

少傾向にある。この一方、類縁のPFCAsにおいては、詳細は不明である。そこで、本研究においては、1990年、2000年初頭、現在の3時点で採取された日中韓の血液を用いて、経年変化を評価した。

#### B. 研究方法

京都大学生体試料バンクで収集された日韓越において採取された521名の成人を用いて血中有機フッ素カルボン酸(PFCAs)の曝露を評価した。試料は、臭化ベンジルアセトンで誘導体化の後、Agilent社ガスクロマトグラフィ質量分析機で分析した。

#### C. 結果

C6, C14は全ての検体で検出されなかったため解析から除外した。有機フッ素カルボン酸(PFCAs)調査で得られた521名のデータを使用し、共通する因子を抽出するため因子分析を行った。2つの主要因子を明らかにした。特徴的なPFCA組成は因子1に対応するPFUnDAとPFTrDAなどの奇数鎖PFCAsであった。特にPFOAが低濃度であるハノイでも、PFUnDAは、日韓と同等の血中濃度を示した。

#### D. 考察

PFOAより長い鎖長のPFCAsのレベルは近年大幅に日本と韓国で上昇していた。長鎖PFCAレベルは、ほとんどの地点でPFOA濃度を超えた。この知見は、東アジアにおける食事等の曝露源の存在を示唆している。

課題18. 汚染が懸念される物質のモニタリングー日本の生体試料：日本人の化学物質曝露実態ー現在と20年前の比較

#### A. 研究目的

日本人に汚染の懸念されるフェノール性臭素化難燃剤の現在のヒト曝露実態を20年前と比較し、その濃度推移を年齢別に調べることである。今回、京都地域のヒト試料のうち、1989年、1999年および2010年の20歳および50歳以上の男性血清を用いて、中性画分から4種のPOPs (4,4'-DDE, hexachlorbenzene (HCB), trans-nonachlor, PCB-153) および $\alpha$ -endosulfanを調査項目とし、フェノール性画分からは残留農薬としてPCPを、難燃剤としてTBPおよびTBBPAを、さらにPCBやPBDEの水酸化体を分析対象としてそれらの過去20年間の濃度推移について検討した。

#### B. 研究方法

ヒト血清試料は京都大学生体試料バンク (Koizumi et al 2005; 2009) の保存試料から京都地区で1989年、1999年および2010年に20歳代の男性および50歳以上の男性から提供された血清(それぞれ10検体)を使用した。血清中の汚染物質の分析法は脂肪抽出、ゲル浸透クロマトグラフィ、KOH+EtOH/ヘキサンによる分配抽出と誘導体化(メチル化)、シリカゲルカラムによる精製およびGC-MSによる定量の手順で行った。

#### C. 研究結果

フェノール性画分の臭素化合物のうち、TBPは調査したすべてのサンプルから検出され、46-960 pg/g serumの濃度範囲であった。2010年20歳グループで変動が大きく、1989年には、20歳グループが平均110 pg/g serum, 50歳代が190 pg/g serumを示し、高齢者が約1.7倍の高濃度を示したが、他の年代グループでは、年齢による変化

は見られなかった。2010年のTBP曝露状況は20年前よりもわずかに上昇する傾向が見られた。

TBBPAは60血清サンプルのうち、17検体で検出され、中央値は10 pg/g serum、最大値は949 pg/g serumを示した。検出された9検体は1999年の20歳代の試料で、6検体が2010年の50歳以上で、1989年のサンプルからは1検体が検出された。

血清PCPは1989年20歳代グループで最も高濃度（平均値 936 pg/g serum）を示したが、2010年の同年齢グループでは97 pg/g serumで、約1/10のレベルであった。高年齢グループではこの20年間に373 pg/g から179 pg/g serumに半減した。

水酸化PCBのうち、4-OH-CB187の濃度は1989年で50歳男性で平均値358 pg/g serum（127-799 pg/g serum）であったが、ほかの年代では、123 pg/g serum以下の平均値で推移した。

#### D. 考察

本研究では、少量の血清を用いて、汚染の懸念される化合物群の主成分を対象に、その残留濃度の経年変化および年齢差について検討した。現在のPOPsの汚染状況は20年前と比較して、減少傾向にあるものの年齢の増加とともに残留濃度が顕著に増加する傾向が見られた。中性画分のPOPs曝露データの報告が多い中で、フェノール性画分の分析例はこれまで不足していた。今回得られた endosulfan, PCP, フェノール性難燃剤 (TBP, TBBPA) およびPCB, PBDEの水酸化体に関するデータは、今後、これらの安全性を評価するための基礎資料になると思われる。

課題19. 放射性セシウムの内部被曝の

## 評価

### A. 研究目的

2011年3月11日に東北地方で発生した地震と津波によって福島第一原子力発電所に事故が起こった。事故後の内部被ばく量を評価するために、2011年7月時点で現地にて実態調査を行い、食品摂取および大気吸入を通じたセシウム134およびセシウム137の成人住民への曝露に焦点をあてて検討を行った。

### B. 方法

1日量の食事セット、野菜類を地域の商店で購入し、また、水道水、大気粉じん試料を検査した。調査地点は原子力発電所の周辺の市町村である。

核種測定にはゲルマニウム検出器を用いた。摂取量からICRPの成人での実効線量係数を用いて預託実効線量を計算した。

### C. 結果

1日量の食事試料中にセシウム134またはセシウム137が検出された件数は、福島県の試料では55件中36件であったのに比べ、京都府の試料では19件中1件のみであった。預託実効線量は、京都府の最高線量が年間5.3  $\mu$ Svであるのに比べ、福島県では中央値年間3.0  $\mu$ Sv、範囲は検出限界以下（年間1.2  $\mu$ Sv以下）から最高年間83.1  $\mu$ Svであった。福島県産の野菜の試料に関しては、シイタケ (*Lentinula edode*) が暫定基準値の60%に達する比較的高い放射能を含んでいたが、それ以外には100Bq/kgを超える試料はなかった。大気粉じん試料中、全てのセシウム134とセシウム137を呼吸性画分として、最も高い預託実効線量は浪江町で回収された試料の年間76.9  $\mu$ Svであった。

#### D. 考察

住民が日常摂取する食事からの放射エネルギーは、規制値よりもはるかに低い値だった。一方で、現在では様々な食材が世界中から輸入されており、一部は汚染外地域からも流入されていることから、希釈効果が期待される。

今後、より正確な被ばく推定値を基にした定量的なリスク評価が行われる必要がある。

### 3. 系統的持続的な試料の収集

#### 課題20. アジア地域の試料の整備

##### A. 研究目的

食品の輸入の増加により、国内のモニタリングのみでは十分に曝露の評価、予測ができなくなることが予想される。そのためにも近隣諸国での試料を得て、各国での食品、母乳を介した化学物質曝露の現状、変遷について情報を得ることが望まれる。

##### B. 研究方法

京都大学大学院医学研究科の「医の倫理委員会」より、「POPsのリスク評価に向けてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンク創設に関する研究」の承認を得て、本研究は実施された。

試料バンクに収集されてきた東アジアの地域について、追跡調査を実施した。成人女性を対象に母乳、食事の各試料を収集し、ヒト生体試料バンクに収納・登録した。

東北文教大学より血液試料を京都大学生体試料バンクへ受け入れた。また近年、中国での食品偽装などによりどのような物質に対処すべきかを検討するため、瀋陽市で油脂試料を収集

した。

中国で、スーパーマーケット、小売店、市場において複数銘柄の油脂試料を購入した。

##### C. 結果

平成21年度には新規に中国、韓国、ベトナムの各地から試料の提供を受けるため、海外協力機関と連携して試料収集を開始し、京都大学生体試料バンクへ母乳138検体、陰膳食事175検体、血液195検体を収納、登録した。平成22年度から23年度にかけて他機関から試料を京都大学生体試料バンクへ受け入れ、血液1430検体を収納、登録した。また食品衛生で問題となっていた中国の油脂、乳製品試料115検体を収集した。

##### D. 考察

中国、韓国での血液、食事の各検体の採取は1990年代に行われたが、現在の状況と比較するための試料が今回得られた。またその中間である2000年の試料が釜山市より得られ、近年の動向を捉えるのに有用であると考えられる。また中国に隣接するベトナムでも調査を行い、今後の経済発展でどのような化学物質が発生するかを捉えていくことが考えられる。児童への曝露についても検討するため血液試料が得た。このように日本での曝露と比較するための基本的試料が得られた。

また中国で脂溶性物質を含むと考えられる個別品目について採取した。

#### 課題21. 国内試料の採取

##### A. 研究目的

POPsのリスク評価に向けたヒト曝露の長期モニタリングのための試料

バンクの創設が2003年に行われた。以降、試料の継続的な収集が続いている。引き続き国内の成人男女を対象に血液、母乳、食事の各試料を収集し、ヒト生体試料バンクに収納・登録した。

## B. 研究方法

京都大学大学院医学研究科の「医の倫理委員会」より、「POPs のリスク評価に向けてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンク創設に関する研究」の承認を得て、本研究は実施された。

血液試料は、これまでの継続性を考慮して、岐阜県高山市、また京都府宇治市にて収集した。母乳試料は、これまでの継続性、また協力機関の状況から、8 地点を選定した。2003 年から2005 年に行った厚生科学研究費補助金化学物質リスク研究事業で対象地域となった宮城県仙台市、東京都、岐阜県高山市、京都府京都市、兵庫県宝塚市を選定した。さらに本研究事業では広く国内各所での曝露の状況を評価するため、富山県富山市、岡山県岡山市、長崎県佐世保市を新規に選定した。食事検体は成人男女が市場、小売店を利用して一日3食の食事献立とする統一的方法を用い、採取法は買い取り方式でおこなったほか、陰膳法もあわせて実施した。採集地域は京都に加えて、北海道、沖縄と対称的になるように選定した。京都においては、これまでに1990年代から2010年にかけて血清試料、食餌試料および母乳試料がバンキングされており、また富山、石川では1980年代、1990年代の調査でも選定されていることから曝露の変遷を捉えることを目的としている。岐阜においては、これまでに2003年から2008年にかけて岐阜県北部の高山市で血清試料、食餌試料および母乳

試料がバンキングされている。以上の点から採取対象地域とした。

福島県、ほか全国で陰膳法で1日食の試料を収集した。

## C. 研究結果

岐阜において血清、全血試料各122検体を収集した。京都において血清、全血試料各191検体を収集した。

国内8地域において母乳試料1234検体を収集した。

沖縄県54検体、北海道50検体、京都府30検体、岐阜県、富山県、石川県各10件の合計30食日分の検体、福島県55食日分の検体を試料バンクに収納、登録した。

陰膳法では京都府で19日食分、福島県および周辺地域で54食日分の検体を試料バンクに収納、登録した。福島県の野菜52件、牛乳24件を収納、登録した。

## D. 考察

国内での血液、母乳、食事の各検体の採取は2003年度の試料バンク創設からほぼ同一方法で行われた。2009年度から2011年度の試料収集では母乳試料を用いた生物モニタリングのため、これまでより対象地域を増やして行った。協力機関への依頼、参加が得られ、当初の目標通りに収集がなされた。おおむね参加者の背景は地域間で均質なものとなった。

血液試料は母乳試料からのデータを保管する目的で採取された。岐阜県、京都府でそれぞれ男女を含み、一定の年齢層を対象に提供を依頼し、当初の予定の通り収集できた。

食事試料は市場、小売店を複数選んで、偏りが少なくなるように努めた。過去の採取地点に合わせて今回実施したことで、過去の曝露との比較が可

能となり、有益な情報をもたらすことが期待される。また原子力発電所事故の影響を今後、評価するための試料を収集した。

以上のように検体の収集に当たってはこれまで生体試料バンクに収集された試料を考え、それに相応する機関、個人に協力をお願いしたことで、収集された血液、母乳、食事の各試料のほとんどが目標通りに実施できたことが確かめられた。また、倫理面にも十分に対応を施した検体収集を進めていただくことができた。

#### 4. モニタリングデータを用いたモデリング

課題22. Environmental ecological modelingを用いた食事中鉛に対するヒト曝露評価

##### A. 研究目的

大陸からの越境汚染が生じている物質として鉛が知られている。我々は、越境汚染のモデル化に成功した。このモデルの妥当性をさらに検証する目的で、ベトナムにおける大気中鉛、ヒトにおける血中鉛濃度を予測し実測値と比較し検討した。

##### B. 方法

鉛のsimulationにおいては、一日摂取量および血中濃度の測定値については京都大学生体試料バンクの試料を用いた。既に報告した我々が開発した Environmental Ecological Modeling (EEM) を用いた。このモデルは、大気輸送モデルと生理学的薬物動態モデルの2つのモジュールを有している。

##### C. 結果と考察

ベトナムのハノイに在住する小児の血中鉛の計算値はよく実測値に一致した。このことより我々のEEMの妥当性は高い。

ついでEEMの大気輸送モジュールを用いて、汚染源が中国にある場合、我が国の工場地帯にある場合の2つをsimulationし、種々の気象条件での濃度の変動をみた。これら2つのケースにおいて濃度変化を支配する気象条件が大きく異なることが示された。国内の汚染源が卓越する場合はローカルな風の状態が強く影響し、国外の汚染源が卓越する場合は広域スケールにおける風の場の影響が強い。今後の大気中濃度のモニタリングの結果と比較することにより、汚染源を特定するうえで重要な手掛かりとなるものである。

課題23. 大気輸送モデルを用いた短鎖塩素化パラフィン汚染源の推定

##### A. 研究目的

経済統計などを基に推定した、日本、韓国、中国におけるSCCPsの大気への排出の強度と分布を大気輸送モデルに入力して大気中濃度を計算した。さらに、関西地方4地点における大気モニタリングを行い、大気中濃度の実測値とシミュレーションによる計算値を比較することにより、SCCPsの排出源に関する検討を行った。

##### B. 方法

大気輸送シミュレーションには気象場の予報と大気中物質濃度計算を同時に行うWRF/Chem (Grell et al., 2005)を用いた。気象場の初期値および境界値は気象庁のJRA-25再解析デ

ータを用いている。2011年1月から3月にかけて、京都市左京区、京都市伏見区、兵庫県尼崎市、大阪府柏原市の4地点において、大気中の24時間サンプリングをそれぞれ一週間程度行った。また、2008年において中国北京市（10月）および韓国釜山市（12月）においても同様のサンプリングを行っており、それによる大気中濃度の測定値も比較に用いた。

### C. 結果

日本、韓国、中国からのSCCPs年排出量の推定値はそれぞれ $1.1 \text{ t yr}^{-1}$ 、 $14 \text{ t yr}^{-1}$ 、 $12000 \text{ t yr}^{-1}$ となった。中国でのSCCPs排出の分布を反映し、北京、天津から上海、福州にかけて、 $50 \text{ ng m}^{-3}$ を超える高濃度の領域が広がっている。日本での大気中濃度は中国よりおよそ1桁小さく、日本全体が1から $5 \text{ ng m}^{-3}$ の領域に含まれている。

大気測定の結果、関西4地点では気象条件が異なるために、日々変動により $5 \text{ ng m}^{-3}$ を大きく超える日も見られるが、概ね $3 \text{ ng m}^{-3}$ 前後で推移している。釜山での濃度は関西より若干高く、幾何平均値が $5.51 \text{ ng m}^{-3}$ となった。

これに対して北京での大気中濃度は関西、釜山での値よりおよそ2桁大きい。観測を行った4日間を通して $100 \text{ ng m}^{-3}$ を上回っており、幾何平均値は $227 \text{ ng m}^{-3}$ であった。

モデルによる大気中SCCPs濃度の日平均値と測定値との比較を行った。関西、釜山、北京ともに濃度の大きさは概ね一致しており、また関西4地点の濃度において明確な差が見られないという特徴も再現できている。

### D. 考察

大気を通じて中国から日本へ流入

するSCCPsの影響が非常に強いことを示唆している。本研究の結果によれば、我々が呼吸により体内に吸い込んでいるSCCPsのほとんどすべてが中国から流入していることになる。近年、中国におけるCPs生産量の激増を受けて、中国における土壌や下水中のSCCPs濃度測定は行われているが、アジアにおける大気中濃度の測定例は皆無と言ってよい。本研究による大気中濃度測定データは極めて貴重な知見を与えるものではあるが、汚染源についての結論を導くにはあまりに乏しい。今後も日本、中国、韓国において、大気中濃度測定を継続していく必要がある。

## 5. 国際協力とリスクコミュニケーション

### 課題24. 食の安全のための国際協力とリスクコミュニケーション

#### A. 研究目的

「生体試料バンクを有効活用した食の安全と安心の基盤形成」ではモニタリング手法の開発、汚染物質調査、データベース構築、系統的試料の収集とならび、国際協力とリスクコミュニケーションは重要な課題の一つである。

「食の安全」をテーマにした市民シンポジウムや、我が国と中韓越の専門家の情報交換の会を開催することにより、市民および専門家間の情報の共有化の促進をはかる。特に4カ国の食品産業の動向に関する専門家間の情報交換は、汚染防止には有効と考えられる。

#### B. 研究方法

市民参加の国際協力とリスクコミュニケーションに関わるシンポジウムを開催し、

有識者と一般市民、専門家が交流し意志の疎通を図った。そのシンポジウムでの成果を紹介する。日中韓の専門家と情報交換の会議を開催するため、日本側からは、分析を行う原口・高菅が、韓国からはこの分野の専門家であるソウル保健環境研究院Yang Hye-ran博士、北京大学公衆衛生院王培玉教授、張玉梅准教授の参加を依頼した。日本の食品衛生行政の立場から、小泉直子食品安全委員長、石塚正敏前食品安全部長の参加を依頼した。また医療専門家、消費者団体の立場から、上原茂樹東北公済病院産婦人科部長、竹中勝信高山赤十字病院部長、京都府助産師会永田理恵氏、原強コンシューマーズ京都理事長の参加を依頼した。会議は一般公開とし、また実務を担当する全国の衛生研究所に呼びかけた。

中国での短鎖塩素化パラフィンの歴史的な増加、油脂類の汚染、さらに日本でも輸入された油脂に含まれることを明らかにしている。また大気を通じた越境汚染の問題も明らかになっている。

そこで、専門家である北京大学公衆衛生院王培玉教授への情報提供、情報交換を行った。

韓国での環境衛生専門家のフォーラム International Forum for Environment Health Policy and Science(2011年11月25日 Seoul National University)で越境汚染への対策と国際協力のあり方について議論を行った。国内の母乳哺育推進団体へこれまでの成果を報告するとともに、育児に影響を与えないようなリスクコミュニケーションのあり方を検討した。またメディアを通じた注意喚起を行った。

### C. 結果と考察

多くの市民は、環境汚染の生じる食の汚染にたいして関心は高い。中国の専門家との意見交流で、食品産業に

おいて小事業が多く、法令順守の気風が浸透していない点が指摘された。

輸入食品の問題は日中韓で大きな問題として捉えられている。輸出国としても品質への信頼が重要である。各国の情報交換により対象となる化学物質、農薬を明確にしていくことが求められた。特に越境汚染の問題では相手国の情報を正しく知る必要があり、緊密な連携が不可欠であるという共通理解があった。

フォーラムでの有識者、市民の意見を尊重して、その精神を試料バンク運営に反映させたいと考えている。

研究の成果について報道各社を通じて公開した。

## 総合研究報告書

### D. 結論

本研究の目的である食事中試料の汚染化学物質の分析手法の検討、汚染が懸念される物質への対応、系統的持続的な試料の収集、国際協力について、当初の予定の通りに実施できた。

### E. 健康危険情報 なし

### F. 研究発表

#### 1. 論文発表

Desalegn B, Nanayakkara S, Harada KH, Hitomi T, Chandrajith R, Karunaratne U, Abeysekera T, Koizumi A. Mycotoxin detection in urine samples from patients with chronic kidney disease of uncertain etiology in Sri Lanka. Bull Environ Contam Toxicol 2011;87:6-10.

- Desalegn B, Takasuga T, Harada KH, Hitomi T, Fujii Y, Yang HR, Wang P, Senevirathna S, Koizumi A. Historical trends in human dietary intakes of endosulfan and toxaphene in China, Korea and Japan. *Chemosphere* 2011;83:1398-405.
- Fujii Y, Haraguchi K, Harada KH, Hitomi T, Inoue K, Itoh Y, Watanabe T, Takenaka K, Uehara S, Yang HR, Kim MY, Moon CS, Kim HS, Wang P, Liu A, Hung NN, Koizumi A. Detection of dicofol and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. *Chemosphere* 2011;82:25-31.
- Fujii Y, Ito Y, Harada KH, Hitomi T, Koizumi A, Haraguchi K. Regional variation and possible sources of brominated contaminants in breast milk from Japan. *Environ Pollut* 2012;162:269-74.
- Fujii Y, Yan J, Harada KH, Hitomi T, Yang H, Wang P, Koizumi A. Levels and profiles of long-chain perfluorinated carboxylic acids in human breast milk and infant formulas in East Asia. *Chemosphere* 2012;86:315-21.
- Harada KH, Hitomi T, Niisoe T, Takanaka K, Kamiyama S, Watanabe T, Moon CS, Yang HR, Hung NN, Koizumi A. Odd-numbered perfluorocarboxylates predominate over perfluorooctanoic acid in serum samples from Japan, Korea and Vietnam. *Environ Int* 2011;37:1183-9.
- Harada KH, Takasuga T, Hitomi T, Wang P, Matsukami H, Koizumi A. Dietary exposure to short-chain chlorinated paraffins has increased in Beijing, China. *Environ Sci Technol* 2011;45:7019-27.
- Haraguchi K, Kato Y, Ohta C, Koga N, Endo T. Marine sponge: a potential source for methoxylated polybrominated diphenyl ethers in the Asia-Pacific food web. *J Agric Food Chem*, 2011, 59:13102-9.
- Koizumi A, Harada KH, Niisoe T, Adachi A, Fujii Y, Hitomi T, Kobayashi H, Wada Y, Watanabe T, Ishikawa H. Preliminary assessment of ecological exposure of adult residents in Fukushima Prefecture to radioactive cesium through ingestion and inhalation. *Environ Health Prev Med* 2012.
- Kyungho Choi, Domyung Paek, Tangchun Wu, Chang-Chuan Chan, Rattapon Onchang, Chantana Padungtod, Akio Koizumi. Asian forum on environmental health policy: challenges and perspectives of environmental health problems in the region in the next 30 years. *Environ Health Prev Med*, 17(2): 170-172, Feb 2012 doi: 10.1007/s12199-012-0269-7
- Liu W, Chen S, Harada KH, Koizumi A. Analysis of perfluoroalkyl carboxylates in vacuum cleaner dust samples in Japan. *Chemosphere* 2011;85:1734-41.
- Niisoe T, Harada KH, Hitomi T, Watanabe T, Hung NN, Ishikawa H, Wang Z, Koizumi A. Environmental ecological modeling of human blood lead levels in East Asia. *Environ Sci*

- Technol 2011;45:2856-62.
- Era S, Harada KH, Toyoshima M, Inoue K, Minata M, Saito N, Takigawa T, Shiota K, Koizumi A. Cleft palate caused by perfluorooctane sulfonate is caused mainly by extrinsic factors. *Toxicology* 2009;256:42-7.
- Harada KH, Koizumi A. Environmental and biological monitoring of persistent fluorinated compounds in Japan and their toxicities. *Environ Health Prev Med* 2009;14:7-19.
- Harada KH, Yang HR, Moon CS, Hung NN, Hitomi T, Inoue K, Niisoe T, Watanabe T, Kamiyama S, Takenaka K, Kim MY, Watanabe K, Takasuga T, Koizumi A. Levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in female serum samples from Japan in 2008, Korea in 1994-2008 and Vietnam in 2007-2008. *Chemosphere* 2010;79:314-9.
- Haraguchi K, Koizumi A, Inoue K, Harada KH, Hitomi T, Minata M, Tanabe M, Kato Y, Nishimura E, Yamamoto Y, Watanabe T, Takenaka K, Uehara S, Yang HR, Kim MY, Moon CS, Kim HS, Wang P, Liu A, Hung NN. Levels and regional trends of persistent organochlorines and polybrominated diphenyl ethers in Asian breast milk demonstrate POPs signatures unique to individual countries. *Environ Int* 2009;35:1072-9.
- Huang L, Toyoshima M, Asakawa A, Inoue K, Harada K, Kinoshita T, Chen S, Koizumi A. Levels of N-acylethanolamines in O,O,S-trimethylphosphorothioate (OOS-TMP)-treated C57BL/6J mice and potential anti-obesity, anti-diabetic effects of OOS-TMP in hyperphagia and hyperglycemia mouse models. *Pharmacol Biochem Behav* 2009;92:1-5.
- Karrman A, Harada KH, Inoue K, Takasuga T, Ohi E, Koizumi A. Relationship between dietary exposure and serum perfluorochemical (PFC) levels--a case study. *Environ Int* 2009;35:712-7.
- Koizumi A, Azechi M, Shirasawa K, Saito N, Saito K, Shigehara N, Sakaue K, Shimizu Y, Baba H, Yasutake A, Harada K, Yoshinaga T, Ide-Ektessabi A. Reconstruction of human exposure to heavy metals using synchrotron radiation microbeams in prehistoric and modern humans. *Environmental Health and Preventive Medicine* 2009;14:52-9.
- Koizumi A, Harada K, Inoue K, Hitomi T, Yang H-R, Moon C-S, Wang P, Hung N, Watanabe T, Shimbo S, Ikeda M. Past, present, and future of environmental specimen banks. *Environmental Health and Preventive Medicine* 2009;14:307-18.
- Koizumi A, Harada KH, Eslami B, Fujimine Y, Hachiya N, Hirose I, Inoue K, Inoue S, Koda S, Kusaka Y, Murata K, Omae K, Saito N, Shimbo S, Takenaka K, Takeshita T, Todoriki H, Wada Y, Watanabe T, Ikeda M. Paradoxical increases in serum levels of highly chlorinated PCBs in aged women in clear contrast to robust decreases in dietary intakes from 1980 to 2003 in

- Japan. Environ Health Prev Med 2009;14:235-46.
- Mahmoud MA, Karrman A, Oono S, Harada KH, Koizumi A. Polyfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan. Chemosphere 2009;74:467-72.
- Minata M, Harada KH, Karrman A, Hitomi T, Hirose M, Murata M, Gonzalez FJ, Koizumi A. Role of Peroxisome Proliferator-activated Receptor-alpha in Hepatobiliary Injury Induced by Ammonium Perfluorooctanoate in Mouse Liver. Ind Health 2010;48:96-107.
- Nakagawa H, Terada T, Harada KH, Inoue K, Inui K, Koizumi A. Human organic anion transporter hOAT4 is a transporter of perfluorooctanoic acid. Basic Clin Pharmacol Toxicol 2009; 105: 136-8.
- Niisoe T, Harada KH, Ishikawa H, Koizumi A. Long-Term Simulation of Human Exposure to Atmospheric Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanoate (PFO) in the Osaka Urban Area, Japan. Environ Sci Technol 2010;44:7852-7.
- Niisoe T, Nakamura E, Harada K, Ishikawa H, Hitomi T, Watanabe T, Wang Z, Koizumi A. A global transport model of lead in the atmosphere. Atmos Environ 2010;44:1806-14.
- Endo T, Hotta Y, Hisamichi Y, Kimura O, Sato R, Haraguchi K, Funahashi N, Baker CS. Stable isotope ratios and mercury levels in red meat products from baleen whales sold in Japanese markets. Ecotoxicology and Environmental Safety 2012;79:35-41.
- Hayasaki M, Yamamoto MK, Higuchi A, Shimizu A, Mori I, Nishikawa M, Takasuga T. Asian Dust Transport to Kanto by Flow around Japan's Central Mountains. SOLA 2011;7A:32-5.
- Hisamichi Y, Haraguchi K, Endo T. Levels of mercury and organohalogen compounds in Pacific bluefin tuna (*Thunnus orientalis*) cultured in different regions of Japan. Arch Environ Contam Toxicol 2012;62:296-305.
- Kato Y, Onishi M, Haraguchi K, Ikushiro S, Ohta C, Koga N, Endo T, Yamada S, Degawa M. A possible mechanism for 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl-mediated decrease in serum thyroxine level in mice. Toxicology and Applied Pharmacology 2011;254:48-55.
- Kimura O, Kotaki Y, Hamaue N, Haraguchi K, Endo T. Transcellular transport of domoic acid across intestinal Caco-2 cell monolayers. Food Chem Toxicol 2011;49:2167-71.
- Koga N, Ohta C, Kato Y, Haraguchi K, Endo T, Ogawa K, Ohta H, Yano M. In vitro metabolism of nobiletin, a polymethoxy-flavonoid, by human liver microsomes and cytochrome P450. Xenobiotica 2011;41:927-33.
- Mori I, Nishikawa M, Shimizu A, Hayasaki M, Takasuga T. Solubility of Iron in the Aerosol Collected during Kosa (Asian Dust) Events in Japan. SOLA 2011;7A:5-8.
- Romero MLJ, Kotaki Y, Lundholm N, Thoha H, Ogawa H, Relox JR, Terada R, Takeda S, Takata Y,

- Haraguchi K, Endo T, Lim P-T, Kodama M, Fukuyo Y. Unique amnesic shellfish toxin composition found in the South East Asian diatom *Nitzschia navis-varingica*. *Harmful Algae* 2011;10:456-62.
- Endo T, Haraguchi K. High mercury levels in hair samples from residents of Taiji, a Japanese whaling town. *Mar Pollut Bull* 2010;60:743-7.
- Endo T, Hisamichi Y, Kimura O, Haraguchi K, Lavery S, Dalebout ML, Funahashi N, Baker CS. Stable Isotope Ratios of Carbon and Nitrogen and Mercury Concentrations in 13 Toothed Whale Species Taken from the Western Pacific Ocean off Japan. *Environmental Science & Technol.* 2010;44:2675-81.
- Endo T, Hisamichi Y, Kimura O, Kotaki Y, Kato Y, Ohta C, Koga N, Haraguchi K. Contamination levels of mercury in the muscle of female and male spiny dogfishes (*Squalus acanthias*) caught off the coast of Japan. *Chemosphere* 2009;77:1333-7.
- Haraguchi K, Kotaki Y, Relox JR, Romero MLJ, Terada R. Monitoring of Naturally Produced Brominated Phenoxyphenols and Phenoxyanisoles in Aquatic Plants from the Philippines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry J. Agric. Food Chem.* 2010;58:12385-91.
- Hashimoto S, Honda M, Takasuga T, Ubukata M, Tanaka K, Tanabe K, Shibata Y. Measurement of Hydroxy PCB by a Comprehensive Multi Dimensional Gas Chromatograph-time-of-flight Mass Spectrometer. *Journal of environmental chemistry* 2010;20:161-72.
- Hattori Y, Hashimoto S, Yamashita M, Takasuga T, Ito H. Study on Estimation of PCB Concentrations in Indoor Air by a Passive Sampler using Yarns as Trapping Materials. *Journal of environmental chemistry* 2010;20:35-44.
- Hisamichi Y, Haraguchi K, Endo T. Levels of mercury and organochlorine compounds and stable isotope ratios in three tuna species taken from different regions of Japan. *Environ Sci Technol* 2010;44:5971-8.
- Kato Y, Haraguchi K, Ito Y, Fujii A, Yamazaki T, Endo T, Koga N, Yamada S, Degawa M. Polychlorinated biphenyl-mediated decrease in serum thyroxine level in rodents. *Drug Metab Dispos* 2010;38:697-704.
- Kato Y, Haraguchi K, Kubota M, Seto Y, Ikushiro S-i, Sakaki T, Koga N, Yamada S, Degawa M. 4-Hydroxy-2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphenyl-Mediated Decrease in Serum Thyroxine Level in Mice Occurs through Increase in Accumulation of Thyroxine in the Liver. *Drug Metabolism and Disposition* 2009;37:2095-102.
- Kato Y, Haraguchi K, Kubota M, Seto Y, Okura T, Ikushiro S-i, Koga N, Yamada S, Degawa M. A Possible Mechanism for the Decrease in Serum Thyroxine Level by a 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin

n-Like Polychlorinated Biphenyl Congener, 3,3 婁 イ ,4,4 婁 イ,5-Pentachlorobiphenyl in Mice. Drug Metabolism and Disposition 2010;38:150-6.

Kato Y, Okada S, Atobe K, Endo T, Matsubara F, Oguma T, Haraguchi K. Simultaneous determination by APCI-LC/MS/MS of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers found in marine biota. Anal Chem 2009;81:5942-8.

小泉昭夫、藤井由希子、新添多聞、原田浩二、日中韓における母乳を用いた残留性有機汚染物質のモニタリング、日本母乳哺育学会雑誌 5巻2号:41-52. 2012年4月

新添多聞、原田浩二、小泉昭夫、社会と健康を科学するパブリックヘルス(4):コンピューターシミュレーションによる環境中化学物質のヒト曝露評価法、日本公衆衛生雑誌 58巻3号:209-211. 2011年3月

原田浩二、小泉昭夫、特集・知っておきたい医療と法律 公害防止のための法律、Modern Physician. 30巻10号 1334-1337, 2010

太田千穂、原口浩一、加藤善久、遠藤哲也、古賀信幸、【油症とPCB及びダイオキシン関連化合物に関する研究 報告集 第23集】 2、2'、3、4、4'、5'-六塩素化ビフェニル(CB138)のモルモットにおけるin vivo代謝、福岡医学雑誌 102巻4号 Page167-174(2011.04)

太田千穂、原口浩一、加藤善久、遠藤哲也、古賀信幸、【油症とPCB及びダイオキシン関連化合物に関する研究報告集 第22集】 2,2',5,5'-四塩素化ビフェニル(CB52)のウサギ肝ミクロゾームによる代謝、福岡医学雑誌 (0016-254X)100 巻 5 号

Page200-209(2009.05)

## 2. 学会発表

藤井由希子、原田浩二、新添多聞、小泉昭夫、炭素鎖の異なる有機フッ素カルボン酸における体内動態の相違、第82回 日本衛生学会総会、2012年3月24-26日 京都大学

藤井由希子、原田浩二、新添多聞、足立歩、藤井由希子、人見敏明、小林果、和田安彦、渡辺孝男、石川裕彦、小泉昭夫、福島県産野菜・牛乳の放射性セシウム測定、第82回 日本衛生学会総会、2012年3月24-26日 京都大学

新添多聞、原田浩二、人見敏明、石川裕彦、小泉昭夫、日本および中国の大気中短鎖塩素化パラフィンの数値シミュレーション、第82回 日本衛生学会総会、2012年3月24-26日 京都大学

新添多聞、原田浩二、藤井由希子、足立歩、人見敏明、石川裕彦、小泉昭夫、福島県下の避難区域での森林天蓋による<sup>137</sup>Cs吸着量の推定、第82回 日本衛生学会総会、2012年3月24-26日 京都大学

足立歩、藤井由希子、人見敏明、小林果、原田浩二、小泉昭夫、和田安彦、渡辺孝男、石川裕彦、福島県成人住民の食事を介した放射性セシウムによる内部被曝の評価、第82回 日本衛生学会総会、2012年3月24-26日 京都大学

足立歩、藤井由希子、人見敏明、小林果、新添多聞、原田浩二、小泉昭夫、福島県の森林の土壌・樹木の汚染状況と樹木中への放射性セシウムの吸収量の検討、第82回 日本衛生学会総会、2012年3月24-26日 京都大学  
新添多聞、原田浩二、藤井由希子、足

- 立歩、人見敏明、石川裕彦、小泉昭夫、避難区域における森林天蓋による<sup>137</sup>Cs吸着の実態調査とシミュレーション, 第82回 日本衛生学会総会, 2012年3月24-26日 京都大学
- 和田安彦、小泉昭夫、原田浩二、新添多聞、足立歩、藤井由希子、人見敏明、小林果、渡辺孝男、石川裕彦、福島県成人住民の、食事・大気由来の放射性セシウムによる内部被曝の評価, 第82回 日本衛生学会総会, 2012年3月24-26日 京都大学
- 原田浩二、高菅卓三、人見敏明、王培玉、小泉昭夫、日中韓の食事試料中の短鎖塩素化パラフィンとその汚染源の探索, 第51回 近畿産業衛生学会 2011年11月5日 奈良県立文化会館
- 小泉昭夫、藤井由希子、原田浩二、有機フッ化カルボン酸化合物(C7~C12)の体内動態, 第51回 近畿産業衛生学会 2011年11月5日 奈良県立文化会館
- 藤井由希子、原田浩二、小泉昭夫、炭素鎖の異なる有機フッ素カルボン酸における体内動態の相違, 第51回 近畿産業衛生学会 2011年11月5日 奈良県立文化会館
- 足立歩、岡本かほり、古川和良、藤井由希子、人見敏明、原田浩二、小泉昭夫、MDR2及びMDR1a/b-KOマウスにおけるPFOA体内動態に関する研究, 第51回 近畿産業衛生学会 2011年11月5日 奈良県立文化会館
- 新添多聞、原田浩二、人見敏明、石川裕彦、小泉昭夫、大気中短鎖塩素化パラフィンの数値シミュレーション, 第51回 近畿産業衛生学会 2011年11月5日 奈良県立文化会館
- 小泉昭夫・Cooperative ways to solve transboundary environmental problems in Asian, International Forum for Environment Health Policy and Science, 2011年11月25日 Seoul National University
- 小泉昭夫、環境汚染物質のモニタリングと今後の課題—母乳の安心・安全—, 第26回 日本母乳哺育学会・学術集会, 2011年10月8-9日 日本赤十字社医療センター
- 原田浩二、劉万洋、陳聖英、小泉昭夫・クリーナーダスト中ペルフルオロアルキルカルボン酸(PFCAs)の分析, 第20回 日本環境化学会討論会 2011年7月16-17日 熊本県立大学
- 原田浩二、高菅卓三、藤井由希子、人見敏明、渡辺孝男、王培玉、小泉昭夫、日中韓の食事試料中の短鎖塩素化パラフィン, 第81回 日本衛生学会総会, 2011年3月25-28日 昭和大学
- 藤井由希子、巖俊霞、原田浩二、Yang Hyeran、王培玉、人見敏明、小泉昭夫、日中韓の母乳中の長鎖有機フッ素化合物(Long chain PFCs)分析, 第81回 日本衛生学会総会, 2011年3月25-28日 昭和大学
- Biruck Desalegn、高菅卓三、原田浩二、人見敏明、藤井由希子、Yang Hyeran、王培玉、Senevirathna Lalantha、小泉昭夫、日中韓における食事試料中のエンドスルファンおよびトキサフェンの経年変化, 第81回 日本衛生学会総会, 2011年3月25-28日 昭和大学
- 岩沢こころ、人見敏明、小林果、原田浩二、小泉昭夫、鉛中毒による神経障害とCajal body 形成及びsnoRNPsの関連性, 第81回 日本衛生学会総会, 2011年3月25-28日 昭和大学
- 岡本かほり、原田浩二、古川和良、皆田睦子、穂友絹美代、小林果、人見敏明、小泉昭夫、ペルフルオロオクタン酸の腎排出トランスポーターの探索, 第81回 日本衛生学会総会, 2011年3月25-28日 昭和大学

新添多聞、原田浩二、人見敏明、渡辺孝男、Nguyen Ngoc Hung、石川裕彦、小泉昭夫、ベトナムハノイ市における小児血中鉛のシミュレーションとリスク評価、第81回 日本衛生学会総会、2011年3月25-28日 昭和大学

陳 聖英、原田浩二、小泉昭夫、ハウスダスト中ペルフルオロアルキルカルボン酸(PFCAs)の分析と関連要因の検討、第81回 日本衛生学会総会、2011年3月25-28日 昭和大学

小泉昭夫、グローバルな社会医学を目指して、第81回 日本衛生学会総会、2011年3月25-28日 昭和大学

岡本かほり、原田浩二、古川和良、皆田睦子、穂友絹美代、小林果、人見敏明、小泉昭夫、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)尿中排出に対するマウス腎臓中多剤排出トランスポーター ABCB1A/Bの役割検討、第10回 分子予防環境医学研究会 2011年1月21-22日 京都府立医科大学

Takasuga T, Nouda C, Matsukami H, Takemori H, Harada K, Fujii Y, Hitomi T, Watanabe T, Yang HR, Moon CS, Wang P and Koizumi A, POPs IN DIETARY SAMPLES FROM CHINA, KOREA AND JAPAN-TRENDS OF LEGACY & NEW POPs COMPARED TO POPs CANDIDATES, DIOXIN2010 - the 30th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs) 2010年9月12-17日 Texas

伊藤美子、原口浩一、原田浩二、井上佳代子、人見敏明、竹中勝信、加美山茂利、渡辺孝男、小泉昭夫、日本人血清中の hydroxy- および methoxy-PBDEs, フォーラム 2010 : 衛生薬学・環境トキシコロジー

—2010年9月9-10日 星薬科大学

原田浩二、Moon Chan-Seok、Yang Hye-Ran、人見敏明、井上佳代子、新添多聞、渡辺孝男、加美山茂利、竹中勝信、渡邊清彦、高菅卓三、小泉昭夫、日本、韓国、ベトナムの成人女性における血中有機フッ素化合物の評価、第19回 日本環境化学会討論会2010年6月9-11日 中部大学

小泉昭夫、大気輸送モデリングとPBPKの融合：モニタリングから予測へ、第83回 日本産業衛生学会2010年5月26-28日 福井県国際交流会館

原田浩二、Moon Chan-Seok、Yang Hye-Ran、人見敏明、井上佳代子、新添多聞、渡辺孝男、加美山茂利、竹中勝信、小泉昭夫、東アジアにおける血中有機フッ素化合物の変遷、第80回 日本衛生学会総会2010年5月9-11日 仙台国際センター

藤井由希子、王 培玉、Moon Chan-Seok、人見敏明、高菅卓三、原田浩二、渡辺孝男、小泉昭夫、日中韓の食事試料中の残留性有機汚染物質 (POPs) の濃度の特徴的分布、第80回 日本衛生学会総会2010年5月9-11日 仙台国際センター

古川和良、皆田睦子、岡本かほり、穂友絹美代、原田浩二、小泉昭夫、ペルフルオロオクタン酸の体内動態におけるリン脂質輸送分子Mdr2の役割の検討、第80回 日本衛生学会総会2010年5月9-11日 仙台国際センター

Hye-Ran Yang、原田浩二、人見敏明、渡辺孝男、Moon Chan-Seok、板井一好、小泉昭夫、Blood Level and Dietary Intake of Metals in Asian countries, 第80回 日本衛生学会

総会2010年5月9-11日 仙台国際センター

新添多聞、原田浩二、人見敏明、石川裕彦、渡辺孝男、小泉昭夫、関西における大気中PFOAの長期シミュレーション、第80回 日本衛生学会総会2010年5月9-11日 仙台国際センター

陳 聖英、藤井由希子、原田浩二、人見敏明、小泉昭夫、ハウスダスト中ペルフルオロオクタン酸の分析と関連要因の予備的検討、第80回 日本衛生学会総会2010年5月9-11日 仙台国際センター

原田浩二、残留性有機フッ素化合物のバイオモニタリング・曝露・体内動態・健康影響、日本内分泌攪乱化学物質学会 第12回研究発表会 2009年12月7-8日 東京大学山上会館

新添多聞、原田浩二、人見敏明、石川裕彦、小泉昭夫、大気中PFOAの数値シミュレーション、第49回 近畿産業衛生学会 2009年11月14日 兵庫県医師会館

原田浩二、Moon Chan-Seok、Yang Hye-Ran、人見敏明、井上佳代子、新添多聞、渡辺孝男、加美山茂利、竹中勝信、小泉昭夫、東アジアにおける血中有機フッ素化合物の変遷、日本産業衛生学会 第37回有機溶剤中毒研究会・第42回生物学的モニタリング・バイオマーカー研究会、2009年10月17日

藤井由希子、原口浩一、井上佳代子、原田浩二、人見敏明、Moon Chan-Seok、Yang Hye-Ran、渡辺孝男、竹中勝信、上原茂樹、小泉昭夫、日中韓越の母乳試料中残留性有機塩素化合物と臭素系難燃剤濃度の特徴的分布、日本産業衛生学会 第37回有機溶剤中毒研究会・第42回生物学的モニタリング・バイオ

マーカー研究会、2009年10月17日  
廣野留都、武蔵正明、中下留美子、鈴木彌生子、伊永隆史、原田浩二、小泉昭夫、炭素・窒素安定同位体比分析によるヒト血清中アミノ酸と食料源の関係評価、2009年度 日本地球化学会年会、2009年9月15-17日  
原田浩二、高橋慧、桜町惟、古川和良、大野佐代子、小泉昭夫、受動捕集法による室内空气中フルオロテロマー類の分析とヒト曝露の推定、第18回 日本環境化学会討論会、2009年6月9-11日

高菅卓三、松神秀徳、嶽盛公昭、GC-HRTOFMS による環境試料の高感度・高精度スクリーニング分析の有用性評価、第18回 日本環境化学会討論会、2009年6月9-11日

Takumi Takasuga, Hiroaki Takemori, Hidenori Matsukami, Tsuyoshi Inoue, EVALUATION OF GC-HR-TOFMS TECHNIQUES APPLIED FOR ENVIRONMENTAL ANALYSIS, DIOXIN2009 - the 29th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and Persistent Organic Pollutants (POPs)2009年9月2-7日

加藤善久、岡田将平、跡部一孝、松原大、遠藤哲也、尾熊隆嘉、原口浩一、APCI-LC/MS/MSによる臭素系汚染物質 ,polybrominated diphenyl ethers(PBDEs)、methoxy PBDEs、hydroxy(OH-)PBDEsの同時定量法の確立 サメ肝臓よりOH-PBDEsを検出、The Journal of Toxicological Sciences 34巻Suppl. PageS146(2009.06)

加藤善久、原口浩一、久保田万紀子、古賀信幸、山田静雄、出川雅邦、

- 4-OH-2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphenylによる血中甲状腺ホルモン濃度の低下作用機構の解明, *The Journal of Toxicological Sciences* 34巻Suppl. PageS104(2009.06)
- 太田千穂, 原口浩一, 加藤善久, 遠藤哲也, 古賀信幸, PCB149のラット肝によるin vitro代謝 CYP3A酵素の関与, 日本薬学会年会要旨集131年会3号 Page237(2011.03)
- 松原大, 山尾英輝, 市村祐一郎, 永里華蓮, 江藤静華, 原口浩一, 母乳からのHTLV-1のスクリーニング, 日本薬学会年会要旨集 131年会3号 Page217(2011.03)
- 太田千穂, 杏岡樹子, 加藤善久, 原口浩一, 遠藤哲也, 太田英明, 古賀信幸, 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavoneのラットにおけるin vivo代謝, 日本栄養・食糧学会大会講演要旨集 65回 Page136(2011.04)
- 太田千穂, 原口浩一, 加藤善久, 遠藤哲也, 古賀信幸, 2,2',3,4,4',5'-六塩素化ビフェニル(PCB138)のモルモットにおけるin vivo代謝, 日本薬学会年会要旨集 130年会3号 Page247(2010.03)
- 木村治, 小瀧裕一, 浜上尚也, 原口浩一, 遠藤哲也, Caco-2細胞における記憶喪失性貝毒ドウモイ酸の吸収機構, 日本薬学会年会要旨集 130年会3号 Page244(2010.03)
- 松原大, 加藤善久, 遠藤哲也, 太田千穂, 古賀信幸, 原口浩一, 海綿由来フェノール性臭素化合物の細菌増殖抑制効果, 日本薬学会年会要旨集 130年会3号 Page195(2010.03)
- 太田千穂, 杏岡樹子, 加藤善久, 原口浩一, 遠藤哲也, 太田英明, 古賀信幸, 3,5,6,7,8,3',4'-Heptamethoxyflavoneのヒト肝ミクロゾームによる代謝, 日本栄養・食糧学会大会講演要旨集 64回 Page235(2010.05)
- 久田文, 吉永淳, 下平和久, 岡井崇, 渡邊清彦, 嶽盛公昭, 高菅卓三, 野田由美子, 白川美也子, 加藤進昌, 妊婦の血中OH-PCBs濃度と出生児の甲状腺ホルモン濃度との関係, 日本衛生学雑誌 67巻2号 Page303(2012.02)
- 久田文, 吉永淳, 下平和久, 岡井崇, 渡邊清彦, 山下道子, 高菅卓三, 野田由美子, 加藤進昌, 妊娠女性の甲状腺機能と化学物質曝露に関する疫学調査, 環境ホルモン学会研究発表会要旨集12回 Page178(2009.12)
- 松神秀徳, 嶽盛公昭, 高菅卓三, GC-HRTOFMSによる母乳中の有機ハロゲン化合物の検索, 環境ホルモン学会研究発表会要旨集12回 Page88(2009.12)

### 3. 報道発表

- 2011年 11月15日 朝日新聞(11月15日 5面)「内部被曝は限度以下 福島原発周辺京大などが推計」、京都新聞(11月15日 30面)、日本経済新聞(11月15日夕刊 15面)「福島在住成人の内部被曝「気にする水準でない」 京大が調査」および毎日新聞(11月15日 27面)、福島中央テレビ(11月15日)「セシウム摂取量を調査 基準を大きく下回る」
- 2011年7月15日 京都新聞「中国の食用油に発がん疑い物質 京大教授らが調査」
- 2011年7月14日 日本放送協会(京都)「中国の油から工業用成分検出」
- 2010年10月30日 京都新聞(25面)「中韓の食事、汚染物質急増 京大教授ら調査」

#### 4. 著書

原田浩二、小泉昭夫「残留性有機汚染物質」:721-730. 改訂版 分子予防環境医学-生命科学研究の予防・環境医学への統合- 分子予防環境医学研究会 編 2010 Dec, 本の泉社

新添多聞、小泉昭夫「生体試料バンク」:769-774. 改訂版 分子予防環境医学-生命科学研究の予防・環境医学への統合- 分子予防環境医学研究会 編 2010 Dec, 本の泉社

#### G. 知的財産の出願・登録状況(予定を含む)

##### 1. 特許の取得

なし

##### 2. 実用新案登録

なし

##### 3. その他

なし

## 資料 [ I ] 分析法の開発

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）  
総合研究報告書

食事中試料の汚染化学物質のスクリーニング手法の検討

主任研究者 小泉 昭夫 京都大学大学院医学研究科  
分担研究者 高菅 卓三 愛媛大学沿岸環境科学研究センター・島津テクノロジー  
分担研究者 原田浩二 京都大学大学院医学研究科

研究要旨

ガスクロマトグラフ-飛行時間型 (Time Of Flight) 質量分析計 (GC-TOFMS) が簡便に高感度・高分解能で幅広い質量範囲の高速マススペクトル・精密質量測定が可能な利点を生かし、本研究では環境分析分野で応用した。GC-HRTOFMSでは残留性有機汚染物質について数pgでも十分なS/Nが得られ、微量汚染物質の分析が可能であると考えられた。また検索する全質量域のミリマススペクトルの理論値との差は0.3~数mDa以内と良好な精密質量を得られ、質量の近い物質同士を分離できる測定精度であった。微量でもミリマススペクトルから元素組成の推定が可能で、未知物質について高い同定精度の結果が得られた。魚試料について分析を行い、HRMSでの結果と比較し、良好な定量結果を示した。

A. 研究目的

化学物質曝露を捉える上で、既存の情報に基づかず、探索することは、汚染の未然予防に必要である。しかしながら食品、生物試料は多種多量の成分から構成されているため、微量の汚染物質を捉えるためには、高感度、高分解能な分析方法が必要である。

ガスクロマトグラフ-飛行時間型 (Time Of Flight) 質量分析計 (GC-TOFMS) は、最近様々な分野に用いられつつある。TOFMS は全イオンが検出器に到達するため高感度である点や、GC-HRMS と比べより簡便に高感度・高分解能で幅広い質量範囲の高速マススペクトル・精密質量測定が可能な利点を生かし、環境分析分野で応用と、ダイオキシン汚染土壌の数多くの塩素化芳香族炭化水素を推測してき

た(参考文献1-5)。さらに、海棲哺乳類中の有機臭素系化合物の検索などを行ってきた(参考文献6-10)。本研究では環境分析におけるGC-HRTOFMSの高感度・高精度スクリーニング分析の有用性について評価した。

B. 研究方法

GC-HRTOF MS の機種はWaters (Micromass) 社製 GCT Premier で、半値幅分解能7,000、極性の異なる複数のカラムを用いて測定を行い、特にEIとNCI法の併用による有機ハロゲン化合物の検索を中心に行なった(表1)。微量物質の検索には、得られた抽出液の一部を分取してクリーンアップ後測定を行った。試料に含まれる成分の全体像を把握する為に、TICの

他、縦軸に $m/z$ 、横軸に保持時間の2次元Mapを作成し、検出された成分のミリマススペクトルを抽出し、その精密質量から元素組成を計算ソフトにより推定した。一部の成分については標準物質による確認を行った。また、高分解能表示でのExact マスクロマトグラフィーにより、想定物質や類似物質の検索やSIM法との比較を行った。

評価した内容は、ミリマスの測定精度のばらつき、直線性、感度、定量性、一斉スクリーニング分析法の有用性などである。対象は環境試料、野生生物・生体試料とした。

### C. 研究結果

ダイオキシンや主要POPs標準品のマスクロマトグラムでは、数pgでも十分なS/Nで得られ(図1)、また、全質量域のミリマススペクトルの理論値との差は0.3~1mDa以内と良好な精密質量測定精度であった(図2)。大量の成分が同時に溶出する場合には測定は困難となるため、前処理は必要である。また近接イオンがある場合には存在比の大きいイオンの影響でMassがずれて目的イオンのピークが検出されなくなる等の問題があったが、その他は概ね良好で、検量線の変動係数も10%程度以内(4.5~9%)であった。内標準の利用には妨害イオンとしての注意が必要である。

GC-TOFMSでは、実試料でも微量レベルのミリマススペクトルが得られ、元素組成の推定が可能で、未知物質について高い同定精度の結果が得られた。EI及びNCI法を併用し、幅広い範囲の精密質量のマススペクトルを1回または最小限の測定回数で取得して効率化を図り、高感度での新たな定性手法として環境試料中の有機ハ

ロゲン化合物を調査することが可能であった。GC-HRMSのSIM法とGC-HRTOFMSのマスクロを比較すると、測定感度は劣るが、ほぼ同様の測定結果が得られた(図3、表2)。また、それ以上に一回の測定で得られる情報量の多さを有効に活用できることが可能であった。得られたMapを相互比較することで、汚染物質のパターン比較などが容易になり、汚染原因の解明等にも役立てられると考えられる(図4)。

### D. 考察

今回、GC-HRTOFMSでは測定感度は十分であり、また幅広い質量数にわたってスクリーニング可能であった。これは本課題の目的にかなったものであると考えられた。しかしながら、近接するイオンの妨害などについては留意する必要がある。環境、生物試料での測定から、各種汚染物質を捉えることができ、GC-HRMSでの結果と同等であることを示すことができ、TOFMS法の妥当性を検証できたと考えられた。今後、検体の測定を実施していく。

### E. 結論

GC-HRTOFMSの評価ができた。数pgでも十分なS/Nが得られ、全質量域のミリマススペクトルの理論値との差は0.3~数mDa以内と良好な精密質量測定精度であった。検量線の変動係数も10%程度以内(4.5~9%)で微量でもミリマススペクトルから元素組成の推定が可能で、未知物質について高い同定精度の結果が得られた。

F. 健康危険情報  
なし