

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 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)及びコプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)の魚介類個別食品における汚染調査、国内2地域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プロモシクロドデカン(HBCDs)及び4臭素化ビスフェノールA(TBBPA)について、上記と同じ2地域における摂取量調査、魚介類個別食品での汚染調査、及びHBCDsの分析法の検討を行った。その結果、(1)の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及びMoBrPCDD/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2.98 ng/kg/日、PBBsが平均0.00546 ng/kg/日であった(いずれもND=0として算出)。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)では、あらゆる食品に適用できるHBCDsの標準的前処理法を開発することができた。本方法によって、HBCDsの2地域平均の摂取量は2.1 ng/kg/日(ND=0)、3.2 ng/kg/日(ND=1/2LOD)、TBBPAの平均摂取量は1.7 ng/kg/日(ND=0)、1.8 ng/kg/日(ND=1/2LOD)となった。魚試料の汚染調査では、HBCDsがND-36.9 ng/g、TBBPAがND-0.31 ng/g検出され、HBCDsの蓄積性が示された。

研究協力者
福岡県保健環境研究所
芦塚由紀、新谷依子、堀 就英、
安武大輔
埼玉県衛生研究所
堀江正一
大阪府立公衆衛生研究所
田中之雄、柿本健作

宮城県保健環境センター
氏家愛子
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、またテトラブプロモビスフェノール A (TBBPA) やヘキサブプ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。我々は昨年度、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た。また、検討した分析法によって、魚介類中の

PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs、PBDEs、PBBs、Co-PXBs を分析した。今年度は魚介類個別試料の分析に加え、国内 2 地域における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。また、HBCDs の前処理法について、あらゆる形態の食品にも適用できる標準的前処理の検討を行い、マーケットバスケット試料や魚介類個別試験に適用した。TBBPA についても、同じ検体試料について汚染調査を実施し、汚染実態と摂取量の把握を行った。

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 (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

1-1 魚介類個別試料の分析

1-1-1 分析試料

魚介類試料として、九州地方 (鹿児島)、中部地方 (名古屋)、中国・四国地方 (瀬戸内海) で購入した魚介類を用いた。試料の詳細を表 1 に示す。

1-1-2 標準品

PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs は Cambridge Isotope Laboratories 社製の Native 体、¹³C₁₂-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 ¹³C₁₂-2,2',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。

1-1-3 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

1-1-4 測定条件

1) 使用カラム

PBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFs：DB-5, 0.25 μm i. d. \times 30m, 膜厚0.1 μm (Agilent)

PBDEs, PBBs及びCo-PXBs：SLB-5MS, 0.25 μm i. d. \times 30m, 膜厚0.1 μm (SUPELCO)

2) 測定条件

各異性体のモニターイオンを表2~6に、その他の測定条件を表7に示す。

表1 分析に用いた魚試料

魚種名	産地		個体数	平均体長	平均体重
				(cm)	(g)
タイ①	名古屋	天然	1	42.0	1250
タイ②	名古屋	天然	1	43.0	1300
タイ③	鹿児島	天然	2	32.6	663.7
アナゴ	名古屋	天然	7	34.6	101.6
イワシ	鹿児島	天然	28	16.1	47.5
エビ	鹿児島	天然	58	9.3	9.7
カレイ	瀬戸内	天然	3	27.6	312.6

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	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
¹³ C ₁₂ -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	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5. 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	705.4456	707.4436
OcBB	785.3541	783.3561
NoBB	863.2645	865.2625
DeBB	943.1730	941.1750
¹³ C ₁₂ -TeBB	481.7565	—
¹³ C ₁₂ -HxBB	639.5754	—
¹³ C ₁₂ -OcBB	797.3944	—
¹³ C ₁₂ -DeBB	955.2133	—

表 6. 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 7 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	GC 測定条件			MS 条件
	注入方式及び注入量	注入口温度	昇温条件	
PBDD/DFs MoBrPCDD/DFs	スプリットレス, 1 μL	280°C	130°C — (20°C/min) — 240°C — (5°C/min) — 320°C (7.5min)	イオン源温度: 270°C 分解能: 10000 以上
PBDEs	スプリットレス, 1 μL	260°C	125°C (1min) — (20°C/min) — 200°C — (10°C/min) — 330°C (5.2min)	
PBBs, Co-PXBs	スプリットレス, 1 μL	260°C	120°C (1min) — (20°C/min) — 200°C (10min) — (10°C/min) — 330°C (2min)	

1-1-5 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 °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 ¹³C₁₂-PBDD/DFs (4-8 臭素化体 125-500 pg)、¹³C₁₂-PBDEs (1-10 臭素化体 500-2500 pg)、¹³C₁₂-1-Br-2, 3, 7, 8-TeCDD (50 pg)、¹³C₁₂-PBBs (250-1250 pg) 及び ¹³C₁₂-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 8 に示す。抽出液は 40°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 9 に示す。PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs の最終検液はシリンジスパイク ¹³C₁₂-2, 2', 3, 4, 4', 5' -HxBDE (#138L) を加えて 25 μL とした。PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs の最終検液はシリンジスパイク ¹³C₁₂-2, 3, 4, 7, 8-PeBDF を加えて 15 μL とした。PBDD/DFs、PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs をそれぞれ HRGC/HRMS で測定した。GC カラムは、PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs は DB-5 を、その他の化合物 (PBDEs、PBBs、Co-PXBs) については、SLB-5MS を使用した。

分析のフローを図 1 に示す。

表 8 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%
ガスパージ時間	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 9 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 100 mL	10%ジクロロメタン/ヘキサン 150 mL
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 100 mL	第1画分:ヘキサン 150 mL 第2画分: 60%ジクロロメタン/ ヘキサン 200 mL
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 50 mL 第2画分: トルエン 200 mL

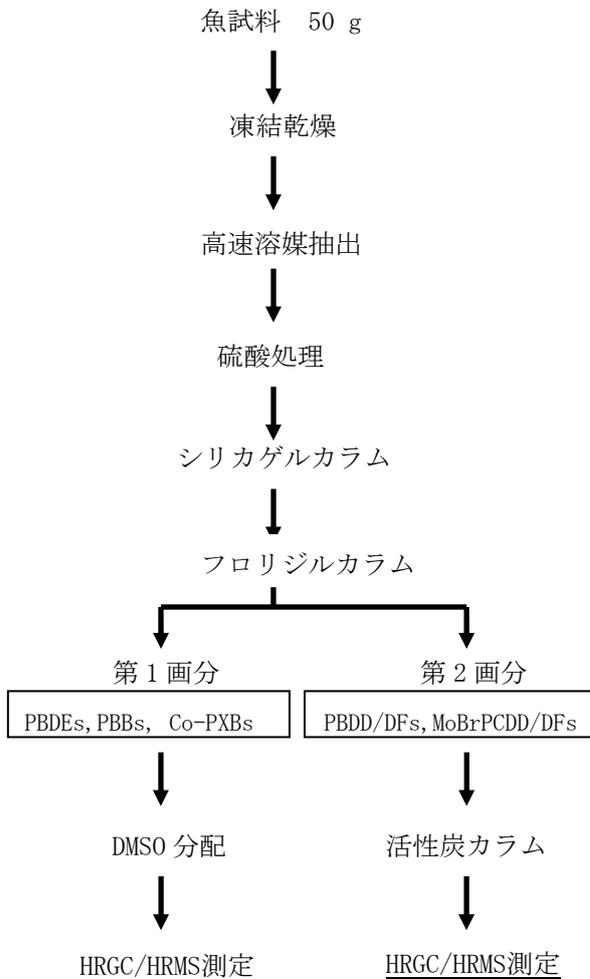


図 1 臭素系化合物の分析フロー

1-2 マーケットバスケット試料の分析

1-2-1 分析試料

国内2地域、関東(埼玉)及び関西(大阪)の機関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次の通りである。

- 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 その他の野菜類、キノコ類、海藻類
- 第9群 酒類、嗜好飲料
- 第10群 魚介類
- 第11群 肉類、卵類
- 第12群 乳、乳製品
- 第13群 調味料

表 10 マーケットバスケット試料の食品群別重量表

(1) 関東地区マーケットバスケット試料

	第 1 群	第 2 群	第 3 群	第 4 群	第 5 群	第 6 群	第 7 群	第 8 群
一日摂取量(g)	332.8	175.4	32.1	11.0	59.6	125.4	100.3	209.1
最終分析試料重量(g)	382.8	228.4	32.1	11.0	59.6	125.4	95.5	210.2
	第 9 群	第 10 群 A	第 10 群 B	第 11 群 A	第 11 群 B	第 12 群 A	第 12 群 B	第 13 群
一日摂取量(g)	540.8	84.8	84.8	111.3	111.3	137.7	137.7	94.5
最終分析試料重量(g)	540.8	80.7	80.8	102.3	93.7	137.7	137.7	94.5

(2) 関西地区マーケットバスケット試料

	第 1 群	第 2 群	第 3 群	第 4 群	第 5 群	第 6 群	第 7 群	第 8 群
一日摂取量(g)	341.4	174.2	35.1	10.6	57.5	120.8	92.8	184.1
最終分析試料重量(g)	581.0	295.7	72.6	10.6	101.0	120.8	82.4	171.8
	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)	616.3	82.2	82.2	121.4	121.4	142.9	142.9	92.9
最終分析試料重量(g)	616.3	78.6	78.3	102.6	111.2	142.9	142.9	92.9

各地域における食品群別の一日摂取量及び最終分析試料重量（試料調製後の重量）を表 10 に示す。

1-2-2 分析方法

各食品群別試料（第 1 群から 13 群）50 g をそれぞれ特注ビーカーに精秤した後、凍結乾燥し、1-1-2～1-1-5 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。試料中の臭素系化合物濃度を定量した後、一日摂取量を算出した。

2 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) の分析

2-1 実験材料

2007 年-2008 年に九州地方（鹿児島）、中部地方（名古屋）、中国・四国地方（瀬戸内海）の鮮魚店から購入した魚介である 12 件、及び 2003 年に東北地方で捕獲された魚介である 4 件の計 16 件を個別食品とした（表 11）。調製方法は、可食部をそれぞれフードプロセッサーで均一化し、分析に供するまで-20℃で保存した。マーケットバスケット試料については、表 10 と同様である。

表 11 HBCDs分析に用いた魚介試料

魚種名	購入（又は捕獲）年	産地等	生育条件	個体数	平均体長 (cm)	平均体重 (g)
スズキ1	2003	東北（仙台湾）	天然	5	49.5	1534
スズキ2	2003	東北（女川湾）	天然	5	52.2	1896
スズキ3	2003	東北（石巻湾）	天然	5	48.8	1524
スズキ4	2003	東北（金華山沖）	天然	5	37.6	680
タイ①	2008	中部（名古屋）	天然	1	42	1250
タイ②	2008	中部（名古屋）	天然	1	43	1300
アナゴ	2008	中部（名古屋）	天然	7	34.6	102
カレイ	2007	中国・四国（瀬戸内）	天然	3	27.6	313
アナゴ	2007	中国・四国（瀬戸内）	天然	9	42.6	120
タイ	2007	中国・四国（瀬戸内）	天然	1	35.1	216
キス	2007	中国・四国（瀬戸内）	天然	10	21.7	89
アジ	2007	九州（鹿児島）	天然	4	32.3	360
サバ	2007	九州（鹿児島）	天然	3	34.1	573
イワシ	2007	九州（鹿児島）	天然	28	16.1	48
エビ	2007	九州（鹿児島）	天然	58	9.3	10
タイ	2007	九州（鹿児島）	天然	2	32.6	664

2-2 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- d_{12} 、アセナフテン- d_{10} 、ピレン- d_{10} 、フェナントレン- d_{12} ）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。

2-3 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工機製 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 13-1）で用いた。

表 13-1 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℃
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 C ₁₂ -HBCDs; 653>79 (定量)、651>79 (確認)

GC/MS 装置

TBBPA 分析には GC/MS (VARIAN 社製 下記の条件 (表 13-2) で用いた。
CP-3800 / QUADRUPOLE MS/MS 1200) を

表 13-2 GC/MS の分析条件

カラム	関東化学社製 ENV-5MS (0.25 mm×30 m, 膜厚 0.25 μ m)
カラム温度	120℃(1 min)→20℃/min→300℃(20 min)
キャリアガス	ヘリウム、1.1 mL/min
注入量	2 μ L
注入口温度	280℃
注入方式	スプリットレス
測定モード	SIM 測定
モニターイオン	Native-TBBPA; 529 (定量)、557 (確認) ¹³ C ₁₂ -TBBPA; 541 (定量)、569 (確認) シリンジスパイク (クリセン-d ₁₂); 240

2-4 分析操作

2-4-1 HBCD s 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)。

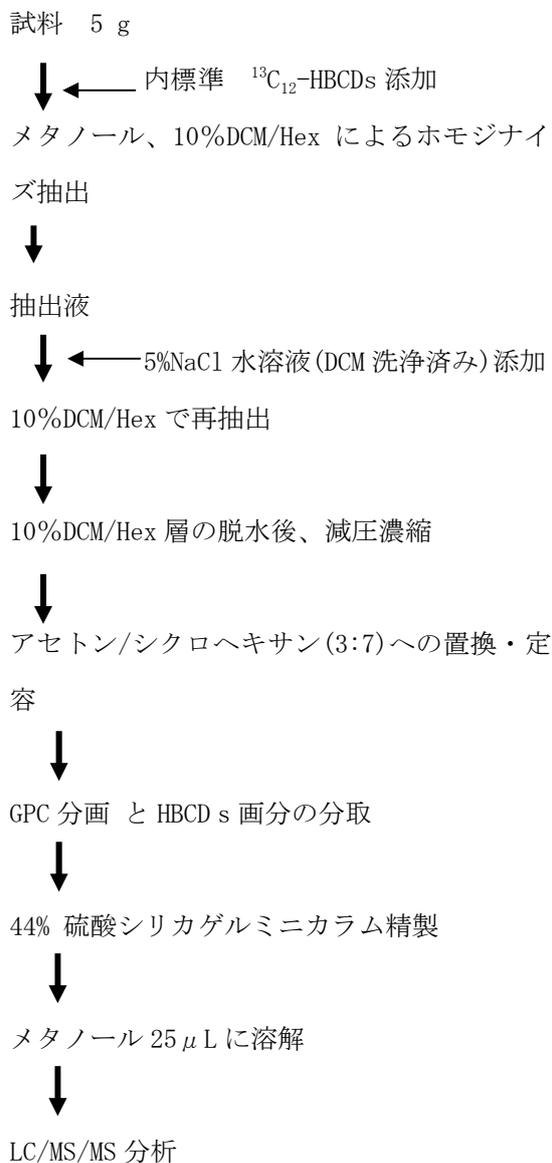


図 2 HBCD s の分析フロー

2-4-2 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)。

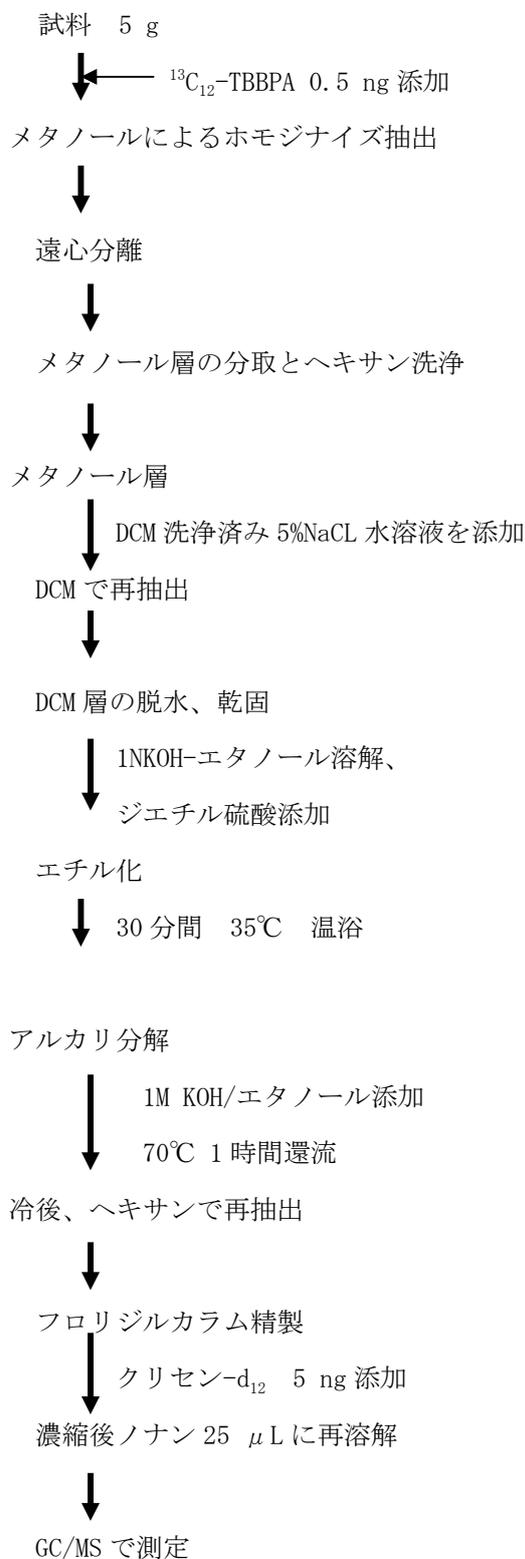


図 3 TBBPA の分析フロー

C. 結果及び考察

1. 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

1-1 魚介類個別試料の分析

国内3地域(名古屋、瀬戸内、鹿児島)で購入した魚介類の分析結果の総括を表14に示す。臭素系ダイオキシン類の分析では7検体中1検体から4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0.016-0.818 ng/g wwであった。PBBsは、7試料中5試料から検出された。Co-PXBsはいずれの魚介類からも検出されなかった。

表15から表17に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昨年度の調査と同様にアナゴから2,3,7,8-TeBDFが検

出されたのみで、検出頻度は低かった。検出された濃度についても、0.09 pg/g ww (0.009 pgTEQ/g ww)と極めて低い濃度であり、摂取しても問題がない程度であると考えられた。

PBDEsは、特に脂肪含量が比較的高いアナゴやタイ②、イワシで多くの異性体が検出され、 Σ PBDEs濃度が高い傾向であった。図4に魚介類中PBDEsの各異性体の比率を示す。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。タイ③及びエビでは他の試料と比べて10臭素化体の割合が高かった。

PBBsはエビ、カレイ以外の魚介類5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、5臭素化体の#101、6臭素化体の#155と#153であった。また、 Σ PBBs濃度は脂肪含量が比較的高いアナゴやタイ②、イワシで高い傾向であった。図5に魚介類中PBBsの異性体比を示す。検出頻度が最も高かったのは6臭素化体

表14 魚介類試料(7試料)の分析結果 総括表

	タイ①	タイ②	タイ③	アナゴ	イワシ	エビ	カレイ
脂肪含量 (%)	0.48	2.77	0.19	11.8	1.73	0.12	1.10
臭素系ダイオキシン類 (pgTEQ/g ww)*	ND	ND	ND	0.009	ND	ND	ND
Σ PBDEs ng/g ww	0.100	0.247	0.016	0.818	0.167	0.033	0.044
Σ PBB pg/g ww	0.230	0.813	0.105	2.24	0.827	ND	ND
Σ Co-PXB pg/g ww	ND						

*暫定的に塩素化ダイオキシン類のTEFを用いて算出した

表 15 魚介類 (7 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	タイ③	アナゴ	イワシ	エビ	カレイ
2,3,7,8-TeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OcBDD	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	ND	ND	ND	0.09	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/DFs		ND	ND	ND	0.09	ND	ND	ND
3-Br-2,7,8-CDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,7,8-CDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,6,7,8,9-CDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,6,7,8,9-CDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-CDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBrPCDD/DFs		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PBDD/DFs+MoBrPCDD/DFs		ND	ND	ND	0.09	ND	ND	ND
Total TEQ* pgTEQ/g ww		0	0	0	0.009	0	0	0

*暫定的に塩素化ダイオキシン類の TEF を用いて算出した値

表 16 魚介類中の PBDEs 濃度 (pg/g ww)

	検出下限値	タイ①	タイ②	タイ③	アナゴ	イワシ	エビ	カレイ
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.1	0.371	0.785	ND	0.820	1.12	ND	0.358
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.1	9.51	25.2	0.282	54.4	11.6	0.185	5.43
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1	0.708	3.56	0.304	53.5	25.6	ND	4.17
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	0.1	ND	ND	ND	0.109	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.1	41.3	107	1.46	162	47.9	0.734	13.6
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.1	4.24	4.06	0.175	10.1	5.20	ND	2.02
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.1	0.363	0.795	ND	1.18	0.473	ND	0.219
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	0.1	10.3	25.3	0.970	33.2	13.3	ND	1.64
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.1	0.761	2.55	ND	14.7	3.96	ND	0.614
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.1	0.380	1.96	0.127	38.6	5.23	0.315	1.73
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.1	1.74	3.64	0.131	12.0	0.930	ND	0.244
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.1	15.6	28.7	1.54	159	16.4	0.596	2.78
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.1	0.262	1.32	ND	56.8	4.63	0.612	1.26
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	0.1	ND	ND	ND	0.418	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	0.1	0.546	0.679	ND	6.49	0.771	ND	0.232
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	0.1	0.120	0.751	ND	6.13	0.277	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	0.1	0.158	0.347	ND	7.69	0.461	0.120	0.284
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE (#191)	0.1	ND	ND	ND	0.509	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE (#197)	0.2	ND	0.554	ND	4.67	0.355	ND	0.114
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE (#196)	0.2	ND	0.106	ND	0.412	0.104	0.134	ND
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	0.5	0.546	1.19	0.472	3.35	0.934	1.42	0.467
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	0.5	0.607	0.950	0.282	2.85	1.27	1.28	0.329
DeBDE (#209)	1	12.8	37.7	10.1	189	26.6	27.8	8.97
Total PBDEs		100	247	15.8	818	167	33.2	44.5

表 17 魚介類中の PBBs 及び PXBs 濃度 (pg/g ww)

	検出下限 値	タイ①	タイ②	タイ③	アナゴ	イワシ	エビ	カレイ	
P B B	2,2',5'-TriBB (#18)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	2,4,6'-TriBB (#30)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	2,3',5'-TriBB(#26)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	2,4',5'-TriBB (#31)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	2,2',5,6'-TeBB (#53)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	2,2',5,5'-TeBB (#52)	0.1	ND	0.202	ND	1.01	0.185	ND	ND
	2,2',4,5'-TeBB (#49)	0.1	ND	ND	ND	0.159	0.164	ND	ND
	3,3',5,5'-TeBB (#80)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3,3',4,4'-TeBB (#77)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,5',6'-PeBB (#103)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,5,5'-PeBB (#101)	0.1	ND	ND	ND	ND	0.208	ND	ND
	2,2',4,4',6,6'-HxBB (#155)	0.1	0.230	0.611	0.105	0.720	0.270	ND	ND
	2,2',4,4',5,5'-HxBB (#153)	0.1	ND	ND	ND	0.345	ND	ND	ND
	3,3',4,4',5,5'-HxBB (#169)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,4,4',5,5'-HpBB (#180)	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,3',4,4',5,5'-OcBB (#194)	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBB (#206)	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DeBB (#209)	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Total PBBs		0.230	0.813	0.105	2.24	0.827	ND	ND	
P X B	4'-Br-2,3',4,5'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	4'-Br-2,3,3',4'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	4'-Br-3,3',4,5'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	4'-Br-2,3,3',4,5'-PeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	4'-Br-3,3',4,5,5'-PeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	3',4',5'-Br-3,4'-DiCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Total PXBs		ND	ND	ND	ND	ND	ND	

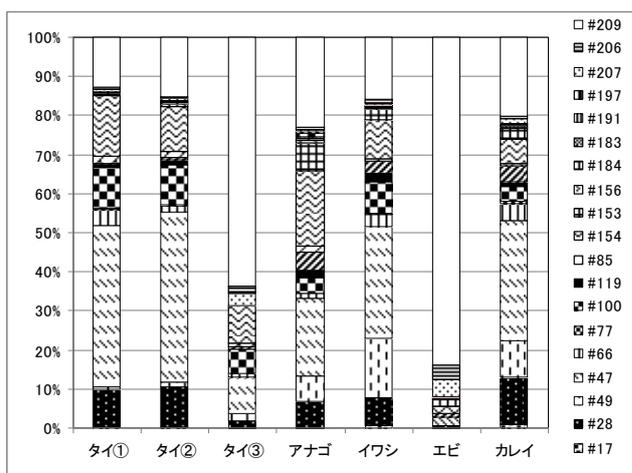


図 4 魚介類中 PBDEs の異性体比

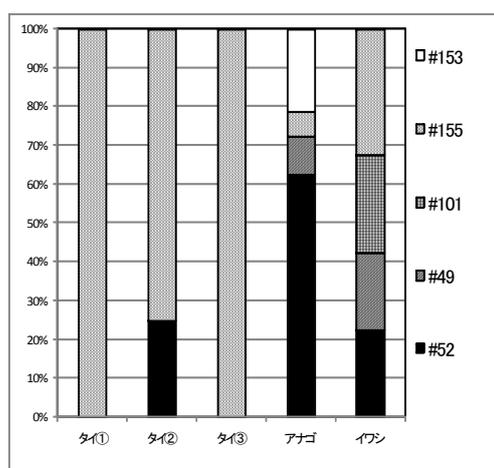


図 5 魚介類中 PBBs の異性体比

(#155)で、続いて4臭素化体(#52)であった。これらは昨年度の魚介類の調査においても検出頻度が高かった異性体であり、高臭素化体を主成分とする難燃剤の分解物ではないかと考えられた。

興味深いことに、今回の魚介類の調査においても、昨年度と同様に比較的脂肪含量が高い魚介類からPBDEs及びPBBs濃度が高い濃度で検出される傾向が見られた。臭素化ダイオキシン類は1検体からのみ検出されたが、Co-PXBsは検出されなかった。今後、さらに個別試料について調査を行い、脂肪含量との相関や、異性体比等の解析を行っていききたい。

1-2 マーケットバスケット試料の分析

本年度は関東(埼玉)と関西(大阪)の2地域について、マーケットバスケット方式による摂取量調査を行った。2地域の機関で調製された第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、各食品群中の濃度を定量した後、当該地域における各食品群の一日あたりの食事量からこれらの臭素系化合物一日摂取量を算出した。

表18に今回分析した2地域における臭素系ダイオキシン類及びその関連化合物(PBDEs、PBBs、Co-PXBs)の一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一日摂取量は、不検出の異性体濃度を0(ND=0)とした場

合、関東地区が0.00145 pgTEQ/kg/日、関西地区が0 pgTEQ/kg/日、平均0.00073 pgTEQ/kg/日であった。不検出の異性体を検出下限値の1/2(ND=1/2LOD)として一日摂取量を算出した場合は関東地区が1.46 pgTEQ/kg/日、関西地区が1.72 pgTEQ/kg/日、平均1.59 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関東地区における平均摂取量は1.38 pgTEQ/kg/日、関西地区は0.98 pgTEQ/kg/日であり、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、我が国の耐容一日摂取量(TDI)の4 pgTEQ/kg/日を下回ると推察された。

PBDEsの一日摂取量はND=0とした場合、関東地区が3.21 ng/kg/日、関西地区が2.74 ng/kg/日、平均2.98 ng/kg/日であった。ND=1/2LODとした場合は、関東地区が3.25 ng/kg/日、関西地区が2.80 ng/kg/日、平均3.03 ng/kg/日であった。平成18年度の摂取量調査⁵⁾では、5地域の平均値が2.09 ng/kg/日(ND=1/2LODの場合は2.14 ng/kg/日)であったことから、2年前のデータと比較すると、今回の調査結果は1.5倍ほど高い値であった。Darnerudらの報告⁶⁾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⁷⁾。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 の一日摂取量は ND=0 とした場合、関東地区が 0.00755 ng/kg/日、関西地区が 0.00337 ng/kg/日、平均 0.00546 ng/kg/日であった。ND=1/2LOD とした場合は、関東地区が 0.0593 ng/kg/日、関西地区が 0.0647 ng/kg/日、平均 0.0620 ng/kg/日であった。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⁷⁾。また、環境保健クライテリア⁸⁾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 $0.15 \mu\text{g/kg/日}$ が提案されている。これらのレベルと比較すると、PBBs の現在の一日摂取量は極めて低いと考えられた。

一方、Co-PXBs は 2 地域ともいずれの異性体も検出されなかったため、一日摂取量は ND=0 とした場合は 0 であった。ND=1/2LOD とした場合は、関東地区が 0.00629 ng/kg/日、関西地区が 0.00742 ng/kg/日、平均 0.00686 ng/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 を用いて TEQ 濃度を算出した場合、平均 0.24 pgTEQ/kg/日となった。この値は耐容一日摂取量 (TDI) の 4 pg/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、耐容一日摂取量 (TDI) の 4 pg/kg/

日を下回ると考えられた。

表 19 から表 21 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、関東地区の第 4 群（油脂類）の試料から 7 臭素化ジベンゾフランが検出されたのみであった。摂取量にすると 0.073 pgTEQ/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。高く、続いて 9 群（酒類、嗜好飲料）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、第 11 群（肉・卵類）であり、摂取量における寄与率は第 10 群からが 80%以上と極めて高く、検出された異性体数も最も多かった。異性体別の特徴として、第 11 群の試料から #153（6 臭素化体）が、第 4 群の試料から #209 が検出されたことが興味深いことであり、今後さらに調査していきたいと考えている。

2. 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) の分析

2-1 HBCDs 分析法の検討

HBCDs の様々な食品全般に適用できる標準的な分析法の開発のために、抽出と精製について検討した。

2-1-1 抽出法の検討

抽出には、メタノール、10% DCM/Hex 混液の有機溶媒に浸漬させてホモジナイ

表 18 2 地域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

(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	体重 50kg と 仮定した場合
	一日食事量(g)	332.8	175.4	32.1	11.0	59.6	125.4	100.3	209.1	540.8	84.8	111.3	137.7	94.5	2015	
臭素系ダイオキシン類	ND=0	0	0	0	0.073	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.073	0.00145 pgTEQ/kg/日
	pgTEQ/day	ND=1/2LOD	13.3	7.9	1.1	0.4	2.1	4.4	3.3	7.3	18.8	2.8	3.4	4.8	3.3	73.0
Total PBDEs	ND=0	5.35	3.11	0.399	19.0	1.50	5.76	0.872	20.7	31.5	43.4	19.4	3.24	6.30	161	3.21 ng/kg/日
	ng/day	ND=1/2LOD	5.75	3.39	0.431	19.0	1.54	5.88	0.997	20.8	32.0	43.5	19.5	3.33	162	3.25 ng/kg/日
Total PBBs	ND=0	0	0	0	0.013	0	0	0	0	0	0.327	0.038	0	0	0.378	0.00755 ng/kg/日
	ng/day	ND=1/2LOD	0.479	0.286	0.040	0.023	0.075	0.157	0.119	0.263	0.676	0.404	0.155	0.172	0.118	2.97
Total Co-PXBs	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ng/kg/日
	ng/day	ND=1/2LOD	0.057	0.034	0.005	0.002	0.009	0.019	0.014	0.032	0.081	0.012	0.015	0.021	0.014	0.315

(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	体重 50kg と 仮定した場合
	一日食事量(g)	341.4	174.2	35.1	10.6	57.5	120.8	92.8	184.1	616.3	82.2	121.4	142.9	92.9	2072	
臭素系ダイオキシン類	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 pgTEQ/kg/日
	pgTEQ/day	ND=1/2LOD	20.2	10.3	2.5	0.4	3.5	4.2	2.9	6.0	21.4	2.7	3.7	5.0	3.2	86.1
Total PBDEs	ND=0	11.9	0.796	2.14	11.8	4.27	4.14	2.31	1.87	3.01	64.5	8.91	11.9	9.35	137	2.74 ng/kg/日
	ng/day	ND=1/2LOD	12.7	1.24	2.20	11.8	4.33	4.32	2.35	2.10	3.99	64.5	8.95	12.0	9.44	140
Total PBBs	ND=0	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.141	0.020	0.000	0.000	0.169	0.00337 ng/kg/日
	ng/day	ND=1/2LOD	0.726	0.370	0.091	0.018	0.126	0.151	0.103	0.215	0.770	0.220	0.148	0.179	0.116	3.23
Total Co-PXBs	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ng/kg/日
	ng/day	ND=1/2LOD	0.087	0.044	0.011	0.002	0.015	0.018	0.012	0.026	0.092	0.012	0.016	0.021	0.014	0.371

表 19 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（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		
2,3,7,8-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	—	—	—	7.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.3
Total PBDD/DFs	—	—	—	7.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.3
3-Br-2,7,8-TriCDF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-Br-3,7,8-TriCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Br-2,3,7,8-TeCDF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Br-2,3,7,8-TeCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-Br-3,6,7,8,9-PeCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total MoBrPCDD/DFs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PBDD/DFs + MoBrPCDD/DFs pg/日	—	—	—	7.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.3
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0.073	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.073
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	13.3	7.9	1.1	0.4	2.1	4.4	3.3	7.3	18.8	2.8	2.8	3.6	3.3	4.8	4.8	3.3	73.0

— : 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		
2,3,7,8-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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total PBDD/DFs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/日	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/日	20.2	10.3	2.5	0.4	3.5	4.2	2.9	6.0	21.4	2.7	2.7	3.6	3.9	5.0	5.0	3.2	86.1

— : 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 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	—	—	0.208	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	0.115	0.040	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	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	0.315	

— : 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		
PBBS	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	-	-	-	-	-
	2,2',4,5'-TeBB(#49)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.028	0.027	-	-	-	-	-
	3,3',5,5'-TeBB(#80)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.020	0.016	-	-	-	-	-
	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	-	-	-	-	-
	2,2',4,4',5,5'-HxBB(#153)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.032	0.034	0.021	0.018	-	-	-
	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Total PBBS (ND=0)	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-	0.132	0.150	0.021	0.018	-	-	-	
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	
PXBS	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

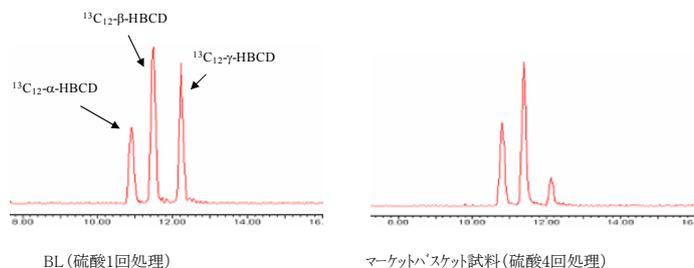


図 6 硫酸処理回数と LC/MS/MS クロマトグラム

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

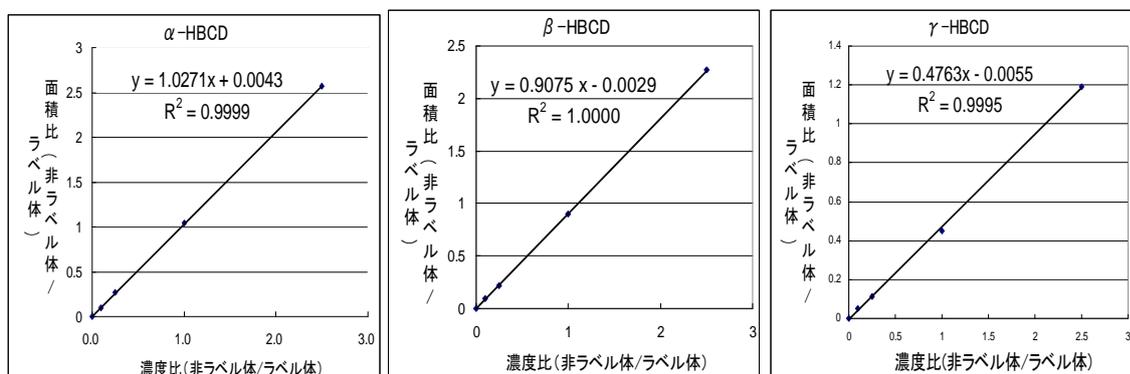


図7 HBCDs 検量線

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)。

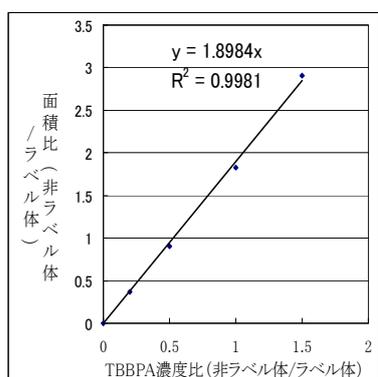


図8 TBBPA 検量線

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 0.4ng/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 HBCD s 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

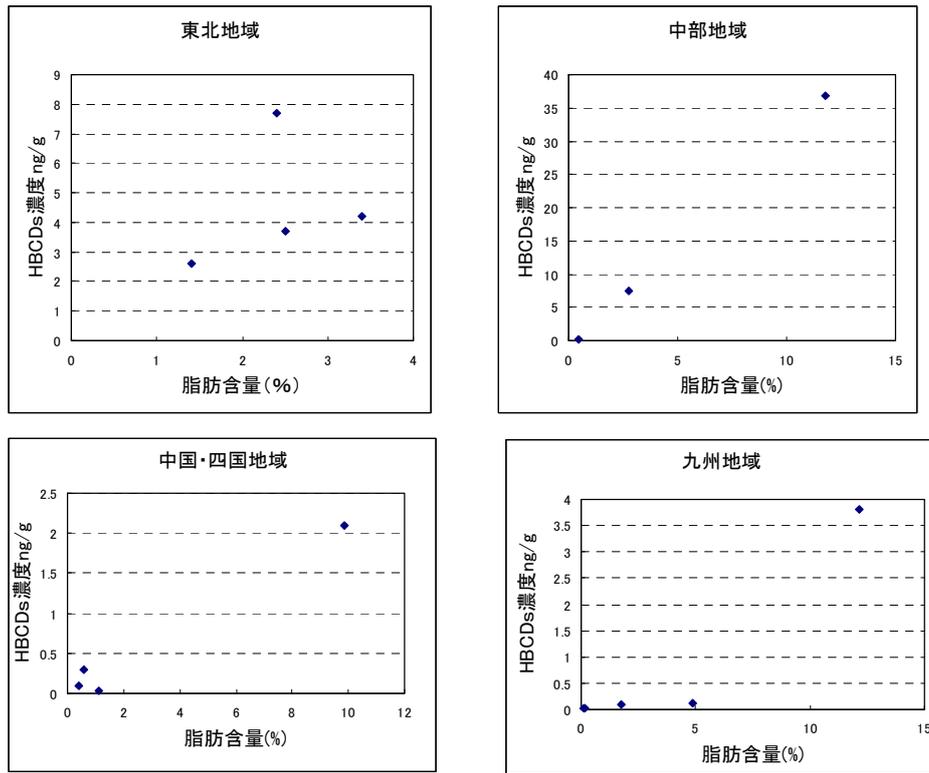


図9 HBCDsと脂肪含量の相関(地域別)

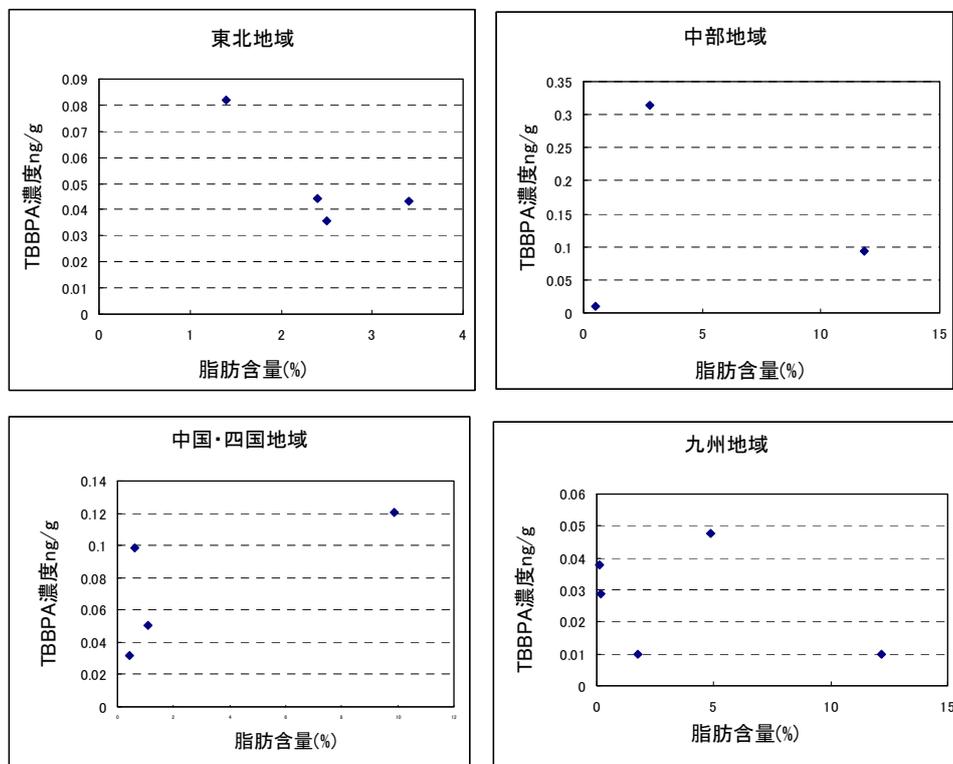


図10 TBBPA濃度と脂肪含量の相関(地域別)

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 基礎となつ 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 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 基礎となつ 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 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	2007年度		
	試料調製時基礎となったの食品摂取量(g/日)	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	2007年度		
	試料調製時基礎となったの食品摂取量(g/日)	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., 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.
- 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.