

アジピン酸エステル類の固相抽出法の検討

新潟県保健環境科学研究所 ○ 雅楽川 恵子, 中野 友香,
茨木 剛, 川田 邦明

Determination of Adipates by Solid-phase Extraction Technique, ○ Noriko UTAGAWA, Yuka NAKANO,
Tsuyoshi IBARAKI and Kuniaki KAWATA (Niigata Pref. Res. Lab. Health Environ.)

1. はじめに

近年、内分泌機能を攪乱する化学物質が環境ホルモンと呼ばれ話題になっており、分析法の確立が急務となっている。その中で、プラスチックの可塑剤として用いられているアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルについては、環境庁によって示された暫定マニュアル¹⁾では溶媒抽出による方法が示されている。今回、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルを含む9種類のアジピン酸エステル類について、溶媒使用量が少なく、操作が簡便である等のメリットがあるディスク型固相を用いた一斉分析法を検討した。暫定マニュアル¹⁾に示された溶媒抽出についても検討したので併せて報告する。

2. 実験方法

今回対象としたアジピン酸エステル類及びその略称等をTable 1に示す。

ディスク型固相はSDB-XC(3M製、直径47mm)を用いた。

試料水1Lをガラス繊維ろ紙でろ過して得られたろ液にサロゲート物質(DEHA-d₈)1μgを添加し、予めアセトン、メタノール及び精製水各10mlでコンディショニングしたディスクに通水する。ディスクを精製水10mlで洗浄後、15分間通気することにより水分を除去する。アセトン及び酢酸エチル各10mlで溶出し、得られた溶出液を1ml程度に濃縮し、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水する。内標準物質としてフルオレン-d₁₀及びクリセン-d₁₂を添加し、GC/MSで定量する。GC/MS条件をTable 2に、各対象物質のクロマトグラムの例をFig. 1に示す。

ろ紙上の浮遊物については、サロゲート物質1μgを添加した後、アセトン20mlを加え超音波抽出を行い、3000rpmで10分間遠心分離する。抽出操作を2回繰り返し、得られた抽出液を1ml程度に濃縮し、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水し、

Table 1 対象としたアジピン酸エステル類

化合物名	略称	モニターイオン(m/z)
アジピン酸ジメチル	DMA	114.1
アジピン酸ジビニル	DVA	111.1
アジピン酸ジエチル	DEA	129.1
アジピン酸ジイソプロピル	DIPA	129.1
アジピン酸ジプロピル	DPA	129.1
アジピン酸ジイソブチル	DIBA	129.1
アジピン酸ジブチル	DBA	129.1
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	DEHA	129.1
アジピン酸ジイソノニル	DINA	129.1
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d ₈	DEHA-d ₈	137.2

Table 2 GC/MS測定条件

使用機種	GCMS-QP5050A(島津)
使用カラム	HP-5 Trace Analysis 30m × 0.25mm 膜厚 0.25 μm
注入口温度	280
カラム温度	60 (1分) → 10 /分 → 300 (5分)
注入法	スプリットレス(パージオンタイム1分)
キャリアーガス	He; 6kPa(0分) → 200kPa/分 → 70kPa
カラムヘッド圧	(0.5分) → 200kPa/分 → 6kPa(0分) → 2kPa/分 → 54 kPa(4.86分)
インターフェース温度	280

GC/MSで定量する。

溶媒抽出による方法¹⁾は、試料水1Lに塩化ナトリウム50gを加え溶解した後、ヘキサン100mlを加え5分間振とう抽出し、ヘキサン層を分取する。再び水層にヘキサン100mlを加え、同様な操作を繰り返す。得られたヘキサン層は無水硫酸ナトリウムで脱水後、30 以下の湯浴中ロータリーエバポレーターで10mlまで濃縮後、さらに清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け1ml程度とし、GC/MSで定量する。

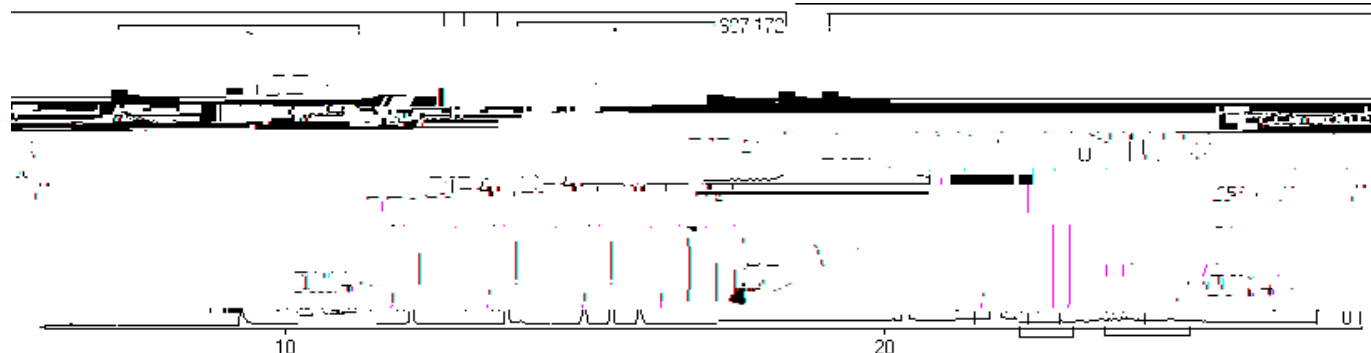


Fig. 1 アジピン酸エステル類のクロマトグラムの例

Table 3 ディスクからの溶出溶媒の回収率の比較 (n=2)

化合物名	添加量 (μg)	アセトン		ヘキサン		酢酸エチル		ジクロロメタン	
		10ml (%)	20ml (%)	10ml (%)	20ml (%)	10ml (%)	20ml (%)	10ml (%)	20ml (%)
DMA	0.1	46.8	91.8	22.2	38.3	26.3	48.7	32.5	68.4
DVA	0.1	77.9	84.5	74.1	82.6	78.7	85.6	67.1	73.4
DEA	0.1	94.3	99.3	79.6	88.7	83.0	88.1	75.3	79.6
DIPA	0.1	85.6	90.4	77.6	86.3	82.1	85.3	78.6	81.4
DPA	0.1	96.1	101.0	81.9	90.2	85.9	88.5	86.3	88.4
DIBA	0.1	89.4	93.8	76.7	83.3	83.7	84.0	89.3	89.4
DBA	0.1	108.2	112.1	81.6	87.2	92.8	91.4	104.5	103.1
DEHA	0.1	78.7	83.1	85.6	95.1	85.2	83.9	68.9	68.2
DINA	0.1	74.3	85.4	68.6	83.6	83.9	88.0	78.6	83.9
DEHA- d_8	1.0	72.2	81.4	77.8	92.2	79.5	83.9	61.3	65.9

Table 4 添加回収試験の結果 (n=6)

化合物名	添加量 (μg)	ディスク		溶媒溶出	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
DMA	0.3	69.8	18.2	23.8	11.6
DVA	0.3	34.7	33.6	80.8	10.8
DEA	0.3	66.2	9.9	76.6	15.3
DIPA	0.3	96.0	1.9	89.1	13.1
DPA	0.3	76.6	13.6	90.3	15.1
DIBA	0.3	79.7	13.5	101.3	15.8
DBA	0.3	71.3	17.4	100.2	16.2
DEHA	0.3	70.9	17.1	93.0	16.0
DINA	0.3	83.0	9.2	52.5	30.9
DEHA- d_8	1.0	72.0	15.2	94.4	12.8

Table 5 添加回収試験の結果(浮遊物) (n=6)

化合物名	添加量 (μg)	回収率 (%)	RSD (%)
DMA	0.1	18.8	91.2
DVA	0.1	33.3	38.5
DEA	0.1	55.0	12.9
DIPA	0.1	71.2	3.9
DPA	0.1	90.1	7.5
DIBA	0.1	108.5	6.0
DBA	0.1	83.8	7.3
DEHA	0.1	81.9	13.5
DINA	0.1	84.0	40.8
DEHA- d_8	1.0	92.5	3.4

3. 結果及び考察

ディスクからの溶出溶媒として、アセトン、ヘキサン、酢酸エチル及びジクロロメタンの4種類について検討した。精製水1Lにアジピン酸エステル各0.1 μg を添加し、ディスクに通水した後、各溶媒10mlで2回溶出した。得られた回収率をTable 3に示す。なお、サロゲート物質の回収率も併せて示した。アセトンが81~112%と高い回収率が得られ、次いで酢酸エチルであった。アセトンは1回目の10mlの溶出で、DMA以外の対象物質は72~108%と良好に回収できた。ヘキサンを用いたときの1回目の溶出では、DMAを除く対象物質の回収率は68~85%であり、2回目の10mlで溶出したとき5~16%とさらに回収することができ、10mlの溶媒だけでは不十分といえた。酢酸エチルを用いたときの溶出は1回目で、DMA以外の対象物質の回収率は78~93%と良好に回収でき、2回目ではほとんど溶出されなかった。ジクロロメタンについては酢酸エチルを用いた場合の回収率より低い、同様な傾向がみられた。このことから、ディスクからの溶出溶媒として、アセトン及び酢酸エチル各10mlを用いることとした。

信濃川で採水した河川水1Lをガラス繊維ろ紙でろ過し、アジピン酸エステル各0.3 μg を添加し、分析を行った。添加回収試験結果をTable 4に示す。分子量の小さいDMA等3物質の回収率は低かったものの、それ以外は70%以上の比較的良好な回収率が得られた。溶媒抽出による方法における添加回収試験の結果をTable 4に併せて示す。溶媒抽出においてもディスクとおおむね同様の傾向がみられた。一方、浮遊物についての添加回収試験結果をTable 5に示す。浮遊物についても、DMA等3物質を除き70%以上の良好な回収率が得られた。

以上のことから、DMA、DVA及びDEAを除くアジピン酸エステル類については、ディスクを用いた抽出方法でも溶媒抽出による方法と同等であると評価できた。

(本報告のうちDBAの溶媒抽出法については、平成10年度環境庁環境保健部環境安全課の委託によって行ったものである。)

4. 参考文献

- 1) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル, 環境庁水質保全局水質管理課(1998)