

C-5 トータルダイエツト食品群試料における PBDDs/PBDFs 及び PBDEs 濃度

ヒトへの曝露評価法として、陰膳法のほかに、統計に基づいたトータルダイエツトスタディ (TDS)法がある。TDS 法ではヒトが摂取する食品を 14 群に分けており、各群の食品構成 (重量割合) は毎年実施さ

れる国の国民栄養調査の統計結果により更新されている。厚生科学研究により、TDS 法による塩素化ダイオキシン類の摂取量調査が平成 8 年より継続して実施され、我が国におけるヒトの塩素化ダイオキシン類汚染の実態が明らかになってきた。

表 9 トータルダイエツト食品群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	10 群 A pg/g	10 群 B pg/g	11 群 A pg/g	11 群 B pg/g	12 群 A pg/g	12 群 B 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	89	98	ND	ND	ND	ND
2,3',4',6-TeBDE (#71)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)		339	569	23	14	ND	ND
2,3',4,4'-TeBDE (#66)		41	61	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4'-TeBDE (#77)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	5	68	147	5	ND	ND	ND
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)		71	387	27	20	ND	ND
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	45	67	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)		17	51	ND	ND	ND	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	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDE		670	1,380	55	34	ND	ND

平成 13 年度の研究報告書<sup>6)</sup>によると、全国平均では魚介類 (10 群)、肉・卵類 (11 群) 及び乳・乳製品類 (12 群) で総摂取量 (TEQ として) の 46.8 % を占めている。そこで、今回はこの 3 群の調製試料各群 2 試料計 6 試料について PBDDs/PBDFs 分析を実施した。

その結果を表 9 に示した。また、図 11-1、11-2 はその代表的な食品群 (第 10 群) の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラムである。いずれの食品群も 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、個別食品と同様、4 及び 5 臭素化 DD/DF が 0.01pg/g、6 臭素化 DDs/DF が 0.05pg/g であった。

一方、関連化合物としての 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、特に 10 群の総濃度は 670 ~ 1,380pg/g と高かった (表 9)。また、図 12-1、12-2 は 1 例として食品群 (第 12 群) の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラムである。図 13-1、13-2 に示すように、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。

C-6 ヒトの PBDDs/PBDFs 及び PBDEs の摂取量

ダイオキシン類についての評価は TEF 法 (濃度に毒性等価係数 TEF を乗じて毒性濃度に変更する方法) で行われている。PBDDs/DFs には正式に認められた TEF は今のところないが、4 臭素化体については、4 塩素化体と同等であることが明らかにされており、準備段階としては、他の PBDD/PBDF または、PXDD/PXDF に塩素化ダイオキシンに付されている同じ TEF を使用することは妥当であると WHO の Environmental Health Criteria No.205<sup>7)</sup> で述べられている。

また、PBDE については、Chen ら<sup>8)</sup> (2001) により各種細胞を用いて陽性コントロールの 2,3,7,8-TCDD を 1 としたときの Ah レセプターを介した CYP1A の誘導能 (具体的には、相対 EROD 誘導ポテンシー (REP) 及び AhR に対する相対結合親和性 (RBA) が測定されており、堀ら<sup>9)</sup> (2002) は、母乳中の PBDE の評価に一番高い値を示した RBA を用いて毒性評価を試行している。

以上の根拠を基に、今回の食品群試料の結果も同様の手法で暫定的な評価を試みた。すなわち、

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 0.000048 の係数 (Chen ら<sup>8)</sup> による RBA) を用いた。

結果を表 10 及び 11 に示した。表 11 から、今回のボランティア (女性) の (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る。しかしながら、塩素化ダイオキシン類の曝露も併せてリスク評価する際には、微量であっても、影響がありうる。したがって、今後も臭素化ダイオキシン類摂取量の推移は観察する必要があると思われる。また、平均的な摂取量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こと、さらに、TDS 法による摂取量の毒性評価を可能とするためには、残りの食品群についても調査する必要がある。

Ikonomou ら<sup>4)</sup>は、北極での鯨の脂肪組織中の PBDE を測定し、1991~2000 年にかけて捕獲したものに、特に高濃度に検出されていることから、この増加傾向が不変であるとすれば、現在の段階では、PCB (non-orthoPCB + mono-orthoPCB) の 50 分の 1、PCDD/Fs の最大で 500 倍の濃度であるが、2050 年には、PCB を超える有機

ハロゲン化合物となるであろうと警鐘を發している。このことから、PBDDs/PBDFs の調査の際には、PBDEs の調査も付随して行われることが多くなると思われる。

さらに、次年度は、モノブ롬ポリクロロダイオキシン類についても調査を拡げて、より正確な摂取量評価を実施したい。

表 10 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 TEQ 換算 (陰膳試料)  
(pg-TEQ/g)

	1 日目	2 日目	3 日目
PBDDs	0 (0.0035)	0 (0.0035)	0 (0.0035)
PBDFs	0 (0.00055)	0 (0.00055)	0 (0.00055)
PBDEs (#100+#153)	0.001128	0.0006816	0.000432
PBDD s + PBDF s	0 (0.00405)	0 (0.00405)	0 (0.00405)
PBDD s + PBDF s + PBDEs	0.001128 (0.005178)	0.0006816 (0.0047316)	0.000432 (0.004482)

上段は ND を 0 した場合。下段の括弧内は ND を検出下限値の 1/2 とした場合。

表 11 食事経由の臭素化ダイオキシン類及び臭素化ジフェニルエーテル摂取量

	1 日目	2 日目	3 日目
PBDD s + PBDF s (pg-TEQ/g)	0 (0.00405)	0 (0.00405)	0 (0.00405)
PBDD s + PBDF s + PBDEs (pg-TEQ/g)	0.001128 (0.005178)	0.0006816 (0.0047316)	0.000432 (0.004482)
一日当たり食事量 (g)	1541.4	1503.3	1650.3
体重	54	54	54
食事経由 PBDD s + PBDF s 摂取量 (pg-TEQ/kg/日)	0 (0.12)	0 (0.11)	0 (0.12)
食事経由 PBDD s + PBDF s + PBDEs 摂取量 (pg-TEQ/kg/日)	0.03 (0.15)	0.02 (0.13)	0.01 (0.14)

上段は ND を 0 した場合。下段の括弧内は ND を検出下限値の 1/2 とした場合。

#### D. 結論

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等数種の異性を検出した。

3. 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日摂取量の算出を試みた。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。

#### 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. 参考文献

1) 「平成13年度臭素系ダイオキシン類に関する調査結果について」 環境省、2002.

2) Hale, R. C., LA Guardia, M. J., Harvey, E.P., Mainor, T. M., Duff, W. H., and Gaylor, M. O.: Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Virginia Freshwater Fishes (USA). *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4585-4591, 2001.

3) Manchester-Neesvig, J.B., Valters, K., and Sonzogni, W. C.: Comparison of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDEs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Lake Michigan Salmonids. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1072-1077, 2001.

4) Ikonomou, M. G., Rayne, S., and Addison, R. F.: Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic from 1981-2000. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1886-1892, 2002.

5) Choi, J.-W., Fujimaki, S., Kitamura, K., Hashimoto, S., Ito, H., Suzuki, N.i, Sakai, S.-I., and Morita, M.: Polybrominated Dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and Diphenyl Ethers in Japanese Human Adipose tissue. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 817-821, 2003.

6) 平成13年度厚生科学研究「ダイオキシ

ンの汚染実態把握及び摂取低減化に関する研究」研究報告書, 2002.

7) WHO: Polybrominated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans, Environmental Health Criteria No.205, 1998.

8) 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.

9) 堀 伸二郎: 食品中の有機ハロゲン化合物等分析法の開発及び暴露評価に関する研究. *食衛誌*, 43, J-253-J-257, 2002.

#### 図一覧

図 1-1 標準液における PBDDs の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 1-2 標準液における PBDFs の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 2-1 操作ブランクにおける PBDDs の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 2-2 操作ブランクにおける PBDFs の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 3-1 食品試料における PBDDs の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 3-2 食品試料における PBDFs の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 4-1 標準液における PBDEs (4 及び 5 臭素化体) の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 4-2 標準液における PBDEs (6 及び 7 臭素化体) の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 5-1 操作ブランクにおけるの PBDEs (4 及び 5 臭素化体) の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 5-2 操作ブランクにおけるの PBDEs (6 及び 7 臭素化体) の HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 6-1 食品試料における PBDEs (4 及び 5 臭素化体) の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 6-2 食品試料における PBDEs (6 及び 7 臭素化体) の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 7-1 個別試料中 PBDE 異性体濃度

図 7-2 PBDE 異性体構成寄与率

図 8-1 陰膳試料における PBDDs の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 8-2 陰膳試料における PBDFs の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 9-1 陰膳試料における PBDEs (4 及び 5 臭素化体) の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 9-2 陰膳試料における PBDEs (6 及び 7 臭素化体) の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 10-1 陰膳試料中 PBDE 異性体濃度

図 10-2 PBDE 異性体構成寄与率

図 11-1 トータルダイエツト食品群試料における PBDDs の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 11-2 トータルダイエツト食品群試料における PBDFs の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

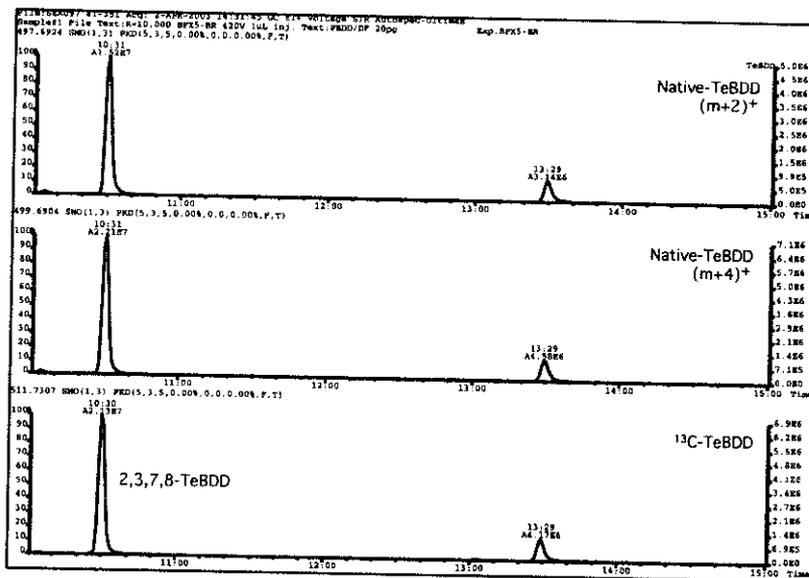
図 12-1 トータルダイエツト食品群試料における PBDEs (4 及び 5 臭素化体) の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

図 12-2 トータルダイエツト食品群試料における PBDEs (6 及び 7 臭素化体) の代表的な HRGC/HRMS の SIM クロマトグラム

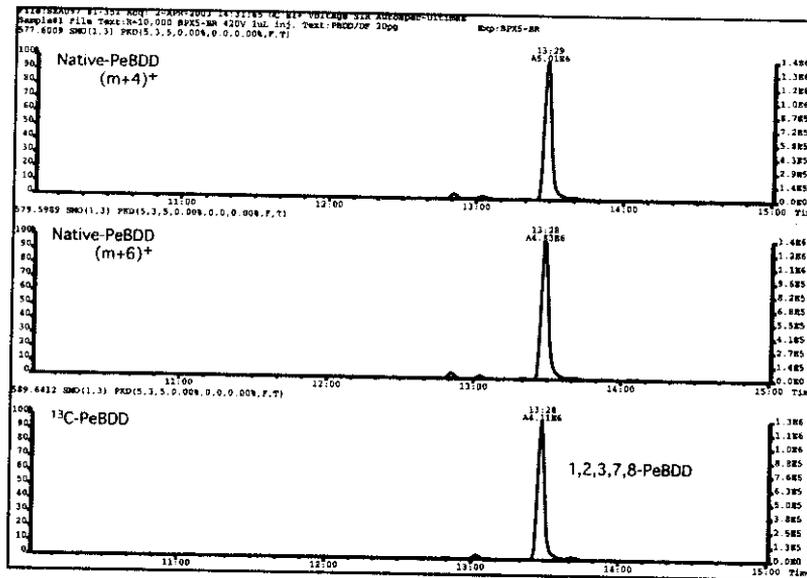
図 13-1 トータルダイエツト食品群試料中 PBDE 異性体濃度

図 13-2 PBDE 異性体構成寄与率

(a)



(b)



(c)

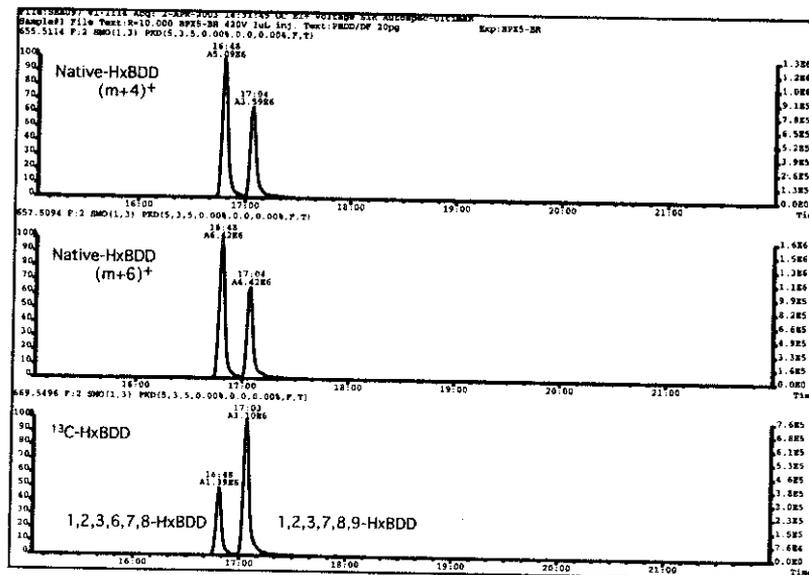


図1-1 標準液におけるPBDDsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム  
(a) TeBDD (b) PeBDD (c) HxBDD

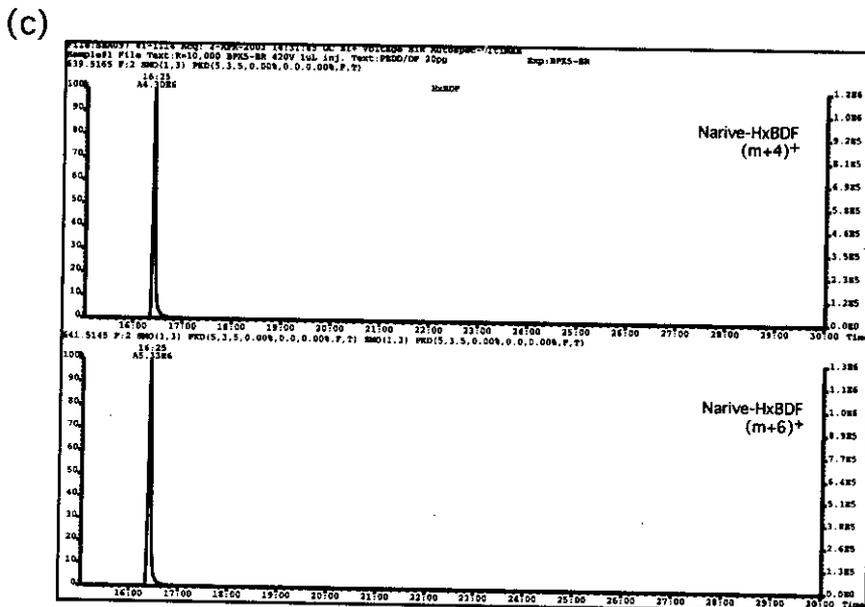
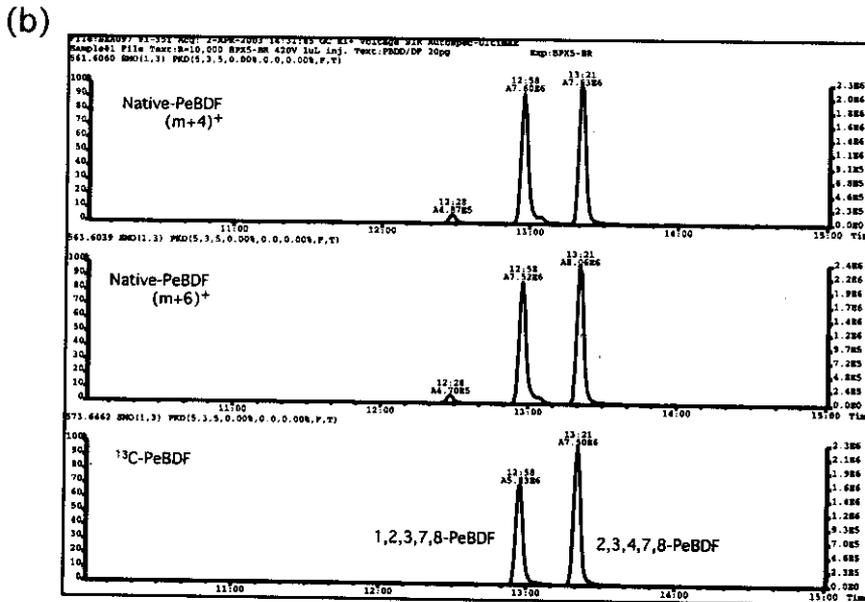
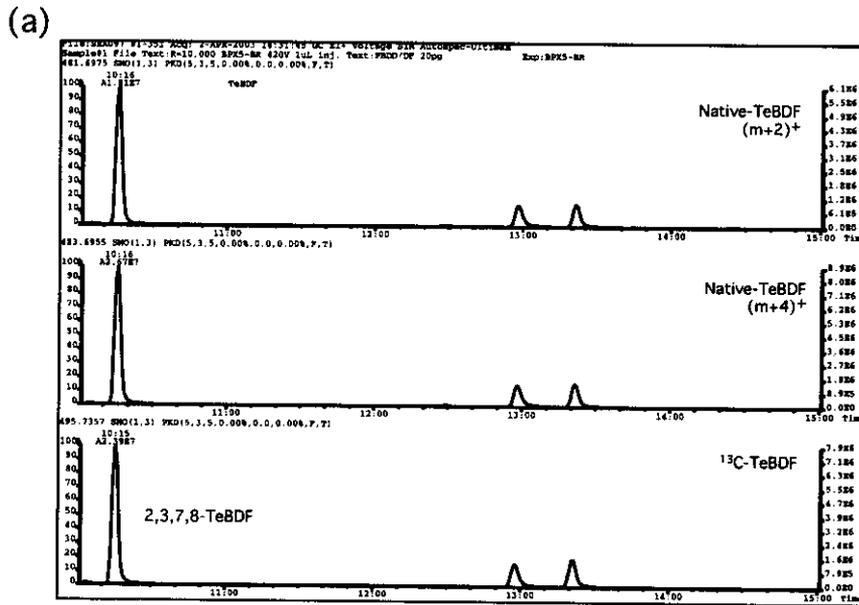


図1-2 標準液におけるPBDFsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム  
(a) TeBDF (b) PeBDF (c) HxBDF

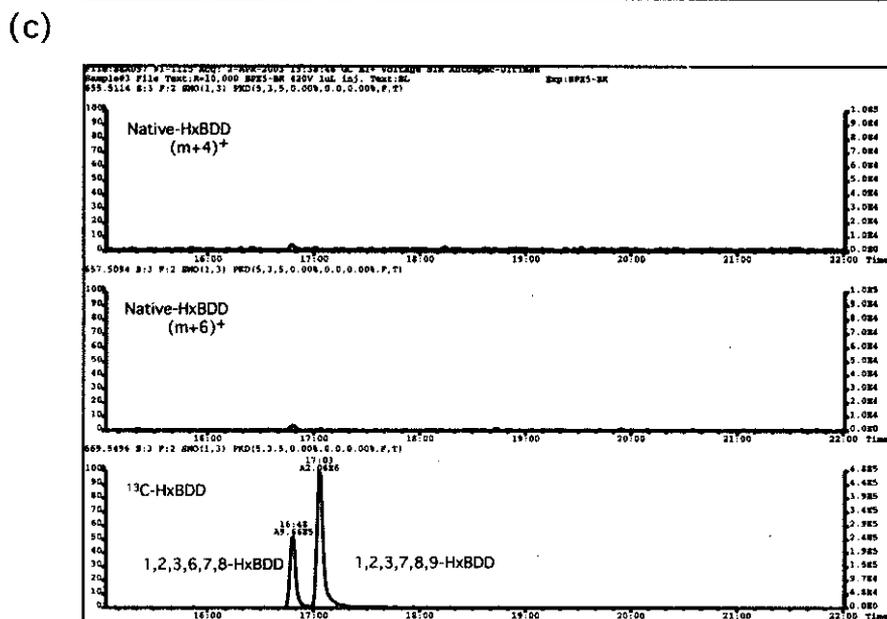
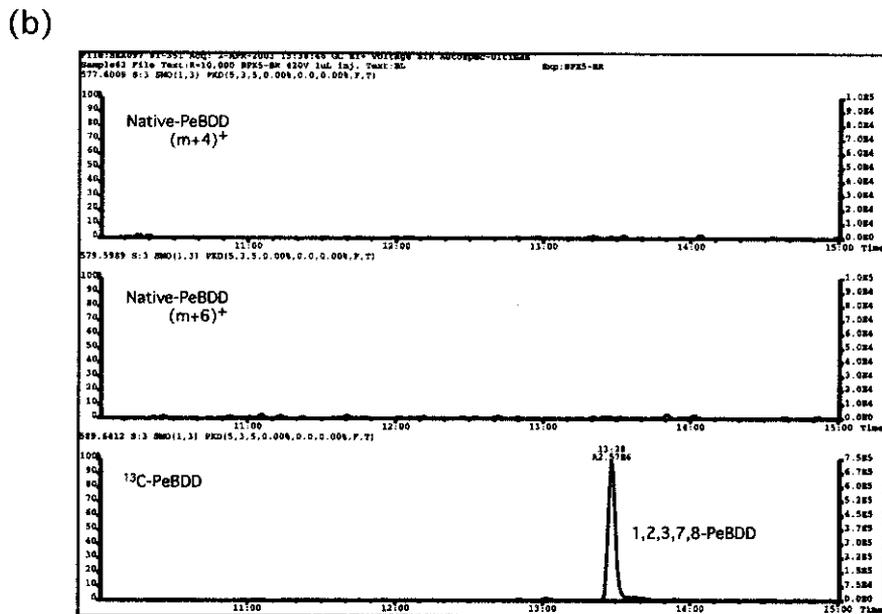
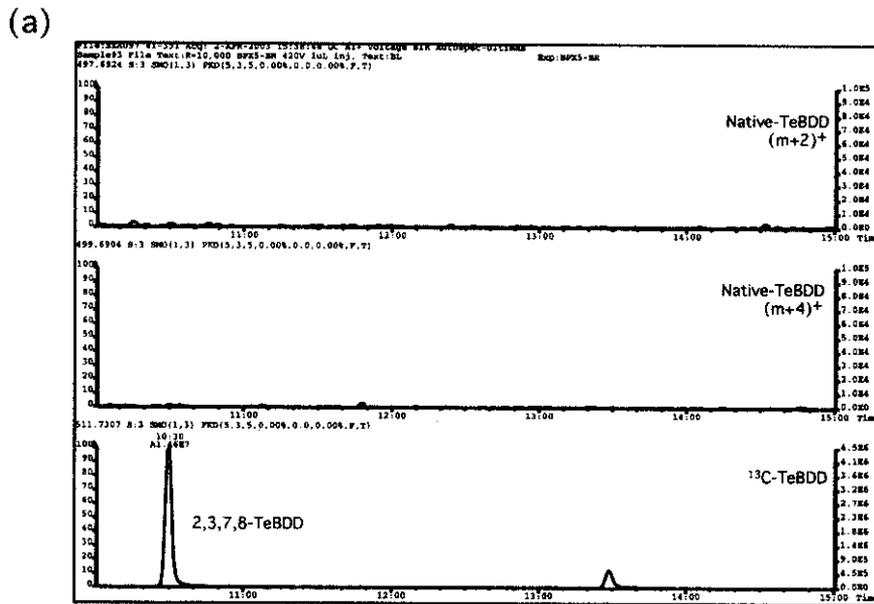


図2-1 操作ブランクにおけるPBDDsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDD (b) PeBDD (c) HxBDD

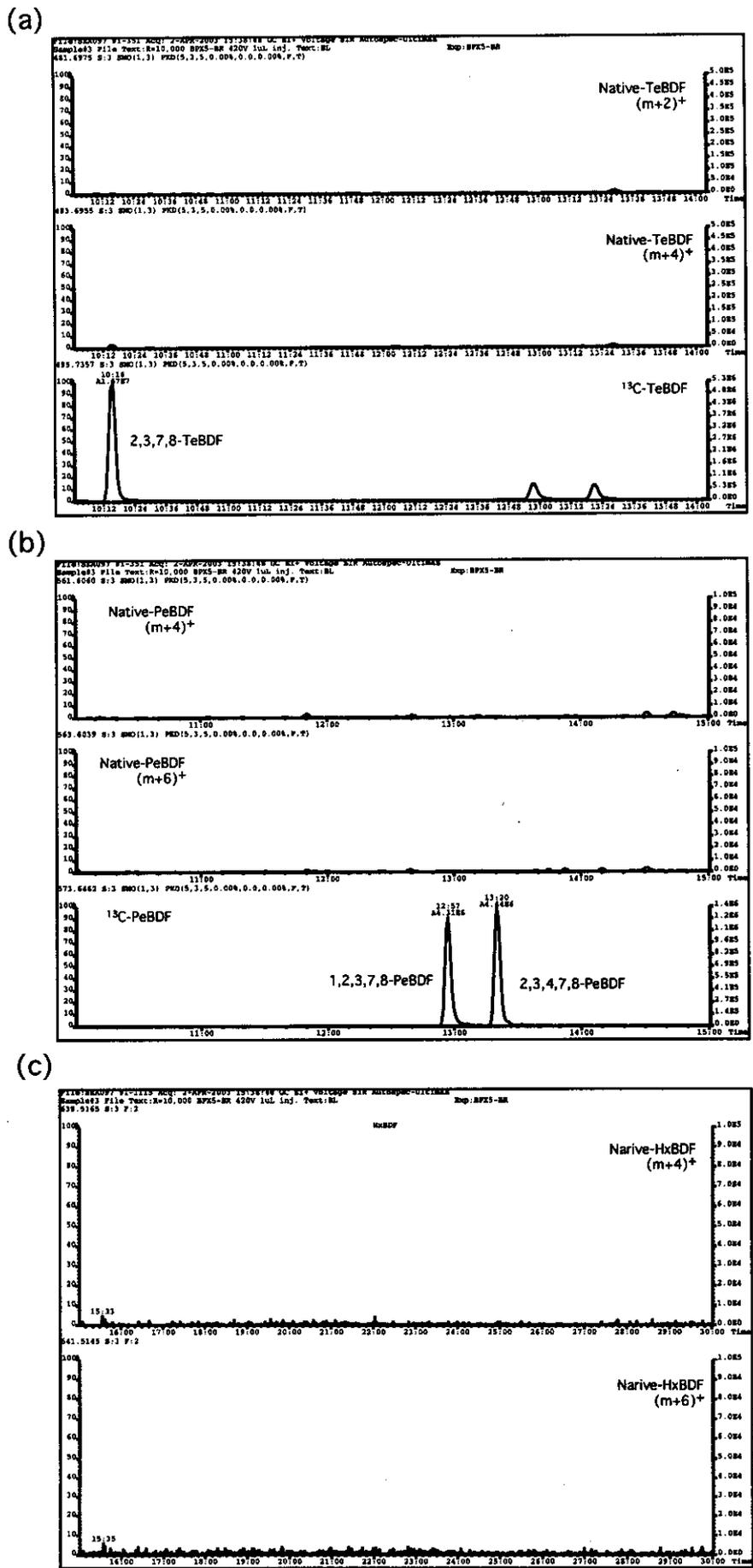
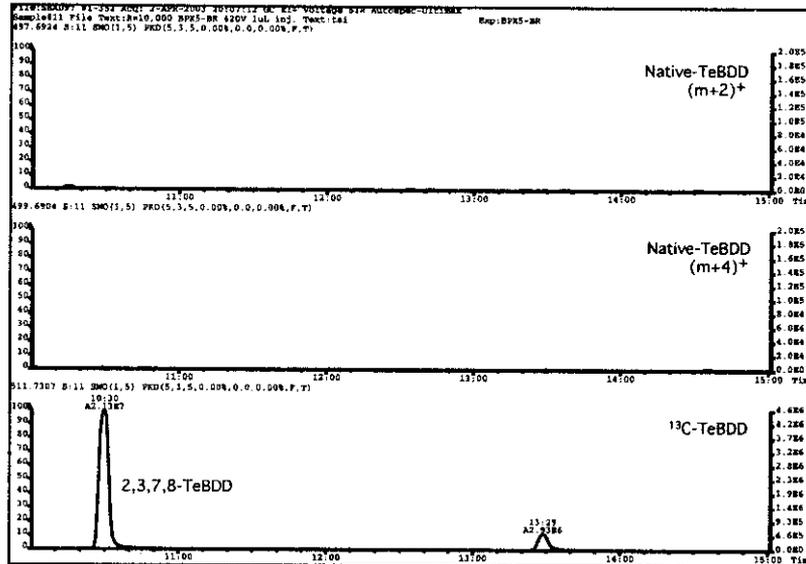


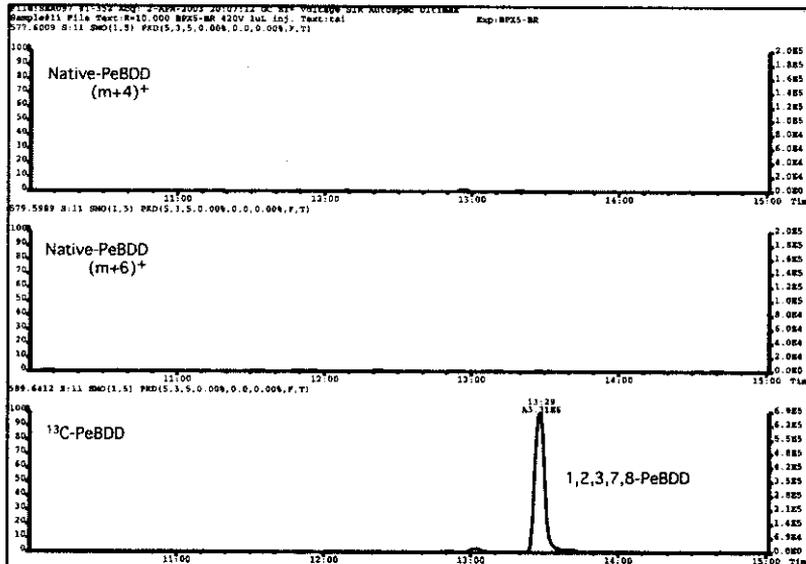
図2-2 操作ブランクにおけるPBDFsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDF (b) PeBDF (c) HxBDF

(a)



(b)



(c)

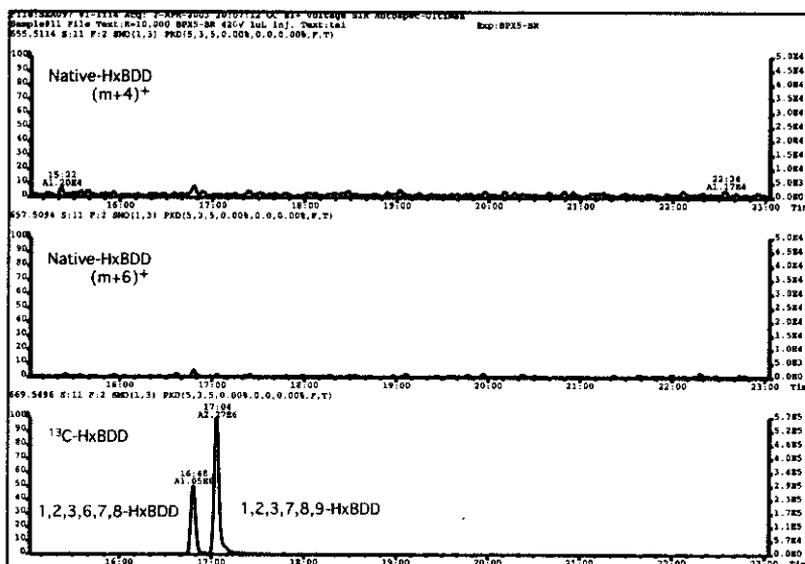


図3-1 食品試料におけるPBDDsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム (タイ)

(a) TeBDD (b) PeBDD (c) HxBDD

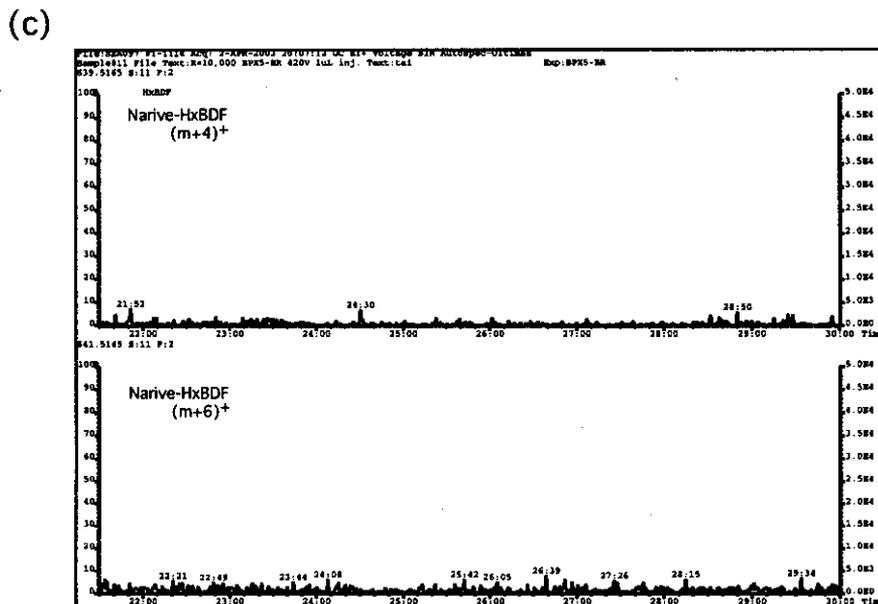
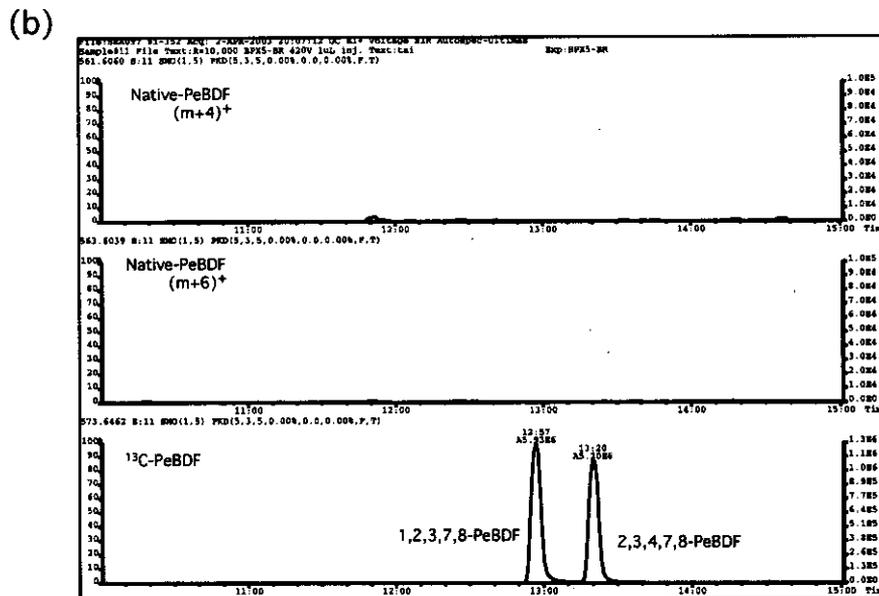
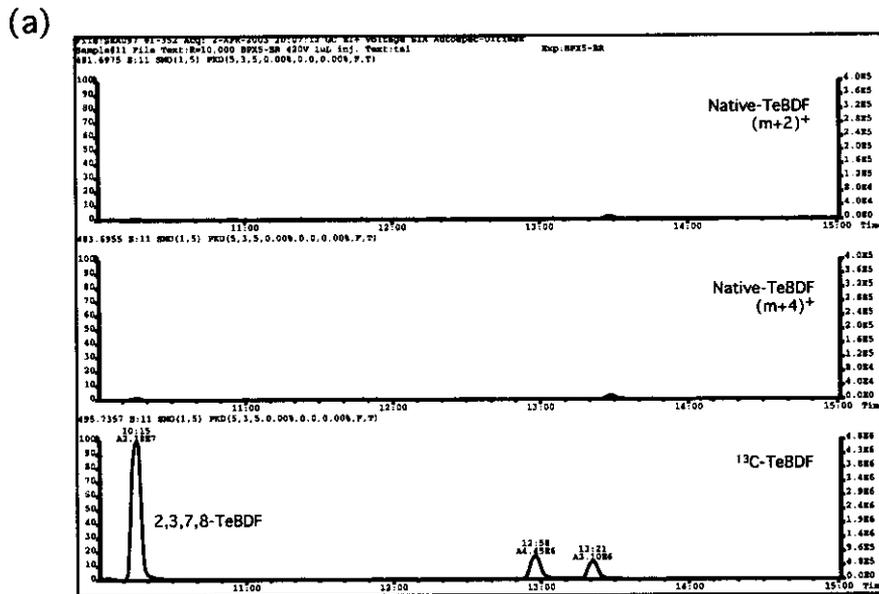
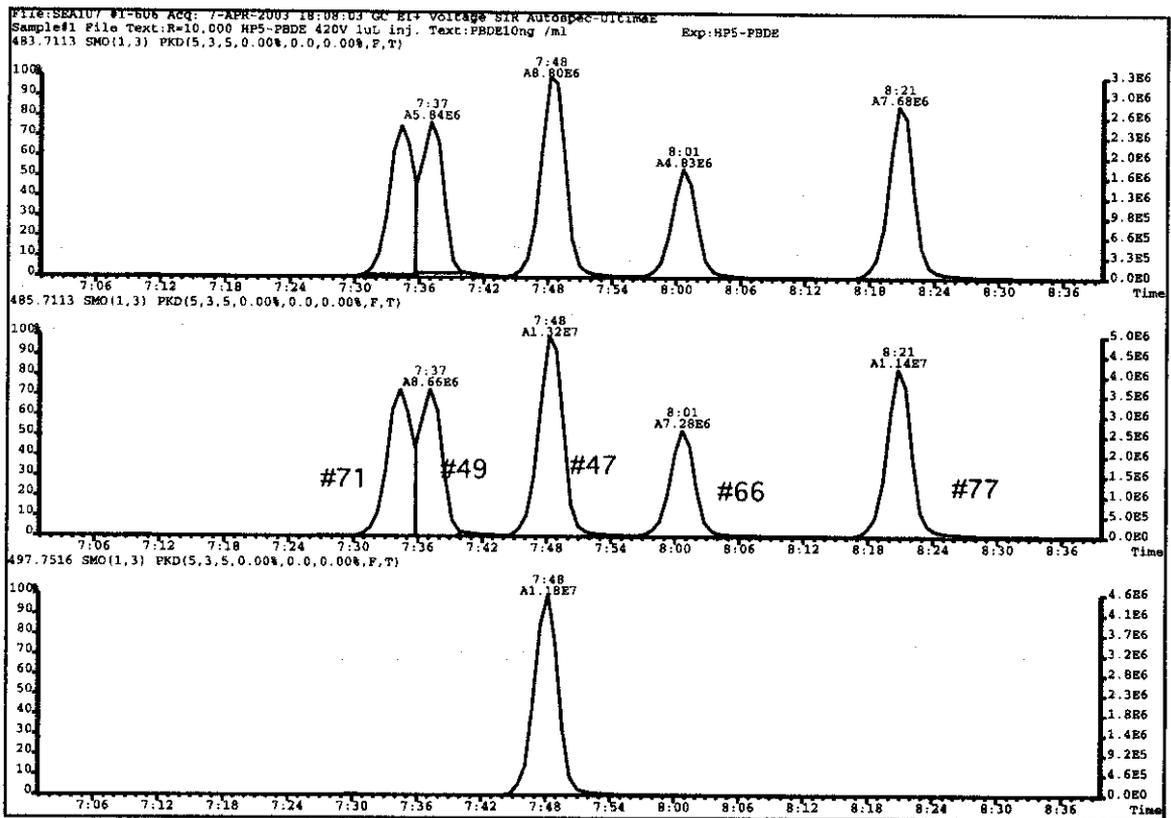


図3-2 食品試料におけるPBDFsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム  
(タイ)

(a) TeBDF (b) PeBDF (c) HxBDF

(a)



(b)

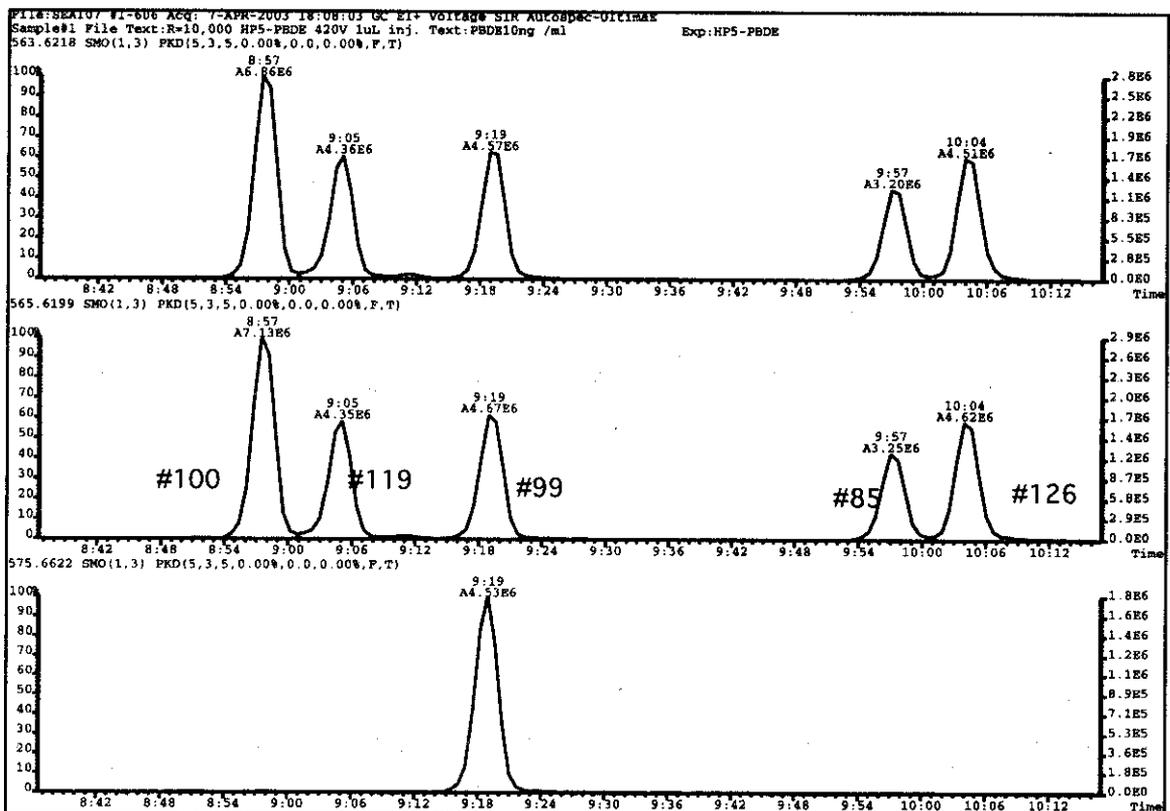
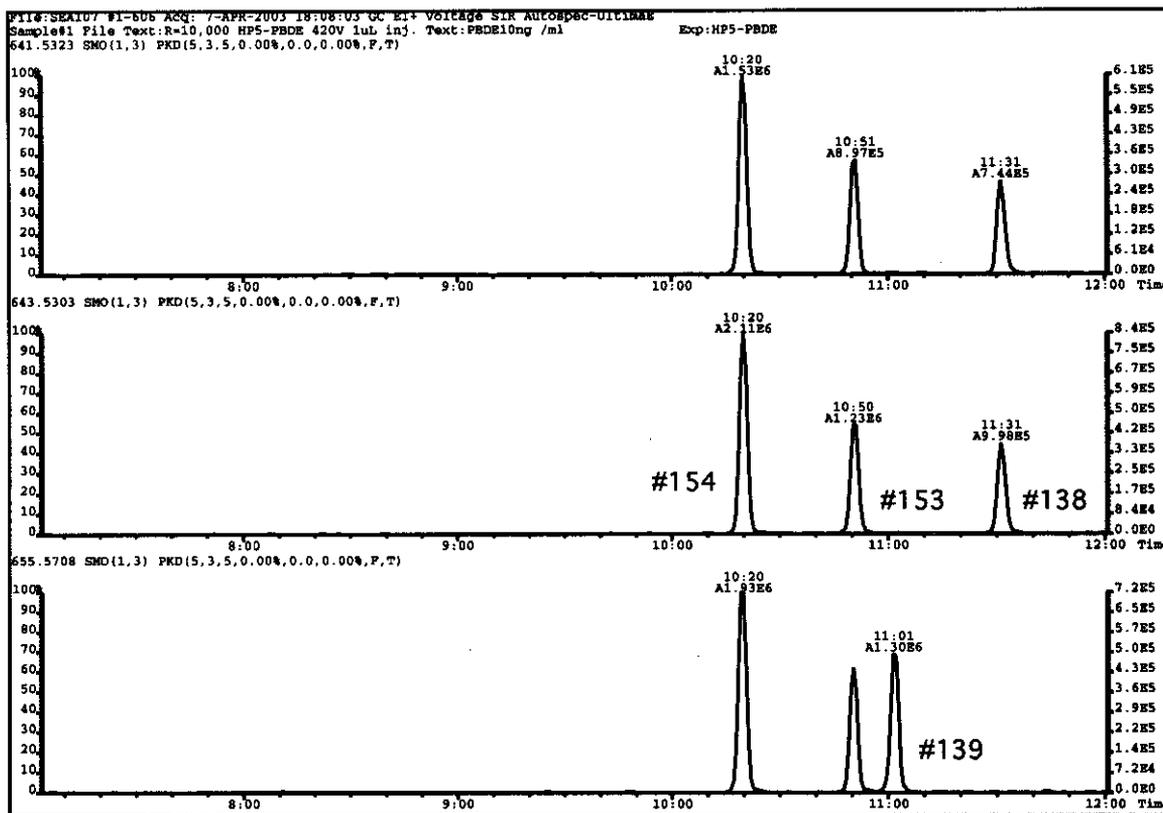


図4-1 標準液におけるPBDEsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDE

(b) PeBDE

(c)



(d)

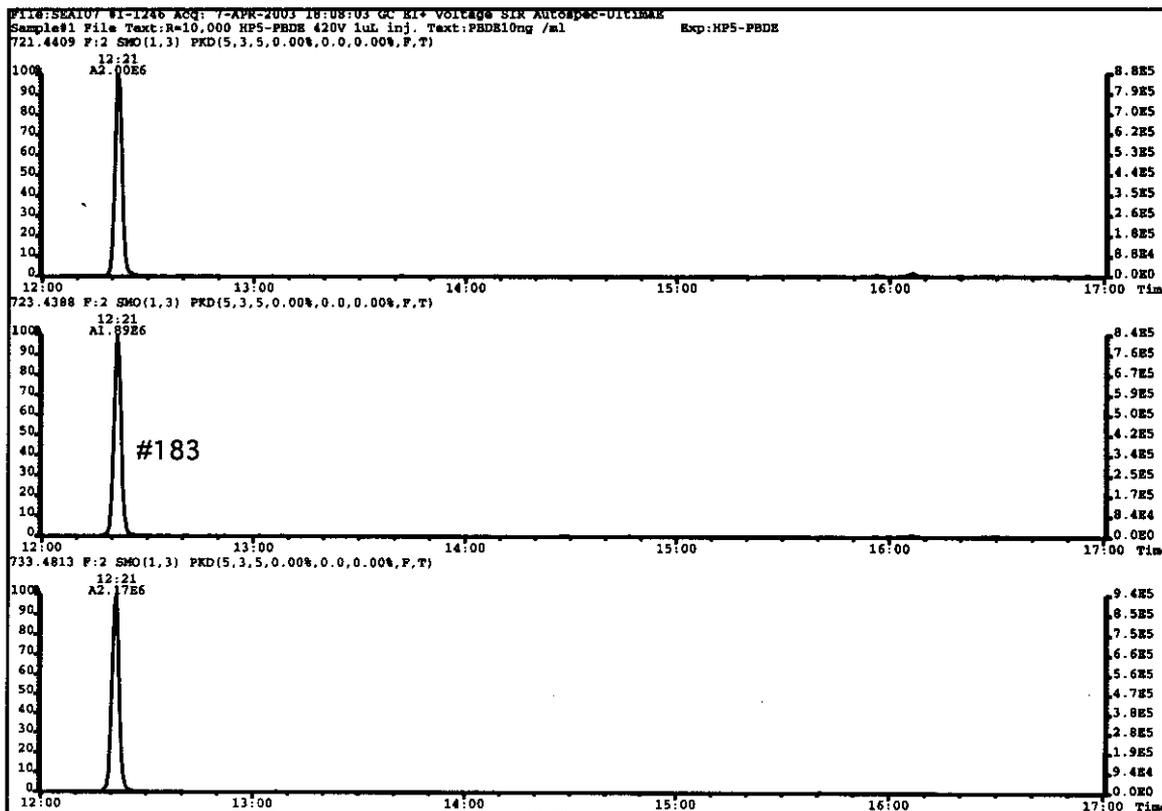
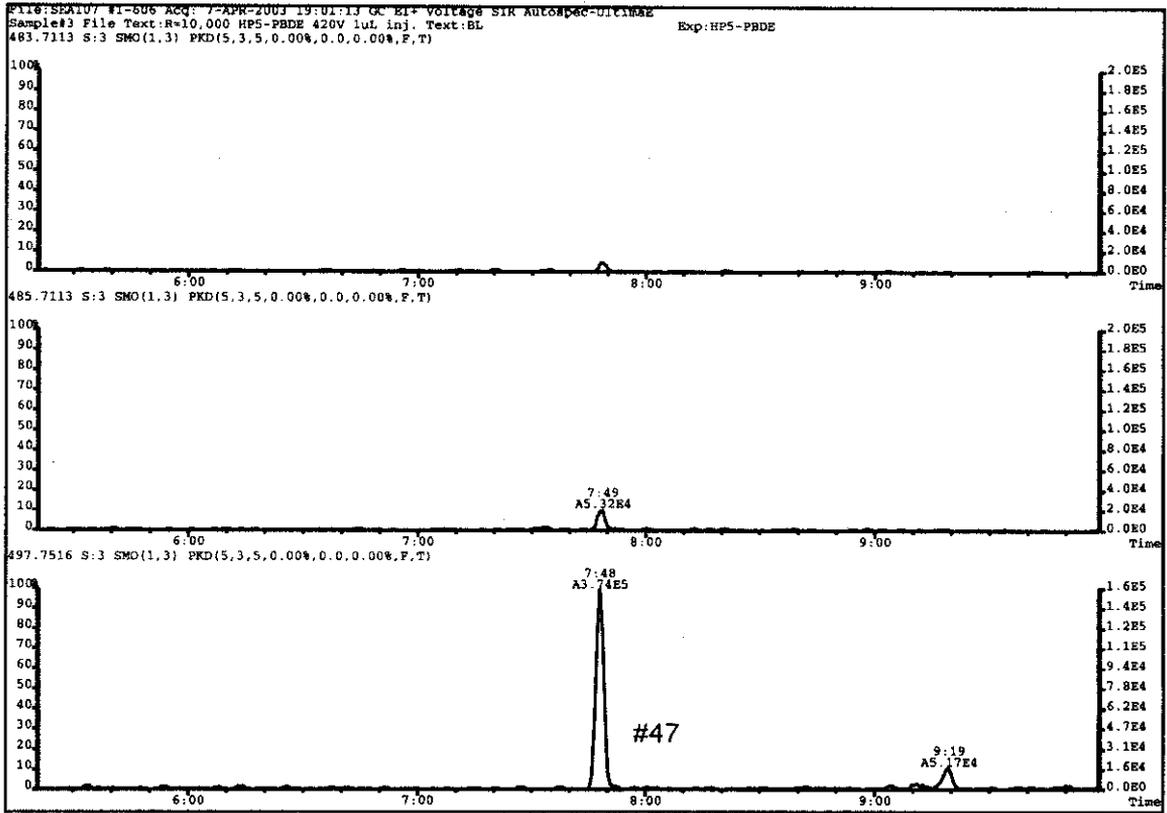


図4-2 標準液におけるPBDEsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(c) HxBDE

(d) HpBDE

(a)



(b)

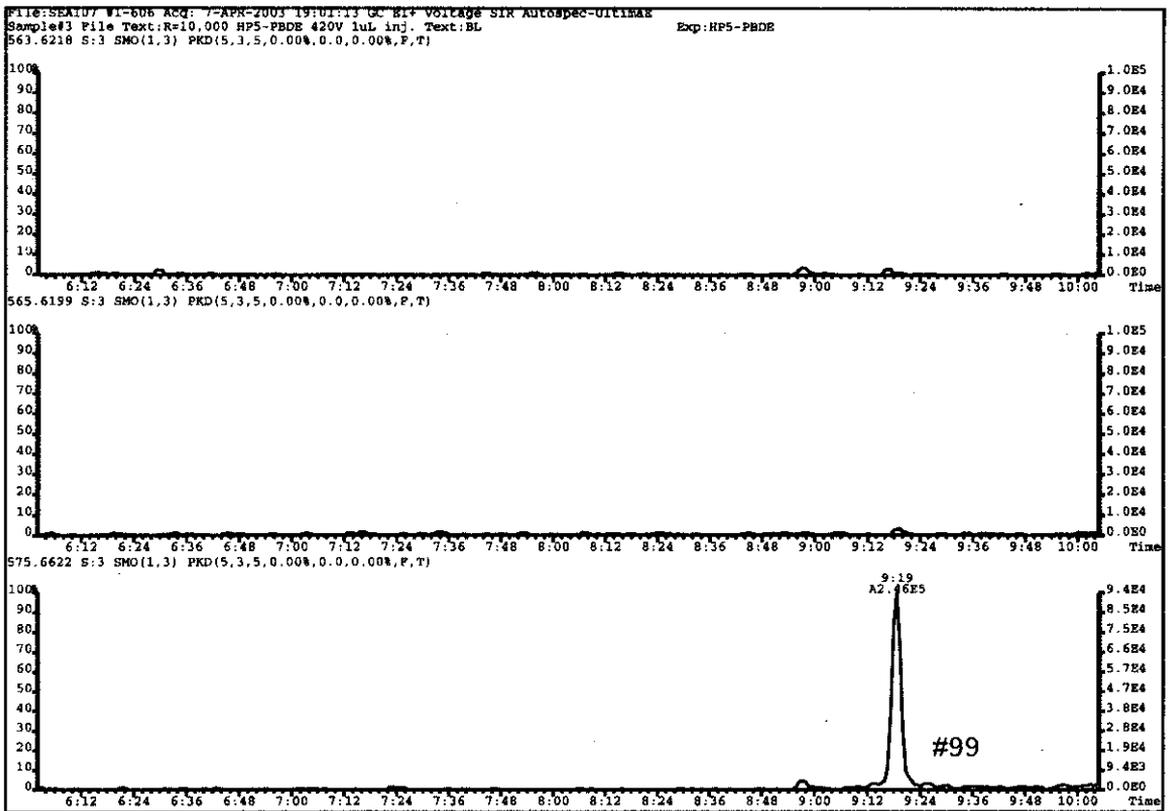
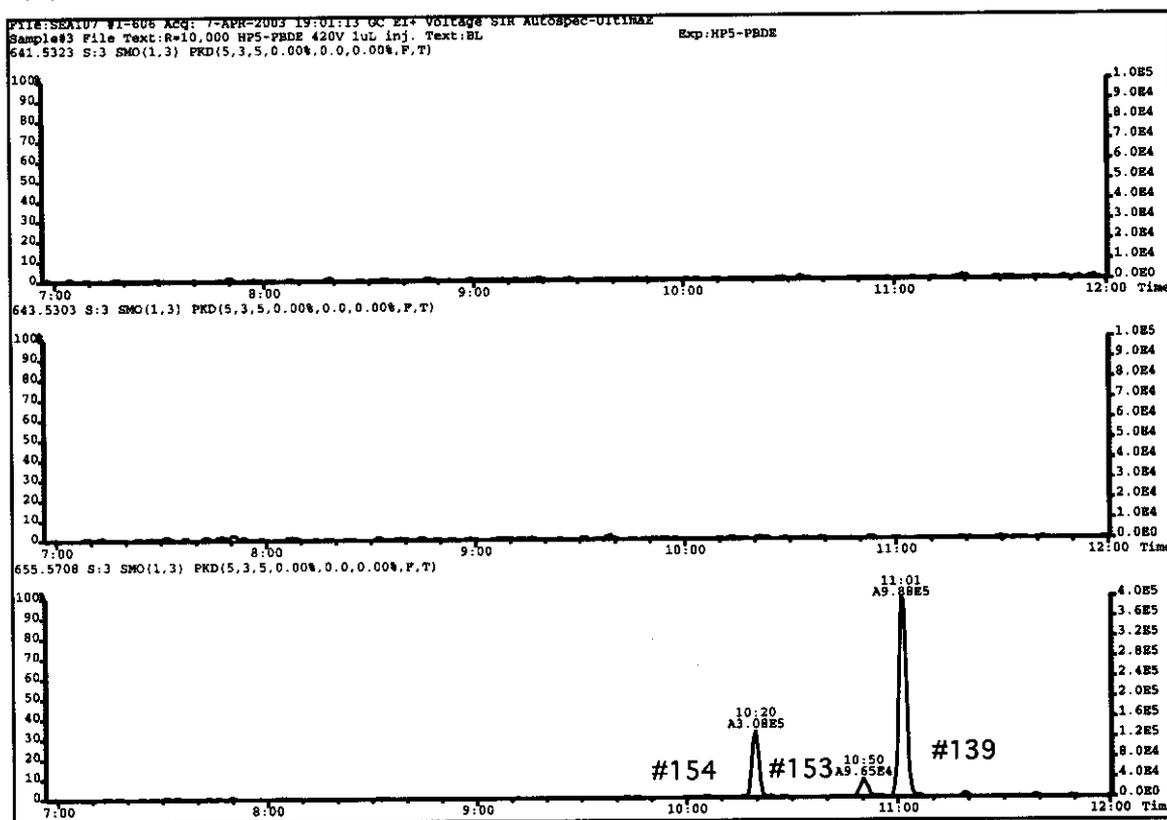


図5-1 操作ブランクにおけるPBDEsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDE

(b) PeBDE

(c)



(d)

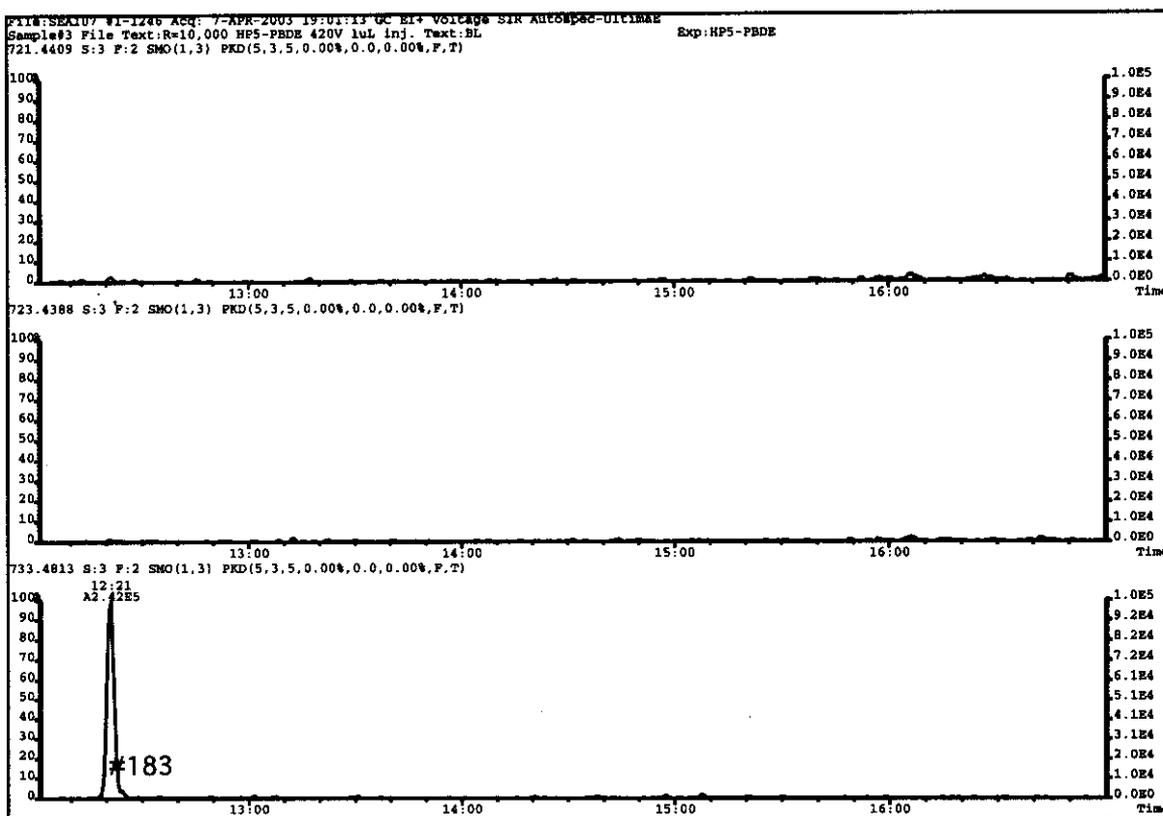
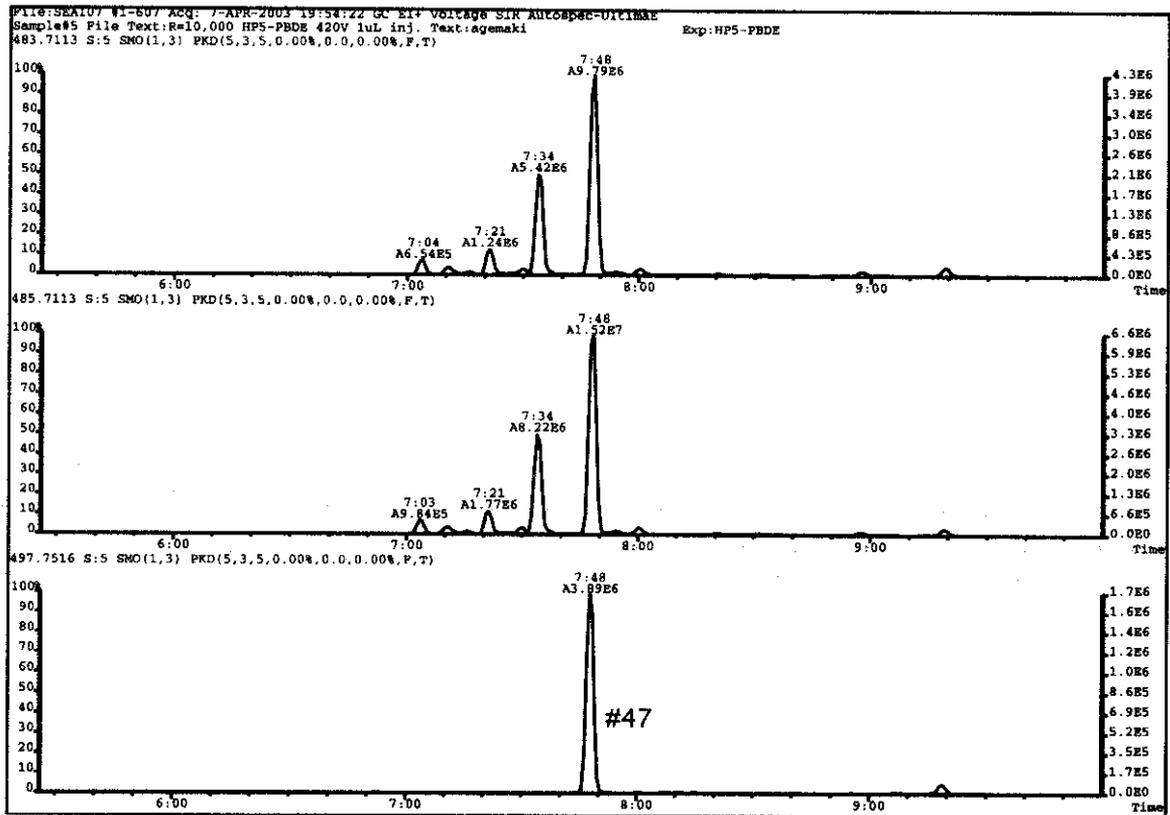


図 5-2 操作ブランクにおけるPBDEsのHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(c) HxBDE

(d) HpBDE

(a)



(b)

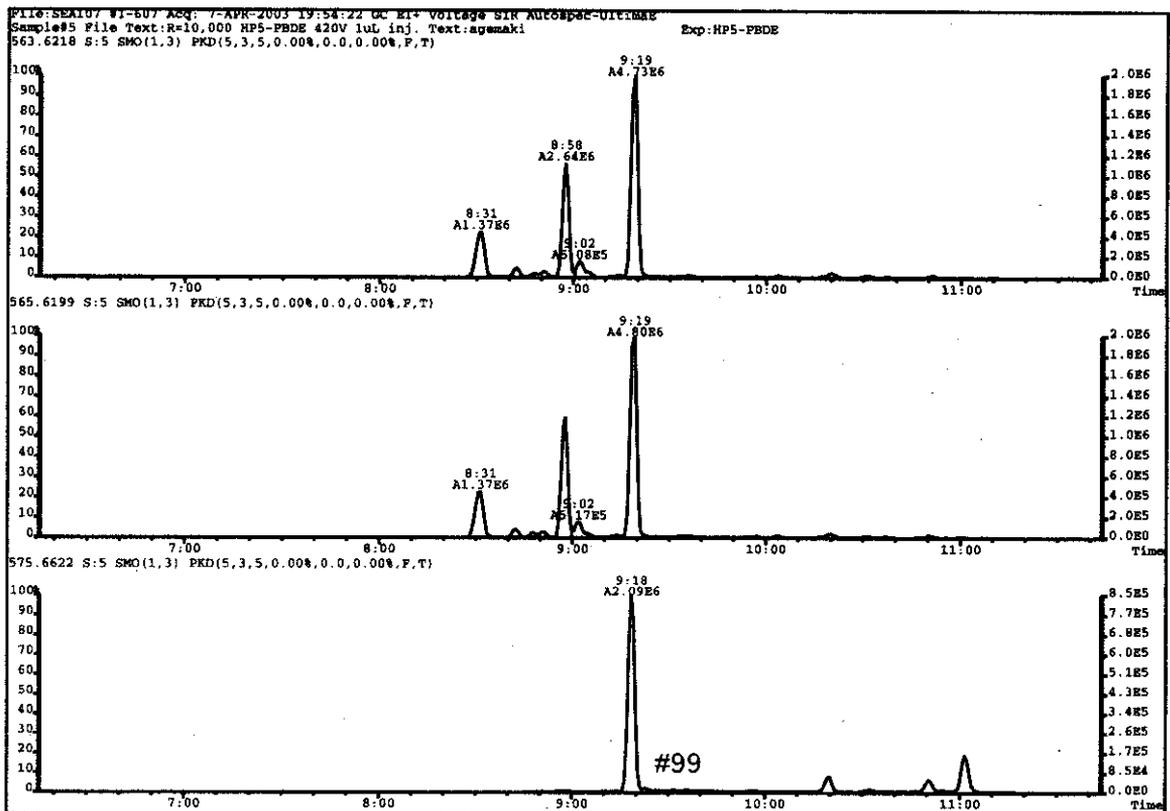
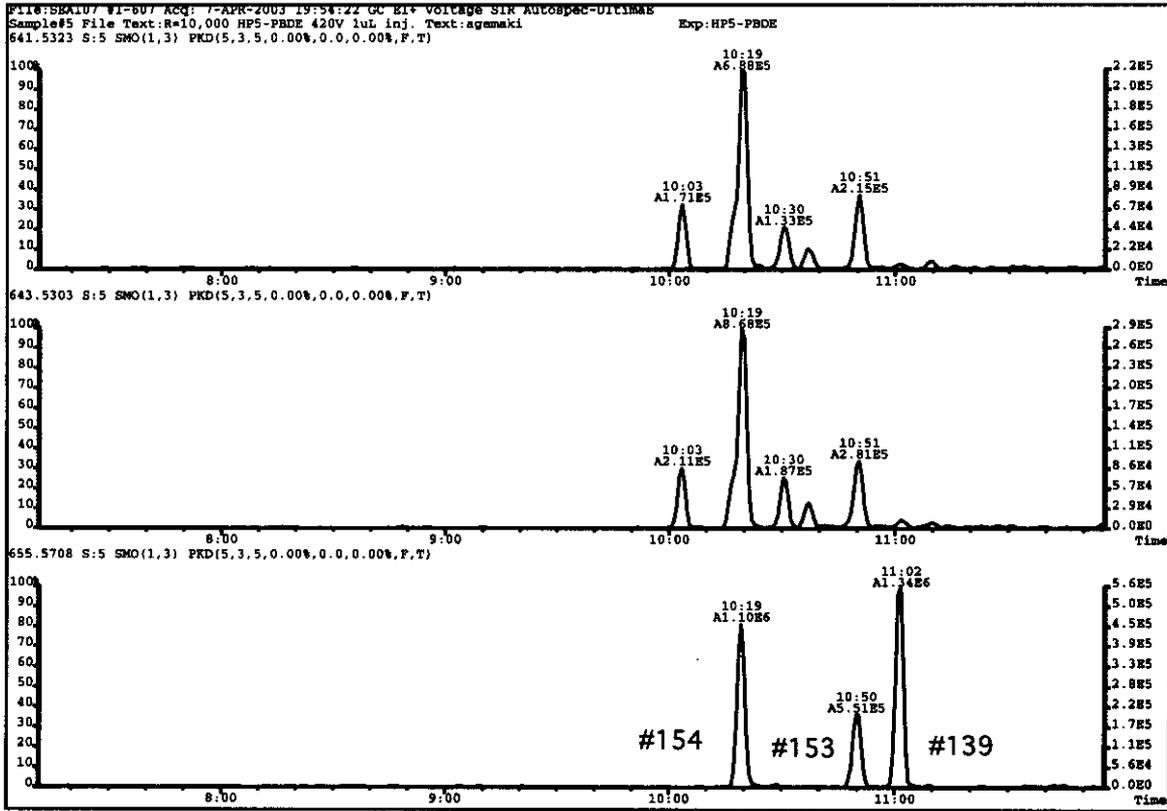


図6-1 食品試料におけるPBDEsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム (アゲマキ)

(a) TeBDE

(b) PeBDE

(c)



(d)

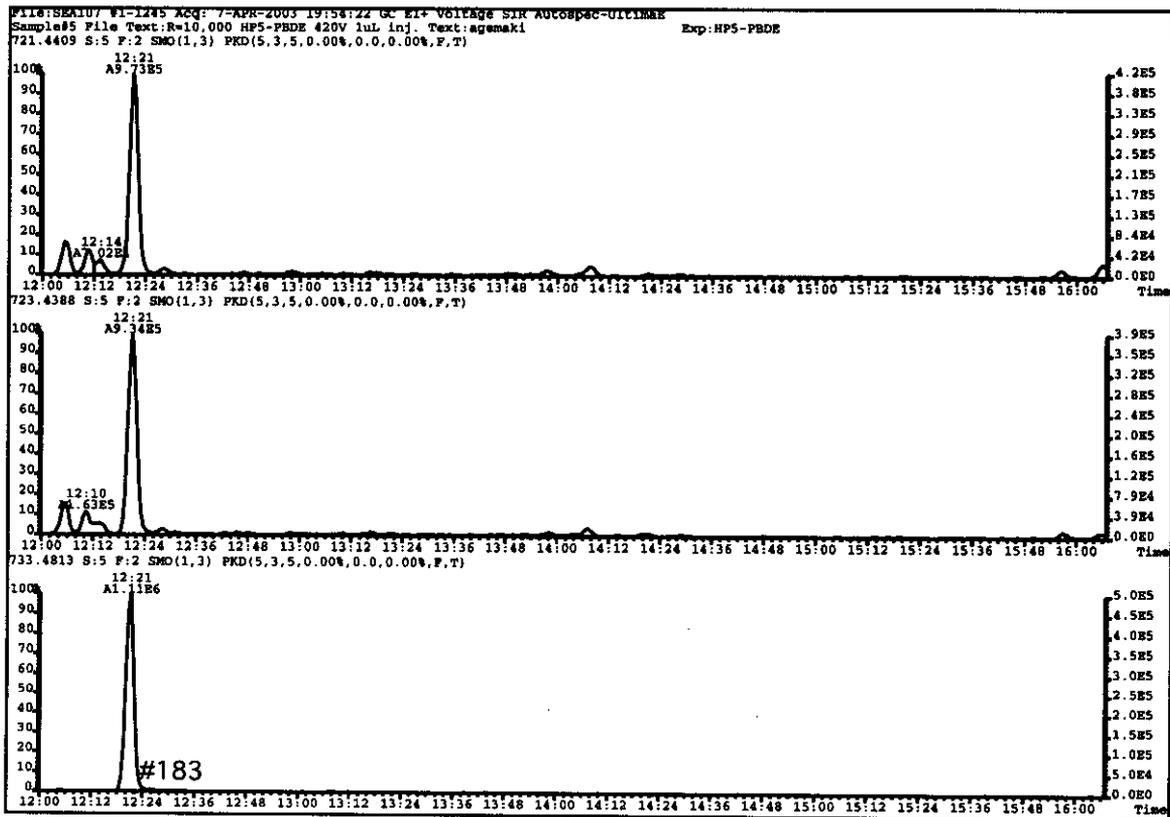


図6-2 食品試料におけるPBDEsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム (アゲマキ)

(c) HxBDE

(d) HpBDE

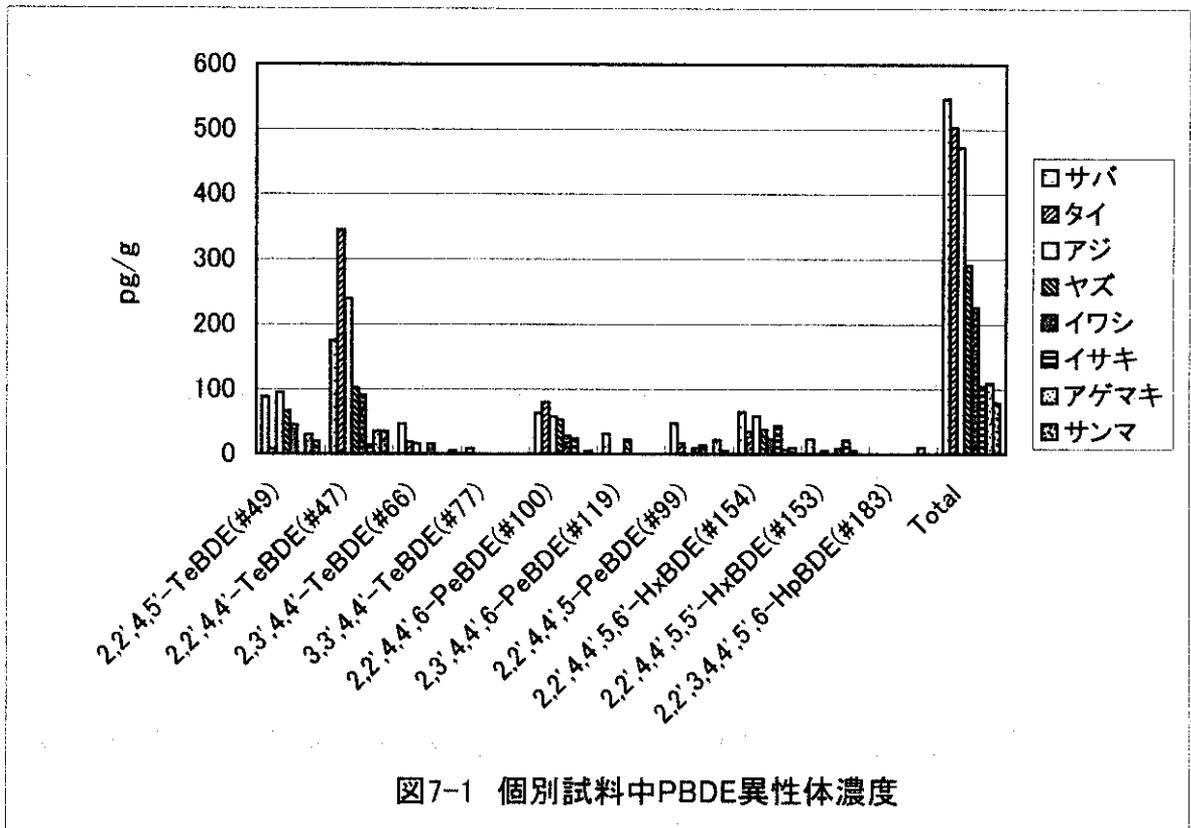


図7-1 個別試料中PBDE異性体濃度

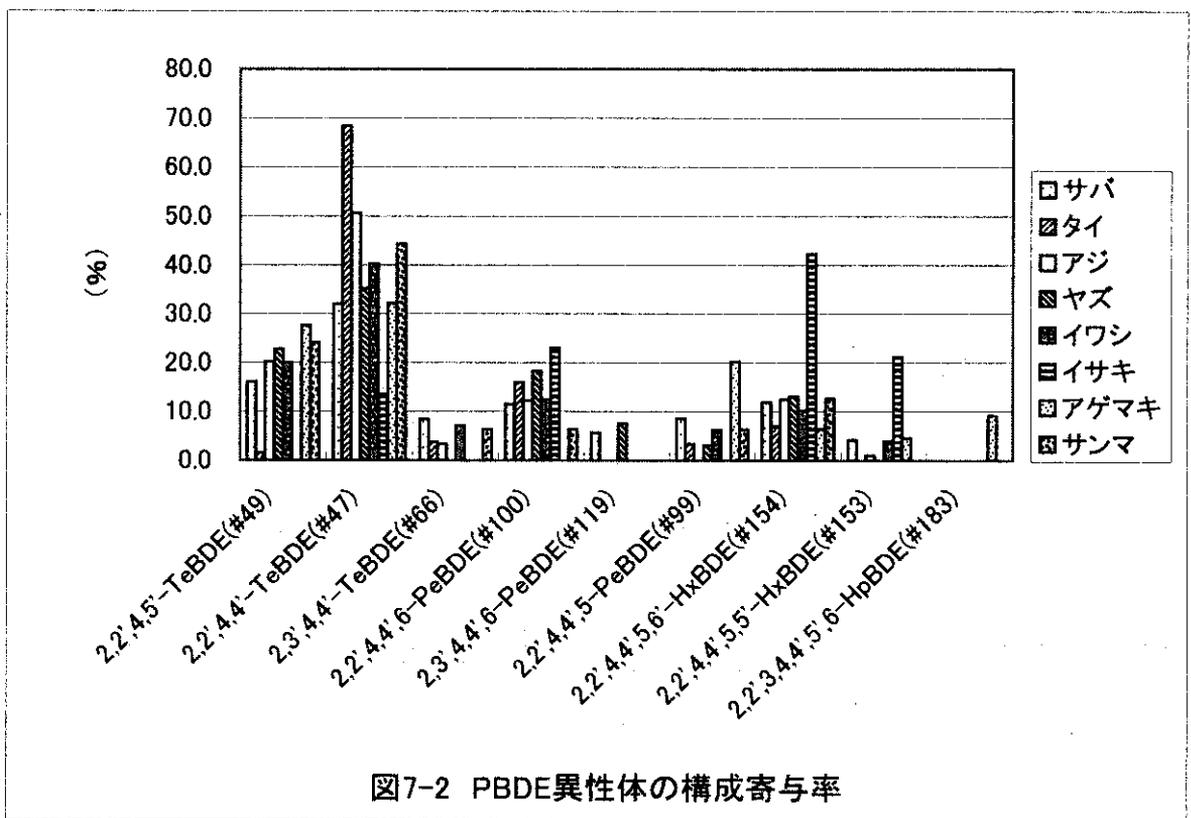


図7-2 PBDE異性体の構成寄与率

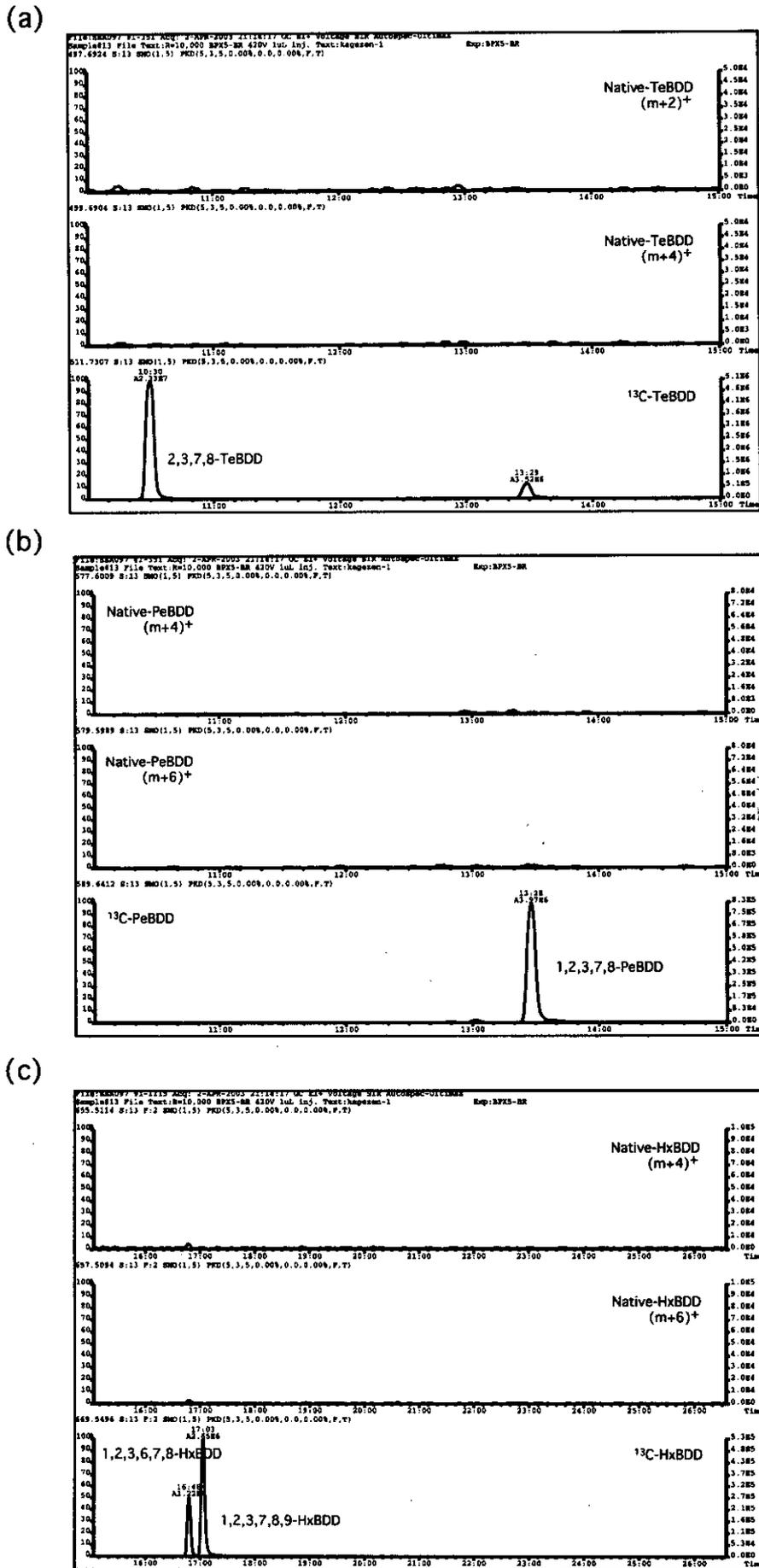


図8-1 陰膳試料におけるPBDDsの代表的なHRGC/HRMSのSIMクロマトグラム

(a) TeBDD (b) PeBDD (c) HxBDD