

令和2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、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

3-2. 魚介類を主菜とする一食分試料(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デカン(HBCDs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の摂取量調査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。HBCDsは $\alpha$ 体、 $\beta$ 体及び $\gamma$ 体の3種類を、PBDEsは3~10臭素化物の35化合物を調査対象とした。一食分試料(弁当類)として、生食用魚介類を含むにぎり寿司17種類、巻き寿司1種類、ちらし寿司4種類、海鮮丼3種類の合計25種類の商品を購入した。弁当の内容物を、魚介類部分とそれ以外(米飯等)に分け、各々を均一化して分析試料とした。一食分の試料重量から、ハロゲン系難燃剤の一食当たりの摂取量を求めた。HBCDsの摂取量は平均値が34 ng/食、中央値が22 ng/食、範囲が2~190 ng/食、デクロラン類の摂取量は平均値が8 ng/食、中央値が6 ng/食、範囲が1~35 ng/食、PBDEsの摂取量は平均値が39 ng/食、中央値が23 ng/食、範囲が2~288 ng/食であった。一食あたりの摂取量を各々の有害性評価値と比較したところ、HBCDsの摂取量は0.00008~0.008%、PBDEsの摂取量は0.08~11.5%であった。また、Dechloraneの参照用量(RfD)に対するデクロラン類の摂取量は0.01~0.35%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

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

**A. 研究目的**

系難燃剤は低コスト及び難燃効果に優れることから、プラスチック製品の添加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romシクロデカン(HBCDs)は、環境中の残留性、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)。また、マーケットバスケット(MB)方式で調製したトータルダイエット(TD) 試料の分析を通じたこれまでの摂取量推定の結果から、臭素系難燃剤は主に 10 群(魚介類)試料から検出されることが示されている<sup>1) 2)</sup>。

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DPs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類、樹脂製の屋根材料等の用途に使用されている<sup>3) 4)</sup>。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<sup>5) 6)</sup>、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<sup>7) 8) 9)</sup>。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<sup>10) 11)</sup>。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DPs分析を行った<sup>12) 13)</sup>。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ット(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<sup>14 15) 16)</sup>。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<sup>17)</sup>。

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と考えられた。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、一食分試料として生食用魚介を含む海鮮丼や寿司等を調査した。

## B. 研究方法

### 1. 試料・試薬等

#### 1-1. 試料

2020 年 6-9 月に国内のスーパーマーケット及び商業施設で生食用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、にぎり寿司、巻き寿司、ちらし寿司、海鮮丼であって、一食分として販売されていた 25 種類の商品を購入した。一商品につき同一のものを 3~4 個購入し試料とした。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。一食分試料(弁当類)の内訳及び脂肪重量を表 1 に示した。

弁当の内容物を、魚介類部分とそれ以外(米飯等、以下、その他部分)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。使用した食品については、可食部のみを対象とし均一化した。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<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-ラベル体)及び Dec 602(<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-ラベル体)の各標準溶液は Cambridge Isotope 社製を、CP 及び DP 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<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-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、およびクリーンアップスパイクとして BFR-LCS を用いた。また、シリンジスパイクとして BFR-ISS を用いた。

HBCDs の測定では、Wellington Laboratories 社製 α-, β-, γ-HBCD 標準品、およびクリーンアップスパイクとして<sup>13</sup>C<sub>12</sub>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*<sub>18</sub> を用いた。各異性体をアセトニトリルで適宜希釈・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、シクロヘキサン、トルエ

ン、ジクロロメタン、ノナン、ヘキサン洗浄水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。LC/MS 用のアセトニトリル及び蒸留水は関東化学社製を用いた。フルバリネート標準品は富士フィルム和光純薬社製の残留農薬試験用を、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。珪藻土はバイオタージジャパン社製の ISOLUTE HM-N を用いた。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 は Thermo Fisher Scientific 社製の TRACE 1310/Double Focusing Sector Mass Spectrometer 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 社製の 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 Thermo Fisher

Scientific 社製の 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:5 分、静置時間:10 分、抽出サイクル数:2、抽出溶媒:ジクロロメタン/ヘキサン(1:3)

### 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。カラムオーブンは 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

分析フローを図 2 に示した。一食分試料は、魚介類部分及びその他部分、それぞれ約 10 g をビーカーに精秤し、珪藻土 10g とよく混合した後、凍結乾燥を行った。凍結乾燥した試料を珪藻土と共に ASE 抽出用セル(99 mL)に充填し、高速溶媒抽出を行った。抽出液を濃縮した後、ジクロロメタン 5 mL を加え、ヘキサンで 20 mL に定容し試料液を調製した。試料液 5 mL を分取し、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、BFR-LCS を各 250 pg 相当、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ - $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCD を各 5000 pg 相当)を添加した後、硫酸処理を行った。

続いて、GPC 装置を用いて精製を行った。ハロゲン系難燃剤の溶出画分として指標物質フルバリネート溶出後 20 分(注入後 12 分~32 分)を分取した。得られた画分を減圧濃縮して、ヘキサン溶液とした後、44%硫酸シリカゲルカラムに負荷し、30%ジクロロメタン/n-ヘキサン 8 mL で溶出した。溶出液を窒素気流下で濃縮乾固し、0.1 mL アセトニトリル溶液(シリンジスパイクとして、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PentaCB 111、BFR-ISS を各 100 pg、 $\gamma$ -HBCD- $d_{18}$ を 2000 pg 含む)としたものを測定試料とした。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 一食分試料中のハロゲン系難燃剤分析法の検討

#### ASE 条件の検討

2-3.に示す ASE 条件で、調査対象のハロゲン系難燃剤のクリーンアップスパイクが正常に回収されるか確認するため、実試料を含まない珪藻土にクリーンアップスパイクを添加して抽出操作を行った。クリーンアップスパイクの回収率は 80%以上であったことから、本 ASE 条件を抽出条件とした。

#### 試料中の脂肪含量について

20 mL に定容した ASE 抽出液を一部分取し、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。魚介類部分 25 検体の

脂肪含量は平均 6.1%(1.2~11%)、その他部分は平均 0.5%( $<0.1$ ~1.8%)となった(表 1)。魚介類部分の脂肪含量(平均値)はその他部分と比較して、約 12 倍高かった。

#### クリーンアップスパイクの添加回収率について

LC-MS/MS 測定の結果、妨害ピークは認められず、良好に異性体分離したクロマトグラムが得られた(図 3)。クリーンアップスパイクとして抽出液に添加した  $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HBCD についてシリンジスパイク  $\gamma$ -HBCD- $d_{18}$ を用いて回収率を評価したところ、魚介類部分 25 試料の分析においては 90~98%、その他部分 25 試料の分析においては 91~107%と良好な値が得られた。

HRGC/HRMS 測定した結果、クロマトグラム上に妨害物の影響は認められず、デクロラン類及び PBDEs のピーク形状も良好であった(図 4、図 5 及び 6)。また、クリーンアップスパイクとして抽出液に添加した  $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化体の回収率を評価したところ、デクロラン類の回収率は、魚介類部分 25 試料において 86~113%、その他部分 25 試料において 86~117%と良好な値であった。また、PBDEs の回収率は、魚介類部分 25 試料において 76~122%、その他部分 25 試料において 72~122%であり、良好な値であった。

このように、 $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化体の回収率から判断すると、本分析法は調査対象であるハロゲン系難燃剤の系統的分析に適用可能と考えられた。

### 2. 一食分試料の魚介類部分におけるハロゲ

### ン系難燃剤濃度

一食分試料(魚介類部分)25 検体のハロゲン系難燃剤の分析結果(湿重量当たり濃度)を表5に示した。各分析対象物の検出下限値は標準品のクロマトグラム<sup>2)</sup>のS/N=3に相当する量とした。

HBCDsの試料中濃度は33~1922 pg/g(合計値)であった。異性体別にみると、 $\alpha$ -HBCDが33~1808 pg/g(全25試料から検出)、 $\beta$ -HBCDがND(<10)~12 pg/g(25試料中1試料のみから検出)、 $\gamma$ -HBCDがND(<10)~102 pg/g(25試料中6試料から検出)であった。全体的に $\alpha$ 体の検出頻度、濃度がともに高く、これは過去の測定事例と同様の傾向であった。 $\beta$ -HBCDが検出下限値を超えて検出された1試料(No.15)は、 $\alpha$ -及び $\gamma$ -HBCDも比較的高い濃度で検出された。

デクロラン類の試料中濃度は、12~220 pg/g(合計値)であった。このうち、Dechloraneは検出頻度及び濃度が共に高く、合計値に対して占める割合が最も高かった(38~100%)。

PBDEsの試料中濃度は、24~1956 pg/g(同族体合計値)であった。同族体及び異性体別に見ると、TriBDE-17(25試料中3試料から検出、以下3/25試料と表示)、TriBDE-28(16/25試料)、TetraBDE-49(25/25試料)、TetraBDE-47(25/25試料)、TetraBDE-66(9/25試料)、PentaBDE-100(22/25試料)、PentaBDE-119(9/25試料)、PentaBDE-99(9/25試料)、PentaBDE-126(1/25試料)、HexaBDE-154(22/25試料)、

HexaBDE-153(2/25試料)、NonaBDE-206(1/25試料)、DecaBDE-209(14/25試料)が検出された。また、DecaBDE-209、TetraBDE-47及びHexaBDE-154の検出濃度は比較的高い傾向が認められた。また8~9臭素化体はほとんど検出されなかった。

試料No.14及び15は、調査対象試料の中では、高い頻度及び濃度でハロゲン系難燃剤が検出された。これら試料の脂肪含量は8.9及び9.3%であり、比較的高い値であった。

### 3. 一食分試料のその他部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

一食分試料(その他部分)25 検体のハロゲン系難燃剤の分析結果(湿重量当たり濃度)を表6に示した。

HBCDsの分析の結果、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HBCDのいずれもND(<10 pg/g)であった。これは過去に実施したMB方式を用いた摂取量調査において、HBCDsが10群(魚介類)のみから検出されている結果<sup>2)</sup>と一致した。

デクロラン類濃度は、ND(<1)~10 pg/g(合計値)であった。魚介類部分の分析結果と同様に、Dechloraneの検出頻度及び濃度は、他のデクロラン類と比較して高い傾向であった。

PBDEsが検出されたのは1試料(No.21)であった。また、検出されたのはDecaBDE-209のみであった(58 pg/g)。

以上より、臭素系難燃剤であるHBCDs及びPBDEsはその他部分からは、ほとんど検出されないことが分かった。一方で、デクロラン類であるDechloraneは、その他部分からも濃

度は低いものの高い頻度で検出されていることが特徴的であった。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、臭素系難燃剤とは異なる経路を介していることを示していると考えられる。

#### 4. 一食分試料におけるハロゲン系難燃剤の摂取量

一食分の試料重量(表 1)をもとに算出した、一食当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量を表 7 に示した。また、一食当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量(魚介類とその他部分の合計)の統計量を表 8 に示した。

HBCDs の一食当たりの摂取量は、平均値が 34 ng/食、中央値が 22 ng/食、範囲が 2~190 ng/食であった。有害性評価値(無毒性量 10.2 mg/kg/day を不確実係数 200 で除した値)<sup>18)</sup>と比較を行ったところ、この値に対する HBCDs の一食当たりの摂取量は 0.00008~0.008%であった。一食当たりの摂取量が最も高かった弁当を、仮に一日に3食喫食しても有害性評価値に対する割合は僅か 0.022%であった。

デクロラン類の一食当たりの摂取量は、平均値が 8 ng/食、中央値が 6 ng/食、範囲が 1~35 ng/食であった。デクロラン類の摂取量への寄与が最も高かった Dechlorane の参照用量(RfD、0.0002 mg/kg/day)<sup>19)</sup>と比較したところ、RfD に対するデクロラン類の一食当たりの摂取量は、0.01~0.35%であった。一食当たりの摂取量が最も高かった弁当を、仮に一日に3食喫食しても RfD に対する割合は僅か 1.1%であった。

PBDEs の一食当たりの摂取量は、平均値が 39 ng/食、中央値が 23 ng/食、範囲が 2~288 ng/食であった。PBDEs についても HBCDs と同様に有害性評価値(DecaBDE-209 の最小毒性量 0.05 mg/kg/day を不確実係数 1000 で除した値)<sup>20)</sup>と比較を行ったところ、この値に対する PBDEs の一日摂取量は 0.08~11.5%であった。一食当たりの摂取量が最も高かった弁当を、仮に一日に3食喫食した場合、有害性評価値に対する割合は 34.5%であった。

以上の結果から、生食用魚介類を主菜とする弁当類から摂取するハロゲン系難燃剤による人の健康リスクは低いと考えられる。

#### D. 結論

一食分試料(弁当類)の分析を通じて、ハロゲン系難燃剤であるデクロラン類、HBCDs 及び PBDEs の摂取量調査を行った。HBCDs の摂取量は平均値が 34 ng/食、中央値が 22 ng/食、範囲が 2~190 ng/食であった。デクロラン類の摂取量は平均値が 8 ng/食、中央値が 6 ng/食、範囲が 1~35 ng/食であった。PBDEs の摂取量は平均値が 39 ng/食、中央値が 23 ng/食、範囲が 2~288 ng/食であった。一食当たりの摂取量を各々の有害性評価値と比較したところ、HBCDs の摂取量は 0.00008~0.008%、PBDEs の摂取量は 0.08~11.5%であった。また、Dechlorane の RfD に対するデクロラン類の摂取量は 0.01~0.35%であった。

#### E. 参考文献

- 1) 平成 15 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「食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の汚染実態の解明に関する研究」研究分担報告書.
- 2) 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」研究分担報告書.
- 3) Betts K.S., A new flame retardant in the air. Environ. Sci. Technol. (2006) 40, 1090-1091.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) Ren N., Sverko E.D., Li Y.F., Zhang Z., Harner T., Wang D., Wan X. and MacCarry B.E., Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in Chinese air. Environ. Sci. Technol. (2008) 42, 6476-6480.
- 7) 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.
- 8) Sverko E., Tomy G.T., Reiner E.J., Li Y.-f., MacCarry 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) 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.



- 14) Takahashi K., Yasutake D., Hori T., Kogiso, T., Watanabe T., Investigation of dietary exposure to Dieldrin Plus and related compounds in Kyushu district, Japan. *Organohalogen Compounds* (2016) 78, 1191-1195.
- 15) 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.
- 16) 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.
- 17) 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.
- 18) 製品含有化学物質のリスク評価 ヘキサブロモシクロドデカン(平成25年10月)、独立行政法人 製品評価技術基盤機構, [https://www.nite.go.jp/chem/risk/products\\_risk-hbcd.pdf](https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-hbcd.pdf) (2021年5月10日) 19) Integrated Risk Information System (IRIS) Chemical Assessment Summary Mirex; CASRN 2385-85-5, U.S. Environmental Protection Agency National Center for Environmental Assessment, [https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris\\_documents/documents/subst/0251\\_summary.pdf](https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0251_summary.pdf) (2021年5月10日)
- 20) 製品含有化学物質のリスク評価 デカブロモジフェニルエーテル(平成29年9月)、独立行政法人製品評価技術基盤機構, [https://www.nite.go.jp/chem/risk/products\\_risk-decabde.pdf](https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-decabde.pdf) (2021年5月10日)

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

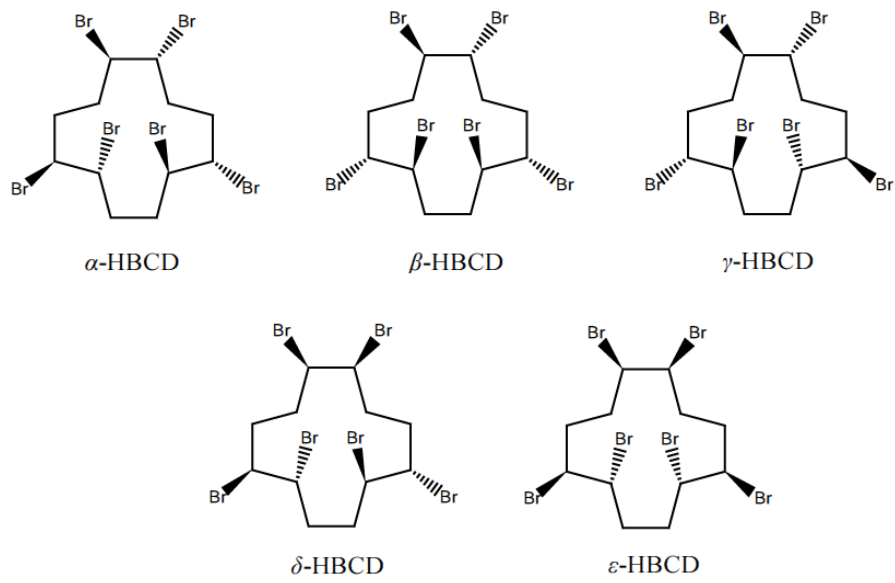


図 1-1 ヘキサブロモシクロデカン(HBCDs)の化学構造

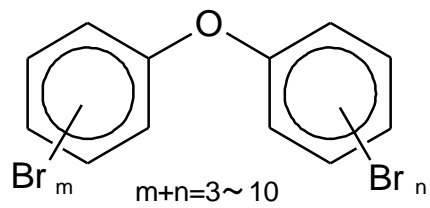
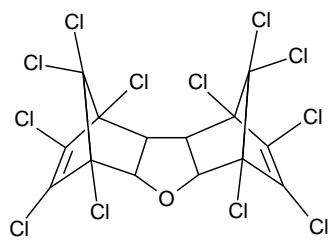
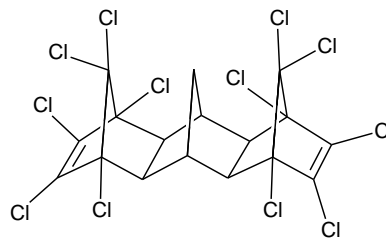


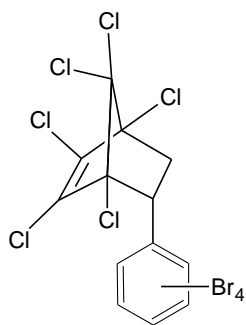
図 1-2 ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の化学構造



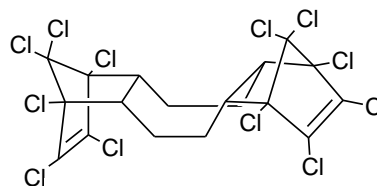
Dechlorane 602



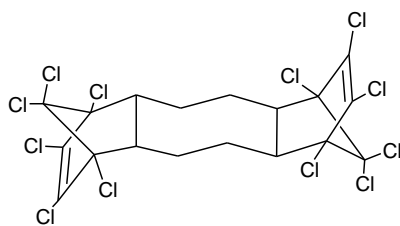
Dechlorane 603



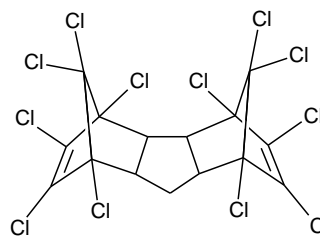
Dechlorane 604



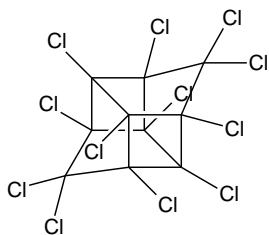
*syn*-Dechlorane Plus



*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)の内訳及び脂肪重量

No.	購入店	弁当の種類	購入日	一食分重量 (g)*		脂肪重量(%)	
				魚介類使用	その他	魚介類使用	その他
1	A	にぎり寿司	2020/6/29	66	218	4.9	0.8
2	A	ちらし寿司	2020/6/29	101	226	5.5	0.6
3	B	にぎり寿司	2020/7/2	64	225	11	0.6
4	B	にぎり寿司	2020/7/2	82	199	5.8	0.4
5	C	ちらし寿司	2020/7/15	99	260	4.4	0.8
6	C	にぎり寿司	2020/7/15	59	183	8.3	0.7
7	D	にぎり寿司	2020/7/29	96	176	5.1	0.2
8	D	にぎり寿司	2020/7/29	66	283	4.5	0.3
9	E	巻き寿司	2020/8/2	95	127	2.1	0.5
10	E	にぎり寿司	2020/8/2	74	215	5.1	0.1
11	F	にぎり寿司	2020/8/2	86	201	9.1	0.4
12	G	にぎり寿司	2020/8/5	89	174	8.8	0.1
13	G	にぎり寿司	2020/8/5	59	202	5.6	0.9
14	H	ちらし寿司	2020/8/10	147	253	8.9	0.3
15	H	にぎり寿司	2020/8/10	87	182	9.3	0.1
16	I	海鮮丼	2020/8/17	98	269	4.0	0.4
17	I	にぎり寿司	2020/8/17	72	204	7.2	0.5
18	J	にぎり寿司	2020/8/20	80	225	2.7	<0.1
19	J	にぎり寿司	2020/8/20	68	220	2.5	0.5
20	J	海鮮丼	2020/8/27	143	211	6.4	0.2
21	K	海鮮丼	2020/8/27	134	214	1.2	0.1
22	K	にぎり寿司	2020/8/27	63	198	5.6	1.8
23	L	にぎり寿司	2020/9/8	69	189	10	0.7
24	L	ちらし寿司	2020/9/8	82	177	5.5	0.2
25	M	にぎり寿司	2020/9/9	82	200	9.1	1.5

\*3~4 個の平均値

表2 HRGC/HRMS によるデクロラン類の分析条件

GC conditions	
GC	Thermo Fisher Scientific TRACE 1310
Column type	Rtx-1614 (Restek, 0.25mm×15m, 0.1 μm)
Injection	Splitless
Injection volume	1 μL
Injector temperature	280 °C
Carrier gas (Flow rate)	He (1.0 mL/min)
Oven temperature program	120 °C (1 min) – 20 °C/min – 210 °C - 10 °C/min - 300 °C (8.5 min)
MS conditions	
MS	Thermo Fisher Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer
Ionization mode	EI positive
Electron energy	45 eV
Source temperature	280 °C
Resolution	10,000
Target masses	
Dechlorane, Dec 602, DPs, CP	271.8102, 273.8072
Dec 603	262.8570, 264.8540
Dec 604	419.7006, 417.7026
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Dechlorane, Dec 602, DPs	276.8269
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PentaCB 111	337.9207

表3 HRGC/HRMS による PBDEs の分析条件

GC conditions		
GC	Thermo Fisher Scientific TRACE 1310	
Column type	Rtx-1614 (Restek, 0.25mm×15m, 0.1 μm)	
Injection	Splitless	
Injection volume	1 μL	
Injector temperature	280 °C	
Carrier gas (Flow rate)	He (1.0 mL/min)	
Oven temperature program	120 °C (1 min) – 20 °C/min – 210 °C - 10 °C/min - 300 °C (8.5 min)	
MS conditions		
MS	Thermo Fisher Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer	
Ionization mode	EI positive	
Electron energy	45 eV	
Source temperature	280 °C	
Resolution	10,000	
Target masses		
TriBDE	405.8027, 407.8006	
TetraBDE	485.7111, 483.7132	
PentaBDE	563.6216, 565.6196	
HexaBDE	483.6955, 485.6934	[M-2Br] <sup>+</sup>
HeptaBDE	561.6060, 563.6039	[M-2Br] <sup>+</sup>
OctaBDE	641.5145, 643.5124	[M-2Br] <sup>+</sup>
NonaBDE	719.4250, 721.4230	[M-2Br] <sup>+</sup>
DecaBDE	799.3335, 797.3355	[M-2Br] <sup>+</sup>
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TriBDE	417.8429	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TetraBDE	497.7514	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PentaBDE	575.6619	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HexaBDE	495.7357	[M-2Br] <sup>+</sup>
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HeptaBDE	573.6462	[M-2Br] <sup>+</sup>
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OctaBDE	653.5547	[M-2Br] <sup>+</sup>
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -NonaBDE	731.4652	[M-2Br] <sup>+</sup>
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DecaBDE	811.3737	[M-2Br] <sup>+</sup>

表4 LC/MS/MS による HBCDs の分析条件

LC conditions	
LC	Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary
Column	Waters Acquity UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)
Column temperature	40 °C
Injection volume	2 μL
Mobile phase	A: 2mM Ammonium acetate aqueous solution B: Acetonitrile
	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
Flow rate	0.2 mL/min
MS condition	
MS	Waters Xevo TQ-XS
Ionization mode	ESI-Negative
Scan type	SRM
Desolvation temperature	400 °C
Capillary voltage	2.0 kV
Cone voltage	20 V
Collision energy	20 eV
SRM transition	
HBCD	638.6 > 78.9 (quantifier ion), 640.6 > 78.9 (qualifier ion)
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HBCD	650.7 > 78.9 (quantifier ion), 652.7 > 78.9 (qualifier ion)
HBCD- <i>d</i> <sub>18</sub>	658.7 > 78.9

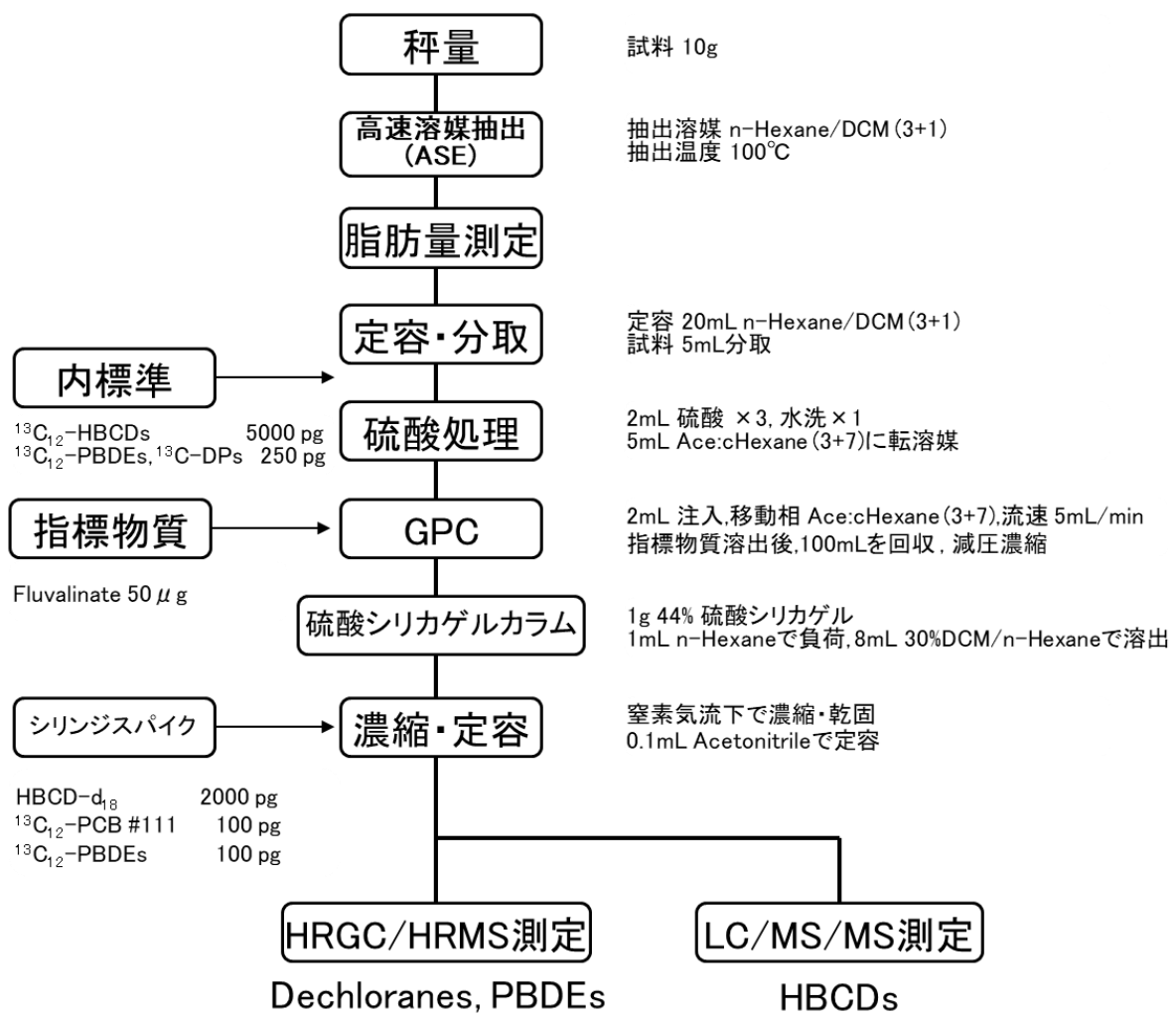


図2 ハロゲン系難燃剤の分析フロー



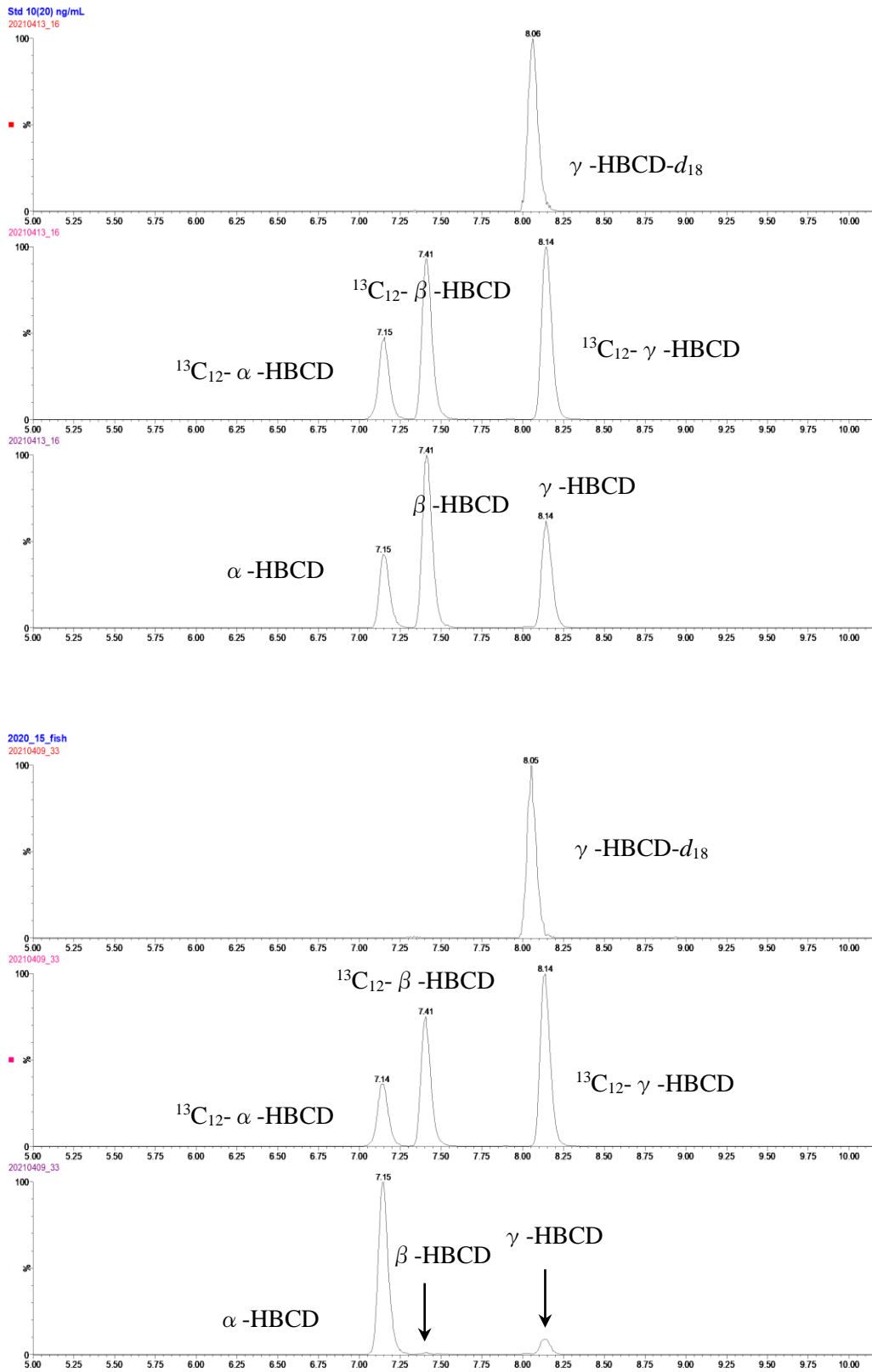


図3 HBCDsのLC-MS/MS測定クロマトグラム(上段:標準溶液、下段:試料 No.15(魚介類部分))

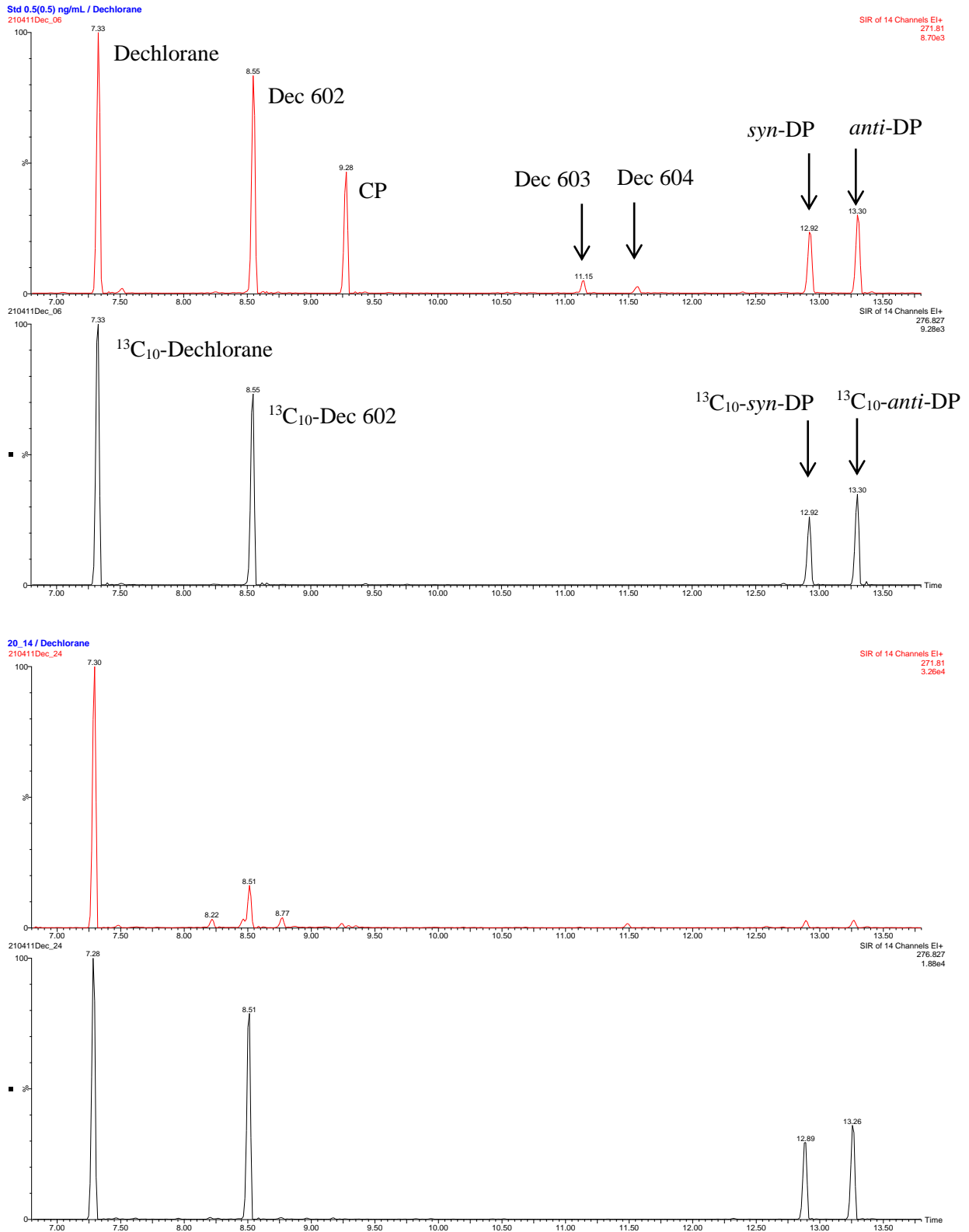


図 4 デクロラン類の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム(上段:標準溶液、下段:試料 No.14 (魚介類部分))

PBDE / BFR CS5

210415PBDE\_03

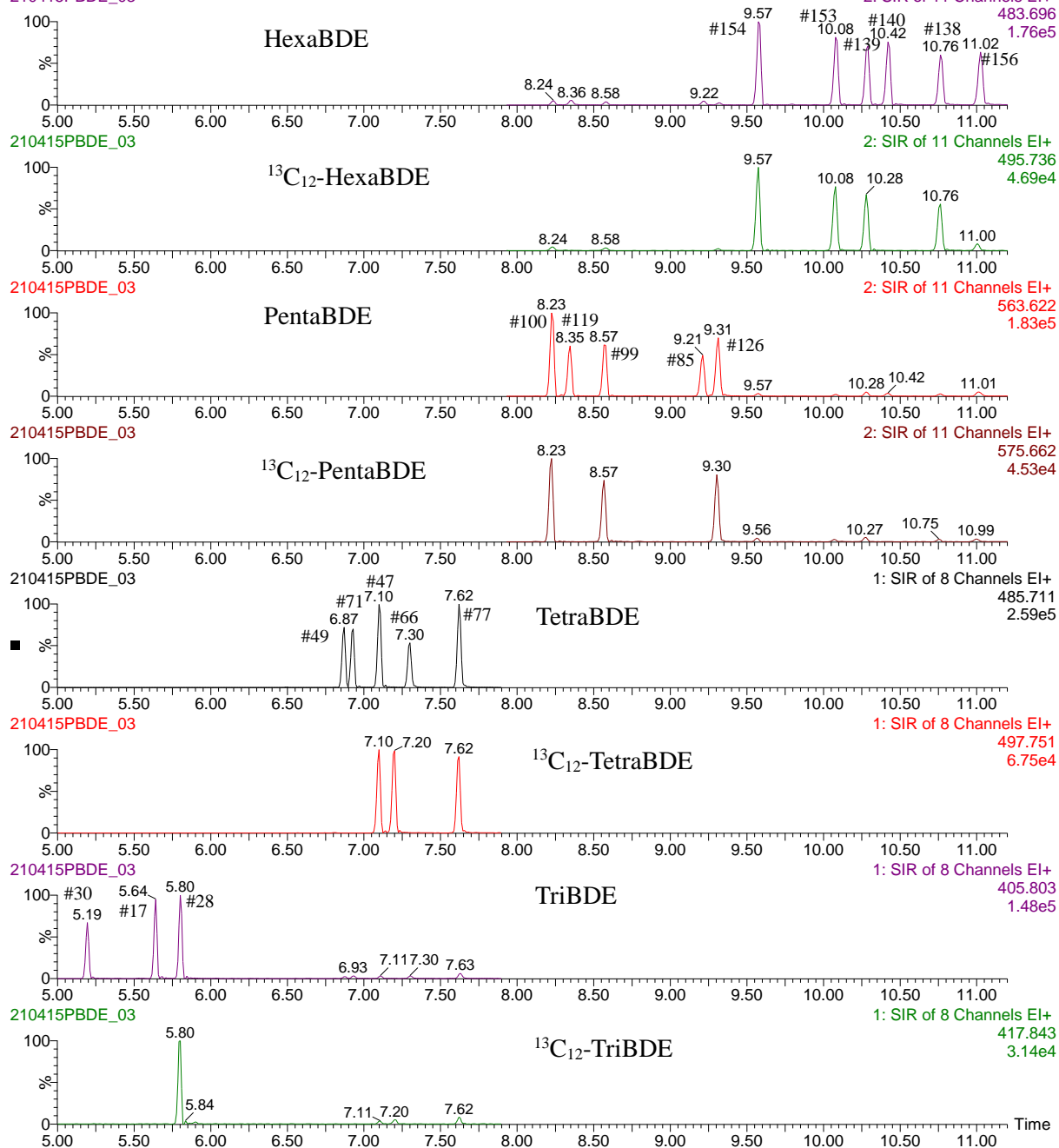


図 5-1 Tri-HexaBDEs標準溶液のHRGC/HRMS測定クロマトグラム

PBDE / BFR CS5

210415PBDE\_03

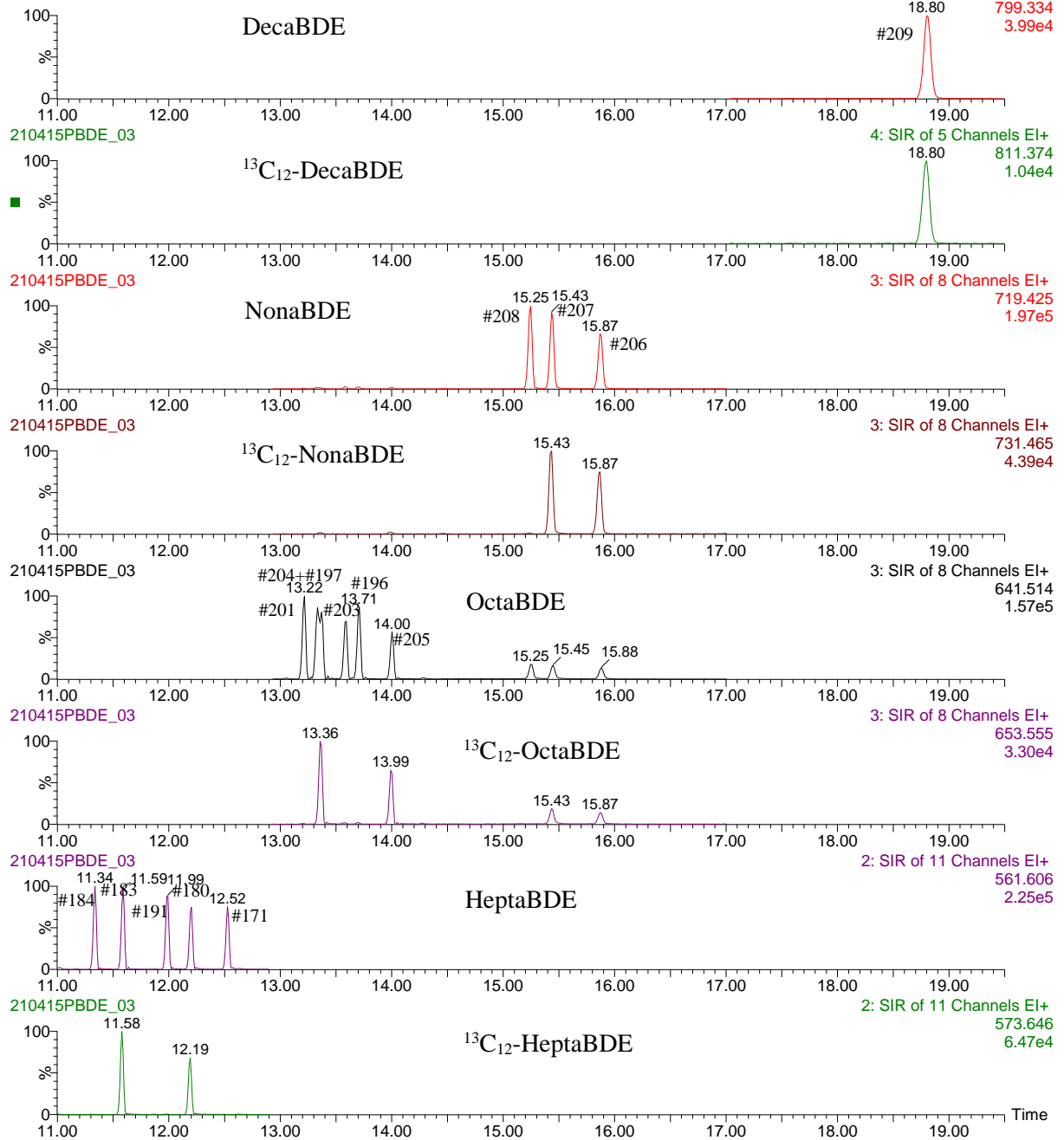
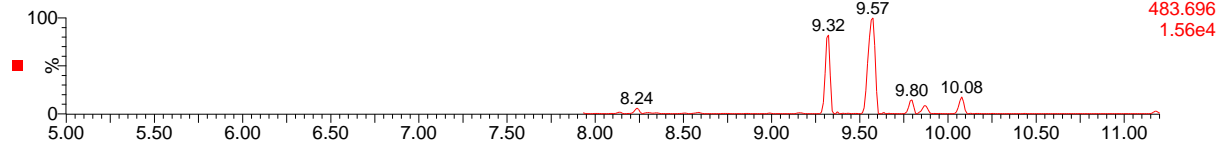


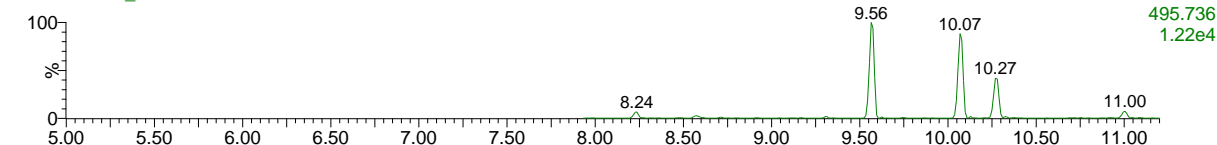
図 5-2 Hepta-DecaBDEs 標準溶液の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

20\_14 / PBDE

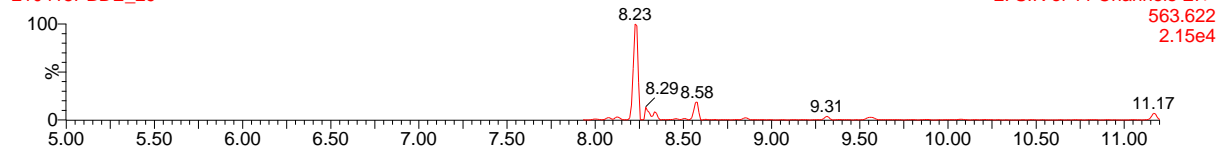
210415PBDE\_29



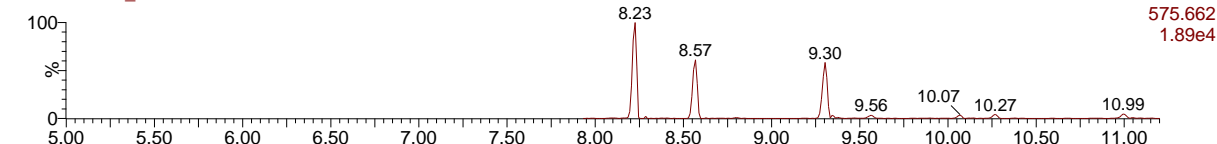
210415PBDE\_29



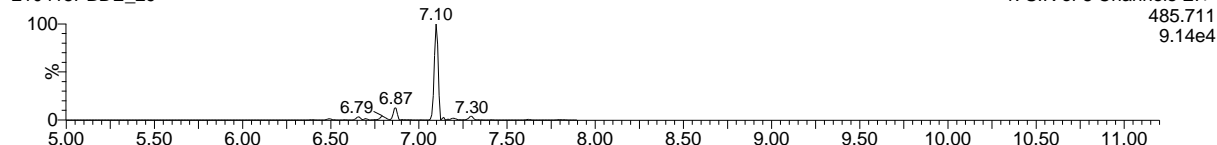
210415PBDE\_29



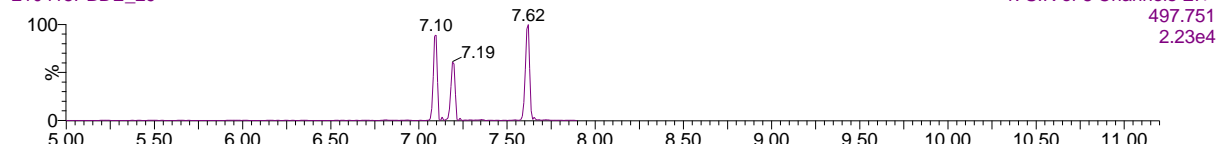
210415PBDE\_29



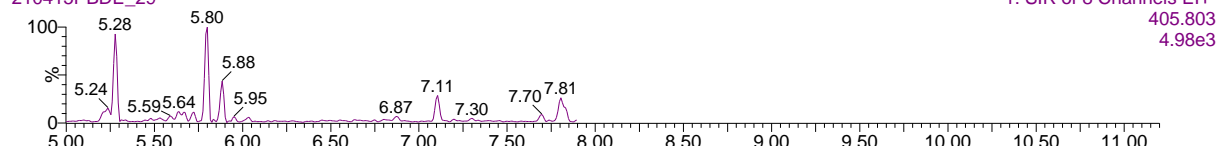
210415PBDE\_29



210415PBDE\_29



210415PBDE\_29



210415PBDE\_29

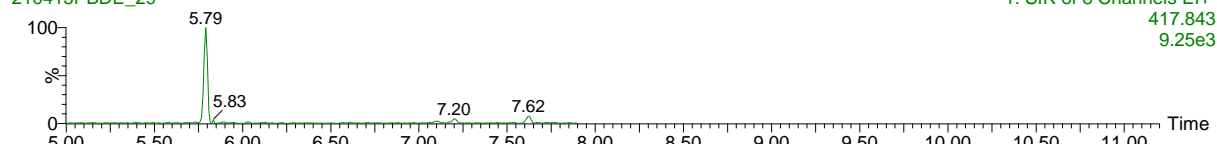
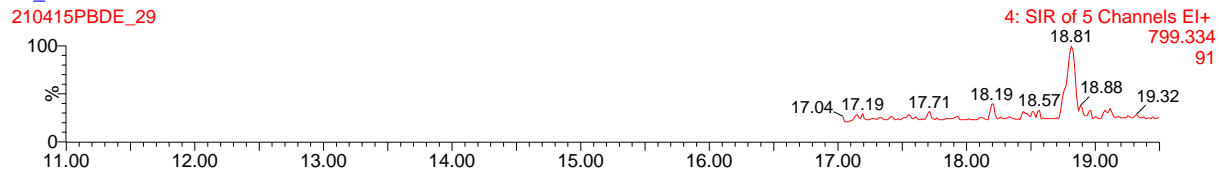


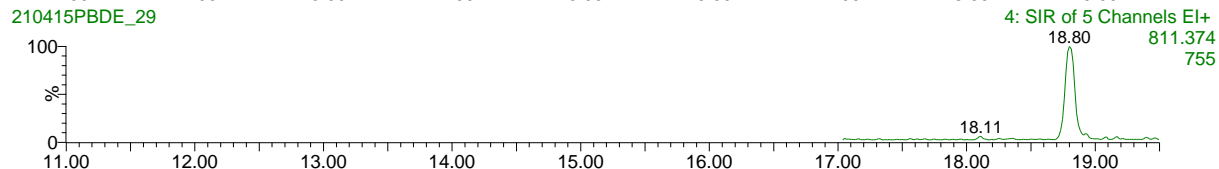
図 6-1 試料 No.14(魚介類部分)における Tri-HexaBDEs の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

20\_14 / PBDE

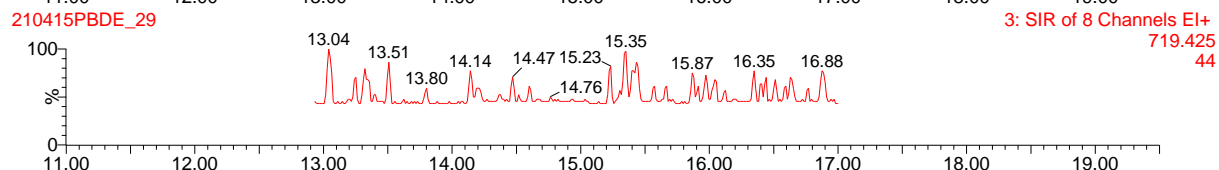
210415PBDE\_29



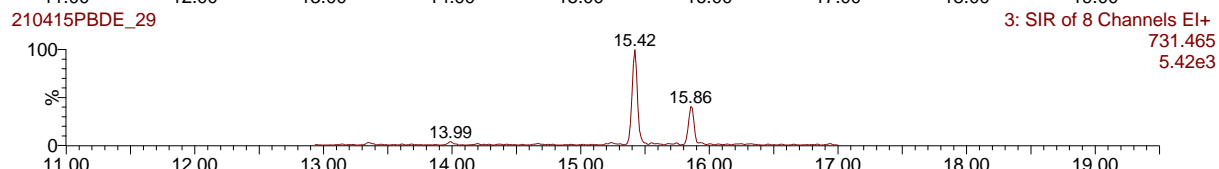
210415PBDE\_29



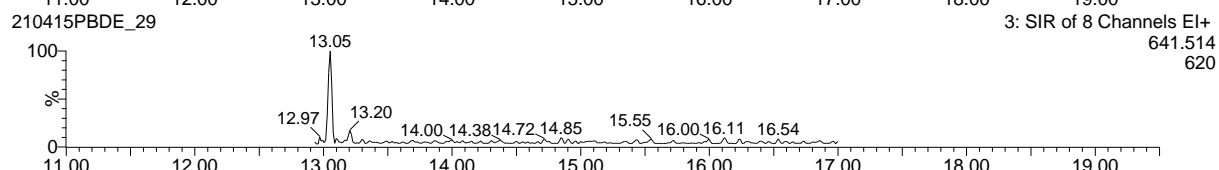
210415PBDE\_29



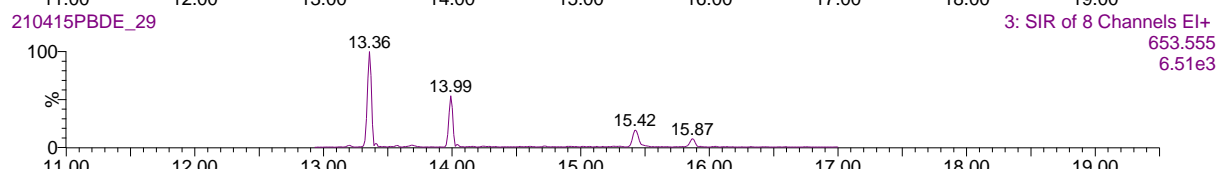
210415PBDE\_29



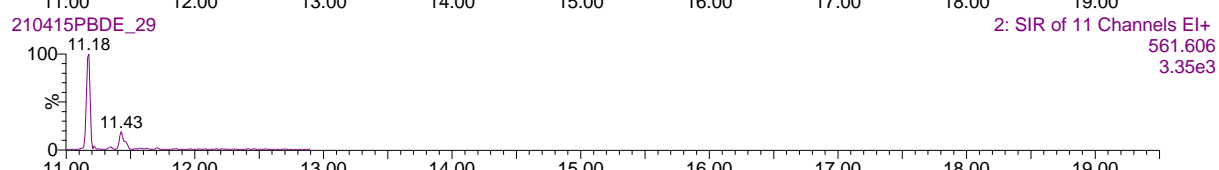
210415PBDE\_29



210415PBDE\_29



210415PBDE\_29



210415PBDE\_29

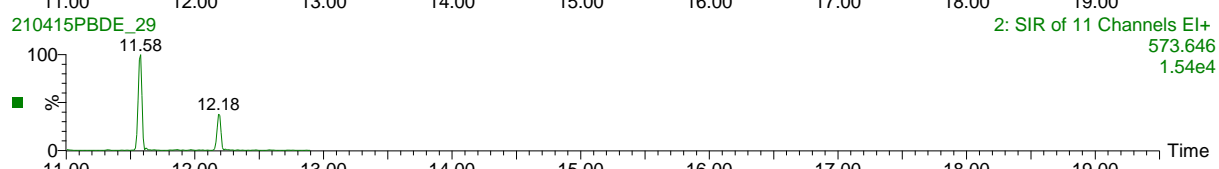


図 6-2 試料 No.14(魚介類部分)における Hepta-DecaBDEs の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

表5 一食分試料の魚介類部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

																									(pg/g)
No.	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7	No8	No9	No10	No11	No12	No13	No14	No15	No16	No17	No18	No19	No20	No21	No22	No23	No24	No25
α-HBCD	149	635	794	380	111	71	263	33	205	145	300	264	164	1219	1808	45	331	153	318	166	89	261	85	574	376
β-HBCD	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	12	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
γ-HBCD	< 10	22	15	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	10	< 10	< 10	< 10	72	102	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	14	< 10	< 10	< 10
total	149	657	809	380	111	71	263	33	205	145	310	264	164	1291	1922	45	331	153	318	166	89	275	85	574	376
Dechlorane602	2	4	6	4	3	< 1	3	< 1	2	5	5	4	5	29	8	1	7	3	1	2	2	1	3	5	5
Dechlorane603	1	1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	< 1	2	< 1	< 1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Dechlorane604	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
syn-DP	< 1	7	< 1	7	7	< 1	7	7	7	< 1	9	< 1	7	18	9	7	7	8	7	8	9	10	7	8	< 1
anti-DP	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	6	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Chlordene Plus	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Dechlorane (Mirex)	36	60	91	52	72	12	46	11	32	82	85	43	74	158	130	14	35	43	5	37	53	35	42	94	115
total	42	72	97	64	83	12	56	18	42	87	99	48	86	220	146	22	51	54	13	49	65	47	52	108	120
TriBDE-30	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TriBDE-17	< 1	< 1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	7	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TriBDE-28	< 1	4	12	9	< 1	< 1	3	< 1	< 1	2	17	2	2	52	18	< 1	13	3	< 1	4	< 1	< 1	3	7	12
TetraBDE-49	9	27	60	40	5	2	33	10	9	13	65	22	9	174	74	4	102	21	2	23	3	5	16	42	78
TetraBDE-71	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
TetraBDE-47	42	97	196	150	28	20	100	44	39	42	246	68	44	935	199	14	259	94	5	80	11	11	67	121	322
TetraBDE-66	< 2	5	8	4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	16	< 2	< 2	57	23	< 2	11	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	6	6
TetraBDE-77	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-100	11	28	51	34	3	< 2	18	3	8	9	75	17	12	247	62	< 2	77	25	< 2	22	3	2	11	35	69
PentaBDE-119	< 2	2	8	3	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	4	< 2	< 2	26	24	< 2	6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	5	4
PentaBDE-99	< 2	< 2	16	4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	7	< 2	< 2	63	30	< 2	26	4	< 2	11	< 2	< 2	< 2	< 2	41
PentaBDE-85	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-126	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	3	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-154	14	50	60	46	3	< 2	38	< 2	20	13	64	24	53	364	150	2	56	18	< 2	26	8	5	6	65	74
HexaBDE-153	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	32	6	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-139	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-140	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-138	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-156/169	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HeptaBDE-184	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-183	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-191	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-180	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-171	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-201	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-204/197	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-203	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-196	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-205	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
NonaBDE-208	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NonaBDE-207	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NonaBDE-206	11	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
DecaBDE-209	943	< 10	103	< 10	176	157	55	< 10	< 10	137	11	< 10	1088	< 10	325	150	77	432	311	15	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
total	1032	220	518	295	215	179	247	62	76	217	505	141	1214	1956	919	171	628	597	319	182	25	24	103	283	610





表7 一食分試料(弁当)からのハロゲン系難燃剤の摂取量

No.	(ng/meal)								
	HBCDs			デクロラン類			PBDEs		
	魚介類 使用	その他	合計	魚介類 使用	その他	合計	魚介類 使用	その他	合計
No.1	10	0	10	3	1	4	68	0	68
No.2	66	0	66	7	1	8	22	0	22
No.3	52	0	52	6	0	6	33	0	33
No.4	31	0	31	5	1	6	24	0	24
No.5	11	0	11	8	3	11	21	0	21
No.6	4	0	4	1	0	1	11	0	11
No.7	25	0	25	5	0	5	24	0	24
No.8	2	0	2	1	1	3	4	0	4
No.9	19	0	19	4	1	5	7	0	7
No.10	11	0	11	6	1	8	16	0	16
No.11	27	0	27	9	2	10	43	0	43
No.12	23	0	23	4	1	6	13	0	13
No.13	10	0	10	5	1	6	72	0	72
No.14	190	0	190	32	3	35	288	0	288
No.15	167	0	167	13	1	14	80	0	80
No.16	4	0	4	2	2	5	17	0	17
No.17	24	0	24	4	1	5	45	0	45
No.18	12	0	12	4	1	5	48	0	48
No.19	22	0	22	1	0	1	22	0	22
No.20	24	0	24	7	2	9	26	0	26
No.21	12	0	12	9	1	10	3	12	16
No.22	17	0	17	3	1	4	2	0	2
No.23	6	0	6	4	0	4	7	0	7
No.24	47	0	47	9	1	10	23	0	23
No.25	31	0	31	10	1	11	50	0	50

表8 一食分試料(弁当)からのハロゲン系難燃剤の摂取量の統計量

	(ng/meal)		
	HBCDs	デクロラン類	PBDEs
平均値	34	8	39
最小値	2	1	2
中央値	22	6	23
最大値	190	35	288