

(50 ml)で抽出を 2 回行い抽出液を得た。抽出液は硫酸処理後、無水硫酸ナトリウムにより脱水した。試験液はシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン(300 ml)を流下し溶出液を得た。溶出液はアセトンに溶媒置換後、1/2 量について GPC クリーンアップを実施した。5%シクロヘキサン含有アセトンを移動相(4 ml/min)とし、PCBs を含む分画を採取した。試験液にシリンジスパイクを添加後、HRGC/HRMS 測定を行った。測定条件は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」<sup>6)</sup>を参考にした。LOD 及び LOQ の一例については、表 3 に示した。

## C. 研究結果

### 1. 臭素化ダイオキシン類

4 製品(5 検体)について臭素化ダイオキシン類の測定を行った(表 4)。別途調査した塩素化ダイオキシン類について最も高濃度の汚染が認められた製品 No.1 については、ロットが異なる 2 検体について調査した。ほとんどの異性体は検出下限以下であったが、製品 No.3 及び No.6 において 1.3 pg/g 及び 1.2 pg/g の 2,3,7,8-TeBDF が検出された。MoBPCDD/Fs 異性体は、いずれの検体においても検出されなかった。

臭素化ダイオキシン類による毒性を評価するため、対応する塩素化ダイオキシン類の WHO-TEF を当てはめて毒性等量濃度を算出した。製品 No.3 及び No.6 における毒性等量濃度は 0.13 pg/g 及び 0.12 pg-TEQ/g であった(表 4)。また、未検出の異性体がほとんどであるため、未検出である異性体に 1/2LOD (ND=1/2LOD)を、擬陽性である異性体に 1/2LOQ (Tr=1/2LOQ)を当てはめた毒性等量濃度についても参考値として算出した。その結果、調査した製品の毒性等量濃度は 0.47~1.3 pg-TEQ/g となった。

### 2. 臭素化ジフェニルエーテル

臭素化ジフェニルエーテルの測定結果を表 5 に示した。製品 No.1 が 2 ロットとも、他の製品よりも高濃度の臭素化ジフェニルエーテルに汚染されていた。製品 No.1 で検出された PBDEs 総和濃度は 150,000 pg/g 及び 210,000 pg/g であり、他の製品より 2 桁以上高い値であった。

各検体における PBDEs 総和濃度に対する異性体の割合は、いずれの製品でも BDE 47 の割合が最も大きく、30~50%の割合を占めていた(図 1)。平成 16 年度厚生労働科学研究費補助金報告書<sup>7)</sup>で行われた汚染調査結果では、BDE47 が魚における主要な PBDEs 異性体であることが報告されており、本研究結果と一致する。

### 3. ポリ塩化ビフェニル

ポリ塩化ビフェニルの測定結果を表 6 に示した。製品 No.1 が 2 ロットとも、他の製品よりも高濃度のポリ塩化ビフェニルに汚染されていた。製品 No.1 で検出された PCBs 総和濃度は 10,000 ng/g 及び 18,000 ng/g であり、他の製品より 2 桁以上高い値であった。現在、ポリ塩化ビフェニルの一日摂取許容量は 5  $\mu$ g/kg/day に暫定的に設定されている<sup>8)</sup>。製品 No.1 からの摂取量は、0.64  $\mu$ g/kg/day 及び 1.1  $\mu$ g/kg/day と算出され、暫定一日摂取許容量に対する割合は 13%及び 22%であった。その他の製品からの摂取量は、暫定一日摂取許容量に対し 1%以下であった。

## D. 考察

表 7 は、各製品における、臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物、並びに別途調査した塩素化ダイオキシン類(参考表 1)の汚染濃度をまとめた結果である。同一検体における臭素化ダイオキシン類の毒性等量濃度は、塩素化ダイオキシン類と比較すると最大でも数%程度であった。参考値(ND=1/2LOD 及び Tr=1/2LOQ)を比較した場合でも、1 製品

(No.5)が塩素化ダイオキシン類に対し約 40%の割合であったが、その他の製品では 10%以下となった。従って、今回調査した製品では、臭素化ダイオキシン類のヒトに対する影響は低いと考えられる。なお、平成 16 年度厚生科学研究費補助金報告書<sup>7)</sup>において、魚介類中の臭素化ダイオキシン類汚染調査が行われているが、本研究と同様に臭素化ダイオキシン類はほとんど検出されていない。臭素化ジフェニルエーテル及びポリ塩化ビフェニルについては、製品 No.1 が他の製品よりも著しく高濃度に汚染されていた。製品 No.1 は高濃度に塩素化ダイオキシン類に汚染されていた製品であり、これらの関連化合物の汚染濃度は塩素化ダイオキシン類濃度と正の相関があるように思われた。

臭素化ジフェニルエーテルは耐容一日摂取量や食品中の規制値が定まっていないため、今回得られた測定値からヒトへの健康影響を考察することは困難である。参考情報として、今回調査した製品の汚染の程度を把握するため、平成 16 年度厚生科学研究費補助金報告書<sup>7)</sup>で報告された、魚介類中の臭素化ジフェニルエーテル濃度と比較を行った。測定対象とした PBDEs 異性体に違いがあるが、鮮魚(アジ、サバ、ブリなどの大衆魚)の可食部(筋肉部)における汚染濃度は 1.5~18 ng/g(脂肪重量ベース)であることが多い。魚油と被包剤の重量比を 2:1 とし、さらに被包剤が臭素化ジフェニルエーテルに汚染されていないと仮定した場合、健康食品中では 1.0~12 ng/g に相当すると考えられる。これらの値と単純に比較すると、製品 No.1 では 10 倍程度高濃度であった。一方、製品 No.3, 5 及び 6 では、一般的な鮮魚とほぼ同等の汚染濃度と判断できる。

ポリ塩化ビフェニルの製品 No.1 からの摂取量は、暫定一日摂取許容量と比較すると 22%以下であり、本製品の摂取がポリ塩化ビフェニルに対するリスクを大幅に上昇させる可能性

は小さいと考えられた。魚油を使用した健康食品に残留するポリ塩化ビフェニルの規制値は現在のところ定められていないが、魚介類、肉、乳製品などに暫定的規制値が定められている。例えば、魚介類(内海内湾)の暫定的規制値は 3 ppm である。魚介類の可食部に対する規制値であるため、魚油を使用した食品に当てはめることは難しいが、魚可食部の脂肪含量が 10%と仮定すると、魚油では 30 ppm 程度に相当すると予想できる。さらに、被包剤の重量を考慮すると、健康食品中では 20 ppm と大まかに予想できる。この値と単純に比較した場合、製品 No.1 の汚染濃度は同程度か約半分であった。その他の製品では、1%以下の汚染濃度であった。

別途調査した塩素化ダイオキシン類(参考表 1)については、30 製品中の 1 製品(No.1)において高濃度の汚染が認められ、本製品からの摂取量を算出した結果、耐容一日摂取量を大幅(4~8 倍)に超えた。本製品はロットが異なる同一製品を検査した場合でも、多少の汚染濃度の変化はあるが、高濃度の汚染が認められた。従って、本製品を長期間にわたり食した場合、塩素化ダイオキシン類による健康影響が懸念された。その他の製品については、摂取量は耐容一日摂取量の 30%以下と見積もられ、これらの製品を食した場合でも、塩素化ダイオキシン類に対するリスクを大幅に引き上げる可能性は低いと考えられる。

我々は以前より、鮮魚(可食部)の塩素化ダイオキシン類の汚染調査を継続して実施している。本研究で検査した多くの製品で魚油の原料として使用されている、イワシやマグロなどの魚種についても汚染調査を行ってきた。平成 13 年度から 15 年度に実施した厚生労働科学研究補助金報告書<sup>1)</sup>では、マグロ類( $n = 14$ )で平均 1.121 pg-TEQ/g、アジ・イワシ類( $n = 15$ )で平均 1.084 pg-TEQ/g の汚染濃度(湿重量ベース)であった。魚試料の脂肪含量が 10%と仮定すると、魚油中の汚染濃度は 10

pg-TEQ/g 程度と予測される。被包剤の重量を考慮すると、製品中の汚染濃度は 6.7 pg-TEQ/g と大まかに予想できる。しかしながら、多くの製品の塩素化ダイオキシン類の汚染濃度は、この値を大幅に下回っていた。健康食品では精製した魚油を使用する 경우가多く、分析したほとんどの製品で精製魚油を使用している旨の表示がされていた。魚の大きさ、産地などにより汚染濃度は異なるため明確な考察はできないが、魚油を精製するための何らかの精製操作が塩素化ダイオキシン類の低減に寄与している可能性が考えられる。例えば、魚油の精製過程の一つである脱臭操作は、有機塩素系農薬やポリ塩化ビフェニル等の脂溶性化学物質の除去に効果があることが報告されている<sup>9)</sup>。

今回の調査では、1 製品(No.1)において他の製品と比べ、臭素化ジフェニルエーテル及びポリ塩化ビフェニルの濃度が高かった。本製品は高濃度の塩素化ダイオキシン類を含んでおり、長期的な摂取による健康影響が懸念された。臭素化ダイオキシン類、塩素化ダイオキシン類及びその関連化合物については可能な限り摂取量を下げることが望ましいため、本製品は少しでも汚染濃度を下げることへの努力が必要である。本製品が他の製品に比べこれらの化合物を高濃度に含んでいた原因としては、原料魚種、捕獲海域及び製品の製造工程の違いなどが考えられる。魚油は脂溶性の環境汚染物質に高濃度に汚染されている場合があり、それを使用した食品については、健康影響を未然に防ぐために予め汚染濃度を把握しておくことが望ましい。

## E. 結論

- 1) 製品 No.1 は、他の製品と比べ高濃度の臭素化ジフェニルエーテル及びポリ塩化ビフェニルを含んでいた。
- 2) 製品 No.1 については別途調査した塩素化ダイオキシン類の濃度も高く、摂取量が耐

容一日摂取量を大幅に超えたため、長期的な摂取による健康影響が懸念された。

- 3) 魚油を使用した健康食品の原材料、製造方法は多種多様であり、まれに高濃度のダイオキシン類及びその関連化合物に汚染されている場合がある。従って、今度も引き続き汚染調査を行う必要があると考えられる。

## F. 参考資料

### 1) 塩素化ダイオキシン類の分析法

試料(約 20 g)にクリーンアップスパイクを添加後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液により室温条件でアルカリ分解(約 16 時間)を行った。なお、鮫及びタラの肝油を使用した健康食品については、1~5 g より分析を開始した。前処理方法及び HRGC/HRMS による測定条件は既報<sup>10)</sup>に従った。LOD 及び LOQ は、参考表 2 に示した。検体の毒性等量(TEQ)濃度は、WHO(1997)の毒性等価係数を使用し算出した。

### 2) 塩素化ダイオキシン類の分析結果

健康食品(30 製品)の塩素化ダイオキシン類の毒性等量濃度及び製品からの摂取量を参考表 1 に示した。一部の製品(No. 1, 2, 3, 6, 8 及び 24)については、ロットによる汚染濃度の違いについて考察するため、異なった賞味期限(あるいは品質保持期限など)が表示されている複数の同一製品を調査した。また、摂取量は各製品に指示されている製品の最大摂取量を使用して算出した。毒性等量濃度は製品により大きな違いが認められた。最大の毒性等量濃度は、イタチ鮫の肝油を使用した製品 No.1 で検出され、250~510 pg-TEQ/g であった。本製品を指示に従い摂取した場合、1 日あたりの摂取量は 800 ~ 1,600 pg-TEQ/day となった。この値は、体重(50 kg)あたりでは 16~32 pg-TEQ/kg/day に相当し、日本における現在の耐容一日摂取量(4 pg-TEQ/kg/day)の 4~8 倍に相当した。その他の製品では、汚染濃度は 1桁以上低かった。

製品 No.2 及び No.3 で最大 10～12 pg-TEQ/g の汚染濃度が検出されたが、残り全ての製品 (No.4～No.30) では 10 pg-TEQ/g 以下の汚染濃度であった。摂取量についても製品 No.2 及び No.3 で、耐容一日摂取量の 14～30%に相当したが、残りの製品では 10%以下であった。

同一製品のロット間の汚染濃度比は最大でも約 2 倍以内の範囲であり、大きな差はなかった。最も高濃度に汚染されていた製品 No.1 では、いずれのロットでも高濃度の塩素化ダイオキシン類が検出された。一方、低濃度の汚染であった製品 No.24 では、いずれのロットでも汚染濃度は低かった。塩素化ダイオキシン類の摂取量が多かったほとんどの製品では、Co-PCBs 異性体の汚染が顕著であった。製品 No.1 では極めて高濃度の Co-PCBs に汚染されており、Co-PCBs 毒性等量が総ダイオキシン (PCDD/Fs+Co-PCBs) 毒性等量の 90% 以上を占めていた。

#### G.参考文献

- 1) 平成 13 年度～15 年度厚生労働科学研究費補助金研究報告書「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」
- 2) Food Safety Authority of Ireland, Summary of Investigation of Dioxins, Furans and PCBs in Farmed Salmon, Wild Salmon, Farmed Trout and Fish Oil Capsules, March 2002.
- 3) Food Standards Agency, Survey of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Fish Oil Supplements, Food Surveillance Information Sheet No. 26/02, June 2002.
- 4) ポリブロモジベンゾーパラジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法 (環境省環境管理局 総務課ダイオキシン対策室 平成 14 年 10 月)
- 5) 平成16年度 ダイオキシン類の蓄積・ばく露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査 IV.

臭素系ダイオキシン類に関する調査(環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課)

6) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)(環境庁水質保全局水質管理課 平成 10 年 10 月)

7) 平成 16 年度厚生労働科学研究費補助金研究報告書「ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究」(分担報告書 4. 食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物汚染調査)

8) 食品中に残留する PCB の規制について (昭和 47 年 8 月 24 日 環食第 442 号)

9) Hilbert G, Lillemark L, Balchen S, Hojskov CS., Reduction of organochlorine contaminants from fish oil during refining. Chemosphere, 37 (1998) 1241-1252.

10) 平成 13 年度厚生科学研究費補助金研究報告書「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」(分担報告書 1-2 ダイオキシン類の迅速測定法の開発及び分析の精密化に関する研究)

#### G.研究業績

1.論文発表

なし

2.学会発表

なし

表1 臭素化ダイオキシン類の検出下限・定量下限

		サメ肝油製品 (5.06 g使用時)		その他の魚油製品 (20.05 g使用時)		
		pg/g		pg/g		
		検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	
ポリ臭素化ダイオキシン類	PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	0.4	1.4	0.1	0.4
		1,2,3,7,8-PeBDD	0.2	0.7	0.06	0.19
		1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	3	11	0.8	2.8
		1,2,3,7,8,9-HxBDD	1	5	0.4	1.3
		OBDD	3	9	0.7	2.2
	PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	0.1	0.5	0.04	0.12
		1,2,3,7,8-PeBDF	0.4	1.3	0.1	0.3
		2,3,4,7,8-PeBDF	0.5	1.6	0.1	0.4
		1,2,3,4,7,8-HxBDF	1	4	0.3	0.9
		1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	2	6	0.5	1.6
		OBDF	20	70	5	18
	TeBDDs同族体		0.4	1.4	0.1	0.4
	PeBDDs同族体		0.2	0.7	0.06	0.19
	HxBDDs同族体		3	11	0.8	2.8
	HpBDDs同族体		2	6	0.5	1.6
	OBDD同族体		3	9	0.7	2.2
	TeBDFs同族体		0.1	0.5	0.04	0.12
	PeBDFs同族体		0.5	1.6	0.1	0.4
	HxBDFs同族体		1	4	0.3	0.9
	HpBDFs同族体		2	6	0.5	1.6
OBDF同族体		20	70	5	18	
モノ臭素ポリ塩素化ダイオキシン類	MoB-PCDDs	2-MoB-3,7,8-TrCDD	0.6	2.2	0.2	0.5
		1-MoB-2,3,7,8-TeCDD	0.4	1.2	0.09	0.30
		2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	0.6	2.0	0.1	0.5
		1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD	2	6	0.4	1.4
		1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	4	12	0.9	3.1
	MoB-PCDF	3-MoB-2,7,8-TrCDF	0.6	1.8	0.1	0.5
		1-MoB-2,3,7,8-TeCDF	0.6	1.9	0.1	0.5
	MoB-TrCDDs同族体		0.6	2.2	0.2	0.5
	MoB-TeCDDs同族体		0.4	1.2	0.09	0.30
	MoB-PeCDDs同族体		0.6	2.0	0.1	0.5
	MoB-HxCDDs同族体		2	6	0.4	1.4
	MoB-HpCDDs同族体		4	12	0.9	3.1
	MoB-TrCDFs同族体		0.6	1.8	0.1	0.5
	MoB-TeCDFs同族体		0.6	1.9	0.1	0.5
	MoB-PeCDFs同族体		0.6	2.0	0.1	0.5
MoB-HxCDFs同族体		2	6	0.4	1.4	
MoB-HpCDFs同族体		4	12	0.9	3.1	

表2 臭素化ジフェニルエーテルの検出下限・定量下限

	サメ肝油製品 (5.21 g使用時)		その他の魚油製品 (10.01 g使用時)	
	pg/g		pg/g	
	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限
4-MoBDE (BDE 3)	8	25	4	13
2,4-DiBDE (BDE 7)	3	9	2	5
4,4'-DiBDE (BDE 15)	1	4	0.8	2.3
2,2',4-TrBDE (BDE 17)	3	10	2	5
2,4,4'-TrBDE (BDE 28)	3	8	1	4
2,2',4,5'-TeBDE (BDE 49)	2	7	1	4
2,3',4',6-TeBDE (BDE 71)	2	5	0.9	2.7
2,2',4,4'-TeBDE (BDE 47)	3	9	2	5
2,3',4,4'-TeBDE (BDE 66)	2	5	0.8	2.4
3,3',4,4'-TeBDE (BDE 77)	2	7	1	4
2,2',4,4',6-PeBDE (BDE 100)	2	7	1	3
2,3',4,4',6-PeBDE (BDE 119)	2	6	1	3
2,2',4,4',5-PeBDE (BDE 99)	2	7	1	4
2,2',3,4,4'-PeBDE (BDE 85)	2	7	1	4
3,3',4,4',5-PeBDE (BDE 126)	6	17	3	9
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (BDE 154)	5	14	2	7
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (BDE 153)	4	12	2	6
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (BDE 138)	5	16	3	8
2,3,3',4,4',5-HxBDE (BDE 156)	3	9	2	5
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (BDE 184)	6	18	3	9
2,2',3,4,4',5,6'-HpBDE (BDE 183)	4	13	2	7
2,3,3',4,4',5,6'-HpBDE (BDE 191)	4	13	2	7
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE (BDE 197)	3	10	2	5
2,2',3,4,4',5,5',6-OcBDE (BDE 203)	10	30	5	15
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE (BDE 196)	10	30	5	15
2,3,3',4,4',5,5',6-OcBDE (BDE 205)	10	30	5	15
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (BDE 207)	10	40	7	21
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE (BDE 206)	20	50	8	24
DeBDE (BDE 209)	30	100	20	50
MoBDEs同族体	8	25	4	13
DiBDEs同族体	3	9	0.8	2.3
TrBDEs同族体	3	10	2	5
TeBDEs同族体	3	9	2	5
PeBDEs同族体	6	17	3	9
HxBDEs同族体	5	16	3	8
HpBDEs同族体	6	18	3	9
OcBDEs同族体	10	30	5	15
NoBDEs同族体	20	50	8	24
DeBDE同族体	30	100	20	50

表3 ポリ塩化ビフェニルの検出下限・定量下限

		サマ肝油製品 (5.17 g使用時)		その他の魚油製品 (10.08 g使用時)	
		ng/g		ng/g	
		検出下限	定量下限	検出下限	定量下限
2-MoCB	#1 <sup>1)</sup>	0.001	0.004	0.0005	0.0020
4-MoCB	#3	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,6-DiCB	#10	0.002	0.006	0.0009	0.0030
2,2'-DiCB	#4	0.002	0.006	0.0009	0.0030
2,3-/2,4'-DiCB	#5/8	0.001	0.004	0.0006	0.0020
3,3'-DiCB	#11	0.001	0.004	0.0006	0.0020
4,4'-DiCB	#15	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,2',6-TCB	#19	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,2',5-TCB	#18	0.0006	0.0019	0.0003	0.0010
2,4,4'-TCB	#28	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,3,3'-/2',3,4-TCB	#20/33	0.002	0.004	0.0008	0.0020
2,3,4'-TCB	#22	0.001	0.004	0.0006	0.0020
3,4,4'-TCB	#37	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',6,6'-TeCB	#54	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',5,5'-/2,3',4,6-TeCB	#52/69	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',3,5'-/2,2',4,5'-TeCB	#43/49	0.002	0.006	0.0008	0.0030
2,2',3,5'-TeCB	#44	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,4,4',5-TeCB	#74	0.0008	0.0019	0.0004	0.0010
2,3',4',5-TeCB	#70	0.001	0.004	0.0005	0.0020
3,4,4',5-TeCB	#81	0.001	0.004	0.0006	0.0020
3,3',4,4'-TeCB	#77	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,2',4,6,6'-PeCB	#104	0.001	0.002	0.0005	0.0010
2,2',3,5',6-/2,2',3',4,6-PeCB	#95/98	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,2',4,5,5'-PeCB	#101	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,2',4,4',5-PeCB	#99	0.002	0.006	0.0008	0.0030
2,3,3',5,6-/2,3',4,4',6-PeCB	#112/119	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',3,4,5'-/2,3,4,4',6-PeCB	#87/115	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,3,3',4',6-/2,3',4,5,5'-PeCB	#110/120	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2',3,4,4',5-PeCB	#123	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,3',4,4',5-PeCB	#118	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,3,4,4',5-PeCB	#114	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.002	0.006	0.0009	0.0030
3,3',4,4',5-PeCB	#126	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',4,4',6,6'-HxCB	#155	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,2',3,5,5',6-HxCB	#151	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',3,4,4',6-/2,2',3,4',5',6-HxCB	#139/149	0.001	0.004	0.07	0.20
2,2',4,4',5,5'-HxCB	#153	0.1	0.4	0.06	0.20
2,3',4,4',5',6-HxCB	#168	0.0006	0.0019	0.0003	0.0010
2,2',3,4,4',5'-HxCB	#138	0.2	0.7	0.09	0.29
2,3,3',4,4',6-HxCB	#158	0.0006	0.0019	0.0003	0.0010
2,2',3,3',4,4'-HxCB	#128	0.002	0.006	0.0008	0.0030
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	0.0008	0.0019	0.0004	0.0010
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	0.001	0.004	0.0005	0.0020
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	0.0006	0.0019	0.0003	0.0010
2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	#188	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,2',3,3',5,5',6-HpCB	#178	0.001	0.004	0.0005	0.0020
2,2',3,4,4',5,6'-/2,2',3,4',5,5',6-HpCB	#182/187	0.002	0.006	0.09	0.29
2,2',3,4,4',5',6-HpCB	#183	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,2',3,3',4',5,6-HpCB	#177	0.002	0.006	0.0008	0.0030
2,2',3,3',4,4',6-HpCB	#171	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	#180	0.2	0.7	0.08	0.29
2,3,3',4,4',5',6-HpCB	#191	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',3,3',4,4',5-HpCB	#170	0.001	0.004	0.0006	0.0020
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	0.002	0.006	0.0009	0.0030
2,2',3,3',5,5',6,6'-OxCB	#202	0.0008	0.0019	0.0004	0.0010
2,2',3,3',4,5',6,6'-OxCB	#200	0.002	0.006	0.0008	0.0030
2,2',3,3',4,5,6,6'-OxCB	#199	0.0006	0.0019	0.0003	0.0010
2,2',3,3',4,4',5,5'-OxCB	#194	0.002	0.006	0.0009	0.0030
2,3,3',4,4',5,5',6-OxCB	#205	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	#208	0.0006	0.0019	0.0003	0.0010
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	#206	0.001	0.004	0.0007	0.0020
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeCB	#209	0.0008	0.0019	0.0004	0.0010
MoCBs同族体		0.001	0.004	0.0005	0.0020
DiCBs同族体		0.002	0.006	0.0009	0.0030
TrCBs同族体		0.002	0.004	0.0008	0.0020
TeCBs同族体		0.002	0.006	0.0008	0.0030
PeCBs同族体		0.002	0.006	0.0009	0.0030
HxCBs同族体		0.002	0.006	0.0009	0.0030
HpCBs同族体		0.002	0.006	0.0009	0.0030
OxCBs同族体		0.002	0.006	0.0009	0.0030
NoCBs同族体		0.001	0.004	0.0007	0.0020
DeCB同族体		0.0008	0.0019	0.0004	0.0010

1) 1980 BZに準拠

表4 魚油を使用した健康食品中の臭素化ダイオキシン類濃度<sup>1)</sup>

	TEF <sup>3)</sup>	製品 No.1 (B)		製品 No.1 (D)		製品 No.3 (D)		製品 No.5		製品 No.6 (D)			
		測定値	毒性等量 <sup>2)</sup>	測定値	毒性等量	測定値	毒性等量	測定値	毒性等量	測定値	毒性等量		
		pg/g	pg-TEQ/g	pg/g	pg-TEQ/g	pg/g	pg-TEQ/g	pg/g	pg-TEQ/g	pg/g	pg-TEQ/g		
ポ) 臭素化ダイオキシン類	PBDDs	2,3,7,8-TeBDD	1	ND <sup>4)</sup>	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1,2,3,7,8-PeBDD	1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		OBDD	0.0001	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
	PBDFs	2,3,7,8-TeBDF	0.1	ND	0	Tr <sup>5)</sup>	0	1.3	0.13	ND	0	1.2	0.12
		1,2,3,7,8-PeBDF	0.05	ND	0	ND	0	Tr	0	ND	0	Tr	0
		2,3,4,7,8-PeBDF	0.5	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.01	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		OBDF	0.0001	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		TeBDDs同族体		1.9	-	1.2	-	0.3	-	0.6	-	0.2	-
	PeBDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	HxBDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	HpBDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	OBDD同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	TeBDFs同族体		1.7	-	1.6	-	2.8	-	0.7	-	2.0	-	
	PeBDFs同族体		ND	-	ND	-	0.1	-	ND	-	0.2	-	
	HxBDFs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	HpBDFs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
OBDF同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-		
PBDD/Fs同族体総和		3.6	-	2.8	-	3.2	-	1.3	-	2.4	-		
Total TEQ			0 (0.70)		0 (0.72)		0.13 (0.32)		0 (0.70)		0.12 (0.31)		
モ) 臭素ポ) 塩素化ダイオキシン類	MoB-PCDDs	2-MoB-3,7,8-TrCDD	1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1-MoB-2,3,7,8-TeCDD	1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	0.1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD	0.01	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	0.0001	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
	MoB-PCDF	3-MoB-2,7,8-TrCDF	0.1	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
		1-MoB-2,3,7,8-TeCDF	0.05	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0
	MoB-TrCDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-TeCDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-PeCDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-HxCDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-HpCDDs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-TrCDFs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-TeCDFs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-PeCDFs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-HxCDFs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-HpCDFs同族体		ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	
	MoB-PCDD/Fs同族体総和		0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	
	Total TEQ			0 (0.59)		0 (0.58)		0 (0.16)		0 (0.58)		0.00 (0.16)	
	Total (PBDD/Fs+MoBPCDD/Fs) TEQ			0 (1.3)		0 (1.3)		0.13 (0.48)		0 (1.3)		0.12 (0.47)	

1) 製品No.1, 3及び6は参考表1のBあるいはD検体に対応

2) 括弧内はND=1/2LOD, Tr=1/2LOQとして計算した値

3) 対応する塩素化ダイオキシン類のTEF

4) ND: not detected

5) Tr: trace (検出下限 ≤ tr < 定量下限)



表5 魚油を使用した健康食品中の臭素化ジフェニルエーテル濃度<sup>1)</sup>

	製品 No.1 (B)	製品 No.1 (D)	製品 No.3 (D)	製品 No.5	製品 No.6 (D)
	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g
4-MoBDE (BDE 3)	ND <sup>2)</sup>	ND	ND	ND	ND
2,4-DiBDE (BDE 7)	ND	ND	Tr	ND	ND
4,4'-DiBDE (BDE 15)	37	24	10	ND	Tr
2,2',4-TrBDE (BDE 17)	60	59	33	Tr	14
2,4,4'-TrBDE (BDE 28)	5000	3600	120	19	130
2,2',4,5'-TeBDE (BDE 49)	880	1000	210	96	330
2,3',4',6-TeBDE (BDE 71)	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (BDE 47)	70000	48000	710	260	2000
2,3',4,4'-TeBDE (BDE 66)	8500	7400	69	18	260
3,3',4,4'-TeBDE (BDE 77)	230	240	7	ND	Tr
2,2',4,4',6-PeBDE (BDE 100)	27000	17000	100	43	590
2,3',4,4',6-PeBDE (BDE 119)	6500	4600	30	6	100
2,2',4,4',5-PeBDE (BDE 99)	2800	3100	82	31	660
2,2',3,4,4'-PeBDE (BDE 85)	ND	ND	ND	ND	23
3,3',4,4',5-PeBDE (BDE 126)	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (BDE 154)	52000	38000	88	29	570
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (BDE 153)	20000	15000	24	17	150
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (BDE 138)	ND	ND	ND	ND	Tr
2,3,3',4,4',5-HxBDE (BDE 156)	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (BDE 184)	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE (BDE 183)	ND	61	Tr	ND	Tr
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE (BDE 191)	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE (BDE 197)	12	16	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5,5',6-OcBDE (BDE 203)	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE (BDE 196)	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5,5',6-OcBDE (BDE 205)	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (BDE 207)	ND	Tr <sup>3)</sup>	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE (BDE 206)	ND	ND	ND	ND	ND
DeBDE (BDE 209)	ND	ND	ND	ND	Tr
MoBDEs同族体	ND	ND	ND	ND	ND
DiBDEs同族体	37	24	33	ND	1.5
TrBDEs同族体	5100	3700	210	25	160
TeBDEs同族体	81000	58000	1100	380	2800
PeBDEs同族体	38000	27000	300	87	1600
HxBDEs同族体	85000	64000	190	56	1100
HpBDEs同族体	360	370	8	ND	13
OcBDEs同族体	880	580	ND	ND	6
NoBDEs同族体	ND	10	ND	ND	ND
DeBDE同族体	ND	ND	ND	ND	40
PBDEs総和	210000	150000	1800	550	5700

1) 製品No.1, 3及び6は参考表1のBあるいはD検体に対応

2) ND: not detected

3) Tr: trace (検出下限 $\leq$ tr<定量下限)

表6 魚油を使用した健康食品中のポリ塩化ビフェニル濃度<sup>1)</sup>

		製品 No.1 (B)	製品 No.1 (D)	製品 No.3 (D)	製品 No.5	製品 No.6 (D)
		ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g
2-MoCB	#1 <sup>2)</sup>	0.004	Tr	0.043	ND	ND
4-MoCB	#3	0.008	0.004	0.088	ND	0.0044
2,6-DiCB	#10	Tr <sup>3)</sup>	Tr	0.078	ND	0.0030
2,2'-DiCB	#4	ND <sup>4)</sup>	ND	ND	ND	ND
2,3-/2,4'-DiCB	#5/8	0.018	0.016	0.20	ND	0.017
3,3'-DiCB	#11	0.027	0.020	0.079	0.004	0.079
4,4'-DiCB	#15	Tr	Tr	0.078	ND	0.0022
2,2',6-TCB	#19	Tr	0.015	0.067	ND	0.0029
2,2',5-TCB	#18	0.15	0.36	1.1	0.0060	0.091
2,4,4'-TCB	#28	3.1	3.9	4.5	0.051	0.29
2,3,3'-/2',3,4-TCB	#20/33	0.086	0.068	0.57	Tr	0.067
2,3,4'-TCB	#22	0.061	0.037	1.0	Tr	0.060
3,4,4'-TCB	#37	0.023	0.031	0.097	Tr	0.0083
2,2',6,6'-TeCB	#54	Tr	Tr	0.0095	ND	ND
2,2',5,5'-/2,3',4,6-TeCB	#52/69	12	20	10	0.33	1.2
2,2',3,5-/2,2',4,5'-TeCB	#43/49	4.4	5.4	4.1	0.10	0.67
2,2',3,5'-TeCB	#44	1.8	2.7	4.4	0.088	0.55
2,4,4',5-TeCB	#74	41	36	4.7	0.29	0.82
2,3',4',5-TeCB	#70	5.3	1.7	7.7	0.18	1.2
3,4,4',5-TeCB	#81	0.077	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4'-TeCB	#77	0.32	0.31	0.15	0.014	0.052
2,2',4,6,6'-PeCB	#104	0.022	0.022	0.0097	ND	Tr
2,2',3,5,6-/2,2',3',4,6-PeCB	#95/98	7.4	15	7.3	0.69	1.9
2,2',4,5,5'-PeCB	#101	36	52	15	1.8	5.2
2,2',4,4',5-PeCB	#99	360	220	8.4	1.0	2.8
2,3,3',5,6-/2,3',4,4',6-PeCB	#112/119	7.3	5.3	0.31	0.034	0.14
2,2',3,4,5'-/2,3,4,4',6-PeCB	#87/115	9.3	9.2	4.7	0.56	1.5
2,3,3',4',6-/2,3',4,5,5'-PeCB	#110/120	9.4	7.6	7.4	0.58	2.8
2',3,4,4',5-PeCB	#123	8.0	4.7	0.16	0.054	0.099
2,3',4,4',5-PeCB	#118	680	380	10	2.8	5.4
2,3,4,4',5-PeCB	#114	34	15	0.36	0.066	0.16
2,3,3',4,4'-PeCB	#105	120	68	3.6	0.94	1.6
3,3',4,4',5-PeCB	#126	1.9	0.81	0.047	0.012	ND
2,2',4,4',6,6'-HxCB	#155	22	5.5	0.039	0.047	0.18
2,2',3,5,5',6-HxCB	#151	2.2	7.4	2.9	0.96	2.6
2,2',3,4,4',6-/2,2',3,4',5',6-HxCB	#139/149	49	69	7.4	3.4	7.6
2,2',4,4',5,5'-HxCB	#153	4400	2600	14	9.4	21
2,3',4,4',5',6-HxCB	#168	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5'-HxCB	#138	2300	1200	10	7.8	14
2,3,3',4,4',6-HxCB	#158	160	8.3	0.50	0.48	0.63
2,2',3,3',4,4'-HxCB	#128	51	46	1.7	1.4	2.1
2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	150	74	0.38	0.51	0.69
2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	240	120	0.73	0.76	0.95
2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	54	25	0.16	0.16	0.20
3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	4.4	2.3	0.013	ND	0.021
2,2',3,4,5,6,6'-HpCB	#188	1.9	1.3	0.012	0.009	0.027
2,2',3,3',5,5',6-HpCB	#178	160	90	0.40	0.49	1.1
2,2',3,4,4',5,6'-/2,2',3,4',5,5',6-HpCB	#182/187	1600	860	2.1	2.8	6.3
2,2',3,4,4',5,6-HpCB	#183	760	390	0.76	1.1	2.1
2,2',3,3',4',5,6-HpCB	#177	47	53	0.41	0.84	1.7
2,2',3,3',4,4',6-HpCB	#171	120	69	0.23	0.37	0.68
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	#180	4000	2000	2.3	6.0	10
2,3,3',4,4',5,6-HpCB	#191	40	14	0.032	0.046	0.11
2,2',3,3',4,4',5-HpCB	#170	1100	550	0.80	1.9	3.0
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	53	26	0.053	0.086	0.14
2,2',3,3',5,5',6,6'-OxCB	#202	76	41	0.12	0.24	0.38
2,2',3,3',4,5',6,6'-OxCB	#200	62	31	0.059	0.16	0.23
2,2',3,3',4,5,6,6'-OxCB	#199	530	270	0.26	0.96	1.5
2,2',3,3',4,4',5,5'-OxCB	#194	740	350	0.19	0.62	0.92
2,3,3',4,4',5,5',6-OxCB	#205	29	14	0.021	0.024	0.060
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	#208	36	17	0.027	0.059	0.16
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	#206	210	98	0.060	0.23	0.33
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeCB	#209	76	39	0.10	0.14	0.24
MoCBs同族体		0.013	0.007	0.13	ND	0.0044
DiCBs同族体		0.050	0.041	0.43	Tr	0.10
TrCBs同族体		3.4	4.4	7.3	0.063	0.51
TeCBs同族体		65	66	31	1.0	4.4
PeCBs同族体		1200	770	57	8.5	22
HxCBs同族体		7400	4200	41	27	50
HpCBs同族体		8000	4100	7.1	13	25
OxCBs同族体		1400	700	0.66	2.0	3.0
NoCBs同族体		240	120	0.087	0.29	0.49
DeCB同族体		76	39	0.10	0.14	0.24
PCBs総和		18000	10000	140	52	110

1) 製品No.1, 3及び6は参考表1のBあるいはD検体に対応

2) 1980 BZに準拠

3) Tr: trace (検出下限 $\leq$ tr<定量下限)

4) ND: not detected

表7 魚油を使用した健康食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物並びに塩素化ダイオキシン類の汚染濃度<sup>1)</sup>

測定対象物	製品 No.1 (B)	製品 No.1 (D)	製品 No.3 (D)	製品 No.5	製品 No.6 (D)
	測定値	測定値	測定値	測定値	測定値
臭素化ダイオキシン類 (pg-TEQ/g) <sup>2)</sup>	0 (1.3) <sup>3)</sup>	0 (1.3)	0.13 (0.48)	0 (1.3)	0.12 (0.47)
臭素化ジフェニルエーテル (pg/g)	210000	150000	1800	550	5700
ポリ塩化ビフェニル (ng/g)	18000	10000	140	52	110
塩素化ダイオキシン類 (pg-TEQ/g) <sup>4)</sup>	510	250	9.9	3.3	7.0

1) 製品No.1, 3及び6は参考表1のBあるいはD検体に対応

2) 対応する塩素化ダイオキシン類のTEFを使用し毒性等量濃度を算出

3) 括弧内はND=1/2LOD, Tr=1/2LOQとして計算した値

4) 別途調査した結果(参考表1)より引用

参考表1 魚油を使用した健康食品中の塩素化ダイオキシン類毒性等量濃度と摂取量

製品 No.	ロット <sup>1)</sup>	形状	魚油の種類	食品摂取量 <sup>2)</sup>	PCDD/Fs+Co-PCBs濃度	PCDD/Fs+Co-PCBs摂取量
				g/day	pg-TEQ/g	pg-TEQ/day (pg-TEQ/kg/day) <sup>3)</sup>
1	A	カプセル	イタチ鮫肝油	3.17	480	1500 (30)
	B				510	1600 (32)
	C				250	800 (16)
	D				250	800 (16)
2	A	カプセル	イワシ	4.80	12	58 (1.2)
	B				9.5	46 (0.92)
3	A	カプセル	ヤツメウナギ	2.84	10	28 (0.57)
	B				10	28 (0.56)
	C				10	28 (0.56)
	D				9.9	28 (0.56)
4		液状	タラ肝油	2.00	8.4	17 (0.34)
5		カプセル	アイ鮫肝油	2.91	3.3	10 (0.19)
6	A	カプセル	マグロ	1.25	6.6	8.3 (0.17)
	B				6.9	8.6 (0.17)
	C				7.0	8.8 (0.18)
	D				7.0	8.8 (0.18)
7		カプセル	アイ鮫肝油	3.15	1.9	6.0 (0.12)
8	A	カプセル	ヤツメウナギ、その他魚油	2.10	2.2	4.6 (0.092)
	B				2.4	5.0 (0.10)
9		カプセル	イワシ	1.53	2.5	3.8 (0.077)
10		カプセル	アイ鮫の肝油	1.28	2.0	2.6 (0.051)
11		カプセル	ニシン、イワシ	2.84	0.56	1.6 (0.032)
12		カプセル	- <sup>4)</sup>	3.60	0.32	1.2 (0.023)
13		カプセル	マグロ眼窩油	1.76	0.46	0.81 (0.016)
14		カプセル	ヤツメウナギ、その他魚油	1.32	0.56	0.74 (0.015)
15		カプセル	イワシ	2.70	0.25	0.68 (0.014)
16		カプセル	-	2.82	0.18	0.51 (0.010)
17		カプセル	-	2.23	0.20	0.45 (0.0089)
18		カプセル	イワシ、サンマ等	2.67	0.14	0.37 (0.0075)
19		カプセル	アイ鮫肝油	1.52	0.16	0.24 (0.0049)
20		カプセル	マグロ、イワシ	1.80	0.10	0.18 (0.0036)
21		カプセル	-	1.66	< 0.10	0.11 (0.0023)
22		カプセル	-	1.16	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
23		カプセル	-	1.76	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
24	A	カプセル	-	1.40	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
	B				< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
25		カプセル	-	1.28	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
26		カプセル	マグロ等	3.87	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
27		カプセル	マグロ眼窩油、その他魚油	2.10	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
28		カプセル	マグロ眼窩油、カツオ眼窩油	2.19	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
29		カプセル	-	1.92	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)
30		カプセル	マグロ眼窩油	0.93	< 0.10	< 0.10 (< 0.0020)

1) 異なった賞味期限(あるいは品質保持期限など)が表示されている製品を別ロットと判断した。

2) 製品に記載されている一日摂取量の最大値

3) 平均体重を50 kgと仮定して計算

4) 魚種の明記が無かった製品

参考表2 塩素化ダイオキシン類の検出下限・定量下限

	サメ・タラ肝油製品 (5 g使用時)		その他の魚油製品 (20 g使用時)		
	pg/g		pg/g		
	検出下限	定量下限	検出下限	定量下限	
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.017	0.057	0.0043	0.014
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.026	0.087	0.0065	0.022
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.045	0.15	0.011	0.038
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.043	0.14	0.011	0.035
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.040	0.14	0.010	0.034
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.035	0.12	0.0089	0.03
	OCDD	0.13	0.42	0.032	0.11
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.0072	0.024	0.0018	0.0059
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.0012	0.041	0.00031	0.01
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.0082	0.027	0.0021	0.0069
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.016	0.054	0.0041	0.014
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.021	0.069	0.0052	0.017
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.030	0.10	0.0075	0.025
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.023	0.077	0.0058	0.019
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.048	0.16	0.012	0.04
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.037	0.12	0.0094	0.031
	OCDF	0.052	0.18	0.013	0.044
Co-PCBs	3,3',4,4'-TeCB #77	0.21	0.71	0.054	0.18
	3,4,4',5'-TeCB #81	0.054	0.18	0.014	0.045
	3,3',4,4',5'-PeCB #126	0.022	0.073	0.0055	0.018
	3,3',4,4',5,5'-HxCB #169	0.040	0.13	0.010	0.033
	2,3,3',4,4'-PeCB #105	1.7	5.5	0.42	1.4
	2,3,4,4',5'-PeCB #114	0.61	2.0	0.15	0.51
	2,3',4,4',5'-PeCB #118	3.4	11	0.86	2.9
	2',3,4,4',5'-PeCB #123	0.62	2.1	0.16	0.52
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #156	1.0	3.4	0.25	0.85
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #157	0.91	3.0	0.23	0.76
	2,3',4,4',5,5'-HxCB #167	0.85	2.8	0.21	0.7
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189	2.6	8.7	0.65	2.2

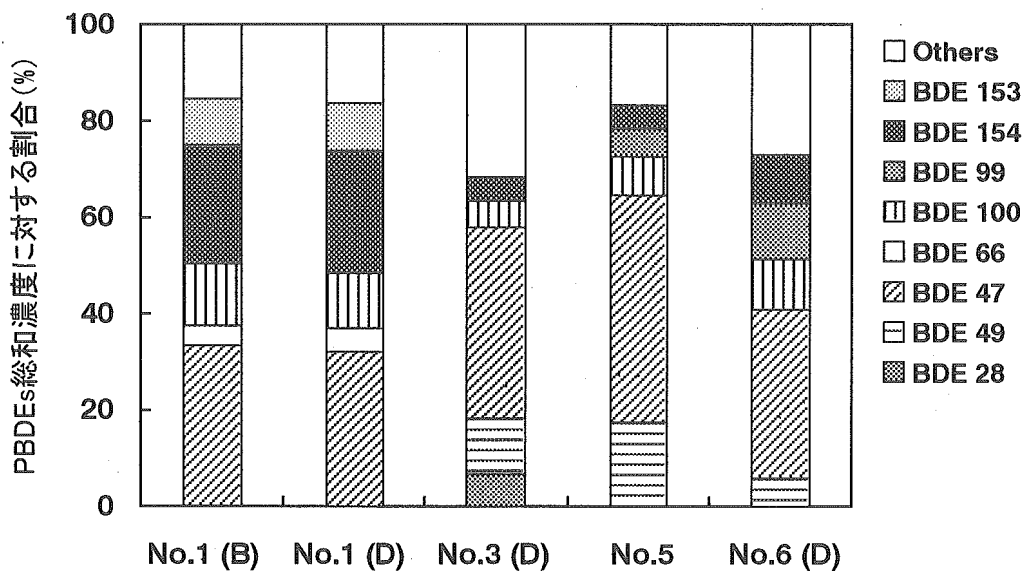


図1 魚油を使用した健康食品における臭素化ジフェニルエーテルの異性体組成

\* 製品No.1, 3及び6は参考表1のBあるいはD検体に対応

## 分担研究報告書

### 4. 食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質汚染調査

分担研究者 中川 礼子

(福岡県保健環境研究所)

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）  
分担研究報告書

（４）食品中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物質汚染調査

分担研究者 中川礼子 福岡県保健環境研究所

研究要旨

臭素化ダイオキシン類は、プラスチック等に使用される臭素系難燃剤の製造過程や臭素系難燃剤を含む製品の燃焼によって生成することが明らかとなっており、毒性は塩素化ダイオキシン類とほぼ同等であることが報告されている。また、デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)、テトラブロモビスフェノール A(TBBPA)等の臭素系難燃剤は、現在もテレビやパソコン等の電化製品や、カーテン等の繊維に使用されており、これらの臭素系難燃剤の人体への影響が懸念されている。我々は、人への暴露源と考えられる食品の安全性を確保するため、様々な食品における臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物質の汚染実態を明らかにすることを目的として研究を行っている。本年度は、(1)臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の汚染実態調査 — マーケットバスケット方式（関東地区、中国四国地区）による摂取量調査と個別食品（東北地方の魚介類）の分析、(2) TBBPAの微量分析の確立と個別食品の分析を行った。関東地区、中国四国地区のマーケットバスケット試料の分析では第4群の油脂類から1,2,3,4,6,7,8-HpBDFが検出されたが、その他の群では臭素系ダイオキシン類は検出されなかった。臭素化ジフェニルエーテルはすべての群から検出された。臭素系ダイオキシン類の一日摂取量は平均すると0.00034pgTEQ/kg/day (ND=0として)、臭素化ジフェニルエーテル類の一日摂取量は平均2.48ng/kg/dayであり、中国四国地区と関東地区でほとんど差は見られなかった。個別食品の分析ではPBDEsが魚10検体（サケ、スズキ）すべてから検出された。主要な異性体は4臭素化体の#47であった。TBBPAの分析では、国内3地域の個別食品（魚介類45件）の平均汚染濃度は0.02ng/g（範囲<0.01ng/g～0.11ng/g）であった。

研究協力者

芦塚由紀

（福岡県保健環境研究所）

堀 就英

（福岡県保健環境研究所）

安武大輔

（福岡県保健環境研究所）

堀江正一

（埼玉県衛生研究所）

西岡千鶴

（香川県環境保健研究センター）

氏家愛子

（宮城県保健環境センター）

佐々木久美子

（国立医薬品食品衛生研究所）



## A 研究目的

デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)やテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)等の臭素系難燃剤は、主にテレビやパソコン等の電化製品や、カーテン等の繊維に使用されている。これら臭素系難燃剤の人体への影響や、臭素系ダイオキシン類の発生が懸念されてきた。国内ではメーカーの自主規制により、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)については1990年以降、大きく需要が減少しているが、その代わりにTBBPAやヘキサブロモシクロデカン(HBCD)の需要が増えている。さらにPBDEsを使用した製品の廃棄が今後ピークを迎えることも指摘されているため、環境への汚染を未然に防止していく必要があると思われる。我々は、人への暴露源と考えられる食品の安全を確保するため、様々な食品における汚染実態を明らかにすることを目的として研究を行ってきた。昨年度の研究においては、国内3地域における魚介類の分析を行った。その結果、中国四国地方の魚介類の一部から1,2,3,4,6,7,8-HpBDFが検出された。PBDEsはすべての魚介類から検出され、中部地区が高いという結果であった。さらに魚介類以外の食品からの摂取量や地域差について、詳細な調査をおこなうために、本年度は(1)臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)及び臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の汚染実態調査—マーケットバスケット方式(関東地区、中国四国地区)による摂取量調査と個別食品(東北地方の魚介類)の分析、(2)テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)の分析を行った。

## B 研究方法

### 1. 臭素系ダイオキシン類及び臭素化ジフェニルエーテル類の汚染実態調査

#### 1-1 マーケットバスケット方式(関東地区、中国四国地区)による摂取量調査

##### 1-1-1 実験材料

今回は中国四国地区(香川県)、関東地区(埼玉県)の2地域の機関で調製した試料の分析を行った。食品群の内訳は次の通りである。また、試料を調製した際に基になった摂取量と最終分析重量を表1に示す。第10群、第11群、第12群はn=2で調製したものを分析した。

- 第1群 米, 米加工品
- 第2群 米以外の穀類, 種実類, いも類
- 第3群 砂糖類, 菓子類
- 第4群 油脂類
- 第5群 豆類, 豆加工品
- 第6群 果実, 果汁
- 第7群 緑黄色野菜
- 第8群 他の野菜類, キノコ類, 海藻類
- 第9群 酒類, 嗜好飲料
- 第10群 魚介類
- 第11群 肉類, 卵類
- 第12群 乳, 乳製品
- 第13群 調味料

##### 1-1-2 分析方法

第4群以外の試料は均一化した試料50-100gを特注ビーカー(直径9cm、高さ7cm)に精秤し、-20℃で凍結した後、凍結乾燥機(VIRTIS社製AD 2.0 ES-BC)で約35時間かけて乾燥させた。乾燥した試料を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、高速溶媒抽出装置の抽出セル(99mL)に充填

した。クリーンアップスパイクの<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PBDD/DFs(4-8 臭素化体 125- 500pg)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PBDEs(1-10 臭素化体 500-2500 pg)、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1-Br-2,3,7,8-TeCDD(50pg)を添加した後、n-ヘキサンで高速溶媒抽出を行った。抽出液は 40 °C 以下で約 100mL になるまで減圧濃縮した。硫酸 20mL を加えて 3 回処理を行った後、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、2mL まで減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(130 °Cで3時間活性化、溶出溶媒:10 %ジクロロメタン/n-ヘキサン 150mL) で精製した。第 4 群の試料については約 50g を精秤した後、硫酸処理を行い、他の群と同じ方法で精製を行った。シリカゲルカラムの溶出液 150mL を減圧濃縮し、ヘキサン 5mL に再溶解した後、フロリジルカラムクロマトグラフィー(130 °Cで3時間活性化、1 %含水)を行い、第 1 画分 (n-ヘキサン溶出画分 150mL) と第 2 画分 (60 %ジクロロメタン/n-ヘキサン溶出画分 200mL) に分画した。PBDEs を含む第 1 画分は約 1mL まで濃縮をし、夾雑物を除去するために、DMSO 分配を行い、PBDEs 測定試料とした。PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs を含む第 2 画分は濃縮を行い、ヘキサン 5mL に置換した後、活性炭カラムクロマトグラフィー(50mL の 10%ジクロロメタン/n-ヘキサン前洗浄後、トルエン 200mL で溶出) で精製を行い、測定試料とした。PBDEs の最終検液はシリンジスパイク <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)を加えて 25µL とした。PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の最終検液はシリンジスパイク <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,4,7,8-PeBDF を加えて 15µL とした。

PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs、PBDEs をそれぞれ高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) で測定した。使用カラム及び測定条件は 1-1-3 に示す。PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs は、カラム 1 で測定を行い、検出されたものについてはカラム 2 で再測定した。測定イオンは表 2、表 3、表 4 に示す。

#### 1-1-3 使用機器及び条件

##### (1) 高速溶媒抽出

機器：DIONEX 社製 ASE-300

抽出条件：オープン温度 100 °C

抽出圧力：1500psi

オープン昇温時間：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%

ガスパージ時間：120 秒

静置サイクル数：3 回

ハイドロマトリックス：

使用前にアセトン/ヘキサン(2:1)で洗浄

##### (2) 測定機器

高分解能質量分析計(HRMS)

Micromass Autospec ULTIMA

高分解能ガスクロマトグラフ(HRGC)

Hewlett Packard 社 HP6890

##### (3) 使用カラム及び測定条件

###### ① PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs

カラム 1：J&W 社製

DB-5 0.25mmi.d.×30m, 膜厚 0.1µm

カラム 2：QUADREX 社製

MP65HT 0.25mmi.d.×25m, 膜厚 0.1µm

注入方法：スプリットレス

注入口温度：280 °C

昇温条件：130 °C~20 °C/min~240 °C

~5 °C/min~320 °C(7.5min)

② PBDEs

カラム：Agilent 社製

HP-5MS 0.25mmi.d.×15m, 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：

120℃ (2min)~20℃ /min~200℃ ~10℃

/min~300℃ (1min) ~20℃ /min~310℃

(5min)

表1. マーケットバスケット試料の食品群別重量表

(1) 香川県マーケットバスケット試料

	第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	第8群
一日摂取量(g)	376.1	151.3	27.7	9.0	64.2	151.6	103.4	201.5
最終分析試料重量(g)	551.1	279.5	37.7	9.0	65.9	151.6	119.4	240.8
	第9群	第10群 A	第10群 B	第11群 A	第11群 B	第12群 A	第12群 B	第13群
一日摂取量(g)	581.8	108.5	108.5	109.9	109.9	151.7	151.7	111.6
最終分析試料重量(g)	581.8	152.8	151.1	137.0	145.3	151.7	151.7	235.6

(2) 埼玉県マーケットバスケット試料

	第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	第8群
一日摂取量(g)	333.1	183.3	36.3	12.5	58.1	138.5	111.9	215.3
最終分析試料重量(g)	390.6	238.1	36.3	12.5	58.1	138.5	114.3	213.1
	第9群	第10群 A	第10群 B	第11群 A	第11群 B	第12群 A	第12群 B	第13群
一日摂取量(g)	586.5	93.3	93.3	116.4	116.4	165.5	165.5	89.4
最終分析試料重量(g)	586.5	90.1	88.9	104.9	105.0	165.5	165.5	89.4

表2. PBDD/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	639.5165
HpBDF	719.4248	721.4228
OBDD	815.3282	813.3302
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDD	511.7307	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDD	589.6412	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxBDD	663.5496	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OBDD	827.3685	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDF	495.7357	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDF	573.6462	—

表3. MoBrPCDD/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-Br-TriCDD	365.8436	367.8410
Mono-Br-TeCDD	399.8045	401.8019
Mono-Br-PeCDD	435.7628	433.7655
Mono-Br-HxCDD	469.7237	467.7265
Mono-Br-HpCDD	503.6847	505.6819
Mono-Br-TriCDF	349.8487	351.8460
Mono-Br-TeCDF	383.8096	385.8070
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Mono-Br-TeCDF	411.8448	—

表 4. 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
DeBDE	799.3335	797.3355
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TriBDE	417.8429	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDE	497.7514	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDE	575.6619	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxBDE	655.5704	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpBDE	733.4809	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OBDE	653.5547	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -NoBDE	731.4652	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DeBDE	811.3737	—

1-2 個別食品(東北地方の魚介類)の分析 凍結保存した。

1-2-1 実験材料

生鮮魚介類として、東北地方（宮城県）の魚 10 検体（スズキ 5 検体、サケ 5 検体）の分析を行った。試料は、宮城県保健環境センター生活部より、可食部を均一化した状態で供与されたものである。試料の産地及び体長、重量等の詳細については表 5 に示す通りである。分析を行うまでの間は、-20℃で

1-2-2 分析方法

個別食品（魚）の分析は、試料 50g を精秤し、その後は 1-1-2 と同様の方法で分析を行った。

1-2-3 使用機器及び条件

1-1-3 と同様の機器及び条件を用いて測定を行った。

表 5. 個別食品の一覧表

試料名	採取年月日	平均全長 (cm)	平均体長 (cm)	平均重量 (g)	個体数	産地
スズキ-1	2003.7	56.3	49.5	1534	5	仙台湾荒浜沖
スズキ-2	2003.7	59.9	52.2	1896	5	女川湾
スズキ-3	2003.7	52	48.8	1524	5	石巻湾田代島
スズキ-4	2004.10	41.7	36.1	727.8	5	石巻湾
スズキ-5	2004.10	42.5	37.6	680.2	5	金華山沖
サケ-1	2003.6	55.3	50.7	2376	5	志津川湾
サケ-2	2003.6	53.6	49.2	2232	5	志津川湾
サケ-3	2003.6	55.5	50.8	2278	5	志津川湾
サケ-4	2004.7	59.8	54.7	2900	3	志津川湾
サケ-5	2004.7	60.5	55.5	3317	3	志津川湾