

「クロマトグラフィーで迫る話題物質の分析」

(第 279 回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会)

於;薬業健保会館

2006年12月8日

主催: (社)日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

共催: (社)日本化学会

協賛: (株)アイスティサイエンス、アジレントテクノロジー(株)、SGE ジャパン(株)、関東化学(株)、ゲステル(株)、ジーエルサイエンス(株)、シグマアルドリッチジャパン(株)、(有)GC技術研究所、(株)島津ジーエルシー、(株)島津製作所、(株)ダイヤ分析センター、テクノインターナショナル(株)、東京化成工業(株)、西川計測(株)、日本分析工業(株)、(株)パーキンエルマージャパン、(株)日立製作所、(株)日立ハイテクサイエンスシステムズ、(株)日立ハイテクノロジーズ、フロンティア・ラボ(株)、横河アナリティカルシステムズ(株)、LECO ジャパン(株)

(五十音順)

プログラム

開会挨拶 (10:00-10:05)

(横河アナリティカルシステムズ(株)) 代島茂樹

主題講演

10:05-10:25 (座長 代島茂樹)

「最近の話題物質概論」

(産業技術総合研究所) 前田恒昭

10:25-11:05 (座長 竹内正博)

「食品中残留農薬の分析」

(東京都健康安全研究センター) 高野伊知郎

11:05-11:45 (座長 佐藤 博)

「土壌の油汚染について」

(ダイヤ分析センター) 杉田和俊

11:45-12:25 (座長 齋藤 壽)

「臭素系難燃剤と有機臭素系化合物の微量分析技術と課題」

(島津テクノロジー) 高菅卓三

(昼休み) 12:25-13:30

13:30-14:10 (座長 秋山賢一)

「直接加熱導入 GCxGC-MS による沿道大気中ナノ粒子の分析」

(ゲステル) 落合伸夫

特別講演

14:10-15:00 (座長 神田広興)

“Miniaturized, automated and solvenless sample preparation techniques applied to quality control in food and consumer protection”

(RIC & Ghent University) Dr. Frank David

< 15:00-15:20 (休憩) >

技術講演

15:20-17:25 (座長 森川正巳、古野正浩)

「多機能パイロライザーを用いた熱脱着 GC/MS による PBDEs の迅速定量」

フロンティアラボ(株) 武田紫穂理

「農薬及び環境ホルモン用データベース(926 化合物)を用いる食品中残留農薬の GC/MS スクリーニング分析」

横河アナリティカルシステムズ(株) 中村貞夫

「トリプルデータベースを利用した GC/MS による環境汚染物質等の包括的分析」

西川計測(株) 山上 仰

「GC 試料注入口冷却によるプレカラム濃縮法」

(株)島津製作所 芝本繁明

「超高速 GC-TOFMS の展開例」

LECO ジャパン(株) 盛 正実

閉会挨拶(17:25-17:30)

(研究懇談会委員長、都立大名誉教授) 保母敏行

意見交換会(17:45-19:45)

《主題講演》

「最近の話題物質概論」

(産業技術総合研究所) 前田恒昭

「食品中残留農薬の分析」

(東京都健康安全研究センター) 高野伊知郎

「土壌の油汚染について」

(ダイヤ分析センター) 杉田和俊

「臭素系難燃剤と有機臭素系化合物の微量分析技術と課題」

(島津テクニサーチ) 高菅卓三

「直接加熱導入 GCxGC-MS による沿道大気中ナノ粒子の分析」

(ゲステル) 落合伸夫

第 279 回ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会
クロマトグラフィーで迫る話題物質の分析

最近の話題物質概論

(独)産業技術総合研究所

前田 恒昭

問題とされる化学物質の話題は一向に減る気配がない。化学物質の有害性や様々な作用は、それを受ける側から有害・有毒などと分類され危険性や影響として表現される。さらに、人間の社会活動が次々と新たな化学物質を意図的・非意図的に生み出しており、その活動の結果として科学的な理解が深まっていくと共にこれらの様々な作用や影響についての理解が進んでいく。このような科学知識の増加がこれまでに知られていなかったような現象や因果関係の解明に役立ち懸念される問題も明らかになっていく。例えば、化学物質が環境に影響を及ぼすという知見が得られると環境問題となり室内空間で健康影響の懸念が生じると室内環境問題になる、というように様々な分野で次々と化学物質が生態系や人間に直接又は間接に影響を及ぼす作用や効果や懸念と共に新たな問題が提起される。分析化学や分析機器もこのような分野からの様々な要望に答え、共に発展を遂げている。この結果、当分の間、人間の社会活動がある限り環境問題と分析化学は仕事がなくなるのではないかと危惧するほどである。

また、生活様式の変化も様々な問題を引き起こしていく。例えば、室内環境問題はそもそも省エネや快適な生活空間を実現するために密閉性の良い住宅を使い始めたことに始まる。密閉空間で塗装溶剤や接着剤などから発生する物質の濃度が問題となるレベルまで上昇すると被害につながるという図式である。この延長線上にはシックカー問題が挙げられる。有名なフロン問題では、不活性で安定なフロンが冷房や冷蔵庫の冷媒、断熱材の発泡剤として使われて生活に大いに役立つ反面オゾン層の破壊を引き起こし、代替フロンへの転換が新たな温室効果ガスの大量放出という問題につながり、更なる代替物質の使用が揮発性有機化合物(VOC)を大気中に大量放出となるとこれに伴う光化学汚染被害の懸念を引き起こすといったように、一旦利便性を手に入れるとこれを手放すことができずなかなか良い解決方法が見つからなくなっている。

一方、化学物質の作用の面で関与する分野・視点を例にとると、例えばホルムアルデヒドは大気環境の分野では大気中では光化学反応でできる二次生成物としてとらえられており、室内環境の分野では建材などが発生源となって空气中に直接放出され、健康影響を引き起こす物質として規制対象となっており、発生源対策としてはアルコールを燃料とする内燃機関から燃焼排ガスとして排出され削減技術開発の対象となる、というように、物質一つをとってみても影響を評価する分野も視点も異なってくる。

このように、話題となり監視や評価の対象となる物質については発生源・濃度・分野など様々な視点からの分類が考えられ、決定的なものはなくいろいろと重なる部分が多い。物質名を挙げていくと膨大な数となるので、以下に簡単に分野と影響などの点からキーワード的に整理する。

1. 生活（衣食住）

衣の安全：？洗剤、漂白剤、コーティング剤？

食の安全：残留農薬（ポジティブリスト制度の農薬、動物用医薬品、飼料添加物）、食品添加物、食品包装容器、遺伝子組み換え作物、健康食品、サプリメント等

住の安全：室内環境汚染物質、住宅建材、可塑剤、接着剤、塗料、防蟻・防腐処理剤、防火・難燃剤、自動車内汚染物質、悪臭規制物質等

その他：作業環境基準物質、非意図的生成物として（ダイオキシン類、臭素系難燃剤、有機フッ素化合物類（PFOS：ペルフルオロオクタンスルホン酸、PFOA：ペルフルオロオクタン酸など）、廃棄時に問題となる物質群（RoHS 指令報告物質、排出基準物質、廃掃法記載物質等）

2. 環境（地域）

大気環境：有害大気汚染物質（HAPs：健康影響（長期暴露）、多環芳香族（健康影響（長期暴露））、揮発性有機物類（VOCs：光化学被害、温室効果）、オゾン、NOx、SOx等（光化学被害）、

水環境：排水基準物質、環境水質基準物質、飲料水質基準物質、ホルモンかく乱物質、ゴルフ場農薬等

土壌・地下水：土壌汚染物質、ゴルフ場農薬等

3. 環境（地球）

地球温暖化物質、オゾン層破壊物質、残留性有機汚染物質（POPs）等

化学物質に関するデータベース作成や情報公開の取り組みは様々である。米国化学会の一部門である Chemical Abstracts Service: CAS は一意的な登録番号を与え化学物質の識別情報を登録するシステムを運用している。ここには 3000 万を超える有機・無機物質が収録されており、日々更新されている。

日本では、化学物質は化学物質審査規制法で指定化学物質の製造・輸入、使用などの規制を行い、難分解性、長期毒性、動植物への影響、環境への放出可能性などの点から新規化学物質の事前審査と化学物質の性状等に応じた規則・制度を定め運用しており、新規化学物質の安全性試験データ等のデータベースを整備し公開している。また、化学物質排出把握管理促進法（PRTR: Pollutant Release and Transfer Register）で指定した物質の環境への排出に関する情報を公開し、ここで指定された物質についての情報（MSDS: Material Safety Data Sheet）の提供を義務付けている。

この他にも化学品の分類及び表示に関する世界調和システム（GHS）危険有害性

分類事業が開始されており、1500 物質を分類対象物質として以下の法律などを根拠として関係省庁が作業を行っている。

1. 労働安全衛生法、MSDS 対象物質
2. 毒物及び劇物取締法、MSDS 対象物質
3. 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律、MSDS 対象物質
4. ロッテルダム条約（PIC 条約）付属書 III 掲載物質
5. 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）第 2 種特定化学物質 GHS 分類マニュアルでは

物理化学的危険性、健康に対する有害性、環境に対する有害性としており、この分類を行う技術上の指針として

- (1) 急性毒性
- (2) 皮膚腐食性
- (3) 眼刺激性
- (4) 感作性
- (5) 生殖細胞変異原性
- (6) 発がん性
- (7) 生殖毒性
- (8) 標的臓器（単回暴露）
- (9) 標的臓器（全身暴露）
- (10) 吸引性呼吸器有害性
- (11) 補遺

を挙げている。この情報は <http://www.safe.nite.go.jp/ghs/> から参照できる。

法律で規制するものはほんの一部で疑わしいものは含まれないし概ねが後追いである。そこで、未然防止の観点から監視・管理を促す取り組みも進んでおり、化学物質が人や動植物などに悪い影響を及ぼす可能性を化学物質のリスク（化学物質の危険性・有害性をハザード）と呼びこれを評価する手法の研究（リスクアセスメント）が進んでいる。また、化学物質の生産から消滅までの過程を追跡・評価するためのライフサイクルアセスメントに関する研究も進んでいる。このような化学物質の監視・管理が今後の課題である。

しかし、化学物質とうまく付き合うためには詳細な分析を基にした基礎的な知見を得ることは欠かせない。この後紹介される最先端の取り組みが分析機器や分析手法の研究開発を促し、化学物質の作用・影響に対する理解を深め、得られた基礎的な情報を提供していくことと管理手法の研究とが相まって安全で快適な社会環境を作っていくことが期待される。

「食品中残留農薬の分析」

東京都健康安全研究センター 高野伊知郎

著者らの研究室では、主に東京都内に流通する輸入農産物を対象に残留農薬の分析を行っている。ここでは、残留農薬規制のポジティブリスト制度の現況とこれに対応するための分析法並びにガスクロマトグラフィー（GC）による分析上の留意点などについて紹介する。

1. 残留農薬のポジティブリスト制度について

平成 18 年 5 月 29 日から食品衛生法の残留農薬基準はポジティブリスト制度へ移行した。本制度は、原則として一定量(0.01ppm)を超えて農薬が残留する食品を流通・販売できないというものである。ただし、リストに掲げた 799 農薬等については、そのリストに農薬ごと、作物ごとに示された基準値（暫定基準値等）までの残留を認めることとされている（図 1）¹⁾。

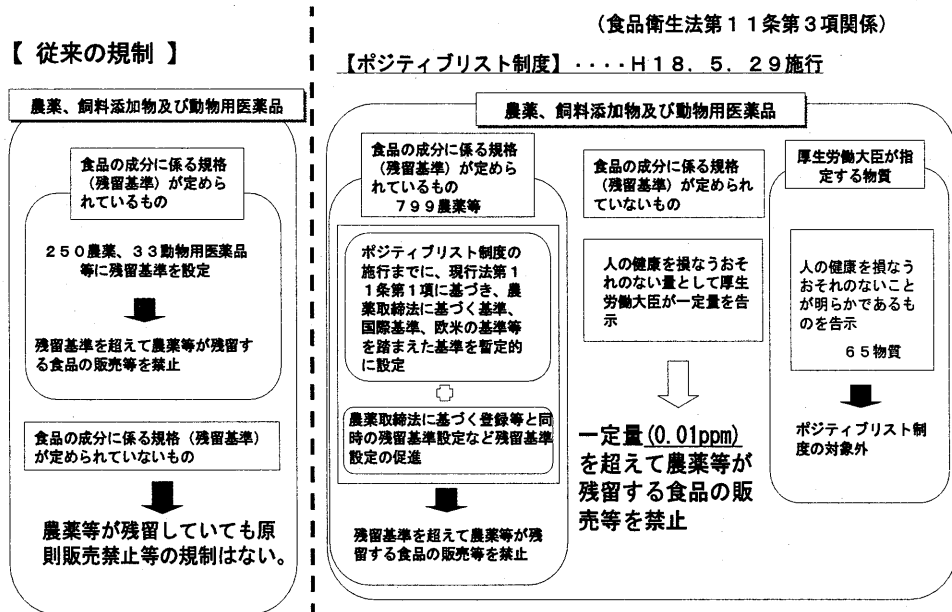


図 1 食品中残留農薬等のポジティブリスト制度概要

表 1 食品中のクロルピリホス暫定基準一覧

食品名	基準値 (ppm)	食品名	基準値 (ppm)	食品名	基準値 (ppm)
米 (玄米)	0.1	ピーマン	0.5	ごまの種子	0.1
小麦	0.5	なす	0.2	べにばなの種子	0.1
大麦	0.2	その他のなす科野菜	1	縮実	0.05
ライ麦	0.01	きゅうり (ガーキンを含む)	0.05	なたね	0.1
とうもろこし	0.1	かぼちゃ (スカッシュを含む)	0.05	その他のオイルシード	0.1
そば	0.01	しろくり	0.01	ぎんなん	0.01
その他の穀類	0.75	すいか	0.01	くり	0.2
大豆	0.3	メロン類果実	0.01	ペカン	0.2
小豆類	0.1	まくわうり	0.01	アーモンド	0.2
えんどう	0.05	その他のうり科野菜	0.01	くるみ	0.2
そら豆	0.05	ほうれんそう	0.01	その他のナッツ類	0.2
らっかせい	0.2	たけのこ	0.5	茶	10
その他の豆類	0.05	オクラ	0.5	コーヒード	0.05
ぼれいしょ	0.05	しょうが	0.01	カカオ豆	0.05
さといも類 (やつがしらを含む)	0.01	未成熟えんどう	0.01	ホップ	0.1
かんしょ	0.1	未成熟いんげん	0.2	その他のスパイス	1
やまいも (長いもをいう)	0.01	えだまめ	0.3	その他のハーブ	1
こんにゃくいも	0.01	マッシュルーム	0.05	牛の筋肉	0.5
その他のいも類	0.01	しいたけ	0.01	豚の筋肉	0.05
てんさい	0.05	その他のきのこ類	0.01	その他の陸棲哺乳類に属する動物の筋肉	0.3
さとうきび	0.1	その他の野菜	0.5	牛の脂肪	1
だいこん類 (ラディッシュを含む)の根	0.5	みかん	1	豚の脂肪	0.02
だいこん類 (ラディッシュを含む)の葉	2	なつみかんの果実全体	1	その他の陸棲哺乳類に属する動物の脂肪	1
かぶ類の根	1	レモン	1	牛の肝臓	0.01
かぶ類の葉	0.3	オレンジ (ネーブルオレンジを含む)	1	豚の肝臓	0.01
西洋わさび	0.01	グレープフルーツ	1	その他の陸棲哺乳類に属する動物の肝臓	0.01
グレンソ	0.01	ライム	1	牛の腎臓	0.01
はくさい	1.0	その他のかんきつ類果実	1	豚の腎臓	0.01
キャベツ	0.05	りんご	1.0	その他の陸棲哺乳類に属する動物の腎臓	0.01
芽キャベツ	1.0	日本なし	0.5	牛の食用部分	0.4
ケール	1.0	西洋なし	0.5	豚の食用部分	0.01
ごまつな	1	マルメロ	0.5	その他の陸棲哺乳類に属する動物の食用部分	0.01
きょうな	1	びわ	0.5	乳	0.02
チンゲンサイ	1	もも	1.0	鶏の筋肉	0.08
カリフラワー	0.05	ネクタリン	1.0	その他の家さんの筋肉	0.08
ブロッコリー	1	あんず (アブリコットを含む)	0.05	鶏の脂肪	0.01
その他のあぶらな科野菜	1	すもも (プルーンを含む)	1.0	その他の家さんの脂肪	0.01
ごぼう	0.01	うめ	0.01	鶏の肝臓	0.01
サルシフィー	0.01	おうとう (チェリーを含む)	1	その他の家さんの肝臓	0.01
ブーティチョーク	1	いちご	0.2	鶏の腎臓	0.01
チコリ	0.01	ラズベリー	0.2	その他の家さんの腎臓	0.01
エンダイブ	0.01	ブラックベリー	1	鶏の食用部分	0.01
しゅんぎく	0.01	ブルーベリー	1	その他の家さんの食用部分	0.01
レタス (サラダ菜及びちしゃを含む)	0.1	クランベリー	1.0	鶏の卵	0.01
その他のさく科野菜	0.01	ハックルベリー	0.01	その他の家さんの卵	0.01
たまねぎ	0.05	その他のベリー類果実	1	小麦粉 (全粉粒を除く。)	0.1
ねぎ (リーキを含む)	0.2	ぶどう	1.0	とうもろこし油 (注1に限る。)	0.2
にんにく	0.01	かき	0.01	大豆油 (注2に限る。)	0.05
にら	0.01	バナナ	3	縮実油 (注5に限る。)	0.05
アスパラガス	5	キウイ	2.0	縮実油 (注5を除く。)	0.05
わけぎ	0.01	パパイヤ	0.01	乾燥させたその他のスパイス (果実に限る。)	1
その他のゆり科野菜	0.01	アボカド	0.5	乾燥させたその他のスパイス (種子に限る。)	5
にんじん	0.5	パイナップル	0.05	乾燥させたその他のスパイス (根又は根茎に限る。)	1
パースニップ	0.01	グアバ	0.05	ミネラルウォーター類	0.03
パセリ	0.01	マンゴー	0.05		
セロリ	0.05	パッションフルーツ	0.05		
みつば	0.01	なつめやし	0.3		
その他のせり科野菜	0.01	その他の果実	1		
トマト	0.5	ひまわりの種子	0.25		

アジア産生鮮野菜類からの違反事例及び検出頻度の高い農薬であるクロルピリホス

について、新しく導入された暫定基準を示す（表1）。このようにひとつの農薬について約140種類の食品群それぞれに細かく基準値が定められている。食品中の残留農薬分析では、複雑な成分中に「埋もれた農薬」を如何に取り出し、高感度・高精度で定性・定量するかということが課題となる。

2. 残留農薬分析の概要

食品中の農薬分析は、さまざまな成分を含む農産物中から微量の農薬を抽出し、夾雑成分を除去した後、ppbレベルの物質を選択的に検出する方法が要求される。例えば、食品には、炭水化物や脂質、ビタミン、ミネラル、精油等多くの栄養成分が含まれ、また繊維質等の構成成分もある。これらの中には農薬と類似の物性を持つものも多く、農薬分析の際の妨害や誤認の原因となるため、分析をより困難にしている。食品中残留農薬の分析は、5つの工程で構成される。①試料採取②抽出③精製④測定⑤確認である。このうち①～③の3工程がいわゆる前処理であり、④～⑤の2工程が機器による分析である。

(1) 前処理：

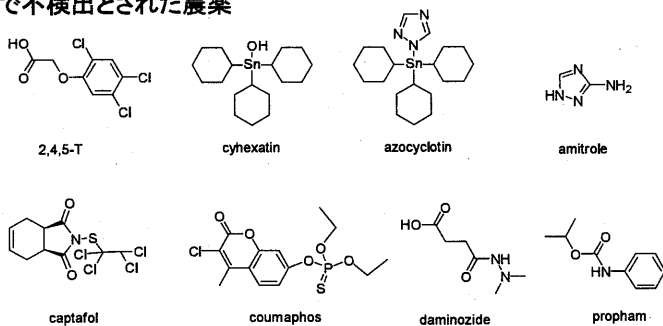
- ① 試料採取：農薬は農産物表面に散布され、点在するため、個体ごとに、測定部位ごとに測定値が大きく異なる。そこで、数個体を採り、混和して均一化を図る。例えばキャベツでは、外側変質葉及び芯を除去したものの4個をそれぞれ4等分し、おのおのから1等分を集めて1kg以上としたものを細切、混和する。この中から必要量（通常20g）を分け取り、分析に供する。
- ② 抽出：農薬は、農産物表面に付着、吸着あるいは内部に浸透して残留している。これらの農薬を食品から取り出すために有機溶媒を用いて農薬を食品成分とともに溶かし出す。有機溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル等が汎用される。
- ③ 精製：夾雑成分の少ない食品では、抽出液をそのままGCやHPLCに注入して分析することが可能である。しかし、多くの場合、食品由来成分を抽出液のまま注入することは、分析機器の各部に汚れを引き起こし、農薬の分析を妨げる。そこで、通常は抽出液についての精製操作を加える。例えば、緑色野菜に含まれるクロロフィルを除去するためには、フロリジルに負荷し、ヘキサンで溶出するか、あるいは活性炭に負荷してアセトンで溶出する等して精製する。油脂は、ヘキサン-アセトニトリル分配、シリカゲルドライカラム、オクタデシルシリカカラム(ODS)、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)等により除去する。GPCは自動化が可能であり、油脂とともにクロロフィル等も除去できる点で優れているが、農薬と類似の分子量を持つ

つカロテノイドやテルペノイド等の低分子化合物は除去できない。また、1回の処理に時間を要し、有機溶媒を多量に使用する等の欠点もある。固相抽出は市販のカートリッジカラムを用いて簡易に精製できる点で期待できる。様々な性質を有するミニカラムが開発され、応用範囲が広がってきている。ヘキサン、ジエチルエーテル、アセトン等に溶けやすい一般的な有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬の精製には吸着型のカラムであるグラファイトカーボン、シリカゲル、フロリジル等が汎用される。水溶性の高いアセフェート、メタミドホス等の精製には分配型のオクタデシルシリカゲル (ODS) やポリマー類、オクチルシリカゲル、フェニルプロピルシリカゲル、シアノプロピルシリカゲル、ピリジルポリスチレン (中性、塩基性で使用) あるいはイオン交換型のスルホプロピルシリカゲル、アミノプロピルシリカゲル等が有効である。この他にも測定対象となる農薬の種類、食品の種類により様々な精製方法が提案されているが、すべての農薬及び食品に完璧に適用できる方法は今のところ開発されていない。

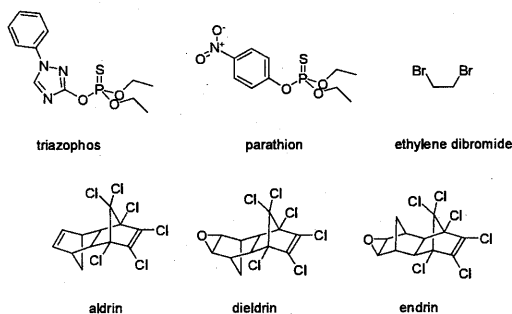
(2) 分析：

- ④ 測定： 不純物や類似の農薬と分離しながら目的の農薬を検出し、定量する。揮発性の高いダイアジノン、クロルピリホス等の測定にはGCが用いられる。GC分析用カラムは多くの種類のもので市販されているが、その中でも5%フェニルメチルシリコンをコーティングしたフューズドシリカ系キャピラリーカラムが汎用される。農薬はその化合物の持つ構造及び官能基によって、有機リン系、有機塩素系、ピレスロイド系、*N*-メチルカルバメート系、含窒素系農薬等に大別される。GCの検出器としては、農薬に含まれる元素をターゲットとして、炎光光度検出器 (FPD)、アルカリ熱イオン化検出器 (FTD)、電子捕獲型検出器 (ECD) 等を組み合わせることが多い。水溶性の高い*N*-メチルカルバメート系農薬や尿素系農薬の測定にはHPLCが汎用される。HPLC分析用カラムとしてはODSが一般的である。HPLCの検出器は、農薬の持つ紫外外部光吸収や蛍光等の性質を利用するものが多い。しかし、天然成分の中には、フラボノイド、カロテノイド等紫外外部光吸収や蛍光を持つものも多く、農薬が食品成分と十分に分離されていない場合、ここで得られる測定値が目的とした農薬以外の物質も合わせて検出している可能性は否定できない。
- ⑤ 確認： 測定した物質が目的の農薬か否か、他の成分も一緒に測定していないかを調べる。現在は、主にGC/MS (/MS) あるいはLC/MS (/MS) を用いて、分子量や開裂パターンを比較して確認するのが一般的である。

すべての食品で不検出とされた農薬



一部の食品で不検出とされた農薬



厚生労働省はポジティブリスト制度へ対応するための残留農薬分析法を作成した。この中で、全食品に不検出基準の設定された7農薬及び一部の食品について不検出基準の定められた6農薬については、個別に分析法が告示法として示され²⁾、各告示法の定量限界が通知されている³⁾。これら以外の残留基準・暫定基準が設定されている農薬等については、現在約200種類の個別・グループ分析法及びGC/MSによる一斉分析法2法及びLC/MS(/MS)による一斉分析法2法及びHPLCによる一斉分析法2法が通知法として示されている⁴⁾。一斉分析法の開発に際して、農産物の代表例として、玄米、大豆、ばれいしょ、ほうれんそう、キャベツ、りんご及びオレンジを用いた添加回収実験等が行われた。その結果、これらの農産物すべてにおける2機関の平均回収率中央値が70%以上、標準偏差20%以内のものを一斉分析法適用可能農薬としている。当初、その数は、GC/MSで221、LC/MS(/MS)で62農薬であったが、さらに検討が進められ、現在、GC/MSで約260、LC/MS(/MS)で約160農薬となっている。

個別分析法には、一斉分析条件では測定できない農薬に適用できる分析法も含まれており、残留農薬検査を実施する上で有用である。これらの分析法を合わせると、今年度中に分析可能な農薬数は約650種類程度になるものと思われる。今後は加工食品についても適用できるよう、使用する機器も含めて検討が進められるものと考えられる。演者らの研究室では、独自の系統別一斉分析法を採用しているが、基準違反が疑われる農薬が検出されたサンプルについては、公定法として、告示法或いは通知法に戻って再試験を実施している。

厚生労働省通知分析法の概要

一斉分析法

- ・ GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）
- ・ LC/MS による農薬等の一斉試験法 I（農産物）
- ・ LC/MS による農薬等の一斉試験法 II（農産物）
- ・ GC/MS による農薬等の一斉試験法（畜水産物）
- ・ LC/MS による農薬等の一斉試験法（畜水産物）
- ・ HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法 I（畜水産物）
- ・ HPLC による動物用医薬品等の一斉試験法 II（畜水産物）

個別分析法

- ・ BHC、 γ -BHC、DDT、アルドリン及びディルドリン、エタルフルラリン、エトリジアゾール、キントゼン、クロルデン、ジコホール、テクナゼン、テトラジホン、テフルトリン、トリフルラリン、ハルフェンプロックス、フェンプロパトリン、ヘキサクロロベンゼン、ヘプタクロル、ベンフルラリン並びにメトキシクロール試験法
 - ・ 2, 4-D、2, 4-DB及びクロプロップ試験法
 - ・ 2, 2-DPA試験法
 - ・ DCIP試験法
 - ・ DBEDC試験法
- ⋮
- ・ メパニピリム試験法
 - ・ モリネート試験法
 - ・ ラクトパミン試験法
 - ・ リン化水素試験法
 - ・ レバミゾール試験法

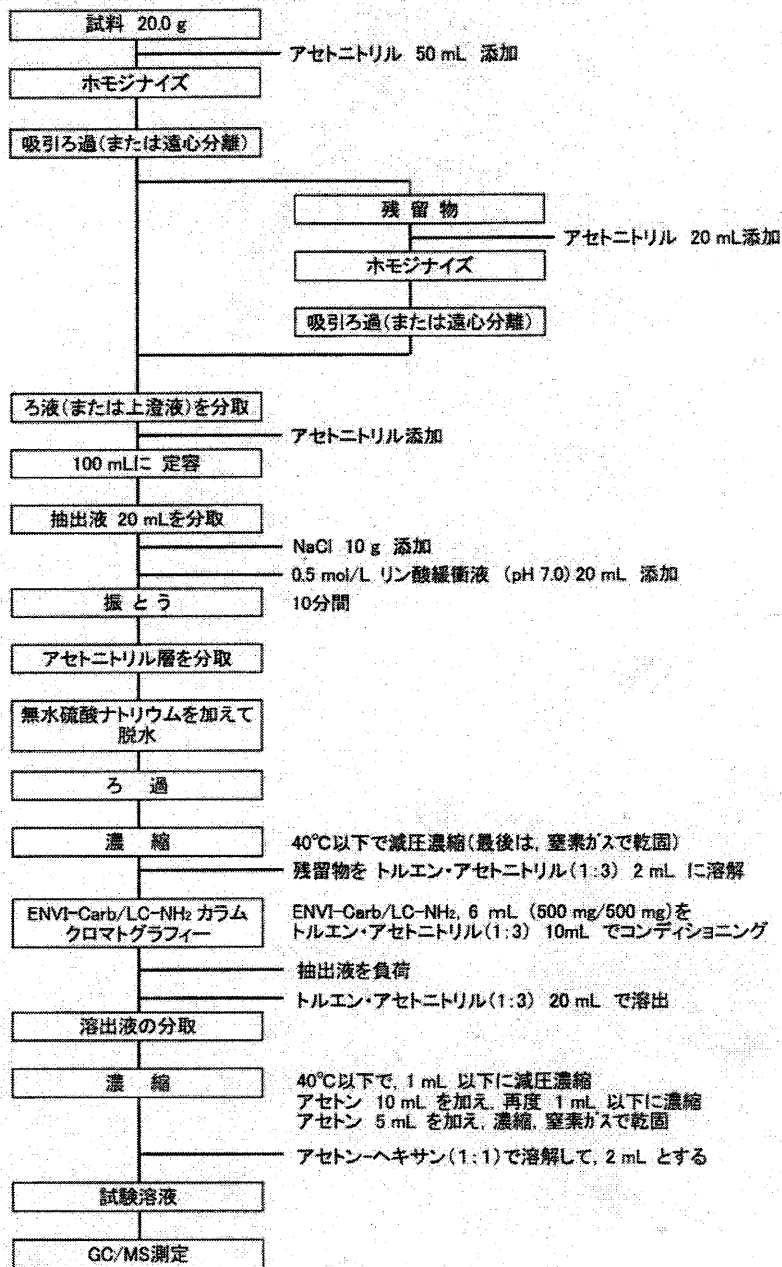


図2 農産物の残留農薬 GC/MS 一斉分析法 (野菜・果実類)
(厚生労働省食品安全局通知第 1129002 号 PDF より抜粋)

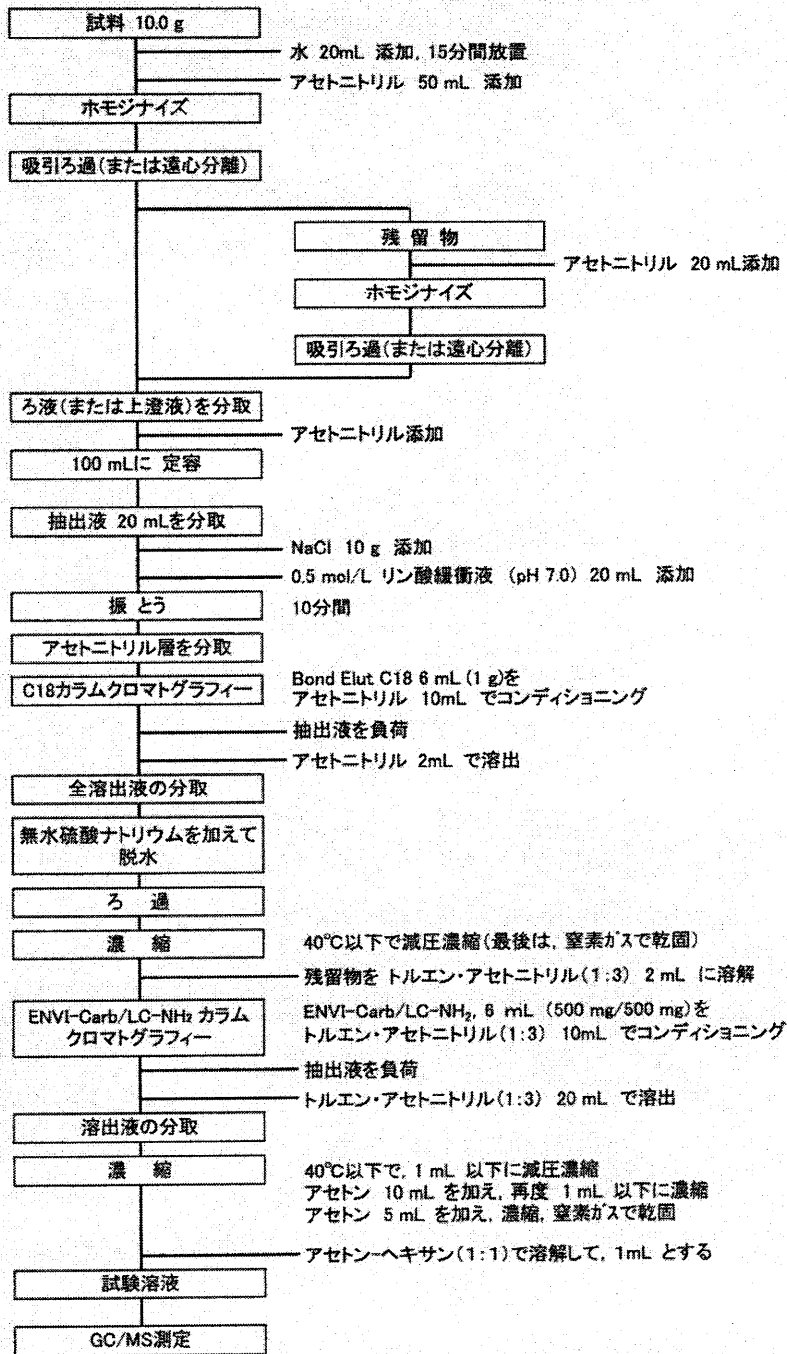


図3 農産物の残留農薬 GC/MS 一斉分析法 (穀類・豆类・種実類)
(厚生労働省食品安全局通知第 1129002 号 PDF より抜粋)

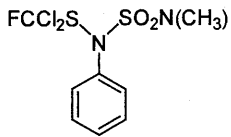
一斉分析法では、④⑤の工程を同時を行い、分析時間の短縮を図る。例として厚生労働省の一斉分析法のうち、GC/MS用の前処理法について図2及び図3に示した。本法では、試料約1kgをとり、細切混和後、その20gを正確にとり、アセトニトリルで摩砕抽出する。吸引ろ過して得られた抽出液を100mLに定容後、その20mLにりん酸緩衝液存在下、塩析し、アセトニトリル層を分取する。脱水、ろ過、減圧下濃縮後、グラファイトカーボン・アミノプロピルシリカゲルの2層式固相抽出カラムに負荷し、トルエン・アセトニトリル混液で溶出することによって精製を行う。溶出液を減圧下濃縮後、アセトン・ヘキサン混液で2mLとし、試験溶液を得る。抽出・脱脂までの操作は後述するLUKE法⁵⁾に類似するが、抽出溶媒をアセトニトリルにすることで、極性の高い農薬を分析対象とすることが可能となった。また、グラファイトカーボン・アミノプロピルシリカゲルの2層式固相抽出カラムの採用により、色素と脂肪酸をある程度除去でき、簡便で効率的な精製を達成している。これにより、分析機器へ与える汚れは多少低減できるものと考えられる。得られた試料溶液はGC/MSのSIMモードで定性・定量する。

現在、世界的にポジティブリスト制度が導入されつつあり、各国の検査機関も対応を図っている。近年、GC/MS/MS、LC/MS/MSを取り入れた分析法の報告も多い。一斉分析法の先駆け的なものとしては、FDAのLUKEらによって作成されたLUKE法がある⁵⁾。この方法は200以上の農薬を対象として、野菜、果実等から農薬をアセトンで抽出し、濃縮操作を避けて直接ジクロロメタンを用いて抽出する。精製にはSAX/PSAの2種類のイオン交換型カラムを用いている。

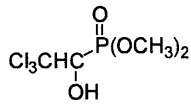
欧米諸国でも多くの農薬をより少ないコストで分析する方法として、QuEChERS法⁶⁾等の検討が行われている。先に開催された第5回ヨーロッパ農薬残留ワークショップの報告を見ると、EU加盟7カ国16研究機関での共同評価分析を行っており、このうち11研究機関で回収率70%以上を確保できた模様である。また、本法の改良点として、酢酸の添加による酸性農薬の回収率向上、C18カラムによる脱脂、PSAカラムによる脂肪酸と色素除去等の報告がなされている。QuEChERS法は、厚生労働省の方法と比較して、より簡便な操作で抽出が可能であり、生鮮野菜・果実の簡易試料調製法として有用である。一方、妨害成分の除去が不十分であり、このまま加工品などに適用することは難しいものと思われる。

国内においても、前処理のスケールダウンや超臨界流体抽出法や限外ろ過膜の適用、ミニカラム法の開発も盛んである。これらを用いた一斉分析法により、すでに400種を超える農薬の一斉分析法を確立している機関もある。また、前処理操作へのロボットの導入等、農薬分析の全自動化が進展中である。

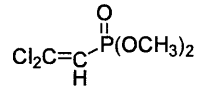
GC 分析で留意する必要がある農薬 (例)



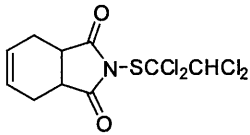
dichlofluanid



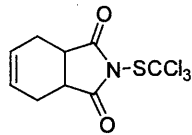
trichlorfon



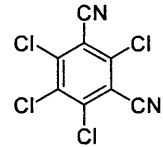
dichlorvos



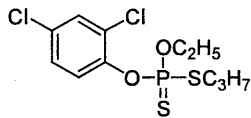
captafol



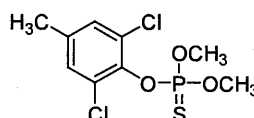
captan



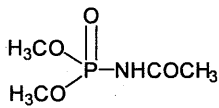
chlortalonil



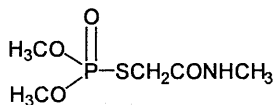
prothiphos



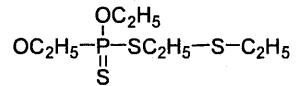
tolclofos methyl



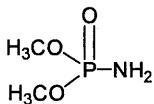
acephate(orthoran)



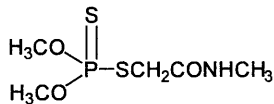
omethoate



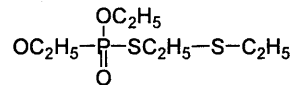
disulfoton



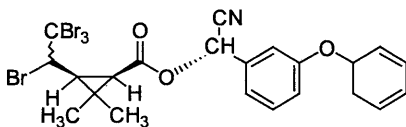
methamidphos(orthox)



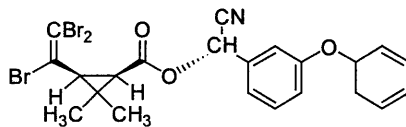
dimethoate



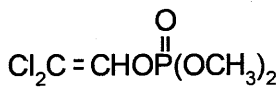
demeton



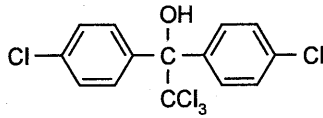
tralomethrin



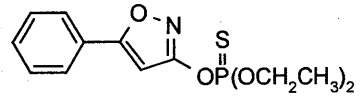
deltamethrin



dichlorvos



dicofol



isoxathion

3. 食品中残留農薬の分析における GC の活用と留意点

食品中の残留農薬を分析するにあたって、我々が最初に選択する分析機器は GC である。

GC キャピラリーカラムが開発されたことにより、農薬の高分離が可能となった。また、極性の異なる GC キャピラリーカラムを組み合わせることで、複数のピーク保持時間情報が得られることを利用して農薬を正確に分離・定性することができるようになった。さらに、GC と質量分析計を組み合わせることで、より効率的に食品中の残留農薬をスクリーニングできるようになった。今後、高精度な質量分離能を有する GC/MS/MS、GC/TOFMS などの普及とより使いやすいソフトウェアの開発により、分析効率の向上が期待されている。このように GC は、食品中残留農薬の分析に最も有効な分析機器といえる。しかし、農薬の中には不安定な構造のものも多く存在し、特に GC 分析の際には、いくつかの留意点がある。

農薬が熱や光で分解し、GC クロマト上、複数のピークに分裂して観測される場合がある。この場合は、原体のみで定量するのか、代謝物あるいは分解物まで含めて定量するのか、法的な取り決めに基づいて判断する必要がある。一方、ピレスロイド系農薬は、一般的に異性体混合物であり、その存在比は、試薬メーカーによって異なる場合があり、定量する際には、これらのピーク面積を合計することが必要である。

試料導入部の汚れは、農薬の吸着や分解を引き起こす。影響を受けやすいものとしてジクロロポス、ジコホール、イソキサチオン等が知られている。また、カラムの汚れは各農薬の分離及びピーク形状を悪化させる。検出器部の汚れは検出感度を低下させる。この傾向は、アセフェート、メタミドホス等で顕著である。

多成分一斉分析法では、バラエティに富んだ物性の多数の農薬を一度の注入で測定することが目的なので、使用できる精製法に限られる。したがって、得られた試料溶液は夾雑物を必ず含んでいる。一見、農薬の検出が可能でも、見えていない夾雑物が重なることにより、農薬のイオン強度が影響を受けることがある。この傾向は、特にシベルメトリン等のピレスロイド系農薬で顕著である。また、夾雑物が注入口やカラムに吸着することにより、検出部に到達する農薬量が影響を受け、正確な定量ができないこともある。使用状況によっては、新しい機器でも数ヶ月で一桁程度検出感度が

低下することもあり得る。より正確な測定値を得るためには、食品成分を如何に除去するかが鍵になる。また、日常の装置保守を心がける必要があり、如何に容易に保守できるかという点も機種選定上の重要な要素となっている。

4. おわりに

国の検疫所や地方公共団体等で国内に流通されている農産物について年間延べ約 50 万件の農薬の検査が行われてきた。これまでの農薬検出率は 0.3~0.7%、このうち食品衛生法の残留基準値を超える割合は 0.02~0.03%であった。ポジティブリスト制度導入後、違反件数はかなり増加しており、農産物の残留農薬違反だけでも、この 5 ヶ月間で 200 件以上となっている。本制度導入前の年間違反事例数が 120 件前後だったことから考えると約 4 倍のペースである。一方、残留農薬による健康影響に関しては、現在の残留レベルは低く、基準値を超えたとしても直ちに健康被害が生じるものではないと思われる。いずれにしても今回、食品衛生法の規格・基準が大きく改正されたことにより、食品中の残留農薬分析需要は益々広がっているのが事実である。これに伴い、分析技術の進展はもとより、迅速かつ正確に結果を出すための検査手法の改良が必要であり、それを行う人材の育成が今後の課題である。

文 献

- 1) 食品衛生法等の一部を改正する法律（平成 15 年法律第 55 号）
- 2) 厚生労働省告示第 497~499 号, 平成 17 年 11 月 29 日.
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu2/dl/051129-1c.pdf>
- 3) 厚生労働省食安発第 1129002 号通知, 平成 17 年 11 月 29 日.
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/dl/051129-1.pdf>
- 4) 厚生労働省食安発第 1003001 号通知, 平成 18 年 10 月 3 日.
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/dl/061003-1.pdf>
- 5) T. Cairns, M. A. Luke, K. S. Chiu, D. Navarro, E. G. Siegmund: *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 7, 1070 (1993).
- 6) M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher and F. J. Schenck: *J. AOAC Int.* 86, 412 (2003).

土壌の油汚染について

株式会社 ダイヤ分析センター 杉田 和俊
株式会社 アイ・エス・ソリューション 大澤 武彦

汚染された土壌中の有害成分は地下水や河川を介して環境中に広がり、地下水汚染、河川や海洋の汚染を引き起こす。また、そこに生息する植物に吸収されたり、動物に摂食されることにより環境全体の汚染を引き起こす。また、魚介類や農産物に吸収された後、人の身体に入り、人の健康に影響を及ぼす。さらには、揮発性物質による汚染の場合は、大気へ揮散することにより広く環境を汚染するとともに人にも呼吸を介し吸収される。土壌汚染は大きな移動は無いものの、長期間にわたり影響を及ぼし続ける。土壌の油汚染に関しては、ガソリンのような揮発性成分から軽油やオイルなどの不揮発性成分まで様々な成分が汚染物質として考えられる。揮発性の低い軽油分やオイル分は汚染土壌の除去を行わない限り、長期にわたり環境中にとどまり、土壌汚染を続ける。油汚染は主に工場や給油所の跡地などで見られ、地下水や水溜りの油膜や土壌から発する油臭が問題となる。油膜や油臭の有無は感覚的なものであるため、土壌調査を行い、汚染の有無や程度を定量的に知ることは非常に重要であると思われる。

土壌中の油分の分析はヘキサン抽出物質(重量法)や四塩化炭素抽出物質(IR 分析)の測定やガソリンや軽油を標準としてガスクロマトグラム用いて測定する方法がある。GC を用いる方法はある程度の分離分析が可能であり、ガソリン分や軽油分に分けた分析が可能である。そこで今回は油分の GC-FID 分析について紹介する。抽出には二硫化炭素を用い、主に GC-FID を用いて分析を行う。標準としてはガソリンと軽油を用い、ガソリン分(Gasoline Range Organic : GRO)、軽油分(Diesel Range Organic : DRO)及び残油分(Residual Range Organic : RRO)に分けて定量を行う。

調査は汚染後、時間がたってから行われる事が多いことから、ガソリン分は揮発し、軽油分とオイル分による汚染が主なものであることが多かった。また、ガソリンスタンド跡地など汚染原因が明確な場合は軽油分などのパターンが観察されることが多く、工場跡地など原因が不明確或いは複合的な場合はオイルのパターンに軽油のパターンが乗ったパターンが観察されることが多かった。また、油分が検出される試料については油臭が確認される確立が非常に高かった。

調査区域全体の汚染状況を正確に把握することは非常に困難である。特に鉛直方向については試料採取のためにボーリング調査などが必要になり経済的な負担も大きくなる。しかし、土壌中の油分の分析は視覚や嗅覚での汚染状況を確認する意味で非常に重要であると考えられる。更に、土壌汚染は土地の価値への影響が考えられ、今後、土壌の油汚染調査が増加することが予想される。

有機臭素系難燃剤と有機臭素系化合物の微量分析技術と課題

株式会社 島津テクノロジー 高菅 卓三

有機臭素系難燃剤と有機臭素系化合物について、微量分析技術の進歩と課題について述べる。

臭素系難燃剤等に関する経緯としては、すでに 1980 年代に有機臭素系難燃剤による汚染、有機臭素系難燃剤を加熱、燃焼した場合のポリ臭化ダイオキシン類 (PBDDs、PBDFs) 生成の指摘が立川、渡辺の総説 (1990) や WHO の IPCS 環境保健クライテリア (EHC) 1994 年: ポリ臭化ジフェニールエーテル (PBDEs)、1998 年: ポリ臭化ダイオキシン類がある。1998 年にはスウェーデンの研究者が人の母乳中の PCDDs, PCDFs, PCB, DDT などが徐々に減衰傾向に対し、PBDEs の濃度レベルが 1972 年(100pg/g fat)から 1997 年(4ng/g fat)の間で指数関数的増加、5 年間で 2 倍担ったとの報告や、オランダの研究グループが西洋の海産哺乳類の PBDEs レベルが高濃度であるとの報告 (イルカ TeBDE(#47) 5500ng/g fat)、その他環境ホルモン様作用などが報告された

また、最近では有機臭素系難燃剤の内 PBB・PBDE が今日大きくクローズアップされている理由の一つに EU での電気電子機器に係る特定有害物質の使用制限に関して出された二つの指令「電気電子機器廃棄物の回収とリサイクルに関して、廃電気電子機器に関する欧州議会及び理事会指令」(WEEE 指令)と「欧州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欧州議会及び理事会指令」(RoHS 指令)がある。

臭素化ダイオキシン類経緯に関しては、「ダイオキシン類特別対策措置法」1999 年 附則第 2 条で「政府は臭素系ダイオキシンにつき、人の健康に対する影響の程度、その発生過程等に関する調査研究を推進し、その結果に基づき、必要な措置を講ずるものとする」とある。また、臭素系難燃剤のプラスチック製品、半導体部品、OA 機器、自動車部品、繊維などへの大量生産・使用・廃棄により、ダイオキシン類等の有害物質の生成の可能性や微量不純物として存在する場合の他、製品の加熱を伴う製造プロセス、難燃製品の燃焼・焼却処理による生成や放出等が危惧されている。

臭素系ダイオキシン類の分析においては、塩素系ダイオキシン類と同様に前処理操作が可能であると考えられるが、標準品の種類の不足等入手が困難であり、また前処理操作中や GC/MS 測定における光や熱による分解等の懸念や、難燃剤としての臭素化ジフェニールエーテルの妨害の影響、異性体の分離など分析上の課題も非常に多い。このような分析技術上の課題・問題点を整理し、それを克服するための分析環境の基礎検討を中心に、臭素系ダイオキシン類及び臭素系難燃剤の測定分析技術の各種検討開発を行なった成果も述べる。

主要臭素系難燃剤	熱可塑性樹脂									熱硬化性樹脂			その他					
	A B S	ポリ スチ レン	ポリ プロ ピレ ン	ポリ エチ レン	ポリ カー ボネ ート	P C/ A B S	ポリ アミ ド	ポリ エス テル	ポリ 塩化 ビニ ル	発 泡 ポリ スチ レン	発 泡 ポリ ウレ タン	エ ポキシ 樹脂	不 飽和 ポリ エス テル	フ ェノ ール 樹脂	エ ラス トマ ー	接 着剤 ・ 塗料	織 維	木 質材
デカブロモジフェニルオキシド(DBDPO)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
オクタブロモジフェニルオキシド(OBDPO)	○	○	○	○														
エチレンビス(ペンタブロモフェニル)	○	○	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	
エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)	○	○	○	○	○	○		○		○	○	○			○	○		
テトラブロモ無水フタル酸											○	○				○	○	
臭素化(アルキル)フェノール											○		○					
トリス(トリプロモフェノキシ)トリアジン	○	○	○	○	○	○		○										
臭素化ポリスチレン	○	○	○	○	○	○	○	○										
オクタブロモトリメチルフェニルインダン	○	○	○				○	○										
ペンタブロモベンジルアクリレート		○			○		○	○										
ポリジプロモフェニレンオキシド					○		○								○			
ビス(トリプロモフェノキシエタン)	○	○			○	○						○			○	○	○	

主要臭素系難燃剤	熱可塑性樹脂									熱硬化性樹脂			その他					
	A B S	ポリ スチ レン	ポリ プロ ピレ ン	ポリ エチ レン	ポリ カー ボネ ート	P C/ A B S	ポリ アミ ド	ポリ エス テル	ポリ 塩化 ビニ ル	発 泡 ポリ スチ レン	発 泡 ポリ ウレ タン	エ ポキシ 樹脂	不 飽和 ポリ エス テル	フ ェノ ール 樹脂	エ ラス トマ ー	接 着剤 ・ 塗料	織 維	木 質材
テトラブロモビスフェノールA (TBA)	○	○			○						○	○	○		○			
TBA-エポキシオリゴマー/ポリマー	○	○			○	○	○				○		○	○				
TBA-カーボネートオリゴマー	○		○	○	○	○		○										
TBA-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)		○	○	○					○	○						○	○	○
TBA-ビス(アリルエーテル)										○	○		○				○	○
テトラブロモビスフェノールS (TBS)	○	○	○	○				○			○		○					
TBS-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)			○															
臭素化フェノールノボラックエポキシ											○	○	○					
臭素化(アルキル)フェニルグリシジルエーテル											○	○	○					
ヘキサブロモベンゼン(HBB)	○	○	○	○	○	○		○			○	○					○	
ペンタブロムトルエン	○	○	○	○				○			○							○
ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)		○	○	○						○							○	○

臭素系難燃剤の国内消費量

ton/year

70,000

60,000

50,000

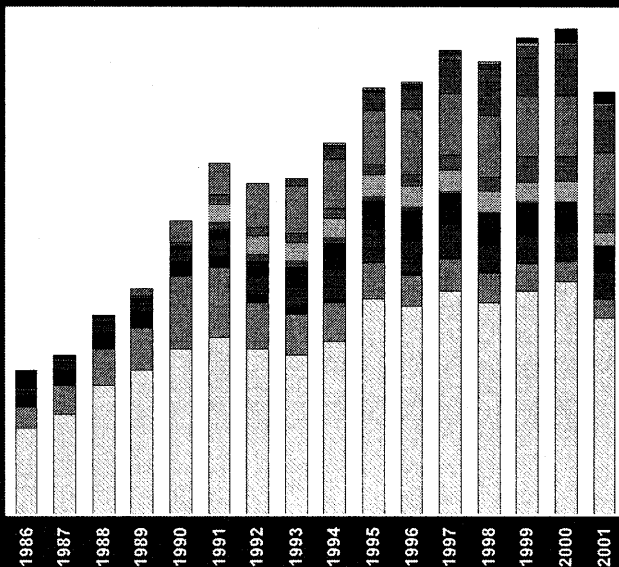
40,000

30,000

20,000

10,000

0

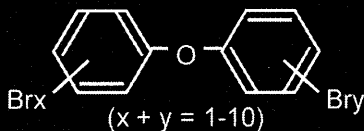


- Others
- Hexabromobenzene
- Poly(dibromophenylene oxide)
- TBBPA-bis(dibromopropylether)
- Bis(pentabromophenyl)ethane
- TBBPA epoxy oligomer
- Brominated polystyrene
- TBBPA polycarbonate oligomer
- Bis(tribromophenoxy)ethane
- Tribromophenol
- Bis(tetrabromophthalimido)ethane
- Hexabromocyclododecane
- Tetrabromodiphenyl ether
- Octabromodiphenyl ether
- Decabromodiphenyl ether
- Tetrabromobisphenol-A

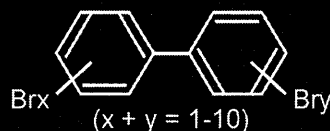
一年でPCBの累積総生産量に匹敵する量を生産使用

based on the investigation made by Kagaku Kogyo Nippo Co. Ltd.(Japan)

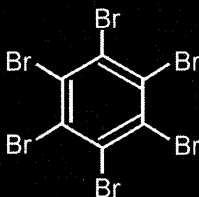
臭素系難燃剤の構造



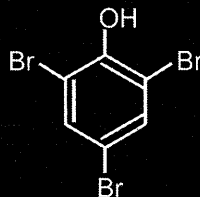
Polybromodiphenylether (PBDE)



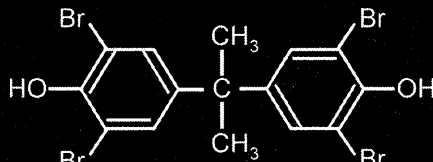
Polybromobiphenyl (PBB)



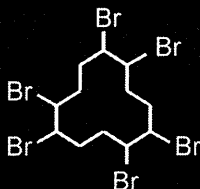
Hexabromobenzene



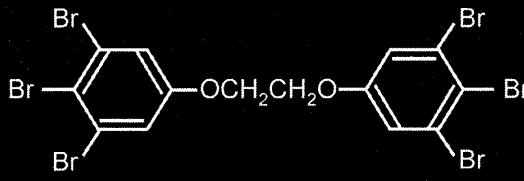
2,4,6-Tribromophenol



Tetrabromobisphenol A (TBBPA)



Hexabromocyclododecane (HBCD)



Bis(tribromophenoxy)ethane (BTBPE)

臭素系ダイオキシン類の発生源

- 1) 臭素系化合物（難燃剤など）の製造過程
ポリ臭化フェノール（PBPs）、ポリ臭化ジフェニルエーテル（PBFDEs）、臭素化ビフェニル（PBBs）、
テトラプロモビスフェノールA（TBBPA）等
- 2) 難燃化ポリマー樹脂の製造過程（成型工程含む）
- 3) 有機臭素系難燃化製品の加熱・燃焼・焼却
 - ・ 難燃化製品使用時の温度上昇におけるガス化
 - ・ 家屋やビル火災に伴う難燃化製品の燃焼
 - ・ 都市ごみや産業廃棄物焼却炉における焼却過程
燃焼条件に大きく左右される。一般的に主生成物は PBDFs、
PBDDs は微量成分、
2,3,7,8-位置換体は微量、PXDDs/DFs も生成
- 4) 有機臭素系難燃剤からの環境中光化学反応による生成
- 5) 自動車排ガス
有鉛ガソリン：スクャベンジャーとしてジプロモエタン等を使用
なお現在、我が国では使用していない

臭素系ダイオキシン類分析上の課題

- 光分解等反応性が強い
- 共存する難燃剤の影響；臭素化ジフェニルエーテルの妨害、
◇ PBDE から PBDF への熱変性(DBDE→OBDF)
- 標準品の不足；定性・定量が困難
- GC-MS 分析時の熱分解（注入口、GC オフン、インターフェイス）
- 高分子量化合物
- 感度が低い（ただし GC 側の要因が大、膜圧の薄いカラムで対処）
- Br/Cl ダイキシン：異性体同族体が多い
- PCDD:75, PCDF:135, PXDD:1700, PXDF:3320
- 標準物質、前処理、GC/MS 測定における最適条件の確立の必要性

1. 標準物質

- 適切な標準品の不足、特に MoBPCDDs,DFs を含む臭素／塩素化ダイオキシン類が不足
- 実際の試料で検出され得る成分及び毒性対象成分について標準品の合成が望まれる
- 理論上多くの毒性対象となる異性体が存在するためその供給や分析手法の開発が必要

- 内標準物質についても同様

2. 前処理

- 光、熱分解しやすい
- 紫外線により高臭素化物が低臭素化体の異性体に変化し、異性体により分解に差が見られ PBDDs よりも PBDFs の方が分解されやすい
- ペリ位置よりも 2,3,7,8-位から優先的に分解が進むと考えられる
- 臭素系難燃剤を含む試料等では、試料粉砕調整や抽出過程においても加熱加圧による臭素系難燃剤からの生成の可能性?? →可能な限り非加熱抽出が望ましい
- 臭素化ジフェニールエーテルは(M-2Br)⁺ の精密質量数及び同位体比が PBDFs の M⁺と全く同じ
- PBDEs が大量に存在する試料では活性炭カラムクリーンアップを実施して除去する必要
- プラスチック試料等ではその他の臭素系難燃剤由来の妨害も多く、クリーンアップ追加必要 (GPC などによるポリマーの除去)

3. GC/MS 測定

- 分析条件に起因する課題が多い
- GC 保持時間が長く、高質量域の分析感度が悪い
- 直線性に関しても高臭素化体では悪い
- 特に臭素/塩素化ダイオキシン類については、理論上毒性対象となる異性体が多く、その GC 分離に限界、異性体溶出情報が不明

注入法の違い

- GC ラインの不活性度、特に注入口の汚れ等
- 標準溶液でさえ分解生成物を含むクロマトグラムが得られる場合があった
- スプリットレス注入法では注入口の温度に依存
- 特に臭素化難燃剤である Decabromodiphenylether が ppm レベルで存在する溶液をスプリットレス注入することで OBDF を主成分とする PBDFs が生成する可能性が確認された
- 注入口温度は厳密に管理する必要があり、理想的にはクールオンカラム注入が望ましい

GC カラムと GC オープン温度

- 高温において高臭素化体の熱分解が生じている
- モニターイオンのベースラインが緩やかに上昇するため、短い GC カラムで高温になるまえに溶出させて分析する必要

- 異性体分離の観点からは不十分な場合が多く、毒性対象の異性体に特化した分析方法の開発が望まれる

高臭素化 PBDE の GC の最適化条件 (Thermoelectron 発表資料より)

カラム膜厚は 0.1 μ m

同じカラムでは溶出温度は低い方がレスポンス高い

30m < 15m < 6m の順にレスポンス強くなる

30m > 10pg

15m (1-5pg) 同じ S/N

6m (0.1-0.5pg)

15m で流速を 0.1, 1.0, 1.4 ml/min とかえると、流速の早い方がレスポンス強い(カラム温度も低い温度で域で溶出する)

6m では直線性も良い

過去の研究成果

[検討対象物質] ; 臭素系ダイオキシン類及び臭素系難燃剤等

- ・ 臭素化ダイオキシン類 PBDDs, PBDFs,
- ・ ハロゲン化ダイオキシン類 PXDD, PXDF (Br/Cl-DD, DF)
- ・ 臭素化ジフェニールエーテル類 PBDEs
- ・ テトラブロモビスフェノール A, TBBPA (TetrabromobisphenolA)
- ・ ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)
- ・ 臭素化ベンゼン (PBBz)、臭素化フェノール (PBPh)、ハロゲン化ベンゼン (PXBz)、ハロゲン化フェノール (PXPh)

PBDE による PBDD, PBDF 分析における妨害としては、PBDE の (M-2Br)⁺ の精密質量数及び同位体比が PBDFs の M⁺ と全く同じであることから容易に妨害物質となり得る。

また、試料の前処理過程及び分析過程での PBDE から PBDF への加熱生成の可能性に関しては、DBDE が ppm レベルで存在する溶液の分析にスプリットレス注入法を適用した場合に、注入口の温度が 280 $^{\circ}$ C 以上では OBDF を主成分とした PBDFs が生成する可能性が確認されている。一方、GC カラム内でも高温においては高臭素化体の熱分解が生じており、モニターイオンのベースラインに緩やかな上昇が観察されている。

このように PBDEs 特に DBDE を大量に含有する試料では、PBDD, PBDF 分析において効果的なクリーンアップを適用する必要がある。そこでダイオキシン類など平面構造の化合物の選択的分離に期待される活性炭カラムによるクリーンアップが効果的であった。特にプラスチック試料等ではポリマーやその他の臭素

系難燃剤由来の妨害も多く、GPC によるポリマーの除去等さらにクリーンアップの追加が必要である。

DecaBDE 標準溶液の HRGC/HRMS 分析における直線性の検討と内標準

DBDE に $^{13}\text{C}_{12}$ -HpBDE を用いた検量線溶液の RRF は高濃度域でも同様に悪かった。約 500pg 以上 100ng では、注入量（濃度）の増加に比較して、それ以上に Area 値が上昇しており、直線性が非常に悪い。また、RRF（相対感度係数）は本来一定であるべきだが、通常の濃度域の標準品以上に変化が大きく、DBDE の測定に $^{13}\text{C}_{12}$ -HpBDE を用いることは適切ではないと考えられる。

次に、DBDE 分析に $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDE を用いた検量線溶液では、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDE を用いることで、RRF は一定となった。しかし、500pg 以上からは、注入量(pg)の増加に比較して、それ以上に Area 値が上昇している。また、この Area 値の上昇は、同一濃度(500pg)で注入している $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDE でも観察され、約 4 倍程度の差がみられた。

一方、濃い濃度の native DBDE 標準溶液を注入するとメモリーが残り、その影響が消えるまでに 10 回程度の溶媒または $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDE のみの標準品の注入を必要とした。

DBDE と同様に高臭素化体における RRF の直線性が悪いことが観察されたことから OBDD 標準溶液についても GC/MS 分析における直線性を検討した結果、OBDD の 500pg 以上からは、注入量(pg)の増加以上に Area 値が上昇している。しかし、この Area 値の上昇は、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDE とは挙動が微妙に異なるので、OBDD の定量に $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDE を用いての正確な補正はできない。しかし $^{13}\text{C}_{12}$ -DBDE を用いることで、ある濃度範囲においては RRF は一定に近い。

今後、高臭素化体の化合物を正確に定量するためには、直線性の問題からその $^{13}\text{C}_{12}$ -体の内標準を用いることが望ましいと言える。

フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける PCBs, PBBs, PBDEs の溶出挙動

PBB は PCB が高塩素置換体から溶出するのと同様に高臭素置換体から溶出した。また、オルト位が臭素置換されていないコプラナー型の異性体（例えば 3,3',4,4'-TeBB, 3,3',4',5,5'-HxBB）は選択的に遅かった。

これに対して PBDEs はフロリジルカラムクロマトグラフィーにおいては、ヘキサンではあまり溶出せず、20%DCM/ヘキサンでほとんど溶出した。

また、微量 PBBs 分析においては多量に存在する主要 PCB が妨害となることも確認されている。PBBs は環境ホルモン物質として挙げられており、環境ホルモン暫定マニュアルがあるが、日本では難燃剤としての使用実績はない。一方海外では PBB の汚染事例等がある。

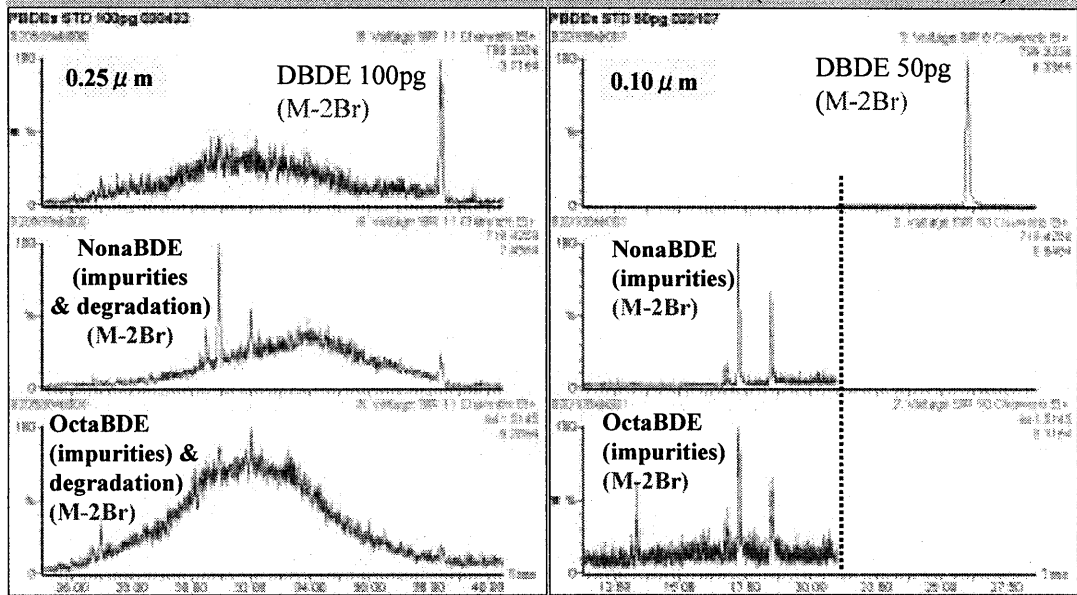
WEEE&RoHS 指令に係る臭素系難燃剤の分析上の課題に対応した島津テクノロジーで採用している分析法

一般的な分析法は、抽出にはソックスレー抽出法や超音波抽出法等があり、分析装置には四重極型 GC/MS や二重収束型 GC/MS 等がある。様々なトラブル・汚染などを回避するために基本的に溶媒溶解ー超音波抽出法と二重収束型高分解能 GC-MS による分析法を採用している。これは以下の理由による。

- ①試料間汚染の防止：超音波抽出法及び前処理過程での試料に接触する全ての器具、ガラス器具を使い捨てにすることで試料間汚染の可能性を極限まで減らすことができる。
- ②溶媒使用量の削減：ソックスレー抽出法に比べ数分の一の試薬量で済み、試薬ブランクを低減させることに加え、環境負荷の低減にもつながる。
- ③試料が非溶解時には、抽出効率の確認として再試験を行う必要があるが、確認時間の短縮を図ることができる。超音波抽出法はソックスレー抽出法に比べ、その後の精製工程も含め数時間で測定できる。
- ④高分解能 GC-MS を用いた高感度・高精度分析：高分解能 GC-MS を用いて分析することは、試料中の樹脂等妨害成分からの分離・高選択性による誤判定の回避に非常に有効である。PBB、PBDE 等の含有・非含有をめぐる意見が対立したような場合でも、高分解能 GC-MS を用いた方法が明確な判定に有効であった例が多数ある。
- ⑤高分解能 GC-MS では部材中の微小部品であっても分析可能である。このことは分析上非常に強力な武器となる。
- ⑥内標準法による精密な分析が可能であること。精密質量数を設定し、同位体比を比較することで、ダイオキシン類分析並の定性確度を有することができる。また PBB、PBDE について入手できるすべての内部標準物質を用いることで、定量の正確性を上げている。

PBB、PBDE をはじめとする臭素系難燃剤の分析は、各試験機関による分析方法の妥当性検証が不可欠である。それを抜きに各種分析法に記述された通りに分析をしても正確な値を出すことは困難である。さらに妥当性が検証された分析手法であっても、一回の分析結果で数値を確定させるのではなく、必ず様々な観点からの複数回の確認分析を行うことが誤判定を防ぐ有効な手段である。

DBDE標準溶液のクロマトグラム比較 (GCカラム膜厚)



HRGC-HRMS: Micromass Autospec Ultima with a Hewlett Packard HP6980
 DB5-MS (30m, 0.25mm, 0.25 μm) capillary column
 He Flow : 1.0ml/min
 100C(1min)-20C/min-200C(1min)-10C/min-300C(8min)-10C/min-330(22min)
 On Column Injection mode 110C(0.1min)-100C/min-300C(15min)
 resolution >10,000.

HRGC-HRMS: Micromass Autospec Ultima with a Hewlett Packard HP6980
 DB5-MS (30m, 0.25mm, 0.1 μm) capillary column
 He Flow : 1.0ml/min
 170C(1min)-20C/min-250C(0min)-10C/min-300C(24min)
 On Column Injection mode 170C(0.1min)-100C/min-300C(15min)
 resolution >10,000.

DeBDE calibration data

Takasuga et al.
 Chemosphere, (2004).

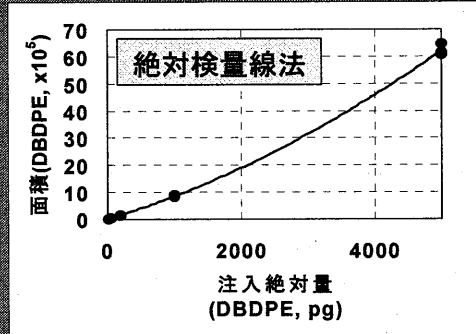
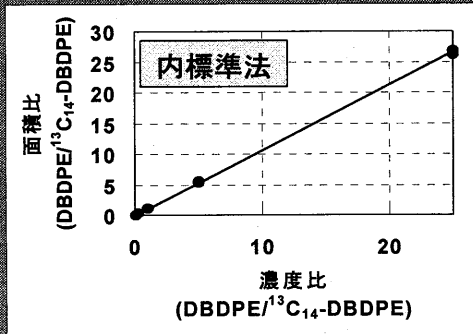
Internal standard:
 different bromination

DBDE (native)			¹³ C ₁₂ -22'344'5'6'-HpBDE (IS)			As/Ais X Cis/Cs
Injection (pg)	peak area	peak area /Injection	Injection (pg)	peak area	peak area /Injection	RRF
200	25,871	129	20	24,998	1250	0.1035
1,000	181,478	181	20	31,747	1587	0.1143
4,000	891,597	223	20	25,149	1257	0.1773
20,000	7,936,218	397	20	26,803	1340	0.2961
100,000	46,898,724	469	20	23,540	1177	0.3985

Great take care should be necessary for high brominated compounds because of poor linearity

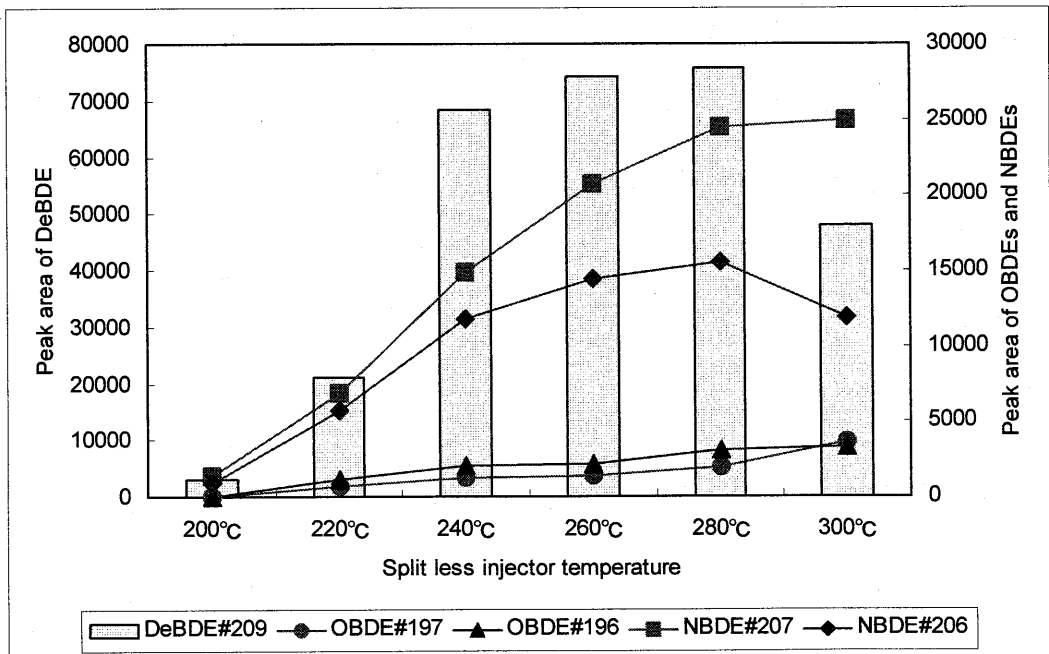
DBDE (native)			¹³ C ₁₂ -DBDE (IS)			As/Ais X Cis/Cs
Injection (pg)	peak area	peak area /injection	Injection (pg)	peak area	peak area /injection	RRF
100	29,407	294	500	153,999	308	0.9548
500	184,079	368	500	188,720	377	0.9754
2,000	1,009,048	505	500	258,297	517	0.9766
10,000	8,460,610	846	500	433,062	866	0.9768
50,000	55,126,640	1103	500	626,205	1252	0.8803

- 内標準法では、全水準の相対感度係数の変動係数は4.0~9.7%、良好な相対的直線性→内標準法を採用
- 絶対検量線法では、高濃度ほど直線性が悪く曲線、他の内標準物質を用いる場合には注意が必要



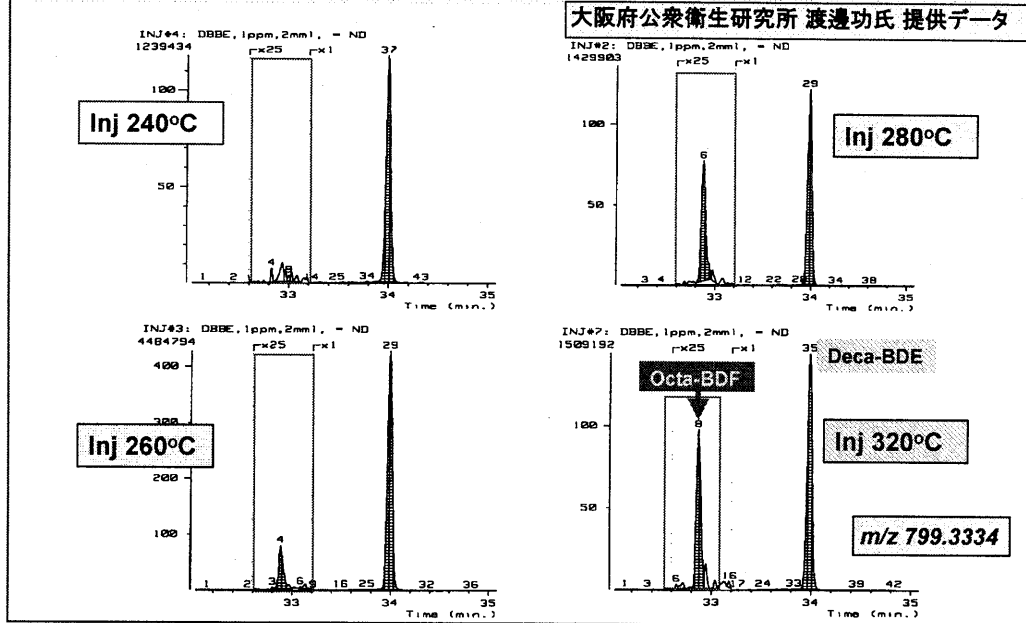
- 装置検出限界(IDL)は、HBCD: 10.2 pg, BTBPE: 0.32 pg, DBDPE: 2.0 pg, TrBPh: 0.36 pg, TBBPA: 0.33 pg

スプリットレス注入口温度と DeBDE の分析 (分解の可能性)
DeBDE1000pg/ul を分析した際のエリア



スプリットレス注入法 DBDE 1ppm 注入口温度の影響

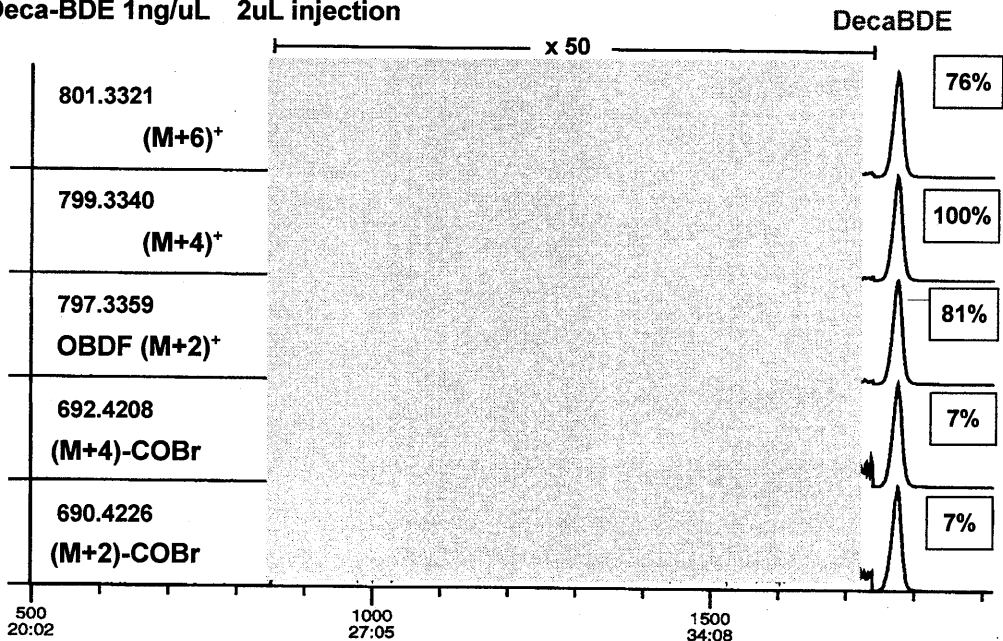
大阪府公衆衛生研究所 渡邊功氏 提供データ



オンカラム注入法 DecaBDE 1ppm

ON-Column Injection

Deca-BDE 1ng/uL 2uL injection

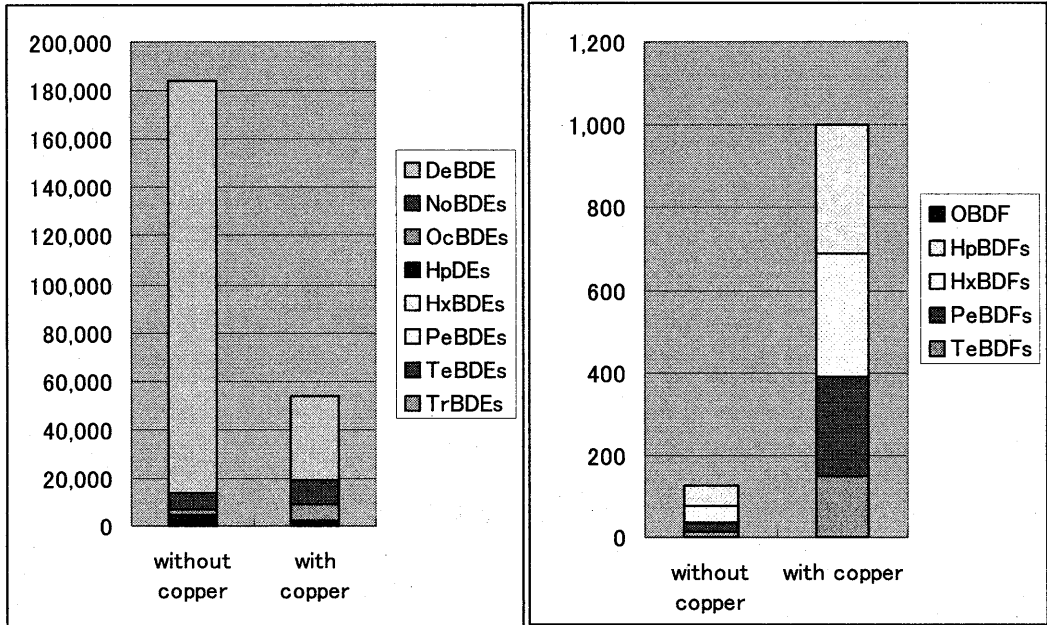


Comparison of Soxhlet extraction method

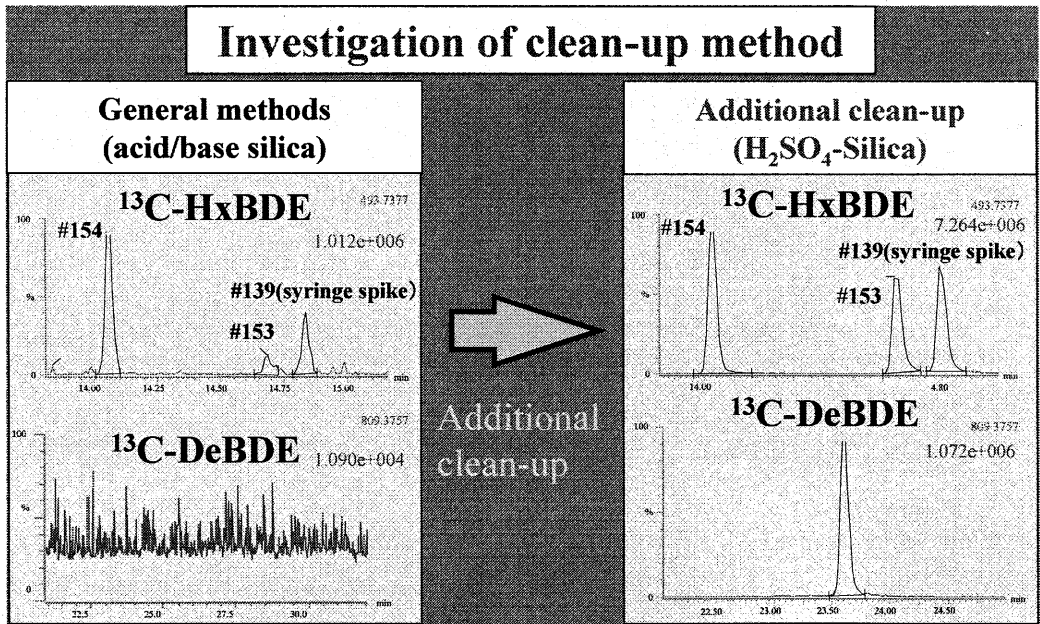
Air dried Sediment sample (pg/g) 16h toluene

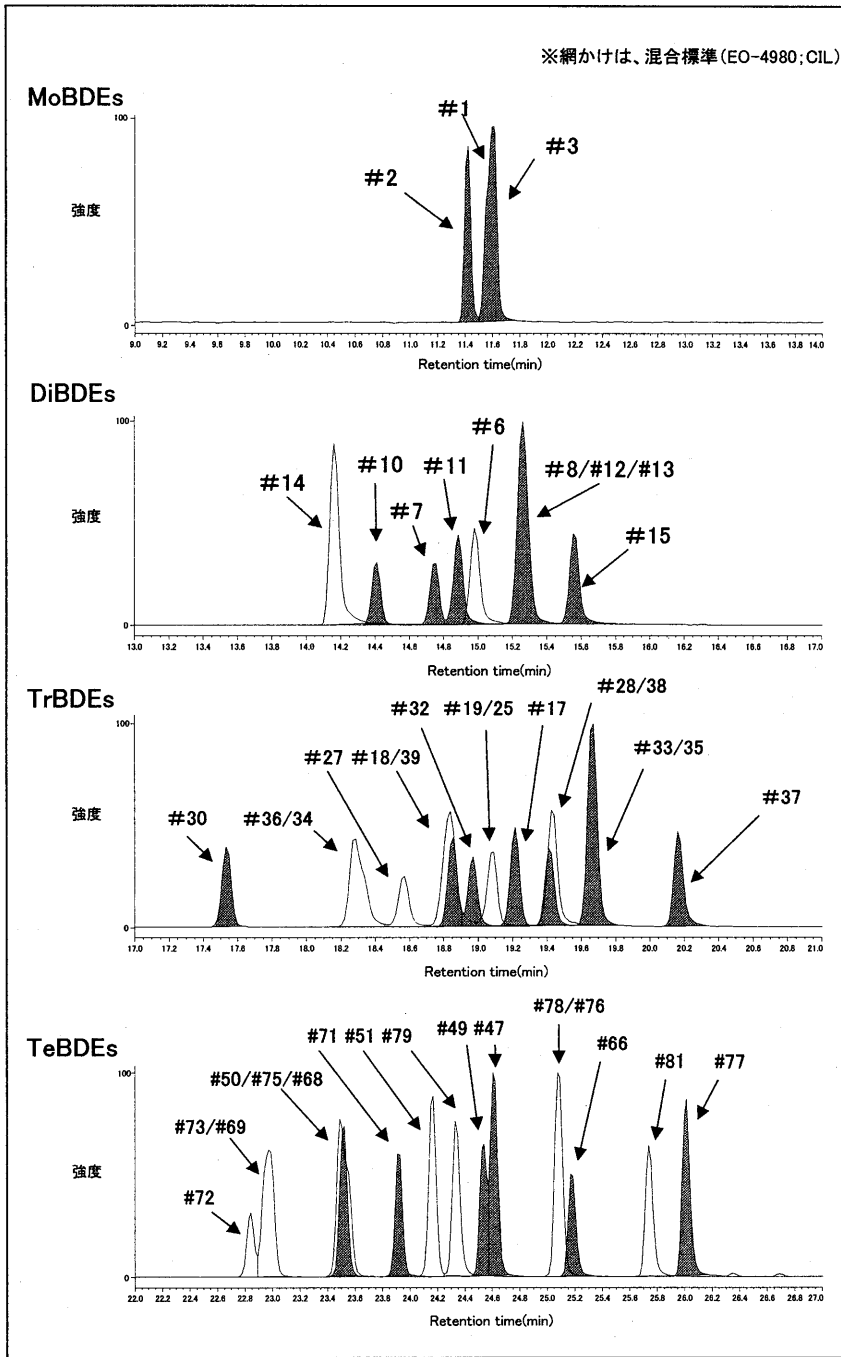
底質試料のPBDE分析におけるソックスレー抽出時の銅粉添加によるPBDEの組成変化とPBDFの生成の可能性を示すデータ

Takahashi ら(2006)



クリーンアップ不十分な場合の吸着の例

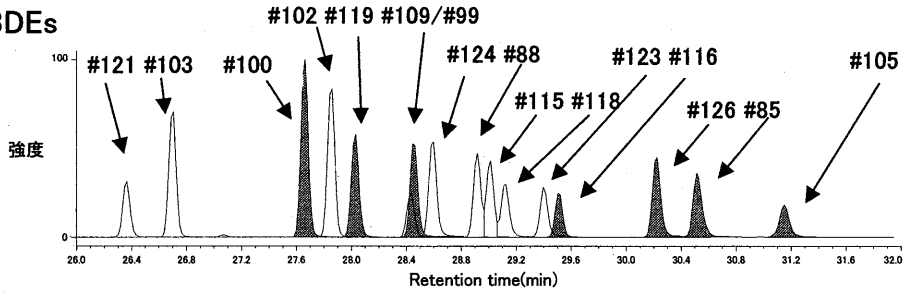




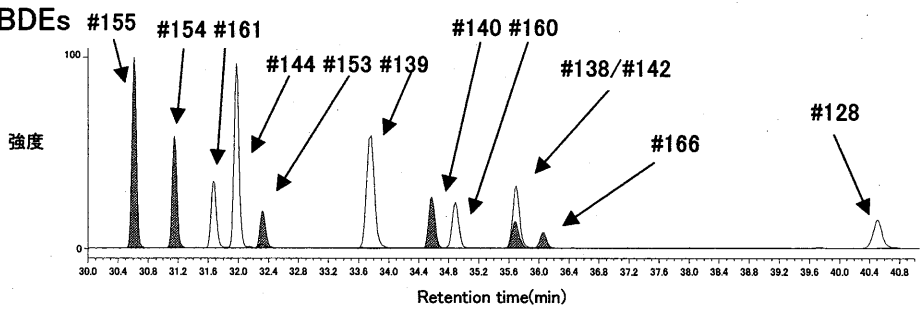
標準物質による異性体分析(1)

※網かけは、混合標準(EO-4980;CIL)

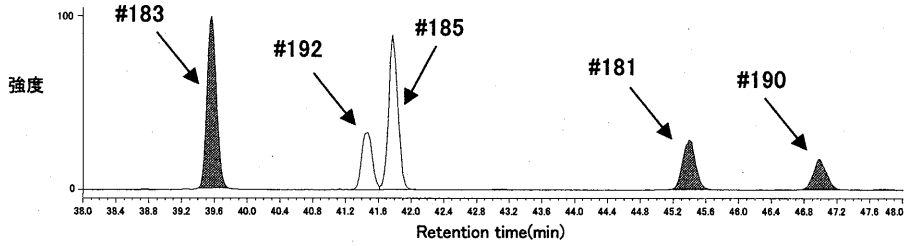
PeBDEs



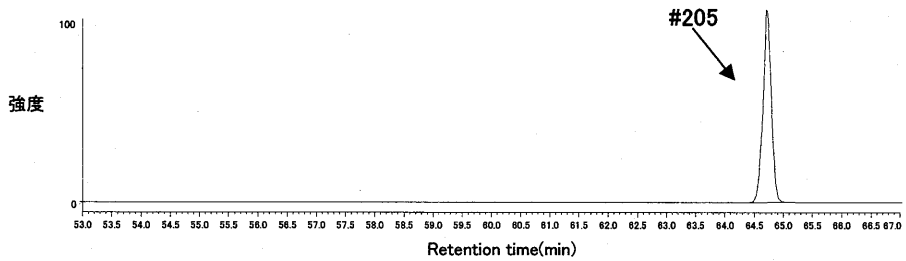
HxBDEs



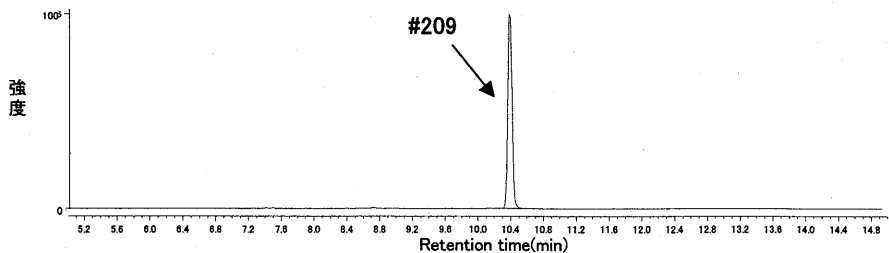
HpBDEs



OBDEs

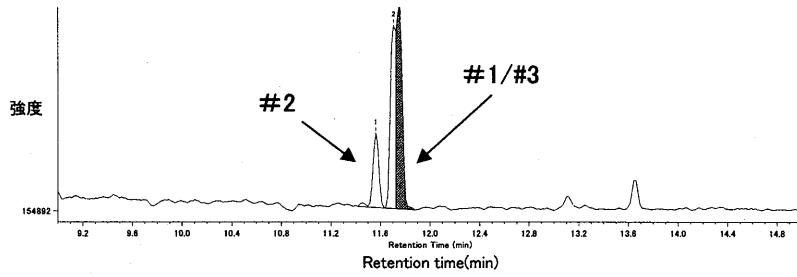


DeBDE

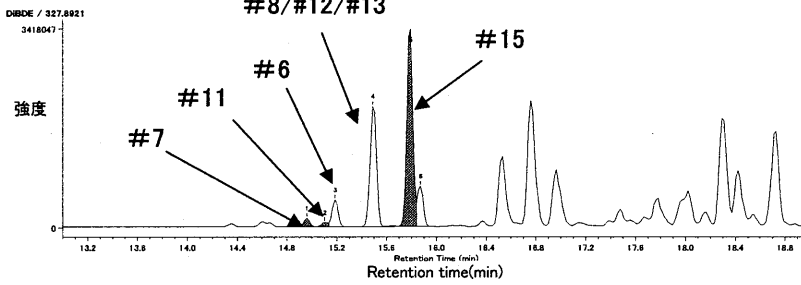


標準物質による異性体分析(2)

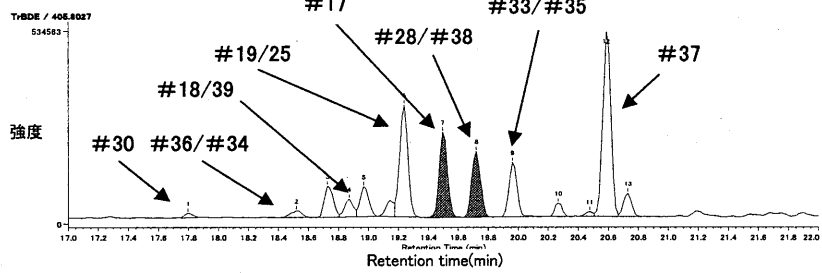
MoBDEs



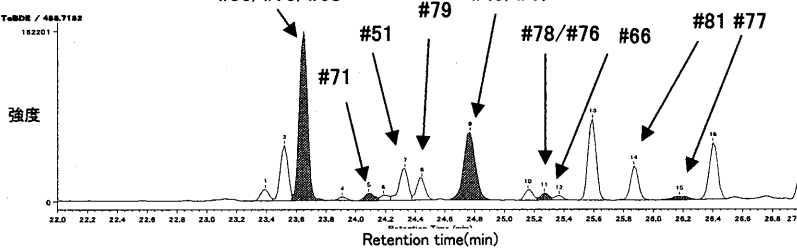
DiBDEs



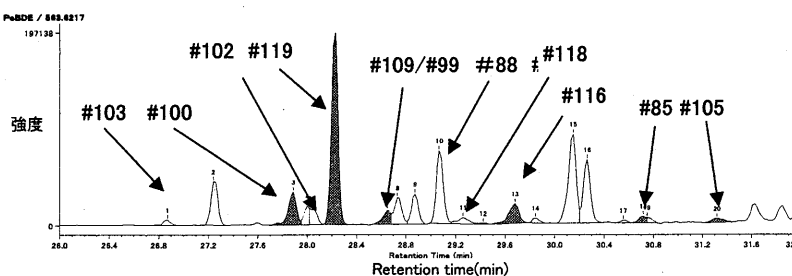
TrBDEs



TeBDEs

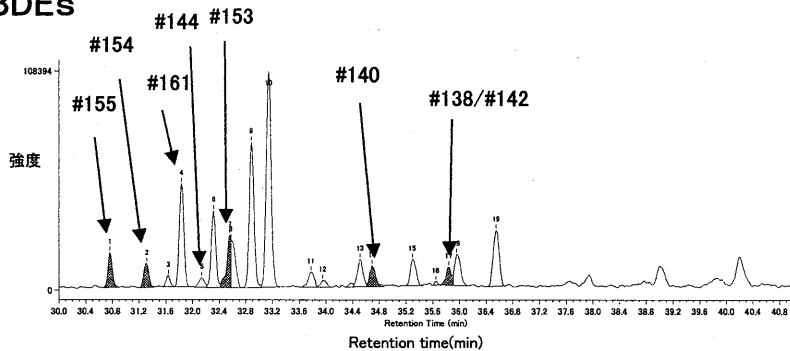


PeBDEs

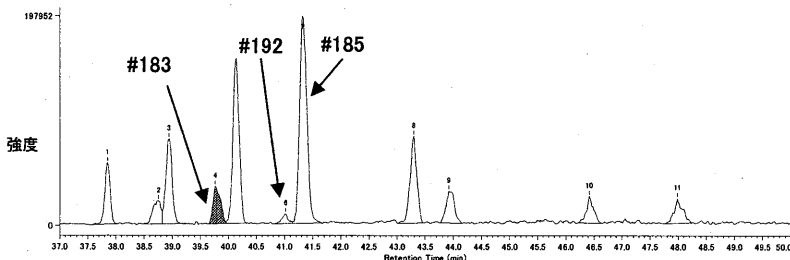


3 実試料(底質)によるクロマトグラム例(1)

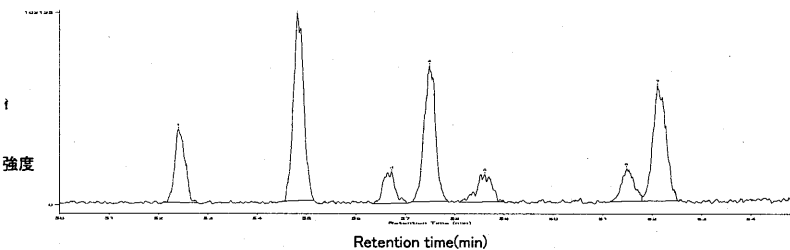
HxBDEs



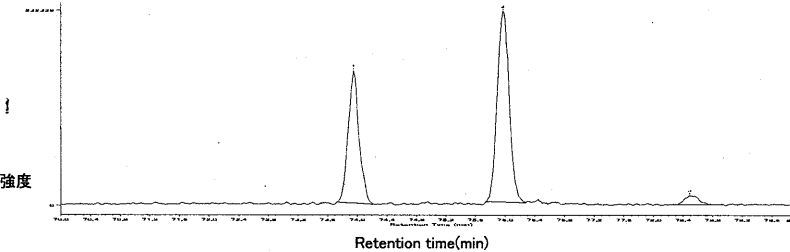
HpBDEs



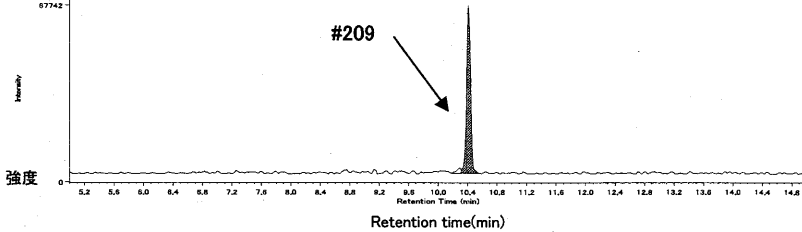
OBDEs



NBDEs

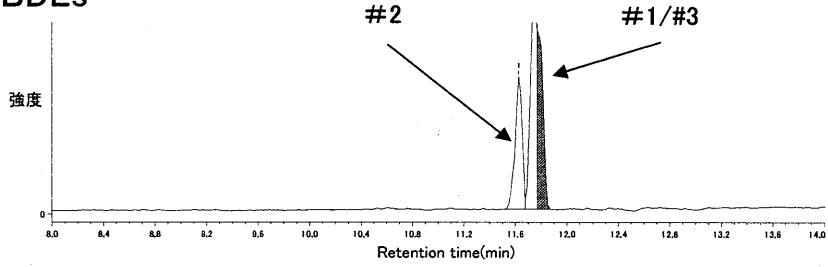


DeBDE

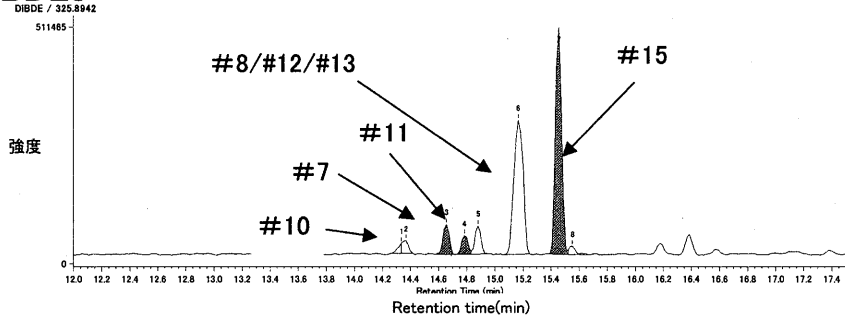


実試料(底質)によるクロマトグラム例(2)

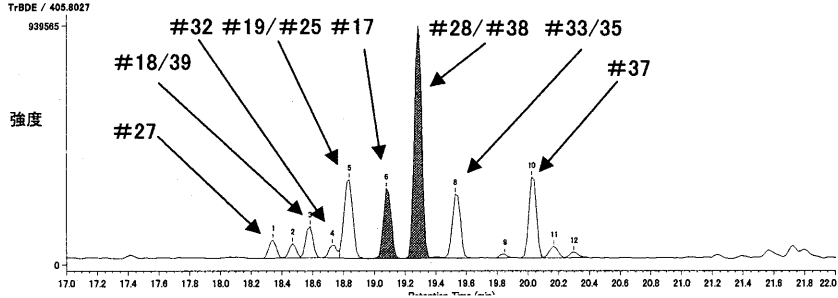
MoBDEs



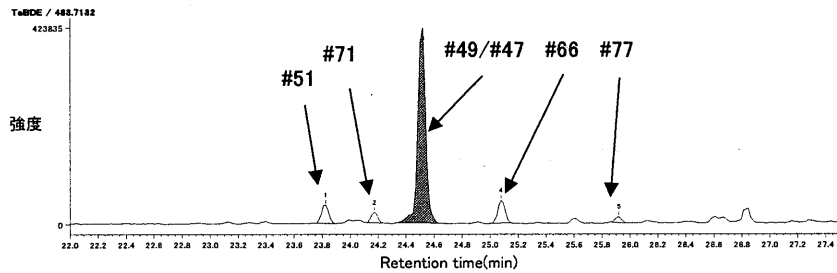
DiBDEs



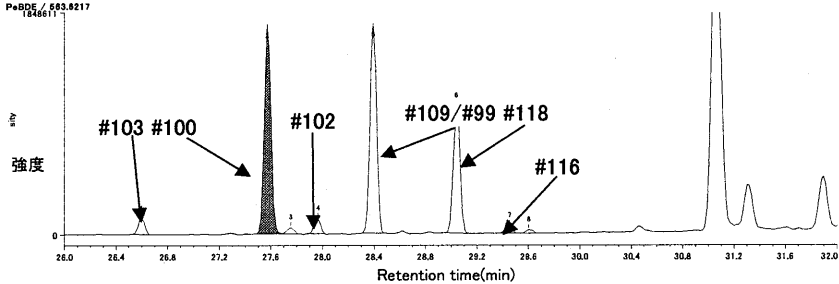
TrBDEs



TeBDEs



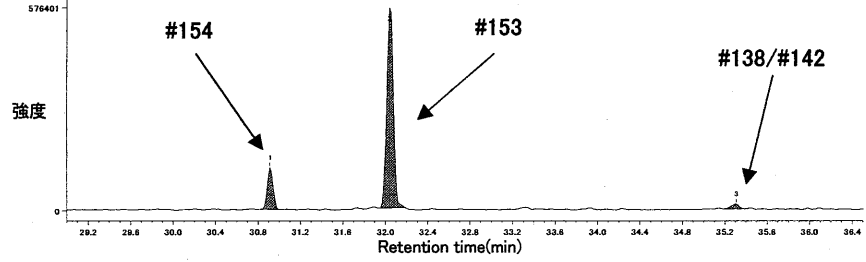
PeBDEs



実試料(廃プラスチック)によるクロマトグラム例(1)

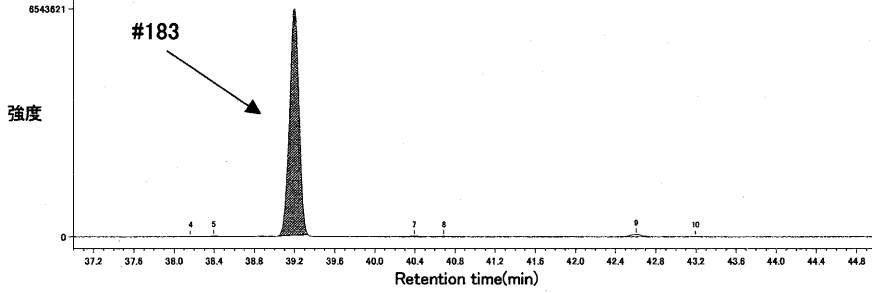
HxBDEs

HxBDE / 641.6322

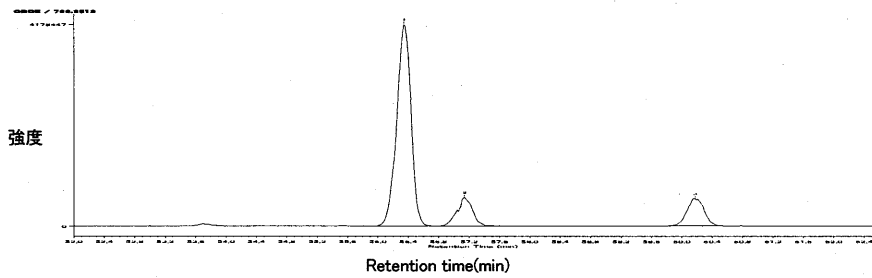


HpBDEs

HpBDE / 721.4407

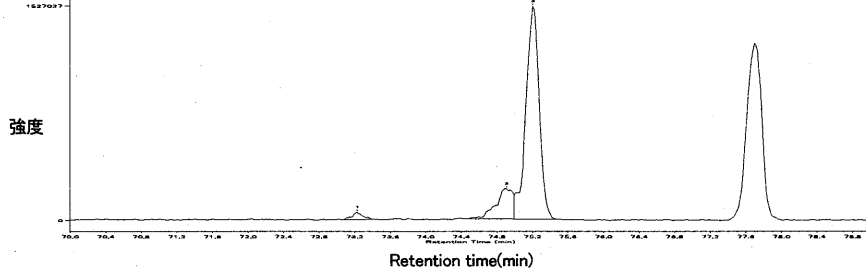


OBDEs



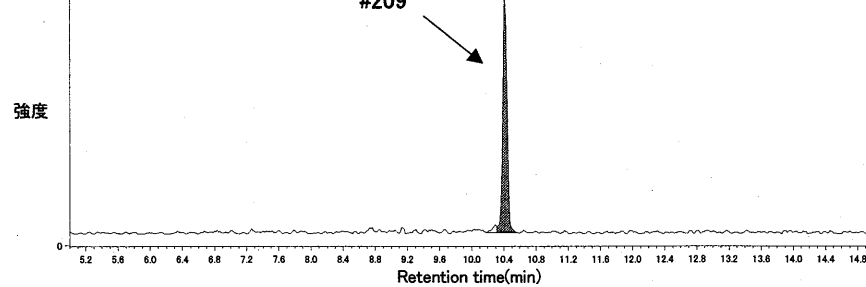
NBDEs

NBDE / 878.8886



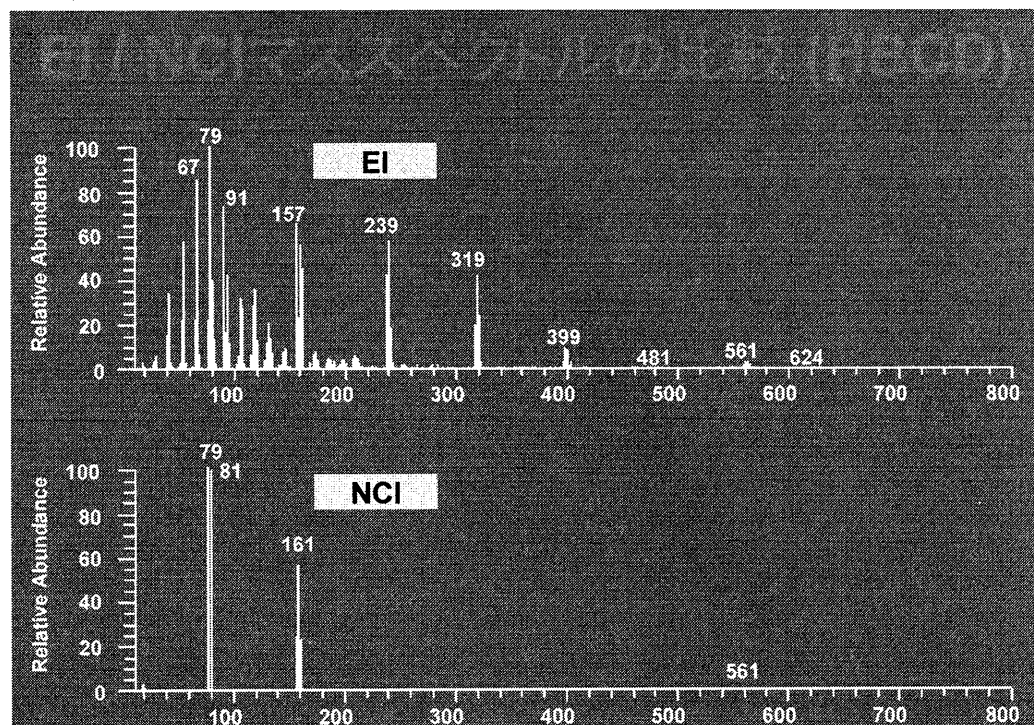
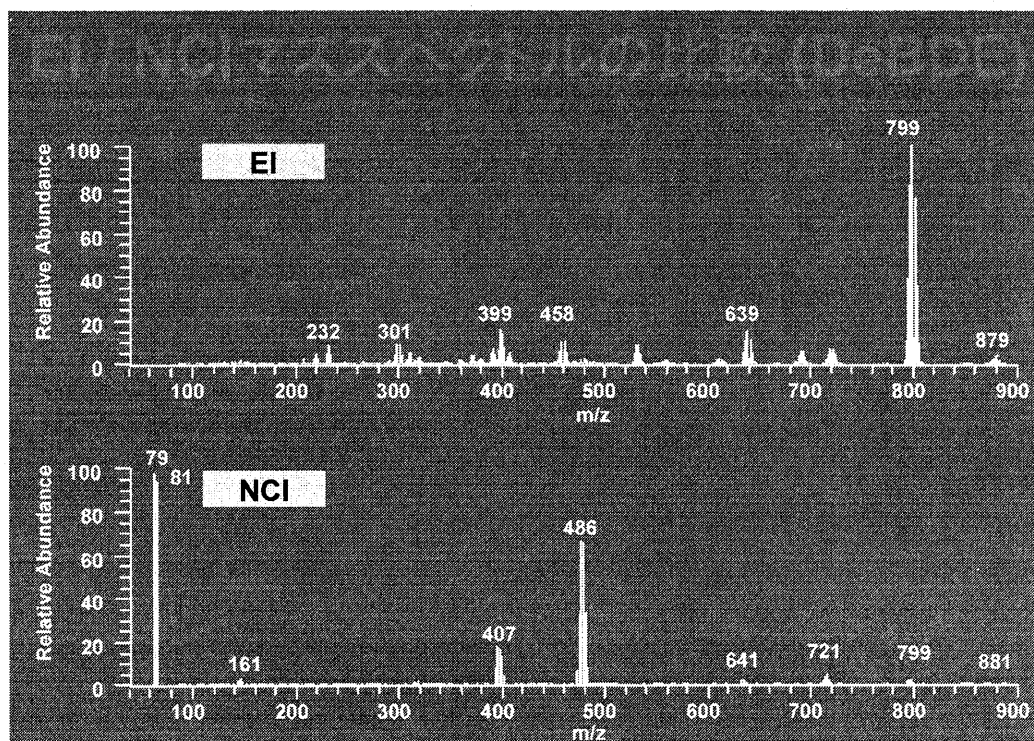
DeBDE

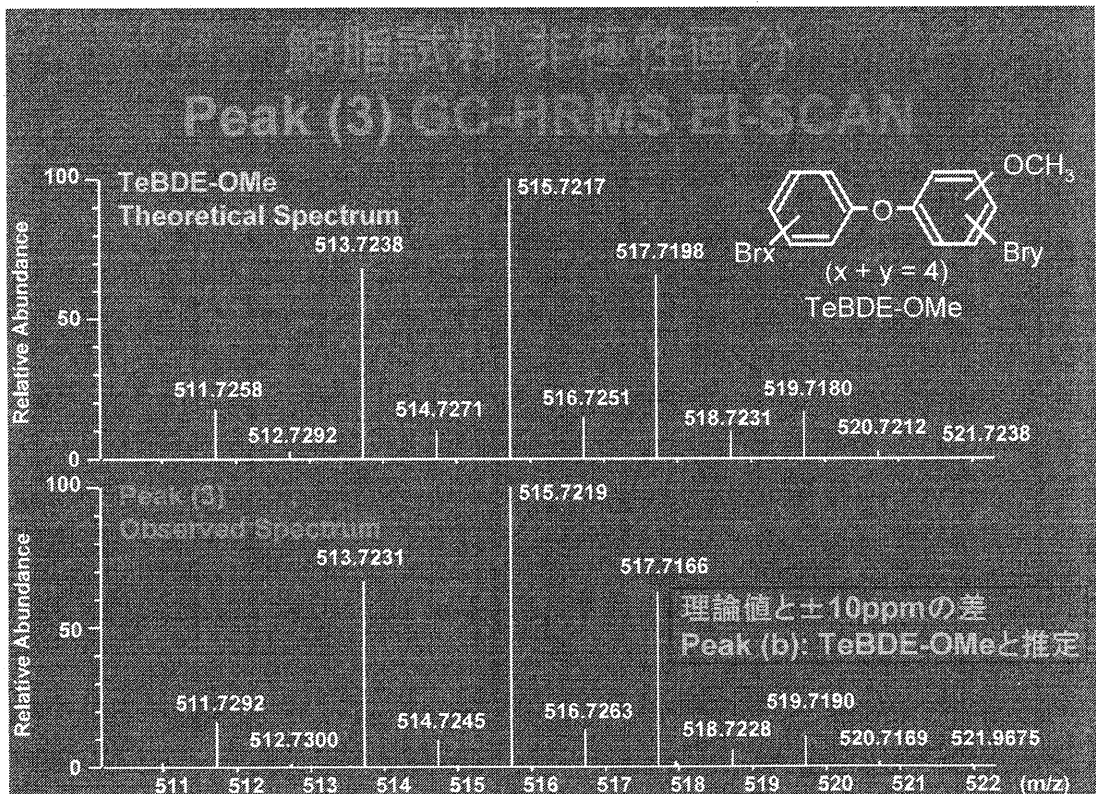
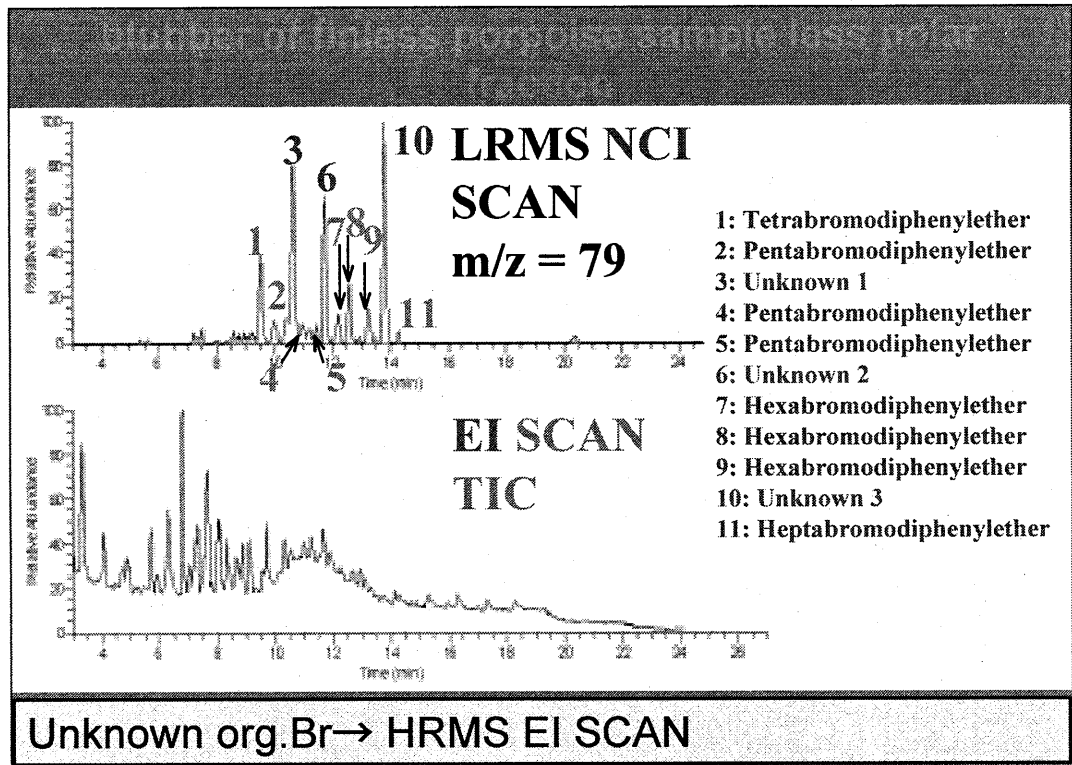
DeBDE / 677.42



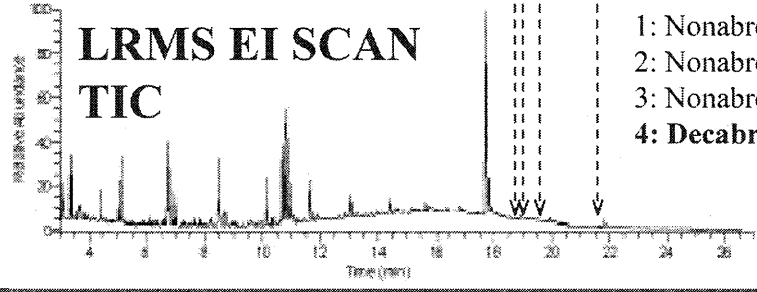
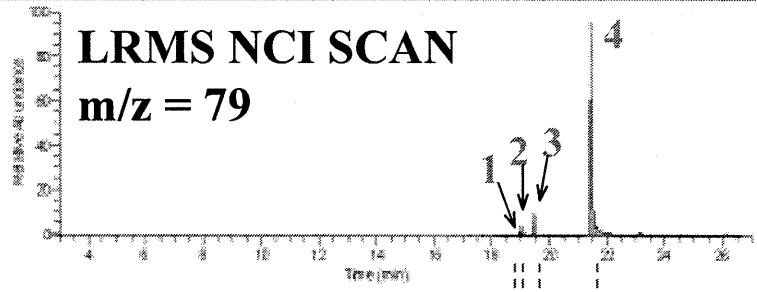
実試料(廃プラスチック)によるクロマトグラム例(2)

LRMS EI / NCI-SCAN 分析の特徴と NCI を用いた有機臭素系化合物の検索





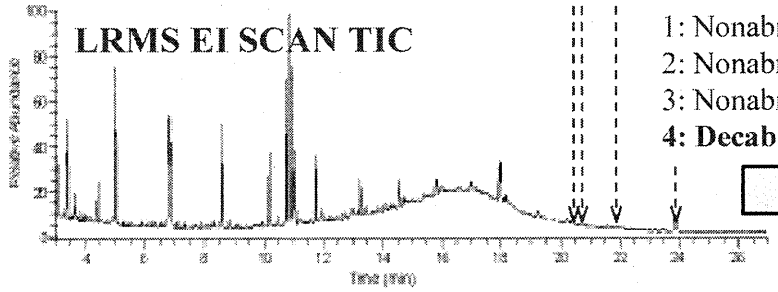
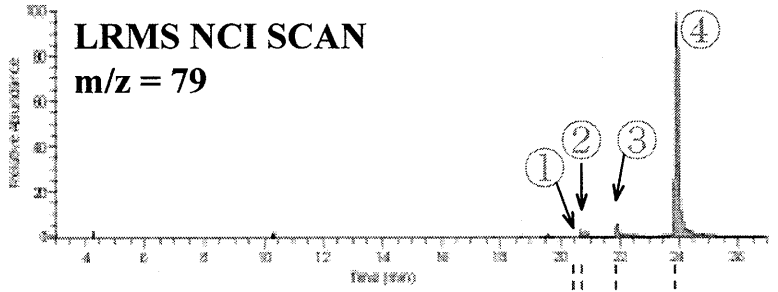
Plastic A



- 1: Nonabromodiphenylether
- 2: Nonabromodiphenylether
- 3: Nonabromodiphenylether
- 4: Decabromodiphenylether**

DeBDE: added as BFR
 NBDE: impurity and/or photo & thermal degradation of DeBDE

Plastic B



- 1: Nonabromodiphenyl ethane
- 2: Nonabromodiphenyl ethane
- 3: Nonabromodiphenyl ethane
- 4: Decabromodiphenyl ethane**

Alternative DeBDE

DBDPE: added as BFR
 NBDPE: impurity and/or photo & thermal degradation of DBDPE

参考文献

1. 宮崎徹、高菅卓三、渡辺功、米田 健一 「臭素化ダイオキシン類の分析精度及び課題（その1）」第10回環境化学討論会講演要旨集 p.108-109(2001)
2. 高菅卓三、宮崎徹、渡辺功、米田健一 「臭素化ダイオキシン類の分析精度及び課題（その2）」第10回環境化学討論会講演要旨集 p.110-111(2001)
3. 高菅卓三、嶽盛公昭、阿部昌宏、井上毅 「Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) の同位体希釈 HRGC/HRMS 法によるキャリブレーション標準溶液の評価と DecaBDE 分析の改良」, 第11回環境化学討論会講演要旨集 p.538-539 (2002)
4. 宮崎徹、大村元志、生田悟史、本勝明子 「臭素化ダイオキシン類の基礎検討」, 第11回環境化学討論会講演要旨集 p.172-173 (2002)
5. 生田悟史、宮崎徹、今村崇、伊東幹夫 「臭素化ジフェニールエーテル類の分析方法について」, 第11回環境化学討論会講演要旨集 p.544-545 (2002)
6. Takumi Takasuga, Hiroaki Takemori, Masahiro Abe, Tsuyoshi Inoue : Evaluation of polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) standard by isotope dilution method using HRGC/MS : A case study, *Organo Halogen Compounds*, 55, 187-190 (2002)
7. EPA : Method 3540C Soxhlet Extraction
8. EPA : Method 3550C Ultrasonic Extraction
9. Takumi Takasuga, Kurunthachalam Senthilkumar, Hiroaki Takemori, Etsumasa Ohi, Hiroshi Tsuji, Junya Nagayama, Impact of fermented brown rice with *Aspergillus oryzae*(FEBRA)intake and concentrations of polybrominated diphenylethers (PBDEs)in blood of humans from Japan. *Chemosphere* 57 (2004)795 -811
10. 高橋真、酒井伸一、梶原夏子、田辺信介、濱田典明、渡辺功、阿久津和彦、汐崎憲、波戸義雄、高菅卓三、嶽盛公昭、大田壮一、中尾晃幸、長谷川俊樹、濱本弘実、宮崎徹、今村崇、松田壮一 ; 「有機臭素化合物（臭素化ダイオキシン類および臭素系難燃剤）の測定に係る相互検定研究—第一報：混合標準溶液と風乾底質—」第13回環境化学討論会 (2004)
11. 高橋真、能勢和聡、酒井伸一、梶原夏子、田辺信介、高橋知史、渡辺功、阿久津和彦、藤峰慶徳、平井哲也、汐崎憲、波戸義雄、高菅卓三、嶽盛公昭、太田壮一、青笹治、長谷川俊樹、濱本弘実、宮崎徹、今村崇、濱田典明、松田壮一 「有機臭素化合物（臭素系難燃剤および臭素化ダイオキシン類）の測定に係る相互検定研究—第二報：廃 TV ケーシングと動物脂肪—」第14回環境化学討論会(2005)
12. Shin Takahashi, Shin-ichi Sakai, Isao Watanabe, An intercalibration study on organobromine compounds : results on polybrominated diphenyleters and related daiosin-like compounds, *Chemosphere* 64 (2006)234-244.
13. Kiyohiko Watanabe, Kurunthachalam Senthilkumar, Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, Naomasa Iseki, Masatoshi Morita , Brominated Organic Contaminants in

the Liver and Egg of the Common Cormorants(*Phalacrocorax carbo*) from Japan. *Environ. Sci. Technol.* (2004),38,4071-4077

14. 岩田直樹,林篤宏,嶽盛公昭,服部雄次,本田守,高菅卓三「臭素系難燃剤のGC/MS分析上の課題と検討」第14回環境化学討論会(2005)
15. 松神秀徳,嶽盛公昭,大井悦雅,高菅卓三「有機臭素系化合物の分析化学的調査方法の開発」第14回環境化学討論会(2005)
16. Takumi Takasuga, Kurunthachalam Senthilkumar, Hiroaki Takemori, Kiyohiko Watanabe, Atsuhiko Hayashi, Naoki Iwata and Etsumasa Ohi, . Isotope Dilution Analysis of Polybrominated-Diphenyl Ethers and -Biphenyls from Waste Electric and Electronic Equipments (WEEE) with HRGC-HRMS Organohalogen Compounds, 67, 196-198 (2005).
17. 林篤宏, 岩田直樹, 松神秀徳, 本田守, 嶽盛公昭, 高菅卓三 ; 「RoHS/WEEE指令に係る臭素系難燃剤の分析上の課題と検討」第15回環境化学討論会(2006年)
18. 林篤宏「RoHS指令における臭素系難燃剤 ～正しい分析をするために～」産業と環境(2006)8, 69-72
19. T. Takasuga, H. Matsukami, K. Watanabe, H. Takemori, S. Takahashi, S. Tanabe, Comprehensive Analytical Approach for organo-Bromine compounds in environmental samples GC-(NCI/EI)-LR/HRMS Organohalogen Compounds, (2006).
20. Hidenori Matsukami, Kiyohiko Watanabe, Hiroaki Takemori, Shin Takahashi, Takumi Takasuga, Shinsuke Tanabe, Comprehensive Analysis for Organo-bromine Compounds in Environmental Samples with GC/MS (EI/NCI), 21st Century COE Program in Ehime University International Symposium 2006 Pioneering Students of Young Scientists on Chemical Pollution and Environmental Changes (2006) Nov17-19

直接加熱導入 GC x GC - MS による沿道大気中ナノ粒子の分析

○落合伸夫 (ゲステル株式会社)

1. はじめに

沿道大気中のナノ粒子による健康影響が懸念されており、その化学組成、発生源、発生メカニズムなどの解明が急務となっている。しかし、粒径別に採取された試料は非常に微量(μg レベル)であり、なおかつ多種多様な成分が混在するため、高感度かつ高選択的な分析法の確立が必要である。

最近、大気粒子¹⁾²⁾の分析に最新の2次元GC技術であるGC x GCが適用され注目されている。GC x GCでは、1次元目のGC全領域において2次元目のGCを展開できるため分離能が非常に高く、また、クロマトグラムは等高線表示の完全な2次元チャートとして得られるため、グループタイプ別分析やフィンガープリンティングも可能となる。さらに、2次元目GCへの導入に用いられるモジュレーションと2次元目の高速GCの組み合わせにより高感度化も期待できる。

本講演では、GC x GCの原理、特長と演者らが開発した試料の直接加熱導入(TD)、GC x GC、MSを組み合わせた手法³⁾による沿道大気中ナノ粒子のキャラクタリゼーションとPAHsの高感度分析について紹介する。

2. GC x GCの原理と特長

2. 1 装置と原理

GC x GCシステムは、試料導入部、1次元目のカラム、モジュレータと呼ばれるインターフェース部、2次元目のカラム、検出器で構成され(図1)、解析には専用のデータ処理システムを用いる。1次元目の分離には一般的なサイズのキャピラリーカラムを用い(長さ10~30 m、内径0.25~0.32 mm)、1~5 °C/min程度の比較的緩やかな昇温分析を行う。1次元目のカラムから溶出してきた成分は、モジュレータにて数秒間トラップされ(通常3~8秒)、その後瞬時に2次元目のカラムへと導入される(モジュレーション)。2次元目の分離にはごく短いナローボアカラムが用いられ(長さ0.5~2 m、内径0.10~0.18 mm)、モジュレーションの間隔と同じ時間の高速GCが行われる(2次元目のGCはほぼ恒温分析となる)。モジュレータはサーマルモジュレーションタイプとフロースイッチングタイプに大別されるが、市販のGC x GCシステムはサーマルモジュレーションタイプを採用しているものが多い。サーマルモジュレーションでは、液化窒素や液化炭酸ガスなどの冷媒によるクライオフォーカシングと加

熱圧縮ガス(空気、窒素など)による瞬間的な脱着を2段階にわたって行う。モジュラータイプのタイプ、2次元目のカラム内径、検出器にもよるが、2次元目の高速GCで得られるピークの幅は非常に狭いため(50~600 ms)、高速取り込みが可能な検出器が必要となる。最低でも 20 Hz 以上の取り込み周期が必要とされ、理想的には 100 Hz 以上が必要とされている。現在 GC x GC に適用可能な検出器としては、水素炎イオン化検出器 (FID)、マイクロ電子捕獲型検出器 (μ ECD)、硫黄炎化学発光検出器 (SCD)、窒素炎化学発光検出器 (NCD)、窒素リン検出器 (NPD)、四重曲型質量分析計 (qMS)、飛行時間型質量分析計 (TOFMS) などがあげられている(TOFMS の場合、100 Hz 以上の取り込みが可能な低分解能型と取り込み周期 25 Hz 以下の高分解能型がある。また、qMS の場合は、質量範囲を限定した 20 Hz 前後の取り込みが行われる)。

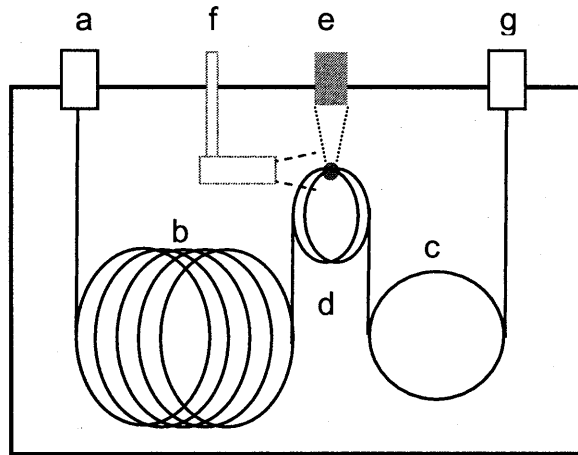


図1 GC x GC システムの概略図

a: 試料導入部, b: 1次元目カラム, c: 2次元目カラム, d: 空カラム, e: 冷却ガス, f: 加熱圧縮ガス, g: 検出器

2. 2 特長

2. 2. 1 高分離能

GC x GC の分析時間は通常の GC(1DGC) とほぼ同じであるが、その分離能は 1DGC の数十倍にもなる。1次元目の分離が損なわれずに2次元目の分離が行われると仮定すると、GC x GC におけるピークキャパシティ (n) は、1次元目 GC の 1n と 2次元目 GC の 2n の積(${}^1n \times {}^2n$) として表すことができる。例えば、 ${}^1n = 1000$ 、 ${}^2n = 20$ とすると ${}^1n \times {}^2n = 20000$ となる。

通常のキャピラリーカラムでは多く見積もっても 700~800 成分の分離が限界であるが、Dalluge ら⁴⁾ はタバコの煙の分析に GC x GC-TOFMS を用い、たった 1 回の分析により 2次元クロマトグラム上に 30000 以上のピークを確認している。

2. 2. 2 グループタイプ分析

GC x GC では分離機構の大きく異なるカラムセットを用いることが重要で、1次元目に無極性カラム、2次元目に極性カラムを用いる組み合わせが基本となる。この場合、1次元目は沸点順に、2次元目は極性順に化合物が溶出するため、2次元クロマトグラムは、沸点による分離(横軸)に対する極性による分離(縦軸)のプロットとして得られる。その結果、同じ構造を持つ化合物は2次元クロマトグラム上において同じ領域に規則的にプロットされ、グループタイプ分析が可能になる。図2に1次元目にDB-1(100% ポリジメチルシロキサン)、2次元目にDB-17(50% フェニル・メチルポリシロキサン)を用いたカラムセットにより、GC x GC-MSにて軽油を分析したときの2次元トータルイオンクロマトグラムを示した。クロマトグラムの下方には最も極性の低い脂肪族炭化水素がプロットされ、その上には一環の芳香族、シクロ環を含む一環の芳香族、二環の芳香族、シクロ環を含む二環の芳香族、三環の芳香族が段階的にかつグループ別にプロットされている。また、拡大してみると、同じグループ内の同じ炭素数の化合物も規則的にプロットされていることがわかる。さらに特徴的なイオンによるマスクロマトグラフィーを用いれば、トータルイオンクロマトグラム上では識別できないグループを抽出することも可能である。図3にマスクロマトグラフィー(m/z 184, 198, 212, 226, 240 の積算)によるジベンゾチオフェン類を示した。

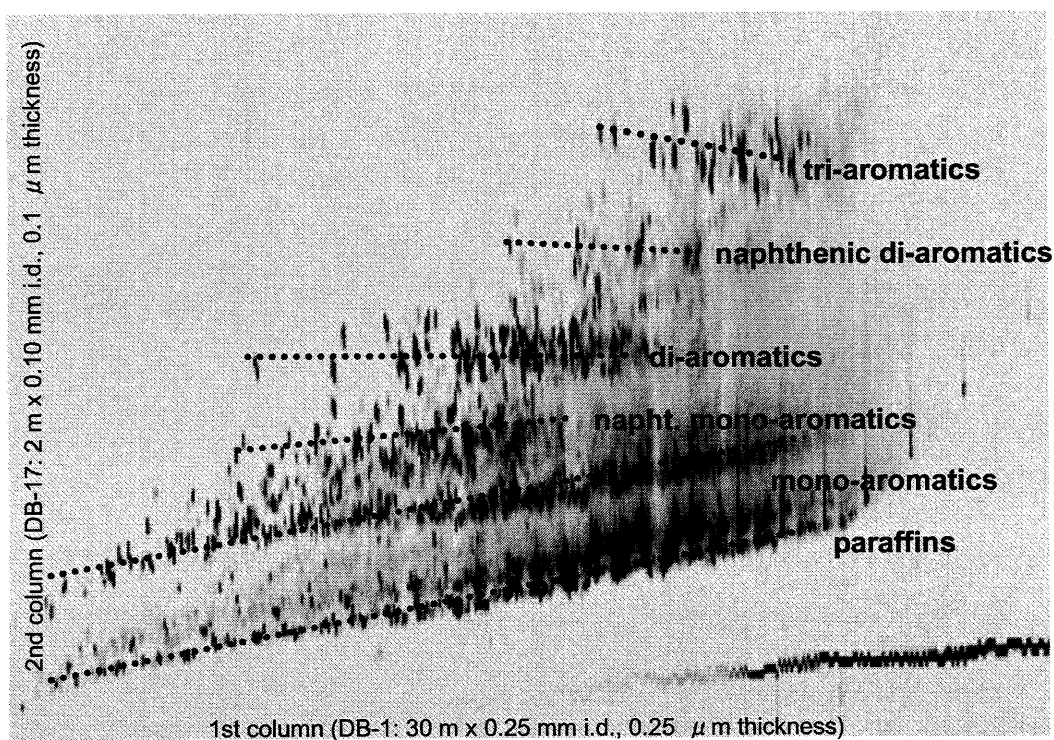


図2 GC x GC - MS による軽油のグループタイプ分析例

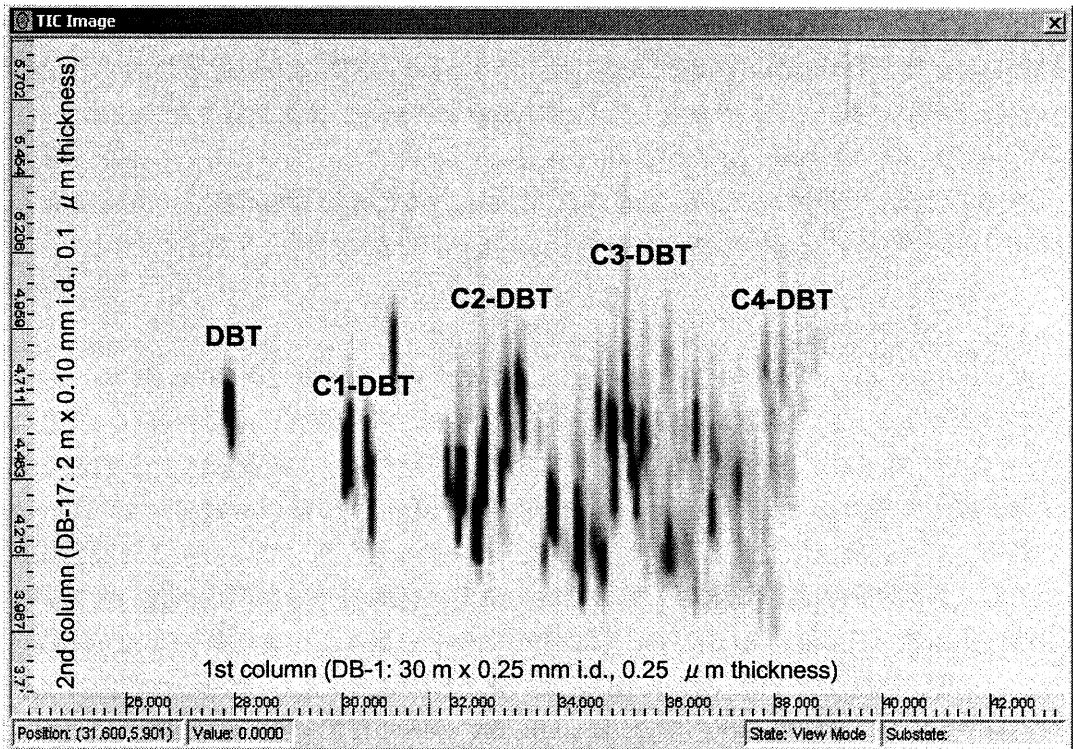


図3 GC x GC - MS のマスクロマトグラフィーによる
軽油中のジベンゾチオフェン類のグループタイプ分析例
(m/z 184, 198, 212, 226, 240 の積算)

2. 2. 3 高感度化

サーマルモジュレーションでは、キャピラリーカラムの僅か数 mm の幅でクライオフォーカシングが行われ、加熱圧縮ガスによる瞬間的な脱着が行われる。さらに 2 次元目の GC ではナローボアカラムによる高速 GC が行われるため、2 次元目の溶出ピークは極めてシャープな形状になる。また、1 次元目の GC より溶出してくるカラムブリードは、2 次元目の GC で目的成分と分離されるため飛躍的な S/N 比の向上が望める。一般的には 1DGC に比べて 5 倍以上の S/N 比向上が認められている。

3. TD - GC x GC - qMS による沿道大気中ナノ粒子の分析

3. 1 実験

3. 1. 1 サンプルング

2004 年 1 月 27 日に川崎市川崎区池上新町交差点において、低圧多段分級インパクター(LPI)を用い、沿道大気中粒子を粒径別にアルミホイル上に 24 時間採取した。

3. 2. 1 分析

粒子質量 5.6~36 μg 相当のアルミホイルを切り、加熱脱着(TD)装置(GERSTEL 社

TDS-2)に 50°Cで挿入し、350°Cまで昇温加熱を行い、揮発した成分全量を GC x GC - qMS(Zoex 社 KT2004/Agilent 社 6890GC/5973 inert MSD)にて分析した。1次元目カラムは BPX-5 (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm thickness)、2次元目カラムには BPX-50 (1 m x 0.10 mm i.d., 0.10 μm thickness)を用いた。モジュレーションピリオドは 6 秒とし、GC オープン温度は 50°C(3 min) - 5°C/min - 350°C(0 min)とした。qMS は質量範囲を m/z 54-280 とした Scan モード(18 Hz)により測定した。

3. 2 結果と考察

図 4 (b)にナノ粒子(D_p 29-58 nm) 5.6 μg 相当から得られた 2D GC x GC トータルイオンクロマトグラム(TIC: 2D Map)を示した(横軸は沸点情報、縦軸は極性情報を示す)。また、図 4(a)に 1次元(1D)表示による TIC を示した。1D 表示による TIC 上には数十成分程度のピークしか認められないが、2D Map 上には 500 成分以上のピークを認め、ピーク溶出位置、質量スペクトル、マスクロマトグラフィーにより脂肪族炭化水素、含酸素脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、含酸素芳香族炭化水素、含窒素芳香族炭化水素、PAHs、oxy-PAHs、複素環化合物など様々な化合物群の存在が示唆された。石油系試料などでは、GC x GC により化合物の構造による“グループ化”が比較的容易であるが、本試料においては GC x GC TIC のみでのグループ化は困難であった。そこで、化合物群に特徴的なイオンのマスクロマトグラフィーを試みたところ、同じ構造を持つ化合物群の規則的な溶出を認め、化合物のグループによる識別が可能となった。図 5 に 3 環の PAHs 類とその異性体(m/z 178, 192, 206, 220)、4 環の PAHs 類とその異性体(m/z 202, 216, 230, 244)のマスクロマトグラムを積算した 2D Map を示した。

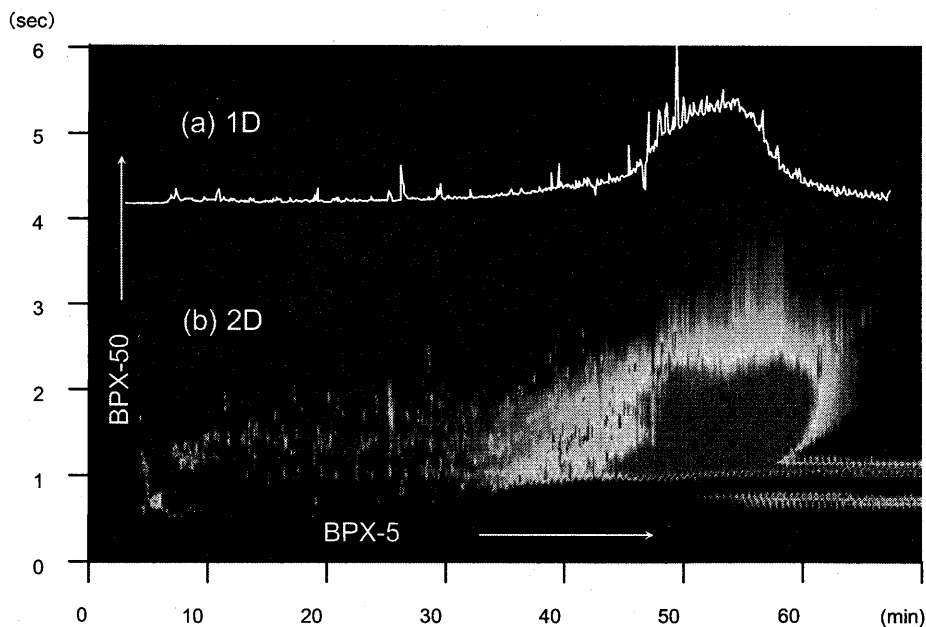


図 4 TD-GC x GC - qMS による沿道大気中ナノ粒子の GC x GC トータルイオンクロマトグラム(a: 1D 表示; b: 2D 表示)

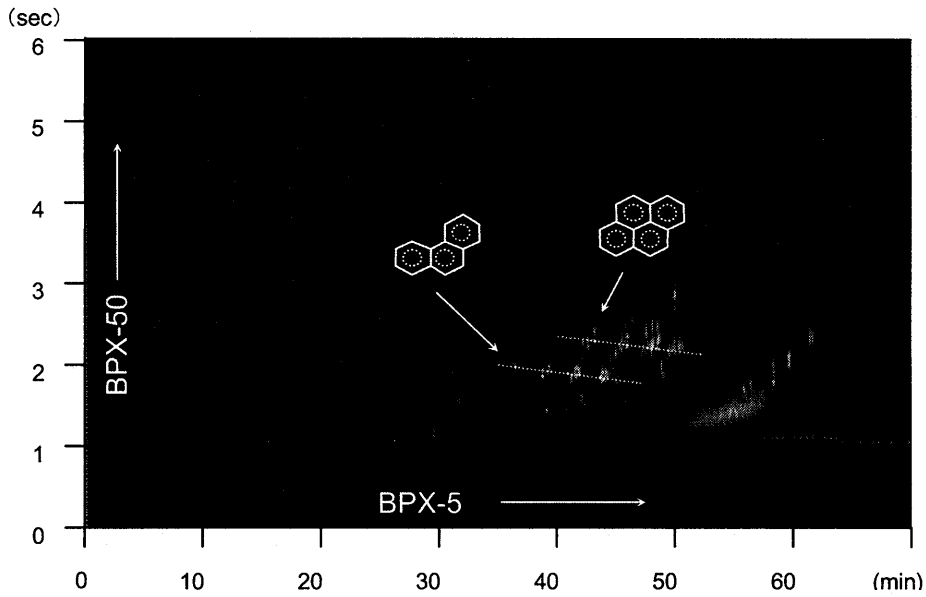


図5 TD・GC x GC - qMS による沿道大気中ナノ粒子の GC x GC マスクロマトグラム (m/z 178, 192, 202, 206, 216, 230, 244 の積算)

伏見ら⁵⁾は TD-GC-qMS を用い S1 ナノ粒子は S2(0.058 - 0.093 μm)、S3(0.102 - 0.163 μm)と比較してディーゼル車潤滑油などの高沸点成分の割合が高いことを指摘している。本研究では、より詳細な成分情報を持つ 2D Map, 3D Map による S1 と S3 の比較を試みた(図6)。その結果、S1 ナノ粒子中には含酸素、含窒素化合物などの極性成分の割合が高く、かつ潤滑油由来と思われる高沸点成分の割合も高いことを認め、成分の差異による組成の違いがより明確となった。

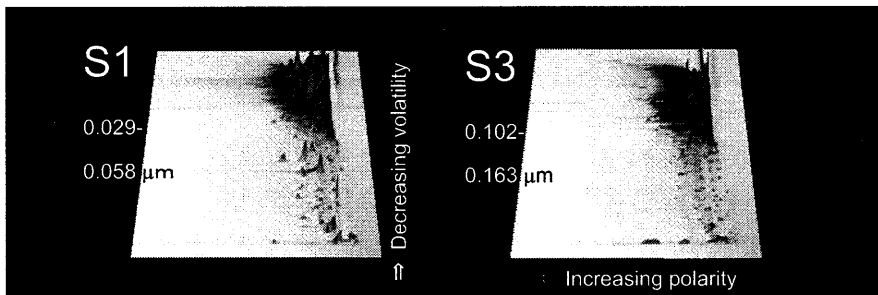


図6 TD・GC x GC - qMS による S1 ナノ粒子と S3 粒子の比較(TIC; 3D 表示)

3環以上の代表的な PAHs12 成分の定量のため、MS の質量範囲を限定し(m/z 178 - 280)、データ取り込み周期を 27 Hz まで高速化した条件により、内標準法による 5 点検量線(10 - 500 pg)、繰返し精度(検量線の間中点: 100 pg における面積値)を評価し、定量下限値(検量

線最下点における $S/N = 10$ を算出した。その結果、直線性は r^2 0.980-0.998、繰返し精度は RSD : 2.8 - 8.2 %、定量下限値は 0.58 - 11 pg と良好で、 μg レベルのナノ粒子に充分適用可能な感度、精度を確認した。ナノ粒子における PAHs 12 成分の粒子質量あたりの濃度は 4.2 - 39 pg/ $\mu\text{g-PM}$ となり、粒径の大きな粒子 ($D_p > 102\text{ nm}$) に比べて全般に高い濃度を示し、かつ揮発性の低い PAHs (> 5 環) の濃度が極めて高いことが判明した。図 7 にナノ粒子中の 3~6 環の PAHs 相当のマスキロマトグラム (m/z 178, 202, 228, 252, 276, 278 の積算) を示した。

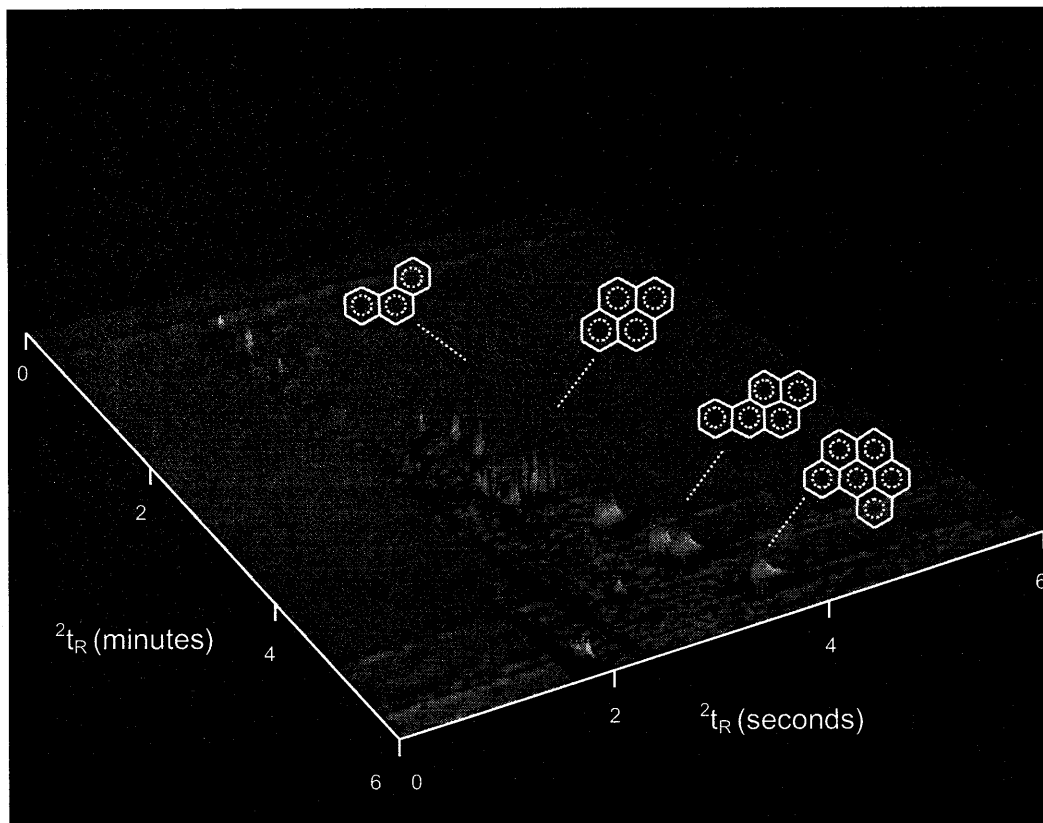


図 7 TD - GC x GC -qMS による沿道大気ナノ粒子中 PAHs の GC x GC マスキロマトグラム (m/z 178, 202, 228, 252, 276, 278 の積算)

4. おわりに

直接加熱導入(TD)、GC x GC、qMS を組み合わせた手法により、沿道大気中ナノ粒子の高感度、高選択的検出が可能となり、多種多様な成分の存在が示された。GC x GC トータルイオンクロマトグラムの 2D, 3D 表示 と マスキロマトグラフィーによる詳細なフィンガープリンティング、グループタイプ別の分析がナノ粒子の動態解析に期待されている。講演では、選択型検出器(NPD)と qMS の組み合わせによる同時検出例、High Resolution (HR)TOFMS による精密質量分析について³⁾も紹介する。

文献

- 1) W. Welthagen, J. Schnelle-Kreis, R. Zimmermann, *J. Chromatogr. A*, 1019 (2003) 233 - 249.
- 2) J. F. Hamilton, P. J. Webb, A. C. Lewis *et al*, *Atmos. Chem. Phys.*, 4 (2004) 1279-1290.
- 3) N. Ochiai, T. Ieda, K. Sasamoto, A. Fushimi, S. Hasegawa, K. Tanabe, S. Kobayashi, Submitted.
- 4) J. Dalluge, L. L. P. van Stee, X. Xu, J. Williams, J. Beens, R. J. J. Vreuls, U. A. Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A*, 974, 169 (2002)
- 5) 伏見暁洋ら, 第 22 回エアロゾル科学・技術科学研究討論会講演要旨集, 2005 年 7 月 28-30 日, 5-6.

謝辞

本研究の共同研究者/論文共著者である国立環境研究所の伏見暁洋博士、長谷川就一博士、田辺潔博士、小林伸治博士、ゲステル株式会社の家田曜世氏、笹本喜久男氏らに深く感謝致します。

《特別講演》

“Miniaturized, automated and solventless sample preparation techniques applied to quality control in food and consumer protection”

(Research Institute for Chromatography & Ghent University)

Dr. Frank David

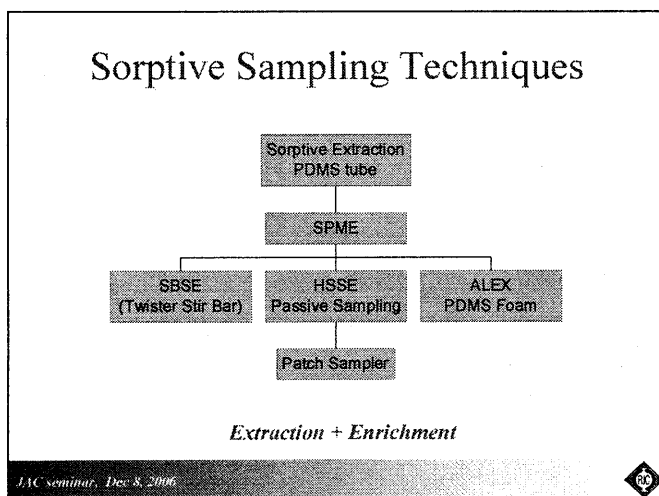
Miniaturized, automated and solventless sample preparation techniques applied to quality control in food and consumer protection.

F. David, Research Institute for Chromatography, Pres Kennedypark 26, 8500 Kortrijk, Belgium, frank.david@richrom.com

In this presentation an overview is given of a number of sample preparation techniques that can be used for the analysis of food and consumer products. During the past years, concerns on food quality and on possible health effects associated with consumer products have received lots of attention in the European Community. Examples of these concerns include detection of persistent organic compounds such as pesticides and PCBs in food, determination of allergens in cosmetics and analysis of semivolatiles in air particulates.

In analytical chemistry, there is a clear trend towards automation, miniaturization and solvent-free sample preparation techniques. New, versatile robotic systems can automate several sample preparation steps such as standard and reagent addition, shaking, solid phase extraction, etc. In combination with sensitive detection using state-of-the-art mass spectroscopy, sample volumes can be reduced, while solvent and reagent consumption are also reduced or even eliminated.

In our laboratory, special attention has been paid to the introduction of chromatographic principles in sample preparation. This resulted in sorptive sampling techniques such as stir bar sorptive extraction (SBSE), headspace sorptive extraction (HSSE), passive sampling on PDMS material and sampling on PDMS particles and PDMS strips (patch). An overview of sorptive sampling techniques that can be used both for extraction and enrichment is given in the diagram below.

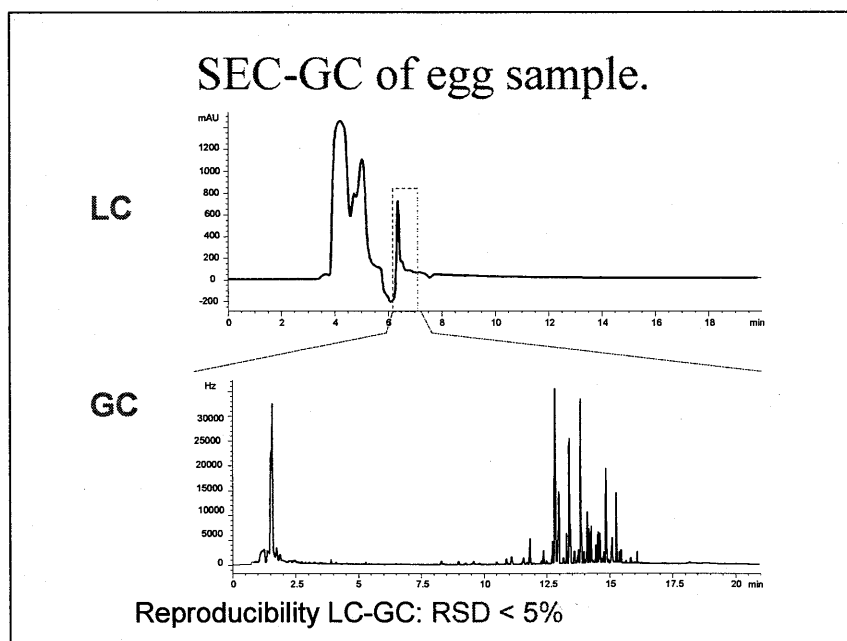


Several of these techniques can be successfully applied to food and consumer products.

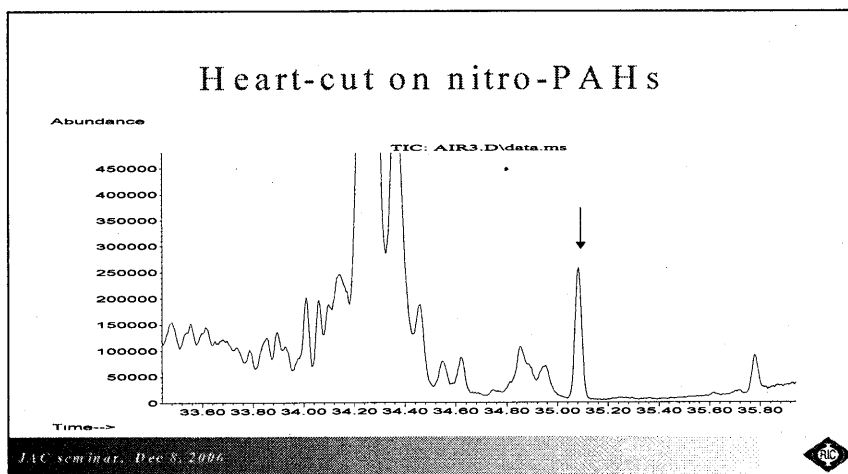
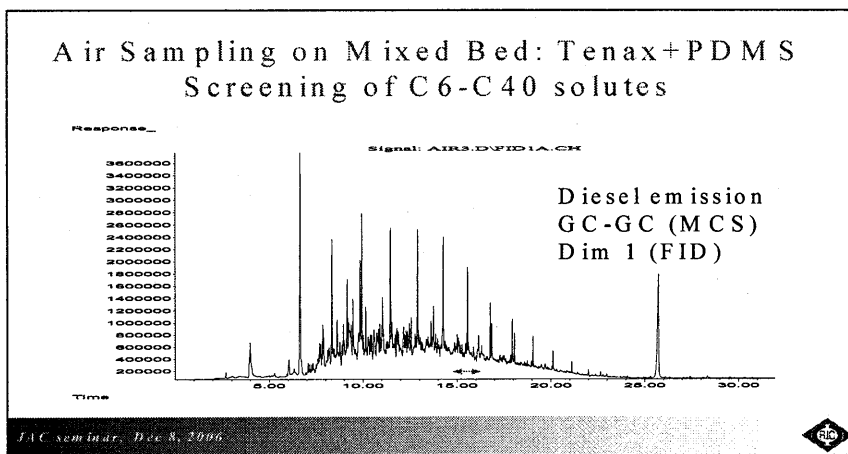
Applications of SBSE and HSSE include:

- pesticide analysis in non-fatty foods
- quality control of drinking water (detection of off-odours)
- quality control of beverages (wine, beer,...)
- analysis of allergens in cosmetics

Sorptive extraction on PDMS material, however, cannot be applied to fatty foods since the apolar fat matrix competes with the apolar PDMS for extraction. For the determination of contaminants in fatty matrices, gel permeation chromatography is an excellent tool to fractionate solutes from the matrix. Classical GPC on BioBeads requires large solvent consumption. The method can however be miniaturized and even on-line hyphenation of GPC to GC-MS is possible using automated fraction collection, and re-injection using large volume PTV injection with solvent venting. This is illustrated in the figure below for the analysis of PCBs in an egg extract. Fraction is done on PL-Gel material with 5 nm pore size. Analysis is done by GC-ECD. Excellent reproducibility is obtained.



Sorptive extraction was also successfully applied in air monitoring. Especially for the determination of semi-volatiles, a multi-bed sorption tube showed excellent performance. Classical methods for the determination of PAHs and nitro-PAHs in air at 1 ng/m³ level consisted of high volume sampling (up to 1000 m³) on glass fiber and/or PUF filters, followed by liquid desorption, clean-up and fractionation, concentration and GC analysis. On a sorption tube packed with PDMS particles, the semi-volatiles show high breakthrough volumes, but they can still be desorbed using thermal desorption. Quantitative transfer to the GC is thus possible. An example of the analysis of diesel emission is given below. From this analysis, hydrocarbons, PAHs can be determined. Using heart-cutting and two-dimensional GC, also nitro-PAHs could be detected and quantified.



Another important application in EU is the determination of allergens in perfume starting materials and cosmetic products. According to European legislation, 24 organic compounds that are suspected to cause skin irritation have to be monitored in and labeled on fragranced products. In this paper, several methods are described for the qualitative and quantitative determination of these compounds in different matrices, including essential oils, fragrance mixtures, natural product extracts and cosmetics. While the target compounds consist of volatile compounds, eluting in the C10-C22 range, the sample matrices can largely differ in complexity (number of solutes) and in the matrix type (presence of non-volatile material). The different samples were classified into four classes and for each class a method is described that allows the qualitative and quantitative determination of the target compounds. An overview of the techniques is given below.

<p>Class I</p> <p>Simple mixtures</p> <p>No non-volatiles</p> <p>RTL – GC-MS</p>	<p>Class II</p> <p>Complex mixtures</p> <p>No non-volatiles</p> <p>MD-CGC</p>
<p>Class III</p> <p>Dirty matrices</p> <p>Non-volatiles present</p> <p>ALEX – GC-MS</p>	<p>Class IV</p> <p>Finished products</p> <p>Non-volatiles present</p> <p>SBSE – TD-GC-MS</p>

If non-volatile matrix compounds are absent, the samples can be analyzed by direct injection of a diluted sample and, depending on the complexity of the sample, a one- or two-dimensional gas chromatographic separation is used. For samples containing non-volatile matrix compounds, such as waxes, sterol esters or detergents, PTV injection with an automated liner exchange device (ALEX) was used. Finally, for trace analysis of fragrances in consumer products such as liquid detergents, liquid soaps or lotions, stir bar sorptive extraction (SBSE) is used. For all four groups of samples, retention time locked GC analysis is used and detection is done using a low resolution benchtop single quadrupole MS system operated in scan mode, selected ion monitoring (SIM) mode or in simultaneous scan/SIM mode. For each method, good linearity and repeatability is obtained and the sensitivity is sufficient for the types of samples analyzed.

《技術講演》

「多機能パイロライザーを用いた熱脱着 GC/MS による PBDEs の迅速定量」

フロンティアラボ(株) 武田紫穂理

「農薬及び環境ホルモン用データベース(926 化合物)を用いる食品中残留農薬の GC/MS スクリーニング分析」

横河アナリティカルシステムズ(株) 中村貞夫

「トリプルデータベースを利用した GC/MS による環境汚染物質等の包括的分析」

西川計測(株) 山上 仰

「GC 試料注入口冷却によるプレカラム濃縮法」

(株)島津製作所 芝本繁明

「超高速 GC-TOFMS の展開例」

LECO ジャパン(株) 盛 正実

「多機能パイロライザーを用いた熱脱着 GC/MS による PBDEs の迅速定量」

武田 紫穂里¹⁾・穂坂 明彦¹⁾・渡辺 忠一¹⁾・柘植 新^{1),2)}

1)フロンティア・ラボ、2)愛知工大

ポリブロモジフェニルエーテル(PBDEs)は、家電製品や電子機器に一般的に数～20%程度の濃度で、難燃剤として加えられてきた。この PBDEs は人体や環境への影響が懸念され、2006年7月から、EU諸国を中心に施行が始まった“電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令(RoHS指令)”で、使用が制限されている。その主成分はデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)であるが、その沸点が著しく高いために、装置系内の低温部に容易に吸着され易く、さらに過度に加熱した場合や流路の活性点で分解し易いため、PBDEsの中で最も分析が困難な化合物である。したがって、これらの分析対象物をGC/MSを用いて定量分析するためには、分析システムを構成する分離カラム部、試料カップ部、パイロライザー(PY)を用いる熱脱着部、PY-GC部のインターフェース部(PY-GC ITF)とGC注入口部、GC/MSインターフェース部やイオン源部などの最適条件の検討が必要である。このように、DeBDEは極めて分析が困難な化合物であり、現在までその基礎検討が十分になされていないために、「RoHS指令」のPBDEs分析においては、当面はこのDeBDEを除くPBDEsのポリマー中の濃度を0.1%以下とする規制となっている。しかし、これでは本来ポリマーに含有されている主成分であるDeBDEを除く結果となり、この「RoHS指令」の見直しが求められているのが現状である。

PBDEsの分析は、溶媒抽出後にGC/MS測定を行なう方法が「RoHS指令」では定められているが、溶媒抽出の操作は煩雑で長時間に及ぶ操作を伴い、しかも測定試料の基質ポリマーの種類により抽出効率が異なることからGC/MSの測定再現性に問題があり、現在でも、より簡便で再現性のよい分析法の開発が望まれている。そこで演者らは、多機能パイロライザーを用いた熱脱着GC/MSによる、試料の前処理を必要とせず簡便なPBDEsの迅速定量を、最も分析が困難であるDeBDEに注目しながら、上述したシステム中の各構成部分について、温度条件の最適化を検討した。

その結果、新たに開発した0.05ミクロンの超薄膜分離カラムを用いて、上述した各構成部分の加熱条件を最適化することにより、DeBDEの熱分解や吸着現象を最小限に抑えて、

RSD=5%以下の再現性で定量分析が可能となった。これにより、従来の手法であるポリマー試料からの溶媒抽出やクリーンアップなどの煩雑な操作をすることなく、微粉末化した試料のサンプリングのみで測定できる熱脱着-GC/MSの手法を適用することにより、DeBDEを含むPBDEsの極めて簡便な分析手法を開発することができた。

今回は、現在まで学術誌や各種学会で報告した内容を総括して報告する。

I-1

Py-GC システムを用いた熱脱着法による
臭素系難燃剤の簡易分析法の検討

フロンティア・ラボ¹⁾、名工大院工²⁾、愛工大³⁾

○穂坂明彦¹⁾、飴澤圭子¹⁾、渡辺忠一¹⁾、大谷 肇²⁾、柘植 新^{1,3)}

【緒言】ポリブロモジフェニルエーテル (PBDEs) は、家電製品や電子機器に一般的に数～20%程度の濃度で、難燃剤として加えられてきた。しかし、PBDEs は人体や環境への影響が懸念され、2006年7月からは、EU諸国を中心に施行が予定されている、“電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令 (RoHS 指令)” で使用が制限されることになっている。PBDEs の分析は、溶媒抽出後に GC/MS 測定を行なう方法が一般的であるが、溶媒抽出の操作は煩雑で長時間に及ぶ操作を伴うため、簡便な分析法の開発が望まれている。一方、PBDEs の一種であるデカブロモジフェニルエーテル (DeBDE) は、最も一般的に難燃剤として用いられてきたが、その沸点の高さから装置系内の低温部に容易に吸着するうえに、過度に加熱した場合には熱分解しやすく、PBDEs の中で最も分析が困難な化合物であることから、その分析法は特に注目されている。そこで、本報では試料の前処理を必要としない簡便な分析手法である熱脱着 (TD) -GC/MS 法により、ポリマー中の DeBDE を分析することを試み、その熱脱着条件、PY-GC 部のインターフェース部 (PY-GC ITF) と GC 注入口部の最適分析条件を検討した。

【実験】ポリスチレン (PS) を主成分とし DeBDE を含む廃棄プラスチックを測定試料として用いた。廃棄プラスチックの THF 溶液 (10 mg/mL) の 5 μ L (約 50 μ g の PS を含む) を不活性化処理したステンレス製試料カップにマイクロシリンジで採取し、その後 THF を揮発させ、試料カップ内に PS 薄膜を形成して、TD-GC/MS 分析に供した。また、最適条件の検討と定量分析のための検量線の作成には、約 5～30% の濃度で DeBDE を添加した PS の、約 10 mg/mL の THF 溶液 5 μ L を用いた。Py-GC/MS システムは、GC のスプリット/スプリットレス注入口に直結したダブルショット・パイロライザー (フロンティア・ラボ社製) を、発生ガス分析 (EGA) 用トランスファーキャピラリーまたは、キャピラリー分離カラムを介して MS に接続した。

分離カラムには、カラム内における臭素系難燃剤の分解を防ぐために、カラム内面を高度不活性化処理し、さらに高沸点成分である DeBDE の溶出が比較的低い GC オープン温度で達成されるように、固定相液相を薄くした Ultra ALLOY-PBDE (ジメチルポリシロキサン、長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.05 μ m、同社製) を開発して用いた。また、Py-GC インターフェース (ITF) および GC 注入口 (INJ) の最適温度の検討には、GC/MS インターフェースや

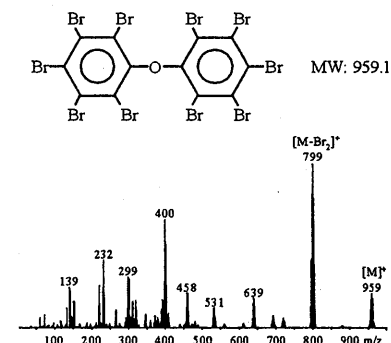


図1 DeBDEの化学構造と電子イオン化法によるマスペクトル例

MS イオン源での DeBDE の吸着を避けるために、検出器に FID を用いた。

【結果と考察】 DeBDE の化学構造と、電子イオン化法によるマススペクトルの例を図 1 に示す。臭素を一つ失うことによって生成する m/z : 799 の他、分子イオンである m/z : 959 のイオンなどが特徴的に観測される。DeBDE を含む PS の標準試料の EGA 曲線を図 2(a) に示す。大まかには、4 つのブロードなピークが観測されるが、ピーク(1)(2)は残留溶媒やオリゴマー等の揮発性成分、ピーク(3)は主として DeBDE の揮発に由来し、ピーク(4)は PS の熱分解に由来する成分であることが、各ピークの平均マススペクトルから推測された。さらに、図 1 に示した DeBDE の分子イオンである m/z : 959 のマスクロマトグラムを図 2(b) に示すが、DeBDE が約 200~350°C に溶出する様子が明確に観測された。この結果より、DeBDE の定量的な回収のための熱脱着条件を 100→400°C (20°C/min) とした。

次に、PY/GC ITF および GC-INJ の最適温度を検討するために、当該部の 250~400°C の各温度における、DeBDE のピーク面積を調べたところ、300~370°C の範囲においては、ピーク面積値がほぼ一定になるのに対し、300°C 以下および 370°C 以上の温度においては、ピーク面積の減少が観測された。これは、300°C 以下の温度では、DeBDE が ITF および INJ の低温部に吸着することが原因と考えられ、370°C 以上の温度では、DeBDE の熱分解が生じていることが原因と考えられる。同様に、当該部の各温度において、繰返し分析に際する DeBDE のピーク面積の再現性を調べたところ、300~370°C の範囲においては、2%程度の RSD 値 ($n=5$) が得られたのに対し、300°C 以下および 370°C 以上の温度では、ピーク面積強度の変化の場合と同様の原因で再現性が低下し、RSD 値は 5~15%となった。この結果から、ITF および INJ の最適温度を、320°C とした。

最後に、ここまで検討した、熱脱着条件と ITF および INJ 温度によって、廃棄プラスチック中の DeBDE の定量分析を試みた。TD-GC/MS 法によるクロマトグラムの例を図 3 に示す。スチレントリマーとノナブロモジフェニルエテル (NoBDE) に加えて、16 分付近に DeBDE が検出されている。この DeBDE を定量するために、DeBDE を含む標準 PS 試料を用いて検量線を作成したところ、その検量線は 30%までの濃度範囲において相関係数が 0.999 の優れた直線性を示すと共に、ほぼ原点を通るものであった。この検量線を用いて廃棄プラスチック中の DeBDE の定量分析を行なったところ、7.1%の定量値が得られ、その繰返し再現性 (RSD%) は 4.3% ($n=5$) と優れた値を示した。

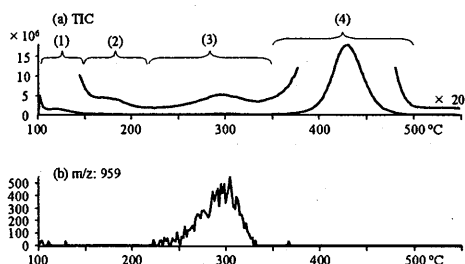


図 2 5%DeBDE を含む PS 標準試料の EGA 曲線

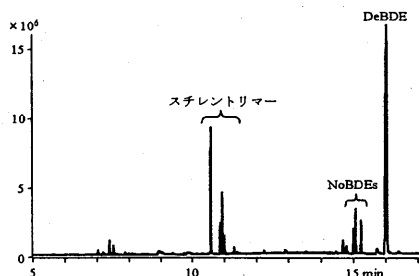


図 3 TD-GC/MS 法による廃棄プラスチック中の DeBDE の分析例

臭素系難燃剤の GC/MS 分析におけるインター
フェースおよびイオン源温度の影響

フロンティア・ラボ¹⁾、愛工大²⁾

○ 武田紫穂里¹⁾、穂坂明彦¹⁾、渡辺忠一¹⁾、柘植新¹⁾²⁾

【緒言】高沸点化合物の GC/MS 測定において、カラム出口から MS イオン源までの流路内に、低温部が存在した場合には、凝縮現象によってクロマトグラム上にテーリング等の異常現象が生じ易く、それらはしばしば分析結果に大きな影響を与える。この低温部が分析に与える影響について演者らは、高沸点化合物で、しかも熱分解し易い高分子材料用の難燃化剤の一種である、ポリブロモジフェニルエーテル (PBDE) に注目して、試料導入部および分離カラムに関する諸条件の検討を行い、報告してきた¹⁾。しかし、GC/MS のインターフェース (ITF) 部および MS イオン源部にも低温部がしばしば存在し、しかもその程度は機種毎に大きく異なっているのが現状である。そこで本研究では、PBDE 中の最高沸点成分である 10 臭素体 (Br₁₀) [保持指標: 4412] に注目して、GC/MS-ITF およびイオン源温度の Br₁₀ への影響を、観測されるクロマトグラムとその定量結果から検討した。

【実験】測定試料には、PBDE (2~10 臭素体) の 200~1000 ppm キシレン溶液 5 μL を用いた。試料の導入法としては、マイクロシリンジを用いた液体注入による高沸点成分のディスクリミネーションを回避するために、試料溶液を試料カップに採取し、室温乾燥後に加熱部に自由落下させる縦型加熱炉型の熱分解装置 (ダブルショット・パイロライザー: フロンティア・ラボ社製) を用いた。ここで用いた試料カップは、カップ表面の不活性さを保持するために、赤熱清浄せずに溶媒洗浄後、乾燥して使用した。Py-GC/MS システムは、パイロライザーを GC のスプリット/スプリットレス注入口に直結し、金属キャピラリー分離カラムを介して MS に接続した。分離カラムには、Ultra ALLOY-PBDE (長さ 15 m、内径 0.25 mm、ジメチルポリシロキサン; 膜厚 0.05 μm : 同社製) を用いた。ここで使用した GC/MS は、A (A 社製)、B1 および B2 (B 社製) の 3 台で、A、B1 はそれぞれ GC/MS-ITF およびイオン源温度の独立した温度制御が可能であるが、B2 のイオン源温度は、温度制御された GC/MS-ITF からの熱伝導により加熱される方式である。

【結果と考察】1. GC/MS-ITF 部温度の影響について: 各社 GC/MS を用いて、A、B1 については、イオン源温度を最高設定値の 300℃ (B2 についてはイオン源の温度は未制御) とし、GC/MS-ITF 温度を 200~350℃ の各温度に設定して分析を行った典型的な PBDE 混合物のクロマトグラムを図 1 に示す。また、各温度における Br₁₀ の拡大ピー

フロンティア・ラボ株式会社

〒963-8862 福島県郡山市菜根 1-8-14

Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102

e-mail: takeda@frontier-lab.com

ク、さらに定量分析の再現性を図2に示す。図2の200℃におけるBr₁₀のピーク(a)は異常な台形状として観測されたが、温度を上げるにつれ正常なピーク形状となった。定量分析の再現性は、PBDE中で比較的熱安定に優れているBr₃を内部標準としたBr₁₀ピークの相対強度で評価したところ、250~350℃の範囲で相対標準偏差(RSD)が、約8%以下の値と比較的良好であった。しかしながら、350℃においてはBr₁₀の熱分解が懸念されるため、ここでは320℃を最適加熱温度とした。B2は、イオン源温度がGC/MS-ITF温度に依存して比較的低めになるため、その再現性は250~350℃の範囲でRSDが15%以下であった。これらの結果から、GC/MS-ITF温度の最適温度範囲を、280~320℃とした。

2. イオン源部温度の影響について：イオン源の温度制御が可能なAおよびB1を用いて、GC/MS-ITF温度を300℃とし、イオン源温度を200~300℃の各温度において分析を行ったBr₁₀のピーク形状と定量分析の再現性を図3に示す。Br₁₀のピーク形状は200~250℃の範囲では、ピーク裾にテーリングが観測された。定量分析の再現性は280~300℃の範囲で、AではRSDが5%前後の比較的良好な値が得られ、B1では約10%以下であった。これらの結果から、イオン源温度の最適温度を280~300℃の範囲とした。

[結論] 以上のことから、GC/MS-ITFおよびイオン源温度を、いずれも280~300℃の範囲内に設定することにより、

Br₁₀の凝縮や熱分解の影響を最小限に抑えることが可能であり、高沸点化合物であるBr₁₀の再現性は、RSDが約5%とかなり良好な定量結果が得られることが分かった。

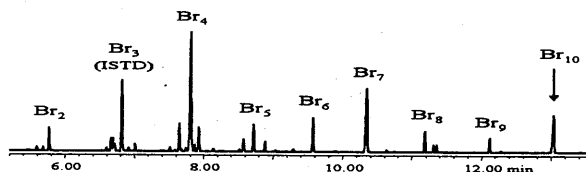


図1. PBDE混合物のクロマトグラム

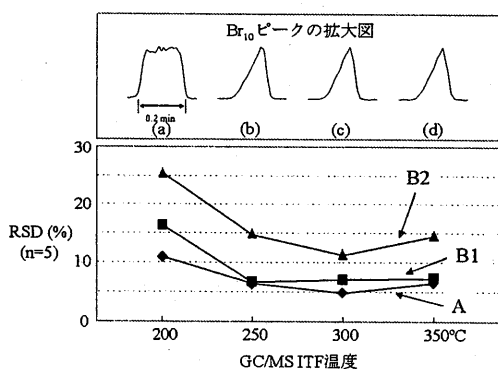


図2. GC/MS-ITF温度のBr₁₀のピーク形状と再現性への影響 (n=5)

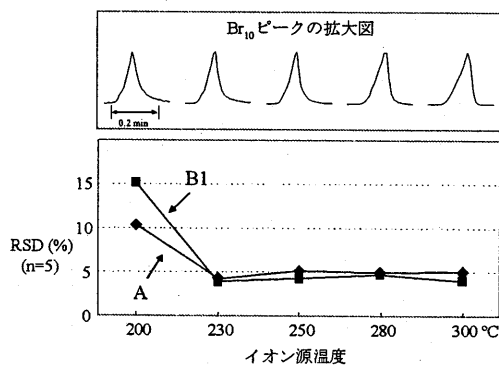


図3. イオン源温度のBr₁₀のピーク形状と再現性への影響 (n=5)

1) 第10回高分子分析討論会、2005、I-1、穂坂、鮎澤、渡辺、大谷、柘植

農薬及び環境ホルモン用データベース（926 化合物）を用いる食品中残留農薬の GC/MS スクリーニング分析

横河アナリティカルシステムズ株式会社
中村貞夫

1. はじめに

アジレントテクノロジーでは、数年前に GC 及び GC/MS 用にリテンションタイムロッキング (RTL) を発表した。RTL ソフトウェアを使用することで、同一のメソッドと同一の品番の GC カラムを用いる限りは、世界中のあらゆるラボでのアジレント GC や GC/MS で、分析間のリテンションタイムを再現することができる。どのラボでも別のラボでのリテンションタイムを再現できるため、ロックされたリテンションタイムを収録したマススペクトルライブラリを作成することができる。そのため、スペクトルを正確に一致することに加えて、リテンションタイムも正確に一致することを必須とすることで、数多くの疑陽性が排除され、より確実な化合物同定が可能になる。さらに、アジレントは最近、デコンボリューションレポートソフトウェア (DRS) も発表した。これは、従来のライブラリ検索と定量ソフトウェアに、マススペクトルデコンボリューションソフトウェアを組み込んだものである。DRS は、次の 3 種類の GC/MS ソフトウェアパッケージを統合したものになる。

1) Agilent GC/MS 用 ChemStation

2) NIST マススペクトル検索プログラム (NIST'05 MS ライブラリ付)

3) NIST のマススペクトルデコンボリューションと同定の自動化システム (AMDIS) ソフトウェア

アジレントは今年になり、データベースの更新と大幅な拡張として、926 種類の農薬及び環境ホルモンについてのデータベースを発表した。このデータベースでは、従来のライブラリに加えて 359 種類の新たな化合物が追加され、最新のものを含む GC で検出可能なほぼすべての農薬が収録されている。さらに、数多くの代謝物、環境ホルモン、重要な PCB と PAH、一部の染料 (スーダンレッドなど)、合成ムスク化合物、及び数種類の有機リン系難燃剤も収録されている。ここでは、この新しいデータベースを用いる DRS の有用性を報告する。

2. 実験

表 1 に、農薬分析に使用した機器及び測定条件を示した。希望する注入量によっては、PTV 注入口またはスプリット/スプリットレス注入口を使い分けることができる。

表 1 機器と測定条件

機器: Agilent 6890N/5975 inert MSD + 7683 Autosampler

カラム: HP-5MSi 30m×0.25mm×0.25 μm

キャリアガス: ヘリウム、定圧モード

リテンションタイムロッキング: クロロピリホスメチルを 16.596 分にロック(カラムヘッド圧力= 17.1 psi)

オープン温度: 70°C (2分)、25°C/min ~ 150°C (0分)、3°C/min ~ 200°C (0分)、8°C/min ~ 280°C (10 ~ 15分)

PTV 注入口温度: 40°C (0.25分)、720°C/min~250°C (2分); 溶媒排出時間: 0.2分;
溶媒排出流量: 200 mL/min; 溶媒排出圧力: 0 psi; ページ流量: 60 mL/min; ページ時間: 2分

注入量: 15 μL (50 μL シリンジを使用)

スキャン範囲: m/z 50 ~ 550

イオン源温度: 230°C

トランスファライン温度: 280°C

溶媒ディレイ: 4分

EM 電圧: オートチューン値

3. 結果及び考察

DRS は、3つの独立した、しかし相補的なデータ解析手順が、統合されている。最初に、GC/MS ChemStation ソフトウェアでは、ターゲットイオンと最大 3つのクオリファイアイオンを使用して対象農薬に対して通常の定量分析を行う。DRS ソフトウェアに付属の平均農薬レスポンスファクタに基づいて、それらの化合物の濃度の概算値を出すことができる。次に、AMDIS では、スペクトルをデコンボリューションして、そのデコンボリューションしたフルスペクトルを使用して農薬 RTL ライブラリ(926化合物)を検索する。AMDIS では、レポートする化合物を指定のリテンションタイムの範囲内に制限することができる。RTL の使用により RTL データベースのリテンションタイムは高精度で再現されるため、この範囲は非常に小さくすることができる(通常は、10~20秒)。最後に、AMDIS によって検出されたすべての対象化合物に対するデコンボリューション済みスペクトルを、確認のために NIST の 147,000 種類の化合物マススペクトルライブラリに対して検索する。

図 1A の白色線はトータルイオンクロマトグラム (TIC) で、残り 3本の線はデコンボリューションされたピークのマスクロマトグラムである。図 1B では、デコンボリューションされた化合物スペクトル(白)と“デコンボリューションされていない”完全なスペクトル(黒)とが並べて表示されている。この化合物は明らかに、通常ならば共溶出ピークに埋

もれている。図 1C では、デコンボリューションされたピーク（白色のスペクトル）がノルフルラゾン（黒色のスペクトル）のライブラリによく一致していることを示す。農薬 RTL データベース内にあるノルフルラゾンのロックされたリテンションタイムは 26.933 分で、この値はこのクロマトグラムでの RT 実測値と 2.3 秒しかずれがない。スペクトルのデコンボリューションとロックされたリテンションタイムによって、より確実にピークが同定される。

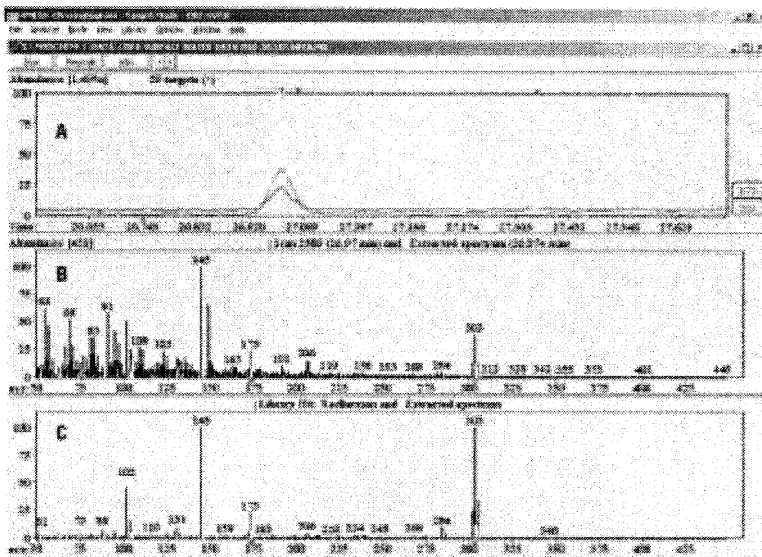


図 1. ノルフルラゾンの同定を示す AMDIS 画面

- A) ノルフルラゾン溶出位置の TIC 及びマスククロマトグラム
- B) 26.792 分のマスマスペクトル（黒色）とデコンボリューションされたマスマスペクトル（白色）
- C) ノルフルラゾンのライブラリスペクトル（黒色）とデコンボリューションされたマスマスペクトル（白色）

（ここでは、以下、DRS の特長を理解しやすいような適切な地表水の結果を示したが、講演では食品サンプルの結果について発表を行う。）

カリフォルニア州食品農業局（CDFA）より、CDFA のラボで分析された 17 種類の地表水抽出物に関するデータファイルの提供を受け、DRS での解析を行った。提供されたサンプルの 1 つのトータルイオンクロマトグラムを図 2 に、DRS レポートを表 2 に示した。

926 種類の新しい農薬 RTL データベースでは、旧データベース (567 種類) では検出されなかったイソシアン酸 4-クロロフェニル (フェニル尿素系除草剤の代謝物質)、イソシアン酸 3,4-ジクロロフェニル (ジウロンの代謝物)、リン酸トリス (2-クロロエチル) (難燃剤)、カフェイン (興奮剤)、シプロロジニル (抗真菌剤)、デスメチル-ノルフルラゾン (除草剤ノルフルラゾンの代謝物)、リン酸トリス (2-ブトキシエチル) (難燃剤) が検出できた。CDFA の研究者によって検出された 37 種類の農薬すべてについて、DRS で同定することができた。17 種類のサンプルすべての作業について、マニュアル手順の場合では約 8 時間で完了したのに比べて、DRS では約 20 分で完了した (表 3)。さらに DRS では、CDFA レポートにあった 1 例の誤検出が同定され、新たに 34 種類の農薬と関連化合物が検出された。新しい 926 種類の化合物データベースを使用した場合は、全サンプルの分析時間が 32 分で、新たに 99 種類の農薬、代謝物、難燃剤、及び関連化合物を検出することができた。

表 3. 17 種類の地表水抽出物のスクリーニング結果の比較。従来型メソッド (CDFA) による結果と、2 種類の異なるデータベース (567 化合物及び 926 化合物) を用いた DRS の結果

	CDFA	Agilent DRS (元のG1649A データベース)	Agilent DRS (G1672 AA データベース)
出されたターゲット (ISTDは数えない)	37	同じ37種類 に加えて34種類	同じ37種類 に加えて99種類
誤検出	1	0	0
処理時間	約8時間 (ChemStation のみ)	20分	32分

4. まとめ

新しい農薬と環境ホルモンの RTL ライブラリに収録されている対象化合物の数は、前のバージョンに比べて著しく多くなっている。359 種類の化合物が新たに追加され、現在市販されているこの種のライブラリの中で最も包括的なライブラリとなっている。新たに追加された数多くの農薬、代謝物及び環境ホルモンに加えて、PCB、PBB、PAH、合成ムスク化合物、スーダン染料、及び有機リン系難燃剤も追加された。DRS ソリューションと組み合わせて使用すると、GC/MS データファイルのスクリーニングをサンプルあたり約 2 分で、926 種類の化合物すべてに対して行うことができる。このメソッドは、食品サンプル及び環境サンプルで前述の化合物についてスクリーニングするメソッドとして、速度、包括性、正確性が最も高く、入力作業の退屈さは極力少なくなっている。

トリプルデータベースを利用した GC/MS による 環境汚染物質等の包括的分析

西川計測 (株) 山上 仰

はじめに

近年では、さまざまな分析分野において測定対象成分ならびに試料とも増加の一途をたどっており、多成分一斉分析が多用されるようになってきている。しかしながら、このような多成分分析では測定そのものの困難さはもとより、検量線の作成と更新あるいは標準物質および標準溶液の維持管理など、従前は測定の副次的なものと考えられていた事項も煩雑なものとなっており、この傾向は扱う化合物数が多くなるにつれて一段と顕著になっていく。また、多成分分析といえども分析にあたっては測定対象成分を決めておくのが通例である。

筆者らは、GC/MS においていくつかの仕組みを設定することにより、600 成分あまりの化合物について、定性および定量に必要な化合物情報を固定化しデータベース化するとともにこのデータベースを利用するソフトウェアを作成した。これらを用いることによって、データベースに登録された化合物であれば、日常的測定には標準物質を使用することのない検出とおおよその定量が可能である。また特に測定対象成分を指定する必要の無いいわゆる包括的な分析が可能となっている。ここでは、本手法（以下データベース法）の仕組みならびに若干の環境試料への適用性評価について紹介する。

データベース法の仕組み

1) データベースの構築

GC/MS による定性あるいは定量に必要な情報は、保持時間、検出器応答、マススペクトルパターンもしくは定量用イオンと確認用イオンの強度比である。マススペクトルパターンについては、かなり以前よりデータベース化されているが、その他の情報に関しては装置あるいは測定日によって変動するのが通例である。このため、必要に応じて標準溶液を測定して測定対象成分全てについてこれらの値を求め、検量線を作成しなければならない。データベース法はこれらの値もデータベース化して、一般的な検量線に代えて利用しようとするものである。Fig.1 にデータベース法の概略を示す。

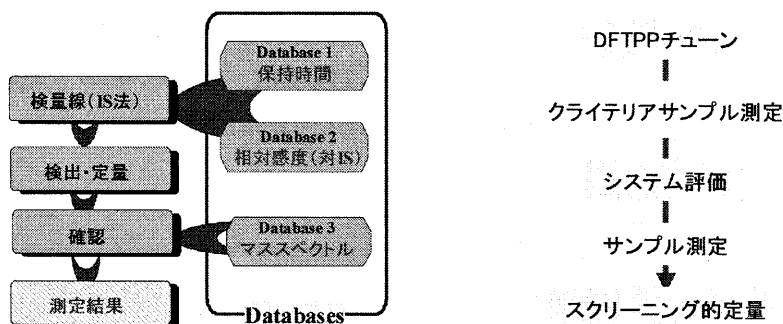


Fig. 1 データベース法の概要

保持時間のデータベース化にあたっては、10年ほど前から実用化されたリテンションタイムロッキング (Retention Time Locking : RTL) を利用した。本技術により、同一の GC 条件下であれば保持時間の絶対時間による固定化が可能である。

検出器応答に関しては、現時点では絶対応答を一定に保つのは困難と思われたので、内部標準物質 (IS) との相対応答 (RRF) をデータベース化した。この際、測定対象成分と IS では定量用イオンが異なるので、測定に使用する MS から得られるスペクトルパターン (各イオンの強度比) を一定に保つ必要がある。従って、MS のチューニングは一般的なオートチューンに比べて、強度比をより厳密に調整する DFTPP チューン (EPA625 メソッド準拠) を採用した。IS としては何種類かの重水素ラベル化多環系芳香族を用い、測定対象成分の保持時間に応じて適切と思われるものを選択した。なお、DFTPP チューンの採用により、定量用イオンならびに確認用イオンの強度比も一定にすることができる。Table 1 に 10 台の異なる GC/MS における DFTPP チューンによる各イオンの強度比を示す。

Table 1 10 台の GC/MS による DFTPP チューンの結果

Target m/z	50	69	131	219	414	502
Target Abundance(%)	1.0	100.0	45.0	55.0	2.4	2.0
Instrument	Tuning Abundance(%)					
1	1.1	100.0	47.6	57.9	2.6	2.4
2	1.0	100.0	47.7	53.7	2.6	2.3
3	1.0	100.0	45.6	54.2	2.6	2.1
4	1.2	100.0	47.2	54.2	2.7	2.2
5	1.0	100.0	44.4	53.0	2.4	2.1
6	1.0	100.0	45.4	53.1	2.7	2.2
7	0.9	100.0	47.3	55.1	2.6	2.3
8	1.0	100.0	44.5	51.3	2.7	2.1
9	1.0	100.0	48.8	53.6	2.6	2.4
10	1.1	100.0	47.1	59.1	2.5	2.3
Average	1.0	100.0	46.6	54.5	2.6	2.2
SD	0.1	0.0	1.5	2.3	0.1	0.1
RSD, %	8.0	0.0	3.2	4.3	3.6	5.2

データベース作成に際しては上記の設定に基づき、原則的に環境汚染物質等については 0.01~10ug/ml 間の 4 濃度、農薬に関しては 0.01~1ug/ml 間の 6 濃度の標準溶液を実測して得られた値を登録した。Table 2 に GC/MS 測定条件を示す。

Table 2 GC/MS 条件

GC/MS: Agilent 5973 GC/MSD		
カラム: HP-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25um		
オープン温度: 70°C(2分)~25°C/分~150°C(0分)~3°C/分~ 200°C(0分)~8°C/分~280°C(10分)~10°C/分~300°C		
注入口温度: 250°C		
トランスファーライン温度: 280°C		
注入法: スプリットレス(パージオフ時間 2分)		
キャリアーガス: ヘリウム		
カラムヘッド圧: RTL設定(クロルピリホスメチル= 16.593分)		
MS		
チューニング DFTPPターゲットチューン(EPA625メソッド準拠)		
イオン化法	EI	イオン源温度 230°C 四重極温度 150°C
SCAN範囲	35 ~ 550 amu	Scan 速度 0.35秒/scan

2) GC/MS システム評価用サンプル (クライテリアサンプル)

装置間あるいは測定日で上記 RRF を変動させる別の要因として、装置の状態が挙げられる。これは、システムの状態の良し悪しから受ける影響が化合物間で異なるため、測定対象成分と IS の間でも同様である。一般的な分析では、測定時に標準溶液を測定してそのシステム状態に応じた検出器応答を把握することになる。これに対して、データベース法では日常的には標準溶液の測定を行わないのでシステム状態の維持管理はより重要である。

GC/MS システムで、試料が通過する部分は注入口、カラムおよび MS (イオン源) に大別されるが、これらの劣化部位によっても影響を受ける化合物は異なっている。クライテリアサンプルは、各部位毎にその劣化の影響を受け易い化合物を念頭に置いて作成した。データベース法では、測定に先立ち本サンプルを測定することで装置状態の確認あるいは必要に応じた調整を行う。これらの化合物についても、他の化合物と同様適切な装置状態における保持時間および RRF をデータベース化しているので、ソフトウェアからの自動評価が可能である。Table 3 にクライテリアサンプルに含まれる化合物および評価基準例を示す。なお、本クライテリアサンプルは、標準物質を用いる通常の測定においても装置を客観的な見地から一定レベルに維持管理するうえで好適であると考えている。

Table 3 クライテリアサンプルと評価基準例

評価部位	化合物	クライテリア (一例)
注入口	カプタホル イソキサチオン	> 0.7ng(検出量) > 0.7ng(検出量)
カラム(注入口側)	2,4-ジニトロアニリン ペンタクロロフェノール シマジン	< 1.5(テーリングファクター) < 3(テーリングファクター) < 1.5(テーリングファクター)
カラム (インターフェイス側)	フェントロチオン	> 0.7ng(検出量)
MS	DFTPP	< 20%(イオン比のずれ)
保持時間	クロルピリホスメチル クロルピリホス トリス(2-クロロエチル)リン酸	±< 0.05 分 ±< 0.05 分 ±< 0.05 分

実試料 (模擬試料) への適用

データベース法の環境試料への適用性に関して、以下の2種類の試料について検討を行った。

1) 模擬試料による河川水中農薬の検出と定量

河川水 1L をジクロロメタンで抽出し、脱水後濃縮して 1ml とする (1000 倍濃縮)。これに農薬標準溶液を 1 μ g/ml (試料換算 1ng/ml) になるように添加したものを試験溶液とした。また、同様に前処理した無添加試料についても測定を行った。検討対象成分は、水道水規制農薬で GC/MS による測定が可能な 69 成分のうち、トリクロロホンおよびクロロニトロフェンアミノ体を除く 67 成分とした。なお、トリクロロホンについては注入口での挙動が不安定なのでデータベース化を保留していること、クロロニトロフェンアミノ体に関しては実験当時 (2004 年) 純品未入手だったため、検討対象から外した。結果を Table 4 に示す。RT の実測値とデータベースのずれは概ね 1 秒以内であり、最大でも 4.3 秒 (0.07 分) と両者で良く一致した。マススペクトルの一致率 (ヒット率) は概して 90 以上 (Max 99) と良好であったが、添加した農薬間で保持時間が重なるものでは 50 以下の成分も散見された。定量値は、ほとんどの成分で添加濃度よりも若干高目になっているが、これはマトリックス効果 (GC あるいは GC/MS において試料が共存すると検出器応答が増加する現象) によるものと考えられる。標準溶液を使用しないこと (データ採取: 2004 年、データベース改訂: 2006 年) も合わせて考慮すると、比較的良く一致していると思われる。

Table 4 河川水添加試料測定結果

化合物名	保持時間			MS Hit	定量値 ug/ml	化合物名	保持時間			MS Hit	定量値 ug/ml
	実測(分)	DB(分)	差(秒)				実測(分)	DB(分)	差(秒)		
ジクロロベンズ	5.82	5.80	1.15	98	1.30	キアタン	21.24	21.23	0.19	96	0.83
ジクロロベン	6.74	6.73	0.58	98	1.36	メチルタイムロン	21.37	21.36	0.54	78	1.06
トリシアゾール	7.95	7.94	0.63	99	1.54	ジメチルヘレート	21.53	21.52	0.61	93	1.21
クロロベン	8.68	8.66	0.69	99	1.46	イソフェネン	21.64	21.63	0.53	99	1.23
モリネート	9.09	9.08	0.39	41	1.28	フェントエート	21.74	21.73	0.91	94	1.50
イソプロピル	9.10	9.10	0.53	96	1.23	プロシトニン	21.97	21.97	0.05	99	1.36
フェニルカルブ	10.28	10.27	0.47	96	1.41	メチルチオン	22.31	22.30	0.35	91	1.30
ベンジクロ	11.70	11.65	3.39	42	1.81	a-エントスルファン	22.64	22.62	1.08	99	1.20
トリフルオリン	11.65	11.65	0.15	99	1.57	ナプロハミド	23.46	23.45	0.34	96	1.24
ベンフルラリン	11.74	11.74	-0.26	99	1.54	ブタミホス	23.58	23.57	0.46	95	1.41
ジメエート	12.65	12.66	-0.27	98	1.46	フルトロン	23.82	23.80	0.78	98	1.40
シマジン	12.90	12.90	0.26	95	1.58	イソプロチオラン	23.89	23.89	0.41	93	1.13
アトラジン	13.15	13.15	0.27	99	1.45	プレチラコール	24.14	24.13	0.84	99	1.21
ピロキロン	13.78	13.78	-0.09	98	1.43	プロフェジン	24.57	24.55	1.05	99	1.25
プロピザミド	13.94	13.94	0.06	99	1.46	イソキサチオン	24.97	24.95	0.87	86	1.52
ダイアジン	14.48	14.48	-0.11	99	1.53	b-エントスルファン	25.16	25.15	0.71	99	1.27
ジスルホ	14.55	14.55	-0.08	99	1.33	メフロニル	26.29	26.26	1.75	94	1.34
クロロピリン	14.77	14.78	-0.44	97	1.58	クロロピロフェン	26.52	26.49	1.59	99	1.27
イプロピホス	15.34	15.34	-0.03	99	1.60	エチフェネン	26.77	26.76	0.28	94	1.44
プロモプロチ	16.26	16.25	0.17	95	1.35	プロピコナゾール @1	26.94	26.93	0.64	81	0.51
テルプロカルブ	16.69	16.69	-0.14	91	1.50	プロピコナゾール @2	27.15	27.13	0.93	93	0.79
トルクロホスメチル	16.81	16.81	-0.01	96	1.57	プロピコナゾール総量					1.30
シメリン	16.83	16.82	0.36	55	1.44	ニルクロール	27.48	27.45	1.64	96	1.07
アラクロー	17.04	17.03	0.12	99	1.34	ビリプロチカルブ	28.35	28.32	2.28	97	1.22
メタキシ	17.35	17.35	0.06	99	1.41	イプロジオン	28.43	28.38	2.95	86	1.59
フェントチオン	18.08	18.08	-0.27	74	1.43	ビリプロチン	28.54	28.50	2.42	97	1.35
ジチオピル	18.10	18.10	0.27	38	1.37	EPN	28.68	28.63	2.63	99	1.28
エスプロカルブ	18.26	18.25	0.47	95	1.44	ビベロホス	28.87	28.83	2.52	95	1.35
チオベンカルブ	18.60	18.58	1.16	95	1.34	ビフェックス	29.20	29.16	2.55	86	1.46
マラチオン	18.82	18.82	0.15	94	1.16	アニコホス	29.27	29.22	2.83	94	1.23
フェンチオン	19.13	19.12	0.46	93	1.41	ビリプロキソフェン	29.89	29.84	2.88	91	1.31
クロルピリン	19.25	19.24	0.63	95	1.29	メフェナセト	30.00	29.95	2.87	91	1.37
プロサリド	19.75	19.75	0.24	99	1.33	カフェンストロール	32.20	32.14	3.71	90	1.52
ベンディメタリン	21.01	21.00	0.29	99	1.33	エトフェンプロックス	33.23	33.16	4.31	99	1.61
ジメタリン	21.11	21.08	1.76	98	1.51						

イタリック：無添加試料定量値を差し引き。プロピコナゾールは異性体総量で1ug/ml添加

2) 降下ばいじん中の多環系芳香族 (PAHs) 等

2005年10月から2006年5月までの8ヶ月間に渡って、デポジット採取器を用いて1ヶ月毎に降下ばいじんを採取した。これをろ過して、ろ紙はソックスレー抽出、ろ液はジクロロメタン抽出を行い、前者を粒子態試料、後者を溶存態試料とする。これらをデータベース法により測定を行ったところ、フェナントレンなどのPAHが9種類、アルカン類およびいくつかのフェノール類が検出された。PAHsについて、標準溶液を用いた通常のGC/MS (SIM法) による定量値と比較したところ、データベース法の方が1割から2割程度高い傾向にあるものの、Fig.2に示すように、粒子態試料で0.908、溶存態試料で0.974と良好な相関が得られた。

なお、本実験では検出成分の季節変動あるいは試料形態による分布などいくつかの知見が得られているが、ここでは分析手法評価の紹介が目的なので、要旨からは割愛させていただいた。

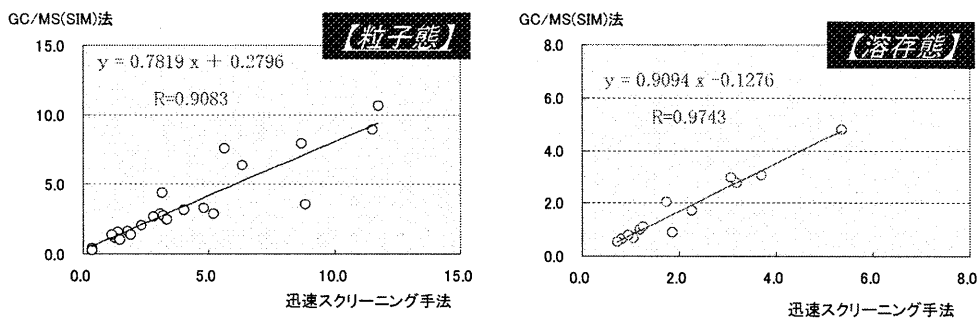


Fig. 2 PAHs 定量値におけるデータベース法と GC/MS (SIM) 法との相関

最後に

データベース法では、日常的な測定では標準物質を使用することなく、またデータベース化された化合物に関しては特に測定対象成分にしなくても測定できるので、包括的分析が可能である。ここでは、データベースの構築とデータベース法を使用するうえで GC/MS システムを一定レベルの状態に保つためのクライテリアサンプルのあらましを紹介した。また、河川水および降下ばいじんを用いて本手法の適用性を検討したところ、スクリーニング目的であれば十分な実用性を示唆する結果が得られていることについて述べた。

謝辞

本稿中降下ばいじんに関する資料は全て、新川電機株式会社の東房健一氏よりご提供いただきました。この場を拝借して心より御礼申し上げます。

GC 試料注入口冷却によるプレカラム濃縮法

島津製作所 しばもとしげあき
芝本繁明

1. はじめに

従来 GC を用いた低濃度の気体試料の分析には専用の濃縮装置、過熱脱着装置等が必要であり、装置構成、分析手順等が非常に複雑である。よりシンプルな装置構成で、特別な専用装置をできるだけ追加せずにスタンダードな構成に近い GC を用いて低濃度の気体試料を分析できれば分析者の負担を軽減できると考え、濃縮を GC の試料注入口内のプレカラムを冷却することで行い分析する簡易分析方法を検討したので報告する。

2. 実験

実験には島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-2010 を用い、試料注入口にプログラム昇温可能な PTV、検出器に FID を用いて分析検討を行なった。分析カラムには内径 0.32~0.53mm の無極性液相または中極性液相を有するキャピラリカラムを用い検討を行なった。PTV 用インサートに充填剤を詰めてプレカラムとし、PTV を液体窒素で冷却することで目的の有機溶剤成分をプレカラムにトラップし濃縮を行なった。濃縮後 PTV を昇温させることで目的成分をプレカラムから脱離、分析カラムへと移行させ分析を行なった。PTV 冷却用の液体窒素の制御用バルブを追加、PTV セル直近に取り外し可能な液体窒素吹き付け用ノズルを追加して、プレカラムの冷却を行った。プレカラム用の充填剤として、TENAX TA 等のポーラスポリマー、活性炭系の吸着剤および液相をもった OV-1、OV-17 等の分配剤を検討した。データ処理装置には島津ワークステーション GCsolution を用いた。

【バッグ吸引法】

試料バッグを PTV に接続してスプリットラインの電磁弁を全開にし、PTV のスプリットベントに接続した真空ポンプにより吸引することで、気体試料を冷却したプレカラムを通過させて目的化合物をプレカラム中に濃縮させた。試料バッグ中の気体試料を吸引し終わった後、真空ポンプを停止し、スプリットラインの電磁弁を閉じ、PTV を昇温させてプレカラム中にトラップされている目的化合物を分析カラムへ移行させ、分析を行った。Fig. 1 に装置の構成図、Fig. 2 にプレカラムの図、Fig. 3 に分析時の操作を示す。

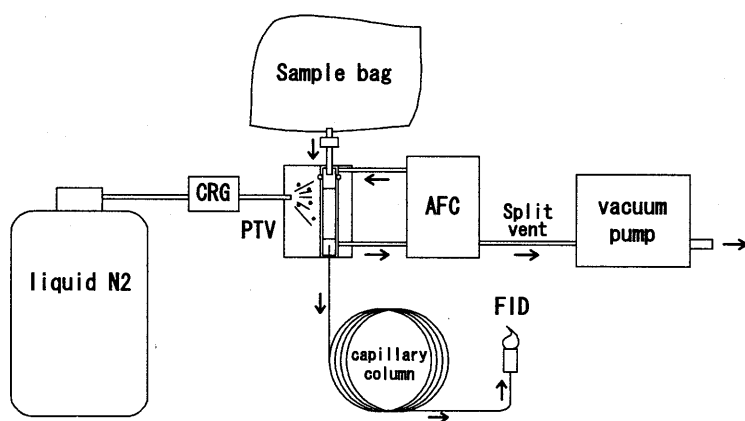


Fig.1 Configuration of instruments for sample bag

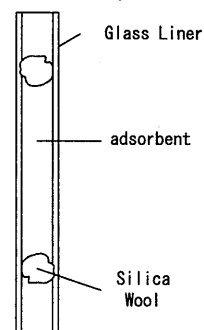


Fig.2 Pre-column

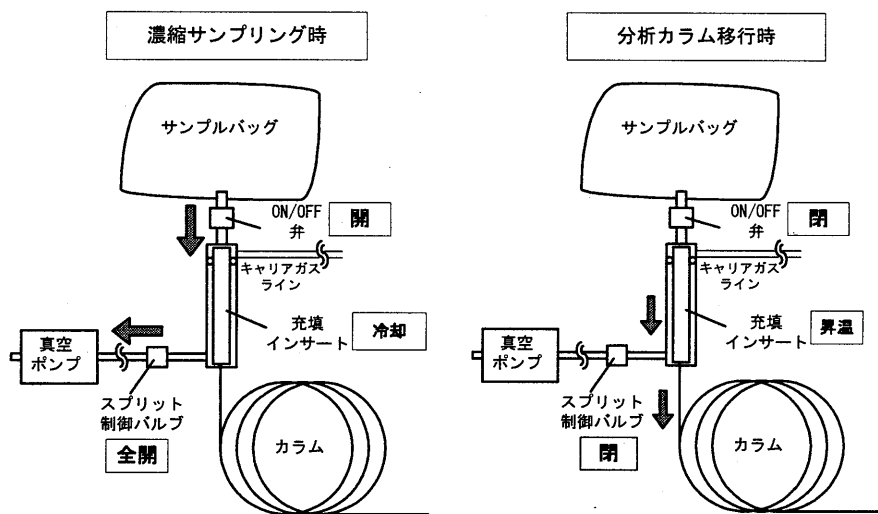


Fig.3 Analytical procedure of sample bag concentration

【ダイナミックヘッドスペース法】

保温ブロック中のヘッドスペースバイアルと PTV をキャピラリチューブで接続しトランスファーラインとした。ヘッドスペースバイアルにはもう一本のキャピラリチューブを接続し、マスフローコントローラから窒素ガスを供給しヘッドスペースガスを PTV に送り込んだ。濃縮時にスプリットラインの電磁弁を全開にし、PTV のスプリットベントに接続した真空ポンプにより吸引することで、気体試料を冷却したプレカラムを通過させて目的化合物をプレカラム中に濃縮させた。濃縮時プレカラム内の試料移動をトランスファーラインの流量でコントロールするため、真空ポンプは補助的な役割を担うようマスフローコントローラでの供給流量と同一の吸引スピードに調節した。一定時間ヘッドスペースガスを吸引し終わった後、マス

フローコントローラおよび真空ポンプを停止し、スプリットラインの電磁弁を閉じ、PTVを昇温させてプレカラム中にトラップされている目的化合物を分析カラムへ移行させ、分析を行った。Fig. 4に装置の構成図、Fig. 5に分析時の操作を示す。

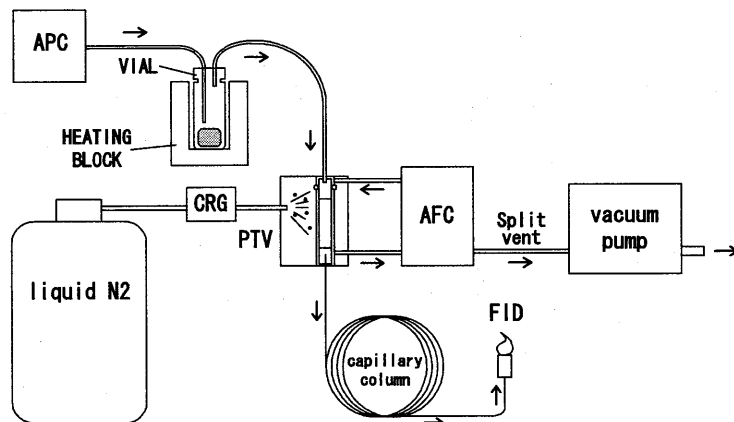


Fig.4 Configuration of instruments for dynamic headspace

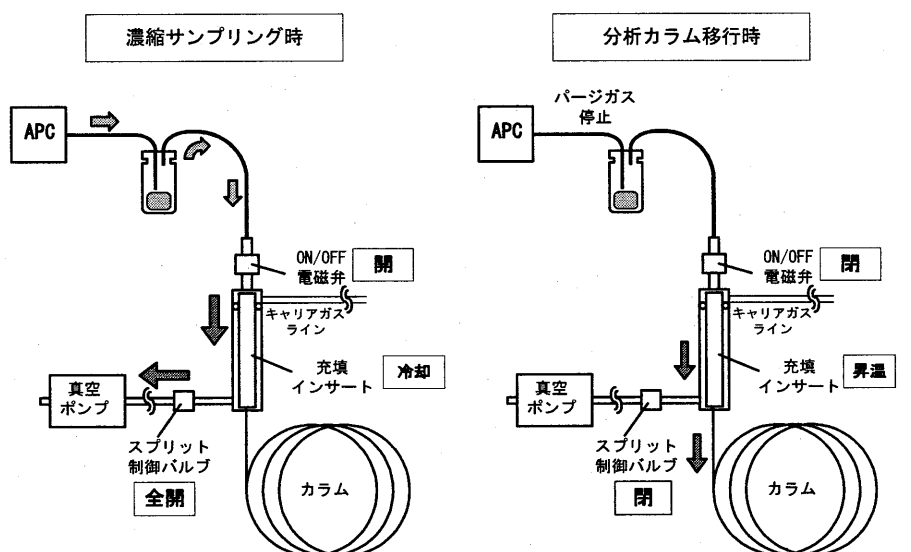


Fig.5 Analytical procedure of dynamic headspace

3. 結果と考察

プレカラムを冷却することで、試料バックから1L程度のガスを吸引し濃縮することが可能であった。プレカラム充填剤の種類、充填量および冷却温度を最適化することで硫化水素、メチルメルカプタン等の悪臭成分、有

機溶剤成分の分析が可能であった。しかし数百 mL～1L の試料を吸引、濃縮すると低沸点化合物が破過し易くなるため、特に硫化水素、メタノールを含む試料の場合には冷却温度を下げ、真空ポンプでの吸引速度を最適化する必要があった。吸着力の強い充填剤を用いる事でより高い温度での低沸点化合物の捕集が可能となるが、高沸点成分の脱離効率が悪化し、クロマトグラム上でピークが広がり分離が悪化することから、多成分一斉分析のためにはプレカラム温度の設定、充填剤の吸着力と脱離能のバランスが重要であった。Fig. 6 に試料バッグ濃縮法で約 13～55ppb 濃度の有機溶剤混合ガス 1L を濃縮し分析したクロマトグラムを示す。

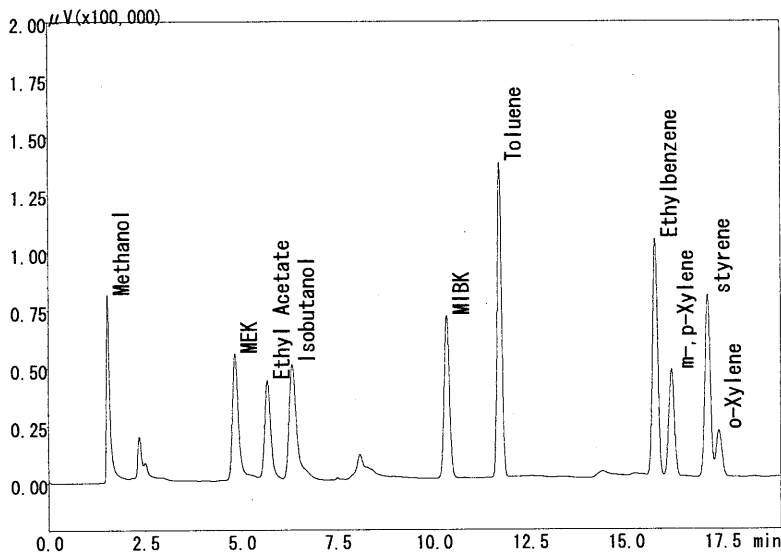


Fig.6 Chromatogram of organic solvent using sample bag concentration method

ダイナミックヘッドスペース法ではバッグ吸引法に比べ濃縮した試料ガス量が少ないため、破過の問題は少なかった。プレカラムに複数の充填剤を詰め、2層または3層にすることで、保持能の異なる多成分の捕集、濃縮を効果的に行うことが出来た。今回の検討ではプレカラムに Tenax TA、Shincarbon A、OV-17 の三種の充填剤を三層に充填して実験を行うことで水中 VOC23 成分 5ppb 以下を FID で検出可能であった。Fig. 7 にダイナミックヘッドスペース法で水中 VOC23 成分（各 5ppb）を濃縮・分析したクロマトグラムを、比較用に Fig. 8 にスタティックヘッドスペース法で同試料を分析したクロマトグラムをそれぞれ示す。

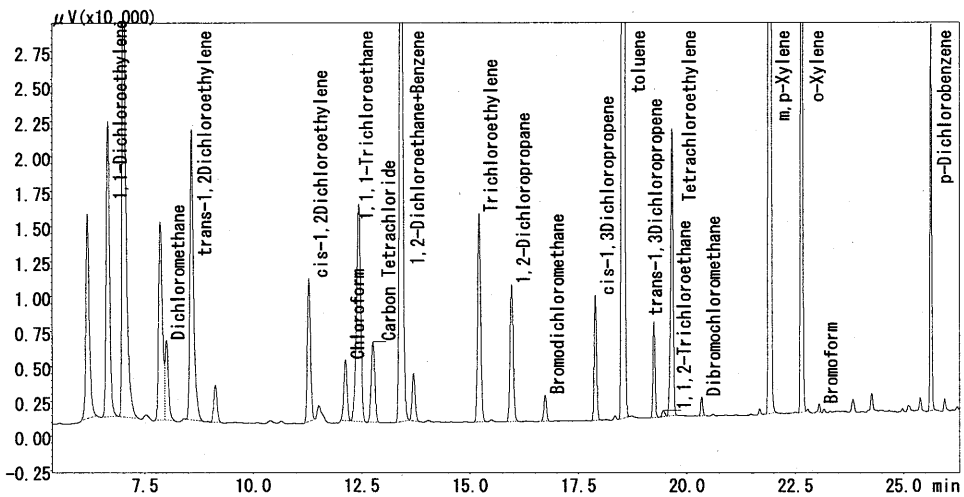


Fig.7 Chromatogram of VOC 23mixture using dynamic headspace sampling

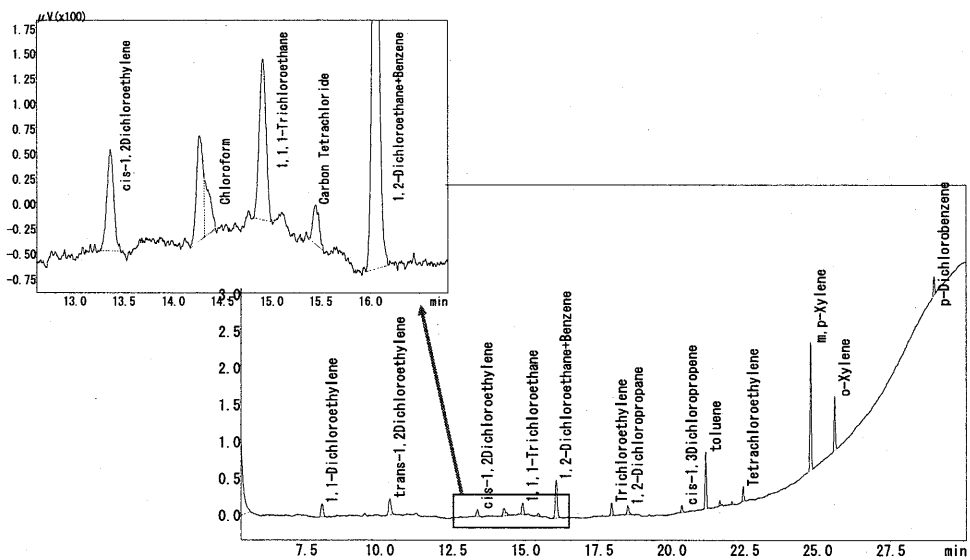


Fig.8 Chromatogram of VOC 23mixture using static headspace sampling

水試料の分析の場合、HS バイアル温度を高くするとトランスファーラインやプレカラムに導入される水の量が増加し、回収率の低下や氷結によるラインの詰まりが引き起こされるため、保温温度を上げるのではなく、室温付近の保温温度でパーシガス総量を増やして高感度化する方法が効果的であった。

超高速 GC-TOFMS の展開例

LECOジャパン株式会社

盛 正実、牧田寛子、鈴木敏夫

1. はじめに

多成分で構成されている複雑な試料や微量成分を含む試料を、迅速かつ正確に分析する方法として、環境、石油化学、香料の分野などで、特に注目されている GCxGC-TOFMS (Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatograph-Time of Flight Mass Spectrometry) 及び HSGC-TOFMS (High Speed Gas Chromatograph-Time of Flight Mass Spectrometry) を紹介する。これらの分析方法が用いられている背景は、分析者が行う作業を最小限にして、一度の分析から得られた情報を、迅速且つ正確にフィードバックして、研究開発、品質管理に役立たせると同時にコストパフォーマンス（費用効果）を高めることにある。

2. GCxGC TOFMS

図1は GCxGC-TOFMS の全体図を示す。GCxGC-TOFMS は、試料導入部に GCxGC (包括的二次元ガスクロマトグラフ)、質量分離部に TOFMS (飛行時間型質量分析計) を採用している。システム全体の制御とデータ処理は、ChromaTOF と呼ばれているソフトウェアを用いて行われる。

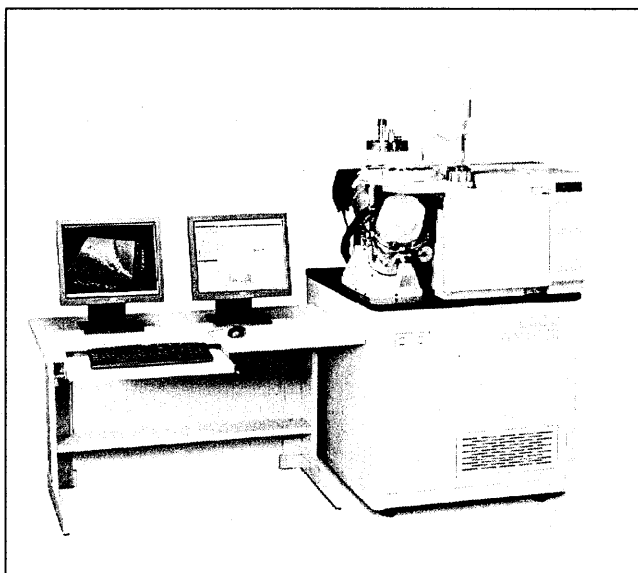


図 1. GCxGC-TOFMS

2-1. GCxGC の構成と原理

GCxGC の概略図を図 2 に示す。GCxGC は一次カラム、二次カラム及びこれら 2 本のカラムの間に組み込まれたモジュレータで構成されている。一次カラムはメインオープンに、二次カラムはセカンドオープンに収納される。オープンの温度は、それぞれ独立した温度プログラミングで制御される。又、一次カラムと二次カラムは、形状と固定相の異なるカラムを用いて、分離が行われる。

図 2. GCxGC の概略図

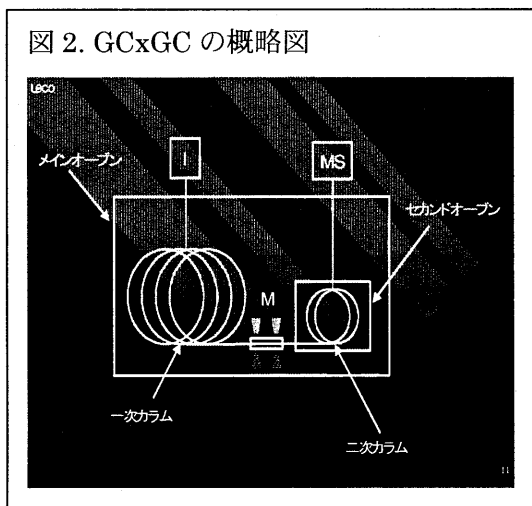
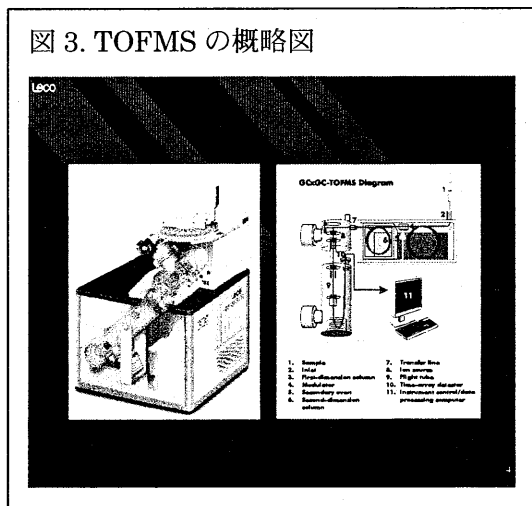


図 3. TOFMS の概略図

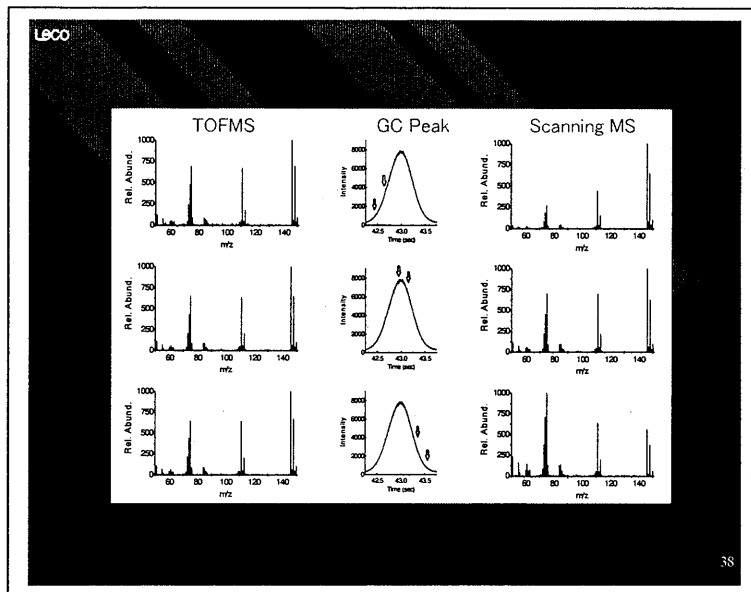


モジュレータの内部は、デュアルステージとなっており、一段目、二段目のステージには、それぞれコールドジェットとホットジェットが備わっている。所謂、デュアルステージ・クォードジェット式のモジュレータである。一次カラムから溶出した成分は、一段目のステージで一定の時間（数秒）コールドジェットからの冷媒気流により補足され、その後、ホットジェットからのホットエアーにより二段目のステージへ導かれる。二段目のステージでも一段目と同様の工程で二次カラムへ加熱脱着され、二次カラムで更に分離が行われる。

2-2. TOFMS の構成と原理

TOFMS の概略図を図 3 に示す。TOFMS は、その分析管 (Flight Tube) 内部に、イオンの初期運動エネルギーのバラツキを補正するためのリフレクターを備えたりフレクトロン方式の飛行時間型質量分析計である。GC で分離された成分は、イオン化室でフィラメントから放出された熱電子により、イオン化 (EI 法) され、親イオンやフラグメントイオンを生成する。これらのイオンはプッシュパルスプレートに印加された 5kHz のパルス電圧で押し出され、イオン収束レンズを通過して分析管へと送られる。途中、偏向イオン光学系で残留ガスやキャリアガスによって発生した不要バックグラウンドイオンが除外される、イオンはリフレクターの静電界ミラーによって押し戻され、検出器に到達する。プッシュパルスプレートで押し出されてから検出器に到達するまでの飛行時間は、各イオンの質量電荷比 (m/z) により異なることから、飛行時間の違いを質量に換算し、スペクトルを得ることが出来る。飛行時間は 1000u の質量で、約 170 μ 秒、5u の質量で約 8 μ 秒かかる。 TOFMS は、四重極型や二重収束型のような質量走査型と異なり、全質量範囲に涉り、全てのイオンを取り込むという特徴があり、スペクトルの再現性が良好である (図 4)。又、最大 500Hz で取り込めるため、ピーク検出及びデコンボリューション等、独自のアルゴリズムが有効に機能している。

図 4. スペクトルの再現性



2-3 スペクトルの取込速度

GCxGC の場合、通常、二次カラムは、一次カラムに比べ長さの短い、ナロウポアのカラムが用いられる。一次カラムから溶出した成分は、一定の間隔（数秒）ごとに、モジュレータで冷却濃縮され、ナロウポアの二次カラムへ導入されるので、二次カラムで分離されたピークは、極めてシャープに形状になる。試料によっては 50~60ms のピーク幅になることがあり、このようなピーク幅の極めて狭いピークを正確に捉えるためには、高速のデータ取込みが必要となる。最低でも 20Hz 以上の取込速度が必要で、理想的には 100Hz 以上と言われている。仮に 50ms 幅のピークに対して、最低でも 5 点以上のデータポイントを記録する場合、100Hz 以上のデータ取込速度が必要となる。しかし、これは単独ピークを想定した場合であって、複数のピークが重なり合って溶出した場合には、重なり合ったピーク数にもよるが、更に高速でデータ取込を行う必要がある。図 7 は GCxGC-TOFMS を用いて Diesel を分析した例であるが、データ取込速度を 200Hz に設定している。

3. ChromaTOF の特徴

3-1 ピーク検出アルゴリズム

ピーク検出アルゴリズムは、ピーク幅と S/N 閾値を入力するだけで、これらの数値に該当するピークを全て自動的に検出する。同時にピークトップの位置がマッピングされ、各ピークの RT、ピークエリア、マススペクトル、ユニークマス（デコンボリューション処理後のマススペクトル）等を記録したピークテーブルが構築される。

3-2 スペクトルのデコンボリューションアルゴリズム

ピーク検出アルゴリズムにより、重なり合って溶出する成分も自動的に検出される。スペクトルのデコンボリューションは、重なり合った成分に共存するイオンを正確に比例配分するアルゴリズムである。

図5及び6は、重なり合って溶出したナフサ系炭化水素成分の分析例を示す。2秒間のTICの中に、4本のピークが見られる。17及び18のピークトップの間隔は、僅か70msであるが、正確に分離され、デコンボリューション後のスペクトルは、NISTのライブラリ検索で正しく同定された（類似率>800）。19及び20のピークは、両者に共存するイオン（赤で表示）が、相当量認められているが、正確に同定された（類似率>900）。

図5. デコンボリューション例

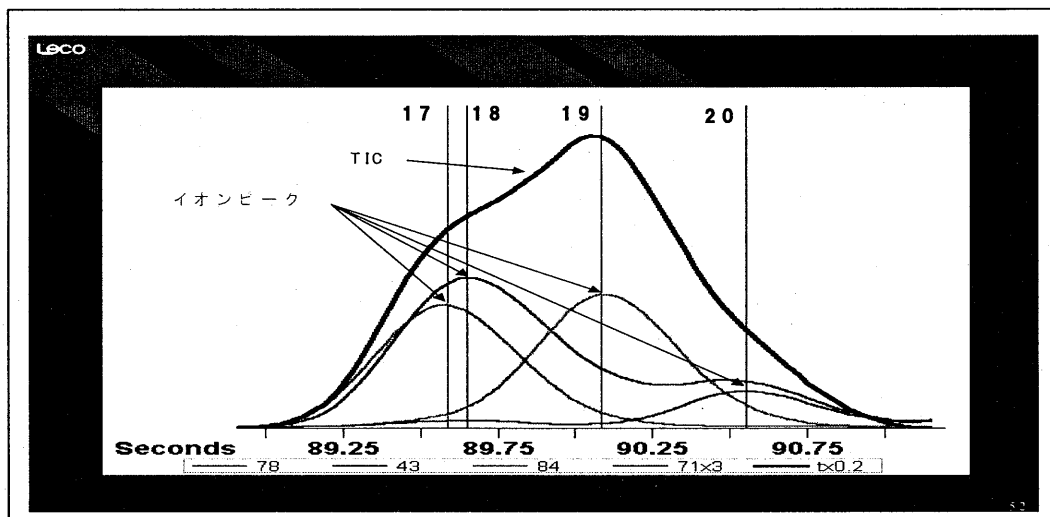
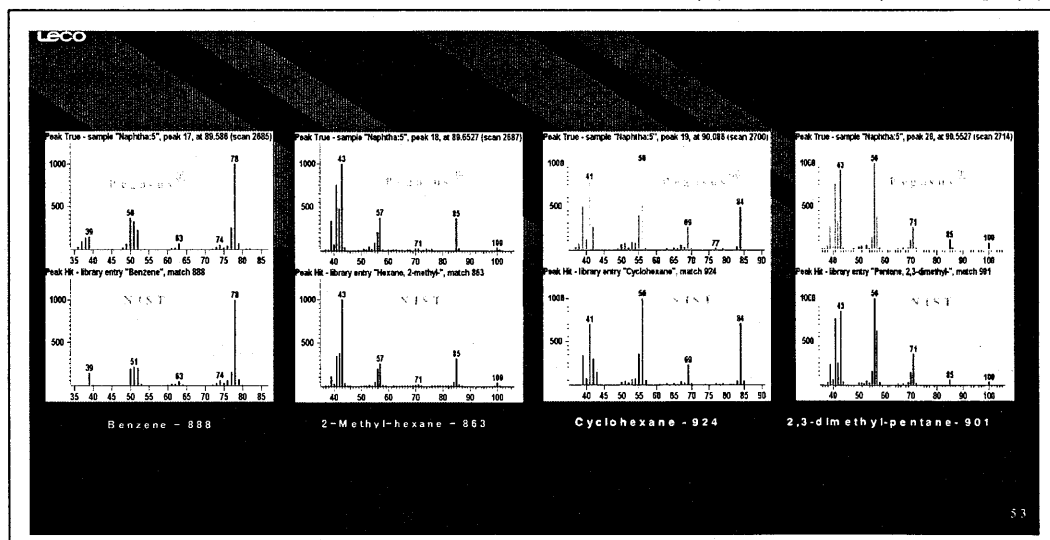


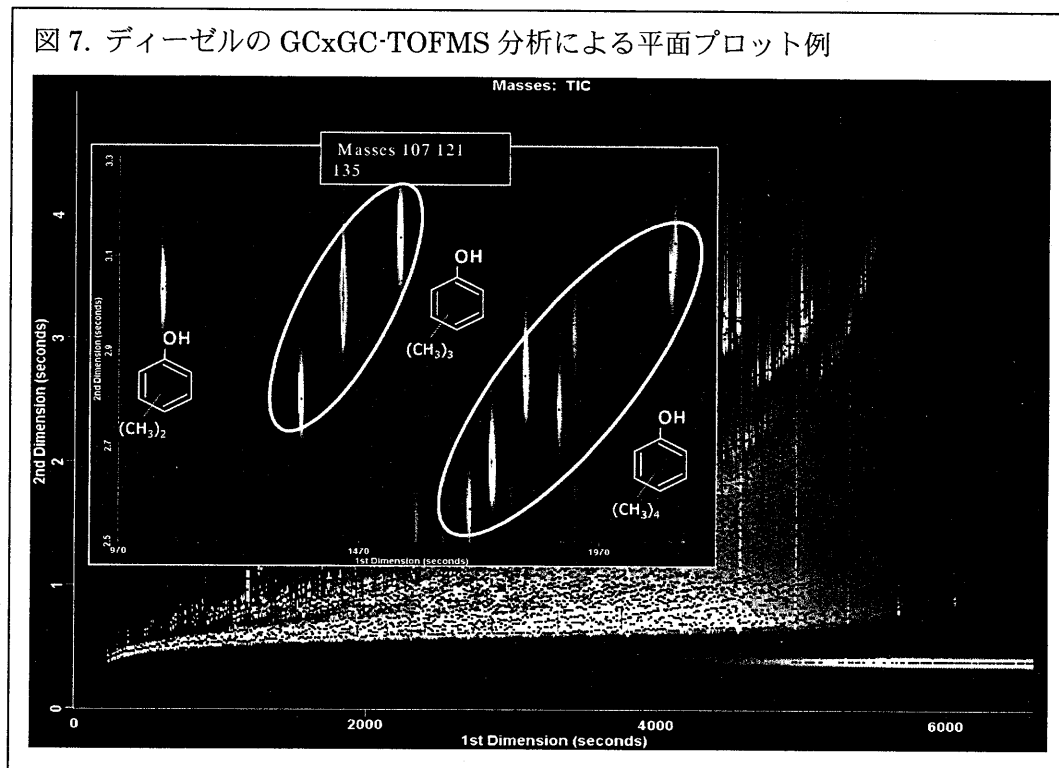
図6. NISTライブラリ検索例



3-3 ケミカルクラス解析アルゴリズム

GCxGC では、通常、一次カラムに DB-5 などの無極性のカラム、二次カラムに DB-WAX などの極性のカラムが用いられる。この場合、一次カラムでは沸点順、二次カラムでは極性順に化合物が溶出する。従って、同じ構造を持つ化合物が、図7の円で示したように、同じ領域に出現し、ケミカルクラス別のクロマトグラムが構築される。ChromaTOF のフィルター処理ソフトを用いて、ケミカルクラス別にピークテーブルを作成することも可能である。又、各化合物の位置を平面プロットや立体プロットで視覚的に捉えることができる。

図7. ディーゼルの GCxGC-TOFMS 分析による平面プロット例



3-4 試料比較アルゴリズム

試料比較アルゴリズムは、実試料と基準試料を比較して、類似成分及び相違成分を自動的に選別する。以下のフィルター項目が比較の内容として設けられている。

1. Match : 基準試料と一致した成分
2. Out of Tolerance : 許容値から外れた成分
3. Contaminant : 実試料でのみ検出された成分
4. Not Found : 基準試料に存在しているが、実試料では検出されなかった成分

図8は、ベビーフードバナナの分析結果を基に、試料比較処理を行って得られたピークテーブルの例である。

図 8 a. 試料比較メニュータブ

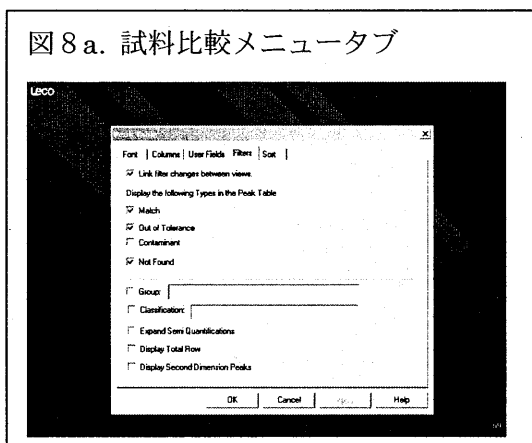


図 8 b. 試料比較ピークテーブル

LECO

Peak Table: Ruby Food Services 09-A-20-04-25-1-01-01

Peak #	RT	Area	Expected	Actual	RT	Quantification	Type	Match	Quant. Mass	Area	Quant. SM
22	51.130	130.025	Dichloro	Match	572	130			963299	12132	
44	51.4973	50.2158	Hexachlor	Match	992	127			772254	22001	
55	70.9666	70.2389	Octachlor-O	Match	993	88			1899003	5231 E	
56	73.8522	72.8794	Endrin	Match	998	150			215852	2599.7	
57	75.7589	75.1259	Heptachlor	Match	985	139			753618	9931.1	
60	79.8523	79.3631	Phorate	Match	991	75			933274	17728	
63	83.796	83.3627	Octachlor-S	Match	995	88			3893850	8736.1	
66	91.8331	91.5995	Dieldrin	Match	992	88			8123188	12151	
71	102.819	102.732	Methyl parathion	Match	999	263			782504	4329.4	
75	109.555	109.521	Chlorpyrifos	Match	989	137			1757828	2232.6	
80	115.795	115.861	Malathion	Match	993	153			1879458	2295 E	
86	127.775	127.792	Methoxy carbonyl	Match	989	152			705942	2239.0	
89	136.162	136.179	Terbufos	Match	986	223			569931	1237.7	
94	160.972	161.138	Azinphos methyl	Match	995	150			1433873	4750.7	
97	174.852	174.152	Coumaphos	Match	995	225			981361	1390.7	

'Match' のピークテーブル

3-5 定量分析

図 8 は、GCxGC-TOFMS で構築した有機塩素剤 4-4-DDE の検量線を示す。図 9 は、0.2pg/ μ L (右) と 1000pg/ μ L (左) のマススペクトル及び 246u の最大、最小レベルのイオンクロマトグラムを示す。相関係数は 0.99875 となっており、0.2pg から 1000pg の良好な直線性が得られている。

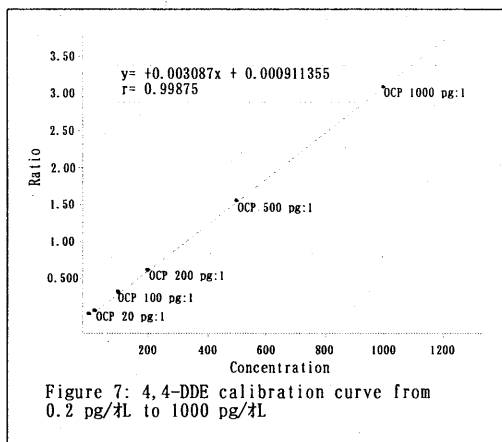


図 9. 4-4-DDE 検量線

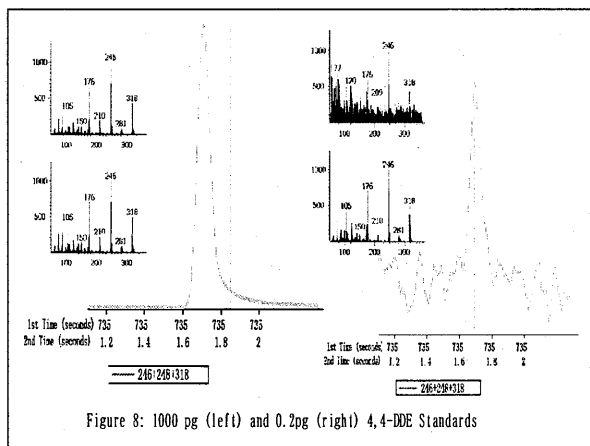
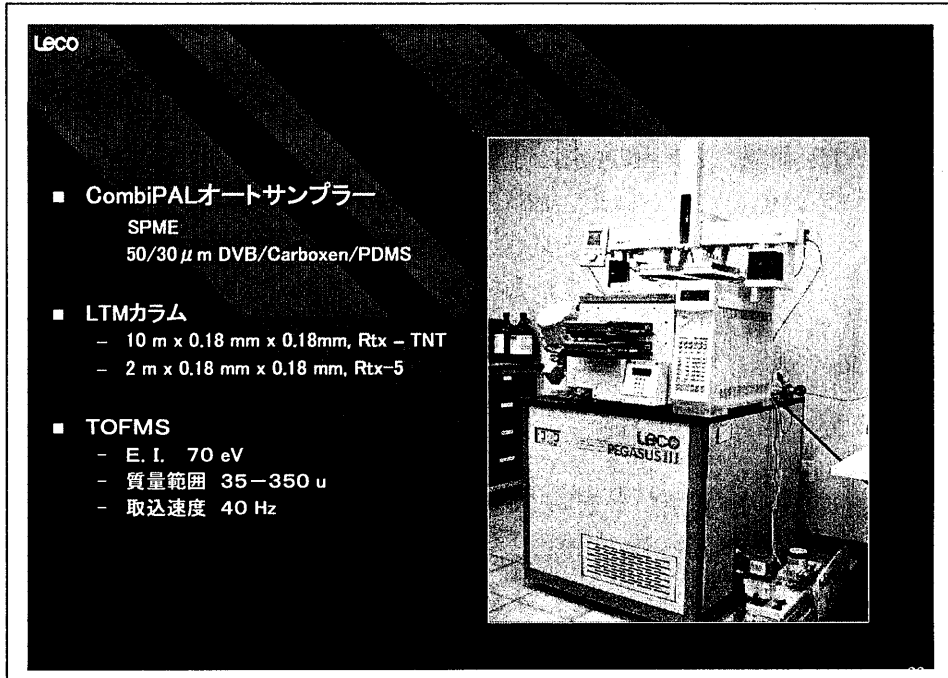


図 10. 0.2pg と 1000pg のスペクトル

4. HSGC-TOFMS

HSGC-TOFMS の全体図を図 11 に示す。LECO 社の TOFMS に RVM 社の LTM (Low Thermal Mass) 技術を取り入れた超高速 GC-TOFMS である。LTM は、低熱容量で GC カラムの高速昇温と急速冷が可能で、TOFMS の高速データ取込と組み合わせることにより、高速自動分析、ハイスループット分析に対応している。

図 11. HSGC-TOFMS の全体図



- CombiPALオートサンプラー
 - SPME
 - 50/30 μ m DVB/Carboxen/PDMS
- LTMカラム
 - 10 m x 0.18 mm x 0.18mm, Rtx - TNT
 - 2 m x 0.18 mm x 0.18 mm, Rtx-5
- TOFMS
 - E. I. 70 eV
 - 質量範囲 35-350 u
 - 取込速度 40 Hz

4-1.HSGC の構成

高速昇温と急速冷却で制御される LTM カラムモジュールは、カラム、温度センサー及びヒーターを束ね、絶縁ホイルで包まれている。5 インチ (125mm) の環状型をしており、トランスファーラインモジュールと共に GC 前面のドアに組み込んで使用する。昇温速度は最大で毎分 1800 $^{\circ}$ C、冷却時間は、2m カラムで 350 $^{\circ}$ C から 50 $^{\circ}$ C まで約 40 秒となっている。

5. GCxGC-TOFMS を用いたディーゼルの分析例

図 12 に、GCxGC-TOFMS を用いて分析したディーゼルの 3D プロットの例を示す。ChromaTOF のケミカルクラス解析のフィルター処理を行って作成された C12 化合物のピークテーブル例を図 13 示す。

図 12. ディーゼル 3D プロット例

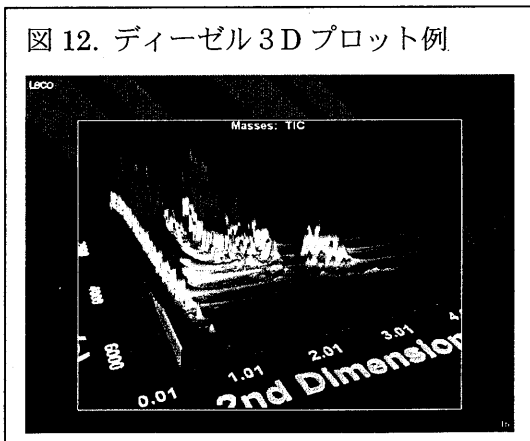
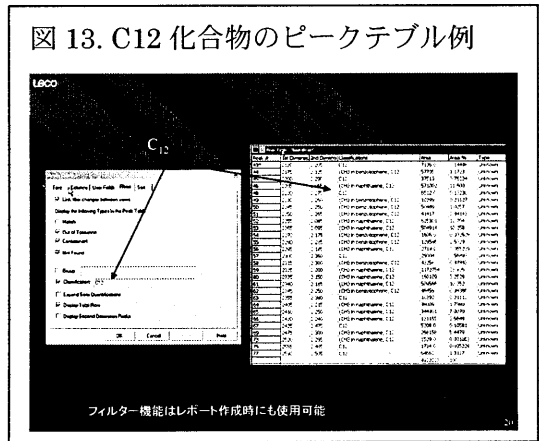


図 13. C12 化合物のピークテーブル例



分析条件：

カラム： 一次元カラム Rtx-1ms (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m)

二次元カラム DB-17 (1 m x 0.1 mm x 0.1 μ m)

キャリアガス： He

He 流量： 2.0 mL/min

モジュレータ： オフセット温度 25 $^{\circ}$ C

モジュレーション時間 4 秒

ホットパルス 0.6 秒

TOFMS： 電子イオン化法 70 eV

質量範囲 35~500u

取込速度 200 Hz

6. HSGC-TOFMS を用いたビールの分析例

SPME により、ビールを 15 分間ファイバー抽出し、HSGC-TOFMS の分析から得られたクロマトグラムを例を図 14 に示す。図 15 は酢酸の下に埋もれている三種類の化合物をデコンボリューション処理した例である。

図 14. ビールのクロマトグラム例

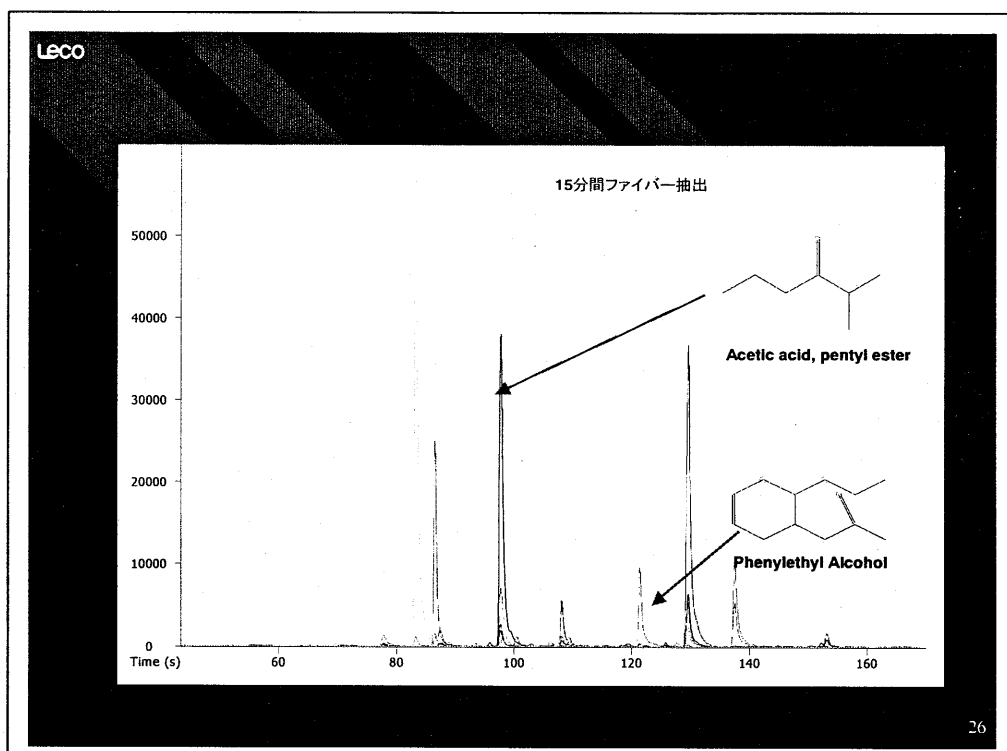
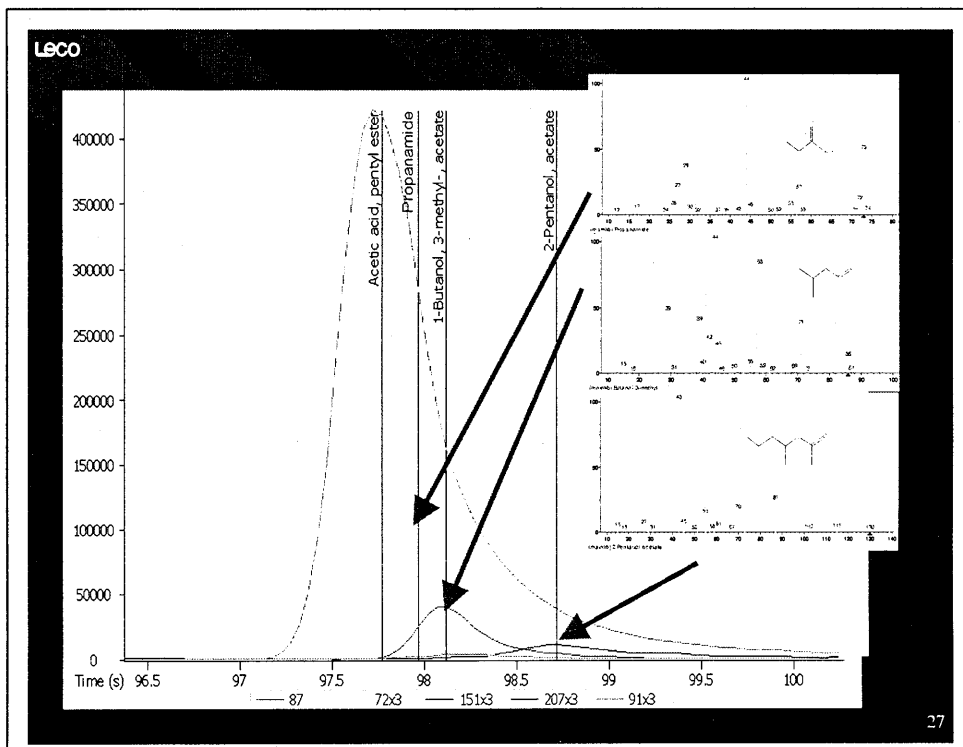


図 15. デコンボリューション例



分析条件：

SPME：50/30 μ m DVB/Carboxen/PDME

抽出時間 5分～12時間 (HS)

LTM1：10m x 0.18mm x 0.18 μ m - Rtx-TNT

LTM2：2m x 0.18mm x 0.18 μ m - Rtx-5

GC：スプリットインジェクション 25:1

He 流量 1.0mL/分

注入口温度 250°C

LTM1 30°C 0.5分 → 400°C/分 → 250°C 2分

LTM2 30°C 0.5分 → 60°C/分 → 250°C 0.5分

TOFMS：電子イオン化法 70 eV

質量範囲 30～350 u

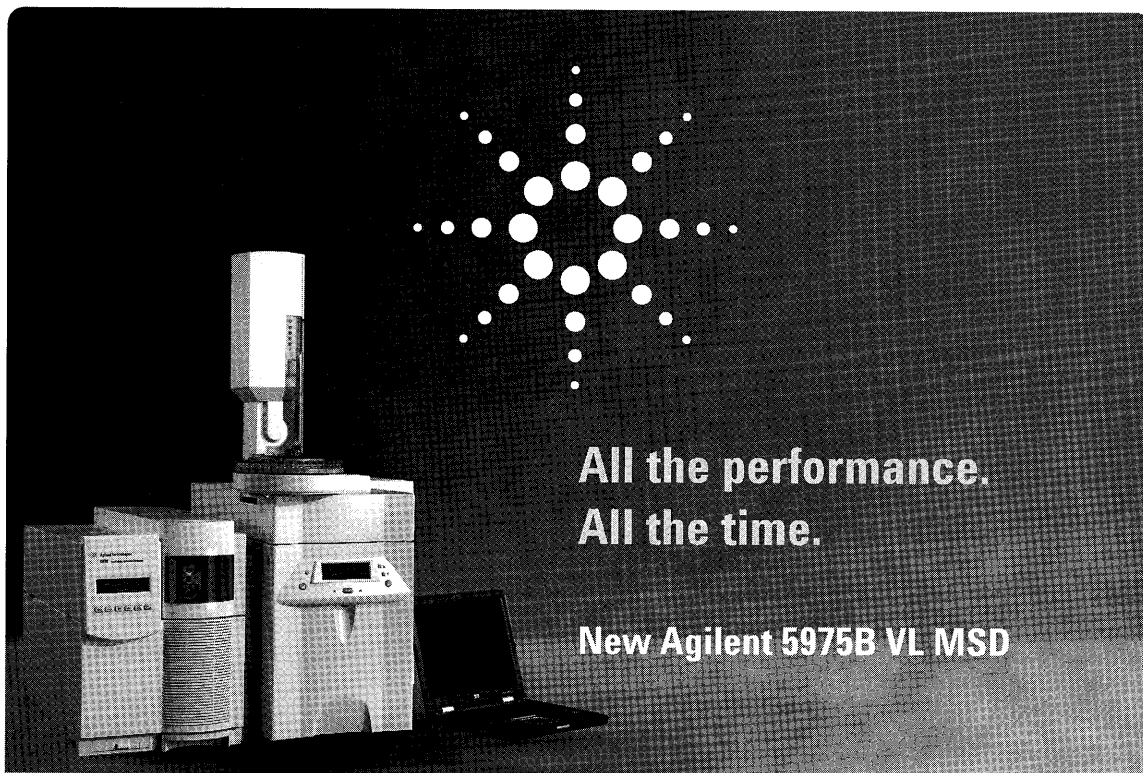
取込速度 40 Hz

7. まとめ

Jens Dalluge 氏らは、2002年に“Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to Time-Of-Flight mass spectrometry Cigarette Smoke”の題目で、GCxGC-TOFMSを用いてタバコの煙を分析した結果を発表した。同氏らは、タバコの煙の中に約30000のピー

クを確認したが、そのピークテーブルを作成するためのデータ処理に約 7 時間を費やしたとも述べている。大よそ 850MB 位の容量と思われるが、その当時は、確かにその位の時間が掛かっていた。現在、この問題は大幅に改善され、この程度の容量であれば、20 分弱でデータ処理が終了する。又、Jef Focant 氏らは、牛肉中 WHO PCBs の分析を GCxGC-IDTOFMS で行い、GC-IDHRMS との比較を試みた。“Measurement of Dioxins and WHO PCBs in Foodstuffs Using GCxGC-IDTOFMS”の中で、一部 (CB-189) やや差が開いているものの、両者には、良好な相関が得られたと述べている。高速データ取込、自動ピーク検出、スペクトルデコンボリューション、ケミカルクラス解析、自動試料比較等の機能を導入したことにより、一度の分析から得られる情報量が極めて多く、分析は、迅速且つ正確に行われる。又、人的な作業も軽減している。GCxGC-TOFMS 及び HSGC-TOFMS は、研究開発の分野だけでなく、品質管理の分野においても“費用効果”及び“時間管理”に大きく貢献できるシステムである。

《廣告・運営委員名簿》



All the performance.
All the time.

New Agilent 5975B VL MSD

**「ガスクロユーザーのためのGCフォーラム」
サイトオープンしました。**

アジレント・テクノロジーは弊社ホームページ内に、「ガスクロユーザーのためのGCフォーラム」サイトをオープンいたしました。全世界で20万システム以上の実績を基に、最新情報をはじめ、サービス・サポート、トレーニング、そしてキャンペーン情報などを掲載しております。

アジレントユーザー様だけでなく、すべてのガスクロユーザー様にご利用いただけるサイトです。下記URLよりお願いいたします。

www.agilent.co.jp/chem/yan

**ただ単体の製品だけでなくラボ全体を、
今だけでなく将来まで。**

お客様がこのNew Agilent 5975B VL MSDをお選びになるか、ならないかで、あなたのラボの将来は大きく左右されることになるでしょう。賢明にAgilent 5975B VL MSDをお選びいただければ、Agilentはあなたのラボに最高の分析結果と高い生産性をお約束いたします。あなたのラボに明るい未来を。

NEW Agilent 5975B VL MSD

- エントリーレベルのGC/MSD
- SIM/Scan、AutoSIM、SemiQuant、RTL、DRS(オプション)対応
- Agilent 6850GCとの組み合わせで、省スペース化が可能なGC/MSD

本社/〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

● カスタムコンタクトセンター ☎ 0120-477-111



SPECIAL ACADEMIC OFFER !

教育機関のお客様向けにアジレントでは、NEW Agilent 5975B シリーズMSDのスペシャルバージョンとして、教育機関向け「アカデミック・バンドル」をご用意いたしました。ソフトウェアの新機能をCD-ROMでご紹介いたします。



Agilent Technologies



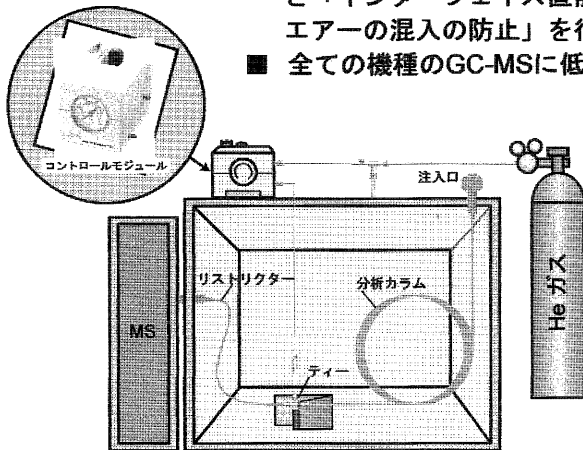
ms NoVent-J

GC-MS用カラムチェンジングシステム

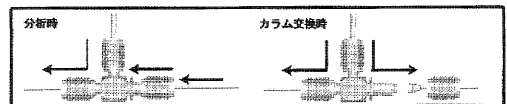
GC-MSでのカラム交換が装置を
シャットダウンすること無く
迅速に簡単に行うことが可能です。

ms NoVent-J は

- カラムの交換時に「リストリクターによる真空の維持」と「インターフェイス直前でのキャリアガスパーージによるエアの混入の防止」を行います。
- 全ての機種種のGC-MSに低価格で容易に設置が可能です。



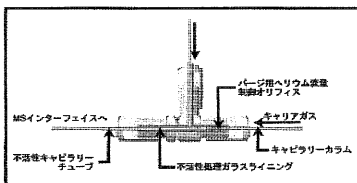
[ティーのキャリアガスの流路]



MS側のカラムを取り外しても、イオン源は真空を維持しながらも、エアや水を吸引しない設計になっています。したがって、イオン源やインターフェイスの温度を下げ、真空を停止する従来のカラム交換の方法に比べ、飛躍的に短時間で測定状態にすることができます。また、キャリアガスを供給しながら真空を維持し続けることで、レンズ系の酸化被膜生成が抑制される効果も期待されます。

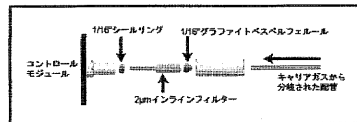
ms NoVent-J の特徴

1. He供給ティーマスインターフェイスからの独立タイプになり、カラム折れなどに対する安定性が向上しました。



2. オン/オフスイッチ
He供給のオン/オフスイッチがトグルスイッチになり、オン/オフの状態が一目で見分かります。

3. インラインフィルター
キャリアガス配管の分岐ティーマスからコントロールモジュールの間にインラインフィルターを設置して、目詰まり等のトラブルを回避します。



4. 価格
ms NoVent-Jはリーズナブルな価格で全ての機種種のGC-MSに設置が可能です。

品名	定価
ms NoVent-J	200,000円

据付調整費は含まれておりません。据付調整をご要望の場合は別途お見積りをいたします。



エス・ジー・イー・ジャパン株式会社
〒231-0011 横浜市中区太田町6-85 RK CUBE 3F
TEL: 045 222 2885 (代) FAX: 045 222 2887
e-mail: japan@sge.com <http://www.sge.com>

独自の技術により実現!

前処理から分析までジーエルサイエンスが全面的にお手伝いします。

徹底した品質管理によりロット間のバラツキがなく、優れた再現しをお約束します。

★LC、LC/MS用カラムシリーズ

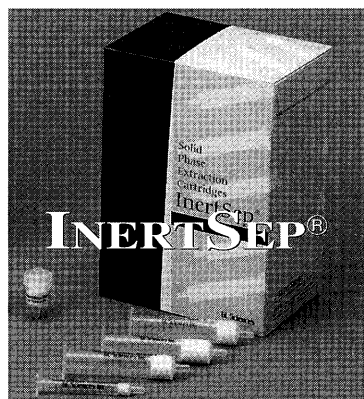
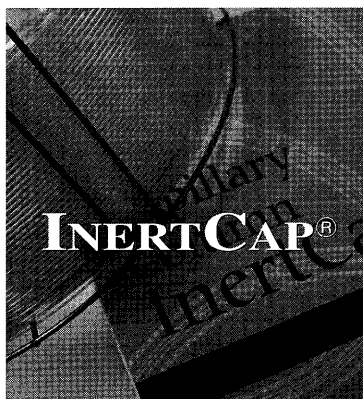
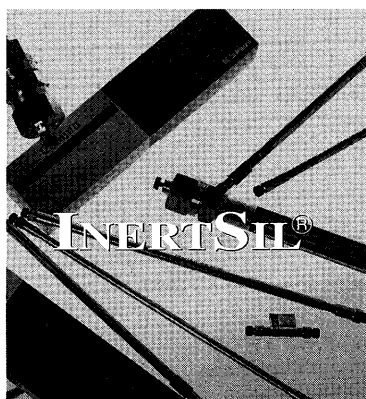
INERTSIL®

★GC、GC/MS用キャピラリーカラムシリーズ

INERTCAP®

★固相抽出カートリッジシリーズ

INERTSEP®



※詳しい資料をご希望の方は下記問い合わせ先まで請求してください。資料請求No.GC0008



ジーエルサイエンス株式会社

本社 営業企画課
〒163-1130 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号 新宿スクエアタワー30F
電話03(5323)6611 FAX03(5323)6622
webページ: <http://www.gls.co.jp/> E-mail: info@glsc.co.jp



Plus、登場。

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

GCMS-QP2010 Plus

島津ガスクロマトグラフ質量分析計

TO BE BEST IN THE WORLD NEW GCMS-QP2010 Plus DEBUT

パフォーマンス

卓越した微量成分検出技術と、幅広い応用範囲

ソフトウェア

高性能をアシストする先進のワークステーション

ソリューション

多様化するアプリケーションへの対応

微量成分の検出能力と分析の効率性を極めたGCMS

新設計イオン源により、輸送効率の高いイオン光学系とイオン源ボックスの温度均一を実現(特許申請中)。

更なる高感度と安定性に優れた微量成分測定技術を提供します。

また、極微量定量とマススペクトルの同時測定が可能なFASST法(スキャン/SIM法)により、応用範囲を広げ、更なる高速化と作業効率向上が実現します。

株式会社 **島津製作所** 京都市中京区西ノ京桑原町1
分析計測事業部

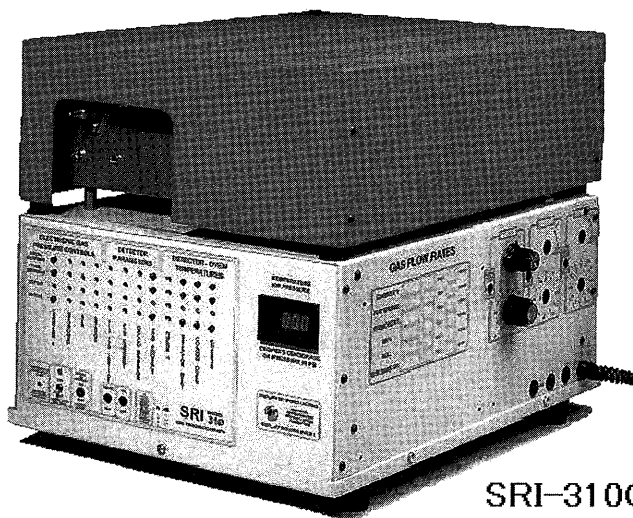
※ 東京 (03) 3219-5685	※ 北関東 (048) 646-0081	※ 神戸 (078) 331-9665
※ 関西 (06) 6373-6556	※ 横浜 (045) 311-4615	※ 岡山 (086) 221-2511
※ 札幌 (011) 205-5500	※ 静岡 (054) 285-0124	※ 四国 (087) 823-6623
※ 東北 (022) 221-6231	※ 名古屋 (052) 565-7531	※ 広島 (082) 248-4312
※ 郡山 (024) 939-3790	※ 京都 (075) 811-8151	※ 九州 (092) 283-3334
※ つくば (029) 851-8515		

<http://www.an.shimadzu.co.jp>

土壤汚染対策法に準拠

土壤汚染現場分析用ガスクロマトグラフ

SRI-310Cは、環境省土壤汚染対策法に準じたPID-DELCD検出器を装備し、簡便に調査現場で土壤ガス、地下水、土壤中の揮発性有機化合物(VOC's)をモニターできるシステムです。FID検出器を追加することで、油汚染調査にも対応でき、ハロゲン化合物、多環芳香族、炭化水素類を個別に検出しますので正確な定性と精度の高い定量ができます。



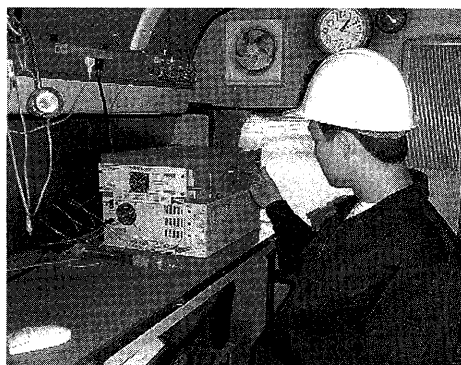
SRI-310C

業務案内 汚染調査・分析業務

リアルタイム分析とは、サンプル採取から分析に至るまでの必要機器・機材を搭載、分析員を配したワゴンカーを使用し、サンプルの変性が生じないうちに現場での多成分一斉分析を行う方法です。



(簡易ボーリングによるサンプリング)



(ラボカー内部)

当社は土壤汚染をトータルで考えます。VOC測定はもとより重金属汚染調査試料採取もお引き受けいたします。

- コンクリートドリル・コアドリル・簡易ボーリング機を揃え、現場即対応のサンプリングが可能です。
- 簡易ボーリングによる土壤コア採取は、スピーディーで正確な深度の試料採取が可能です。

環境省指定調査機関第238号 社団法人東京都地質調査業協会会員

TECHNO

テクノインターナショナル株式会社

〒168-0064 東京都杉並区永福4-19-6 B1 TEL:03-5376-0030 FAX:03-5376-1999

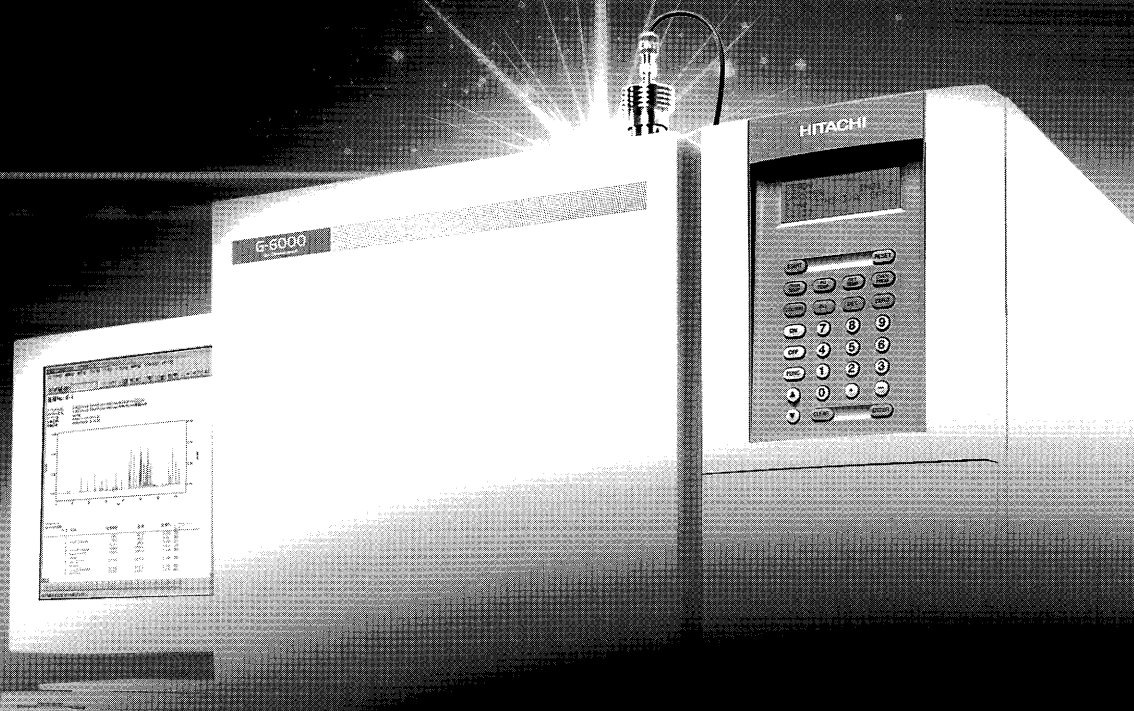
<http://www.technointer.com>

HITACHI

日立ハイテク

GC-Evolution

ガスクロマトグラフの進化は止まらない。



くらしと科学の絶え間ない発展に伴い、大気、水、食品等、生命の根源にかかわる環境問題が近年ますます重要視されています。日立では、これらの複雑かつ多様化した高度の環境分析技術にお応えするガスクロマトグラフとして、放射線源を用いない新しいECD検出器「Nr-ECD」*など、数々の新技術をラインアップしてお応えします。また、システムでのデータステーションに「EZChrom Elite」**を採用し、Windows®2000のドメイン状況下においてユーザーの一括管理が可能なクライアント/サーバーシステムをご提供いたします。

日立ガスクロマトグラフ

G-6000

*Nr-ECDおよびEZChrom Eliteはオプションです。

●PCはお客様準備品です。 ●EZChrom Elite、およびEZChrom Eliteクライアント/サーバーは、Scientific Software, Inc.の商標です。 ●Windows®は、米国Microsoft Corporationの登録商標です。

株式会社日立ハイテクノロジーズ

本社 〒105-8717 東京都港区西新橋一丁目24番14号 電話 ダイヤルイン (03) 3504-7211
インターネットでも製品紹介しております。以下のURLへアクセスしてください。

URL <http://www.hitachi-hitec.com/science/>

北海道(札幌) (011) 707-3343
関西(大阪) (06) 4807-2551
九州(福岡) (092) 721-3501

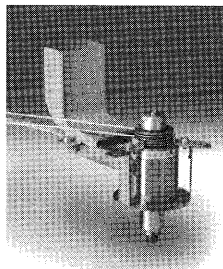
東北(仙台) (022) 264-2211
京都 (075) 241-1591
沖縄 (098) 863-8295

筑波(土浦) (029) 825-4617
四国(高松) (087) 825-9977

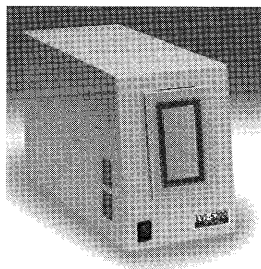
中部(名古屋) (052) 219-1683
中国(広島) (082) 221-4518

GC用大量注入口装置

LVI-S200

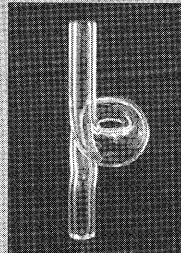


注入口本体



コントローラー

胃袋型インサート

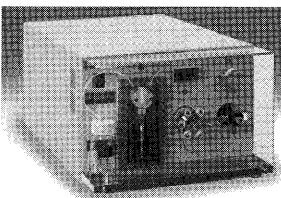


このユニークな胃袋型インサートは、注入した試料を一時的に液体状態でインサートに保持することができるため、インサート内での試料の濃縮や誘導体化が自由自在に行えます。

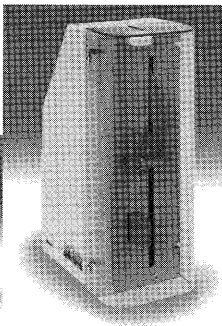
独自の胃袋型インサートを備えたGC注入口装置でGCに付帯することによって大量注入が可能になります。これにより感度向上による低濃度試料の高感度分析、または試料の少量化・濃縮操作の省略による前処理の迅速化が図れます。

LC-GCインターフェース

LGI-S100

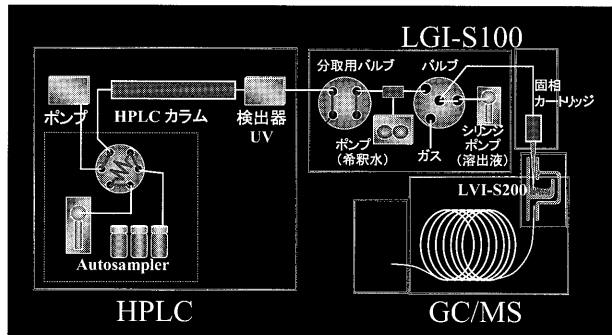


コントローラー



インジェクター

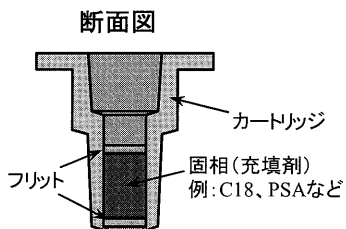
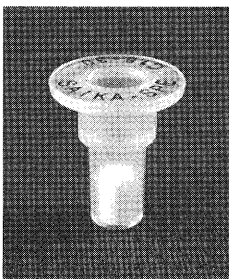
オンラインLC-GCシステム



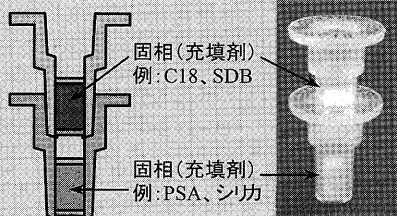
LC-GCとはLCで分離した目的物質を分取し、自動的にGCへ導入し分離分析する装置です。LCを前処理装置として使用しており、非常に優れたクリーンアップ効果を得ることができます。本装置はLCとGCをオンライン化するためのインターフェースで、固相抽出法を取り入れることで、逆相系LCからの分取液をGCへ導入可能な溶媒へ転溶します。

新型固相カートリッジ

SAIKA-SPE



連結



固相カートリッジを連結することが可能です。連結した場合でも試料および溶液が直線的にスムーズに流れます。

従来の固相カートリッジは試料導入部が開放系になっている注射筒タイプと接続系になっているコマタイプの2種類がありますが、その両者の長所を兼ね備えた新しい固相カートリッジを開発しました。

(株) アイスティサイエンス

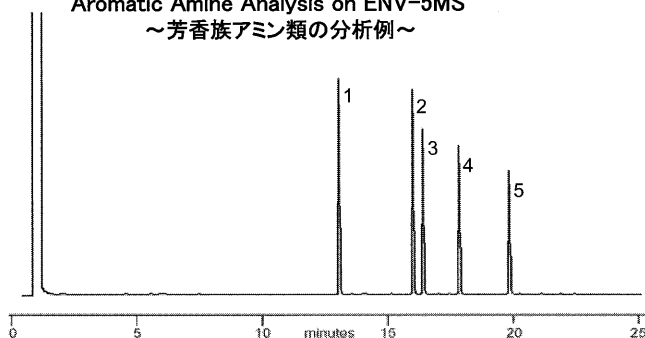
TEL: 073-475-0033 FAX: 073-474-0862

www.aisti.co.jp

MIGHTY CAP™の特徴

- ◆高耐熱カラム
低ブリード化の実現
- ◆カラム内面のシラノール基の低減
テーリングを阻止
- ◆不活性化処理を強化
初期段階における高不活性度
高不活性度の寿命を改善

Aromatic Amine Analysis on ENV-5MS
～芳香族アミン類の分析例～



Column : ENV-5MS 0.25mmID x 30m 0.25um
Oven : 40C(1min) – 8C/min – 280C
Inlet : 280C Split
Detector : FID
Carrier Gas : He 12psi

Components : 5ng/uL

1. Decylamine
2. 1,9-Diaminononane
3. 4-Nitroaniline
4. 3-Nitroaniline
5. 2-Nitroaniline

MIGHTY CAP™ 製品の一例

製品番号	製品名	内径	長さ	膜厚
95101-06	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.25mm	30m	0.25um
95106-01	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.32mm	30m	0.25um
95101-15	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.25mm	30m	0.1um
95101-14	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.25mm	15m	0.1um
95106-02	MIGHTY CAP ENV-35MS	0.25mm	30m	0.25um
95106-03	MIGHTY CAP ENV-35MS	0.32mm	30m	0.25um
95101-11	MIGHTY CAP ENV-17MS	0.25mm	30m	0.25um
95106-04	MIGHTY CAP ENV-17MS	0.32mm	30m	0.25um
95101-10	MIGHTY CAP ENV-8MS	0.25mm	30m	0.25um

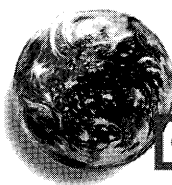
※農業リテンションインデックスのデータもございますのでご希望の場合は以下までお問合せ下さい。



関東化学株式会社 試薬事業本部

東京都中央区日本橋本町3-11-5 03(3667)6471
大阪府中央区瓦町2-5-1 06(6222)2796
福岡市博多区東比恵2-22-3 092(414)9361

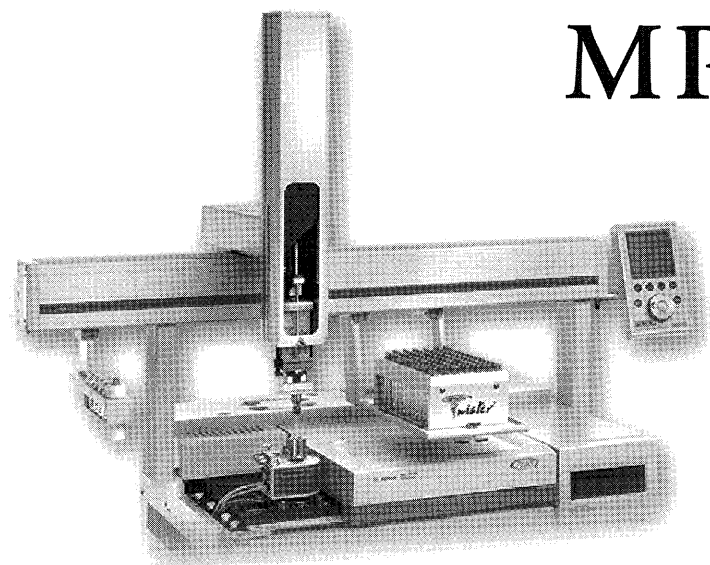
《 <http://www.kanto.co.jp> E-mail:instru-info@gms.kanto.co.jp 》



GERSTEL

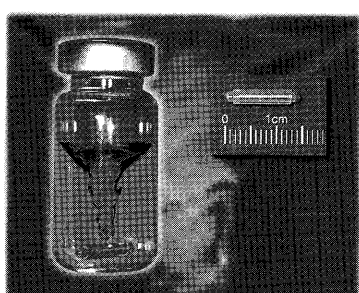
ゲステルより 発進、発信、発新

MPS2 - Multi Purpose Sampler 2



GERSTEL社 MPS2-TDUによる加熱脱着

Twister



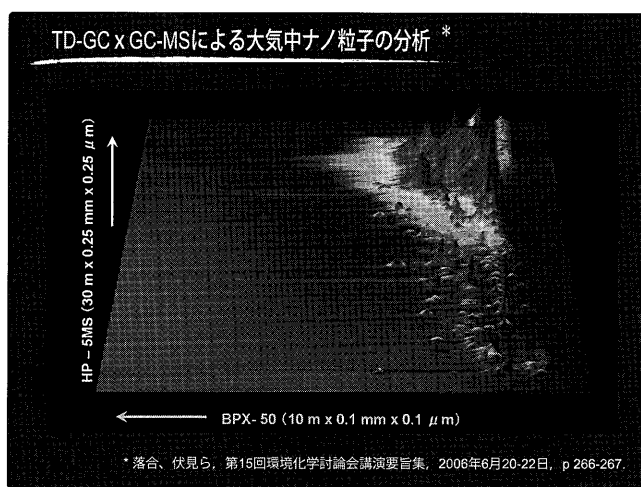
GERSTEL社 TwisterによるSBSE

ZOEX KT 2006

極上のGC技術

GC x GC

- 超高分離
- 超高感度
- 究極のキャピラリGC



GERSTEL

ゲステル株式会社

〒152-0031 東京都目黒区中根2-13-18 第百生命都立大駅前ビル
TEL:03-5731-5321,e-mail:info@gerstel.co.jp
URL:www.gerstel.co.jp

Curie Point Injector

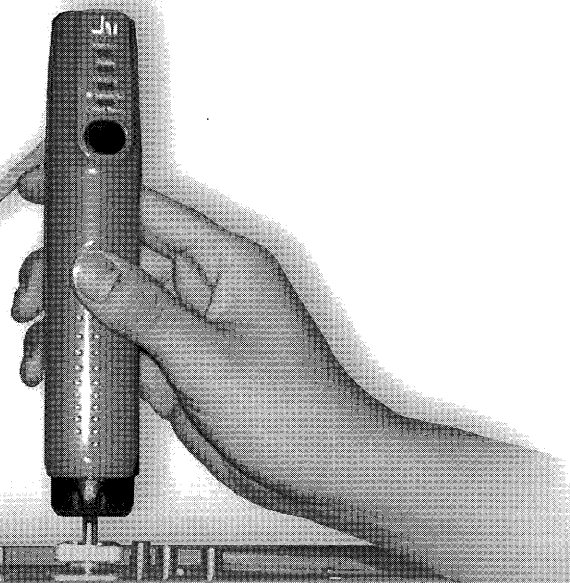
— Potable Pyrolyzer —

JCI-22 for GC/MS

マイクロシリンジと同じ動作で、
固体・液体・(発生)ガス試験など
GC/MSに導入できる世界初のインジェクター

JCI-21がさらに進化!

軽量化、デザイン一新
より多機能に
よりポータブルに



- 従来のパイロライザー（熱分解装置）の設置の手間は不要
- JCI-22のプローブをGC/MSの注入口に突刺すだけで、熱分解-GCを実現
- 試料導入後、試料管及びニードルはその都度洗浄（または交換）可能

高分子分析の未来と取り組む！

JAI

日本分析工業株式会社

URL : <http://www.jai.co.jp/> E-mail : sales-1@jai.co.jp

□本社・工場：〒190-1213
□大阪営業所：〒532-0002

東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208
大阪市淀川区東三国5-13-8-303

TEL 042-557-2331 FAX 042-557-1892
TEL 06-6393-8511 FAX 06-6393-8525

LECO®



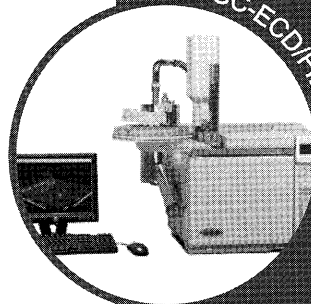
Real Comprehensive GCxGC!

最近話題となる2D GC技術には、それぞれ発揮できる性能が異なります。唯一LECO社のコンプリヘンシブ（包括的）GCxGCのみが増大するピークキャパシティやより高い感度に必要とされる正確な分離を行うことができます。そして全てのガスを2つのカラムに送り込むことでLECO社の包括的GCxGCは、今まで分離・検出が不可能であった非常に複雑な試料にも最適な高分解能を提供することが可能です。つまり、包括的GCxGCはハートカットなどの2D GCとは異なり、一次元目のカラムで分離され溶出してくるガスの全てを導入するため一度で全領域の分析が行えるのでピークキャパシティが高まり、十分な分析データを蓄積できると共に分析者の労力を大幅に軽減することができます。

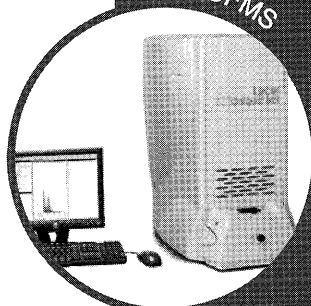
この包括的2D GCは、お客様のニーズに合わせFID, ECDまたはTOFMS検出器と組み合わせることができます。

特色

- ・統合ソフトウェア
- ・独立して温度制御が可能な二次オープン
- ・コスト効率の優れたモジュレータ（熱脱着機構）
- ・全てのガスを導入する2つのカラム



GCxGC-ECD/FID



LC-TOFMS



ISO 9001
Certification
No. FM 24045

LECO ジャパン株式会社

URL: <http://www.leco.co.jp> www.leco.com

東京本社 〒141-0031 東京都品川区西五反田3-9-23
大阪支店 〒560-0023 大阪府豊中市岡上の町2-6-7
九州営業所 〒804-0003 北九州市戸畑区中原新町2-1 (北九州テクノセンター)

TEL(03)3493-7231 (代) FAX(03)5496-7935
TEL(06)6849-7466 (代) FAX(06)6842-2260
TEL(093)884-0399 (代) FAX(093)873-1190

© 2006 LECO Japan Corporation

Inorganic · Organic · Mass Spectrometry · Spectroscopy · Inorganic · Organic

ガスクロマトグラフィー研究懇談会運営委員名簿(2006年11月現在)

委員長	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
副委員長	前田 恒昭	(独)産業技術総合研究所
	代島 茂樹	横河アナリティカルシステムズ(株)
会計	金子 広之	東京化成工業(株)
	山田 郁	ライオン(株)
庶務	工藤 信一	(財)化学物質評価研究機構
	中里 正光	ジーエルサイエンス(株)
委員	秋山 賢一	(財)日本自動車研究所
	大橋 眞	エス・ジー・イー・ジャパン(株)
	臼倉 浩一	(株)パーキンエルマー・ジャパン
	神田 広興	ゲステル(株)
	栗田 信二	(株)日立ハイテクサイエンスシステムズ
	越 裕之	(株)日立ハイテクノロジーズ
	斉藤 壽	(株)島津製作所
	佐々野 僚一	(株)アイスティサイエンス
	佐藤 博	長崎国際大学
	杉田 和俊	(株)ダイヤ分析センター
	竹内 正博	(有)GC技術研究所
	中釜 達朗	首都大学東京都市環境学部
	中村 貞夫	横河アナリティカルシステムズ(株)
	古野 正浩	ジーエルサイエンス(株)
	本田 俊哉	(株)日立製作所
	水石 和子	都立健康安全研究センター
	森川 正己	(株)島津ジーエルシー
	山上 仰	西川計測(株)
	吉見 哲夫	(株)日立ハイテクサイエンスシステムズ
	和田 豊仁	(株)島津製作所
	渡辺 征夫	国立保健医療科学院
	渡辺 忠一	フロンティア・ラボ(株)
事務局	田中 久光	(社)日本分析化学会

○本研究懇談会のホームページ

<http://www.apchem.metro.ac.jp/~nakagama/GC/index.html>

では、研究会のご案内、入会などに関する情報がご覧いただけます。

○事務局住所:〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ 304号

(社)日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会事務局

TEL: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572

「クロマトグラフィーで迫る話題物質の分析」

(第 279 回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会 講演要旨集) ¥2,000 円

2006 年 12 月 8 日 初版第 1 刷

編集兼発行人 社団法人 日本分析化学会
発行所 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2
五反田サンハイツ 304 号
社団法人 日本分析化学会
電話 : 03-3490-3351、FAX : 03-3490-3572

©2006, The Japan Society for Analytical Chemistry

