

シン類の8標準品 (MoBTriCDD/DF, MoBTcCDD/DF, MoBPcCDD, MoBHxCDD, MoBTcCDD-¹³C) をCambridge Isotope Laboratories社から購入し、それぞれの標準原液100ng/mL溶液(6臭素化は200ng/mL)を調製した。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(表2)。

臭素化ジフェニルエーテル標準品は関東化学(株)よりシリンジスパイクとして¹³C₁₂-22'344'5'-HexaBDE(MBDE-138-IS (Wellington Laboratories社製)を、また、クリーンアップスパイクとして11種混合の標準液(MBDE-MXC)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BDE-CVS-Eを使用した。(表3-1~3-2)。表4-1~4-3にPBDD/DF、MoBPCDD/DF及び

PBDEのモニターイオンを示す。

1-4 機器及び装置

1-4-1 臭素化ダイオキシン及び臭素化ジフェニルエーテルの測定

測定機器

高分解質量分析計(HRMS): Micromass社製 Autospec ULTIMA、分解能:10000

イオン源温度270℃

高分解ガスクロマトグラフ(HRGC):

Hewlett Packard社製 HP6890

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

カラム2: Quadrex社製 MP65HT

0.25mmi. d. x 25m、膜厚 0.1μm

注入方法: スプリットレス

注入口温度: 260℃

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

1-4-2 試料の凍結乾燥 VIRTIS社製
凍結乾燥機 AD 2.0 ES-BC

1-4-3 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℃

抽出圧力: 1500psi

オープン昇温時間: 7分 設定温圧保持時間: 10分

フラッシュ容積: セル容量の40%

ガスパーズ時間: 120秒

静置サイクル数: 3回

ハイδροマトリックス: 使用する前にアセトン/ヘキサン(2:1)で予め洗浄。

1-5 実験操作

試料の調製 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℃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δρο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/DFs(250~1000pg)、1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD-¹³Cを100pg及び¹³C-PBDEs(500~2500)を添加後、1-4-3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。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

表1 試験に供した個別食品

2004.10.7 購入

購入場所:九州

	魚名	天然・養殖の別	採取地	尾分	体長(cm)	体重(g) / 尾
1	マアジ	天然	天草	3	30	314
2	アナゴ	天然	天草	4	52	233
3	アラカブ	天然	天草	8	18.5	128
4	ヤリイカ	天然	長崎	2	36.5	247.4
5	コバイワシ	天然	長崎	20	14.5	30.7
6	エビ足赤	天然	熊本	16	15.5	37.2
7	カマス	天然	天草	5	30	237
8	キビナゴ	天然	四国	191	8.5	4.5
9	クツソコ	天然	天草	2	44	464
10	マサバ	天然	天草	2	30	376
11	タイ	天然	天草	4	22.5	264.9
12	タチウオ	天然	熊本	切り身	—	—
13	ツケアミ	加工食品	熊本	—	—	—
14	ヒラメ	天然	天草	2	39	632
15	モチ魚	天然	天草	7	20	156

2004.12.14 購入

購入場所:中部

	魚名	天然・養殖の別	採取地	尾分	体長(cm)	体重(g) / 尾
1	アジ	天然	三河湾	5	23	1130g/5尾
2	スルメイカ	天然	三河湾	2	40	600g/2尾
3	カマス	天然	三河湾	5	31	1170g/5尾
4	キス	天然	三河湾	15	17	690g/15尾
5	サゴシ	天然	伊勢湾	2	40	562g、548g
6	サバ	天然	伊勢湾	2	34	640g、636g
7	サワラ	天然	伊勢湾	1	67	2680g
8	スズキ	天然	伊勢湾	1	45	1230g
9	セイゴ	天然	伊勢湾	2	41	1550g/2尾
10	タイ	養殖	伊勢湾	2	31	1080g、1060g
11	タイ	養殖	伊勢湾	1	36.5	917.6
12	タイ	養殖	伊勢湾	1	38	1072.9
13	タコ	天然	三河湾	2	—	872g/2尾
14	ブリ	養殖	伊勢湾	1	73	約3kg(半身)
15	ボラ	天然	伊勢湾	2	46	1480g、1220g

2005.2.22 購入

購入場所:中国・四国

	魚名	天然・養殖の別	採取地	尾分	体長(cm)	体重(g) / 尾
1	地アジ	天然	瀬戸内	11	18.5	700g/11尾
2	アナゴ	天然	瀬戸内	7	38	700g/7尾
3	エビ	天然	瀬戸内	34	14.5	597/34尾
4	カキ	養殖	岡山	46	7.5	726g/46個/パック
5	カレイ	天然	瀬戸内	6	26	956g/6尾
6	ゲタ	天然	下津井	4	35	1010/4尾
7	サゴシ	天然	山陰	1	52	750g/1尾
8	サヨリ	天然	瀬戸内	14	32	950g/14尾
9	マダイ	天然	瀬戸内	1	39	1000g/1尾
10	マダイ	養殖	瀬戸内	2	36.5, 38	750g/1尾
11	イイダコ	天然	岡山	3	28	628g/3尾
12	ハモ	天然	瀬戸内	切り身	—	771g/切り身
13	マグロ	天然	日本海	切り身	—	602g/切り身
14	ママカリ	天然	瀬戸内	35	11	400g/35尾
15	メバル	天然	瀬戸内	7	24	1500g/7尾

表2 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 1,2,3,7,8-PeBDD 1,2,3,4,7,8-HxBDD 1,2,3,6,7,8-HxBDD 1,2,3,7,8,9-HxBDD OBDD	2,3,7,8-TeBDF 1,2,3,7,8-PeBDF 2,3,4,7,8-PeBDF 1,2,3,4,7,8-HxBDF 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF
¹³ C ₁₂ -PBDD	¹³ C ₁₂ -PBDF
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxBDD/ ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxBDD ¹³ C ₁₂ -OBDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDF ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeBDF (ISS)
Native-MonobromopolychloroDD	Native-MonobromopolychloroDF
2-Bromo-3,7,8-TriCDD 1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD 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	3-Bromo-2,7,8-TriCDF 1-Bromo-2,3,7,8-TeCDF
¹³ C ₁₂ -MonobromopolychloroDD	
¹³ C-1-Bromo-2,3,7,8-TeCDD	

表3-1 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) ¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TriiBDE(#28) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4'-TetraBDE(#47) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5-PentaBDE(#99) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HexaBDE(#153) ¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,6'-HexaBDE(#154) ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,6-HeptaBDE(#183) ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',6,6'-OctaBDE(#197) ¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE(#207) ¹³ C ₁₂ -DecaBDE(#209)
MBDE-138-IS (シリンジスパイク用)
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',6-HexaBDE(#138)

表 3-2 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)	¹³ C ₁₂ -2,,4,4'-TriBDE (#28)
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	¹³ C ₁₂ -2,2',4,4'-TeBDE (#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)	¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	
3,3',4,4',5'-PeBDE (#126)	
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE (#191)	
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197)	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197)
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#196)	
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	
DeBDE (#209)	
¹³ C ₁₂ - 2,2',3,4,4',6-HxBDE (#138) :100ng/mL	

表 4-1 PBDDs/DFs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
TeBDD	499.6904	497.6924
PeBDD	577.6009	579.5989
HxBDD	655.5114	657.5094
TeBDF	483.6955	481.6975
PeBDF	561.6060	563.6039
HxBDF	641.5145	641.5144
HpBDF	719.4248	721.4228
OBDD	815.3282	813.3302
¹³ C ₁₂ -TeBDD	511.7307	
¹³ C ₁₂ -PeBDD	589.6412	
¹³ C ₁₂ -HxBDD	663.5295	
¹³ C ₁₂ -OBDD	827.3685	
¹³ C ₁₂ -TeBDF	495.7357	
¹³ C ₁₂ -PeBDF	573.6462	

表 4-2 MonoBromoPolyChloroDDs/DFs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
Mono-Bromo-TriCDD	365.8436	367.8410
Mono-Bromo-TeCDD	399.8045	401.8019
Mono-Bromo-PentaCDD	435.7628	433.7655
Mono-Bromo-HexaCDD	469.7237	467.7265
Mono-Bromo-HeptaCDD	503.6847	505.6819
Mono-Bromo-TriCDF	349.8487	351.8460
Mono-Bromo-TeCDF	383.8096	385.8070
¹³ C-Mono-Bromo-TeCDD	411.8448	—

表 4-3 PBDEs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
TriBDE	405.8027	407.8006
TeBDE	485.7111	483.7132
PeBDE	565.6196	563.6216
HxBDE	643.5301	641.5321
HpBDE	721.4406	723.4386
OBDE	641.5145	639.5160
NoBDE	719.4250	721.4230
DBDE	799.3335	797.3355
¹³ C ₁₂ -TriBDE	417.8429	—
¹³ C ₁₂ -TeBDE	497.7516	—
¹³ C ₁₂ -PeBDE	575.6622	—
¹³ C ₁₂ -HxBDE	655.5708	—
¹³ C ₁₂ -HpBDE	733.4809	—
¹³ C ₁₂ -OBDE	653.5547	—
¹³ C ₁₂ -NoBDE	731.4652	—
¹³ C ₁₂ -DBDE	811.3737	—

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(PBDDs/DFs)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/DFs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(#138)(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(PBDDs/DFs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/DFs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(125pg)、¹³C₁₂-2,3,4,7,8-PeBDF(250pg)を加え、濃縮後、ノナン25μLに転溶し、HRGC/HRMSによ

るPBDDs/DFs及びMonoBPCDDs/DFs（モノブ
ロモポリクロロダイオキシン類）測定に供
した。

2. テトラブロモビスフェノールA(TBBPA) の分析

2-1 実験材料

2-1-1 トータルダイエツト試料

2002年に国民栄養調査および県民栄養調
査をもとに調整した福岡県のトータルダイ
エツト試料（第1群から第13群まで）を分
析した。第10群、第11群、第12群はn=2で
行った。

2-1-2 個別食品

2001年9月から2004年2月までの間に購入
した生鮮魚介類、加工食品、海藻類の個別
食品を分析試料として用いた。（表5）

生鮮魚介類として、サンマ、アジ、イサキ、
ヤズ、サバ、カワハギ、イワシ、タイ（2
件）、ブリ、キハダマグロ、マス、イシダ
イ、スズキ、ヤリイカ、アゲマキ、カキ（2
件）の18検体、加工食品として、ウナギ（蒲
焼き）、開きアジ、鯛すぼまき、魚肉ソー
セージ、煮干しの5検体、海藻類として、
ノリ、ワカメ、ヒジキ、昆布の4検体を用
いた。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。

表5 個別試料の調製（平成13年9月-平成16年2月に購入）

	検体名	産地		検体名	産地
生 鮮 魚	サンマ	横須賀	生 鮮 魚	ヤリイカ	長崎
	アジ	長崎		アゲマキ	韓国
	イサキ	佐賀関		カキ1	福岡
	ヤズ	長崎		カキ2	福岡
	サバ	五島	加 工 食 品	うなぎの蒲焼き	鹿児島
	カワハギ	鐘崎		開きアジ	八代
	イワシ	北海道		鯛のすぼまき	長崎
	タイ1	長崎		魚肉ソーセージ	五島
	タイ2	北九州		煮干し	愛媛
	ブリ	長崎	海 藻 類	ひじき	不明
	キハダマグロ	台湾		昆布	三陸
	マス	ノルウェー		ワカメ	鳴門
	イシダイ	北九州		ノリ	不明
	スズキ	北九州			

2-2 標準溶液及び試薬

標準品はCambridge Isotope Laboratories社のテトラプロモビスフェノールA 標準溶液 (50 µg/mLメタノール溶液) 及びテトラプロモビスフェノールA-ring-¹³C₁₂ (50 µg/mLメタノール溶液) を使用した。テトラプロモビスフェノールA-ring-¹³C₁₂はクリーンアップスパイクに使用した。シリンジスパイクには関東化学社製のInternal standard Mix 25 (クリセン-d₁₂, アセナフテン-d₁₀, ピレン-d₁₀, フェナントレン-d₁₂ の500-µg/mL混合液) を用いた。メタノール、ジクロロメタン、ヘキサンは関東化学社製のダイオキシン類分析用を用いた。

2-3 機器及び測定条件

ガスクロマトグラフィー質量分析計
 : Agilent 社製 HP6890/5973MSD
 カラム : DB-5(J&W)
 0.25mm i.d. × 30m, 0.25 µm
 注入法 : スプリットレス
 注入量 : 2 µl
 注入口温度 : 280°C
 昇温条件 : 120°C (1min) → (20°C/min)
 → 300°C (8°C)
 モニターイオン :
 Native-TBBPA : 529 (定量イオン)
 557 (確認イオン)
 ¹³C₁₂-TBBPA : 541
 クリセン-d₁₂ : 240

2-4 分析操作

均一化した魚介類試料10gをピーカーに精秤し、ケイ藻土と混合した後、33mLの高速溶媒抽出用セルに充填した。クリーンアップスパイク (¹³C₁₂-TBBPA) を25ng添加し、高速溶媒抽出装置(DIONEX ASE-300)を用いて抽出(溶媒:メタノール)した後(表6)、抽出液を80mLにし、分液ロートに移した。ヘキサン20mLで分配した後、メタノール層を1Lの分液ロートに移し、5%食塩水400mLを加えてジクロロメタン50mLで2回抽出した。

抽出液をエバポレーターで濃縮した後、窒素ガスで乾固し、ジエチル硫酸による誘導体化(エチル化)を行った。1NのKOH/エタノールを0.5mL加えてよく溶解した後、ジエチル硫酸を0.2mL加えて、エチル化した。30分放置した後、1N KOH/エタノールを加えて5mLにし、70°Cで1時間アルカリ分解を行った。ヘキサン洗浄水を加えて8mLとし、ヘキサン1mLで2回抽出した後、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。標準溶液も同様の操作で誘導体化、ヘキサン抽出を行った。次にフロリジルカラムで精製を行った。パスツールにフロリジル0.5gを充填し、2%ジエチルエーテル/ヘキサン7mLで溶出した。窒素ガスで濃縮乾固し、1mLヘキサンに溶解した後、硫酸シリカゲルカラムで精製した。44%硫酸シリカゲルをパスツールピペットに0.5g充填し、サンプルを負荷させた。ジクロロメタン15mLで溶出した。溶出液を濃縮し、シリンジスパイクを加えて最終検液50 µLとし、四重極GC/MSで測定した。定量は同位体希釈法によって行い、回収率はシリンジスパイクのクリセン-d₁₂とクリーンアップスパイクのピーク比より計算した。

表6 高速溶媒抽出の条件

機器 : DIONEX社製 ASE-300

抽出条件	
オープン温度	50°C
抽出圧力	1500psi
抽出セル	33mL
設定温圧保持時間	10分
捕集ボトル	200mL
フラッシュ容積	セル容量の90%
ガスパーズ時間	120秒
静置サイクル数	3回

(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-テトラプ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、倫理上の問題はないと考えられる。

C. 結果と考察

1. 個別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汚染実態調査

今回、測定した臭素化ダイオキシンの検出下限値は、TeBDD/DF、PeBDD/DFが0.01 pg/g、HxBDD/DFが0.05pg/g、HpBDFが0.1pg/gであった。なお、OBDDの検出下限値は、測定毎の変動が大きく、一律には決められなかった。また、MonoBTriCDD/DF及びMonoBTecDD/DFが0.01pg/g、MonoBPecDD~MonoBHpcDDが0.05pg/gであった。図1はNative体PBDD/DFのHRGC/HRMSクロマトグラムである。

分析対象となった魚介類食品は、表1に示すように三地域から集めた生鮮魚介44試料及び加工食品1試料計45試料であった。九州（天草）、中部（伊勢湾・三河湾）のいずれの魚介類試料からも、PBDD/DFは検出されなかった。しかし、表7に示すように中国・四国（瀬戸内海）の試料の数例から、PBDD/PBDFを検出した。検出した試料は抽出からの再前処理を行い、DB-5及びMP65HTの2種類のカラムを用いたHRGC/HRMS測定によって確認した（図2-1-1~2-4）。具体的には、1,2,3,4,6,7,8-HpBDFをハモ、カレイ、タイNo.2、アナゴ、サゴシ、ゲタ、タイNo.1の7試料から、25.6pg/g（ハモ）~0.104pg/g（タイNo.1）検出した。さらに、2,3,7,8-TeBDDを0.016pg/g（タイNo.1）、

2,3,7,8-TeBDFを0.029pg/g（アナゴ）、また、3-Br-2,7,8-CDFを0.020pg/g（アナゴ）検出した。平成15年度の調査では、キハダマグロとマスに1,2,3,4,6,7,8-HpBDFを各0.05pg/g、また、3-Br-2,7,8-CDFをそれぞれ0.02pg/g（インダイ）、0.03pg/g（アラカブ）検出していることから、1,2,3,4,6,7,8-HpBDF及び3-Br-2,7,8-CDFは高頻度に検出される臭素系ダイオキシンと考えられる。脂肪ベース濃度は、ハモ（753pg/g fat）、カレイ（120pg/g fat）、ゲタ（33pg/g fat）など底質に棲息する魚介類に特に高く、底質汚染がその原因であることが示唆される。個別食品毎の総TEQ濃度では、表7-2及び8に示すように、ND=0とした場合、0（アジ、エビ、カキ、サヨリ、イイダコ、マグロ、メバル等）~0.256 pgTEQ/g（ハモ）、平均では0.02pgTEQ/g（中国・四国（瀬戸内海））、0.006pgTEQ/g（三地域全体）となった。ND=1/2xLODとした場合では、0.035pgTEQ/g（アジ、エビ、カキ、サヨリ、イイダコ、マグロ、メバル等）~0.29pgTEQ/g（ハモ）、平均では0.054pgTEQ/g（中国・四国（瀬戸内海））、0.041pgTEQ/g（三地域全体）の汚染濃度となった。脂肪ベースTEQでは、ハモが7.52pgTEQ/gfatと最大値を示したが、これは、検出した1,2,3,4,6,7,8-HpBDFの寄与が大きい。今回の定量値の評価について、構成する魚類等も異なり、単純比較は困難である。あえて、平成15年度調査⁵⁾（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）の鮮魚（55種類）の塩素化ダイオキシン類平均値1.287pgTEQ/gを参考値として用いると、今回のモノブromポリクロロダイオキシンを含む臭素系ダイオキシンの平均値は、その値に比べ、0.5%（ND=0）~3.2%（ND=1/2xLOD）であり、非常に小さいと言える。平成15年度の環境省での排出等実態調査⁴⁾では、難燃剤製造工場や難燃繊維加工

工場からの排ガス、排出水、降下煤じん、付近の公共用水域水質及び底質、難燃剤及び加工品を調査しており、特に一部の工場底質から、1,2,3,4,6,7,8-HpBDF及び3-Br-2,7,8-CDFの他にも、2,3,7,8-TeBDF、1,2,3,7,8-PeBDF、2,3,4,7,8-PeBDF、OBDD、OBDFが検出されたと報告している。中国・四国の試料購入場所が内海に面した町であり、周辺に存在する工業地帯の影響が強いと考えられる。したがって、今回検出されなかった上記の残りの化合物についても、微量かもしれないが、今後別の食品から検出されることが予想される。

一方、関連化合物としてのPBDEについては、測定した生鮮魚介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9-1～9-3に示している。また、その異性体分布を図3に示した。PBDE異性体構成は4臭素化体である#47が主成分であり、エビやタコ、及び中国・四国ではカレイ、ゲタ、ハモなどの底質に棲息する魚種にDBDEの寄与が大きい傾向が見られる。また、マグロ、アラカブについてもDBDEが大きかったが、原因についてはまだ明らかでない。表10に示すように、個体別総濃度平均値で見ると、中部地域が他の二地域よりも高い傾向が認められた。中部ではサワラ、サバ、ブリに1ng/gを超えるPBDEが検出された。これは、海域の汚染に加え、養殖餌のPBDE汚染が影響していることも考えられる。また、三地域とも、PBDE総濃度は脂肪含量と相関傾向があることが確認され（図4）、PBDEの高い生物濃縮性が示唆された。

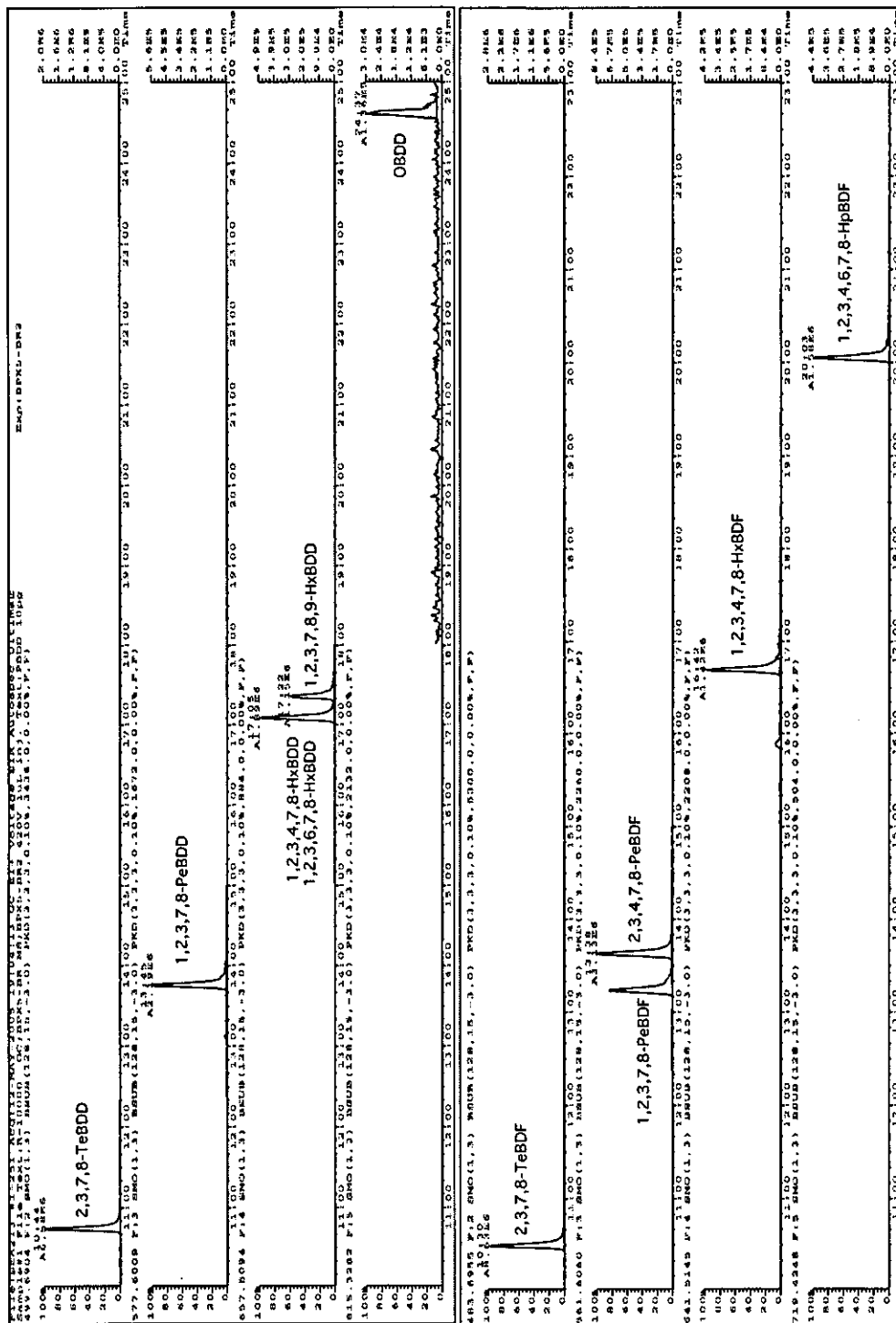


図1 Native-PBDD/DF標準溶液のマスクロマトグラム

表1-1 PRD/作が採出された中国・四国（瀬戸内海）個別食品試料の分析結果 (ppb/g)

Fat Content(%)	NO=0											
	アジ	アサコ	エビ	カキ	カレイ	タラ	イサコ	ハモ	マヅロ	マヅカ	サバ	Average
2.78	12.65	0.49	2.76	0.35	1.91	7.11	1.10	0.26	0.51	4.53	0.50	12.65
0.01	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0.001/0.041
12378-TeBDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
12378-PeBDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
123478/123678-HxBDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
123789-HxBDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
OBDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
2378-TeBDF	0.01	0/0	0.023/0.228	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0.002/0.075
12378-PeBDF	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
23478-PeBDF	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
123478HxBDF	0.05	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1234678-HxBDF	0.1	0/0	0.217/1.72	0/0	0/0	0.276/3.88	0.104/3.45	0/0	0/0	0/0	0/0	1.79/58.4
3-B-278-CDF	0/0	0/0	0.020/0.16	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0.612/0.28	0/0	0/0
2-B-378-CDF	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-2378-CDF	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-2378-CDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
2-B-36789-CDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-236789-CDD	0.05	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-2346789-CDD	0.05	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Total	0/0	0/0	0.268/2.11	0/0	0/0	0.42/1.20	0.114/3.3	0.176/3.16	0/0	0.012/0.26	0/0	25.57/75.3

A/B-AIは重量ベース、Bは脂肪ベースでの濃度を示す。

表1-2 PRD/作が採出された中国・四国（瀬戸内海）個別食品試料の分析結果 (ppb/g)

Fat Content(%)	NO=0											
	アジ	アサコ	エビ	カキ	カレイ	タラ	イサコ	ハモ	マヅロ	マヅカ	サバ	Average
2.78	12.65	0.49	2.76	0.35	1.91	7.11	1.10	0.26	0.51	4.53	0.50	12.65
1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0.016/1.45	0/0	0/0	0/0	0/0	0.001/0.041
12378-TeBDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
12378-PeBDD	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
123478/123678-HxBDD	0.1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
123789-HxBDD	0.0001	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
OBDD	0.1	0/0	0.003/0.023	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0.002/0.007
2378-PeBDF	0.05	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
23478-PeBDF	0.5	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
123478HxBDF	0.1	0/0	0.002/0.017	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1234678-HxBDF	0.01	0/0	0.004/1.203	0.001/0.328	0.002/0.092	0/0	0.003/0.039	0.001/0.035	0/0	0.001/0.028	0/0	0.016/0.884
3-B-278-CDF	0.1	0/0	0.002/0.016	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
2-B-378-CDD	1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-2378-CDF	0.05	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-2378-CDD	1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
2-B-36789-CDD	0.1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-236789-CDD	0.01	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1-B-2346789-CDD	0.0001	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Total	0/0	0.007/0.055	0/0	0/0	0.004/1.203	0.001/0.328	0.002/0.092	0/0	0.003/0.039	0.001/0.028	0/0	0.016/0.788

A/B-AIは重量ベース、Bは脂肪ベースでの濃度を示す。

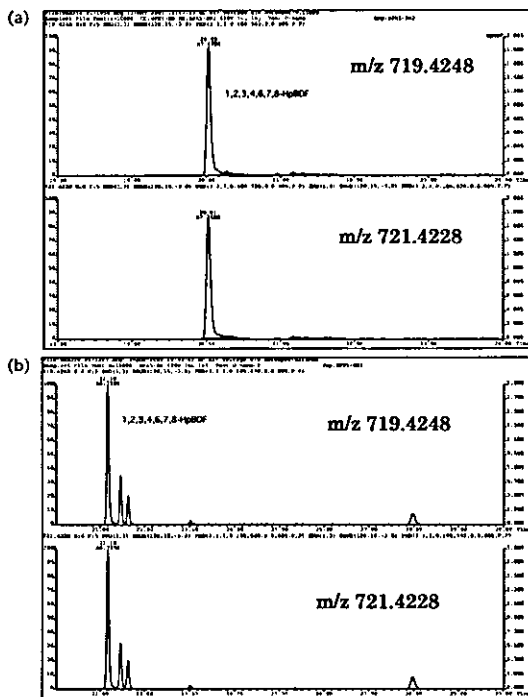


図2-1 ハモにおける1,2,3,4,6,7,8-HpBDFの
マスクロマトグラム

(a)DB-5 (b) MP65HT

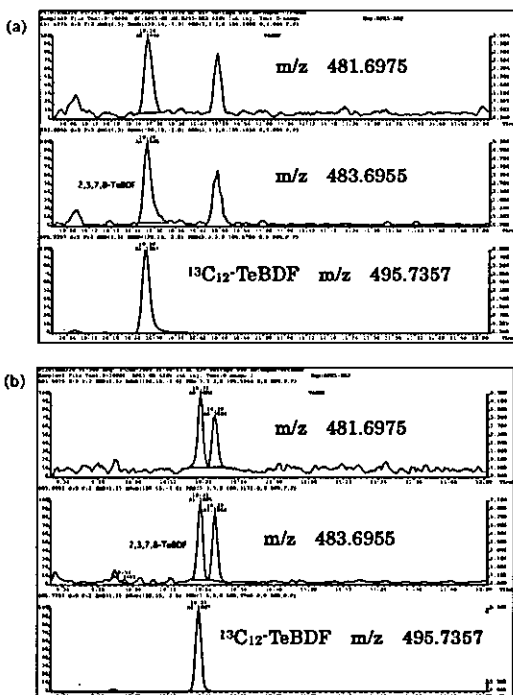


図2-3 アナゴにおける2,3,7,8-TeBDFのマスクロマト
グラム

(a)DB-5 (b) MP65HT

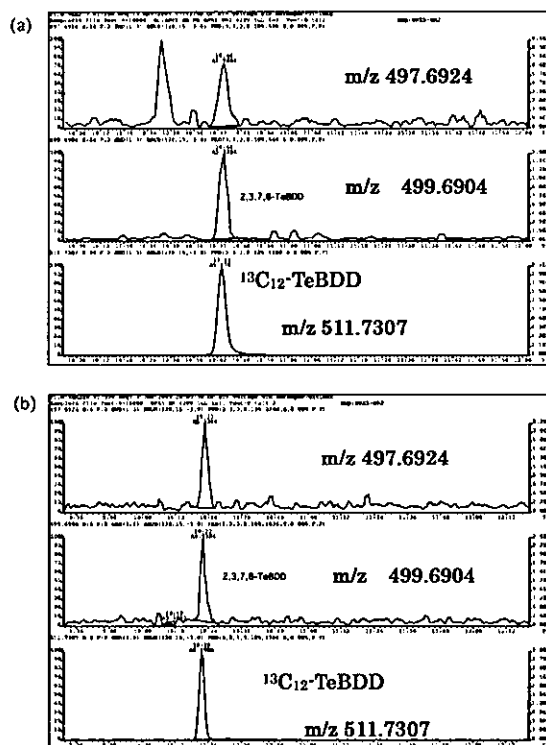


図2-2 タイ(1)における2,3,7,8-TeBDDのマスクロマト
グラム

(a)DB-5 (b) MP65HT

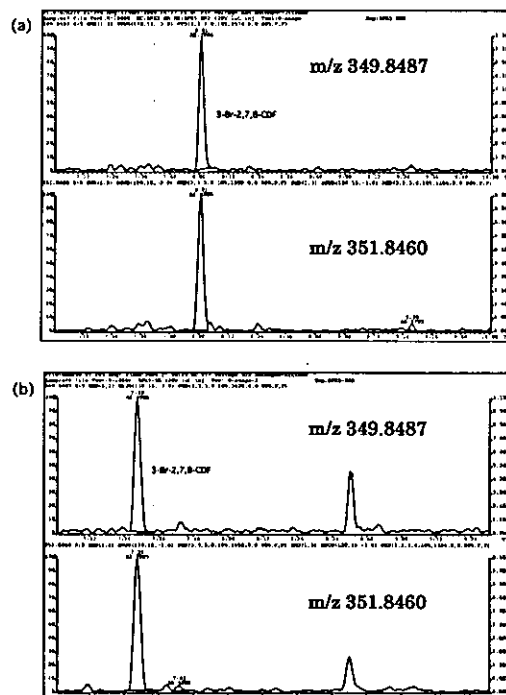


図2-4 アナゴにおける3-Br-2,7,8-CDFのマスクロマト
グラム

(a)DB-5 (b) MP65HT

表8 魚介類中臭素系ダイオキシン総括表

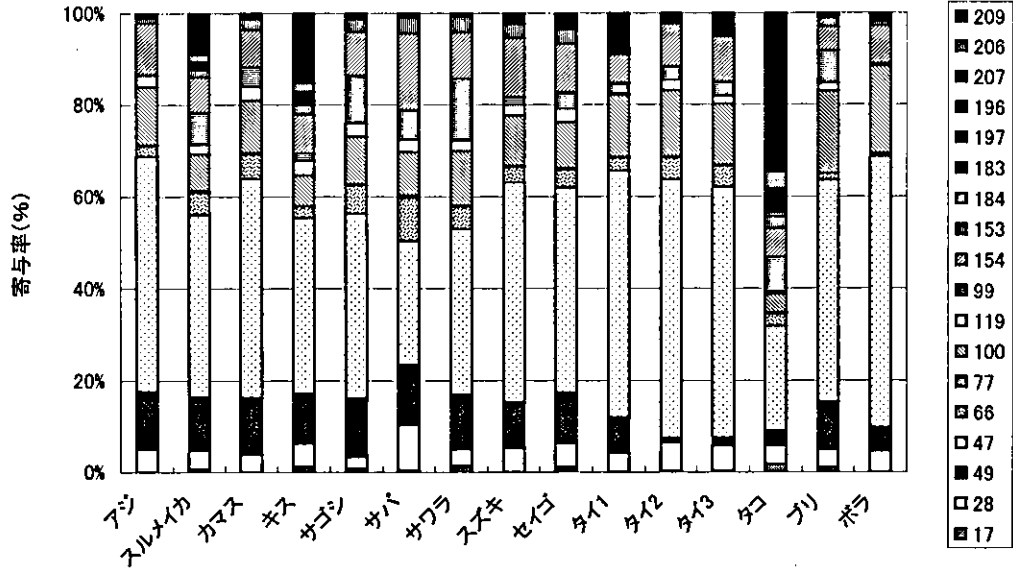
購入場所	No.	魚名	天然・養殖の別	PBDD/DF		
				ND=0		ND=1/2LOD
				pgTEQ/g, W.B.	pgTEQ/g, F.B.	pgTEQ/g, W.B.
九州	1	マアジ	天然	0.000	0.000	0.035
	2	アナゴ	天然	0.000	0.000	0.035
	3	アラカブ	天然	0.000	0.000	0.035
	4	ヤリイカ	天然	0.000	0.000	0.035
	5	コバイワシ	天然	0.000	0.000	0.035
	6	エビ足赤	天然	0.000	0.000	0.035
	7	カマス	天然	0.000	0.000	0.035
	8	キビナゴ	天然	0.000	0.000	0.035
	9	クツゾコ	天然	0.000	0.000	0.035
	10	マサバ	天然	0.000	0.000	0.035
	11	タイ	天然	0.000	0.000	0.035
	12	タチウオ	天然	0.000	0.000	0.035
	13	ツケアミ	加工食品	0.000	0.000	0.035
	14	ヒラメ	天然	0.000	0.000	0.035
	15	モチ魚	天然	0.000	0.000	0.035
	平均値			0.000	0.000	0.035
中国・四国	1	地アジ	天然	0.000	0.000	0.035
	2	アナゴ	天然	0.007	0.055	0.040
	3	エビ	天然	0.000	0.000	0.035
	4	カキ	養殖	0.000	0.000	0.035
	5	カレイ	天然	0.004	1.209	0.038
	6	ゲタ	天然	0.001	0.326	0.035
	7	サゴシ	天然	0.002	0.092	0.036
	8	サヨリ	天然	0.000	0.000	0.035
	9	マダイ	天然	0.017	1.545	0.046
	10	マダイ	養殖	0.003	0.039	0.037
	11	イイダコ	天然	0.000	0.000	0.035
	12	ハモ	天然	0.256	7.520	0.290
	13	マグロ	天然	0.000	0.000	0.035
	14	ママカリ	天然	0.001	0.026	0.036
	15	メバル	天然	0.000	0.000	0.035
	平均値			0.019	0.721	0.054
中部	1	アジ	天然	0.000	0.000	0.035
	2	スルメイカ	天然	0.000	0.000	0.035
	3	カマス	天然	0.000	0.000	0.035
	4	キス	天然	0.000	0.000	0.035
	5	サゴシ	天然	0.000	0.000	0.035
	6	サバ	天然	0.000	0.000	0.035
	7	サワラ	天然	0.000	0.000	0.035
	8	スズキ	天然	0.000	0.000	0.035
	9	セイゴ	天然	0.000	0.000	0.035
	10	タイ	養殖	0.000	0.000	0.035
	11	タイ	養殖	0.000	0.000	0.035
	12	タイ	養殖	0.000	0.000	0.035
	13	タコ	天然	0.000	0.000	0.035
	14	ブリ	養殖	0.000	0.000	0.035
	15	ボラ	天然	0.000	0.000	0.035
	平均値			0.000	0.000	0.035
	最大値			0.256	7.520	0.290
	最小値			0.000	0.000	0.035
	平均値			0.006	0.240	0.041

表9-3 九州地域における個別食品試料の臭素化ジフェニルエーテル分析結果 (pg/kg)

	検出下限値	アジ	ツケアミ	モチウオ	タイ	サバ	キビナゴ	コバイワシ	タチウオ	アラカブ	アナゴ	ヒラメ	カマス	クツノコ	エビ	ヤリイカ
2,2',4'-TriBDE(#17)	0.1	0.0	1.1	0.5	0.2	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	1.8	0.0	0.4
2,4,4'-TriBDE(#28)		19.3	6.5	2.6	2.0	16.3	5.4	4.6	24.5	0.8	13.6	1.8	27.1	6.5	0.1	2.4
2,2',4,5'-TeBDE(#49)	0.1	48.8	11.0	6.1	1.3	41.6	14.4	20.9	8.6	1.7	24.5	5.2	85.3	14.4	0.0	16.3
2,2',4,4'-TeBDE(#47)		121.1	6.5	20.1	18.1	116.6	41.2	51.9	29.6	7.1	25.2	14.6	280.6	36.0	0.4	65.3
2,3',4,4'-TeBDE(#66)		7.6	2.5	2.1	1.8	17.0	1.6	5.7	2.6	0.3	4.5	1.3	31.7	1.7	0.0	7.0
3,3',4,4'-TeBDE(#77)		0.2	0.5	0.3	0.3	1.4	0.1	0.4	0.1	0.0	0.7	0.1	1.7	0.1	0.0	0.5
2,2',4,4',6'-PeBDE(#100)	0.1	24.6	1.1	3.6	5.0	26.7	12.2	15.2	7.7	1.8	5.5	2.6	82.6	4.1	0.1	21.1
2,3',4,4',6'-PeBDE(#119)		6.3	2.3	1.0	0.8	7.9	2.6	6.4	2.0	0.4	5.4	0.9	24.8	0.9	0.0	4.8
2,2',4,4',5'-PeBDE(#99)		0.2	5.5	1.1	0.8	23.1	1.1	4.2	3.5	0.3	1.8	0.9	39.0	0.5	0.1	16.3
2,2',4,4',5,6'-HxBDE(#154)	0.1	25.4	3.3	3.7	5.5	27.8	7.1	8.1	17.7	14.1	13.2	2.5	80.6	3.8	0.1	21.7
2,2',4,4',5,5'-HxBDE(#153)		1.8	2.2	0.8	0.4	8.4	1.4	4.0	3.5	0.3	6.5	0.7	30.9	1.4	0.1	6.4
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)		0.0	0.1	0.0	0.4	1.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.6	0.0	0.0	0.2
2,2',3,4,4',5',6'-HbBDE(#183)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	1.4	0.1	0.5	0.3	0.4	0.5	0.1	0.7	0.2	0.1	0.7
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)		0.2	0.2	0.4	0.4	0.5	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.0	0.3
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)		0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)		1.5	0.3	2.2	0.9	0.6	0.3	0.9	0.0	1.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)		1.4	0.5	2.1	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.4	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DeBDE(#209)	0.5	17.3	6.3	17.8	10.8	8.4	3.4	7.6	8.0	16.9	7.0	6.0	13.7	4.8	4.3	3.3
Total PBDE		276.2	50.6	64.8	50.1	299.0	91.7	131.1	108.5	46.2	109.7	38.5	702.3	76.1	5.3	166.9

2,3',4,5'-TeBDE(#71), 2,2',3,4,4'-PeBDE(#85), 3,3',4,4',5'-PeBDE(#126), 2,2',3,4,4',5'-HxBDE(#138), 2,3,3',4,4',5'-HxBDE(#156), 2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)は検出下限値未満

中部地域



中国・四国地域

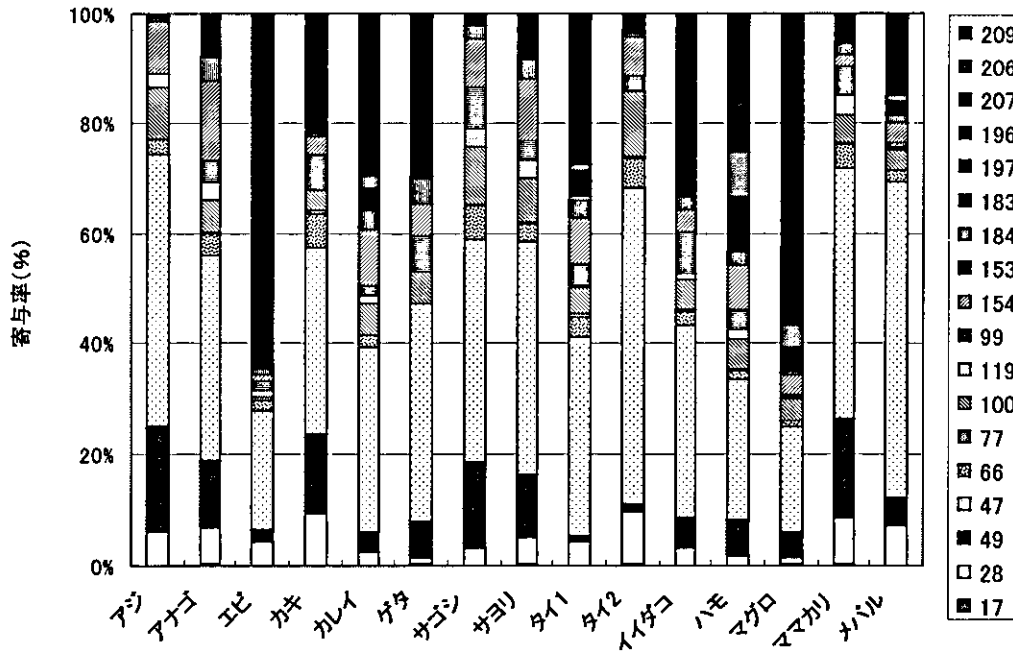


図 3-1 個別食品におけるPBDE異性体構成 上段：中部 下段：中国・四国

九州地域

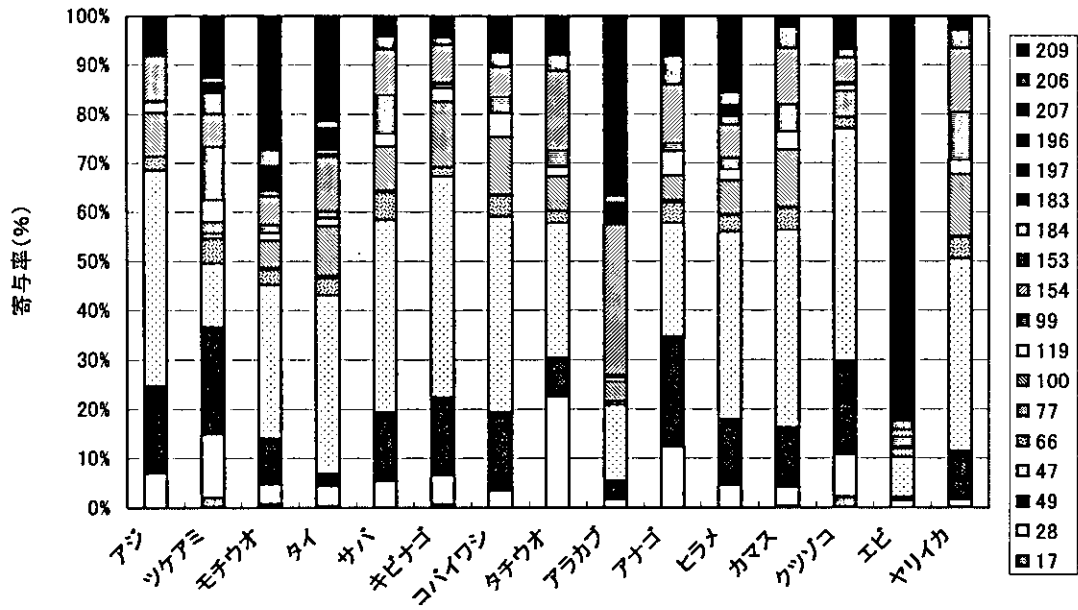
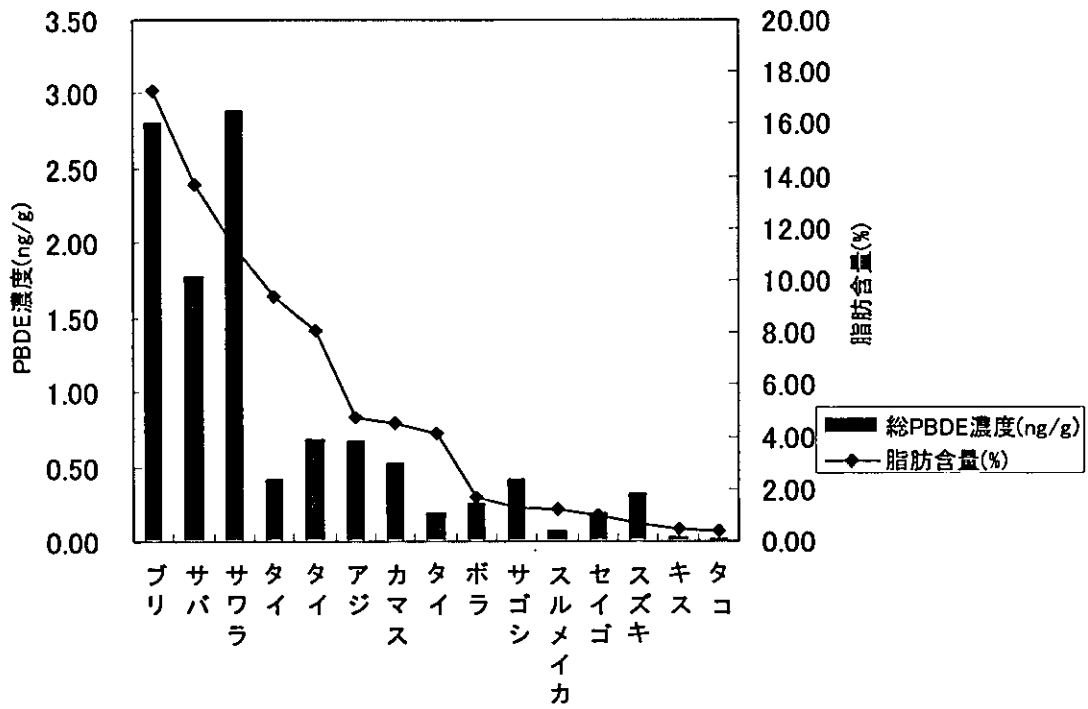


図 3-2 個別食品における PBDE 異性体構成 九州

表10 魚介類中臭素化ジフェニルエーテル総括表

購入場所	No.	魚名	天然・養 殖の別	脂肪含量 (%)	ΣPBDE	
					ng/g、W.B.	ng/g、F.B.
九州	1	マアジ	天然	5.67	0.28	4.87
	2	アナゴ	天然	7.52	0.11	1.46
	3	アラカブ	天然	0.37	0.05	12.45
	4	ヤリイカ	天然	0.38	0.17	44.46
	5	コバイワシ	天然	0.74	0.13	17.60
	6	エビ足赤	天然	0.19	0.01	2.82
	7	カマス	天然	9.88	0.70	7.11
	8	キビナゴ	天然	1.82	0.09	5.04
	9	クツソコ	天然	1.42	0.08	5.34
	10	マサバ	天然	20.45	0.30	1.46
	11	タイ	天然	1.01	0.05	4.95
	12	タチウオ	天然	0.33	0.11	32.56
	13	ツケアミ	加工食品	1.02	0.05	4.95
	14	ヒラメ	天然	0.30	0.04	12.88
	15	モチ魚	天然	3.93	0.06	1.65
		平均値		3.67	0.15	10.64
中国・四国	1	地アジ	天然	2.28	0.12	5.07
	2	アナゴ	天然	12.65	0.31	2.48
	3	エビ	天然	0.49	0.01	1.94
	4	カキ	養殖	2.26	0.05	2.18
	5	カレイ	天然	0.35	0.03	9.29
	6	ゲタ	天然	0.35	0.02	4.81
	7	サゴシ	天然	1.91	0.41	21.34
	8	サヨリ	天然	0.92	0.11	11.83
	9	マダイ	天然	1.10	0.05	4.54
	10	マダイ	養殖	7.11	0.30	4.25
	11	イイダコ	天然	0.26	0.02	6.15
	12	ハモ	天然	3.40	0.31	9.20
	13	マグロ	天然	0.51	0.04	8.55
	14	ママカリ	天然	4.53	0.53	11.61
	15	メバル	天然	0.50	0.12	23.52
		平均値		2.58	0.16	8.45
中部	1	アジ	天然	4.72	0.66	14.04
	2	スルメイカ	天然	1.19	0.06	5.45
	3	カマス	天然	4.50	0.53	11.70
	4	キス	天然	0.46	0.03	5.82
	5	サゴシ	天然	1.30	0.41	31.78
	6	サバ	天然	13.65	1.77	12.99
	7	サワラ	天然	11.27	2.88	25.56
	8	スズキ	天然	0.72	0.33	45.68
	9	セイゴ	天然	0.98	0.18	18.50
	10	タイ	養殖	8.12	0.68	8.39
	11	タイ	養殖	9.36	0.42	4.49
	12	タイ	養殖	4.10	0.19	4.57
	13	タコ	天然	0.35	0.02	4.81
	14	ブリ	養殖	17.28	2.81	16.24
	15	ボラ	天然	1.69	0.25	14.94
		平均値		5.31	0.75	15.00
		最大値		20.45	2.88	45.68
		最小値		0.19	0.01	1.46
		平均値		3.85	0.35	11.36

中部



中国・四国

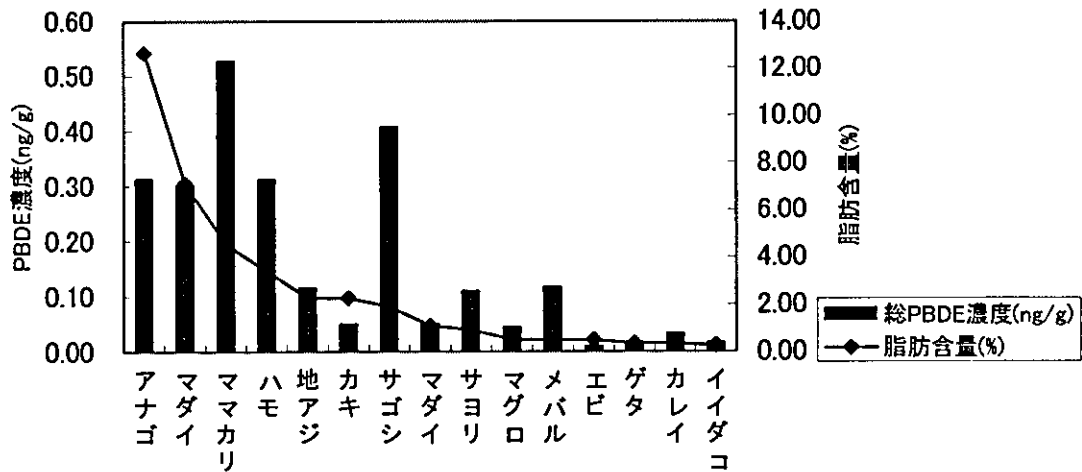


図 4-1 個別食品の脂肪含量と PBDE 濃度の関係 上段：中部 下段：中国・四国

九州

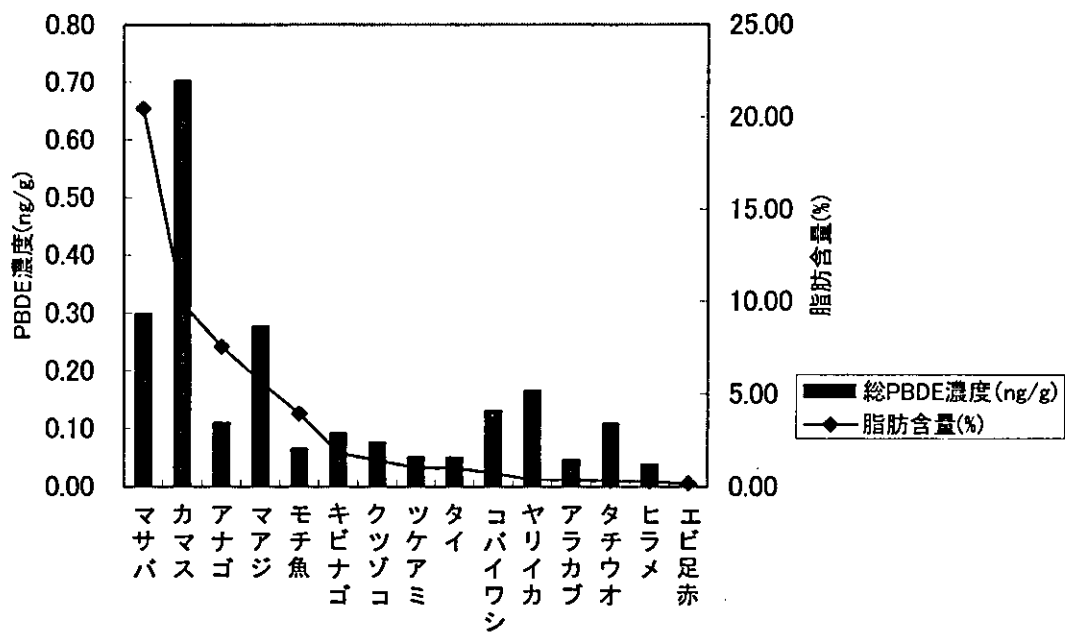


図 4-2 個別食品の脂肪含量と PBDE 濃度の関係 九州