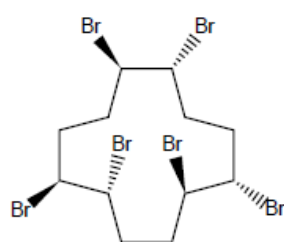


1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン

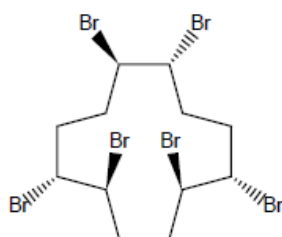
1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane

別名：HBCD

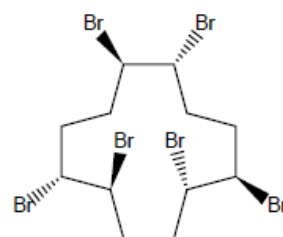
【対象物質の構造】



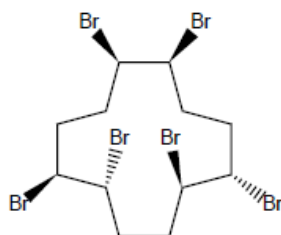
α -HBCD



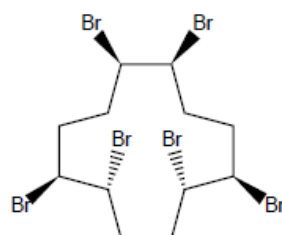
β -HBCD



γ -HBCD



δ -HBCD



ϵ -HBCD

CAS 番号：3194-55-6

分子式：C₁₂H₁₈Br₆

【物理化学的性状】

物質名	分子量 (モライイ 比ッ 質量)	比重 ¹⁾ (g/cm ³)	沸点 (°C) ¹⁾	融点 (°C) ¹⁾	蒸気圧 (21°C) (Pa) ¹⁾	水溶解度 (20°C) (mg/L) ¹⁾	log P _{ow} ²⁾ (実測値)
HBCD	641.7 (635.6508)	2.38	>190	179-181 (α-HBCD)	6.3×10 ⁻⁵	0.0488 (α-HBCD)	5.62
				170-172 (β-HBCD)		0.0147 (β-HBCD)	
				207-209 (γ-HBCD)		0.0021 (γ-HBCD)	

【毒性、用途等】

〔毒性情報〕³⁾

マウス（経口、3 ヶ月、NOEL（過敏行動増加））0.9 mg/kg・bw
人への急性毒性、慢性毒性、発ガン性は報告されていない。

〔分解性・濃縮性〕⁴⁾ 難分解性・高濃縮性

〔用途〕⁴⁾ 難燃剤（主に発泡スチレン、繊維に使用）、接着剤の硬化促進剤

〔製造・輸入数量〕⁵⁾ 合計約2600トン（平成23年度）化学物質審査規制法第1種 監視化学物質

出典

- 1) RISK ASSESSMENT Hexabromocyclododecane CAS-No.: 25637-99-4
EINECS-No.:247-148-4 Final report May 2008 FINAL APPROVED VERSION
- 2) Screening Assessment Report on Hexabromocyclododecane Chemical
Abstracts Service Registry Number 3194-55-6, Environment Canada Health
Canada, November 2011
- 3) P. Eriksson, C. Fischer, M. Wallin, E. Jakobsson and A. Fredriksson,
Impaired behaviour, learning and memory, in adult mice neonatally exposed
to hexabromocyclododecane (HBCDD), Environmental Toxicology and
Pharmacology, vol.21, Issue 3, 317-322(2006).
- 4) 化学物質安全性評価シート（一財）化学物質評価研究機構
- 5) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 製品含有化学物質のリスク評価 ヘキサブROMシクロドデカン（平成25年）

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

ダイオキシン類捕集用ハイボリュームエアサンプラーを用いて、サンプリングスパイク内標準を添加した石英繊維ろ紙に 24 時間で約 1000 m³ の大気を吸着捕集する。石英繊維ろ紙はアセトンでソックスレー抽出を行う。抽出液は、液液抽出によりヘキサン転溶し、硫酸シリカゲルカラムでクリーンアップした後、窒素気流下で乾固し、アセトニトリル/精製水(8:2)水溶液で定容する。シリンジスパイク内標準を添加した後に、LC/MS/MS-SRM(ESI-)法で α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -HBCD の定量を行う。

(2) 試薬・器具

【試薬】

α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -HBCD 標準液

: Wellington Laboratory 製、50 µg/mL、トルエン溶液

α -、 β -、 γ -HBCD-¹³C₁₂ 標準液

: Wellington Laboratory 製、50 µg/mL、トルエン溶液

γ -HBCD-*d*₁₈ 標準液

: Wellington Laboratory 製、50 µg/mL、トルエン溶液

アセトン

: 関東化学製、ダイオキシン類分析用

アセトニトリル

: 関東化学製、LC/MS 用

ヘキサン

: 関東化学製、ダイオキシン類分析用

ジクロロメタン

: 関東化学製、ダイオキシン類分析用

酢酸アンモニウム

: 和光純薬工業製、特級

硫酸ナトリウム（無水）

: 和光純薬工業製、残留農薬試験・PCB 試験用

硫酸シリカゲルカラム

: SUPELLCO 製 (54040-U)

精製水

: Milli-Q 水

【標準液の調製】

〔標準液〕

市販の α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -HBCD (50 µg/mL、トルエン溶液) の各標準原液をそれぞれ 40 µL 分取し、10 mL メスフラスコに加え、アセトニトリルで 10 mL に定容して 200 ng/mL の混合標準液を調製する。

〔サンプリングスパイク内標準液〕

市販の α -、 β -、 γ -HBCD-¹³C₁₂ 標準液 (50 µg/mL、トルエン溶液) の各標準原液をそれぞれ 40 µL 分取し、10 mL メスフラスコに加え、アセトニトリルで 10 mL に定容して 200 ng/mL のサンプリングスパイク混合内標準液を調製する。

〔シリンジスパイク内標準液〕

市販の γ -HBCD- d_{18} 標準原液 (50 $\mu\text{g/mL}$ 、トルエン溶液) をアセトニトリルで希釈して 1000 ng/mL のシリンジスパイク内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

200 ng/mL の混合標準液をアセトニトリルで順次希釈し、1.0 ng/mL から 100 ng/mL の検量線用標準液を作成する。各濃度の標準液にはサンプリングスパイク内標準として α -、 β -、 γ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ 内標準液を 10.0 ng/mL の濃度となるように、シリンジスパイク内標準液として γ -HBCD- d_{18} 内標準液を 10.0 ng/mL の濃度となるように添加し、最終的にアセトニトリル/精製水(8:2)となるように精製水を添加する。

【器具】

HV エアサンプラー	: 柴田科学製 HV-700R (ダイオキシン測定用)
窒素ガス吹付濃縮機	: Zymark 製 ターボバップ- , -LV
石英繊維ろ紙	: Advantec 製 QR-100
マイクロピペット	: 10-100 μL 、100-1000 μL など
アダプター (12 mL 用)	: SUPELCO 製、固相抽出に用いる
ソックスレー抽出装置、ロータリーエバポレータ、沸石	

(3) 分析法

【捕集剤の調製】

石英繊維ろ紙は、600°C で 6 時間加熱し、デシケータ内で放冷後、速やかにアルミ箔で包み、密閉容器内で暗所保管する。

【試料の採集及び保存等】

サンプリングスパイク内標準液 200 ng/mL、50.0 μL を添加(10.0 ng)した石英繊維ろ紙をハイボリュウムエアサンプラーに装着し、700 L/min の流速で 24 時間 (約 1000 m^3)、大気を吸着捕集する。大気試料を捕集した吸着剤は密閉できる袋などに入れ、分析時まで冷蔵庫に保管する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

大気を吸着捕集した石英繊維ろ紙をアセトン 250 mL で 2 時間以上ソックスレー抽出を行う (注 1、注 2)。

ロータリーエバポレータによりソックスレー抽出液を 5 mL 程度に濃縮し、10 mL 試験管に移す。濃縮に用いたナシ型フラスコはアセトンで洗い込み、先ほどの濃縮液に追加して約 10 mL にし、粗抽出液とする。分液ロートに粗抽出液 10

mL、精製水 50 mL 及びヘキサン 10 mL を入れ、10 分間振とう混和して液液分配を 2 回行い、HBCD をヘキサンに転溶する（注 3）。ヘキサン層を併せて、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ターボバップチューブに移して、窒素気流下で約 1 mL に濃縮する。

クリーンアップ処理として、あらかじめジクロロメタン/ヘキサン(3:7) 20 mL でコンディショニングしておいた硫酸シリカゲルカラムにヘキサン濃縮液を負荷し、ヘキサン約 4 mL でターボバップチューブを洗浄し、洗液はカラムに負荷してこれらの溶出液は廃棄する。その後、ジクロロメタン/ヘキサン(3:7) 20 mL で溶出する。溶出液を窒素気流下で乾固する。アセトニトリル/精製水(8:2)200 μ L を添加し、ピペッティングを 10 回ほどして混和する。これに 1000 ng/mL のシリジスパイク内標準液 10.0 μ L(10.0 ng)を加えて試験液とする。

【空試験液の調製】

【捕集剤の調製】のとおりに調製した捕集剤を、大気試料を捕集せずに、【試料の前処理及び試験液の調製】と同様に処理した試験液を、空試験液（操作ブランク）として測定する。

【測定】

【LC 条件】

使用機器	: Waters 製 AQUITY UPLC			
カラム	: L-column2 ODS(2.1 mm i.d.×150 mm, 2 μm) 化学物質評価研究機構製			
カラム温度	: 40℃			
移動相	: A: 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 B: アセトニトリル			
	0 → 10 min	A:45 → 40	B:55 → 60	linear gradient
	10 → 50 min	A:40 → 36	B:60 → 64	linear gradient
	50 → 51 min	A:36 → 1	B:64 → 99	linear gradient
	51 → 56 min	A:1 → 1	B:99→ 99	
	56 → 56.5 min	A: 1 →45	B: 99→55	linear gradient
	56.5 → 58.5 min	A: B = 45 : 55		
カラム流量	: 0.20 mL/min			
試料注入量	: 10 μL			

【MS 条件】（注 4）

使用機器	: Waters 製 XEVO TQ	
イオン化モード	: ESI-Negative-SRM	
モニターイオン(<i>m/z</i>)	HBCD	639.2>79.3
	HBCD- ¹³ C ₁₂	651.1>79.3
	HBCD- <i>d</i> ₁₈	658.1>79.3

[Source]

キャピラリー電圧	: 0.5 k V
コーン電圧	: 16 V
ソース温度	: 110°C
デゾルベーション温度	: 400°C
コーンガス量	: 50 L/Hr
デゾルベーション流量	: 700 L/Hr

[Analyser]

ローマス分解能 1	: 1.0
ハイマス分解能 1	: 14.65
ローマス分解能 2	: 1.0
ハイマス分解能 2	: 14.84
イオンエネルギー1	: 1.5
イオンエネルギー2	: 1.5
コリジョン電圧	: 12V

〔 検量線 〕

検量線用標準液 10 μ L を LC/MS/MS に注入し、対象物質とサンプリングスパイク内標準物質の濃度比及び得られたピーク面積比から α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -HBCD 定量用の検量線を作成する（注 5）。

〔 定量 〕

試験液 10 μ L を LC/MS/MS に注入して得られた、対象物質のピーク面積とサンプリングスパイク内標準物質のピーク面積の比から検量線を用いて α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -HBCD の濃度を測定する（注 6）。

〔 濃度の算出 〕

大気中の対象物質濃度 C (pg/m^3) は、次式により算出する。

$$C = (R \cdot Q / V) \times ((273+t) / (273+20.0)) \times (101 / P)$$

R : 検量線から求めたサンプリングスパイク内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加したサンプリングスパイク内標準物質の量 (pg)
(= 添加内標準物質の濃度($\text{pg}/\mu\text{L}$) $\times$ 添加したサンプリングスパイク内標準物質の容量(μL))

V : 試料量 (m^3)

t : 試料捕集時の平均気温($^{\circ}\text{C}$)

P : 試料捕集時の平均気圧 (kPa)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 10000 \text{ (pg)}$$

(= 添加内標準の濃度 (200 $\text{pg}/\mu\text{L}$) $\times$ 添加したサンプリングスパイク内標準の容量 (50.0 μL))

$$V = 1000 \text{ (m}^3\text{)}$$

即ち、

$C = R \times 10.0 \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P) \text{ (pg/m}^3\text{)}$
 である。

〔装置検出下限値(IDL)〕

本分析に用いた装置の IDL を表 1 に示す (注 7)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (pg/m ³)
α -HBCD	0.18	1000	0.2	0.037
β -HBCD	0.26	1000	0.2	0.051
γ -HBCD	0.21	1000	0.2	0.042
δ -HBCD	0.33	1000	0.2	0.066
ε -HBCD	0.32	1000	0.2	0.065

〔測定法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)〕

本測定分析法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 8)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (pg/m ³)	MQL (pg/m ³)
α -HBCD	大気	1000	0.2	0.19	0.45
β -HBCD	大気	1000	0.2	0.12	0.29
γ -HBCD	大気	1000	0.2	0.10	0.23
δ -HBCD	大気	1000	0.2	0.19	0.43
ε -HBCD	大気	1000	0.2	0.19	0.44

注解

- (注1) ソックスレー抽出に用いたアセトン溶媒は、抽出部と共に平底フラスコのアセトン溶媒もすべて前処理に供する。
- (注2) 当初は、ダイオキシンなどに用いられるポリウレタンフォームも、石英繊維ろ紙とともに試料採取に供した。ポリウレタンフォームについても、アセトンで約2時間ソックスレー抽出を行い、同様の処理を行ったが、HBCDは石英繊維ろ紙から90%以上が検出されることがわかったため、ポリウレタンフォームは前処理に供しないことにした。
- (注3) 分液ロートの壁面にエマルジョンが付着することがある。その場合は分液ロートを手で何度か回すことによって中間層とし、中間層はなるべく前処理に供しないこととした。
- (注4) MS条件は、本測定に使用した Waters 製 XevoTQ 特有のものであり、例えばローマス分解能1及び2は、0.0～5.0までの範囲しか指定できない。また同機種でも、測定前に条件の最適化を行うこと。
- (注5) 試験液中の HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ と HBCD- d_{18} の濃度は 50.0 ng/mL、検量線用標準液の HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ と HBCD- d_{18} の濃度は 10.0 ng/mL となる。
- (注6) δ -、 ε -HBCD はラベル化試薬が入手できなかったため、 δ -HBCD は α -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ 、 ε -HBCD は γ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ をサンプリングスパイク内標準として計算する。
- (注7) IDL は、環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って、表3のとおり算出した。なお、 γ -HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$ ピークの前にあるピークは内部標準の γ -HBCD- d_{18} 由来のピークであり、定量しない。

表 3 IDL の算出結果

対象物質名	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	δ -HBCD	ε -HBCD
試料量(m ³)	1000	1000	1000	1000	1000
最終液量(mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
注入液濃度(ng/mL)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
装置注入量(μ L)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
結果 1(ng/mL)	1.16	1.20	1.19	1.24	1.34
結果 2(ng/mL)	1.02	1.23	1.35	1.23	1.37
結果 3(ng/mL)	1.09	1.35	1.23	1.18	1.19
結果 4(ng/mL)	1.11	1.37	1.31	1.16	1.28
結果 5(ng/mL)	1.03	1.30	1.24	1.01	1.31
結果 6(ng/mL)	1.10	1.23	1.22	1.26	1.38
結果 7(ng/mL)	1.05	1.33	1.26	1.16	1.17
平均値(ng/mL)	1.080	1.286	1.257	1.179	1.291
標準偏差(ng/mL)	0.0474	0.0658	0.0545	0.0844	0.0831
IDL(ng/mL) *	0.18	0.26	0.21	0.33	0.32
IDL 試料換算値(pg/m ³)	0.037	0.051	0.042	0.066	0.065
S/N 比	9.7	14	13	8.2	9.4
CV(%)	4.4	5.1	4.3	7.2	6.5

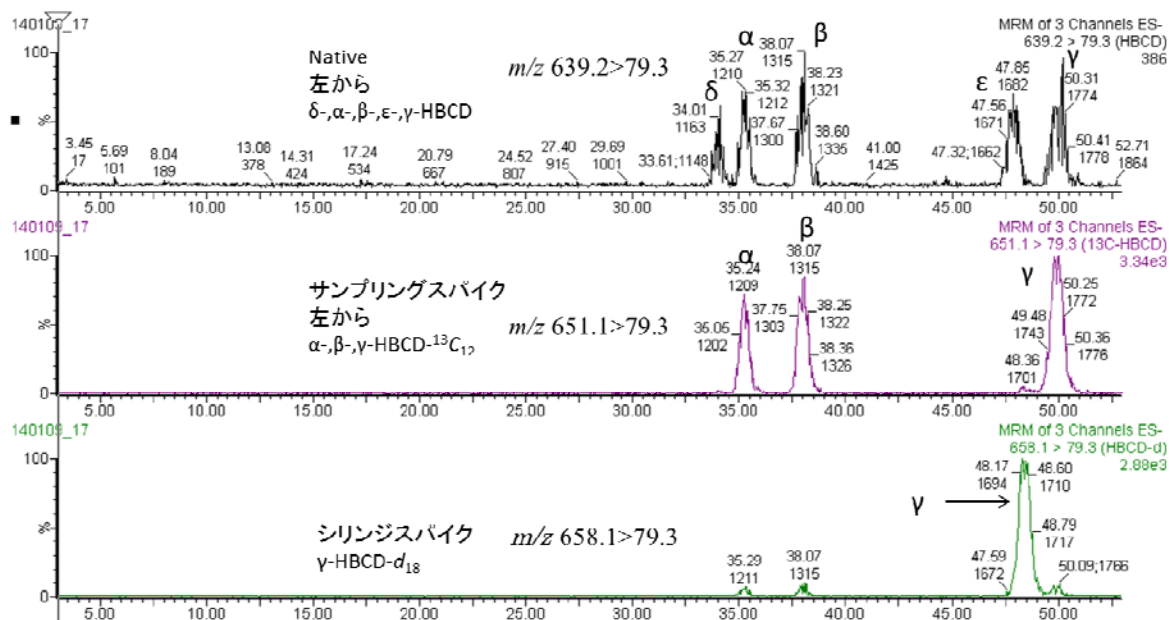
* : IDL=t(n-1,0.05) $\times\sigma_{n-1,I}\times 2$ 

図 1 IDL 測定時のクロマトグラム(1.00 ng/mL)

(注8) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 4 に、測定時のクロマトグラムを図 2-1 および図 2-2 に示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出

物質名	α - HBCD	β - HBCD	γ - HBCD	δ - HBCD	ε - HBCD
試料	大気	大気	大気	大気	大気
試料量 (m ³)	1000	1000	1000	1000	1000
標準添加量 (ng)	-	0.400	-	0.400	0.400
試料換算濃度 (pg/m ³)	-	0.4+環境分	-	0.4+環境分	0.4+環境分
最終液量 (μL)	200	200	200	200	200
注入液濃度 (ng/mL)	-	2.0+環境分	-	2.0+環境分	2.0+環境分
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
操作ブランク平均 (pg/m ³) ^{*1}	ND(65) ^{*5}	ND(56) ^{*5}	ND(55) ^{*5}	ND (65) ^{*5}	ND(55) ^{*5}
無添加平均 (pg/m ³) ^{*2}	0.674(69)	0.368(72)	0.553(60)	ND(79)	ND(68)
結果 1 (pg/m ³)	0.679(74)	0.723(62)	0.527(69)	0.286(68)	0.296(56)
結果 2 (pg/m ³)	0.731(76)	0.673(64)	0.582(68)	0.394(69)	0.375(59)
結果 3 (pg/m ³)	0.625(74)	0.754(66)	0.547(66)	0.330(73)	0.420(61)
結果 4 (pg/m ³)	0.700(66)	0.711(66)	0.538(58)	0.364(73)	0.360(62)
結果 5 (pg/m ³)	0.634(55)	0.711(68)	0.569(41)	0.307(72)	0.370(63)
平均値 (pg/m ³)	0.674(69.0)	0.714(65.2)	0.553(60.4)	0.336(71.0)	0.364(60.2)
標準偏差 (pg/m ³)	0.045	0.029	0.023	0.043	0.044
MDL (pg/m ³) ^{*3}	0.19	0.12	0.10	0.19	0.19
MQL (pg/m ³) ^{*4}	0.45	0.29	0.23	0.43	0.44
S/N 比	17	17	19	4.2	9.3
CV (%)	6.6	4.1	4.1	13	12

*1 操作ブランク平均：試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 2)

*2 無添加平均：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (α -, γ - HBCD は n = 5、 β -, δ -, ε - HBCD は n = 2)

*3 $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4 $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

*5 括弧内の数値はサンプリングスパイク回収率

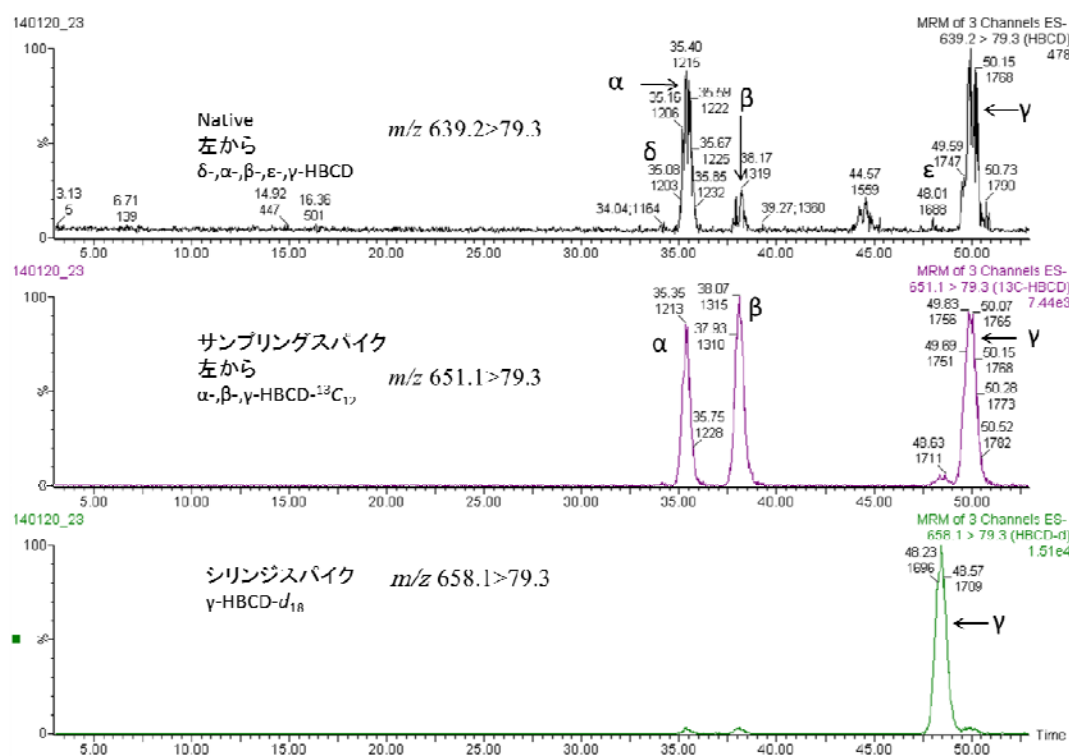


図 2-1 MDL 測定時のクロマトグラム
(MDL 算出用試料に標準を添加していない状態)

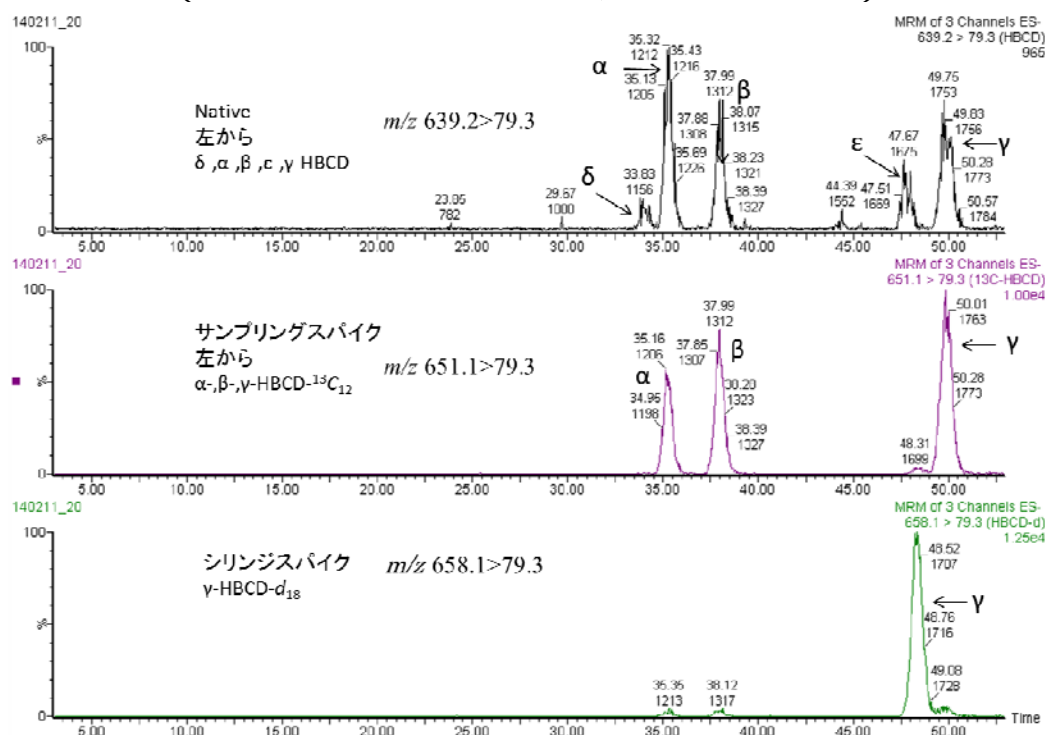


図 2-2 MDL 測定時のクロマトグラム
(MDL 算出用試料に標準を添加した状態)

§2 解 説

【分析法】 〔フローチャート〕

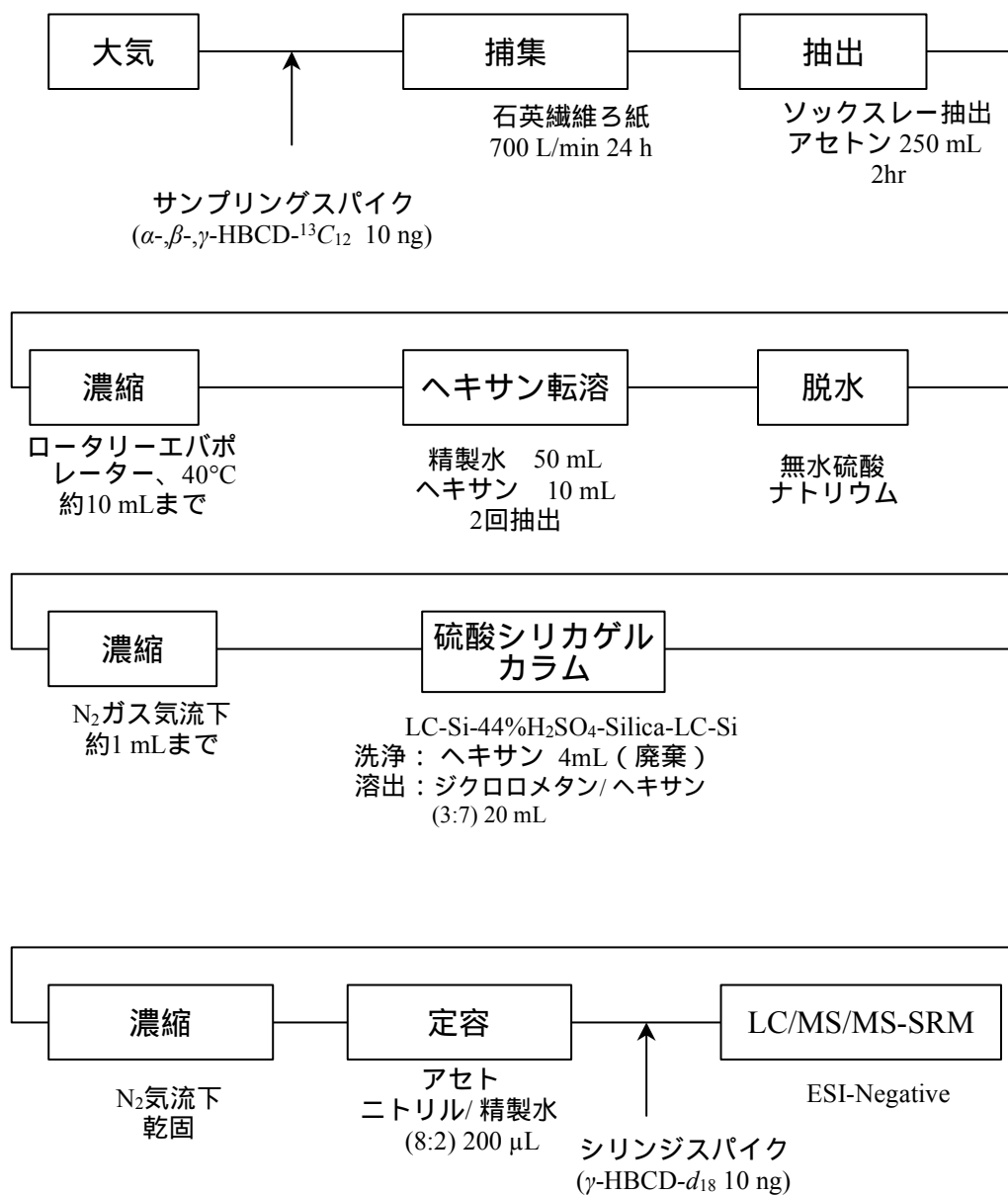


図 3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4 に、検量線作成用のデータを表 5 に示す

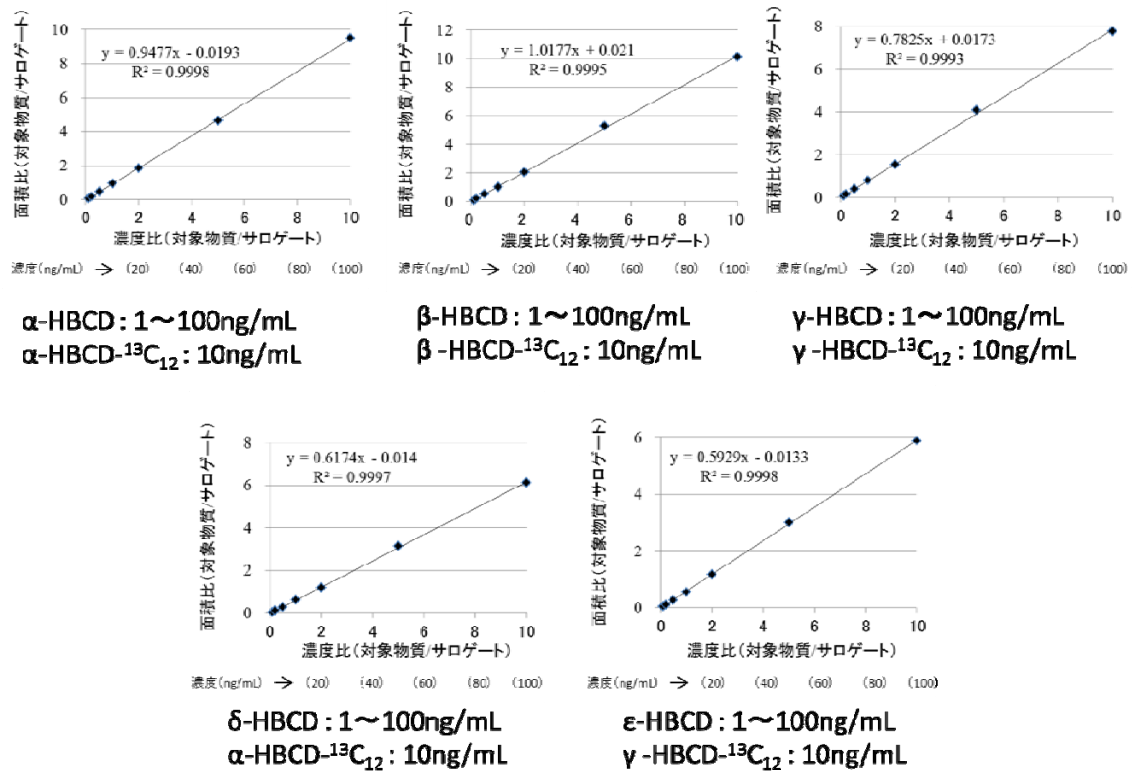


図 4 検量線

表 5 検量線作成用データ

	濃度 比	標準液 濃度(C _s) (ng/mL)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
			対象物質 (A _s) (m/z 639.2)	サンプリングスパイク 内標準 (A _{is})* (m/z 651.1)	
α-	0.1	1.00	93	1125	0.083
	0.2	2.00	196	1116	0.176
	0.5	5.00	495	1063	0.466
	1.0	10.0	1033	1077	0.959
	2.0	20.0	2170	1161	1.869
	5.0	50.0	5391	1143	4.629
	10	100	10445	1099	9.501
β-	0.1	1.00	147	1566	0.093
	0.2	2.00	320	1567	0.204
	0.5	5.00	767	1503	0.510
	1.0	10.0	1550	1540	1.007
	2.0	20.0	3248	1575	2.062
	5.0	50.0	8031	1518	5.292
	10	100	15442	1528	10.110
γ-	0.1	1.00	200	2419	0.083
	0.2	2.00	365	2335	0.156
	0.5	5.00	911	2307	0.395
	1.0	10.0	1862	2340	0.796
	2.0	20.0	3831	2490	1.539
	5.0	50.0	9645	2357	4.092
	10	100	18434	2372	7.771
δ-	0.1	1.00	38	1125	0.034
	0.2	2.00	119	1116	0.107
	0.5	5.00	300	1063	0.283
	1.0	10.0	666	1077	0.618
	2.0	20.0	1383	1161	1.191
	5.0	50.0	3601	1143	3.150
	10	100	6736	1099	6.127
ε-	0.1	1.00	118	2419	0.049
	0.2	2.00	264	2335	0.113
	0.5	5.00	633	2307	0.274
	1.0	10.0	1273	2340	0.544
	2.0	20.0	2932	2490	1.178
	5.0	50.0	7079	2357	3.003
	10	100	13979	2372	5.893

* : サンプリングスパイク内標準濃度: 10 ng/mL (C_{is})

〔標準液のクロマトグラム及びマススペクトル〕

標準液のクロマトグラム、マススペクトル及びプロダクトイオンのマススペクトルを図 5、図 6-1 ~ 図 6-2 に示す。

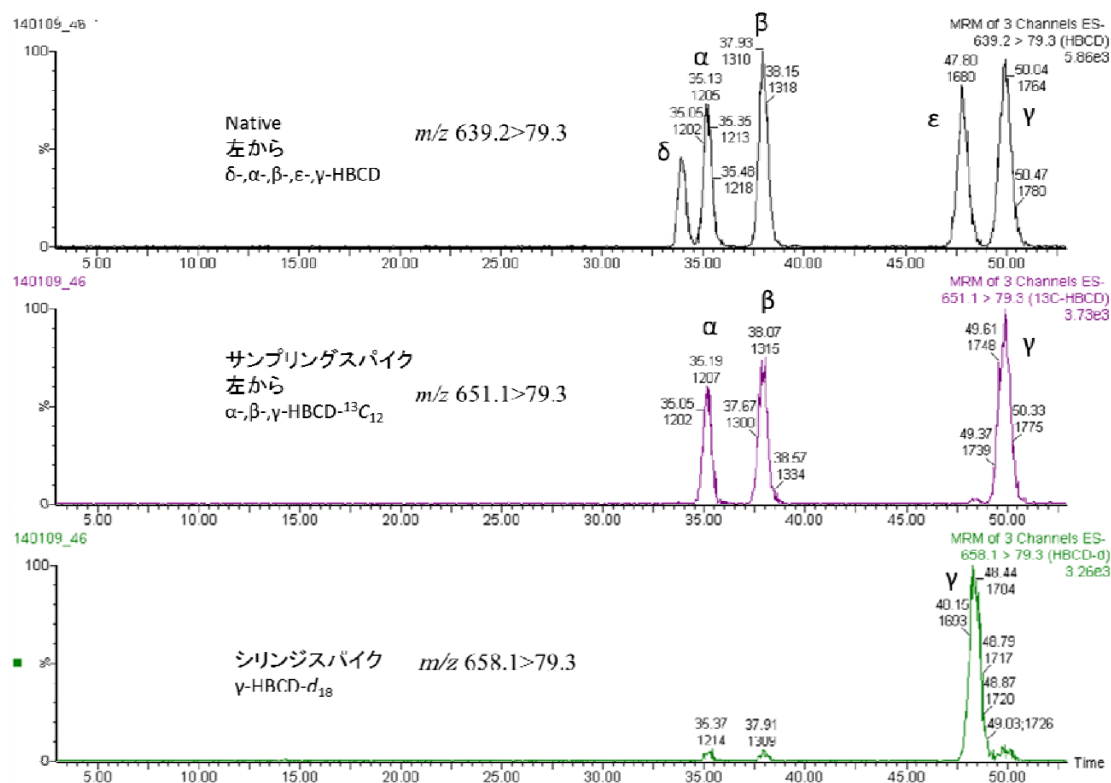


図 5 検量線に用いた標準液のクロマトグラム (20 ng/mL)

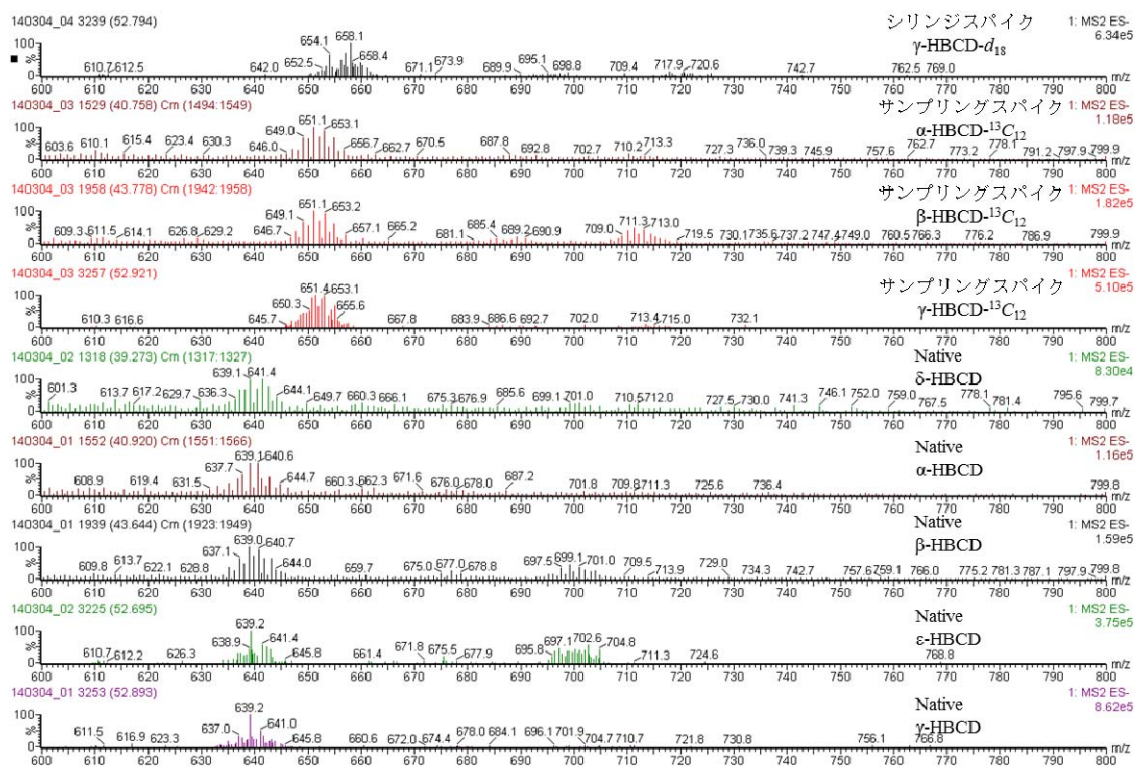


図 6-1 マススペクトル(100 ng/mL)

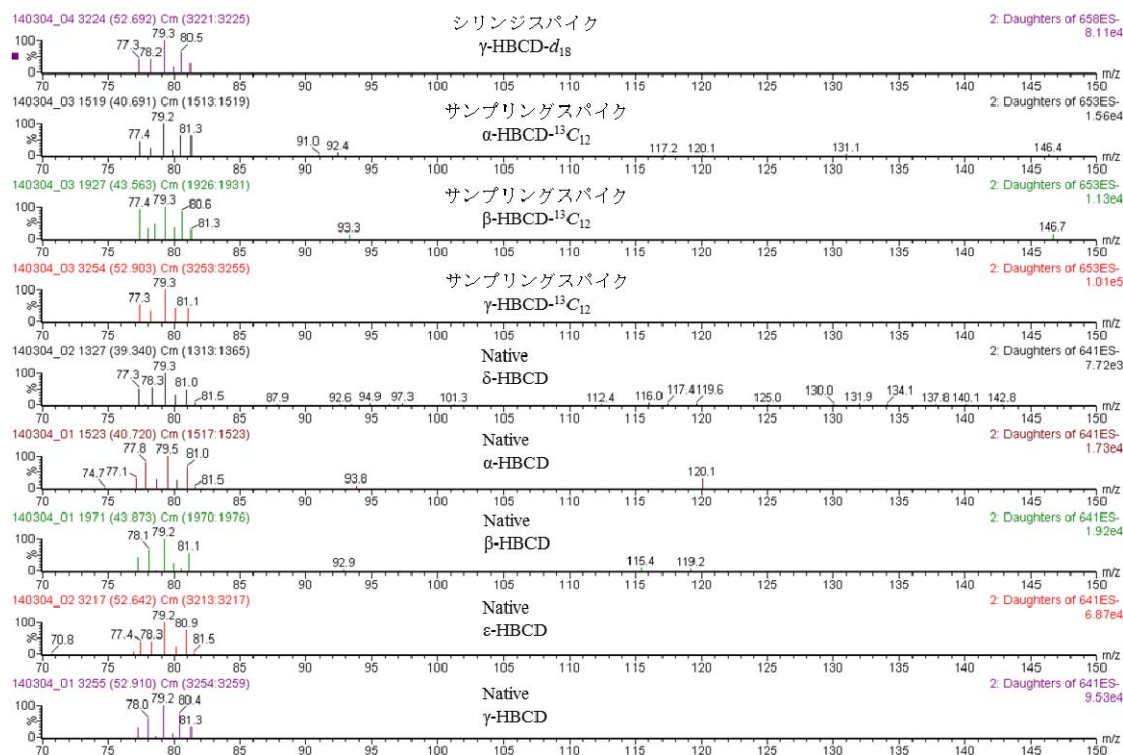


図 6-2 プロダクトイオンのマススペクトル(100 ng/mL)

〔操作blank〕

操作blank試験を行った結果を図 7 に示す。いずれの物質においても ND だった。

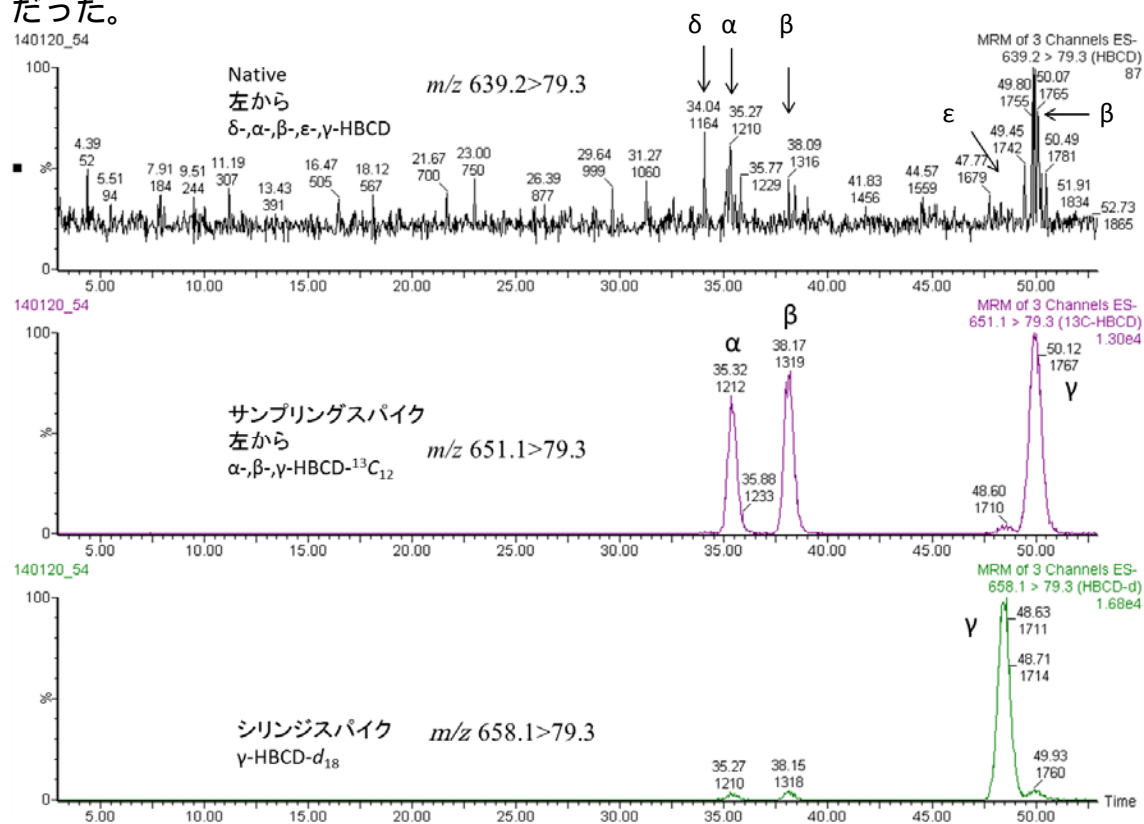


図 7 操作blankのクロマトグラム

〔添加回収試験〕

石英繊維ろ紙への標準物質添加回収試験結果(平均温度 4.9°C, 平均湿度 55%)
を表 6 に示す。また、測定時のクロマトグラムを図 8-1 および図 8-2 に示す。

表 6 添加回収試験結果

物質名	試料	大気 採取量 (m ³)	添加量 (ng)	試験 数	検出濃度 (pg/m ³)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サンプリング ガスパイク 回収率(%)
α -HBCD	大気	1000	0	1	0.63	-	-	74
α -HBCD	大気	1000	10.0	3	11	107	4.4	69
β -HBCD	大気	1000	0	1	0.12	-	-	75
β -HBCD	大気	1000	10.0	3	10	102	3.0	64
γ -HBCD	大気	1000	0	1	0.55	-	-	66
γ -HBCD	大気	1000	10.0	3	11	105	5.6	62
δ -HBCD	大気	1000	0	1	ND	-	-	74
δ -HBCD	大気	1000	10.0	3	9.3	93	4.9	69
ϵ -HBCD	大気	1000	0	1	ND	-	-	66
ϵ -HBCD	大気	1000	10.0	3	10	103	5.0	62

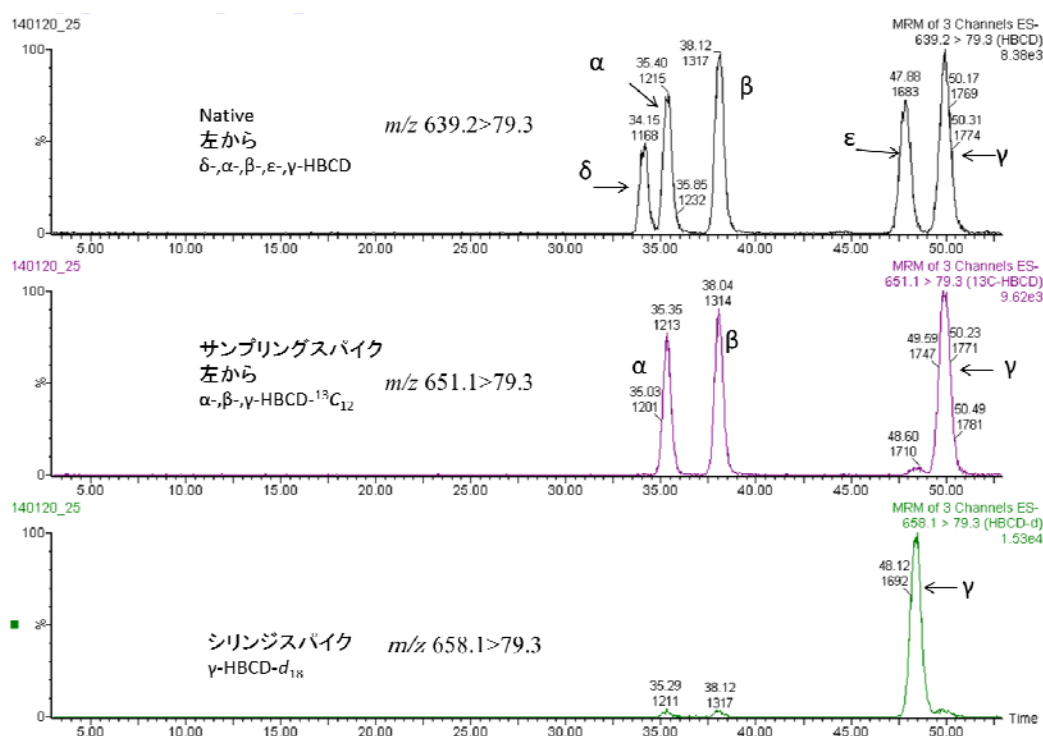


図 8-1 添加回収試験 (10 ng 添加) のクロマトグラム

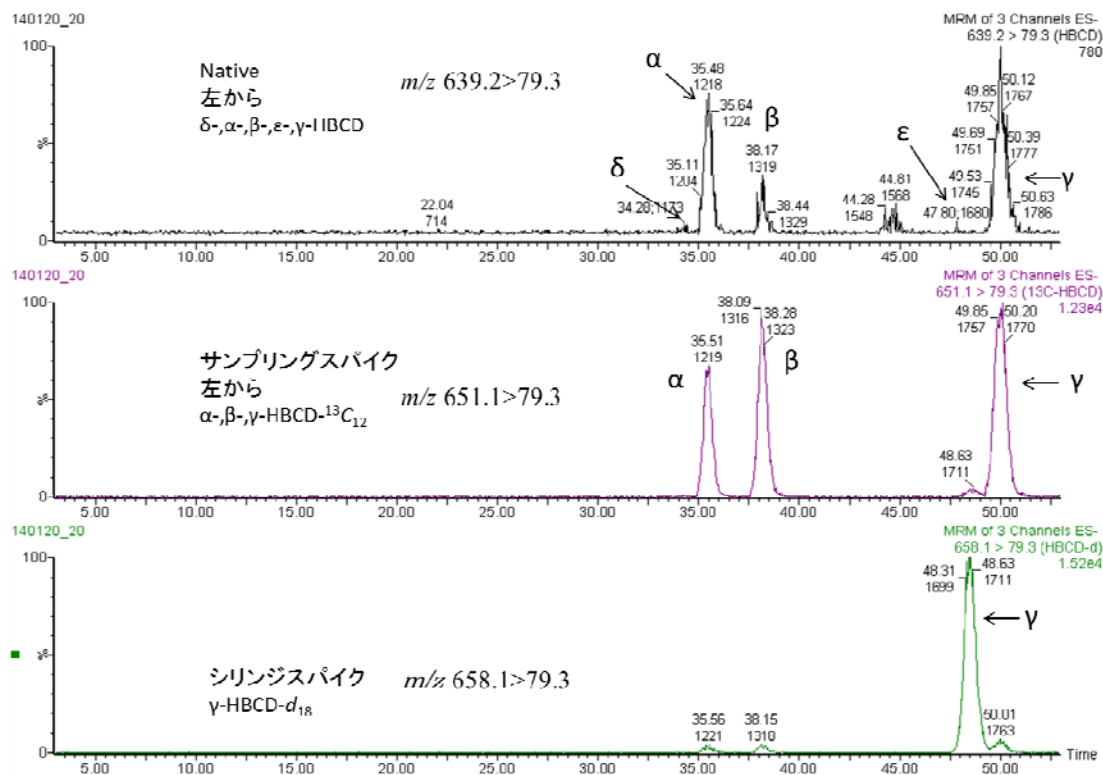


表 7-2 保存性試験の結果（粗抽出液、n=2）

試料名	初期濃度 (ng/mL)	14 日後の残存率(%)				
		α	β	γ	δ	ε
粗抽出液	50	121	103	111	93	104

表 7-3 保存性試験の結果（検量線用標準液、n=2）

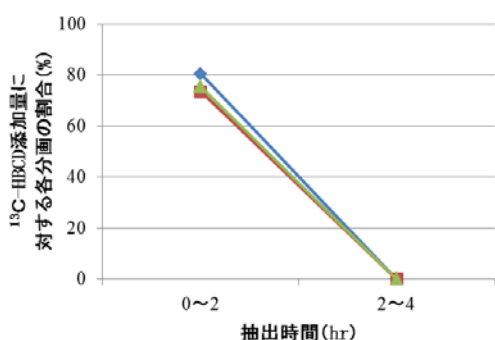
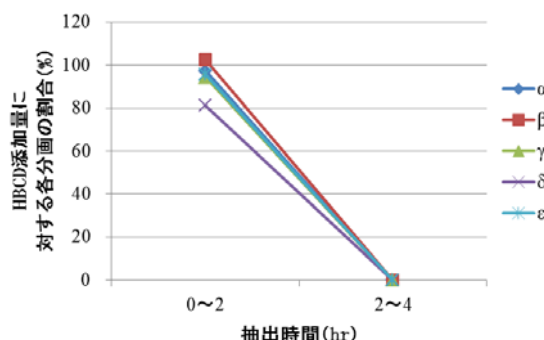
試料名	初期濃度 (ng/mL)	1 ヶ月後の残存率(%)				
		α	β	γ	δ	ε
検量線用標準液	1.0	104	120	101	113	103
	50	106	103	100	96	100

〔ソックスレー抽出時間の検討〕

ソックスレー抽出では抽出溶媒にトルエンが用いられることが多いが、HBCD は 160°C 以上において異性体の転移が報告されている⁴⁾。そのため、抽出溶媒はトルエンよりも沸点が低いアセトンを使うこととした。

標準液 200 ng/mL を 50 μ L と、サンプリングスパイク内標準液 200 ng/mL を 50 μ L 添加した石英繊維ろ紙をハイボリュームエアサンプラーに装着し、700 L/min の流速で 24 時間で約 1000 m³ の大気を吸着捕集した。ソックスレー抽出 2 時間後、1 時間ほど放冷し、抽出部と平底フラスコのアセトン溶媒を回収した。新たにアセトンを加えて抽出を再開することによりソックスレー抽出時間の検討を行なった。

ソックスレー抽出時間の検討結果を図 9-1、9-2 に示す。各異性体とも最初の 2 時間で 100%抽出されることがわかったため、既報¹⁾と同じく、ソックスレー抽出時間は 2 時間にすることとした。

図 9-1 ソックスレー抽出時間の検討結果
（各サンプリングスパイク内標準）図 9-2 ソックスレー抽出時間の検討結果
（各標準物質）

〔環境試料の分析例〕

大気試料(兵庫県神戸市須磨区)からは α - β - γ -HBCDが検出され、 δ - ϵ -HBCDはNDだった。結果を表8に、クロマトグラムを図10に示す。

表8 環境試料の分析例

試料	α -HBCD 検出濃度 (pg/m ³)	β -HBCD 検出濃度 (pg/m ³)	γ -HBCD 検出濃度 (pg/m ³)	平均 温度 (°C)	平均 湿度 (%)
環境大気	1.4	0.31	0.85	9.8	60

内部標準

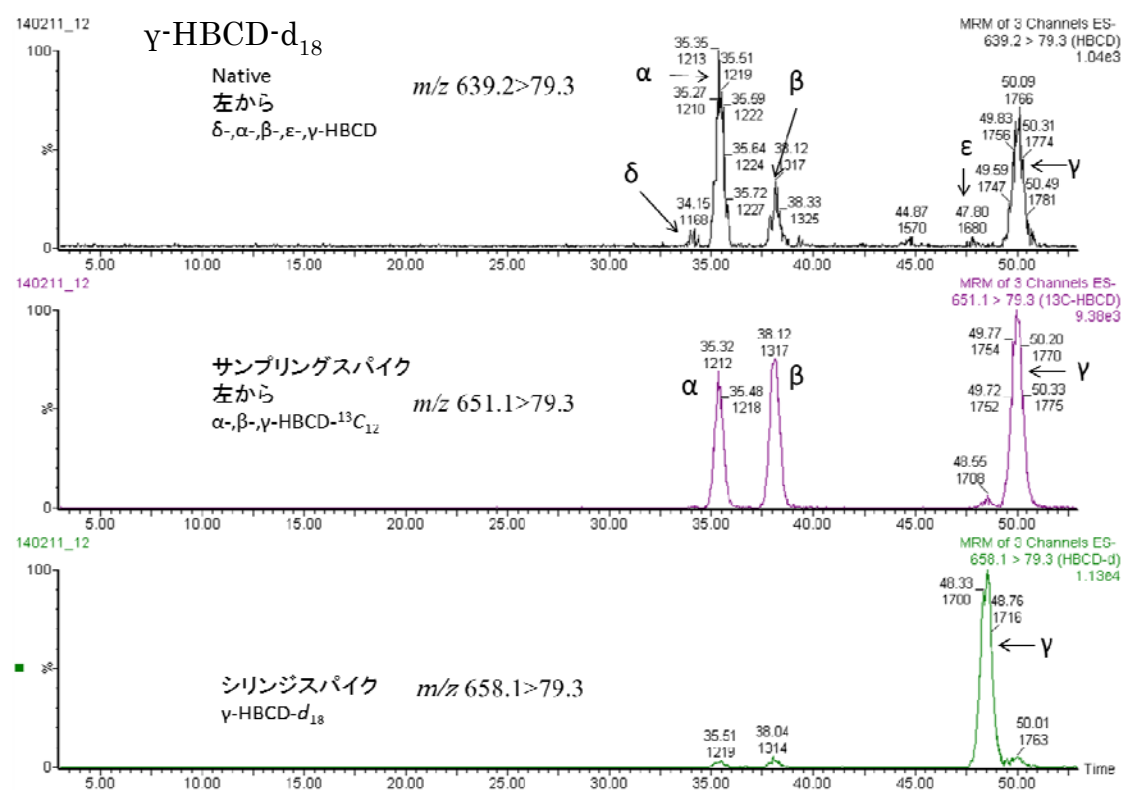


図10 環境試料のクロマトグラム(神戸市須磨区)

【評価】

HBCD の検量線は、1.00 ~ 100 ng/mL 濃度範囲で $R^2 > 0.999$ であり、良好な直線性が得られた。また、本法による HBCD の MDL は $0.10 \sim 0.19 \text{ pg/m}^3$ 、MQL は $0.23 \sim 0.45 \text{ pg/m}^3$ であった。大気を用いた添加回収試験（添加量 10.0 ng）は 93 ~ 107% の範囲であり、サンプリングスパイク内標準物質の回収率は 62% ~ 69% であった。神戸市須磨区の環境大気からは α -HBCD が $0.63 \sim 1.4 \text{ pg/m}^3$ 、 β -HBCD が ND ~ 0.31 pg/m^3 、 γ -HBCD が $0.53 \sim 0.85 \text{ pg/m}^3$ の範囲で検出され、 δ -、 ε -HBCD は検出されなかった。以上の結果から、大気試料中に $0.10 \sim 0.19 \text{ pg/m}^3$ 以上のレベルで存在する HBCD の検出に適用可能であることがわかった。

【参考文献】

- 1) 渡邊清彦、八十島誠、山下道子、高菅卓造：第 21 回環境化学討論会講演要旨集，645-646 (2012)
- 2) 環境省環境安全課：平成 21 年度化学物質分析法開発調査報告書, 728-755(2010)(1,2,5,6,9,10-ヘキサブプロモシクロデカン, 神戸市環境保健研究所)
- 3) 環境省環境安全課：平成 21 年度化学物質分析法開発調査報告書, 699-727(2010)(1,2,5,6,9,10-ヘキサブプロモシクロデカン, 名古屋市環境科学研究所)
- 4) Barotini F., Cozzani V., Petarca L., Thermal stability and decomposition products of HBCD. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3270-3280 (2001)

【担当者氏名・連絡先】

所属先名称：公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター

所属先住所：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27

TEL：078-735-6918 FAX：078-735-7817

担当者名：羽賀雄紀、山本勝也、鶴川正寛

E-mail：haga-y@hies-hyogo.jp

yamamoto-k@hies-hyogo.jp

Masahiro_Tsurukawa@pref.hyogo.lg.jp

α -1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane

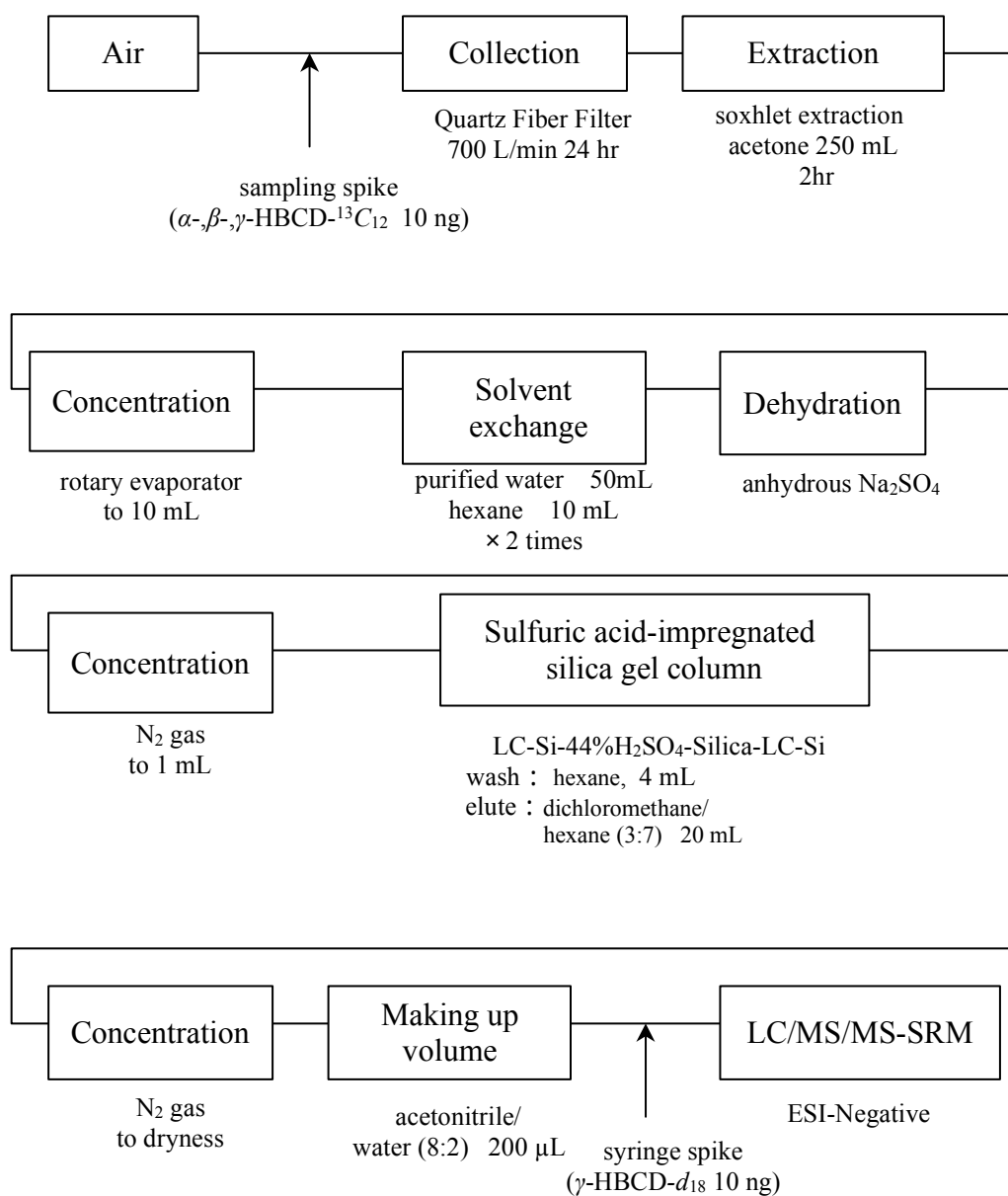
β -1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane

γ -1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane

δ -1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane

ϵ -1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane

This method has developed for the determination of α -, β -, γ -, δ - and ϵ -1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane (HBCD) in ambient air by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). Sampling spikes (α -, β - and γ - HBCD- $^{13}\text{C}_{12}$, 10 ng) are added to a quartz fiber filter (QFF). The target compounds are collected with the QFF with high-volume air sampler at a flow rate of 700 L/min for 24 hrs (total volume is 1000 m³). The compounds are extracted from QFF with acetone (250 mL) by using soxhlet extractor for 2 hours or more. The extract is concentrated to about 10 mL by using rotary evaporator. The concentrate is added with 50 mL of purified water, the target compounds are extracted with 10 mL of hexane twice. The extracted hexane is dehydrated with anhydrous Na₂SO₄, and concentrated to 1 mL by using nitrogen gas. Then the concentrated hexane is cleaned-up with a sulfuric acid impregnated silica-gel column. The eluate from the column is dried up. After the residue is dissolved in 200 μL of acetonitrile/ pure water(8:2), the solution to which 10 μL of γ - HBCD-d₁₈ (syringe spike, 10 ng) is added, is analyzed by LC/MS/MS-SRM (ESI negative). The method detection limits (MDL) of α -, β -, γ -, δ - and ϵ -HBCD in ambient air are 0.19, 0.12, 0.10, 0.19 and 0.19 pg/m³, respectively. The method quantification limits (MQL) of α -, β -, γ -, δ - and ϵ -HBCD in ambient air are 0.45, 0.29, 0.23, 0.43 and 0.44 pg/m³, respectively. The average percent recoveries (and the percent relative standard deviations) of α -, β -, γ -, δ - and ϵ -HBCD from 1000 m³ of ambient air, which was spiked with 10 ng of each chemical, were 107(4.4), 102(3.0), 105(5.6), 93(4.9) and 103(5.0) %, respectively. Using this method, α -, β - and γ -HBCD of ambient air in Kobe (Suma-ku) were detected in the concentrations of 0.63 ~ 1.4, ND ~ 0.31, 0.53 ~ 0.85 pg/m³, respectively. The δ - and ϵ -isomers were not detected in ambient air in Kobe (Suma-ku).



物質名	分析法フローチャート	備 考
1,2,5,6,9,10-ヘキサ ブロモシクロドデ カン (別名: α -, β -, γ -, δ -, ϵ - HBCD)	【大気】 大気 → 捕集 (石英繊維ろ紙 700 L/min 24 h) → 抽出 (ソックスレー抽出 アセトン 250 mL 2hr) → 濃縮 (ロータリーエバポレーター、40°C 約10 mLまで) → ヘキサン転溶 (精製水 50 mL, ヘキサン 10 mL, 2回抽出) → 脱水 (無水硫酸ナトリウム) → 濃縮 (N₂ガス気流下 約1 mLまで) → 硫酸シリカゲルカラム (LC-Si-44%H₂SO₄-Silica-LC-Si, 洗浄: ヘキサン 4mL (廃棄), 溶出: ジクロロメタン/ヘキサン (3:7) 20 mL) → 濃縮 (N₂気流下 乾固) → 定容 (アセト ニトリル/ 精製水 (8:2) 200 µL) → LC/MS/MS-SRM (ESI-Negative) サンプリングスパイク (α-, β-, γ-HBCD-¹³C₁₂ 10 ng) シリジススパイク (γ-HBCD-<i>d</i>₁₈ 10 ng)	分析原理 : LC/MS/MS-SRM-ESI(-) 検出下限値 : 【大気】 pg/m ³ 0.10 ~ 0.19 [1] 0.19 [2] 0.12 [3] 0.10 [4] 0.19 [5] 0.19 分析条件: 機器 LC: Waters AQUITY UPLC MS: Waters XEVO TQ カラム: L-column2 ODS 化学物質評価研 究機構製 (2.1 mm i.d. × 150 mm、2 µm)