

図4 GC昇温条件における初期温度の検討 - OH-MonoCBs-

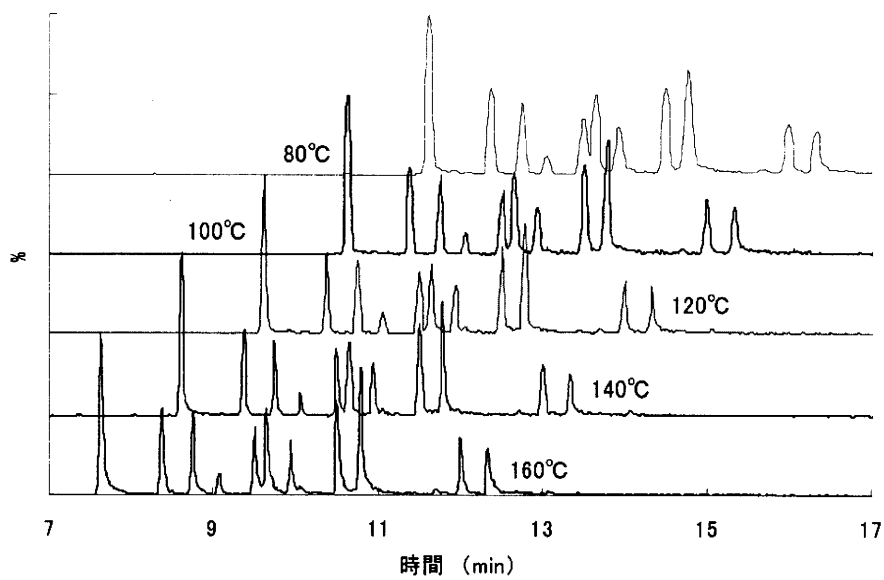


図5 GC昇温条件における初期温度の検討 - OH-TetraCBs-

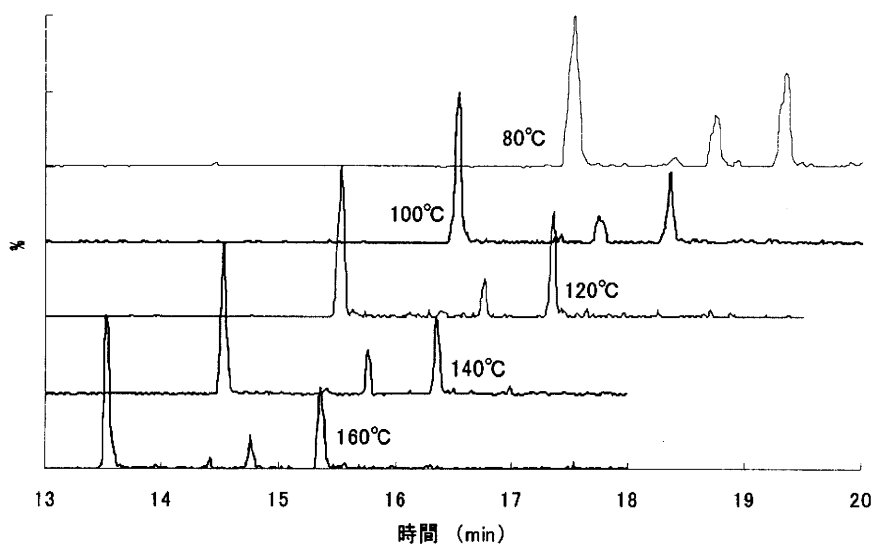


図6 GC昇温条件における初期温度の検討 - OH-HexaCBs-

表7 OH-PCBs 同定用標準溶液 (10 系統)

シリーズ 1	シリーズ 2	シリーズ 3
MonoCB 6-OH-CB2	MonoCB 4-OH-CB1	MonoCB 4-OH-CB2
DiCB 2'-OH-CB9	DiCB 3'-OH-CB9	DiCB 4'-OH-CB9
TriCB 2'-OH-CB30	TriCB 6'-OH-CB18	TriCB 3'-OH-CB30
TetraCB 2'-OH-CB61	TetraCB 2'-OH-CB65	TetraCB 6'-OH-CB69
PentaCB 6'-OH-CB106	PentaCB 6'-OH-CB112	PentaCB 4'-OH-CB86
HexaCB 4'-OH-CB159	HexaCB 4'-OH-CB165	シリーズ 6
HeptaCB 4'-OH-CB172	シリーズ 5	MonoCB 4'-OH-CB3
シリーズ 4	DiCB 2'-OH-CB5	DiCB 4-OH-CB14
DiCB 2'-OH-CB12	TriCB 4'-OH-CB30	TriCB 4'-OH-CB26
TetraCB 4'-OH-CB50	TetraCB 3'-OH-CB65	TetraCB 3'-OH-CB61
PentaCB 4'-OH-CB112	PentaCB 4'-OH-CB106	PentaCB 4'-OH-CB93
シリーズ 7	シリーズ 8	シリーズ 9
TetraCB 4'-OH-CB65	TetraCB 4'-OH-CB61	TetraCB 4'-OH-CB69
PentaCB 6'-OH-CB101	PentaCB 4'-OH-CB121	PentaCB 3'-OH-CB101
シリーズ 10		
TetraCB 4'-OH-CB72		
PentaCB 4'-OH-CB101		

表8 VF5MS (長さ 30m、0.25mm I.D.、膜厚 0.1 μm) を用いた HRGC/HRMS 測定における OH-PCBs (38 種類) のリテンションタイム

図7上 番号	PCB骨格	OH-PCBs	リテンション (min)	図7上 番号	PCB骨格	OH-PCBs	リテンション (min)
1		6-OH-CB2	5.59	20		4'-OH-CB50	11.95
2	MonoCB	4-OH-CB2	5.75	21		2'-OH-CB61	12.32
3		4-OH-CB1	6.85	22	TetraCB	3'-OH-CB65	12.84
4		4'-OH-CB3	7.79	23		4'-OH-CB65	13.12
5		2'-OH-CB9	6.82	24		3'-OH-CB61	14.34
6	2'-OH-CB5	7.12	25	4'-OH-CB61		14.68	
7	DiCB	4-OH-CB14	8.06	26		6'-OH-CB101	12.45
8		2'-OH-CB12	8.25	27		3'-OH-CB101	12.63
9		3'-OH-CB9	8.65	28		4'-OH-CB121	12.84
10		4'-OH-CB9	8.89	29		4'-OH-CB101	12.92
11		2'-OH-CB30	8.09	30	PentaCB	4'-OH-CB112	13.13
12		4'-OH-CB26	9.09	31		6'-OH-CB112	14.01
13	TriCB	6'-OH-CB18	9.31	32		4'-OH-CB106	14.84
14		4'-OH-CB18	9.73	33		4'-OH-CB93	14.99
15		4'-OH-CB30	10	34		6'-OH-CB106	15.41
16		4'-OH-CB69	10.08	35		4'-OH-CB86	16.48
17	TetraCB	6'-OH-CB69	10.73	36	HexaCB	4'-OH-CB165	15.91
18		2'-OH-CB65	11.11	37		4'-OH-CB159	17.78
19		4'-OH-CB72	11.9	38	HeptaCB	4'-OH-CB172	19.07

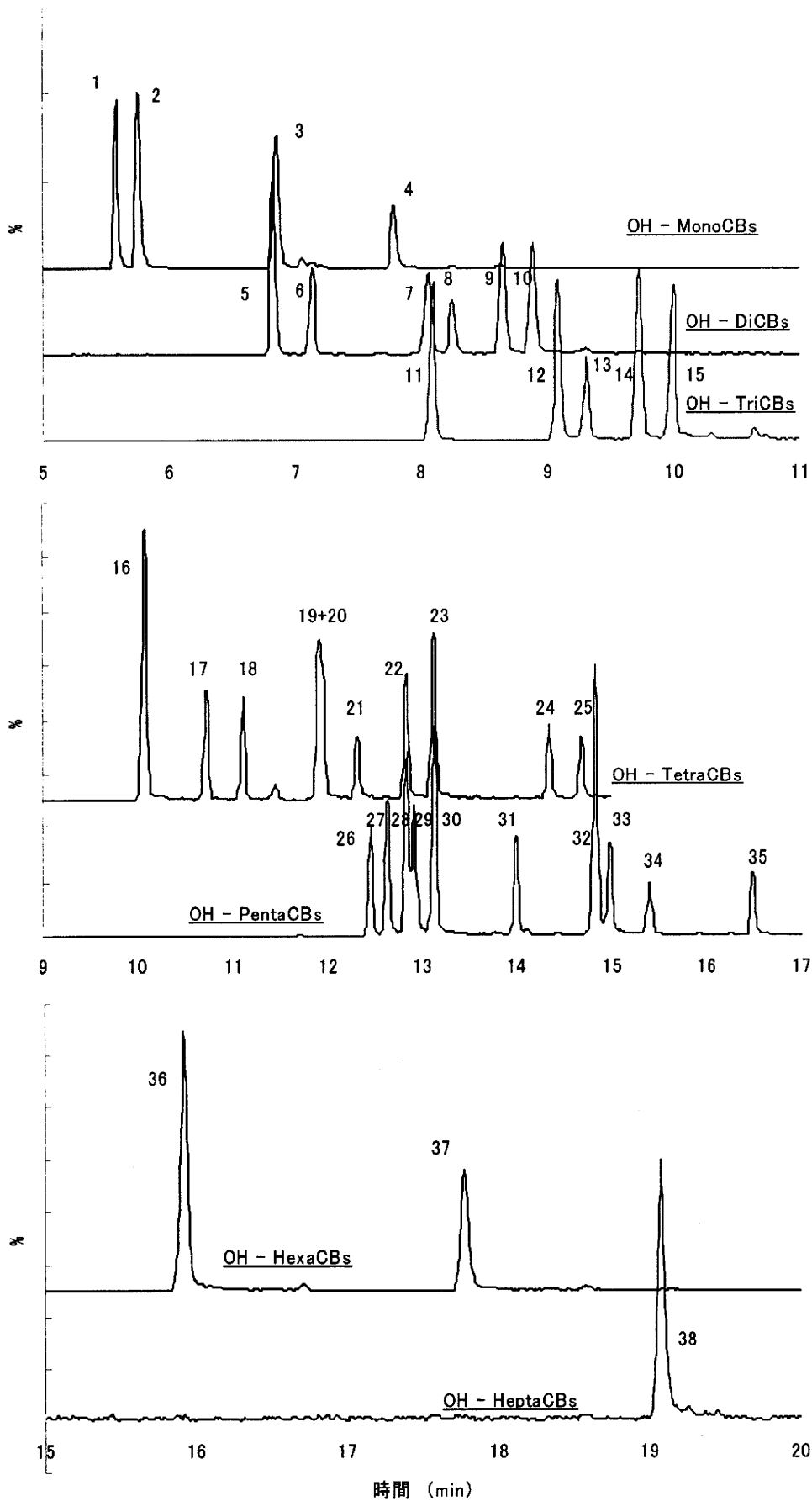


図7 VF5MS (長さ 30m、0.25mmI.D.、膜厚 0.1 μ m) を用いた HRGC/HRMS 測定における OH-PCBs (38 種類) のクロマトグラム

表9 HRGC/HRMS を用いた OMe-PCBs 測定におけるモニターイオン

	モニターイオン	
	定量用	確認用
Methoxy-monochlorobiphenyl (OMe-MonoCB)	216.0745	218.0715
Methoxy-dichlorobiphenyl (OMe-DiCB)	250.0355	252.0325
Methoxy-trichlorobiphenyl (OMe-TriCB)	285.9936	283.9965
Methoxy-tetrachlorobiphenyl (OMe-TetraCB)	319.9546	317.9575
Methoxy-pentachlorobiphenyl (OMe-PentaCB)	353.9156	351.9186
Methoxy-hexachlorobiphenyl (OMe-HexaCB)	387.8766	389.8737
Methoxy-heptachlorobiphenyl (OMe-HeptaCB)	421.8377	423.8347
モニターイオン		
¹³ C ₁₂ -TetraCB	303.9597	
¹³ C ₁₂ -PentaCB	337.9207	
¹³ C ₁₂ -HexaCB	371.8817	
¹³ C ₁₂ -HpCDF	419.8220	

表10 VF5MS (長さ 30m、0.25mm I.D.、膜厚 0.1 μm) を用いた HRGC/HRMS 測定における OMe-PCBs (38 種類) のリテンションタイム

図8上 番号	PCB骨格	OH-PCBs	リテンション (min)	図8上 番号	PCB骨格	OH-PCBs	リテンション (min)
1	MonoCB	6-OMe-CB2	5.8	18	TetraCB	2'-OMe-CB61	11.4
3		4-OMe-CB1	5.96	20		4'-OMe-CB72	11.44
2		4-OMe-CB2	6.98	19		4'-OMe-CB69	11.58
4		4'-OMe-CB3	7.05	23		4'-OMe-CB65	11.87
5	DiCB	2'-OMe-CB9	6.53	24	PentaCB	3'-OMe-CB61	12.78
6		2'-OMe-CB5	6.89	25		4'-OMe-CB121	13.45
8		3'-OMe-CB9	7.56	26		6'-OMe-CB101	11.48
10		4-OMe-CB14	7.86	30		4'-OMe-CB121	12.26
7		4'-OMe-CB9	8.01	27		6'-OMe-CB112	12.6
9		2'-OMe-CB12	8.01	31		4'-OMe-CB93	13.14
11	TriCB	2'-OMe-CB30	7.41	34	HexaCB	3'-OMe-CB101	13.85
15		3'-OMe-CB30	8.46	28		4'-OMe-CB101	14.1
13		6'-OMe-CB18	8.85	35		6'-OMe-CB106	14.28
12		4'-OMe-CB30	8.94	29		4'-OMe-CB86	14.65
14		4'-OMe-CB26	10.64	32		4'-OMe-CB112	14.65
22	TetraCB	6'-OMe-CB69	9.82	33	HeptaCB	4'-OMe-CB106	16.39
16		2'-OMe-CB65	9.94	36		4'-OMe-CB165	15.24
17		4'-OMe-CB50	10.28	37		4'-OMe-CB159	17.14
21		3'-OMe-CB65	11.25	38		4'-OMe-CB172	18.35

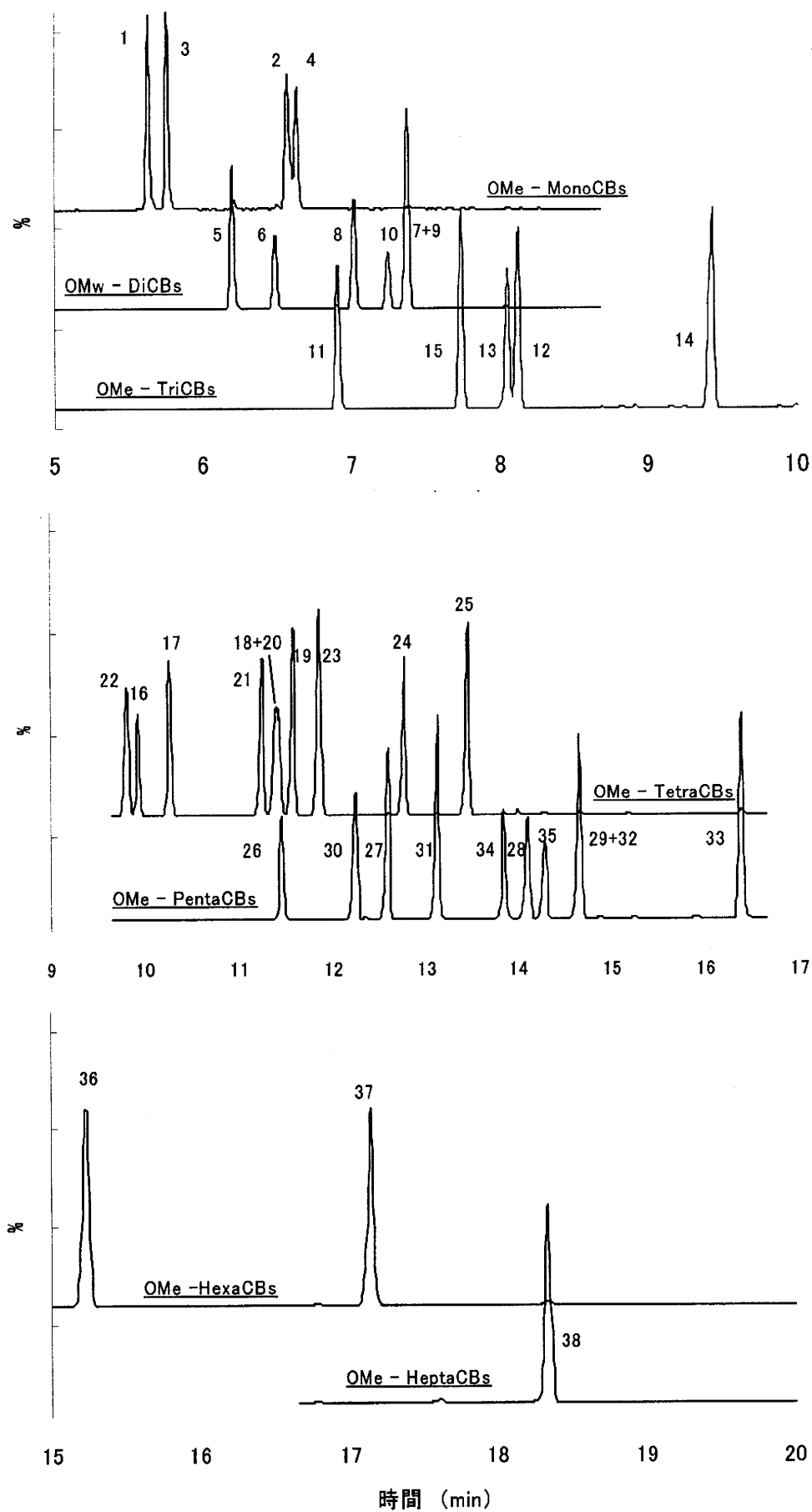


図 8 VF5MS (長さ 30m、0.25mmI.D.、膜厚 0.1 μ m) を用いた HRGC/HRMS 測定における OMe-PCBs (38 種類) のクロマトグラム

表 11 VF5MS (長さ 30m、0.25mmI.D.、膜厚 0.1 μ m) を用いた HRGC/HRMS 測定
 における OH-PCBs と OMe-PCBs の検出感度の比較

基本骨格	OH-PCBs	検出下限 (pg)	定量下限 (pg)	OMe-PCBs	検出下限 (pg)	定量下限 (pg)
MonoCB	6-OH-CB2	0.04	0.1			
	4-OH-CB1	0.04	0.1			
	4-OH-CB2	0.06	0.2			
	4'-OH-CB3	0.04	0.1	4'-OMe-CB3	0.02	0.07
DiCB	2'-OH-CB9	0.1	0.5			
	3'-OH-CB9	0.1	0.5			
	4'-OH-CB9	0.08	0.3	4'-OMe-CB9	0.02	0.07
	4-OH-CB14	0.06	0.2			
	2'-OH-CB5	0.1	0.3			
	2'-OH-CB12	0.1	0.3			
TriCB	2'-OH-CB30	0.04	0.1			
	6'-OH-CB18	0.07	0.2			
	4'-OH-CB26	0.03	0.1	4'-OMe-CB26	0.05	0.2
	4'-OH-CB30	0.06	0.2			
TetraCB	2'-OH-CB61	0.05	0.2			
	2'-OH-CB65	0.09	0.3			
	6'-OH-CB69	0.07	0.2			
	3'-OH-CB61	0.07	0.2			
	3'-OH-CB65	0.04	0.1			
	4'-OH-CB50&	0.02	0.07	4'-OMe-CB72	0.04	0.1
	4'-OH-CB72					
	4'-OH-CB61	0.09	0.3			
	4'-OH-CB69	0.04	0.1			
4'-OH-CB65	0.07	0.2				
PentaCB	6'-OH-CB106	0.1	0.3			
	6'-OH-CB112	0.09	0.3			
	4'-OH-CB86	0.08	0.3			
	4'-OH-CB93	0.08	0.3			
	4'-OH-CB106	0.09	0.3			
	4'-OH-CB112	0.05	0.2			
	4'-OH-CB121	0.09	0.3			
	3'-OH-CB101	0.07	0.2			
	4'-OH-CB101	0.05	0.2	4'-OMe-CB101	0.04	0.1
	6'-OH-CB101	0.09	0.3			
HexaCB	4'-OH-CB159	0.08	0.3	4'-OMe-CB159	0.04	0.1
	4'-OH-CB165	0.08	0.3			
HeptaCB	4'-OH-CB172	0.2	0.5	4'-OMe-CB172	0.04	0.1

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発に関する研究

研究分担報告書

難分解性汚染物 (POPs) の摂取量推定に必要な分析法の開発
(3) 食品中の多環芳香族炭化水素分析法の開発

研究代表者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部
分担研究者 天倉 吉章 松山大学 薬学部

研究要旨

多環芳香族炭化水素 (PAHs) を分析するための GC/MS/MS 分析条件の予備検討を行った。欧州食品科学委員会及び食品添加物専門家会議がモニタリングを推薦する PAHs16 種について、GC 注入口温度及びイオン源温度を検討し、良好なピーク形状と面積値が得られる条件を設定した。ピーク形状を判断するため、高分子量の 4 種 PAHs を指標にした。その結果、GC 注入口温度は 300℃、イオン源温度は 325℃に設定した場合に、良好な結果が得られた。さらに、PAHs16 種及び内標準物質として使用する安定同位体である PAHs9 種について GC/MS/MS 測定のためのモニターイオンの候補を選択した。一部の PAHs では MS/MS 条件下でも他の PAHs と完全分離することができず今後の検討課題であった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所
堤 智昭

A. 研究目的

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は芳香環を二つ以上持つ炭化水素化合物の総称であり、Benzo[a]pyrene (BAP) をはじめ、発ガン性の疑いがある物質が多く含まれている。人における PAHs の主たる暴露経路は食品摂取であるため、PAHs の食品汚染濃度を明らかにすることは食品の安全を確保するために重要である。

PAHs については種々の化合物が存在するが、欧州食品科学委員会 (SCF) や食品添加物専門家会議 (JECFA) を中心にリスク評価

が行われ、モニタリングすべき 16 種の PAHs (以下、PAHs16 種と表記) が提案されている。

しかし、これらの PAHs を対象にした食品汚染調査は国内では殆ど無く、早急な汚染状況の把握が必要とされている。そこで本研究では、食品からの PAHs の摂取量を把握するため、毒性が懸念される PAHs を網羅的に分析できる分析法の開発を目的とする。

分析法の開発にあたっては平成 21 年度厚生労働科学研究費による PAHs の摂取量に関する研究¹⁾による文献調査をもとに、安定同位体を使用した GC/MS/MS による分析の開発を目指した。今年度は、PAHs16 種を対象とした GC/MS/MS 分析条件の予備検討を実施した。

B. 研究方法

1. 試薬

PAHsとして、Benzo[c]fluoranthene (BCL)、Benzo[a]anthracene (BAA)、Cyclopenta[c,d]pyrene (CPP)、Chrysene (CHR)、5-methylchrysene (5MC)、Benzo[b]fluoranthene (BBF)、Benzo[k]fluoranthene (BKF)、Benzo[j]fluoranthene (BJF)、BAP、Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (ICP)、Dibenzo[a,h]anthracene (DHA)、Benzo[g,h,i]perylene (BGP)、Dibenzo[a,l]pyrene (DLP)、Dibenzo[a,e]pyrene (DEP)、Dibenzo[a,i]pyrene (DIP)、Dibenzo[a,h]pyrene (DHP)を、PAHsの安定同位体として、 $^{13}\text{C}_6$ -BAA、 $^{13}\text{C}_6$ -CHR、 D_3 -5MC、 $^{13}\text{C}_6$ -BKF、 $^{13}\text{C}_4$ -BAP、 $^{13}\text{C}_6$ -ICP、 $^{13}\text{C}_6$ -DHA、 $^{13}\text{C}_6$ -DEP、 $^{13}\text{C}_{12}$ -DIPをAccuStandard社及びCambridge Isotope Laboratories社より購入した。GCキャピラリーカラムは、Varian社製のSelect PAHを使用した。

2. 装置

GC/MS/MS: Agilent (Hewlett-Packard) 製 7890A/7000A

3. GC/MS(/MS)分析

下記に最終的に選択したGC/MS(/MS)条件をします。GCカラムの昇温条件はSelect PAHカラムのアプリケーションノート²⁾を参考にした。

【GC条件】

カラム: Select PAH (長さ30 m×内径0.25 mm、膜厚0.15 μm)

ガードカラム: アジレント社製不活性化キャピラリーカラム (長さ2 m×内径0.25 mm)

昇温条件: 90°C (1 min) → 60°C/min → 180°C → 3°C/min → 230°C (7 min) → 28°C/min → 280°C (10 min) → 5°C/min → 300°C → 14°C

/min → 350°C (3 min), total=49 min

流速: 2 mL/min (ヘリウム)

インサート: シングルテーパライナー

注入量: 2 μL (スプリットレス注入)

注入口温度: 300°C

【MS(/MS)条件】

スキャン測定 (スキャン範囲 m/z 50~350、スキャンスピード 2.6 scans/sec)

プロダクトスキャン測定 (スキャン範囲 m/z 40~320、スキャンスピード 2.7 scans/sec)

イオン化電圧: 70eV (EI+)

Transfer line 温度: 320°C、イオン源温度: 300°C、四重極温度: 150°C

C. 研究結果及び考察

1. 注入口温度及びイオン源温度の最適化

今回分析対象となるPAHs16種の化合物名と構造を表1に示した。PAHs16種の中でも高分子量であるDLP、DEP、DIP及びDHPはGC注入口温度やイオン源温度が低いとピーク形状が悪くなることが知られている³⁾。そこで、まずGC注入口温度とピーク形状及び面積値の関係について検討した。注入口温度を275~325°Cの範囲で変更した際の当該化合物(0.5 ppm相当)のTICクロマトグラム(スキャン測定)及び面積値を図1に示した。なお、全ての条件でイオン源温度は300°Cに固定した。その結果、検討した温度の範囲内でピーク形状には大きな違いはなかったが、注入口温度を300°Cとした場合に最大の面積値が得られた。そこで、注入口温度は300°Cを選択した。

次に、注入口温度を300°Cに固定した条件で、イオン源温度とピーク形状及び面積値の関係について検討した。イオン源温度を275~350°Cの範囲で変更した際の当該化合物のTICクロマトグラム(スキャン測定)及び面積値を図2に示した。その結果、

イオン源温度が低いとピーク形状が悪化（テーリング）する傾向が認められた。そこで、ピーク形状が良好で最大の面積値が得られた 325℃をイオン源温度として選択した。

選択した条件で PAHs16 種及び内標準物質（全て 0.5 ppm 相当）を分析した際の TIC クロマトグラム（スキャン測定）を図 3 に示した。各化合物のピーク形状は良好であることが分かる。BBF、BKF 及び BJJ（図中の⑥、⑦及び⑧）、並びに ICP と DHA（図中の⑩及び⑪）については、ベースライン分離することは困難であった。

2. GC/MS/MS 条件の検討

各化合物を含む標準液（0.5 ppm 相当）をスキャンモードで測定し、イオン強度が強いイオンをプリカーサーイオンとして選択した。これらのプリカーサーイオンについて、コリジョンエネルギーを 15、30、45、60 eV の値で変化させプロダクトスキャン測定を実施した。最も強いイオン強度が得られたプロダクトイオンを MS/MS 条件のモニターイオンの候補とした。結果を、表 2 に示す。PAHs ではプロダクトイオン生成のために、コリジョンエネルギーを高め設定する必要があるがあった。

GC カラムによる分離が悪かった化合物については、MS/MS 分析におけるプロダクトイオンが異なれば各化合物を選択的に検出できると考えられた。しかし、分離が悪かった BBF、BKF 及び BJJ については 3 化合物共に同一のプロダクトイオン ($m/z=250.1$) となり、MS/MS 分析における選択的な検出はできなかった。図 4 に当該化合物を MS/MS 分析した際の MRM クロマトグラムを示す。また、ICP と DHA については、MS/MS でモニターするプロダクトイオンは異なるが、DHA から ICP のモニターイオンである 274.1 が生成するため、DHA の影響を受ける。図 5

に該当化合物の MRM クロマトを示したが、ICP に DHA のピークが部分的に重なっている。PAHs は構造が類似する場合が多く、MS/MS 条件でも同一のプロダクトイオンを生成する場合が多い。そのような場合は GC カラムによる分離を行わなければ選択的に検出ができない。今後、極性の異なる GC カラムについても検討し良好な分離が得られる条件を検討する事も必要と考えられる。

D. 結論

- 4) 高分子量の PAHs について良好なピーク形状及び面積値をえるため、GC 注入口温度を 300℃、イオン源温度を 325℃に設定した。
- 5) PAHs16 種を GC/MS/MS 分析するためのモニターイオンの候補を選択した。
- 6) 一部の PAHs では、MS/MS 条件下でも他の PAHs と完全分離することはできなかった。

E. 参考文献

- 4) 平成 21 年度厚生労働科学研究費補助金研究報告書「食品中の有害物質等の摂取量の調査及び評価に関する研究」(分担報告書 3. 多環芳香族炭化水素の摂取量に関する研究)
- 5) Varian, Separation of 27 EU and US EPA regulated PAHs on Varian Select PAH columns, Application Note SI-02281.
- 6) Ziegenhals, K., Hubschmann, H. J., Speer, K. and Jira, W. Fast-GC/HRMS to quantify the EU priority PAH, J. Sep. Sci. 2008:31:1779-1786.

F. 研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 分析対象の PAHs16 種

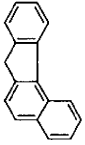
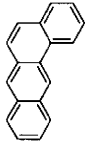
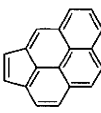
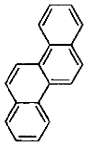
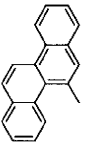
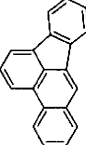
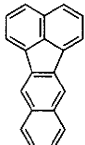
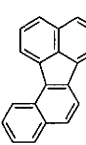
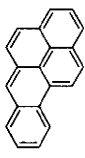
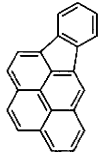
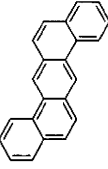
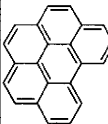
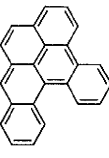
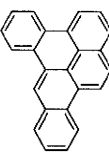
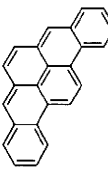
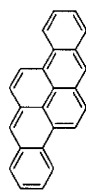
番号	化合物名	略称	分子式	分子量	構造
1	Benzo[<i>c</i>]fluorene	BCL	C ₁₇ H ₁₂	216	
2	Benzo[<i>a</i>]anthracene	BAA	C ₁₈ H ₁₂	228	
3	Cyclopenta[<i>c,d</i>]pyrene	CPP	C ₁₈ H ₁₀	226	
4	Chrysene	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228	
5	5-methylchrysene	5MC	C ₁₉ H ₁₄	242	
6	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	BBF	C ₂₀ H ₁₂	252	
7	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BKF	C ₂₀ H ₁₂	252	
8	Benzo[<i>j</i>]fluoranthene	BJF	C ₂₀ H ₁₂	252	
9	Benzo[<i>a</i>]pyrene	BAP	C ₂₀ H ₁₂	252	
10	Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrene	ICP	C ₂₂ H ₁₂	278	
11	Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	DHA	C ₂₂ H ₁₄	278	
12	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	BGP	C ₂₂ H ₁₂	276	
13	Dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	DLP	C ₂₄ H ₁₄	302	
14	Dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	DEP	C ₂₄ H ₁₄	302	
15	Dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	DIP	C ₂₄ H ₁₄	302	
16	Dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	DHP	C ₂₄ H ₁₄	302	

表 2 各 PAHs の MS/MS 条件の例

番号	化合物名	略称	測定対象物質			内標準物質			
			プリカーサー イオン	プロダクト イオン	コリジョン エネルギー(eV)	対応する 内標準物質	プリカーサー イオン	プロダクト イオン	コリジョン エネルギー(eV)
1	Benzo[c]fluorene	BCL	216.1	215.2	30	13C6-Benzo[a]anthracene	234.1	232.2	45
2	Benzo[a]anthracene	BAA	228.0	226.2	45				
3	Cyclopenta[c,d]pyrene	CPP	226.0	224.2	60				
4	Chrysene	CHR	228.0	226.2	45	13C6-Chrysene	234.1	232.2	45
5	5-methylchrysene	5MC	242.1	239.2	45	D3-5-methylchrysene	245.1	242.2	45
6	Benzo[b]fluoranthene	BBF	252.0	250.1	45	13C6-Benzo[k]fluoranthene	258.1	256.2	45
7	Benzo[k]fluoranthene	BKF	252.0	250.1	45				
8	Benzo[j]fluoranthene	BJF	252.0	250.1	45				
9	Benzo[a]pyrene	BAP	252.0	250.1	45	13C4-Benzo[a]pyrene	256.1	254.1	60
10	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	ICP	276.0	274.1	45	13C6-Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	282.1	280.1	45
11	Dibenzo[a,h]anthracene	DHA	278.1	276.2	45	13C6-Dibenzo[a,h]anthracene	284.1	282.2	45
12	Benzo[g,h,i]perylene	BGP	276.0	274.1	45	13C6-Dibenzo[a,e]pyrene	308.1	306.2	45
13	Dibenzo[a,i]pyrene	DLP	302.1	300.1	45				
14	Dibenzo[a,e]pyrene	DEP	302.1	300.1	45				
15	Dibenzo[a,i]pyrene	DIP	302.1	300.1	45	13C12-Dibenzo[a,i]pyrene	314.1	312.2	45
16	Dibenzo[a,h]pyrene	DHP	302.1	300.1	45				

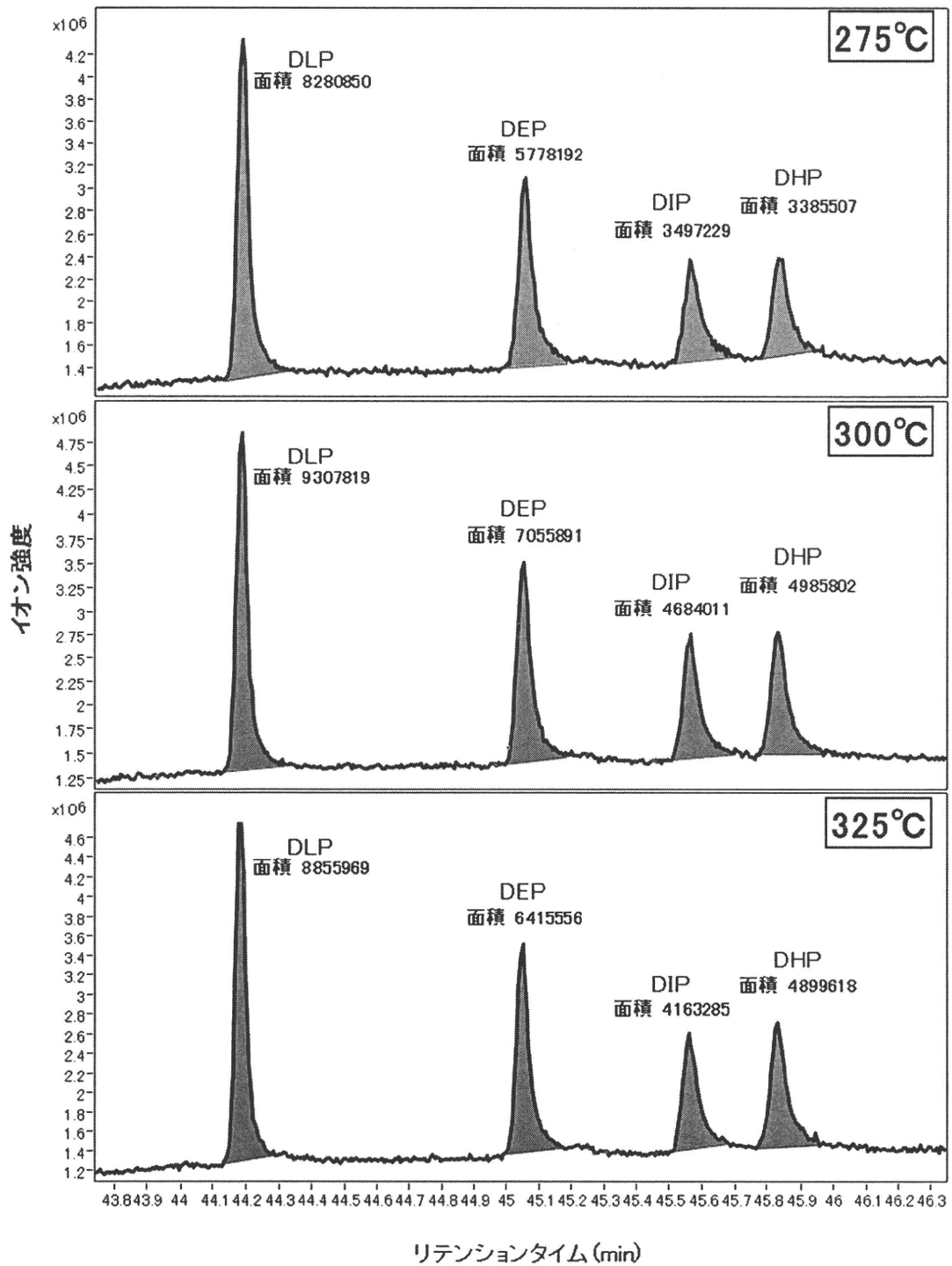


図 1 GC 注入口温度がピーク形状及び面積値に与える影響

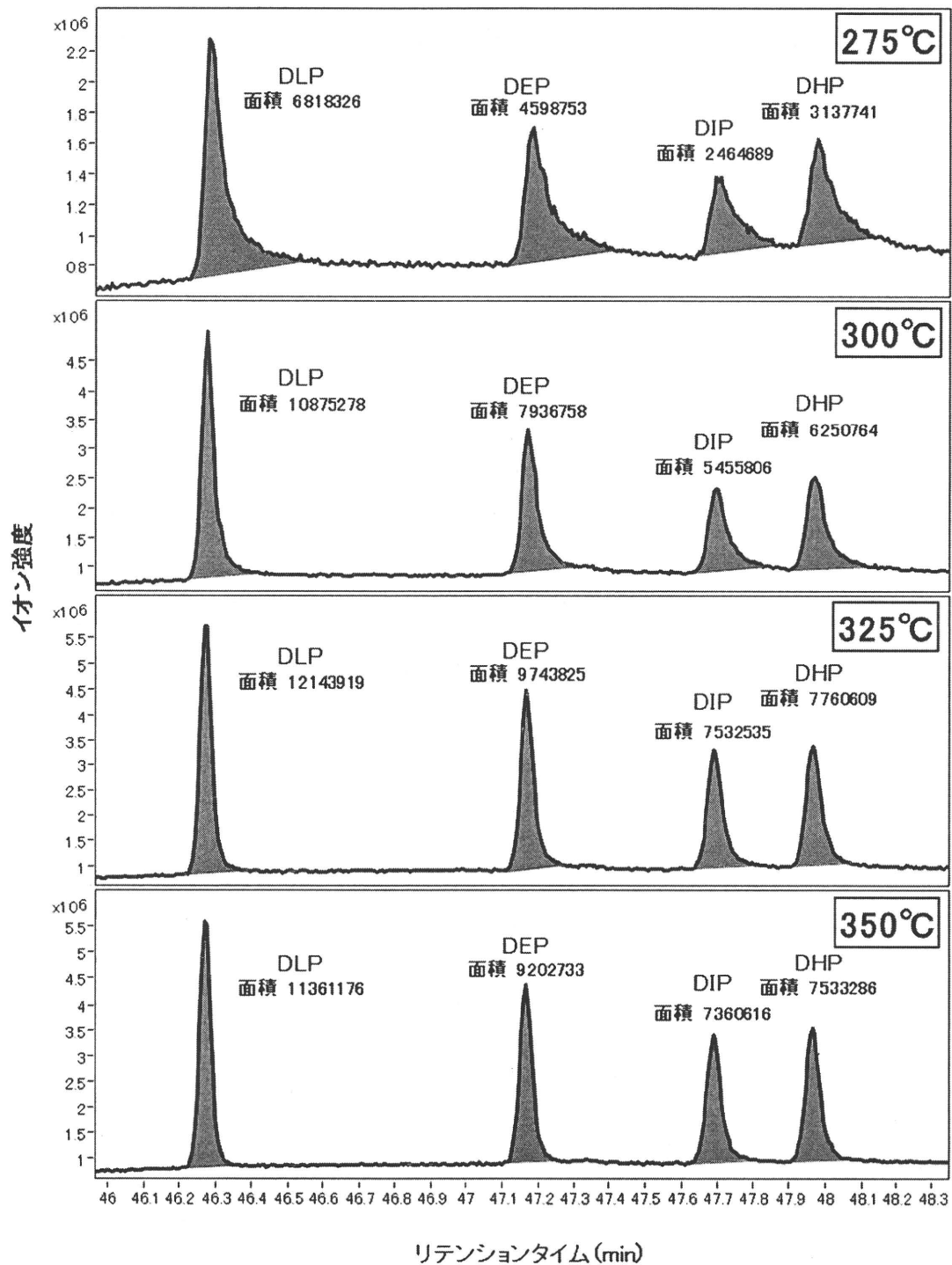


図 2 イオン源温度がピーク形状及び面積値に与える影響

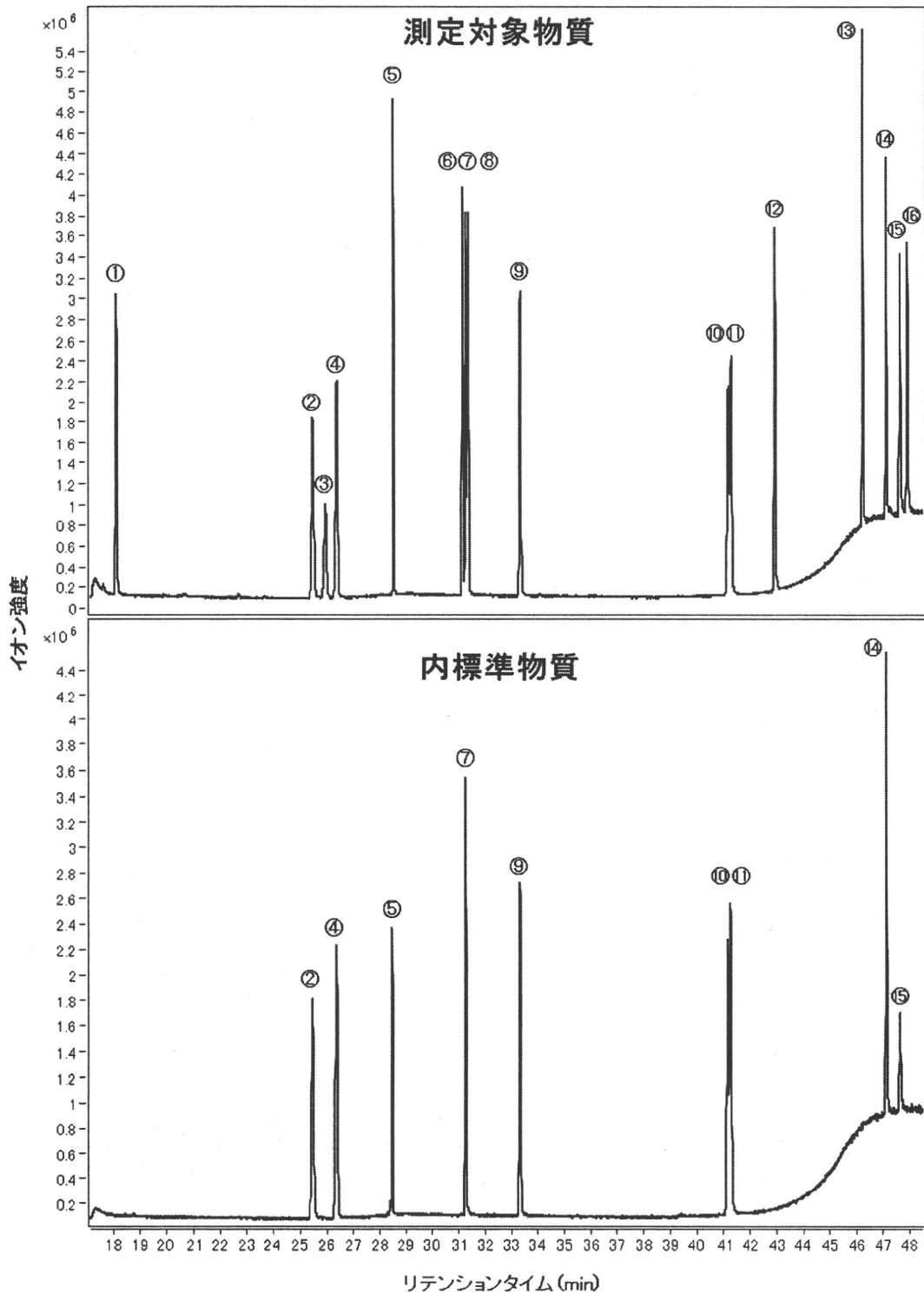


図3 測定対象物質及び内標準物質の TIC クロマトグラム
 *図中の番号は表1に示されている化合物の番号と対応している。

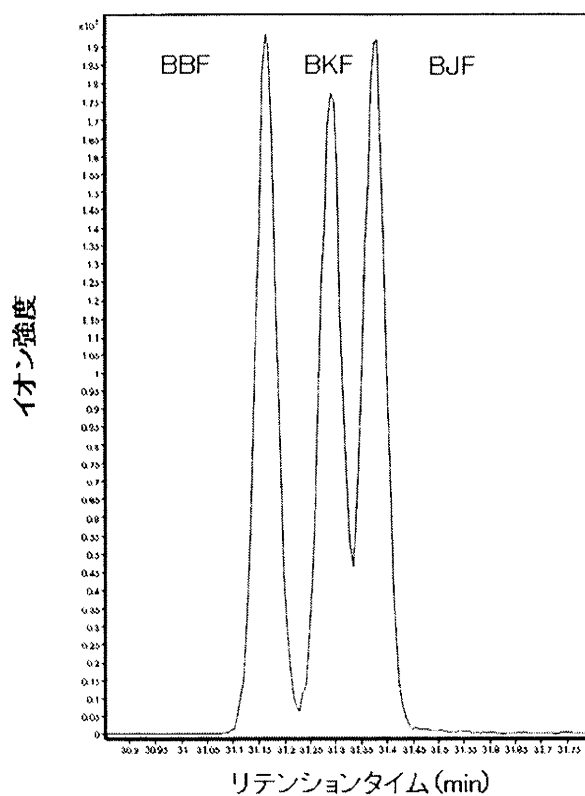


図 4 BBF、BKF 及び BJF の MRM クロマトグラム

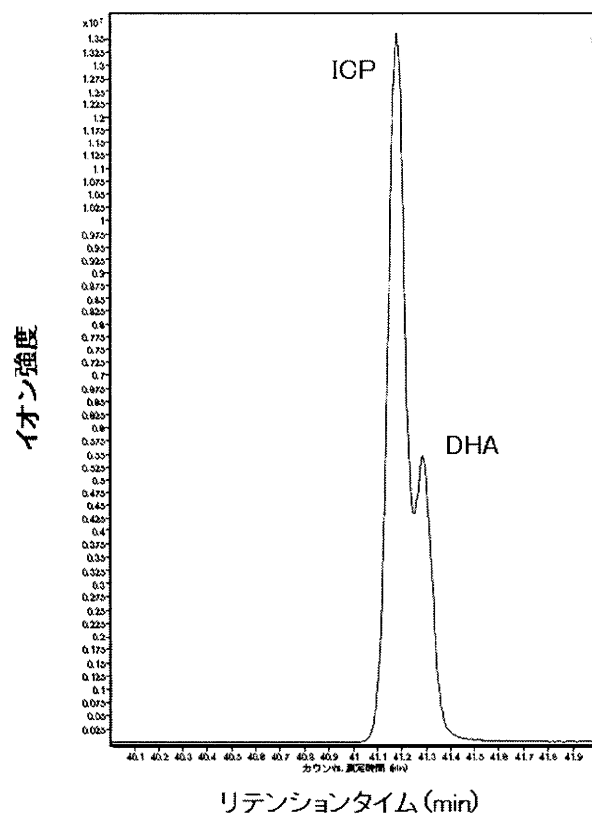


図 5 ICP の MRM クロマトグラムにおける DHA の影響

分担研究報告

食品における有機臭素系化合物の汚染調査

芦塚 由紀

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発に関する研究

研究分担報告書

食品における有機臭素系化合物の汚染調査

研究代表者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究分担者 芦塚由紀 福岡県保健環境研究所

研究要旨

臭素系ダイオキシン類及びその関連化合物の人への暴露源と考えられる食品の汚染実態を明らかにすることを目的とし、本年度は(1) DBDPE 及びその他の臭素系難燃剤の機器分析における条件検討及び試料前処理法の検討、(2)ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)の九州地区における摂取量調査を行った。(1)の分析法の検討では、DBDPE 及びその他の臭素系難燃剤の機器分析における測定条件の検討、前処理方法の検討を行った結果、DBDPE は PBDEs と同時に前処理が可能であること、精製法の DMSO 分配に代用できる方法としてスルホキシドカラムが有用であることがわかった。測定機器については、DBDPE は HRGC/HRMS と GC/MS/MS で測定が可能と考えられたが、HRGC/HRMS の方が若干感度は安定していた。(3)の HBCDs 摂取量調査では ND=0 とした場合、HBCDs は 29.4 ng/kg/日と算出され、同地区における 2008 年の調査結果に比べ、9.5 倍高値であった。これは、主として寄与した第 10 群(魚介類群)の構成食品中に高汚染魚(まさば、62 ng/g)が含まれていたことが起因していると考えられた。

研究協力者

福岡県保健環境研究所
中川礼子、安武大輔、
新谷依子、堀 就英

A 研究目的

難燃剤の中でも比較的残留性が高い有機臭素系化合物の臭素系難燃剤は、現在も世界中でテレビやパソコン等の電化製品や、カーテンなどの繊維に使用されている。これら臭素系難燃剤の人体への影響や、毒性の高い臭素系ダイオキシン類

の発生が懸念されてきた。そのため国内ではメーカーの自主規制により、1990 年以降、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の使用は減少している。しかしながら、環境での残留性が高い高臭素化体のデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)や生物濃縮性が高いヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)は現在も使用され続けられている。さらにテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) やヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)の需要は増加し、デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)の代替品としてデカブロモジフ

エニルエタン (DBDPE) が使用されている。また、PCB に構造の類似した臭素化ビフェニル (PBBs) の環境試料からの検出¹⁾²⁾や非意図的な生成物と考えられるコプラナー塩素・臭素化ビフェニル (Co-PXBs) の魚介類からの検出³⁾の報告も見られる。これらの多くの臭素系有機化合物の汚染実態についてはまだデータが少ない。臭素系難燃剤を使用した製品の廃棄が増加傾向にあることから、臭素系有機化合物の環境や食品における汚染実態調査を行っていくことが必要であると考えられる。

臭素系有機化合物の人への主な暴露源と考えられる食品における汚染実態を明らかにするため、我々は臭素系ダイオキシン (PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs) 及び代表的な臭素系難燃剤の PBDEs、TBBPA、HBCDs、PBBs について調査研究を行っている。本年度は、最近新たに汚染が懸念されている DBDPE も含めた臭素系化合物の試料の前処理法や機器分析における測定法の検討を行った。また、HBCDs について九州地区におけるマーケットバスケット試料の分析を行い、これらの化合物の摂取量を推定した。

B 研究方法

1. DBDPE 及びその他の臭素系難燃剤の分析法の検討

DBDPE は PBDEs や HBCDs の代替品として国内でも使用され、世界的にも使用の増加が予想されている難燃剤である。生態系や人体への影響等に関する情報も少なく、明らかではない。PBDEs と構造が似ていることから人体への影響が懸念される。そこで本年度は DBDPE も含めた臭素系難燃剤の食品試料における分析法を確

立するために、DBDPE 及びその他の臭素系難燃剤について高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS)、GC/MS/MS 及び LC/MS/MS を用いた機器分析における測定条件検討、試料の迅速な前処理方法の検討を行った。図 1 に臭素系化合物の分析フローを示す。我々がこれまで構築してきた分析法⁴⁾を基に検討を行った。

1-1 DBDPE 及びその他の臭素系難燃剤の機器分析における測定条件の検討

1-1-1 高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) による測定の検討

1) 標準溶液

条件検討用の標準品として DBDPE は CIL 社製の 1, 2-(BISPENTABROMOPHENYL) ETHANE UNLABELED 25 μ g/mL (トルエン溶液) を希釈して用いた。検量線作成用の標準品として Wellington 社製の Calibration Solutions for HRGC/HRMS Analysis of Brominated Flame Retardants (BFR-CVS) を用いた。

2) 測定機器

高分解能質量分析計 (HRMS) :

Micromass Autospec ULTIMA

高分解能ガスクロマトグラフ (HRGC) :

Agilent 社 HP6890

3) 使用カラム

① DB-5 (Agilent)

0.25 μ m i.d. \times 30 m, 膜厚 0.1 μ m

② DB-5 (Agilent)

0.25 μ m i.d. \times 15 m, 膜厚 0.1 μ m

4) 測定条件

① DB-5 (Agilent)

0.25 μ m i.d. \times 30 m, 膜厚 0.1 μ m

インジェクター温度 : 260 $^{\circ}$ C

インターフェイス温度：280 °C
キャリアーガス流量：1.5 mL/min
昇温温度：125 °C(1min)→20 °C/min→
200 °C→10 °C/min→300 °C(10.5 min)

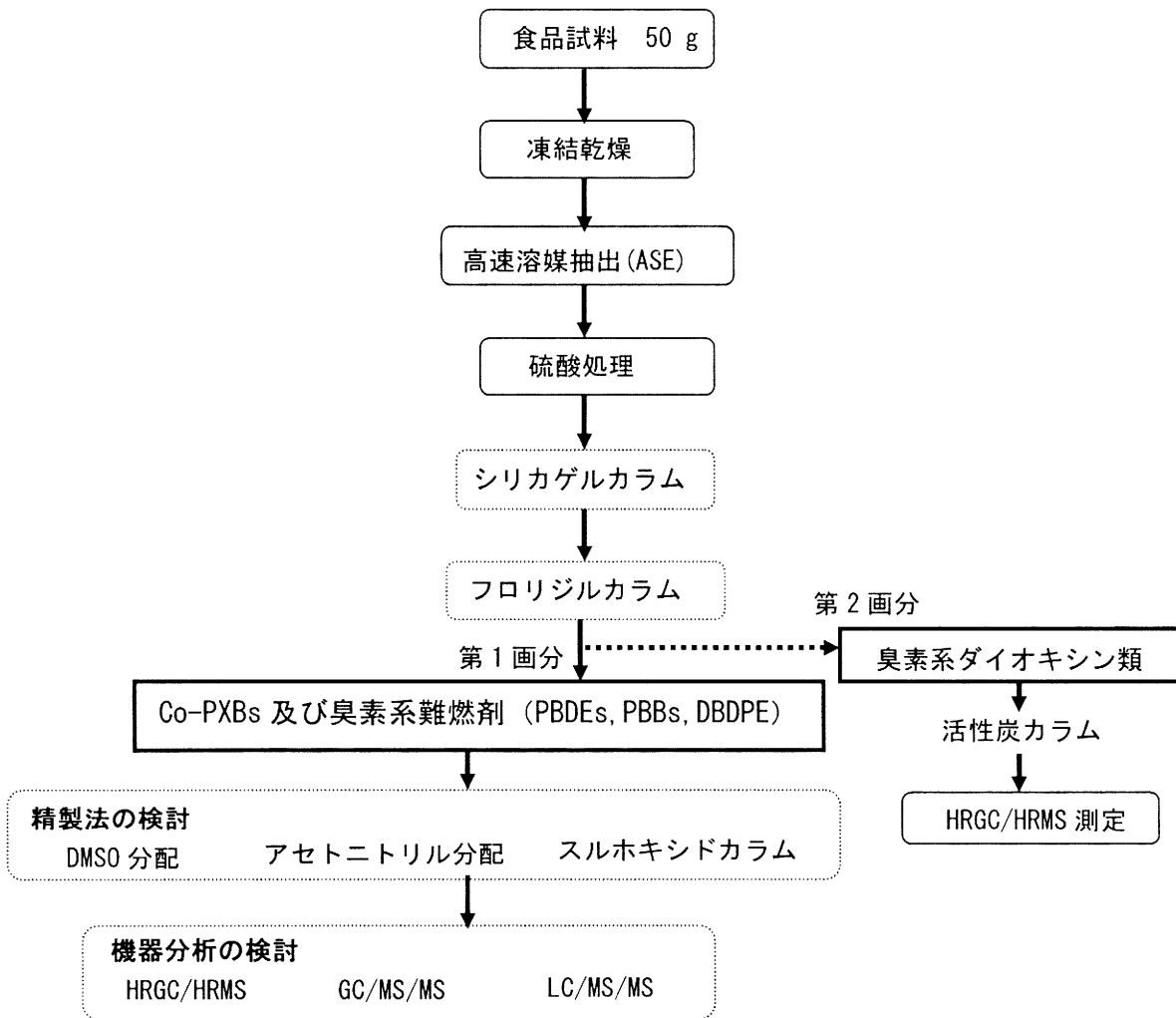


図1 検討した臭素系化合物の分析フロー

② DB-5 (Agilent)

0.25 μm i.d. \times 15 m, 膜厚 0.1 μmm
 インジェクター温度: 260 $^{\circ}\text{C}$
 インターフェイス温度: 280 $^{\circ}\text{C}$
 キャリアーガス流量: 1.5 mL/min
 昇温温度: 100 $^{\circ}\text{C}$ (1min) \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow
 200 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 320 $^{\circ}\text{C}$ (7 min)
 モニターイオン: Native 体 484.6034
 (定量イオン) 486.6014 (確認イオン)、
 $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル体 491.6269

1-1-2 GC/MS/MS による測定条件の検討

DBDPE 及び PBDEs について GC/MS/MS を用いた測定法の検討を行った。PBDEs は木下らの報告⁵⁾を参考に条件検討を行った。

1) 標準溶液

DBDPE は CIL 社製の 1, 2-(BISPENTA-BROMOPHENYL)ETHANE UNLABELED 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (トルエン溶液)、DBDE は CIL 社製の Decabromodiphenylether 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (ノナン溶液) を用いた。それぞれ希釈して 5