水試料中のアジピン酸エステル類の固相抽出法の検討

雅楽川憲子, 茨木 剛, 田辺 顕子, 中野 友香, 川田 邦明

新潟県保健環境科学研究所 (〒950-2144 新潟市曾和314-1)

[平成11年10月6日受理]

Determination of Adipates in Water by Solid-phase Extraction Method

Noriko UTAGAWA, Tsuyoshi IBARAKI, Akiko TANABE, Yuka NAKANO
and Kuniaki KAWATA

Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment
(314-1 Sowa, Niigata 950-2144)

[Received October 6, 1999]

Summary

A solid phase extraction method was applied to determination of 9 adipates in water sample. A water sample of one liter added with di(2-ethylhexyl) adipate- d_8 as a surrogate compound was passed through a SDB-XC disk after filtration with a glass-fiber filter.

Adipates on the disk were eluted with 10 ml of acetone and, then 10 ml of ethyl acetate. After dehydration with anhydrous sodium sulfate, the combined eluate is concentrated to 1 ml and then added with fluorene- d_{10} and crysene- d_{12} as the internal standards for GC/MS determination.

Adipates on suspended substances on the glass-fiber filter were extracted ultrasonically with 20 ml of acetone for 15 min. After centrifugation at 3000 rpm for 10 min, the extracts were concentrated to 1 ml and then added with the internal standards for GC/MS determination.

The overall recoveries of the target compounds were 70.9% to 121% from filtrate of river water and 71.2% to 108% from suspended substances.

Key words: adipates, solid phase extraction, membrane extraction disk, water, GC/MS

1. はじめに

アジピン酸エステル類は耐寒性に優れプラスチックやゴムの可塑剤として用いられるほか、合成潤滑油、化粧品、香料等多岐にわたって使用されている^{1,2)}。このうち、レザー、一般フィルム、シート等に使われている²⁾アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHA)は塩化ビニル樹脂用の耐寒性可塑剤として用いられており、内分泌機能を攪乱する作用が疑われている³⁾。

水試料中におけるアジピン酸エステル類の分析方法としては、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン

酸ジイソデシル及びアジピン酸ジブチルジグリコールについてヘキサンで抽出する方法^{4,5)}が報告されているが、アジピン酸エステル類の分析方法の報告例は少ない。環境庁によって示された暫定マニュアル⁶⁾でも、DEHAについて溶媒抽出による方法が示されている。

近年用いられている固相抽出法は、溶媒抽出法に比べ操作が簡便であり、溶媒使用量が少なく、短時間で抽出が可能である等のメリットがある。著者らは、農薬^{7,8)}及びN,N-ジメチルホルムアミド⁹⁾の抽出に固相抽出法を適用してきた。今回、DEHAを含む標準物質の入手可能なアジピン酸エステル類9物質を対象とし、ディスク型

固相を用いた一斉分析法を検討し、溶媒抽出と比較したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試薬

対象としたアジピン酸エステル類の一覧及びその略称等を Table 1 に示す。

アジピン酸エステル類の標準品は和光純薬製試薬特級を用い、サロゲート物質は林純薬製アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)- d_8 (DEHA- d_8)を用いた。内標準物質は、CDN Isotopes 製フルオレン- d_{10} 及びクリセン- d_{12} を用いた。

アセトン、ヘキサン、酢酸エチル、ジクロロメタン、メタノール、塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは関東化学製残留農薬試験用を用いた。精製水は、蒸留水をヘキサンで洗浄したものを用いた。

標準品はアセトンに溶解し、1 mg/ml としたものを標準原液とした。標準混合液は標準原液を混合し、アセトンで各20 μ g/ml とした。サロゲート物質はアセトンで溶解し、100 μ g/ml の溶液とした。内標準物質はアセトンで溶解し、各100 μ g/ml の混合溶液とした。

2. 2 装置及び器具

ガラス繊維ろ紙は東洋ろ紙製 GA-100 (孔径 1 μ m, 直径47mm) を、ディスク型固相は、3M 製 SDB-XC (直径47mm) を用いた。抽出及び溶出操作は3M 製 EmporeTM Disk マニホールド (6 連式) を用いた。ガスクロマトグラフ/質量分析装置は島津製作所製 GCMS-QP5050A を用いた。

2. 3 分析方法

試料水 1 ℓ 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- d_8) 1 μ g 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、得られた溶出液を合わせ、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水した後、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け 1 ml に濃縮し、内標準物質 (フルオレン- d_{10} 及びクリセン- d_{12}) を添加し、GC/MS で定量する。

ろ紙上の浮遊物については、無水硫酸ナトリウム 4 g を底に入れた遠心管を用いて3000rpm で 5 分間遠心することにより脱水後¹⁰⁾、サロゲート物質 1 μ g を添加し、アセトン20ml を加え15分間超音波抽出を行い、3000rpm で10分間遠心分離することにより抽出液を分取する。この抽出操作を 2 回繰り返して、得られた抽出液を合わせ、30℃以下の湯浴中ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、さらに清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け 1 ml に濃縮し、内標準物質を添加した後、GC/MS で定量する。

溶媒抽出による方法⁹⁾は、試料水 1 ℓ にサロゲート物質 1 μ g を添加し、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を用いて10ml まで濃縮する。さらに清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け 1 ml とし、内標準物質を添加した後、GC/MS で定量する。

2. 4 GC/MS 測定

GC/MS 測定条件を Table 2 に、対象物質のクロマトグラムの例を Fig. 1 に示す。

3. 結果及び考察

3. 1 溶出溶媒の検討

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 1 ℓ にアジピン酸エステル各0.1 μ g 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。サロゲート物質の回収率も併せて示す。検討した溶媒のうち、アセトンでは 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。そのうち、特に DEA, DIPA, DPA, DIBA 及び DBA の 5 物質は良好に回収できた。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。対象物質のうち、DBA, DEHA 及び DINA は良好に回収でき、アセトンで抽出したものに比べ、高分子量の 3 物質についてより良好に回収することが可能であった。ジク

Table 1 Monitoring ions of target adipates

Compound	Abbrs.	Monitoring ion(m/z)	
		Q	C
Dimethyl adipate	DMA	114.1	143.2
Divinyl adipate	DVA	111.1	155.1
Diethyl adipate	DEA	111.1	157.1
Diisopropyl adipate	DIPA	129.1	171.1
Dipropyl adipate	DPA	129.1	171.1
Diisobutyl adipate	DIBA	129.1	185.1
Dibutyl adipate	DBA	129.1	185.1
Di(2-ethylhexyl)adipate	DEHA	129.1	147.2
Diisononyl adipate	DINA	129.1	255.2
Di(2-ethylhexyl)adipate- d_8	DEHA- d_8	137.2	

Q:quantification ion, C:confirmation ion

Fig. 1 Typical chromatogram of adipates

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。これに対して、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%に留まり、溶出には2回の計20mlを用いる必要があることがわかった。

以上のことから、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。

3. 2 添加回収試験

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0.3μgを添加し、分析を行った。添加回収試験の結果をTable 4に示す。対象物質は全て70%以上と比較的良好な回収率が得られた。精製水に添加した場合の結果(Table 3)に比べ、DHEA及びDINAを除く物質の回収率は増加した。この原因として、河川水中に含まれるマトリックスの影響^{10,11)}が考えられた。

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。溶媒抽出では回収率が悪かったDMA (32%)については、ディスク抽出法によると82.8%

Table 2 Conditions for GC/MS

GC/MS	GCMS-QP5050A(Simadzu)
Column	HP-5 Trace Analysis 30m×0.25mm thickness 0.25 μm
Injection temperature	280°C
Column temperature	60°C(1min)→10°C/min→300°C(5min)
Injection mode	Splitless(purge on time 1min)
Carrier gas	He
Column pressure	6kPa(0min)→200kPa/min→70kPa(0.5min) →200kPa/min→6kPa(0min)→2kPa/min →54kPa(4.86min)
Interface temperature	280°C
Ionization energy	70eV

と良好に回収できた。ディスク抽出法と溶媒抽出法における検出下限値¹³⁾をTable 4に示す。いずれの方法でもDEHAは0.09～0.1μg/ℓとやや高い値であったが、DEHAを除く物質の検出下限値は0.01～0.03μg/ℓであった。

一方、浮遊物を捕集したろ紙に、アジピン酸エステル各0.1μgを添加し、浮遊物からの添加回収試験を行った。その浮遊物についての添加回収試験の結果及び検出下限値をTable 5に示す。浮遊物についても、対象物質の全

Table 3 Recoveries of adipates from membrane extraction disk

Compound	Added (μg)	Recovery (%)							
		Extract solvent							
		Acetone		Hexane		Ethyl acetate		Dichloromethane	
		10ml	20ml	10ml	20ml	10ml	20ml	10ml	20ml
DMA	0.1	46.5	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	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	112	81.6	87.2	92.8	91.4	104	103
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

n=2

Table 4 Recoveries of adipates added to river water

Compound	Membrane extraction disk				Solvent extraction			
	Added (μg)	Recovery (%)	RSD (%)	DL ($\mu\text{g/L}$)	Added (μg)	Recovery (%)	RSD (%)	DL ($\mu\text{g/L}$)
DMA	0.1	82.8	7.7	0.02	0.3	32.0	10.3	0.01
DVA	0.1	88.0	5.8	0.01	0.3	80.8	10.8	0.02
DEA	0.1	89.0	3.3	0.01	0.3	76.6	15.3	0.01
DIPA	0.1	87.8	1.9	0.01	0.3	89.1	13.1	0.01
DPA	0.1	101	3.4	0.01	0.3	90.3	15.1	0.01
DIBA	0.1	121	7.2	0.02	0.3	101	15.8	0.01
DBA	0.1	99.1	11.6	0.03	0.3	100	16.2	0.01
DEHA	0.1	70.9	17.1	0.1	0.3	93.0	16.0	0.09
DINA	0.1	71.5	15.8	0.03	0.3	84.2	8.2	0.03
DEHA- d_8	1.0	72.0	15.2		1.0	94.4	12.8	

n=4

DL : detection limit

Table 5 Recoveries of adipates added to suspended substances on glass-fiber filter

Compound	Added (μg)	Recovery (%)	RSD (%)	DL ($\mu\text{g/L}$)
DMA	0.1	71.7	11.7	0.03
DVA	0.1	71.7	7.9	0.02
DEA	0.1	85.2	3.0	0.01
DIPA	0.1	71.2	3.9	0.01
DPA	0.1	90.1	7.5	0.02
DIBA	0.1	108	6.0	0.02
DBA	0.1	83.8	7.3	0.02
DEHA	0.1	81.9	13.5	0.03
DINA	0.1	95.5	6.6	0.1
DEHA- d_8	1.0	92.5	3.4	

n=6

DL : detection limit

てが70%以上と比較的良好な回収率が得られた。検出下限値¹³⁾は0.01 (DEA 及び DIPA) ~0.1 (DINA) $\mu\text{g/l}$ の範囲であった。

以上のことから、アジピン酸エステル類についてはディスクを用いた方法でも有効な手段であると評価できた。

本分析法を信濃川で採水した河川水に適用した。その結果、いずれの物質も検出されなかった。

(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。関係各位に深謝します。)

要 約

プラスチックの可塑剤等として用いられるアジピン酸エステル9種類について、ディスク型固相を用いた一斉分析を検討した。溶媒抽出についても併せて検討した。ディスクからの溶出溶媒について検討した結果、アセトン及び酢酸エチル各10m ℓ を用いることとした。河川水を用いて、ディスク型固相及び溶媒抽出により添加回収

試験を行った結果、低分子量の DMA を除くアジピン酸エステル類についてはおおむね同様の結果が得られたことから、ディスクを用いた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。

文 献

- 1) 新化学インデックス1997年度版, 化学工業日報社, pp.7-8 (1997)
- 2) 10889の化学商品, 化学工業日報社, pp.830-831 (1989)
- 3) 環境庁リスク対策検討会: 「環境ホルモン 外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告書」, pp.85-86, 環境新聞社, 東京 (1997)
- 4) 荻野泰夫, 斉藤直己, 長尾万治: 化学物質環境調査 (分析法) に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, **3**, 167-172 (1979)
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成6年度化学物質分析法開発調査報告書, pp.127-154 (1995)
- 6) 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル, pp.V-1-8 (1998)
- 7) Tanabe, A., Mitobe, H., Kawata, K. and Sakai, M.: Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A*, **754**, 159-168 (1996)
- 8) 田辺顕子, 茨木 剛, 家合浩明, 川田邦明, 坂井正昭: ディスク型固相抽出法による環境水中の農薬類の分析, 環境化学, **9**, 607-615 (1999)
- 9) 茨木 剛, 水戸部英子, 川田邦明, 坂井正昭: 固相抽出-GC/MS法による水及び底質中の N,N-ジメチルホルムアミドの定量, 環境化学, **9**, 407-410 (1999)
- 10) 田辺顕子, 水戸部英子, 川田邦明, 坂井正昭: 環境水中の粒子状物質に含まれる農薬一斉定量, 分析化学, **8**, 481-489 (1998)

- 11) Holland, P.T., McNaughton, D.E. and Malcolm, C.P.: Multiresidue Analysis of Pesticides in Wines by Solid-Phase Extraction, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **77**, 79-86 (1994)
- 12) 奥村為男：キャピラリー・GC/MSによる水中の農薬及びその酸化生成物の定量—標準液のPEG共注入法—, 環境化学, **5**, 575-583 (1995)
- 13) Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y. and Kaufman, L.: Chemometrics: a testbook, pp112-113, Elsevier, Amsterdam (1988)