

GC/MS 法による環境ホルモン関連物質の分析

日本電子（株）応用研究センター

○上田祥久，樋口哲夫，小野寺潤，新村典康，田中一夫

Analysis of Endocrine Disrupters by Using GC-MS, Yoshihisa Ueda, Tetsuo Higuchi, Jun Onodera, Noriyasu Niimura, Kazuo Tanaka (MS Application Lab. JEOL Ltd.)

【はじめに】

昨今、外因性内分泌攪乱物質、いわゆる環境ホルモンに関する問題が大きく取りざたされている。これらの物質の多くは、その内分泌攪乱作用の強さなどの生体への影響に関する情報が不足しており、またその環境中の濃度や動体に関しても詳細な調査結果は少なく、総合的な調査の実施が待ち望まれている。

環境ホルモン類の環境中の濃度分布・動態調査を行うにあたっては、これら物質の濃度を極めて低いレベルまで測定する必要があることは言うまでもない。しかしながら、現在環境ホルモン類としての可能性が示唆されている化学物質は多種多様であり、より簡便で迅速な測定法の開発が望まれていることも事実である。本年6月に催された「第24回 日本環境化学会講演会」において、環境庁が「環境ホルモン戦略計画 Speed'98」¹⁾の中で「環境ホルモン類」の疑いがあるとした60数種類の化学物質に対する、一応の測定方法が提示された²⁾。この測定方法はGC-MSを用いた「多成分同時定量」を基本的な考え方としているが、物質によっては誘導体化処理が必要とされている場合があり、若干煩雑な操作を伴っている。

そこで、今回我々は、フロンティアラボにより開発された「フェノール類分析用キャピラリーカラム」を用いて環境ホルモン類としてあげられている数種類のフェノール類の分析を行ったところいずれのフェノール類についても誘導体化すること無しに良好な分析結果を得ることができた。また、低分解能MS（4重極型）及び中分解能MS（2重収束型）のそれぞれの分解能での測定を行ったところ若干の知見が得られたので報告する。

【操作】

今回、測定対象としたフェノール類を表に示した。数種類のアルキルフェノール化合物及びビスフェノールAの9種類の化合物である。

No.	Compounds
1	n-Butyl phenol
2	sec-Butyl phenol
3	tert-Butyl phenol
4	n-Pentyl phenol
5	n-Hexyl phenol
6	n-Heptyl phenol
7	n-Octyl phenol
8	n-Nonyl phenol
9	Bisphenol A

いずれも、市販の標準品を残留農薬分析用のアセトンに溶解し標準溶液を調整した。

また実試料として、河川水についても測定を行った。濃縮はセブパック PS-2 を用いた固相抽出法とし、詳細な操作は前述の「第24回 日本環境化学会講演会」において示された方法に準じて行った。濃縮に用いた河川水は500mLで、クリーンアップ操作を行うこと無しに最終溶液を0.5mLまで濃縮（1000倍濃縮）し、GC-MS測定用試料とした。

GC-MSの測定条件は以下に示した通りである。

〔GC 条件〕

使用カラム： DB-5（内径 0.25mm，膜厚 0.25 μ m，長さ 30m），
UA-5P（内径 0.25mm，膜厚 0.25 μ m，長さ 30m）

カラムオープン： 60（2min）→ 10 /min → 260（15min）

注入口条件： 1mL/min 定流量 Mode
Pulsed splitless Mode，
Pulse 圧力 30psi(1.1min)
Purge On Time 1min

〔MS 測定条件〕

・四重極型（Automass 150）

測定モード：Scan Mode
Scan 範囲：45～350 amu
Scan スピード：400 msec
イオン化電圧：70eV
イオン化電流：300 μ A

・2重収束型（JMS-GCmate 中分解能）

測定モード：SIM Mode
スイッチングスピード：約 100msec
イオン化電圧：70 eV
イオン化電流：300 μ A
分解能：500 及び 3000

【結果と考察】

今回用いたフェノール分析用キャピラリーカラムは 5 % フェニルメチルポリシロキサン系をベースとして開発されたものである。そこで、通常の 5 % フェニルメチルポリシロキサン系のカラムと比較するためフロンティアラボ社製 UA-5P カラムと J&W 社の DB-5 の双方のキャピラリーカラムで分析を行った。その結果得られたビスフェノール A についてのクロマトグラムを図に示した。一見してわかるように、通常の 5 % フェニルメチルポリシロキサン系のキャピラリーカラム (DB-5) を用いた場合と比較して、フェノール分析用カラム (UA-5P) を用いた場合の方がシャープなピークが得られ、ピークの半値幅及びベースラインのピーク幅で 1.5 倍程度の改善が見られている。また、ビスフェノール A 以外のフェノール類についても同様の傾向がみられた。

Fig. 2 には河川水の分析結果のクロマトグラムを示した。また、狭雑物質の影響を見るために、分解能 500 と 3000 の条件で測定した結果を示した。図からも解るように分解能 500 の条件では狭雑物の影響を受け、ベースラインが若干不安定であるが、分解能 3000 の測定ではベースラインが安定し、S/N が向上しており分解能を高めたメリットが伺える。ただ、今回分析を行った河川水のように、狭雑物が比較的少ない試料では、分解能を上げることによるメリットはさほど大きくは現れなかった。今後、懸濁物質を多く含む環境水や底質土壌などの分析を行う場合には大きなメリットとなるであろう。また、分解能 3000 の測定結果から求めたビスフェノール A の定量値は河川水中濃度として 29 ng/L であった。

以上のことから、フェノール類分析用キャピラリーカラムと中分解能 2 重収束型質量分析計を用いることにより、河川水中のフェノール類を誘導体化することなしに数 ppt レベルでの定量が可能となった。

【参考文献】

- 1) 「外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - 」, 1998 年 5 月, 環境庁
- 2) 「第 24 回 日本環境化学会講演会資料集」, 1998 年 7 月, 日本環境化学会

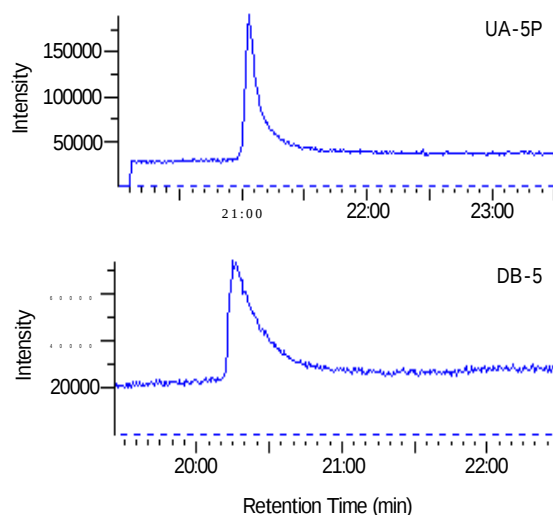


Fig. 1 Chromatograms of Bisphenol A (m/z=213)
10 μ g/L 2 μ L Injection

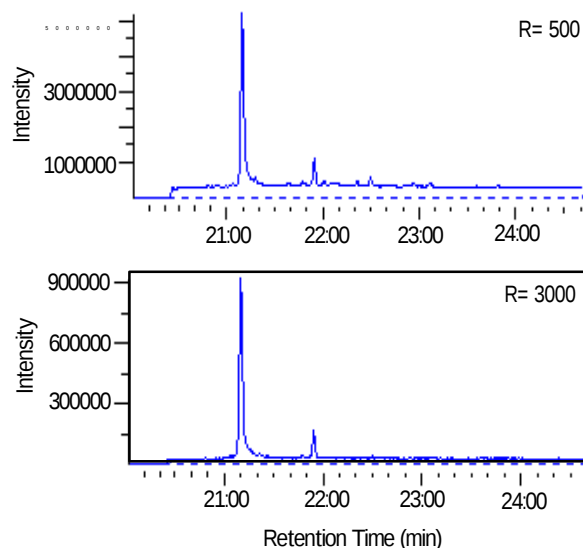


Fig. 2 Chromatograms of Bisphenol A (m/z=213.0916)
River Water Sample 2 μ L Injection