

20113/003A

厚生労働科学研究費補助金
食品の安全確保推進研究事業

生体試料バンクを有効活用した
食の安全と安心の基盤形成

平成23年度 総括・分担研究報告書

研究代表者・ 小泉 昭夫
京都大学大学院医学研究科

平成 24 (2012) 年 5 月 28 日

目 次

I. 総括研究報告	
生体試料バンクを有効活用した食の安全と安心の基盤形成	1
小泉 昭夫	
II. 分担研究報告	
1. 短鎖塩素化パラフィンの分析手法の検討	15
高菅 卓三	
2. 食事試料中の PFCs の高感度分析法の確立.....	23
小泉 昭夫	
(藤井 由希子)	
3. 汚染が懸念される物質のモニタリング-日中韓の食事試料：有機フッ素 カルボン酸.....	32
小泉 昭夫	
(藤井 由希子)	
4. 汚染が懸念される物質のモニタリング-日本の母乳試料：日本人の化学 物質曝露実態-臭素系汚染物質.....	40
原口 浩一	
(藤井 由希子)	
5. 汚染が懸念される物質のモニタリング-日中韓の母乳試料：短鎖塩素 化パラフィン	54
小泉 昭夫	
原田 浩二	
高菅 卓三	
6. 汚染が懸念される物質のモニタリング-日本の生体試料：沖縄試料を用 いた、母乳・血液・食事の化学物質の残留分布結果.....	59
原口 浩一	
(藤井 由希子)	
7. 汚染が懸念される物質のモニタリング-日本の生体試料：日本人の化 学物質曝露実態-現在と 20 年前の比較.....	79
原口 浩一	
(藤井 由希子)	
8. 系統的持続的な試料の収集-アジア地域の試料の整備.....	100
小泉 昭夫	
渡辺 孝男	
原田 浩二	
(人見 敏明)	
(新添 多聞)	
(藤井 由希子)	
9. 系統的持続的な試料の収集-国内試料の採取	103

小泉 昭夫	
原田 浩二	
(人見 敏明)	
(新添 多聞)	
(藤井 由希子)	
10. 放射性セシウムの内部被曝の評価	-----106
小泉 昭夫	
渡辺 孝男	
原田 浩二	
(石川 裕彦)	
(和田 安彦)	
(人見 敏明)	
(小林 果)	
(新添 多聞)	
(藤井 由希子)	
11. 大気輸送モデルを用いた短鎖塩素化パラフィン汚染源の推定	-----113
小泉 昭夫	
原田 浩二	
(新添 多聞)	
12. 食の安全のための国際協力とリスクコミュニケーション	-----129
小泉 昭夫	

※() は研究協力者。

III. 研究成果の刊行に関する一覧表	-----	131
IV. 研究成果の刊行物・別刷	-----	133

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）
総括研究報告書

生体試料バンクを有効活用した食の安全と安心の基盤形成

研究代表者 小泉 昭夫 京都大学医学研究科

研究要旨：

我が国の食料自給率はカロリーベースで40%程度であり、多くの食料を海外に依存している。食の安全を確保するために、平成18年の5月から、ポジティブリスト制度が導入されることになった。本制度は、画期的な法制度と考えられるのであるが、諸外国での不正な使用が行われてきたDDTなどのPOPs(Persistent Organic Pollutants)やメラミンなどは捕捉できない可能性がある。そこで、適切にリスク管理には、主な生産国および我が国でランダムサンプリングによる食事からの曝露評価の情報も活用することが安全である。また特殊な事例として乳児に関しては、母乳を通じた間接的な曝露評価を行うことも必要になる。我々の研究目的は、生体試料バンクを有効活用し、現行のポジティブリスト制度を補完し、食の安全と安心の基盤を強化することである。昨年引き続き、食事、生体試料中の汚染化学物質の分析手法の検討、汚染が懸念される物質への対応、継続的モニタリング、系統的持続的な試料の収集、汚染同定のための環境生態系モデリング手法の確立、日中韓3国の専門家による意見交換の諸活動を行った。

小泉 昭夫	京都大学医学研究科・教授
渡辺 孝男	東北文教大学・教授
原口 浩一	第一薬科大学・教授
高菅 卓三	愛媛大学沿岸環境科学研究センター 兼 島津テクノリサーチ 部長
中塚 晴夫	宮城大学 教授
石川 裕彦	京都大学防災研究所 教授
和田 安彦	高知県立大学 教授
原田 浩二	京都大学医学研究科・准教授
新添 多聞	京都大学医学研究科・研究員
人見 敏明	京都大学医学研究科・講師
小林 果	京都大学医学研究科・研究員
藤井 由希子	京都大学医学研究科・大学院生

1. 食事中試料の汚染化学物質の分析
手法の検討

A. 研究目的

化学物質による曝露を捉える上で、同族体の同定、感度の高い検出機器の

使用は、汚染の未然予防に必要である。本年度は、ガスクロマトグラフ-飛行時間型 (Time Of Flight) 質量分析計 (GC-TOFMS) を用い、短鎖塩素化パラフィンの同族体解析に応用し、化学イオン化による高感度分析法を検討した。また、前処理、誘導体化および検出機器の工夫により有機ペルフロロカルボン酸類の高感度一斉分析法を開発した。

B. 研究方法

各同族体の感度は塩素数に大きく依存したため、異なる塩素含有量の標準溶液を使用した。まず、ポリ塩化デカンの13異性体の標準を分析し、塩素数と感度との関係が評価した。各塩素化デカンの異性体のピーク面積は、電子衝撃イオン化と化学イオン化で比較した。トータルイオンクロマトグラム (TIC) は、スキャンモード (質量範囲50-550) で得た。SIMは電子イオン化では $[M-2H_3Cl]^+$ 、化学イオン化では $[M-Cl]^+$ を選択した。

それぞれの炭素鎖長 (C10-13) の塩素化パラフィンについて、塩素化度45%、55%、65%およびそれらの1:1:1混合物を調製した。塩素含有量はEI/MSのTICのピーク面積に基づいて算出した。

塩素化度45%、55%、65%のSCCPsの1:1:1混合物を希釈し、検量線に使用した。HRGC / ECNI / HRMSは、Hewlett-Packard 6890、サーモフィッシャーMAT 95 XLを用いた。キャピラリーカラムはDB-5MSを用いて、15m×内径0.25 mm、膜厚0.1 μ mで異性体が同時に溶出する条件とした。 $[M-Cl]$ のフラグメントを定量イオンとして用いた。

食事試料からから1gを分注し分析用試料とした。分注後、 ^{13}C 標識のPFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA内部標準、t-ブチルメチルエーテル(MTBE)1ml、0.5Mテトラブチルアンモニウム溶液 (TBA) 0.3ml、0.5M炭酸ナトリウム緩衝液0.6mlを加えた。チューブローテーターにて24時間回転混和させた後、遠心分離を行い、上清を量りとった。さらにMTBEを1ml追加し、24時間回転、遠心分離、上清を取る操作を繰り返した (計2回の抽出)。この溶液を高純度窒素気流で乾固した。誘導体化効率を確認するために1 ng 11H-perfluoroundecanoic acid と1ng ^{13}C 12-labeled CB111 0.1 M を加えた臭化ベンジルアセトン溶液を添加し、ベンジルエステル誘導体化した。分析は誘導体化後24時間以内に行った。

C. 研究結果

イオン化効率は、異なる塩素数、塩素化位置の異性体ではECNI/TOFMSで大きく異なっていたのに対し、EI/TOFMSでは、4倍以内であった。EI/TOFMSでは異なる塩素数でも比較的同等の感度が得られると考えられたため、標準溶液の塩素化割合を定量化するために用いた。

45%塩素含有度の塩素化デカン標準溶液では計算された塩素含有度は56.04パーセントであり、2、3塩素化SCCPsはEI / MSであっても低感度である可能性があった。一方、塩素化度55%溶液および65%溶液ではEI/MSで計算された結果と一致した。

各同族体の化学イオン化での定量には、 $[M-Cl]$ のピーク面積を用いて検量線を作成した。SCCPsの1:1:1混合標準の同族体濃度を、EI/MSで測定

し、ピーク面積の割合に比例して同族体が含まれると仮定している。混合標準液を5段階希釈したものを分析し、線形回帰式を使用した。同族の直線性 (r) は0.998以上であった。各同族体の感度は、9塩素化同族体がそれぞれの炭素鎖長で最も感度であった。

PFCAs標準物質を用いEIとECNIのfull-scan modeでretention timeとフラグメントパターンの確認を行った。EI-modeでは[M]+イオンがm/z 504にて確認された。一方、ECNI-modeでは[M-C7H7]-イオンがcarboxylate anion (C8F15COO-)に対応する形でm/z 413に確認された。他のPFCAs (C9-C14にも同様のECNIモードにて[M-C7H7]-イオンがEIモードに比べ非常に高いレスポンスがみられた。ブランク値の2倍の値をMethod detection limit (MDL)として扱った。その結果、PFCAsにおいて2から10pg/g-w.wのMDLを得た

D. 考察

混合標準液の同族体組成をEI/MSであらかじめ測定し、それを用いて化学イオン化での検量線を作成するという手順を採用した。同族体組成をもとに計算した塩素含有度は、元素分析の結果に合致し、EI/MSでの測定の妥当性が示された。現時点でSCCP分析についてはコンセンサスは得られていない。今後、研究室間での校正、また認証標準物質の策定が期待される。

ベンジルエステル誘導体化と化学イオン化陰イオンモード測定を組み合わせ、高感度にPFCAsを測定できることを示した。またこの分析手法は、食事中PFCAsの微量分析が少ない試

料(1g-w.w)を用いて簡便な方法で可能であることを示した。

2. 汚染が懸念される物質のモニタリング

課題2-1-日中韓の食事試料：有機フッ素カルボン酸

A. 研究目的

食事ホモジナイズ試料を用いたpg/gレベルのPFCAsの質量分析はそのマトリックスの複雑さから複雑なclean-upの手順が求められる(Vestergren et al., 2012)。一方GC/MSはマトリックスの影響を受けにくいelectron-capture negative ionization (ECNI)モードでの分析はPFCA anilidesの分析感度を向上させるとの報告がある(De Silva et al., 2006)。

本研究の主な目標は、上記のようにPFCAs分析に優れた適性を持つGC/MSを用いて簡便でありながら高感度の食事中PFCAs分析法を開発することである。

B. 研究方法

京都大学生体試料バンク保存試料の採取では1試料には5人の一日の食事を混合調製して1試料とし計60試料、延べ約300人分の食事調査とし、京都 1996 or 1997, 2005; 沖縄 1992 or 1995; 北海道 1992 or 1995), 韓国(ソウル 1994, 2007; プサン 2008) 中国(1993, 2009)である

C. 研究結果

日本ではPFOA(C8)を含むPFCAsは1990年代、2000年代双方で検出された。特徴的な傾向として奇数鎖PFCAs (PFUnDA (C11) PFTTrDA

(C13))が偶数鎖PFCAs (PFDA (C10) 、PFDoDA (C12)、PFTeDA (C14))に比べ多く含まれる傾向が見られた。

韓国では1990年代に比べ、2000年代のサンプルでは長鎖PFCAs (C9-C14)は優位に増加していた ($p < 0.05$, Student's t-test). 韓国でも日本と同様に奇数鎖PFCAsのPFUnDA (C11) PFTeDA (C13)が偶数鎖PFCAs (PFDA (C10) 、PFDoDA (C12)、PFTeDA (C14))に比べ多く含まれる傾向が見られた。一方日本とは異なりPFOA(C8)はすべて検出限界以下 ($< 10 \text{ pg/g-f.w.}$)であった。

中国では韓国と同じく日本と異なりPFOA(C8)はすべて検出限界以下 ($< 10 \text{ pg/g-f.w.}$)であった。PFCAsの中ではPFDA(C10)が最も高く、PFNA(C9)、PFTeDA (C13)と続く形となっている。日本・韓国とは異なり、奇数鎖PFCAsの優位性は中国では見られない。

D. 考察

本研究では、確立した測定手法にて実際の食事中PFCAs濃度を測定し、摂取量を計算した。その結果、Total PFCAs 摂取量がソウルで1990年に比べ、2000年代有意に増加していることが判明した。さらに特徴的なパターンとして、奇数鎖PFCAsが偶数鎖PFCAsよりも日本・韓国で優位に見られた。PFOA(C8)よりも長鎖のPFCAs(C9-C14)の割合は三カ国平均で1990年代から2000年代にかけて68%から82%に増加しており、東アジアでの長鎖PFCAsの暴露が増加していることが示唆される。

課題2-2ー汚染が懸念される物質のモニタリングー日本の母乳試料：臭素系汚染物質

A. 研究目的

母子の健康影響への懸念を持ちながら、現在までデータが不足している日本人の母乳中に存在する臭素化汚染物質（人工由来：PBDE類とHeBB、天然由来：MeO-PBDE類とbipyrrole類）の濃度を明らかにすることである。今回、日本の最北地域（北海道）と最南西地域（沖縄）の母乳サンプルを使用し、残留する臭素系汚染物質の濃度について地域差を検討した

B. 研究方法

本研究では京都大学生体試料バンク (Koizumi et al., 2005; Koizumi et al., 2009)に保存されている 2005年から2006年にかけて北海道、沖縄の協力者から提供を受けた各20の母乳サンプルを使用した。

母乳中臭素系汚染物質の分析は、脂肪抽出、ゲル浸透クロマトグラフィー、シリカゲルカラムによる精製、負イオン-化学イオン化GC-MS (GC-NCI-MS)の手順で行なった。

C. 研究結果

北海道と沖縄の母乳から6種のPBDEs、HeBB および TeBBを検出した。それらの濃度をTable 3 に示す。PBDEsの主成分はBDE-47とBDE-153で、総濃度は $< 0.2 \sim 69 \text{ ng/g lipid}$ (中央値 1.5 ng/g lipid) の範囲であり、沖縄のサンプルで高い頻度で検出された。しかしながら北海道の母乳1検体から高濃度のBDE-47 (46 ng/g lipid) およびBDE-153 (4.0 ng/g lipid) が検出された。HeBBとTeBBはそれぞれ $< 0.05 \sim 2.5$ (平均値 0.53) ng/g lipid 、 0.76 から 6.6 (平均値, 2.6) ng/g lipid であった。TeBBの濃度に地域差は見られなかったが、HeBB濃度は北海道の

サンプルで有意に高かった($p < 0.01$)。本研究では、母乳中に天然由来臭素系汚染物質としてMeO-BDEsとハロゲン化bipyrroleを検出した (Fig. 2)。沖縄のサンプルで、MeO-BDEsのうち、2'-MeO-BDE68と2,2'-diMeO-BB80は沖縄サンプルで有意に高かった(それぞれ0.39と0.20 ng/g lipid)。MBP-Cl₇とDBP-Br₄Cl₂の濃度はそれぞれ $< 0.01 \sim 0.94$ ng/g lipidと < 0.01 から2.7 ng/g lipidであり、地域差は見られなかった。

D. 考察

本研究では日本人の母乳から人工臭素系汚染物質 (PBDEs と HeBB)と天然由来の臭素系化合物 (MeO-PBDEs と bipyrroles)を検出した。PBDEs (BDE-47 and BDE-153)の濃度は沖縄のサンプルで高い一方、HeBBは北海道で有意に高かった。このことはPBDEsとHeBBは異なった曝露経路を持つことを示唆している。2種のMeO-PBDEs (2'-MeO-BDE68と2,2'-diMeO-BB80)および2種のbipyrroles (DBP-Br₄Cl₂とMBP-Cl₇)についても地域差がみられ、この違いは日本の南北海域で異なった発生源をもつためと考えられる。臭素系汚染物質の曝露経路と健康影響を明らかにするためには、これらの汚染物質の地域差と発生源についてさらなる検討が求められる。

課題2-3. 汚染が懸念される短鎖塩素化パラフィンの日中韓母乳試料モニタリング

A. 研究目的

昨年度の調査で食事中短鎖塩素化パラフィンが中国で高濃度に検出され、また食用油脂から特に高い値が認

められた。このように食品が汚染されていることから、ヒトへの曝露が実際に生じていることが考えられる。そこで本年度は母乳試料中の短鎖塩素化パラフィンを、京都大学生体試料バンクの2007年から2009年の韓国、中国、日本の母乳試料中を用いて調査した。

B. 研究方法

母乳試料は京都大学生体試料バンク (Koizumi et al. 2005; 2009)の保存試料から5人の母乳試料を等量混合調製して1試料とし、日中韓の京都2007-2009; 仙台2007-2009; ソウル2007-2010; プサン 2008-2009; 北京2007-2009の延べ385人分の計77試料を調査した。粗抽出液2mLをホールピペットを用いて分取し、8g活性化フロリジルカラムに滴下し、SCCPsを1:4ジクロロメタン/ヘキサンで溶出し、HRGC/ECNI/HRMS分析に供した。

C. 研究結果

脂肪重量当たりの全SCCPs濃度では中国では中央値37600pg/g-lipidで、最大値は66000pg/g-lipidであった。日本では最大でも17500pg/g-lipidであり、中央値は検出限界以下 (600 pg/g-lipid以下)であった。韓国では最大値3400pg/g-lipidで中央値は検出限界以下 (600 pg/g-lipid以下)であった。中国での濃度は有意に他の2カ国より高かった ($P < 0.05$ 、ノンパラメトリックSteel-Dwass test)。

D. 考察

北京では昨年度の食餌試料中SCCPsにつづき、母乳試料中でも日本、韓国に比べて高い濃度で検出された。中国は世界で最大のSCCPs生産国と見なされ (Yuan et al., 2009)、SCCPs生産により北京の母乳からSCCPsが検

出されるようになったと示唆される。

課題2-4. 汚染が懸念される物質のモニタリングー日本の生体試料：沖縄試料を用いた、母乳・血液・食事の化学物質の残留分布結果

A. 研究目的

ヒトへの主な曝露源と考えられる食品における汚染物質のうち、フェノール性臭素化合物の実態およびそのヒト曝露量と残留濃度との関連性を明らかにすることである。そこで陰膳方式による食事から汚染物質の摂取量を測定するとともに同一地域（沖縄）における母乳および血液中濃度を調べることにした。分析対象は、POPsの4種、残留農薬（PCPおよび α -endosulfan）、難燃剤（PBDE, TBPおよびTBBPA）、水酸化PCB（4-OH-PCB187）および水酸化PBDE（6-OH-BDE47）とし、それらの食事からの摂取量と母乳および血液中の残留量を比較した。

B. 研究方法

ヒト血清試料は京都大学生体試料バンク (Koizumi et al 2005; 2009)の食事試料のうち、2004年分は24時間に陰膳法、2009年分は24時間に摂取する食事・飲料・間食を仮定し、研究員がスーパー等で購入したものを使用した。2006年に沖縄の40歳台の男性（10名）から提供された血清（1mL）を使用した。母乳試料は、2005-2006年に沖縄の26-39歳の母親（9名）から提供されたものを使用した。

C. 研究結果

食事(2004年および2009年)から抽出した中性画分では、POPs（4,4'-DDE, HCB, PCB-153, t-nonachlor）および

α -endosulfan を、フェノール性画分ではPCP、TBP、TBBPAのほか、水酸化PCBの主成分4-OH-PCB187、さらに水酸化PBDEの主成分6-OH-BDE47を検出した。2004年および2009年の陰膳方式の食事ホモジネート20試料中の平均値をみると、4,4'-DDE > TBP > α -endosulfan > HCB > PCB-153 > BDE-47の濃度順に検出された。フェノール性画分では、TBP(32-76 pg/g wet)のつぎにTBBPAが20検体中18検体から検出された。また、2009年の食事から6-OH-BDE47が20試料中15試料(平均6.8 pg/g wet)で検出された。PCP濃度は、1-2 pg/g wetであった。さらに2009年の食事からBDE-99 > BDE-100 > BDE-47 > BDE-153の濃度組成の試料が4検体みられ、そのうち1検体ではBDE-99濃度が850 pg/g wetを示した。

母乳中の中性画分では、4,4'-DDE > trans-nonachlor > HCB > α -endosulfanの濃度順に定量されたフェノール性画分では、TBP > TBBPA > PCP > 4-OH-PCB187の高濃度順に定量された。

沖縄血清（40-47歳女性）中の中性画分ではDDE > PCB-153 > HCB > α -endosulfan > t-nonachlorの順、フェノール画分では、PCP > 4-OH-BDE47 > 6-OH-BDE187 > TBP > TBBPAの濃度順であった。

D. 考察

食事の汚染調査で、中性画分に従来の塩素系POPsに加えて、endosulfanが微量に検出され、またPBDEのなかでPBDE-99が主成分の試料がいくつかみられた。残留成分のEDIは基準値の設定された成分についてはかなり下回っており、また母乳の乳児による摂取

量にも安全性の点で問題のないことが示された。フェノール性画分では、食事でTBPの含有量が高く、ついでTBBPA, PCP, OH-PBDEの順に検出された。食事と母乳および血清の間には一部のPOPsに弱い相関がみられる程度で、フェノール性画分では相関性は見当たらない。このことは、ヒト残留成分が必ずしも食事由来だけではないことを示唆している。食品中には、フェノール体のメチル化した成分が混在し、母乳、血液では異なる残留比で存在した。これらの動態はヒト影響を評価する上で参考になるとと思われる。

課題2-5. 汚染が懸念される物質のモニタリング—日本の生体試料：日本人の化学物質曝露実態—現在と20年前の比較

A. 研究目的

日本人に汚染の懸念されるフェノール性臭素化難燃剤の現在のヒト曝露実態を20年前と比較し、その濃度推移を年齢別に調べることである。今回、京都地域のヒト試料のうち、1989年、1999年および2010年の20歳および50歳以上の男性血清を用いて、中性画分から4種のPOPs（4,4'-DDE, hexachlorbenzene (HCB), trans-nonachlor, PCB-153）および α -endosulfanを調査項目とし、フェノール性画分からは残留農薬としてPCPを、難燃剤としてTBPおよびTBBPAを、さらにPCBやPBDEの水酸化体を分析対象としてそれらの過去20年間の濃度推移について検討した。

B. 研究方法

ヒト血清試料は京都大学生体試料バンク (Koizumi et al 2005; 2009) の

保存試料から 京都地区で1989年、1999年および2010年に20歳代の男性および50歳以上の男性から提供された血清（それぞれ10検体）を使用した。血清中の汚染物質の分析法は脂肪抽出、ゲル浸透クロマトグラフィー、KOH+EtOH/ヘキサンによる分配抽出と誘導體化（メチル化）、シリカゲルカラムによる精製およびGC-MSによる定量の手順で行った。

C. 研究結果

フェノール性画分の臭素化合物のうち、TBPは調査したすべてのサンプルから検出され、46-960 pg/g serumの濃度範囲であった。2010年20歳グループで変動が大きく、1989年では、20歳グループが平均110 pg/g serum、50歳代が190 pg/g serumを示し、高齢者が約1.7倍の高濃度を示したが、他の年代グループでは、年齢による変化は見られなかった。2010年のTBP曝露状況は20年前よりもわずかに上昇する傾向が見られた。

TBBPAは60血清サンプルのうち、17検体で検出され、中央値は10 pg/g serum、最大値は949 pg/g serumを示した。検出された9検体は1999年の20歳代の試料で、6検体が2010年の50歳以上で、1989年のサンプルからは1検体が検出された。

血清PCPは1989年20歳代グループで最も高濃度（平均値936 pg/g serum）を示したが、2010年の同年齢グループでは97 pg/g serumで、約1/10のレベルであった。高年齢グループではこの20年間に373 pg/g から179 pg/g serumに半減した。水酸化PCBのうち、4-OH-CB187の濃度は1989年で50歳男性で平均値358 pg/g serum（127-799 pg/g serum）であったが、ほかの年代では、123 pg/g serum

以下の平均値で推移した。

D. 考察

本研究では、少量の血清を用いて、汚染の懸念される化合物群の主成分を対象に、その残留濃度の経年変化および年齢差について検討した。現在のPOPsの汚染状況は20年前と比較して、減少傾向にあるものの年齢の増加とともに残留濃度が顕著に増加する傾向が見られた。中性画分のPOPs曝露データの報告が多い中で、フェノール性画分の分析例はこれまで不足していた。今回得られた endosulfan, PCP, フェノール性難燃剤 (TBP, TBBPA) およびPCB, PBDEの水酸化体に関するデータは、今後、これらの安全性を評価するための基礎資料になると思われる。

3. 系統的持続的な試料の収集

課題3-1. アジア地域の試料の整備

A. 研究目的

食品の輸入の増加により、国内のモニタリングのみでは十分に曝露の評価、予測ができなくなることが予想される。そのためにも近隣諸国での試料を得て、各国での食品、母乳を介した化学物質曝露の現状、変遷について情報を得ることが望まれる。

今年度は東北文教大学より血液試料を京都大学生体試料バンクへ受け入れた。また近年、中国での食品偽装などによりどのような物質に対処すべきかを検討するため、瀋陽市で油脂試料を収集した。

B. 研究方法

京都大学大学院医学研究科の「医の倫理委員会」より、「POPs のリスク

評価に向けてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンク創設に関する研究」の承認を得て、本研究は実施された。

血液試料はストレージボックスに収納し、冷凍庫に保管されている。

瀋陽市で、スーパーマーケット、小売店、市場において複数銘柄の油脂試料を購入した。

C. 結果

東北文教大学の渡辺により保存されていた血液試料を京都大学生体試料バンクに輸送し、検体の状況を整理し、記録、収納した。992 検体は中国のほか、韓国の 1990 年代の試料が寄贈された。油脂試料 41 検体を採取した。

D. 考察

今回は過去に採取された試料を受け入れを行った。90 年代試料により過去に遡って比較が可能になると考えられる。今後も他機関からの受け入れを続ける予定である。

また中国で脂溶性物質を含むと考えられる個別品目について採取した。

課題3-2. 国内試料の採取

A. 研究目的

POPsのリスク評価に向けたヒト曝露の長期モニタリングのための試料バンクの創設が2003年に行われた。以降、試料の継続的な収集が続いている。今年度は引き続き国内の成人男女を対象に血液、母乳、食事の各試料を収集し、ヒト生体試料バンクに収納・登録した。

B. 研究方法

血液試料は、これまでの継続性を考慮して、京都府宇治市にて収集した。

京都府ではこれまでに1993年に血液試料、1996年から1997年に血清試料および陰膳食餌試料が、近年では2003年から2010年にかけて血清試料および食餌試料に加えて、母乳試料も収集されている。以上の点から今年度も採取対象地域とした。市民を対象とした健康推進企画において、研究の趣旨を説明して、協力に前向きな参加者に、対面での口頭説明を加え、同意書に書面にて同意を頂いた方を対象とした。

母乳試料は、これまでの継続性、また協力機関の状況から、2地点を選定した。母乳の収集においては、各研究協力機関で出産後、母乳外来、乳幼児健診を受診されている母親を対象として説明を行い、書面にて同意書をいただいた方を対象とした。

食事検体は成人住民が市場、小売店を利用して一日3食の食事献立とする統一的方法を用い、採取法は買い取り方式および陰膳法でおこなった。買い取り方式では対象者の性別、年齢を想定し、一般市場に出回っている食品、弁当、総菜、飲料を購入し、サンプルバンク事務局のある京都大学へ送付した。

京都においては、これまでに1990年代から2010年にかけて血清試料、食餌試料および母乳試料がバンキングされており曝露の変遷を捉えることを目的としている。

また福島県、ほか全国で陰膳法で1日食の試料を収集した。

C. 研究結果

平成23年度を通じて、宇治市において血清、全血試料各91検体を収集した。国内2地域において母乳試料35検体を収集した。買い取り方式では食事者は30代から60代の男性を想

定した。福島県55食日分の検体を試料バンクに収納、登録した。陰膳法では京都府で19日食分、福島県および周辺地域で54食日分の検体を試料バンクに収納、登録した。福島県の野菜52件、牛乳24件を収納、登録した。

D. 考察

国内での血液、母乳、食事の各検体の採取は2003年度の試料バンク創設からほぼ同一方法で行われた。2011年度の試料収集ではこれまでの対象地域で継続することを基本とした。協力機関への依頼、参加が得られ、当初の目標通りに収集がなされた。

4. 放射性セシウムの内部被曝の評価

A. 研究目的

2011年3月11日に東北地方で発生した地震と津波によって福島第一原子力発電所に事故が起こった。事故後の内部被ばく量を評価するために、2011年7月時点で現地にて実態調査を行い、食品摂取および大気吸入を通じたセシウム134およびセシウム137の成人住民への曝露に焦点をあてて検討を行った。

B. 方法

1日量の食事セット、野菜類を地域の商店で購入し、また、水道水、大気粉じん試料を検査した。調査地点は原子力発電所の周辺の市町村である。

核種測定にはゲルマニウム検出器を用いた。摂取量からICRPの成人での実効線量係数を用いて預託実効線量を計算した。

C. 結果

1日量の食事試料中にセシウム134またはセシウム137が検出された件数

は、福島県の試料では55件中36件であったのに比べ、京都府の試料では19件中1件のみであった。預託実効線量は、京都府の最高線量が年間 $5.3 \mu\text{Sv}$ であるのに比べ、福島県では中央値年間 $3.0 \mu\text{Sv}$ 、範囲は検出限界以下（年間 $1.2 \mu\text{Sv}$ 以下）から最高年間 $83.1 \mu\text{Sv}$ であった。福島県産の野菜の試料に関しては、シイタケ (*Lentinula edode*) が暫定基準値の60%に達する比較的高い放射能を含んでいたが、それ以外には 100Bq/kg を超える試料はなかった。大気粉じん試料中、全てのセシウム134とセシウム137を呼吸性画分として、最も高い預託実効線量は浪江町で回収された試料の年間 $76.9 \mu\text{Sv}$ であった。

D. 考察

住民が日常摂取する食事からの放射線量は、規制値よりもはるかに低い値だった。一方で、現在では様々な食材が世界中から輸入されており、一部は汚染外地域からも流入されていることから、希釈効果が期待される。

今後、より正確な被ばく推定値を基にした定量的なリスク評価が行われる必要がある。

5. 大気輸送モデルを用いた短鎖塩素化パラフィン汚染源の推定

A. 研究目的

経済統計などを基に推定した、日本、韓国、中国における SCCPs の大気への排出の強度と分布を大気輸送モデルに入力して大気中濃度を計算した。さらに、関西地方4地点における大気モニタリングを行い、大気中濃度の実測値とシミュレーションによる計算値を比較することにより、SCCPs の排出源に関する検討を行った。

B. 方法

大気輸送シミュレーションには気象場の予報と大気中物質濃度計算を同時に行う WRF/Chem (Grell et al., 2005) を用いた。気象場の初期値および境界値は気象庁の JRA-25 再解析データを用いている。2011年1月から3月にかけて、京都市左京区、京都市伏見区、兵庫県尼崎市、大阪府柏原市の4地点において、大気の24時間サンプリングをそれぞれ一週間程度行った。また、2008年において中国北京市(10月)および韓国釜山市(12月)においても同様のサンプリングを行っており、それによる大気中濃度の測定値も比較に用いた。

C. 結果

日本、韓国、中国からの SCCPs 年排出量の推定値はそれぞれ 1.1 t yr^{-1} 、 14 t yr^{-1} 、 12000 t yr^{-1} となった。中国での SCCPs 排出の分布を反映し、北京、天津から上海、福州にかけて、 50 ng m^{-3} を超える高濃度の領域が広がっている。日本での大気中濃度は中国よりおよそ1桁小さく、日本全体が1から 5 ng m^{-3} の領域に含まれている。

大気測定の結果、関西4地点では気象条件が異なるために、日々変動により 5 ng m^{-3} を大きく超える日も見られるが、概ね 3 ng m^{-3} 前後で推移している。釜山での濃度は関西より若干高く、幾何平均値が 5.51 ng m^{-3} となった。

これに対して北京での大気中濃度は関西、釜山での値よりおよそ2桁大きい。観測を行った4日間を通して 100 ng m^{-3} を上回っており、幾何平均値は 227 ng m^{-3} であった。

モデルによる大気中 SCCPs 濃度の

日平均値と測定値との比較を行った。関西、釜山、北京ともに濃度の大きさは概ね一致しており、また関西4地点の濃度において明確な差が見られないという特徴も再現できている。

D. 考察

大気を通じて中国から日本へ流入する SCCPs の影響が非常に強いことを示唆している。本研究の結果によれば、我々が呼吸により体内に吸い込んでいる SCCPs のほとんどすべてが中国から流入していることになる。近年、中国における CPs 生産量の激増を受けて、中国における土壌や下水中の SCCPs 濃度測定は行われているが、アジアにおける大気中濃度の測定例は皆無と言ってよい。本研究による大気中濃度測定データは極めて貴重な知見を与えるものではあるが、汚染源についての結論を導くにはあまりに乏しい。今後も日本、中国、韓国において、大気中濃度測定を継続していく必要がある。

6. 国際協力とリスクコミュニケーション

A. 研究目的

「生体試料バンクを有効活用した食の安全と安心の基盤形成」ではモニタリング手法の開発、汚染物質調査、データベース構築、系統的試料の収集とならび、国際協力とリスクコミュニケーションは重要な課題の一つである。「食の安全」をテーマにした市民シンポジウムや、我が国と中韓越の専門家の情報交換の会を開催することにより、市民および専門家間の情報の共有化の促進をはかる。特に4カ国の食品産業の動向に関する専門家間の情報交換は、汚染

防止には有効と考えられる。

B. 研究方法

中国での短鎖塩素化パラフィンの歴史的な増加、油脂類の汚染、さらに日本でも輸入された油脂に含まれることを明らかにしている。また大気を通じた越境汚染の問題も明らかになっている。

そこで、専門家である北京大学公衆衛生院王培玉教授への情報提供、情報交換を行った。

韓国での環境衛生専門家のフォーラム International Forum for Environment Health Policy and Science (2011年11月25日 Seoul National University) で越境汚染への対策と国際協力のあり方について議論を行った。国内の母乳哺育推進団体へこれまでの成果を報告するとともに、育児に影響を与えないようなリスクコミュニケーションのあり方を検討した。またメディアを通じた注意喚起を行った。

C. 結果と考察

輸入食品の問題は日中韓で大きな問題として捉えられている。輸出国としても品質への信頼が重要である。各国の情報交換により対象となる化学物質、農薬を明確にしていくことが求められた。特に越境汚染の問題では相手国の情報を正しく知る必要があり、緊密な連携が不可欠であるという共通理解があった。

フォーラムでの有識者、市民の意見を尊重して、その精神を試料バンク運営に反映させたいと考えている。

研究の成果について報道各社を通じて公開した。

D. 結論

本研究の目的である食事中試料の汚染化学物質の分析手法の検討、汚染

が懸念される物質への対応、系統的持続的な試料の収集、国際協力について、当初の予定の通りに実施できた。

E. 健康危険情報
なし

F. 研究発表

1. 論文発表

Desalegn B, Nanayakkara S, Harada KH, Hitomi T, Chandrajith R, Karunaratne U, Abeysekera T, Koizumi A. Mycotoxin detection in urine samples from patients with chronic kidney disease of uncertain etiology in Sri Lanka. *Bull Environ Contam Toxicol* 2011;87:6-10.

Desalegn B, Takasuga T, Harada KH, Hitomi T, Fujii Y, Yang HR, Wang P, Senevirathna S, Koizumi A. Historical trends in human dietary intakes of endosulfan and toxaphene in China, Korea and Japan. *Chemosphere* 2011;83:1398-405.

Fujii Y, Haraguchi K, Harada KH, Hitomi T, Inoue K, Itoh Y, Watanabe T, Takenaka K, Uehara S, Yang HR, Kim MY, Moon CS, Kim HS, Wang P, Liu A, Hung NN, Koizumi A. Detection of dicofol and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. *Chemosphere* 2011;82:25-31.

Fujii Y, Ito Y, Harada KH, Hitomi T, Koizumi A, Haraguchi K. Regional variation and possible sources of brominated contaminants in breast milk from Japan. *Environ Pollut* 2012;162:269-74.

Fujii Y, Yan J, Harada KH, Hitomi T, Yang H, Wang P, Koizumi A. Levels and profiles of long-chain

perfluorinated carboxylic acids in human breast milk and infant formulas in East Asia. *Chemosphere* 2012;86:315-21.

Harada KH, Hitomi T, Niisoe T, Takanaka K, Kamiyama S, Watanabe T, Moon CS, Yang HR, Hung NN, Koizumi A. Odd-numbered

perfluorocarboxylates predominate over perfluorooctanoic acid in serum samples from Japan, Korea and Vietnam. *Environ Int* 2011;37:1183-9.

Harada KH, Takasuga T, Hitomi T, Wang P, Matsukami H, Koizumi A. Dietary exposure to short-chain chlorinated paraffins has increased in Beijing, China. *Environ Sci Technol* 2011;45:7019-27.

Haraguchi K, Kato Y, Ohta C, Koga N, Endo T. Marine sponge: a potential source for methoxylated polybrominated diphenyl ethers in the Asia-Pacific food web. *J Agric Food Chem*, 2011, 59:13102-9.

Koizumi A, Harada KH, Niisoe T, Adachi A, Fujii Y, Hitomi T, Kobayashi H, Wada Y, Watanabe T, Ishikawa H. Preliminary assessment of ecological exposure of adult residents in Fukushima Prefecture to radioactive cesium through ingestion and inhalation. *Environ Health Prev Med* 2012.

Kyungho Choi, Domyung Paek, Tangchun Wu, Chang-Chuan Chan, Rattapon Onchang, Chantana Padungtod, Akio Koizumi

Asian forum on environmental health policy: challenges and perspectives of environmental health problems in the region in the next 30 years

Environ Health Prev Med, 17(2):
170-172, Feb 2012 doi:
10.1007/s12199-012-0269-7

Liu W, Chen S, Harada KH,
Koizumi A. Analysis of
perfluoroalkyl carboxylates in
vacuum cleaner dust samples in
Japan. Chemosphere
2011;85:1734-41.

Niisoe T, Harada KH, Hitomi T,
Watanabe T, Hung NN, Ishikawa H,
Wang Z, Koizumi A. Environmental
ecological modeling of human blood
lead levels in East Asia. Environ Sci
Technol 2011;45:2856-62.

2. 学会発表

藤井由希子、原田浩二、新添多聞、小
泉昭夫、炭素鎖の異なる有機フッ素カ
ルボン酸における体内動態の相違、第
82回 日本衛生学会総会、2012年3月
24-26日 京都大学

藤井由希子、原田浩二、新添多聞、足
立歩、藤井由希子、人見敏明、小林果、
和田安彦、渡辺孝男、石川裕彦、小泉
昭夫、福島県産野菜・牛乳の放射性セ
シウム測定、第82回 日本衛生学会総
会、2012年3月24-26日 京都大学

新添多聞、原田浩二、人見敏明、石川
裕彦、小泉昭夫、日本および中国の大
気中短鎖塩素化パラフィンの数値シミュ
レーション、第82回 日本衛生学会総会、
2012年3月24-26日 京都大学

新添多聞、原田浩二、藤井由希子、足
立歩、人見敏明、石川裕彦、小泉昭夫、
福島県下の避難区域での森林天蓋によ
る¹³⁷Cs吸着量の推定、第82回 日本
衛生学会総会、2012年3月24-26日 京
都大学

足立歩、藤井由希子、人見敏明、小林
果、原田浩二、小泉昭夫、和田安彦、渡
辺孝男、石川裕彦、福島県成人住民の
食事を介した放射性セシウムによる内部

被曝の評価、第82回 日本衛生学会総
会、2012年3月24-26日 京都大学

足立歩、藤井由希子、人見敏明、小林
果、新添多聞、原田浩二、小泉昭夫、福
島県の森林の土壌・樹木の汚染状況と
樹木中への放射性セシウムの吸収量の
検討、第82回 日本衛生学会総会、
2012年3月24-26日 京都大学

新添多聞、原田浩二、藤井由希子、足
立歩、人見敏明、石川裕彦、小泉昭夫、
避難区域における森林天蓋による
¹³⁷Cs吸着の実態調査とシミュレーショ
ン、第82回 日本衛生学会総会、2012
年3月24-26日 京都大学

和田安彦、小泉昭夫、原田浩二、新添
多聞、足立歩、藤井由希子、人見敏明、
小林果、渡辺孝男、石川裕彦、福島県
成人住民の、食事・大気由来の放射性
セシウムによる内部被曝の評価、第82
回 日本衛生学会総会、2012年3月
24-26日 京都大学

原田浩二、高菅卓三、人見敏明、王培
玉、小泉昭夫、日中韓の食事試料中の
短鎖塩素化パラフィンとその汚染源の探
索、第51回 近畿産業衛生学会2011年
11月5日 奈良県立文化会館

小泉昭夫、藤井由希子、原田浩二、有
機フッ化カルボン酸化合物(C7~C12)
の体内動態、第51回 近畿産業衛生学
会2011年11月5日 奈良県立文化会館

藤井由希子、原田浩二、小泉昭夫、炭
素鎖の異なる有機フッ素カルボン酸にお
ける体内動態の相違、第51回 近畿産
業衛生学会2011年11月5日 奈良県立
文化会館

足立歩、岡本かほり、古川和良、藤井由
希子、人見敏明、原田浩二、小泉昭夫、
MDR2及びMDR1a/b-KOマウスにおけ
るPFOA体内動態に関する研究、第51
回 近畿産業衛生学会2011年11月5日
奈良県立文化会館

新添多聞、原田浩二、人見敏明、石川

裕彦、小泉昭夫、大気中短鎖塩素化パラフィンの数値シミュレーション、第51回近畿産業衛生学会2011年11月5日 奈良県立文化会館

小泉昭夫・Cooperative ways to solve transboundary environmental problems in Asian, International Forum for Environment Health Policy and Science, 2011年11月25日 Seoul National University

小泉昭夫、環境汚染物質のモニタリングと今後の課題－母乳の安心・安全－、第26回 日本母乳哺育学会・学術集会、2011年10月8-9日 日本赤十字社医療センター

原田浩二、劉万洋、陳聖英、小泉昭夫・クリーナーダスト中ペルフルオロアルキルカルボン酸(PFCAs)の分析、第20回 日本環境化学会討論会 2011年7月16-17日 熊本県立大学

2011年 11月16日 朝日新聞(11月15日 5面)「内部被曝は限度以下 福島原発周辺京大などが推計」、京都新聞(11月15日 30面)、日本経済新聞

(11月15日夕刊 15面)「福島在住成人の内部被曝「気にする水準でない」京大が調査」および毎日新聞(11月15日 27面)、福島中央テレビ(11月15日)「セシウム摂取量を調査 基準を大きく下回る」

2011年7月15日 京都新聞「中国の食用油に発がん疑い物質 京大教授らが調査」

2011年7月14日 日本放送協会(京都)「中国の油から工業用成分検出」

G. 知的財産の出願・登録状況(予定を含む)

1. 特許の取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）
分担研究報告書

短鎖塩素化パラフィンの分析手法の検討

主任研究者 小泉 昭夫 京都大学医学研究科環境衛生学分野
分担研究者 原田 浩二 京都大学医学研究科環境衛生学分野
分担研究者 高菅 卓三 島津テクノロジー

研究要旨

現在POPs候補物質とされている短鎖塩素化パラフィンについて、高感度高選択性の機器による測定方法を開発した。

POPsについて既存の確立された前処理技術と、高分解能型ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-HRMS）を用いた分析技術で、より高感度で効率よく測定が可能となった。特に同族体を数多く含む塩素化パラフィンにおける定量法について、標準となる試料について電子イオン化により塩素化数を決定し、高感度な化学イオン化における検量線を作成する手法を考案した。施設間にある定量性の問題を解決する糸口となると期待される。

A. 研究目的

短鎖塩素化パラフィン（SCCPs、C10-13）を含む塩素化パラフィン（CP）は、プラスチック材料、金属加工流体および難燃剤として使用される工業製品である（1）。SCCPsは、環境中に残留し、生物に蓄積するとされ、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約により審査されている。高曝露レベルでは、SCCPsはニジマス、ラットにおける肝毒性を引き起こすことが報告されている（2,3）。SCCPsはアメリカ、ヨーロッパ、日本、インド、中国およびその他の国で生産されている（4）。SCCPsの生産量は、2005年に米国では8800トン、2006年に欧州連合では1500から2500トン、2001年に日本で502万トンと推定されている（4,5）。EUでは、SCCPsは、その潜在的な環境リスクのため、2004年から

EU指令76/769/EECの下で規制されている。日本では、SCCPsは、2005年以来、化審法の下で第1種監視化学物質に指定された後に金属加工産業では自主的に2007年までにSCCPsの使用を廃止した。これとは対照的に、中国の総CPの生産は、2007年で60万トンに達し、増加を続けている（6）。中国でのCPの生産と使用は、汚染の拡大の懸念があったが、SCCPsへの曝露情報は乏しい（7）。

そこで本研究では食事、母乳試料中の短鎖塩素化パラフィンについて高分解能ガスクロマトグラフィー電子捕獲負イオン化法高分解能質量分析計（HRGC / ECNI / HRMS）を用いて測定可能な方法を検討した。

B. 研究方法

定量化のための標準液として使用さ

れた化学物質はポリ塩素化デカン（塩素含有量44.82パーセント、55.00パーセント、65.02パーセント）、ポリ塩素化ウンデカン（塩素含有量45.50パーセント、55.20パーセント、65.25パーセント）、ポリ塩素化ドデカン（塩素含有量45.32パーセント、55.00パーセント、65.08パーセント）およびポリ塩素化トリデカン（塩素含有量44.90パーセント、55.03パーセント、65.18パーセント）である（Dr.Ehrenstorfer社製）。さらにポリ塩素化デカン異性体 1,1,1,3-tetrachlorodecane, 2,5,6,9-tetrachlorodecane, 1,2,9,10-tetrachlorodecane, 1,2,5,6,9 - pentachlorodecane, 1,1,1,3,9,10-hexachlorodecane, 1,2,4,5,9,10 - hexachlorodecane, 1,2,5,6,9,10 - hexachlorodecane, 1,2,4,5,6,9,10-heptachlorodecane, 1,2,5,5,6,9,10-heptachlorodecane, 3,4,5,6,7,8,9-octachlorodecane, 1,1,1,3,8,10,10,10-octachlorodecane, 1,2,3,4,5,6,7,8,9-nonachlorodecane（Dr. Ehrenstorfer社製、ChironAS社製）を用いて質量分析計での感度の差を評価した。¹³C₁₂-2,3,3',5,5' - ペンタクロロビフェニル（CB-111、CIL社製）をSCCPs定量の内部標準として使用した。アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、硫酸ナトリウムは残留農薬試験及びポリ塩化ビフェニル試験用（関東化学社製）を使用した。

・抽出、精製と機器分析

試料を攪拌し、20gを分取し、1:1 (vol/vol) アセトン/ヘキサン100mLを加えて、10分間分液漏斗で振盪し抽出した。抽出液を濾過し、残留物をさらに10分間1:1アセトン/ヘキサン100mLで再び抽出した。抽出液を合わせ、10分間ヘキサン洗浄蒸留水500mlで振盪し、水溶成分を除去した。洗浄した水層をヘ

キサン50mlで2回抽出した。有機層を合わせ、ヘキサン洗浄蒸留水100mlで再び洗浄した。有機画分を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターを用いて約20 mLに濃縮させた。粗抽出液をメスフラスコを用いて20 mLに希釈した。粗抽出液の2 mLを取り、脂肪含有量を電子天秤で計量した。

粗抽出液2mLをホールピペットを用いて分取し、8g活性化フロリジルカラム（Florisil PR、和光純薬製）に滴下し、SCCPsを1:4ジクロロメタン/ヘキサン90 mLで溶出した。溶出液をデカン0.1 mLに濃縮して¹³C₁₂標識CB-111を添加し、HRGC / ECNI / HRMS分析に供した。

・測定

HRGC / ECNI / HRMS は、Hewlett-Packard 6890、サーモフィッシャーMAT 95 XLを用いた。キャピラリーカラムはDB-5MSを用いて、15m×内径0.25 mm、膜厚0.1 μmで異性体が同時に溶出する条件とした。[M-Cl]のフラグメントを定量イオンとして用いた。

各同族体の感度は塩素数に大きく依存したため、異なる塩素含有量の標準溶液を使用した。まず、ポリ塩化デカンの13異性体の標準を分析し、塩素数と感度との関係が評価した。各塩素化デカンの異性体のピーク面積は、電子衝撃イオン化と化学イオン化で比較した。トータルイオンクロマトグラム（TIC）は、スキャンモード（質量範囲50-550）で得た。SIMは電子イオン化では[M-2H3Cl]⁺、化学イオン化では[M-Cl]⁺を選択した。それぞれの炭素鎖長（C10-13）の塩素化パラフィンについて、塩素化度45%、

55%、65%およびそれらの1:1:1混合物を調製した。塩素含有量はEI/MSのTICのピーク面積に基づいて算出した。

塩素化度45%、55%、65%のSCCPsの1:1:1混合物を希釈し、検量線に使用した。

検出限界 (IDL) はS/N比3のとして定義した。ブランクサンプルではSCCPsがIDL以下なので、検出限界 (MDL) の値はIDLに等しいとした。

抽出効率と回収率は、20g食品試料に標準溶液添加し、評価した。

ブランク試料を用いて、抽出精製でのコンタミネーションを評価した。

C. 研究結果

イオン化効率は、異なる塩素数、塩素化位置の異性体ではECNI/MSで大きく異なっていたのに対し、EI/MSでは、4倍以内であった(図1)。EI/MSでは異なる塩素数でも比較的同等の感度が得られると考えられたため、標準溶液の塩素化割合を定量化するために用いた。

45%塩素含有度の塩素化デカン標準溶液では計算された塩素含有度は56.04パーセントであり、2、3塩素化SCCPsはEI/MSであっても低感度である可能性があった。一方、塩素化度55%溶液および65%溶液ではEI/MSで計算された結果と一致した(表1)。

各同族体の化学イオン化での定量には、[M-Cl]のピーク面積を用いて検量線を作成した。SCCPsの1:1:1混合標準の同族体濃度を、EI/MSで測定し、ピーク面積の割合に比例して同族体が含まれると仮定している。混合標準液を5段階希釈したものを分析し、線形回帰式を使用した。同族の直線性

(r) は0.998以上であった(表2)。各同族体の感度は、9塩素化同族体がそれぞれの炭素鎖長で最も感度であった(表3)。また回収率は高濃度添加回収で81%から134パーセント、低濃度添加回収で97%~119%であった(表3)。日内および日間変動(相対標準偏差(RSD))はほとんどの同族体で10%未満であった(表3)。最大で日間変動がC₁₁H₁₉Cl₅について14.1%であった。ブランク試料(n=9)ではSCCPは不検出であった。

D. 考察

SCCPsの分析は、異性体および同族体が膨大な数にのぼるため、困難であった。個々の異性体の標準溶液は数が限られており、定量には使用不可能である。また異性体の混合標準液を使用する場合、塩素化数の異なる同族体でMSでの感度が異なるため、その組成を正しく評価できないことが示唆されてきた。

今回、混合標準液の同族体組成をEI/MSであらかじめ測定し、それを用いて化学イオン化での検量線を作成するという手順を採用した。同族体組成をもとに計算した塩素含有度は、元素分析の結果に合致し、EI/MSでの測定の妥当性が示された。

現時点でSCCP分析についてはコンセンサスは得られていない。今後、研究室間での校正、また認証標準物質の策定が期待される。

E. 結論

短鎖塩素化パラフィンの定量において、同族体組成を電子イオン化であらかじめ決定し、化学イオン化で高感度に測定する方法を確立した。