

STD 0.1 ppm

かつお削り節No.3

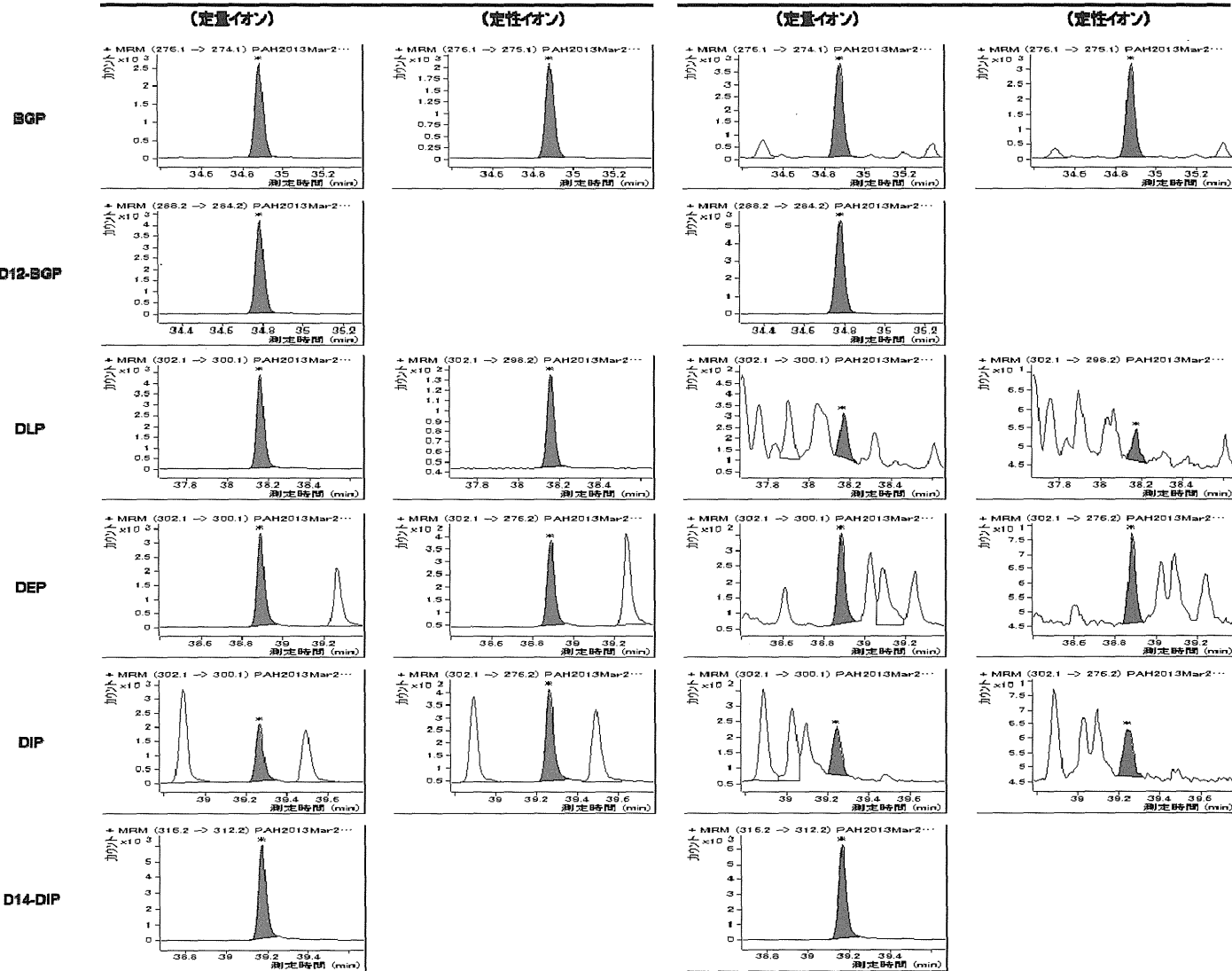


図8 かつお削り節 No. 3 の MRM クロマトグラフ (つづき)

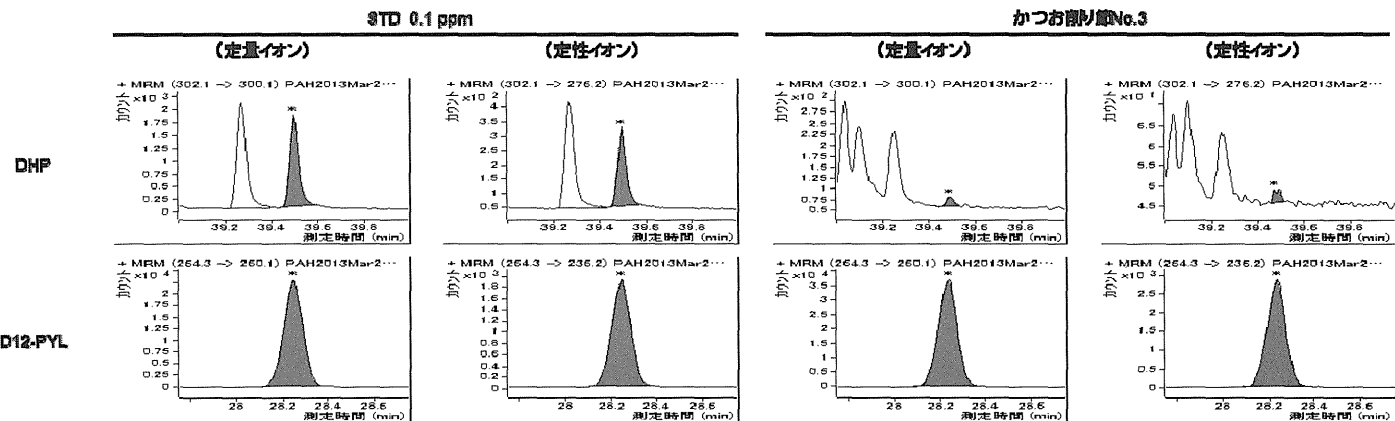


図8 かつお削り節 No.3 のMRM クロマトグラフ (つづき)

分 担 研 究 報 告

食品における有機臭素系化合物の汚染調査研究

高橋 浩司

平成 24 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

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 高橋浩司 福岡県保健環境研究所

研究要旨

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)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) 及びデカブロモジフェニルエタン (DBDPE) の魚介類及び肉類個別食品における汚染調査、(2)関西地区における PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及び DBDPE のマーケットバスケット方式による摂取量調査、(3)関西地区におけるヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の摂取量調査、(4) HBCD の立体異性体 (δ -体、 ϵ -体) 及び光学異性体の LC/MS/MS 分析条件の検討及び魚介類試料の測定を行った。(1)の個別食品の分析では、DBDPE が魚介類 10 検体中 4 検体から 3.10-127 pg/g ww の濃度で検出されたが、肉類からは検出されなかった。(2)の PBDEs 等の関西地区の摂取量調査では、1 日摂取量は ND=0 とした場合、PBDEs が 1.16 ng/kg/日、PBBs が 0.00086 ng/kg/日、Co-PXBs が 0.00028 ng/kg/日、DBDPE が 0.0037 ng/kg/日と算出された。(3)の HBCD の関西地区の摂取量調査では、ND=0 とした場合 2.4 ng/kg/日と算出された。(4)では検討した分析法を用いた結果、HBCD の δ -及び ϵ -体とも調査した試料 12 件からは検出されなかった。また、同試料で検出された α -体の光学異性体比は 0.41-0.67、 γ -体の光学異性体比は 0.49-0.66 であった。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

中川礼子、新谷依子、堀 就英

協力機関

大阪府立公衆衛生研究所

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、カーテンの繊維などに使用されている。これら臭素系難燃剤は、人体への影響や、より毒性が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1990年以降、メーカーの自主規制により臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) の使用は減少している。しかし、環境中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デカン (HBCD) は現在も使用されており、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。

臭素系有機化合物の人への主な暴露源であ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類及び代表的な臭素系難燃剤である PBDEs、TBBPA、HBCD、PBBs について調査研究を行ってきた。本年度は、個別食品(魚介類、肉類等)の PBDEs、PBBs、Co-PXBs、DBDPE の汚染調査、関西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を行った。また、HBCD については、関西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を行い、さらに従来から調査してきた α -、 β -、 γ -の主要な 3 異性体以外の δ -及び ϵ -体の測定、及び α -、 β -、 γ -の光学異性体の測定について検討し、個別食品

(魚) の調査を行った。

B 研究方法

1. 魚介類及び肉類の個別食品における PBDE、PBB、Co-PXBs 及び DBDPE の汚染調査

魚介類、肉類等の動物性食品における臭素系化合物の汚染実態を明らかにするため、今年度は魚 10 検体、肉 5 検体について PBDEs、PBBs、Co-PXBs、DBDPE の分析を行った。図 1 に臭素系化合物の分析フローを示す。

1-1 分析試料

2011 年に購入した魚介類 10 検体、肉類 5 検体について分析を行った。試料の詳細については表 1 に示す。

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。

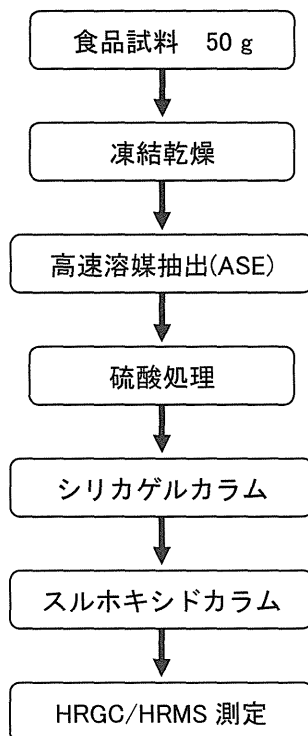


図1 臭素系難燃剤 (PBDEs、PBBs、Co-PXBs、DBDPE) の分析フロー

表1 分析に用いた個別試料

	サンプル名	商品詳細	産地
魚介類	サンマ1	生サンマ	関東近海
	サンマ2	塩サンマ	北海道近海
	ベニサケ1	塩紅鮭	ロシア近海
	ベニサケ2	塩紅鮭	アメリカ近海
	マス	生サーモントラウト	チリ近海 (養殖)
	サーモン	生アトランティックサーモン	ノルウェー近海
	クジラ	生イワシクジラ	北西太平洋
	サバ	塩サバ	ノルウェー近海
	白カレイ	生白カレイ	アメリカ近海
	マグロ	生きハダマグロ	太平洋
肉類	牛肉1	国産牛肉肩ロース	国産
	牛肉2	アメリカ産牛肉肩ロース	アメリカ産
	豚肉1	国産県産豚ロース	国産
	豚肉2	アメリカ産豚肉ロース	アメリカ産
	鶏肉	国産鶏ももむね肉	国産

1-3 機器分析における測定条件

1-3-1 測定機器

- ・高分解能ガスクロマトグラフ (HRGC) :
Agilent HP6890
- ・高分解能質量分析計 (HRMS) :
Micromass Autospec ULTIMA

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。高速溶媒抽出の条件を表 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、予め 130 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間活性化したシリカゲル 1 g を充填したカラムで精製した。

表 2 高速溶媒抽出の条件

機器	DIONEX ASE-300
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

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、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. 関西地区における PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及び DBDPE の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 年度に関西地区 (大阪府) 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、その他の群は n=1) の食品群別試料を分析し

た。各食品群の食品分類、関西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。

2-3 機器分析における測定条件

測定機器は1-3-1で示したものを使用した。測定条件及びモニターイオンは表4~8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（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）については、試料約30gを採取した後、ヘキサン150mLに溶解させた後、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つかなくなるまで行い、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。

最終検液はシリンジスパイクを加えて25μLとし、HRGC/HRMSで測定を行った。

表3 マーケットバスケット試料の食品群別重量表(関西地区)

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	329.6	496.2	
第2群	米以外の穀類、種実類、いも類	178.7	229.2	
第3群	砂糖類、菓子類	35.6	57.5	
第4群	油脂類	10.9	10.9	
第5群	豆類、豆加工品	51.3	53.1	
第6群	果実、果汁	116.8	116.6	
第7群	緑黄色野菜	107.3	95.8	
第8群	その他の野菜類、キノコ類、海藻類	197.9	194.8	
第9群	酒類、嗜好飲料	687.3	687.7	
第10群	魚介類	81.3	A	77.3
			B	75.0
第11群	肉類、卵類	124.0	A	107.7
			B	102.8
第12群	乳、乳製品	126.0	A	126.0
			B	126.0
第13群	調味料	102.2	102.2	

表4 臭素系化合物の HRGC/HRMS 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 $^{\circ}$ C	100 $^{\circ}$ C - (20 $^{\circ}$ C/min) - 200 $^{\circ}$ C - (10 $^{\circ}$ C/min) - 320 $^{\circ}$ C (7 min)	Electron energy: 38 eV
PBDEs		260 $^{\circ}$ C	100 $^{\circ}$ C - (20 $^{\circ}$ C/min) - 200 $^{\circ}$ C - (10 $^{\circ}$ C/min) - 320 $^{\circ}$ C (7 min)	Filament current: 750 μ A
PBBs Co-PXBs		280 $^{\circ}$ C	130 $^{\circ}$ C(1 min) - (20 $^{\circ}$ C/min) - 170 $^{\circ}$ C(10 min) - (4 $^{\circ}$ C/min) - 210 $^{\circ}$ C - (10 $^{\circ}$ C/min) - 300 $^{\circ}$ C (3 min)	Ion source temp.: 270 $^{\circ}$ 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
$^{13}\text{C}_{12}$ -TriBDE	417.8429	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -TeBDE	497.7514	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -PeBDE	575.6619	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -HxBDE	655.5704	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -HpBDE	733.4809	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -OcBDE	653.5547	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -NoBDE	731.4652	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -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
$^{13}\text{C}_{12}$ -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
$^{13}\text{C}_{12}$ -TeBB	481.7565	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -HxBB	639.5754	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -OcBB	637.5598	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -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
$^{13}\text{C}_{12}$ - Mono-Br-TeCB	381.8702	—
$^{13}\text{C}_{12}$ - Mono-Br-PeCB	415.8312	—
$^{13}\text{C}_{12}$ - Tri-Br-DiCB	471.7681	—

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

3-1 分析試料

2010 年に関西（大阪府）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、その他の群は n=1）の食品群別試料を分析した。

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 -、 ϵ -HBCD 標準品、及び α -、 β -、 γ - $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル体は 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 分析の精製過程に、GPC を表 9 の

条件で使用した。GPC のポンプは島津製作所製の LC-10AD VP を使い、分画装置は東京理化学器械社製 EYELA FRACTION CORECTOR DC-1500 を使用した。

- ・ LC/MS/MS 装置

HBCD 分析には LC/MS/MS (Waters 社製 2695 / Quatro Micro API) を用いた。分析条件を表 10 に示す。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	①GL Sciences 社製 Intertsil ODS-4(150×2.1 mm i.d., 5 μ m) ②Marcherey-Nagel 社製 Nucleodex β -PM(200×4.0 mm i.d., 5 μ m)
カラム温度	40°C
注入量	5 μ L
移動相	①10 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 ②2 mM 酢酸アンモニウム入りメタノール/水 (1:1) : メタノール/アセトニトリル (3:7) =50:50 (7分) ~ (8分) ~20:50:30
移動相流量	①0.2 mL/min ②0.5 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-HBCD ; 641>79 (定量)、639>79 (確認) $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCD ; 653>79 (定量)、651>79 (確認)

3-4 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 を内部標準として添加した。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 分液ロートに移した。残渣は、メタノール 10 mL と 10%ジクロロロメタン/ヘキサンの混液（以下 DCM/Hex）10 mL で再度ホモジナイズ抽出を行い、さらに 10% DCM/Hex 20 mL 抽出を行った。ろ紙をメタノール、10% DCM/Hex 各 10 mL で洗い、ろ液及び洗液を 300 mL 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 を加えて 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 で同様の液一液抽出及び脱水を 2 回行った。得られ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。そのうち 1.25~2.5 mL を GPC 装置に注入し、粗脂肪溶出直後の HBCD 溶出画分（溶出時間 12 分~18 分）を採取して濃縮乾固した。残渣を少量のヘキサンに溶解し、ヘキサンで洗浄した 44%硫酸シリカゲルミニカラムに負荷した。20% DCM/Hex 8 mL で溶出し、自然乾燥させた。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、自然乾燥後にメタノール 25~50 μL に溶解させて LC/MS/MS で測定した(図 2)。

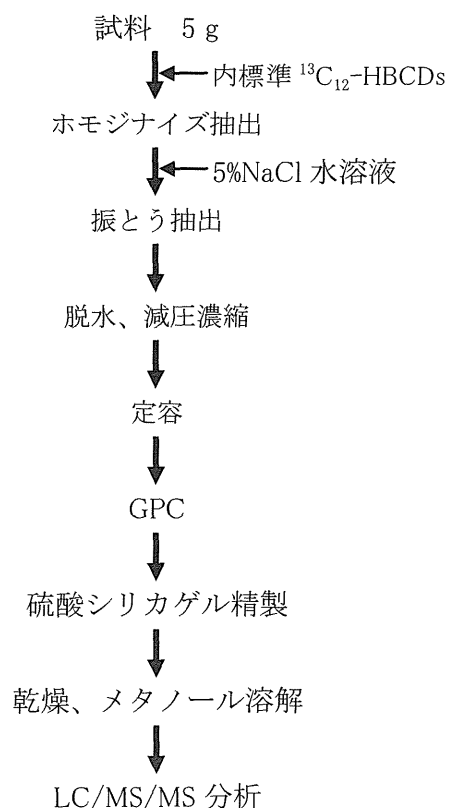


図 2 HBCD の分析フロー

C 結果及び考察

1. 個別食品の分析

昨年度は、12 検体の魚介類中 DBDPE の分析を行い、4 検体から検出された。本年度は、さらに魚介類 10 検体及び肉類 5 検体の個別食品中の臭素系難燃剤の分析を行った。

分析の結果を表 11 に示す。魚介類では、DBDPE は 10 検体中 4 検体から 3.10-127 pg/g ww の濃度で検出された。肉類からは DBDPE は検出されなかった。PBDEs はすべての魚介類、肉類から検出され、魚介類は 0.012-0.795 ng/g ww、肉類は 0.023-0.078 ng/g ww の濃度で検出された。PBBs は魚介類 2 検体から、

それぞれ 3.84、10.3 pg/g ww の濃度で検出された。

表 12 から表 14 に魚介類、肉類試料中の PBDEs 及び PBBs 異性体別濃度を示す。PBDEs は、魚介類では#47、#100、#154、#209 が主な異性体として検出され、肉類ではあまり検出されていない 3 臭素化体 (#17、#28) も高頻度に検出されていた。肉類では#47、#99、#209 が主な異性体として検出された。PBBs で 2 検体の魚介類から検出された異性体は 4 臭素化体 (#52、#53、#49) と 6 臭素化体 (#155、#153) であった。

表 11 魚介類及び肉類の個別試料（15 試料）の分析結果

	魚種（産地）	脂肪含量 %	DBDPE* pg/g ww (ng/g lw)	ΣPBDEs ng/g ww	ΣPBBs pg/g ww
魚 介 類	サンマ 1（関東近海）	16.5	ND	0.064	ND
	サンマ 2（北海道近海）	16.4	127 (0.774)	0.093	ND
	ベニサケ 1（ロシア近海）	4.56	3.10 (0.068)	0.146	ND
	ベニサケ 2（アメリカ近海）	4.96	21.5 (0.433)	0.064	ND
	マス（チリ近海）	6.61	ND	0.078	ND
	サーモン（ノルウェー近海）	11.7	ND	0.795	10.3
	クジラ（北大西洋）	0.55	ND	0.012	ND
	サバ（ノルウェー近海）	29.6	73.5 (0.248)	0.528	3.84
	白カレイ（アメリカ近海）	0.68	ND	0.038	ND
	マグロ（太平洋）	0.12	ND	0.026	ND
牛 肉	牛肉 1（国産）	24.0	ND	0.031	ND
	牛肉 2（アメリカ）	10.1	ND	0.072	ND
	豚肉 1（国産）	15.0	ND	0.046	ND
	豚肉 2（アメリカ）	20.6	ND	0.078	ND
	鶏肉（国産）	9.70	ND	0.023	ND

*DBDPE の検出下限値：2 pg/g ww

表 12 魚介類中の PBDEs 濃度 (pg/g ww)

	検出下限値	サンマ 1	サンマ 2	ベニサケ 1	ベニサケ 2	マス	サーモン	クジラ	サバ	白カレイ	マグロ
2,2',4-TriBDE (#17)	0.1	1.94	4.76	1.14	1.07	0.333	15.3	ND	6.22	ND	ND
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.1	4.89	5.18	3.86	2.76	0.915	22.4	0.216	17.1	0.172	ND
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1	15.5	22.2	10.6	8.48	5.70	114	0.808	67.7	ND	ND
2,3',4',6-TeBDE (#71)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.1	22.9	26.1	31.2	29.3	25.3	425	5.29	243	2.77	0.674
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.1	0.416	0.546	0.471	0.195	0.191	ND	ND	1.62	ND	ND
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	0.1	2.92	5.08	4.88	4.37	5.50	88.0	0.898	63.2	0.214	ND
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	0.1	1.24	2.11	3.06	2.00	ND	4.38	ND	13.7	ND	ND
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	0.1	1.86	3.46	6.15	4.49	9.75	70.7	0.844	57.3	0.304	0.208
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.1	ND	ND	0.303	0.171	ND	0.983	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.1	3.57	4.54	6.74	5.75	3.12	35.2	1.09	26.4	0.516	0.842
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.1	1.12	1.69	3.26	1.59	1.57	11.1	0.211	10.6	ND	ND
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	1.06	0.272	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	0.1	ND	ND	9.31	ND	ND	0.983	ND	2.80	0.420	ND
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE(#197)	0.2	0.575	ND	8.15	ND	0.615	0.459	ND	1.18	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE(#196)	0.2	ND	ND	3.68	ND	0.294	ND	ND	0.357	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.5	ND	ND	5.53	ND	0.639	ND	ND	0.901	ND	ND
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)	0.5	ND	ND	1.69	ND	0.881	ND	ND	ND	ND	ND
DeBDE(#209)	1	6.79	17.7	46.3	3.29	23.1	5.58	2.50	16.7	33.6	24.0
Total PBDEs		63.7	93.4	146	63.5	77.9	795	12.1	528	37.9	25.7

表 13 肉類中の PBDEs 濃度 (pg/g ww)

	検出下限値	牛肉 1	牛肉 2	豚肉 1	豚肉 2	鶏肉
2,2',4-TriBDE (#17)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,4,4'-TriBDE (#28)	0.1	ND	ND	0.189	ND	ND
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	0.1	ND	ND	ND	ND	0.139
2,3',4',6-TeBDE (#71)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.1	5.03	25.4	15.7	10.2	4.74
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	0.1	0.908	5.67	3.24	2.99	1.54
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	0.1	5.60	28.8	19.1	17.6	5.52
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	0.1	0.566	1.75	1.85	1.39	ND
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	0.1	0.558	3.62	2.17	2.43	0.679
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	0.1	ND	ND	0.420	2.08	0.159
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
2,2',3,3',4,4',6,6'-OcBDE(#197)	0.2	0.986	ND	0.352	6.71	0.310
2,2',3,3',4,4',5,6'-OcBDE(#196)	0.2	0.436	0.292	ND	2.92	ND
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	0.5	1.96	ND	ND	8.90	0.705
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)	0.5	ND	ND	ND	ND	ND
DeBDE(#209)	1	14.9	6.06	2.90	22.7	9.08
Total PBDEs		30.9	71.6	45.9	77.9	22.9

表 14 魚介類中の PBBs 及び Co-PXBs 濃度 (pg/g ww)

		検出下限値	サンマ 1	サンマ 2	ベニサケ 1	ベニサケ 2	マス	サーモン	クジラ	サバ	白カレイ	マグロ
P B B	2,2',5-TriBB (#18)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,4,6-TriBB (#30)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,3',5-TriBB(#26)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,4',5-TriBB (#31)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',5,6'-TeBB (#53)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.706	ND	ND	ND	ND
	2,2',5,5'-TeBB (#52)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	5.82	ND	1.83	ND	ND
	2,2',4,5'-TeBB (#49)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	2.17	ND	1.43	ND	ND
	3,3',5,5'-TeBB (#80)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3,3',4,4'-TeBB (#77)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,5',6'-PeBB (#103)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,5,5'-PeBB (#101)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',4,4',6,6'-HxBB (#155)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.929	ND	0.391	ND	ND
	2,2',4,4',5,5'-HxBB (#153)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.652	ND	0.188	ND	ND
	3,3',4,4',5,5'-HxBB (#169)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,4,4',5,5'-HpBB (#180)	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,3',4,4',5,5'-OcBB (#194)	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBB (#206)	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DeBB (#209)	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total PBBs		ND	ND	ND	ND	ND	10.3	ND	3.84	ND	ND
P X B	4'-Br-2,3',4,5'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-2,3,3',4'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-3,3',4,5'-TeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-2,3,3',4,5'-PeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4'-Br-3,3',4,5,5'-PeCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3',4',5'-Br-3,4-DiCB	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Total PXBs		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

2. 臭素系難燃剤 (PBDEs、PBBs、Co-PXBs 及び DBDPE) の関西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

本年度は関西地区について、マーケットバスケット方式による摂取量調査を行った。関西地区は大阪府で 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 15 に今回分析した関西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、1.16 ng/kg/日、ND=1/2LOD とした場合は 1.22 ng/kg/日であった。2007 年度に実施した関西地区の摂取量調査⁵⁾では、2.74 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 6 割程度低い値であった。Darnerud らの報告⁶⁾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⁷⁾。今回の食品からの PBDE 摂取量は MRL の 0.007 mg/kg/日と比較しても約 6×10^3 分の 1 以下と極めて低いことから、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、0.00086 ng/kg/日、ND=1/2LOD とした場合は 0.0595 ng/kg/日であった。2007 年度に調査した関西地区の摂取量は、0.00337ng/kg/日 (ND=0 とした場合) であり、今回の結果は前回と比べて 7 割程度低かった。PBBs について 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⁷⁾。また、環境保健クライテリア⁸⁾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。これらと比較すると、PBBs の今回の摂取量は極めて低いと考えられた。

Co-PXBs は、3',4',5'-Br-3,4-DiCB が微量に検出された。1 日摂取量は ND=0 とした場合、0.00028 ng/kg/日、ND=1/2LOD とした場合は 0.0073 ng/kg/日であった。暫定的に Co-PCBs に定められた TEF(2005)を用いて TEQ 濃度を算出した場合、0.055 pgTEQ/kg/日となり、ダイオキシン類の耐容 1 日摂取量である 4 pgTEQ/kg/日よりも極めて低い値であったことから、影響は小さいと考えられた。

DBDPE の 1 日摂取量は ND=0 とした場合、0.0037 ng/kg/日、ND=1/2LOD とした場合は 0.0494 ng/kg/日であった。DBDPE の毒性に関するデータは極めて少なく、NOAEL (無毒性量) については Hardy ら⁹⁾の 1000mg/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¹⁰⁾。この値と比較すると、今回の摂取量は 6×10^6 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も今後の報告等を注視していく必要がある。

表 16 から表 18 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、4 群 (油脂類) 及び 10 群 (魚介類) からの寄与率がどちらも約 2 割で高かった。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第 10 群であった。異性体では第 10 群の試料から #52、#49 (4 臭素化体) が検出された。DBDPE は 4 群及び 11 群の試料から検出された。

表 15 関西地区における臭素系化合物の一日摂取量総括表

		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	体重 50kg と 仮定した場合
一日食事量(g)		329.6	178.7	35.6	10.9	51.3	116.8	107.3	197.9	687.3	81.3	124.0	126.0	102.2	2149	
Total PBDEs (ng/日)	ND=0	0.735	2.47	3.37	12.7	0.683	3.43	0.436	7.81	3.79	12.1	5.56	0.547	4.32	57.9	1.16ng/kg/日
	ND=1/2LOD	1.50	2.80	3.41	12.7	0.750	3.56	0.555	7.96	4.79	12.1	5.60	0.726	4.39	60.9	1.22ng/kg/日
Total PBBs (ng/日)	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.043	0	0	0	0.043	0.00086ng/kg/日
	ND=1/2LOD	0.620	0.287	0.072	0.014	0.066	0.146	0.120	0.244	0.860	0.131	0.132	0.158	0.128	2.975	0.0595ng/kg/日
Total Co-PXBs (ng/日)	ND=0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.014	0	0	0	0.014	0.00028ng/kg/日
	ND=1/2LOD	0.074	0.034	0.009	0.002	0.008	0.017	0.014	0.029	0.103	0.024	0.016	0.019	0.015	0.366	0.0073ng/kg/日
DBDPE (ng/日)	ND=0	0	0	0	0.057	0	0	0	0	0	0	0.127	0	0	0.184	0.0037ng/kg/日
	ND=1/2LOD	0.496	0.229	0.058	0.057	0.053	0.117	0.096	0.195	0.688	0.076	0.178	0.126	0.102	2.47	0.0494ng/kg/日

表 16 関西地区における PBDEs の食品群別（第 1 群から第 13 群）の一日摂取量（ng/日）

	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)	—	—	—	0.002	—	—	0.026	—	—	—	—	0.011	—	—	—	—	0.034
2,4,4'-TriBDE (#28)	—	—	—	0.006	—	0.026	0.012	—	—	0.430	0.476	0.067	0.021	—	—	—	0.540
2,2',4,5'-TeBDE (#49)	—	—	—	0.027	—	—	—	—	—	1.39	1.78	0.049	—	—	—	—	1.64
2,3',4'6-TeBDE (#71)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',4,4'-TeBDE (#47)	0.076	0.190	0.122	1.190	0.008	0.185	0.048	0.067	0.281	5.34	5.26	0.825	1.26	0.231	0.057	0.104	8.76
2,3',4,4'-TeBDE (#66)	—	—	—	0.029	—	—	—	—	—	—	—	0.044	—	—	—	—	0.051
3,3',4,4'-TeBDE (#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.047	0.048	—	—	—	—	—	0.047
2,2',4,4',6-PeBDE (#100)	—	0.036	0.057	0.007	—	0.042	—	—	—	1.05	1.46	0.178	0.269	0.029	—	0.019	1.66
2,3',4,4',6-PeBDE (#119)	—	—	0.087	—	—	—	—	—	—	0.226	0.333	—	0.012	—	—	—	0.372
2,2',4,4',5-PeBDE (#99)	—	0.241	0.285	2.26	0.006	0.281	0.028	0.031	0.076	0.810	0.621	0.715	1.35	0.140	0.039	0.099	5.14
2,2',3,4,4'-PeBDE (#85)	—	—	0.019	0.162	—	0.014	—	—	—	—	—	0.027	0.046	—	—	—	0.231
2,2',4,4',5,6'-HxBDE (#154)	—	—	0.044	0.149	—	0.039	0.029	0.089	0.519	1.13	1.50	0.108	0.166	—	0.027	0.045	2.38
2,2',4,4',5,5'-HxBDE (#153)	—	—	—	—	—	—	0.043	0.103	—	0.381	0.308	0.177	0.316	0.027	—	0.015	0.765
2,2',3,4,4',5'-HxBDE (#138)	—	—	0.007	0.018	—	—	—	0.040	—	—	—	—	—	—	—	—	0.065
2,3,3',4,4',5-HxBDE (#156)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.015	—	—	—	—	—	0.008
2,2',3,4,4',6,6'-HpBDE(#184)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.024	—	—	—	—	—	0.012
2,2',3,4,4',5',6-HpBDE(#183)	—	—	0.013	0.013	—	—	0.084	0.028	—	0.027	0.012	0.051	0.123	—	—	0.026	0.270
2,3,3',4,4',5',6-HpBDE(#191)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2',3,3',4,4',6,6'-OBDE(#197)	—	—	—	0.009	—	—	—	—	—	0.016	0.017	0.090	0.150	—	—	—	0.145
2,2',3,3',4,4',5,6'-OBDE(#196)	—	—	—	0.003	—	—	—	—	—	—	—	0.093	0.150	—	—	0.034	0.159
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NoBDE(#207)	—	—	0.069	0.074	—	—	—	0.347	—	—	—	0.230	0.204	—	—	0.067	0.774
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE(#206)	—	—	0.118	0.159	0.041	0.103	—	0.441	—	—	0.049	0.073	0.094	—	—	0.131	1.10
DeBDE(#209)	0.659	2.004	2.55	8.61	0.628	2.74	0.167	6.66	2.91	0.364	0.998	1.62	2.60	0.317	0.226	3.78	33.8
Total PBDEs (ND=0)	0.735	2.47	3.37	12.7	0.683	3.43	0.436	7.81	3.79	11.2	12.9	4.35	6.76	0.744	0.349	4.32	57.9
Total PBDEs (ND=1/2LOD)	1.50	2.80	3.41	12.7	0.750	3.56	0.555	7.96	4.79	11.3	12.9	4.39	6.81	0.920	0.532	4.39	60.9

— : 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

表 17 関西地区における PBBs 及び Co-PXBs の食品群別（第 1 群から第 13 群）の一日摂取量（ng/日）

		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			
P B B	2,2',5'-TriBB(#18)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2,4,6-TriBB(#30)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2,3',5'-TriBB(#26)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2,4',56-TriBB(#31)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2,2',5,6'-TeBB(#53)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2,2',5,5'-TeBB(#52)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.028	0.018	—	—	—	—	—	0.023
	2,2',4,5'-TeBB(#49)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.021	0.018	—	—	—	—	—	0.020
	3,3',5,5'-TeBB(#80)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3,3',4,4'-TeBB(#77)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,2',4,5',6-PeBB(#103)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,2',4,5,5'-PeBB(#101)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,2',4,4',6,6'-HxBB(#155)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,2',4,4',5,5'-HxBB(#153)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	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	0.049	0.036	0	0	0	0	0	0.043	
Total PBBs (ND=1/2LOD)	0.620	0.287	0.072	0.014	0.066	0.146	0.120	0.244	0.860	0.138	0.123	0.135	0.129	0.158	0.158	0.128	0.128	2.975	
P X B	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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.028	—	—	—	—	—	—	0.014
	Total PXBs (ND=0)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.028	0	0	0	0	0	0	0.014
Total PXBs (ND=1/2LOD)	0.074	0.034	0.009	0.002	0.008	0.017	0.014	0.029	0.103	0.037	0.011	0.016	0.015	0.019	0.019	0.015	0.015	0.366	

— : 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

表 18 関西地区における DBDPE の食品群別（第 1 群から第 13 群）の一日摂取量（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	—	—	—	0.057	—	—	—	—	—	—	—	0.253	—	—	—	—	0.184
DBDPE (ND=0)	0	0	0	0.057	0	0	0	0	0	0	0	0.253	0	0	0	0	0.184
DBDPE (ND=1/2LOD)	0.496	0.229	0.058	0.057	0.053	0.117	0.096	0.195	0.688	0.077	0.075	0.253	0.103	0.126	0.126	0.102	2.47

— : 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