

厚生労働科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進事業)

分担研究報告書

ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究

(4)食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質汚染調査

分担研究者 中川礼子 福岡県保健環境研究所

**研究要旨**

臭素化ダイオキシン類は、プラスチック等に使用される臭素系難燃剤の製造過程や臭素系難燃剤を含む製品の燃焼によって生成することが明らかとなっており、毒性は塩素化ダイオキシン類とほぼ同等であることが報告されている。また、デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)、テトラブロモビスフェノール A(TBBPA)等の臭素系難燃剤は、現在もテレビやパソコン等の電化製品や、カーテン等の繊維に使用されており、これらの臭素系難燃剤の人体への影響が懸念されている。我々は、人への暴露源と考えられる食品の安全性を確保するため、様々な食品における臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物質の汚染実態を明らかにすることを目的として研究を行っている。本年度は、(1) 臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)のマーケットバスケット方式による三地域(北海道、東北、中部地区)の摂取量調査 (2)ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)の分析法検討と一地域(北九州地区)のマーケットバスケット試料の分析を行い、一日摂取量を推定した。臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)のマーケットバスケット方式による摂取量調査では第4群の油脂類から1,2,3,4,6,7,8-HpBDFが検出されたが、その他の群では臭素系ダイオキシン類は検出されなかった。臭素化ジフェニルエーテルはすべての群から検出された。ND=0とした場合の臭素系ダイオキシン類の一日摂取量は平均で0.00071pgTEQ/kg体重/日、臭素化ジフェニルエーテル類の一日摂取量は平均で1.83ng/kg体重/日であった。一方、検討したHBCDsの分析法は再現性及び回収率も良好であった。また、予備調査での北九州地区におけるHBCDsの一日摂取量はND=0とした場合、平均で1.80ng/kg体重/日であった。

研究協力者

芦塚由紀

(福岡県保健環境研究所)

村田 さつき

(福岡県保健環境研究所)

堀 就英

(福岡県保健環境研究所)

安武 大輔

(福岡県保健環境研究所)

高橋哲夫

(北海道立衛生研究所)

田村征男

(名古屋市衛生研究所)

手代木年彦

(宮城県塩釜保健所黒川支所)

佐々木久美子

(国立医薬品食品衛生研究所)

## A 研究目的

デカブロモジフェニルエーテル(DBDE)やテトラブロモビスフェノール A(TBBPA)等の臭素系難燃剤は、主にテレビやパソコン等の電化製品や、カーテンなどの繊維に使用されている。これら臭素系難燃剤の人体への影響や、臭素系ダイオキシン類の発生が懸念されてきた。国内ではメーカーの自主規制により、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)については1990年以降、大きく需要が減少しているが、その代わりにTBBPAやヘキサブプロモシクロドデカン(HBCDs)の需要が増えている。さらにPBDEsを使用した製品の廃棄が今後ピークを迎えることも指摘されるため、環境への汚染を未然に防止していく必要があると思われる。我々は、人への暴露源と考えられる食品の安全を確保するため、様々な食品における汚染実態を明らかにすることを目的として研究を行ってきた。昨年度の研究においては、中国四国地区と関東地区の国内2地域における臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)のマーケットバスケット方式による摂取量調査とテトラブロモビスフェノール A(TBBPA)の分析を行った。マーケットバスケット方式による摂取量調査では2地域の第4群(油脂類)の試料から1,2,3,4,6,7,8-HpBDFが検出された。PBDEsはすべての食品群別試料から検出された。さらに食品からの摂取量について、詳細な調査をおこなうために、本年度は(1)臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の

マーケットバスケット方式による追加的摂取量調査(北海道、東北、中部地区の3地域)を昨年度に引き続き実施した。また、(2)ヘキサブプロモシクロドデカン(HBCDs)の分析法の検討と一地域(北九州地区)のマーケットバスケット試料の分析を実施した。

## B 研究方法

### 1 臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)のマーケットバスケット方式による摂取量調査(北海道、東北、中部地区の3地域)

#### 1-1 実験材料

今回は北海道、東北、中部地区の3地域の機関で調製した試料の分析を行った。食品群の内訳は次の通りである。また、試料を調製した際に基となった地域別一日摂取量と最終分析重量を表1に示す。第10群、第11群、第12群はn=2で調製したものを分析した。

第1群 米、米加工品

第2群 米以外の穀類、種実類、いも類

第3群 砂糖類、菓子類

第4群 油脂類

第5群 豆類、豆加工品

第6群 果実、果汁

第7群 緑黄色野菜

第8群 他の野菜類、キノコ類、海藻類

第9群 酒類、嗜好飲料

第10群 魚介類

第11群 肉類、卵類

第12群 乳、乳製品

第13群 調味料

表1 マーケットバスケット試料の食品群別重量表

(1) 北海道地区マーケットバスケット試料

	第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	第8群
一日摂取量(g)	340.1	190.4	30.4	11.1	43.9	135.4	85.4	211.2
最終分析試料重量(g)	340.1	405.0	43.7	11.1	46.9	135.4	76.0	204.2
	第9群	第10群A	第10群B	第11群A	第11群B	第12群A	第12群B	第13群
一日摂取量(g)	412.8	120.2	120.2	105.6	105.6	193.8	193.8	90.3
最終分析試料重量(g)	412.8	140.4	160.6	137.2	135.6	193.8	193.8	90.3

(2) 東北地区マーケットバスケット試料

	第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	第8群
一日摂取量(g)	382.0	164.8	30.9	10.6	58.9	128.2	95.7	213.7
最終分析試料重量(g)	381.7	168.4	30.9	10.6	98.2	128.2	89.1	196.6
	第9群	第10群A	第10群B	第11群A	第11群B	第12群A	第12群B	第13群
一日摂取量(g)	389.5	92.8	92.8	104.7	104.7	162.9	162.9	78.0
最終分析試料重量(g)	389.5	83.6	81.0	92.6	84.9	162.9	162.9	78.0

(3) 中部地区マーケットバスケット試料

	第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	第8群
一日摂取量(g)	346.4	171.1	35.6	10.3	59.7	130.2	92.3	196.2
最終分析試料重量(g)	526.4	260.8	48.9	10.3	61.9	130.2	81.0	187.3
	第9群	第10群A	第10群B	第11群A	第11群B	第12群A	第12群B	第13群
一日摂取量(g)	499.2	89.0	89.0	110.3	110.3	177.5	177.5	81.0
最終分析試料重量(g)	499.2	110.9	113.6	123.5	127.2	177.5	177.5	81.0

表2 PBDD/DFs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
TeBDD	499.6904	497.6924
PeBDD	577.6009	579.5989
HxBDD	655.5114	657.5094
TeBDF	483.6955	481.6975
PeBDF	561.6060	563.6039
HxBDF	641.5145	639.5165
HpBDF	719.4248	721.4228
OBDD	815.3282	813.3302
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDD	511.7307	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDD	589.6412	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxBDD	663.5496	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OBDD	827.3685	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDF	495.7357	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDF	573.6462	

表4 PBDEs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
TriBDE	405.8027	407.8006
TeBDE	485.7111	483.7132
PeBDE	565.6196	563.6216
HxBDE	643.5301	641.5321
HpBDE	721.4406	723.4386
OBDE	641.5145	639.5160
NoBDE	719.4250	721.4230
DBDE	799.3335	797.3355
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TriBDE	417.8429	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDE	497.7514	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDE	575.6619	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxBDE	655.5704	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpBDE	733.4809	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OBDE	653.5547	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -NoBDE	731.4652	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DBDE	811.3737	

表3 Mono-Br-PCDDs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
Mono-Br-TriCDD	365.8436	367.8410
Mono-Br-TeCDD	399.8045	401.8019
Mono-Br-PentaCDD	435.7628	433.7655
Mono-Br-HxCDD	469.7237	467.7265
Mono-Br-HpCDD	503.6847	505.6819
Mono-Br-TriCDF	349.8487	351.8460
Mono-Br-TeCDF	383.8096	385.8070
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> Mono-Br-TeCDD	411.8448	

## 1-2 分析方法

4 群以外の試料は均一化した試料 50 ~ 100g を特注ビーカー (直径 9cm、高さ 7cm) に精秤し、-20 で凍結した後、凍結乾燥機 (VIRTIS 社製 AD2.0 ES-BC) で約 35 時間かけて乾燥させた。乾燥した試料をスパーテルで細かく砕き、洗浄したガラスビーズを混ぜながら、高速溶媒抽出装置の抽出セル (99mL) に充填した。クリーンアップスパイクの  $^{13}\text{C}_{12}$ -PBDD/DFs (4-8 臭素化体 125-500pg)、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PBDEs (1-10 臭素化体 500-2500pg)、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1-Br-2,3,7,8-TeCDD (50pg) を添加した後、高速溶媒抽出を行った。

抽出液は 40 以下で約 100mL になるまで減圧濃縮した。硫酸 20mL を加えて 3 回処理を行った後、*n*-ヘキサン洗浄水 20mL で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、2mL まで減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。4 群の試料については約 50g を精秤した後、硫酸処理を行い、他の群と同じ方法で精製を行った。シリカゲルカラムの溶出液 150mL を減圧濃縮し、*n*-ヘキサン 5mL に置換した後、フロリジルカラムクロマトグラフィーを行い、第 1 画分 (PBDEs 画分) と第 2 画分 (PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs 画分) に分画した。PBDEs を含む第 1 画分は約 1mL まで濃縮をし、夾雑物を除去するために、DMSO 分配を行い PBDEs 測定試料とした。PBDD/DFs を含む第 2 画分は濃縮を行い、*n*-ヘキサン 5mL に置換した後、活性炭カラムクロマトグラフィーで精製を行い測定試料とした。PBDEs の最終検

液はシリンジスパイク  $^{13}\text{C}_{12}$

-2,2',3,4,4',5' -HxBDE (#138L) を加えて 25 $\mu$ L とした。PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の最終検液はシリンジスパイク  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- PeBDF を加えて 15 $\mu$ L とした。これらの最終検液を、それぞれ高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) で測定した。使用カラム及び測定条件は 1-3 に示す。PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs は、カラム 1 で測定を行い、検出されたものについてはカラム 2 で再測定した。測定イオンは表 2、表 3、表 4 に示す。

## 1-3 使用機器及び条件

### (1) 高速溶媒抽出

機器: DIONEX 社製 ASE-300

抽出条件: オープン温度 100

抽出圧力: 1500psi

抽出溶媒: ジクロロメタン/*n*-ヘキサン

### (1:9)

オープン昇温時間: 7 分

設定温圧保持時間: 10 分

フラッシュ容積: セル容量の 40%

ガスパージ時間: 120 秒

静置サイクル数: 3 回

ガラスビーズ: 使用前にアセトン/*n*-ヘキサン (2:1)、ジクロロメタン/*n*-ヘキサン (1:9) で洗浄

### (2) 測定機器

高分解能質量分析計 (HRMS)

Micromass Autospec ULTIMA

高分解能ガスクロマトグラフ (HRGC)

Hewlett Packard 社 HP6890

### (3) 使用カラム及び測定条件

PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs

カラム 1: J&W 社製

DB-5 0.25mm i.d. × 30m, 膜厚 0.1μm

カラム 2: QUADREX 社製

MP65HT 0.25mm i.d. × 25m, 膜厚 0.1μm

注入方法: スプリットレス

注入口温度: 280

昇温条件: 130 ~ 20 /min ~ 240 ~ 5 /min ~ 320 (7.5min)

PBDEs

カラム: Agilent 社製

HP-5MS 0.25mm i.d. × 15m, 膜厚 0.1μm

注入方法: スプリットレス

注入口温度: 260

昇温条件: 120 (2min) ~ 20 /min ~ 200 ~ 10 /min ~ 300 (1min) ~ 20 /min ~ 310 (5min)

## 2 ヘキサブROMシクロドデカン(HBCD)の分析

### 2-1 実験材料

2002年(平成14年度)及び2005年(平成17年度)に、直近の国民栄養調査および県民栄養調査をもとに当所にて調製した福岡県のマーケットバスケット試料(第1群から第13群まで)16件、第1~9群及び第13群は各1件、第10群、第11群、第12群は食品の構成内容を変えて各2件調製した。

再現性試験では、2005年度のマーケ

ットバスケット試料のうち、第10群の魚介類について  $n=6$  にて試験を行った。分析にはフードプロセッサーにて均一化した試料の約5gを用いた。

### 2-2 標準溶液及び試薬

、 、 -ヘキサブROMシクロドデカン[ 、 、 -1,2,5,6,9,10

-Hexabromocyclododecane]標準溶液(各50μg/mLトルエン溶液)は

Cambridge Isotope Laboratories社製を用いた。クリーンアップスパイクとしては同社製の  $^{13}\text{C}_{12}$ - 、  $^{13}\text{C}_{12}$ - 、  $^{13}\text{C}_{12}$ - -ヘキサブROMシクロドデカン(50μg/mLトルエン溶液)を用いた。 、 、

-HBCDの構造式を図1に示す。

メタノール、ジクロロメタン、*n*-ヘキサンは関東化学のダイオキシン類分析用またはPCB分析用を用いた。

また、GPC分画後の精製カラムとして、Varian社製のBond Elut PSA(500mg, 3mL)カラムを使用した。

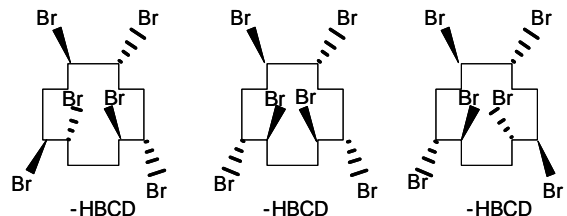


図1 、 、 -HBCDの構造式

## 2-3 機器及び測定条件

GPC 装置:

ポンプ: Buchi Pump Module C-601

分画機器: 東京理化器械株式会社  
EYELA FRACTION COLLECTOR  
DC-1500

カラム: Shodex CLNpak PAE800AC  
(8.0mm × 300mm)

流速: 0.8mL/min

移動相: アセトン

LC/MS/MS: Waters Quatro Micro API

カラム: GL Sciences 社製 Inertsil  
ODS-3

粒径: 5µm 内径: 2.1mm 長さ: 150mm

カラム温度: 40

注入量: 10µL

移動相流量: 0.2mL/min

移動相: 10mM 酢酸アンモニウム: メタノール:  
アセトニトリル = 10:55:  
35

測定モード: MRM 測定

キャピラリー電圧: 2.0kV

イオン源温度: 130

モニターイオン:

Native-HBCD; 641>79(定量), 639>79(確認)

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HBCD; 653>79(定量), 651>79(確認)

## 2-4 分析操作

### (1) 食品試料群の前処理

各食品群の特性を考慮した結果、以

下の 3 通りの前処理操作を行った。(図 2)

第 1 群(米、米加工品)、第 2 群(米以外の穀類、種実類、いも類)、第 3 群(砂糖類、菓子類)、第 4 群(油脂類): 試料約 5g を 50mL の遠沈管に秤取り、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>ラベル化、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HBCD 各 1ng をクリーンアップスパイクとして添加した。これに、蒸留水 5mL 及びメタノール 15mL を加えて混合したのち、*n*-ヘキサン 15mL で 2 回抽出した。*n*-ヘキサン層はその 1/2 量(15mL)について *n*-ヘキサン飽和ジメチルスルホキサイド(DMSO)5mL で 3 回液-液分配を行った。DMSO 層を、2%食塩水 100mL を予め入れた分液ロートに移し、*n*-ヘキサン 20mL で 2 回抽出し、これを無水硫酸ナトリウムに通して乾燥させた。これを減圧濃縮後、アセトン 0.2mL に溶解し、全量を GPC に注入した。

第 6 群(果実、果汁)、第 7 群(緑黄色野菜)、第 8 群(他の野菜類、キノコ類、海藻類): 試料約 5g を 50mL の遠沈管に秤取り、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>ラベル化、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HBCD 各 1ng をクリーンアップスパイクとして添加した。これをジクロロメタン 20mL で 2 回ホモジナイズ抽出し、ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水させた後、減圧濃縮した。残渣を 10%ジクロロメタン/*n*-ヘキサンに溶解したのち、その 1/2 量を上層 22%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-silica(4g)

- 下層 44% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-silica(3g)を無水硫酸ナトリウム(5g)で挟んだカラム(予め *n*-ヘキサン 100mL で洗浄したもの)に負荷し、150mL の 10%ジクロロメタン/*n*-ヘキサンで溶出させた。溶出液を集め、減圧濃縮したのち、アセトン0.2mLに溶解し、全量を GPC に注入した。

その他の群:第 5 群(豆類、豆加工品)、第 9 群(酒類、嗜好飲料)、第 10 群(魚介類)、第 11 群(肉・卵類)、第 12 群(乳類)、第 13 群(調味料): 試料約 5g を秤

取し、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>ラベル化 -, -, -HBCD 各 1ng をクリーンアップスパイクとして添加した。これをジクロロメタン 20mL で 2 回ホモジナイズ抽出し、ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水させた後、減圧濃縮した。これを 20mL の 10%ジクロロメタン/*n*-ヘキサンに再溶解したのち、濃硫酸 5mL を加えて攪拌処理し、2000rpm で遠心分離した。上層を減圧濃縮後、0.2mL のアセトンに再溶解した。この 1/2 量を GPC に注入した

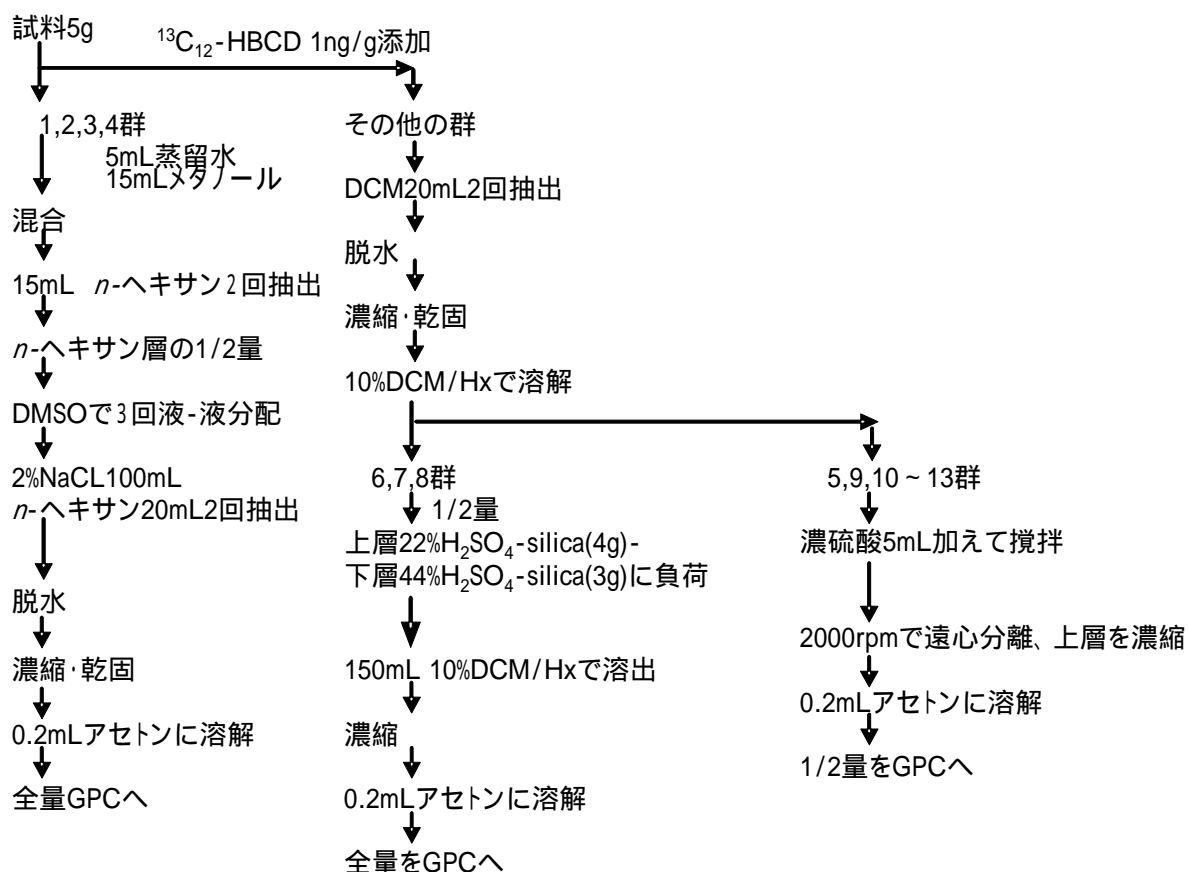


図2 HBCD前処理フローチャート

## 2-5 精製法の検討

### 5-1 GPC (Gel Permeation Chromatography) による精製法の検討

HBCDs が含まれる画分を確認するため、HBCDs 及び関連化合物として TBBPA の標準液 (溶解液はアセトン)、即ち  $\alpha$ -HBCD 5ppm 及び TBBPA 2ppm と 5ppm を 200 $\mu$  L 注入し、GPC の溶出液を 0~30 分までの間 2 分間隔で、計 15 本 (1 本 1.6mL) 分取した。分取液を窒素ガスで乾固し、アセトニトリル 2.5mL に再溶解させた。これについて、極大波長ではないが、TBBPA 及び  $\alpha$ -HBCD 共に比較的妨害なく、かつ感度よく計測できる波長域 (210-220nm) 内の 217nm を選択した。これには、TBBPA 類似構造を持つビスフェノール A の測定吸収波長として 217nm が食品衛生法の公定法で指定されていることも考慮した。吸光度は吸光光度計 (島津製作所 PharmaSpec UV-1700) で測定した。また、実試料の分離確認のために、食品試料 (第 10 群の魚介類) 5g を約 50mL の *n*-ヘキサンでホモジナイズ抽出したのち、得られた *n*-ヘキサン層に硫酸 10mL を加えて混和し、粗脂肪を分解処理した。*n*-ヘキサン層を別の遠沈管に採り、5%塩化ナトリウム水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。濃縮後、0.2mL のアセトンに再溶解させ、GPC に注入し、GPC 溶出曲線を得た。

標準溶液及び食品試料液についての GPC の分離状況は以下のようになった。

12~14 分: この画分に  $\alpha$ -HBCD が溶出した (図 3)。 $\beta$ -HBCD も同画分に溶出することを別途 LC/MS/MS で確認できた。

14~16 分: この画分に TBBPA が溶出した (図 3)。別途 LC/MS/MS でも確認できた。

10~12 分: この画分には試料由来の共雑物 (粗脂肪の酸分解処理後残った高分子) が溶出していると考えられた (図 4)。

以上の結果より、前処理を行ったマーケットバスケット試料の抽出液を 100~200 $\mu$  L GPC に注入し、HBCDs が含まれる 12~14 分間の分取液をとり、精製を行うこととした。

### 5-2 GPC 分画後のミニカラムによる精製

分取したサンプルを窒素ガスで乾固させ、トルエン/アセトニトリル (1:3, v/v) 混液 2mL に溶解した。これを、あらかじめ同混液 10mL でコンディショニングした Varian 製 PSA カラムに負荷した後、トルエン/アセトニトリル混液 18mL で溶出した。得られた溶出液を減圧濃縮後、窒素ガスで乾固させ、少量のジクロロメタンでバイアルへ移した。バイアル内の溶媒を留去後、メタノール 50 $\mu$  L を添加し、測



定サンプルとした。

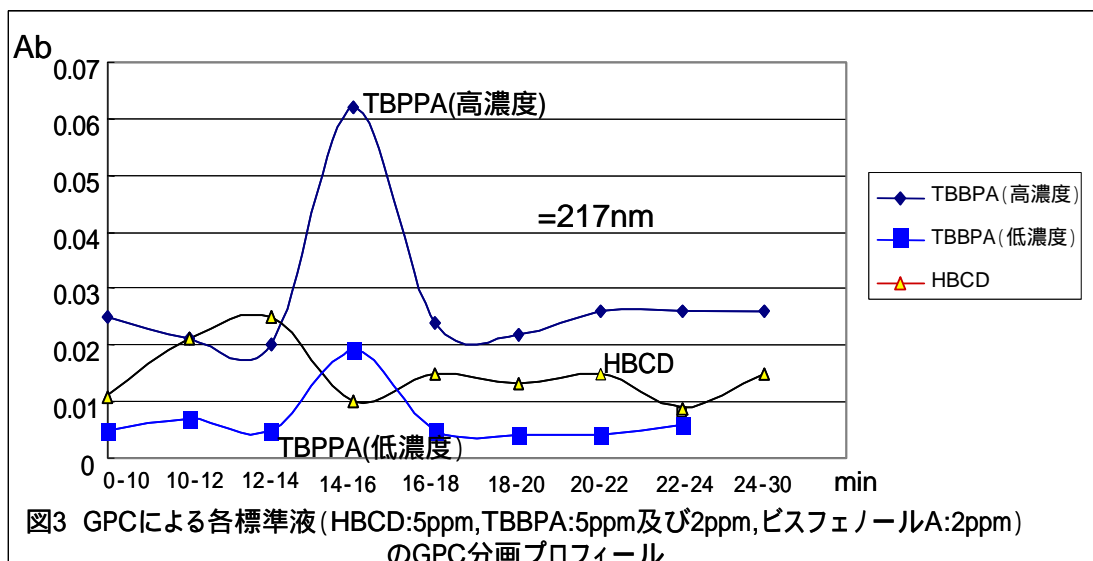


図3 GPCによる各標準液 (HBCD:5ppm,TBBPA:5ppm及び2ppm,ビスフェノールA:2ppm) のGPC分画プロフィール

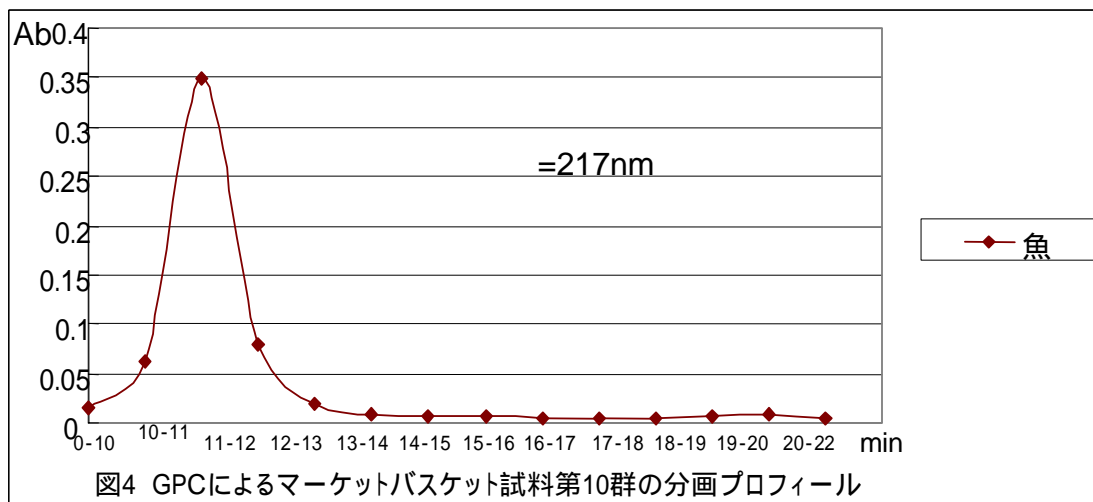


図4 GPCによるマーケットバスケット試料第10群の分画プロフィール

### C 結果及び考察

1 臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)のマーケットバスケット方式による3地域(北海道、東北、

中部地区)の摂取量調査

北海道、東北、中部地区の3地域におけるマーケットバスケット試料の第1群から13群までの分析を行った。臭素系ダイオキシン類及び臭素化ジフェニルエー

## テル類の各異性体の試料における検出

表5 PBDD/DDFs及びMoBrPCDD/DDFsの検出下限値

異性体	検出下限値 pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.05
1,2,3,4,7,8-HxBDD	0.05
OBDD	1
2,3,7,8-TeBDF	0.01
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01
2,3,4,7,8-PeBDF	0.01
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.1
3-Br-2,7,8-CDF	0.01
2-Br-3,7,8-CDD	0.01
1-Br-2,3,7,8-CDF	0.01
1-Br-2,3,7,8-CDD	0.01
2-Br-3,6,7,8,9-CDD	0.05
1-Br-2,3,6,7,8,9-CDD	0.05
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-CDD	0.05

## 下限値を表5及び表6に示す。

表6 PBDEsの検出下限値

異性体	検出下限値 pg/g
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.1
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.1
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1
2,3',4,6'-TeBDE (#71)	0.1
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.1
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.1
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.1
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	0.1
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.1
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.1
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.1
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.1
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.1
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	0.1
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	0.1
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	0.1
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	0.1
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE (#191)	0.1
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197)	0.2
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#196)	0.2
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	0.5
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	0.5
DeBDE (#209)	1

分析結果から算出した3地域における臭素系ダイオキシン類及び臭素化ジフェニルエーテル類の一日摂取量を地域ごとに表7～表9に示す。また、その総括表を表10に示す。

臭素系ダイオキシン類の結果では、今回調査を行った3地域すべての第4群(油脂類)の試料から1,2,3,4,6,7,8-HpBDFが、試料中に湿重量当たり(以下wbと表記)、0.33pg/g wb (0.25-0.44pg/g wb)の濃度で検出された。昨年度の中国四国地区及び関東地区の調査においても第4群の油脂類から、1,2,3,4,6,7,8-HpBDFがそれぞれ試料中濃度で0.14pg/g wbと0.17 pg/g wbという値で検出されている。第4群は、主に食用油やバター、マーガリン等が含まれ、これら油脂類の一日当たり食事がいづれの地域も約10gと他の食品群に比べて少なく、一日摂取量にすると今回調査を行

った3地域の平均は3.5pg/日(2.7-4.5pg/日)であった。塩素化ダイオキシンである1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの毒性等価係数(0.01)を用いて、これらの第4群試料における毒性等量(TEQ)を算出した結果、0.035pgTEQ/日(0.028-0.045pgTEQ/日)と極めて低い値であった。第4群以外の群はすべてNDであった。

一方、臭素化ジフェニルエーテルはすべての群から検出された。3地域すべてで、第4群の総PBDEs濃度が最も高く、特にデカプロモジフェニルエーテル(10臭素化体)が900～3000pg/g wbと高濃度に検出された。PBDEsの一日摂取量における食品群の寄与率は、中部地区では第4群の寄与が32.6%と最も高く、その他の北海道地区及び東北地区では第10群の寄与がそれぞれ52.6%、37.9%と最も高かった。

3 地域のマーケットバスケット試料における臭素化ジフェニルエーテルの異性体比を図5～図7に示す。検出された異性体の中で主要な異性体としては、4 臭素化体の#47、5 臭素化体の#99、#100、6 臭素化体の#154、10 臭素化体の#209であった。10 群(魚介類)ではどの地域においても4 臭素化体の#47の割合が、その他の群では10 臭素化体の割合が大きかった。

第1群から第13群までのトータルの一日摂取量を求める際、NDを0とした場合と、NDを検出下限値の2分の1とした場合の両方で計算を行った。表10に算出したPBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFs、PBDEsの一日摂取量を示す。

さらに、日本人の平均体重を50kgと仮定して体重1kgあたり一日摂取量を算出した。臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)の一日摂取量は、北海道地区では、ND=0とした場合は0.00056pgTEQ/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合は1.57pgTEQ/kg体重/日と算出された。東北地区ではND=0とした場合は0.00066pgTEQ/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合は1.33pgTEQ/kg体重/日、中部地区では、ND=0とした場合は0.00091pgTEQ/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合は1.61pgTEQ/kg体重/日と算出された。3地域の平均値はND=0とした場合は0.00071pgTEQ/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合は1.50pgTEQ/kg体重/日であった。

平成17年度のダイオキシン類の摂取量に関する研究(分担研究者 米谷民

雄)<sup>1)</sup>によると、塩素化ダイオキシン類の全国的な平均摂取量は1.2pgTEQ/kg体重/日であった。塩素化ダイオキシン類と臭素系ダイオキシン類の摂取量を足し合わせた場合でも、いずれの地域も我が国の耐容一日摂取用(TDI)の4pgTEQ/kg体重/日を下回ると推察された。

一方、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の一日摂取量は、体重50kgとすると、北海道地区では、ND=0とした場合が1.92ng/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合が1.98ng/kg/日と算出された。東北地区では、ND=0とした場合が1.60ng/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合が1.65ng/kg体重/日、中部地区では、ND=0とした場合が1.95ng/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合が2.01ng/kg体重/日と算出された。3地域の平均値はND=0とした場合は1.83ng/kg体重/日、ND=1/2xLODとした場合は1.88ng/kg体重/日であった。

PBDEsのLOAEL(最小毒性発現量)は1mg/kg体重/日が適当ではないかと考えられているが<sup>2)</sup>、今回の調査においてもPBDEsの摂取量はこの値と比較すると $5 \times 10^5$ 分の1程度と極めて小さい結果であることから、現在の食品における汚染は人体に影響ないレベルと考えられる。

表7 北海道地区における食品群別（第1群から第13群）の一日摂取量

(1) PBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFsの一日摂取量(pg/日)

異性体	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群		11群		12群		13群	合計*
										A	B	A	B	A	B		
2,3,7,8-TeBDD																	
1,2,3,7,8-PeBDD																	
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD																	
1,2,3,4,7,8-HxBDD																	
OBDD																	
2,3,7,8-TeBDF																	
1,2,3,7,8-PeBDF																	
2,3,4,7,8-PeBDF																	
1,2,3,4,7,8-HxBDF																	
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF				2.7													2.7
Total PBDD/DFs				2.7													2.7
3-Br-2,7,8-TriCDF																	
2-Br-3,7,8-TriCDD																	
1-Br-2,3,7,8-TeCDF																	
1-Br-2,3,7,8-TeCDD																	
2-Br-3,6,7,8,9-PeCDD																	
1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD																	
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD																	
Total MoBrPCDD/DFs																	
PBDD/DFs+MoBrPCDD/DFs pg/日				2.7													2.7
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0.028	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.028
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	11.9	14.2	1.5	0.4	1.6	4.7	2.7	7.1	14.4	4.9	5.6	4.8	4.7	6.8	6.8	3.2	78.6

(2) PBDEsの一日摂取量(ng/日)

異性体	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群		11群		12群		13群	合計*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',4'-TriBDE (#17)				0.01							0.24	0.66					0.46
2,4,4'-TriBDE (#28)				0.01							1.06	3.31					2.26
2,2',4,5'-TeBDE (#49)				0.02							2.66	9.54	0.03	0.03	0.03	0.04	6.17
2,3',4',6'-TeBDE (#71)																	
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.06	0.14	0.06	0.52	0.03	0.02	0.03	0.04	0.08	9.01	36.53	0.68	2.21	0.17	0.26	0.21	25.62
2,3',4,4'-TeBDE (#66)				0.02						1.81	3.46					0.01	2.67
3,3',4,4'-TeBDE (#77)										0.16	0.17						0.17
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)			0.02	0.17	0.01					2.10	8.21	0.21	0.45	0.03	0.04	0.08	5.79
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)										0.58	1.07	0.02	0.04				0.86
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.04	0.13	0.10	1.30	0.04		0.01		0.07	1.39	4.83	0.50	1.56	0.12	0.17	0.44	6.40
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)			0.01										0.04			0.02	0.05
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)				0.01	0.11					2.70	6.57	0.15	0.33		0.02	0.05	5.06
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)				0.03	0.22	0.01				0.63	1.72	0.18	0.43	0.02	0.04	0.10	1.86
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)					0.03								0.02				0.04
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)																	0.04
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)				0.001						0.02	0.05		0.02				0.04
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.07	0.05	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02		0.06	0.10	0.09	0.12		0.03	0.02	0.45
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)													0.04				0.02
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)			0.02	0.01								0.11	0.94	0.04		0.03	0.62
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)			0.02	0.02								0.07	0.58			0.03	0.39
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.29		0.20	0.26								0.16	0.81	2.11	0.25	0.27	2.80
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)			0.15	0.37								0.28	0.41		0.10	0.10	1.02
DeBDE(#209)	3.24	3.08	2.16	10.07	0.38					0.23	1.81	8.54	5.85	5.14	1.38	2.87	33.26
Total PBDE (ND=0)	3.70	3.38	2.77	13.17	0.47	0.05	0.06	0.06	0.15	22.69	78.19	11.68	15.22	5.76	2.35	4.23	95.99
Total PBDE (ND=1/2LOD)	4.11	3.97	2.80	13.17	0.53	0.32	0.21	0.47	0.98	22.81	78.30	11.75	15.25	5.97	2.49	4.27	99.10

: NDの異性体

合計\*は10、11、12群においては平均値を用いて計算した。

表8 東北地区における食品群別（第1群から第13群）の一日摂取量

(1) PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の一日摂取量(pg/日)

異性体	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群		11群		12群		13群	合計*
										A	B	A	B	A	B		
2,3,7,8-TeBDD																	
1,2,3,7,8-PeBDD																	
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD																	
1,2,3,4,7,8-HxBDD																	
OBDD																	
2,3,7,8-TeBDF																	
1,2,3,7,8-PeBDF																	
2,3,4,7,8-PeBDF																	
1,2,3,4,7,8-HxBDF																	
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF																	3.3
Total PBDD/DFs																	3.3
3-Br-2,7,8-TriCDF																	
2-Br-3,7,8-TriCDD																	
1-Br-2,3,7,8-TeCDF																	
1-Br-2,3,7,8-TeCDD																	
2-Br-3,6,7,8,9-PeCDD																	
1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD																	
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD																	
Total MoBrPCDD/DFs																	
PBDD/DFs + MoBrPCDD/DFs pg/日																	3.3
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0.033	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.033
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	13.4	5.9	1.1	0.4	3.4	4.5	3.1	6.9	13.6	2.9	2.8	3.2	3.0	5.7	5.7	2.7	66.7

(2) PBDEs の一日摂取量(ng/日)

異性体	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群		11群		12群		13群	合計*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',4-TriBDE (#17)										0.65	0.17						0.41
2,4,4'-TriBDE (#28)				0.001						2.06	0.72	0.01			0.02	0.02	1.42
2,2',4,5'-TeBDE (#49)			0.004							4.53	2.60	0.11	0.01				3.62
2,3',4',6'-TeBDE (#71)																	
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.04	0.19	0.10	0.07	0.06	0.03	0.03	0.07	0.05	19.24	9.35	1.67	0.74	0.41	0.70	0.15	16.84
2,3',4,4'-TeBDE (#66)			0.004	0.003						1.65	0.62				0.03		1.16
3,3',4,4'-TeBDE (#77)																	
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)		0.05	0.04	0.03	0.01					3.66	1.95	0.78	0.15	0.06	0.12	0.04	3.53
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)										1.37	0.47				0.03		0.94
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)		0.25	0.15	0.17	0.07		0.01			2.14	1.79	1.18	0.76	0.34	0.64	0.22	4.30
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)			0.01									0.04			0.02	0.01	0.05
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)		0.02	0.02	0.02						2.99	1.25	0.67	0.10	0.02	0.09	0.03	2.64
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)		0.03	0.03	0.03	0.01					0.76	0.36	0.37	0.17	0.05	0.21	0.04	1.10
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)				0.01								0.03	0.02		0.02		0.04
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)																	
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)										0.01	0.01						0.01
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)		0.02	0.02	0.02						0.02	0.03	0.08	0.09		0.37	0.02	0.37
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)															0.02		0.01
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)			0.01	0.01								0.06	0.05		0.12		0.14
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)			0.01	0.02								0.03	0.04		0.11		0.13
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.29	0.08	0.07	0.23						0.08	0.16	0.10	0.10	0.36	0.10	0.10	1.12
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)	0.23		0.08	0.40	0.06					0.68	0.04	0.11	0.06	0.43	0.15	0.15	1.58
DeBDE(#209)	7.88	1.94	1.54	14.75	1.43	0.35	0.67	1.34	1.26	0.93	0.70	2.44	1.64	5.63	3.95	4.73	40.78
Total PBDE (ND=0)	8.44	2.59	2.09	15.76	1.64	0.38	0.70	1.42	1.30	40.78	20.04	7.74	3.92	0.88	8.93	4.73	80.19
Total PBDE (ND=1/2LOD)	8.85	2.77	2.10	15.76	1.76	0.58	0.84	1.72	1.91	40.82	20.10	7.77	3.97	1.18	8.98	4.78	82.46

: NDの異性体 合計\*は10, 11, 12群においては平均値を用いて計算した。

表9 中部地区における食品群別(第1群から第13群)の一日摂取量

(1) PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の一日摂取量(pg/日)

異性体	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群		11群		12群		13群	合計*	
										A	B	A	B	A	B			
2,3,7,8-TeBDD																		
1,2,3,7,8-PeBDD																		
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD																		
1,2,3,4,7,8-HxBDD																		
OBDD																		
2,3,7,8-TeBDF																		
1,2,3,7,8-PeBDF																		
2,3,4,7,8-PeBDF																		
1,2,3,4,7,8-HxBDF																		
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF						4.5											4.5	
Total PBDD/DFs						4.5											4.5	
3-Br-2,7,8-TriCDF																		
2-Br-3,7,8-TriCDD																		
1-Br-2,3,7,8-TeCDF																		
1-Br-2,3,7,8-TeCDD																		
2-Br-3,6,7,8,9-PeCDD																		
1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD																		
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD																		
Total MoBrPCDD/DFs																		
PBDD/DFs + MoBrPCDD/DFs pg/日						4.5											4.5	
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日		0	0	0	0.045	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.045	
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日		18.4	9.1	1.7	0.4	2.2	4.6	2.8	6.6	17.5	3.9	4.0	4.3	4.5	6.2	6.2	2.8	80.6

(2) PBDEs の一日摂取量(ng/日)

異性体	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群		11群		12群		13群	合計*	
										A	B	A	B	A	B			
2,2',4'-TriBDE (#17)											0.16	0.21					0.18	
2,4,4'-TriBDE (#28)				0.001							0.91	1.59					1.27	
2,2',4,5'-TeBDE (#49)												3.62	0.04	0.05			1.86	
2,3',4',6'-TeBDE (#71)				0.01													0.01	
2,2',4,4'-TeBDE (#47)		0.09	0.17	0.08	0.15	0.12		0.03	0.04		8.73	16.47	0.87	2.68	1.38	0.26	16.15	
2,3',4,4'-TeBDE (#66)				0.005	0.01						0.77	1.63					1.22	
3,3',4,4'-TeBDE (#77)																		
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)			0.04	0.03	0.05	0.03					1.66	3.58	0.34	0.62	0.25	0.06	3.51	
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)											0.67	0.96					0.81	
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)			0.23	0.13	0.32	0.21		0.01	0.04		1.56	3.79	0.92	2.76	1.20	0.29	6.81	
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)				0.01	0.01								0.03	0.08	0.03	0.03	0.13	
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)				0.02	0.03	0.02					1.91	2.34	0.21	0.37	0.10	0.03	2.60	
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)											0.54	0.91	0.22	0.52	0.18	0.06	1.48	
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)				0.01									0.02	0.03			0.04	
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)																		
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)											0.20						0.10	
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)											0.07	0.03					0.25	
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)													0.05	0.15			0.01	
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)				0.02	0.02	0.01					0.03		0.05	0.15			0.02	
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)				0.02	0.04								0.04	0.07			0.09	
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)				0.10	0.42	0.10							0.15	0.22	0.10	0.13	0.18	
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)				0.10	0.81	0.10								0.09			0.35	
DeBDE(#209)		1.07	1.80	3.27	29.84	2.40	0.23	0.22	0.32	0.88	0.43	0.72	2.16	2.30	0.68	1.13	14.61	58.36
Total PBDE (ND=0)		1.16	2.27	3.84	31.80	3.03	0.23	0.26	0.40	0.88	17.63	35.82	5.09	10.13	3.91	2.01	16.51	97.69
Total PBDE (ND=1/2LOD)		1.97	2.64	3.86	31.81	3.08	0.44	0.38	0.68	1.68	17.74	35.94	5.18	10.18	4.09	2.19	16.54	100.75

: NDの異性体

合計\*は10, 11, 12群においては平均値を用いて計算した。

表 10 3 地域における臭素系ダイオキシン類及び臭素化ジフェニルエーテルの一日摂取量総括表

(1) 北海道地区

異性体	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群	合計
群別一日食事量 (g)	340.1	190.4	30.4	11.1	43.9	135.4	85.4	211.2	412.8	120.2	105.6	193.8	90.3	1970.6
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0.028	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.028
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	11.9	14.2	1.5	0.4	1.6	4.7	2.7	7.1	14.4	5.3	4.8	6.8	3.2	78.6
Total PBDEs (ND=0) ng/日	3.70	3.38	2.77	13.17	0.47	0.05	0.06	0.06	0.15	50.44	13.45	4.06	4.23	95.99
Total PBDEs (ND=1/2) ng/日	4.11	3.97	2.80	13.17	0.53	0.32	0.21	0.47	0.98	50.56	13.50	4.23	4.27	99.10

(2) 東北地区

	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群	合計
群別一日食事量 (g)	382.0	164.8	30.9	10.6	58.9	128.2	95.7	213.7	389.5	92.8	104.7	162.9	78.0	1912.7
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0.033	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.033
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	13.4	5.9	1.1	0.4	3.4	4.5	3.1	6.9	13.6	2.9	3.1	5.7	2.7	66.7
Total PBDEs (ND=0) ng/日	8.44	2.59	2.09	15.76	1.64	0.38	0.70	1.42	1.30	30.41	5.83	4.91	4.73	80.19
Total PBDEs (ND=1/2) ng/日	8.85	2.77	2.10	15.76	1.76	0.58	0.84	1.72	1.91	30.46	5.87	5.08	4.78	82.46

(3) 中部地区

	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群	合計
群別一日食事量 (g)	346.4	171.1	35.6	10.3	59.7	130.2	92.3	196.2	499.2	89.0	110.3	177.5	81.0	1999.3
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0.045	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.045
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	18.4	9.1	1.7	0.4	2.2	4.6	2.8	6.6	17.5	3.9	4.4	6.2	2.8	80.6
Total PBDEs (ND=0) ng/日	1.16	2.27	3.84	31.80	3.03	0.23	0.26	0.40	0.88	26.73	7.61	2.96	16.51	97.69
Total PBDEs (ND=1/2) ng/日	1.97	2.64	3.86	31.81	3.08	0.44	0.38	0.68	1.68	26.84	7.68	3.14	16.54	100.75

\* 10 群、11 群、12 群は、A と B の平均値を示す。

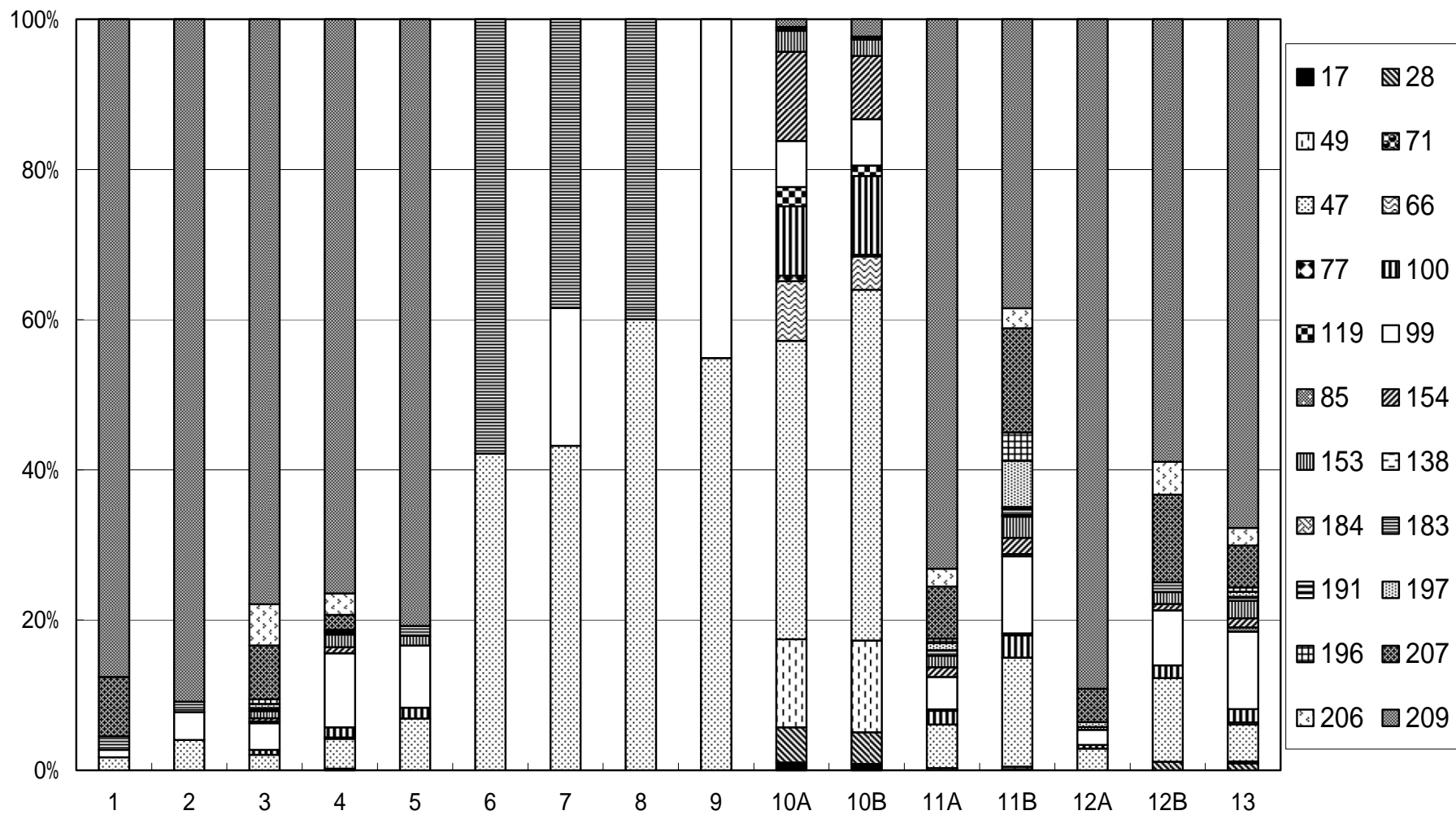


図5 北海道地区マーケットバスケット試料におけるPBDE異性体比



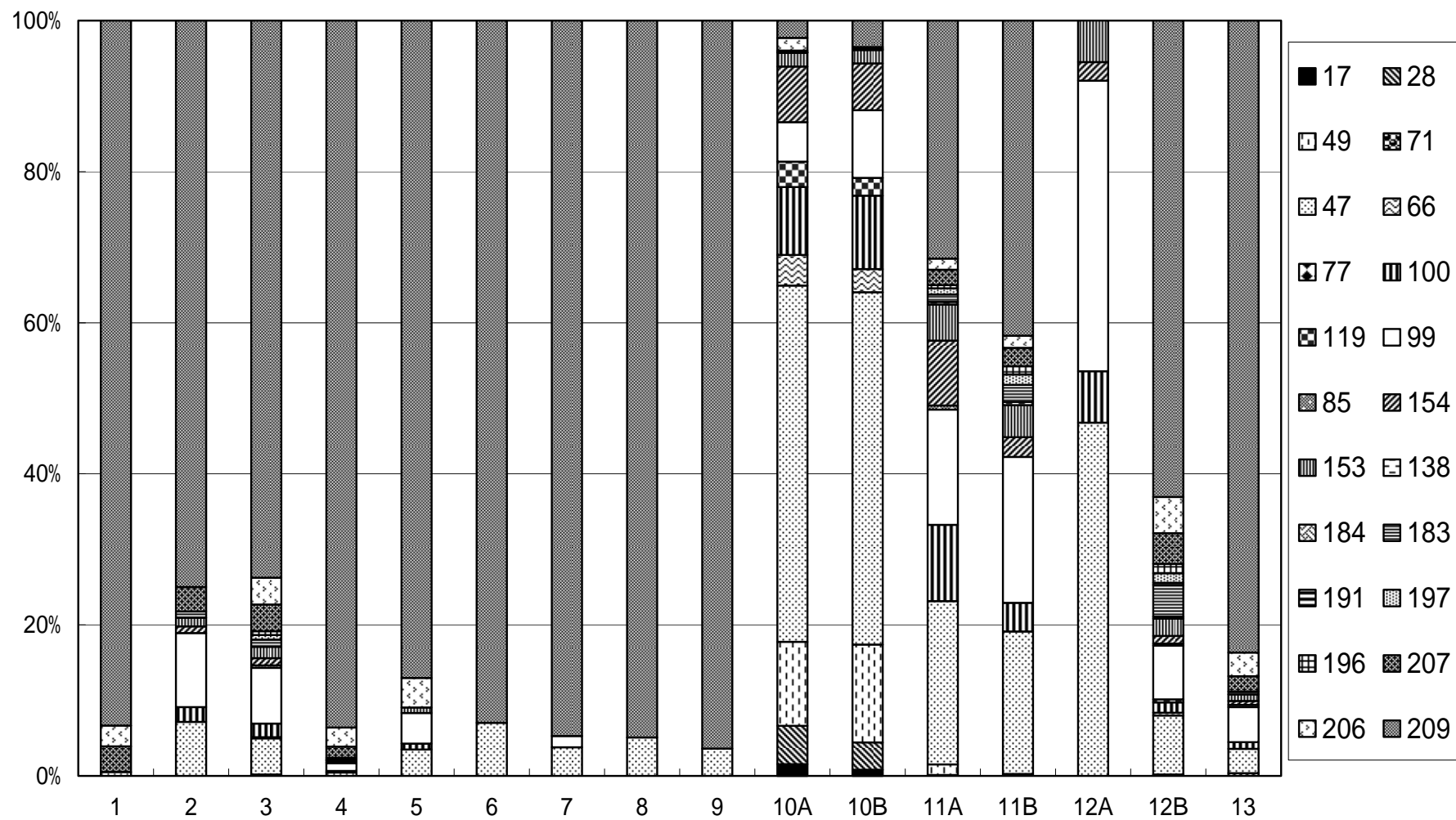


図 6 東北地区マーケットバスケット試料における PBDE 異性体比

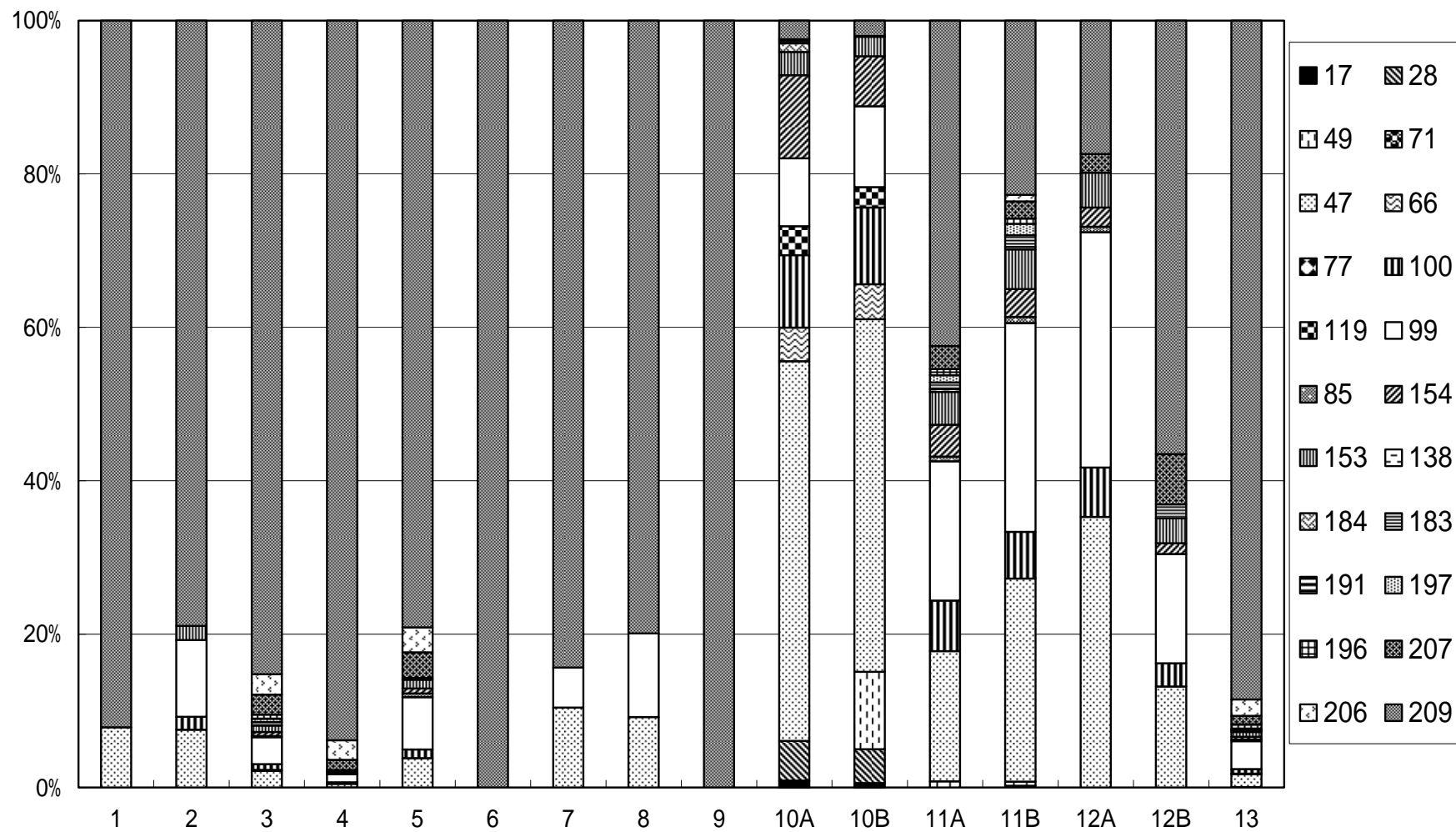


図7 中部地区マーケットバスケット試料におけるPBDE異性体比

## 2 ヘキサブプロモシクロドデカン(HBCDs)の分析

### 2-1 分析法のバリデーション

今回用いた HBCDs の分析方法について、第 10 群(魚介類)を用いた再現性試験( $n=6$ )を実施した。結果は、表 11 に示したように、定量値は  $\alpha$ -HBCD が 0.54 ng/g (RSD 7.7%)、 $\beta$ -HBCD が 0.21 ng/g(RSD 15.0%)と良好であった。

$\alpha$ -HBCD については検出されなかった。本分析法による回収率は  $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -HBCD については 62.2%~81.9% (平均 73.4% RSD 12.2%)、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -HBCD については 66.5%~92.6% (平均 83.4% RSD 11.7%)、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD については 54.8%~90.0% (平均 73.4% RSD 15.4%) が得られた。以上の結果は、今回の添加量が、各 0.2 ng/g であったことから、残留農薬分析などの精度管理で用いられる、濃度範囲が 1ng/g 以下、試行回数 5 のとき、回収率は 50~120%、併行再現性(RSD)は 30%以下とする Codex 委員会の目標値に、満足する結果が得られたこととなる。

### 2-2 HBCDs の摂取量調査-マーケットバスケット方式による調査

北九州地区におけるマーケットバスケット試料の第 1 群から第 13 群までの分析を行った。今回の標準物質 HBCDs は図 8 のように良好な異性体分離を示し、その HBCDs の検出下限値は  $\alpha$  は 0.02ng/g、 $\beta$  は 0.01ng/g で

あった。また、各食品群における添加回収率は表 12 に示したように、 $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル体の添加量 0.2ng/g に対して第 9 群を除くと 40-130%の許容可能な回収率が得られた。第 9 群で回収率が極端に高い原因については、マトリックスの影響か否か現段階では不明である。今後、他の地区のマーケットバスケット試料でも共通に見られる現象か否かについて、明らかにしていきたい。マーケットバスケット試料の分析では、第 10 群の魚介類及び第 11 群の肉類から  $\alpha$ -HBCD が検出され(図 9)、その HBCDs 濃度は第 10 群では 0.76~0.89ng/g wb(前者が 2002 年度、後者が 2005 年度試料;いずれも試料 A 及び B の平均値)、第 11 群では 0.22ng/g wb (2002 年度;試料 A 及び B の平均値)であった(表 13)。なお、 $\beta$ -HBCD はいずれの検体からも検出されなかった。

表11 今回のHBCD分析法による第10群(魚介類)食品試料のHBCDs濃度と  
 添加<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HBCD異性体の回収率\*

No.	HBCD ng/g,wb				<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HBCD回収率(%)		
	HBCDs						
1	0.52	-	0.18	0.70	81.7	82.3	90.0
2	0.51	-	0.22	0.73	62.8	66.5	54.8
3	0.61	-	0.18	0.79	62.2	79.4	73.5
4	0.51	-	0.22	0.72	77.5	89.1	73.5
5	0.54	-	0.27	0.80	74.5	90.7	71.7
6	0.58	-	0.21	0.79	81.9	92.6	76.8
平均値	0.54	-	0.21	0.76	73.4	83.4	73.4
標準偏差	0.04	-	0.03	0.04	8.9	9.7	11.3
RSD(%)	7.7	-	15.0	5.5	12.2	11.7	15.4

\*回収率は絶対検量線にて求めた

以上の分析結果を用いて、総 HBCDs のそれぞれの年度ごとの各群からの一日摂取量を算出した(表 14)。検出された群、すなわち、第 10 群から、68.4 ~ 76.7ng/人/日(前者が 2005 年度、後者が 2002 年度試料)、第 11 群から、34.5ng/人/日(2002 年度)の摂取量であった。また、第 1 群から第 13 群までのトータルの一日内摂取量を求める際、ND を 0 とした場合と、ND を検出下限値の 2 分の 1 とした場合の両方で計算を行った。それぞれの年度の各群の摂取量から換算すると、ND=0 とした場合、2002 年度では 111ng/人/日、2005 年度では 68.4ng/人/日 であった。なお、ND=1/2 × LOD とした場合は、2002 年度では 155ng/人/日、2005 年度では 121ng/人/日であった。

今回のマーケットバスケット試料から推定される北九州地区での平均的な総 HBCDs 摂取量は、参考資料(対象試料は表 13 及び表 14 と同一のマーケットバスケ

ット試料)に示した 2002 年度及び 2005 年度のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs: 4 ~ 7 臭素化体)摂取量 115ng/人/日及び 68.3ng/人/日とほぼ近い値になることがわかった。ただし、その PBDEs 値には我が国での使用が多いデカプロモジフェニルエーテル(DeBDE)が含まれていないため、今後は DeBDE を含めて評価することが必要であろう。

2006 年、英国における摂取量調査<sup>3</sup>で、総 HBCDs 摂取量については 5.9ng/kg 体重/日未満というデータが示され、この値は毒性学的に見ても問題ないとの見解が示されている。一方、今回調査した日本人対象者の平均体重を 50kg と仮定するとその推定される総 HBCDs 摂取量は、ND=0 のとき、平均 1.80(1.37 ~ 2.22)ng/kg 体重/日、ND=1/2 × LOD のとき、平均 2.77(2.42 ~ 3.11) ng/kg 体重 /日となり、英国での推定摂取量(< 5.9ng/kg 体重 /日)より、さらに低いため、健康上懸念される量ではないと考えられる。近年 PBDEs の

代替品として使用されるようになったが、PBDEsと同様に脂溶性が高く、残留性を有しているため、環境への排出量もPBDEsとともに今後増加することも予想される。したがって、昨年度報告したTBBPAに加えて、これからも注意深くその汚染推移を観察する必要があると思われる。

#### D 結論

1 臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)のマーケットバスケット方式による三地域(北海道、東北、中部地区)の摂取量調査では第4群の油脂類から1,2,3,4,6,7,8-HpBDFが検出されたが、その他の群では臭素系ダイオキシン類は検出されなかった。臭素化ジフェニルエーテルはすべての群から検出された。異性体別では四臭素化体#47、及び十臭素化体#209の寄与が大きかった。ND=0とした場合の臭素系ダイオキシン類の一日摂取量は平均で0.00071pgTEQ/kg体重/日、臭素化ジフェニルエーテル類の一日摂取量は平均で1.83ng/kg体重/日であった。

2 検討したHBCDsの分析法は再現性及び回収率も良好であった。また、予備調査での北九州地区における、HBCDsの一日摂取量はND=0とした場合2002年と2005年の平均では1.80ng/kg体重/日であった。これは英国での推定摂取量(<5.9ng/kg体重/日)より、さらに低いため、

健康上懸念される量ではないと考えられた。

#### E 研究発表

##### 1 論文発表

・ Nakagawa R, Ashizuka Y, Hori T, Yasutake D, Tobiishi K, Sasaki K. Determination of brominated flame retardants and brominated dioxins in fish collected from three regions of Japan. *Organohalogen Compounds*, 68(2006) 2166-2169.

・ Ashizuka Y, Nakagawa R, Hori T, Yasutake D, Tobiishi K, Sasaki K. Determination of brominated flame retardants and brominated dioxins in fish collected from three regions of Japan. *Molecular Nutrition & Food Research* (投稿中)

##### 2 学会・協議会発表

・ 芦塚由紀, 中川礼子, 堀 就英, 村田さつき, 安武大輔, 佐々木久美子 食品における臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の汚染実態調査. 第43回全国衛生化学技術協議会、鳥取県、11月1-2日、2006年.

・ 芦塚由紀, 中川礼子, 堀 就英, 安武大輔, 佐々木久美子 食品における臭素化ダイオキシン及び臭素系難燃剤の汚染実態調査. 第9回環境ホルモン学会、東京都、11月11-12日、2006年.

#### 参考文献

1) 厚生労働科学研究「ダイオキシン類

による食品汚染実態の把握に関する研究」平成 17 年度 研究報告書

2) Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Johannesson, T., Larsen, P. B., Viluksela, M., Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and

toxicology. *Environ. Health Perspect.*, **109** supplement1 (2001) 49-68.

3) <http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsisbranch2006/fsis1006>

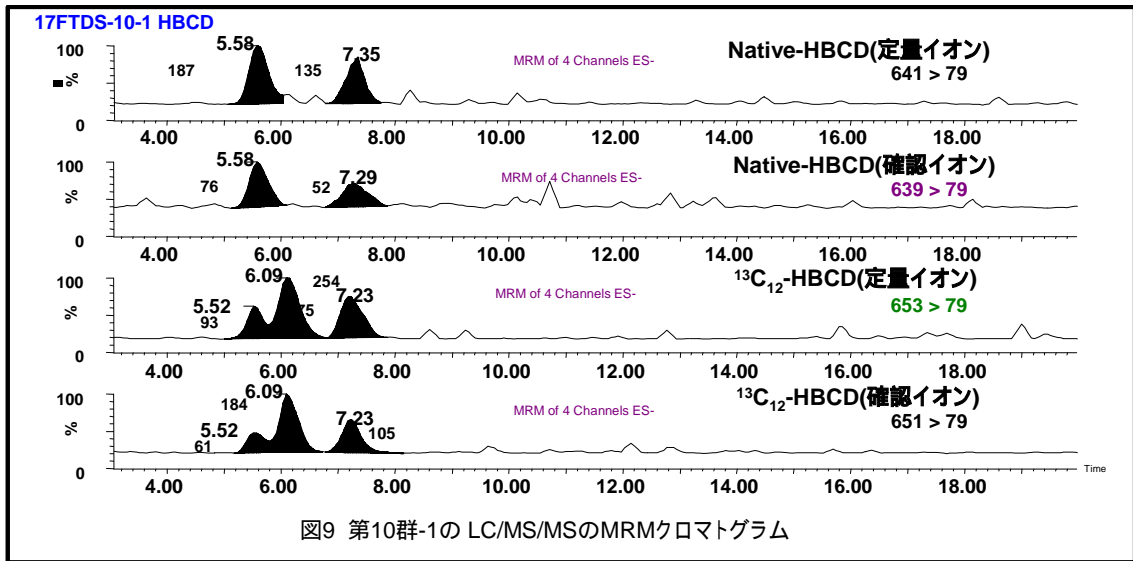
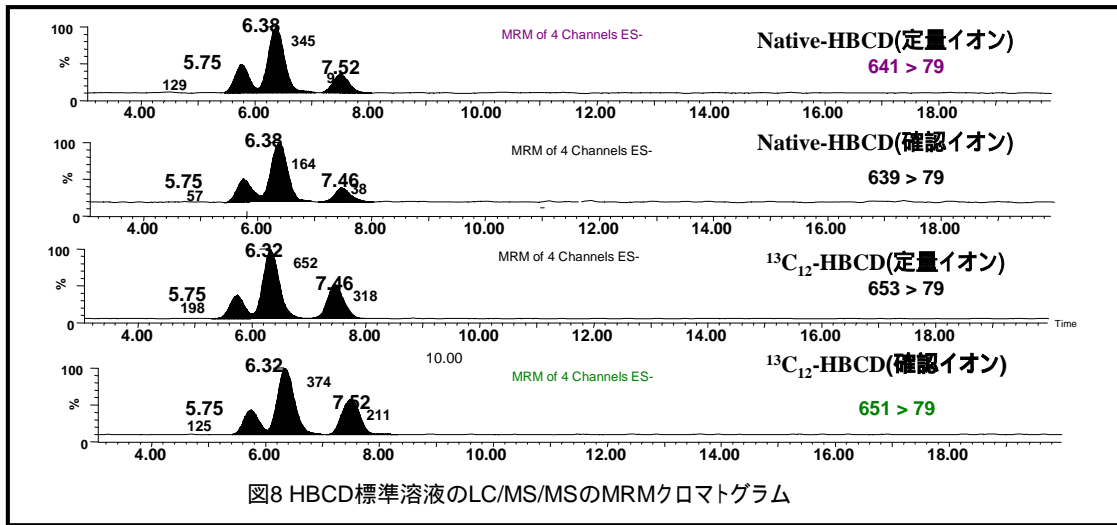


表12 各<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HBCD異性体の添加回収試験の結果

マーケットバスケット試料		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HBCD異性体の回収率(%)		
第1群	(米類)	64.3	75.1	58.8
第2群	(米以外の穀類)	53.8	64.6	68.9
第3群	(砂糖・菓子類)	42.1	61.2	53.5
第4群	(油脂類)	43.4	58.9	52.7
第5群	(豆類)	42.7	77.5	73.4
第6群	(果実類)	50.6	87.2	61.8
第7群	(緑黄色野菜)	77.7	122.1	123.6
第8群	(その他の野菜)	81.6	122.9	103.2
第9群	(調味嗜好飲料)	182.4	225.7	186.4
第10群	(魚介類)A	69.5	86.3	69.3
第10群	(魚介類)B	73.4	83.4	73.4
第11群	(肉・卵類)A	68.8	88.0	81.7
第11群	(肉・卵類)B	55.8	66.7	67.6
第12群	(乳類)A	85.5	99.6	97.1
第12群	(乳類)B	106.4	130.4	105.4
第13群	(調味料)	108.0	70.7	103.7

表13 マーケットバスケット試料(北九州地区)におけるHBCDs濃度

マーケットバスケット試料	2002年度 HBCD (ng/g,wb)				2005年度 HBCD (ng/g,wb)			
	HBCDs				HBCDs			
第1群 (米類)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第2群 (米以外の穀類)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第3群 (砂糖・菓子類)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第4群 (油脂類)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第5群 (豆類)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第6群 (果実類)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第7群 (緑黄色野菜)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第8群 (その他の野菜)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第9群 (調味嗜好飲料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第10群 (魚介類)A	0.59	ND	0.2	0.79	0.56	ND	0.47	1.03
第10群 (魚介類)B	0.54	ND	0.19	0.73	0.54	ND	0.21	0.75
第11群 (肉・卵類)A	0.43	ND	ND	0.43	ND	ND	ND	ND
第11群 (肉・卵類)B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第12群 (乳類)A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第12群 (乳類)B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
第13群 (調味料)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND



表14 マーケットバスケット試料(北九州地区)におけるHBCDsの一日平均摂取量

マーケットバスケット試料	2002年度							2005年度						
	食品摂取量 (g/日)	HBCD (ng/人/日)						食品摂取 量(g/日)	HBCD (ng/人/日)					
		ND=0			ND=1/2 × LOD				ND=0			ND=1/2 × LOD		
第1群 (米類)	459.0	ND	ND	ND	4.59	2.30	4.59	446.5	ND	ND	ND	4.47	2.23	4.47
第2群 (米以外の穀類)	226.1	ND	ND	ND	2.26	1.13	2.26	209.9	ND	ND	ND	2.10	1.05	2.10
第3群 (砂糖・菓子類)	36.6	ND	ND	ND	0.37	0.18	0.37	33.7	ND	ND	ND	0.34	0.17	0.34
第4群 (油脂類)	15.2	ND	ND	ND	0.15	0.08	0.15	11.5	ND	ND	ND	0.12	0.06	0.12
第5群 (豆類)	80.4	ND	ND	ND	0.80	0.40	0.80	56.4	ND	ND	ND	0.56	0.28	0.56
第6群 (果実類)	130.6	ND	ND	ND	1.31	0.65	1.31	136.0	ND	ND	ND	1.36	0.68	1.36
第7群 (緑黄色野菜)	108.3	ND	ND	ND	1.08	0.54	1.08	96.6	ND	ND	ND	0.97	0.48	0.97
第8群 (その他の野菜)	234.6	ND	ND	ND	2.35	1.17	2.35	219.0	ND	ND	ND	2.19	1.10	2.19
第9群 (調味嗜好飲料)	172.2	ND	ND	ND	1.72	0.86	1.72	504.2	ND	ND	ND	5.04	2.52	5.04
第10群 (魚介類)*	100.8	57	ND	19.7	57.0	0.50	19.7	90.7	49.3	ND	19.1	49.3	0.45	19.1
第11群 (肉・卵類)*	157.9	34.5	ND	ND	35.3	0.79	1.58	133.6	ND	ND	ND	1.34	0.67	1.34
第12群 (乳類)*	122.5	ND	ND	ND	1.23	0.61	1.23	146.8	ND	ND	ND	1.47	0.73	1.47
第13群 (調味料)	38.1	ND	ND	ND	0.38	0.19	0.38	80.9	ND	ND	ND	0.81	0.40	0.81
各HBCD摂取量 ng/日		91.5	0	19.7	108.5	9.4	37.5		49.3	0	19.1	70.1	10.8	39.9
HBCDs推定摂取量 ng/日				111			155				68.4			121
HBCDs推定摂取量 ng/kg体重/日				2.22			3.11				1.37			2.42

一日平均摂取量を算出する場合、第10,11,12群については各々平均摂取量を採用した。

、 -HBCDのLOD値は0.02ng/g、 -HBCDのLOD値は0.01ng/gとした。

参考資料 マーケットバスケット試料(北九州地区)のTBBPA及び PBDEs摂取量

マーケットバスケット試料	TBBPA (ng/人/日)				PBDEs (ng/人/日)			
	2002年度		2005年度		2002年度		2005年度	
	ND=0	ND=1/2x LOD	ND=0	ND=1/2x LOD	ND=0	ND=1/2x LOD	ND=0	ND=1/2x LOD
第1群 (米類)	0.00	2.05	0.00	2.23	0.11	0.40	0.19	0.43
第2群 (米以外の穀類)	0.00	0.96	0.00	1.05	0.37	0.49	0.50	0.58
第3群 (砂糖・菓子類)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.17	0.19	0.67	0.67
第4群 (油脂類)	0.15	0.15	0.00	0.06	1.85	1.86	0.65	0.66
第5群 (豆類)	0.73	0.73	0.00	0.28	0.30	0.33	0.13	0.16
第6群 (果実類)	0.00	0.57	0.00	0.68	0.00	0.09	2.60	2.65
第7群 (緑黄色野菜)	0.00	0.43	0.00	0.48	0.05	0.11	0.10	0.14
第8群 (その他の野菜)	0.00	0.92	0.00	1.10	0.03	0.18	0.06	0.20
第9群 (調味嗜好飲料)	0.00	0.86	0.00	2.52	0.02	0.13	0.00	0.33
第10群 (魚介類)*	50.7	51.4	2.72	2.95	102	102	57.8	57.8
第11群 (肉・卵類)*	4.42	4.68	0.67	1.00	9.17	9.21	4.19	4.21
第12群 (乳類)*	0.00	0.61	0.00	0.73	1.04	1.10	0.74	0.79
第13群 (調味料)	0.00	0.19	0.00	0.41	0.06	0.08	0.65	0.68
推定摂取量 ng/日	56.3	63.9	3.7	13.8	115	116	68.3	69.3
推定摂取量 ng/kg/日	1.13	1.28	0.07	0.28	2.30	2.32	1.37	1.39

10,11,12群についてはn=2の平均摂取量を採用した。

TBBPAのLOD値は、0.01ng/g、各PBDE同族体のLOD値は0.0001ng/g。