

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 マーケットバスケット試料

2002 年に国民栄養調査および県民栄養調査をもとに調製した福岡県のマーケットバスケット試料（第 1 群から第 13 群まで）16 件、第 1～9 群及び13群は n=1、第 10 群、第 11 群、第 12 群は n=2 で行った。

2-1-2 個別食品

2004 年 9 月から 2005 年 2 月までの間に採取した、九州、中国・四国、中部の 3 地域の各 15 件計 45 件を分析試料とした（表 15）。分析精度を求めるため、イワシを用いて繰返し試験を実施した。

2-1-3 環境試料

環境試料は、有明海底質（2005 年 10 月 21 日採取、含水率 43.7%）が福岡県保健環境研究所計測技術課より、博多湾底質（2005 年 10 月 27 日採取、含水率 52.5%）が、福岡市保健環境研究所より、洞海湾底質（2004 年 5 月採取、含水率 48.9%）が北九州市環境科学研究所より、それぞれ供与された。

2-2 標準溶液及び試薬

標準品は Cambridge Isotope Laboratories 社のテトラブロモビスフェノール A 標準溶液（50µg/mL メタノール溶液）及びテトラブロモビスフェノール A-ring-¹³C₁₂（50µg/mL メタノール溶液）を使用した。テトラブ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、ペリレン-d₁₂、フェナントレン-d₁₀の 500-µg/mL 混合液）を希釈し

て用いた。

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。

フロリジルは和光純薬社製フロリジル PR を 130 °C 1 時間活性化して用いた。

塩化ナトリウム（和光純薬社製特級）及び無水硫酸ナトリウム（キシダ化学社製残留農薬分析用）は 600 °C で 4 時間処理したものを用いた。

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 :Micromass 社製

Autospec ULTIMA、分解能：10000

イオン源温度 270 °C

高分解ガスクロマトグラフ(HRGC)：

Hewlett Packard 社製 HP6890

カラム :DB-5(J&W)

0.25mmi.d.×30m, 0.25µm

注入法 :スプリットレス

注入量 :2µL

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 ; 528.7296 (定量イオン)

556.7609 (確認イオン)

¹³C₁₂-TBBPA ; 540.7699

クリセン-d₁₂ ; 240

2-4 分析操作

分析法は環境庁の平成 11 年度分析法開発調査報告書（その 1）に示されている分析法（新潟県保健環境科学研究所）を基に、感度（0.01ng/g）や、分析スケ

ール（試料量 5g）等の条件に合うよう検討したものを用いた。すなわち、均一化した魚介類試料 5g を 50mL 褐色遠心管に精秤し、 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 0.5ng 添加し、メタノール 20mL を加え、ポリトロンで 2 分間攪拌抽出した。3000rpm で遠心分離後、上層を 100mL の分液ロートに移した。下層の沈査は再度同様の操作により抽出し、メタノール層を合した。メタノール層に 20 mL の n-ヘキサンを加えて振とうし、静置後、下層を 5%塩化ナトリウム水 120mL を予め入れておいた 200mL の分液ロートに移した。これをジクロロメタン 30mL で 2 回抽出し、無水硫酸ナトリウムを通過させ乾燥させた。ジクロロメタン抽出液を、減圧濃縮した。これに、1mol/L-KOH/エタノール 1mL、ジエチル硫酸 0.2mL を加えてよく混和し、30 °C で 30 分間静置した。この後、1mol/L-KOH/エタノール 4mL を加えて、70 °C で 1 時間乾留分解させた。冷後、蒸留水 3mL を加え、n-ヘキサン 10mL で 2 回抽出した。n-ヘキサン層は無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮し、フロリジルカラムで精製を行った。すなわち、パスツールピペットにフロリジル 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。これを窒素ガスで濃縮乾固し、シリンジスパイク（クリセン- d_{12} ） 2.5ng 及びノナンを加えて最終検液 20 μL とし、HRGC/HRMS で測定した。定量は同位体希釈法によって行った、回収率は四重極質量分析計で再度測定を行い、シリンジスパイクのクリセン- d_{12} とクリーンアップスパイクの $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA とのピーク強度比より計算した。

環境試料（海域底質）についても均一化したのち 5~10g を採り、魚介類と同様の操作を行った。乾燥重量は別途計測した。

C. 結果及び考察

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 — 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

1-1 マーケットバスケットスタディー試料（中国四国地区、関東地区）の分析

中国四国地区（香川県）及び関東地区（埼玉県）におけるマーケットバスケット試料の 1 群から 13 群までの分析を行った。試料を分析した際の検出下限値は表 6 及び表 7 に示す。分析結果から算出した PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の一日摂取量を表 8 に、PBDEs の一日摂取量を表 9 に示す。

中国四国地区、関東地区のどちらも第 4 群の油脂類から 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF がそれぞれ試料中濃度で 0.14pg/g、0.17pg/g の値で検出された。第 4 群は、食用油やバター、マーガリン等が含まれるが、これら油脂類の一日当たり食事量は約 10g と他の食品群に比べて少ないため、PBDD/DFs 一日摂取量はそれぞれ 1.3pg（中国四国地区）、2.1pg（関東地区）であった。塩素化ダイオキシンである 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF の毒性等価係数(0.01)を用いて、これらの第 4 群試料における毒性等量（TEQ）を算出した結果、0.013pgTEQ（中国四国地区）0.021 pgTEQ（関東地区）と極めて低い値であった。第 4 群以外の群はすべて ND であった。

PBDEs はすべての群から検出された。

中国四国地区、関東地区のいずれも、総PBDEs濃度は第4群、第10群、第11群の順に高かった。しかし、第4群の一日食事量が少ないため、PBDEsの一日摂取量は、第10群からの寄与が大きいことがわかった(約50%)。各異性体の割合を図1及び図2に示す。主要な異性体としては、4臭素化体の#47、5臭素化体の#99、#100、10臭素化体の#209であった。4臭素化体の#47は、特に第10群(魚介類)と第7群(緑黄色野菜)で約40%と割合が大きかった。

第1群から第13群までのトータルの一日摂取量を求める際、NDを0とした場合と、NDを検出下限値の2分の1とした場合の両方で計算を行った。表10に算出したPBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFs、PBDEsの一日摂取量を示す。

日本人の平均体重を50kgと仮定すると、臭素系ダイオキシン類(PBDD/DFs、MoBrPCDD/DFs)の一日摂取量は、中国四国地区では、ND=0とした場合は0.00026pgTEQ/kg/day、ND=1/2LODとした場合は1.92pgTEQ/kg/dayと算出された。関東地区では、ND=0とした場合が0.00042pgTEQ/kg/day、ND=1/2LODとした場合が1.57pgTEQ/kg/dayであった。

平成16年度のダイオキシン類の摂取量に関する研究(分担研究者 米谷民雄)¹によると、塩素化ダイオキシン類の中国四国地区における平均摂取量は1.42pgTEQ/kg/day、関東地区における平均摂取量は1.74pgTEQ/kg/dayであった。塩素化ダイオキシン類、臭素系ダイオキシン類の摂取量を足し合わせた場合も、中国四国地区、関東地区のどちらも、我

が国の耐容一日摂取量(TDI)の4pgTEQ/kg/dayを下回ると推察された。

一方、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の一日摂取量は、体重50kgとすると中国四国地区では、ND=0とした場合が2.16ng/kg/day、ND=1/2LODとした場合が2.21ng/kg/dayであった。関東地区では、ND=0とした場合が2.79ng/kg/day、ND=1/2LODとした場合が2.84ng/kg/dayであった。これらの値は平成14年の福岡県マーケットバスケット方式による調査のPBDEs一日摂取量の2.34ng/kg/day(8-10臭素化体は含まれていない)と非常に近い値であった。PBDEのLOAEL(最小毒性発現量)は1mg/kg/dayが適当ではないかと考えられている²。これまで行ってきた調査におけるPBDEsの摂取量はこの値と比較すると 3×10^5 分の1以下と極めて小さい結果であることから、現在の食品における汚染は人体に影響ないレベルと考えられる。

1-2 個別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の分析

表5に分析を行ったサンプルを示す。東北地方のスズキ5検体、サケ5検体を調査した。PBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFsはすべての検体でNDであった。

PBDEsの分析結果を表11、PBDEsの脂肪重量当たりの濃度を表12に示す。PBDEsはすべての魚から検出された。湿重量当たりの総PBDEs濃度はスズキよりもサケの方が平均で4倍以上高かった。これは、表2に示す通り、スズキよ

りもサケの方が体長で約 1.2 倍、重量で約 2 倍大きく、脂肪含量も 5 倍程度高いためであると思われる。一方、脂肪重量当たりの濃度にした場合、平均でスズキは 14.7ng/g fat、サケは 11.3ng/g fat であった。スズキの方が若干サケよりも高いがほぼ同程度の濃度となった。昨年度に我々が行った個別魚介類の調査で分析したスズキ（中部地区、重量 1230g）は脂肪重量当たりで 45.7ng/g fat であったこ

とから、それと比較すると、今回のスズキはその約 1/3 の低い濃度であった。スズキ 5 検体、サケ 5 検体における同じ魚種内での総 PBDEs 濃度は大きく違いがなかった。

図 3 にスズキとサケの PBDEs 異性体別割合を示した。どちらにおいても、魚介類中の主要異性体である 4 臭素化体の #47 の割合が約 45%程度で最も高かった。

表 6. PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs の検出下限値

異性体	検出下限値 pg/g
2,3,7,8-TeBDD	0.01
1,2,3,7,8-PeBDD	0.01
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.05
1,2,3,4,7,8-HxBDD	0.05
OBDD	1
2,3,7,8-TeBDF	0.01
1,2,3,7,8-PeBDF	0.01
2,3,4,7,8-PeBDF	0.01
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.05
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.1
3-MoBr-2,7,8-TriCDF	0.01
2-MoBr-3,7,8-TriCDD	0.01
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDF	0.01
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDD	0.01
2-MoBr-3,6,7,8,9-PeCDD	0.05
1-MoBr-2,3,6,7,8,9-HxCDD	0.05
1-MoBr-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	0.05

表 7. PBDEs の検出下限値

異性体	検出下限値 pg/g
2,2',4-TriBDE (#17)	0.1
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.1
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	0.1
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.1
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.1
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.1
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	0.1
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.1
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.1
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.1
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.1
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.1
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	0.1
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	0.1
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	0.1
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE(#183)	0.1
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE(#191)	0.1
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	0.2
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	0.2
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.5
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE(#206)	0.5
DeBDE(#209)	1

表 8. マーケットバスケット方式 (第1群から第13群) によるPBDD/DFs及びMoBrPCDD/DFsの一日摂取量 (pg/day)

	(pg/day)												合計	
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群		13群
異性体														
2,3,7,8-TeBDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1,2,3,7,8-PeBDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1,2,3,4,7,8-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	---	---	---	1.3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1.3
Total PBDD/DFs	---	---	---	1.3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1.3
3-MoBr-2,7,8-TrnCDF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2-MoBr-3,7,8-TrnCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2-MoBr-3,6,7,8,9-PeCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,6,7,8,9-HxCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Total MoBrPCDD/DFs	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
PBDD/DFs + MoBrPCDD/DFs	---	---	---	1.3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1.3
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day	0	0	0	0.013	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day	19.3	9.8	1.3	0.3	2.3	5.3	4.2	8.4	20.4	5.3	5.2	5.3	6.8	96.0
(2) 関東地区														
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	合計
2,3,7,8-TeBDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1,2,3,7,8-PeBDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HxBDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1,2,3,4,7,8-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	---	---	---	2.1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2.1
Total PBDD/DFs	---	---	---	2.1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2.1
3-MoBr-2,7,8-TrnCDF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2-MoBr-3,7,8-TrnCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDF	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,7,8-TeCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2-MoBr-3,6,7,8,9-PeCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,6,7,8,9-HxCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1-MoBr-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Total MoBrPCDD/DFs	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
PBDD/DFs + MoBrPCDD/DFs	---	---	---	2.1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2.1
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day	0	0	0	0.021	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day	13.7	8.3	1.3	0.5	2.0	4.8	4.0	7.5	20.5	3.2	3.1	3.7	3.7	78.3

* --- : NDの異性体 ** 摂取量の合計は10群、11群、12群においては平均値を用いて計算した

表 9 マーケットバスケット方式（第1群から第13群）によるPBDEsの一日摂取量

異性体	(ng/day)													合計
	11群													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	12群	13群		
2,2',4-TriBDE (#17)	---	---	---	0.004	---	---	0.024	---	---	0.199	2.191	0.015	---	1.230
2,4,4'-TriBDE (#28)	---	---	---	0.008	---	---	0.048	---	---	1.222	4.971	0.027	---	3.212
2,2',4',5'-TeBDE (#49)	---	---	---	0.024	---	---	0.036	---	---	2.460	11.725	0.058	---	7.276
2,2',4',6'-TeBDE (#71)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.041	---	0.021
2,2',4',4'-TeBDE (#47)	0.165	0.280	0.083	1.093	0.112	---	0.609	0.048	0.058	9.581	41.175	1.534	0.152	30.619
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	---	---	---	0.031	---	---	0.024	---	---	1.192	4.397	---	0.061	2.926
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.092	---	---	---	0.046
2,2',4',6'-PeBDE (#100)	---	0.112	0.015	0.363	0.026	---	0.072	---	---	2.017	9.051	0.521	0.030	9.969
2,3',4,4',5'-PeBDE (#119)	0.055	0.447	0.060	2.424	0.158	---	0.239	0.024	---	0.458	1.284	1.576	0.091	8.871
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	---	---	---	---	0.013	---	0.012	---	---	1.482	8.703	0.055	0.073	11.726
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	---	0.028	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.187
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	---	0.056	0.004	0.208	0.013	---	0.012	---	---	2.154	8.688	0.315	0.392	6.233
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	---	0.056	0.011	0.331	0.020	---	0.012	---	---	0.611	2.674	0.411	0.523	2.744
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	---	---	---	0.047	---	---	---	---	---	---	---	0.027	0.029	0.111
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	---	---	---	0.003	---	---	---	---	---	0.031	0.106	---	---	0.071
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	---	0.028	0.004	0.017	---	---	---	---	---	0.092	0.151	0.096	0.218	0.374
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE (#191)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2,2',3,3',4,4',5,6'-ObDBDE (#197)	---	---	---	0.007	---	---	---	---	---	0.031	0.091	0.082	0.116	0.447
2,2',3,3',4,4',5,6'-ObDBDE (#196)	---	---	---	0.008	---	---	---	---	---	---	0.030	0.041	0.073	0.214
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	---	0.307	---	0.152	0.072	0.076	---	---	0.291	0.015	0.136	0.233	0.320	2.264
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	---	0.196	0.034	0.161	0.059	---	---	---	0.116	0.046	0.121	0.123	0.145	1.013
DeBDE (#209)	1.157	2.516	0.483	5.849	0.474	1.046	0.215	0.578	0.756	0.428	2.448	2.261	4.766	15.141
Total PBDE (ND=0)	1.378	4.025	0.694	10.729	0.949	1.122	1.301	0.650	1.222	22.110	97.943	7.343	11.624	107.789
Total PBDE (ND=1/2LOD)	2.204	4.234	0.733	10.732	1.002	1.327	1.433	1.011	1.833	22.164	97.988	7.398	11.675	110.664

異性体	(ng/day)													合計
	11群													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	12群	13群		
2,2',4-TriBDE (#17)	---	0.024	0.004	0.003	---	---	0.034	---	---	0.604	0.729	0.021	0.021	0.752
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.039	0.048	0.007	0.005	0.006	---	0.057	0.021	0.117	8.552	2.160	0.052	0.042	5.604
2,2',4',5'-TeBDE (#49)	---	---	---	0.007	0.006	---	0.046	---	0.059	8.956	4.623	0.105	0.053	7.039
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2,2',4',4'-TeBDE (#47)	0.273	1.167	0.123	0.113	0.087	0.069	0.377	0.277	0.235	51.213	14.108	1.511	2.489	37.802
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	---	0.024	0.004	0.006	---	---	0.023	---	---	5.343	1.974	0.031	0.021	3.741
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	0.039	0.119	0.033	0.029	0.023	---	0.034	0.021	---	14.857	3.200	0.535	0.683	10.021
2,3',4,4',5'-PeBDE (#119)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.604	0.667	0.052	0.053	0.688
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.156	0.452	0.174	0.171	0.105	0.028	0.137	0.107	0.059	9.524	2.720	1.206	2.174	9.636
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	---	0.024	0.011	0.009	0.012	---	---	---	---	---	---	0.031	---	0.080
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	---	0.024	0.015	0.016	0.012	---	0.011	---	---	6.568	3.565	0.493	0.609	5.730
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.039	0.048	0.025	0.036	0.017	0.028	0.011	---	---	2.289	1.19	0.378	0.599	2.509
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	---	---	---	0.006	---	---	---	---	---	---	---	0.021	0.053	0.043
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	---	---	---	0.001	---	---	---	---	---	0.054	0.036	---	0.011	0.051
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	0.039	0.048	0.007	0.035	0.012	0.083	0.046	0.021	0.059	0.189	0.053	0.168	0.168	0.647
2,3,3',4,4',5',6'-HpBDE (#191)	---	---	---	0.001	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0.001
2,2',3,3',4,4',5,6'-ObDBDE (#197)	---	---	0.011	0.049	0.012	0.042	0.034	0.021	---	0.081	0.027	0.105	0.137	0.343
2,2',3,3',4,4',5,6'-ObDBDE (#196)	---	---	---	0.050	---	0.028	0.063	---	---	0.045	0.063	0.105	---	0.188
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	0.234	0.119	0.076	1.889	0.052	0.111	---	0.064	0.352	0.080	0.080	0.336	0.294	3.598
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	---	0.071	0.058	1.445	0.070	---	0.080	---	---	0.270	0.071	0.178	0.179	2.136
DeBDE (#209)	5.586	1.952	1.481	29.241	1.052	0.845	---	---	1.701	4.658	1.494	3.262	1.827	1.100
Total PBDE (ND=0)	6.406	4.167	2.036	33.111	1.464	1.233	0.892	0.533	2.581	114.103	36.698	8.549	9.513	139.729
Total PBDE (ND=1/2LOD)	6.816	4.298	2.053	33.114	1.496	1.364	1.034	0.852	3.226	114.130	36.733	8.576	9.539	141.950

* -- : NDの異性体 **摂取量の合計は10群、11群、12群においては平均値を用いて計算した

表 10. マーケットバスケット試料の分析結果より算出した PBDD/DFs 及び MoBrPCDD/DFs、PBDEs の
一日当摂取量総括表

	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群	合計
異性体														
群別一日食事量 (g)	376.1	151.3	27.7	9.0	64.2	151.6	103.4	201.5	581.8	108.5	109.9	151.7	111.6	2148.3
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs	0	0	0	0.013	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day														
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs	19.3	9.8	1.3	0.3	2.3	5.3	4.2	8.4	20.4	5.3	5.1	6.0	8.2	95.9
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day														
Total PBDEs (ND=0) ng/day	1.4	4.0	0.7	10.7	0.9	1.1	1.3	0.7	1.2	60.0	9.5	0.6	15.6	107.8
Total PBDEs (ND=1/2) ng/day	2.2	4.2	0.7	10.7	1.0	1.3	1.4	1.0	1.8	60.1	9.5	0.9	15.7	110.7

(2) 関東地区

	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群	合計
群別一日食事量 (g)	333.1	183.3	36.3	12.5	58.1	138.5	111.9	215.3	586.5	93.3	166.4	165.5	89.4	2190.1
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs	0	0	0	0.021	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021
Total TEQ(ND=0) pgTEQ/day														
PBDD/DFs, MoBrPCDD/DFs	13.7	8.3	1.3	0.5	2.0	4.8	4.0	7.5	20.5	3.1	3.7	5.8	3.1	78.3
Total TEQ(ND=1/2LOD) pgTEQ/day														
Total PBDEs (ND=0) ng/day	6.4	4.2	2.0	33.1	1.5	1.2	0.9	0.5	2.6	75.4	9.0	1.3	1.6	139.7
Total PBDEs (ND=1/2) ng/day	6.8	4.3	2.1	33.1	1.5	1.4	1.0	0.9	3.2	75.4	9.1	1.5	1.7	142.0

* 10 群、11 群、12 群は、A と B の平均値を示す。

表 11. 個別食品のPBDEs分析結果

異性体	(1) スズキ (pg/g)									
	スズキ 1	スズキ 2	スズキ 3	スズキ 4	スズキ 5	Min	Max	Average		
脂肪含量 (%)	2.4	3.4	2.5	1.3	1.4	1.3	3.4	2.2		
2,2',4-TriBDE (#17)	7.6	11.6	7.9	5.1	3.3	3.3	11.6	7.1		
2,4,4'-TriBDE (#28)	27.2	21.9	21.1	12.7	12.7	12.7	27.2	19.1		
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	56.7	49.9	45.8	26.8	27.0	26.8	56.7	41.2		
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	184.7	166.9	173.2	94.7	102.8	94.7	184.7	144.5		
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	16.8	15.9	10.1	7.9	8.1	7.9	16.8	11.8		
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	2.0	1.7	1.5	1.0	0.7	0.7	2.0	1.4		
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	32.6	34	33.3	17.2	20.0	17.2	34	27.4		
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	6.6	8.0	7.9	2.5	3.1	2.5	8.0	5.6		
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	11.5	13.6	8.2	7.6	7.9	7.6	13.6	9.8		
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	40.2	43.6	37.8	18.9	20.0	18.9	43.6	32.1		
2,2',4,4',5,5',6'-HxBDE (#153)	9.6	12.0	19.0	4.9	5.0	4.9	19.0	10.1		
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,3,3',4,4',5'-HxBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	0.1	0.2	ND	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1		
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.5	0.3		
2,3,3',4,4',5,6'-HpBDE (#191)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',3,3',4,4',6,6'-ObBDE (#197)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',3,3',4,4',5,6'-ObBDE (#196)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	0.9	1.1	0.9	0.9	0.8	0.8	1.1	0.9		
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	1.0	1.1	1.0	1.4	1.4	1.0	1.4	1.2		
DeBDE (#209)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
Total PBDE	397.8	382.0	368.0	201.8	213.1	201.8	397.8	312.5		

異性体	(2) サケ (pg/g)									
	サケ 1	サケ 2	サケ 3	サケ 4	サケ 5	Min	Max	Average		
脂肪含量 (%)	14.3	10.8	10.2	10.8	14.5	10.2	14.5	12.1		
2,2',4-TriBDE (#17)	9.5	13.8	6.5	26.6	14.6	6.5	26.6	14.2		
2,4,4'-TriBDE (#28)	53.9	53.7	48.5	69.9	55.8	48.5	69.9	56.4		
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	122.9	119.3	127.3	180.3	160.2	119.3	180.3	142.0		
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	590.0	596.2	563.4	764.0	646.1	563.4	764.0	631.9		
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	42.8	58.7	43.1	48.6	42.1	42.1	58.7	47.1		
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	1.6	2.4	1.7	2.0	1.8	1.6	2.4	1.9		
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	150.2	166.6	137.8	214.9	174.5	137.8	214.9	168.8		
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	31.3	15.4	8.0	39.3	31.8	8.0	39.3	25.2		
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	104.3	135.1	95.7	99.6	83.5	83.5	135.1	103.6		
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	86.7	120.0	77.6	111.1	96.4	77.6	120.0	98.4		
2,2',4,4',5,5',6'-HxBDE (#153)	26.6	33.3	24.9	33.4	29.2	24.9	33.4	29.5		
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,3,3',4,4',5,6'-HpBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6	0.6	0.8	0.7		
2,2',3,4,4',5',6'-HpBDE (#183)	2.2	1.9	2.5	2.6	2.2	1.9	2.6	2.3		
2,3,3',4,4',5,6'-HpBDE (#191)	0.9	0.6	0.8	1.4	1.2	0.6	1.4	1.0		
2,2',3,3',4,4',6,6'-ObBDE (#197)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
2,2',3,3',4,4',5,6'-ObBDE (#196)	0.4	0.2	0.5	0.3	0.2	0.2	0.5	0.3		
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	1.5	2.1	2.1	4.4	4.0	1.5	4.4	2.8		
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	1.3	0.7	2.0	3.0	2.3	0.7	3.0	1.9		
DeBDE (#209)	ND	2.4	19.1	19.0	20.6	ND	20.6	12.2		
Total PBDE	1226.7	1323.2	1162.1	1621.2	1367.4	1226.7	1621.2	1340.1		

表 12. 個別食品のPBDEs分析結果 - 脂肪重量当たりの濃度 -

異性体	濃度 (ng/g fat)								
	1	2	3	4	5				
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.317	0.341	0.318	0.393	0.234	0.393	0.234	0.393	0.321
2,4,4'-TriBDE (#28)	1.136	0.643	0.980	0.980	0.643	1.136	0.643	1.136	0.902
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	2.368	1.466	1.845	2.067	1.912	1.466	2.368	1.912	1.932
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',6'-TeBDE (#47)	7.715	4.903	6.976	7.304	7.281	4.903	7.715	7.281	6.836
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.702	0.467	0.407	0.609	0.574	0.407	0.702	0.574	0.552
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.084	0.050	0.060	0.077	0.050	0.077	0.084	0.050	0.064
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	1.362	0.999	1.341	1.327	1.417	0.999	1.362	1.417	1.289
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.276	0.235	0.318	0.193	0.220	0.318	0.276	0.220	0.248
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.480	0.400	0.330	0.386	0.330	0.480	0.330	0.386	0.471
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	1.679	1.281	1.523	1.458	1.417	1.281	1.679	1.417	1.471
2,2',4,4',5,5',6'-HxBDE (#153)	0.401	0.353	0.765	0.378	0.354	0.353	0.765	0.354	0.450
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5,6'-HxBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HxBDE (#184)	0.004	0.006	ND	ND	0.007	ND	0.007	0.007	0.003
2,2',3,4,4',5',6'-HxBDE (#183)	0.013	0.015	0.012	0.015	0.014	0.012	0.015	0.014	0.014
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#207)	0.038	0.032	0.036	0.069	0.057	0.032	0.069	0.057	0.046
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#206)	0.042	0.032	0.040	0.108	0.099	0.032	0.108	0.099	0.064
DeBDE (#209)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PBDE	16.617	11.223	14.822	15.565	15.094	11.223	16.617	15.094	14.664

異性体	濃度 (ng/g fat)								
	1	2	3	4	5				
2,2',4'-TriBDE (#17)	0.066	0.127	0.064	0.247	0.101	0.064	0.247	0.101	0.121
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.377	0.495	0.474	0.648	0.386	0.377	0.648	0.386	0.476
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.860	1.100	1.244	1.672	1.107	0.860	1.672	1.107	1.197
2,3',4',6'-TeBDE (#71)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',6'-TeBDE (#47)	4.128	5.497	5.506	7.086	4.464	4.128	7.086	4.464	5.336
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.299	0.541	0.421	0.451	0.291	0.291	0.451	0.291	0.401
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.011	0.022	0.017	0.019	0.012	0.011	0.022	0.012	0.016
2,2',4,4',6'-PeBDE (#100)	1.051	1.536	1.347	1.993	1.206	1.051	1.993	1.206	1.426
2,3',4,4',6'-PeBDE (#119)	0.219	0.142	0.078	0.365	0.220	0.078	0.365	0.220	0.205
2,2',4,4',5'-PeBDE (#99)	0.730	1.246	0.935	0.924	0.577	0.730	1.246	0.577	0.882
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.607	1.106	0.758	1.030	0.666	0.607	1.106	0.666	0.834
2,2',4,4',5,5',6'-HxBDE (#153)	0.186	0.307	0.243	0.310	0.202	0.186	0.310	0.202	0.250
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5,6'-HxBDE (#156)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HxBDE (#184)	0.004	0.007	0.006	0.007	0.006	0.004	0.007	0.006	0.006
2,2',3,4,4',5',6'-HxBDE (#183)	0.015	0.018	0.024	0.024	0.015	0.015	0.024	0.015	0.019
2,2',3,3',4,4',5',6'-OBDE (#197)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#196)	0.003	0.002	0.005	0.003	0.002	0.003	0.005	0.002	0.003
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoBDE (#207)	0.010	0.019	0.021	0.041	0.028	0.010	0.041	0.028	0.024
2,2',3,3',4,4',5',6'-NoBDE (#206)	0.009	0.006	0.020	0.028	0.016	0.006	0.028	0.016	0.016
DeBDE (#209)	ND	0.022	0.187	0.176	0.142	0.022	0.187	0.142	0.132
Total PBDE	8.582	12.199	11.357	15.037	9.448	8.582	15.037	9.448	11.325

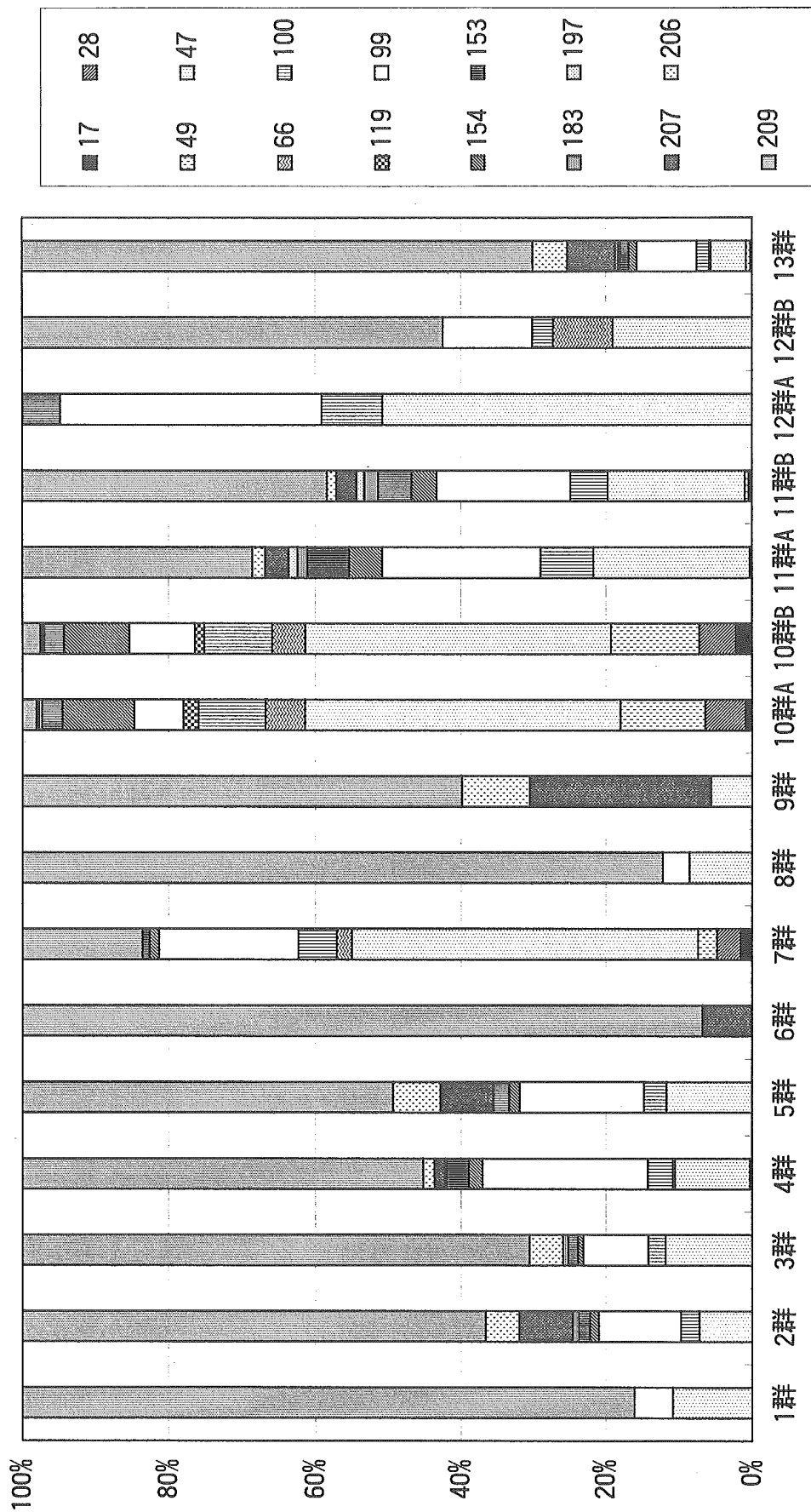


図1 香川県マーケットバスケット試料におけるPBDEs異性体比

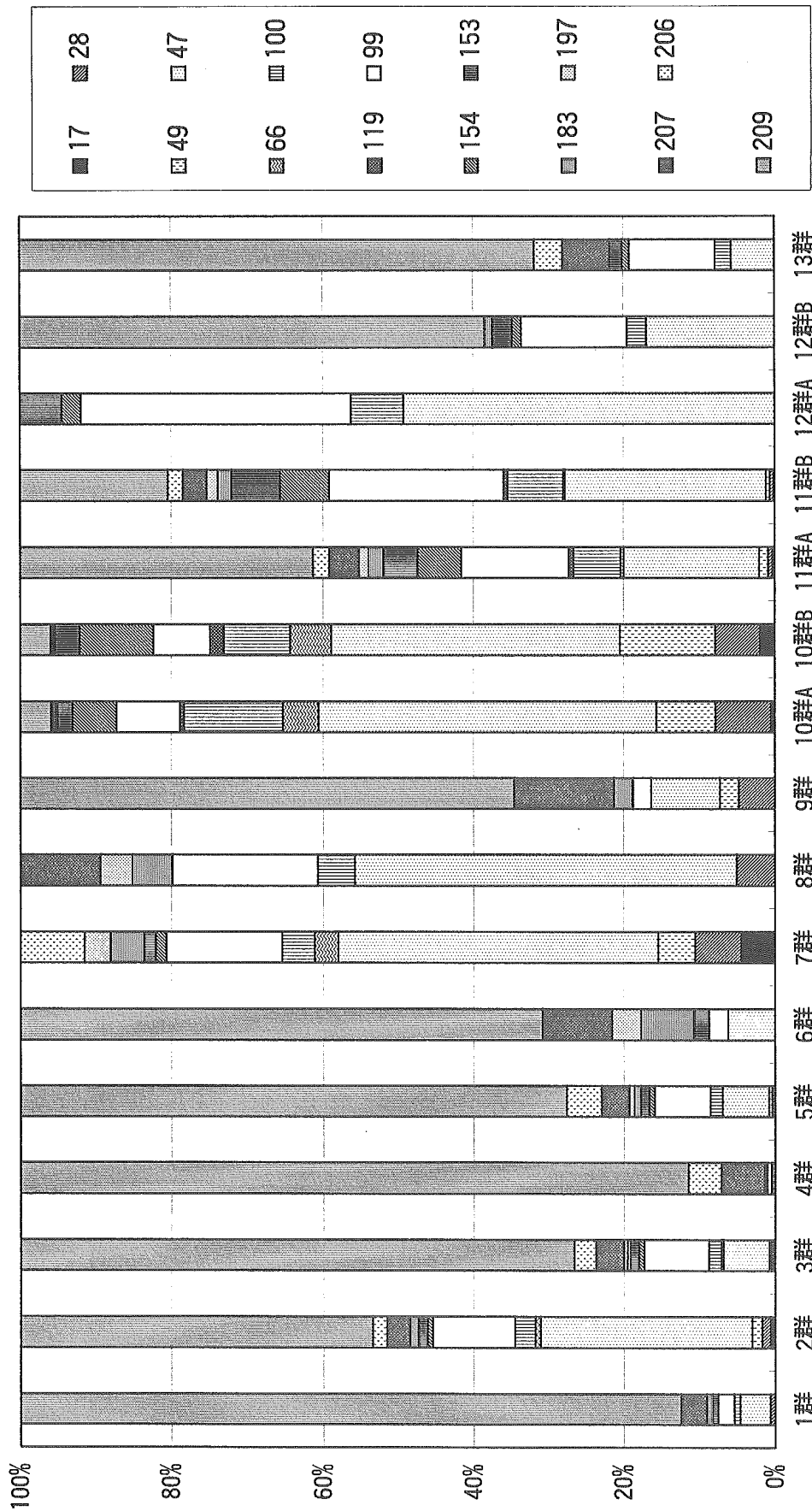


図2 埼玉県マーケットバスケット試料におけるPBDEs異性体比

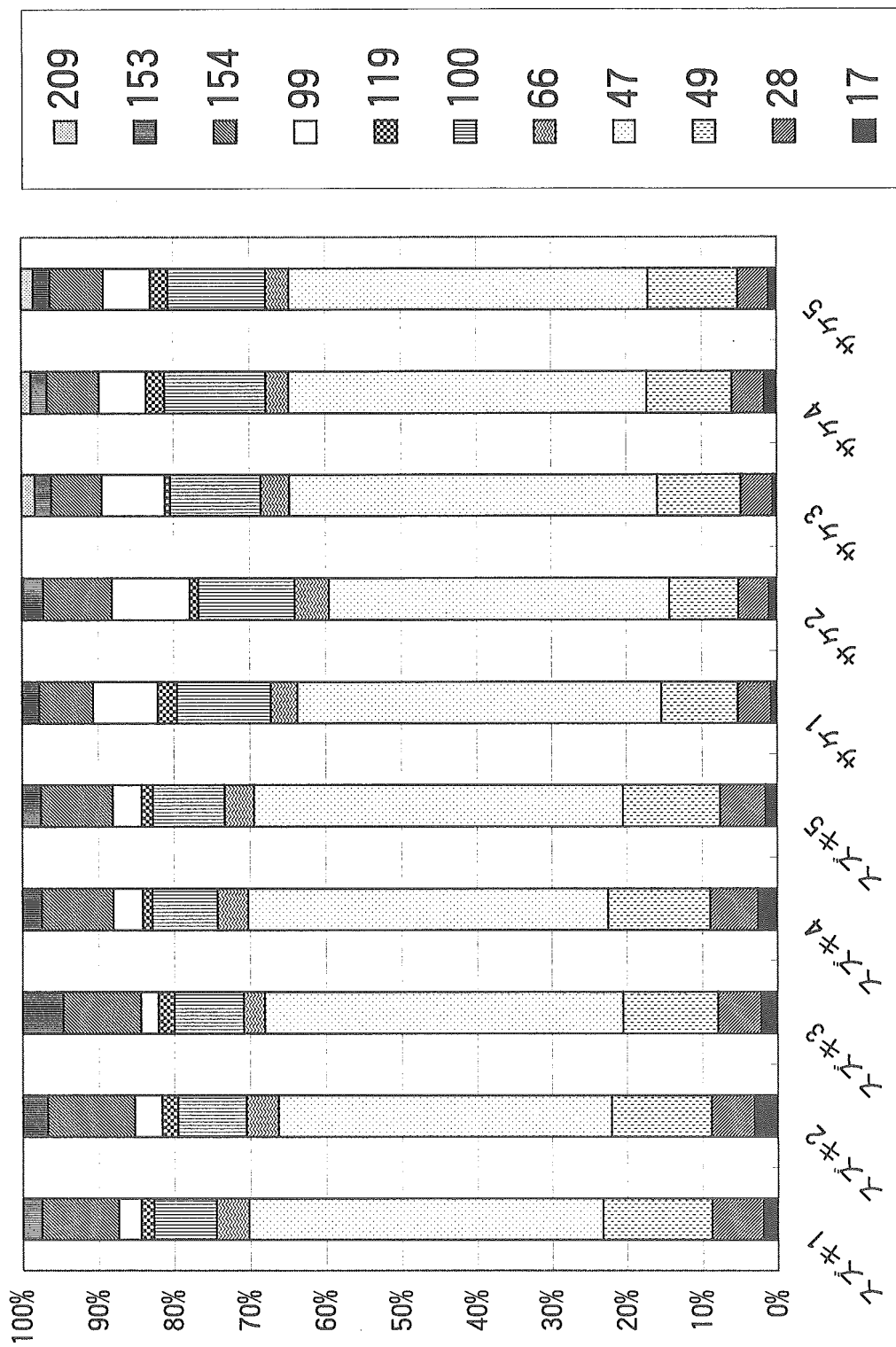


図3 個別食品におけるPBDEs異性体比

2 テトラプロモビスフェノール A (TBPA) の分析

2-1 分析法のバリデーション

今回用いた TBBPA の分析方法について、イワシを用いた再現性試験(n=5)を実施した。結果は表 13 に示したように、定量値 0.142 ng/g、RSD は 2.02 % と良好であった。本分析法による回収率はクリーンアップスパイク $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA をシリンジスパイクのクリセンで補正して求めた。その結果は、62.2 ~ 72.8 % (平均 67.6 %) の回収率と 7.54 % の RSD が得られた。本分析は $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 添加量が 0.1ng/g であることを考慮すると、Codex 委員会の提唱する目標値は試行回数 5 の時、回収率は 50 ~ 120 % で、併行再現性は 30 % 以下とあり、今回これを満足する結果が得られたことになる。

表13 今回のTBBPA分析法によるイワシのTBBPA濃度と添加 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA回収率

No.	TBBPA ng/g, wb	$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 回収率(%)
1	0.139	72.8
2	0.141	62.2
3	0.146	62.4
4	0.139	72.0
5	0.143	68.8
平均値	0.142	67.6
標準偏差	0.003	5.1
RSD (%)	2.02	7.54

2-2 マーケットバスケット試料での TBBPA 摂取量の再調査

前回の平成 16 年度の研究報告において、マーケットバスケット試料第 1 群から 13 群までの TBBPA の検出限界値は 0.1 ng/g であった。その時の分析結果では、TBBPA の一日摂取量は ND=0 で計算した場合は 18.8ng/day、ND=LOD/2 で計算した場合は 110.2ng/day と算出され、ND=0 とした場合と、ND=LOD/2 とした場合での一日摂取量に 5 倍以上の差が見られた。より正確に一日摂取量を推定するためには、より高感度な分析を行う必要があると考えられたため、平成 17 年度は 0.01ng/g の検出限界値が得られる、B 研究方法の 2-4 に示した分析法を確立して、再調査した。その結果、表 14 に示すように、ND=0 とした場合は 56.5ng/day、ND=LOD/2 で計算した場合は 64.4ng/day と算出され、ND=0 とした場合と、ND=LOD/2 とした場合での一日摂取量が近似した。結果として、今回のマーケットバスケット試料から推察される福岡県人の平均的な TBBPA 摂取量はすでに報告している Σ PBDE 摂取量 115ng のほぼ半分に値することがわかった。

表14 福岡県のマーケットバスケット試料におけるTBBPA及びΣPBDEs濃度と一日平均摂取量

	調理後の食品 摂取量 (g/日)	TBBPA (ng/g, wb)	ΣPBDEs (ng/g, wb)
第1群 (米類)	409	ND	0.0003
第2群 (米以外の穀類)	192.8	ND	0.002
第3群 (砂糖・菓子類)	32.6	0.01	0.005
第4群 (油脂類)	15.2	0.01	0.12
第5群 (豆類)	73.2	0.01	0.004
第6群 (果実類)	113.9	ND	ND
第7群 (緑黄色野菜)	86.9	ND	0.0006
第8群 (その他の野菜)	184.6	ND	0.0002
第9群 (調味嗜好飲料)	172.2	ND	0.0001
第10群 (魚介類) A	82.3	0.02	0.83
第10群 (魚介類) B	81.8	1.22	1.7
第11群 (肉・卵類) A	110.5	0.08	0.1
第11群 (肉・卵類) B	105.3	ND	0.07
第12群 (乳類) A	122.5	ND	0.006
第12群 (乳類) B	122.5	ND	0.011
第13群 (その他の食品)	38.1	ND	0.002
第14群 (飲料水)	—	—	—
推定摂取量 ng/日	ND=0	56.5	114
推定摂取量 ng/日	ND=1/2 x LOD	64.4	115

一日平均摂取量を算出する際、10, 11, 12群については各々A, Bの平均摂取量を採用した。

TBBPAのLOD値は0.01ng/g、ΣPBDEsのLOD値は0.0001ng/gとした。

2-3 魚介類試料の分析

魚介類の個別試料(計45件)を分析した結果を表15に示す。TBBPAの結果は九州がND(<0.01ng/g)～0.11ng/g、平均0.02ng/g、中国・四国がND(<0.01ng/g)～0.10ng/g、平均0.02ng/g、中部がND(<0.01ng/g)～0.04ng/g、平均0.01ng/gであった。TBBPAは表15にあるようにΣPBDEのようには検出率は高くはなく、一部の試料からのみ検出された。その検出率は九州で86.7%、中部・四国及び中部で各53.3%であった。また、すべての試料における¹³C₁₂-ラベル体の回収率は、43～114.3%(平均67.5%)の範囲であった。参考とし

て、福岡県周辺海域底質のTBBPA汚染状況を調査した。その結果、博多湾及び有明海底質は各々、0.02ng/g-dry、洞海湾底質は0.33ng/g-dryであり、九州での海域底質中TBBPA濃度は今回の九州の魚介試料中TBBPA濃度と見かけ上同レベルであった。ちなみに、平成15年度の環境省の臭素系ダイオキシン等排出実態調査³によると、公共用水域底質中のTBBPA濃度は発生源施設から離れた海域で、0.033ng/g-dry、施設排水口附近の海域で、0.29ng/g-dryという報告がある。一方、我々は平成16年度に、TBBPAはΣPBDEと異なり、脂肪との相関がなかったという報告をしている。

今回も、3地域からの魚介類を用いて魚介中 TBBPA 濃度と脂肪含量、及び、魚体重が明らかなものについて、TBBPA 濃度と魚体重との相関を見た。その結果、図 4a,b に示すように、いずれの場合も相関が低く、図 5a,b に示す Σ PBDE の場合の高い相関とは全く異なる汚染を示すことが今回の調査においても確認された。これらの事実と先に

示した海域底質中 TBBPA 濃度等により、ヘキサン可溶の高脂溶性に起因する生物濃縮されやすい Σ PBDE とは違い、TBBPA は魚介中では濃縮されることはなく、したがって、魚介中の TBBPA 濃度は採取時の環境（一例として海域底質）濃度を直接的に反映しているのではないかと思われる。

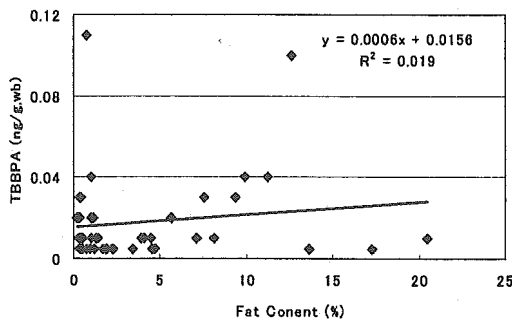


図4a TBBPA 濃度と脂肪含量(%)との相関

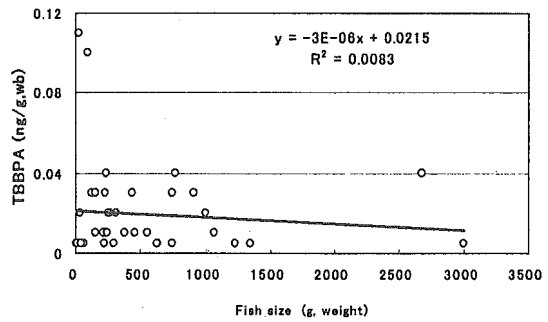


図4b TBBPA 濃度と魚体重との相関

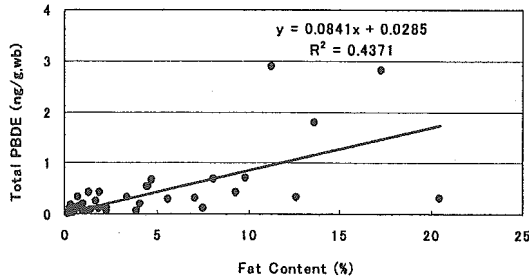


図5a Σ PBDE と脂肪含量(%)との相関

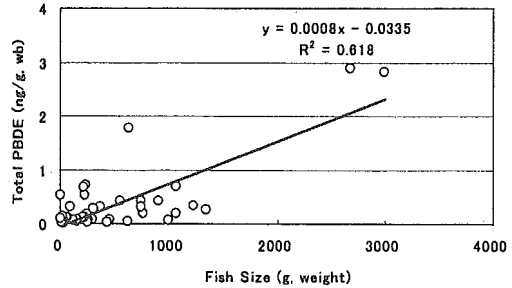


図5b Σ PBDE と魚体重との相関

表15 魚介類中四臭素化ビスフェノールA (TBBPA)及び臭素化ジフェニルエーテル (ΣPBDE) 総括表

購入場所	No.	魚名	天然・養殖の別	脂肪含量 (%)	ΣPBDE**		TBBPA
					ng/g wb	ng/g wb	
九州	1	マアジ	天然	5.67	0.28	0.02	
	2	アナゴ	天然	7.52	0.11	0.03	
	3	アラカブ	天然	0.37	0.05	0.03	
	4	ヤリイカ	天然	0.38	0.17	0.01	
	5	コバイワシ	天然	0.74	0.13	0.11	
	6	エビ足赤	天然	0.19	0.01	0.02	
	7	カマス	天然	9.88	0.70	0.04	
	8	キビナゴ	天然	1.82	0.09	ND	
	9	クツゾコ	天然	1.42	0.08	0.01	
	10	マサバ	天然	20.45	0.30	0.01	
	11	タイ	天然	1.01	0.05	0.02	
	12	タチウオ	天然	0.33	0.11	ND	
	13	ツケアミ	加工食品	1.02	0.05	0.01	
	14	ヒラメ	天然	0.30	0.04	0.02	
	15	モチ魚	天然	3.93	0.06	0.01	
		平均値*		3.67	0.15	0.02	
中国・四国	1	地アジ	天然	2.28	0.12	ND	
	2	アナゴ	天然	12.65	0.31	0.10	
	3	エビ	天然	0.49	0.01	ND	
	4	カキ	養殖	2.26	0.05	ND	
	5	カレイ	天然	0.35	0.03	0.03	
	6	ゲタ	天然	0.35	0.02	0.02	
	7	サゴシ	天然	1.91	0.41	ND	
	8	サヨリ	天然	0.92	0.11	ND	
	9	マダダイ	天然	1.10	0.05	0.02	
	10	マダダイ	養殖	7.11	0.30	0.01	
	11	イイダコ	天然	0.26	0.02	0.01	
	12	ハモ	天然	3.40	0.31	ND	
	13	マグロ	天然	0.51	0.04	0.01	
	14	ママカリ	天然	4.53	0.53	ND	
	15	メバル	天然	0.50	0.12	0.01	
		平均値*		2.58	0.16	0.02	
中部	1	アジ	天然	4.72	0.66	ND	
	2	スルメイカ	天然	1.19	0.06	ND	
	3	カマス	天然	4.50	0.53	0.01	
	4	キス	天然	0.46	0.03	ND	
	5	サゴシ	天然	1.30	0.41	0.01	
	6	サバラ	天然	13.65	1.77	ND	
	7	サワラ	天然	11.27	2.88	0.04	
	8	スズキ	天然	0.72	0.33	ND	
	9	セイゴ	天然	0.98	0.18	0.04	
	10	タイ	養殖	8.12	0.68	0.01	
	11	タイ	養殖	9.36	0.42	0.03	
	12	タイ	養殖	4.10	0.19	0.01	
	13	タコ	天然	0.35	0.02	0.03	
	14	ブリ	養殖	17.28	2.81	ND	
	15	ボラ	天然	1.69	0.25	ND	
		平均値*		5.31	0.75	0.01	
		最大値		20.45	2.88	0.11	
		最小値		0.19	0.01	ND	
		平均値		3.85	0.35	0.02	

平均値* : ND(<0.01ng/g)=1/2LODとして計算した。

** : H16年度報告

E. 研究発表

1. 論文発表

・ R.Nakagawa, Y.Ashizuka, T.Hori, K. Tobiiishi, D.Yasutake, K.Sasaki : Determination of Brominated Retardants in Fish and Market Basket Food Samples of Japan. *Organohalogen Compounds* , 67, 498-501, 2005.

2. 学会・協議会発表

・ 芦塚由紀、中川礼子、堀 就英、安武大輔、佐々木久美子 魚介類個別食品における臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の汚染実態調査. 第42回全国衛生化学技術協議会、東京都、11月17-18日、2005年.

・ 芦塚由紀、中川礼子、堀 就英、安武大輔、佐々木久美子 魚介類個別食

品における臭素化ダイオキシン及びその関連化合物の汚染実態調査. 第8回環境ホルモン学会、東京都、9月27-29日、2005年.

参考文献

- 1.厚生労働科学研究「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」平成16年度 研究報告書
- 2.Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Jóhannesson, T., Larsen, P. B., Viluksela, M., Polychlorinated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ. Health Perspect.*, **109** supplement1 49-68,2001.
- 3.環境省 平成15年度臭素系ダイオキシン等排出実態調査結果報告書 平成17年3月 <http://www.env.go.jp>

研究成果の刊行に関する一覧表

及び

研究成果の刊行物・別刷

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

	発表者氏名	論文タイトル	発表誌名	巻号	ページ	出版年
1	Tsutsumi T., Amakura Y., Ashieda K., Okuyama A., Tanioka Y., Sakata K., Kobayashi Y., Sasaki K., Maitani T.	Screening for dioxins in retail fish using a combination of a PCB ELISA and an aryl hydrocarbon receptor immunoassay (Ah- immunoassay)	Organohalogen Compounds	67	42-45	2005
2	Nakagawa, R., Ashizuka, Y., Hori, T., Tobiishi, K., Yasutake, D., Sasaki, K.	Determination of brominated retardants in fish and market basket food samples of Japan	Organohalogen Compounds	67	498-501	2005

Screening for dioxins in retail fish using a combination of a PCB ELISA and an aryl hydrocarbon receptor immunoassay (Ah-immunoassay)

Tomoaki Tsutsumi¹, Yoshiaki Amakura¹, Kazunori Ashieda², Akira Okuyama³, Youhei Tanioka⁴, Kazuto Sakata⁴, Yasuo Kobayashi⁵, Kumiko Sasaki¹, Tamio Maitani¹

¹National Institute of Health Sciences

²Nisshin Environmental Planning Inc.

³EnBio Tec Laboratories Co., Ltd.

⁴Daiichi Fine Chemical Co., Ltd.

⁵KUBOTA Corporation

Introduction

Our study of the overall human diet in Japan showed that fish and shellfish are the main sources of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs (dioxins)¹. To assess the risk posed by retail fish, it is therefore important to develop screening methods for dioxins. A reporter-gene assay, such as the CALUX assay, could be a useful methodology for this application, but has the drawback of involving cell culture, which requires skilled personnel and elaborate equipment, and their introduction is also likely to require that the assays used are licensed. An ELISA-based screening tool, in the form of a commercially available kit, would be a simpler and very attractive alternative. In this study, we evaluated the effectiveness of two commercially available kits, a PCB ELISA (PCB-EIA) kit and an Ah-immunoassay (Ah-I) kit, for screening for dioxins in fish. We tested the PCB-EIA, a competitive immunoassay specific for PCB 118, as a screening method for mono-*ortho* PCBs and the Ah-I, an ELISA-based aryl hydrocarbon receptor (AhR) binding assay, as a screening method for non-*ortho* PCBs and PCDD/Fs.

Materials and Methods

Sample preparation for PCB-EIA and Ah-I: The procedure for preparing the fish samples is shown schematically in Figure 1. Samples of 20 g of retail fish were homogenized and incubated in aqueous KOH for 16 h at room temperature. The alkaline hydrolysates were extracted three times by shaking with *n*-hexane. These extracts were treated several times with concentrated sulfuric acid, and loaded onto a multi-layer silica gel column. The eluate obtained with *n*-hexane was loaded onto an alumina column. After washing with *n*-hexane, the first fraction, containing mono-*ortho* PCBs, was eluted with 2% dichloromethane/*n*-hexane, and the second fraction, containing non-*ortho* PCBs and PCDD/Fs, was eluted with 60% dichloromethane/*n*-hexane. The first fraction was dried by evaporation; the residue was re-dissolved in 100 μ l DMSO and used in the PCB-EIA. The second fraction was further purified with a sulfuric acid-silica gel column. The eluate obtained with *n*-hexane was dried by evaporation, and the residue was re-dissolved in 20 μ l DMSO and used in the Ah-I.

PCB-EIA: This kit was used according to the manufacturer's instructions (EnBioTec Laboratories, Japan)². Briefly, PCBs in samples competed with a competitor-horseradish peroxidase (HRP) conjugate for binding to an anti-PCB 118 monoclonal antibody, coated onto microtiter plate wells. The bound competitor-HRP was detected with the enzyme substrate, 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine. The assay used a standard curve with varying concentrations of 3,3',4'-trichloro-4-methoxybiphenyl, which is a surrogate standard for PCB 118, and had a detection limit for PCB 118 of 10 ng/ml (125 pg/well), corresponding to 50 pg/g in the test samples.

Ah-I: This kit was used according to the manufacturer's instructions (KUBOTA Co., Japan and Paracelsian Inc., USA)³. Briefly, samples were mixed with a reagent containing dioxin receptor element (DRE) DNA oligomers, AhR nuclear translocator protein (ARNT) and cytosol components containing Ah receptors. The mixtures were added to microtiter wells coated with DRE binding protein. The presence of dioxins promotes the formation of the AhR-ARNT complexes, which then bind DRE and so bind to the wells. Binding was detected with an anti-ARNT antibody and a second antibody conjugated to alkaline phosphatase. The assay used a standard curve with varying concentrations of 2,3,7,8-TCDD for which the detection limit was 5.0 pg/ml (1.0 pg/well). Measurements for samples containing