

# 水蒸気蒸留法を用いたアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)の低汚染分析法の検討 ——水質および生物試料——

Examination of Low Contamination Analysis of Di-2-ethylhexyl Adipate(DEHA) with the Steam Distillation  
——Sample of Water, Fish, and Shellfish——

砂古口 博文      白井 康子      片山 正敏

Hirofumi SAKOGUCHI, Yasuko SHIRAI, and Masatoshi KATAYAMA

There is Di-2-ethylhexyl adipate (DEHA) that is one of plasticizer by very high probability in environment. Therefore it is necessary to do an effort to always prevent contamination when we analyze DEHA without relation whether there is DEHA in peripheral environmental air.

In samples of water, fish, and shellfish, we applied the steam distillation method in closed environment in order to reduce this hardship, and extraction and concentration of DEHA were possible in a condition of zero-contamination.

キーワード アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA) 水蒸気蒸留法 連続抽出 コンタミネーション防止

## はじめに

アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)は、塩化ビニル系樹脂に耐寒性を付与する目的で添加される可塑剤として、耐寒用レザーや一般フィルム、シートなどに使用されている<sup>1)2)3)</sup>。

しかしながら、DEHAは、内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)との疑いのある化学物質<sup>4)</sup>で、環境庁平成12年度第3回内分泌攪乱化学物質検討会で平成12年度に優先してリスク評価に取り組む物質のリストに挙げられている<sup>5)</sup>。

また、DEHAは、最近、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)の代替品として、使用量が増大しており、DEHPと同様に環境中に遍在している可能性がある<sup>6)</sup>ので、分析にあたっては、室内雰囲気からのコンタミネーションに常に留意しなければならない。

DEHAの分析方法には、現在、環境庁によって提示された暫定マニュアル<sup>7)</sup>があるが、基本的には開放条件での溶媒抽出のため、汚染が懸念される。事実、実際に、この方法で水試料の分析を行った場合、室内においても、屋外においても、少なからず汚染を受けた。ましてや、前

処理に手間のかかる生物試料にいたっては、相当量の汚染を受ける可能性がある。そこで、今回、精油定量装置を用い、閉鎖的雰囲気中で、水蒸気蒸留を行い、連続抽出濃縮を行ったところ良好な成績を得たので、ここで、報告する。

## 調査方法

### 1. 実験材料

水質試料は、市販のミネラルウォーターを用いた。

生物試料には、香川県海域で採取したボラおよびムラサキイガイを用いた。これらは直ちに、ホモジナイズし、ガラス製ビンに入れ、冷凍保存した。

### 2. 試薬

標準物質及びサロゲート物質兼内部標準物質(アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d<sub>8</sub>(DEHA-d<sub>8</sub>))は、和光純薬製標準物質を用いた。

ヘキサン、アセトン、無水硫酸ナトリウムは、関東化

学製フタル酸エステル類測定用を用いた。精製水は、市販のミネラルウォーターを確認してから使用した。

消泡剤は、和光純薬製消泡剤SIを用いた。

沸騰石は、フナコシ製ボイルストーンSを200℃で2時間加熱したものを使用した。

イオン化電流：60  $\mu$ A

検出器電圧：2.0kV

## 結果及び考察

### 3. 器具および装置

#### 3-1 精油定量装置

精油定量装置は、小倉硝子工業製の外套付のものを用いた。冷却管はジムロート冷却管を用いた。試料フラスコは500ml容を用いた。これらは、使用前にfreshなアセトンおよびヘキサンで十分洗浄し、ガラス活栓および小容量のナス型フラスコ等でふたをし、さらに、アルミホイルで覆いをした。

#### 3-2 蒸留方法

試料フラスコに所定量(水試料：500ml, 生物試料：25g)の試料を取り、サロゲート物質兼内部標準物質を加え、1時間放置した。放置後、生物試料には水350mlを加え、消泡剤を数滴と沸騰石を数個入れ、すばやく装置を組み立てた。このとき、精油定量部には、あらかじめ、約5mlの水とヘキサンを入れておいた。

加熱開始とともに冷却水(約5℃)を流し、溜出開始後、2時間蒸留を続けた。蒸留終了後、ヘキサン層のみを分取し、少量の無水硫酸ナトリウムを加え脱水し、これをガスクロマトグラフ-質量分析装置に供した。コンタミネーションを避けるためヘキサン抽出液の濃縮は一切行わなかった。

#### 3-3 ガスクロマトグラフ質量分析装置

ガスクロマトグラフ部：島津製作所 GC-17A

カラム：Agilent社製 HP-5MS(0.25mmI.D.  $\times$  30m, 0.25  $\mu$ m)

昇温条件：80℃(2min)  $\rightarrow$  10℃/min  $\rightarrow$  280℃(5min)

注入口温度：250℃

キャリアーガス：He, 1.1ml/min

スプリットレス(パージオン：1min)

注入量：2  $\mu$ l

質量分析部：島津製作所 QP-5000

MSインターフェイス温度：250℃

イオン化方式：EI

イオン化電圧：70eV

### 1. ヘキサン量の決定

当初、5mlのヘキサンで蒸留を行ったところ、途中でヘキサン層が分断され、一部が試料フラスコに流れる現象が確認されたため、詳細な観察を行った結果、2.5mlのヘキサンを使用することにした。このとき、ヘキサンの回収率は、80~95%程度であった。

### 2. ミネラルウォーターの中の可塑剤

ミネラルウォーターのビンのキャップから、フタル酸ジ-*n*-ブチル(D-*n*-BP)およびDEHPが溶出し、ミネラルウォーター自身が汚染された製品があるという報告<sup>7)</sup>があったため、確認を行ったところ、今回使用したミネラルウォーターからは、環境ホルモンのリストに掲載されているフタル酸エステル類とDEHAのピークはともに確認されなかった。

### 3. 水質試料添加回収試験

ミネラルウォーターに0.25  $\mu$ gのDEHAを添加して、添加回収試験を行ったところ、回収率は97.0%(n=2)と非常に良好であった(図1)。

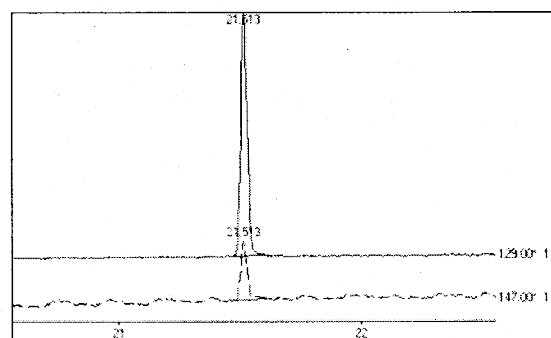


図1 水質試料のSIMクロマトグラム(添加回収)

測定イオンは、DEHA： $m/z=129(147)$ 、DEHA-d8： $m/z=137(155)$ とした。

#### 4. 生物試料添加回収試験

ボラ、および、ムラサキイガイに0.25  $\mu\text{g}$ のDEHAを添加して、添加回収試験を行ったところ、回収率は、それぞれ、101.0%(n=2)、112.0%(n=2)と非常に良好であった(図2、3)。よって、濃縮操作中のコンタミネーションを抑制できたと判断できる。さらに、冷却管の先に、活性炭を充填した乾燥管を取り付けるとより効果が期待できると考えられる。

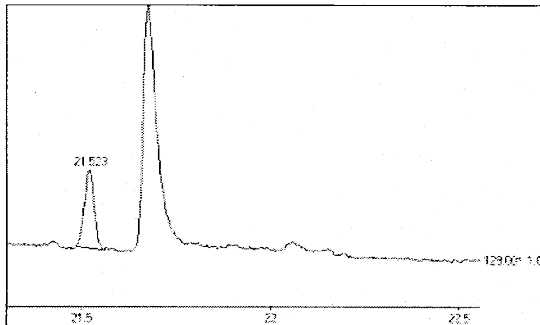


図2 ボラ試料のSIMクロマトグラム(添加回収)

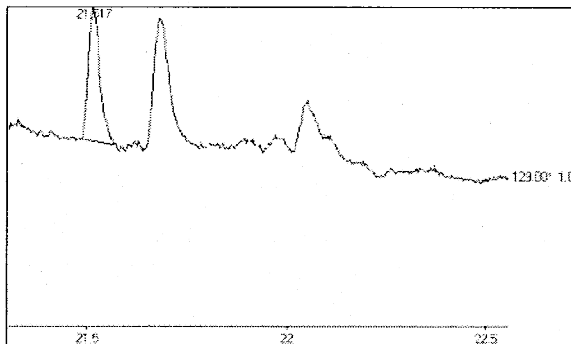


図3 イガイ試料のSIMクロマトグラム(添加回収)

測定イオンは、DEHA： $m/z=129$ 、DEHA- $d_8$ ： $m/z=137$ とした。 $m/z=147$ 、 $155$ については、DEHAのピーク付近に非常に巨大な妨害があり、測定は不可能であった。しかしながら、 $m/z=129$ 、 $137$ のイオンを相手にする限りにおいては、クリーンアップの必要性はまったくなく、高感度な分析が可能であった。

#### 5. 検出限界について

今回は、時間的な制限があったため、装置検出限界は求めていない。しかしながら、検量線は、0.01  $\mu\text{g}/\text{ml}$ までは良好な直線性を示すことが確認されたため、この値を検出限界とした。

## ま と め

1. 精油定量装置を用いて、DEHAの連続抽出操作を行ったところ、ほとんど、コンタミネーションを受けることがなかった。
2. 分析装置の感度が十分にあったので、コンタミネーションの機会が増える濃縮を行う必要はなかった。
3. 生物試料においても測定イオンを限定することで、クリーンアップ操作を省略することができた。

## 文 献

- 1) 日本環境化学会：第26回日本環境化学会講演会予稿集，(1998)。
- 2) 村田徳治：資源環境対策，34，103-109，1998。
- 3) 日本環境協会：平成10年度環境庁委託化学物質要覧作成調査，1270-1273，(1999)。
- 4) 環境庁：外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画SPEED'98—，(1998)。
- 5) <http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1203/mat01.pdf>
- 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(水質、底質、水生生物)，(1998)。
- 7) 高橋保雄，小野寺祐夫，森田昌敏，寺尾良保：環境化学，11，27-32，2001。