

表1-1-17 非鉄金属製錬工場における排水、スラッジ中のHCB

発生源	HCB濃度 (μg/kg)
アルミニウム製錬工場排水 (ヘキサクロロエタン/塩素使用)	470
アルミニウム製錬工場排水 (ジクロロエタン使用)	410
アルミニウム製錬工場スラッジ (ジクロロエタン使用)	1800
ニオブ、タンタル製造工場 (塩素化工程からの排水)	46
ニオブ、タンタル製造工場 (蒸留工程からの排水)	360

他に、庭ごみ等を原料にした場合の堆肥中のHCBが測定されており、Harradらによると堆肥中のHCBは1.9-97ng/g (n=17)であった。同族体のパターンより、主な汚染源はPCP (ペンタクロロフェノール) によるものと推定されている¹⁸⁾。

参考文献

1. 花井義道ら：横浜国大環境研紀要, No. 18, 1-8, 1992
2. 環境庁：化学物質と環境
3. 河村宏：技術と人間, No. 11, 38-53, 1984
4. Angelique, P. J. M., : ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 44, 509-512, 1999
5. 安藤満ら：国立公害研究所研究報告, No. 67, 347-360, 1984
6. 小西良昌ら：大阪府立公衛研所報, No36, 87-92, 1998
7. 豊田正武ら：食品衛生研究, Vol. 48, No. 9, 43-65, 1998
8. 河村宏：技術と人間, No. 11, 38-53, 1984
9. 小松正幹ら：京都府衛公研年報, No36, 63-70, 1991
10. 蒲敏幸ら：京都府衛公研年報, No36, 79-86, 1991
11. 小松正幹ら：京都府衛公研年報, No37, 33-38, 1992
12. 蒲敏幸ら：京都府衛公研年報, No37, 39-45, 1992
13. 形見武男ら：岐阜公害研究所年報, No. 17, 28-31, 1988
14. 田中優ら：ごみ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究
環境保全成果集, Vol. 1995, No. Pt1, 8. 1-8. 31, 1996
15. 田中優ら：環境庁 廃棄物の処理と資源化技術に関する総合研究 平成5年度
P10. 1-10. 47, 1994
16. T. Oberg, et al. : Chemosphere, Vol. 14, No. 8, 1081-1086, 1985
17. J. Vogelgesang : Z. Wasser-Forsch, Vol. 19, 140-144, 1986
18. S. J. Harrad, et al. : Chemosphere Chem. Biol. Toxicol. Relat. Environ. Probl.
Vol. 23, No. 2, 181-191, 1991

1. 2 ダイオキシン類縁化合物の分析方法の検討

1. 2. 1 調査対象化合物

ダイオキシン類による環境汚染が大きい社会問題としてクローズアップされているが、最近、塩素化ダイオキシン類に加え臭素化ダイオキシン類も国際的な関心事となってきた。臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) 等の有機臭素系難燃剤を含む廃プラスチックの燃焼により、塩素化ダイオキシン類 (PCDDs, PCDFs) とともに臭素化ダイオキシン (PBDDs) や臭素化ジベンゾフラン (PBDFs) 等が生成し、環境に放出される恐れのあることが懸念されている。PBDDs や PBDFs の毒性は PCDDs や PCDFs と同程度と報告されており、それらの発生源を把握することは重要である。このような臭素化ダイオキシン類には臭素のみを骨格に持つ臭素化ダイオキシン類だけでなく、臭素と塩素をあわせて骨格に持つ臭素・塩素化ダイオキシン類 (PXDDs/DFs) が含まれるため、その数は塩素化ダイオキシンよりもはるかに多く、従ってその分析もより精密に行う必要がある。

又、臭素化ダイオキシン類発生の主要因の一つとして考えられ、そのもの自体の有害性も懸念され近年、環境汚染がクローズアップされている臭素化ジフェニルエーテルやポリ臭化ビフェニル (PBBs)、テトラブロモビスフェノールA (TBBPA)、その他臭素化ダイオキシン類生成の前駆体と考えられるポリ臭化フェノール (PBPs)、ポリ臭化ベンゼン (PBBz) などが焼却施設に関連するダイオキシン類縁物質と考えられる。

一方、廃棄物焼却施設からは多くの多環芳香族炭化水素類 (PAHs) が生成していることが判ってきており、これらもダイオキシン様の毒性を有する可能性が強いことからダイオキシン類縁物質として位置づける事ができる。米国EPAは16種のPAHsを有害性の観点から指定物質としている。又、PAHsがハロゲン化されたハロゲン化PAHsも当然、生成が予測される。しかし、これらの化合物、異性体の数は膨大になるため、代表格としてポリ塩化ナフタレン (PCNs) の含有量を測定することは現実的に意義が大きいと考えられる。

以上の観点より、塩素化ダイオキシン類を含めた下記の11種の化合物を主たる調査対象とした。

- (1) PCDDs / DFs : ポリクロロジベンゾーパラジオキシン / ポリクロロジベンゾフラン
- (2) PBDDs / DFs : ポリブロモジベンゾーパラジオキシン / ポリブロモジベンゾフラン
- (3) PBDEs : 臭素化ジフェニルエーテル
- (4) PBBs : ポリ臭化ジフェニル
- (5) Co-PCBs : コプラナーPCB
- (6) PXDDs / DFs : ポリブロモクロロジベンゾーパラジオキシン / ポリブロモクロロジベンゾフラン
- (7) PCNs : ポリ塩化ナフタレン
- (8) PBBz : ポリ臭化ベンゼン
- (9) PBPs : ポリ臭化フェノール
- (10) TBBPA : テトラブロモビスフェノールA
- (11) PAHs : 多環芳香族炭化水素 (※EPA指定の16種類)
 Acenaphthene , Acenaphthylene , Anthracene , Benzo (a) anthracene ,
 Benzo (a) pyrene , Benzo (b) fluoranthene , Benzo (k) fluoranthene ,
 Benzo (g, h, i) perylene , Chrysene, Dibenzo (a, h) anthracene , Fluoranthene ,
 Fluorene, Indeno (1, 2, 3cd) pyrene , Naphthalene , Phenanthrene, Pyrene

1. 2. 2 分析技術に関する文献調査

有機臭素化合物を中心とするダイオキシン類縁化合物全般及び下記の8種の化合物につき、最新の文献を含め113に及ぶ文献から分析法調査を実施し、結果をとりまとめた。

- (1) 臭化ダイオキシン類の分析方法
- (2) 臭素化ジフェニルエーテル類の分析方法
- (3) テトラブロモビスフェノールAの分析方法
- (4) ポリ臭化ジフェニル類の分析方法
- (5) ポリ臭化ベンゼン類の分析方法
- (6) ポリ臭化フェノール類の分析方法
- (7) ポリ塩化ナフタレン類の分析方法
- (8) 多環芳香族炭化水素の分析方法

1. 有機臭素化化合物の分析方法

多種の有機臭素化化合物の同時分析に関する報告は多くはないが、ここではプリント配線基板及び生物相中の有機臭素化化合物の分析例を紹介する。

Richterらは、プリント配線基板中のポリハロゲン化フェノール、テトラプロモビスフェノールA (TBBPA)、ポリハロゲン化ベンゼン、ポリハロゲン化ビフェニル、臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)、PAHの同時分析を行っている¹⁾。分析フローは図1-2-1に示すとおりであるが、主な化合物の検出限界を表1-2-1に示す。

表1-2-1 主な化合物の検出限界

化合物	検出限界	GCカラム
PBPs	200 $\mu\text{g}/\text{kg}$	DB-5, 0.25mm \times 30m
TBBPA	1mg /kg	DB-5, 0.25mm \times 30m
PBBz	184-284 $\mu\text{g}/\text{kg}$	DB-1, 0.25mm \times 15m
PCBs	4-40 $\mu\text{g}/\text{kg}$	DB-1, 0.25mm \times 15m
PBDEs	6-916 $\mu\text{g}/\text{kg}$	DB-1, 0.25mm \times 15m
PAH	4-8 $\mu\text{g}/\text{kg}$	DB-1, 0.25mm \times 15m

一方、Janssonらは、生物相中のPBDEsやポリ塩化ナフタレン、ヘキサクロロベンゼン等の残留性塩素化及び臭素化化合物を分析している^{2, 3)}。この方法は生物相中のヘキサクロロベンゼン、ヘキサプロモベンゼン、PCBs、ポリ臭化ビフェニル、ポリ塩化フェノール、ポリ塩化ナフタレン、PBDEs、DDT、クロルデン等の多種の塩素化、臭素化化合物の分析法であり、前処理の概略フローは図1-2-2に示すとおりである。抽出方法の概略はヘキサン/アセトンと共に試料をホモジナイズし、ジエチルエーテル/ヘキササンで攪拌、振とう抽出する方法であるが、図1-2-2では記載を省略している。図1-2-2のフローにより試料の抽出液はA~Fのフラクションに分けられ、GC/MSにより各化合物が定量される。A~Fフラクション中の化合物及びGC条件は表1-2-2のとおりである。

表1-2-2 各フラクションのGC測定条件

フラクション	化合物	検出器	カラム	カラム温度
A	フェノール類	ECD	DB-5 0.32mm 30m	30°C/min 5°C/min 12°C/min 80°C — 130°C — 260°C — 310 °C (1min)
B	デイトリン	ECD	SE-30 0.20mm 25m	30°C/min 1°C/min 90°C — 180°C — 240 °C (4min)
C	塩素化パラ フィン	MS;NCI	DB-5 0.22mm 5m	12°C/min 90°C — 280 °C (1min)
D	PBDEs クワルテン DDT, HCH	ECD	SE-30 0.20mm 25m	30°C/min 1°C/min 10°C/min 90°C — 180°C — 240°C — 300 °C (4min) (1min) (5min)
D+E+F	PBDEs PBBz	MS;NCI	HP-1 0.32mm 25m	30°C/min 8°C/min 70°C — 180°C — 300 °C (1min) (8min) (40min)
E	PCBs DDT	ECD	DB-5 0.20mm 25m	5°C/min 30°C/min 90°C — 220°C — 300 °C (4min) (22min) (10min)
F	PCBs HCB HBBz	ECD	DB-1 25m	2°C/min 100°C — 200°C — 290 °C (1min)
F	PCBs PCNs	MS;NCI	HP-1 0.32mm 25m	20°C/min 3°C/min 70°C — 200°C — 280 °C (2min)

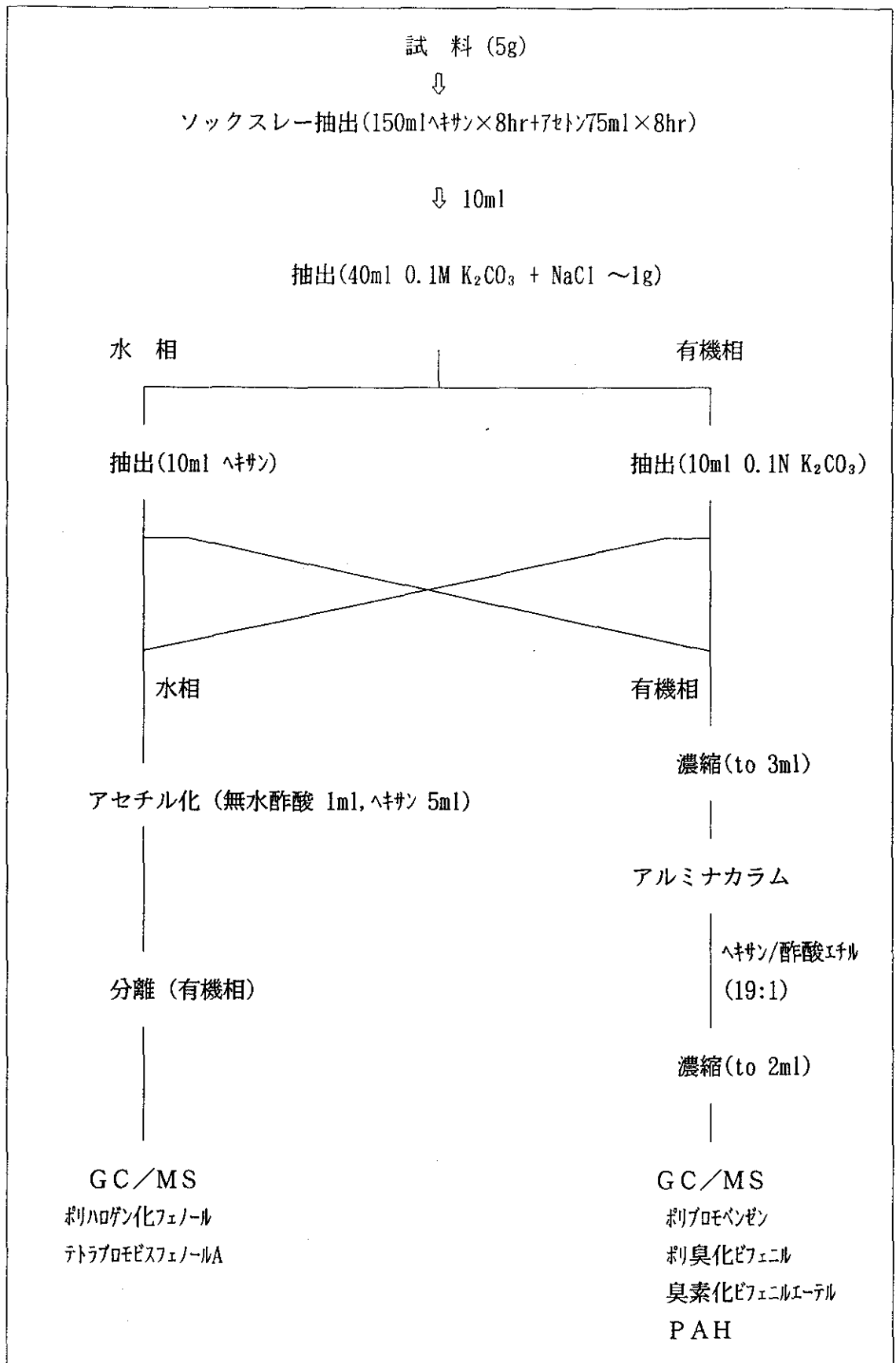


図1-2-1 プリント配線基板中の臭素化合物の分析フロー

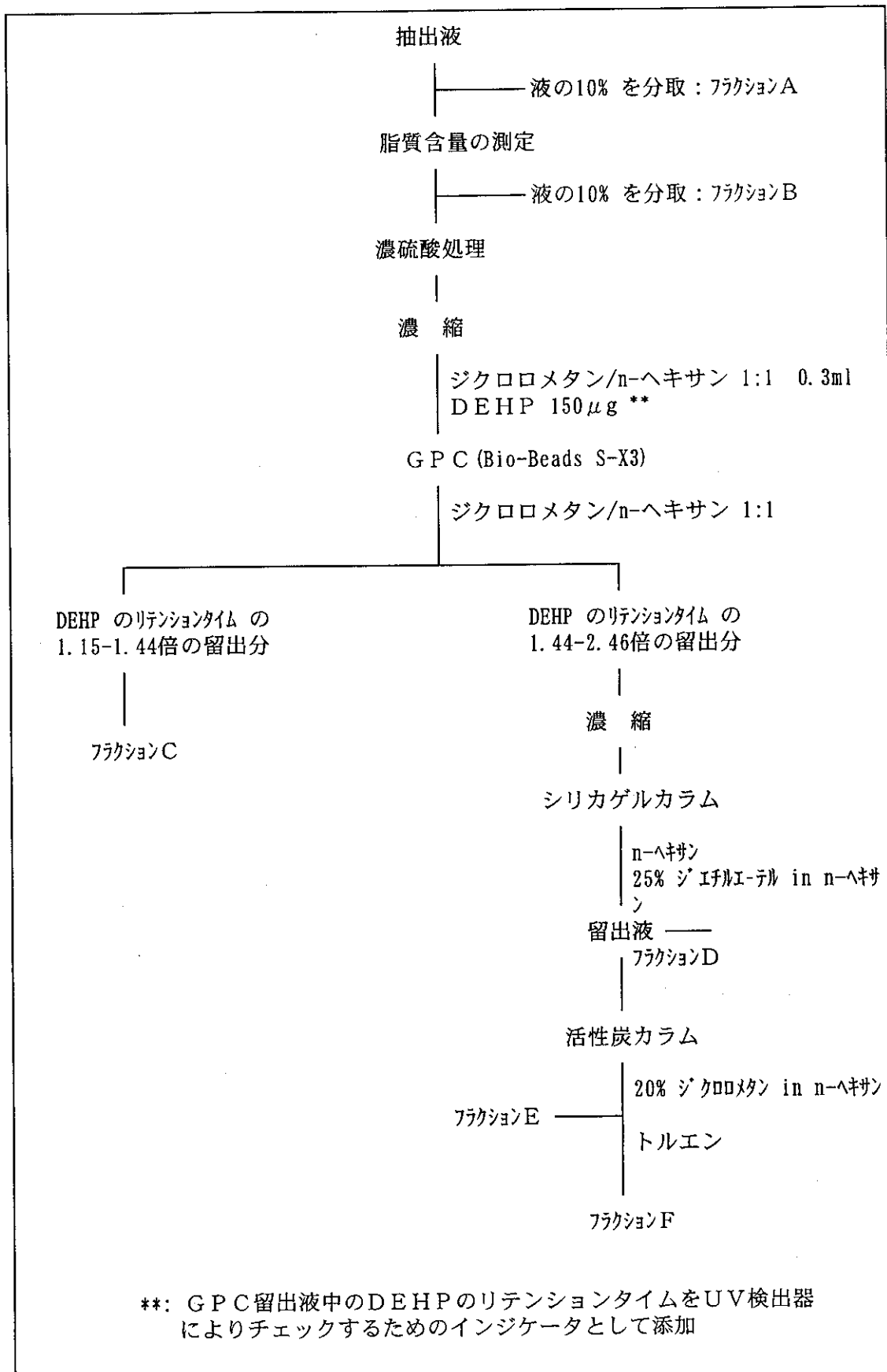


図 1-2-2 生物相中の塩素化、臭素化有機化合物の分析フロー

2. 臭素化ダイオキシン類 (PBDDs / DFs) の分析方法

1) 抽出方法

PBDDs / DFs の分析における試料の抽出は、固体試料では通常ソックスレー抽出が用いられ、液体試料では液液抽出が用いられる。抽出溶媒は試料の種類によって異なるが、ソックスレー抽出の場合はトルエン (樹脂、飛灰等)⁴⁻⁷⁾、ジクロロメタン (ABS樹脂、大気粉じん捕集フィルタ)⁶⁾、メチルエチルケトン (樹脂)⁴⁾、アセトン/n-ヘキサン (堆積物)⁸⁾等が使用されている。液液抽出の場合はジクロロメタン¹⁾、ヘキサン⁸⁾等が使用される。

2) クリーンアップカラム

通常はPCDDs / DFs の分析におけるクリーンアップ法に準拠して行われる⁴⁻⁹⁾。すなわち、多層シリカカラム→アルミナカラム→カーボンカラムによる方法である。しかし、試料中の妨害物質が多い場合は、更にクリーンアップが必要となり、Donnellyらは難燃剤及びそれを添加した樹脂中のPBDFsの分析において、米EPA法 (RCRA8280及びCERCLA IFB WA84-A002) を改良した方法を用いた。すなわち、妨害物質となるPBDEsを極力除去するため、カーボンカラムによるクリーンアップを2回行っている⁶⁾ (図1-2-3参照)。

Takasugaらは、PBDEsがH7CDFsとP5CBsの分析に妨害となることを確認し、PBDEsの除去に通常のクリーンアップ法 (多層シリカカラム→アルミナカラム) に加えて、多孔質グラファイト (PGC) によるHPLCクリーンアップによるPBDEsの除去を検討している^{10, 11)}。PBDEs中のPBDDs / DFsの分析においては、活性炭/シリカゲルカラム→フロリジルカラム→活性炭/シリカゲルカラムを使用した例もあり、Rankenらは、デカブロモジフェニルエーテル及びテトラブロモビスフェノールA中のPBDDs / DFsの分析において、異性体15成分のGC/MS分析法を検討し、内部標準物質の回収率の目標値 (100±50%) を達成、定量精度も良好なことを確認している¹²⁾ (図1-2-4参照)。一方、TondeurらもPBDEsに含まれるppt量のPBDDs / DFsの分析工程を追跡し、従来の分画法では痕跡量のPBDEsの完全な抽出は困難で、最終残渣に残存するPBDEsはペンタ～ヘプタブロモジベンゾフランの測定に影響することを報告している¹³⁾。彼らは図1-2-5に示す方法、すなわちシリカゲルカラム→フロリジルカラム→カーボンカラムによるクリーンアップ法で、0.1~10ppbレベルのPBDDs / DFsを回収率70~150%で測定している。

Mazacは臭素化難燃剤中のPBDDs/DFsをEPAの承認を受けた方法で、PBDDsで0.1ppb以下、PBDFsで1.0ppb以下のレベルで検出し、分析法が正しいことを報告している¹⁴⁾が、方法は上記Tondeurらの方法によるものである。

また、ArroyaveらはPBDDs/DFsの分析に市販の固相抽出カラム(Sep-Pak)を使用し、通常のカラム(多層シリカカラム+活性アルミナカラム)を使用した場合と同様の結果を得ている⁸⁾。一方、Cramerらは、ヒト脂肪組織中のPCDDs/DFsを分析する米EPA法をPBDDs/DFsの分析に適用し、①内部標準物質にヘキサブロモ質量標識同族体を用いる、②回収標準物質に¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDDに代わって質量標識臭素化同族体を用いることでテトラ~ヘキサPBDDs/DFsの分析が可能であることを報告しているが、カーボンカラムはディスポーザブルカラムを使用している(図1-2-6参照)^{15,16)}。

以上の他、飛灰中のPBDDs/DFsの分析に多層シリカカラム→フロリジルカラムを使用した例¹⁷⁾(図1-2-7参照)がある。

3) 溶出溶媒

クリーンアップカラムに使用される溶出溶媒は、ヘキサン、ジクロロメタン/ヘキサン等が使用されているが一定していない(図1-2-3~1-2-7参照)。臭素系難燃剤中のPBDD類の分析で試料中のPBDEs等の濃度が高い場合にはジプロモメタンが併用されている(図1-2-4, 1-2-5参照)。

4) 定量法

GC/MSによる方法で、GCカラムはDB-5を使用している例が多い。温度条件等は表1-2-3を参照。

なお、表1-2-3には分析方法の要点を記載したが、上記までに引用していない以下の文献がある。

- | | |
|--|--|
| Buser (1987) ¹⁸⁾ | : PBDDs/DFsを合成し、これのGC/MS分析法を検討 |
| Neupert, et al. (1988) ¹⁹⁾ | : PBDDs/DFsの光安定性に関する検討 |
| Haglund, et al. (1988) ²⁰⁾ | : 自動車排ガス中のPBDDs/DFsの分析 |
| Donnelly, et al. (1991) ²¹⁾ | : PBDDs/DFsの構造とGC保持指標との関連モデルを開発 |
| Donnelly, et al. (1991) ²²⁾ | : 同上 |
| Donnelly, et al. (1991) ²³⁾ | : 同上 |
| Tong, et al. (1991) ²⁴⁾ | : 飛灰中のPBDDs/DFsのGC/MSの分析で、質量プロファイルモニタとピークトップモニタの比較検討 |
| Heinbuch, et al. (1993) ²⁵⁾ | : 飛灰上での有機臭素化合物の生成の時間依存度 |
| Watanabe, et al. (1995) ²⁶⁾ | : 環境中のPBDDs/DFs |

難燃剤：トルエンに溶解

PBT樹脂、HIPS：トルエン還流抽出

ABS樹脂：ジクロロメタン還流抽出

↓

濃縮

ヘキサン 30ml × 3
H₂SO₄ 50ml
5% NaCl 50ml
20% KOH 50ml
5% NaCl 50ml

乾燥 (Na₂SO₄)

濃縮 (to 1ml)

シクロヘキサンに転溶

多層シリカカラム

90ml ヘキサン

アルミナカラム

20ml ヘキサン
20ml 20% ジクロロメタン/ヘキサン

濃縮 (to 0.5ml)

カーボンカラム 5% AX-21 on シリカ

10ml ジクロロメタン/シクロヘキサン 1:1
5ml ジクロロメタン/メタノール/ベンゼン 75:20:5
30ml トルエン (reverse direction)

濃縮 (to 1ml)

シクロヘキサンに転溶

カーボンカラム

濃縮 (to 100 μl)

トリデカンに転溶

GC カラム：DB-5, 0.25mm×30m

温度：170℃
(1min)

5℃/min
320℃

図1-2-3 難燃剤、樹脂中のPBDDs/DFsの分析フロー

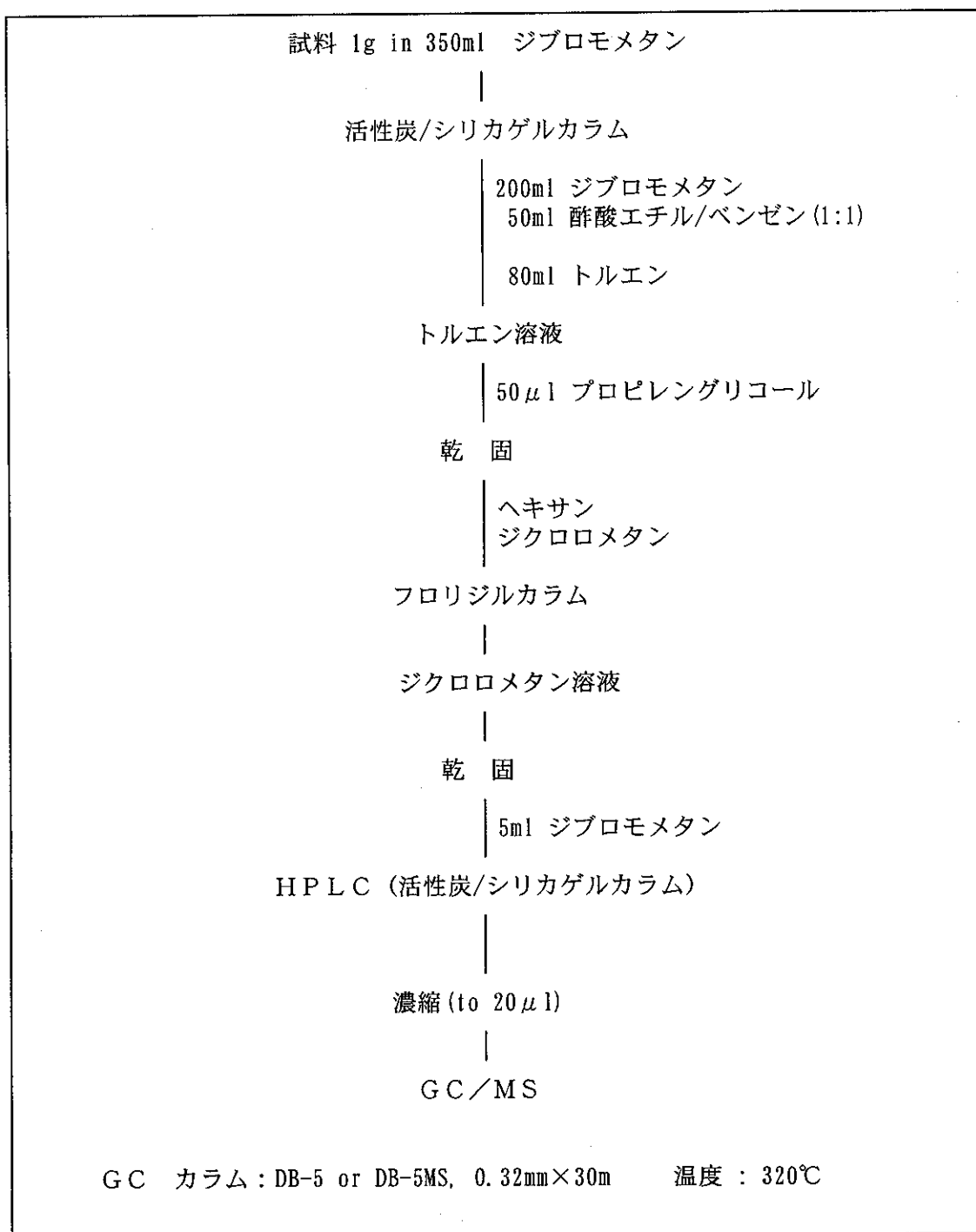
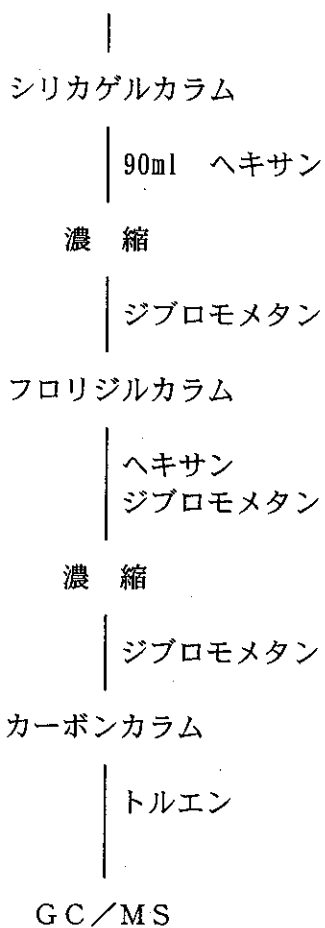


図1-2-4 ジブロモジフェニルエーテル中のPBDDs/DFsの分析フロー

試料 (デカプロ 1g/ジプロモメタン350ml) (TBBPA 1g/メタノール20ml)



GC カラム : DB-5, 0.25mm×30m

温度 : 190℃ $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 320℃

図1-2-5 臭素系難燃剤中のPBDDs/DFsの分析フロー

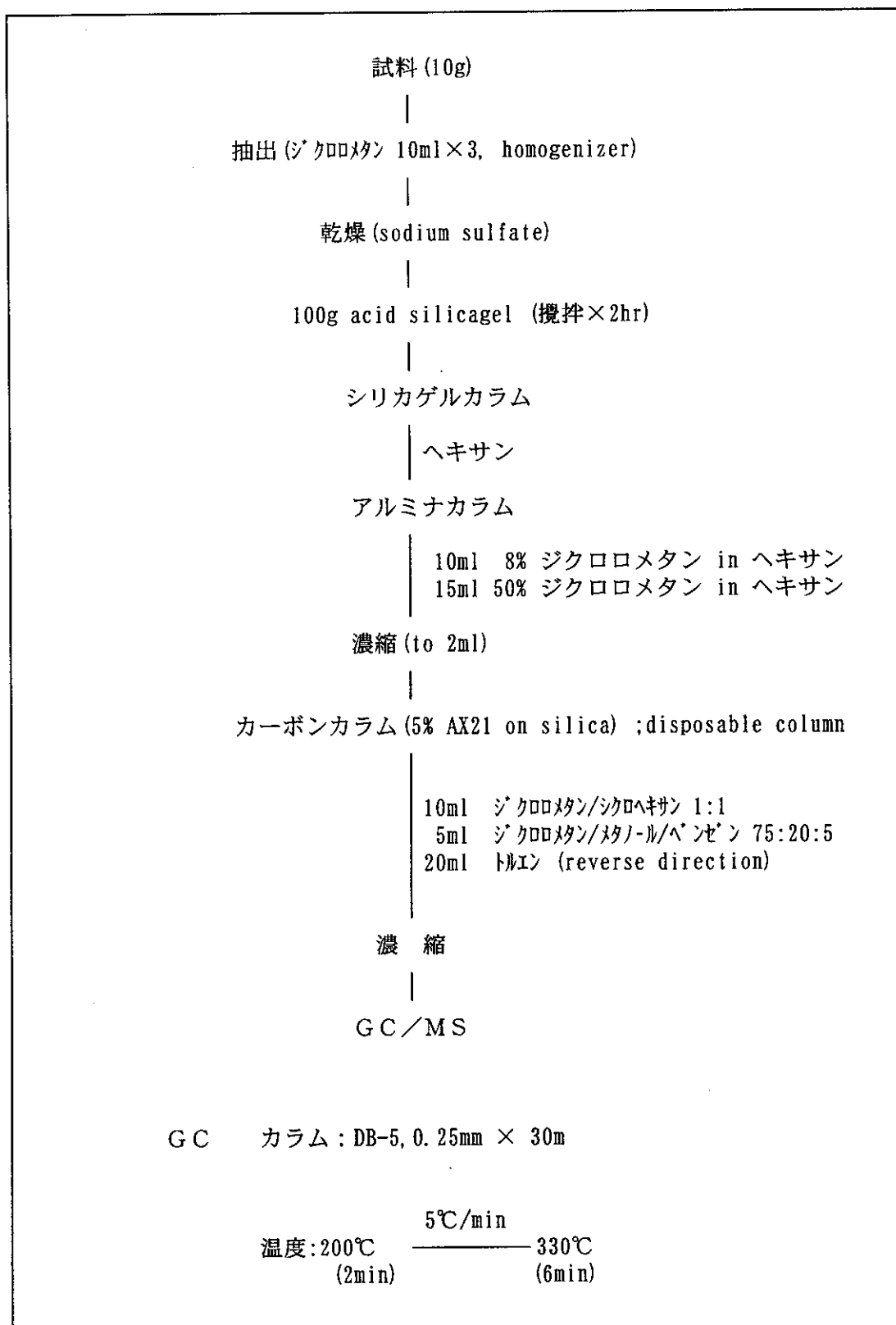


図1-2-6 ヒト脂肪組織中のPBDDs/DFsの分析フロー

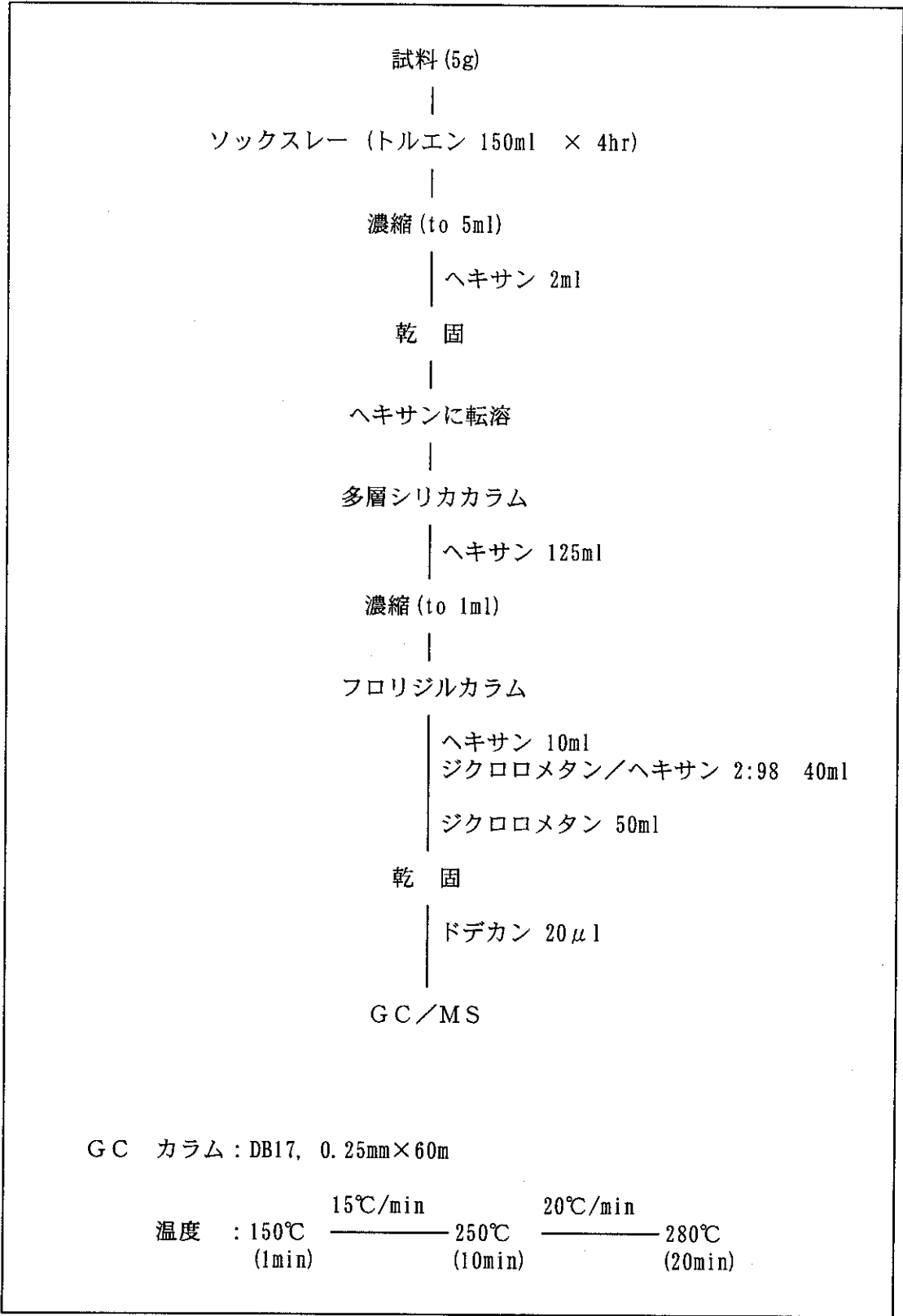


図1-2-7 飛灰中のハロゲン化ダイオキシン類の分析フロー

表 1-2-3 P B D D s / D F s の分析方法に関する文献の要約

	タイトル	マトリックス	臭素数	異性体分析	GC/MS条件		前処理等	出典
					カラム	温度		
1	自動車排ガス中の臭素化ダイオキシン類の分析	排ガス	2~5		Ultra-2 0.20mm, 20m	30°C/min 180 — 240 °C (3min) 5°C/min 300 — 300 °C (20min)	抽出⇒シリカカラム⇒シリカカラム⇒H ₂ SO ₄ カラム⇒アルミナカラム⇒活性炭カラム	Haglund 1988 文献番号 20
2	実験室操作条件下での臭素化ダイオキシン類の安定性	標準品	4~8		Ultra-1 25m	12°C/min 70 — 325°C (1.5min)		Neupert 1988 文献番号 19
3	米EPA法(RCRA 8280法)による臭素化ダイオキシン類の調製と測定	標準品	1~5	○	DB-5	4°C/min 175 — 320°C, 170 — 320°C (1min) (10min)	BPA-RCRA Method 8280 注) 上記方法はPCDD/DFの分析用に特にPCDDを考慮した方法ではない	Donnelly 1989 文献番号 9
4	臭素化ダイオキシン類のGC溶出特性の予見	標準品	1~7	○	RTx-5 0.25mm, 30m	2°C/min 170 — 320 °C		Donnelly 1991 文献番号 23
5	臭素化ダイオキシン類の直線保持指標と構造との関係	標準品	1~7	○	RTx-5 0.25mm, 30m	2°C/min 170 — 320 °C	P B D D 類の位置異性体の同定に役立つGC保持指標と構造との関連モデルを開発	Donnelly 1991 文献番号 21
6	GC/MSによる臭素化ダイオキシン類の異性体特異的環境モニタリング	標準品	1~6	○	RTx-5 0.25mm, 30m	2°C/min 170 — 320 °C (1min)		Donnelly 1991 文献番号 22
7	固相抽出による臭素化ダイオキシンの分析	標準品	4~7	○	DB-5orDB-5MS 0.32mm, 30m		試料溶液⇒シリカSep-Pak(7.5μm-7.5μm);ヘプタン⇒アルミナSep-Pak(7.5μm-7.5μm);ヘプタン, クロロホルム/ヘプタン(1:9), ジクロロメタン/ヘプタン(1:1)	Arroyave 1995 文献番号 8
8	潜在的環境汚染物質: 臭素化ダイオキシン類	合成品	1~3		SE-54 25m	20°C/min 80 — 180°C — 280 °C		Buser 1987 文献番号 18
9	デカプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノールA中の臭素化ダイオキシン類の定量	難燃剤	4~7	○	DB-5orDB-5MS 0.32mm, 30m	320°C	試料溶液⇒活性炭/シリカゲルカラム⇒フロリジルカラム⇒活性炭/シリカゲルカラム	Ranken 1994 文献番号 12
10	臭素化ダイオキシン類の分析法	難燃剤	4~6	○	DB-5 0.25mm, 30m	3°C/min 190 — 320 °C	試料溶液⇒シリカゲルカラム(ヘキサン)⇒炭縮⇒フロリジルカラム(ヘキサン, ジプロモメタン)⇒炭縮⇒カーボンカラム(トルエン)	Tondeur 1990 文献番号 13

表1-2-3 PBDDs/DFsの分析方法に関する文献の要約(続き)

	タイトル	マトリックス	臭素数	異性体分析	GC/MS条件		前処理等	出典
					カラム	温度		
11	難燃剤中の臭素化ダイオキシンの分析	難燃剤	4~7	○			分析結果のみ記載	Mazac 1992 文献番号 14
12	樹脂中のPBDFsの分析	樹脂	4~8	○	DB-5 0.25mm, 30m	5°C/min 170 ——— 320°C (1min)	抽出⇒多層シリカカラム⇒アルミナカラム⇒カーボンカラム⇒カーボンカラム⇒濃縮	Bonnelly 1989 文献番号 16
13	ABS樹脂中の臭素化ダイオキシン類の分析	樹脂	4~7		DB-5 0.32mm, 30m	2.5 °C/min 200 ——— 320°C (2min) (40min)	抽出⇒シリカカラム⇒アルミナカラム⇒カーボンカラム⇒濃縮	Bonilla 1990 文献番号 17
14	ダイオキシン類分析の妨害物質となりうるPBDEsの同定	固体廃棄物等			SP-233L, DB-17		ソックスレー(トルエン)⇒多層シリカカラム(ヘキサン⇒アルミナカラム(ジクロロメタン/ヘキサン 1:1)⇒多孔質グラファイトカーボン(HPLC))	Takasuga 1995 文献番号 10, 11
15	飛灰中の臭素化多環芳香族炭化水素	飛灰	1		DB-5 0.32mm, 30m	8°C/min 170 ——— 320°C (10min)	EPA-RCRA Method 8280 PAH同時分析	Sovocool 1988 文献番号 5
16	飛灰の一臭素・塩素化ダイオキシン類の分析	飛灰	1	○	DB-5 0.32mm, 60m	5°C/min 5°C/min 200 ——— 220 °C ——— 235 °C ——— 330 °C (2min) (16min) (7min) (5min)	米EPA法	Tong 1991 文献番号 24
17	飛灰上での臭素化合物の生成	飛灰	1~6		DB-5 0.25mm, 30m	5°C/min 10°C/min 80 ——— 220 °C ——— 300 °C (3min) (30min)	酸処理(1N HCl)⇒遠心分離⇒水洗⇒凍結乾燥⇒ソックスレー(ベンゼン×24hr+シクロヘキサン×24hr)⇒濃縮	Heinbuch 1993 文献番号 25
18	飛灰中の臭素・塩素化ダイオキシン類	飛灰	1~3		DB-17 0.25mm, 60m	15°C/min 20°C/min 150 — 250°C ——— 280 °C (1min) (10min) (20min)	ソックスレー(トルエン)⇒濃縮⇒ヘキサン転溶⇒多層シリカカラム(ヘキサン)⇒濃縮⇒フロリジルカラム(ヘキサン、ジクロロメタン/ヘキサン、ジクロロメタン)	Chatkittinunwong, 1994 文献番号 17
19	ヒト脂肪組織中の臭素化ダイオキシン類測定のための分析法の評価	脂肪組織	4~6	○	DB-5 0.25mm, 30m	5°C/min 200 ——— 330°C (2min)	抽出⇒シリカカラム⇒アルミナカラム⇒カーボンカラム⇒濃縮	Cramer 1990 文献番号 15, 16

3. 臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) の分析方法

抽出溶媒はヘキサン、アセトンあるいはこれらの混合溶媒が多用されている。抽出法は振とう抽出では十分ではない場合があり、ソックスレー抽出が使用される場合もあるが、渡辺らは図1-2-8のようなカラムを使用した抽出法を提案している²⁷⁾。フローを図1-2-9に示すが、分析目的は河川堆積物中のデカブロモビフェニルエーテル (DBBEs) の分析で、ヘキサブロモベンゼン等と同時に分析されている。また、DBBEは容易に光分解を受け、ヘキサ～ノナ臭化物に転換するので注意が必要である。堆積物中のPBDEsの分析フロー例を図1-2-10～12に示すが、Nylund²⁸⁾らは、アセトン、アセトン/ヘキサンによる抽出液をイソプロパノールとTBAサルファイトと共に振とうクリーンアップ方法を採用している(図1-2-10)²⁸⁾。Sellstroemらも同様の方法であるが、最後に硫酸処理を行っている(図1-2-11)²⁹⁾。Allchinらは、ヘキサン/アセトンによるソックスレー抽出を行った後、アルミナカラムによるクリーンアップを行っている(図1-2-12)³⁰⁾。

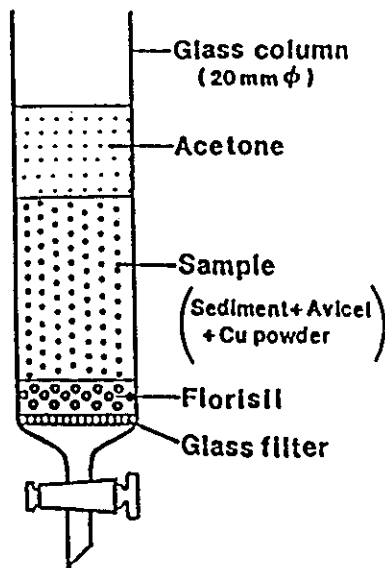


図1-2-8 堆積物抽出カラム

GC/MS条件は文献によってさまざまである(表1-2-4参照)が、PBDEsの異性体のすべてが同定されているわけではない。最近Sjodinらは、4種のカラムを用いた31種の標準物質の相対保持の比較により、難燃剤中の未知の異性体のうち9種を新たに同定し、うち8種を定量している³¹⁾。

PBDEsの分析における妨害物質に関する検討例はほとんどないが、Jayらは、臭素・塩素化ジフェニルエーテル類のGC分析において、 Br_1Cl_{10-7} 、 Br_2Cl_{10-6} 、 Br_3Cl_{10-3} 、 Br_4Cl_{10-2} の混合物の各成分の互いの妨害作用は特に大きくはないことを報告している。GCカラムはDB-5を使用している³²⁾。

以上の文献の他、魚等の生物相中のPBDEsを測定した例は多く報告されており³³⁻³⁹⁾採用されている分析方法は表1-2-4に要点を記載した。

堆積物 10g
 銅粉 1g
 Avicel 10g (microcrystalline cellulose)

|
 混合後カラム (図 3-1 参照) に充填

| アセトン 50ml
 アセトン溶液

| 2% NaCl 300ml
 ヘキサン (30ml) 抽出

|
 洗浄 (2% NaCl 50ml)

|
 乾燥 (Na₂SO₄)

|
 濃縮 (to 1ml)

|
 フロリジルカラム

| ヘキサン 10ml
 硫酸処理

|
 GC (ECD) / MS

カラム : OV-1, 2mm × 1.0m

温度 : 250℃ $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 310℃

図1-2-9 河川堆積物中のPBDEsの分析

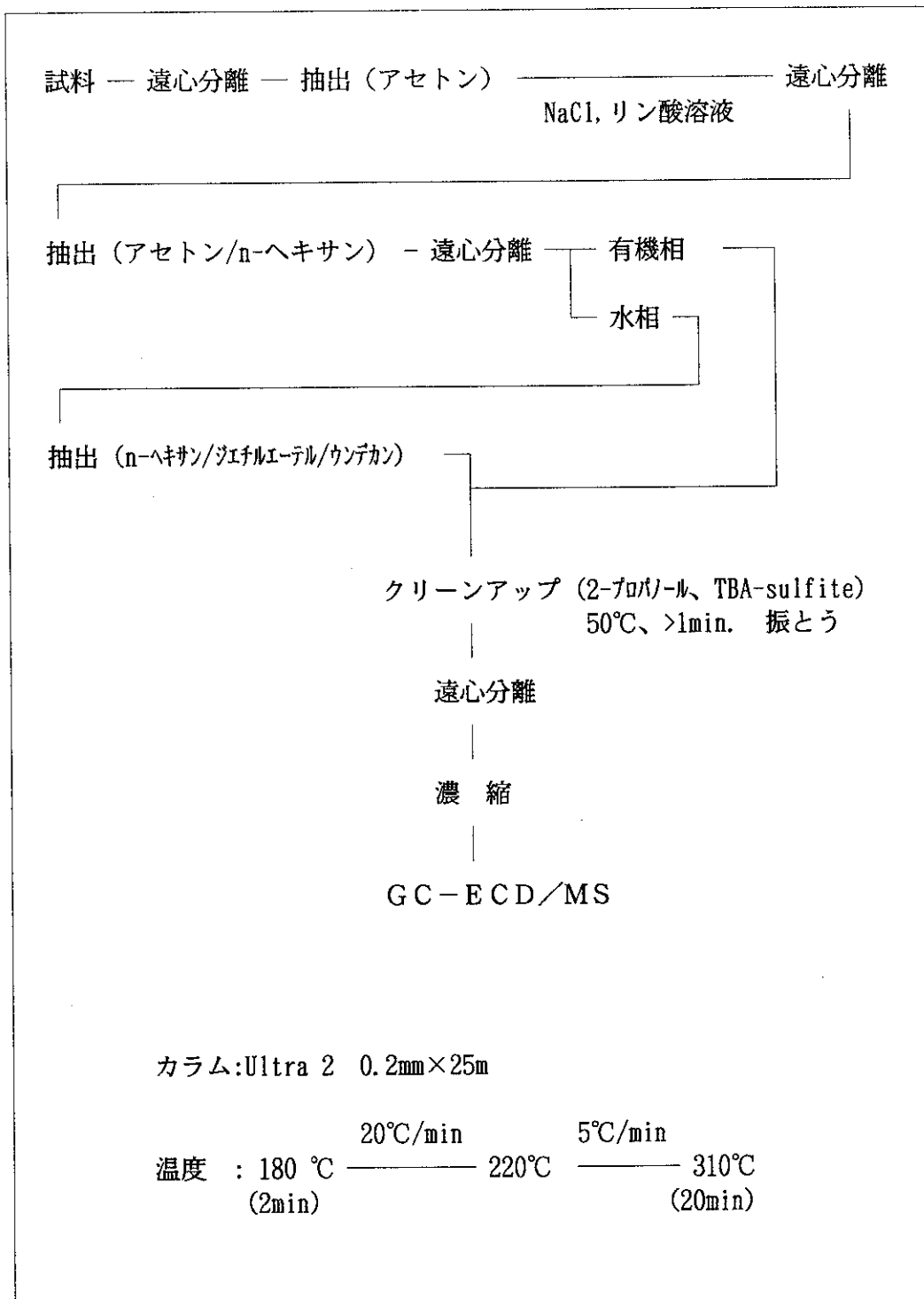


図1-2-10 堆積物、下水汚泥中のPBDEsの分析フロー

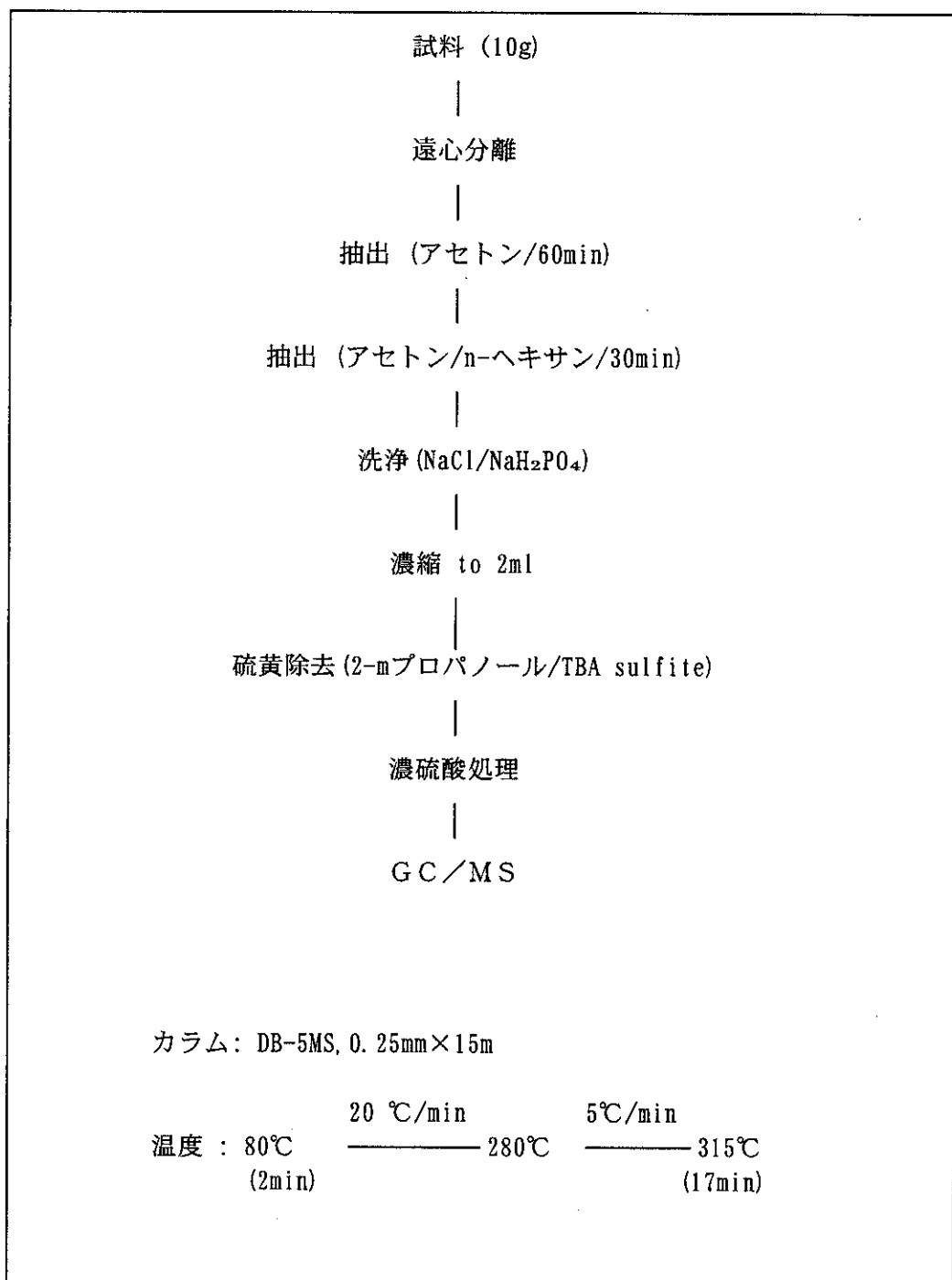


図1-2-11 堆積物中のPBDEsの分析フロー