

研究課題名；塩素化パラフィン分析法の高度化と海棲哺乳類汚染のトレンド解析

共同研究者名（所属を含む）；高菅 卓三、嶽盛 公昭、富澤 卓弥、
辻沢 雄将、松下 尚史（株式会社島津テクノリサーチ）[主たる関係者のみ記載](#)

研究目的

塩素化パラフィン（CPs）のうち短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）は、金属加工油剤や難燃剤として幅広く使用され、難分解性、高蓄積性から POPs 条約第 8 回締約国会議（COP8）で同条約の附属書 A（廃絶）に追加されることが決定した（2017 年）。我々は、過去にガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置（GC-HRMS）やガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析装置（GC-TOFMS）を用いて分析法を開発し、大気、食品、母乳、海棲哺乳類等を対象に分析を実施し、その汚染レベルを国内で先行して明らかにしてきた。またいくつかの試料については、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析装置（LC-MS/MS）を用いて中鎖塩素化パラフィン（MCCPs）の存在実態を調査し、塩素化パラフィンによる環境・食品・生物への汚染の広がりを多角的に捉えた研究を行ってきた。

短鎖CPsの理論上の異性体数 （炭素1原子に対し塩素1原子置換と限定）

塩素数(x)	炭素数(n)			
	C-10	C-11	C-12	C-13
Cl-5	126	236	396	651
Cl-6	110	236	472	868
Cl-7	60	170	396	868
Cl-8	25	85	255	651
Cl-9	5	30	110	365
Cl-10	1	6	36	146
合計	327	763	1665	3549

Gregg T. Tomy et al; Anal. Chem., 69, 2762-2771 (1997)

研究内容

本研究では、従来使用してきた GC-TOFMS や LC-MS/MS に加え、LC-Q-TOFMS を駆使し、短鎖および中鎖の CPs を同時測定するとともに、その対象範囲を拡大した分析方法を開発する。さらに 2018 年に導入した GC-OrbitrapMS を駆使して分析法の高度化を行い、分析技術的視点から改善点・課題の整理も行う。また、次年度においては、水系食物連鎖の頂

点に位置し、有機ハロゲン物質等を高濃度に蓄積している沿岸性海棲哺乳類であるスナメリを対象に、汚染レベルを把握し、過去の研究において得られたその他 POPs 関連物質の分析結果との比較を行う事で、CPs 汚染の経年変化を評価し、汚染の時間的分布を把握する。さらに、その他 POPs 関連物質の分析も最新装置で網羅的解析を行い汚染の特徴を把握する。

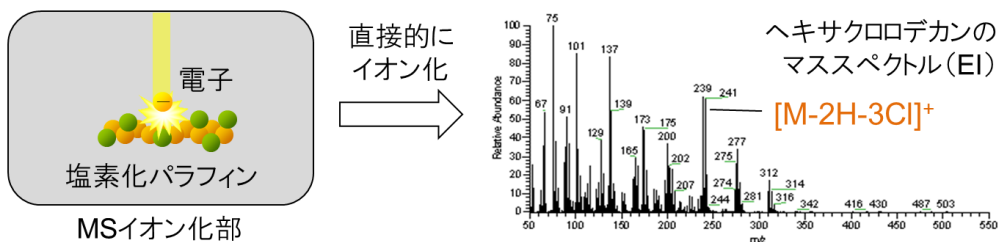
研究成果

今年度は、まず塩素化パラフィン分析法の高度化を検討した。主に GC-OrbitrapMS による SCCPs 分析の最適化、つまり標準物質の組成の算出、従来の分析技術との比較、および課題を整理した。

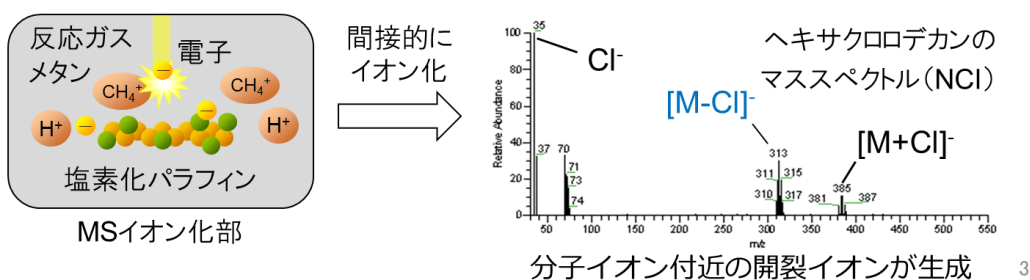
Orbitrap は強磁場を必要としない、新しい原理に基づくフーリエ変換型質量分析計で、超高分解能 120,000(@m/z200)で磁場型 HRMS や TOFMS 装置より高い分解能を有し、優れた質量精度・確度 (<1ppm)、定性定量同時分析、広いダイナミックレンジ (6 オーダー)、堅牢性、操作性に優れている。

GC-MS 分析におけるイオン化方法 (EI/NCI) の比較

- **EI:** 複雑に開裂し、分子イオン付近の開裂イオンが生成しにくい



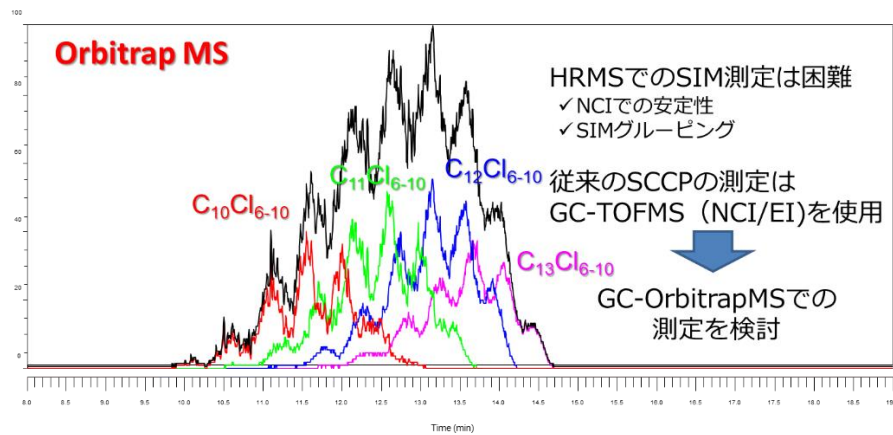
- **NCI:** 特徴的な開裂イオンが生成し、選択的な測定が可能



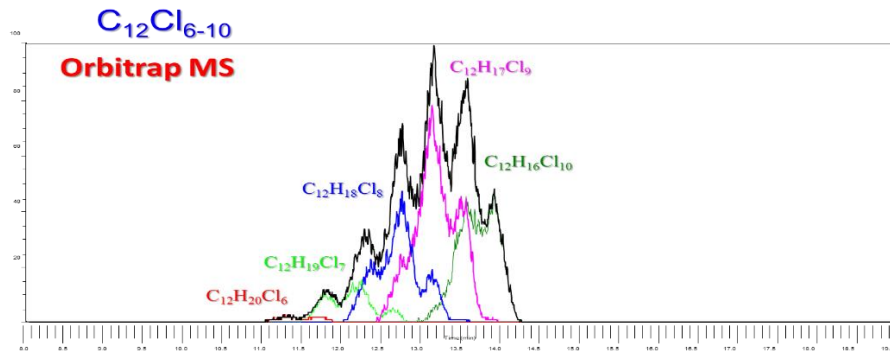
既存装置の性能比較表

	Orbitrap MS (Q Exactive GC)	磁場型HRMS (Autospec, DFS)	TOFMS (Agilent 7200 Q-TOF GC/MS)
イオン化法	EI(+), CI(+/-)	EI(+), CI(+/-)	EI(+), CI(+/-)
感度	C-trapによる効率的なイオン輸送 検出器部の高真空化により高感度	SIM分析時は最高感度 加速電圧をスイッチングするため 基準磁場から離れたm/zでは 感度・分解能が低下	全イオンが検出器に 到達するため、高感度
取り込み速度	3~18スペクトル/秒 高分解能では取り込み速度低	1スペクトル/秒	1~50スペクトル/秒
分解能	R=15,000~120,000 (FWHM)	R> 10,000 (10% valley)	R> 12,500 (FWHM)
スキャン範囲	広範囲 (精密質量)	広範囲は困難 設定質量の2倍以内 (精密質量)	広範囲 (精密質量)
スペクトル 質量精度	<1ppm	-	<5ppm
定性定量 同時分析	可	不可	可
チューニング 操作	容易	煩雑	容易

SCCP C10~C13 mix 標準溶液 2000 ng/mL



SCCP C12 標準溶液 500 ng/mL

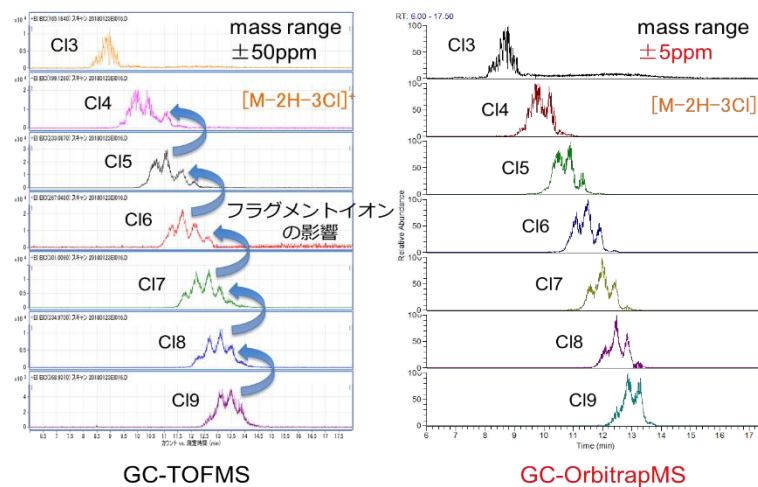


GC-Orbitrap MS による SCCP 分析

塩素化パラフィン分析において、従来利用していた GC TOFMS では高塩素化成分のフラグメントの影響がみられたが、GC-Orbitrap MS では類似した別成分の MS での干渉や妨害の影響は質量分離で排除できることを確認した。

NCI 法による測定では、高塩素化体のフラグメントの影響を受けずに、選択性の高いクロマトグラムが得られたが、5 塩素以下の塩素同族体の感度が悪いことが明らかとなった。

塩素化ドデカン(CP-C12)混合標準品(EI)



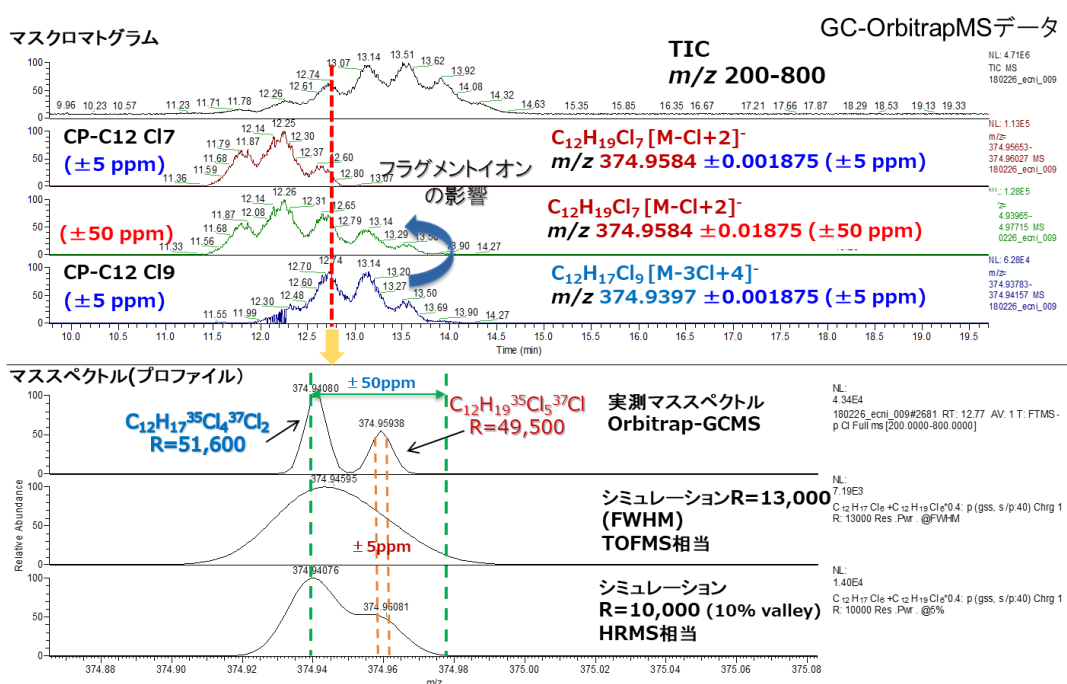
EI 法による測定では、同一炭素数のみの標準品では、高塩素化体のフラグメントの影響を受けない。つまりマスクロマトグラムから同族体組成の算出が可能であった。一方、炭素数が混合された標準品/実試料では、分解能を上げてても、高炭素数の塩素化パラフィンのフラグメントイオンの影響が若干あることが確認された。

また、個々の異性体の標準品の比較では、EI 法では TIC の強度は 4 倍以内の差であり、EI 法の TIC は異なる塩素化度の異性体や炭素数の異なる

る SCCP でも感度的には比較し易いことがわかった。一方、NCI 法では低塩素化成分の感度が極端に悪く (TIC, M-Cl)、異性体によりイオン化効率が大きく異なることがわかった。

これまで多項目の成分をターゲット分析する場合は質量範囲の制限や妨害成分を回避するため GC-HRMS では複数回測定してきたが、Orbitrap MS による高分解能測定で網羅的に一斉定量分析できる可能性があり、迅速分析への適用も期待される。

塩素化ドデカン(CP-C12)混合標準品(NCI)



成果発表

Evaluation of Orbitrap GC-MS for Dioxins & POPs analysis ; Takemori H, Matsushita T, Tsujisawa Y, Inoue T, Takasuga T (2018) -Dioxin 2018- the 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Poland, Krakow.

今後の問題点

標準品の中の組成分析や濃度既知の標準品の整備。

標準分析法の整備と普及、さらには国際比較試験への参加が必須。なお、すでにこれらの相互比較試験には参加している。

CP の生産量は中国や南アフリカなどで激増している実態（100 万トン以上／年）もあり、汚染実態の把握は急務である。同時に生産量が急増したことによる不純物としての POPs 汚染問題にも注視していく必要がある。