

表 20 PBDEs の食品群別（第 1 群から第 13 群）の一日摂取量（pg/日）

(1) 関東地区

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*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',4-TriBDE (#17)	—	—	—	0.004	—	—	—	—	—	0.296	0.171	—	—	—	—	—	0.237
2,4,4'-TriBDE (#28)	—	0.038	0.004	0.015	0.009	0.015	0.025	0.042	—	2.00	2.32	0.037	0.024	0.022	0.018	—	2.36
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	0.037	—	0.009	—	—	—	0.013	0.022	—	—	0.024	0.019	—	—	—	5.93
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.066	0.431	0.029	0.121	0.079	0.036	0.101	0.214	0.098	18.5	15.2	0.610	1.86	0.238	0.317	0.081	19.6
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	—	—	0.005	—	—	—	—	—	2.11	0.609	—	—	—	—	—	1.37
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.107	0.069	—	—	—	—	—	0.088
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	—	0.086	0.007	0.012	0.015	—	—	0.012	—	5.35	3.47	0.152	0.283	0.029	0.046	0.018	4.82
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.629	1.23	—	—	—	—	—	0.929
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	—	0.387	0.024	0.082	0.065	—	—	0.038	0.071	—	—	0.608	1.96	0.141	0.206	0.173	5.90
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	—	—	0.004	—	—	—	—	—	—	—	0.018	0.077	—	—	0.017	0.068
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	0.046	0.004	0.013	0.007	—	—	—	—	3.61	4.50	0.124	0.411	0.019	0.213	0.025	4.53
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	—	0.044	0.006	0.015	0.010	—	—	—	0.024	0.969	1.27	0.208	0.353	0.024	0.039	0.040	1.57
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.014	0.030	—	—	0.010	0.031
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.028	0.044	—	0.011	—	—	—	0.041
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	—	—	0.007	0.009	0.006	0.014	0.018	0.056	0.193	0.048	0.061	0.102	0.143	0.033	0.061	0.010	0.537
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE (#191)	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.003
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197)	—	—	—	0.008	—	—	—	0.065	0.164	0.029	0.034	0.087	0.143	—	0.058	—	0.412
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#196)	—	—	—	0.010	—	—	—	0.070	0.145	—	—	0.059	0.096	—	0.119	—	0.362
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	0.311	—	0.026	0.162	0.085	0.269	—	1.35	2.22	0.149	0.164	0.266	0.297	0.100	0.107	—	4.96
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	0.200	—	—	0.358	0.065	0.286	—	1.38	2.13	0.116	0.153	0.215	1.03	0.109	0.346	0.071	5.47
DeBDE (#209)	4.77	2.04	0.291	18.2	1.15	5.14	0.665	17.4	26.6	1.39	3.37	2.15	27.5	1.30	2.92	5.86	101
Total PBDE (ND=0)	5.35	3.11	0.399	19.0	1.49	5.76	0.872	20.7	31.5	46.0	40.8	4.67	34.2	2.02	4.46	6.30	161
Total PBDE (ND=1/2LOD)	5.75	3.39	0.431	19.0	1.54	5.88	0.997	20.8	32.0	46.1	40.8	4.71	34.2	2.12	4.53	6.39	162

— : 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。

(2) 関西地区

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*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',4-TriBDE (#17)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.322	0.295	0.017	0.014	—	—	—	0.324
2,4,4'-TriBDE (#28)	—	—	0.012	0.003	0.054	—	0.042	0.022	—	3.76	3.55	0.070	0.079	0.016	0.018	—	3.88
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	—	—	0.011	0.013	—	—	0.012	—	8.88	7.58	0.059	0.113	—	—	—	8.35
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.100	0.058	0.084	0.266	0.140	0.015	0.061	0.065	—	23.6	20.7	0.967	3.755	0.771	0.201	0.066	26.0
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	—	—	0.008	0.011	—	0.009	—	—	1.14	2.67	—	—	—	—	—	1.93
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.345	—	—	—	—	—	0.173
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	—	—	0.020	0.044	0.033	—	—	0.012	—	4.88	5.30	—	0.875	0.101	0.026	0.018	5.72
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.886	0.877	—	—	—	—	—	0.881
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.076	—	0.092	0.471	0.225	—	0.072	0.091	—	7.79	7.52	0.937	3.96	0.500	0.122	0.108	11.8
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	—	—	0.030	0.016	—	—	—	—	—	—	0.047	0.151	—	—	—	0.145
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	—	0.039	0.042	0.052	—	0.033	0.084	—	5.56	5.17	0.196	0.481	0.348	0.353	0.173	6.73
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	—	0.035	0.026	0.082	0.029	—	—	0.020	0.064	—	—	2.42	2.30	0.298	0.629	0.086	3.22
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	—	0.014	—	—	—	—	—	0.009	—	0.033	0.053	—	—	—	0.061
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.154	0.136	0.011	0.013	—	—	—	0.156
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	0.067	—	0.029	0.008	0.016	—	0.035	—	—	0.174	0.202	0.177	0.197	0.043	0.341	0.070	0.791
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE (#191)	—	—	—	0.002	—	0.022	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.024
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197)	—	—	0.032	0.014	—	—	0.019	—	—	0.073	0.092	0.222	0.261	0.060	0.133	—	0.484
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#196)	0.127	—	0.040	0.017	—	—	—	—	—	—	0.029	0.184	0.150	0.056	—	—	0.394
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	—	—	—	0.145	0.166	—	—	0.154	—	0.044	0.228	0.275	0.616	0.442	0.301	0.157	2.95
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	—	—	0.236	0.357	0.197	—	—	0.139	—	0.138	0.265	0.057	0.293	0.344	—	—	2.59
DeBDE (#209)	11.5	0.703	1.53	10.3	3.32	4.10	1.70	1.54	3.01	7.39	4.47	1.34	1.30	7.96	11.4	8.71	81.9
Total PBDE (ND=0)	11.9	0.796	2.14	11.8	4.27	4.14	2.31	1.87	3.01	67.2	61.8	4.89	12.9	10.7	13.0	9.35	137
Total PBDE (ND=1/2LOD)	12.7	1.24	2.20	11.8	4.33	4.32	2.35	2.10	3.99	67.2	61.8	4.92	13.0	10.8	13.2	9.44	140

— : 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 21 PBBs 及び PXBs の食品群別（第 1 群から第 13 群）の一日摂取量（pg/日）

(1) 関東地区

	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*
											A	B	A	B	A	B		
2,2',5'-TriBB(#18)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
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)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.104	0.042	-	-	-	-	-	0.073
2,2',4,5'-TeBB(#49)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.059	0.043	-	-	-	-	-	0.051
3,3',5,5'-TeBB(#80)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.019	0.018	-	-	-	-	-	0.019
3,3',4,4'-TeBB(#77)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2',4,5',6-PeBB(#103)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009	-	-	-	-	-	0.005
2,2',4,5,5'-PeBB(#101)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.089	-	-	-	-	-	-	0.044
2,2',4,4',6,6'-HxBB(#155)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.124	0.042	-	-	-	-	-	0.083
2,2',4,4',5,5'-HxBB(#153)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.055	0.050	0.012	0.064	-	-	-	0.090
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'-OcBB(#194)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBB(#206)	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.003
DeBB(#209)	-	-	-	0.010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.010
Total PBBs (ND=0)	-	-	-	0.013	-	-	-	-	-	-	0.450	0.204	0.012	0.064	-	-	-	0.378
Total PBBs (ND=1/2LOD)	0.479	0.286	0.040	0.023	0.075	0.157	0.119	0.263	0.676	0.527	0.281	0.134	0.176	0.172	0.172	0.118	0.118	2.97
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)	0.057	0.034	0.005	0.002	0.009	0.019	0.014	0.032	0.081	0.012	0.012	0.015	0.014	0.021	0.021	0.014	0.014	0.315

— : 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。

(2) 関西地区

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*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',5'-TriBB(#18)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
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)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.027	0.038	-	-	-	-	-	0.033
2,2',4,5'-TeBB(#49)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.028	0.027	-	-	-	-	-	0.027
3,3',5,5'-TeBB(#80)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.020	0.016	-	-	-	-	-	0.018
3,3',4,4'-TeBB(#77)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2',4,5',6-PeBB(#103)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2',4,5,5'-PeBB(#101)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2',4,4',6,6'-HxBB(#155)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.025	0.036	-	-	-	-	-	0.030
2,2',4,4',5,5'-HxBB(#153)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.032	0.034	0.021	0.018	-	-	-	0.052
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'-OcBB(#194)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBB(#206)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DeBB(#209)	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008
Total PBBs (ND=0)	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	0.132	0.150	0.021	0.018	-	-	-	0.169
Total PBBs (ND=1/2LOD)	0.726	0.370	0.091	0.018	0.126	0.151	0.103	0.215	0.770	0.211	0.229	0.144	0.151	0.179	0.179	0.116	3.23
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)	0.087	0.044	0.011	0.002	0.015	0.018	0.012	0.026	0.092	0.012	0.012	0.015	0.017	0.021	0.021	0.014	0.371

- : 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。

ズし、ろ過した抽出液を 5%食塩水が入った分液ロートに移して、10%DCM/Hex 混液で再抽出する方法を用いた。結果、ラベル化 HBCDs を用いた回収実験において、約 100%回収されることを確認した。

2-1-2 精製法・脂肪除去法の検討

抽出によって、HBCDs と同様に有機溶媒に移行するものには、脂肪、ワックス、高級脂肪酸などがある。これらは LC/MS/MS の測定を妨害することから、脂肪除去の精製が必要不可欠となる。除去法には脂肪分子を破壊して除去する方法と、破壊せずに除去する方法があり、それぞれについて検討した。

脂肪分子の破壊による除去には硫酸を用いる。この方法は、操作が簡易であることからポリ塩化ビフェニル(PCB)や塩素系ダイオキシン類分析の前処理に広く用いられている。そこで、HBCDs 分析法への適用性を検討した。試料に α 、 β 、 γ の 3 種の $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs 異性体各 1 ng を添加し、抽出操作により得られた抽出物を 10% DCM/Hex 抽出液 約 30 mL に溶解し、濃硫酸 5mL を添加して緩やかに混和して一夜放置した。その後 3000 rpm で遠心分離し、下層の硫酸を駒込ピペットで除いた。硫酸処理をさらに 3 回繰り返

した後、有機層に精製水を加えて混和・洗浄し、遠心分離後に有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した。減圧濃縮後、GPC 装置に注入し、HBCDs 画分を集めてメタノール 50 μL に転溶し、LC/MS/MS 測定した。

この時の $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs の回収率を表 22、図 6 に示す。計 4 回の硫酸処理を行った時の回収率は 94%、78%、20%となり、 γ -体の回収率が著しく低下していた。一方、1 回しか硫酸処理していない試薬ブランクでの HBCDs 回収率は、各 102%、95%、85%であった。 γ -体が分解されやすいと考えられたため、ラベル化した γ -体、非ラベル化の γ -体をそれぞれ添加した 10% DCM/Hex 30mL に、硫酸処理を 1 回を行い LC/MS/MS 測定を行った。 γ -体はラベル体及び非ラベル体ともに他の異性体への変換は認められなかったが、ピーク面積が硫酸未処理よりも 15~24%低下していた。

この結果から、硫酸による脂肪除去では、 γ -体は硫酸によって分解され、その分解率は硫酸処理一回当たり 15~24%と推定されること、分解による他の異性体への変換はないことがわかった。

表 22 硫酸処理回数と HBCDs 回収率

硫酸処理回数	$^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs 回収率 (%)		
	α	β	γ
1 回	102	95	85
4 回	94	78	20

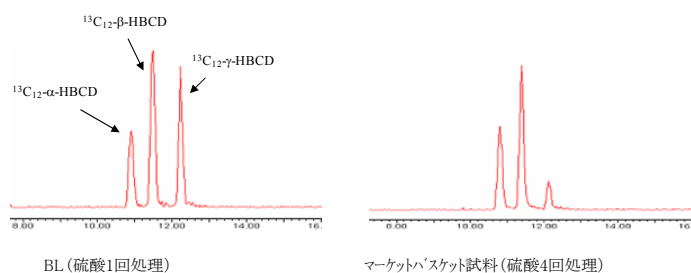


図 6 硫酸処理回数と LC/MS/MS クロマトグラム

脂肪分子を分子のまま取り除く方法には、GPC や吸着クロマトグラフィーが使用されるが、最近では GPC を用いることが多い。今回は、柿本ら⁹⁾が行った魚油中の HBCDs 分析と同様に、GPC 条件で脂肪除去後、44%硫酸シリカゲルミニカラムによる精製を行った。また、ここでは硫酸シリカゲルカラムの溶出液に使う DCM/Hex 混液について 10%と 20%の DCM 濃度を検討し、その HBCDs 回収率を比較した。その結果、10% DCM/Hex 混液の回収率が 92、90、84%で、20%の混液では、102、92、91%であった。

以上の検討結果から、HBCDs 分析における脂肪除去法には、GPC 装置を使った除去と、その追加精製法として、溶出液を 20%DCM/Hex とした 44%硫酸シリカゲルミニカラムを組み合わせることが適切であると判断した。

2-1-3 HBCDs の検量線及び分析精度

非ラベルの HBCDs と ¹³C ラベルした HBCDs の比がそれぞれ 0、0.1、0.25、1、2.5 となるように混合した標準溶液を作成し、LC/MS/MS で測定した。 α 、 β 、 γ の 3 つの異性体ごとに内標準法にて検量線を作成した結果(図 7)、3 つの異性体とも $R^2 > 0.999$ で直線性を示した。

また、実験方法の 2-4-1 にしたがって、第 10 群及び第 12 群のマーケットバスケット食事試料を分析して得られた α 、 β 、 γ の 3 種の ¹³C₁₂-HBCD 異性体の回収率及び RSD (併行精度) を絶対検量線法にて求めた(表 23、24)。第 10 群の回収率が各 103.5、112.0、84.9%、RSD が各 9.5、2.2、7.2%、第 12 群の回収率が各 101.5、103.5、89.4%、RSD が各 9.9、10.5、8.8%と良好であった。

表 23 第 10 群 (魚介類) 食品試料の HBCDs 濃度と添加 ¹³C₁₂-HBCD 異性体の回収率*

No.	HBCD ng/g,wb				¹³ C ₁₂ -HBCD回収率(%)		
	α	β	γ	Σ HBCDs	α	β	γ
1	0.41	0.00	0.87	1.28	99.0	115.6	84.0
2	0.40	0.00	0.78	1.18	93.9	110.9	76.8
3	0.37	0.00	0.79	1.16	104.2	111.5	88.5
4	0.33	0.00	0.80	1.13	116.8	109.9	90.4
平均値	0.38	-	0.81	1.19	103.5	112.0	84.9
標準偏差	0.04	-	0.04	0.06	9.8	2.5	6.1
RSD(%)	9.5	-	5.0	4.7	9.5	2.2	7.2

*回収率は絶対検量線にて求めた

表 24 第 12 群 (乳類) 食品試料の HBCDs 濃度と添加 ¹³C₁₂-HBCD 異性体の回収率*

No.	HBCD ng/g,wb				¹³ C ₁₂ -HBCD回収率(%)		
	α	β	γ	Σ HBCDs	α	β	γ
1	0.00	0.00	0.00	0.00	115.8	117.0	100.4
2	0.00	0.00	0.00	0.00	101.0	107.6	89.4
3	0.00	0.00	0.00	0.00	96.5	93.8	82.5
4	0.00	0.00	0.00	0.00	92.8	95.6	85.5
平均値	0.00	0.00	0.00	0.00	101.5	103.5	89.4
標準偏差	-	-	-	-	10.1	10.9	7.8
RSD(%)	-	-	-	-	9.9	10.5	8.8

*回収率は絶対検量線にて求めた

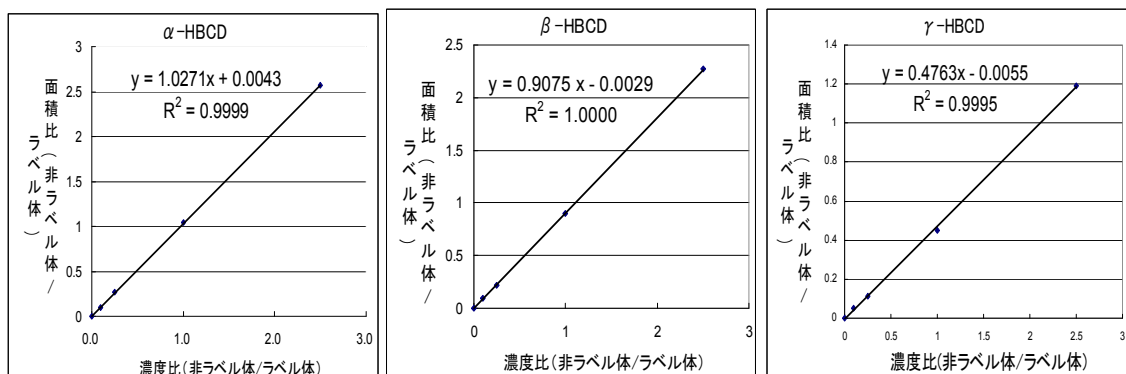


図7 HBCDs 検量線

2-1-4 TBBPA の検量線と分析精度

100 mL 容ナス型フラスコに非ラベル化 TBBPA を各 0、0.2、0.5、1.0、1.5 ng 添加した 5 組に、それぞれラベル化 TBBPA 1.0 ng を添加し、それぞれ試料と同様の方法で前処理・測定して検量線を作成した。検量線は直線性を示した ($R^2=0.9981$ 、

図 8)。また、実験方法に従い、第 10 群及び第 12 群のマーケットバスケット食事試料を用いて得られた $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA の回収率を内標準法で求めると、第 10 群と第 12 群で平均 100.5%と 90.2%で、RSD (併行精度) は、10 群が 7.4%、12 群が 4.8%と良好な結果であった (表 25)。

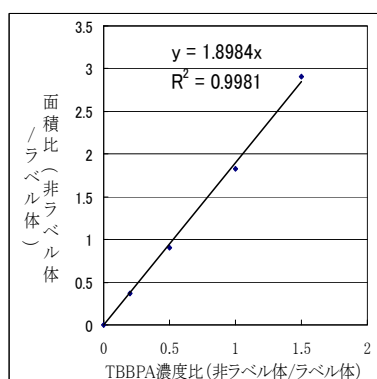


図8 TBBPA 検量線

表 25 第 10 群 (魚介類) 及び第 12 群 (乳類) 食品試料の TBBPA 濃度と添加 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA の回収率*

No.	第10群		第12群	
	TBBPA (ng/g,wb)	$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 回収率(%)	TBBPA (ng/g,wb)	$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 回収率(%)
1	0.035	96.2	0.032	92.1
2	0.052	90.9	0.028	88.7
3	0.045	99.9	0.024	91.4
4	0.045	106.0	0.036	83.6
5	0.032	109.5	0.048	95.2
平均値	0.042	100.5	0.034	90.2
標準偏差	0.008	7.5	0.009	4.4
RSD(%)	19.0	7.4	27.4	4.8

*回収率は内標準法にて求めた。

2-2 試料のHBCDs及びTBBPA分析結果

2-2-1 魚介類個別試料

東北、中部、中国四国及び九州の4地域の個別試料について、HBCDs及びTBBPAを測定した。その結果と脂肪含量を表26に示す。今回使用した試料は全て天然魚介であるが、脂肪含量は九州エビの0.1%から九州サバの12.2%まで広範囲であった。16検体の内、HBCDsは13検体で検出され、特に中部地方のアナゴは36.9 ng/gという非常に高い濃度が検出された。HBCDs異性体の中では α -HBCDが高濃度(最大値:中部アナゴの17.7 ng/g)で検出される場合が多く、ついで γ -HBCDであり、

β -HBCDは最大でアナゴに0.4 ng/g検出されたが、他は低濃度であった。TBBPAは13検体で検出され、最高値は中部タイ②の0.31 ng/gであった。

化学物質の生物体内への蓄積性は化学物質の疎水性(脂質への溶けやすさ)とよく相関することが知られている。そこで、各地域別に脂肪含量とHBCDs及びTBBPA濃度との相関関係の有無を調べた。図9、10より、HBCDsは脂肪含量が多いほど濃度が高い傾向がみられたが、TBBPAに明瞭な相関関係は認められなかった。図9及び10は、NDを1/2LODとして図示した。

表26 個別食品でのHBCDs及びTBBPA分析結果

	魚介名	脂肪含量 (%)	α -HBCD (ng/g)	β -HBCD (ng/g)	γ -HBCD (ng/g)	Total HBCDs (ng/g)	TBBPA (ng/g)
東北	スズキ1	2.4	3.25	0.08	4.37	7.69	0.04
	スズキ2	3.4	2.31	0.02	1.86	4.19	0.04
	スズキ3	2.5	2.04	0.02	1.62	3.68	0.04
	スズキ4	1.4	1.40	0.02	1.17	2.59	0.08
中部	タイ①	0.48	0.21	ND	0.03	0.24	ND
	タイ②	2.8	5.28	0.04	2.21	7.54	0.31
	アナゴ	12	17.7	0.40	18.8	36.9	0.09
中国・四国	カレイ	1.1	ND	ND	ND	ND	0.05
	アナゴ	9.9	1.36	0.04	0.70	2.09	0.12
	タイ	0.6	0.05	ND	0.03	0.08	0.10
	キス	0.42	0.23	ND	0.05	0.28	0.03
九州	アジ	4.9	0.10	ND	0.02	0.12	0.05
	サバ	12	2.86	ND	0.95	3.80	ND
	イワシ	1.7	0.08	ND	0.02	0.10	ND
	エビ	0.12	ND	ND	ND	ND	0.04
	タイ	0.19	ND	ND	ND	ND	0.03

ND: α -HBCD, <0.02ng/g; β -HBCD, <0.01ng/g; γ -HBCD, <0.02ng/g

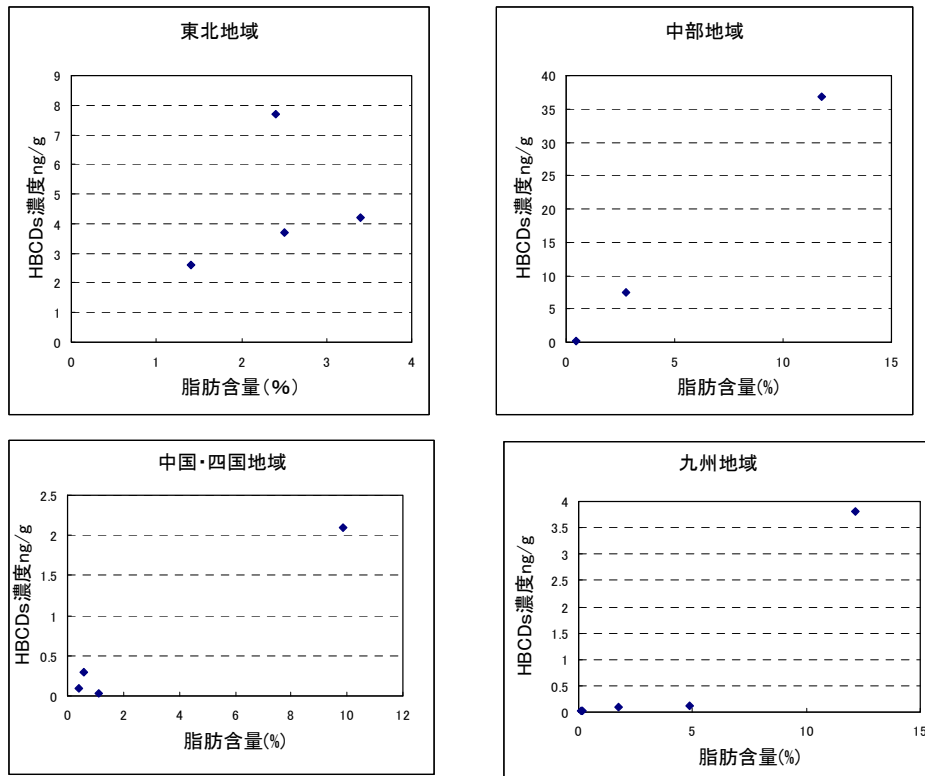


図9 HBCDsと脂肪含量の相関(地域別)

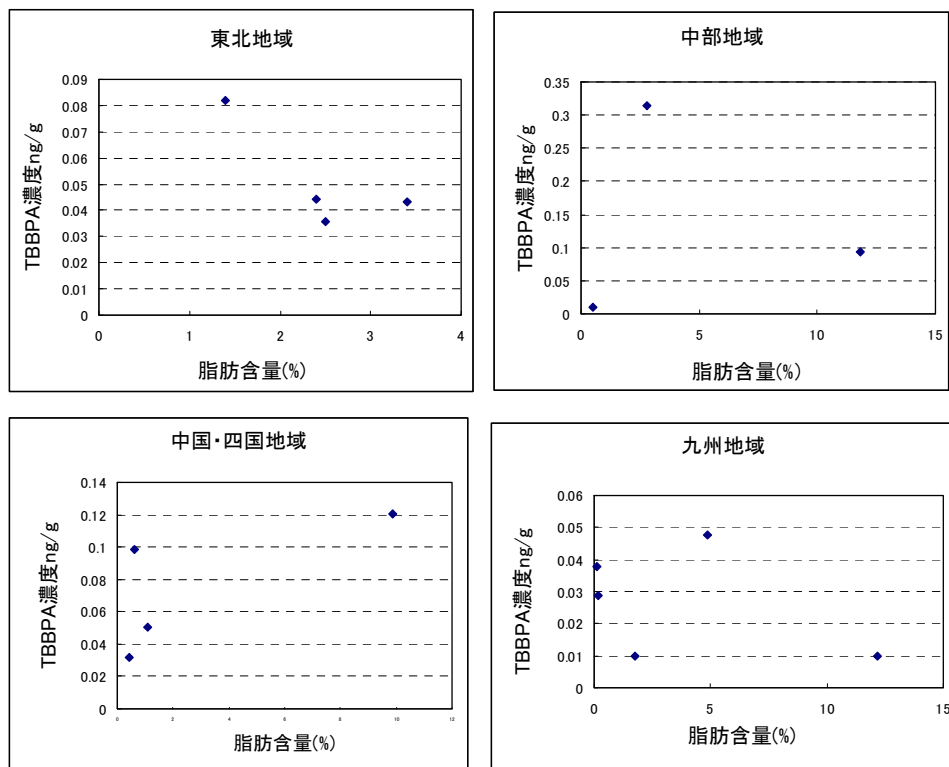


図10 TBBPA濃度と脂肪含量の相関(地域別)

2-2-2 マーケットバスケット試料

関東・関西の地域から集められたマーケットバスケット試料について HBCDs を測定した。2 地域の HBCDs 濃度及び一日推定摂取量の食品群別にまとめたものを表 26-29 に示す。マーケットバスケット試料の HBCDs 分析では第 10 群(魚介類)から関東で 0.62 及び 2.31 ng/g (平均 1.47 ng/g)、関西で 0.67 及び 1.64 ng/g (平均 1.16 ng/g)、検出されたが、その他の食品群からはほとんど検出されなかった。HBCDs 異性体の中では α -HBCD が一番高濃度(最大値: 関東地区の 2.21 ng/g)で、次いで、 γ -HBCD、 β -HBCD の順であった。 β -HBCD は最大でも 0.02 ng/g と、ほとんど検出されなかった。

表10の最終分析試料重量とHBCDs汚染濃度を乗じて算出した一日摂取量は、関東が、118.3 ng/人/日 (ND=0)及び169.0 ng/人/日 (ND=1/2LOD)、関西が、90.1 ng/人/日 (ND=0)及び150.2 ng/人/日

(ND=1/2LOD) となった。2地域で平均して得られた平均摂取量は104.2 ng/人/日 (ND=0)及び159.6 ng/人/日 (ND=1/2LOD) となり、日本人の平均体重を50 kgと仮定したとき、上記の摂取量は2.1 ng/kg/日 (ND=0)、3.2 ng/kg/日 (ND=1/2LOD) と計算された。平成18年度の北九州地域での予備的摂取量調査⁵⁾では、2002年度及び2005年度試料の平均で1.8 ng/kg/日

(ND=1/2LODの場合は2.8 ng/kg/日)であった。今回の調査結果はほぼ同程度の値と考えられる。動物試験の結果から日本では10.2 mg/kg/日が無毒性量(NOEL)とされている¹⁰⁾。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×個体別差10)で除した量(耐容一日摂取量)¹¹⁾と比較することが妥当と考えられており、HBCDsの場合は102 μ g/kg/日と比較することとなる。今回得られた平均摂取量2.1 ng/kg/日 (ND=0)、3.2 ng/kg/日

(ND=1/2LOD) は耐容一日摂取量の約50,000分の一から30,000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、性特異的な脂質代謝に係る酵素合成系への影響¹²⁾や、甲状腺ホメオスタシスの妨害¹³⁾、チトクロムP-450の誘導¹⁴⁾などin vivoでの作用が報告されていることから、今後も食品における汚染や摂取量の推移の観察は必要である。

一方、関東・関西の地域から集められたマーケットバスケット試料のTBBPA分析結果を表30-33に示す。関東地域の食品群別では、第1、3、4、6、12B、13群がTBBPA不検出であったが、その他の群では、0.01-0.03 ng/gと微量ながら検出された。したがって、その検出頻度は16試料中10試料と62.5%であった。一方、関西地域では4群のみ不検出で、その他の群で0.01-0.11 ng/g 検出された。その検出頻度は16試料中15試料と93.8%であり、平成18年度研究報告での福岡地域での検出頻度37.5%と比較して高かった。TBBPAの日本での使用量が3万トンであるということ を考慮すると、代謝されやすい物質であるとしても、検出頻度の増加が懸念される。また、TBBPAの一日摂取量は、関東地域が31.5 ng/人/日 (ND=0)及び35.1 ng/人/日 (ND=1/2LOD)、関西が、139.9 ng/人/日 (ND=0)及び142.1 ng/人/日

表 26 マーケットバスケット試料(関東) における HBCDs 濃度

マーケットバスケット試料	試料調製 時基礎と なったの 食品摂取 量(g/日)	調製後の 試料群重 量(g/日)	2007年度関東 調製試料中HBCD濃度 (ng/g,wb)			
			α	β	γ	Σ HBCDs
第1群 (米類)	332.8	382.8	ND	ND	ND	ND
第2群 (米以外の穀類)	175.4	228.4	ND	ND	ND	ND
第3群 (砂糖・菓子類)	32.1	36.1	ND	ND	ND	ND
第4群 (油脂類)	11	11.0	ND	ND	ND	ND
第5群 (豆類)	59.6	59.6	ND	ND	ND	ND
第6群 (果実類)	125.4	125.4	ND	ND	ND	ND
第7群 (緑黄色野菜)	100.3	95.5	ND	ND	ND	ND
第8群 (その他の野菜)	209.1	210.2	ND	ND	ND	ND
第9群 (調味嗜好飲料)	540.8	540.8	ND	ND	ND	ND
第10群 (魚介類)A	84.8	80.7	0.57	0.01	0.04	0.62
第10群 (魚介類)B	84.8	80.8	2.21	ND	0.10	2.31
第11群 (肉・卵類)A	111.3	102.3	ND	ND	ND	ND
第11群 (肉・卵類)B	111.3	93.7	ND	ND	ND	ND
第12群 (乳類)A	137.7	137.7	ND	ND	ND	ND
第12群 (乳類)B	137.7	137.7	ND	ND	ND	ND
第13群 (調味料)	94.5	94.5	ND	ND	ND	ND

α 、 γ -HBCDのLOD値は0.02ng/g、 β -HBCDのLOD値は0.01ng/g である。

表 27 マーケットバスケット試料(関西) における HBCDs 濃度

マーケットバスケット試料	試料調製 時基礎と なったの 食品摂取 量(g/日)	調製後の 試料群重 量(g/日)	2007年度関西 調製試料中HBCD濃度 (ng/g,wb)			
			α	β	γ	Σ HBCDs
第1群 (米類)	341.4	581.0	ND	ND	ND	ND
第2群 (米以外の穀類)	174.2	295.7	ND	ND	ND	ND
第3群 (砂糖・菓子類)	35.1	72.6	ND	ND	ND	ND
第4群 (油脂類)	10.6	10.6	ND	ND	ND	ND
第5群 (豆類)	57.5	101	ND	ND	ND	ND
第6群 (果実類)	120.8	120.8	ND	ND	ND	ND
第7群 (緑黄色野菜)	92.8	82.4	ND	ND	ND	ND
第8群 (その他の野菜)	184.1	171.8	ND	ND	ND	ND
第9群 (調味嗜好飲料)	616.3	616.3	ND	ND	ND	ND
第10群 (魚介類)A	82.2	78.6	0.43	0.02	0.22	0.67
第10群 (魚介類)B	82.2	78.3	1.19	ND	0.44	1.64
第11群 (肉・卵類)A	121.4	102.6	ND	ND	ND	ND
第11群 (肉・卵類)B	121.4	111.2	ND	ND	ND	ND
第12群 (乳類)A	142.9	142.9	ND	ND	ND	ND
第12群 (乳類)B	142.9	142.9	ND	ND	ND	ND
第13群 (調味料)	92.9	92.9	ND	ND	ND	ND

α 、 γ -HBCDのLOD値は0.02ng/g、 β -HBCDのLOD値は0.01ng/g である。

表 28 マーケットバスケット試料(関東地区)における HBCD s の一日平均摂取量

マーケットバスケット試料	試料調製時 基礎となっ たの食品摂 取量(g/日)	2007年度							
		HBCD (ng/人/日)							
		ND=0				ND=1/2×LOD			
		α	β	γ	ΣHBCDs	α	β	γ	ΣHBCDs
第1群 (米類)	332.8	0	0	0	0.0	3.83	1.91	3.83	9.6
第2群 (米以外の穀類)	175.4	0	0	0	0.0	2.28	1.14	2.28	5.7
第3群 (砂糖・菓子類)	32.1	0	0	0	0.0	0.36	0.18	0.36	0.9
第4群 (油脂類)	11	0	0	0	0.0	0.11	0.06	0.11	0.3
第5群 (豆類)	59.6	0	0	0	0.0	0.60	0.30	0.60	1.5
第6群 (果実類)	125.4	0	0	0	0.0	1.25	0.63	1.25	3.1
第7群 (緑黄色野菜)	100.3	0	0	0	0.0	0.96	0.48	0.96	2.4
第8群 (その他の野菜)	209.1	0	0	0	0.0	2.10	1.05	2.10	5.3
第9群 (調味嗜好飲料)	540.8	0	0	0	0.0	5.41	2.70	5.41	13.5
第10群 (魚介類)*	84.8	112.3	0.4	5.7	118.3	112.3	0.61	5.65	118.5
第11群 (肉・卵類)*	111.3	0	0	0	0.0	0.98	0.49	0.98	2.5
第12群 (乳類)*	137.7	0	0	0	0.0	1.38	0.69	1.38	3.4
第13群 (調味料)	94.5	0	0	0	0.0	0.95	0.47	0.95	2.4
各HBCD摂取量 ng/日		112.3	0.4	5.7	118.3	132.5	10.7	25.9	169.0
ΣHBCDs推定摂取量 ng/kg体重/日		2.4				3.4			

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。

表 29 マーケットバスケット試料(関西地区)における HBCD s の一日平均摂取量

マーケットバスケット試料	試料調製時 基礎となっ たの食品摂 取量(g/日)	2007年度							
		HBCD (ng/人/日)							
		ND=0				ND=1/2×LOD			
		α	β	γ	ΣHBCDs	α	β	γ	ΣHBCDs
第1群 (米類)	341.4	0	0	0	0.0	5.81	2.91	5.81	14.5
第2群 (米以外の穀類)	174.2	0	0	0	0.0	2.96	1.48	2.96	7.4
第3群 (砂糖・菓子類)	35.1	0	0	0	0.0	0.73	0.36	0.73	1.8
第4群 (油脂類)	10.6	0	0	0	0.0	0.11	0.05	0.11	0.3
第5群 (豆類)	57.5	0	0	0	0.0	1.01	0.51	1.01	2.5
第6群 (果実類)	120.8	0	0	0	0.0	1.21	0.60	1.21	3.0
第7群 (緑黄色野菜)	92.8	0	0	0	0.0	0.82	0.41	0.82	2.1
第8群 (その他の野菜)	184.1	0	0	0	0.0	1.72	0.86	1.72	4.3
第9群 (調味嗜好飲料)	616.3	0	0	0	0.0	6.16	3.08	6.16	15.4
第10群 (魚介類)*	82.2	63.5	0.8	25.9	90.1	63.5	1.0	25.9	90.3
第11群 (肉・卵類)*	121.4	0	0	0	0.0	1.07	0.53	1.07	2.7
第12群 (乳類)*	142.9	0	0	0	0.0	1.43	0.71	1.43	3.6
第13群 (調味料)	92.9	0	0	0	0.0	0.93	0.46	0.93	2.3
各HBCD摂取量 ng/日		63.5	0.8	25.9	90.1	87.4	13.0	49.8	150.2
ΣHBCDs推定摂取量 ng/kg体重/日		1.8				3.0			

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。

(ND=1/2LOD) となった。2地域での格差は4.4倍あり、その平均摂取量は85.7 ng/人/日 (ND=0) 及び88.6 ng/人/日

(ND=1/2LOD) となり、日本人の平均体重を50 kgと仮定したとき、上記の摂取量は1.7 ng/kg/日 (ND=0)、1.8 ng/kg/日

(ND=1/2LOD) と計算された。平成18年度の北九州地域での予備的摂取量調査⁵⁾で

は、2002年度及び2005年度試料の平均で0.6 ng/kg/日 (ND=1/2LODの場合は0.8 ng/kg/日) であり、今回の調査結果はその倍に相当した。地域や年度、マーケットバスケット試料調整時に選択した食品種の差異もあり、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。毒性面については、1995年にIPCS/WHO¹⁵⁾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、今回得られた平均摂取量は、かなり低いレベルであり、ヒトへの健康影響

はないと考えられる。しかし、現在も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^{16) -18)} がみられることから、TBBPA摂取量の推移にはやはり注意すべきである。

表 30 マーケットバスケット試料(関東)における TBBPA 濃度

マーケットバスケット試料	試料調製時基礎となった食品摂取量(g/日)	調製後の試料群重量(g/日)	2007年度関東調製試料中TBBPA濃度 (ng/g,wb)
第1群 (米類)	332.8	382.8	ND
第2群 (米以外の穀類)	175.4	228.4	0.01
第3群 (砂糖・菓子類)	32.1	36.1	ND
第4群 (油脂類)	11	11.0	ND
第5群 (豆類)	59.6	59.6	0.02
第6群 (果実類)	125.4	125.4	ND
第7群 (緑黄色野菜)	100.3	95.5	0.02
第8群 (その他の野菜)	209.1	210.2	0.03
第9群 (調味嗜好飲料)	540.8	540.8	0.03
第10群 (魚介類)A	84.8	80.7	0.03
第10群 (魚介類)B	84.8	80.8	0.02
第11群 (肉・卵類)A	111.3	102.3	0.03
第11群 (肉・卵類)B	111.3	93.7	0.02
第12群 (乳類)A	137.7	137.7	0.01
第12群 (乳類)B	137.7	137.7	ND
第13群 (調味料)	94.5	94.5	ND

TBBPAのLODは0.01ng/gである。

表 31 マーケットバスケット試料(関西)における TBBPA 濃度

マーケットバスケット試料	試料調製時基礎となった食品摂取量(g/日)	調製後の試料群重量(g/日)	2007年度関西調製試料中TBBPA濃度 (ng/g,wb)
第1群 (米類)	341.4	581.0	0.03
第2群 (米以外の穀類)	174.2	295.7	0.01
第3群 (砂糖・菓子類)	35.1	72.6	0.02
第4群 (油脂類)	10.6	10.6	ND
第5群 (豆類)	57.5	101	0.04
第6群 (果実類)	120.8	120.8	0.02
第7群 (緑黄色野菜)	92.8	82.4	0.10
第8群 (その他の野菜)	184.1	171.8	0.10
第9群 (調味嗜好飲料)	616.3	616.3	0.10
第10群 (魚介類)A	82.2	78.6	0.08
第10群 (魚介類)B	82.2	78.3	0.11
第11群 (肉・卵類)A	121.4	102.6	0.08
第11群 (肉・卵類)B	121.4	111.2	0.05
第12群 (乳類)A	142.9	142.9	0.05
第12群 (乳類)B	142.9	142.9	0.05
第13群 (調味料)	92.9	92.9	0.06

TBBPAのLODは0.01ng/gである。

表 32 マーケットバスケット試料(関東地区)における TBBPA の一日平均摂取量

マーケットバスケット試料	試料調製時基礎となったの食品摂取量(g/日)	2007年度	
		TBBPA (ng/人/日)	
		ND=0	ND=1/2×LOD
第1群 (米類)	332.8	0.00	1.91
第2群 (米以外の穀類)	175.4	2.88	2.88
第3群 (砂糖・菓子類)	32.1	0.00	0.18
第4群 (油脂類)	11	0.00	0.06
第5群 (豆類)	59.6	0.98	0.98
第6群 (果実類)	125.4	0.00	0.63
第7群 (緑黄色野菜)	100.3	1.77	1.77
第8群 (その他の野菜)	209.1	6.44	6.44
第9群 (調味嗜好飲料)	540.8	14.40	14.40
第10群 (魚介類)*	84.8	2.06	2.06
第11群 (肉・卵類)*	111.3	2.36	2.36
第12群 (乳類)*	137.7	0.57	0.92
第13群 (調味料)	94.5	0.00	0.47
TBBPA摂取量 ng/日		31.5	35.1
TBBPA推定摂取量 ng/kg体重/日		0.6	0.7

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。

表 33 マーケットバスケット試料(関西地区)における TBBPA の一日平均摂取量

マーケットバスケット試料	試料調製時基礎となったの食品摂取量(g/日)	2007年度	
		TBBPA (ng/人/日)	
		ND=0	ND=1/2×LOD
第1群 (米類)	341.4	19.5	19.5
第2群 (米以外の穀類)	174.2	2.3	2.3
第3群 (砂糖・菓子類)	35.1	1.3	1.3
第4群 (油脂類)	10.6	0.0	0.1
第5群 (豆類)	57.5	4.2	4.2
第6群 (果実類)	120.8	1.8	1.8
第7群 (緑黄色野菜)	92.8	8.1	8.1
第8群 (その他の野菜)	184.1	17.5	17.5
第9群 (調味嗜好飲料)	616.3	59.1	59.1
第10群 (魚介類)*	82.2	7.3	6.2
第11群 (肉・卵類)*	121.4	6.8	8.3
第12群 (乳類)*	142.9	6.8	8.3
第13群 (調味料)	92.9	5.2	5.3
TBBPA摂取量 ng/日		139.9	142.1
ΣHBCDs推定摂取量 ng/kg体重/日		2.8	2.8

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。

D 結論

1 魚試料の汚染調査では、アナゴから 4 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 7 件中 5 件の魚から 4-6 臭素化体の異性体が検出された。Co-PXBs は今回の魚試料からはいずれの異性体も検出されなかった。

マーケットバスケット方式による国内 2 地域の摂取量調査では、一日摂取量は臭素系ダイオキシン類が平均 0.000073 pgTEQ/kg/日、PBDEs が平均 3.23 ng/kg/日、PBBs が平均 0.00547 ng/kg/日であった。Co-PXBs は 2 地域ともいずれの食品群別試料からも検出されなかった。

2 汎用性の高い食品中 HBCDs の分析法を検討・開発した。その方法を用いて、東北、中部、中国・四国、九州の魚試料の汚染調査を実施した。16 試料のうち、12 試料から HBCDs を検出、最高値はアナゴ（中部）の 36.9 ng/g であった。一方 TBBPA は最高値でもタイ（中部）の 0.31 ng/g であり、総じて HBCDs に比し、1-2 桁低汚染であった。

マーケットバスケット方式での国内 2 地域の摂取量調査では、HBCDs は平均 2.1 ng/kg/日（ND=0）、3.2 ng/kg/日（ND=1/2LOD）、TBBPA は平均 1.7 ng/kg/日 ND=0、1.8 ng/kg/日（ND=1/2LOD）であった。

E 研究発表

1 論文発表

・Nakagawa, R., Murata, S., Ashizuka, Y., Hori, T., Yasutake, D., Ujiie, A., Sasaki, K. Tsutsumi, T.: Hexabromocyclododecane in marine products collected from four regions of Japan. *Organohalogen Compounds*, 70, 1900-1903, 2008.

2 学会・協議会発表

・中川礼子, 村田さつき, 芦塚由紀, 安武大輔, 堀 就英, 氏家愛子, 堤 智昭: 国内 4 地域で採取された魚介食品におけるヘキサブロモシクロドデカンの汚染について. 第 17 回環境化学討論会 (2008.6).

・芦塚由紀, 安武大輔, 中川礼子, 村田さつき, 堀 就英, 堤 智昭: 魚介類中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の分析. 第 45 回全国衛生化学技術協議会年会 (2008.11).

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) 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～平成18年度 総合報告書
- 6) 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.
- 7) Hana, R.P., Stephen, B., : ATSDR's Guidance Values for Polybrominated Biphenyls (PBBs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Organohalogen Compounds*, 61, 211-214, 2003.
- 8) IPCS/WHO, : POLYBROMINATED BIPHENYLS. *Environmental Health Criteria* 152, Geneva, Switzerland. 1994.
- 9) Kakimoto, K., Akutsu, K., Konishi, Y., Tanaka, Y.: Evaluation of hexabromocyclododecane in fish and marine mammal oil supplements. *Food Chemistry* 107, 1724-1727, 2008.
- 10) Ema M., Fujii, S., Hirata-koizumi, M., Matsumoto, M.: Two generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats. *Reprod. Toxicol.* 25, 335-351, 2008.
- 11) 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>.
- 12) Cantón, R. F., Peijnenburg, A. A. C. M., Hoogenboom, 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.
- 13) 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 Wister rats. *Toxicol. Sci.* 94, 281-292, 2006.
- 14) 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.
- 15) IPCS/WHO, :Tetrabromobisphenol A and derivatives. *Environmental Health Criteria* 172, Geneva, Switzerland. 1995.
- 16) 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.
- 17) Lilienthal H., Verwer, C. M., van der Ven, L.T.M., Piersma A.H., Vos J. G. : Exposure to tetrabromobisphenol A (TBBPA) in Wister rats: Neuro-behavioral effects in offspring from a one-generation reproduction study. *Toxicol.* 246, 45-54, 2008.
- 18) 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.