

## テクニカルレター

高分解能ガスクロマトグラフィー/質量分析法による臭素化  
ダイオキシン類の分析における臭素化ビフェニルエーテルの影響小野寺 潤<sup>①</sup>, 上田 祥久<sup>①</sup>, 崔 宰源<sup>②</sup>, 橋本 俊次<sup>②</sup>,  
鈴木 規之<sup>②</sup>, 森田 昌敏<sup>②</sup>, 佐藤 寿邦<sup>③</sup>Influence of PBDEs in an analytical method for PBDDs/PBDFs by  
high-resolution GC/MSJun ONODERA<sup>①</sup>, Yoshihisa UEDA<sup>①</sup>, Jae-Won CHOI<sup>②</sup>, Shunji HASHIMOTO<sup>②</sup>,  
Noriyuki SUZUKI<sup>②</sup>, Masatoshi MORITA<sup>②</sup> and Hisakuni SATO<sup>③</sup><sup>①</sup> Application & Research Center, JEOL Ltd., 3-1-2, Musashino, Akisima-shi, Tokyo 196-8558<sup>②</sup> National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8506<sup>③</sup> Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

(Received 18 October 2002, Accepted 10 January 2003)

In the near future, poly-brominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs) and poly-brominated dibenzofurans (PBDFs) will produce a big environmental problem, as in the case of poly-chlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and poly-chlorinated dibenzofurans (PCDFs). Therefore, the establishment of an analysis method for PBDDs and PBDFs is very important and urgently necessary. However, the necessary information is insufficient. We studied the interfering influence of polybrominated-diphenyl ethers (PBDEs), which are generally used as brominated flame retardants, upon PBDFs by HRGC/HRMS analysis. As a result, we ascertained that PBDEs disturb PBDFs on a SIM chromatograph due to a similar structural formula. Therefore, PBDEs should be removed from the sample during sample clean-up and simultaneously detected with PBDD and PBDFs by an HRGC/HRMS analysis.

**Keywords** : PBDDs; PBDFs; PBDEs; HRGC/HRMS; BFRs.

## 1 緒 言

昨今我々を取り巻く生活環境においては、様々なプラスチック製品や化学繊維製品が大量に入り込んでおり、それらはコストパフォーマンス性にたけていることから、我々の生活レベルの向上に有効なものとなっている。その反面、これらの製品は、燃えやすい欠点も有しているため、難燃化に対する要求が強まると同時に、難燃剤の需要は拡

大してきている。

難燃剤は、プラスチックをはじめとする可燃性物質に添加し、燃焼速度の低下や抑制といった難燃効果を発揮させるために用いられている化学物質である。

難燃剤の中でも、特に有機臭素系難燃剤 (brominated flame retardants, BFRs) は、高い難燃性と低コストなどの理由から、幅広く使用されてきている。化学工業日報によれば、臭素系難燃剤の需要量は、1975年にわずか2500 tであったものが、1988年には27611 tと10倍以上にまで増加している<sup>①</sup>。また、それから13年を経ている現在では、BFRsの需要量は更に拡大していることは間違いな

<sup>①</sup> 日本電子株式会社: 196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2<sup>②</sup> 独立行政法人国立環境研究所: 305-8506 茨城県つくば市小野川16-2<sup>③</sup> 横浜国立大学工学部: 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

BFRsの内訳に注目すると、1998年で最も需要量が多いものは、テトラブロモビスフェノールA (TBBP-A)で18000 tである。続いてデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE) 5000 t、オクタブロモジフェニルエーテル(OcBDE) 1000 t、そしてテトラブロモジフェニルエーテル(TeBDE) 1000 tといった臭素化ビフェニルエーテル類(PBDEs)がそれに続き、そしてその他数種類の臭素系化合物となっている。特にPBDEsに関しては、1973年のアメリカで飼料補足剤として使用されたポリ臭素化ビフェニル(PBBs)の家畜への汚染事故<sup>2)</sup>の後、それまでBFRsとして主に使用されていたPBBの代替品として世界的に使用されるようになった経緯がある。1988年の全有機臭素系難燃剤需要量が27611 tであることから考えると、

た測定法マニュアル等に従い、全国の分析機関において精密な定量分析及び解析が行われている。しかし、PCDD/Fsと同等の毒性を有していることが懸念される臭素化ダイオキシン類(PBDD/Fs)に関しては、一部では、まれに測定されてはいるが、実際には具体的な測定・分析方法の詳細検討が行われていないのが現状である。したがって、PBDD/Fsに関する早急な測定・分析方法の確立と、現在の生活環境における汚染状況の把握が必要である。

## 2 理 論

Fig. 1に示すように、TeBDEとTeBDFsは、組成及び分子構造が非常に類似している。したがって、それらの化合物の質量分析による質量スペクトルパターンも同様に、

Table 3 The selected ions for measurement of PBDDs, PBDFs and PBDE

Ch.#	m/z	Group start time	Compound name
Group 1 m/z: 479.7~565.6			
1	479.6996	0.00	TeBDF
2	481.6975	0.00	TeBDF
3	483.6955	0.00	TeBDF
4	483.7130	0.00	TeBDE
5	485.7110	0.00	TeBDE
6	492.9697	0.00	Lock check
7	492.9697	0.00	Mass lock
8	493.7378	0.00	13C-TeBDF
9	495.7357	0.00	13C-TeBDF
10	563.6220	0.00	PeBDE
11	565.6200	0.00	PeBDE
Group 2 m/z: 557.6~657.6			
1	557.6101	21.00	PeBDF
2	561.6060	21.00	PeBDF
3	563.6039	21.00	PeBDF
4	573.6462	21.00	13C-PeBDF
5	575.6442	21.00	13C-PeBDF
6	580.9633	21.00	Lock check
7	580.9633	21.00	Mass lock
8	643.5300	21.00	HxBDE
9	645.5280	21.00	HxBDE
10	655.5700	21.00	13C-HxBDE
11	657.5680	21.00	13C-HxBDE
Group 3 m/z: 655.5~699.5			
1	655.5114	28.00	HxBDD
2	657.5094	28.00	HxBDD
3	667.5517	28.00	13C-HxBDD
4	680.9569	28.00	Lock check
5	680.9569	28.00	Mass lock
6	699.5496	28.00	13C-HxBDD

イオンとしては、塩素系ダイオキシン類の場合と同様に、HBrの開裂による整数質量数で80少ないイオンや、COBrの開裂による整数質量数で107少ないイオンなどが主に検出された。また前述したように、PBDEsは、PBDFsと構造的に類似しており、質量スペクトル全体で

2,2',4,4'-TeBDEの50 pg/μlのSIMクロマトグラムを示す。Fig. 4より、2,2',4,4'-TeBDEの保持時間は12.8分であり、Fig. 3における同臭素数の2,3,7,8-TeBDFの保持時間(18分)と比較すると5分ほど早く溶出している。更にFig. 4におけるTeBDFsのSIMクロマトグラムにおいも、12.8分の保持時間にピークが検出されているが、これは12000の分解能では完全分離できないことにより検出された、2,2',4,4'-TeBDEのピークと考えられる。ここでTeBDFsの[M+2]<sup>+</sup>イオン(m/z 481.6975)のクロマトグラムピークは、今回検出していないのであくまでも推測であるが、おそらく2,2',4,4'-TeBDEの[M]<sup>+</sup>イオン(m/z 481.7152)から、またTeBDFsの[M+4]<sup>+</sup>イオン(m/z 483.6955)のクロマトグラムピークは、2,2',4,4'-TeBDEの[M+2]<sup>+</sup>イオン(m/z 483.7130)からそれぞれ影響を受けていると考えられる。一方、TeBDFsの[M]<sup>+</sup>イオン(m/z 479.6996)のクロマトグラム上には全くピークが検出されておらず、やはり同臭素数では、[M]<sup>+</sup>イオンのみPBDEsの悪影響を受けないことが分かる。また、2,2',4,4'-TeBDEの[M+2]<sup>+</sup>イオンとTeBDFsの[M+4]<sup>+</sup>イオンのそれぞれのSIMクロマトグラムのピーク強度比(166871/551477)より、およそ30%程度の影響を示している。またFig. 3より、2,3,7,8-TeBDFの1 pg/μlを検出した際の[M+4]<sup>+</sup>イオンのピーク強度は20430であり、一方、Fig. 4のTeBDFsの[M+4]<sup>+</sup>のSIMクロマトグラムにおけるピーク強度が166871であることから、ここで検出されたTeBDFsは約8 pg/μl相当となり、非常に大きな影響を及ぼす。それぞれの化合物のSIMクロマトグラムにおける検出ピークの保持時間は、およそ5分間程度の相違があるため、2,2',4,4'-TeBDEが直接2,3,7,8-TeBDFの定量性に影響を及ぼすことは考えにくい。しかし、TeBDEsは多くの異性体が存在し、それらがある程度時間範囲で溶出すると推測

る。また、高分解能状態にすることによって、測定対象化合物の選択性は向上するが、その反面、イオン透過率も極端に低下することになり、検出感度を大幅に低下させることにもなる。したがって、塩素系ダイオキシン類の測定における標準的な分解能である 10000 より若干高い 12000 程度での測定が現実的な条件であろう。したがって質量分離以外の方法での分離が必要となる。特に測定対象化合物である PBDFs は非常に微量であることが予想される反面、PBDEs は難燃剤として現実に使用されている化合物であることから、環境中に比較的高濃度で存在することが予想され、PBDFs の定量値の信頼性を確保するためにもなんらかの対策が必要である。当初は、Fig. 1 及び Table 1 から分かるように、構造的に PBDFs の  $[M]^+$  イオンが、同臭素数の PBDEs の分子イオンによる妨害を唯一受けないことから、定量イオンとして注目していた。しかし、この  $[M]^+$  イオンは、安定同位体存在比パターンにおいて比較的強度の低いイオンであり、最も高いイオンと比べると、TeBDFs では検出感度が約 17/100 程度低下することから、基本的に極微量を検出することが必要なダイオキシン分析において不利な内容となる。更に前述した質量スペクトルのフラグメントパターンの傾向から、PBDEs の HBr が開裂したフラグメントイオンは、臭素数の一つ少ない PBDFs の分子イオンと、そして PBDEs から二つの Br が開裂したフラグメントイオンは、二つ臭素数が少ない PBDFs の分子イオンと完全に一致してしまう。

そこで著者らは、臭素化ダイオキシンの測定・分析手法の確立の一端として、まず PBDEs の PBDFs に対する影響を確認する実験を行った。

### 3 実験

#### 3.1 試料と装置

測定装置には、日本電子製 JMS-700D を用いた。

測定試料には、Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (CIL) 製の PBDD/Fs 及び Wellington Laboratories 製の PBDEs のそれぞれの標準試料を用いた。測定化合物は、4~6 臭素置換体を対象とし、Table 2 に示すように、PBDD/Fs では 2,3,7,8-位に、そして PBDEs については 2 位と 4 位にそれぞれ置換した合計 7 種類の各単成分及びそれらの混合標準試料 (国立環境研究所所有品) を使用した。

Table 2 Measurement target isomers

	PBDD	PBDF	PBDE
Tetra-brominated	2,3,7,8	2,3,7,8	2,2',4,4'
Penta-brominated	1,2,3,7,8	2,3,4,7,8	2,2',4,4',5
Hexa-brominated	1,2,3,4,7,8	—	2,2',4,4',5,5'

GC の注入口には、split/splitless 注入口を使用し、試料の注入は splitless 注入法を用いた。また質量分析 (MS) におけるイオン化は、電子イオン化 (EI) 法によって行った。

#### 3.2 低分解能スキャン測定による質量スペクトル確認

はじめに低分解能 (1000) によるスペクトル測定を行い、各化合物の質量スペクトルを確認した。

注入口温度は 260°C に設定した。オープン温度は、150°C で 1.5 分間保持した後、220°C までを毎分 20°C で昇温し、更に最終温度の 280°C までを毎分 4°C で昇温した後、最終温度で 25 分間保持した。また、イオン化電圧は 42 V、イオン化電流は 600  $\mu$ A、そしてイオン源及びインターフェイス温度は 220°C とし、分解能は 1000 で  $m/z$  50~700 の質量範囲を掃引時間 1 秒でスペクトルを測定した。なお、標準試料の濃度はすべて 5 ng/ $\mu$ l である。

#### 3.3 高分解能選択イオンモニタリング (SIM) 測定

次に実際の測定方法を想定した電場掃引法による高分解能 (12000) SIM 測定を行い、SIM クロマトグラム上での PBDEs の PBDFs への悪影響の可能性を検討した。

測定対象化合物は、PBDFs として 2,3,7,8-TeBDF と 2,3,4,7,8-PeBDF、そして PBDEs としては、2,2',4,4'-TeBDE、2,2',4,4',5-PeBDE、2,2',4,4',5,5'-HxBDE のそれぞれ単成分試料を同一測定条件で測定した。

分離カラムには、DB-5HT の内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.1  $\mu$ m を使用し、イオン源及びインターフェイス温度は 260°C とした。また、MS では、分解能が 12000、そして Table 3 に示したグルーピングによる SIM 検出条件によって測定を行った。試料濃度は、2,3,7,8-TeBDF が 1 pg/ $\mu$ l、2,3,4,7,8-PeBDF が 5 pg/ $\mu$ l、そして PBDEs はそれぞれ 50 pg/ $\mu$ l とした。

### 4 結果と考察

#### 4.1 低分解能測定による質量スペクトルの確認

低分解能スペクトル測定によって得られた各 PBDD/Fs の質量スペクトルを Fig. 2 に示す。

すべての化合物の質量スペクトルにおける分子イオン及び各フラグメントイオンは、臭素原子が含まれていることにより、臭素原子の特徴的な安定同位体存在比 ( $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 100 : 97.2776$ ) を反映したパターンとなっている。塩素化ダイオキシン類化合物と同様に、この安定同位体の理論的な存在比が定性手段として利用できる。また、いずれの化合物も分子イオンピークが比較的高い強度で検出され、PBDDs 及び PBDFs ではベースピークとなっている。但し、PBDEs に関しては、2 分子の HBr が開裂したフラグメントイオンのほうが分子イオンよりピーク強度が高く検出されているのが特徴的である。その他のフラグメント

Table 3 The selected ions for measurement of PBDDs, PBDFs and PBDE

Ch.#	<i>m/z</i>	Group start time	Compound name
Group 1 <i>m/z</i> : 479.7~565.6			
1	479.6996	0.00	TeBDF
2	481.6975	0.00	TeBDF
3	483.6955	0.00	TeBDF
4	483.7130	0.00	TeBDE
5	485.7110	0.00	TeBDE
6	492.9697	0.00	Lock check
7	492.9697	0.00	Mass lock
8	493.7378	0.00	13C-TeBDF
9	495.7357	0.00	13C-TeBDF
10	563.6220	0.00	PeBDE
11	565.6200	0.00	PeBDE
Group 2 <i>m/z</i> : 557.6~657.6			
1	557.6101	21.00	PeBDF
2	561.6060	21.00	PeBDF
3	563.6039	21.00	PeBDF
4	573.6462	21.00	13C-PeBDF
5	575.6442	21.00	13C-PeBDF
6	580.9633	21.00	Lock check
7	580.9633	21.00	Mass lock
8	643.5300	21.00	HxBDE
9	645.5280	21.00	HxBDE
10	655.5700	21.00	13C-HxBDE
11	657.5680	21.00	13C-HxBDE
Group 3 <i>m/z</i> : 655.5~699.5			
1	655.5114	28.00	HxBDD
2	657.5094	28.00	HxBDD
3	667.5517	28.00	13C-HxBDD
4	680.9569	28.00	Lock check
5	680.9569	28.00	Mass lock
6	699.5496	28.00	13C-HxBDD

イオンとしては、塩素系ダイオキシン類の場合と同様に、HBrの開裂による整数質量数で80少ないイオンや、COBrの開裂による整数質量数で107少ないイオンなどが主に検出された。また前述したように、PBDEsは、PBDFsと構造的に類似しており、質量スペクトル全体でPBDEsのほうが2.0156高質量側にシフトするパターンとなっている。

#### 4・2 高分解能SIM測定によるPBDEsのPBDFsへ及ぼす影響

**4・2・1 2,3,7,8-TeBDFと2,3,4,7,8-PeBDF** 2,3,7,8-TeBDFと2,3,4,7,8-PeBDFそれぞれのSIMクロマトグラムをFig. 3に示す。2,3,7,8-TeBDFの保持時間は18分、そして2,3,4,7,8-PeBDFの保持時間は25分である。それぞれの化合物は良好なピーク波形で検出されており、検出感度は、1 pg/μlの2,3,7,8-TeBDFが[M+4]<sup>+</sup>イオンでS/Nが約100であることから、0.1 pg/μlは十分検出可能と思われる。また、5 pg/μlの2,3,4,7,8-PeBDFが[M+4]<sup>+</sup>イオンでS/Nが約150であり、これも0.2 pg/μlは十分検出可能と思われる。

#### 4・2・2 2,2',4,4'-TeBDEによる影響

Fig. 4に

2,2',4,4'-TeBDEの50 pg/μlのSIMクロマトグラムを示す。Fig. 4より、2,2',4,4'-TeBDEの保持時間は12.8分であり、Fig. 3における同臭素数の2,3,7,8-TeBDFの保持時間(18分)と比較すると5分ほど早く溶出している。更にFig. 4におけるTeBDFsのSIMクロマトグラムにおいも、12.8分の保持時間にピークが検出されているが、これは12000の分解能では完全分離できないことにより検出された、2,2',4,4'-TeBDEのピークと考えられる。ここでTeBDFsの[M+2]<sup>+</sup>イオン(*m/z* 481.6975)のクロマトグラムピークは、今回検出していないのであくまでも推測であるが、おそらく2,2',4,4'-TeBDEの[M]<sup>+</sup>イオン(*m/z* 481.7152)から、またTeBDFsの[M+4]<sup>+</sup>イオン(*m/z* 483.6955)のクロマトグラムピークは、2,2',4,4'-TeBDEの[M+2]<sup>+</sup>イオン(*m/z* 483.7130)からそれぞれ影響を受けていると考えられる。一方、TeBDFsの[M]<sup>+</sup>イオン(*m/z* 479.6996)のクロマトグラム上には全くピークが検出されておらず、やはり同臭素数では、[M]<sup>+</sup>イオンのみPBDEsの悪影響を受けないことが分かる。また、2,2',4,4'-TeBDEの[M+2]<sup>+</sup>イオンとTeBDFsの[M+4]<sup>+</sup>イオンのそれぞれのSIMクロマトグラムのピーク強度比(166871/551477)より、およそ30%程度の影響を示している。またFig. 3より、2,3,7,8-TeBDFの1 pg/μlを検出した際の[M+4]<sup>+</sup>イオンのピーク強度は20430であり、一方、Fig. 4のTeBDFsの[M+4]<sup>+</sup>のSIMクロマトグラムにおけるピーク強度が166871であることから、ここで検出されたTeBDFsは約8 pg/μl相当となり、非常に大きな影響を及ぼす。それぞれの化合物のSIMクロマトグラムにおける検出ピークの保持時間は、およそ5分間程度の相違があるため、2,2',4,4'-TeBDEが直接2,3,7,8-TeBDFの定量性に影響を及ぼすことは考えにくい。しかし、TeBDEsは多くの異性体が存在し、それらがある程度の時間範囲で溶出すると推測されることから、TeBDEsの異性体の中で比較的保持時間の長い異性体が、2,3,7,8-TeBDFと近い溶出時間に検出される可能性も十分考えられる。但し、Fig. 4の結果におけるTeBDFsの[M+2]<sup>+</sup>及び[M+4]<sup>+</sup>イオンのクロマトグラムピークによるレシオチェックでは、実際はTeBDEsの[M]<sup>+</sup>と[M+2]<sup>+</sup>イオンの強度比であるため、当然その評価はNGとなる。したがって、不十分な分解能によってPBDEsから悪影響を受けたピークの判別には、レシオチェックが機能するものと思われる。

**4・2・3 2,2',4,4',5-PeBDEによる影響** Fig. 5に2,2',4,4',5-PeBDEの50 pg/μlを測定したときのSIMクロマトグラムを示す。Fig. 5より、2,2',4,4',5-PeBDEの保持時間は17.5分である。一方、Fig. 3において2,3,7,8-TeBDFの保持時間が18分であることから、非常に近い保持時間であることが分かる。次に、TeBDFsをモニターする目的で測定した*m/z* 479.6996と481.6975、そして

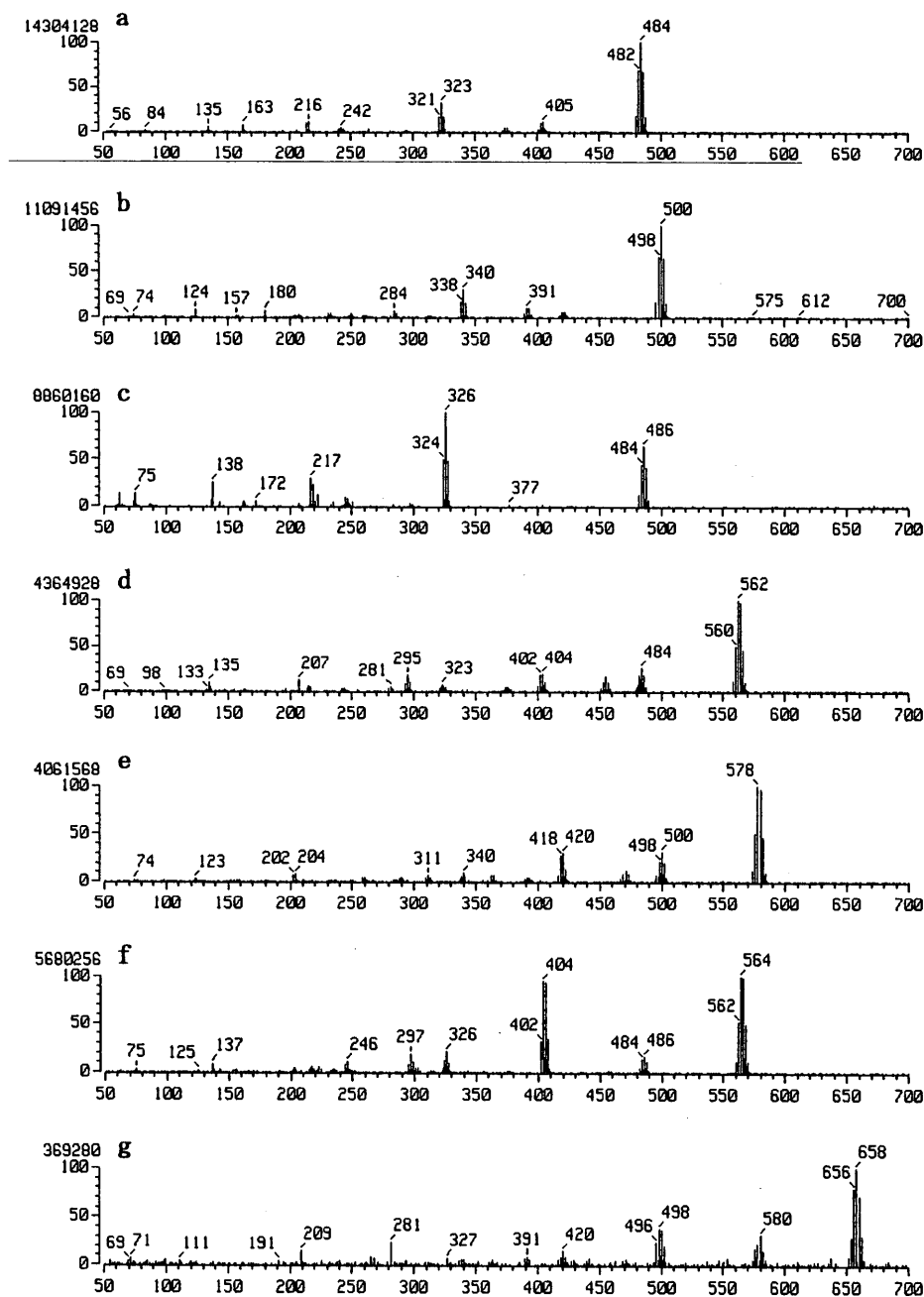


Fig. 2 The mass spectra of target compounds by low resolution analysis

a: 2,3,7,8-TeBDF; b: 2,3,7,8-TeBDD; c: 2,2',4,4'-TeBDE; d: 2,3,4,7,8-PeBDF;  
e: 1,2,3,7,8-PeBDD; f: 2,2',4,4',5-PeBDE; g: 1,2,3,4,7,8-HxBDD

483.6955 の SIM クロマトグラムでは, 2,2',4,4',5-PeBDE の保持時間にピークが検出されており, 2,2',4,4',5-PeBDE から HBr が開裂したフラグメントイオンと考えられる. 更に TeBDFs の  $[M+4]^+$  イオン検出用に測定された SIM クロマトグラムにおけるフラグメントイオンのピーク強度は 12811 であるのに対し, Fig. 3 の 2,3,7,8-TeBDF の 1 pg/ $\mu$ l のピーク強度が 20430 であることから, Fig. 5 で検出された TeBDFs のピークは, およそ 0.6 pg 相当となる. TeBDEs と同様に PeBDEs にも複数の異性体が存在すると

考えられるので, それらのフラグメントイオンが TeBDFs とオーバーラップする可能性は非常に高い. 仮に実試料中に存在する 2,3,7,8-TeBDF の量を 0.1~数 pg レベルと想定した場合, 同一試料中に 5 pg/ $\mu$ l 以上の PeBDEs が共存すると, そのフラグメントイオンが TeBDF の SIM クロマトグラム上に検出されるため, 2,3,7,8-TeBDF の定量精度の確保が困難となることが予測される. また, PeBDEs の HBr 開裂イオンは, 分子組成的に TeBDFs の分子イオンと全く同じになるため, Fig. 5 のように, TeBDFs の  $[M]^+$

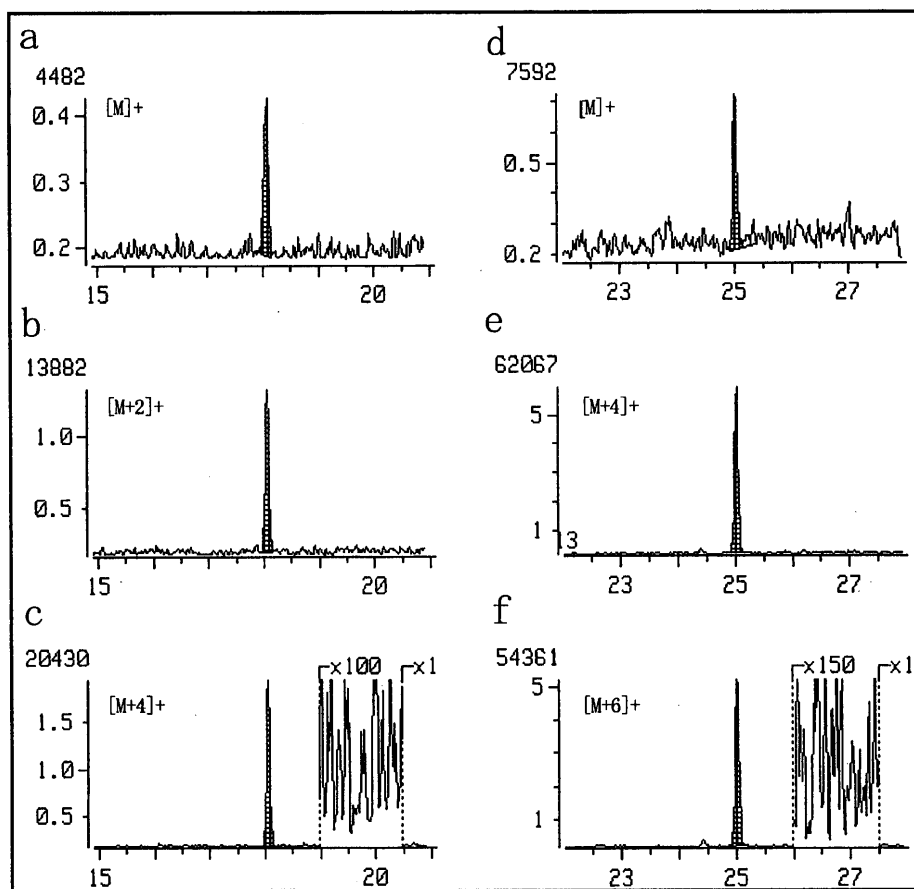


Fig. 3 The SIM chromatographs of 2,3,7,8-TeBDF and 2,3,4,7,8-PeBDF

a:  $m/z$  479.6996 ( $[M]^+$ ) of 2,3,7,8-TeBDF, peak intensity: 4482; b:  $m/z$  481.6975 ( $[M+2]^+$ ) of 2,3,7,8-TeBDF, peak intensity: 13882; c:  $m/z$  483.6955 ( $[M+4]^+$ ) of 2,3,7,8-TeBDF, peak intensity: 20430; d:  $m/z$  557.6101 ( $[M]^+$ ) of 2,3,4,7,8-PeBDF, peak intensity: 7592; e:  $m/z$  561.6060 ( $[M+4]^+$ ) of 2,3,4,7,8-PeBDF, peak intensity: 62067; f:  $m/z$  563.6039 ( $[M+6]^+$ ) of 2,3,4,7,8-PeBDF, peak intensity: 54361

イオンも検出されている。したがって  $[M]^+$  イオンによる PBDEs と PBDFs の差別化が不可能であることが分かった。

**4・2・4 2,2',4,4',5,5'-HxBDE による影響** Fig. 6 に 2,2',4,4',5,5'-HxBDE の 50 pg/ $\mu$ l を測定した際の SIM クロマトグラムを示す。Fig. 6 より、2,2',4,4',5,5'-HxBDE の保持時間は 22.5 分である。一方、Fig. 3 において 2,3,7,8-TeBDF の保持時間は 18 分、そして 2,3,4,7,8-PeBDF は 25 分であることから、2,2',4,4',5,5'-HxBDE は、両 PBDFs 化合物の中間の時間帯に溶出する。PeBDFs の  $[M+4]^+$  イオン ( $m/z$  561.6060) のクロマトグラムについて Fig. 3 の結果と比較すると、5 pg/ $\mu$ l のピーク強度が 62067 であるのに対して、Fig. 6 の 2,2',4,4',5,5'-HxBDE のフラグメントイオンと推測されるピークは 13246 であることから、PeBDEs の量は 1.1 pg 相当となる。また、PeBDEs の SIM クロマトグラムにおいて、16.5~18 分付近にもピークが検出されている。 $[M+4]^+$  と  $[M+6]^+$  イオンの安定同位体によ

る理論的な強度比は 100 : 97 であり、Fig. 6 の両イオンピーク強度と一致することからも、このピークは PeBDE である可能性が高い。これは、2,2',4,4',5,5'-HxBDE 試料を注入した際に、注入時の熱分解によって生成された脱臭素化合物が検出されたものと推測される。前項同様、この PeBDEs は、PeBDFs に悪影響を及ぼすことが考えられるが、保持時間的に重なる可能性は低いものと思われる。

## 5 結 言

以上のことから、試料中における PBDEs の存在は、MS における 12000 という高い分解能であっても、測定対象化合物である PBDFs との質量分離が困難であり、PBDEs 化合物の濃度に依存して PBDFs の SIM クロマトグラムに影響を及ぼす可能性が非常に高いことが確認された。したがって、定量計算における感度と精度、そして定性精度の確保を考えると、前処理の段階で PBDEs は完全に除去する必要がある。臭素化ダイオキシンの前処理における

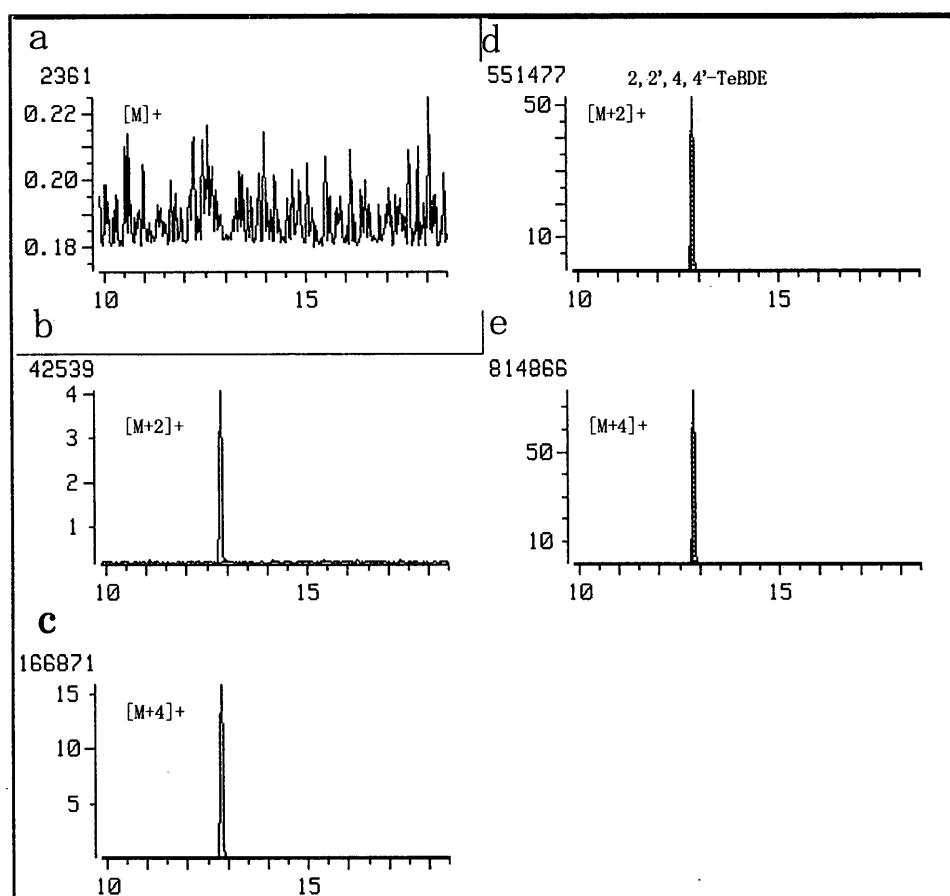


Fig. 4 The SIM chromatograms of 2,2',4,4'-TeBDE with 50 pg/ $\mu$ l

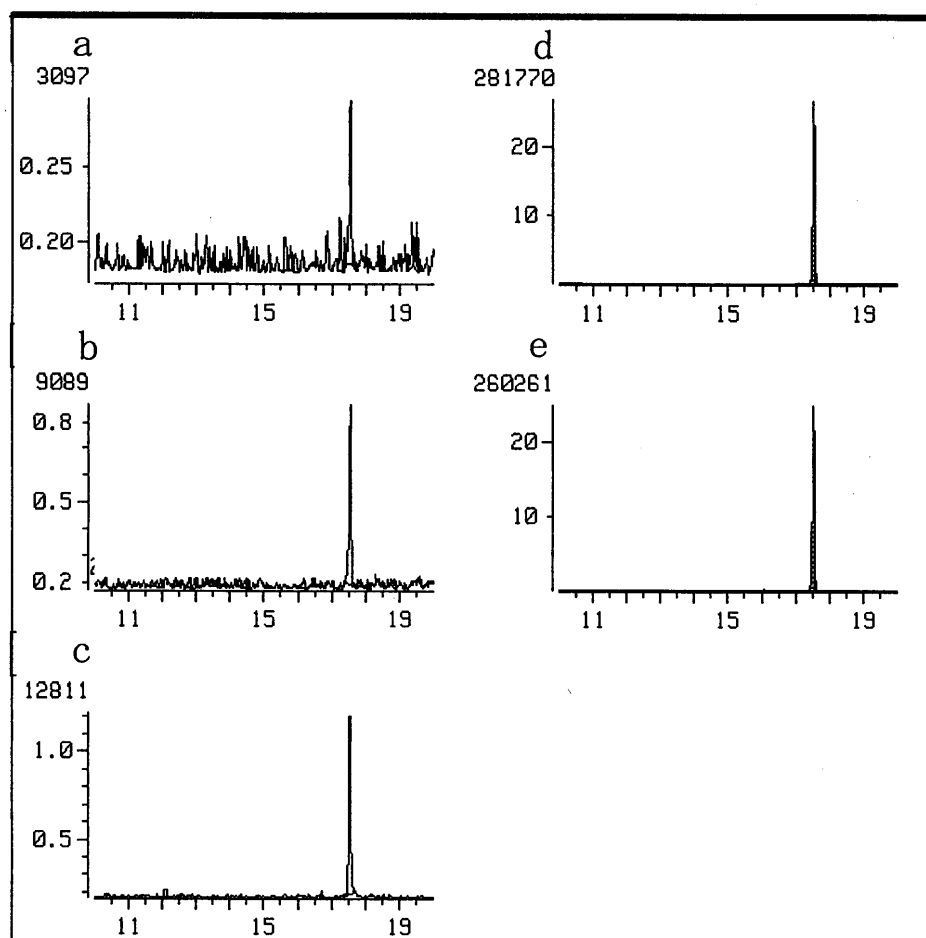
a:  $m/z$  479.6996 ( $[M]^+$ ) of TeBDFs, peak intensity: 2361; b:  $m/z$  481.6975 ( $[M+2]^+$ ) of TeBDFs, peak intensity: 42539; c:  $m/z$  483.6955 ( $[M+4]^+$ ) of TeBDFs, peak intensity: 166871; d:  $m/z$  483.7130 ( $[M+2]^+$ ) of 2,2',4,4'-TeBDE, peak intensity: 551477; e:  $m/z$  485.7110 ( $[M+4]^+$ ) of 2,2',4,4'-TeBDE, peak intensity: 814866

PBDEs の除去に関しては、フロリジルカラムと活性炭埋蔵シリカゲルカラムの使用により、大部分が除去可能であることが確認されている<sup>13)</sup>。しかし、それでも実試料の前処理における PBDEs の除去は完全ではなく、測定対象化合物である PBDD/Fs 画分に残存する可能性も考慮することが必要である。したがって、実際の HRGC/HRMS 測定に際しては、PBDFs の検出条件に加えて、PBDEs のイオンも追加検出すること、更には前処理過程で得られた PBDEs 画分試料の測定を同時に実施するなど、多角的に検出化合物の定性解析を実施した上で定量解析が行われることが必要と考える。

(2001年5月, 第10回環境化学討論会において一部発表)

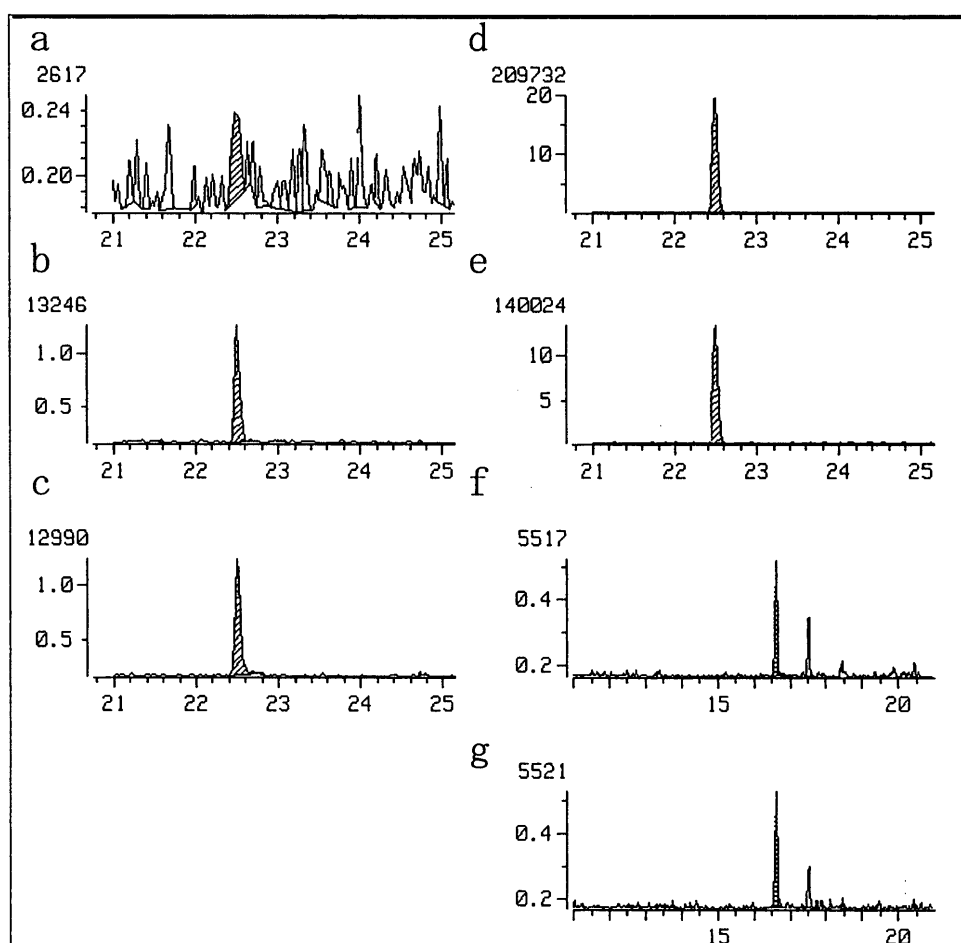
#### 文 献

- 立川 涼, 渡辺 功: 公害と対策, **26**, No. 7, 658 (1990).
- A. Hoque, A. J. Sigurdson, K. D. Burau, H. E. B. Humphrey, H. R. Hess, A. M. Sweeney: *Epidemiology*, **9**, 373 (1998).
- O. Anderssen, G. Blomkvist: *Chemosphere*, **10**, 1051 (1981).
- C. J. Stafford: *Chemosphere*, **12**, 1487 (1983).
- I. Watanabe, T. Kashimoto, R. Tatsukawa: *Chemosphere*, **16**, 2389 (1987).
- K. Noren, D. Meironyte: *Chemosphere*, **40**, 1111 (2000).
- A. Sjodin, H. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjodin, A. Bergman, C. Ostman: *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 448 (2001).
- H. Thoma, S. Rist, G. Hauschulz, O. Hutzinger: *Chemosphere*, **15**, 649 (1986).
- S. Sakai, J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Furumatsu, K. Shiozaki: *Chemosphere*, **42**, 519 (2001).
- R. L. Harless, R. G. Lewis, D. D. McDaniel, A. E. Dupuy, Jr.: *Chemosphere*, **18**, 201 (1989).
- JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB 測定方法 (1999).
- JIS K 0312, 工業用水, 工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB 測定方法 (1999).
- Choi J-W, 橋本俊次, 鈴木規之, 小野寺 潤, 森田昌敏: 第10回環境化学会討論会予稿集, p. 452 (2001).



**Fig. 5** The SIM chromatograms of 2,2',4,4',5-PeBDE with 50 pg/ $\mu$ l

a:  $m/z$  479.6996 ( $[M]^+$  of TeBDFs, peak intensity: 3097); b:  $m/z$  481.6975 ( $[M+2]^+$  of TeBDFs, peak intensity: 9089); c:  $m/z$  483.6955 ( $[M+4]^+$  of TeBDFs, peak intensity: 12811); d:  $m/z$  563.6220 ( $[M+4]^+$  of 2,2',4,4',5-PeBDE, peak intensity: 281770); e:  $m/z$  485.7110 ( $[M+6]^+$  of 2,2',4,4',5-PeBDE, peak intensity: 260261)



**Fig. 6** The SIM chromatograms of 2,2',4,4',5,5'-HxBDE with 50 pg/ $\mu$ l

a:  $m/z$  557.6101 ( $[M]^+$  of PeBDFs, peak intensity: 2617); b:  $m/z$  561.6060 ( $[M+4]^+$  of PeBDFs, peak intensity: 13246); c:  $m/z$  563.6039 ( $[M+6]^+$  of PeBDFs, peak intensity: 12990); d:  $m/z$  643.5300 ( $[M+6]^+$  of 2,2',4,4',5,5'-HxBDE, peak intensity: 209732); e:  $m/z$  645.5280 ( $[M+8]^+$  of 2,2',4,4',5,5'-HxBDE, peak intensity: 140024); f:  $m/z$  563.6220 ( $[M+4]^+$  of PeBDE, peak intensity: 5517); g:  $m/z$  565.6200 ( $[M+6]^+$  of PeBDE, peak intensity: 5521)

## 要 旨

PBDD/Fs の測定は、従来実施されている PCDD/Fs の測定と同様に環境汚染の見地から非常に重要なものとなることが予想される。しかし、PBDD/Fs の測定手法に関する情報は非常に少ない。著者らは高分解能 GC/MS を用いた測定において、臭素系難燃剤である PBDEs の PBDFs に対する影響について検討した。その結果、PBDEs は構造上 PBDFs と非常に類似しているため、PBDFs の SIM クロマトグラムにおける妨害物質となることが分かった。したがって、臭素化ダイオキシン類の測定・分析においては、前処理段階で十分なクリーンアップを行うことによって、可能な限り臭素系難燃剤物質の除去を実施し、更に高分解能 SIM 測定においても、対象となる臭素化ダイオキシン類の検出と同時に、臭素系難燃剤化合物のモニターを行うことが必須である。