

資料 [] 古典的残留性有機汚染物質 の評価

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 資料1

汚染が懸念される物質のモニタリング

(1) 全国5地域における食事からのPOPs関連物質の摂取量

研究分担者 原口 浩一 第一薬科大学薬学部・教授
研究協力者 藤井 由希子 京都大学大学院医学研究科・大学院生

研究要旨

日本人の食事に汚染が懸念される POPs 関連化合物のうち、ジコホール、エンドスルファンおよびハロゲン化ビピロール類の汚染実態調査を行った。試料は京都大学ヒト生体試料バンクに保存されている陰膳方式の食事試料を用いた。全国5地域（北海道、宮城、岐阜、京都、山口）の食事ホモジネート50検体について、従来のクリーンアップ法で処理した後、GC/MS/負イオン化学イオン化法で定量した。ジコホールは50検体中41検体から検出され、平均摂取量は3.7 ng/dayと推定され、5検体でDDE量を上回った。エンドスルファンはすべての食事から検出され、 α 型および β 型の平均摂取量はそれぞれ33および24 ng/dayでクロルデン類の摂取量と同じまたはそれ以上であった。地域による摂取量の有意差はみられなかった。摂取量の変動は食事内容によると考えられる。ジコホールおよびエンドスルファンを最大に摂取した例でも、暫定許容量(2 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ = ジコホール, 6 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ = エンドスルファン)をかなり下回っていることから、これらの摂取による健康影響はないと考えられる。一方、ハロゲン化ビピロール類のうち、七塩素化メチルビピロール(Cl7-MBP)が41検体から、四臭素化二塩素化ジメチルビピロール(Br4Cl2-DBP)が31検体から検出され、平均摂取量はそれぞれ8.6および1.9 ng/dayであった。2つのビピロール成分の濃度に相関性は見られないため、Cl7-MBPとBr4Cl2-DBPは異なる発生源に由来すると考えられる。

A. 研究目的

食品への汚染が懸念されるPOPs関連化合物として、最近我々は日本人の母乳から新規にジコホールおよびエンドスルファンを検出した(Fujii et al., 2011; 2012a)。このような残留農薬は内分泌かく乱作用やCYP1A酵素誘導

作用を有することが知られている(Weber et al., 2010; Briz et al., 2011; Hoekstra et al., 2006; Chan et al., 2009)。

ジコホールはDDTの製造過程で合成され、日本では1994まで農薬として使用されていた。日本、中国、韓国の母乳中のジコホール濃度は比較的中國で高く、日本人の母乳中にはDDT類

の1/100レベルで残留していた(Fujii et al., 2011)。しかし、食事中的ジコホールレベルとその摂取量についての報告は見当たらない。エンドスルファンは殺虫剤や木材の防腐剤として使用されていたが、2010年に農薬登録が失効した。日本、中国、韓国の食物中にエンドスルファンが汚染物質として検出され(Desalegn et al., 2010)、日本人の母乳からも検出された(Fujii et al., 2011a)。しかし、日本人の食事中的エンドスルファンと他のPOPsとを比較したデータは得られていない。一方、天然由来のハロゲン化ビピロールはビピロール骨格に塩素または臭素が置換した脂溶性成分で、日本近海の哺乳動物や海洋生物に蓄積している(Haraguchi et al., 2006; 2009)。我々は、昨年度、日本人の母乳中にビピロール類が残留することを報告した(Fujii et al., 2012b)。しかし、日本人のハロゲン化ビピロールの食事からの摂取量に関する知見は得られていない。

本研究の目的は、ヒトへの汚染が懸念されるジコホール、エンドスルファンおよびハロゲン化ビピロールの食事における実態調査を行い、暫定許容摂取量とどの程度の差があるのか、またそれらの一日摂取量に地域差があるのかを調査することである。そこで京都大学ヒト試料バンクに保管されている試料のうち、北海道、宮城、岐阜、京都および山口の地域から陰膳方式で収集した食事を調査対象とし、古典的POPs摂取量との比較を行った。

B. 研究方法

1) サンプル収集

食事試料は北海道(2010年)、宮城(2005年)、岐阜(2010年)、京都(2004年)および山口(2005年)の試料を用

いた(Koizumi et al., 2009)(Table 1)。陰膳方式により24時間に摂取する食事・飲料(間食等すべて含む)をボランティア(各地域10名)から提供された試料をそれぞれ専用ミキサーで混ぜ均一化して調製し、100g前後の小さなボトルに分け、冷凍保存した。この研究に関するプロトコール(E25)は京都大学大学院医学研究科・医学部及び医学部附属病院医の倫理委員会により承認され、参加者全員から書面による同意を得た。

2) 化学物質

ジコホールおよびエンドスルファンの標準液はAccuStandard社より購入した。POPs類の標準液はPesticide mix 1111および1037(関東化学社製)を用いた。ハロゲン化ビピロール類(Cl₇-MBPおよびBr₄Cl₂-DBP)は当研究室で合成したものをを用いた(Wu et al., 2002; Gribble et al., 1999)。内標準として用いた α -[¹³C]endosulfanはCambridge Isotope Laboratories社製を用いた。シリンジスパイクはストックホルム大学(Dr. G. Marsh)より譲渡された4'-methoxy-BDE121を用いた。分析に使用した溶媒は残留農薬試験用または高速液体クロマトグラフィー用を用いた。シリカゲル(Wako gel S-1)は和光純薬より購入し、使用前に130℃で3時間乾燥させて用いた。

3) 精製法

食事ホモジネート中の対象となる汚染物質の分析は、(1)脂肪抽出、(2)ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、(3)シリカゲルカラムによる精製、(4)GC/MS(ECNIモード)による定量の手順で行った(Fig. 1)。

試料10gに0.1%ギ酸(5 mL)、エタノール:ジエチルエーテル:n-ヘキサン

(2:1:7)20mLの有機溶媒およびクリーンアップスパイク(α - [^{13}C]endosulfan, 1.0 ng/mL)を加えて、ホモジナイズし、遠心分離により上層を分離した。2回繰り返し抽出した液を濃縮し脂肪含量を測定した。抽出物をジクロロメタン(DCM)で溶解し、Bio-Beads S-X3 カラム (バイオラッド社製) に付した。移動相として DCM : n-ヘキサン(1:1 v/v)、流速 4 mL/minで、最初の64-mL溶出で脂質を除去し、その後の46-mLを回収した。回収した溶出成分をシリカゲルカラム(0.2 g、Wako gel S-1)に付して、DCM/n-hexane (12:88, v/v, 15mL) で溶出した。溶出液は200 μL にまで濃縮し、シリンジスパイクとして4'-methoxy-BDE121 (2ng) を加え、GC/MSの分析試料とした。

4) 分析機器と定量

GC-MSはAgilent GC/MSD-5973i に6890N-GCを接続した装置を用いた。イオン化モードは負イオン化化学イオン化(ECNI)、試薬ガスはメタンを使用した。Table 2 にGC/MSの設定条件と分析対象物質の検出イオンおよび定量限界値(LOQ)を示す。化学成分の定量は内標準法による検量線を用いた。

5) 品質管理と品質保証

ブランク操作は10サンプル毎に行い、妨害ピークが存在しないことを確認した。標準物質 (Table 2 に記載分について1-100 ng/mL)の食事ホモジネートへの添加回収率は70-91%、相対標準偏差は <15% であった(n=5)。LOQはシグナル/ノイズ比=10 で算出すると、各成分とも0.1 ~ 1.0 ng/mLの範囲にあった (Table 2)。分析値がLOQ以下である場合、LOQの1/2の値を計算に用いた。検量線は各物質とも0.1 ~ 50.0

ng/mLの範囲で直線性を示した(>0.99)。精度管理のため、Standard Reference Material (SRM 1954, Organic Contaminants in Non-Fortified Human Milk, NIST) を用いて、4,4'-DDE, HCB, trans-nonachlor について分析した結果、定量値は認証値と15%以内で一致した。

C . 研究結果

1) 食事中的ジコホールおよびエンドスルファンの摂取量

全国5地域の食事から、DDTs, HCHs, CHLs および HCB のほかに、ジコホール、エンドスルファン、ハロゲン化ビピロール類を検出した。その1日摂取量を Table 3 に示す。また各成分の地域ごとのプロファイルを Fig. 2 に示す。摂取量の平均値をみると、ジコホールは 3.7ng/day と推定され、これは DDTs の摂取量(77ng/day)の約 5% に相当した。50 検体中 5 検体でジコホールが DDT 類の摂取量を上回った。ジコホールは宮城および山口で高い汚染傾向にあったが、統計的有意差は得られなかった。エンドスルファンの摂取量は α 型、 β 型がそれぞれ 33 および 24 ng/day と推定され、クロルデン類の摂取量 (18 ng/day) を上回った。エンドスルファンの汚染に地域ごとの有意差はなかった。食事ホモジネートで検出される各成分の濃度と食事総量から成人(50kg)の推定一日摂取量 (EDI, ng/kg \cdot bw/day)を求めるとジコホールおよびエンドスルファンの EDI はそれぞれ平均 0.074 および 1.14 ng/kg bw/day となり FAO/WHO による暫定耐容摂取量 (PTDI, 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day for dicofol) (JMPR, 1992) および許容摂取量 (ADI, 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day for endosulfans) (Lu, 1995) の 0.0037% および 0.018% に相当した。

2) 食事中的ハロゲン化ビピロールの汚染実態

食事ホモジネート中にハロゲン化ビピロール類 2 種(Cl_7 -MBP および Br_4Cl_2 -DBP)を検出した(Table 3)。 Cl_7 -MBP は 50 検体中 40 検体から検出され、その平均摂取量は 8.65 ng/day、最大摂取量は 101ng/day (京都)と推定された。 Cl_7 -MBP は京都の試料で高く、岐阜の試料で低い傾向が見られたが、地域による統計的有意差はなかった。一方、 Br_4Cl_2 -DBP は 50 検体中 31 検体で検出され、平均摂取量は 1.9 ng/day、最大摂取量は 16 ng/g(北海道)であった。 Cl_7 -MBP と Br_4Cl_2 -DBP の摂取量に相関性はみられなかった。

D. 考察

1) ジコホールおよびエンドスルファンの摂取量

これまでに、我々は日本、中国、韓国の母乳中にジコホールを検出し、日本人の母乳には DDT の 1/100 レベルでジコホールが残留することを報告した(Fujii et al., 2011)。今回、全国 5 地域の食事を調査した結果、ジコホールが約 80% の頻度で検出された。この結果は母乳に残留するジコホールが食事由来である可能性を示唆している。食事中的ジコホールの DDT 類に対する比率は 4.8% で、母乳中の比率より高く、5 検体でジコホールが DDT 類より高濃度であった。このことはジコホールが DDT とは異なる発生源から食事に混入していることを示している。一方、エンドスルファンの食事摂取量について最近の調査では、日本の食事では経時的に変化がなく、食品中には α 型と β 型が約 1:1 で存在すると報告されて

いる(Desalegn et al., 2011)。今回の調査では β 型の比率が低く、この比率に地域差は見られなかった。型は環境または生体中で型に変換されやすいことが指摘されており(Weber et al., 2010)、今後この比率に注目してモニタリングすると汚染の動向がわかるかもしれない。ジコホールおよびエンドスルファンの大人の推定一日摂取量(EDI)を暫定許容値(2 μ g/kg bw/day for dicofol, 6 μ g/kg bw/day for endosulfan)と比べると、最大に摂取した食事例からみても現在の汚染レベルでは摂取による健康リスクは少ないと思われる。

2) ハロゲン化ビピロール類の食事汚染

我々はすでにハロゲン化ビピロール類が日本人の母乳中に残留していることを報告している(Fujii et al., 2012b)。今回、食事から 2 種のビピロール類を検出したことから、日本人の母乳に残留するビピロール類は食事由来である可能性を示唆した。 Cl_7 -MBP は食事の約 80% から Br_4Cl_2 -DBP は 90% から検出されるため、広範囲の食事に分布しているものとみられる。しかし、2 つの成分は相関性が低いため、異なる発生源に由来すると考えられる。 Cl_7 -MBP は南太平洋海域の魚類に高濃度に分布する。一方、 Br_4Cl_2 -DBP は日本近海の海洋生物に蓄積し、沖縄以南の海域の魚介類には検出されない。よってどの地域の海産物を摂取するかにより両成分の摂取量は異なると思われる。 Br_4Cl_2 -DBP は生体影響(CYP1A 誘導能)が報告されている(Tittlemier et al., 2003)ので、今後もこの動向を注視する必要がある。

E . 結論

今回、「陰膳方式」食事の汚染調査では、従来の塩素系POPに加えて、ジコホールおよびエンドスルファンが比較的高濃度に食事に混入していることを明らかにした。しかし、それらの1日摂取量は暫定許容摂取量(PTDI/ADI)をかなり下回っており、摂取による影響はないと思われる。今回、天然由来の残留成分であるCl₇-MBPおよびBr₄Cl₂-DBPを食事から始めて定量した。今後、食事中のビピロール類の摂取量の影響評価を行うとともに、これを環境汚染物質の動向を知る上で、汚染マーカーとして活用を検討する。

F . 健康危険情報

なし

G . 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表・その他

なし

H . 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

I . 文献

Briz, V.; Molina-Molina, J. M.; Sánchez-Redondo, S.; Fernández, M. F.; Grimalt, J. O.; Olea, N.; Rodríguez-Farré, E.; Suñol, C., Differential estrogenic

effects of the persistent organochlorine pesticides dieldrin, endosulfan, and lindane in primary neuronal cultures. *Toxicol Sci* 2011, 120, 413-427.

Chan, W.-H.; Liao, J.-W.; Chou, C.-P.; Chan, P.-K.; Wei, C.-F.; Ueng, T.-H., Induction of CYP1A1, 2B, 2E1 and 3A in rat liver by organochlorine pesticide dicofol. *Toxicol Lett* 2009, 190, 150-155.

Desalegn, B.; Takasuga, T.; Harada, K. H.; Hitomi, T.; Fujii, Y.; Yang, H. R.; Wang, P.; Senevirathna, S. T. M. L. D.; Koizumi, A., Historical trends in human dietary intakes of endosulfan and toxaphene in China, Korea and Japan. *Chemosphere* 2011, 83, 1398-1405.

Fujii, Y.; Ito, Y.; Harada, K. H.; 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.; Haraguchi, K.; Harada, K. H.; Hitomi, T.; Inoue, K.; Itoh, Y.; Watanabe, T.; Takenaka, K.; Uehara, S.; Yang, H.-R.; Kim, M.-Y.; Moon, C.-S.; Kim, H.-S.; Wang, P.; Liu, A.; Hung, N. N.; Koizumi, A., Detection of dicofol and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. *Chemosphere* 2011, 82, 25-31.

Gribble, G. W.; Blank, D. H.; Jasinski, J. P., Synthesis and identification of two halogenated bipyrrroles present in seabird eggs. *Chem Commun* 1999, 21, 2195-2196.

Haraguchi, K.; Hisamichi, Y.; Kotaki, Y.; Kato, Y.; Endo, T., Halogenated bipyrrroles and methoxylated tetrabromodiphenyl Ethers in tiger shark (*Galeocerdo cuvier*) from the Southern Coast of Japan. *Environ Sci Technol* 2009, 43, 2288-2294.

Haraguchi, K.; Hisamichi, Y.; Endo, T., Bioaccumulation of naturally occurring mixed halogenated dimethylbipyrrroles in whale and dolphin products on the

- Japanese market. *Arch Environ Contam Toxicol* 2006, 51, 135-41.
- Haraguchi, K., Koizumi, A., Inoue, K., Harada, K.H., Hitomi, T., Minata, M., Tanabe, M., Kato, Y., Nishimura, E., Yamamoto, Y., Watanabe, T., Takenaka, K., Uehara, S., Yang, H.R., Kim, M.Y., Moon, C.S., Kim, H.S., Wang, P., Liu, A., Hung, N.N., 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, 1072-1079.
- Hoekstra, P. F.; Burnison, B. K.; Garrison, A. W.; Neheli, T.; Muir, D. C. G., Estrogenic activity of dicofol with the human estrogen receptor: Isomer- and enantiomer-specific implications. *Chemosphere* 2006, 64, 174-177.
- JMPR, 1992. Monographs of Toxicological Evaluations. No. 842. Dicofol, Pesticide Residues in Food: 1992 Evaluations. Part II Toxicology. FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Residues. Percent of provisional tolerable daily intake (PTDI 2µg/kg bw for dicofol by FAO/WHO)
- Koizumi, A., Yoshinaga, T., Harada, K., Inoue, K., Morikawa, A., Muroi, J., Inoue, S., Eslami, B., Fujii, S., Fujimine, Y., Hachiya, N., Koda, S., Kusaka, Y., Murata, K., Nakatsuka, H., Omae, K., Saito, N., Shimbo, S., Takenaka, K., Takeshita, T., Todoriki, H., Wada, Y., Watanabe, T., Ikeda, M., Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Japan using archived samples from the early 1980s and mid-1990s. *Environ Res* 2005, 99, 31-39.
- Koizumi, A., Harada, K.H., Inoue, K., Hitomi, T., Yang, H.R., Moon, C.S., Wang, P., Hung, N.N., Watanabe, T., Shimbo, S., Ikeda, M., Past, present, and future of environmental specimen banks. *Environ Health Prev Med* 2009, 14, 307-318.
- Lu, F., A review of the acceptable daily intakes of pesticides assessed by the World Health Organization. *Regul Toxicol Pharmacol* 1995, 21, 352-364. (ADI/TDI =6µg/kg bw/day for endosulfan set by FAO/WHO)
- Tittlemier, S.; Borrell, A.; Duffe, J.; Duignan, P. J.; Fair, P.; Hall, A.; Hoekstra, P.; Kovacs, K. M.; Krahn, M. M.; Lebeuf, M.; Lydersen, C.; Muir, D.; O'Hara, T.; Olsson, M.; Pranschke, J.; Ross, P.; Siebert, U.; Stern, G.; Tanabe, S.; Norstrom, R., Global distribution of halogenated dimethyl bipyroles in marine mammal blubber. *Arch Environ Contam Toxicol* 2002, 43, 244-255.
- Tittlemier, S. A.; Kennedy, S. W.; Hahn, M. E.; Reddy, C. M.; Norstrom, R. J., Naturally produced halogenated dimethyl bipyroles bind to the aryl hydrocarbon receptor and induce cytochrome P4501A and porphyrin accumulation in chicken embryo hepatocytes. *Environ Toxicol Chem* 2003, 22, 1622-31.
- Vetter, W.; Jun, W.; Althoff, G., Non-polar halogenated natural products bioaccumulated in marine samples. I. 2,3,3',4,4',5,5'-Heptachloro-1'-methyl-1,2'-bipyrole (Q1). *Chemosphere* 2003, 52, 415-422.
- Weber, J.; Halsall, C. J.; Muir, D.; Teixeira, C.; Small, J.; Solomon, K.; Hermanson, M.; Hung, H.; Bidleman, T., Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Sci Total Environ* 2010, 408, 2966-2984.
- Wu, J.; Vetter, W.; Gribble, G. W.; Schneekloth Jr, J. S.; Blank, D. H.; Görls, H., Structure and synthesis of the natural heptachloro-1'-methyl-1,2'-bipyrole (Q1). *Angew Chemie - Int Ed* 2002, 41, 1740-1743.
- Yang, X.; Wang, S.; Bian, Y.; Chen, F.; Yu, G.; Gu, C.; Jiang, X., Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northern Jiangsu province, China. *J Hazard Materials* 2008, 150, 92-98.

Table 1 Information on dietary samples used in duplicate diet study from five districts

食事の収集地域	採取年	n	提供者 の年齢	平均体重	1日食事量 (g)	脂肪含量 (%)	
北海道	大樹	2010	10	26	54	1980	2.09
宮城	仙台	2005	10	21	-	1787	2.39
岐阜	高山	2010	10	38	-	1538	2.39
京都	京都	2004	10	69	-	1905	1.66
山口	山口	2005	10	38	-	1875	1.70

Table 2. GC/MS condition for selected ion monitoring (SIM) used in this study

Carrier gas	Helium (head pressure 3 psi)		
Injection mode	Splitless		
Column	HP-5MS (30% dimethylpolysiloxane, 30 m × 0.25 mm i.d. and 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, CA, USA)		
Oven	70 °C (1.5 min), then 20 °C/min to 230 °C (0.5 min), and then 4 °C/min to 280 °C (5 min)		
Temperature	Injector (250 °C), transfer line (280 °C), and ion source (150 °C)		
Ionization mode	Electron capture negative ionization (ECNI)		
Reagent gas	Methane		
Analytes	GC t _R (min)	Target ion (<i>m/z</i>)	LOQ* (ng/mL)
4,4'-DDT	14.45	71 (235)	1.0
4,4'-DDD	13.60	71 (235)	1.0
4,4'-DDE	12.76	318 (316)	1.0
dicofol	11.21	250 (139)	0.4
HCB	9.47	284 (286)**	0.1
α-HCH,	9.37	71 (255)	0.2
β-HCH	9.65	71 (255)	0.2
γ-HCH	9.74	71 (255)	0.2
<i>trans</i> -chlordane	11.77	412 (410)	0.2
<i>cis</i> -chlordane	12.14	412 (410)	0.2
oxychlordane	11.78	424 (426)	0.4
<i>trans</i> -nonachlor	12.51	444 (446)	0.1
<i>cis</i> -nonachlor	13.78	444 (446)	0.1
α-endosulfan	12.40	404 (406)	0.1
β-endosulfan	13.51	404 (406)	0.1
hexaBB	15.91	79 (161)	0.1
tetraBB	9.62	79 (161)	0.1
BDE-47	16.45	79 (161)	0.2
Cl ₇ -MBP	12.46	386 (388)	0.2
Br ₄ Cl ₂ -DBP	17.98	79 (544)	0.2
2'-MeO-BDE68	17.74	79 (161)	0.2
6-MeO-BDE47	18.29	79 (161)	0.2
α- [¹³ C] endosulfan (IS)	12.40	385 (387)	0.1

*Limits of quantification; S/N = 10, **confirmation ion

Table 3. Dietary intake (ng/day) of organohalogenes from five districts in Japan

region	freq %	L00	Kyoto				Hokkaido				Miyagi				Gifu				Yamaguchi				total									
			mean	SD	median	min	max	mean	SD	median	min	max	mean	SD	median	min	max	mean	SD	median	min	max	mean	SD	median	min	max					
DDE	100	1	127.19	76.42	123.04	28.21	216.59	52.95	69.48	29.89	3.73	202.15	31.54	40.31	12.10	3.27	120.12	20.42	29.47	4.20	1.88	92.70	63.01	75.66	29.79	2.12	215.64	59.02	69.90	29.89	1.88	216.59
DDD	84	1	14.51	15.45	8.89	1.04	50.53	13.08	14.46	10.10	1.10	46.38	7.36	10.47	3.73	.50	34.06	4.59	5.59	2.04	.50	18.08	15.12	22.93	5.24	.50	69.93	10.93	14.92	5.99	.50	69.93
DDT	72	1	11.51	7.86	10.74	1.30	23.97	10.08	13.75	5.40	.50	39.65	4.02	4.24	2.41	.50	10.64	3.02	5.27	1.29	.50	17.32	5.69	5.72	4.23	.50	17.48	6.86	8.48	3.52	.50	39.65
dicofol	84	0.4	1.26	.96	.80	.20	2.71	.81	.64	.54	.20	2.04	0.67	0.99	0.43	.68	25.54	1.44	2.18	.45	.20	6.15	6.32	9.08	2.28	.20	28.47	3.70	6.55	1.03	.20	28.47
HCB	100	0.1	10.55	9.03	6.01	1.67	28.84	16.24	11.57	15.40	1.65	33.39	11.94	10.26	10.10	4.16	39.04	11.99	9.03	10.16	3.86	34.95	20.99	16.72	12.96	7.49	55.94	14.34	11.84	10.12	1.65	55.94
alphaHCH	98	0.2	1.88	1.63	1.41	.43	6.04	4.94	6.36	1.40	.10	17.00	1.36	1.12	.97	.38	3.35	1.97	2.08	1.25	.36	7.23	4.01	4.56	2.03	1.10	14.95	2.83	3.84	1.31	.10	17.00
betaHCH	100	0.2	6.03	7.25	3.54	.32	23.44	5.24	6.39	2.96	.28	20.75	2.85	2.82	2.01	.64	10.04	2.30	1.80	1.74	.38	6.45	4.27	2.33	3.19	2.03	9.32	4.14	4.71	2.61	.28	23.44
gammaHCH	98	0.2	2.02	2.07	1.21	.45	6.30	1.22	.96	.96	.08	3.24	1.29	.67	1.07	.38	2.63	.48	.52	.34	.10	1.89	2.26	2.46	1.52	.23	7.13	1.45	1.62	.91	.08	7.13
transCHL	98	0.2	1.18	.94	.96	.28	3.62	.73	.56	.90	.18	1.84	.34	.11	.35	.10	.51	.54	.34	.42	.22	1.41	5.58	4.07	4.44	2.75	16.62	1.67	2.69	.61	.10	16.62
cisCHL	100	0.2	1.96	.76	2.04	1.04	3.72	2.58	.80	2.56	1.65	4.15	2.63	1.20	2.02	1.35	4.69	2.41	.98	2.44	1.30	4.62	3.50	1.00	3.35	2.33	4.93	2.62	1.05	2.36	1.04	4.93
transNC	100	0.2	13.02	8.96	13.47	2.32	26.53	5.19	4.72	3.81	.64	15.36	2.37	1.11	2.20	.85	4.86	2.91	4.11	1.51	.81	14.46	15.47	10.80	12.18	5.19	36.77	7.79	8.57	3.85	.64	36.77
cisNC	98	0.2	5.15	3.90	5.16	.52	13.53	2.00	1.75	1.57	.10	4.77	.50	.27	.45	.27	1.17	1.44	2.83	.55	.10	9.47	5.05	5.88	2.19	.98	19.23	2.83	3.86	1.01	.10	19.23
oxyCHL	84	0.4	4.81	3.46	4.60	1.07	11.05	3.41	3.19	2.35	.44	9.16	.98	.68	1.14	.20	1.90	1.52	1.98	.75	.20	5.36	3.51	3.68	2.48	.20	11.86	2.94	3.06	1.44	.20	11.86
endi	100	0.1	22.09	7.00	21.83	12.13	33.19	37.43	16.92	34.11	8.30	60.57	44.66	18.52	37.49	20.44	81.62	35.70	9.39	34.94	21.06	52.97	24.93	5.11	24.94	14.96	30.30	32.96	14.71	30.19	8.30	81.62
endii	100	0.1	11.46	7.70	10.42	3.62	29.87	26.20	18.82	23.42	6.46	68.83	39.67	25.21	30.88	12.14	85.17	21.08	7.91	20.70	7.90	36.24	20.33	9.23	17.84	11.19	35.03	23.75	17.53	19.18	3.62	85.17
H6B8	40	0.1	.78	1.02	.64	.05	3.16	.17	.12	.15	.05	.34	.07	.04	.06	.05	.17	.12	.10	.11	.05	.33	.11	1.14	.07	.05	.49	.25	.52	.09	.05	3.16
TeB8	50	0.1	.34	.31	.25	.05	.88	.39	.69	.12	.05	2.31	.09	.09	.07	.05	.34	.17	.11	.14	.05	.41	.09	.09	.10	.05	.28	.21	.36	.10	.05	2.31
BDE47	68	0.2	6.33	5.41	4.90	1.26	15.79	.49	.87	.18	.10	2.89	.59	.60	.30	.10	1.97	.50	.57	.33	.10	1.81	6.62	6.54	5.11	.10	2.30	1.70	3.34	.42	.10	15.79
MeO68	64	0.2	29.54	29.82	16.69	3.81	84.21	.39	.46	.21	.10	1.55	1.22	1.55	.89	.10	5.16	.53	1.09	.19	.10	3.58	1.56	2.34	.67	.10	7.66	6.65	17.29	.51	.10	84.21
MeO47	54	0.2	13.19	15.15	5.15	.00	38.95	.20	.22	.16	.10	.77	.65	1.01	.31	.10	3.28	.45	.58	.24	.10	1.81	1.60	2.30	.76	.10	7.66	3.22	8.31	.35	.00	38.95
B4Cl2	88	0.2	3.03	4.76	1.28	.10	15.79	3.92	6.35	.31	.10	16.23	.54	.81	.34	.10	2.67	.36	.26	.18	.10	.90	1.74	2.94	.30	.10	9.32	1.90	3.91	.36	.10	16.23
Q1	80	0.2	32.00	35.60	15.23	.76	100.64	1.38	1.63	.64	.05	4.82	2.46	6.81	.28	.10	21.85	2.01	4.35	.19	.10	13.86	5.38	14.27	.72	.21	45.96	8.65	20.58	.70	.05	100.64
TBP	100	0.1	27.80	16.35	24.51	3.00	50.96	20.64	15.01	14.90	7.04	49.87	77.92	45.73	91.22	12.07	137.24	41.07	55.14	28.04	.98	188.33	10.52	10.16	7.12	1.65	32.01	35.59	40.13	23.19	.98	188.33
TBA	96	0.1	3.58	3.72	2.39	.28	12.35	3.61	3.53	3.40	.27	12.46	1.50	.99	1.04	.62	3.57	2.91	3.74	1.24	.05	10.24	1.74	2.04	.84	.20	6.06	2.67	3.03	1.44	.05	12.46
PCP	100	0.1	4.30	2.80	3.83	.67	9.10	1.67	1.21	1.40	.46	4.58	1.91	1.21	1.89	.36	3.72	.41	.25	.38	.07	.85	2.78	3.67	1.09	.34	11.41	2.21	4.48	1.20	.07	11.41
PCA	84	0.1	1.09	.92	1.15	.05	2.71	.24	.14	.22	.05	.56	.29	.11	.25	.15	.49	.19	.10	.18	.05	.36	.30	.15	.28	.05	.55	.42	.53	.24	.05	2.71
TBPA	28	10	15.68	18.20	13.40	5.00	62.50	70.33	126.85	18.25	5.00	343.52	21.68	34.62	12.79	5.00	113.18	9.58	14.49	9.58	5.00	50.82	55.90	160.96	55.90	5.00	514.00	34.63	92.85	10.03	5.00	514.00

Fig. 1 Analytical procedure for pesticides and halogenated bipyrroles in dietary samples

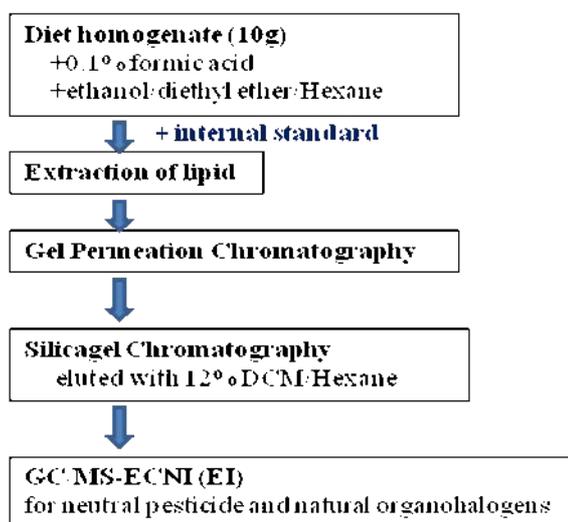
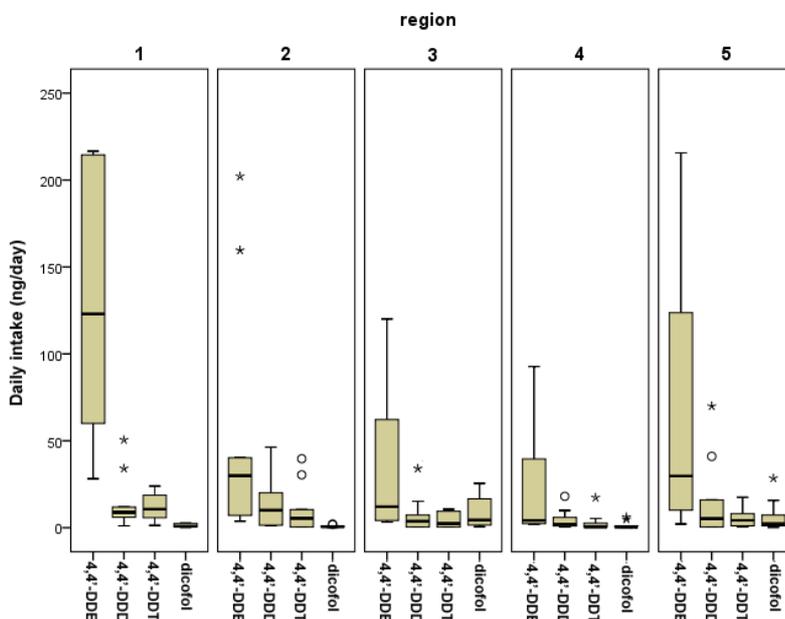


Fig. 2-1 Profiles of dietary contaminants (DDTs and dicofol) from five regions. 1 = Kyoto, 2 = Hokkaido, 3 = Miyagi, 4 = Gifu, 5 = Yamaguchi



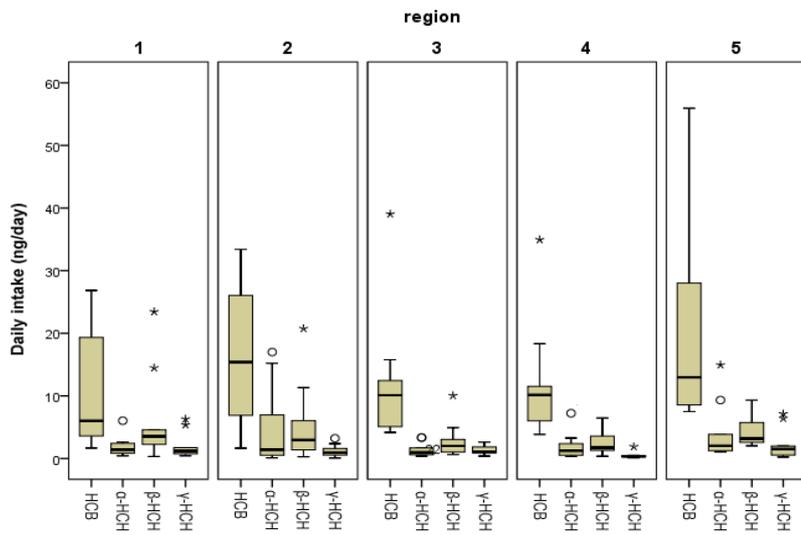


Fig. 2-2 Profiles of dietary contaminants (HCB and HCHs) from five districts. 1 = Kyoto, 2 = Hokkaido, 3= Miyagi, 4 = Gifu, 5= Yamaguchi

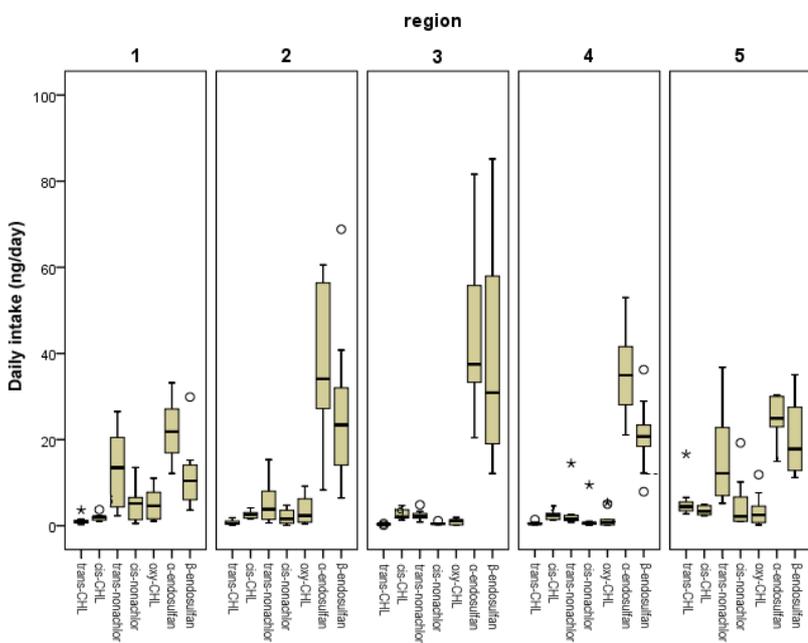


Fig. 2-3 Profiles of dietary contaminants (CHLs and endosulfans) from five districts. 1 = Kyoto, 2 = Hokkaido, 3= Miyagi, 4 = Gifu, 5= Yamaguchi

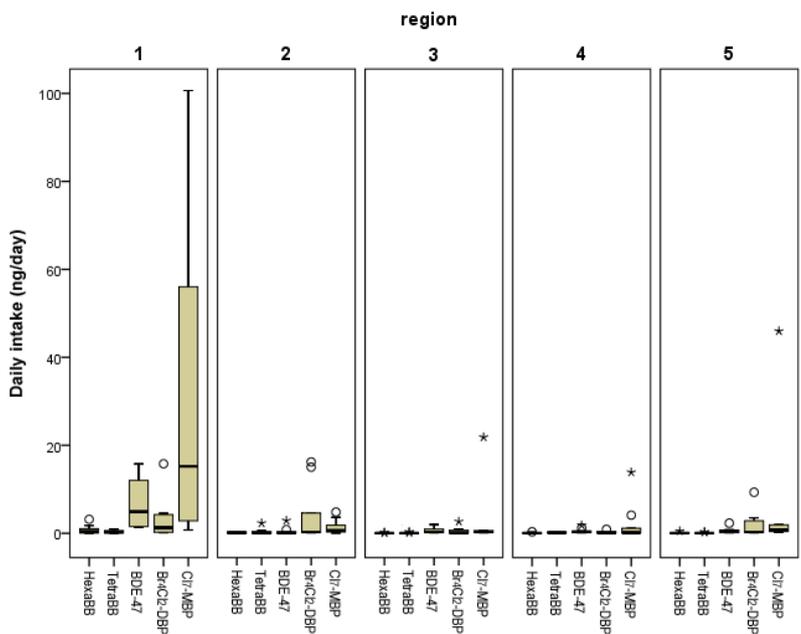


Fig. 2-4 Profiles of dietary contaminants (HBB, BDE-47 and bipyrrroles) from five districts. 1 = Kyoto, 2 = Hokkaido, 3= Miyagi, 4 = Gifu, 5= Yamaguchi

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 資料2

東日本大震災後の宮城県における母親の母乳中残留性有機汚染物質の検討

研究代表者 小泉 昭夫 京都大学大学院医学研究科・教授
研究分担者 原田 浩二 京都大学大学院医学研究科・准教授
研究協力者 藤井 由希子 京都大学大学院医学研究科・大学院生

研究要旨

東日本大震災によって建物が倒壊し、津波により様々な廃棄物が発生、拡散した。これに伴い施設などに保管・管理されていた多様な化学物質が環境中に放出されたと考えられるが、放射性物質を除き、化学物質への曝露調査はほとんど実施されていなかった。本研究では、震災時に環境中に流出した化学物質のうち、生物に蓄積して健康を脅かす可能性のある残留性有機汚染物質に着目し、2012年に宮城県授乳婦から提供してもらった母乳試料100検体を調査した。化学分析により、震災を前後して経時的な変化があったのかを検討した。環境汚染物質の分析としては、GC-ECNI-MSを用いた高感度分析法を用いて、残留性有機汚染物質のうち、有機塩素系農薬、PCB類を測定した。またこれまで監視対象でなかった物質（塩素系難燃剤、塩素系非意図的生成物）も検索し、それらによる環境汚染の現状を評価した。その結果、2012年時点で、過去の水準とほぼ同程度であった。今後の追跡調査の端緒となると考えられた。

A．研究目的

東日本大震災によって建物が倒壊し、津波により様々な廃棄物が発生、拡散した。これに伴い施設などに保管・管理されていた多様な化学物質が環境中に放出されたと考えられるが、放射性物質を除き、化学物質汚染のヒト曝露調査はほとんど実施されていない(1-2)。

本研究では、震災時に環境中に流出した化学物質のうち、生物に蓄積して健康を脅かす可能性のある残留性有機汚染物質に着目し、震災以前より継続的にバンキングしている母乳試料を、環境汚染物質の化学分析に使用した。これまでのモニタリング結果により試料中の化学物質濃度の時系列的変動を評価した。環境汚染物質の分析

としては、GC-ECNI-MSを用いた高感度分析法を駆使し、これまで監視対象でなかった物質も検索し、それらによる環境汚染の現状を把握することを目的とした。

B．研究方法

・測定試料

平成24年度に宮城県仙台市で収集された母乳試料100検体を、環境汚染物質の化学分析に使用した(3)。平成21年度から23年度における厚生労働科学研究費補助金による課題で得られた化学物質濃度と比較し、震災後の時系列的変動を評価した。環境汚染物質の分析としては、GC-ECNI-MSを用いた高感度分析法を駆使し、これまで監視対象でなかった物質も検索し、

それらによる環境汚染の現状を把握した。

この研究に関する計画書は京都大学大学院医学研究科・医学部及び医学部附属病院医の倫理委員会により承認されている(E25)。母乳提供者全員から書面による同意を得ている。

Table 1 に、参加者の居住地、採取年、出産回数、年齢、喫煙、飲酒習慣を示す。

・試薬

POPs 関連物質のうち、DDTs (p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD)、PCBs (PCB-118, PCB-138, PCB-146, PCB-153, PCB-156, PCB-170, PCB-180, PCB-182/187, PCB-194, PCB-199, PCB-206)、hexachlorocyclohexane (α -HCH, β -HCH, γ -HCH)、chlordanes (cis-CHL, trans-CHL, oxychlordane, cis-nonachlor, trans-nonachlor)、pentachlorobenzene (PeCB)、hexachlorobenzene (HCB)、heptachlor、cis-heptachlor epoxide (HCE)、toxaphenes (#26, #50)、octachlorostyrene、Dec 602、Dec 603、Dec 604、Dec 605を分析対象とした。定量化のための標準液として使用された Expanded POPs Pesticides Calibration Solutions CS1-CS6 (ES-5464)、Expanded POPs Pesticides Cleanup Spike (ES-5465)、syn-DP、anti-DP、POPs Toxaphene Calibration Solutions with PCB Syringe (ES-5351)、octachlorostyrene (ULM-4559) は Cambridge Isotope Laboratoriesより購入した。Native PCB Solution/Mixture for MS Detection (BP-MS)、Mass-Labelled PCB Congeners (P48-M-ES) は Wellington Laboratoriesより購入した。Dec 602 (95%)、

Dec 603 (98%)、Dec 604 (98%) は Toronto Research Chemical Inc. (Toronto, ON,)より購入した。

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5' - ペンタクロロビフェニル (CB-111、CIL社製) を定量の内部標準として使用した。イソプロパノール、ジエチルエーテル、ヘキサン、ノナン、ジクロロメタンは残留農薬試験及びポリ塩化ビフェニル試験用 (関東化学社製) を使用した。フロリジルは和光純薬製を使用した。

・抽出、精製と機器分析

母乳試料を攪拌し、試料5mLをポリプロピレン製遠沈管に分取し、抽出溶媒 (2:1:3 (vol / vol) イソプロパノール/ジエチルエーテル/ヘキサン) 9mL、炭素13標識標準物質 (PCB類、有機塩素系農薬、Dechlorane plus) 500pgを加えて、ボルテックス攪拌の後、遠心分離した。有機層をナスフラスコに移しとり、再度、抽出溶媒8mLを加えて抽出操作を繰り返した。合わせた有機層を、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮させた。粗抽出液を、メスフラスコを用いてヘキサン10mLに希釈した。一部を量り取り脂質重量を計量した。蒸留水を粗抽出液に加え、ボルテックス攪拌の後、遠心分離した後、水層を除去した。

粗抽出液10mLを8g活性化フロリジルカラム (Florisil PR、和光純薬製) に滴下し、ヘキサン20mLで溶出させ (第一画分)、10% ジクロロメタン/ヘキサン溶液40 mLで溶出させた (第二画分)。溶出液はロータリーエバポレーターを用いて約1mLに濃縮させた。ノナン0.1mLに濃縮して $^{13}\text{C}_{12}$ 標識CB-111を添加し、GC/MS分析に供した。

・化学分析

GC/MSは、Agilent 6890、5973iを用いた。キャピラリーカラムはHP-5MSを用いて、全長30m×内径0.25mm、膜厚0.25 μ mとした。DDT類は電子イオン化法で分析した。それ以外の測定対象物質はメタンガスを用いた負イオン化学イオン化法で分析した。

検出限界 (IDL) はS/N比3として定義した。ブランクサンプルではIDL以下なので、検出限界 (MDL) の値はIDLに等しいとした。

ブランク試料を用いて、抽出精製でのコンタミネーションを評価した。

C . 研究結果

母乳 (n=100) 中の結果を Table 2 に示す。

・PCB類

PCB総濃度 (11 congeners) は 15.2-242 ng/g lipid、mean 76.2 pg/g lipidであった。同族体のパターンはこれまでの母乳中PCBを測定した結果に合致している。2005年からの測定値と比較して、2012年はほぼ等しい結果であった。

・ヘキサクロロシクロヘキサン

HCHsの主成分は β -HCHであり、総HCHsの80%を占めた。2012年の結果は、 β -HCHは0.24-58.86 ng/g lipid、mean 10.7 ng/g lipidであり、2008年からの測定結果の変動の範囲内であった。2009年の測定値はプール試料を測定しているため、平均値が下がったと考えられる。

・クロロベンゼン類

ヘキサクロロベンゼンは、2.78-58.93 ng/g lipid、mean 11.58 ng/g lipidであった。

これまでの測定では2007年で突出

しているが、その後は10 ng/g lipidから20 ng/g lipidの水準であり、2012年も同程度であった。

ペンタクロロベンゼンは2009年にストックホルム条約に追加指定された物質であり、今回、測定対象とした。0.05-3.45 ng/g lipid、mean 0.55 ng/g lipidであり、経年的な比較対象がないが、ヘキサクロロベンゼンに比べて存在量はわずかであった。

オクタクロロスチレンは有機塩素化合物製造時、塩化マグネシウムの精錬時の副生物である。フィンランドとデンマークで母乳の測定例があるが(4)、それ以外に調査例が無いため、今回測定対象とした。2012年の測定結果は0.04-3.19 ng/g lipid、mean 0.46 ng/g lipidであり、既報の0.05-0.70 ng/g lipidの範囲と同程度であった。

・クロルデン類

母乳中総クロルデン類の平均値は39.76 ng/g lipidであった。クロルデン製品はtrans-chlordane、cis-chlordaneおよびtrans-nonachlorのほか、heptachlorを含む。クロルデン類は生体内で代謝物oxy-chlordaneへ変換され、またheptachlorは土壌や生体内でheptachlor epoxideとして蓄積する。母乳中では、trans-nonachlor、oxy-chlordaneが主要な構成となっており、これまでの測定結果と同等であった。

2007年から2009年の測定では総クロルデン類は30-40 ng/g lipidであり、2012年もこの変動の範囲であった。

・mirex, toxaphenes

トキサフェンおよびマイレックスは日本では農薬登録されなかったが、諸外国での使用の影響を受けて食事から摂取していると考えられている。

2012年のマイレックス分析結果は

0.20-6.32 ng/g lipid、mean 1.31 ng/g lipid であり、トキサフェンは0.39-350 ng/g lipid、mean 9.50 ng/g lipid であった。トキサフェンは1例が高濃度で、異性体P26、P50ともに高かった。

2008年、2009年の測定と比較しても平均値に著明な変化はなかった。

・ DDT類

DDTs類のうち、p,p'-DDE が主要な構成となっている。母乳中総DDT類は3.28-670 ng/g lipid、mean 73.49 ng/g lipid であった。2007年から2009年の測定では総DDT類は107-257 ng/g lipidであり、2012年もこの変動の範囲であった。

・ その他塩素系化合物

Dechlorane類はいずれの試料からも検出されなかった (Dec602, 603, 605の検出限界は1ng/mL、Dec 604は20 ng/mL)。

D . 考察

今回得られた母乳中POPs濃度はこれまでに報告されている定量値の範囲内である(5-7)。東日本大震災による影響は現時点では確認できなかった。中長期的な変化について、試料バンクを用いた継続した調査が必要である。

今回、これまでに国内で測定例がない塩素系化合物の測定を試みた。ペンタクロロベンゼン、オクタクロロステレンは、検出されても他のPOPsに比べれば微量であり、他国での測定例と大きな違いはなかった。Dechlorane類は難燃剤としての利用が現在もなされているが、検出される試料がなかったことから、食事などを介した曝露はそれほど大きくないと予想される。

E . 結論

宮城県における母乳試料中残留性有機汚染物質濃度は、震災を前後して明確な変化がなかった。

F . 健康危険情報

なし

G . 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表・その他

なし

H . 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

I . 文献

(1) Bird, Winifred A., and Elizabeth Grossman. "Chemical aftermath: contamination and cleanup following the Tohoku earthquake and tsunami." *Environmental health perspectives* 119.7 (2011): a290.

(2) Shibata, Tomoyuki, Helena Solo-Gabriele, and Toshimitsu Hata. "Disaster waste characteristics and radiation distribution as a result of the Great East Japan Earthquake." *Environmental science & technology* 46.7 (2012): 3618-3624.

(3) 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.

(4) Damgaard IN, Skakkebaek NE, Toppari J, Virtanen HE, Shen H, Schramm KW, Petersen JH, Jensen TK, Main KM. Persistent pesticides in human breast milk and cryptorchidism. *Environ Health Perspect* 2006;114:1133-8.

(5) Fujii Y, Ito Y, Harada KH, Hitomi T, Koizumi A, Haraguchi K. Comparative survey of levels of chlorinated cyclodiene pesticides in breast milk from some cities of China, Korea and Japan. *Chemosphere* 2012;89:452-7.

(6) 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.

(7) Inoue K, Harada K, Takenaka K, Uehara S, Kono M, Shimizu T, Takasuga T, Senthilkumar K, Yamashita F, Koizumi A. Levels and concentration ratios of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in serum and breast milk in Japanese mothers. *Environ Health Perspect* 2006;114:1179-85.

Table 1. Characteristics of donors of breast milk samples

Sampling site	Japan	Sendai
Year		2012
<i>n</i>		100
Age (year) ^a	(mean±SD) (range)	31.5±5.0 20-42
Parity(<i>n</i>)	1 2 3 4	58 29 8 3
Smoking	non ex current	48 18 1
Drinking ^c	non ex current social	29 56 0 12

Table 2. Mean concentrations (ng g_{lipid}⁻¹) of POPs in breast milk samples from Sendai, Japan.

Compounds	Sendai, Japan				
	2005 (n=40) Inoue et al.	2007 (n = 20) Haraguchi et al.	2009 (n = 10 (30)) Fujii et al.	2008-2009 (n=20) 厚生労働科学研究	2012 (n = 100) Present study
CB74	2.75(1.55)	4.21(2.81)	-	2.82(1.46)	-
CB101	-	1.16(1.26)	-	1.01(0.91)	-
CB99	4.15(2.13)	4.32(2.81)	-	4.36(2.63)	-
CB118	5.65(3.28)	7.25(4.34)	-	6.18(3.63)	1.31(1.37)
CB105	-	2.01(1.34)	-	1.58(0.88)	-
CB146	2.56(1.42)	4.41(3.05)	-	3.80(2.46)	3.88(2.86)
CB153	23.83(12.37)	22.78(17.04)	35.93(9.32)	25.16(14.22)	26.21(18.47)
CB138	13.58(6.82)	15.62(10.60)	-	14.59(8.28)	18.09(13.34)
CB128	-	1.10(0.71)	-	0.90(0.55)	-
CB155	-	-	-	1.88(1.28)	-
CB156	1.85(1.03)	3.23(2.20)	-	1.96(1.10)	0.83(0.71)
CB174	-	-	-	1.21(0.69)	-
CB187	5.11(2.86)	4.15(3.48)	-	5.82(3.47)	6.56(4.73)
CB182/183	-	1.74(1.28)	-	1.56(0.92)	-
CB179	-	-	-	1.20(0.77)	-
CB180	9.68(5.46)	9.27(7.20)	-	8.06(4.42)	11.83(8.31)
CB170	3.50(1.95)	4.47(3.27)	-	2.87(1.59)	3.90(2.68)
CB199	0.97(0.54)	-	-	-	1.31(0.85)
CB194	0.94(0.52)	-	-	-	1.03(0.65)
CB206	0.21(0.11)	-	-	-	0.28(0.55)
ΣPCB	78.57(40.56)	86.42(55.39)	-	84.98(46.53)	76.16(51.36)
α-HCH	-	-	0.26(0.11)	0.13(0.09)	2.09(2.60)
β-HCH	-	-	6.90(5.29)	46.73(23.46)	10.65(10.08)
γ-HCH	-	-	0.11(0.23)	0.05(0.09)	0.67(0.77)
ΣHCH	-	-	-	46.91(23.46)	13.41(11.08)
PeCB	-	-	-	-	0.55(0.49)
HCB	-	47.00(56.70)	19.30(7.53)	10.27(4.88)	11.58(7.40)
Octachlorostyrene	-	-	-	-	0.46(0.45)
Oxy-chlordane	-	-	14.44(5.99)	9.61(6.62)	10.76(9.74)
Trans-chlordane	-	-	0.21(0.17)	0.09(0.06)	0.46(1.35)
Cis-chlordane	-	2.01(3.11)	0.25(0.10)	0.16(0.11)	0.44(0.61)
Trans-nonachlor	-	20.91(28.11)	37.38(19.89)	20.34(10.88)	24.73(24.32)
Cis-nonachlor	-	7.13(8.28)	5.62(3.28)	3.03(2.40)	3.37(3.21)
ΣChlordane	-	30.05(38.76)	-	33.23(19.29)	39.76(35.71)
Heptachlor epoxide	-	-	5.15(1.89)	4.37(1.94)	4.20(4.57)
Mirex	-	-	1.11(0.35)	0.58(0.76)	1.31(0.99)
Toxaphene (P26)	-	-	1.11(0.38)	0.95(1.04)	1.52(5.33)
Toxaphene (P50)	-	-	2.09(0.72)	1.65(1.85)	1.64(6.34)
ΣToxaphene	-	-	-	2.59(2.86)	3.17(11.62)
ppDDE	-	246.75(229.05)	-	104.56(53.86)	69.59(88.33)
ppDDT	-	6.87(4.46)	-	2.08(1.64)	2.24(2.65)
ppDDD	-	1.70(0.95)	-	-	1.66(2.12)
ΣDDT	-	256.50(231.65)	-	106.64(54.63)	73.49(90.09)

Data are presented as Mean(Standard deviation).