

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

（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)の汚染実態調査 — マーケットバスケット方式（関東地区、中国四国地区）による摂取量調査と個別食品（東北地方の魚介類）の分析、(2) TBBPAの微量分析の確立と個別食品の分析を行った。関東地区、中国四国地区のマーケットバスケット試料の分析では第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。臭素系ダイオキシン類の一日摂取量は平均すると0.00034pgTEQ/kg/day (ND=0として)、臭素化ジフェニルエーテル類の一日摂取量は平均2.48ng/kg/dayであり、中国四国地区と関東地区でほとんど差は見られなかった。個別食品の分析ではPBDEsが魚10検体（サケ、スズキ）すべてから検出された。主要な異性体は4臭素化体の#47であった。TBBPAの分析では、国内3地域の個別食品（魚介類45件）の平均汚染濃度は0.02ng/g（範囲<0.01ng/g～0.11ng/g）であった。

研究協力者

芦塚由紀

（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）

堀江正一

（埼玉県衛生研究所）

西岡千鶴

（香川県環境保健研究センター）

氏家愛子

（宮城県保健環境センター）

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 (DeBDE)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、カーテン等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 やヘキサブロモシクロデカン(HBCD)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ているため、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、国内3地域における魚介類の分析を行った。その結果、中国四国地方の魚介類の一部から1,2,3,4,6,7,8-HpBDF が検出された。PBDEs はすべての魚介類から検出され、中部地区が高いという結果であった。さらに魚介類以外の食品からの摂取量や地域差について、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) の汚染実態調査 — マーケットバスケット方式 (関東地区、中国四国地区) による摂取量調査と個別食品 (東北地方の魚介類) の分析、(2)テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) の分析を行った。

## B 研究方法

### 1. 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汚染実態調査

#### 1-1 マーケットバスケット方式(関東地区、中国四国地区)による摂取量調査

##### 1-1-1 実験材料

今回は中国四国地区 (香川県)、関東地区 (埼玉県) の2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になった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

##### 1-1-2 分析方法

第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 AD 2.0 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、ハイドロマトリックスを混ぜながら、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<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PBDD/DFs(4-8 臭素化体 125- 500pg)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PBDEs(1-10 臭素化体 500-2500 pg)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1-Br-2,3,7,8-TeCDD(50pg)を添加した後、n-ヘキサンで高速溶媒抽出を行った。抽出液は 40 °C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、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(130 °Cで 3 時間活性化、溶出溶媒:10 %ジクロロメタン/n-ヘキサン 150mL) で精製した。第 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、ヘキサン 5mL に再溶解した後、フロリジルカラムクロマトグラフィー(130 °Cで 3 時間活性化、1 %含水)を行い、第 1 画分 (n-ヘキサン溶出画分 150mL) と第 2 画分 (60 %ジクロロメタン/n-ヘキサン溶出画分 200mL) 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 及び MoBrPCDD/DFs を含む第 2 画分は濃縮を行い、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(50mL の 10%ジクロロメタン/n-ヘキサン前洗浄後、トルエン 200mL で溶出) 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 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)を加えて 25µL とした。PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の最終検液はシリンジスパイク <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,4,7,8-PeBDF を加えて 15µL とした。

PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs、PBDEs 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 1-1-3 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。

#### 1-1-3 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 °C

抽出圧力 : 1500psi

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%

ガスパーズ時間 : 120 秒

静置サイクル数 : 3 回

ハイδροマトリックス :

使用前にアセトン/ヘキサン(2:1)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

###### ① PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs

カラム 1 : J&W 社製

DB-5 0.25mmi.d.×30m, 膜厚 0.1µm

カラム 2 : QUADREX 社製

MP65HT 0.25mmi.d.×25m, 膜厚 0.1µm

注入方法 : スプリットレス

注入口温度 : 280 °C

昇温条件 : 130 °C~20 °C/min~240 °C

~5 °C/min~320 °C(7.5min)

② PBDEs

カラム：Agilent 社製

HP-5MS 0.25mmi.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)

表 1. マーケットバスケット試料の食品群別重量表

(1) 香川県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)	376.1	151.3	27.7	9.0	64.2	151.6	103.4	201.5
最終分析試料重量(g)	551.1	279.5	37.7	9.0	65.9	151.6	119.4	240.8
	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)	581.8	108.5	108.5	109.9	109.9	151.7	151.7	111.6
最終分析試料重量(g)	581.8	152.8	151.1	137.0	145.3	151.7	151.7	235.6

(2) 埼玉県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)	333.1	183.3	36.3	12.5	58.1	138.5	111.9	215.3
最終分析試料重量(g)	390.6	238.1	36.3	12.5	58.1	138.5	114.3	213.1
	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)	586.5	93.3	93.3	116.4	116.4	165.5	165.5	89.4
最終分析試料重量(g)	586.5	90.1	88.9	104.9	105.0	165.5	165.5	89.4

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 3. 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
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Mono-Br-TeCDF	411.8448	—

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
DeBDE	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> -DeBDE	811.3737	—

## 1-2 個別食品(東北地方の魚介類)の分析

凍結保存した。

### 1-2-1 実験材料

生鮮魚介類として、東北地方（宮城県）の魚 10 検体（スズキ 5 検体、サケ 5 検体）の分析を行った。試料は、宮城県保健環境センター生活部より、可食部を均一化した状態で供与されたものである。試料の産地及び体長、重量等の詳細については表 5 に示す通りである。分析を行うまでの間は、-20℃で

### 1-2-2 分析方法

個別食品（魚）の分析は、試料 50g を精秤し、その後は 1-1-2 と同様の方法で分析を行った。

### 1-2-3 使用機器及び条件

1-1-3 と同様の機器及び条件を用いて測定を行った。

表 5. 個別食品の一覧表

試料名	採取年月日	平均全長 (cm)	平均体長 (cm)	平均重量 (g)	個体数	産地
スズキ-1	2003.7	56.3	49.5	1534	5	仙台湾荒浜沖
スズキ-2	2003.7	59.9	52.2	1896	5	女川湾
スズキ-3	2003.7	52	48.8	1524	5	石巻湾田代島
スズキ-4	2004.10	41.7	36.1	727.8	5	石巻湾
スズキ-5	2004.10	42.5	37.6	680.2	5	金華山沖
サケ-1	2003.6	55.3	50.7	2376	5	志津川湾
サケ-2	2003.6	53.6	49.2	2232	5	志津川湾
サケ-3	2003.6	55.5	50.8	2278	5	志津川湾
サケ-4	2004.7	59.8	54.7	2900	3	志津川湾
サケ-5	2004.7	60.5	55.5	3317	3	志津川湾

## 2. テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) の分析

### 2-1 実験材料

#### 2-1-1 マーケットバスケット試料

2002年に国民栄養調査および県民栄養調査をもとに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13群はn=1、第10群、第11群、第12群はn=2で行った。

#### 2-1-2 個別食品

2004年9月から2005年2月までの間に採取した、九州、中国・四国、中部の3地域の各15件計45件を分析試料とした（表15）。分析精度を求めるため、イワシを用いて繰り返し試験を実施した。

#### 2-1-3 環境試料

環境試料は、有明海底質（2005年10月21日採取、含水率43.7%）が福岡県保健環境研究所計測技術課より、博多湾底質（2005年10月27日採取、含水率52.5%）が、福岡市保健環境研究所より、洞海湾底質（2004年5月採取、含水率48.9%）が北九州市環境科学研究所より、それぞれ供与された。

#### 2-2 標準溶液及び試薬

標準品はCambridge Isotope Laboratories社のテトラプロモビスフェノール A 標準溶液（50µg/mL メタノール溶液）及びテトラプロモビスフェノール A-ring-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>（50µg/mL メタノール溶液）を使用した。テトラプロモビスフェノール A-ring-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>はクリーンアップスパイクに使用した。シリンジスパイクには関東化学社製のInternal standard Mix 25（クリセン-d<sub>12</sub>、アセナフテン-d<sub>10</sub>、ペリレン-d<sub>12</sub>、フェナントレン-d<sub>10</sub>の500-µg/mL混合液）を希釈して用いた。メタノール、ジクロロメタン、ヘキサンは関東化学社製のダイオキシン類分析用を用いた。

フロリジルは和光純薬社製フロリジル PR を 130 °C 1 時間活性化して用いた。

塩化ナトリウム（和光純薬社製特級）及び無水硫酸ナトリウム（キシダ化学社製残留農薬分析用）は 600 °C で 4 時間処理したものを用いた。

#### 2-3 機器及び測定条件

ガスクロマトグラフィー質量分析計  
:Micromass 社製

Autospec ULTIMA、分解能：10000

イオン源温度 270 °C

高分解ガスクロマトグラフ(HRGC)：

Hewlett Packard 社製 HP6890

カラム：DB-5(J&W)

0.25mmi.d.×30m, 0.25µm

注入法：スプリットレス

注入量：2µL

注入口温度：280 °C

昇温条件：120 °C (1min)→(20 °C/min)

→ 300 °C (8 °C)

モニターイオン：

Native-TBBPA；528.7296（定量イオン）

556.7609（確認イオン）

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TBBPA；540.7699

クリセン-d<sub>12</sub>；240

#### 2-4 分析操作

分析法は環境庁の平成 11 年度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）を基に、感度（0.01ng/g）や、分析スケール（試料量 5g）等の条件に合うよう検討したものを用いた。すなわち、均一化した魚介類試料 5g を 50mL 褐色遠心管に精秤し、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TBBPA 0.5ng 添加し、

メタノール 20mL を加え、ポリトロンで 2 分間攪拌抽出した。3000rpm で遠心分離後、上層を 100mL の分液ロートに移した。下層の沈査は再度同様の操作により抽出し、メタノール層を合した。メタノール層に 20 mL の n-ヘキサンを加えて振とうし、静置後、下層を 5%塩化ナトリウム水 120mL を予め入れておいた 200mL の分液ロートに移した。これをジクロロメタン 30mL で 2 回抽出し、無水硫酸ナトリウムを通過させ乾燥させた。ジクロロメタン抽出液を、減圧濃縮した。これに、1mol/L-KOH/エタノール 1mL、ジエチル硫酸 0.2mL を加えてよく混和し、30 °C で 30 分間静置した。この後、1mol/L-KOH/エタノール 4mL を加えて、70 °C で 1 時間乾留分解させた。冷後、蒸留水 3mL を加え、n-ヘキサン 10mL で 2 回抽出した。n-ヘキサン層は無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮し、フロリジルカラムで精製を行った。すなわち、パストゥールピペットにフロリジル 0.5g を充填し、2%ジエチルエーテル/ヘキサン 7mL で溶出した。これを窒素ガスで濃縮乾固し、シリンジスパイク（クリセン-d<sub>12</sub>） 2.5ng 及びノナンを加えて最終検液 20 μL とし、HRGC/HRMS で測定した。定量は同位体希釈法によって行った、回収率は四重極質量分析計で再度測定を行い、シリンジスパイクのクリセン-d<sub>12</sub> とクリーンアップスパイクの <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TBBPA とのピーク強度比より計算した。

環境試料（海域底質）についても均一化したのち 5~10g を採り、魚介類と同様の操作を行った。乾燥重量は別途計測した。

## C. 結果及び考察

### 1 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汚染実態調査 — マーケットバスケット方式（関東地区、中国四国地区）による摂取量調査と個別食品（東北地方の魚介類）の分析

#### 1-1 マーケットバスケットスタディー試料（中国四国地区、関東地区）の分析

中国四国地区（香川県）及び関東地区（埼玉県）におけるマーケットバスケット試料の 1 群から 13 群までの分析を行った。試料を分析した際の検出下限値は表 6 及び表 7 に示す。分析結果から算出した PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の一日摂取量を表 8 に、PBDEs の一日摂取量を表 9 に示す。

中国四国地区、関東地区のどちらも第 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、0.17pg/g の値で検出された。第 4 群は、食用油やバター、マーガリン等が含まれるが、これら油脂類の一日当たり食事量は約 10g と他の食品群に比べて少ないため、PBDD/DFs 一日摂取量はそれぞれ 1.3pg（中国四国地区）、2.1pg（関東地区）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、0.013pgTEQ（中国四国地区）0.021 pgTEQ（関東地区）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。

PBDEs はすべての群から検出された。中国四国地区、関東地区のいずれも、総 PBDEs 濃度は第 4 群、第 10 群、第 11 群の順に高かった。しかし、第 4 群の一日食事量が少ないため、PBDEs の一日摂取

量は、第 10 群からの寄与が大きいことがわかった（約 50%）。各異性体の割合を図 1 及び図 2 に示す。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、10 臭素化体の#209 であった。4 臭素化体の#47 は、特に第 10 群（魚介類）と第 7 群（緑黄色野菜）で約 40%と割合が大きかった。

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。

日本人の平均体重を 50kg と仮定すると、臭素系ダイオキシン類（PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs）の一日摂取量は、中国四国地区では、ND=0 とした場合は 0.00026pgTEQ/kg/day、ND=1/2LOD とした場合は 1.92pgTEQ/kg/day と算出された。関東地区では、ND=0 とした場合は 0.00042pgTEQ/kg/day、ND=1/2LOD とした場合は 1.57pgTEQ/kg/day であった。

平成 16 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中国四国地区における平均摂取量は 1.42pgTEQ/kg/day、関東地区における平均摂取量は 1.74pgTEQ/kg/day であった。塩素化ダイオキシン類、臭素系ダイオキシン類の摂取量を足し合わせた場合も、中国四国地区、関東地区のどちらも、我が国の耐容一日摂取量（TDI）の 4pgTEQ/kg/day 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

とすると中国四国地区では、ND=0 とした場合が 2.16ng/kg/day、ND=1/2LOD とした場合が 2.21ng/kg/day であった。関東地区では、ND=0 とした場合は 2.79ng/kg/day、ND=1/2LOD とした場合は 2.84ng/kg/day であった。これらの値は平成 14 年の福岡県マーケットバスケット方式による調査の PBDEs 一日摂取量の 2.34ng/kg/day（8-10 臭素化体は含まれていない）と非常に近い値であった。PBDE の LOAEL（最小毒性発現量）は 1mg/kg/day が適当ではないかと考えられている<sup>2</sup>。これまで行ってきた調査における PBDEs の摂取量はこの値と比較すると  $3 \times 10^5$  分の 1 以下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。

## 1-2 個別食品における臭素化ダイオキシン類及び臭素化ジフェニルエーテルの分析

表 5 に分析を行ったサンプルを示す。東北地方のスズキ 5 検体、サケ 5 検体を調査した。PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs はすべての検体で ND であった。

PBDEs の分析結果を表 11、PBDEs の脂肪重量当たりの濃度を表 12 に示す。PBDEs はすべての魚から検出された。湿重量当たりの総 PBDEs 濃度はスズキよりもサケの方が平均で 4 倍以上高かった。これは、表 2 に示す通り、スズキよりもサケの方が体長で約 1.2 倍、重量で約 2 倍大きく、脂肪含量も 5 倍程度高いためであると思われる。一方、脂肪重量当たりの濃度にした場合、平均でスズキ



は14.7ng/g fat、サケは11.3ng/g fatであった。スズキの方が若干サケよりも高いがほぼ同程度の濃度となった。昨年度に我々が行った個別魚介類の調査で分析したスズキ（中部地区，重量1230g）は脂肪重量当たりで45.7ng/g fatであったことから、それと比較すると、今回のスズキはその約1/3の低い濃度であった。ス

ズキ5検体、サケ5検体における同じ魚種内での総PBDEs濃度は大きく違いがなかった。

図3にスズキとサケのPBDEs異性体別割合を示した。どちらにおいても、魚介類中の主要異性体である4臭素化体の#47の割合が約45%程度で最も高かった。

表6. PBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFs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-MoBr-2,7,8-TriCDF	0.01
2-MoBr-3,7,8-TriCDD	0.01
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDF	0.01
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDD	0.01
2-MoBr-3,6,7,8,9-PeCDD	0.05
1-MoBr-2,3,6,7,8,9-HxCDD	0.05
1-MoBr-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	0.05

表7. 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

表 8. マーケットバスケット方式（第1群から第13群）によるPBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFsの一日摂取量

異性体	(1) 中国四国地区													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	—	—	—	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3
Total PBDD/DFs	—	—	—	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3
3-MoBr-2,7,8-TriCDF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-MoBr-3,7,8-TriCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-MoBr-3,6,7,8,9-PeCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,6,7,8,9-HxCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total MoBrPCDD/DFs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PBDD/DFs + MoBrPCDD/DFs	—	—	—	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day	0	0	0	0.013	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day	19.3	9.8	1.3	0.3	2.3	5.3	4.2	8.4	20.4	5.3	5.3	4.9	5.2	5.3	6.8	8.2	96.0

異性体	(2) 関東地区													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	—	—	—	2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.1
Total PBDD/DFs	—	—	—	2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.1
3-MoBr-2,7,8-TriCDF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-MoBr-3,7,8-TriCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-MoBr-3,6,7,8,9-PeCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,6,7,8,9-HxCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-MoBr-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total MoBrPCDD/DFs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PBDD/DFs + MoBrPCDD/DFs	—	—	—	2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.1
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day	0	0	0	0.021	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day	13.7	8.3	1.3	0.5	2.0	4.8	4.0	7.5	20.5	3.2	3.1	3.7	3.7	5.8	5.8	3.1	78.3

\* — : NDの異性体

\*\*摂取量の合計は10群、11群、12群においては平均値を用いて計算した

表 9. マーケットバスケット方式（第 1 群から第 13 群）による PBDEs の一日摂取量

(1) 中国四国地区

異性体	(ng/day)													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		
										A	B	A	B		A	B	
2,2',4'-TriBDE (#17)	—	—	—	0.004	—	—	0.024	—	—	0.199	2.191	—	0.015	—	—	—	1.230
2,4,4'-TriBDE (#28)	—	—	—	0.008	—	—	0.048	—	—	1.222	4.971	0.027	0.044	—	—	0.024	3.212
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	—	—	0.024	—	—	—	—	—	2.460	11.725	—	0.058	—	—	0.094	7.276
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.041	—	—	—	—	0.021
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.165	0.280	0.083	1.093	0.112	—	0.609	0.048	0.058	9.581	41.175	1.534	2.150	0.243	0.152	0.754	30.619
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	—	—	0.031	—	—	0.024	—	—	1.192	4.397	—	—	—	0.061	0.047	2.926
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.092	—	—	—	—	—	—	0.046
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	—	0.112	0.015	0.363	0.026	—	0.072	—	—	2.017	9.051	0.521	0.581	0.046	0.030	0.259	6.969
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.458	1.284	—	—	—	—	—	0.871
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.055	0.447	0.060	2.424	0.158	—	0.239	0.024	—	1.482	8.703	1.576	2.121	0.167	0.091	1.249	11.726
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	0.028	—	—	0.013	—	0.012	—	—	—	—	0.055	0.073	—	—	0.071	0.187
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	0.056	0.004	0.208	0.013	—	0.012	—	—	2.154	8.688	0.315	0.392	—	—	0.165	6.233
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	—	0.056	0.011	0.331	0.020	—	0.012	—	—	0.611	2.674	0.411	0.523	0.030	—	0.188	2.744
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	—	0.047	—	—	—	—	—	—	—	0.027	0.029	—	—	0.024	0.111
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	0.031	0.106	—	—	—	—	—	0.071
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	—	0.028	0.004	0.017	—	—	—	—	—	0.092	0.151	0.096	0.218	—	—	0.047	0.374
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	—	—	—	0.007	—	—	—	—	—	0.031	0.091	0.082	0.116	—	—	0.047	0.214
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	—	—	—	0.008	—	—	—	—	—	—	0.030	0.041	0.073	—	—	0.071	0.151
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	—	0.307	—	0.152	0.072	0.076	—	—	0.291	0.015	0.136	0.233	0.320	—	—	1.013	2.264
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)	—	0.196	0.034	0.161	0.059	—	—	—	0.116	0.046	0.121	0.123	0.145	—	—	0.730	1.514
DeBDE(#209)	1.157	2.516	0.483	5.849	0.474	1.046	0.215	0.578	0.756	0.428	2.448	2.261	4.766	—	0.455	10.790	29.043
Total PBDE (ND=0)	1.378	4.025	0.694	10.729	0.949	1.122	1.301	0.650	1.222	22.110	97.943	7.343	11.624	0.485	0.789	15.573	107.789
Total PBDE (ND=1/2LOD)	2.204	4.234	0.733	10.732	1.002	1.327	1.433	1.011	1.833	22.164	97.988	7.398	11.675	0.774	1.001	15.656	110.664

(2) 関東地区

異性体	(ng/day)													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		
										A	B	A	B		A	B	
2,2',4'-TriBDE (#17)	—	0.024	0.004	0.003	—	—	0.034	—	—	0.604	0.729	0.021	0.021	—	—	—	0.752
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.039	0.048	0.007	0.005	0.006	—	0.057	0.021	0.117	8.352	2.160	0.052	0.042	—	—	—	5.604
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	0.048	0.007	0.006	0.006	—	0.046	—	0.059	8.956	4.623	0.105	0.053	—	—	—	7.039
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.273	1.167	0.123	0.113	0.087	0.069	0.377	0.277	0.235	51.213	14.108	1.511	2.489	0.364	0.298	0.089	37.802
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	0.024	0.004	0.006	—	—	0.023	—	—	5.343	1.974	0.031	0.021	—	—	—	3.741
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	0.039	0.119	0.033	0.029	0.023	—	0.034	0.021	—	14.857	3.200	0.535	0.683	0.050	0.050	0.036	10.021
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.604	0.667	0.052	0.053	—	—	—	0.688
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.156	0.452	0.174	0.171	0.105	0.028	0.137	0.107	0.059	9.524	2.720	1.206	2.174	0.265	0.248	0.179	9.636
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	0.024	0.011	0.009	0.012	—	—	—	—	—	—	0.031	—	—	—	0.009	0.080
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	0.024	0.015	0.016	0.012	—	0.011	—	—	6.568	3.565	0.493	0.609	0.017	0.017	0.018	5.730
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.039	0.048	0.025	0.036	0.017	0.028	0.011	—	—	2.289	1.19	0.378	0.599	0.050	0.050	0.027	2.509
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	—	0.006	—	—	—	—	—	—	—	0.021	0.053	—	—	—	0.043
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	0.054	0.036	—	0.011	—	—	—	0.051
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.039	0.048	0.007	0.035	0.012	0.083	0.046	0.021	0.059	0.189	0.053	0.168	0.168	—	0.017	—	0.647
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	—	—	0.011	0.049	0.012	0.042	0.034	0.021	—	0.081	0.027	0.105	0.137	—	—	—	0.343
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	—	—	—	0.050	—	—	0.028	—	—	0.045	—	0.063	0.105	—	—	—	0.188
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.234	0.119	0.076	1.889	0.052	0.111	—	0.064	0.352	0.496	0.080	0.336	0.294	—	—	0.098	3.598
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)	—	0.071	0.058	1.445	0.070	—	0.080	—	—	0.270	0.071	0.178	0.179	—	—	0.063	2.136
DeBDE(#209)	5.586	1.952	1.481	29.241	1.052	0.845	—	—	1.701	4.658	1.494	3.262	1.827	—	1.092	1.100	49.124
Total PBDE (ND=0)	6.406	4.167	2.036	33.111	1.464	1.233	0.892	0.533	2.581	114.103	36.698	8.549	9.513	0.745	1.771	1.618	139.729
Total PBDE (ND=1/2LOD)	6.816	4.298	2.053	33.114	1.496	1.364	1.034	0.852	3.226	114.130	36.733	8.576	9.539	1.051	1.986	1.690	141.950

\* — : ND の異性体 \*\*摂取量の合計は 10 群、11 群、12 群においては平均値を用いて計算した

表 10. マーケットバスケット試料の分析結果より算出した PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs、PBDEs の一日当摂取量総括表

(1) 中国四国地区														
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)	376.1	151.3	27.7	9.0	64.2	151.6	103.4	201.5	581.8	108.5	109.9	151.7	111.6	2148.3
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day	0	0	0	0.013	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day	19.3	9.8	1.3	0.3	2.3	5.3	4.2	8.4	20.4	5.3	5.1	6.0	8.2	95.9
Total PBDEs (ND=0) ng/day	1.4	4.0	0.7	10.7	0.9	1.1	1.3	0.7	1.2	60.0	9.5	0.6	15.6	107.8
Total PBDEs (ND=1/2) ng/day	2.2	4.2	0.7	10.7	1.0	1.3	1.4	1.0	1.8	60.1	9.5	0.9	15.7	110.7

(2) 関東地区														
	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)	333.1	183.3	36.3	12.5	58.1	138.5	111.9	215.3	586.5	93.3	166.4	165.5	89.4	2190.1
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day	0	0	0	0.021	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day	13.7	8.3	1.3	0.5	2.0	4.8	4.0	7.5	20.5	3.1	3.7	5.8	3.1	78.3
Total PBDEs (ND=0) ng/day	6.4	4.2	2.0	33.1	1.5	1.2	0.9	0.5	2.6	75.4	9.0	1.3	1.6	139.7
Total PBDEs (ND=1/2) ng/day	6.8	4.3	2.1	33.1	1.5	1.4	1.0	0.9	3.2	75.4	9.1	1.5	1.7	142.0

\* 10 群、11 群、12 群は、A と B の平均値を示す。

表 11. 個別食品のPBDEs分析結果

異性体	(1) スズキ					(pg/g)		
	スズキ 1	スズキ 2	スズキ 3	スズキ 4	スズキ 5	Min	Max	Average
脂肪含量 (%)	2.4	3.4	2.5	1.3	1.4	1.3	3.4	2.2
2,2',4-TriBDE (#17)	7.6	11.6	7.9	5.1	3.3	3.3	11.6	7.1
2,4,4'-TriBDE (#28)	27.2	21.9	21.1	12.7	12.7	12.7	27.2	19.1
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	56.7	49.9	45.8	26.8	27.0	26.8	56.7	41.2
2,3',4'6-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	184.7	166.9	173.2	94.7	102.8	94.7	184.7	144.5
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	16.8	15.9	10.1	7.9	8.1	7.9	16.8	11.8
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	2.0	1.7	1.5	1.0	0.7	0.7	2.0	1.4
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	32.6	34	33.3	17.2	20.0	17.2	34	27.4
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	6.6	8.0	7.9	2.5	3.1	2.5	8.0	5.6
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	11.5	13.6	8.2	7.6	7.9	7.6	13.6	9.8
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	40.2	43.6	37.8	18.9	20.0	18.9	43.6	32.1
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	9.6	12.0	19.0	4.9	5.0	4.9	19.0	10.1
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	0.1	0.2	ND	ND	0.1	ND	0.2	0.1
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.5	0.3
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.9	1.1	0.9	0.9	0.8	0.8	1.1	0.9
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)	1.0	1.1	1.0	1.4	1.4	1.0	1.4	1.2
DeBDE(#209)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDE	397.8	382.0	368.0	201.8	213.1	201.8	397.8	312.5

異性体	(2) サケ					(pg/g)		
	サケ 1	サケ 2	サケ 3	サケ 4	サケ 5	Min	Max	Average
脂肪含量 (%)	14.3	10.8	10.2	10.8	14.5	10.2	14.5	12.1
2,2',4-TriBDE (#17)	9.5	13.8	6.5	26.6	14.6	6.5	26.6	14.2
2,4,4'-TriBDE (#28)	53.9	53.7	48.5	69.9	55.8	48.5	69.9	56.4
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	122.9	119.3	127.3	180.3	160.2	119.3	180.3	142.0
2,3',4'6-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	590.0	596.2	563.4	764.0	646.1	563.4	764.0	631.9
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	42.8	58.7	43.1	48.6	42.1	42.1	58.7	47.1
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	1.6	2.4	1.7	2.0	1.8	1.6	2.4	1.9
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	150.2	166.6	137.8	214.9	174.5	137.8	214.9	168.8
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	31.3	15.4	8.0	39.3	31.8	8.0	39.3	25.2
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	104.3	135.1	95.7	99.6	83.5	83.5	135.1	103.6
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	86.7	120.0	77.6	111.1	96.4	77.6	120.0	98.4
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	26.6	33.3	24.9	33.4	29.2	24.9	33.4	29.5
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.8	0.6	0.8	0.7
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	2.2	1.9	2.5	2.6	2.2	1.9	2.6	2.3
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	0.9	0.6	0.8	1.4	1.2	0.6	1.4	1.0
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	0.4	0.2	0.5	0.3	0.3	0.2	0.5	0.3
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	1.5	2.1	2.1	4.4	4.0	1.5	4.4	2.8
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)	1.3	0.7	2.0	3.0	2.3	0.7	3.0	1.9
DeBDE(#209)	ND	2.4	19.1	19.0	20.6	ND	20.6	12.2
Total PBDE	1226.7	1323.2	1162.1	1621.2	1367.4	1226.7	1621.2	1340.1

表 12. 個別食品のPBDEs分析結果 - 脂肪重量当たりの濃度 -

異性体	スズキ					( ng/g fat )		Average
	1	2	3	4	5	Min	Max	
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.317	0.341	0.318	0.393	0.234	0.234	0.393	0.321
2,4,4' -TriBDE (#28)	1.136	0.643	0.850	0.980	0.900	0.643	1.136	0.902
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	2.368	1.466	1.845	2.067	1.912	1.466	2.368	1.932
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	7.715	4.903	6.976	7.304	7.281	4.903	7.715	6.836
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.702	0.467	0.407	0.609	0.574	0.407	0.702	0.552
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.084	0.050	0.060	0.077	0.050	0.050	0.084	0.064
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	1.362	0.999	1.341	1.327	1.417	0.999	1.417	1.289
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.276	0.235	0.318	0.193	0.220	0.193	0.318	0.248
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.480	0.400	0.330	0.586	0.560	0.330	0.586	0.471
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	1.679	1.281	1.523	1.458	1.417	1.281	1.679	1.471
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.401	0.353	0.765	0.378	0.354	0.353	0.765	0.450
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	0.004	0.006	ND	ND	0.007	ND	0.007	0.003
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.013	0.015	0.012	0.015	0.014	0.012	0.015	0.014
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.038	0.032	0.036	0.069	0.057	0.032	0.069	0.046
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)	0.042	0.032	0.040	0.108	0.099	0.032	0.108	0.064
DeBDE(#209)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDE	16.617	11.223	14.822	15.565	15.094	11.223	16.617	14.664

異性体	サケ					( ng/g fat )		Average
	1	2	3	4	5	Min	Max	
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.066	0.127	0.064	0.247	0.101	0.064	0.247	0.121
2,4,4' -TriBDE (#28)	0.377	0.495	0.474	0.648	0.386	0.377	0.648	0.476
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.860	1.100	1.244	1.672	1.107	0.860	1.672	1.197
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	4.128	5.497	5.506	7.086	4.464	4.128	7.086	5.336
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.299	0.541	0.421	0.451	0.291	0.291	0.541	0.401
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.011	0.022	0.017	0.019	0.012	0.011	0.022	0.016
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	1.051	1.536	1.347	1.993	1.206	1.051	1.993	1.426
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.219	0.142	0.078	0.365	0.220	0.078	0.365	0.205
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.730	1.246	0.935	0.924	0.577	0.577	1.246	0.882
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.607	1.106	0.758	1.030	0.666	0.607	1.106	0.834
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.186	0.307	0.243	0.310	0.202	0.186	0.310	0.250
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	0.004	0.007	0.006	0.007	0.006	0.004	0.007	0.006
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.015	0.018	0.024	0.024	0.015	0.015	0.024	0.019
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	0.006	0.006	0.008	0.013	0.008	0.006	0.013	0.008
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	0.003	0.002	0.005	0.003	0.002	0.002	0.005	0.003
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.010	0.019	0.021	0.041	0.028	0.010	0.041	0.024
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)	0.009	0.006	0.020	0.028	0.016	0.006	0.028	0.016
DeBDE(#209)	ND	0.022	0.187	0.176	0.142	ND	0.187	0.132
Total PBDE	8.582	12.199	11.357	15.037	9.448	8.582	15.037	11.325

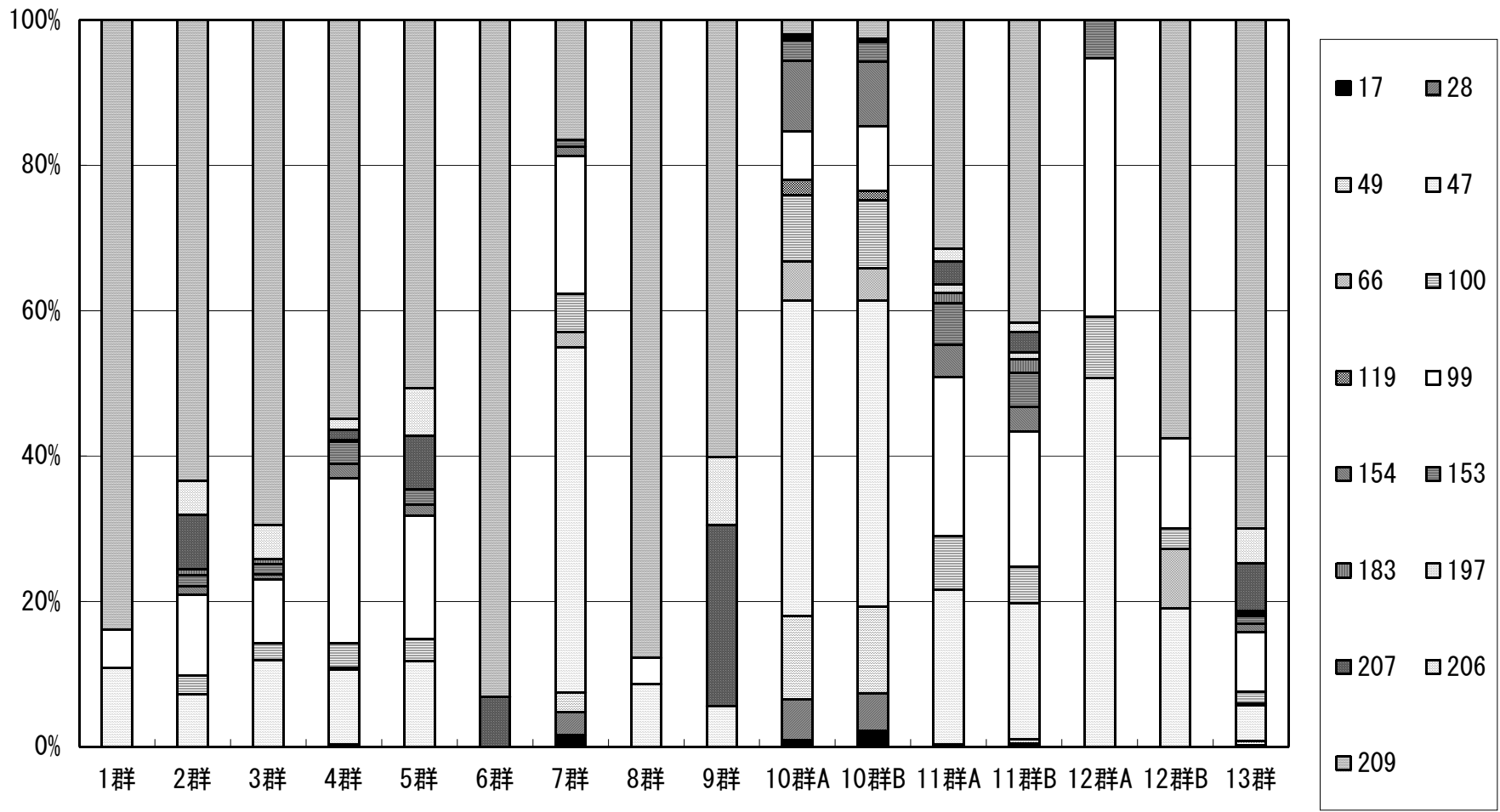


図1 香川県マーケットバスケット試料におけるPBDEs異性体比

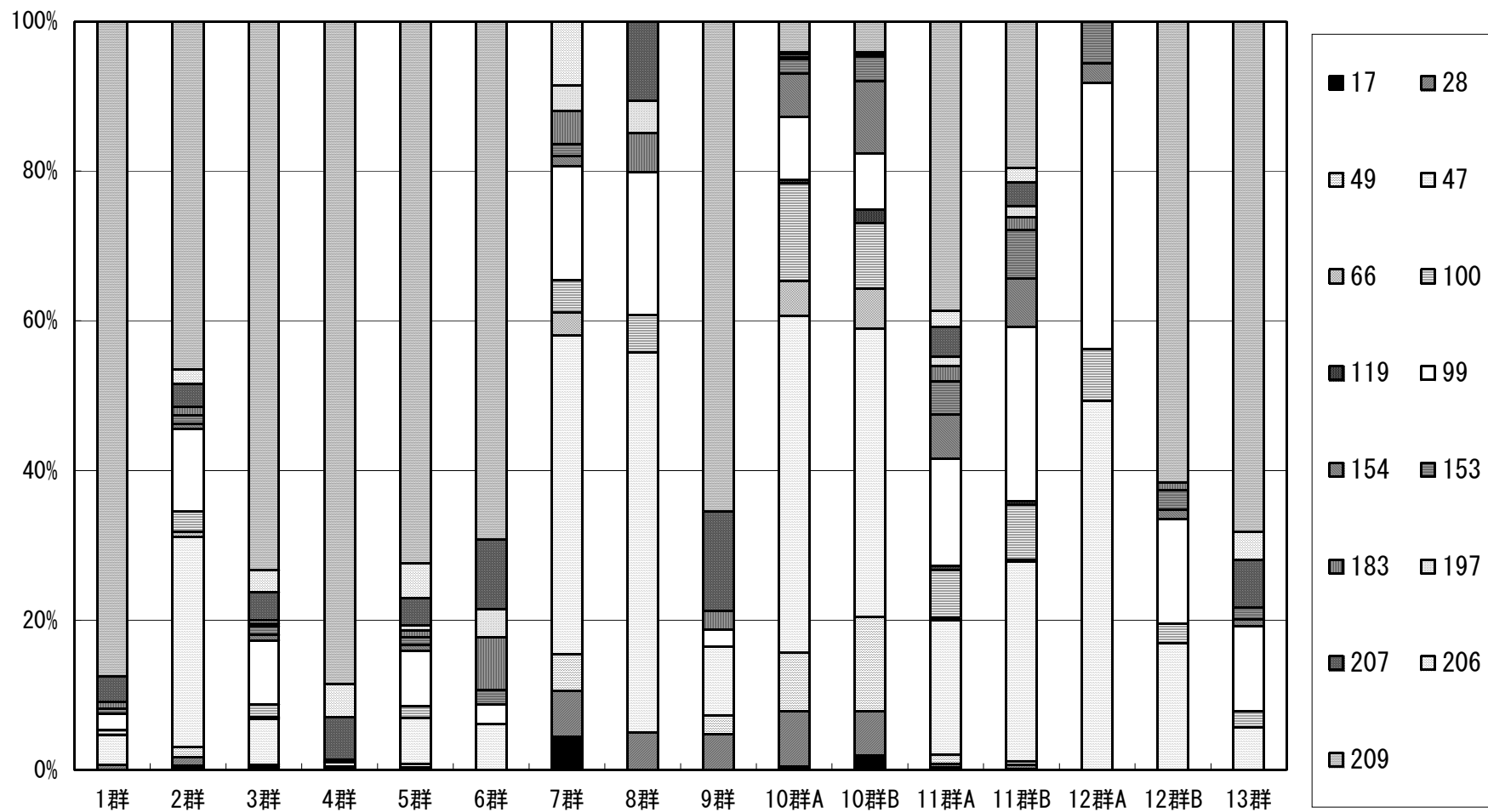


図2 埼玉県マーケットバスケット試料におけるPBDEs異性体比



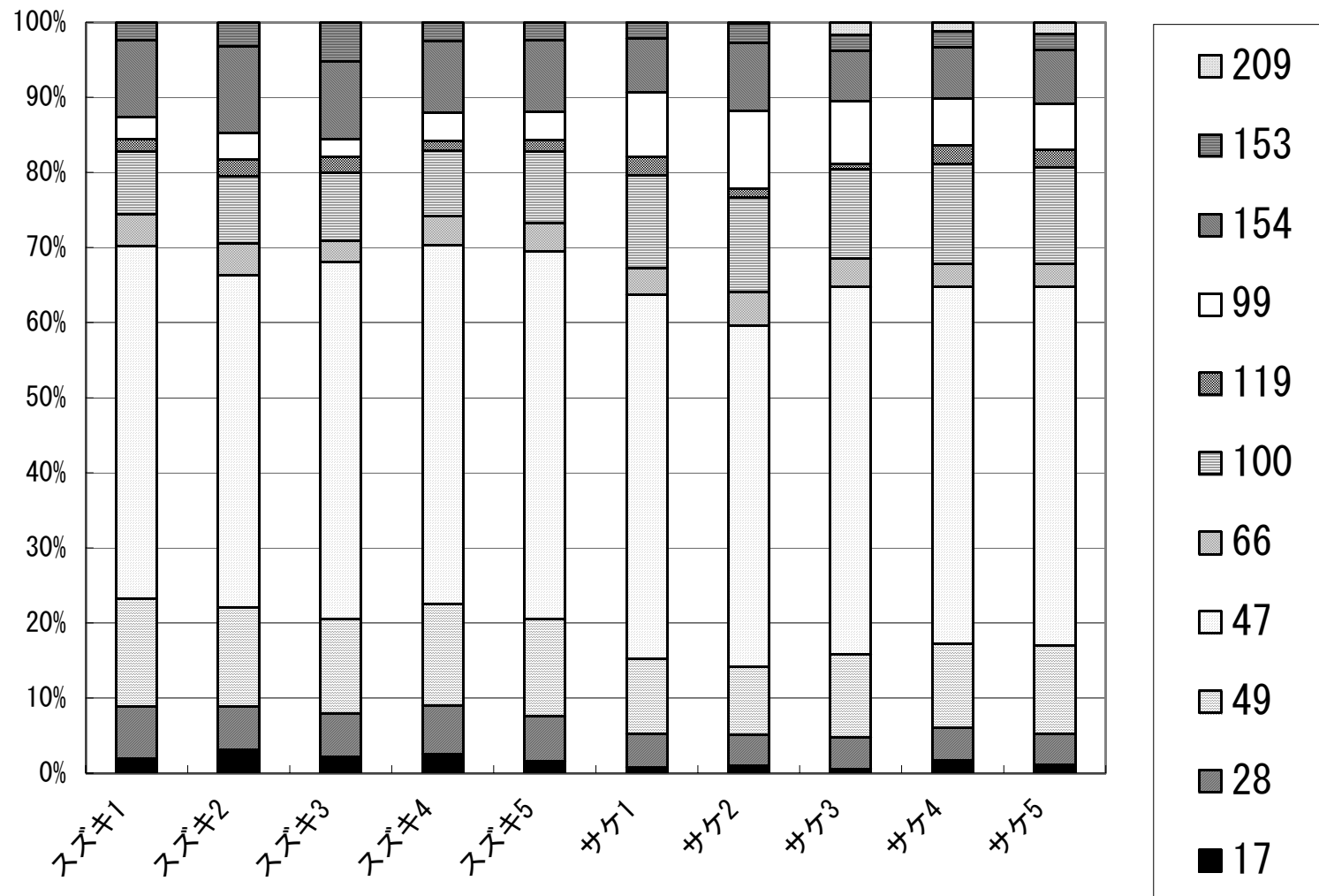


図3 個別食品におけるPBDEs異性体比

## 2 テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) の分析

### 2-1 分析法のバリデーション

今回用いた TBBPA の分析方法について、イワシを用いた再現性試験(n=5)を実施した。結果は表 13 に示したように、定量値 0.142 ng/g、RSD は 2.02 % と良好であった。本分析法による回収率はクリーンアップスパイク  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA をシリンジスパイクのクリセンで補正して求めた。その結果は、62.2 ~ 72.8 % (平均 67.6 %) の回収率と 7.54 % の RSD が得られた。本分析は  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 添加量が 0.1ng/g であることを考慮すると、Codex 委員会の提唱する目標値は試行回数 5 の時、回収率は 50 ~ 120 % で、併行再現性は 30 % 以下とあり、今回これを満足する結果が得られたことになる。

表13 今回のTBBPA分析法によるイワシのTBBPA濃度と添加 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA回収率

No.	TBBPA ng/g, wb	$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 回収率(%)
1	0.139	72.8
2	0.141	62.2
3	0.146	62.4
4	0.139	72.0
5	0.143	68.8
平均値	0.142	67.6
標準偏差	0.003	5.1
RSD (%)	2.02	7.54

### 2-2 マーケットバスケット試料での TBBPA 摂取量の再調査

前回の平成 16 年度の研究報告において、マーケットバスケット試料第 1 群から 13 群までの TBBPA の検出限界値は 0.1 ng/g であった。その時の分析結果では、TBBPA の一日摂取量は 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、ND=0 とした場合と、ND=LOD/2 とした場合での一日摂取量に 5 倍以上の差が見られた。より正確に一日摂取量を推定するためには、より高感度な分析を行う必要があると考えられたため、平成 17 年度は 0.01ng/g の検出限界値が得られる、B 研究方法の 2-4 に示した分析法を確立して、再調査した。その結果、表 14 に示すように、ND=0 とした場合は 56.5ng/day、ND=LOD/2 で計算した場合は 64.4ng/day と算出され、ND=0 とした場合と、ND=LOD/2 とした場合での一日摂取量が近似した。結果として、今回のマーケットバスケット試料から推察される福岡県人の平均的な TBBPA 摂取量はすでに報告している ΣPBDE 摂取量 115ng のほぼ半分に値することがわかった。

表14 福岡県のマーケットバスケット試料におけるTBBPA及びΣPBDEs濃度と一日平均摂取量

		調理後の食品 摂取量 (g/日)	TBBPA (ng/g, wb)	ΣPBDEs (ng/g, wb)
第1群	(米類)	409	ND	0.0003
第2群	(米以外の穀類)	192.8	ND	0.002
第3群	(砂糖・菓子類)	32.6	0.01	0.005
第4群	(油脂類)	15.2	0.01	0.12
第5群	(豆類)	73.2	0.01	0.004
第6群	(果実類)	113.9	ND	ND
第7群	(緑黄色野菜)	86.9	ND	0.0006
第8群	(その他の野菜)	184.6	ND	0.0002
第9群	(調味嗜好飲料)	172.2	ND	0.0001
第10群	(魚介類) A	82.3	0.02	0.83
第10群	(魚介類) B	81.8	1.22	1.7
第11群	(肉・卵類) A	110.5	0.08	0.1
第11群	(肉・卵類) B	105.3	ND	0.07
第12群	(乳類) A	122.5	ND	0.006
第12群	(乳類) B	122.5	ND	0.011
第13群	(その他の食品)	38.1	ND	0.002
第14群	(飲料水)	—	—	—
推定摂取量	ng/日	ND=0	56.5	114
推定摂取量	ng/日	ND=1/2 x LOD	64.4	115

一日平均摂取量を算出する際、10, 11, 12群については各々A, Bの平均摂取量を採用した。

TBBPAのLOD値は0.01ng/g、ΣPBDEsのLOD値は0.0001ng/gとした。

### 2-3 魚介類試料の分析

魚介類の個別試料(計45件)を分析した結果を表15に示す。TBBPAの結果は九州がND(<0.01ng/g)~0.11ng/g、平均0.02ng/g、中国・四国がND(<0.01ng/g)~0.10ng/g、平均0.02ng/g、中部がND(<0.01ng/g)~0.04ng/g、平均0.01ng/gであった。TBBPAは表15にあるようにΣPBDEのようには検出率は高くはなく、一部の試料からのみ検出された。その検出率は九州で86.7%、中部・四国及び中部で各53.3%であった。また、すべての試料における<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-ラベル体の回収率は、43~114.3%(平均67.5%)の範囲であった。参考とし

て、福岡県周辺海域底質のTBBPA汚染状況を調査した。その結果、博多湾及び有明海底質は各々、0.02ng/g-dry、洞海湾底質は0.33ng/g-dryであり、九州での海域底質中TBBPA濃度は今回の九州の魚介試料中TBBPA濃度と見かけ上同レベルであった。ちなみに、平成15年度の環境省の臭素系ダイオキシン等排出実態調査<sup>3</sup>によると、公共用水域底質中のTBBPA濃度は発生源施設から離れた海域で、0.033ng/g-dry、施設排水口附近の海域で、0.29ng/g-dryという報告がある。一方、我々は平成16年度に、TBBPAはΣPBDEと異なり、脂肪との相関がなかったという報告をしている。

今回も、3地域からの魚介類を用いて魚介中 TBBPA 濃度と脂肪含量、及び、魚体重が明らかなものについて、TBBPA 濃度と魚体重との相関を見た。その結果、図 4a,b に示すように、いずれの場合も相関が低く、図 5a,b に示す  $\Sigma$ PBDE の場合の高い相関とは全く異なる汚染を示すことが今回の調査においても確認された。これらの事実と先に

示した海域底質中 TBBPA 濃度等により、ヘキサン可溶の高脂溶性に起因する生物濃縮されやすい  $\Sigma$ PBDE とは違い、TBBPA は魚介中では濃縮されることはなく、したがって、魚介中の TBBPA 濃度は採取時の環境（一例として海域底質）濃度を直接的に反映しているのではないと思われる。

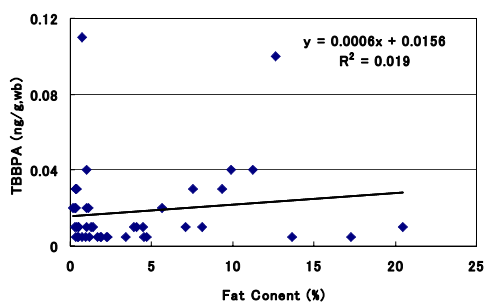


図4a TBBPA 濃度と脂肪含量(%)との相関

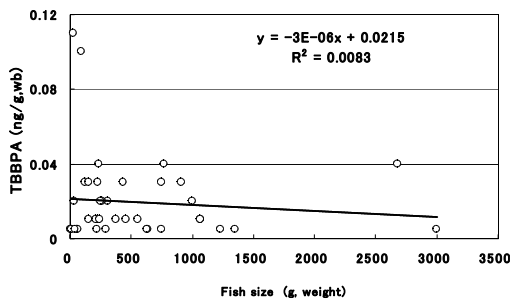


図4b TBBPA 濃度と魚体重との相関

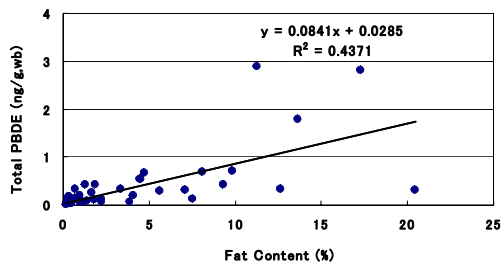


図5a  $\Sigma$ PBDE と脂肪含量(%)との相関

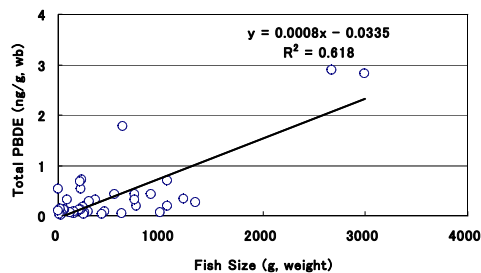


図5b  $\Sigma$ PBDE と魚体重との相関

表15 魚介類中四臭素化ビスフェノールA (TBBPA)及び臭素化ジフェニルエーテル (ΣPBDE) 総括表

購入場所	No.	魚名	天然・養 殖の別	脂肪含量 (%)	ΣPBDE**	TBBPA
					ng/g wb	ng/g wb
九州	1	マアジ	天然	5.67	0.28	0.02
	2	アナゴ	天然	7.52	0.11	0.03
	3	アラカブ	天然	0.37	0.05	0.03
	4	ヤリイカ	天然	0.38	0.17	0.01
	5	コバイワシ	天然	0.74	0.13	0.11
	6	エビ足赤	天然	0.19	0.01	0.02
	7	カマス	天然	9.88	0.70	0.04
	8	キビナゴ	天然	1.82	0.09	ND
	9	クツゾコ	天然	1.42	0.08	0.01
	10	マサバ	天然	20.45	0.30	0.01
	11	タイ	天然	1.01	0.05	0.02
	12	タチウオ	天然	0.33	0.11	ND
	13	ツケアミ	加工食品	1.02	0.05	0.01
	14	ヒラメ	天然	0.30	0.04	0.02
	15	モチ魚	天然	3.93	0.06	0.01
		平均値*		3.67	0.15	0.02
中国・四国	1	地アジ	天然	2.28	0.12	ND
	2	アナゴ	天然	12.65	0.31	0.10
	3	エビ	天然	0.49	0.01	ND
	4	カキ	養殖	2.26	0.05	ND
	5	カレイ	天然	0.35	0.03	0.03
	6	ゲタ	天然	0.35	0.02	0.02
	7	サゴシ	天然	1.91	0.41	ND
	8	サヨリ	天然	0.92	0.11	ND
	9	マダイ	天然	1.10	0.05	0.02
	10	マダイ	養殖	7.11	0.30	0.01
	11	マイダコ	天然	0.26	0.02	0.01
	12	ハモ	天然	3.40	0.31	ND
	13	マグロ	天然	0.51	0.04	0.01
	14	ママカリ	天然	4.53	0.53	ND
	15	メバル	天然	0.50	0.12	0.01
		平均値*		2.58	0.16	0.02
中部	1	アジ	天然	4.72	0.66	ND
	2	スルメイカ	天然	1.19	0.06	ND
	3	カマス	天然	4.50	0.53	0.01
	4	キス	天然	0.46	0.03	ND
	5	サゴシ	天然	1.30	0.41	0.01
	6	サバラ	天然	13.65	1.77	ND
	7	サワラ	天然	11.27	2.88	0.04
	8	スズキ	天然	0.72	0.33	ND
	9	セイゴ	天然	0.98	0.18	0.04
	10	タイ	養殖	8.12	0.68	0.01
	11	タイ	養殖	9.36	0.42	0.03
	12	タイ	養殖	4.10	0.19	0.01
	13	タコ	天然	0.35	0.02	0.03
	14	ブリ	養殖	17.28	2.81	ND
	15	ボラ	天然	1.69	0.25	ND
		平均値*		5.31	0.75	0.01
		最大値		20.45	2.88	0.11
		最小値		0.19	0.01	ND
		平均値		3.85	0.35	0.02

平均値\* : ND(<0.01ng/g)=1/2LODとして計算した。

\*\* : H16年度報告

E. 研究発表

1. 論文発表

・ R.Nakagawa, Y.Ashizuka, T.Hori, K. Tobiiishi, D.Yasutake, K.Sasaki : Determination of Brominated Retardants in Fish and Market Basket Food Samples of Japan. *Organohalogen Compounds* , 67, 498-501, 2005.

2. 学会・協議会発表

・ 芦塚由紀、中川礼子、堀 就英、安武大輔、佐々木久美子 魚介類個別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42回全国衛生化学技術協議会、東京都、11月17-18日、2005年.

・ 芦塚由紀、中川礼子、堀 就英、安武大輔、佐々木久美子 魚介類個別食

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8回環境ホルモン学会、東京都、9月27-29日、2005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16年度 研究報告書

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

3.環境省 平成15年度臭素系ダイオキシン等排出実態調査結果報告書 平成17年3月 <http://www.env.go.jp>