

## C. 結果及び考察

### 1. 1. 臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、臭素化ビフェニル(PBBs)、コプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)及びテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(HRGC/HRMS)における測定条件検討

HRGC/HRMS 測定ではガスクロマトグラフの分析カラムとして、臭素系化合物の種類によって異なるカラムを用いている。しかしながら、HRGC/HRMS におけるカラム交換は非常に煩雑で時間がかかる。そこで、カラム交換の手間を省いて効率よく測定を行うために、現在 HRGC/HRMS で測定を行っている臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs、TBBPA (エチル化体) の全化合物計 66 種類を分離良くかつ高感度に 1 種類のカラムで測定することを検討した。平成 19 年度は 5%フェニルメチルポリシロキサン系の GC カラムである DB-5、ENV-5MS、SLB-5MS、VF-5MS を検討し、臭素系ダイオキシン類以外の PBDEs、TBBPA (エチル化体)、PBBs 及び Co-PXBs については 1 種類のカラム (SLB-5MS) で分析が可能となった。しかしながら、臭素系ダイオキシン類は SLB-5MS を用いると使用と共に 8 臭素化ダイオキシン類の感度が低下していく傾向にあり、測定が困難であった。本年度は、さらに 8 種類の分析カラムを用いて分析条件等についての検討を行った。

複数のカラムを試した結果、臭素系化合物の中でも臭素系ダイオキシン類のピークの検出は難しく、特に高臭素化体ほど

安定した良好なピークを得るのが困難であった。臭素系ダイオキシン類を各分析カラムで測定した場合の検討結果を表 14 に示す。検討の結果、臭素化ダイオキシン類の測定では内径が 0.25mm、膜厚が 0.1  $\mu\text{m}$  の DB-5 のカラムが比較的安定した感度が得られることがわかった。

そこで DB-5 で長さが 15m のカラムを用いて検討を行ったところ、いずれの化合物についても分離よく測定可能であった。しかしながら、測定回数を重ねる毎に、ピークのテーリングが生じ、感度の低下が見られた。そこで次に、長さ 30m の DB-5 を用いて検討を行った。インジェクター温度、ヘリウムガス流量、カラムオープンの昇温温度等を変化させ、各化合物において最適な分離及び感度を示す条件を検討した。その結果、表 8 に示す条件で測定することにより、良好な分離及び感度が得られた。

評価したすべてのカラムの中で DB-5 (30m  $\times$  0.25  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$ ) では各化合物のピークの形状も良好であり、測定回数を重ねた場合においても感度の低下は見られなかった。さらにカラムの耐久性を良くするために、長さ 1m のプレカラムを使用したところ、ピーク形状がよりシャープになった。

図 4-7 に DB-5 (長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.1  $\mu\text{m}$ ) で測定した PBDDs 及び MoBrPCDDs、PBDFs 及び MoBrPCDFs、PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs のクロマトグラムを示す。測定対象とした各異性体のピークについて良好な分離が得られた。TBBPA (エチル化体) についても良好な感度が得られた。表 15-18 に DB-5 を用いて測定した

時のSN比より算出した装置における相対保持時間及び検出下限値を示す。いずれの化合物においても、これまでの試料の測定で得られていた検出下限値レベルの感度を達成できた。

以上の結果より、DB-5 の 30m（内径 0.25mm、膜厚 0.1  $\mu$ m）を用いて、臭素系ダイオキシン類を含めた計 66 種類の臭素系化合物を網羅的に 1 種類のカラムで分析することが可能と考えられたことから、

食品の実試料の分析に用いた。

臭素系ダイオキシン類以外の臭素系化合物である PBDEs、PBBs、TBBPA（エチル化体）等の単独測定については、他のカラムでも良好な感度が得られて問題なく分析可能と考えられた。臭素系ダイオキシン類も含めた網羅的な調査を行う場合には、今回確立した測定条件で測定を行うことによって、効率的に機器分析が可能であると考えられた。

表 14 臭素系ダイオキシン類測定における各分析カラムの検討結果

カラム名	規格	PBDD/DFs
SLB-5MS	30m×0.25×0.1	△ <sup>1)</sup>
HP-5MS	15m×0.25×0.1	△ <sup>2)</sup>
ENV-5MS	30m×0.25×0.1	△ <sup>2)</sup>
VF-5HT	30m×0.25×0.1	× <sup>2)</sup>
HP-1	30m×0.32×0.25	× <sup>3)</sup>
DB-XLB	30m×0.25×0.1	× <sup>2)</sup>
DB-35MS	30m×0.25×0.25	× <sup>2)</sup>
DB-1	30m×0.32×0.1	△ <sup>2)</sup>
DB-5	30m×0.32×0.1	× <sup>2)</sup>
DB-5	15m×0.25×0.1	△ <sup>1)</sup>
DB-5	30m×0.25×0.1	○

- 1) 高臭素化体の感度が徐々に弱くなった。
- 2) 高臭素化体の感度が低かった。
- 3) 一部の異性体のピークが検出されなかった。