

平成 23 年度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

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発に関する研究

研究分担報告書

食品における有機臭素系化合物の汚染調査

研究代表者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究分担者 芦塚由紀 福岡県保健環境研究所

研究要旨

有機臭素系化合物の人への暴露源と考えられる食品の汚染実態を明らかにすることを目的とし、本年度は(1) 魚介類個別食品におけるデカブロモジフェニルエタン(DBDPE)の分析、(2) 臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)、臭素化ビフェニル(PBBs)、コプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)及びDBDPEの国内2地区(関東及び九州地区)におけるマーケットバスケット方式による摂取量調査、(3)ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)の関東地区における摂取量調査、(4)HBCDsの新異性体(δ 、 ϵ)及びペンタブロモシクロドデカン(PBCD)のLC/MS/MS分析条件検討を行った。(1)の魚介類個別食品におけるDBDPEの分析では、試料の12検体中4検体からDBDPEが5.86~8.08 pg/g wet weight(ww)の濃度で検出された。(2)の摂取量調査では2地区の平均1日摂取量はND=0とした場合、PBDEsが1.80 ng/kg/日、PBBsが0.00512 ng/kg/日、DBDPEsが0.0146 ng/kg/日と算出された。Co-PXBsはいずれの食品群別試料からも検出されなかった。(3)の関東地区でのHBCDs摂取量調査ではND=0とした場合、3.6 ng/kg/日と算出され、同地区における2007年調製試料の調査結果に比べて4-5割上昇した。(4)の分析条件検討では、HBCDsの新異性体(δ 、 ϵ)をLC/MS/MS上で他の異性体から分離測定することができた。これにより、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ の5HBCD異性体は2本の種類の異なる逆相カラムを組み合わせるにより測定できることがわかった。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

中川礼子、安武大輔、
新谷依子、堀 就英

協力機関

埼玉県衛生研究所

A 研究目的

難燃剤の中でも比較的残留性が高い有機臭素系化合物の臭素系難燃剤は、現在も世界中でテレビやパソコン等の電化製品や、カーテンなど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、毒性の高い臭素系ダイオキシン類

の発生が懸念されてきた。そのため国内ではメーカーの自主規制により、1990年以降、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の使用は減少している。しかしながら、環境での残留性が高い高臭素化体のデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)や生物濃縮性が高いヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)は現在も使用され、さらにDeBDEの代替品としてデカブロモジフェニルエタン(DBDPE)が使用されている。また、PCBに構造の類似した臭素化ビフェニル(PBBs)の環境試料からの検出¹⁾²⁾や非意図的な生成物と考えられるコプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)の魚介類からの検出³⁾の報告も見られる。これらの臭素系有機化合物の汚染実態についてはまだデータが少ない。臭素系難燃剤を使用した製品の廃棄が増加傾向にあることから、臭素系有機化合物の環境や食品における汚染実態調査を行っていくことが必要であると考えられる。

臭素系有機化合物の人への主な暴露源と考えられる食品における汚染実態を明らかにするため、我々はこれまで臭素系ダイオキシン及び代表的な臭素系難燃剤のPBDEs、TBBPA、HBCDs、PBBsについて調査研究を行ってきた。本年度は、新たに汚染が懸念されているDBDPEの魚介類個別食品における汚染調査、PBDEs、PBBs及びDBDPEの国内2地域のマーケットバスケット試料の分析による摂取量の調査を行った。

HBCDsについても関東地区におけるマーケットバスケット試料の分析を行い、摂取量を推定した。HBCDsの重要な異性体は、従来から調査してきた α 体、 β 体、

γ 体の3異性体であるが、その他の異性体として ϵ 体及び δ 体があり、 δ 体は最近、Harradら⁴⁾によって、頻度や濃度は低いが、魚中に検出されている。また、HBCDsからブロムが1個脱離したPBCDが、ダスト等への紫外線照射により、生成することが示唆された⁵⁾。従って、今後のこれら新異性体等の調査にあたって必要な測定条件を検討したので報告する。

B 研究方法

1. 魚介類個別食品におけるDBDPEの分析

DBDPEはPBDEsやHBCDsの代替品として国内でも使用され、世界的にも使用の増加が予想されている難燃剤である。PBDEsと構造が似ていることから人体への影響が懸念される。昨年度の研究で、DBDPEも含めた臭素系難燃剤の食品試料における分析法を確立するために、DBDPE及びその他の臭素系難燃剤について、機器分析における測定条件検討、試料の前処理方法の検討を行った。今回は、2007-2008年度に購入した魚介類試料12検体について、DBDPEを分析した。図1に臭素系化合物の分析フローを示す。

1-1 分析試料

2007-2008年度に購入し、すでにPBDEsやPBBs濃度の調査を行った保存魚介類試料12件体(表1)について、DBDPEの定量を行った。

1-2 標準溶液及び試薬

標準品としてWellington社製の臭素系難燃剤の混合標準液を用いた。検量線作成用の標準品にはCalibration Solutions for HRGC/HRMS Analysis of Brominated Flame Retardants (BFR-CVS)を用いた。クリーンアップスパイクには

BFR-LCS を、シリンジスパイクには BFR-ISS を用いた。ヘキサン、アセトン、ジクロロメタンは関東化学社製のダイオキシン類分析用を、シリカゲルは和光純薬社製のワコーゲル S-1 を、スルホキシドカラムはシグマアルドリッチ社製のスペルクリーンスルホキシド (6 g、20 mL)

を用いた。

1-3 機器分析における測定条件

1-3-1 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) :

Agilent 社 HP6890

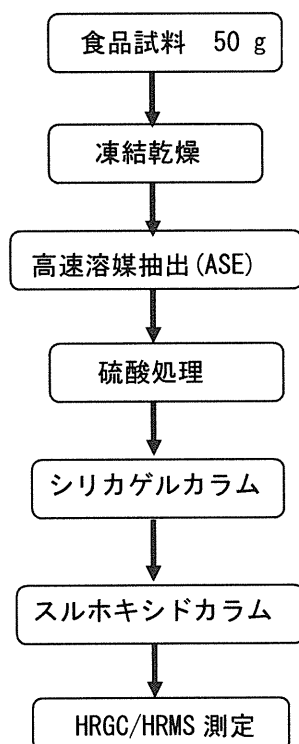


図 1 臭素系難燃剤 (PBDEs, PBBs, Co-PXBs, DBDPE) の分析フロー

表 1 分析に用いた魚試料 (2007-2008 年度に購入した保存試料)

魚種名	産地		個体数	平均体長 (cm)	平均体重 (g)
タイ-1	名古屋	天然	1	42.0	1250
タイ-2	名古屋	天然	1	43.0	1300
タイ-3	鹿児島	天然	2	32.6	663.7
タイ-4	瀬戸内	天然	1	42.5	1060
アナゴ-1	名古屋	天然	7	34.6	101.6
アナゴ-2	瀬戸内	天然	9	42.6	120
カレイ-1	瀬戸内	天然	3	27.6	312.6
エビ	鹿児島	天然	58	9.3	9.7
アジ	鹿児島	天然	4	32.3	360
キス	瀬戸内	天然	10	21.7	89.1
サバ	鹿児島	天然	3	34.1	573
イワシ	鹿児島	天然	28	16.1	47.5

1-3-2 使用カラム

DB-5 (Agilent)

0.25 μm i. d. \times 15 m, 膜厚 0.1 μm

1-3-3 測定条件

注入量: 1 μL (スプリットレス)

インジェクター温度: 260 $^{\circ}\text{C}$

インターフェイス温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

キャリアーガス流量: 1.5 mL/min

昇温温度: 100 $^{\circ}\text{C}$ - (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) - 200 $^{\circ}\text{C}$
- (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 320 $^{\circ}\text{C}$ (7 min)

モニターイオン: Native 体 484.6034

(定量イオン) 486.6014 (確認イオン)、

$^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル体 491.6269

1-4 試料の前処理方法

均一化した試料 50 g を特注ビーカー (直径 9 cm、高さ 7 cm) に精秤し、-20 $^{\circ}\text{C}$ で凍結した後、凍結乾燥機 (VIRTIS 社製 AD2.0 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、洗浄したガラスビーズを混ぜながら、高速溶媒抽出装置の抽出セル (99 mL) に充填した。クリーンアップスパイクを添加した後、高速溶媒抽出を行った。抽出の条件を表 2 に示す。抽出液は 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下で約 100 mL になるまで減圧濃縮した。硫酸処理を硫酸に色がつかなくなるまで行った後、無水硫酸ナトリウムで脱水を行った。約 2 mL まで減圧濃縮し、シリカゲルカラムで精製した。シリカゲルは、予め 130 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間活性化し、カラム管に 1g を充填して使用した。10%ジクロロメタン/ヘキサン 100 mL で洗浄した後、試料液を負荷させ、10%ジクロロメタン/ヘキサン 150 mL で溶出させた。溶出液を減圧濃縮し、ヘキサン 2 mL に置換した。そのうち 1 mL をスルホキシドカラムで精製した。スルホキシドカラムはアセトン 20 mL、

表 2 高速溶媒抽出の条件

機器	DIONEX 社製 ASE-300
抽出条件	オープン温度 100 $^{\circ}\text{C}$
抽出圧力	1500psi
抽出溶媒	ジクロロメタン/ヘキサン (1:9)
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
充填用ガラスビーズ	使用前にアセトン/ヘキサン (2:1)、ジクロロメタン/ヘキサン (1:9) で洗浄

ヘキサン 20 mL の順にコンディショニングし、試料液 1 mL を負荷させた。ヘキサン 15 mL で洗浄した後、アセトン/ヘキサン (1:1) 25 mL で溶出させた。溶出液を 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下で約 2 mL 程度まで減圧濃縮させた後、さらに窒素ガスで濃縮させた。最終検液はシリンジスパイクを加えて 25 μL とし、HRGC/HRMS で測定を行った。

2. 臭素系難燃剤 (PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及び DBDPE) の国内 2 地区 (関東及び九州地区) におけるマーケットバスケット方式による摂取量調査

2-1 分析試料

2010 年度に関東 (埼玉県) 及び九州 (福岡県) で調製されたマーケットバスケット試料の第 1 群から 13 群 (第 10 群から 12 群については n=2) の食品群別試料を分析した。各食品群の食品分類、関東及び九州地区における食品群別の 1 日摂取量及び最終分析試料重量 (試料調製後の重量) を表 3 に示す。

2-2 標準溶液及び試薬

標準品及び試薬は、1-2 の個別食品と同様のものを使用した。

表3 マーケットバスケット試料の食品群別重量表

(1) 関東地区マーケットバスケット試料

食品群	食品分類	1日摂取量(g)	最終分析重量(g)	
第1群	米、米加工品	310.5	451.5	
第2群	米以外の穀類、種実類、いも類	177.4	307.2	
第3群	砂糖類、菓子類	34.4	35.4	
第4群	油脂類	14.2	14.2	
第5群	豆類、豆加工品	54.9	54.9	
第6群	果実、果汁	107.1	107.1	
第7群	緑黄色野菜	110.5	120.1	
第8群	その他の野菜類、キノコ類、海藻類	205.2	202.0	
第9群	酒類、嗜好飲料	644.4	644.4	
第10群*	魚介類	74.9	A	71.8
			B	69.0
第11群*	肉類、卵類	118.5	A	103.7
			B	110.1
第12群*	乳、乳製品	136.1	A	136.1
			B	136.1
第13群	調味料	93.4	93.4	

(2) 九州地区マーケットバスケット試料

食品群	食品分類	1日摂取量(g)	最終分析重量(g)	
第1群	米、米加工品	348.7	415.4	
第2群	米以外の穀類、種実類、いも類	154.5	222.8	
第3群	砂糖類、菓子類	32.8	35.2	
第4群	油脂類	9.9	9.9	
第5群	豆類、豆加工品	57.4	60.3	
第6群	果実、果汁	87.6	99.6	
第7群	緑黄色野菜	102.6	110.3	
第8群	その他の野菜類、キノコ類、海藻類	202.0	228.9	
第9群	酒類、嗜好飲料	685.1	685.1	
第10群*	魚介類	85.5	A	93.8
			B	95.0
第11群*	肉類、卵類	128.6	A	147.6
			B	148.9
第12群*	乳、乳製品	109.9	A	109.9
			B	109.9
第13群	調味料	85.3	85.3	

* 第10、11、12群はn=2で調製した試料を用いた。

2-3 機器分析における測定条件

測定は高分解能質量分析計(HRMS)で行った。機器はMicromass Autospec社製のULTIMAを、ガスクロマトグラフはAgilent社のHP6890を用いた。使用カラム、測定条件は表4に、モニターイオンは表5~8に示す。

2-4 試料の前処理方法

食品群第4群(油脂類)以外の試料は、

均一化した試料50g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AD2.0 ES-BC)で約35時間かけて乾燥させた。乾燥した試料をスパテルで細かく砕き、洗浄したガラスビーズを混ぜながら、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を添加した後、高速溶媒抽出を行った。そ

の後の精製は 1-4 の個別食品の分析と同様の方法で行った。第 4 群（油脂類）の試料については、試料約 30 g を採取した後、ヘキサン 150 mL に溶解させ、クリーンアップスパイクを添加した。硫酸処理

を硫酸に色が出なくなるまで、その後の精製は他の食品群及び個別食品試料と同様である。最終検液はシリジンスパイクを加えて 25 μ L とし、HRGC/HRMS で測定を行った。

表 4 臭素系化合物の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計における測定条件

化合物名	注入方式及び注入量	注入口温度	昇温条件	HRMS 条件
DBDPE	Splitless 1 μ L	260°C	100°C - (20°C/min) - 200°C - (10°C/min) 320°C (7 min)	Electron energy 38 eV
PBDEs		260°C	100°C - (20°C/min) - 200°C - (10°C/min) 320°C (7 min)	Filament current 750 μ A
PBBs Co-PXBs		280°C	130°C(1 min) - (20°C/min) - 170°C(10 min) - (4°C/min) - 210°C - (10°C/min) - 300°C (3 min)	Ion source temp. 270°C Resolution 10,000

表 5 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	563.6216	565.6196
HxBDE	643.5301	641.5321
HpBDE	721.4406	723.4386
OcBDE	641.5145	639.5160
NoBDE	719.4250	721.4230
DeBDE	799.3335	797.3355
¹³ C ₁₂ -TriBDE	417.8429	—
¹³ C ₁₂ -TeBDE	497.7514	—
¹³ C ₁₂ -PeBDE	575.6619	—
¹³ C ₁₂ -HxBDE	655.5704	—
¹³ C ₁₂ -HpBDE	733.4809	—
¹³ C ₁₂ -OcBDE	653.5547	—
¹³ C ₁₂ -NoBDE	731.4652	—
¹³ C ₁₂ -DeBDE	811.3737	—

表 6 DBDPE 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
DBDPE	484.6034	486.6014
¹³ C ₁₂ -DBDPE	491.6269	—

表 7 PBBs 測定に用いたモニターイオン

	定量イオン	確認イオン
TriBB	389.8077	391.8057
TeBB	469.7162	467.7182
PeBB	547.6266	549.6246
HxBB	627.5351	625.5371
HpBB	545.6111	547.6090
OcBB	623.5216	625.5195
NoBB	703.4300	705.4280
DeBB	781.3406	783.3385
¹³ C ₁₂ -TeBB	481.7565	—
¹³ C ₁₂ -HxBB	639.5754	—
¹³ C ₁₂ -OcBB	637.5598	—
¹³ C ₁₂ -DeBB	795.3788	—

表 8 Co-PXBs 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-TeCB	369.8299	371.8279
Mono-Br-PeCB	403.7910	405.7890
Di-Cl-TriBB	459.7279	457.7299
¹³ C ₁₂ - Mono-Br-TeCB	381.8702	—
¹³ C ₁₂ - Mono-Br-PeCB	415.8312	—
¹³ C ₁₂ - Tri-Br-DiCB	471.7681	—

3. ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)のマーケットバスケット試料の分析

3-1 実験材料

2010 年に関東（埼玉県）で調製したマーケットバスケット試料の第 1 群から 13 群（第 10 群から 12 群については n=2）の食品群別試料を分析した（表 3）。各食品群の食品分類は臭素系ダイオキシン類、PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs と同様である。

3-2 標準溶液及び試薬

メタノール、ジクロロメタン、ヘキサン、アセトン、シクロヘキサンは、関東化学社製ダイオキシン類分析用または残留農薬・PCB 試験用を、また、 α -、 β -、 γ -、 δ -及び ϵ -HBCD 標準品、 α -、 β -、及び γ - $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル体、さらに PBCD は Wellington Laboratories 社製を用いた。

44%硫酸シリカゲルは和光純薬工業社製ダイオキシン類分析用を用いた。

3-3 機器及び測定条件

GPC 装置

HBCD 分析での精製過程に、GPC を下記の条件（表 9）で用いた。GPC のポンプは島津製作所の LC-10AD VP を使い、分画装置は東京理化学器械製 EYELA FRACTION COLLECTOR DC-1500 を使用した。

LC/MS/MS 装置

HBCDs 分析には LC/MS/MS（Waters 社製 2695 / Quatro Micro API）を下記の分析条件（表 10）で用いた。カラムは 2 種類 1) 及び 2) に対して、それぞれ移動相 1) 及び 2) を用いた。

表 9 HBCD 分析に用いた GPC 条件

カラム	昭和電工社製 Shodex CLNpak EV-2000 (300×20 mm i. d.)
プレカラム	昭和電工社製 Shodex CLNpak EV-G AC
移動相	アセトン/シクロヘキサン (3:7, v/v) 流速: 5 mL/min

表 10 LC/MS/MS の分析条件

カラム	1) GL Sciences 社製 Intertsil ODS-4(150×2.1 mm i. d., 5 μ m) 2) Waters 社製 XTerra RP 18(150×2.1 mm i. d., 5 μ m)
カラム温度	40°C
注入量	5 μ L
移動相	1) 10 mM 酢酸アンモニウム:メタノール:アセトニトリル=20:50:30 (2分) ~ (5分) ~0:70:30 2) 10 mM 酢酸アンモニウム入り 0.1%メタノール:メタノール:アセトニトリル=30:40:30(7分)~(8分)~20:50:30
移動相流量	0.2 mL/min
測定モード	ESI negative MRM 測定
キャピラリー電圧	2.0 kV
イオン源温度	130 °C
モニターイオン	Native-HBCDs ; 641>79 (定量)、639>79 (確認) $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCDs ; 653>79 (定量)、651>79 (確認)

3-4 分析操作

3-4-1 HBCDs の分析操作

試料約 5 g を秤取して精製水 5 mL を加え、 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -、及び $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD 各 1 ng を内標準(IS)として添加した。これに抽出溶媒としてメタノール 20 mL を加え 2 分間高速ホモジナイザーにより攪拌抽出した。これをろ過し、ろ液は 300 mL 容分液ロートに移した。残渣は、2 回目はメタノール 10 mL と 10%ジクロロメタン/*n*-へキサン混液(以下 10% DCM/Hex) 10 mL で、3 回目には 10% DCM/Hex 20 mL で再度ホモジナイズ抽出を行った。また、ろ紙の洗液はメタノール、10% DCM/Hex 各 10 mL を用いた。ろ液及び洗液をすべて 300 mL 容分液ロートに合わせ、予めジクロロメタンで洗浄した 5% NaCl 水溶液 120 mL を加え、5 分間振とうした後、静置した。分離した有機層は綿栓した三角ロート上の無水硫酸ナトリウムを通過させ、ナス型フラスコに採った。その後、10% DCM/Hex 40 mL で 2 回同様の液一液抽出及び脱水を行った。集めた有機層はエバポレータで減圧濃縮し、アセトン/シクロヘキサン(3:7)に置換し 10 mL に定容した。その内 1.25-2.5 mL を GPC 装置に注入し、粗脂肪溶出直後の HBCDs 溶出画分(溶出時間 12 分~18 分)を集めて濃縮後、44%硫酸シリカゲルミニカラムで精製(溶出液は 20%DCM/Hex を 8 mL 使用した)し、窒素ガス気流下で溶媒除去した。その後、少量のジクロロメタンに溶解させインサートバイアルに移し、窒素ガスで乾固後、メタノール 25-50 μL に溶解させて LC/MS/MS で測定した(図 2)。

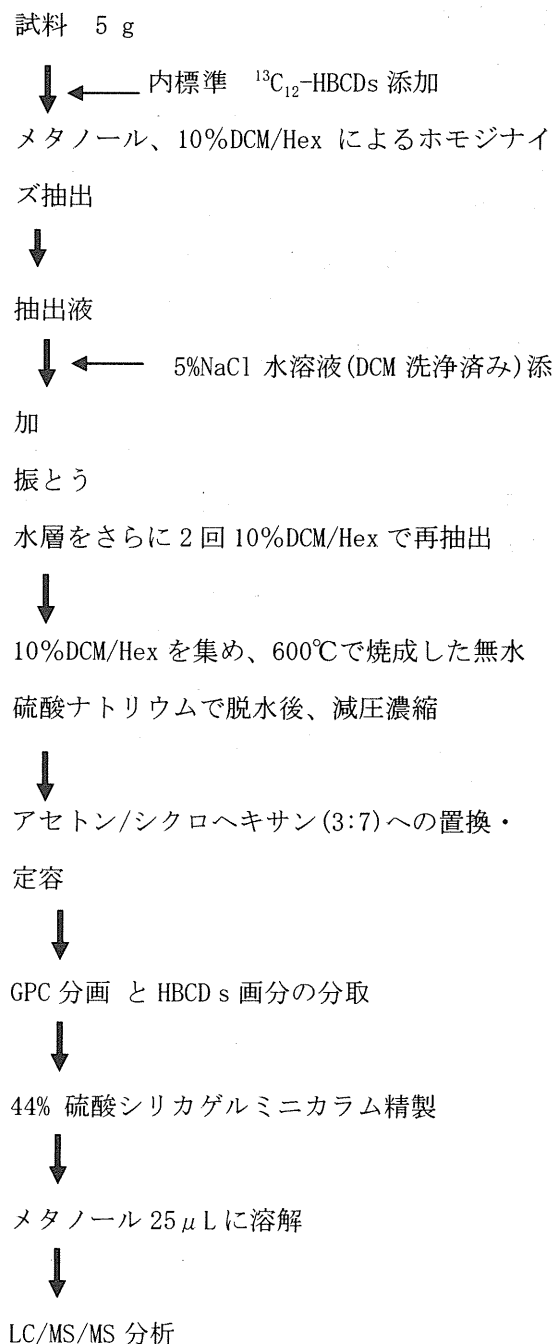


図 2 HBCDs の分析フロー

C. 結果及び考察

1. 魚介類個別食品におけるDBDPEの分析

昨年度の研究においてPBDEs、PBBs及びDBDPEのHRGC/HRMSによる測定条件の検討（分析カラムや昇温条件等）を行った。前処理法については、シリカゲルカラム及びフロリジルカラムについて検討した。さらにその後の精製法として、ヘキサン/DMSO分配及びヘキサン/アセトニトリル分配の2通りの液-液分配処理の検討、スルホキシドカラムの検討を行った。その結果、PBDEs、PBBs及びDBDPE等の臭素系難燃剤の分析には、シリカゲルカラム及びスルホキシドカラムを用いた分析方法が有効であることがわかった。また、HRGC/HRMS測定では1種類のカラム(DB-5、15 m、0.25 mm、0.1 μ m)で全ての異性体が測定可能となった。

確立した分析方法を用いて、魚介類個別食品試料中の臭素系難燃剤の分析を行った。本年度は、魚介類個別食品として、過去の研究(2007-2008)で採取し、PBDEs及びPBBsについて調査した保存試料中のDBDPE濃度を分析した。

分析の結果を表11に示す。また、図3にDBDPE標準溶液のクロマトグラム、図4試料(タイ)中のDBDPEクロマトグラムを示す。タイ、アナゴ、カレイなど、12検体中4検体の魚介類からDBDPEが検出され、検出濃度は5.86~8.08 pg/g wet weight (ww)であった。検出下限値は2 pg/g wwであった。PBDEs及びHBCDsと比較すると、低い濃度であったが、HBCDが検出されていない検体から検出されているものもあった。魚介類中のDBDPE調査例は少ないが、海外の報告では中国で

表11 魚介類試料(12試料)の分析結果

魚種(産地)	DBDPE ¹⁾ pg/g ww (ng/g lw)	その他の臭素系難燃剤 ²⁾			
		Σ PBDEs ng/g ww	Σ PBBs pg/g ww	Σ HBCDs ng/g ww	TBBPA ng/g ww
タイ-1(名古屋)	ND	0.100	0.230	0.24	ND
タイ-2(名古屋)	8.08 (0.292)	0.247	0.813	7.54	0.31
タイ-3(鹿児島)	ND	0.016	0.105	ND	0.03
タイ-4(瀬戸内)	ND	0.018	ND	0.08	0.10
アナゴ-1(名古屋)	6.38 (0.0541)	0.818	2.24	36.9	0.09
アナゴ-2(瀬戸内)	6.62 (0.0670)	0.406	1.83	2.09	0.12
カレイ-1(瀬戸内)	5.86 (0.533)	0.044	ND	ND	0.05
エビ(鹿児島)	ND	0.033	ND	ND	0.04
アジ(鹿児島)	ND	0.334	1.43	0.12	0.05
キス(瀬戸内)	ND	0.095	0.299	0.28	0.03
サバ(鹿児島)	ND	0.617	1.98	3.80	ND
イワシ(鹿児島)	ND	0.167	0.827	0.10	ND

1) 括弧内の数値は脂肪重量当たりの濃度を示す。

2) PBDEs、PBBs、HBCDs、TBBPAは2007-2008年度測定の実験データを使用した。

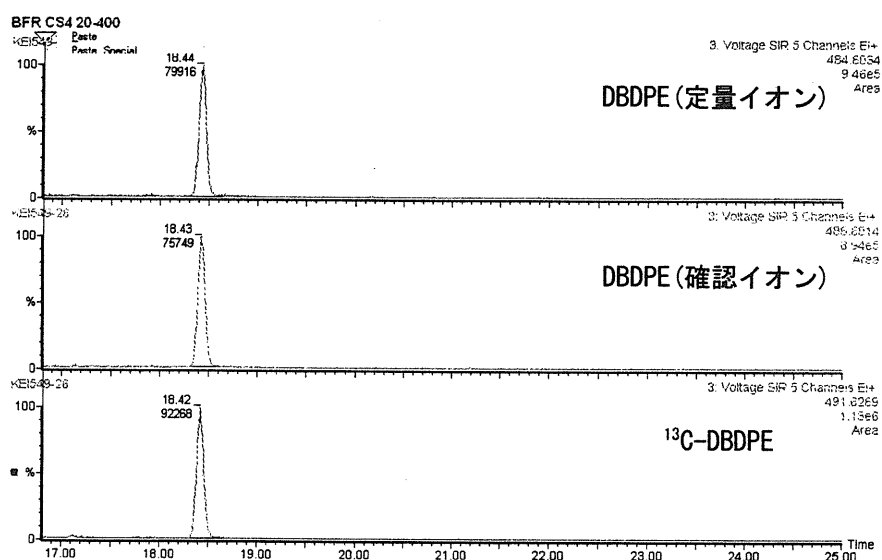


図3 DBDPE 標準溶液の HRGC/HRMS クロマトグラム
 (DBDPE:400 pg/μL, ¹³C-DBDPE:500 pg/μL)

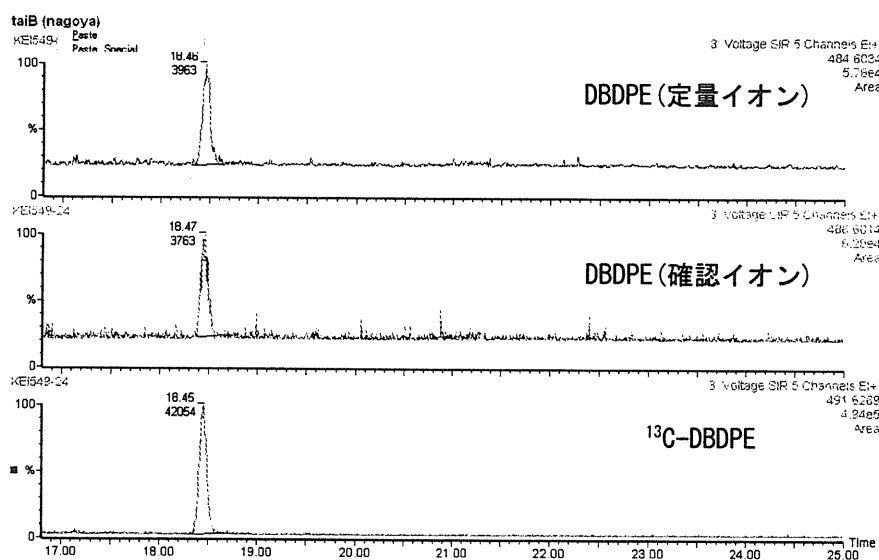


図4 タイにおける DBDPE の HRGC/HRMS クロマトグラム

DBDPE が 3 種の魚類 (淡水魚) からそれぞれ 35, 37, 68 ng/g lw (中央値)⁶⁾、カナダで魚介類 (淡水魚) から ND-3.3 ng/g lw⁷⁾と検出が報告されている。これらの値と比較すると、今回の検出値は低い。一方、フランス沿岸部のシタビラメ中の臭素系難燃剤を調査した文献では⁸⁾、シタビラメの筋肉部から DBDPE が 0.9-1.9 pg/g ww で検出されており、我々の検出値よりも低い値である。今後さらに多種の魚介類についての調査が必要である。

2. 臭素系難燃剤 (PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及び DBDPE) の国内 2 地区 (関東及び九州地区) におけるマーケットバスケット方式による摂取量調査

本年度は関東及び九州地区について、マーケットバスケット方式による摂取量調査を行った。関東地区は埼玉県、九州地区は福岡県で 2010 年度に調製された第 1 群から第 13 群までの試料について PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及び DBDPE を分析し、各試料中の濃度を定量した後、当該地域における各食品群の 1 日あたりの食事量からこれらの臭素系化合物 1 日摂取量を算出した。

表 12、13 に今回分析した関東地区及び九州地区における臭素系化合物 (PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及び DBDPE) の 1 日摂取量の総括表を示す。

PBDEs の 1 日摂取量は ND=0 とした場合、関東地区が 1.66 ng/kg/日、九州地区が 1.93 ng/kg/日であった。ND=1/2LOD とした場合は関東地区が 1.71 ng/kg/日、九州地区が 1.98 ng/kg/日であった。2007 年度に実施した関東、九州地区の摂取量調

査⁹⁾では、関東地区が 3.21 ng/kg/日 (ND=0 とした場合)、九州地区が 3.14 ng/kg/日 (ND=0 とした場合) であったことから、今回の結果は前回の調査結果より 4-5 割低い値であった。Darnerud らの報告¹⁰⁾では PBDE の LOAEL (最小毒性発現量) は 1 mg/kg/日と考えるのが妥当であるとされている。また、アメリカの ATSDR によって導出された経口暴露に関する PBDE の MRL (最小リスクレベル) は、NOAEL (無毒性量) と不確実係数から 0.03 mg/kg/日 (急性経口 MRL) 及び 0.007 mg/kg/日 (亜慢性経口 MRL) とされている¹¹⁾。現在の食品からの PBDE 摂取量は MRL の 0.007 mg/kg/日と比較しても 3×10^3 分の 1 以下と極めて低いレベルであることから、人体には影響がないレベルの汚染であると考えられる。

PBBs の 1 日摂取量は ND=0 とした場合、関東地区が 0.00786 ng/kg/日、九州地区が 0.00238ng/kg/日であった。ND=1/2LOD とした場合は関東地区が 0.0662 ng/kg/日、九州地区が 0.0598 ng/kg/日であった。2007 年度に調査した関東及び九州地区の摂取量は、関東地区が 0.00755 ng/kg/日 (ND=0 とした場合)、九州地区が 0.00648 ng/kg/日 (ND=0 とした場合) であった。関東地区は前回とほぼ同等の値であり、九州地区は 6 割程度低かった。PBBs についてアメリカの ATSDR によって導出された経口暴露に関する MRL は、0.01 mg/kg/日 (急性経口 MRL) とされている¹¹⁾。また、環境保健クライテリア¹²⁾によると、長期的な毒性を考慮した場合の安全な摂取量として 0.15 μ g/kg/日が提案されている。これらのレベルと比較すると、PBBs

の現在の 1 日摂取量は極めて低いと考えられた。一方、Co-PXBs は、いずれの異性体も検出されなかったため、1 日摂取量は両地区とも 0 (ND=0 とした場合) であった。ND=1/2LOD とした場合は関東地区が 0.00710 ng/kg/日、九州地区が 0.00692 ng/kg/日と算出された。

今回新たに調査した DBDPE の 1 日摂取量は ND=0 とした場合、関東地区が 0.0254 ng/kg/日、九州地区が 0.0038 ng/kg/日であった。ND=1/2LOD とした場合は関東地区が 0.0690 ng/kg/日、九州地区が 0.0484 ng/kg/日であった。DBDPE の毒性に関するデータは極めて少ない。NOAEL (無毒性量) については Hardy ら¹³⁾の 1000 mg/kg/day という報告があり、不確実係数として NOAEL を 3000 で割った値を参照容量 (RfD) として用いている¹⁴⁾。この値と比較すると、今回の摂取量は 4×10^6 分の 1 以下であり、極めて低いレベルと考えられるが、毒性に関する研究について今後の報告等を注視していく必要がある。

表 14 から表 19 に PBDEs、PBBs、Co-PXBs、

及び DBDPE の詳細な食品群別及び異性体別の摂取量を示す。

PBDEs の摂取量では、10 群 (魚介類) からの寄与率が約 5 割で最も高かった。続いて九州地区では 4 群 (油脂類) が高かったが、関東地区では油脂類の寄与は低かった。これは購入した油脂の種類の違いによるものと考えられた。異性体別に見ると、#209 (10 臭素化体)、続いて #47 (4 臭素化体) が高かった。

PBBs の結果では、異性体が検出された食品群は関東地区が第 10 群、第 11 群で、九州地区が第 10 群のみであった。異性体では第 10 群の試料から #53、#52、#49 (4 臭素化体)、#101 (5 臭素化体)、#155、#153 (6 臭素化体) が、第 11 群の試料から #153 が検出された。

DBDPE は 4 群、10 群、11 群の試料から検出された。11 群については 2 地区の 4 試料中 3 試料から検出され、検出頻度が高かった。動物性食品を中心とした調査が必要と考えられた。

表 12 関東地区における臭素系化合物の1日摂取量総括表

異性体		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	体重50kgと 仮定した場合
	一日食事量 (g)	310.5	177.4	34.4	14.2	54.9	107.1	110.5	205.2	644.4	74.9	118.5	136.1	93.4	2082	
Total PBDEs	ND=0	1.72	3.45	0.304	1.32	2.33	0.335	1.62	7.60	7.99	40.7	8.08	1.30	6.00	82.8	1.66 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	2.39	3.79	0.356	1.33	2.37	0.496	1.77	7.74	8.63	40.8	8.13	1.46	6.06	85.3	1.71 ng/kg/日
Total PBBs	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.386	0.007	0	0	0.393	0.00786 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	0.564	0.384	0.044	0.018	0.069	0.134	0.150	0.253	0.806	0.462	0.138	0.170	0.117	3.31	0.0662 ng/kg/日
Total Co-PXBs	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	0.068	0.046	0.005	0.002	0.008	0.016	0.018	0.030	0.097	0.014	0.016	0.020	0.014	0.355	0.00710 ng/kg/日
DBDPE	ND=0	0	0	0	0.407	0	0	0	0	0	0.102	0.759	0	0	1.27	0.0254 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	0.452	0.307	0.035	0.407	0.055	0.107	0.120	0.202	0.644	0.137	0.759	0.136	0.093	3.45	0.0690 ng/kg/日

表 13 九州地区における臭素系化合物の1日摂取量総括表

異性体		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	体重50kgと 仮定した場合
	一日食事量 (g)	348.7	154.5	32.8	9.9	57.4	87.6	102.6	202.0	685.1	85.5	128.6	109.9	85.3	2090	
Total PBDEs	ND=0	9.30	6.40	1.05	11.3	1.45	0.591	0.681	2.61	5.44	45.4	8.51	2.65	0.929	96.3	1.93 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	9.75	6.62	1.08	11.3	1.50	0.750	0.841	2.84	6.47	45.5	8.60	2.76	1.04	99.0	1.98 ng/kg/日
Total PBBs	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.119	0	0	0	0.119	0.00238 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	0.519	0.279	0.044	0.012	0.075	0.125	0.138	0.286	0.856	0.223	0.185	0.137	0.107	2.99	0.0598 ng/kg/日
Total Co-PXBs	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	0.062	0.033	0.005	0.001	0.009	0.015	0.017	0.034	0.103	0.014	0.022	0.016	0.013	0.346	0.00692 ng/kg/日
DBDPE	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.190	0	0	0.190	0.0038 ng/kg/日
	ng/日 ND=1/2LOD	0.415	0.223	0.035	0.010	0.060	0.100	0.110	0.229	0.685	0.094	0.264	0.110	0.085	2.42	0.0484 ng/kg/日

表 14 関東地区における PBDEs の食品群別（第 1 群から第 13 群）の 1 日摂取量

(ng/日)

異性体	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*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',4-TriBDE (#17)	—	—	—	0.005	—	—	—	—	—	0.336	0.543	—	—	—	—	—	0.445
2,4,4'-TriBDE (#28)	—	0.039	—	0.012	—	—	0.014	0.049	—	1.68	1.36	0.018	0.046	—	—	0.009	1.67
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	—	—	0.006	—	—	0.015	0.061	—	5.51	7.52	0.022	0.040	—	—	—	6.63
2,3',4'6-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.127	0.365	0.013	0.135	0.069	0.032	0.653	1.63	0.213	15.3	20.1	0.850	1.34	0.187	0.250	0.038	22.3
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	—	—	0.006	—	—	0.013	0.038	—	1.25	1.15	0.014	0.016	—	—	—	1.27
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.117	0.118	—	—	—	—	—	0.118
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	—	0.041	—	—	0.012	—	0.058	0.162	—	3.72	4.98	0.181	0.250	0.025	0.027	—	4.86
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	—	—	—	0.022	—	—	—	—	—	0.783	0.721	—	—	—	—	—	0.774
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	0.056	0.158	0.010	0.092	0.067	0.025	0.168	0.675	—	2.48	3.57	0.789	0.898	0.126	0.122	0.033	5.28
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	—	—	0.004	—	—	—	0.024	—	0.064	0.086	0.029	—	—	—	—	0.118
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	—	—	0.015	0.006	—	—	—	—	3.32	3.26	0.094	0.158	—	—	0.057	3.49
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	—	—	—	0.017	0.011	—	—	0.032	—	0.710	0.972	0.165	0.216	0.027	—	0.017	1.12
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.013	0.017	—	—	—	—	—	0.015
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE (#184)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.047	0.038	—	—	—	—	—	0.042
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE (#183)	—	0.065	—	0.012	0.009	—	—	—	0.089	0.065	0.062	0.072	0.165	0.048	0.017	0.017	0.407
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE (#191)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.018	—	—	—	—	0.009
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE (#197)	—	—	—	0.017	—	—	—	—	—	0.022	—	0.133	0.131	0.051	—	0.047	0.233
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE (#196)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.129	—	—	—	0.054	0.119
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE (#207)	—	—	—	0.074	0.054	—	—	0.212	0.526	0.039	—	0.542	0.230	0.157	—	0.136	1.49
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE (#206)	—	0.204	—	0.057	0.071	—	—	0.247	0.406	0.038	—	0.304	0.113	—	—	0.193	1.40
DeBDE (#209)	1.53	2.58	0.280	0.846	2.03	0.278	0.697	4.48	6.76	0.659	0.850	5.64	3.56	0.926	0.630	5.40	31.0
Total PBDE (ND=0)	1.72	3.45	0.304	1.32	2.33	0.335	1.62	7.60	7.99	36.2	45.3	9.00	7.16	1.55	1.05	6.00	82.8
Total PBDE (ND=1/2LOD)	2.39	3.79	0.356	1.33	2.37	0.496	1.77	7.74	8.63	36.2	45.4	9.04	7.22	1.68	1.24	6.06	85.3

表 15 関東地区における DBDPE の食品群別（第 1 群から第 13 群）の 1 日摂取量

(ng/日)

異性体	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*
										A	B	A	B	A	B		
DBDPE	—	—	—	0.407	—	—	—	—	—	0.205	—	1.084	0.435	—	—	—	1.27
DBDPE (ND=0)	0	0	0	0.407	0	0	0	0	0	0.205	0	1.084	0.435	0	0	0	1.27
DBDPE (ND=1/2LOD)	0.452	0.307	0.035	0.407	0.055	0.107	0.120	0.202	0.644	0.205	0.069	1.084	0.435	0.136	0.136	0.093	3.45

— : ND の異性体

合計*は 10、11、12 群においては平均値を用いて計算した。

表 16 関東地区における PBBs 及び Co-PXBs の食品群別 (第 1 群から第 13 群) の 1 日摂取量

(ng/日)

異性体	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*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',5'-TriBB(#18)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4,6-TriBB(#30)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,3',5'-TriBB(#26)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4',5,6-TriBB(#31)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',5,6'-TeBB(#53)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0336	—	—	—	—	—	0.0168
2,2',5,5'-TeBB(#52)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.438	—	—	—	—	—	0.219
2,2',4,5'-TeBB(#49)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.134	—	—	—	—	—	0.0670
3,3',5,5'-TeBB(#80)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,3',4,4'-TeBB(#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PBBs																	
2,2',4,5',6-PeBB(#103)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,5',5'-PeBB(#101)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4',6,6'-HxBB(#155)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0277	0.0693	—	—	—	—	—	0.0485
2,2',4,4',5,5'-HxBB(#153)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0265	0.0424	—	0.0141	—	—	—	0.0415
3,3',4,4',4,4'-HxBB(#169)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',5,5'-HpBB(#155)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',5,5'-OcBB(#194)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBB(#206)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DeBB(#209)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total PBBs (ND=0)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0542	0.717	0	0.0141	0	0	0	0.393
Total PBBs (ND=1/2LOD)	0.564	0.384	0.044	0.018	0.069	0.134	0.150	0.253	0.806	0.137	0.786	0.130	0.146	0.170	0.170	0.117	3.31
PXBs																	
4'-Br-2,3',4,5-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-2,3,3',4-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-3,3',4,5-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-2,3,3',4,5-PeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-3,3',4,5,5'-PeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3',4',5'-Br-3,4-DiCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total PXBs (ND=0)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total PXBs (ND=1/2LOD)	0.068	0.046	0.005	0.002	0.008	0.016	0.018	0.030	0.097	0.018	0.010	0.016	0.017	0.020	0.020	0.014	0.355

— : ND の異性体

合計*は 10、11、12 群においては平均値を用いて計算した。

表 17 九州地区における PBDEs の食品群別（第 1 群から第 13 群）の 1 日摂取量

(ng/日)

異性体	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*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',4'-TriBDE (#17)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.098	0.649	—	—	—	—	—	0.374
2,4,4'-TriBDE (#28)	—	—	—	0.002	—	—	0.012	—	—	0.232	1.45	—	0.021	—	—	—	0.864
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	0.958	8.74	—	0.049	—	—	—	4.88
2,3',4'6-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	—	0.082	0.029	0.029	0.033	—	0.028	0.097	0.164	2.53	24.9	0.174	1.64	0.311	0.189	0.020	15.3
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	—	—	0.002	—	—	—	—	—	0.368	3.22	—	0.027	—	—	—	1.81
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	0.004	—	—	—	—	—	0.055	0.376	—	—	—	—	—	0.219
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	—	—	0.008	0.008	0.010	—	—	—	—	0.944	6.88	0.058	0.692	0.033	0.031	—	4.35
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	—	—	—	0.002	—	—	—	—	—	0.421	2.25	—	0.046	—	—	—	1.36
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	—	0.085	0.047	0.048	0.056	—	0.013	0.029	0.083	0.686	17.4	0.282	2.09	0.183	0.168	0.029	10.8
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	—	—	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	0.063	—	—	—	0.036
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	—	—	0.020	—	—	—	—	—	1.74	10.2	—	0.565	—	—	—	6.26
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	—	—	0.012	0.011	0.008	—	—	—	—	0.361	3.87	0.053	0.592	0.024	0.026	—	2.50
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.030	—	—	—	0.015
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	0.046	0.316	—	—	—	—	—	0.184
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	—	—	0.005	0.008	—	—	—	—	—	0.048	0.279	0.032	—	0.025	0.026	—	0.217
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.003
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	—	—	—	0.012	—	—	—	—	—	0.024	0.092	0.038	0.104	—	—	—	0.141
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	—	—	0.017	0.020	—	—	—	—	—	—	0.022	0.099	0.104	—	—	—	0.150
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.260	0.146	0.050	0.214	0.044	—	—	0.197	—	0.079	0.152	0.409	0.417	0.072	0.203	0.073	1.65
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)	0.345	0.230	0.058	0.454	0.060	—	—	0.154	—	—	—	0.151	0.226	—	0.192	—	1.59
DeBDE(#209)	8.69	5.86	0.822	10.4	1.24	0.591	0.628	2.13	5.20	0.578	0.943	4.01	5.04	0.687	3.12	0.807	43.6
Total PBDE (ND=0)	9.30	6.40	1.05	11.3	1.45	0.591	0.681	2.61	5.44	9.16	81.7	5.31	11.7	1.34	3.95	0.929	96.3
Total PBDE (ND=1/2LOD)	9.75	6.62	1.08	11.3	1.50	0.750	0.841	2.84	6.47	9.22	81.8	5.40	11.8	1.46	4.05	1.04	99.0

表 18 九州地区における DBDPE の食品群別（第 1 群から第 13 群）の 1 日摂取量

(ng/日)

異性体	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*
										A	B	A	B	A	B		
DBDPE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.379	—	—	—	—	—
DBDPE (ND=0)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.379	0	0	0	0	0.190
DBDPE (ND=1/2LOD)	0.415	0.223	0.035	0.010	0.060	0.100	0.110	0.229	0.685	0.094	0.095	0.379	0.149	0.110	0.110	0.085	2.42

— : ND の異性体

合計*は 10、11、12 群においては平均値を用いて計算した。

表 19 九州地区における PBBs 及び Co-PXBs の食品群別 (第 1 群から第 13 群) の 1 日摂取量

(ng/日)

異性体	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*
										A	B	A	B	A	B		
2,2',5'-TriBB(#18)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4,6-TriBB(#30)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,3',5'-TriBB(#26)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4',5,6-TriBB(#31)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',5,6'-TeBB(#53)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',5,5'-TeBB(#52)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0481	—	—	—	—	—	0.0240
2,2',4,5'-TeBB(#49)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0469	—	—	—	—	—	0.0235
3,3',5,5'-TeBB(#80)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0648	—	—	—	—	—	0.0324
3,3',4,4'-TeBB(#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,5',6-PeBB(#103)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,5,5'-PeBB(#101)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0114	—	—	—	—	—	0.0057
2,2',4,4',6,6'-HxBB(#155)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0317	—	—	—	—	—	0.0159
2,2',4,4',5,5'-HxBB(#153)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0357	—	—	—	—	—	0.0179
3,3',4,4',4,4'-HxBB(#169)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,4,4',5,5'-HpBB(#155)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',5,5'-OcBB(#194)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBB(#206)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DeBB(#209)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total PBBs (ND=0)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.239	0	0	0	0	0	0.119
Total PBBs (ND=1/2LOD)	0.519	0.279	0.044	0.012	0.075	0.125	0.138	0.286	0.856	0.117	0.329	0.185	0.186	0.137	0.137	0.107	2.99
4'-Br-2,3',4,5-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-2,3,3',4-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-3,3',4,5-TeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-2,3,3',4,5-PeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4'-Br-3,3',4,5,5'-PeCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3',4',5'-Br-3,4-DiCB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total PXBs (ND=0)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total PXBs (ND=1/2LOD)	0.062	0.033	0.005	0.001	0.009	0.015	0.017	0.034	0.103	0.014	0.014	0.022	0.022	0.016	0.016	0.013	0.346

— : ND の異性体

合計*は 10、11、12 群においては平均値を用いて計算した。

3. ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)のマーケットバスケット試料の分析

3-1 マーケットバスケット試料の分析

今年度は関東地区で調製したマーケットバスケット試料(2010年分)についてHBCDs分析を行った。今回の結果もマーケットバスケット試料の第1群から13群まで分析を行った中で、魚介類試料第10群A,Bから主として α 、 γ の異性体が検出され、10群以外のその他の食品群からはHBCDsは検出されなかった。第10群Aは2.79 ng/g、第10群Bは2.33 ng/g、平均は2.56 ng/gであった。2007年調製した同地区のマーケットバスケット試料(2007年分)の同群の試料中濃度は0.62及び2.31、平均は1.47 ng/gであった¹⁵⁾ので、関東地区の場合2007年と比べて濃度は約7割増加した。次年度は関西地区の調査を行い、前年度に報告した九州地区の結果¹⁶⁾と合わせてHBCDsの汚染状況を明らかにしたい。

今回の分析結果より算出した関東地区におけるHBCDsの1日摂取量を食品群別にまとめたものを表20に示した。1日摂取量は、ND=0とした場合が3.6 ng/kg/日、ND=1/2LODとした場合が4.7 ng/kg/日となり、ここでも、2007年のHBCDs 1日摂取量¹⁵⁾(ND=0とした場合が2.4 ng/kg/日、ND=1/2LODとした場合が3.4 ng/kg/日)に比べて4-5割の増加となった。

HBCDsの環境での残留性や生物蓄積性が高いことから、HBCDsの使用が継続する限り、環境汚染や魚介食品汚染は避けられない。すでに我々は2003-2008年に市場で購入した生鮮魚介のHBCDs分析値を報告している¹⁷⁾。そこでは日本人に高

頻度で食される魚種の Σ HBCDs濃度の中央値を基に、1日平均摂取量を1.3-3.7 ng/kg/日と推定した(表21)。一方、Uenoらはカキとイガイの分析値から最小で0.45、最大で34 ng/kg/日と報告している¹⁸⁾。ちなみに外国では、スウェーデン、英国、オランダが、日本と同程度の摂取量を報告しているが同じヨーロッパでも、ノルウェー、ベルギーでの摂取レベルは、米国や中国と同様に1桁低い¹⁷⁾。今回の調査方法であるマーケットバスケット法では、求められる摂取量は、一般に、調製時に選択した食品種や生育場所の影響が大きいといわれるため、平均摂取量の把握には、地域や年度を変えて得られる可能な限り多くの分析結果から、その中央値の採用などによって推定する必要があると思われる。

最近発表された欧州食品安全局(EFSA)の報告書¹⁹⁾では、2000-2010年の成人の平均摂取量は0.39 ng/kg/日(Lower Bound, LB) ~ 2.07 ng/kg/日(Upper Bound, UB)であった。3~10歳の幼児の摂取量はこの2倍、75歳以上の高齢者は反対に1/2であった。しかし建築や生活様式が異なる日本で、同様な傾向があるとは、考えにくいと思われる。

HBCDsの1日摂取量の、毒性学的リスク評価については動物試験の結果から日本の研究では10.2 mg/kg/日が無毒性量(NOEL)とされている²⁰⁾。HBCDsのヒトへの影響は、長期に亘って摂取するという仮定の下では安全係数100(動物種差10×固体別差10)で除した量(耐容1日摂取量)²¹⁾と比較することが妥当と考えられており、HBCDsの場合は102 μ g/kg/

表 20 マーケットバスケット試料(関東地区 2010)における HBCD s の 1 日平均摂取量

		HBCD (ng/日)							
		ND=0				ND=1/2LOD			
		α	β	γ	Σ HBCDs	α	β	γ	Σ HBCDs
第 1 群	(米類)	0	0	0	0.0	4.5	1.6	4.5	10.6
第 2 群	(米以外の穀類)	0	0	0	0.0	3.1	0.9	3.1	7.0
第 3 群	(砂糖・菓子類)	0	0	0	0.0	0.4	0.2	0.4	0.9
第 4 群	(油脂類)	0	0	0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.4
第 5 群	(豆類)	0	0	0	0.0	0.5	0.3	0.5	1.4
第 6 群	(果実類)	0	0	0	0.0	1.1	0.5	1.1	2.7
第 7 群	(緑黄色野菜)	0	0	0	0.0	1.2	0.6	1.2	3.0
第 8 群	(その他の野菜)	0	0	0	0.0	2.0	1.0	2.0	5.1
第 9 群	(調味嗜好飲料)	0	0	0	0.0	6.4	3.2	6.4	16.1
第 10 群	(魚介類) *	141.4	1.0	38.0	180.4	141.4	1.0	38.0	180.4
第 11 群	(肉・卵類) *	0.0	0	0	0.0	1.1	0.1	1.1	2.3
第 12 群	(乳類) *	0	0	0	0.0	1.4	0.7	1.4	3.4
第 13 群	(調味料)	0	0	0	0.0	0.9	0.5	0.9	2.3
各 HBCD 摂取量 ng/日		141.4	1.0	38.0	180.4	164.1	10.6	60.8	235.5
Σ HBCDs 推定摂取量 ng/kg 体重/日					3.6				4.7

*1 日平均摂取量を算出する場合、第 10, 11, 12 群については各々平均摂取量を採用した。
 α 、 γ -HBCD の LOD 値は 0.02 ng/g、 β -HBCD の LOD 値は 0.01 ng/g とした。

表 21 個別食品の分析結果を基に計算した Σ HBCDs 推定 1 日摂取量*

				(ng/kg 体重/日)	
推定根拠となった魚介				計算に採用した 中央値 (ng/g, ww)	推定 1 日摂取量 (ng/kg 体重/日)
国内	ウナギ目 2 種	5 件	天然	2.09	3.7
	サケ目 1 種	5 件	養殖	1.29	2.3
	スズキ目 10 種	30 件	天然	0.75	1.3

*Nakagawa R. et al., Chemosphere, 2010 より引用