

B-9. 住宅調査

都内の木造一戸建住宅 2 軒(住宅 A は 2 階建て、住宅 B は 3 階建て)で室内空気及びハウスダストの調査を行った。住宅の居住者に、使用したシロアリ駆除剤について尋ねたところ、ネオニコチノイド系殺虫剤を含むシロアリ駆除剤を使用したとの回答が得られた。住宅 A は新築時に薬剤処理を行っており、調査を行った 2012 年 3 月には、築後 3 年 7 ヶ月が経過していた。また、住宅 B は築後 17 年目のリフォーム時に薬剤処理を行っており、処理後 1 カ月(2012 年 2 月)及び 6 ヶ月(2012 年 7 月)に調査を行った。なお、処理後 1 カ月の調査時には未入居の状態であった。調査は、1 階及び 2 階の部屋 1 室ずつで行い、空気採取については、室内の他、床下においても実施した。

C. 結果

C-1. 検量線

ネオニコチノイド系殺虫剤の検量線を図 2 に示す。0.1 ng/mL~20 ng/mL の濃度範囲で、それぞれの測定対象物質について $r=0.9990$ 以上の良好な直線性が認められた。

C-2. 定量下限値

測定対象物質の定量下限値を表 2 に示す。空気中ネオニコチノイド系殺虫剤の定量下限値は、0.005 ng/m³~0.060 ng/m³であった。また、ハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤の定量下限値は、2.0 ng/g~20.0 ng/g であった。いずれの物質も空試験でブランクは検出されなかったため、クロマトグラムのノイズの 5 倍より

定量下限値を算出した。

C-3. 空気中ネオニコチノイド系殺虫剤の添加回収試験

添加回収試験の結果を表 3 に示す。各測定対象物質の通気後の回収率は、ジノテフラン:87.2±2.4%、チアメトキサム:93.8±1.1%、イミダクロプリド:96.4±3.7%、クロチアニジン:92.9±2.3%、アセタミプリド:94.9±1.0%、シプロコナゾール 95.3±3.6%といずれも良好であった。

C-4. ハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤の添加回収試験

結果を表 4 に示す。各測定対象物質のハウスダストからの回収率は、ジノテフラン:76.4±1.7%、チアメトキサム:66.4±7.9%、イミダクロプリド:79.9±3.7%、クロチアニジン:89.6±11.1%、アセタミプリド:82.6±6.9%、シプロコナゾール 87.5±1.8%とほぼ良好であった。

C-5. 住宅調査

2 軒の住宅で行った調査の結果を表 5 に示す。住宅 A からはクロチアニジン、住宅 B からはイミダクロプリドが検出された。2 軒の住宅のうち、室内空気中濃度が高かったのは住宅 A であり、検出されたクロチアニジンの濃度は、床下:3.1 ng/m³、1 階:1.1 ng/m³、2 階:0.66 ng/m³であった。住宅 B では、室内からはイミダクロプリドは検出されなかったが、床下からは検出され、処理後 1 カ月の冬期は 0.058 ng/m³、処理後 6 カ月の夏期は 0.81 ng/m³と、夏期は冬期に比べ、14 倍高濃度であった。また、ハウスダストでは、

住宅 B の処理後 1 カ月のイミダクロプリド濃度が高く、98,900 ng/g の高濃度で検出された。しかし、処理後 6 カ月後の調査では、36.2 ng/g まで低下していた。

また、住宅 A について、空气中濃度とハウスダスト中濃度を比較すると、空气中濃度では、2 階よりも 1 階の方が高かったのに対し、ハウスダストでは、1 階よりも 2 階の方が高かった。

D. 考察

室内空気からシロアリ駆除剤由来のクロチアニジンが検出された住宅 A は、外張り断熱工法を採用した建物で、外壁と内壁の間に通気層を有する構造であった。床下空気はこの通気層を通過して壁伝いに上昇し、屋根の通気口から抜けるようになっており、断熱効果が高く、建物内部で結露しにくい長所がある。一方、内壁に設置してある配電盤や電気ソケットのわずかな隙間から、通気層の空気が室内に侵入しやすく、このことがシロアリ駆除剤による室内汚染に寄与していると推察された。なお、住宅 B は通気層の無い構造であった。

住宅 B で、薬剤処理後 1 カ月の 1 階ハウスダスト中イミダクロプリドが約 100 ppm という高濃度であった。住宅 B では、直近の薬剤処理がリフォーム時であり、シロアリ駆除業者は床に設置された点検口から床下に入り、薬剤を散布していた。したがって、薬剤散布前後に何らかの理由で床のフローリングが薬剤で汚染されたことが、ハウスダストの高濃度汚染につながったと推察された。なお、薬剤処理後 1 カ月の測定結果について、ハウスダスト濃度が高いことを居住者に伝え、拭き掃除を

勧めたところ、その後、居住者が入居し、毎日拭き掃除をしたとのことで、6 カ月目の測定ではハウスダスト中イミダクロプリド濃度は、1 カ月目の 1/2,700 と大幅に低下していた。

住宅 A で検出されたクロチアニジンについては、空气中濃度とハウスダスト中濃度で、空気では 1 階が高く、ハウスダストでは 2 階が高い結果が得られた。この原因としては、ハウスダストの採取場所が 1 階と 2 階とで異なっていたことが一因と考えられた。住宅 A では、ハウスダスト採取を居住者が行ったが、1 階は定期的に掃除する場所からハウスダストを採取したのに対し、2 階では同じように採取したところダスト量が少なかったため、通常掃除しない本棚の後ろも掃除したとの報告があった。ネオニコチノイド系殺虫剤は、蒸気圧が低く、拡散係数も低いことから、一旦ハウスダストに吸着されると、長期間ハウスダスト中に留まる傾向があると考えられる。したがって、2 階で採取したハウスダストは、通気層に近い壁際に長期間堆積していたためにクロチアニジン濃度が高くなり、1 階のハウスダストよりも高濃度になった可能性が考えられた。

E. 結論

シロアリ駆除剤由来のネオニコチノイド系殺虫剤による室内汚染を調査するため、室内空気及びハウスダストの測定法を検討し、住宅調査を行った。空気の採取は、石英フィルター及び ODS フィルターを用い、ミニポンプにより流速 3 L/min で 72 時間採取した。空気採取後のフィルターは、メタノールで超音波抽出し、窒素気流下で

濃縮して分析用試料とした。本測定法による定量下限値は $0.005 \text{ ng/m}^3 \sim 0.060 \text{ ng/m}^3$ であった。ハウスダストの採取は、掃除機にダストサンプラーを装着し、1 部屋の床全面を吸引して行った。採取したハウスダストはメタノールで超音波抽出し、メンブレンフィルターでろ過して分析用試料とした。本測定法によるハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤の定量下限値は $2.0 \text{ ng/g} \sim 20.0 \text{ ng/g}$ であった。住宅調査では、住宅 A からクロチアニジン、住宅 B からイミダクロプリドが検出された。住宅 A は新築時、住宅 B ではリフォーム時に薬剤処理を行っており、ハウスダストでは、住宅 B のイミダクロプリドが $98,900 \text{ ng/g}$ と高濃度で検出された。

文献

- 1) 国土交通省：建築基準法第 28 条の 2、平成 15 年 7 月 1 日
- 2) 斎藤育江、大貫 文、瀬戸 博、上原眞一：有機リン系殺虫剤の室内および外気濃度測定、大気環境学会誌、38(2)、p78-88、2003
- 3) 室内空気中の有機リン化合物の測定法の検討とそのアプリケーション、松村年郎、浜田実香、伊藤健司、安藤正典、磯部昭徳、室内環境学会、1(1)、p11-17、1998
- 4) 吉田精作、田口修三、堀 伸二郎：シロアリ防除剤クロルピリホスと S-421 の処理後約 9 年間の室内空気中及び精米中濃度、室内環境学会誌、7(2)、p7-15、2004

F. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表

斎藤育江、鈴木俊也、大貫 文、保坂三継、中江 大：シロアリ駆除剤由来の室内環境中ネイニコチノイド汚染－住宅構造との関連－、第 22 回日本臨床環境医学会学術集会抄録集、p50、2013 年 6 月（港区）

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし
3. その他 なし

表1 ネオニコチノイド系殺虫剤の LC/MS/MS 分析条件

HPLC:	ACQITY UPLC (Waters社製)
Column	BEH C18 2.1mm i.d.×50mm、粒径1.7μm (Waters社製)
Mobile phase	A:5 mmol/L Ammonium Acetate in 10% Methanol, B: 5 mmol/L Ammonium Acetate in 90% Methanol
Gradient program	A:B=95:5→(1 min)A:B=60:40→(2 min)A:B=35:65→ (3 min)B=100
Flow rate	0.3 mL/min
Oven temperature	40°C
Injection Volume	10 μL
Mass spectral detector	Triple Quad™ 5500 (AB SCIEX社製)
Ionization Mode	Positive-ESI-MRM
Temperature	600°C
Nebulizer Gas	70 psi
Nebulizer Current	5.5 A
Curtain Gas	30 psi
Collision Gas	10 Psi (Nitrogen)

Compounds	1st MRM	2nd MRM
Dinotefuran	203.0/113.0	203.0/129.0
Thiamethoxam	292.2/211.0	292.2/181.0
Imidacloprid	256.0/208.9	256.0/175.2
Clothianidin	249.6/169.1	249.6/132.0
Acetamiprid	223.0/125.9	223.0/98.9
Carbamazepine-d ₁₀	247.0/204.1	—

表2 空気及びハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤の定量下限値

Compounds	Air (ng/m ³)	House Dust (ng/g)
Dinotefuran	0.060	20.0
Thiamethoxam	0.005	2.0
Imidacloprid	0.010	3.0
Clothianidin	0.025	10.0
Acetamiprid	0.005	2.0

表 3 空気中ネオニコチノイド系殺虫剤の回収率(n=3)

Compounds	Recovery(%)		
Dinotefuran	87.2	±	2.4
Thiamethoxam	93.8	±	1.1
Imidacloprid	96.4	±	3.7
Clothianidin	92.9	±	2.3
Acetamiprid	94.9	±	1.0

表 4 ハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤の回収率(n=3)

Compounds	Recovery(%)		
Dinotefuran	76.4	±	1.7
Thiamethoxam	66.4	±	7.9
Imidacloprid	79.9	±	3.7
Clothianidin	89.6	±	11.1
Acetamiprid	82.6	±	6.9

表 5 住宅の室内空気中及びハウスダスト中ネオニコチノイド系殺虫剤濃度

Periods after Pesticide Spray	House A: Clothianidin	House B: Imidacloprid	
	3 years and 7 months (March 2012)	one month (February 2012)	6 months (July 2012)
Indoor Air (ng/m ³)			
2 nd Floor	0.66	<0.010	<0.010
1 st Floor	1.1	<0.010	<0.010
Underfloor	3.1	0.058	0.81
House Dust (ng/g)			
2 nd Floor	308	n.a.	35.0
1 st Floor	162	98,900	36.2

n.a.: not analysed

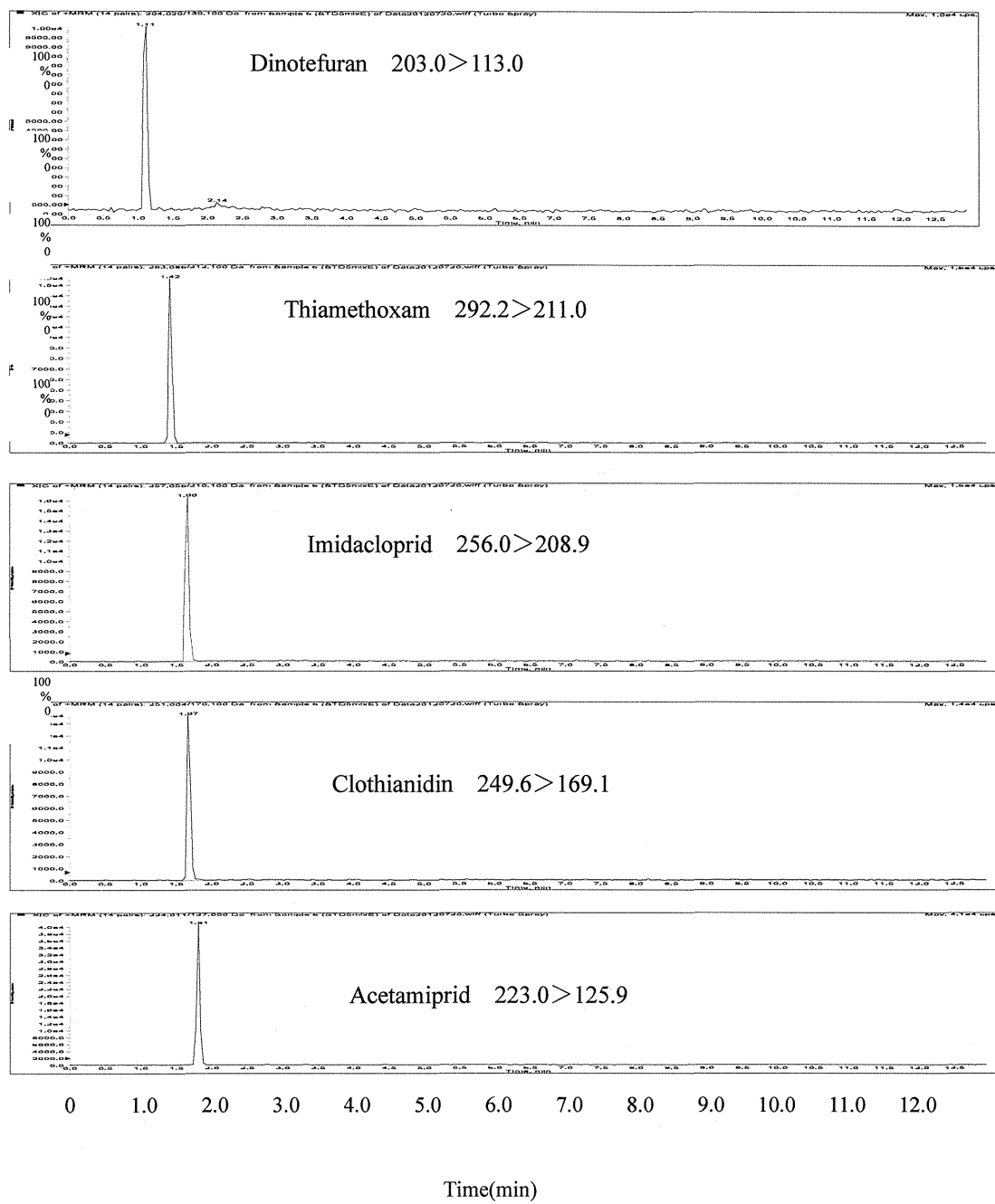


図1 ネオニコチノイド系殺虫剤のLC/MS/MS クロマトグラム

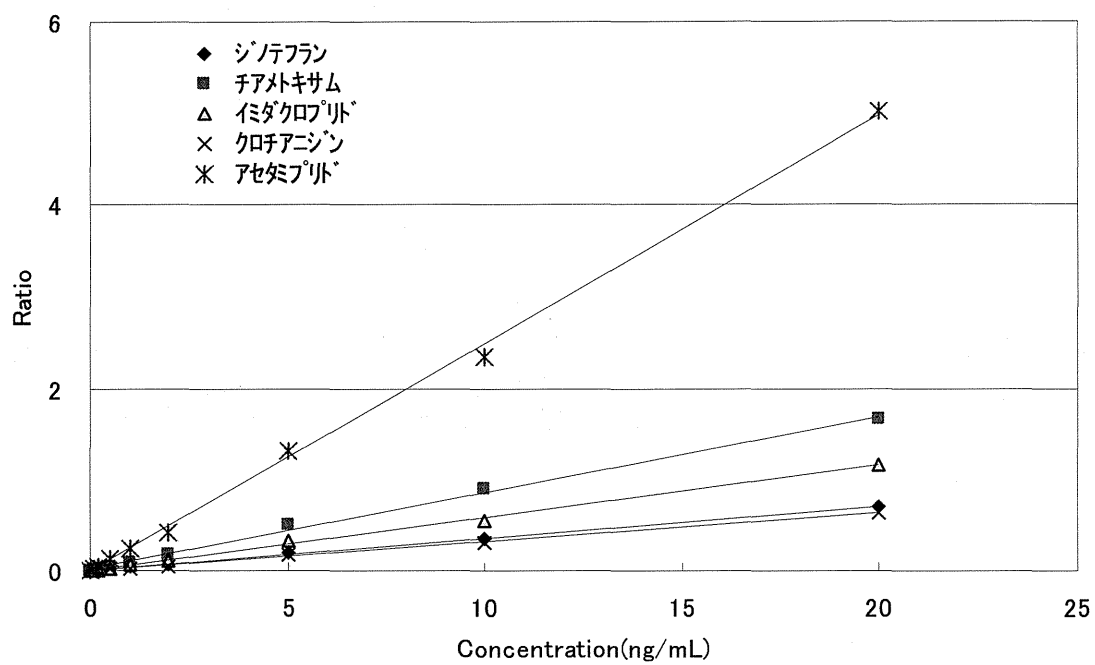


図2 ネオニコチノイド系殺虫剤の検量線

厚生労働科学研究費補助金 (化学物質リスク研究事業)
分担研究報告書

室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究

ハウスダストを介する準揮発性有機化合物の曝露評価
一般家庭ハウスダスト中 PCB 濃度の実態調査

研究分担者 香川(田中) 聡子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官
研究協力者 神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第一室長
研究協力者 田原 麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 川原 陽子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 真弓 加織 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

研究要旨: 本研究では, 家庭室内での PCB の曝露経路となりうるハウスダスト中の PCB 異性体別濃度を把握し, 検出された PCB の由来を推定するための基礎データを得ることを目的として, 首都圏の一般家庭 10 軒から採取したハウスダストについて, ソックスレー抽出したのち, 硫酸洗浄, DMSO 分配, 及び多層シリカゲルクリーンアップ法で精製し, ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計で, 有機顔料 PCB 異性体を含む 63 異性体を個別定量した. その結果, 全ての家庭から総 PCB 濃度として 0.013 $\mu\text{g/g dust}$ から 0.059 $\mu\text{g/g dust}$ の濃度範囲で PCB が検出された. 異性体を個別定量した結果では, 有機顔料中に含まれる PCB の主成分である 2 塩素化体・PCB#11 の濃度が全ての検体において最も高く, 総 PCB の 13%~76% の濃度で検出され, 最高濃度は 0.045 $\mu\text{g/g dust}$ であった.

「有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会 (厚生労働省, 経済産業省, 環境省)」でハウスダストを介する経口曝露推定に採用されている濃度は 0.022 $\mu\text{g/g dust}$ であるが, 一般家庭においてその濃度の約 2 倍の濃度で PCB#11 が, また, 約 2.6 倍の濃度で総 PCB が実際に経口曝露される可能性が明らかになった. 今回の調査結果に基づいて, ハウスダスト中の総 PCB 濃度 0.059 $\mu\text{g/g dust}$ を採用し, 曝露シナリオとして, 乳幼児 (体重 8.24 kg : H22 乳幼児調査からの MC 計算 8.24 $\pm$ 0.27 kg, Min=3, Max=12, 正規分布) が 1 日あたり 100 mg のハウスダストを摂取 (Exposure to chemicals via house dust, RIVM 2008, 乳幼児の経口摂取量を採用) すると仮定してハウスダスト由来の曝露量を推定すると, 7.16 $\times 10^{-4}$ $\mu\text{g/kg/day}$ となり, 一日耐容摂取量 (Tolerable Daily Intake: 0.02 $\mu\text{g/kg/day}$) と比較すると曝露マージンは 28 となることが示された.

A. 研究目的

家庭用品から室内環境中へ放出される化学物質として, 沸点が 50-100 $^{\circ}\text{C}$ ~240-260 $^{\circ}\text{C}$ の揮発性有機化合物 (VOC) に加えて, 可塑剤や難燃剤として使用されるフ

タル酸エステル類やリン酸トリエステル類など沸点 240-260 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ の準揮発性有機化合物 (SVOC) に対する関心が高まっている. 室内空気中ではこれらの SVOC はガス状あるいは PM2.5 などの浮遊粒子

状物質に吸着した状態（粒子状）として存在する。また、その他にも、SVOCはハウスダストに吸着した状態で室内環境中に存在することが知られている。ハウスダストは乳幼児の“Hand - to - Mouth”行動を介して直接的にSVOCの経口曝露媒体となること、ハウスダスト ↔ 室内空気（ガス状 ↔ 粒子状）の間の分配によって室内空气中へ継続的にSVOCを放出する“Storage”として機能する可能性があることなどから、室内環境中でのSVOC曝露を把握する上でハウスダストは最も重要な媒体の一つである。

平成23年1月に染料・有機顔料製造者生態学毒性学協会から、ある種の有機顔料の製造工程において非意図的にPCBが生成されうるとの報告が公表され、これを受け、化成品工業協会加盟各社が自主的に調査した結果、非意図的なPCBの副生事例が存在することを確認した旨、平成23年2月1日に経済産業省に報告があった。この報告を受け、3省（厚生労働省、経済産業省、環境省）合同の検討会が発足し、平成24年3月に第1回「有機顔料中に副生するPCBに関するリスク評価検討会」が開催された。

そこで本研究では家庭室内でのPCBの曝露経路となりうるハウスダスト中のPCB異性体別濃度を把握し、検出されたPCBの由来を推定するための基礎データを得ることを目的として、首都圏の一般家庭10軒から採取したハウスダストについて、ソックスレー抽出したのち、硫酸洗浄、DMSO分配、及び多層シリカゲルクリーンアップ法で精製し、ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計で、有機顔料PCB異性体を含む63異性体を個別定量した。

B. 実験方法

B-1. 対象化合物

有機顔料由来のPCB異性体を含む63異性体を測定対象化合物とした。表1に測定対象とした化合物リストを示す。

B-2. ハウスダストの採取

充電式ハンディクリーナー（リョービ社製、BHC1400）に接続可能で、ダスト捕集バッグ、バッグホルダー、接続チューブ等全てテフロン製の素材で構成されるサンプリングデバイスを作製した。ハンディクリーナー及びサンプリングデバイス（図1）を用いて、居間及び寝室の床・棚などから偏りのないようハウスダストをサンプリングするよう調査協力者に依頼した。

B-3. ハウスダストの前処理方法

ハウスダストバッグからハウスダストを回収し、毛髪や動物の毛、紙くず、繊維、食べカス等の夾雑物を除き重量を測定した。試料全量をソックスレー抽出（トルエン、16時間還流）した後、一部分取し、硫酸洗浄、DMSO分配、多層シリカゲルクリーンアップで精製した。内標準物質¹³C₁₂-PCBs mixはソックスレー抽出液を一部分取後硫酸洗浄前に添加した。前処理方法の概略を図2に示す。抽出方法の検証として、ソックスレー抽出後の残渣について、ヘキサン分散後、追加抽出（硫酸洗浄）を行い、分析した。

B-4. GC-HRMSによる定量

分析はガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計（GC-HRMS）にてSIM（Selected Ion Monitoring）法により行なった。分析機器ならびに分析条件を以下に示す。

ガスクロマトグラフ：

HP-6890 (Agilent Technologies 社製)

使用カラム:

HT8-PCB (SGE) fused silica capillary column (0.25 mm x 60 m)

カラム温度: 120°C (1 min) - (20°C/min) - 180°C - (2°C/min) - 260°C - (5°C/min) - 300°C (4 min)

注入口温度: 120°C - (100°C/min) - 310°C

試料導入法: オンカラム注入方式

試料注入量: 2 µL

高分解能質量分析計:

AutoSpec-Ultima (Waters/MICROMAS 社製)

分解能: 10,000 以上

イオン化法: EI

イオン化電圧: 30-40 V

イオン化電流: 500 µA

電子加速電圧: 8 kV

イオン源温度: 300°C

検出方法: ロックマス方式による SIM 法

なお, 分析対象物質ならびに内部標準物質のモニターイオンを表 2 に示す.

B-5. 同定及び定量

PCBs のイオン強度の強い M^+ , $(M+2)^+$, $(M+4)^+$, $(M+6)^+$ のイオンの内, 塩化物ごとに測定対象物質と $^{13}\text{C}_{12}$ -内標準物質について各々2つをモニターし, PCB 209 種混合標準品から判断し, すべての PCBs 異性体の溶出する位置に相当するピークで, 各 2 つのイオンの面積比率が標準品とほぼ同じで, 塩素原子の天然同位体比の理論値に対しても $\pm 15\%$ 以内のものを PCBs として同定した.

同定した PCB を, 内標準物質の添加量を基準に相対感度を用いて, 内標準法により $S/N=3$ 以上のピークについてピーク面

積で定量した.

定量した PCB 異性体濃度を塩素数ごとに積算し同族体濃度 (MCBs~DeCB) とした. また, 同族体濃度を積算して PCBs の合計濃度 (Total PCBs) とした.

同定, 定量に用いた標準物質は Wellington Laboratories 製 (関東化学株式会社調製品) で表 3 に示す.

ハウスダストのソックスレー抽出ならびに分析・解析は株式会社 島津テクノリサーチで実施した.

C. 結果と考察

C-1. 回収率

本研究においてサンプルの抽出等前処理の行程が分析精度に及ぼす影響を見極める目的で, 試料のソックスレー抽出液に添加した内標準液の回収率 (クリーンアップスパイクの回収率) を求めた. 結果を表 4 に示す.

クリーンアップスパイクの回収率の最小値は 43% (検体番号 9 の試料に添加した内標準物質 $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCB #156) であったが, 今回対象とした 10 検体全てに関して, 添加した内標準 24 物質の 70%以上の物質が回収率 60%以上であり, 回収率は良好であると判断した.

C-2. 抽出方法の検証

本研究においてはソックスレー抽出及び抽出液の硫酸洗浄において抽出操作を実施している. ソックスレー抽出後の残渣について, PCB が残存していないことを確認するために, ソックスレー抽出後の残渣をヘキサン分散後, 追加抽出 (硫酸洗浄) を行い分析した. 検体番号 5 についての結果を表 5 に示す. 同族体濃度に関して, 初回ソックスレー抽出液中 PCB 濃度に対する追加抽出溶液中 PCB 濃度の比は最高値でも 10% (TrCBs) であり, 総 PCB

の主成分である 2 塩素化体については 0.5%であったことから、本研究において実施した抽出行程は適切であったと判断した。

C-3. ハウスダスト中 PCB 濃度

表 6 に操作ブランク、表 7 に測定結果を示す。測定結果についてはヒストグラムで図示した (図 4-図 7)。

本研究で調査した全ての家庭室内から総 PCB 濃度として $0.013 \mu\text{g/g dust}$ から $0.059 \mu\text{g/g dust}$ の濃度範囲で PCB が検出された (表 7, 図 4)。異性体を個別定量した結果では、有機顔料中に含まれる PCB の主成分である 2 塩素化体・PCB#11 の濃度が全ての検体において最も高く、総 PCB の 13%~76%の濃度で検出され、最高濃度は $0.045 \mu\text{g/g dust}$ であった (表 7, 図 5)。特にハウスダスト中に 2 塩素化体・PCB#11 濃度が高かった ID 05 ならびに ID 06 の家庭では、聞き取り調査の結果、クレヨンや色鉛筆等の使用頻度が比較的高いとの回答が得られたことから、これら画材による汚染によってハウスダスト中の濃度が他の家庭に比べて高かった可能性が考えられる。

「有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会 (厚生労働省, 経済産業省, 環境省)」でハウスダストを介する経口曝露推定に採用されている濃度は Takigami らの論文²⁾からの引用値 $0.022 \mu\text{g/g dust}$ であるが、一般家庭においてその濃度の約 2 倍の濃度で PCB#11 が、また、約 2.6 倍の濃度で総 PCB が実際に経口曝露される可能性が明らかになった。今回の調査結果に基づいて、ハウスダスト中の総 PCB 濃度 $0.059 \mu\text{g/g dust}$ を採用し、曝露シナリオとして、乳幼児 (体重 8.24 kg : H22 乳幼児調査からの MC 計算 $8.24 \pm 0.27 \text{ kg}$, Min=3, Max=12, 正規分布) が 1 日あたり 100 mg のハウスダストを摂取 (Exposure to

chemicals via house dust, RIVM 2008, 乳幼児の経口摂取量を採用)すると仮定してハウスダスト由来の曝露量を推定すると、 $7.16 \times 10^{-4} \mu\text{g/kg/day}$ となり、一日耐容摂取量 (Tolerable Daily Intake: $0.02 \mu\text{g/kg/day}$) と比較すると曝露マージンは 28 となることが示された。

D. 結論

本研究では、家庭室内での PCB の曝露経路となりうるハウスダスト中の PCB 異性体別濃度を把握し、検出された PCB の由来を推定するための基礎データを得ることを目的として、首都圏の一般家庭 10 軒から採取したハウスダストについて、有機顔料 PCB 異性体を含む 63 異性体を個別定量した。その結果、全ての家庭から総 PCB 濃度として $0.013 \mu\text{g/g dust}$ から $0.059 \mu\text{g/g dust}$ の濃度範囲で PCB が検出された。異性体を個別定量した結果では、有機顔料中に含まれる PCB の主成分である 2 塩素化体・PCB#11 の濃度が全ての検体において最も高く、最高濃度は $0.045 \mu\text{g/g dust}$ であった。

今回の調査結果に基づいて、ハウスダスト中の総 PCB 濃度 $0.059 \mu\text{g/g dust}$ を採用し、ハウスダスト由来の曝露量を推定すると、 $7.16 \times 10^{-4} \mu\text{g/kg/day}$ となり、一日耐容摂取量 (Tolerable Daily Intake: $0.02 \mu\text{g/kg/day}$) と比較すると曝露マージンは 28 となることが示された。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

論文発表

なし

学会発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

特許取得

なし

実用新案登録

なし

H. 引用文献

- 1) 「有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会」第一回会合の開催について.平成 24 年 3 月 16 日 (厚生労働省 HP)
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r985200000259i4.html>
- 2) Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. Takigami H, Suzuki G, Hirai Y, Sakai S. Chemosphere. 2009 Jun;76(2):270-277.
- 3) 有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会 (第 3 回)
<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002yktn.html>
配付資料
資料 2-2 副生 PCB を含有する有機顔料を使用した製品の健康リスク評価の結果について (案) 平成 25 年 3 月 25 日 (厚生労働省 HP)

表 1 分析対象の PCB 異性体

IUPAC No.	異性体名	IUPAC No.	異性体名
# 1	2-MCB	# 155	2,2',4,4',6,6'-HxCB
# 3	4-MCB	# 149	2,2',3,4',5',6'-HxCB
# 10	2,6-DiCB	# 153**	2,2',4,4',5,5'-HxCB
# 4	2,2'-DiCB	# 138**	2,2',3,4,4',5'-HxCB
# 8**	2,4'-DiCB	# 162	2,3,3',4',5,5'-HxCB
# 11	3,3'-DiCB	# 156	2,3,3',4,4',5'-HxCB★★
# 12	3,4-DiCB	# 157	2,3,3',4,4',5'-HxCB★★
# 15	4,4'-DiCB	# 167	2,3',4,4',5,5'-HxCB★★
# 19	2,2',6-TrCB	# 169	3,3',4,4',5,5'-HxCB★
# 18	2,2',5-TrCB	# 188	2,2',3,4',5,6,6'-HpCB
# 31	2,4',5-TrCB	# 187**	2,2',3,4',5,5',6'-HpCB
# 28**	2,4,4'-TrCB	# 174**	2,2',3,3',4,5,6'-HpCB
# 33	2',3,4-TrCB	# 180**	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB★★★★
# 38	3,4,5-TrCB	# 170	2,2',3,3',4,4',5'-HpCB★★★★
# 35	3,3',4-TrCB	# 189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB★★
# 37	3,4,4'-TrCB	# 202	2,2',3,3',5,5',6,6'-OCB
# 54	2,2',6,6'-TeCB	# 200	2,2',3,3',4,5,6,6'-OCB
# 52**	2,2',5,5'-TeCB	# 203	2,2',3,4,4',5,5',6-OCB
# 49	2,2',4,5'-TeCB	# 195	2,2',3,3',4,4',5,6-OCB
# 44	2,2',3,5'-TeCB	# 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OCB
# 57	2,3,3',5'-TeCB	# 205	2,3,3',4,4',5,5',6-OCB
# 74	2,4,4',5'-TeCB	# 208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NCB
# 70	2,3',4',5'-TeCB	# 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NCB
# 66	2,3',4,4'-TeCB	# 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeCB
# 79	3,3',4,5'-TeCB		
# 78	3,3',4,5-TeCB		
# 81	3,4,4',5-TeCB★		
# 77	3,3',4,4'-TeCB★		
# 104	2,2',4,6,6'-PeCB		
# 95	2,2',3,5',6-PeCB		
# 101**	2,2',4,5,5'-PeCB		
# 99	2,2',4,4',5-PeCB		
# 87	2,2',3,4,5'-PeCB		
# 110	2,3,3',4',6-PeCB		
# 105	2,3,3',4,4'-PeCB★★		
# 114	2,3,4,4',5-PeCB★★		
# 118**	2,3',4,4',5-PeCB★★		
# 123	2',3,4,4',5-PeCB★★		
# 126	3,3',4,4',5-PeCB★		

(★ : non-ortho-PCBs ★★ : mono-ortho-PCBs ★★★ : di-ortho-PCBs **:major-PCBs)

表 2 設定質量／電荷数 (モニターイオン)

	塩素置換体	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$	$(M+6)^+$
分析対象物質	MCBs	188.0393	190.0363		
	DiCBs	222.0003	223.9975		
	TrCBs	255.9613	257.9585		
	TeCBs	289.9224	291.9195		
	PeCBs		325.8805	327.8776	
	HxCBs		359.8415	361.8386	
	HpCBs		393.8025	395.7996	
	OCBs		427.7636	429.7606	
	NCBs		461.7246	463.7217	
	DeCB			497.6827	499.6798
内標準物質	$^{13}\text{C}_{12}$ -MCB	200.0795	202.0766		
	$^{13}\text{C}_{12}$ -DiCBs	234.0406	236.0376		
	$^{13}\text{C}_{12}$ -TrCBs	268.0016	269.9987		
	$^{13}\text{C}_{12}$ -TeCBs	301.9626	303.9597		
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCBs		337.9207	339.9178	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -HxCB		371.8817	373.8788	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -HpCB		405.8428	407.8398	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCB		439.8038	441.8008	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -NCB		473.7648	475.7619	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -DeCB			509.7229	511.7199

表 3 PCB 標準物質及び内標準物質 (1/3)

標準物質		内標準物質	
IUPAC		IUPAC	
# 1	2-MCB		
# 3	4-MCB	# 3	$^{13}\text{C}_{12}$ -4-MCB
# 10	2,6-DiCB		
# 4	2,2'-DiCB	# 9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,5-DiCB (シリジ° スパ° イク)
# 8 **	2,4'-DiCB	# 8 **	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DiCB
# 11	3,3'-DiCB		
# 12	3,4-DiCB		
# 15	4,4'-DiCB		
# 19	2,2',6-TrCB	# 19	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',6-TrCB (シリジ° スパ° イク)
# 18	2,2',5-TrCB		
# 31	2,4',5-TrCB	# 31	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4',5-TrCB
# 28**	2,4,4'-TrCB	# 28**	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,4'-TrCB
# 33	2',3,4-TrCB		
# 38	3,4,5-TrCB		
# 35	3,3',4-TrCB		
# 37	3,4,4'-TrCB		
# 54	2,2',6,6'-TeCB		
# 52**	2,2',5,5'-TeCB	# 52**	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-TeCB
# 49	2,2',4,5'-TeCB		
# 44	2,2',3,5-TeCB		
# 57	2,3,3',5-TeCB		
# 74	2,4,4',5-TeCB		
# 70	2,3',4',5-TeCB	# 70	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB (シリジ° スパ° イク)
# 66	2,3',4,4'-TeCB		
# 79	3,3',4,5'-TeCB	# 79	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,5'-TeCB (サンブ° リンク° スパ° イク) *
# 78	3,3',4,5-TeCB		
# 81	3,4,4',5-TeCB★	# 81	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-TeCB★
# 77	3,3',4,4'-TeCB★	# 77	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB★

(★: non-ortho-PCBs ★★: mono-ortho-PCBs ★★★: di-ortho-PCBs **: major-PCBs)

* $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,5'-TeCB (#79)は、ガス・大気採取時のサンプリングスパイクとして使用するため、GC-MS 用の標準溶液に含まれているが、今回の分析では、サンプリングスパイクは不要なので、 $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,5'-TeCB (#79)を試料に添加していない。

表 3 PCB 標準物質及び内標準物質 (2/3)

標準物質		内標準物質	
IUPAC		IUPAC	
# 104	2,2',4,6,6'-PeCB	# 101**	¹³ C ₁₂ -2,2',4,5,5'-PeCB
# 95	2,2',3,5',6-PeCB		
# 101**	2,2',4,5,5'-PeCB		
# 99	2,2',4,4',5-PeCB		
# 87	2,2',3,4,5-PeCB		
# 110	2,3,3',4',6-PeCB		
		# 111	¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PeCB (シリジ [®] スパイク)
# 105	2,3,3',4,4'-PeCB★★	# 105	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB★★
# 114	2,3,4,4',5-PeCB★★	# 114	¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB★★
# 118**	2,3',4,4',5-PeCB★★	# 118**	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PeCB★★
# 123	2',3,4,4',5-PeCB★★	# 123	¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB★★
# 126	3,3',4,4',5-PeCB★	# 126	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB★

(★: non-ortho-PCBs ★★: mono-ortho-PCBs ★★★: di-ortho-PCBs **: major-PCBs)

* ¹³C₁₂-3,3',4,5'-TeCB (#79)は、ガス・大気採取時のサンプリングスパイクとして使用するため、GC-MS 用の標準溶液に含まれているが、今回の分析では、サンプリングスパイクは不要なので、¹³C₁₂-3,3',4,5'-TeCB (#79)を試料に添加していない。

表 3 標準物質及び内標準物質 (3/3)

標準物質		内標準物質	
IUPAC		IUPAC	
# 155	2,2',4,4',6,6'-HxCB		
# 149	2,2',3,4',5',6-HxCB		
# 153**	2,2',4,4',5,5'-HxCB	# 153**	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-HxCB
# 138**	2,2',3,4,4',5'-HxCB	# 138**	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-HxCB (シリジ [®] スパ [®] イク)
# 162	2,3,3',4',5,5'-HxCB		
# 156	2,3,3',4,4',5-HxCB★★	# 156	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-HxCB★★
# 157	2,3,3',4,4',5'-HxCB★★	# 157	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB★★
# 167	2,3',4,4',5,5'-HxCB★★	# 167	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB★★
# 169	3,3',4,4',5,5'-HxCB★	# 169	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB★
# 188	2,2',3,4',5,6,6'-HpCB		
# 187**	2,2',3,4',5,5',6-HpCB	# 178	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',5,5',6-HpCB (シリジ [®] スパ [®] イク)
# 174**	2,2',3,3',4,5,6'-HpCB		
# 180**	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB★★★★	# 180**	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB★★★★
# 170	2,2',3,3',4,4',5-HpCB★★★★	# 170	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB★★★★
# 189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB★★	# 189	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB★★
# 202	2,2',3,3',5,5',6,6'-OCB		
# 200	2,2',3,3',4,5,6,6'-OCB		
# 203	2,2',3,4,4',5,5',6-OCB		
# 195	2,2',3,3',4,4',5,6-OCB		
# 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OCB	# 194	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5,5'-OCB
# 205	2,3,3',4,4',5,5',6-OCB	# 205	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5',6-OCB (シリジ [®] スパ [®] イク)
# 208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NCB		
# 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NCB	# 206	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5,5',6-NCB
# 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeCB	# 209	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeCB

(★: non-ortho-PCBs ★★: mono-ortho-PCBs ★★★: di-ortho-PCBs **: major-PCBs)

表 4 クリーンアップスパイクの回収率 (1/2)

検体番号	1	2	3	4	5
¹³ C ₁₂ -TeCB #81	75%	102%	84%	96%	107%
¹³ C ₁₂ -TeCB #77	74%	103%	87%	102%	112%
¹³ C ₁₂ -PeCB #126	95%	117%	79%	101%	117%
¹³ C ₁₂ -HxCB #169	82%	105%	72%	51%	98%
¹³ C ₁₂ -PeCB #123	87%	55%	66%	53%	53%
¹³ C ₁₂ -PeCB #118	73%	86%	72%	112%	89%
¹³ C ₁₂ -PeCB #114	84%	103%	66%	89%	99%
¹³ C ₁₂ -PeCB #105	94%	116%	75%	100%	104%
¹³ C ₁₂ -HxCB #167	83%	110%	69%	97%	101%
¹³ C ₁₂ -HxCB #156	74%	94%	68%	90%	99%
¹³ C ₁₂ -HxCB #157	80%	100%	70%	91%	91%
¹³ C ₁₂ -HpCB #189	61%	77%	76%	83%	81%
¹³ C ₁₂ -MCB #3	62%	64%	63%	67%	78%
¹³ C ₁₂ -DiCB #8	66%	73%	75%	77%	84%
¹³ C ₁₂ -TrCB #31	70%	96%	67%	64%	67%
¹³ C ₁₂ -TrCB #28	66%	88%	65%	63%	65%
¹³ C ₁₂ -TeCB #52	67%	74%	74%	74%	78%
¹³ C ₁₂ -PeCB #101	87%	83%	78%	82%	83%
¹³ C ₁₂ -HxCB #153	88%	138%	79%	105%	112%
¹³ C ₁₂ -HpCB #170	53%	63%	67%	54%	88%
¹³ C ₁₂ -HpCB #180	60%	64%	71%	87%	89%
¹³ C ₁₂ -OCB #194	59%	63%	72%	80%	71%
¹³ C ₁₂ -NCB #206	57%	67%	70%	69%	67%
¹³ C ₁₂ -DeCB #209	48%	63%	44%	56%	46%

表 4 クリーンアップスパイクの回収率 (2/2)

検体番号	6	7	8	9	10
¹³ C ₁₂ -TeCB #81	107%	98%	103%	92%	99%
¹³ C ₁₂ -TeCB #77	112%	105%	104%	95%	100%
¹³ C ₁₂ -PeCB #126	113%	83%	98%	115%	83%
¹³ C ₁₂ -HxCB #169	97%	80%	89%	89%	88%
¹³ C ₁₂ -PeCB #123	54%	55%	51%	86%	93%
¹³ C ₁₂ -PeCB #118	94%	75%	86%	92%	89%
¹³ C ₁₂ -PeCB #114	96%	70%	91%	112%	74%
¹³ C ₁₂ -PeCB #105	106%	81%	96%	114%	86%
¹³ C ₁₂ -HxCB #167	103%	77%	88%	100%	71%
¹³ C ₁₂ -HxCB #156	97%	76%	80%	43%	73%
¹³ C ₁₂ -HxCB #157	100%	77%	80%	85%	74%
¹³ C ₁₂ -HpCB #189	89%	78%	94%	86%	103%
¹³ C ₁₂ -MCB #3	75%	72%	71%	71%	70%
¹³ C ₁₂ -DiCB #8	87%	77%	76%	73%	85%
¹³ C ₁₂ -TrCB #31	72%	61%	70%	64%	81%
¹³ C ₁₂ -TrCB #28	71%	57%	70%	65%	79%
¹³ C ₁₂ -TeCB #52	82%	68%	77%	69%	78%
¹³ C ₁₂ -PeCB #101	93%	78%	77%	104%	86%
¹³ C ₁₂ -HxCB #153	116%	84%	109%	109%	87%
¹³ C ₁₂ -HpCB #170	83%	73%	78%	63%	79%
¹³ C ₁₂ -HpCB #180	96%	81%	81%	72%	83%
¹³ C ₁₂ -OCB #194	78%	76%	81%	75%	93%
¹³ C ₁₂ -NCB #206	75%	77%	88%	78%	83%
¹³ C ₁₂ -DeCB #209	50%	58%	85%	84%	68%

表 5 抽出方法の検証結果 (1/3)

	5 のソックスレー 抽出残渣からの追 加抽出 (硫酸洗 浄)	5 (再掲)
試料量	10.7g	10.7g
単位	ng/g	ng/g
MCBs	0.01	0.40
DiCBs	0.24	45
TrCBs	0.23	2.4
TeCBs	0.16	2.4
PeCBs	0.11	2.7
HxCBs	0.07	2.6
HpCBs	0.05	1.6
OCBs	<0.01	0.23
NCBs	<0.01	0.04
DeCB	<0.01	2.1
Total PCBs	0.87	59
3,4,4',5-TeCB #81	<0.01	<0.01
3,3',4,4'-TeCB #77	<0.01	0.03
3,3',4,4',5-PeCB #126	<0.01	<0.01
3,3',4,4',5,5'-HxCB #169	<0.01	<0.01
2',3,4,4',5-PeCB #123	<0.01	<0.01
2,3',4,4',5-PeCB #118	0.01	0.18
2,3,3',4,4'-PeCB #105	<0.01	0.08
2,3,4,4',5-PeCB #114	<0.01	<0.01
2,3',4,4',5,5'-HxCB #167	<0.01	0.01
2,3,3',4,4',5-HxCB #156	<0.01	0.03
2,3,3',4,4',5'-HxCB #157	<0.01	<0.01
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189	<0.01	<0.01
定量下限		
MCBs	0.01	0.01
DiCBs	0.01	0.01
TrCBs	0.01	0.01
TeCBs	0.01	0.01
PeCBs	0.01	0.01
HxCBs	0.01	0.01
HpCBs	0.01	0.01
OCBs	0.01	0.01
NCBs	0.01	0.01
DeCB	0.01	0.01