

Technical Report

オンライン固相抽出-LC/MS/MSを用いた環境水中フタル酸エステルの分析

Analysis of Phthalate Esters in Environmental Water Samples by Online-SPE-LC Coupled with High-Speed Triple Quadrupole Mass Spectrometer

渡部 悦幸¹、小倉 泰郎¹、平野 一郎¹、中山 祥嗣²

Abstract:

オンライン固相抽出-LC/MS/MSを用いたフタル酸エステル類の一斉分析システムを構築しました。本レポートでは、LCMS-8030を用いて河川水に添加したフタル酸エステルによりシステムの有効性を確認しましたのでご紹介します。

Keywords: フタル酸エステル、内分泌かく乱作用、オンライン固相抽出、LC/MS/MS

1. はじめに

近年、フタル酸エステルはプラスチック製品の可塑剤など幅広い用途に利用されています。プラスチック製品の国内生産量は約20万トン(化学工業統計)にも達しますが、その一方でフタル酸エステルの内分泌かく乱作用が指摘されており、食品用器具や容器およびおもちゃへの使用が規制^{1),2),3)}されているほか、REACH⁴⁾やRoHS⁵⁾など各種規制の対象となっています。可塑剤として使用されるフタル酸ジエステルは、体内に取り込まれるとフタル酸モノエステルに代謝された後に尿中に排出されるため、下水にはこれらの化合物が含まれていることが知られています。これらのモノエステル類を含む下水の処理が不十分な場合、環境中にモノエステルが放出される可能性が懸念されます。そのため環境中におけるフタル酸エステルは、フタル酸ジエステルおよびフタル酸モノエステルの両方が混在していると考えられ、これらを同時に定量する分析方法の必要性が高まっています。本レポートでは、迅速な前処理が可能なオンライン固相抽出法と高速トリプル四重極型質量分析計を組み合わせた分析システムを用いたフタル酸エステルの定量分析法をご紹介します。

- 1) 平成14年8月2日厚生労働省告示第267号
- 2) 平成22年9月6日厚生労働省告示第336号
- 3) 欧州指令2005/84/EC
- 4) 2008年10月28日、2010年1月13日、2011年5月
- 5) 2011/65/EU

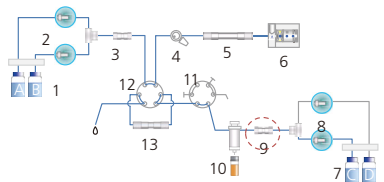
2. 分析

分析装置は、Nexera UHPLCシステムおよびトリプル四重極型質量分析計LCMS-8030を用いました。分析条件をTable 1に、オンラインSPE-LCMS-8030システムの流路図をFig. 1に、各化合物のMRMパラメータをTable 2に示します。

Table 1 分析条件

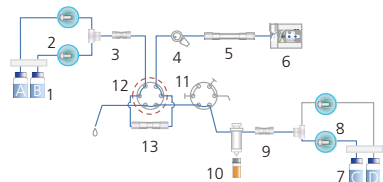
| online-SPE condition | |
|--|--|
| Mobile phase A | : 0.1% formic acid in water |
| Mobile phase B | : Acetonitrile |
| Scrubber column | : Shim-pack XR-ODS (4.6 mm I.D. × 50 mmL, 2.2 μm) |
| Preparative column | : ENV-MASK (Purchased from Chemco Inc.) (2.0 mm I.D. × 10 mmL, 8 μm) |
| Flow rate | : 2 mL/min |
| Injection vol. | : 1000 μL |
| LC conditions | |
| Mobile phase A | : 0.1% formic acid in water |
| Mobile phase B | : Acetonitrile |
| Scrubber column | : Shim-pack XR-ODS II (2 mm I.D. × 50 mmL, 2.2 μm) |
| Analytical column | : Shim-pack XR-ODS II (2 mm I.D. × 75 mmL, 2.2 μm) |
| Time program | : 30%B (0-2.5 min) → 98%B (10-12.5 min) → 30%B (12.1-15 min) |
| Flow rate | : 0.25 mL/min |
| Oven temp. | : 40°C |
| MS conditions | |
| Ionization | : ESI pos./neg. polarity switching (pos. for di-esters, neg. for mono-esters) |
| DL Temp. | : 250°C |
| Drying Gas | : 10 L/min |
| Pause time | : 3 msec |
| Monitoring ion, Collision energy, Dwell time | : See Table 2 |

1) サンプルローディング



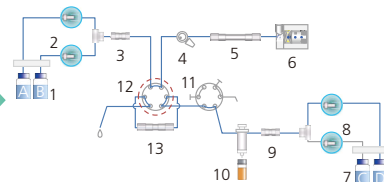
サンプルを注入し移動相CでSPEカラム側に送液する。フタル酸エステルはスクラパーカラムにトラップされる。

2) 溶出



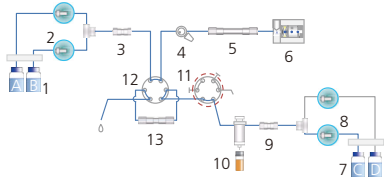
サンプル溶液中のフタル酸エステルを分析用移動相で溶出させる。

3) 分析およびSPEカラムの洗浄



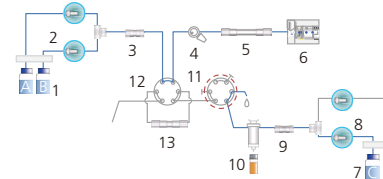
フタル酸エステルの分析をしている間に、SPEカラムを洗浄する。

5) SPE カラムの平衡化



移動相CでSPEカラムを平衡化する。

4) 移動相のバージ



フタル酸エステルがSPEカラムを素通りするのを防ぐために、初期比率の移動相でバージする。

- 1: 分析用リザーバ
- 2: 分析ポンプ
- 3: スクラパーカラム
- 4: マニュアルインジェクタ
- 5: 分析カラム
- 6: LCMS-8030
- 7: オンライン SPE 用リザーバ
- 8: オンライン SPE 用ポンプ
- 9: スクラパーカラム
- 10: SIL-10AP (5 mL ループ付)
- 11: 流路切替バルブ (バージ)
- 12: 流路切替バルブ (SPE)
- 13: SPE カラム

Fig. 1 オンラインSPE LCMS-8030システムの流路図

Table 2 各化合物のMRMパラメータ

| Compound name | Abbreviation | +/- | Q1 m/z | CE | Q3 m/z | Dwell Time |
|--------------------------------|--------------|-----|-----------|-----|-----------|---------------|
| monomethylphthalate | MMP-N | - | 179 | 11 | 77.3 | 200 |
| monomethylphthalate | MMP-IS | - | 183 | 11 | 79.3 | 200 |
| monoethylphthalate | MEP-N | - | 193 | 19 | 77.3 | 50 |
| monoethylphthalate | MEP-IS | - | 197 | 19 | 79.3 | 50 |
| monoethylhydroxyhexylphthalate | MEHHP-N | - | 293 | 18 | 121.2 | 30 |
| monoethylhydroxyhexylphthalate | MEHHP-IS | - | 297 | 18 | 124.2 | 30 |
| monobutylphthalate | MnBP-N | - | 221 | 20 | 77.3 | 30 |
| monobutylphthalate | MnBP-IS | - | 225 | 20 | 79.3 | 30 |
| monobenzylphthalate | MBzP-N | - | 255 | 23 | 77.3 | 30 |
| monobenzylphthalate | MBzP-IS | - | 259 | 23 | 79.3 | 30 |
| monoethylhexylphthalate | MEHP-N | - | 277 | 14 | 134.3 | 30 |
| monoethylhexylphthalate | MEHP-IS | - | 281 | 14 | 137.3 | 30 |
| monooctylphthalate | MOP-N | - | 277 | 26 | 77.3 | 30 |
| monooctylphthalate | MOP-IS | - | 281 | 26 | 79.3 | 30 |
| monononylphthalate | MNP-N | - | 291 | 19 | 141.3 | 30 |
| monononylphthalate | MNP-IS | - | 295 | 19 | 141.3 | 30 |
| dimethylphthalate | DMP-N | + | 195 | -11 | 163.1 | 3 |
| diethylphthalate | DEP-N | + | 223.1 | -20 | 149.05 | 3 |
| dibutylphthalate | DBP-N | + | 279.2 | -17 | 149.05 | 3 |
| dioctylphthalate | DOP-N | + | 391.3 | -23 | 149.05 | 50 |
| diethylhexylphthalate | DEHP-N | + | 391.3 | -23 | 149.05 | 50 |
| benzylbutylphthalate | BzBP-N | + | 313.2 | -25 | 91.1 | 3 |

3. 結果

3-1. 分析システムの構築

高速正負イオン化切替MRM測定によるフタル酸ジエステルおよびモノエステルの同時分析を行いました (Fig. 2)。バックグラウンド由来のゴーストピークを確認したところ、フタル酸ジエステル

が多く検出されたため、分析流路および前処理流路のそれぞれにスクラバーカラムを設置することでゴーストピークを除去しました。

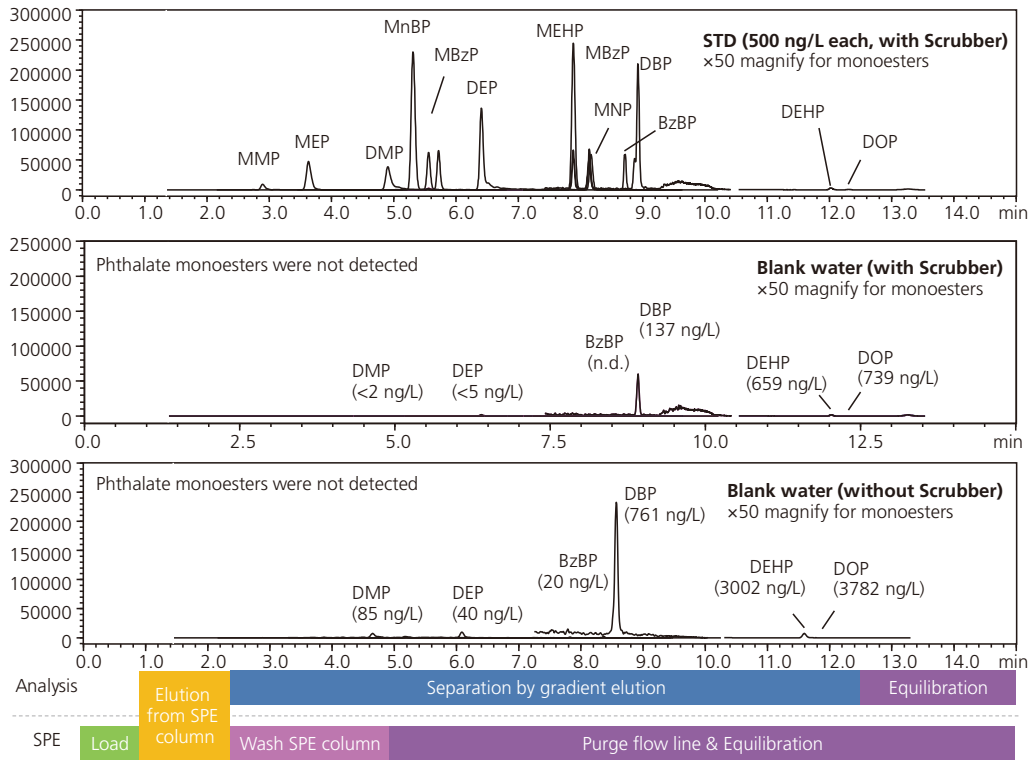


Fig. 2 標準サンプル溶液とブランク溶液のMRMクロマトグラム

3-2. 河川水サンプルによる分析システムの確認

本システムを用いて、河川水中に添加したフタル酸エステルの検量線を作成しました。各化合物の回収率および定量結果を Table 3 に示します。各化合物において直線性、回収率ともに良好

な結果が得られており、本システムが実試料の分析でも有効であることが確認できました。

Table 3 河川水中フタル酸エステルの回収率および定量結果

| Compound | RT (min) | Recovery (%) at 500 ng/L* | Linear range (ng/L) | R ² | RSD (%) at LOQ |
|----------|----------|---------------------------|---------------------|----------------|----------------|
| MMP | 2.85 | 69.5 ± 11.6 | 100–10000 | 0.9997 | 9.3 |
| MEP | 3.65 | 103.6 ± 14.6 | 20–10000 | 0.9995 | 14.2 |
| MEHHP | 5.32 | 72.8 ± 0.1 | 10–10000 | 0.9996 | 13.0 |
| MnBP | 5.57 | 133.9 ± 16.1 | 10–10000 | 0.9991 | 11.1 |
| MBzP | 5.73 | 89.2 ± 3.5 | 5–10000 | 0.9974 | 12.7 |
| MEHP | 7.87 | 68.3 ± 12.7 | 5–10000 | 0.9994 | 8.5 |
| MOP | 8.12 | 53.3 ± 2 | 5–10000 | 0.9978 | 14.2 |
| MNP | 8.14 | 55.6 ± 12.6 | 5–10000 | 0.9987 | 17.8 |
| DMP | 4.95 | 97.4 ± 5.1 | 2–10000 | 0.9997 | 17.4 |
| DEP | 6.42 | 100.8 ± 17.8 | 5–10000 | 0.9991 | 8.4 |
| DBP | 8.92 | 101.1 ± 15.5 | 50–10000 | 0.9998 | 4.2 |
| DEHP | 12.04 | 105.3 ± 19.6 | 20–10000 | 0.9956 | 8.4 |
| DOP | 12.30 | 105.4 ± 4.7 | 20–10000 | 0.9966 | 7.2 |
| BzBP | 8.71 | 115.5 ± 9.8 | 5–10000 | 0.9994 | 19.7 |

*回収率 (%) = $\frac{\text{オンラインSPEによってロードした各化合物のピーク面積 (500 ng/L} \times \text{1 mL)}}{\text{マニュアルインジェクタによってロードした各化合物のピーク面積 (100 } \mu\text{g/L} \times \text{5 } \mu\text{L)}}$

4. 結論

オンライン固相抽出を用いたフタル酸エステル類の同時分析システムを構築しました。オンライン固相抽出を含み分析時間は15分/サイクルでした。2つのスクラバーカラムを使用することで、バックグラウンドピークを低減することができました。本システム河川水サンプルの分析においても有効であることが確認できました。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行：2012年7月
© Shimadzu Corporation, 2012