

- 19) Begley, T. H., *et al*, Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants, *Food additives and Contaminants*, **25**, 384-390 (2008)
- 20) Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, Organization for Economic Co-operation and Development (2002)
- 21) UK Food Standards Agency Committee on: Toxicity, Mutagenicity, Carcinogenicity of Chemicals in Foods, Consumer Products and the Environment, Annual Report, p 11 (2006)
- 22) Directive 2006/122/ECOF, amending for the 30<sup>th</sup> time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates) (2006)
- 23) Draft risk assessment of the potential human health effects associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts, U. S. Environmental Protection Agency (2005)
- 24) Taniyasu, S., Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acid, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota, *J. Chromatogr. A*, **1093**, 89-97 (2005)
- 25) UK Food Standards Agency Committee on Toxicity, COT Statement on the tolerable daily intake for perfluorooctanoic acid (2006)
- F. 健康危害情報  
なし
- G. 研究発表  
六鹿元雄, 河村葉子, 棚元憲一, 第 94 回 日本食品衛生学会学術講演会 (2007.10)
- H. 知的財産権の出願・登録状況  
なし

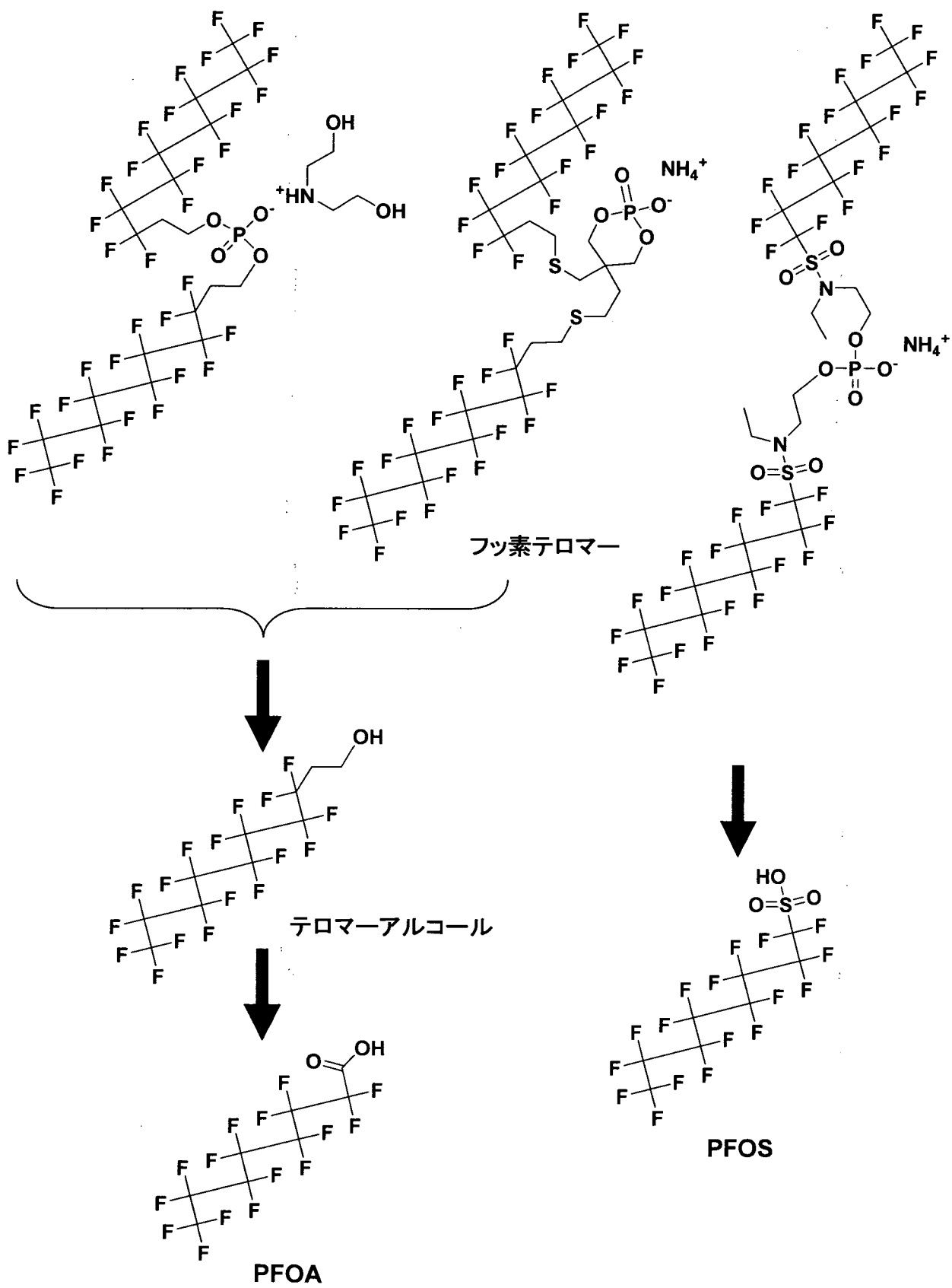


図1 フルオロテロマーから PFCsへの分解例

表1 試料の分類と各グループにおけるヘリウム中熱分解物

グループ (分解温度)	試料	試料購入先	フッ素の検出		主な熱分解物 (予想される接着樹脂)
			XPS	Py-GC/MS	
1 (500°C)	フライパン 1	スーパーマーケット	○	○	
	フライパン 2	スーパーマーケット	○	○	テトラフルオロエチレン
	フライパン 3	スーパーマーケット	○	○	ヘキサフルオロブテン
	オープンシート 1	インターネット	○	○	オクタフルオロシクロブタン
	オープンシート 2	インターネット	○	○	(なし)
	アルミホイル*	スーパーマーケット	-	○	
2 (500°C)	クッキングプレート	100円ショップ	○	○	
	プリンカップ 1	インターネット	○	○	
	クッキー焼型	スーパーマーケット	○	○	テトラフルオロエチレン
	オイルポット	スーパーマーケット	○	○	ヘキサフルオロブテン
	目玉焼型 2	スーパーマーケット	○	○	ベンゼンスルフォニル
	粉注ぎ	スーパーマーケット	○	○	フェノール
	電気ポット 1	家電量販店	○	○	(ポリエーテルサルホン)
	電気ポット 2	家電量販店	○	○	
プリンカップ 3*	インターネット	-	○		
3 (350°C)	フライパン 5	100円ショップ	×	×	
	フライパン 6	100円ショップ	×	×	フェノール類
	目玉焼型 1	100円ショップ	×	×	安息香酸
	ドーナツレードル	100円ショップ	△	△	ビスフェノールA類
	パイ焼型	日用品店	○	△	(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)
	フライパン 7*	インターネット	-	△	
4 (300°C)	パンケーキ焼型	100円ショップ	△	△	フェノール類、安息香酸
	キッチンバット	スーパーマーケット	△	△	メチレンビス(ジメチルアニリン)類 (メチレンビスフェノール型エポキシ樹脂)
5 (300°C)	フライパン 4	100円ショップ	×	×	無水フタル酸、安息香酸エステル
	タルトレット型	100円ショップ	×	×	ラウリン酸エステル類 (ジアリルフタレート樹脂)
6 (300°C)	プリンカップ 2	100円ショップ	△	△	スチレン、スチレンダイマー $\alpha$ -メチルスチレン (スチレン系樹脂)

\*: H19追加試料

- : フッ素元素またはフッ素化合物が明らかに確認できた  
△: フッ素元素またはフッ素化合物がかりうじて確認できた  
×: フッ素元素またはフッ素化合物が確認できなかった

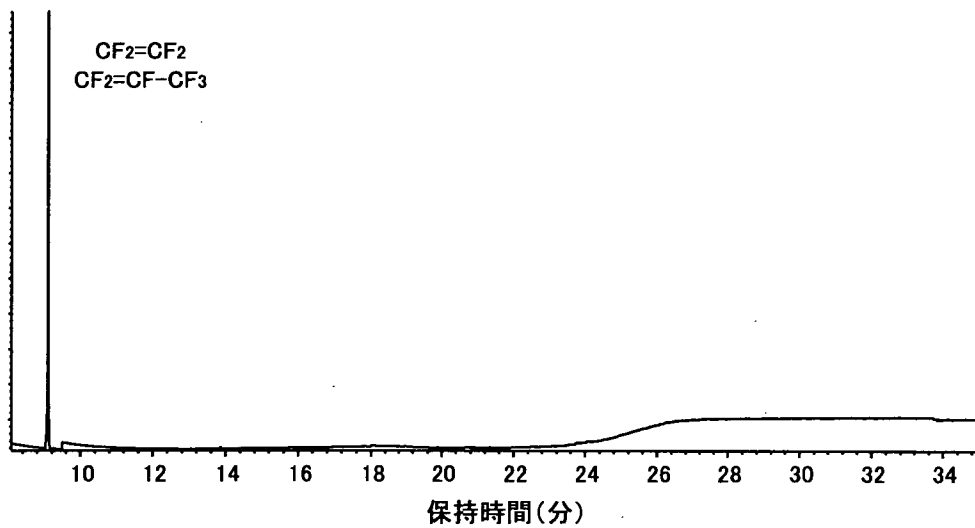


図2 アルミホイルのPy-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

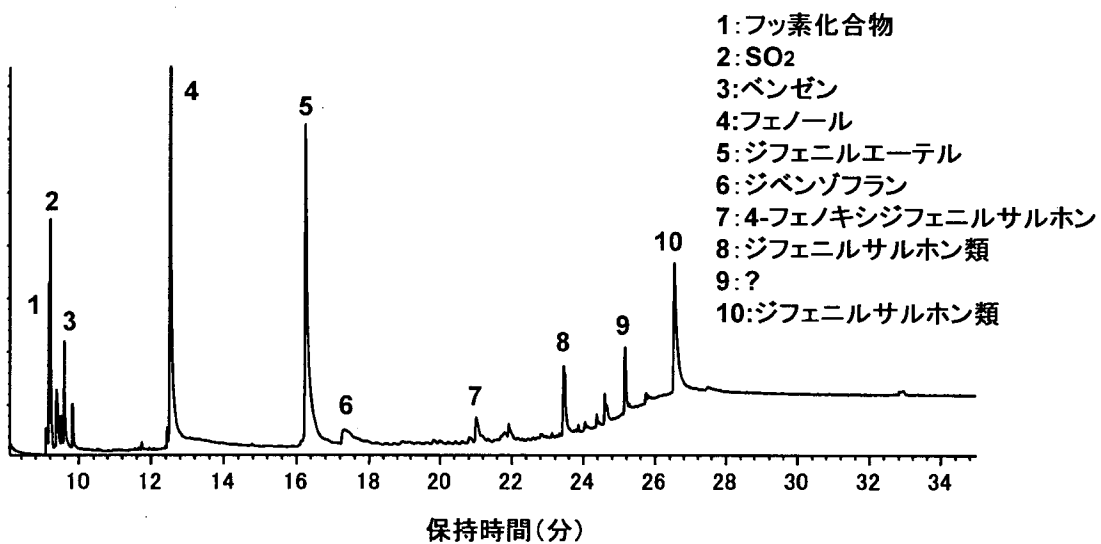


図3 プリンカップ3のPy-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

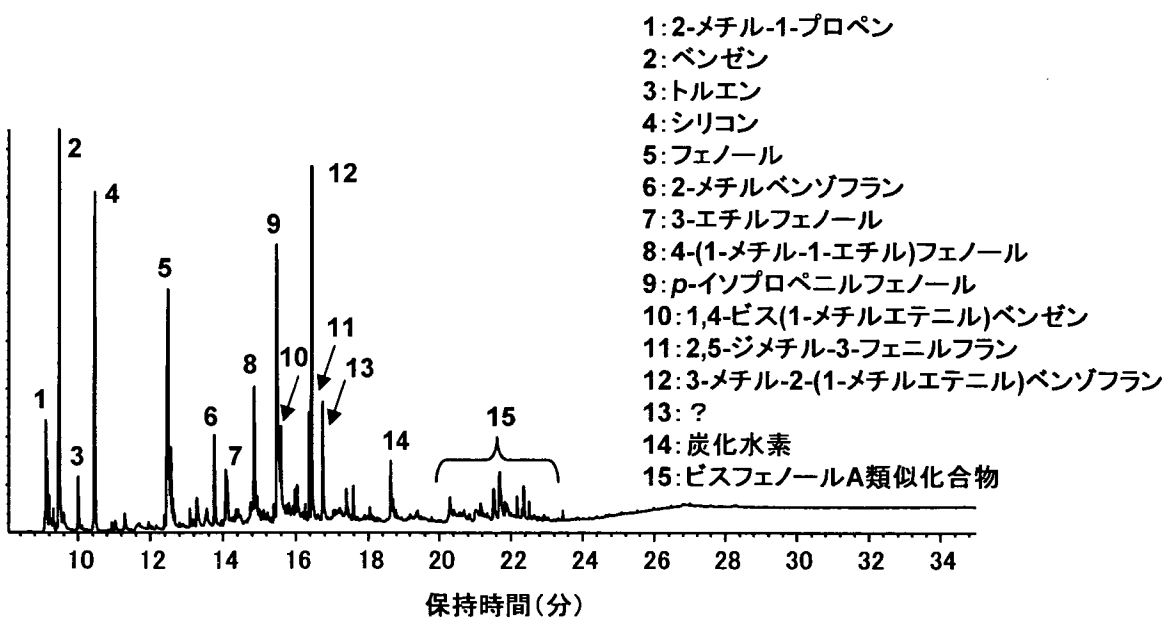


図4 フライパン7のPy-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

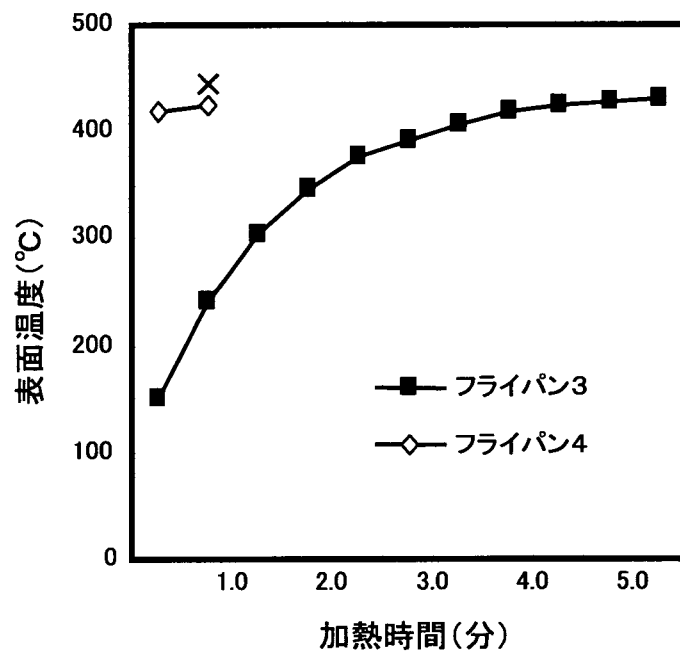


図5 空焚きによる表面温度の経時変化  
 × : 表面から白煙発生

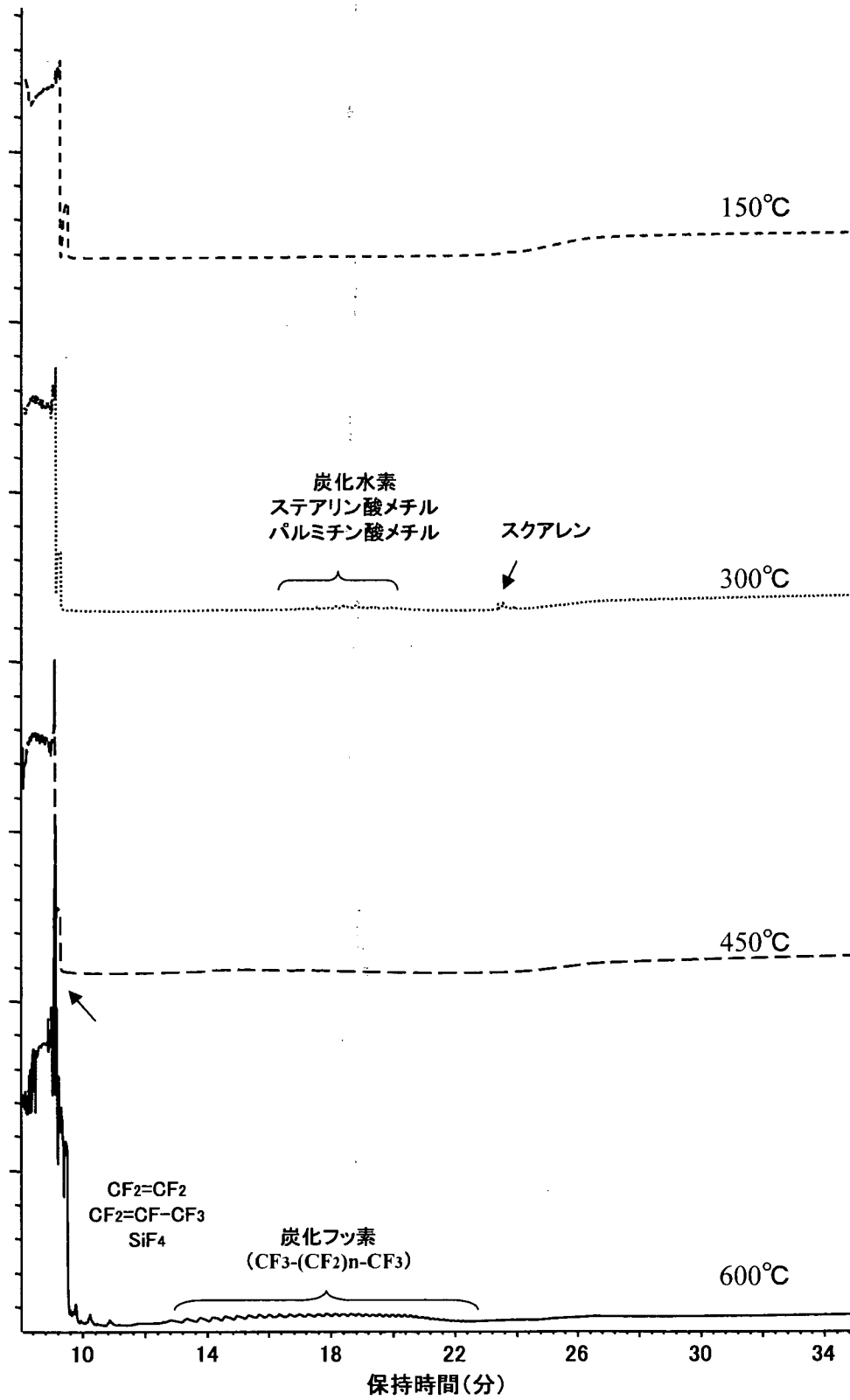


図6 フライパン 3 の Py-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

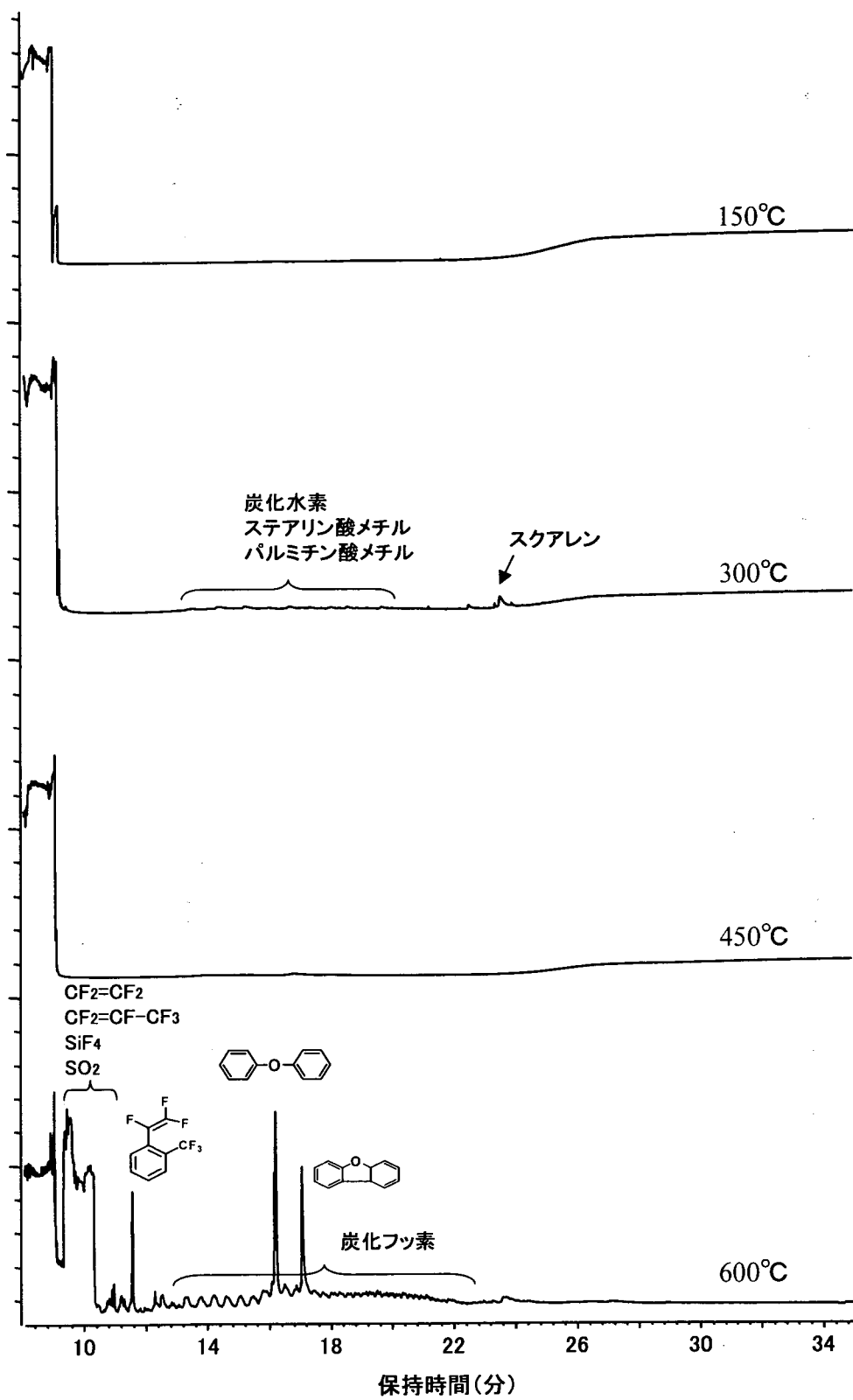


図7 目玉焼型 2 の Py-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

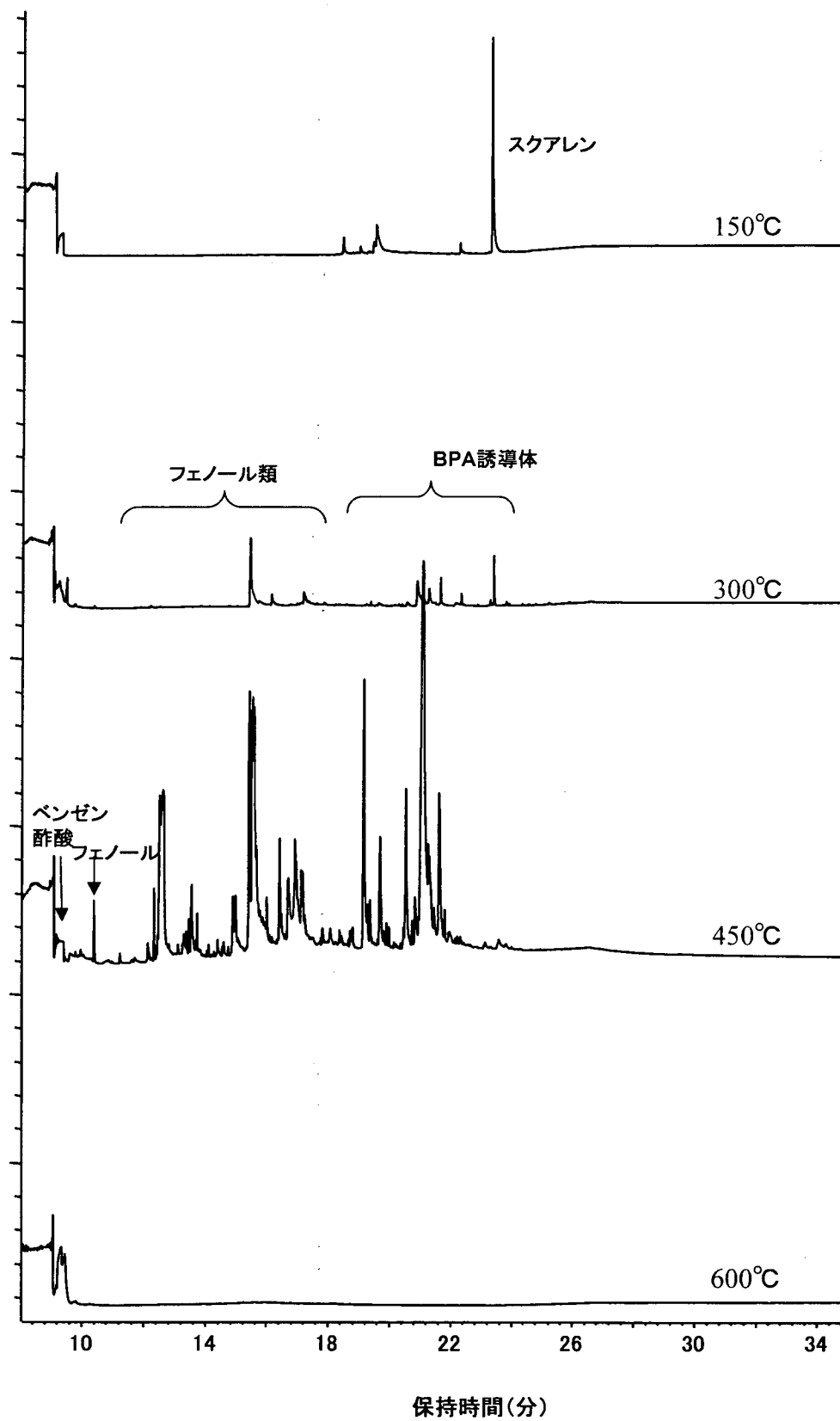


図8 パイ焼型の Py-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム



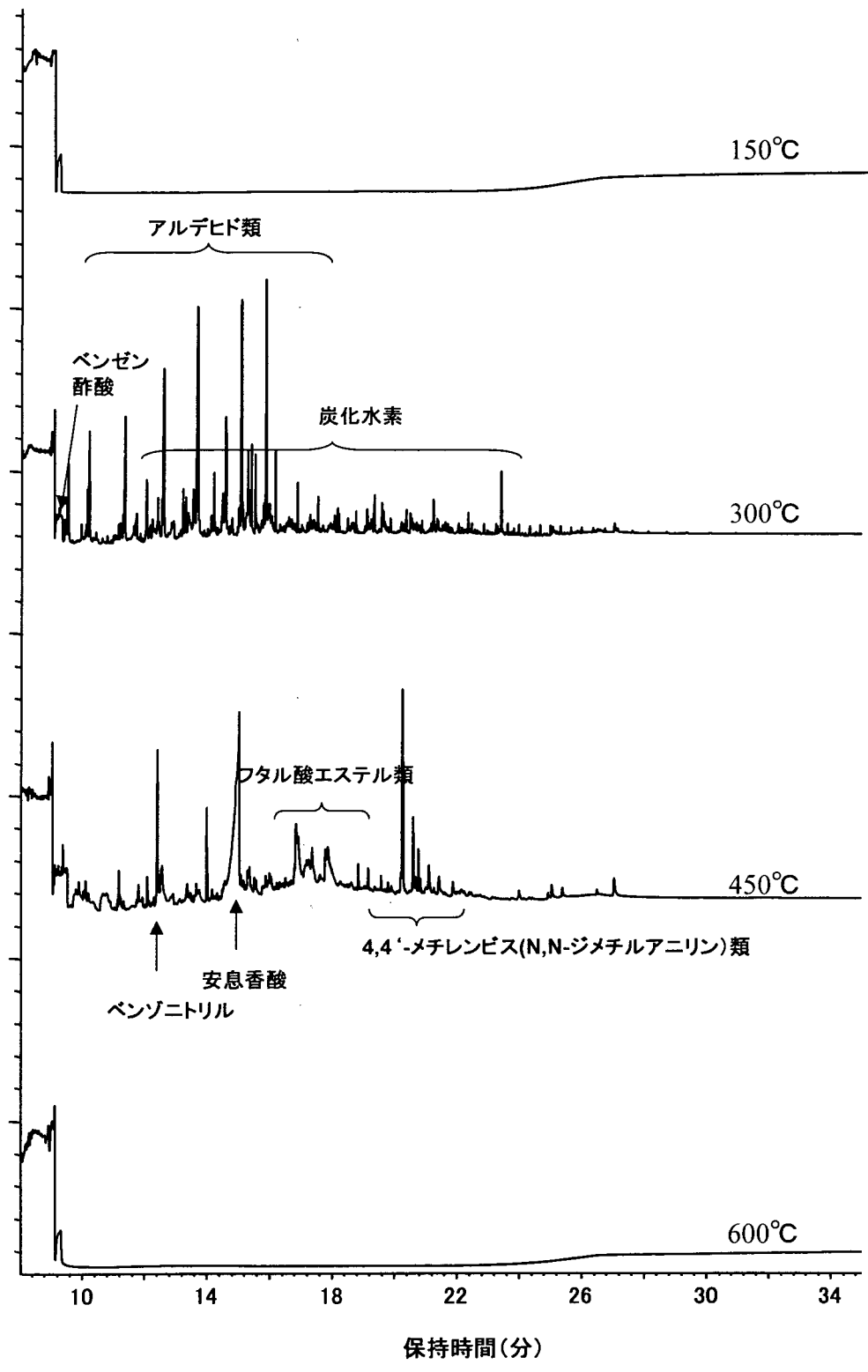


図9 パンケーキ焼型の Py-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

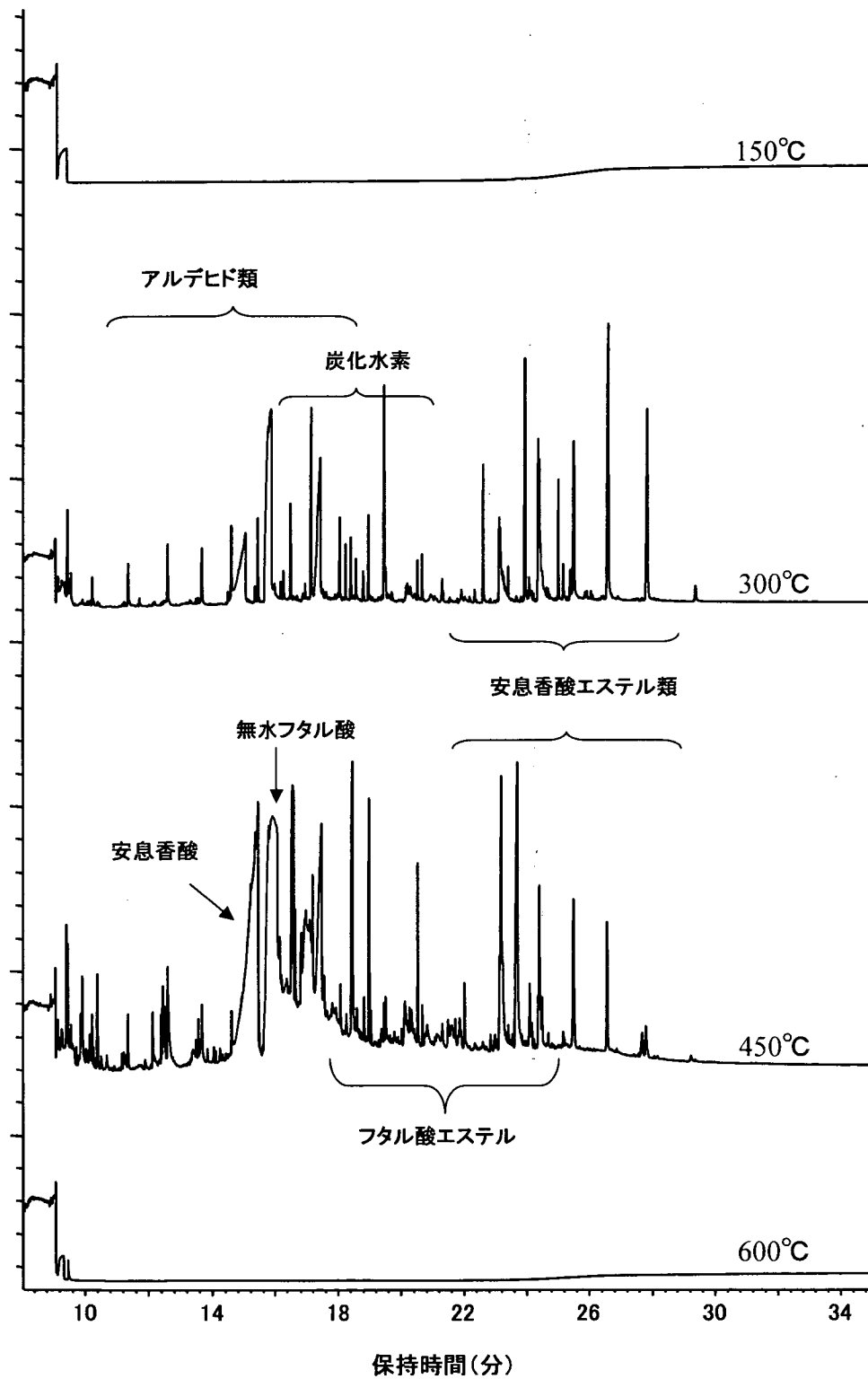


図10 フライパン 4 の Py-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

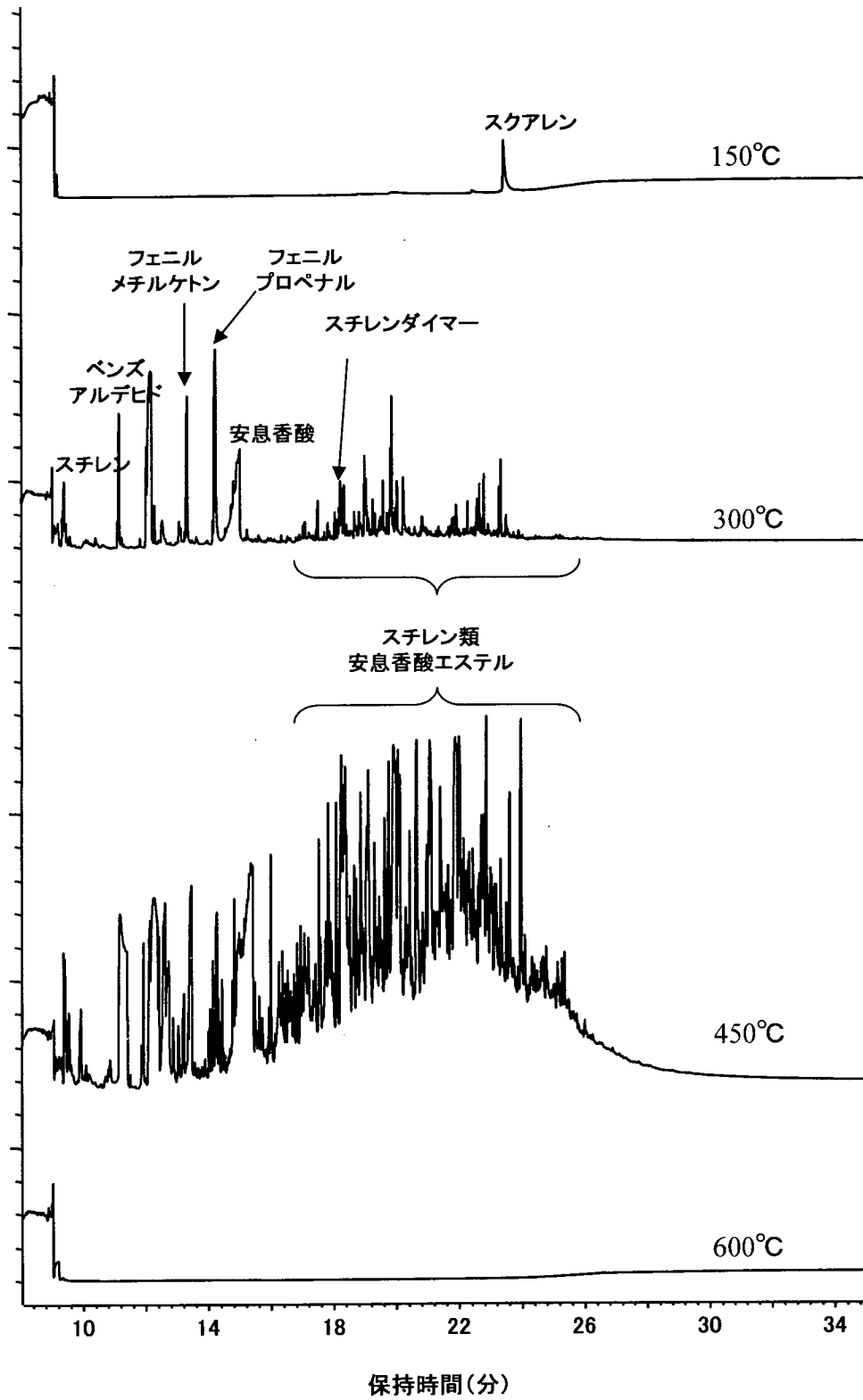


図11 プリンカップ 1 の Py-GC/MS/トータルイオンクロマトグラム

表2 測定対象としたPFCs

官能基	化合物	分子量	構造式	cone電圧 (V)	collisionエネルギー (eV)	precursor ion ( $m/z$ )	product ion ( $m/z$ )	定量限界 (ng/mL)
COOH (PFCAs)	PFBA	214.04	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COOH	20	12	212.89	168.8	1.0
	PFPeA	264.05	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COOH	20	12	262.84	218.7	1.0
	PFHxA	314.05	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> COOH	20	12	312.86	268.9	1.0
	PFHpA	364.06	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> COOH	20	12	362.94	318.9	1.0
	PFOA	414.06	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	20	14	412.75	368.8	1.0
	PFNA	464.08	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH	20	14	463.08	419.0	1.0
	PFDA	514.08	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> COOH	20	16	513.21	469.0	1.0
	PFUnDA	564.09	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COOH	20	16	563.02	518.9	2.0
	PFDoDA	614.10	C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> COOH	20	16	613.08	568.8	2.0
SO <sub>3</sub>	PFBS	300.10	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	55	38	298.92	79.8	1.0
	PFOS	500.13	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	60	50	498.83	79.8	1.0

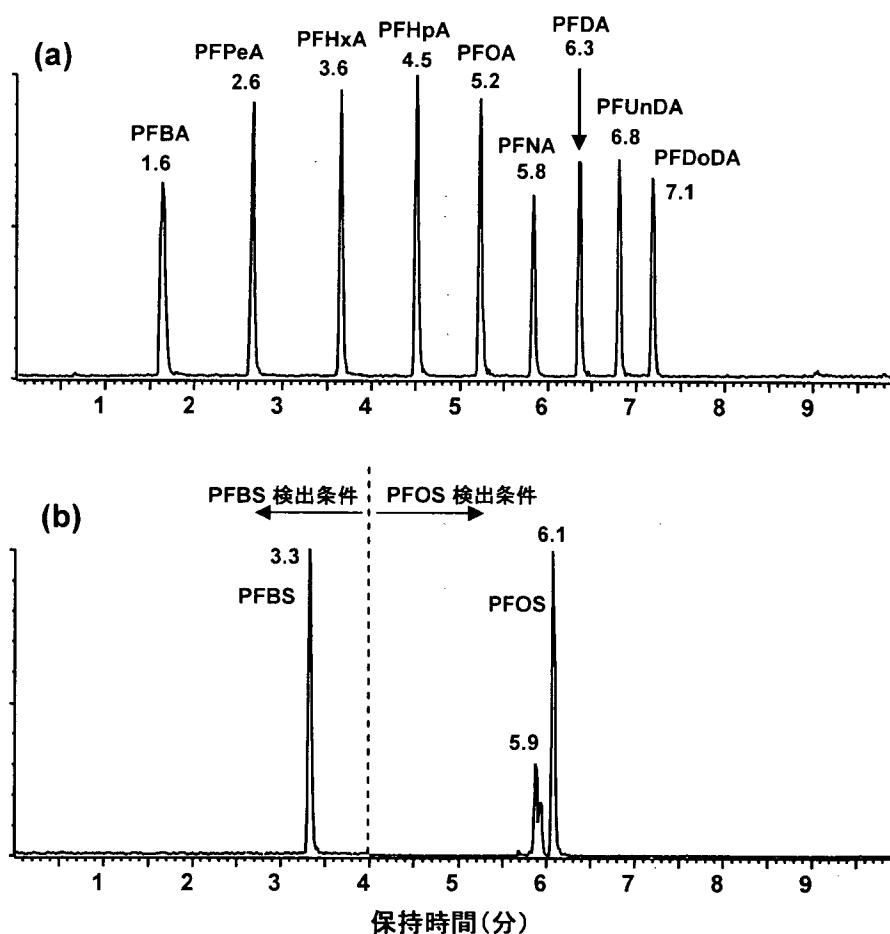


図12 PFCs 標準溶液のトータルイオンクロマトグラム  
(a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

表3 各抽出方法における PFCs の抽出量

試料	抽出方法	濃度 (ng/mL)										
		PFBS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
アルミ ホイル	恒温槽	ND	ND	5.3	ND	ND	1.8	32.0	ND	ND	2.8	ND
	還流	ND	ND	4.6	ND	ND	1.3	23.0	ND	ND	2.1	ND
	超音波	ND	ND	10.3	ND	ND	1.0	19.0	ND	ND	ND	ND
オープン シート	恒温槽	ND	ND	3.8	ND	ND	1.2	45.7	ND	ND	3.3	ND
	還流	ND	ND	5.3	ND	ND	ND	39.1	ND	ND	6.7	ND
	超音波	ND	ND	4.8	ND	ND	ND	30.6	ND	ND	3.2	ND

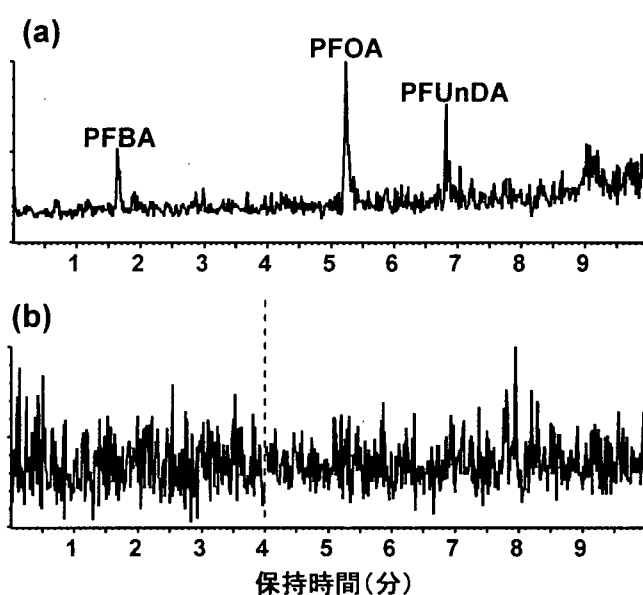


図13 ブランク溶液のトータルイオンクロマトグラム  
(a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

表4 測定溶液の調製操作における PFCs の回収率 (%)

添加量		PFBS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
1 ng/mL	Ave	83.7	82.0	93.0	84.0	83.0	88.3	85.7	79.3	78.3	69.7	60.0
	SD	7.5	11.4	3.0	8.5	10.6	8.4	8.1	10.6	4.0	5.8	16.0
5 ng/mL	Ave	90.1	93.9	85.5	101.7	104.3	111.2	106.3	104.7	106.5	102.3	117.3
	SD	2.1	5.6	5.0	3.7	1.3	2.1	3.0	1.3	5.9	4.7	8.2

表5 試料中のPFCS含有量

試料	重量 mg/cm <sup>2</sup>	PFBS ng/cm <sup>2</sup>	PFOS ng/cm <sup>2</sup>	PFPeA ng/cm <sup>2</sup>	PFHxA ng/cm <sup>2</sup>	PFHpA ng/cm <sup>2</sup>	PFOA ng/cm <sup>2</sup>	PFNA ng/cm <sup>2</sup>	PFDA ng/cm <sup>2</sup>	PFUnDA ng/cm <sup>2</sup>	PFDoDA ng/cm <sup>2</sup>	Total ng/cm <sup>2</sup>	/Product μg
M1-1 フライパン2	4.0	ND	ND	tr	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01
M1-2 フライパン3	3.7	ND	ND	tr	ND	0.01	0.03	0.01	ND	ND	ND	0.05	0.02
M1-3 アルミホイル	3.7	ND	ND	ND	0.02	0.11	3.24	ND	ND	ND	ND	3.37	0.67*
M2-1 プリンカップ3	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01	<0.01
M2-2 クッキー焼型	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01	<0.01
M2-3 プリンカップ1	3.1	ND	ND	ND	ND	0.02	0.02	ND	ND	ND	ND	0.03	<0.01
M3-1 フライパン6	1.7	ND	ND	tr	tr	tr	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M3-2 フライパン7	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M3-3 パイ焼型	3.2	ND	0.22	0.03	0.04	0.20	1.28	0.02	ND	0.04	0.02	1.85	0.53
M4-1 パンケーキ焼型	1.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.03	ND	ND	0.05	ND	0.08	0.01
M5-1 フライパン4	2.1	ND	ND	ND	ND	ND	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M5-2 タルトレット型	1.9	ND	ND	ND	ND	tr	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M6-1 プリンカップ2	1.4	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.0	<0.01
G-1 オープンシート1	6.9	ND	ND	ND	ND	0.01	0.62	ND	ND	0.03	ND	0.66	0.13*
G-2 オープンシート2	7.9	ND	ND	ND	ND	0.02	1.90	ND	ND	0.10	ND	2.02	0.40*
PZ-1 ピザ箱	16.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
PZ-2 ピザ箱	15.5	ND	ND	ND	ND	tr	0.10	ND	ND	ND	ND	0.10	0.12
PC-2 ポップコーン袋 1	8.0	ND	ND	ND	0.06	0.02	0.24	tr	0.28	ND	0.11	0.71	0.98
PC-1 ポップコーン袋 2	9.2	ND	ND	ND	0.24	0.05	1.13	0.04	0.69	tr	0.16	2.31	2.25
PC-3 ポップコーン袋 3	8.0	ND	ND	ND	0.21	0.04	1.14	0.03	0.62	0.10	0.19	2.33	3.14
PC-4 ポップコーン袋 4	8.1	ND	ND	0.56	1.64	4.09	5.20	4.76	3.71	1.50	0.48	21.9	20.2
PC-5 ポップコーン袋 5	8.6	ND	ND	0.96	3.32	5.35	4.39	4.75	2.32	1.34	0.73	23.2	30.8
FH-1 ハンバーガー包み紙 1	5.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-2 ハンバーガー包み紙 2	3.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-3 ハンバーガー包み紙 3	4.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-4 ハンバーガー包み紙 4	3.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-5 ハンバーガー用箱	13.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FP-1 ポテト用袋 1	5.0	ND	ND	ND	0.04	ND	0.17	ND	0.09	0.24	ND	0.53	0.67
FP-2 ポテト用袋 2	28.1	ND	ND	ND	0.03	0.04	0.16	0.13	0.14	0.12	0.08	0.70	0.17
FP-3 ポテト用袋 3	4.0	ND	ND	ND	0.08	0.06	1.74	0.33	1.36	0.23	0.25	4.05	0.81
FP-4 ポテト用袋 4	5.3	ND	ND	0.05	0.15	0.12	2.82	0.47	1.36	0.18	0.26	5.41	1.53
FP-5 ポテト用袋 5	6.2	ND	ND	ND	0.28	0.05	1.50	0.05	0.35	ND	0.10	2.33	2.05
FP-6 ポテト用袋 6	3.9	ND	ND	0.06	0.21	0.15	4.78	0.31	3.14	0.25	0.37	9.26	1.75
FC-1 チキン用箱	21.4	ND	ND	ND	ND	tr	tr	ND	ND	tr	ND	tr	<0.01
FC-2 チキン用袋	3.9	ND	ND	0.05	0.12	0.11	0.00	0.24	0.77	0.09	0.14	1.54	1.23
定量限界		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	

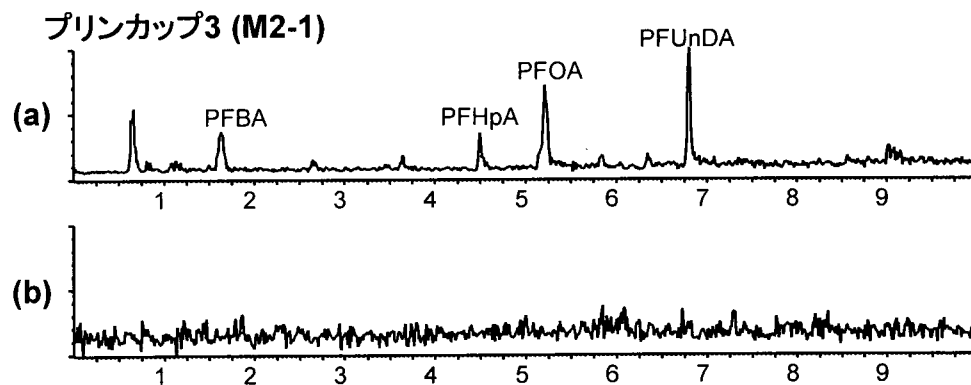
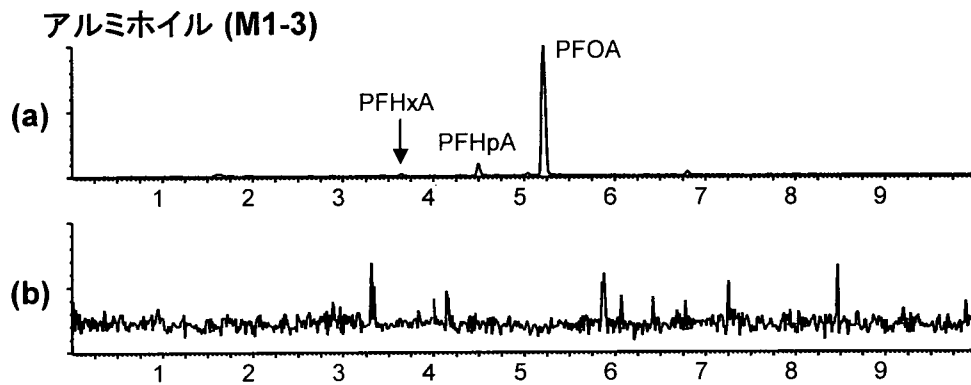
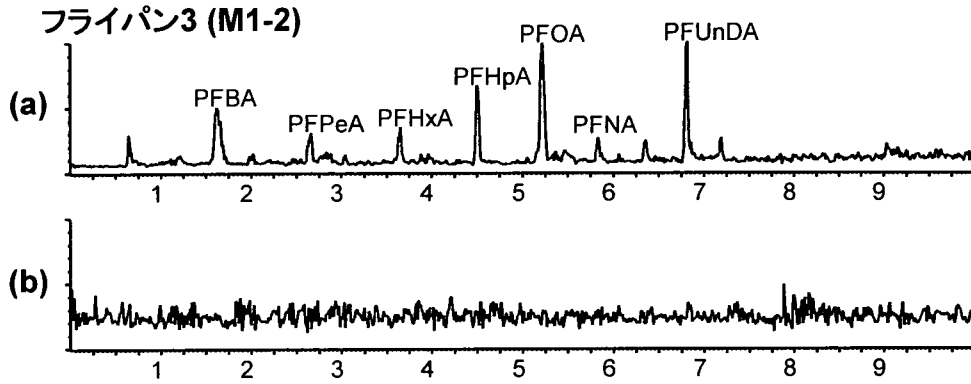
数値は2または3試行の平均値

○, △, x : H18のXPSおよびPy-GC/MSによる分析でのフッ素元素およびフッ素化合物の検出結果

ND : 定量限界以下

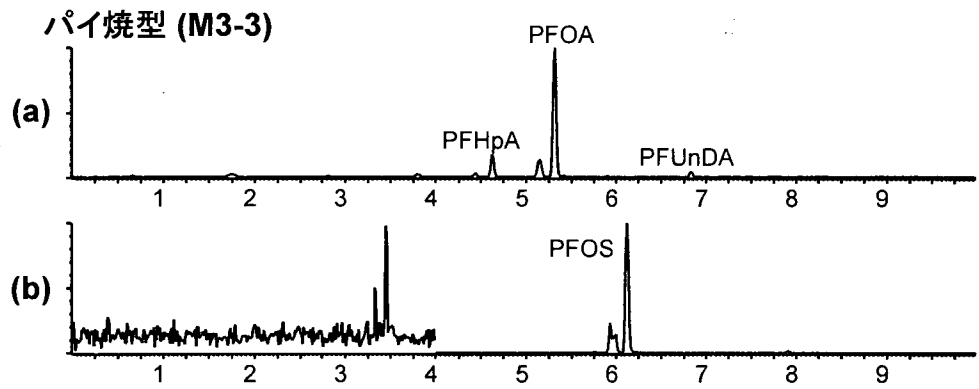
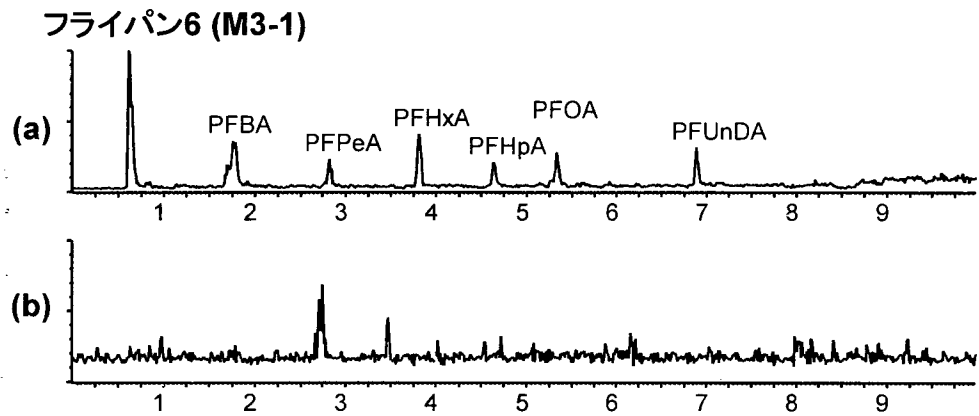
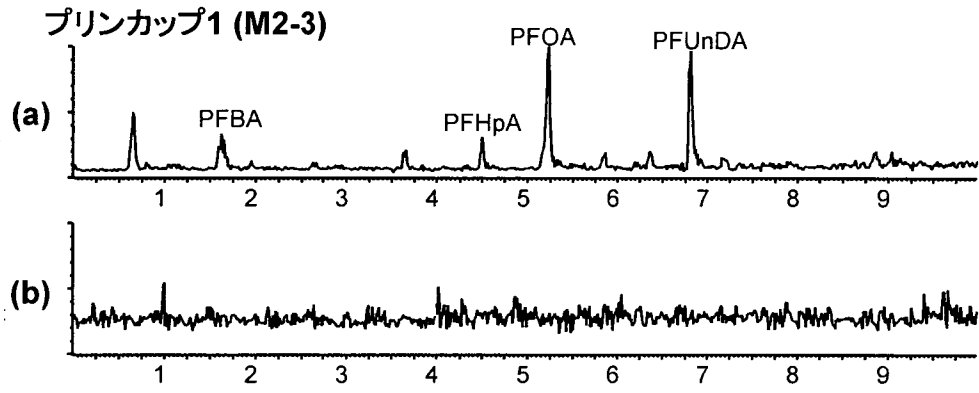
tr : 複数の試料の値を平均すると定量限界以下

\* : 200 cm<sup>2</sup>として換算



保持時間(分)

図14 金属製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件



保持時間(分)

図14 金属製品のLC/MS/MSトータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件



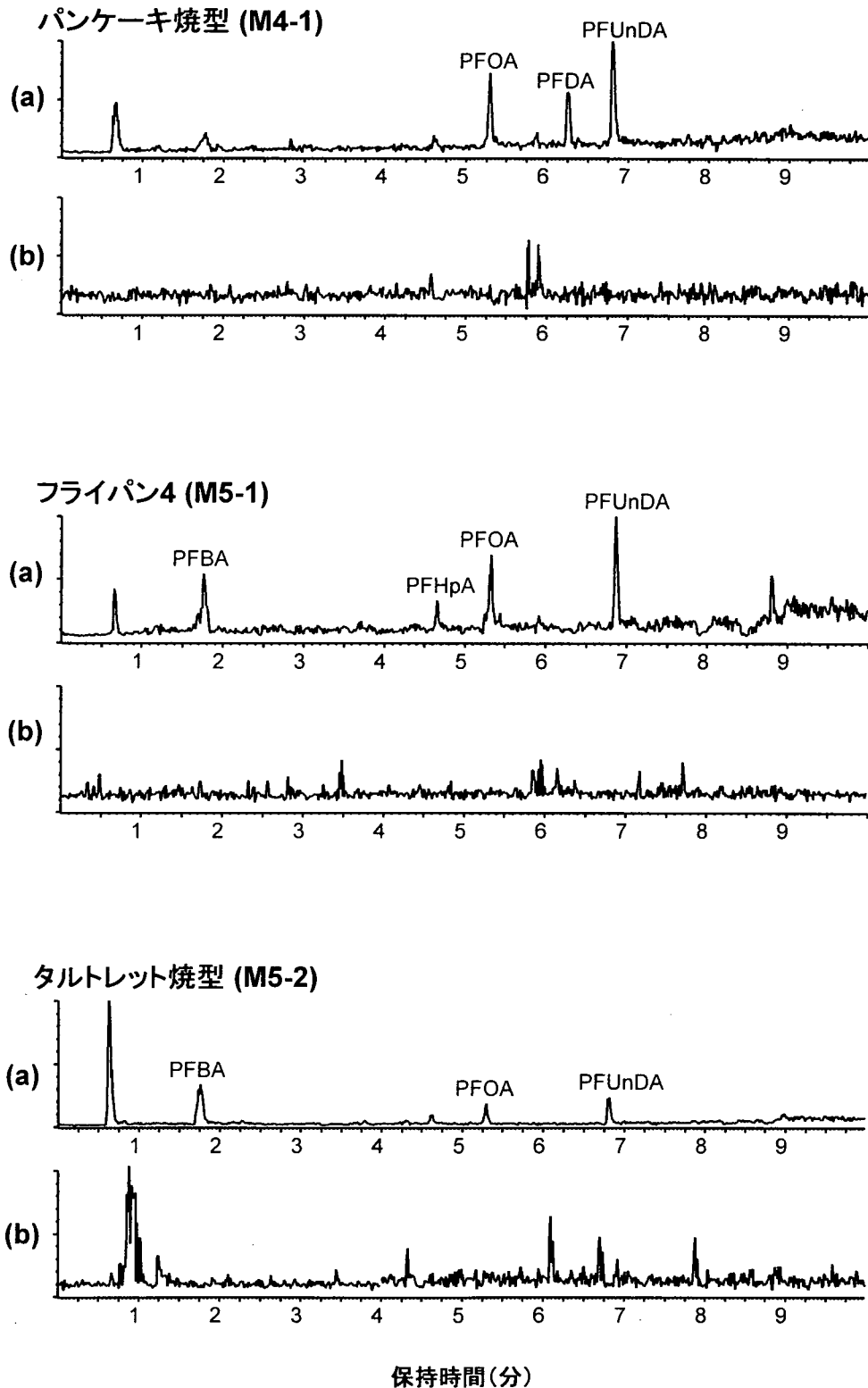


図14 金属製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

プリンカップ2 (M6-1)

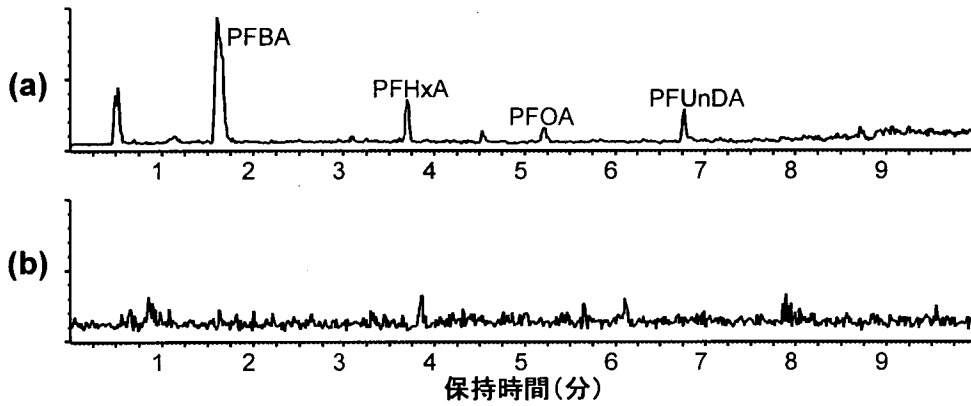
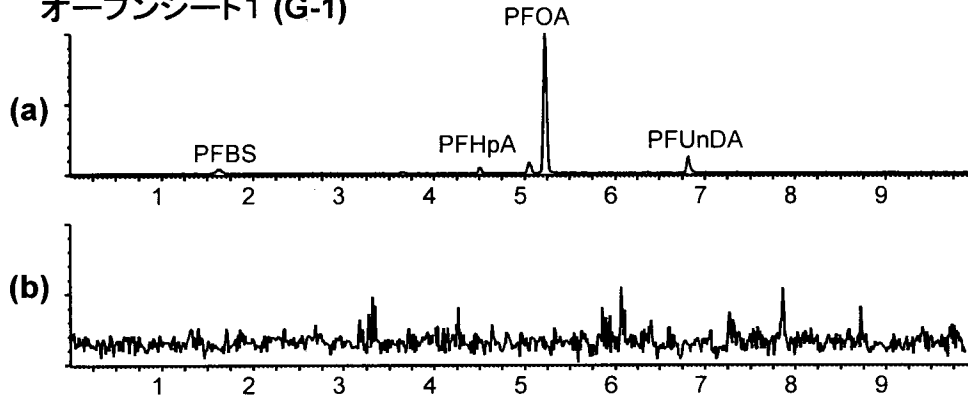


図14 金属製品のLC/MS/MSトータルイオンクロマトグラム  
(a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

オープンシート1 (G-1)



オープンシート2 (G-2)

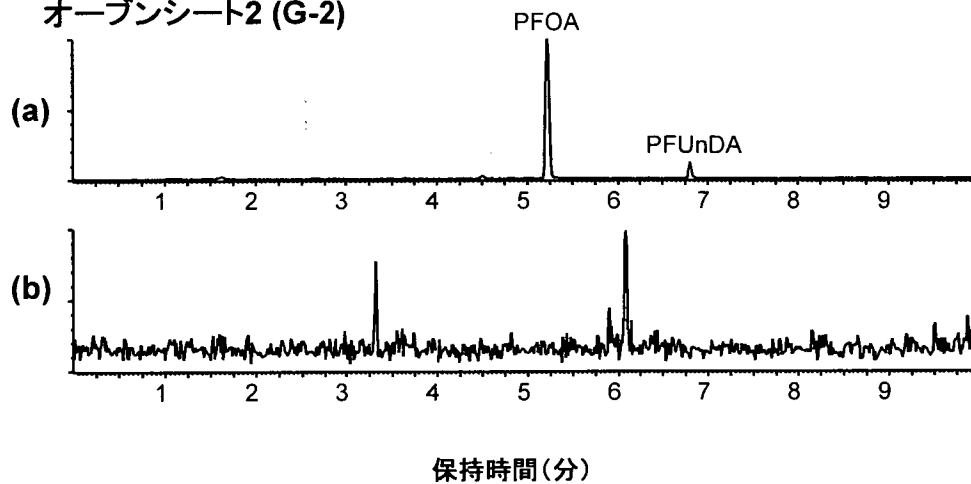
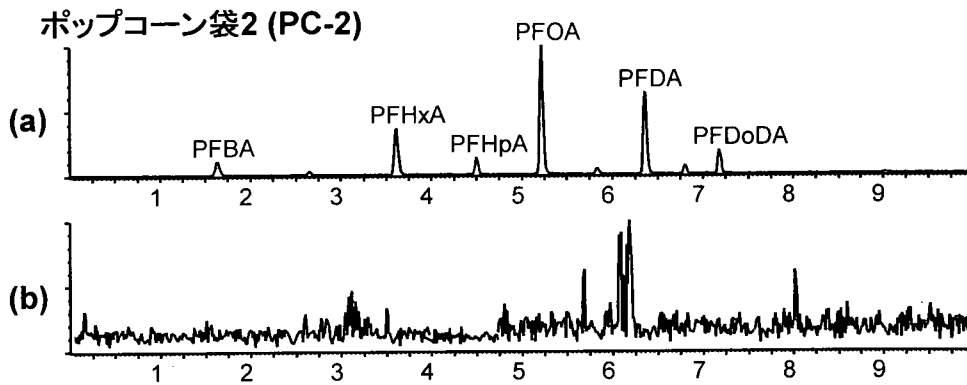
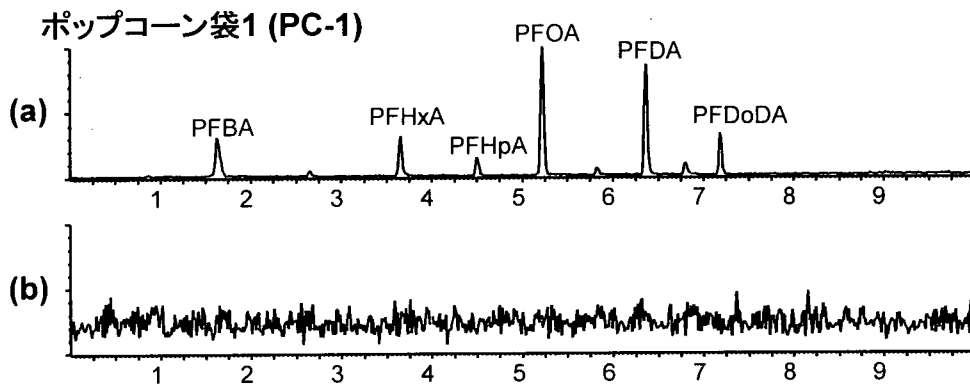
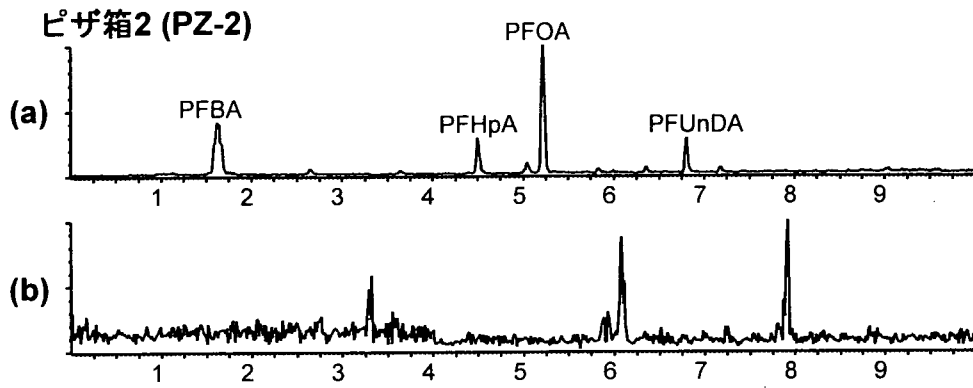


図15 ガラス繊維製品のLC/MS/MSトータルイオンクロマトグラム  
(a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件



保持時間(分)

図16 紙製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

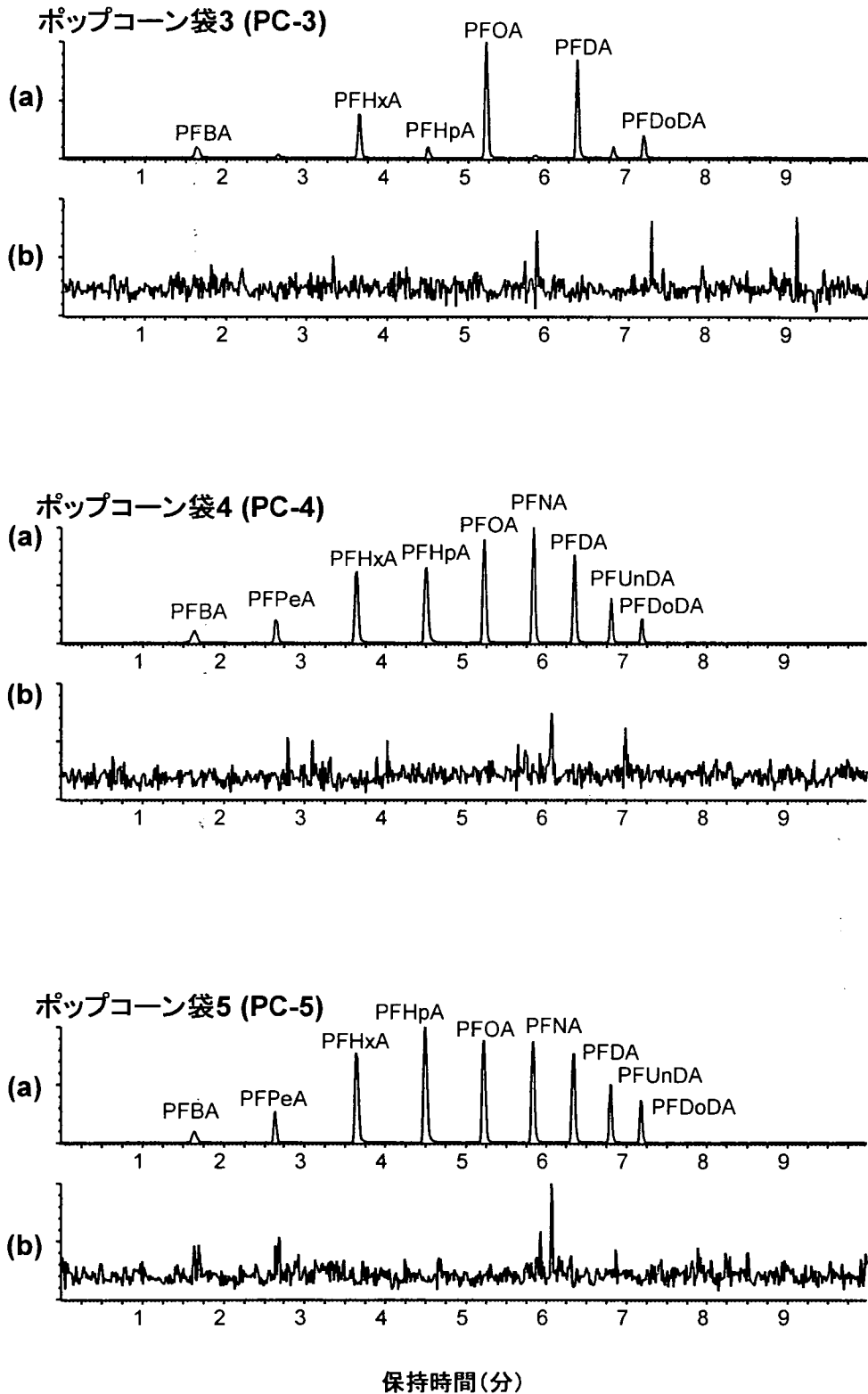


図16 紙製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件