

活性炭素繊維ろ紙を用いた大気中のアジピン酸エステル類の捕集分析法

Collection and Analytical Method of Adipic Acid Esters
in Air Using Activated Carbon Fiber Paper

小塚 義 昭 Yoshiaki KOTSUKA
鈴木 茂 Shigeru SUZUKI

キーワード：大気汚染質，アジピン酸エステル，定量分析，GC/MS分析
Key Words：air pollutants, adipic acid esters, quantitative analysis, GC/MS

1 はじめに

アジピン酸エステル類は耐寒性可塑剤として塩化ビニル樹脂やゴム等広範囲な用途に使用されている。¹⁾このなかには環境庁の第2次化学物質環境安全性総点検調査のためのプライオリティリスト²⁾に掲載されている物質もあり、プラスチック製品からの大気中への移行、大気中での挙動等について不明な点が多いところから、アジピン酸エステル類の大気中濃度を把握する必要がある。

今回、10種類のアジピン酸エステルについて、取り扱いが容易なガラス繊維ろ紙及び活性炭素繊維ろ紙³⁾を捕集材に用いた分析法を検討し、良好な結果が得られたので報告する。

2 実験

2.1 試薬等

標準物質：アジピン酸ジメチル(DMA)，アジピン酸ジエチル(DEA)，アジピン酸ジノルマルプロピル(DnPA)，アジピン酸ジアリル(DALA)，アジピン酸ジノルマルブチル(DnBA)，アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHA)以上試薬特級。

アジピン酸ジビニル(DVA)，アジピン酸ジイソプロピル(DiPA)，アジピン酸ジイソブチル(DiBA)，アジピン酸ジベンジル(DBZA)以上試薬1級

内標準物質：フルオランテン d₁₀。CIL社製ジクロロメタン，アセトン，ヘキサン：残留農薬試験用無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

ガラス繊維ろ紙：東洋濾紙(株)GB-100R

活性炭素繊維ろ紙：東洋紡績(株)KFペーパー(P-175)

セップパックシリカ：Millipore社

標準液：標準物質50mgを精秤し、トルエンで50mlに定容したものを標準原液とする。これをヘキサンの適宜希釈し、所定の濃度範囲になるように段階的に標準液を調製する。

内標準液：フルオランテン d₁₀の10μg/mlトルエン溶液を調製して用いる。

ガラス繊維ろ紙及び活性炭素繊維ろ紙は47mmφにカットしたものをソックスレー抽出器を用いアセトンで24時

間以上洗浄，60～70°Cで乾燥し，密栓できるガラス容器に入れデシケーター中に保存する。

セップパックシリカは使用直前にアセトン5mlで洗浄しヘキサン5mlを流し溶媒置換しておく。

2.2 捕集方法

ガラス繊維ろ紙の後に活性炭素繊維ろ紙を重ねてろ紙ホルダーに装着し，10～20L/minの流量で大気試料を15～20m³程度捕集する。

2.3 分析法

2.3.1 試料の調製

ガラス繊維ろ紙及び活性炭素繊維ろ紙は幅1cm程度に切り，あわせて試験管に入れジクロロメタン10mlで10分間超音波抽出し，脱水，ろ過する。抽出後のろ紙をジクロロメタン5mlでゆすぎ，脱水，ろ過し抽出液に合わせる。これを窒素吹き付けにより0.5mlまで濃縮し，ヘキサン1mlを加え，試料液と十分に混合し，さらに0.5mlまで濃縮し溶媒転溶する。試料液をセップパックシリカに添加し，試料液の容器をヘキサン0.5mlで洗い，これもセップパックシリカに添加する。これにヘキサン5mlを流して洗浄し，5%アセトン含有ヘキサン8mlでアジピン酸エステルを溶出する。溶出液は内標準液20μlを添加し窒素吹き付けにより1mlに濃縮し，GC/MS(SIM)で分析する。

2.3.2 空試験液の調製

未使用のガラス繊維ろ紙及び活性炭素繊維ろ紙について3.2.1の項と同様の操作を行い空試験液とする。

2.3.3 分析条件

GC

使用カラム	: PTE-5 膜厚 0.25μm, 長さ ×内径 30m×0.32mm
カラム温度	: 60°C(1min保持)-15°C/min昇温-30 0°C(2min保持)
注入口温度	: 250°C
インターフェース温度	: 250°C

キャリアガス : He
 カラムヘッド圧 : 30kPa
 注入方法 : スプリットレス(パージまで1min)
 セプタムパージ : 5mL/min

MS

イオン源温度 : 220°C
 イオン化電圧 : 70eV
 イオン化電流 : 300μA
 モニターイオン: 定量用 確認用
 DMA 114 111
 DEA 111 157
 DVA 111 155
 DiPA 129 171
 DnPA 171 129
 DALA 111 169
 DiBA 185 129
 DnBA 185 129
 DEHA 129 112
 DBZA 129 91
 フルオランテン d₁₀ 212

3 結果及び考察

3.1 試料採取方法

アジピン酸エステルは蒸気圧の高いものは気体として存在しているが、蒸気圧の低いものは主に浮遊粉じん中に含まれるので、ガラス繊維ろ紙の後に活性炭素繊維ろ紙を重ねてろ紙ホルダーに装着することにより、浮遊粉じんを前段のガラス繊維ろ紙に捕集し、気体状のものを後段の活性炭素繊維ろ紙に吸着捕集する。

捕集剤からの溶媒抽出による回収率を求めめるため標準物質100ngを捕集剤に添加し、風乾後ヘキサシ、ジクロロメタン、アセトンを用いて超音波抽出した結果、表1、2のとおりであり、ガラス繊維ろ紙では3種類の溶媒ともほぼ同様の抽出率を示した。ガラス繊維ろ紙でDMA, DVAの回収率が低いのはろ紙からの揮発によるものと考えられる。また、活性炭素繊維ろ紙からの回収率はジクロロメタンが最も良好であった。この結果から抽出溶媒としてジクロロメタンを用いることとした。

表1 ガラス繊維ろ紙からの抽出率 (%)

	ヘキサン	ジクロロメタン	アセトン
DMA	51.0	53.0	55.0
DVA	66.0	67.0	68.0
DEA	80.0	77.0	81.0
DALA	91.0	97.0	99.0
DiPA	85.0	81.0	81.0
DnPA	90.0	92.0	89.0
DiBA	94.0	95.0	93.0
DnBA	94.0	96.0	92.0
DEHA	93.0	100.0	102.0
DBZA	95.0	106.0	109.0

3.2 破過について

捕集面積2.54cm²のガラス繊維ろ紙1枚及び活性炭素繊維ろ紙2枚を重ねてろ紙ホルダーにセットし、ガラス繊維ろ紙の上にクォーツウールを乗せる。クォーツウール上に標準物質2μgを添加し、40°Cの恒温槽に入れ、6.6L/minの流速で9.5m³の大気を通気した。この流速は、47mmφのろ紙(捕集面積14.52cm²)に換算すると37.7L/min、54m³に相当する(実験に用いたポンプは吸引能力が不足していたため捕集面積を縮小した)。この方法によりクォーツウールに添加した標準物質がどの程度脱離し、ガラス繊維ろ紙、活性炭素繊維ろ紙に移行するか確認を行った。

この結果は表3に示すとおりである。数値は検出量の合計を100%とした。DMA~DnBAはクォーツウールから全量気化し、ガラス繊維ろ紙を通過して上段の活性炭素繊維ろ紙に捕集された。DEHA, DBZAは一部が気化し、ガラス繊維ろ紙及び上段の活性炭素繊維ろ紙に捕集された。しかし、いずれの物質も下段の活性炭素繊維ろ紙からは対象物質はほとんど検出されなかったことから、40°Cで大気を54m³まで吸引しても対象物質はガラス繊維ろ紙及び上段の活性炭素繊維ろ紙に十分保持され、破過しないことが推定される。

なお、気化したDEHA, DBZAがガラス繊維ろ紙に捕集されているところから、実際の試料捕集に際しても気体状のDEHA, DBZAがガラス繊維ろ紙に捕集される可能性があり、アジピン酸エステルを粒子状と気体状に分けて捕集できない可能性がある。したがって、ガラス繊維ろ紙、活性炭素繊維ろ紙を個別に分析せず、合わせて分析することにより大気中濃度を求めることにした。

3.3 添加回収実験

ガラス繊維ろ紙及び活性炭素繊維ろ紙を重ねてろ紙ホルダーに装着し、ガラス繊維ろ紙上に標準物質1μgを添加し、40°Cの恒温槽に入れ、20L/minの流量で大気を30m³通気した。ガラス繊維ろ紙及び活性炭素繊維ろ紙を別個に2.3.1試料の調製の項に従い調製、分析し、回収率を求めたところ表4のとおりであり、DMA, DVA, DBZAは67.1~73.8%であり若干低い。その他は86.9%以上あり十分

表2 活性炭素繊維ろ紙からの抽出率 (%)

	ヘキサン	ジクロロメタン	アセトン
DMA	43.0	99.6	94.0
DVA	39.5	90.3	85.0
DEA	45.2	98.2	95.5
DALA	33.0	95.0	90.8
DiPA	53.9	96.2	93.4
DnPA	46.8	98.0	93.5
DiBA	48.4	95.8	94.9
DnBA	39.0	98.1	100.2
DEHA	25.6	92.8	93.5
DBZA	0.0	93.0	34.3

表3 破過の検討

	(%)			
	クォーツ紙	GF	KF(上)	KF(下)
DMA	0	0	98.4	1.6
DVA	0	0	98.9	0.1
DEA	0	0	99.2	0.8
DALA	0	0	99.1	0.9
DiPA	0	0	99.4	0.6
DnPA	0	0	99.3	0.7
DiBA	0	0	99.5	0.5
DnBA	0	0	99.4	0.6
DEHA	66	20.8	13.2	0
DBZA	92.1	7.3	0.6	0

GF：ガラス繊維ろ紙 KF：活性炭素繊維ろ紙

な回収率が得られた。なお、空気中にアジピン酸エステル類が存在するため、標準物質を添加しないろ紙について同じ条件で通気し、測定値をブランクとして差し引いた。

3.4 検出限界

大気捕集量を20m³とした場合の各物質の検出限界(ピーク高さでS/N=10)は表4に示すとおりであり、0.2~1.5 ng/m³の範囲であった。ただし、DEHAについては、GC注入口のセプタムに可塑剤として含まれている場合があり、セプタムに起因するブランクが存在する。また、溶媒、ろ紙及びセップパックシリカにもある程度のブランクが存在するので、DEHAの検出限界は空試験液の測定値から求めた標準偏差の10倍とした。

3.5 クリーンアップの検討

大気中に存在する妨害成分の除去を目的として、カートリッジタイプのセップパックシリカによるクリーンアップを検討した。

標準物質100ngを添加した場合の溶出パターンは表5に示すとおりであり、対象物質はヘキサン5mlでは溶出せず、5%アセトン含有ヘキサン8mlで全量溶出した。

なお、セップパックシリカに添加する際の溶媒は極性

表4 添加回収率及び検出限界

	(%)			検出限界 (ng/m ³)
	GF	KF	合計	
DMA	0.0	73.8	73.8	0.3
DVA	0.0	73.4	73.4	0.6
DEA	0.4	86.5	86.9	0.4
DALA	0.7	91.3	92.0	0.5
DiPA	0.4	97.8	98.2	0.3
DnPA	0.6	97.5	98.1	0.3
DiBA	0.9	91.1	92.0	0.2
DnBA	2.1	99.1	101.2	0.4
DEHA	91.8	4.2	96.0	0.9
DBZA	63.0	4.1	67.1	1.5

があると目的物質がヘキサンで溶出する場合があるので、ジクロロメタン抽出した試料液は濃縮する際ヘキサンに溶媒転溶する必要がある。

3.6 試料の保存性

ガラス繊維ろ紙及び活性炭素繊維ろ紙に標準物質 100 ngを添加し、窒素雰囲気中で溶媒を乾燥させた後、ガラス容器に入れ密栓して冷暗所(5°C)に7日間保存した試料について回収率を求めた。結果は表6のとおりであり、DVA以外の試料については回収率はガラス繊維ろ紙で78.4~114.7%、活性炭素繊維ろ紙で95.7~125.0%であり、保存性は良好であった。DVAについてはガラス繊維ろ紙上では7日後には全く回収されず、分解した可能性があるが、活性炭素繊維ろ紙では十分な回収率を示した。添加回収実験から明らかのようにDVAはすべて活性炭素繊維ろ紙に捕集されるので、実際の試料保存には支障ないと考えられる。

3.7 実試料分析例

環境大気試料の分析例を表7に示す。試料捕集は当公害研究所屋上で9月に3回実施し、表7はその平均値である。対象物質のうちDMA、DEA、DALA、DiPA、DiBA、DnBA、DEHAの7物質が0.5~18.2ng/m³検出された。

表5 セップパックシリカからの溶出 (ng/ml)

	ヘキサン 5ml	5%アセトン			
		2ml	4ml	6ml	8ml
DMA	0.0	0.0	72.5	9.4	0.0
DVA	0.0	0.0	89.8	0.0	0.0
DEA	0.0	0.0	85.0	0.0	0.0
DALA	0.0	0.0	90.1	0.0	0.0
DiPA	0.0	1.6	88.1	0.0	0.0
DnPA	0.0	0.0	87.4	0.0	0.0
DiBA	0.0	2.5	86.8	0.0	0.0
DnBA	0.0	2.6	85.5	0.0	0.0
DEHA	0.0	3.8	84.8	0.0	0.0
DBZA	0.0	0.0	42.4	39.3	1.8

表6 試料の保存性 (%)

	(%)	
	GF	KF
DMA	78.4	104.4
DVA	0.0	110.0
DEA	86.0	104.4
DALA	101.5	125.0
DiPA	85.1	95.7
DnPA	87.4	102.4
DiBA	86.9	96.2
DnBA	92.2	111.1
DEHA	93.2	98.4
DBZA	114.7	119.7

表7 環境分析例

	濃度 (ng/m ³)	
	GF	KF
DMA	18.2	
DVA	ND	
DEA	2.3	
DALA	3.3	
DiPA	1.5	
DnPA	ND	
DiBA	2.0	
DnBA	0.5	
DEHA	5.3	
DBZA	ND	

4 まとめ

アジピン酸エステル10物質について大気試料の分析法を検討した結果、ガラス繊維ろ紙+活性炭繊維ろ紙の2段階捕集、ジクロロメタンによる超音波抽出、セップパックシリカを用いたクリーンアップ、GC/MS(SIM)による定量分析で ng/m^3 レベルのアジピン酸エステルを測定することができた。

文献

- 1)12093の化学商品, 化学工業日報社(1993)
- 2)環境庁環境保健部保健調査室:平成2年版化学物質と環境, 567~627(1990)
- 3)小田淳子, 野村茂, 市川省吾, 森忠繁:大気中の農薬測定における効率的な捕集剤と抽出溶媒の検討, 大気汚染学会誌29(3), 133~144(1994)