

- 12) Powley, R. C., *et al*, Determination of perfluorooctanoic acid (PFOA) extractable from the surface of commercial cookware under simulated cooking conditions by LC/MS/MS, *Analyst*, **130**, 1299-1302 (2005)
- 13) 水原博子, 消費者レポート, 第 1350 号 p 5 (2006)
- 14) Sinclair, E., *et al*, Quantitation of gas-phase perfluoroalkyl surfactants and fluorotelomer alcohols released from nonstick cookware and microwave popcorn bags, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1180-1185 (2007)
- 15) Begley, T. H., *et al*, Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging, *Food addit and Contam.*, **22**, 1023-1031 (2005)
- 16) Begley, T. H., *et al*, Migration of fluorochemical paper additives from food-contact papew into foods and food simulants, *Food additives and Contaminants*, **25**, 384-390 (2008)
- 17) Ellis, A. D. *et al*, Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3316-3321 (2004)
- 18) Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, Organization for Economic Co-operation and Development (2002)
- 19) UK Food Standards Agency Committee on: Toxicity, Mutagenicity, Carcinogenicity of Chemicals in Foods, Consumer Products and the Environment, Annual Report, p 11 (2006)
- 20) 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)
- 21) Draft risk assessment of the potential human health effects associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts, U. S. Environmental Protection Agency (2005)
- 22) Standalius, M., *et al*, A method for the low-level determination of perfluorooctanoate in paper and textile by liquid chromatography with tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1123**, 10-14 (2006)
- 23) 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

表1 熱分解物の分析に用いた試料一覧

使用区分	試料	生産国	表示1(表面加工)	表示2(基材)	表示3(使用時の注意事項)
直火で使用する製品	フライパン 1	CHINA	フッ素樹脂加工	アルミニウム合金	空焚き注意、中火で使用
	フライパン 2	FRANCE	フッ素樹脂加工	-	弱火、中火で使用
	フライパン 3	KOREA	フッ素樹脂塗膜加工	アルミニウム合金	空焚き注意、中火で使用
	フライパン 4	-	表面加工:フッ素	カーボンスチール	空焚き注意、中火で使用
	フライパン 5	-	表面加工:フッ素	カーボンスチール	空焚き注意、中火で使用
	フライパン 6	CHINA	表面加工:フッ素樹脂	鉄	空焚き注意、弱火で使用
	フライパン 7	-	シリコンフッ素樹脂塗装	鉄	空焚き注意
オーブンまたは100℃以上で使用する製品	オーブンシート 1	JAPAN	テフロン®加工	ガラス繊維	-
	オーブンシート 2	CHINA	テフロン®加工	ガラス繊維	直火での使用不可、260℃まで
	目玉焼型 1	CHINA	フッ素コーティング	アルミニウム	直火での使用不可、オーブンで使用
	目玉焼型 2	JAPAN	フッ素樹脂加工	アルミニウム	直火での使用不可、オーブンで使用
	プリンカップ 1	-	テフロン®	-	-
	プリンカップ 2	CHINA	フッ素コーティング	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	プリンカップ 3	-	シリコンフッ素樹脂塗装	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	アルミホイール	-	フッ素樹脂コート	アルミニウム	直火での使用不可、300℃以下で使用
	タルトレット型	CHINA	フッ素加工	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	ドーナツ型	CHINA	フッ素コーティング	鉄	直火での使用不可
	パイ焼型	CHINA	フッ素樹脂加工	スチール	直火での使用不可、オーブンで使用
	パンケーキ焼型	JAPAN	フッ素加工	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
	クッキー焼型	-	フッ素樹脂加工	-	直火での使用不可、オーブンで使用
	オイルポット	JAPAN	フッ素樹脂塗膜加工	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用
クッキングプレート	JAPAN	表面加工:フッ素樹脂	鉄	直火での使用不可、オーブンで使用	
100℃以下で使用する製品	キッチンバット	JAPAN	フッ素樹脂塗膜加工	鉄	-
	粉注ぎ	JAPAN	フッ素樹脂塗膜加工	ステンレススチール	直火での使用不可
	電気ポット 1	JAPAN	フッ素樹脂加工	-	-
	電気ポット 2	JAPAN	フッ素樹脂加工	-	-

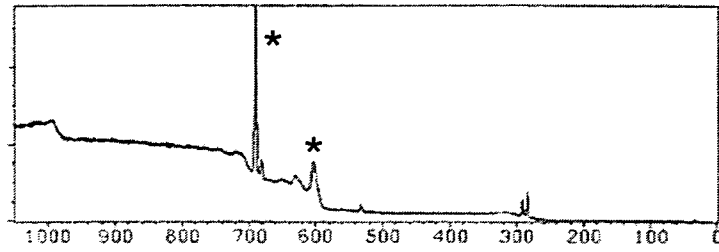


図 1 フッ素元素が多く検出された製品のXPSスペクトル (フライパン 1)

( \* : フッ素元素由来ピーク )

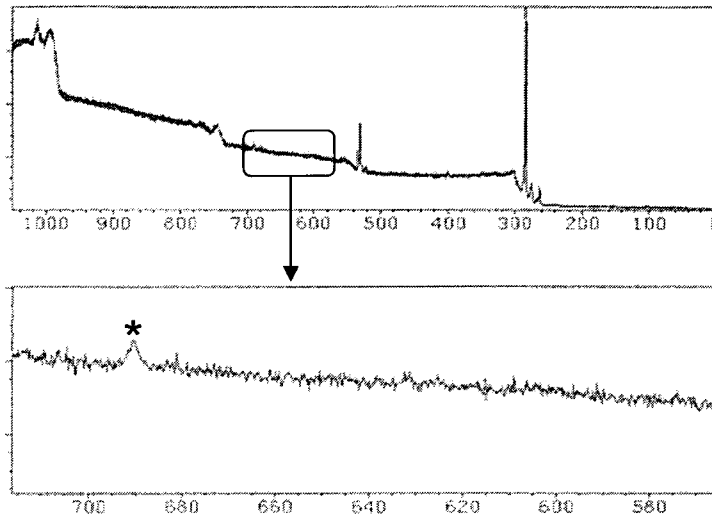
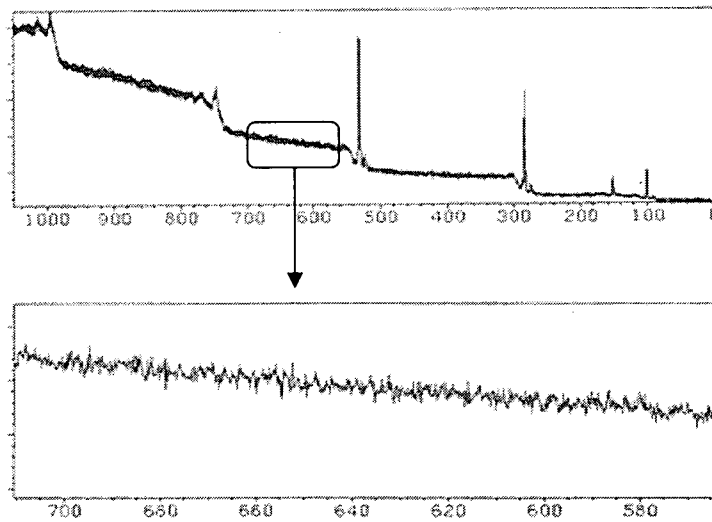


図 2 フッ素元素が少量検出された製品のXPSスペクトル (パンケーキ焼型)

( \* : フッ素元素由来ピーク )



Binding Energy (eV)

図 3 フッ素元素が検出されなかった製品のXPSスペクトル (フライパン 4)

表2 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)

○: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ろうじて確認できた

×:フッ素元素またはフッ素化合物が確認できなかった

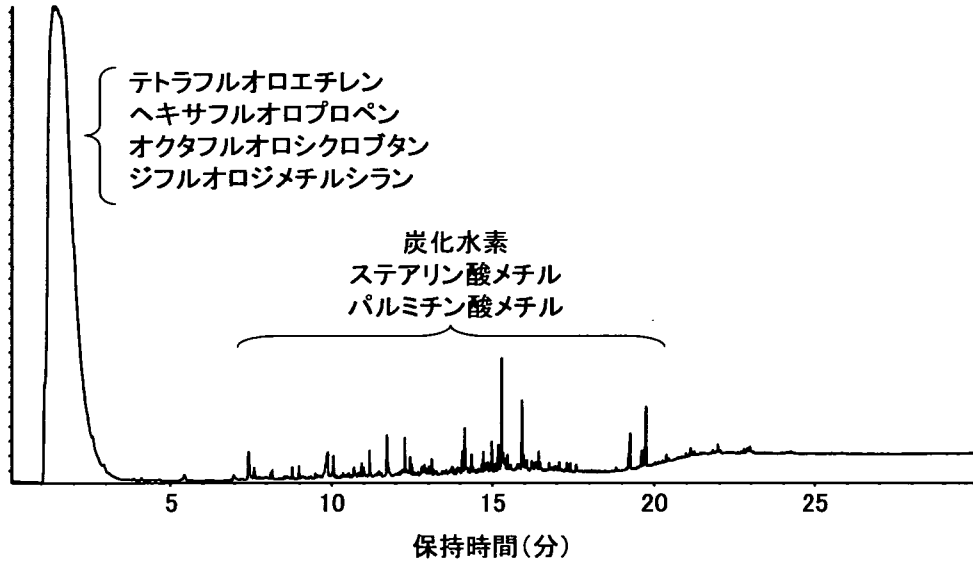


図4 フライパン 3 (グループ 1) のヘリウム中 Py-GC/MS/TIC

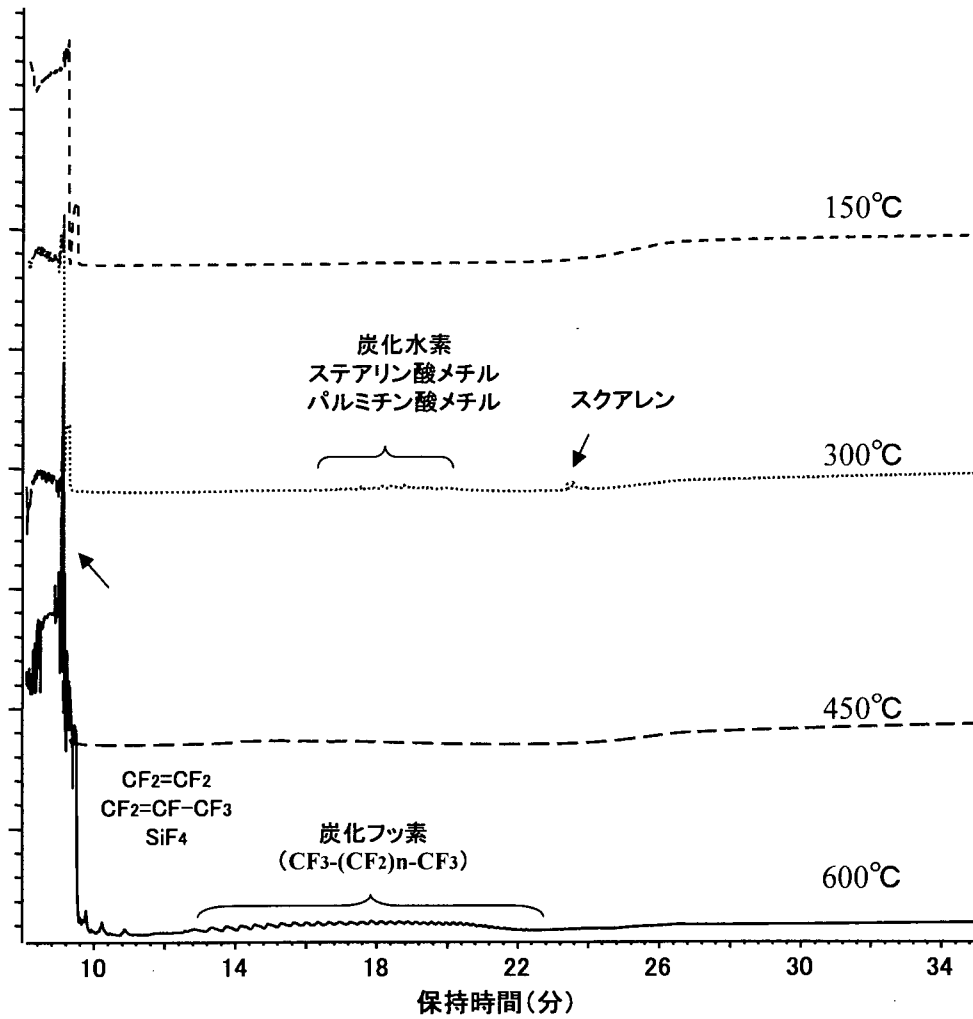


図5 フライパン 3 (グループ 1) の空気中 Py-GC/MS/TIC

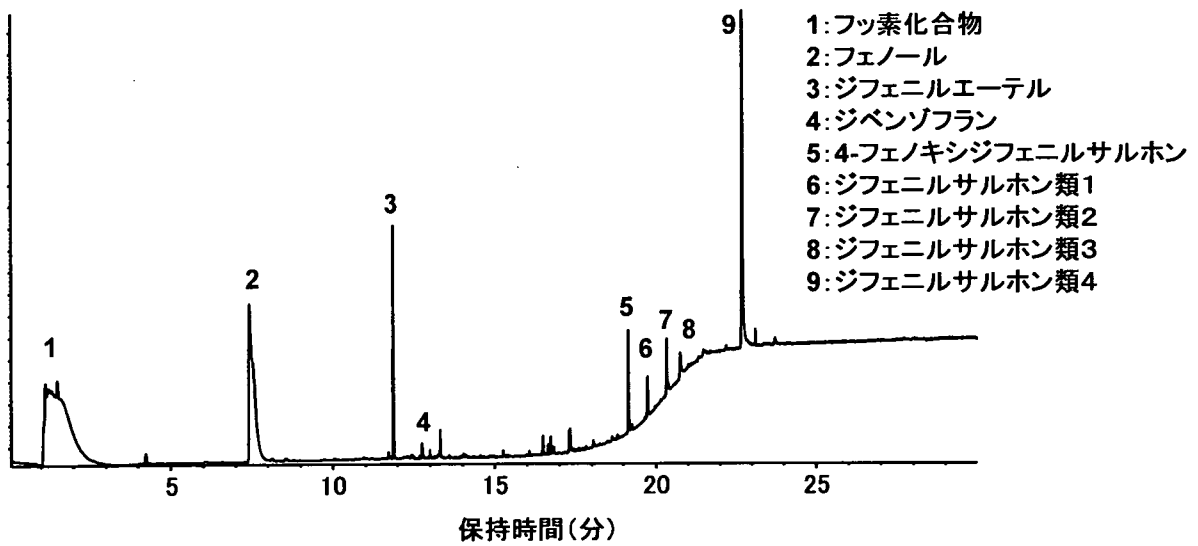


図6 目玉焼型 2 (グループ 2) のヘリウム中 Py-GC/MS/TIC

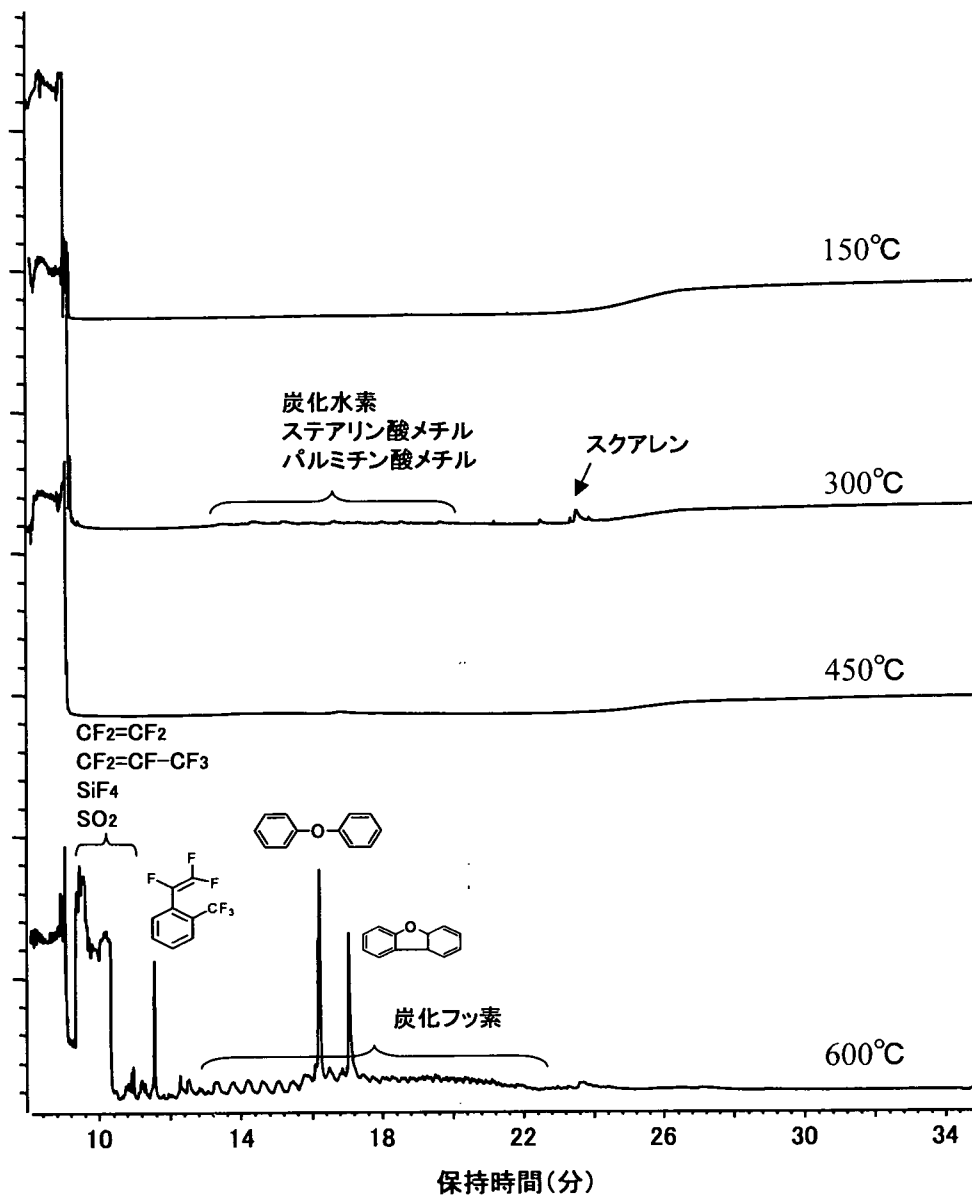


図7 目玉焼型 2 (グループ 2) の空気中 Py-GC/MS/TIC

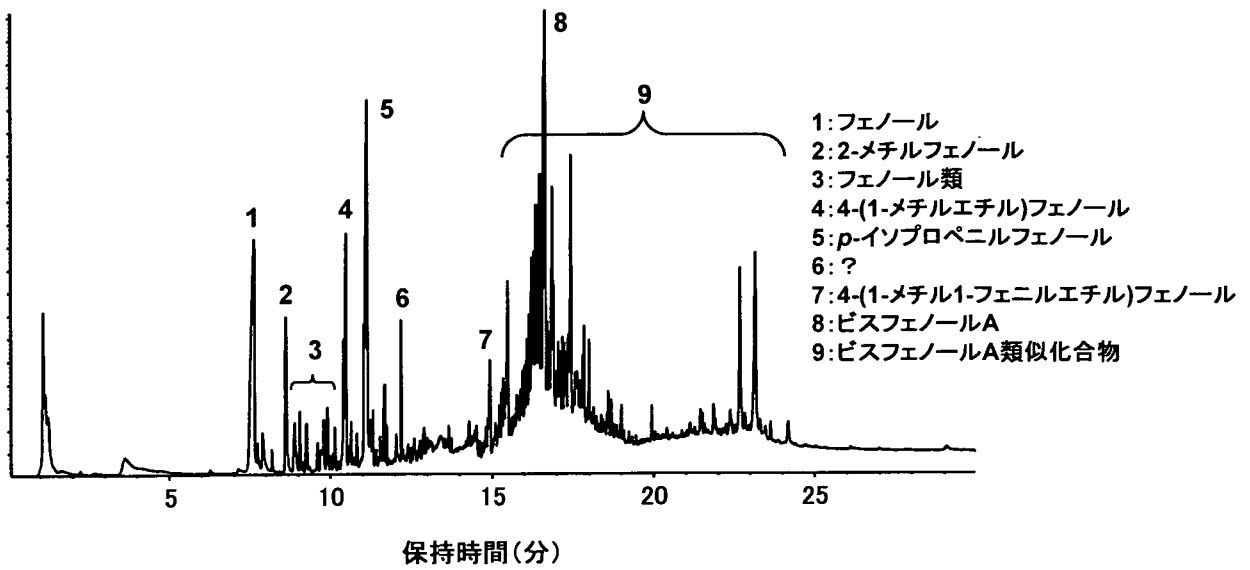


図8 パイ焼型(グループ3)のヘリウム中 Py-GC/MS/TIC

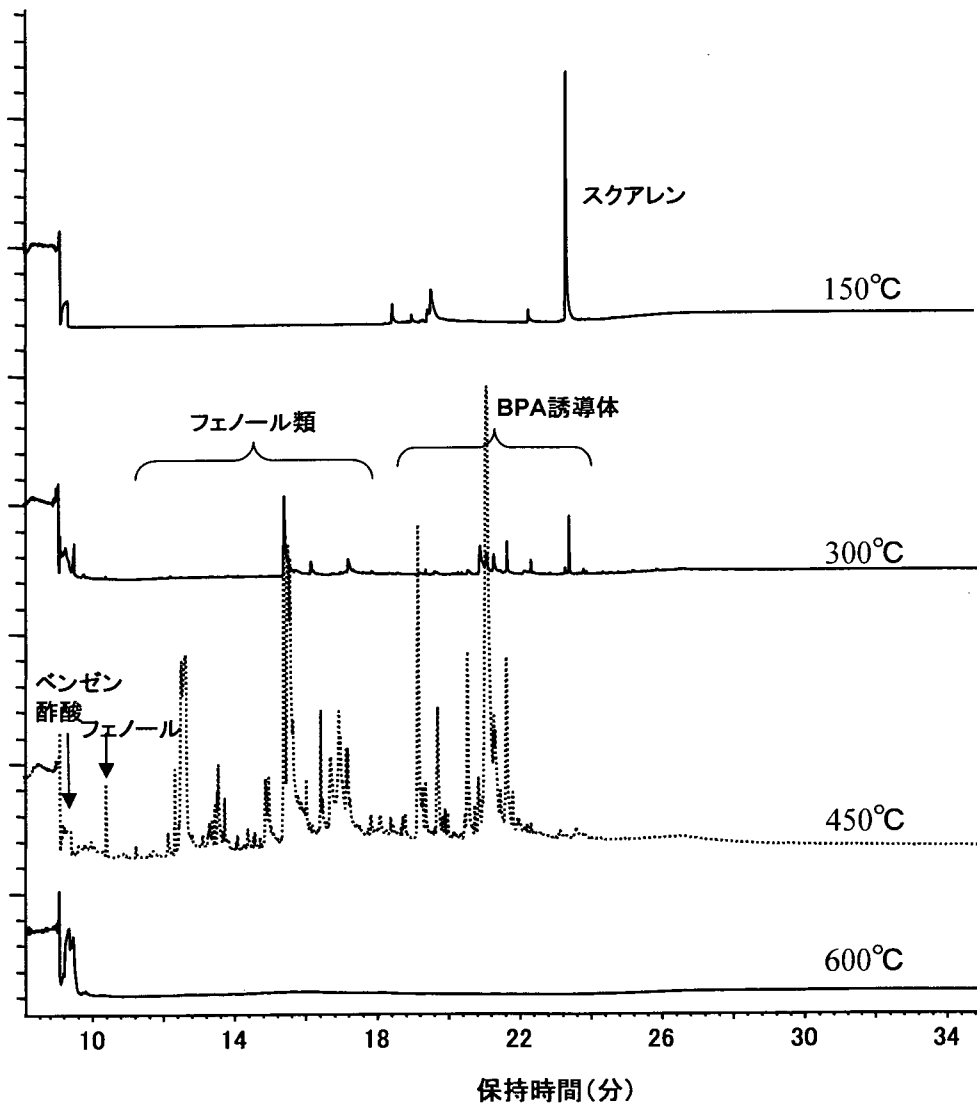


図9 パイ焼型(グループ3)の空气中 Py-GC/MS/TIC

- 1:フェノール
- 2:安息香酸
- 3:*p*-イソプロペニルフェノール
- 4:4,5-ジヒドロ2-フェニルオキサゾール
- 5:フタリミド
- 6: ?
- 7:パルミチン酸
- 8:1,1'-メチレンビス(4-イソシアネート)ベンゼン
- 9:オレイン酸
- 10:4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン)
- 11:4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン)類似化合物
- 12: ?

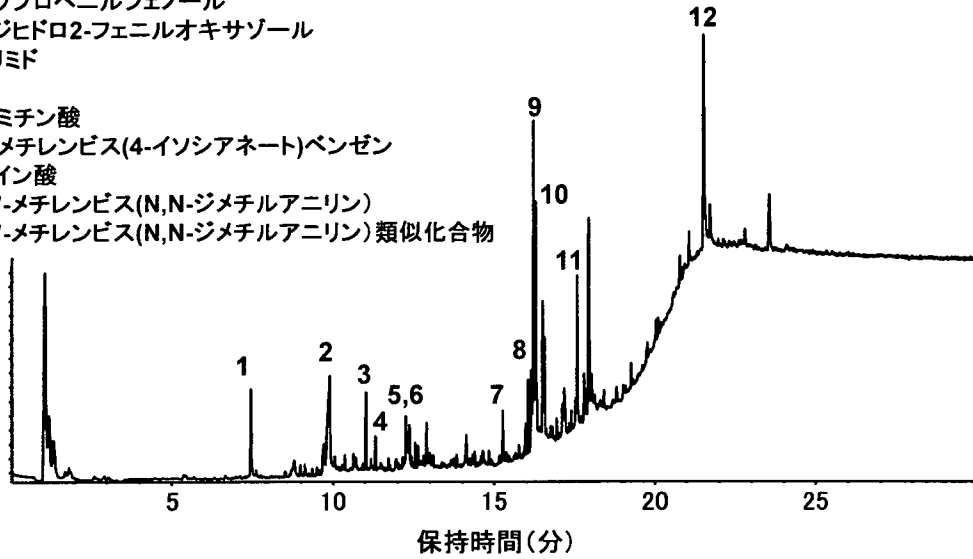


図10 パンケーキ焼型(グループ4)のヘリウム中 Py-GC/MS/TIC

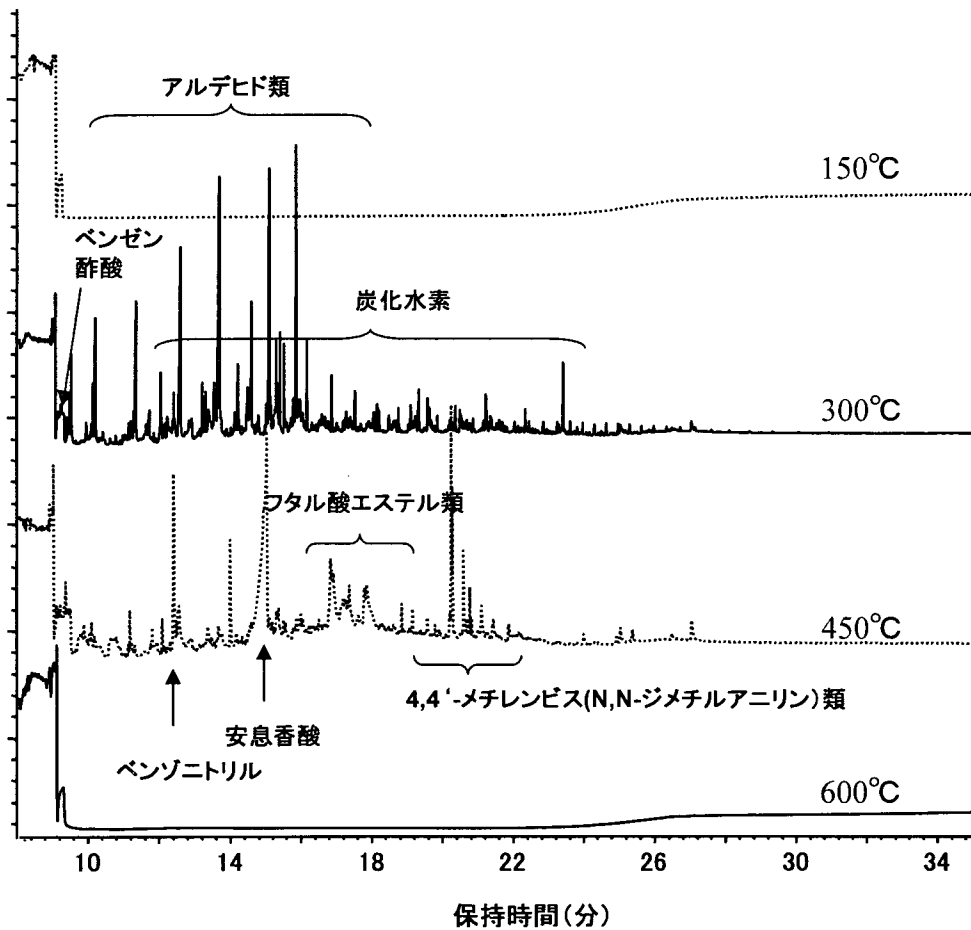


図11 パンケーキ焼型の(グループ4)の空气中 Py-GC/MS/TIC



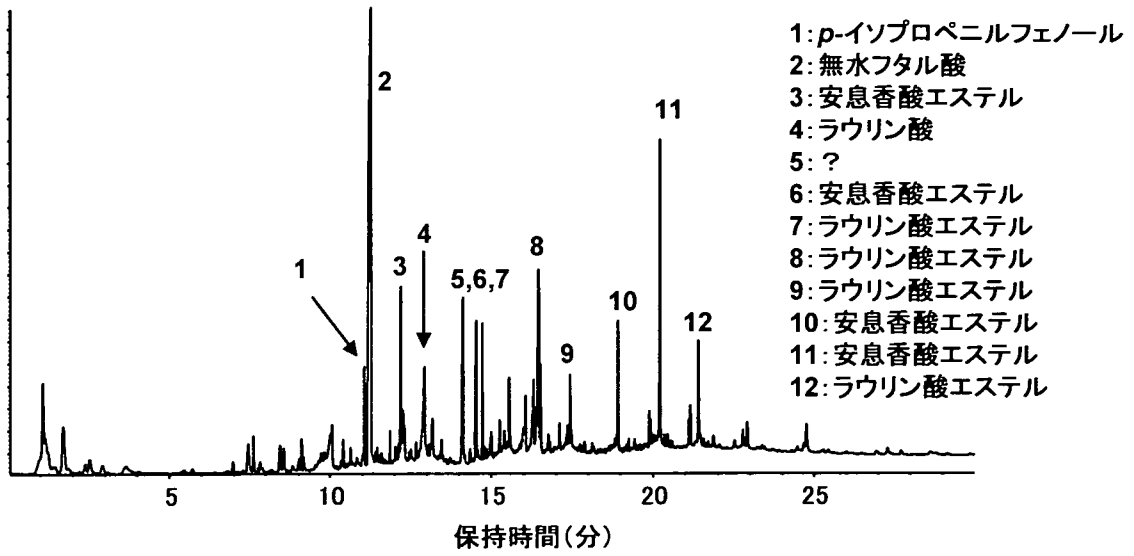


図12 フライパン 4 (グループ 5) のヘリウム中 Py-GC/MS/TIC

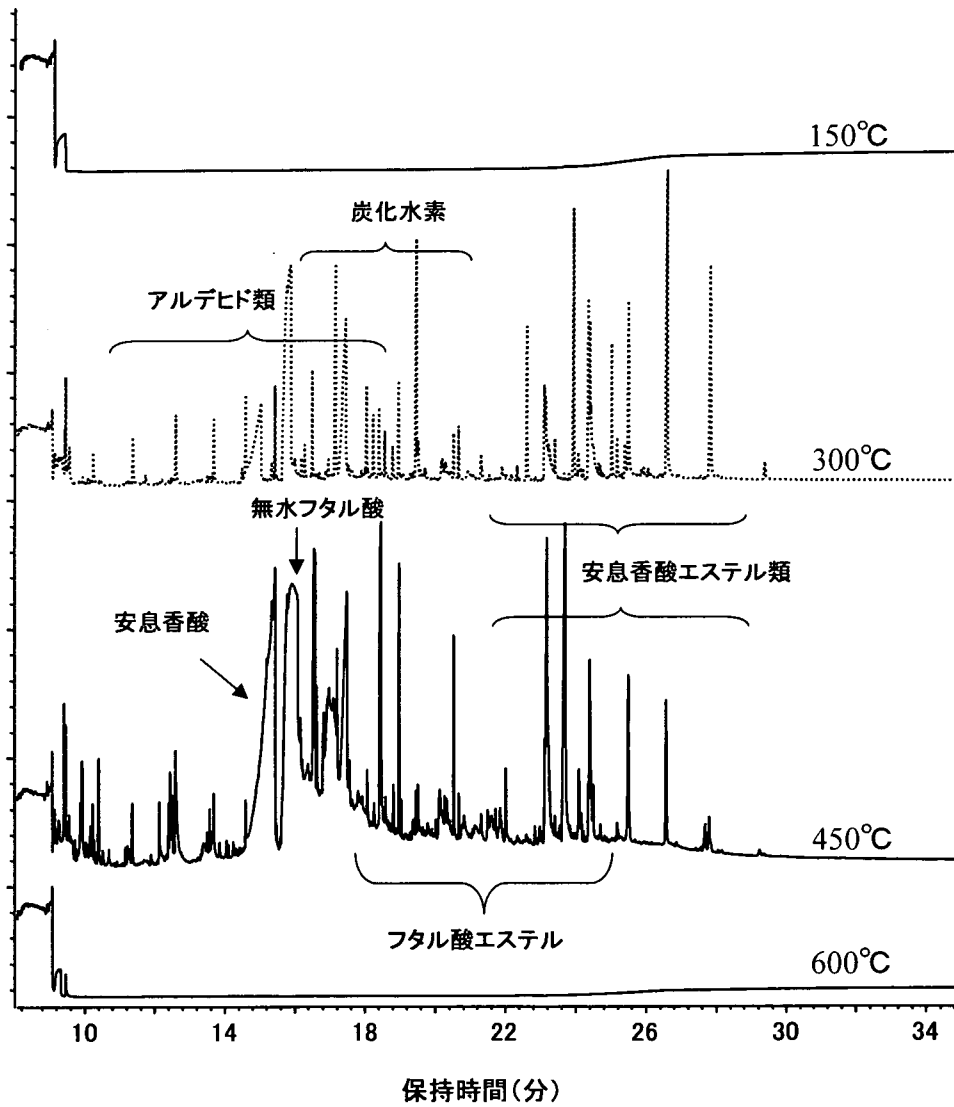


図13 フライパン 4 (グループ 5) の空气中 Py-GC/MS/TIC

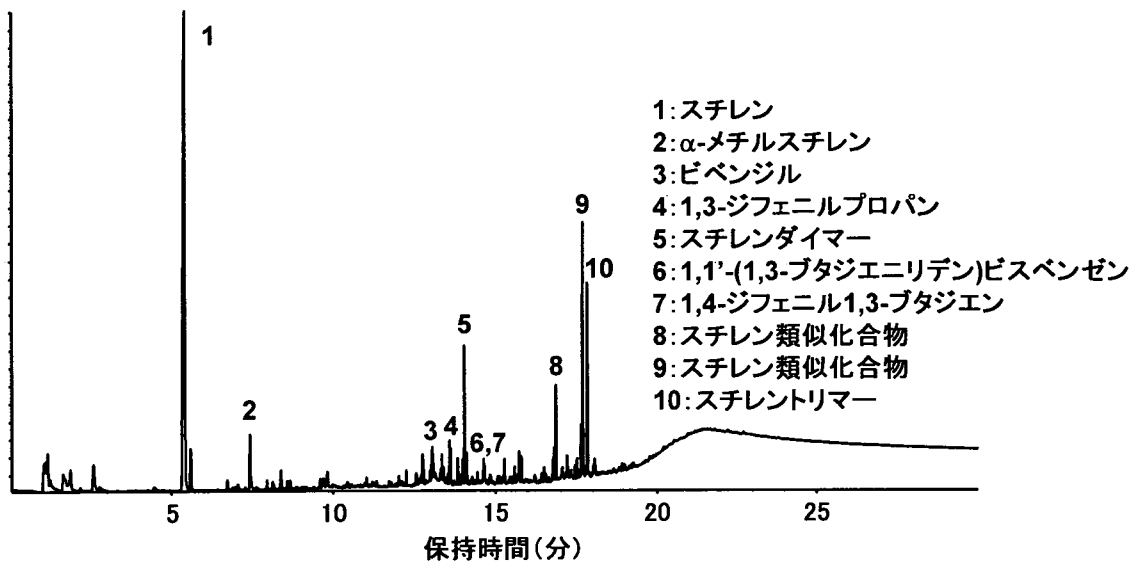


図14 プリンカップ 2 (グループ 6) のヘリウム中 Py-GC/MS/TIC

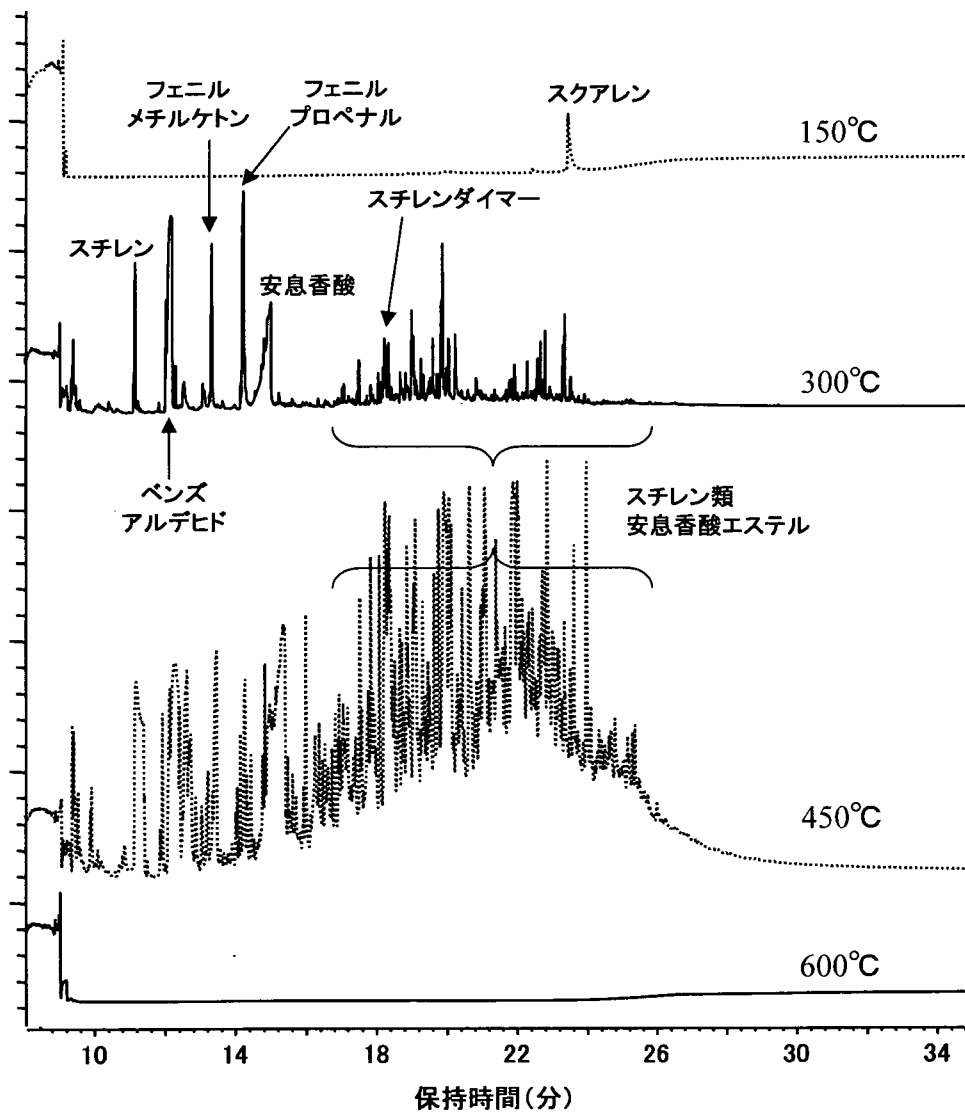


図15 プリンカップ 2 (グループ 6) の空气中 Py-GC/MS/TIC

表3 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	$C_3F_7COOH$	20	12	212.89	168.8	1.0
	PFPeA	264.05	$C_4F_9COOH$	20	12	262.84	218.7	1.0
	PFHxA	314.05	$C_5F_{11}COOH$	20	12	312.86	268.9	1.0
	PFHpA	364.06	$C_6F_{13}COOH$	20	12	362.94	318.9	1.0
	PFOA	414.06	$C_7F_{15}COOH$	20	14	412.75	368.8	1.0
	PFNA	464.08	$C_8F_{17}COOH$	20	14	463.08	419.0	1.0
	PFDA	514.08	$C_9F_{19}COOH$	20	16	513.21	469.0	1.0
	PFUnDA	564.09	$C_{10}F_{21}COOH$	20	16	563.02	518.9	2.0
	PFDoDA	614.10	$C_{11}F_{23}COOH$	20	16	613.08	568.8	2.0
SO <sub>3</sub>	PFBS	300.10	$C_4F_9SO_3H$	55	38	298.92	79.8	1.0
	PFOS	500.13	$C_8F_{17}SO_3H$	60	50	498.83	79.8	1.0

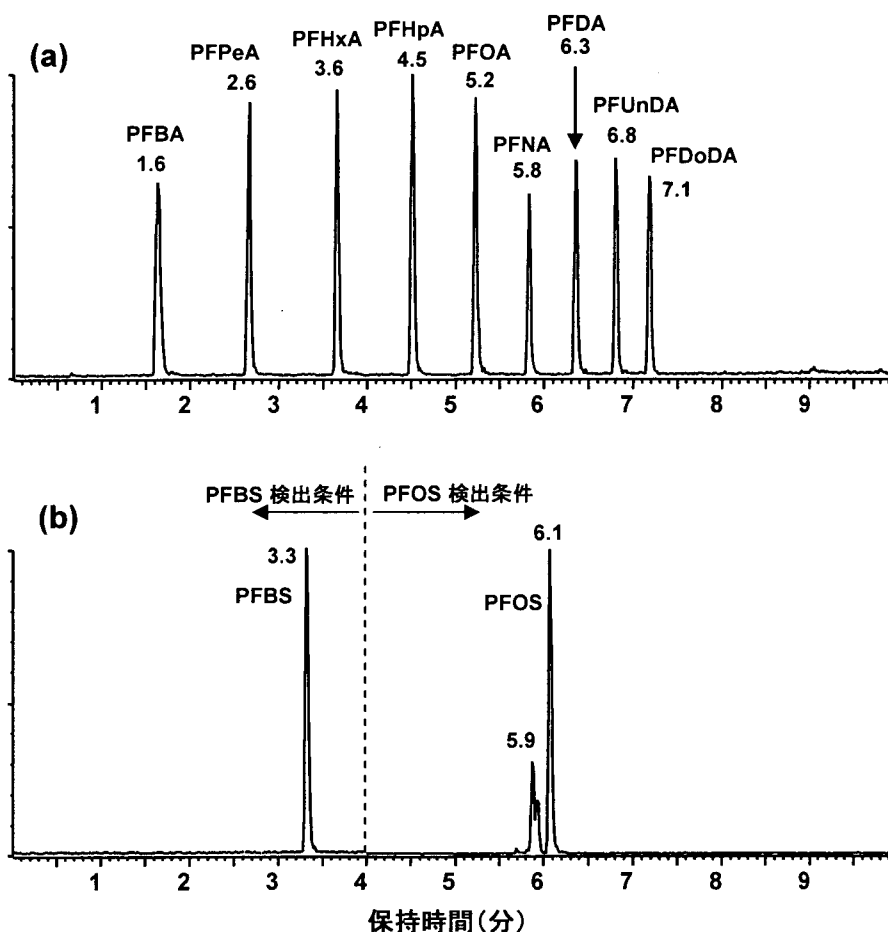


図16 PFCs 標準溶液のトータルイオンクロマトグラム  
(a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

表4 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	4.0	ND	ND	tr	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01
M1-2	3.7	ND	ND	tr	ND	0.01	0.03	0.01	ND	ND	ND	0.05	0.02
M1-3	3.7	ND	ND	ND	0.02	0.11	3.24	ND	ND	ND	ND	3.37	0.67*
M2-1	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01	<0.01
M2-2	2.0	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.01	<0.01
M2-3	3.1	ND	ND	ND	ND	0.02	0.02	ND	ND	ND	ND	0.03	<0.01
M3-1	1.7	ND	ND	tr	tr	tr	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M3-2	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M3-3	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	1.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.03	ND	ND	0.05	ND	0.08	0.01
M5-1	2.1	ND	ND	ND	ND	tr	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M5-2	1.9	ND	ND	ND	ND	tr	tr	ND	ND	ND	ND	tr	<0.01
M6-1	1.4	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.0	<0.01
G-1	6.9	ND	ND	ND	ND	0.01	0.62	ND	ND	0.03	ND	0.66	0.13*
G-2	7.9	ND	ND	ND	ND	0.02	1.90	ND	ND	0.10	ND	2.02	0.40*
PZ-1	16.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
PZ-2	15.5	ND	ND	ND	ND	tr	0.10	ND	ND	ND	ND	0.10	0.12
PC-2	8.0	ND	ND	ND	0.06	0.02	0.24	tr	0.28	ND	0.11	0.71	0.98
PC-1	9.2	ND	ND	ND	0.24	0.05	1.13	0.04	0.69	tr	0.16	2.31	2.25
PC-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	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	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	5.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-2	3.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-3	4.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-4	3.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FH-5	13.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01
FP-1	5.0	ND	ND	ND	0.04	ND	0.17	ND	0.09	0.24	ND	0.53	0.67
FP-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	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	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	6.2	ND	ND	ND	0.28	0.05	1.50	0.05	0.35	ND	0.10	2.33	2.05
FP-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	21.4	ND	ND	ND	ND	tr	tr	ND	ND	tr	ND	tr	<0.01
FC-2	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		

数値は2または3試行の平均値

○, △, × : 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

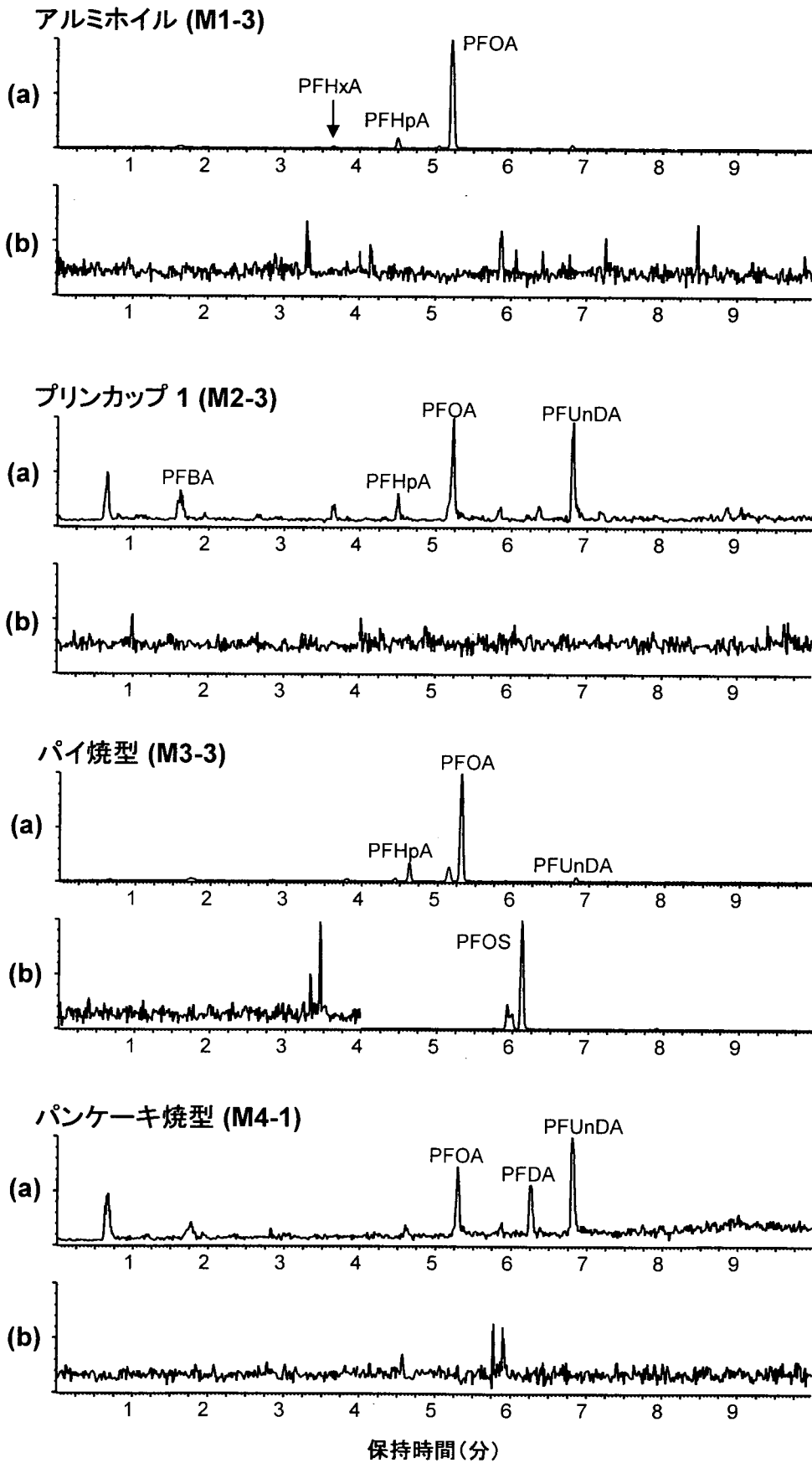


図17 金属製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

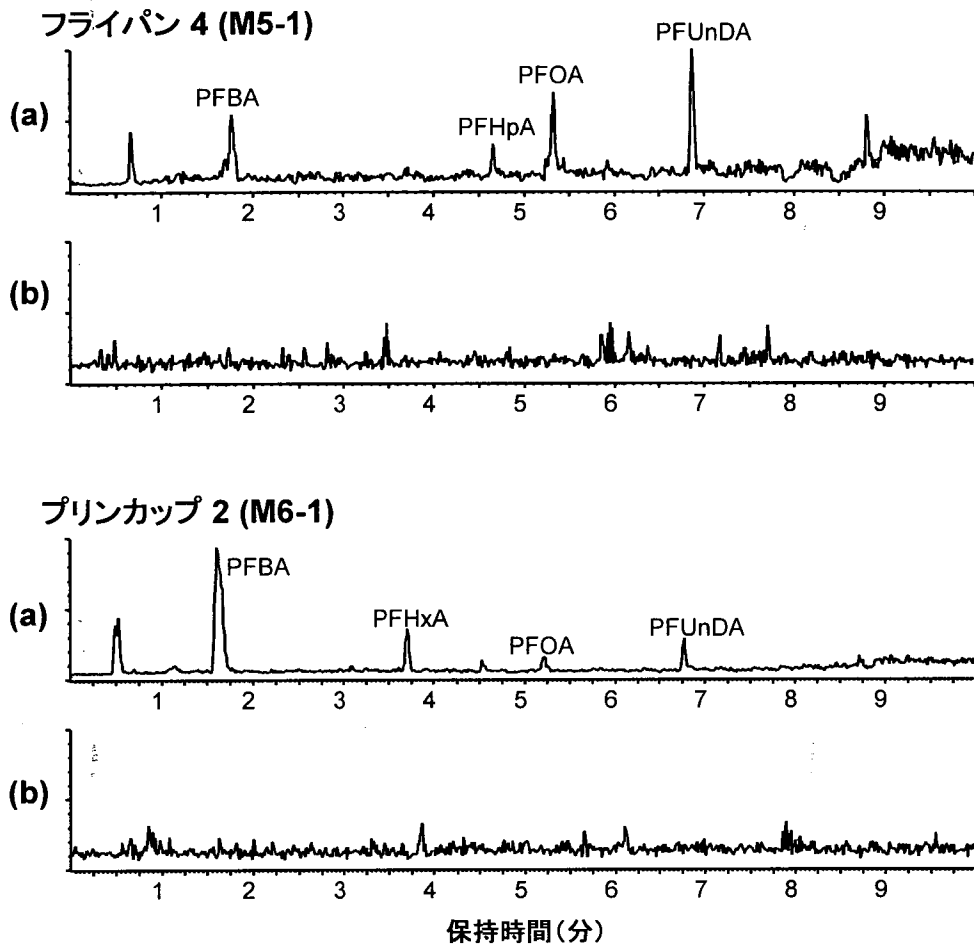


図17 金属製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
(a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

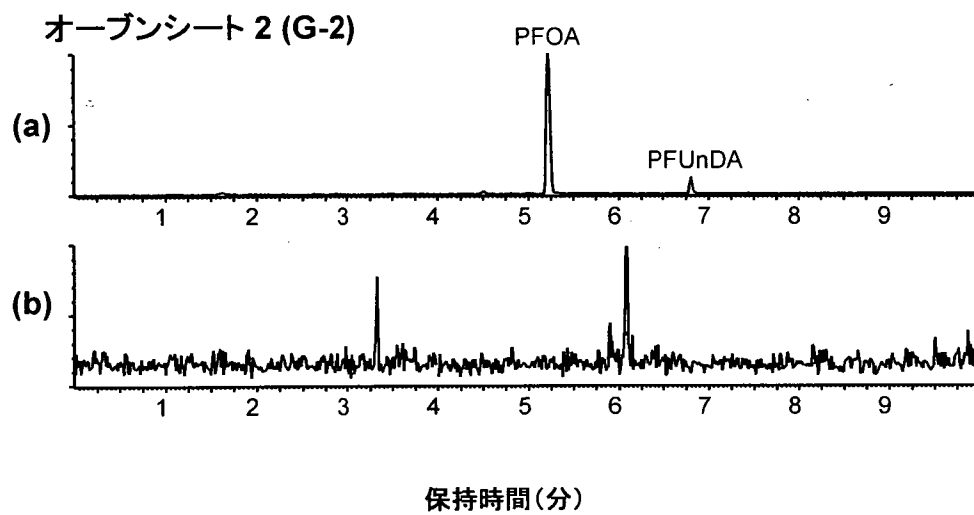
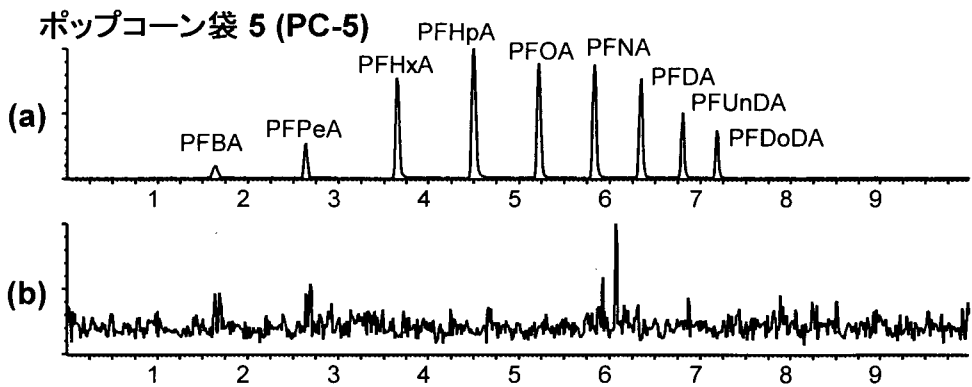
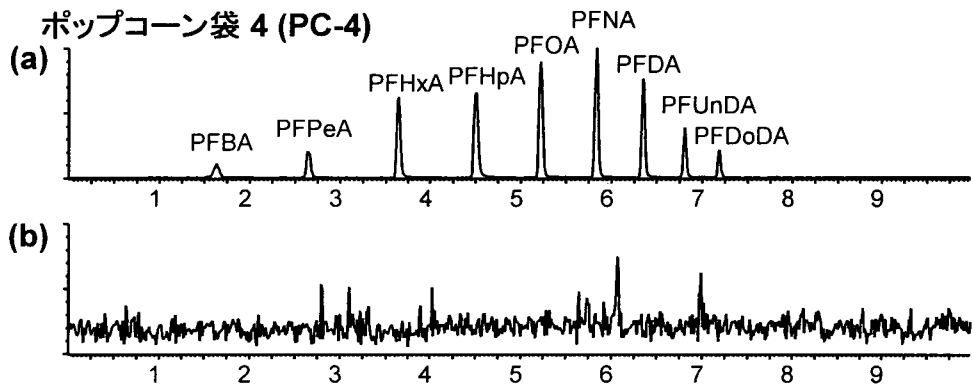
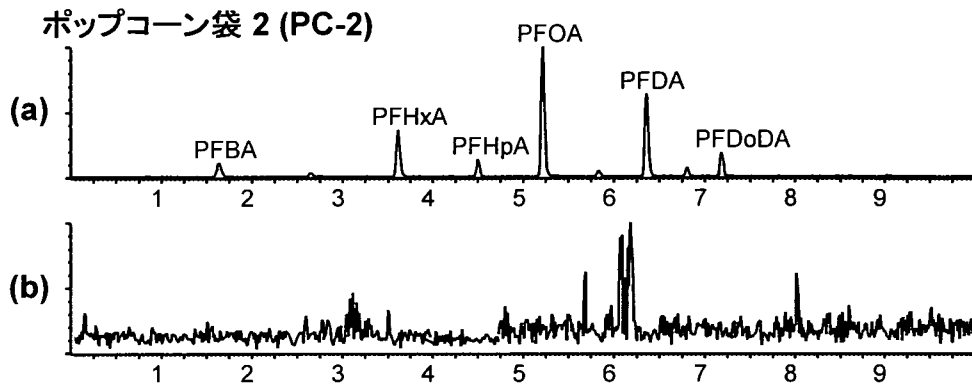


図18 ガラス繊維製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
(a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件



保持時間(分)

図19 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

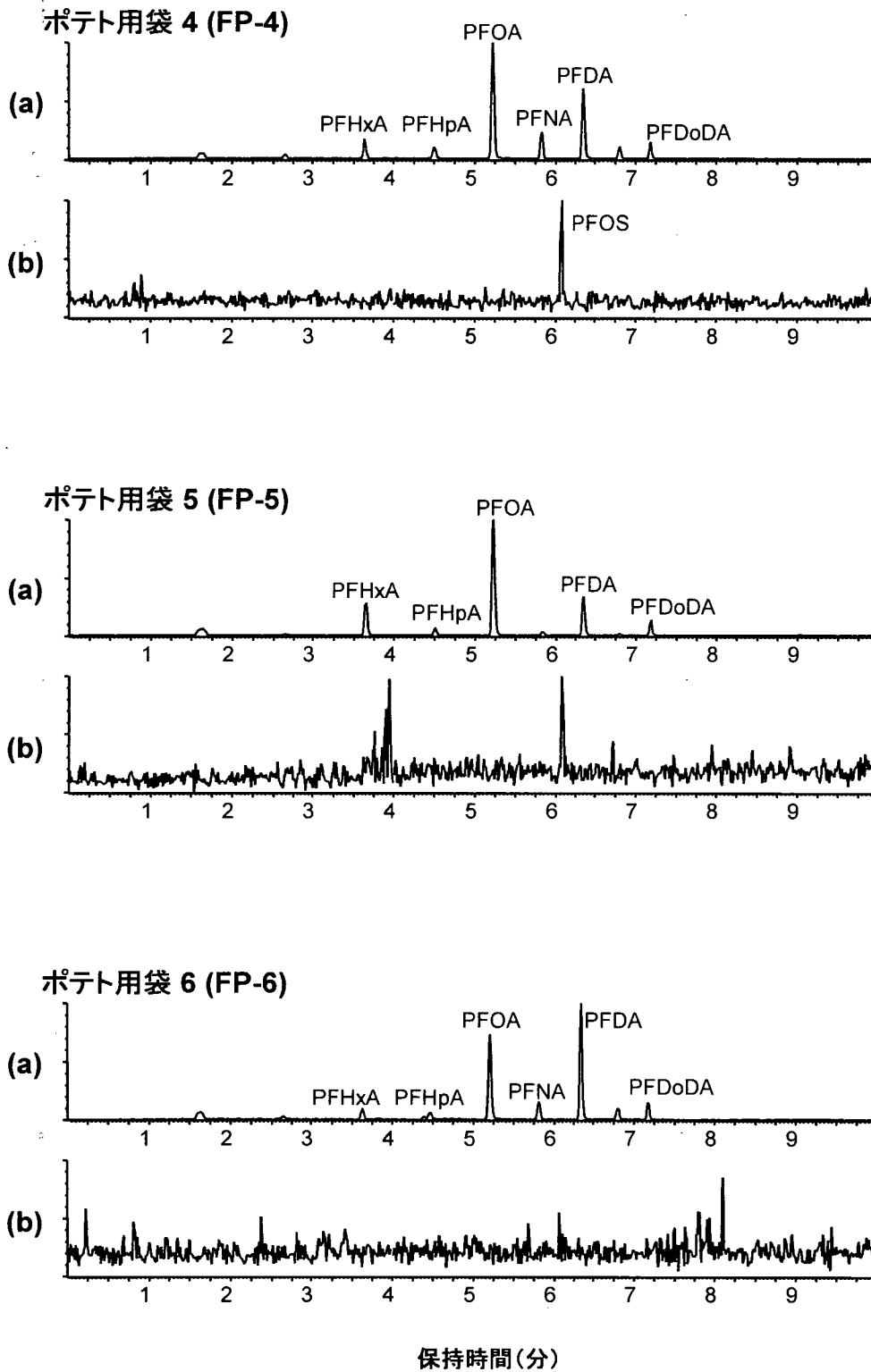


図19 紙製品のLC/MS/MSトータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件



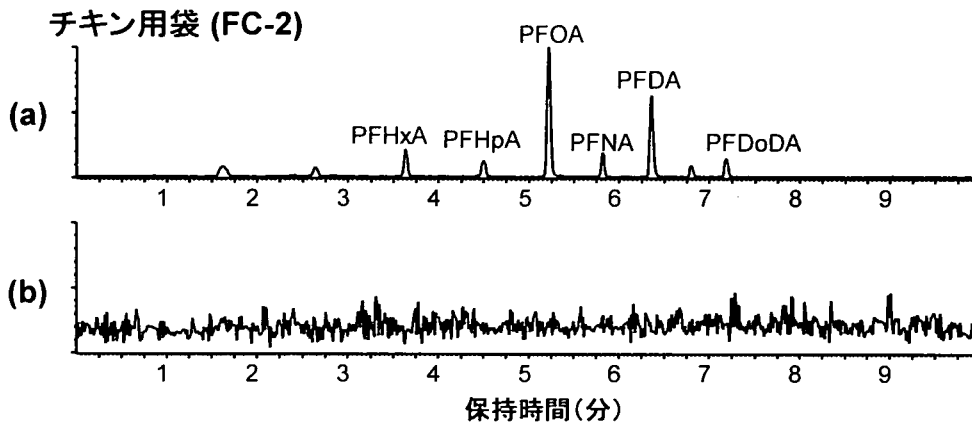


図19 紙製品の LC/MS/MS トータルイオンクロマトグラム  
 (a) : PFCAs 検出条件、(b) : PFBS および PFOS 検出条件

表5 ヘプタン 25°C 60分間におけるPFCs溶出量 (ng/cm<sup>2</sup>)

試料	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	Total
PC-4	ND	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	ND	0.05
PC-5	ND	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	ND	0.05
定量限界	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08	0.08	

その他の製品ではすべてのPFCsで検出限界以下  
 数値は2または3試行の平均値

表6 水 60°C 30分間におけるPFCs溶出量 (ng/cm<sup>2</sup>)

試料	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	Total
M1-3	-	ND	ND	0.32	-	-	-	-	0.32
G-2	-	-	ND	0.03	-	-	ND	-	0.03
PC-2	-	0.07	ND	0.18	ND	0.04	-	ND	0.29
PC-4	0.12	0.43	0.81	0.52	0.30	0.12	ND	ND	2.30
PC-5	0.19	0.59	0.89	0.55	0.35	0.09	ND	ND	2.66
FP-4	ND	0.05	0.05	0.41	0.05	0.05	ND	ND	0.62
FP-5	-	0.08	ND	0.16	ND	ND	-	ND	0.25
FP-6	ND	0.07	0.06	0.48	0.05	ND	ND	ND	0.66
FC-2	ND	0.05	0.05	0.24	ND	ND	ND	ND	0.34

数値は2または3試行の平均値

ND : 表5と同じ

- : 材質中含有量がND

表7 水 95°C 30分間におけるPFCs溶出量 (ng/cm<sup>2</sup>)

試料	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	Total
M1-3	-	ND	0.08	2.36	-	-	-	-	2.44
G-2	-	-	ND	0.18	-	-	ND	-	0.18
PC-2	-	0.34	0.12	1.04	ND	0.46	-	ND	1.96
PC-4	0.54	1.46	4.58	3.98	2.38	0.74	0.27	0.11	14.0
PC-5	0.69	3.44	4.68	3.68	2.78	0.85	0.17	ND	16.3
FP-4	ND	0.13	0.20	2.16	0.54	0.72	0.09	ND	3.83
FP-5	-	0.32	0.06	1.11	ND	0.16	-	ND	1.65
FP-6	ND	0.26	0.33	4.64	0.85	ND	ND	ND	6.08
FC-2	ND	0.17	0.23	2.04	0.32	0.55	ND	ND	3.31

数値は2または3試行の平均値

ND : 表6と同じ

- : 材質中含有量がND

表8a 各溶出条件における溶出率 (PFOA) (%)

試料	溶出条件		
	ヘプタン	水	水
	25°C, 60分	60°C, 30分	95°C, 30分
M1-3	-	9.9	72.9
G-2	-	1.6	9.4
PC-2	-	15.8	92.2
PC-4	0.9	10.1	76.5
PC-5	1.1	12.5	83.8
FP-4	-	14.7	76.6
FP-5	-	10.8	74.0
FP-6	-	10.0	97.1
FC-2	-	12.4	106.8

表8b 各溶出条件における溶出率 (Total) (%)

試料	溶出条件		
	ヘプタン	水	水
	25°C, 60分	60°C, 30分	95°C, 30分
M1-3	-	9.5	72.4
G-2	-	1.6	8.9
PC-2	-	12.6	85.0
PC-4	0.2	10.5	64.0
PC-5	0.2	11.5	70.3
FP-4	-	11.5	70.8
FP-5	-	10.6	70.9
FP-6	-	7.1	65.7
FC-2	-	9.8	96.0

研究成果の刊行に関する一覧表

書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の 編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
	なし						

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
	なし				