

## Ⅱ. 分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-1) GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

研究分担者 堤 智昭

## 令和4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

- (3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究  
(3-1) GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

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

GC-MS/MSを用いた食品中のダイオキシン類分析の検討として、本年度はGC-MS/MSの測定条件を検討した。分析対象となる毒性等価係数を有するダイオキシン類(17種のPCDD/PCDFs及び12種のCo-PCBs)のMS/MS測定におけるSRM条件を検討した。文献情報等からモニターイオンを選定し、良好な感度で測定できるコリジョンエネルギーを設定した。GCカラムについては分析対象となるダイオキシン類が良好に分離可能となるように、2種類のGCカラム(DB-5ms UI及びRH-12ms)を使用し、昇温条件について検討した。検討した測定条件により検量線作成用標準液を測定した結果、相対感度係数(RRF)の変動係数は10%以下であり、良好な結果であった。また、最低濃度の検量線作成用標準液を繰り返し測定(10回)して、試料測定時(50 g使用時)のダイオキシン類の検出下限値(LODs)及び定量下限値(LOQs)を推定した。推定したLODs及びLOQsは「食品中のダイオキシン類測定方法暫定ガイドライン」で示されている目標検出下限を満たしていた。魚試料への適用性を検討するため、GC-MS/MSを用いて認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)のダイオキシン分析を実施した。各ダイオキシン類の分析結果は認証値(又は参考値)の平均値±2SDの範囲内であり、良好な分析結果であった。また、高分解能GC/MSの分析結果とも良く一致していた(0.7-1.1倍)。

#### 研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

足立利華、高附 巧、張 天齊、鍋師裕美

#### A. 研究目的

食品に含まれるダイオキシン類は極めて微量であることから二重収束型の高分解能 GC/MS(以下、高分解能 GC/MS)を用いた高感度分析が一般であり、食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドライン(以下、ガイドライン)<sup>1)</sup>にもその使用が記載されている。しかし、高分解能

GC/MS は大型で高価な装置であることから、汎用性が高いとは言い難い。GC-MS/MS は高分解能 GC/MS と比較すると一般的に検出感度は劣るものの、小型で廉価であるため食品中の有害化学物質の分析に汎用されている。ヨーロッパでは食品にダイオキシン類の規制値が設けられており、最近では規制値への適合判定のための分析に高分解能 GCMS と共に、GC-MS/MS の使用が認められている<sup>2)</sup>。また、最近では GC-MS/MS の高感度化が進んでおり、食品中のダイオキシン類分析への利用が進みつつある<sup>3,4)</sup>。しかし、GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシ

ン類分析に関する知見は限られている。特に魚はダイオキシン類濃度が他の食品と比べて比較的高いため、GC-MS/MS によるダイオキシン類分析が行えれば食品衛生上、有意義である。そこで本研究では、GC-MS/MS を用いた魚を対象としたダイオキシン類分析の基礎検討として、GC-MS/MS の測定条件を検討した。

## B. 研究方法

### 1. 試薬及び器具

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより NK-LCS-AD、MBP-MXF、及び MBP-MXK を購入した。シリジスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより NK-SS-F 及び MBP-79-500 を購入した。PCDD/PCDFs 混合溶液、ノンオルト PCB 混合溶液、及びモノオルト PCB 混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりそれぞれ NK-ST-B4、NK-LCS-AD、NK-SS-F、MBP-MXF [1:100]、及び MBP-MXK [1:10] を購入した。検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液は (株)ウェリントンラボラトリージャパンより FDU-CS1～CS5 を購入した。検量用溶液 FDU-0(FUD-1 の 1/5 濃度)は NK-ST-B4、NK-LCS-AD、NK-SS-F より調製した。検量線用 Co-PCBs 標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより PCB-A5-CSL、FAT-CS1～CS5 を購入した。

アセトン(DXNs 分析用)、メタノール(DXNs 分析用)、ジクロロメタン(DXNs 分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(DXNs 分析用)、トルエン(DXNs 分析用)、無水硫酸ナトリウム(PCB 分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。ノナン(DXNs 分析用)、硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。ヘキサン洗浄水は、ミリポア Milli-Q Integral 10 環境分析タイプから採取した超純水をヘキサンで洗浄し使用した。

多層シリカゲルカラム(内径 15 mm、長さ 30 cm

のカラムにシリカゲル 0.9 g、2%KOH シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 4.5 g、22%硫酸シリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、10%硝酸銀シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g 及び無水硫酸ナトリウム 6 g 順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。活性炭分散シリカゲルリバーサクラムは関東化学(株)より購入した。

GC キャピラリーカラムは、DB-5ms UI(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)をアジレント・テクノロジー株式会社より、RH-12ms(内径 0.25 mm×60 m)を INVENTX 社より購入した。

認証標準試料として、WMF-01(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。

### 2. 機器

- ・ホモジナイザー:レッチェ社製 GM200
- ・GC-MS/MS:TSQ 9000 トリプル四重極 GC-MS/MS システム(Thermo Scientific 社製) with advanced electron ionization (AEI) source
- ・高分解能 GC/MS: 7890B (Agilent Technologies)/MStation JMS-800D UltraFOCUS 日本電子(株)社製

## 3. GC-MS/MS によるダイオキシン類分析

### 3-1. 試験溶液の調製

試料(認証標準試料は約 4 g)をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク(<sup>13</sup>C 標識した PCDD/Fs各 40 pg(OCDD/F は 80 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng)を加えた後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液を 200 mL 加え室温で約 16 時間放置した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、メタノール 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 150 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置

後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 200 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 200 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 150 mL で洗浄後、2% (v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーサカラムに注入し、30 分程度放置した。ヘキサン 40 mL でカラムを洗浄後、25% (v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 60 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 500  $\mu$ L ( $^{13}$ C 標識体 2.5 ng) を添加し GC-MS/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーサカラムに注入し、10 分程度放置した。25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 40 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20  $\mu$ L (PCDD/PCDFs 用  $^{13}$ C 標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用  $^{13}$ C 標識体 100 pg)を添加し GC-MS/MS に供した。

### 3-2. GC-MS/MS 測定条件

#### 1)GC 条件

① 2,3,7,8 - TeCDD、1,2,3,7,8 - PeCDD、1,2,3,7,8 - PeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDD、1,2,3,6,7,8 - HxCDD、1,2,3,7,8,9 - HxCDD、1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD、OCDD、2,3,7,8 - TeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDF、1,2,3,6,7,8 - HxCDF、1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF、1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF、OCDF

カラム:DB-5ms UI(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25  $\mu$ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:2  $\mu$ L

昇温条件:120°C(2分保持)-25°C/分-250°C(5分保持)-3°C/分-300°C(7分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.2 mL/分)

② 2,3,4,7,8 - PeCDF、1,2,3,7,8,9 - HxCDF、2,3,4,6,7,8 - HxCDF

カラム:RH-12ms(内径 0.25 mm×60 m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:2  $\mu$ L

昇温条件:130°C(1分保持)-15°C/分-210°C-3°C/分-310°C-5°C/分-320°C(5分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.0 mL/分)

③ Co-PCBs

カラム:RH-12ms(内径 0.25 mm×60 m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:1  $\mu$ L

昇温条件:130°C(1分保持)-15°C/分-200°C-1°C/分-220°C-2°C/分-250°C-3°C/分-270°C-15°C/分-320°C(2分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.0 mL/分)

#### 2)MS/MS 条件

イオン化法: EI; イオン化電圧: 50 eV; イオン源温度: 300°C; 測定モード: SRM

### 3-3. 検量線の作成

相対感度係数法により検量線を作成した。検量線作成用標準液(6濃度)に対して3回測定を実施し、計18点の測定データを得た。検量線作成用標準液の組成と濃度を表1に示した。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数(RRF)、及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシリジンスパイクの相対感度係数(RRFss)を

算出した。ガイドラインに従い、検量線作成時の測定データにおける RRF の変動係数は 10%以内、RRF<sub>ss</sub> の変動係数は 20%以内を目標とした。

### 3-4. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線作成用標準液を GC-MS/MS により繰り返し測定(10 回)し、測定値の標準偏差( $\sigma$ )を求め、 $3\sigma$ を検出下限値(LOD)、 $10\sigma$ を定量下限値(LOQ)とした。

### 3-5. 試験溶液の測定

試験溶液の測定開始時には 3 濃度の検量線作成用標準液を測定して、RRF 及び RRF<sub>ss</sub> を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRF<sub>ss</sub> と比較し、RRF については $\pm 10\%$ 以内、RRF<sub>ss</sub> については $\pm 20\%$ 以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRF<sub>ss</sub> を用いて、試験溶液に含まれるダイオキシン類を定量した。試験溶液より得られた分析対象物質と内標準物質の面積比が検量線作成用標準液の面積比の範囲外となった場合は、外挿により定量値を算出した。

## 4. 高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析

前処理と高分解能 GC/MS 測定条件は、「(1-1)トータルダイエット試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取量推定」に従った。

## C. 研究結果及び考察

### 1. GC-MS/MS 測定条件の検討

文献情報等<sup>5,6)</sup>から毒性等価係数を有する 29 種のダイオキシン類(17 種の PCDD/PCDFs 及び 12 種の Co-PCBs)のモニターイオンを選択した。各ダイオキシン類についてコリジョンエネルギー(CE)を 5V から 40V の範囲で検討し、良好な強度で検出できる CE を設定した。設定した PCDD/PCDFs 測定及び Co-PCBs 測定の SRM 条件を表 2 に示した。

GC カラムについては 29 種のダイオキシン類を良好に分離する必要があることから、2 種類の GC カラム(DB-5ms UI 及び RH-12ms)を用い

た。17 種の PCDD/PCDFs の内、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF については、RH-12ms を用いて測定した。残りの PCDD/PCDFs については、DB-5ms UI を用いて測定した。12 種の Co-PCBs については RH-12ms を用いて測定した。GC カラムの昇温条件については既報<sup>7,8)</sup>を参考にした。なお、RH-12ms の Co-PCBs 測定の昇温条件については、試験溶液を使用した予備検討の結果、一部の魚試料において<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-3,3',4,4'-TeCB (#77) 及び<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-3,3',4,4',5-PeCB (#126) の定量イオンに妨害ピークが認められた。そこで、昇温条件を検討し、妨害ピークがこれらの内標準物質と良好に分離できる条件とした。

### 2. 検量線の作成(RRF 及び RRF<sub>ss</sub> の算出)

検量線作成用標準液(6 濃度)を測定し RRF 及び RRF<sub>ss</sub> を求めた(表 3)。PCDD/PCDFs の RRF は 0.606~1.147(変動係数は 1.9~8.4%)、RRF<sub>ss</sub> は 0.493~2.416(変動係数は 2.3~11.7%)であった。Co-PCBs の RRF は 0.873~1.047(変動係数は 1.8~3.9%)、RRF<sub>ss</sub> は 0.267~0.830(変動係数は 3.7~7.0%)であった。ガイドラインでは検量線作成時の RRF の変動係数は 10%以内が目標とされている。今回得られた RRF の変動係数は 8.4%以下であることから、ガイドラインの目標値を満たしていた。

### 3. ダイオキシン類分析の LODs 及び LOQs

最も濃度が低い検量線作成用標準液(Conc.1)の繰り返し測定(10 回)より推定した GC-MS/MS 分析の試料測定時(50 g 使用時)の LODs 及び LOQs を表 4 に示した。なお、試験溶液調製時の操作ブランクを考慮していないことから暫定値とした。PCDD/PCDFs の LODs は 0.001~0.003 pg/g、LOQs は 0.002~0.011 pg/g であった。Co-PCBs の LODs は 0.001~0.08 pg/g、LOQs は 0.004~0.3 pg/g であった。SRM クロマトグラム(定量イオン)の一例を図 1 及び図 2 に示した。

ガイドラインでは、LODs や操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、目標検出下限が示されている。GC-MS/MS 分析の試料測定時の LODs を目標検出下限と比較すると、全てのダイオキシン類において目標検出下限を満たしていた。また LOQs についても目標検出下限を満たしており、本分析法はガイドラインに示された目標検出下限までのダイオキシン類を定量できると考えられた。

#### 4. 認証標準試料の分析

GC-MS/MS を用いたダイオキシン類分析の魚試料への適用性を検討するため、認証標準試料(WMF-01)を分析した(表 5)。また、認証標準試料を従来法である高分解能 GC/MS により分析し、得られた分析値を GC-MS/MS の分析値と比較した(表 5)。

GC-MS/MS 分析の結果、認証値が付与されているダイオキシン類については、全て LOQs 以上の分析値が得られ、認証値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。また、LOQs 以上となったその他のダイオキシン類の分析値についても、参考値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。GC-MS/MS 分析の SRM クロマトグラム(定量イオン)を図 3 及び図 4 に示した。分析対象であるダイオキシン類のピークを妨害する夾雑ピークは認められず、LOQs 以上となった各ダイオキシン類の定量イオンと定性イオンのピーク面積比は検量線作成用標準液のピーク面積比の $\pm 25\%$ 以内であった。また、GC-MS/MS の分析値は、高分解能 GC/MS の分析値の 0.7-1.1 倍であり、両者の分析値は良く一致していた。以上の結果より、GC-MS/MS を用いたダイオキシン類分析値の信頼性は高いことが示唆された。

#### D. 結論

GC-MS/MS のダイオキシン類分析の感度は良好であり、50 g の食品試料を用いればガイドラインに示されている目標検出下限を十分に達成で

きると考えられた。認証標準試料を GC-MS/MS により分析した結果、分析値の信頼性は高いことが示された。今後は GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の性能評価データを蓄積し、信頼性を高めて行くことが望ましい。

#### E. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知“食品中のダイオキシン類測定方法暫定ガイドライン”平成 20 年 2 月 28 日、食安監発第 0228003 号
- 2) COMMISSION REGULATION (EU) No 589/2014 of 2 June 2014, laying down methods of sampling and analysis for the control of levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs and repealing Regulation (EU) No 252/2012
- 3) Franchina FA, Lazzari E, Scholl G, Focant J-F. : Assessment of a New GC-MS/MS System for the Confirmatory Measurement of PCDD/Fs and (N)DL-PCBs in Food under EU Regulation. *Foods*, 8(8), 302 (2019)
- 4) Lyu B, Zhang X, Li J, Zhang L, Zhong, Y, Wu Y. : Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in food samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) and comparison with gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS). *Journal of Food Composition and Analysis*, 115, 104947 (2023)
- 5) Fürst P, Bernsmann T, Baumeister D. : Optimization of GC-MS/MS for the Determination of Dioxins and PCBs in Feed and Food and Comparison of Results with GC-HRMS. *Dioxin and Related Compounds: Special Volume in Honor of Otto Hutzinger*, 95-120(2016).

- 6) Law R, Cojocariu C, Silcock P, Calapric C. :  
Low level quantification of PCDD/Fs in  
animal feed using the Thermo Scientific TSQ  
9000 triple quadrupole GC-MS/MS system  
with AEI source. Application Note, 10590,  
1-12(2018).
- 7) 平成 29 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」分  
担研究報告書(食品の塩素化ダイオキシン  
類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の  
把握に関する研究)
- 8) 環境省 水・大気環境局総務課大気環境課  
:ダイオキシン類に係る大気環境調査マニユ  
アル (令和 4 年 3 月改訂)

## F.研究業績

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

- 1) 堤 智昭, 足立利華, 川嶋文人, 山本一樹,  
上田祐子, 高附 巧, 穠山 浩: 自動前処理装  
置を用いた肉類及び卵類中のダイオキシン類分  
析の検討. 第 30 回環境化学討論会 (2022.6).

表 1 検量線作成用標準液の組成と濃度

表1-1) PCDD/PCDFs

化合物		濃度 (ng/mL)						
		Conc.1	Conc.2	Conc.3	Conc.4	Conc.5	Conc.6	
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.01	0.05	0.2	1	5	25
		1,2,3,7,8-PeCDD	0.01	0.05	0.2	1	5	25
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		OCDD	0.05	0.25	1	5	25	125
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.01	0.05	0.2	1	5	25
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.2	1	5	25
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.2	1	5	25
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.02	0.1	0.4	2	10	50
		OCDF	0.05	0.25	1	5	25	125
内標準物質 (クリーンアップ スパイク)	PCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	4	4	4	4	4	4
	PCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	2	2	2	2	2
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	2	2	2	2	2	2
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2	2	2	2	2	2		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2	2	2	2	2	2		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	4	4	4	4	4	4		
内標準物質 (シリジンスパイク)		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TeCDD	2	2	2	2	2	2



表1-2) Co-PCBs

化合物			濃度 (ng/mL)					
			Conc.1	Conc.2	Conc.3	Conc.4	Conc.5	Conc.6
分析対象物質	ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.05	0.2	1	10	50	200
		3,4,4',5'-TeCB (#81)	0.05	0.2	1	10	50	200
		3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.05	0.2	1	10	50	200
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.05	0.2	1	10	50	200
	モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.05	0.2	1	10	50	200
		2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.05	0.2	1	10	50	200
		2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.05	0.2	1	10	50	200
		2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.05	0.2	1	10	50	200
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.05	0.2	1	10	50	200
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.05	0.2	1	10	50	200
		2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.05	0.2	1	10	50	200
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.05	0.2	1	10	50	200
内標準物質 (クリーンアップ スパイク)	ノンオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB (#77)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB (#81)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	5	5	5	5	5	5
	モノオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	5	5	5	5	5	5
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	5	5	5	5	5	5
内標準物質 (シリジンスパイク)		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,5'-TeCB (#79)	5	5	5	5	5	5

表2 ダイオキシン類測定のためのSRM条件

表2-1) PCDD/PCDFs

化合物			定量イオン			定性イオン		
			Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (V)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (V)
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	319.9	256.9	15	321.9	258.9	15
		1,2,3,7,8-PeCDD	355.9	292.9	15	353.9	290.9	15
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	389.8	326.9	15	391.8	328.8	15
		1,2,3,6,7,8-HxCDD						
		1,2,3,7,8,9-HxCDD						
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423.8	360.8	15	425.8	362.8	15
	OCDD	457.7	394.8	15	459.7	396.8	15	
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	303.9	240.9	25	305.9	242.9	25
		1,2,3,7,8-PeCDF	339.9	276.9	25	337.9	274.9	25
		2,3,4,7,8-PeCDF	373.8 (371.8) <sup>1)</sup>	310.9 (308.9)	25	375.8 (373.8)	312.9 (310.9)	25
		1,2,3,4,7,8-HxCDF						
		1,2,3,6,7,8-HxCDF						
		1,2,3,7,8,9-HxCDF						
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	407.8	344.8	25	409.8	346.8	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF								
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF								
OCDF	441.7	378.8	25	443.7	380.8	25		
内標準物質 (クリーンアップ スパイク)	PCDDs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD	331.9	268.0	15	333.9	270.0	15
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	367.9	303.9	15	365.9	301.9	15
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401.9	337.9	15	403.9	339.9	15
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435.8	371.8	15	437.8	373.8	15
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	469.8	405.8	15	471.8	407.8	15	
	PCDFs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF	315.9	252.0	25	317.9	254.0	25
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	351.9	287.9	25	349.9	285.8	25
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	385.9	321.9	25	387.9	323.9	25
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF						
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		419.8	355.9	25	421.8	357.9	25	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF								
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	453.8	389.8	25	455.8	391.8	25		
内標準物質 (シリジンスパイク)		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TeCDD	331.9	268.0	15	333.9	270.0	15

1) RH-12ms測定時のモニターイオン

表2-2) Co-PCBs

化合物			定量イオン			定性イオン		
			Precursor ion ( <i>m/z</i> )	Product ion ( <i>m/z</i> )	Collision energy (eV)	Precursor ion ( <i>m/z</i> )	Product ion ( <i>m/z</i> )	Collision energy (eV)
分析対象物質	ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TCB (#77)	289.9	219.9	22	291.9	221.9	22
		3,4,4',5'-TCB (#81)						
		3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	323.9	253.9	22	325.9	255.9	22
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	357.9	287.9	25	359.9	289.9	25
	モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	323.9	253.9	22	325.9	255.9	22
		2,3,4,4',5'-PeCB (#114)						
		2,3',4,4',5'-PeCB (#118)						
		2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	357.9	287.9	25	359.9	289.9	25
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)						
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)						
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	391.9	321.9	28	393.9	323.9	28		
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)								
内標準物質 (クリーンアップ スパイク)	ノンオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TCB (#77)	301.9	231.9	22	303.9	233.9	22
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TCB (#81)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	335.9	265.9	22	337.9	267.9	22
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	369.9	299.9	25	371.9	301.9	25
	モノオルト PCBs	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	335.9	265.9	22	337.9	267.9	22
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB (#114)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB (#118)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	369.9	299.9	25	371.9	301.9	25
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)						
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)						
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	403.9	333.9	28	405.9	335.9	28		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)								
内標準物質 (シリンジススパイク)		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,5'-TCB (#79)	301.9	231.9	22	303.9	233.9	22

表3 検量線作成用標準液の RRF 及び RRF<sub>ss</sub>

表3-1) PCDD/PCDFs

PCDD/PCDFs		RRF 平均値	RRF変動係数 (%)	RRF <sub>ss</sub> 平均値	RRF <sub>ss</sub> 変動係数 (%)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.996	6.9	1.636	4.5
	1,2,3,7,8-PeCDD	1.065	2.3	1.194	2.9
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.864	5.2	1.018	3.5
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.863	5.5	1.089	3.5
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.892	4.0	1.004	3.5
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.111	6.6	0.759	4.0
	OCDD	1.027	5.3	0.493	4.3
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.950	4.1	2.416	2.3
	1,2,3,7,8-PeCDF	1.147	4.9	1.822	3.2
	2,3,4,7,8-PeCDF <sup>1)</sup>	1.048	1.9	1.690	4.1
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.047	4.2	1.341	5.3
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.008	5.2	1.422	5.4
	1,2,3,7,8,9-HxCDF <sup>1)</sup>	0.626	5.4	1.030	7.4
	2,3,4,6,7,8-HxCDF <sup>1)</sup>	0.606	4.4	1.282	7.3
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.135	4.7	1.161	2.8
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.112	8.4	0.921	11.7
	OCDF	1.007	3.8	0.717	5.9

1) RH-12ms測定データ

表3-2) Co-PCBs

Co-PCBs		RRF 平均値	RRF変動係数 (%)	RRF <sub>ss</sub> 平均値	RRF <sub>ss</sub> 変動係数 (%)
ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TeCB(#77)	1.047	2.7	0.788	5.5
	3,4,4',5'-TeCB(#81)	1.031	1.8	0.830	4.6
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.984	3.9	0.556	6.2
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.918	3.3	0.386	7.0
モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.958	2.5	0.625	3.7
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.944	3.4	0.650	4.3
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.993	3.2	0.642	4.6
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.954	2.2	0.643	3.8
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.873	2.6	0.413	4.7
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.882	2.8	0.436	6.3
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.940	3.2	0.411	4.5
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.907	2.8	0.267	5.8

表 4 試料測定時の LODs 及び LOQs(暫定値)

表4-1) PCDD/PCDFs

PCDD/PCDFs		LODs <sup>1)</sup> (pg/g)	LOQs <sup>1)</sup> (pg/g)	目標検出下限 <sup>2)</sup> (pg/g)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.001	0.003	0.01
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.001	0.003	0.01
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.002	0.006	0.02
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.001	0.005	0.02
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.001	0.005	0.02
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.002	0.007	0.02
	OCDD	0.003	0.011	0.05
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.001	0.002	0.01
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.001	0.003	0.01
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.001	0.002	0.01
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.001	0.004	0.02
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.002	0.005	0.02
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.003	0.010	0.02
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.001	0.004	0.02
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.001	0.004	0.02
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001	0.004	0.02
	OCDF	0.003	0.010	0.05

1)食品試料50 g使用時

2)食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン(平成20年2月)

表4-2) Co-PCBs

Co-PCBs		LODs <sup>1)</sup> (pg/g)	LOQs <sup>1)</sup> (pg/g)	目標検出下限 <sup>2)</sup> (pg/g)
ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.001	0.005	0.1
	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.001	0.004	0.1
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.002	0.007	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.003	0.01	0.1
モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.04	0.1	1
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.06	0.2	1
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.04	0.1	1
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.04	0.1	1
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.06	0.2	1
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.08	0.3	1
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.08	0.3	1
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.05	0.2	1

1)食品試料50 g使用時

2)食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン(平成20年2月)

表 5 認証標準試料(WMF-01)の分析結果

ダイオキシン類	認証値 pg/g	GC-MS/MS(A) pg/g	高分解能GC/MS(B) pg/g	A/B
2,3,7,8-TeCDD	13.1 ± 4.4	13.1	12.9	1.0
1,2,3,7,8-PeCDD	2.72 ± 1.3	2.7	2.7	1.0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.22 * <sup>1)</sup> ± 0.3	0.12	0.11	1.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.88 ± 0.4	0.91	0.95	1.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.27 * ± 0.4	0.07	0.10	0.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.59 * ± 0.7	0.20	0.19	1.1
OCDD	3.91 * ± 6.2	0.49	0.56	0.9
2,3,7,8-TeCDF	13.1 ± 4.9	13.4	13.1	1.0
1,2,3,7,8-PeCDF	1.53 * ± 1.4	0.92	1.03	0.9
2,3,4,7,8-PeCDF	7.15 ± 2.2	6.56	6.57	1.0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.86 * ± 1.0	0.52	0.54	1.0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.51 * ± 0.7	0.24	0.30	0.8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.25 * ± 0.4	- <sup>2)</sup>	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.68 * ± 1.2	0.20	0.18	1.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.01 * ± 1.9	0.13	0.12	1.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.30 * ± 0.5	-	-	-
OCDF	1.38 * ± 2.1	-	-	-
3,3',4,4'-TeCB(#77)	2,233 ± 720	2,144	2,243	1.0
3,4,4',5'-TeCB(#81)	201 ± 58	198	220	0.9
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	739 ± 260	751	794	0.9
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	76 ± 30	70	72	1.0
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	49,050 ± 14,200	57,813	55,706	1.0
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	3,523 ± 1,670	4,076	3,968	1.0
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	130,100 ± 32,500	144,967	130,703	1.1
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	4,233 ± 2,620	4,463	4,270	1.0
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	14,890 ± 5,020	16,109	15,613	1.0
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	3,488 ± 870	4,125	3,749	1.1
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	9,750 ± 3,090	10,813	10,482	1.0
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	2,016 ± 611	2,285	2,171	1.1

1) \* は参考値

2) LOQs未滿

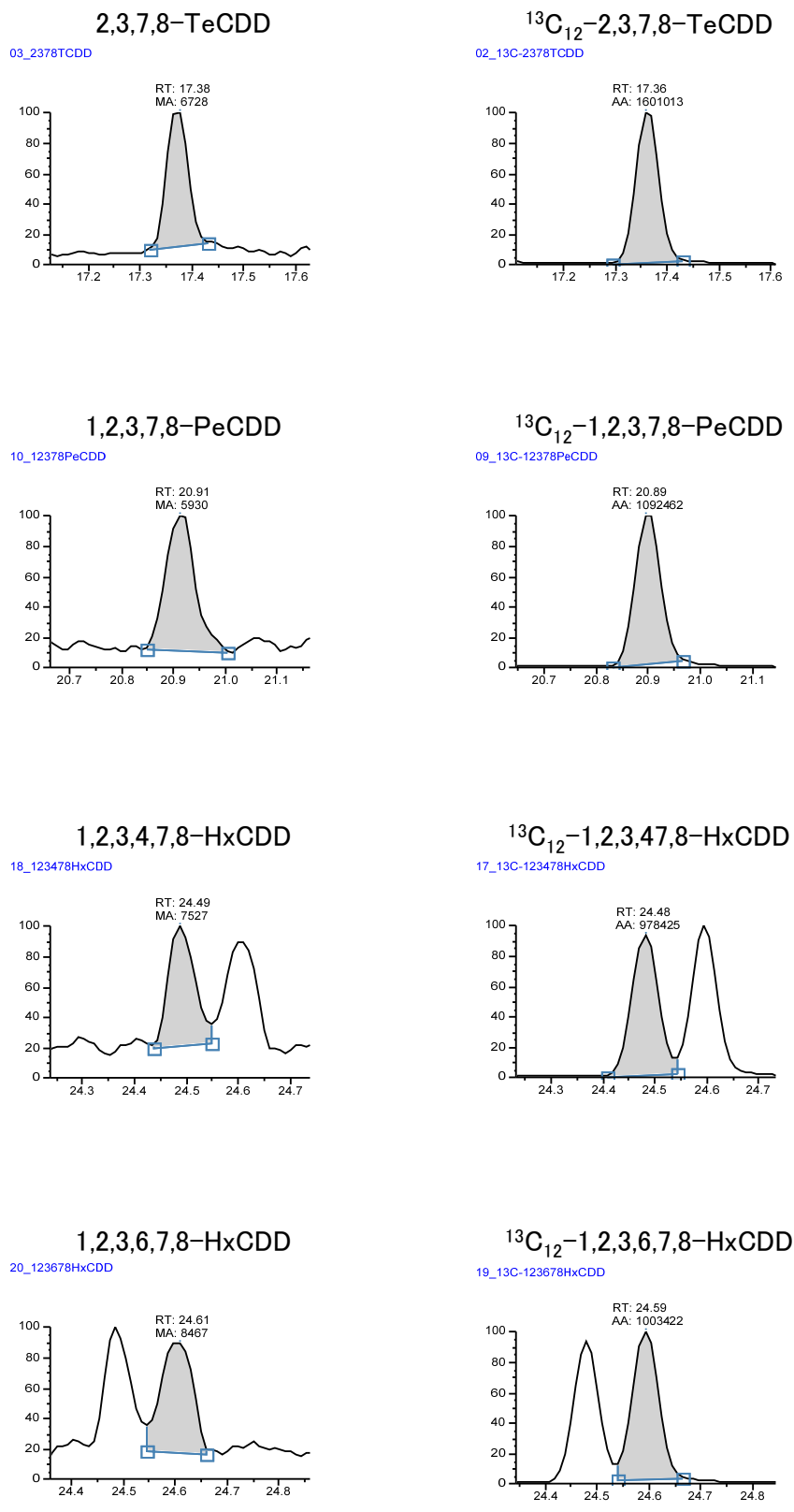


図 1 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs)

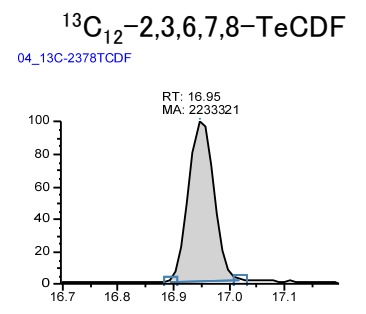
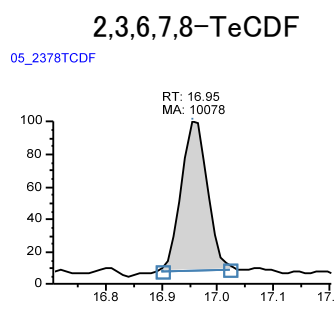
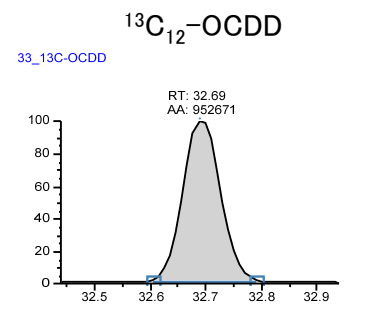
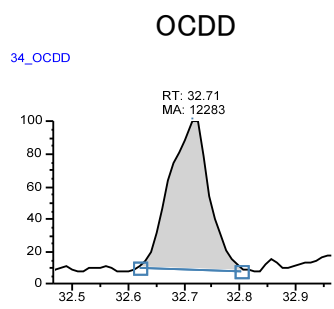
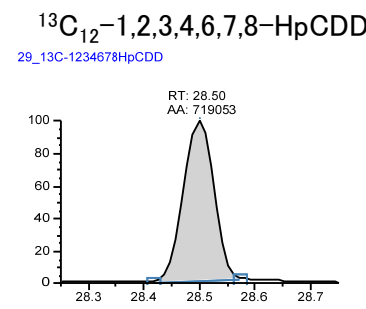
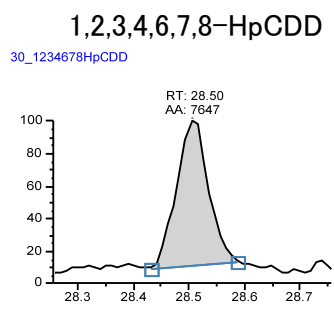
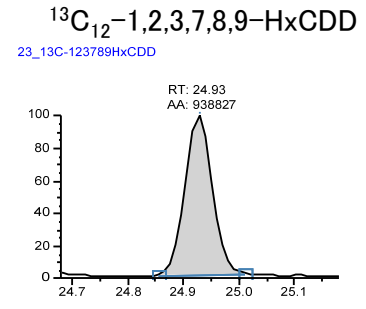
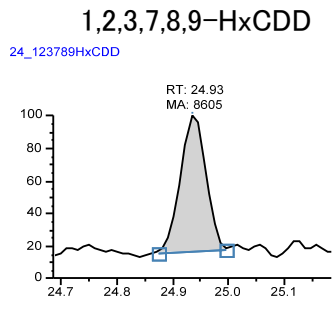


図 1 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)



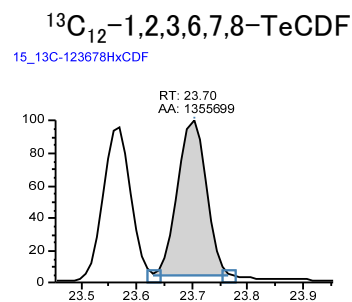
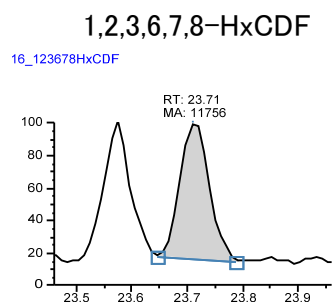
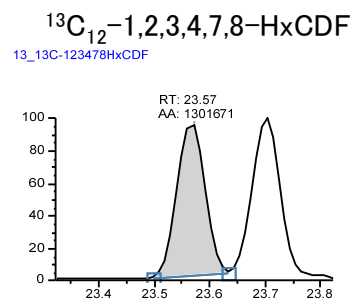
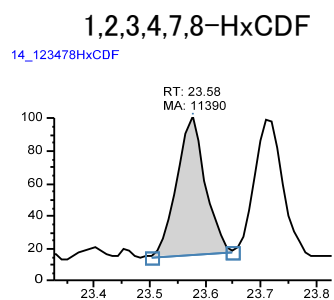
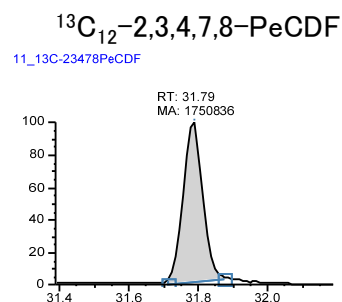
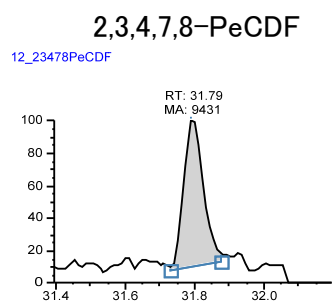
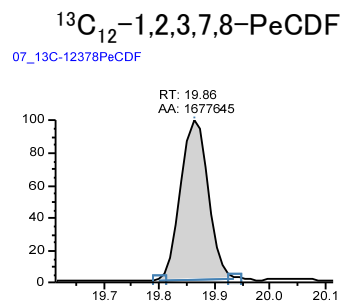
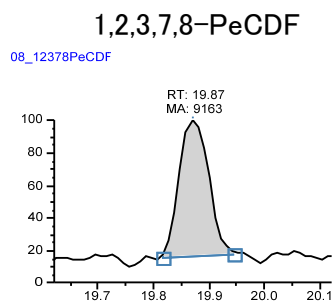


図 1 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

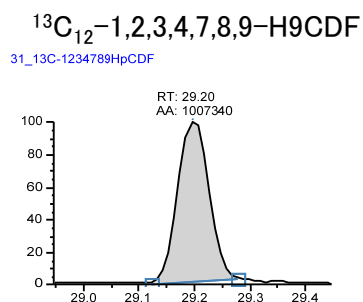
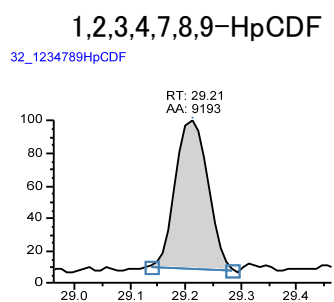
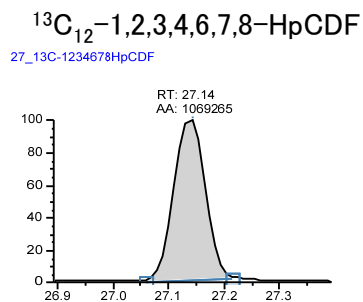
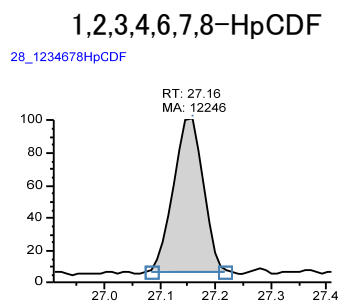
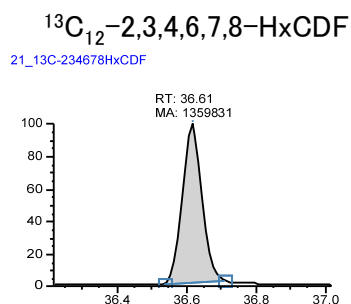
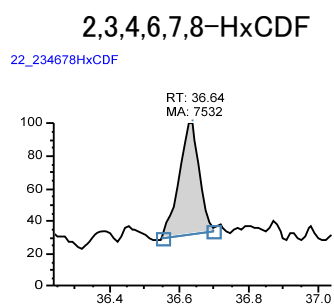
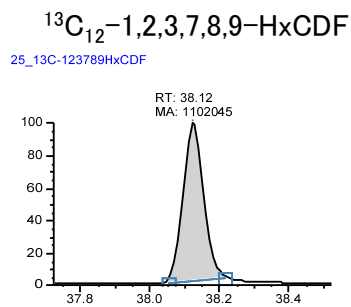
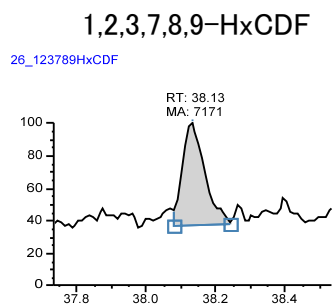


図 1 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

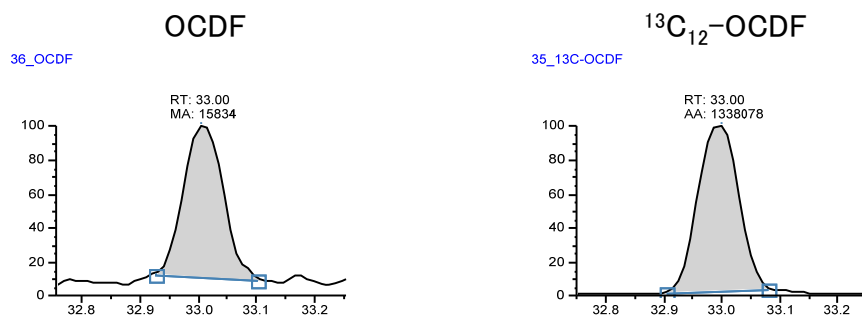


図 1 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

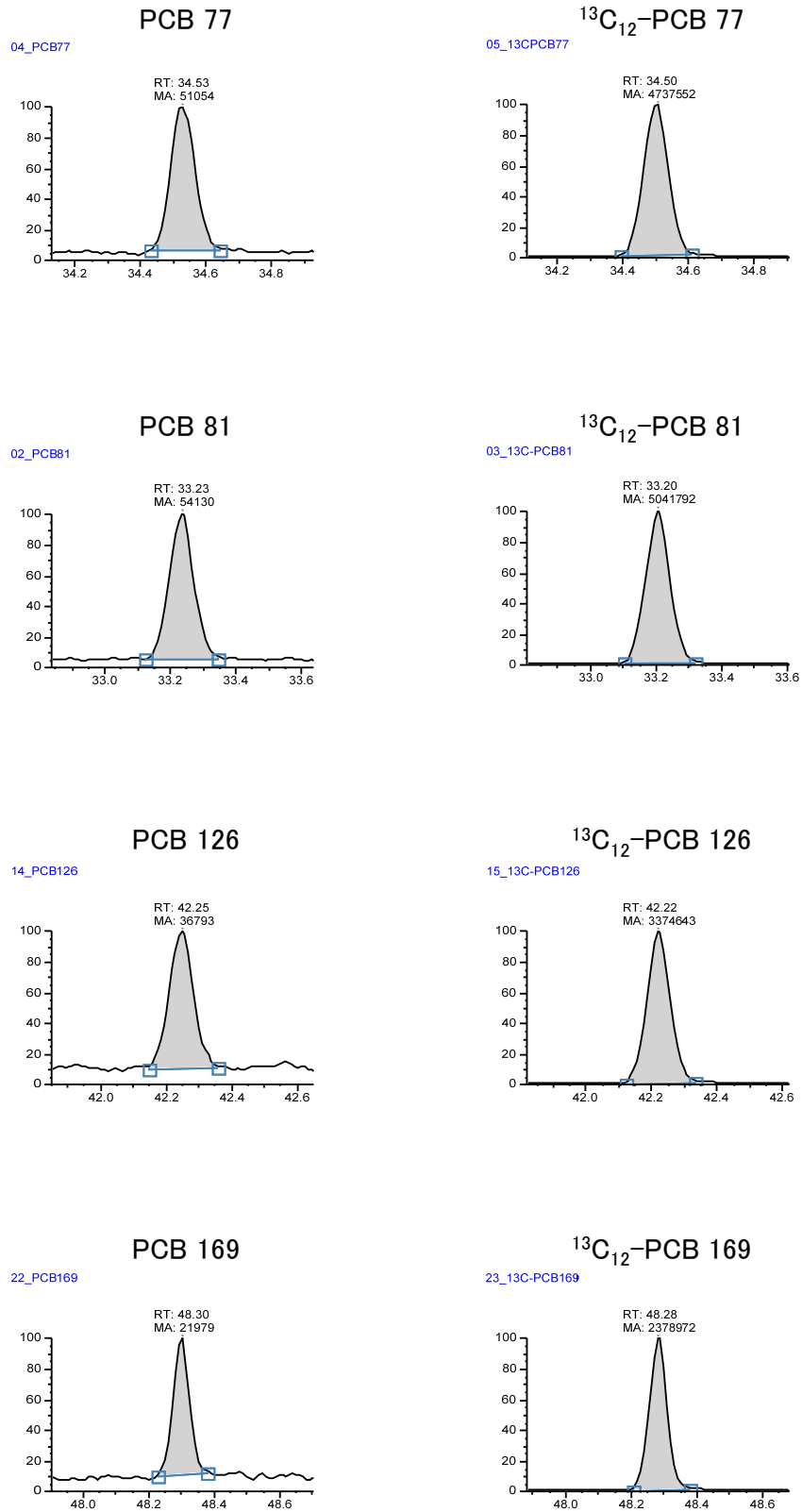


図 2 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (Co-PCBs)

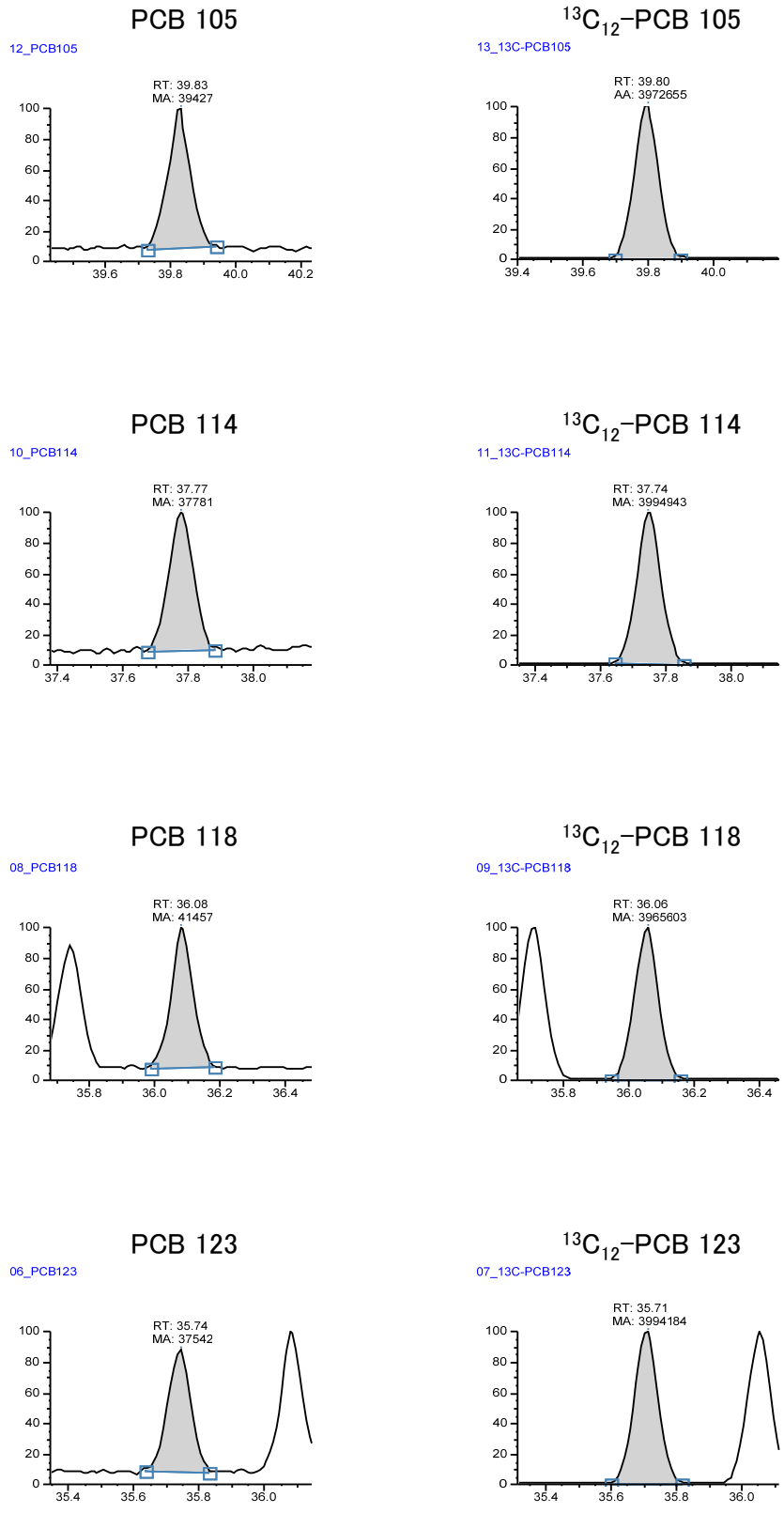


図 2 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

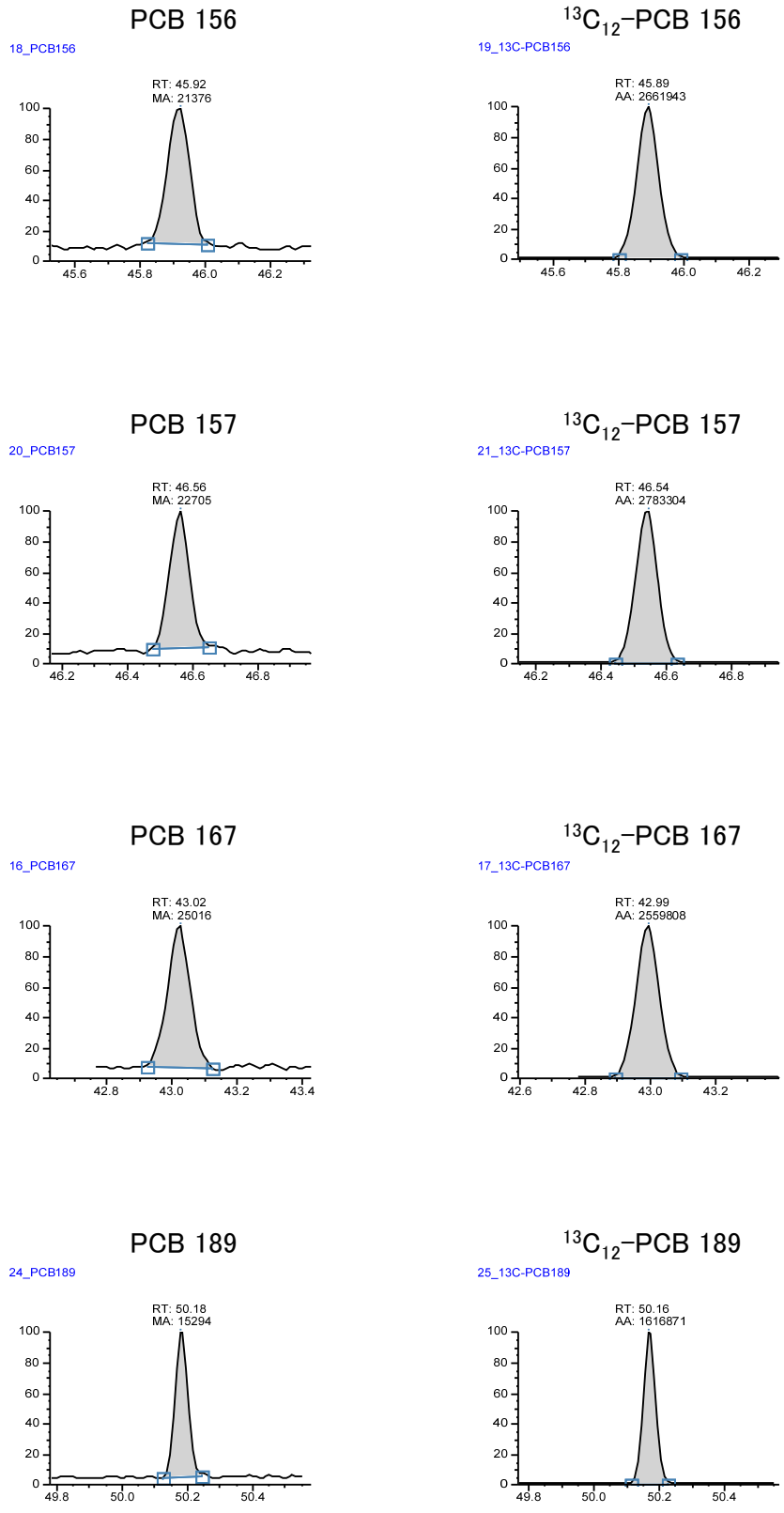


図 2 検量線作成用標準液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

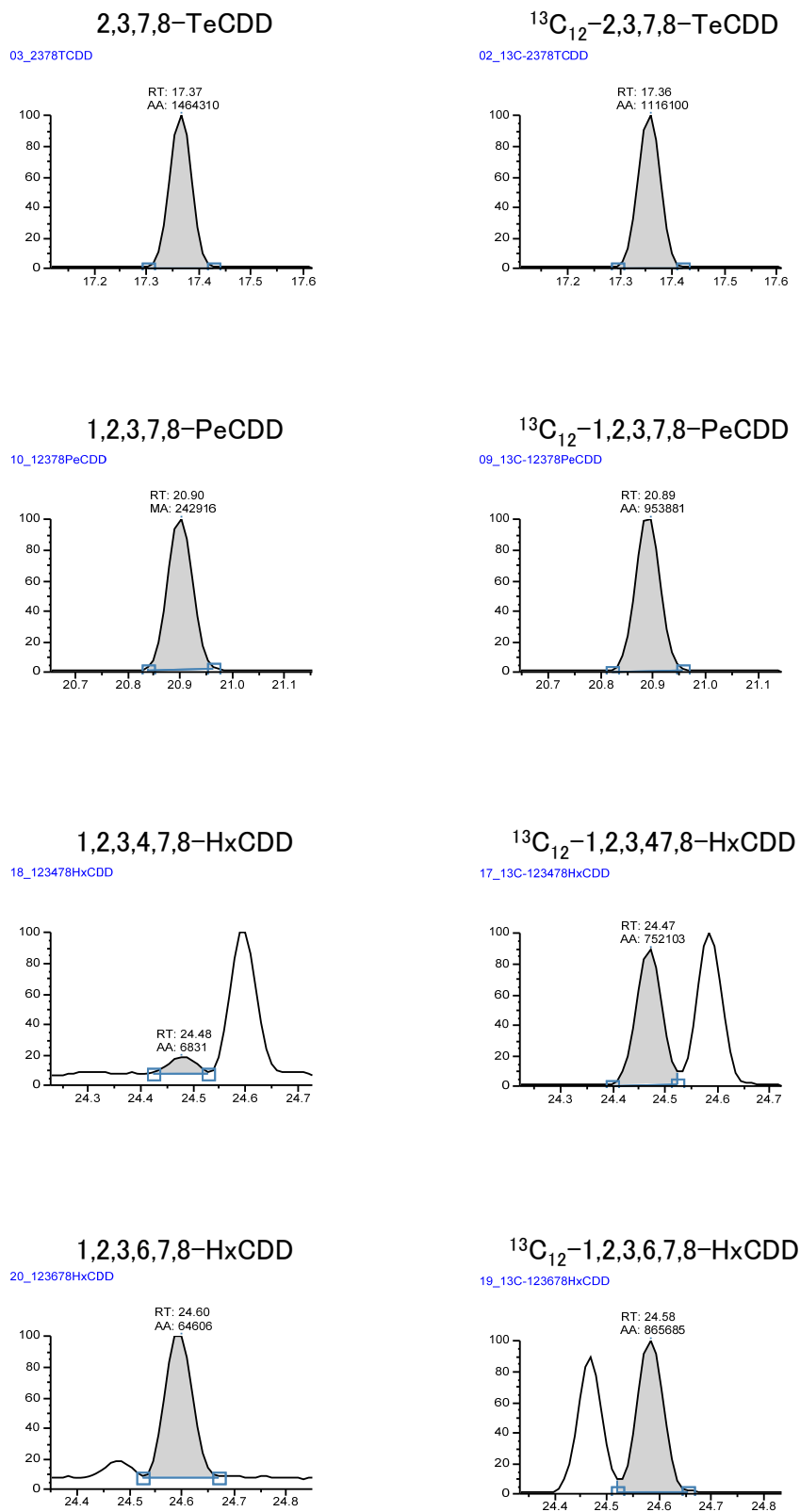


図 3 認証標準試料 (WMF-01) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs)

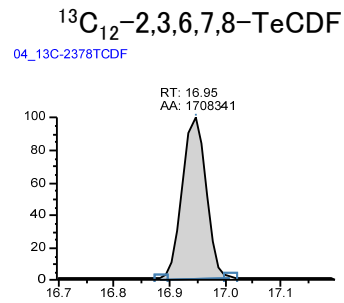
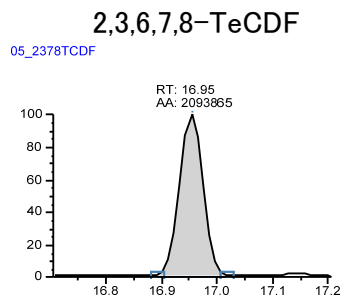
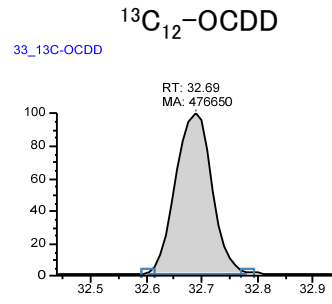
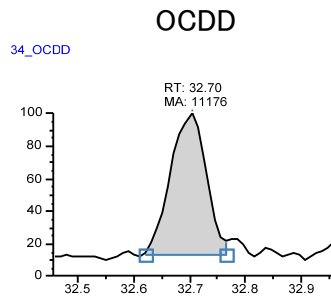
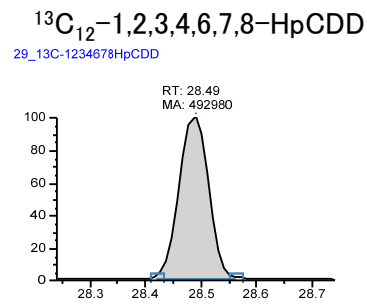
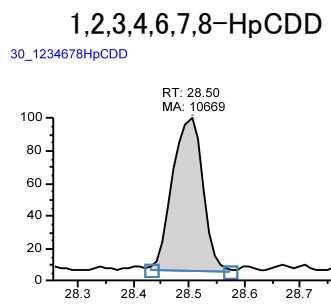
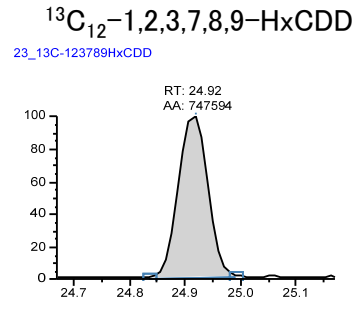
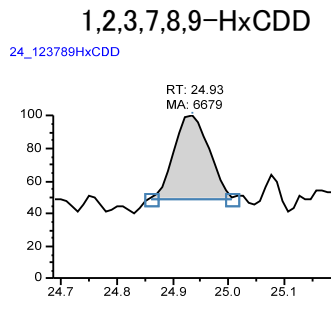


図 3 認証標準試料 (WMF-01) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)



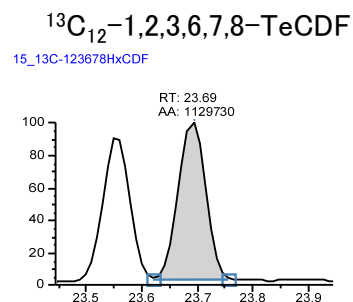
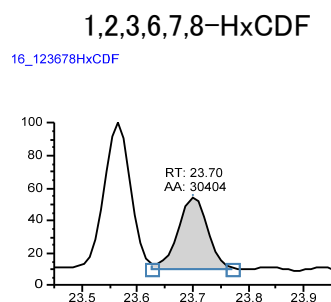
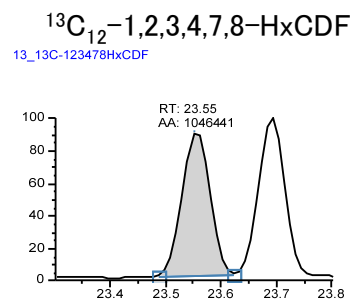
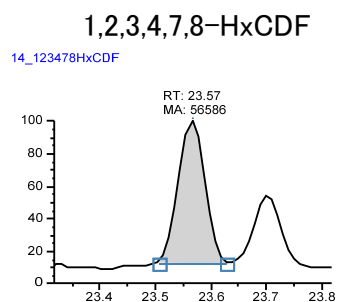
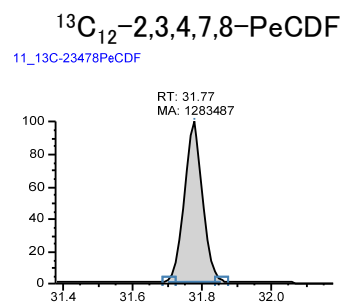
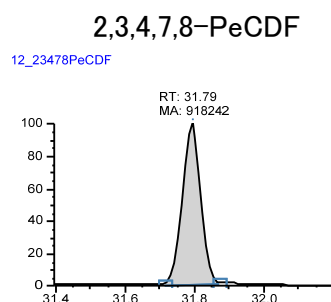
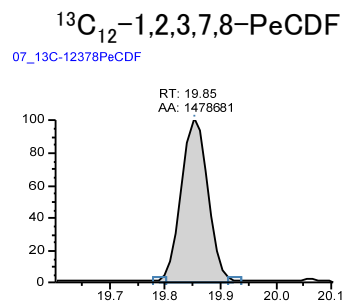
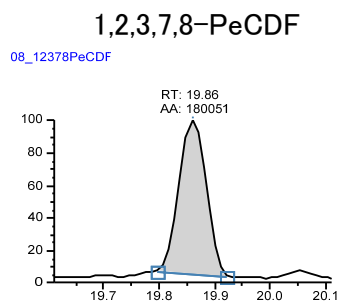


図 3 認証標準試料 (WMF-01) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

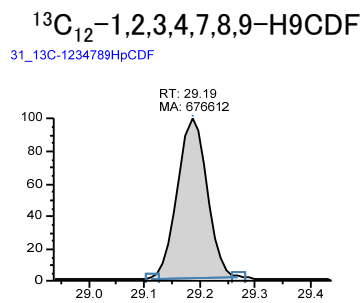
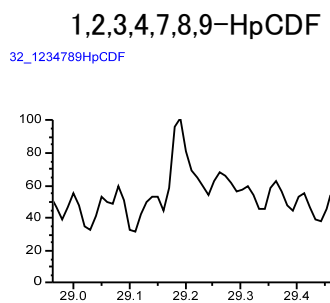
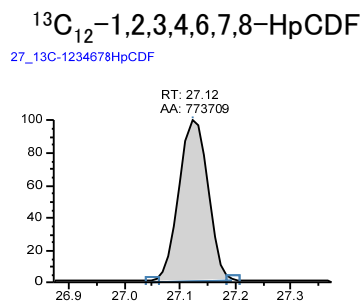
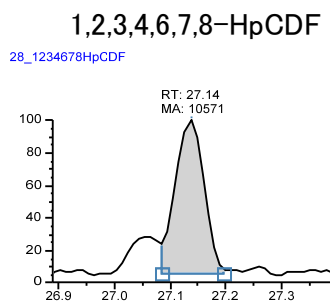
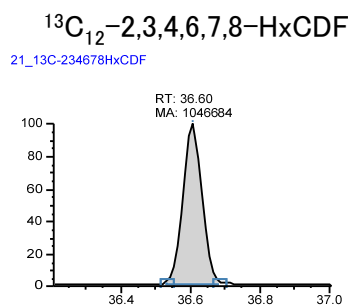
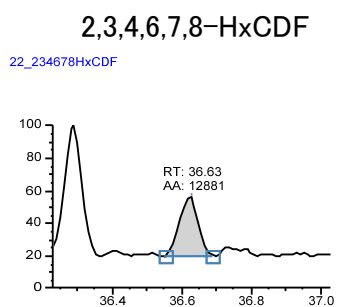
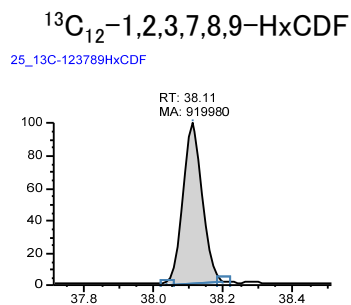
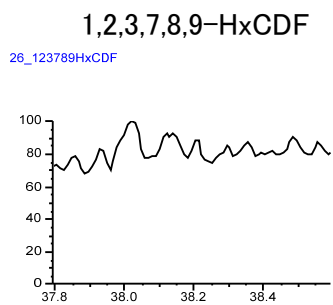


図 3 認証標準試料 (WMF-01) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

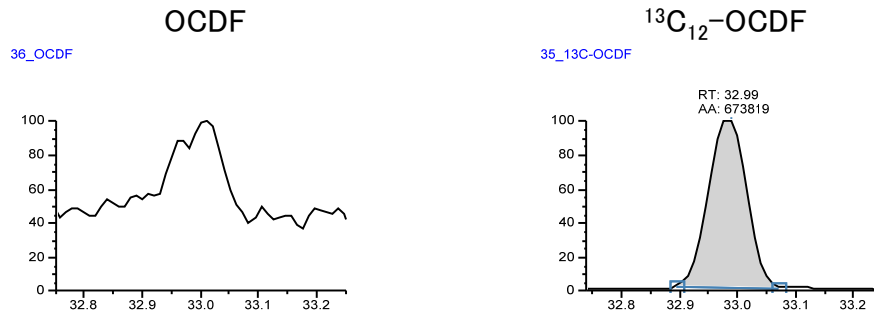


図 3 認証標準試料 (WMF-01) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

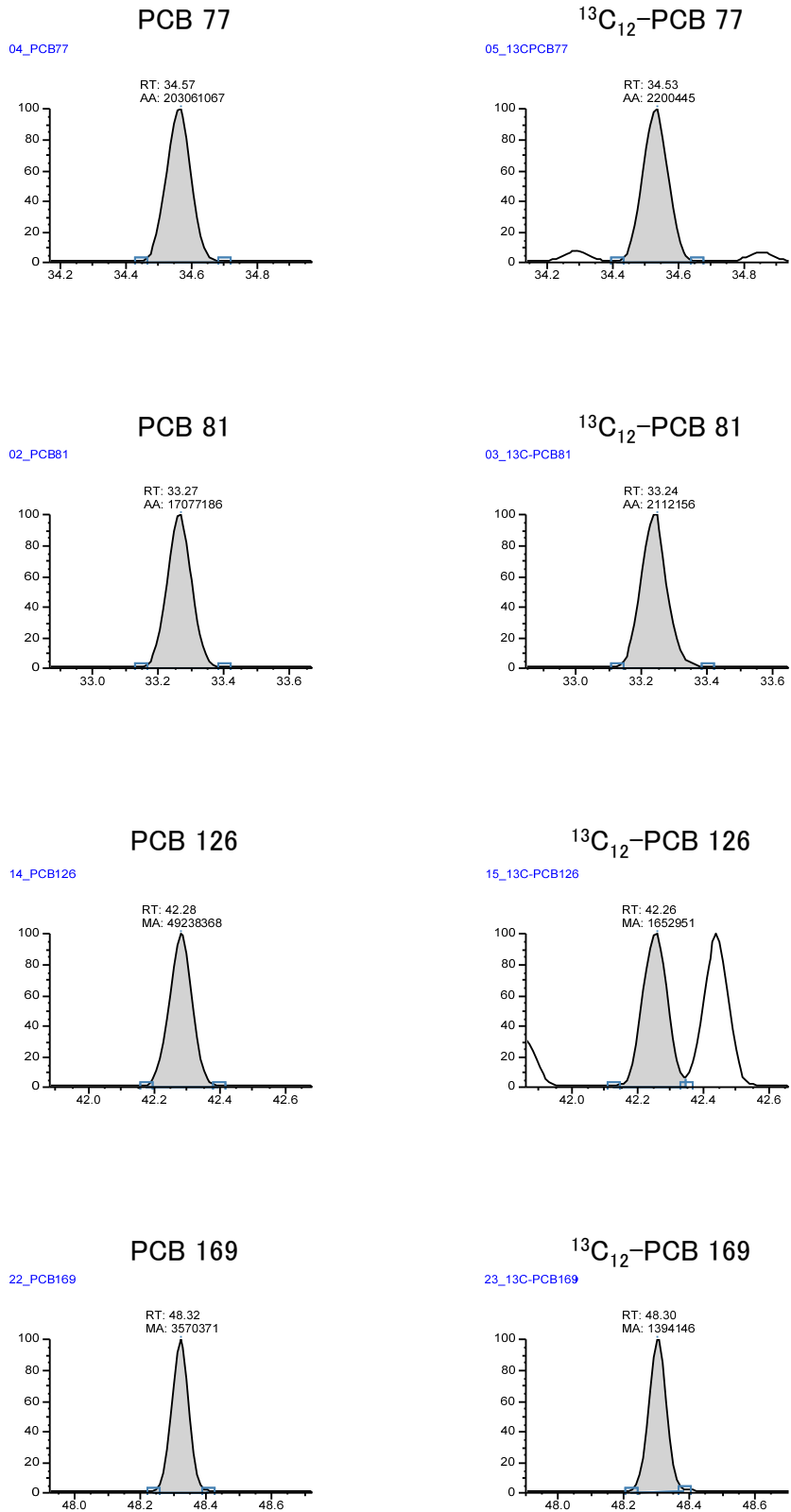


図 4 認証標準試料(WMF-01)のSRMクロマトグラム(Co-PCBs)

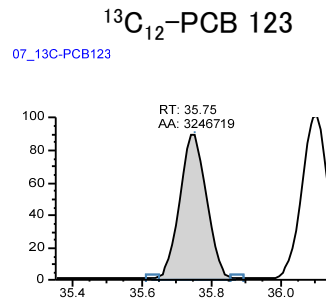
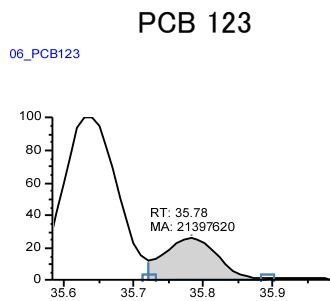
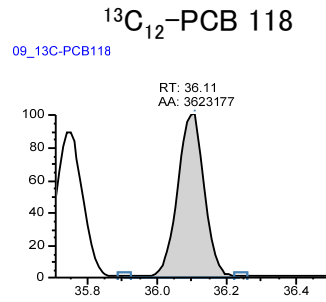
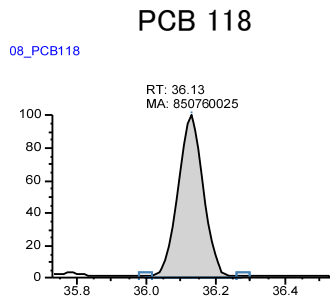
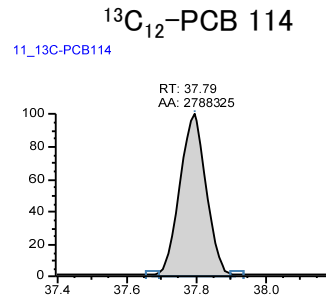
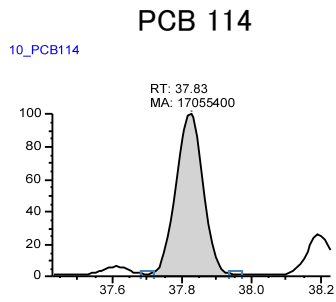
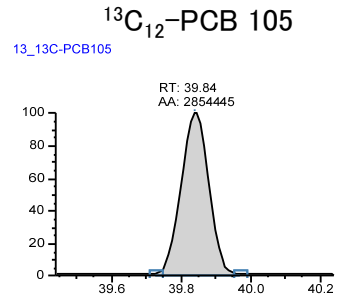
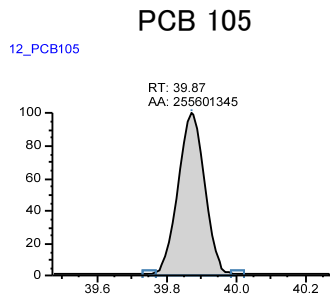


図 4 認証標準試料(WMF-01)のSRMクロマトグラム(Co-PCBs)(つづき)

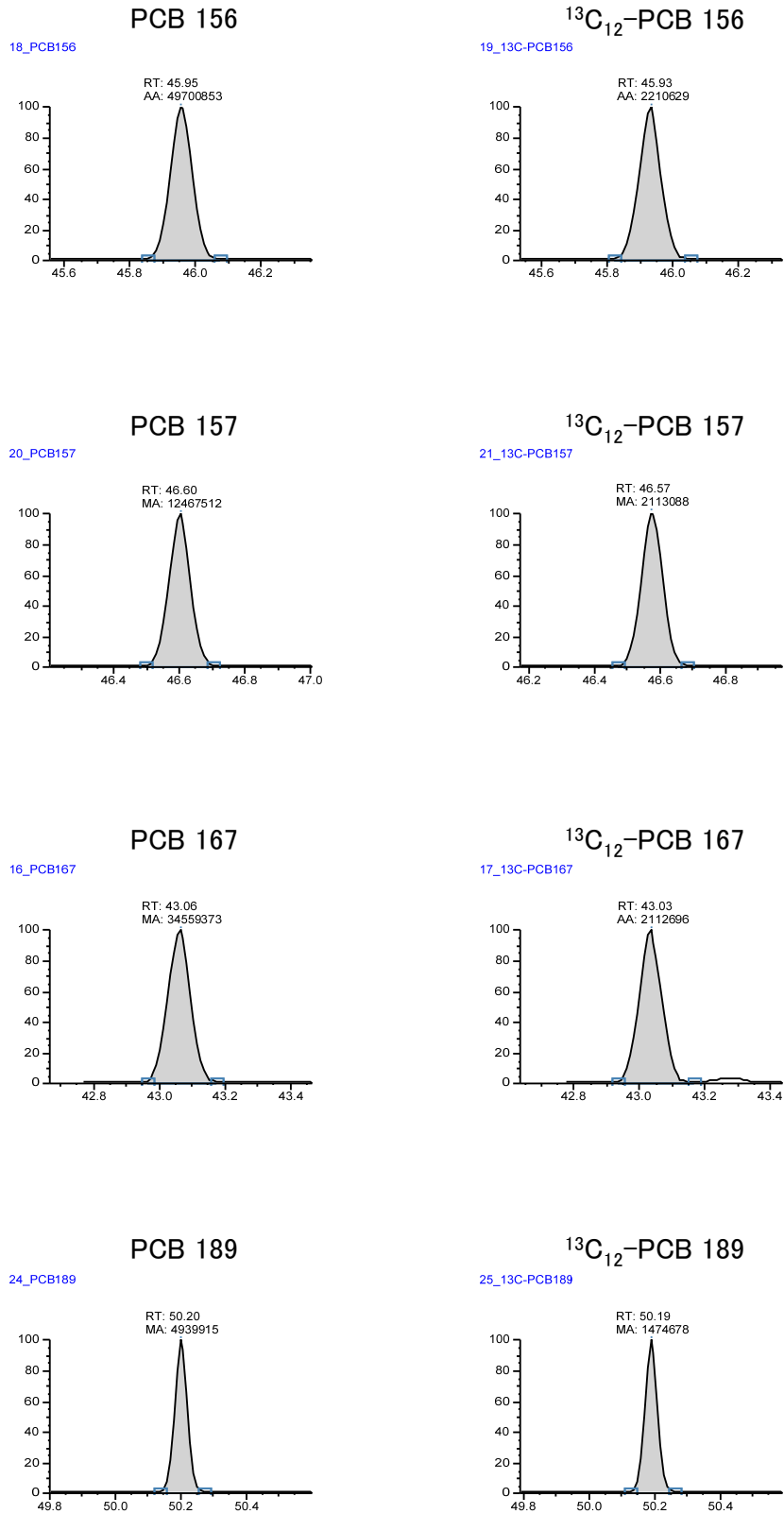


図 4 認証標準試料 (WMF-01) の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

## Ⅱ. 分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-2) LC-MS/MS による食品中のベンゾトリアゾール系

紫外線吸収剤の分析法の検討

研究分担者 堤 智昭

## 令和4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

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-2) LC-MS/MS による食品中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討

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

食品中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(BT)の汚染実態や摂取量推定による健康危害リスクの把握を目的として、LC-MS/MS を用いた BT 分析法の LC-MS/MS 測定条件及び測定感度について検討した。MS 条件として、イオン化法には ESI のポジティブモードを選択し、13 種の BT においてプロトン付加分子が検出された。選択したプロトン付加分子をプリカーサーイオンとして、衝突誘起解離によって得られるプロダクトイオンの SRM 測定条件を最適化した。分離カラムに ODS カラムを、移動相にメタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液(99:1)混液を用いてアイソクラティック分析を行った。その結果、全ての BT が 30 分以内に溶出したが、定量イオン及び定性イオンが同一である UV-320 と UV-350 のピークが分離できなかった。ODS カラムを用いたグラジエント分析についても検討したが、UV-320 と UV-350 のピーク分離可能なグラジエント条件を見出すことはできなかった。移動相のメタノール比率を減少させたところ、蒸留水、メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液(10:89:1)混液を用いることで UV-320 と UV-350 のピーク分離は可能となったが、測定時間が 1 時間超になった。高耐圧 ODS カラムの使用により、測定時間は短縮することができ、かつ、UV-320 と UV-350 のピーク分離も良好であった。質量分析計による測定では、試料マトリックスによる測定への影響の少ない分析法を検討する必要がある。そこで、ODS 以外の充填剤のカラムについても検討した結果、アルキルアミドカラムの使用により UV-320 と UV-350 のピーク分離が認められた。検討した ODS カラム、高耐圧 ODS カラムおよびアルキルアミドカラムを用いて LC/MS/MS の感度評価等を行った結果、検量線は、0.01~0.5 µg/L 及び 1~50 µg/L の濃度範囲で良好な直線性を示し、0.01 µg/L 混合標準溶液の各ピークは、いずれも S/N ≥ 10 であった。

#### 研究協力者

埼玉県衛生研究所

中代智菜美、今井 浩一

#### A. 研究目的

紫外線吸収剤は、紫外線による劣化を防ぐ目的として塗料及びプラスチック製品等に使用されている。特に、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収

剤(BT)は、紫外線吸収能力が優れており、世界的に広く使用されている。

わが国では、2007 年に 2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール(UV-320)が難分解性、高蓄積性及び長期毒性があるとして、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 1 種特定化学物質に指定され、その製造、輸入及び使用が原則



禁止されている<sup>1)</sup>。また、2004年には2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール(UV-327)、2006年には2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(ブタン-2-イル)-4-*tert*-ブチルフェノール(UV350)が同法の監視化学物質に指定され、製造、輸入数量及び用途を毎年届け出る義務が生じている<sup>2)</sup>。また現在、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-*tert*-ペンチルフェノール(UV-328)が生物や環境に悪影響を与える懸念があるとして、国際条約(POPs条約)の規制対象物質への追加が検討されており、今後、わが国においても、規制の対象となる可能性がある<sup>3)4)</sup>。UV-320、UV-327及びUV-350以外のBTは、これら3化合物に類似した化学構造を有するにもかかわらず、使用や製造に関しての規制はない。

UV-320は難分解性かつ高蓄積性であるほか、PPAR $\alpha$ シグナルを介して肝毒性を誘発することが報告されている<sup>5)</sup>。未規制のBTについても、類似した物理化学的な性質を有し、同様の毒性を持つ可能性があり、河川水、海水や食品、特に魚介類の汚染が懸念されている。さらに、ヒト母乳中からBTを検出したという報告もあり<sup>6)</sup>、食品中からの暴露も懸念されるが、BTによるヒトへの健康影響評価や汚染実態についての詳細は、まだ解明されていない。

有害物質の摂取量低減の施策等のリスク管理を検討するためには、実態調査や摂取量推定は欠かせない。河川水及び底質のBT汚染実態については多数報告されているが<sup>7)~12)</sup>、魚介類のBT汚染実態については報告が少ない<sup>13)~15)</sup>。また、これらの報告では、UV-320、UV-327及びUV-328を主として4化合物程度を分析対象としている場合が多く、多数あるBTを網羅していない。

本研究では魚介類等へのBT汚染実態やBT摂取量推定による健康危害リスクの把握を目的として、魚介類を対象としたLC-MS/MSを用いたBT分析法について検討する。本年度はLC-MS/MS測定条件及び測定感度について検討し

た。

## B. 研究方法

### 1. 分析対象化合物

本検討では、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール(UV-P)、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-*tert*-ブチルフェノール(UV-PS)、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(プロパ-2-エン-1-イル)フェノール(UV-9)、2-[3-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]エチル 2-メチルプロパ-2-エノアート(UV-090)、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(2-フェニルプロパン-2-イル)フェノール(UV-234)、UV-320、2-(*tert*-ブチル)-4-メチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール(UV-326)、UV-327、UV-328、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-*tert*-オクチルフェノール(UV-329)、UV-350、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-{[3-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-2-ヒドロキシ-5-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル]メチル}-4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェノール(UV-360)及び2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(2-フェニルプロパン-2-イル)-4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェノール(UV-928)の全13化合物(図1)を分析対象とした。

### 2. 試薬

UV-P 標準品:純度 100.0% (AccuStandard 製)  
UV-PS 標準品:純度 100.0% (AccuStandard 製)  
UV-9 標準品:純度 100.0% (AccuStandard 製)  
UV-090 標準品:純度 99.79% (Toronto Research Chemicals 製)  
UV-234 標準品:純度 99.9% (AccuStandard 製)  
UV-320 標準品:純度 100.0% (AccuStandard 製)  
UV-326 標準品:純度 100.0% (富士フィルム和光純薬製)  
UV-327 標準品:純度 100.0% (AccuStandard 製)  
UV-328 標準品:純度 98.0% (AccuStandard 製)

UV-329 標準品:純度 98.0% (AccuStandard 製)  
 UV-350 標準品:純度 97.52% (Toronto Research Chemicals 製)  
 UV-360 標準品:純度 98% (Toronto Research Chemicals 製)  
 UV-928 標準品:純度 98% (BLD pharm 製)  
 アセトン:残留農薬試験・PCB 試験用(関東化学製)  
 アセトニトリル:HPLC 用(関東化学製)  
 メタノール:HPLC 用(関東化学製)  
 蒸留水:HPLC 用(関東化学製)  
 ギ酸:LC-MS 用(富士フィルム和光純薬製)  
 酢酸:LC-MS 用(富士フィルム和光純薬製)  
 ギ酸アンモニウム:特級(富士フィルム和光純薬製)  
 酢酸アンモニウム:特級(富士フィルム和光純薬製)

### 3. 標準原液・標準溶液の調製

UV-360 以外の標準原液:各標準品 20 mg を精秤し、アセトンで溶解して 1000 mg/L 溶液を調製した。

UV-360 標準原液:標準品 20 mg を精秤し、アセトンで溶解して 100 mg/L 溶液を調製した。

インフュージョン分析用標準溶液:各標準原液を 0.1 vol %ギ酸含有アセトニトリル及び水(1:1)混液中で希釈し、100 µg/L 溶液を調製した。

LC-MS/MS 分析用単一成分標準溶液:各標準原液をメタノールで適宜希釈し、1~100 µg/L 溶液を調製した。

LC-MS/MS 分析用混合標準溶液:各標準原液をメタノールで適宜希釈し、0.01~50 µg/L の混合溶液を調製した。

### 4. 機器

LC:ACQUITY Premier (Waters 製)  
 MS/MS: Xevo TQ-XS (Waters 製)  
 データ処理:MassLynx Ver.4.1 (Waters 製)

### 5. LC-MS/MS 測定

#### 1) LC 条件

##### ① ODS カラムによる測定

カラム:InertSustain C18 (GL Sciences 製)  
 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 µm)  
 移動相流速:0.2 mL/min  
 注入量:5 µL  
 カラム温度:40°C  
 移動相:

A 液:蒸留水  
 B 液:メタノール  
 C 液:5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間(分)	A (%)	B (%)	C (%)
0	10	89	1
27.5	10	89	1
27.6	0	99	1
58.0	0	99	1
58.1	10	89	1
65.0	10	89	1

測定時間:65 分

##### ② 高耐圧 ODS カラムによる測定

カラム:InertSustain C18 (GL Sciences 製)  
 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 2 µm)  
 移動相流速:0.4 mL/min  
 注入量:5 µL  
 カラム温度:50°C  
 移動相:

A 液:蒸留水  
 B 液:メタノール  
 C 液:5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間(分)	A (%)	B (%)	C (%)
0	10	89	1
12.5	10	89	1
12.6	0	99	1
27.0	0	99	1
27.1	10	89	1
35.0	10	89	1

測定時間:35 分

##### ③ RP-Amide カラムによる測定

カラム: Supelco Ascentis RP-Amide (Merck 製)  
 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μm)  
 移動相流速: 0.2 mL/min  
 注入量: 5 μL  
 カラム温度: 40°C  
 移動相:

A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間(分)	A (%)	B (%)	C (%)
0	13	86	1
25.0	13	86	1
25.1	0	99	1
43.0	0	99	1
43.1	13	86	1
50.0	13	86	1

測定時間: 50 分

## 2) MS 条件

測定モード: 選択反応モニタリング (SRM)

イオン化法: ESI(+)

キャピラリー電圧: 3.0 kV

イオン源温度: 150°C

脱溶媒温度: 500°C

コーンガス: 窒素 150 L/hr

脱溶媒ガス: 窒素 1000 L/hr

コリジョンガス: アルゴン 0.15 mL/min

定量イオン及び定性イオン:

UV-P:  $m/z$  226→120 [30 V/15 eV]

$m/z$  226→107 [30 V/20 eV]

UV-PS:  $m/z$  268→212 [40 V/20 eV]

$m/z$  268→57 [40 V/25 eV]

UV-9:  $m/z$  266→119 [40 V/20 eV]

$m/z$  266→91 [40 V/30 eV]

UV-090:  $m/z$  324→238 [30 V/15 eV]

$m/z$  324→91 [30 V/30 eV]

UV-234:  $m/z$  448→370 [40 V/20 eV]

$m/z$  448→119 [40 V/30 eV]

UV-320:  $m/z$  324→268 [30 V/20 eV]

$m/z$  324→212 [30 V/25 eV]

UV-326:  $m/z$  316→260 [30 V/20 eV]

$m/z$  318→262 [30 V/20 eV]

UV-327:  $m/z$  358→302 [40 V/20 eV]

$m/z$  360→304 [40 V/20 eV]

UV-328:  $m/z$  352→282 [30 V/20 eV]

$m/z$  352→71 [30 V/25 eV]

UV-329:  $m/z$  324→212 [30 V/25 eV]

$m/z$  324→57 [30 V/25 eV]

UV-350:  $m/z$  324→268 [30 V/20 eV]

$m/z$  324→212 [30 V/25 eV]

UV-360:  $m/z$  659→336 [30 V/20 eV]

$m/z$  659→224 [30 V/30 eV]

UV-928:  $m/z$  442→364 [30 V/25 eV]

$m/z$  442→252 [30 V/30 eV]

上段: 定量イオン 下段: 定性イオン

[コーン電圧/コリジョンエネルギー]

## C. 研究結果及び考察

### 1. 分析対象化合物の検討

はじめに、第 1 種特定化学物質である UV-320、監視化学物質である UV-327 及び UV-350、加えて POPs 条約の規制対象物質への追加が検討されている UV-328 を分析対象とした<sup>1)-4)</sup>。

また、平成 19~21 年度の「食品中のベンゾトリアゾール類の迅速測定法開発」での分析対象としていた UV-P、UV-326 及び UV-329 についても分析対象とした<sup>16)-18)</sup>。

さらに、過去に国内での汚染実態調査報告で魚類中、水環境中(水質及び底質)若しくは母乳中の調査対象となっていた UV-PS、UV-9、UV-090 及び UV-234 も対象とした<sup>6)-15)</sup>。

ほかにも、標準品が入手可能であった UV-360 及び UV-928 についても分析対象とした。

以上、13 化合物の BT を分析対象とした。

### 2. 測定条件の検討

BT の測定は、LC-MS/MS<sup>7) 10) 16)-18)</sup>及び GC-MS (GC-MS/MS)<sup>6) 8) 9) 11)-15)</sup>を用いて測定する方法が報告されている。本検討では、ヘリウムガス

の供給が困難な状況を考慮し、高感度かつ高選択的に測定することができる LC-MS/MS を用いて以下の検討を行った。

## 1) MS 条件の検討

### ① イオン化法及びプリカーサーイオンの検討

インフュージョン分析によりイオン化法及びプリカーサーイオンの検討を行った。インフュージョン分析は、流速 10  $\mu$ L/min で送液した各 BT 標準溶液をイオン源に導入する方法とした。イオン化法には ESI を選択し、ポジティブモード及びネガティブモードで各 BT がイオン化するかどうか検討した。その結果、ESI ネガティブモードでは各 BT は十分な感度で検出されなかったため、ESI ポジティブモードを採用した。次に、各 BT の定量に適したプリカーサーイオンを検討した。その結果、全ての BT で、プロトン付加分子が確認された。各 BT のマススペクトルを図 2-(a)~14-(a) に示した。

### ② プロダクトイオンの検討

①と同様の方法でインフュージョン分析を行い各 BT のプロダクトイオンスクリーン測定を実施した(図 2-(b)~14-(b)及び図 2-(c)~14-(c))。各 BT で、プロトン付加分子イオンをプリカーサーイオンとして、衝突誘起解離によって得られる最も強度の大きいイオンを定量イオンに、次に強度の大きいイオンを定性イオンに採用した。なお、塩素を含有している BT(UV326 及び UV327)については、その同位体のプロトン付加分子イオンをプリカーサーイオンとすることで選択性を高めた。

## 2) LC 条件の検討

平成 20 年度「食品を介したダイオキシン類、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」分担研究の「食品中のベンゾトリアゾール類の迅速測定法開発」の報告書<sup>17)</sup>を参考に LC 条件の検討を行った。

### ① ODS カラムの選択

LC-MS/MS を用いた BT の分析法では ODS カラムを用いた報告が多くあるため<sup>7) 10) 16)~18)</sup>、各種 ODS カラムのピーク形状や MS の感度について比較した。移動相にメタノール及び 5 mM 酢酸アンモニウム溶液(99:1)混液を用いると UV-320 の感度が高いとの報告があり<sup>17)</sup>、同条件での UV-320 のピーク形状及び MS の感度について L-column ODS((一財)化学物質評価研究機構製)、Atlantis T3 及び XBridge C18(Waters 製)、InertSustain C18(GL Sciences 製)の内径 2~2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3~3.5  $\mu$ m のカラムを用いて検討した。その結果、全てのカラムで概ね良好な結果が得られ、かつ、MS の感度の高かった InertSustain C18 を採用した。

### ② 移動相の検討

移動相への添加剤について、ギ酸、酢酸、ギ酸アンモニウム及び酢酸アンモニウムを比較した。国内の魚介類中 BT の汚染実態調査において検出報告<sup>13)</sup>のあった UV-326 を指標にして検討した結果、ギ酸アンモニウムの添加において MS の感度が最大であったため(図 15)、ギ酸アンモニウムを採用した。また、検討した範囲におけるギ酸アンモニウムの至適濃度は 5 mM であった(図 16)。

移動相の有機溶媒については、アセトニトリルよりメタノールの方が良好な感度得られると報告されていることから<sup>17)</sup>、メタノールを採用した。

以上より、移動相にメタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液(99:1)混液を用いてアイソクラティック分析した結果、全ての BT が 30 分以内に溶出した(図 17)。しかしながら、定量イオン及び定性イオンが同一である UV-320 と UV-350 のピーク分離が十分ではなかった(図 18-(a))。なお、グラジエント溶出条件についても検討したが、InertSustain C18 を用いて UV-320 と UV-350 のピークを分離可能なグラジエント条件は見出せなかった。

そこで、移動相のメタノールの比率を減少させることで UV-320 と UV-350 の両ピークを分離さ

せることができないか検討した。メタノールの比率を下げることで UV-320 と UV-350 のピーク分離は可能となり、蒸留水、メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液 (10:89:1) 混液でアイソクラティック分析を行った結果、両ピークの分離が確認できた (図 18-(b))。しかしながら、蒸留水、メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液 (10:89:1) 混液でアイソクラティック分析を行うと、ODS カラムから最後に溶出される UV-360 の保持時間は 80 分以上となった。

したがって、移動相には、蒸留水、メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液 (10:89:1) 混液で UV-320 と UV-350 を分離した後、移動相の組成をメタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液 (99:1) 混液として、UV-360 を可能な限り早く溶出させる条件を採用した (図 19、図 20)。

しかしながら、採用した移動相条件では、測定時間は 65 分を要したため、高耐圧 ODS カラムの使用により、測定時間を短縮できないか検討した。InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 2  $\mu\text{m}$ :GL Sciences 製) を使用して、採用した移動相条件にて分析した結果、測定時間は 35 分に短縮できた (図 21 及び図 22)。ただし、UV-360 のピーク形状が悪化している点に留意が必要であった。この点に関しては、移動相の流速増加や注入量の減少により改善される可能性が推察されるが、その詳細については今後の検討課題である。

### 3) その他の検討

LC-MS/MS による測定において、試料マトリックスによる測定への影響 (イオン化抑制やイオン化増強) の少ない分析法を検討する必要がある。そこで、ODS 以外の充填剤のカラムについて分析対象 BT のピーク形状及び UV-320 と UV-350 のピーク分離が可能かどうかを検討した。

#### ① RP-Amide カラム

アルキルアミドが充填剤に使用されている逆相系カラムである Supelco Ascentis RP-Amide (内径

2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu\text{m}$ :Merck 製) を用いて検討した。その結果、全ての BT において良好なピーク形状が認められ、かつ、UV-320 と UV-350 の両ピークを分離することができ、測定時間は 50 分であった (図 23 及び図 24)。

#### ② その他のカラム

X select CSH Fluoro-Phenyl (内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒子径 3.5  $\mu\text{m}$  = Waters 製)、TSKgel Amide-80 (内径 2.0 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu\text{m}$ :東ソー製) 及び SeQuant ZIC-HILIC (内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒子径 5  $\mu\text{m}$ :Merck 製) も用いて LC 条件を検討したが、今回検討した移動相では、いずれも UV-320 と UV-350 のピークの分離が十分ではなかった。

### 3. LC-MS/MS 測定の感度評価及び検量線

#### 1) ODS カラムによる測定

各定量用イオンのピーク面積値を用いて、絶対検量線法により検量線を作成した。LC 条件は 2. で検討した条件とした。図 25 及び図 26 に各 BT の検量線の例を示した。

0.01~0.5  $\mu\text{g/L}$  及び 1~50  $\mu\text{g/L}$  の濃度範囲で、それぞれ作成した検量線の相関係数は、0.9939~0.9999 及び 0.9996~0.9999 の良好な直線性を示した。

0.01  $\mu\text{g/L}$  混合標準溶液の各ピークは、いずれも  $S/N \geq 10$  であった。

#### 2) 高耐圧 ODS カラムによる測定

各定量用イオンのピーク面積値を用いて、絶対検量線法により検量線を作成した。LC 条件は 2. で検討した条件とした。図 27 及び図 28 に各 BT の検量線の例を示した。

0.01~0.5  $\mu\text{g/L}$  及び 1~50  $\mu\text{g/L}$  の濃度範囲で、それぞれ作成した検量線の相関係数は、0.9955~1.0000 及び 0.9990~1.0000 の良好な直線性を示した。

0.01  $\mu\text{g/L}$  混合標準溶液の各ピークは、いずれも  $S/N \geq 10$  であった。

### 3) RP-Amide カラムによる測定

各定量用イオンのピーク面積値を用いて、絶対検量線法により検量線を作成した。図 29 及び図 30 に各 BT の検量線の例を示した。

0.01~0.5 µg/L 及び 1~50 µg/L の濃度範囲で、それぞれ作成した検量線の相関係数は、0.9964~1.0000 及び 0.9969~1.0000 の良好な直線性を示した。

0.01 µg/L 混合標準溶液の各ピークは、いずれも  $S/N \geq 10$  であった。

### D. 結論

LC-MS/MS を用いた 13 種の BT 測定条件について検討した。イオン化法には ESI のポジティブモードを選択し、全ての BT においてプロトン付加分子が検出された。選択したプロトン付加分子をブリーカーサーイオンとして、衝突誘起解離によって得られるプロダクトイオンの SRM 測定条件を最適化した。移動相には、ギ酸アンモニウム含有メタノール-水系を、カラムには InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 µm)、InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 2 µm) または Supelco Ascentis RP-Amide (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 µm) を用いた。それぞれのカラムを用いた測定で、検量線は、0.01~0.5 µg/L 及び 1~50 µg/L の濃度範囲で良好な直線性を示し、かつ、0.01 µg/L 混合標準溶液の各ピークは、いずれも  $S/N \geq 10$  であった。

今後、魚介類を対象として固相抽出カラム等による精製条件を検討し、試料中の夾雑物を効率的に除去する前処理方法を検討する予定である。分離カラムについては、LC-MS/MS を用いた BT 分析法で多く報告されている ODS カラムでの検討を予定している。なお、今年度の検討において、高耐圧 ODS カラムによる測定では、測定時間は短縮できたが UV-360 のピーク形状の悪化が認められた。この点を考慮して、分離カラムについては、InertSustain C18 (内径 2.1 mm、

長さ 150 mm、粒子径 3 µm) を用いて今後検討を行う予定である。しかしながら、ODS カラムにより顕著なイオン化抑制またはイオン化増強効果が認められた場合、アルキルアミドカラムによる検討を実施する予定である。

### E. 参考文献

- 1) 経済産業省 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 第 1 種特定化学物質  
[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/about/class1specified\\_index.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/class1specified_index.html)
- 2) 経済産業省 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 監視化学物質一覧  
[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/files/ippantou/monitoring\\_chemicals\\_list.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/ippantou/monitoring_chemicals_list.pdf)
- 3) Stockholm Convention HP  
<http://www.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Recommendations/tabid/243/Default.aspx>
- 4) 環境省 残留性有機汚染物質検討委員会 第 18 回会合 (POPRC18) の結果について  
[https://www.env.go.jp/press/press\\_00665.html](https://www.env.go.jp/press/press_00665.html)
- 5) M. Hirata-Koizumi *et al.*: Transcriptome analyses demonstrate that Peroxisome Proliferator-Activated Receptor  $\alpha$  (PPAR $\alpha$ ) activity of an ultraviolet absorber, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*tert*-butylphenyl) benzotriazole, as possible mechanism of their toxicity and the gender differences. *The Journal of Toxicological Sciences*, **41**, 693-700, 2016
- 6) 中尾晃幸: 科学研究費助成事業 2021 年度研究成果報告書 母乳摂取量から推定するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤による乳児へのリスク評価
- 7) 吉識亮介 ほか: 兵庫県内の河川および大気中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

- の汚染実態について. *環境化学*, **31**, 30-39, 2021
- 8) 西野貴裕 ほか: 国内における化審法関連物質(ヘキサブロモシクロドデカン及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)の共同実態調査【国立環境研究所II型共同研究「国内における化審法関連物質の排出源および動態の解明」を通じて】. *環境化学*, **28**, 69-76, 2018
- 9) 木村久美子, 西野貴裕: ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討, 第 24 回 *環境化学討論会要旨*, P-070, 2015
- 10) 栗原正憲, 中田利明, 飯村晃: 手賀沼における底質中 HBCD 及び BUVs の鉛直分布調査. 第 25 回 *環境化学討論会要旨*, P-045, 2016
- 11) 津田泰三 ほか: GC/MS による水試料中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の定量法検討. 第 2 回 *環境化学討論会要旨*, P-126, 2017
- 12) 中尾晃幸 ほか: 工業用紫外線吸収剤であるベンゾトリアゾール化合物による環境汚染実態について. 第 27 回 *環境化学討論会要旨*, 1B-08, 2018
- 13) 山口貴弘 ほか: 魚介類中ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の汚染実態調査について. *大阪府立公衛研所報*, **52**, 35-40, 2014
- 14) H. Nakata, S. Murata and J. Filatreau: Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environmental Science & Technology*, **43**, 6920-6926, 2009
- 15) 津田泰三 ほか: GC/MS/MS による生物試料中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の定量法検討. 第 25 回 *環境化学討論会要旨*, P-115, 2016
- 16) 堤智昭: 厚生労働科学研究補助金(食の安心・安全確保推進研究事業)平成 19 年度分担研究報告書 (2-4) 食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発
- 17) 堤智昭: 厚生労働科学研究補助金(食の安心・安全確保推進研究事業)平成 20 年度分担研究報告書 (2-4) 食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発
- 18) 堤智昭: 厚生労働科学研究補助金(食の安心・安全確保推進研究事業)平成 21 年度分担研究報告書 (2-4) 食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発

## F. 研究業績

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

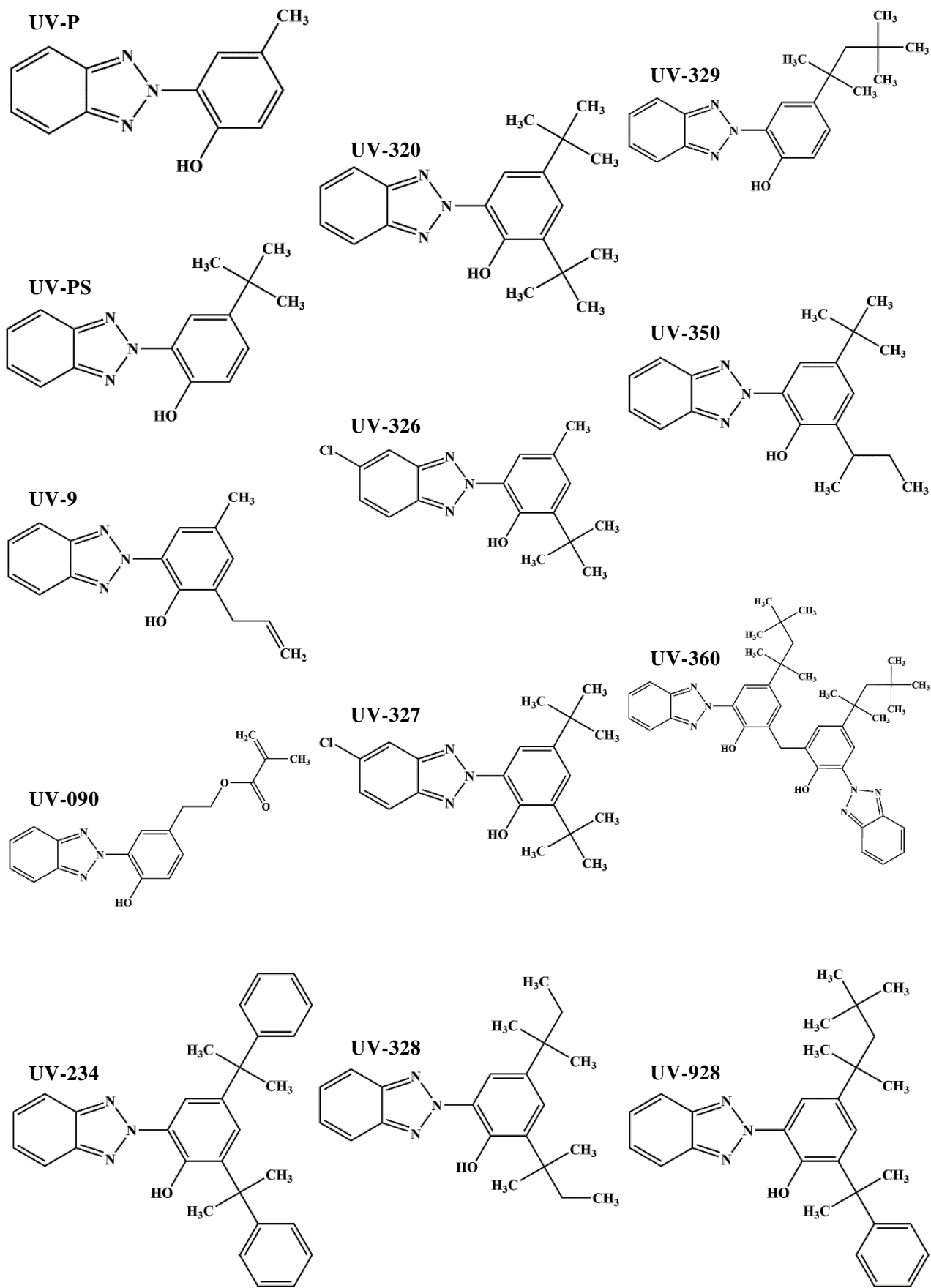


図 1 分析対象とした BT の構造式



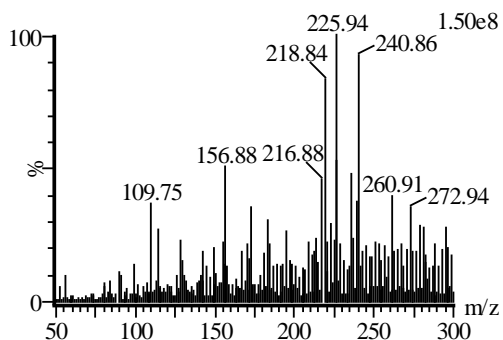


図 2-(a) UV-P マススペクトル  
 スキャン範囲:50~300 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

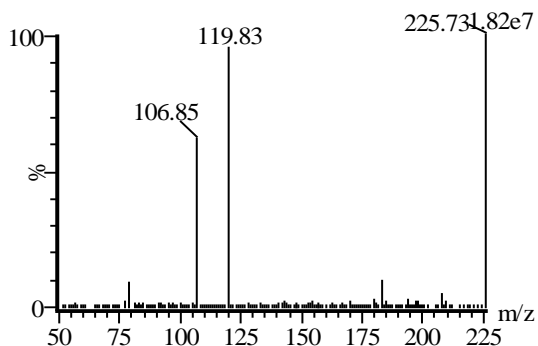


図 2-(b) UV-P  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:m/z 226  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 15 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

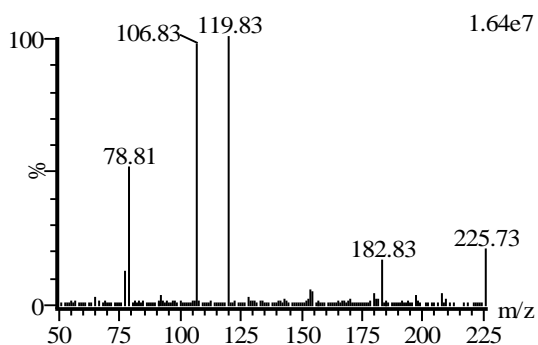
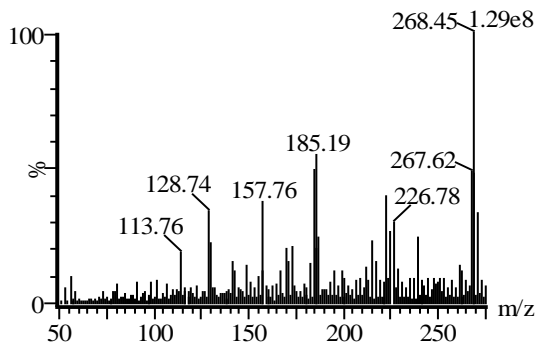


図 2-(c) UV-P  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:m/z 226  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 20 eV



(CV:corn voltage、CE:collision energy)

図 3-(a) UV-PS マススペクトル

スキャン範囲:50~275 amu

測定条件:ESI(+)、CV = 40 V

(CV:corn voltage)

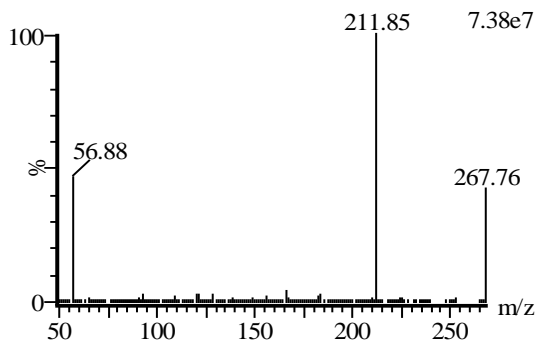


図 3-(b) UV-PS

プロダクトイオンスペクトル(定量用)

プリカーサーイオン:m/z 268

測定条件:ESI(+)

CV = 40 V、CE = 20 eV

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

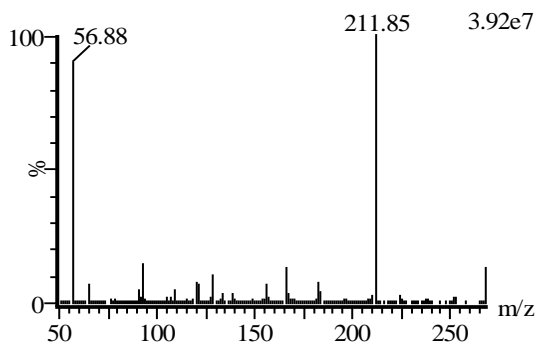


図 3-(c) UV-PS

プロダクトイオンスペクトル(定性用)

プリカーサーイオン:m/z 268

測定条件:ESI(+)

CV = 40 V、CE = 25 eV

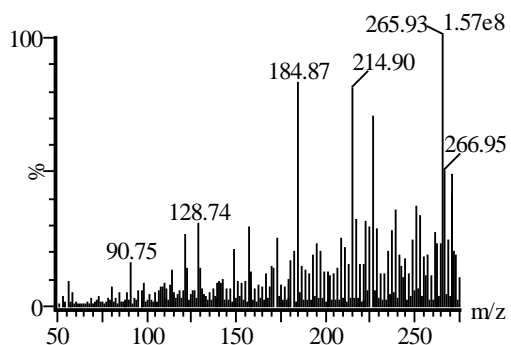


図 4-(a) UV-9 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~275 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 40 V  
 (CV:corn voltage)

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

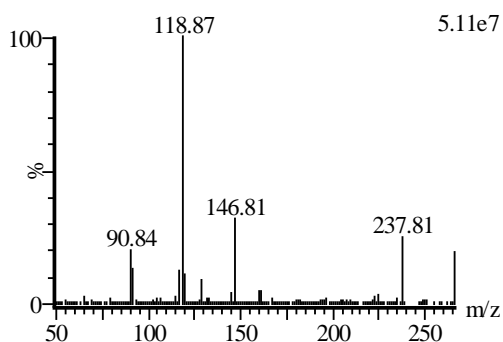


図 4-(b) UV-9  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:m/z 266  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 40 V、CE = 20 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

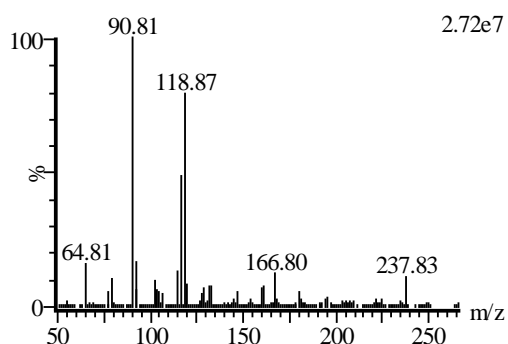
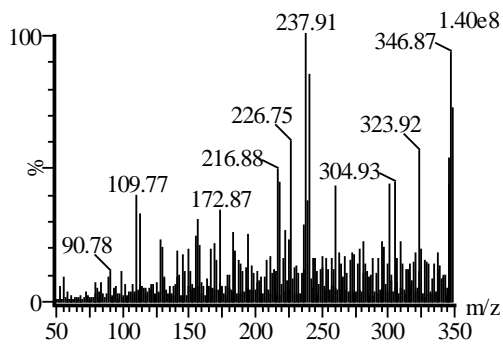


図 4-(c) UV-9  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:m/z 266  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 40 V、CE = 30 eV



(CV:corn voltage、CE:collision energy)

図 5-(a) UV-090 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~350 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

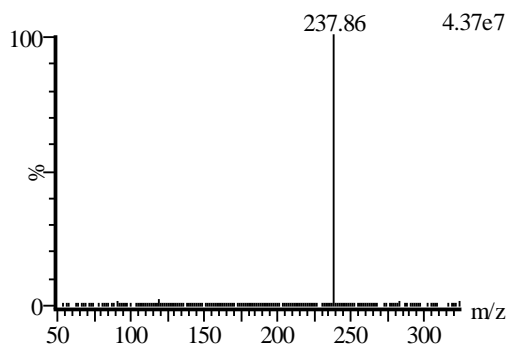


図 5-(b) UV-090  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン: $m/z$  324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 15 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

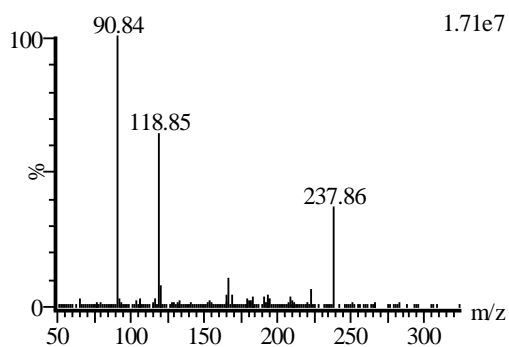
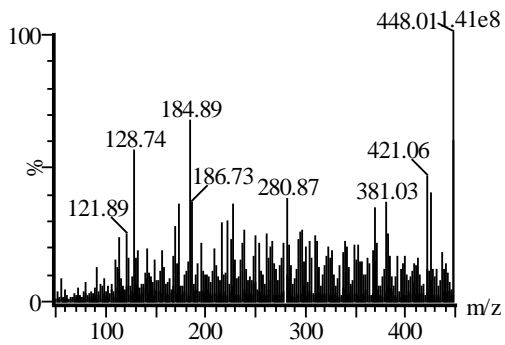


図 5-(c) UV-090  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン: $m/z$  324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 30 eV



(CV:corn voltage、CE:collision energy)

図 6-(a) UV-234 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~450 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 40 V  
 (CV:corn voltage)

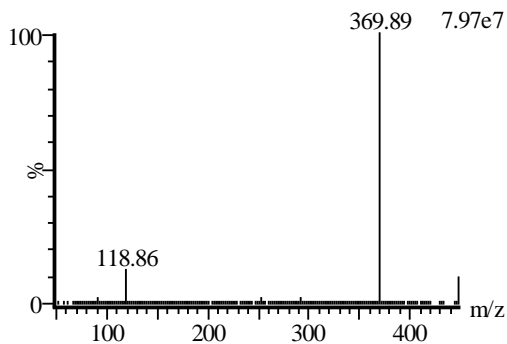


図 6-(b) UV-234  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:m/z 448  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 40 V、CE = 20 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

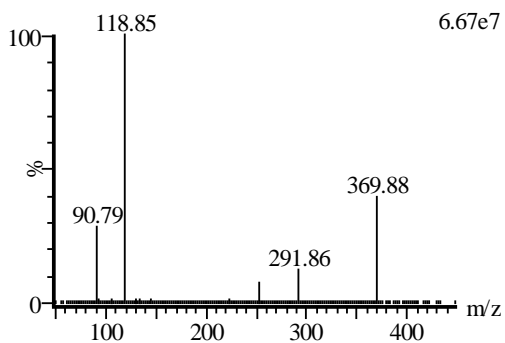
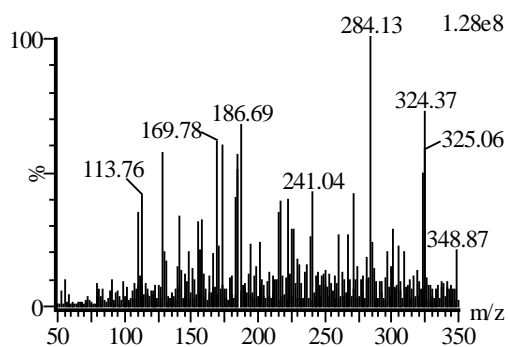


図 6-(c) UV-234  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:m/z 448  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 40 V、CE = 30 eV



(CV:corn voltage、CE:collision energy)

図 7-(a) UV-320 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~350 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

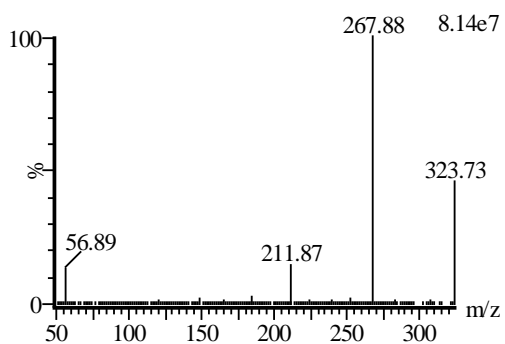


図 7-(b) UV-320  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:m/z 324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 20 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

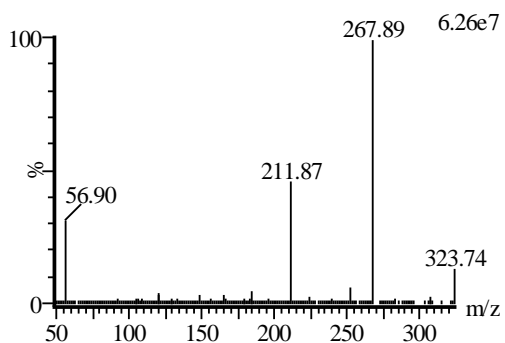


図 7-(c) UV-320  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:m/z 324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 25 eV

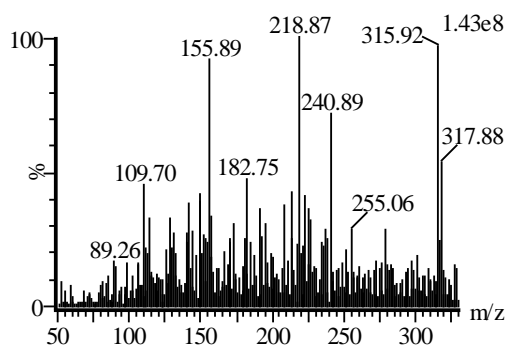


図 8-(a) UV-326 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~330 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

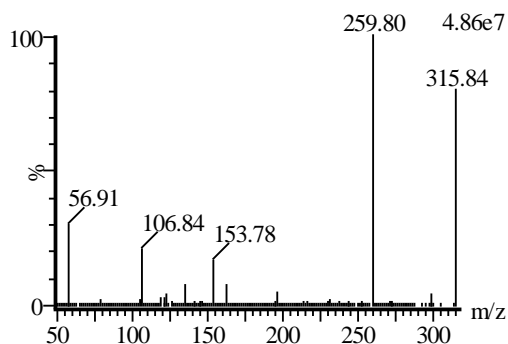


図 8-(b) UV-326  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン: $m/z$  316  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 20 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

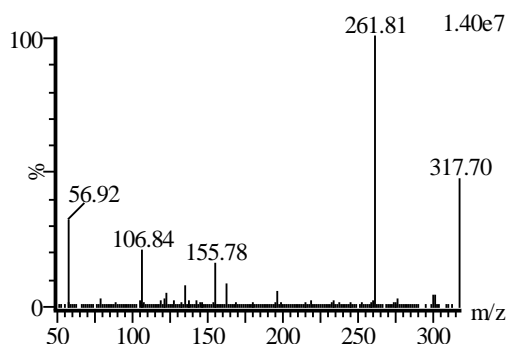


図 8-(c) UV-326  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン: $m/z$  318  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 20 eV

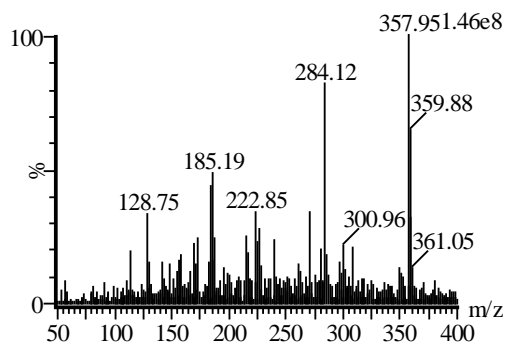


図 9-(a) UV-327 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~400 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 40 V  
 (CV:corn voltage)

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

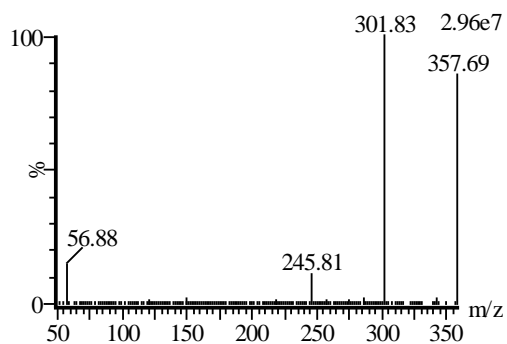


図 9-(b) UV-327  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:m/z 358  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 40 V、CE = 20 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

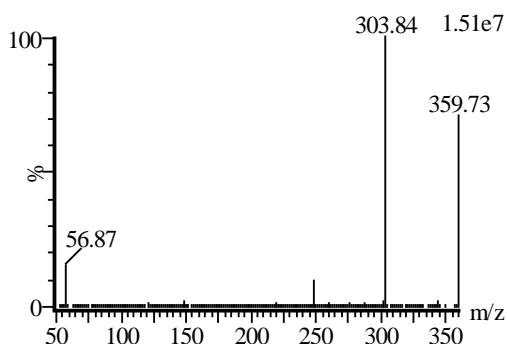


図 9-(c) UV-320  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:m/z 360  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 40 V、CE = 20 eV



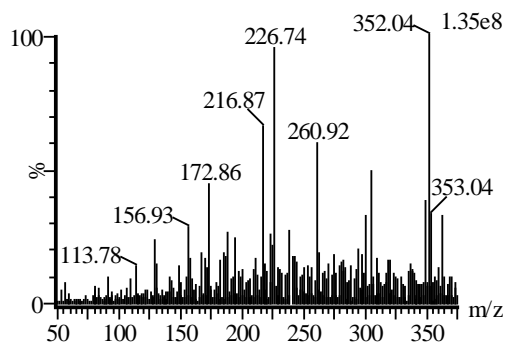


図 10-(a) UV-328 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~375 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

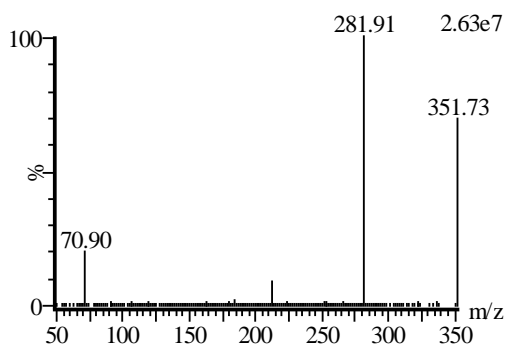


図 10-(b) UV-328  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン: $m/z$  352  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 20 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

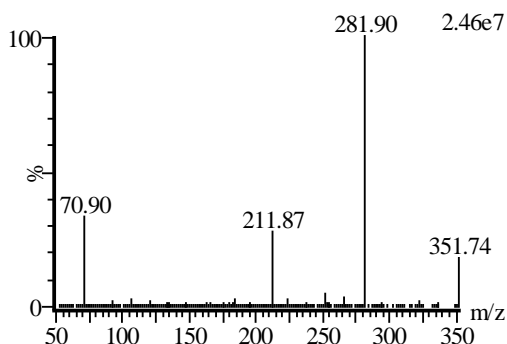


図 10-(c) UV-328  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン: $m/z$  352  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 25 eV

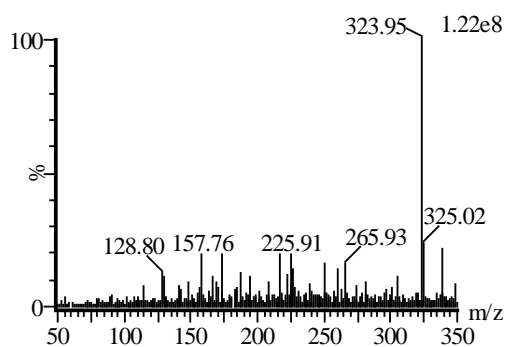


図 11-(a) UV-329 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~350 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

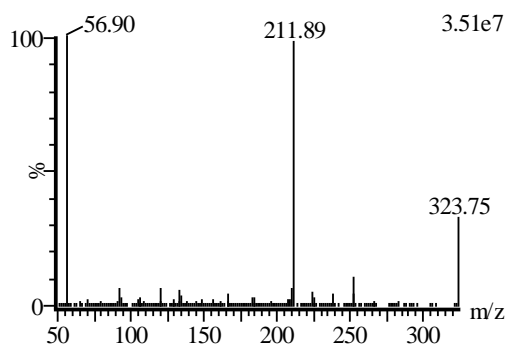


図 11-(b) UV-329  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:m/z 324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 25 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

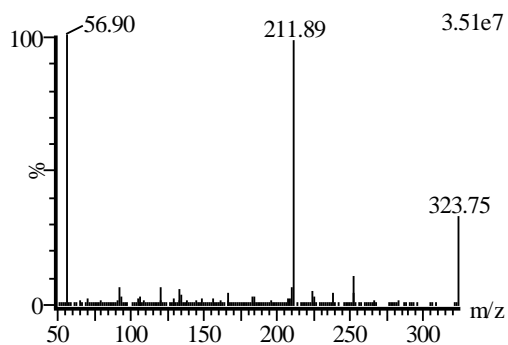
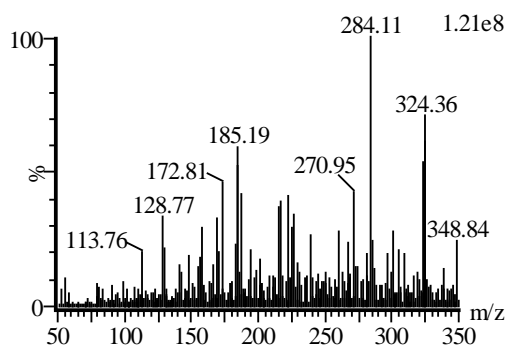


図 11-(c) UV-329  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:m/z 324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 25 eV



(CV:corn voltage、CE:collision energy)

図 12-(a) UV-350 マススペクトル  
 スキャン範囲:50~350 amu  
 測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

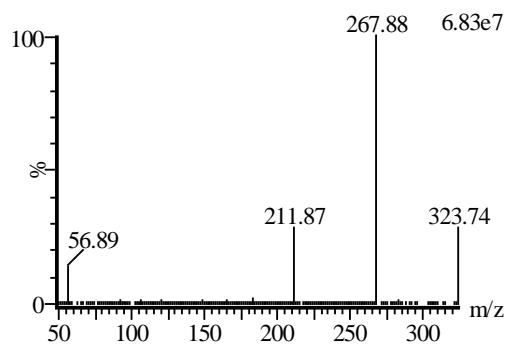


図 12-(b) UV-350  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:m/z 324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 20 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

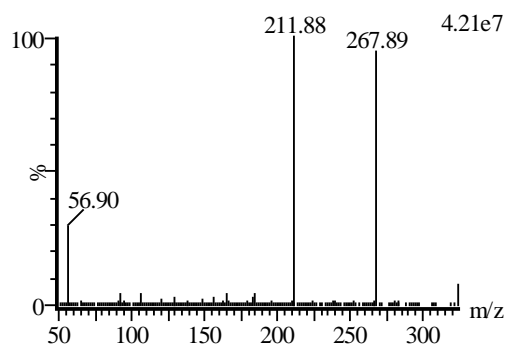


図 12-(c) UV-350  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:m/z 324  
 測定条件:ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 25 eV

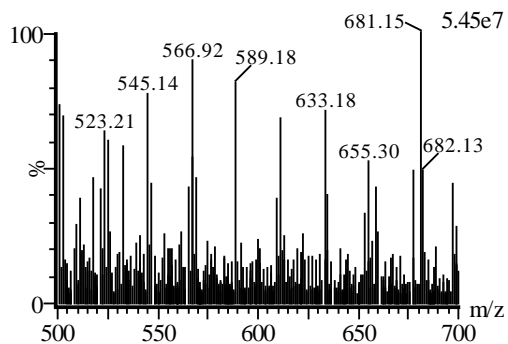


図 13-(a) UV-360 マススペクトル

スキャン範囲:50~700 amu

※上図は 500~700amu の範囲のスペクトル

測定条件:ESI(+)、CV = 30 V  
(CV:corn voltage)

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

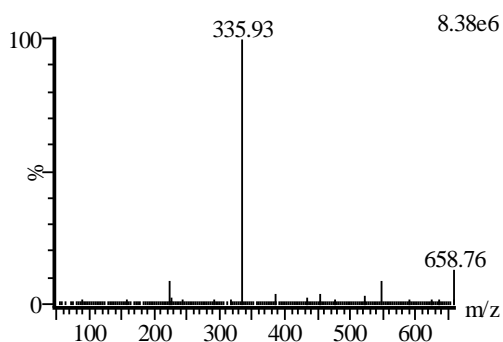


図 13-(b) UV-360

プロダクトイオンスペクトル(定量用)

プリカーサーイオン:  $m/z$  659

測定条件:ESI(+)

CV = 30 V、CE = 20 eV

(CV:corn voltage、CE:collision energy)

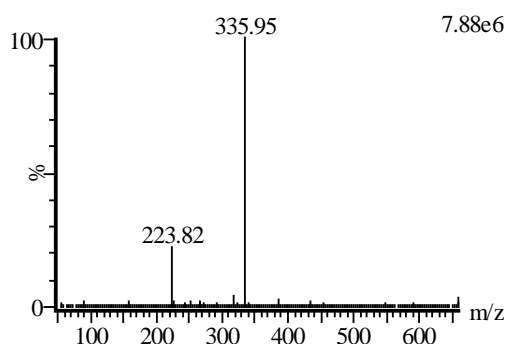


図 13-(c) UV-360

プロダクトイオンスペクトル(定性用)

プリカーサーイオン:  $m/z$  659

測定条件:ESI(+)

CV = 30 V、CE = 30 eV

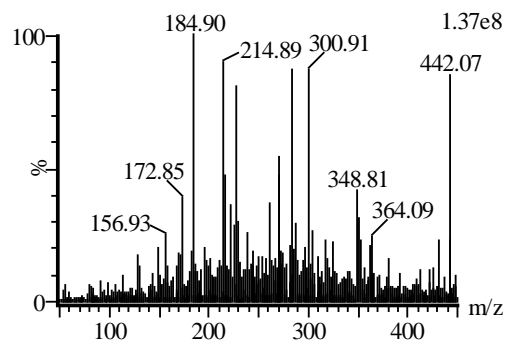


図 14-(a) UV-928 マススペクトル  
 スキャン範囲: 50~450 amu  
 測定条件: ESI(+), CV = 30 V  
 (CV:corn voltage)

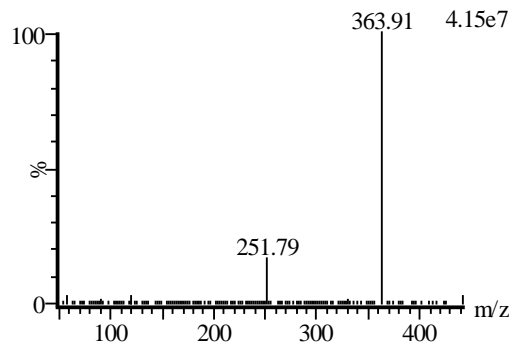


図 14-(b) UV-928  
 プロダクトイオンスペクトル(定量用)  
 プリカーサーイオン:  $m/z$  442  
 測定条件: ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 25 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

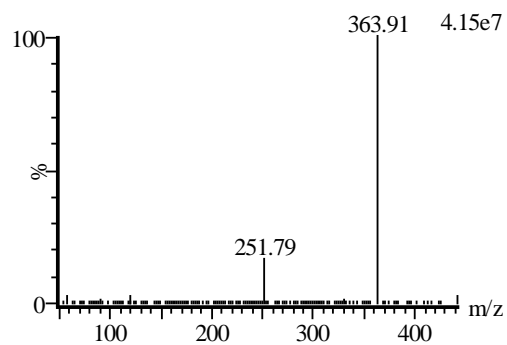


図 14-(c) UV-928  
 プロダクトイオンスペクトル(定性用)  
 プリカーサーイオン:  $m/z$  442  
 測定条件: ESI(+)  
 CV = 30 V、CE = 30 eV  
 (CV:corn voltage、CE:collision energy)

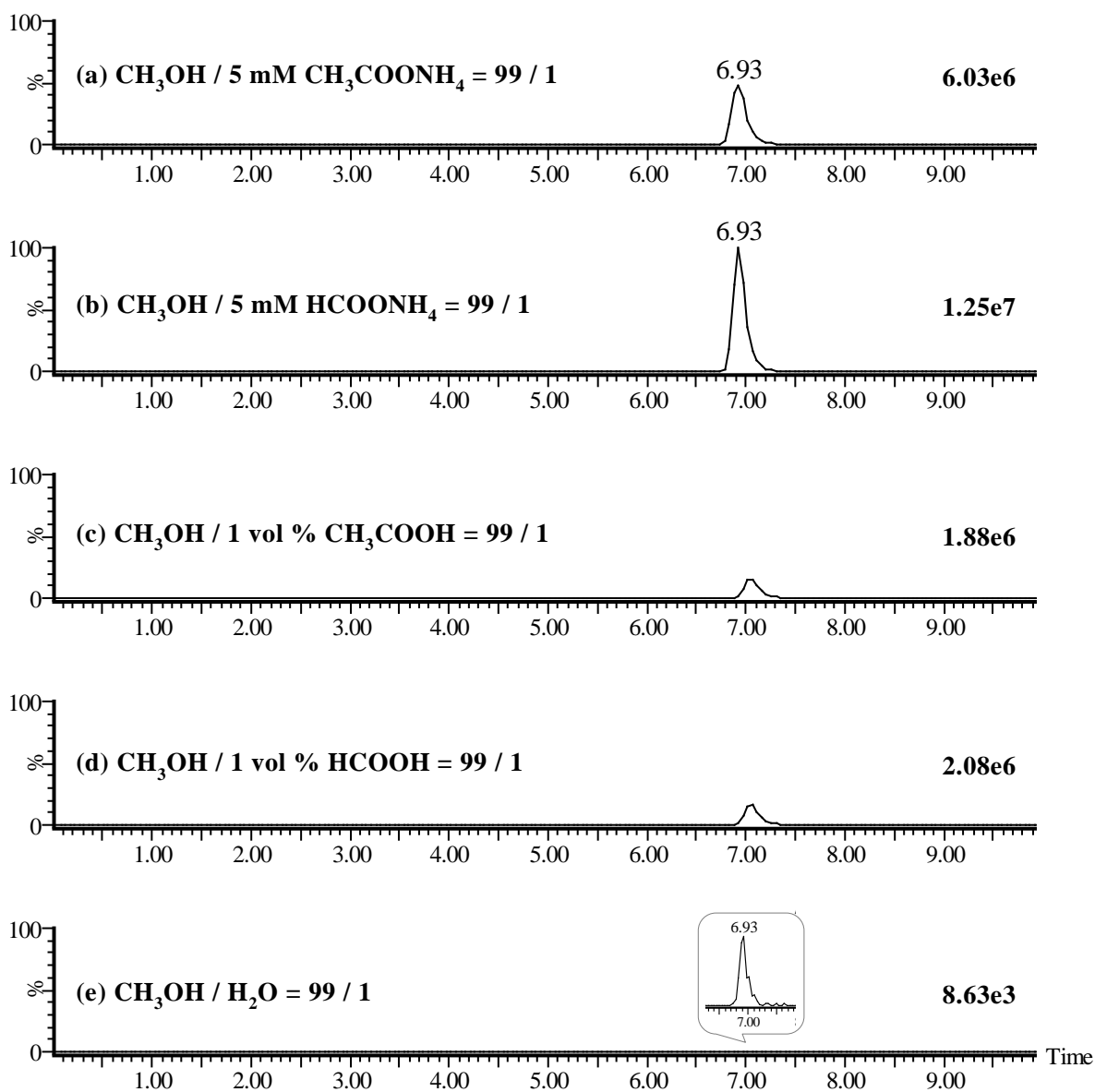


図 15 添加剤の検討 UV326 ( $m/z$  316→260)

カラム: InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu\text{m}$ : GL Sciences 製)

UV-326 標準溶液濃度: 100  $\mu\text{g/L}$ 、注入量: 5  $\mu\text{L}$

移動相: (a) メタノール及び 5 mM 酢酸アンモニウム (99:1) 混液

(b) メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム (99:1) 混液

(c) メタノール及び 1 vol % 酢酸 (99:1) 混液

(d) メタノール及び 1 vol % ギ酸 (99:1) 混液

(e) メタノール及び蒸留水 (99:1) 混液

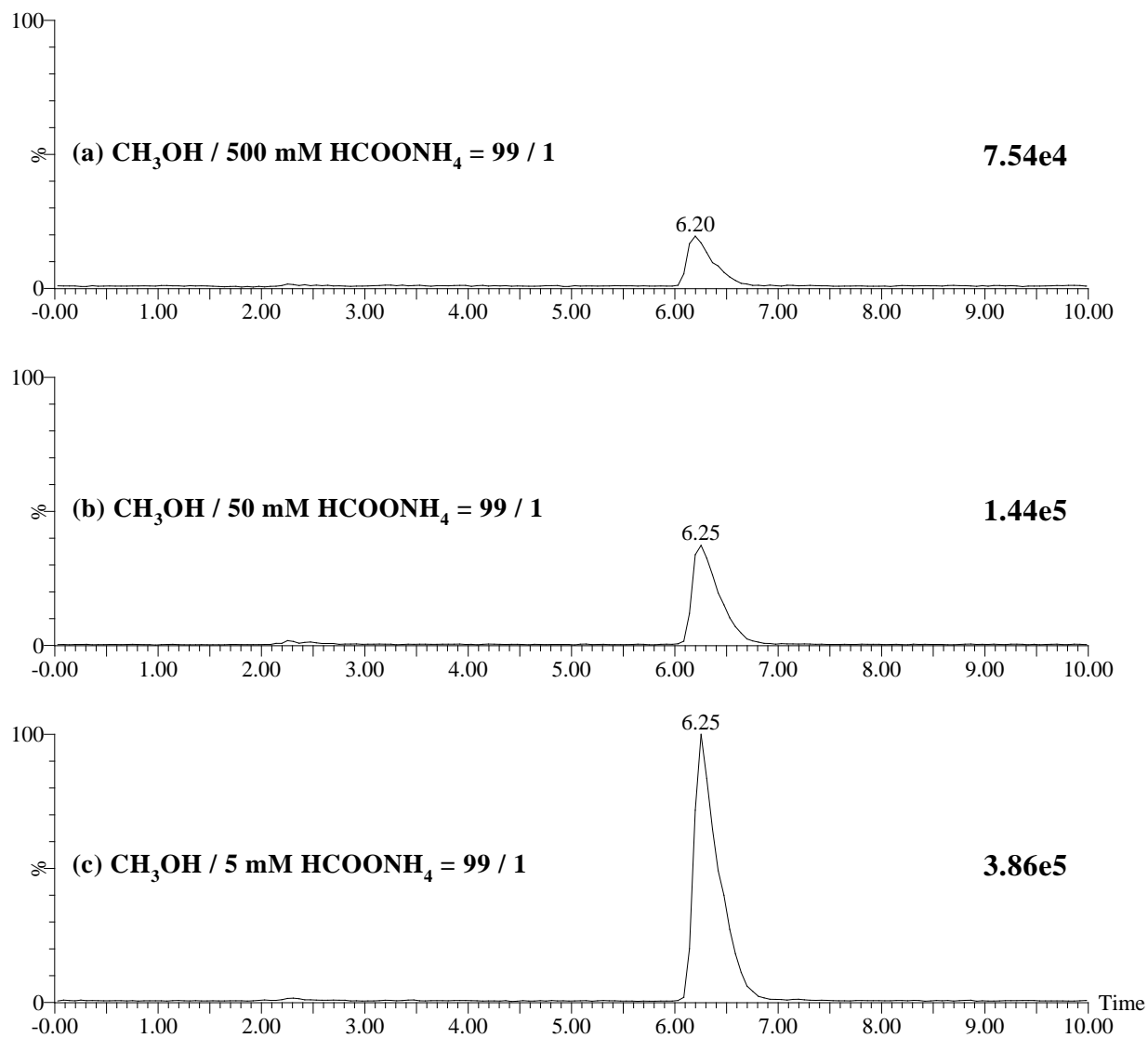


図 16 ギ酸アンモニウム濃度の検討 UV326 ( $m/z$  316→260)

カラム: InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu\text{m}$ : GL Sciences 製)

UV-326 標準溶液濃度: 1  $\mu\text{g/L}$ 、注入量: 5  $\mu\text{L}$

移動相: (a) メタノール及び 500 mM ギ酸アンモニウム (99:1) 混液

(b) メタノール及び 50 mM ギ酸アンモニウム (99:1) 混液

(c) メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム (99:1) 混液

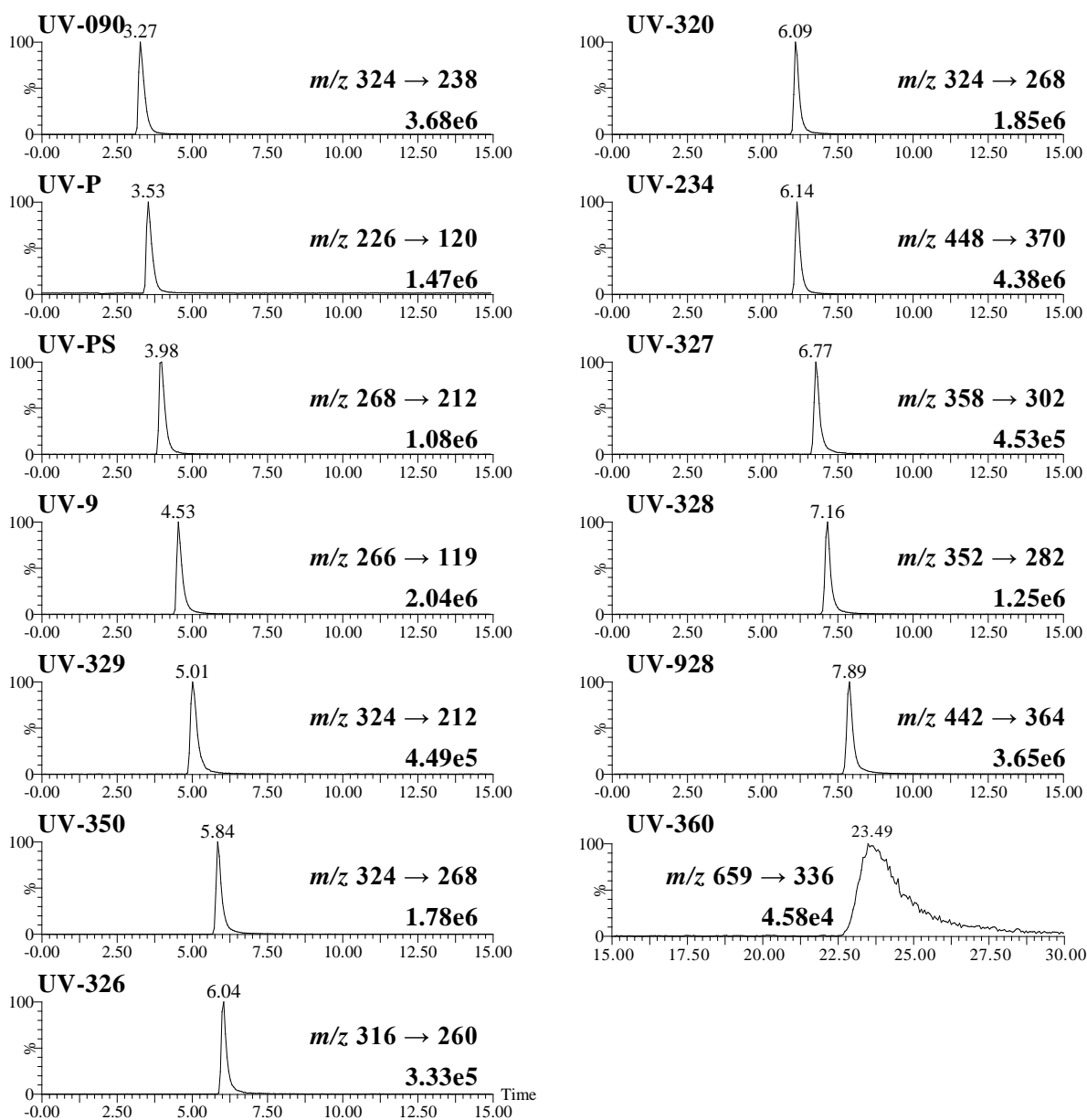


図 17 メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液 (99:1) 混液アイソクラティック分析  
SRM クロマトグラム (単一成分標準溶液)

カラム: InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μm: GL Sciences 製)

移動相流速: 0.2 mL/min、カラム温度: 40°C、測定時間: 30 分

各標準溶液濃度: 1 μg/L、注入量: 5 μL

移動相: メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム溶液 (99:1) 混液



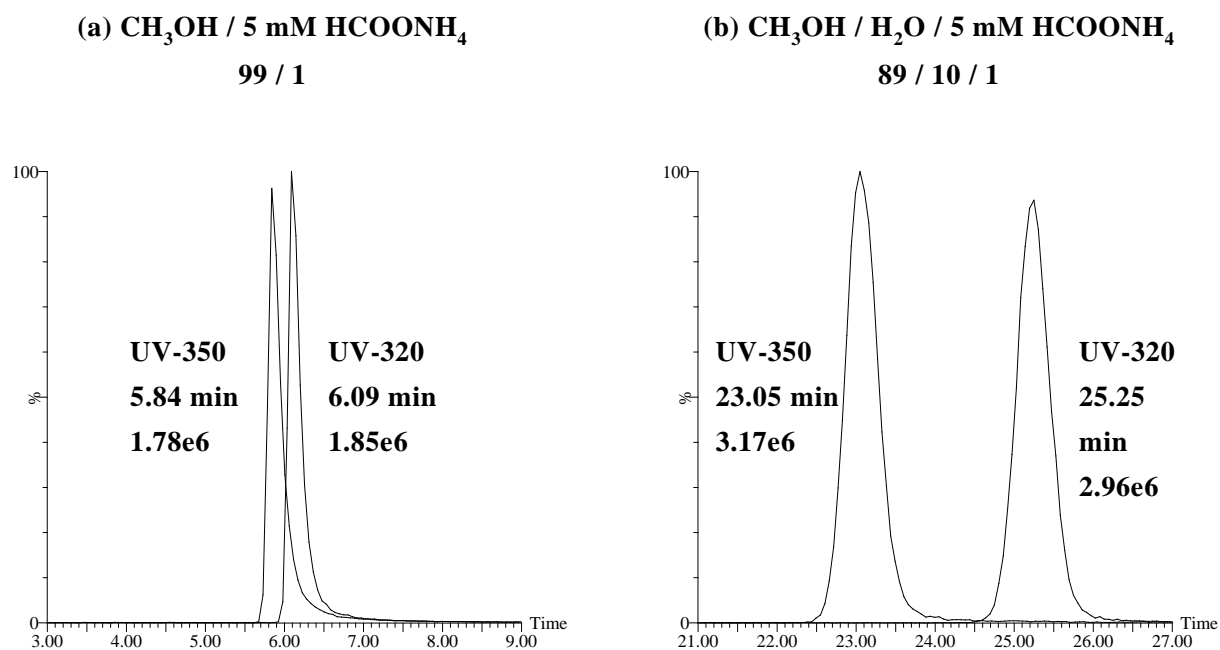


図 18 移動相比率による変化 UV-320 及び UV-350 ( $m/z$  324→268)

カラム: InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu\text{m}$ : GL Sciences 製)

各標準溶液濃度: 1  $\mu\text{g/L}$ 、注入量: 5  $\mu\text{L}$

移動相: (a) メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム (99:1) 混液

(b) 蒸留水、メタノール及び 5 mM ギ酸アンモニウム (10:89:1) 混液

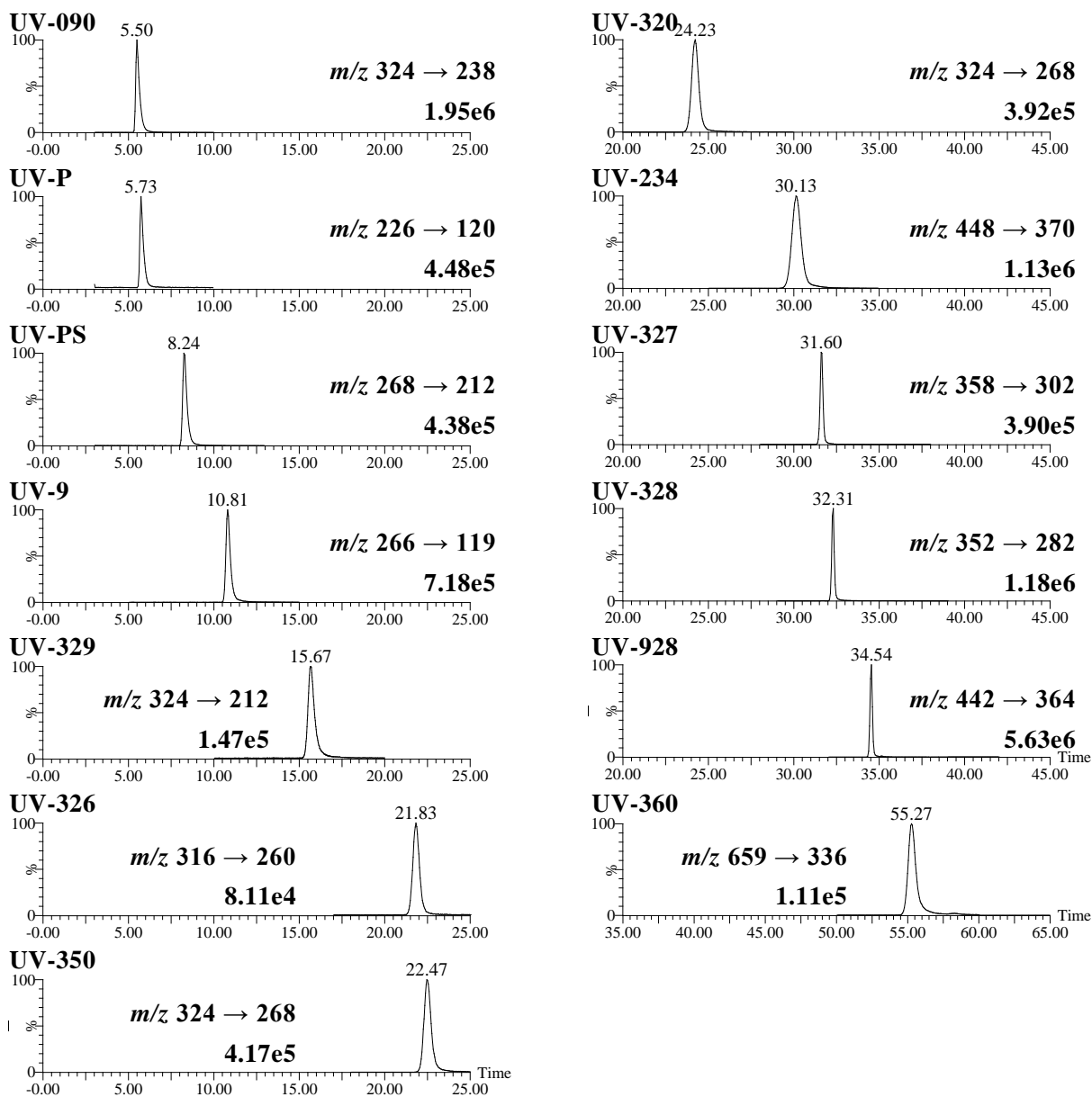


図 19 ODS カラム分析 SRM クロマトグラム(単一成分標準溶液)

カラム: InertSustain C18(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu$ m: GL Sciences 製)

移動相流速: 0.2 mL/min、カラム温度: 40°C、測定時間: 65 分

各標準溶液濃度: 1  $\mu$ g/L、注入量: 5  $\mu$ L

移動相 A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間(分)	A (%)	B (%)	C (%)
0~27.5	10	89	1
27.6~58.0	0	99	1
58.1~65.0	10	89	1

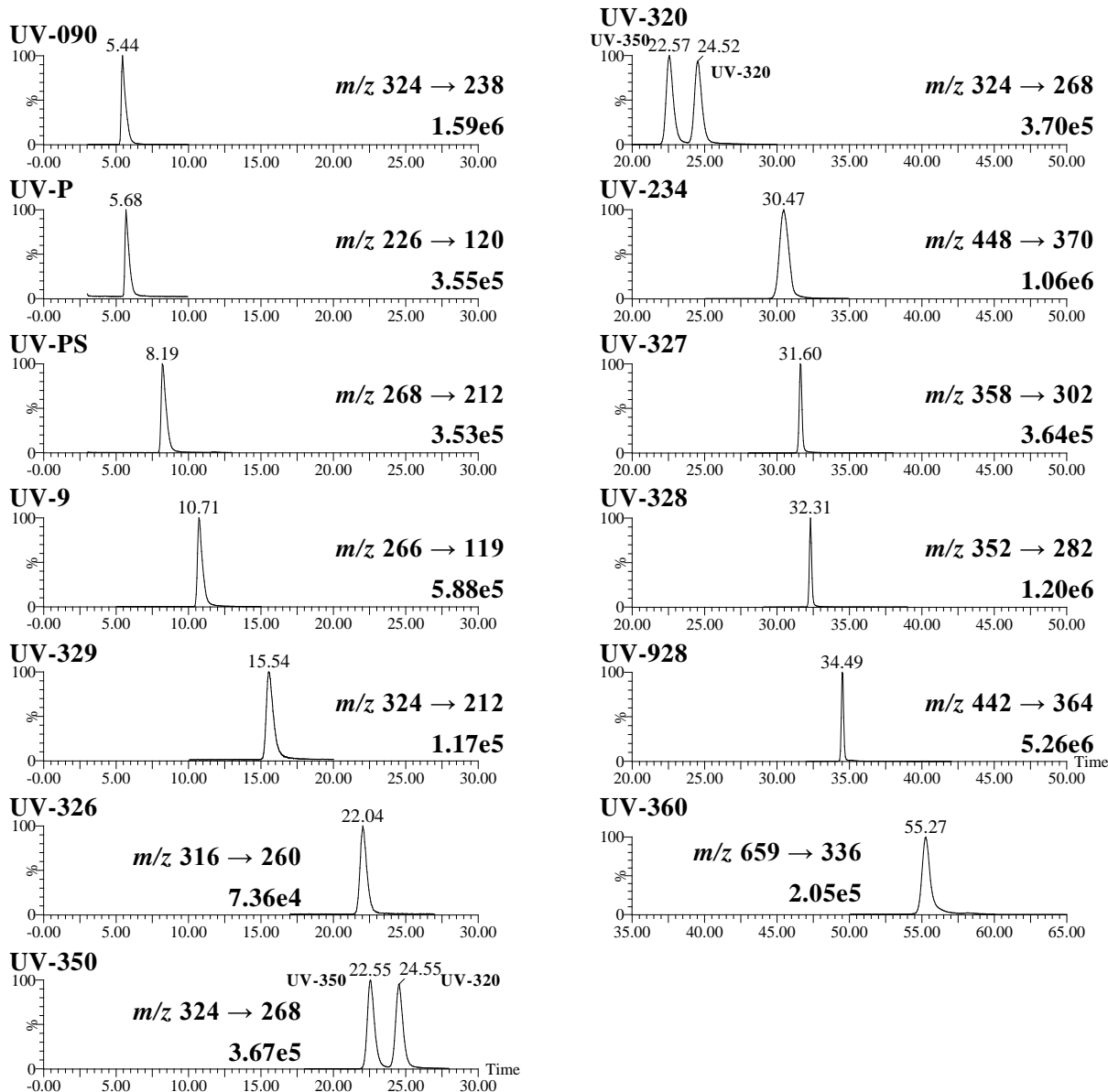


図 20 ODS カラム分析 SRM クロマトグラム(混合標準溶液)

カラム: InertSustain C18(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu$ m: GL Sciences 製)

移動相流速: 0.2 mL/min、カラム温度: 40°C、測定時間: 65 分

混合標準溶液濃度: 1  $\mu$ g/L、注入量: 5  $\mu$ L

移動相 A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間(分)	A (%)	B (%)	C (%)
0~27.5	10	89	1
27.6~58.0	0	99	1
58.1~65.0	10	89	1

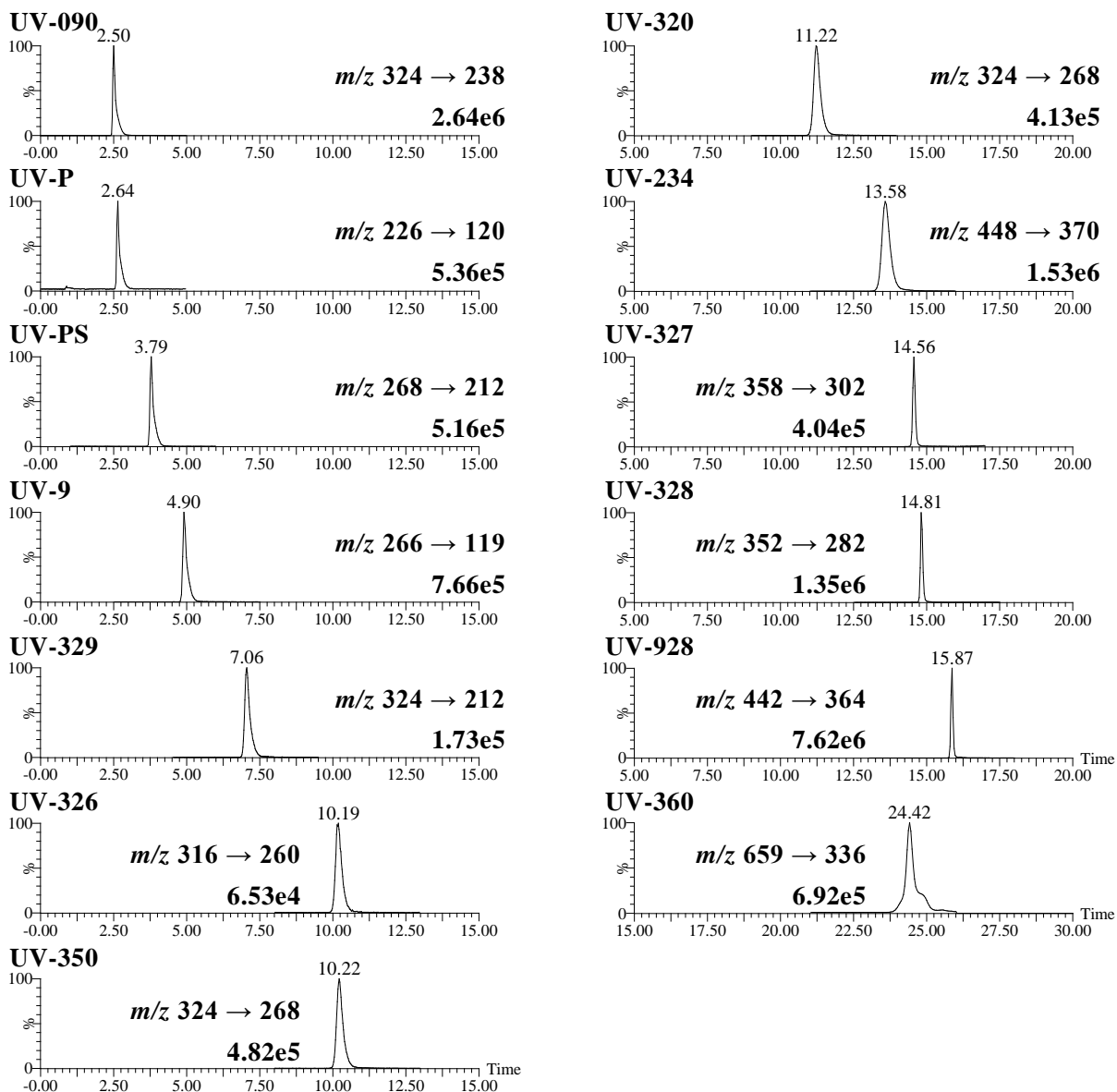


図 21 高耐圧 ODS カラム分析 SRM クロマトグラム (単一成分標準溶液)

カラム: InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 2 μm: GL Sciences 製)

移動相流速: 0.4 mL/min、カラム温度: 50°C、測定時間: 35 分

各標準溶液濃度: 1 μg/L、注入量: 5 μL

移動相 A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間 (分)	A (%)	B (%)	C (%)
0~12.5	10	89	1
12.6~27.0	0	99	1
27.1~35.0	10	89	1

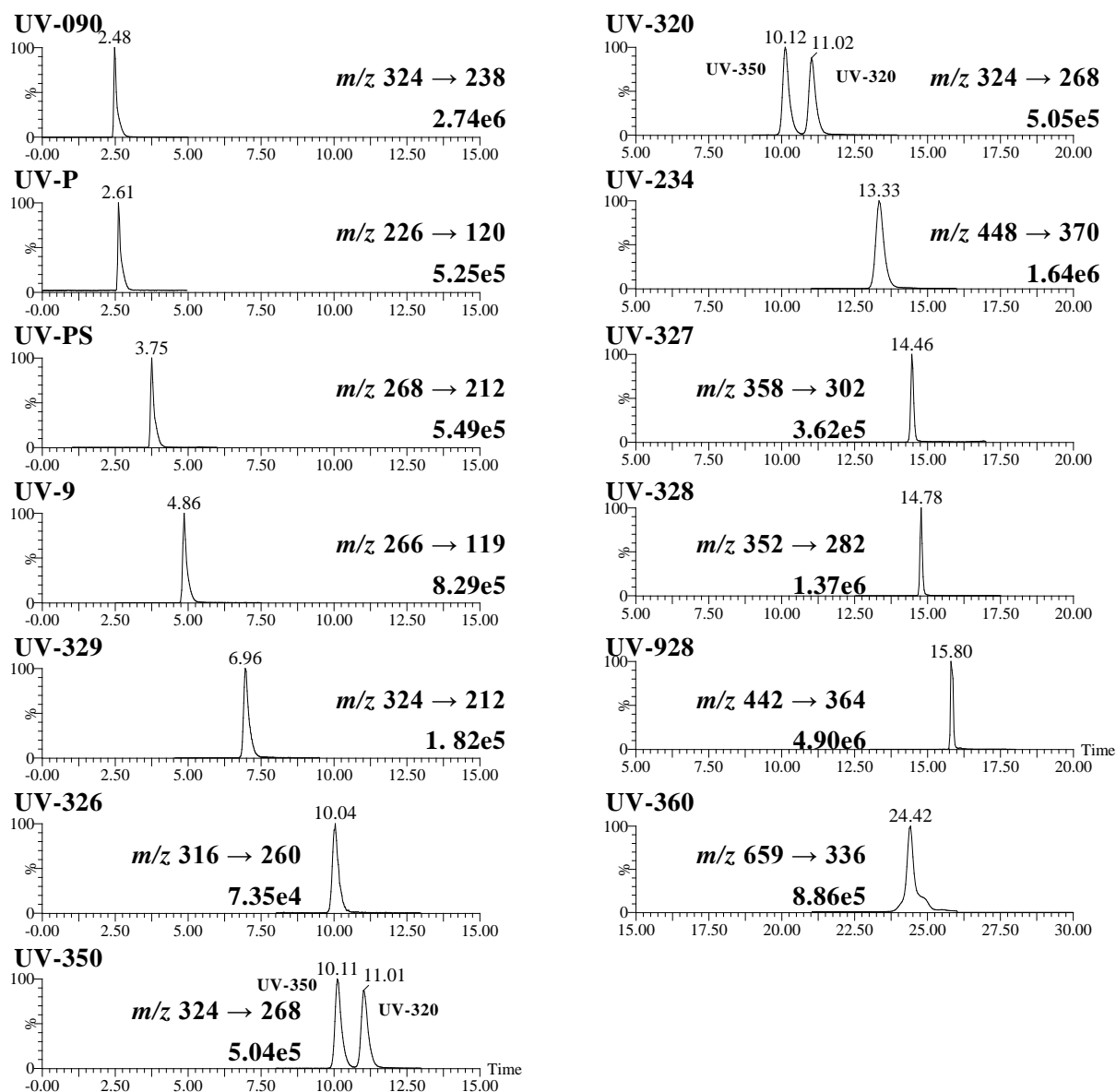


図 22 高耐圧 ODS カラム分析 SRM クロマトグラム (混合標準溶液)

カラム: InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 2 μm: GL Sciences 製)

移動相流速: 0.4 mL/min、カラム温度: 50°C、測定時間: 35 分

混合標準溶液濃度: 1 μg/L、注入量: 5 μL

移動相 A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間 (分)	A (%)	B (%)	C (%)
0~12.5	10	89	1
12.6~27.0	0	99	1
27.1~35.0	10	89	1

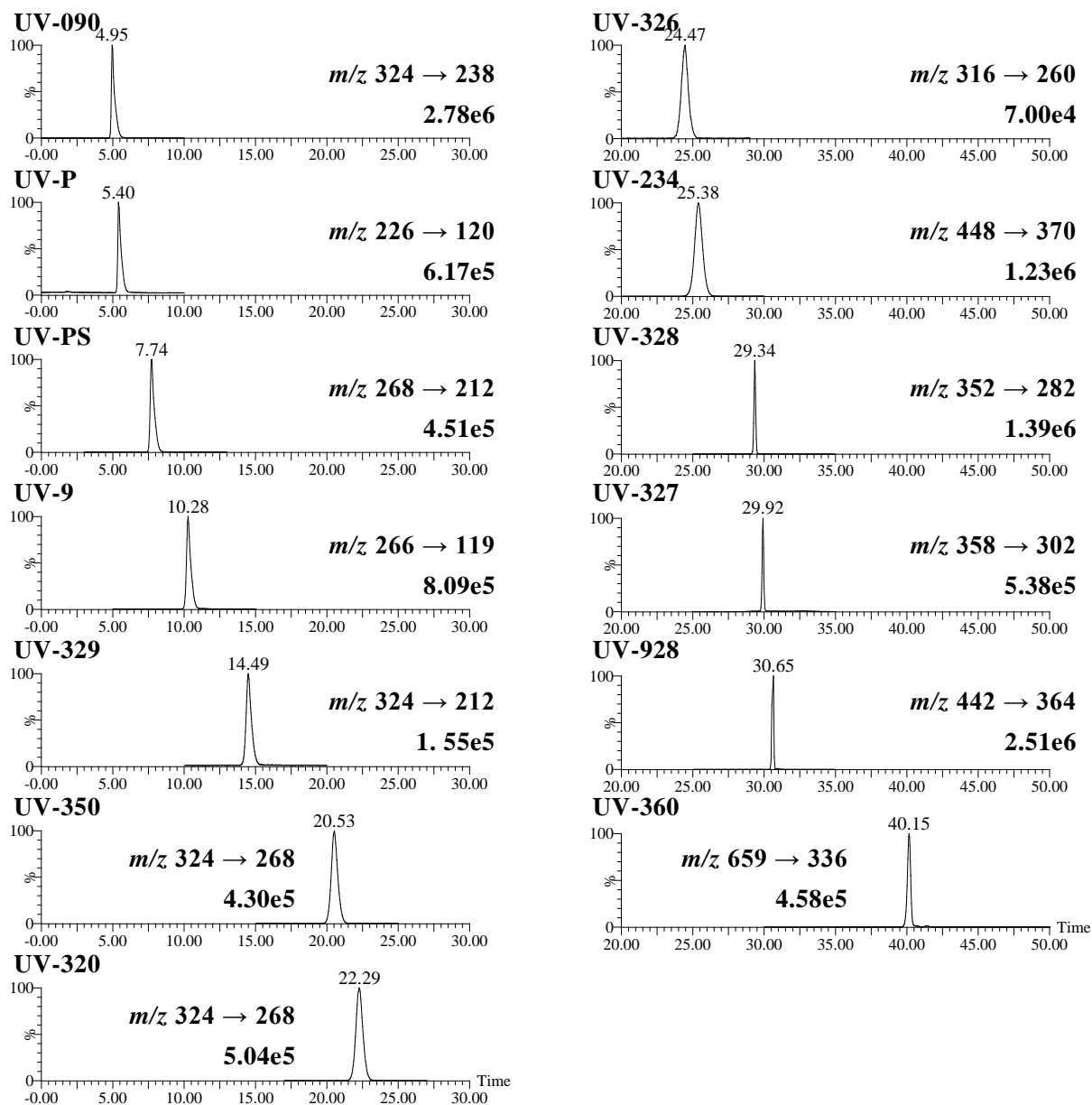


図 23 RP-Amide カラム分析 SRM クロマトグラム(単一成分標準溶液)

カラム: Supelco Ascentis RP-Amide (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μm: Merck 製)

移動相流速: 0.2 mL/min、注入量: 5 μL、カラム温度: 40°C、測定時間: 50 分

各標準溶液濃度: 1 μg/L、注入量: 5 μL

移動相 A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間(分)	A (%)	B (%)	C (%)
0~25.0	13	86	1
25.1~43.0	0	99	1
43.1~50.0	13	86	1

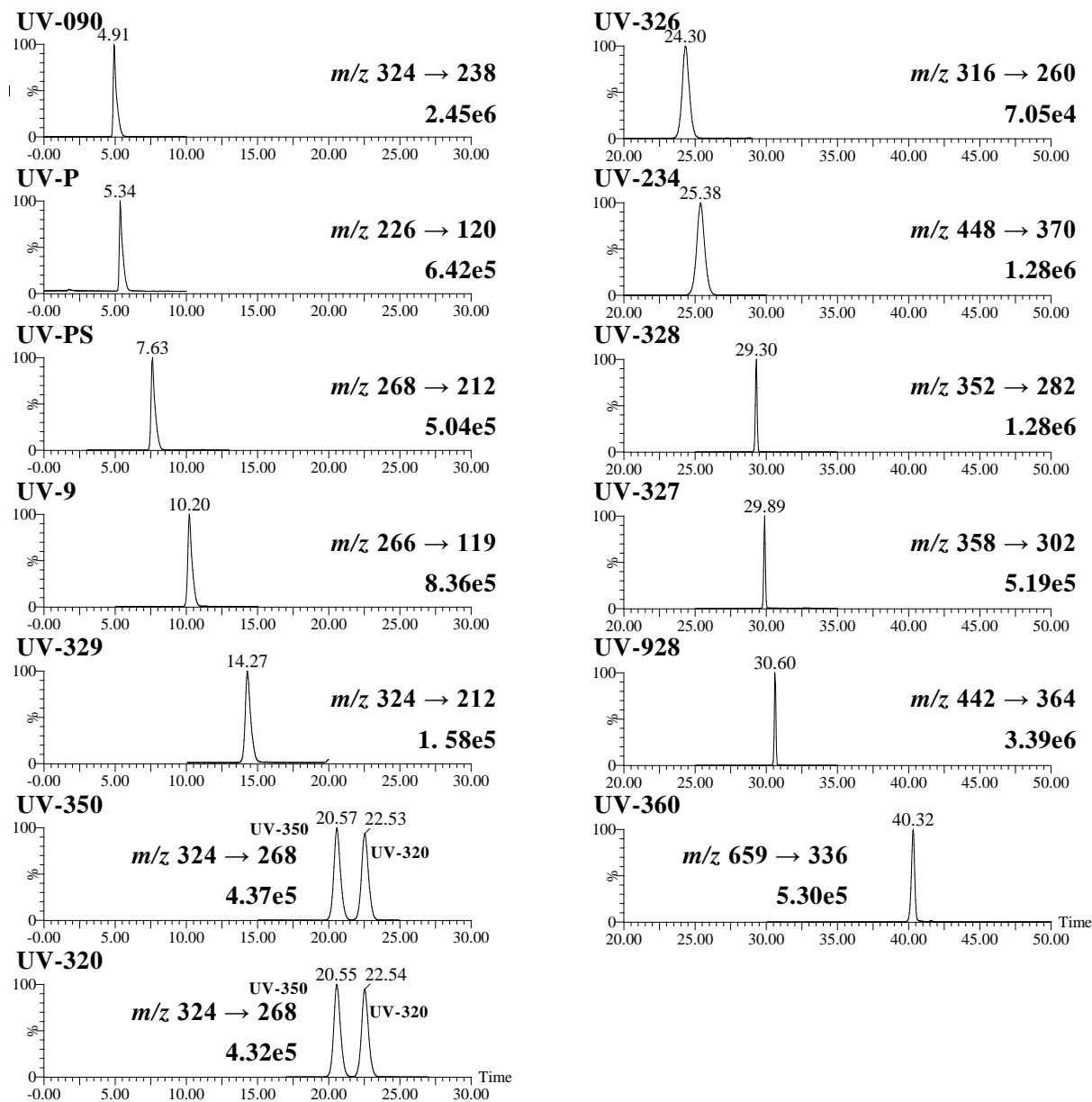


図 24 RP-Amide カラム分析 SRM クロマトグラム(混合標準溶液)

カラム: Supelco Ascentis RP-Amide (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu$ m: Merck 製)

移動相流速: 0.2 mL/min、注入量: 5  $\mu$ L、カラム温度: 40°C、測定時間: 50 分

混合標準溶液濃度: 1  $\mu$ g/L、注入量: 5  $\mu$ L

移動相 A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

時間(分)	A (%)	B (%)	C (%)
0~25.0	13	86	1
25.1~43.0	0	99	1
43.1~50.0	13	86	1

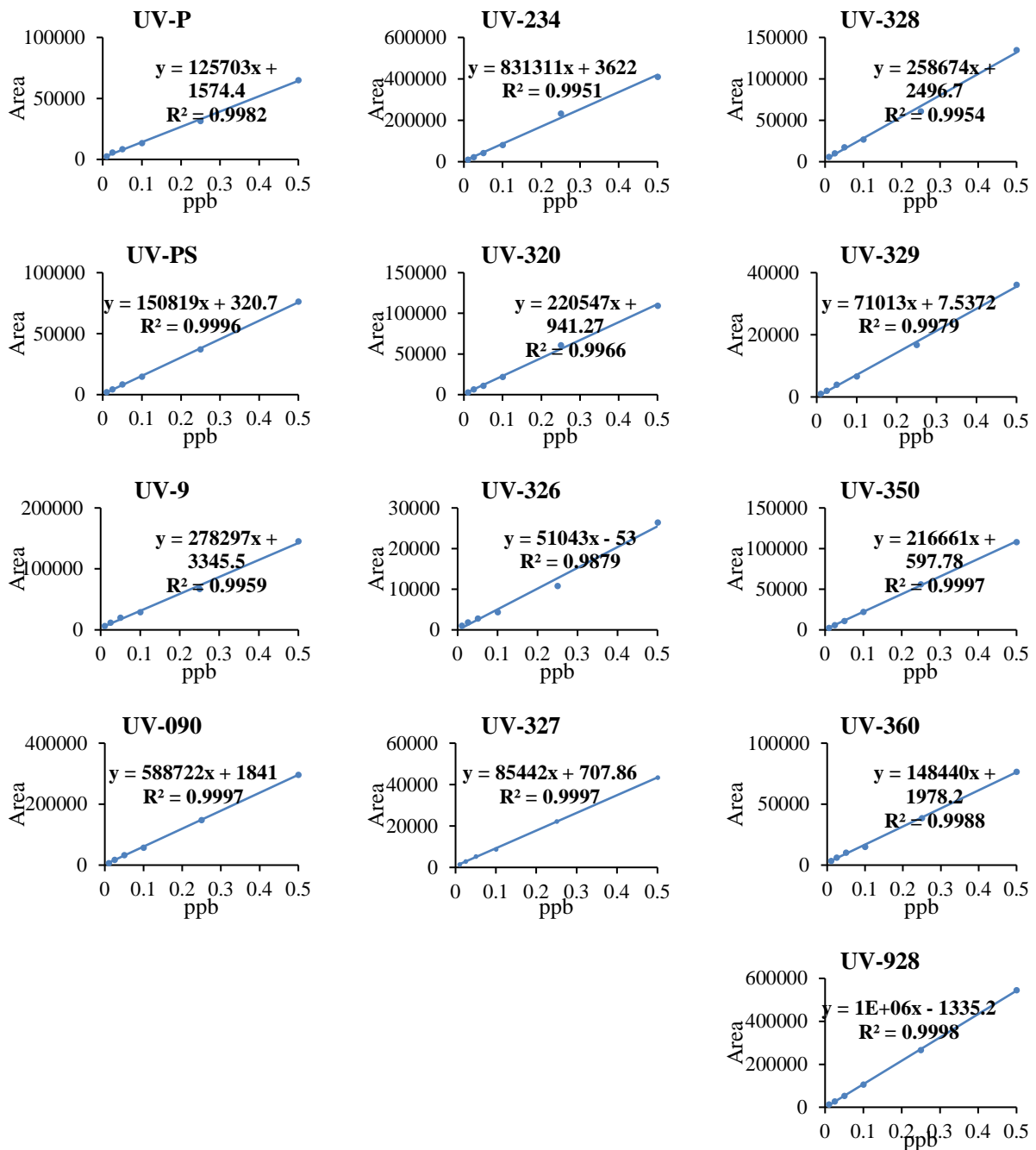


図 25 ODS カラム分析検量線例 濃度範囲:0.01~0.5  $\mu\text{g/L}$

UV-P: $r = 0.9991$	UV-234: $r = 0.9976$	UV-328: $r = 0.9977$
UV-PS: $r = 0.9998$	UV-320: $r = 0.9983$	UV-329: $r = 0.9989$
UV-9: $r = 0.9979$	UV-326: $r = 0.9939$	UV-350: $r = 0.9998$
UV-090: $r = 0.9999$	UV-327: $r = 0.9999$	UV-360: $r = 0.9994$
		UV-928: $r = 0.9999$



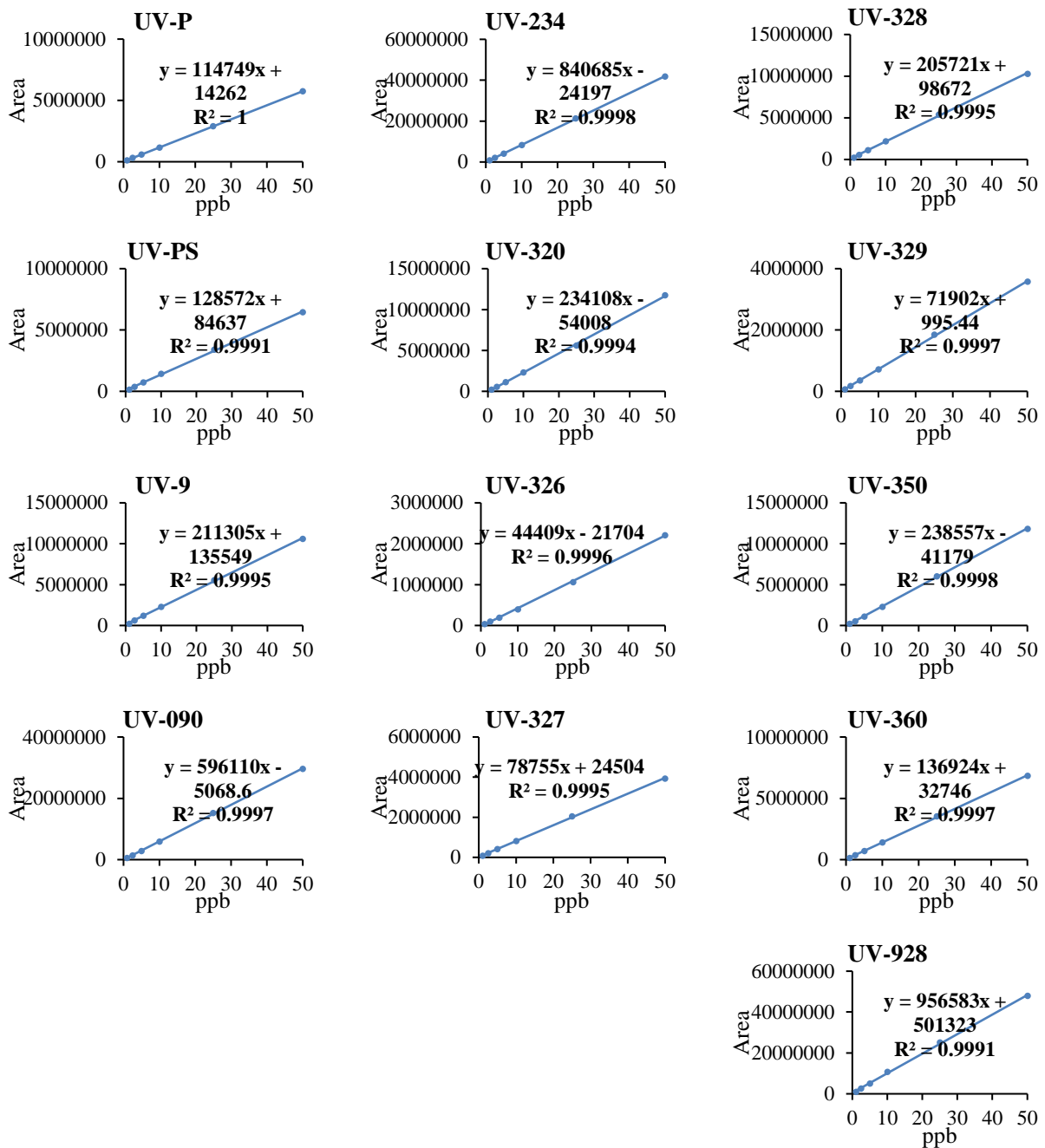


図 26 ODS カラム分析検量線例 濃度範囲：1~50  $\mu\text{g/L}$

UV-P: $r = 1.0000$	UV-234: $r = 0.9999$	UV-328: $r = 0.9998$
UV-PS: $r = 0.9996$	UV-320: $r = 0.9997$	UV-329: $r = 0.9999$
UV-9: $r = 0.9997$	UV-326: $r = 0.9998$	UV-350: $r = 0.9999$
UV-090: $r = 0.9999$	UV-327: $r = 0.9998$	UV-360: $r = 0.9998$
		UV-928: $r = 0.9996$

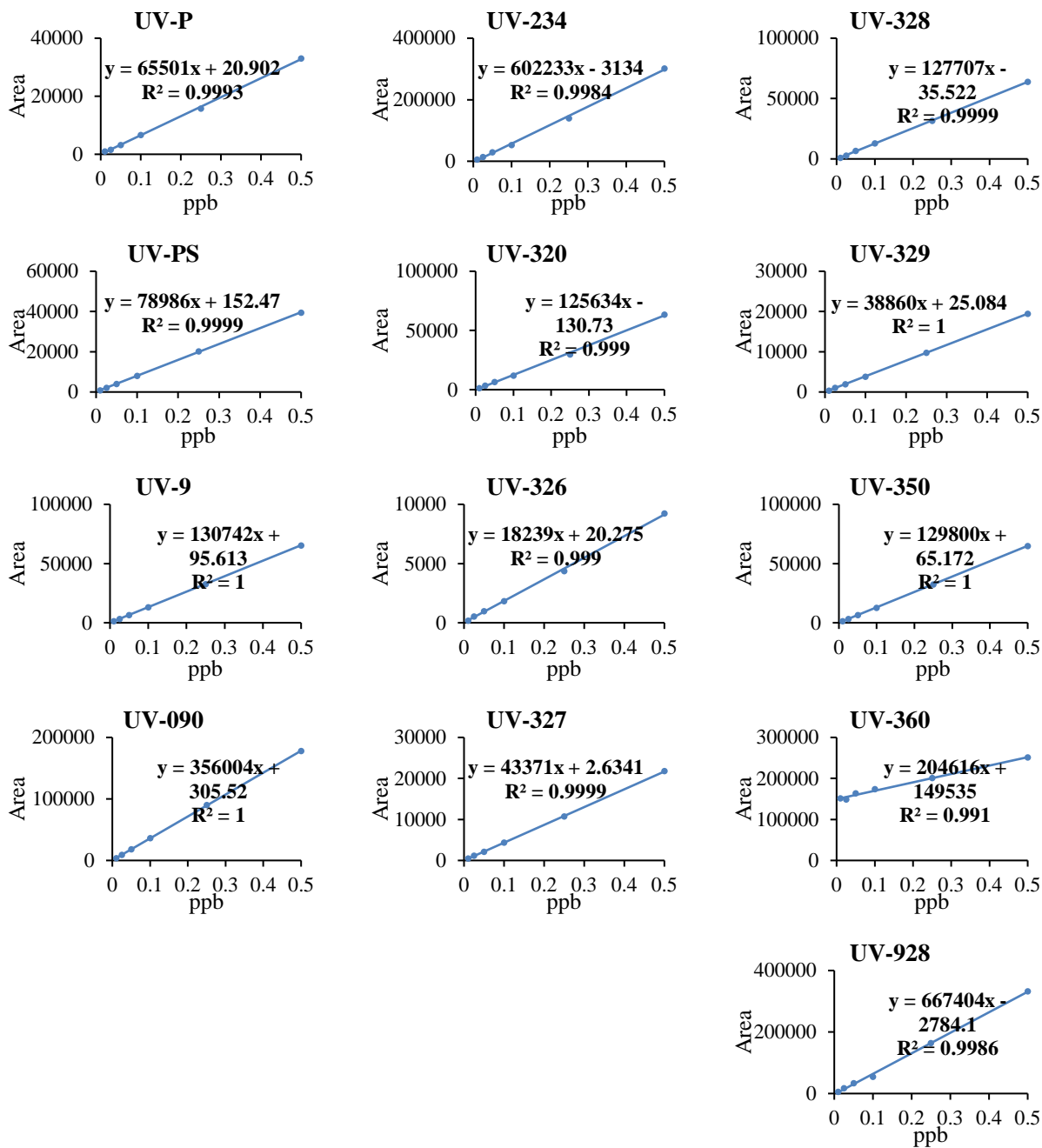


図 27 高耐圧 ODS カラム分析検量線例 濃度範囲:0.01~0.5  $\mu\text{g/L}$

UV-P: $r = 0.9996$	UV-234: $r = 0.9992$	UV-328: $r = 0.9999$
UV-PS: $r = 0.9999$	UV-320: $r = 0.9995$	UV-329: $r = 1.0000$
UV-9: $r = 1.0000$	UV-326: $r = 0.9995$	UV-350: $r = 1.0000$
UV-090: $r = 1.0000$	UV-327: $r = 0.9999$	UV-360: $r = 0.9955$
		UV-928: $r = 0.9993$

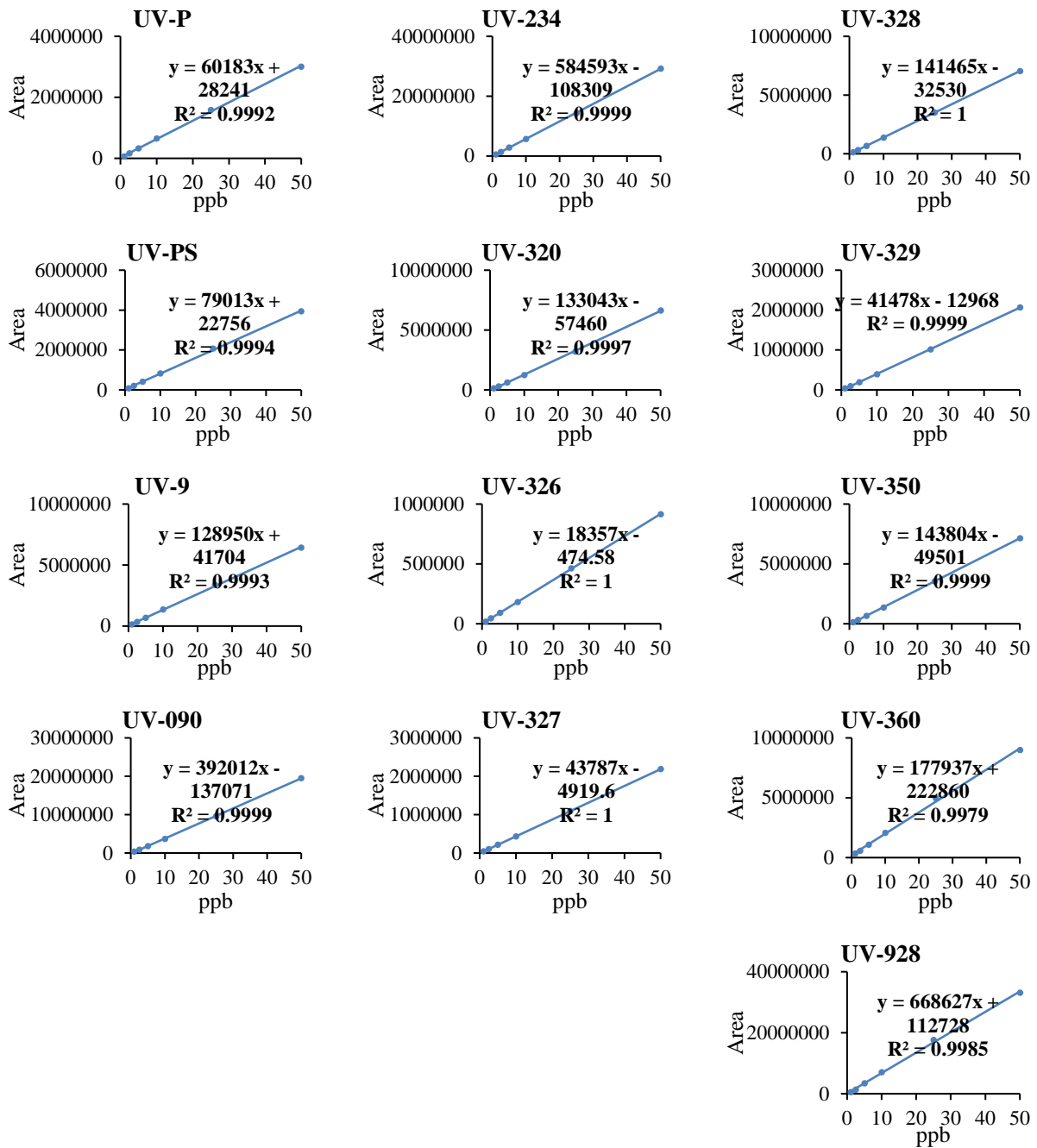


図 28 高耐圧 ODS カラム分析検量線例 濃度範囲: 1~50  $\mu\text{g/L}$

UV-P: $r = 0.9996$	UV-234: $r = 1.0000$	UV-328: $r = 1.0000$
UV-PS: $r = 0.9997$	UV-320: $r = 0.9998$	UV-329: $r = 0.9999$
UV-9: $r = 0.9997$	UV-326: $r = 1.0000$	UV-350: $r = 1.0000$
UV-090: $r = 0.9999$	UV-327: $r = 1.0000$	UV-360: $r = 0.9990$
		UV-928: $r = 0.9993$

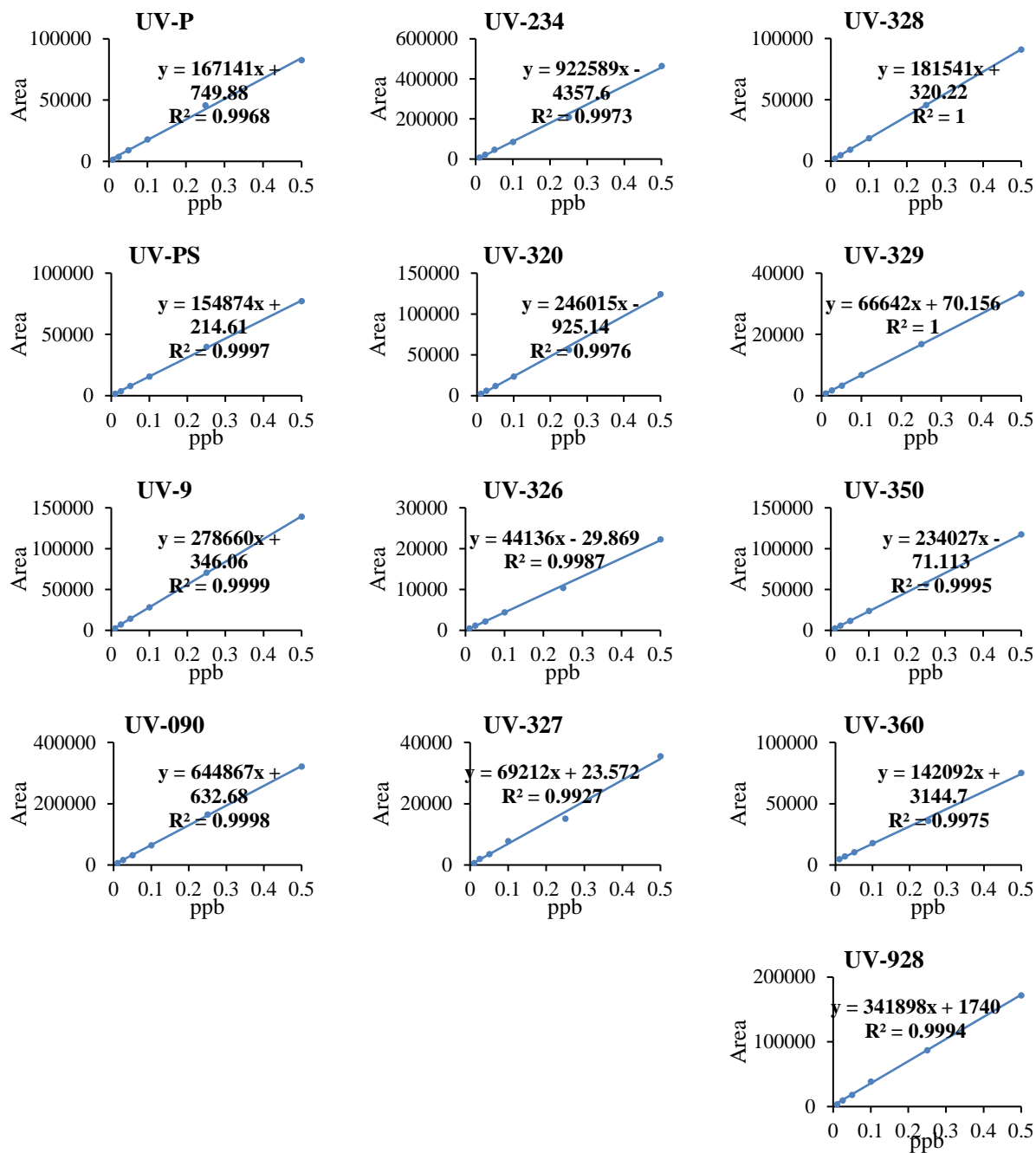


図 29 RP-Amide カラム分析検量線例 濃度範囲:0.01~0.5 µg/L

UV-P: $r = 0.9984$	UV-234: $r = 0.9986$	UV-328: $r = 1.0000$
UV-PS: $r = 0.9998$	UV-320: $r = 0.9988$	UV-329: $r = 1.0000$
UV-9: $r = 1.0000$	UV-326: $r = 0.9994$	UV-350: $r = 0.9998$
UV-090: $r = 0.9999$	UV-327: $r = 0.9964$	UV-360: $r = 0.9988$
		UV-928: $r = 0.9997$

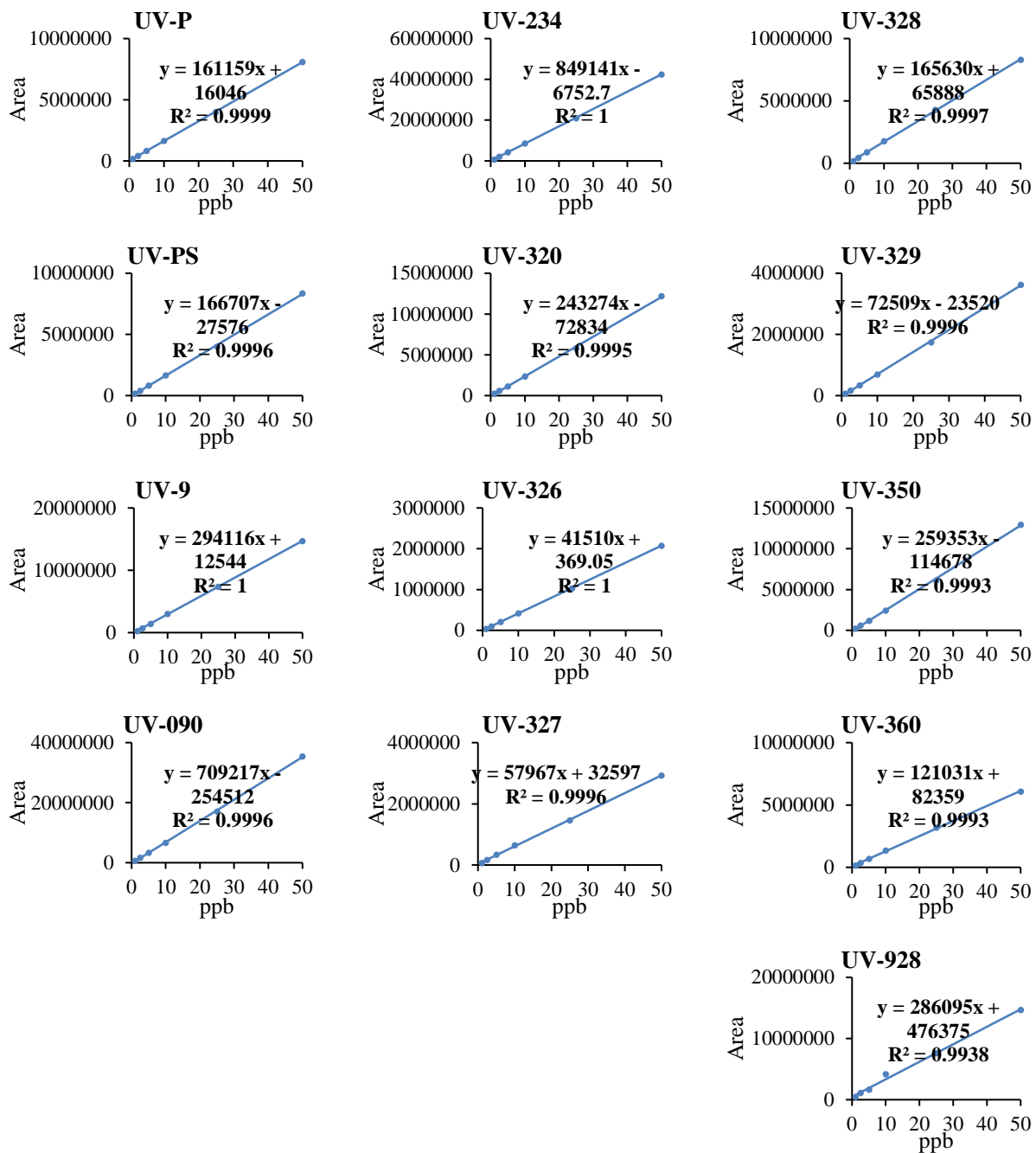


図 30 RP-Amide カラム分析検量線例 濃度範囲:1~50 µg/L

UV-P: $r = 1.0000$	UV-234: $r = 1.0000$	UV-328: $r = 0.9999$
UV-PS: $r = 0.9998$	UV-320: $r = 0.9998$	UV-329: $r = 0.9998$
UV-9: $r = 1.0000$	UV-326: $r = 1.0000$	UV-350: $r = 0.9996$
UV-090: $r = 0.9998$	UV-327: $r = 0.9998$	UV-360: $r = 0.9997$
		UV-928: $r = 0.9969$

## Ⅱ. 分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

研究分担者 堤 智昭

# 令和4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

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

研究代表者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

### 研究要旨

本研究では食品中のリン酸エステル系難燃剤の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的として、本年度はGC-MS/MSおよびLC-MS/MSを用いたリン酸エステル系難燃剤の定性および定量法を検討した。

リン酸エステル系難燃剤16種について、GC-MS/MS法およびLC-MS/MS法にて測定条件を確立した。検量線範囲は、それぞれGC-MS/MS法が20～200 ng/mL、LC-MS/MS法が0.2～10 ng/mLであった。

今回検討した機器における測定感度についてはLC-MS/MS法が勝るが、ピーク分離に関してはGC-MS/MS法が優れていた。リン酸エステル系難燃剤の測定法としては、LC-MS/MS法により定量を行うことを基本とし、高濃度で検出された場合に異性体分離に関して疑義が生じた際にはGC-MS/MS法を併用して確認する必要があると考えられる。

### 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おり、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る。このうちハロゲン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きた。

一方、ハロゲン系難燃剤の一部には、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ため、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）、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）で規制の対象となっている。

現在では、ハロゲン系難燃剤に対する使用規制により、様々な難燃剤が代替利用されるようになった。中でも、塩素や臭素を含有しない分子構造を持ち、焼却処分における有害なダイオキシン類の発生リスクを低減した難燃剤が選定されるようになっており、その選択肢としてリン酸エステル系難燃剤 (Organo Phosphate Flame Retardants; OPFRs) の代替利用が挙げられる<sup>1)</sup>。

OPFRsの多くは、リン酸( $O=P(OH)_3$ )が持つ3個の水素の全ておよび一部が有機基で置き換わった構造であり、その難燃化機構は加熱分解によりリン酸が生成しそのリン酸の還元作用によって樹脂の炭化を促進させると同時に、リン酸は

脱水縮合反応によりポリメタリン酸を生成する<sup>2)</sup>。これら使用量は、2011年において約50万トン、2015年には約68万トンと報告されている<sup>3)</sup>。

OPFRsは、空気<sup>4)</sup>、ハウスダスト<sup>5)</sup>、河川水<sup>6)</sup>、<sup>7)</sup>、海水<sup>8),9)</sup>、土壌<sup>10)</sup>、堆積物<sup>4)</sup>など様々な環境中からの検出事例が報告されている。また、食品中においては、室内空気から精白米へのOPFRs汚染<sup>11)</sup>や母乳からのOPFRsの検出<sup>12)</sup>が報告されており、環境から食品への移行が懸念される。一部のOPFRsには神経毒性、発がん性や遺伝毒性が疑われている<sup>13),14)</sup>ことから、食事を介したOPFRsの健康への影響を評価することは極めて重要である。

本研究では食品中のリン酸エステル系難燃剤の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的として、分析法について検討する。

本年度はGC-MS/MSおよびLC-MS/MSを用いたリン酸エステル系難燃剤の定性および定量法を検討した。

## B. 研究方法

### 1. 試薬及び器具

#### 1.1 標準物質

分析対象としたOPFRs物質の標準溶液は、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリブチル(TBP)、リン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル)(TCPP)、リン酸トリフェニル(TPhP)、リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)、リン酸トリス(2-メチルフェニル)(ToTP)、リン酸トリス(3-メチルフェニル)(TmTP)、リン酸トリス(4-メチルフェニル)(TpTP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)(TBEP)、リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル)(T35DMPhP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)(TDCPP)、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)(TEHP)、リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル)(T2iPPPhP)、リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)(TDBPP)の15種類を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより、リン酸トリプロピル(TPrP)の1種類をCambridge Isotope

Laboratories, Inc.より購入した。以上の物性を表1にまとめた。また、対応する構造式を図1にまとめた。大別すると芳香族リン酸エステル類、脂肪族リン酸エステル類および含ハロゲンリン酸エステル類である。

クリーンアップスパイク標準溶液は、リン酸トリエチル-d<sub>15</sub>(TEP-d<sub>15</sub>)、リン酸トリブチル-d<sub>27</sub>(TBP-d<sub>27</sub>)、リン酸トリス(2-クロロエチル)-d<sub>12</sub>(TCEP-d<sub>12</sub>)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d<sub>15</sub>(TDCPP-d<sub>15</sub>)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>(TBEP-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)、リン酸トリフェニル-<sup>13</sup>C<sub>18</sub>(TPhP-<sup>13</sup>C<sub>18</sub>)を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより、リン酸トリプロピル-d<sub>21</sub>(TPrP-d<sub>21</sub>)をCambridge Isotope Laboratories, Inc.より購入した。

シリンジスパイク標準溶液は、リン酸トリフェニル-d<sub>15</sub>(TPhP-d<sub>15</sub>)を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。

異性体混合物の分離評価用に、リン酸トリクレジル(混合物)を東京化成工業(株)より購入した。

#### 1.2 試薬及び器具

アセトン(ダイオキシン類分析用)、ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、トルエン(ダイオキシン類分析用)、メタノール(LC/MS分析用)、アセトニトリル(LC/MS分析用)、精製水(LC/MS分析用)は関東化学(株)より購入した。

GC キャピラリーカラムは、Rxi-5Sil MSをRestek(株)より購入した。

LC カラムは、Acquity BEH C18 日本ウオーターズ(株)より購入した。

## 2. 機器

ガスクロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計(GC-MS/MS)は、島津製作所(株)社製のGCMS-TQ8030を使用した。

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)は、日本ウオーターズ(株)社製のAcquity UPLC H-Class Plus Binary/Xevo



TQ-XSを使用した。

### 3. 試験溶液の調製

#### 3.1 GC-MS/MS 測定用試験溶液の調製

購入した各標準液からヘキサンにて 10 mg/L 標準溶液を調製し、GC-MS/MS の各種条件検討に供した。また、OPFRs16 種のネイティブ体および OPFRs7 種の安定同位体ラベル化体について、それぞれ 1  $\mu$ g/mL 混合標準溶液(トルエン溶液)を調製した。ネイティブ体とラベル化体の混合標準液を用いヘキサンにて順次希釈して検量線用混合標準液を調製した。

#### 3.2 LC-MS/MS 測定用試験溶液の調製

購入した各標準液からアセトニトリルにて 1 mg/L 標準溶液を調製し、LC-MS/MS の各種条件検討に供した。また、OPFRs16 種のネイティブ体および OPFRs7 種のラベル化体について、それぞれ 100 ng/mL 混合標準溶液(アセトニトリル溶液)を調製した。ネイティブ体とラベル化体の混合標準液を用いメタノール及び水(1/1)にて順次希釈して、0.01 ~10 ng/mL の範囲で検量線用混合標準液を調製した。なお、ラベル化体は 1 ng/mL となるように希釈混合した。

## 4. 測定

### 4.1 GC-MS/MS 条件

表 2-1 に示す条件で測定した。スキャンモードにて各 OPFRs 標準溶液を測定し、得られた SIM クロマトグラムを図 2-1~2-24 に示した。また、各 OPFRs の MS スペクトルを図 3-1~3-24 に示した。MS スペクトルの情報を基にプリカーサーイオンを選択し、プリカーサーイオンに対するプロダクトイオンスキャンを行った。(図 4-1~4-24)

各 OPFRs 標準溶液の SIM クロマトグラムより保持時間を求め、プロダクトイオンスキャンより最適な SRM トランジション及びコリジョンエネルギーを設定した。(表 3-1)

### 4.2 LC-MS/MS 条件

表 2-2 に示す条件で測定した。LC におけるグラジエント条件は、既報を参考にした<sup>15)</sup>。MS/MS におけるイオン化法は、汎用的な ESI モードを用いた。各 OPFRs 標準溶液(10 ng/mL)を流速 0.02 mL/min でインフュージョン注入し、適切なプレカーサーイオンを検討した。ESI(+ )モードでは、各 OPFRs について、プレカーサーイオンとして適切なプロトン付加分子[M+H]<sup>+</sup>を確認できたが、ESI(-)モードにおいては、適切な測定イオンが確認されなかった。このことから、ESI(+ )モードで MS/MS 条件を最適化することとした。各 OPFRs について、イオン生成に最適なコーン電圧を 2~80V の範囲で検討した。図 5-1~5-24 に最適なコーン電圧における各 OPFRs の MS スペクトルを示した。また、各プレカーサーイオンに対するプロダクトイオンスキャンを行い(図 6-1~6-24)、最適な SRM トランジション及びコリジョンエネルギーを設定した。(表 3-2)

## C. 研究結果及び考察

### 1) GC-MS/MS 測定の検討

最適化を行った MS/MS 条件にて得られた SRM クロマトグラムを図 7-1 に示す。分析対象とした OPFRs16 種についてピーク形状および分離に関して問題無く測定できた。また、内部標準法により作成した検量線を図 8-1 に示す。検量線は 20~200 ng/mL の範囲で直線性が確認できた。物質によって感度に差があり、検量線溶液の最小濃度(20 ng/mL)における各ピークは、TBEP と TDBPP について  $S/N \geq 3$  であり、その他は  $S/N \geq 9$  (TmTP) ~90 (TEHP)であった。

### 2) LC-MS/MS 測定の検討

最適化を行った MS/MS 条件にて得られた定量イオンの SRM クロマトグラムを図 7-2-1~7-2-24 に示す。分析対象とした OPFRs16 種のうち、TmTP 及び TpTP はややピークが重なったが、その他の OPFRs14 種はピーク形状および分

離に関して問題無く測定できた。また、内部標準法により作成した検量線を図 8-2 に示す。検量線は TEP、TCPP、TPrP、TPhP、TBP 及び T35DMPPh は 0.01～10 ng/mL の範囲で、TBEP、ToTP、TmTP、TpTP 及び TEHP は 0.02～10 ng/mL の範囲で、EHDPPh 及び T2iPPP は 0.05～10 ng/mL の範囲で、TCEP 及び TDBPP は 0.1～10 ng/mL の範囲で、TDCPP は 0.2～10 ng/mL の範囲で直線性が確認できた。なお、検量線の最低濃度のピーク強度は全て  $S/N \geq 10$  であった。

### 3) 異性体分離の検討

リン酸エステルは、リン酸とアルコールが脱水縮合した構造を持ち、その置換数に応じてリン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステルと呼ぶ。今回入手した標準物質のほとんどは3つの置換基が同一の物である。しかし、工業品等の実際の試料測定を想定した場合、これら置換基にはバリエーションがあつて、測定結果の評価の際に問題となることが考えられる。そこで、試料中の異性体混合物の分離評価を行うため、リン酸トリクレジル(混合物)について、GC-MS/MS および LC-MS/MS にて測定を行い、両者の分離状況を比較した。

リン酸トリクレジルの構造を図 9-1 に示す。リン酸とクレゾールが脱水縮合した構造を持つが、クレゾールの異性体により3つの置換基がすべて o-クレゾールに由来する場合、リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)である。3つの置換基が m-クレゾールに由来する場合はリン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)、p-クレゾールに由来する場合はリン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)である。

GC-MS/MS によるリン酸トリクレジルの測定結果を図 9-2、標準物質のリン酸トリス(メチルフェニル)の測定結果を図 9-3 に示す。両者を比較したところ、リン酸トリクレジルから4本のピークが確認され、うち2本はリン酸トリス(3-メチルフェニル) [Peak 1]とリン酸トリス(4-メチルフェニル)

[Peak 4]と一致した。また、リン酸トリス(2-メチルフェニル)は含まない事が確認できた。

図 9-4 に Peak 1～4 の MS スペクトル (GC/MS)を示す。すべての MS パターンが一致しており、Peak 2とPeak 3は、3つのクレゾールが o-, m-, p-異性体の組み合わせと考えられる。

LC-MS/MS によるリン酸トリクレジルの測定結果を図 9-5、標準物質のリン酸トリス(メチルフェニル)の測定結果を図 9-6 に示す。それぞれ上段がアイソクラティック条件、下段がグラジエント条件のクロマトグラムである。両条件下において混合物のリン酸トリクレジルは1本のピークとして観測された。他方、標準液のリン酸トリス(メチルフェニル)は分離度に差があるものの3本のピークとして観測された。GC-MS/MS による観測結果よりリン酸トリクレジルは少なくとも4つの異性体を含んでおり、LC-MS/MS クロマトグラム上ではリン酸トリス(3-メチルフェニル)とリン酸トリス(4-メチルフェニル)の間で溶出されるため、1本のピークのように観測されるものと考えられた。

以上の結果から LC-MS/MS による測定においては異性体分離が不十分なため、定量値の評価の際には注意が必要である。特に高濃度で検出された場合は GC-MS/MS 法による異性体の確認が必要である。

### D. 結論

GC-MS/MS 法および LC-MS/MS 法にてリン酸エステル系難燃剤の測定法を確立した。検量線範囲は、それぞれ GC-MS/MS 法が 20～200 ng/mL、LC-MS/MS 法が 0.2～10 ng/mL であった。今回検討した機器における測定感度は LC-MS/MS 法が勝るが、ピーク分離に関しては GC-MS/MS 法が優れていた。リン酸エステル系難燃剤の測定法としては、LC-MS/MS 法により定量を行うことを基本とし、高濃度で検出された場合に異性体分離に関して疑義が生じた際には GC-MS/MS 法を併用して確認する必要がある。

ると考えられる。

将来的には、GC の分離能と感度に勝る大気圧イオン化を併せ持つ APGC/MS 法の適用も考慮する必要がある。

## E. 参考文献

- 1) 松神秀徳、戸舘侑孝、Sicco H. BRANDSMA、Pim E.G. LEONARDS、滝上英孝、リン酸エステル系難燃剤の定量分析法の開発と国際相互検定研究による検証．環境科学 (2014)24(2),41-49.
- 2) 西澤仁．難燃剤・難燃化材料の最前線．(2015)p83.
- 3) Hou, R., Xu, Y., Wang, Z., Review of OPFRs in animals and humans: absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research. Chemosphere (2016) 153, 78-90.
- 4) van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. Chemosphere (2012) 88, 1119-1153.
- 5) He C., Zheng J., Qiao L., Chen S., Yang J., Yuan J., Yang Z., Mai B., Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of southern China and implications for human exposure. Chemosphere (2015) 133, 47-52.
- 6) 山崎隆博、吉川昌範．福井県内の河川におけるリン酸エステル系難燃剤の実態について．福井県衛生環境研究センター年報 (2017) 16, 57-59.
- 7) 宮尻久美、坂 雅宏．リン酸エステル系難燃剤分析法の精度と京都府南部河川水を試料とした本法の適用結果について．京都府保環研年報 (2019) 64, 24-29.
- 8) Chen, M.Q., Gan, Z.W., Qu, B., Chen, S.B., Dai, Y.Y., Bao, X.M., Temporal and seasonal variation and ecological risk evaluation of flame retardants in seawater and sediments from Bohai Bay near Tianjin, China during 2014 to 2017. Mar. Pollut. Bull. (2019) 146, 874-883.
- 9) Zheng, H.Y., Cai, M.H., Yang, C., Gao, Y., Chen, Z.Y., Liu, Y.G., Terrestrial export and ocean currents' diffusion of organophosphorus flame retardants along China's adjacent seas. Environ. Pollut. (2022) 299, 118873.
- 10) Wang, Y., Sun, H.W., Zhu, H.K., Yao, Y.M., Chen, H., Ren, C., Wu, F.C., Kannan, K., Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants (OPFRs) in soil and outdoor settled dust from a multi-waste recycling area in China. Sci. Total Environ. (2018) 625, 1056-1064.
- 11) 渡邊美咲、野口実華子、橋本多美子、吉田精作．室内における有機リン系難燃剤の精白米への吸着．食品衛生学雑誌 (2019) 60, 159-167.
- 12) Kim J.-W., Isobe T., Muto M., Tue N.M., Katsura K., Malarvannan G., Sudaryanto A., Chang K.-H., Prudente M., Viet P.H., Takahashi S., Tanabe S., Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries. Chemosphere. (2014) 116, 91-97.
- 13) Maddela N.R., Venkateswarlu K., Megharaj M., Tris (2-chloroethyl) phosphate, a pervasive flame retardant: critical perspective on its emissions into the environment and human toxicity. Environ Sci Process Impacts (2020) 22(9), 1809-1827.
- 14) Wang C., Chen H., Li H., Yu J., Wang X., Liu Y., Review of emerging contaminant tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate: Environmental occurrence, exposure, and risks to organisms and human health. Environment International (2020) 143,

105946.

- 15) Castro V., Montes R., Quintana J., Rodil R., Cela R., Determination of 18 organophosphorus flame retardants / plasticizers in mussel samples by matrix solid-phase dispersion combined to liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Talanta (2020) 208, 120470.

## F.研究業績

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

1) 飛石 和大, 佐藤 環, 堀 就英, 堤 智昭, 穂山 浩: 食品中のハロゲン系難燃剤の一斉分析法の検討(2), 第30回環境化学討論会 (2022.6).

2) 佐藤 環, 飛石 和大, 堀 就英, 堤 智昭, 穂山 浩, 松井 利郎: 市販の調理済み食品(弁当類)からの臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカンの摂取量調査, 第30回環境化学討論会 (2022.6).

3) Tamaki SATO, Kazuhiro TOBIISHI, Tsuguhide HORI, Tomoaki TSUTSUMI, Hiroshi AKIYAMA, and Toshiro MATSUI: Exposure to Halogenated Flame Retardants from Fish Oil Supplements. 42nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2022.10).

4) 佐藤 環, 飛石 和大, 堀 就英, 堤 智昭, 穂山 浩, 松井 利郎: 魚介類を主菜とする市販の調理済み食品(弁当類)からの塩素系難燃剤デクロラン類の摂取量調査, 日本食品衛生学会第118回学術講演会 (2022.11).

表 1 分析対象とした OPFRs

Compound name	Abbreviation	CAS RN	Formula	Log Pow	Monoisotopic mass
Triethyl phosphate	TEP	78-40-0	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	0.80	182.0708
Tripropyl phosphate	TPrP	513-08-6	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	1.87	224.1178
Tributyl phosphate	TBP	126-73-8	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	4.00	266.1647
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	1.44	283.9539
Tris(1-chloro-2-propanyl) phosphate	TCPP	13674-84-5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	2.59	326.0008
Triphenyl phosphate	TPhP	115-86-6	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	4.59	326.0708
2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPhP	1241-94-7	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	5.73	362.1647
Tris(2-methylphenyl) phosphate	ToTP	78-30-8		5.11	
Tris(3-methylphenyl) phosphate	TmTP	563-04-2	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	6.34	368.1177
Tris(4-methylphenyl) phosphate	TpTP	78-32-0		6.34	
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	TBEP	78-51-3	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P	3.75	398.4718
Tris(3,5-dimethylphenyl)phosphate	T35DMPhP	25155-23-1	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	7.98	410.1647
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCPP	13674-87-8	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	3.65	427.8839
Tris(2-ethylhexyl)phosphate	TEHP	78-42-2	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	9.49	434.3525
Tris(2-isopropylphenyl)phosphate	T2iPPhP	64532-95-2	C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> P	9.07	452.2116
Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate	TDBPP	126-72-7	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	4.29	691.5807

表 2-1 GC-MS/MS 測定条件

GC conditions	
GC	Shimadzu GC-2010 Plus
Column type	Rxi-5Sil MS (Restek, 0.25mm×30m, 0.25 μm)
Injection	Splitless
Injection volume	1 μL
Injector temperature	280 °C
Carrier gas (Flow rate)	He (1.5 mL/min)
Oven temperature program	50 °C (1 min) – 10 °C/min – 280 °C (8.0 min)
MS conditions	
MS	Shimadzu GCMS-TQ8030
Ionization mode	EI positive
Scan type	Scan / SRM
Electron energy	70 eV
Interface temperature	280 °C
Source temperature	280 °C

表 2-2 LC-MS/MS 測定条件

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: Water B: Methanol A/B : 35/65 – 24 min – 0/100 (2 min) – 0.1 min – 35/65 (8.9 min)
Flow rate	0.2 mL/min
MS condition	
MS	Waters Xevo TQ-XS
Ionization mode	ESI-Positive
Scan type	SRM
Desolvation temperature	400 °C
Capillary voltage	3.0 kV

表 3-1 MS/MS 条件 (GC-MS/MS)

Target compounds	Abbreviation	Retention time (min)	Transition $m/z$	Collision energy (eV)	Surrogate
Triethyl phosphate	TEP	8.16	155>99	15	TEP-d <sub>15</sub>
			155>127	5	
Tripropyl phosphate	TPrP	11.87	99>81	20	TPrP-d <sub>21</sub>
			141>99	5	
Tributyl phosphate	TBP	15.18	99>81	20	TBP-d <sub>27</sub>
			155>99	5	
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	16.48	205>143	5	TCEP-d <sub>12</sub>
			249>125	10	
Tris(1-chloro-2-propanyl) phosphate	TCPP	16.86	201>125	5	
			125>99	15	
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCPP	21.91	209>99	10	TDCPP-d <sub>15</sub>
			191>75	10	
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	TBEP	22.50	125>45	20	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
			199>101	5	
Triphenyl phosphate	TPhP	22.57	325>169	20	
			326>170	15	
2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPHP	22.74	251>77	20	
			251>153	10	
Tris(2-ethylhexyl)phosphate	TEHP	22.94	99>81	20	
			113>71	5	
Tris(2-methylphenyl) phosphate	ToTP	24.02	368>181	10	
			368>165	20	
Tris(3-methylphenyl) phosphate	TmTP	24.53	368>165	20	TPhP- <sup>13</sup> C <sub>18</sub>
			367>197	20	
Tris(4-methylphenyl) phosphate	TpTP	25.37	368>165	20	
			367>197	20	
Tris(2-isopropylphenyl)phosphate	T2iPPHP	25.54	452>118	15	
			251>77	15	
Tris(3,5-dimethylphenyl)phosphate	T35DMPhP	26.55	193>178	20	
			410>193	20	
Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate	TDBPP	29.26	137>57	10	
			217>57	20	
Triethyl phosphate-d <sub>15</sub>	TEP-d <sub>15</sub>	8.02	167>103	15	
			167>135	5	
Tripropyl phosphate-d <sub>21</sub>	TPrP-d <sub>21</sub>	11.69	103>83	20	
			151>103	5	
Tributyl phosphate-d <sub>27</sub>	TBP-d <sub>27</sub>	14.97	103>83	20	
			167>103	5	
Tris(2-chloroethyl) phosphate-d <sub>12</sub>	TCEP-d <sub>12</sub>	16.37	213>148	5	
			261>131	10	
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate-d <sub>15</sub>	TDCPP-d <sub>15</sub>	21.77	217>103	10	
			197>79	10	
Tris(2-butoxyethyl)phosphate- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	22.50	127>47	20	
			201>103	5	
Triphenyl phosphate- <sup>13</sup> C <sub>18</sub>	TPhP- <sup>13</sup> C <sub>18</sub>	22.56	343>181	20	
			344>182	15	
Triphenyl phosphate-d <sub>15</sub>	TPhP-d <sub>15</sub>	22.50	339>178	20	
			341>180	15	

表 3-2 MS/MS 条件 (LC-MS/MS)

Target compounds	Abbreviation	Retention time (min)	Cone Voltage (V)	Transition $m/z$	Collision energy (eV)	Surrogate
Triethyl phosphate	TEP	1.7	16	183.2>127.0	12	TEP-d <sub>15</sub>
				183.2>98.9	16	
				183.2>155.0	8	
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	1.9	32	285.0>98.9	24	TCEP-d <sub>12</sub>
				285.0>160.8	18	
				285.0>222.9	14	
Tris(1-chloro-2-propanyl) phosphate	TCPP	3.4	4	327.0>98.9	24	TPrP-d <sub>21</sub>
				327.0>174.9	14	
				327.0>80.8	58	
Tripropyl phosphate	TPrP	3.4	22	225.3>98.9	18	TPrP-d <sub>21</sub>
				225.3>140.9	10	
				225.3>183.0	8	
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCPP	5.7	40	431.0>99.0	26	TDCPP-d <sub>15</sub>
				431.0>209.1	14	
				431.0>321.1	12	
Triphenyl phosphate	TPhP	5.8	36	327.0>152.0	32	TPhP- <sup>13</sup> C <sub>18</sub>
				327.0>251.0	28	
				327.0>214.9	26	
Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate	TDBPP	6.9	50	698.5>99.0	34	TBP-d <sub>27</sub>
				698.5>299.0	20	
				698.5>200.9	38	
Tributyl phosphate	TBP	7.8	30	267.1>98.8	18	TBP-d <sub>27</sub>
				267.1>154.9	10	
				267.1>211.0	8	
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	TBEP	8.9	34	399.3>199.0	16	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				399.3>142.9	18	
				399.3>82.9	18	
Tris(2-methylphenyl) phosphate	ToTP	10.4	46	369.2>165.0	44	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				369.2>90.9	34	
				369.2>166.0	44	
Tris(3-methylphenyl) phosphate	TmTP	10.9	24	369.2>165.1	42	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				369.2>90.9	34	
				369.2>243.0	28	
Tris(4-methylphenyl) phosphate	TpTP	11.0	70	369.2>165.0	44	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				369.2>90.9	42	
				369.2>243.0	28	
2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPHP	12.5	22	363.2>251.0	14	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				363.2>152.8	32	
				363.2>214.9	34	
Tris(3,5-dimethylphenyl)phosphate	T35DMPhP	15.8	76	411.3>194.0	28	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				411.3>179.0	40	
				411.3>105.0	34	
Tris(2-isopropylphenyl)phosphate	T2iPPHP	16.5	52	453.2>152.0	58	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				453.2>76.9	62	
				435.4>98.8	12	
Tris(2-ethylhexyl)phosphate	TEHP	22.2	26	435.4>71.0	12	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>
				435.4>211.0	8	
				198.2>102.0	16	
Triethyl phosphate-d <sub>15</sub>	TEP-d <sub>15</sub>	1.7	26	198.2>134.1	12	
Tris(2-chloroethyl) phosphate-d <sub>12</sub>	TCEP-d <sub>12</sub>	1.9	32	297.1>102.0	30	
				297.1>130.1	14	
Tripropyl phosphate-d <sub>21</sub>	TPrP-d <sub>21</sub>	3.3	22	246.3>102.0	18	
				246.3>150.1	12	
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate-d <sub>15</sub>	TDCPP-d <sub>15</sub>	5.6	40	446.1>102.0	24	
				446.1>332.2	12	
Triphenyl phosphate- <sup>13</sup> C <sub>18</sub>	TPhP- <sup>13</sup> C <sub>18</sub>	5.8	5	345.2>164.2	44	
				345.2>227.2	26	
Tributyl phosphate-d <sub>27</sub>	TBP-d <sub>27</sub>	7.5	26	294.4>102.0	20	
				294.4>230.4	10	
Tris(2-butoxyethyl)phosphate- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	TBEP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	8.9	48	405.4>303.3	12	
				405.4>201.1	16	
Triphenyl phosphate-d <sub>15</sub>	TPhP-d <sub>15</sub>	5.6	44	342.2>81.9	40	
				342.2>175.9	38	



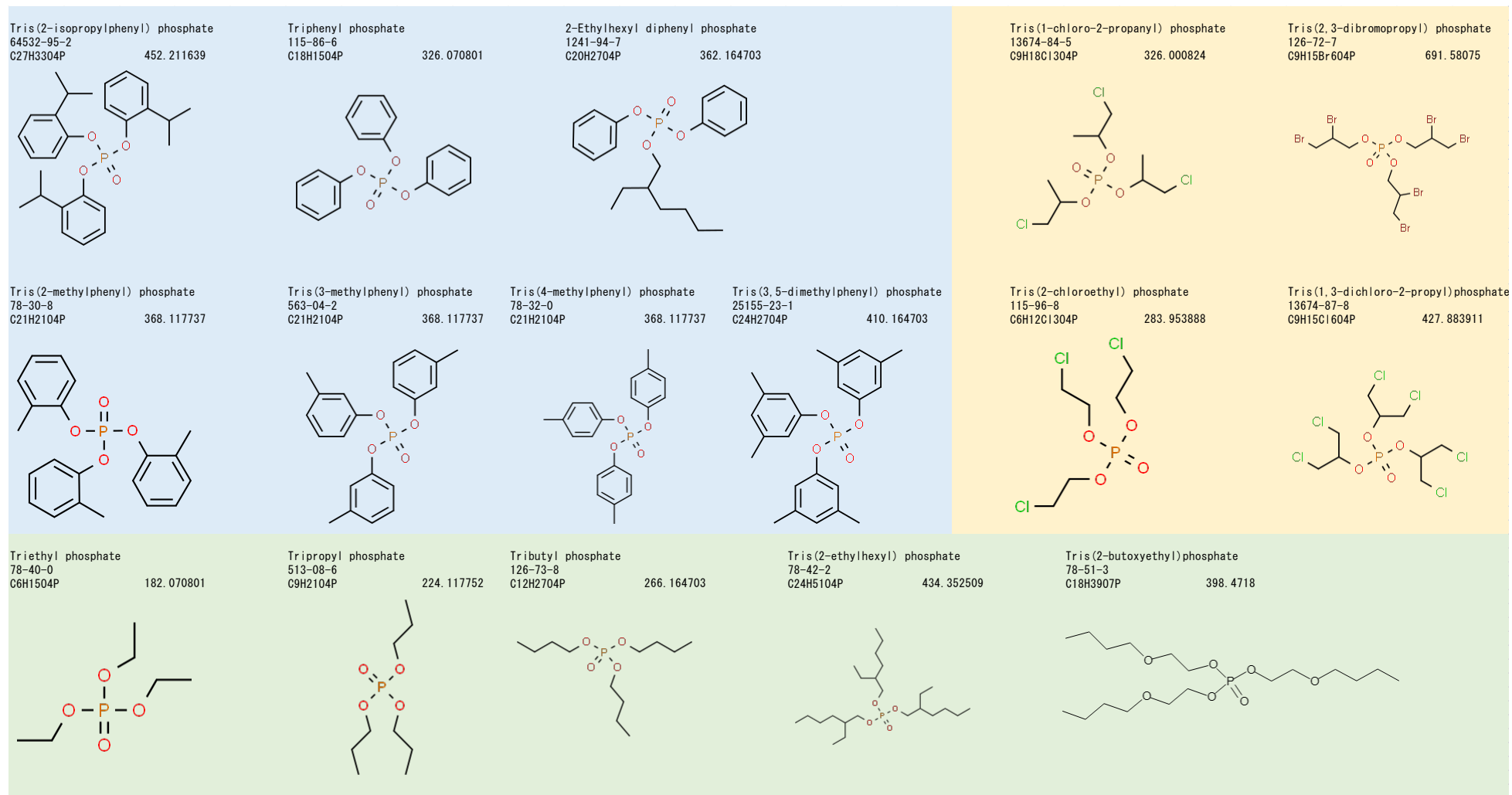


図 1 分析対象とした OPFRs

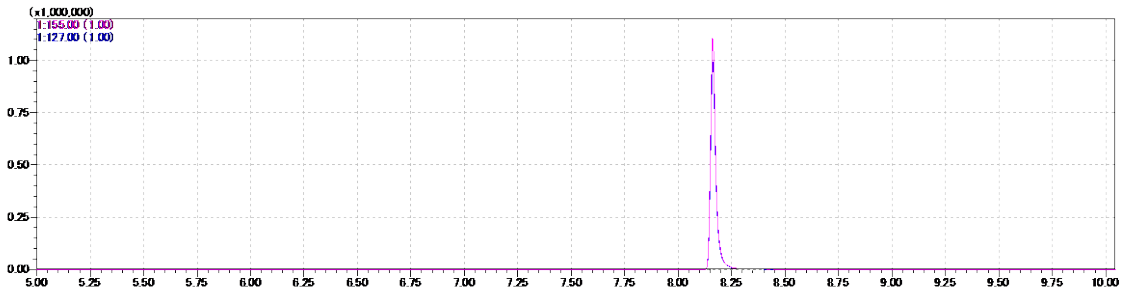


図 2-1 リン酸トリエチル(TEP)の SIM クロマトグラム(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

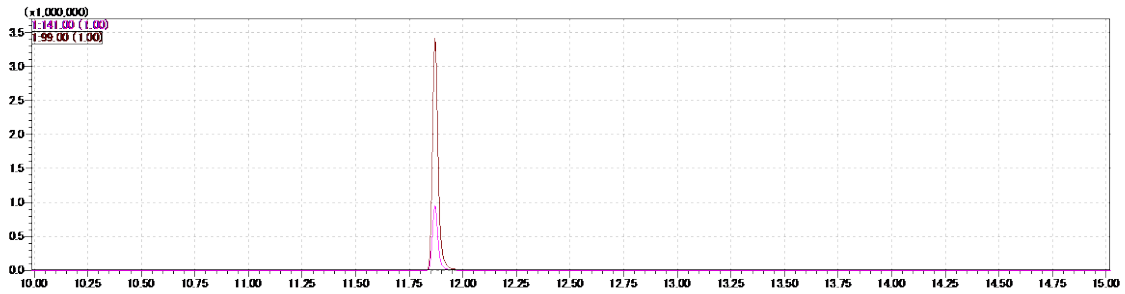


図 2-2 リン酸トリプロピル(TPrP)の SIM クロマトグラム(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

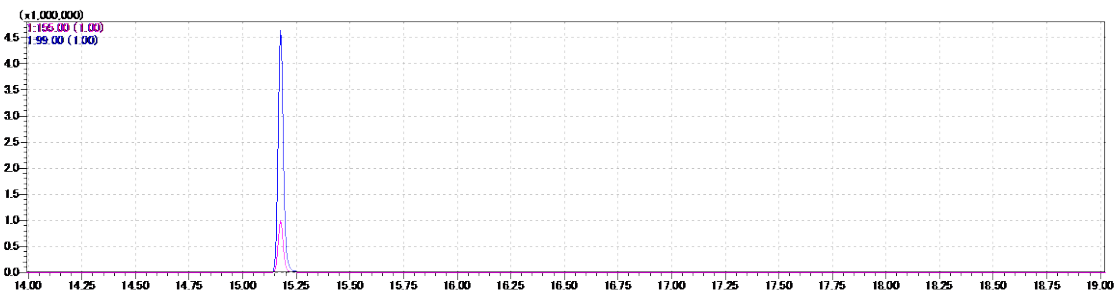


図 2-3 リン酸トリブチル(TBP)の SIM クロマトグラム(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

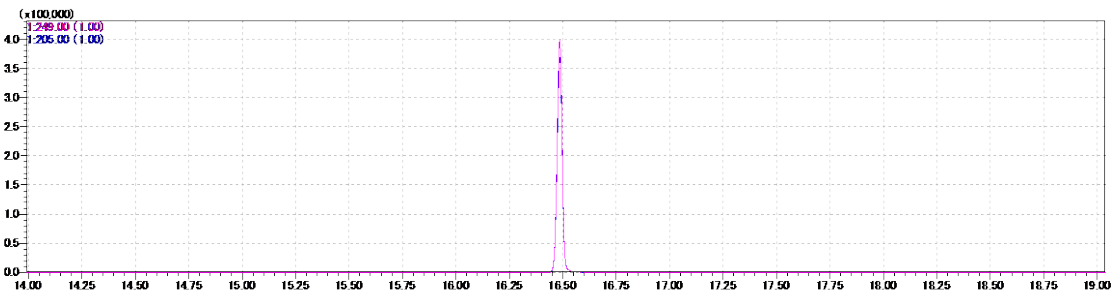


図 2-4 リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL )

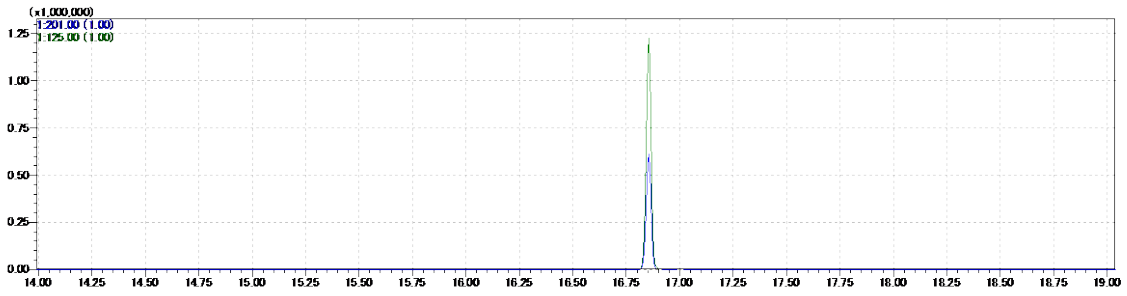


図 2-5 リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCPP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

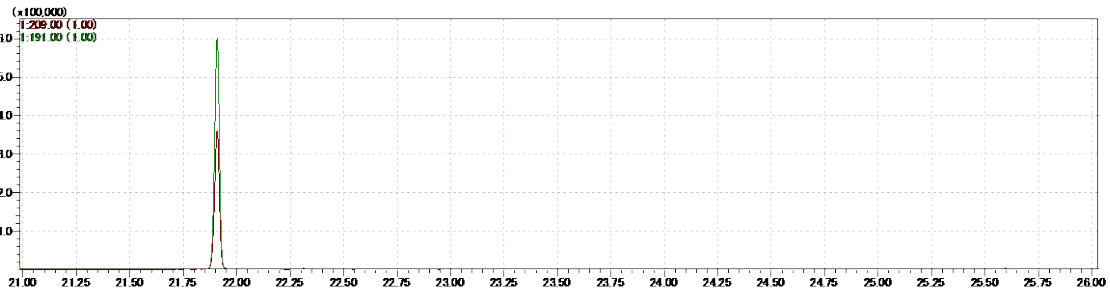


図 2-6 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

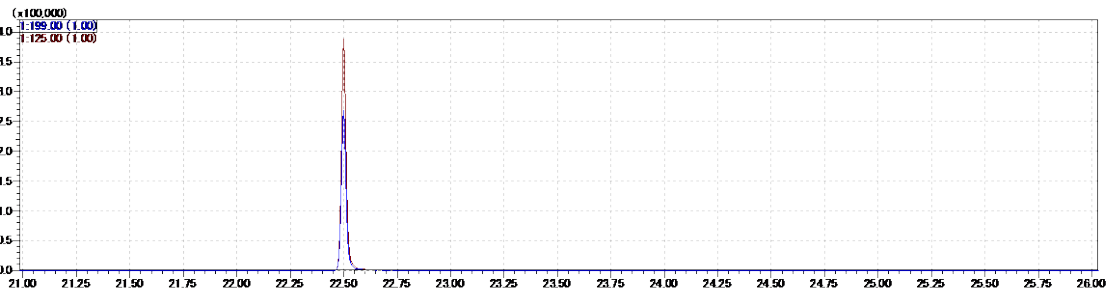


図 2-7 リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

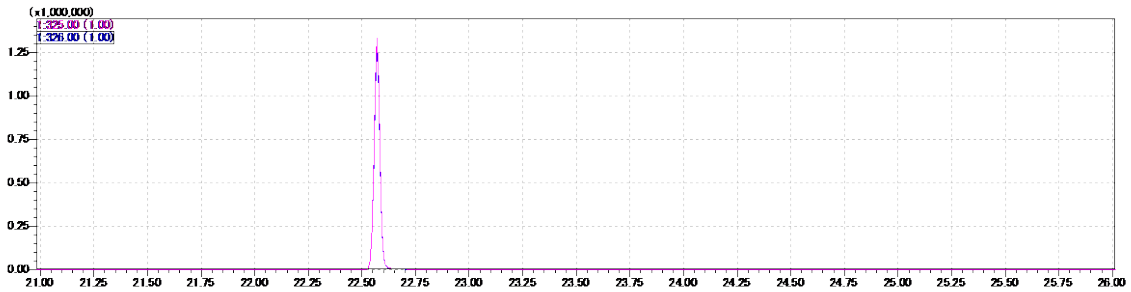


図 2-8 リン酸トリフェニル(TPhP)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

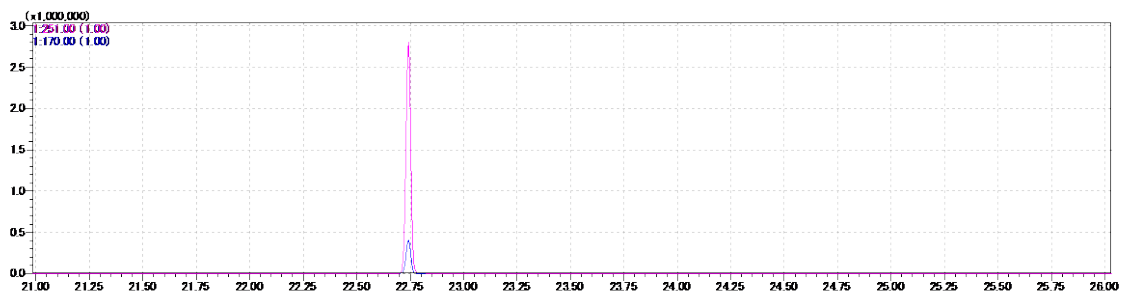


図 2-9 リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

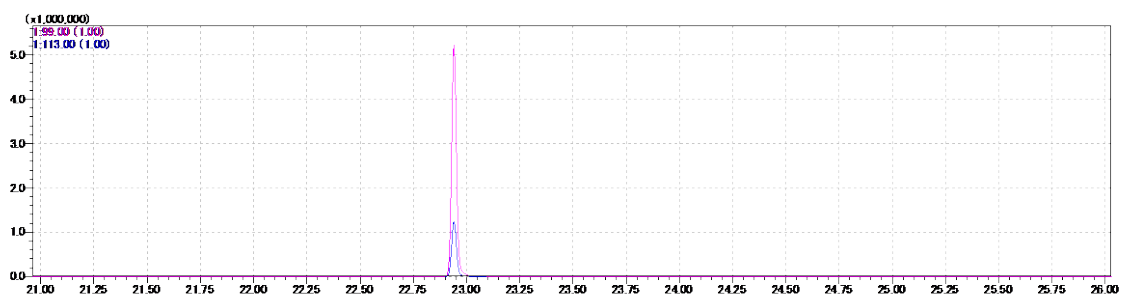


図 2-10 リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

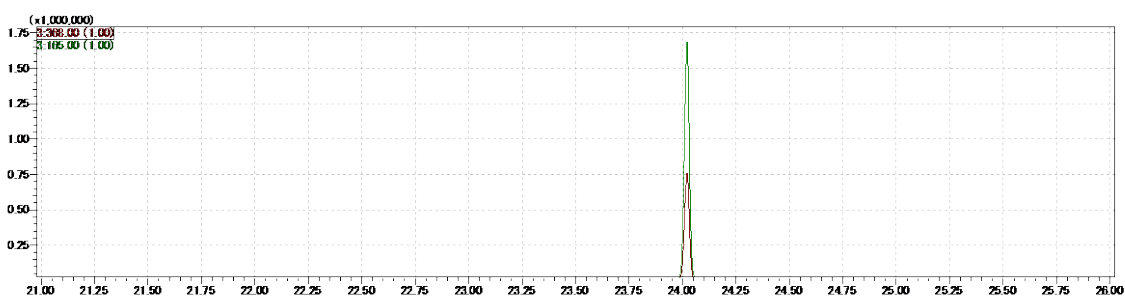


図 2-11 リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

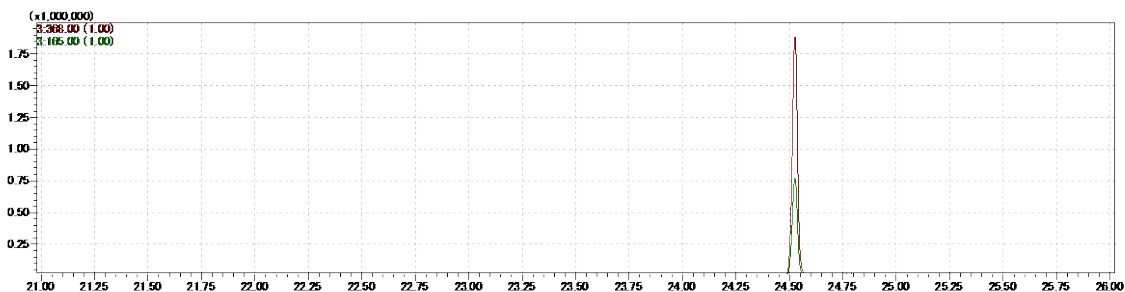


図 2-12 リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

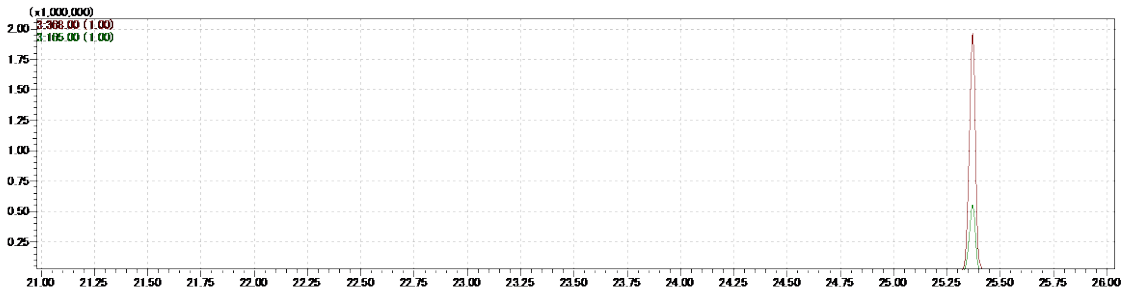


図 2-13 リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

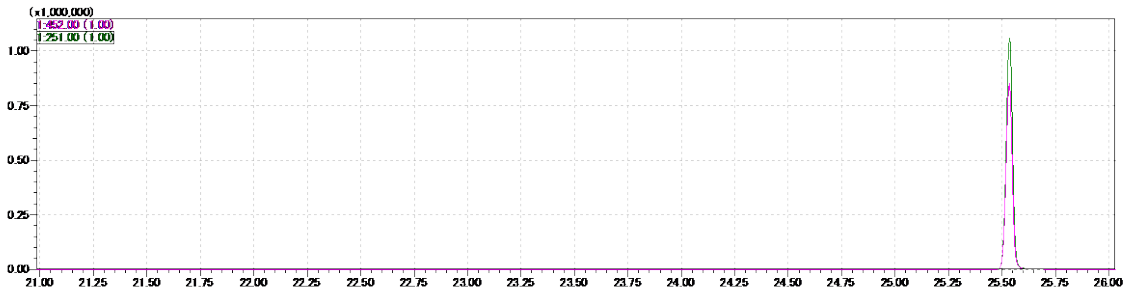


図 2-14 リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

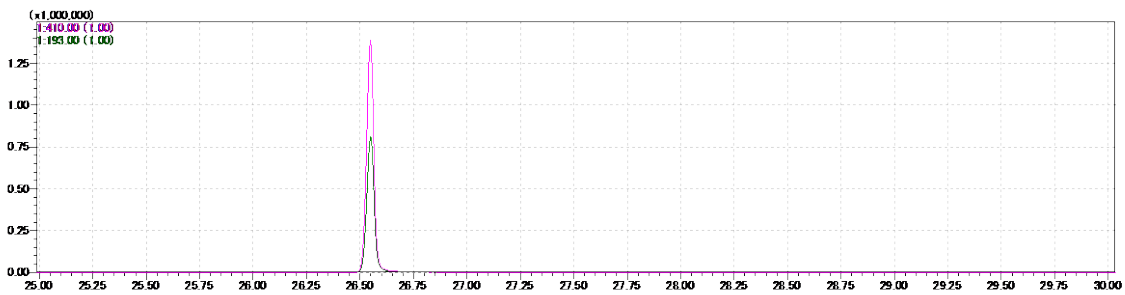


図 2-15 リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPhP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

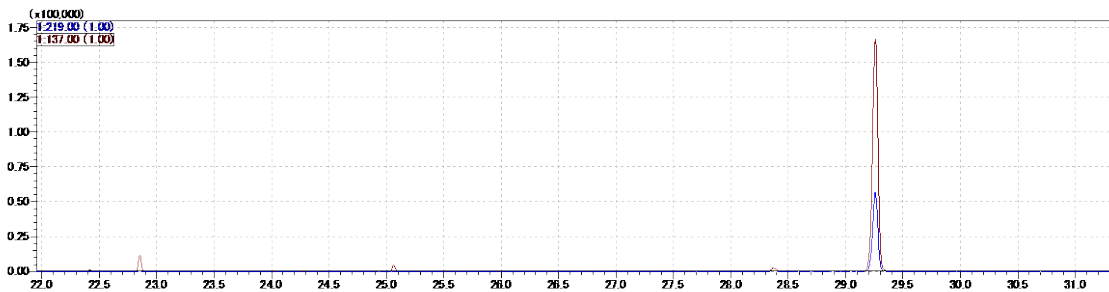


図 2-16 リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル) (TDBPP)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10  $\mu$ g/mL)

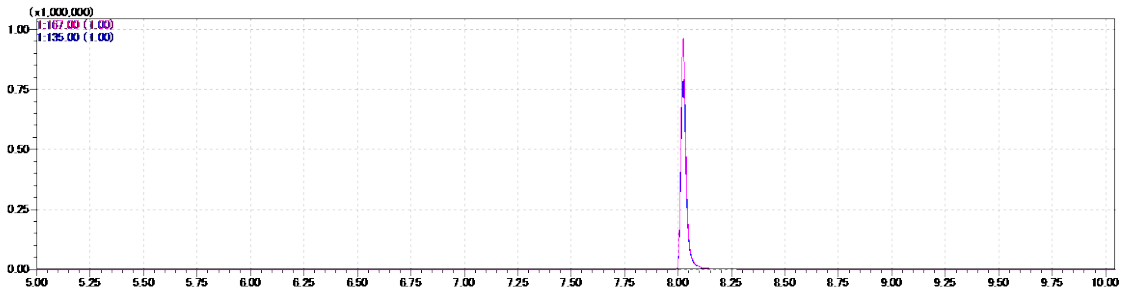


図 2-17 リン酸トリエチル-d<sub>15</sub> (TEP-d<sub>15</sub>)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10 μg/mL)

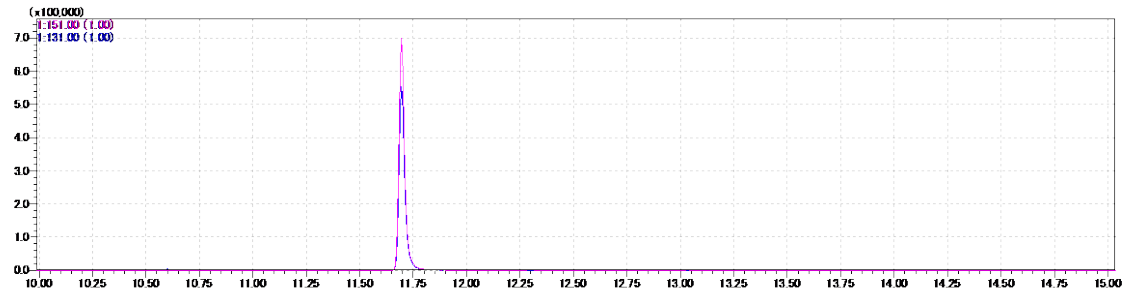


図 2-18 リン酸トリプロピル-d<sub>21</sub> (TPrP-d<sub>21</sub>)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10 μg/mL)

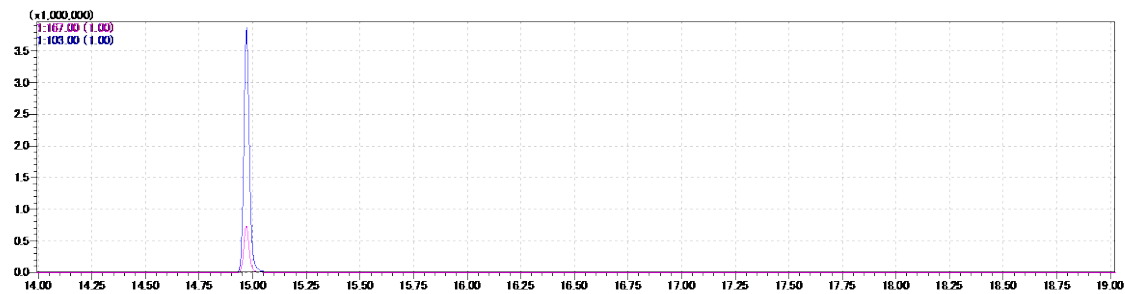


図 2-19 リン酸トリブチル-d<sub>27</sub> (TBP-d<sub>27</sub>)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10 μg/mL)

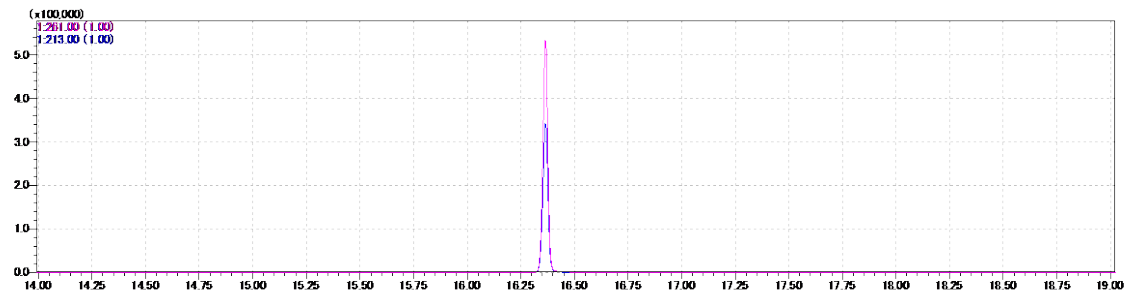


図 2-20 リン酸トリス(2-クロロエチル)-d<sub>12</sub> (TCEP-d<sub>12</sub>)の SIM クロマトグラム  
(GC-MS/MS、10 μg/mL)

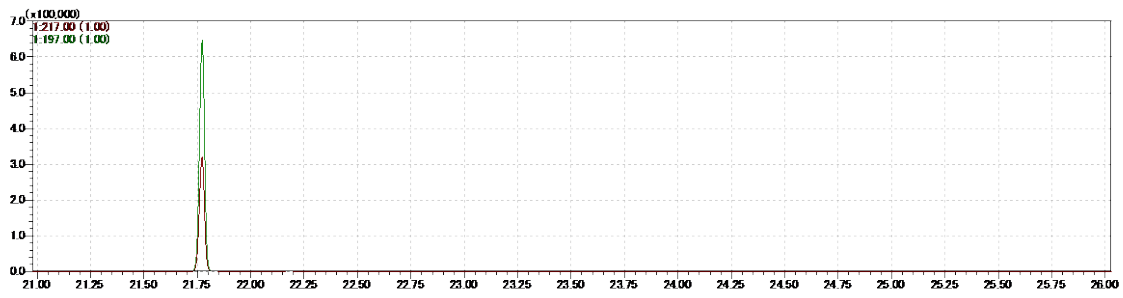


図 2-21 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d<sub>15</sub> (TDCPP-d<sub>15</sub>)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10 μg/mL)

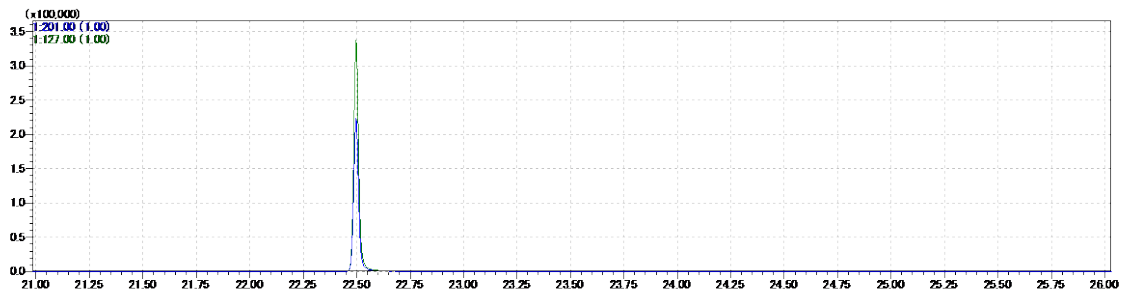


図 2-22 リン酸トリス(2-ブトキシエチル)-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> (TBEP-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10 μg/mL)

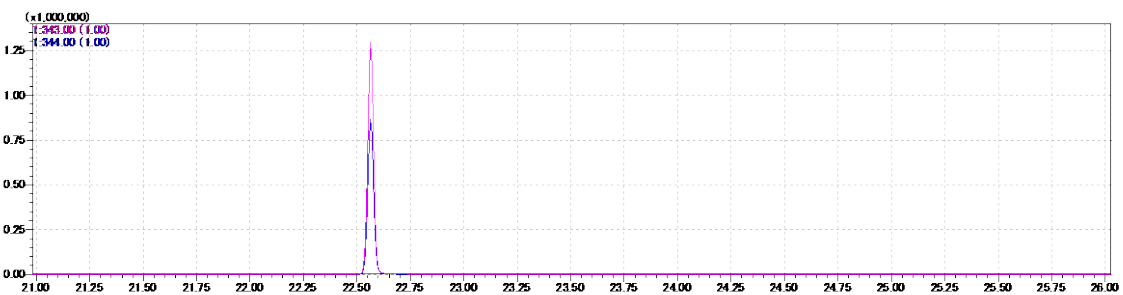


図 2-23 リン酸トリフェニル-<sup>13</sup>C<sub>18</sub> (TPhP-<sup>13</sup>C<sub>18</sub>)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10 μg/mL)

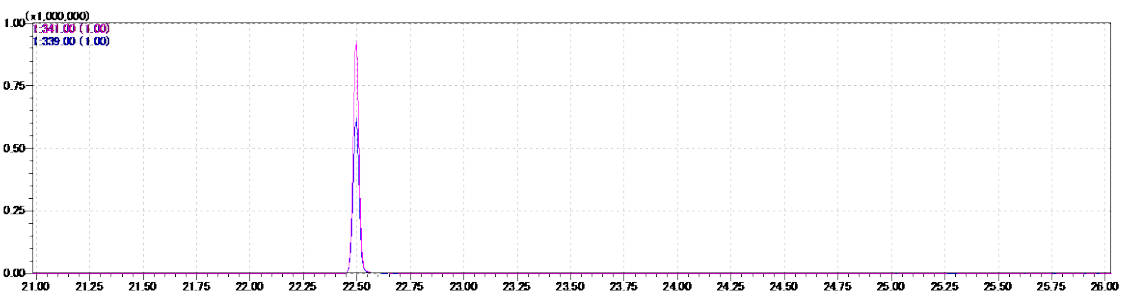


図 2-24 リン酸トリフェニル-d<sub>15</sub> (TPhP-d<sub>15</sub>)の SIM クロマトグラム (GC-MS/MS、10 μg/mL)

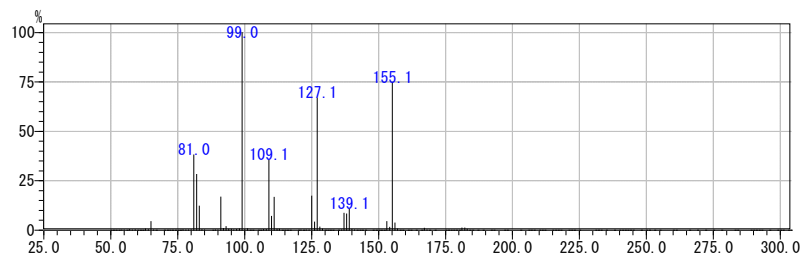


図 3-1 リン酸トリエチル(TEP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

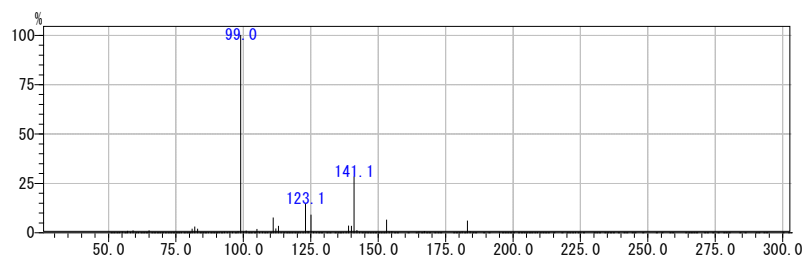


図 3-2 リン酸トリプロピル(TPrP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

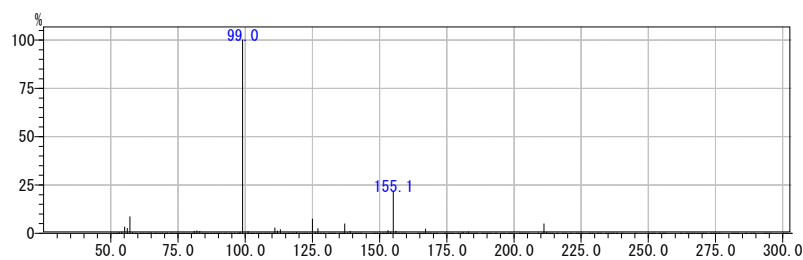


図 3-3 リン酸トリブチル(TBP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

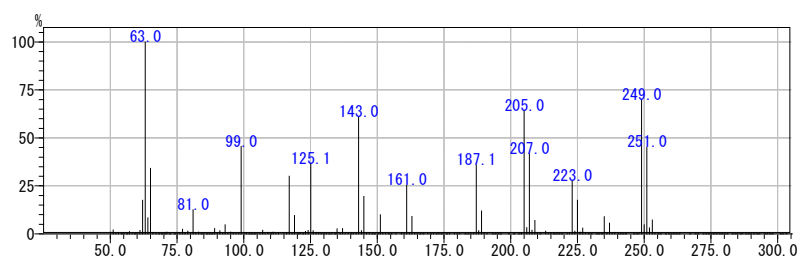


図 3-4 リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)



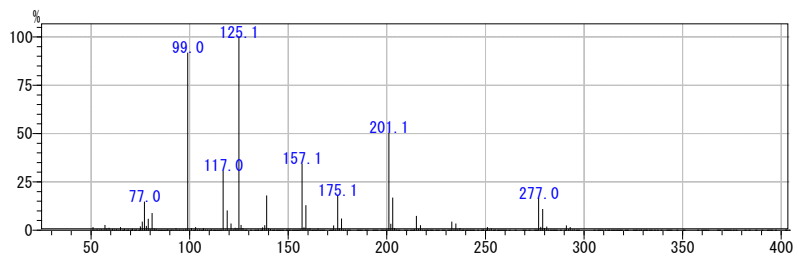


図 3-5 リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

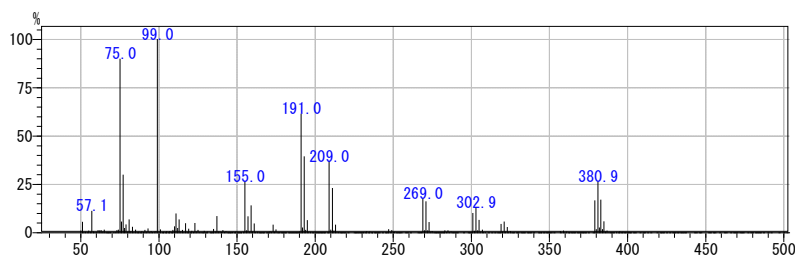


図 3-6 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

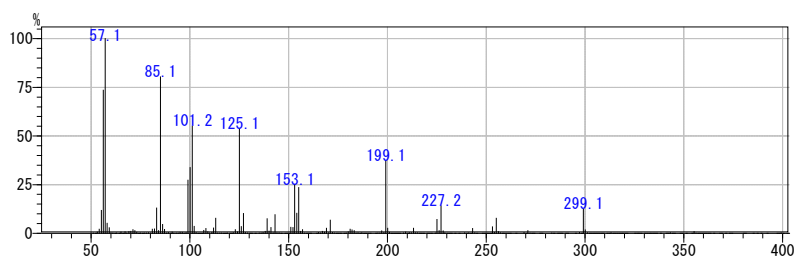


図 3-7 リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

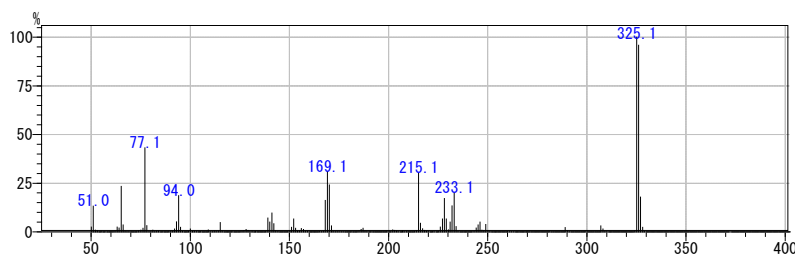


図 3-8 リン酸トリフェニル(TPhP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

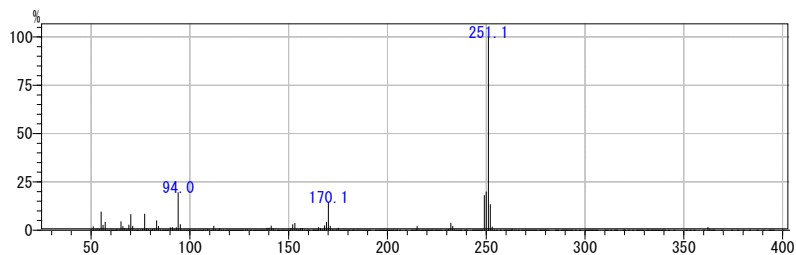


図 3-9 リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPPhP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

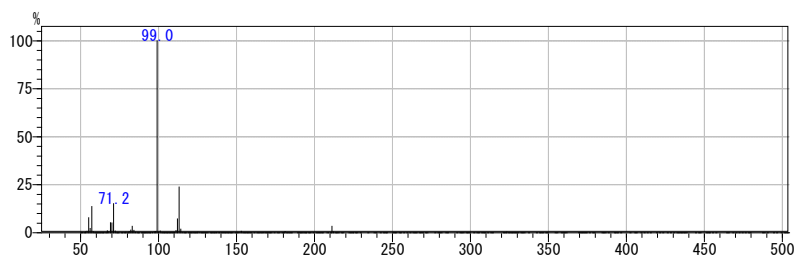


図 3-10 リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

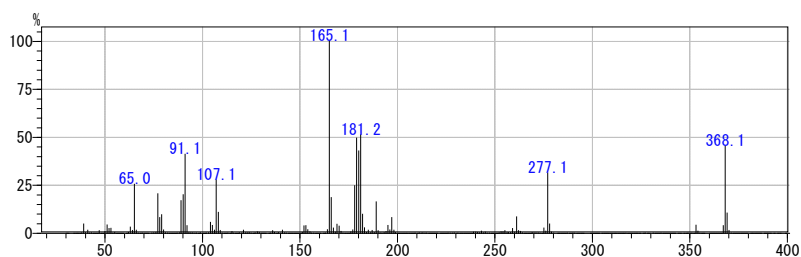


図 3-11 リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

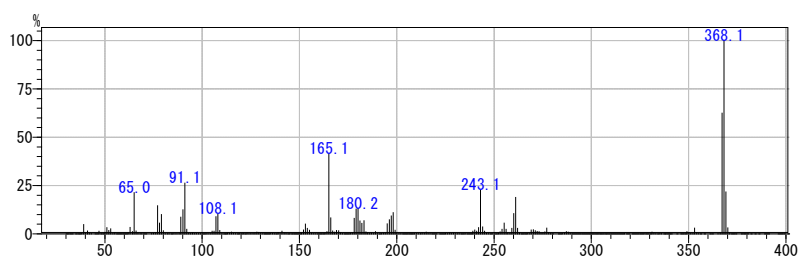


図 3-12 リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

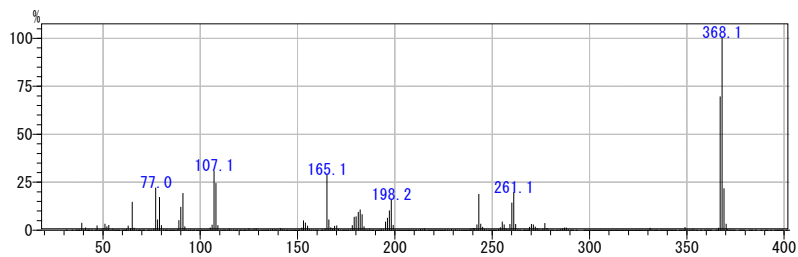


図 3-13 リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

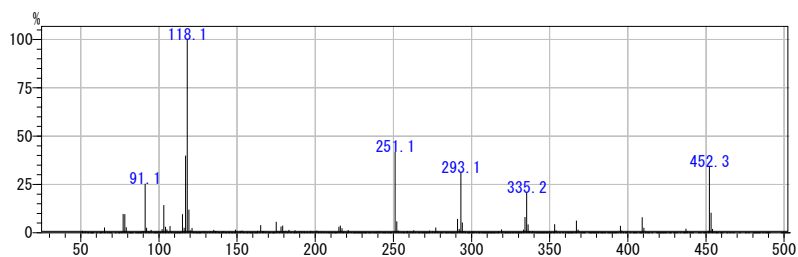


図 3-14 リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

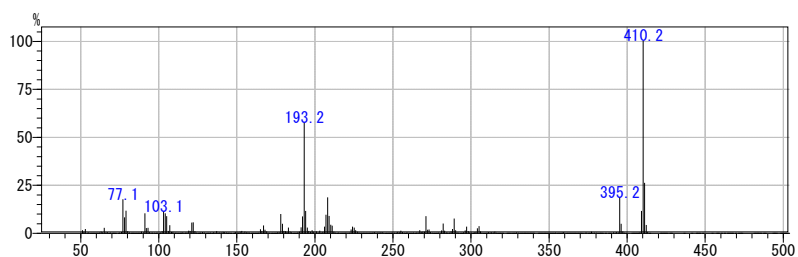


図 3-15 リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPhP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

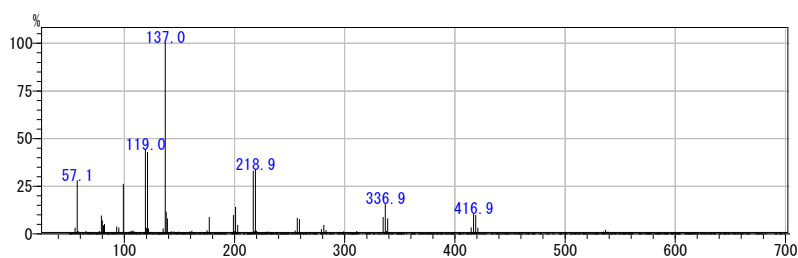


図 3-16 リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル) (TDBPP)の MS スペクトル(GC-MS/MS)

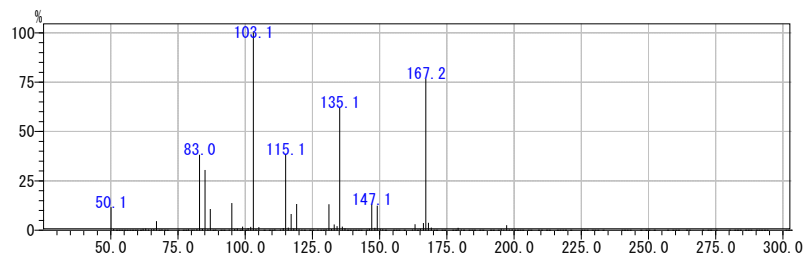


図 3-17 リン酸トリエチル-d<sub>15</sub> (TEP-d<sub>15</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

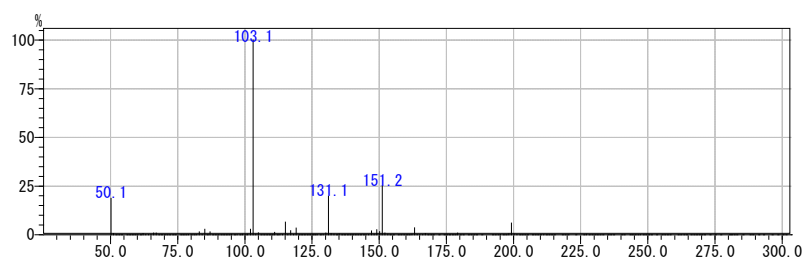


図 3-18 リン酸トリプロピル-d<sub>21</sub> (TPrP-d<sub>21</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

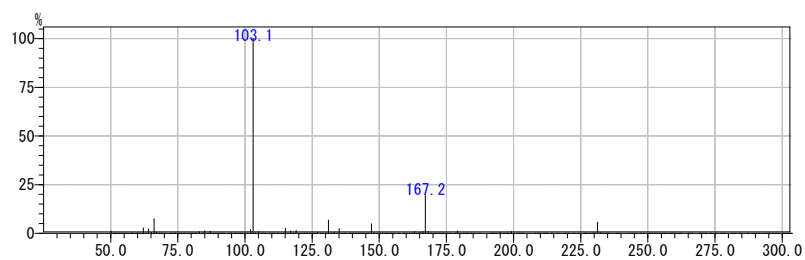


図 3-19 リン酸トリブチル-d<sub>27</sub> (TBP-d<sub>27</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

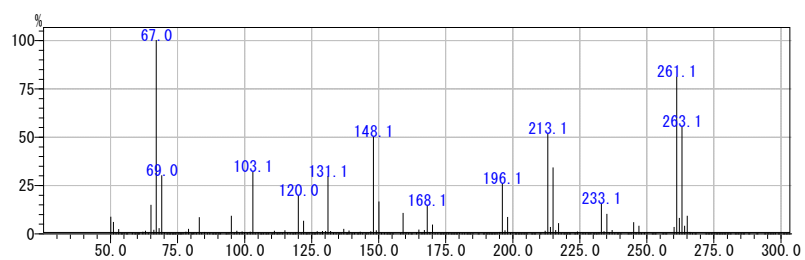


図 3-20 リン酸トリス(2-クロロエチル)-d<sub>12</sub> (TCEP-d<sub>12</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

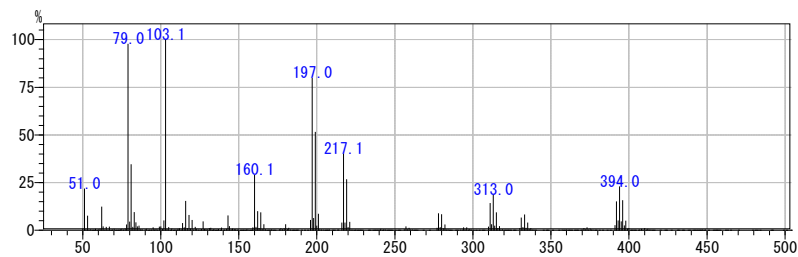


図 3-21 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d<sub>15</sub> (TDCPP-d<sub>15</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

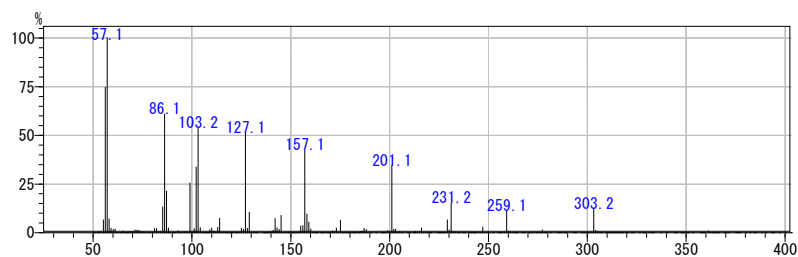


図 3-22 リン酸トリス(2-ブトキシエチル)-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> (TBEP-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

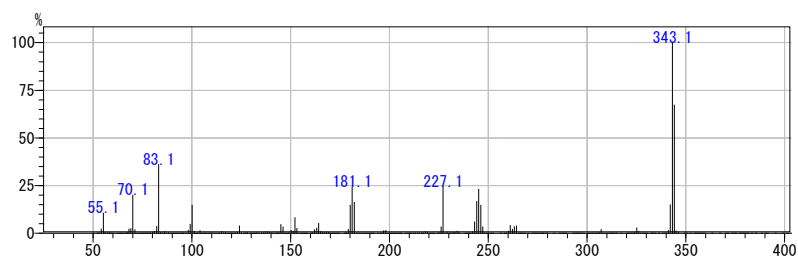


図 3-23 リン酸トリフェニル-<sup>13</sup>C<sub>18</sub> (TPhP-<sup>13</sup>C<sub>18</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

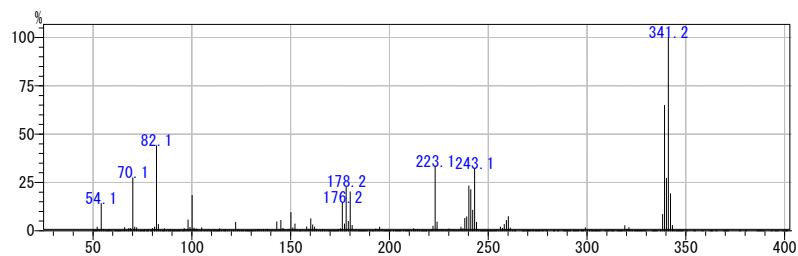


図 3-24 リン酸トリフェニル-d<sub>15</sub> (TPhP-d<sub>15</sub>)の MS スペクトル (GC-MS/MS)

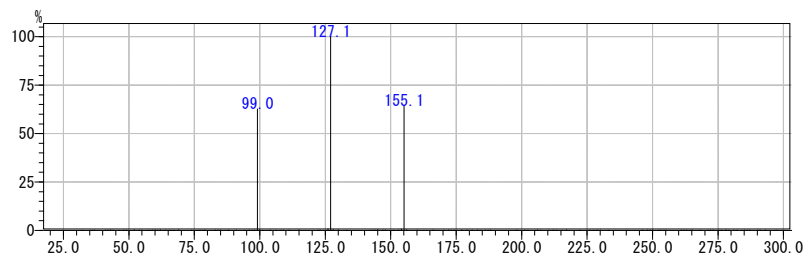


図 4-1 リン酸トリエチル(TEP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 155, コリジョンエネルギー; 5eV, GC-MS/MS)

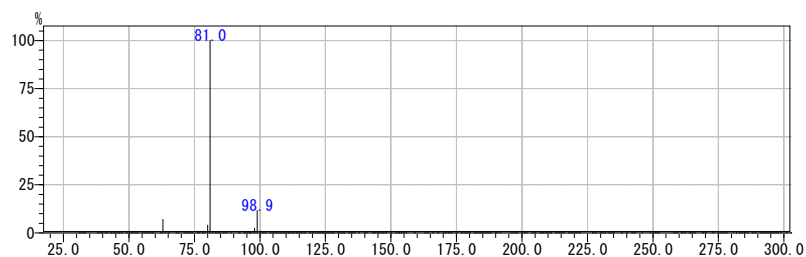


図 4-2 リン酸トリプロピル(TPrP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 99, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

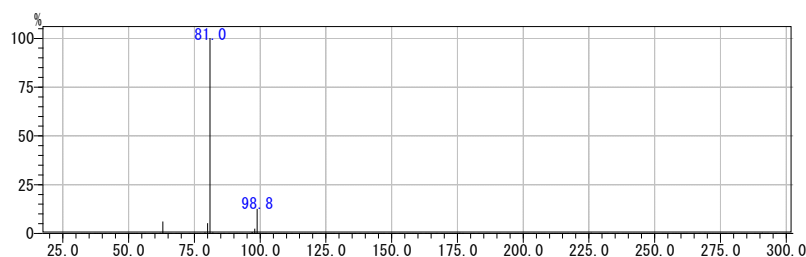


図 4-3 リン酸トリブチル(TBP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 99, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

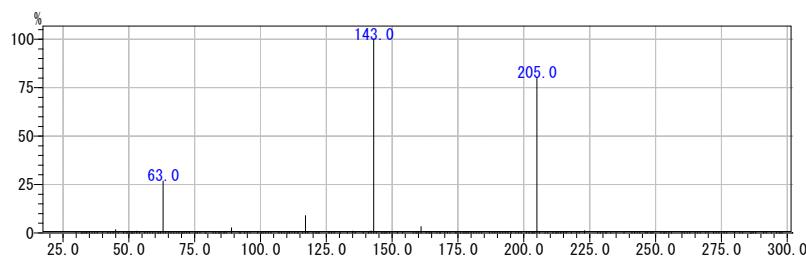


図 4-4 リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 205, コリジョンエネルギー; 5eV, GC-MS/MS)

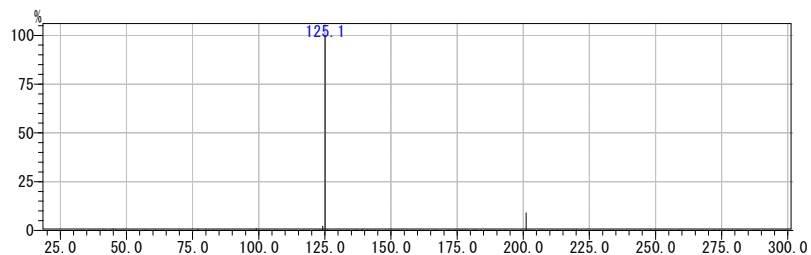


図 4-5 リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 201, コリジョンエネルギー; 5eV, GC-MS/MS)

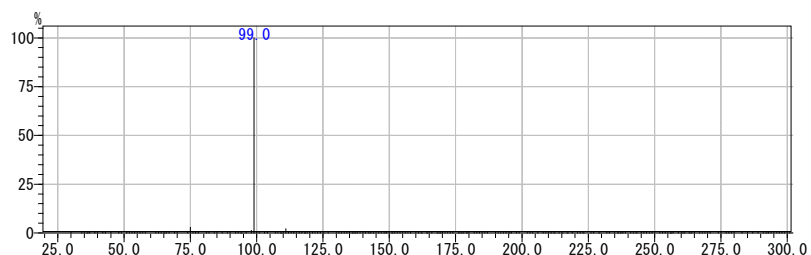


図 4-6 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDC)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 209, コリジョンエネルギー; 10eV, GC-MS/MS)

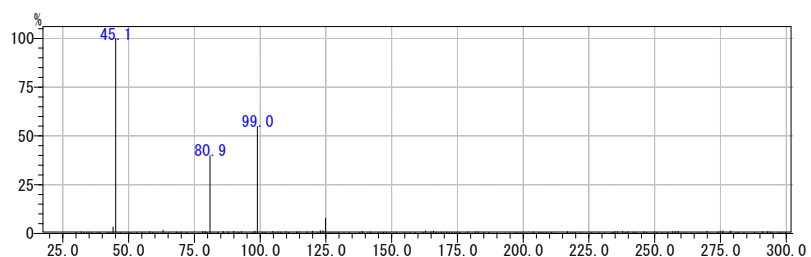


図 4-7 リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBE)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 125, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

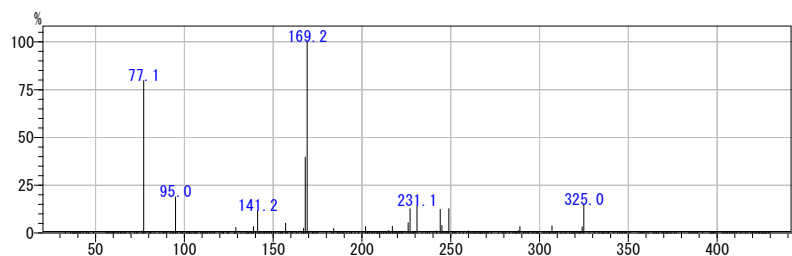


図 4-8 リン酸トリフェニル(TPhP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 325, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

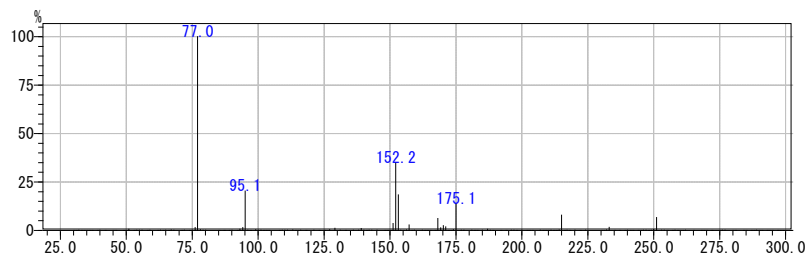


図 4-9 リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 251, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

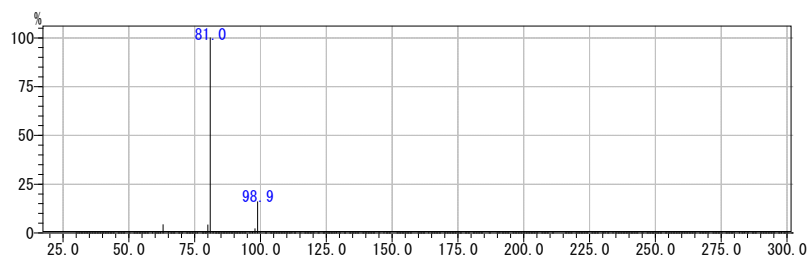


図 4-10 リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 99, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

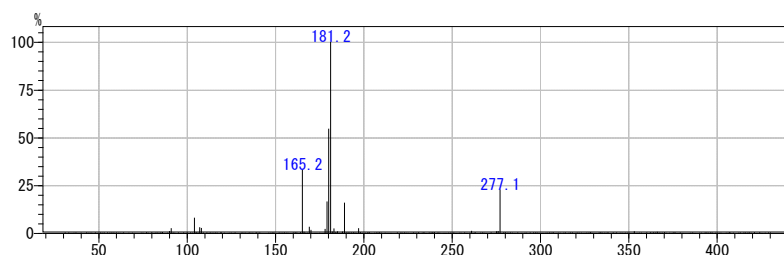


図 4-11 リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 368, コリジョンエネルギー; 10eV, GC-MS/MS)

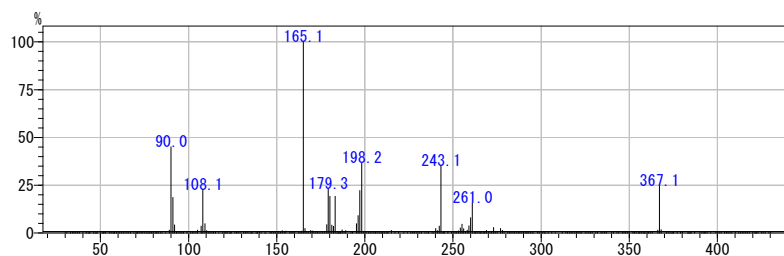


図 4-12 リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 368, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)



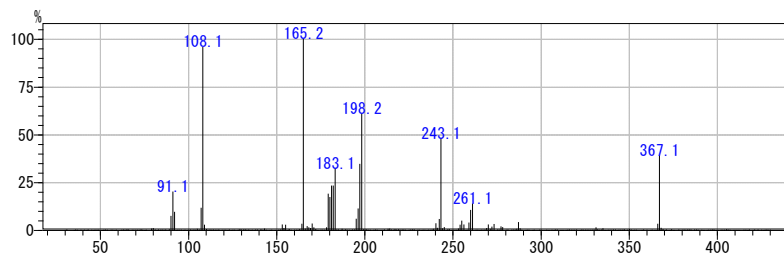


図 4-13 リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 368, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

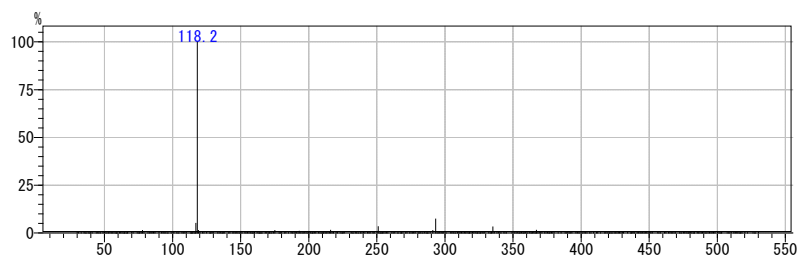


図 4-14 リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 452, コリジョンエネルギー; 15eV, GC-MS/MS)

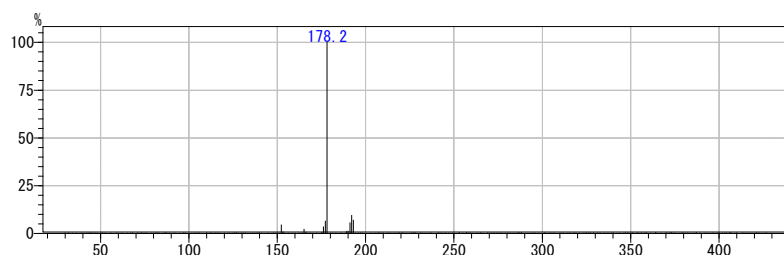


図 4-15 リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPPhP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 193, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

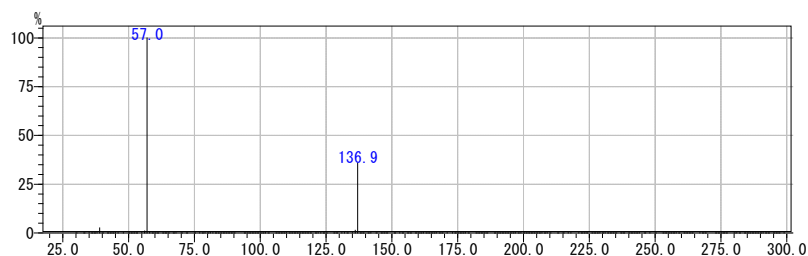


図 4-16 リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル) (TDBPP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 137, コリジョンエネルギー; 10eV, GC-MS/MS)

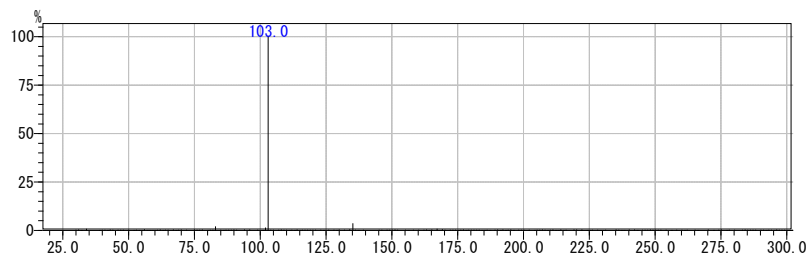


図 4-17 リン酸トリエチル-d<sub>15</sub> (TEP-d<sub>15</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 167, コリジョンエネルギー; 15eV, GC-MS/MS)

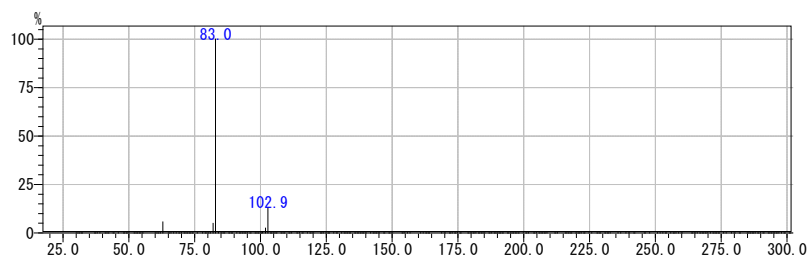


図 4-18 リン酸トリプロピル-d<sub>21</sub> (TPrP-d<sub>21</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 103, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

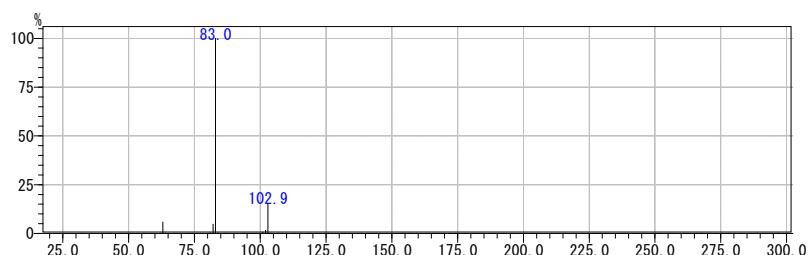


図 4-19 リン酸トリブチル-d<sub>27</sub> (TBP-d<sub>27</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 103, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

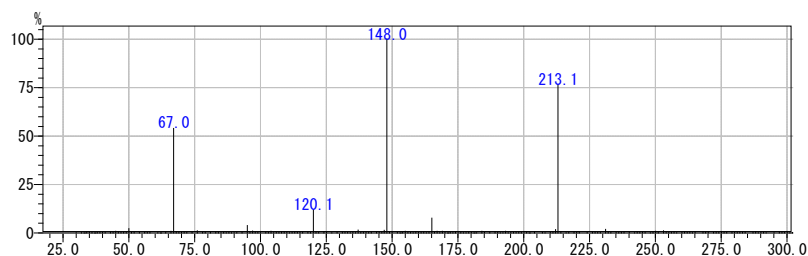


図 4-20 リン酸トリス(2-クロロエチル)-d<sub>12</sub> (TCEP-d<sub>12</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 213, コリジョンエネルギー; 5eV, GC-MS/MS)

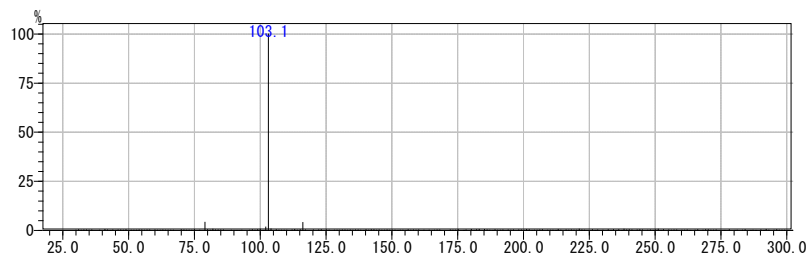


図 4-21 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d<sub>15</sub> (TDCPP-d<sub>15</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 217, コリジョンエネルギー; 10eV, GC-MS/MS)

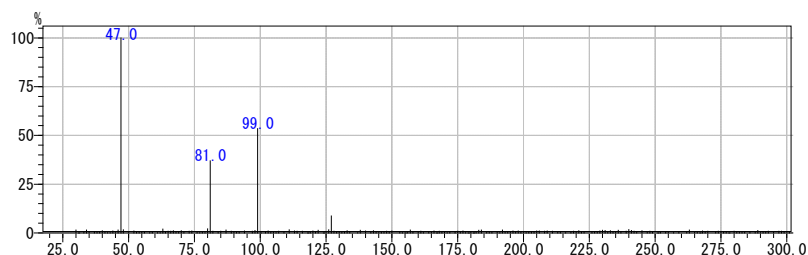


図 4-22 リン酸トリス(2-ブトキシエチル)-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> (TBEP-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 127, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

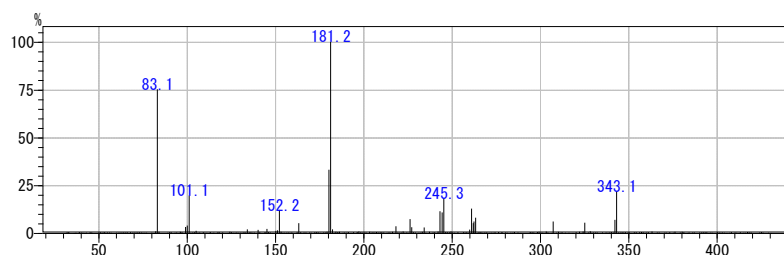


図 4-23 リン酸トリフェニル-<sup>13</sup>C<sub>18</sub> (TPhP-<sup>13</sup>C<sub>18</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 343, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

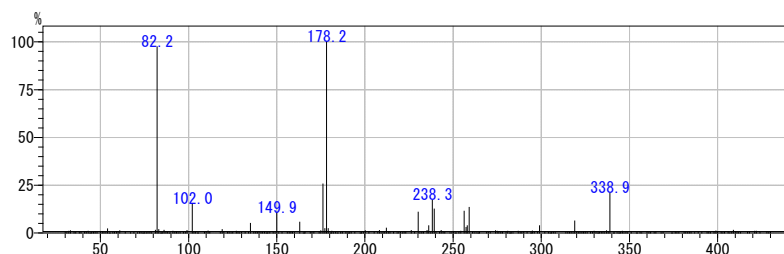


図 4-24 リン酸トリフェニル-d<sub>15</sub> (TPhP-d<sub>15</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 339, コリジョンエネルギー; 20eV, GC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_16 962 (1.655)

MS2 ES+  
3.99e7

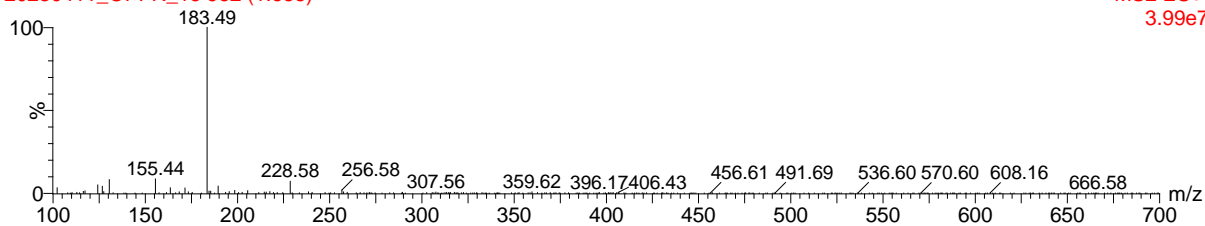


図 5-1 リン酸トリエチル(TEP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_15 1945 (3.346)

MS2 ES+  
2.11e7

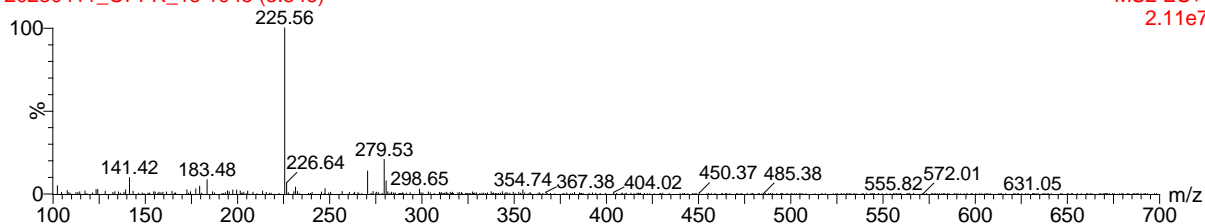


図 5-2 リン酸トリプロピル(TPrP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_14 4429 (7.620)

MS2 ES+  
1.98e7

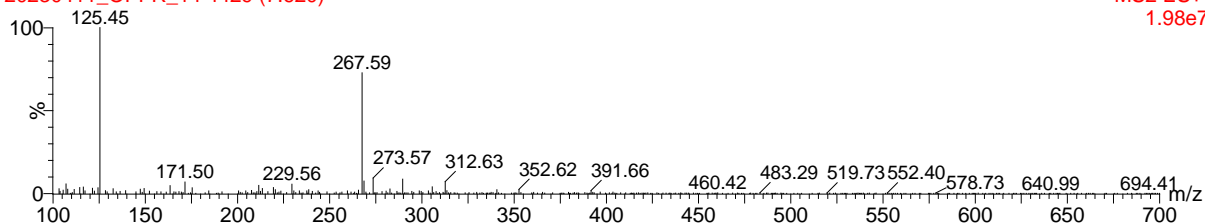


図 5-3 リン酸トリブチル(TBP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_03 1066 (1.834)

MS2 ES+  
1.50e7

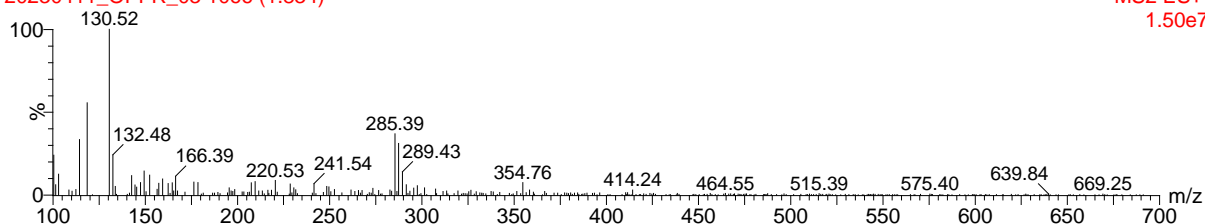


図 5-4 リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_06 1929 (3.319)

MS2 ES+  
4.65e6

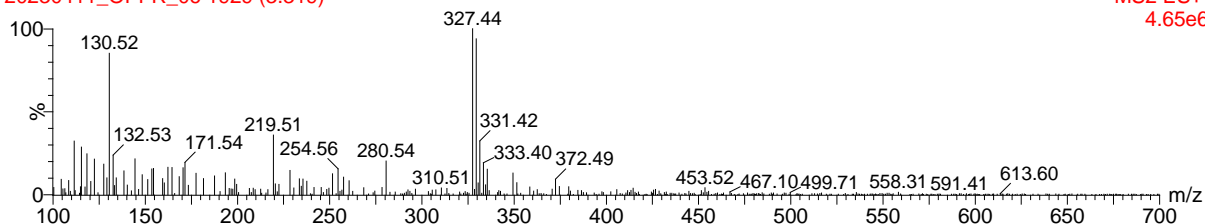


図 5-5 リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCPP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_05 3257 (5.603)

MS2 ES+  
5.44e6

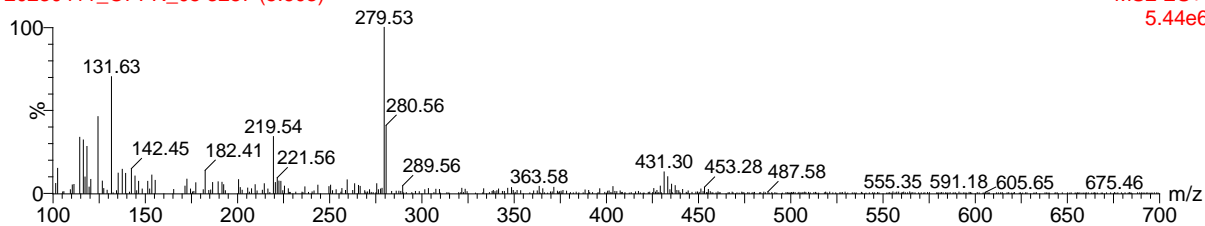


図 5-6 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_13 5133 (8.831)

MS2 ES+  
3.80e6

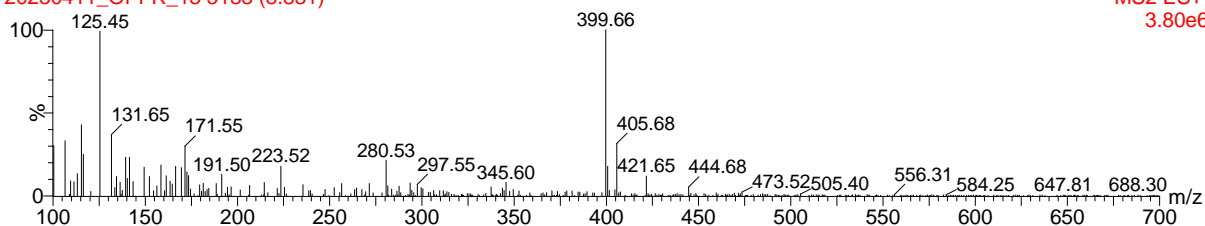


図 5-7 リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_10 3342 (5.750)

MS2 ES+  
1.30e7

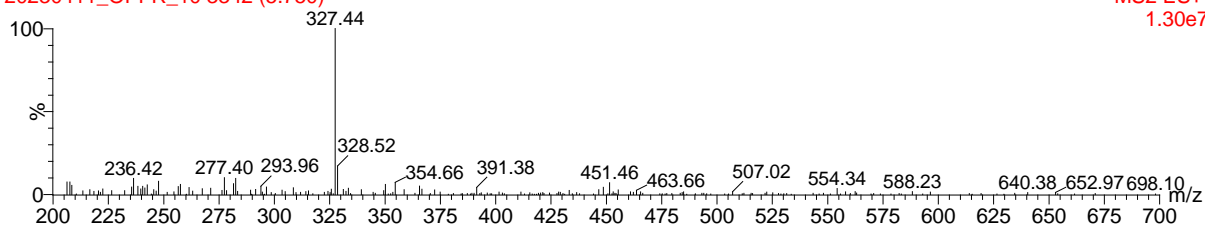


図 5-8 リン酸トリフェニル(TPhP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230420\_OPFR\_29 7231 (12.440)

MS2 ES+  
1.67e9

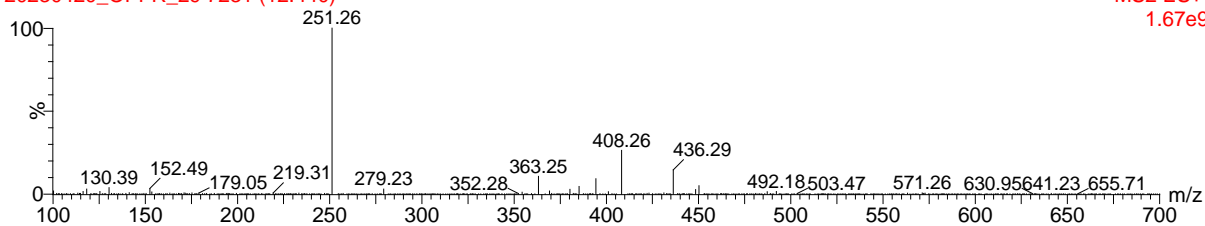


図 5-9 リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_04 12794 (22.011)

MS2 ES+  
4.08e6

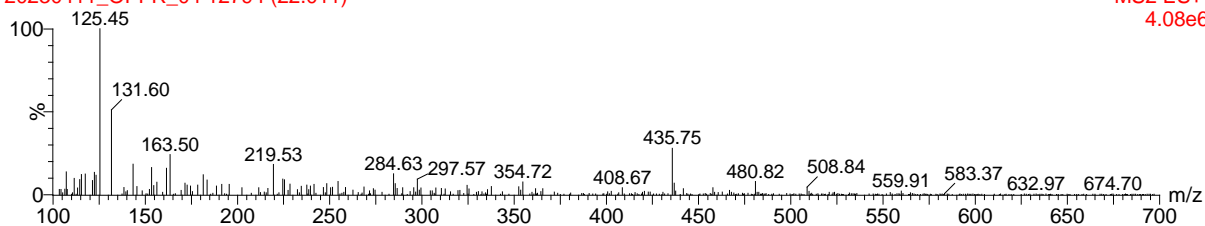


図 5-10 リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_09 6045 (10.400)

MS2 ES+  
6.08e6

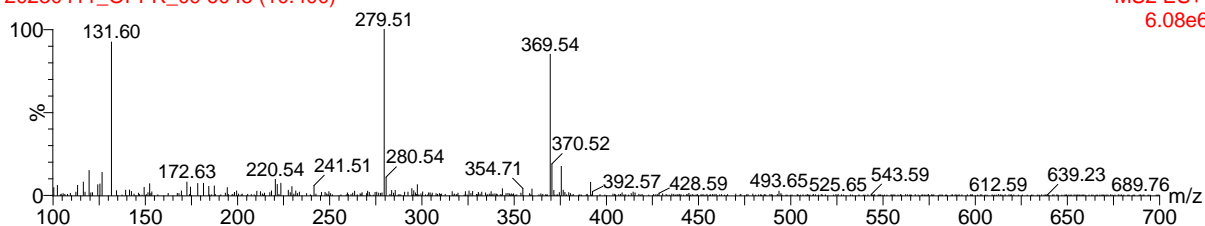


図 5-11 リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_08 6230 (10.718)

MS2 ES+  
5.33e6

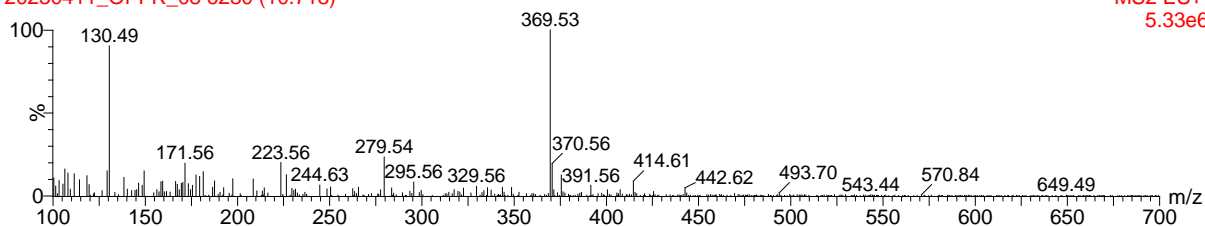


図 5-12 リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_07 6293 (10.826)

MS2 ES+  
5.25e6

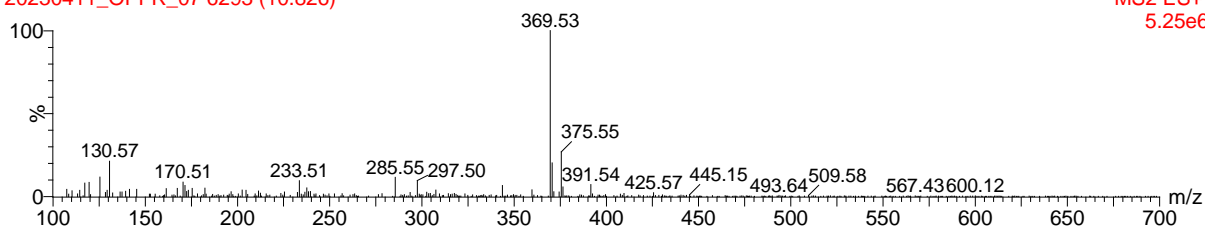


図 5-13 リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_02 9517 (16.373)

MS2 ES+  
3.90e6

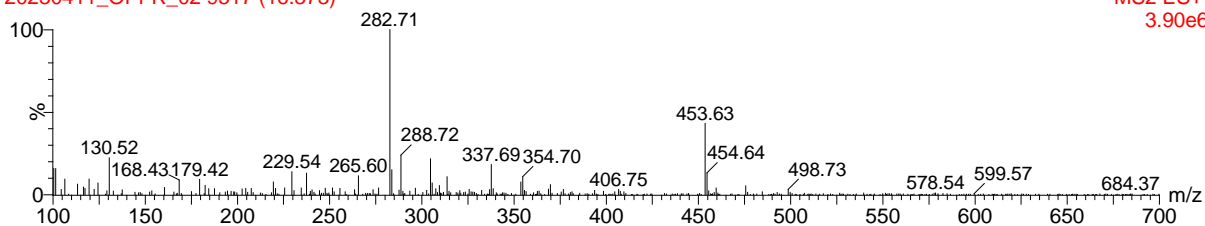


図 5-14 リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_01 9150 (15.741)

MS2 ES+  
7.92e6

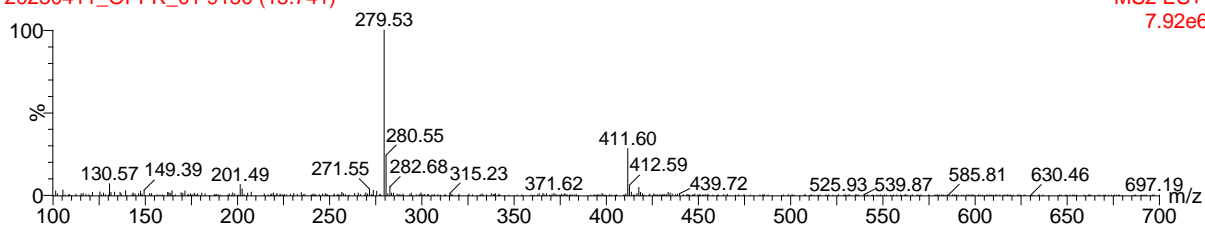


図 5-15 リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPhP)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230420\_OPFR\_30 4029 (6.931)

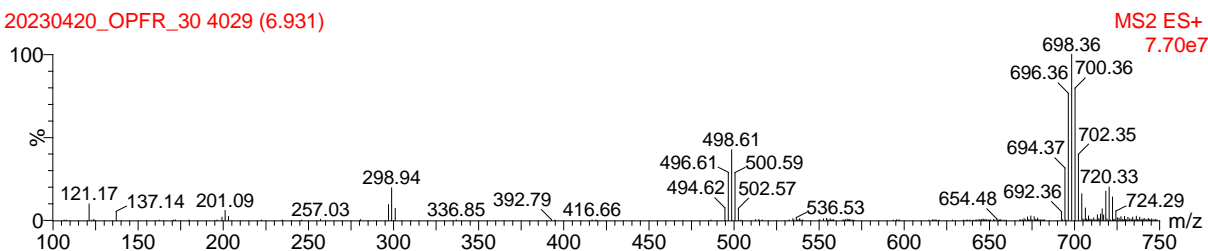


図 5-16 リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル) (TDBPP)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_21 968 (1.665)

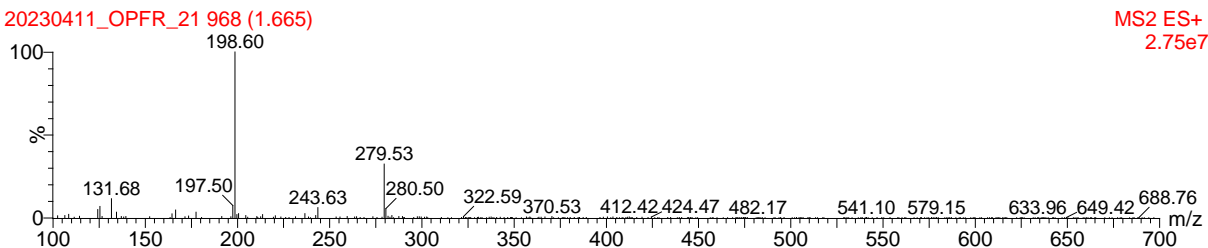


図 5-17 リン酸トリエチル-d<sub>15</sub> (TEP-d<sub>15</sub>)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_20 1902 (3.272)

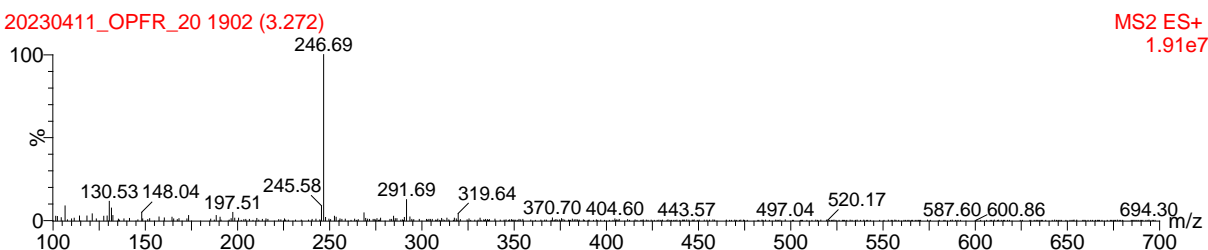


図 5-18 リン酸トリプロピル-d<sub>21</sub> (TPrP-d<sub>21</sub>)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_19 4286 (7.374)

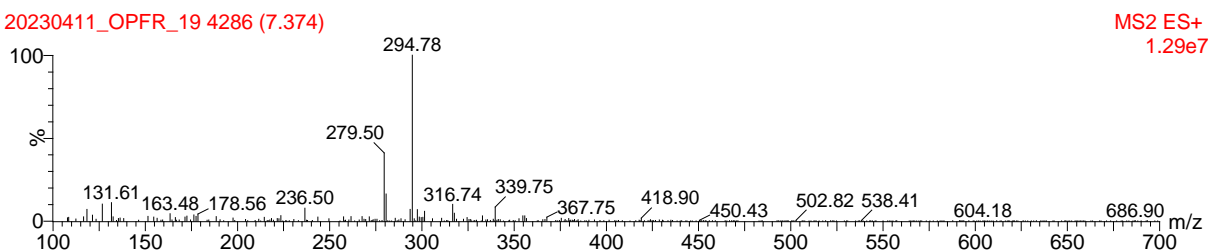


図 5-19 リン酸トリブチル-d<sub>27</sub> (TBP-d<sub>27</sub>)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_18 1055 (1.815)

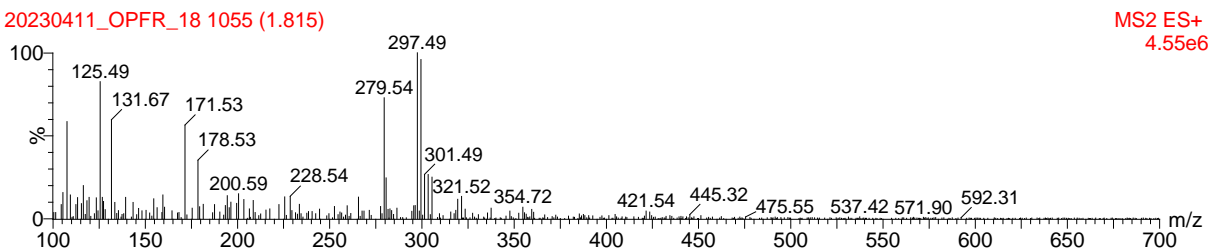


図 5-20 リン酸トリス(2-クロロエチル)-d<sub>12</sub> (TCEP-d<sub>12</sub>)の MS スペクトル(LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_17 3152 (5.423)

MS2 ES+  
3.10e6

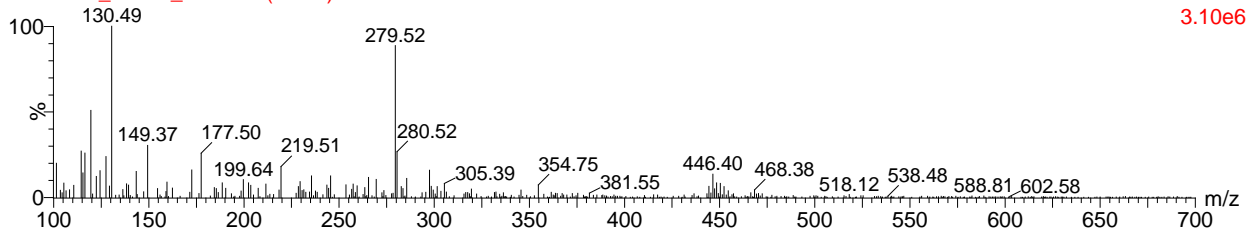


図 5-21 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d<sub>15</sub> (TDCPP-d<sub>15</sub>)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_23 5100 (8.774)

MS2 ES+  
5.04e6

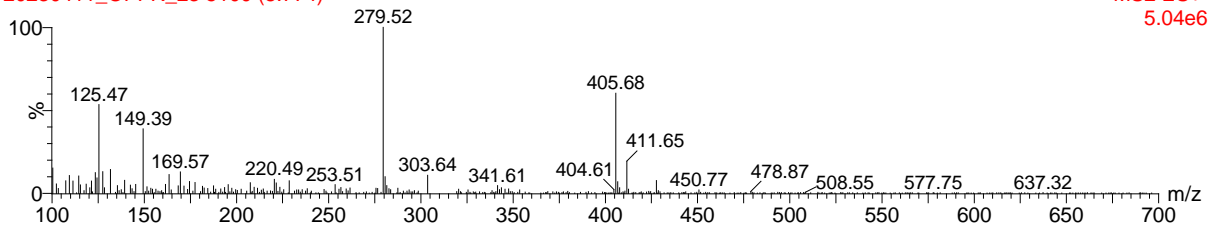


図 5-22 リン酸トリス(2-ブトキシエチル)-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> (TBEP-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_24 3334 (5.736)

MS2 ES+  
8.01e6

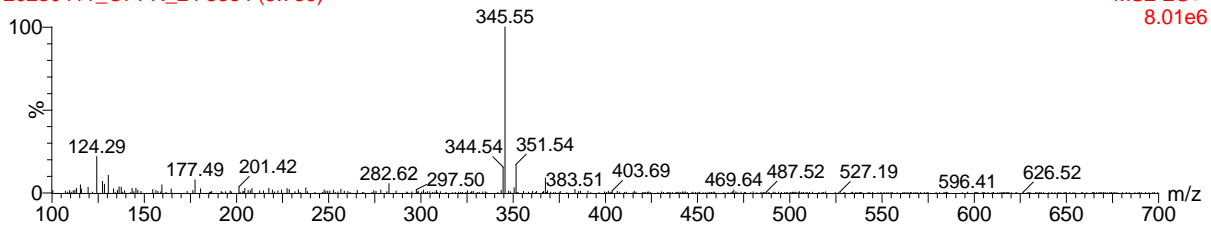


図 5-23 リン酸トリフェニル-<sup>13</sup>C<sub>18</sub> (TPhP-<sup>13</sup>C<sub>18</sub>)の MS スペクトル (LC-MS/MS)

20230411\_OPFR\_22 3177 (5.466)

MS2 ES+  
3.81e6

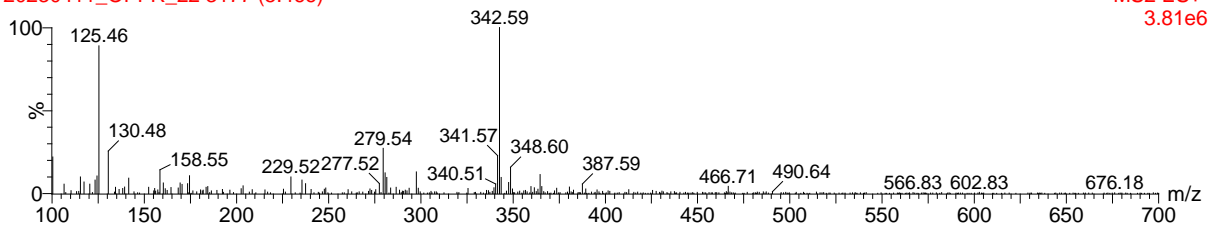


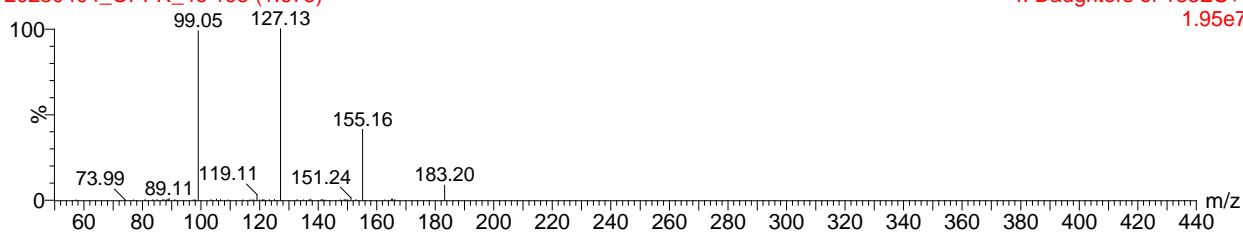
図 5-24 リン酸トリフェニル-d<sub>15</sub> (TPhP-d<sub>15</sub>)の MS スペクトル (LC-MS/MS)



12eV

20230404\_OPFR\_46 195 (1.675)

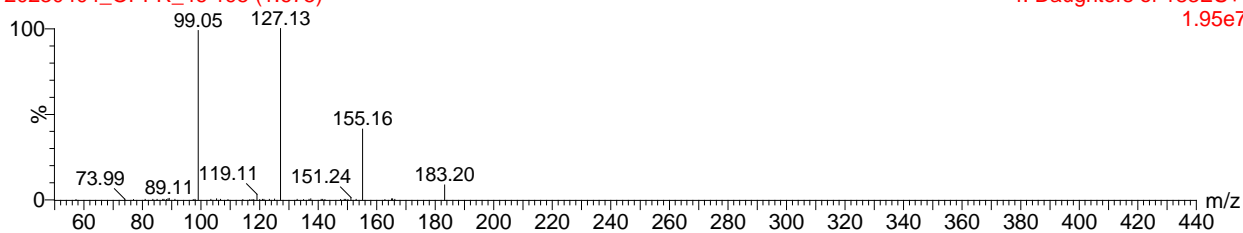
4: Daughters of 183ES+  
1.95e7



16eV

20230404\_OPFR\_46 195 (1.675)

4: Daughters of 183ES+  
1.95e7



8eV

20230404\_OPFR\_46 195 (1.677)

5: Daughters of 183ES+  
1.92e7

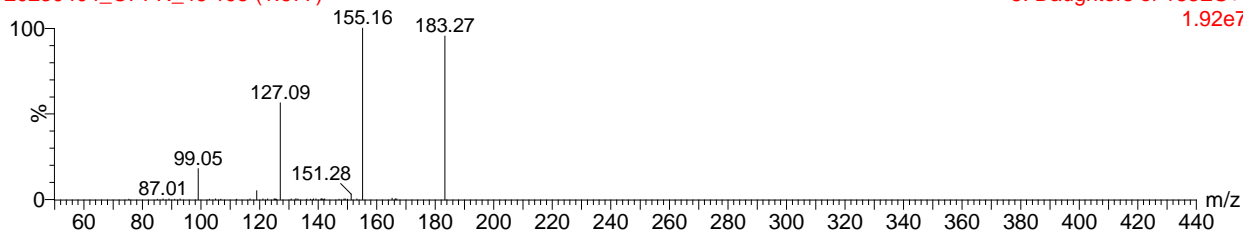


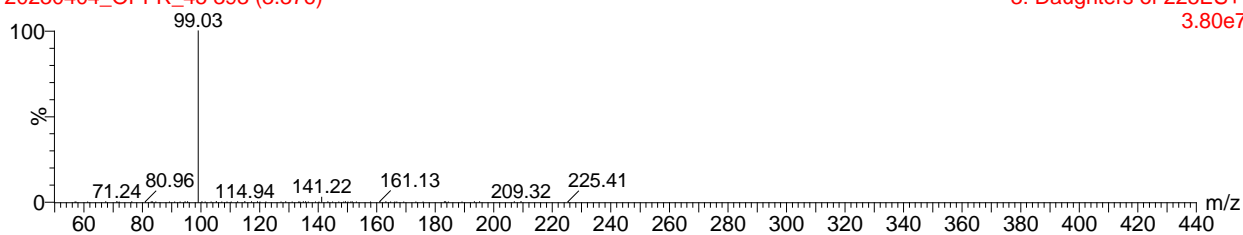
図 6-1 リン酸トリエチル(TEP)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 183.2, コーン電圧; 16V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

18eV

20230404\_OPFR\_45 393 (3.376)

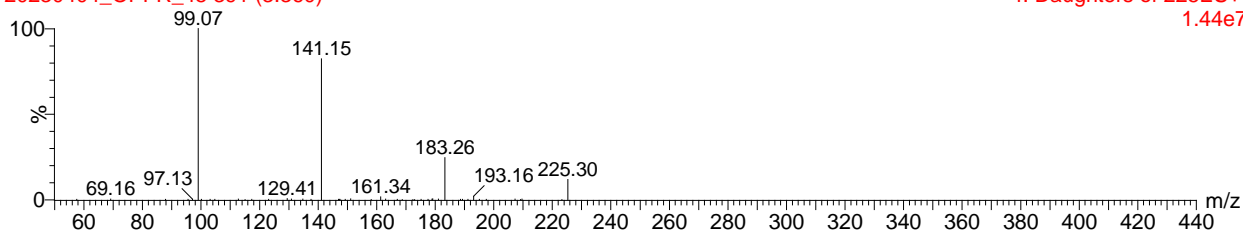
3: Daughters of 225ES+  
3.80e7



10eV

20230404\_OPFR\_45 391 (3.360)

4: Daughters of 225ES+  
1.44e7



8eV

20230404\_OPFR\_45 391 (3.362)

5: Daughters of 225ES+  
9.24e6

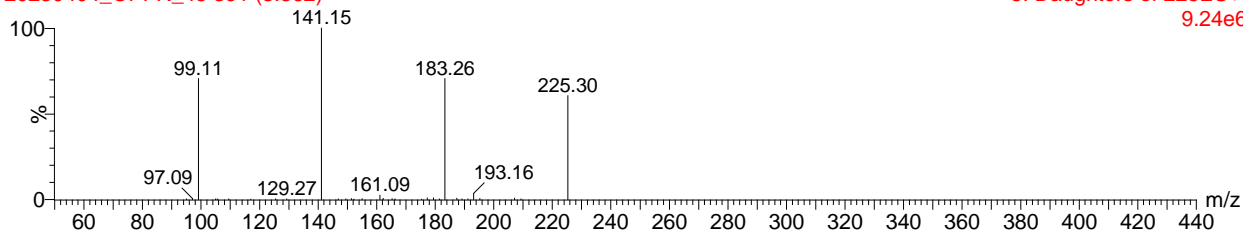


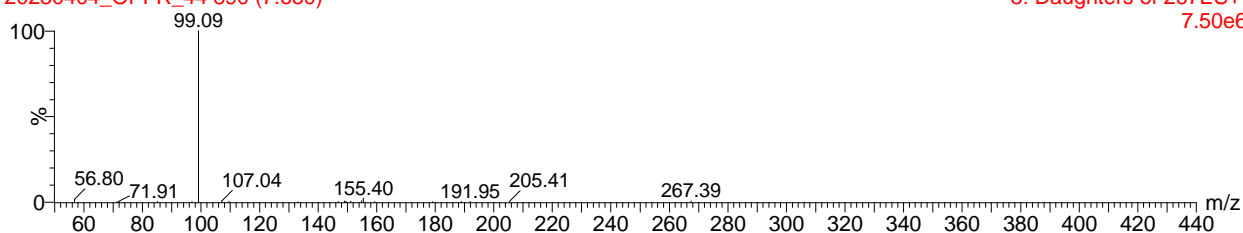
図 6-2 リン酸トリプロピル(TPrP)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 225.3, コーン電圧; 22V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

18eV

20230404\_OPFR\_44 890 (7.650)

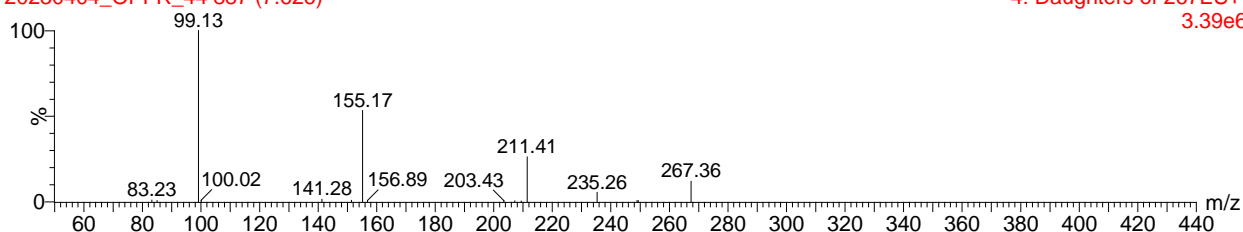
3: Daughters of 267ES+  
7.50e6



10eV

20230404\_OPFR\_44 887 (7.626)

4: Daughters of 267ES+  
3.39e6



8eV

20230404\_OPFR\_44 888 (7.636)

5: Daughters of 267ES+  
2.03e6

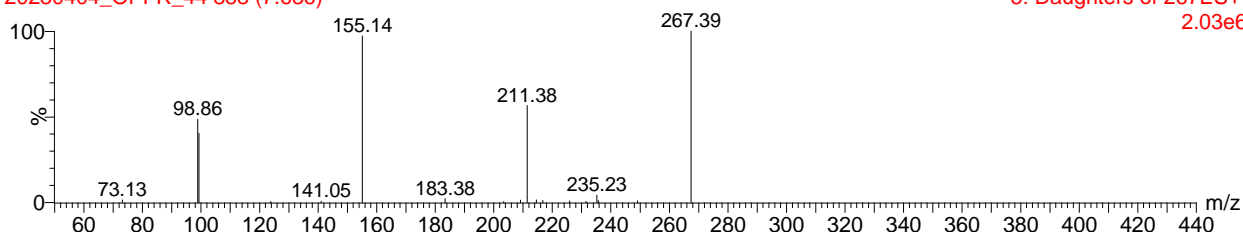


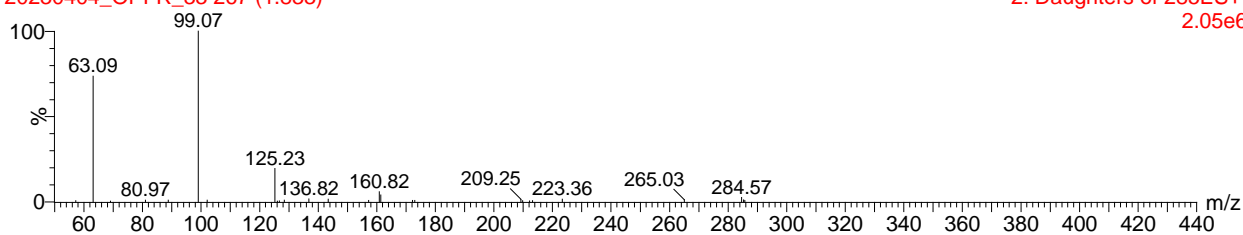
図 6-3 リン酸トリブチル(TBP)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 267.1, コーン電圧;30V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

24eV

20230404\_OPFR\_33 267 (1.833)

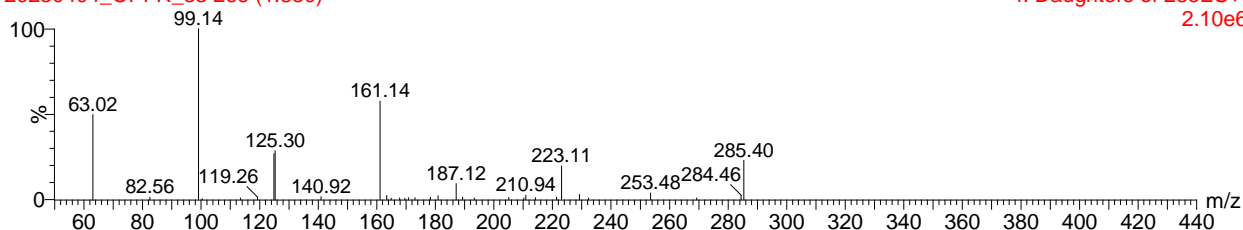
2: Daughters of 285ES+  
2.05e6



18eV

20230404\_OPFR\_33 266 (1.830)

4: Daughters of 285ES+  
2.10e6



14eV

20230404\_OPFR\_33 266 (1.828)

3: Daughters of 285ES+  
1.58e6

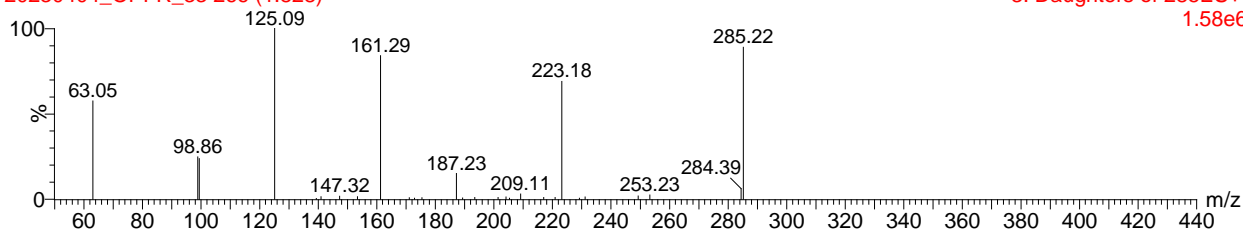
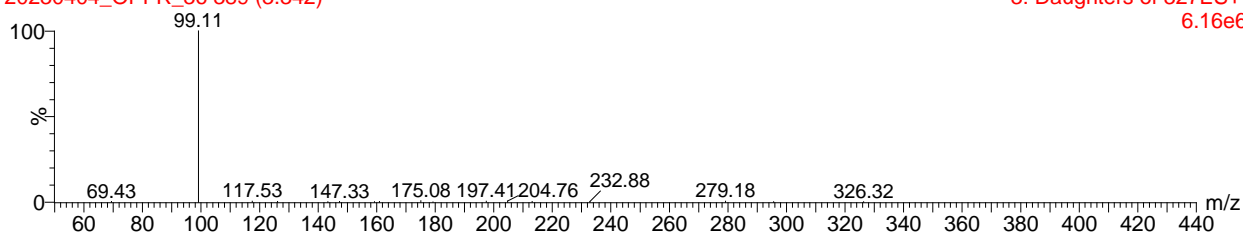


図 6-4 リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 285.0, コーン電圧; 32V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

24eV

20230404\_OPFR\_36 389 (3.342)

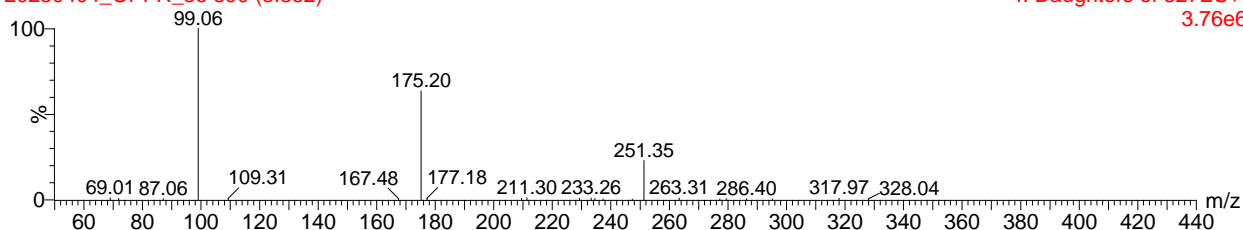
3: Daughters of 327ES+  
6.16e6



14eV

20230404\_OPFR\_36 390 (3.352)

4: Daughters of 327ES+  
3.76e6



58eV

20230404\_OPFR\_36 390 (3.349)

2: Daughters of 327ES+  
5.24e5

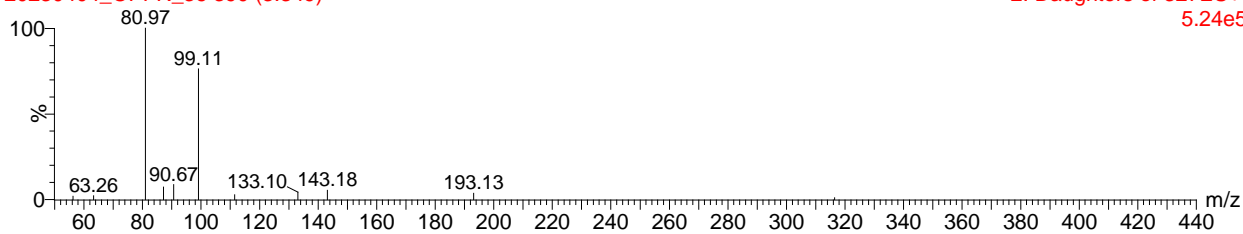
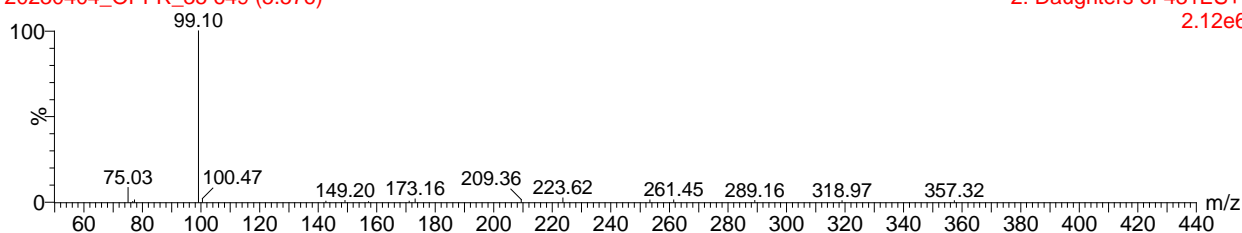


図 6-5 リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCPP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 327.0, コーン電圧;4V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

26eV

20230404\_OPFR\_35 649 (5.576)

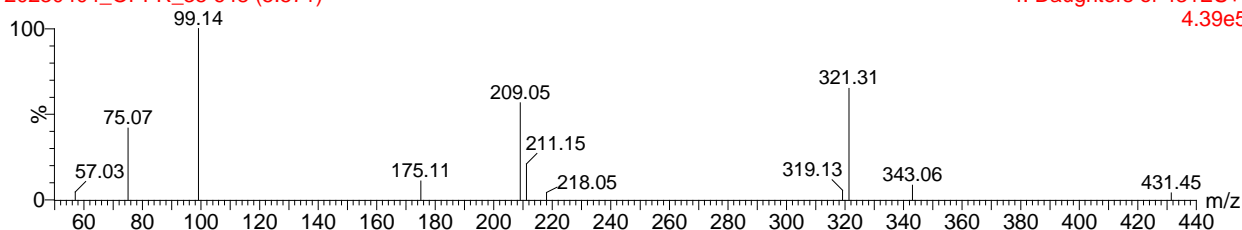
2: Daughters of 431ES+  
2.12e6



14eV

20230404\_OPFR\_35 648 (5.571)

4: Daughters of 431ES+  
4.39e5



12eV

20230404\_OPFR\_35 647 (5.564)

5: Daughters of 431ES+  
3.55e5

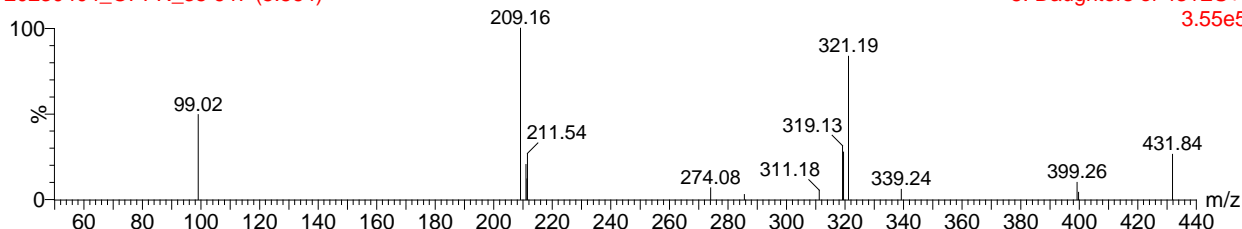
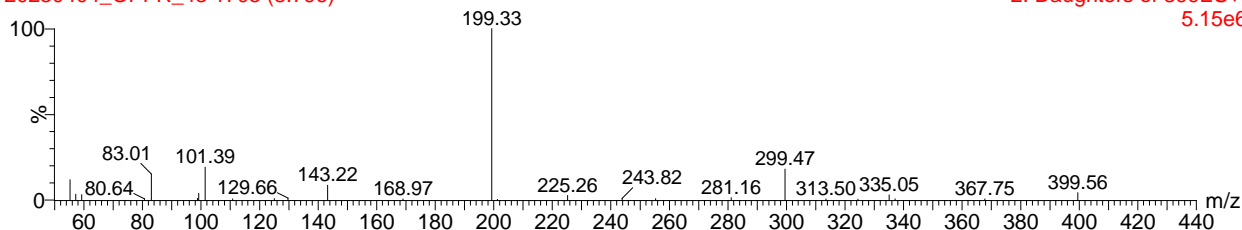


図 6-6 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 431.0, コーン電圧;40V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

16eV

20230404\_OPFR\_43 1705 (8.796)

2: Daughters of 399ES+  
5.15e6



18eV

20230404\_OPFR\_43 1703 (8.784)

1: Daughters of 399ES+  
3.01e6

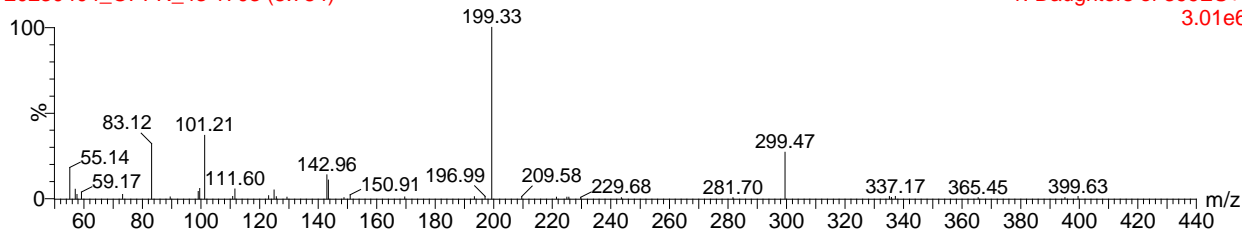
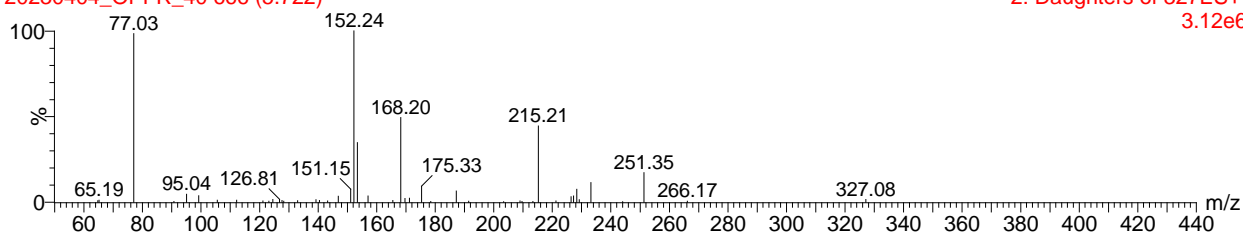


図 6-7 リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 399.3, コーン電圧;34V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

32eV

20230404\_OPFR\_40 666 (5.722)

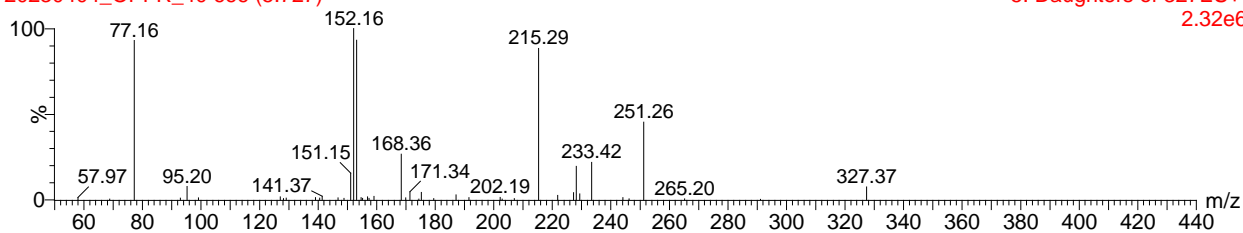
2: Daughters of 327ES+  
3.12e6



28eV

20230404\_OPFR\_40 666 (5.727)

5: Daughters of 327ES+  
2.32e6



26eV

20230404\_OPFR\_40 668 (5.741)

3: Daughters of 327ES+  
2.64e6

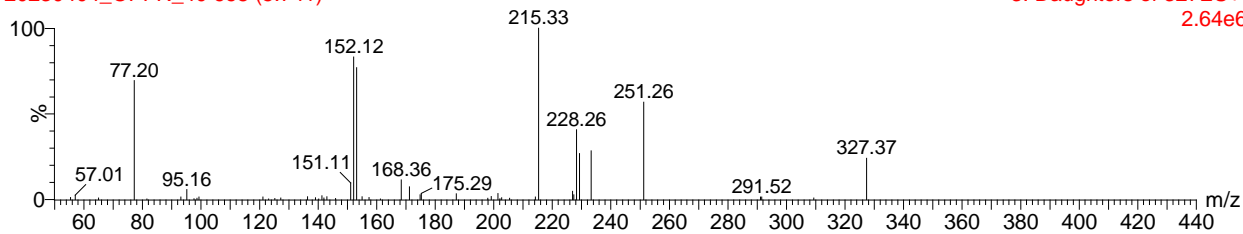


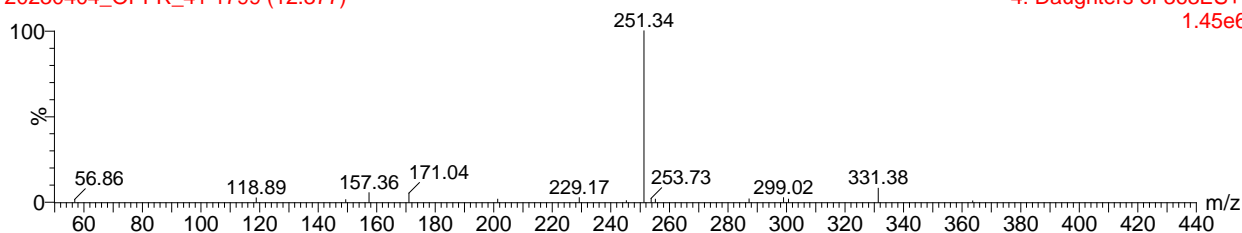
図 6-8 リン酸トリフェニル(TPhP)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 327.0, コーン電圧; 36V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

14eV

20230404\_OPFR\_41 1799 (12.377)

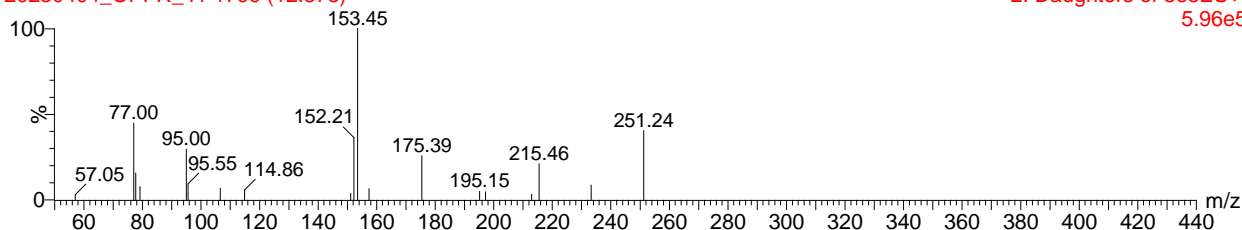
4: Daughters of 363ES+  
1.45e6



32eV

20230404\_OPFR\_41 1799 (12.373)

2: Daughters of 363ES+  
5.96e5



34eV

20230404\_OPFR\_41 1802 (12.396)

3: Daughters of 363ES+  
6.90e5

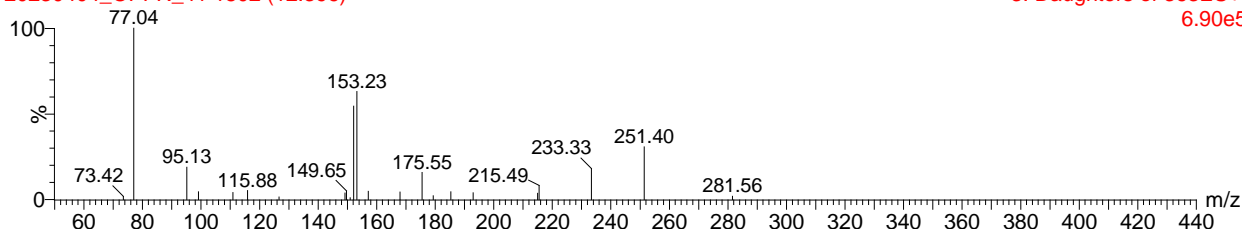
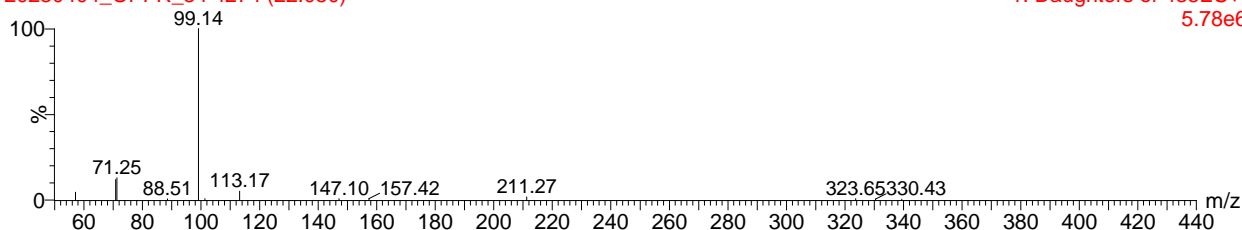


図 6-9 リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 363.2, コーン電圧;22V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

12eV

20230404\_OPFR\_34 4274 (22.050)

1: Daughters of 435ES+  
5.78e6



8eV

20230404\_OPFR\_34 4272 (22.043)

3: Daughters of 435ES+  
2.90e6

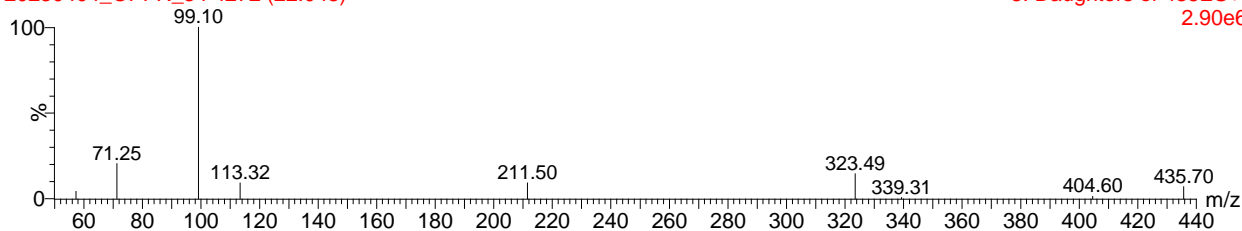


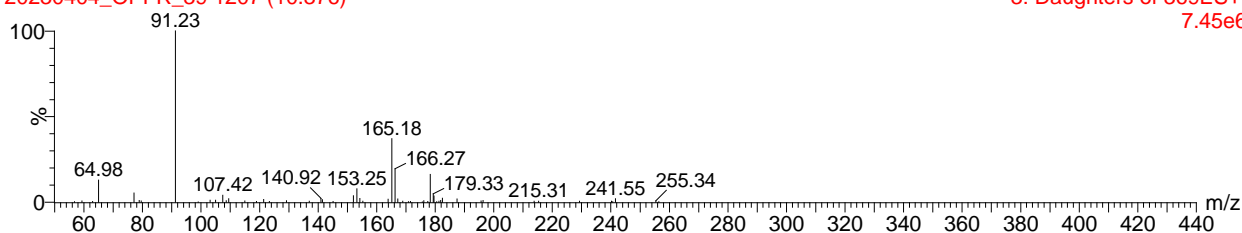
図 6-10 リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 435.4, コーン電圧;26V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)



44eV

20230404\_OPFR\_39 1207 (10.376)

3: Daughters of 369ES+  
7.45e6



34eV

20230404\_OPFR\_39 1209 (10.392)

2: Daughters of 369ES+  
1.12e7

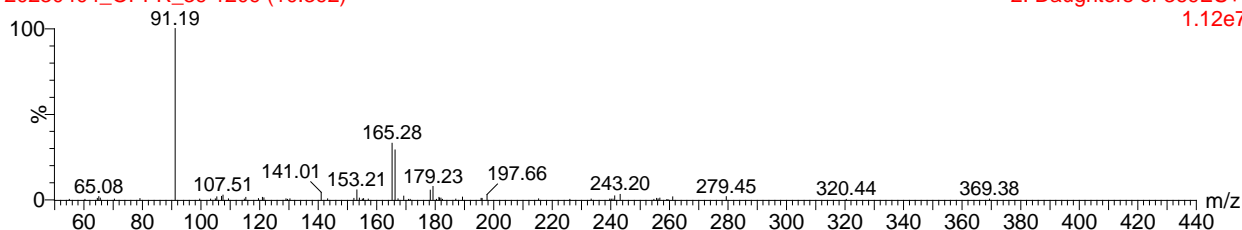
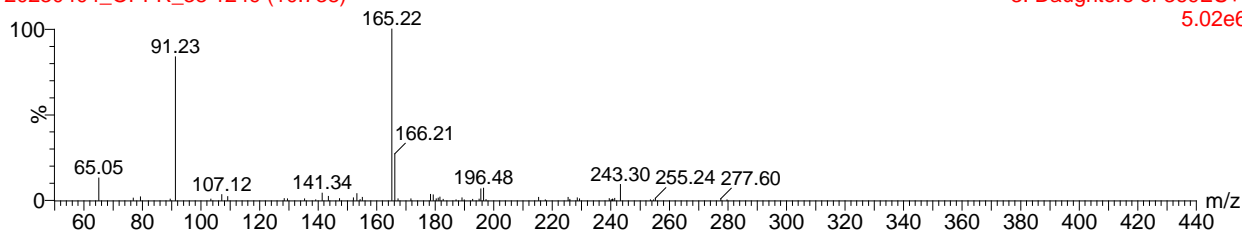


図 6-11 リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 369.2, コーン電圧;46V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

42eV

20230404\_OPFR\_38 1249 (10.738)

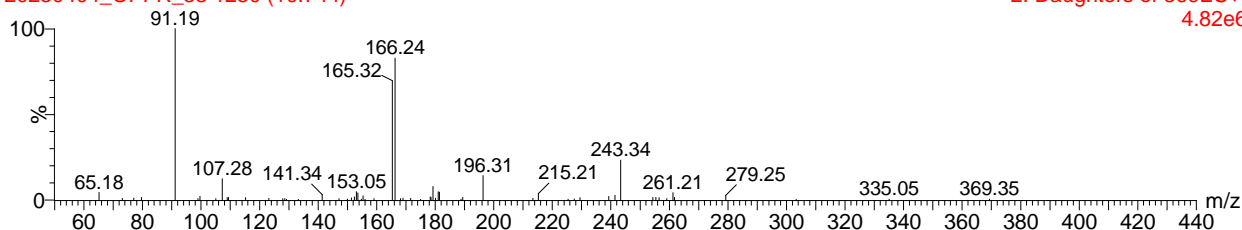
3: Daughters of 369ES+  
5.02e6



34eV

20230404\_OPFR\_38 1250 (10.744)

2: Daughters of 369ES+  
4.82e6



28eV

20230404\_OPFR\_38 1250 (10.750)

5: Daughters of 369ES+  
2.85e6

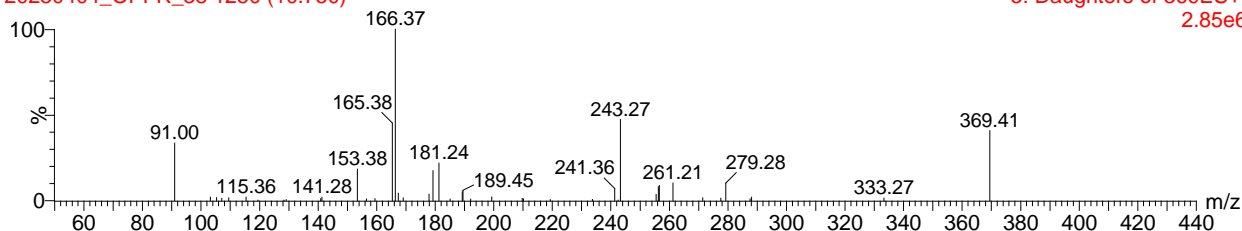
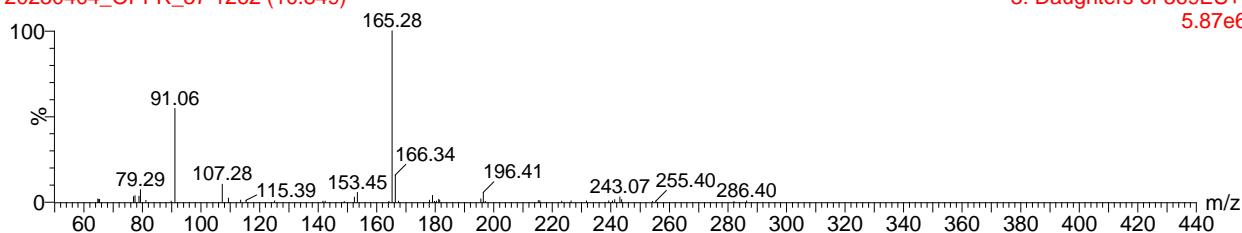


図 6-12 リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 369.2, コーン電圧;24V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

44eV

20230404\_OPFR\_37 1262 (10.849)

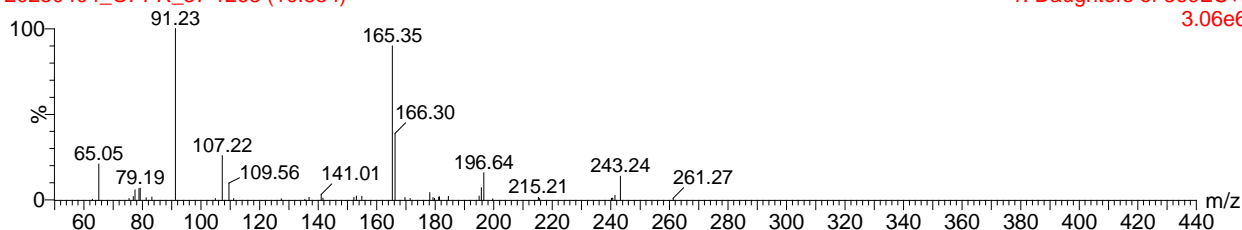
3: Daughters of 369ES+  
5.87e6



42eV

20230404\_OPFR\_37 1263 (10.854)

1: Daughters of 369ES+  
3.06e6



28eV

20230404\_OPFR\_37 1263 (10.854)

1: Daughters of 369ES+  
3.06e6

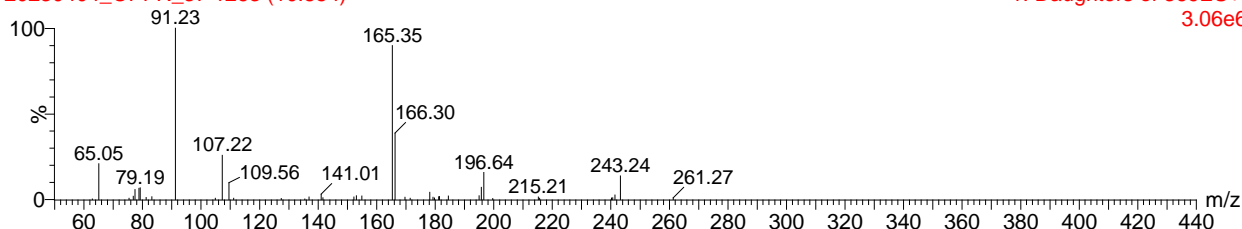
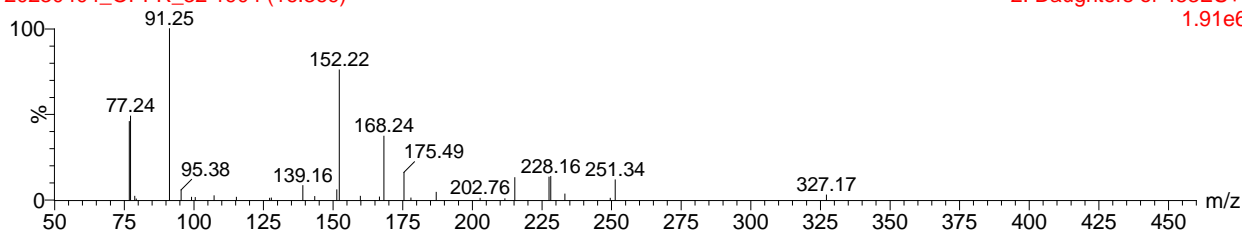


図 6-13 リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 369.2, コーン電圧;70V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

58eV

20230404\_OPFR\_32 1904 (16.369)

2: Daughters of 453ES+  
1.91e6



62eV

20230404\_OPFR\_32 1904 (16.367)

1: Daughters of 453ES+  
2.40e6

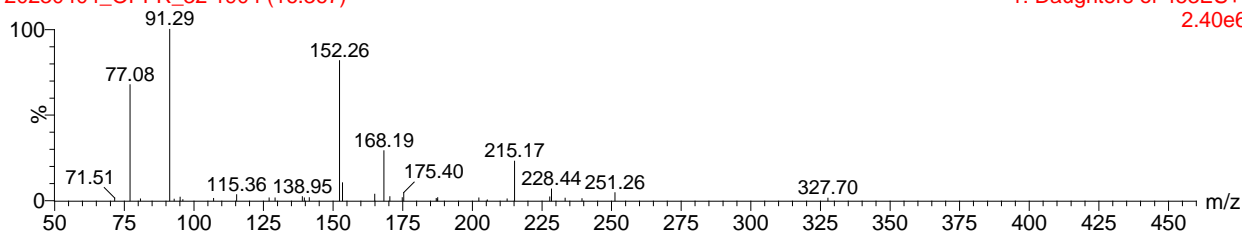
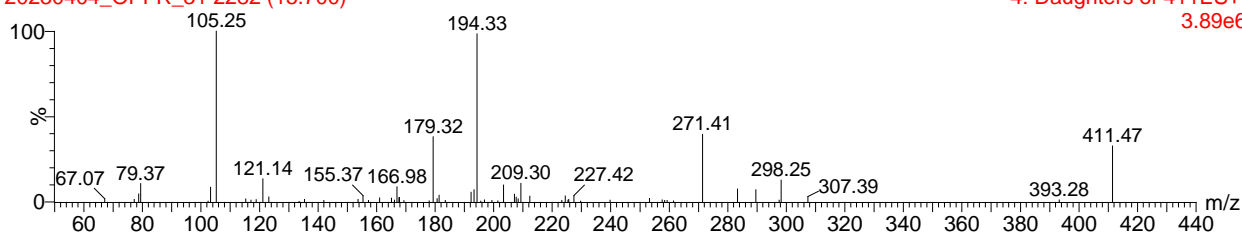


図 6-14 リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 453.2, コーン電圧;52V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

28eV

20230404\_OPFR\_31 2282 (15.700)

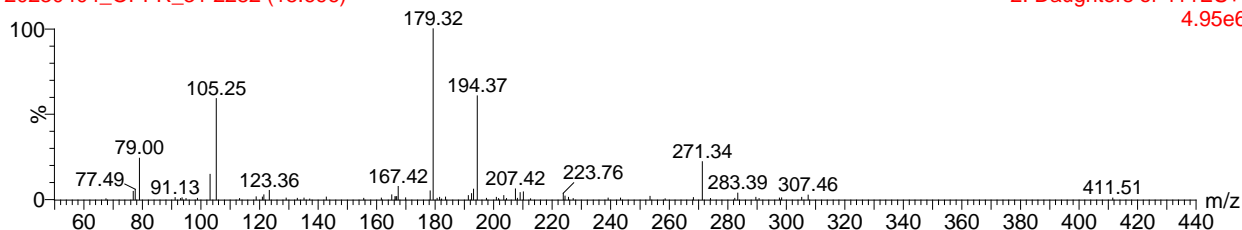
4: Daughters of 411ES+  
3.89e6



34eV

20230404\_OPFR\_31 2282 (15.696)

2: Daughters of 411ES+  
4.95e6



40eV

20230404\_OPFR\_31 2281 (15.691)

3: Daughters of 411ES+  
5.40e6

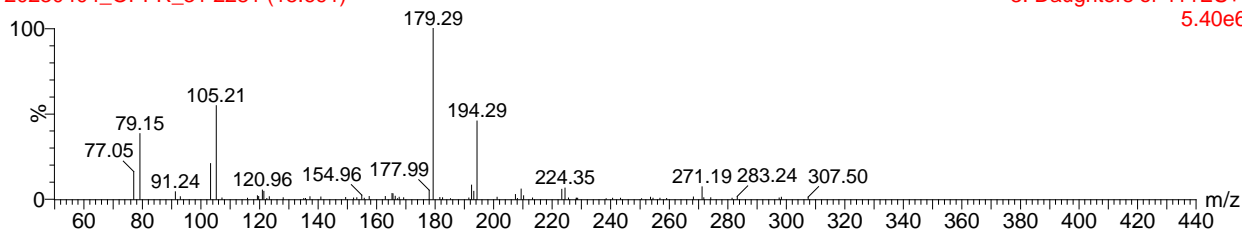
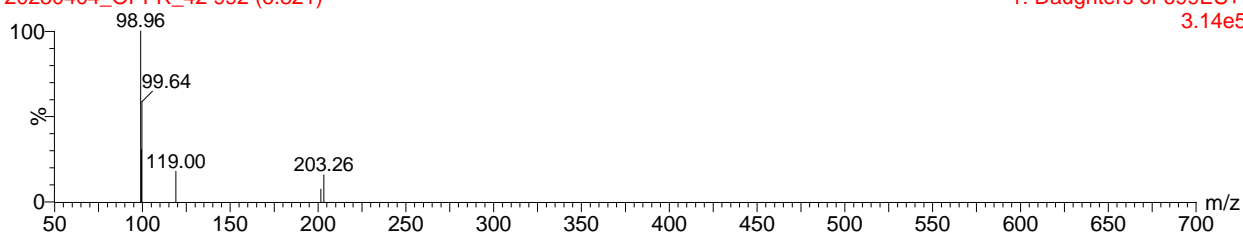


図 6-15 リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPPhP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 411.3, コーン電圧;76V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

34eV

20230404\_OPFR\_42 992 (6.821)

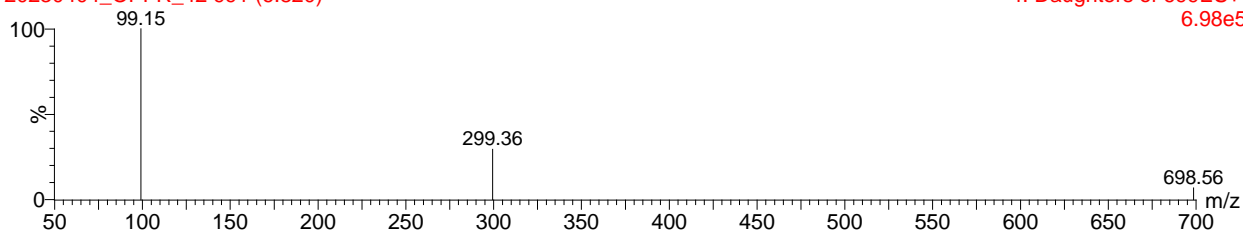
1: Daughters of 699ES+  
3.14e5



20eV

20230404\_OPFR\_42 991 (6.820)

4: Daughters of 699ES+  
6.98e5



38eV

20230404\_OPFR\_42 993 (6.832)

3: Daughters of 699ES+  
3.29e5

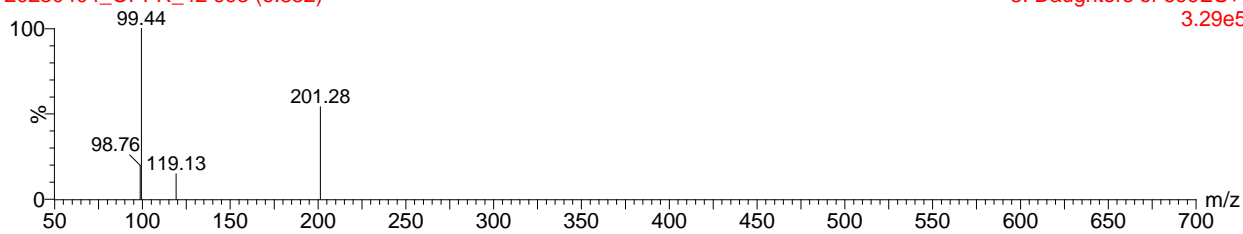
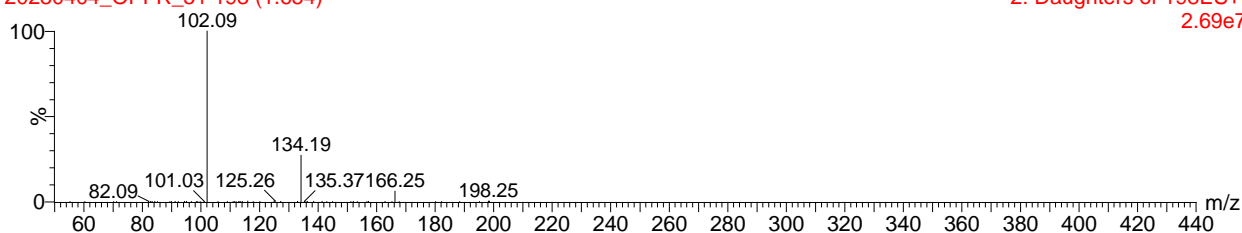


図 6-16 リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル) (TDBPP)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 698.5, コーン電圧;50V, コリジョンエネルギー; 図中, LC-MS/MS)

16eV

20230404\_OPFR\_51 193 (1.654)

2: Daughters of 198ES+  
2.69e7



12eV

20230404\_OPFR\_51 193 (1.654)

2: Daughters of 198ES+  
2.69e7

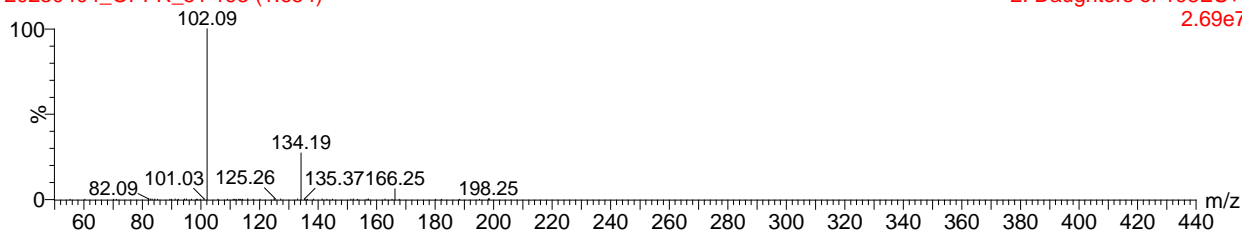


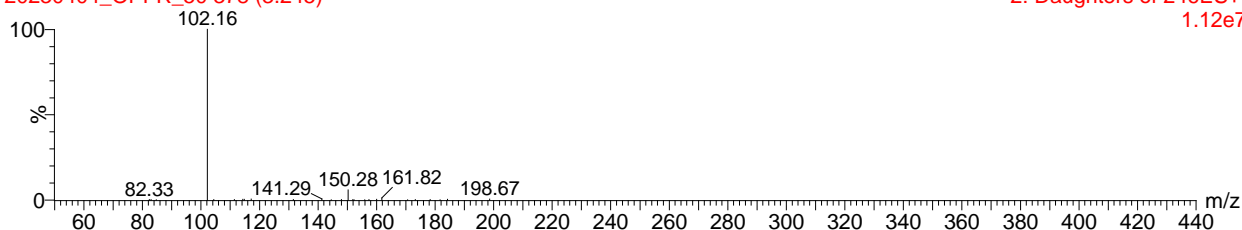
図 6-17 リン酸トリエチル-d<sub>15</sub> (TEP-d<sub>15</sub>)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 198.2, コーン電圧;26V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

18eV

20230404\_OPFR\_50 378 (3.245)

2: Daughters of 246ES+  
1.12e7



12eV

20230404\_OPFR\_50 377 (3.238)

3: Daughters of 246ES+  
4.96e6

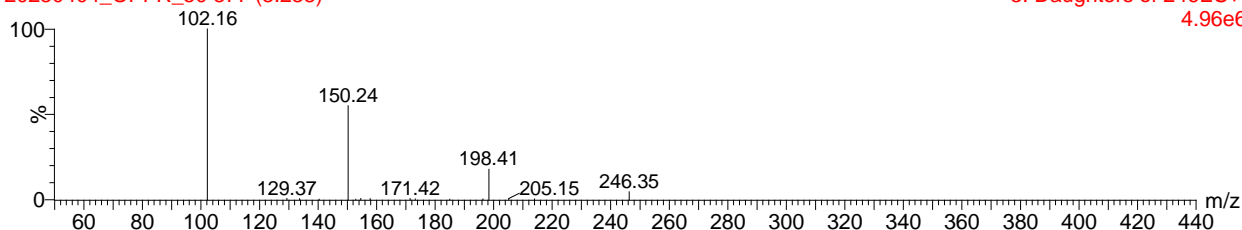


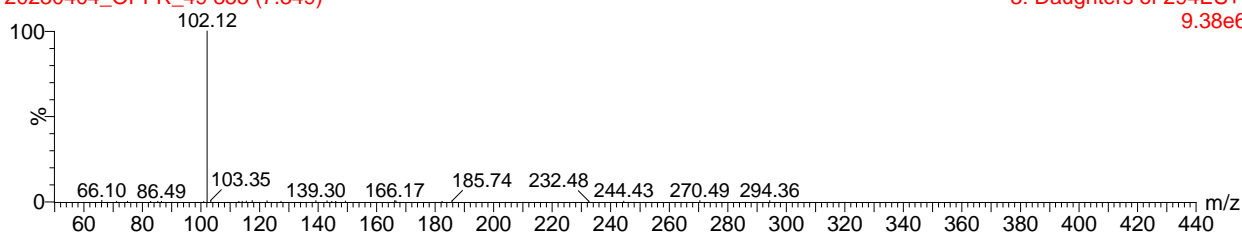
図 6-18 リン酸トリプロピル-d<sub>21</sub> (TPrP-d<sub>21</sub>)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 246.3, コーン電圧;22V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

20eV

20230404\_OPFR\_49 855 (7.349)

3: Daughters of 294ES+  
9.38e6



10eV

20230404\_OPFR\_49 855 (7.352)

5: Daughters of 294ES+  
3.04e6

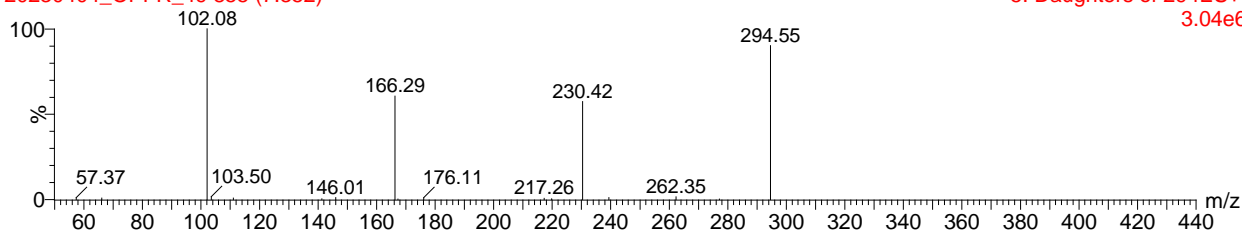


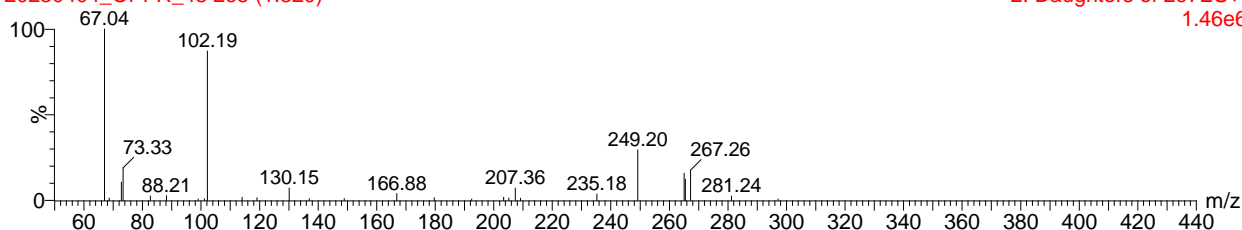
図 6-19 リン酸トリブチル-d<sub>27</sub> (TBP-d<sub>27</sub>)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 294.4, コーン電圧;26V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

30eV

20230404\_OPFR\_48 265 (1.820)

2: Daughters of 297ES+  
1.46e6



14eV

20230404\_OPFR\_48 265 (1.821)

3: Daughters of 297ES+  
1.38e6

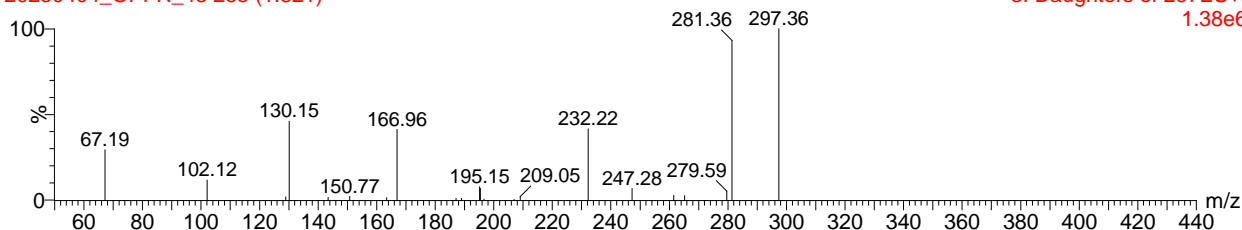


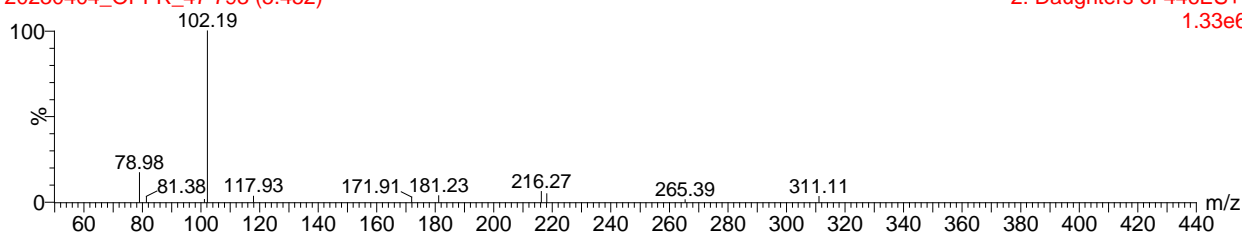
図 6-20 リン酸トリス(2-クロロエチル)-d<sub>12</sub> (TCEP-d<sub>12</sub>)のプロダクトイオンスキャン

(プリカーサーイオン; 297.1, コーン電圧;32V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

24eV

20230404\_OPFR\_47 793 (5.452)

2: Daughters of 446ES+  
1.33e6



12eV

20230404\_OPFR\_47 790 (5.435)

4: Daughters of 446ES+  
1.39e5

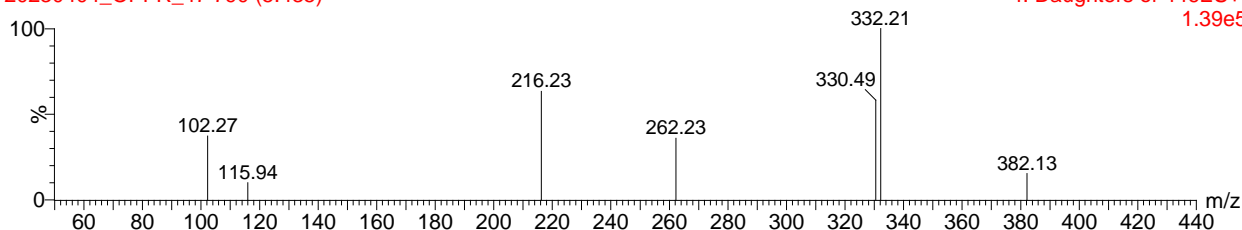
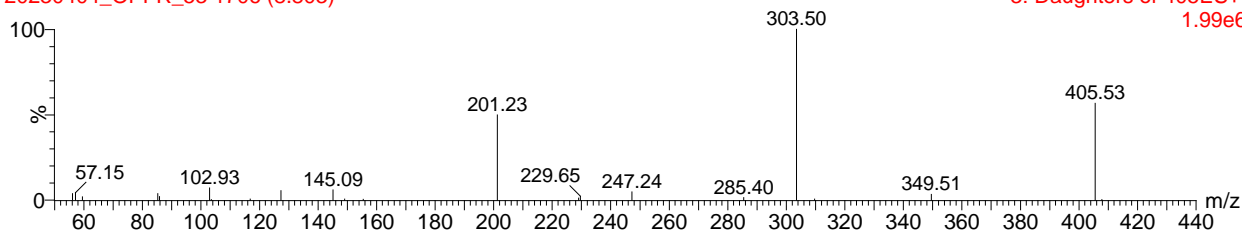


図 6-21 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d<sub>15</sub> (TDCPP-d<sub>15</sub>)のプロダクトイオンスキャン (プリカーサーイオン; 446.1, コーン電圧;40V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

12eV

20230404\_OPFR\_53 1706 (8.803)

3: Daughters of 405ES+  
1.99e6



16eV

20230404\_OPFR\_53 1702 (8.780)

2: Daughters of 405ES+  
1.89e6

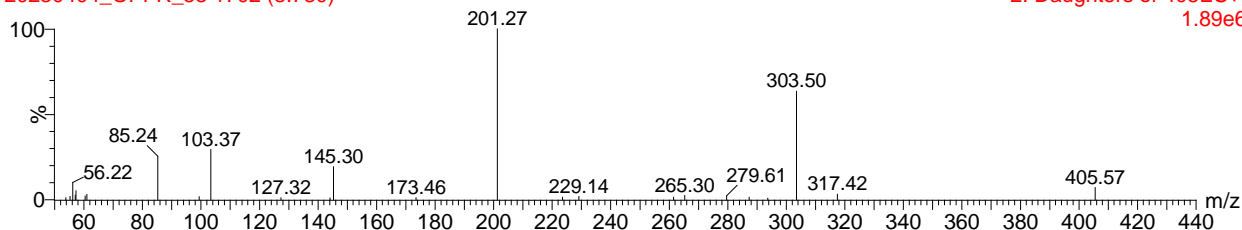
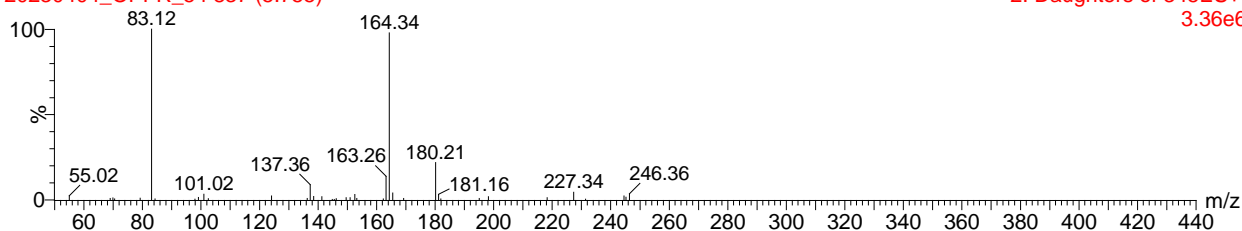


図 6-22 リン酸トリス(2-ブトキシエチル)-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> (TBEP-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)のプロダクトイオンスキャン (プリカーサーイオン; 405.4, コーン電圧;48V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

44eV

20230404\_OPFR\_54 837 (5.755)

2: Daughters of 345ES+  
3.36e6



26eV

20230404\_OPFR\_54 834 (5.736)

3: Daughters of 345ES+  
2.59e6

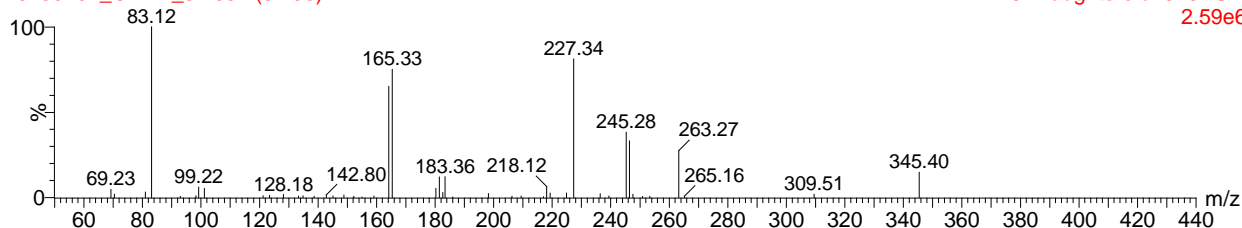
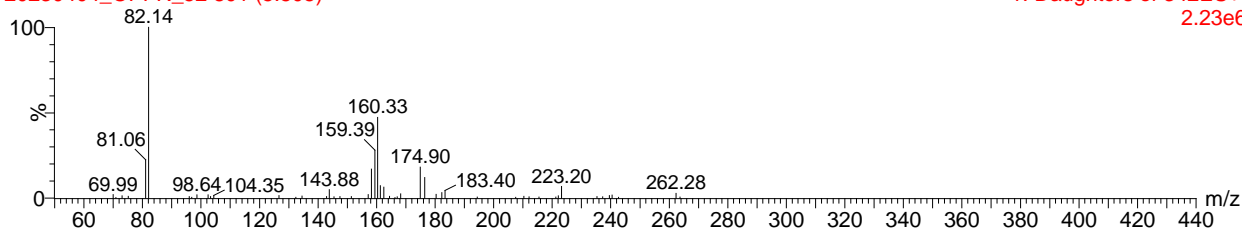


図 6-23 リン酸トリフェニル-<sup>13</sup>C<sub>18</sub> (TPhP-<sup>13</sup>C<sub>18</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 345.2, コーン電圧;5V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)

40eV

20230404\_OPFR\_52 801 (5.505)

1: Daughters of 342ES+  
2.23e6



38eV

20230404\_OPFR\_52 801 (5.507)

2: Daughters of 342ES+  
1.28e6

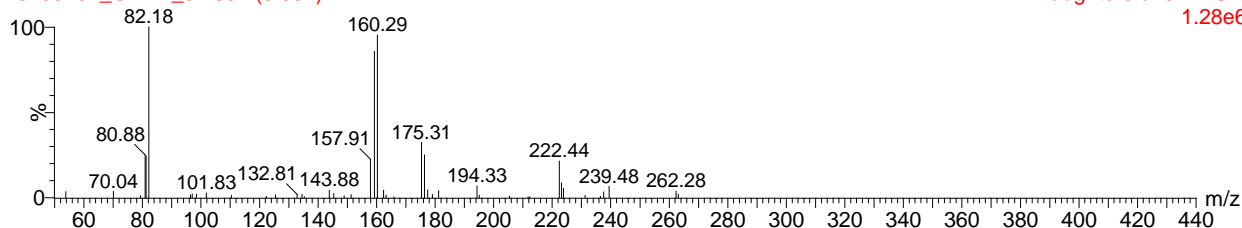
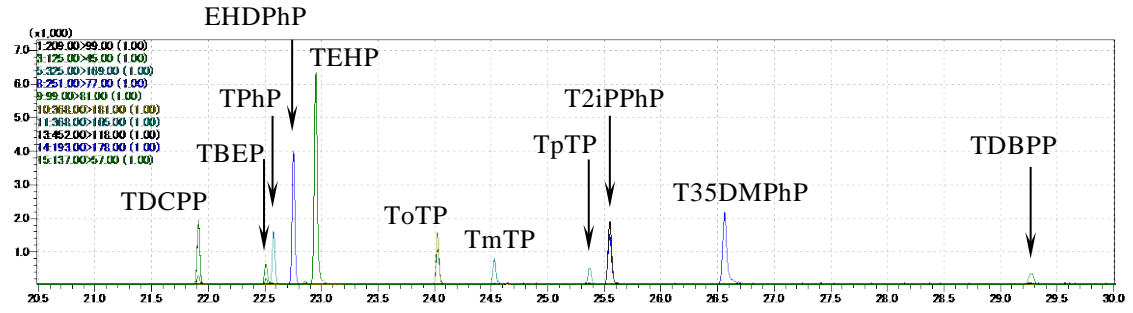
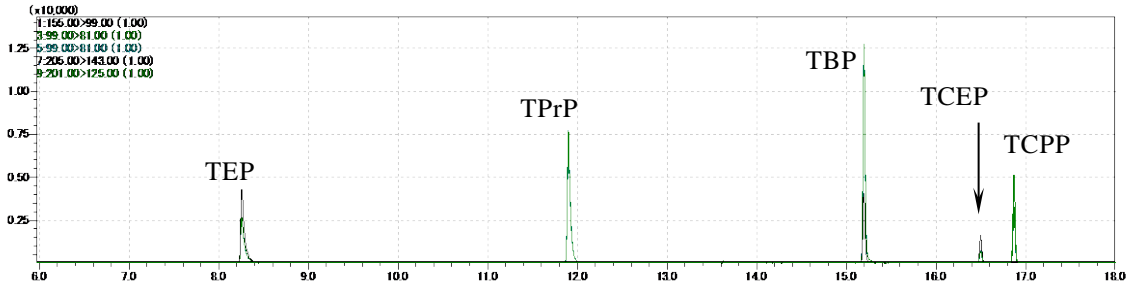


図 6-24 リン酸トリフェニル-d<sub>15</sub> (TPhP-d<sub>15</sub>)のプロダクトイオンスキャン  
(プリカーサーイオン; 342.2, コーン電圧;44V, コリジョンエネルギー;図中, LC-MS/MS)





☒ 7-1 SRM クロマトグラム (GC-MS/MS、1  $\mu$ g/mL)

20230420\_OPFR\_16

1: MRM of 3 Channels ES+  
183.23 > 126.989 (TEP)  
7.20e6

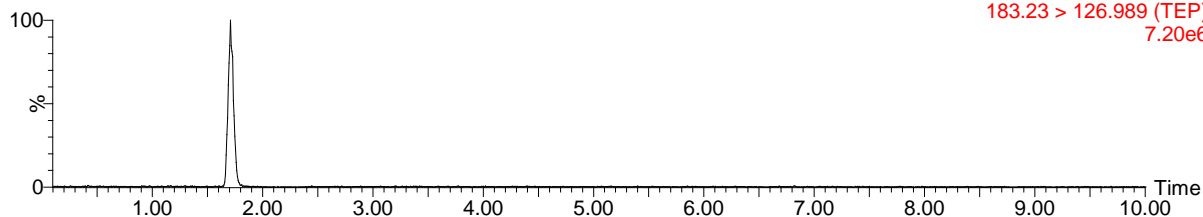


図 7-2-1 リン酸トリエチル(TEP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

3: MRM of 3 Channels ES+  
225.277 > 98.888 (TPrP)  
6.31e6

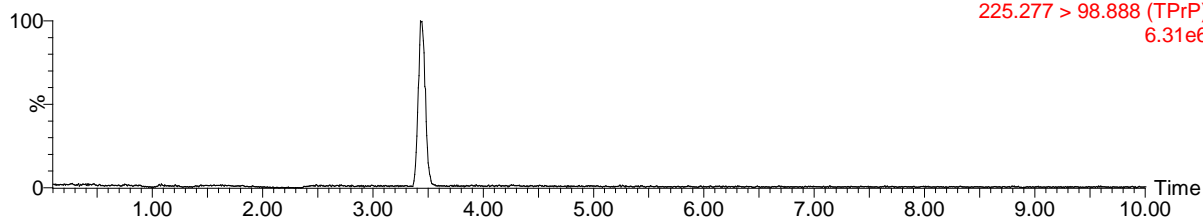


図 7-2-2 リン酸トリプロピル(TPrP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

5: MRM of 3 Channels ES+  
267.133 > 98.819 (TBP)  
2.60e6

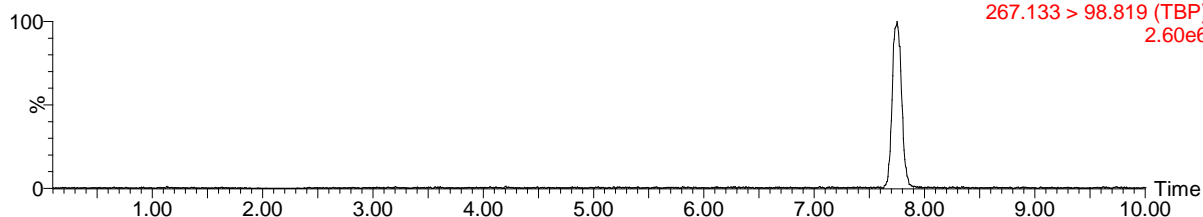


図 7-2-3 リン酸トリブチル(TBP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

6: MRM of 3 Channels ES+  
284.986 > 98.875 (TCEP)  
3.88e5

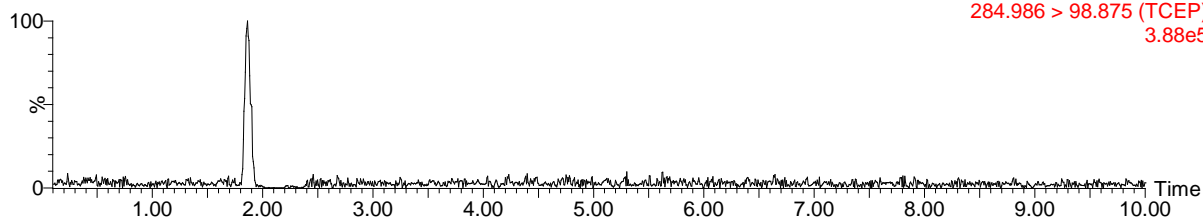


図 7-2-4 リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

9: MRM of 3 Channels ES+  
327.033 > 98.81 (TCPP)  
3.50e6

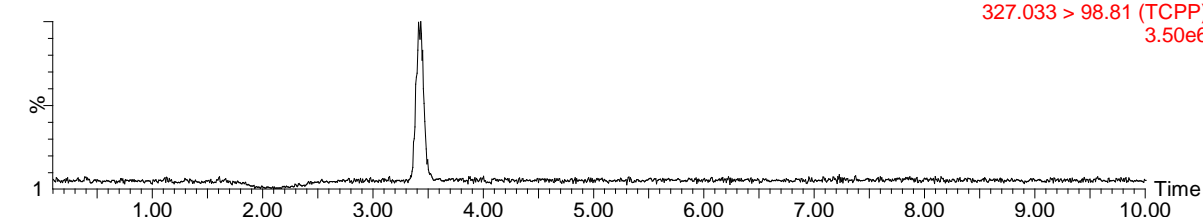


図 7-2-5 リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCPP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

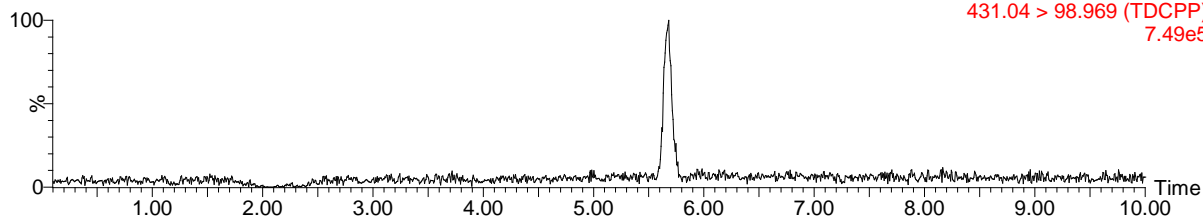


図 7-2-6 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

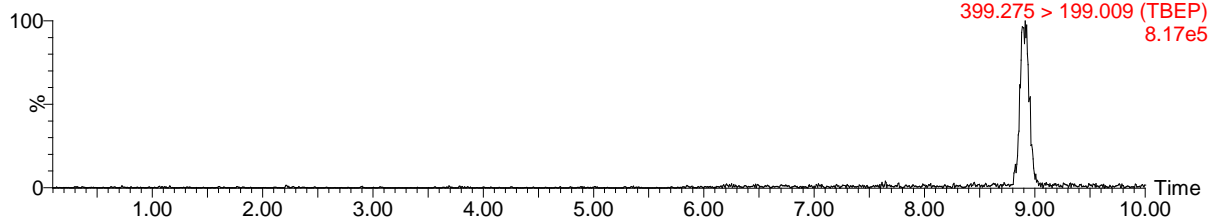


図 7-2-7 リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

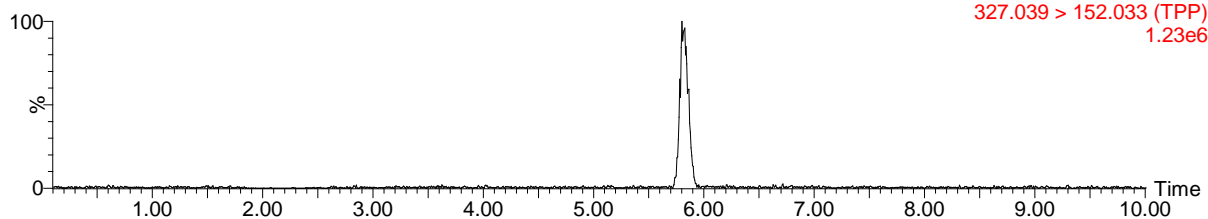


図 7-2-8 リン酸トリフェニル(TPhP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

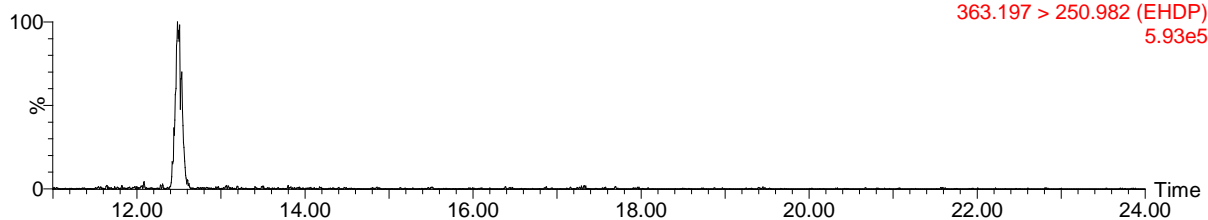


図 7-2-9 リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDP)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

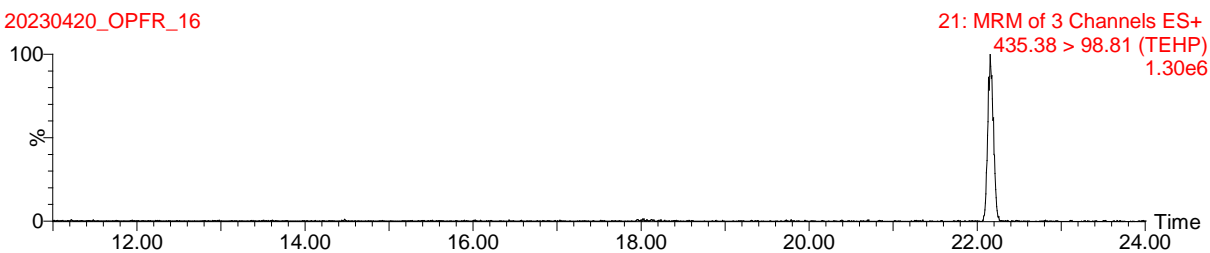


図 7-2-10 リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_32

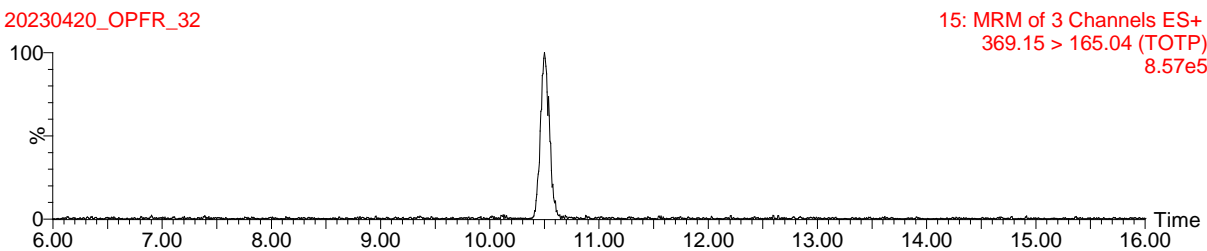


図 7-2-11 リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_33

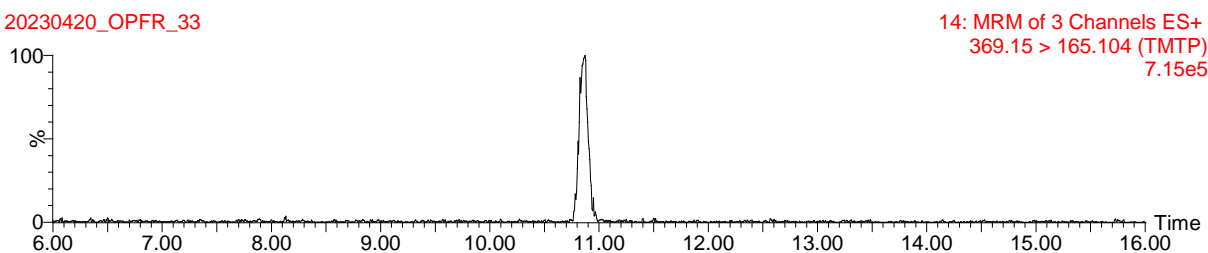


図 7-2-12 リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_34

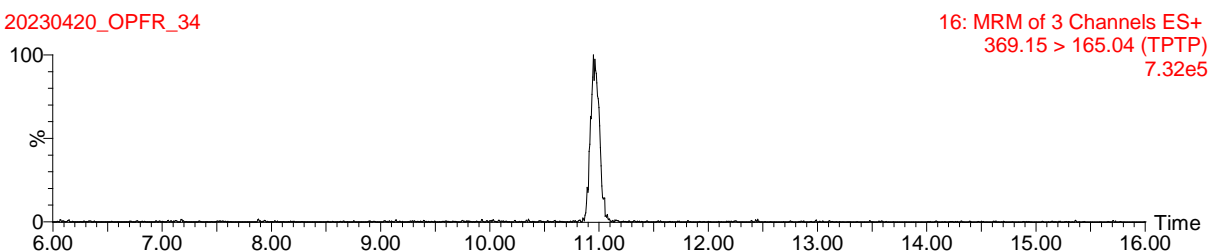


図 7-2-13 リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

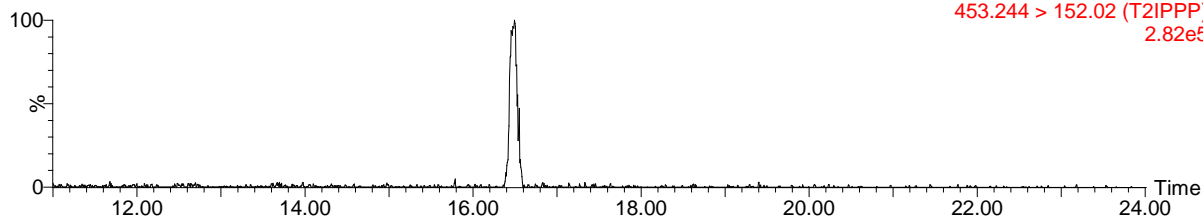


図 7-2-14 リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

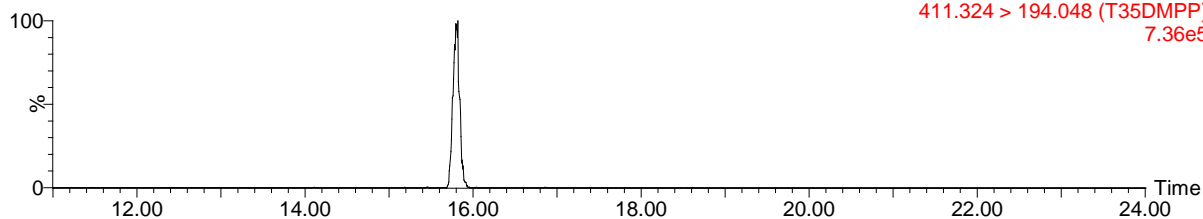


図 7-2-15 リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPhP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

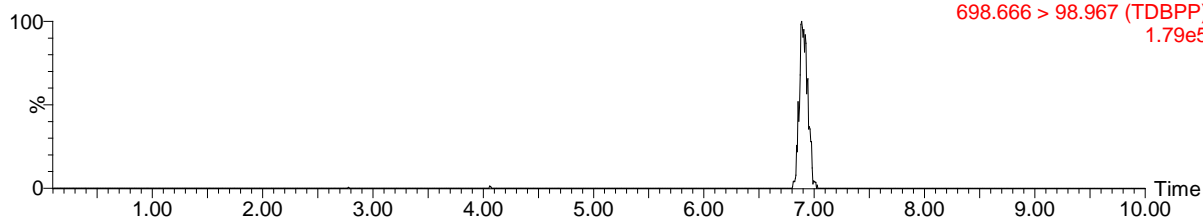


図 7-2-16 リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル) (TDBPP)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

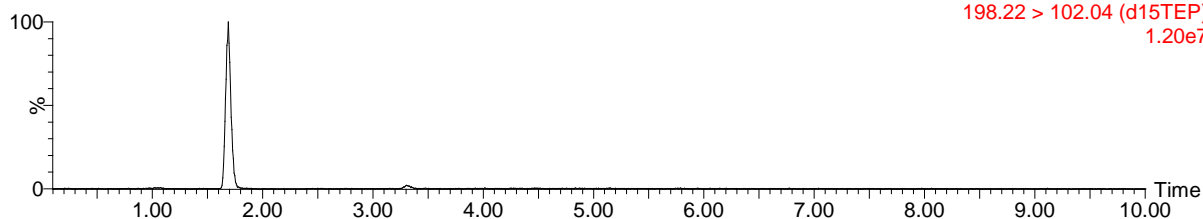


図 7-2-17 リン酸トリエチル-d<sub>15</sub> (TEP-d<sub>15</sub>)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

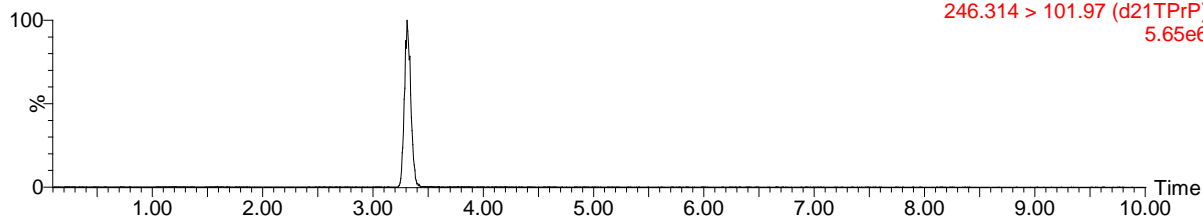


図 7-2-18 リン酸トリプロピル-d<sub>21</sub> (TPrP-d<sub>21</sub>)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

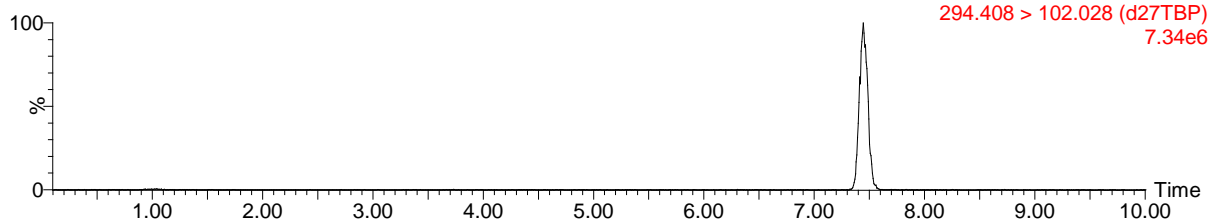


図 7-2-19 リン酸トリブチル-d<sub>27</sub> (TBP-d<sub>27</sub>)の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

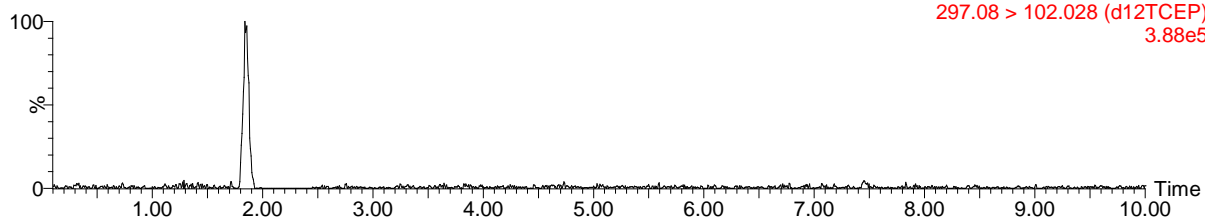


図 7-2-20 リン酸トリス(2-クロロエチル)-d<sub>12</sub> (TCEP-d<sub>12</sub>)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

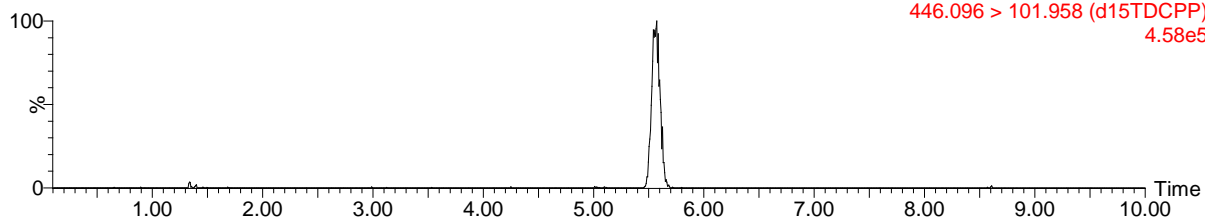


図 7-2-21 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d<sub>15</sub> (TDCPP-d<sub>15</sub>)の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

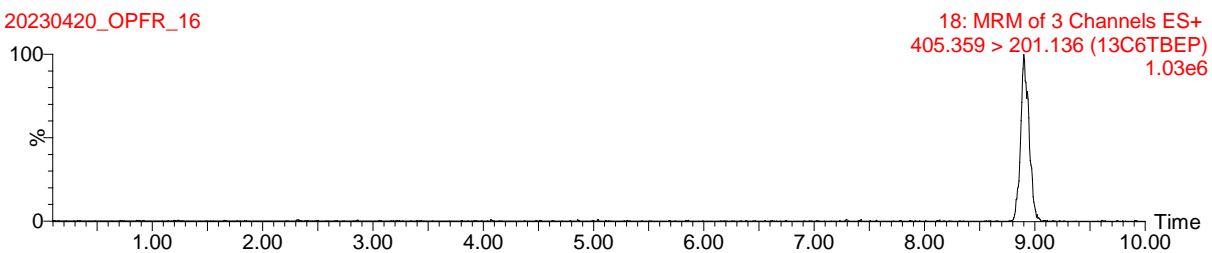


図 7-2-22 リン酸トリス(2-ブトキシエチル)- $^{13}\text{C}_2$  (TBEP- $^{13}\text{C}_2$ )の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

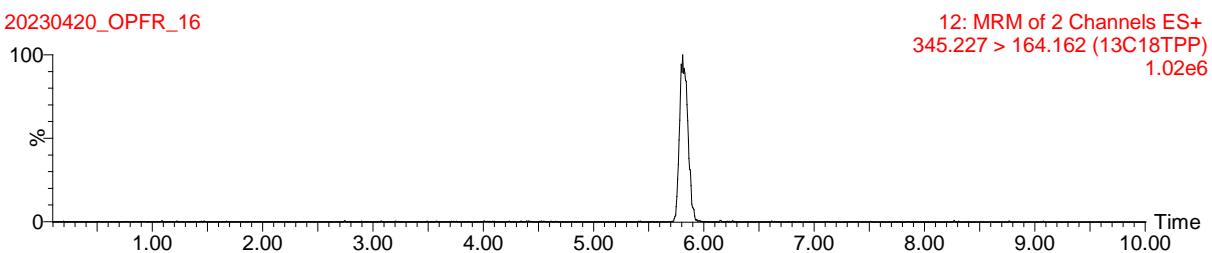


図 7-2-23 リン酸トリフェニル- $^{13}\text{C}_{18}$  (TPhP- $^{13}\text{C}_{18}$ )の SRM クロマトグラム  
(LC-MS/MS、1 ng/mL)

20230420\_OPFR\_16

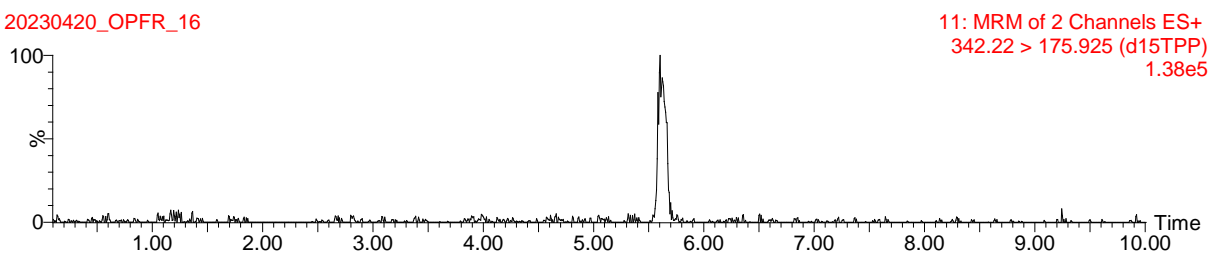


図 7-2-24 リン酸トリフェニル-d $_{15}$  (TPhP-d $_{15}$ )の SRM クロマトグラム (LC-MS/MS、1 ng/mL)

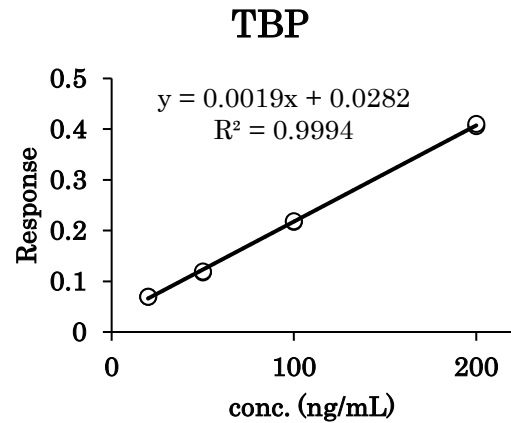
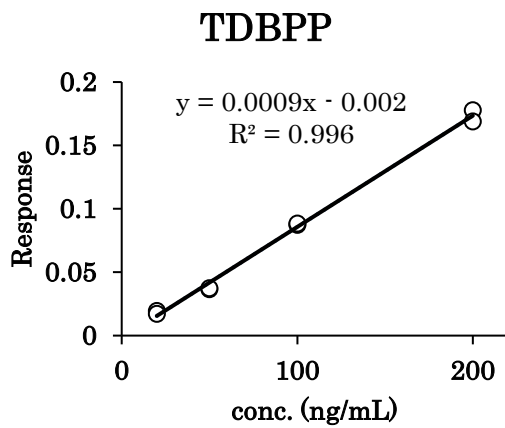
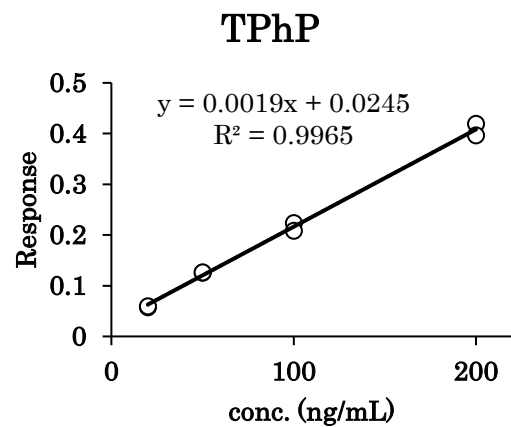
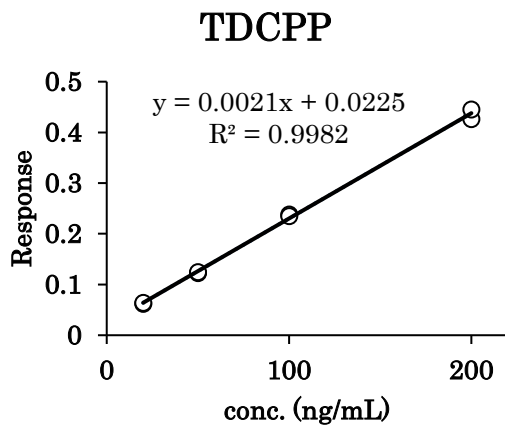
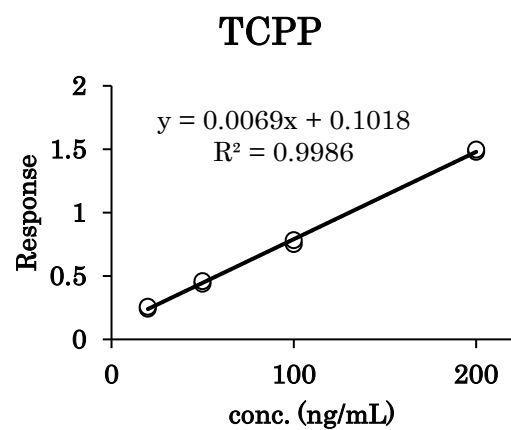
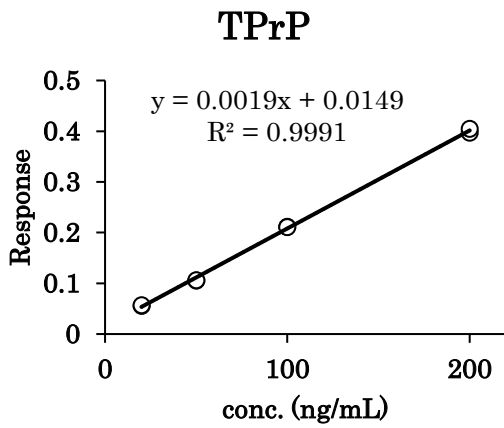
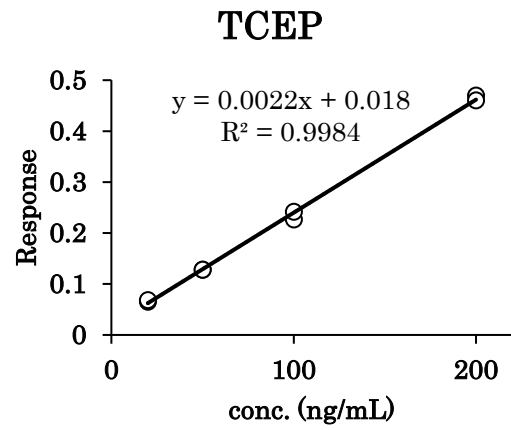
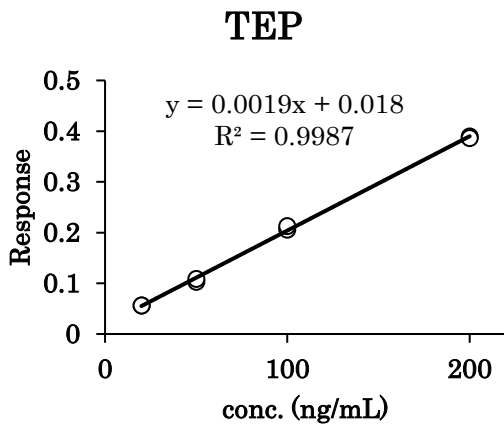


図 8-1 検量線 GC-MS/MS



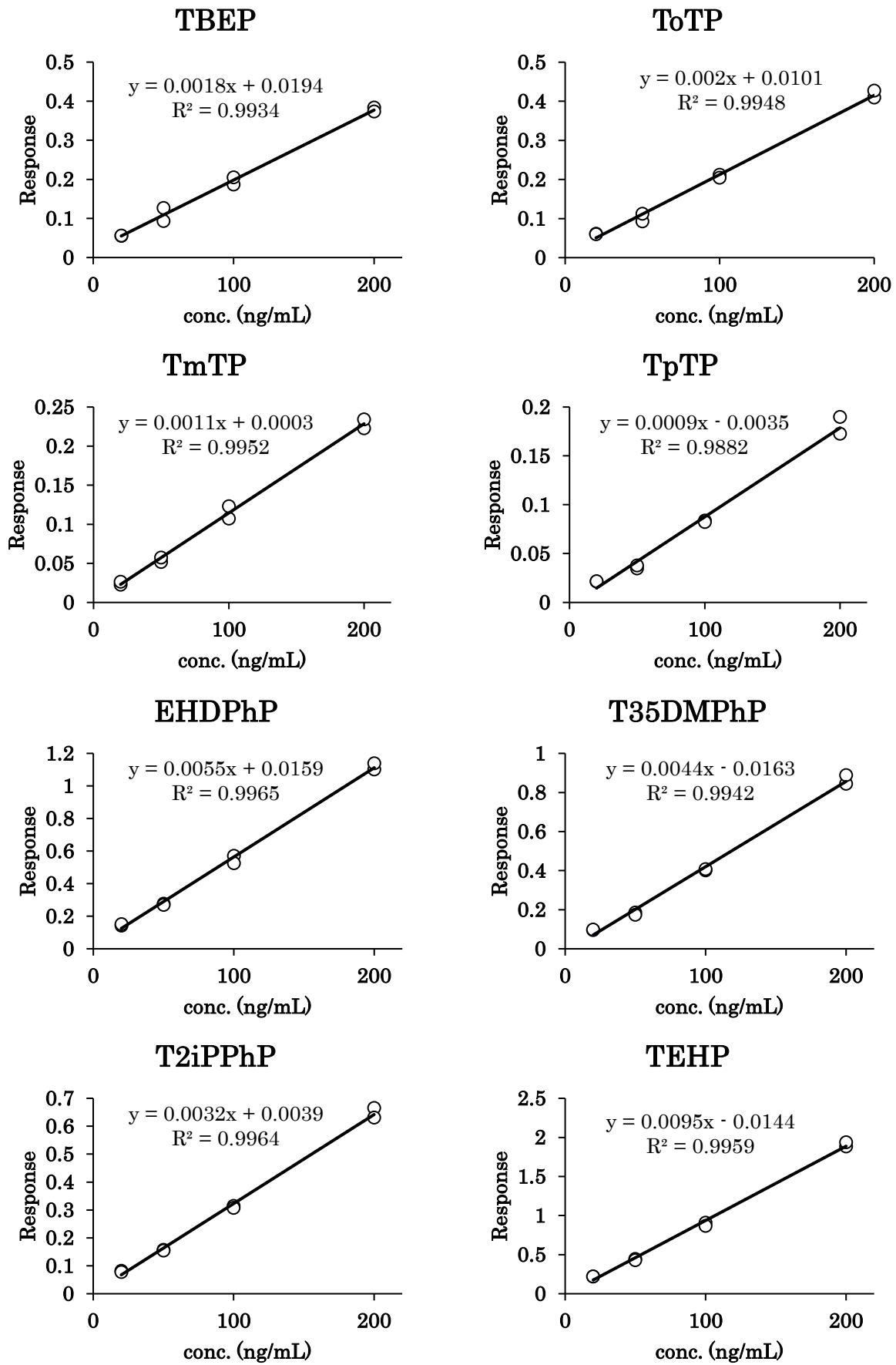


図 8-1 検量線 GC-MS/MS (つづき)

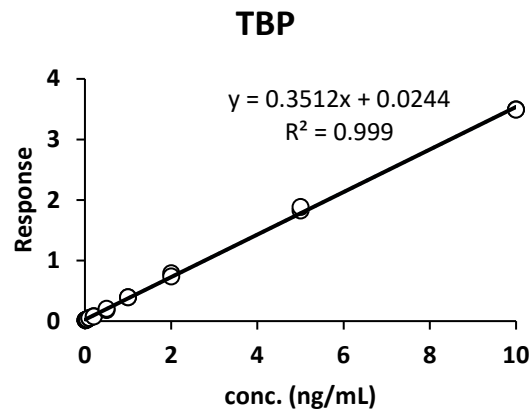
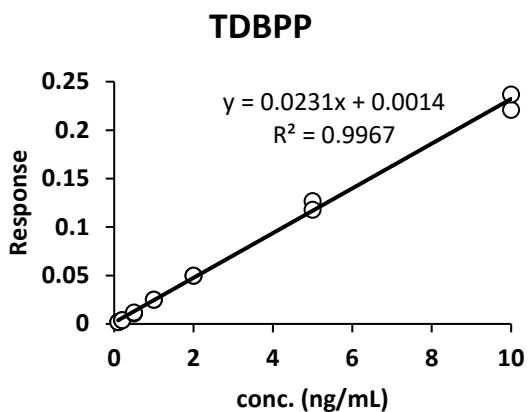
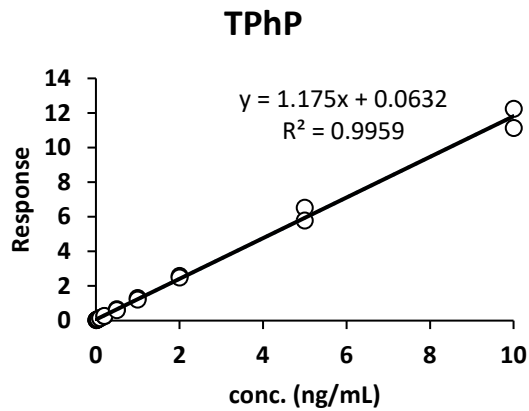
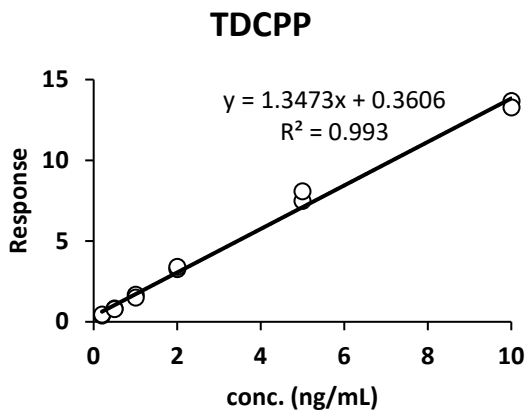
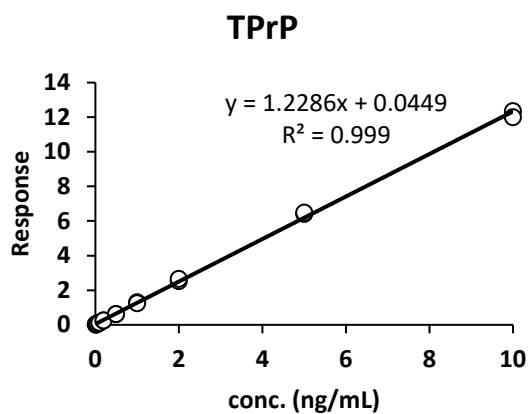
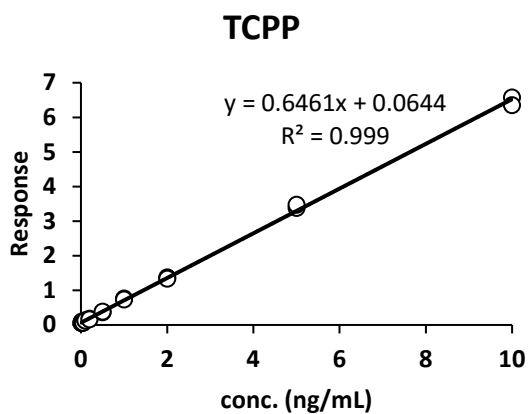
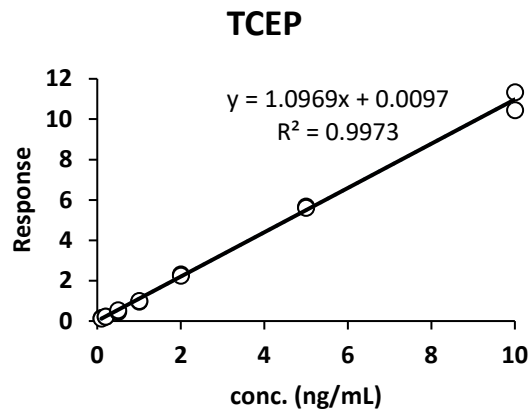
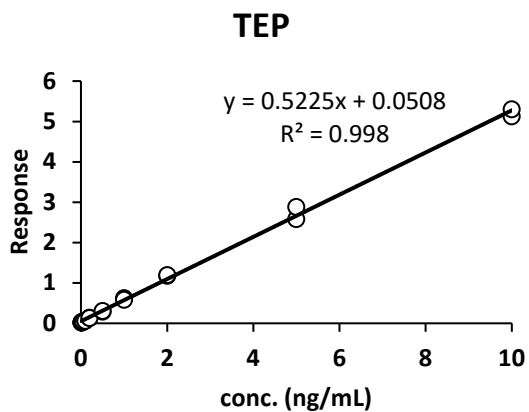


圖 8-2 檢量線 LC-MS/MS

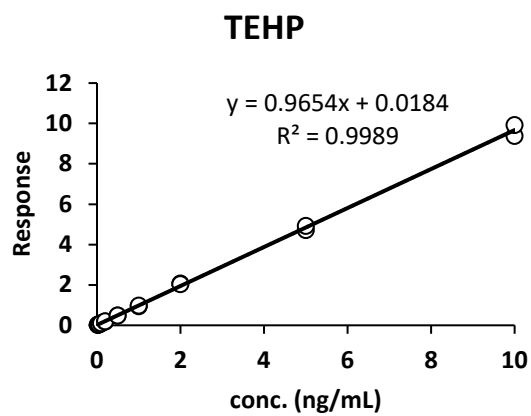
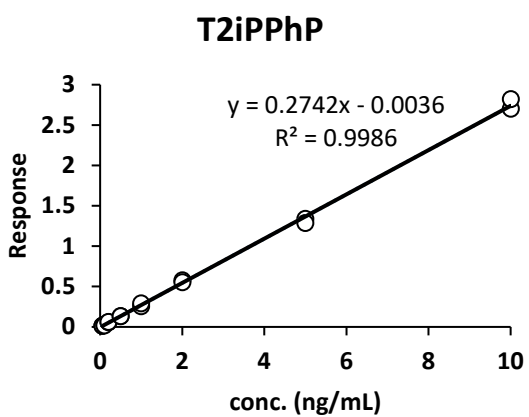
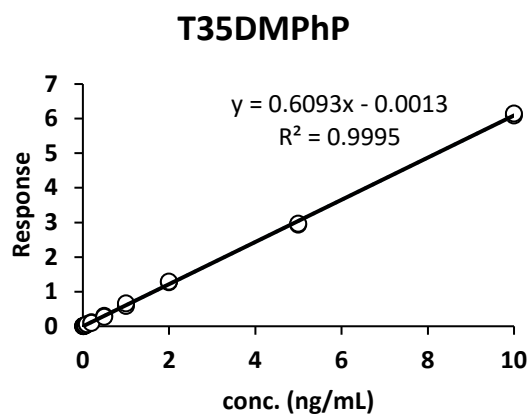
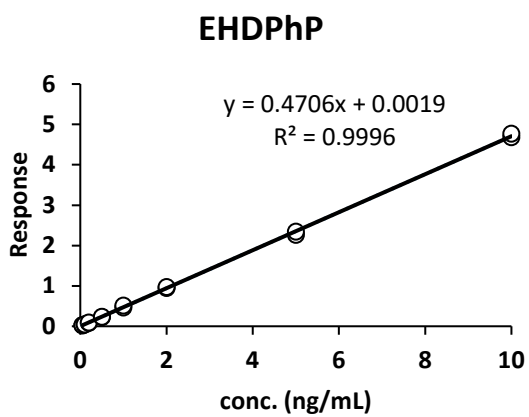
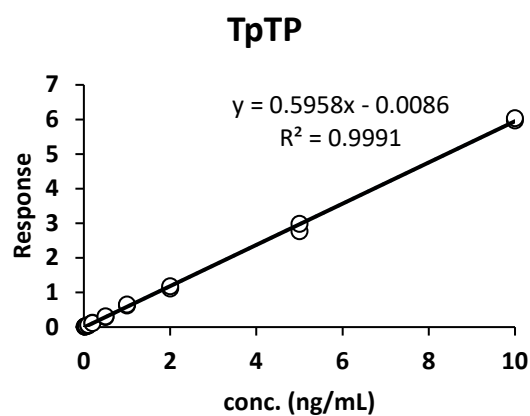
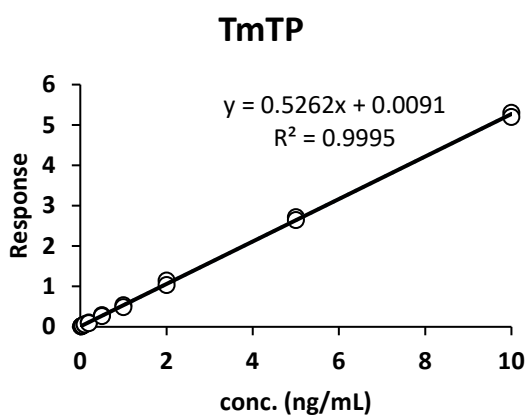
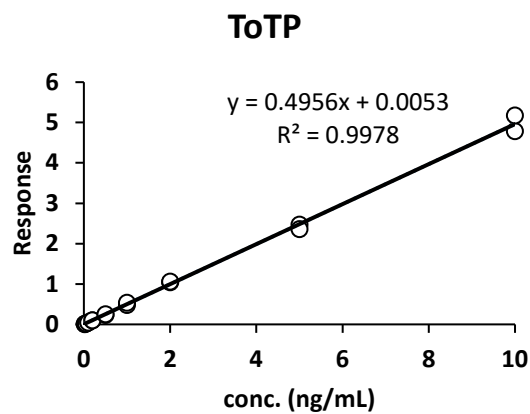
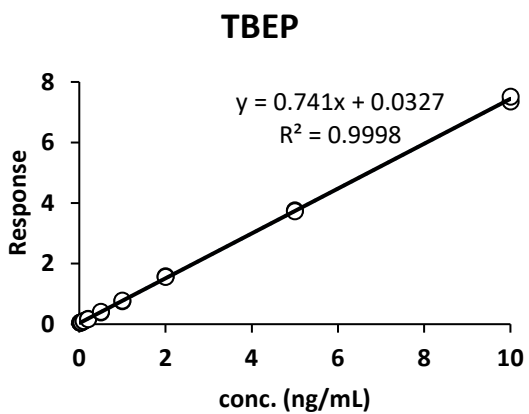


図 8-2 検量線 LC-MS/MS (つづき)

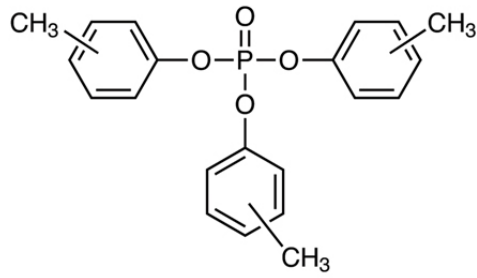


図 9-1 リン酸トリクレジル

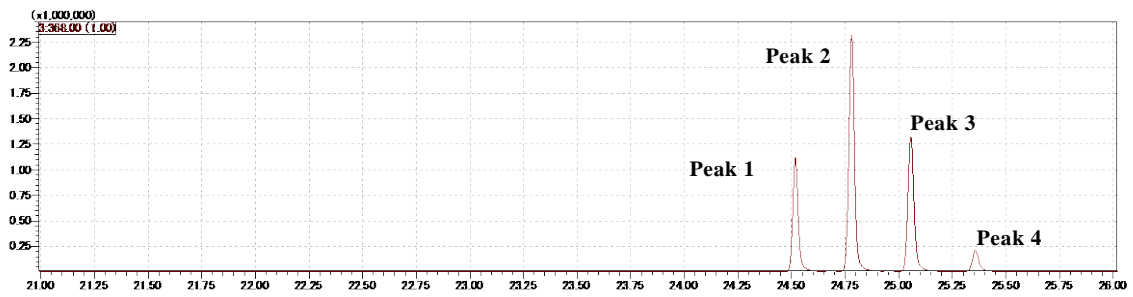


図 9-2 リン酸トリクレジルの SIM クロマトグラム(GC-MS)

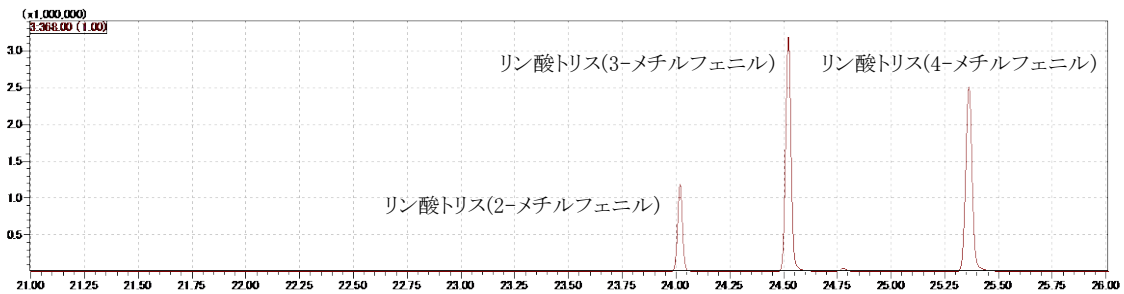


図 9-3 リン酸トリス(メチルフェニル)の SIM クロマトグラム(GC-MS)

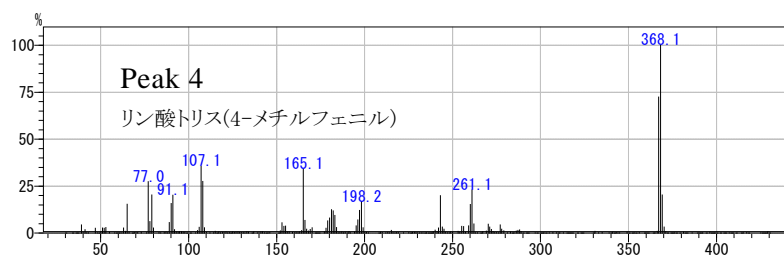
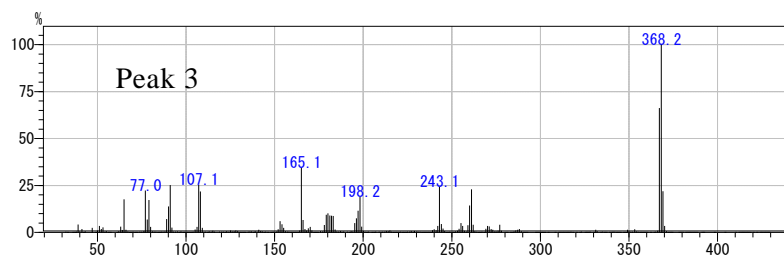
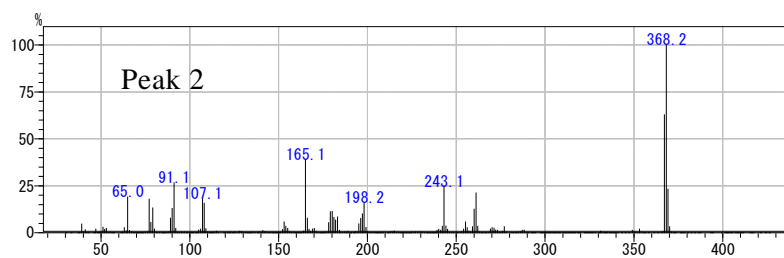
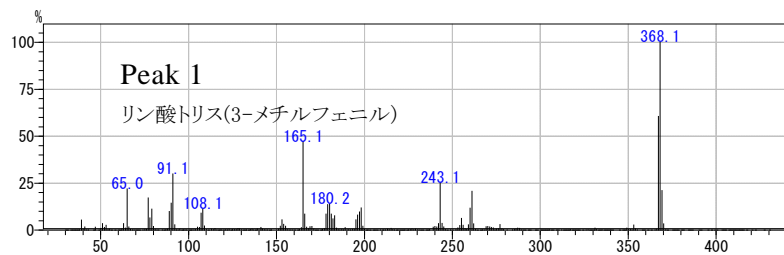
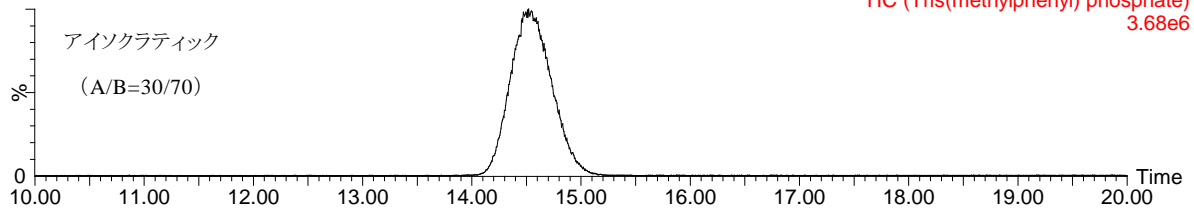


図 9-4 Peak 1~4 における MS スペクトル(GC/MS)

20230417\_OPFR\_55



20230417\_OPFR\_57

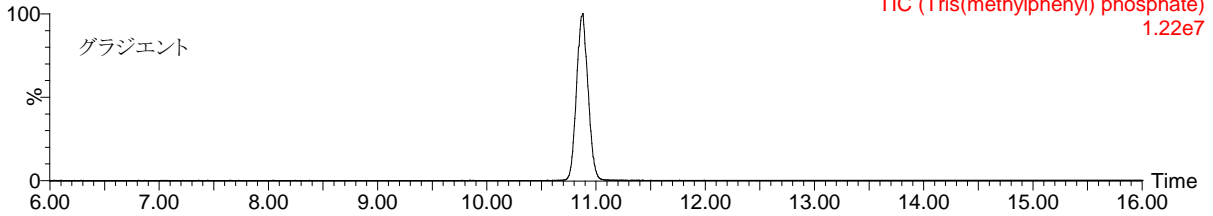
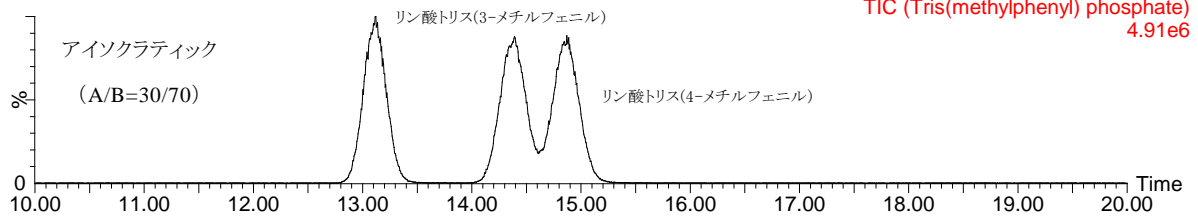


図 9-5 リン酸トリクレジルの SRM クロマトグラム(LC-MS/MS)

20230417\_OPFR\_51



20230417\_OPFR\_56

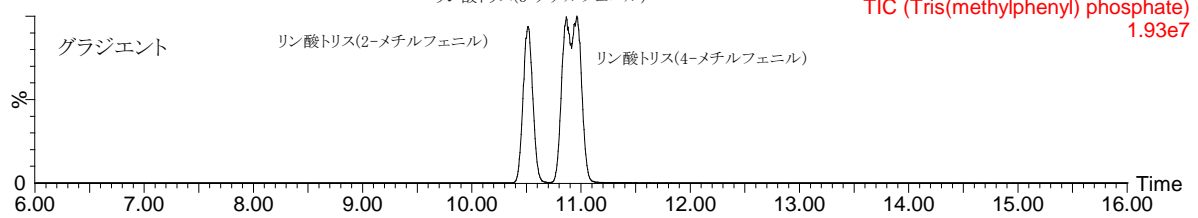


図 9-6 リン酸トリス(メチルフェニル)の SRM クロマトグラム(LC-MS/MS)