

1-2E-2-4

LC-TOFMS による HBCD とその関連化合物の同定

○真名垣聡^{1,2}, 呉正根², 益永茂樹², 佐藤信武³

(¹武蔵野大学環境学部, ²横浜国立大学環境情報研究院, ³日本ウォーターズ)

【はじめに】

臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)はプラスチックや繊維などの可燃性素材に難燃性を付与するために添加され、世界各国で広く使用されてきた。しかし、環境中での残留性、生物蓄積性、毒性などが指摘され、国際条約により規制対象や規制候補物質となってきている。このような背景から、環境媒体や野生生物中でのモニタリングが進み、環境での存在が明らかになりつつある。しかし、臭素系難燃剤は、環境中で様々な反応(加水分解、光化学反応、微生物分解や生物体内での代謝)を受けて分解産物を生じることが報告されている¹⁾。さらに、製造時、加工時における化学反応により、臭素系関連化合物が不純物としても存在し得る²⁾。臭素系難燃剤は、脱臭素反応により生物蓄積性が高まること、また、水酸化反応により内分泌かく乱性が増すこと、が予想されるので、これらの生成や分解機構と、その関連化合物について知見を得ることは重要である。しかし、環境に放出される前、及び放出後の情報はまだ極めて限られている。

本研究では工業用 HBCD 粉末、樹脂製品、及び河川堆積物を対象として、高速液体クロマトグラフ飛行時間質量分析計(LC-TOFMS)を用いた HBCD 異性体の存在状態と、臭素系関連化合物の探索と同定を目的とした研究をおこなった。

【方法】

研究対象試料として、2種の工業用 HBCD 粉末、樹脂製品(ビーズ法発泡ポリスチレン;EPS)、河川堆積物を用いた。河川堆積物は 2011 年 12 月に福井県九頭竜川にて採取した試料を用いた。対象河川は HBCD が高濃度(134~2060 ng/g)で存在することが明らかになっている³⁾。

工業用 HBCD 粉末は直接、メタノールに定溶した。樹脂製品は高速溶媒抽出装置(ASE)にて抽出をおこない、メタノールに転溶した。堆積物試料は凍結乾燥後、ASEにて抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製・分画した後、メタノールに転溶した³⁾。試料は、LC-TOFMS (Micromass)を用いて分析をおこなった。分析は MS^E測定により、コリジョン電圧を高エネルギーと低エネルギーに調整しておこなった。各試料について臭素($m/z=78.9183$)をスキャンし、得られたクロマトグラムのピークについて、実測スペクトルとデータベースの理論スペクトルを比較するとともに、さらに該当スペクトルのプロダクトイオンを見ることで同定をおこなった。同様に HBCD 異性体($m/z=640.6370$)についても解析をおこなった。

Determination of HBCD and its brominated derivatives by LC-TOFMS

Satoshi Managaki^{1,2}, JungKeun Oh², Shigeki Masunaga², Nobutake Sato³

1 Musashino University Faculty of Environmental Science

2 Yokohama National University Graduate School of Environment and Information Sciences

3 Nihon Waters K.K.

【結果と考察】

はじめに HBCD 異性体について結果を示す。対象試料について LC-TOFMS にて分析した結果、工業用 HBCD 粉末、樹脂製品、河川堆積物、全てについて α 体、 β 体、 γ 体、 δ 体、 ϵ 体 HBCD の存在が確認された。環境中から δ 体、 ϵ 体 HBCD の存在が確認された例は少ないが、イギリス湖の魚類から δ 体 HBCD の存在 (α 体、 β 体、 γ 体、 δ 体の合計 HBCD 濃度に対して 1.0~1.1%) が確認されている¹⁾。河川堆積物中の HBCD 異性体の相対組成は、 γ 体が最も高く (70.4%)、 δ 体 (0.80%)、 ϵ 体 HBCD (0.03%) はそれと比べ

てわずかであった。ただし工業用 HBCD 粉末の δ 体、 ϵ 体 HBCD の相対組成と比べると、河川堆積物中に存在する δ 体、 ϵ 体 HBCD は一桁以上高い割合を示した。この結果は、環境中では HBCD 異性体別に分解速度が異なる、または異性体変換が起こりうることを示唆していると考えられる。

次に対象試料の、 MS^E 測定による臭素系関連化合物のクロマトグラムを示す (Fig.1 (a)、(b))。この測定では、高エネルギーにより臭素を有する化合物の検出をおこなった。工業用 HBCD 粉末を分析した結果 (Fig.1 (b))、HBCD 異性体に加え、臭素を有する 2 つのピーク (保持時間 4.59、及び 15.96 分) が確認された。検出されたピークの実測スペクトルについて、理論スペクトルと比較し、さらにプロダクトイオンを解析した結果、保持時間 4.59 分に検出されたピークは分子式 $C_{12}H_{18}OBr_5^-$ ($m/z=576.7$) であると想定された。HBCD の製造工程 (シクロドデカトリエンに臭素を付加) も考慮すると、この化合物は PBCDOHs (Pentabromocyclododecanols) の可能性が考えられる。PBCDOHs は、環境中でもその存在が確認されているが、近年、工業用 HBCD や樹脂製品中に含まれていることが報告されている²⁾。本研究結果はこの報告と一致しており、HBCD に関連する低臭素化物が工業用 HBCD 粉末に不純物として存在している可能性がある。

【結論】

LC-TOFMS の MS^E 解析により、工業用 HBCD 粉末に含まれる臭素系関連化合物を検出した。これらは HBCD 製造時の不純物の可能性が示唆された。環境中での分解・代謝によっても生成することが想定されるため、今後、環境中に存在するこれら臭素系 HBCD 関連化合物の分解・生成機構の解明が重要となる。

本研究の一部は、環境研究総合推進費 (C-1003) の支援により実施された。

【参考文献】

- 1) Harrad et al., Environ Sci Technol., 43(2009), 9077-9083
- 2) Heeb et al., Chemosphere., 88(2012), 655-662
- 3) Managaki et al., Journal Env. Monit., 14 (2012), 901-907.

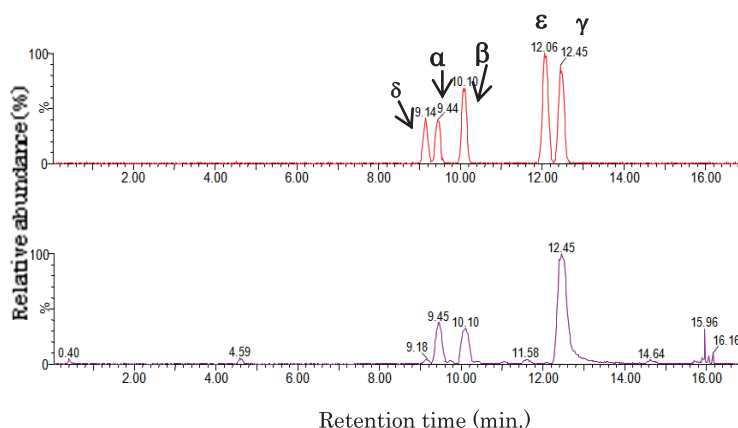


Fig.1 LC-TOFMS MS^E chromatograms of HBCD and its brominated derivatives (a) Standard, (b) Technical HBCD product