

令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の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
その手法開発のための研究

分担研究報告書

食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の汚染実態の把握に関する研究
魚介類を主菜とした一食分試料(弁当類)からのハロゲン系難燃剤の摂取量調査

研究代表者 穂山 浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部
研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

本研究は、国内で購入した一食分試料(弁当類)の分析を通じて、塩素系難燃剤であるデクロラン類及び臭素系難燃剤であるヘキサブロモシクロドデカン、ポリ臭素化ジフェニルエーテルの摂取量推定を目的として行った。デクロラン類は Dechlorane 602 (Dec 602)、Dechlorane 603 (Dec 603)、Dechlorane 604 (Dec 604)、Dechlorane Plus (DP、*syn*体と*anti*体の2種異性体)、Chlordene Plus (CP)及び Dechlorane の計7種類を調査対象とした。ヘキサブロモシクロドデカンは α 体、 β 体及び γ 体の3種類を、臭素化ジフェニルエーテルは3~10臭素化物の34化合物を調査対象とした。一食分試料(弁当類)の内訳は白身魚フライ、サケ、サンマ、ウナギ及びサバを各々主菜とするもので、各主菜について5種類の商品を購入した。弁当の内容物を、魚介類を使用した食品とそれ以外(米飯等)に分け、各々を均一化して分析試料とした。今年度はハロゲン系難燃剤の摂取量の寄与が高いと考えられる魚介類使用部分について分析法を検討した。固相カラムを用いた精製法によりデクロラン類の分析を行ったところ、*anti*-DPの測定結果に妨害物の影響が認められた。一方、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた精製法により調査対象化合物を分析した結果、全ての調査対象化合物を系統的に定量分析できることが分かった。本分析法を用いて5種類の一食分試料から1試料ずつを選んだ5検体について分析を試行したところ、ハロゲン系難燃剤44化合物の定量分析が可能であった。

研究協力者

福岡県保健環境研究所
飛石和大、佐藤 環、堀 就英

A. 研究目的

難燃剤は、プラスチック、ゴム、繊維等の高分子有機材料に添加され広く使用されている。難燃剤には、ハロゲン系やリン系などの有機系難燃剤及び金属水酸化物やアンチモン系などの

無機系難燃剤があり、このうちハロゲン系難燃剤は低コスト、堅牢性及び難燃効果の高さから、プラスチック製品の難燃剤として幅広く使用されている。一方、ハロゲン系難燃剤の一部には残留性が高く、環境汚染物質として規制されているものが含まれている。

ハロゲン系難燃剤の中で臭素系難燃剤に属する六臭素化ビフェニル(HxBBs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の一部及びヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)は、環境中での残留性、生物濃縮性、ヒトを含む生物への毒性、長距離移動性が懸念されている。これらの化合物は、国内では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)の第一種特定化学物質に指定され、国際的には「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs条約)の附属書Aによる規制対象として、製造、使用、輸出入が原則禁止されている(図 1-1 及び 1-2)。

一方、塩素系難燃剤の Mirex(別名 Dechlorane、以下 Dechlorane とする)は、国内での使用実績はないが、国外では農薬やプラスチックの難燃剤として使用されており、すでに化審法及び POPs 条約により規制されている。アメリカで 1978 年に製造が禁止された Dechlorane の代替品として、Dechlorane Plus (DP)、Dechlorane 602 (Dec 602)、Dechlorane 603 (Dec 603) 及び Dechlorane 604 (Dec 604) や、Dechlorane の類縁化合物である Chlordene Plus (CP)が知られており、デクロラン類と総称する(図 1-3)。Dechlorane Plus には *syn* 体と *anti* 体の 2 種異性体(*syn*-DP 及び *anti*-DP)が存在する(なお本研究では、*syn*-DP、*anti*-DP の各

異性体を意図した場合は DP_s として表記し、製品を意図した場合は DP と表記する。)

DP は、40 年以上前から市場に流通している塩素系難燃剤であり、電気機器の配線、電力ケーブルやワイヤーの被覆、コンピューターコネクター類、樹脂製の屋根材料等の用途に使用されている^{1) 2)}。DP はアメリカの OxyChem 社と中国の Anpon 社によって生産されており、DP の生産量は 4,500 t 以上と推定されているが^{3) 4)}、DP の生産量や使用量に関する最近の情報は限られている。Dec 602、Dec 603、Dec 604 及び CP の生産量や使用状況についても詳細は不明であるが、国内外において様々な環境媒体からこれらのデクロラン類が検出されている^{5) 6) 7)}。しかし、食品の汚染実態や経口摂取量の報告は少ない。DP に関しては少ない事例ではあるが、Kakimoto 等により、国内の魚介類の汚染実態調査や日本人の摂取量推定の結果が報告されている^{8) 9)}。この報告を除くと、国内における魚介類の塩素系難燃剤による汚染状況について、特にデクロラン類を網羅的に調査した結果はほとんど報告されていなかった。

このような背景から、2013 年の厚生労働科学研究において国内で購入した魚介類試料中の DP_s 分析を行った^{10) 11)}。また 2014-2015 年は対象化合物を拡大し、北部九州地域で調製したトータルダイエツト(TD)試料中のデクロラン類の分析を行い、一日摂取量の推定を試行した^{12) 13) 14)}。さらに 2016-2019 年の 3 年間にわたり、全国で調製された TD 試料の分析を通じ、デクロラン類による汚染実態の把握を試みるとともに平均摂取量の推定を行ったところである¹⁵⁾。

上記の調査結果から、ハロゲン系難燃剤は

魚介類からの摂取量が比較的多いことが明らかとなった。一方、TD 試料による調査では国民健康・栄養調査の食品消費量の平均に基づいた摂取量推定となっていることから、個人の嗜好を反映した摂取量は把握できない。そこで本研究では、魚介類を主菜とした一食分試料(弁当類)からのハロゲン系難燃剤の摂取量調査を行った。今年度は一食分試料中のハロゲン系難燃剤の分析法を中心に検討した。

B. 研究方法

1. 試料・試薬等

1-1. 試料

2019年9-10月に国内のスーパーマーケット及び商業施設で魚介類を主菜とする弁当類を購入して調査試料とした。

弁当類の内訳は、白身魚フライ、サケ、サンマ、ウナギ及びサバを各々主菜とするもので、各主菜について5種類の商品を購入した。購入した弁当類は本分担研究報告書(3-1. 魚介類を主菜とする一食分試料(弁当類)からのポリ塩化ビフェニルの摂取量調査)で調査した弁当類と同一である。今年度に検討対象としたのは各種類から1試料ずつを選んだ5検体で、試料の内訳を表1に示した。

弁当の内容物を、魚介類を使用した食品とそれ以外(米飯等)に分け、各々をフードプロセッサーやハンドミキサーを使用して均一化した。魚介類を使用した食品については、あらかじめ骨などを除去して可食部のみを対象とし均一化した(以下、魚介類使用部分)。均一化の際に加水は行わなかった。試料は-20℃の冷凍庫で

保管し、分析時に解凍して使用した。

1-2. 標準物質

Dechlorane(ネイティブ体と¹³C-ラベル体)及びDec 602(¹³C-ラベル体)の各標準溶液はCambridge Isotope社製を、CP及びDPsの各種標準溶液はWellington Laboratories社製を、Dec 602、Dec 603及びDec 604の各標準物質はSanta Cruz社製を使用した。これらをノナンで適宜希釈・混合し分析に用いた。シリンジスパイクにはWellington Laboratories社製の¹³C₁₂-PentaCB(#111)を使用した。

PBDEsの測定では、Wellington Laboratories社製PBDEs混合標準液(BFR-CVS, BFR-LCS, BFR-ISS)を用いた。

HBCDsの測定では、Wellington Laboratories社製 α -、 β -、 γ -HBCD標準品、および内標準物質として¹³C₁₂ラベル化 α -、 β -、 γ -HBCDを用いた。また、シリンジスパイクとして、 γ -HBCD-*d*₁₈を用いた。各異性体をメタノールで適宜希釈・混合して分析に用いた。

1-3. 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、トルエン、ジクロロメタン、ノナン、無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムは関東化学社製のダイオキシン類分析用又は残留農薬・PCB試験用を用いた。メタノール及びアセトニトリルは関東化学社製のLC/MS用を用いた。シクロヘキサンは富士フィルム和光純薬社製の残留農薬・PCB試験用を、フルバリネート標準品は残留農薬試験用を、44%硫酸シリカゲルはダイオキシン類分析用をそれぞれ用いた。酢酸アンモニウムは富士フィルム和光

純薬社製の HPLC 用を、硫酸は有害金属測定用を使用した。

フロリジルカートリッジカラムは Waters 社製の Sep-pak Vac RC (500 mg)を使用した。スルホキシドカラムは Supelco 社製の Supelclean Sulfoxide(3 g)を用いた。ガラスビーズは、0.991 ~1.397 mm の粒度のソーダガラス製を使用した。ガラス器具類は予めアセトン、ヘキサンですすいで洗浄し、十分に乾燥させたものを使用した。

2. 機器及び使用条件

2-1. 高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計 (HRGC/HRMS)

HRGC/HRMS の GC は Agilent 7890A を MS は Waters AutoSpec Premier を使用した。表 2 に示す条件でデクロラン類を、表 3 に示す条件で PBDEs を測定した。

2-2. 液体クロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計(LC/MS/MS)

LC/MS/MS は Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary / Xevo TQ-XS を用いた。表 4 に示す条件で HBCDs を測定した。

2-3. 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出 (ASE) には Thermofisher Scientific 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とした。

セル温度:100°C、セル圧力:1500 psi、加熱時間:7 分、静置時間:10 分、抽出サイクル数:2、抽出溶媒:ヘキサン

2-4. ゲル浸透クロマトグラフ

ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) の装置構成、使用条件等は下記の通りであった。

ポンプおよびデガッサーは、島津製作所製の LC-10ADVP および DGU-12A を使用した。PDA 検出器は GL サイエンス社製の GL-7452 にて、210 nm をモニターした。カラムオープンは GL サイエンス社製の CO 705 を使用し、カラム温度を 40°C に設定した。カラムは、昭和電工社製の CLNpak EV-G AC + EV-2000 AC を使用し、移動相としてアセトン/シクロヘキサン(3:7)を用いて、流速を 5 mL/min に設定した。各試料は移動相と同じ組成の溶液 5 mL に定容し、その内の 2 mL をサンプルループ方式にて GPC 装置に注入した。

3. 実験操作

①固相カラム精製による分析法の検討

図 2 に示すフローに従い、分析法を検討した。一食分試料のうち魚介類使用部分(約 10 g)をビーカーに精秤し、凍結乾燥後ガラスビーズを加えて混合し、高速溶媒抽出を行った。抽出液を濃縮し、ヘキサンで 20 mL に定容し試料液を調製した。試料液の一定量を取り、クリーンアップスパイク($^{13}\text{C}_{10}$ -Dechlorane、 $^{13}\text{C}_{10}$ -Dec 602、 $^{13}\text{C}_{10}$ -*anti*-DP、 $^{13}\text{C}_{10}$ -*syn*-DP を各 250 pg 相当)を添加した後、硫酸処理、フロリジカラムで精製した。一方、試料液を上記と同様にフロリジカラムで精製した後、スルホキシドカラムで追加精製した試料についても検討した。

②ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分析法の検討

図 3 のフローに従って行った。前項と同様の

方法で調製した試料液を硫酸処理し、GPC 装置を用いて精製する方法を検討した。

ハロゲン系難燃剤の溶出画分として注入後 12 分～32 分を分取した。得られた画分を減圧濃縮し、ヘキサン溶液とした後、硫酸シリカゲル処理を行い、0.1 mL アセトニトリル溶液として測定試料とした。

C. 研究結果及び考察

1. 一食分試料(魚介類使用部分)中のハロゲン系難燃剤分析法の検討

①固相カラムを用いた分析法

一食分試料のうちハロゲン系難燃剤の含有量が比較的高いのは魚介類使用部分と考えられたため、当該部分の分析法に着手した。また、調査対象としたハロゲン系難燃剤の内、デクロラン類は他の難燃剤と比べ摂取量調査が限られていることから、先ずデクロラン類の分析法を検討した。2018 年度の厚生労働科学研究で TD 試料中のデクロラン類分析法について前処理法が例示されている¹⁵⁾。本方法を魚介類使用部分の分析法として適用できるか検討した。

魚介類使用部分の約 10 g を量り取り、TD 試料と同じ条件で ASE を用いてヘキサン抽出液を調製し、濃縮乾固して得られた残渣の重量から脂肪含量(w/w、%)を求めた。魚介類使用部分 25 検体の脂肪含量は平均 18% (範囲:8.0～26%)となり、生鮮の魚介類と比べて顕著に高い数値が得られた。この原因として、一食分試料の魚介類使用部分は試料由来の脂肪分に加え、調理にともなう食用油や調味料の添加、

加熱にともなう水分の蒸発などの影響で脂肪含量が高くなったと考えられた。

図 2 に示したフローに従い、脂肪含量が特に高かった一食分試料(No.5、サバ)を用いて、硫酸処理後に①フロリジルカラムによる精製、②フロリジルカラム精製後にスルホキシドカラムによる追加精製を各々試行した。試料液は 2 mL(抽出試料の 1 g 相当、脂肪量約 0.2 g 相当)を使用した。

①と②から得られた測定試料を HRGC/HRMS で測定したところ、①ではマトリックスの影響が顕著で、ロックマスのクロマトグラムに大きな変動が認められたため、正確な定量が困難であった。これは先述したように一食分試料はとりわけ脂肪含量が高く、従来の精製条件では十分なマトリックスの除去ができなかったと考えられた。また②スルホキシドカラムによる追加精製においては、クロマトグラム上で *anti*-DP の溶出位置近傍にスルホキシドカラム由来の妨害ピークが出現したため、当該物質の正確な定量は困難であった。スルホキシドカラムからの妨害成分の溶出量は製品ロット間で差があり、妨害の比較的少ない製品を使用前に溶出溶媒(50%アセトン・ヘキサン)で洗浄を行っても、妨害成分を十分に除去できなかった。

上記の結果から *anti*-DP 以外のデクロラン類についてはスルホキシドカラム由来の妨害の影響は及ばないため、②の精製法を用いれば一食分試料の定量分析は可能と考察した。

②GPC を用いた分析法

GPC は脂肪や色素などを効果的に除去できる精製法である。GPC を前処理に取り入れた食品中の HBCDs 分析法が、厚生労働科学研究

で既に報告されている¹⁴⁾。既報では、抽出溶媒にアセトン/ヘキサン(1:3)を用いて ASE 抽出を行い、液液抽出、GPC、硫酸シリカゲルカラムによる精製を経て、LC/MS/MS にて HBCDs を定量する。ここでは既報の前処理法を参考にし、調査対象としたハロゲン系難燃剤の系統的分析を念頭においた前処理法を検討した。まず、一食分試料中の HBCDs 分析の前処理法として適用できるか検討した後、他のハロゲン系難燃剤分析の前処理法としても適用可能か検討した。

既報では HBCDs のみを対象にしていたが、他のハロゲン系難燃剤と抽出操作の共通化を念頭に、ASE の抽出溶媒にはヘキサンを用いて検討した。また、GPC による精製条件の検討は下記の通り行った。Kakimoto らの報告⁸⁾⁹⁾を参考とし、まず夾雑物の溶出時間を調べるために指標物質として農薬フルバリネートを用い、PDA 検出器にて吸収波長 210 nm における吸光度変化をモニターして夾雑物の溶出終了時間を把握した。

HBCDs 標準溶液を GPC に注入し、0~12 分の画分(溶出溶媒量 60 mL)を捨て、農薬フルバリネートが溶出した以降の 12~32 分までを目的物質の溶出画分として 200 mL 容ナス型フラスコに回収した。この画分をロータリーエバポレーターで減圧濃縮後、ヘキサンで全量 1 mL とした。次に、この全量を 44%硫酸シリカゲルカラム(1 g)に負荷し、30%ジクロロメタン・ヘキサン 8 mL にて溶出させた。得られた画分にシリンジスパイクを添加後、窒素気流下で濃縮・乾固し、アセトニトリル 100 μ L を加えて溶解し、LC/MS/MS 測定試料とした。

次に、実際の一食分試料(魚介類使用部分)のサバ(No.5)を用いて GPC 精製を試行した。抽出試料液 2 mL(試料 1 g 相当、脂肪量約 0.2 g 相当)を硫酸処理し、アセトン/シクロヘキサン(3:7)に溶媒置換し、5 mL としたもののうち 2 mL を装置に注入し、上記と同様に注入後 12 分~32 分の画分を HBCDs の溶出画分として分取した(図 3)。LC/MS/MS 測定の結果、妨害ピークは殆ど認められず、良好に異性体分離したクロマトグラムが得られた(図 4)。内標準物質として抽出液に添加した ¹³C₁₂ラベル化 α -、 β -、 γ -HBCD についてシリンジスパイク γ -HBCD - *d*₁₈を用いて回収率を評価したところ、58~89%と良好な値が得られた。

さらに、上述した前処理法が、デクロラン類及び PBDEs 分析にも適用可能か、サバ(No.5)を用いて同様に検討した。GPC 精製を経てアセトニトリルで最終調製した検液を HRGC/HRMS 測定した結果、クロマトグラム上に妨害物の影響は殆ど認められず、ピーク形状も良好であった。特に固相カラム精製法では精製が不十分で定量できなかった DP_s についても分析が可能であった(図 5)。また、内標準物質として抽出液に添加した ¹³C₁₂ラベル化体の回収率はデクロラン類で 59~92%、PBDEs で 60~80%と良好な値であった。このように検討した前処理法は調査対象となるハロゲン系難燃剤の系統的分析に適用可能であると考えられた。

2. 一食分試料の魚介類使用部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

図 3 に示したハロゲン系難燃剤の系統的分析法の一食分試料への適用性を検討した。一

食分試料(魚介類使用部分)5 検体の分析では、抽出液に HBCDs、デクロラン類、PBDEs の各クリーンアップスパイクを添加し、測定試料を LC/MS/MS 及び HRGC/HRMS で測定する系統的分析として実施した。マトリックスが異なる 5 種の検体を分析したが、いずれのクロマトグラム上にも妨害物の影響は殆ど認められず、ピーク形状も良好であった。代表的なクロマトグラム(ウナギ)を図 6~11 に示した。

一食分試料(魚介類使用)5 検体の分析結果(湿重量当たり濃度)を表 5 に示した。各検出下限値は標準品のクロマトグラムより $S/N=3$ に相当する量とした。分析結果を個別にみると、HBCDs では全般的に α 体の検出頻度、濃度ともに高く、これは過去の測定事例と同様の傾向であった。ウナギでは α -HBCD が 1,200 pg/g 検出されたが、白身魚フライでは検出限界値未満(< 10 pg/g)であった。デクロラン類では、サケで DP_s が異性体合計値で 510 pg/g 検出されたが、他の検体は総じて低値となり、サバでは最も低く 2 pg/g に過ぎなかった。Dec 603、Dec 604 及び CP は 5 検体すべて検出下限値未満(< 1 pg/g)となった。PBDEs の 3~10 臭素化の各同族体の検出傾向をみると、白身魚フライの高臭素化体が高濃度に検出され、他の検体と比較して同族体の存在比が異なるのが特徴的であった。今年度は各種弁当類について 1 検体ずつしか分析を行っていないため、上記の傾向が魚種や調理手法の違いを反映したものかは不明である。2020 年度に全 25 検体の分析を実施し、上記の傾向については再度考察することとしている。

TD 試料を用いたデクロラン類の摂取量推定

結果を見ると、動物性食品で構成される群(10 群、11 群)からの摂取割合が高い点は、典型的な残留性有機化学物質であるダイオキシン類や PCBs における摂取傾向と類似している。しかし、ダイオキシン類や PCBs では 10 群と 11 群の寄与が全体の 90%以上を占めるのに対し、デクロラン類ではそれらの寄与は小さく、特に DP_s における 10 群と 11 群の寄与は 20%に過ぎなかった¹⁵⁾。このことは、デクロラン類の食品への移行が生物濃縮だけで説明できず、多様な媒体、経路を介していることを示している。従って、本研究で調製した一食分試料のうち、魚介類使用部分を除いた米飯を主とする部分についてもハロゲン系難燃剤の摂取量推定では分析が欠かせないと考えられる。2020 年度に継続して分析を実施し、個人の嗜好や食生活の多様性を反映したハロゲン系難燃剤の摂取状況の調査を進める計画である。

D. 結論

GPC を取り入れた精製法を検討した結果、魚介類を主菜とした一食分試料(魚介類使用部分)中のハロゲン系難燃剤(デクロラン類、HBCDs 及び PBDEs)を系統的に定量分析できることが分かった。

E. 参考文献

- 1) Betts K.S., A new flame retardant in the air. Environ. Sci. Technol. (2006) 40, 1090-1091.
- 2) Feo M. L., Baron E., Eljarrat E., Barcelo D., Dechlorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: a review. Bioanal.

- Chem. (2012) 404, 2525-2737.
- 3) Yu Z., Lu S., Gao S., Wang J., Li H., Zeng X., Dheng G. and Fu J., Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in the surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China. *Environ. Pollut.* (2010) 158, 2920-2925.
 - 4) Ren N., Sverko E.D., Li Y.F., Zhang Z., Harner T., Wang D., Wan X. and MacCarray B.E., Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in Chinese air. *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42, 6476-6480.
 - 5) Hoh E., Zhu L. and Hites R.A., Dechlorane Plus, a Chlorinated flame retardant in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* (2006) 40, 1184-1189.
 - 6) Sverko E., Tomy G.T., Reiner E.J., Li Y.-f., MacCarray B.E., Arnot J.A., Law R.J. and Hites R.A., Dechlorane Plus and related compounds in the environment: A review. *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45, 5088-5098.
 - 7) 先山孝則、中野武 高分解能 GC/MS 法を用いる環境中の塩素系難燃剤 Dechlorane Plus の分析. *分析化学* (2012) 60, 745-754.
 - 8) Kakimoto K., Nagayashi H., Yoshida J., Akutsu Y., Konishi Y., Toriba A., Hayakawa K., Detection of Dechlorane Plus and brominated flame retardants in marketed fish in Japan., *Chemosphere* (2012) 89, 416-419.
 - 9) Kakimoto K., Nagayashi H., Takagi S., Akutsu Y., Konishi Y., Kajimura K., Hayakawa K., Toriba A., Inhalation and dietary exposure to Dechlorane Plus and polybrominated diphenyl ethers in Osaka, Japan., *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2014) 99, 69-73.
 - 10) Hori T., Miyawaki T., Takahashi K., Yasutake D., Yamamoto T., Kajiwara J., Watanabe T., Concentration of Dechlorane Plus in fish samples collected in Kyushu district, western Japan., *Organohalogen Compounds* (2014) 76, 900-903.
 - 11) 平成 25 年度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「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 ハロゲン系難燃剤の食品汚染度実態調査」研究分担報告書.
 - 12) Takahashi K., Yasutake D., Hori T., Kogiso, T., Watanabe T., Investigation of dietary exposure to Dechlorane Plus and related compounds in Kyushu district, Japan. *Organohalogen Compounds* (2016) 78, 1191-1195.
 - 13) 平成 26 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 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.
 - 14) 平成 27 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 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.
 - 15) 平成 30 年度厚生労働行政推進調査事業

費補助金 食品の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 ハロゲン系難燃剤の摂取量推定及び食品汚染実態の把握に関する研究」研究分担報告書.

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

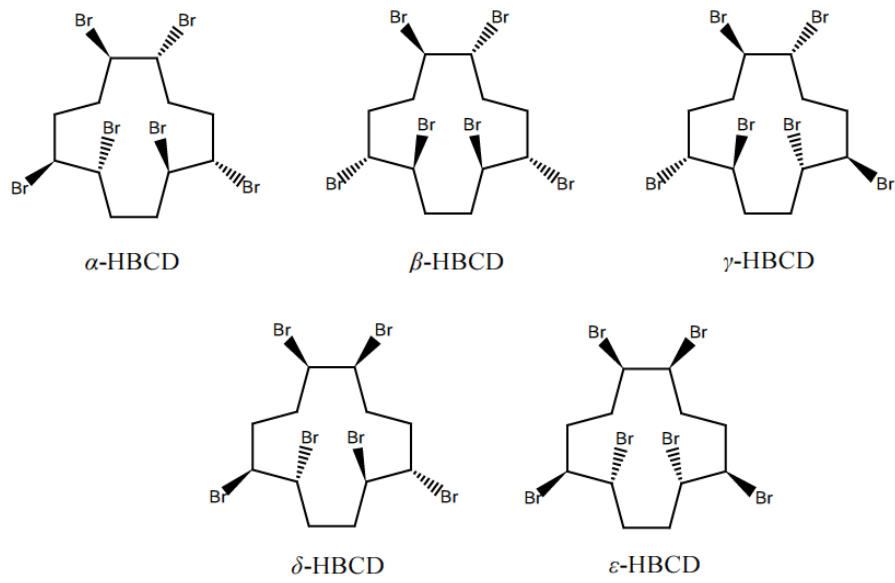


図 1-1 ヘキサブロモシクロデカン(HBCDs)の化学構造

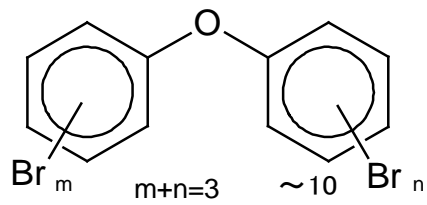
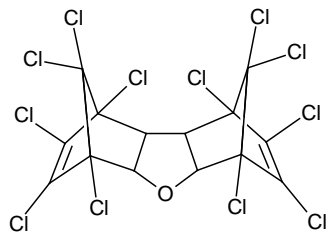
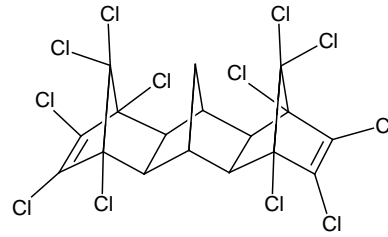


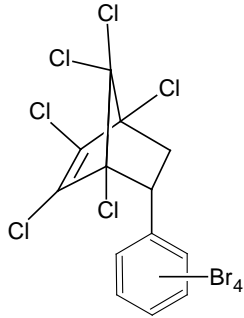
図 1-2 ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の化学構造



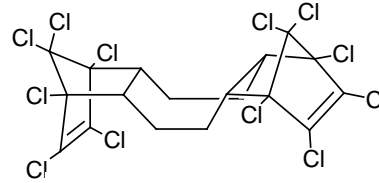
Dechlorane 602



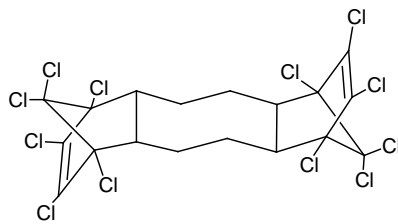
Dechlorane 603



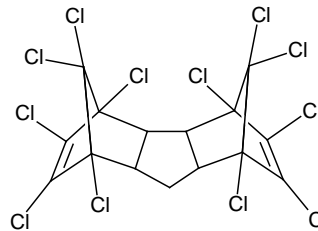
Dechlorane 604



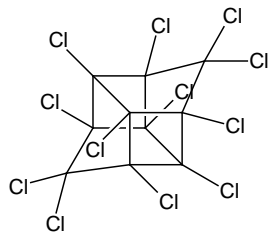
syn-Dechlorane Plus



anti-Dechlorane Plus



Chlordene Plus



Dechlorane (Mirex)

図 1-3 デクロラン類の化学構造

表1 一食分試料(弁当類)の内訳

	主菜となる 食品	弁当の種類	購入日	一食分重量 (g)*	
				魚介類使用	その他
1	白身魚フライ	タルタル白身フライ	2019/9/17	69	223
2	サケ	サケ幕の内	2019/9/17	63	247
3	サンマ	サンマ蒲焼重	2019/9/18	82	232
4	ウナギ	うな重	2019/9/18	62	229
5	サバ	さば弁当	2019/10/3	53	335

*4 個の平均値

表2 HRGC/HRMS によるデクロラン類の分析条件

GC 条件	
GC	Agilent 7890A
キャピラリーカラム	DB-5 (Agilent, 0.25mm×15m, 0.1 μm)
インジェクションモード	スプリットレス
注入量	2 μL
インジェクター温度	280 °C
キャリアーガス(流量)	He (1.2 mL/min)
オープン温度	120 °C (1 min) – 30 °C/min – 210 °C - 5 °C/min - 280 °C (2 min)
MS 条件	
MS	Waters AutoSpec-premier
イオン化法	EI
イオン化電圧	40 V
イオン源温度	280 °C
分解能	10,000
モニターイオン	
Dechlorane, Dec 602, DPs, CP	271.8102 (定量), 273.8072 (確認)
Dec 603	262.8570 (定量), 264.8540 (確認)
Dec 604	419.7006 (定量), 417.7026 (確認)
¹³ C ₁₀ -Dechlorane, Dec 602, DPs	276.8269
¹³ C ₁₂ -PentaCB (#111)	337.9207

表3 HRGC/HRMS による PBDEs の分析条件

GC 条件	
GC	Agilent 7890A
キャピラリーカラム	DB-5 (Agilent, 0.25mm×15m, 0.1 μm)
インジェクションモード	スプリットレス
注入量	2 μL
インジェクター温度	280 °C
キャリアーガス(流量)	He (1.2 mL/min)
オープン温度	120 °C (1 min) – 20 °C/min – 200 °C - 10 °C/min - 320 °C (4 min)
MS 条件	
MS	Waters AutoSpec-premier
イオン化法	EI
イオン化電圧	40 V
イオン源温度	280 °C
分解能	10,000
モニターイオン	
TriBDE	405.8027 (定量), 407.8006 (確認)
TetraBDE	485.7111 (定量), 483.7132 (確認)
PentaBDE	563.6216 (定量), 565.6196 (確認)
HexaBDE	643.5301 (定量), 641.5321 (確認)
HeptaBDE	721.4406 (定量), 723.4386 (確認)
OctaBDE	641.5145 (定量), 639.5160 (確認)
NonaBDE	719.4250 (定量), 721.4230 (確認)
DecaBDE	799.3335 (定量), 797.3355 (確認)
¹³ C ₁₂ -TriBDE	417.8429
¹³ C ₁₂ -TetraBDE	497.7514
¹³ C ₁₂ -PentaBDE	575.6619
¹³ C ₁₂ -HexaBDE	655.5704
¹³ C ₁₂ -HeptaBDE	733.4809
¹³ C ₁₂ -OctaBDE	653.5547
¹³ C ₁₂ -NonaBDE	731.4652
¹³ C ₁₂ -DecaBDE	811.3737

表4 LC/MS/MS による HBCDs の分析条件

LC 条件	
LC	Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary
カラム	Waters Acquity UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)
カラム温度	40 °C
注入量	2 μL
移動相	A: 2mM 酢酸アンモニウム・精製水, B: アセトニトリル
	0 min A:B = 45:55
	0 → 8 min A: 45 → 5, B: 55 → 95, linear gradient
	8 → 14 min A:B = 5:95
	14 → 15 min A: 5 → 45, B: 95 → 55, linear gradient
	15 → 20 min A:B = 45:55
流量	0.2 mL/min
MS 条件	
MS	Waters Xevo TQ-XS
イオン化法	ESI-Negative
測定モード	SRM
デソルベーション温度	400 °C
キャピラリー電圧	2.0 kV
コーン電圧	20 V
コリジョンエネルギー	20 eV
モニターイオン	
HBCD	638.6 > 78.9 (定量), 640.6 > 78.9 (確認)
¹³ C ₁₂ -HBCD	650.7 > 78.9 (定量), 652.7 > 78.9 (確認)
HBCD-d ₁₈	658.7 > 78.9

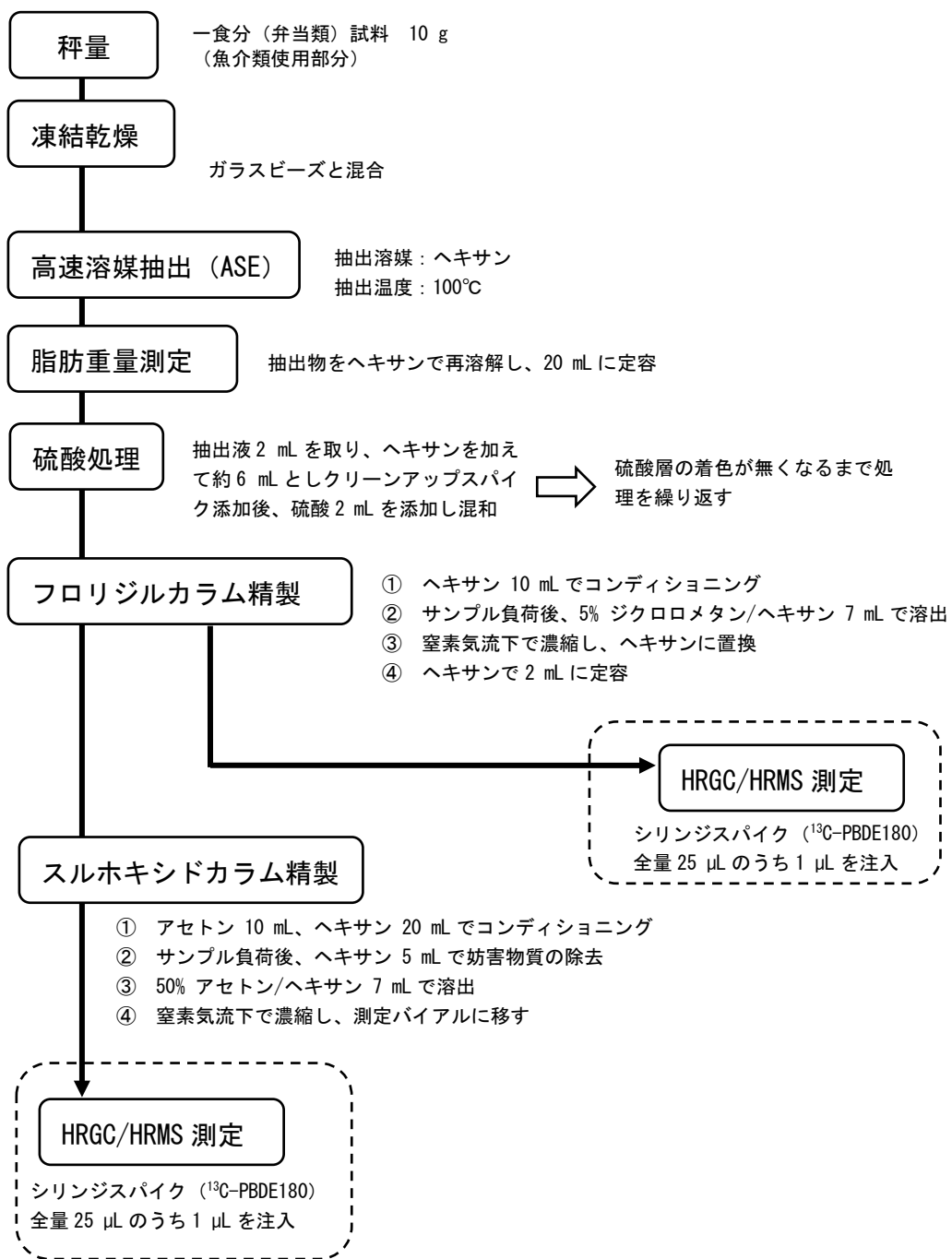


図 2 固相カラムを用いたデクロラン類の分析フロー

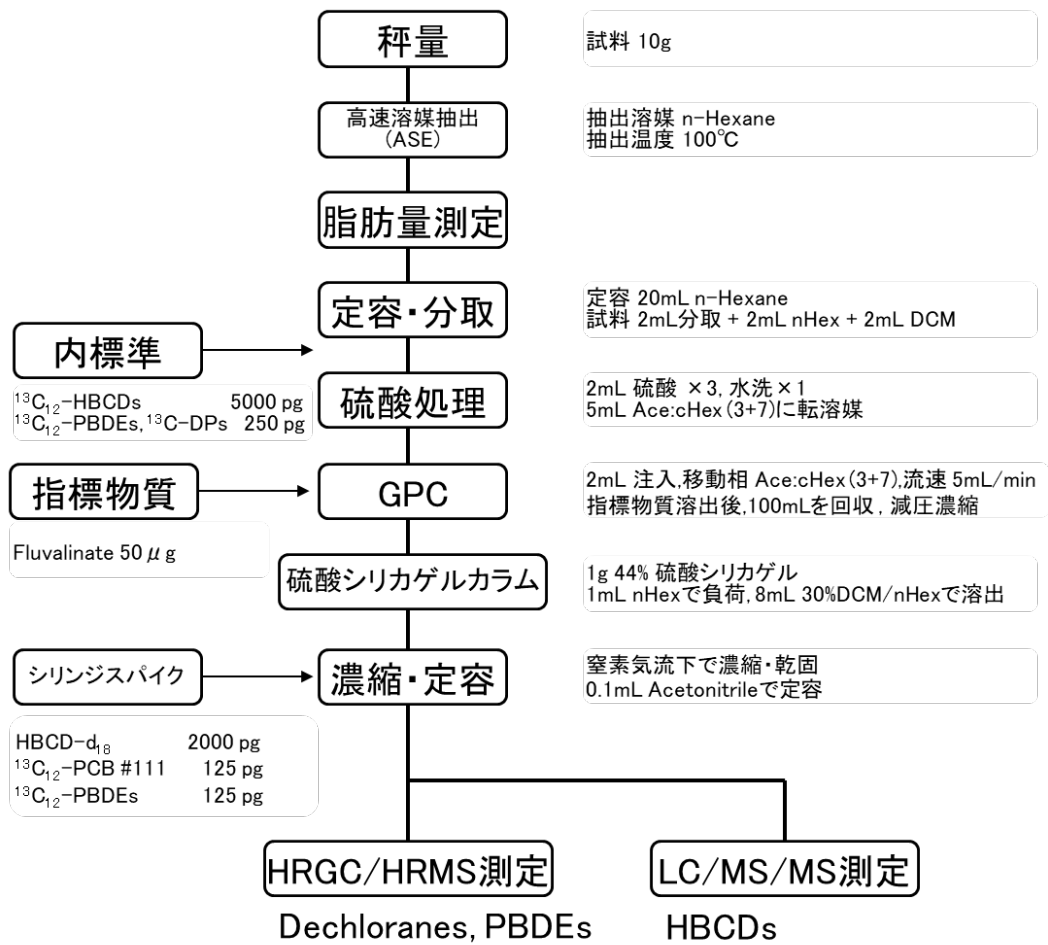


図 3 GPC 精製を用いたハロゲン系難燃剤の分析フロー

19-12B

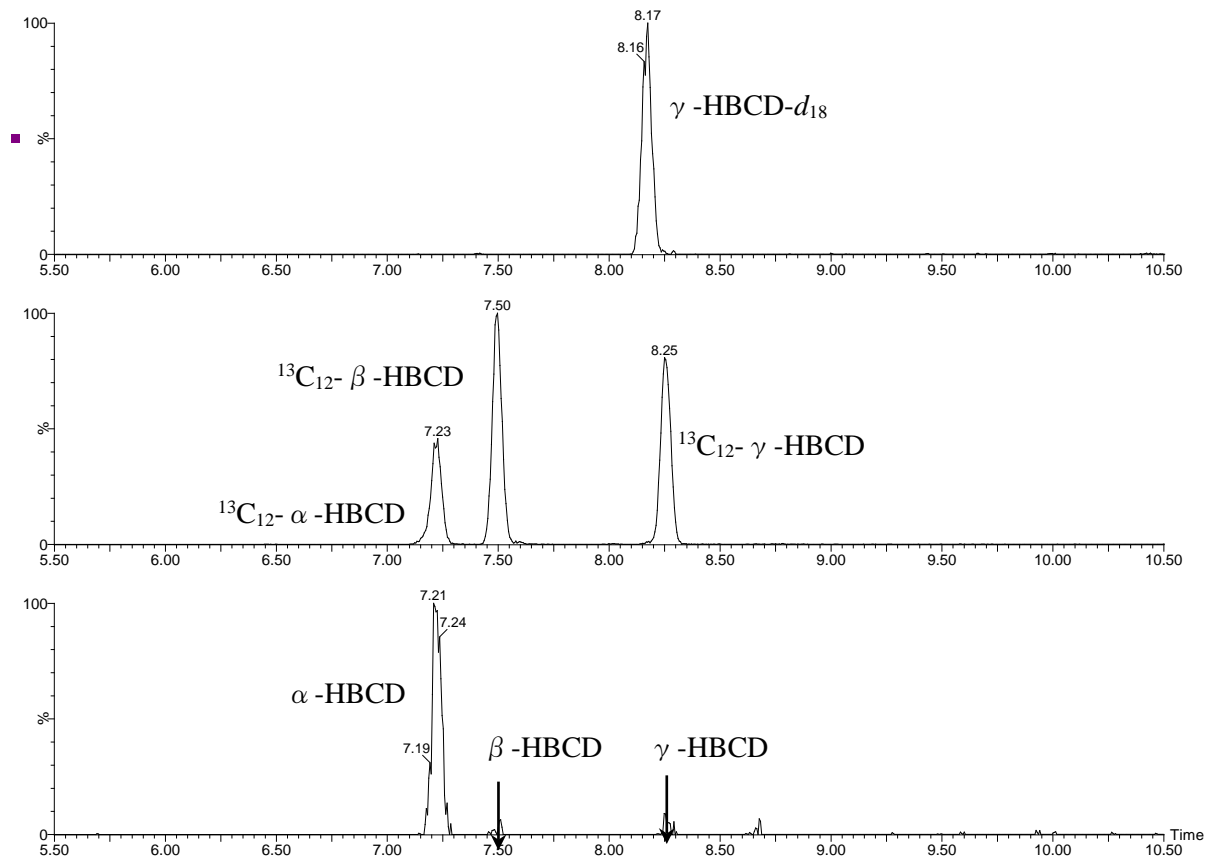


図4 サバ(No.5)におけるHBCDsのLC/MS/MS測定クロマトグラム

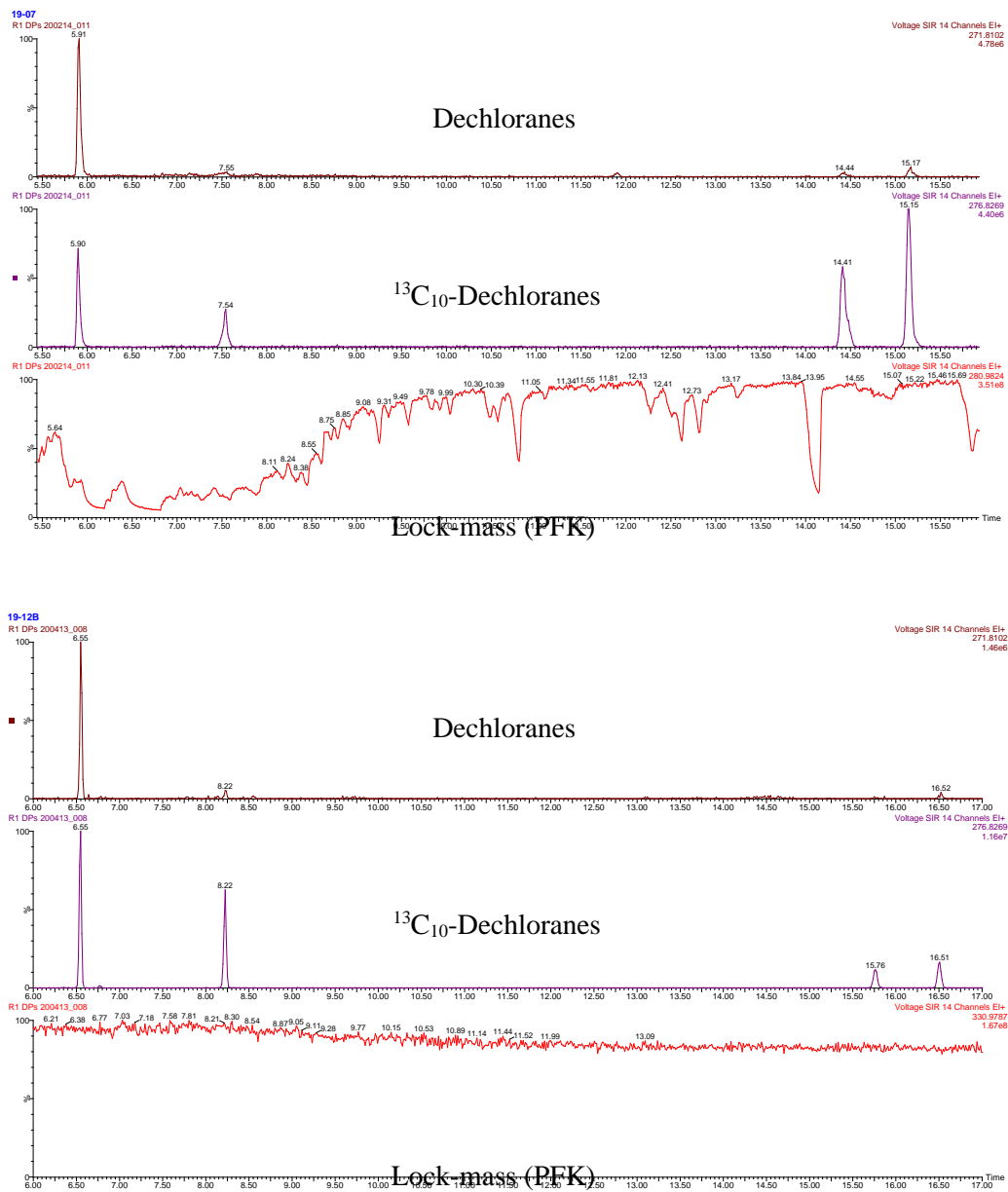
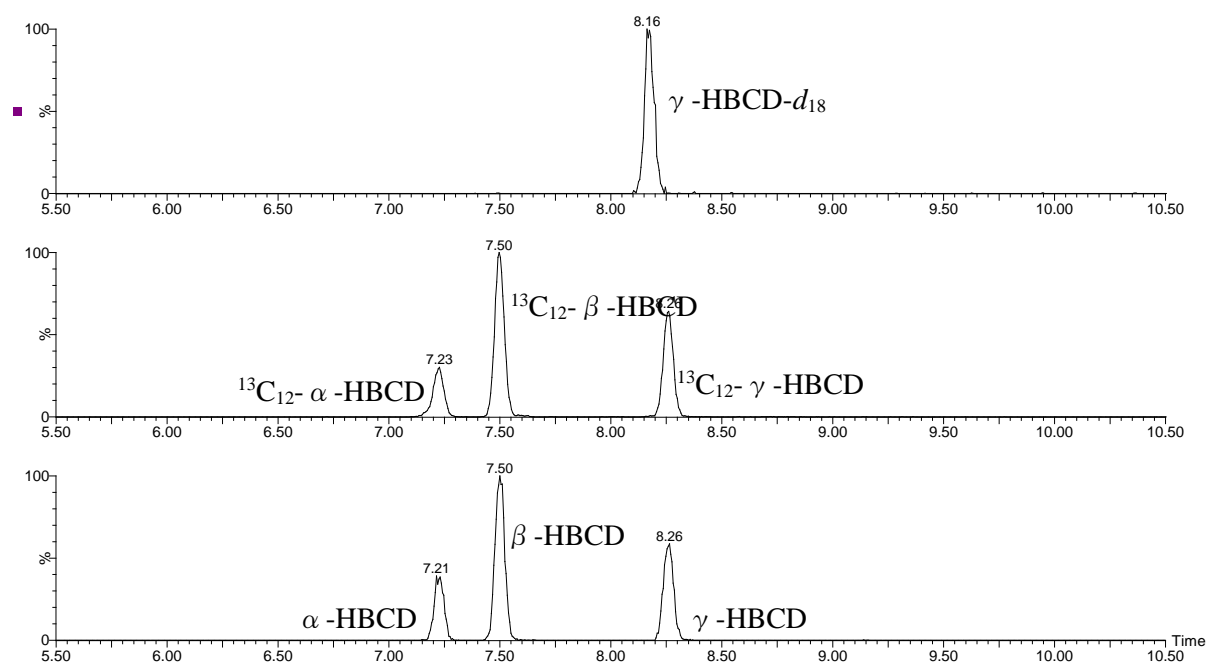


図5 デクロラン類の HRGC/HRMS 測定クロマトグラムの比較 (サバ抽出液、上段:固相精製、下段:GPC 精製)

Std 2(10) ng/mL



19-08B

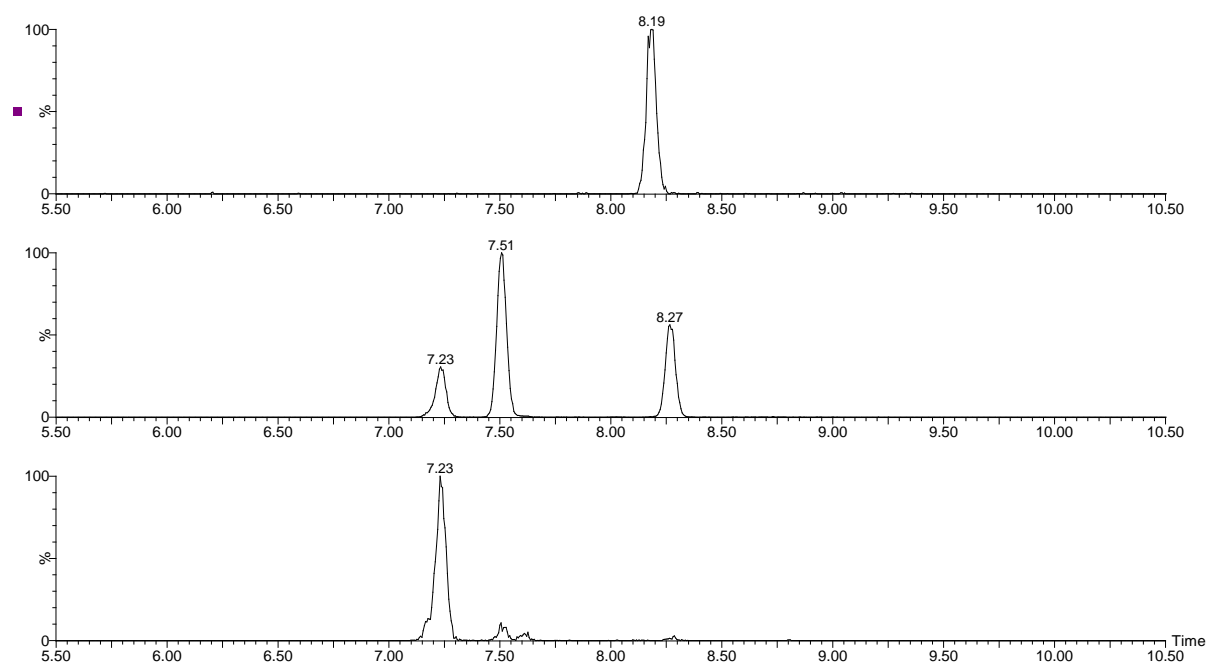
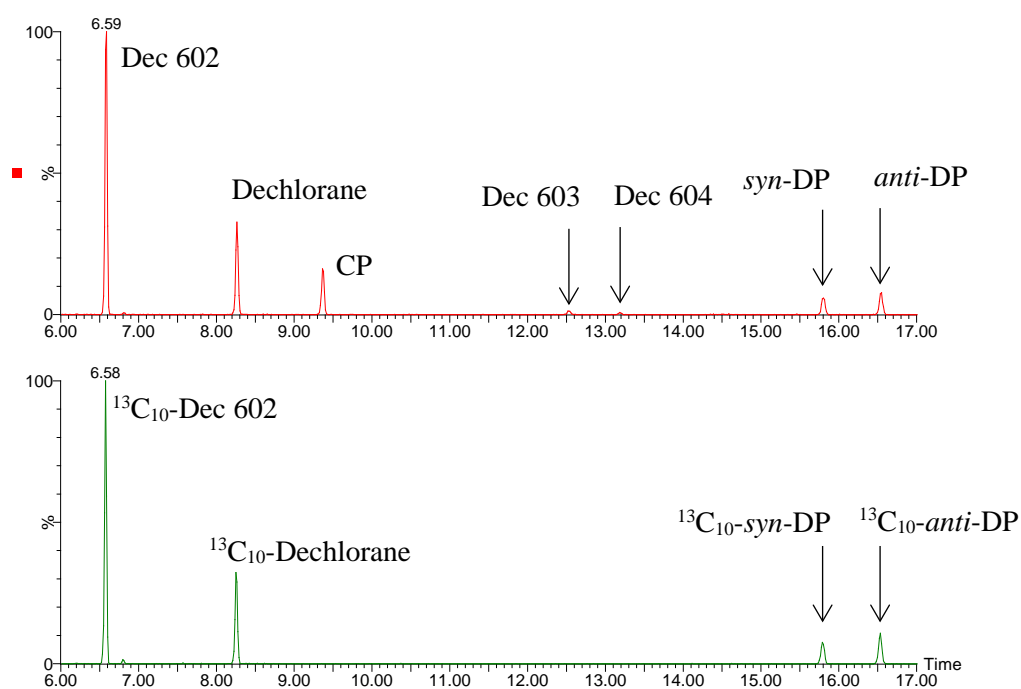


図6 LC/MS/MSにおけるHBCDs測定クロマトグラム(上段:標準溶液、下段:No.4ウナギ)

Std DPs 2.5 ng



19-08B

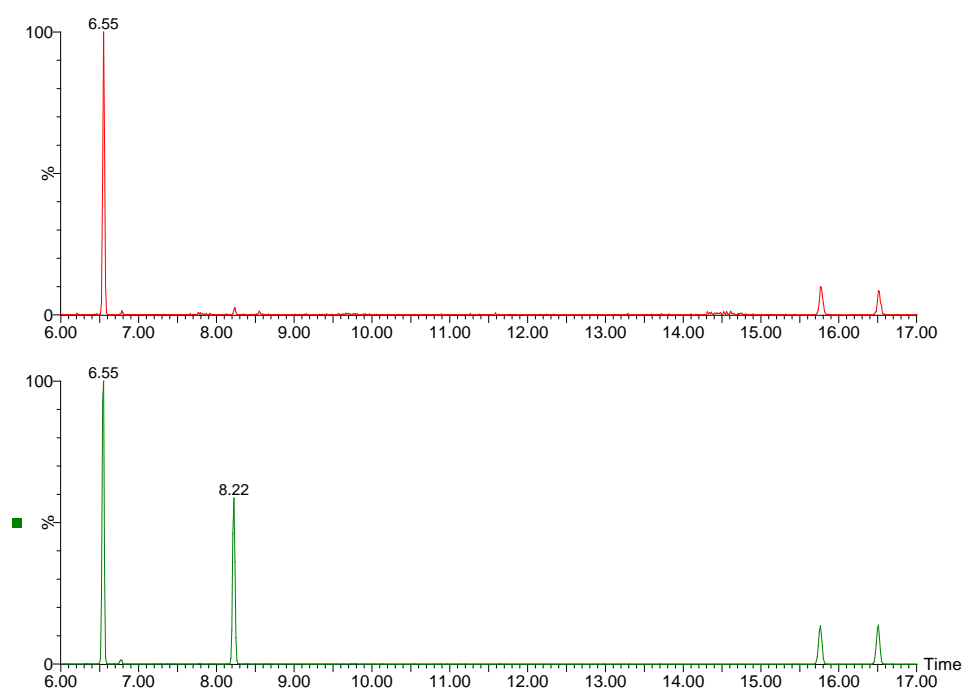


図7 デクロラン類のHRGC/HRMS測定クロマトグラム(上段:標準溶液、下段:No.4 ウナギ)

Std BFRs 4.0 ng

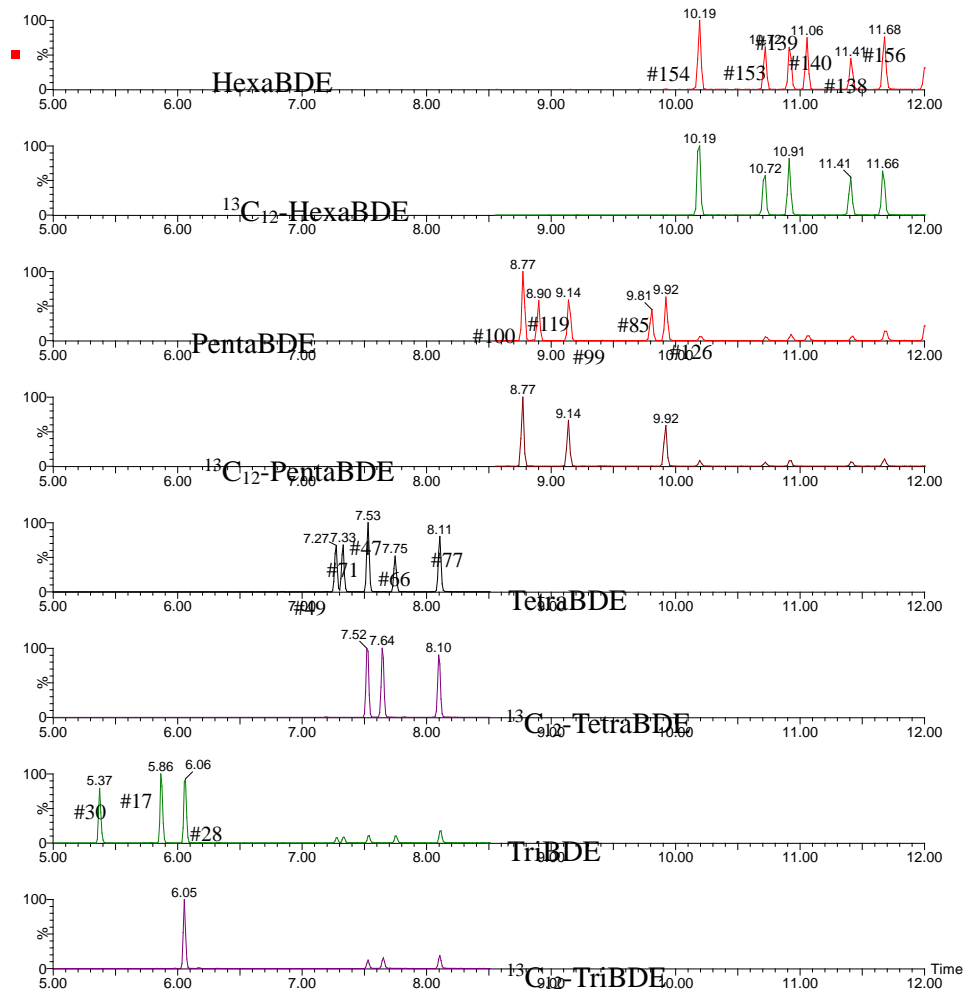


図 8 Tri-HexaBDE 標準溶液の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

19-08B

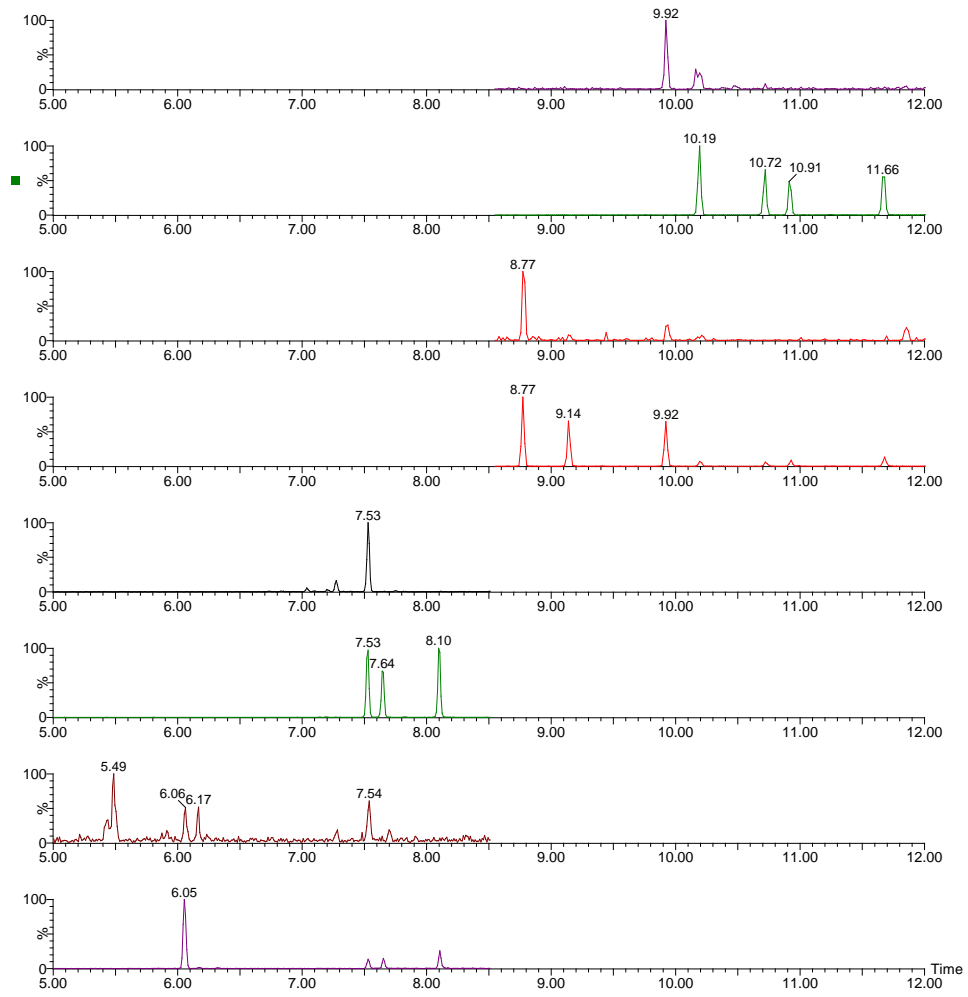


図9 ウナギ(No.4)における Tri-HexaBDE の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

Std BFRs 4.0 ng

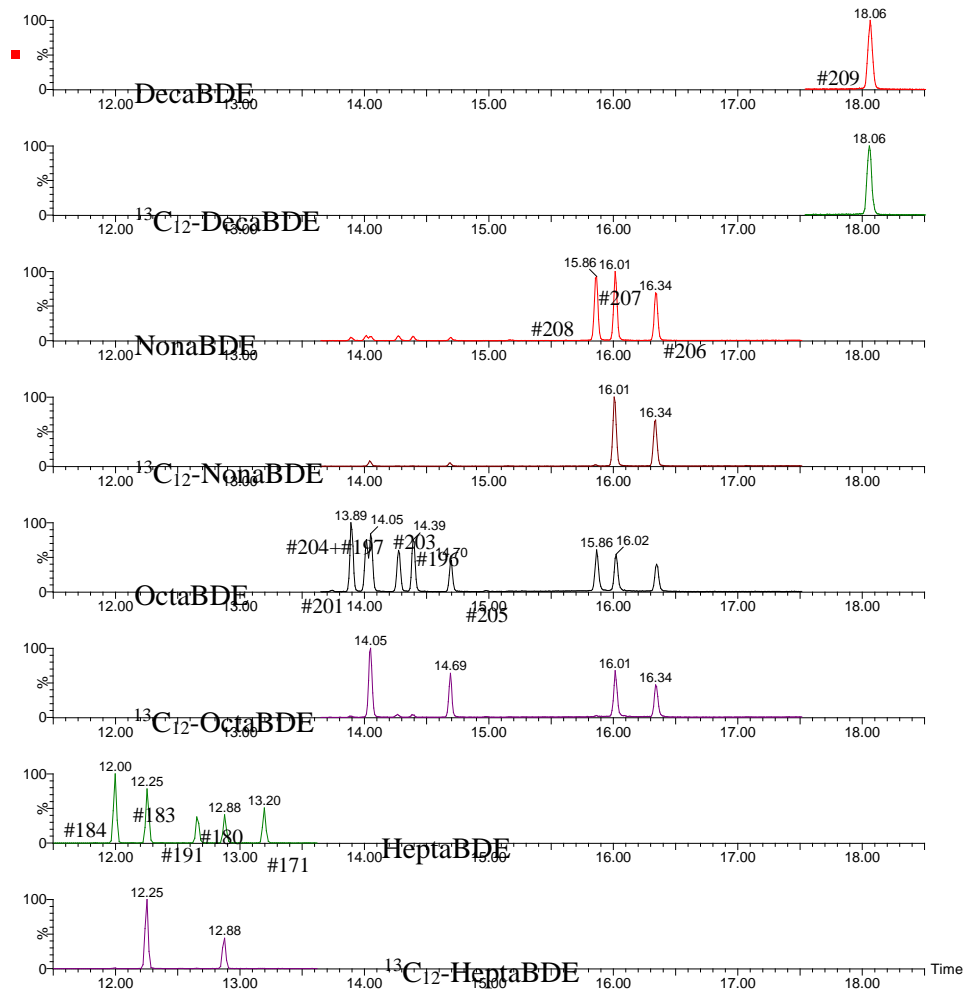


図 10 Hepta-DecaBDE 標準溶液の HR GC/HRMS 測定クロマトグラム

19-08B

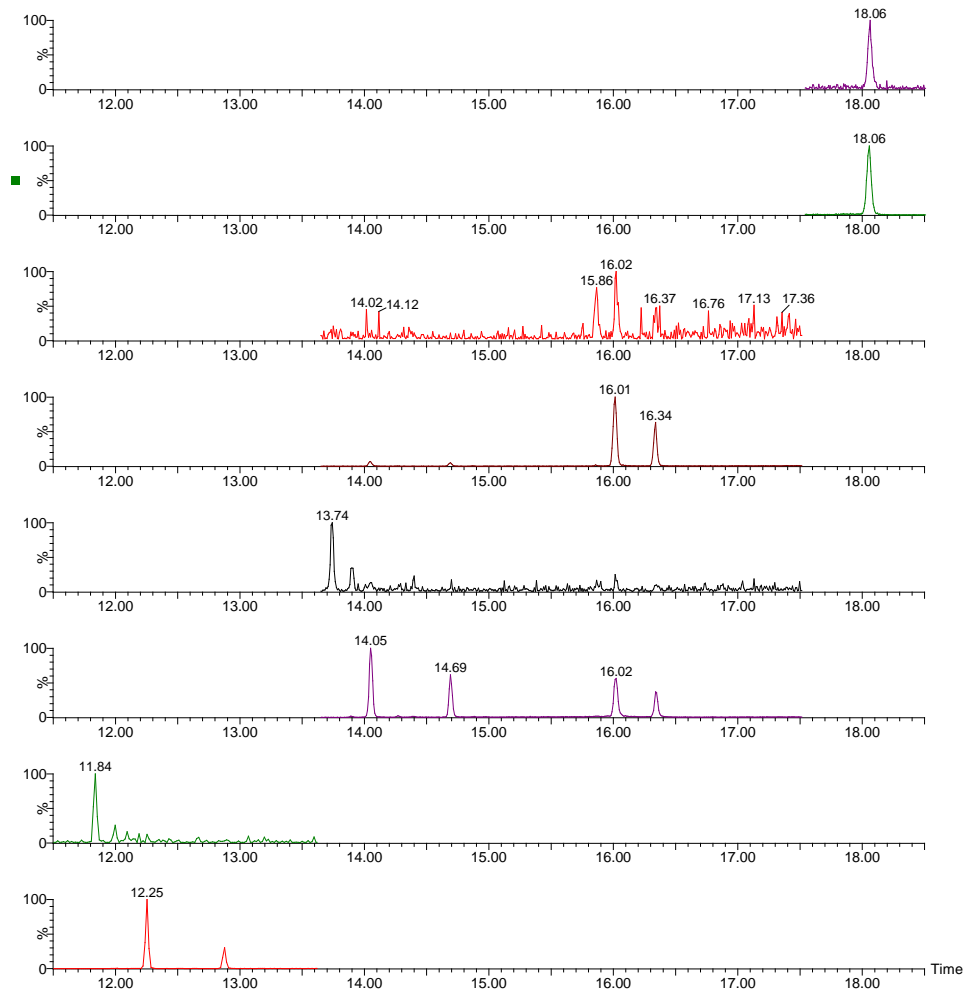


図 11 ウナギ(No.4)における Hepta-DecaBDE の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

表5 一食分試料の魚介類使用部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

(pg/g)	白身魚フライ	サケ	サンマ	ウナギ	サバ
α -HBCD	< 10	22	300	1200	140
β -HBCD	< 10	< 10	< 10	12	< 10
γ -HBCD	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Dechlorane602	1.4	5.6	12	32	22
Dechlorane603	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Dechlorane604	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
<i>syn</i> -DP	13	290	9.1	35	2.1
<i>anti</i> -DP	11	220	9.3	32	< 1
Chlordene Plus	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Dechlorane (Mirex)	< 1	< 1	< 1	1.4	2.4
TriBDE-30	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TriBDE-17	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TriBDE-28	1.7	2.1	4.5	5.7	17
TetraBDE-49	3.4	6.5	14	22	110
TetraBDE-71	2.8	< 1	< 1	< 1	< 1
TetraBDE-47	4.9	32	15	95	220
TetraBDE-66	3.1	3.4	2.9	2.4	26
TetraBDE-77	3.3	2.2	2.0	< 1	3.0
PentaBDE-100	2.6	5.9	4.2	17	57
PentBDE-119	2.3	< 2	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-99	4.5	8.4	4.6	2.6	60
PentaBDE-85	3.8	2.5	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-126	4.2	3.4	2.4	7.1	5.3
HexaBDE-154	8.4	11	10	24	57
HexaBDE-153	< 2	< 2	< 2	2.8	8.4
HexaBDE-139	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-140	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-138	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-156	3.7	< 2	< 2	< 2	< 2
HeptaBDE-184	5.3	< 2	3.2	2.7	5.2
HeptaBDE-183	6.5	5.7	3.3	< 2	3.0
HeptaBDE-191	5.5	< 2	< 2	< 2	< 2
HeptaBDE-180	4.9	< 2	< 2	< 2	< 2
HeptaBDE-171	4.9	4.6	< 2	< 2	< 2
OctaBDE-201	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
OctaBDE-204	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
OctaBDE-197	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
OctaBDE-203	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
OctaBDE-196	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
OctaBDE-205	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NonaBDE-208	28	12	< 10	< 10	< 10
NonaBDE-207	43	16	11	11	31
NonaBDE-206	78	12	14	< 10	38
DecaBDE-209	1300	240	220	200	360