

準物質と一致することで同定する

972 実測濃度の表記

- ・2,3,7,8-位臭素置換異性体 (17化合物) の各実測濃度は有効数字2桁に丸めて表記する
- ・2,3,7,8-位臭素置換異性体 (17化合物) の各実測濃度が目標定量下限値未満であった場合、2,3,7,8-位臭素置換異性体 (17化合物) の各実測濃度はNDと表記する。
- ・2,3,7,8-位臭素置換異性体 (17化合物) の濃度の総和を Total(PBDDs+PBDFs)として有効数字2桁で表記する⁶⁷

973 TEQの算出

- 臭素化ダイオキシンのTEFは公に認められたものはない。暫定的に塩素化タイオキシン、フランの相当する異性体のTEF(WHO-1998)を使用する
- ・有効数字2桁に丸めた2,3,7,8位塩素置換異性体(17化合物)の各実測濃度にTEFを乗じ、TEQを算出する。各2,3,7,8位塩素置換異性体のTEQは2桁表記とする。
 - ・2,3,7,8位塩素置換異性体が目標定量下限値未満であった場合、毒性等量は0(ゼロ)として表記し、その右横にカッコ書きで最大見積TEQを記載する。最大見積TEQは各化合物の目標定量下限値の1/2にTEFを乗じたものとする。
 - ・実測濃度にNDが表記された場合(最大見積TEQが表記された場合)、Total PBDDs, Total PBDFs, Total(PBDDs+PBDFs)にもカッコ書きで最大見積TEQを記載する。この最大見積TEQは各化合物のTEQと最大見積TEQとの積算で表す
 - ・Total PBDDs(TEQ)及びTotal PBDFs(TEQ)は2桁表記とする。
 - ・Total PBDDs(TEQ)+Total PBDFs(TEQ)は2桁表記とする。
 - ・各実測濃度からPCDDs, PCDFs, Co-PCBsのTotal TEQを算出するまでの過程で数値の丸めは行わない。

974 測定結果の表記方法

測定結果の表記方法の例を『表-7 PBDDs及びPBDFs測定分析結果の表記例(p21)』に示す

10 安全管理

ここでは、測定分析に関係する者の安全や、区域外への化学物質の漏洩防御の観点から留意すべき事柄をまとめたPBDDs及びPBDFsは非常に有害性が高いので、吸入、誤飲、直接皮膚への接触などをできるだけ避け、前処理室及び分析室の換気並びに廃液や廃棄物の管理は十分に行うことが望ましい。また、その他の薬品、溶媒などでも吸入や誤飲によって測定者の健康を損なうものがあるので、取扱いはできるだけ慎重に行い、実験室の十分な換気に注意する

10.1 試料前処理室及びGC-MS室の構造

試料前処理室及びGC-MS室内の空気は活性炭フィルターとHEPAフィルター等を通じた後、屋外へ排気する構造とすることが望ましい。

10.2 試料前処理室への出入り

PBDDs, PBDFsの測定分析に関わる区域には許可なしに関係者以外の者が立ち入ることを禁止すること、また、区域入り口にはその旨表記すること。一時的に許可を与えられ、区域内に入ることが許された者がいる場合はその記録を取る。区域への入り口は施錠可能な構造でなければならない。

10.3 試薬の管理

測定分析に使用する有機溶媒の管理を行うこと。各有機溶媒毎に購入量と廃棄量の記録を取ること。有機溶媒が揮散することを可能な限り防御するように工夫し、さらに試料前処理室内の換気を十分とれるようにすること。

10.4 標準物質の管理

標準物質は施錠可能な冷蔵庫に保管し、購入及び使用の記録を取ること

- 105 分析者
区域内では専用の実験衣及び靴を着用すること。試料前処理室内では常に耐溶剤製の不浸透手袋等及び安全眼鏡を装着すること。
- 106 測定分析機関の義務
試料前処理室に立ち入る許可を持っている者に関しては労働安全衛生法に定められた特定化学物質に関わる定期的健康診断を年2回実施すること
- 107 GC-MS
GC-MS ロータリーポンプの排気、GCのパーズガスは、活性炭フィルターを通した後排気されるようにすること
- 108 母乳の付着したガラス器具の洗浄
滅菌した後洗浄する
- 109 母乳の付着した廃棄物の管理
母乳採取及び搬入時に用いられた採乳バッグや作業中に母乳の付着した布等はオートクレープバッグに入れた後高圧蒸気滅菌し、医療廃棄物として廃棄する
- 1010 その他の廃棄物の管理
上記以外に試料前処理室・検査室及びGC-MS測定室内で生じた各種廃棄物は種別により分類し、廃棄物処理業者までトレース可能なように管理すること
- 11 11 品質保証/品質管理・内部精度管理
臭素化ダイオキシン類の測定データに関しては、最終測定値のみでは結果の確からしさを確認することは困難である場合も多い。そこで、品質保証(QA)/品質管理(QC)・精度管理⁸⁾について記述した
- 111 調査
- 1111 試料採取の記録
試料の採取方法(例えばどのような採血方法であったか)を記録する。
- 1112 試料確認の記録
試料採取後、試験機関に試料が入る段階(試料の受付)における試料の確認を記録する。試料確認の日時、確認した人の所属・氏名、試料の試料前処理室まで搬送された手段・状態、試料の媒体、試料の入っていた容器の種類・サイズ、保管する場合その保管場所、保管方法、試料の管理番号を記録する。運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製を保管する
- 112 測定分析
- 1121 使用器具・機材 装置
使用した器具に関して、メーカー、準備方法(必要であれば洗浄方法)を記録する
- 973 使用試薬
分析に用いた試薬のメーカー名、製品名、等級、精製方法等を記録する
- 1123 標準物質 標準溶液
分析に用いた試薬のメーカー名、製品名等を記録する
- 1124 標準溶液調整記録
標準溶液を調整した状況を記録する
- 1125 試料前処理室等の清浄度の記録
測定分析が行われた雰囲気客観的に判断可能なような記録(例えば試料前処理室及びGC-MS室の温度・清浄度の記録等)を取る

- 1126 分析前処理記録
分析者の所属、氏名、試料の状態、分析の各段階における操作日時、試料量（分析に供した量）、各試薬使用量、試料前処理室雰囲気等一連の前処理において、必要な情報を記録する
- 1127 GC-MS の記録
- 11271 GC-MS 日常点検記録
GC-MS の日常点検結果（冷却水、真空ポンプ、真空度 He ガス圧等の基本的な事項）を記録する
- 11272 GC-MS メンテナンス記録
GC-MS に関して日常点検の範疇を超える点検・調整事項（修理 磁場調整等日常的には発生しない事柄）があれば記録する
- 11273 GC-MS 使用状況記録
GC-MS の使用状態（各種消耗品の交換、イオン源の交換、GC カラムの交換、GC カラムエージング、フライトチューブヘーキング、イオン源ヘーキング、測定検体数等、どのような状況で使用されたか）を記録する
- 11274 MS 調整の記録
GC-MS 測定分析条件を記録する
- 11275 透過率の記録
設定分解能時のイオン透過率の記録
- 11276 GC 分離能の記録
測定時に必要な GC カラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録
- 11277 感度の記録
測定時に必要な感度が得られていることを確認できる記録（クロマトグラム等）
- 11278 標準物質の同位体比の確認
測定した標準物質中の各化合物に関して、2つのモニターイオンのレスポンス比が理論値とずれていないことを確認できる記録 理論臭素同位体存在比と実測同位体比の採用範囲は30%以内とする。（参照『表-5 PBDDs, PBDFs の臭素同位体の理論天然存在比 (p19)』）
- 11279 相対感度係数(RRF)
RRF の変動は前回の測定時と比較して±20%以内であることとする
- 112710 測定順の記録
GC-MS による測定の順番の記録。標準溶液、最終溶媒ブランク、全操作ブランク、試料、2重測定（同一測定バイアルからの GC-MS 測定）、2重測定（試料採取からの2重測定）等試料の測定順番の記録
- 112711 クロマトグラムの記録
標準溶液、最終溶媒ブランク、全操作ブランク、試料に関する各測定質量数のクロマトグラムの記録
- 113 計算
- 1131 計算工程の記録
標準溶液の濃度、内部標準の添加量、GC-MS 測定面積値、試料採取量から最終濃度までの計算過程がトレース可能である記録。
- 1132 同位体比の確認記録
測定に用いた同位体の理論比との差が半明する記録。上記計算の工程に含まれていれば良い

- 1133 回収率の確認記録
シリンジスライクを用いて計算した回収率の記録 上記計算の工程に含まれていれば良い
回収率は、17種類のPBDDs及びPBDFs各2,3,7,8-位臭素置換異性体において、各々原則として50-120%の範囲であること
- 114 ブランク試験
- 1141 保存容器ブランク
保存容器のブランク試験を行い、その結果を記録する 保存容器の製造ロットが変わる毎に行う。
- 1142 全操作ブランク
試料に対して行う分析方法と同一の方法で操作を行う、全操作ブランクの試験の記録。全操作ブランクは分析検体数10に対して1以上の頻度で行う
- 1143 同位体スパイクの検査
同位体スパイク中に存在する¹²C化合物が、用いる添加量で定量に影響を与えないことを確認した記録
- 115 2重測定（試料の前処理から）⁶⁹
可能であれば試料採取の段階で2つの試料を採取し個々に測定分析を行うことが望ましい。この操作は分析検体数10に対して1以上の頻度で行う。この2重測定の結果は各2,3,7,8-位臭素置換異性体の実測濃度と実測濃度の平均値との差で30%以内であることが要求される（実測濃度が目標定量下限値の3倍以上の化合物及び全毒性等量値(TEQ)について規定） 試料採取日時が異なっても同一のプロジェクト内で発生する分析検体数10に対して1以上の頻度で行えば良い。
- 116 2重測定（GC-MS測定）
GC-MSによる2重測定を測定試料に対し、分析検体数10に対して1以上の頻度で行う この2重測定の結果は各2,3,7,8-位臭素置換異性体の実測濃度の差で30%以内であることが要求される（実測濃度が目標定量下限値の3以上の化合物及び全毒性等量値(TEQ)について規定） 同一のプロジェクト内における総検体数が10未満の場合、あるいはGC-MS測定のバッチが同一プロジェクトで10試料未満であるような場合、2重測定（GC-MS測定）の結果は他のプロジェクトの結果と共用でもよい
- 117 品質管理チェック試料（QCCS）の測定
定期的にてQCCSを測定し、その結果を記録する⁷⁰
- 118 外部機関とのインターキャリブレーション
定期的に外部機関とのインターキャリブレーションを実施し、その結果を記録する

表-1 測定対象PBDDs, PBDFs化合物および目標定量下限値.

測定対象化合物の名称等	IUPAC Number	目標定量下限値		
		(pg/g-fat)	(pg/g または mL)	
PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	-	1	0.03
	1,2,3,7,8-PeBDD	-	2	0.06
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	-	20	0.6
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	-	20	0.6
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	-	20	0.6
	(1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	-	200	6
	OBDD	-	500	15
PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	-	1	0.03
	1,2,3,7,8-PeBDF	-	2	0.06
	2,3,4,7,8-PeBDF	-	2	0.06
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	-	20	0.6
	(1,2,3,6,7,8-HxBDF)	-	20	0.6
	(1,2,3,7,8,9-HxBDF)	-	20	0.6
	(2,3,4,6,7,8-HxBDF)	-	20	0.6
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	-	200	6
	(1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	-	200	6
(OBDF)	-	500	15	

括弧内は現在標準物質が入手不可能なため測定対象より暫定的に除外

pg/g-fat 脂肪重量あたりの濃度

pg/gまたはmL 試料全量あたりの濃度 (母乳中の脂質濃度を3%として計算している 母乳中の脂質濃度はかなり変動することに留意する必要がある)

表-2. 測定に用いる内標準物質

	化合物の名称等	IUPAC Number
PBDDs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDD	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD	-
	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -OBDD*	-
PBDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDF	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeBDF	-
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDF	-
	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDF)	-
	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDF)	-
	($^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxBDF)	-
	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDF)	-
	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	-
	($^{13}\text{C}_{12}$ -OBDF)	-

括弧内は現在入手不可能な内標準物質

表-3 標準物質と内部標準物質の対応例*

	測定化合物	対応するクリーンアップスハイク内標純物質	対応するシリンジスハイク内標純物質
PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,6,8-TeBDF
	1,2,3,7,8-PeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	(1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDD)	
	OBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDD ($^{13}\text{C}_{12}$ -OBDD)	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,6,8-TeBDF
	1,2,3,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	2,3,4,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	(1,2,3,6,7,8-HxBDF)	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxBDF)	
	(1,2,3,7,8,9-HxBDF)	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxBDF)	
	(2,3,4,6,7,8-HxBDF)	($^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxBDF)	
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxBDF ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpBDF)	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeBDF
	(1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpBDF)	
	(OBDF)	($^{13}\text{C}_{12}$ -OBDF)	

*現在入手しうる内標準物質を用いた例であり、今後の内標準試薬の開発により変更される。
括弧内は現在入手不可能な標準物質

表-4 PBDDsおよびPBDFsの測定質量数の例

化合物の名称等		測定質量数					
		M	M+2	M+4	M+6	M+8	
PBDDs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeBDDs	495 6945	497 6923**	499 6903*	501 6884	503 6864
		¹² C ₁₂ -PeBDDs	573 6050	575 6029	577 6008*	579 5988**	581 5969
		¹² C ₁₂ -HxBDDs	651 5155	653 5135	655 5113**	657 5093*	659 5073
		¹² C ₁₂ -HpBDDs		731 4240	733 4219	735 4198*	737 4178**
		¹² C ₁₂ -OBDD		809 3345	811 3324	813 3302**	815 3282*
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeBDDs	507 7347	509 7326**	511 7306*	513 7286	515 7266
		¹³ C ₁₂ -PeBDDs	585 6452	587 6432	589 6411*	591 6391**	593 6371
		¹³ C ₁₂ -HxBDDs	663 5558	665 5537	667 5515**	669 5495*	671 5476
		¹³ C ₁₂ -HpBDDs				747 4600*	749 4580**
		¹³ C ₁₂ -OBDD				825 3705**	827 3685*
PBDFs	¹² C ₁₂	¹² C ₁₂ -TeBDFs	479 6996	481 6974**	483 6954*	485 6934	487 6914
		¹² C ₁₂ -PeBDFs	557 6101	559 6080	561 6059*	563 6039**	565 6019
		¹² C ₁₂ -HxBDFs	635 5206	637 5185	639 5164**	641 5144*	643 5124
		¹² C ₁₂ -HpBDFs		715 4290	717 4270	719 4248*	721 4228**
		¹² C ₁₂ -OBDF		793 3396	795 3375	797 3353**	799 3333*
	¹³ C ₁₂	¹³ C ₁₂ -TeBDFs	491 7398	493 7377**	495 7357*	497 7337	499 7317
		¹³ C ₁₂ -PeBDFs	569 6503	571 6483	573 6462*	575 6442**	577 6422
		¹³ C ₁₂ -HxBDFs	647 5608	649 5588	651 5566**	653 5546*	655 5527
		¹³ C ₁₂ -HpBDFs				731 4651*	733 4631**
		¹³ C ₁₂ -OBDF				809 3756**	811 3736*

* 存在比が最も高い臭素同位体の質量数

** 存在比が2番目に高い臭素同位体の質量数

表-5 PBDDs, PBDFs の臭素同位体の理論天然存在比

化合物の名称等		理論天然存在比						
		M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12
PBDDs	TeBDDs	173	678	100	659	166		
	PeBDDs	104	509	100	985	488	99	
	HxBDDs	53	311	763	100	739	294	
	HpBDDs	30	208	611	100	984	582	
	OBDD	15	121	415	814	100	787	389
PBDFs	TeBDFs	173	678	100	658	165		
	PeBDFs	104	509	100	984	487	98	
	HxBDFs	53	311	764	100	739	293	
	HpBDFs	30	208	611	100	983	581	
	OBDF	15	121	415	815	100	787	388

各臭素数毎に存在比が最も高い質量数の存在比を100として示してある

表-6 TEQ算出のためのTEF

化合物の名称等		IUPAC Number	対応する塩素化ダイオ キシンのTEF (WHO,1998-TEF)
PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	-	1
	1,2,3,7,8-PeBDD	-	1
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	-	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	-	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	-	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD*	-	0.01
	OBDD	-	0.0001
PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	-	0.1
	1,2,3,7,8-PeBDF	-	0.05
	2,3,4,7,8-PeBDF	-	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	-	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxBDF*	-	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxBDF*	-	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxBDF*	-	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	-	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpBDF*	-	0.01
	OBDF*	-	0.0001

表-7 PBDDs及びPBDFs測定分析結果の表記例

化合物の名称等	IUPAC Number	実測濃度 (pg/g-fat)	WHO,1998-TEF	
			毒性係数 TEF	毒性等量 TEQ (pg-TEQ/g-fat)
P B D D s	2,3,7,8-TeBDD	-	1	
	1,2,3,7,8-PeBDD	-	1	
	1,2,3,4,7,8-HxBDD	-	0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxBDD	-	0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxBDD	-	0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	-	0.01	
	OBDD	-	0.0001	
	Total PBDDs	-	-	
P B D F s	2,3,7,8-TeBDF	-	0.1	
	1,2,3,7,8-PeBDF	-	0.05	
	2,3,4,7,8-PeBDF	-	0.5	
	1,2,3,4,7,8-HxBDF	-	0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxBDF	-	0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxBDF	-	0.1	
	2,3,4,6,7,8-HxBDF	-	0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	-	0.01	
	1,2,3,4,7,8,9-HpBDF	-	0.01	
	OBDF	-	0.0001	
Total PBDFs	-	-		
Total (PBDDs+PBDFs)	-	-	-	

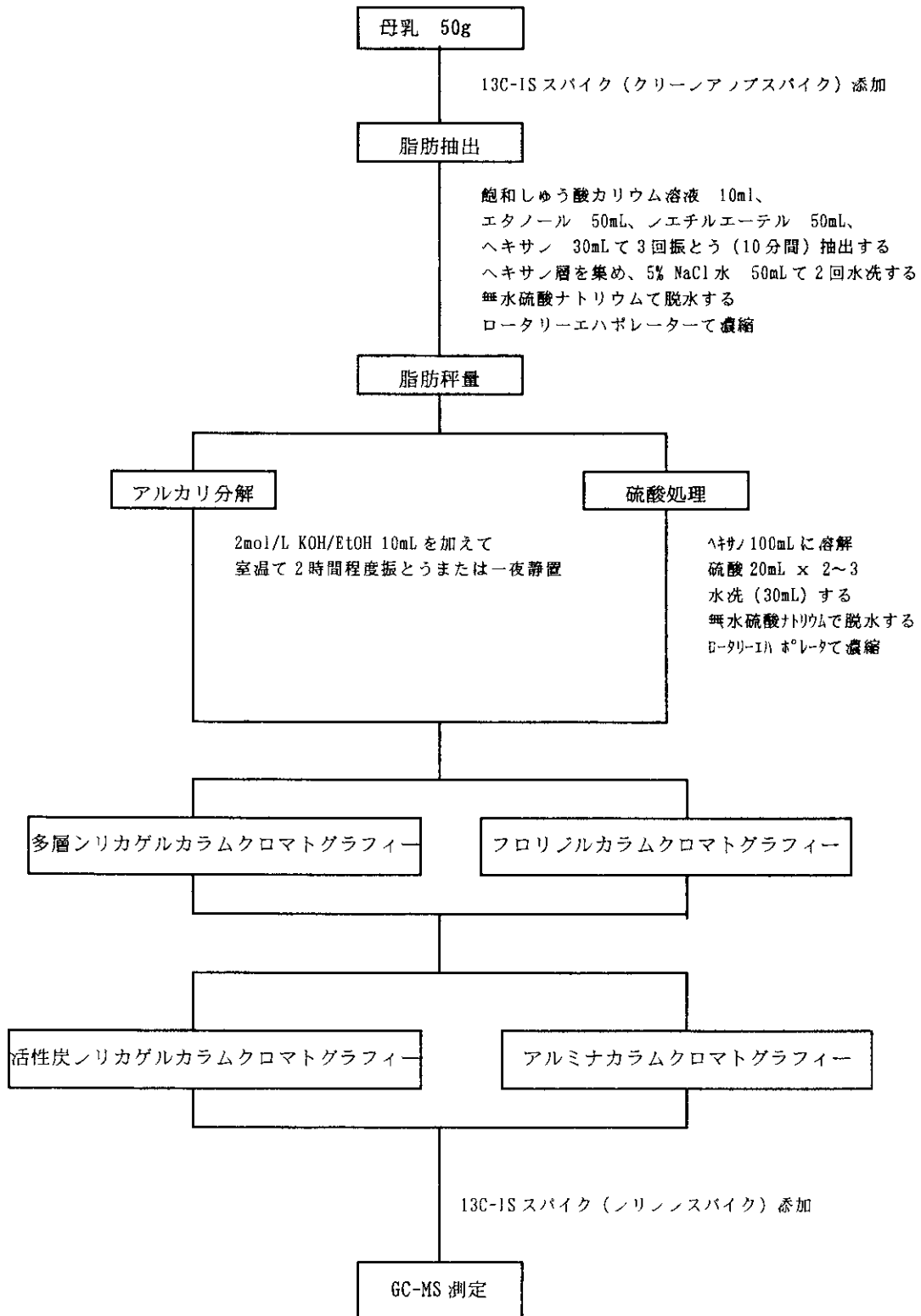
[注]

- 1 実測濃度 臭素化ダイオキシン類 (pg/g-fat), 標準物質がなく測定不可能な場合は“-”を記入し脚注にその旨を記しておくこと
- 2 毒性係数 対応する塩素化ダイオキシン類の毒性係数
- 3 毒性等量 2,3,7,8-TeCDD 毒性等量 (pg-TEQ/g-fat), カッコ内の数値は実測濃度が目標定量下限値未満であった場合, 目標定量下限値の 1/2 を用いて算出した最大見積もり濃度を表す
- 4 表中『ND』は目標定量下限値未満を表す
- 5 Total PBDDs 及び Total PBDFs は PBDD 及び PBDF それぞれにおける各 2,3,7,8-位塩素置換異性体の合計を表す (その他の化合物は含んでいない)
- 6 Total (PBDDs+PBDFs) は各 2,3,7,8-位塩素置換異性体の合計を表す (その他の化合物は含んでいない)

表8 PBDDs 及び PBDFs のガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件例

ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ	① 条件例1	
	使用カラム	DB-17 HT 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.15 μm
	カラム温度	90°C(2min) → (10°C/min) → 190°C → (5°C/min) →280°C(33min) → (10°C/min) → 310°C(14min)
	注入口温度	240°C
	注入方法	スプリットレス
	試料注入量	1 μL
	② 条件例2	
	使用カラム	DB 5MS 内径 0.25 mm、長さ 15 m、膜厚 0.10 μm
	カラム温度	170°C(1min) → (15°C/min) → 260°C → (10°C/min) →310°C(8min)
	注入口温度	240°C
	注入方法	スプリットレス
	試料注入量	2 μL
③ 条件例3		
使用カラム	DB 5MS (J&W 社製) 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.10 μm	
カラム温度	150°C(1min) → (20°C/min) → 230°C → (10°C/min) → 300°C(15min) → (10°C/min) → 320°C(5min)	
注入口温度	150°C	
注入方法	オンカラム	
試料注入量	2 μL	
質 量 分 析 計	条件例	
	分解能	10,000 以上
	電子加速電圧	35 eV
	イオン化電流	0.5 mA
	加速電圧	8 kV
	イオン源温度	300°C
	検出方法	ロックマス方式による SIM 法

図1. 母乳中臭素化ダイオキシン類の分析フロー例
 (分析手順にはいくつかのオプションがあるがここではその1例を示す)。



解説編

- 1 isomer
- 2 congener または homologue
- 3 検出器の信号をスムージング等の処理によって取り込んでいる装置の場合、S/N の取り扱いに注意する
- 4 S/N=5 前後のピーク高さを与える濃度の標準液
- 5 polybrominated dibenzo-*p*-dioxins
- 6 polybrominated dibenzofurans
- 7 tetrabromodibenzo-*p*-dioxins
- 8 pentabromodibenzo-*p*-dioxins
- 9 hexabromodibenzo-*p*-dioxins
- 10 heptabromodibenzo-*p*-dioxins
- 11 octabromodibenzo-*p*-dioxin
- 12 tetrabromodibenzofurans
- 13 pentabromodibenzofurans
- 14 hexabromodibenzofurans
- 15 heptabromodibenzofurans
- 16 octabromodibenzofuran
- 17 polybrominated diphenyl ethers
- 18 2,3,7,8-TeCDD toxicity equivalency factor
- 19 2,3,7,8-TeCDD toxicity equivalency quantity
- 20 isotope dilution mass spectrometry. 定量する目的物質と同一の化学構造を持ち、特定の元素が天然の元素同位体組成と異なっている濃縮同位体スパイクを試料に添加し、最終的に試料中の同位体組成のずれから目的物質の濃度を定量する方法 PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の場合、構成する炭素あるいは塩素の一部あるいは全部を ^{13}C または ^{37}Cl に置き換えた安定同位体スパイクを用いる。 ^{13}C の天然存在比は無視できるほど小さいので定量計算は簡単である この方法は分析途中に同位体分離が起こらないことが条件となる。定量結果が回収率によらないという利点がある
- 21 gas chromatograph/mass spectrometry
- 22 gas chromatograph/mass spectrometer
- 23 high resolution gas chromatography
- 24 high resolution gas chromatograph
- 25 high resolution mass spectrometry
- 26 high resolution mass spectrometer
- 27 high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometry
- 28 high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer
- 29 selected ion monitoring 磁場を固定し、加速電圧を変化させることによって指定した質量数のイオンをモニターする方法 機器によっては SIR (selected ion recording), あるいは SID (selected ion detection) という呼称が用いられることがある
- 30 relative response factor
- 31 not determined
- 32 electron ionization
- 33 International Union of Pure and Applied Chemistry
- 34 World Health Organization
- 35 Quality Assurance / Quality Control
- 36 Quality Control Check Sample
- 37 標準品が入手不可能な物質は入手可能になり次第調査対象物とする
- 38 試料前処理室は前室を含む 2 重扉構造としたり、試料前処理室内への給気・排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPA フィルターを通じた後行う構造とする等して試料前処理室雰囲気由来の汚染を防ぐよう留意することが望ましい 試料前処理室の給気側に活性炭フィルター及び HEPA フィルターを設置し、目安としては米国連邦規格 (Federal Standard) FS 209E クラス 1,000~10,000, あるいは JIS B 9920 クラス 6~7 程度するとブランク値低減に有効であると考えられる 試料前処理室は加圧型、陰圧型どちらでも良いが、クリーン度の観点から考えれば加圧型の試料前処理室の方が有利である。加圧型、陰圧型共に試料前処理室外に空気か漏洩しないような構造が必要であり、また、試料前処理室内作業者の安全の観点から十分な空気供給量を確保することも必要である この試料前処理室内では極力排ガス、灰、排水、土壌、堆積物等の試料を扱わないようにする GC-MS は可能であれば母乳専用のものを用意する等し試料の二次汚染に十分留意する GC-MS を設置する部屋は試料前処理室とは別にする GC-MS 室内空

気の屋外への排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPA フィルターを通じた後行う構造とする。試料前処理室の清浄度や温度をモニターする等して試料前処理室及び GC-MS 室の室内空気が正常に管理されていることを確認することが望ましい

- 39 試薬類の管理を行うこと 例えは有機溶媒に関しては購入した量と廃棄した量の記録を取り収支を把握すること 試料前処理室内では有機溶媒を回収するような装置、例えばロータリーエバポレーターの減圧ポンプの排気先にはガス冷却管等の回収装置を設けること
- 40 同等品であれば市販されているものでもよい。
- 41 ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させてはならない
- 42 ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させてはならない
- 43 活性炭シリカゲルは十分洗浄しないと測定に影響を与えるような妨害が出る場合が多い
- 44 デカンの代わりにノナンあるいはイソオクタン等でも良い 溶媒の種類によって GC 注入可能量が異なるので注意すること
- 45 デカンの代わりにノナンあるいはイソオクタンでも良い
- 46 トラップ球を使用することによりロータリーエバポレーター内での還流による接続部からの汚染を防ぐことができる
- 47 カラムクロマトグラフ管に使用する充てん剤や溶媒の種類及び量はあらかじめ標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること
- 48 カラムクロマトグラフ管に使用する充てん剤や溶媒の種類及び量はあらかじめ標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること
- 49 乾式充填でも良い
- 50 カラムクロマトグラフ管に使用する充てん剤や溶媒の種類及び量はあらかじめ標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること
- 51 カラムクロマトグラフ管に使用する充てん剤や溶媒の種類及び量はあらかじめ標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること。
- 52 カラムクロマトグラフ管に使用する充てん剤や溶媒の種類及び量はあらかじめ標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること
- 53 ロックマス、質量校正に使用する化合物は規定しない
- 54 PBDFs 内標準物質のイオン質量の一部が分析対象物質である PBDDs の測定イオンと近接する 両イオンを分離するためには、理論的に分解能 15,000 以上が必要である。内標準物質イオンの妨害はスパイクする量や分解能及び選択した質量数により左右される したがって、内標準物質の妨害が PBDDs 測定に妨害を及ぼさないことを確認しつつ、分解能 10,000 以上で測定を行う なお、分解能を更に高くすることができれば妨害は低下するが、感度も低下する
- 55 例えは同位体スパイク、ロックマスモニターの測定質量数のデータ取得時間を短くする等し、極力 1 ピークあたりのデータポイント数が多くなるようにする キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5~10 秒程度であるが、一つのピークに対して十分な測定点を確保するためには選択イオン検出のサンプリングの周期は 1 秒以下にしなければならない 1 回の測定で設定可能なチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグループ方式によって測定してもよいが、この場合には各グループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。
- 56 高臭素化物の分解に注意する
- 57 集中配管等でキャリアーガスのボンベが GC と離れている場合、GC 入口にガス精製装置を装着すると良い
- 58 クリーンアップスパイクの内標準物質は、少なくとも各臭素数毎に 2,3,7,8-位臭素置換体を最低 1 種類ずつ添加するのが望ましい 添加する内標準物質は、シリンジスパイクとは別の異性体を用いるが、内標準物質によっては GC/MS の測定条件により測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討 確認をしておく 又現在は入手可能な標準物質が少ないが、市販されれば追加する
- 59 同位体スパイクとして使用する ^{13}C 化合物中には不純物として ^{12}C 化合物が存在する 内部標準物質の添加量が多いと ^{12}C 化合物の定量に妨害を与えるので、使用する ^{13}C 化合物中の ^{12}C 化合物濃度を確認すること 最終的に GC-MS で定量する試料中の各化合物濃度レベルと同程度の濃度レベルとなるように内部標準物質を添加するが、極度に低濃度レベルであると正確な定量が行えないので注意する
- 60 カラムクロマトグラフ操作における PBDDs 及び PBDFs の溶出条件は、PBDDs, PBDFs の標準液を添加した液などを用いて分画試験を行って確認しなければならない なお、ヘキサンで溶出ししない場合は、ジクロロメタン (2vol%) を含むヘキサン溶液などにより溶出する

- 61 窒素吹き付け操作に関しては窒素流量が多い、あるいは温度が高すぎると回収率が低下する場合がありますので注意する。また、試料を完全に蒸発乾固させてしまうと回収率が低下する場合がありますので注意する。
- 62 シリンジスハイクには、試料に添加した同位体スハイク以外のものを用いる。シリンジスパイクにはGC-MS測定における各測定毎に（1 injection に付）1種類以上使用する。
- 63 シリンジスハイクには、試料に添加した同位体スパイク以外のものを用いる。シリンジスパイクにはGC-MS測定における各測定毎に（1 injection に付）1種類以上使用する。
- 64 検量線用標準溶液の測定は毎回行う必要はない。検量線に使用する濃度範囲で1種類の標準溶液を試料と共に測定する。
- 65 GC 注入量に関してはGCの在入口ライナーのない容積を考慮すること。使用する在入口ライナーと溶媒の種類によって注入可能な容積が異なる。
- 66 PBDFsはポリ臭化ジフェニルエーテルの(M-2Br)⁺イオンの妨害を受けやすいので、M⁺イオンを追加し、ポリ臭化ジフェニルエーテルの影響の有無を確認しておくことが必要である。
- 67 Total (PBDDs+PBDFs)実測濃度を有効数字2桁でまとめたTotal PBDDs実測濃度とTotal PBDFs実測濃度の和で表してはならない。
- 68 精度管理には内部精度管理と外部精度管理がある。ここではこの内、内部精度管理について示したものである。内部精度管理は調査から分析値の結果作成までのQA/QCに直接あるいは間接的に関係する事項に関して、調査機関が機関内で自主的に行う管理事項であり、基本的には、『いつ』『誰が』『どこで』『何のために』『何を』『どのように』行ったかが判明し、保管した記録から関係する全ての情報をトレースできることが条件となる。
- 69 調査計画によって頻度などについては変更することができる。
- 70 母乳QCCSを準備し、用いる。

別添4. 母乳試料中の有機臭素系化合物に関する研究

－臭素化ダイオキシン類、臭素・塩素化ダイオキシン類及び

臭素系難燃剤PBDEsによる母乳汚染を中心として－

太田壮一（摂南大学薬学部）

【研究目的】

難燃剤は、本来プラスチック、ゴム、繊維、紙、新建材等の可燃性物質に添加して、その燃焼速度を抑制あるいは低下させることによって、これら工業製品等による火災予防や人命保護のために用いられてきた。近年、日本人のライフスタイルの多様化に伴って、種々の工業製品に対する難燃化の要求が一層高まっている。事実、我が国の難燃剤の年間需要量は164,000トン（2002年）であり、その中で臭素系難燃剤(BFRs)は63,300トンと全需要量の約39%を占め、その用途は依然増加し続けている¹⁾。この様な臭素系難燃剤の需要量の増加は、使用形態によりその汚染影響の程度の差はあるものの、種々の環境試料中に汚染が指摘されており、最終的にはそれら化合物による人体汚染実態の把握や健康影響評価の遂行が急務となっている。事実、Norén and Melroyntéはスウェーデンで1972年から1997年までの長期保存された母乳中のDDT、DDE、PCBs、PCNs及びPCDDs/PCDFsといった有機塩素化合物の蓄積濃度が、この20年間で全て減少していたのに対して、有機臭素系難燃剤である臭素化フェニルエーテル(PBDEs)の蓄積濃度が1972年には1g脂肪当たり100pg程度であったものが、その後指数関数的な増加傾向を示し、1997年にはその濃度が約4ngに達していることを報告している²⁾。加えて、北米の母乳中レヘルは2000年まで2年で倍増する急激な増加傾向³⁾を示しており、そのレヘルもスウェーデンや日本におけるよりも2オーダー高いと報告されている。従って、現在、有機臭素系難燃剤、特にPBDEsについて、環境及び人体汚染の解明、歴史トレント、ヒトへの汚染経路、特に北米地域における急激な増加傾向の理由等について世界的に大きな関心か払われている。

有機臭素系難燃剤の環境問題のもう一つの大きな関心事は、一部の臭素系難燃剤の加熱や焼却により生成する臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)および臭素・塩素化ダイオキシン類(PXDDs/DFs)である。Buser⁴⁾やWatanabe⁵⁾らは、この分野では極めて先駆的な研究を行っており、彼らは上記難燃剤を熱あるいは光分解させることによって容易にPBDDs/DFsが生成することを観察しており、その後もこの知見を実証するかのように多くの報告がなされてきた⁶⁾⁷⁾。加えて、臭素系ダイオキシン類の毒性は塩素化ダイオキシンとほぼ同程度であることも報告され、臭素系難燃剤より発生する臭素系ダイオキシン類問題はヨーロッパを中心に世界的に大きな環境問題となった。世界保健機関(WHO)は、既存化学物質の健康及び環境への影響を評価し潜在的な危険性を査定する、化学品安全規格の国際プログラム(IPCS)の中で、臭素系ダイオキシン類を対象とし、その調査結果を環境保健クライテリア文書として報告している⁸⁾。我が国では、臭素系ダイオキシン類に対しては、平成11年7月に制定された「ダイオキシン類対策特別措置法」の附則第2条において、「政府は、臭素系ダイオキシン類につき、人の健康に対する影響の程度、その発生過程等に関する調査研究を推進し、その結果に基づき、必要な措置を講ずるものとする」とされた。これを受け、旧厚生省や環境省において、焼却施設等の排出実態や環境中の存在状況調査が全国規模で実施されているところである。しかし、臭素化ダイオキシン類における人体汚染についてはほとんど報告はなく、臭素系難燃剤とともに、臭素化及び臭素・塩素化ダイオキシン類の環境並びに人体汚染実態を解明していくことは極めて重要なことである。

そこで、今回、年齢や性別は限定されるものの、人体汚染を評価する際に、非常に有効な汚染指標試料としての母乳を用いて、上記有機臭素系環境汚染物質の人体汚染実態の解明を試み、若干の知見が得られたので報告する。

【研究方法】

1 母乳試料

- (A) 試料 I, 予め、食事嗜好アンケート調査した 38 人の初産婦を、魚介類の摂取頻度により下記 (摂取頻度基準) に示す 5 つのグループに分類し、それぞれの摂取頻度グループ内 から無作為に 4 人ずつ計 20 人を選択した。そして、その初産婦に 1 週間目の母乳を提供してもらい、各グループ毎 (試料記号 1~5) に 50g ずつ等量混合し、分析に供した。(摂取頻度基準, 1 毎日, 2 5~6 日/週, 3 3~4 日/週, 4 2~3 日/週, 5 1~2 日/週 年齢 21~33 歳 採取時期 2000 年 10 月)
- (B) 試料 II, 上記(A)の試料とは別に、新たに 16 人の初産婦の中から無作為に 4 つのグループに分類 (試料記号 A~D) し、その 1 ヶ月目の母乳を各グループ毎に 50g ずつ等量混合し、分析に供した。(年齢 21~33 歳 採取時期 2002 年 11 月)
- (C) 試料 III, 上記(B)の試料と同時期に、20 人の経産婦の中から無作為的に 5 つのグループに分類 (試料記号 a~e) し、その 1 ヶ月目の母乳を各グループ毎に 50g ずつ等量混合し、分析に供した。(年齢 23~35 歳 採取時期 2002 年 11 月)

2 分析方法

同時一斉前処理法により、ダイオキシン類 PCDDs/DFs、PBDDs/DFs (4~6BDDs/DFs)、PXDDs/DFs および臭素系難燃剤 PBDEs を分析した。

すなわち、試料 200mL に内標準物質を添加し、飽和シウ酸カリウム水溶液、ンエチルエーテル、エタノール及びヘキサンを加えてそれぞれ振とうし、脂質の抽出を行った。次に、1N 水酸化カリウム/エタノール溶液でアルカリ分解後、液-液分配しヘキサン層に抽出し、これを抽出液とした。そして、この抽出液を多層シリカゲルカラムクロマトにて粗精製を行った (図 1)。まず、PCBs、PCDDs/DFs 及び PXDDs/DFs をヘキサンで溶出し、これを粗精製画分 1 とした。次に、PBDEs 及び PBDDs/DFs を 20% CH₂Cl₂/ヘキサンで溶出し、これを粗精製画分 2 とした。さらに、これらの粗精製画分に対して、それぞれ活性炭混合シリカゲルカラムクロマト用いて精製を行った。

活性炭混合シリカゲルカラムクロマト上の粗精製画分 1 については、まず、ヘキサンで PCBs 等を溶出、除去した後、25% ンクロロメタン/ヘキサンでモノオルソ Co-PCBs 等を溶出させ、これを精製画分 A とした。そして、PCDDs/DFs と PXDDs/DFs をトルエンで溶出させ、これを精製画分 B とした。一方、粗精製画分 2 についても同様に、25% ンクロロメタン/ヘキサンにて PBDEs を溶出させ、これを精製画分 C とした後、PBDDs/DFs をトルエンで溶出させ、これを精製画分 D とした。

以上、得られた精製画分 A~D を濃縮後、高分解能 GC/MS で定量した。母乳中の脂質含量は、ダイオキシン類測定暫定マニュアルと同様の方法で行った¹⁰⁾。また、PXDDs/DFs 及び PBDDs/DFs の毒性評価に際しては、PCDDs/DFs と同じ異性体ならばその毒性が等しいと仮定し、WHO-TEF (1998) を用いて評価を試みた¹¹⁾。

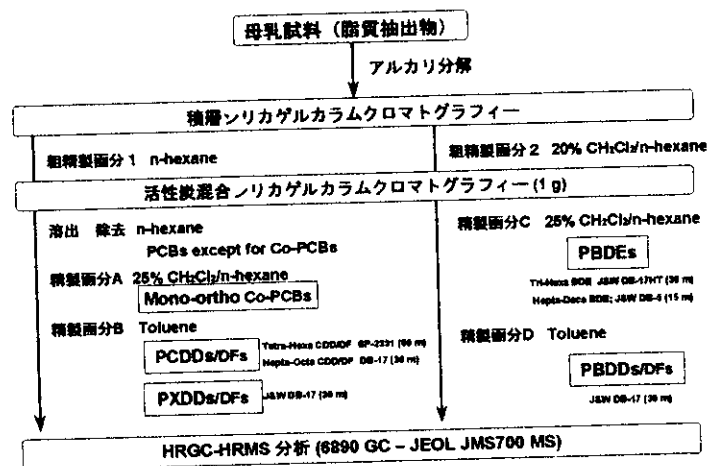


図1 PCDDs/DFs、PXDDs/DFs、PBDDs/DFs 及び PBDEs の前処理法

【研究結果及び考察】

(1) 母乳混合試料中の脂質含量の比較 (表 1)

表 1 は、今回検討に用いた母乳混合試料の脂肪重量及び脂肪含量を比較したものである。脂質含量は試料 1~5 では 2.84 (min) ~ 3.64 % (max)、試料 a~e では 3.08 (min) ~ 4.21 % (max)、試料 A~D では

2.96(min)~3.96(max)であり、各試料間でそれ程大きな脂質含量の差は認められなかった。

(2) 魚介類の摂取頻度の違いによる母乳中の PCDDs/DFs、PXDDs/DFs、PBDDs/DFs 及び PBDEs 濃度の比較 (図2、3)

図2は、あらかじめ食事嗜好のアンケート調査を行った初産婦の母乳試料を用いて、その試料中の PCDDs/DFs 及び PXDDs/DFs 濃度と、魚介類の摂取頻度の違いとの関連性について比較したものである。その結果、PCDDs/DFs においては、その摂取頻度と蓄積濃度との間には顕著な差は認められなかった。一方、PXDDs/DFs については、魚介類の摂取頻度が週2~3日以下のグループと、それ以上のグループ

では、蓄積濃度の違いが観察された。すなわち、週2~3日以下のグループ以下のグループの濃度は、実測値で約20pg/g 脂肪重量であったのに対して、それ以上摂取していたグループでは約50pg/g 脂肪重量と、およそ2倍の濃度が観察された。

図3は、図2の場合と同様に、初産婦の母乳試料を用いて、その試料中の PBDDs/DFs 及び臭素系難燃剤 PBDEs 濃度と、魚介類の摂取頻度の違いを比較したものである。その結果、興味深いことには、PBDDs/DFs の実測値及び TEQ 値は、魚介類の摂取頻度に準じていることが観察された。

今回の検討では、単に魚の摂取頻度との相関性を検討しているだけであり、その摂取量や、魚種、沿岸・近海魚か輸入魚等の違い、さらには上記3種のダイオキシン類の生体内における動態等の詳細な検討や知見が集積していないことから、明確な結論を出す段階には至っていないものの、3種のダイオキシン類の結果を比較した場合、臭素原子を含んだダイオキシン類ほと摂取頻度と相関性が高いことが認められ、極めて興味深い結果となった。

一方、PBDEs の蓄積濃度に関しては、毎日魚介類を摂食している初産婦の母乳混合試料中の濃度においては、その他の試料のそれと比較して顕著に高いことか認められたか、摂取頻度との相関はないものと判断された。また、底質や大気等の殆どの環境試料では、試料中の総 PBDEs 濃度に対して DecaBDE が95%以上を占めているのに対して、母乳試料では、16~65%と比較的低い結果が観察された。これは、DecaBDE の物理化学的特性と環境及び生体内挙動等との因子に影響された結果であるものと推察した。

表1 測定に用いた母乳試料の脂質含量

sample	母乳重量 (g)	脂肪重量 (g)	脂質含量 (%)
1	200	5.67	2.84
2	201	7.32	3.64
3	200	5.73	2.87
4	203	7.38	3.64
5	200	6.74	3.37
a	201	6.77	3.37
b	200	6.37	3.19
c	203	6.25	3.08
d	200	8.42	4.21
e	201	7.26	3.61
A	200	5.95	2.98
B	201	6.28	3.12
C	203	6.00	2.96
D	201	7.96	3.96

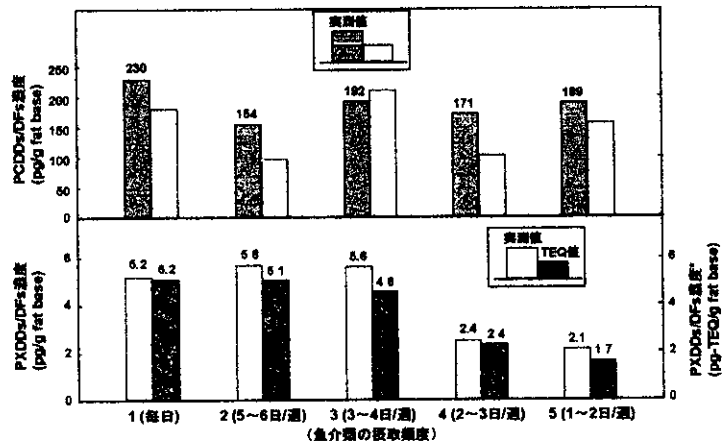


図2 魚介類の摂取頻度の違いによる初産婦の母乳試料中PCDDs /DFs及びPXDDs/DFs濃度の比較
* PXDDs /DFsの毒性等価係数は PCDDs/DFsと同じ異性体ならば毒性が等しいと仮定し、WHO-TEF (1988) を用いて評価した

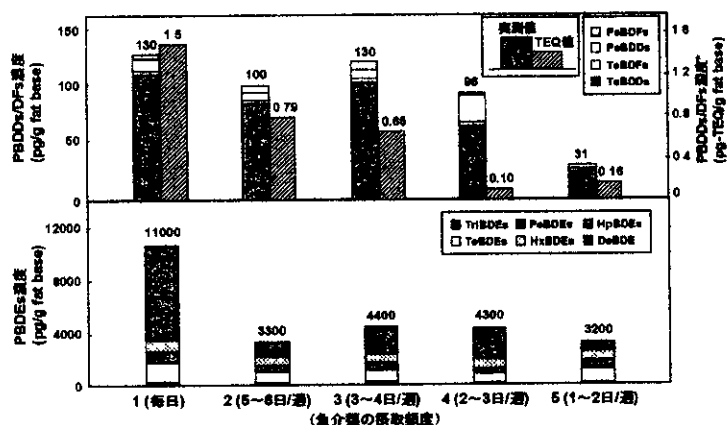


図3 魚介類の摂取頻度の違いによる初産婦の母乳試料中PBDDs /DFs及びPBDEs濃度の比較
* PBDDs /DFsの毒性等価係数は PCDDs/DFsと同じ異性体ならば毒性が等しいと仮定し、WHO-TEF (1988) を用いて評価した

(3) 経産婦と初産婦の違いによる母乳試料中の PCDDs/DFs、PXDDs/DFs、PBDDs/DFs 及び PBDEs 濃度の比較 (図4, 5)

図4は、母乳試料中の PCDDs/DFs 及び PXDDs/DFs 濃度を、経産婦試料 (試料 a~e) と初産婦 (試料 A~D) に分類し、比較したものである。その結果、PCDDs/DFs については、実測値にはあまり差が認められなかったが、TEQ 値は経産婦で 4.1~9.8pg-TEQ/g 脂肪重量 (平均 8.40pg)、初産婦で 16~21 pg-TEQ/g 脂肪重量 (平均 17.8pg) となり、両者には顕著な差が観察された。次に、PXDDs/DFs に着目してみると、極めて興味深い結果が観察された。すなわち、PCDDs/DFs の場合と比較して、PXDDs/DFs の実測値は極めて低いのにに対して、TEQ 値は、PXDDs/DFs 実測値の 4~46%に相当することか明らかとなり、母乳試料中には、今回測定出来ない、毒性の高い 2,3,7,8-位置換異性体の臭素系ダイオキシン類が大量に存在する可能性が示唆された。現時点では、上記ダイオキシン類の標準品が極めて不足していることより、今後、標準品が入手でき次第、より詳細な検討が必要であると確信された。

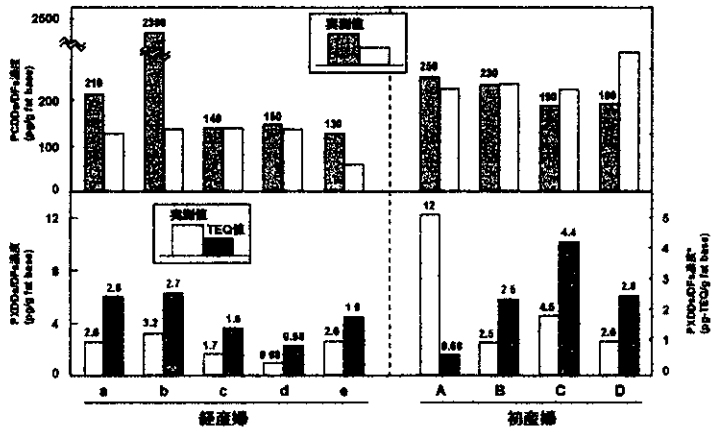


図4 経産婦と初産婦の違いによる母乳試料中のPCDDs /DFs及びPXDDs/DFs濃度の比較

図5は、図4と同様に経産婦と初産婦の違いによる母乳試料中の PBDDs/DFs 及び PBDEs 濃度の比較したものである。PBDDs/DFs については、PXDDs/DFs の結果とは逆に、実測値において顕著な差が観察され、経産婦で平均 41 pg /g、初産婦で 269pg/g 脂肪重量と 6 倍以上の濃度差が観察された。そのうち、大きな割合を占め、また、すべての母乳試料において 4 臭素化ダイオキシン (TeBDDs) が 50~90%を占めていた。また、TEQ 値に関しては、PCDDs/DFs や PXDDs/DFs と比較して無視できるレベルであった。一方、難燃剤である PBDEs の検出レベルは、2000 pg~13000 pg/g 脂肪重量 (平均値 4700 pg) とかなりそのレベルには差異があることが観察された。

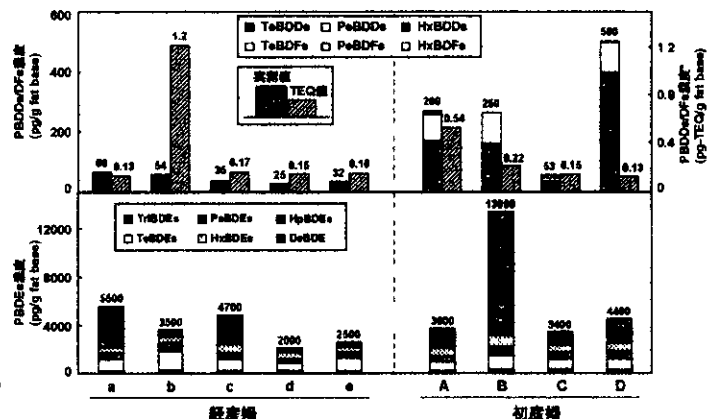


図5 経産婦と初産婦の違いによる母乳試料中のPBDDs /DFs及びPBDEs濃度の比較

以上の結果より、母乳中のダイオキシン類による新生児、乳児への毒性影響を考慮する上で、塩素と臭素が混合置換した構造を有する PXDDs/DFs の関与が無視できないレベルであることが推察された。今後は、母乳中の有機臭素系環境汚染物質に関する、より詳細なデータの集積が極めて重要となる。

(4) 経産婦及び初産婦の母乳試料に観察された臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/DFs) 及び塩素・臭素化ダイオキシン類 (PXDDs/DFs) の同族体・異性体実測濃度の比較 (表2, 3)

表2は、両試料中に検出された PBDDs/DFs 異性体についてまとめたものである。両者共通して、2,3,7,8-TeBDF が検出されており、また、一部試料には 2,3,4,7,8-PeBDF も検出されていた。しかし、PBDDs に関しては、2,3,7,8-位置換異性体は観察されず、その殆どが 2,3,7,8-位置換異性体以外であることが明らかとなった。得られたクロマトのピークパターンを目視的に判定を試みると、数種の BFRs を熱及び光分解した際に、ブロムフェノール系の難燃剤の熱分解時のピークパターンと類似しており興味深い¹¹⁾。今回は、標準品不足により、高濃度蓄積が予測される OcBD 等の分析を遂行できなかったため、母乳中の臭素化ダイオキシン類の全容は解明できなかったものの、毒性等価係数 (TEF)