

「地球規模の環境汚染」

(第 286 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

2007年12月7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)、エス・ジー・イー
ジャパン(株)、大塚製薬(株)、関東化学(株)、ゲステル(株)、サーモフィッシャ
ーサイエンティフィック(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)、日本ミリポア(株)、(株)パーキンエルマー・ジャパン、
バリアンテクノロジーズ・ジャパンリミテッド、(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) (本研究懇談会運営委員・エス・ジー・イージャパン) 大橋 眞

基調講演(10:05-12:05)

10:05-11:05 (座長 渡辺征夫)

「**黄砂の長距離輸送と東アジアの大気環境**」

(国土交通省気象庁気象研究所) 三上正男

11:05-12:05 (座長 齋藤 壽)

「**POPs および POPs 候補物質の地球規模の汚染の過去復元と将来予測**」

((株)島津テクノロジー) 高菅卓三

(昼休み) 12:05-13:00

主題講演(13:00-15:00)

13:00-13:40 (座長 大橋 眞)

「**塩素系芳香族化合物の全異性体分析と環境モニタリング**」

(兵庫県健康環境科学研究所) 中野 武

13:40-14:20 (座長 代島茂樹)

「**PFOS の測定と汚染の現状**」

(岩手県環境保健研究センター) 齋藤憲光

14:20-15:00 (座長 神田広興)

「**大気中の有害大気汚染物質の安定同位体比計測による発生源推定法の研究**」

(日本自動車研究所) 秋山賢一

(休憩) 15:00-15:20

技術講演(15:20-17:20) (座長 安藤 晶、山上 仰)

15:20-15:40

「**シリンジニードル一体型固相カートリッジ(MEPS)を用いた新しい前処理の形—MEPS の紹介**」

エス・ジー・イージャパン(株) 中島信行

15:40-16:00

「**ポリマーの光・熱・酸化劣化評価法のための新しいオンライン UV/Py-GC/MS 法 の開発といくつかの応用分析例**」

フロンティア・ラボ(株) 穂坂明彦

16:00-16:20

「**GC/MS/MS 分析のご紹介**」

サーモフィッシャーサイエンティフィック(株) 杉立久仁代

16:20-16:40

「**キャピラリーフローテクノロジーを用いたアプリケーションの紹介**」

アジレント・テクノロジー(株) 関口 桂

16:40-17:00

「**MDGC/MS システムの環境分析への適用**」

(株)島津製作所 平岡敬朗

17:00-17:20

「**GCxGC-MS の環境分析への応用**」

ゲステル(株) 落合伸夫

閉会挨拶(17:20-17:30)

(本研究懇談会委員長・都立大名誉教授) 保母敏行

意見交換会(18:00-20:00)

SECRET

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

CONFIDENTIAL - SECURITY INFORMATION

《基調講演》

「黄砂の長距離輸送と東アジアの大気環境」

(国土交通省気象庁気象研究所) 三上正男

「POPs および POPs 候補物質の地球規模の汚染の過去復元と将来予測」

((株)島津テクニサーチ) 高菅卓三

<MEMO>

MEMO FOR THE RECORD

1. はじめに (スライド2~3)

大陸の砂漠乾燥域で強風に伴い発生するダストストームは、気象災害として甚大な損害を地域に与えるばかりではなく⁽²⁾、近年は地球規模の大気環境や気候に与える影響が大きな問題となっている⁽³⁾。

2. 頻発する黄砂 (スライド4~10)

東アジアとくに中国・モンゴル・韓国ではダストストームやそれに伴う黄砂現象が大きな社会問題となっている⁽⁴⁾。また、ダスト(東アジアでは「黄砂」と呼ばれている)は日本でもしばしば環境基準値を超える事態を引き起こしており⁽⁵⁾、日中韓モンゴルの外務大臣会合や環境大臣会合でも、黄砂の警報と予報システムの構築は、最重要の議題となっている。東アジアのダストはその複雑な地表面条件⁽⁶⁾のため、発生域やメカニズムなどの実態は複雑である⁽⁷⁾。黄砂の記録は歴史時代から残されているが⁽⁸⁾、近年では2000年以降の発生数の増加が懸念されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

3. 黄砂と人為起源エアロゾルの混合 (スライド11~16)

東アジアは、内陸部に砂漠、沿岸部に経済発達地域を抱えており、それぞれダストとSO₂やNO_x等の人為起源エアロゾルの主要な発生域となっている⁽¹¹⁾。人為起源粒子は近年増加しており⁽¹²⁾⁽¹³⁾、その実態は観測でも捉えられている⁽¹⁴⁾。

4. ダスト(黄砂粒子)の発生と輸送 (スライド17~29)

ダストは、強風下で砂粒(〜100 μ m)が飛散し、その地面落下に伴いダスト粒子(0.1〜20 μ m)が上空に舞い上がることにより発生し⁽¹⁷⁾、上空の偏西風に流されて遠くまで運ばれる。著者らは新しく開発した測器⁽¹⁸⁾を用いてタクラマカン砂漠⁽¹⁹⁾やオーストラリア⁽²⁰⁾を行い、そのメカニズムは明らかとなりつつある⁽²¹⁻²⁴⁾。また近年ライダー⁽²⁵⁾を用いた観測⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾も行われると共に、モデルでの解明⁽²⁸⁾やデータ同化なども試みられ⁽²⁹⁾、実態解明や予測技術は大きな進展を見せている。

5. ダストモデルによる全球ダスト分布の再現 (スライド30~37)

気象研究所では全球スケールのダストモデルを開発し⁽³⁰⁾⁽³¹⁾、ダストの発生・沈着量や⁽³²⁾、全球分布⁽³³⁾⁽³⁴⁾ならびに日本へのダスト沈着量⁽³⁵⁾などを評価している。シミュレーションでは、アフリカや中東起源のダストが日本へ輸送される例も示されている⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。現在このモデルは、気象庁の黄砂予測にも利用されている。

6. ダストの環境・気候インパクト (スライド38~44)

大気中に滞留するダストは日射の散乱・吸収や氷晶核や凝結核として雲の生成に係わることにより気候に大きな影響を与えている⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。気象研のダストモデルを用いたダストの放射強制力評価⁽⁴⁰⁾やダストの氷晶核としての活性化から絹雲形成に至る過程の観測⁽⁴¹⁾なども行われている。また、新たな気候影響力として、雪面に沈着したダストがアルベド効果により極の氷床や寒冷・高山域に雪面融解を起こす事が問題となりつつあり⁽⁴²⁾、現在その解明に向けた研究がおこなわれている⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾。

1



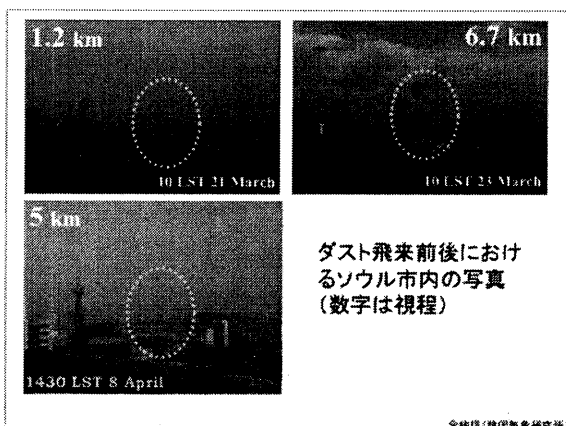
2



3



4



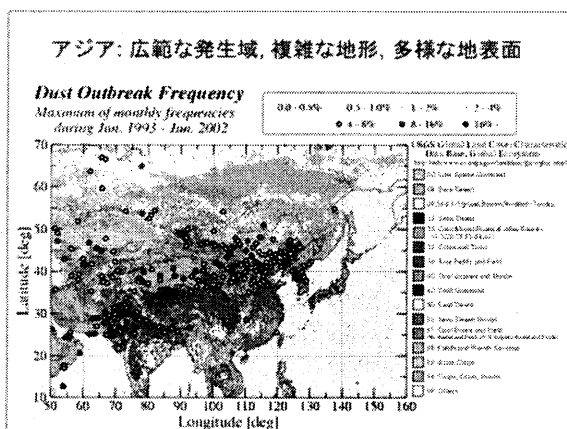
5

日本の大気汚染に係わる環境基準 (環境省)

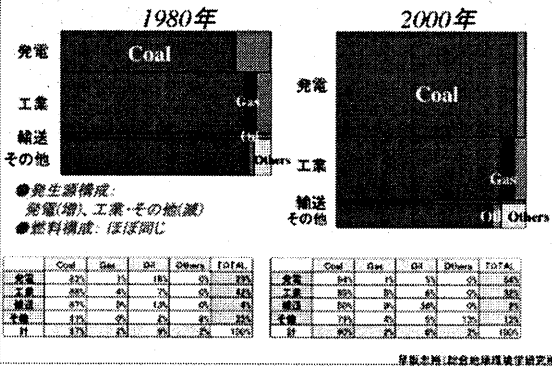
項目	環境基準 (2004年10月1日)	備考
PM ₁₀ (24時間)	1年平均値: 0.15 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.075 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.0375 mg/m ³ (24時間平均値)	PM ₁₀ の環境基準は、PM _{2.5} の環境基準の2倍である。
PM ₁₀ (24時間)	1年平均値: 0.15 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.075 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.0375 mg/m ³ (24時間平均値)	PM ₁₀ の環境基準は、PM _{2.5} の環境基準の2倍である。
PM _{2.5} (24時間)	1年平均値: 0.075 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.0375 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.01875 mg/m ³ (24時間平均値)	PM _{2.5} の環境基準は、PM ₁₀ の環境基準の半分である。
PM _{2.5} (24時間)	1年平均値: 0.075 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.0375 mg/m ³ (24時間平均値) 1年平均値: 0.01875 mg/m ³ (24時間平均値)	PM _{2.5} の環境基準は、PM ₁₀ の環境基準の半分である。

PM_{2.5}への関心、しばしば黄砂が環境基準値を超える事象

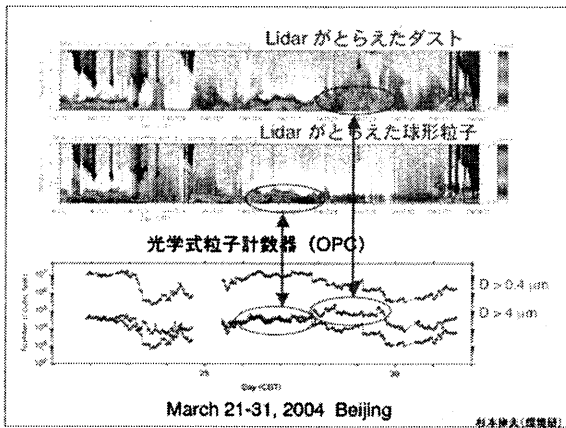
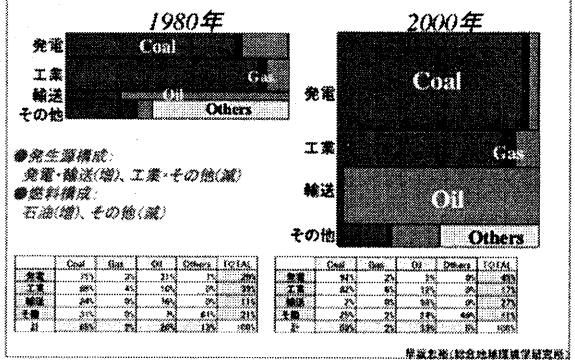
6



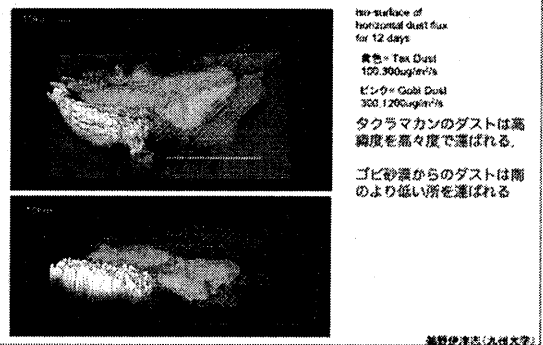
中国のSO₂排出量構成の変化



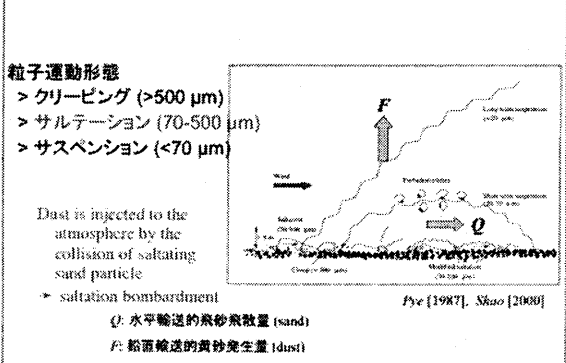
中国のNO_x排出量構成の変化



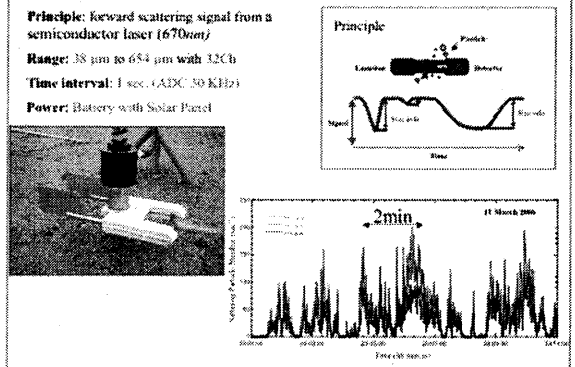
数値モデルで再現したタクラマカン砂漠(黄)とゴビ砂漠(ピンク)から発生したダスト輸送の三次元分布

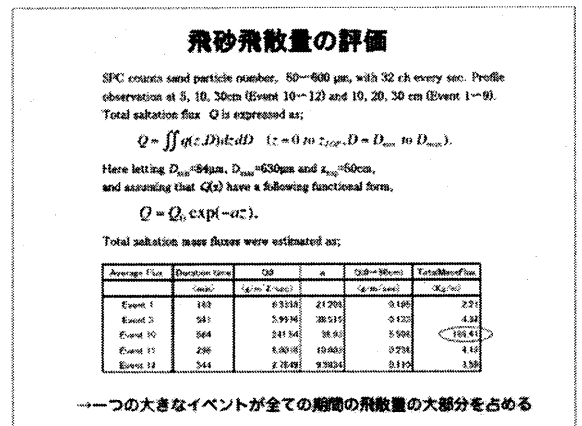
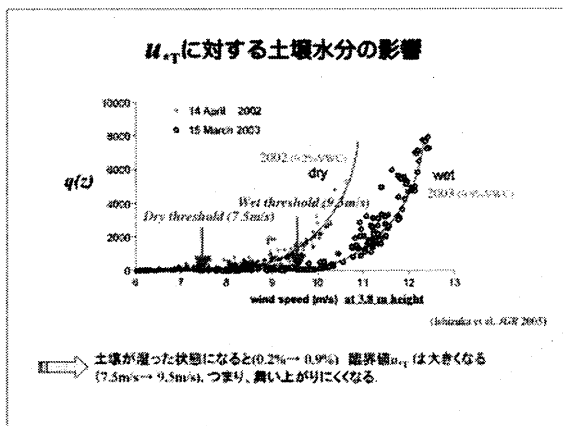
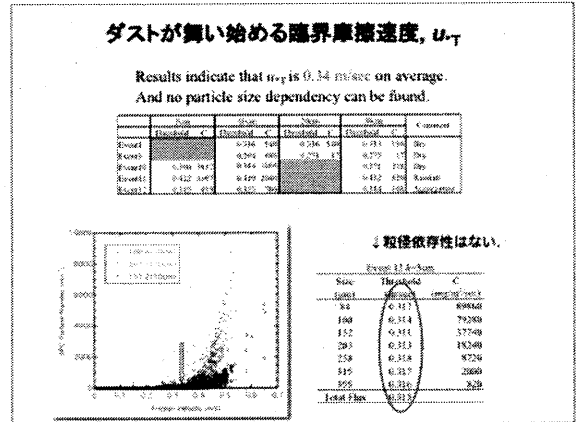
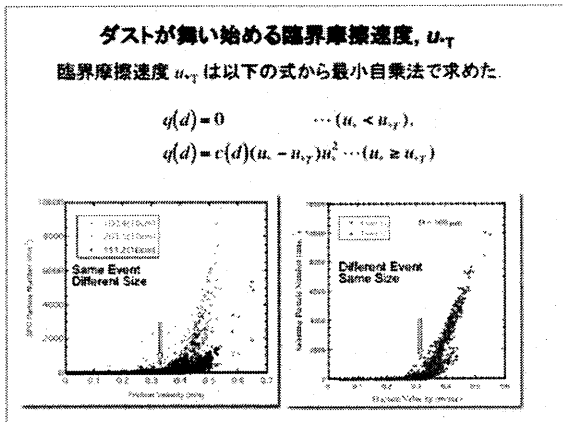
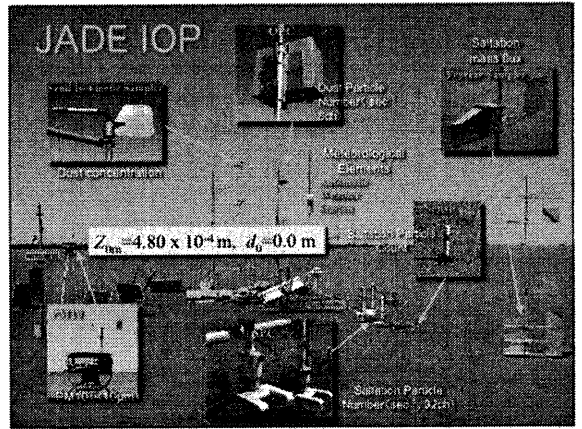
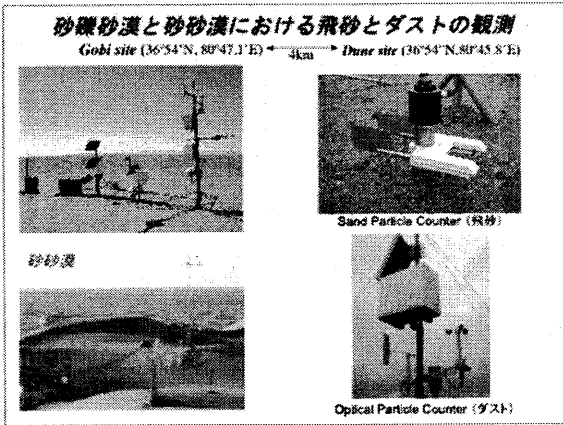


ダストの発生機構



SPC (飛砂粒子計数器)





ダストの分布を測定するLidar(ライダー)

国立環境研究所のライダーシステム

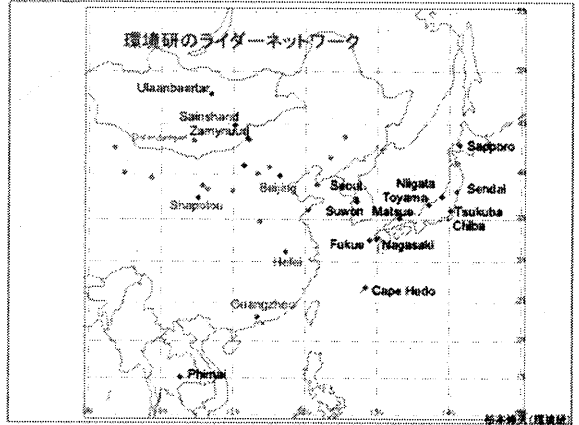
- 1. 二波長 (532nm, 1064nm)
→エアロゾルと雲の識別が可能
- 2. 非球形度の測定が可能(532nm)
→ダスト(黄砂粒子)と球形粒子の区別
- 3. 自動連続運用が可能→データも自動配信



Lidar in Toyama

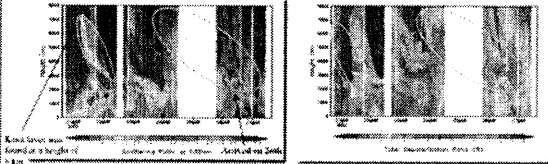
基本技法(環境誌)

環境研のライダーネットワーク

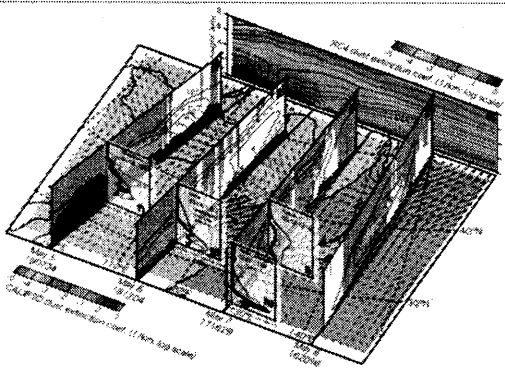
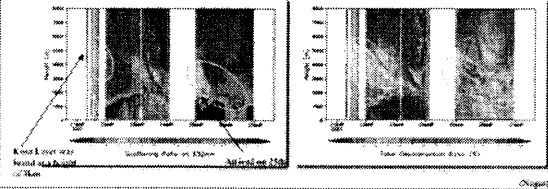


基本技法(環境誌)

つくば(気象研) From 21 to 26 March 2005, Dust layers were found in the middle layer in the troposphere at Naha and Tsukuba



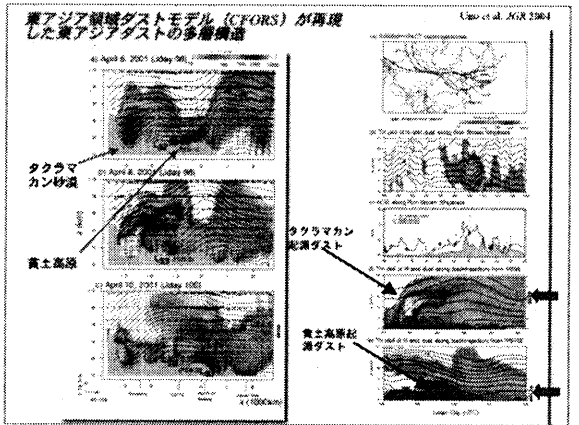
那覇(気象研) 黄砂が上空から次第に下層へ下りてくる様子が見える



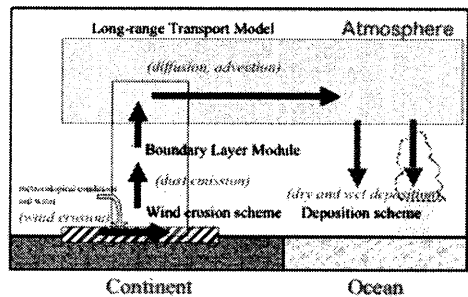
モデル(CFORs)とライダー情報と衛星搭載ライダー(CALIPSO)が作り上げた東アジア黄砂の三次元イメージ

基本技法(環境誌)

東アジア黄砂ダストモデル(CFORs)が再現した東アジアダストの多層構造



全球ダストモデルの開発 (Model of Aerosol Species in the Global Atmosphere)



MASINGAR is developed in MRI (Tanaka et al., 2003) to study the atmospheric aerosols (MD, BC, SS, SI) and related trace species.

全球ダストモデル: MASINGAR

- MRI-GCM-CTMをベースとして開発
 - T42L3D-V106L32 スベクトルモデル
- エアロゾル各種: ダスト(MD)、硫酸化合物(SA)、有機物(SO)、カーボン粒子(CB)、非水溶性粒子(IS)
- 物理過程
 - 粒子生成・成長、凝集・衝突、重力落下、雨によるウォッシュアウト
 - 湿性・乾性沈着
- ダスト粒子サイズ: 10 粒径 from 0.1 to 10 μm
- 地表面条件: 植生、土壌水分、雲量被覆、土地利用、土壌粒径、土壌精糖
- ダスト発生過程: サルチーションバンパードメントによる過程

$$\dot{Q}(D) = \frac{c_d(D) \rho_a v^2}{g} \left(1 - \frac{v_w(D)}{v} \right)$$

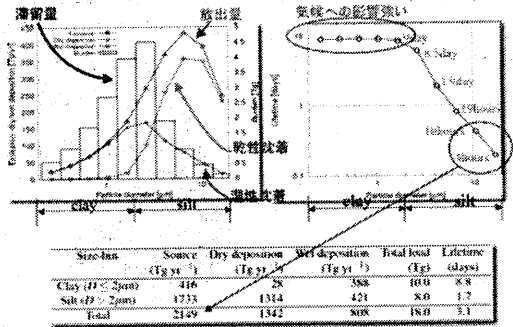
where $c_d(D) = 0.25 \times \frac{v_w(D)}{30}$

$$Q = \int_{D_0}^{\infty} \dot{Q}(D) \rho_a(D) dD$$

$$F(D_s, D_d) = \frac{2 D_s D_d}{3 \rho_a v_w(D_d)^2} \dot{Q}(D_s)$$

(Tanaka and Chiba, 2002, 2005)

ダストの(a) 放出、沈着及び滞留量と(b) 滞留時間の粒径依存性

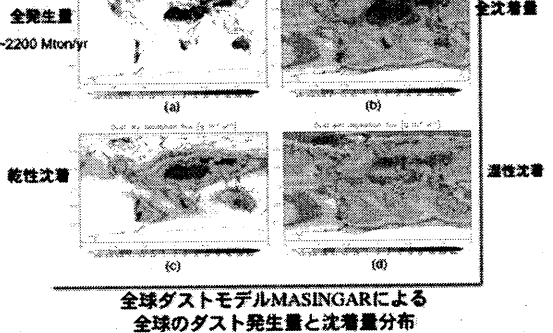


各大陸毎の発生量の比較

This study	Africa		Asia		America		Australia	
	North	South	Arabia	Central	East	North	South	
	1016 (47%)	52 (1.2%)	215 (10%)	240 (11%)	594 (18%)	14 (0.6%)	80 (4.3%)	101 (1.2%)
Werner et al. (2002)	693 (68%)	90 (9%)	101 (9.9%)	413 (40%)	594 (58%)	8 (0.8%)	18 (1.8%)	32 (3.2%)
Zender et al. (2003a)	901 (46%)	16 (0.8%)	143 (7%)	296 (15%)	594 (30%)	8 (0.4%)	18 (0.9%)	32 (1.6%)
Ginsburg et al. (2004)	438 (20%)	16 (0.7%)	143 (6.5%)	296 (13%)	594 (27%)	8 (0.4%)	18 (0.8%)	32 (1.5%)
Mäder et al. (2004)	517 (24%)	16 (0.7%)	43 (2.0%)	163 (7.5%)	301 (14%)	8 (0.4%)	18 (0.8%)	32 (1.5%)

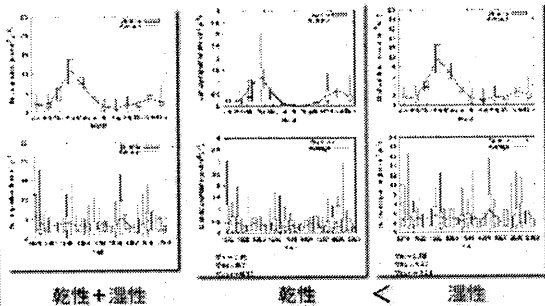
- サハラが最大 (517-1430 Tg yr⁻¹; 47-69%)
- アジアとオーストラリアはモデルによる評価差が大きい (50 ~ 400 Tg yr⁻¹; 4.9-18%)

(Tanaka and Chiba, 2002, 2005)



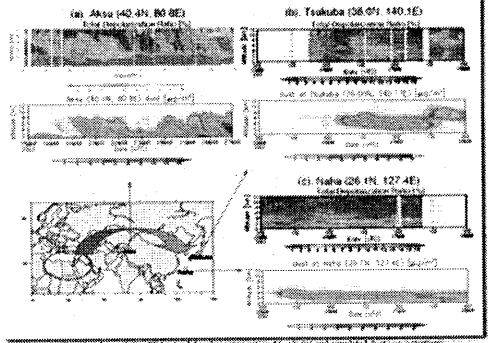
(Tanaka and Chiba, 2002, 2005)

MASINGARによる日本へのダスト沈着量
季節変化と年々変動



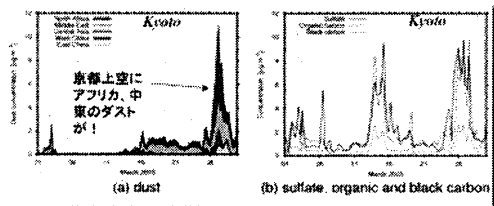
(Tanaka 2005)

MASINGAR がシミュレートした長距離輸送 (19-26 March 2003)



(Tanaka et al., Atmos. Environ. 2005)

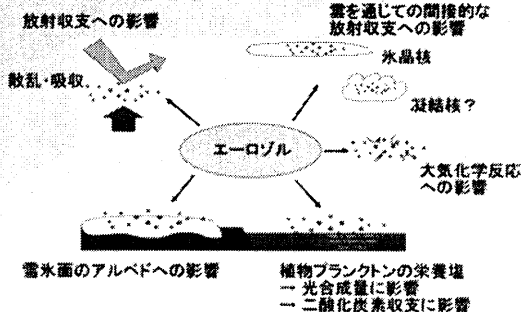
大陸を超えるダストの超長距離輸送



Temporal changes of (a) dust concentration from different source regions, and (b) sulfate, organic, and black carbon concentrations in Kyoto (33°N, 135°E) during March 2003. The concentrations are averaged from the ground surface to about 3000 m. Dust concentrations from regions not listed in the figure legend are also plotted, but they are negligible.

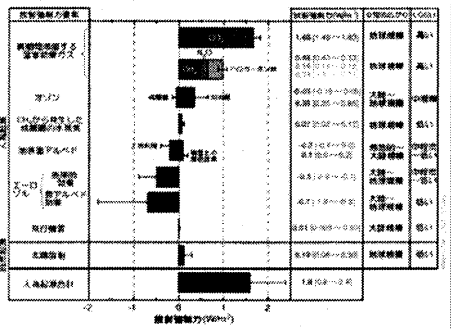
(Tanaka et al., Atmos. Environ. 2005)

ダストエアロゾルの気候への影響

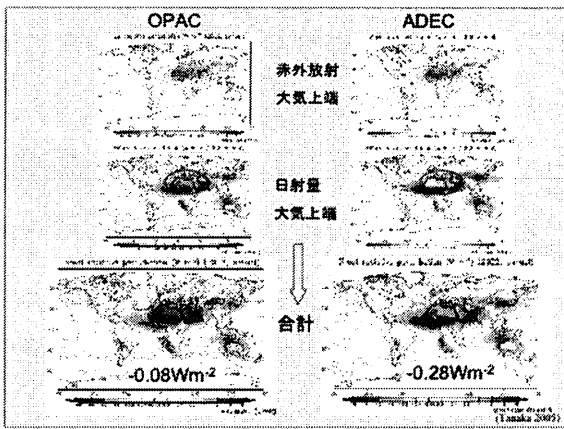


田中倉吉 (執筆)

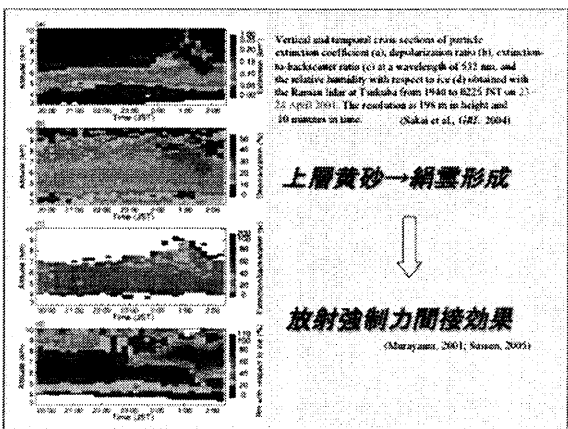
何が温暖化を引き起こしているのか



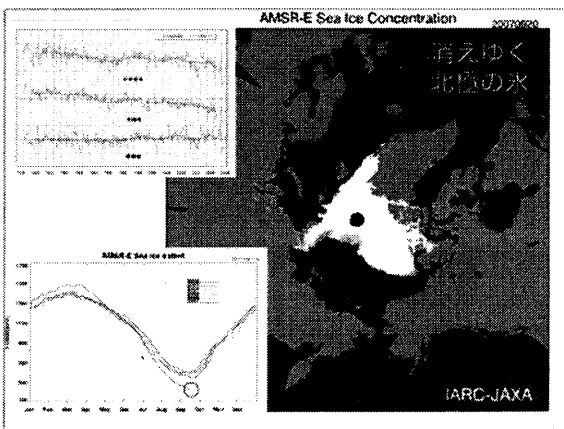
相対的に温暖化する傾向のある尺度として、「放射強制力」が使われる。これは、地球-大気システム全体のエネルギーのバランスをどれだけ変化させるかを表すもので、+ (正) の場合は地球を冷却させる (冷くする)、- (負) の場合は温暖化させる (温かくする) 働きを示している。

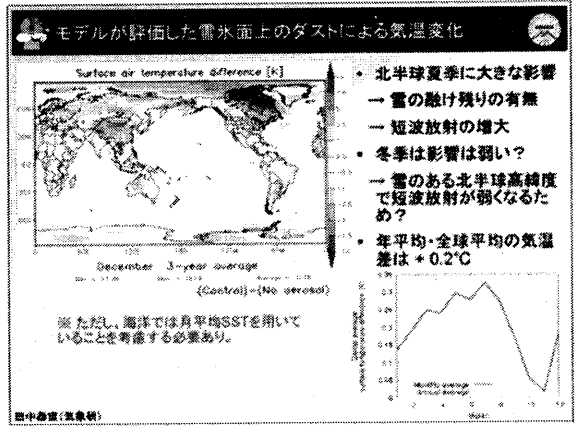
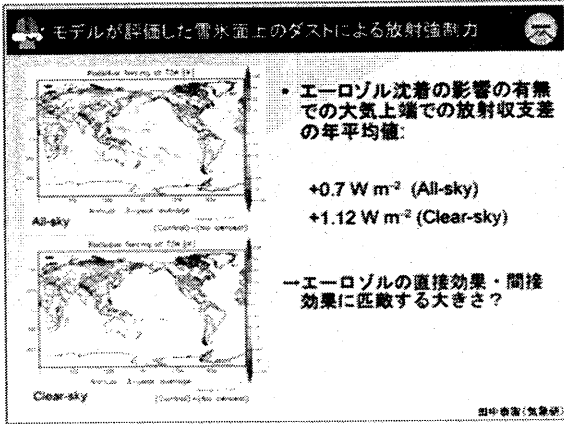


(Tanaka 2005)



(Murayama, 2001; Saito, 2004)





<MEMO>

POPs および POPs 候補物質の地球規模の汚染の過去復元と予測

株式会社 島津テクノロジー 高菅 卓三
(愛媛大学 沿岸環境科学研究センター 客員教授)

残留有機汚染物質(POPs)とその候補物質による汚染の過去復元と将来予測について、愛媛大学沿岸環境科学研究センター (CMES) での研究成果を中心に報告する。また、新規化学物質の分析技術として GC-TOFMS を利用した成果を併せて報告する。さらに東京で開催された Dioxin2007 の概要報告も併せて行う。

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) が 2004 年 5 月に発効し、PCBs など 12 種類の有機塩素化合物について、生産・使用の規制や非意図的生成の削減が世界規模で実行されることになった。条約の対象となった POPs のほとんどは、先進諸国および多くの途上国ですでに生産・使用・流通が禁止され、その環境汚染レベルは低減傾向にある。

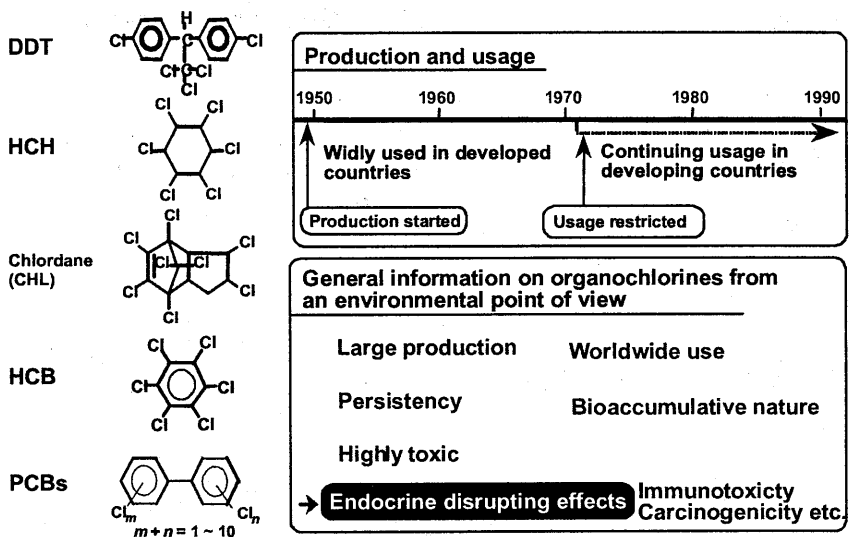
一方、現在生産・使用されている物質の中には、既存の POPs に物理化学的性質が類似し、地球規模での汚染の拡大と生態リスクが懸念される物質、すなわち「POPs 候補物質」があり、POPs 条約締約国会議において対象物質に加えるよう提案され、国際的に本格的な規制が検討される段階に至っている。例えば有機臭素系難燃剤や撥水材、表面処理剤、消化剤等として利用されている有機フッ素化合物は、最近までヒトや環境中の汚染レベルが上昇し、その動向について大きな学術的・社会的関心を集めている。

しかしながら、これら新規に登場した POPs 候補物質のモニタリング調査やリスク評価の研究は欧米や日本などの先進諸国が中心で、途上国の汚染実態はほとんど明らかにされていない。経済成長の著しいアジアの途上国では、廃棄物の不適正処理や公害の発生、深刻化する化学汚染などが報告されており、今後 POPs 候補物質による汚染も顕在化する怖れがある。

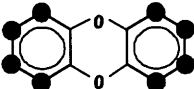
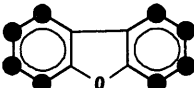
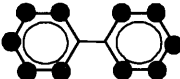
愛媛大学ではアジアの途上地域を中心にその汚染実態の解明、環境動態解析、生物濃縮、経年変化等を継続して研究中であり、貴重な研究基盤「生物環境試料バンク (es-BANK)」の保存試料 (約 1,300 種類、10 万検体の試料数) を有効に活用している。es-Bank は、新たな化学物質の汚染の実態解明、過去の復元、将来予測などにも有効に活用されると思われる。

海棲哺乳類の脂皮や肝臓には PCB、有機塩素系農薬をはじめとする POPs 等が比較的高濃度で確認されているが、近年では臭素系難燃剤やその新規代替物質、生体内代謝物、天然由来の有機ハロゲン化合物等の報告例がある。また、環境中の化学物質には、廃棄物の焼却等の熱プロセスや塩素処理など化学反応や光化学反応プロセスから未確認の化合物も生成する可能性がある。既存の環境汚染物質のみならず、さまざまな有機ハロゲン化合物を中心に天然化学物質も含め、人工化学物質特に意図的生成と非意図的生成による物質など対象物質を広げ、化学物質の環境特に生物への暴露の状況を把握することは重要なことである。

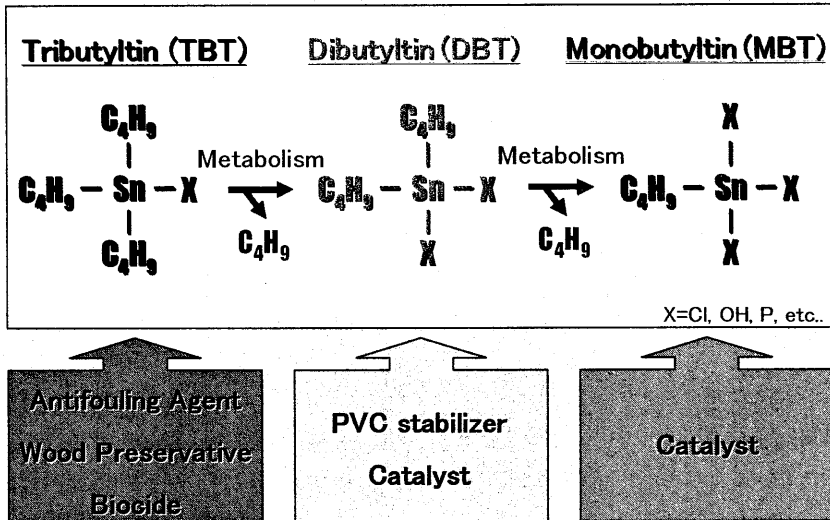
Persistent Organochlorines



Dioxin and Related Compounds

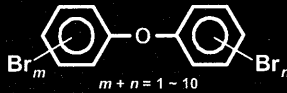
		Isomer Numbers	
		Theoretical	Highly Toxic
PCDDs		75	7
PCDFs		135	10
Coplanar PCBs		209	12

Chemical Structure and Major Use of Butyltin Compounds



Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)

- Common additive flame retardants
- Used in high impact polystyrene, polyurethane foam, textile coatings, plastic products, etc.
- Structure and properties are comparable to persistent toxic substances (PTS) such as PCBs and DDTs
- Biological effects
 - Alteration of thyroid homeostasis by hydroxylated metabolites
 - Neurobehavioral effects
 - Immunotoxicity



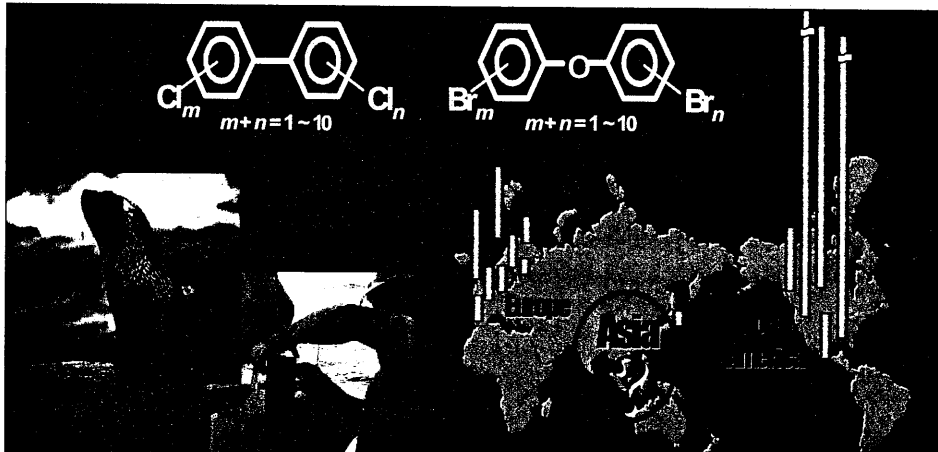
Fire retarded goods





Electronics
 Electric devices
 Building materials
 Polymers
 Textiles


Cl_m-c1ccc(cc1)-c2ccc(Cl_n)cc2
 $m+n=1\sim 10$

Br_m-c1ccc(Oc2ccc(Br_n)cc2)cc1
 $m+n=1\sim 10$




GLOBAL COE
EHIUE UNIVERSITY


Environmental Specimen Bank by Global Monitoring


CENTER FOR MARINE ENVIRONMENTAL STUDIES

海棲哺乳動物におけるPOPs汚染の顕在化・長期化



海洋生態系における
ハイリスクアニマル
長期の汚染モニタリング
に適した「指標生物」

生理・生態的要因

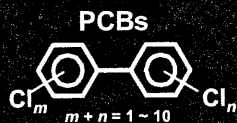
- 食物連鎖上の高次生物・長寿命
- 分厚い皮下脂肪(脂皮)の存在
- 母乳を介した母子間移行
- 弱い薬物代謝能力

環境的要因

- 熱帯・亜熱帯の途上国などにおける
POPsの使用継続
- 海洋環境＝POPsの最終的な到達
点・貯まり場

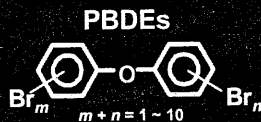
POPsおよびその候補物質による汚染の経時的変化

既存のPOPs



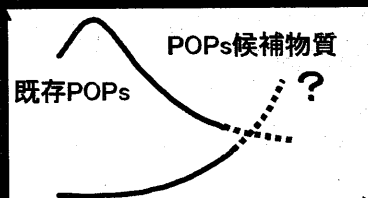
- 日本: 1970年代に生産・使用禁止
- スtockホルム条約 (POPs条約) 等による国際的な規制・対策

POPs候補物質



- 物理化学的特性や毒性がPOPsに類似
- 使用の継続、近年における汚染レベルの上昇

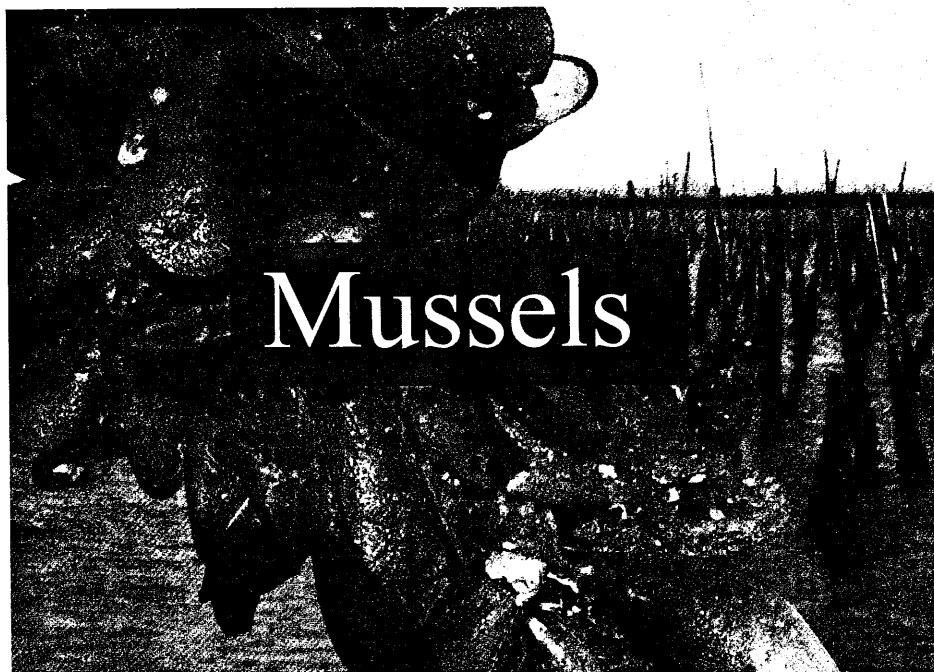
汚染
レベル

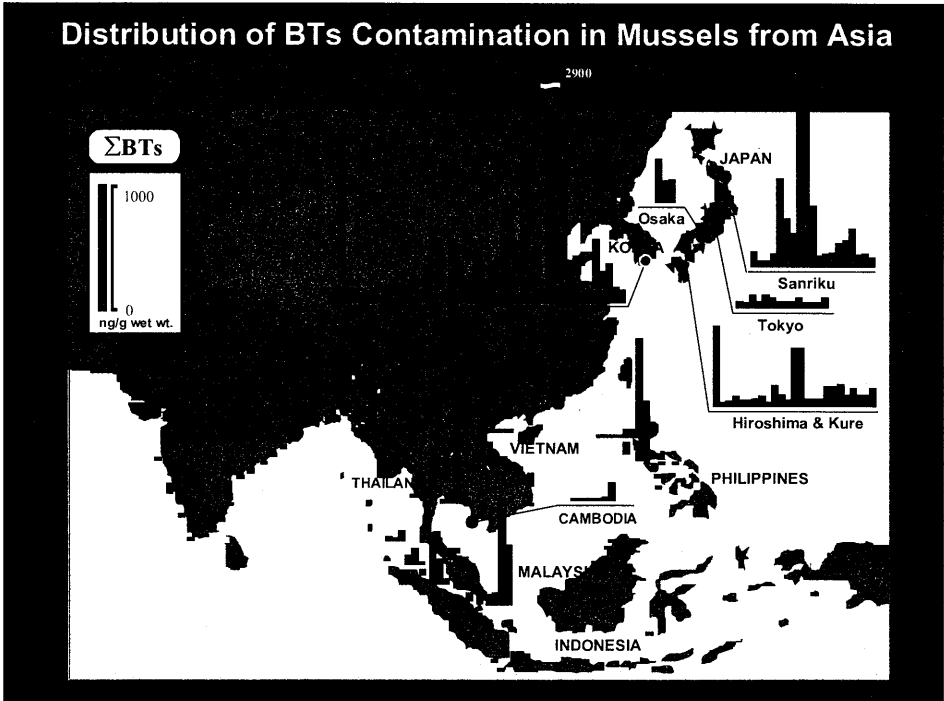
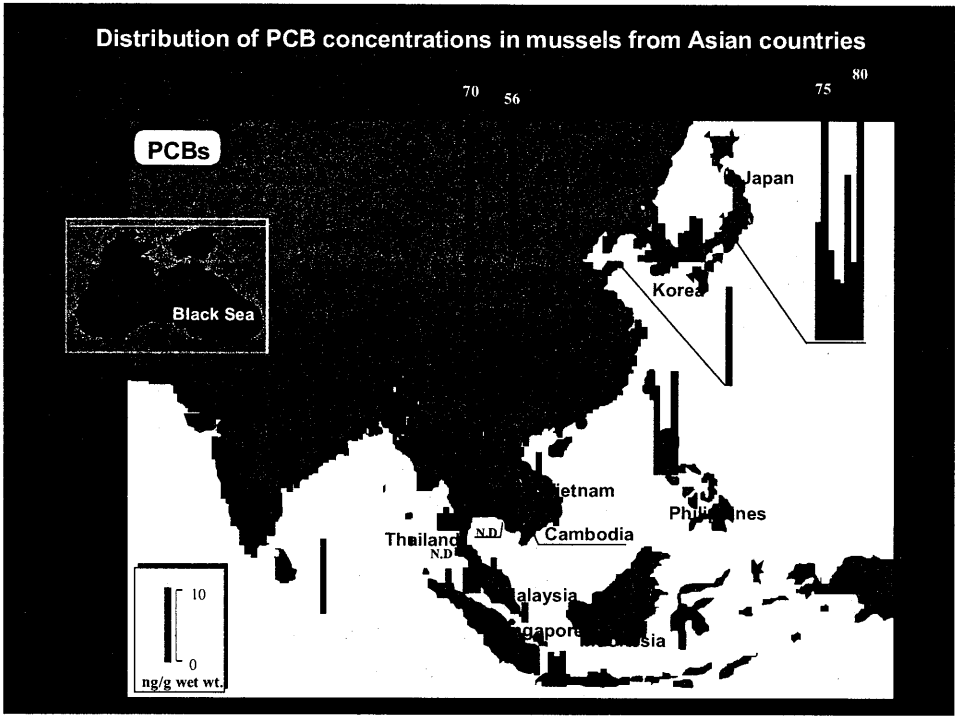


過去

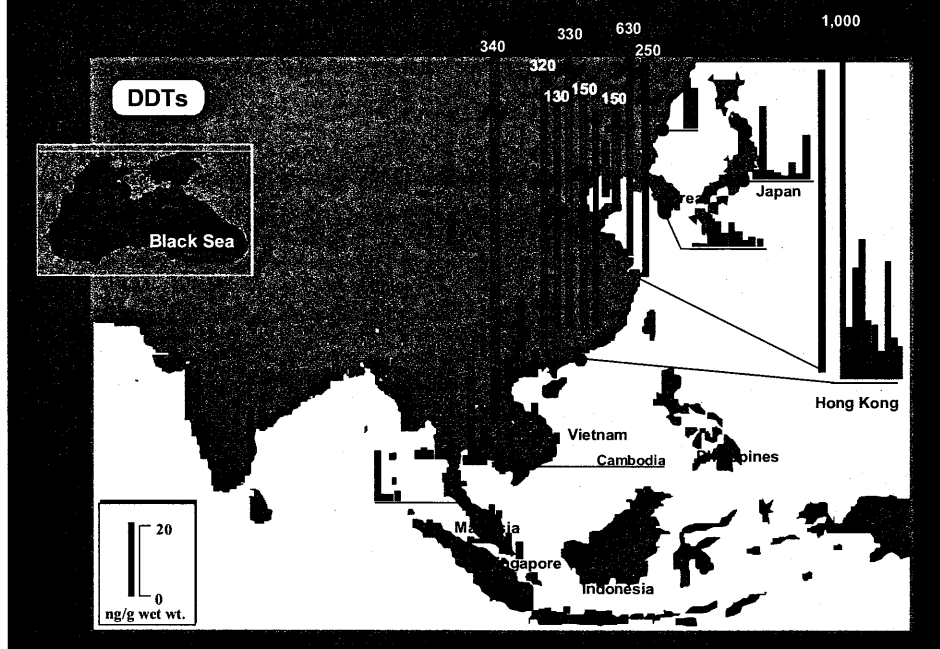
現在

未来

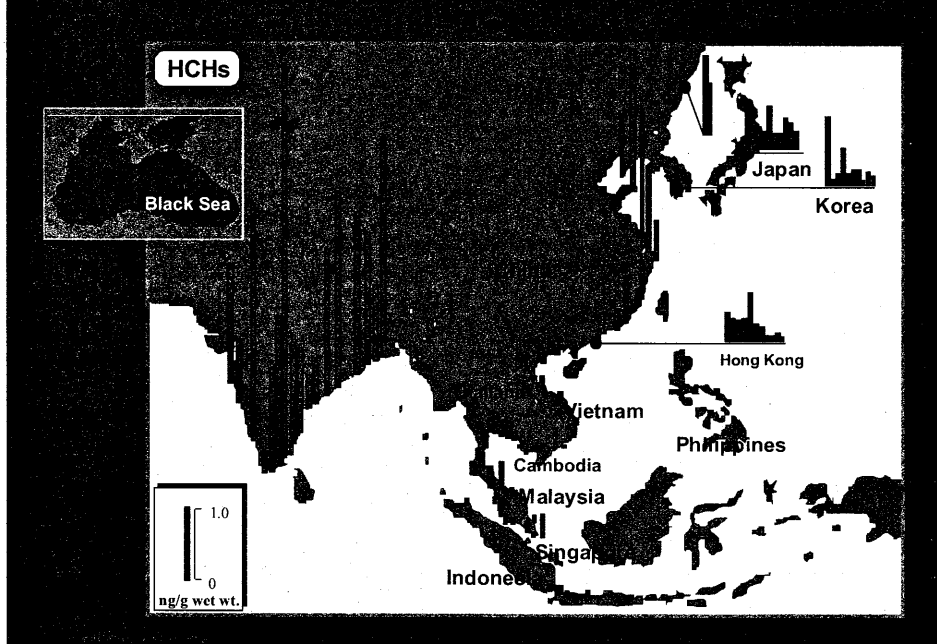


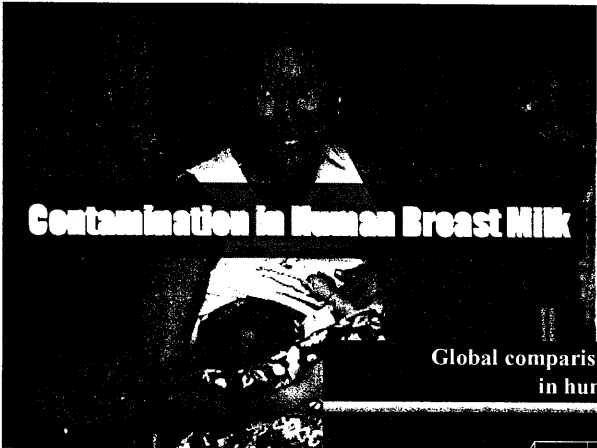


Distribution of DDT concentrations in mussels from Asian countries

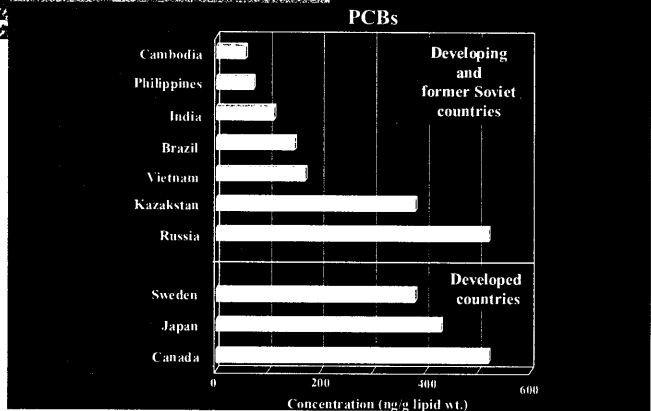


Distribution of HCH concentrations in mussels from Asian countries

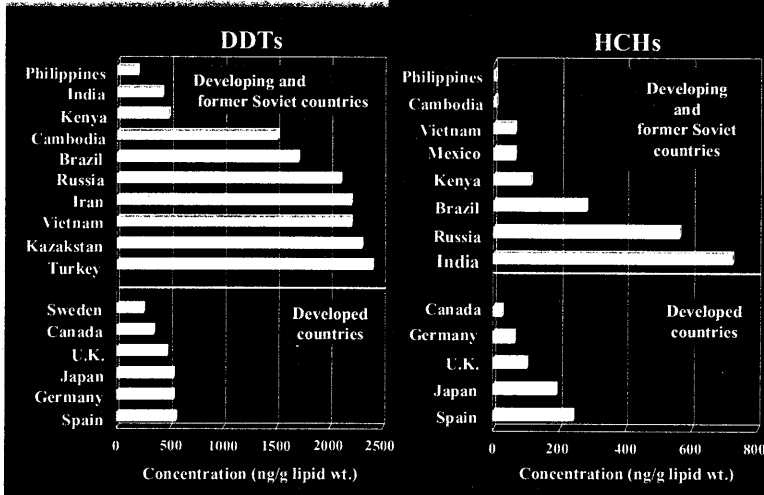




Global comparison of PCBs concentrations in human breast milk



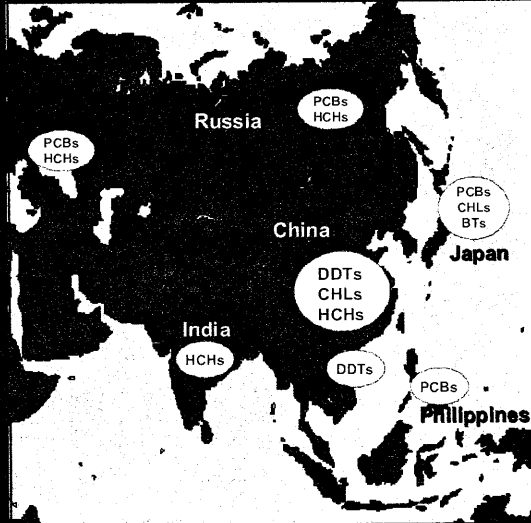
Global comparison of DDTs and HCHs concentrations in human breast milk



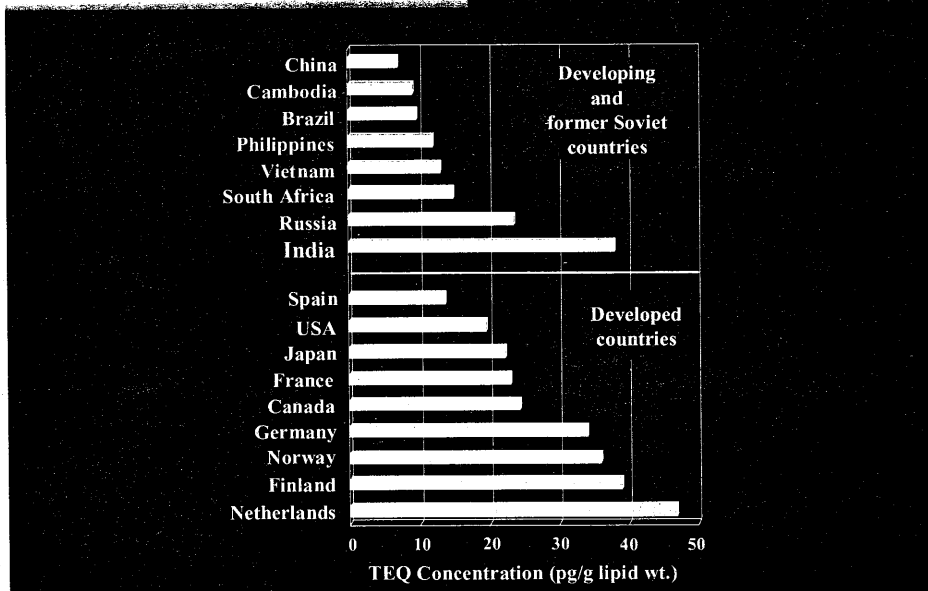
Probable emission sources of POPs

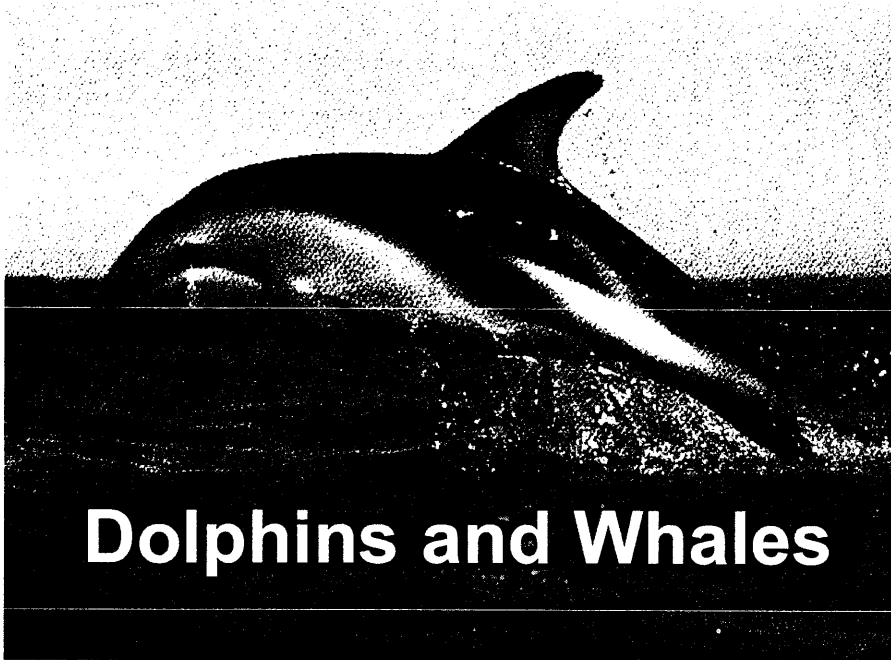
Top three countries found with higher concentrations of OCs in mussels

Chemical	Countries		
	1	2	3
PCBs	Japan	Russia	Philippines
CHLs	Japan	China	Hong Kong
DDTs	China	Hong Kong	Vietnam
HCHs	India	Russia	China



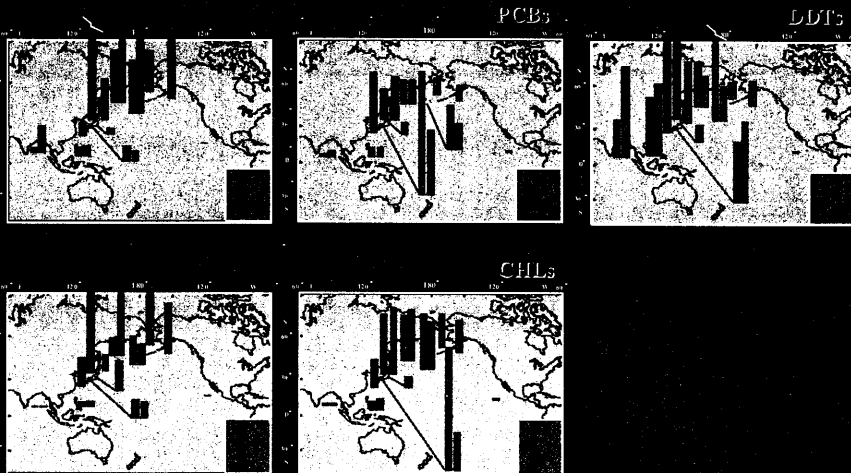
Global comparison of dioxin related compounds Concentrations in human breast milk

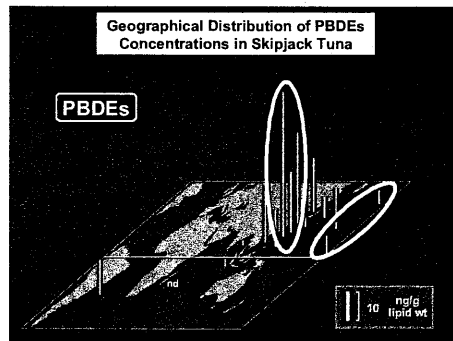
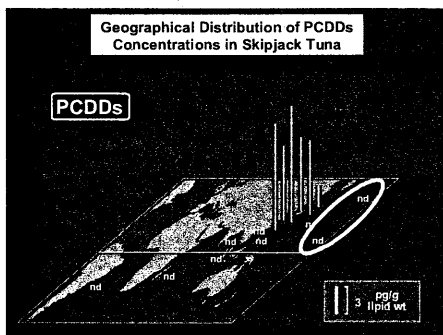
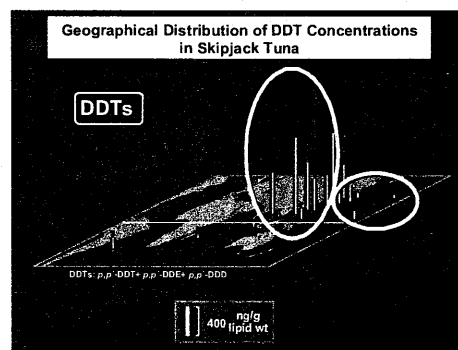
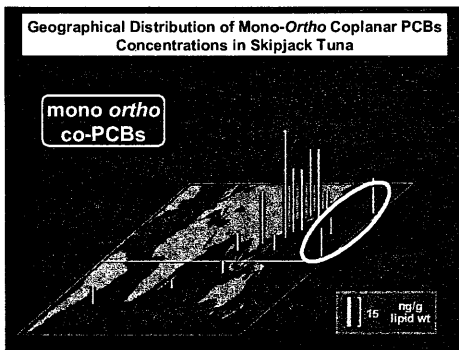
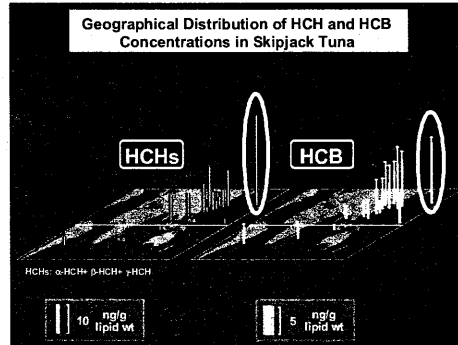
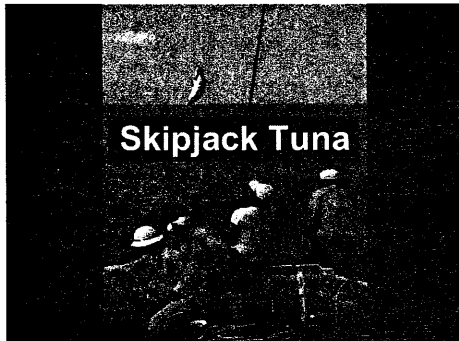




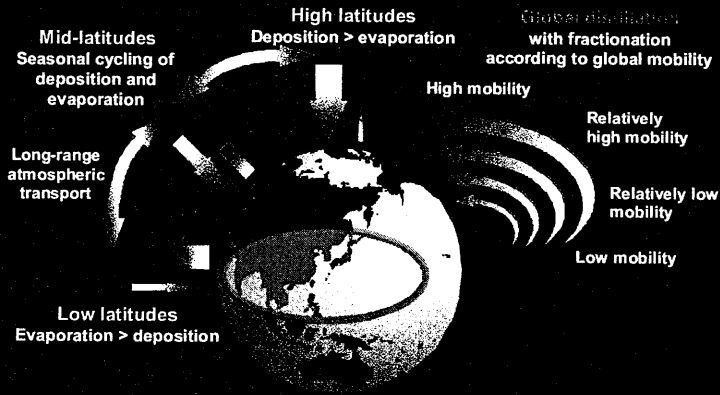
Dolphins and Whales

Distribution of PCBs, DDTs, HCHs, CHLs and HCB Residue Levels ($\mu\text{g/g}$ wet wt) in Cetaceans from Various Locations of the North Pacific, Indian Ocean and Nearby Seas





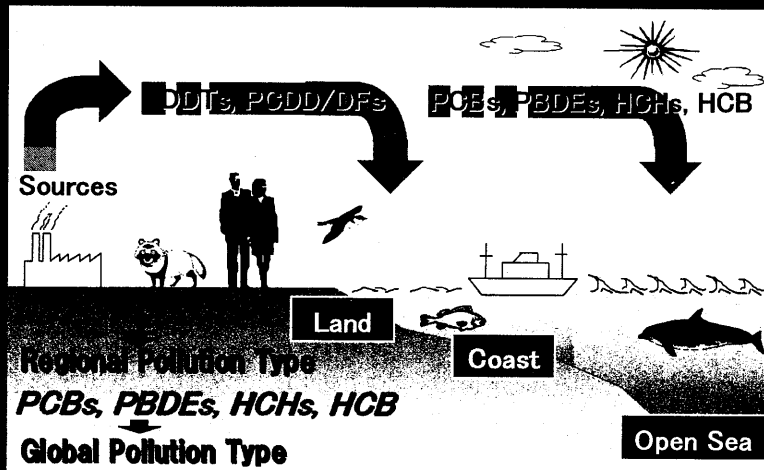
地球規模でのPOPs動態にみるアジア地域の重要性 ³⁾



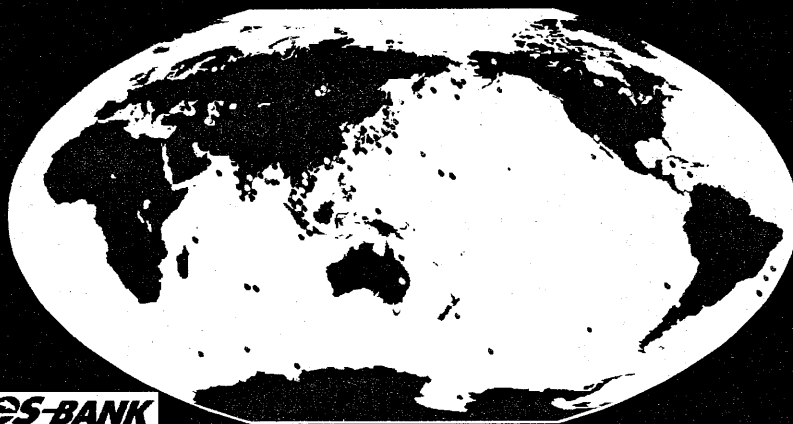
Cited from Wania and Mackay (1996)

アジア地域における人間・産業活動の活発化は地球規模の汚染を引き起こす「発生源」となりうる

Environmental Behavior of POPs and Related Compounds



愛媛大学生物環境試料バンク(es-BANK)



試料	魚類	両生類	鳥類		海棲哺乳類		陸上哺乳動物	ヒト	全体
			●	○	鯨類	鯨脚類			
生物種	735	8	356	49	24	26	-	1236	
検体数	17374	2231	26642	29048	8724	2956	4087	99932	

汚染の過去復元に用いた試料(es-BANK保存試料)

キタオツセイ

1972-1998
♀ n=35

堆積物柱状試料 (東京湾)

カズハゴンドウ

1982-2006
♂ n=15

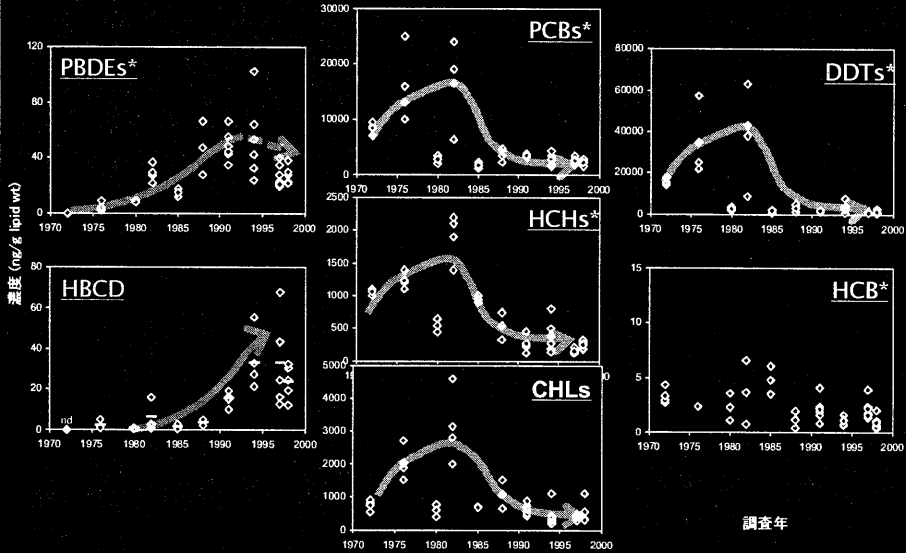
スナメリ

1990-2000/01
♂ n=12

スジイルカ

1978-2003
♂ n=20

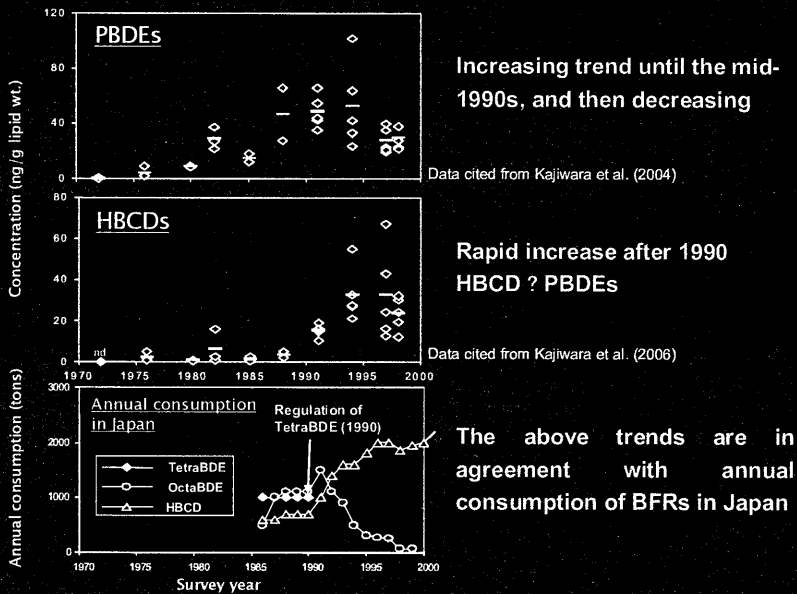
三陸沖キタオットセイにおけるBFRsおよびPOPs濃度の経年変化



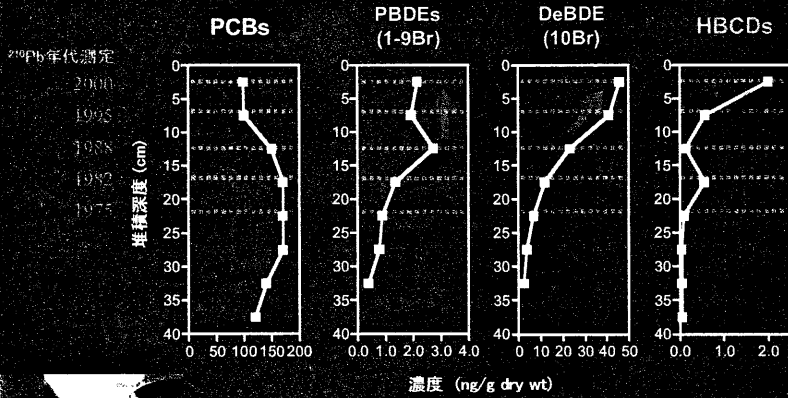
PBDEsは1990年代中頃にピーク、HBCDs濃度は1990年代も上昇中

*Kajiwara et al. (2004)よりデータ引用

Temporal Trends in PBDEs and HBCDs in Northern Fur Seals



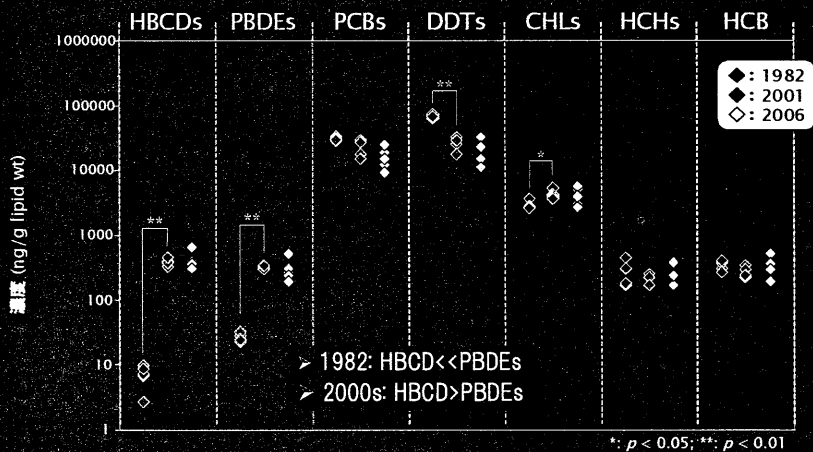
東京湾堆積物柱状試料中のPCBs・PBDEs・DeBDE・HBCDs 濃度の鉛直プロファイル



実際のPBDEsの消費動向(1990年ピーク)から遅れている
使用⇒環境負荷の「タイムギャップ」

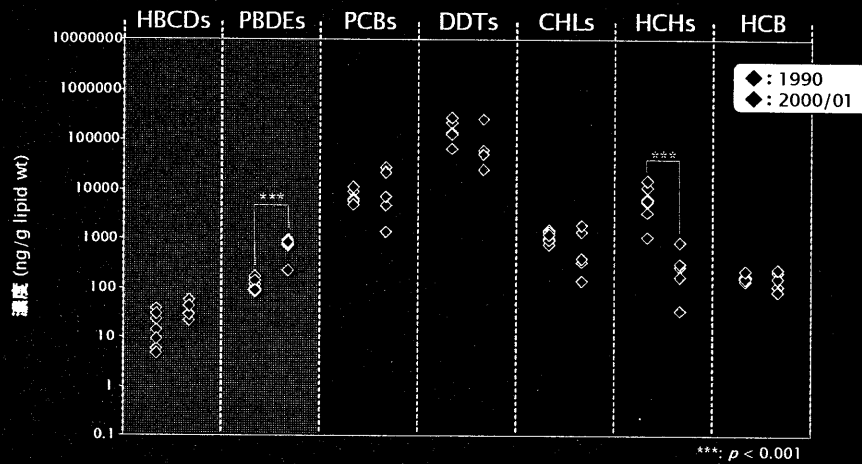
HBCDsの汚染は今後も進行する

日本近海のカズハゴンドウにおけるBFRsおよびPOPs濃度の 経年変化(1982, 2001, 2006)



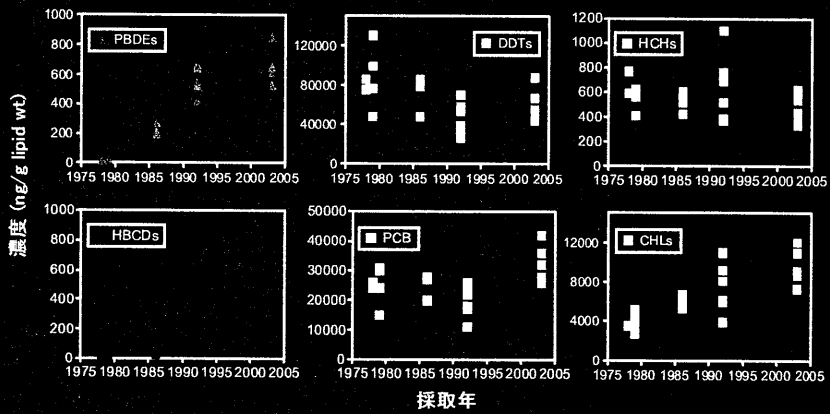
過去20年間で... PBDEs: 約10倍に増加
HBCDs: 約50倍に増加

南シナ海沿岸のスナメリにおけるBFRsおよびPOPs濃度の経年変化 (1990 - 2000/01)



過去10年間で... PBDEs: 10倍以上に増加
HBCDs: 2倍程度

スジイルカにおけるBFRsおよびPOPs濃度の経年変化



既存POPsの濃度は減少または横ばい
PBDEsの濃度は1993年まで急速に、その後はゆるやかに上昇
HBCDsの濃度は1993年以降も上昇中

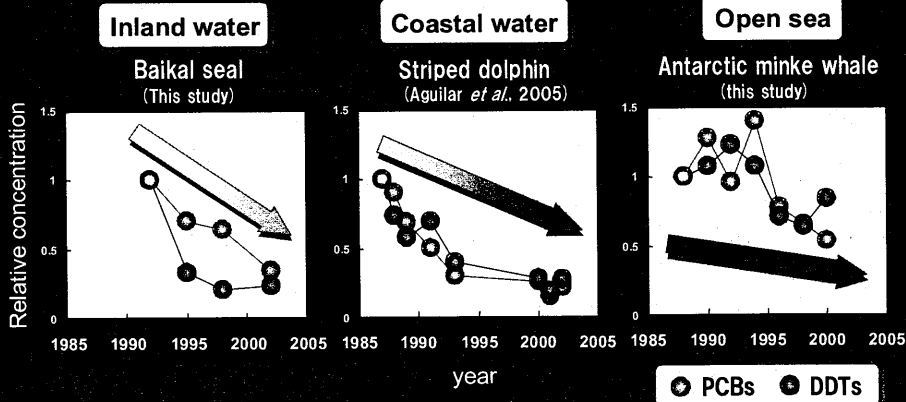
結論

東アジア地域におけるPOPs・BFRs汚染の経年変化

- 規制の進んでいる既存のPOPsに比べ、BFRsによる汚染レベルが近年明らかに上昇している
- 日本近海では国内のBFRs使用実態を反映し、1990年代以降PBDEsよりもHBCDsの濃度上昇が顕著になっている
- 南シナ海沿岸では過去10年間で急激にPBDEsによる汚染が進んでいる
- BFRs・POPsの使用実態(規制導入や需要ピークの時期)と環境負荷・曝露量の間には“タイムギャップ”がある

アジア地域におけるBFRs汚染は今後も進行する可能性が高い
他地域およびその他POPs候補物質の汚染調査が必要

Temporal Variation of POPs in Aquatic Mammals



**Long Term Monitoring is
Necessary in Open Ocean**

DIOXIN 2007

27th International Symposium on
Halogenated Persistent Organic Pollutants -
DIOXIN 2007

第27回ハロゲン化有機汚染物質シンポジウム

国際会議 <http://www.dioxin2007.org/>



- 参加国数 41カ国
 - 参加者数 約1,000名(国内:400名、海外:600名)
 - 発表論文数 763編
- 頭発表267題、ポスター発表496題

- ダイオキシンをはじめとする残留性化学物質について、医学・薬学、環境科学、食の安全学、環境工学など広い分野の世界中の研究者が一堂に会し、最新の情報交換や意見交換を行ない、リスクの評価と有害性の除去、治療法、汚染の防止法等と共に、生命科学の進歩進展に貢献する
- ダイオキシン類、POPs、臭素系難燃剤(BFRs)、パーフルオロ化合物(PFCs)
- 分析、環境・生体レベル、発生源・生成、毒性、暴露、リスク評価

- Asia: 534 Japan(383), Korea(50), China(49), Taiwan(34), Viet Nam(14), Thailand(3), India(2), Malaysia, Indonesia, Philippines, Singapore
- Europe: 176 Sweden(33), Germany(21), Belgium(19), UK(17), France(16), Spain(12), Norway(8), Netherlands(8), Italy(7), Switzerland(7), Czech Republic(7), Poland(5), Finland(4), Greece(3), Russia(2), Austria(2), Croatia, Denmark, Hungary, Ireland, Albania
- North America: 128 US(104), Canada(24)
- South America: 5 Brazil(4), Chile(1)
- Africa: 4 Ghana(2), Egypt, Nigeria
- Oceania: 12 Australia(11), New Zealand(1)

2007,8.end

主なトピック

- ダイオキシン、PCB 減衰
- 臭素系難燃剤(BFR) 食品、ハウスダストへの関心
- PCB, PBDE 代謝物も考慮した毒性
- 混合物としての毒性評価 PCB, PBDE, PFC

- Indoor環境 office products
- GC-HRTOF, GCXGC-HRTOF Fast analysis
- BDE209 Bioaccumulation Sunlight photolysis
- PXB, PBDD/DF
- HBCD increase

- パーフルオロ化合物(PFCs) PFOS/PFOA

- アジアなどの経済発展が著しい地域での汚染状況
- 油症研究[Yusho, Yuchen]
- Michigan での人への暴露研究 245-T Dow Chemical
- Vietnam 枯葉剤の影響その後

Key words检索

Dioxin 342	PCDD 275	DDT 39
PCB 290	PCDF 262	Chlordane 14
POPs 184	DL-PCB 26	HCH 27
BFR 96	PBDE 104	Toxaphene 1
PFCs 29	HBCD 31	
chlorinated 205	TBBPA 13	Risk 129
brominated 119	PBB 7	Source 197
chemical analysis 330	PFOS 42	Remediation 47
analysis 207	PFOA 34	
screening 31	PFOSA 4	
bioassay 35	Metabolite 26	
MS 332	Natural 38	
MS/MS 26	Formation 95	

DIOXIN Symposium (# presentation)

International Symposium on Halogenated Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants

- 1980 Rome Italy (52)
- 1981 Arlington USA (55)
- 1982 Salzburg Austria (48)
- 1984 Ottawa Canada (64)
- 1985 Bayreuth Germany (201)
- 1986 Fukuoka Japan (159)
- 1987 Las Vegas USA (178)
- 1988 Umeå Sweden (285)
- 1989 Toronto Canada (308)
- 1990 Bayreuth Germany (430)
- 1991 North Carolina USA (400)
- 1992 Tampere Finland (313)
- 1993 Vienna Austria (195)
- 1994 Kyoto Japan (327)
- 1995 Edmonton Canada (379)
- 1996 Amsterdam Holland (385)
- 1997 Indianapolis USA (399)
- 1998 Stockholm Sweden
- 1999 Venice Italy (641)
- 2000 Monterey USA (527)
- 2001 Kyongju Korea (582)
- 2002 Barcelona Spain (580)
- 2003 Boston USA (750)
- 2004 Berlin Germany (670)
- 2005 Toronto Canada (801)
- 2006 Oslo Norway (700)
- 2007 Tokyo Japan (763)
- 2008 Birmingham UK
- 2009 Beijing China
- 2010 USA
- 2011 Belgium

P-013

APPLICATION OF GC-HRTOFMS FOR ENVIRONMENTAL ANALYSIS

Takasuga T, Takemori H, Matsukami H, Inoue T.

Shimadzu Techno Research, INC
Kyoto, Japan

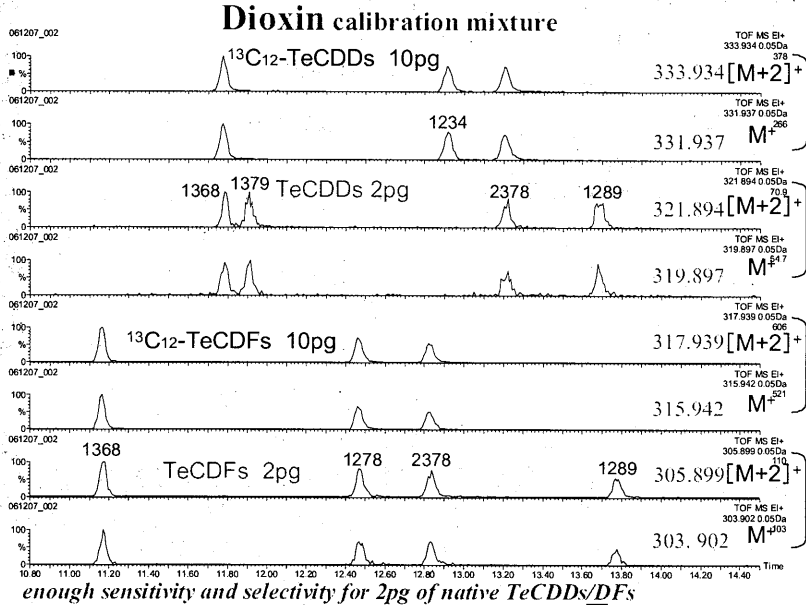
TOF-MS & other MS

	Sampling Rate	Accurate mass	Resolution	Sensitivity
TOFMS	◎	◎	△ ○ ◎	○ ◎
QMS	○ △	△	△	△
Double Focus (HRMS)	△	○	◎	◎
ITMS	○ △	△	△ ○	△

LECO, JEOL, Waters/Micromass

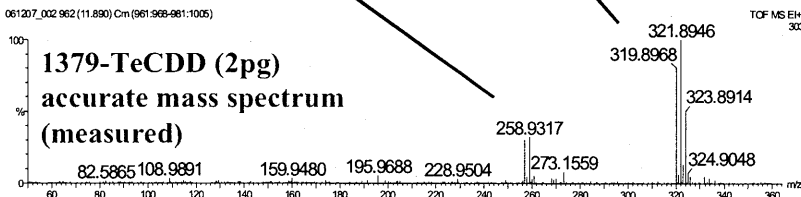
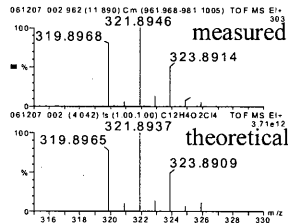
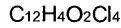
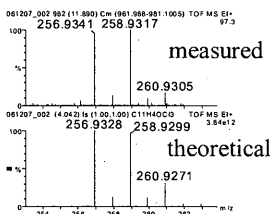
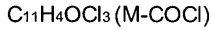
⊕ SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.

Mass Chromatogram TCDDs/DFs ($\pm 25\text{mDa}$)



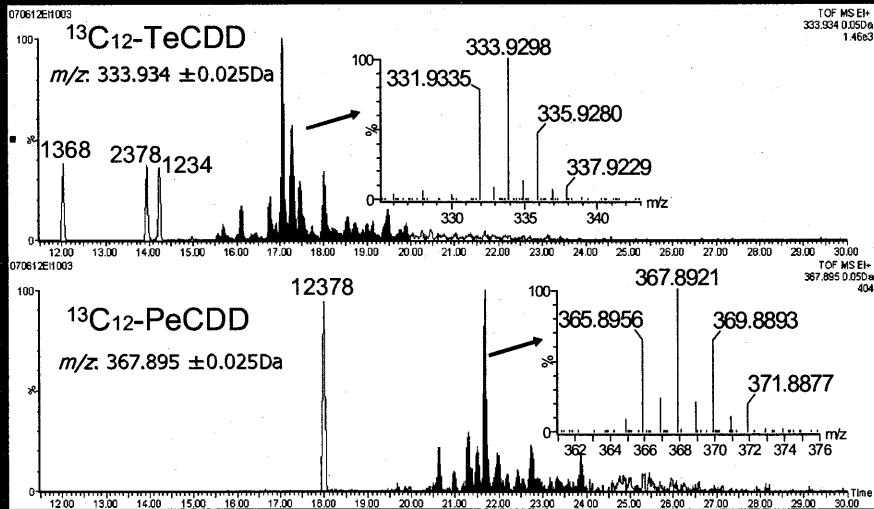
SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.

within 0.3 to 1.0 mDa compared with the theoretical accurate masses



first report on the accurate mass full spectra detection of 2pg of TeCDD

SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.



Mass chromatograms and exact mass spectra by GC-HRTOFMS
 in a contaminated soil sample
 GC column: DB-17HT 30m × 0.32mm, 0.15μm

SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.

Accurate mass (measured and theoretical) for
 interferences of ¹³C₁₂-TeCDD and ¹³C₁₂-PeCDD by
 GC-HRTOFMS in a contaminated soil sample

$C_{14}H_8OCl_4$ potential interference to ¹³ C ₁₂ -TeCDD			$C_{14}H_7OCl_5$ potential interference to ¹³ C ₁₂ -PeCDD		
accurate mass		difference	accurate mass		difference
measured	theoretical	mDa	measured	theoretical	mDa
331.9335	331.9329	0.6	365.8956	365.8940	1.6
333.9298	333.9301	-0.3	367.8921	367.8911	1.0
335.9280	335.9273	0.7	369.8893	369.8882	1.1
337.9229	337.9247	-1.8	371.8877	371.8855	2.2

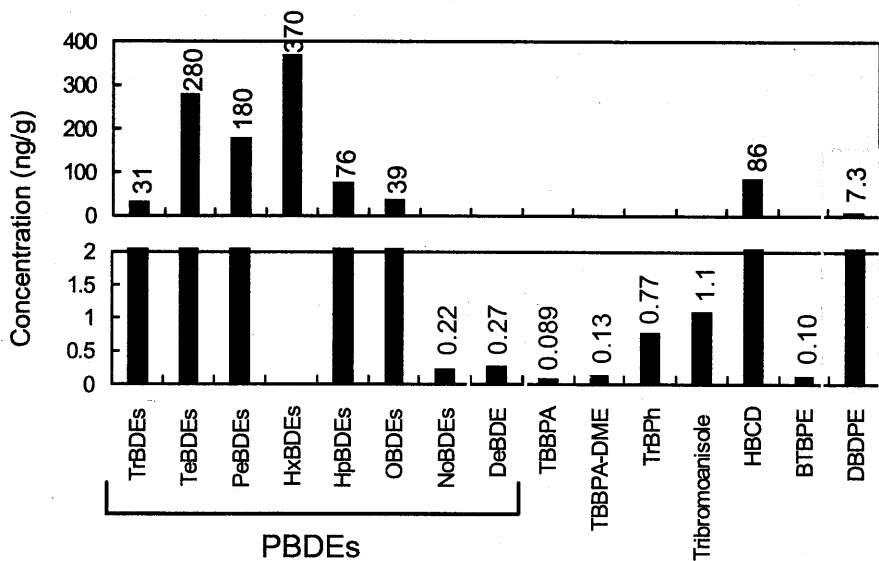
SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.

Application of GC/TOFMS for ^{P-36} comprehensive analysis of organohalogen compounds in blubber and liver of Finless Porpoise

Matsukami H¹, Watanabe, K¹, Takemori H¹, Takahashi S²,
Takasuga T^{1,2}, Tanabe S²

1. Shimadzu Techno Research, INC., 1, Nishinokyo-shimoaicho, Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436, Japan
2. Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Center for Marine Environmental Studies (CMES), Ehime University, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama 790-8577, Japan

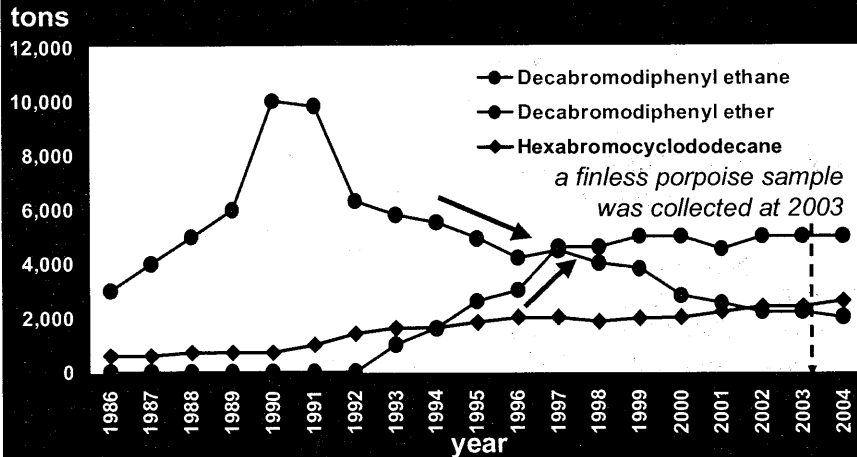
■ Determined BFR in *finless porpoise*



SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.

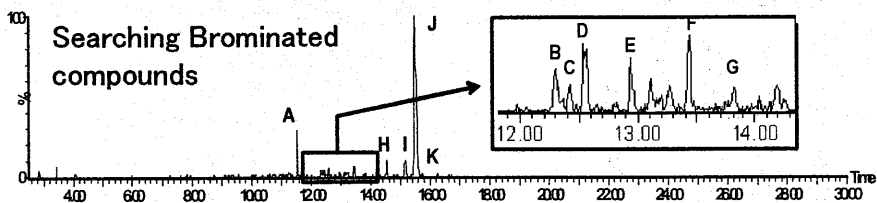
Consumption Trends of DBDPE, DeBDE & HBCD

To our knowledge, this is a first report on the detection of DBDPE and the level is higher than DeBDE, indicating its increasing use as an alternative BFR of DeBDE.

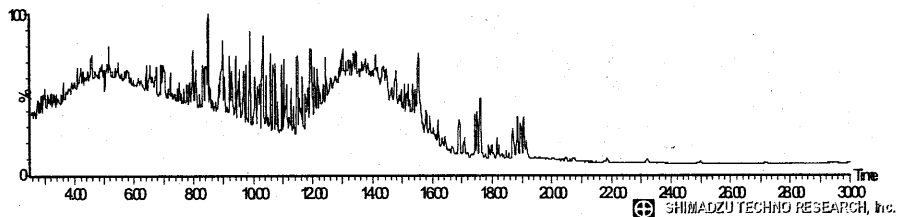


Chromatogram (blubber of finless porpoise) by GC-HRTOFMS

■ NCI Mass chromatogram of Br



■ EI TIC

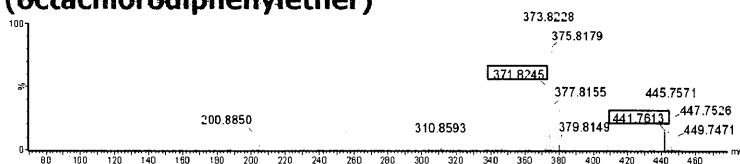


Results of identified Brominated compounds

	Rt.	Blubber	Liver
A	11.70	C ₁₂ H ₆ OBr ₄ TeBDE	C ₁₂ H ₆ OBr ₄ TeBDE
B	12.52	C ₁₃ H ₈ OBr ₄ OMe-TeBDE	C ₁₃ H ₈ OBr ₄ OMe-TeBDE
C	12.59	C ₁₂ H ₅ OBr ₅ PeBDE	-
D	12.75	C ₁₃ H ₈ OBr ₄ OMe-TeBDE	C ₁₃ H ₈ OBr ₄ OMe-TeBDE
E	13.13	C ₁₂ H ₅ OBr ₅ PeBDE	C ₁₂ H ₅ OBr ₅ PeBDE
F	13.64	C ₁₂ H ₅ OBr ₅ PeBDE	-
G	14.40	C ₁₂ H ₄ OBr ₆ HxBDE	-
H	14.74	C ₁₂ H ₄ OBr ₆ HxBDE	C ₁₂ H ₄ OBr ₆ HxBDE
I	15.39	C ₁₂ H ₄ OBr ₆ HxBDE	C ₁₂ H ₄ OBr ₆ HxBDE
J	15.75	C ₁₂ H ₂₀ Br ₆ HBCD	C ₁₂ H ₂₀ Br ₆ HBCD
K	16.44	C ₁₂ H ₃ OBr ₇ HpBDE	C ₁₂ H ₃ OBr ₇ HpBDE

SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.

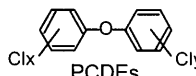
Identification of OCDE (octachlorodiphenylether)



Elemental composition

Observed mass	Calculated mass	Formula	mDa error
441.7613	441.7614	C ₁₂ H ₂ O ³⁵ Cl ₈	(0.1mDa)
371.8245	371.8237	C ₁₂ H ₂ O ³⁵ Cl ₆	(0.8mDa)

- This result suggested that molecular formula was C₁₂H₂OCl₈ and it was octachlorodiphenylether (OCDE).
- Polychlorinated diphenylethers (PCDEs) are widely used as flame-retardants, by-products of PCP manufacture, PCB substitutes, and pesticide additive⁶.
- PCDEs in Finless Porpoise have been detected as possible interference in analysis of PCDFs⁷.



SHIMADZU TECHNO RESEARCH, Inc.

<MEMO>

《主題講演》

「塩素系芳香族化合物の全異性体分析と環境モニタリング」

(兵庫県健康環境科学研究所) 中野 武

「PFOS の測定と汚染の現状」

(岩手県環境保健研究所) 齋藤憲光

「大気中の有害大気汚染物質の安定同位体比計測による発生源推定法の研究」

(日本自動車研究所) 秋山賢一

<MEMO>

塩素系芳香族化合物の異性体分析とその環境化学への応用

(Studies on Congener-Specific Analysis of Chlorinated Aromatics and Its
Application to Environmental Chemistry)

要 旨

中野 武

第1章 序論

2001年5月にストックホルムにおいて、残留性有機汚染物(POPs)に関するPOPs条約が採択されて以来、有害な微量汚染物質の環境ならびにヒトへの影響についての関心が世界的に高まっている。特にポリ塩化ビフェニル(PCB)、ポリ塩化ジベンゾダイオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ポリ塩化ナフタレン(PCN)などの塩素系芳香族化合物は現在モニタリングと環境評価が必要な化学物質の一つであり、その環境レベル、環境挙動、ヒトへの影響把握が重要な課題となっている。本研究では、1986年に日本で初めて環境大気中のダイオキシンを検出し、都市大気中のダイオキシンやPCB濃度レベルを報告した。さらに、PCB、PCNの全異性体分析、低塩素化PCDD/PCDFの合成と完全同定など、ダイオキシン類の全異性体分析、PCBやダイオキシンなど難分解性の有害化学物質の環境中での挙動解明を目的とした。まずPCB、PCDD、PCDF、PCNの全異性体分析法を確立し、それを用いて塩素系芳香族化合物のモニタリング手法の開発、環境挙動の解明、生成および分解機構の解明、ならびに起源推定法の開発、POPs除去の一例としてPCB除去を行った。

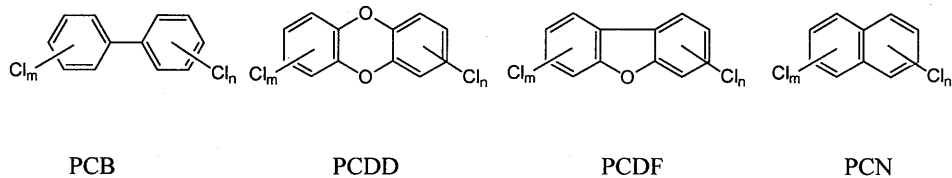


図1-1 PCB, PCDD, PCDF, PCNの分子構造

本論文は、環境中における塩素系芳香族化合物の異性体分析を通して、その環境化学への応用に関する研究をまとめたものであり、その構成は第1章 序論、第2章～第4章 本論、第5章 総括からなっている。

第1章では、本研究の背景、研究の概要について述べる。

第2章では、塩素系芳香族化合物の全異性体分析と起源推定手法について述べる。生成機構や分解過程の解明、毒性評価、起源推定などに非常に重要な情報を提供する1～3塩素化DD/DFの全74異性体を含む異性体分析について述べる。またシクロデキストリン型吸着剤を用いた絶縁油中のPCB除去について述べる。

第3章では、塩素系芳香族化合物の環境大気、外洋海水、および二枚貝を用いた水系モニタリング手法の開発について述べる。

第4章では、臭素系芳香族化合物の異性体分析について述べる。

第5章では、以上の結果をまとめる。

第2章 塩素系芳香族化合物の全異性体分析と起源推定

2-1 PCBの異性体分析

PCBは、209個の異性体が存在し、化学的、生物学的安定性と共に熱的安定性から熱媒体、絶縁油等多様かつ大量に使用されてきたが、PCBの生物濃縮による生態系への影響が問題視され、製造と使用の禁止に続いて回収が行われた。PCBは、製造・使用および廃棄の諸過程より環境中に拡散し、その安定性ゆえに環境残留性が認められるため、従来主として水環境中のPCB分析が継続して行われてきた。ここでは、日本の環境中におけるPCB汚染の推移と現状について述べる。PCBの疎水性と低い水溶性のため、土壌や底質中のPCBの移動は非常に遅く、ローカルに高濃度

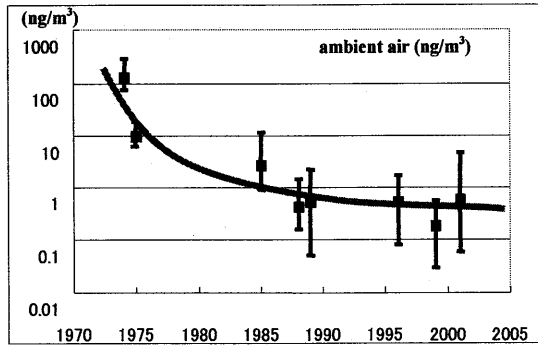


図 2-1 大気中の PCB 類の経年変動

のサイトがあっても、あまり拡散はしない。

発生源周辺では土壌・底質中濃度は高く、地点間の差が大きという傾向がある。一方、大気の場合は、PCB は異性体毎の蒸気圧に応じて、大気へ分配され、現状の環境大気濃度レベルは、 10^{-1} ng/m³～数 ng/m³ レベルで全国的にあまり差のない結果である。1974 年当時は、高濃度域は 100 ng/m³ の濃度レベルにあった環境大気も、次第に減少し、1985～1986 年には、阪神間で平均 2.8 ng/m³ (0.9-11.7 ng/m³)であった (図 2-1)。海外での PCB 汚染についても、都市域での環境大気濃度レベルは同様で、数 ng/m³ 前後のレベルである。すなわち PCB は大気中においては地球規模で同様のレベルで存在している。PCB 濃度の空間的・時間的変化は、海域底質の水平分布と鉛直分布によって得られる。大阪湾、播磨灘の海域底質中の PCB は汚染源から、潮汐残差流 (恒流) のベクトル方向と一致するような向きで拡散していた。図 2-2 に年次別 PCB 製品出荷量と発生源近傍の底質中 PCB 濃度の鉛直分布を示した。PCB のヒト体内暴露量^{1,2)}に関して、母乳以外の血液、脂肪、組織サンプルに関する PCB 各異性体分析結果の報告は少なく、特に、非ダイオキシン様(non-dioxin like) PCB 異性体の体内暴露量に関しては非常にデータが少ない。

環境試料中の PCB 異性体分布は、市販 PCB の異性体パターンに酷似しているが、生体試料中では、代謝され単純な異性体パターンになる(図 2-3)。フェニル骨格の 2,4,5-の位置が塩素化された、#74 (2,4,4',5-), #99 (2,2',4,4',5-), #118 (2,3',4,4',5-), #153 (2,2',4,4',5,5'-), #138 (2,2',3,4,4',5'-), #180

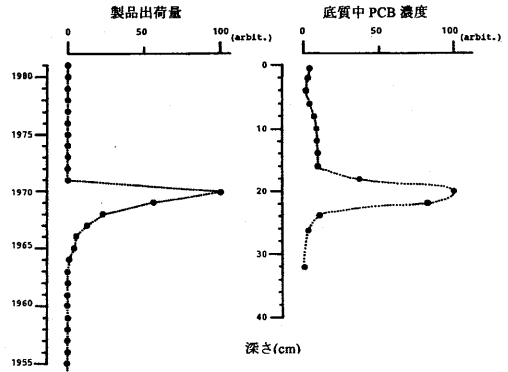


図 2-2 年次別 PCB 製品出荷量 (左) と発生源近傍の底質中 PCB 濃度の鉛直分布 (右)

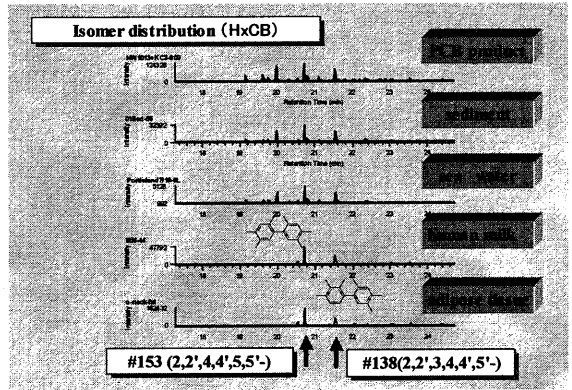


図 2-3 環境試料, 生体試料中 PCB 異性体分布

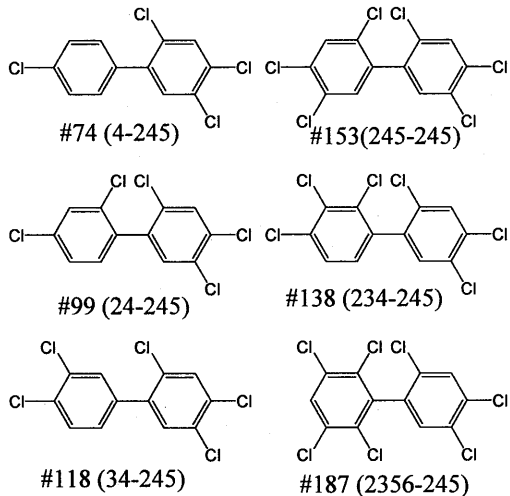


図 2-4 生体中での主要な PCB 異性体

(2,2',3,4,4',5,5'-), #187 (2,2',3,4',5,5',6-) が、主に残留していた(図 2-4)。母乳中の脂肪ベースの平均 PCB 濃度はいずれも 100 ng/g-lipid のレベルであった。

2-2 ダイオキシン異性体分析と起源推定

PCDD/DF 分析法は、毒性係数の示されている 17 異性体、4~8 塩素化 DD/DF のみを対象としており、各種媒体の分析は、4 塩素以上の異性体に集中してきた。低塩素化 DD/DF の異性体分布は、生成機構や分解過程の解明、毒性評価、起源推定などに非常に重要な情報を提供するが、これまであまり関心が払われなかった。ここでは、1~3 塩素化 DD/DF の全 74 異性体の合成(図 2-5)を含む、完全な全異性体分析を実施した結果について述べる。

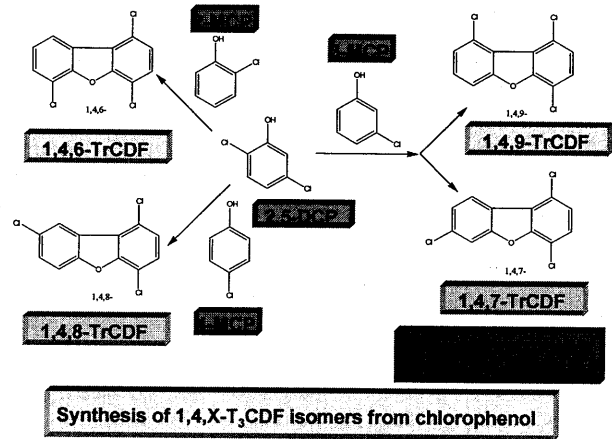


図 2-5 PCDF 異性体の合成経路(1,4,X-T₃CDF)

環境大気中では、モノクロロジベンゾフラン (MCDF) の 1-, 2-, 3-, 4-異性体は、ほぼ同レベルにある。ジクロロジベンゾフラン (DiCDF) では、1, 2/2', 4-異性体が主要成分であり、TrCDF の 28 個の異性体は、ほぼ同レベルにあるが、1, 2, 4-, 2, 4, 8-, 2, 4, 6-, 2, 3, 4-など 2, 4-位が置換された異性体が、相対的に高い傾向にある。排ガス試料中多く含まれる 2, 4-DCP, 2, 4, 6-TCP 異性体に対応した DD/DF 異性体が、環境大気中では主要であった。低塩素化 DD/DF の異性体パターンから、4 塩素以上の DD/DF 異性体生成の推定が期待される。

2-3 環境試料中の低塩素化ダイオキシンの異性体パターン

二塩化および三塩化ジベンゾフラン異性体の GC/MS-SIM クロマトグラムから、都市土壌はフライアッシュの異性体分布に近く、燃焼起源の影響を受けていることが推測された。大気 (気相) は、

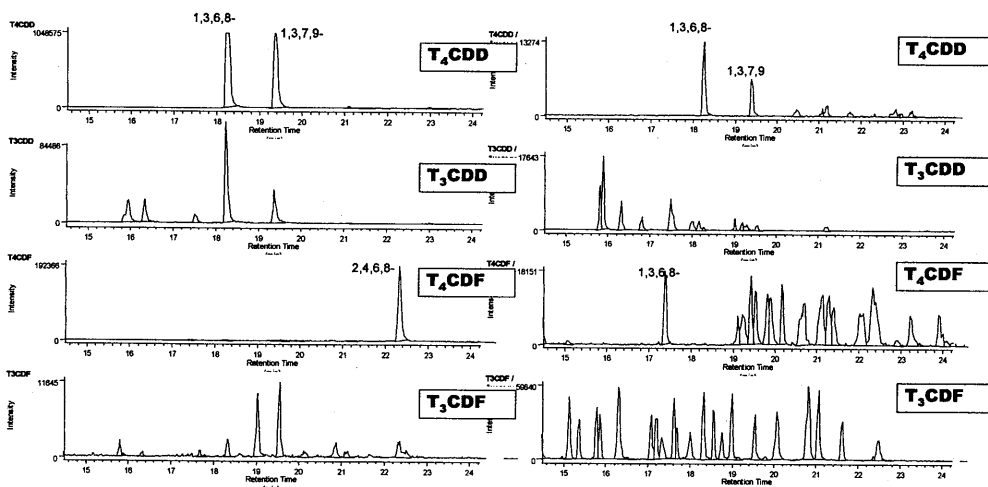


図 2-6 試料中 PCDD の GC/MS クロマトグラム(左 農薬起源, 右 燃焼起源)

都市土壌やフライアッシュよりも、さらに低沸点成分の割合が大きく、排ガスのパターンにより近いと考えられる。ジフェニルエーテル系除草剤クロロトロフェン CNP 汚染土壌は、上記燃焼パターンとは異なり、2,4,6-, 2,4,8 - TrCDF を主要な成分として示し、CNP の合成経路から予測される異性体を中心であった(図 2-6)。低塩素化ダイオキシンの異性体分布においても、環境試料中の低塩素化ダイオキシン類のパターンが、特徴的な異性体分布を示す例があり、起源推定に重要な情報を提供すると考えられた。

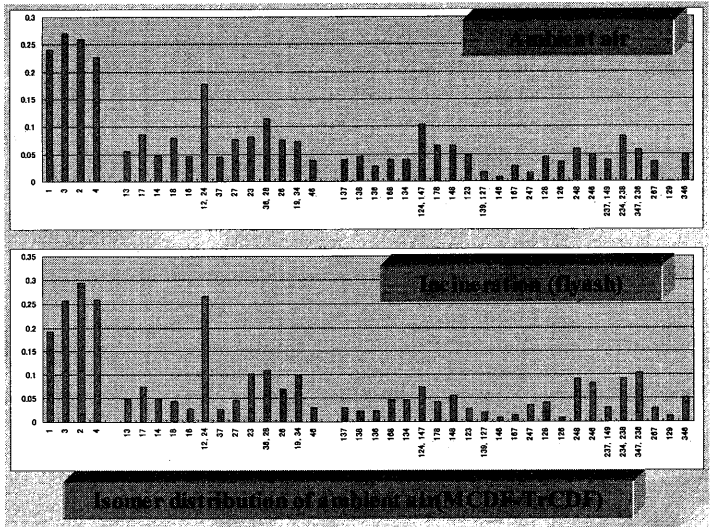


図 2-7 大気中の PCDF 異性体分布
 上段：都市大気 下段：燃焼起源

環境大気中 PCDD/F の同族体分布で、PCDF は低塩素ほど含有量が多く、環境大気の特徴を示していた。河川水は PCDD の濃度レベルが PCDF を上回り、大気とは対照的であった。合衆国では、2 塩素、8 塩素の同族体が高くなっているのに対して、日本では、2 塩素、4 塩素、8 塩素の同族体が高くなっていた。これは、2 塩素 (2,4-D)、4 塩素 (CNP)、8 塩素 (PCP) の農薬使用に起因し、日本のみ CNP を使用している実態と対応していた。

都市環境大気中の PCDF 異性体分布を図 2-7 に示す (上段：都市大気、下段：燃焼起源)。都市大気の PCDF 異性体分布は、燃焼起源の異性体分布と非常によく似ており、都市大気の排出源が燃焼プロセスであることを示していた。都市大気の PCDD 異性体分布も、2,7-/2,8-異性体を除いて、燃焼起源の異性体分布と非常によく似ていた。都市大気の排出源が燃焼プロセスに農薬起源の低塩素 (低沸点)成分が加算された特徴を示していた。

2-4 ポリ塩化ナフタレン (PCN) の異性体分析

ダイオキシンおよび塩素化芳香族化合物については、異性体の合成や同定が進められてきた³⁻⁵⁾が、ポリ塩化ナフタレンは、個々の異性体の合成が困難であり、完全な同定と定量方法の確立が必要である。標品としての異性体の入手の困難さを補うために、物理化学パラメータの計算で予測した感度を用いて、定量する方法についても提案した。個々の異性体の絶対感度と測定フラグメントイオンの天

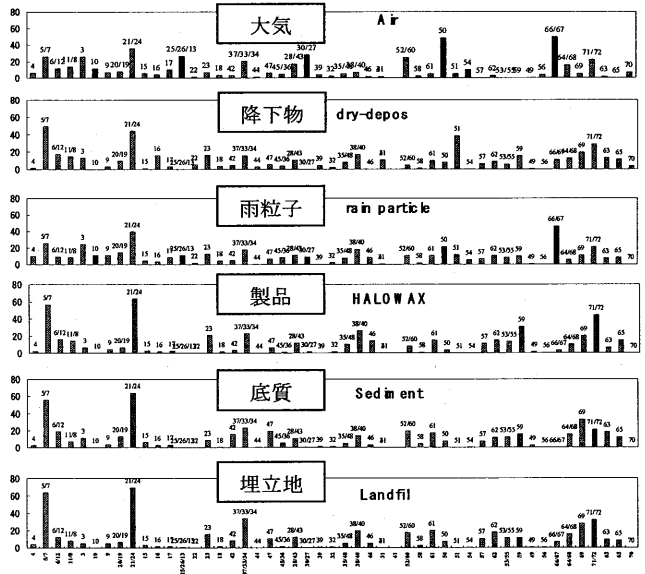


図 2-8 各種試料中の PCN 異性体分布

然存在割合，分子量，塩素数，イオン化ポテンシャル等から試算したモル濃度あたりの相対感度を用いて計算した PCN 製品 (Halowax) の分析結果は，調製した濃度とよく一致していた。

検討した異性体分析法を用いて，環境試料中の異性体パターンを解析した結果，環境大気中では，peri-位に塩素置換された成分が主要な PCN 製品の典型パターンとは異なり，PCN 工業製品には含まれない特定の異性体 (1,2,3,6,7-PeCN など) を含む結果を示した (図 2-8)。焼却により生成する特定の異性体パターンとの類似が観察された。環境大気中の PCN の発生源は，PCN 製品の蒸発および焼却プロセスの両方が考えられる。

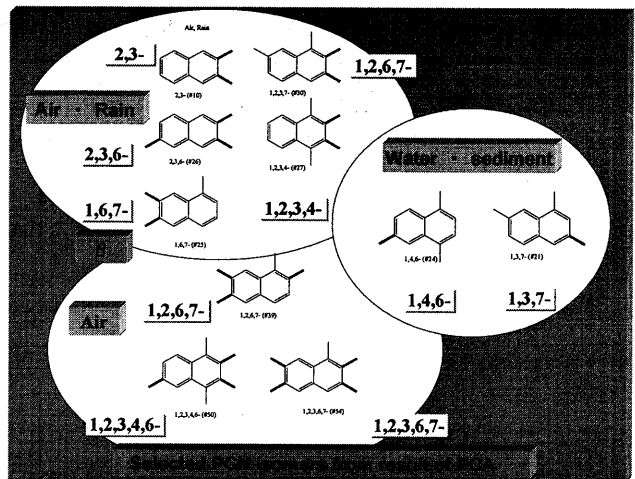


図 2-9 環境試料中の主要 PCN 異性体 (大気系，水系)

PCN 製品 (Halowax) 中には，ナフタレンの α -位 (peri-位) が塩素置換された 1,4,5-, 1,4,5,8-異性体が特徴的で，1,2,6,7-, 1,2,3,6,7-, 1,2,3,6,8-などの β 位が選択的に置換された異性体は含まれていない (図 2-8, 2-9)。一方，廃棄物焼却過程から生成している PCN 異性体は，1,2,8-, 1,4,5-, 1,2,5,8-, 1,2,4,8-, 1,2,4,6-, 1,3,6,7-, 1,2,3,4-, 1,2,4,7,8-, 1,2,4,5,8-, 1,2,3,4,6-, 1,2,4,6,7-が特徴的であった。環境大気中の 1,6,7-TrCN, 1,2,6,7-TeCN, 1,2,3,6,7-PeCN のような β 位多置換異性体は，PCN 製品 (Halowax) の異性体分布とは異なり，焼却生成異性体として特徴づけられる。PCB では，大気中の異性体組成が PCB 製品 (KC300, 400, 500, 600) と類似しているのに対して，PCN の場合，大気中 PCN の異性体パターンは PCN 製品のそれとは異なっている。大気中の PCDD や PCDF の異性体組成は，フライアッシュのそれと類似した焼却生成パターンを示す。環境大気中の PCN の起源は，PCN 製品の蒸発による大気への移行と焼却過程による非意図的な生成の両プロセスが考えられる。PCN の環境大気への移行プロセスは，蒸発が主要な経路で焼却過程の寄与がほとんどない PCB と，焼却過程が主要な PCDD, PCDF との中間的な位置付けがされる。大気と環境水の PCN 異性体パターンは特徴的な傾向が認められる (図 2-9)。これは，拡散と移行の経路，異性体の物理化学的な特性 (蒸気圧，水溶性，粒子吸着性の差) に依存している。

2-5 固形および液体廃棄物の燃焼によるポリ塩化ナフタレンの生成

廃棄物処理の加熱過程において生成する有害化学物質について，その実態把握は重要な課題である。現在，廃棄物のほとんどは焼却，埋立により処理されている。その焼却過程での有害化学物質の発生に関しては，それらの生成機構を含め未解明の部分も多い。ここでは，焼却プロセス循環水中のポリクロロナフタレン異性体分析を実施し，塩素系溶剤等を焼却処理している廃棄物燃焼炉でのポリ塩化ナフタレンの生成について調査した結果について述べる。

固形廃棄物燃焼炉 (SWI) では，都市ゴミを含む廃プラスチックの焼却を行い，廃液燃焼炉 (LWI) では塩素系溶剤や廃酸，廃アルカリ等の産業廃棄物を焼却している。産業廃棄物焼却処理施設の排ガス洗浄工程の循環水 1 L を粒子と水相に遠心分離し，粒子はトルエンで，水相はジクロロメタンで抽出し，個別に GC/MS-SIM で分析した。

焼却プロセスにおいて，塩素化多環芳香族化合物が de novo 生成することはよく知られている。

テトラクロロジベンゾダイオキシン(TCDD)やコプラナ PCB は脂質の過酸化を増加させる毒性作用を起こしうる。PCN も TCDD 類似の立体異性体として、TCDD と同様の毒性をもつと考えられる。

循環水 (粒子) 中の PCN の GC/MS-SIM クロマトグラムから見積もった PCN 異性体分布を、流動床炉、ストーカー炉のフライアッシュ中パターンと比較すると、より流動床炉のパターンに近いことがわかった。

2-6 チャンネル型 γ -シクロデキストリン集合体によるオイル中の塩素化芳香族化合物の選択的吸着

シクロデキストリン (CD) は D-グルコピラノースが α -1,4-結合でつながった環状のオリゴ糖であり、その疎水性空孔の中に水溶液中の有機分子を取り込んだ包接錯体を作ることから、多くの分野で利用されてきた^{6,7)}。しかし、非極性有機媒体中での CD との包接錯体形成は困難と考えられており、ほとんど検討されていない。もし非極性有機媒体中のゲスト分子と包接錯体を効率的に形成できる CD 誘導体を開発できれば、オイル中に混入したポリ塩化ビフェニル (PCB) を選択的に除去できるなど CD の用途拡大につながると期待できる。我が国では 1972 年に PCB の使用が禁止されたが、微量の PCB 混入絶縁油は未処理のまま現在も大量に保管されており、それを効率的かつ安全に処理する技術の確立が望まれている。ここで、我々はチャンネル型に集合した γ -CD (チャンネル型 CD)^{8,9)}が絶縁油のような非極性有機媒体中から塩素化芳香族化合物を効果的に吸着除去できることを見出したので報告する。

チャンネル型 γ -CD は既存の方法⁹⁾により調製した。塩素化芳香族化合物として 1,2,4-トリクロロベンゼン (1,2,4-TrCBz), 1,3,5-トリクロロベンゼン (1,3,5-TrCBz), 2-クロロビフェニル (2-MCB), 4-クロロビフェニル (4-MCB), 4,4'-ジクロロビフェニル (4,4'-DiCB), 3,4,4'-トリクロロビフェニル (3,4,4'-TrCB), 3,3',5,5'-テトラクロロビフェニル (3,3',5,5'-TeCB)を用いた。所定量のチャンネル型 γ -CD を 100 ppm の塩素化芳香族化合物を含む絶縁油 (300 mg) に加え、室温で所定時間振蕩した。濾過によりチャンネル型 γ -CD を除去した後、絶縁油中に残存している塩素化芳香族化合物の濃度を GC-MS を用いて定量した。

1,2,4-TrCBz, 3,4,4'-TrCB, 1,3,5-TrCBz, 2-MCB, 4-MCB, 4,4'-DiCB は、チャンネル型 γ -CD によってほぼ完全に絶縁油中から除去されることが分かった。その一方で、3,3',5,5'-TrCB はほとんど吸着されなかった(図 2-10)。1,3,5-TrCBz, 2-MCB, 4-MCB, 4,4'-DiCB の分子サイズが γ -CD の空孔サイズに適合しているのに対して、3,3',5,5'-TrCB のサイズは空孔内に取り込まれるには大きすぎると考える事によりこのことは説明でき、 γ -CD の空孔内への塩素化芳香族化合物の包接が絶縁油中のそれらの吸着に関与していることを示唆している。

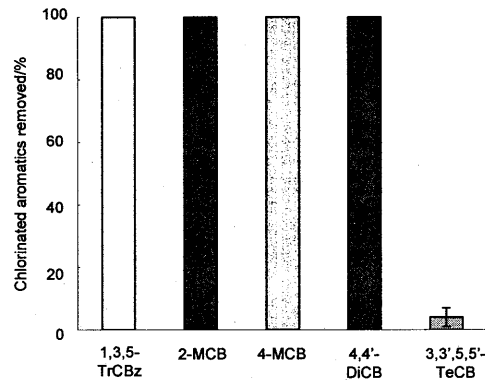


図 2-10 チャンネル型 γ -CD (添加量 180 mg)による絶縁油 (300 mg) 中からの種々の塩素化芳香族化合物の除去。20°Cで 24 時間振蕩

第 3 章 塩素系芳香族化合物のモニタリング手法の開発

3-1 大気中のダイオキシン類のモニタリング手法の開発

環境大気中のダイオキシン類濃度は、気象条件その他の変動要因により日々変動している。その

為、連続する日のダイオキシン濃度は大きく異なり、24時間採取では、サンプリング日によって過大評価や過小評価が起こりうる。我々は、健康リスクや環境リスクを評価するため、ローボリュームエアサンプラーによる長期サンプリング手法を開発した。本研究では、環境大気中のダイオキシン類濃度レベルの日間変動、経年変動、毒性等量 (TEQ) 寄与割合、環境モニタリング手法の問題点、異性体分布、同族体分布について明らかにし、環境大気中のダイオキシン類の起源推定手法を開発した。

大気中 PCDD, PCDF 濃度レベルなど各化学物質の相関行列についてみると、PCDD と PCDF との相関は 0.886 で、PCDD と他の化合物との相関は 0.394-0.527 であった。これらの化合物は環境での挙動や物理的な特性によって2つのグループに分けられる。ひとつは PCDD と PCDF のグループで、もうひとつはクロルデン類、PCB、*p,p'*-DDE のグループである。これは各グループの蒸気圧や大気中での挙動、あるいは発生源の違いを反映するものと考えられる。都市大気中の化学物質濃度の変動を解析し、サンプリング時の気温、雲量、風速、雨量、視程、湿度、懸濁粒子状物質等の気象データを因子分析した。その結果、因子得点の散布図上で2点が他の22点と全く離れていた。そのひとつは嵐の日で、もうひとつは、「測定した物質」のすべてが高濃度の日であった。一方、標準物質、都市大気、底質、プランクトン中 PCB の SIM クロマトグラムを比較すると、環境試料中 PCB の異性体パターンは工業製品 (Kanechlor) と非常によく似ていた。

工業用クロルデンと都市大気中クロルデン類の SIM クロマトグラムでも、都市大気中の異性体パターンは工業用クロルデンと非常によく似ていた。底質、魚、鳥類、ほ乳類では異性体の一部が分解して、パターンに変化が見られるが、大気中では異性体パターンがそのまま保持されている。特に”Compound 5”と呼ばれる化合物はクロルデン類の主要な成分のひとつとして特徴的である。

気相と粒子中の存在比 (V/P) は半揮発性有機化合物の蒸気圧と全懸濁粒子濃度にコントロールされる。PCB、*p,p'*-DDE、クロルデン類の95%以上は気相に存在していた。4~6塩化 PCDD、PCDF は主として気相に、7~8塩化 PCDD、PCDF は粒子状で存在していた。都市大気中の PCDD、PCDF は、ほとんどが粒子状で存在していた。

3-2 大気中の有機塩素化合物

近年ポリクロロジベンゾダイオキシン (PCDD) やポリクロロジベンゾフラン (PCDF) が種々の環境試料中に見いだされている。日本においてもゴミ焼却場のフライアッシュ、人体脂肪、母乳などから PCDD 等が検出され、多くの関心を集めてきた。我々は都市環境大気中の PCDD、PCDF、PCB、クロルデン等の塩素系化合物の濃度レベルを測定し、気相および粒子中の化学物質の季節変動や日間変動を気象条件とともに検討した。これら化学物質の V/P 比 (気相/粒子) は、化学物質の蒸気圧や気象条件に依存しており、大気中のこれら化学物質の挙動と移送は、湿性・乾性沈降に密接に関連していることが予想された。環境大気中のダイオキシン濃度レベルについては、これまでも各国でいくつかの報告例がある。環境へのリスク評価を行なう上で、大気の平均的な濃度レベルを予測する必要がある。大気濃度レベルの変動をその要因とともに把握しておくことが重要だと思われる。本研究では、日本におけるダイオキシン関連物質による曝露量推定の基礎データの一部として、大気経由の摂取量を I-TEF 毒性係数から試算を行った。

ダイオキシン汚染の評価は、各種異性体の濃度と毒性係数をかけて得られた値でなされており、2,3,7,8-TCDD 当量 (2,3,7,8-TCDD Toxicity Equivalency Quantity:TEQ) としてリスク評価等に用いられている。環境大気中の2,3,7,8-TCDD 当量が 0.22 pgTEQ/m³ であった。成人男子の一日あたり呼吸量を約 15 m³ と仮定すると、大気中から経気道的に取り込まれるダイオキシンは2,3,7,8-TCDD に換

算した値で 3.3 pgTEQ/day と見積もられた。この値は呼吸量を一日 20 m³ として計算したカナダでの一日摂取量 4 pgTEQ/day, 大気中濃度 0.2 pgTEQ/m³ とよく一致していた。

大気中濃度の測定物質間における相関行列はダイオキシン, ジベンゾフランのグループと PCB, クロルデン, DDE のグループに分けられることを示している。2 グループに分かれるのは, 各グループの蒸気圧や大気中での挙動や存在形態, 主に粒子中に存在するか, 気相として存在するか, の差として説明される。また発生源の違いを反映する現象でもあり, 焼却プロセスにおいて非意図的に発生するダイオキシン類と, 意図的に生産され使用されていたために環境中に残留する PCB, クロルデン類との差異でもあろう。

3-3 大量採水による海洋観測システムの開発

地球規模の海洋環境における有害化学物質による海洋汚染の動態解明には, (1) 広域を航行する調査船の確保, (2) 試料捕集システムおよび高感度分析など多くの課題がある。既存の海洋調査船は航行海域が限定されることから, 広域を航行する篤志観測船による観測態勢を確立することを目的とした。

残留性有機汚染物質による地球規模の海洋汚染の時空間変動及び化学動態を把握¹⁰⁾するために, 観測船を用いた海洋観測システムを開発した。海水中の残留性有機汚染物質の捕集には, ポリウレタンフォーム, 活性炭素繊維フィルターおよびその複合材を抽出材に用いた固相抽出法により行った。検出限界はヘキサクロロシクロヘキサン(HCHs)で 1 pg/L, クロルデン類で 3 pg/L と高感度であり, 極めて低濃度である外洋域の観測に適用可能であることがわかった。捕集したほとんどの試料から HCHs およびクロルデン類が検出され, 特徴的な HCH の異性体パターンや水平分布を観測した(図 3-1, 図 3-2)。

日本-ペルシャ湾間の観測では, 全試料から β-HCH (β-ヘキサクロロシクロヘキサン) が検出された。β-HCH は蒸気圧が低く沸点も高いことから, 海水中に残存しやすく広域に拡散されていると考えられる。比較的高濃度であったのは, 太平洋, 南シナ海の南部およびインド沖であった。アラビア海およびペルシャ湾内は比較的低濃度であった。一方, α-およびγ-HCH は, 南シナ海の南部およびインド沖であり, 河川および底泥からの回帰の影響が考えられる。

日本-オーストラリア間のβ-HCH の濃度分布はアジア大陸から南に遠ざかるにつれ漸減を示していた。発生源である地域から離れること, 海流も非汚染地域からの流れが入ることなどによって考えられた。α-HCH は, β体より蒸気圧が高く, 赤道に近づくにつれ海水温が上昇し海水濃度はより低濃度となった。オセアニア地域は農薬としてリンデン (γ-HCH) を使用していたため, αおよび

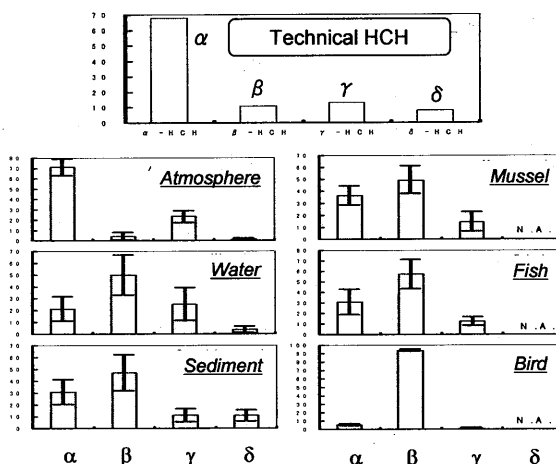


図 3-1 製品, 環境, 生物中 HCH 異性体分布

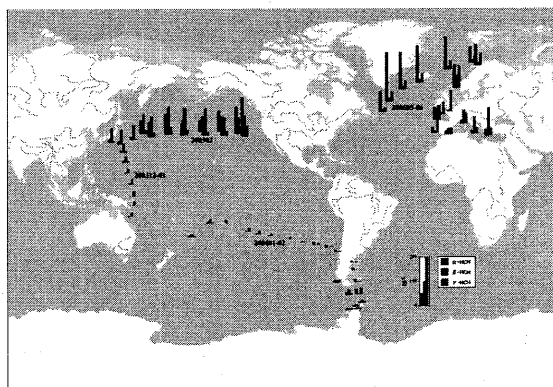


図 3-2 海洋水質中の HCH 濃度分布

β体より比較的濃度が高く存在すると推定された。

3-4 二枚貝を用いた水系モニタリング手法の開発

近年、残留性有機汚染物質(POPs)などの微量汚染物質の生体への影響について関心が高まってきている。POPsにはPCBやダイオキシン類の他、DDTやアルドリン等の塩素系農薬など、それらは長距離移動性や、生体内での難分解性、高蓄積性などの特徴をもつ有害性の高い有機汚染物質である。環境中に放出されても分解されにくく、長く環境中に残留し、脂肪に溶けやすいため、生物の

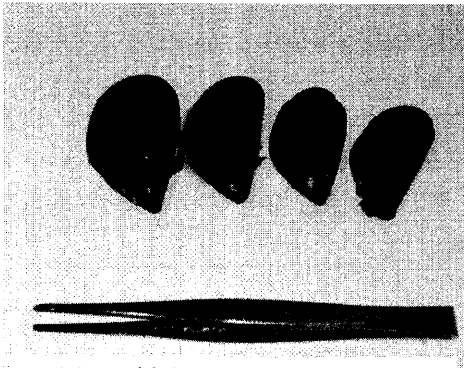


図 3-3 採取したムラサキイガイ

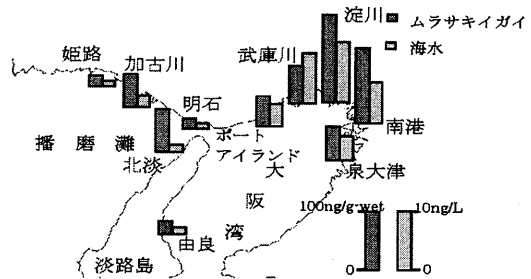


図 3-4 PCB 濃度レベル(海水, 二枚貝)

体内に濃縮されやすい。水・底質・大気など環境中においては、これらの化学物質の濃度は低いため、生物濃縮を利用した生物モニタリングを行うことが有効である。

PCBsには多くの異性体があり、これらの分布特性の把握¹¹⁾も重要である。PCBsの総濃度が大阪湾側、播磨灘側で異なることから、相対的な塩素数別のPCBs濃度の評価を目的とし、各塩素数別PCBs濃度を総濃度で除した比(同族体分布)で比較すると、海水、ムラサキイガイ双方のパターンともに特徴があらわれた(図 3-3, 図 3-4)。3,3'-PCB (#11)の影響で、2塩素のPCBs(D₂CB)が40%を超える割合を占めていた海域があった。大阪湾の場合、海水では3塩素のPCBs(T₃CB)が、ムラサキイガイ中では4塩素のPCBsが主要なものとなるパターンとなった。各異性体毎の主要なピークは2,3-PCB (#5), 2,4'-PCB (#8), 2,2'-PCB (#4)と2,6-PCB (#10)であった。一方、播磨灘側の姫路、北淡、由良の各地点では海水中、ムラサキイガイ中ともに、D₂CBのうち3,3'-PCB (#11)が大半を占める形となった。3塩素から6塩素のPCBsの異性体分布では、T₃CBは海水中およびムラサキイガイ中の両方に関して、全体的に地域によるパターンの変化はみられない。また海水中、ムラサキイガイ中双方において経時的な変化はみられず、また、海水とムラサキイガイの間の異性体分布に差は見られなかった。7塩素のPCBs(H₇CB)の異性体分布は、海水中については地域によるパターンの変化、経時的な変化はみられず、同様の異性体パターンを示した。#180 (2,2',3,4,4',5,5'-)と#193 (2,2',3,4,4',5,5'-)の混合ピークが最も高い割合を占めていた。ムラサキイガイ中の

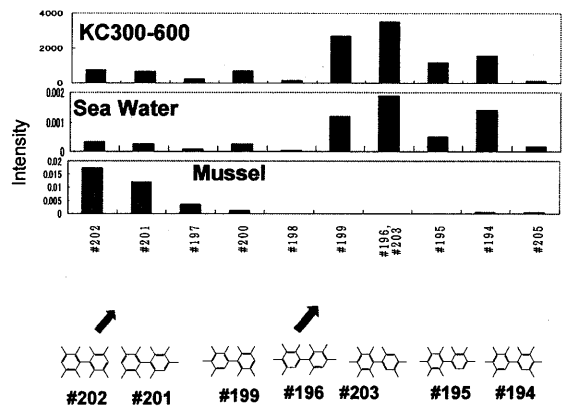


図 3-5 各種試料中 O₈CB 異性体分布 (PCB 製品, 海水, ムラサキイガイ)

H₇CB も経時的、地域的差異はほとんどなかったが、海水中のそれと比べると異なるパターンを示した。海水中の主要ピークである (#180, #193), (#170, #190) および (#174, #181) の各ピークの割合が減少していた。ムラサキイガイにおいてこれらの H₇CB が選択的に取り込まれない、もしくは代謝されている可能性が高い。H₇CB, O₈CB の異性体分布は、海水中和ムラサキイガイ中とは相違する分布を示した(図 3-5)。これは高塩素化 PCBs についてはムラサキイガイ中への取り込みに選択性があるであろうことを示唆していた。

3-5 PCB 環境モニタリングにおける分析法と問題点

環境省は、PCB 廃棄物の全量処理を目指す「PCB 対策特別措置法」を施行し、地域ごとに処理施設を設置し、PCB 廃棄物の保管事業者に量や種類を届け出させ、15 年以内の無害化処理を義務づけた。製造中止決定から 30 年を経過し、処理が進まなかった PCB 問題の解決を目指している。PCB の総生産量 58,000 t(1954-1971) に対して、回収され熱分解処理された液状 PCB は 5,500 t(生産量の 10% 以下) であり、残りの 90% は事業者による保管も含めて、環境にストックされている。適正に管理・保管されているもの、過去に閉鎖系で使用され、廃棄物処分場に埋め立てられているもの、開放系で使用され環境へ放出されたもの、その他、中古電気製品のシュレッターダスト、ノンカーボン紙、蛍光灯の安定器、紙コンデンサー、建築用シーリング材、船底塗料など、さまざまな形態で環境へ移行し、大気系、水系、生態系に分布している。ここでは、PCB 環境モニタリングにおける分析法や問題点について述べる。

より安全で安心な PCB 処理技術構築は重要課題として、世界的にその解決策が求められている。処理技術構築にあたっては、PCB 処理におけるコスト、処理施設立地周辺住民とのリスクコミュニケーション、環境にやさしい技術、処理の安全性確認のための迅速な環境モニタリングなどの要件が重要である。PCB 処理技術構築、環境モニタリング手法、PCB 全異性体分析は相互に補完しあう関係にあり、極微量の PCB 詳細分析こそが環境負荷低減や汚染未然防止に役立つのである。

環境大気は、通常 PCB の 3 塩素化物を主成分とする分布を示すが、周辺に PCB 汚染原因がある場合は、特徴的な分布を示す。PCB は、209 種類の異性体の混合物で、低塩素化物中心のノンカーボン紙・紙コンデンサー由来 (KC300) から、高塩素化物中心の船底塗料由来 (KC600) まで、用途毎、PCB 製品別の特徴ある異性体分布、同族体分布が見られる。PCB 製品には極微量にしか存在しない PCB #11 (3,3'-ジクロロビフェニル) が環境中から主要成分として検出された。

3-6 建築用シーリング材の PCB 汚染

ダイオキシン環境モニタリング調査で、コプラナ PCB 汚染パターンの特異性から、過去の PCB による汚染が判明した。兵庫県では、昭和 43~47 年に建築された県公有の建築物の一部で、建築用シーリング材が原因と思われる PCB 汚染が見出された。ここでは、PCB 環境モニタリングにおける留意点や問題点とともに、原因究明調査の経緯と概要について述べる。

大気モニタリング調査で高濃度を記録した地点で PCB の使用状況を追跡調査したところ、市庁舎の建築用シーリング材から PCB が検出され、PCB 含有シーリング材を使用していたことが判明した。大気中の PCB 同族体分布は、二市では大きく異なり、それぞれ、各市におけるシーリング材中の PCB 同族体分布に類似していた。1968-1972 年に建設された県施設を調査したところ、数施設で、ポリサルファイド系シーリング材に、PCB が含有されていることが分かった。PCB のダイオキシン毒性換算値(TEQ)では、基準以下とは言え、PCB 総濃度では、高濃度を記録する場合もあり、毒性係数(TEF)の定義されていない PCB のリスク評価の議論が、進められているところである。

第4章 臭素系芳香族化合物の異性体分析

海洋生物での OH-PBDEs の生成機構や海洋中での臭素化物の起源を推定する上でも、臭素化芳香族の異性体分析は非常に重要である。本章では、臭素化ダイオキシン類の異性体分析と、臭素系（臭素化・塩素化）芳香族の生成と分析について述べる。

4-1 PBDD, PBDF の異性体分析

この20年、臭素化有機化合物とりわけ臭素化難燃剤 (brominated flame retardants: BFR) 使用量増加による、室内、廃棄物処理過程、環境中での臭素化化合物の存在が関心を集めている。ある種の臭素化難燃剤、特に5臭素化ジフェニルエーテルは、会合して臭素化ダイオキシンおよびジベンゾフラン (PBDD/PBDF) を生成しうる。そこで、最近 PBDD/PBDF の分析に関心が向けられている。このような観点から、低臭素化 DD/DF 同族体の分析もまた、いくつかの過程と試料で関心が寄せられている。臭素化芳香族化合物はある種の条件で脱プロモ反応を起こすこと、塩素化芳香族化合物と比べて脱ハロゲン化しやすいことが知られている。日光照射や紫外線下で臭素化芳香族化合物は、高速に脱プロモする。また脱プロモ反応は臭素化芳香族化合物の熱分解中にも観測される。さらに、テトラプロモビスフェノールAのような主要な臭素化難燃剤は、低臭素化芳香族化合物であり、ポリマー中に存在するこれらの化合物の熱分解反応は、低臭素化 DD/DF (PBDD/PBDF) を生成しやすい¹²⁾。

PBDD 標準品は、パイレックスサンプル中でプロモフェノールを熱分解して合成した。350°C で30分間、2-モノプロモフェノール、2,4-ジプロモフェノール、2,6-ジプロモフェノール (DBP)、2,4,6-トリプロモフェノール (TBP) の縮合反応により合成した。PBDF 標準品混合物は、2-モノプロモフェノール、3-モノプロモフェノール、4-モノプロモフェノール、フェノール、2,4-ジプロモフェノールを、微量の臭化第二銅 (CuBr₂) 存在下、370°C で15分間、熱反応して合成した。分析は、高分離ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (HP 5890 II/JMS-700, JEOL) を用いて分解能 10,000 以上で実施した。

2,4-DBP (2-位置換と3-位置換のPBDDを生成) と2,6-DBP (1-位置換と4-位置換PBDDを生成) を合成に用いた場合は、広い範囲のD₂BDDを生成する。しかし、2,4-DBP と2,4,6-TBPのみを用いた場合は、1,3-置換の異性体 (1,3,6-, 1,3,7-, 1,3,8- および 1,3,9-T₃BDD) を主に生成する。限定されたT₃BDD異性体のみが主に生成するが、一部、異性化、臭素化反応によって、1桁程度濃度の低い他のT₃BDD異性体も微量生成する。SP-2331キャピラリーカラムを用いて分析したM₁BDF ~T₃BDFのGC/MS-SIMクロマトグラムを示した(図4-1)。すべてのモノプロモフェノール (2-, 3-, 4-)を用いたため、広い範囲のD₂BDF異性体が生成している。より高い熱分解温度とCuBr₂添加により、異性化と臭素化反応が進行して、広い範囲のT₃BDFが生成していることを明らかにした。

高極性 SP2331 キャピラリーカラムでは、4本のM₁BDF異性体が分離されており、D₂BDF,

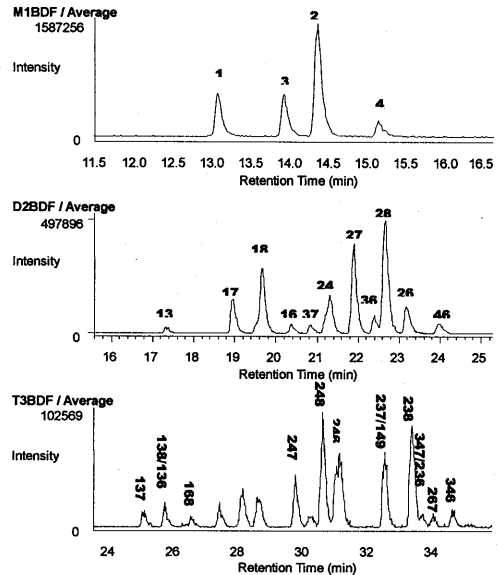


図4-1 GC/MS-SIM クロマトグラム (M₁BDF~T₃BDF)

T₃BDFにおいても、高選択分離が達成できている。しかし、極性の低いDB5カラムでは、分離は悪くなり、ピーク数は極端に減少する。また、同一キャピラリーカラムでの臭素化異性体の分離度は、塩素化異性体より悪く、臭素化異性体は塩素化異性体に比較して選択性が低下することを示していることを明らかにした。

4-2 PBDD, PBDF の異性体分析 (PXDD/PXDF)

SP-2331, DB5MS や DB-Dioxin カラムで1~3 塩素化 DD/DF の全 74 異性体について、同定結果を報告した。SP-2331 および、極性の中間的なBPX35 (35%フェニルポリシルフェニレンシロキサン) カラムによる低臭素化ダイオキシン類の異性体分析について述べる。

標品混合物はパイレックスサンプル中、臭素化フェノールの縮合によって合成した。PBrDF 混合標品は、フェノール、2-/3-/4-プロモフェノール、2,4-ジプロモフェノール (DBP) を微量の臭化第二銅 (CuBr₂) とともに加熱して合成 (370°C, 15 分)。PBrDD 混合標品は、2-プロモフェノール、2,4-ジプロモフェノール、2,4,6-トリプロモフェノールを 300°C, 1 時間、熱分解して合成した。

低塩素化 DD/DF の場合、環境大気中では、排ガス試料中に多く含まれる 2,4-DCP, 2,4,6-TCP 異性体に対応した PCDD/DF 異性体が主要であった。2-, 2,4-, 2,4,6-BP を原料として合成した臭素化 DD/DF 混合物も、燃焼起源と同様の異性体パターンを示すと考えられる。今回は極性の中間的なBPX35 (35%フェニルポリシルフェニレンシロキサン) を、合成標品混合物中の臭素化 (臭素系) DD/DF の異性体分析に使用した。臭素系 DD/DF は BrDF>>BrClDF>BrCl₂DF, BrDD>>BrClDD>BrCl₂DD と、1 臭素化物が主要な成分であった。合成した臭素化 DF 標品混合物は、使用した 2-/3-/4-プロモフェノールの量を反映し、2->1-,3->4- (4:2:2:1) であった。DiBrDF の場合、2,4- 以外に 2,8-, 1,8-, 2,7-, 1,7-, 1,9-, 2,6-, 3,7-, 1,6-, 3,6-, 4,6-が含まれ、TriBrDF は、2,4,8-, 1,6,8-, 2,4,7-, 2,4,6-, TeBrDF の場合、2,4,6,8-が主要な異性体である。DiBrDD は、1,3-, 2,7/2,8-, TriBrDD は、1,3,7-, 1,3,8-, TeBrDD は 1,3,6,8-, 1,3,7,9- が含まれていた。低臭素化 DD/DF 異性体について、市販標品の RT, 標品混合物中の異性体予測生成比, 異性体の溶出順序の規則性から推定した。

4-3 塩化第二鉄中の PCB, PXB 汚染

排水処理に用いられる凝集沈殿用塩化第二鉄液は、プリント基板のエッチング液や鉄鋼メーカーの塩酸廃液を用いて、銅やニッケルの金属回収とともに循環再生製造されている。特定のロットの製品に限定されていたが、ある時期に製造された塩化第二鉄液に、高濃度のPCBが含まれていたことが報告された。ここでは、塩化第二鉄液中PCB異性体分布の特徴を述べる。

汚染塩化第二鉄液中に、モノプロモ体#126, #169, #189が検出された。PCBは濃度レベルが#126 > #169 > #189であった。塩素が1個だけ臭素に置換されたモノプロモ体の濃度レベルは#126 ≙ #169 > #189であった(図4-2)。図4-3に、Co-PXBのGC/MS-SIMクロマトグラムを示す。濃度レベルは#126(PeCB) > #126(MBrTeCB) > #126 (DiBrTrCB) で、トリプロモ以上のものは不検出であった (図4-4)。

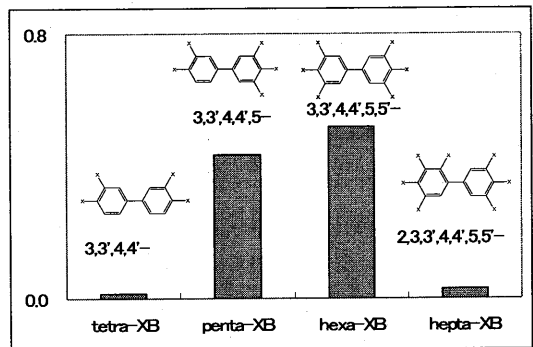


図 4-2 塩化第二鉄液中の tetra-, penta-, hexa-, hepta- XB 分布

汚染された塩化第二鉄液中の主要な PCB 異性体は、3,3',4,4',5-PeCB (#126), 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169), 3,3',4,4'-PeCB (#77) であった。製造工程は、使用済みエッチング液 (塩化第一鉄と塩化第二鉄) に金属鉄を加え、イオン化傾向を利用して、含有する銅やニッケルを回収し、還元された塩化第一鉄液に塩素を吹き込んで使用済みエッチ

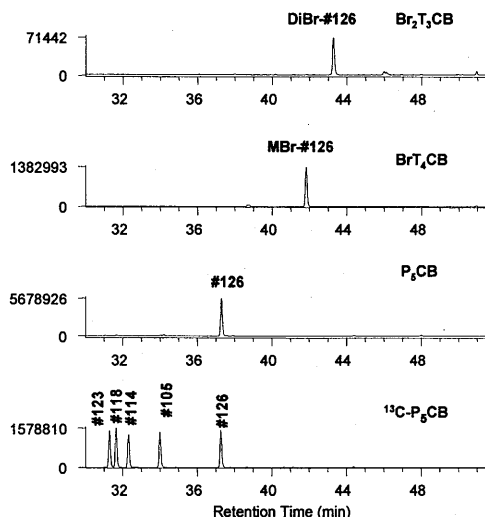


図4-3 塩化第二鉄液のGC/MS-SIM
クロマトグラム

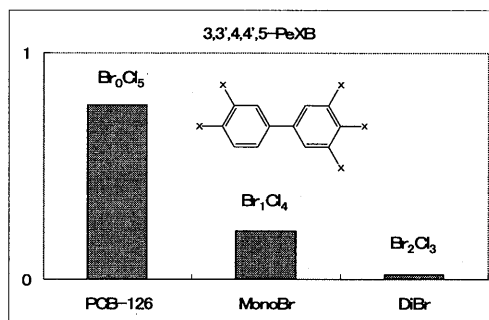


図 4-4 塩化第二鉄液中の
3,3',4,4',5-PeXB 分布

ング液を再生製造する。過去のプリント基板には臭素系難燃剤 (テトラブロモビスフェノール A, PBrDPE) が含まれ、テトラブロモビスフェノール A のエポキシ化物 (フェノール性水酸基をグリシジルエーテル化したもの) が使用されている。使用済みエッチング液の蛍光 X 線分析結果から、鉄、塩素以外に高濃度の銅や微量の Br が含有されていることが分かった。使用済みエッチング液には、テトラブロモビスフェノール A のエポキシ化物などの臭素系関連物の存在が予想される。エッチング液中には CuCl_2 や臭素化合物が存在しており、pH も非常に低い。汚染塩化第二鉄液には PCB-126 に比較すると低濃度ながら、臭素、塩素が混在したハロゲン化ビフェニルも存在した。原料液中には、PCB-126 骨格を主に生成させる前駆体が存在していることが予想される。塩化第二鉄液中の PCB 濃度低減には、原料液中の PCB 含有量に係わらず製造工程中に PCB もしくは前駆体を除去するシステムが不可欠であると思われる。

第 5 章 総括

本研究では、塩素系芳香族化合物の全異性体分析とモニタリング手法開発について検討を行い、以下の点を明らかにした。

第 2 章では、塩素系芳香族化合物の全異性体分析と起源推定を行った。1~3 の低塩素化 DD/DF の異性体分布は、生成機構や分解過程の解明、毒性評価、起源推定などに非常に重要な情報を提供する。本研究では、1~3 塩素化 DD/DF の全 74 異性体を完全に同定し、環境大気試料を中心に、1~8 塩素化 DD/DF の全異性体分析を行った。さらに、低塩素化 DD/DF の異性体分布の特徴を燃焼起源、農薬起源の異性体分布と比較した。PCB 汚染油に含まれる PCB の全異性体分析を行い、異性体分布について明らかにした。この分析法を用いることで、各種吸着剤による絶縁油中からの PCB 除去率を精度良く見積もれることを示し、特にチャンネル型 γ -シクロデキストリンが絶縁油中の PCB を効果的に吸着除去できることを明らかにした。

第3章では、塩素系芳香族化合物のモニタリング手法を開発した。大気中のダイオキシン類モニタリング手法を開発し、都市環境大気中のダイオキシン類濃度レベルの日間変動、経年変動、毒性等量(TEQ)寄与割合、異性体分布、同族体分布について明らかにした。環境試料中のダイオキシン類の起源推定手法を開発した。

大量採水による海洋観測システムを開発し、ポリウレタンフォーム、活性炭素繊維フィルターおよびその複合材を用い、極めて低濃度である外洋域海水中の残留性有機汚染物質の測定を行った。捕集したほとんどの試料から HCHs およびクロルデン類が検出され、特徴的な HCH の異性体パターンや水平分布を観測した。

二枚貝を用いた水系モニタリング手法を開発し、PCB のモニタリング指標生物としてムラサキイガイを用いて、PCB 濃縮の経時的変化や貝の大きさによる変化を調査し、成長過程での PCB 濃縮特性の把握を行った。成長過程によるムラサキイガイ中の総 PCB 濃度および濃縮係数の変化は少ないことを明らかにした。ムラサキイガイ中の溶解性 PCB の濃縮係数は7塩素化物までは塩素数が増えるにつれて徐々に高くなるが、8塩素化物以上になると逆に減少することがわかった。

第4章では、臭素系芳香族化合物の異性体分析手法を開発した。排水処理に用いられる凝集沈殿用塩化第二鉄液は、プリント基板のエッチング液や鉄鋼メーカーの塩酸廃液を用いて、Cu や Ni の金属回収とともに循環再生製造されている。特定のロットの製品に限定されていたが、ある時期に製造された塩化第二鉄液に、高濃度の PCB (PXB) が含まれていたことを明らかにした。塩化第二鉄液の PCB 汚染の異性体分布の特徴を報告し、PCB 汚染の原因究明、汚染未然防止、発生源対策に寄与した。

本研究では、PCB、PCDD、PCDF、PCN の全異性体分析法を確立し、それを用いて塩素系芳香族化合物のモニタリング手法の開発、環境挙動の解明、生成および分解機構の解明、ならびに起源推定法の開発を行った。環境分野において解決すべき重要課題である負の遺産としての PCB を濃縮分離除去するための高効率処理システムを構築し、広く環境科学分野に貢献した。

References

- 1) Konishi, Y.; Kuwabara, K.; Hori, S. *Organohalogen Compounds*, **63**, 441 (2003)
- 2) Hirai, T.; Fujimine, Y.; Watanabe, S.; Nakano, T. *Environmental Geochemistry and Health*, **27**, 65 (2005)
- 3) 今川隆, 山下信義, 宮崎章, *環境化学*, **3**, 221 (1993)
- 4) Falandysz, J.; Strandberg, L.; Kulp, S. E.; Strandberg, B.; Bergqvist, P. A.; Rappe, C. *Chemosphere*, **33**, 51 (1996)
- 5) Nakano, T.; Umeda, H.; Okuno, T. *Organohalogen Compounds*, **20**, 315 (1994)
- 6) Wenz, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 803 (1994)
- 7) Szejtli, J.; Osa, T. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F., Lehn, J.-M., Eds.; Pergamon: Oxford, **1996**; Vol.3
- 8) Harata, K.; *Chem. Rev.* **98**, 1803 (1998)
- 9) Rusa, C. C.; Bullions, T. A.; Fox, J.; Porbeni, F. E.; Wang, X.; Tonelli, A. E. *Langmuir* **2002**, **18**, 10016 (2002)
- 10) Wania, F. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1344 (2003)
- 11) 松村千里, 鶴川正寛, 中野 武, 江崎達哉, 大橋眞, *環境化学*, **12**, 855 (2002)
- 12) Wichmann, H.; Dettmer F., T.; Bahadir, M. *Chemosphere*, **47**, 349 (2002)

- 1) **Takeshi Nakano**, Masahiko Tsuji, Toshihide Okuno, "Level of Chlorinated Compounds in Atmosphere," *Chemosphere*, **16**, 1781-1786 (1987)
- 2) **Takeshi Nakano**, Masahiko Tsuji, Toshihide Okuno, "Distribution of PCDDs, PCDFs, and PCBs in the Atmosphere," *Atmospheric Environment*, **24A**, 1361-1368 (1990)
- 3) 中野 武, 辻 正彦, 奥野 年秀, "大気中の有機塩素化合物," *環境化学*, **1**, 325-332 (1991)
- 4) 中野 武, 沖 典男, 辻 正彦, 奥野年秀, 安原昭夫, "固形および液体廃棄物の燃焼による有機塩素化合物の生成," *環境化学*, **2**, 833-844 (1992)
- 5) **Takeshi Nakano**, Chisato Matsumura, Roland Weber, "Analysis of Low Brominated PBDD/F - Analysis of MBDD/MBDF to T₃BDD/T₃BDF on a SP2331 - Column," *Organohalogen Compounds*, **60**, 379-382 (2003)
- 6) **Takeshi Nakano**, Minoru Fukushima, Yasuyuki Shibata, Noriyuki Suzuki, Yoshikatsu Takazawa, Yoshitoku Yoshida, Noriya Nakajima, Yasunori Enomoto, Shinsuke Tanabe, Masatoshi Morita, "POPs Monitoring in Japan -Fate and Behavior of POPs-," *Organohalogen Compounds*, **66**, 1464-1469 (2004)
- 7) 津野 洋, 中野 武, 松村千里, 田中康寛, 天野幹大, 新海貴史, "ムラサキガイの成長過程での PCB の濃縮特性に関する研究," *土木学会論文集*, **797**, 63-70 (2005)
- 8) 津野 洋, 中野 武, 松村千里, 天野幹大, 田中康寛, 新海貴史, "海水中の PCB 測定におけるムラサキガイの指標生物の適用に関する研究," *土木学会論文集*, **797**, 71-79 (2005)
- 9) Yukie Mato, Noriyuki Suzuki, Noritaka Katatani, Kiwao Kadokami, **Takeshi Nakano**, Shinji Nakayama, Hideaki Sekii, Shigekazu Komoto, Satoru Miyake, Masatoshi Morita, "Human intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin like PCBs in Japan, 2001 and 2002," *Chemosphere*, **67**, 247-255 (2007)
- 10) 津野 洋, 中野 武, 永禮英明, 松村千里, 是枝卓成, 高部祐剛, "POPs の二枚貝への濃縮特性に関する研究," *土木学会論文集*, 受理
- 11) Toshiyuki Kida, **Takeshi Nakano**, Chisato Matsumura, Yoshinori Fujino, Kazuhiro Miyawaki, Eiichi Kato, and Mitsuru Akashi, "Complete Removal of Chlorinated Aromatic Compounds from Oils by Channel-Type γ -Cyclodextrin Assembly," *Anal.Chem.*, revised
- 12) **Takeshi Nakano**, Roland Weber, "Isomer Specific Analysis of Mono- to Trichlorinated Dibenzofurans and Dibenzodioxins - Analysis of Ambient Air," *Organohalogen Compounds*, **46**, 558-562 (2000)
- 13) **Takeshi Nakano**, Keiichi Tanno, Hiroaki Kitamoto, Chisato Matsumura, Misao Goto, Yukie Majima, Rie Masho, Chiharu Tohyama, and Toshihiro Okuno, "Congener Specific Analysis of Polychlorinated Biphenyls in the Environment and Human Samples," *Organohalogen Compounds*, **55**, 339-342 (2002)
- 14) 功刀正行, 原島 省, 藤森一男, 中野 武, "フェリーを利用する海洋観測プラットフォームの開発及び日本近海における有害化学物質による海洋汚染観測," *分析化学*, **53**, 1375-1387 (2004)

PFOS の測定と汚染の現状

岩手県環境保健研究センター 齋藤憲光

1. はじめに

パーフルオロオクタンスルフォネート (perfluorooctane sulfonate:PFOS) は、人工的に合成された有機フッ素系化合物 (fluorinated organic compounds:FOCs) で、「環境中で分解し難い」という難分解性化合物の性状と、「水を弾くと同時に油を弾く」という特殊な性質を有する。この便利な特性のために人類は、1950 年代から工業的に PFOS を生産し、有機合成の分野のみならず、現代文明の様々な日用品の中で幅広く多量に使用してきた。

1999 年に、「3M社のFOCsの製造工場で働く従業員の血清から、最高で 12.83 ppm (mg/L) のPFOSを検出した」ことが報告された¹⁾。続いて米国の一般市民を対象に調査が行われ、調査した全員の血清からもこの PFOS が検出したことで注目された²⁾。それは、一般市民の血液の中から、数十 ppb ($\mu\text{g/L}$) 以上の高濃度で検出するような有機汚染物質の存在を、研究者たちも初めて体験したからである。その後、世界各地の野生生物調査が行われた³⁾⁴⁾。その結果、多種類の野生生物からも、PFOSやその類縁化合物であるパーフルオロオクタノエイト(perfluorooctanoate: PFOA) が検出され、FOCsの汚染が広範囲で発生している状況が明らかになった。今や、FOCsは食物連鎖の中に組み込まれ、その頂点に立つ人類が最大の被曝者になる可能性が高い。

FOCs の中で、最初に問題にされたのは、ヒトや野生生物から高濃度で検出される PFOS と PFOA であった。必然的に、汚染の拡散経路、生物やヒトに蓄積される被曝経路が問題にされたが、環境試料の測定には分析法の開発が必要であった。

PFOS や PFOA 測定は、LC/MS 又は LC/MS-MS を用いて行われる。現在までに、分析対象となった試料は、ヒト及び野生生物の血液や臓器、環境水、底質、大気などである。ヒトや野生生物の血液と臓器の濃度は ppb オーダーで、分析機器の感度よりも高い濃度である。従ってこれらの分析試料は、希釈と精製の前処理をするだけで、容易に測定できる。これに対して、環境水は ppt (ng/L) という濃度での測定が必要で、分析機器の感度に比べて極端に低いために、濃縮操作が必要になってくる。底質や大気も、低濃度である場合が多い。従って、これらの環境試料の測定では、分析操作からのコンタミネーションを低減しながらの抽出・濃縮操作が求められてくる。

以上のような背景を踏まえ、最初に FOCs の概要について解説し、その後に分析方法と日本の汚染状況について説明していく。

2. 用途

PFOS などの FOCs の用途は広い。焦げ付かないフライパン、家庭で使用される

様々なクリーナー、室内装飾品、繊維・衣類・カーペット・テーブルクロス、革製品、織物の表面処理、紙のコーティング、食品の包装紙、床用光沢剤、化粧品、歯のクリーナー、シャンプー、防水スプレー、消火剤、車やスキー用品などのワックス、冷媒、ポリマーや薬品(試薬)成分、潤滑剤、除草剤・殺虫剤の形成剤、反応抑制剤、接着剤、光沢剤、採鉱と油井の界面活性剤、金属絵画用の酸性ミスト反応抑制剤・電子エッチング槽及び腐食抑制剤など数多くの日用品から、工業的な合成分野まで使用されてきた。すべての用途を列挙することは、ほとんど不可能なぐらいの多用さである。

3. 毒性

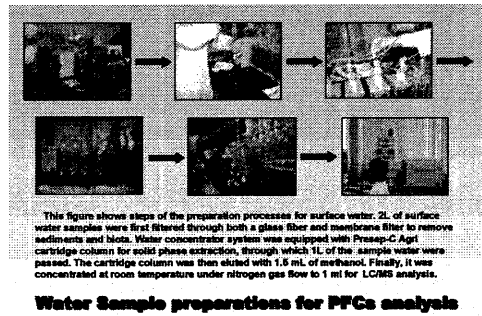
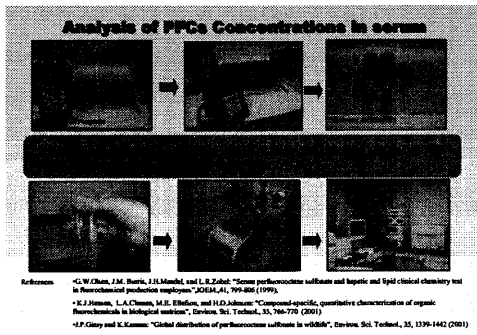
PFOSは、生物の肝臓に蓄積されることが知られている⁵⁾。ヒト血清中での半減期は、PFOSが 8.70 年、PFOAが 4.37 年と非常に長い⁶⁾。生物やヒトに対する生体影響については、様々検討されてきた^{7)~12)}。LD₅₀は、PFOSが 251mg/kg(ラット、経口)¹³⁾、PFOAが 189mg/kg(ラット、経口)¹⁴⁾であった。PFOSを経気道曝露したときのLC₅₀は、5.2mg/Lであると報告されている¹⁵⁾。ラットの実験で投与された PFOS は、各組織中に取り込まれ、体外に排泄されるのは少量であった¹⁶⁾¹⁷⁾。同じラットの実験で、妊娠中に連日経口投与すると、母体の食欲低下、体重低下、妊娠回数低下、胎児の死亡、臓器の形成異常、骨発育異常、神経組織の発育障害などが観察された¹⁸⁾¹⁹⁾。更に、仔ラットの生存率低下が報告されている²⁰⁾。親マウスに PFOS を投与すると仔マウスの発育障害を予測する結果であり、類縁化合物 perfluorodecanoic acid では脂肪酸代謝の障害を誘発したというデータがある²¹⁾²²⁾。

3M 社の研究者が、サルに体重 1kg 当り 0.75mg の PFOS を毎日食べさせたところ、半年以内に 6 匹中 1 匹が死亡し、1 匹が瀕死状態になった²³⁾。

perfluorooctane sulfonyl fluoride製造工場の従業員で膀胱がん、PFOA 製造工場の従業員で前立腺がんの発生率が上昇しているとの報告がある²⁴⁾²⁵⁾。

「PFOA を摂取させたラットから生まれた仔ラットに、平均体重の減少や性的成熟の遅れが観測されたこと。製造工場の女性職員とその子供のへその緒から PFOA が検出されたこと。動物実験で、肝臓毒性が認められること等、健康上の問題を引き起こす、“深刻なリスク”があることを知りながら 20 年以上も違法に報告義務を怠った」ことが、米国環境保護庁(EPA) がデュポン社に罰金を科す説明であった。

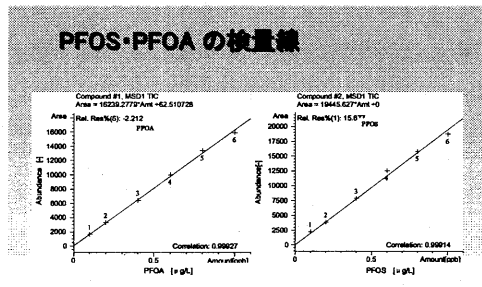
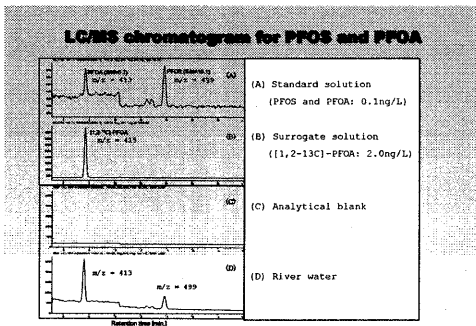
4. 分析方法と汚染状況



Optimized analytical method for PFOS and PFOA using LC/MS

HPLC		MS	
Instrument	: Agilent 1100	Instrument	: Agilent 1100MSD SL
Column	: Zorbax XDB C-18(3.5μm, 2.1x150mm)	Ionization	: ESI
Mobile phase ¹⁾	A : CH ₃ CN B : 10mM CH ₃ COOH/H ₂ O	Nebulizer	: N ₂ (50 psi)
Flow rate	: 0.2 mL/min.	Drying gas	: N ₂ (10.0L/min, 350°C)
Oven temp	: 40°C	Polarity	: Negative
Injection volume	: 10.0 μL	Fragmentor	: 100V(PFOA), 200V(PFOS)
		Vcap	: 4000V
		SIM(M/z)	: Q ₁ -499, Q ₂ -500, Q ₃ -99 (PFOS) Q ₁ -415, Q ₂ -389 (PFOA)

¹⁾ gradient A: 35%-45% (2%/min, 5min), 45% (15min), 45%-40% (2%/min, 5min), 40% (5min), 90%-30% (1%/min, 5min), 35% (5min)



繰り返し添加回収実験 (血清)

PFOA			PFOS			
濃度 ¹⁾ (ng/g)	回収率 ²⁾ (%)	回収率 ³⁾ (%)	濃度 ¹⁾ (ng/g)	回収率 ²⁾ (%)	回収率 ³⁾ (%)	
3.78	14.06	102.4	7.89	18.06	100.5	
3.96	14.56	107.4	8.30	17.18	91.7	
3.62	14.86	110.4	7.94	17.78	92.1	
4.08	14.82	107.0	8.18	17.32	93.1	
3.68	15.02	112.0	7.38	17.86	98.5	
3.86	15.00	111.8	8.34	18.04	100.3	
3.74	14.22	104.0	8.12	17.10	90.9	
mean	3.817	14.808	107.9	8.006	17.920	96.1
σ _{n-1}	0.161	0.376	3.759	0.336	0.410	4.097
C.V.(%)	4.2	2.8	3.5	4.2	2.3	4.3

1) 0.5ml 血清を分析
 2) 濃度 10ng/ml を添加して回収した量
 3) 回収率 = (回収量-濃度) / 0.5 × 100

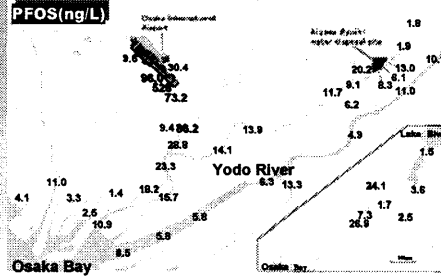
繰り返し添加回収実験 (河川水)

河川水						
PFOS			PFOA			
濃度 (ng/L)	回収量 ¹⁾ (ng/L)	回収率 ²⁾ (%)	濃度 (ng/L)	回収量 ¹⁾ (ng/L)	回収率 ²⁾ (%)	
0.45	1.46	100.0	0.51	1.44	87.2	
0.45	1.48	102.0	0.57	1.47	80.2	
0.48	1.53	107.0	0.48	1.54	97.2	
0.46	1.54	108.0	0.58	1.55	98.2	
0.44	1.52	106.0	0.49	1.48	91.2	
0.45	1.54	108.0	0.57	1.53	96.2	
0.47	1.59	110.0	0.61	1.60	103.2	
mean	0.457	1.519	105.9	0.539	1.516	94.8
σ _{n-1}	0.014	0.036	0.053	0.055		
C.V.(%)	3.0	2.4	8.9	3.6		

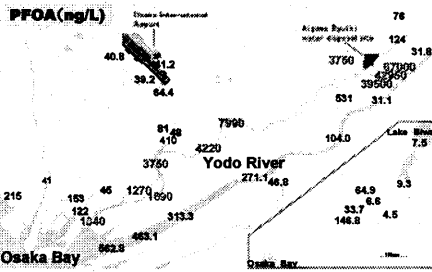
1) PFOA 及び PFOS をそれぞれ 1 (ng/L) 添加して 7 回繰り返し回収実験を行った
 2) 濃度の平均値に対する回収率

水道水中におけるPFOS・PFOA

県	市	数	PFOA(ppt)		PFOS(ppt)	
			検出平均	検出標準偏差	検出平均	検出標準偏差
兵庫	神戸・尼崎	5	12.5 ^B	1.6	1.1 ^B	4.3
大阪	大阪	5	40.0 ^A	1.1	12.0 ^A	1.1
京都	京都	5	5.40 ^C	1.5	4.9 ^A	2
岩手	盛岡	5	0.70 ^D	1.5	0.2 ^B	2
宮城	仙台	5	0.1 ^E	1.3	<LOD ^B	-
秋田	横手	5	0.1 ^E	1.2	<LOD ^B	-

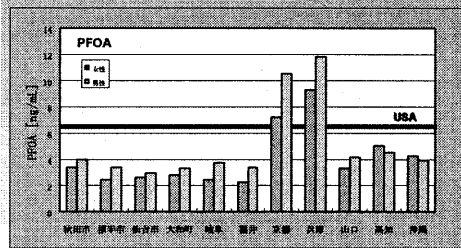


PFOS concentrations in rivers in the Osaka area



PFOA concentrations in rivers in the Osaka area

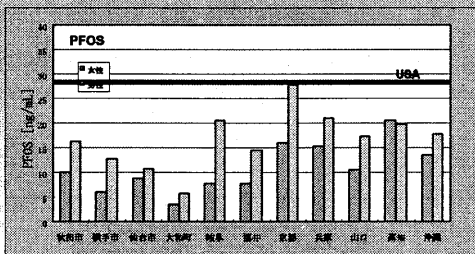
日本人血清中のPFOA濃度



Hansen et al. The influence of time, sex and geographic factors on levels of perfluorinated sulfonates and perfluorinated n-alkanes in human serum over the last 25 years. J Chromatogr. 86, 159-177 (2000)

Hansen et al. Seasonal and geographical aspects of the increasing perfluorinated and perfluorinated sulfonate concentrations in human serum. Chemosphere, 50(2):287-301 (2005)

日本人血清中のPFOS濃度



Hansen et al. The influence of time, sex and geographic factors on levels of perfluorinated sulfonates and perfluorinated n-alkanes in human serum over the last 25 years. J Chromatogr. 86, 159-177 (2000)

Hansen et al. Seasonal and geographical aspects of the increasing perfluorinated and perfluorinated sulfonate concentrations in human serum. Chemosphere, 50(2):287-301 (2005)

近畿住民と他地域住民の比較

	男性		女性	
	近畿 (n=21)	他地域 (n=168)	近畿 (n=25)	他地域 (n=177)
PFOS, ng/mL	24.1±1.4	12.1±1.9	15.6±1.6	8.2±2.2
PFOA, ng/mL	11.2±1.4	3.5±1.8	6.4±1.5	2.8±1.8

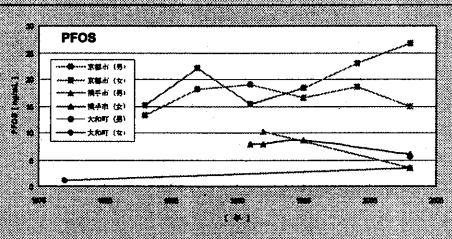
geometric mean ± geometric standard deviation

米國 (n=65)

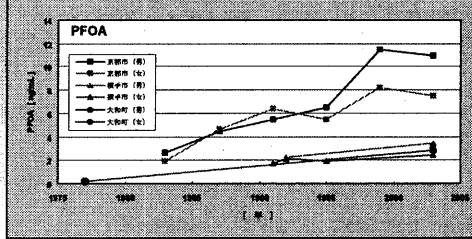
PFOS, ng/mL 28.4 ± 13.6 (6.7-81.5)

PFOA, ng/mL 6.4 ± 4.8 (<LOQ-35.2)

(Hansen et al. 2001, Environ. Sci. Technol)



Annual Change of PFOS concentration of Japanese serum



Annual Change of PFOA concentration of Japanese serum

PFOA and PFOS concentrations in nation-wide surface water samples.

Area	n	PFOA			PFOS		
		GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
Hokkaido-Tohoku	16	0.97	3.06	0.10-4.22	1.19	2.44	0.26-4.82
Kanto	14	2.64	3.66	0.33-16.08	3.89	3.93	0.33-31.42
Chubu	17	2.50	2.23	0.28-16.26	1.07	2.36	0.04-6.04
Kinki	8	21.16**	6.16	2.14-458.41	6.73**	3.81	0.75-37.32
Chugoku	9	1.51	2.28	0.51-8.11	1.00	3.42	0.42-26.1
Kyusyu-Shikoku	15	1.93	2.4	0.20-13.82	0.89	3.09	0.24-14.86

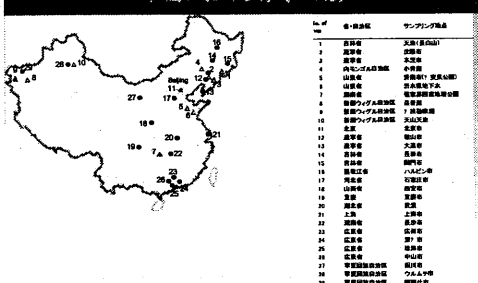
** Significantly higher than other areas by ANOVA (p<0.01)

PFOA and PFOS concentrations in air particulates (n=5)

Name	PFOA pg m ⁻³		PFOS pg m ⁻³	
	Range	GM	Range	GM
Shimizu	3.2-5.2	3.9	0.7-4	1.2
	7.2-80	17.2	2.9-9.0	5.0
Iwate	2.3-15	5.5	0.2-1.6	0.6



中国における採水地点

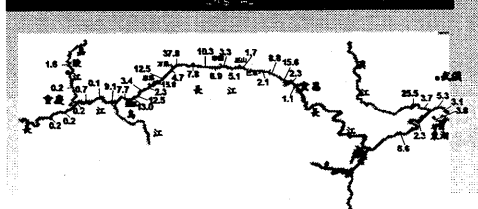


中国・環境水中 PFOS 及び PFOA (都市・河川)

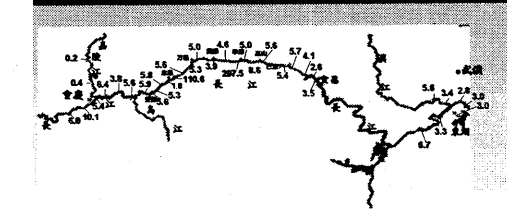
地点番号	省・自治体 (市)	採水場所	地点	PFOS (ng/L)	PFOA (ng/L)	採水日
2	遼寧省 (遼寧市)	遼河	衛工明橋 (1)	5.4	2.8	2002.11.16
			衛工明橋 (2)	5.0	3.0	2002.11.16
			新开河	2.7	4.1	2003.01.16
3	遼寧省 (本溪市)	太子河	太子河	0.8	1.7	2004.07.31
			太子河	0.8	0.3	2003.10.31
4	山東省 (濟南市)	黃河	1.7	1.1	2002.08.29	
5	北京市 (北京市)	永定河	0.8	3.7	2003.02.10	
6	吉林省 (長春市)	松花江	0.7	7.8	2004.06.11	
7	湖南省 (長沙市)	湘江	5.6	12.6	2006.01.16	
8	浙江省 (杭州市)	錢江 (1)	14.1	13.2	2003.01.07	
9	浙江省 (杭州市)	錢江 (2)	10.4	14.3	2003.01.02	
10	浙江省 (杭州市)	錢江 (河口)	5.7	6.2	2003.01.07	
11	廣東省 (潮州市)	韓江	10.2	30.8	2002.12.31	
12	廣東省 (中山市)	板江	6.3	8.8	2003.01.06	

(Geo. mean ± Geo. SD): PFOS; (1.79 ± 2.76), PFOA; (4.63 ± 2.44)

長江水中PFOS濃度分布(重慶~武漢)



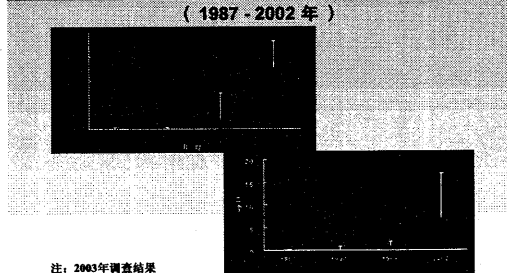
長江水中PFOA濃度分布(重慶~武漢)



上水中PFOSとPFOA汚染(二) (ng/L)

城市	採水地点	PFOS	PFOA
廣州	中山區大	5.9	8.1
	白雲區	11.9	11.5
	民宅	10.3	<0.1
珠海	南橋	14.1	14.5
	民宅	1.9	<0.1
深?	扶北區	0.7	1.5
	益田區	17.2	53.4
中山	洪欄區	12.5	38.5
	公安局	0.7	0.6

沈陽市血清中PFOSとPFOA濃度の経年変化 (1987-2002年)



注: 2003年調査結果

合衆国における飲料水規制

・US EPA: 2006.11

PFOA: 500 ng/L (=0.50ppb) (検出事業者が飲料水の浄化、代替水源を確保)

・ノースカロライナ州: 水質管理局 (2006.2)

PFOA: 2 ppb (暫定的許容レベル)

・ミネソタ州: 健康局 (2007.1)

PFOA: 1 ppb,

PFOA: 0.6 ppb (健康ベースの勧告値)

・ニュージャージー州: 環境保護局 (2007.2)

PFOA: 40ng/L (=0.04ppb) (暫定的飲料水指針値)

4. おわりに

以上のデータからも明らかなように、PFOS・PFOA 汚染は地球上の広範囲に及び、生物もヒトもすでに汚染を受けている可能性が高い。

2000年に3M社では、「毒性は認められないもののPFOSは環境中で分解し難く、生物への蓄積性が高い」という理由で、いち早くPFOS製造中止を発表した。その後もPFOAを製造し続けたデュポン社に対して、U.S.EPAは2004年7月に約3億ドルの罰金を科すと発表したが、2005年12月に1,650億ドルの罰金で和解した。2006年1月、U.S.EPAはPFOAの低減プログラムを8社のフッ素製造メーカーに働きかけた。EUでは、PFOSを含む物質及び製品を2008年6月27日以降のEU市場への持込を禁止するとし、更にPOPs条約での規制に向かっている。

仮に、世界中のメーカーが製造中止したとしても、FOCs汚染が直ちに無くなる訳ではない。莫大な量のFOCsが工業製品や日用品に使用されてしまった。何年後に分解し、放出されてくるか、誰も予測できない。「発生源は何か。どのような拡散経路か。人の被曝を低減する方法はあるか。どのような形態で肝臓に蓄積されるか。そして何よりも、毒性が有るのか無いのか」という疑問に対し、議論できるだけの科学的データは未だに十分とはいえない。

現代文明の中で、快適な生活を実現するためのFOCsであった。そのFOCsが、無意識のうちに人体に入り込んで蓄積し、まるで現代人を逆襲しているかのようである。人工的に合成されたこのような化合物で、何世代にもわたって自分たちの血液が汚染される現実に直面して、現代人は賢明な対処が求められている。

文献

- 1) G. W. Olsen, J. M. Burris, J. H. Mandel, L. R. Zobel : Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry tests in fluorochemical production employees., *J. Occup. Environ. Med.*, **41**, 799-806 (1999).
- 2) K. J. Hansen, L. A. Clemen, M. E. Ellefson, H. O. Johnson : Compound-specific, Quantitative characterization of organic fluorochemicals

- in biological matrices. , *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 766–770 (2001).
- 3) J. P. Giesy, K. Kannan : Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339–1342 (2001).
 - 4) K. Kannan, J . Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J. F. Gorzelany, K. J. Hansen, P. D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J. P. Giesy : Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1593–1598 (2001).
 - 5) J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D. C. G. Muir : Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)., *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 189–195 (2003).
 - 6) J. M. Burris, J. K. Lundberg, G. Olsen, C. Simpson, J. Mandel : Determination of serum half-lives of several fluorochemicals, Interim Report #2. Study Sponsor: 3M Company, Corporate Occupational Medicine Department, US EPA AR226–1086 (2002).
 - 7) B. Haugom, O. Spydevold : The mechanism underlying the hypolipemic effect of perfluorooctanoic acid (PFOA) , perfluorooctane sulphonic acid (PFOSA) and clofibric acid., *Biochemica. et Biophysica. Acta.*, **1128**, 65–72 (1992)
 - 8) A. K. Sohlenius, A. M. Eriksson, C. Hogstrom, M. Kimland, J. W. DePierre : Perfluorooctane sulfonic acid is a potent inducer of peroxisomal fatty acid β -oxidation and other activities known to be affected by peroxisome proliferators in mouse liver., *Pharmacology & Toxicology*, **72**, 90–93 (1993).
 - 9) M. Derbel, M. Hosokawa, T. Satoh : Difference in the induction of carboxylesterase RL4 in rat liver microsomes by various perfluorinated fatty acids, metabolically inert derivatives of fatty acids., *Biol. pharm. bull.*, **19**, 765–767 (1996)
 - 10) F. D. Gilliland, J. S. Mandel : Serum perfluorooctanoic acid and hepatic enzymes, lipoproteins, and cholesterol: a study of occupationally exposed men., *Am. J. Ind. Med.*, **29**, 560–568 (1996)
 - 11) J. Butenhoff, G. Costa, C. Elcombe, D. Farrar, K. Hansen, H. Iwai, R. Jung, G. Jr Kennedy, P. Lieder, G. W. Olsen, P. Thomford : Toxicity of ammonium perfluorooctanate in male cynomolgus monkeys after oral dosing for 6 months., *Toxicol. Sci.*, **69**, 244–257 (2002)
 - 12) P. T. Hoff, W. V. Dongen, E. L. Esmans, R. Blust, W. M. De Coen : Evaluation of the toxicological effects of perfluorooctane sulfonic acid in the common carp (*Cyprinus carpio*)., *Aquat. Toxicol.*, **62**, 349–357 (2003).
 - 13) W. P. Dean, D. C. Jessup, G. Thompson, G. Romig, D. Powell : Fluorad Fluorochemical Surfactant FC–95 Acute Oral Toxicity (LD₅₀), Study in Rats. Study No. 137–083, International Research and Development Corporation.

- (Includes Acute Oral Toxicity Study in Rats with T-2297 CoC . Project No. 78-1433A7 Biosearch, Inc.) (1978).
- 14) K. Ohmori, N. Kudo, K. Katayama, Y. Kawashima : **Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length.**, *Toxicol.*, **184**,135-140 (2003)
 - 15) G. M. Rusch, W. E. Rinehart, C. A. Bozak : An Acute Inhalation Toxicity Study of T-2306 CoC in the Rat. Project No. 78-7185, Bio/dynamics Inc. (1979).
 - 16) J. D. Johnson, S. J. Gibson, R. F. Ober : Absorption of FC-95-14C in Rats after a Single Oral Dose. Riker Laboratories, Inc., Subsidiary of 3M, St. Paul, MN. Project No.8903 10200. (1979).
 - 17)J. D. Johnson, S. J. Gibson, R. E. Ober : Extent and Route of Excretion and Tissue Distribution of Total Carbon-14 in Rats after a Single Intravenous Dose of FC-95-14C. Rilter Laboratories, Inc., Subsidiary of 3M, St. Paul, MN. (1979).
 - 18) L. T. Wetzel : Rat Teratology Study, T-3351, Final Report. Hazelton Laboratories America, Inc. Project Number: 154-160, December 19, 1983. (TSCA Section 8(e) submission EHQ-0399-374. 04/21/00 Submission. (1983).
 - 19) M.T. Case, R. G. York, M. S. Christian : Rat and rabbit oral developmental toxicology studies with two perfluorinated compounds., *Int. J. Toxicol.*, **20**, 101-109 (2001).
 - 20) M. S. Christian, A. M. Hoberman, R. G. York: 1999b. Combined Oral (Gavage) Fertility, Developmental and Perinatal/Postnatal Reproduction Toxicity Study of PFOS in Rats. Argus Research Laboratories, Inc. Protocol Number: 41 8-008, Sponsor Study Number: 6295.9, June 10, (8EHQ-0200-00374) (1999).
 - 21) J. R. Thibodeaux, R.G. Hanson, J. M. Rogers, B. E. Grey, B. D. Barbee, J. H. Richards, J. L. Butenhoff, L. A. Stevenson, C. Lau : **Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: maternal and prenatal evaluations.**, *Toxicol.Sci.*, **74**, 361-381 (2003).
 - 22) J. W. Davis(II), J. P. Vanden Heuvel, R. E. Peterson : Effects of perfluorodecanoic acid on de novo fatty acid and cholesterol synthesis in the rat., *Lipids*, **26**, 857-859 (1991).
 - 23) A. M. Seacat, P. J. Thomford, K. J. Hansen, G. W. Olsen, M. T. Case, J. L. Butenhoff : Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys. *Toxicol. Sci.*, **68**, 249-264 (2002).
 - 24) B. H. Alexander, G. W. Olsen, J. M. Burris, J. H. Mandel, J. S. Mandel :

Mortality of employees of a perfluorooctanesulphonyl fluoride manufacturing facility., *J. Occup. Environ. Med.*, **60**, 722-729 (2003).

25) F. D. Gilliland, J. S. Mandel : Mortality among employees of a perfluorooctanoic acid production plant., *J. Occup. Med.*, **35**, 950-954 (1993)

<MEMO>

大気中の有害大気汚染物質の安定同位体比計測による発生源推定法の研究

Study on hazardous air pollutants emission source estimation using carbon stable isotope ratio measurement.

(財)日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 秋山 賢一
Japan Automobile Research Institute Kenichi AKIYAMA
E-mail: kaki@jari.or.jp

1. はじめに

環境中の有害大気汚染物質 (Hazardous Air Pollutants: HAPs) については、自動車や工場などの固定発生源をはじめ多くの発生源が知られているが、その排出実態は明確となっていないとは言えない。

HAPs の発生源を調べるためには、発生源の代表的なデータを積算したり、固体については、成分の濃度比から発生源を推定する方法 (Chemical mass balance 法: CMB 法¹⁾) など、多くの研究がなされてきたが、なかなか明確な答えは出せなかった。最近報告されている炭素安定同位体比の変化を用いる方法²⁾は、2002年に、初めて、自動車排出ガス中のベンゼンが燃料より重くなる³⁾ことから、大気汚染物質の発生源の推定に利用できる可能性があることが示された。その後、特に、トルエンについてはデータの蓄積も多くなってきて、環境中での動態⁴⁾が明確になりつつあり、従来法では得られなかった明確な部分があることから注目されており、研究者も増え始めている。

ここでは、HAPs のひとつであるトルエンについて、データが全く無いところからスタートし、各種発生源や大気へのデータ収集を行った。その結果、炭素安定同位体比の計測により、大気中の HAPs の動態が明らかになりつつあることを紹介する。

2. 何故、炭素安定同位体比で HAPs の発生源が分かるか？

元素中の炭素を例に取り安定同位体比について簡単に説明する。原子量は 12.000000 と定義されているが、現実には 12.01 と標記される。炭素の原子は、原子量 12 と 13 の炭素の混合物であり約 1%の原子量 13 の炭素が存在するため、わずかにその割合が変化する。炭素安定同位体比は、この変化量を定められた標準試料 PDB (米国南カロライナ州産の箭石: Cephalopoda 化石) からの変化を偏差で表したものであり、千分率偏差 (‰: パーミル) で表す。試料 A の炭素安定同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) を RA, 標準試料 S の炭素安定同位体比を Rs とするとき、炭素安定同位体比の偏差 $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ は、 $[(\text{RA}/\text{RS}-1)] \times 1000$ (‰) となる。

この $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ は、蒸発や反応、燃焼などの過程の前後で、わずかな沸点や反応速度の差により変化する。この変化の割合が、各種の過程により一定とならないために発生源が推定可能となる。

3. 捕集分析方法

自動車排出ガスや大気などの低濃度の HAPs の炭素安定同位体比分析は、前例がなかったため、基礎からの測定技術開発が必要であった。

3.1 有害大気汚染物質の炭素安定同位体比を計測するための問題点

最近、大気中の HAPs の分析装置は非常に普及してきており、濃度の計測は難しくはなくなってきたといえる。しかし、2002年の文献²⁾以前は、大気や自動車から排出される HAPs の炭素安定同位体比の計測は実施されていなかった。これは、炭素安定同位体比の計測は、非常に高い信頼性が必要であり、

それに対応する測定法が無かったことによると考える。現在でも、大気や排出ガス中の有害大気汚染物質の炭素安定同位体比が、高い信頼性で測定できる機関は非常に少ない。

特に、図1に示すGCを前処理に用いたIRMS (Isotope Mass Spectrometer) が市販される以前は、炭素安定同位体比の計測には、非常に高純度の物質が多量に必要であった。したがって、大気のように低濃度で複雑な組成の試料から目的物質を単離する技術が確立されておらず、大気や自動車排出ガス中の微量な有害大気汚染物質などを測定することができなかつた。

GC-IRMS が市販されるようになった現在も、大気や自動車排出ガス中の微量な有害大気汚染物質の炭素安定同位体比はほとんど計測されてこなかつた。茨城県つくば市の自動車研での測定結果では、

ベンゼン、トルエン、キシレンなどは、大気中におおよそ ppb 前後存在する。したがって、 ^{13}C は、約 1% 存在するから、10ppt 前後の試料に対して信頼性の高い計測が必要になる。HAPs の定量に用いられている従来法では、大気分析の前処理の段階で 100% の回収が困難であったため、同位体分別が起こり、信頼性の高い測定はできなかつた。さらに、クロマトグラフィーでの分離の際も、炭素安定同位体比の差で分離し、ピークの始めと終わりでは同位体比が変化する。したがって、ピークを完全分離しないと正しい計測値は得られない。その上、図1のように、GC-IRMS では、触媒で炭化水素を二酸化炭素に変換して分析する。そのため、ピークは大きくテーリングする。これも、分離を悪くする要因となっている。

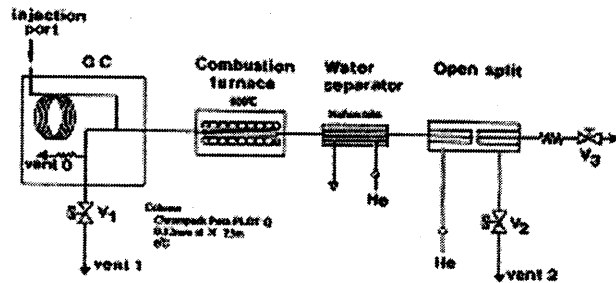


図1 GC-IRMS の流路

3.2 有害大気汚染物質の炭素安定同位体比を計測するための分析法

通常大気の定量に用いられている濃縮分析法を適用した場合には、濃縮と水分のパーcentageなどにより、安定同位体比が変化してしまうことが明らかになったため、GCの前処理技術の再検討を行い、濃縮による同位体比の変化を無くし、図2に示すマルチ

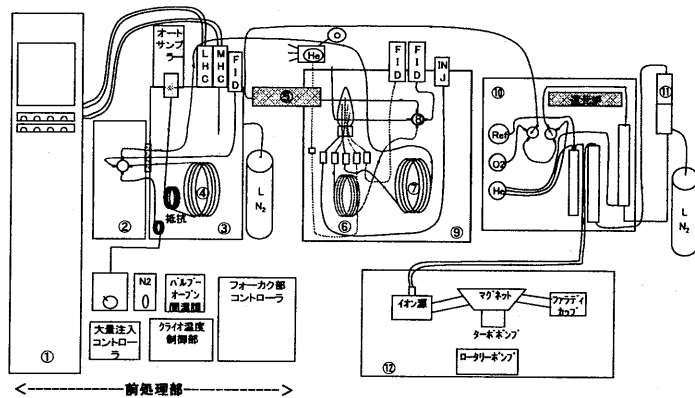


図2 大気中HAPsの炭素安定同位体比計測システムの流路図

- ①ガス濃縮部、②マルチディメンション用バルブ、③前処理部GC、④プレカラム、⑤酸化触媒、⑥単離用メインカラム、⑦メインカラム、⑧4方コネクタ、⑨主分離GC、⑩オープンスプリットインターフェイス、⑪検出器直前ピーク濃縮部、⑫IRMS

ディメンジョン GC の導入による分離の改良を行うことで、ピークを単離させ、信頼性の高い分析 5,8) を可能とした。

図 3 に、本システムを用いた分離結果を示す。無極性のカラムで分離したトルエン周辺をカットし、極性液相のカラムで分離することで、妨害物質とトルエンを完全に分けることができた。

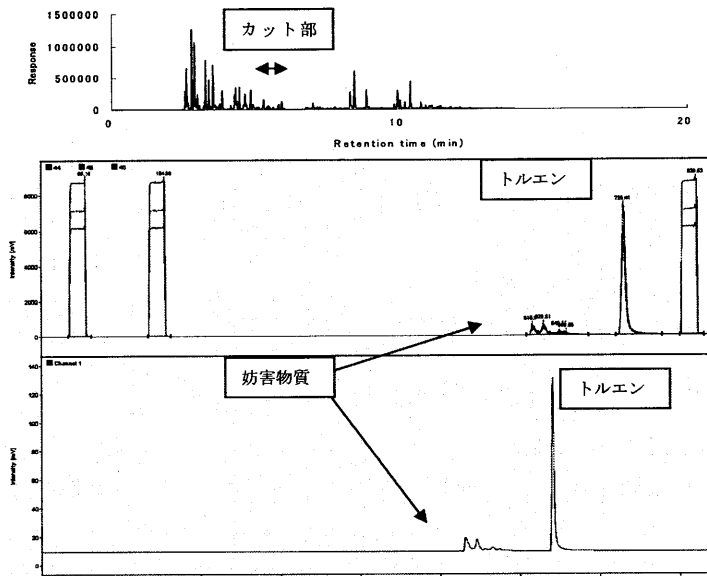


図 3 ピークの完全分離

3.3 ピークの単離および検出器直前ピーク濃縮技術

ピークの単離および検出器直前ピーク濃縮技術により、ピーク形状の改善と感度の向上を試みた。この方法は、前項でマルチディメンジョン技術により妨害物質から分離した分析対象物質をさらに単離し、検出器の直前で冷却トラップする手法である。

ここでは、図 4 に示す Thermo Electron 製の MCSS (Moving Capillary Stream Switching) を用いた。まず、図 4 に示すメインカラムの先端を下部 B に設定し、メインカラムで分離されたピークは、5 を通過し FID で検出される。次に、炭素安定同位体比を求めたいピークが 3 に至る直前にメインカラムの先端を上部 A に移動する。このピークは、2 を通過し単離用メインカラムに導入される。炭素安定同位体比を求めたいピークが通過した後、メインカラムの先端を下部 B に戻す。ピークは、5 を通過し FID で検出される。この結果、炭素安定同位体比を求めたいピークのみが単離用メインカラムに導入されることになる。このピークを冷却トラップし、急速加熱することでピーク形状を改善し、感度を向上させる。

濃縮に用いる流路の材料として、マイクロトラップ(小さい充填剤が詰まっているピークの冷却部分)を用いたが、熱容量が大きいためピーク形状の改善効果や感度の向上もわずかであった。そこで、冷却トラップを熱容量の小さいキャピラリブラ

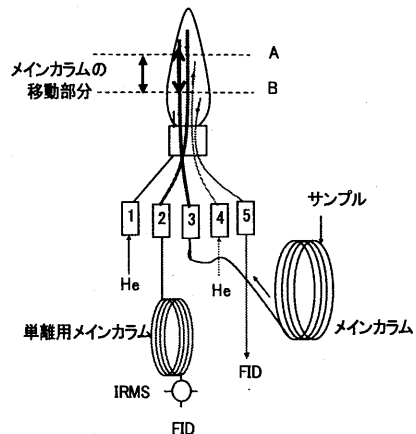


図 4 MCSS の概要

ンクチューブに変更し検討した結果、ピーク形状が改善が見られた。この方法で、ピークの冷却トラップ温度を検討した結果を図5に示す。室温では、図のようにブロードであったが、 -150°C 以下に冷却するとピークがシャープになった。 -150°C と -160°C では、ほぼ同じような結果であったので、安全をみて冷却温度を -160°C に決定した。

また、高温では分離カラムからも液相が溶出する。トラップの際に、溶出した液相を目的物質と一緒に濃縮しては精度と信頼性が大幅に落ちることになる。そこで、メインカラムからの液相の溶出量と温度の関係を調べた。その結果、 150°C 以下であれば溶出がないことが確認できたので、この手法を用いる場合は、メインカラムのオープンの最高温度を 150°C 以下に抑えることにした。

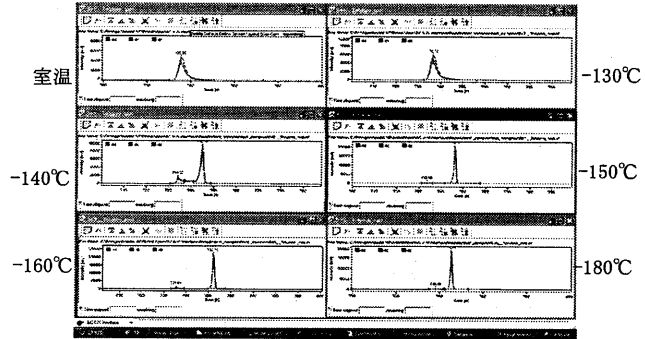


図5 冷却トラップ温度とピーク形状

3.4 捕集方法

HAPsの炭素安定同位体比計測において、自動車排出ガスの捕集に汎用されているテドラーバッグ中で、ベンゼン、トルエン、*m*+*p*-キシレンなどが、約二週間安定であることを確認し、さらに炎天下の太陽光に数日さらしても炭素安定同位体比が数日は変化しないことも確認した。そこで、大気や排出ガスの採取容器としてテドラーバッグを採用した。

4. 結果と考察

以下に、得られた知見を簡単にまとめる。固定発生源のベンゼン低減の自主取り組みの結果、大気中のベンゼン濃度が大幅に低下し、多くの地域で環境基準値以下となった。そこで、まだ、一般大気中で、十分に検出可能なトルエンを主な対象物質とした。

4.1 発生源

4.1.1 自動車燃料と排出ガス

ガソリンに含有するベンゼン、トルエン、キシレンは、蒸発することで大気を汚染する可能性がある。そこで、これらの有害大気汚染物質について炭素安定同位体比の計測を行った。試料は、各石油会社のレギュラーガソリンとプレミアムガソリンを、北海道、東北、関東、九州などから収集し分析した。その結果、ガソリン中のベンゼンの炭素安定同位体比は、平均で -27.03% 、標準偏差が 0.56% であった。同様に、トルエンでは、平均で -27.00% 、標準偏差が 0.33% であり、エチルベンゼンは、平均で -25.30% 、標準偏差が 1.54% 、*m*+*p*-キシレンでは、平均で -26.93% 、標準偏差が 1.6% 、*o*-キシレンは、平均で -27.37% 、標準偏差が 0.91% であった。

また、ガソリンを燃料として排出ガス処理用触媒がついたガソリン車4台と、ディーゼル車5台、触媒つき二輪車の各種走行モード排出ガスの計測結果では、ベンゼンは、平均で -23.61% 、標準偏差が 0.61% であり、トルエンでは、平均で -24.74% 、標準偏差が 0.46% であり、キシレン類は、平均で -24.57% 、標準偏差が 0.65% であった。このように、

モード運転時の排出ガスを平均したときは、ガソリン車、ディーゼル車などに係わらず、ほとんど一定となることが分かった。

以上の結果から、ガソリン中のベンゼン、トルエン、キシレンなどは、エンジンでの燃焼と触媒の処理により重くなって排出されることが明らかになった。また、例えば、80km/hなどの定常走行などの条件では、さらに重い有害大気汚染物質が検出された。

4.1.2 各種発生源

以下、トルエンを対象とする。

廃棄物焼却炉排出ガス 2 種類のデータ採取を行った。その結果、-26.48‰と-26.90‰と自動車排出ガスに比べて相当に軽かった。

また、重油、灯油、プロパンガス、都市ガス、を燃料としたボイラーの排出ガスでは平均-26.75‰であり、石炭ボイラーでは、-27.41‰であった。

さらに、トルエンに関しては、もっとも重要な発生源と考えられている塗料の薄め液について調べた。市販の塗料うすめ液 4 種類を分析した。そのクロマトグラムを図 6 に示す。また、同時に市販特級試薬や自動車塗装用溶剤も分析した。

市販の塗料うすめ液は、4 種類のうち 2 種類 (Painting dilution 1, 4) ではトルエンは不検出であり、2 種類でわずかに検出した。数年前までは、トルエンが数十%含有した溶媒がそのまま大気に放出されていたが、現在は塗料の薄め液類はほとんど大気汚染源とはならないレベルに改善されていた。

これらの塗料薄め液と、トルエンの特級試薬や自動車塗装用溶媒の同位体比を図 7 にまとめる。この結果からは、自動車排出ガス中のトルエンは、これらの溶剤類とは明らかに区別できることがわかった。

また、これらのトルエンの自動車塗装用の溶媒や塗料薄め液 Painting dilution 2 などは、特級試薬が混合され作られている可能性も想像できる結果であった。

4.1.3 各種発生源情報のまとめ

十分ではないが、いくつかの発生源のデータを得ることができた。今までの研究で、自動車から排出されるトルエンの炭素安定同位体比が、他の発生源に比較して重いことや、エンジンで燃焼し触媒で浄化された後に、使用燃料よりも重くなることなどが明らかになった。また、測定した範囲では、石炭燃焼のトルエンが最も軽かった。

4.2 大気

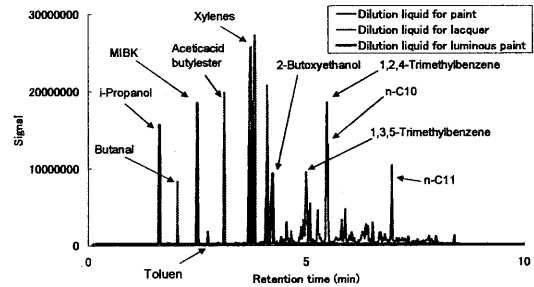


図 6 塗料薄め液の GC/MS クロマトグラム

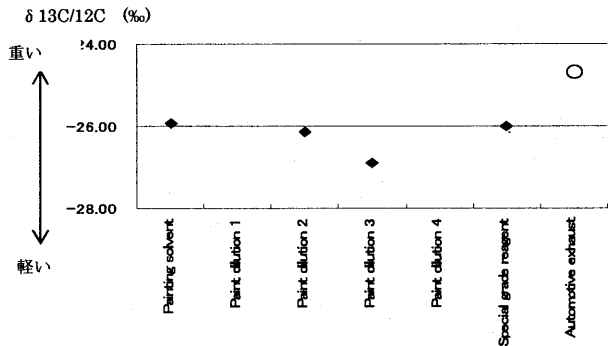


図 7 塗料薄め液中のトルエンの炭素安定同位体比

大気中の有害大気汚染物質の炭素安定同位体比については、この研究以外にはほとんどその情報が無いのが現状である。そこで、つくば市、自動車研構内でのモニタリング、交通量の少ない地域での観測、交通量の多い地域での通勤時間の観測、ディーゼル車の通行が多い地域の大气観測、札幌市・室蘭市などでのバックグラウンド地域の観測、駅前の交通量の多い地域の観測、四日市など、約 500 の大気試料の分析を実施した。その結果の一部を以下に紹介する。

4.2.1 道路沿道とトルエンの炭素安定同位体比

各地の大气の測定結果を、道路沿道とその他に分類して図 8 に示す。

図のように、道路沿道では、非常に自動車排出ガスに近くなり、道路から離れた地域の大气中のトルエンは、自動車排出ガスの計測結果より非常に軽いことが分かる。また、他の発生源データは、自動車排出ガスよりも軽い。このことから、道路沿道のトルエンの主要な発生源は自動車であるが、道路から離れたところでは、他の発生源の影響が強いことを示唆すると考えられる。

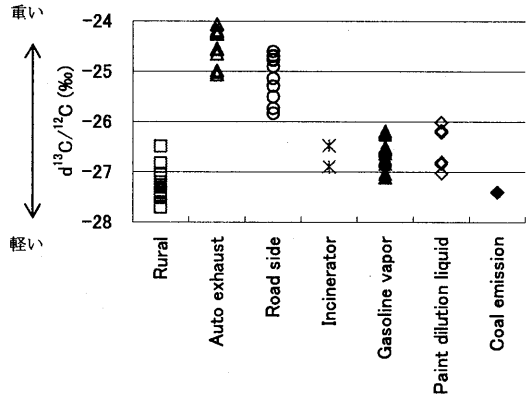


図 8 道路沿道と各種発生源

4.2.2 道路の風上と風下

川崎の、京浜急行産業道路駅近辺で大气の採取を行った。図 9 は、京浜急行産業道路駅近の地図であり、風は矢印の方向の微風であった。サンプリング地点は(1)と(2)のポイントであり、微風ではあるが風上と風下となるように場所を設定した。写真は、図 9 の歩道橋から南方向（サンプリング地点方向）であり、ディーゼル車の走行比率が非常に高い地域であった。(1)の地点では、トルエンの炭素安定同位体比計測結果は、-26.16‰であったが、風下では-25.35‰と重くなることから自動車排出ガスの影響が観察された。

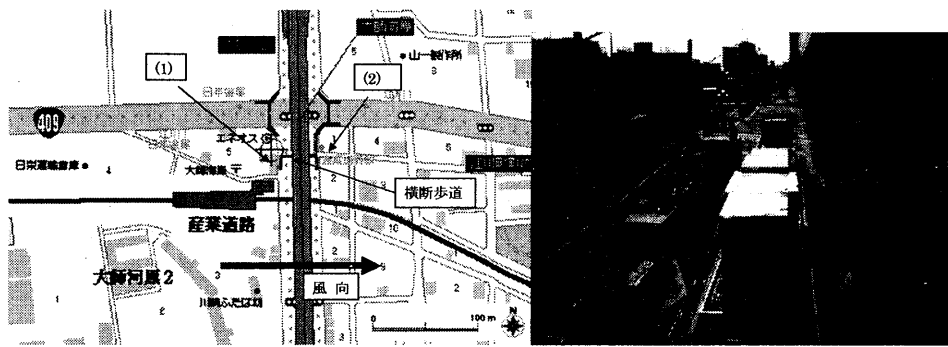


図 9 川崎（京浜急行産業道路駅近辺）の大气採取地点

4.2.3 自動車研構内

自動車研究所では、2004 年から構内でトルエンの炭素安定同位体比のモニタリングを実施してきた。自動車排出ガスの試験設備を備えた建物と、燃料の試験設備を備えた建物の

間の大気を採取した。大気の採取は、2004年10月から2007年3月まで実施した。図10に、2005年11月の濃度と炭素安定同位体比の関係を示した。6時から12時と、12時から18時、18時から24時、0時から朝6時までのデータを分類した。この結果では、濃度が高いトルエンは軽い傾向にあり、濃度が低いときに重い傾向であった。また、濃度が低く重いトルエンは昼間に出現する傾向が観察される。軽いトルエンは燃料由来の可能性があり、重いトルエンは自動車排出ガス由来の可能性が高い。

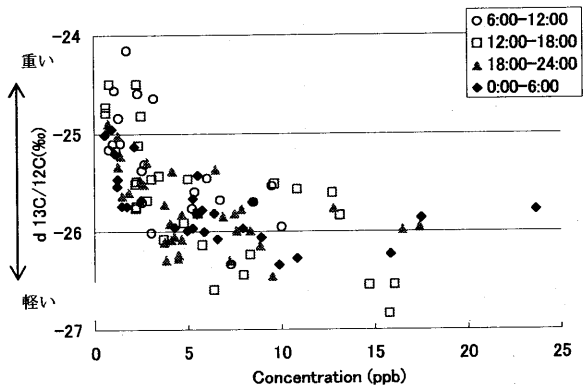


図10 大気中のトルエンの濃度と炭素安定同位体比の関係 (2005年11月1-18日)

また、2004年から2007年まで実施した自動車研構内でのトルエンのモニタリングの結果は、ほとんど平均同位体比は-25‰から-26‰であったが、3月や4月などの黄砂飛来の季節のみに-26‰から-27‰と軽くなるのが観察された。

4.2.4 黄砂とトルエンの炭素安定同位体比

各地のバックグラウンド地点の測定結果は、非常に軽いトルエンが検出されることが多かった。そして、黄砂の飛来時期にトルエンの炭素安定同位体比が軽くなること、今まで測定された中で、石炭燃焼排ガス中のトルエンが最も軽かったことなどから、大陸からトルエンが輸送されてくることが考えられた。

そこで、他の汚染源の影響を受けず黄砂の影響が見られる鳥取での観測を行った。結果を表1に示す。鳥取県衛生環境研究所屋上で黄砂飛来時と平常時にサンプリングを実施した。また、黄砂が来ない時期に、鳥取市内でのサンプリングも実施した。トルエンの検出濃度は、一例を除き1.3ppb以下と非常に低濃度であった。黄砂が飛来していないタイミングにサンプリングしたデータではトルエンの炭素安定同位体比が平均-24.14‰であったのに対し、黄砂飛来時にあわせたサンプリングでは平均-26.70‰と軽くなるのが観察された。このように、黄砂飛来時に軽いトルエンが観察されていることと、従来の測定結果で石炭燃焼の排出トルエンは軽いことをあわせて考えると、軽いトルエンは大陸から輸送されている可能性が推測できる。

上記のように、大陸から軽いトルエンが輸送されてきて、これが、日本のバックグラウンド汚染となっている可能性が推測されるデータが得られた。日本国内の汚染は、そのバックグラウンドに自動車や固定発生源などからの排出が加わっているととも考えられる。もちろん、これだけで、大陸からの汚染と国内汚染との関係が明確になったとは言えず、今後も観察の継続が必要と考えている。

表1 黄砂飛来時のトルエンの炭素安定同位体比

年	月日	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	‰	場所
2005	7/6	通常時	-24.16	鳥取環境大
	7/6		-24.46	鳥取砂丘
2006	3/11	黄砂飛来時	-23.80	鳥取県衛生環境研究所屋上
	3/21		-27.41	
	4/3		-26.36	
	4/8		-26.30	
	4/24		-26.72	

5. まとめ

有害大気汚染物質の発生源を調べるための手法としての、炭素安定同位体比の有効性を調べるため、大気中のに微量なガス状物質を、高い信頼性で測定できる計測法の開発を行

い、多くの大気や排出ガスのデータ採取を行い、以下の知見を得た。

(1) 計測法の開発

- (1.1) 大気中のガス状物質の定量法は、分析の前処理段階で同位体分別を起こすため、安定同位体比の計測には問題があった。そこで、濃縮温度などの諸条件を見直し、大気中のガス状物質の炭素安定同位体比を高い信頼性で測定できるようになった。
- (1.2) テドラーバッグによる捕集で、2週間安定であった。

(2) 発生源や大気の炭素安定同位体比

- (2.1) 日本で市販されているガソリン中のベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*m*-*p*-キシレン、*o*-キシレンの炭素安定同位体比は、それぞれ、平均 -27.03‰ 、 -27.00‰ 、 -25.30‰ 、 -26.93‰ 、 -27.37‰ であり、標準偏差は、 0.33‰ から 1.6‰ であった。
- (2.2) 各種走行モード排出ガスの計測結果では、ベンゼンは、平均で -23.61‰ 、標準偏差が 0.61‰ であり、トルエンでは、平均で -24.74‰ 、標準偏差が 0.46‰ 、キシレン類は、平均で -24.57‰ 、標準偏差が 0.65‰ であった。このように、モード運転時の排出ガスを平均したときは、ガソリン車、ディーゼル車などに係わらず、ほとんど一定となることが分かった。
- (2.3) ガソリン中のベンゼン、トルエン、キシレンなどは、エンジンでの燃焼と触媒の処理により重くなって排出されることが明らかになった。
- (2.4) トルエンについて、廃棄物焼却炉、ガスボイラー、重油ボイラー、石炭ボイラー、ペンキの薄め液などの発生源の計測結果は、いずれも自動車排出ガスよりも軽く、十分識別可能であるという結果であった。
- (2.5) 炭素安定同位体比の計測結果から、道路沿道のトルエンの主要な発生源は自動車であるが、道路から離れたところでは、他の発生源の影響が強いことを示唆する結果が得られた。
- (2.6) 発生源の影響割合の算出も可能であった。
- (2.7) 自動車研構内の連続モニタリング結果や、鳥取環境研での計測結果、自動車の走行量の非常に少ない地域の計測結果から、大陸からのトルエンの移入が示唆された。

以上の結果からは、炭素安定同位体比を用いた発生源推定法としての有効性が窺えた。まだ、端緒を開いた段階であり、今後、多くのデータの蓄積により、さらに現象を明確にしてゆけると考えている。

文献

- 1) http://www.epa.gov/scram001/receptor_cmb.htm
- 2) 山口, 小松, 中川, 角皆, 蒲生, 秋山, 第49回日本地球化学会年会 (2002).
- 3) Yamaguchi, J., Tsunogai U., Komatsu D., Tsunogai U, Nakagawa F& Akiyama K.: Goldschmidt Conference (2003).
- 4) 秋山, 浅野, 第46回大気環境学会年会 (2005).
- 5) 秋山, 浅野, 日本分析化学会年会 (2005).
- 6) Akiyama, Asano, IOPMS (2005).
- 7) Akiyama, Asano, Invited lecture, China-Japan-Korea Symposium on Environmental Analytical Chemistry (2006).
- 8) 秋山, 浅野, 吉田, 環境化学討論会 (2007).

<MEMO>

《技術講演》

「シリンジニードル一体型固相カートリッジ(MEPS)を用いた新しい前処理の形—
MEPS の紹介」

エス・ジー・イー・ジャパン(株) 中島信行

「ポリマーの光・熱・酸化劣化評価法のための新しいオンライUV/Py-GC/MS法 の
開発といくつかの応用分析例」

フロンティア・ラボ(株) 穂坂明彦

「GC/MS/MS 分析のご紹介」

サーモフィッシャーサイエンティフィック(株) 杉立久仁代

「キャピラリフローテクノロジーを用いたアプリケーションの紹介」

アジレント・テクノロジー(株) 関口 桂

「MDGC/MS システムの環境分析への適用」

(株)島津製作所 平岡敬朗

「GCxGC-MS の環境分析への応用」

ゲステル(株) 落合伸夫

<MEMO>

シリンジニードル一体型固相カートリッジ (MEPS) を用いた新しい前処理の形 —MEPS の紹介—

エス・ジー・イー・ジャパン (株) 中島信行

1 はじめに

環境分析や食品分析、医薬品分析などさまざまな分野においては、複雑な組成の試料から微量の目的物質を分析することが必要とされている。そのため、クロマトグラフィーで定量可能な程度に前処理として目的物質を分離・濃縮する必要がある。

従来の液-液抽出法 (LLE) では多量の有機溶媒および試料を使用して、なおかつ工程が複雑で処理に大幅な時間を要している。また試料の損失・汚染の危険性や有機溶媒の環境影響等の問題がある。1970年代後半に固相抽出法 (Solid Phase Extraction: SPE) が開発され、現在では固相抽出法 (SPE) を用いた前処理が幅広い分野の分析で行われている。

固相抽出法 (SPE) は液-液抽出法 (LLE) と比較すると分析対象成分への選択制があり有機溶媒の消費量も少なく、検体をより短時間で処理することも可能な前処理法である。しかしながら固相抽出法 (SPE) でも数 mL~100mL の使用溶媒量が必要であり、また試料前処理後から分析装置 (GC&LC 等) への導入までの試料液の濃縮作業等の試料調整などの手間がかかる。また、SPME 固相マイクロ抽出法でも、試料の捕集が完全でない場合や抽出に 30 分程度の時間を要する場合がある。

特に近年はさまざまな分析分野において膨大な数の化合物を迅速に分析する必要があり、簡便に短時間で前処理濃縮できることが望まれている。

これらの解決策の一つとして、SGE 社は Mohamed Abdel-Rehim 氏 (アストラゼネカ社)、Lars G. Blomberg 氏 (スウェーデン・カールスタッド大学) との共同研究開発でシリンジニードル一体型固相カートリッジ MEPS (Micro Extraction by Packed Sorbent、図 1) の製品化を行いました。ここでは固相抽出法 (SPE) を用いる新しい前処理の形として MEPS の紹介をする。

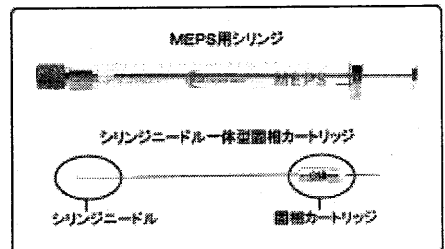


図 1. シリンジニードル一体型固相カートリッジの概

2 MEPS シリンジニードル一体型固相カートリッジ

MEPS は新しいサンプルハンドリング法を採用した固相抽出前処理法である。

図 2 で示すようにシリンジニードルと一体型の固相カートリッジ (特許出願中) となっており、通常の固相抽出法 (SPE) と同じ前処理を短時間で行うことが可能である。MEPS 固相カートリッジの固相の充填量は従来の SPE 固相カートリッジの mL サイズから μ L サイズへと少量化している。その結果 MEPS は従来の固相抽出法 (SPE) に対し次のような優位性がある。

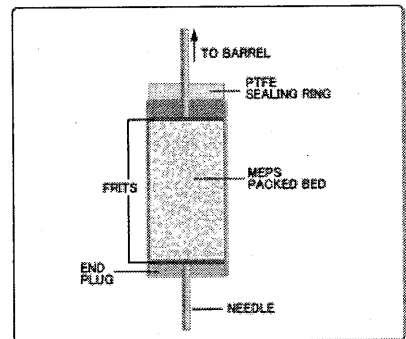


図 2. MEPS 固相カートリッジの概略図

- ・ 試料の前処理から測定までに費やす時間を大幅に減らすことが可能である。
- ・ LC&GC オートサンプラーで、同一シリンジでのオンラインの抽出から注入操作が可能である。
- ・ 溶媒使用量を減らす。一般的な固相抽出に必要な mL 単位から μL 単位まで減らせる。

2.1 MEPS 固相カートリッジおよびMEPS 用シリンジの仕様

MEPS 固相カートリッジの固相の種類および仕様を表 1 に、MEPS 用シリンジの仕様を表 2 に示す。

表 1. MEPS 固相カートリッジの固相の種類および仕様

モード	固相種類	充填量等	基材仕様	シリンジニードル仕様
逆相 (無極性)	C18 オクタデシル	固相充填量:約 4mg 保持容量:約 200ng ベツトポリユーム:約 6 μL	基材粒子径 60 μm 細孔径 60 \AA 酸処理済	GC 用: 23 ゲージ(針外径 0.63mm)、 針先 コーンチップ LC 用: 22 ゲージ(針外径 0.72mm)、 針先 LC チップ
	C8 オクチル			
	C2 エチル			
順相 (極性)	Silica シリカゲル			
陽イオン 交換相	C8 + SCX ベンゼンスルホン酸			

表 2. MEPS 固相カートリッジの固相の種類および仕様

シリンジ容量	基本仕様	適応オートサンプラー
100 μL	・ガスタイトシリンジ ・専用ナットでのカートリッジ取り付け	CT社HTC-PAL,HTS-PAL,LC-PAL, GC-PAL,COMBI-PAL
250 μL	・MEPS用シリンジの印字 ・シリンジニードル無し	Thermo Scientific社:TriPlus マニュアル注入用として使用可

2.2 MEPS の基本操作方法

シリンジニードル一体型固相カートリッジの基本操作は以下の通りであり、簡単な操作で固相抽出から測定のため試料注入が行える。

- ① 試料導入: ポンピングで試料をカートリッジに通す。分析対象成分によって 1 回~複数回行う。
- ② 洗浄: 夾雑成分を除くためにカートリッジに洗浄溶媒 20~50 μL でポンピングを行い通す。
- ③ 溶出: 溶出溶媒を引くことでカートリッジを通して分析対象成分をシリンジの中へ入れる。
- ④ 測定: 分析対象成分を LC や GC 等の分析機器に導入する。

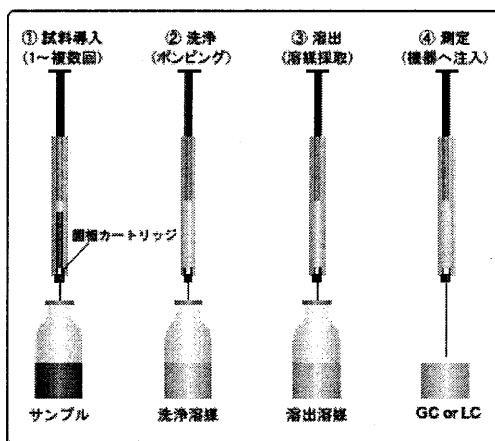


図 3. MEPS の基本操作方法

2.3 試料量と検出感度

試料量は 10 μL 程度から、100 μL もしくは 250 μL を複数回採取することにより合計で 1mL を超える試料の濃縮が出来る。濃縮量を調整することにより検出感度も調整が可能である。

2.4 MEPS 固相カートリッジの使用回数

固相カートリッジの寿命に関して例えば、血漿試料の抽出においては40~100 検体の抽出が一つのカートリッジで行う事が可能である。またクリーンアップ操作のみの場合は試料のマトリックスにも関係しますがそれらより多くの検体での使用が可能である。

2.5 キャリーオーバー

MEPS カートリッジおよびシリンジは容易にそして効果的な洗浄が行え、コンタミネーション、キャリーオーバーを無くす事が可能である。またオートサンプラー使用時には前の試料を分析している間に洗浄を行うことができる。

3 MEPS を用いた分析について

3.1 MEPS を用いた分析例

MEPS は複雑な生体試料の前処理においても使用が可能である。また一般的な固相抽出と比較して使用する溶媒量を減らし、かつ抽出操作のステップの効率化を可能にする。

図4にヒト尿中のキサンチン代謝物質をC18-MEPS カートリッジを用い抽出を行い、GC-MSで分析したクロマトグラムを紹介する。分析方法は以下の通りである。

- 1) ヒト尿 100 μ L を吸い上げてC18-MEPS カートリッジカートリッジに通過させる。
- 2) 水/メタノールと水で夾雑物を除去する。
- 3) メタノール 30 μ L で目的成分を抽出回収する。
- 4) GC-MS に3)の試料液 2 μ L を注入しGC カラム BPX5 を用いて測定する。

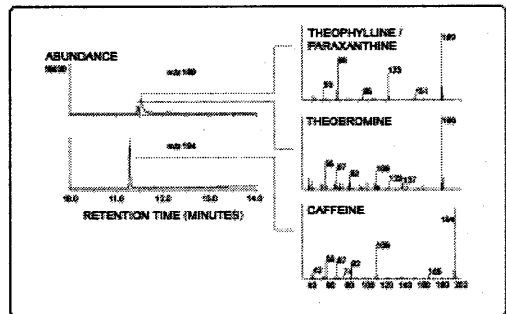


図4. ヒト尿中のキサンチン代謝物質の分析例

図5にラット血漿中に添加した麻酔薬をC2-MEPS カートリッジで抽出し、LC-MSで測定したクロマトグラムを紹介する。分析方法は以下の通りである。

- 1) ラット血漿に以下の濃度の局所麻酔薬を添加する。
LIDOCAINE: 2.4 μ mol/L
ROPIVACAINE: 2.5 μ mol/L
BUPIVACAINE: 3.0 μ mol/L
- 2) 局所麻酔薬を添加したラット血漿をC2 カートリッジに通過させる。
- 3) 水で夾雑物を除去する。
- 4) 0.1% HCOOH in CH₃CN/H₂O (1/3) で目的成分を抽出・回収して、LCカラム(C18 100 x 2.1mm)を用いてLC-MSで測定する。

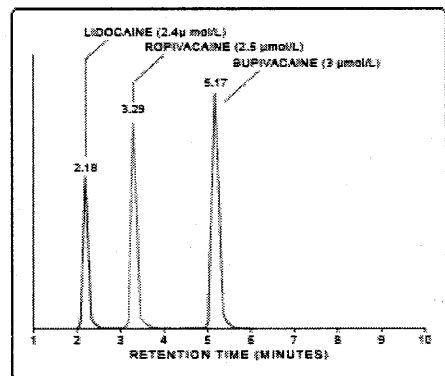


図5. ラット血漿中局所麻酔薬のLC-MS分析例

このようにMEPSはヒト尿やラット血漿など生体試料のような扱いにくいマトリクスにおいても容易な前処理を行うことが可能である。

3.2 MEPS と他の前処理法との比較の紹介

M. Abdel-Rehim 氏らがおこなったMEPSと他の前処理法との比較を紹介する。

表3は局所麻酔薬 Ropivacaine(ロピバカイン)を用いて4つの手法MEPS、液-液抽出(LLE)、固相抽出(SPE)、固相マイクロ抽出(SPME)で試料処理した際の各手法の精度の比較を行った結果である。表4は水中のPAH's(5成分)についてMEPSと μ SPEの2種類のSPME、SBSE(Stirring Bar Sorbent Extraction)のを用いて分析した際の精度、検出下限及び抽出時間について比較を行った結果である。

表3. MEPS と他の手法との局所麻酔薬(Ropivacaine)分析での比較結果

Method	Ropivacaine LOD (nM)	Accuracy (%)	Precision (RSD%) (Inter-assay)	Handling time
MEPS / GC-MS	2	105	5.0	1 min
LLE / GC-MS	2	101	3.8	20 min
SPE / LC-UV	100	101	3.0	20 min
SPME/GC-MS	2	101	3.8	20 min

M. Abdel-Rehim / J. of Chromatography B, 801 (2004) 317-321

表4. MEPS と μ SPE(SPME, SBSE) との水中のPAH's(5成分)分析での比較結果

Compound	Accuracy (%)			Precision RSD (%)			Limit of detection (ng/L)			Extraction time (min)		
	MEPS	SPME	SBSE	MEPS	SPME	SBSE	MEPS	SPME	SBSE	MEPS	SPME	SBSE
Anthracene	84	81	99	12	3	6	5	100	1.2	2	30	200
Chrysene	107	81	100	1	4	5	5	90	0.2	2	30	200
Fluoranthene	100	84	100	9	4	4	5	100	1.2	2	30	200
Fluorene	103	96	97	5	5	4	1	40	0.7	2	30	200
Pyrene	115	86	100	7	3	3	1	40	0.7	2	30	200

M. Abdel-Rehim / J. Chromatog. A 1114 (2006) 234-238

表3よりMEPSは他の手法に比べてハンドリング時間を大幅に短縮しながら、精度を実現していることが確認できる。表4より検出下限においてはMEPSとSBSEはSPMEと比べ良い結果になっている。また抽出時間においてはMEPSが他の手法に比べ非常に短い時間での抽出が可能である。

3.3 MEPSのキャリーオーバーの確認試験

一般的な固相抽出(SPE)の固相カートリッジは一回限りの使用を前提でディスポーザブルになっている。しかし、MEPS固相カートリッジは精密な工学技術で設計製造されており、簡単な方法での洗浄が可能のため一つのカートリッジで複数回繰り返して使う事が可能である。

これについて排水中のフェノールの抽出における分析間のキャリーオーバーを測定して評価をおこなった結果を紹介する。試験方法はフェノール類濃度 25ppb の排水を C18 カートリッジに 100 μ L \times 10 回 (計 1mL) 通過させサンプリングを行い、次にメタノール 10 μ L で 3 回の溶出を行った。そして 3 回の溶出液を GC カラム BPX5 を用いて GC-MS 測定を行い、各溶出液中のフェノール類を確認した結果である。図 6 に各溶出液中のフェノール類の GC-MS クロマトグラムを示した。

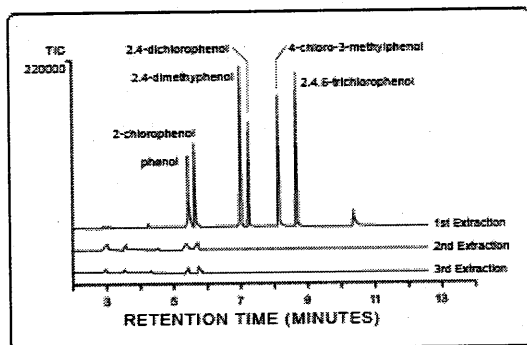


図6. 各溶出液中のフェノール類のクロマトグラム

この結果からフェノール類のほぼ全量が 1 回目のメタノール 10 μ L で溶出されていることが確認できる。そ MEPS カートリッジが簡単な操作での洗浄でキャリーオーバーを無くす事が可能である。

表 5 は M. Abdel-Rehim 氏らが行った 5 種類の分析における MEPS カートリッジのキャリーオーバーと洗浄方法の検討結果である。

表 5. MEPS カートリッジのキャリーオーバーと洗浄方法

	Wash volume (μ L)	# of washes and wash solution	Carry-over	Source
PAH's in water	50 μ L	4 \times methanol, 5 \times water	0.2% - 1%	M. Abdel-Rehim / J. of Chromatog. A, 1114 (2006) 234-238
Anesthetics in Human Serum	50 μ L	4 \times methanol, 4 \times water	<0.2% (I. S.)	M. Abdel-Rehim / J. of Chromatography B, 801 (2004) 317-321
Roscovitine in plasma and urine	50 μ L	5 \times 95% methanol/water, 5 \times 10% water/methanol	<0.1%	M. Abdel-Rehim/ J. of Chromatography B, 817 (2005) 303-307
Roscovitine in Human plasma	50 μ L	4 \times methanol, 4 \times water	<0.01%	M. Abdel-Rehim / J. Mass Spectrom. 204;39:1488-1493
Olomoucine in Human plasma	50 μ L	5 \times 95% methanol/water, 5 \times 10% water/methanol	<0.1%	M. Abdel-Rehim et al. /Analytica Chimica Acta 2005

一般的な固相抽出 (SPE) の固相カートリッジでは同じ効果をだすのに 1 時間もしくはそれ以上の時間と大量の溶媒が必要となる。しかし MEPS カートリッジはに溶出溶媒と洗浄溶媒を用いることで簡単にキャリーオーバーを減らせることが可能である。

3.4 まとめ

表6はMEPS、SPME、及び一般的な固相抽出(SPE)の比較表である。この表からMEPSはSPEやSPMEより試料前処理に掛かる時間が短く、そしてSPMEより良い回収率と感度を得ることできる可能性あることがわかる。またMEPSは試料前処理後からGCまたLCへ導入までの試料液調整などの手間も大幅に減らせることがわかる。

表6. MEPS・SPME・SPEの比較表

Factor	MEPS	SPE	SPME
充填材量	0.5-2 mg	50-2000 mg	thickness 150 mm
試料処理時間	1-2 min	10-15 min	10-40 min
使用回数	40 to 100 extractions	once	50-70 extractions
回収率	good	good	low
検出下限	good	good	low

M. Abdel-Rehim / J. of Chromatography B, 801 (2004) 317-321

4 参考・引用文献

- [1] M. Abdel-Rehim, J. Chromatogr. B 801 (2004) 317.
- [2] M. Abdel-Rehim, Z. Altun, L. Blomberg, J. Mass Spectrom. 39 (2004) 1488.
- [3] Z. Altun, M. Abdel-Rehim, L. Blomberg, J. Chromatogr. B 813 (2004) 129.
- [4] M. Vita, P. Skansen, M. Hassan, M. Abdel-Rehim, J. Chromatogr. B 817 (2005) 303.
- [5] M. Abdel-Rehim, M. Bielenstein, Y. Askemark, N. Tyrefors, T. Arvidsson, J. Chromatogr. B 741 (2000) 175.
- [6] M. Abdel-Rehim, M. Bielenstein, T. Arvidsson, J. Microcol. Sep. 12 (8) (2000) 308.
- [7] M. Abdel-Rehim, Z. Hassan, L. Blomberg, M. Hassan, Therapeutic Drug Monitoring 25 (2003) 400.
- [8] M. Abdel-Rehim, M. Andersson, E. Portelius, C. Norsten-Höög, L. G. Blomberg, J. Microcol. Sep. 13 (8) (2001) 313.
- [9] M. Abdel-Rehim /J. of Chromatog. A, 1114 (2006) 234-238
- [10] M. Abdel-Rehim et al. /Analytica Chimica Acta 2005.

ポリマーの光・熱・酸化劣化評価のための、新しいオンラインUV/Py-GC/MS法の開発といくつかの応用分析例

フロンティア・ラボ(株) 穂坂明彦、渡辺忠一

高分子材料は、長期間使用する間に熱・光・酸素・湿度・応力などの外的要因により、その物理的・化学的特性が次第に劣化することが知られている。今日一般的な材料劣化試験では、ウエザーメータなどが用いられているが、その測定には通常数週間から数ヶ月を要する。また、高分子の熱・光・酸化劣化は、主に光や熱エネルギーによるポリマー鎖の解裂によるラジカルの生成と、それに続く酸化連鎖反応により進行するため、これらの過程で生成する化学種を迅速に解析することがしばしば求められるが、従来の手法では、劣化過程におけるこうした化学反応情報を得ることは困難である。これに対し演者らは、加熱炉型熱分解装置内において、微小試料を酸化雰囲気下で加熱しながら、光ファイバーを通じて紫外線を照射し、その劣化過程において生成する光・熱・酸化劣化生成物をオンラインで迅速にGC/MS分析するとともに、照射後の基質ポリマーの劣化についても解析評価することが可能な、オンラインUV/Py-GC/MS法の開発を行ってきた。今回は、本システムとその応用分析例について、各種学会で報告した内容を総括して紹介する。

ポリマーの熱・光・酸化劣化評価法のための 新しいオンライン紫外線照射 Py-GC/MS 法の開発

フロンティア・ラボ¹⁾、名工大院工²⁾、愛工大³⁾

わたなべちゅういち ほさかあきひこ たけだしほり おおたに はじめ つげ しん
○渡辺忠一¹⁾、穂坂明彦¹⁾、武田紫穂里¹⁾、大谷 肇²⁾、柘植 新^{1,3)}

[緒言] 高分子材料は、長期間使用する間に熱・光・酸素・湿度・応力などの外的要因により、その物理的・化学的特性が次第に劣化することが知られている。今日一般的な材料劣化試験では、ウェザーメータなどが用いられているが、その測定には通常数週間から数ヶ月を要する。また、高分子の熱・光・酸化劣化は、主に光や熱エネルギーによるポリマー鎖の解裂によるラジカルの生成と、それに続く酸化連鎖反応により進行するため、これらの過程で生成する化学種を迅速に解析することがしばしば求められるが、従来の手法では、劣化過程におけるこうした化学反応情報を得ることは困難である。そこで演者らは、多機能型熱分解装置の試料カップ中に採取した微小試料に、酸化雰囲気下で、加熱しながら光ファイバーを通じて紫外線を照射し、生じた熱・光・酸化劣化生成物をオンラインで迅速に GC/MS 分析するとともに、照射後の基質ポリマーの劣化についても解析評価することが可能な、新しいシステムの開発を試みた¹⁾。

[実験] 試作した装置の構成を図 1 に示す。この装置においては、重水素ランプ光源からの紫外光を外径 1mm の光ファイバーケーブルを介して、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) の加熱炉中心部付近まで導入し、炉内の試料に直接照射することができる。また、照射中は試料を所望する温度に加熱するとともに、雰囲気ガスをヘリウムや空気などの任意のガスに変更することも可能である。試料から発生した揮発性の劣化生成物は、オンラインでキャピラリー分離カラム (Ultra ALLOY-5; 5%ジフェニル 95%ジメチルポリシロキサン、

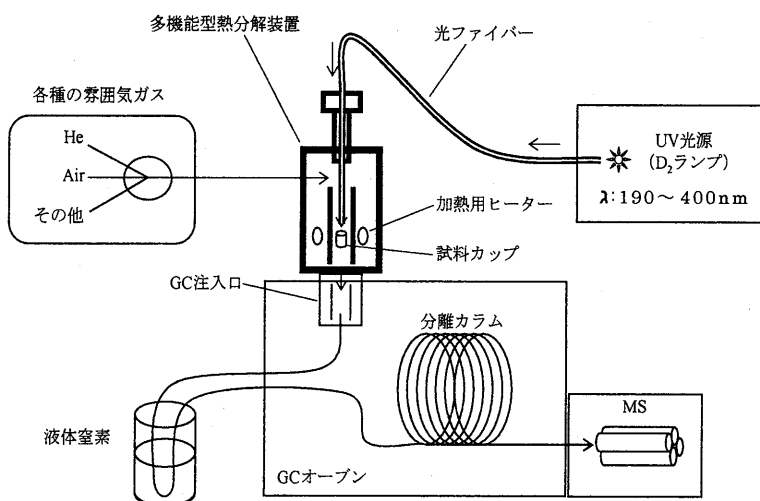


図 1 試作したオンライン UV 照射による熱・光・酸化劣化加速試験装置の構成

長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm 、同社製)で分離され、質量分析計 (MS) で検出される。さらに、分離カラム先端部の 20 cm 程度を液体窒素中に挿入することにより、一週間程度の期間中に連続して生成する熱・光・酸化劣化生成物をトラップすることが可能である。ここでは、不活性ステンレス製試料カップの底部に、溶媒キャスト法により約 3 μm のポリスチレン (PS) 薄膜を成形させて測定に供した。また照射後に残留した基質ポリマーについては、分離カラムの代わりに長さ 2.5 m (内径 0.15 mm) の不活性金属キャピラリー管を GC 注入口と検出器間に接続した後、熱分解装置内の試料を昇温加熱して、刻々変化する発生ガスのプロファイルを観測する発生ガス分析法 (EGA) を用いて測定し、照射前後の試料について同様に測定して得た結果との比較から、劣化状態を評価した。

[結果と考察] 本システムを用いて、空気雰囲気下 100 $^{\circ}\text{C}$ で PS の薄膜試料に一定時間 UV 照射した際の、揮発性生成物のクロマトグラムを図 2 に示す。採取した PS 試料に対して、スチレンモノマー、ベンズアルデヒド (BA)、アセトフェノン (AP)、およびフェニルエタノールなどが観測された。これらのうちスチレンモノマー以外の含酸素生成物は、系内で酸素共存下での UV 照射により生成したオゾン、および雰囲気ガス中の微量水分などが関与する酸化および加水分解反応で生成したものと推定される。次に、照射時間に対する BA および AP の、積算生成量の変化を図 3 に示す。これらの生成量は、照射開始から数時間の間は照射時間に対して単調増加したが、その後はほぼ一定となることから、本照射条件下における PS の劣化は主として試料の表面層で起きていることが示唆された。さらに、BA と AP のピーク強度比の再現性 ($n=5$) を検討したところ、2% 前後の相対標準偏差となり良好な結果を示した。また、照射前後の基質ポリマーの状態変化を EGA 法で評価した結果、図 4 に示すように、分解生成物のプロファイルが UV 照射により明らかに低温側にシフトしていることから、熱・光・酸化劣化により分子量が低下していることが示唆された。これらの測定例からして、本システムはポリマー試料の熱・光・酸化劣化反応を迅速に解析評価するのに有効であると考えられる。

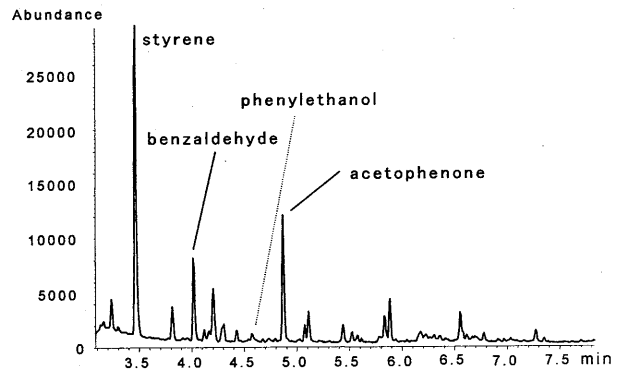


図 2 PS の熱・光・酸化劣化生成物のクロマトグラム例

[試料温度: 100 $^{\circ}\text{C}$, 照射時間: 12 時間]

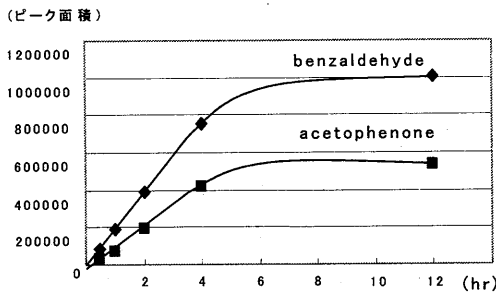


図 3 UV 照射時間に対する熱・光・酸化劣化生成物の生成量の変化

[試料: PS (120 μg , 厚さ 3 μm), 試料加熱温度: 100 $^{\circ}\text{C}$]

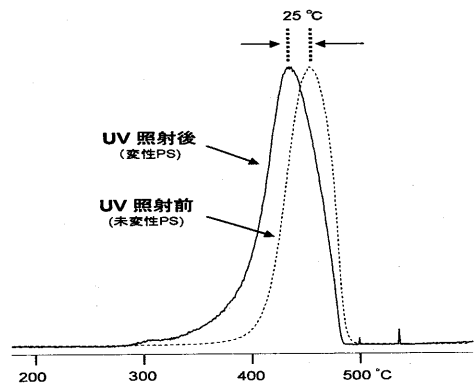


図 4 UV 照射前後の PS のサーモグラムの変化

[試料: PS (120 μg , 厚さ 3 μm), 試料加熱温度: 100 $^{\circ}\text{C}$, 4 時間]

1) 日本分析化学会第 54 年会、B3010、渡辺、柘植、金子、大谷

IV-03 オンライン紫外線照射 Py-GC/MS 法によるポリプロピレンの熱光酸化劣化の評価

フロンティア・ラボ¹⁾、名工大²⁾、愛工大³⁾○穂坂明彦¹⁾、渡辺忠一¹⁾、大谷肇²⁾、柘植新^{1,3)}

【緒言】高分子材料は、時間の経過とともに熱・光・酸素・応力などの外的要因により、その物理的・化学的特性が次第に低下することが知られている。これらの材料劣化試験には、ウエザーメータなどがよく用いられているが、その測定には通常数週間から数ヶ月を要する上、劣化過程における化学反応情報を直接的に得ることはできない。そこで演者らは、熱分解 GC/MS システムをベースに用いて、微小試料に光ファイバーを通じて紫外線 (UV) を照射しながら空気雰囲気中で加熱し、熱光酸化劣化の過程で発生した生成物をオンラインで迅速に分析評価する新しいシステムを開発し、本会にて既に報告した^{1) 2)}。本報では、本システムをポリプロピレン (PP) の熱光酸化劣化の評価に応用した結果を報告する。

【実験】使用したオンライン紫外線照射 Py-GC/MS システムにおいては、重水素ランプ光源からの UV を外径 1 mm の光ファイバーケーブルを、GC のスプリット/スプリットレス注入口に直結した、加熱炉型熱分解装置 (ダブルショット・パイロライザー、フロンティア・ラボ社製) の加熱炉中心部付近まで導入し、炉内の試料に直接照射することができるようになっている。また、照射中は試料を任意の温度に加熱することができ、雰囲気ガスも任意に変更することが可能であるが、本実験においては空気を用いた。試料から生じた劣化生成物は、オンラインでキャピラリー分離カラム [Ultra ALLOY-5 (MS/HT)、5 %ジフェニル 95 %ジメチルポリシロキサン、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm 、同社製] で分離され、MS で検出される。さらに、分離カラム先端部の 20 cm 程度を液体窒素中に浸漬して冷却することにより、一週間程度の期間中に連続して生成する劣化生成物を冷却捕集することも可能である。PP 試料には、酸化防止剤や光安定剤などを含まない参照用の試料 (PP1) と光安定剤 (アデカスタブ LA-68LD: 2.5 wt%) および酸化防止剤 (Irganox1010: 0.3 wt%, Irgafos168: 0.3 wt%) を含む実用試料 (PP2) を凍結粉碎し、これらの 40~80 メッシュの微粉末約 250 μg を、表面に不活性化処理したステンレス製試料カップの底部にそれぞれ採取し、測定に供した。

【結果と考察】本システムにより PP の熱光劣化生成物を測定して得た総イオンクロマトグラム (TIC) および、ここで観測された主な劣化生成物の分子イオンによるマスクロマトグラム (SIM) の例を図 1 に示す。主な生成物としては、アセトン、2-メチルプロペナルおよび酢酸などが観測された。

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: hosaka@frontier-lab.com

熱光酸化劣化の評価を短時間で行なうためには、熱エネルギーの過剰な関与を抑えて、かつ光酸化反応の関与が顕著に観測される温度条件下で行なうことが必要である。そこで、90~140°Cの各温度範囲でPP1を1時間にわたり加熱しながら、UV照射した場合のとしない場合に、試料から観測される劣化生成物量を比較した。その結果、何れの温度においても、UV照射した場合にはしない場合に対して、いずれの劣化生成物も増大し、110°Cにおいて数倍程度の最大値を示した。この結果から、以下の実験においては、試料温度を110°Cとして実験を行なった。次にUV照射時間と主な劣化生成物量の関係を調べた。その結果を図2に示す。照射時間が10時間程度までは、劣化生成物量はほぼ比例的に増加したが、その後生成量は次第に頭打ちとなる傾向が認められた。これは、PPの熱光酸化劣化反応は主として、UVが直接照射され、かつ酸素と直接接触するPP粉末最表面で起きていることを示唆している。さらに、PPへの安定剤の添加効果の評価を行なうために、PP1およびPP2を110°Cで1時間にわたり加熱しながら、UVを照射した際の劣化生成物量を比較した。その結果、安定化剤を含まない参照用のPP1についての測定結果では、それぞれ数十ppm程度の劣化生成物が検出された。これに対し、安定化剤を含むPP2の測定結果では、各劣化生成物量は参照用試料の場合と比べて1/3~1/8程度であった。この結果は明らかにPP2に含まれる光安定剤および酸化防止剤の効果を反映したものであり、本システムはポリマー安定剤の添加効果に関する迅速評価に活用できる。また、光照射後に残留したポリマー試料を、そのまま熱分解GC測定することにより、ポリマーそのものの劣化状態についての情報が得られる可能性もある。

1) 日本分析化学会第54年会、B3010、渡辺

2) 第10回高分子分析討論会、2005、IV-20、穂坂

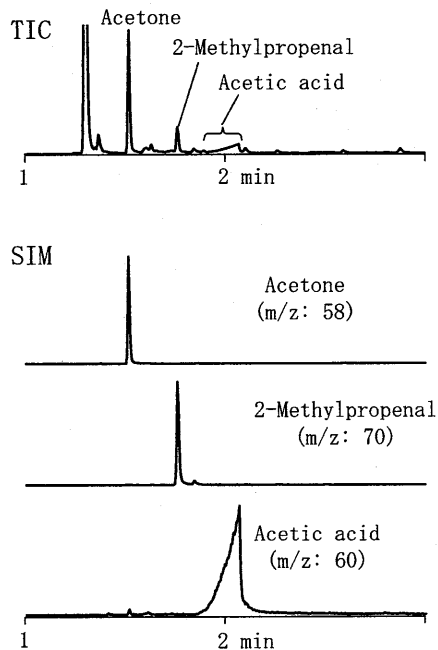


図1 熱光酸化劣化生成物の分析例
加熱炉温度：110°C，UV照射時間：1時間

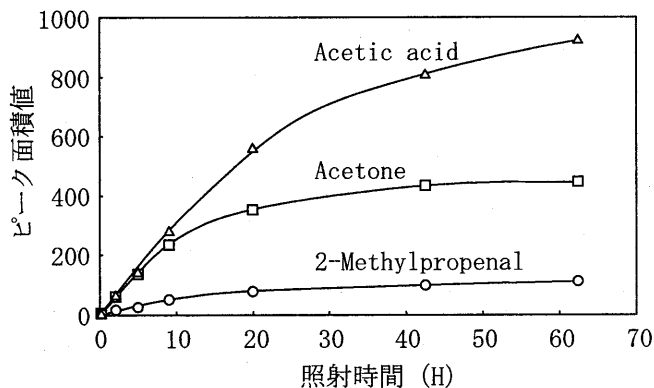


図2 UV照射時間と劣化生成物量の関係

オンライン紫外線照射熱分解-GC/MS 法による
ポリカーボネートの光・熱・酸化劣化の評価

フロンティア・ラボ¹⁾、名工大²⁾、愛知工大³⁾
○穂坂 明彦¹⁾、渡辺 忠一¹⁾、大谷 肇²⁾、柘植 新^{1,3)}

[緒言] 演者らは、微量試料を空気雰囲気下で任意の温度に加熱しながら紫外線を照射し、光・熱・酸化劣化の過程で発生した生成物をオンラインで分析評価し、さらに引続いて、残った劣化試料を発生ガス分析 (EGA) 法や熱分解 (Py) - GC/MS 法などで測定することも可能なオンライン紫外線照射 (UV) / Py-GC/MS システムの開発を検討してきた¹⁾。本報では、ポリカーボネート (PC) の光・熱・酸化劣化に伴う劣化生成物および基質ポリマーの構造変化を測定し、PC の劣化機構を推定した。

[実験] 使用した UV/Py-GC/MS システムは、重水素ランプからの UV 光 (190~400 nm) を光ファイバーにより、加熱炉型熱分解装置 (ダブルショット・パイロライザー、フロンティア・ラボ社製) 内の試料に、空気雰囲気中で所定の温度に加熱しながら、照射することができるようになっている。測定試料には、溶液法により合成された PC のジクロロメタン溶液 (3 µg/µL × 5 µL) を内径 4 mm、高さ 8 mm の円筒形の試料カップの底部に採取し、乾燥して 15 µg の PC 薄膜 (ca. 2.5 µm) を形成させ、測定に供した。UV 照射中の加熱炉温度は、空気雰囲気中で行った PC の EGA 測定の結果から、基質ポリマーの分解開始温度より十分低い 100°C を選択し、熱分解の寄与を低く抑えるようにした。UV 照射による試料全体の熱分解プロファイルの変化は EGA 法により測定し、照射中に試料から揮散する劣化生成物の測定は、熱脱着 (TD) - GC/MS 法で行った。さらに、基質ポリマーの構造変化の測定は、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いた反応熱分解-GC/MS 法により行った。EGA 測定においては、GC 注入口と MS を不活性化金属キャピラリー管 (長さ 2.5 m、内径 0.15 mm) で直結し、一方 TD-GC/MS および反応熱分解-GC/MS 測定においては、分離カラム [Ultra ALLOY-5, 5%ジフェニル 95%ジメチルポリシロキサン (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm, 同社製)] を用いた。

[結果と考察] EGA 法により UV 照射を行った PC 試料と、UV 照射を行わなかった PC 試料のサーモグラムを測定した結果、400~600°C にかけては、いずれの PC 試料に関しても基質ポリマーの分解に由来するブロードなピークが観測されたが、UV 照射を行わなかった PC 試料のピーク頂点は 484°C であったのに対し、UV 照射を行った PC 試料のピーク頂点はこれよりも約 15°C 低く、光・熱・酸化劣化により PC の基質ポリマーに分子量低下などの変化が起きていることが示唆された。また、UV 照射を行った PC 試料においては、250~350°C にかけてもブロードなピークが観測された。このピークは、PC の光・熱・酸化劣化に伴う劣化生成物に由来するものと推測される。そこで、この劣化生成物

を詳細に分析するために、UV 照射あり/なしの各条件で PC 試料の TD-GC/MS 測定を行った。その結果得られたクロマトグラムを図 1 に示す。 a) UV 照射ありの PC 試料のクロマトグラム上には、*tert*-ブチルフェノール (BP) の他、PC のモノマーであるビスフェノール A (Bis A) が顕著に観測された。BP は b) UV 照射なしの PC 試料のクロマトグラム上にも観測されることから、主として残留していた重合停止剤由来と考えられるが、UV 照射により顕著な生成量の増加が見られる Bis A は、PC の光・熱・酸化劣化に伴い、脱 Bis A を伴う主鎖の開裂が起きていることを示唆している。次に、UV 照射後の基質ポリマーの化学構造変化を調べる為に、図 1 のクロマトグラム測定後の各試料カップ内に残留している PC 試料を、TMAH 共存下における反応熱分解-GC/MS 法により測定した。その結果得られたパイログラムを図 2 に示す。 a) UV 照射ありおよび b) UV 照射なしの何れの PC 試料のパイログラムにおいても、Bis A のジメチル誘導體 (Me-Bis A) が主として観測されるが、a) のパイログラム上には b) ではほとんど観測されなかったピーク A が観測された。このピークのマススペクトルと、それから推定される化学構造を図 3 に示す。この化合物は射出成形時などに際して、PC を 300 °C 以上に加熱処理した場合に生成することが報告されている²⁾カルボキシ分岐構造の形成を示唆している。以上の観測結果から、PC の光・熱・酸化劣化過程では、分子量低下を伴う主鎖の解裂と、分子量の増加を伴う分岐構造の形成反応が競合して起きていることが示唆された。

1) 渡辺ら、日本分析化学会第 54 年会(2005), B3010

2) Oba et al., *Macromolecules*, 33, 8173-8183 (2000)

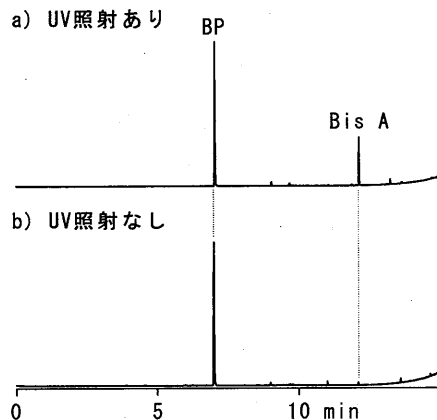


図1 PCの熱脱着GC/MSによる
クロマトグラム
熱脱着温度：100→350°C (20°C/min)
UV照射時間：3時間

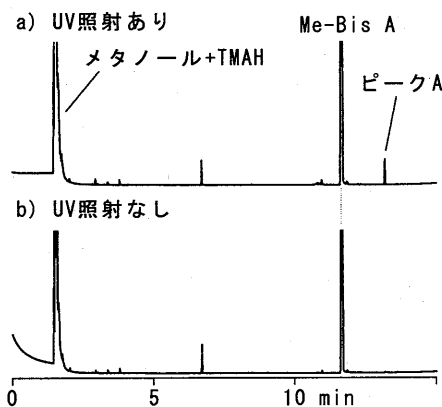


図2 PCの反応熱分解GC/MSによる
パイログラム
加熱炉温度：400°C

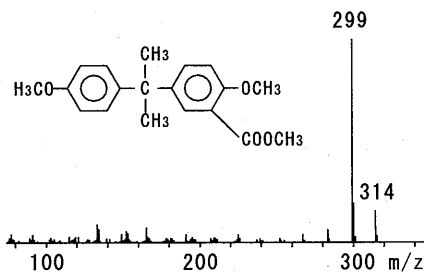


図3 ピーク A のマススペクトルと
同定した化学構造

<MEMO>

SCIENTIFIC

The world leader in solving science

新製品トリプル四重極型GC/MS/MSシステム
“TSQ Quantum GC”のご紹介

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社
応用技術部 杉立久仁代

トリプル四重極型GC-MS/MS “TSQ Quantum GC”
～これまで培ってきたGC/MS、LC/MS/MSの技術を融合～

これまでGC/MSに搭載していた
GCとオートサンプラ

多機能オートサンプラ TRI PLUS

多機能型オートサンプラ

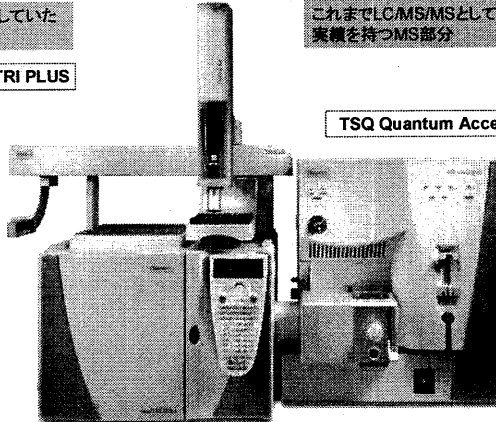
- ・液打ち
- ・内標や誘導体化試薬の自動添加可能
- ・大量注入
- ・HS, SPME

TRACE GC Ultra

- SSL注入口・Hot Needle法
多彩な機能をもつPTV注入口
- ・PTV大量注入
 - ・PTV-オンカラム
 - ・PTV-バックフラッシュ

これまでLC/MS/MSとして多くの
実績を持つMS部分

TSQ Quantum Access



Thermo
SCIENTIFIC

2

TSQ Quantum GCの特徴

3つの大きな特徴

- 高感度SRM (Selective Reaction Monitoring)
- 高分解能H-SRM (highly Selective Reaction Monitoring)
- QED; Data Dependent (Quantitation-Enhanced Data-Dependent MS/MS) によるマススペクトル自動取得機能

基本仕様

- マスレンジ $m/z=3000$ まで
- スキャンスピード 最大5000u/sec
- ゼロクロストーク
- GC⇔LC可能

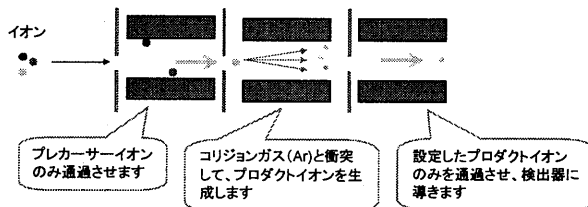
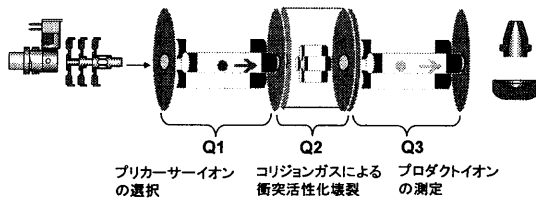
従来のGC/MSと同様の便利な機能

- 真空ロックバルブ; 真空を落とさずに、イオンボリュームの交換可能
- PPINICI; PCIとNCIの同時取り込み
- 直接導入; DEP, DIP

Thermo
SCIENTIFIC

3

SRM (Selected Reaction Monitoring)モード



Thermo
SCIENTIFIC

4

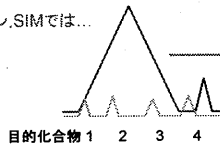
(T3-2)

3-1. なぜMS/MSによる測定が必要なのでしょう？

MS/MSとは？

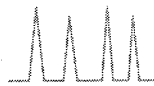
ある定量イオンで測定を行った場合、他の夾雑ピークで定量イオンと同じイオンをもつ化合物とRTが重なってしまったら目的の農薬のピークのみをうまく抽出することができません。

フルスキャン、SIMでは...



定量イオンと同じイオンをもつ、とても大きな共雑ピークがかさなってしまったら...？

MS/MSでは...



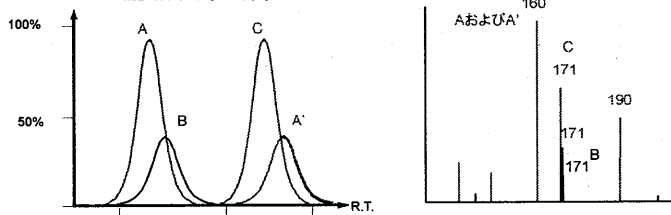
プレカーサーイオンをこわして生成したプロダクトイオンでマスクロマトグラムを書くことにより、共雑物由来のバックグラウンドを下げることができます。

Thermo
SCIENTIFIC

5

3-1. Full Scan と SIM : 多成分一斉分析での問題点

m/z=171のマスクロマトグラム



Bの定量...!?

Aはm/z=160や190で定量できるが、Bはm/z=171がベースピークで他に選べるイオンがない場合

Cの定量...!?

Cはm/z=171以外に特異的なイオンはなく、A'のm/z=171が重なったり肩になってしまう場合

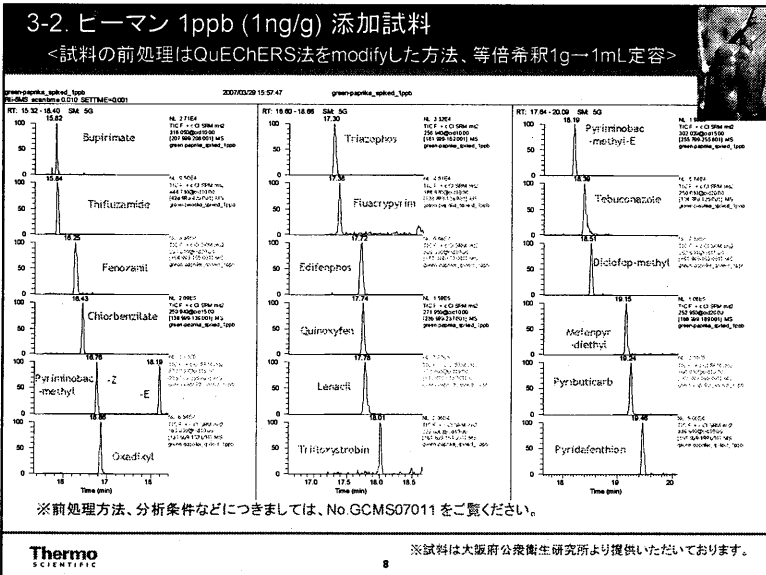
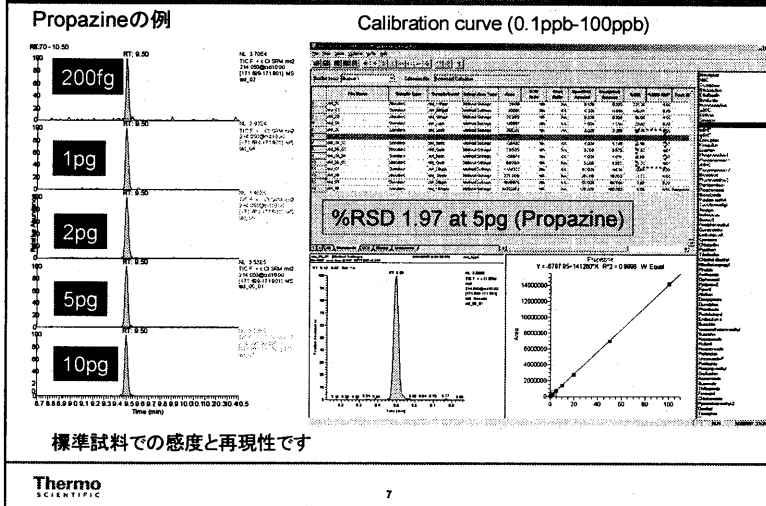


同じm/z=171でも構造が違えばMS/MSのパターンが異なります ⇒ MS/MSでの分離が可能です

Thermo
SCIENTIFIC

6

3-2. 高感度SRM (elective eaction onitring)



3-2. 多成分測定にも便利なメソッド作成画面

Dwell time
0.01-0.1secくらい

↓

最小Dwell timeは
0.001sec

オーバーラップしたメソッドも作成可能
→R.T.がずれたときにも取りこぼしがありません

カラムのメンテナンス等で保持時間が変動しても再設定の必要がありません

Thermo SCIENTIFIC

3-2. 多成分測定をよりスムーズに行うための便利機能

SRM条件をExcelへ
エクスポート

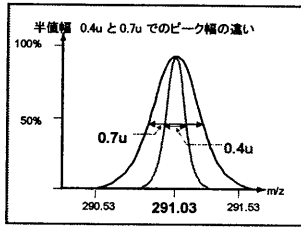
Excel上でSRM条件を
作成し、分析条件の
画面にインポート

1 Quantum 分析条件設定画面
300以上のSRM条件を1つのテーブル
に入力可能

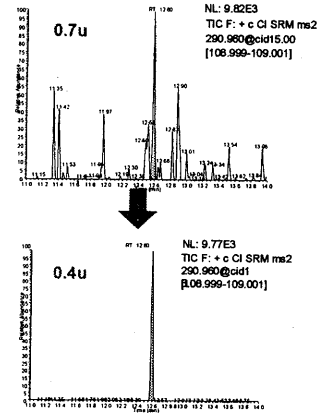
Thermo SCIENTIFIC

3-3. 高分解能H-SRM (ighly elective eaction onitoring)

更に、高分解能のSRMモードを使用すると、よりS/N比の向上を期待できます。



FWHM (半値幅法) = Full Width Half Maximu



Thermo SCIENTIFIC

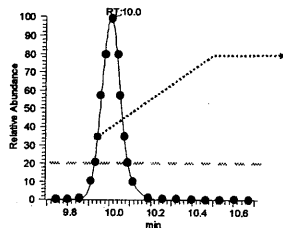
3-4. QED (Quantitation nanced ata Dependent MS/MS)

QED

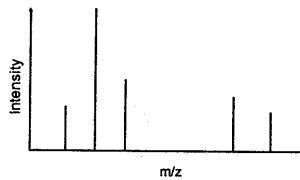
Quantitation Enhanced Data Dependent MS/MS

SRMモードで検出された、あるしきい値を超えたピークについて、自動的にMS/MSスペクトルを取得できる機能→検出した化合物の定性が可能です

SRMクロマトグラム



MS/MSスペクトル



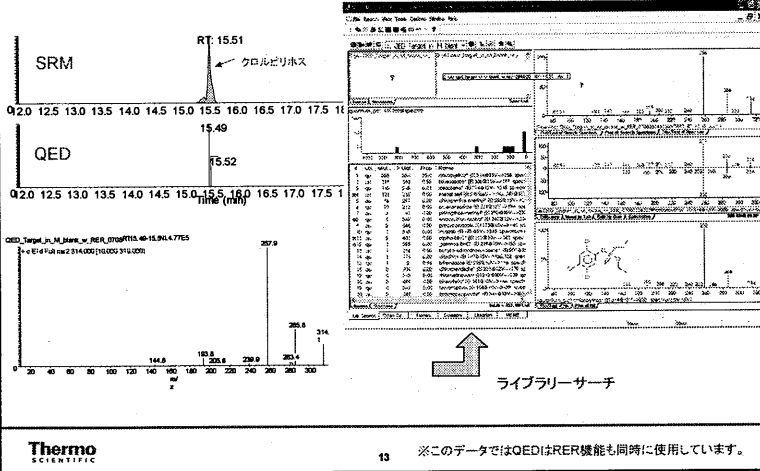
- SRMのデータポイント
- QED MS/MSのデータポイント

Thermo SCIENTIFIC

3-4. QEDとライブラリーサーチによる確認

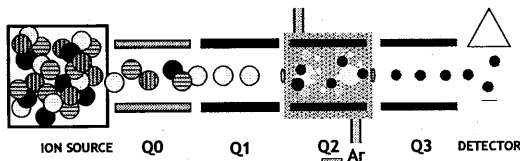


サンプル 10%オレンジオイル



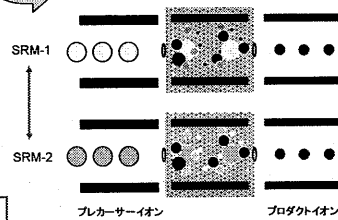
※このデータではQEDはRER機能も同時に使用しています。

クロストークとは？

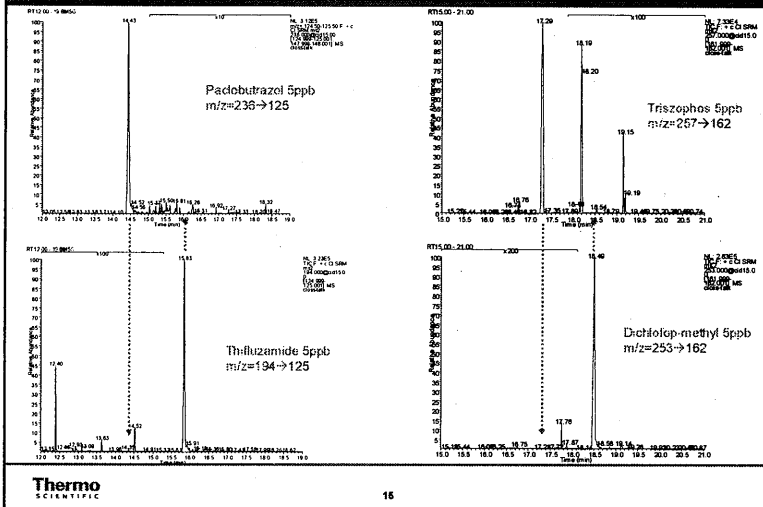


Q2では、次々にSRMを行っています。
 プレカーサーイオンが違っててもプロダクトイオンが同じだった場合にQ2(コリジョンセル)の前にMS/MSしたイオンが残っていると、次のSRMのイオンに下駄を履く状態になってしまうため、定量値に誤差を生じます。

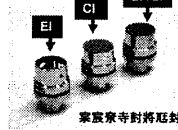
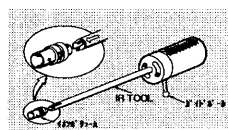
多成分ではクロストークのない装置が必要



ゼロクロストーク

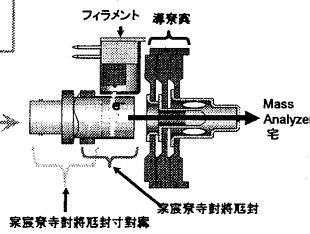


参考: 真空ロックバルブ



装置のShut Downをしなくてもイオンボリュウムの交換が可能です。

- ✓ 汚れたときの交換
- ✓ EI⇔CIの切り替え
- ✓ 直接導入分析可能



Thermo SCIENTIFIC

キャピラリー・フロー・テクノロジーを用いたアプリケーションの紹介

アジレント・テクノロジー(株)

関口 桂

1. はじめに

青魚に多く含まれるDHA,EPAなどのオメガ3系必須不飽和脂肪酸は有益な健康効果を持つとされており、これらの成分は青魚やサプリメントの形で摂取することが多い。しかし、水中の食物連鎖で上位にいる魚は脂溶性汚染物質を生物濃縮して体内に蓄積している可能性があり、これらの中にはポリ塩化ジベンゾジオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ポリ塩化ビフェニル(PCB)などが含まれている可能性がある。そのため栄養補助食品に使用される魚油は、含ハロゲン汚染物質の検査を含むさまざまな分析を行う必要がある。

品質保証試験のひとつに、魚油のPCB汚染を調べるものがあるが、魚油は高沸点の脂肪酸をはじめ多くのマトリクスを含んでいるため、分析は容易ではない。ここでは、このPCBを分析する手法としてマルチディメンショナルGCやバックフラッシュ法が適用可能なDeans Switchの有用性を報告する。

2. 実験

市販のEPA/DHA含有サプリメントカプセルの中身を取り出し、イソオクタンを加えて10%溶液とした。ここに数種類のアロクロールやPCBをスパイクした。

表1に、使用した機器および分析条件を示す。

表1 機器および分析条件

機器	Agilent 7890A ガスクロマトグラフ
オートサンプラ	Agilent 7683B インジェクタ
カラム1	DB-XLB 30m, 0.18mmid, 0.18 μ m
カラム2	DB-200 30m, 0.25mmid, 0.50 μ m
キャリアガス	水素
注入口	スプリット/スプリットレス, 330°C
オープン温度プログラム	80°C(1分)-50°C/分-200°C(0分)-10°C/分-290°C(5分)
検出器	ECD 2台, 340°C メーカーアップガス(窒素) 60mL/min
注入量	1 μ L、スプリットレス

表2 バックフラッシュ時の条件

オープン温度	290°C
バックフラッシュ時間	2.4 分
注入口圧力	0psig
PCM 圧力	80psig

3. 結果および考察

サンプルに含まれる高沸点成分はカラム内に残りやすく、次の分析へのキャリオーバーが懸念され、またカラム内に多量に残っていると PCB のリテンションタイムが分単位でずれることも起こりうる。Deans Switch によるハートカットの時間幅は数秒しかないため、このようなリテンションタイムのずれは大きな問題となる。

アジレントのキャピラリー・フロー・テクノロジー・デバイスのひとつである Deans Switch をオープンの内壁に取り付けてカラムを接続した。Deans Switch の写真を図1に示す。

1 本目のカラム(DB-XLB)はスプリット・スプリットレス注入口から Deans Switch の中央へ接続し、2 本目のカラム(DB-200)は Deans Switch から ECD へ接続した。さらに不活性化処理された空カラムを Deans Switch から 2 つ目の ECD へ接続した。

初期状態では、1本目の DB-XLB カラムに入ったサンプル中の各成分は空カラムを通して1つ目の ECD から検出される。バルブを ON にすると 1 本目のカラムから 2 本目の DB-200 カラムへ流路が切り換わり、2 つ目の ECD から各成分が検出される。

7 個の指標 PCB のリテンションタイムをあらかじめバルブが Off の状態で調べ、それぞれのピークの溶出時間の幅に合わせて ON/OFF のタイムプログラムを GC 側で設定した。

このシステムでは 2 本目の DB-200 カラムも 1 本目の DB-XLB カラムと同じオープン内に入れて分析を行った。また、2 本目の DB-200 カラムの先端を冷却することは行わなかった。

図2a にアロクロール 1260 をスパイクしたサンプルのクロマトグラムを示す。PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 および 180 を 1 本目のカラムからハートカットし(図2b)、2 本目のカラムから溶出させた(図2c)。

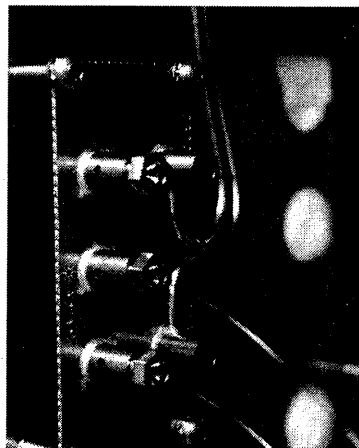


図 1. GC オープン内に取り付けられた Deans Switch

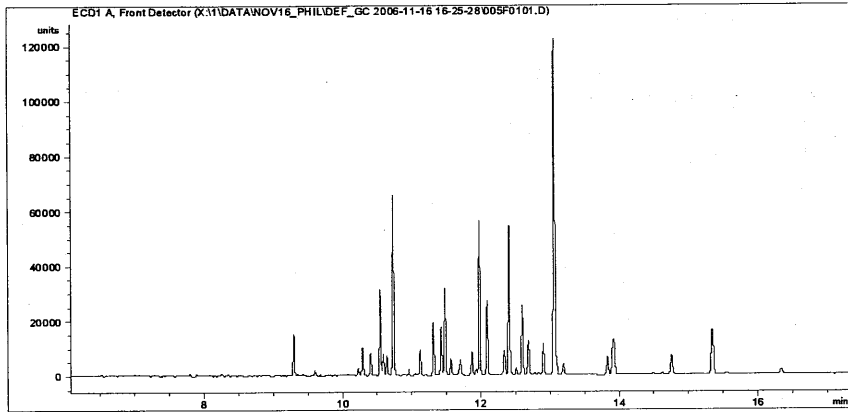


図2a アロクロール 1260 をスパイクしたサンプルの GC/ECD クロマトグラム

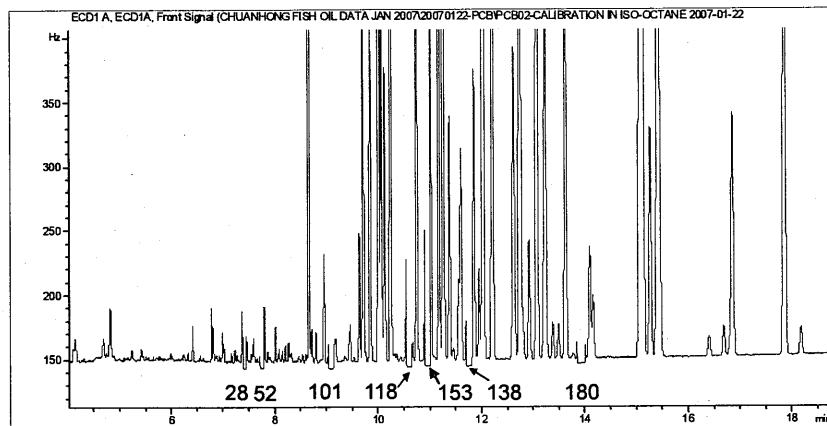


図2b 指標 PCB のハートカットを 7 回行ったクロマトグラムの拡大図

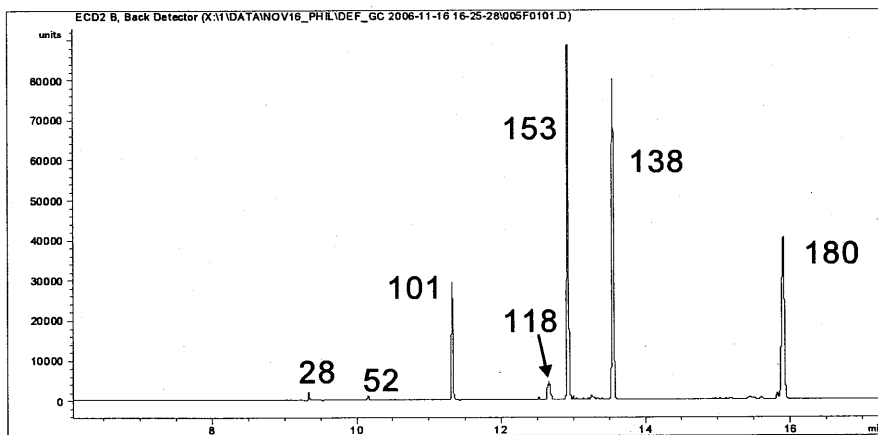


図2c DB-XLB よりハートカットした指標 PCB を DB-200 カラムで溶出したクロマトグラム

Deans Switch システムを使用したデータ取り込みは、最終温度 290℃、ランタイム 17.4 分で終了した。この時点ではまだ多くの魚油成分がカラムに残っていると懸念されたが、ECD ではこれらの化合物に対して応答性がほとんどないため、明確には分からなかった。そこで、同じ種類の DB-XLB カラムを Deans switch のついていないシステムで水素イオン化検出器(FID)で分析した。高沸点化合物が 17.4 分以降も溶出するかを判断するために、290℃で最終オープンホールド時間を 25 分追加した。

図3から、多量の魚油成分が 17.4 分以降も溶出し続けることが分かった。ブランクランで最終オープン温度を 310℃にすると、さらに多くの魚油成分がカラムから溶出していることが確認できた。続く 2 回目のブランクランでもまだ溶出していた。

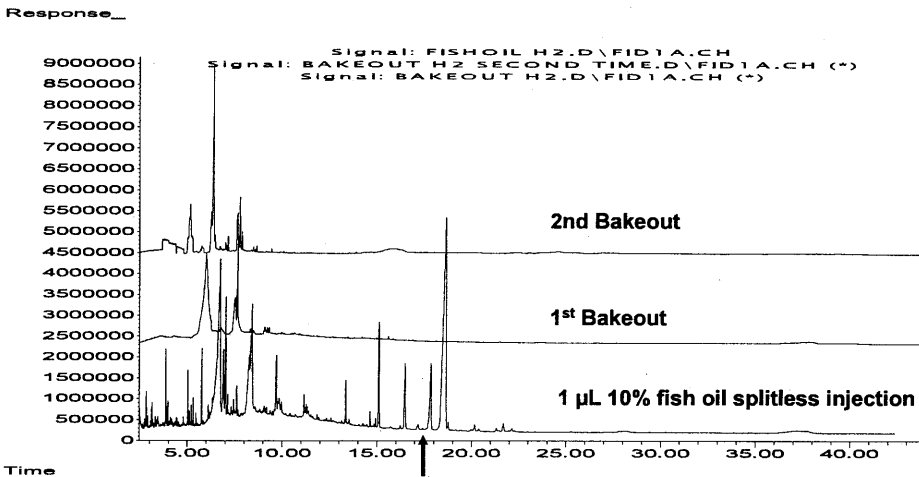


図3 GC/FID で分析した魚油サンプルのクロマトグラムと、ブランクラン2回のクロマトグラム

Deans Switch を搭載した GC/ECD システムでは、カラムバックフラッシュを一回の分析ルーチンの中で行うことが可能であった。目的成分が溶出後、注入口の圧力を下げると同時に Pneumatic Controller Module (PCM) の圧力を上げ、カラムに残った魚油成分をスプリットベントから追い出した。オープン温度 290℃では残った魚油成分を 2.4 分で追い出せることが分かった。これにより、カラムへの残留やリテンションタイムのずれの原因を排除することができた。

図4は連続した 35 回の分析から、2 回目、20 回目、35 回目のクロマトグラムを重ね書きした図を示す。カラムへの魚油成分の蓄積によるリテンションタイムのずれが起きていないことが確認できた。

スパイクしていない魚油サンプルの分析結果を図5に示す。

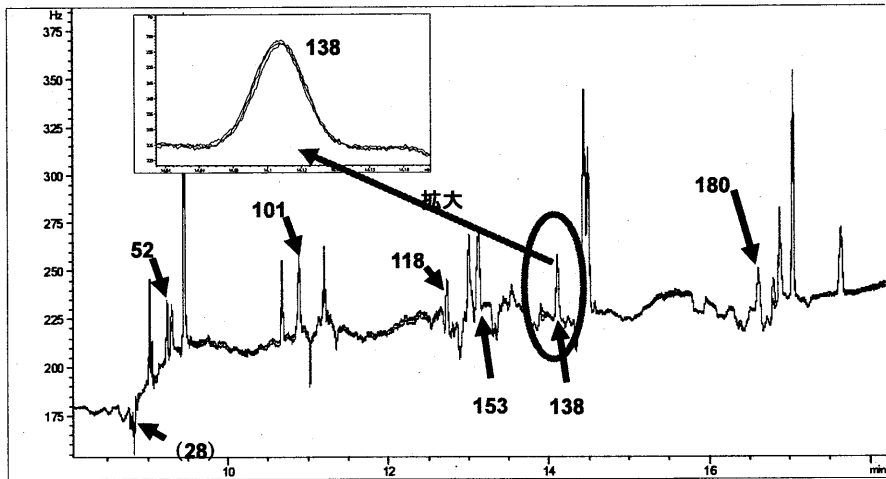


図4 連続した35回の分析から2回目、20回目、35回目を重ね書きしたクロマトグラム。各PCBの濃度は0.5ppb。PCB 28は0.5ppbでは検出できなかった。

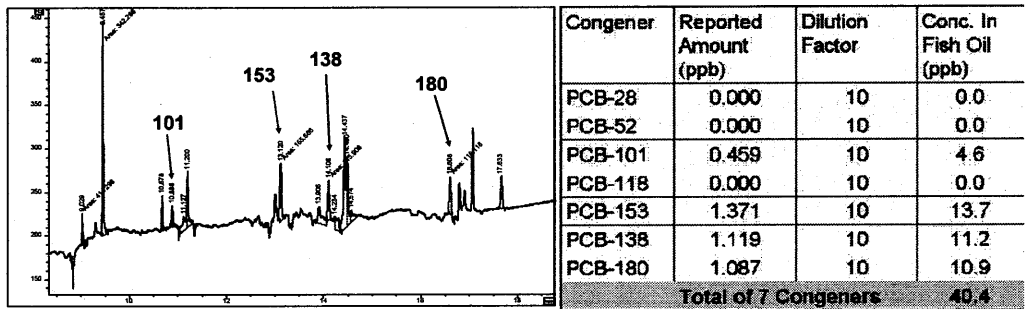


図5 スパイクしていない魚油サンプルの分析結果

4. まとめ

Deans Switch のシステムを用いて前処理に手間のかかる魚油サンプルを希釈のみで直接 GC に注入し、PCB の分析を行うことができた。7 種類の指標 PCB を DB-XLB カラムから DB-200 カラムへハートカットし、6種類についてはほぼベースライン分離ができた。分析終了時に残った魚油成分は 2.4 分間バックフラッシュすることで注入口のスプリットベントから溶出させ、カラムへのサンプル残留によるゴーストピークやリテンションタイムのずれを防ぐことができた。

<MEMO>

MDGCMS システムの環境分析への適用

○ 平岡敬朗 和田豊仁 古川雅直 構良介 (株式会社島津製作所)

【はじめに】

夾雑成分を多く含む環境試料において微量成分を完全に分離して精度よく分析することは容易ではない。GC や GCMS を用いた分析では、分離能に優れたキャピラリカラムを使用しても目的成分を夾雑成分から完全に分離出来ないことがある。このような場合、従来は分離カラムの検討、選択的検出器の検討、試料前処理の検討などを行って夾雑成分の影響を取り除いてきたが、これらは時間と手間のかかる作業であった。マルチディメンショナル GC (MDGC: Multidimensional GC) システムは比較的簡便に高分離を実現でき、組成の複雑な試料中に含まれる微量な成分を高精度に分析できるシステムである。本発表では、MDGC の原理と環境分析への適用例を報告する。

【MDGC とは】

MDGC システムでは 2 種類のカラムを組み合わせ、1 段目のカラムで分離できなかったフラクションをハートカットし、性質の異なる 2 段目のカラムに導入してさらに詳しく分離を行う。MDGC システムの構成は Fig.1 の通りである。

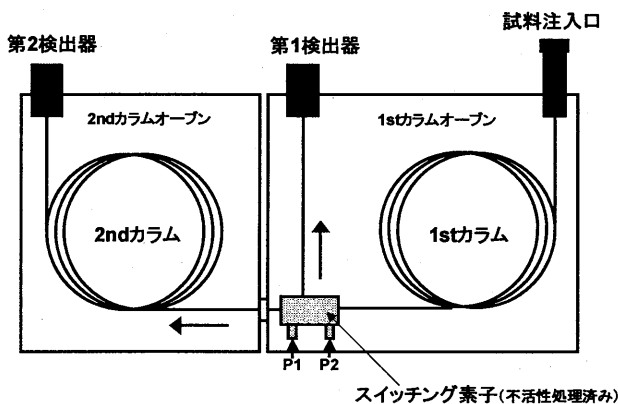


Fig.1 MDGC システムの構成

MDGC システムではデュアルオープン及びシングルオープンの構成が可能である。デュアルオープンシステムの場合、2nd カラムを 1st カラムと異なる温度条件に設定できるため分析条件検討が容易であり、高分離を得やすい。

Analysis of Environmental Pollutants by MDGCMS

○Takaaki HIRAOKA, Toyohito WADA, Masanao FURUKAWA, Ryosuke KAMAE
SHIMADZU CORPORATION : 380-1, Horiyamashita, Hadano-city, Kanagawa,
259-1304, JAPAN. Tel:+81-463-88-8660. Fax:+81-463-88-8670

1st カラムから溶出してきた成分は、スイッチング素子中において APC（アドバンスドプレッシャーコントローラ）による圧力差を利用した流路切替えにより、第 1 検出器と 2nd カラム（第 2 検出器側）に自由に振り分けられる（Fig.2）。つまり、1st カラム出口と 2nd カラム入口との圧力関係が変化することにより、出口から溶出した成分が第 1 検出器、または 2nd カラム（第 2 検出器側）に導入される仕組みになっている。なお、ハートカットしない状態をスタンバイモード、ハートカットする状態をカットモードと呼ぶ。

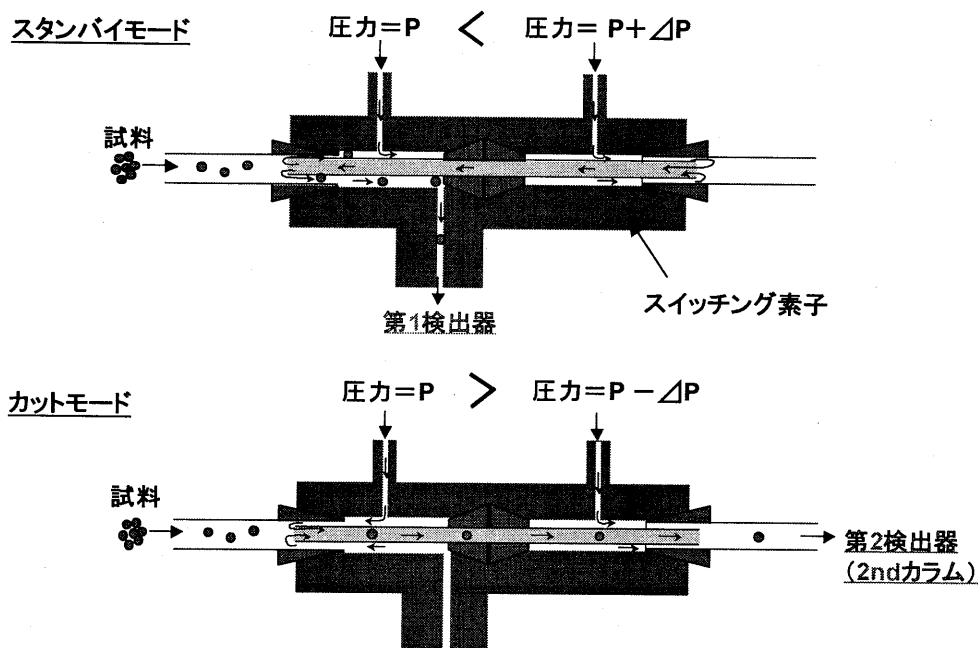


Fig.2 ハートカットの仕組み

MDGC システムではスイッチング機構が分析精度に大きく影響する。例えば、1st カラムの出口圧がハートカットの前後で変化するとピークの保持時間が変動する原因となる。ハートカットする場所や回数を変えても保持時間がほとんどずれないように精密な制御を行うことで良好な再現性を得ることができる。

【ハートカットの精度】

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレン、スチレン、クメンの混合標準試料を用いて、ハートカットの回数を変えながら分析を行った（0～4ヶ所）。1st カラムのクロマトグラムを Fig.3 に示した。そのときの 1st カラムの保持時間再現性を Table 1 にまとめた。ハートカット数を増加させても、保持時間の変動はほとんど見られず、良好な再現性が得られた。

また、4ヶ所をハートカットする条件で連続 8 回の分析を行った。各ピークの保持時間及び面積値の分析結果を Table 2、3 にまとめた。保持時間、面積値ともに良好な再現性が得られた。

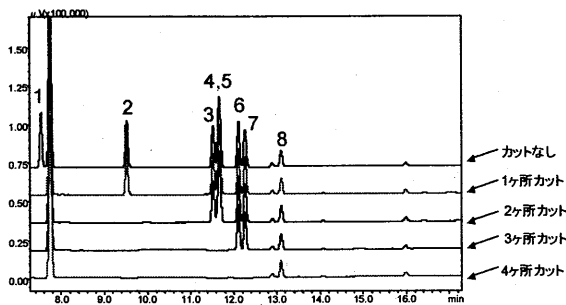


Fig.3 1st カラムのクロマトグラム

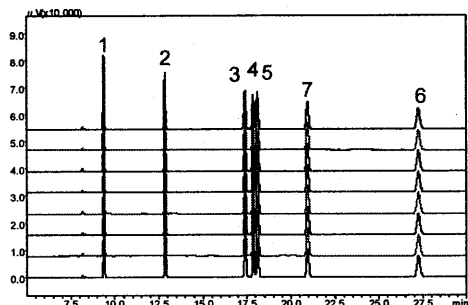


Fig.4 2nd カラムのクロマトグラム

Table 1 1st カラムの保持時間(min)の再現性

	ピーク2 トルエン	ピーク3 エチルベンゼン	ピーク5 スチレン	ピーク7 o-キシレン	ピーク8 クメン
カットなし	9.524	11.527	12.119	12.273	13.106
1ヶ所カット	9.524	11.527	12.119	12.274	13.104
2ヶ所カット	-	11.525	12.116	12.271	13.103
3ヶ所カット	-	-	12.111	12.267	13.098
4ヶ所カット	-	-	-	-	13.097
Ave.	9.524	11.526	12.116	12.271	13.102
SD	0.000	0.001	0.004	0.003	0.004
RSD(%)	0.000	0.010	0.031	0.025	0.030

Table 2 2nd カラムの保持時間(min)の再現性

	ピーク1 ベンゼン	ピーク2 トルエン	ピーク3 エチルベンゼン	ピーク4 p-キシレン	ピーク5 m-キシレン	ピーク7 o-キシレン	ピーク6 スチレン
1回目	9.378	12.852	17.396	17.855	18.102	20.950	27.259
2回目	9.378	12.851	17.396	17.855	18.103	20.949	27.256
3回目	9.378	12.851	17.394	17.854	18.101	20.948	27.252
4回目	9.379	12.852	17.395	17.855	18.102	20.947	27.253
5回目	9.379	12.851	17.396	17.853	18.103	20.948	27.255
6回目	9.379	12.852	17.396	17.854	18.103	20.949	27.260
7回目	9.379	12.852	17.396	17.855	18.103	20.950	27.256
8回目	9.379	12.852	17.396	17.855	18.102	20.948	27.249
Ave.	9.379	12.852	17.396	17.855	18.102	20.949	27.255
SD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004
RSD(%)	0.006	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.013

Table 3 2nd カラムのピーク面積値($\mu V \times s$)の再現性

	ピーク1 ベンゼン	ピーク2 トルエン	ピーク3 エチルベンゼン	ピーク4 p-キシレン	ピーク5 m-キシレン	ピーク7 o-キシレン	ピーク6 スチレン
1回目	109359	103286	98122	87393	100635	89242	103014
2回目	107650	102643	97770	87110	100270	89068	102838
3回目	107101	101808	96848	86377	99298	88344	101769
4回目	108111	102053	96502	86214	99104	88183	101575
5回目	107626	103159	98621	88180	101378	89808	103262
6回目	108431	102794	97105	86489	100080	89016	102532
7回目	107747	102812	98140	87346	100671	89322	102600
8回目	105965	102231	98078	87469	100747	89448	102993
Ave.	107749	102598	97648	87072	100273	89054	102573
SD	986.76	525.11	742.8	668.14	764.48	547.21	605.1
RSD(%)	0.91	0.51	0.76	0.77	0.76	0.61	0.59

【環境分析への適用例】

水中のカビ臭原因物質である 2-メチルイソボルネオール (2-MIB) とジェオスミンは数 ng/L の測定が要求されるため、しばしば固相カートリッジによる濃縮後の分析が行われる。しかし、高感度化が期待できる反面、夾雑成分も濃縮されるため目的成分ピークの分離が困難となり精度の良い分析が出来ないケースがある。そこで、MDGCMS (Multi Dimensional Gas Chromatograph Mass Spectrometer) を用いて夾雑成分を多く含むカビ臭原因物質の固相抽出試料を高分離分析した。

【装置と分析条件】

MDGCMS: マルチディメンショナルガスクロマトグラフ、MDGC-2010 (MS 検出器付き)
1st カラム: Rtx-5MS 30 m×0.25 mmI.D. df=0.25 μm (Restek 社製)
1st カラム温度条件: 50 °C (2 分) -10 °C/分-280 °C (30 分)
注入方法: 高圧スプリットレス注入 (250kPa, 1min) 注入量: 1μL
第 1 検出器 (FID) 検出器温度: 280 °C
スイッチング時間 11.20~11.40 分、14.75~14.95 分 スwitching 圧: 91kPa
2nd カラム: Rtx-200MS 30 m×0.32 mmI.D. df=0.25 μm (同上)
2nd カラム温度条件: 40 °C (15.5 分) -5 °C/分-150 °C-20 °C/分-250 °C (5 分)
第 2 検出器 (MS) インターフェイス温度: 220 °C イオン源温度: 200 °C
測定モード: SIM モード m/z=95,107,135 (2-MIB) m/z=112,111,125 (ジェオスミン)

【方法】

水道原水として利用される河川水を C18 固相カートリッジに 500 mL 通水し、遠心分離で乾燥後、2 mL のジクロロメタンにて溶出した。残存する水分を低温凍結で除去した後、N₂ 気流でジクロロメタン溶液を 0.5 mL に濃縮して分析用試料とした (1000 倍濃縮)。

まず、シングルカラムの GCMS で測定してカビ臭原因物質と夾雑成分との分離状況を確認した。その後、MDGCMS を用いて高分離分析を行った。サンプル中の 2-MIB とジェオスミン濃度は非常に低く、第 1 検出器である FID では検出できなかった。そのため、各 1mg/L の標準溶液にてハートカット時間の検討を行った。検討の結果、1nd カラムにおける 2-MIB とジェオスミンの保持時間を中心とした幅 0.3 分のフラクションをハートカットして 2nd カラムに導入した。2nd カラムは 1st カラムと異なるオープンに収められているため、別途昇温プログラムを設定して夾雑成分と完全に分離し、MS (第 2 検出器) にて SIM 測定を行った。

2-MIB とジェオスミンの各 1 μg/L 標準溶液 (水中濃度として 1 ng/L) を 5 回繰り返し測定して面積値の再現性 (RSD%) を調べた。また、各 1~100 μg/L の標準溶液を測定して直線性を確認した。

【結果】

河川水の固相抽出試料について、カラムに Rtx-200MS を用いて GCMS 測定したときの、ジェオスミンの SIM クロマトグラムを Fig. 5 に示した。

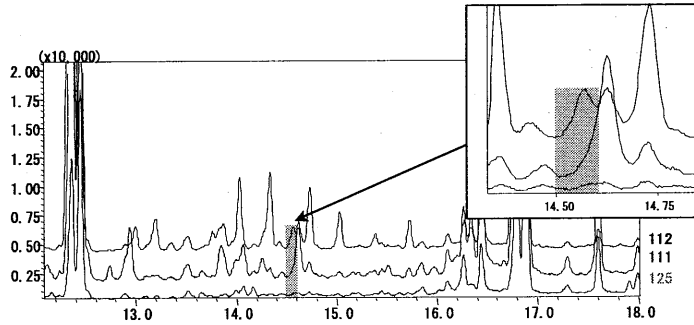


Fig.5 シングルカラムのGCMS測定におけるジェオスミンのSIMクロマトグラム

測定イオン($m/z = 112, 111, 125$)において、多くの夾雑成分ピークが広範囲に検出されており、ジェオスミンピークと分離できなかった。このような状況では、カラムオープン温度やキャリアガス流量などの条件を変更しただけでは夾雑成分との完全な分離が難しい。2-MIBについても同様であった。また、カラムをRtx-5MSに変更して分離を試みたが、良好な分離は得られなかった。

同じ試料についてMDGCMSを用いて分析を行った。1stカラムにRtx-5MSを、2ndカラムにRtx-200MSを使用した。1stカラムのFIDクロマトグラムをFig.6に示した。

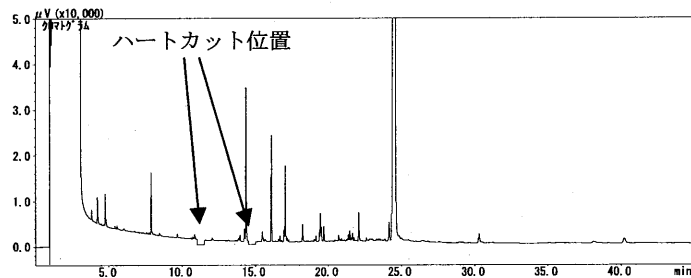


Fig.6 1stカラムのFIDクロマトグラム

ハートカットしたフラクションを2ndカラムに導入してSIM測定したところ、Fig.7に示すように夾雑成分との完全な分離が可能となった。河川水中の濃度として2-MIBで2.6ng/L、ジェオスミンで2.1ng/Lであった。

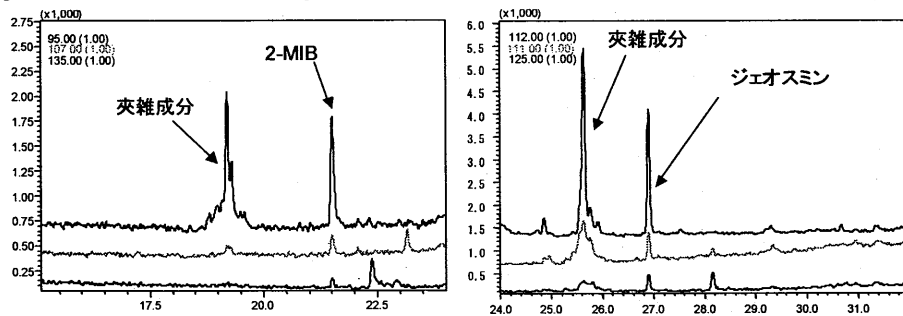


Fig.7 2ndカラムのSIMクロマトグラム

続いて、2-MIBとジオスミンの各1 µg/L混合標準溶液（河川水中濃度として1 ng/L）の繰返し分析を行ったところ、良好な再現性を示した（Table 4,5）。また、各1~100 µg/L混合標準溶液を測定したところ、良好な直線性を示した（Fig.8）。

Table 4 2nd カラムの面積値(µV×s)の再現性

化合物名	1	2	3	4	5	Ave.	SD	RSD%
2-MIB(m/z=95)	2165	2157	2181	2095	2209	2161.4	42.1	1.95
ジオスミン(m/z=112)	3502	3420	3479	3612	3538	3510.2	71.3	2.03

Table 5 2nd カラムの保持時間(min)の再現性

化合物名	1	2	3	4	5	Ave.	SD	RSD%
2-MIB(m/z=95)	20.526	20.534	20.528	20.534	20.525	20.529	0.0042	0.021
ジオスミン(m/z=112)	25.816	25.816	25.815	25.813	25.814	25.815	0.0014	0.005

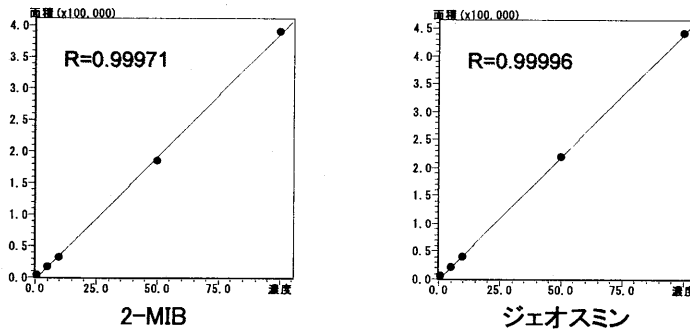


Fig.8 各 1~100 µg/L 標準溶液（河川水中濃度として 1~100 ng/L）の直線性

MDGCMS を用いることで夾雑成分が多く含まれる固相抽出試料の中から、低濃度カビ臭原因物質を完全に分離して高精度に分析することができた。

【まとめ】

MDGCは環境試料などの夾雑成分が多く含まれる試料の中から微量物質を検出しなければならぬ場合において非常に有効である。今後の活用が期待される。

GC x GC - MS の環境分析への応用

○落合伸夫 (ゲステル株式会社)

1. はじめに

分析の対象が微量化、複雑化する中で、より選択性の高い手法の必要性が強調されている。GC分析においては、キャリアーガスの電子制御や高速GCなど近年のGC技術の進歩に伴い、2次元GC(2DGC)の応用が広がっている。最近では、従来のハートカッティングタイプの2DGC(GC - GC)に加え、新たな2DGC技術として包括的2次元ガスクロマトグラフィー(Comprehensive two-dimensional GC: GC x GC)が注目されている。GC - GCでは1次元目のGCで分離された“ある特定のフラクション”のみを選択的に2次元目のGCへ導入するが、GC x GCでは1次元目のGCで分離された“全てのフラクション”をパルス状にかつ連続的に2次元目の高速GCへ導入する。そのため、1次元目のGC全領域にわたって2次元目のGCを行うことが可能となり、クロマトグラムはコンピューター処理により等高線表示の完全な2次元チャートとして得られる。

GC x GCは、1991年に南イリノイ大学のZ. LiuとJ. B. Phillipsらにより開発されたが¹⁾、装置およびデータ処理技術の制約のため、その応用はごく一部に限られていた(“GC x GC”のコンセプトは1984年にGiddings²⁾により示されている)。2000年を過ぎると、より信頼性の高い装置の登場とデータ処理技術の飛躍的な進歩に伴い、様々な分野への応用が可能となった。現在GC x GCは、GC分析が適用される全ての分野において注目されており、欧米を中心に急速に普及し始めている³⁾。

本講演では、GC x GCの原理、特長を簡単に紹介し、試料前処理・導入装置、四重極型MS(qMS)、高速飛行時間型MS(High Speed TOF-MS)、高分解能飛行時間型MS(High Resolution TOF-MS)を組み合わせたGC x GCシステムによる環境分析への応用例⁴⁾⁻⁶⁾を簡単に紹介する。

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。モジュレータのタイプ、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以上が必要と言われている。

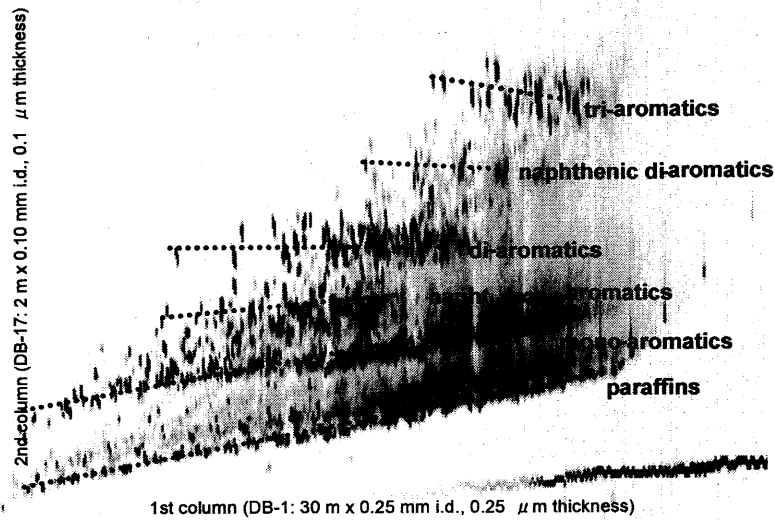


図2 GC x GC - MS による軽油のグループタイプ分析例

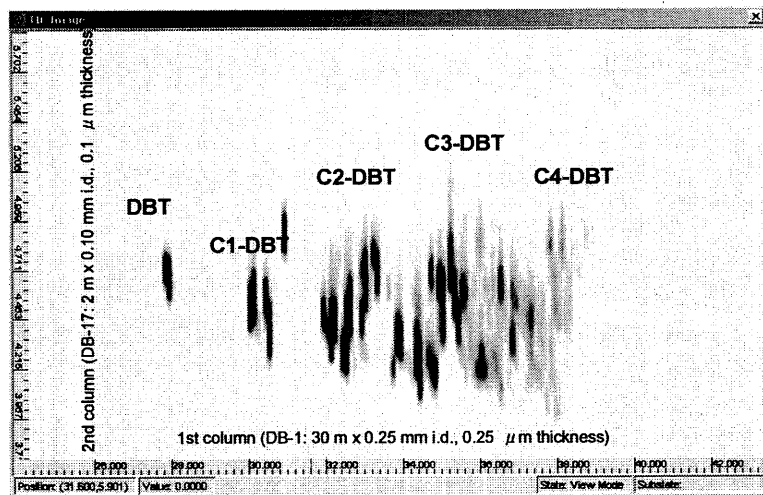


図3 GC x GC - MS のマスクロマトグラフィー による軽油中のジベンゾチオフェン類のグループタイプ分析例 (m/z 184, 198, 212, 226, 240 の積算)

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1DGCCに比べて5倍以上のS/N比向上が認められている。

3. 検出器

GC x GCでは、そのシャープなピークに見合うよう高速のデータ取り込みが必要であり、通常20～100Hz程度的高速応答検出器が用いられる。現在使用されている高速応答検出器としては、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)、四重極型質量分析計 (qMS)、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS)などが挙げられる。最近ではスペクトル型検出器であるMSの高速化が顕著であるが、TOF-MSの場合、～500 Hzの取り込みが可能な低分解能型(High Speed TOF-MS)と25 Hz以下の高分解能型(High Resolution TOF-MS; 分解能: 5000～7000)がある。また、qMSでは、質量範囲を限定した20 Hz前後の取り込みが行われている。

4. GC x GC - MSの環境分析への応用

1991年の最初の報告¹⁾から1998年までのGC x GCの論文は僅か22報であったが、1999年を境に急速に増え始め、現在までに200報以上の報告がある。ここ数年は信頼性の高い装置、MSとの結合、データ処理技術の進歩に伴い、石油化学、環境、食品、法医学、地球化学、メタボロームなど様々な分野における応用例が報告されている。環境分析への応用では、多数の同属体/異性体を持つ有機ハロゲン化合物、大気中の揮発性有機化合物、大気粉塵中の有機化合物などに対し、GC x GCの特長である“高分離能、グループタイプ分析、高感度化”の全てが発揮され著しい成果を挙げている。

4. 1 スターバー抽出とGC x GC - qMSによる河川水中ノニルフェノール異性体の分析⁴⁾

外因性内分泌攪乱物質であるノニルフェノール(NP)は、理論上170の異性体を持つが、そのエストロゲン活性は異性体により異なるため⁸⁾、異性体別の分析への感心が高まっている。河川水中のNP分析では総NP濃度が ng/Lレベルと非常に低いため⁹⁾、異性体別の分析を行う場合はさらに高感度な手法が必要となる。従来の前処理操作では1L前後の試料を必要とするが、試料量の増加による高感度化は現実的ではない。Kawaguchiら¹⁰⁾はスターバー抽出(SBSE)による河川水中NPの高感度分析法を報告しており、わずか 2 mLの水試料から ng/LレベルのNPの検出を達成している。

Iedaら⁴⁾は河川水中のNP分析に対し、SBSE - 加熱脱着(TD)による簡易化と高感度化、GC x GCによる高感度かつ高分離なグループタイプ別分析、質量範囲を限定したqMSによる高選択的検出を組み合わせた手法を開発した。

4. 1. 1 実験

スターバーは、GERSTEL社製TwisterTM(100% PDMS; 厚さ0.5 mm; 長さ20 mm)を用い、60 mLバイアルにサンプル60 mLとTwisterTMを入れ、常温・1000 rpmで2時間抽出を行った。抽出後、無塵紙で軽く水気を取り、その後GERSTEL社製加熱脱着導入システム(TDS2/A)・Zoex社製GCxGCシステム(KT2004)を装備したGC-MS(Agilent 6890A/5973A)で分析を行った。GCxGCの1次元目のカラムはDB-5 (30 m length x 0.25 mm i.d. x 1 μ m thickness)、2次元目のカラムはSupelcoWAX(2 m length x 0.1 mm i.d. x 0.1 μ m thickness)を使用した。MSの質量範囲は m/z 105-170とし、NP特有のイオンで同定・定量を行った。NP異性体の分離の検討には、4-NP(純度97.4%、環境分析用、関東化学製)を使用した。NP異性体の定量は、Kimらのグループが合成したNP異性体標準物質(NP5・NP7)を用い⁸⁾、内部標準物質は、4-n-NP-d₄(関東化学)・4-n-NP-¹³C₆(Cambridge Isotope Laboratories)を用いた。

4. 1. 2 SBSEの最適化

SBSEの最適化は、Milli-Q水と河川水に内標準物質とNP異性体標準物質を添加し、試料量、スターバーの固定相量、抽出時間、試料マトリックスの影響について検討した。その結果、試料量60 mL、固定相量48 μ L、抽出時間2時間、10%のメタノール添加の条件が最適であった。SBSEは河川水中の

粒子等の影響を受ける可能性があるものの、今回の条件では使用する標準物質がすべて同じ挙動を示し、少なくとも内部標準物質を使用すれば安定した測定が可能であることが確認された。

4. 1. 3 GC x GCの最適化

1次元目のカラムをDB-5に固定し、2次元目のカラムに、DB-WAX, DB-17, DB-1701, DB-225, Rt-bDEXの5種類を組み合わせ、NP異性体がより多く分離されるGCxGCのカラムセットを検証した。その結果、DB-5/DB-WAXとDB-5/DB-225のカラムセットが最も効果的で、それぞれ102種と94種のNPsの分離を達成した。図4にDB-5/DB-WAXによるノニルフェノール標準品の測定例を示した。

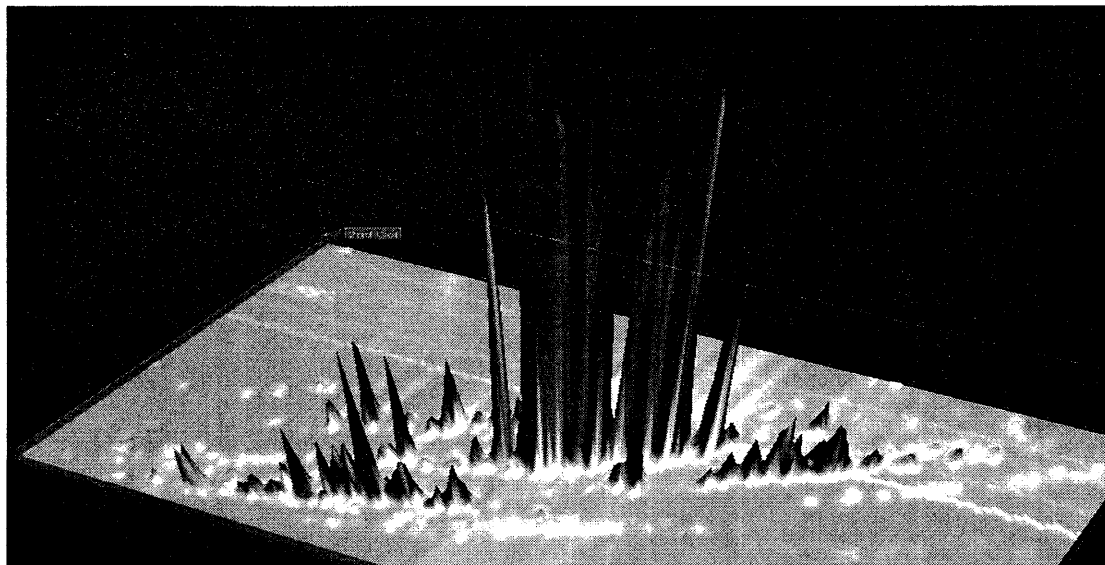


図4 GC x GC - qMS によるノニルフェノール標準品の分析例 ⁴⁾

1st column: DB-5 (30 m x 0.25 mm i.d., 1.0 μ m thickness)

2nd column: DB-WAX (2 m x 0.10 mm i.d., 0.10 μ m thickness)

4. 1. 4 河川水の分析

SBSE-TD-GC x GC - qMSにより河川水(綾瀬川、荒川)中NPsの異性体別分析を行った。添加ミネラル水における直線性(5-100 ng/L)は $r^2 > 0.995$ 、異性体ごとの検出下限値(S/N=3)は0.5 ng/L以下、添加河川水(25 ng/L)における繰り返し精度(RSD)は10%以下となり、実際試料の分析に十分な感度と精度が得られることを確認した。

図5に結果の2次元トータルイオンクロマトグラム(2D TIC)を示した。どちらの試料においてもng/Lレベルで存在するNPを十分な感度で検出し、内部標準法、絶対検量線法で定量を行うと、ほぼ同濃度の結果が得られた(表1)。

表1 各定量方法でのNP異性体別濃度の計算結果

	内部標準法(d_4)	内部標準法($^{13}C_6$)	絶対検量線法
NP5	67	68	65
NP7	25	26	25

※単位 ng/L

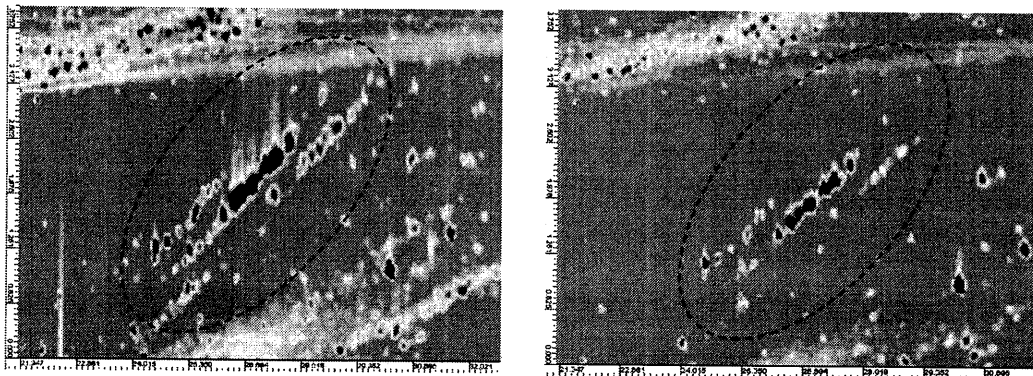


図5 SBSE-TD-GCxGC-qMSによる、河川水試料の分析結果（綾瀬川(左)・荒川(右)）

4. 2 連続スターバー抽出とGC x GC-High Speed TOF-MSによる河川水中の農薬分析⁵⁾

固相マイクロ抽出 (SPME) を発展させたスターバー抽出(SBSE) は、より高感度な水中の化学物質の分析を実現している¹¹⁾。しかし、SBSEはポリジメチルシロキサン (PDMS) を固定相とした液-液分配を原理としているため、水溶性の高い成分の回収には限界があり、また疎水性が極めて高い成分についても制限がみられる。本研究では、水中の農薬83成分 ($\text{Log}K_{ow}$: 1.7~8.35) をモデルとし、抽出条件を変えながら連続的にスターバー抽出を行う「連続スターバー抽出 (Sequential SBSE)」を開発し、 $\text{Log}K_{ow} > 2.5$ の農薬における高回収率を実現した¹²⁾。また、連続スターバー抽出とGC x GC - High Speed TOF-MSを組み合わせ、河川水中の残留農薬スクリーニングへの適用を試みた。

4. 2. 1 実験

スターバーには、GERSTEL社製Twister™ (100 % PDMS 24 μL ; 10 mm length, 500 μm thickness) を用い、10 mLバイアルに水試料 5 mL と Twister™ を入れ、先ず常温・1500 rpmで1時間の抽出を行った。その後、Twister™を取り出し、同試料に対して塩析 (NaCl 30 %) を行った後、新たなTwister™を入れ、再び1500 rpmで1時間の抽出を行った。連続的に抽出した二つのTwister™を同時にGERSTEL社加熱脱着装置(MPS2-TDU) に挿入し、Leco社 GC x GC-TOF-MS (Pegasus 4D) により測定を行った。1次元目カラムは DB-5 (10 m x 0.18 mm i.d., 0.18 μm thickness)で作成したGERSTEL社製LTM GCモジュール(MACH)を用い、2次元目カラムにはDB-17 (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 4秒とし、1次元目カラム温度は 40°C(2 min) - 7°C/min - 290°C(0 min)、2次元目カラム温度は 50°C(2 min) - 7°C/min - 300°C(0 min)とした。TOF-MSの質量範囲は m/z 35-510とし、100Hzにて測定した。

4. 2. 2 連続スターバー抽出¹²⁾

図7(a) に農薬83成分 (500 ng/L) を添加したミネラル水 5 mLのSBSE (2 h) における $\text{Log}K_{ow}$ と回収率の関係を示した。PDMSを固定相とするSBSEでは $\text{Log}K_{ow}$ により理論回収率が求められるが¹⁾、ほとんどの成分において理論値との良好な一致が認められ、 $\text{Log}K_{ow} > 4.0$ の農薬においては高回収率 (> 80 %) を得た。しかし、 $\text{Log}K_{ow} < 4.0$ の農薬では23成分が80 %以下の回収率を示した。図7(b) に同試料に塩析 (NaCl 30 %) 後、SBSE (2 h) を行った場合の回収率を示した。塩析により水溶性が高めの農薬 ($\text{Log}K_{ow} < 3.5$) の回収率は飛躍的に向上したが、同時に疎水性の高い農薬 ($\text{Log}K_{ow} > 4.5$) の回収率が低下し、41成分が80 %以下の回収率となった。これは、塩析により疎水性農薬の水溶解度が低下し、バイアル内壁などに吸着するため、バイアルの底で攪拌するTwister™への接触が難しくな

るためと考えられる。

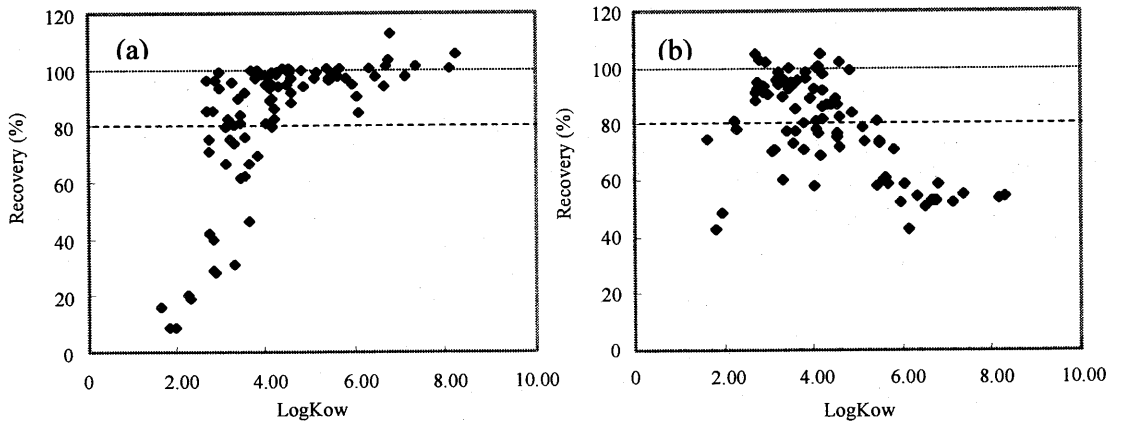


図7 SBSEにおける83農薬の $\text{Log}K_{ow}$ と回収率の関係
(a) モディファイアー無し, (b) 塩析: NaCl 30%

一方、最初の抽出で疎水性の高い農薬を抽出し、塩析を伴う次の抽出で水溶性の高い農薬を抽出するSequential SBSEでは、塩析による疎水性農薬の回収率低下が無くなり、 $\text{Log}K_{ow} > 2.5$ の農薬78成分について80～120%の回収率を得た。図8にSequential SBSEによる回収率を示した。

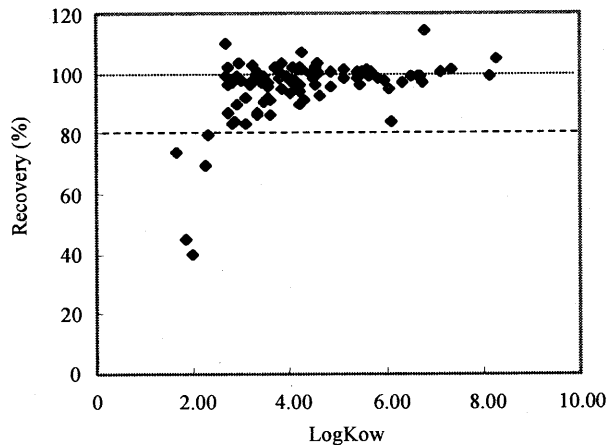


図8 Sequential SBSEにおける83農薬の $\text{Log}K_{ow}$ と回収率の関係

4. 2. 3 河川水中の残留農薬のスクリーニング

最近、MSデータの自動解析手法としてデコンボリューションによるスペクトル抽出が提案されている。GC-MSにおけるデコンボリューションとは、重なり合った質量スペクトルを個々の化合物の「きれいなスペクトル」に分離する手法で、スペクトル内の微細なイオン強度の増減を把握することにより行われる。デコンボリューションを用いれば、マニュアル操作では難しい、夾雑成分に埋もれた微量成分のスペクトル抽出が可能となる。デコンボリューションを行う場合、ピークに対するデータポイントを十分にとるこ

とが重要になるが、GC x GCでは得られるピーク幅が100 ms〜と極めて狭いため、High Speed TOF-MSによる高速取り込み(>100Hz)の適用が必須となる。

図9にSequential SBSE-TD-GC x GC - High Speed TOF-MSにより河川水(鶴見川)から検出された代表的な農薬の2次元マスプロットを示した。

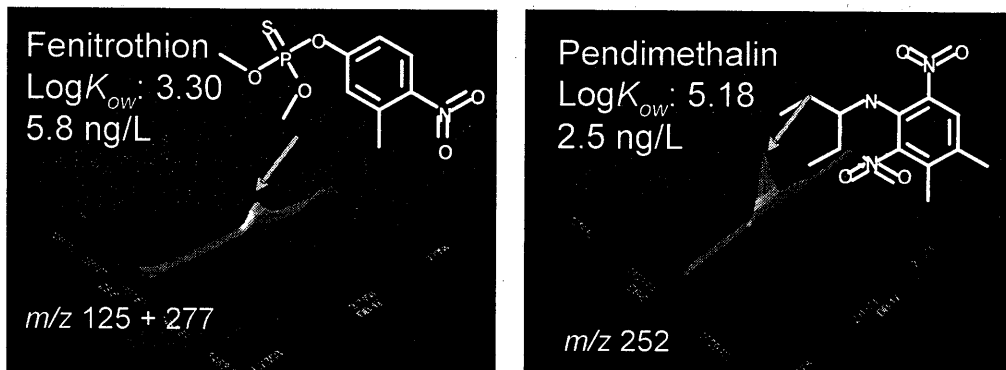


図9 Sequential SBSE - TD - GC x GC - High Speed TOF-MSにより鶴見川から検出された農薬の例 (左) Fenitrothion ($\text{Log}K_{ow}$: 3.30), (右) Pendimethalin ($\text{Log}K_{ow}$: 5.15)

河川水中にはデコンボリューションにより11成分の農薬の存在が示唆され、標準添加法による定量を行った結果、ほとんどの農薬において、直線性(50-1000 ng/L)は $r^2 > 0.99$ 、検出下限値(S/N=3)は 10 ng/L以下となり、0.69~28 ng/Lの幅広い農薬($\text{Log}K_{ow}$: 3.3-5.18)の分析が可能であった。

4.3 TD - GC x GC - High Resolution TOF-MSによる沿道大気中ナノ粒子の分析⁶⁾

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。本研究では、直接加熱導入(TD)-GC x GCにHigh Resolution TOF-MSによる精密質量測定を組み合わせ、より詳細な定性情報によるキャラクタリゼーションを試みた。

4.3.1 実験

サンプリング

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。

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-HRTOF-MS(Zoex KT2004/Agilent 6890GC/Agilent NPD/5973MSD or Micromass GCT)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。HRTOF-MSは質量範囲 m/z 45-500 を25 Hzにて測定し、qMSは質量範囲 m/z 54-280を18 Hz(Scanモード)により測定した。

4. 3. 2 結果と考察

図10にナノ粒子(D_p : 29–58 nm) 2.7 μg -PM相当から得られたGCxGC-ータルイオンクロマトグラム(TIC)を示した。TIC上には1000以上のピークを認めたと、このうちの50成分について、MSライブラリーサーチ、質量幅0.05 Daのマスクロマトグラフィー、精密質量を用いた組成式計算による同定を試みた。その結果、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、27成分については、組成式におけるMass Errorが ± 2 mDa以内となり、50成分全体としては $-6.0\sim 5.0$ mDaの範囲内で、その平均値は0.91 mDaとなった。

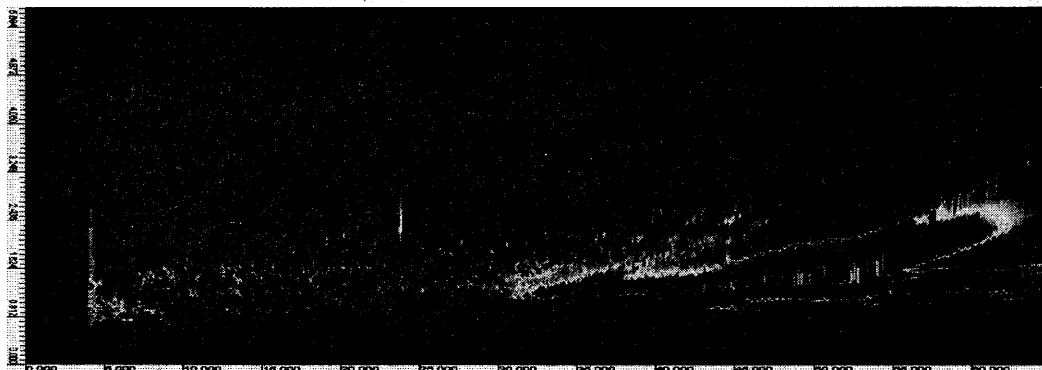


図10 TD- GC x GC - High Resolution TOF-MSによるナノ粒子(D_p 29–58 nm)のTIC

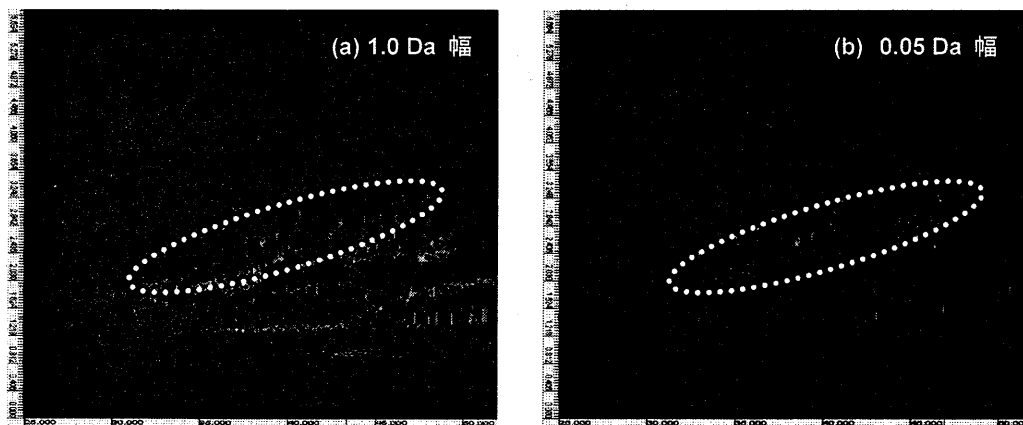


図11 TD - GC x GC - High Resolution TOF-MSによる超微小粒子 (D_p : 58–102 nm)中のoxy-PAHs (a) 質量幅 1.0 Da, (b) 質量幅 0.05 Da

GC x GC-MSでは特徴的なイオンを用いたマスクロマトグラフィーによるグループタイプ別分析が可能となるが、ユニット分解能では使用するイオンによってはグループ化が困難な場合がある。そこで、High Resolution TOF-MSにより質量幅を0.05 Daとしたマスクロマトグラフィーを試みたところ、質量幅1.0 Daでは選択性に乏しいoxy-PAHsの規則的な溶出を認め、微量成分の場合でもグループによる識別が可能となった。図11にoxy-PAHsの分子イオン5ヶにより作成したGC x GC積算マスクロマトグラム (a) 質量幅 1.0 Da、(b)質量幅 0.05 Daを示した。

5. おわりに

GC x GCは、特殊な装置(モジュレータ)とデータ処理システム(ソフトウェア)を必要とするものの、装置の構造が極めてシンプルなため、GCシステムへの設置が非常に簡単である。また、1次元目のカラムが“一般的なサイズのキャピラリーカラム”のため、従来用いていた試料導入系も簡単に適用できる。従って、GC分析の特長である“豊富な試料導入技術と検出器”との“結合=ハイフネーション”を容易に展開できる。

モジュレータのガス消費量やデータ解析ソフトに関しては課題が残るものの、より多成分の一斉分析、より詳細な化学物質検索が望まれる環境分析においては、網羅的分析の立役者としてGC x GC-MSへの期待は極めて大きい。

文献

- 1) Z. Liu, J. B. Phillips, *J. Chromatogr. Sci.*, 29, (1991) 227.
- 2) J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1258A.
- 3) M. Adahchour, J. Been, R. J. J. Vreuls, U. A. Th. Brinkman, *Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 540.
- 4) T. Ieda, Y. Horii, G. Petrick, N. Yamashita, N. Ochiai, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.*, 39(18) (2005) 7202.
- 5) N. Ochiai, K. Sasamoto, T. Ieda, E. Pfannkoch, H. Makita, M. Libardoni, in: *Proceedings of Dalian International Symposia and Exhibition on Chromatography*, p. 32, June 4-6, 2007, Dalian, China
- 6) N. Ochiai, T. Ieda, K. Sasamoto, A. Fushimi, S. Hasegawa, K. Tanabe, S. Kobayashi, *J. Chromatogr. A*, 1150 (2007) 13.
- 7) 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)
- 8) Y. -S Kim, T. Katase, M. makino, T. Uchiyama, F. Fujimoto, T. Inoue, N. Yamashita, *Australasian Journal of Ecotoxicology*, (2004)
- 9) Y. Horii, T. Katase, Y. -S Kim, Y. Yamashita, *BUNSEKI KAGAKU*, 53(10) (2005) 1139.
- 10) M. Kawaguchi, K. Inoue, M. Yoshimura, R. Ito, N. Sakui, H. Nakazawa, *Anal. Chim. Acta*, 505 (2004) 217.
- 11) F. David, P. Sandra, *J. Chromatogr. A*, 1152 (2007) 54.
- 12) N. Ochiai, K. Sasamoto, H. Kanda, E. Pfannkoch, in preparation.

謝辞

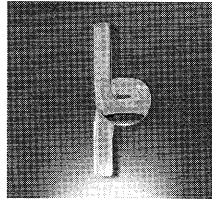
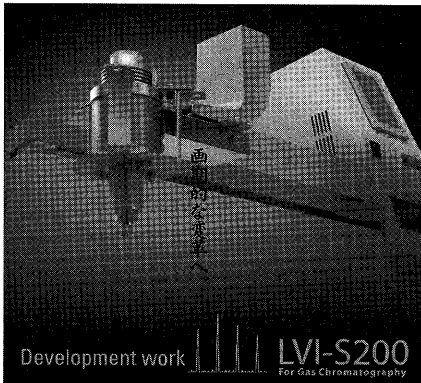
本研究の共同研究者である山下信義博士(産業総合研究所)、堀井勇一博士(現New York State Department of Health)、片瀬隆雄教授(日本大学)、Kim Yun-Seok博士(横浜国立大学)、伏見暁洋博士、長谷川就一博士、田辺潔博士、小林伸治博士(国立環境研究所)、宮脇俊文氏(ジャスコインタナショナル)、Dr. Mark Libardoni、牧田弘子氏(Leco)、家田曜世氏、笹本喜久男氏、神田広興氏(ゲステル)らに深く感謝致します。

<MEMO>

◀ 広告・運営委員名簿 ▶

GC大量注入装置

製品ラインアップ



LVI-S200 for Gas Chromatography PECULIARITY

独自開発の胃袋型インサートが可能にする、迅速・高感度。

- 独自インサート形状により、大量注入が容易に可能
- 大幅な感度向上による低濃度試料の高感度分析
- 試料の少量化や濃縮操作の省略による前処理の迅速化

LC-GCインターフェース

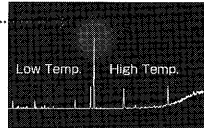
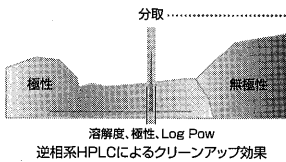


LGI-S100 for LC-GC Interface PECULIARITY

逆相系HPLCから分取し
GC分析までを自動オンライン化。

□ 逆相系HPLC (前処理装置)

□ GC (測定装置)



逆相系HPLCを前処理として使用することで、大きな試料許容量と幅広い範囲の分離機能により、試料の選択性の高いクリーンアップを行い、GCでさらに効率的に分離します。

- LC-GCのインターフェースに固相抽出法を取り入れることで逆相系HPLCからの分取液を、GCへ注入可能な少量の溶媒へ転溶することが可能
- 逆相系HPLCを前処理に用いることで、汚れた試料から非常に優れたクリーンアップ効果を発揮
- 前処理の自動化・簡易化・省略化が図れ、迅速な分析法として有効

新型固相カートリッジ



SAIKA-SPE for Packed-bed SPE PECULIARITY

従来の問題点を飛躍的に改善。
固相カートリッジの進化系。

- 試料や溶液がスムーズに流れる直線的構造
- 吸引または押し出し乾燥による水分除去が早い
- テッドボリュームが小さい
- 容易に連結できる
- 注射器なども直接つなげられる

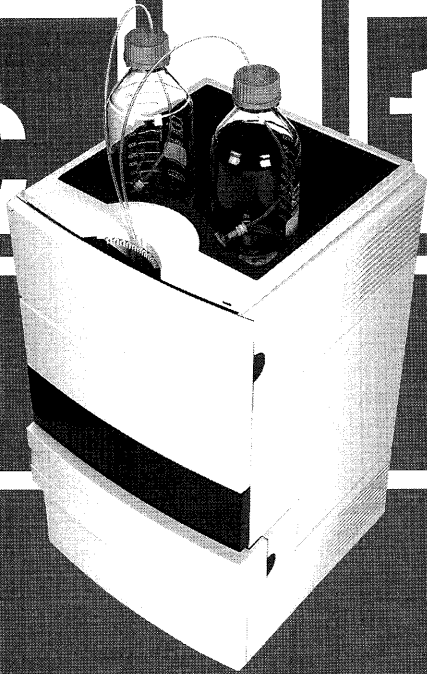
株式会社 アイスティサイエンス

TEL.073-475-0033

FAX.073-474-0862

www.aisti.co.jp

compact LC



New Agilent 1120 compact LC

必要な機能をコンパクトにまとめ、そしてシンプルに使う。
Agilent 1120 Compact LC デビュー

お客様がLCの増設をご検討され、ラボ効率の向上をお考えなら、
この Agilent 1120 LC が最適でしょう。

Agilent 1120 LC は先進の性能、ソフトウェアなど毎日の分析を支える機能の
全てを組み込んだコンパクトなシステムです。複雑な設定、操作を最小限に
抑え、求められる要求を100%実現できるよう設計されています。アジレント
は信頼性と稼働率の高さにより、HPLC分析のリーディングカンパニーの
地位を確立しました。この New Agilent 1120 LC がお客様のラボ生産性向
上をお約束します。

シンプルな操作性

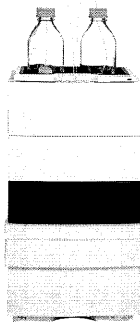
Agilent EZChrom Elite Compact ソフトウェアにより、簡単に操作を行うことが出来
ます。また、搭載の自己診断機能が機器のメンテナンスを容易にします。

妥協のない性能

優れた再現性、分析の正確性と精度、そして規制への対応など、妥協のない性能
をお約束します。

ラインナップ

ラボのニーズにお応えし、5種類の機器構成からお選びいただけます。



【お問い合わせ窓口】

アジレント・テクノロジー 株式会社
TEL.0120-477-111 / FAX.0120-565-154
本社 〒192-8510 東京都八王子市高倉町9-1
www.agilent.com/chem/jp

©Agilent Technologies, Inc. 2007

Our measure is your success.



Agilent Technologies

MEPS

MICRO EXTRACTION BY PACKED SORBENT
シリンジニードル 一体型 固相カートリッジ

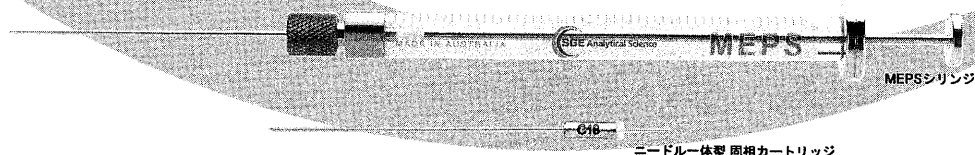
◇新しい前処理の形◇

固相抽出

装置へ試料導入

MEPSとは・・・

新しいサンプルハンドリング法を採用したの固相抽出前処理法です。
固相カートリッジとシリンジニードルが一体となっており、通常の固相抽出と同じ前処理を短時間で行うことが可能です。



ニードル一体型 固相カートリッジ

MEPS の特徴

- ・ 前処理時間の短縮が可能(従来の固相抽出時間20min → MEPS抽出時間1min)
- ・ 大幅なサンプル処理量の増加 (SPMEの20倍、SPEの40倍、SBSEの100倍の処理量)
- ・ オートサンプラーの使用によるオートメーションでの抽出および注入
- ・ 一つのカートリッジで40~100検体の処理が可能

MEPS 固相カートリッジ

種類：・ 逆相 (無極性)

C18 (オクタデシル, 45 μ m, 60 Å)

C8 (オクチル, 45 μ m, 60 Å)

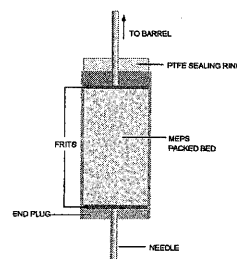
C2 (エチル, 45 μ m, 60 Å)

・ 順相 (極性)

Silica (シリカゲル, 45 μ m, 60 Å)

・ 陽イオン交換相

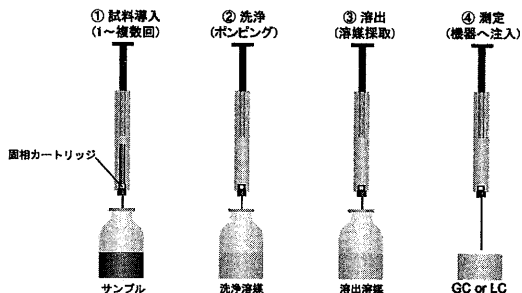
C8 + SCX (ベンゼンスルホン酸, 45 μ m, 60 Å)



MEPS固相カートリッジ 構造

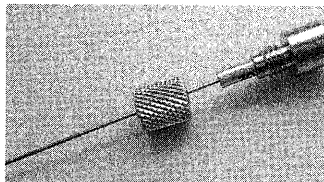
MEPS の基本操作方法

MEPSは下記の図に示すように試料抽出から試料導入までの操作を可能にしています。従来の抽出法と比べ試料の前処理から測定までに費やす時間を大幅に減らします。



MEPS カートリッジの交換

MEPS用シリンジはフロントフランジ部分にハウジング加工を施し、ロッキングナットで締め付ける構造になっており、カートリッジの交換はナットを外すだけの簡単な作業で行えます。またMEPSカートリッジには固相の種類が容易に判別できるようにラベル付けをしています。



詳しい仕様、価格につきましてはエス・ジー・イー・ジャパンへお問い合わせください。



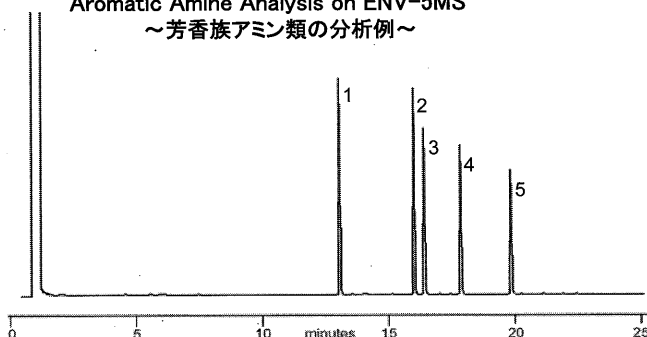
エス・ジー・イー・ジャパン株式会社
〒231-0011 横浜市中区太田町6-85 RK CUBE 3F
TEL: 045 222 2885 (代) FAX: 045 222 2887
e-mail: japan@sge.com http://www.sge.com

MIGHTY CAP™

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

※農薬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
大阪市中央区瓦町2-5-1 06(6222)2796
福岡市博多区東比恵2-22-3 092(414)9361

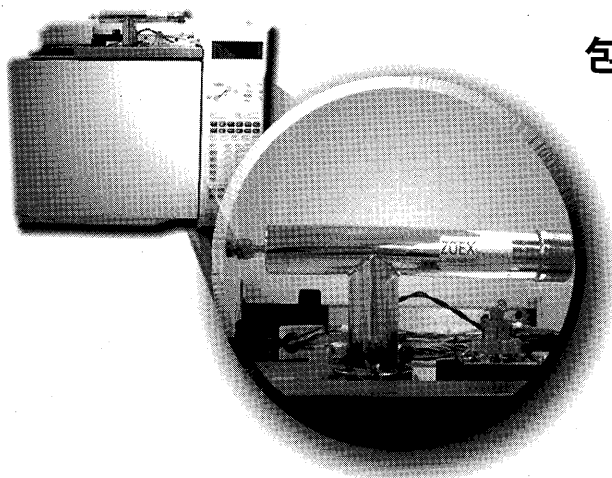
《 <http://www.kanto.co.jp> E-mail:instru-info@gms.kanto.co.jp 》



ゲステルより

発信、発進、発新

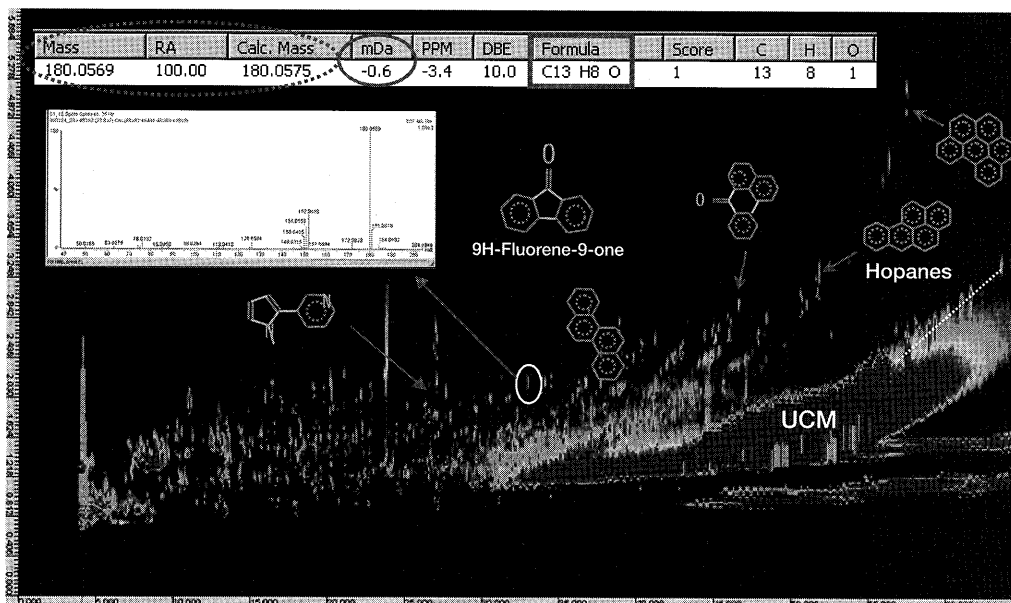
ZOEX KT 2006 Comprehensive 2D GC System



包括的2次元ガスクロマトグラフィー
GCxGCシステム

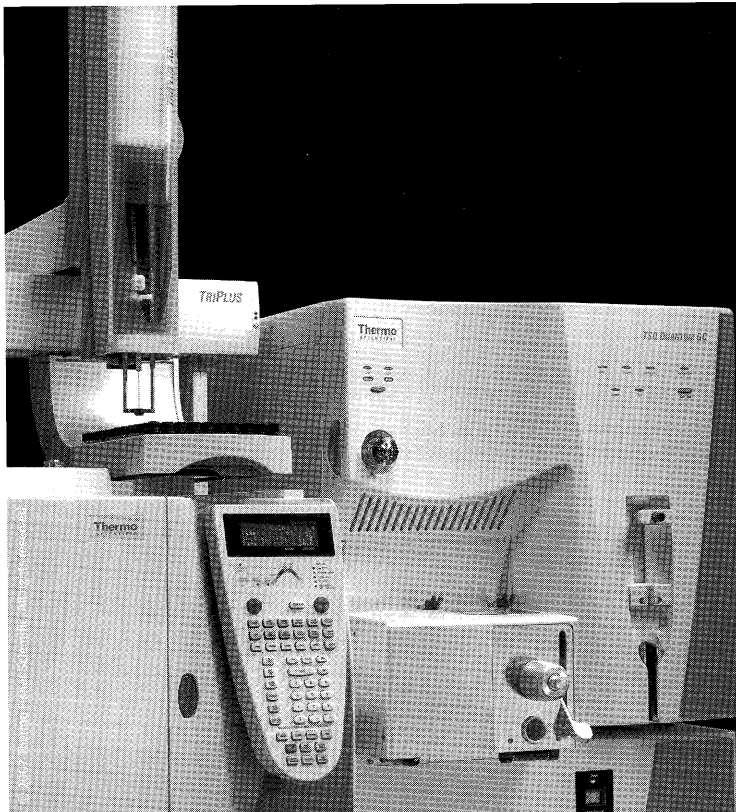
- 超高分離
- 高感度
- グループタイプ別分析
- サンプルイメージング

ゲステル加熱脱着 - GCxGC - HRTOF-MS



直接加熱導入(TD) - GCxGC - HRTOF-MSによるナノ粒子(Dp 29-58nm)のTIC

※本アプリケーションは、(独) 国立環境研究所様との共同研究の成果です。
 ※N. Ochiai, T. Ieda, K. Sasamoto, A. Fushimi, S. Hasegawa, K. Tanabe and S. Kobayashi, J. Chromatogr. A, 1150 (2007) p13-20



TSQ Quantum GC

最高の選択性を提供するトリプル四重極型GC-MS/MS

4半世紀以上も前に世界初のトリプル四重極型GC-MS/MSを市販したサーモフィッシャーサイエンティフィックが次世代のGC-MS/MSを提供します。感度、精度、耐久性、ソフトウェアソリューションなど求められている性能のすべてを備えています。

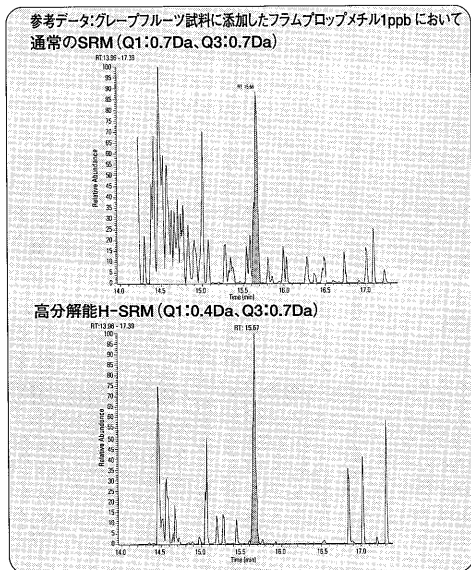
TSQ Quantum GCの特長

- 質量範囲： m/z 10~3000
- スキャンスピード 5,000u/sec
- 分解能 (FWHM) 最高0.4u (Q1のみ、Q3はユニットマス分解能)
- 万全なクロストーク対策
- 多成分スクリーニングのために1セグメントに300以上のSRM設定が可能
- 多成分でのSRM分析を行いながら、設定したしきい値以上のピークが検出されたときに自動でMS/MSスペクトルを取得することが可能
- 真空ロック、CI、PPINICIを標準搭載

アプリケーションノートをダウンロードできます。

<http://www.thermofisher.co.jp/05page/application> をご覧ください。

実機デモ&セミナー
近日開催予定



質量分解能をあげ、選択性を高めるH-SRMモードにより、マトリックスによる妨害の影響を軽減することができます。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

C & MS営業本部

〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3-9 C棟2F

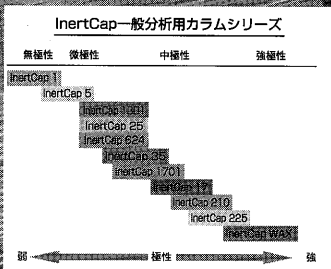
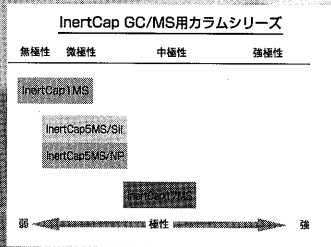
TEL.045-453-9197 FAX.045-453-9235 E-mail: info-jp@thermofisher.com www.thermofisher.co.jp

Part of Thermo Fisher Scientific

Thermo
SCIENTIFIC

GC, GC/MS用キャピラリーカラム

INERTCAP® Series



高不活性

ローブリード

高分離能

自社製造品だから
ロットのバラツキがなく
安定供給をお約束します。

St. Phase

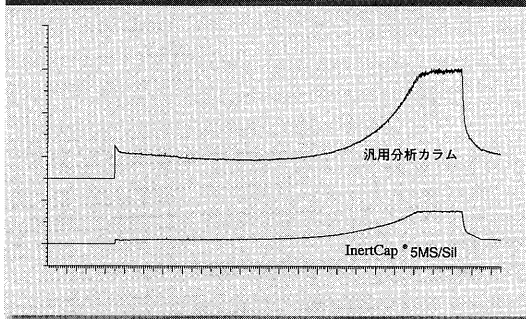
製品ラインナップ

InertCap Seriesには、高不活性な「一般分析用カラム」、ローブリードを追求した「GC/MS用カラム」、揮発性有機化合物分析専用の「AQUQTICシリーズ」があります。無極性～強極性までの幅広い範囲でカラム選択が可能です。

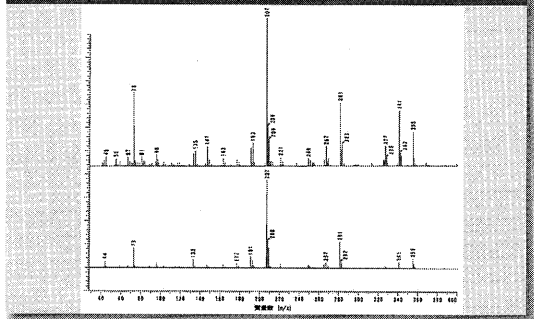
InertCap® ローブリードカラム

InertCap GC/MS用カラムは、卓越した重合技術、内面処理技術、アリレン技術により、ブリード量が極めて少ないカラムです。

カラムブリード比較



スペクトル強度比較



オーダーメイドカラムのご案内

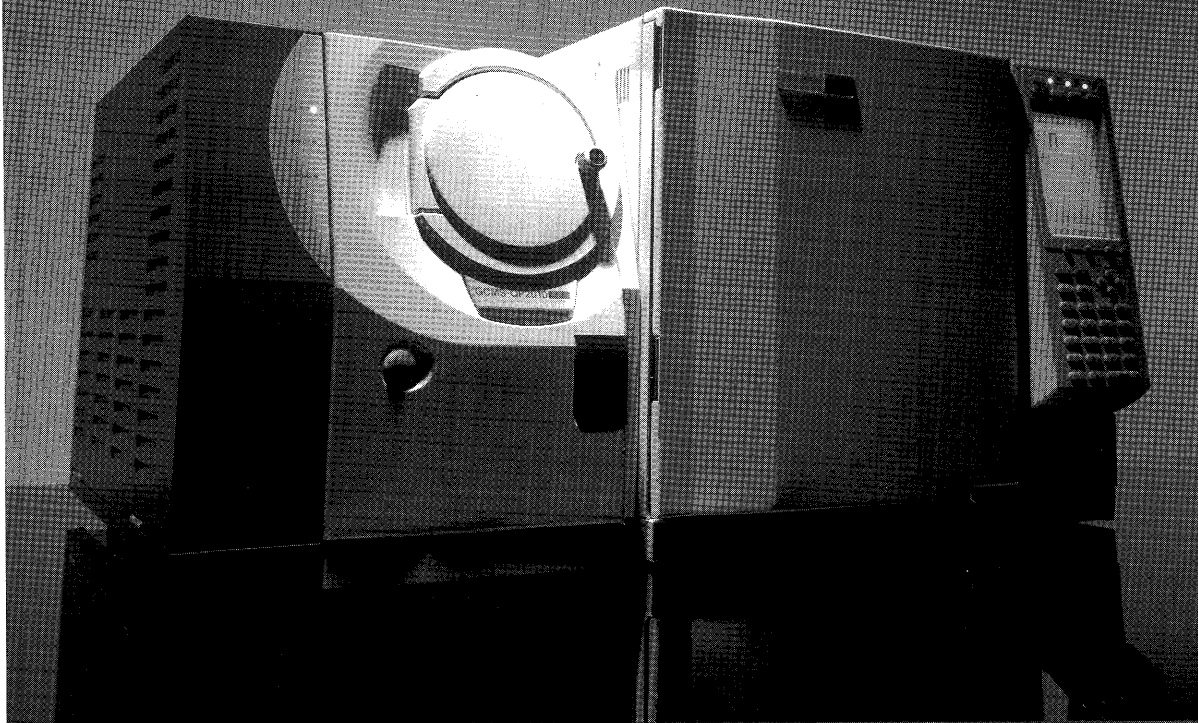
InertCapカラムはお客様の要望に応じたオーダーメイドのカラム製作も行っています。詳細はお問い合わせください。

※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.GC0013



ジエー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



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

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

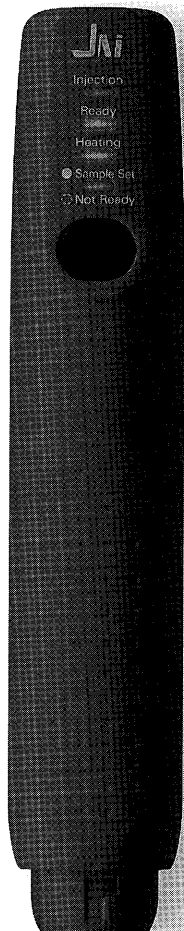
■ 東京 (03) 3219-5685	■ 北関東 (048) 646-0081	■ 神戸 (078) 331-9665
■ 関西 (06) 6373-6556	■ 横浜 (045) 311-4615	■ 岡山 (086) 221-2511
■ 札幌 (011) 205-5500	■ 静岡 (054) 285-0124	■ 四国 (087) 823-6623
■ 東北 (022) 221-6231	■ 名古屋 (052) 565-7531	■ 広島 (082) 248-4312
■ 都山 (024) 939-3790	■ 京都 (075) 811-8151	■ 九州 (092) 283-3334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

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

Curie Point Injector

キューリーポイントインジェクター

[ポータブルパイロライザー]
JCI - 22 for GC,GC/MS



■ 世界初

マイクロシリッジと同様の注入方法で
GC,GC/MS への試料導入ができる

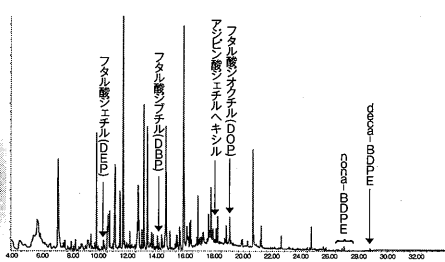
熱分解導入

誘導体化導入

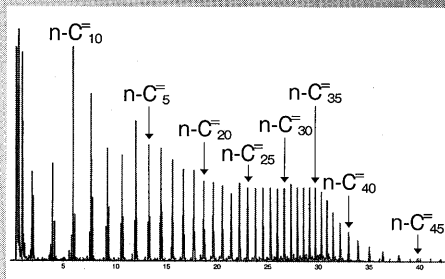
発生ガスの導入

VOC の導入

● 樹脂中の可塑剤および臭素化難燃剤



● ポリエチレンの Py-GC



日本分析工業

検索

—— 高分子分析の未来と取り組む！ ——

Jai 日本分析工業株式会社

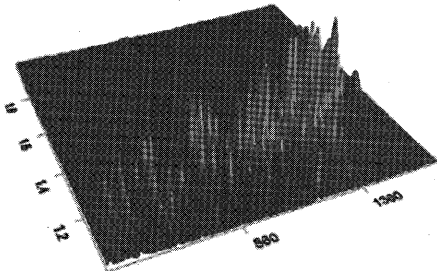
URL : <http://www.jai.co.jp/> E-mail : sales-1@jai.co.jp **ISO9001/14001取得**

□本社・工場：〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208 TEL 042-557-2331 FAX 042-557-1892
□大阪営業所：〒532-0002 大阪市淀川区東三国5-13-8-303 TEL 06-6393-8511 FAX 06-6393-8525

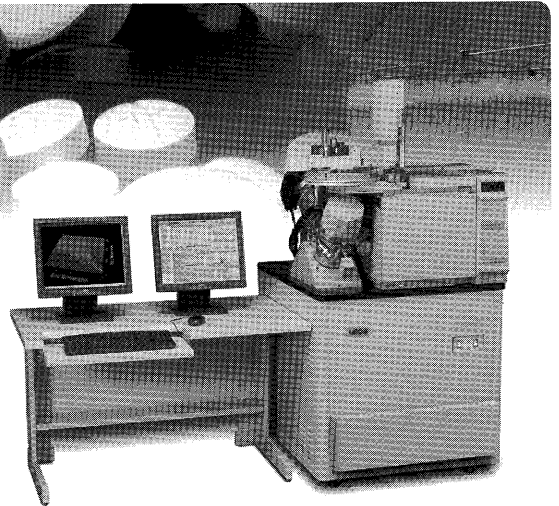


包括的
GCxGC-TOFMS
500スペクトル/秒

GCxGCの分離能を最大限に引き出すことのできる高速スペクトル取込速度（最大500スペクトル/秒）が可能な飛行時間型質量分析技術と、自動ピーク検出及びスペクトルデコンボリューション機能を搭載したChromaTOFソフトウェアを組み合わせたGCxGC-TOFMSです。



287種類の微量農薬一斉分析（TIC：3Dプロット）

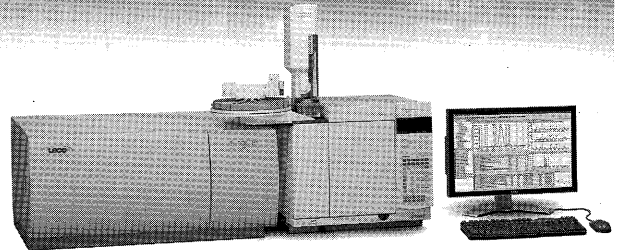


Pegasus 4D

- ・使いやすいChromaTOF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）

新製品
GC-TOFMS
ベンチトップ型

最大80スペクトル/秒の取込速度でEI法・CI法（オプション）が可能なベンチトップ型GC-TOFMSです。LECO社特許のChromaTOFソフトウェアも標準で備え、自動ピーク検出及びスペクトルデコンボリューションも勿論の事、試料間比較機能も組み込まれており、品質管理や研究開発において十分な力を発揮してくれます。



TruTOF HT

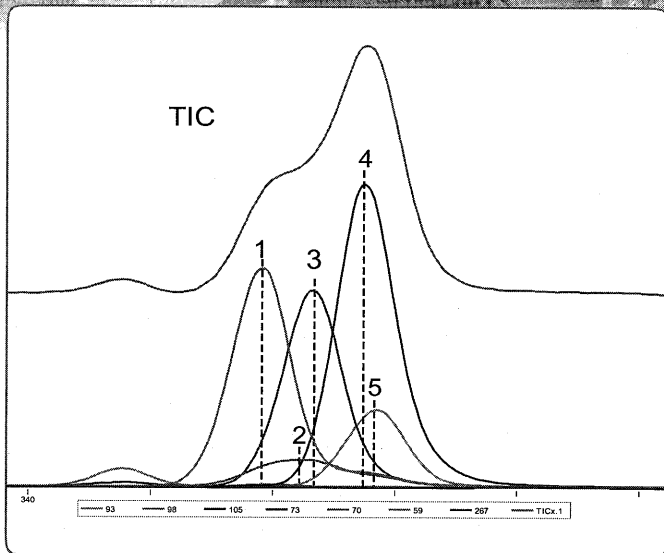
- ・コンパクト設計でリーズナブルな価格
- ・使いやすいChromaTOFソフトウェア
- ・シングルGCでは最速のデータ取込み

ChromaTOFソフトウェア

- ◎ 高速データ処理
- ◎ デコンボリューション
- ◎ 自動ピーク検出
- ◎ 試料間比較機能
- ◎ FID, ECD, SCDに対応
- ◎ LEAP, Gerstel, AgilentのASに対応



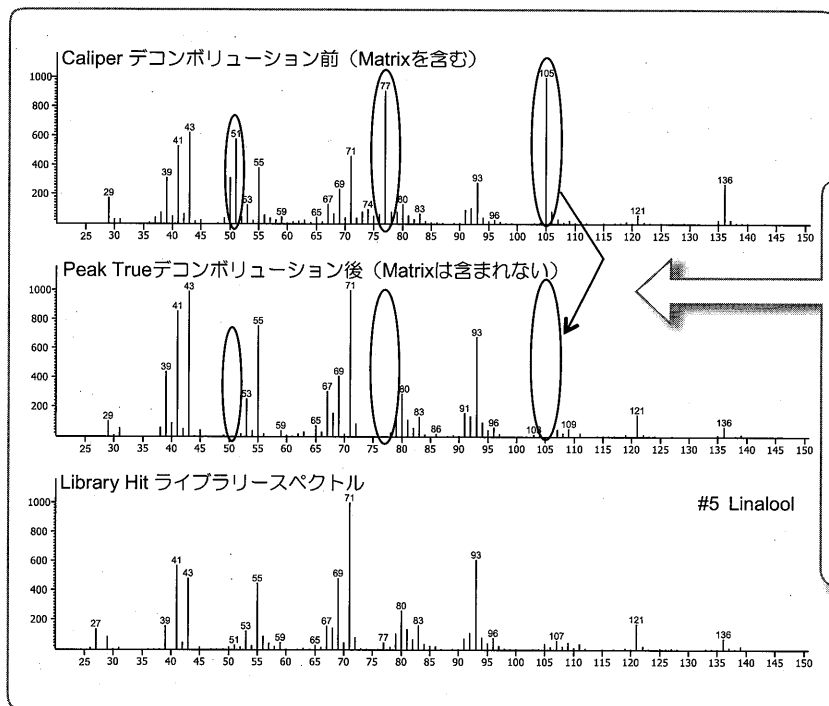
マススペクトル デコンボリューションとは？



- 1 自動ピーク検出機能により、TICから5つのピークが検出されました（図1）。
- 2 指定したマスクロマトグラムで、ピークトップを確認しました。
- 3 #4と#5のR.T.の差は約200msですが、高速でのデータ取込みによってより正確なR.T.が求められます。さらにスペクトルデコンボリューション機能により、重なり合ったピークでも、スペクトルの分配が自動に行われます（図2）。

Peak #	Name
1	2-Octanol, 2,6-dimethyl-
2	1-Decanol, 2-ethyl-
3	Dihydrolinalool
4	Benzoic acid, methyl ester
5	Linalool

図1 TICとマスクロマトグラム



Mass 50, 51, 77, 105は大きなシグナルを持つにも関わらず、Peak True デコンボリューション後のマススペクトルには、含まれていません。これらのMassはPeak#4の持つユニークマスであり、Peak#5のPeak Trueには分配されていません。この分配（デコンボリューション）技術は、TOFの特徴「全イオンの取り込み」・「スペクトルの再現性」そしてLECO社の高速データ取り込みによる「より正確なピークトップの取得」があって始めて可能な技術です。

図2 デコンボリューションの一例

LECOジャパン株式会社

URL:<http://www.leco.co.jp> E-mail:webmaster@leco.co.jp

東京本社 〒140-0002 東京都品川区東品川1-31-5 住友不動産東品川ビル
 大阪支社 〒560-0023 大阪府豊中市岡上の町2-6-7 丹羽ビル
 九州営業所 〒804-0003 北九州戸畑区中原新町2-1 北九州テクノセンター

LECO
 Deriving the Right Results

TEL(03)5782-7800(代) FAX(03)5782-7801
 TEL(06)6849-7466(代) FAX(06)6842-2260
 TEL(093)884-0309(代) FAX(093)873-1190

環境ホルモン、 VOC分析には**Milli-Q水**を



Milli-Q Advantageは、専用のPODを接続することで、
環境ホルモン分析と一般分析用水の採水が可能です。

Q-POD

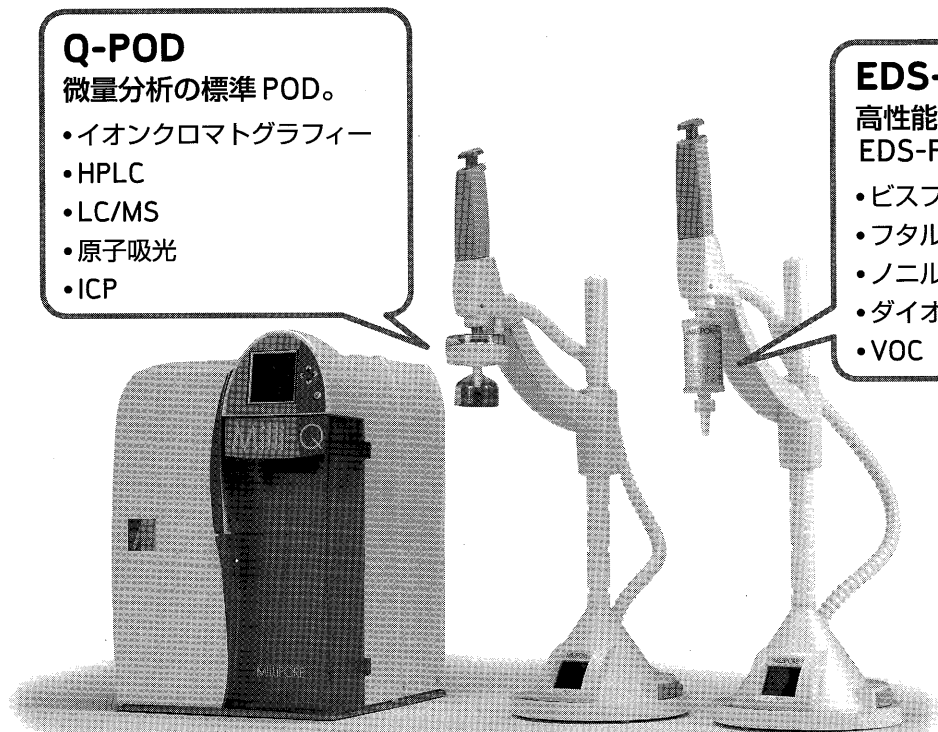
微量分析の標準POD。

- イオンクロマトグラフィー
- HPLC
- LC/MS
- 原子吸光
- ICP

EDS-POD

高性能活性炭フィルター
EDS-Pakを装着。

- ビスフェノールA
- フタル酸エステル類
- ノニルフェノール
- ダイオキシン
- VOC



環境分析用Milli-Q水製造装置

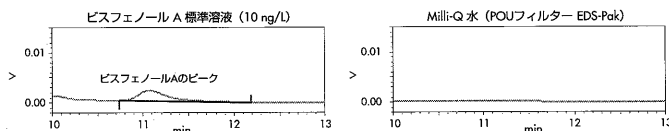
Milli-Q[®] Advantage + EDS-POD

高性能活性炭 EDS-Pak[™]

ミリポアホームページで詳しい技術データがダウンロードできます。
<http://www.millipore.com/techpublications/tech1/rd19>



- 活性炭の除去性能が大幅アップ(弊社従来品比較)。
- 超微量分析まで対応(右グラフ参照)。
- ビスフェノールA、D-n-BP、DEHP、ノニフェノールの4種類の検査成績表添付。



ビスフェノールA標準液 (10 ng/L) とMilli-Q水 (PODフィルターEDS-Pak) のクロマトグラム (10-13 minを拡大)

簡単アップグレード

ご使用のMilli-Q Gradientに、EDS-Pakを装着することで環境ホルモン、VOC分析ができるMilli-Q水が採水可能になります。

日本ミリポア株式会社

ラボラトリーウォーター事業本部 TEL:0120-013-148

〒108-0073 東京都港区三田1-4-28 三田国際ビルディング on-lineお問合せ <http://www.millipore.com/jptechservice>

Millipore、Milli-Q、EDS-PakはMillipore Corporationの登録商標または商標です。

ガスクロマトグラフィー研究懇談会運営委員名簿(2007年9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)
記念事業	渡辺 征夫	国立保健医療科学院
	委員	秋山 賢一
	安藤 晶	ジーエルサイエンス(株)
	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
	杉立久仁代	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)
	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)
	羽田三奈子	サーモフィッシャーサイエンティフィック(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)
	和田 豊仁	(株)島津製作所
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

「地球規模の環境汚染」

(第 286 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

2007 年 12 月 7 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

©2007, The Japan Society for Analytical Chemistry

