水濃度を基に算出)

(%)

処理系の区分	通常処理系				高度浄水処理系			
	凝集沈澱水		砂ろ過水		凝集沈澱処理水		砂ろ過水	
調査箇所	1 μ g/L	5 μ g/L						
添加濃度	1 μ g/L	5 μ g/L						
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	47.7	64.8	81.8	100	59.1	51.6	86.4	100
フタル酸ジ-n-ブチル	0	0	0	2.2	20.5	0	100	94.6
ノニルフェノール	100	100	100	100	0	0	100	100
ビスフェノールA	100	100	100	100	12.9	0	96.8	96.8

※高度浄水処理系は図- 1に示す⑥砂ろ過水

・フタル酸エステル類

凝集沈澱、砂ろ過工程までの通常処理系と高度浄水処理系の除去率はフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについてはほとんど差は見られなかった。一方、同じフタル酸エステル類のフタル酸ジ-n-ブチルは、砂ろ過工程で通常処理系と高度浄水処理系で除去率に明らかな違いが認められ、通常処理系では除去効果はほとんど認められなかった。一因として砂ろ過池で使用されているろ材の差（通常処理系は砂のみの単層、高度浄水処理系はアンラサイトと砂の複層）によるものと考えられる。

・アルキルフェノール類

砂ろ過水での除去率は通常処理系、高度浄水処理系共にほぼ 100%であった。一方、凝集沈澱（処理）水での除去率は通常処理系と高度浄水処理系で明らかな差が認められ、高度浄水処理系では除去効果は認められなかった。除去効果の違いは、通常処理系の凝集沈澱池には塩素を注入しており、この塩素の注入の有無に起因しているものと思われる。

4.3 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

調査試料は、原水、沈澱水、中オゾン処理前、中オゾン処理水、砂ろ過水、後オゾン処理水、活性炭処理水、浄水の8試料である。オゾン注入率は、中オゾン接触槽が0.5 mg/L、後オゾン接触槽では1.0 mg/Lで定率注入され、中オゾン処理水、後オゾン処理水の溶存オゾンはそれぞれ0~0.05mg/L、0.08~0.42mg/Lであった。さらに、活性炭処理後に次亜塩素酸ナトリウムを注入しており浄水中の遊離残留塩素濃度は0.6~1.0mg/Lであった。

一方、処理実験に使用した原水の水質は、濁度が3度、過マンガン酸カリウム消費量5.3~5.4mg/L、溶解性有機炭素(DOC)1.7~1.9mg/Lであった。

(1) 無添加実験

調査対象物質の無添加実験では、原水から対象物質4物質のうち、第1回目調査ではフタル酸ジ-n-ブチルが0.27 μ g/L、ビスフェノールAが0.12 μ g/L検出された。第2回目調査では、ノニルフェノール以外の3物質が検出し、その濃度はフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが0.16 μ g/L、フタル酸ジ-n-ブチルが0.10 μ g/L、ビスフェノールAが0.02 μ g/Lであった。

(a)フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、第1回目調査ではすべての工程で不検出であった。第2回目調査では原水から0.16 μ g/L、沈澱水から0.10 μ g/L検出し、それ以後の処理工程ではすべて不検出となった。昨年度調査では処理最終工程の浄水中からも検出される場合があった。図-15に工程ごとの濃度を示す。

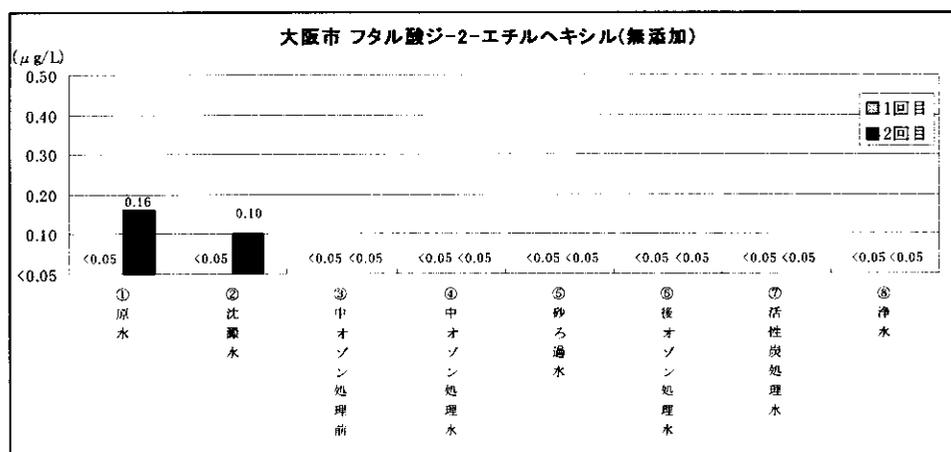


図-15 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(無添加実験)

(b)フタル酸ジ-n-ブチルは、第1回目調査では原水から 0.27 $\mu\text{g/L}$ で検出し、中オゾン処理前で不検出となった。第2回目調査では、原水から 0.10 $\mu\text{g/L}$ で検出が、中オゾン処理水で不検出となった。図- 16に工程ごとの濃度を示す。

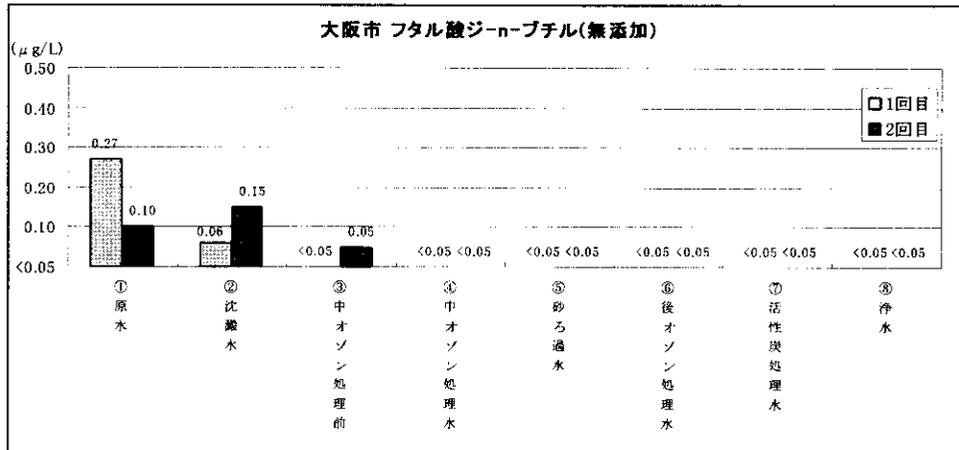


図- 16 フタル酸ジ-n-ブチル(無添加実験)

(c)ノニルフェノールは、第1回目、第2回目調査において、すべての工程で不検出であった。図- 17に工程ごとの濃度を示す。一方、ビスフェノール A は、第1回目調査では原水から 0.12 $\mu\text{g/L}$ 、沈澱水から 0.12 $\mu\text{g/L}$ 、中オゾン処理前から 0.12 $\mu\text{g/L}$ 検出した。第2回目調査では、原水から 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、沈澱水から 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、中オゾン処理前から 0.02 $\mu\text{g/L}$ 検出した。いずれの調査も中オゾン処理水ですべて不検出であった。図- 18に工程ごとの濃度を示す。

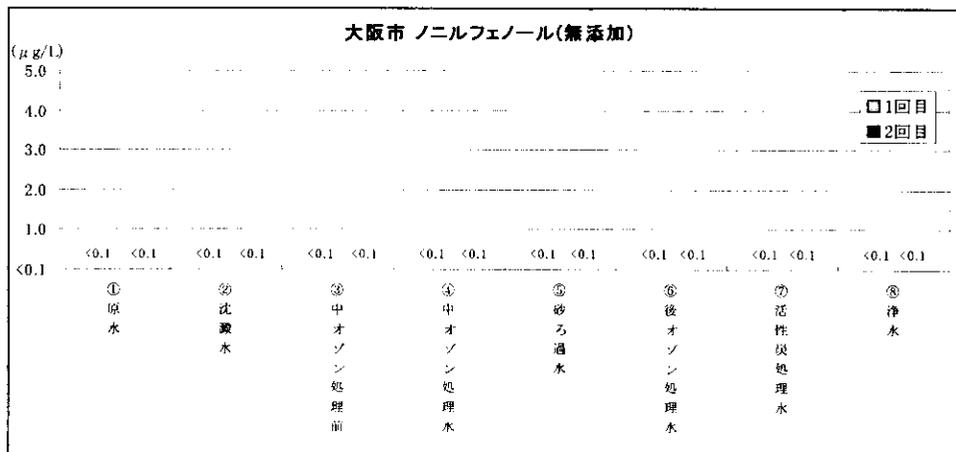


図- 17 ノニルフェノール(無添加実験)

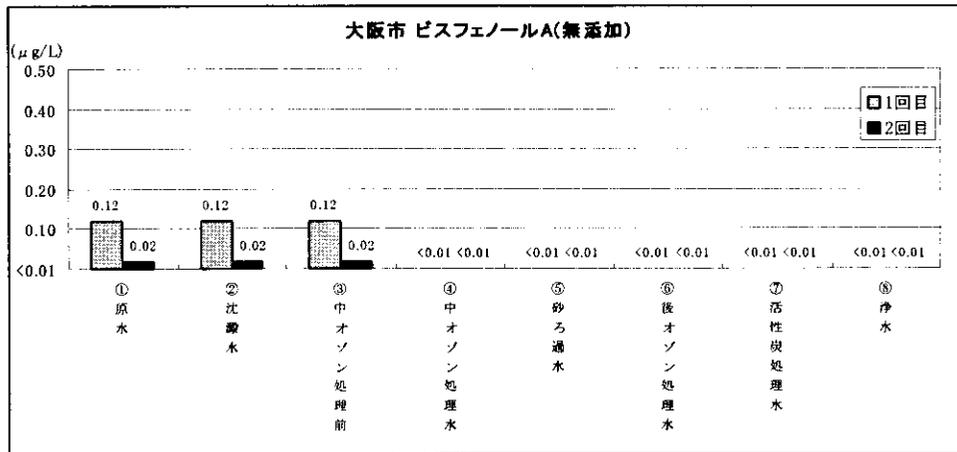


図-18 ビスフェノール A (無添加実験)

(2) 1 μg/L 添加実験

添加箇所は、図-2に示した工業用水道沈澱池と中オゾン接触槽の間である。

中オゾン処理前で検出された濃度を 100%とした場合の各処理工程の検出割合を表-27、表-28に示す。また、添加濃度に対する検出濃度と検出割合を表-29に示す。

表-27 第1回目調査（中オゾン処理前濃度を100%とした時の各処理工程の検出割合）

調査物質	調査箇所						(%)
	② 沈澱水	④ 中オゾン 処理水	⑤ 砂ろ過水	⑥ 後オゾン 処理水	⑦ 活性炭 処理水	⑧ 浄水	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	11.3	67.6	7.0	8.5	0	0	
フタル酸ジ-n-ブチル	9.1	72.7	46.8	40.3	0	0	
ノニルフェノール	0	0	0	0	0	0	
ビスフェノールA	14.6	0	0	0	0	0	

表-28 第2回目（中オゾン処理前濃度を100%とした時の各処理工程の検出割合）

調査物質	調査箇所						(%)
	② 沈澱水	④ 中オゾン 処理水	⑤ 砂ろ過水	⑥ 後オゾン 処理水	⑦ 活性炭 処理水	⑧ 浄水	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0	59.1	0	0	0	0	
フタル酸ジ-n-ブチル	9.6	85.5	69.9	68.7	0	0	
ノニルフェノール	0	33.3	22.2	0	0	0	
ビスフェノールA	2.6	17.9	16.7	0	0	0	

表-29 添加濃度(1 μg/L)に対する検出濃度と検出割合(中オゾン処理前)

調査物質	1回目		2回目	
	検出濃度 (μg/L)	検出割合 (%)	検出濃度 (μg/L)	検出割合 (%)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.71	71.0	0.44	44.0
フタル酸ジ-n-ブチル	0.77	71.0	0.83	83.8
ノニルフェノール	0.8	80.0	0.9	90.0
ビスフェノールA	0.82	82.0	0.78	78.0

(a) フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、中オゾン処理水で中オゾン処理前に対して 59.1～67.6%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、第1回目調査では活性炭処理水で、第2回目調査では砂ろ過水で不検出となった。(昨年度調査の様に処理最終工程の浄水で検出されることは無かった。) 図- 19に工程ごとの濃度を示す。

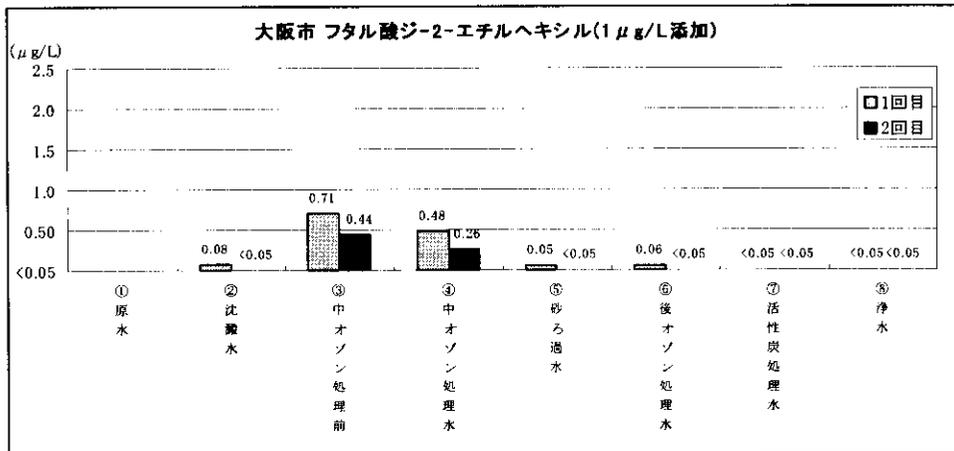


図- 19 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(1 μg/L 添加実験)

(b) フタル酸ジ-n-ブチルは中オゾン処理水で中オゾン処理前に対して 72.7～85.5 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、活性炭処理水ですべて不検出となった。この傾向は昨年度調査とほぼ同じ結果であり、除去には活性炭処理が有効であると考えられる。図- 20に工程ごとの濃度を示す。

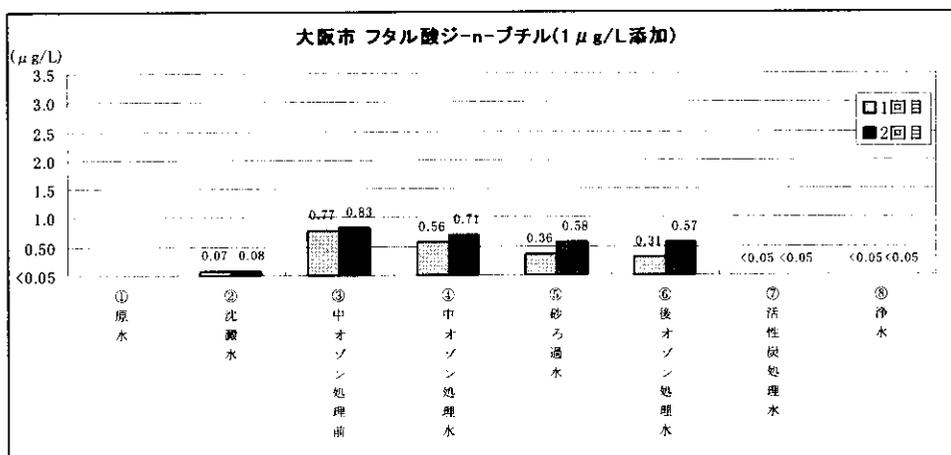


図- 20 フタル酸ジ-n-ブチル(1 μg/L 添加実験)

(c)アルキルフェノール類は、第1回目調査では添加直後の中オゾン処理前でノニルフェノールが $0.8 \mu\text{g/L}$ 、ビスフェノールAが $0.82 \mu\text{g/L}$ 検出され2物質共に、以後の処理工程で不検出となった。第2回目調査では、添加直後の中オゾン処理前でノニルフェノールが $0.9 \mu\text{g/L}$ 、ビスフェノールAが $0.78 \mu\text{g/L}$ 検出され2物質共に、後オゾン処理水で不検出となった。図-21、図-22に工程ごとの濃度を示す。

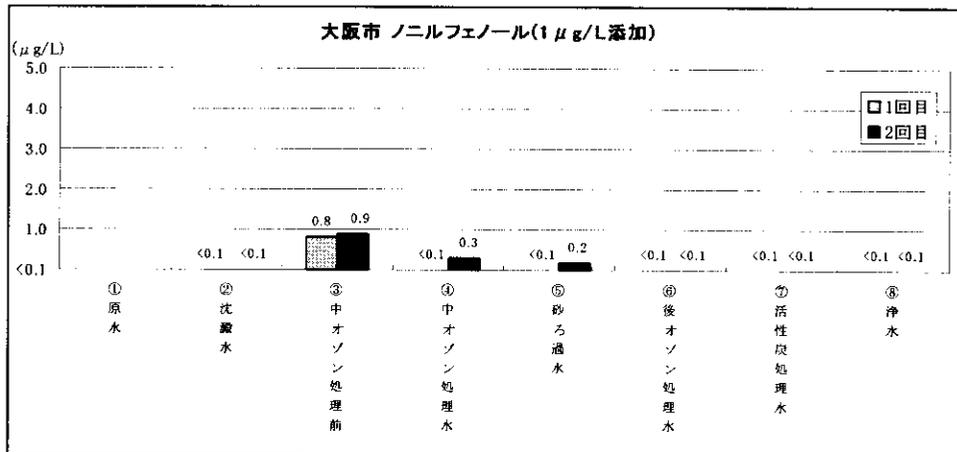


図-21 ノニルフェノール(1 $\mu\text{g/L}$ 添加実験)

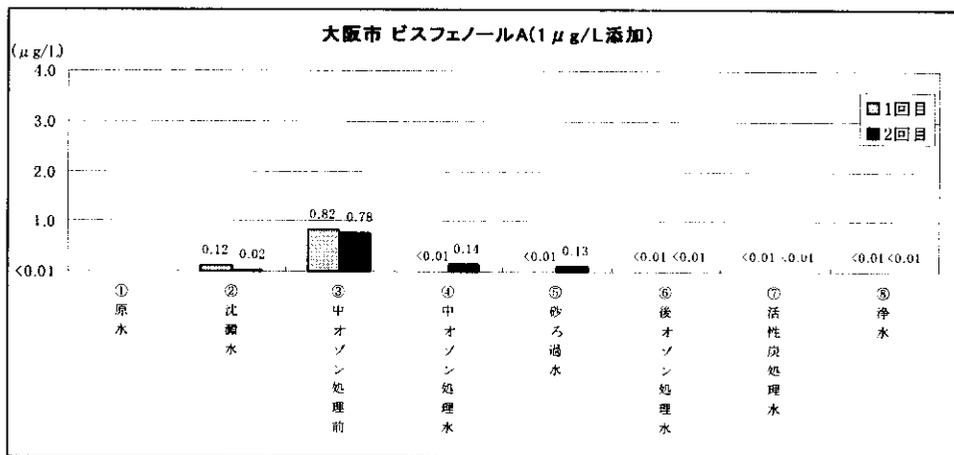


図-22 ビスフェノールA(1 $\mu\text{g/L}$ 添加実験)

(3) 5 μ g/L 添加実験

添加箇所は、図-2に示した工業用水道沈澱池と中オゾン接触槽の間である。

中オゾン処理前で検出された濃度を 100%とした場合の各処理工程の検出割合を表-30、表-31に示す。また、添加濃度に対する検出濃度と検出割合を表-32に示す。

表-30 第1回目調査（中オゾン処理前濃度を100%とした時の各処理工程の検出割合）

調査物質	調査箇所						(%)
	② 沈 澱 水	④ 中オゾン 処 理 水	⑤ 砂ろ過水	⑥ 後オゾン 処 理 水	⑦ 活 性 炭 処 理 水	⑧ 浄 水	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	4.3	71.4	29.0	27.1	5.7	5.7	
フタル酸ジ-n-ブチル	3.2	76.5	52.9	44.1	0	0	
ノニルフェノール	0	12.2	2.4	0	0	0	
ビスフェノールA	0.8	2.4	1.1	0	0	0	

表-31 第2回目（中オゾン処理前濃度を100%とした時の各処理工程の検出割合）

調査物質	調査箇所						(%)
	② 沈 澱 水	④ 中オゾン 処 理 水	⑤ 砂ろ過水	⑥ 後オゾン 処 理 水	⑦ 活 性 炭 処 理 水	⑧ 浄 水	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	3.8	75.0	10.6	10.6	3.1	3.1	
フタル酸ジ-n-ブチル	3.4	89.7	82.8	79.3	0	0	
ノニルフェノール	0	40.5	28.6	0	0	0	
ビスフェノールA	0.5	35.9	28.2	0	0	0	

表-32 添加濃度(5 μ g/L)に対する検出濃度と検出割合(中オゾン処理前)

調 査 物 質	1 回 目		2 回 目	
	検出濃度 (μ g/L)	検出割合 (%)	検出濃度 (μ g/L)	検出割合 (%)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	2.1	42.0	1.6	32.0
フタル酸ジ-n-ブチル	3.4	68.0	2.9	58.0
ノニルフェノール	4.1	82.0	4.2	84.0
ビスフェノールA	3.7	74.0	3.9	78.0

(a)フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、中オゾン処理水で中オゾン処理前の71.4～89.7%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たが、浄水からも極めて低い濃度で検出した。その除去率は、第1回目調査では94.3%、第2回目調査では96.9%であった。この傾向は昨年度調査とほぼ同じであった。図-23に工程ごとの濃度を示す。

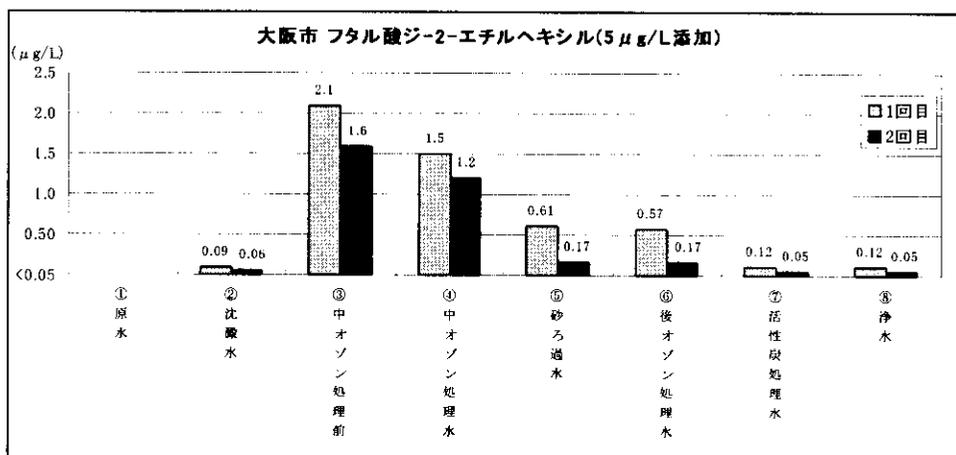


図-23 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(5 μg/L 添加実験)

(b)フタル酸ジ-n-ブチルは、中オゾン処理水で中オゾン処理前の76.5～89.7%で検出され、以後、砂ろ過処理、後オゾン処理で順次減少したが、後オゾン処理水中でも中オゾン処理前の40.3～68.7%残留していた。次工程の活性炭処理工程では不検出となり、除去には活性炭処理が有効であると考えられる。図-24に工程ごとの濃度を示す。

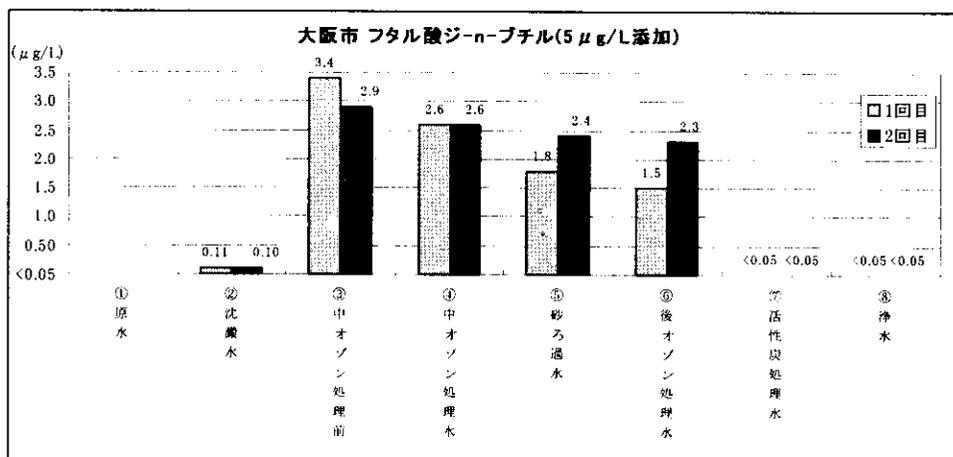


図-24 フタル酸ジ-n-ブチル(5 μg/L 添加実験)

(c)アルキルフェノール類は、中オゾン処理水で中オゾン処理前の 2.4~40.5%で検出され、第1回目調査、2回目調査共に後オゾン処理水で不検出となった。この傾向は昨年度調査とほぼ同じであった。図-25、図-26に工程ごとの濃度を示す。

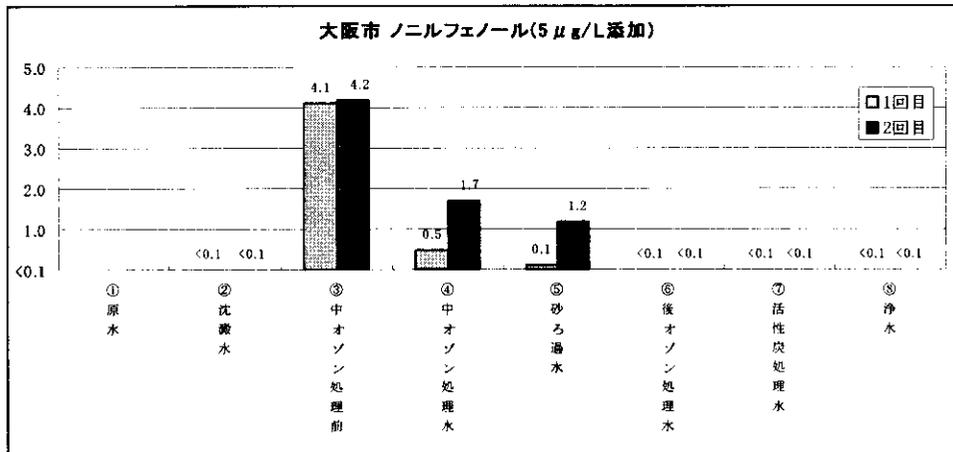


図-25 ノニルフェノール(5 µg/L 添加実験)

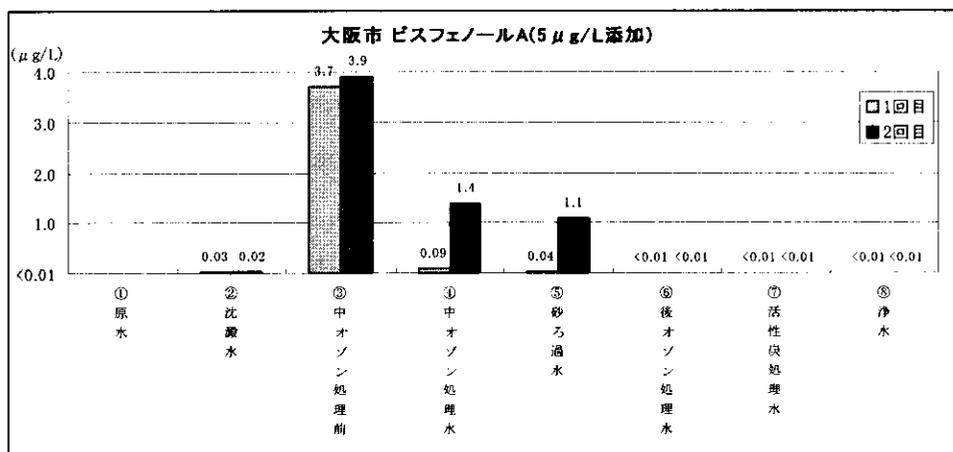


図-26 ビスフェノールA(5 µg/L 添加実験)

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 μ g/L (アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルのみ 0.01 μ g/L) である。更に可能な場合は、目標検出限界を 0.05 μ 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（アントフェン-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^{※1}

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^{※2}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^{注3}。

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、ヘキサンで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（アントレン-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 μ L を加えてよく混合し、2 μ 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 μ Lを加えてよく混合し、各2 μ 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 ± 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 (μ g/L) =

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

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」

1. フタル酸エステル類等

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

