

目 次

I. 総括研究報告

食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質の汚染実態の
解明に関する研究

----- 1

中川礼子

II. 分担研究報告

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
に関する研究

----- 6

中川礼子

臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の分析法の開発
に関する研究

----- 48

堀 就英

総括研究報告書

食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質の
汚染実態の解明に関する研究

主任研究者 中川礼子

(福岡県保健環境研究所)

厚生労働科学研究費補助金（食品・化学物質安全総合研究事業）
総括研究報告書

食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質の汚染実態の解明に関する研究
（平成14年度）

主任研究者 中川礼子 福岡県保健環境研究所 生活化学課長

研究要旨 食品中臭素化ダイオキシン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、次の研究を実施した。

(1)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

(2)臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の分析法の開発

(1)では、12種類の個別食品に加え、3日分の陰膳試料、トータルダイエツト食品群（魚の10群、卵・肉群の11群、乳及び乳製品の12群の3群各2試料計6試料）について、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を実施した。臭素化ダイオキシン類は全試料とも検出下限値未満であったが、臭素化ジフェニルエーテルについては#47、#49、#100、#99、#153、#154等数種の異性体を検出した。1例ではあるが陰膳試料の分析結果と毒性に関する文献値から、1日摂取量の毒性評価を試みた。その結果は現在設定されている耐容1日摂取量を大きく下回る数値であった。

(2)では、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高感度分析の開発について大量注入法の導入を昨年度に続き検討した。また、分析の迅速化や省溶媒効果のある簡易ミニカラムの導入についても検討した。その結果、若干の更なる検討を要することが明らかとなった。

分担研究者

堀 就英

（福岡県保健環境研究所 主任技師）

研究協力者

芦塚由紀

（福岡県保健環境研究所 主任技師）

飛石和大

（福岡県保健環境研究所 主任技師）

飯田隆雄

（福岡県保健環境研究所 保健科学部長）

A. 研究目的

平成11年に成立したダイオキシン類対策特別措置法は臭素化ダイオキシンに関する調査研究の推進を掲げており、早急に臭

素化ダイオキシンの汚染実態を明らかにする必要がある。我々は、これまでの分析法よりも高感度に分析が可能な方法を確立し、実際の個別食品中の臭素化ダイオキシンの汚染濃度や、それによるヒトへの曝露量を明らかにすることを目的とする。なお前年度（平成13年度）では、以下のことが明らかとなっている。

1. 高分解ガスクロマトグラフおよび高分解質量分析計上での測定感度として、S/N比>10で、4臭素化体の2,3,7,8-TeBDD及び2,3,7,8-TeBDFが0.05pg、5臭素化体の1,2,3,7,8-PeBDD、2,3,4,7,8-PeBDF及び1,2,3,7,8-PeBDFが0.05pg、1,2,3,4,7,8-HxBDD/1,2,3,6,7,8-HxBDD、1,2,3,7,8,9-

HxBDD、及び 1,2,3,4,7,8-HxBDF が 0.5pg であった。本研究において実施した魚試料（サンプル量 100g としたとき）での分析感度はこれまで文献（1990）で見られるものよりも 10 倍程度上昇した。

2. 大量注入法を検討した結果、4 臭素化体についてサンプル単位重量あたりさらに数倍高感度が得られることがわかった。

3. 分析工程における脱脂法及びカラムクロマトグラフィーでの検討を行い、実際の個別食品（いか、かに、さば）について調査を実施した。その結果、いずれからもブランク値を超える PBDDs、PBDFs は検出されなかった（回収率 61～90%）。

4. 分析工程の改善法として、抽出に用いる溶媒の量を削減できる高速溶媒抽出法を検討した結果、食品中 PBDDs / PBDFs 分析へ適用が十分可能であることが示された。

B. 研究方法

分担研究 1

12 種類の個別食品に加え、3 日分の陰膳試料、トータルダイエット食品群（魚の 10 群、卵・肉群の 11 群、乳及び乳製品の 12 群の 3 群各 2 試料計 6 試料）について、臭素化ダイオキシン類（PBDDs/PBDFs）及び臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）の分析を実施した。陰膳試料の分析結果を基に 1 日摂取量を算出した。

分担研究 2

PBDDs/PBDFs 及び PBDEs の高感度分析の開発について大量注入法の導入を昨年度に続き検討した。また、分析の迅速化や省溶媒効果のある簡易ミニカラムの導入についても検討した。

（倫理面への配慮）

本研究を実施する実験室及び測定室は、ISO14001 の認証を受けており、研究者自身の安全は勿論、研究所周辺への汚染防止

などに十分な配慮をしているため、倫理上の問題はないと考えられる。

C. 結果と考察

分担研究 1

1. 機器分析上における PBDDs/PBDFs 検出下限値の低減化の検討

通常の注入法での分離及び感度を 3 種類のカラムについて検討した。その結果、2 種類のカラムで、4 臭素化体は塩素化ダイオキシン類と同じ検出限界値 0.01pg/g にすることが可能であり、5,6 臭素化体は塩素化ダイオキシン類の約 2 倍の検出限界値（それぞれ 0.02、0.05pg/g）にすることが可能である。このことにより、臭素化ダイオキシンによるヒト暴露の評価がより正確に実施可能になったと考える。

2. 個別食品（魚）における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 分析

いずれの試料も PBDDs/PBDFs は不検出であった。一方、PBDEs では総濃度では最大はサバで、547pg/g、最小はカワハギの ND であった。検出された PBDE は 4 臭素化体では 2,2',4,4'-TeBDE (#47)、2,2',4,5'-TeBDE (#49)、2,3',4,4'-TeBDE (#66)、5 臭素化体では 2,2',4,4',6-PeBDE (#100)、2,2',4,4',5-PeBDE (#99)、6 臭素化体では 2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154) が高頻度に検出され、特に、#47 がサバ、タイ及びアジの 3 試料から、100pg/g を超える濃度で検出され、その寄与率はイサキ、カワハギを除くと 30~68 % であった。次に高いものとして、#49、#100 及び #154 が 100pg/g に近い高い濃度で検出された。

3. 陰膳試料における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 分析

陰膳試料では一人の 3 日分の陰膳試料について分析を実施した。いずれの試料も PBDDs/PBDFs は不検出であった。一方、PBDE については、いずれの陰膳試料から

も数種の異性体が検出され、PBDE 総濃度は 12.0~24.7pg/g であり、#47、#99 及び#100 の寄与率がそれぞれ 30%、27%及び 16%と大きかった。その他、#49、#153、#154、#183、# 66 が 10%未満の寄与率で検出された。

4. トータルダイエット食品群（10、11 及び 12 群）試料における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 分析

いずれの食品群も PBDDs/PBDFs は不検出であった。一方、PBDE は、12 群からは検出されなかったが、10 群及び 11 群の食品群に検出され、特に 10 群の総濃度は 670 ~ 1,380pg/g と高かった。また、10 群では#47 及び#99 の寄与率がそれぞれ平均 46%、19%であった。その他、#49、#100、#154、# 66、#153 が 10%未満の寄与率で検出された。

5. ヒトの PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 摂取量の算出

1 名の陰膳試料ではあるが、次の条件の下に PBDDs/PBDFs 及び PBDEs のヒトの毒性評価量としての摂取量を算出した。

1) PBDDs/PBDFs の ND は 0 とするか、または LOD（検出下限値）の 1/2 値に TEF を乗じて計算した。

2) 今回用いる TEF は PBDDs/PBDFs については塩素系ダイオキシン類に準じた。

また、PBDEs では PBDE#100 に 0.00024、#153 に 0.00048 の係数（Chen ら¹⁾による AhR に対する相対結合親和性 RBA）を用いた。

今回の試料では、(PBDDs + PBDFs)、及び (PBDDs + PBDFs + PBDE) の 1 日摂取量は毒性評価で換算すると、ND=0 とした場合は平均 0.02pg-TEQ/kg/日、ND=検出下限値の 1/2 とした場合は、平均 0.14pg-TEQ/kg/日となった。この値は現在国が設定している耐容 1 日摂取量 TDI（4pg-TEQ/kg/日）を下回っており、問題になる値ではないと考えられた。

分担研究 2

1. 大量注入法を導入した高分解能 GC/MS による PBDDs/PBDFs 及び PBDEs の測定条件の検討

4 臭素化体の PBDDs/PBDFs では、通常注入に比べ 5 倍以上の S/N 比の向上が見られた。今後の課題として、安定した感度を得られるよう、最適化の検討を要することも明らかとなった。PBDEs についても同様であった。

2. 簡易ミニカラムの導入の検討

リバーシブルカーボンカラムを用いた精製法の検討では、通常の活性炭カラムで使用する溶媒量の 1/4 ~ 1/6 量で、90%以上の PBDDs/PBDFs の回収が得られたが、PBDEs との分離が困難であり、溶出溶媒について、さらに検討する必要がある。

D. 結論

12 種類の個別食品に加え、3 日分の陰膳試料、トータルダイエット食品群（魚の 10 群、卵・肉群の 11 群、乳及び乳製品の 12 群の 3 群各 2 試料計 6 試料）について、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を実施した。臭素化ダイオキシン類は全試料とも検出下限値未満であったが、臭素化ジフェニルエーテルについては#47、#49、#100、#99、#153、#154 等数種の異性体を検出した。1 例ではあるが陰膳試料の分析結果と毒性に関する文献値から、1 日摂取量の毒性評価を試みた。その結果は現在設定されている耐容 1 日摂取量を大きく下回る数値であった。

高感度分析法の開発では、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大量注入法の導入を昨年度に続き検討した。また、分析の迅速化や省溶媒効果のある簡易ミニカラムの導入についても検討した。その結果、若干の更なる検討を要することが明らかとなった。

E. 健康危険情報

特になし

F. 研究発表

1.論文発表

なし

2. 学会・協議会発表

芦塚由紀、中川礼子、堀 就英、飛石和
大、飯田隆雄：食品中の臭素化ダイオキシ
ン類分析法の開発、第 11 回環境化学討論
会、pp310-311,2002.

中川礼子、芦塚由紀、堀 就英、飛石和
大、飯田隆雄：魚中臭素化ダイオキシ
ン類分析法について、第 28 回九州衛生環境技
術協議会、pp11-12,2002

芦塚由紀、中川礼子、飛石和大、堀 就
英、飯田隆雄：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分析、第 39
回全国衛生化学技術協議会年会 pp42-43,
2002.

G. 文献

1) Chen, G., Konstantinov, A. D., Chittim,
B. G., Joice, E. M., Bols, N. C., and
Bunce, N. J.: Synthesis of Polybrominated
Diphenyl Ethers and Their Capacity to Induce
CYP1A by the Ah Receptor Mediated
Pathway. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3749-3756,
2001.

分担研究報告書

食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質汚染
調査に関する研究

分担研究者 中川礼子

(福岡県保健環境研究所)

厚生労働科学研究費補助金（食品・化学物質安全総合研究事業）
分担研究報告書

食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の汚染実態の解明に関する研究
分担研究課題 食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物汚染調査に関する研究

主任研究者 中川礼子 福岡県保健環境研究所

研究要旨 食物連鎖を通じた人体影響を推定し、そのリスク軽減のために臭素化ダイオキシン類の食品中の汚染実態を明らかにすることが必要である。14年度は、(1)実際の食品（魚）試料の HRGC/HRMS 通常注入測定時の臭素化ダイオキシン類の感度を 3 種類のキャピラリーカラムで検討した。4 臭素化体は塩素化ダイオキシン類と同じ検出限界値にすることが可能であること、5,6 臭素化体は塩素化ダイオキシン類の 2 倍の検出限界値にまで近づけられることがわかった。(2)食品の臭素化ダイオキシン及びその関連化合物汚染調査では 12 種類の個別食品に加え、3 日分の陰膳試料、トータルダイエット食品群（魚の 10 群、卵・肉群の 11 群、乳及び乳製品の 12 群の 3 群各 2 試料計 6 試料）について実施した。臭素化ダイオキシン類は検出下限値未満であったが、臭素化ジフェニルエーテルについては#47、#49、#100、#99、#153、#154 等数種の異性体を検出した。1例ではあるが陰膳試料の分析結果と毒性に関する文献値から、1日摂取量の毒性評価を試みた。その結果は現在設定されている耐容1日摂取量を大きく下回る数値であったが、この傾向を確定するためには例数を増やし継続して調査する必要がある。

分担研究者
中川礼子
(福岡県保健環境研究所 生活化学課長)
研究協力者
芦塚由紀
(福岡県保健環境研究所 主任技師)
飛石和大
(福岡県保健環境研究所 主任技師)
飯田隆雄
(福岡県保健環境研究所 保健科学部長)

焼によって人工的に生成する。その生成率は塩素化ダイオキシンよりも低いと報告されているが、塩素が臭素に置き替わっているだけで、その 2,3,7,8-位異性体の数も PBDDs が 7、PBDFs が 10 と同じであり、毒性も塩素系ダイオキシンとほぼ同じとされている。最近の国内で実施された一部の臭素化ダイオキシン類の調査結果から判断すると、塩素系ダイオキシンほどの汚染があるとは思われないが、平成 11 年に成立したダイオキシン類対策特別措置法は臭素化ダイオキシンに関する調査研究の推進を掲げており、早急に臭素化ダイオキシンの汚染実態を明らかにする必要がある。

A. 研究目的

臭素化ダイオキシンは塩素化ダイオキシンと同様に臭素を含むプラスチック剤の燃

我々は研究初年度である平成 13 年度において、

1. PBDDs/PBDFs の高分解ガスクロマトグラフおよび高分解質量分析計での測定感度として、S/N 比>10 で、4 臭素化体の 2,3,7,8-TeBDD 及び 2,3,7,8-TeBDF が 0.05pg、5 臭素化体の 1,2,3,7,8-PeBDD、2,3,4,7,8-PeBDF 及び 1,2,3,7,8-PeBDF が 0.05pg、1,2,3,4,7,8-HxBDD/ 1,2,3,6,7,8-HxBDD、1,2,3,7,8,9-HxBDD、及び 1,2,3,4,7,8-HxBDF が 0.5pg を得、本研究において実施した魚試料（サンプル量 100g としたとき）での分析感度はこれまで文献（1990）で見られるものよりも 10 倍程度上昇した。

2. 大量注入法(SCLV 法)では、サンプル単位重量あたりではさらに高感度が得られることがわかった。

3. 分析工程における脱脂法及びカラムクロマトグラフィーでの検討を行い、実際の個別食品（いか、かに、さば）について調査を実施した。その結果、いずれからもブランク値を超える PBDDs、PBDFs は検出されなかった（回収率 61～90%）。

第 2 年度である平成 14 年度は、計画に掲げたように、

1. 関連臭素化合物として臭素化ダイオキシンの発生源と考えられる難燃剤・臭素化ジフェニルエーテルの、同じ食品試料からの分離定量を試みた。

2. 食品試料としては、より汚染実態を明らかにする目的で初年度の個別食品に加えて、3 日分の陰膳試料、トータルダイエツト食品群（魚の 10 群、卵・肉群の 11 群、乳及び乳製品の 12 群）、を用い、対象を拡げた。

B. 研究方法

1. 実験材料

1-1 個別食品の調製

コイチ、タチウオ、サバ（H13 購入）、ア

ゲマキ、アジ、イサキ、イワシ、カワハギ、サバ、サンマ、タイ、ヤズを各 1 試料、計 12 試料分析対象として用いた（表 1）。コイチ、タチウオは関西沖で採取されたものであり、他は福岡近郊のスーパーで購入した。試料は皮を除く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。

1-2 陰膳試料の調製

平成 14 年 9 月に採取した一人 1 日 3 食を半固形と液状に分けて各々集め、半固形物は採取後すぐにフードプロセッサーで均一化した。これを 3 日分採取した。半固形及び液状試料とも、分析に供するまで、-20℃で保存した。その内訳は表 2 に示したとおりである。

1-3 トータルダイエツト試料の調製

国の国民栄養調査及び県が実施した栄養調査結果をもとに、福岡県（北九州ブロック）のトータルダイエツト食の第 10 群（魚介類）を、異なる食材で 2 試料調製した。第 11 群（肉・卵類）及び第 12 群（乳類）についても同様に各々 2 試料ずつ調製した。その調製内容については表 3-1～3-2 に示した。調製した均一化試料は分析に供するまで、-20℃で保存した。

2 カラムクロマトグラフィー

2-1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー：130℃、3 時間活性化したシリカゲル（Wako S-1）2g を、内径 15mm、長さ 400mm のカラムに乾式充填し、さらに無水硫酸ナトリウムを 10mm 積層した。これにヘキサン 100mL を流下しコンディショニングした。

2-2 フロリジルカラムクロマトグラフィー：130℃、3 時間活性化したフロリジルに 1%のヘキサン洗浄水を加えてコンディショニングした。この 5g を内径 15mm のカラムに乾式充填し、さらに無水硫酸ナトリウ

ム 10mm を積層した。

2-3 活性炭カラムクロマトグラフィー：内径 8mm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2g、活性炭（トルエン 1 時間還流を溶媒を交換して 3 回繰り返し洗浄したナカライテスク社製活性炭を無水硫酸ナトリウムに対して 0.1% になるように混合したもの）2g、さらに無水硫酸ナトリウム 2g を積層した。

3. 臭素化ダイオキシン及び臭素化ジフェニルエーテル標準品及び標準溶液の調製

臭素化ダイオキシン標準品は表 3 に掲げる 15 標準品を和光純薬（株）から購入し、それぞれの標準原液 100ng/mL 溶液を調製した。さらに検量線作成用標準混合原液として 20ng/mL を調製した。いずれの標準液も褐色のエーテル瓶に入れ、使用時まで、冷蔵保存した。クリーンアップスパイク溶液として、¹³C ラベル化臭素化ダイオキシン類 5ng/mL ノナン溶液を作成した。また、シリンジスパイクとして 25ng/mL の ¹³C₁₂-OCDD を用いた。

臭素化ジフェニルエーテル標準品は関東化学（株）より Wellington Laboratories 社製 シリンジスパイクとして ¹³C₁₂-22'344'6-HxBDE を、また、クリーンアップスパイクとして 8 種混合の MBDE-MXC（表 4）を購入し、各々 5ng/mL ノナン溶液を作成した。なお、検量線用標準液は Wellington Laboratories 社のご厚意ある提供を受けた。

3. 機器及び装置

3-1 PBDDs 及び PBDFs の測定

測定機器

高分解質量分析計 (HRMS)：Micromass 社製 Autospec ULTIMA、分解能：10000 以上、イオン源温度：270 °C

高分解ガスクロマトグラフ (HRGC) ガスクロマトグラフ：Hewlett Packard 社製

HP6890

カラム①：J&W 社製 DB-5 0.25mmi.d. x 30 m、膜厚 0.1 μ m

注入方法：スプリットレス

注入口温度：240 °C

昇温条件：130 °C ~ 20 °C /min ~ 240 °C ~ 5 °C/min ~ 320 °C (7.5min)

カラム②：Restex 社製 Rtx-500 0.25mmi.d. x 30 m、膜厚 0.1 μ m

注入方法：スプリットレス

注入口温度：240 °C

昇温条件：130 °C ~ 20 °C /min ~ 240 °C ~ 5 °C/min ~ 320 °C (7.5min)

カラム③：Quadrex 社製 007-65HT 0.25mmi.d. x 25 m、膜厚 0.1 μ m

注入方法：スプリットレス

注入口温度：240 °C

昇温条件：130 °C ~ 20 °C /min ~ 240 °C ~ 5 °C/min ~ 320 °C (7.5min)

3-2 PBDEs の測定

測定機器

PBDDs 及び PBDFs に同じ

カラム：Agilent 社製 HP-5MS

0.25mmi.d. x 15 m、膜厚 0.1 μ m

注入口温度：240 °C

昇温条件：120 °C (2min) ~ (20 °C/min) ~ 200 °C ~ (10 °C/min) ~ 300 °C (1min) ~ (20 °C/min) ~ 310 °C (5min)

3-3 試料の凍結乾燥 VIRTIS 社製凍結乾燥機 AD 2.0 ES-BC

3-4 高速溶媒抽出

機器：DIONEX 社製 ASE-300

抽出セル：99mL 抽出物捕集バイアル：200mL 容量

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：5 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： 2回

トン/ヘキサソ (2:1)で予め洗浄

ハイドロマトリックス：使用する前にアセ

表1 平成14年度分析対象個別食品（魚試料）

試料名	産地等	重量（長さ）
サンマ	横須賀	1290g（8匹）
タイ	長崎	1044g（35cm）
ヤズ	長崎	850g（36cm）
アゲマキ	韓国	9~10cm x 49コ
アジ	長崎	400g（28cm）
イサキ	佐賀関	400g（26cm）
イワシ	北海道	760g（9匹）
カワハギ	鐘崎	180g（19-20.5cm）x4
サバ（1）	五島	550g（31cm）
コイチ	関西沖	未測定
タチウオ	関西沖	未測定
サバ（2）	不明	切り身のため未測定

表2 陰膳試料の食材内容

	1日目	2日目	3日目
	総重量 1541.4g 半固形 1008.6g 液状 532.8g	総重量 1503.3g 半固形 1041.1g 液状 462.2g	総重量 1650.3g 半固形 1098.7g 液状 551.6g
朝食	ベーコン、卵、テーブルロール、コーヒー牛乳、生キャベツ、チーズ	テーブルロール、食パン、サラダ、ベーコン、卵	テーブルロール、食パン、サラダ、ベーコン、卵、牛乳
昼食	ご飯、トーフ、鰹節、しょうゆ、大根、サンマ、お茶	うどん、つゆ、柿	いわし、ラーメン、スープ、焼き豚、お茶
夕食	ご飯、カレー、ふくじん漬け、ポテトサラダ、なし、お茶	ハンバーグ、焼き豚、ポテトサラダ、キャベツ、わかめみそ汁、ご飯、お茶	さんま、大根、もずく、みそ汁、ニラレバ、キャベツ、ご飯、お茶
その他	ロールケーキ		なし、アイスクリーム

表 3-1 トータルダイエツト・マーケットバスケット方式・第 10 群試料調製
(n=2)

10 魚介類 10-A		1 日摂取量	秤取量	調理	調理後	最終分析	調理法
No.	食品名	22 (g/day)	(g)		重量(g)	試料重量(g)	
62	さけ (生)	1.2	9.6	生	9.6		
63	まぐろ (赤身)	2.5	20.0	生	20.0		
64	まだい (生)	9.9	51.9	生	51.9		
	たら (生)		27.3	焼く	25.5		フライパンで3分間焼く。
65	さば (生)	16.2	69.7	焼く	64.9		フライパンで3分間焼く。
	まあじ (生)		51.1	焼く	45.8		フライパンで3分間焼く。
	いわし		8.8	焼く	7.8		フライパンで2分間焼く。
66	ぶり (生)	11.3	56.4	生	56.4		
	かんぱち (生)		21.2	生	21.2		
	さわら (生)		12.8	焼く	11.4		フライパンで 3分間焼く。
67	いか (生)	10.4	55.3	生	55.3		
	たこ (まだこゆで)		22.5	生	22.5		
	あまえび (生)		5.4	-	5.4		
68	ほたてがい (貝柱生)	2.1	14.7	生	14.7		
	さざえ (生)		2.1	焼く	1.8		むきみをフライパンで3分間焼く。
69	鱈さば	8.9	71.2	焼く	65.2		フライパンで3分間焼く。
70	干しアジ	3.7	29.6	焼く	26.6		フライパンで3分間焼く。
71	いわし (味付け缶詰)	2.4	19.2	-	19.2		
72	佃煮	0.2	1.6	-	1.6		
73	ちくわ	15.2	114.4	-	114.4		
	つみれ		7.2	-	7.8		
74	魚肉ソーセージ	1.2	9.6	-	9.6		
合計		8日分	85.2	681.6	658.1	808.1	+水150g 調理後1日重量101.0g

10 魚介類 10-B		1 日摂取量	秤取量	調理	調理後	最終分析	調理法
No.	食品名	22 (g/day)	(g)		重量(g)	試料重量(g)	
62	さけ (生)	1.2	9.6	生	9.6		
63	まぐろ (赤身)	2.5	20.0	生	20.0		
64	まだい (生)	9.9	56.0	生	56.0		
	あまだい (生)		23.2	焼く	21.4		
65	さば (生)	16.2	69.7	焼く	65.3		フライパンで3分間焼く。
	まあじ (生)		51.1	生	51.1		
	いわし		8.8	焼く	8.2		フライパンで3分間焼く。
66	ふく (生)	11.3	33.9	煮る	28.5		500mlの沸騰水中で2分間煮る。煮汁は捨てる。
	ほまち (生)		28.2	生	28.2		
	いさぎ		28.2	焼く	26.9		フライパンで4分間焼く。
67	いか (生)	10.4	57.4	生	57.4		
	えび		24.9	煮る	24.0		むきみを500mlの沸騰水中で2分間煮る。煮汁は捨てる。
	たらばがに		0.9	焼く	0.7		身だけ30秒間焼く。
68	かき (生)	2.1	14.5	煮る	10.0		300mlの沸騰水中で2分間煮る。
	ほまぐり		2.3	焼く	1.4		むきみをフライパンで2分間焼く。
69	鱈さば	8.9	71.2	焼く	64.8		フライパンで3分間焼く。
70	干しアジ	3.7	29.6	焼く	26.2		フライパンで3分間焼く。
71	さんま (味付け缶詰)	2.4	19.2	-	19.2		
72	佃煮	0.2	1.6	-	1.6		
73	かまぼこ	15.2	61.4	-	61.4		
	さつまあげ		60.2	-	60.2		
74	魚肉ソーセージ	1.2	9.6	-	9.6		
合計		8日分	85.2	681.6	654.7	804.7	+水150g 調理後1日重量100.6g

表 3-2 トータルダイエツト・マーケットバスケット方式・
第 11・12 群試料調製 (n=2)

第 11 群

11 肉・肉類 11-A		1 日摂取量	秤取量	調理	調理後	最終分析	調理法
No.	食品名	(g/day)	(g)		重量(g)	試料重量(g)	
75	牛肉 (もも脂身つき)	23.7	76.8	焼く	69.3		フライパンで2分間焼く。
	牛肉 (かたロース脂身つき)		65.4	焼く	57.6		フライパンで2分間焼く。
76	豚肉 (ロース脂身つき)	24.0	82.3	焼く	66.7		フライパンで2分間焼く。
	豚肉 (もも脂身つき)		61.7	焼く	56.4		フライパンで3分間焼く。
77	鶏肉 (もも皮つき)	23.1	138.6	焼く	128.3		フライパンで5分間焼く。
78	くじら (焼くじら)	0.6	3.6	焼く	3.2		フライパンで1分間焼く。
79	馬肉	0.4	2.4	—	2.4		
80	加工品 (ワセツグ/オ)	9.3	55.8	焼く	53.0		フライパンで2分間焼く。
81	調味	38.4	230.4	焼く	225.9		容器でとき、フライパンに移して2分間焼く。
合計 6日分		119.5	717.0		662.8	962.8	+水300g 調理後1日重量160.5g

11 肉・肉類 11-B		1 日摂取量	秤取量	調理	調理後	最終分析	調理法
No.	食品名	(g/day)	(g)		重量(g)	試料重量(g)	
75	牛肉 (もも脂身つき)	23.7	76.8	焼く	63.1		フライパンで3分間焼く。
	牛肉 (かたロース脂身つき)		65.4	焼く	54.7		フライパンで2分30秒焼く。
76	豚肉 (ロース脂身つき)	24.0	82.3	焼く	70.4		フライパンで3分間焼く。
	豚肉 (もも脂身つき)		61.7	焼く	52.1		フライパンで3分間焼く。
77	鶏肉 (もも皮つき)	23.1	138.6	焼く	129.7		フライパンで5分間焼く。
78	くじら (ベーコン)	0.6	3.6	焼く	3.6		フライパンで1分間焼く。
79	馬肉	0.4	2.4	—	2.4		
80	加工品 (ワセツグ/オ)	9.3	55.8	焼く	55.1		フライパンで2分間焼く。
81	調味	38.4	230.4	焼く	200.6		容器でとき、フライパンに移して5分間焼く。
合計 6日分		119.5	717.0		631.7	931.7	+水300g 調理後1日重量155.3g

第 12 群

12 乳類 12-A		1 日摂取量	秤取量	調理	調理後	最終分析	調理法
No.	食品名	(g/day)	(g)		重量(g)	試料重量(g)	
82	牛乳 (普通牛乳)	103.6	636.1	—	636.1		
	加工乳		89.1	—	89.1		
83	チーズ・プロセス	1.9	13.3	—	13.3		同じ群内の牛乳を少量加え、ゆせんにかけ、つぶす
84	ヨーグルト食糧 (無糖)	17.0	70.5	—	70.5		
	ヨーグルト食糧 (加糖)		48.5	—	48.5		
合計 7日分		122.5	857.5		857.5	857.5	調理後1日重量122.5g

12 乳類 12-B		1 日摂取量	秤取量	調理	調理後	最終分析	調理法
No.	食品名	(g/day)	(g)		重量(g)	試料重量(g)	
82	牛乳 (普通牛乳)	103.6	636.1	—	636.1		
	加工乳		89.1	—	89.1		
83	チーズ・プロセス	1.9	13.3	—	13.3		同じ群内の牛乳を少量加え、ゆせんにかけ、つぶす
84	ヨーグルト食糧 (無糖)	17.0	70.5	—	70.5		
	ヨーグルト食糧 (加糖)		48.5	—	48.5		
合計 7日分		122.5	857.5		857.5	857.5	調理後1日重量122.5g

表 4. PBDDs 及び PBDFs の標準物質

臭素化ダイオキシン類標準品 Cambridge Isotope laboratories 社 (米国) 製 (5 ± 0.5 μg/mL ノナン溶液)	
Native-PBDD	Native-PBDF
2,3,7,8-TeBDD	2,3,7,8-TeBDF
1,2,3,7,8-PeBDD	1,2,3,7,8-PeBDF
1,2,3,4,7,8-HxBDD	2,3,4,7,8-PeBDF
1,2,3,6,7,8-HxBDD	1,2,3,4,7,8-HxBDF
1,2,3,7,8,9-HxBDD	
¹³ C ₁₂ -PBDD	¹³ C ₁₂ -PBDF
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDF
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDF
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxBDD / ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxBDD	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeBDF

表 5. PBDEs の標準物質

臭素化ジフェニルエーテル類標準品 Wellington Laboratories 社 (米国) 製 (5000 ng/mL ノナン溶液)	
MBDE-MXC (クリーンアップスパイク用)	
¹³ C ₁₂ -4-BDE (#3L)	
¹³ C ₁₂ -4,4'-DiBDE (#15L)	
³ C ₁₂ -2,4,4'-TriBDE (#28L)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4'-TetraBDE (#47L)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4',5'-PentaBDE (#99L)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (#153L)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (#154L)	
³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6'-HeptaBDE (#183L)	
MBDE-139-IS (シリンジスパイク用)	
³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',6'-HexaBDE (#139L)	

4. 実験操作

4-1 キャピラリーカラムの違いによる各種 PBDDs/PBDFs の検出下限値に関する検討

DB-5、Rtx-500、及び 007-65HT の 3 種のカラムを用い、通常注入法 (スプリットレス) で注入した場合、実際の魚試料のクロマトグラム上 SN=3 での検出下限値を算出した。

4-2 個別食品 (魚) における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 濃度の測定

魚 (さば) 均一試料約 100g を特注ビーカー (径 9cm x 高さ 7cm) に精確に秤量し、-20 °C で凍結した後、凍結乾燥機で約 35 時間かけて、乾燥させた。乾燥した検体は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、各一検体につき、

高速溶媒抽出装置の抽出セル（99mL）2本に充填した。クリーンアップスパイク¹³C-PBDDs/PBDFs（各 500pg）及び¹³C-PBDEs（各 1ng）を添加後、3-3 の条件（100℃、1500psi、抽出溶媒はヘキサン）で、高速溶媒抽出した。抽出液は 40℃以下で約 100mL になるまで減圧濃縮（以下減圧濃縮はすべて 40℃以下で実施した）した。硫酸 20mL で 3 回処理を行い、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、各ヘキサン検液を 5mL まで濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーに供し、ヘキサン 200mL（後で 10%ジクロロメタン/ヘキサン 50mL に変更）で溶出させた。本画分はポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）及びポリ臭素化ダイオキシン（PBDDs/PBDFs）の溶出画分である。これを減圧濃縮し、フロリジルカラムクロマトグラフィーに供した。負荷後、ヘキサン 150mL で溶出させ第一画分（PBDEs 溶出画分）、ついでジクロロメタン/ヘキサン（60:40,v/v）200 mL で溶出させ第二画分（PBDDs/PBDFs 溶出画分）を得た。第一画分（PBDEs 溶出画分）は減圧濃縮し、約 1mL としたのち、DMSO 分配により精製した。最後にシリンジスパイクの¹³C₁₂-2,2',3,4,4',6-HxBDE（1ng）を加え、濃縮後、ノナン 25 μL に転溶し、HRGC/HRMS による PBDEs 測定に供した。一方、第二画分（PBDDs/PBDFs 溶出画分）は 5mL まで減圧濃縮後、活性炭カラムクロマトグラフィーに供し、10%ジクロロメタン/ヘキサン 50mL 及びトルエン 200mL で溶出し、トルエン画分を PBDDs/PBDFs 画分とし、減圧濃縮した。残渣を少量のヘキサンに溶解し、シリンジスパイクの¹³C₁₂-OCDD（250pg）を加え、濃縮後、ノナン 25 μL に転溶し、HRGC/HRMS による PBDDs/PBDFs 測定に供した。

4-3 陰膳試料における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 濃度の測定

第 1 目～ 3 日目の陰膳試料（総重量約 1500 g）を解凍し、半固形試料約 300g、液状試料約 150g を特注ビーカー（径 9cm x 高さ 7cm）に精確に採取し、-20℃で凍結した後、凍結乾燥機で約 35 時間かけて、乾燥させた。乾燥した検体は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、各 1 日分につき、高速溶媒抽出装置の抽出セル（99mL）6 本に均等に充填した。クリーンアップスパイクとして、¹³C-PBDDs/PBDFs（各 600pg）及び¹³C-PBDEs（各 1.2ng）を添加した。高速溶媒抽出は個別食品の抽出と同じ条件（3-3 参照 温度 100℃、1500psi、抽出溶媒はヘキサン）で実施した。その後の精製工程は 4-2 の個別食品と以下同様であった。

4-4 トータルダイエット試料における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 濃度の測定

トータルダイエット試料 100g を精確に採取し、以下個別試料と同様に乾燥・抽出・精製を行った。クリーンアップスパイク¹³C-PBDDs/PBDFs（各 500pg）及び¹³C-PBDEs（各 1ng）及びシリンジスパイクの添加量は PBDDs/PBDFs 画分が¹³C₁₂-OCDD（250pg）、PBDE 画分が¹³C₁₂-2,2',3,4,4',6-HxBDE（1ng）であった。

（倫理面への配慮）

臭素化ダイオキシンは、塩素化ダイオキシンのような毒性評価が定まっていないが、少なくとも 2,3,7,8-TBDD は 2,3,7,8-TCDD と同様の毒性を有するとされている。本研究を実施する実験室及び測定室は、ISO14001 の認証を受けており、研究者自身の安全は勿論、研究所周辺への汚染防止などに十分な配慮をしているため、倫理上の問題はないと考えられる。

C. 結果と考察

平成13年度の報告書でも述べたように、臭素化ダイオキシンは理論的には、塩素化ダイオキシンと同様に75種のPBDDsと135種のPBDFsがあり、また、混合ハロゲン化物として臭素化塩素化ジベンゾパラダイオキシン(PXDDs)1,550種と臭素化塩素化ジベンゾフラン3,050種類があるが、入手できる標準品は限られており、今回第二年次の測定対象は、一年次に継続して、2,3,7,8-位に4～6臭素が置換したPBDDs/PBDFsと、これに、関連化合物として重要なポリプロモジフェニルエーテル(PBDEs)を加えた。測定した化学種は表4、5に示した。臭素化ダイオキシンは分子量が大きく、高融点、低蒸気圧、さらに、熱や光に対して不安定であるという物理化学的性状を持っているため、塩素化ダイオキシンよりも取り扱いが難しい化学物質である。本分担研究はヒトが主として曝露される経路としての食品について、その汚染実態を解明することであるが、そのためには塩素化ダイオキシンと同様の高感度での食品試料の分析が必要となる。そこで、まず1) 機器分析上における検出下限値の低減化の検討と、2) より多くの食品試料の分析が本分担研究の中心となる。1) については通常注入法での検出下限値について検討した。2) については、本年度(第二年次)の食品試料として、魚試料・陰膳試料・トータルダイエット試料を調製し、臭素化ダイオキシン類とその関連化合物である臭素化ジフェニルエーテル類の測定を実施

した。

C-1 機器分析上における PBDDs/PBDFs 検出下限値の低減化の検討

1-1 通常の注入法での分離及び感度の検討

DB-5、Rtx-500 及び MP65HT の3種類のキャピラリーカラムを用いて、通常注入法によって PBDDs/PBDFs を測定した時の、各異性体の分離及び感度について検討した。その結果、DB-5 及び Rtx-500 は、4臭素化体の分離が良いが6臭素化DDの分離が悪いこと、一方、やや極性が高いMP65HTは4臭素化体の分離が悪く、5及び6臭素化DDの分離が良くなることがわかった。一方、感度の点では、魚の実試料でのクロマトグラムから、S/N=3での検出限界値を計算した。その結果を表6に示した。今回、3種のカラムとも最近報告されている検出下限値と同等かそれよりも良い結果を得ることができた。最近の研究報告では、4,5臭素化体については、0.01-0.05pg/g、6臭素化体については、0.1-0.5pg/gとしていることが多いが、今回の結果から、DB-5とMP65HTを用いるならば、4臭素化体は塩素化ダイオキシン類と同じ検出限界値0.01pg/gにすることが可能であり、5,6臭素化体は塩素化ダイオキシン類の約2倍の検出限界値(それぞれ0.02、0.05pg/g)にすることが可能である。このことにより、臭素化ダイオキシンによるヒト曝露の評価がより正確に実施可能になったと考える。

表6 実サンプルのクロマトグラムから算出した S/N=3 での検出下限値

	DB-5 pg/g	MP65HT pg/g	Rtx500 pg/g	Min-Max pg/g	最近の 報告例 pg/g	備考 PCDD/Fs での 検出下限値 pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.005	0.005	0.02	0.005-0.02	0.01-0.05	TeCDD 0.01
1,2,3,7,8-PeBDD	0.02	0.01	0.04	0.01-0.05	0.02-0.05	PeCDD 0.01
1,2,3,4,7,8-/ 1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.03	0.05	0.05	0.03-0.05	0.1-0.5	HxCDD 0.02
1,2,3,7,8,9-HxBDD						
2,3,7,8-TeBDF	0.005	0.005	0.03	0.005-0.02	0.01-0.05	TeCDF 0.01
1,2,3,7,8-PeBDF	0.02	0.03	0.05	0.02-0.05	0.02-0.05	PeCDF 0.01
2,3,4,7,8-PeBDF						
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.04	0.04	0.08	0.04-0.08	0.1-0.5	HxCDF 0.02

C-3 個別食品における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 濃度

分析対象となった魚貝類は、表1に示す12種であった。図1-1～3-2は標準液、操作ブランク及び食品試料におけるPBDDs及びPBDFsの代表的なSIMクロマトグラムである。結果は表7に示したようにいずれの試料もPBDDs/PBDFsは不検出であった。なお、このときの検出限界値(S/N=3)は、4及び5臭素化DD/DFは0.01pg/g、6臭素化DDs/DFは0.05pg/gであった。平成13年度の環境省での調査結果¹⁾では、地下水、土壌、カニから検出例があったが、採取場所或いは棲息場所での土壌や底質の影響も考えられる。

一方、関連化合物としてのPBDEについては、測定した8試料から数種の異性体が検出された。図4-1-6-2は標準液、BL及び食品試料におけるPBDEsの代表的なHRGC/HRGCのSIMクロマトグラムである。その定量結果は表7及び図7-1と7-2に示している。総濃度では最大はサバで、547pg/g、最小はカワハギのNDであった。

検出されたPBDEは4臭素化体では2,2',4,4'-TeBDE(#47)、2,2',4,5'-TeBDE(#49)、2,3',4,4'-TeBDE(#66)、5臭素化体では2,2',4,4',6-PeBDE(#100)、2,2',4,4',5-PeBDE(#99)、6臭素化体では2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)が高頻度に検出され、特に、#47がサバ、タイ及びアジの3試料から、100pg/gを超える濃度で検出され、その寄与率はイサキ、カワハギを除くと30~68%であった。次に高いものとして、#49、#100及び#154が100pg/gに近い高い濃度で検出された。上記の臭素化体は、いずれも生物濃縮係数が高く、世界各地の魚類(R.C.Haleら²⁾、2001、J.B.Manchesterら³⁾、2001)や北極地方の鯨(M.G.Ikonomouら⁴⁾、2002)に検出されている。今回アゲマキから検出された#183は魚などから検出された例はほとんどない。高臭素化体は高塩素化体と同様底質などに吸着して挙動することが考えられ、ヒト脂肪中から検出されたという最近の報告(J.Choiら⁵⁾、2003)は、底質中に棲息する貝類を摂取する習慣のあるヒトには妥当なことであると思われる。

表7 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

	検出下限 値 pg/g	アジ pg/g	アゲマキ pg/g	カワハギ pg/g	サバ (1) pg/g	イワシ pg/g	ヤズ pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-/ 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF		ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	5	95	30	ND	88	45	66
2,3',4',6'-TeBDE (#71)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)		239	35	ND	175	91	102
2,3',4,4'-TeBDE (#66)		16	ND	ND	46	16	ND
3,3',4,4'-TeBDE (#77)		ND	ND	ND	9	ND	ND
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	5	58	9	ND	63	28	53
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)		ND	ND	ND	31	7	22
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)		ND	22	ND	47	14	9
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE (#126)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	5	59	ND	ND	65	23	38
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)		5	7	ND	23	8	ND
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	10	ND	10	ND	ND	ND	ND
Total PBDE		472	113	ND	547	232	290

表 7(つづき) 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

	検出 下限値 pg/g	イサキ pg/g	サンマ pg/g	タイ pg/g	コイチ pg/g	タチウオ pg/g	サバ (2) pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-/ 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF		ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,5'-TeBDE(#49)	5	ND	19	8	—	—	—
2,3',4',6'-TeBDE(#71)		ND	ND	ND	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE(#47)		14	35	344	—	—	—
2,3',4,4'-TeBDE(#66)		ND	5	19	—	—	—
3,3',4,4'-TeBDE(#77)		ND	ND	ND	—	—	—
2,2',4,4',6'-PeBDE(#100)	5	24	5	80	—	—	—
2,3',4,4',6'-PeBDE(#119)		ND	ND	ND	—	—	—
2,2',4,4',5'-PeBDE(#99)		ND	5	17	—	—	—
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)		ND	ND	ND	—	—	—
3,3',4,4',5'-PeBDE(#126)		ND	ND	ND	—	—	—
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	5	44	10	35	—	—	—
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)		22	ND	ND	—	—	—
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)		ND	ND	ND	—	—	—
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	10	ND	ND	ND	—	—	—
Total PBDE		104	79	503	—	—	—

—は未測定

C-4 陰膳試料における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 濃度

陰膳試料では一人の3日分の陰膳試料について分析を実施した。図 8-1、8-2 はその代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラムである。また、結果を表 8 に示した。また、いずれの試料も PBDDs/PBDFs は不検出であった。なお、このときの検出限界値 (S/N=3) は、4 及び 5 臭素化 DD/DF は

0.003pg/g、6 臭素化 DDs/DF は 0.005pg/g であった。

一方、関連化合物としての PBDE については、いずれの陰膳試料からも数種の異性体が検出され、その定量値を同じく表 8 に示している。図 9-1、9-2 はその代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラムである。PBDE 総濃度は 12.0~24.7pg/g であり、図 10-1 と 10-2 に示すように、#47、#99

及び#100 の寄与率がそれぞれ 30%、27% 及び 16%と大きかった。その他、#49、#153、#154、#183、# 66 が 10%未満の寄与率で検出された。陰膳試料中の魚貝類（イワシ、サンマ）が寄与していると思われる。

今回の陰膳試料の分析は、3 年次の本格的調査の試行として実施した。陰膳試料の場合、PBDE の正確なヒトへの曝露評価には、PBDDs/PBDFs と同様高感度微量分析

が不可欠である。一方、分析工程としては、陰膳試料は感度や試料そのもののバラツキを考慮し、分析に供する試料量を大きくする必要があったが、今回我々が用いた「凍結乾燥+高速溶媒抽出法」により、迅速に分析できた。平均的な汚染実態を把握するためには、例数を増やして調査する必要がある。

表 8 陰膳試料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

	検出下限値 pg/g	第 1 日目 試料 pg/g	第 2 日目 試料 pg/g	第 3 日目 試料 pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.003	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.003	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-/ 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.005	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD	0.005	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.003	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.003	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF	0.003	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.005	ND	ND	ND
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.2	2.4	ND	1.1
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	0.2	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.2	7.5	4.4	3.6
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.2	0.4	ND	0.4
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.2	ND	ND	ND
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	0.2	4.4	2.6	1.6
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.2	0.7	ND	0.5
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.2	6.1	5.0	2.5
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.2	ND	ND	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE (#126)	0.2	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.2	1.1	0.7	1.0
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.2	1.5	1.2	0.8
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	0.2	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	0.2	0.6	0.3	0.5
Total PBDE		24.7	14.2	12.0