

GC/MS/MSによる臭素系難燃剤ポリ臭素化ジフェニルエーテル の分析法の検討

木下誠・水落敏朗

福岡市保健環境研究所環境科学部門

Analysis of Polybrominated Diphenyl Ether Brominated Flame Retardants by Gas Chromatography with Tandem Mass Spectrometry

Makoto KINOSHITA and Toshiro MIZUOCHI

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

GC/MS/MS を用いたポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の分析法を検討し、高分解能 GC/MS と比較した。福岡市内公共用水域の底質試料を用い、分析法は既存の方法を参考に、ソックスレー抽出、硫酸洗浄、カラムクリーンアップを行った。定量下限は各臭素化物とも高分解能 GC/MS と比較すると 2 ～ 10 倍高いが、実試料測定には問題のないレベルと考えられた。底質の定量値も高分解能 GC/MS とほぼ同等であり、本法は底質の PBDEs 測定に適用可能と考えられた。

Key Words : 臭素系難燃剤 brominated flame retardants , ポリ臭素化ジフェニルエーテル
PBDEs , ガスクロマトグラフ/タンデム質量分析 GC/MS/MS , 底質 sediment,
福岡市 Fukuoka City

はじめに

製品の燃焼抑制を目的に使用されている難燃剤のうち、臭素系難燃剤のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)は家電製品のプラスチック等に広く使用されている。この PBDEs はダイオキシン類や PCB と類似した化学構造をしており、難分解性で残留性が高く、環境汚染や人体汚染が問題となっている¹⁾。また、甲状腺・脳神経機能に障害を及ぼす可能性のある化学物質として疑われており²⁾、欧州の電気・電子製品における RoHS 指令の有害物質にも指定されている。加えて、臭素系難燃剤の燃焼によって生成する臭素化ダイオキシン類の前駆物質としても大きな関心が持たれている。臭素化ダイオキシン類はダイオキシン類対策特別措置法のなかで検討事項に含まれている。

現在 PBDEs の分析は主に高分解能 GC/MS を用いた方法で行われているが、高分解能 GC/MS よりも安価で

操作しやすく、食品中の残留農薬分析等で普及し始めている GC/MS/MS を用いて分析を行う方法を検討した。

実験方法

1. 試料

平成 18 年 8 月に採取した福岡市内公共用水域7地点の底質試料を用いた。

2. 試薬等

1)PBDEs 標準物質: Wellington Laboratories 社製
4-M1BDE(#3), 2,4-D2BDE(#7), 4,4'-D2BDE(#15),
2,2',4-T3BDE(#17), 2,4,4'-T3BDE(#28),
2,2',4,4'-T4BDE(#47), 2,2',4,5'-T4BDE(#49),
2,3',4,4'-T4BDE(#66), 2,3',4',6-T4BDE(#71),
3,3',4,4'-T4BDE(#77), 2,2',3,4,4'-P5BDE(#85),
2,2',4,4',5-P5BDE(#99), 2,2',4,4',6-P5BDE(#100),

2,3',4,4',6-P5BDE(#119) , 3,3',4,4',5-P5BDE(#126) ,
 2,2',3,4,4',5'-H6BDE(#138) , 2,2',4,4',5,5'-H6BDE(#153) ,
 2,2',4,4',5,6'-H6BDE(#154) , 2,3,3',4,4',5'-H6BDE(#156) ,
 2,2',3,4,4',5',6-H7BDE(#183) ,
 2,2',3,4,4',6,6'-H7BDE(#184) ,
 2,3,3',4,4',5',6-H7BDE(#191) ,
 2,2',3,3',4,4',5,6'-O8BDE(#196) ,
 2,2',3,3',4,4',6,6'-O8BDE(#197) ,
 2,2',3,3',4,4',5,5',6-N9BDE(#206) ,
 2,2',3,3',4,4',5,5',6-N9BDE(#207) , D10BDE(#209)

2) クリーンアップスパイク用内標準物質 (¹³C-PBDEs) :

Wellington Laboratories 社製

4-M1BDE(#3) , 4,4'-D2BDE(#15) , 2,4,4'-T3BDE(#28) ,
 2,2',4,4'-T4BDE(#47) , 2,2',4,4',5-P5BDE(#99) ,
 2,2',4,4',5,5'-H6BDE(#153) , 2,2',4,4',5,6'-H6BDE(#154) ,
 2,2',3,4,4',5',6-H7BDE(#183) ,
 2,2',3,3',4,4',6,6'-O8BDE(#197) ,
 2,2',3,3',4,4',5,5',6-N9BDE(#207) , D10BDE(#209)

3) シリンジスパイク用内標準物質 (¹³C-PBDEs) :

Wellington Laboratories 社製

2,2',3,4,4',5'-H6BDE(#138)

4) その他

シリカゲルカートリッジカラム：スベルクリン LC-Si
 6mL ,1g(SUPELCO 製)

フロリジルカートリッジカラム：スベルクリン LC-
 Florisil 6mL ,1g(SUPELCO 製)

その他の試薬は残留農薬分析用を用いた。

3. 測定条件

1) M1BDE ~ H6BDE

使用機器：Varian 社製 CP3800 (GC) - 1200 (MS/MS)

使用 GC カラム：ENV-5MS 0.25mmID × 30m × 0.1 μ m

G C カラム昇温条件：120 (1min)-20 /min-180 -

5 /min-300 (2min)

注入口温度：280 , イオン源温度：270 ,

インターフェース温度：280 , 注入量：1 μ L

カラム流量：1.0mL/min (ヘリウム：定流量)

各臭素化物のモニターイオンを表 1 に示すとおり設定した。

2) H7BDE ~ D10BDE

使用機器：サーモクエスト製 TRACE GC 2000 -

Finniganmat GCQ

使用 GC カラム：Ultra2 0.20mmID × 15m × 0.11 μ m

カラム昇温条件：120 (1min)-20 /min-220 -5

/min-310 (9min)

注入口温度：280 , イオン源温度：250 ,

インターフェース温度：280 , 注入量：1 μ L

カラム流量：1.0mL/min (ヘリウム：定流量)

各臭素化物のモニターイオンを表 2 に示すとおり設定した。

表 1 各臭素化物のモニターイオン

PBDEs	モニターイオン(m/z)					
	定量イオン	確認イオン	¹³ C-PBDEs			
M1BDE	250	141	250	222	262	153
D2BDE	328	168	328	221	340	180
T3BDE	408	248	408	246	420	260
T4BDE	326	219	326	217	338	231
P5BDE	404	297	404	295	416	309
H6BDE	484	377	484	375	496	389

コリジョンエネルギー：M1BDE ~ T3BDE -17eV

T4BDE ~ H6BDE -30eV

表 2 各臭素化物のモニターイオン

PBDEs	モニターイオン(m/z)					
	定量イオン	確認イオン	¹³ C-PBDEs			
H7BDE	723	564	723	562	735	576
O8BDE	642	535	642	533	654	547
N9BDE	721	615	721	613	733	627
D10BDE	799	640	799	642	(注)	

(注) D10BDE の定量時に使用するクリーンアップスパイクは ¹³C-N9BDE を用いた。

コリジョンエネルギー：H7BDE 1.3V

O8BDE ~ D10BDE 3.0V

4. 分析方法

図 1 に示す分析方法で前処理を行った。

1) 抽出

抽出方法は環境省臭素系ダイオキシン等排出実態調査の方法³⁾に準拠した。風乾した底質 50g をトルエンで 16 時間ソックスレー抽出を行った。抽出液にクリーンアップスパイク 50 μ L (M1BDE ~ P5BDE : 5ng , H6BDE ~ O8BDE : 10ng , N9BDE ~ D10BDE : 25ng) を添加し、銅粉を添加して硫黄分を除去後、抽出液を濃縮しヘキサンに転溶した後硫酸洗浄を行った。

2) 精製

精製は既存の方法⁴⁾を参考に精製を行った。試料液を 1mL まで濃縮後、予めヘキサン 10mL で洗浄したシリカゲルカートリッジカラムに試料液を負荷し、ヘキサン

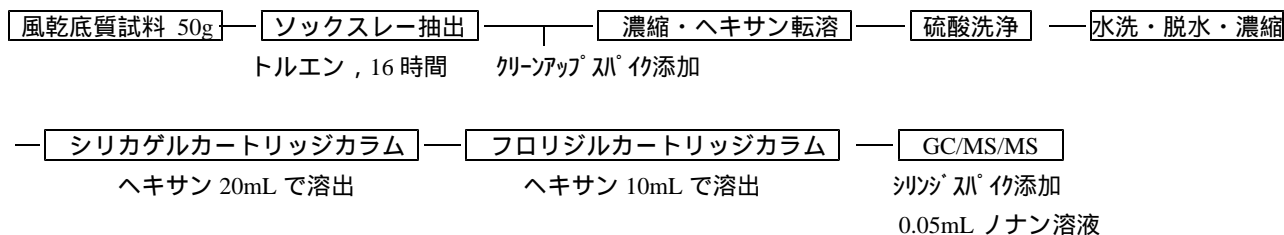


図 1 分析方法フローチャート

20mL で溶出した．その溶出液を約 1mL に濃縮し，予めヘキサン 10mL で洗浄したフロリジルカートリッジカラムに試料液を負荷し，ヘキサン 10mL で溶出した．その溶出液にシリリング剤 50 μ L (10ng) を添加後，0.05mL まで濃縮し，GC/MS/MS で分析した．なお，分析にあたっては，褐色ガラス器具あるいはアルミ箔で包んだガラス器具を使用した．

実験結果および考察

1. GC/MS/MS測定条件の検討

各臭素化物を SCAN 測定し，最も高い感度が得られたイオンをプレカーサーイオンとした．コリジョンエネルギーを変化させプロダクトスキャンを行い，各臭素化物において最も高い感度が得られたプロダクトイオンを定量イオン，2 番目に高い感度が得られたプロダクトイオンを確認イオンとした．

各臭素化物の検量線は M1BDE ~ P5BDE が 20 ~ 1000ng/mL，H6BDE ~ O8BDE が 40 ~ 2000ng/mL，N9BDE ~ D10BDE が 100 ~ 5000ng/mL の濃度で相関係数は 0.990 ~ 0.999 と概ね良好な直線性を示した．

実験結果から得られた各臭素化物の定量下限を表 3 に示す．参考として今回の高分解能 GC/MS 測定時 (1 μ L 注入) の定量下限も示す．定量下限は GC/MS/MS に標準液を注入し，得られたクロマトグラムから S/N=10 となる溶液濃度を求め，試料 50g 中濃度に換算した．なお，当初は 30m のカラム，四重極型 GC/MS/MS を用いて，1 回の注入で M1BDE ~ D10BDE まで測定する予定であったが，H7BDE ~ D10BDE の感度が低かった．そこで，H7BDE ~ D10BDE についてはカラムを 30m から 15m に変更し，使用機器も四重極型 GC/MS/MS よりも高質量側の感度が高いイオントラップ型 GC/MS/MS に変更した．その結果，表 4 に示すように H7BDE ~ D10BDE の定量下限が 1/8 ~ 1/20 に低下した．

高分解能 GC/MS 測定時の定量下限と比較すると，

表 3 各臭素化物の定量下限

PBDEs	定量下限 (ng/g)	
	GC/MS/MS	高分解能 GC/MS
M1BDE	0.002	0.001
D2BDE	0.002	0.001
T3BDE	0.002	0.001
T4BDE	0.002	0.001
P5BDE	0.002	0.001
H6BDE	0.005	0.002
H7BDE	0.005	0.002
O8BDE	0.01	0.003
N9BDE	0.04	0.006
D10BDE	0.3	0.03

表 4 各臭素化物の定量下限の比較

PBDEs	定量下限 (ng/g)	
	四重極 GC/MS/MS	
	イオントラップ GC/MS/MS	イオントラップ GC/MS/MS
	カラム 30m	カラム 15m
H7BDE	0.04	0.005
O8BDE	0.2	0.01
N9BDE	0.6	0.04
D10BDE	5	0.3

GC/MS/MS 測定時の定量下限は各臭素化物とも 2 ~ 10 倍高いが，最も差がある D10BDE においても，既存の報告⁵⁾にある底質中濃度(1999 年，大阪)が 7.8 ~ 350ng/g と定量下限よりも 20 倍以上高いことから，測定への影響は小さいと推察された．以上のことから，PBDEs の GC/MS/MS 測定は高分解能 GC/MS 測定と比較しても，実試料測定には問題のないレベルと考えられた．

2. 添加回収試験

本法により福岡市内公共用水域の底質試料を用いて，添加回収試験を行った．底質における添加回収試験結果

表5 底質における添加回収試験結果

PBDE	底質 (n=3)	
	回収率 (%)	添加量 (ng)
#3-M1BDE	92	10
#7-D2BDE	102	10
#15-D2BDE	87	10
#17-T3BDE	92	10
#28-T3BDE	100	10
#49-T4BDE	89	10
#71-T4BDE	104	10
#47-T4BDE	82	10
#66-T4BDE	97	10
#77-T4BDE	109	10
#100-P5BDE	93	10
#119-P5BDE	100	10
#99-P5BDE	95	20
#85-P5BDE	101	20
#126-P5BDE	117	20
#154-H6BDE	93	20
#153-H6BDE	97	20
#138-H6BDE	94	20
#156-H6BDE	105	20
#184-H7BDE	105	20
#183-H7BDE	98	20
#191-H7BDE	111	20
#197-O8BDE	95	20
#196-O8BDE	89	20
#207-N9BDE	97	50
#206-N9BDE	115	50
#209-D10BDE	92	50

表6 クリーンアップスパイクの回収率

PBDE	異性体	回収率 (%)
13C-M1BDE	#3	76
13C-D2BDE	#15	84
13C-T3BDE	#28	81
13C-T4BDE	#47	101
13C-P5BDE	#99	80
13C-H6BDE	#154	73
	#153	83
13C-H7BDE	#183	60
13C-O8BDE	#197	67
13C-N9BDE	#207	56
13C-D10BDE	#209	65

を表5に、クリーンアップスパイクの回収率を表6に示す。添加回収率は82～117%と良好な値を示した。また、クリーンアップスパイクの回収率は56～101%となり、高臭素の異性体で回収率が低下する傾向がみられたが、クリーンアップスパイクを用いた同位体希釈法で濃度を求めるので定量には問題ないと考えられた。

3. 底質試料の測定

本法により福岡市内公共用水域の底質試料を測定し、GC/MS/MSと高分解能 GC/MS で測定した場合の測定値の比較をした。その結果を表7に示す。どちらの測定法でも定量下限値以上の数値が検出された臭素化物は#47-T4BDE、#99-P5BDE、#209-D10BDEの3化合物であった。表7に示すとおり、3化合物ともGC/MS/MSと高分解能GC/MSで測定したときの定量値はほぼ同等であり、底質中PBDEsのGC/MS/MS測定は適用可能と考えられた。底質試料等のクロマトグラムの1例を図2に示す。強熱減量の高い試料では保持時間やピーク形状等が悪かったため、精製方法は検討する必要があると考えられた。

なお、今回測定した試料で、全て定量下限未満の試料が1試料あった。その他、上記の3化合物の他に、GC/MS/MS測定の定量下限未満ではあるが高分解能GC/MS測定の定量下限以上の値で、一部のT3BDE～

表7 底質中のPBDEsの測定値

		測定値 (ng/g)	
		GC/MS/MS	高分解能GC/MS
#47-T4BDE	試料1	< 0.002	< 0.001
	試料2	0.004	0.005
	試料3	0.002	0.002
	試料4	0.004	0.005
	試料5	0.004	0.006
	試料6	0.009	0.008
	試料7	0.013	0.015
#99-P5BDE	試料1	< 0.003	< 0.001
	試料2	< 0.003	0.001
	試料3	< 0.003	< 0.001
	試料4	0.004	0.005
	試料5	0.004	0.005
	試料6	0.003	0.003
	試料7	0.005	0.005
#209-D10BDE	試料1	< 0.3	< 0.03
	試料2	< 0.3	< 0.03
	試料3	< 0.3	< 0.03
	試料4	1.9	1.6
	試料5	0.5	0.7
	試料6	1.4	1.6
	試料7	2.6	3.0

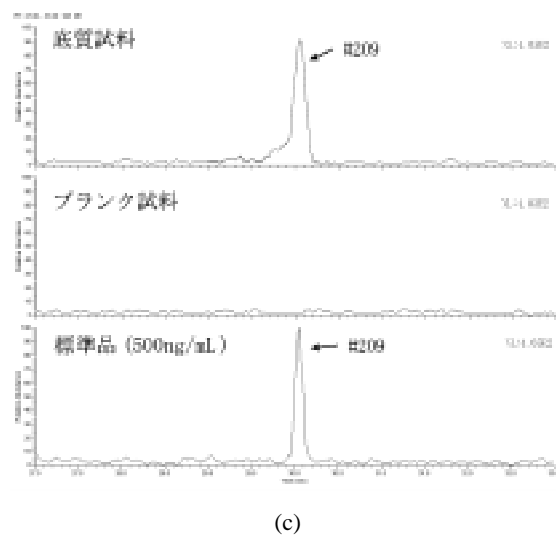
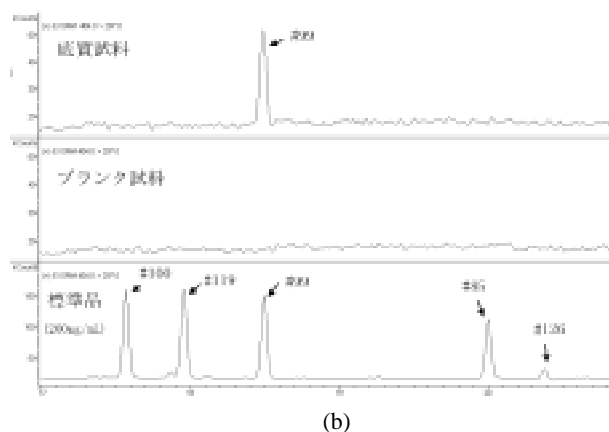
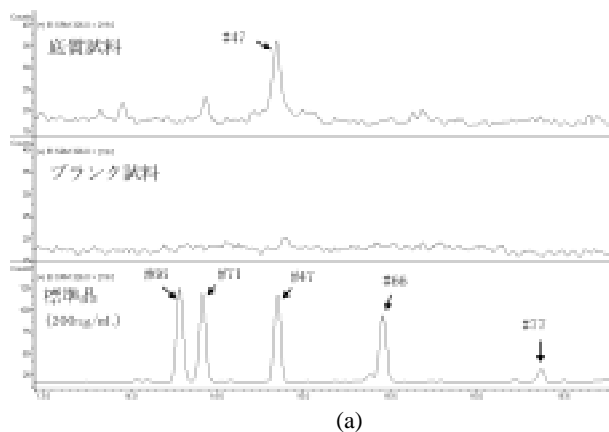


図2 底質試料,ブランク試料,標準品のPBDEsのSRMクロマトグラムの1例

(a): T4BDE, (b)P5BDE, (c)D10BDE

H7BDE, N9BDE が検出された試料もみられた。

まとめ

PBDEs の GC/MS/MS を用いた分析法を検討し, 次を示す結果を得た。

1) GC/MS/MS 測定時の定量下限は底質50 g の場合, 0.002 ~ 0.4ng/g となり, 高分解能 GC/MS と比較すると 2 ~ 10 倍高いが, 実試料測定には問題のないレベルと考えられた。

2) 底質の定量値は高分解能 GC/MS とほぼ同等であり, 本法は底質試料における PBDEs 測定に適用可能と考えられた。

文 献

- 1) 崔宰源, 森田昌敏: 臭素系難燃剤による環境汚染: 最近の傾向, 環境化学, 11, 773 ~ 783, 2001
- 2) 阿久津和彦, 堀伸二郎: 難燃剤ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) による食品・母乳汚染, 食品衛生学雑誌, 45, 175 ~ 183, 2004
- 3) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室: 平成 15 年度臭素系ダイオキシン等排出実態調査結果報告書, 2005
- 4) 杉山広和, 他: 環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, 28, 23 ~ 31, 2004
- 5) Watanabe, I., Sakai, S.: Environmental release and behavior of brominated flame retardants, Environment International, 29, 665 ~ 682, 2003