

2 テトラブロモビスフェノールA (TBBPA) の分析

2-1 分析方法の検討

TBBPAの分析方法については、環境庁の平成11年度化学物質分析法開発調査報告書（その1）に示されている分析法（新潟県保健環境科学研究所）に準拠した。そして、多種類の魚介類試料を分析するために、試料の抽出と誘導体化後の精製方法について予め検討を行った。試料の抽出過程は、自動化するために高速溶媒抽出（ASE）を用いた抽出法を検討した。メタノールを抽出溶媒として用いて、振とう抽出（回収率80.3%）と同等の回収率（89.5%）が得られた。高速溶媒抽出における条件を表6に示す。

TBBPA誘導体化後の精製法として、フロ

リジルカラム、硫酸シリカゲルカラム、ヘキサン/DMSO分配の3種類の方法を検討した。表11に各精製法の条件を示す。ヘキサン/DMSO分配による精製は回収率が低かった（図5）。また、フロリジルカラム、硫酸シリカゲルカラムのみの精製では、マトリックスの多い魚介類で妨害成分の除去が不十分であったため、両方のカラム精製を行うことにした。図6に分析操作（検体採取、抽出、精製過程）のフローを示す。アジを用いて添加回収試験（n=3）を行った結果、回収率は74.6±2.9%であり、良好であった。図7に誘導体化後のTBBPA標準溶液のクロマトグラム、図8に実試料のクロマトグラムを示す。

表11 各精製法における条件

精製法	条件
1) フロリジルカラム	カラム内径：6mm 充填量：0.6g 溶出液：2%ジエチルエーテルヘキサン 8ml
2) 硫酸シリカゲルカラム	カラム内径：6mm 充填量：0.5g 溶出液：ジクロロメタン 15ml
3) ヘキサン/DMSO分配	ヘキサン/DMSO分配（1：2）を3回行い、 DMSO層に2%食塩水を加えヘキサンで3回抽出

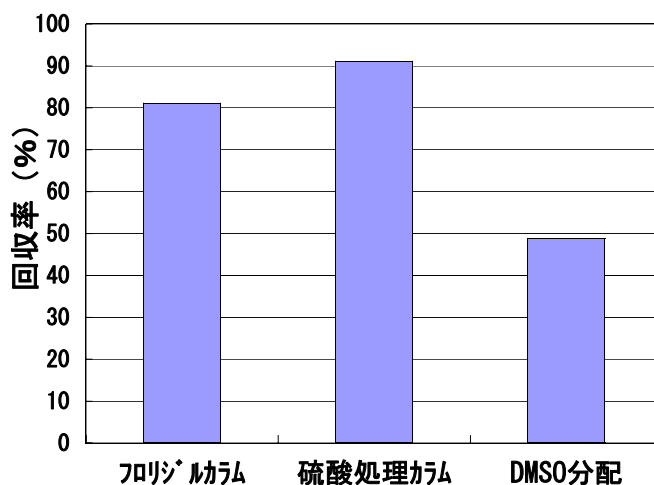


図5 各精製法におけるTBBPAの回収率 (%)

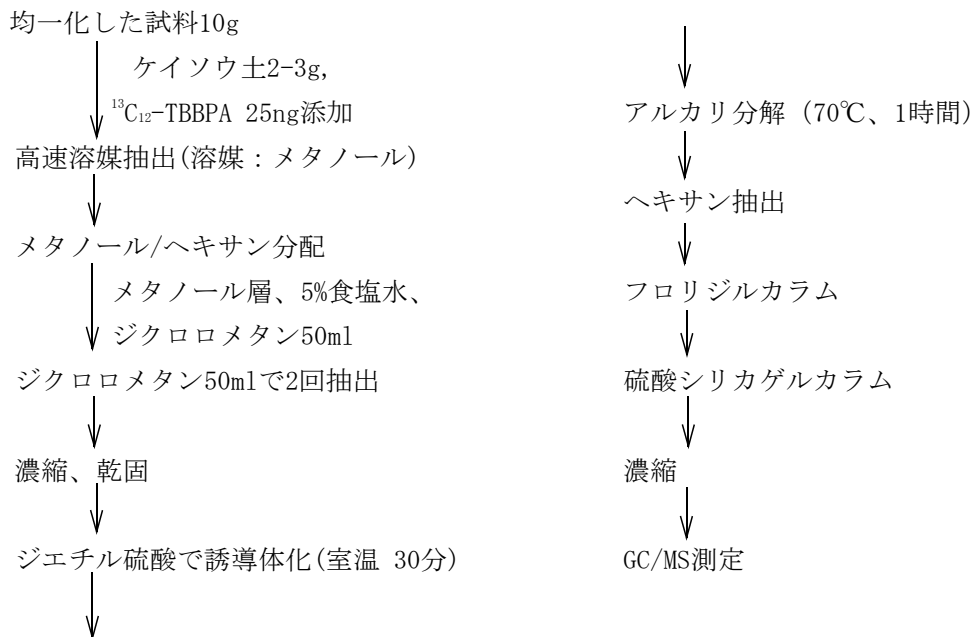


図6 魚介類試料におけるTBBPAの分析方法

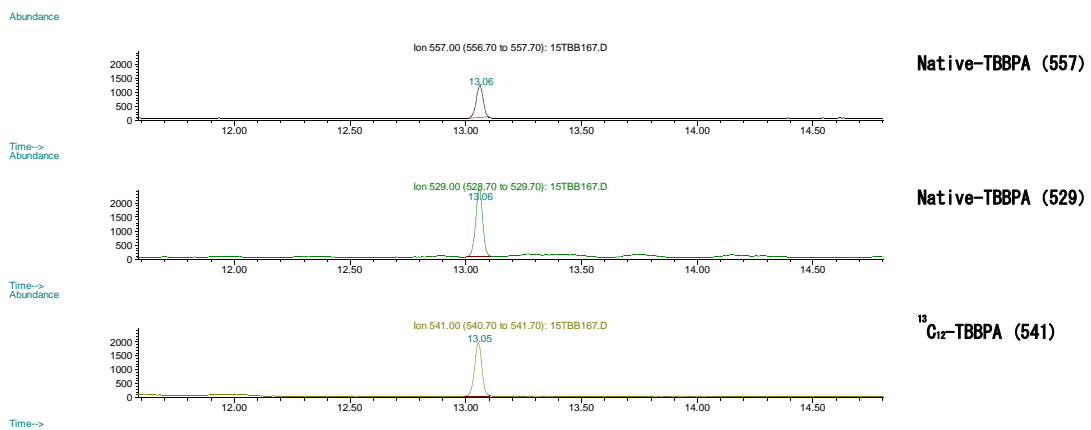


図7 TBBPA 標準溶液(0.5ppm)におけるSIMクロマトグラム

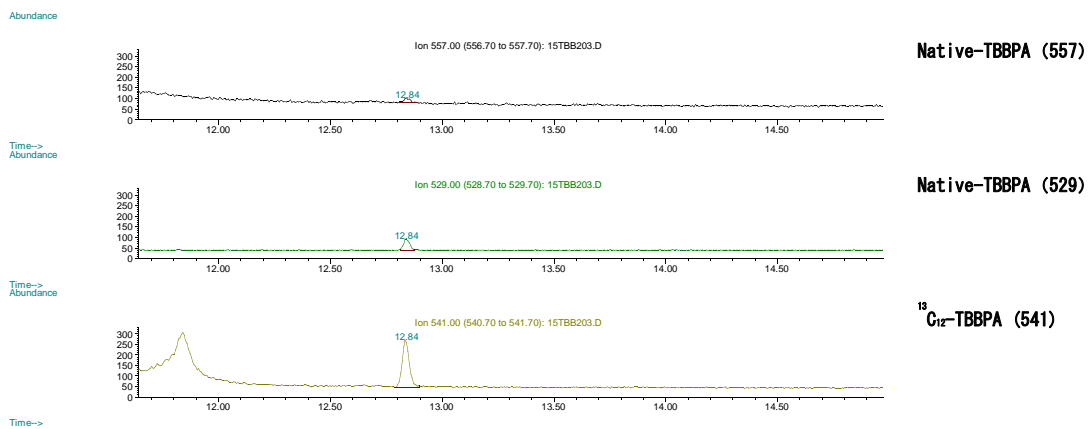


図8 試料(サンマ)におけるTBBPAのSIMクロマトグラム

2-2 トータルダイエツト試料の分析

トータルダイエツト試料第1群から13群までの分析結果を表12に示す。¹³C₁₂-ラベル体の回収率は50.5-95.8%の範囲で、第7群(有色野菜)以外は70%以上の良好な回収率であった。第10群(魚介類)の試料BからTBBPAが検出された(濃度0.46ng/g)。その他の食品群はすべてND(<0.1ng/g)であった。TBBPAの摂取量はダイオキシン類やPCBと同様に魚介類からの寄与が高いことが示唆された。また、分析結果より、TBBPAの一日当摂取量はND=0で計算した場合は18.8ng/day、ND=LOD/2で計算した場合は110.2ng/dayと算出された。今回の分析では第10群以外のすべての食品群でNDという結果であったため、ND=0とした場合と、ND=LOD/2とした場合での一日当摂取量に5倍以上の差が見られた。より正確に一日当摂取量と推定するためには、より高感度な分析を行う必要があると考えられた。

2-3 魚介類試料の分析

魚介類の個別試料(計27件)を分析した結果を表13(生鮮魚)、表14(加工食品)、表15(海藻類)に示す。¹³C₁₂-ラベル体の回収率は53.7-97.8%の範囲で、ブリ、開きアジ、煮干し、わかめ、のり以外は70%以上の良好な回収率であった。生鮮魚介類のサンマ、アジ、イサキ、ヤズ、サバ、カワハギ、イワシ、タイの8検体からTBBPAが検出された。最も濃度が高かったのはサンマの2.98ng/gであった。今回分析を行った加工食品と海藻類からは検出されなかった。試料の分析における検出下限値は0.1ng/g(SN=10)であった。

図9は生鮮魚介類におけるTBBPAおよびΣPBDE濃度、魚可食部中の脂肪含量を示している。昨年度測定したΣPBDE濃度が高かったブリ、マスからはTBBPAは検出されなかった。逆に、カワハギのようにPBDEはND

であったがTBBPAが検出された試料もあった。図10はTBBPA濃度とΣPBDE濃度の相関を示している。今回の結果からはTBBPA濃度とΣPBDE濃度の相関は見られなかった。今後さらに、様々な食品における臭素系難燃剤の汚染状況を明らかにするために、サンプルの種類や検体数を増やして調査を継続していきたいと考えている。

E. 健康危険情報

特になし

F. 研究発表

1. 論文発表

・Y. Ashizuka, R. Nakagawa, T. Hori, K. Tobiishi, T. Iida: Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs) and Polybrominated Dibenzo-*P*-dioxins, Dibenzofurans(PBDD/DFs) in Marine Products. *J. Agri. Food Chem.* 43, 3807-3813, 2005.

・Y. Ashizuka, R. Nakagawa, T. Hori, K. Tobiishi, T. Iida: Levels of Polybrominated Diphenyl-Ethers and Polybrominated Dioxins in Fish, Total Diet Study Food Groups and Japanese Meals. *Organohalogen Compounds*, 66, 2524-2529, 2004.

2. 学会・協議会発表

・中川礼子、芦塚由紀、堀 就英、飛石和大、飯田隆雄：食品における臭素化ジフェニルエーテル及び臭素化ダイオキシン分析。日本食品衛生学会第88回学術講演会、2004年、11月11-12日、広島市

・芦塚由紀、中川礼子、堀 就英、飛石和大、飯田隆雄：食品中のテトラプロモビスフェノールA(TBBPA)分析法の検討。第41回全国衛生化学技術協議会、2004年、11月18-19日、甲府市