

厚生労働科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)
分担研究報告書

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究
(3) 食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物質の汚染調査

研究分担者 芦塚由紀 福岡県保健環境研究所

研究要旨

臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の人への暴露源と考えられる食品の汚染実態を明らかにすることを目的とし、本年度は(1)臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、臭素化ビフェニル(PBBs)、コプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)及びテトラブロモビスフェノール(TBBPA)の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(HRGC/HRMS)における測定条件検討、(2)臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs及びCo-PXBsの魚介類個別食品における汚染調査及び九州地区におけるマーケットバスケット方式による摂取量調査、(2)関連化合物としてヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)及びTBBPAについて、上記と同じ九州地区における摂取量調査を行った。その結果、(1)の測定条件検討では、臭素系ダイオキシン類を含む臭素系化合物計66化合物について、ガスクロマトグラフにおける分析カラムを交換することなく、1種類のカラム(DB-5)で測定することが可能となった。(2)の魚介類試料の汚染調査では臭素化ダイオキシン類は4検体中1検体から微量に検出され、PBDEsではすべての魚から#28、#47、#99、#154、#206、#207、#209などの異性体が検出された。PBBsでは4検体中3検体の魚から4-6臭素化体の異性体が検出され、Co-PXBsはいずれの検体からも検出されなかった。マーケットバスケット方式による九州地区の摂取量調査では1日摂取量はND=0とした場合、臭素系ダイオキシン類が0.00384 pgTEQ/kg/日、PBDEsが3.14 ng/kg/日、PBBsが0.00648 ng/kg/日であった。Co-PXBsはいずれの食品群別試料からも検出されなかった。(3)のHBCDs及びTBBPAの摂取量調査ではND=0とした場合、HBCDsは3.1 ng/kg/日、TBBPAは0.2 ng/kg/日と算出された。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

中川礼子、安武大輔、新谷依子、

堀 就英

国立医薬品食品衛生研究所

堤 智昭

A 研究目的

臭素系難燃剤は、国内で現在も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、毒性の高い臭素系ダイオキシン類の発生が懸念されてきた。そのため国内ではメーカーの自主規制により、1990年以降、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)については大きく需要が減少している。しかしながら、デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)は現在も使用されており、またテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)やヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)の需要は増加している。また、最近では、国内では難燃剤として使用されていない臭素化ビフェニル(PBBs)の環境試料からの検出^{1),2)}や、非意図的な生成物と考えられるコプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)の魚介類からの検出³⁾が報告されている。これらの臭素系有機化合物の汚染実態についてはまだデータが少ない。臭素系難燃剤を使用した製品の廃棄が今後ピークを迎えることが指摘されることから、臭素系有機化合物の環境や食品における汚染実態調査を行っていくことが必要であると考えられる。特に、人への主な暴露源と考えられる食品における汚染実態を明らかにすることは、人体影響の評価、食品の安全を確保するために急務である。我々は平成19年度より、これまで調査を行ってきた臭素系ダイオキシン(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)と臭素系難燃剤のPBDEs、TBBPA、HBCDsに加えて、PBBs及びPXBsの分析を同時に行うことを試み、分析法の検討を行ってきた。また構築した分析法を用いて、魚介類の

個別試料やマーケットバスケット試料の分析を行い、臭素系化合物の食品における網羅的な調査を行ってきた。今年度は、臭素系化合物について測定法の検討を行った。また前年度にひきつづき、魚介類個別試料の分析と国内1地域(九州地区)のマーケットバスケット方式による臭素系化合物の摂取量調査を行った。さらに個別分析による定量を行っているHBCDs及びTBBPAについても九州地区におけるマーケットバスケット試料の分析を行い、これらの化合物の摂取量を推定した。

B 研究方法

1. 臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、臭素化ビフェニル(PBBs)、コプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)及びテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(HRGC/HRMS)における測定条件検討

現在、我々は臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)18異性体、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)23異性体、臭素化ビフェニル(PBBs)18異性体、コプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)6異性体及びテトラブロモビスフェノールA(エチル化体)の計66異性体について高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(HRGC/HRMS)で測定を行っている。図1にHRGC/HRMSで測定を行っている臭素系化合物の分析フローを示す。図1に示す通り、試料の前処理を行った後にHRGC/HRMSで測定を行う際、①PBDEs、②PBBs及びCo-PXBs、③PBDD/DFs及び

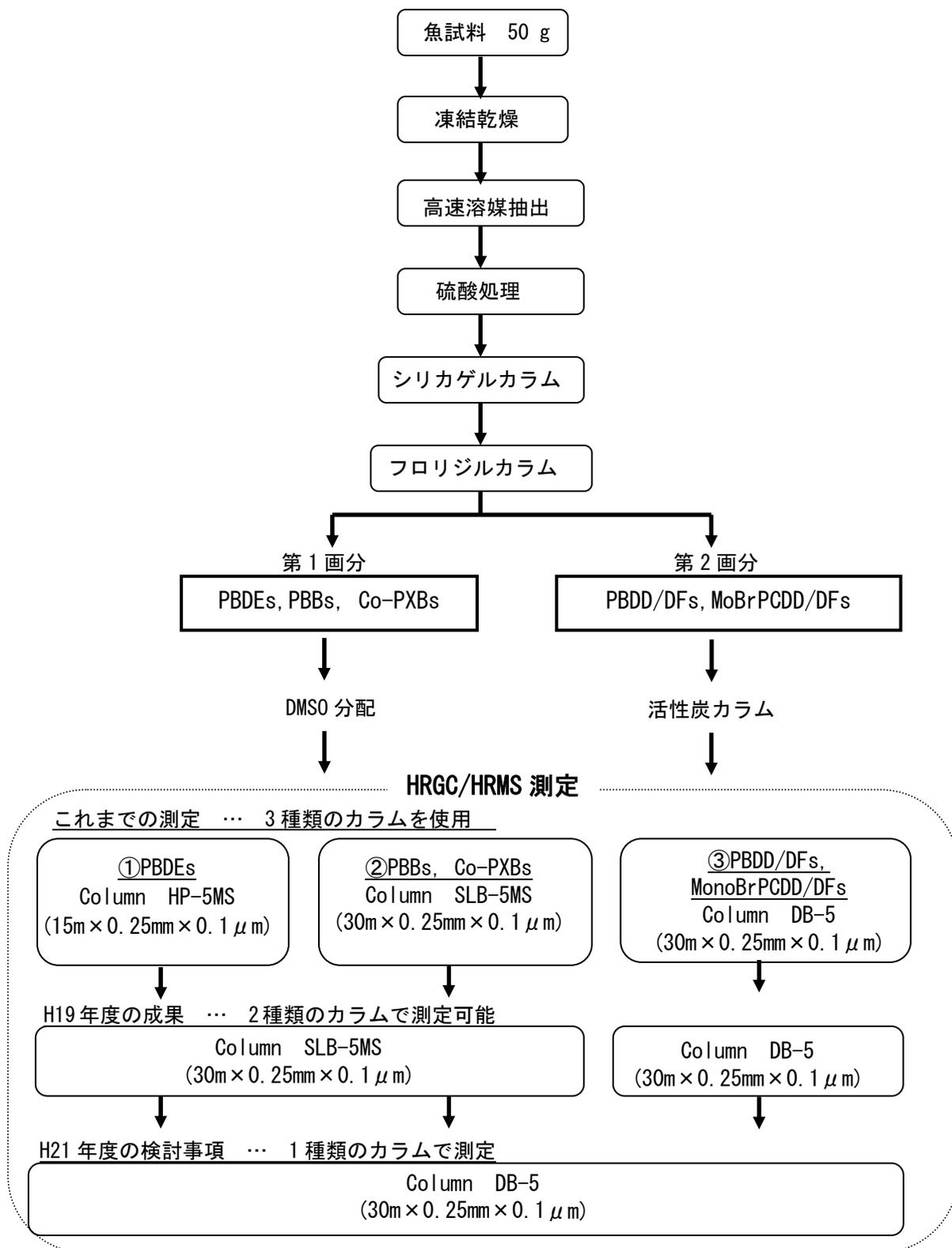


図1 臭素系ダイオキシン類、臭素化ジフェニルエーテル、臭素化ビフェニル及び
 コプラナー塩素・臭素化ビフェニルの分析フロー

MoBrPCDD/DFs の計 3 回の測定を行っている。当初はこれら 3 回の測定を行う際、ガスクロマトグラフの分析カラムとしてそれぞれ種類の異なるカラムを使用していた。これは、全ての化合物において良好な分離及び感度を得るためである。特に臭素系化合物は高臭素化体ほど極端に感度が悪くなるため、カラムの選択は非常に重要である。しかしながら、HRGC/HRMS でのカラム交換は、非常に煩雑で時間がかかることから、本研究では全化合物で共通に使用できる分析カラムを検討してきた。平成 19 年度の研究成果として、臭素系ダイオキシン類以外の化合物についてはカラム交換をすることなしに 1 種類のカラムで測定を行うことに成功した。本年度は、さらに市販の 8 種類のカラムを用いて測定条件等を検討し、各化合物の分離及び感度を比較検討した。

1-1 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) :

Agilent 社 HP6890

1-2 使用カラム

1)DB-1 (Agilent)

0.32 μm i. d. \times 30m, 膜厚 0.1 μm

2)HP-1 (Agilent)

0.32 μm i. d. \times 30m, 膜厚 0.25 μm

3)DB-5 (Agilent)

0.32 μm i. d. \times 30m, 膜厚 0.1 μm

4)DB-35MS (Agilent)

0.25 μm i. d. \times 30m, 膜厚 0.25 μm

5)DB-XLB (Agilent)

0.25 μm i. d. \times 30m, 膜厚 0.1 μm

6)VF-5HT (Varian)

0.25 μm i. d. \times 30m, 膜厚 0.1 μm

7)DB-5 (Agilent)

0.25 μm i. d. \times 15m, 膜厚 0.1 μm

8)DB-5 (Agilent)

0.25 μm i. d. \times 30m, 膜厚 0.1 μm

1-3 測定条件

各異性体のモニターイオンを表 1~6 に示す。

2. 臭素系ダイオキシン類 (PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)、臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)、臭素化ビフェニル (PBBs) 及びコプラナー塩素・臭素化ビフェニル (Co-PXBs) の分析

2-1 魚介類個別試料の分析

2-1-1 分析試料

魚介類試料として、4 検体の魚介類を用いた。試料の詳細を表 7 に示す。

2-1-2 標準品

PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs は Cambridge Isotope Laboratories 社製の Native 体、 $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル体標準品 (4~8 臭素化体) を希釈して使用した。PBDEs は Wellington Laboratories 社製の Brominated Diphenyl Ether Calibration Solution 及びクリーンアップ用標準溶液 (#3, #15, #28, #47, #99, #153, #154, #183, #197, #207, #209)、シリンジスパイクは $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138L) を使用した。PBBs は Wellington 社製及び AccuStandard 社製の臭素化ビフェニル標準溶液を、Co-PXBs は Cambridge Isotope Laboratories 社製の標準品を使用した。

表 1. 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	657.5094	655.5114
OcBDD	815.3282	813.3302
TeBDF	483.6955	481.6975
PeBDF	561.6060	563.6039
HxBDF	641.5145	639.5165
HpBDF	719.4248	721.4228
¹³ C ₁₂ -TeBDD	511.7307	—
¹³ C ₁₂ -PeBDD	589.6412	—
¹³ C ₁₂ -HxBDD	669.5496	—
¹³ C ₁₂ -OcBDD	827.3685	—
¹³ C ₁₂ -TeBDF	495.7357	—
¹³ C ₁₂ -PeBDF	573.6462	—

表 2. MoBrPCDD/DFs 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-PeCDD	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
¹³ C ₁₂ -Mono-Br-TeCDF	411.8448	—

表 3. 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	563.6216	565.6196
HxBDE	643.5301	641.5321
HpBDE	721.4406	723.4386
OcBDE	641.5145	639.5160
NoBDE	719.4250	721.4230
DeBDE	799.3335	797.3355
¹³ C ₁₂ -TriBDE	417.8429	—
¹³ C ₁₂ -TeBDE	497.7514	—
¹³ C ₁₂ -PeBDE	575.6619	—
¹³ C ₁₂ -HxBDE	655.5704	—
¹³ C ₁₂ -HpBDE	733.4809	—
¹³ C ₁₂ -OcBDE	653.5547	—
¹³ C ₁₂ -NoBDE	731.4652	—
¹³ C ₁₂ -DeBDE	811.3737	—

表 4. PBBs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
TriBB	389.8077	391.8057
TeBB	469.7162	467.7182
PeBB	547.6266	549.6246
HxBB	627.5351	625.5371
HpBB	545.6111	547.6090
OcBB	623.5216	625.5195
NoBB	703.4300	705.4280
DeBB	781.3406	783.3385
¹³ C ₁₂ -TeBB	481.7565	—
¹³ C ₁₂ -HxBB	639.5754	—
¹³ C ₁₂ -OcBB	637.5598	—
¹³ C ₁₂ -DeBB	795.3788	—

表 5. Co-PXBs 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-TeCB	369.8299	371.8279
Mono-Br-PeCB	403.7910	405.7890
Di-Cl-TriBB	459.7279	457.7299
¹³ C ₁₂ -Mono-Br-TeCB	381.8702	—
¹³ C ₁₂ -Mono-Br-PeCB	415.8312	—
¹³ C ₁₂ -Tri-Br-DiCB	471.7681	—

表 6. TBBPA 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
TBBPA(エチル化体)	528.7296	556.7609
¹³ C ₁₂ -TBBPA(エチル化体)	540.7699	568.8023

表 7 分析に用いた魚試料

魚種名	産地		個体数	平均体長 (cm)	平均体重 (g)
タイ①	大分	天然	1	37.5	866.0
タイ②	青森	天然	3	27.0	288.7
カレイ	福島	天然	4	25.1	213.8
アナゴ	福島	天然	2	65.3	417.0

表 8 臭素系化合物の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計における測定条件

化合物名	注入方式及び 注入量	He ガス流量	注入口温度	昇温条件
PBDDs PBDFs MoBrPCDDs MoBrPCDFs	スプリットレス, 1 μ L	1.5mL/min	280 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C—(20 $^{\circ}$ C/min)—240 $^{\circ}$ C—(5 $^{\circ}$ C/min)—300 $^{\circ}$ C (6min)
PBDEs			260 $^{\circ}$ C	125 $^{\circ}$ C(1min)—(20 $^{\circ}$ C/min)—200 $^{\circ}$ C—(10 $^{\circ}$ C/min) —300 $^{\circ}$ C(10min)
PBBs Co-PXBs			300 $^{\circ}$ C	130 $^{\circ}$ C(1min)—(20 $^{\circ}$ C/min)—170 $^{\circ}$ C(10min)— (4 $^{\circ}$ C/min)—210 $^{\circ}$ C—(20 $^{\circ}$ C/min)—300 $^{\circ}$ C(7.5min)
TBBPA(エチル 化体)		1.3mL/min	280 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C(1min)—(20 $^{\circ}$ C/min)—300 $^{\circ}$ C(8min)

2-1-3 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(HRMS) :

Hewlett Packard 社 HP6890

2-1-4 測定条件

1)使用カラム: DB-5, 0.25mm i. d. \times 30m,
膜厚 0.1 μ m (Agilent)

2)測定条件

各異性体のモニターイオンを表1~6に、
その他の測定条件を表7に示す。

2-1-5 分析方法

均一化した試料 50 g を特注ビーカー
(直径 9 cm、高さ 7 cm) に精秤し、-20 $^{\circ}$ C
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(99 mL)
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 125-500 pg)、
 $^{13}\text{C}_{12}$ -PBDEs(1-10 臭素化体 500-2500 pg)、
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1-Br-2, 3, 7, 8-TeCDD (50 pg)、
 $^{13}\text{C}_{12}$ -PBBs(250-1250 pg) 及び
 $^{13}\text{C}_{12}$ -PXBs(250-500 pg)を添加した後、高
速溶媒抽出を行った。高速溶媒抽出の条

件を表9に示す。抽出液は 40 $^{\circ}$ C以下で約
100 mL になるまで減圧濃縮した。ここで
抽出液の一部を採取し、乾固させた後の
残物の重量を脂肪量とした。硫酸 20 mL
を加えて 3 回処理を行った後、ヘキサン
洗浄水 20 mL で洗浄した。無水硫酸ナト
リウムで脱水後、2 mL まで減圧濃縮し、
シリカゲルカラムで精製した。溶出液 150
mL を減圧濃縮し、ヘキサン 5 mL に置換し
た後、フロリジルカラムに負荷し、第 1
画分(PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs 画分)と
第 2 画分(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs 画分)
に分画した。第 1 画分は約 1 mL まで濃縮
し、さらに夾雑物を除去するために、DMSO
分配を行い、測定試料とした。第 2 画分
は濃縮し、ヘキサン 5 mL に置換した後、
活性炭カラムで精製を行い測定試料とし
た。カラムクロマトグラフィーによる精
製法の詳細は表 10 に示す。PBDEs、PBBs
及び Co-PXBs 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 μ L とした。PBDD/DFs、
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 μ L
とした。PBDD/DFs、PBDEs、PBBs 及び
Co-PXBs をそれぞれ HRGC/HRMS で測定し
た。

表9 高速溶媒抽出の条件

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/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%
ガスバージ時間	120秒
静置サイクル数	3回
充填用ガラスビーズ	使用前にアセトン/ヘキサン(2:1)、ジクロロメタン/ヘキサン(1:9)で洗浄

表10 カラムクロマトグラフィーの調製法

	調製法	溶出溶媒
シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Wako S-1)	活性化: 130℃で3時間充填量: 1g、乾式充填 コンディショニング: 10%ジクロロメタン/ヘキサン 100mL	10%ジクロロメタン/ヘキサン 150mL
フロリジルカラムクロマトグラフィー (関東化学)	活性化: 130℃で3時間後、1%含水に調製 充填量: 5g、乾式充填 コンディショニング: ヘキサン 100mL	第1画分:ヘキサン 150mL 第2画分: 60%ジクロロメタン/ヘキサン 200mL
活性炭カラムクロマトグラフィー (ナカライテスク)	トルエンで洗浄し、無水硫酸ナトリウムに分散させたもの (1:1000, w/w)	第1画分:10%ジクロロメタン/ヘキサン 50mL 第2画分: トルエン 200mL

表11 九州地区におけるマーケットバスケット試料の食品群別重量表

食品群	食品分類	1日摂取量(g)	最終分析重量(g)	
第1群	米、米加工品	357.1	423.8	
第2群	米以外の穀類、種実類、いも類	162.9	200.8	
第3群	砂糖類、菓子類	33.1	35.5	
第4群	油脂類	10.4	10.4	
第5群	豆類、豆加工品	59.9	63.1	
第6群	果実、果汁	106.2	118.2	
第7群	緑黄色野菜	90.5	107.1	
第8群	その他の野菜類、キノコ類、海藻類	196.0	235.6	
第9群	酒類、嗜好飲料	581.6	581.6	
第10群*	魚介類	81.5	A	91.1
			B	90.9
第11群*	肉類、卵類	114.7	A	131.3
			B	135.1
第12群*	乳、乳製品	144.5	A	144.5
			B	144.5
第13群	調味料	86.2	86.2	

* 第10、11、12群はn=2で調製した試料を用いた。

2-2 マーケットバスケット試料の分析

2-2-1 分析試料

2007年に九州(福岡県)で調製したマーケットバスケット試料の第1群から13群(第10群から12群についてはn=2)の食品群別試料を分析した。各食品群の食品分類、九州地区における食品群別の1日摂取量及び最終分析試料重量(試料調製後の重量)を表11に示す。

2-2-2 分析方法

各食品群別試料(第4群以外の群)50gをそれぞれ特注ビーカーに精秤した後、凍結乾燥し、2-1-2~2-1-5の魚介類個別食品の分析方法と同様の方法で分析及び測定を行った。第4群の試料は試料採取後、100mLのヘキサンに溶解させて硫酸処理を行った後、シリカゲルカラムで精製し、後は他の食品群と同様に精製した。HRGC/HRMSで試料中の臭素系化合物濃度を定量した後、1日摂取量を算出した。

3 ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)及びテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) のマーケットバスケット試料の分析

3-1 実験材料

2007年に九州(福岡県)で調製したマーケットバスケット試料の第1群から13群(第10群から12群についてはn=2)の食品群別試料を分析した。各食品群の食品分類は臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs及びCo-PXBsと同様である。

3-2 標準溶液及び試薬

メタノール、ジクロロメタン、ヘキサンは、関東化学社製ダイオキシン類分析用、または残留農薬試験・PCB試験用を、また、 α -、 β -、及び γ -HBCDs標準品、及びその $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル体、TBBTA標準溶液及びその $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル体はCambridge Isotope Laboratories社製を用いた。シリンジスパイクには関東化学社製のInternal standard Mix 25(内容物 クリセン-d₁₂、アセナフテン-d₁₀、ピレン-d₁₀、フェナントレン-d₁₂)を用いた。

44%硫酸シリカゲルは和光純薬工業社製ダイオキシン類分析用を用いた。

3-3 機器及び測定条件

GPC 装置

HBCDs分析での精製過程に、GPCを下記の条件(表12)で用いた。GPCのポンプは島津製作所のLC-10AD VPを用い、分画装置は東京理化学器械製EYELA FRACTION CORECTOR DC-1500を使用した。

表12 HBCDs分析に用いたGPC条件

カラム	昭和電工社製 Shodex CLNpak EV-2000 (300×20 mm i.d.)
プレカラム	昭和電工社製 Shodex CLNpak EV-G AC
移動相	アセトン/シクロヘキサン(3:7, v/v) 流速: 5 mL/min

LC/MS/MS 装置

HBCDs分析にはLC/MS/MS(Waters社製2695 / Quattro Micro API)を下記の分析条件(表13)で用いた。

表13 LC/MS/MSの分析条件

カラム	GL Sciences社製 Intertsil ODS-3(150×2.1 mm i.d., 5 μ m)
カラム温度	40°C
注入量	5 μ L
移動相	10 mM 酢酸アンモニウム:メタノール:アセトニトリル=20:50:30
移動相流量	0.2 mL/min
測定モード	ESI negative MRM 測定
キャピラリー電圧	2.0 kV
イオン源温度	130 °C
モニターイオン	Native-HBCDs; 641>79 (定量)、639>79 (確認) $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs; 653>79 (定量)、651>79 (確認)

3-4 分析操作

3-4-1 HBCDs の分析操作

試料約 5 g を秤取して精製水 5 mL を加え、 $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs 1 ng を内標準 (IS) として添加した。これに抽出溶媒としてメタノール 20 mL を加え 2 分間高速ホモジナイザーにより攪拌抽出した。これをろ過し、ろ液は 300 mL 容分液ロートに移した。残渣は、2 回目はメタノール 20 mL と 10%ジクロロメタン/ヘキサン混液 (以下 10% DCM/Hex) 20 mL で、3 回目には 10% DCM/Hex 20 mL で再度ホモジナイズ抽出を行った。また、洗液は 10% DCM/Hex 20 mL を用いた。ろ液及び洗液をすべて 300 mL 容分液ロートに合わせてジクロロメタンで洗浄した 5% NaCl 水溶液 120 mL を加え、5 分間振とうした後、静置した。分離した有機層は綿栓した三角ロート上の無水硫酸ナトリウムを通過させ、ナス型フラスコに採った。その後、10% DCM/Hex 40 mL で 2 回同様の液一液抽出及び脱水を行った。集めた有機層はエバポレータで減圧濃縮し、アセトン/シクロヘキサン (3:7) に置換し 10 mL に定容した。その内 2.5 mL を GPC 装置に注入し、粗脂肪溶出直後の 12 分~18 分の HBCDs 溶出画分を集めて濃縮後、44%硫酸シリカゲルミニカラムで精製し、窒素ガス気流下で溶媒除去した。その後、少量のジクロロメタンに溶解させインサートバイアルに移し、窒素ガスで乾固後、メタノール 25 μL に溶解させて LC/MS/MS で測定した (図 2)。

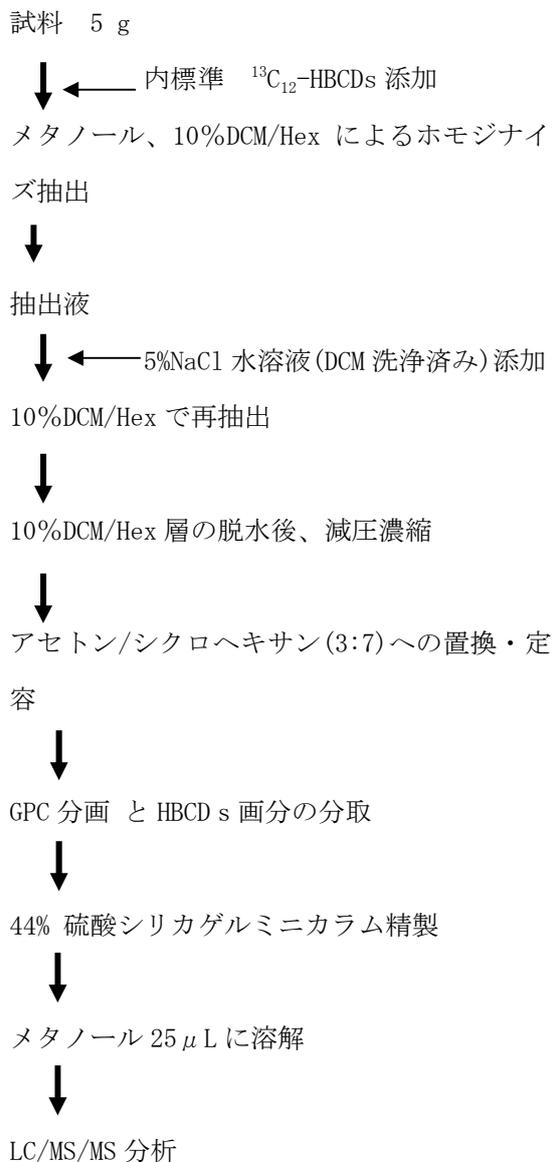


図 2 HBCDs の分析フロー

3-4-2 TBBPA の分析操作

試料約 5 g を秤取し、 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 0.5 ng を添加した。これに抽出溶媒としてメタノール 20 mL を加え、高速ホモジナイザーにより 2 分間攪拌抽出した。3000 rpm で 2 分間遠心分離して上清を 100 mL 容の分液ロートに移し、再度メタノール 20 mL を加え同様に操作した。分液ロートにヘキサン 20 mL を加え振とう、静置した。下層のメタノール層を予め DCM 洗浄済み 5%NaCl 水溶液 120 mL を入れた 200 mL 容の分液ロートに移し、ジクロロメタン 20 mL で 2 回、5 分間振とう抽出した。ジクロロメタン抽出液は綿栓した三角ロート上の無水硫酸ナトリウムを通過させて脱水したのち、エバポレータで減圧濃縮し、窒素ガス気流下で乾燥させた。これに、1M KOH/エタノール溶液 1 mL、ジエチル硫酸を 0.2 mL 加えて十分に混和したのち、35°C で 30 分間静置しエチル化した。その後 1M KOH/エタノール溶液 4 mL を加え、70°C で 1 時間還流し粗脂肪をアルカリ分解した。次に精製水 3 mL 加え、100 mL 容分液ロートに移し、ヘキサン 5 mL で 2 回抽出した。ヘキサン抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水し、1 mL まで減圧濃縮した。これを、フロリジル 0.5 g を充填したミニカラムに通過させ、ジエチルエーテル/ヘキサン (2 : 98) 8 mL で溶出させた。溶出液にクリセン-d₁₂ 5 ng 加えて濃縮後、バイアルにジクロロメタンで移した後、ノナン 25 μL に置換して GC/MS で分析した (図 3)。

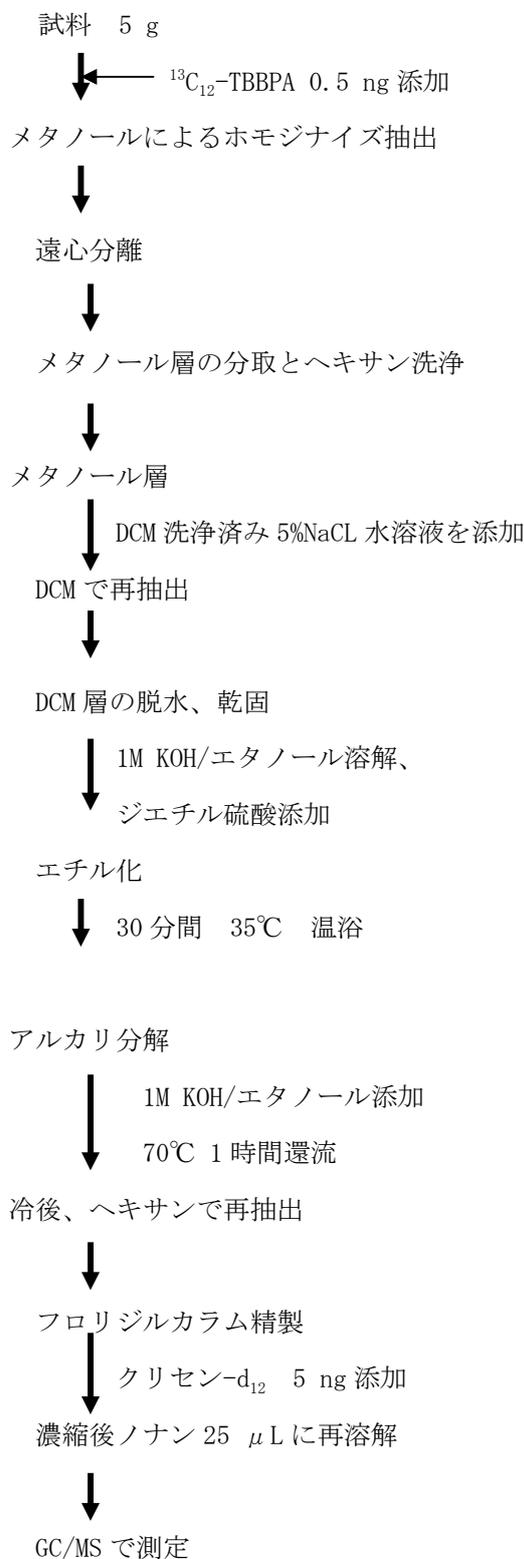


図 3 TBBPA の分析フロー

C. 結果及び考察

1. 1. 臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、臭素化ビフェニル(PBBs)、コプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)及びテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(HRGC/HRMS)における測定条件検討

HRGC/HRMS 測定ではガスクロマトグラフの分析カラムとして、臭素系化合物の種類によって異なるカラムを用いている。しかしながら、HRGC/HRMS におけるカラム交換は非常に煩雑で時間がかかる。そこで、カラム交換の手間を省いて効率よく測定を行うために、現在 HRGC/HRMS で測定を行っている臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs、TBBPA (エチル化体) の全化合物計 66 種類を分離良くかつ高感度に 1 種類のカラムで測定することを検討した。平成 19 年度は 5%フェニルメチルポリシロキサン系の GC カラムである DB-5、ENV-5MS、SLB-5MS、VF-5MS を検討し、臭素系ダイオキシン類以外の PBDEs、TBBPA (エチル化体)、PBBs 及び Co-PXBs については 1 種類のカラム (SLB-5MS) で分析が可能となった。しかしながら、臭素系ダイオキシン類は SLB-5MS を用いると使用と共に 8 臭素化ダイオキシン類の感度が低下していく傾向にあり、測定が困難であった。本年度は、さらに 8 種類の分析カラムを用いて分析条件等についての検討を行った。

複数のカラムを試した結果、臭素系化合物の中でも臭素系ダイオキシン類のピークの検出は難しく、特に高臭素化体ほど

安定した良好なピークを得るのが困難であった。臭素系ダイオキシン類を各分析カラムで測定した場合の検討結果を表 14 に示す。検討の結果、臭素化ダイオキシン類の測定では内径が 0.25mm、膜厚が 0.1 μm の DB-5 のカラムが比較的安定した感度が得られることがわかった。

そこで DB-5 で長さが 15m のカラムを用いて検討を行ったところ、いずれの化合物についても分離よく測定可能であった。しかしながら、測定回数を重ねる毎に、ピークのテーリングが生じ、感度の低下が見られた。そこで次に、長さ 30m の DB-5 を用いて検討を行った。インジェクター温度、ヘリウムガス流量、カラムオープンの昇温温度等を変化させ、各化合物において最適な分離及び感度を示す条件を検討した。その結果、表 8 に示す条件で測定することにより、良好な分離及び感度が得られた。

評価したすべてのカラムの中で DB-5 (30m \times 0.25 \times 0.1 μm) では各化合物のピークの形状も良好であり、測定回数を重ねた場合においても感度の低下は見られなかった。さらにカラムの耐久性を良くするために、長さ 1m のプレカラムを使用したところ、ピーク形状がよりシャープになった。

図 4-7 に DB-5 (長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.1 μm) で測定した PBDDs 及び MoBrPCDDs、PBDFs 及び MoBrPCDFs、PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs のクロマトグラムを示す。測定対象とした各異性体のピークについて良好な分離が得られた。TBBPA (エチル化体) についても良好な感度が得られた。表 15-18 に DB-5 を用いて測定した

時のSN比より算出した装置における相対保持時間及び検出下限値を示す。いずれの化合物においても、これまでの試料の測定で得られていた検出下限値レベルの感度を達成できた。

以上の結果より、DB-5 の 30m（内径 0.25mm、膜厚 0.1 μ m）を用いて、臭素系ダイオキシン類を含めた計 66 種類の臭素系化合物を網羅的に 1 種類のカラムで分析することが可能と考えられたことから、

食品の実試料の分析に用いた。

臭素系ダイオキシン類以外の臭素系化合物である PBDEs、PBBs、TBBPA（エチル化体）等の単独測定については、他のカラムでも良好な感度が得られて問題なく分析可能と考えられた。臭素系ダイオキシン類も含めた網羅的な調査を行う場合には、今回確立した測定条件で測定を行うことによって、効率的に機器分析が可能であると考えられた。

表 14 臭素系ダイオキシン類測定における各分析カラムの検討結果

カラム名	規格	PBDD/DFs
SLB-5MS	30m×0.25×0.1	△ ¹⁾
HP-5MS	15m×0.25×0.1	△ ²⁾
ENV-5MS	30m×0.25×0.1	△ ²⁾
VF-5HT	30m×0.25×0.1	× ²⁾
HP-1	30m×0.32×0.25	× ³⁾
DB-XLB	30m×0.25×0.1	× ²⁾
DB-35MS	30m×0.25×0.25	× ²⁾
DB-1	30m×0.32×0.1	△ ²⁾
DB-5	30m×0.32×0.1	× ²⁾
DB-5	15m×0.25×0.1	△ ¹⁾
DB-5	30m×0.25×0.1	○

- 1) 高臭素化体の感度が徐々に弱くなった。
- 2) 高臭素化体の感度が低かった。
- 3) 一部の異性体のピークが検出されなかった。

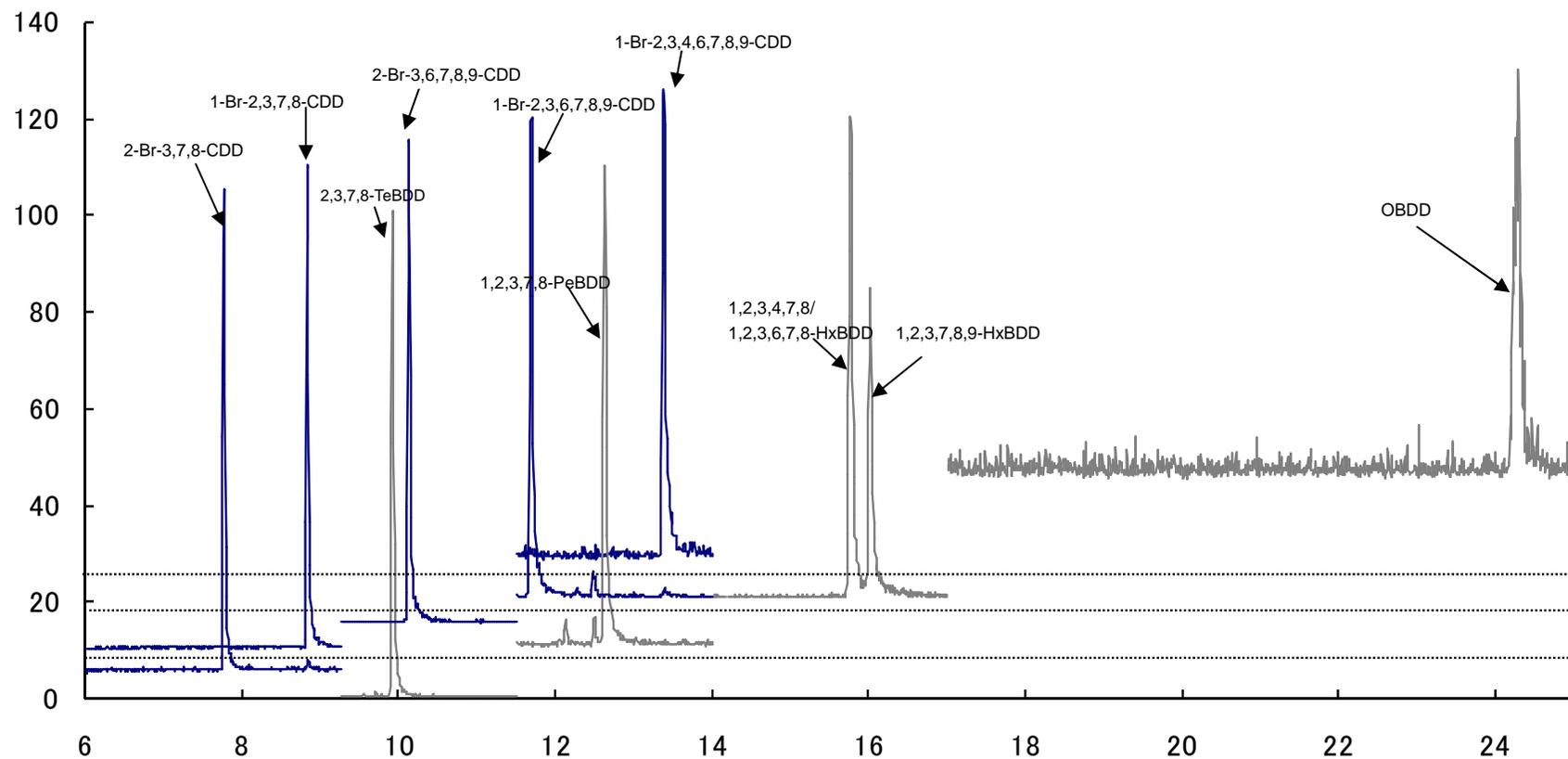


図4 PBDDs 及び MoBrPCDDs のクロマトグラム (GC カラム: DB-5, 30m×0.25mm, 0.1 μ m)

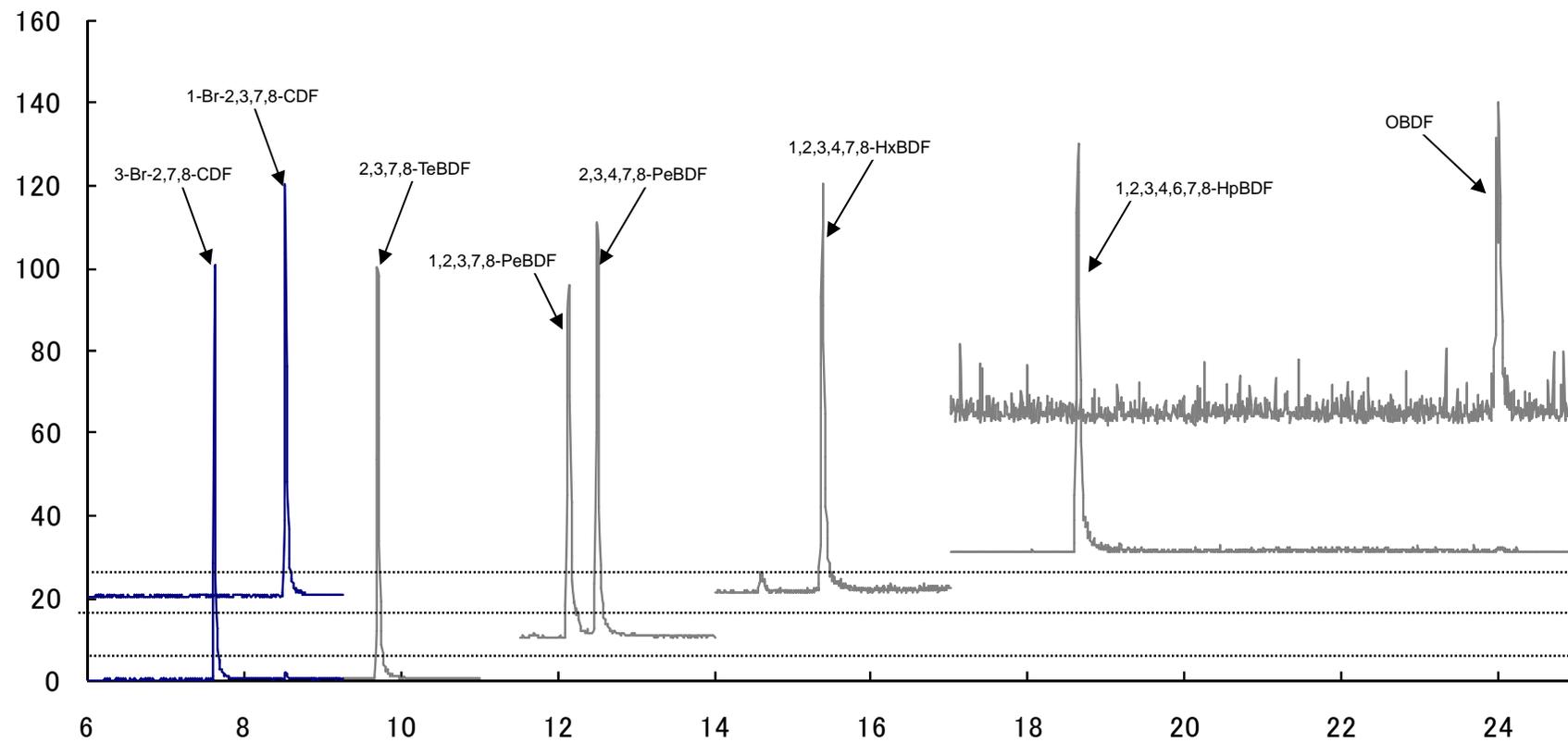


図 5 PBDFs 及び MoBrPCDFs のクロマトグラム (GC カラム: DB-5, 30m × 0.25mm, 0.1 μ m)

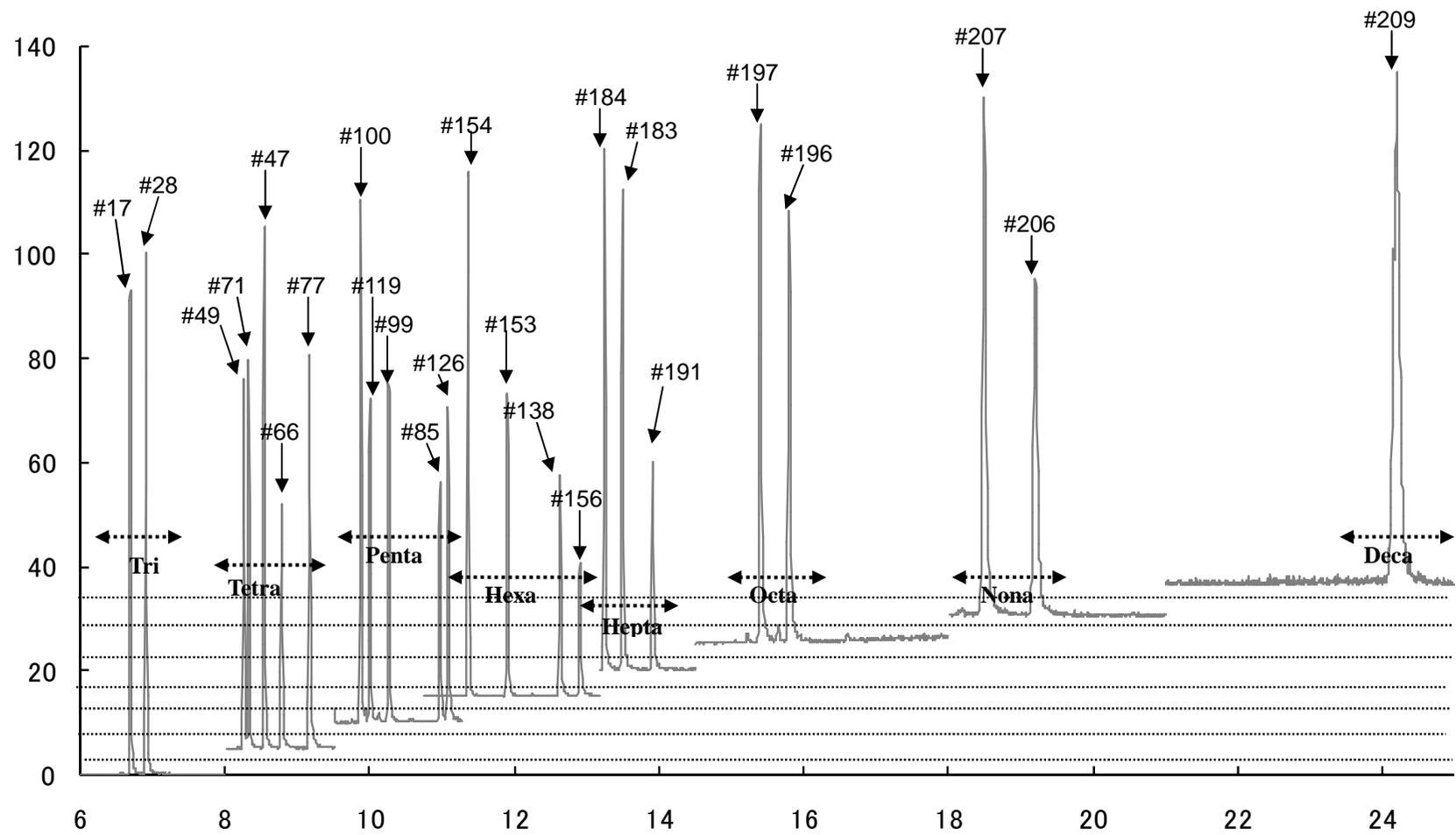


図 6 PBDEs のクロマトグラム (GC カラム: DB-5, 30m × 0.25mm, 0.1 μ m)

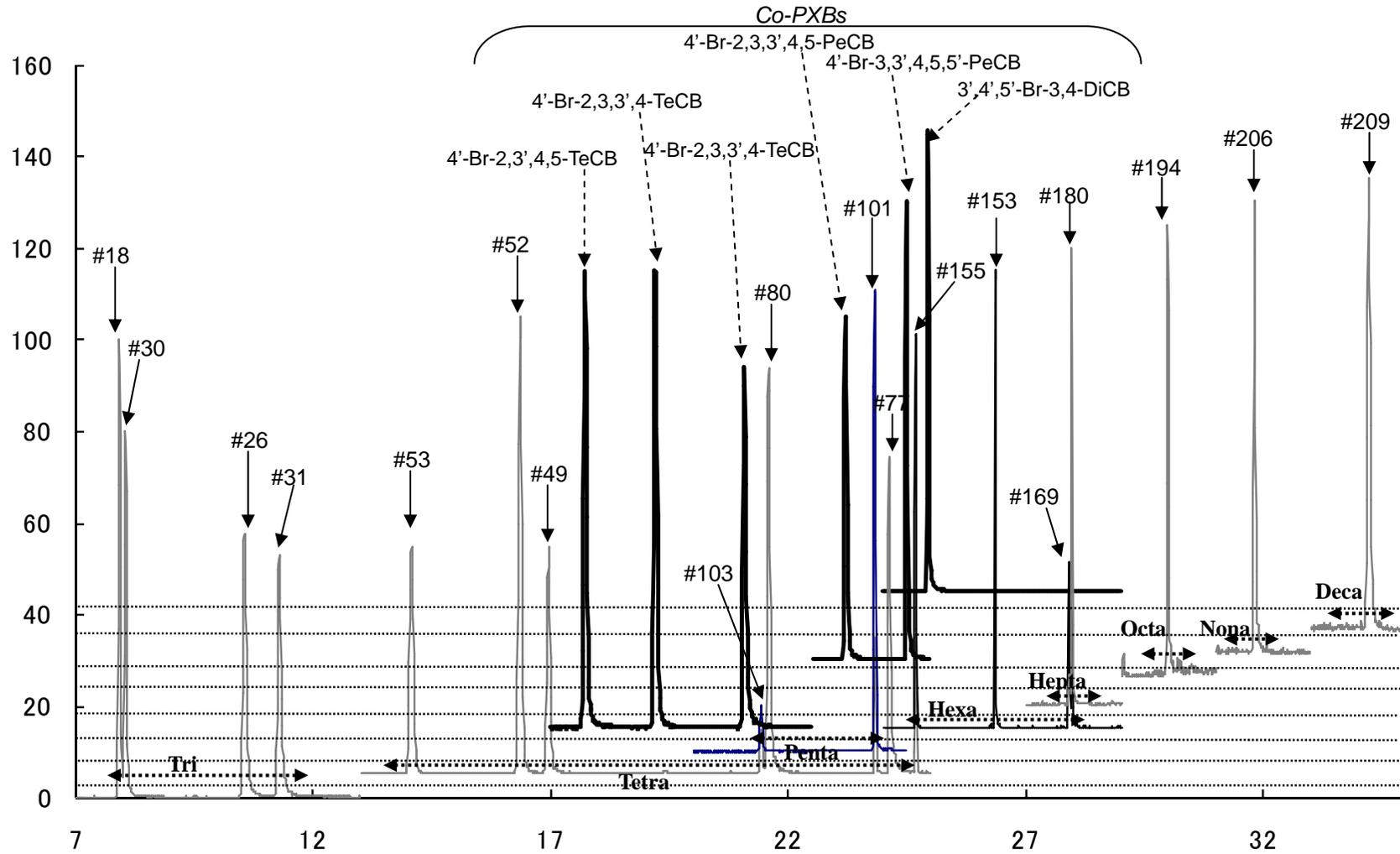


図7 PBBs 及び Co-PXBs のクロマトグラム(GC カラム:DB-5, 30m×0.25mm, 0.1 μ m)

表 15 臭素系ダイオキシン類の相対保持時間 (RRT) 及び装置検出下限値¹⁾

異性体	RRT ²⁾	装置の検出下限 (pg) ³⁾
2,3,7,8-TeBDD	1.30	0.003
1,2,3,7,8-PeBDD	1.66	0.03
1,2,3,4,7,8-HxBDD+	2.07	0.03
1,2,3,6,7,8-HxBDD		
1,2,3,7,8,9-HxBDD	2.10	0.02
OBDD	3.18	0.4
2,3,7,8-TeBDF	1.27	0.01
1,2,3,7,8-PeBDF	1.59	0.02
2,3,4,7,8-PeBDF	1.64	0.02
1,2,3,4,7,8-HxBDF	2.02	0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	2.44	0.02
OBDF	3.15	0.7
2-Br-3,7,8-TriCDD	1.02	0.009
3-Br-2,7,8-TriCDF	1.00	0.001
1-Br-2,3,7,8-TeCDD	1.16	0.002
1-Br-2,3,7,8-TeCDF	1.12	0.002
2-Br-3,6,7,8,9-PeCDD	1.33	0.01
1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD	1.53	0.01
1-Br-2,3,4,5,6,7,8-HpCDD	1.75	0.01

- 1) 使用カラム: DB-5、30 m、0.25 mm i. d.、0.1 μm
 2) RRT は 3-Br-2,7,8-TriCDF の時間 (7.63) を 1.00 とし、算出した。
 3) 検出下限値は S/N=3 から算出した。

表 16 PBDEs の相対保持時間 (RRT) 及び装置検出下限値¹⁾

異性体	IUPAC No.	RRT ²⁾	装置の検出下限 (pg) ³⁾
2,2',4-TriBDE	#17	1.00	0.01
2,4,4'-TriBDE	#28	1.03	0.01
2,2',4,5'-TeBDE	#49	1.23	0.01
2,3',4',6'-TeBDE	#71	1.25	0.01
2,2',4,4'-TeBDE	#47	1.28	0.006
2,3',4,4'-TeBDE	#66	1.31	0.01
3,3',4,4'-TeBDE	#77	1.37	0.007
2,2',4,4',6'-PeBDE	#100	1.48	0.003
2,3',4,4',6'-PeBDE	#119	1.49	0.004
2,2',4,4',5'-PeBDE	#99	1.53	0.004
2,2',3,4,4'-PeBDE	#85	1.64	0.006
3,3',4,4',5'-PeBDE	#126	1.66	0.005
2,2',4,4',5,6'-HxBDE	#154	1.70	0.02
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	#153	1.78	0.04
2,2',3,4,4',5'-HxBDE	#138	1.89	0.08
2,3,3',4,4',5-HxBDE	#156	1.93	0.2
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE	#184	1.98	0.02
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE	#183	2.02	0.02
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE	#191	2.08	0.04
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE	#197	2.30	0.04
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE	#196	2.36	0.05
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE	#207	2.76	0.2
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE	#206	2.87	0.3
DeBDE	#209	3.62	0.5

- 1) 使用カラム: DB-5、30 m、0.25 mm i. d.、0.1 μm
 2) RRT は 2,2',4-TriBDE の時間 (6.69) を 1.00 とし、算出した。
 3) 検出下限値は S/N=3 から算出した。

表 17 PBBs の相対保持時間 (RRT) 及び装置検出下限値¹⁾

異性体	IUPAC No.	RRT ²⁾	装置の検出下限 (pg) ³⁾
2,2',5-TriBB	#18	1.00	0.005
2,4,6-TriBB	#30	1.02	0.007
2,3',5-TriBB	#26	1.33	0.004
2,4',5-TriBB	#31	1.42	0.02
2,2',5,6'-TeBB	#53	1.77	0.005
2,2',5,5'-TeBB	#52	2.06	0.008
2,2',4,5'-TeBB	#49	2.14	0.009
3,3',5,5'-TeBB	#80	2.72	0.005
3,3',4,4'-TeBB	#77	3.04	0.006
2,2',4,5',6-PeBB	#103	2.70	0.006
2,2',4,5,5'-PeBB	#101	3.00	0.008
2,2',4,4',6,6'-HxBB	#155	3.11	0.003
2,2',4,4',5,5'-HxBB	#153	3.32	0.007
3,3',4,4',5,5'-HxBB	#169	3.52	0.04
2,2',3,4,4',5,5'-HpBB	#180	3.53	0.03
2,2',3,3',4,4',5,5'-OcBB	#194	3.78	0.1
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBB	#206	4.01	0.2
DeBB	#209	4.32	0.3

- 1) 使用カラム: DB-5、30 m、0.25 mm i. d.、0.1 μm
 2) RRT は 2,2',5-TriBB の時間 (7.93) を 1.00 とし、算出した。
 3) 検出下限値は S/N=3 から算出した。

表 18 Co-PXBs の相対保持時間 (RRT) 及び装置検出下限値¹⁾

異性体	RRT ²⁾	装置の検出下限 ³⁾
4'-Br-2,3',4,5'-TeCB	2.23	0.008
4'-Br-2,3,3',4'-TeCB	2.42	0.01
4'-Br-3,3',4,5'-TeCB	2.66	0.008
4'-Br-2,3,4',4,5'-PeCB	2.93	0.008
4'-Br-3,3',4,5,5'-PeCB	3.09	0.009
3',4',5'-Br-3,4-DiCB	3.14	0.004

- 1) 使用カラム: DB-5、30 m、0.25 mm i. d.、0.1 μm
 2) RRT は 2,2',5-TriBB の時間 (7.93) を 1.00 とし、算出した。
 3) 検出下限値は S/N=3 から算出した。

2. 臭素系ダイオキシン類 (PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs)、臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)、臭素化ビフェニル (PBBs) 及びコプラナー塩素・臭素化ビフェニル (Co-PXBs) の分析

2-1 魚介類個別試料の分析

魚介類試料として、4 検体の魚介類を用いた。魚介類試料の分析結果の総括を表 19 に示す。臭素系ダイオキシン類の分析では 4 検体中 1 検体から 7 臭素化体が低濃度で検出された。PBDEs は全ての魚介類試料から検出され、 Σ PBDEs は 0.116-0.263ng/g ww であった。PBBs は、4 検体中 3 検体から 0.368-2.57 pg/g ww で検出された。Co-PXBs はいずれの魚介類からも検出されなかった。

表 20 から表 22 に各試料中の臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs 及び Co-PXB の詳細な異性体別濃度及び検出下限値を示す。

臭素系ダイオキシン類はアナゴから 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF が検出されたのみで、検出頻度は低かった。検出濃度についても、0.18 pg/g ww で TEQ 濃度にする と 0.0018 pgTEQ/g ww と極めて低濃度であり、摂取しても問題がない程度であると考えられた。

PBDEs は、 Σ PBDEs 濃度ではアナゴが最も高かった。主要な異性体は 3 臭素化体の#28、4 臭素化体の#47、5 臭素化体の#100、6 臭素化体の#154、10 臭素化体の#209 であった。

PBBs はカレイ以外の魚介類 3 検体から検出された。検出された異性体は 4 臭素化体の#52 と#49、6 臭素化体の#155 と#153 であった。 Σ PBBs 濃度はアナゴが最も高かった。Co-PXBs はいずれの魚介類からも検出されなかった。

表 19 魚介類試料 (4 試料) の分析結果 総括表

	タイ①	タイ②	カレイ	アナゴ
脂肪含量 (%)	0.44	0.79	4.53	12.2
臭素系ダイオキシン類 (pgTEQ/g ww)*	ND	ND	ND	0.0018
Σ PBDEs ng/g ww	0.116	0.136	0.180	0.263
Σ PBB pg/g ww	1.47	0.368	ND	2.57
Σ Co-PXB pg/g ww	ND	ND	ND	ND

* 暫定的に塩素化ダイオキシン類の TEF (1998) を用いて算出した

表 20 魚介類（4 試料）中の臭素系ダイオキシン類の異性体別分析結果 (pg/g ww)

	検出下限値	タイ①	タイ②	カレイ	アナゴ
2,3,7,8-TeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.05	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-HxBDD	0.05	ND	ND	ND	ND
OcBDD	1	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.1	ND	ND	ND	0.18
Total PBDD/DFs		ND	ND	ND	0.18
3-Br-2,7,8-CDF	0.01	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,7,8-CDD	0.01	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDF	0.01	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDD	0.01	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,6,7,8,9-CDD	0.05	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,6,7,8,9-CDD	0.05	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-CDD	0.05	ND	ND	ND	ND
Total MoBrPCDD/DFs		ND	ND	ND	ND
PBDD/DFs+MoBrPCDD/DFs		ND	ND	ND	0.18
Total TEQ* pgTEQ/g ww		0	0	0	0.0018

*暫定的に塩素化ダイオキシン類の TEF(1998)を用いて算出した値

表 21 魚介類中の PBDEs 濃度 (pg/g ww)

	検出下限値	タイ①	タイ②	カレイ	アナゴ
2,2',4-TriBDE (#17)	0.1	ND	ND	ND	ND
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.1	2.22	2.51	2.37	9.42
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1	0.617	0.987	5.21	16.1
2,3',4',6-TeBDE (#71)	0.1	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.1	42.3	39.9	16.7	53.7
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.1	2.75	3.42	2.80	4.33
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.1	0.166	0.568	0.455	0.959
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	0.1	12.1	12.0	2.61	15.1
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	0.1	0.860	1.48	0.554	2.40
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	0.1	1.12	1.52	3.84	3.78
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.1	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.1	5.67	14.3	3.40	26.7
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.1	0.419	0.743	1.13	7.24
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	0.1	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	0.1	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	0.1	ND	0.387	0.165	0.164
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE (#183)	0.1	ND	0.248	0.453	0.797
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE (#191)	0.1	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE (#197)	0.2	ND	ND	ND	0.282
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE (#196)	0.2	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	0.5	ND	ND	1.29	3.31
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE (#206)	0.5	1.31	1.12	1.84	3.02
DeBDE (#209)	1	46.8	57.0	137	116
Total PBDEs		116	136	180	263

表 22 魚介類中の PBBs 及び Co-PXBs 濃度 (pg/g ww)

		検出下限 値	タイ①	タイ②	カレイ	アナゴ
P B B	2,2',5'-TriBB (#18)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,4,6'-TriBB (#30)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,3',5'-TriBB(#26)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,4',5'-TriBB (#31)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,2',5,6'-TeBB (#53)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,2',5,5'-TeBB (#52)	0.1	0.525	ND	ND	0.544
	2,2',4,5'-TeBB (#49)	0.1	0.293	ND	ND	ND
	3,3',5,5'-TeBB (#80)	0.1	ND	ND	ND	ND
	3,3',4,4'-TeBB (#77)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,5',6'-PeBB (#103)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,5,5'-PeBB (#101)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,4',6,6'-HxBB (#155)	0.1	0.466	0.204	ND	0.328
	2,2',4,4',5,5'-HxBB (#153)	0.1	0.183	0.164	ND	1.70
	3,3',4,4',5,5'-HxBB (#169)	0.1	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,4,4',5,5'-HpBB (#180)	0.2	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,3',4,4',5,5'-OcBB (#194)	0.2	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBB (#206)	0.2	ND	ND	ND	ND
	DeBB (#209)	0.5	ND	ND	ND	ND
Total PBBs			1.47	0.368	ND	2.57
P X B	4'-Br-2,3',4,5'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-2,3,3',4'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-3,3',4,5'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-2,3,3',4,5'-PeCB	0.05	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-3,3',4,5,5'-PeCB	0.05	ND	ND	ND	ND
	3',4',5'-Br-3,4'-DiCB	0.05	ND	ND	ND	ND
	Total PXBs			ND	ND	ND

2-2 マーケットバスケット試料の分析

本年度は九州地区について、マーケットバスケット方式による摂取量調査を行った。福岡県で調製された第1群から第13群までの試料中の臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs及びCo-PXBsを分析し、各試料中の濃度を定量した後、当該地域における各食品群の1日あたりの食事量からこれらの臭素系化合物1日摂取量を算出した。

表23に今回分析した臭素系ダイオキシン類及びその関連化合物(PBDEs、PBBs、Co-PXBs)の1日摂取量総括表を示す。臭素系ダイオキシン類については、暫定的に塩素化ダイオキシン類の毒性等価係数(TEF, 1998)を用いて算出した値を示す。

臭素系ダイオキシン類の1日摂取量は、不検出の異性体濃度を0(ND=0)とした場合、0.00384 pgTEQ/kg/日で、不検出の異性体を検出下限値の1/2(ND=1/2LOD)として1日摂取量を算出した場合は1.56 pgTEQ/kg/日であった。平成19年度の塩素化ダイオキシン類摂取量調査(分担研究者 米谷民雄)⁴⁾によると、塩素化ダイオキシン類の九州地区における摂取量は1.16 pgTEQ/kg/日、これらの摂取量に臭素系ダイオキシン類の摂取量を足し合わせた場合も、我が国の耐容1日摂取量(TDI)の4 pgTEQ/kg/日を下回ると推察された。

PBDEsの1日摂取量はND=0とした場合、3.14 ng/kg/日であり、ND=1/2LODとした場合は3.19 ng/kg/日であった。平成20年度に実施した関東、関西地区の摂取量調査では、関東地区が3.21 ng/kg/日

(ND=0とした場合)、関西地区が2.74 ng/kg/日(ND=0とした場合)であったことから、今回の九州地区の結果は昨年度に行った2地区とほぼ同程度であった。Darnerudらの報告⁵⁾ではPBDEのLOAEL(最小毒性発現量)は1 mg/kg/日と考えるのが妥当であるとされている。また、アメリカのATSDRによって導出された経口暴露に関するPBDEのMRL(最小リスクレベル)は、NOAEL(無毒性量)と不確実係数から0.03 mg/kg/日(急性経口MRL)及び0.007 mg/kg/日(亜慢性経口MRL)とされている⁶⁾。現在の食品からのPBDE摂取量はMRLの0.007 mg/kg/日と比較しても 2×10^3 分の1以下と極めて低いレベルであることから、人体には影響がないレベルの汚染であると考えられる。

PBBsの1日摂取量はND=0とした場合、0.00648 ng/kg/日、ND=1/2LODとした場合は0.0617 ng/kg/日であった。平成20年度の関東、関西地区の摂取量は、関東地区が0.00755 ng/kg/日(ND=0とした場合)、関西地区が0.00337 ng/kg/日(ND=0とした場合)であったことから、今回の九州地区の結果はこれらの間の値であった。PBBsについて、アメリカのATSDRによって導出された経口暴露に関するMRLは、0.01 mg/kg/日(急性経口MRL)とされている⁶⁾。また、環境保健クライテリア⁷⁾によると、長期的な毒性を考慮した場合の安全な摂取量として $0.15 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{日}$ が提案されている。これらのレベルと比較すると、PBBsの現在の1日摂取量は極めて低いと考えられた。一方、Co-PXBsはいずれの異性体も検出されなかったため、1日摂取量は

表 23 九州地区における臭素系ダイオキシン類及びその関連化合物質の一日摂取量総括表

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	体重50kgと 仮定した場合	
	一日食事量(g)	357.1	162.9	33.1	10.4	59.9	106.2	90.5	196.0	581.6	81.5	114.7	144.5	86.2	2025		
臭素系ダイオキシン類	ND=0	0	0	0	0.087	0	0	0	0	0	0.105	0	0	0	0.192	0.00384 pgTEQ/kg/日	
	pgTEQ/日*	ND=1/2LOD	14.7	7.0	1.2	0.4	2.2	4.1	3.7	8.2	20.2	3.3	4.7	5.0	3.0	77.8	1.56 pgTEQ/kg/日
Total PBDEs	ND=0	8.87	3.98	2.27	13.6	3.47	1.99	0.203	9.06	1.96	92.9	8.89	1.91	7.93	157	3.14 ng/kg/日	
	ng/日	ND=1/2LOD	9.48	4.15	2.29	13.6	3.52	2.10	0.375	9.38	2.89	92.9	8.97	2.08	7.99	160	3.19 ng/kg/日
Total PBBs	ND=0	0	0	0	0.006	0	0	0	0	0	0.309	0.010	0	0	0.324	0.00648 ng/kg/日	
	ng/日	ND=1/2LOD	0.590	0.251	0.044	0.016	0.079	0.148	0.134	0.295	0.727	0.400	0.173	0.181	0.108	3.084	0.0617 ng/kg/日
Total Co-PXBs	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ng/kg/日	
	ng/日	ND=1/2LOD	0.064	0.030	0.005	0.002	0.009	0.018	0.016	0.035	0.087	0.014	0.020	0.022	0.013	0.335	0.00670 ng/kg/日

*暫定的に塩素化ダイオキシン類の TEF (1998) を用いて算出した値

表 24 九州地区における臭素系ダイオキシン類の食品群別（第 1 群から第 13 群）一日摂取量

異性体	(pg/日)													合計*				
	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	
										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	—	—	—	8.7	—	—	—	—	—	21	—	—	—	—	—	—	—	19.2
Total PBDD/DFs	—	—	—	8.7	—	—	—	—	—	21	—	—	—	—	—	—	—	19.2
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	—	—	—	8.7	—	—	—	—	—	21	—	—	—	—	—	—	—	19.2
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0.087	0	0	0	0	0	0.21	0	0	0	0	0	0	0	0.192
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	14.7	7.0	1.2	0.4	2.2	4.1	3.7	8.2	20.2	3.3	3.2	4.6	4.7	5.0	5.0	3.0	77.8	

— : 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 25 九州地区における PBDEs の食品群別（第 1 群から第 13 群）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)	—	—	0.006	0.001	—	—	—	—	—	0.046	0.737	—	—	—	—	—	0.399
2,4,4'-TriBDE (#28)	—	0.022	0.021	0.005	—	—	—	—	—	0.472	5.49	0.035	0.029	—	—	—	3.06
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	—	0.023	0.025	—	—	—	—	—	2.06	13.7	0.033	0.018	—	—	—	7.97
2,3',4'6-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	—	0.127	0.595	1.35	0.028	0.014	—	—	—	5.05	50.6	3.89	0.784	0.303	0.201	0.070	32.6
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	—	0.016	0.033	—	—	—	—	—	0.769	6.54	—	—	—	—	—	3.70
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.071	0.672	—	—	—	—	—	0.371
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	—	0.024	0.068	0.539	—	—	—	—	—	1.47	12.1	0.894	0.184	0.047	0.026	0.019	8.00
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	0.437	2.11	—	—	—	—	—	1.27
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	—	0.137	0.262	2.96	0.037	0.013	—	—	—	0.915	17.2	4.9	0.815	0.222	0.118	0.117	15.6
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	—	—	0.186	—	—	—	—	—	—	0.009	0.139	0.033	—	—	0.009	0.286
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	0.386	0.016	0.254	0.106	—	—	—	—	1.86	9.69	0.480	0.140	0.039	—	0.023	6.89
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.043	—	0.014	0.385	0.012	—	—	—	—	0.401	5.32	0.784	0.203	0.044	—	0.019	3.85
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	—	0.058	—	—	—	—	—	—	0.056	0.033	0.024	—	—	—	0.114
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	0.019	0.192	—	—	—	—	—	0.109
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	0.049	—	0.007	0.015	0.028	—	—	—	—	0.038	0.280	0.111	0.151	—	—	0.014	0.402
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)	0.060	—	—	0.001	—	—	—	—	—	0.014	0.012	—	—	—	—	—	0.074
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	—	—	—	0.010	0.016	—	—	—	—	0.031	0.106	0.121	0.116	—	—	—	0.212
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	—	—	—	0.011	—	—	—	—	—	0.048	0.036	0.085	0.068	—	—	0.042	0.172
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	—	0.124	0.026	0.165	0.082	0.114	—	—	—	0.847	0.484	0.168	0.250	0.094	—	0.098	1.53
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)	—	0.121	0.035	0.185	0.095	0.092	—	0.143	—	1.03	0.435	—	0.091	—	0.091	0.198	1.69
DeBDE(#209)	8.72	3.04	1.18	7.44	3.06	1.75	0.203	8.92	1.96	33.2	11.1	—	3.18	2.21	0.425	7.32	68.7
Total PBDE (ND=0)	8.87	3.98	2.27	13.6	3.47	1.99	0.203	9.06	1.96	48.8	137	11.7	6.08	2.96	0.861	7.93	157
Total PBDE (ND=1/2LOD)	9.48	4.15	2.29	13.6	3.52	2.10	0.375	9.38	2.89	48.8	137	11.8	6.14	3.12	1.03	7.99	160

— : 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 26 九州地区における PBBs 及び Co-PXBs の食品群別（第 1 群から第 13 群）の一日摂取量

異性体	(ng/日)																
	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',5'-TriBB(#18)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.102	—	—	—	—	—	0.051
2,4,6-TriBB(#30)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,3',5'-TriBB(#26)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4',5,6-TriBB(#31)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',5,6'-TeBB(#53)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',5,5'-TeBB(#52)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.029	0.102	—	—	—	—	—	0.066
2,2',4,5'-TeBB(#49)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.022	0.071	—	—	—	—	—	0.046
3,3',5,5'-TeBB(#80)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,3',4,4'-TeBB(#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,5',6-PeBB(#103)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,5,5'-PeBB(#101)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.016	—	—	—	—	—	—	0.008
2,2',4,4',6,6'-HxBB(#155)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.029	0.135	—	—	—	—	—	0.082
2,2',4,4',5,5'-HxBB(#153)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.020	0.091	0.019	—	—	—	—	0.065
3,3',4,4',4,4'-HxBB(#169)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',5,5'-HpBB(#155)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',5,5'-OeBB(#194)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBB(#206)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DeBB(#209)	—	—	—	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.006
Total PBBs (ND=0)	—	—	—	0.006	—	—	—	—	—	0.116	0.501	0.019	—	—	—	—	0.324
Total PBBs (ND=1/2LOD)	0.590	0.251	0.044	0.016	0.079	0.148	0.134	0.295	0.727	0.207	0.592	0.177	0.169	0.181	0.181	0.108	3.084
4'-Br-2,3',4,5'-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-2,3,3',4'-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-3,3',4,5'-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-2,3,3',4,5'-PeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-3,3',4,5,5'-PeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3',4',5'-Br-3,4-DiCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total PXBs (ND=0)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total PXBs (ND=1/2LOD)	0.064	0.030	0.005	0.002	0.009	0.018	0.016	0.035	0.087	0.014	0.014	0.020	0.020	0.022	0.022	0.013	0.335

— : 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。

ND=0とした場合は0であった。ND=1/2LODとした場合は0.00670ng/kg/日となった。さらにND=1/2LODとした場合のCo-PXBs摂取量について、暫定的にCo-PCBsに定められたTEF(1998)を用いてTEQ濃度を算出した場合0.24pgTEQ/kg/日となった。この値は耐容一日摂取量(TDI)の4pg/kg/日の10分の1以下であり、塩素化ダイオキシン類、臭素系ダイオキシン類の摂取量と合わせても、耐容1日摂取量(TDI)の4pg/kg/日を下回ると考えられた。

表24から表26に臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs及びCo-PXBsの詳細な食品群別及び異性体別の摂取量を示す。

臭素系ダイオキシン類では、第4群(油脂類)と第10群の試料の一つから7臭素化ジベンゾフランが検出された。摂取量にするとそれぞれ0.087pgTEQ/日、0.21pgTEQ/日と極めて微量であるため、健康影響が生じる可能性は低いと考えられる。

PBDEsの摂取量では、10群(魚介類)からの寄与率が最も高かった。続いて4群(油脂類)であった。異性体別に見ると、#209(10臭素化体)、続いて#47(4臭素化体)が高かった。

PBBsの結果では、異性体が検出された食品群は第4群、第10群であり、摂取量における寄与率は第10群からが80%以上と極めて高かった。異性体では第4群の試料からは#209が、第10群の試料から#18(3臭素化体)、#52、#49(4臭素化体)、#101(5臭素化体)、#155、#153(6臭素化体)が、第11群の試料から#153が検出された。

3 ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)及びテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)のマーケットバスケット試料の分析

九州地区で調製したマーケットバスケット試料についてHBCDs及びTBBPAをそれぞれの個別分析法を用いて分析を行った。分析結果より算出した九州地区におけるHBCDsの1日摂取量を食品群別にまとめたものを表27に示す。マーケットバスケット試料の第1群から13群まで分析を行った中で、第10群の魚介類試料から α 、 β 、 γ のすべての異性体が検出され、その1日摂取量は平均値でそれぞれ85.5、0.9、68.7ng/日であった。また、第11群の肉・卵類の1試料から α 体が微量に検出され、1日摂取量は平均値で2.0ng/日であった。

昨年度のマーケットバスケット調査(関東、関西地区)と同様に、魚介類の中で最も高い濃度で検出されたのは α -HBCDで、次いで γ -HBCD、 β -HBCDの順であった。 β -HBCDの濃度は α 、 γ -HBCDに比べて非常に低濃度であった。日本人の平均体重を50kgと仮定し、体重1kgあたりのHBCDsの1日摂取量を求めたところ、ND=0とした場合は3.1ng/kg/日、ND=1/2LODとした場合は4.2ng/kg/日と算出された。昨年度の関東、関西地区における1日摂取量はそれぞれ2.4、1.8ng/kg/日(ND=0)であったことから、これらの値と比較すると今回の値は若干高めであった。

表 27 マーケットバスケット試料(九州地区)における HBCD s の 1 日平均摂取量

		HBCD (ng/日)							
		ND=0				ND=1/2LOD			
		α	β	γ	Σ HBCDs	α	β	γ	Σ HBCDs
第 1 群	(米類)	0	0	0	0	4.2	2.1	4.2	10.6
第 2 群	(米以外の穀類)	0	0	0	0	2.0	1.0	2.0	5.0
第 3 群	(砂糖・菓子類)	0	0	0	0	0.4	0.2	0.4	0.9
第 4 群	(油脂類)	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.3
第 5 群	(豆類)	0	0	0	0	0.6	0.3	0.6	1.6
第 6 群	(果実類)	0	0	0	0	1.2	0.6	1.2	3.0
第 7 群	(緑黄色野菜)	0	0	0	0	1.1	0.5	1.1	2.7
第 8 群	(その他の野菜)	0	0	0	0	2.4	1.2	2.4	5.9
第 9 群	(調味嗜好飲料)	0	0	0	0	5.8	2.9	5.8	14.5
第 10 群	(魚介類) *	85.5	0.9	68.7	155.1	85.5	1.1	68.7	155.3
第 11 群	(肉・卵類) *	2.0	0	0	2.0	2.6	0.7	1.3	4.6
第 12 群	(乳類) *	0	0	0	0	1.4	0.7	1.4	3.6
第 13 群	(調味料)	0	0	0	0	0.9	0.4	0.9	2.2
各 HBCD 摂取量 ng/日		85.5	0.9	68.7	157.1	108.2	11.8	90.1	210.1
Σ HBCDs 推定摂取量 ng/kg 体重/日					3.1				4.2

*1 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。

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

HBCDsの毒性については動物試験の結果から日本では10.2 mg/kg/日が無毒性量 (NOAEL)とされている⁸⁾。HBCDsのヒトへの影響は、長期に亘って摂取するという仮定の下では安全係数100 (動物種差10×固体別差10)で除した量 (耐容1日摂取量)⁹⁾と比較することが妥当と考えられており、HBCDsの場合は102 μg/kg/日と比較することとなる。今回得られた九州地区の摂取量の3.1 ng/kg/日 (ND=0)、4.2 ng/kg/日 (ND=1/2LOD)は耐容1日摂取量の約40,000分の一から20,000分の一となり、ただちに健康に問題がある量ではないと考えられた。しかし、その他の毒性についても報告されていることから¹⁰⁾⁻¹²⁾、今後も食品における汚染や摂取量の推移の観察は必須である。

次に、九州地区におけるTBBPAの1日摂取量を食品群別にまとめたものを表28に示す。TBBPAは第2群、4群、5群、10群、11群から検出された。その他の群では検出されなかった。検出頻度は16試料中6試料で37.5%であった。1日摂取量にすると、第2群の3.7 ng/日が最も多く、次いで第11群の3.3 ng/日であった。日本人の平均体重を50 kgと仮定し、体重1kgあたりの1日摂取量を求めたところ、ND=0とした場合は0.2 ng/kg/日、ND=1/2LODとした場合は0.4 ng/kg/日と算出された。昨年度の関東、関西地区における1日摂取量はそれぞれ0.6、2.8 ng/kg/日 (ND=0)であったことから、これらの値と比較すると今回の値は低かった。

表28 マーケットバスケット試料(九州地区)におけるTBBPAの1日平均摂取量

		TBBPA (ng/日)	
		ND=0	ND=1/2LOD
第1群	(米類)	0	2.1
第2群	(米以外の穀類)	3.7	3.7
第3群	(砂糖・菓子類)	0	0.2
第4群	(油脂類)	0.1	0.1
第5群	(豆類)	1.0	1.0
第6群	(果実類)	0	0.6
第7群	(緑黄色野菜)	0	0.5
第8群	(その他の野菜)	0	1.2
第9群	(調味嗜好飲料)	0	2.9
第10群	(魚介類)*	0.5	0.7
第11群	(肉・卵類)*	3.3	4.7
第12群	(乳類)*	0	0.7
第13群	(調味料)	0	0.4
TBBPA 摂取量 (ng/日)		8.5	18.8
TBBPA 推定摂取量 (ng/kg/日)		0.2	0.4

*1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。

TBBPA の毒性については、1995 年に IPCS/WHO¹³⁾によって報告された NOAEL 値 700 mg/kg 体重がある。ヒトへの外挿値として安全係数 100 で除した数値 7 mg/kg 体重と比べて、今回得られた摂取量は、極めて低いレベルであり、ヒトへの健康影響はないと考えられる。しかし、マウスにおいて胎児性暴露による神経発達障害や肝臓・腎臓での組織障害などの報告¹⁴⁾⁻¹⁶⁾もあることから、TBBPA の摂取量についても観察が必要であると考えられる。

D 結論

1 臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及びテトラブロモビスフェノール A の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計 (HRGC/HRMS) における測定条件検討では、これらの臭素系化合物計 66 異性体について、ガスクロマトグラフにおける分析カラムを交換することなく、すべて 1 種類のカラムで測定することが可能となった。カラム交換の手間や労力、カラム購入のためのコストを削減することができた。

2 魚試料の汚染調査では、アナゴから 7 臭素化ダイオキシンが微量に検出されたが、その他の魚からは PBDD/DFs は検出されなかった。PBDEs ではすべての魚から #28、#47、#99、#154、#206、#207、#209 などの異性体が検出され、PBBs では 4 検体中 3 検体の魚から 4-6 臭素化体の異性体が検出された。Co-PXBs はいずれの異性体も検出されなかった。

3 マーケットバスケット方式による九州地区の摂取量調査では、一日摂取量は臭素系ダイオキシン類が 0.00384

pgTEQ/kg/日 (ND=0) 及び 1.56 pgTEQ/kg/日 (ND=1/2LOD)、PBDEs が 3.14 ng/kg/日 (ND=0) 及び 3.19 ng/kg/日 (ND=1/2LOD)、PBBs が 0.00648 ng/kg/日 (ND=0) 及び 0.0617 ng/kg/日 (ND=1/2LOD) であった。Co-PXBs はいずれの食品群別試料からも検出されなかった。

4 マーケットバスケット方式による九州地区における HBCDs 及び TBBPA の摂取量調査では、HBCDs は 3.1 ng/kg/日 (ND=0)、4.2 ng/kg/日 (ND=1/2LOD)、TBBPA は 0.2 ng/kg/日 (ND=0)、0.4 ng/kg/日 (ND=1/2LOD) であった。マーケットバスケット試料の分析から求めた摂取量の差異は、地域や年度、試料調製時に選択した食品種の違いによるものもあり、平均摂取量の把握には、ある程度の期間観察する必要があると考えられる。

E 研究発表

1 論文発表

1) Ashizuka, Y., Yasutake, D., Nakagawa, R., Shintani, Y., Hori, T., Tsutsumi, T.: Determination of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, Co-PXBs and brominated flame retardant in fish. *Organohalogen Compounds*, 71, 1251-1254, 2009.

2 学会・協議会発表

1) 中川礼子, 新谷依子, 芦塚由紀, 堀 就英, 堀江正一, 田中之雄, 柿本健作, 堤智昭: マーケットバスケット食品試料におけるヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) の分析法の検討とその 1 日摂取

量の推定. 第46回全国衛生化学技術協議会年会(2009.11).

2) 芦塚由紀, 中川礼子, 安武大輔, 新谷依子, 堀 就英, 堀江正一, 田中之雄, 堤 智昭: 臭素系ダイオキシン類及びその関連化合物質のマーケットバスケット方式による摂取量調査. 第46回全国衛生化学技術協議会年会(2009.11).

参考文献

1) Watanabe, K., Senthilkumar, K., Masunaga, S., Takasuga, T., Iseki, N., Morita, M. : Brominated organic contaminants in the liver and egg of the common cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Japan. Environ. Sci. Technol., 38, 4071-4077, 2004.

2) Ishikawa, Y., Nose, K., Suzuki, G., Takigami, H., Noma, Y., Sakai, S. : Quantitative analysis of polybrominated biphenyls (PBBs) in Japanese waste samples. Organohalogen Compounds, 68, 1776-1779, 2004.

3) Ohta, S., Tokusawa, H., Magota, H., Nakao, T., Aozasa, O., Miyata, H., Ochiai, T., Shimizu, Y. : Contamination levels of polychlorinated / brominated coplanar biphenyls (Co-PXBs) in the market foods and mother's milk of Japan. Organohalogen Compounds, 69, 2018-2021, 2007.

4) 厚生労働科学研究「ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究」平成19年度 研究報告書

5) Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Jóhannesson, T., Larsen, P. B., Viluksela, M.: Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. Environ. Health Perspect., 109 supplement1 (2001) 49-68.

6) Hana, R.P., Stephen, B. : ATSDR's Guidance Values for Polybrominated Biphenyls (PBBs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Organohalogen Compounds, 61, 211-214, 2003.

7) IPCS/WHO: POLYBROMINATED BIPHENYLS. Environmental Health Criteria 152, Geneva, Switzerland. 1994.

8) Ema, M., Fujii, S., Hirata-koizumi, M., Matsumoto, M. : Two generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclo-dodecane in rats. Reprod. Toxicol. 25, 335-351, 2008.

9) NEDO事業における「初期リスク評価書」TDI (耐容一日摂取量) : <http://www.safe.nite.go.jp/risk.riskhykd01.html>.

10) Cantón, R. F., Peijnenburg, A. A. C. M., Hoogenboomb, R. L. A. P., Piersma, A. H., van der Ven, L. T. M., van den Berg, Martin, Heneweer, M. :

- Subacute effects of hexabromocyclododecane (HBCD) on hepatic gene expression profiles in rats. *Toxicology and Applied Pharmacology* 231, 267-272 2008.
- 11) van der Ven L.T.M., Verhoef A., van de Kuil T., Slob W., Leonards P.E., Visser T.J., Harmers T., Herlin M., Hakansson H., Olausson H., Piersma A.H., Vos J.G., : A 28-day oral dose toxicity study enhanced to detect endocrine effects of hexabromocyclododecane in Wistar rats. *Toxicol. Sci.* 94, 281-292, 2006.
- 12) Germers T., Piersma A.H., van der Ven L, Kamyschnikow A., Fery Y., Schmitz H.J., Schrenk, D.: Subacute effects of the brominated flame retardants hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A on hepatic cytochrome P450 levels in rats. *Toxicology* 218, 229-236, 2006.
- 13) IPCS/WHO: Tetrabromobisphenol A and derivatives. *Environmental Health Criteria* 172, Geneva, Switzerland. 1995.
- 14) Fukuda, N., Ito, Y., Yamaguchi, M., Mitumori, K., Koizumi, M., Hasegawa, R., Kamata, E., Ema, M., 2004. Unexpected nephrotoxicity induced by tetrabromobisphenol A in newborn rats. *Toxicol. Lett.* 150, 145-155. 2004.
- 15) Lilienthal H., Verwer, C. M., van der Ven, L.T.M., Piersma A.H., Vos J. G. : Exposure to tetrabromobisphenol A (TBBPA) in Wistar rats: Neuro-behavioral effects in offspring from a one-generation reproduction study. *Toxicol.* 246, 45-54, 2008.
- 16) Tada, Y., Fujitani, T., Yano, N., Takahashi, H., Yuzawa, K., Ando, H., Kubo, Y., Nagasawa, A., Ogata, A., Kamimura H.: Effects of tetrabromobisphenol A, brominated flame retardant, in ICR mice after prenatal and postnatal exposure. *Food and Chemical Toxicology* 44, 1408 - 1413, 2006.