

生物試料中の GC/MS 対象 POPs 一斉分析法の検討

○高橋厚, 佐才秀平, 山内慎, 中村好宏, 稲葉康人, 松村徹
(いであ(株) 環境創造研究所)

【はじめに】

2001 年 5 月に採択された「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (以下 POPs 条約)」は、条約発効時からの附属書掲載の 12 物質に加え、2009 年の第 4 回締約国会議で新たに 9 物質、今年 4 月の第 5 回締約国会議ではエンドスルファンが追加され、今後も増加することが予想されている。

一方で、2009 年以降追加された幾つかの物質の分析方法は、「化学物質環境実態調査結果報告書」等で報告されているものの、対象物質のみをターゲットとして実施されるため、従来の POPs 物質と同時に前処理及び測定を行うための検討事例は少ないのが現状である。

そこで本研究では、POPs 条約にある GC/MS 対象 POPs について、前処理及び測定手法の簡便化を目的として、生物試料を対象とした一斉分析法を検討した。

【検討内容と結果】

1. 分析対象物質

分析対象は、POPs 条約の附属書に掲載されている物質のうち、GC/MS 測定対象の項目とした。但し、ダイオキシン類、トキサフェン及びエンドスルファンは今回の検討対象外とした。また、PBDEs のうち、8~10 臭素化異性体は POPs 条約に記載がないが、併せて一斉分析法の検討を行った。

2. GPC カラムの分画試験

生物試料では脱脂処理が前処理の重要ポイントになるため、市販のゲル浸透クロマトグラフィーカラム (以下 GPC カラム) を用いて分画の検討を行った。カラムには標準物質に市販の油 1g を加え、4mL に定容した後 3mL を導入した。操作条件は杉山ら (2004、2005) の報告を参考に設定した。詳細は以下のとおりである。なお、分画試験は平行試験を行い、同一の結果を得ている。

- GPC カラム : CLNpak PAE-2000AC (プレカラム : PAE-GAC) (昭和電工)
- 移動相及び流速 : (5 : 95) シクロヘキサン/アセトン, 4mL/min
- サイクルタイム : 26min (10min から 2min ごとに分取)
- カラム温度 : 40℃

試験の結果を Fig.1 に示す。測定対象物質のほとんどが 12min から 18min の間で、8~10 臭素化 PBDEs は 18min から 22min の間で溶出することが分かった。なお、油成分については 10min から 12min の間でほとんど溶出した。

一方、PBDEs の #47 及び #99 は、一定量のブランクが検出された (#47 : 40pg、#99 : 10pg 各画分当り(8mL))。原因については確認中であるが、現状の一斉分析法として、PBDEs 分析は脱脂操作をアセトニトリル/ヘキサン分配に切り替えて対応することにした。

Simultaneous analysis for POPs measured by GC/MS in organism

Atsushi Takahashi, Shuhei Sasai, Makoto Yamauchi, Yoshihiro Nakamura, Yasuto Inaba, Toru Matsumura
IDEA Consultants, Inc., 1334-5 Riemon, Yaizu, Shizuoka 421-0212 JAPAN
Phone : +81-54-622-9552, Facsimile : +81-54-622-9522, E-mail: tatsushi@ideacon.co.jp

3. 一斉分析法の検討

一斉前処理法の検討を行うに当たっては、「モニタリング調査マニュアル(平成 17 年 環境省)」を基本とした。ここでは詳細は割愛するが、抽出から GPC カラムでの脱脂処理までは同一とし (PBDEs を除く)、それ以降の工程は以下の条件を考慮して構築した。

- 硫酸処理など、クリーンアップ効果が高いと思われる手法を導入する
- 硫酸処理で分解する物質については別途分割して処理を行い、一括測定を行う
- PBDEs は脱脂処理の違いによるクリーンアップ不足を補うため、活性炭処理を行って初流のヘキサン画分 (油分) を除去する

以上の条件を考慮して前処理条件を構築し、MDL を算出した。なお、分析には鳥のササミ約 8 g を用いた。

詳細を Table.1 に示す。ただし、PBDEs の 4Br、10Br 異性体については操作ブランクが高かったため、操作ブランクの繰り返しから MDL を求めた。その結果、いずれの物質も回収率、クロマトグラムに概ね問題はなく、求められた MDL も「化学物質と環境」に記載のある値と同等か、それ以下の良好な値であった。

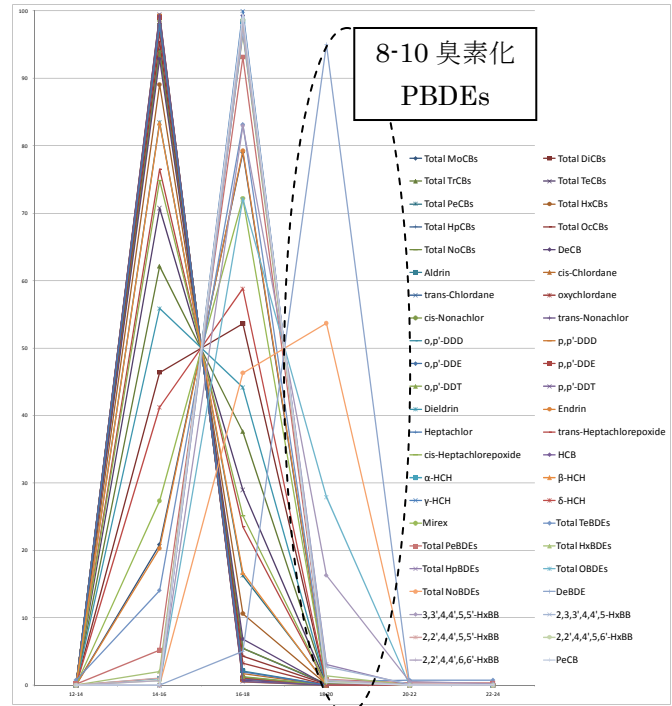


Fig.1 GPC カラムの POPs 物質溶出パターン

Table.1 GC/MS 対象 POPs の一斉分析法による MDL 算出結果

【結論】

本研究によって、多くの GC/MS 対象 POPs の一斉分析が可能となった。

しかしながら、PBDEs の GPC 処理で確認されたブランクの原因を解決することで、更なる簡便化を図ることが期待できる。

今後はエンドスルファン、トキサフェン等を含めた一斉分析の検討を引き続き進めていく予定である。

化合物の名称等		本研究の検出下限値 (pg/g-wet)	H21, 22黒本の検出下限値 (pg/g-wet)	化合物の名称等		本研究の検出下限値 (pg/g-wet)	H21, 22黒本の検出下限値 (pg/g-wet)
PCBs	Total MoCBs	0.5	0.7	Heptachlor	Heptachlor	0.7	2
	Total DiCBs	0.9	2		<i>trans</i> -Heptachlorepoixide	0.7	3
	Total TrCBs	2	1		<i>cis</i> -Heptachlorepoixide	0.6	1
	Total TeCBs	1	1	HCB	1	2	
	Total PeCBs	1	1	HCHs	α -HCH	0.7	2
	Total HxCBs	1	1		β -HCH	0.7	2
	Total HpCBs	2	1		γ -HCH	0.7	3
	Total OcCBs	1	2		δ -HCH	0.6	2
	Total NoCBs	1	1	Aldrin	0.3	0.8	
	DeCB	2	0.5	Dieldrin	1	2	
DDTs	<i>o,p'</i> -DDD	0.2	1	Endrin	0.7	3	
	<i>p,p'</i> -DDD	0.3	0.9	Mirex	0.7	0.8	
	<i>o,p'</i> -DDE	0.4	1	PBDEs	Total TeBDEs	10	2.2
	<i>p,p'</i> -DDE	0.8	1		Total PeBDEs	6	5.9
	<i>o,p'</i> -DDT	0.7	0.8		Total HxBDEs	3	5.0
<i>p,p'</i> -DDT	0.9	1	Total HpBDEs		10	6.7	
Chlordane	<i>cis</i> -Chlordane	1	2		Total OBDEs	4	3.6
	<i>trans</i> -Chlordane	0.7	1		Total NoBDEs	10	13
	oxychlordane	2	1		DeBDE	80	74
	<i>cis</i> -Nonachlor	0.7	1	HxBBs	0.7-3	0.43	
	<i>trans</i> -Nonachlor	1	1	PeCB	0.7	—	

【参考文献】

1. モニタリング調査マニュアル (平成 17 年 環境省)
2. 平成 21、22 年度版 化学物質と環境【詳細版】(平成 22、23 年 環境省)
3. 杉山ら (2004, 2005) : 環境中超微量有害物質化学物質の分析、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)