

＜その２＞ リサイクルプラスチックに由来する玩具等の ハロゲン系難燃剤に関する調査

研究協力者	佐藤 環	福岡県保健環境研究所
研究協力者	水口智晴	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	尾崎麻子	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	岸 映里	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	浅川大地	大阪市立環境科学研究センター
研究協力者	柿並正剛	大阪市立環境科学研究センター

A. 研究目的

近年、資源循環の推進や法規制の強化を受け、リサイクルプラスチックの利用が拡大している。プラスチック製品には、機能性を付与する可塑剤、難燃剤等の添加剤が意図的に配合されている。また、使用・廃棄過程で洗剤や土壌等の外部環境由来の化学物質が非意図的に混入する場合もある。リサイクルの過程でこれらが除去されずに残留すれば、製品の安全性を損ない、健康被害を引き起こすリスクとなりうる。

このような背景を踏まえて、令和 6 年度に、リサイクルプラスチックを材料とした玩具に含まれる有害元素によるリスクの把握と国内における規制の必要性について検証するため、リサイクルプラスチックが使用されている可能性のある玩具等 12 検体を対象に元素含有量の調査を実施した。その結果、5 検体から臭素 (Br) 及び塩素 (Cl) が検出され、ハロゲン系難燃剤 (臭素系または塩素系) を含有するプラスチックが使用されている可能性が示唆された¹⁾。

臭素系難燃剤であるポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) やヘキサブロモシクロドカン類 (HBCDDs)、塩素系難燃剤であるデクロラン及びデクロランプラス (DP) は、かつて様々な製品に使用されてきたが、生物蓄積性や毒性への懸念から、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) により、原則として製造・使用が禁止されている²⁾。また、同じく臭素系難燃剤であるテトラブロモビ

スフェノール A (TBBPA) についても、欧州連合では WEEE 指令³⁾の対象物質としてリサイクル時の分別が求められており、TBBPA を含有するプラスチックは他のプラスチックと分別して適切に処理する必要がある。さらに TBBPA は REACH 規則では高懸念物質 (SVHC) の候補リスト⁴⁾に追加収載されている。これらの難燃剤は、国内においても、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) や化学物質排出把握管理促進法 (化管法) において規制及び監視されている。一方、食品衛生法においては、器具・容器包装のポジティブリストに収載されていないことから、これらの物質の使用は認められていない。また、玩具の規格においては難燃剤の使用は想定されておらず、含有量に関する規格も設定されていない。

リサイクルが推進されている背景から、リサイクルプラスチックを材料として製造された玩具が国内に流通していると推察される。しかしながら、これらには有害な化学物質が意図せず含まれている可能性があり、その実態調査を通じた現状の把握と国内における規制の必要性について検証することが求められる。したがって、玩具におけるハロゲン系難燃剤の含有実態を把握することは、製品を安全に使用する上で極めて重要である。

そこで本研究では、リサイクルプラスチックに由来すると考えられる玩具中のハロゲン系難燃剤について、まず含有の有無を確認するため

に定性分析を実施した。その結果、難燃剤の含有が確認されたことから、含有量調査に向けた前処理操作の検討を実施した。

B. 研究方法

1. 試料

令和6年度に実施した蛍光X線(XRF)分析の結果、塩素または臭素が高濃度(100 µg/g以上)で検出された5検体(表1)を試料とした¹⁾。XRF分析は、EDX-8100(島津製作所製)を用いて、RoHS、ハロゲン、アンチモンのスクリーニング分析キット(島津製作所製)により行った。なお、複数の材質や色で構成される玩具については、リサイクルプラスチックが使用された可能性が高いと推測された黒色プラスチック部分を分析対象とした。

2. 試薬等

1) 試薬

アセトン：関東化学株式会社製、ダイオキシン分析用

トルエン、メタノール：富士フイルム和光純薬株式会社製、ダイオキシン分析用

アセトニトリル：富士フイルム和光純薬株式会社製、LC/MS用

蒸留水：関東化学株式会社製、LC/MS用

1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：富士フイルム和光純薬株式会社製、HPLC用

2) 標準品

Dechlorane (Dec) (純度：98.9%)：Accu standard 製、環境分析用

Dec 602 (純度：95%)、Dec 603 (純度：98%)、Dec 604 (純度：95%)：Santa Cruz 社製、環境分析用

¹³C₁₀-Dec (100 µg/mL in nonane, 純度：98%)、¹³C₁₀-Dec 602 (100 µg/mL in nonane, 純度：97%)、*syn*-DP (100 µg/mL in toluene, 純度：98%)、*anti*-

DP (100 µg/mL in toluene, 純度：98%)、¹³C₁₀-*syn*-DP (100 µg/mL in toluene, 純度：98%)、¹³C₁₀-*anti*-DP (100 µg/mL in toluene, 純度：98%)、 α -HBCDD (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)、 β -HBCDD (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)、 γ -HBCDD (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)、¹³C₁₂- α -HBCDD (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)、¹³C₁₂- β -HBCDD (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)、¹³C₁₂- γ -HBCDD (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)、TBBPA (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)、¹³C₁₂-TBBPA (50 µg/mL in toluene, 純度：98%)：Cambridge Isotope Laboratories 製、環境分析用

Chlordene Plus (CP；50 µg/mL in toluene, 純度：>98%)、¹³C₁₂-2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl (¹³C₁₂-PentaCB (#111)；2.0 µg/mL in nonane, 純度：>98%)、 γ -HBCDD-*d*₁₈ (50 µg/mL in toluene, 純度：>98%)：Wellington Laboratories 製、環境分析用

BFR-CS5 (unlabeled, 100~1,000 ng/mL in toluene, 純度：>96%)、BFR-LCS (¹³C₁₂-labeled, 100~1,000 ng/mL in toluene, 純度：>98%)、BFR-ISS (¹³C₁₂-labeled, 200~1,000 ng/mL in toluene, 純度：>98%)：Wellington Laboratories 製、PBDEs 分析用混合標準液

3) 標準溶液の調製

HBCDDs 混合標準溶液 (100 ng/mL)： α -HBCDD (50 µg/mL)、 β -HBCDD (50 µg/mL)、 γ -HBCDD (50 µg/mL) をトルエンで混合・希釈して調製した。

TBBPA (50 µg/mL) をトルエンで混合・希釈し TBBPA 標準溶液 (100 ng/mL) を調製した。

デクロラン類混合標準溶液 (100 ng/mL)：Dec、Dec 602、Dec 603 及び Dec 604 を各々10 mg 秤量し、トルエンで10 mL に定容して各1 µg/mL の標準溶液とした。Dec、Dec 602、Dec 603、Dec 604 標準溶液 (1 µg/mL)、*syn*-DP (100 µg/mL)、*anti*-DP (100 µg/mL) CP (50

μg/mL) をトルエンで混合・希釈して調製した。

¹³C₁₂-HBCDDs 混合標準溶液 (100 ng/mL) (添加用標準溶液①) : ¹³C₁₂-α-HBCDD (50 μg/mL)、¹³C₁₂-β-HBCDD (50 μg/mL)、¹³C₁₂-γ-HBCDD (50 μg/mL) をトルエンで混合・希釈して調製した。

¹³C₁₂-TBBPA 標準溶液 (100 ng/mL) (添加用標準溶液②) : ¹³C₁₂-TBBPA (50 μg/mL) をトルエンで希釈して調製した。

¹³C₁₀-デクロラン類混合標準溶液 (100 ng/mL) (添加用標準溶液③) : ¹³C₁₀-Dec (100 μg/mL)、¹³C₁₀-Dec 602 (100 μg/mL)、¹³C₁₀-*syn*-DP (100 μg/mL)、¹³C₁₀-*anti*-DP (100 μg/mL) をトルエンで混合・希釈して調製した。

内部標準溶液 : ¹³C₁₂-PentaCB(#111) (2.0 μg/mL) 及び γ-HBCDD-*d*₁₈ (50 μg/mL) をトルエンで混合・希釈して ¹³C₁₂-PentaCB (#111) が 200 ng/mL、γ-HBCDD-*d*₁₈ が 1 μg/mL の混合標準溶液を調製した。

3. 機器及び分析条件

1) ガスクロマトグラフ・高分解能型質量分析計 (GC/HRMS)

GC/HRMS は Thermo Fisher Scientific 社製の TRACE 1310/Double Focusing Sector Mass Spectrometer を使用した。表 2 に示す条件でデクロラン類を、表 3 に示す条件で PBDEs を測定した⁵⁾。

2) 液体クロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計 (LC-MS/MS)

LC-MS/MS は Waters 社製の Acquity UPLC H-Class Plus Binary/Xevo TQ-XS を用いた。表 4 に示す条件で HBCDDs 及び TBBPA を測定した⁵⁾。

4. 分析対象物質

本研究では、以下のハロゲン系難燃剤を分析対象とした。なお、PBDEs に関して、異性体名

は国際純正・応用化学連合 (IUPAC) が定める番号を用いて「同族体略号 (# 番号)」で表記する。

臭素系難燃剤 (39 種類) : TriBDEs (#17、28、30)、TetraBDEs (#47、49、66、71、77)、PentaBDEs (#85、99、100、119、126)、HexaBDEs (#138、139、140、153、154、156、169)、HeptaBDEs (#171、180、183、184、191)、OctaBDEs (#196、197、201、203、204、205)、NonaBDEs (#206、207、208)、DecaBDE (#209)、HBCDDs (α-、β-、γ-)、TBBPA

塩素系難燃剤 (7 種類) : Dec、Dec 602、Dec 603、Dec 604、Chlordene plus、*syn*-DP、*anti*-DP

5. 定性分析用の試験溶液の調製

IEC 62321 で示された方法^{6),7)}に準じて抽出を行った。すなわち、2~3 mm に細切した試料約 0.5 g を量り採り、トルエンを用いてソックスレー抽出を行った。抽出液を減圧濃縮してトルエンで 50 mL に定容し、遠心分離 (3,000 rpm、10 分間) して得られた上清を GC/HRMS 用測定溶液とした。上清を一部分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、等倍でアセトニトリルを加えて溶解したものを LC-MS/MS 用測定溶液とした。試料を用いずに、同様に操作して得られた溶液をブランク試験溶液とした。

6. 定量分析用の前処理方法の検討

前項で得たソックスレー抽出液を用いて以下の検討を行った。

1) 貧溶媒添加による沈殿の有無

ソックスレー抽出液 (No.7) 1 mL に対し、等倍、4 倍及び 9 倍量の溶媒 (メタノールまたはアセトン) を添加し、沈殿の有無を目視により確認した。

2) 貧溶媒添加時の目的物質の回収率

BFR-LCS 及び添加用標準溶液①~③をマイク

ロシリンジで各 10 μ L 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、ソックスレー抽出液 (No.7) 0.1 mL を用いて溶解した。次に、この溶液に対して等倍、4 倍、9 倍量の貧溶媒 (メタノールまたはアセトン) を添加し、よく攪拌した。遠心分離 (3,000 rpm、5 分間) して沈殿を除去した後、シリンジスパイクとして BFR-ISS 及び内部標準溶液を各 5 μ L 添加し、GC-HRMS 用測定溶液とした。この溶液を 0.1 mL 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、0.1 mL のアセトニトリルを加えて溶解したものを LC-MS/MS 用測定溶液とした。ソックスレー抽出液の代わりにトルエンを用いて、同様の操作で調製した溶媒標準溶液との対比により、本操作条件の回収率を 1 点検量にて算出した。

3) 貧溶媒添加によるマトリックス効果への影響

ソックスレー抽出液 (No.7) 0.5 mL に対して等倍、4 倍及び 9 倍量の貧溶媒 (メタノールまたはアセトン) を添加してよく混合し、遠心分離により沈殿を除去して 3 種の上清を得た。一方、BFR-LCS 及び添加用標準溶液①～③をマイクロシリンジで各 10 μ L 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した。これに先に得られた 3 種の上清をそれぞれ 0.2 mL、0.5 mL 及び 1 mL を加えて溶解した。シリンジスパイクとして BFR-ISS 及び内部標準溶液を各 5 μ L 添加したものを GC-HRMS 用マトリックス標準溶液とした。この溶液を 0.1 mL 分取し、窒素気流下で穏やかに溶媒を除去した後、0.1 mL のアセトニトリルを加えて溶解したものを LC-MS/MS 用マトリックス標準溶液とした。ソックスレー抽出液の代わりにトルエンを用いて、同様の操作で調製した溶媒標準溶液との対比により、マトリックス効果を 1 点検量にて算出した。貧溶媒添加処理を行わない抽出液についても同様に調製を行った。

C. 研究結果及び考察

1. 定性分析

1) 臭素系難燃剤の定性

臭素系難燃剤については、Tri~DecaBDEs (各同族体はセミコロンで区切った：#17、28、30；47、49、66、71、77；85、99、100、119、126；138、139、140、153、154、156、169；171、180、183、184、191；196、197、201、203、204、205；206、207、208；209)、HBCDDs (α -、 β -、 γ -) 及び TBBPA を対象として定性分析を行った。PBDEs の標準溶液、ブランク試験溶液及び各試料の試験溶液の SIM クロマトグラムを図 1-1～図 1-7 に、HBCDDs の標準溶液、ブランク試料及び各試料の SRM クロマトグラムを図 2 a)～g) に、TBBPA の標準溶液、ブランク試験溶液及び各試料の試験溶液の SRM クロマトグラムを図 3 a)～g) に示した。ブランク試料では、妨害となるピークはクロマトグラム上に確認されなかった。

試験溶液の定性分析結果を表 5 に示す。表 5 では、S/N>3 で検出された物質に「○」を表記した。また、昨年度実施した XRF 分析 1) による Br の測定値を併せて示した。No.7 及び No.8 では臭素含有量は比較的低値であったものの、No.7 では主に Hepta 体及び Nona 体 (高臭素化体) の PBDEs 及び TBBPA が、No.8 では Hexa 体～Deca 体のより広範な PBDEs 及び TBBPA が検出された。これらの結果から、検出された臭素はこれら難燃剤に由来する可能性が示唆された。試料 No.9 及び No.10 では Tetra 体から Deca 体まで広範な PBDEs が検出されたほか、HBCDDs (α -、 β -、 γ -) も確認された。特に XRF 分析において Br 含有量が高値 (1,758 μ g/g) を示した No.9 は、臭素系難燃剤を含む臭素系化合物が含有されていると考えられた。

また、TBBPA は複数の試料から検出された。TBBPA は電子機器等の合成樹脂製品に広く使用されていることが知られているが⁸⁾、食品用

途での使用は認められていない。したがって、電子機器等に由来するものと考えられた。

このように、試料No.7~10は複数の臭素系難燃剤が混在していることから、多種の使用済み製品を回収材料としたリサイクルプラスチックが使用された可能性が高いと考えられた⁹⁾。

一方、No.15 では今回対象とした臭素系難燃剤は検出されなかった。

2) 塩素系難燃剤の定性

塩素系難燃剤については、Dec、Dec 602、Dec 603、Dec 604、CP、*syn*-DP 及び *anti*-DP を対象として定性分析を行った。デクロラン類の標準溶液、ブランク試験溶液及び各試料の試験溶液のSIMクロマトグラムを図4-1~4-7に示した。ブランク試料では、妨害となるピークはクロマトグラム上に確認されなかった。

試験溶液の定性結果を表6に示した。表6には、S/N>3 で検出された物質に「○」を表記した。また、昨年度実施したXRF分析¹⁾によるClの測定値を併せて示した。試料 No.8~No.10 では、*syn*-および*anti*-DPが検出された。特にNo.9 およびNo.10 では、Dec 602 および Dec 604 も併せて検出されており、複数の塩素系難燃剤の存在が確認された。このことから、No.9 及び No.10 は複数の塩素系難燃剤を含むリサイクル由来材料である可能性が高いと考えられた。一方、No.8 では *syn*-DP 及び *anti*-DP のみが検出された。Cl含有量は1,550 µg/gであり、DP由来の塩素である可能性が示唆された。Cl含有量が46 µg/gと比較的低値であったNo.7では、今回対象とした塩素系難燃剤の検出は認められなかった。また、No.15 では、Cl含有量が1,165 µg/gと比較的高値を示した一方で、対象物質は検出されなかった。このことから、本試料には分析対象以外の塩素系化合物が含有されている可能性が示唆された。

2. 定量分析に向けた前処理方法の検討

定性分析の結果を踏まえ、今後の定量分析に向けた前処理法の検討を行った。トルエンを用いたソックスレー抽出により、プラスチック由来のオリゴマー等が抽出液中に共抽出され、測定時のマトリックス効果の原因となる可能性がある。そこで、試料マトリックスの影響の低減及び分析機器への負荷軽減を目的として、抽出液に対する前処理方法として貧溶媒添加の有効性を検討した。

まず、貧溶媒添加によるマトリックス成分の除去効果を評価するため、沈殿生成の有無を目視により確認した。メタノール添加処理を行った結果を図5 a)に、アセトン添加処理を行った結果を図5 b)に示した。いずれの条件においても沈殿の生成が確認され、プラスチック由来のオリゴマー等の試料マトリックスの除去に有効であることが示唆された。

貧溶媒添加による前処理が分析対象物質の回収率に与える影響を評価するため、抽出液に貧溶媒（メタノールまたはアセトン）を添加した際の各分析対象物質の¹³C安定同位体標識体の回収率を比較した（表7）。試料由来の分析対象物質と区別するため、安定同位体で標識した標準物質を添加し、その回収率に基づき評価を行った。全体として、多くの物質で回収率は概ね80~120%の範囲に収まっており、貧溶媒添加による大きな損失は認められなかった。特にPBDEs及びHBCDDsでは、いずれの条件においても比較的安定した回収率を示しており、本操作がこれら化合物の定量に大きな影響を与えないことが確認された。

一方で、溶媒の種類及び添加量による影響も一部で認められた。メタノールを添加した場合は、抽出液に4倍量のメタノールを添加した条件において、¹³C₁₂-Penta-BDE (#126) や ¹³C₁₀-Dec 602 で120%以上の値を示した。これはマトリックス効果や測定機器の感度変動に起因する可能性がある。一方、アセトンを添加した場合

では比較的安定した回収率が得られる傾向が認められた。

表 8 は、抽出液及び貧溶媒（メタノールまたはアセトン）の各溶媒組成におけるマトリックス効果を溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液の強度（MatrixSTD/STD、%）として評価した結果であり、100%を基準としてイオン化抑制または促進の程度を示した。試料由来の分析対象物質と区別するため、安定同位体で標識した標準物質を添加し、その回収率に基づき評価を行った。全体として、多くの物質は 80～120%の範囲に収まっていた。特に PBDEs 及び HBCDDs については、貧溶媒添加を行わない場合を含むいずれの条件でも概ね安定した値を示しており、貧溶媒添加によるマトリックス効果の軽減は見られなかった。TBBPA や *syn*-DP は一部条件で 70%前後まで低下しており、他の異性体と比較してマトリックスの影響を受けやすい傾向が認められた。アセトン添加処理を行った場合は、70.3～119.0%であり、メタノール添加処理の場合（71.5～131.7%）と比較してマトリックスの影響をやや受けにくい傾向があった。以上より、貧溶媒添加はマトリックス低減に一定の効果を有するが、化合物及び溶媒条件によりイオン化効率変動することが確認された。なお、*syn*-DP を除く分析対象物質については、貧溶媒添加を行わなくてもマトリックスの影響は受けないと考えられた。一方で、貧溶媒処理を適用する場合は、アセトンを用いて、抽出液に対して等倍から 4 倍量程度の条件が適切であると考えられた。

本検討条件では多くの物質でマトリックス効果が比較的小さかったことから、サロゲートによる補正を行わない定量法を採用しても大きな影響は生じない可能性が示唆された。一方で、TBBPA や *syn*-DP では感度の変動が認められたことから、現状では内部標準法による定量が望ましいと考えられた。

D. 結論

リサイクルプラスチックに由来すると考えられる玩具中のハロゲン系難燃剤の定性分析と含有量調査に向けた前処理操作の検討を実施した。

ハロゲン系難燃剤の定性分析では、一部の試料で、PBDEs、HBCDDs、TBBPA 及びデクロラン類が多く検出され、複数種の難燃剤が含有されていることが明らかとなった。これらの試料は、単一用途由来ではなく、混合されたりサイクル材に由来する可能性が高いと考えられた。

定量分析に向けた前処理法の検討では、貧溶媒添加によりオリゴマー由来と考えられる沈殿の生成が認められ、試料マトリックスの除去に有効であることが確認された。回収率は概ね良好であり、顕著なマトリックス効果もなかったが、TBBPA や *syn*-DP では一部条件で影響が認められた。以上より、貧溶媒添加は有効な前処理法であると考えられた。また、現状では、定量精度確保のために内部標準法の適用が重要であると考えられた。

今後は、分析法の妥当性確認を実施した上で、ハロゲン系難燃剤の含有量調査を実施する必要がある。さらに、その結果を踏まえ、乳幼児のばく露評価に資する溶出量に関する検討が必要だと考えられる。

E. 参考文献

- 1) 六鹿元雄、令和 6 年度食品衛生基準科学研究費補助金 食品安全科学研究事業食品用器具・容器包装等の衛生的な製造管理等の推進に資する研究 総括・分担研究報告書、2025
- 2) STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS) TEXT AND ANNEXES (revised in 2023)
- 3) An official website of European Union (<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2012/19/oj>)（令和 8 年 3 月 25 日時点）

- 4) ECHA Website homepage
(<https://echa.europa.eu/registry-of-svhc-intentions/-/dislist/details/0b0236e186f70922>)
(令和 8 年 3 月 25 日時点)
- 5) T. Sato et al., Food Science and Technology Research, 29, 347-356, 2023.
- 6) IEC62321-6:2015 (Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography-mass spectrometry)
- 7) IEC 62321-9:2021 (Hexabromocyclododecane in polymers by chromatography-mass spectrometry)
- 8) E.S. Okeke et al., Journal of Environmental Chemical Engineering, 14(1), 120797, 2026
- 9) T. Andrew et al., Science of The Total Environment, 601-602, 374-379, 2017

表 1 分析対象試料

No.*	試料名	材質	リサイクル材使用の 記載有無	製造国
7	ままごとセット	PP（黒色部分）	-	中国
8	万華鏡	PP（黒色部分）	-	中国
9	けんだま	PS（黒色部分）	-	中国
10	おまわりさん	PS（黒色部分）	-	中国
15	シャベル	PP+PE	○	デンマーク

PP: ポリプロピレン、PS: ポリスチレン、PE: ポリエチレン

* 令和6年度の分析試料No.¹⁾

表 2 GC/HRMS によるデクロラン類の分析条件

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

表 3 GC/HRMS による PBDEs の分析条件

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

表 4 LC/MS/MS による HBCDDs 及び TBBPA の分析条件

LC conditions	
LC	Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary
Column	Waters Acquity UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 µm)
Column temperature	40 °C
Injection volume	2 µL
	A: 2mM Ammonium acetate aqueous solution
	B: Acetonitrile
	0 min A:B = 45:55
Mobile phase	0 → 8 min A: 45 → 5, B: 55 → 95, linear gradient
	8 → 14 min A:B = 5:95
	14 → 15 min A: 5 → 45, B: 95 → 55, linear gradient
	15 → 20 min A:B = 45:55
Flow rate	0.2 mL/min
MS condition	
MS	Waters Xevo TQ-XS
Ionization mode	ESI-Negative
Scan type	SRM
Desolvation temperature	400 °C
Capillary voltage	1.0 kV
SRM transition	
HBCDD	638.6 > 78.9 (quantifier ion), 640.6 > 78.9 (qualifier ion)
¹³ C ₁₂ -HBCDD	650.7 > 78.9 (quantifier ion), 652.7 > 78.9 (qualifier ion)
TBBPA	542.7 > 445.4 (quantifier ion), 542.7 > 79.0 (qualifier ion)
¹³ C ₁₂ -TBBPA	554.7 > 429.0 (quantifier ion), 554.7 > 79.0 (qualifier ion)
HBCDD- <i>d</i> ₁₈	658.7 > 78.9

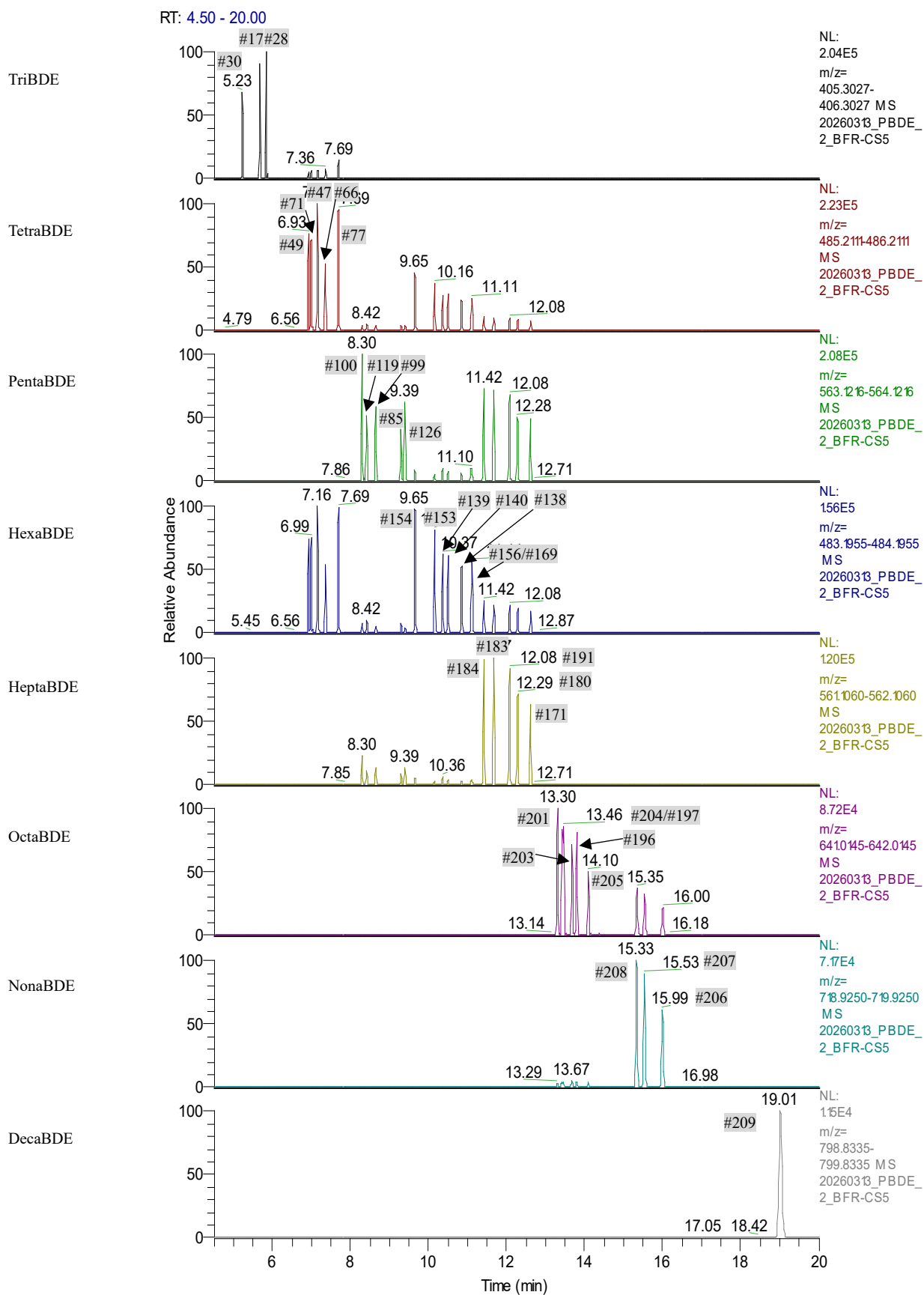


図 1-1 PBDEs の SIM クロマトグラム (標準溶液 40~400 ng/mL)

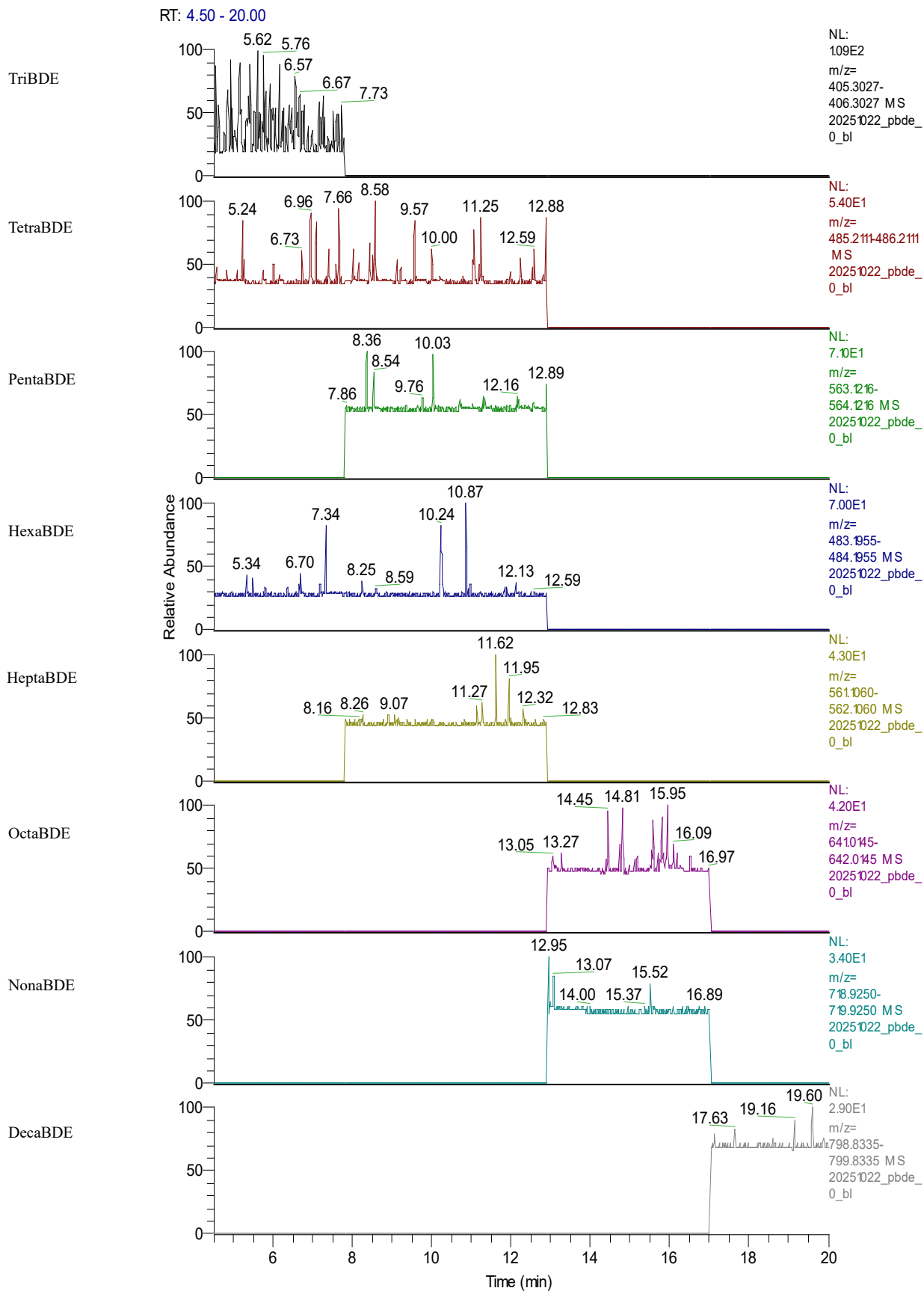


図 1-2 PBDEs の SIM クロマトグラム (ブランク試料)

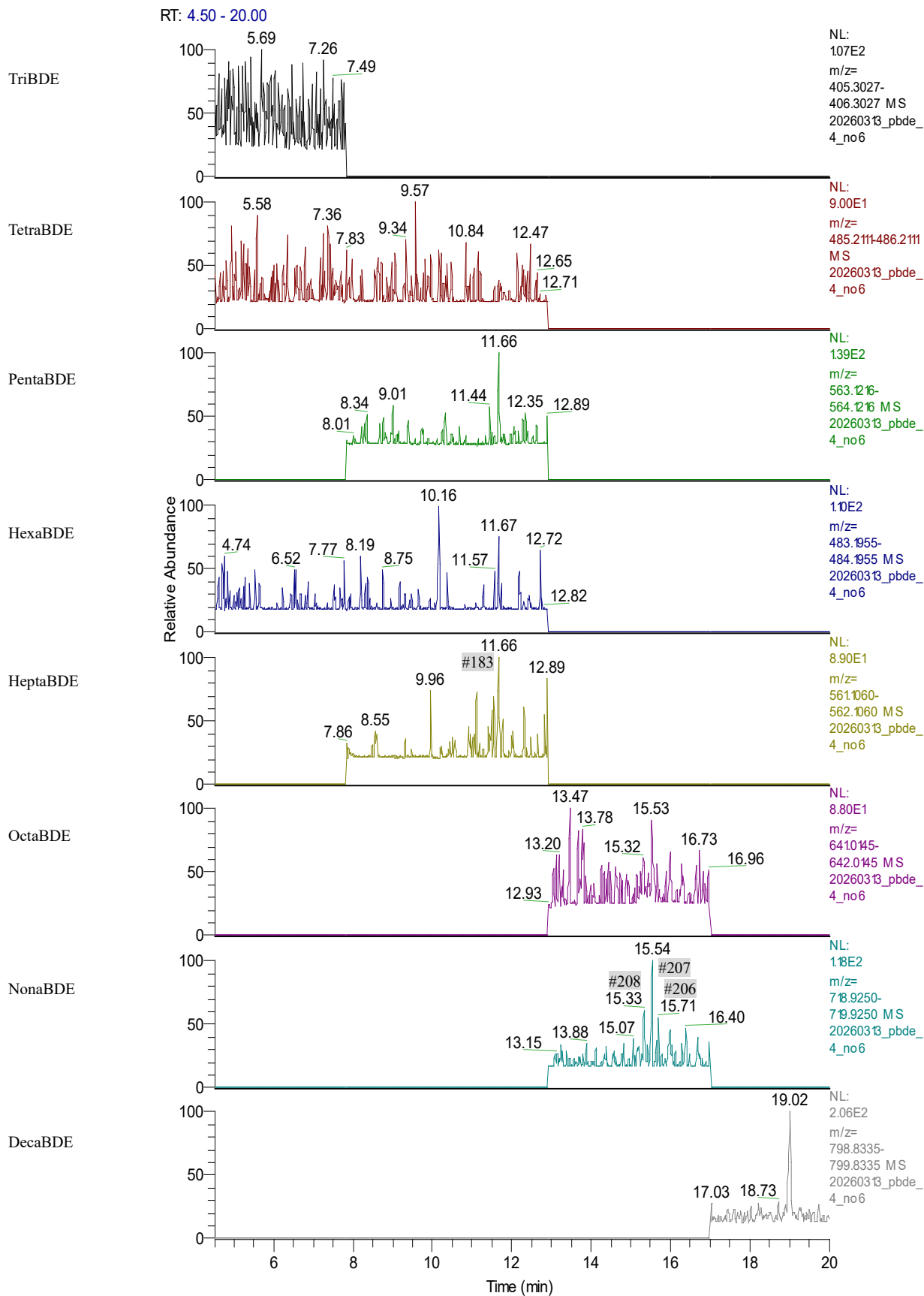


図 1-3 PBDEs の SIM クロマトグラム (試料 No.7)

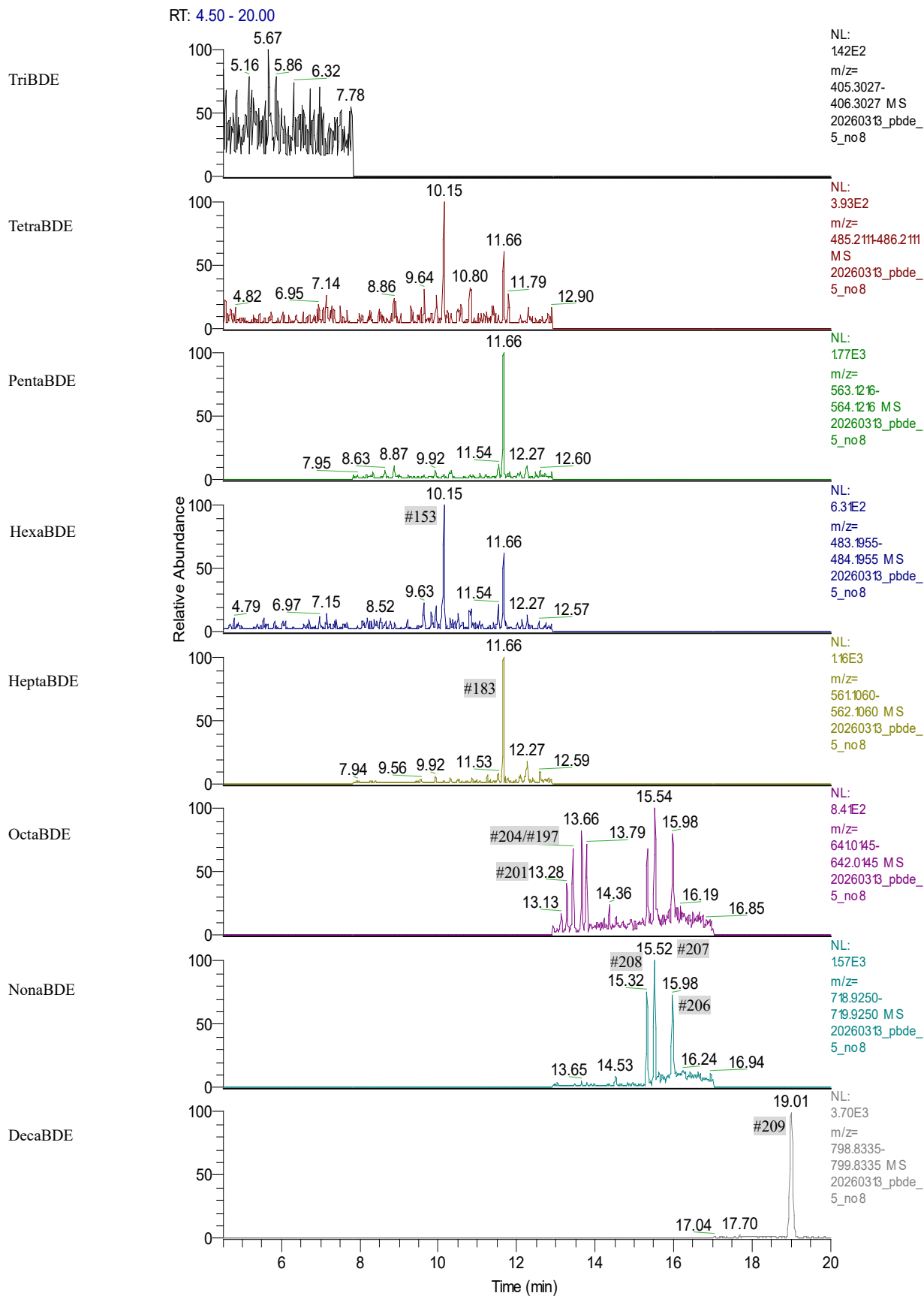


図 1-4 PBDEs の SIM クロマトグラム (試料 No.8)

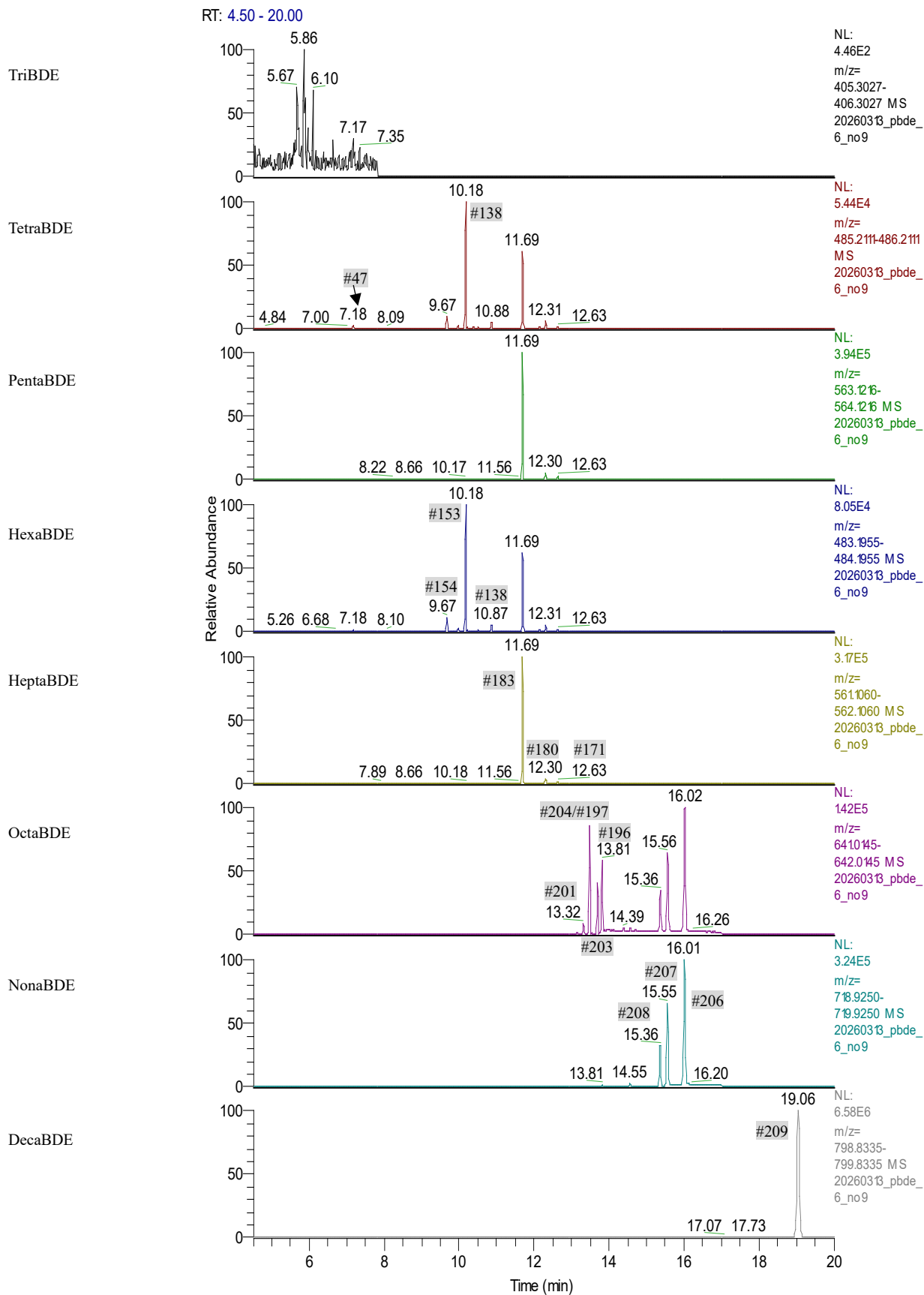


図 1-5 PBDEs の SIM クロマトグラム (試料 No.9)

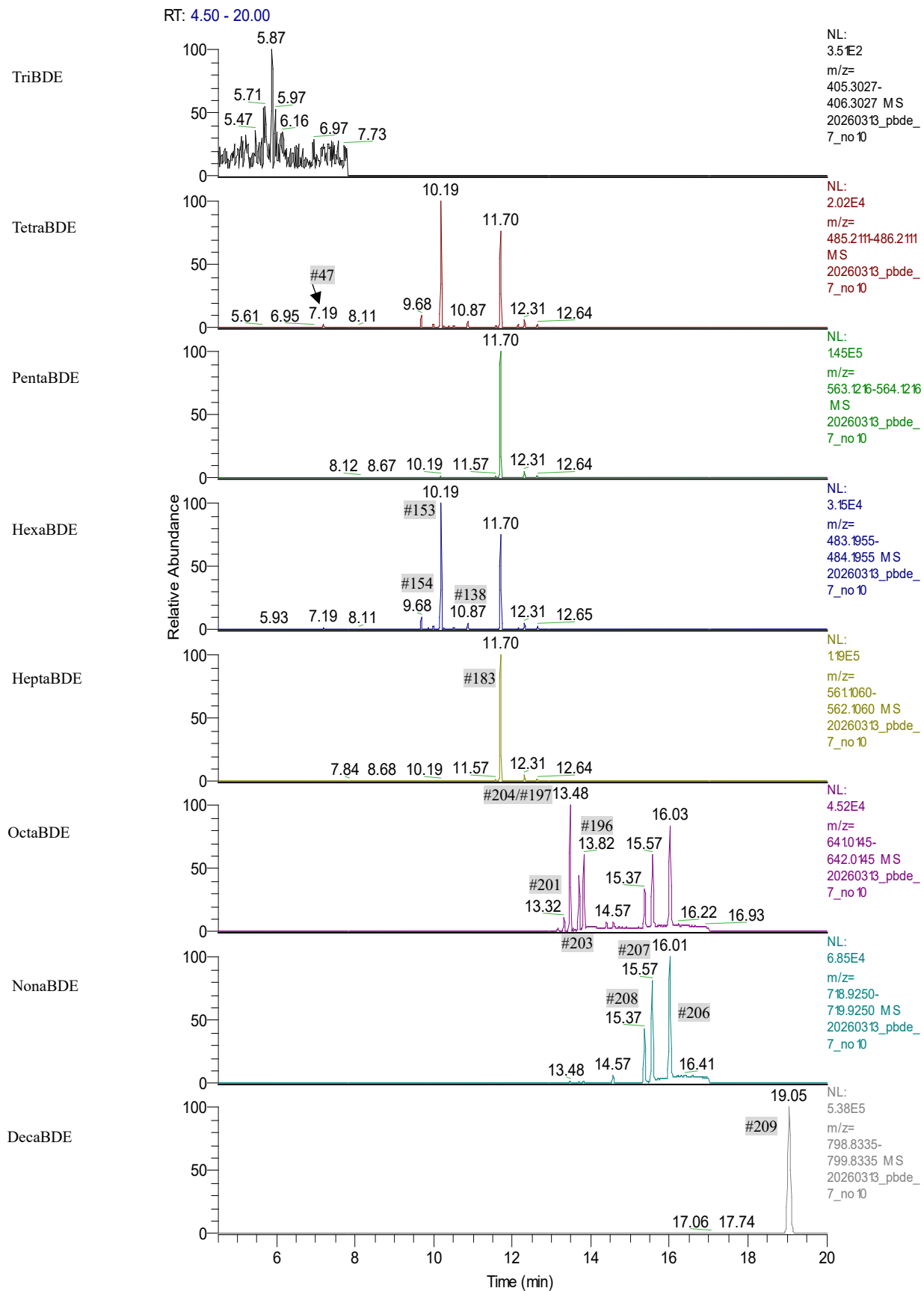


図 1-6 PBDEs の SIM クロマトグラム (試料 No.10)

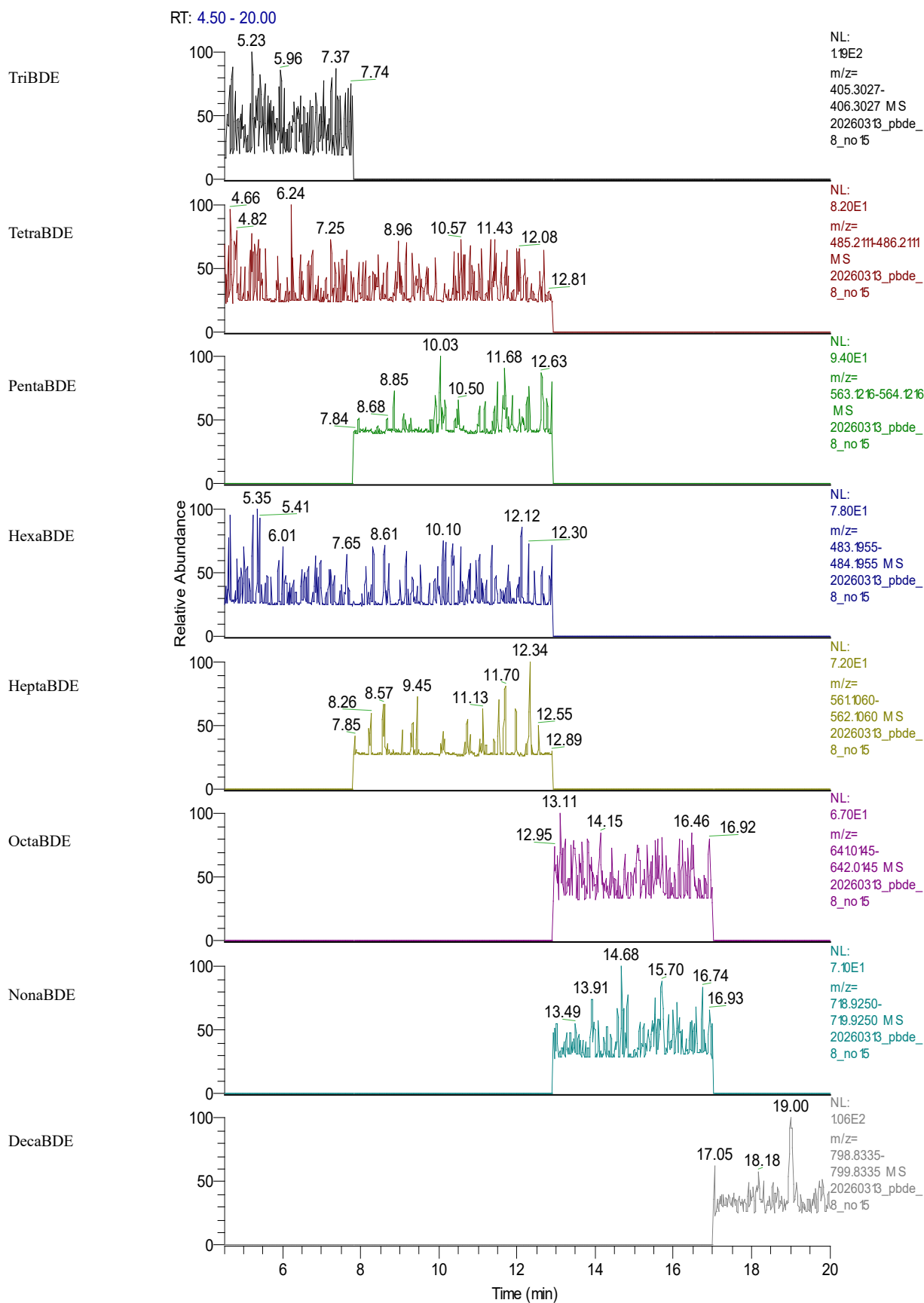
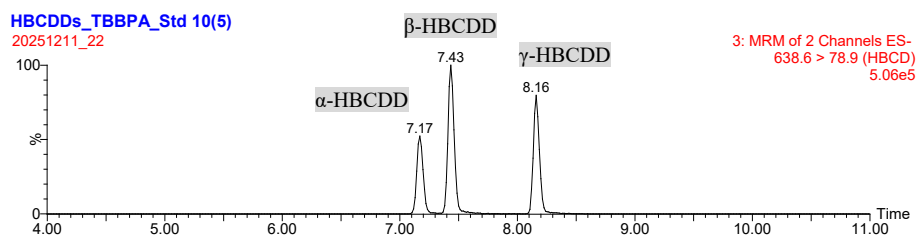
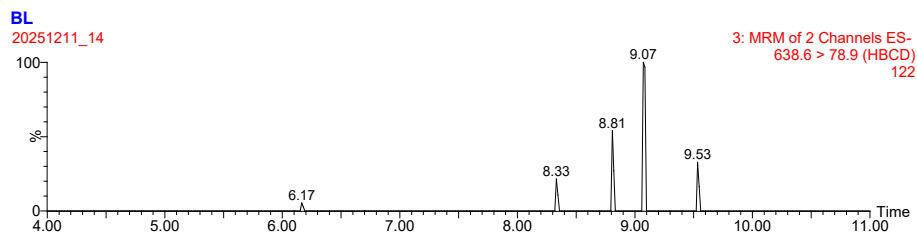


図 1-7 PBDEs の SIM クロマトグラム (試料 No.15)

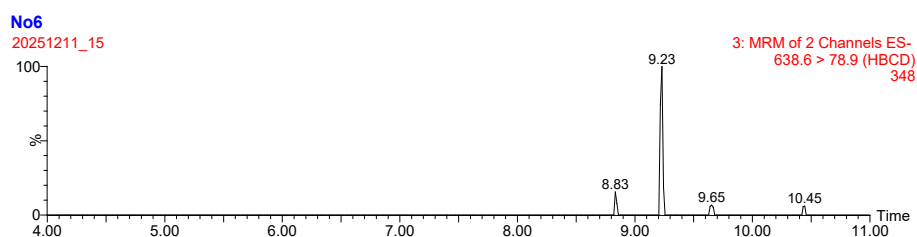
a) 標準溶液 (10 ng/mL)



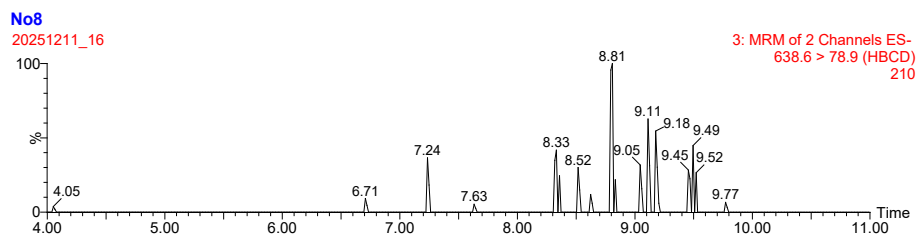
b) ブランク試料



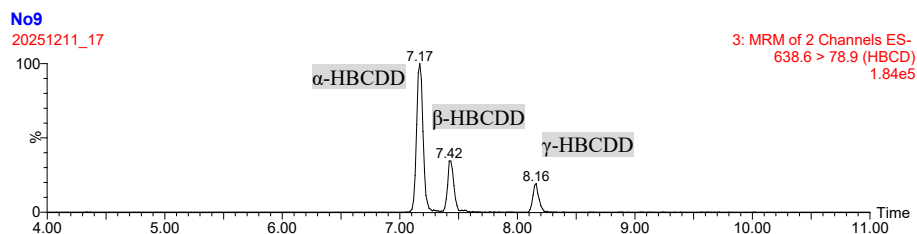
c) 試料 No.7



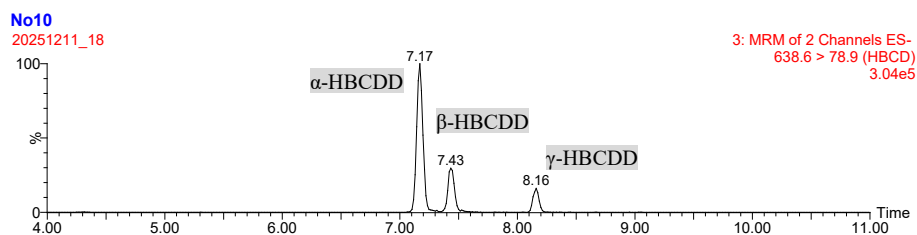
d) 試料 No.8



e) 試料 No.9



f) 試料 No.10



g) 試料 No.15

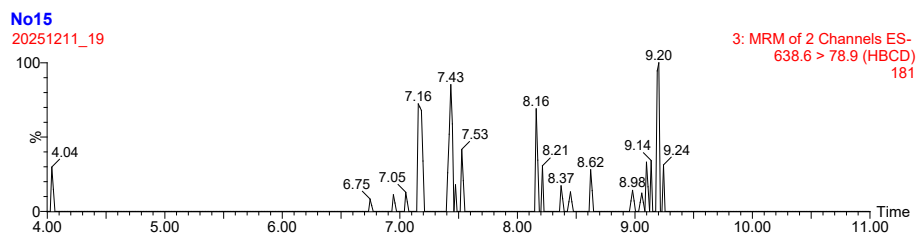
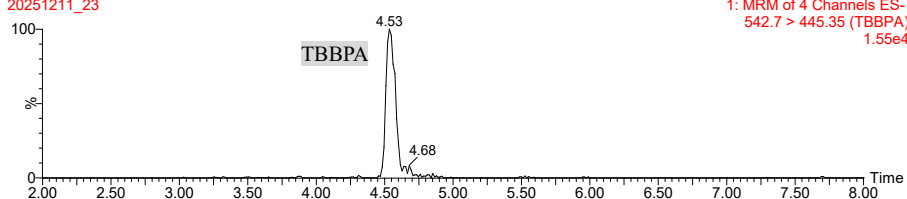


図 2 HBCDDs の SRM クロマトグラム

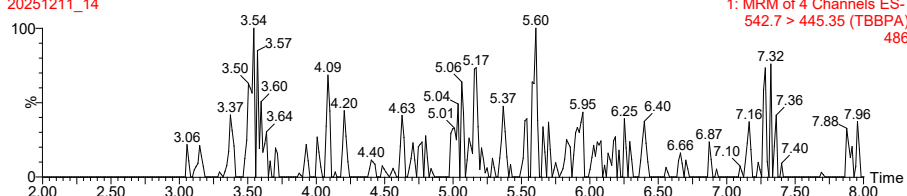
a) 標準溶液 (10 ng/mL)

HBCDDs_TBBPA_Std 10(5)
20251211_23



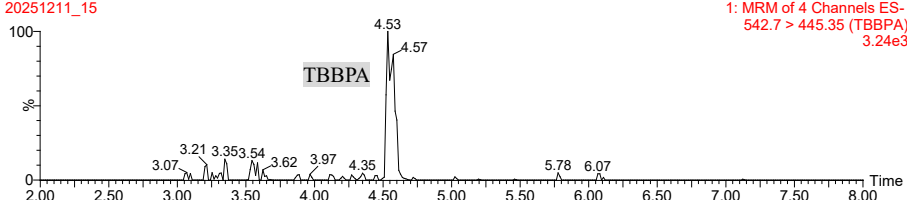
b) ブランク試料

BL
20251211_14



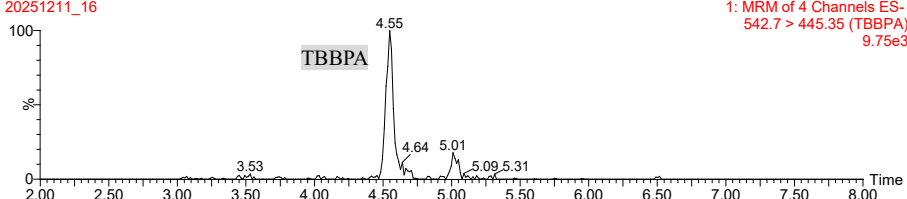
c) 試料 No.7

No6
20251211_15



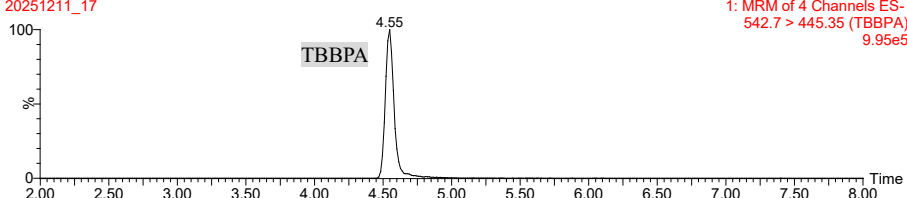
d) 試料 No.8

No8
20251211_16



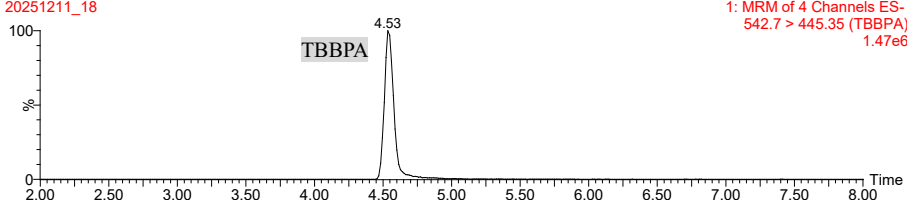
e) 試料 No.9

No9
20251211_17



f) 試料 No.10

No10
20251211_18



g) 試料 No.15

No15
20251211_19

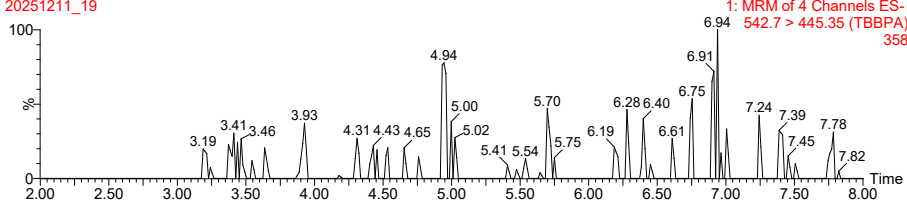


図3 TBBPAのSRMクロマトグラム

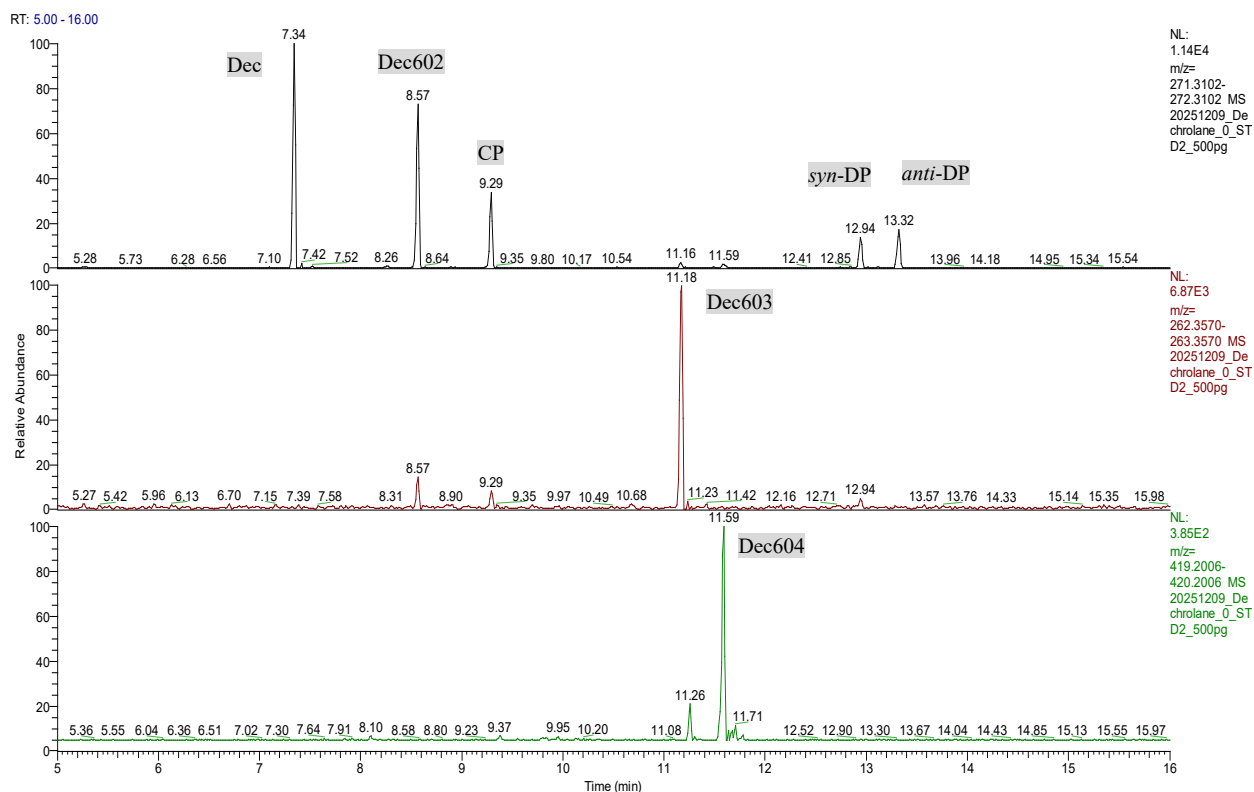


図 4-1 デクロラン類の SIM クロマトグラム (標準溶液 0.5 ng/mL)

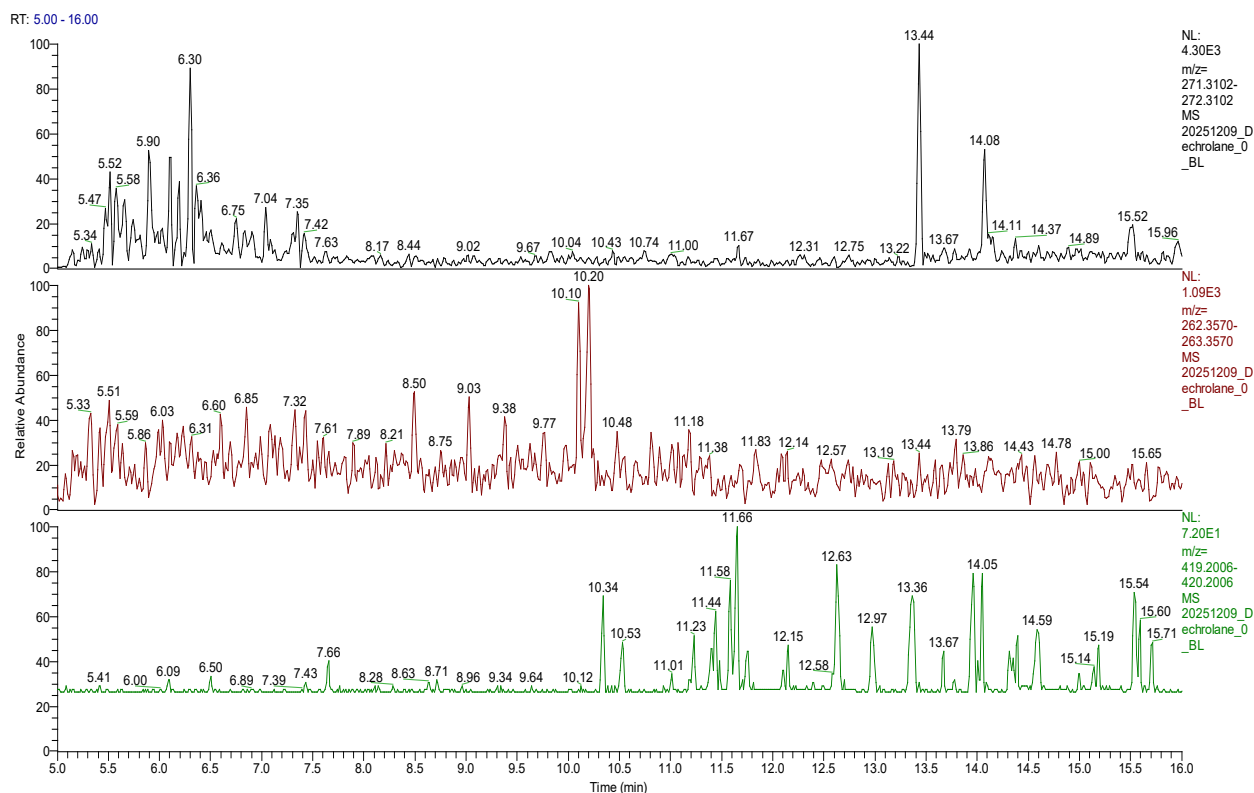


図 4-2 デクロラン類の SIM クロマトグラム (ブランク試料)

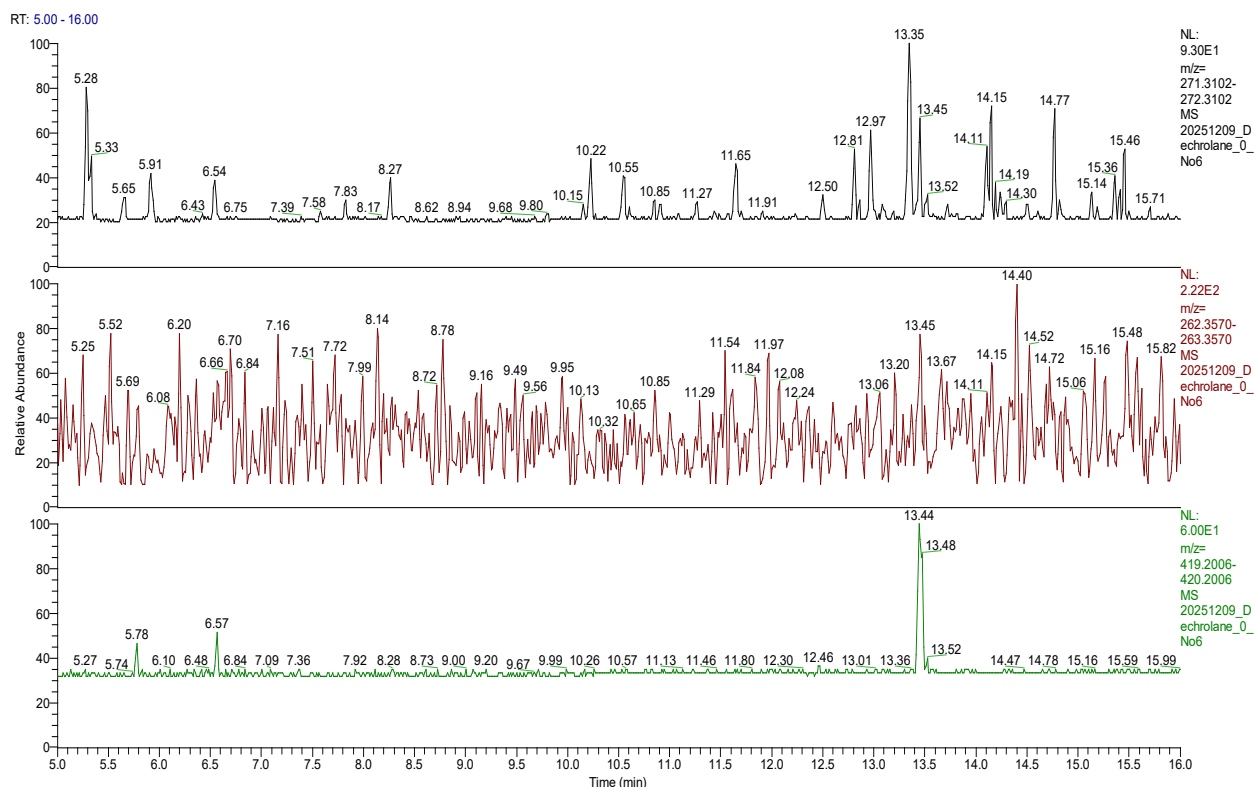


図 4-3 デクロラン類の SIM クロマトグラム (試料 No.7)

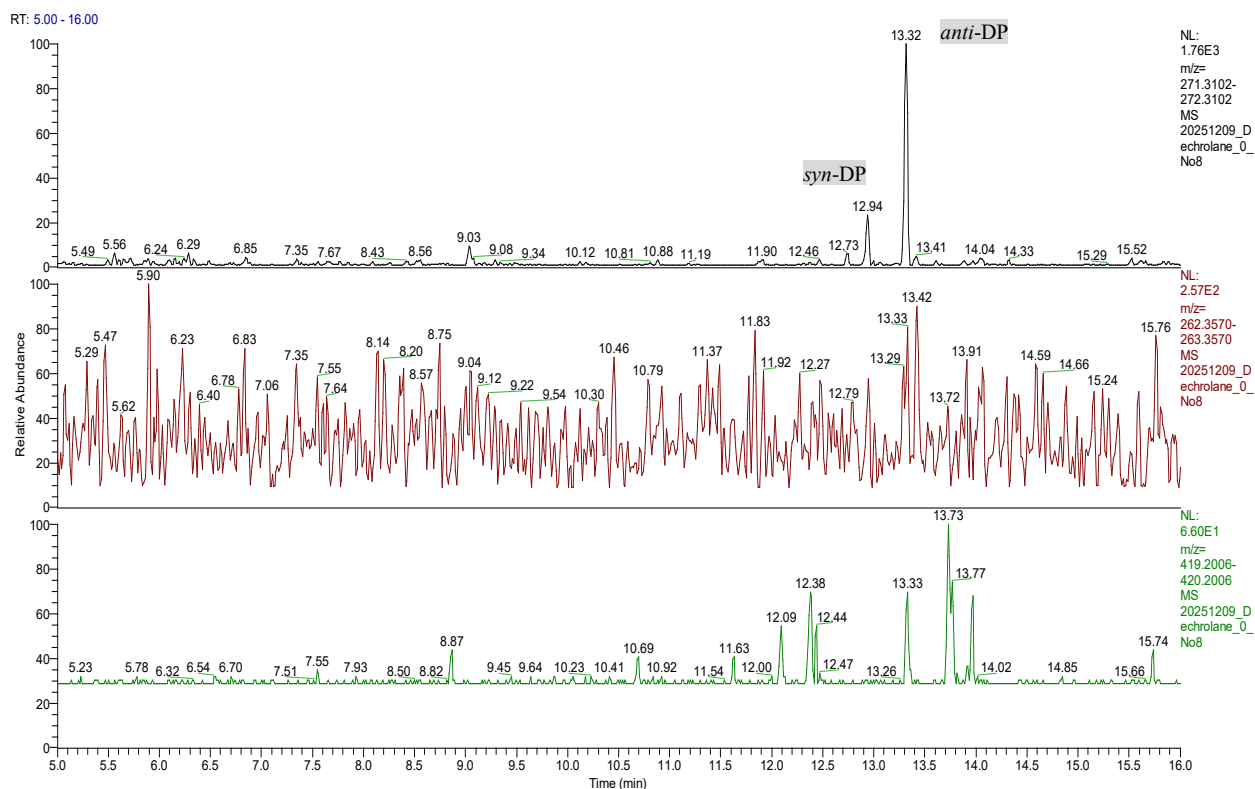


図 4-4 デクロラン類の SIM クロマトグラム (試料 No.8)

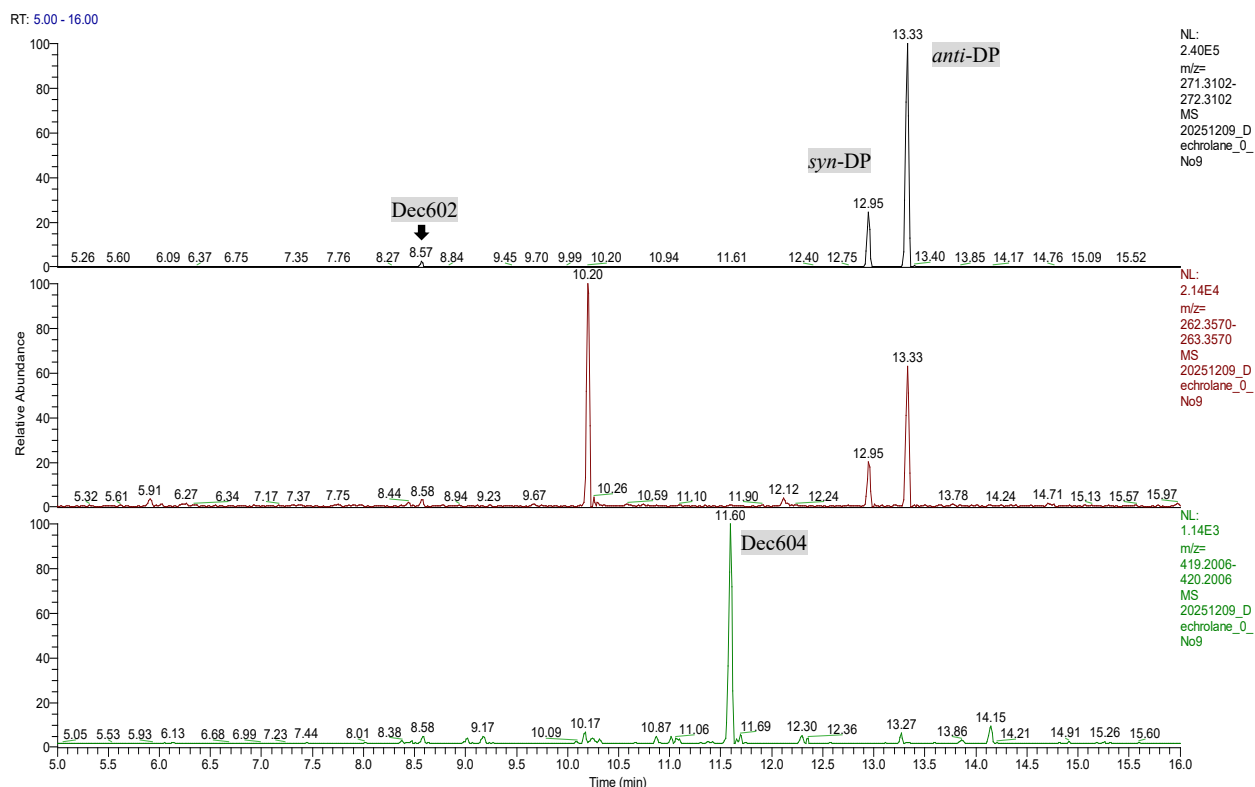


図 4-5 デクロラン類の SIM クロマトグラム (試料 No.9)

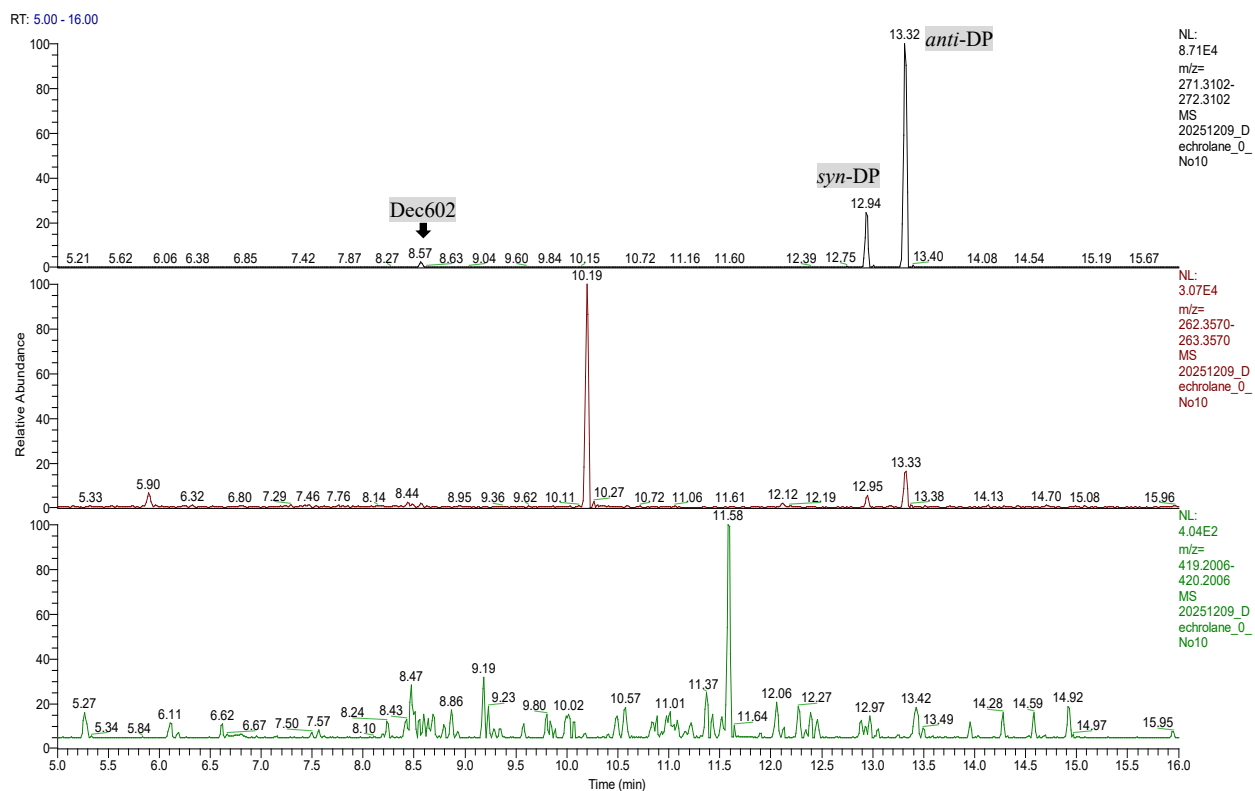


図 4-6 デクロラン類の SIM クロマトグラム (試料 No.10)

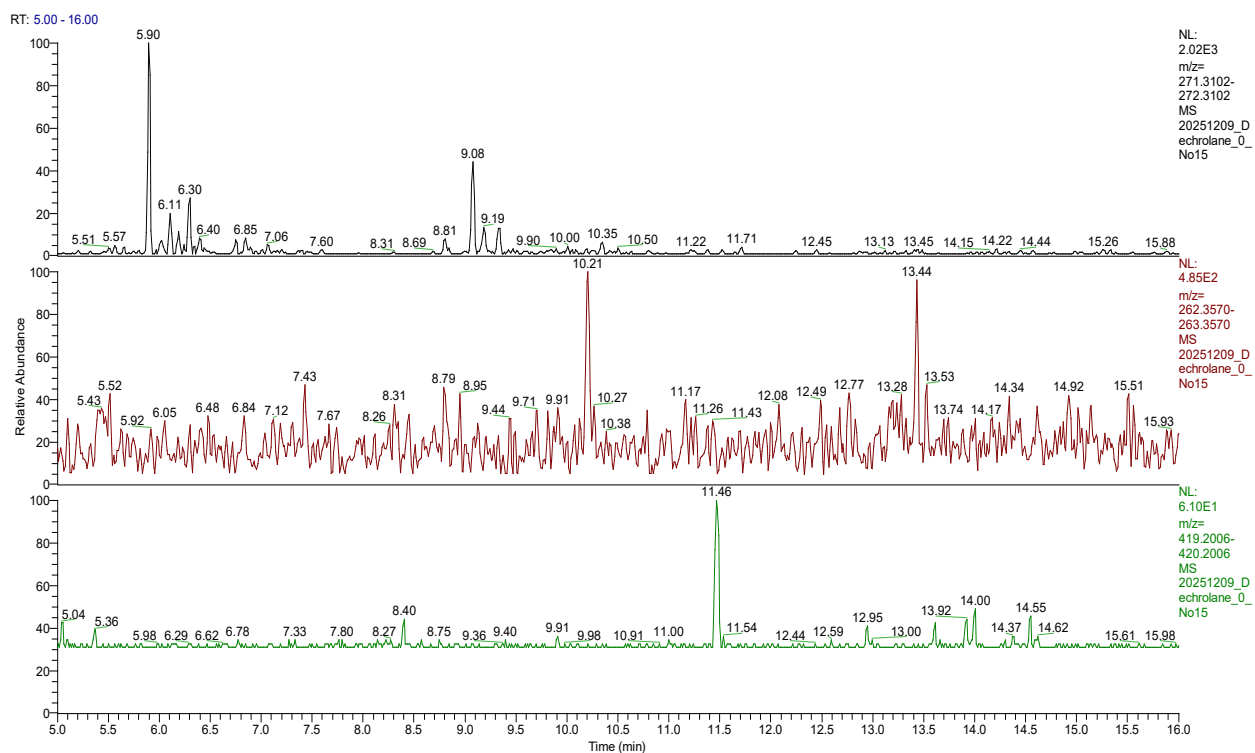


図 4-7 デクロラン類の SIM クロマトグラム (試料 No.15)

表 5 臭素系難燃剤の定性結果

Common Abbreviation	Congener No. / Isomer	Br Position	Sample	No.7	No.8	No.9	No.10	No.15
			Br (μg/g) *	146	14	1758	571	12
TriBDE	#17	2,2',4-						
	#28	2,4,4'-						
	#30	2,4,6-						
TetraBDE	#47	2,2',4,4'-				○	○	
	#49	2,2',4,5'-						
	#66	2,3',4,4'-						
	#71	2,3',4',6-						
	#77	3,3',4,4'-						
PentaBDE	#85	2,2',3,4,4'-						
	#99	2,2',4,4',5-						
	#100	2,2',4,4',6-						
	#119	2,3',4,4',6-						
	#126	3,3',4,4',5-						
HexaBDE	#138	2,2',3,4,4',5'-				○	○	
	#139	2,2',3,4,4',6-						
	#140	2,2',3,4,4',6'-						
	#153	2,2',4,4',5,5'-			○	○	○	
	#154	2,2',4,4',5',6-				○	○	
	#156	2,3,3',4,4',5-						
	#169	3,3',4,4',5,5'-						
HeptaBDE	#171	2,2',3,3',4,4',6-				○		
	#180	2,2',3,4,4',5,5'-				○		
	#183	2,2',3,4,4',5',6-	○	○	○	○	○	
	#184	2,2',3,4,4',6,6'-						
	#191	2,3,3',4,4',5',6-						
OctaBDE	#196	2,2',3,3',4,4',5,6'-				○	○	
	#197	2,2',3,3',4,4',6,6'-			○	○	○	
	#201	2,2',3,3',4,5',6,6'-			○	○	○	
	#203	2,2',3,4,4',5,5',6-				○	○	
	#204	2,2',3,4,4',5,6,6'-			○	○	○	
	#205	2,3,3',4,4',5,5',6-						
NonaBDE	#206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-	○	○	○	○	○	
	#207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-	○	○	○	○	○	
	#208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-	○	○	○	○	○	
DecaBDE	#209				○	○	○	
HBCDD	α-HBCDD					○	○	
	β-HBCDD					○	○	
	γ-HBCDD					○	○	
TBBPA	TBBPA			○	○	○	○	

○: S/N>3

* Br concentrations were obtained from FY2024 XRF analytical results.¹⁾

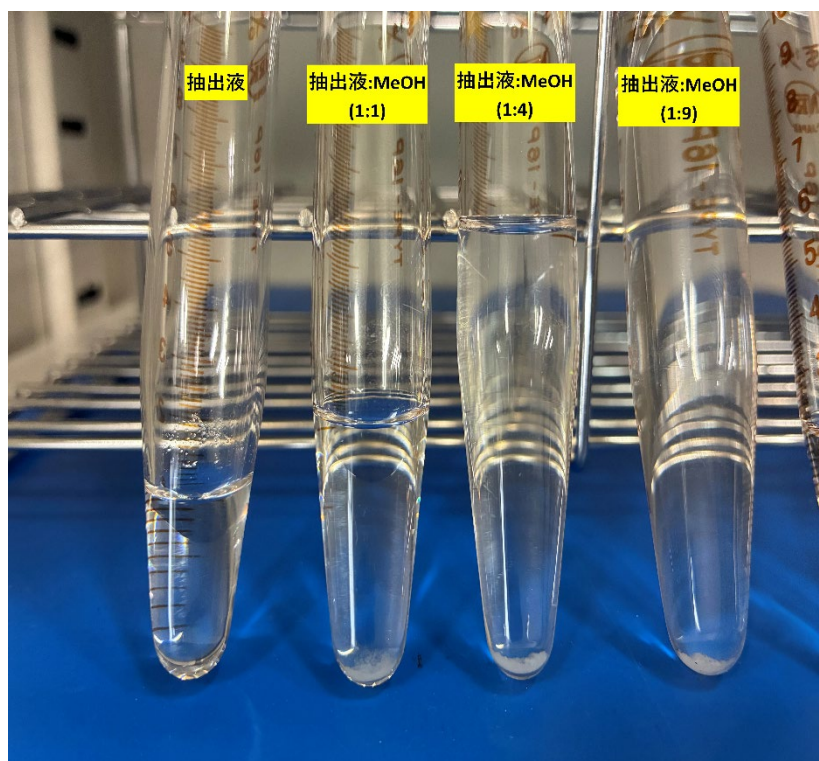
表 6 塩素系難燃剤の定性結果

Compound	Abbreviation	Sample	No.7	No.8	No.9	No.10	No.15
		Cl (μg/g) *	46	1550	1446	864	1165
Dechlorane	Dec						
Chlordene plus	CP						
Dechlorane 602	Dec 602				○	○	
Dechlorane 603	Dec 603						
Dechlorane 604	Dec 604				○		
<i>syn</i> -Dechlorane plus	<i>syn</i> -DP			○	○	○	
<i>anti</i> -Dechlorane plus	<i>anti</i> -DP			○	○	○	

○ : S/N>3

* Cl concentrations were obtained from FY2024 XRF analytical results.¹⁾

a) メタノール添加処理



b) アセトン添加処理

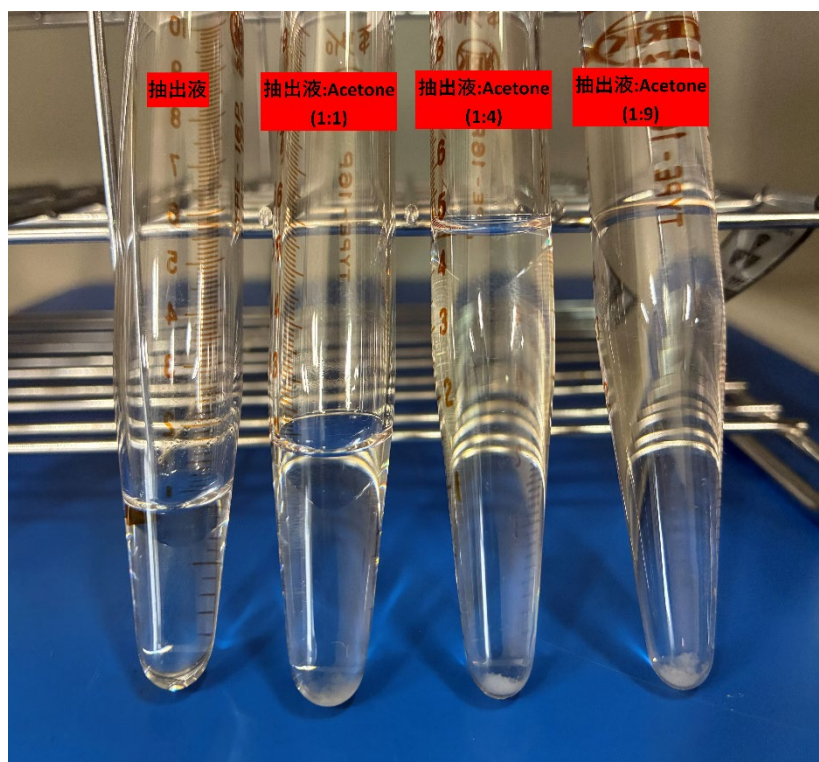


図 5 貧溶媒添加による沈殿の生成について（目視観察）

表 7 貧溶媒（メタノールまたはアセトン）添加における各目的物質の ¹³C 標識体の回収率

Compound	MatrixSTD/STD (%)						
	Extract	Extract: MeOH (1:1)	Extract: MeOH (1:4)	Extract: MeOH (1:9)	Extract: Acetone (1:1)	Extract: Acetone (1:4)	Extract: Acetone (1:9)
¹³ C ₁₂ -TriBDE (#28)	102.2	83.6	88.1	101.0	108.7	95.6	94.8
¹³ C ₁₂ -TetraBDE (#47)	102.8	100.0	104.5	89.2	106.3	89.4	105.4
¹³ C ₁₂ -TetraBDE (#77)	98.9	90.8	101.2	93.4	96.4	89.4	88.2
¹³ C ₁₂ -PentaBDE (#100)	96.9	93.4	109.1	97.0	104.0	77.4	108.7
¹³ C ₁₂ -PentaBDE (#99)	95.7	92.8	104.5	88.5	107.1	95.4	100.6
¹³ C ₁₂ -PentaBDE (#126)	93.6	102.4	110.8	131.7	106.8	96.6	105.8
¹³ C ₁₂ -HexaBDE (#154)	106.2	90.6	87.0	94.0	100.0	98.2	113.4
¹³ C ₁₂ -HexaBDE (#153)	112.0	109.6	83.4	80.8	98.0	95.3	102.8
¹³ C ₁₂ -HeptaBDE (#183)	94.7	97.5	96.6	87.5	100.0	101.8	104.4
¹³ C ₁₂ -OctaBDE (#197)	96.8	88.3	98.7	83.2	105.0	104.1	114.5
¹³ C ₁₂ -OctaBDE (#205)	82.4	102.8	110.9	77.3	99.1	100.5	102.6
¹³ C ₁₂ -NonaBDE (#207)	93.4	98.9	96.5	83.1	99.9	96.3	112.2
¹³ C ₁₂ -DecaBDE (#209)	84.7	88.0	81.5	71.5	105.9	99.2	97.1
¹³ C ₁₂ -α-HBCDD	96.4	99.7	99.5	93.9	97.9	104.7	97.2
¹³ C ₁₂ -β-HBCDD	94.6	95.1	97.7	106.0	95.2	108.7	101.2
¹³ C ₁₂ -γ-HBCDD	96.8	104.6	101.0	96.7	97.2	111.4	99.4
¹³ C ₁₂ -TBBPA	84.1	94.1	110.7	114.3	94.6	72.4	115.2
¹³ C ₁₀ -Dechlorane	94.9	96.6	122.0	104.4	119.0	96.8	90.8
¹³ C ₁₀ -Dec602	97.8	109.8	96.0	92.9	102.7	111.5	96.6
¹³ C ₁₀ -anti-DP	74.1	88.5	124.5	95.8	88.3	116.8	78.2
¹³ C ₁₀ -syn-DP	67.4	84.7	82.5	93.6	106.8	70.3	83.8

(n=1)

表 8 各溶媒組成におけるマトリックス効果

Compound	Recovery rate in addition of poor solvents (%)					
	Extract: MeOH (1:1)	Extract: MeOH (1:4)	Extract: MeOH (1:9)	Extract: Acetone (1:1)	Extract: Acetone (1:4)	Extract: Acetone (1:9)
¹³ C ₁₂ -TriBDE (#28)	94.3	87.7	89.5	93.6	108.2	93.2
¹³ C ₁₂ -TetraBDE (#47)	98.2	105.7	85.5	103.7	93.5	102.4
¹³ C ₁₂ -TetraBDE (#77)	88.8	108.5	95.7	98.9	84.8	82.3
¹³ C ₁₂ -PentaBDE (#100)	88.5	113.8	96.8	97.3	86.1	102.0
¹³ C ₁₂ -PentaBDE (#99)	91.4	110.2	82.4	93.6	98.6	98.3
¹³ C ₁₂ -PentaBDE (#126)	92.6	124.7	104.5	101.0	96.4	100.6
¹³ C ₁₂ -HexaBDE (#154)	93.2	93.8	100.6	99.2	99.7	109.0
¹³ C ₁₂ -HexaBDE (#153)	100.1	95.7	80.5	102.5	99.7	112.4
¹³ C ₁₂ -HeptaBDE (#183)	99.8	100.8	95.4	99.4	100.3	98.0
¹³ C ₁₂ -OctaBDE (#197)	103.8	103.4	100.2	119.1	113.8	106.3
¹³ C ₁₂ -OctaBDE (#205)	107.1	115.8	88.0	107.8	116.6	98.0
¹³ C ₁₂ -NonaBDE (#207)	105.1	96.8	110.3	104.7	106.4	112.9
¹³ C ₁₂ -DecaBDE (#209)	117.3	91.9	109.1	104.3	96.5	99.5
¹³ C ₁₂ -α-HBCDD	103.2	95.7	90.6	93.2	93.1	101.4
¹³ C ₁₂ -β-HBCDD	98.8	102.1	100.5	92.6	107.7	107.7
¹³ C ₁₂ -γ-HBCDD	103.2	100.2	92.6	94.2	97.4	102.5
¹³ C ₁₂ -TBBPA	87.6	84.7	114.4	96.0	96.4	120.9
¹³ C ₁₀ -Dechlorane	96.7	116.8	104.7	103.9	104.5	112.6
¹³ C ₁₀ -Dec602	105.6	122.3	113.3	98.8	103.8	97.8
¹³ C ₁₀ -anti-DP	74.1	106.5	77.7	100.7	108.4	108.2
¹³ C ₁₀ -syn-DP	84.5	105.1	67.6	106.1	60.2	70.6

(n=1)