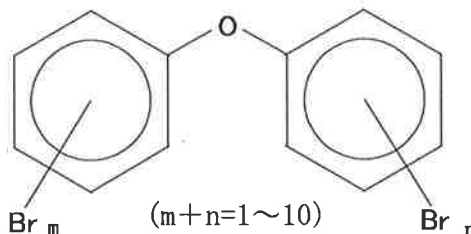
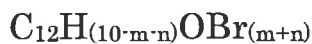


PBDEs (ポリブロモジフェニルエーテル類)

Polybromodiphenylether

CAS 番号 : 101-55-3 (p-モノ), 2050-47-7 (p,p'-ジ), 49690-94-0 (2,3',4'-トリ), 40088-4-9 (テトラ), 32534-81-9 (ペンタ), 36483-60-0 (ヘキサ), 68928-80-3 (ヘプタ), 36483-60-0 (ヘキサ), 68928-80-3 (ヘプタ), 32536-52-0 (オクタ), 63936-56-1 (ナ), 1163-19-5 (デカ)

【構造式・分子量】



モノブrom体 : 249.11, ジブrom体 : 328.00, トリブrom体 : 406.90, テトラブrom体 : 485.80
 ペンタブrom体 : 564.69, ヘキサブrom体 : 643.59, ヘプタブrom体 : 722.48, オクタブrom体 : 801.38
 ナブrom体 : 880.28, デカブrom体 : 959.17

【物理化学的性状】・・・平成 14 年度報告書「ポリ臭素化ジフェニルエーテル」から引用

市販品のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)を表 1 に示した。最も生産(使用)量が多いのはテクニカル DeBDE で全 PBDEs 生産量の 75%を占めている。それらの物性を表 2 に示した。

表 1 市販品臭素化ジフェニルエーテルの組成

製品名	生産/使用量 (t/year)	組 成 (%)								
		PBDE(a)	トリ ブrom体	テトラ ブrom体	ペンタ ブrom体	ヘキサ ブrom体	ヘプタ ブrom体	オクタ ブrom体	ナ ブrom体	デカ ブrom体
テクニカル DeBDE	30,000(c)								0.3~3	97~98
テクニカル OcBDE	6,000(c)					10~12	43~44	31~35	9~11	0~1
テクニカル PeBDE	4,000(c)		0~1	24~38	50~62	4~8				
テクニカル TeBDE(b)	1,000(d)	7.6		41~41.7	44.4~45	6~7				

(a) 構造不明。 (b) 商業生産中止。1 サンプルのみ分析。 (c) 世界。 (d) 日本('87)。

表2 市販品臭素化ジフェニルエーテルの物性

製品名	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度 (μ g/L)	log Pow	蒸気圧 (mmHg, 20°C)	用 途
テクニカル MoBDE	液体	305～ 310	48	4～5	0.0015	難燃・防炎剤としての使用なし。'77 に生産が報告されているが、用途は 不明
テクニカル TeBDE			10.9(a)	5.78～ 6.16		TeBDEの名での現在の生産量は不 明だが、市販PeBDE中24～38%を 占めている。
テクニカル PeBDE	－7～ －3	>200	13.3 2.4(b)	6.58	4.69×10^{-5}	エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、 ポリウレタン、繊維類の添加剤として用 いられる。
テクニカル OcBDE	80 ～ 200		<1	6.29	6.59×10^{-6}	70%はコンピュータおよび事務用キャビネット 生産用ABS樹脂(アクリロニトリル・ブタジエン・ スチレン樹脂)中の難燃剤として使用。
テクニカル DeBDE	約300	約400 (分解)	<0.1 20～30	6.265	4.63×10^{-6}	白色または淡黄色粉末。'70年代末 期以来生産。多くのプラスチック、特にハ イインパクトポリスチレンの添加難燃剤、織 維製品の柔軟仕上げ処理、自動車用 織物、テントに使用。

(a)2,2',2,4'-TeBDE(BDE-47) (b)2,2',4,4',5-PeBDE(BDE-99)

§1 分析法

(1) 分析法の概要

本分析法では、水質試料から目的物質を固相ディスクで抽出後、固相をトルエンでソックスレー抽出し、フロリジルオープンカラムクロマトグラフィー及びアルミナカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップし、高分解能 GC/MS (HR-GC/MS) を用いて定量する。

(2) 試薬及び器具

使用する試薬及び器具の例を以下に示す。

〔試薬〕

非標識化合物 (CIL 社製又は AccuStandard 社製)

#1	2-MonoBDE	#28	2,4,4'-TriBDE
#2	3-MonoBDE	#35	3,3',4-TriBDE
#3	4-MonoBDE	#37	3,4,4'-TriBDE
#8	2,4'-DiBDE	#47	2,2',4,4'-TetraBDE
#10	2,6-DiBDE	#49	2,2',4,5'-TetraBDE
#13	3,4'-DiBDE	#66	2,3',4,4'-TetraBDE
#15	4,4'-DiBDE	#85	2,2',3,4,4'-PentaBDE
#17	2,2',4-TriBDE	#98	2,2',3',4,6-PentaBDE
#25	2,3',4-TriBDE	#99	2,2',4,4',5-PentaBDE

#100	2,2',4,4',6-PentaBDE	#183	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE
#102	2,2',4,5,6'-PentaBDE	#203	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE
#118	2,3',4,4',5-PentaBDE	#204	2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE
#121	2,3',4,5',6-PentaBDE	#206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE
#153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	#209	DecaBDE
#154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE		

クリーンアップスパイク(CS)用 C-13 標識化合物混合標準液 (CIL 社製)

BDE#	品名
#3	4-MonoBDE
#15	4,4' -DiBDE
#28	2,4,4'-TriBDE
#47	2,2',4,4'-TetraBDE
#99	2,2',4,4',5-PentaBDE
#153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE
#183	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE
#209	DecaBDE(単品を追加混合)

シリンジスパイク(SS)用C-13標識化合物 (CIL社製)

#126	3,3',4,4',5-PentaBDE
------	----------------------

- ・ アセトン、メタノール、トルエン、ジクロロメタン、ヘキサン、シクロヘキサン：残留農薬試験用 5000 倍濃縮検定品。
- ・ 無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬試験用。
- ・ 硫酸：精密分析用。
- ・ 固相抽出ディスク (3 M社製エムポアディスク C18FF、90mm φ)
- ・ ガラス繊維ろ紙 (90mm φ、ADVANTEC 社製 GB-140)。
- ・ フロリジル (和光純薬製フロリジル PR)
- ・ アルミナ (スペルコ社製 LC-Alumina-N、60/325mesh)：アルミナカラムを作製する場合に用いる。
- ・ 精製水 (MILLIPORE Mili-Q gradient A10 により調製)。

[試薬の安全性・毒性]

- ・ PBDEs：—
- ・ 硫酸：皮膚に触れると有害である。皮膚または装置を腐食する。

[器具]

固相ディスク抽出装置：90mm フィルタが使用可能なもの。

ロータリーエバポレータ (恒温槽付き)：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：分液ロートの振とうに用いる。

マイクロシリンジ（10 μ L）：標準液の添加に用いる。

試料採取瓶（褐色ガロン瓶）、ロート（75mm ϕ ）、分液ロート（2L、250mL）、トールビーカー（200mL）、ナス型フラスコ（300mL、100mL）、スピッツ型共栓付き試験管（10mL）、パストールピペット：アセトンで洗浄し、乾燥して用いる。長時間試料液を取り扱うガラス器具は、褐色のものをを用いる。

ソックスレー抽出器：全ガラス製、抽出用には円筒ろ紙サイズ28mm用、固相及びガラス繊維ろ紙の洗浄用にはウレタンフォーム抽出用を用いる。

クロマト管（ガラス製、ストップコック付、G2 フィルター付、カラム部分の内径 1cm ϕ 、長さ 30cm 程度）：アセトンで洗浄し、熱風乾燥後、ヘキサンで洗浄してフロリジルカラムクロマトグラフィーに用いる。

クロマト管上部用栓：ガラス製。

アルミナカートリッジカラム（スペルコ社製 スペルクリン LC-Alumina-N 2g/6mL）

ミニクロマト管（スペルコ社ガラス製固相抽出チューブ等）：ガラス製、カラム部分の内径 1cm ϕ 程度、長さ 8cm 程度、アルミナカラムを作製する場合に用いる。

テフロンフリッツ（スペルコ社製 6mL ガラス筒用交換フリッツ等）：アルミナカラムを作製する場合、アルミナ層の上下に仕切り板として使用する。

GPC装置：市販の高速液体クロマトグラフ（島津製 HPLC 型番 LC-20A を2台並列で使用）を利用。

GPCカラム：昭和電工 CLNpak PAE-2000 AC（内径 20mm、長さ 300mm）

プレカラム：昭和電工 CLNpak PAE-G AC（内径 8mm、長さ 50mm）

テフロン製ラインフィルター（オシネ型、ジーエルサイエンス社製）：プレカラムの前に装着する。

ガスクロマトグラフ高分解能質量分析装置（GC/HRMS）：分解能 10,000 以上で SIM 測定可能であること。

（3）分析法

【試料の採取及び保存】

環境庁「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。前処理操作は試料採取後、速やかに行う。やむを得ず困難な場合は、冷蔵庫内に保存する。

【試料の前処理】

試料水5Lを3回に分け、2L分液ロートに採取し、1回あたりクリーンアップスパイク（濃度は【標準液の調製】の項を参照）10 μ Lを添加し（注1）、10分間振とうする。固相ディスク抽出装置に固相ディスク（C18-FF、90mm ϕ ）（注2）を装着し、メタノールを滴下してディスク表面を湿らせた後、その上にガラス繊維ろ紙（GB-140）を重ねて再びメタノールを滴下して表面を湿らせ、ガラスファンネルをセットする。ディスクをトルエン、アセトン、メタノール各50mLで洗浄した後、精製水50mLで2回洗浄する。分液ロート中の試料水をガラスファンネルに移し、毎分約100mLの通水速度で固相抽出する。使用した2L分液ロートに水試料を再び分取し、クリーンアップスパイク10 μ Lを添加、振とうし、1枚のディスクに対し同様に

全部で3回の固相抽出操作をくりかえす(総通水量5L)。通水終了後、ガラスファンネルと固相ディスクを精製水20mLで2回通水して洗浄する。常圧からの強い吸引を数回繰り返し、ガラス繊維ろ紙及び固相ディスクから水分を除去する。固相ディスク及びガラス繊維ろ紙をソックスレー抽出装置に装着し、トルエン約150mLを加え、6時間以上ソックスレー抽出を行う(注3)。抽出終了後、冷却管部及び抽出部を少量のトルエンで数回洗浄し、洗浄液は抽出液に合わせる。

予め転倒して十分に水分を取り除いた試料採取容器(注4)及びガラスファンネルは少量のトルエンで数回洗浄し、洗液は、サロゲート化合物の混合に用いた2L分液ロートに移す。分液ロートを軽く振とうした後、洗液を分液し、先のソックスレー抽出液と合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、300mLナス型フラスコに移す。この液をロータリーエバポレータで0.5mLまで減圧濃縮し、ノナン0.2mLとヘキサン10mLを添加する。再度0.5mLまで減圧濃縮し、ヘキサン10mLを添加して0.5mLまで減圧濃縮する操作(ヘキサン転溶)をさらに2回繰り返し、試料抽出液を得る(注5)。

【試料液の調製】

下記①～③に示すクリーンアップ操作を組み合わせて、試料液を調製する。

〔クリーンアップ操作〕

通常の試料では、試料抽出液をフロリジルカラムクロマトグラフィー(①項参照)及びアルミナカラムクロマトグラフィー(②項参照)により処理するが、夾雑物が多い試料の場合はこれらに先立って硫酸洗浄(③項参照)又はGPC処理(④項参照)を行う。得られた処理液にノナン100 μ Lを添加し、ロータリーエバポレータを用いて約0.2mLまで濃縮し、シリジスパイク(SS)用C-13標識化合物標準液(0.2 μ g/mL)を正確に10 μ L加えた後、窒素ガスを吹き付けて0.1mLまで濃縮し、測定用バイアル瓶にパスツールピペットを用いて移す。

操作の詳細を下記に示す。

①フロリジルカラムクロマトグラフィー

クロマト管の下部を閉じ、予めヘキサンを貯めておき、これにフロリジル(注6) 5gを計り取って加え、カラム上部にガラス栓をし、全体を転倒する操作を繰り返し、充填物を均一にする。静置し、充填物が落ち着いたら、液面をカラムベッドまで下げる。カラム内壁に付着したフロリジルをヘキサンで流し下げ、その上に無水硫酸ナトリウムを1cmの高さに積層し、ヘキサンでカラムを洗浄する。カラムに100mLナスフラスコをセットした後、ヘキサン10mLを用いて試料液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、10%ジクロロメタン/ヘキサン溶液40mLでPBDEを溶出する。溶出液をロータリーエバポレータで0.5mLまで濃縮し、ジクロロメタンを除去する。

②アルミナカラムクロマトグラフィー

アルミナカートリッジカラムをヘキサン10mLで洗浄する(注7)。ヘキサン1mLを用いて試料液を負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、まず2%ジクロロメタン/ヘキサン溶

液8mLを流しPCBを除去する（画分1）。次に30%ジクロロメタン/ヘキサン溶液10mLでPBDEを溶出する（画分2）し、この画分を分析に供する。

③硫酸洗浄

試料抽出液をヘキサン100mLで洗いこみながら乾燥した250mL分液ロートに移し（注8）、濃硫酸10mLを加え、振とうする（注9）。分液により硫酸層を除去した後、更に濃硫酸5mLを加え振とう洗浄する。この操作を硫酸層が着色しなくなるまで繰り返す。洗浄後、有機層（試料液）は、予め5%塩化ナトリウム溶液30mLを加えた250mL分液ロートに移し（注10）、穏やかに振とうして洗浄する（注11）。試料液は、5%塩化ナトリウム水溶液20mLを用いて再度振とう洗浄する。得られたヘキサン試料液は、200mLトールビーカーに移して無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。脱水した液はナスフラスコに移し、ロータリーエバポレータで0.5mLまで濃縮する。

④GPC処理

試料液（ヘキサン溶液約0.5mL）をアセトンで2mLにメスアップした後、GPC装置（注12）に注入し、15～21分の分画を分取する（注13）。分取開始前及び分取終了の度に、テトラヒドロフラン（THF）／トルエン（1：1）2mLをGPC装置に注入し、GPCカラムを洗浄する。分取した試料液を、ロータリーエバポレータを用いて0.5mLまで減圧濃縮する。これにヘキサン5mLを添加して0.5mLまで減圧濃縮する操作を2回くりかえし、アセトンを除去する（注5）。

GPC装置の操作条件は、下記のとおりである。

カラム：昭和電工 CLNpak PAE-2000 AC（内径20mm、長さ300mm）

プレカラム：昭和電工 CLNpak PAE-G AC（内径8mm、長さ50mm）

ラインフィルター：ジーエルサイエンス テフロン製ラインフィルター（注14）

移動相及び流速：シクロヘキサン／アセトン（5：95） 4mL/min（注15）

カラム温度：40℃

注入量：2mL（サンプルループ容量：2mL）

サイクルタイム：30分（洗浄時間を含めると約1時間）

検出器：紫外吸収検出器（UV：330nm）または示差屈折検出器（IR）

【空試験液の調製】

200mL分液ロートに精製水100mLを入れ、クリーンアップスパイク（濃度は【標準液の調製】の項を参照）30μLを添加し、10分間振とうする。試料と同様のコンディショニングを行った固相ディスクに通水する。さらに精製水100mLを使用した200mL分液ロートに入れ10分間振とうし、固相ディスクに通水する（総通水量200mL（注16））。以下、【試料の前処理】及び【試料抽出液の精製】の項に従い同様に処理したものを空試験液とする。

【標準液の調製】

- ・クリーンアップスパイク(CS)用標識化合物混合標準液

CS 用標準品を混合・アセトンで希釈し、表 3 の濃度に調製する（注 17）。

表 3 CS 用標識化合物混合標準液の調整例

BDE#	品名	試料添加用	検量線標準液添加用
		（アセトン溶液） 30 μ L あたり	（ノナン溶液） 10 μ L あたり
#3	4-MonoBDE	2ng	2ng
#15	4,4'-DiBDE	2ng	2ng
#28	2,4,4'-TriBDE	2ng	2ng
#47	2,2',4,4'-TetraBDE	2ng	2ng
#99	2,2',4,4',5-PentaBDE	3ng	3ng
#153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	4ng	4ng
#183	2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE	5ng	5ng
#209	DecaBDE(単品を追加混合)	50ng	50ng

・ シリンジスパイク (SS) 用標識化合物標準液

2, 2' , 3, 3' 4, 4' , 5-ペンタブロモジフェニルエーテル(#126)- $^{13}\text{C}_{12}$ をノナンに溶解し、0.2 $\mu\text{g/mL}$ の標準液を作成する。

・ 検量線作成用標準溶液

表4に示す非標識標準品を混合し、検量線用原液を調製する（注18）。この原液をノナンで希釈し、5段階以上の濃度（例えば、ペンタブロモ体では1～100ng/mLの濃度範囲で5段階）の検量線用ノナン溶液となるようにする。各濃度の検量線用ノナン溶液100 μL あたり、検量線標準液添加用のCS用標識化合物混合標準液、及びSS用標識化合物標準液を各10 μL 添加し、検量線作成用標準溶液とする。

表 4 非標識標準品

#1	2-MonoBDE	#28	2,4,4'-TriBDE
#2	3-MonoBDE	#35	3,3',4-TriBDE
#3	4-MonoBDE	#37	3,4,4'-TriBDE
#8	2,4'-DiBDE	#47	2,2',4,4'-TetraBDE
#10	2,6-DiBDE	#49	2,2',4,5'-TetraBDE
#13	3,4'-DiBDE	#66	2,3',4,4'-TetraBDE
#15	4,4'-DiBDE	#85	2,2',3,4,4'-PentaBDE
#17	2,2',4-TriBDE	#98	2,2',3',4,6-PentaBDE
#25	2,3',4-TriBDE	#99	2,2',4,4',5-PentaBDE
#100	2,2',4,4',6-PentaBDE	#183	2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE
#102	2,2',4,5,6'-PentaBDE	#203	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE
#118	2,3',4,4',5-PentaBDE	#204	2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE
#121	2,3',4,5',6-PentaBDE	#206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE

#153 2,2',4,4',5,5'-HexaBDE

#209 DecaBDE

#154 2,2',4,4',5,6'-HexaBDE

(CIL 社製又は AccuStandard 社製)

【測定】

測定は2回に分けて(注19)行い、1回目は2グループでそれぞれモノブロモ体及びテトラ・ペンタ・ヘキサブロモ体を測定し、2回目は4グループでそれぞれジ・トリブロモ体、シリンジスパイク(ペンタブロモ体)、ヘプタ・オクタブロモ体及びノナ・デカブロモ体を測定する。

〔測定条件〕

GC/HRMS 測定条件 (注20)

(a) GC

- ・カラム：キャピラリーカラム（関東化学製、ENV-5MS）
15m長さ×0.25mm内径 0.1μm膜厚
- ・昇温条件：110（2分）－15℃／分－200℃－5℃／分－300℃－1℃／分－310℃（5分）
- ・注入口温度：270℃
- ・注入法：スプリットレス法（1.5分後ページ開始）
- ・注入量：1μL
- ・キャリアガス：He 1.2mL/min（定流量）

(b) HRMS

- ・インタフェース部：ダイレクトカップリング（280℃）
- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：45eV
- ・イオン源温度：270℃
- ・イオン化電流：700μA
- ・検出モード：SIM
- ・分解能：10,000
- ・加速電圧：10kV
- ・イオンマルチプライヤ電圧：1.2kV
- ・モニターイオン：表5のとおり（注21）

表5 臭素化ジフェニルエーテル類の精密質量と強度比

強度(%)			精密質量	
			Native	¹³ C-labeled
モノブロモ体	M	100	247.9837	260.0240
	M+2	98	249.9817	262.0220
ジブロモ体	M	51	325.8942	337.9345
	M+2	100	327.8922	339.9325
トリブロモ体	M+2	100	405.8027	417.8430

	M+4	98	407.8007	419.8410
テトラブロモ体	M+4	68	483.7132	495.7535
	M+6	100	485.7112	497.7515
ペンタブロモ体	M+4	100	563.6217	575.6620
	M+6	98	565.6197	577.6600
ヘキサブロモ体	M+4	77	641.5322	653.5725
	M+6	100	643.5302	655.5705
ヘプタブロモ体	M+6	100	721.4407	733.4810
	M+8	98	723.4386	735.4789
オクタブロモ体	M+6	82	799.3512	811.3915
	M+8	100	801.3491	813.3894
ノナブロモ体	M+6	100	719.4250	731.4653
	M+8	98	721.4230	733.4633
デカブロモ体	M+6	82	797.3355	809.3758
	M+8	100	799.3335	811.3738

〔検量線〕

クリーンアップスパイクと対象物質との組み合わせは、同じ臭素数のものを選択する。ただし、対象物質がオクタブロモ体の場合は#183-HeptaBDEを、ノナブロモ体の場合は#209-DecaBDEをクリーンアップスパイクとして組み合わせる。使用する高分解能GC/MSの検出下限値付近と予想される濃度レベルを含む、5段階以上の検量線作成溶液1 μLを測定し、次式から相対感度係数(Rf)を求める。

計算式

$$Rf = (A_s \times C_c) / (A_c \times C_s)$$

ここで、 A_s : 対象物質の測定イオンのピーク面積

C_c : 検量線標準液中のクリーンアップスパイク量 (ng)

A_c : クリーンアップスパイク測定イオンのピーク面積

C_s : 検量線標準液中の対象物質質量 (ng)

Rfの相対標準偏差が15%以下であることを確認し、その平均値をRFとする。

〔定量及び計算〕

RFにより試料を定量し、既知異性体濃度及び同一臭素数異性体の合計濃度を求める。

既知異性体（非標識標準品が入手できた異性体）濃度は、上記計算により求めたRFを用いて、次式から検出量を計算し、濃度を求める。

同一臭素数異性体の合計濃度は、同一臭素数の既知異性体の平均RFを用いて、未知異性

体の検出量及び濃度を計算し、既知異性体濃度との合計値を求める。

計算式

$$\text{検出量 (ng)} = (A_s \times C_c) / (A_c \times RF)$$

ここで、 A_s : 対象物質の測定イオンのピーク面積

A_c : クリーンアップスパイク測定イオンのピーク面積

C_c : 試料に添加したクリーンアップスパイク量 (ng)

$$\text{試料中濃度 (pg/L)} = (\text{検出量 (ng)} \times 1000) / W$$

ここで、 W : 試料供試量 (L)

[装置検出下限 (IDL)]

本分析に用いた GC/MS での装置検出下限値の例を表 6 に示す (注 22)。

表 6 PBDE の装置検出限界 (IDL)

装置注入量 1 μ L	IDL(pg)	CV(%)	IDL試料換算値 (ng/L) 試料水 5L の場合
#1-M1BDE	4.2	14	0.083
#2-M1BDE	2.9	9.1	0.057
#3-M1BDE	2.3	7.4	0.046
#10-D2BDE	0.40	16	0.0079
#8-D2BDE	0.30	10	0.0059
#13-D2BDE	0.44	14	0.0089
#15-D2BDE	0.23	6.7	0.0046
#17-T3BDE	0.44	14	0.0088
#25-T3BDE	0.39	10	0.0078
#28-T3BDE	0.42	12	0.0084
#35-T3BDE	0.33	10	0.0066
#37-T3BDE	0.39	12	0.0078
#49-T4BDE	1.3	8.3	0.026
#47-T4BDE	0.90	5.7	0.018
#66-T4BDE	3.0	20	0.061
#121-P5BDE	1.9	13	0.039
#102-P5BDE	1.6	11	0.031
#100-P5BDE	1.1	6.6	0.022
#98-P5BDE	1.6	11	0.033
#99-P5BDE	1.1	6.6	0.021
#118-P5BDE	0.46	3.4	0.0093
#85-P5BDE	2.1	14	0.042
#154-H6BDE	2.7	8.6	0.054
#153-H6BDE	1.4	4.4	0.028
#183-H7BDE	2.6	4.2	0.051
#204-O8BDE	6.6	8.5	0.13
#203-O8BDE	3.3	4.4	0.067
#206-N9BDE	14	8.9	0.29
#209-D10BDE	17	5.5	0.34

〔検出下限値〕

本分析法の検出下限値（MDL）と定量下限値（MQL）を表 7 に示す（注 23）。

表 7 PBDE の検出下限値（MDL）と定量下限値（MQL）

異性体	MDL(ng/L)	MQL(ng/L)	異性体	MDL(ng/L)	MQL(ng/L)
#1-M1BDE	0.073	0.22	#121-P5BDE	0.027	0.082
#2-M1BDE	0.095	0.29	#102-P5BDE	0.046	0.14
#3-M1BDE	0.078	0.23	#100-P5BDE	0.024	0.07
#10-D2BDE	0.017	0.052	#98-P5BDE	0.054	0.16
#8-D2BDE	0.018	0.054	#99-P5BDE	0.034	0.10
#13-D2BDE	0.020	0.061	#118-P5BDE	0.037	0.11
#15-D2BDE	0.017	0.050	#85-P5BDE	0.072	0.22
#17-T3BDE	0.015	0.045	#154-H6BDE	0.089	0.27
#25-T3BDE	0.011	0.032	#153-H6BDE	0.062	0.19
#28-T3BDE	0.026	0.078	#183-H7BDE	0.036	0.11
#35-T3BDE	0.016	0.048	#204-O8BDE	0.86	2.6
#37-T3BDE	0.018	0.055	#203-O8BDE	0.83	2.5
#49-T4BDE	0.033	0.10	#206-N9BDE	0.70	2.1
#47-T4BDE	0.028	0.085	#209-D10BDE	1.3	3.9
#66-T4BDE	0.047	0.14			

注 解

- 1) クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの添加量及び試料液の濃縮量は、試料中濃度、GC/MS の感度等の状況に応じて適宜変更して良い。
- 2) 固相ディスクとガラス繊維ろ紙は、予めアセトンに浸漬して洗浄した後、ソックスレー抽出装置を用いてトルエンで6時間以上洗浄する。洗浄後、アセトンに浸漬してトルエンを除去した後、固相ディスクは風乾により、ガラス繊維ろ紙等は、加熱乾燥によりアセトンを除去する。無洗浄で使用した場合、カラムを劣化させる恐れがある。
- 3) ダイオキシン類の分析法では16時間となっている。固相ディスク及びろ紙をソックスレー抽出装置に装着し、抽出部にトルエンを満たした状態で、一晚（12時間程度）放置し、その後に、6時間抽出する方法を行うことにより十分な回収率が得られ、その後の3時間抽出した抽出液からはPBDEが検出されなかった。トルエンの使用量は使用するソックスレー抽出装置により異なるが、使用量は一定としてブランク値の変動を避ける。抽出時の循環数は、6～10回/時程度を目安とする。
- 4) PBDE は一般に疎水性であり、懸濁物質に吸着して存在する。試料容器内や分液ロート内に残存した懸濁物質から目的物質を溶出する目的で溶媒洗浄操作を行う。トルエンで洗浄する場合は、残存する水分が抽出率を下げる可能性があるため、転倒等により容器内の水分を予め除去しておく。
- 5) アセトンが残存するとカラムクロマトの分離が乱れるので、十分に留去する。ノナンは乾固防止の目的で添加する。ノナンはカラムクロマトグラフィーの初期の画分で回収される。
- 6) フロリジルは予め130℃で約18時間以上活性化し、デシケータ内で放冷保管する。放冷後1日以内に使用し、それ以後のものは再度活性化する。フロリジルのロットや、カラムの形状により、溶離パターンが変化する場合があるので、予め分画テストを行うこと。
- 7) アルミナのロットや、カラムの形状により、溶離パターンが変化する場合があるので、予め分画テストを行うこと。コンタミがないことを確認し、コンタミがみられた場合にはアルミナ、ミニクロマト管及びテフロンフリッツ（〔試薬〕及び〔器具〕の項を参照）を用いて作製する。
- 8) 硫酸洗浄は危険な操作なので水分の混入による発熱、漏洩等に十分注意する必要がある。
- 9) 最初の洗浄時に強く振とうするとエマルジョンが生成して、分液が困難となるため、手で軽く振とうする。エマルジョンの生成が収まった場合は、振とう機で10分間振とうを行う。
- 10) 濃硫酸が混入すると、次の水洗操作で濃硫酸に含まれる成分がヘキサン層に抽出されてくることが発熱の危険もあるため、試料抽出液は別の分液ロートに移す。
- 11) ヘキサン抽出液中に混入した硫酸、酸性成分等を除去する目的で行う。激しく振とうするとエマルジョンが生成する場合があるので、手で軽く振とうする。
- 12) 市販の高速液体クロマトグラフ（HPLC）が使用できる。移動相の流速が大きいと、余熱ループを設けて、移動相の温度をカラム温度と同じにするのが望ましい。オートサンプラーを用いる場合は、全量注入は困難なため、実注入量を測定し、補正する。

- 13) カラムの劣化の程度、装置の仕様により、保持時間は変化するので、予め溶離パターンをチェックする必要がある。今回の操作条件では、PBDE は 15～21 分に溶出した。同じ条件で PCNs は 16～18 分、PCBs は 14.5～16.25 分、PCTs は 14.25～16.5 分、ヘキサブ
ロモビフェニルは 15～19 分、その他の PBBs は 15～20 分に溶出する。
- 14) カラムの劣化、配管の詰まりを防止するため、ラインフィルターをプレカラムの前に装
着する。カラムが詰まった場合は、ラインフィルターを交換または逆洗する。操作中は、
ヘッド圧の変動を監視し、ヘッド圧が上昇し、回復しない場合は、ラインフィルターの
洗浄・交換を行い、更にプレカラムの交換の可否を判断する。
- 15) 移動相の溶媒を変更する場合は、移動相流速を 1 mL/min 程度に落としてから行う。移
動相溶媒を変更するたびにカラムの理論段数が低下するので注意が必要である。
- 16) 空試験の目的は分析に使用する固相ディスク、試薬等や室内空気からの汚染の評価であ
る。精製水は、実試料の分析時には添加していないこと及び空試験ではシリンジスパイ
クを固相に吸着させる手段として用いたものであることから、少量(200mL)とした。ま
た、使用した分液ロート及びガラスファンネルにはクリーンアップスパイクが付着しや
すいので、両者を少量のトルエンで洗浄し、洗液も合わせて分析すること。
- 17) 市販品 (CIL 社製、EO-5100-10X-0.5 SURROGATE SPIKING STOCK SOLN など) を使用す
ると簡便である。なお、同製品には、表 3 に示した標識異性体の他、#100-P5BDE 及び
#118-P5BDE も含まれており、より正確なペンタブロモ体の定量に利用可能であるが、
本分析法では計算を簡潔化するため #99 のみを利用することとした。
- 18) 注 22 の表 10 に示す「IDL」を参考にして、例えば、「注入液濃度」に示す濃度比で混合
標準液を調製する。
- 19) PBDE には 209 種類の異性体が存在するが、現時点で入手可能な標準品はそのうちの
一部であるため、クロマトグラム上の保持時間の範囲がすべて既知ではない。このため、
測定は 2 回に分けて行い、リテンションタイムに幅を持たせる。また標識化合物は、オ
クタブロモ体とノナブロモ体が市販されていないため、オクタブロモ体はヘプタブロモ
体の標識化合物で、ノナブロモ体はデカブロモ体の標識化合物で対応させ、それぞれを
同一グループで測定することとした。また、モノブロモ体ネイティブの質量にはロック
マスに使用する PFK が干渉するため、クロマトグラムのベースラインが高くなる。リ
テンションタイムに幅を持たせる観点からは、1 回目にノナ・デカブロモ体を測定すべ
きであるが、高質量領域では PFK の強度が弱まるため、より多くの PFK 注入量が必要
となる。このためノナ・デカブロモ体の測定は 2 回目とした。その測定パラメータ設
定例を表 8-1～8-2 に示した。また、予備実験等で測定を行う場合には 1 回で測定する
のが便利であるので、その例を表 8-3 に示した。

表 8-1 測定パラメータの例(1/2 回目測定)

ピーク調整質量 331				
G#: 1 Repeat: 0.38[sec] m/z: 218.0 – 303.0 (1.39M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	218.0000	–	0.00	Dummy-GR1-Lo
2	247.9837	–	0.00	1BDE
3	249.9817	–	0.00	1BDE
4	260.0240	–	0.00	1BDE_13C12
5	262.0220	–	0.00	1BDE_13C12
6	268.9824	–	0.00	Lock Check
7	268.9824	–	0.00	Mass Lock
8	303.0000	–	0.00	Dummy-GR1-Hi
G#: 2 Repeat: 0.98[sec] m/z: 483.7 – 655.6 (1.36M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	483.7132	–	6.00	4BDE
2	485.7112	–	6.00	4BDE
3	495.7535	–	6.00	4BDE-13C12
4	497.7515	–	6.00	4BDE-13C12
5	554.9665	–	6.00	Lock Check
6	554.9665	–	6.00	Mass Lock
7	563.6217	–	6.00	5BDE
8	565.6197	–	6.00	5BDE
9	575.6620	–	6.00	5BDE-13C12
10	577.6600	–	6.00	5BDE-13C12
11	641.5322	–	6.00	6BDE
12	643.5302	–	6.00	6BDE
13	653.5725	–	6.00	6BDE-13C12
14	655.5705	–	6.00	6BDE-13C12

表 8-2 測定パラメータの例(2/2 回目測定)

ピーク調整質量 555				
G#: 1 Repeat: 0.56[sec] m/z: 325.9 – 419.8 (1.29M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	325.8942	–	0.00	2BDE
2	327.8922	–	0.00	2BDE
3	337.9354	–	0.00	2BDE-13C12
4	339.9325	–	0.00	2BDE-13C12
5	366.9792	–	0.00	Lock Check
6	366.9792	–	0.00	Mass Lock
7	405.8027	–	0.00	3BDE
8	407.8007	–	0.00	3BDE
9	417.8430	–	0.00	3BDE-13C12
10	419.8410	–	0.00	3BDE-13C12
G#: 2 Repeat: 0.39[sec] m/z: 555.0 – 577.7 (1.04M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	554.9665	–	16.00	Mass Lock
2	554.9665	–	16.00	Lock Check
3	563.6217	–	16.00	5BDE
4	565.6197	–	16.00	5BDE
5	575.6620	–	16.00	5BDE-13C12
6	577.6600	–	16.00	5BDE-13C12
G#: 3 Repeat: 0.85[sec] m/z: 721.4 – 801.3 (1.11M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	721.4407	–	17.00	7BDE
2	723.4386	–	17.00	7BDE
3	733.4810	–	17.00	7BDE_13C12
4	735.4789	–	17.00	7BDE_13C12
5	780.9505	–	17.00	Mass Lock
6	780.9505	–	17.00	Lock Check
7	799.3512	–	17.00	8BDE
8	801.3491	–	17.00	8BDE
G#: 4 Repeat: 0.96[sec] m/z: 719.4 – 816.0 (1.13M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	719.4250	–	27.40	9BDE-2Br
2	721.4230	–	27.40	9BDE-2Br
3	780.9505	–	27.40	Lock Check
4	780.9505	–	27.40	Mass Lock
5	797.3355	–	27.40	10BDE-2Br
6	799.3335	–	27.40	10BDE-2Br
7	809.3758	–	27.40	10BDE-2Br-13C12
8	811.3738	–	27.40	10BDE-2Br-13C12
9	816.0000	–	27.40	Dummy-GR4-Hi

表 8-3 測定パラメータの例 (1 回目測定)

ピーク調整質量 555				
G#: 1 Repeat: 0.35[sec] m/z: 218.0 – 303.0 (1.39M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	218.0000	–	0.00	Dummy-GR1-Lo
2	247.9837	–	0.00	1BDE
3	249.9817	–	0.00	1BDE
4	260.0240	–	0.00	1BDE_13C12
5	262.0220	–	0.00	1BDE_13C12
6	266.9856	–	0.00	Lock Check
7	266.9856	–	0.00	Mass Lock
8	303.0000	–	0.00	Dummy-GR1-Hi
G#: 2 Repeat: 0.56[sec] m/z: 325.9 – 419.8 (1.29M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	325.8942	–	6.00	2BDE
2	327.8922	–	6.00	2BDE
3	337.9354	–	6.00	2BDE-13C12
4	339.9325	–	6.00	2BDE-13C12
5	366.9792	–	6.00	Lock Check
6	366.9792	–	6.00	Mass Lock
7	405.8027	–	6.00	3BDE
8	407.8007	–	6.00	3BDE
9	417.8430	–	6.00	3BDE-13C12
10	419.8410	–	6.00	3BDE-13C12
G#: 3 Repeat: 0.98[sec] m/z: 483.7 – 655.6 (1.36M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	483.7132	–	10.10	4BDE
2	485.7112	–	10.10	4BDE
3	495.7535	–	10.10	4BDE-13C12
4	497.7515	–	10.10	4BDE-13C12
5	554.9665	–	10.10	Lock Check
G#: 4 Repeat: 0.85[sec] m/z: 721.4 – 801.3 (1.11M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	721.4407	–	18.50	7BDE
2	723.4386	–	18.50	7BDE
3	733.4810	–	18.50	7BDE_13C12
4	735.4789	–	18.50	7BDE_13C12
5	780.9505	–	18.50	Mass Lock
6	780.9505	–	18.50	Lock Check
7	799.3512	–	18.50	8BDE
8	801.3491	–	18.50	8BDE
G#: 5 Repeat: 1.01[sec] m/z: 719.4 – 816.0 (1.13M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	719.4250	–	25.00	9BDE-2Br
2	721.4230	–	25.00	9BDE-2Br
3	780.9505	–	25.00	Lock Check
4	780.9505	–	25.00	Mass Lock
5	797.3355	–	25.00	10BDE-2Br
6	799.3335	–	25.00	10BDE-2Br
7	809.3758	–	25.00	10BDE-2Br-13C12
8	811.3738	–	25.00	10BDE-2Br-13C12
9	816.0000	–	25.00	Dummy-GR5-Hi

- 20) 使用した機種は、日本電子製 JMS MS-700D (GC : HP6890) である。
- 21) モノブロモ体の測定質量はマスロックに使用する PFK からの干渉があり、バイアスのあるベースラインを持ったクロマトグラムとなる。ジブロモ体の測定質量はペンタクロロビフェニル (PCB の 5 塩素化体) からの干渉があるので環境試料の解析には注意を要する。デカブロモ体が検出された場合は、分子イオンによる定性確認を行うことが望ましい (表 9)。

表 9 パラメータ設定例

ピーク調整質量 555				
G#: 1 Repeat: 0.92[sec] m/z: 825.0 - 982.0 (1.19M)				
Ch.#	m/z	Prec.m/z	RT	Compound name
1	825.0000	-	0.00	Dummy-Lo
2	879.2596	-	0.00	9BDE
3	881.2576	-	0.00	9BDE
4	904.9441	-	0.00	Lock Check
5	904.9441	-	0.00	Mass Lock
6	957.1701	-	0.00	10BDE
7	959.1681	-	0.00	10BDE
8	969.2104	-	0.00	10BDE-13C12
9	971.2084	-	0.00	10BDE-13C12
10	982.0000	-	0.00	Dummy-Hi

- 22) 装置検出下限 (IDL) は、「モニタリング調査マニュアル」に従い、表 10 のとおり算出し、測定時の代表的なクロマトグラムを図 1 に示した。

表 10 IDL 算出基礎データ

装置注入量 1 μ L	注入液濃度 pg/ μ L	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	IDL(pg)
#1-M1BDE	10	11	11	9.4	10	8.1	7.9	7.7	4.2
#2-M1BDE	10	11	9.3	10	12	10	8.9	9.4	2.9
#3-M1BDE	10	9.1	10	10	11	10	9.6	8.6	2.3
#10-D2BDE	1	0.88	0.88	1	0.72	0.69	0.67	0.83	0.4
#8-D2BDE	1	1	0.9	0.9	1.2	0.89	0.95	1	0.3
#13-D2BDE	1	1.2	0.81	1.1	0.88	1	0.92	1.1	0.44
#15-D2BDE	1	1.1	1.1	1.2	1.1	1	1	1.2	0.23
#17-T3BDE	1	1.2	1	0.91	1	1.2	0.82	0.9	0.44
#25-T3BDE	1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.5	1.2	1.2	0.39
#28-T3BDE	1	1.3	1.1	0.94	1.1	1.2	1.1	1	0.42
#35-T3BDE	1	1.1	0.92	1.2	0.89	1	1	1	0.33
#37-T3BDE	1	1.2	1	0.8	1.1	1	1	1.2	0.39
#49-T4BDE	5	5.1	5.3	5	4.5	5.6	4.8	4.5	1.3
#47-T4BDE	5	5.3	4.9	4.7	5.1	5	5.4	4.6	0.9
#66-T4BDE	5	4.2	6.2	6.1	4.3	3.7	5	4.7	3
#121-P5BDE	5	5.8	4.9	5.1	4.1	4.2	5.4	4.8	1.9
#102-P5BDE	5	5.2	4.3	4.9	4.3	4.4	5.5	4.3	1.6
#100-P5BDE	5	5.5	4.9	5.5	5.2	4.7	5.5	5.5	1.1
#98-P5BDE	5	5.2	5.7	4.4	4.4	5.5	4.7	4.7	1.6
#99-P5BDE	5	5.1	5.6	5.6	5.3	5.2	4.7	4.8	1.1
#118-P5BDE	5	4.3	4.1	4.4	4.5	4.3	4.3	4.1	0.46
#85-P5BDE	5	3.9	4.2	5.5	4.1	5.3	5.2	5.2	2.1
#154-H6BDE	10	9.2	11	11	9.2	9.5	9.6	11	2.7
#153-H6BDE	10	10	9.5	11	9.7	11	10	9.7	1.4
#183-H7BDE	20	21	18	19	19	20	20	19	2.6
#204-O8BDE	25	27	25	22	23	26	27	23	6.6
#203-O8BDE	25	24	24	23	24	24	25	26	3.3
#206-N9BDE	50	53	47	50	59	51	57	47	14
#209-D	1	100	94	103	92	99	107	104	17

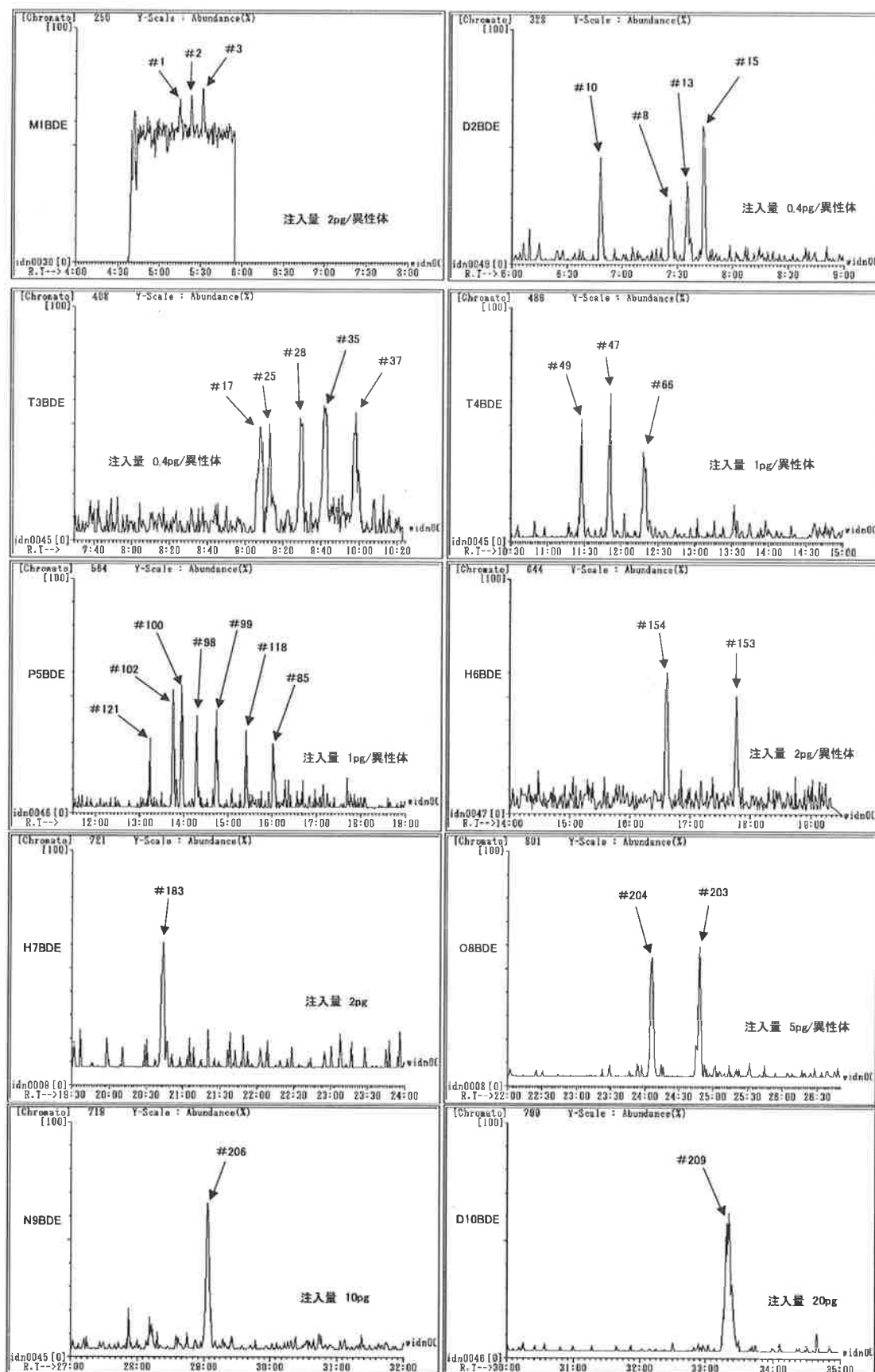


図1 IDL付近のSIMクロマトグラム

22) 検出下限値 (MDL) と定量下限値 (MQL) は、「モニタリング調査マニュアル」に従い、表 11 のとおり算出した。

表 11 検出下限値 (MDL) と定量下限値 (MQL) 算出基礎データ

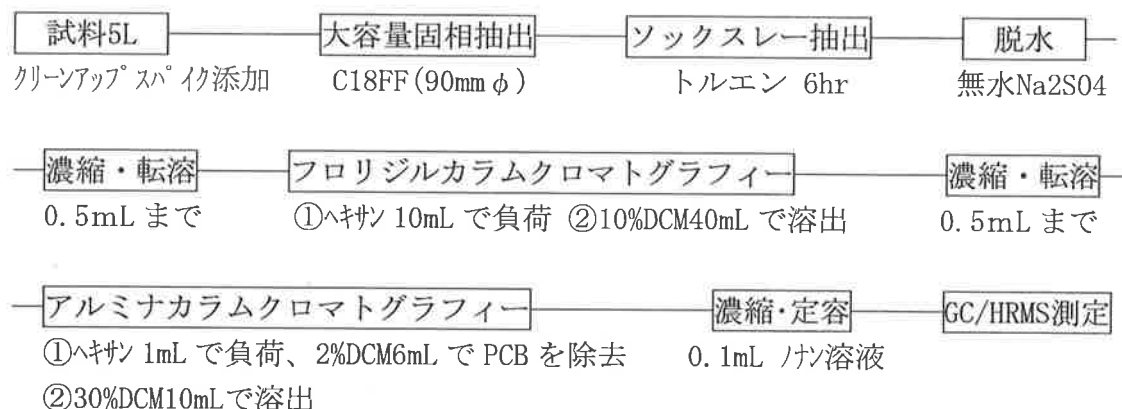
異性体	標準品添加条件		分析結果								統計量		
	添加量 (ng/5L)	濃度 (ng/L)	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	平均	標準偏差	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
#1-M1BDE	2.4	0.48	0.47	0.44	0.45	0.44	0.46	0.40	0.44	0.44	0.023	0.073	0.22
#2-M1BDE	2.4	0.48	0.53	0.48	0.47	0.50	0.52	0.46	0.46	0.49	0.030	0.095	0.29
#3-M1BDE	2.4	0.48	0.52	0.50	0.55	0.51	0.51	0.49	0.47	0.51	0.025	0.078	0.23
#10-D2BDE	0.24	0.048	0.036	0.043	0.042	0.041	0.029	0.034	0.043	0.038	0.005	0.017	0.052
#8-D2BDE	0.24	0.048	0.048	0.045	0.044	0.043	0.043	0.046	0.060	0.047	0.0058	0.018	0.054
#13-D2BDE	0.24	0.048	0.050	0.047	0.042	0.044	0.055	0.037	0.053	0.047	0.0064	0.020	0.061
#15-D2BDE	0.24	0.048	0.051	0.042	0.046	0.048	0.055	0.041	0.053	0.048	0.0053	0.017	0.050
#17-T3BDE	0.24	0.048	0.052	0.040	0.046	0.044	0.049	0.039	0.047	0.045	0.0047	0.015	0.045
#25-T3BDE	0.24	0.048	0.051	0.044	0.048	0.050	0.054	0.047	0.045	0.048	0.0034	0.011	0.032
#28-T3BDE	0.24	0.048	0.040	0.039	0.047	0.055	0.062	0.046	0.043	0.047	0.0083	0.026	0.078
#35-T3BDE	0.24	0.048	0.049	0.047	0.046	0.043	0.058	0.047	0.043	0.048	0.0051	0.016	0.048
#37-T3BDE	0.24	0.048	0.051	0.051	0.065	0.051	0.062	0.062	0.057	0.057	0.0059	0.018	0.055
#49-T4BDE	0.30	0.060	0.048	0.057	0.061	0.047	0.057	0.074	0.043	0.055	0.010	0.033	0.10
#47-T4BDE	0.30	0.060	0.068	0.057	0.058	0.068	0.048	0.072	0.072	0.063	0.0090	0.028	0.085
#66-T4BDE	0.30	0.060	0.064	0.053	0.067	0.045	0.044	0.071	0.085	0.061	0.015	0.047	0.14
#121-P5BDE	0.45	0.090	0.089	0.092	0.083	0.094	0.069	0.080	0.090	0.085	0.0087	0.027	0.082
#102-P5BDE	0.45	0.090	0.083	0.10	0.093	0.11	0.098	0.068	0.080	0.091	0.015	0.046	0.14
#100-P5BDE	0.45	0.090	0.089	0.092	0.075	0.090	0.095	0.087	0.099	0.089	0.0076	0.024	0.072
#98-P5BDE	0.45	0.090	0.068	0.10	0.11	0.086	0.089	0.069	0.075	0.086	0.017	0.054	0.16
#99-P5BDE	0.45	0.090	0.10	0.080	0.088	0.074	0.071	0.085	0.094	0.085	0.011	0.034	0.10
#118-P5BDE	0.45	0.090	0.084	0.078	0.076	0.11	0.086	0.099	0.086	0.088	0.012	0.037	0.11
#85-P5BDE	0.45	0.090	0.097	0.050	0.11	0.10	0.085	0.066	0.053	0.080	0.023	0.072	0.22
#154-H6BDE	1.2	0.24	0.20	0.23	0.26	0.21	0.17	0.22	0.21	0.22	0.028	0.089	0.27
#153-H6BDE	1.2	0.24	0.22	0.19	0.21	0.21	0.23	0.18	0.19	0.20	0.020	0.062	0.19
#183-H7BDE	1.2	0.24	0.20	0.22	0.19	0.20	0.20	0.18	0.19	0.20	0.011	0.036	0.11
#204-O8BDE	9.0	1.8	1.1	1.0	1.3	1.4	1.0	1.3	1.8	1.3	0.27	0.86	2.6
#203-O8BDE	9.0	1.8	1.3	1.5	1.7	1.4	1.1	1.2	1.8	1.4	0.26	0.83	2.5
#206-N9BDE	15	3.0	2.4	2.1	2.7	2.2	2.6	2.4	2.4	2.4	0.22	0.70	2.1
#209-D10BDE	27	5.4	5.4	4.9	4.1	5.0	5.1	5.1	4.7	4.9	0.42	1.3	3.9

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

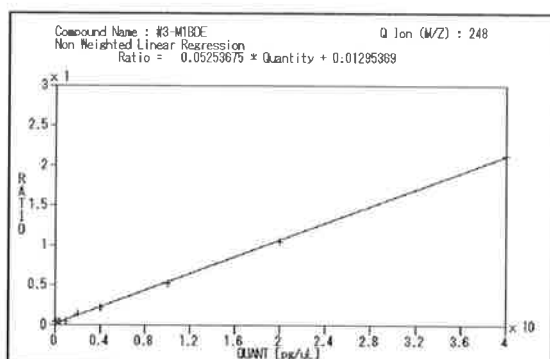
水質（固相ディスク・ソックスレー抽出・フロリジルオープンカラムクロマト法）



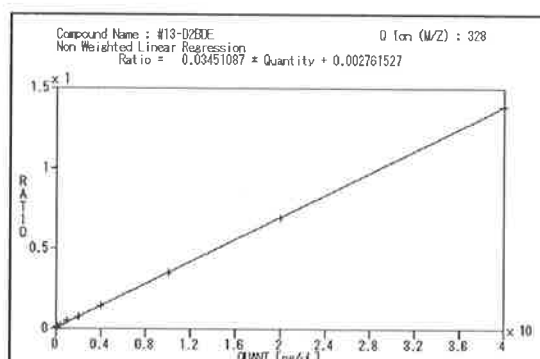
〔分析法の検討〕

1) 検量線

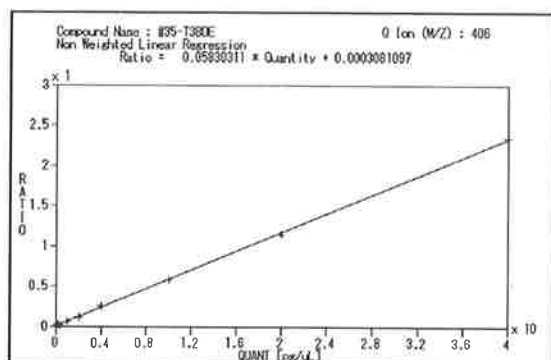
図2-1及び図2-2に、標準物質をSIM測定し得られた検量線の例を示す。



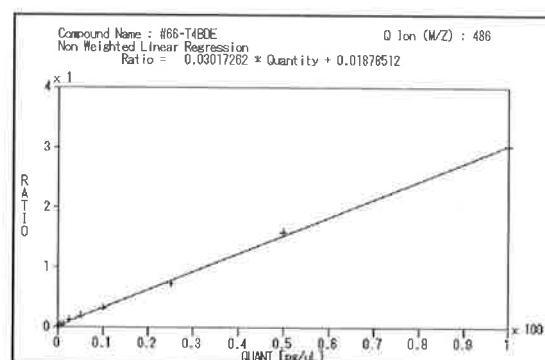
M1BDE (#3) の検量線



D2BDE (#13) の検量線

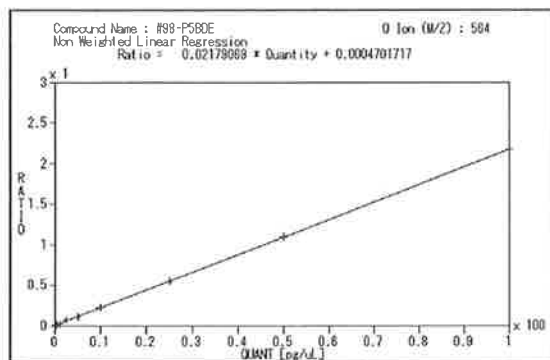


T3BDE (#35) の検量線

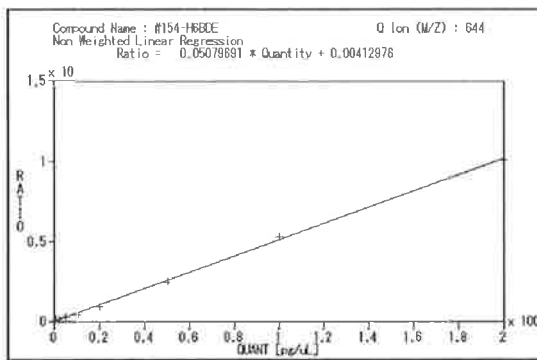


T4BDE (#66) の検量線

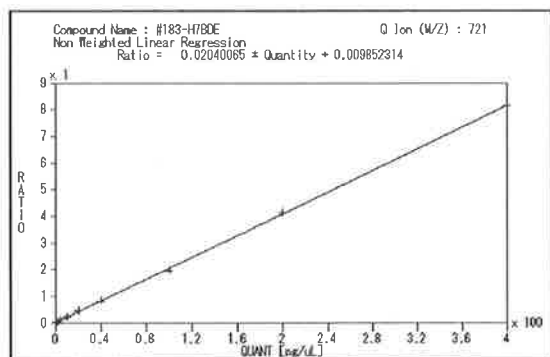
図 2-1 モノ～テトラブロモ体の検量線例



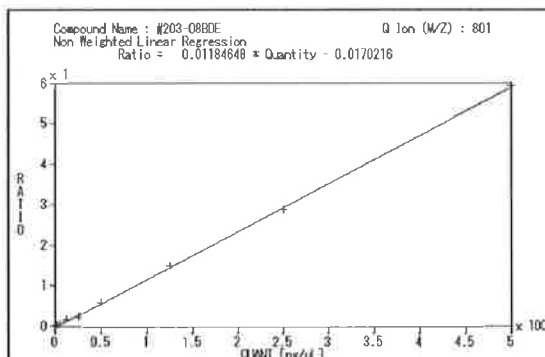
P5BDE(#98) の検量線



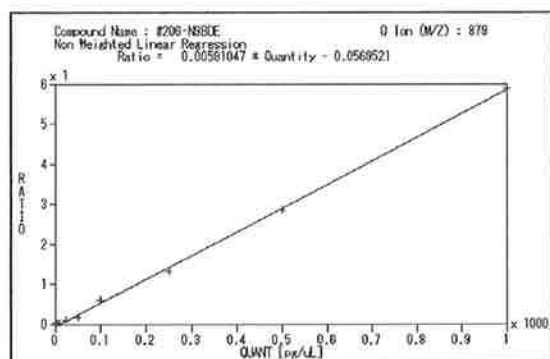
H6BDE(#154) の検量線



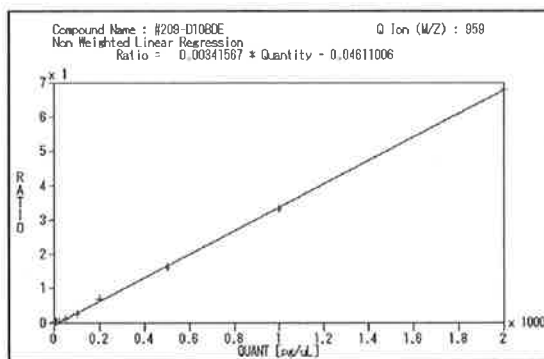
H7BDE(#183) の検量線



O8BDE(#203) の検量線



N9BDE(#206) の検量線



D10BDE(#209) の検量線

図 2-2 ペンタ～デカブロモ体の検量線例

上記検量線の測定範囲

M1・D2・T3BDE : $\sim 40\text{pg}/\mu\text{L}$

H6BDE : $\sim 200\text{pg}/\mu\text{L}$

O8BDE : $\sim 500\text{pg}/\mu\text{L}$

D10BDE : $\sim 2000\text{pg}/\mu\text{L}$

T4・P5BDE : $\sim 100\text{pg}/\mu\text{L}$

H7BDE : $\sim 400\text{pg}/\mu\text{L}$

N9BDE : $\sim 1000\text{pg}/\mu\text{L}$

2) 低濃度添加回収実験結果

2-1) 精製水における添加回収率

添加回収実験結果を表12に示した。低臭素及び高臭素の異性体で絶対回収率が低下する傾向が見られた。

表12 精製水における添加回収率

精製水5L	回収率(%) _{n=7}		異性体添加量 _{ng/精製水5L}	
	CSに対する 相対回収率	SSによる 絶対回収率	Native	CS
#1-M1BDE	93	33	2.4	
#2-M1BDE	101	35	2.4	
#3-M1BDE	106	36	2.4	2
#10-D2BDE	81	41	0.24	
#8-D2BDE	97	51	0.24	
#13-D2BDE	97	53	0.24	
#15-D2BDE	97	53	0.24	2
#17-T3BDE	96	57	0.24	
#25-T3BDE	99	61	0.24	
#28-T3BDE	97	60	0.24	2
#35-T3BDE	97	61	0.24	
#37-T3BDE	115	62	0.24	
#49-T4BDE	91	57	0.3	
#47-T4BDE	123	68	0.3	2
#66-T4BDE	99	59	0.3	
#121-P5BDE	92	59	0.45	
#102-P5BDE	101	61	0.45	
#100-P5BDE	99	60	0.45	3
#98-P5BDE	98	60	0.45	
#99-P5BDE	100	65	0.45	3
#118-P5BDE	97	72	0.45	3
#85-P5BDE	90	65	0.45	
#154-H6BDE	95	56	1.2	
#153-H6BDE	86	54	1.2	4
#183-H7BDE	83	38	1.2	5
#204-O8BDE	71	32	9	
#203-O8BDE	79	30	9	
#206-N9BDE	80	31	15	
#209-D10BDE	101	41	27	250

実験条件：精製水5L、C18FF(90mmφ)による固相抽出固相、ソックスレー抽出、
フロリジルカラム、最終濃縮量100μLに対し、SS(#126-PeBDE13C12)を2ng添加

2-2) 海水、河川水における添加回収率

結果を表 13 に示した。低臭素及び高臭素の異性体で絶対回収率がやや低下する傾向が見られた。

表 13 海水、河川水における添加回収率

絶対回収率 %	海水(n=4) 5L	河川水(n 5L	異性体添加量ng	
			Native/試料5L	CS
#1-M1BDE	53	67	2.4	
#2-M1BDE	54	70	2.4	
#3-M1BDE	61	69	2.4	2
#10-D2BDE	59	76	0.24	
#8-D2BDE	75	80	0.24	
#13-D2BDE	80	86	0.24	
#15-D2BDE	81	86	0.24	2
#17-T3BDE	81	87	0.24	
#25-T3BDE	88	87	0.24	
#28-T3BDE	90	95	0.24	2
#35-T3BDE	96	90	0.24	
#37-T3BDE	97	90	0.24	
#49-T4BDE	86	75	0.3	
#47-T4BDE	88	75	0.3	2
#66-T4BDE	93	76	0.3	
#121-P5BDE	69	54	0.45	
#102-P5BDE	79	65	0.45	
#100-P5BDE	79	65	0.45	3
#98-P5BDE	75	63	0.45	
#99-P5BDE	76	65	0.45	3
#118-P5BDE	74	57	0.45	3
#85-P5BDE	74	49	0.45	
#154-H6BDE	53	55	1.2	
#153-H6BDE	62	53	1.2	4
#183-H7BDE	57	45	1.2	5
#204-O8BDE	50	39	9	
#203-O8BDE	49	36	9	
#206-N9BDE	70	37	15	
#209-D10BDE	73	54	27	250

実験条件：精製水5L、C18FF(90mm φ)による固相抽出固相、ソックスレー抽出、
フロリジルカラム、CS は SS として使用

3) 分解性スクリーニング

結果を表 14 に示す。デカブロモ体では光分解が示唆されたことから、本分析法では「長時間試料液を取り扱うガラス器具は、褐色のものをを用いる。」とした。

表 14 分解性スクリーニング結果

回収率%	明所、5 日間			暗所、5 日間			明所、1 時間		
n=2	pH5	pH7	pH9	pH5	pH7	pH9	pH5	pH7	pH9
#1-M1BDE	84	79	89	78	81	88	85	78	83
#2-M1BDE	97	96	97	91	83	91	90	74	90
#3-M1BDE	93	96	93	90	88	102	92	81	90
#10-D2BDE	86	87	81	85	78	79	74	76	72
#8-D2BDE	107	112	110	109	117	108	102	107	102
#13-D2BDE	107	111	112	115	113	111	100	107	103
#15-D2BDE	95	100	100	102	102	108	97	98	97
#17-T3BDE	104	100	96	105	110	101	100	110	104
#25-T3BDE	100	100	104	105	103	101	104	108	100
#28-T3BDE	112	114	114	103	115	103	96	111	108
#35-T3BDE	89	87	96	97	88	87	98	97	104
#37-T3BDE	100	93	99	92	101	93	103	103	98
#49-T4BDE	98	102	99	106	111	116	106	105	102
#47-T4BDE	101	97	99	100	101	104	99	99	96
#66-T4BDE	110	104	108	116	107	108	109	107	104
#121-P5BDE	103	116	99	103	112	107	104	101	107
#102-P5BDE	98	108	98	110	105	105	109	96	104
#100-P5BDE	96	112	102	106	92	97	95	96	100
#98-P5BDE	97	110	102	103	104	101	104	96	106
#99-P5BDE	102	118	107	113	102	114	117	105	113
#118-P5BDE	97	101	97	94	111	91	94	91	97
#85-P5BDE	87	103	91	82	93	91	82	83	73
#154-H6BDE	116	113	120	93	101	87	107	94	94
#153-H6BDE	107	106	108	91	99	97	95	104	94
#183-H7BDE	100	106	108	101	101	97	112	100	102
#204-O8BDE	74	67	71	95	91	83	88	88	77
#203-O8BDE	131	109	109	98	83	81	90	84	87
#206-N9BDE	75	63	77	77	68	70	77	83	69
#209-D10BDE	29	25	36	60	60	46	80	67	62

4) 標準品のクロマトグラム

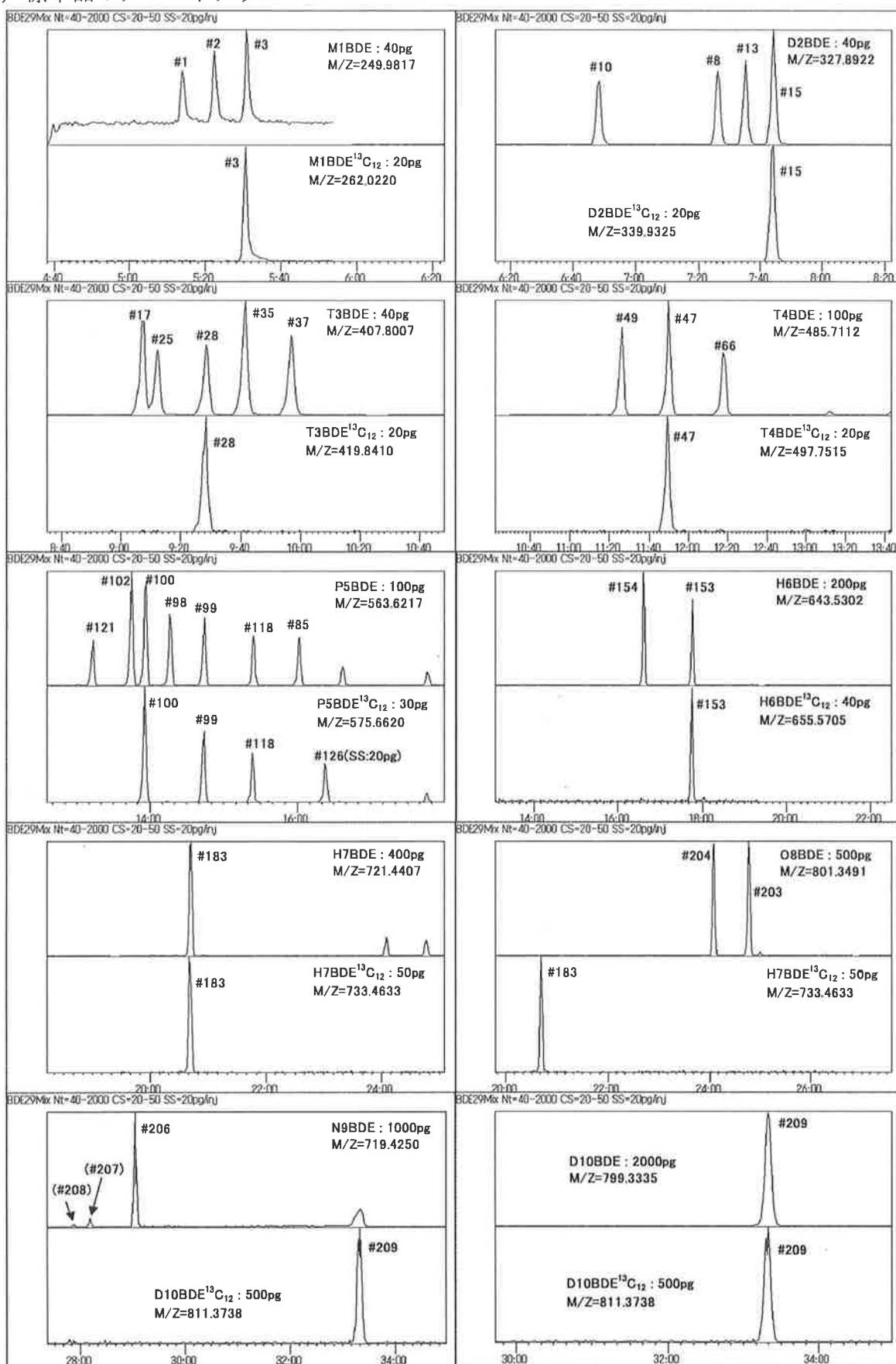


図3 標準品のクロマトグラム

(注入量 $1\mu\text{L}$)

5) クリーンアップの検討

5-1) 固相抽出の検討実験

5-1-1) C18FF、精製水 1L における回収率

C18FF (90mm φ) を使用し、少容量 (1L) の精製水で添加回収を行い、挙動を調べた。結果を表 15 に示す。ろ液や試料水の添加に用いた分液ロート等への残存は認められなかった。PBDE は溶出操作 (メタノール、アセトン及びトルエン各 30mL) で溶出され、溶出後の固相のアセトン超音波抽出液からはほとんど検出されなかった。

表 15 C18FF、精製水 1L での添加回収

絶対回収率 (%)	固相を通過した水 (ろ液)	分液ロートの内壁 (吸着)	固相の溶出液	超音波による再抽出	添加量 (ng)
#1-M1BDE	0	0	111	0	2.4
#2-M1BDE	0	0	89	0	2.4
#3-M1BDE	0	0	81	0	2.4
#10-D2BDE	0	0	79	0	0.24
#8-D2BDE	0	0	121	2	0.24
#13-D2BDE	0	0	85	0	0.24
#15-D2BDE	1	0	87	3	0.24
#17-T3BDE	0	0	80	3	0.24
#25-T3BDE	0	0	77	1	0.24
#28-T3BDE	0	0	78	2	0.24
#35-T3BDE	0	0	89	2	0.24
#37-T3BDE	0	0	96	2	0.24
#49-T4BDE	0	0	87	1	0.3
#47-T4BDE	1	2	111	13	0.3
#66-T4BDE	1	2	108	5	0.3
#121-P5BDE	6	2	81	3	0.45
#102-P5BDE	2	0	99	2	0.45
#100-P5BDE	4	1	86	2	0.45
#98-P5BDE	4	1	93	3	0.45
#99-P5BDE	5	0	89	6	0.45
#118-P5BDE	5	0	80	1	0.45
#85-P5BDE	5	0	90	2	0.45
#154-H6BDE	9	0	81	2	1.2
#153-H6BDE	9	0	81	1	1.2
#183-H7BDE	14	0	70	2	1.2
#204-O8BDE	17	0	64	1	1.8
#203-O8BDE	14	1	65	4	1.8
#206-N9BDE	8	0	47	4	3
#209-D10BDE	28	11	102	46	5.4

5-1-2) C18FF、精製水 10L における回収率

精製水 1L で行った添加回収結果が良好であったことから、試料量を増加させた場合について検討した。結果を表 16 に示した。精製水 10L の場合には、モノおよびジブロモ体の回収率が大きく低下した。このため、試料量は最大 5L とすることとした。

表 16 C18FF、精製水 10L での添加回収

精製水10L、C18FF (n=4)	絶対回収率 %	同左CV %	相対回収率 %	同左CV %
#3-M1BDE13C12	4	40		
#15-D2BDE13C12	24	17		
#28-T3BDE13C12	54	7		
#47-T4BDE13C12	51	13		
#100-P5BDE13C12	64	12		
#99-P5BDE13C12	68	16		
#118-P5BDE13C12	68	13		
#153-H6BDE13C12	70	9		
#183-H7BDE13C12	49	21		
#209-D10BDE13C12R	32	17		
#1-M1BDE	3	12	142	23
#2-M1BDE	3	45	100	22
#3-M1BDE	3	51	85	49
#10-D2BDE	12	41	51	25
#8-D2BDE	21	21	87	9
#13-D2BDE	28	17	115	14
#15-D2BDE	25	19	106	4
#17-T3BDE	51	5	94	7
#25-T3BDE	57	14	104	12
#28-T3BDE	50	10	92	6
#35-T3BDE	52	8	96	5
#37-T3BDE	57	8	105	3
#49-T4BDE	53	18	101	6
#47-T4BDE	59	15	113	6
#66-T4BDE	55	25	106	15
#121-P5BDE	55	6	86	8
#102-P5BDE	61	14	95	5
#100-P5BDE	60	13	94	5
#98-P5BDE	61	17	95	7
#99-P5BDE	76	11	112	10
#118-P5BDE	60	17	88	11
#85-P5BDE	67	20	97	12
#154-H6BDE	73	11	108	17
#153-H6BDE	71	23	101	12
#183-H7BDE	47	19	95	5
#204-O8BDE	44	6	92	24
#203-O8BDE	45	6	93	34
#206-N9BDE	31	10	96	20
#209-D10BDE	92	39	291	46

直接溶出：メタノール、アセトン及びトルエン各 30mL

5-1-3) 溶媒直接溶出法とソックスレー抽出法との比較

固相からの溶出方法の簡略化を目的に、各溶媒における溶出状況を検討した（表17）。いずれの実験からもPBDEは最初の溶媒で溶出され、トルエン分画には溶出しなかった。溶媒直接溶出と比較するため固相をトルエンで6時間ソックスレー抽出したところ、同程度の回収率がえられた。メタノール、アセトン等を用いる直接溶出法は、試料水及び固相材に由来する妨害物質成分の溶出が大きく、GCカラム劣化の原因となった。トルエン・ソックスレー抽出法はメタノールやアセトンに比べて、極性の夾雑物の溶出が小さいこと及び操作が煩雑でないことから、本分析法ではトルエン・ソックスレー抽出法を採用した。

表17 溶媒直接溶出法とソックスレー抽出法との比較

	実験1				実験2				実験3
	C18FF固相から			溶離後	C18FF固相から			溶離後	C18FF固相から
	溶離液1 メタノール 30mL	溶離液2 アセトン 30mL	溶離液3 トルエン 30mL	超音波抽出 アセトン 50mL×2回	溶離液1 アセトン 30mL	溶離液2 トルエン 30mL	超音波抽出 アセトン 50mL×2回		ソックスレー抽出 トルエン 6時間加熱
#1-M1BDE	52	3	0	0	65	0	0		59
#2-M1BDE	44	0	0	0	67	0	0		59
#3-M1BDE	49	0	0	0	69	0	0		65
#10-D2BDE	73	3	0	0	73	0	0		63
#8-D2BDE	69	1	0	0	81	0	0		71
#13-D2BDE	82	2	0	0	98	0	0		82
#15-D2BDE	71	2	0	0	83	0	0		73
#17-T3BDE	90	2	0	0	93	0	0		80
#25-T3BDE	81	2	0	0	86	0	0		87
#28-T3BDE	75	2	0	0	98	0	0		83
#35-T3BDE	80	2	0	0	90	0	0		93
#37-T3BDE	74	3	0	0	89	0	0		83
#49-T4BDE	72	4	0	0	73	2	0		74
#47-T4BDE	73	12	0	13	108	13	12		93
#66-T4BDE	70	4	0	3	99	0	3		87
#121-P5BDE	64	9	0	0	58	0	0		66
#102-P5BDE	72	4	0	0	76	0	0		78
#100-P5BDE	77	5	0	0	93	2	1		87
#98-P5BDE	35	3	0	0	78	0	0		62
#99-P5BDE	64	10	0	7	92	4	3		79
#118-P5BDE	71	6	0	0	76	0	0		76
#85-P5BDE	94	4	0	0	125	0	0		97
#154-H6BDE	69	10	0	0	71	0	0		72
#153-H6BDE	56	16	0	0	62	0	0		77
#183-H7BDE	52	14	0	0	54	0	0		62
#204-O8BDE	42	9	0	0	26	0	0		28
#203-O8BDE	24	13	0	0	35	0	0		50
#206-N9BDE	26	25	0	0	31	0	0		50
#209-D10BDE	35	32	0	0	38	0	0		54

試料水：精製水0.5L

5-2) フロリジルカラムによる溶離分画

当初、シリカゲルカートリッジカラムの使用を検討したが、固相材から溶出する成分に対するクリーンアップ効果が不十分であったことから、オープンカラムの使用を検討した。

結果を表18に示した。PBDEは第5画分までに溶出することがわかったので、本分析法ではヘキサン10mLで試料を負荷し、10%ジクロロメタン／ヘキサン溶液40mLで溶離することとした。なお、多層カラムについても検討したが、図4に示すとおり一部の異性体（#30、#116）が溶出しないことから、フロリジルを使用した。

表18 フロリジルカラムによる溶離分画

フロリジル5g (10mmφ) 添加回収率%	ヘキサン 10mL	10%ジクロロメタン／ヘキサン溶液				
		0-10mL	10-20mL	20-30mL	30-40mL	40-50mL
#1-M1BDE	0	0	18	87	10	0
#2-M1BDE	0	0	98	0	0	0
#3-M1BDE	0	0	90	4	0	0
#10-D2BDE	0	0	71	35	0	0
#8-D2BDE	0	0	90	18	0	0
#13-D2BDE	0	6	100	0	0	0
#15-D2BDE	0	3	107	0	0	0
#17-T3BDE	0	3	65	28	0	0
#25-T3BDE	0	0	93	44	0	0
#28-T3BDE	0	2	85	1	0	0
#35-T3BDE	0	7	89	0	0	0
#37-T3BDE	0	4	81	0	0	0
#49-T4BDE	0	3	92	0	0	0
#47-T4BDE	0	2	97	0	0	0
#66-T4BDE	0	4	82	0	0	0
#121-P5BDE	0	46	54	0	0	0
#102-P5BDE	0	2	104	2	0	0
#100-P5BDE	0	7	97	0	0	0
#98-P5BDE	0	15	95	0	0	0
#99-P5BDE	0	7	93	0	0	0
#118-P5BDE	0	7	91	0	0	0
#85-P5BDE	0	1	96	2	0	0
#154-H6BDE	0	13	83	0	0	0
#153-H6BDE	0	14	83	0	0	0
#183-H7BDE	0	11	95	0	0	0
#204-O8BDE	0	42	47	0	0	0
#203-O8BDE	0	9	97	0	0	0
#206-N9BDE	0	6	92	0	0	0
#209-D10BDE	0	39	57	0	0	0

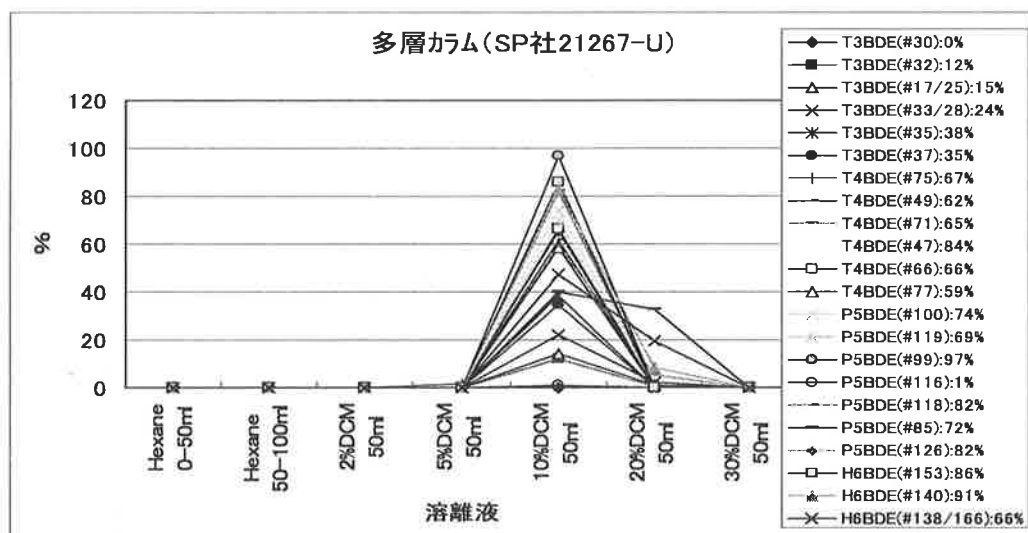


図4 多層カラムにおける添加回収

5-3) アルミナカラムによる溶離分画

ジブロモ体の測定において、五塩素化ビフェニルが質量干渉する。GC保持時間帯も一部重なるので、五塩素化ビフェニルとの分離を検討した。実験は市販のカートリッジカラム（2g、6mL、PPチューブ）を使用した。結果を表19に示した。五塩素化ビフェニル溶出液のジクロロメタン濃度は0%、1%、2%及び3%の場合について実験したところ、1～2%程度が適当であった。分画条件は、2%ジクロロメタン8mLで五塩素化ビフェニルを除去し30%ジクロロメタン10mLでPBDEを溶出することとした。

表19 アルミナカラムにおける溶離分画

PBDE	Hx1mL+2% DCM6mL	2% DCM/Hx					20% DCM/Hx	
		6-8mL	8-10mL	10-12mL	12-14mL	14-16mL	0-5mL	5-10mL
#1-M1BDE	0	2	1	1	3	2	74	1
#2-M1BDE	1	1	1	2	6	17	61	0
#3-M1BDE	0	0	1	1	1	2	72	0
#10-D2BDE	0	0	0	1	1	2	80	0
#8-D2BDE	0	0	1	1	1	2	85	0
#13-D2BDE	0	0	1	1	2	3	98	0
#15-D2BDE	0	0	0	0	1	1	88	0
#17-T3BDE	0	1	1	1	1	2	86	1
#25-T3BDE	1	1	2	2	3	8	79	2
#28-T3BDE	0	1	1	1	1	2	85	1
#35-T3BDE	0	0	1	1	2	3	84	1
#37-T3BDE	0	1	0	1	1	1	101	1
#49-T4BDE	0	0	1	2	3	5	72	0
#47-T4BDE	0	1	0	0	2	3	80	0
#66-T4BDE	0	0	0	1	1	1	83	0
#121-P5BDE	2	5	19	35	23	6	2	0
#102-P5BDE	0	0	1	2	2	4	80	0
#100-P5BDE	0	1	1	4	12	20	47	0
#98-P5BDE	0	1	1	2	4	10	67	0
#99-P5BDE	0	0	1	2	3	4	73	0
#118-P5BDE	0	0	0	1	0	2	86	0
#85-P5BDE	0	0	0	0	0	0	85	1
#154-H6BDE	0	1	2	5	15	18	36	0
#153-H6BDE	0	0	1	2	4	6	70	0
#183-H7BDE	0	0	0	1	1	2	77	1
#204-O8BDE	0	0	0	0	0	0	82	1
#203-O8BDE	0	0	0	0	0	0	126	5
#206-N9BDE	0	0	0	0	0	0	56	28
#209-D10BDE	0	0	0	0	0	0	48	35

五塩素化ビフェニル	Hx1mL+ 2%DCM2mL	2% DCM/Hx						
		2-4mL	4-6mL	6-8mL	8-10mL	10-12mL	12-14mL	14-16mL
#104	1	48	36	4	0	0	0	0
#96,103	3	31	48	17	3	1	0	0
#100	4	49	25	1	0	0	0	0
#94	1	35	45	11	0	0	0	0
#98-88	4	38	38	9	0	0	0	0
#91	1	16	47	24	2	0	0	0
#92-99	1	38	40	12	2	0	0	0
#119-108	2	43	44	8	1	0	0	0
#97-110	3	36	46	14	1	0	0	0
#82	0	8	45	44	15	2	0	0
#124-118	1	39	45	8	0	0	0	0
#114,122	0	26	55	21	1	1	0	0
#105,127	0	19	48	42	10	1	0	0
#126	0	4	24	53	32	15	2	0

使用カラム：スペルコ社製 LC-Alumina-N（2g、6mL、PPチューブ）

5-4) GPCクロマトグラフィーの検討

GPC処理におけるPBDEの分離状況を図5に示した。異性体全体で、溶出時間は15～21分、回収率は72～109%であった。GPC処理はフロリジルカラム処理で除去できない鉱物油等の除去に有効であるが、水質試料では通常省略できる。

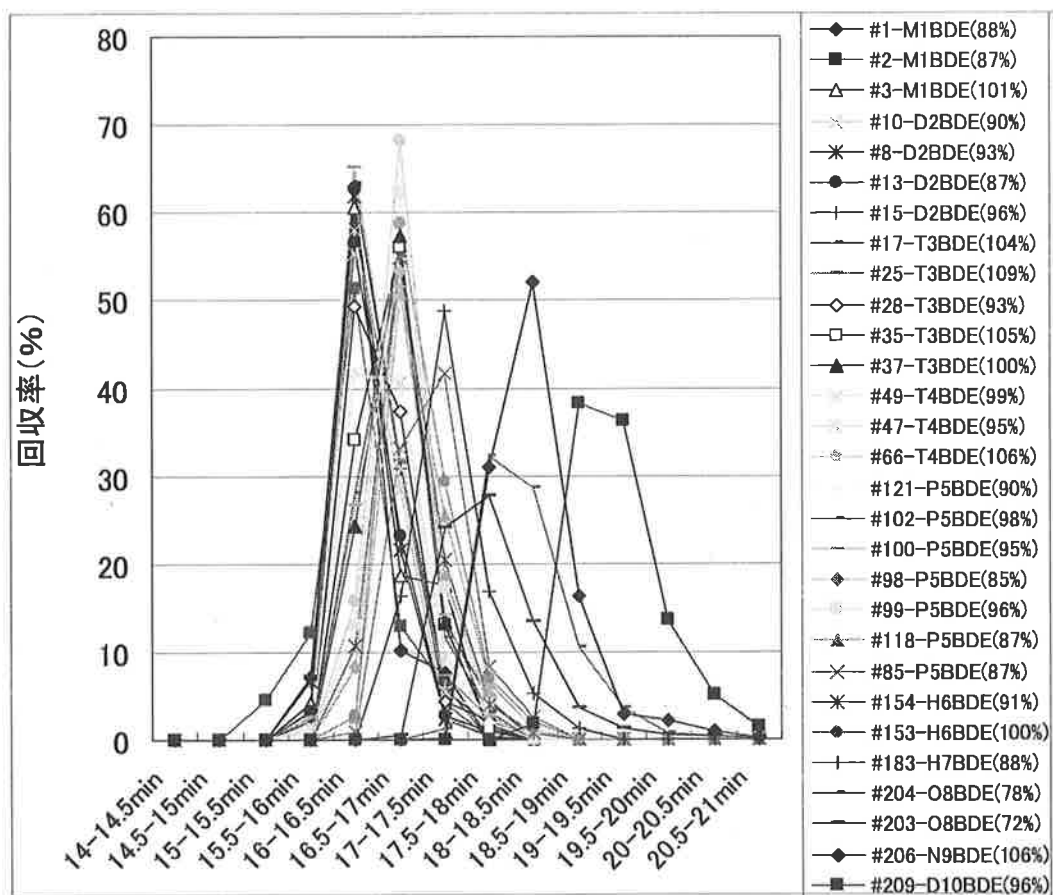


図5 GPC処理における分離状況

5-5) シリカゲルカートリッジカラムクロマトグラフィーでの溶離分画と回収率

本分析法では採用していないが、市販のシリカゲルカートリッジカラム（スペルコ社製 LC-Si Glass Tube 54335-UA、シリカゲル1 g）からのヘキサンでの溶出状況をもとめた。結果を表20に示す。すべての異性体が最初のヘキサン5mLの画分にほとんど回収された。硫酸洗浄処理及びGPC処理を行った場合には、オープンカラムに替えて簡便に使用できる。

表20 シリカゲルカートリッジカラムにおける溶離分画

LCSi(1g) 回収率(%)	ヘキサン			
	0-5mL	5-10mL	10-15mL	15-20mL
#1-M1BDE	85	2	2	1
#2-M1BDE	84	3	1	0
#3-M1BDE	81	2	1	1
#10-D2BDE	102	2	1	0
#8-D2BDE	96	1	0	0
#13-D2BDE	103	2	1	0
#15-D2BDE	98	1	1	0
#17-T3BDE	106	1	0	0
#25-T3BDE	104	1	0	0
#28-T3BDE	99	0	1	0
#35-T3BDE	96	1	0	0
#37-T3BDE	103	1	1	0
#49-T4BDE	106	0	0	0
#47-T4BDE	99	0	0	0
#66-T4BDE	93	0	1	0
#121-P5BDE	103	0	1	1
#102-P5BDE	100	0	0	1
#100-P5BDE	95	0	0	0
#98-P5BDE	94	0	0	0
#99-P5BDE	90	0	0	1
#118-P5BDE	110	1	1	0
#85-P5BDE	108	0	0	0
#154-H6BDE	109	1	1	0
#153-H6BDE	107	1	1	1
#183-H7BDE	106	0	0	0
#204-O8BDE	93	0	0	0
#203-O8BDE	88	0	0	0
#206-N9BDE	108	0	0	0
#209-D10BDE	99	0	0	0

5-6) 硫酸洗浄処理における回収率

結果を表21に示す。回収率は83～114%であった。

表21 硫酸洗浄処理における回収率

	硫酸洗浄 回収率(%)n=2	異性体添加量ng	
		Native	CS
#1-M1BDE	84	1	
#2-M1BDE	83	1	
#3-M1BDE	84	1	2
#10-D2BDE	95	1	
#8-D2BDE	100	1	
#13-D2BDE	99	1	
#15-D2BDE	100	1	2
#17-T3BDE	102	1	
#25-T3BDE	99	1	
#28-T3BDE	108	1	2
#35-T3BDE	101	1	
#37-T3BDE	110	1	
#49-T4BDE	104	2.5	
#47-T4BDE	98	2.5	2
#66-T4BDE	99	2.5	
#121-P5BDE	93	2.5	
#102-P5BDE	89	2.5	
#100-P5BDE	94	2.5	3
#98-P5BDE	88	2.5	
#99-P5BDE	95	2.5	3
#118-P5BDE	91	2.5	3
#85-P5BDE	90	2.5	
#154-H6BDE	112	5	
#153-H6BDE	101	5	4
#183-H7BDE	105	10	5
#204-O8BDE	114	12.5	
#203-O8BDE	101	12.5	
#206-N9BDE	89	25	
#209-D10BDE	107	50	50

5-7) 濃縮操作における回収率

次に示す濃縮操作における回収率を検討した（表22）が、顕著な濃縮損失は認められなかった。

- ① ヘキサン10mLに非標識化合物のみを添加し、ノナン100 μ Lを加え、窒素を吹き付けて100 μ Lまで濃縮した場合。
- ② ヘキサン10mLに非標識化合物のみを添加し、ノナン100 μ Lを加え、窒素を吹き付けて1mLまで濃縮した後、ロータリーエバポレータで100 μ Lまで濃縮した場合。
- ③ 固相からの直接溶出液と同等の混合溶媒（トルエン30mL、アセトン30mL、メタノール30mL、精製水3mL）を減圧濃縮した場合。

表22 濃縮操作における回収率

回収率% n=2	濃縮方法		
	①	②	③
#1-M1BDE	76	85	87
#2-M1BDE	72	87	80
#3-M1BDE	86	94	80
#10-D2BDE	70	92	63
#8-D2BDE	71	73	107
#13-D2BDE	64	79	84
#15-D2BDE	70	80	82
#17-T3BDE	86	86	84
#25-T3BDE	76	87	75
#28-T3BDE	76	101	89
#35-T3BDE	74	91	90
#37-T3BDE	68	74	97
#49-T4BDE	77	74	93
#47-T4BDE	78	69	95
#66-T4BDE	66	79	112
#121-P5BDE	70	72	78
#102-P5BDE	63	76	76
#100-P5BDE	72	87	88
#98-P5BDE	74	80	94
#99-P5BDE	86	96	86
#118-P5BDE	79	85	94
#85-P5BDE	54	70	81
#154-H6BDE	66	75	79
#153-H6BDE	77	88	80
#183-H7BDE	72	84	94
#204-O8BDE	69	90	110
#203-O8BDE	69	89	101
#206-N9BDE	77	84	95
#209-D10BDE	85	93	113

6) 標準物質のマススペクトル (EI)

標準物質を測定し、各臭素数体の例を図6に示した。イオン化電圧と脱臭素反応の関係は認められなかった。

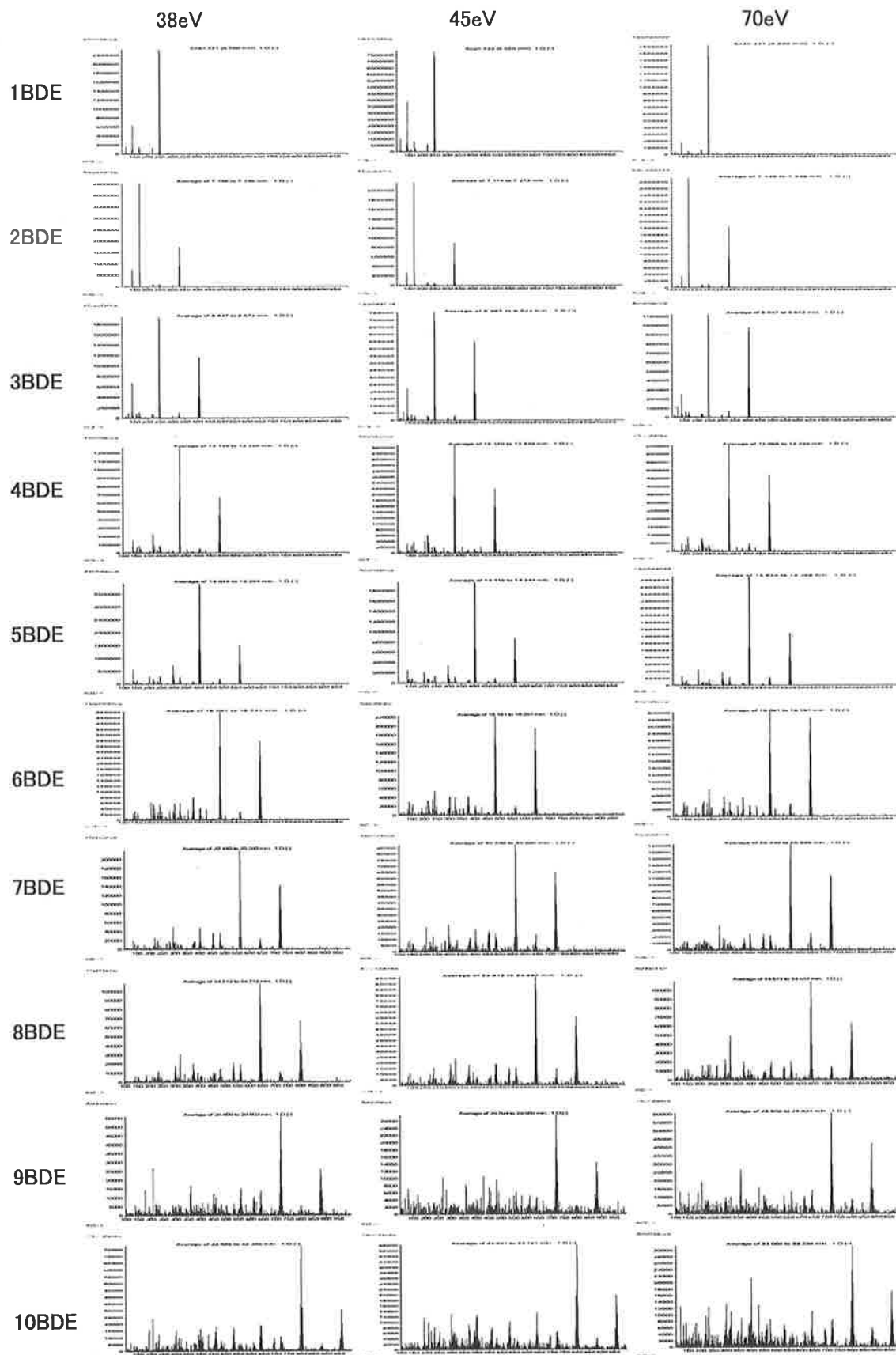


図6 PBDEのマススペクトル

〔環境試料分析例〕

環境試料のクロマトグラムを図 7-1～図 7-5 に示した。これらの環境水は全て検出下限値以下であった。

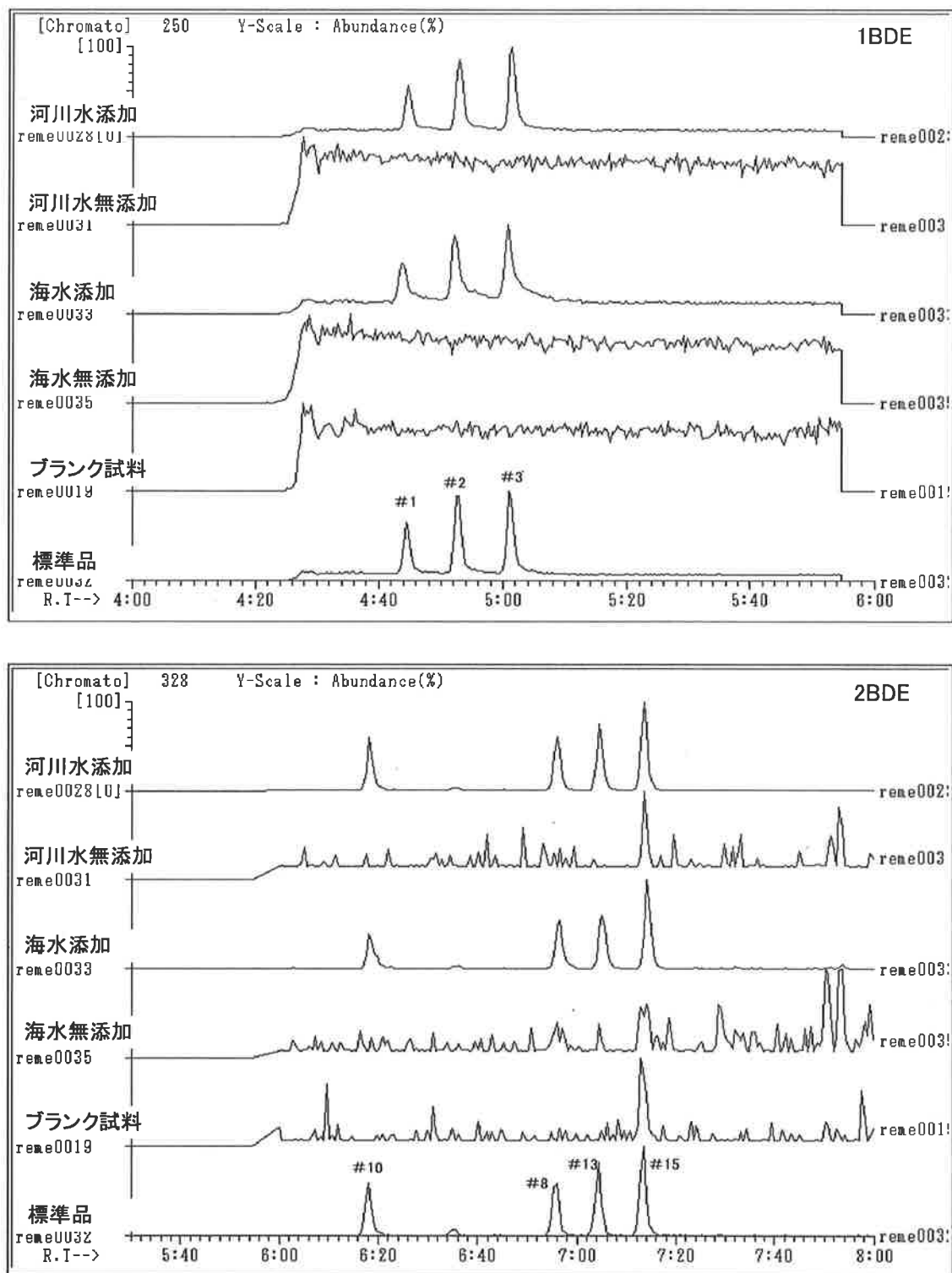


図 7-1 環境試料のクロマトグラム (モノブロモ体、ジブロモ体)

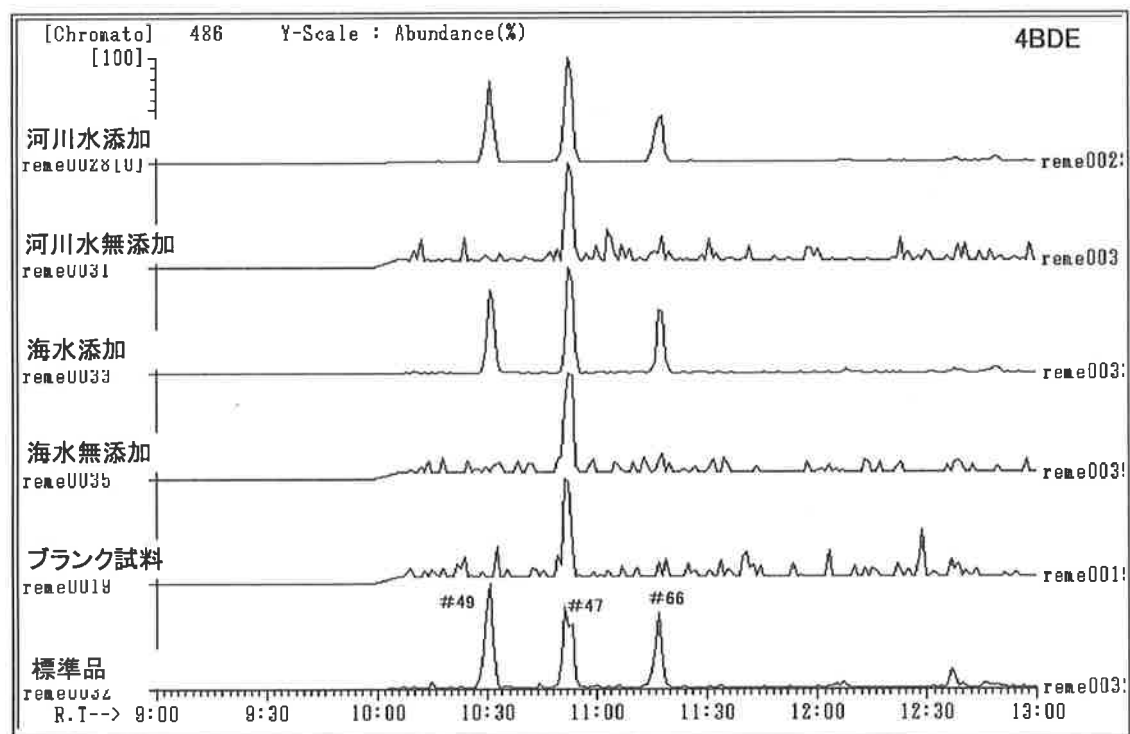
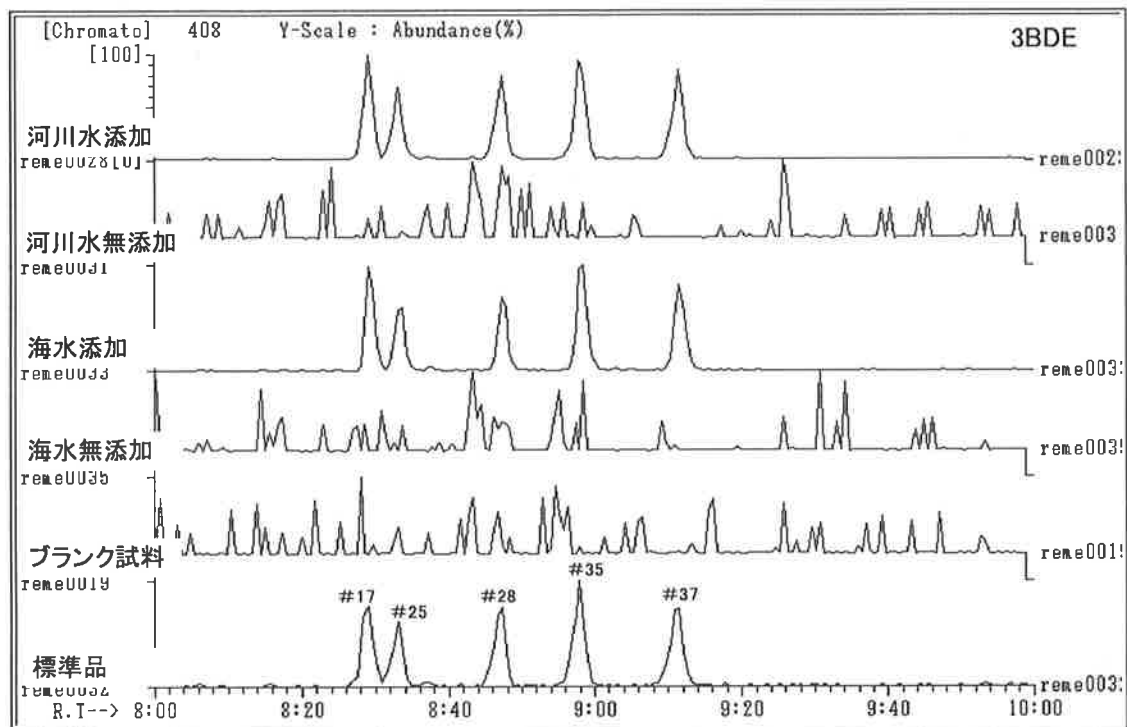


図 7-2 環境試料のクロマトグラム (トリブロモ体、テトラブロモ体)

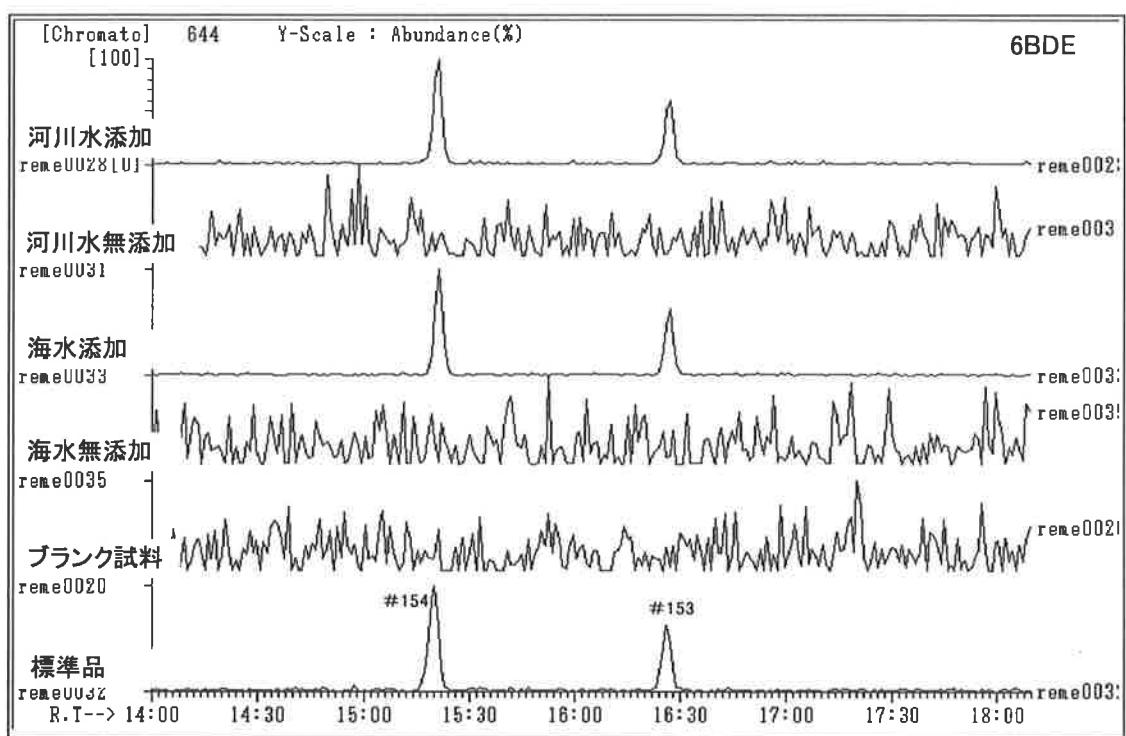
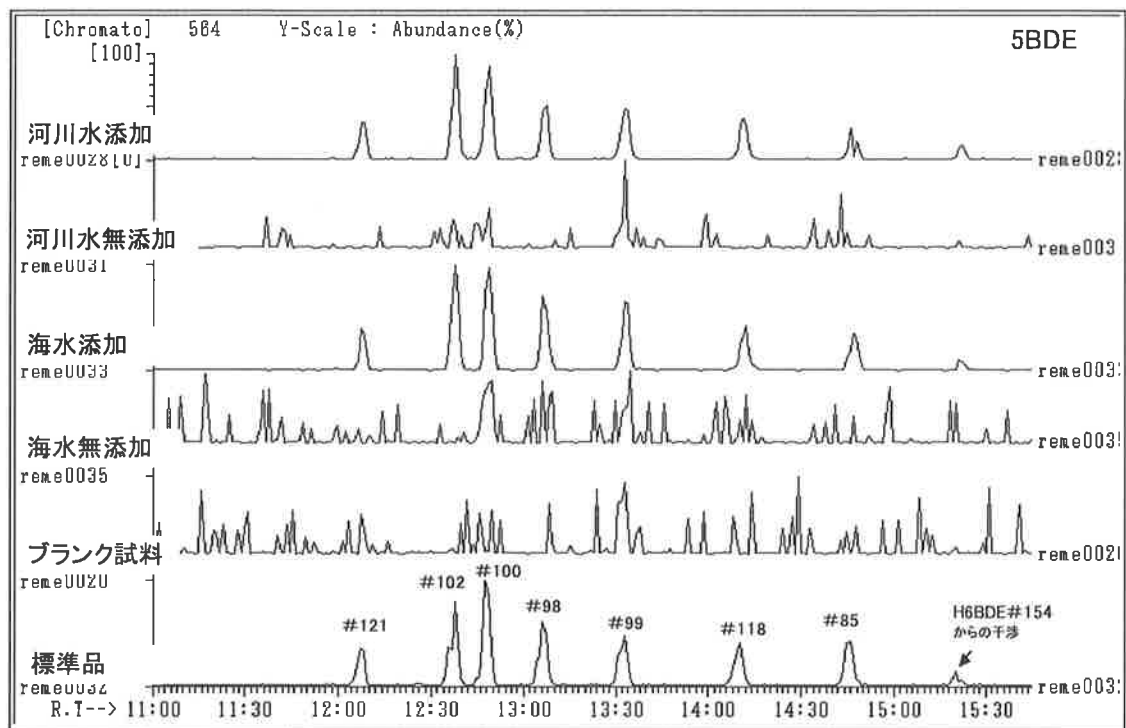


図 7-3 環境試料のクロマトグラム (ペンタブロモ体、ヘキサブロモ体)

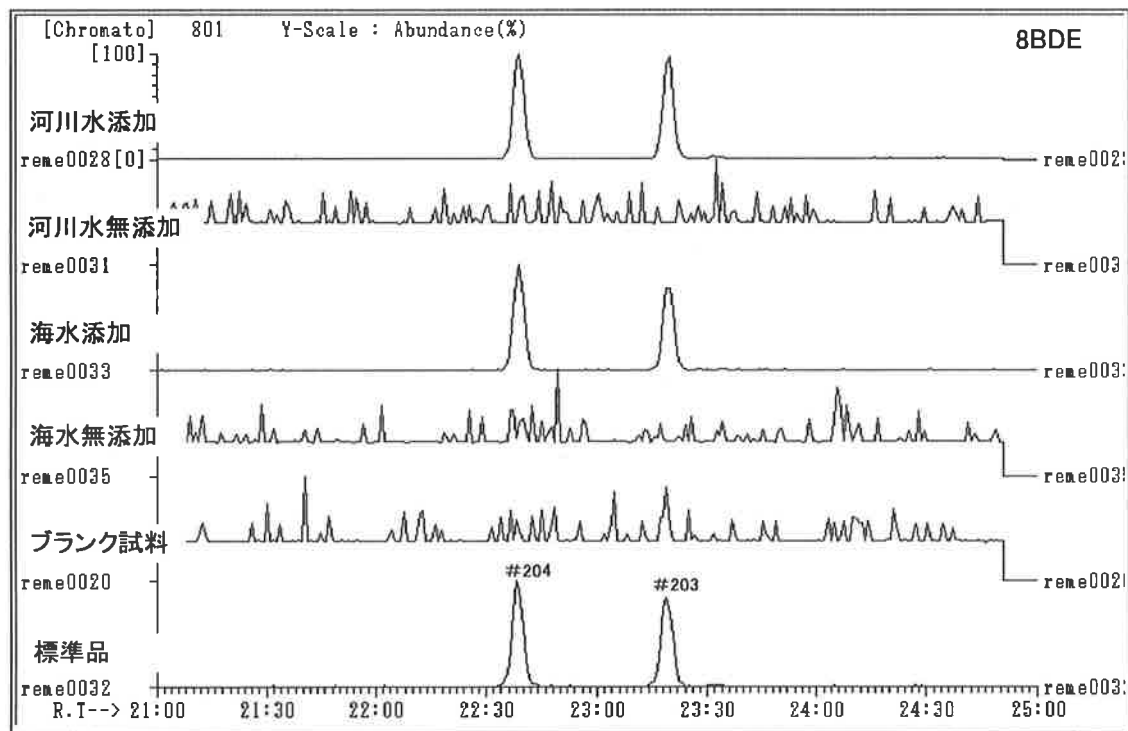
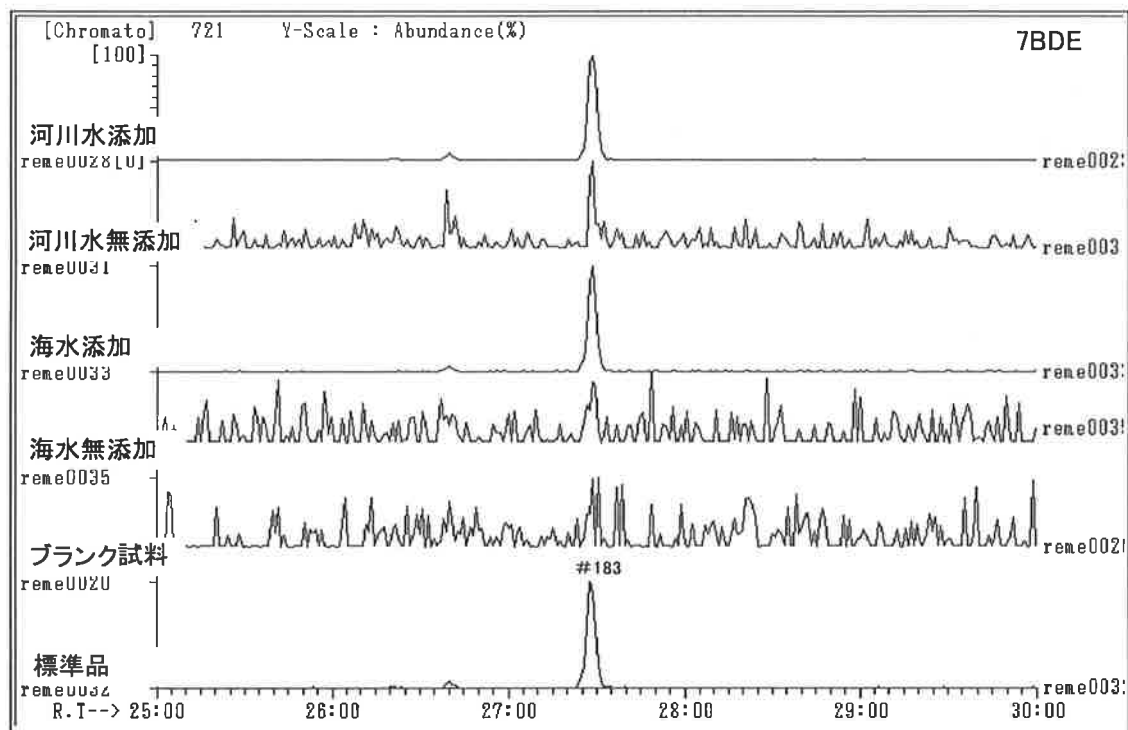


図 7-4 環境試料のクロマトグラム (ヘプタブロモ体、オクタブロモ体)

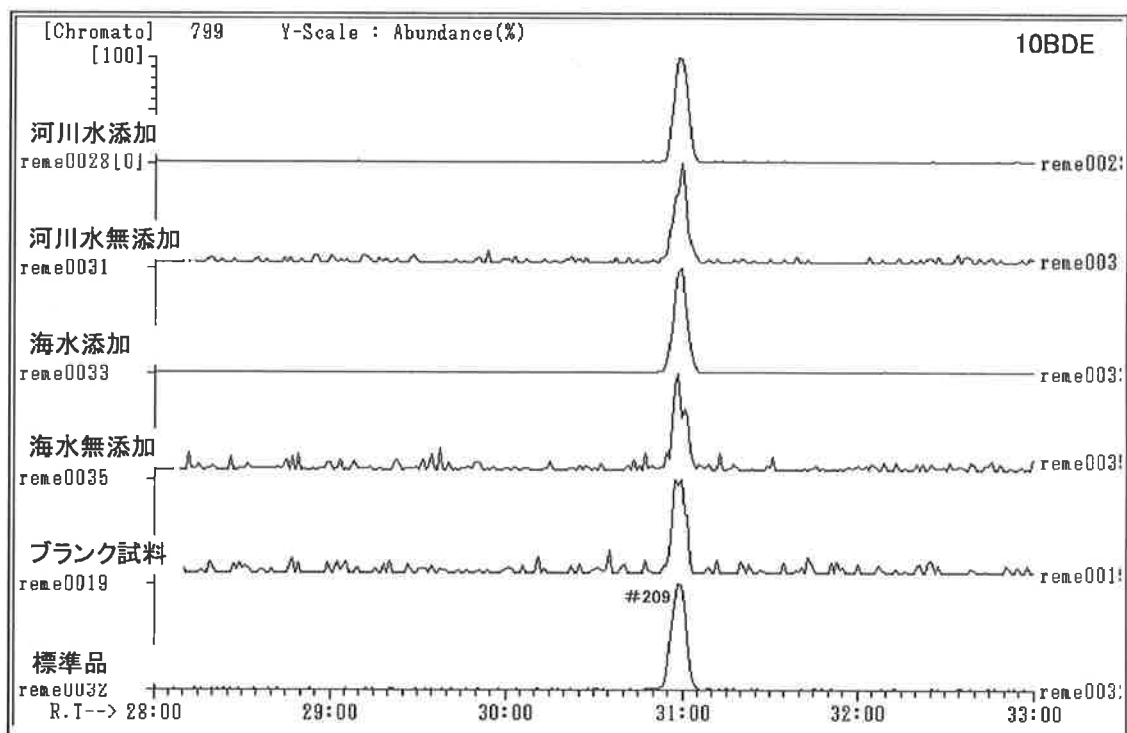
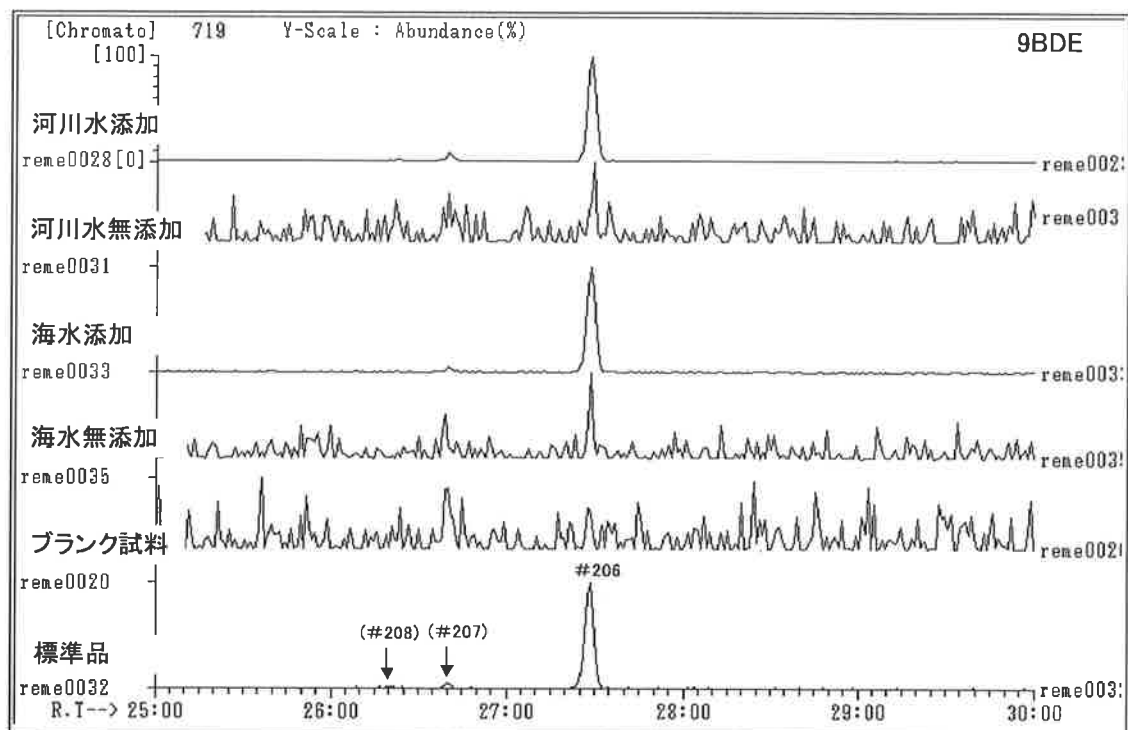


図 7-5 環境試料のクロマトグラム (ノナブロモ体、デカブロモ体)

【評価】

本法により、環境水中の PBDEs（ポリブロモジフェニルエーテル類）を 0.0001～0.002 $\mu\text{g/L}$ の検出感度レベル（目標検出感度：0.005～0.01 $\mu\text{g/L}$ ）で分析することが可能である。

参考文献

1. 環境庁環境安全課：平成 15 年度化学物質分析法開発報告書、P153-178
2. 環境庁環境安全課：平成 14 年度化学物質分析法開発報告書、P278-296
3. 環境省水環境部企画課：要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）、平成 14 年 3 月、P129-148
4. 環境庁環境安全課：平成 7 年度化学物質分析法開発報告書、P214-231
5. 環境庁保健調査室：昭和 61 年度化学物質分析法開発報告書、P73-84
6. 崔 宰源, 森田昌敏: 臭素化難燃剤による環境汚染: 近年の傾向, 環境化学, Vol.11, No.4, P773-783, 2001
7. 環境庁環境安全課：平成 14 年度化学物質分析法開発報告書、P48-171
8. 環境庁環境安全課：平成 14 年度化学物質分析法開発報告書、P202-224
9. 環境庁環境安全課：平成 13 年度化学物質分析法開発報告書、P83-112

担 当 岡山県環境保健センター

住所：〒701-0298 岡山市内尾 739-1

TEL：(086)298-2681

FAX：(086) 298-2088

担当者： 杉山広和、剣持堅志

PBDEs (PolyBromoDiphenylEthers)

Abstract

A water sample (5L) spiked with cleanup-spike mixture is passed through the activated solid phase extraction disk. PBDEs extracted on the disk are eluted with 150mL of toluene using Soxhlet extractor for 6 hours. The extract is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and concentrated to 0.5mL using rotary evaporator, replacing the solvent from toluene to hexane. The concentrated solution is cleaned-up with Florisil chromatography. The elute is concentrated to 0.5mL again, and treated to Alumina chromatography to eliminate pentachlorobiphenyls which interfere the measurement of dibromodiphenylethers. The solution of PBDE fraction is evaporated to 0.1mL and added syringe-spike solution, and measured by GC/HRMS-SIM.

Flowchart of analytical method

