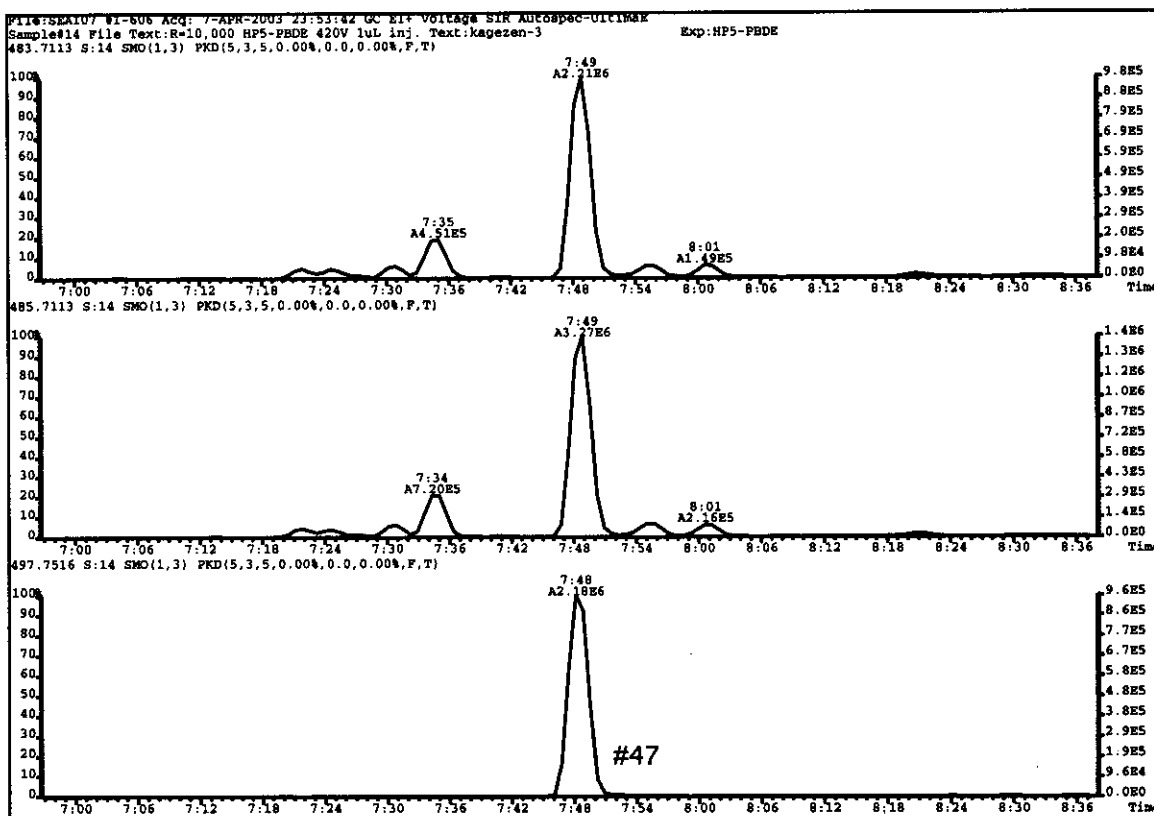


図8-2 陰膳試料におけるPBDFsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDF (b) PeBDF (c) HxBDF

(a)



(b)

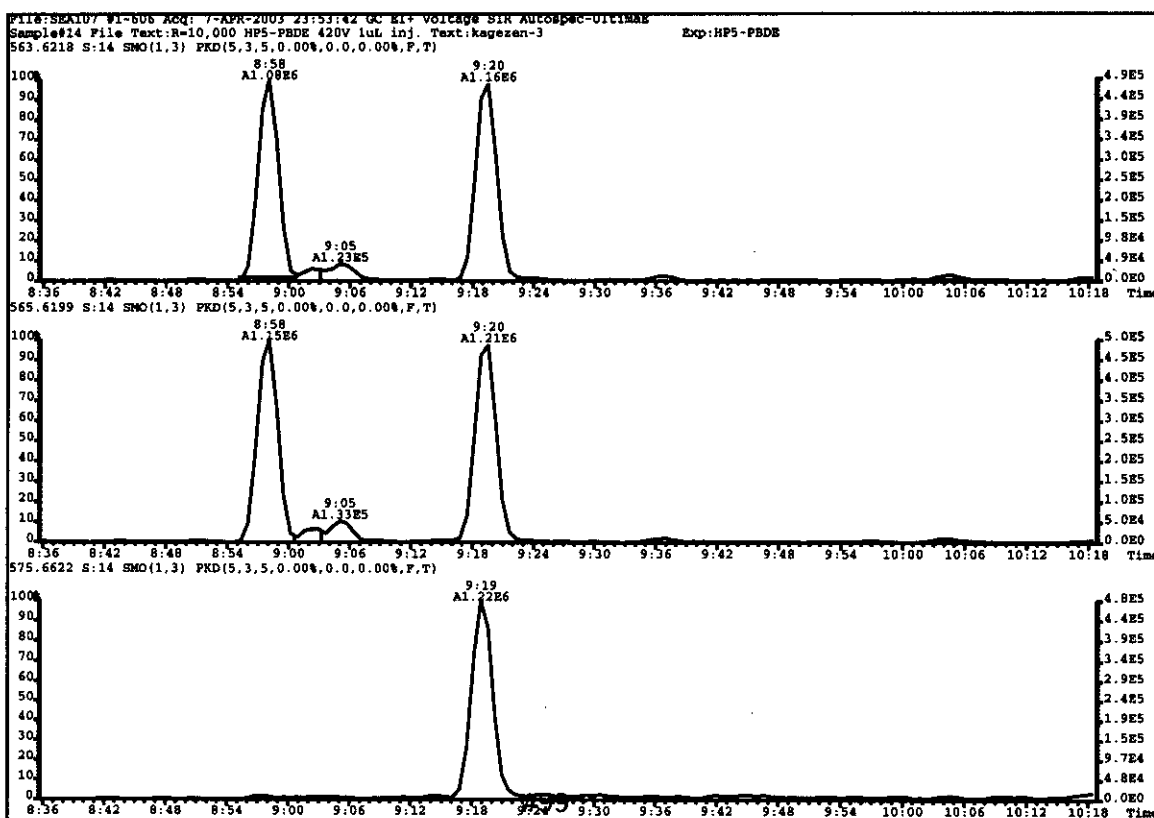
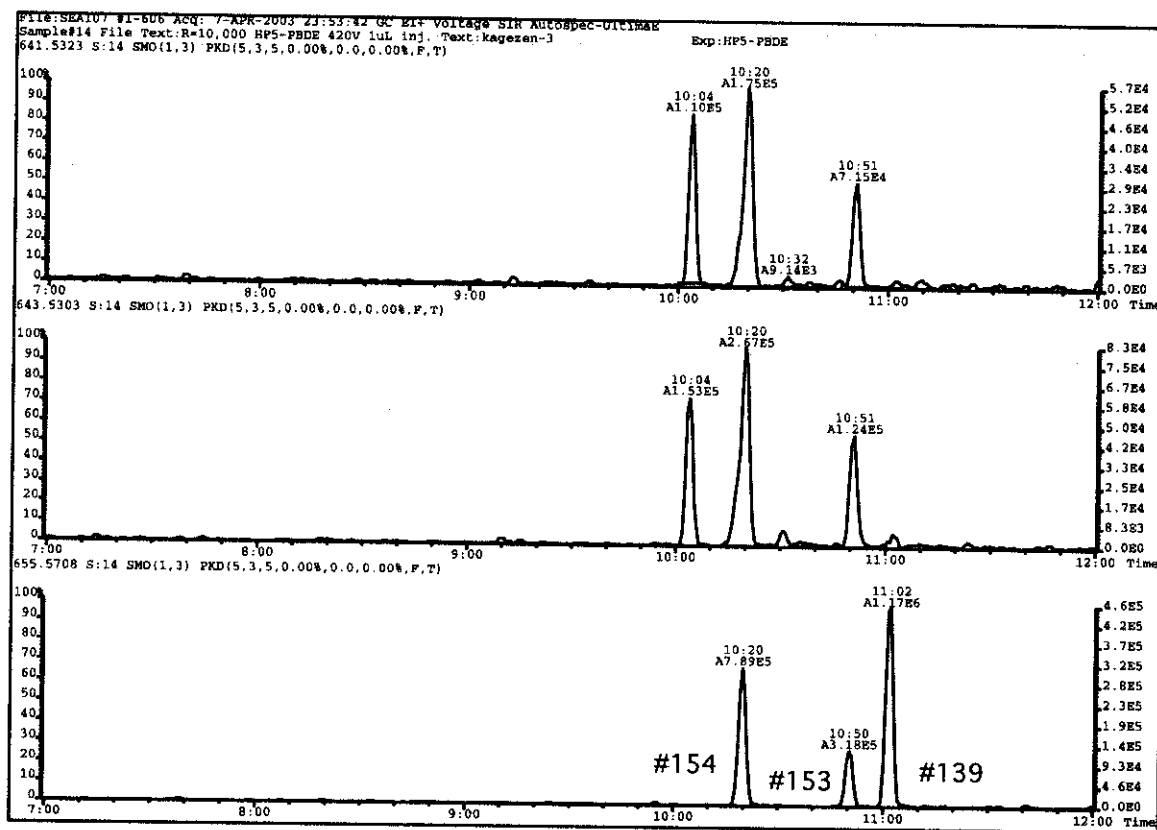


図9-1 陰膳試料におけるPBDEsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDE

(b) PeBDE

(c)



(d)

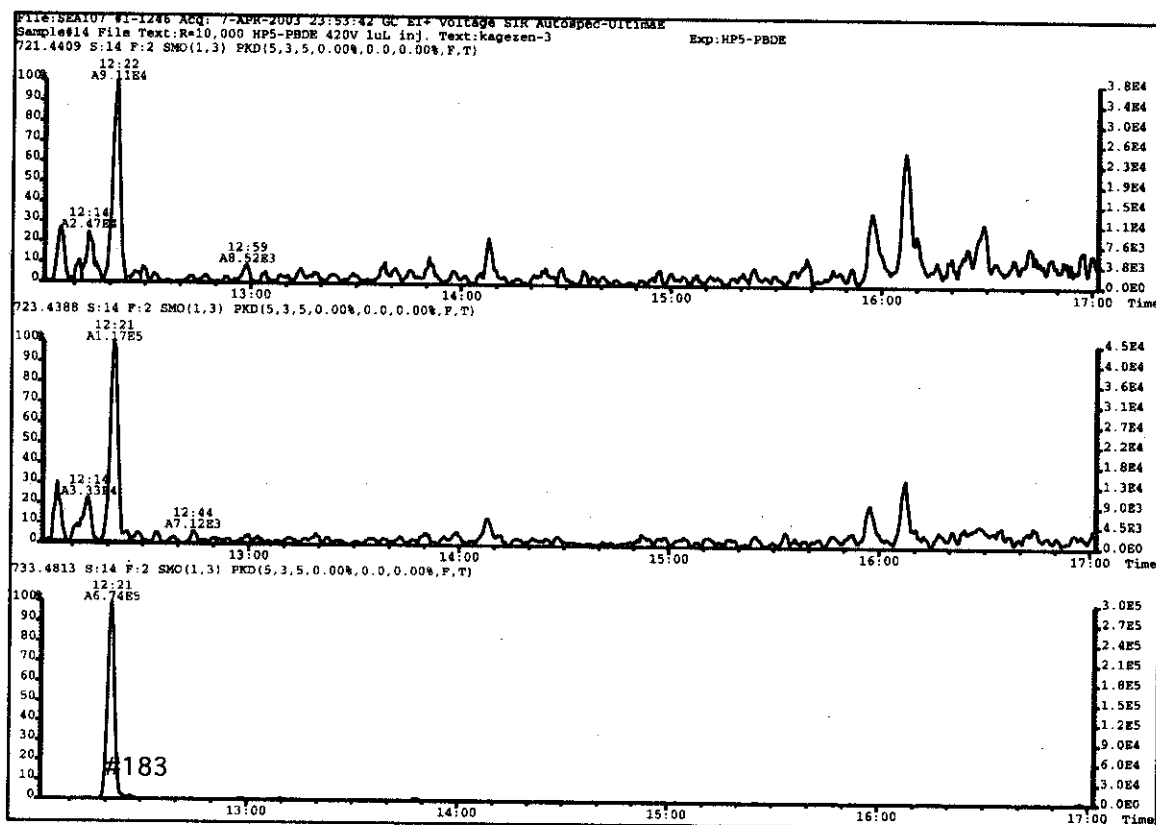


図9-2 陰膳試料におけるPBDEsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(c) HxBDE

(d) HpBDE

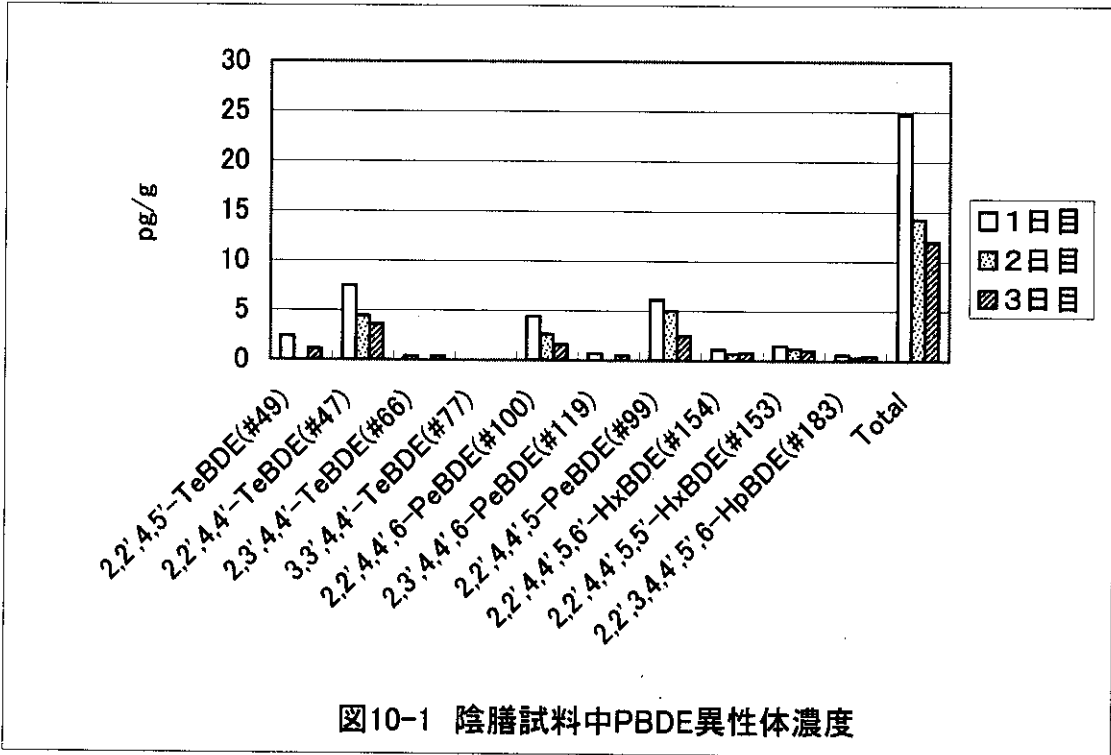


图10-1 陰膳試料中PBDE異性体濃度

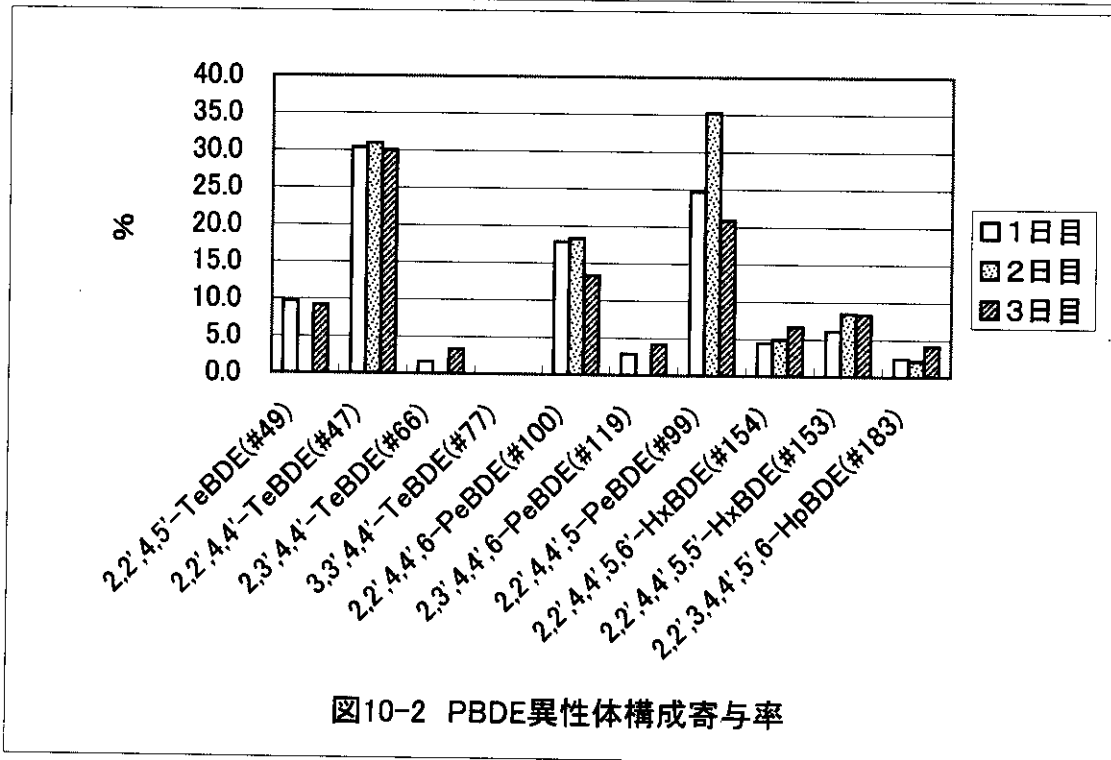


图10-2 PBDE異性体構成寄与率

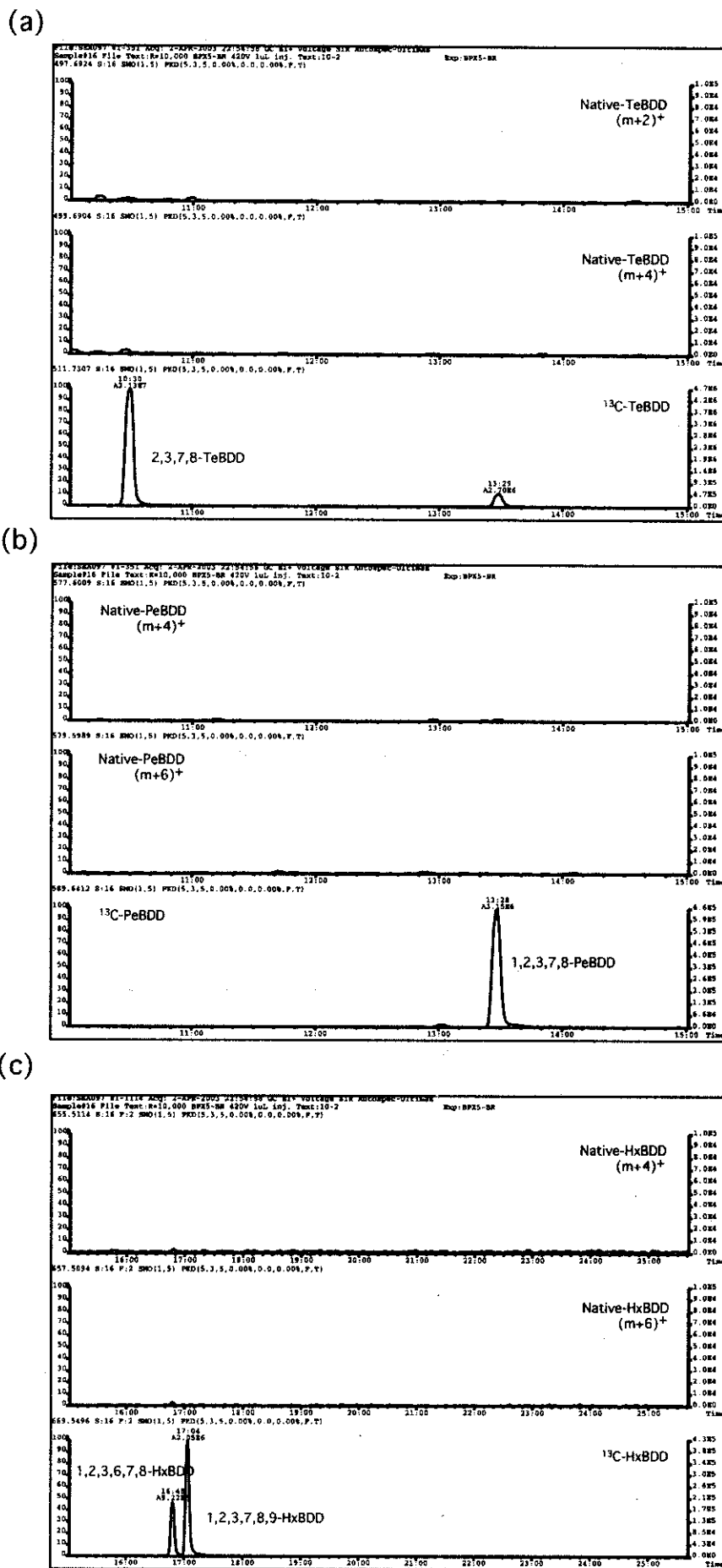
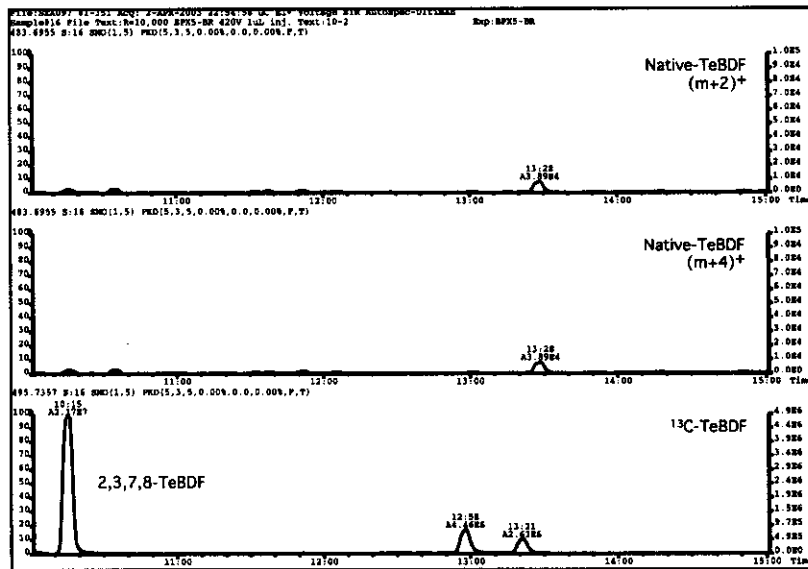


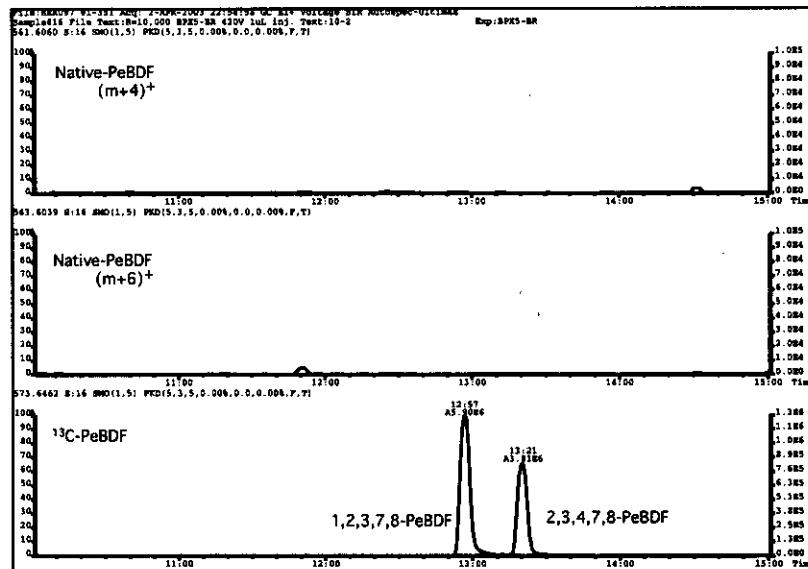
図11-1 トータルダイエツト食品群試料(10群)におけるPBDDsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDD (b) PeBDD (c) HxBDD

(a)



(b)



(c)

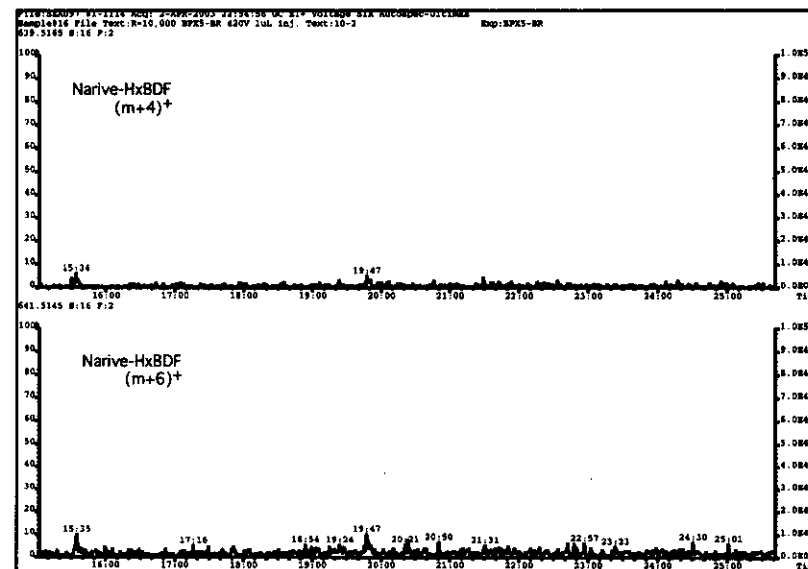
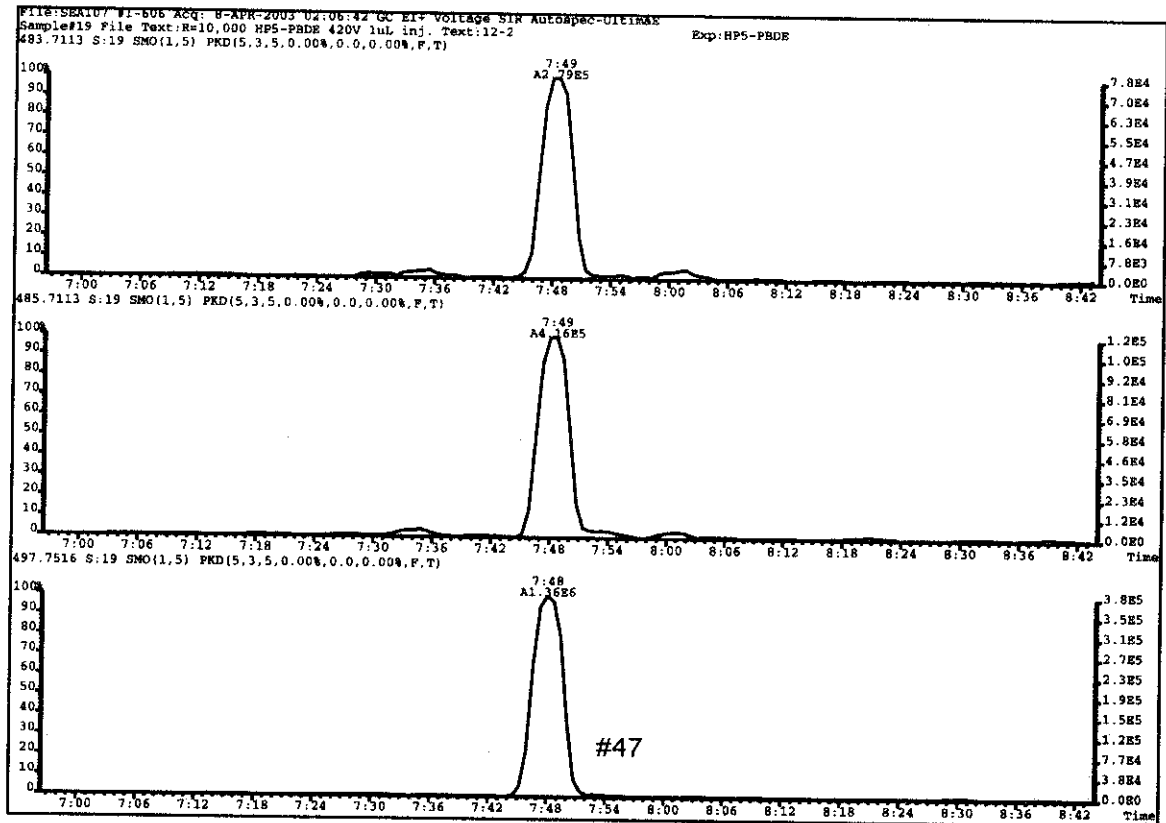


図11-2 トータルダイエツト食品群試料 (10群) における  
PBDFsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDF (b) PeBDF (c) HxBDF

(a)



(b)

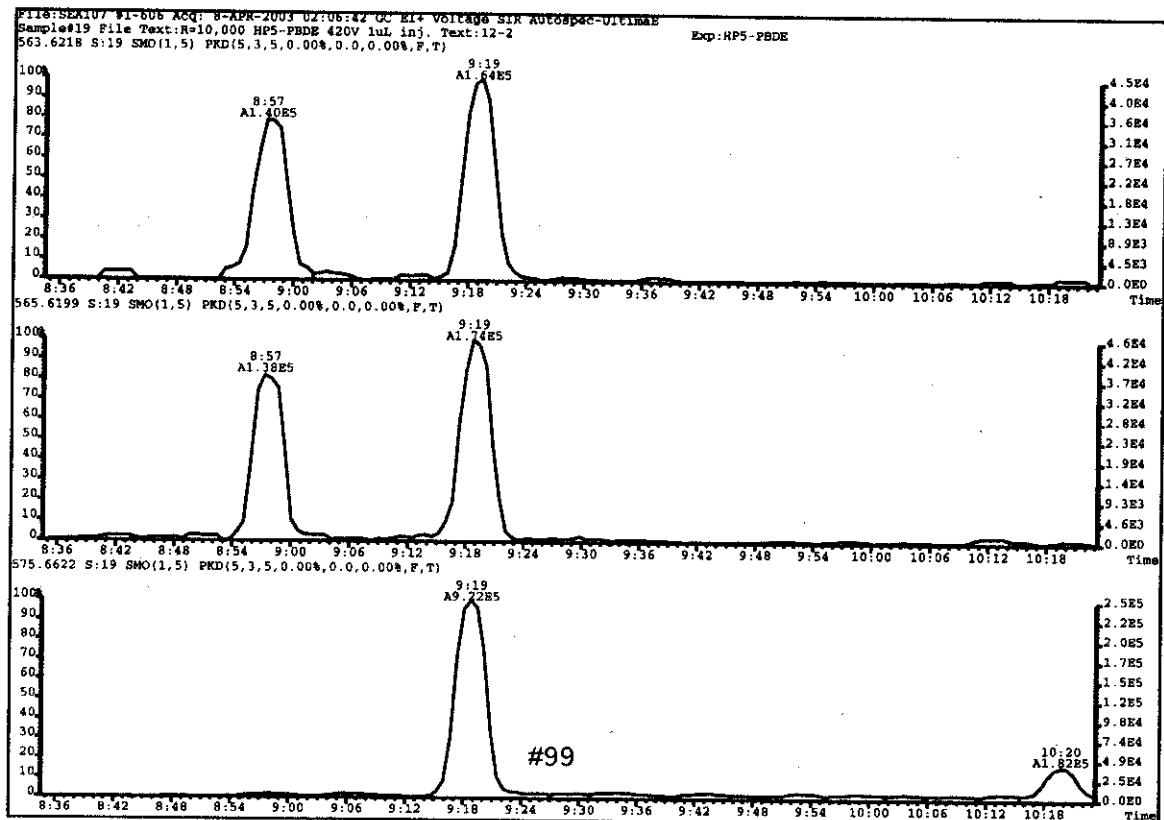
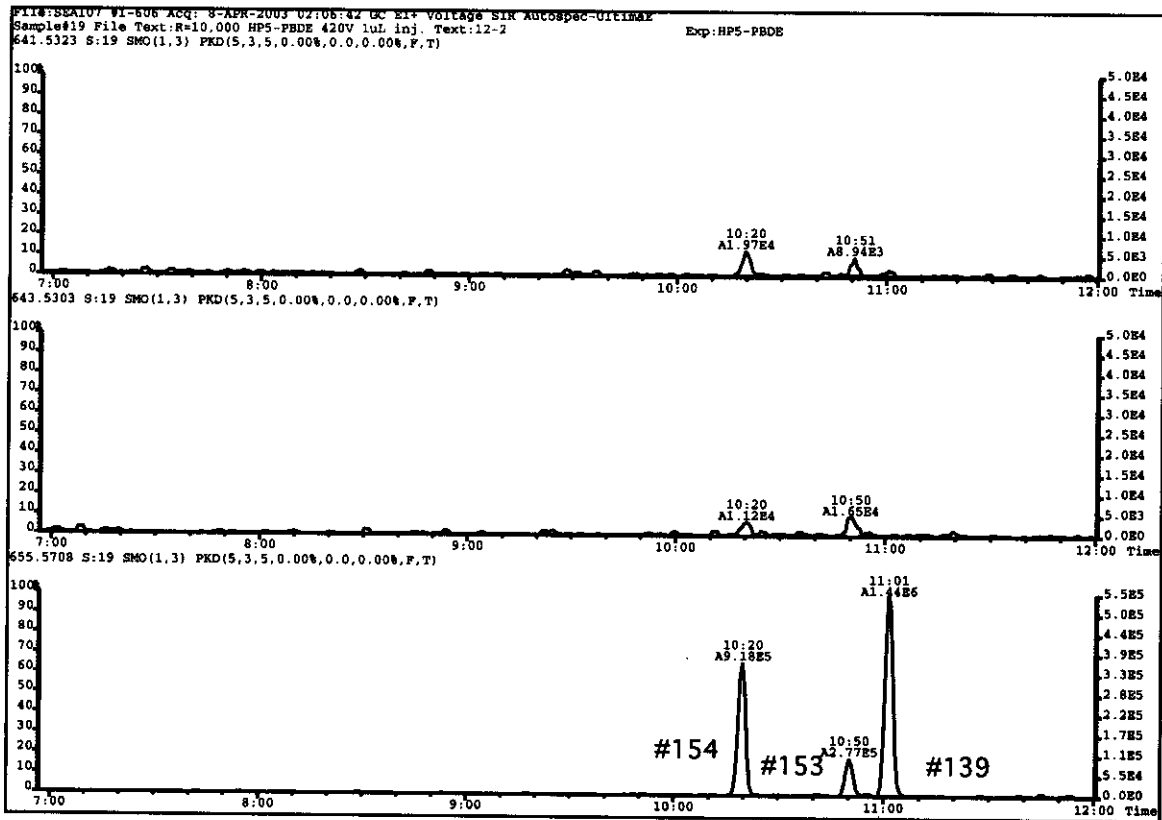


図12-1 トータルダイエツト食品群試料 (12群) における PBDEsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDE

(b) PeBDE

(c)



(d)

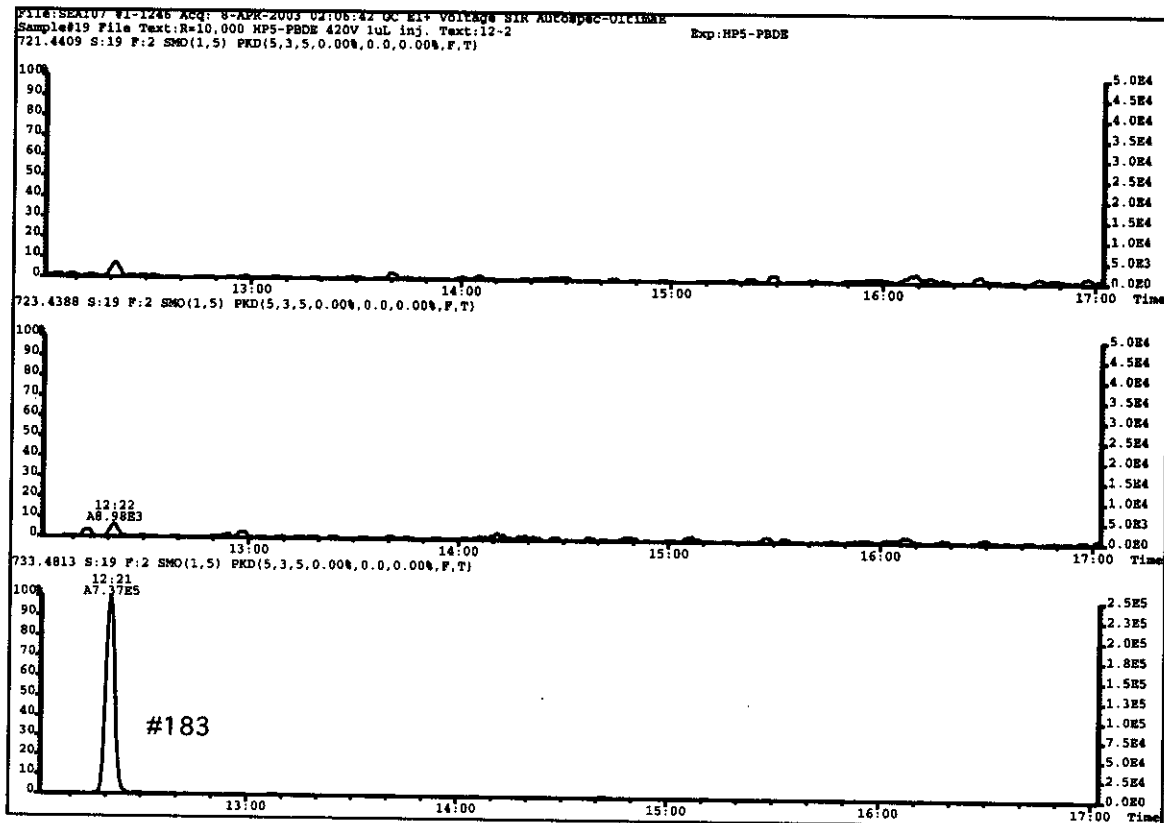


図12-2 トータルダイエツト食品群試料 (12群) における PBDEsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(c) HxBDE (d) HpBDE



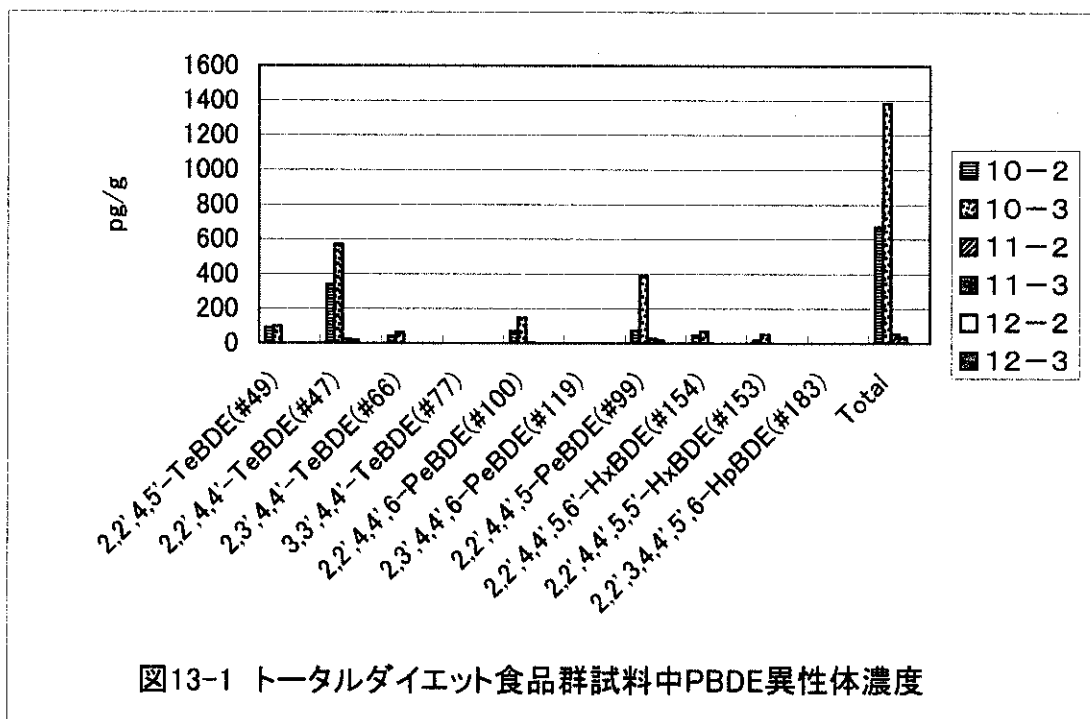


図13-1 トータルダイエツト食品群試料中PBDE異性体濃度

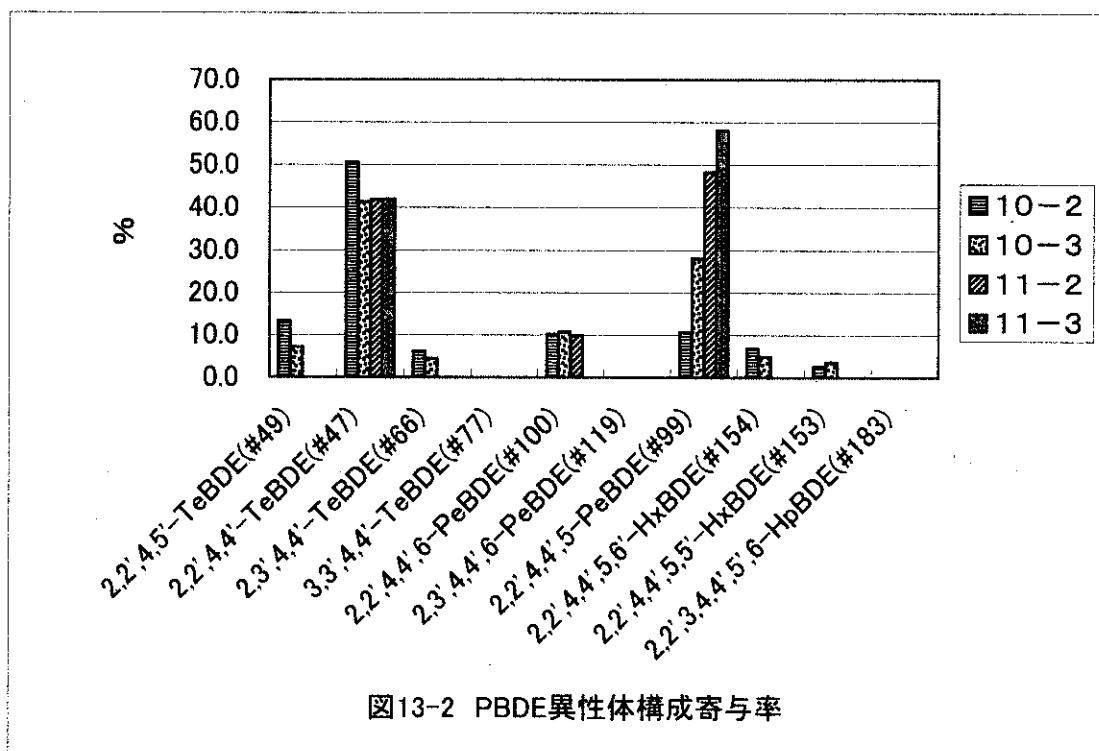


図13-2 PBDE異性体構成寄与率

分担研究報告書

臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の分析法の  
開発に関する研究

分担研究者 堀 就英

(福岡県保健環境研究所)

厚生労働科学研究費補助金（食品・化学物質安全総合研究事業）

分担研究報告書

食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の汚染実態の解明に関する研究

分担研究課題 臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の分析法の開発

分担研究者 堀 就英 福岡県保健環境研究所

研究要旨 臭素化ダイオキシン類のヒトへの影響、食品汚染やその汚染経路などについてほとんど明らかになっていない。我々は、食品中の臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/PBDFs) 及び関連化合物である臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) の高感度な分析法を開発することを目的とし、1) 大量注入法を用いた臭素化ダイオキシン類の高分解能 GC/MS測定における高感度化、2) 大量注入法を用いた臭素化ジフェニルエーテルの四重極GC/MS測定における高感度化、3) リバーシブルカーボンカラム、フロリジルの簡易ミニカラムを用いた前処理法の効率化についての検討を行った。

PBDD/PBDFsの大量注入法による高分解能GC/MS測定では、通常注入と同様のピークの分離が得られ、4臭素化体では通常注入に比べて5倍以上のS/N比の向上が見られた。高臭素化体でのS/N比の向上は見られなかったが、サンプルの注入量を増やすことによって検出下限値を1/5～1/10に下げることができると思われる。問題点として、測定回数に伴い、ピーク強度の減少が見られたため、安定した感度が得られるよう検討を進めていきたい。PBDEsの大量注入法においても、通常注入と同様のピーク分離が得られた。リバーシブルカーボンカラムを用いた精製法の検討では、通常の活性炭カラムで使用する溶媒量の1/4～1/6量で、90%以上のPBDD/PBDFsの回収が得られた。しかし、今回の条件では測定上妨害となるPBDEsとの分離が困難であったため、今後、溶出条件の最適化を行っていく予定である。フロリジルのミニカラムにおいても、PBDD/PBDFsとPBDEsの分離が困難であったため、さらに条件検討を行う必要がある。

分担研究者

堀 就英

(福岡県保健環境研究所 主任技師)

研究協力者

芦塚由紀

(福岡県保健環境研究所 主任技師)

飛石和大

(福岡県保健環境研究所 主任技師)

飯田隆雄

(福岡県保健環境研究所 保健科学部長)

A. 研究目的

臭素化ダイオキシン類は、最近の調査において、国内の海域（底質）から検出<sup>1)</sup>されている他、人体試料<sup>2)</sup>やカワウの組織からの検出<sup>3)</sup>が報告されているが、その汚染

経路等については明らかになっていない。

臭素化ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシン類よりもGC/MSにおける感度が5～10倍程度悪い<sup>4)</sup>ため塩素化ダイオキシン類よりも高い濃度が検出限界となっている。現在の定量下限値を表3に示しているが、特に6臭素化体の感度が悪く、定量下限値が高くなっている。報告されている環境中の汚染濃度が塩素化ダイオキシン類よりも低いこと<sup>4)</sup>から、食品中の汚染実態を把握するためには塩素化ダイオキシン類と同じレベルか、それ以下まで検出下限値を低くする必要があると考えられる。我々は、臭素化ダイオキシン類の高感度な分析法を確立し、個別食品中の汚染濃度や、それによるヒト

への曝露量を明らかにすることを目的として本研究を始めた。本分担研究では、1)大量注入法を用いた臭素化ダイオキシン類の高分解能 GC/MS測定における高感度化、2)大量注入法を用いた臭素化ジフェニルエーテルの四重極GC/MS測定における高感度化、3)リバーシブルカーボンカラム、フロリジルの簡易ミニカラムを用いた前処理法の効率化についての検討を行った。

図1に大量注入装置の一つであるSGE社製 Solvent Cut Large Volume (SCLV) Injection System<sup>5)</sup>の概略図を示す。このシステムはプレカラムによって溶媒成分と目的物質を分離して溶媒成分を除去し、目的成分をコールドトラップで分析カラムの先端に濃縮した後、GC/MS側へ送るというものである。溶媒などの不溶な成分を途中で除去できるため、15 $\mu$ lまでの大量注入が可能である。さらに内径の細かいカラムを使用できるため、MSの真空度が上がり、S/N比の向上が期待できる。昨年度の報告では、臭素化ダイオキシン類について検討し、低臭素化体については大量注入法で良好なピークが得られたが、高臭素化体についてはピーク強度が低かったため、キャリアーガス、メイクアップガス流量やカラム選択についての根本的な改善が必要であると考えられた。今年度はプレカラムに内径0.1 $\mu$ m、長さ3m、分析カラムに内径0.1 $\mu$ m、長さ10mと、より細く短いカラムを用いて高臭素化体の感度を向上させることを試みた。

臭素系の関連化合物である臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)についても、大量注入法の検討を行った。PBDEsは市販食品中から魚介類で総濃度20~2000pg/g、野菜類30~130pg/gという濃度レベルでの検出が報告されている<sup>6)</sup>。PBDEsの四重極GC/MS(通常注入法)で測定した際の定量下限値を表4に示すが、臭素化ダイオキシン類と同様に高臭素化体で高くなっている。10臭素

化体については四重極GC/MSでの測定は困難である。我々は大量注入法を用いることよって、卓上型の四重極GC/MS測定における高感度化を図り、食品の汚染実態調査を行うことを目的とし、検討を行った。

また、臭素化ダイオキシン類を測定する際、PBDEが共存すると妨害を受けるため、前処理段階でのPBDEとの十分な分離が重要である。現在の分析法では、そのための手段としてフロリジルカラムと活性炭カラムが主に用いられているが、この際、臭素化ダイオキシン類はカラム担体から溶出されにくいいため、200ml以上の多量の溶媒を使用しなければならない。今後の分析の効率化及び溶媒の少量化を図るために、ダイオキシン・PCB分析用として市販されているリバーシブルカーボンカラムと、残留農薬用として市販されているフロリジルのミニカラムを用いることを試み、検討を行った。

## B. 研究方法

### 1. 臭素化ダイオキシン類分析における大量注入法の検討

SGE社のSolvent Cut Large Volume (SCLV) Injection Systemをガスクロマトグラフの注入口に設置し、標準物質の分離及び検出感度について検討した。

#### 1-1 標準品

Cambridge Isotope laboratories社(米国)製の5 $\pm$ 0.5 $\mu$ g/ml ノナン溶液(表1)を用い、5ng/ml、20ng/ml 混合標準溶液を作製した。

#### 1-2 使用機器

高分解質量分析計(HRMS) :

Micromass社製 Autospec ULTIMA、

分解能:10000以上、イオン源温度270 $^{\circ}$ C

高分解ガスクロマトグラフ(HRGC) :

Hewlett Packard社製 HP6890

#### 1-3 測定条件

##### 1) 通常の注入方式

カラム: J&W社製 DB-5

0.25mmi. d. ×30m, 膜厚 0.1 μm  
注入方法: スプリットレス  
注入口温度: 240°C  
昇温条件: 130°C ~20°C /min~240°C ~  
5°C/min~320°C (7.5min)

## 2) 大量注入方式

(Solvent Cut Large Volume Injection System)

プレカラム: SGE 社製 Dioxin II

0.15mmi. d. ×3m

分析カラム: SGE 社製 BPX5

0.1mmi. d. ×10m, 膜厚 0.1 μm、

注入口温度: 240°C

昇温条件: 160°C (6min) ~20°C/min~

300°C (5.5min) ~70°C/min~230°C

(1min) ~5°C/min~300°C (6min)

## 2. 臭素化ジフェニルエーテル分析における大量注入法の検討

SGE 社の Solvent Cut Large Volume (SCLV) Injection System を四重極 GC/MS の GC 注入口に設置し、標準物質の分離及び検出感度について検討した。

### 2-1 標準品

Wellington Laboratories 社 (米国) 製 Brominated Diphenyl Ether Calibration Solution (表 2) を使用した。

### 2-2 使用機器

Agilent 社製 HP6890/5973MSD

### 2-3 測定条件

#### 1) 通常注入法

カラム: Agilent 社製 HP-5MS

0.25mmi. d. ×15m, 膜厚 0.1 μm

注入口温度: 240°C

昇温条件: 120°C (2min) ~ (20°C/min) ~

200°C ~ (10°C/min) ~ 300°C (1min)

~ (20°C/min) ~ 310°C (5min)

#### 2) 大量注入法

プレカラム: SGE 社製 BPX-5

0.25mmi. d. ×5m, 膜厚 0.25 μm

分析カラム: Agilent 社製 HP-5

0.25mmi. d. ×15m, 膜厚 0.1 μm

注入口温度: 240°C

昇温条件: 160°C (3min) ~ (25°C/min) ~

300°C (7.9min) ~ (100°C/min) ~

250°C (0.5min) ~ (5°C/min) ~

300°C (15min)

## 3. 簡易ミニカラムを用いた精製法の検討

スペルコ社製ダイオキシン類分画用リバーシブルカーボンカラム (写真 1) とスペルコ社製フロリジル固相抽出管スペルクリン Florisil glass 1g/6ml (写真 2) を用いて、PBDDs/PBDFs と PBDEs の分画試験を行った。

### 3-1 標準品

#### 1) 臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/PBDFs)

50ng/ml<sup>13</sup>C-PBDD/DFs 混合溶液を作製し、クリーンアップスパイクとして使用した。また、25ng/ml<sup>13</sup>C-OCDD 溶液を作製し、シリンジスパイクとして使用した。

#### 2) 臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)

Wellington Laboratories 社のクリーンアップ用標準溶液 (#3, #15, #28, #47, #99, #153, #154, #183 の<sup>13</sup>C ラベル体) と、シリンジスパイクとして<sup>13</sup>C-2, 2', 3, 4, 4', 6-HxBDE (#139) を使用した。

### 3-2 測定機器

PBDDs/PBDFs は HRMS/HRGC を用いて、PBDEs は四重極 GC/MS を用いて通常注入法で測定した。

### 3-3 実験操作

#### 3-3-1 リバーシブルカーボンカラム

リバーシブルカーボンカラムを 20ml ヘキサンでコンディショニングした後、<sup>13</sup>C-PBDDs/DFs 混合標準物質を 1ng 添加し、25% ジクロロメタン/ヘキサン 50ml で溶出させた後、活性炭カラムを逆向きにし、トルエン 50ml で 4 回 (4 フラクシオンに分画) 溶出させた。各フラクシオンを濃縮し、シリンジスパイクを加えた。GC/MS で測定し、各フラクシオンの回収率を求めた。同様に、<sup>13</sup>C-PBDEs を添加し、25% ジクロロメタン/ヘキサン 10ml ずつ 5 回、続いて 25ml

ずつ 2 回溶出させた後、活性炭カラムを逆向きにしてトルエン 50ml で溶出させた。各フラクションを濃縮し、シリンジスパイクを加えた後 GC/MS で測定し、各フラクションの回収率を求めた。

### 3-3-2 フロリジル固相抽出管

フロリジル固相抽出管をヘキサン 20ml でコンディショニングし、<sup>13</sup>C-PBDDs/DFs 混合標準物質を 1ng 添加し、ヘキサン 60ml、60%ジクロロメタン/ヘキサン 50ml、100%ジクロロメタン/ヘキサン 50ml で溶出させた。各フラクションを濃縮し、シリンジスパイクを加えた。GC/MS で測定し、各フラクションの回収率を求めた。同様に、<sup>13</sup>C-PBDEs を添加し、ヘキサン 20ml で 3 回、60%ジクロロメタン/ヘキサン 50ml で溶出させた。各フラクションを濃縮し、シリンジスパイクを加えた後、GC/MS で測定し、各フラクションの回収率を求めた。

## C 結果及び考察

### 1 臭素化ダイオキシン類分析における大量注入法の検討

通常の見入法及び大量見入法によって PBDDs/PBDFs を測定した時のクロマトグラムを図 2-1～図 2-6 に示す。どちらの測定条件においても、4 臭素～6 臭素化 PBDD/DFs の分離は、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxBDD と 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxBDD が分離せずに 1 本のピークになったのを除くと、その他の異性体は良好な分離を示している。通常見入では最も溶出が早い 2, 3, 7, 8- TeBDF が 10. 41 分、最も遅い 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxBDD は 17. 39 分の保持時間であった。大量見入法では、2, 3, 7, 8-TeBDF が 26. 40 分、1, 2, 3, 7, 8, 9-HxBDD は 33. 57 分の保持時間であった。昨年度の条件(プレカラム:DB-5 0. 25mmi. d. ×5m 分析カラム: 0. 25mmi. d. ×20m)では 2, 3, 7, 8-TeBDF が 40. 06 分、1, 2, 3, 7, 8, 9-HxBDD が 49. 38 分であったので、分析時間

が 15 分程度短縮され且つ、4 臭素化から 6 臭素化までの異性体で、ややシャープなピーク形状が得られるようになった。表 5 は通常見入法と大量見入法で、標準物質 20pg を見入した場合の S/N 比を比較したものである。TeBDD、TeBDF では通常見入法に比べて大量見入法の方が 5 倍以上 S/N 比が向上し、PeBDD と PeBDF は同程度の S/N 比であった。HxBDD、HxBDF については大量見入法で通常見入法の約 1/2 という S/N 比であった。6 臭素化体で若干 S/N 比は下がったが、この感度が安定して得られれば、サンプルの見入量を現在の 5 倍から 10 倍に増やすことによって、定量下限値を 1/5 から 1/10 に下げることができると考えられる。しかし問題点として、同じ標準溶液を繰り返し見入した際に、測定回数に伴いピーク強度の減少が見られた。現在、ピーク強度が減少する原因を明らかにし、この問題を解決するために、分析条件や、使用するプレカラム、分析カラムの種類等について検討を行っているところである。今後、感度の安定性、高臭素化体における S/N 比の向上を目的として検討を進めていく予定である。

### 2. 臭素化ジフェニルエーテル分析における大量見入法の検討

四重極 GC/MS を用いて通常見入法及び大量見入法によって PBDEs を測定した時のクロマトグラムを図 3 に示す。どちらの測定条件においても、標準溶液中 4～7 臭素化ジフェニルエーテルすべての異性体で良好なピーク分離が見られた。感度については、4, 5 臭素化体は通常見入法、大量見入法のどちらも同程度であり、6 臭素化、7 臭素化体は通常見入法の 1/2 程度であった。高臭素化体の感度の向上のために、プレカラム、分析カラム、測定条件についての改善が必要であると考えられた。そこで臭素化ダイオキシン類の大量見入法と同じ

カラム、測定条件を用いて、HRGC/HRMS で測定を行ったところ、良好な感度及びピーク分離が得られた（図 4-1、図 4-2）。今後、この条件で四重極 GC/MS による分析を行い、通常注入法との比較、実試料の分析を行っていきたいと考えている。

### 3 ミニカラムを用いた精製法の検討

リバーシブルカーボンカラムの添加回収試験の結果、PBDDs/PBDFs は 25%ジクロロメタン/ヘキサンには溶出されず、トルエン 50ml で 90%以上の良好な回収であった（表 6、図 5-1）。通常の活性炭カラムではトルエン 200~300ml を要することを考えると、その 1/4~1/6 量でよいことになる。しかしながら、PBDEs は 25%ジクロロメタン/ヘキサン 100ml で完全には溶出されず、トルエン画分に 20%~70%溶出された（表 7、図 5-2）。そのため、この条件では PBDEs と PBDDs/PBDFs の分離は困難であると考えられた。今後、第一画分のジクロロメタンの含量を増やすなど、PBDEs を第一画分に 100%近く回収できるように条件の最適化を行う必要がある。

次にフロリジルのミニカラムの回収試験の結果、PBDDs/PBDFs が最初のヘキサン 60ml で保持されず、特に 4 臭素化体が 70%以上が溶出された（表 8、図 6-1）。充填剤の量が少ないためか、保持力があまり強くないために溶出されてしまうのではないかとと思われる。PBDEs については最初のヘキサン 20ml にほぼ 100%回収された（表 9、図 6-2）。今後、他の製品について同様の検討を行ってみたいと考えている。

### 4. 考察まとめ

臭素化ダイオキシン類の大量注入法の検討では、4~6 臭素化体すべての異性体について通常注入法と同様のピーク分離が得られ、4 臭素化体では S/N 比の向上が見ら

れた。さらに昨年度の報告で示した測定条件よりも、15 分程度、測定時間が短縮された。今後、高臭素化体における S/N 比の向上、ピーク強度や S/N 比の安定化について検討を進めて、実試料の測定を行いたいと考えている。臭素化ジフェニルエーテルについては、臭素化ダイオキシン類と同様の内径の細いプレカラム、分析カラムを用いることによって高感度化を図りたい。

簡易ミニカラムを用いた精製については今後、PBDDs/PBDFs、PBDEs の分離条件の最適化が必要であると思われる。

その他の検討事項として、モノプロモポリクロロダイオキシンの 7 種類の異性体について、分析条件の検討を行った。平成 15 年度の報告書でまとめて報告をする予定である。

### E. 健康危険情報

特になし

### G. 研究発表

#### 1. 論文発表

なし

#### 2. 学会・協議会発表

芦塚由紀、中川礼子、堀 就英、飛石和大、飯田隆雄：食品中の臭素化ダイオキシン類分析法の開発、第 11 回環境化学討論会、pp310-311, 2002.

中川礼子、芦塚由紀、堀 就英、飛石和大、飯田隆雄：魚中臭素化ダイオキシン類分析法について、第 28 回九州衛生環境技術協議会、pp11-12, 2002

芦塚由紀、中川礼子、飛石和大、堀 就英、飯田隆雄：食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物質の分析、第 39 回全国衛生化学技術協議会年会 pp42-43, 2002.

文献

- 1) 平成12年度版(2000年版)「化学物質と環境」概要、環境庁
- 2) Jae-Won Choi, Susumu Fujimaki, Kimiyoshi Kotamura, Shunji Hashimoto, Hiroyasu Ito, Noriyuki Suzuki, Shin-ichi Sakai, and Masatoshi Morita: Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs), dibenzo-furans (PBDFs) and diphenyl ethers (PBDEs) in Japanese human adipose tissue. 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, pp169-171, 2002.
- 3) 渡邊清彦、井関直政、益永茂樹、大井悦雄、高管卓三、森田昌敏：カワウ (*Phalacrocorax carbo*) 組織における有機臭素化合物、環境ホルモン学会第5回研究発表会要旨集 p139、2002
- 4) 環境省：平成13年度臭素化ダイオキシン類に関する調査結果
- 5) 江崎 達哉、松村 徹：Column switching-cold trap-dual column GC-HRMS によるダイオキシン類分析、第10回環境化学討論会 pp30-31, 2001.
- 6) 太田壮一：有機臭素系化合物の環境影響、廃棄物学会誌、pp363-375, Vol. 12 No. 6 2001



## 図 表 一 覧

- 表 1 PBDDs 及び PBDFs の標準物質
- 表 2 PBDEs の標準物質
- 表 3 通常注入法による PBDD/DFs の定量下限値
- 表 4 通常注入法による PBDEs の定量下限値
- 表 5 通常注入法と大量注入法における S/N 比の比較 (標準物質 20pg 注入時)
- 表 6 リバーシブルカーボンカラムにおける PBDDs/PBDFs 各異性体の回収率
- 表 7 リバーシブルカーボンカラムにおける PBDEs 各異性体の回収率
- 表 8 フロリジルミニカラムにおける PBDDs/PBDFs 各異性体の回収率
- 表 9 フロリジルミニカラムにおける PBDEs 各異性体の回収率
- 写真 1 スペルコ社製ダイオキシン類分画用リバーシブルカーボンカラム
- 写真 2 スペルコ社製フロリジル固相抽出管
- 図 1 SCLV Injection System の概略図
- 図 2-1 TeBDD の GC/MS (SIM) クロマトグラム (通常注入法及び大量注入法)
- 図 2-2 TeBDF の GC/MS (SIM) クロマトグラム (通常注入法及び大量注入法)
- 図 2-3 PeBDD の GC/MS (SIM) クロマトグラム (通常注入法及び大量注入法)
- 図 2-4 PeBDF の GC/MS (SIM) クロマトグラム (通常注入法及び大量注入法)
- 図 2-5 HxBDD の GC/MS (SIM) クロマトグラム (通常注入法及び大量注入法)
- 図 2-6 HxBDF の GC/MS (SIM) クロマトグラム (通常注入法及び大量注入法)
- 図 3 PBDE の GC/MS (SIM) クロマトグラム (四重極 GC/MS の通常注入法及び大量注入法)
- 図 4-1 PBDE の GC/MS (SIM) クロマトグラム (HRGC/HRMS の大量注入法)  
a) TeBDE b) PeBDE
- 図 4-2 PBDE の GC/MS (SIM) クロマトグラム (HRGC/HRMS の大量注入法)  
c) HxBDE d) HpBDE
- 図 5-1 リバーシブルカーボンカラムにおける PBDs/PBDFs 各異性体の回収率
- 図 5-2 リバーシブルカーボンカラムにおける PBDEs 各異性体の回収率
- 図 6-1 フロリジルミニカラムにおける PBDDs/PBDFs 各異性体の回収率
- 図 6-2 フロリジルミニカラムにおける PBDEs 各異性体の回収率

表 1. PBDDs 及び PBDFs の標準物質

臭素化ダイオキシン類標準品 Cambridge Isotope laboratories 社 (米国) 製 (5±0.5 μg/mL ノナン溶液)	
Native-PBDD	Native-PBDF
2,3,7,8-TeBDD	2,3,7,8-TeBDF
1,2,3,7,8-PeBDD	1,2,3,7,8-PeBDF
1,2,3,4,7,8-HxBDD	2,3,4,7,8-PeBDF
1,2,3,6,7,8-HxBDD	1,2,3,4,7,8-HxBDF
1,2,3,7,8,9-HxBDD	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PBDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PBDF
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeBDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeBDF
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeBDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeBDF
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxBDD / <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxBDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeBDF

表 2. PBDEs の標準物質

Brominated Diphenyl Ether Calibration Solution (WELLINGTON LABORATORYIES 社製)	
Native PBDE	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PBDE
4-BDE (3)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -4-BDE (3L)
2,4-DiBDE (7)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -4,4'-DiBDE (15 L)
4,4'-DiBDE (15)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,4,4'-TriBDE (28 L)
2,2',4-TriBDE (17)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4'-TeBDE (47 L)
2,4,4'-TriBDE (28)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5-PeBDE (99 L)
2,2',4,4'-TeBDE (47)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5,5'-HxBDE (153 L)
2,2',4,5'-TeBDE (49)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',4,4',5,6'-HxBDE (154 L)
2,3',4,4'-TeBDE (66)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,4,4',5,6-HpBDE (183 L)
2,3',4',6-TeBDE (71)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,4,4',6'-HxBDE (139 L)
3,3',4,4'-TeBDE (77)	
2,2',3,4,4'-PeBDE (85)	
2,2',4,4',5-PeBDE (99)	
2,2',4,4',6-PeBDE (100)	
2,3',4,4',6-PeBDE (119)	
3,3',4,4',5-PeBDE (126)	
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (138)	
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (153)	
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (154)	
2,2',3,4,4',5,6-HpBDE (183)	
DecaBDE (209)	

表3 通常注入法による PBDDs/ PBDFs の定量下限値

異性体	定量下限値 (pg/g)
2,3,7,8-TeBDD	0.01
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.05
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.05
2,3,7,8-TeBDF	0.01
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01
2,3,4,7,8-PeBDF	0.01
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05

表4 通常注入法による PBDEs の定量下限値

異性体	定量下限値 (ng/g)
2,2',4,5-TeBDE	0.005
2,3',4',6-TeBDE	0.005
2,2',4,4'-TeBDE	0.005
2,3',4,4'-TeBDE	0.005
3,3',4,4'-TeBDE	0.005
2,2',4,4',6-PeBDE	0.005
2,3',4,4',6-PeBDE	0.005
2,2',4,4',5-PeBDE	0.005
2,2',3,4,4'-PeBDE	0.005
3,3',4,4',5-PeBDE	0.005
2,2',4,4',5,6'-HxBDE	0.005
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	0.005
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	0.005
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE	0.01

表5 通常注入法と大量注入法における S/N 比の比較 (標準物質 20pg 注入時)

異性体	通常注入法	大量注入法
2,3,7,8-TeBDD	2822	16395
1,2,3,7,8-PeBDD	2093	2027
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxBDD	1189	726
1,2,3,7,8,9-HxBDD	1189	726
2,3,7,8-TeBDF	1168	16057
1,2,3,7,8-PeBDF	3734	2386
2,3,4,7,8-PeBDF	3734	2386
1,2,3,4,7,8-HxBDF	743	478

表6 リバーシブルカーボンカラムにおける PBDDs/ PBDFs 各異性体の回収率 (%)

異性体	1	2	3	4	5
	25%DCM / Hx 50ml	Toluene 50ml	Toluene 50ml	Toluene 50ml	Toluene 50ml
2,3,7,8-TeBDD	0	91.7	0.6	0.4	0.2
1,2,3,7,8-PeBDD	0	99.9	1.8	1.4	0.9
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0	92.9	2.1	1.1	0
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0	99.1	0	0	0
2,3,7,8-TeBDF	0	90.8	0.5	0.4	0.2
1,2,3,7,8-PeBDF	0	97.4	0.5	0.3	0.3
2,3,4,7,8-PeBDF	0	102.6	0.4	0.1	0.2

表7 リバーシブルカーボンカラムにおける PBDEs 各異性体の回収率 (%)

異性体	1	2	3	4	5	6	7	8
	25%DCM/Hx 10ml	25%DCM/Hx 10ml	25%DCM/Hx 10ml	25%DCM/Hx 10ml	25%DCM/Hx 10ml	25%DCM/Hx 25ml	25%DCM/Hx 25ml	Tol 50ml
2,2',4,4'-TeBDE	21.9	12.2	8.2	7.3	6.4	10.3	6.7	29.8
2,2',4,4',5-PeBDE	8.1	7.7	4.9	5.8	3.5	8.5	6.6	61.0
2,2',4,4',5,6'-HxBDE	14.3	9.6	7.4	6.6	4.9	7.2	5.2	20.3
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	1.7	2.1	2.6	2.3	1.2	4.0	4.0	70.0

表8 フロリジルミニカラムにおける PBDDs/ PBDFs 各異性体の回収率 (%)

異性体	1	2	3
	Hx 60ml	60%DCM/Hx 50ml	100%DCM/Hx 50ml
2,3,7,8-TeBDD	84.9	15.1	6.2
1,2,3,7,8-PeBDD	40.3	59.7	0
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxBDD	37.4	62.6	0
1,2,3,7,8,9-HxBDD	10.7	89.3	0
2,3,7,8-TeBDF	73.8	20.0	6.2
1,2,3,7,8-PeBDF	32.2	67.8	0
2,3,4,7,8-PeBDF	42.9	57.0	0

表9 フロリジルミニカラムにおける PBDEs 各異性体の回収率 (%)

異性体	1	2	3	4
	Hx 20ml	Hx 20ml	Hx 20ml	60%DCM/Hx 50ml
2,2',4,4'-TeBDE	118.1	0.1	0.0	0.1
2,2',4,4',5-PeBDE	115.5	0.1	0.0	0.1
2,2',4,4',5,6'-HxBDE	104.8	0.0	0.0	0.0
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	111.8	0.0	0.0	0.0