

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	
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	1,2,3,4,7,8-HpBDF
OBDD	
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
Native-MonobromopolychloroDD	Native-MonobromopolychloroDF
2-Bromo-3,7,8-TricDD	3-Bromo-2,7,8-TriCDF
1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD	1-Bromo-2,3,7,8-TeCDF
2-Bromo-3,6,7,8,9-pentaCDD	
1-Bromo-2,3,6,7,8,9-HexaCDD	
1-Bromo-2,3,4,6,7,8,9-HeptaCDD	
¹³ C ₁₂ -MonobromopolychloroDD	
1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD- ¹³ C	

表 5-1 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 (#3)	
¹³ C ₁₂ -4,4'-DiBDE (#15)	
³ C ₁₂ -2,4,4'-TriBDE (#28)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4'-TetraBDE (#47)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4',5'-PentaBDE (#99)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4',5',5'-HexaBDE (#153)	
³ C ₁₂ -2,2',4,4',5',6'-HexaBDE (#154)	
³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6'-HeptaBDE (#183)	
MBDE-139-IS (シリンジスパイク用)	
³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',6'-HexaBDE (#139)	
MBDE-209-IS (クリーンアップスパイク用)	
³ C ₁₂ -decaBDE (#209)	

表 5-2 PBDEs の標準物質

臭素化ジフェニルエーテル類検量線用標準品 Wellington Laboratories 社 (米国) 製 (NativePBDE 1,5,20,100,400 ng/mL, ¹³ C ₁₂ -PBDE, 100 ng/mL ノナン溶液)	
Native PBDE	¹³ C ₁₂ -PBDE
2,2',4'-TriBDE (#17)	
2,,4,4'-TriBDE (#28)	2,,4,4'-TriBDE- ¹³ C ₁₂ (#28)
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	2,2',4,4'-TeBDE- ¹³ C ₁₂ (#47)
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	2,2',4,4',5'-PeBDE- ¹³ C ₁₂ (#99)
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	
3,3',4,4',5'-PeBDE (#126)	
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	2,2',4,4',5,6'-HxBDE- ¹³ C ₁₂ (#154)
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	2,2',4,4',5,5'-HxBDE- ¹³ C ₁₂ (#153)
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE- ¹³ C ₁₂ (#183)
DeBDE	
2,2',3,4,4',6'-HxBDE- ¹³ C ₁₂ (#138) :100ng/mL	

5. 実験操作

5-1 個別食品（生鮮魚介及び加工品）における臭素化ダイオキシン類（PBDD/Fs +モノプロモポリクロロダイオキシン類）及びPBDEs濃度の測定

魚（さば）均一試料約100gを特製ピーカー（径9cm x高さ7cm）に精確に秤量し、-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-PBDD/Fs（各500pg）1-Br-2,3,7,8-TeCDD-¹³Cを100pg及び¹³C-PBDEs各1ng¹³C₁₂-decaBDE(#209)2ngを添加後、4-3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、10%ジクロロメタン/ヘキサン150mL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（PBDD/Fs）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）200mLで溶出させ第二画分（PBDD/Fs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'-HexaBDE（1ng）を加え、濃縮後、ノナン25μLに転溶し、HRGC/HRMSによるPBDEs測定に供した。一方、第二画分（PBDD/Fs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 PBDD/Fs 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 $^{13}\text{C}_{12}\text{OCDD}$ (125pg) を加え、濃縮後、ノナン 25 μL に転溶し、HRGC/HRMS による PBDD/Fs 及び MoBPCDD/F (モノプロモポリクロロダイオキシン類) 測定に供した。

5-3 陰膳試料における PBDD/Fs 及び PBDEs 濃度の測定

5名の協力者から集めた各人2日分の陰膳試料(総重量約3000g)を解凍し、半固形試料約300g、液状試料約200gを特注ビーカー(径9cm x 高さ7cm)に精確に採取し、 -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碎き、ハイドロマトリックスを混ぜながら、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、 ^{13}C -PBDDs/PBDFs(各600pg)及び ^{13}C -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(4-3参照 温度 100°C 、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の個別食品と同様であった。

5-4 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 クリーンアップスパイク ^{13}C -PBDDs/PBDFs(各500pg)及び ^{13}C -PBDEs(各1ng)及びシリンジスパイクの添加量はPBDE画分が $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',6-HexaBDE(#139,1ng)、PBDDs/PBDFs画分が $^{13}\text{C}_{12}\text{OCDD}$ (125pg)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-テトラブロモダイオキシンは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、倫理上の問題は無いと考えられる。

C. 結果と考察

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種類があり、極めて異性体が多い化学物質である。しかしながら、毒性の点で、2,3,7,8-位に臭素が置換したPBDD/Fsが重要であることから、これまで、入手可能な4-6臭素化体について測定を実施してきた。今年度は個別食品については、1,2,3,4,6,7,8-ヘプタブロモジベンゾフラン(1,2,3,4,7,8-HpBDF)、オクトブロモダイオキシン(OBDD)、モノプロモポリクロロダイオキシン7種(表4)を新たに測定項目に加えることができた。また、PBDEsでは、3臭素化ジフェニルエーテル2種(2,2',4-TriBDE(#17)、2,2',4,4'-TriBDE(#28))デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)を追加した。

表 6-1 生鮮魚介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 限 界 値 pg/g	TEF	タイ pg/g	イシダ イ pg/g	スズキ pg/g	アラカ ブ pg/g	キハダ マグロ pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD		0.1	ND	ND	ND	ND	ND
OBDD	1.0	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF		0.5	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	0.05
Total PBDD/Fs			ND	ND	ND	ND	0.05
Total PBDD/Fs (TEQ) ND=0			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005
2-Br-3,7,8-TrCDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
3-Br-2,7,8-TrCDF	0.01	0.1	ND	0.02	ND	0.03	ND
1-Br-2,3,7,8-TeCDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-TeCDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,6,7,8,9-PeCDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	0.05	0.001	ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBPCDD/Fs			ND	0.02	ND	0.03	ND
Total MoBPCDD/Fs (TEQ) ND=0			0.0000	0.002	0.0000	0.003	0.0000
2,2',4'-TriBDE(#17)	0.1	—	ND	ND	ND	ND	ND
2,4,4'-TriBDE(#28)		—	26.4	10.5	6.69	21.1	0.2
2,2',4,5'-TeBDE(#49)	0.1	—	2.6	7.1	5.36	19.4	0.9
2,3',4',6'-TeBDE(#71)		—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE(#47)		—	176.1	142.1	19.7	143.8	3.4
2,3',4,4'-TeBDE(#66)		—	19.8	3.0	0.86	7.7	0.5
3,3',4,4'-TeBDE(#77)		0.0032	1.9	1.7	0.50	0.5	0.3
2,2',4,4',6'-PeBDE(#100)		0.00024	38.3	16.9	3.8	15.2	1.9
2,3',4,4',6'-PeBDE(#119)		0.00035	5.5	30	0.961	2.9	0.4
2,2',4,4',5'-PeBDE(#99)	—	10.4	6.7	1.08	1.3	0.1	
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)	0.1	—	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE(#126)		0.0024	0.3	1.3	0.29	0.6	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	0.1	—	18.5	29.6	9.96	15.0	0.9
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)		0.000048	1.7	12.8	2.04	3.8	0.1
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)	0.1	—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.1	—	0.8	0.3	ND	0.2	0.1
DeBDE	0.5	—	8.4	6.4	4.65	6.1	2.8
Total PBDE pg/g			310.8	241.3	56.1	237.6	11.6
Total PBDE (pgTEQ /g) ND=0			0.0181	0.0142	0.0036	0.0079	0.0017
Total brominated compounds (pgTEQ/g) ND=0			0.0181	0.0162	0.0036	0.0109	0.0022

表 6-1(つづき) 生鮮魚介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

23	検出 下 限 値 pg/g	TEF	ヤリイ カ pg/g	プリ pg/g	マス pg/g	カキ-I pg/g	カキ-K pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-/ 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD		0.1	ND	ND	ND	ND	ND
OBDD	1.0	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF		0.5	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.05	0.01	ND	ND	0.05	ND	ND
Total PBDD/Fs			ND	ND	0.05	ND	ND
Total PBDD/Fs (TEQ)ND=0			0.0000	0.0000	0.0005	0.0000	0.0000
2-Br-3,7,8-CDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
3-Br-2,7,8-CDF	0.01	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,6,7,8,9-CDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,6,7,8,9-CDD	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-CDD	0.05	0.001	ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBPCDD/Fs			ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBPCDD/Fs (TEQ)ND=0			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2,2',4'-TriBDE(#17)	0.1	—	ND	11.3	ND	ND	ND
2,4,4'-TriBDE(#28)		—	7.5	69.0	19.8	4.2	1.9
2,2',4,5'-TeBDE(#49)	0.1	—	25.5	196.1	72.8	7.1	3.0
2,3',4',6'-TeBDE(#71)		—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE(#47)	0.1	—	106.7	296.4	246.7	18.2	4.4
2,3',4,4'-TeBDE(#66)		—	12.2	61.0	20.16	2.2	1.0
3,3',4,4'-TeBDE(#77)		0.0032	0.8	2.6	0.5	0.4	0.1
2,2',4,4',6'-PeBDE(#100)	0.1	0.00024	32.1	260.4	59.7	3.4	0.5
2,3',4,4',6'-PeBDE(#119)		0.00035	6.3	19.5	ND	0.4	ND
2,2',4,4',5'-PeBDE(#99)	0.1	—	31.8	110.2	71.7	4.8	0.7
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)		—	0.1	ND	ND	0.2	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE(#126)		0.0024	0.3	2.5	0.4	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	0.1	—	29.5	170.3	30.6	2.6	0.4
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)		0.000048	9.1	39.7	14.1	0.5	0.1
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)	0.1	—	0.2	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5,6'-HpBDE(#183)		—	0.9	2.5	1.3	0.1	ND
DeBDE	0.5	—	10.4	12.7	30.6	7.7	23.9
Total PBDE pg/g			273.2	1254.1	568.4	47.6	13.4
Total PBDE (pgTEQ/g)ND=0			0.0136	0.0854	0.0178	0.0023	0.0004
Total brominated compounds (pgTEQ/g) ND=0			0.0136	0.0854	0.0183	0.0023	0.0004

表 6-2 魚介・海草加工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 限值 pg/g	TEF	ウナギ の蒲焼 き pg/g	塩さん ま pg/g	開きア ジ pg/g	鯛のス ポ巻き pg/g	乾燥コ ンプ pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD		0.1	ND	ND	ND	ND	ND
OBDD	1.0	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF		0.5	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs			ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs (TEQ)ND=0			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2-Br-3,7,8-CDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
3-Br-2,7,8-CDF	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,6,7,8,9-CDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,6,7,8,9-CDD	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-CDD	0.05	0.001	ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBPCDD/Fs			ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBPCDD/Fs (TEQ)ND=0			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.1	—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TriBDE (#28)		—	14.3	7.1	11.5	0.1	0.1
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1	—	40.3	13.7	57.9	0.1	0.1
2,3',4',6'-TeBDE (#71)		—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)		—	180.7	21.8	242.9	0.8	0.3
2,3',4,4'-TeBDE (#66)		—	5.8	3.1	17.0	ND	ND
3,3',4,4'-TeBDE (#77)		0.0032	ND	0.3	0.1	ND	ND
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)		0.00024	33.7	3.1	40.8	0.2	0.1
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.00035	ND	ND	ND	ND	ND	
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	—	4.6	2.3	10.6	0.1	0.2	
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.1	—	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE (#126)		0.0024	1.3	0.1	0.4	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.1	—	27.9	3.2	21.8	0.1	0.1
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)		0.000048	6.9	0.9	3.3	0.1	0.1
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)		—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5,6'-HpBDE (#183)		—	4.3	0.2	0.3	ND	0.2
DeBDE	0.5	—	14.0	4.5	10.8	2.1	23.9
Total PBDE pg/g			333.9	60.1	417.7	3.7	25.2
Total PBDE (pgTEQ /g)ND=0			0.0116	0.0018	0.0113	0.0001	0.0000
Total brominated compounds (pgTEQ/g) ND=0			0.0116	0.0018	0.0113	0.0001	0.0000

表 6-2 (つづき) 魚介・海草加工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	TEF	海 苔 (乾燥) pg/g	乾ワカ メ pg/g	ヒジキ pg/g	魚肉ソ ーセー ジ pg/g	ニボシ pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-/ 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD		0.1	ND	ND	ND	ND	ND
OBDD	1.0	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF		0.5	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs			ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs (TEQ) ND=0			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2-Br-3,7,8-CDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
3-Br-2,7,8-CDF	0.01	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDD	0.01	1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,7,8-CDF	0.01	0.05	ND	ND	ND	ND	ND
2-Br-3,6,7,8,9-CDD	0.05	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,6,7,8,9-CDD	0.05	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
1-Br-2,3,4,6,7,8,9-CDD	0.05	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBPCDD/Fs			ND	ND	ND	ND	ND
Total MoBPCDD/Fs (TEQ) ND=0			0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.1	—	0.7	ND	ND	ND	ND
2,,4,4'-TriBDE (#28)		—	1.8	2.6	0.15	0.8	24.6
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1	—	1.2	1.7	0.28	0.7	56.6
2,3',4',6'-TeBDE (#71)		—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)		—	3.7	4.7	1.8	5.7	146.3
2,3',4,4'-TeBDE (#66)		—	0.5	0.7	ND	0.4	23.9
3,3',4,4'-TeBDE (#77)		0.0032	0.1	ND	ND	ND	1.2
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)		0.00024	0.4	0.5	0.3	1.2	27.3
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)		0.00035	ND	ND	ND	0.1	16.9
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.1	—	1.2	1.7	0.75	2.8	34.4
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)		—	0.1	0.1	ND	0.1	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE (#126)		0.0024	ND	ND	ND	ND	1.9
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)		—	0.3	0.4	0.2	0.8	80.3
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.1	0.000048	0.3	0.2	0.2	0.6	18.6
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)		—	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)		—	0.5	0.2	0.2	0.2	4.0
DeBDE	0.5	—	17.4	再測定	19.8	10.1	126.4
Total PBDE pg/g			28.2	12.8	23.9	23.6	562.4
Total PBDE (pgTEQ /g) ND=0			0.0003	0.0002	0.0001	0.0005	0.0217
Total brominated compounds (pgTEQ/g) ND=0			0.0003	0.0002	0.0001	0.0005	0.0217

表7 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 限界値 pg/g	TEF	A (50kg) pg/g	B (52kg) pg/g	C (49kg) pg/g	D (51kg) pg/g	E (45kg) pg/g	F (54kg) pg/g (H14 測定 分)
2,3,7,8-TeBDD	0.003	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDD	0.003	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.005	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD		0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.003	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.003	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF		0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.005	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs			ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs (TEQ) at ND=0			ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs (TEQ) at ND=1/2xLOD			0.00473	0.00473	0.00473	0.00473	0.00473	0.00473
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.2	—	8.58	0.24	0.44	3.01	4.36	1.166
2,3',4',6'-TeBDE (#71)		—	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)		—	31.64	1.29	2.80	12.03	16.12	5.17
2,3',4,4'-TeBDE (#66)		—	3.82	ND	0.20	1.26	2.12	0.266
3,3',4,4'-TeBDE (#77)		0.0032	0.28	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	0.2	0.00024	9.54	0.32	0.96	2.82	3.33	2.866
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)		0.00035	1.99	ND	0.26	0.64	1.12	0.4
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)		—	11.2	1.05	3.17	3.64	6.03	4.533
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)		—	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE (#126)	0.0024	0.25	ND	ND	ND	ND	ND	
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.2	—	10.06	ND	0.91	1.71	2.80	0.87
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)		0.000048	3.56	0.28	0.91	0.86	1.29	1.23
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)		—	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5,6'-HpBDE (#183)	0.2	—	0.27	0.26	0.28	0.27	0.27	0.47
Total PBDE pg/g			81.1	3.4	9.9	26.2	37.4	17.0
Total PBDE (pgTEQ /g) at ND= 0			0.00465	0.00009	0.00037	0.00094	0.00125	0.00089
Total PBDE (pgTEQ /g) at ND= 1/2xLOD			0.00465	0.00069	0.00093	0.00150	0.00181	0.00145
総臭素化物 (pgTEQ/g) at ND= 0			0.00465	0.00009	0.00037	0.00094	0.00125	0.00089
(pgTEQ/g) at 1/2xLOD			0.00938	0.00542	0.00566	0.00623	0.00654	0.00618
食事量(g) 体重			2623 50	3151 52	2123 49	2392 51	2016 45	1565 54
総臭素化物 1日摂取量 (ND= 0) pgTEQ/kgb.w.			0.244	0.0055	0.016	0.044	0.056	0.026
(ND= 1/2xLOD) pgTEQ/kgb.w.			0.492	0.328	0.245	0.292	0.293	0.179

C-1 生鮮魚介食品における PBDD/Fs、MoBPCDD/Fs 及び PBDEs 濃度

分析対象となった生鮮魚介食品は、表 1 に示す 9 種 10 試料であった。結果は表 6-1 に示したように、今回 PBDD/Fs に初めて検出例を得、キハダマグロに 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF を 0.05pg/g、マスに同じく 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF を 0.05pg/g 検出した。また、MoBPCDD/Fs では、イシダイ、アラカブから、3-Br-2,7,8-CDF を、それぞれ 0.02、0.03pg/g 検出した。図 1~2 はそれぞれ検出例のクロマトグラムである。その他の生鮮魚介は PBDD/DFs、MoBPCDD/Fs 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、6~7 臭素化 DDs/DF は 0.05pg/g、8 臭素化の OBDD は 1.0pg/g であった。平成 14 年度の環境省での調査¹⁾ 結果では、大気、降下ばいじん、底質、野生生物 (イノシシ、ドバト、アナグマ)、水生生物 (ムラサキガイ、コイ) などから、TeBDD/F、PeBDF、HxBDF、2-Br-3,7,8-TrCDD/F、1-Br-2,3,6,7,8,9-HxCDD、1-Br-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD など数種 (いずれも 2,3,7,8-体) が検出されているが、その検出頻度、濃度は塩素系に比べて極めて低い。我々の生鮮食品の結果でも、「PBDD/Fs+MoBPCDD/Fs」に関しては、その検出濃度は、塩素化ダイオキシンの 2,3,7,8-TCDD 毒性等価係数 TEF を暫定的に用いて計算した²⁾ 場合 0.0005~0.003 pgTEQ/g と低かった。これは、平成 14 年度調査 (厚生労働省科学研究費補助金食品安全確保事業佐々木主任研究者)³⁾ 結果の生鮮魚類に見られる塩素系ダイオキシン類平均濃度 (平均 1.862pgTEQ/g) に比べても低く、食品として問題になるような値ではないと考えられた。

一方、関連化合物としての PBDE につ

いては、測定した生鮮食品 9 種 10 試料すべてから数種の異性体が検出され、その定量値を同じく表 6-1 に示している。また、この結果のうち、代表的な魚介のクロマトグラムを図 3-1~3 に、また、その異性体分布を図 4 に示した。総濃度では最大はブリで、1254pg/g、最小はキハダマグロの 11.6pg/g 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 がブリ、マス、タイ、アラカブ、イシダイ及びヤリイカの 7 試料から、100pg/g を超える濃度で検出された。次に高いものとして、#99、#100、#154 があり、特にブリ、マスの大型魚に #47 に次ぐ極めて高い濃度で検出された。他は、平成 14 年度の結果と同様に、生鮮魚では、一般的に #47 が独占的に高い濃度で検出される傾向があり、これは、PCB と同様の、魚類では低分子の異性体の濃縮率が大きいことによると考えられた。高濃度の塩素化ダイオキシン類が検出されているスズキ⁴⁾ については、今回の試料は脂身が載った旬のものではなかったためか、比較的低い濃度であった。一方、Chen らの報告⁵⁾ した CEH (primary chick embryo hepatocyte) TCDD 相対 EROD 活性誘導能を TCDD 毒性等価係数 TEF の代わりに用いて、PBDEs の TEQ 濃度を算出した (表 6-1 最下段)。結果は 0.0006pgTEQ/g (カキ-K) ~ 0.0854pgTEQ/g (ブリ) で、平均値は 0.0165pgTEQ/g であった。今回の生鮮魚類の総臭素化物の TEQ 濃度 (PBDD/Fs+MoBPCDD/Fs+PBDEs) は 0.0006pgTEQ/g (カキ-K) ~ 0.0854pgTEQ/g (ブリ) で、平均値は 0.0171pgTEQ/g であ

った。この値は、塩素系ダイオキシン類平均濃度（平均 1.862pgTEQ/g）に比べても約 1/100 と低かった。

C-2 魚介・海草加工食品における PBDD/Fs、MoBPCDD/Fs 及び PBDEs 濃度

分析対象となった魚介・海草加工食品は、表 1-2 に示す 10 種 10 試料であった。結果は表 6-2 に示したように、PBDD/Fs、MoBPCDD/Fs は今回のいずれの加工食品からも検出されなかった。なお、このときの検出限界値（S/N=3）は、生鮮食品と同様、4 及び 5 臭素化 DD/DF は 0.01pg/g、6~7 臭素化 DDs/DF は 0.05pg/g、8 臭素化 OBDD は 1.0pg/g であった。

一方、関連化合物としての PBDE については、測定した加工食品 10 試料すべてから数種の異性体が検出され、その定量値を同じく表 6-2 に示している。また、図 5-1~3、図 6-1~3 にニボシと開きアジのクロマトグラム、図 7 にウナギの蒲焼き、開きアジ、ニボシの異性体分布を示した。総濃度では最大はニボシで、562.4pg/g、最小は鯛のスボ巻きの 3.7pg/g 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)、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 が開きアジ、ウナギの蒲焼き、ニボシ、の 3 試料から、100pg/g を超える濃度で検出された。これら 3 食品からは、#49、#100、#154 が次に高い濃度で検出された。その他の加工食品の PBDE は、比較的 low 濃度であった。特記事項としては、ニボシの PBDE 異性体分布が他の開きアジやウナギの蒲焼きの分布と異なっていたことである。すなわち、#47 に比べて#209、#49、#154、#99、の濃度が相対的に高い点である。#209 の検出は最近の難燃剤とし

ての使用傾向を反映した興味ある知見であるとともに、#47 が他の#209、#49、#154、#99 に比べて蒸散しやすいのかもしれないという乾燥処理過程に起因する異性体分布の変化が示唆された。

生鮮食品の場合と同様に PBDEs の TEQ 濃度を算出した（表 6-2 最下段）。結果は 0.0000pgTEQ/g(乾燥コンブ) ~ 0.0217pgTEQ/g(ニボシ) で、平均値は魚介加工品で 0.0078pgTEQ/g、海草加工品で 0.0002pgTEQ/g であった。今回、加工食品では PBDD/Fs+MoBPCDD/Fs が不検出であったことから、総臭素化物(PBDD/Fs+MoBPCDD/Fs+PBDEs)の TEQ 濃度も上記の PBDEs の TEQ 濃度と同じ値である。魚介加工品の最高 TEQ 濃度 0.0217(ニボシ)は、平成 14 年度調査⁹⁾(厚生労働省科学研究)の塩素系ダイオキシン類の 1.252 ~ 4.657pgTEQ/g に比べると約 1/200 ~ 1/60 であり、これらの結果からも、生鮮魚介食品と同様、加工食品においても、臭素化ダイオキシン関連化合物のダイオキシン類全体のリスクへの寄与は今のところ低いと考えられた。

C-3 陰膳試料における PBDD/Fs、及び PBDEs 濃度

陰膳試料では 5 名の陰膳試料について分析を実施した。表 7 は平成 14 年度に測定した 1 名の陰膳試料の結果（3 日間の平均値）も追記しているため、計 6 名の結果を示していることになる。測定項目は平成 14 年度と同様で、MoBPCDD/Fs、DeBDE は測定していない。結果はいずれの試料も PBDD/Fs 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 7 に示している。この時の検出限界値は 0.1pg/g であった。各人の食事試料の PBDE 総濃度は 3.4~81.1pg/g であり、また、その異性体分布を、図 8 に示した。試料平均では、#47、#99 及び #100 が、それぞれ 39.4%、16.8%、11.3%、と大きかった。その他、#49、#154、#153、#183、# 66 が 10% 未満の寄与率で順次検出された。日本人の場合は、後述のトータルダイエット食品群試料の調査結果から示されるように、陰膳試料中の魚介類が主として寄与していると思われた。

C-4 トータルダイエット食品群試料における PBDD/Fs 及び PBDEs 濃度

ヒトへの曝露量推定法として、陰膳法の外に、統計に基づいたトータルダイエットスタディ (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) は毎年国民栄養統計により更新されている。国により、TDS 法による塩素化ダイオキシン類の調査が平成 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。本研究では、平成 14 年に、魚介類 (10 群)、肉・卵類 (11 群) 及び乳・乳製品類 (12 群) について食品構成を変えて 2 種類調製し、計 6 試料の調査を実施した。今年度は残りの第 1~13 群までの各 1 試料計 10 試料の調査を実施した。その結果を表 8-1 に示した。本表には、第 10、11、12 群の結果も加えている。測定項目は平成 14 年度と同様で、MoBPCDD/Fs、DeBDE は測定していない。結果はいずれの食品群も PBDD/Fs 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、検出限界値 0.1pg/g での再測定の結果、第 10 群が 821.9、1696.8pg/g (平均 1259.4pg/g)、第 11 群が 79.8、49.6pg/g (平均 64.7pg/g)、また、前回不検出であった 12 群から、6.19、10.86pg/g (平均 8.52pg/g) 検出された。今回、第 4 群 (油脂類) に 122.0pg/g、第 3 群 (砂糖、菓子) に 5.26pg/g、第 5 群 (豆・豆加工品) に 4.10pg/g 新たに検出された。その他として第 1 群 (米・米加工品)、第 2 群 (その他の穀物・芋・種実)、第 6 群 (果実)、第 7 群 (有色野菜)、第 8 群 (野菜・海草) 第 9 群 (調味・嗜好飲料)、第 13 群 (その他の食品) は、2.0pg/g 未満の低汚染であった。塩素系ダイオキシン類汚染ではハウレンソウの汚染度^{6,7)}について問題になったことがあったが、今回我々の調査での、第 7 群 (有色野菜) の結果 (0.56pg/g) から判断すると、PBDE に関しては第 7 群のヒトへの影響はかなり低いことがわかった。

表 8-2 に、検出された PBDE 濃度に各群の食品摂取量を乗じて算出された PBDE の 1 日摂取量を示した。総摂取量は 114.2ng/日 で、群別では第 10 群からの摂取が 103.2ng/日 (90.3%) と圧倒的に高く、次に第 11 群の 7.0ng/日 (6.1%)、第 12 群の 1.0ng/日 (0.9%)、第 4 群の 1.85ng/日 (1.6%) であった。これによって、第 10、11、12 群からの摂取が、総 PBDE 摂取量の 97.3% を占めることがわかった。異性体の構成比は、図 9 に示すように、10 群では #47、#99、#100 の寄与率がそれぞれ平均 44.3、22.3、10.5% であった。その他、#49、#154、# 66、#153 が 10% 未満の寄与率で順次検出された。11 群では #47 と #99 が 10 群と逆転しており、#99、#47、#100 の順に 51.9、42.0、12.2% の寄与率であった。12 群は、#47、#99、#100 の寄与率がそれぞれ平均 37.2、34.5、17.4% であった。

表8-1 トータルダイエット食品群試料での臭素化ダイオキシン及び臭素化ジブフェニルエーテル

群別一日食事量(g/日)	食品群 (pg/g)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13
検査限界	米	雑穀・芋	砂糖・菓子	油脂	豆・豆加工品	果実	有色野菜	野菜海草	嗜好品	魚介類	肉卵	乳・乳製品	加工食品			
2,3,7,8-TeBDD	409.5	192.8	32.6	15.2	73.2	113.9	86.9	184.6	172.2	82.3	81.8	110.5	105.3	122.5	122.5	38.1
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-PeBDD	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HexBDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-TeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,7,8-PeBDF	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDD/Fs	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	109.4	120.8	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,5'-TeBDE(#49)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3',4',6'-TeBDE(#71)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE(#47)	0.1	0.3	0.7	1.7	1.1	ND	0.3	0.2	0.1	415.4	700.0	33.4	20.9	2.7	3.6	0.4
2,3',4',4'-TeBDE(#66)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	50.5	75.1	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4'-TeBDE(#77)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',6'-PeBDE(#100)	0.1	ND	0.2	0.4	0.4	ND	ND	ND	ND	83.3	180.5	7.9	ND	0.9	2.0	0.1
2,3',4,4',6'-PeBDE(#119)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5'-PeBDE(#99)	0.1	ND	1.0	2.3	2.0	ND	0.1	ND	ND	86.6	476.0	38.5	28.7	1.8	4.0	0.8
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)	0.1	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4',5'-PeBDE(#126)	0.1	ND	ND	ND	2.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	0.1	ND	ND	0.2	5.6	0.2	ND	ND	ND	55.6	82.1	ND	ND	ND	0.3	ND
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)	0.1	ND	ND	0.4	9.8	0.3	ND	ND	ND	21.2	62.3	ND	ND	0.5	0.6	0.2
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)	0.1	ND	ND	ND	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.1	ND	ND	0.2	3.4	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	0.3	ND
Total PBDE pg/g	0.3	1.9	5.3	122.0	4.1	0.0	0.6	0.2	0.1	821.9	1696.8	79.8	49.6	6.2	10.9	1.5

PBDD/Fs, PBDEsの単位: pg/g

表8-2 トータルダイエイト食品群試料からの臭素化ダイオキシン及び臭素化ジブフェニルエーテル摂取量

ND=0

PBDD/Fs pg/day	食品群 (pg/day)													Total*			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10A	10B	11A	11B		12A	12B	13
TEF	米	雑穀・芋	砂糖・菓子	油脂	豆・豆加	果実	有色野	野菜海	嗜好品	魚介類	肉	卵	乳・乳製品	加工食品			
2,3,7,8-TeBDD	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8-PeBDD	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8-HexBDD	0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8,9-HexBDD	0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,3,7,8-TeBDF	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8-PeBDF	0.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total PBDD/Fs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total PBDD/Fs pgTEQ/day	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PBDEs ng/day	—	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000
2,2',4,4',5'-TeBDE(#49)	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.45
2,3',4',6'-TeBDE(#71)	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,2',4,4'-TeBDE(#47)	—	0.11	0.14	0.06	0.39	0.08	0.02	0.03	0.02	34.18	57.26	3.69	2.20	0.34	0.44	0.02	49.92
2,3',4,4'-TeBDE(#66)	—	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	4.16	6.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.16
3,3',4,4'-TeBDE(#77)	0.0032	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,2',4,4',6'-PeBDE(#100)	0.00024	0.00	0.04	0.01	0.13	0.03	0.00	0.00	0.00	6.86	14.77	0.87	0.00	0.12	0.25	0.00	11.64
2,3',4,4',6'-PeBDE(#119)	0.00035	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,2',4,4',5'-PeBDE(#99)	—	0.00	0.19	0.07	0.96	0.15	0.00	0.01	0.00	7.13	38.94	4.25	3.02	0.23	0.49	0.03	28.45
2,2',3,4,4'-PeBDE(#85)	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
3,3',4,4',5'-PeBDE(#126)	0.0024	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	—	0.00	0.00	0.01	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00	4.57	6.72	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	5.77
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)	0.000048	0.00	0.00	0.01	0.15	0.02	0.00	0.00	0.00	1.74	5.10	0.00	0.00	0.06	0.07	0.01	3.68
2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138)	—	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.10
Total PBDE ng/day	0.11	0.37	0.17	1.85	0.30	0.00	0.05	0.03	0.02	67.64	138.80	8.82	5.22	0.76	1.33	0.06	114.24
Total PBDEs pgTEQ/day	0.0000	0.0087	0.0040	0.1237	0.0074	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.7294	3.7883	0.2099	0.0000	0.0308	0.0627	0.0015	3.0559
総臭素化物 pgTEQ/kg b.w./day	0.0000	0.0002	0.0001	0.0025	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0346	0.0758	0.0042	0.0000	0.0006	0.0013	0.0000	0.0611

Total* 第10,11,12群については、平均値を採用した。

C-5 PBDD/Fs 及び PBDEs によるヒトへの曝露量評価

ダイオキシン類についての評価は TEF 法（濃度に TEF と呼ばれる係数を乗じて画一的な毒性濃度に変更する方法）で行われている。PBDD/Fs 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/F または、PXDD/F（X はハロゲンを意味する）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されている⁹⁾。

また、PBDE については、Chen ら (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 (2002) は、母乳中の PBDE の評価に一番高い値を示した相対 EROD 活性誘導能を用いて毒性評価を試行している⁹⁾。

以上の根拠を基に、今回の陰膳試料の結果について同様の手法で暫定的な評価を試みた。すなわち、今回用いる TEF は PBDD/Fs 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#77 に 0.0032、#100 に 0.00024、#119 に 0.00035、#126 に 0.0024、#153 に 0.000048 と、Chen らが報告した係数を用いた。

表 8 下段から、今回のボランティア（女性 5 名・男性 1 名）の「PBDD/Fs + PBDEs」1 日摂取量は毒性評価で換算すると、ND=0 とした場合は 0.0055~0.244 pgTEQ/kg/日 (0.065pgTEQ/kg/日)、ND=検出限界値の 1/2 とした場合は、0.171~0.492pg-TEQ/kg/日 (平均 0.304pgTEQ/kg/日) となった。この値に

我々が実施した陰膳試料中の塩素系ダイオキシン類の平均摂取量⁹⁾ (ND=0 の場合は 1.17pgTEQ/kg/日、ND=検出限界値の 1/2 とした場合は平均 1.28pgTEQ/kg/日) を加えると、PBDE を含めたダイオキシン類平均総摂取量は 1.24pgTEQ/kg/日 (ND=0)、1.58pgTEQ/kg/日 (ND=検出限界値の 1/2) となった。一方、トータルダイエツト食品群での結果を用いた摂取量の推定であるが、検出限界値が高いため、ND=検出限界値の 1/2 の場合、結果として摂取量を過大評価する恐れが出てくる。そこで、ND=0 の場合にのみ、摂取量を推定した。その結果、「PBDD/Fs + PBDEs」総摂取量は表 8-2 下段にあるように、0.119pgTEQ/kg/日であり、平成 14 年度調査⁴⁾ (厚生労働省科学研究費補助金食品安全確保事業佐々木主任研究者) で得られた塩素系ダイオキシン類の摂取量 (1.49pgTEQ/kg/日、ND=0) を加えると 1.61pgTEQ/kg/日になった。この 1.61pgTEQ/kg/日は、我が国の TDI はもとより、JECFA (FAO/WHO 食品添加物合同専門家委員会) が 2001 年に提案した PTMI (暫定耐容 1 月摂取量¹⁰⁾ 70pgWHO-TEQ/kgbw/month、あるいは、EU が同年 5 月に提案している TWI (耐容 1 週摂取量¹¹⁾ 14pg-TEQ/kgbw/week よりも低かった。しかしながら、過去に使用された臭素系難燃剤を含むプラスチック廃棄物が増加することは必至であり、今後も臭素化ダイオキシン類摂取量の推移は、今回個別食品で採用した、ヘプタプロモダイオキシン、オクタプロモダイオキシン、モノプロモポリクロロダイオキシン、デカプロモジフェニルエーテルなど、測定項目を出来るだけ広げ、注意深く観察する必要がある。また、平均的な摂取量を把握するためには、食品試料数を増やして調査する必要がある。

D. 結論

1. 生鮮魚介食品 9 種 10 試料のうち、キハダマグロに 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF を 0.05pg/g、マスに同じく 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF を 0.05pg/g 検出した。また、MoBPCDD/Fs では、イシダイ、アラカブから、3-Br-2,7,8-CDF を、それぞれ 0.02、0.03pg/g 検出した。その検出濃度は、塩素化ダイオキシンの 2,3,7,8-TCDD 毒性等価係数 TEF を暫定的に用いて計算した場合 0.0005~0.003 pgTEQ/g と低かった。PBDE については、測定した生鮮食品 9 種 10 試料すべてから数種の異性体が検出され、総濃度では最大はブリで、1254pg/g、最小はキハダマグロの 11.6pg/g であった。異性体別では、#47、#99、#100、#154 が高頻度に検出された。

2. 魚介加工食品 10 種 10 試料の調査では、PBDDs/PBDFs、MoBPCDD/Fs は検出されなかった。PBDE は、加工食品すべてから数種の異性体が検出され、総濃度では最大はニボシで、562.4pg/g、最小は鯛のスボ巻きの 3.7pg/g であった。特に、開きアジ、ウナギの蒲焼き、ニボシからは、#47、#49、#100、#154 が高い濃度で検出された。

3. 5 名の陰膳試料については、いずれの試料も PBDDs/PBDFs 不検出であった。

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た。各人の食事試料の PBDE 総濃度は 3.4~81.1pg/g であり、異性体の寄与率は#47、#99 及び#100 が、それぞれ 39.3%、16.7%、11.3%と大きかった。陰膳試料中の魚介類が主として寄与していると思われた。

4. トータルダイエツト食品群試料第 1 ~ 13 群までの各 1 試料計 10 試料の調査を実施した。結果はいずれの食品群も PBDD/Fs は不検出であった。PBDE は、検出限界値 0.1pg/g での再測定の結果、前回不検出で

あった 12 群から、6.19、10.86pg/g (平均 8.52pg/g)、第 4 群 (油脂類) に 122.0pg/g、第 3 群 (砂糖、菓子) に 5.26pg/g、第 5 群 (豆・豆加工品) に 4.10pg/g 新たに検出された。その他の群は低汚染であった。PBDE の総摂取量は 114.2ng/日で、群別では第 10 群からの摂取が 103.2ng/日 (90.3 %) と圧倒的に高く、次に第 11 群の 7.0ng/日 (6.1 %)、第 12 群の 1.0ng/日 (0.9 %)、第 4 群の 1.85ng/日 (1.6 %) となり、第 10、11、12 群からの摂取が、総 PBDE 摂取量の 97.3% を占めることがわかった。

5. 平成 14 年及び 15 年に調査したボランティア (女性 5 名・男性 1 名) の「PBDD/Fs + PBDEs」1 日摂取量は毒性評価で換算すると、ND=0 とした場合は 0.065pgTEQ/kg/日、ND=検出限界値の 1/2 とした場合は、平均 0.305pgTEQ/kg/日であった。この値に我々が実施した陰膳試料中の塩素系ダイオキシン類の平均摂取量を加えると、PBDE を含めたダイオキシン類平均総摂取量は 1.24pgTEQ/kg/日 (ND=0)、1.59pgTEQ/kg/日 (ND=検出限界値の 1/2) となった。一方、トータルダイエツト食品群の結果を用いた場合は、「PBDD/Fs + PBDEs」総摂取量は 0.119pgTEQ/kg/日であり、平成 14 年度調査 (厚生労働省科学研究費補助金食品安全確保事業佐々木主任研究者) で得られた塩素系ダイオキシン類の摂取量 (1.49pgTEQ/kg/日、ND=0) を加えると 1.61pgTEQ/kg/日となった。陰膳法、TDS 法のいずれを用いても、食を介した摂取量は、TDI より低い値であった。

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

・中川礼子、芦塚由紀、飛石和大、堀就英、飯田隆雄：食品中の臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の分析、第29回九州衛生環境技術協議会 pp48-49, 2003.

・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及びその関連化合物の分析（第2報）、第40回全国衛生化学技術協議会年会 pp42-43, 2003.

・芦塚由紀、中川礼子、飛石和大、堀就英、飯田隆雄：食品における臭素化ダイオキシン及び臭素化ジフェニルエーテルの汚染実態、環境ホルモン学会、第6回研究発表会、pp437, 2003.

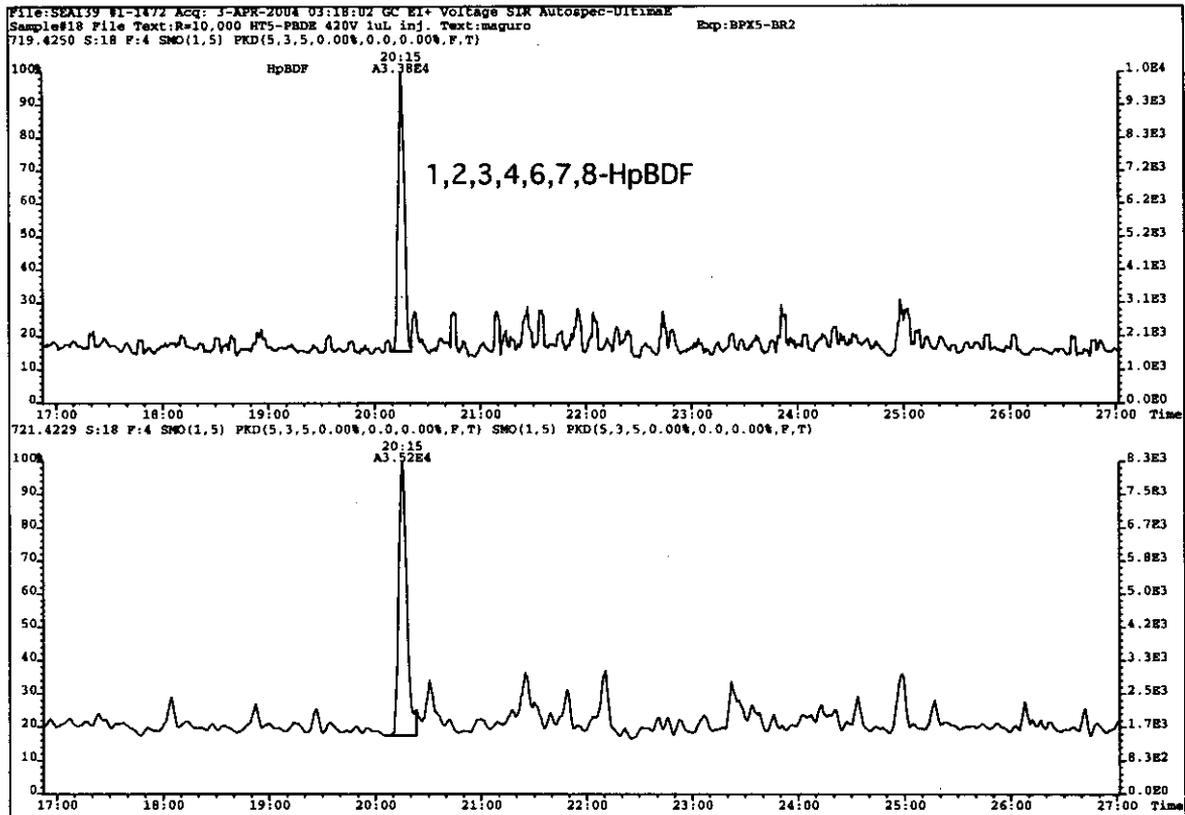
文献

- 1) 「平成14年度臭素系ダイオキシン類に関する調査」 環境省 2003.
- 2) Choi J.-W., Fujimaki S., Kitamura K., Hashimoto S., Ito H., Suzuki N., Sakai S. and Morita M.: Polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and diphenyl ethers in Japanese human adipose tissue. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 817-821, 2003.
- 3) WHO: Polybrominated-*p*-dioxins and dibenzofurans, Environmental Health Criteria No.205, 1998.
- 4) 平成14年度厚生労働科学研究補助金研究報告書「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」
- 5) 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.
- 6) Tsutsumi T., Iida T., Hori T., Nakagawa R., Tobiishi K., Yanagi T., Kono Y., Uchibe Hi., Matsuda R., Sasaki K. Toyoda M.: Recent survey and effects of cooking processes on levels of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in leafy vegetables in Japan. *Chemosphere*, 46, 1443-1449, 2002.
- 7) Nakagawa R., Hori T., Tobiishi K., Iida T., Tsutsumi T., Sasaki K., and Toyoda M.: Levels and tissue-dependent leafy vegetables from the 1999 national investigation. *Chemosphere*, 48, 247-256, 2002.
- 8) 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曝露評価に関する研究.食衛誌, 43, J.253-J.257, 2002.
- 9) 堀 就英、芦塚由紀、飛石和大、中川礼子、飯田隆雄：陰膳方式による食事経路のダイオキシン類摂取量調査、福岡県保健環境研究所年報,29,91-96,2002.
- 10) <http://www.who.int/pcs/jecfa/Summary57.pdf>.
- 11) <http://www.mvo.nl/voedselveiligheid/download/Codexnotitie-dioxine.pdf>

図一覧

- 図 1 キハダマグロ、マスにおける 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF マスクロマトグラム
- 図 2 イシダイ、アラカブにおける 3-Br-2,7,8-CDF マスクロマトグラム
- 図 3-1~3 生鮮魚（ブリ）における PBDE マスクロマトグラム
- 図 4 生鮮魚における PBDE 濃度とその異性体分布
- 図 5-1~3 加工食品（ニボシ）における PBDE マスクロマトグラム
- 図 6-1~3 加工食品（開きアジ）における PBDE マスクロマトグラム
- 図 7 加工食品（ウナギの蒲焼き、開きアジ、ニボシ）における PBDE 濃度とその異性体分布
- 図 8 陰膳試料における PBDE 濃度と異性体分布
- 図 9 トータルダイエット試料（第 4,10,11,12）における PBDE 濃度とその異性体分布

(a)



(b)

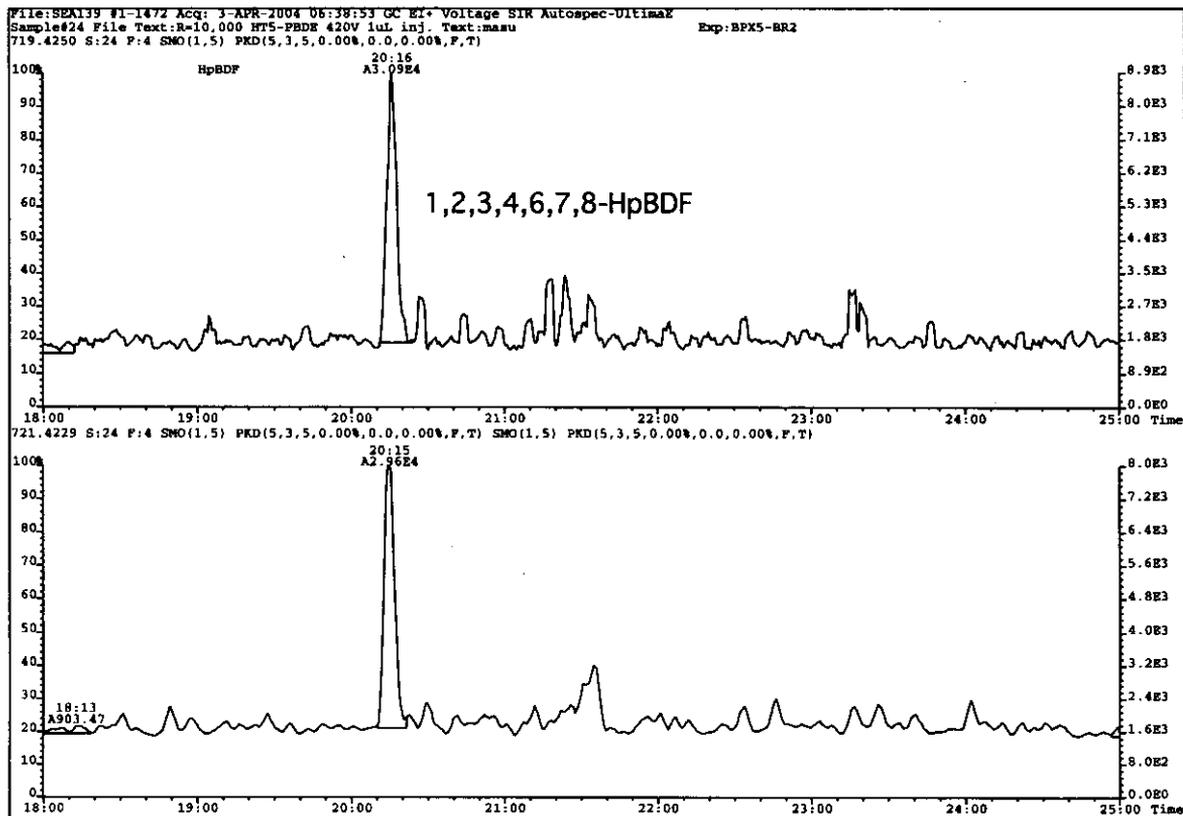
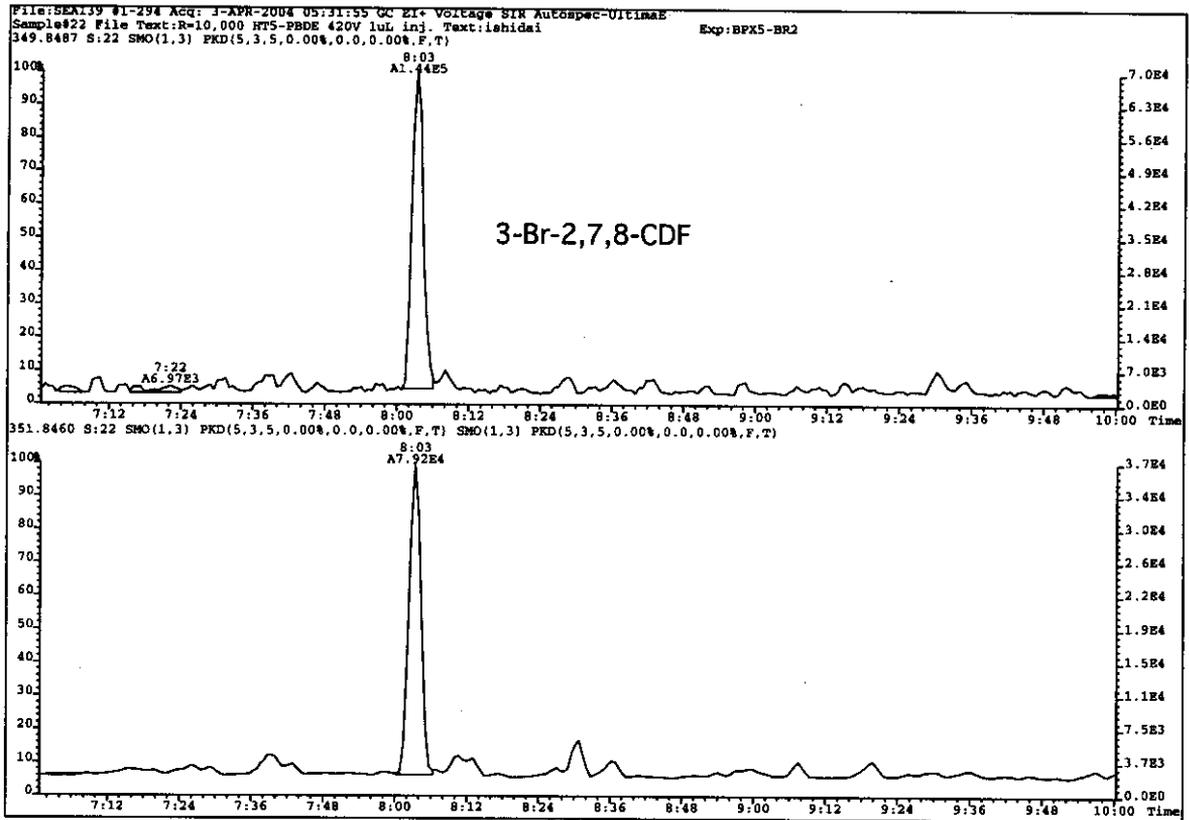


図1 キハダマグロ、マスにおける1,2,3,4,6,7,8-HpBDFマスキロマトグラム

(a) キハダマグロ (b) マス

(a)



(b)

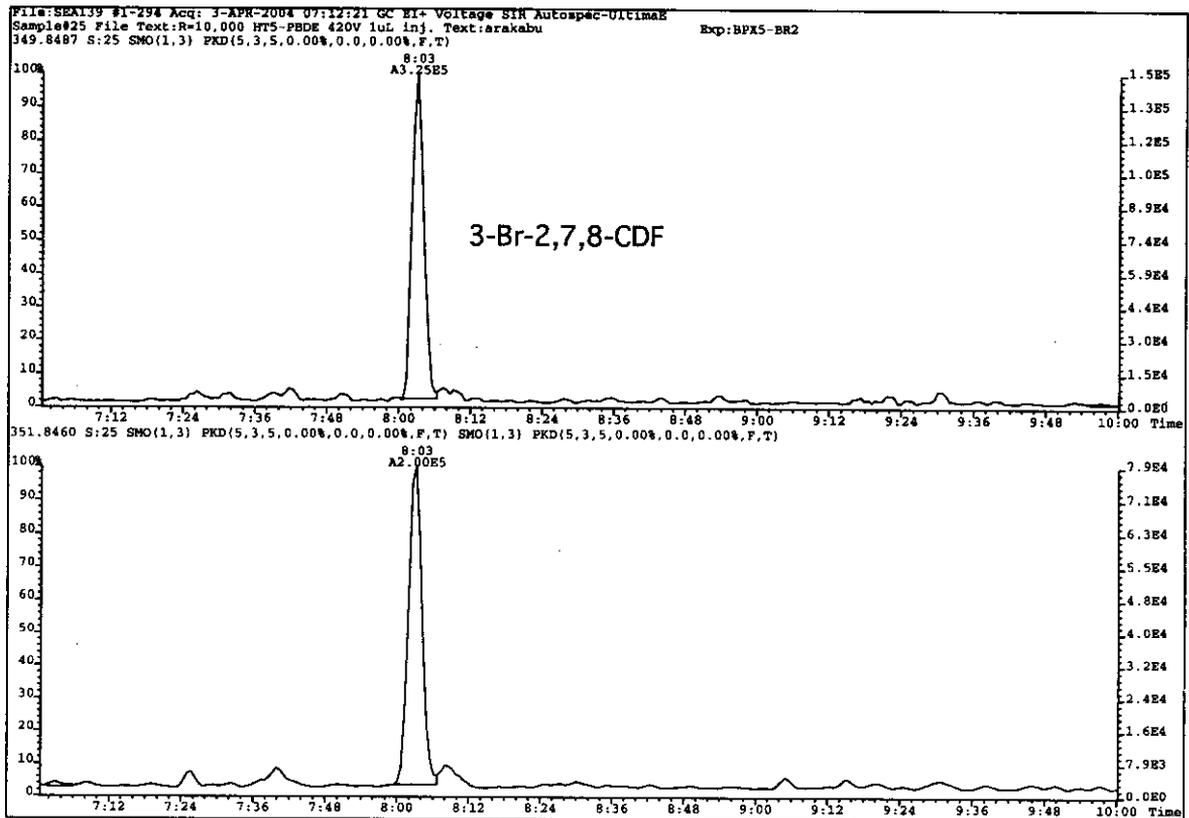
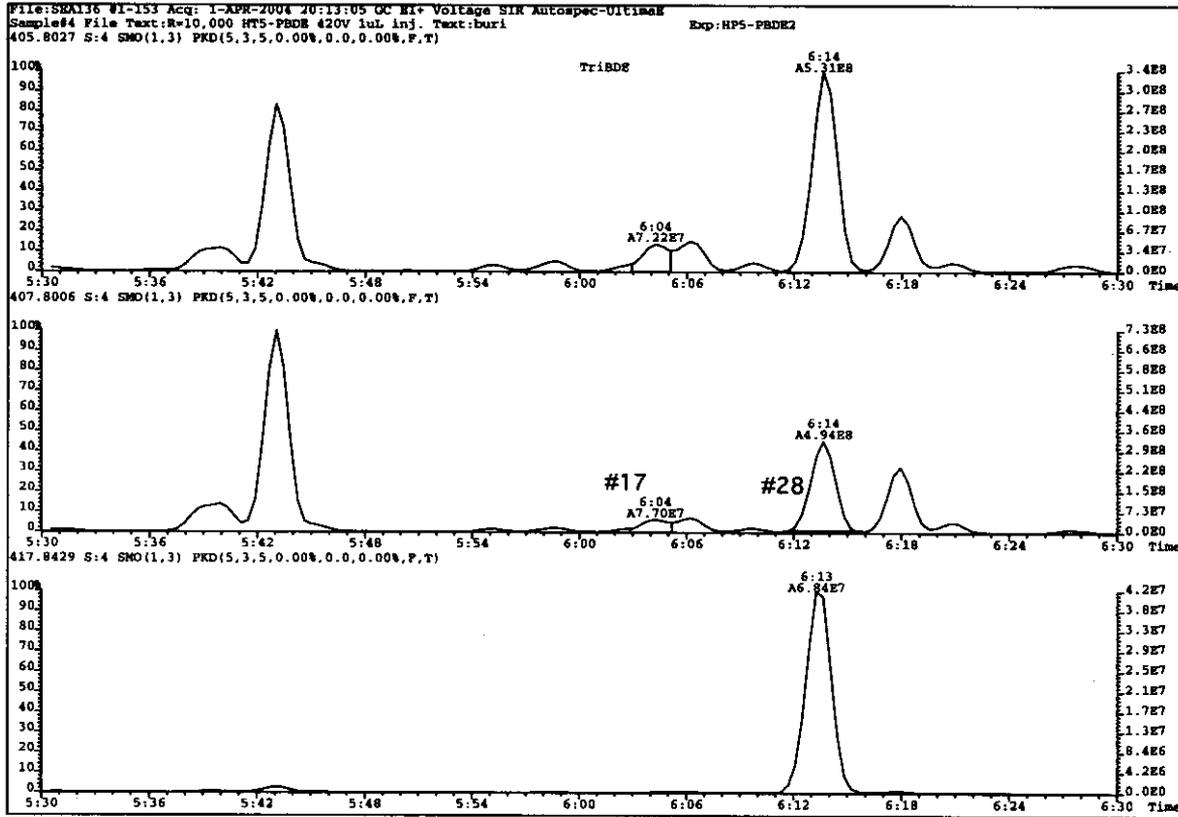


図2 イシダイ、アラカブにおける3-Br-2,7,8-CDFマスクロマトグラム

(a) イシダイ (b) アラカブ

(a)



(b)

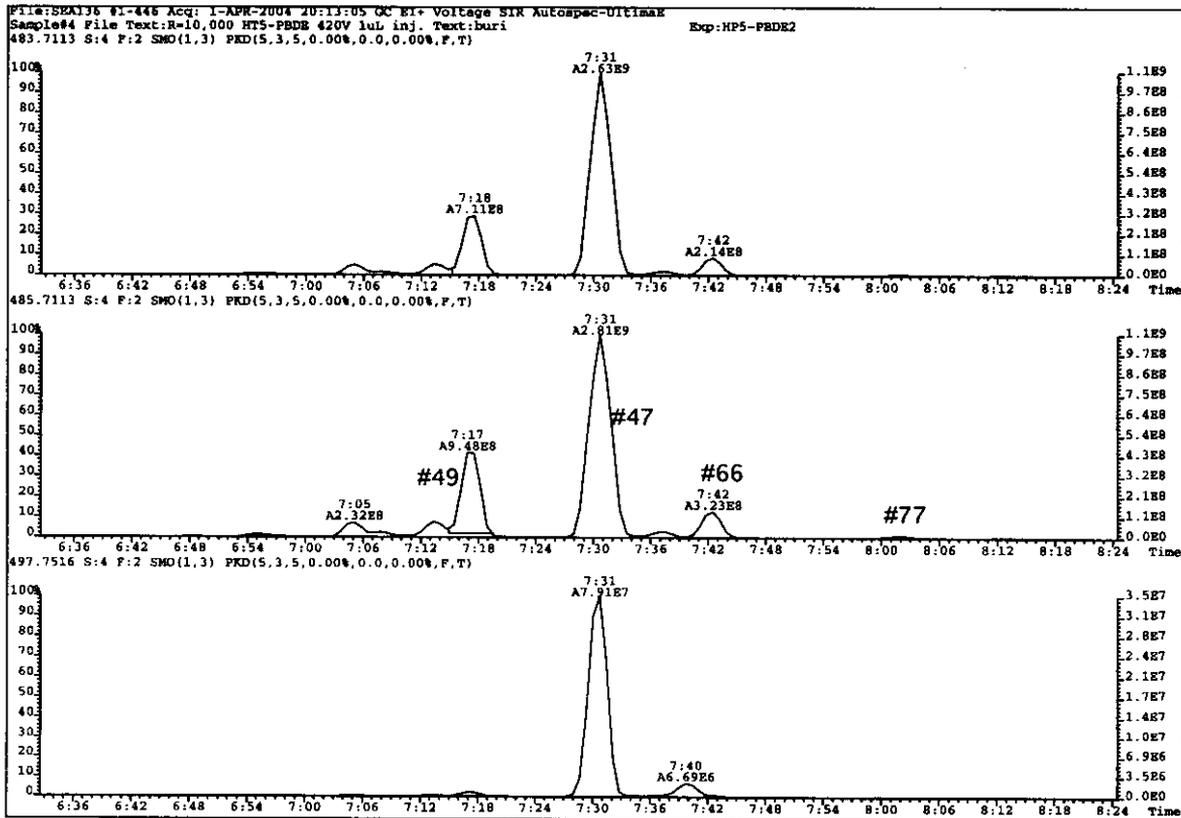


図3-1 生鮮魚（ブリ）におけるPBDEマスクロマトグラム

(a) TriBDE (b) TeBDE