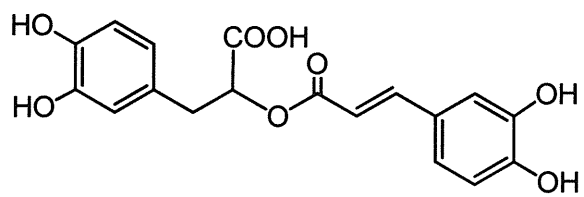
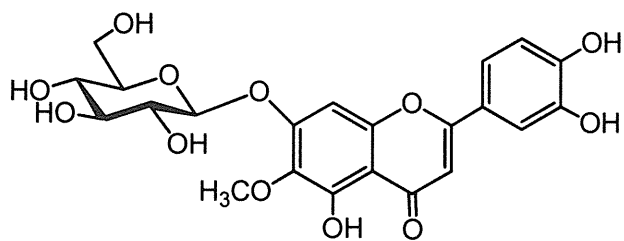


図2. ローズマリー分画物の HPLC クロマトグラム
 (a) 総エキス、(b) *n*-ヘキサン分画物、(c) 酢酸エチル分画物、
 (d) *n*-ブタノール分画物、(e) 水分画物
 1. rosmarinic acid、2. nepitrin

(A)



1. Rosmarinic acid



2. Nepitrin

(B)

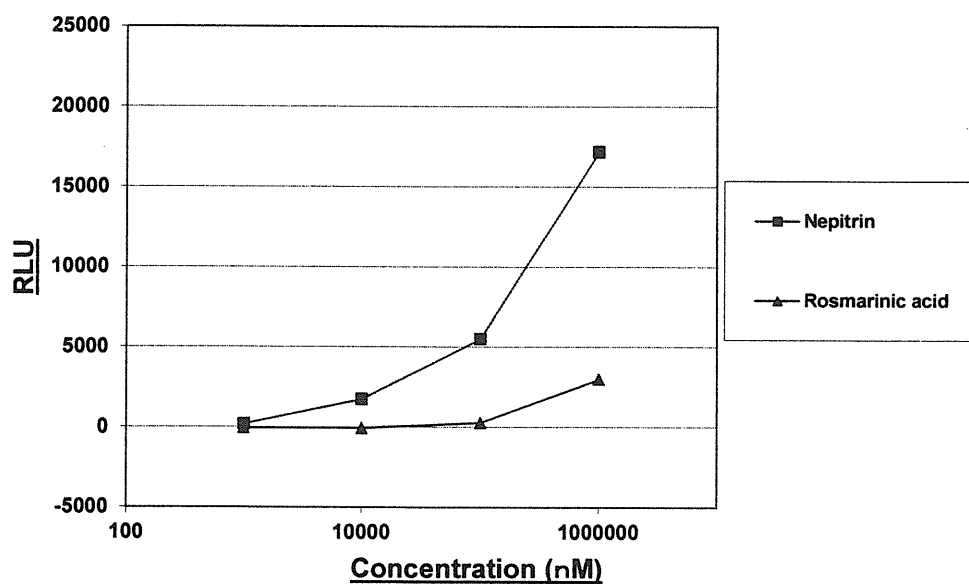


図3. (A) 化合物1、2の化学構造
(B) 化合物1、2のAhR活性

表1. ローズマリー（原料）およびローズマリー（酢酸エチルエキス）のダイオキシン濃度

		ローズマリー （原料） ダイオキシン類濃度 （pg TEQ/g）	ローズマリー （酢酸エチルエキス） ダイオキシン類濃度 （pg TEQ/g）
ダイ オキ シン	1,3,6,8-TeCDD	—	—
	1,3,7,9-TeCDD	—	—
	2,3,7,8-TeCDD	0.017	0
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.020	0
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0040	0
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0050	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0030	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0021	0
	OCDD	0.000183	0
	Total PCDDs	0.051283	0
ジ ベン ゾ フラン	1,2,7,8-TeCDF	—	—
	2,3,7,8-TeCDF	0.0063	0
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.0012	0
	2,3,4,7,8-PeCDF	0	0
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0050	0
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0060	0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.040	0
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0014	0
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00020	0
	OCDF	0.000033	0
Total PCDFs	0.060133	0	
Total (PCDDs+PCDFs)		0.111416	0
コ プ ラ ナ ー P C B	3,4,4',5-TeCB (#81)	0.000060	0.00027
	3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.00038	0.0011
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.056	0.10
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0	0
	Total Non-ortho PCBs	0.05644	0.10137
	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0000102	0
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.00045	0.000189
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.000189	0.000123
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0000144	0.000015
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.000024	0.000018
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.000042	0.000027
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.000015	0.000018
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.0000051	0	
Total Mono-ortho PCBs	0.0007497	0.00039	
Total Coplanar PCBs		0.0571897	0.10176
Total TEQ		0.17	0.10

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
(2) 食品中 PCB 代謝物の分析法開発に関する研究

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 天倉 吉章 松山大学 薬学部

研究要旨

食品中の PCB 代謝物の分析法開発に関する研究を行った。食品中 OH-PCBs の抽出法・精製法に関する基礎的な検討を行った。OH-PCBs 標準品をアルカリ分解してヘキサン転溶を試みたところ、回収は得られなかった。硫酸処理では 5~7 塩素化体で良好な回収率が得られ、精製法として有効な手段と考えられた。各種固相抽出カラムにおける OH-PCBs 標準品の溶出挙動を調べたところ、通常の PCBs よりも固相への吸着性が強く、アセトン・メタノール等の高極性溶媒で溶出可能なことが分かった。高速溶媒抽出法での標準品回収率は高塩素化体ほど高くなり、特に 5~7 塩素化体は 100% 付近の良好な回収率が得られた。

従来法 (誘導体化法) における目的化合物の誘導体化反応率を調べた。誘導体化試薬の濃度を一定にして前駆体 (OH-PCBs) の濃度 (量) を変えても反応率に影響は認められなかった。また、同じ異性体でも反応率は変動しやすく、反応の制御が困難であることが分かった。同じ塩素数の異性体で比較した場合、異性体間で反応率は大きく変動し、反応率が 2 倍以上異なる異性体もあった。OH-PCBs を誘導体化法で定量する場合は、測定値が真値から外れやすいことが示唆された。

昨年度の本分担研究で確立した OH-PCBs の機器分析法 (非誘導体化法) を用いて、比較的高濃度の PCB を含む水試料の分析に適用した。その結果、OH-PCBs と推測される化合物を検出し、昨年度確立した機器分析法が実試料分析に有効であることが分かった。また、誘導体化操作の有無や抽出方法の違いで定量値に差が生じることを示した。

研究協力者

福岡県保健環境研究所
堀 就英、安武大輔
国立医薬品食品衛生研究所
堤 智昭

境媒体において、種々の PCB 代謝物が検出されている¹⁾⁻³⁾。これは環境中に残留する PCB が生物代謝されて生成したと考えられており、一部の PCB 代謝物は母化合物の PCB よりも強い毒性を有することが示されている⁴⁾。代表的な PCB 代謝物である PCB 水酸化体 (OH-PCBs) は、ヒト体内で血液中の甲状腺ホルモン輸送タンパ

A. 研究目的

近年、環境水や底質、生物試料等の環

ク質と高い親和性を有し、結果として甲状腺ホルモン量の低下をもたらすとされている⁵⁾。

これまでに食品中の PCB 代謝物の化学分析法は確立されておらず、PCB 代謝物の食品汚染度や残留実態は明らかでない。また環境試料の分析事例の報告があるが、その方法を食品にそのまま適用できるかは明らかでない。食品試料に特有の脂肪や色素成分を効果的に取り除き、OH-PCBs を高精度に測定できる試験法の確立が望まれる。平成 22 年度の本分担研究では、OH-PCBs を誘導体化せずに HRGC/HRMS で測定し、従来の誘導体化法と同等の検出感度が得られる測定条件を確立した⁶⁾。

平成 23 年度は、①食品中 OH-PCBs の抽出法並びに精製法の検討、②従来法（誘導体化法）における OH-PCBs 各異性体の誘導体化反応率の検討、③PCB を含む水試料をモデル試料とした非誘導体化法による OH-PCBs 分析の試行、の各項目について行った。

B. 研究方法

1. 試料・試薬等

1.1 標準物質

食品中 OH-PCBs の精製法及び抽出法の検討に標準溶液の組成等を表 1 に示した。OH-PCBs のクリーンアップスパイク用標準品溶液は、Wellington Laboratories 社製の MHPCB-MXA を用いた。本製品は、¹³C でラベル標識された PCB の 1 水酸化物 7 種類（2～7 塩素化体）を各々 5 µg/mL 含有する混合溶液である。上記混合標準溶液をノナンで希釈して 10 ng/mL 溶液を調製し、実験に使用した。OH-PCBs の添加回収率算出のために用いたシリンジスパイク用の標準品溶液は、¹³C でラベル標識された PCDD、PCDF 及び PCB の 5 化合物を各々 10 ng/mL 含有する混合溶液（ノナン溶液）

を調製し、使用した。

OH-PCBs の誘導体化率に関する検討には、38 種類の OH-PCBs 標準品の混合溶液（Accu Standard 製）を用いた。標準溶液の組成は平成 22 年度の本分担研究報告書に記載の通りであった⁶⁾。

1.2 試薬及び器材

ヘキサン、アセトン、エタノール及びノナンは関東化学製のダイオキシン類分析用を、アセトニトリル、メタノール、蒸留水（ヘキサン洗浄品）及び無水硫酸ナトリウムは同社製の残留農薬・PCB 試験用を用いた。トルエンは和光純薬工業製のダイオキシン類分析用を、硫酸ジメチル、水酸化カリウム（KOH）は同社製の特級試薬を、濃硫酸は同社製の有害金属測定用を使用した。

珪藻土は International Sorbent Technology 製の BULK ISOLUTE SORBENT HM-N を用いた。エムポアディスクは住友スリーエム製を、PCB 分析用前処理カラムは Supelclean Sulfoxide 3g/6mL（Sigma-Aldrich 製、以下「スルホキシドカラム」）を、フロリジルカートリッジカラムは Waters 製の Sep-pak Vac Florisil（500 mg）及び Sep-pak Plus Florisil（910 mg）をそれぞれ使用した。

2. 機器および使用条件

2.1 高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計（HRGC/HRMS）

HRGC/HRMS は下記のシステムを使用し、OH-PCBs の測定条件は表 2 に示した。

HRGC : Agilent 6890N

HRMS : Micromass AutoSpec Premier

2.2 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出（ASE）には DIONEX 社製の大容量型装置 ASE-350 を使用した。抽出条件は下記の通りであった。

セル温度：150℃、セル圧力：1500psi、
加熱時間：7分、静置時間：12分、抽出サ
イクル数：3

3. 実験操作

3.1 OH-PCBs 標準品の酸及びアルカリに 対する安定性

濃硫酸または1mol/L KOH・エタノール
溶液20 mLを50 mL用共栓遠沈管に取り、
ヘキサン20 mLを加え、ヘキサン層に
OH-PCBsのクリーンアップスパイクを添
加し（各化合物200 pg相当）、緩やかに振
り混ぜたあと一夜静置した。遠心分離を行
い、ヘキサン層を10 mL容スピッツに取り、
窒素ガス気流下で緩やかに濃縮した。濃縮
物を1.5 mL容濃縮バイアルに移し、シリ
ンジスパイクを添加した（各化合物200 pg
相当）。最終検液量を約50 μLとし、この
うち1 μLをHRGC/HRMSに注入して測定
した。

対照試料として酸・アルカリに替えて蒸
留水を用いて上記と同様の操作を行い、測
定を行った。

3.2 スルホキシドカラムにおける OH-PCBsの溶出特性の検討

トランス油中のPCB分析前処理の標準
的方法⁷⁾に準じ、スルホキシドカラム3本
を各々アセトン10mL、ヘキサン20mLで
コンディショニングした。各カラムに
OH-PCBsのクリーンアップスパイクを添
加し（各化合物200 pg相当）、ヘキサン
6mLを負荷して溶出液を分取した。次いで
ヘキサン20mLで溶出させて分画した。さ
らに以下の3種類の溶媒を各々のカラムに
負荷し、溶出液を分取した。

①アセトン・ヘキサン（1：1）10mL×2
回

②アセトン・メタノール（1：1）10mL×
2回

③アセトン 10mL×2回

各々の溶出液を3.1項と同様の方法で濃
縮して測定試料を調製した。

3.3 フロリジルカラムにおける OH-PCBs の溶出特性の検討

2種類のフロリジル固相カートリッジカ
ラム（Sep-pak Vac Florisil（500 mg）及び
Sep-pak Plus Florisil（910 mg））につい
て検討した。各々をヘキサン10mLでコン
ディショニングし、OH-PCBsのクリーンア
ップスパイクを添加し（各化合物200 pg
相当）、ヘキサン10mLを負荷して溶出液
を分取した。さらに3.2項と同様の3種類
の異なる溶媒を同様の操作でカラムに負
荷し、溶出液を分取した。各々の溶出液
は3.1項と同様の方法で濃縮を行い、測
定試料を調製した。

3.4 OH-PCBsの抽出法に関する検討

ASE-350用のステンレス製抽出セル
（99mL容）に珪藻土を充填し、OH-PCBs
のクリーンアップスパイクを添加し（各化
合物200 pg相当）、セルキャップを装着
して抽出装置に装着し、抽出を行った。得
られた抽出液を2～3mLになるまで減圧濃
縮し、ヘキサンで10mL容の先細型スピ
ッツ管に移して試料液の全量を5mL程度
とし、濃硫酸1mLを添加し一夜放置した
（硫酸処理）。試料を遠心分離し、上澄
みのヘキサン層を別のスピッツ管に取り、
窒素ガス気流下で穏やかに濃縮し、濃縮
物を1.5 mL容濃縮バイアルに移し、シリ
ンジスパイクを添加した（各化合物200
pg相当）。最終検液量を約50 μLとし、
このうち1 μLをHRGC/HRMSに注入
して測定した。

3.5 OH-PCBsの誘導体化反応における誘 導体化反応率の算出

OH-PCBsの誘導体化操作は、先山らの

方法²⁾に従って行った(図1)。38種類のOH-PCBs標準混合溶液(ヘキサン溶液)を10 mL容共栓スピッツ管に取り、窒素ガスで乾固寸前まで濃縮した。3 mol/L KOH・エタノール溶液(10%含水)0.2 mLを添加し、硫酸ジメチル0.5 mLを加え、OH-PCBsのメトキシ化を行った。発泡に注意しながら3 mol/L KOH・エタノール溶液(10%含水)を0.5 mLずつ加え、最終的に4 mLとした。次に5% NaCl水溶液を4 mL加えて沈殿物を溶解させた。ここで、ヘキサン2 mLで振とう抽出を2回行い、誘導体化されたOH-PCBs(OMe-PCBs)を抽出した。ヘキサン層を合わせ、5% NaCl水溶液6 mLで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素ガス気流で乾固寸前まで濃縮した後、シリンジスパイクを添加し(200 pg相当)最終検液とした。OMe-PCB標準物質とシリンジスパイクの混合溶液を別途調製して測定し、得られたRRF値を用いてOH-PCBの誘導体化物(OMe-PCBs)を定量し、誘導体化反応率を算出した。

3.6 非誘導体化法による水試料中のOH-PCBs分析

非誘導体化法によるOH-PCBs分析法を検証するため、比較的高濃度のPCBを含む水試料(以下、水試料)を用いてOH-PCBsの測定を行った。

水試料からのOH-PCBsの抽出は、エムポアディスクを用いた固相吸着-トルエンソックスレー抽出及びジクロロメタンによる液-液振とう抽出の二つの方法を並行して行い、抽出法による違いを併せて検討した(図2)。

固相吸着-トルエンソックスレー抽出では、エムポアディスクに水試料を負荷し、有機化合物を吸着させた。得られたろ紙及び固相からソックスレー抽出器を用いて

OH-PCBsを含む有機化合物を抽出した。抽出液をロータリーエバポレータで濃縮し、ヘキサンに転溶した。一方、ジクロロメタンによる振とう抽出では、水試料の1/10量のジクロロメタンを加え、振とう機で20分間振とうした。抽出操作は2回行い、集めた抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧濃縮してヘキサンに転溶した。

以下の操作は、両抽出法について共通の操作とした。抽出液にクリーンアップスパイク(200 pg相当)を添加し、フロリジルカートリッジカラム(Sep-Pak Plus Florisil)で精製を行った。ヘキサンでカラムをコンディショニングした後、抽出液を負荷し、5% エーテル/ヘキサン6 mLで試料に含まれるPCBs等を溶出させ、次にOH-PCBs等を溶出させるために50% アセトン/ヘキサン6 mLを負荷し溶出液を分取した。

ここで誘導体化反応の有無による定量結果比較のため、アセトン/ヘキサン画分を二等分し、一方は窒素ガス気流で濃縮し、シリンジスパイク(200 pg)を添加し、試料中OH-PCBsをHRGC/HRMSで測定した。他方は、前項で示した方法を用いて溶液中のOH-PCBsをOMe-PCBに誘導体化した。誘導体化後、再度フロリジルカラムによる精製を行い、OMe-PCBsを5% エーテル/ヘキサン6 mLで溶出させ、上記と同様の操作で測定試料を調製した。

C. 研究結果及び考察

1. OH-PCBs分析における精製法の検討

OH-PCBsのアルカリ分解操作及び硫酸処理操作における当該化合物の回収率の検討結果を表3に示す。

1 mol/L KOH・エタノールによるアルカリ条件下では、4回繰り返し試験のいずれからでもOH-PCBsは検出されず、結果として全異性体の回収率はゼロとなった。一方、硫酸酸性下では2~4塩素化体

(^{13}C -4OH-CB12、 ^{13}C -4OH-CB29 及び ^{13}C -4OH-CB61)は全く検出されなかったが、5～7 塩素化体 (^{13}C -4OH-CB120、 ^{13}C -4OH-CB159、 ^{13}C -4OH-CB172 及び ^{13}C -4OH-CB187)が検出され、算出した平均回収率は70～83%の範囲であった。対照実験として行った蒸留水からの回収率 (n=4)は、2～4 塩素化体で平均55～79%、5～7 塩素化体で平均50～86%であった。

以上の結果から、OH-PCBs (4～7 塩素化体)は、アルカリ処理後のヘキサン抽出が困難であり、これは分解などの分子構造変化によるものと考えられた。アルカリ分解・溶媒抽出は、食品試料、主に魚介類等の動物性食品におけるダイオキシン類や PCBs の分析にしばしば適用されるが、OH-PCBs 分析には適さないことが分かった。

また、ダイオキシン類・PCBs 分析において試料中の有機物を分離・除去する手法として用いられる硫酸処理操作を適用した場合には、2～4 塩素化の低塩素化体が検出されず回収率はゼロとなった。しかし5～7 塩素化の異性体は平均で64～79%と良好な回収率が安定して得られた。従って、これらの高塩素化体を分析対象とする場合には適用可能であることが示唆された。

スルホキシドカラムにおける OH-PCBs (4～7 塩素化体)の溶出挙動を表4に示した。スルホキシドカラムは DMSO/ヘキサン分配操作と同様の精製効果を有し、トランスオイル中の PCBs 分析用として市販されている。PCBs 分析のみならず、魚肉等のポリ臭素化ジフェニルエーテルの分析にも適用可能とされている⁸⁾。通常の PCBs 分析に適用した場合、サンプル負荷後のヘキサン 6mL にはオイル成分が溶出し(第1画分)、次いでヘキサン 20mL に大部分の PCBs が溶出する(第2画分)。OH-PCBs (4～7 塩素化体)を同じ使用条件下で回収

試験を行ったところ (n=4)、第一、第二の両画分に OH-PCBs の溶出は認められなかった。スルホキシドカラム内に保持された OH-PCBs を溶出させるために、異なる3種の溶媒、すなわちアセトン・ヘキサン (1:1)、アセトン・メタノール (1:1) 及びアセトンの各 20mL (10mL×2) を負荷し、得られた溶出液を分析した。その結果、すべての溶媒で2～4 塩素化 OH-PCBs の溶出が確認されたが、5～7 塩素化体の回収率は総じて低かった。以上の結果から、スルホキシドカラムにおいて、OH-PCBs は PCBs よりも固相への吸着性が強く、PCBs 分析の使用条件では溶出が困難であった。また、高極性溶媒で溶出させた場合、高塩素化体になるほど溶出しにくい傾向が認められた。

フロリジルカラムにおける OH-PCBs の溶出挙動は、担体の充填量の異なる2種類の製品を使用して検討した。この結果を表5に示す。Sep-pak Vac Florisil (500 mg) 及び Sep-pak Plus Florisil (910 mg) とともに、最初のヘキサン 10mL で OH-PCBs は溶出しなかった。当該画分は大部分の PCBs (3～10 塩素化物)の溶出位置であることが明らかであり、フロリジルカラムにおける OH-PCBs と PCBs の溶出挙動は異なることが分かった。カラム内に保持された OH-PCBs を溶出させるために、異なる3種の溶媒、すなわちアセトン・ヘキサン (1:1)、アセトン・メタノール (1:1) 及びアセトンの各 10mL を負荷し、得られた溶出液を分析した。Sep-pak Vac Florisil (500 mg) では、アセトン・メタノール (1:1) を用いた場合、2～4 塩素化体の回収率が39～50%となり、5～7 塩素化体の溶出は認められなかった。その他の溶媒では2～4 塩素化体の回収率は良好であったが、5～7 塩素化体の回収率は総じて低かった。Sep-pak Plus Florisil (910 mg) では、どの

溶媒を用いた場合も 2~4 塩素化体の回収率は良好であった。5~7 塩素化体の回収率をみると、さきの Sep-pak Vac Florisil (500 mg) の場合と異なり、アセトン・メタノール (1:1) を用いた場合に 36~104% の良好な値が得られた。以上の結果、フロリジルカラムではスルホキシドカラムと同様に、OH-PCBs の固相への吸着性は高く、PCBs 分析の試験条件を適用しても溶出が困難であった。また、高極性溶媒による溶出を試みたところ、Sep-pak Plus Florisil (910 mg) にアセトン・メタノール (1:1) を用いた場合に比較的少量の溶媒量で回収できることが分かった。

2. OH-PCBs 分析における抽出法の検討

ASE を用いて標準品の抽出回収試験を行った結果を表 6 に示す。

抽出溶媒にはアセトニトリルとアセトン・ヘキサン (1:1) を用いた。両抽出溶媒とも得られた抽出液を濃縮すると淡褐色を呈した。これは珪藻土に含まれる有機物が溶出したためと考えられた。抽出液の着色の度合いはアセトン・ヘキサン (1:1) の方が顕著であり、有機物の溶出量が多いと考えられた。両抽出溶媒の濃縮物をこのまま HRGC/HRGC に注入することは困難と考えられたため、約 5mL の濃縮液に対し約 1mL の濃硫酸を加えて精製し、測定試料とした。

抽出溶媒にアセトニトリルを用いた場合、各異性体の回収率は低塩素化体ほど低くなる傾向が認められた。3 回繰り返し試験における異性体別の平均回収率を見ると、2 塩素化体の ^{13}C -4OH-CB12 で 12% であった。3 塩素化体の ^{13}C -4OH-CB29 では 46%、4 塩素化体の ^{13}C -4OH-CB61 は 55% であり、5~7 塩素化体は 100% 付近の安定した良好な回収率が得られた。

抽出溶媒にアセトン・ヘキサン (1:1)

を用いた場合は、標準物質の回収率が 97~310% となり、回収率の評価が困難であった。珪藻土由来の有機物の溶出量が多く、硫酸処理を行っても当該物質を十分に除去できなかったため、定量値の精度が悪化したと考えられた。以上の結果から、珪藻土からの有機物の溶出が少なく、高い回収率が安定的に得られたアセトニトリルを抽出溶媒に用い、今後の検討を継続する計画である。

前項で行った硫酸処理実験では、2~4 塩素化体が全く回収できなかったが、ASE から得られた抽出液を硫酸処理した本項の実験では、特に低塩素化体の回収率が改善した。このことから、OH-PCBs 分析における硫酸処理時の回収率は、試験条件 (用いる濃硫酸の量、濃硫酸と目的物質との相対比、目的物質の希釈率等) によって変動することが示唆された。

3. OH-PCBs の誘導体化反応における誘導体化反応率

OH-PCBs の誘導体化反応率を検討した結果を表 7 に示す。OH-PCBs の各異性体濃度を 0.5~10 pg の範囲で変えた場合、変動係数 (CV) はいずれも約 10% であり、反応率は大きく変わらなかった。

塩素数で比較した場合、塩素数が同じであっても反応率が大きく変動した。特に、標準物質の反応量を 5 pg とした際の 5 塩素化 OH-PCBs の反応率は、48%~204% の範囲となり、最小値と最大値の差は 156% であった。一般的に、誘導体化法による化学物質の定量では、測定対象物質と同位体の内部標準物質が 1 対 1 の対応であり、反応率の変動による影響を、ほぼ無視することができる。しかし、OH-PCBs の測定では、限られた数種類の同位体で数多くの異性体を定量することとなるため、今回明らかとなった反応率の相違や変動は定量値の

精度に少なからず影響すると考えられた。

本項の検討結果から、誘導体化反応率は OH-PCBs 濃度に依存しないことが分かったが、塩素数や水酸基の置換位置によって、反応率が大きく変わることが分かり、真値からの誤差が生じやすいと考えられた。したがって、OH-PCBs の測定では、誘導体化せずに OH-PCBs をそのまま GC/MS で測定すると、誤差や変動が少なく精度の高い分析が実施可能と考えられた。

4. 非誘導体化法の水試料中 OH-PCBs 分析への適用

水試料中の OH-PCBs を測定した結果を表 8 に示す。表中①は、ソックスレー抽出で誘導体化せずに OH-PCBs を測定した結果を、②は液-液振とう抽出で誘導体化せずに OH-PCBs を測定した結果を、③はソックスレー抽出で誘導体化して OMe-PCBs を測定した結果を、④は液-液振とう抽出で誘導体化して OMe-PCBs を測定した結果を示す。なお、表中の NA との記載は、機器条件の都合から測定を実行しておらずデータ未取得の異性体を示す。また Σ OH-PCBs の表記は、同位体比が適切だった全てのピークを OH-PCBs 異性体としてアサインし、濃度の総和を求めたものである。

測定例として 4 塩素化 OH-PCBs 測定時のクロマトグラム(条件①~④)を図 3 に示す。非誘導体化法による OH-PCBs の測定(①及び②)では、特徴的な二本のピークを有するクロマトグラムが得られた。同様のクロマトグラムが誘導体化法による OMe-PCBs 測定(③及び④)においても認められ、誘導体化反応によって OH-PCBs の各異性体に対応するメトキシ体の生成を確認することができた。

表 8 に示すように、今回使用した水試料では、定性可能な 4 塩素化体以上の

OH-PCBs はほとんど検出されなかった。

Σ OH-PCBs 濃度を抽出法で比較した場合(①と②の比較及び③と④の比較)、ソックスレー抽出で高い濃度が検出された。特に、低塩素化体の OH-PCBs 濃度が高くなる傾向が顕著であった。これは、一般に PCBs は塩素数が少ないほど水溶解性が高く、さらに OH-PCBs では水酸基の存在によって水溶解度が高くなり、OH-PCBs の液-液振とう抽出ではジクロロメタンで抽出されにくかったためと考えられる。従って、水試料からの OH-PCBs の抽出は、室温でジクロロメタンを用いる液-液振とう抽出よりも加熱してトルエンを用いるソックスレー抽出の方が有効と考えられた。

誘導体化操作の有無で結果を比較すると、誘導体化した場合の OMe-PCBs 濃度が非誘導体化法に比べて高くなった。これは、前項の OH-PCBs の誘導体化反応率の検討で示したように、誘導体化率が異性体によって異なるため、両者の定量値に差が生じたものと推察される。

本検討で用いた水試料中の Total OH-PCBs 濃度を求めたところ、540 pg/L であった(①の測定条件の結果)。環境水質中 OH-PCBs 濃度の実測例として、琵琶湖(瀬田川)における 150 pg/L や金生川(愛媛県四国中央市川之江)の 23 pg/L が報告されている⁹⁾。本項で使用した水試料は高濃度の PCB を含むため、これまでの環境水質の測定事例に比べて高い濃度を示したものと考えられる。

D. 結論

食品中のダイオキシン類・PCBs 分析で繁用される実験操作(アルカリ分解、硫酸処理)や精製用器材(各種固相抽出カラム)の適用性及び適用条件を調べた。本検討結果を踏まえ、食品中の OH-PCBs 分析法の構築に向けて今後さらに検討を加える計

画である。

今回の抽出法の検討では、高速溶媒抽出法で良好な標準品回収率が得られ、水試料を用いた実験では液-液抽出法よりもソックスレー抽出法が有効なことが分かった。高速溶媒抽出とソックスレー抽出に共通する条件は「加熱・高温」であり、OH-PCBsの抽出効率に影響を与える要因として、今後踏まえておく必要がある。

昨年度の本分担研究で、OH-PCBsのHRGC/HRMSにおける装置検出感度は、誘導体化物のOMe-PCBsとほぼ同等で遜色の無いことを明らかにした。また今年度の検討結果から、従来の誘導体化法は反応率のバラツキにより定量誤差を生じやすいことを示した。これらの結果は、非誘導体化法の優位性を示しているが、今後の食品試料の抽出・精製法の検討過程で、精製操作の効率性・有効性に重きを置いたとき、従来の誘導体化法が有利と判断する場合もある。いずれを採用するにしても、誘導体化法と非誘導体化法による定量値の同等性は確認が必要な事項であり、この意味で今回の水試料の分析事例（両法による測定値の比較）は、意義深い結果と考えられる。

E. 参考文献

- 1) Ueno D., Darling C., Alae M., Campbell L., Pacepavicius G., Teixeira C., Muir D. Detection of Hydroxylated Poly-chlorinated Biphenyls (OH-PCBs) in the Abiotic Environment: Surface Water and Precipitation from Ontario, Canada. *Environ. Sci. Technol.* (2007) 41, 1841- 1848
- 2) 先山孝則、奥村為男、森義明 水環境中の水酸化 PCB について. 第 14 回環境化学討論会要旨集、(2005)498-499
- 3) Kunisue T., Tanabe S. Hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in the blood of mammals and birds from Japan:

lower chlorinated OH-PCBs and profiles. *Chemosphere* (2009) 74, 950-961

- 4) William P. Flanagan, Ralph J. May, Metabolite detection as evidence for naturally occurring aerobic PCB biodegradation in Hudson River sediments. *Environ. Sci. Technol.* (1993) 27, 2207-2212
- 5) 黒田純子、永田功、黒田洋一郎 低濃度水酸化 PCB による甲状腺ホルモン依存性小脳プルキンエ細胞発達分化の阻害. 環境ホルモン学会研究発表会要旨集、6、374
- 6) 平成 22 年度厚生労働科学研究費補助金、食品の安心・安全確保推進研究事業「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、難分解性汚染物 (POPs) の摂取量推定に必要な分析法の開発」研究分担報告書.
- 7) 絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(第 3 版)環境省 (2011).
- 8) 岩村幸美、陣矢大助、門上希和夫:スルホキシドカラムクリーンアップを用いた底質及び魚肉試料中ポリ臭素化ジフェニルエーテルの分析. *環境化学*、19、527-535 (2009).
- 9) 難波智史、松田宗明、河野公栄、森田昌敏:水生生物とその周辺環境中における水酸化 PCB の挙動. 第 18 回環境化学討論会要旨集、(2009)438-439.

F. 研究業績

1. 論文発表

- 1) Yasutake, D., Hori, T., Kurokawa, Y., Kajiwara, J., Tsutsumi, T., Amakura, Y. : The Measurement of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls without Derivatization using a high-resolution gas chromatograph / high-resolution mass spectrometer. *Organohalogen Compounds* 73, 625-628 (2011).

2. 学会発表

- 1) 安武大輔、堀就英、黒川陽一、梶原淳睦、堤智昭、天倉吉章：誘導体化を必要としない水酸化ポリ塩化ビフェニル (OH-PCBs) 測定が可能なキャピラリーカラムの検討. 第 20 回環境化学討論会 (2011.7).
- 2) Yasutake, D., Hori, T., Kurokawa, Y., Kajiwara, J., Tsutsumi, T., Amakura, Y. : The Measurement of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls without Derivatization using a high-resolution gas chromatograph / high-resolution mass spectrometer. Dioxin 2011 (31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs)) (2011.8).
- 3) 堀就英、安武大輔、黒川陽一、梶原淳睦、堤智昭、天倉吉章：食品中の水酸化 PCBs 分析法の検討. 第 48 回全国衛生化学技術協議会年会 (2011.11)

表 1 OH-PCBs 測定に使用した標準物質

クリーンアップスパイク用溶液

化合物名	略称	濃度 (ug/mL)
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol	¹³ C ₁₂ -4-OH-CB12	5
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol	¹³ C ₁₂ -4-OH-CB13	5
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol	¹³ C ₁₂ -4-OH-CB14	5
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol	¹³ C ₁₂ -4-OH-CB15	5
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol	¹³ C ₁₂ -4-OH-CB16	5
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol	¹³ C ₁₂ -4-OH-CB17	5
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol	¹³ C ₁₂ -4-OH-CB18	5

シリンジスパイク用溶液

化合物名	略称	濃度 (ng/mL)
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	¹³ C ₁₂ -1234-TCDD	10
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,8,9-Heptachlorodibenzofuran	¹³ C ₁₂ -1234689-HpCDF	10
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5-Tetrachlorobiphenyl	¹³ C ₁₂ -PCB70	10
¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-Pentachlorobiphenyl	¹³ C ₁₂ -PCB111	10
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	¹³ C ₁₂ -PCB138	10

表 2 OH-PCBs 測定における MS モニターイオン及び GC 条件

水酸化PCB	モニターイオン	
	定量用	確認用
Hydroxy-monochlorobiphenyl (OH-MonoCB)	204.0342	206.0312
Hydroxy-dichlorobiphenyl (OH-DiCB)	237.9952	239.9923
Hydroxy-trichlorobiphenyl (OH-TriCB)	273.9533	271.9562
Hydroxy-tetrachlorobiphenyl (OH-TetraCB)	307.9143	305.9173
Hydroxy-pentachlorobiphenyl (OH-PentaCB)	341.8754	339.8783
Hydroxy-hexachlorobiphenyl (OH-HexaCB)	375.8364	377.8334
Hydroxy-heptachlorobiphenyl (OH-HeptaCB)	409.7974	411.7945
シリンジスパイク	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	

	GC条件
注入口温度	280 °C
注入方法	Splitless
注入量	1 µL
Heガス流量	1.3 mL/min
昇温条件	120°C(1min)→30°C/min→180°C→5°C/min→275°C→40°C/min→310°C
イオン源温度	270 °C
トランスファー温度	280 °C

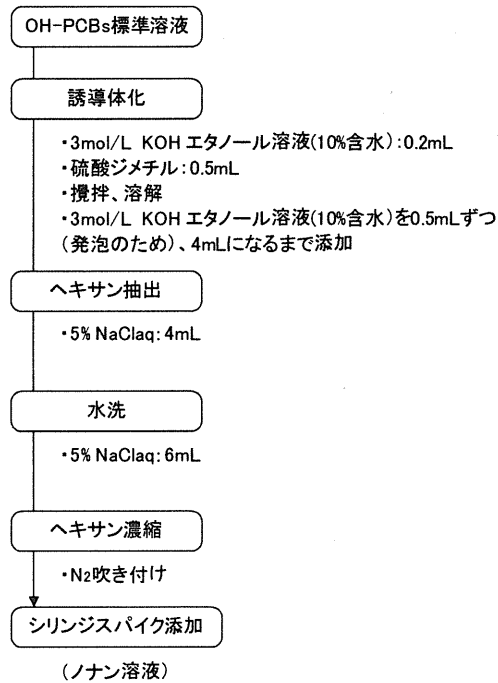


図1 OH-PCBs 標準品の誘導體化フロー

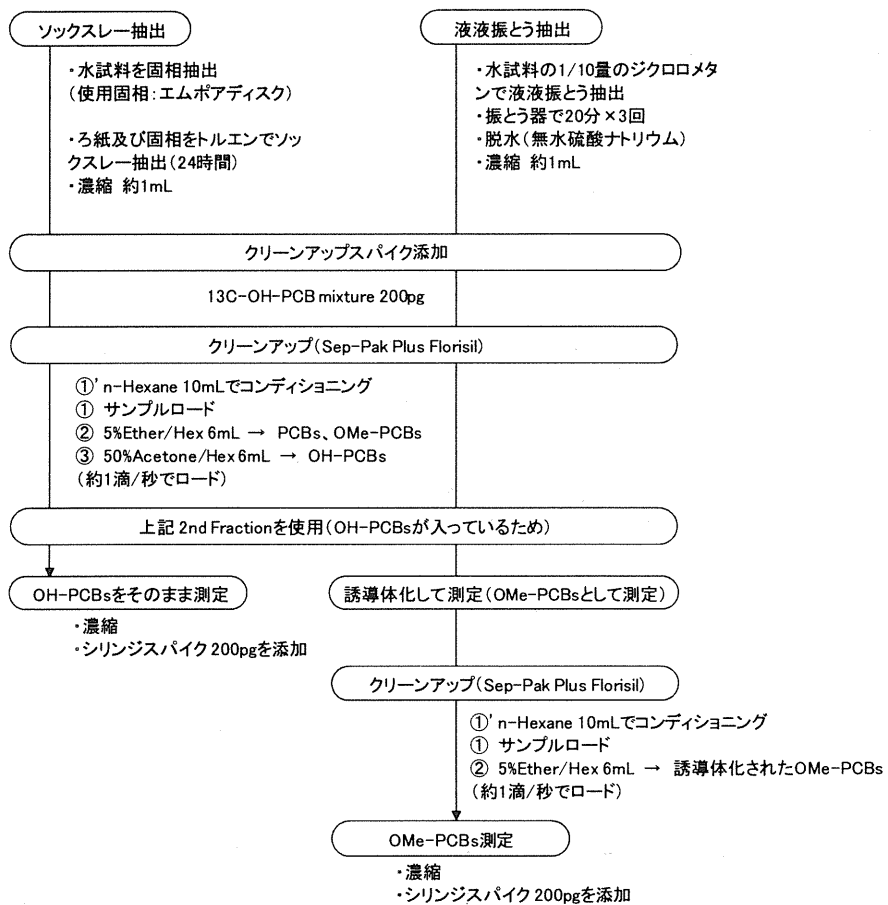


図2 水試料中の OH-PCBs 分析フロー

表 3 硫酸処理及びアルカリ分解操作における OH-PCBs 標準品の回収率

蒸留水									
化合物名	回収率(%)				最小	最大	平均		
	1	2	3	4					
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol	58	62	58	39	39	62	54		
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol	82	62	100	73	62	100	79		
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol	74	74	75	69	69	75	73		
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol	80	71	93	74	71	93	79		
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol	80	83	103	78	78	103	86		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol	55	39	61	44	39	61	50		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol	87	70	75	68	68	87	75		

硫酸									
化合物名	回収率(%)				最小	最大	平均		
	1	2	3	4					
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0	0		
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0	0		
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0	0		
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol	96	93	85	83	83	96	89		
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol	97	92	77	70	70	97	84		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol	77	93	38	49	38	93	64		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol	92	91	67	71	67	92	80		

アルカリ									
化合物名	回収率(%)				最小	最大	平均		
	1	2	3	4					
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol	0	0	0	0	-	-	0		
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol	0	0	0	0	-	-	0		
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	-	-	0		
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	-	-	0		
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	-	-	0		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	-	-	0		
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	-	-	0		

表 4 スルホキシドカラムにおける OH-PCBs 標準品の回収率

化合物名	回収率(%)					
	第1画分 ヘキサン6mL			第2画分 ヘキサン20mL		
	1	2	3	1	2	3
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0

化合物名	回収率(%)					
	アセトン・ヘキサン		アセトン・メタノール		アセトン	
	第3画分 (10mL)	第4画分 (10mL)	第3画分 (10mL)	第4画分 (10mL)	第3画分 (10mL)	第4画分 (10mL)
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol	55	37	25	1	85	3
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol	103	31	77	0	101	0
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol	78	18	57	0	74	8
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol	1	0	8	22	3	0
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol	0	0	9	17	0	0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol	0	0	0	0	0	0

表5 フロリジルカラムにおける OH-PCBs 標準品の回収率

a) Sep-pak Vac Florisil(500 mg)

化合物名	回収率(%)						
	第1画分			第2画分			
	ヘキサン10mL			アセトン・ヘキサン (10mL)	アセトン・メタノール (10mL)	アセトン (10mL)	
	1	2	3				
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol		0	0	0	106	39	114
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol		0	0	0	98	50	108
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol		0	0	0	97	50	126
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol		0	0	0	11	0	4
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol		0	0	0	5	0	4
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol		0	0	0	19	0	129
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol		0	0	0	13	0	39

b) Sep-pak Plus Florisil(910 mg)

化合物名	回収率(%)						
	第1画分			第2画分			
	ヘキサン10mL			アセトン・ヘキサン (10mL)	アセトン・メタノール (10mL)	アセトン (10mL)	
	1	2	3				
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol		0	0	0	120	119	116
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol		0	0	0	107	106	115
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol		0	0	0	121	113	111
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol		0	0	0	4	104	0
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol		0	0	0	6	90	0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol		0	0	0	40	44	0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol		0	0	0	14	36	0

表6 高速溶媒抽出における OH-PCBs 標準品の回収率 (抽出溶媒: アセトニトリル)

化合物名	回収率(%)			最小	最大	平均
	1	2	3			
¹³ C ₁₂ -3',4'-Dichloro-4-biphenylol	12	12	12	12	12	12
¹³ C ₁₂ -2',4',5'-Trichloro-4-biphenylol	40	43	55	40	55	46
¹³ C ₁₂ -2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol	49	54	61	49	61	55
¹³ C ₁₂ -2',3,4',5,5'-Pentachloro-4-biphenylol	119	118	104	104	119	114
¹³ C ₁₂ -2',3,3',4',5,5'-Hexachloro-4-biphenylol	99	105	102	99	105	102
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4',5,5'-Heptachloro-4-biphenylol	116	136	122	116	136	125
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,5',6-Heptachloro-4-biphenylol	90	121	96	90	121	102

表 7 OH-PCBs 標準品の誘導体化反応率

基本骨格	水酸化体	反応後 (メトキシ体)	0.5pg	1pg (n=3)	5pg	10pg	Average	標準偏差	CV
Chlorobiphenyl	6-OH-CB2	6-OMe-CB2	82%	70%	90%	64%	77%	11%	15%
	4-OH-CB1	4-OMe-CB1	78%	84%	96%	71%	82%	10%	13%
	4-OH-CB2	4-OMe-CB2	69%	60%	65%	56%	62%	6%	9%
	4'-OH-CB3	4'-OMe-CB3	53%	56%	69%	45%	55%	10%	18%
		Average	71%	67%	80%	59%	69%	9%	13%
	max-min	29%	28%	30%	26%	27%	2%	6%	
Dichlorobiphenyl	2'-OH-CB9	2'-OMe-CB9	94%	77%	95%	69%	84%	12%	15%
	3'-OH-CB9	3'-OMe-CB9	48%	43%	51%	39%	45%	6%	12%
	4-OH-CB14	4-OMe-CB14	72%	71%	80%	61%	71%	8%	11%
	2'-OH-CB5	2'-OMe-CB5	48%	37%	43%	32%	40%	7%	17%
	2'-OH-CB12& 4'-OH-CB9	2'-OMe-CB12& 4'-OMe-CB9	66%	59%	71%	54%	63%	7%	11%
	Average	66%	57%	68%	51%	61%	8%	13%	
	max-min	46%	41%	52%	37%	44%	6%	15%	
Trichlorobiphenyl	2'-OH-CB30	2'-OMe-CB30	54%	44%	53%	46%	49%	5%	10%
	6'-OH-CB18	6'-OMe-CB18	45%	41%	45%	39%	43%	3%	7%
	3'-OH-CB30	3'-OMe-CB30	75%	63%	75%	62%	69%	7%	10%
	4'-OH-CB26	4'-OMe-CB26	91%	77%	80%	78%	81%	6%	8%
	4'-OH-CB30	4'-OMe-CB30	59%	53%	61%	56%	57%	4%	6%
	Average	65%	56%	63%	56%	60%	5%	8%	
	max-min	46%	36%	35%	40%	39%	5%	13%	
Tetrachlorobiphenyl	2'-OH-CB61& 4'-OH-CB72	2'-OMe-CB61& 4'-OMe-CB72	57%	48%	28%	50%	46%	12%	27%
	2'-OH-CB65	2'-OMe-CB65	59%	49%	53%	51%	53%	4%	8%
	6'-OH-CB69	6'-OMe-CB69	80%	69%	72%	67%	72%	6%	8%
	3'-OH-CB61	3'-OMe-CB61	85%	82%	81%	81%	82%	2%	2%
	3'-OH-CB65	3'-OMe-CB65	104%	94%	97%	93%	97%	5%	5%
	4'-OH-CB50	4'-OMe-CB50	76%	79%	80%	78%	78%	2%	2%
	4'-OH-CB61	4'-OMe-CB61	94%	104%	106%	101%	101%	5%	5%
	4'-OH-CB69	4'-OMe-CB69	113%	96%	101%	98%	102%	8%	7%
	4'-OH-CB65	4'-OMe-CB65	119%	103%	104%	106%	108%	7%	7%
	Average	87%	80%	80%	81%	82%	3%	4%	
	max-min	62%	55%	78%	56%	62%	11%	17%	
Pentachlorobiphenyl	6'-OH-CB106	6'-OMe-CB106	84%	85%	85%	77%	83%	4%	5%
	6'-OH-CB112	6'-OMe-CB112	108%	87%	94%	83%	93%	11%	12%
	4'-OH-CB86& 4'-OH-CB112	4'-OMe-CB86& 4'-OMe-CB112	110%	113%	119%	109%	113%	4%	4%
	4'-OH-CB93	4'-OMe-CB93	117%	119%	120%	116%	118%	2%	2%
	4'-OH-CB106	4'-OMe-CB106	210%	191%	204%	187%	198%	11%	5%
	4'-OH-CB121	4'-OMe-CB121	70%	64%	63%	58%	64%	5%	8%
	3'-OH-CB101	3'-OMe-CB101	120%	114%	122%	104%	115%	8%	7%
	4'-OH-CB101	4'-OMe-CB101	123%	107%	115%	102%	112%	9%	8%
	6'-OH-CB101	6'-OMe-CB101	58%	49%	48%	44%	50%	6%	12%
	Average	111%	103%	108%	98%	105%	6%	5%	
	max-min	152%	142%	156%	143%	148%	7%	5%	
Hexachlorobiphenyl	4'-OH-CB159	4'-OMe-CB159	70%	65%	70%	60%	66%	5%	7%
	4'-OH-CB165	4'-OMe-CB165	83%	80%	82%	70%	79%	6%	8%
Heptachlorobiphenyl	4'-OH-CB172	4'-OMe-CB172	44%	57%	55%	47%	51%	7%	13%
	Average	75%	71%	76%	65%	72%	6%	9%	

表8 PCBを含む水試料のOH-PCBs分析結果

		(単位: pg/L)			
基本骨格	水酸化体	① ソックスレー OH-PCBs	② 液液抽出 OH-PCBs	③ ソックスレー OMe-PCBs	④ 液液抽出 OMe-PCBs
MonoCB	6-OH-CB2	1.9	0.31	NA	NA
	4-OH-CB2	8.1	2.9	NA	NA
	4-OH-CB1	5.2	0.34	NA	NA
	4'-OH-CB3	6.6	2.2	NA	NA
<i>ΣMonoCB</i>		<i>170</i>	<i>46</i>	<i>NA</i>	<i>NA</i>
DiCB	2'-OH-CB9	4.7	1.5	NA	NA
	2'-OH-CB5	7.8	2.0	NA	NA
	4-OH-CB14	18	6.0	NA	NA
	2'-OH-CB12	15	1.6	3.1	0.52
	3'-OH-CB9	2.5	0.67	13	4.1
	4'-OH-CB9	0.46	0.44	30	5.9
<i>ΣOH-DiCB</i>		<i>270</i>	<i>61</i>	<i>350</i>	<i>41</i>
TriCB	2'-OH-CB30	0.96	0.59	7.9	9.5
	4'-OH-CB26	0.76	1.1	ND	ND
	6'-OH-CB18	1.2	0.59	1.2	1.2
	4'-OH-CB18	0.99	0.46	0.32	0.23
	4'-OH-CB30	0.083	0.10	15	7.7
<i>ΣOH-TriCB</i>		<i>35</i>	<i>25</i>	<i>100</i>	<i>67</i>
TetraCB	4'-OH-CB69	ND	ND	0.33	0.38
	6'-OH-CB69	ND	ND	ND	ND
	2'-OH-CB65	ND	ND	0.47	0.50
	4'-OH-CB72	0.94	1.2	0.20	0.23
	4'-OH-CB50	0.14	ND	0.63	0.48
	2'-OH-CB61	ND	ND	ND	ND
	3'-OH-CB65	0.10	0.11	0.51	0.36
	4'-OH-CB65	ND	ND	ND	ND
	3'-OH-CB61	ND	ND	0.14	0.12
	4'-OH-CB61	ND	ND	0.13	0.34
<i>ΣOH-TetraCB</i>		<i>61</i>	<i>31</i>	<i>86</i>	<i>84</i>
PentaCB	6'-OH-CB101	ND	ND	1.3	1.4
	3'-OH-CB101	0.28	0.13	ND	ND
	4'-OH-CB121	ND	ND	ND	ND
	4'-OH-CB101	0.69	0.45	0.048	0.034
	4'-OH-CB112	0.62	0.076	ND	ND
	6'-OH-CB112	ND	ND	ND	ND
	4'-OH-CB106	ND	ND	ND	ND
	4'-OH-CB93	ND	ND	ND	ND
	6'-OH-CB106	ND	ND	ND	ND
4'-OH-CB86	ND	ND	ND	ND	
<i>ΣOH-PentaCB</i>		<i>6.2</i>	<i>6.6</i>	<i>14</i>	<i>12</i>
HexaCB	4'-OH-CB165	ND	ND	ND	ND
	4'-OH-CB159	ND	ND	0.86	4.1
<i>ΣOH-HexaCB</i>		<i>0.61</i>	<i>0.84</i>	<i>7.0</i>	<i>10</i>
HeptaCB	4'-OH-CB172	ND	ND	NA	NA
	<i>ΣOH-HeptaCB</i>		<i>ND</i>	<i>ND</i>	<i>NA</i>
<i>Total OH-PCBs</i>		<i>540</i>	<i>170</i>	<i>560</i>	<i>210</i>

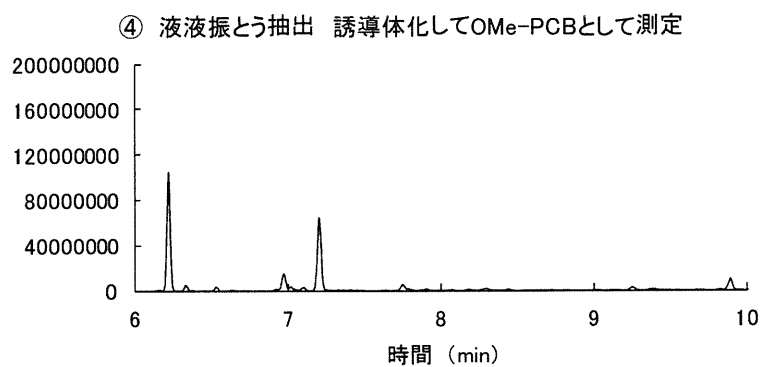
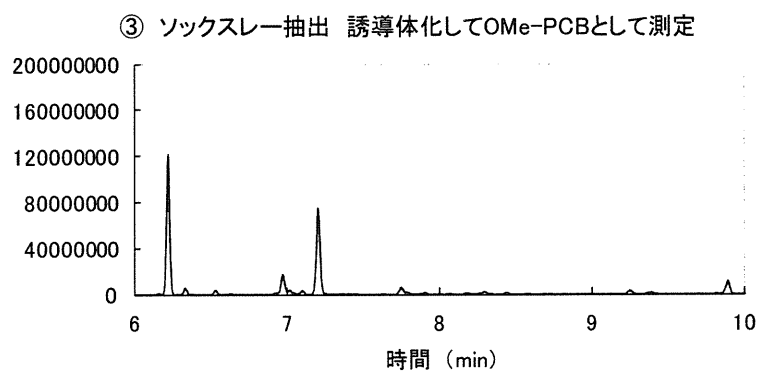
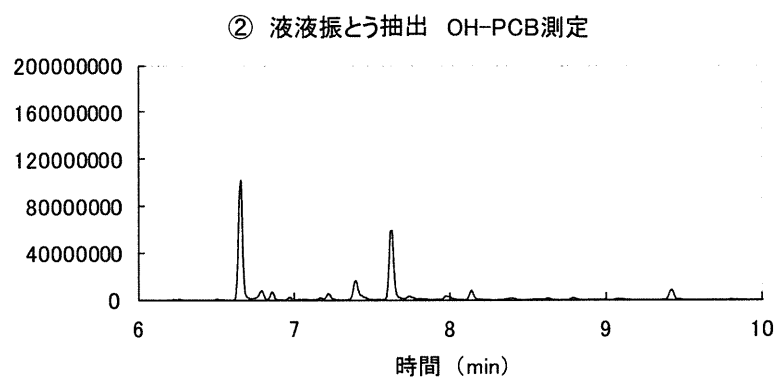
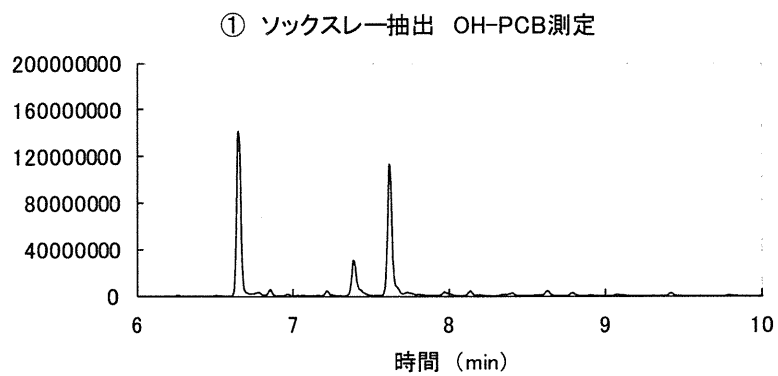


図3 PCBを含む水試料の4塩素化OH-PCBs（またはメトキシ化物）の測定クロマトグラム

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
研究分担者 天倉 吉章 松山大学 薬学部

研究要旨

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多環芳香族炭化水素 (PAHs) 16 種を対象に、GC/MS/MS を用いた分析法を検討した。重水素標識体を使用した内標準分析法の MRM 条件を設定した。また、前処理に使用する固相ミニカラムとして PSA カラムが適していることを明らかにした。考案した前処理によりウイスキー3種、魚燻製食品2種を対象に添加回収試験を実施した。ウイスキーについては PAHs16 種について良好な真度 (81.4~118.8%) および併行精度 (0.1~2.4%) が得られた。魚燻製食品については一部の PAHs で真度が 120%を超える結果となった。ただし、EU で基準値の設定が予定されている PAHs4 種については比較的良好な真度 (96.0 ~113.5%) と併行精度 (0.3~1.7%) が得られた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所
堤 智昭、足立利華

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。表 1 に PAHs16 種の構造などの情報を示した。しかしながら、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。特に BAP は諸外国で食品に基準値が設定されている場合がある¹⁾。また、EU では BAP と共に、Benzo[a]anthracene (BAA)、Chrysene (CHR)、Benzo[b]fluoranthene (BBF) を含めた PAHs4 種について 2012 年 9 月より基準値が施行される予定である²⁾。このため、少なくとも上記の PAHs4 種を網羅的に分析できる分析法の開発が望まれている。

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 PAHs16 種を分析できる分析法の開発を目