LC/MS を用いた河川水中のテトラブロモビスフェノール A とそのメチル体の定量

福井県衛生環境研究センター
○松井利夫、宇都宮高栄、藤井幸雄

1　緒言

臭素系難燃剤は ABS などの各種樹脂等に添加・利用されているが、その反面、環境汚染が懸念されている。その一種であるテトラブロモビスフェノールA（TBBPA）は使用量が多く、甲状腺ホルモンへの影響も指摘されている[1)]。また、環境中でメチル化されたジメチルテトラブロモビスフェノール A（ジメチル lTBBPA）は脂溶性が増すことにより、生態系への影響が懸念される。

ここでは、LC/MS による臭素系難燃剤の分析法確立のための最適化の検討を行い、あわせて環境水の実態調査を行った。

2　対象と方法

2.1　対象物質

TBBPA、ジメチル TBBPA、$^{13}C_{12}$-TBBPA は CIL 社から購入した。

2.2　使用機器と分析条件

LC/MS 機器は WATERS 社 HPLC (2695)、MS 部 micromass ZQ2000 であり、分析カラムは WATERS 製の Atlantis dC18 (3.5μm, 2.1×150mm)を用いた。

2.3　前処理濃縮操作

試料水 300ml をジクロロメタンで抽出し、窒素気流下で濃縮し、アセトニトリル 1ml（ただし、ジメチル TBBPA の場合は、0.5ml）に転溶後、LC/MS の試験液とした。

2.4　装置検出下限、検量線、添加回収試験

検量線を作成し、また、低濃度域（TBBPA:5μg/L、ジメチル TBBPA：50μg/mL）の標準液を 7 回測定し、装置検出下限を求めた。

2.5　環境水（河川水）中の調査

河川水の TBBPA、ジメチル TBBPA を ESI(負)法で調査した。

3　結果と考察

3.1　TBBPA の分析

（1）ESI,APCI のマススペクトル

イオン化（ESI、APCI）方式で、移動相は水・アセトニトリル系、水・メタノール系とした。いずれのイオン化法でも、質量 542.7〔M-H〕⁻の負スペクトルが観察された。各イオン化法でのマススペクトルを図 1 に示した。TBBPA はフェノール性 OH のプロトンを溶媒イオンに与え、〔M-H〕⁻が高感度に検出された。

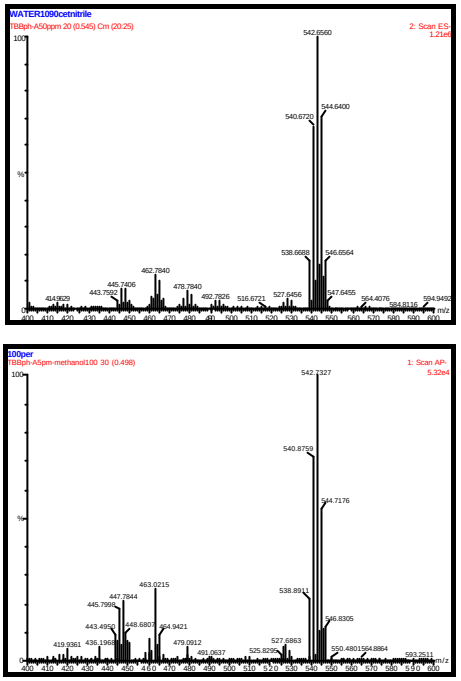


図 1　ESI(上)、APCI（下）

（2）コーン電圧の最適化

ESI(負）で、水・アセトニトリル系または水・メタノール系におけるコーン電圧と感度との関係を求めた。いずれの溶媒系もコーン電圧 40kV で最大感度となった。アセトニトリル比率が高くなるに伴って、感度が低下し、水・メタノール系では逆の傾向を示した。

このことから、メタノールによる電子親和力の効果がイオン化に強く影響していると推測された。APCI（負）では、ESI に比べ、感度が非常に低く、100%メタノールでは、殆ど検出されず、水・アセトニトリル系が

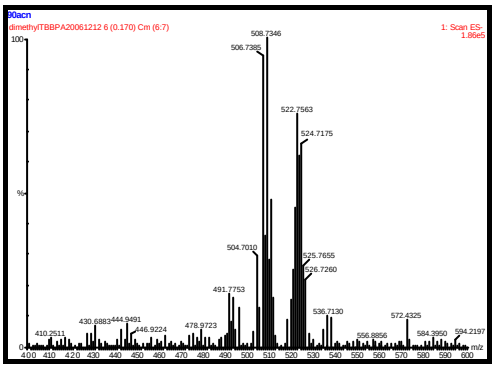
水・メタノール系よりやや感度が高かった。

3.2　ジメチル TBBPA の分析

（1）ESI,APCI のマススペクトル

TBBPA と同様の検討を行なった。ジメチル TBBPA 標準液を注入し、移動相、流速、イオン化方式は TBBPA とほぼ同様であり、各マススペクトルを図２に示した。

いずれのイオン化法でも、質量（506.7,508.7）〔M-Br+12〕⁻、質量（521.7,523.7）〔M-Br+12+12〕⁻の負イオンが観察された。



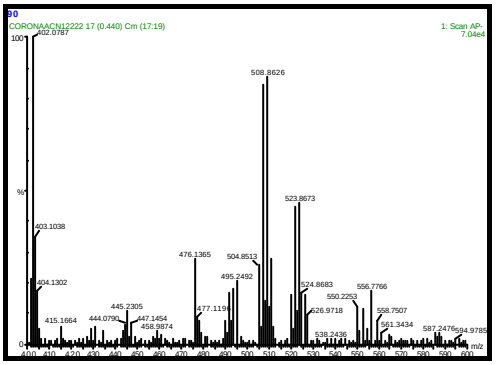


図２　ESI(上)、APCI(下)

（2）コーン電圧、コロナ電流と感度

ESI(負）で、水・アセトニトリル系または水・メタノール系おけるコーン電圧と感度との関係を求めた。モニターイオンを２種類（508、523）とし、最適コーン電圧は 60kV（mz=508)、40ｋV　(mz=523）であった。

水・アセトニトリル系ではアセトニトリル比率が高くなるに伴って、感度が低下し、100％アセトニトリルで殆ど感度がなくなった。一方、水・メタノール系では、メタノールが 100％の場合に最も感度がよくなったことから、TBBPA と同様にメタノールの電子親和力の効果がイオン化に影響していると推測された。

APCI（負）でのコーン電圧と感度との関係を調べたところ、ESI に比べ、やや電圧が低くなり、感度も悪くなった。いずれのモニターイオンでも 100％メタノールで殆ど検出されなかったことから、ESI とは異なったイオン化が推測されたが、そのメカニズムは不明である。

Atlantis　dC18　カラムで、概ね良好な保持時間が得られ、水・メタノール系（10：90）での流速 0.5ml/min における TBBPA の保持時間（1.40 分)、ジメチル TBBPA（3.37min）であった。

3.3　検量線、装置検出下限、添加回収試験

ESI および APCI による標準液の検量線を作成した。感度は ESI が優っており、液滴中でイオン化して蒸発する ESI の方が、気化してイオン化する APCI より、イオン化効率が高いことがわかった。ジメチル TBBPA の感度は、TBBPA の 1000 分の１以下であった。装置検出下限は TBBPA（0.306μg/L)、ジメチル TBBPA（0.759μg/mL）であった。濃縮における定量下限は、TBBPA(300 倍濃縮：1.02　ng/L、ジメチル TBBPA　(600 倍濃縮：1.27 ng/mL）であった。

県内 12 河川の濃度を調査したところ、全て ND（TBBPA：1 ng/L 以下、ジメチル TBBPA：2 ng/mL 以下）であった。

４.結論

①負（ESI、APCI）で感度があり、TBBPA がジメチル体より感度がよく、同一化合物では ESI が APCI より感度が良かった。

②TBBPA は ESI、APCI のいずれでも、542.7〔M-H〕⁻が、ジメチル TBBPA は 508 や 523 の負イオンがターゲットイオンであった。

④イオン化は、移動溶媒の種類と比率の影響を強く受け、電子親和力の溶媒が感度に影響した。

（文献）

１）Meerts,I.A., et al: Toxicol.Sci.,56, 95-104, 2000.