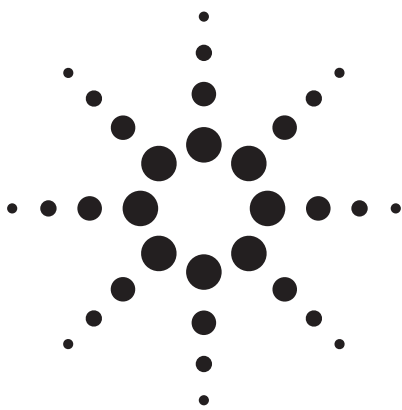


GC-ICP-MS による ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) の分析 アプリケーション



環境

著者

八重樫香、中南真理子、鎌田憲光、安部隆司、齋藤憲光

岩手県環境保健研究センター
岩手県盛岡市飯岡新田 1-36-1

要旨

従来、環境水中のポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) 分析は、高分解能 GC/MS 法で行われてきた。しかし高分解能 GC/MS 法は、サンプル前処理やデータ解析に要する操作時間、保守点検やランニングコスト面での制約があり、多試料分析が必要な調査・研究には不向きな分析法であった。今回 GC-ICP-MS による PBDEs 分析法について検討し、簡便な前処理と安価なコストで測定が可能な方法として、環境水分析への有用性を確認した。

はじめに

ポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) は人工的に合成された化合物で、プラスチック、木材、繊維などに多量に添加・塗布され、数多くの日用品に使用されてきた有機臭素系化合物である。難燃性に優れているこの化合物は、塩素系難燃剤の代替品として 1980 年代ころから急速に普及した。PBDEs は Br の置換位置によって多数の異性体が存在する。主に生産されてきたのは 5 臭素化ジフェニルエーテル (Penta BDE)、8 臭素化ジフェニルエーテル (Octa BDE)、10 臭素化ジフェニルエーテル (Deca BDE) である。中でも Deca BDE の需要が最も多く、2004 年度日本における生産輸入量は 2500 トンと報告されている。PBDEs は、製品と化学結合しない添加型の難燃剤であるために、製品の使用中や廃棄後に容易に環境中に放出されてしまう。事実、パソコンやテレビ

などに付着したダストから PBDEs が検出され、一般家庭内での汚染と暴露が注目されている¹⁾。また、難分解性でかつ生体への蓄積性が高いことから、母乳から次世代への汚染が指摘されている^{2,3)}。これまでに、野生生物・河川・湖沼・底質・大気・下水汚泥からの検出例が報告されているが、環境中の挙動解明や汚染レベルの把握については、今後もさらなる調査が必要とされる汚染物質である⁴⁻⁶⁾。

EU (欧州連合) は、2006 年 7 月から RoHS 指令(電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令)を施行した⁷⁾。RoHS 指令では、特定臭素系難燃剤として、PBDEs のうち Penta BDE と Octa BDE などの使用が規制対象とされた。これは、Penta BDE と Octa BDE の生物蓄積性が高いこと、およびヒト神経系統への影響が明確にされたことによる。現時点では、Deca BDE は RoHS 指令の規制対象から除外されているが、Deca BDE は環境中で毒性の高い Penta BDE や Octa BDE に分解すること、焼却されて臭素化ダイオキシンの発生を誘発することが指摘されている。したがって、汚染物質として調査する場合には、Deca BDE を含めた主要 PBDEs を選定して分析することが求められている。

これまで、環境水中の PBDEs は、ダイオキシン類の分析法に準拠して高分解能 GC/MS 法で分析が行われてきた。しかし高分解能 GC/MS 法で分析する場合、検液を調製するまでの前処理工程が長く煩雑であり、さらに機器自体の保守・ランニングコストが高く、サンプリング数が多くなるフィールド調査には安易に活用しにくい分析法であった。

今回検討した GC-ICP-MS による環境水中 PBDEs 分析法は、操作を簡便化し、分析時間を大幅に短縮することが可能であり、特にフィールド調査に適していることが証明されたので報告する。



Agilent Technologies

PBDEs について

PBDEs の構造を図 1 に示した。PBDEs は、置換する臭素数や位置により 209 種類の異性体が存在する。臭素数や置換位置により物性が異なるが、Deca BDE は分子量が大きく、環境中で気化せず、水への溶解度も低い (分子量: 959.2、沸点: 425 °C、水溶解度: 0.1µg/L)。環境中に放出された場合、そのほとんどが土壌や底質に移行し、大気や水質の濃度はごく微量である。

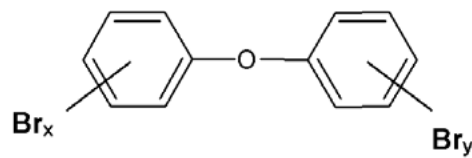


図 1 PBDEs (x + y = 1~10)

GC-ICP-MS 法の利点

GC-ICP-MS は、GC で分離した PBDEs を ICP-MS に導入して Ar プラズマで原子化・イオン化し、PBDEs に結合する Br を選択的に高感度で測定する装置である。すなわち、GC-ICP-MS では無機性イオンとなった Br ($m/z=79$, $m/z=81$) をカウントするために、有機性夾雑物質の影響を受けない。このため環境水は、抽出・濃縮

するだけで測定可能となる。一方、高分解能 GC/MS では、PBDEs 化合物を測定するために夾雑物質の影響を受けやすく、クリーンアップ処理が欠かせない。GC-ICP-MS を用いて環境水中 PBDEs 分析を行った場合、高分解能 GC/MS 法と比べ、分析にかかる所要時間は約 1/2、溶媒使用量は 1/10 程度に低減される(表 1)。

一般に、高分解能 GC/MS 法では、Deca BDE のように分子量の大きい化合物はイオン化効率の低下に伴い、高感度で測定することが困難とされていた。しかし、GC-ICP-MS では、Br イオンのみを測定するために PBDEs の分子量に左右されず、分子量の大きな Deca BDE でも感度低下することなく分析することが可能であった。

さらに、高分解能 GC/MS 比べ、装置の操作性やメンテナンスが容易であり、分析コストも安価であることが大きな利点であると考えられた。

測定方法

GC-ICP-MS の特徴

GC は Agilent 6890N、ICP-MS は Agilent 7500c を使用し、専用の GC-ICP-MS インターフェースで両装置を接続した(図 2)。GC で分離した PBDEs を効率よく ICP-MS に導入し、高感度で精度良く分析するため表 2 のように装置の設定を行った。

表 1 環境水中の PBDEs 分析法による所要時間と溶媒使用量

方法 分析機器 試料	A 法 高分解能 GC/MS 5L			B 法 高分解能 GC/MS 1L			C 法 GC-ICP-MS 1L		
	操作	時間 * (min.)	溶媒 (mL)	操作	時間 * (min.)	溶媒 (mL)	操作	時間 * (min.)	溶媒 (mL)
前処理	固相抽出	50	150	液液抽出 (ジクロロメタン)	20	300	固相抽出 (乾燥時間含む)	200	20
	ソックスレー抽出 (トルエン)	360	150	脱水	15	---	高速溶媒抽出 (ヘキサン)	20	20
	脱水	15	---	濃縮	20	---	脱水	15	---
クリーン アップ	フロリジル カラム	20	60	多層シリカゲル カラム	100	230	濃縮	20	---
	濃縮	20	---	濃縮	20	---			
	アルミナカラム	10	20	活性炭シリカゲル カラム	90	150			
	濃縮	20	---	濃縮	20	---			
合計		495	380		285	680		255	40

*:容器の洗浄・試料の移し変え・データ解析は考慮しない時間

A 法:「H16 化学物質分析法開発調査報告書 PBDEs」化学物質と環境

B 法:要調査項目等調査マニュアル

C 法:「GC-ICP-MS によるポリジブロモジフェニルエーテルの分析法について」第 40 回日本水環境学会

(1) 分離カラム

一般に、沸点の高い化合物の分離には、膜厚の薄いカラムが適している。さらに Deca BDE は熱に弱く、GC カラム内で分解する危険性があり、カラム温度を上げすぎないようにして溶出させる必要がある。

今回は、Agilent 社 P/N : FLUAPBDE (内径 : 0.25 mm、膜厚 : 0.05 μ m、長さ : 15m) のステンレスカラムを使用した。膜厚が極めて薄く、短い分離カラムを用いたことにより、PBDEs 各成分は熱分解されずに分離し、特に Deca BDE を高感度で分析することができた。

(2) Xe / He の GC キャリアガス

一般に、He ガスは GC や GC/MS 法ではキャリアガスとして、Xe / He ガスは GC-ICP-MS 法のチューニングガスとして使用される。今回は、He に 2 ppm の Xe を添加したキャリアガスを使用し、分析中も Xe の質量 ($m/z=131$) をモニターすることで、装置の感度の変動がないことを確認しながら分析を行った。

(3) トランスファーライン

GC-ICP-MS は、GC 分離カラムの末端から ICP-MS のトーチ先端までのトランスファーラインを、不活性化処

理を施したステンレス管(内径 1 mm 長さ 1.2 m)で連結した。GC で分離した PBDEs が拡散・吸着・分解されず、良好なピーク形状を保持した状態でトーチ先端まで到達するために、トランスファーラインの温度コントロールが重要である。トランスファーラインは、ステンレス管をヒーター及び断熱材で保護し、一定の高温状態を保てるように工夫されている。今回は、GC から分離された PBDEs が効率よく ICP-MS に導入されるように 300 $^{\circ}$ C に加温して使用した。

(4) 30% O₂ / Ar ガス及び Ar ガス

ICP-MS では、プラズマガスやキャリアガスとして Ar ガスを使用される。GC カラムで分離した有機物や溶媒を Ar だけでプラズマ燃焼させた場合、マトリックスに起因する多量の炭化物がサンプリングコーンなどに付着し、ICP-MS 感度の変動要因となる。そのために本法では、有機物や溶媒の燃焼を高めて炭化物の付着を防止し、ICP-MS の感度を安定させる目的で、30% O₂ / Ar ガスを添加した。なお、30% O₂ / Ar ガスは低流量でかつ正確に導入する必要があるため、GC 部のエレクトロニック・ニューマチック・コントロール (EPC) で 0.1 mL/min. の流量に制御してから導入した。

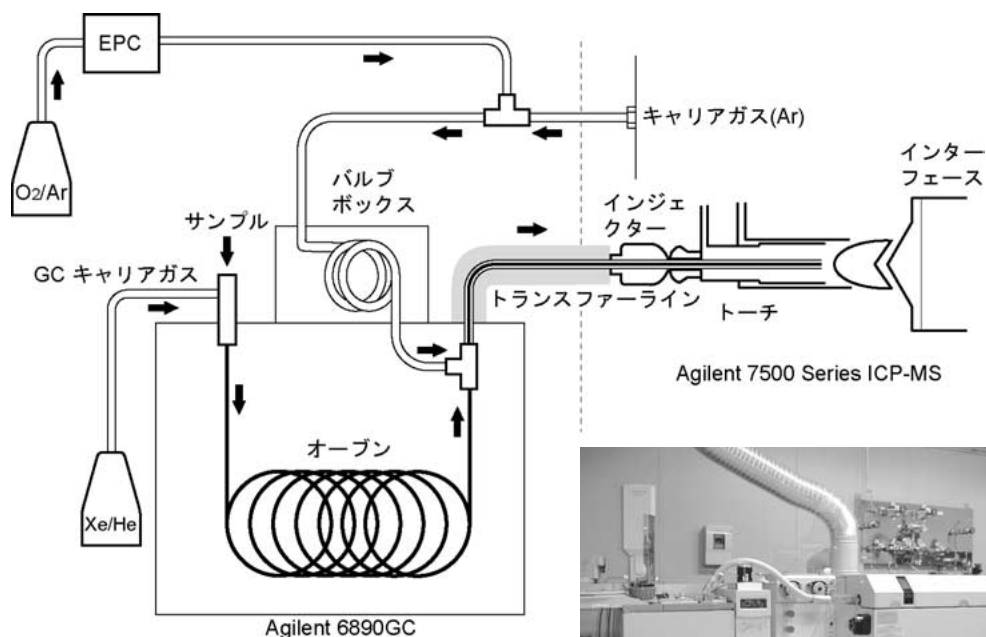


図 2 GC-ICP-MS 装置模式図

また、従来の GC-ICP-MS では、Ar プラズマガスは GC オープン内で加温してから、トランスファーラインへと導かれていた。今回は、初めに 30% O₂/Ar ガスと Ar ガスと混合させ、GC オープン上部にあるバルブボックスで一定温度 (250 °C) に加温してから、GC 分離カラムとトランスファーラインの結合部で導入するように改良した。この改良により、Ar ガス温度は厳密に温度コントロールされ、オープンの昇温による Ar ガスの体積や粘性などの変化に伴う感度変動やベースラインのドリフトを防ぐことができた。

表 2 GC-ICP-MS 装置条件

GC 条件

装置	Agilent 6890N
カラム	キャピラリーカラム(FLUAPBDE) 長さ: 15 m,内径: 0.25 mm, 膜厚: 0.05 µm
昇温条件	150 °C(1.2 min.)→ 20 °C/min.→ 190 °C → 10 °C/min.→ 250 °C→ 20 °C/min. → 300 °C(3.3min.)→ 320 °C(1.2min.)
注入口温度	280 °C
注入法	パルスドスプリットレス 40 psi(1.2 min)
注入量	2 µL
キャリアガス	Xe/He (2 mL/min.) コンスタントフローモード
インターフェイス温度	300 °C
ICP-MS	O ₂ /Ar + Ar [5 mL(1.5 min.)→ 0.1 mL(14.5 min.) → 5 mL(3 min.)]
ICP-MS	2 ppm Xe/He (2 mL/min.)
チューニングガス	

ICP-MS 条件

装置	Agilent 7500c
RF パワー	1300 W
サンプリング位置	9.5mm
キャリアガス	Ar (1.3 mL/min.)
リアクションガス	H ₂ (5 mL/min.)
モニターイオン	⁷⁹ Br, ⁸¹ Br, ¹³¹ Xe

前処理

1 L の環境水を 3M 社製エムポアディスク C18FF (47 mm) に通して PBDEs を捕集した。ただし、試料に懸濁物が多い場合には、あらかじめガラスフィルターでろ過してから、C18 ディスクに通した。

C18 ディスク(およびガラスフィルター)を乾燥後(40 °C、3 hr)、ステンレス製の反応セル (22 mL) に充填して高速溶媒抽出装置 (DIONEX ASE200) にセットし、ヘキサンを用いて抽出 (120 °C、1500 psi、2 サイクル) を行った。ヘキサン抽出液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮後、目盛り付き KD 受器に移し、0.5 mL のノナンを添加して窒素パージを行い、ヘキサンを除去した。ノナンで 0.5 mL に定容して、GC-ICP-MS 分析用の検液とした (図 3)。



図 3a 前処理：ろ過



図 3b 前処理：固相抽出



図 3c 前処理：高速溶媒抽出

標準試料および検量線

今回対象とした PBDEs は、混合標準試料として市販されている Tri BDE から Deca BDE までの 14 成分の化合物である(表 3)。14 成分全ての PBDEs で、相関係数が 0.99 以上で直線性のある検量線が得られた。図 4 は市販品の 1/500 濃度のクロマトグラム、図 5 は Deca BDE の検量線を示した。

表 3 PBDEs 標準(CIL 社 Polybrominated Diphenyl Ether Pre-dominant Congener Mixture EO-5103)

Br	Component	BDE#	Conc.(ppm)
3	"2,2',4-Tri BDE"	17	2.5
3	"2,4,4'-Tri BDE"	28	2.5
4	"2,2',4,4'-Tetra BDE"	47	2.5
4	"2,3',4,4'-Tetra BDE"	66	2.5
4	"2,3',4',6-Tetra BDE"	71	2.5
5	"2,2',3,4,4'-Penta BDE"	85	2.5
5	"2,2',4,4',5-Penta BDE"	99	2.5
5	"2,2',4,4',6-Penta BDE"	100	2.5
6	"2,2',3,4,4',5'-Hexa BDE"	138	3.75
6	"2,2',4,4',5,5'-Hexa BDE"	153	2.5
6	"2,2',4,4',5,6'-Hexa BDE"	154	2.5
7	"2,2',3,4,4',5,6-Hepta BDE"	183	2.5
7	"2,3,3',4,4',5,6-Hepta BDE"	190	2.5
10	"Deca BDE"	209	10

結果及び考察

分析精度

(1) 測定方法の検出下限値及び定量下限値⁸⁾

1 L の精製水を用いて検討した結果、本法での検出下限値は、14 種の PBDEs で若干の差が見られ、0.1 - 0.3ng/L (ppt) の範囲であった (表 4)。この値から算出した PBDEs の定量下限値は、0.3 - 0.9 ppt であった。特に Deca BDE の定量下限値は 0.9 ppt であり、本法は高分解能 GC/MS 法と比較してより低濃度までの測定が可能であった。

表 4 操作検出下限

monitor ion:79											(n=7)				
	Tri BDE		Tetra BDE			Penta BDE			Hexa BDE			Hepta BDE		Deca BDE	
BDE#	17	28	71	47	66	100	99	85	154	153	138	183	190	209	
MDL (ng/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	

表 5a 添加回収試験結果 (河川水)

monitor ion:79											(n=5)				
	Tri BDE		Tetra BDE			Penta BDE			Hexa BDE			Hepta BDE		Deca BDE	
BDE#	17	28	71	47	66	100	99	85	154	153	138	183	190	209	
mean (ng/L)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	4.0	
c v (%)	1.7	1.2	1.6	2.1	2.2	0.9	1.6	2.0	1.6	1.3	2.0	2.7	0.7	1.1	
recovery(%)	99	101	98	102	100	102	102	101	101	101	98	96	101	99	

表 5b 添加回収試験結果 (海水)

monitor ion:79											(n=5)				
	Tri BDE		Tetra BDE			Penta BDE			Hexa BDE			Hepta BDE		Deca BDE	
BDE#	17	28	71	47	66	100	99	85	154	153	138	183	190	209	
mean (ng/L)	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	1.3	0.9	0.9	4.0	
c v (%)	5.9	5.8	5.4	2.7	3.4	2.4	4.0	2.8	3.9	2.4	4.9	5.8	4.9	3.7	
recovery(%)	91	93	91	99	100	100	95	100	91	98	88	88	95	100	

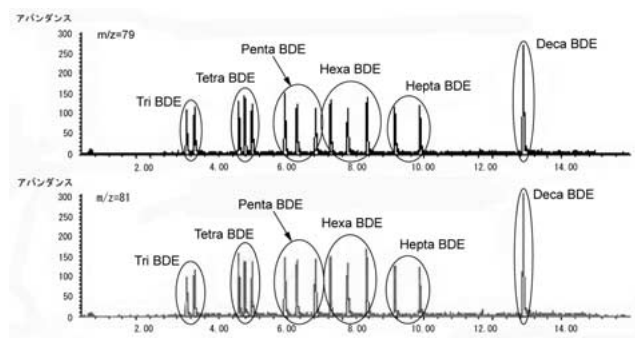


図 4 5 ppb のクロマトグラム (Hexa BDE(#138)は 7.5 ppb、Deca BDE (#209) は 20 ppb)

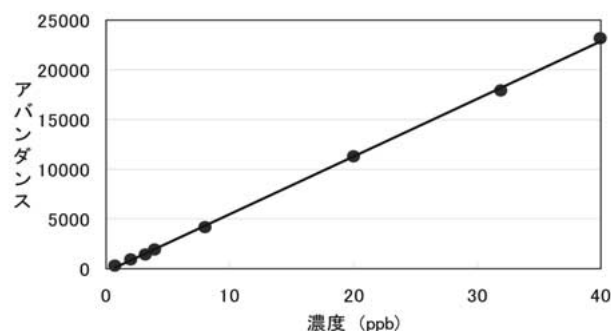


図 5 Deca BDE 検量線(1 ppb-40 ppb)

(2) 添加回収試験

1 L の河川水と海水に各成分 1 ng (Hexa BDE (#138) は 1.5 ng、Deca BDE は 4 ng) の PBDEs 混合標準を添加して、7 回繰り返しの添加回収試験を行った。その結果、河川水ではほぼ 100 % の回収率で CV 値が 0.7 - 2.7 %、海水では 88 - 100 % の回収率で CV 値が 2.4 - 5.9 % と良好な分析精度が得られた (表 5)。

環境水等への適用

(1) 環境水

今回は、岩手県内の環境水（河川水および海水）19 地点

の調査に本法を適用した。Deca BDE が 2 地点で検出され、都市部下流の河川 A 地点が 1 ng/L、工場排水が流入する河川 B 地点が 2 ng/L の濃度であった（図 6）。また本法の測定値は、従来法の高分解能 GC/MS 法と良く一致する結果であった。

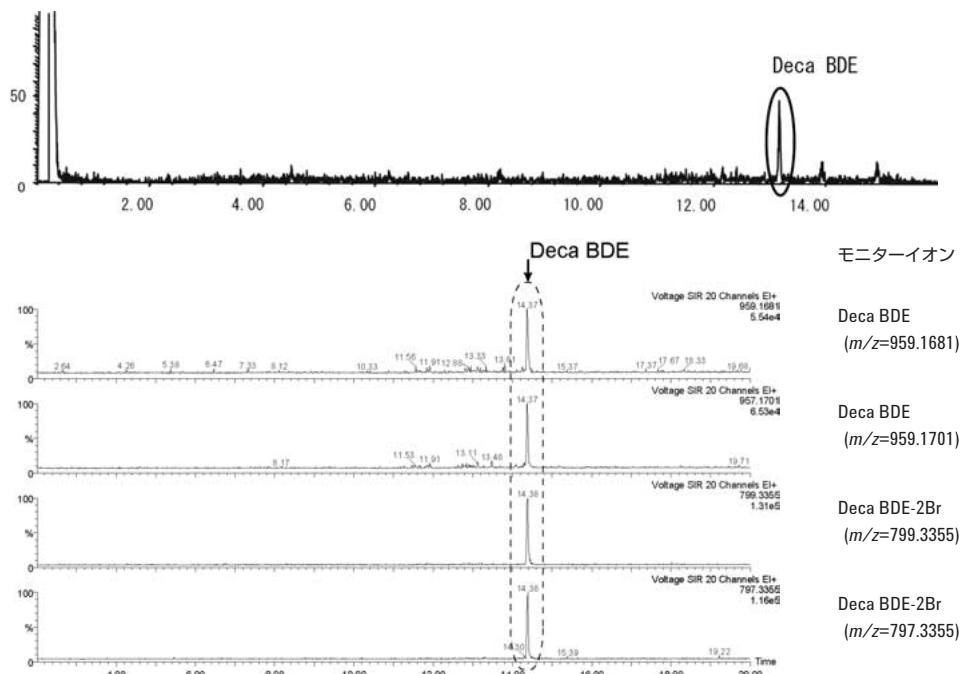


図 6a 岩手県内における環境水からの検出例 (河川水、地点 A) 上：GC-ICP-MS、下：高分解能 GC/MS

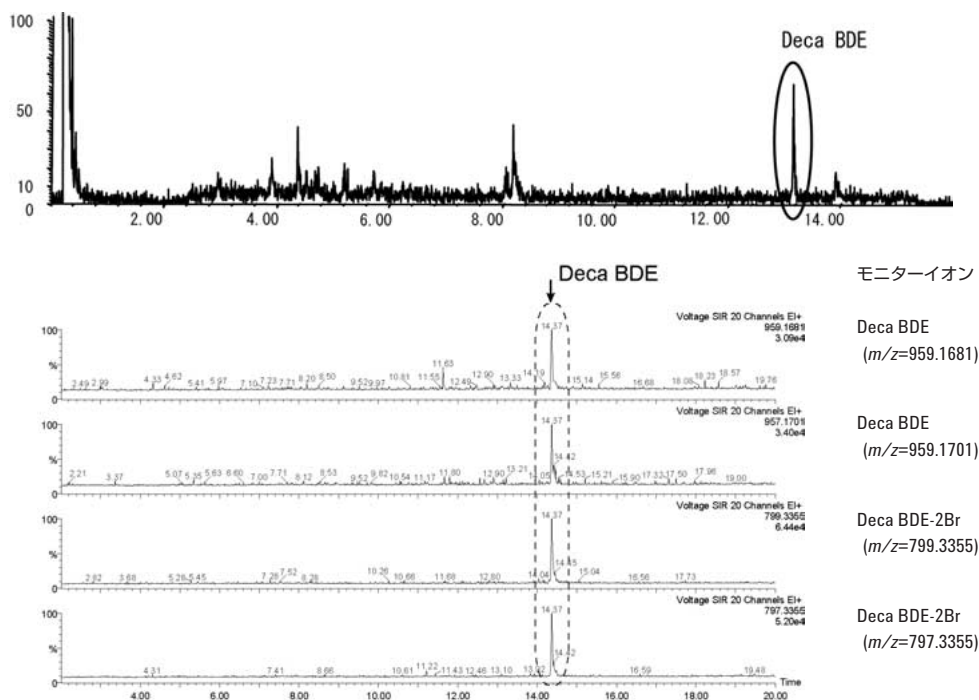


図 6b 岩手県内における環境水からの検出例 (河川水、地点 B) 上：GC-ICP-MS、下：高分解能 GC/MS

(2) 産業廃棄物投棄現場の浸出水

次に、産業廃棄物投棄現場の浸出水などについて分析した。廃棄物にプラスチック製品が含まれる地域では、17

地点中 12 地点で Deca BDE を検出し、最高濃度は 270 ppt であった。環境水の場合とは異なり、廃棄物由来のさまざまな臭素系有機化合物のピークが確認された (図 7)。

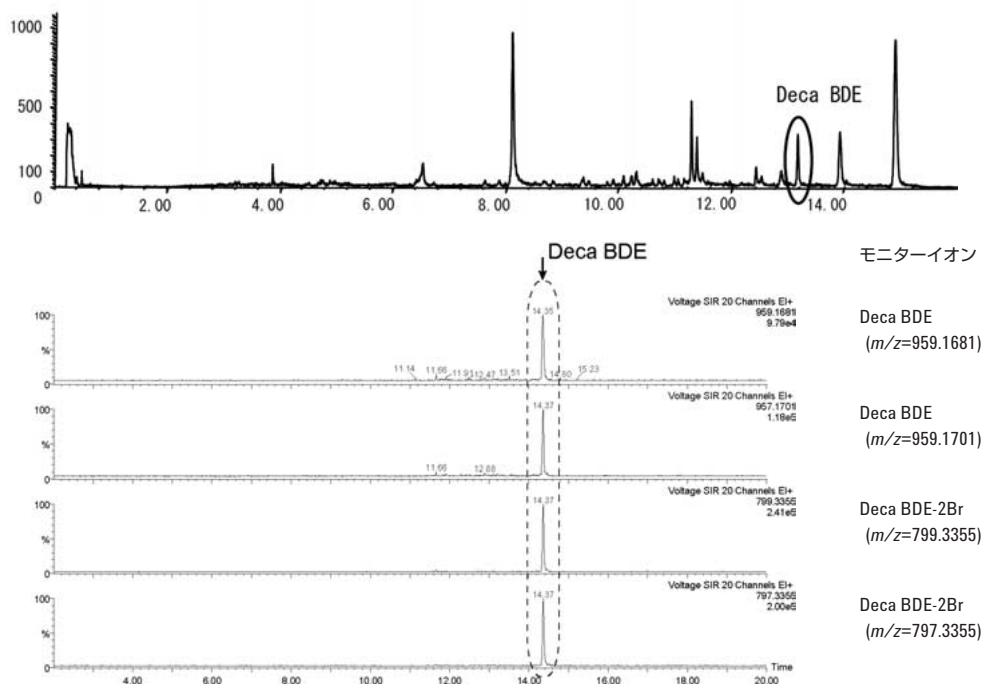


図 7a 産業廃棄物投棄現場の浸出水からの検出例 (地点 C) 上: GC-ICP-MS、下: 高分解能 GC/MS

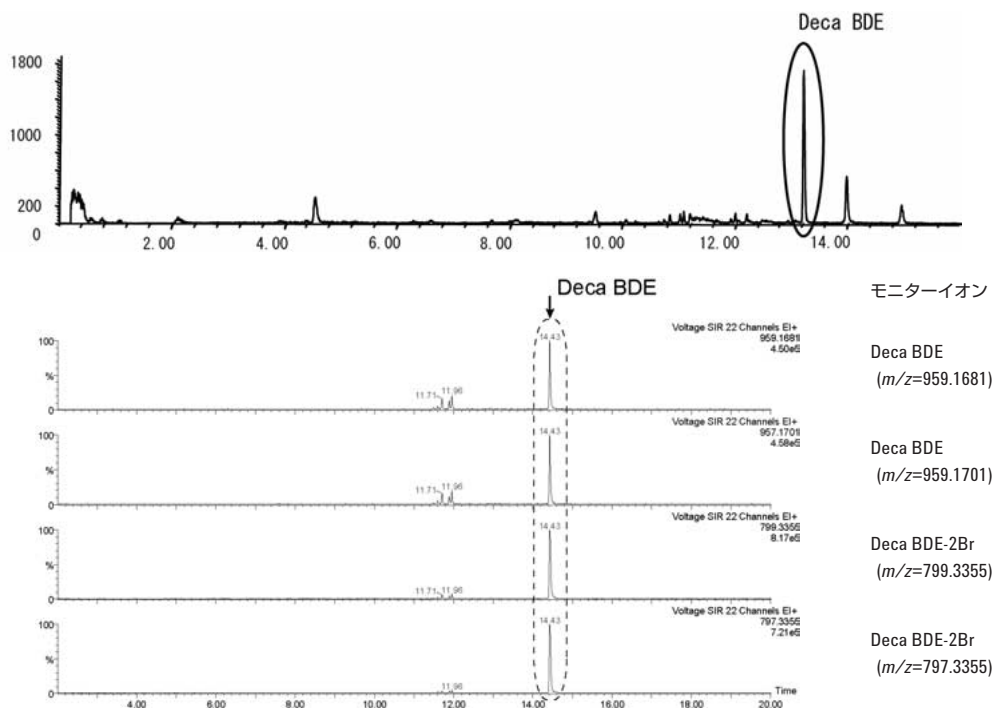


図 7b 産業廃棄物投棄現場の浸出水からの検出例 (地点 D) 上: GC-ICP-MS、下: 高分解能 GC/MS

図 6a, 6b, 7a, 7b では、装置により分析条件等が若干異なるためリテンションタイムが一致していない。

結論

近年、分析機器の進歩は目覚しく、さまざまな化合物が微量濃度まで測定できるようになってきた。PBDEs もそのような化合物のひとつであり、これまで高分解能 GC/MS で分析されてきた。しかし、フィールド調査のように多試料を処理する場合には、分析に要する操作スピードとコストが重要な課題となっていた。今回開発した GC-ICP-MS による PBDEs 分析法は、従来法と比較して分析感度が高く、大幅な前処理操作の簡便化と迅速化を実現した。本法は、多試料を低コストでかつ迅速な分析が要求されるフィールド調査には、非常に活用性が高い分析法である。

参考文献

1. A. Schecter, *et al.*, *J. Toxicol. Environ. Health A.*, (2005) **68**, 501-513.
2. D. Meironyte, *et al.*, *J. Toxicol. Environ. Health A.*, (1999) **58**, 329-41.
3. K. Akutsu, *et al.*, *Chemospher*, (2003) **53**, 645-654.
4. De Boer, *et al.*, *Nature*, (1998) **394**, 28-29.
5. R. C. Hale, *et al.*, *Nature*, (2001) **412**, 140-141.
6. 環境省環境保健部環境安全課『化学物質と環境』平成 16 および 17 年度版
7. RoHS 指令 2002/95/EC (電気電子機器に含まれる特定有害物質使用規制)
8. 環境省環境保健部環境安全課『化学物質環境実態調査実施の手引き』平成 17 年 3 月

詳細について

製品とサービスの詳細については、弊社ウェブ・サイトをご覧ください (www.agilent.com/chem/jp)。

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2006

Printed in Japan
December 12, 2006
5989-5603JAJP



Agilent Technologies