

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 GC-HRMS や GC-TOFMS を用いた分析法を開発し、大気、食品、母乳、海棲哺乳類等を対象に、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、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。

本研究では、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、新たに導入した 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。

さらに開発した分析法を用いて、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ことを目的とする。

研究内容

昨年度は、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。今年度においては、現在取り組まれている各種機器分析手法の整理と、昨年度検討した GC-

OrbitrapMS を用いた分析方法において、その利点と共に新たに明らかになった新たな課題をさらに精査した。

研究成果

表 1. 測定法に関する先行研究の整理

対象物質	標準物質	分離部	イオン化法	質量分析計	参考文献
同族体	市販製剤	GC	NCI	二重収束型 HRMS	Tomy et al., 1997
総 SCCP	市販製剤	GC	NCI	シングル四重極型 MS	Coelhan, 1999
総 CP	DES	GC	EI	トリプル四重極型 MS	Zencak et al., 2004
同族体	DES	GC	NCI	飛行時間型 HRMS	Takasuga et al., 2011
総 SCCP	-	GC	NCI	MS	ISO 18219, 2015
同族体	市販製剤	直接導入	APCI	飛行時間型 HRMS	Bogdal et al., 2015 Brandsma et al., 2017
総 SCCP	-	GC	NCI	MS	ISO/DIS 12010, 2018
同族体	DES	GC	NCI	オービトラップ型 HRMS	Krätschmer et al., 2018

表 2. GC-Orbitrap MS 測定条件

GC: TRACE 1310 GC Auto Sampler: Triplus RSH		
GC カラム: DB-5MS 15 m × 0.25 mm I.D., FT = 0.25 mm		
MS		
イオン化:	EI	NICI
イオン化電流:	50 μ A	150 μ A
イオン化電圧:	70 eV	120 eV
イオンソース温度:	300 °C	200 °C
インターフェース温度:	300 °C	300 °C
質量分解能 (HWHM):	60,000	60,000

イオン化法に負イオン化学イオン化法 (NICI) を用いることで選択性、感度の向上が期待できるため、NICI 法を用いた。なお、低塩素置換の塩素化パラフィン (4~5 塩素) は、NICI では感度が不十分であるため、EI による測定を行った。

質量分離の検討:

OrbitrapMS は、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。

これまで SCCP の測定装置として用いていた GC-TOFMS 相当である分解能 13,000 (FWHM) と、GC-HRMS 相当である分解能 10,000 (10% valley, (FWHM では 20,000 相当)) では、近接した CPs 成分や妨害する他の PCB 等の有機ハロゲン成分の質量分離は困難であったが、GC-OrbitrapMS では、理論分解能 60,000 (FWHM) を有し、十分に質量分離が可能であり、60,000 (FWHM) を達成していることが確認された。

標準溶液の組成比算出：

市販されている塩素化パラフィン標準溶液は、塩素化率 (%) のみ表示されており、同族体ごとの濃度は不明であるため、検量線用の標準溶液として用いるためには標準溶液に含まれる同族体の組成比を算出することが必要となる。そこで、標準溶液については Harada et al. (2011) に倣い、標準試薬は Dr. Eherenstorfer 社製の塩素化度の異なる標準溶液を 1:1:1 の比率で混合したものを、C10・C11・C12・C13 標準溶液とした。GC-EI-OrbitrapMS を用いて標準溶液中の同族体濃度を決定した。

まず、各標準液を GC-Orbitrap MS (EI) で測定し、塩素化パラフィンに特異的なフラグメントイオン $[M-2H-3Cl]^+$ について定量分析した。次に、各同族体のピーク面積値とその同位体存在比を用いることで、標準溶液中の同族体組成比を算出した (図 1)。

本方法によって求めた組成比を用いて塩素化ドデカン標準溶液の塩素化率を算出したところ 55.89% となり、標準溶液に表示された塩素化率 55.00% とほぼ一致した。GC-EI-Orbitrap-MS 法で同族体濃度を決定した標準溶液を用いる絶対検量線法を用いて、GC-NCI-Orbitrap-MS 法や、他の機器分析法による測定も可能と思われる。

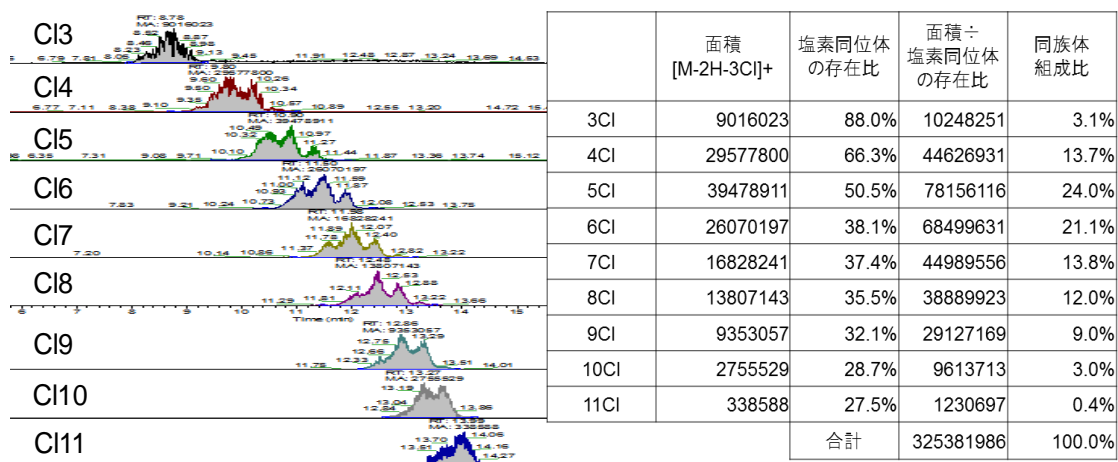


図 1. 塩素化ドデカンの組成比算出方法

高分解能 MS である GC-Orbitrap MS を使用することで、同族体のフラグメントイオンの干渉を抑えることが可能となり、同族体(炭素鎖・塩素化度)の高精度の測定データを取得できることが判明した。また、NICI と EI の二つのイオン化法を使い分けることで、低塩素置換から高塩素置換の塩素化パラフィンの測定が可能となることが確認された。

一方、GC-Orbitrap MS は、高分解能かつ高い質量精度を維持するためのイオン量制御機能 (Auto Gain Control) があり、イオン化されたイオン総量が過大な場合には、検出器に到達する目的成分のイオン量が極端に制限されてしまい、標準品では問題なく検出できる濃度であっても、実試料では検出されないといった現象が生じた。そのため、装置条件や試料の適切な前処理方法の検討など、さらなる知見の収集が必要と考えられる。今後は環境試料等の実試料での知見を広げていく。

これまで多項目の成分を HRMS で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もあり、迅速分析への適用も期待される。

成果発表

1. 塩素化パラフィンの GC-Orbitrap MS による高精度分離定量分析の検

討○富澤 卓弥、嶽盛 公昭、松下 尚史、辻沢 雄将、上田 宏明、高菅 卓三（第 28 回環境化学討論会， 埼玉 2019）

2. GC-Orbitrap MS によるダイオキシン類及び POPs 等環境分析への応用（その 2: 既存手法との比較および定量精度について）○松下 尚史，嶽盛 公昭，辻沢 雄将，富澤 卓弥，井上 毅，高菅 卓三（第 28 回環境化学討論会， 埼玉 2019）
3. Evaluation of Orbitrap GC-MS for chlorinated paraffins analysis; Takuya Tomizawa, Hiroaki Takemori, Takafumi Matsushita, Yusuke Tsujisawa, Hiroaki Ueda, Takumi Takasuga, (The 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Dioxin2019, Kyoto, Japan)
4. Evaluation of chlorinated paraffins analysis by Orbitrap GC-MS, GC-TOFMS and GC-HRMS; Takasuga T, Takemori H, Matsushita T, Tsujisawa Y, Tomizawa T, Ueda H, (The 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Dioxin2019, Kyoto, Japan)

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であり、すでにこれらの国内・国際の相互比較試験には参加している。

（一例）EURL Interlaboratory Study on Determination of Chlorinated Paraffins in Test solution. 2019 (European Union Reference Laboratory for halogenated POPs in Feed and Food, State Institute for Chemical and Veterinary Analysis of Food, Freiburg, Germany)

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従来の POPs 汚染問題にも注視していく必要がある。