

ND=0		摂取量 (µg/kg bw/day)													
有害元素	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	14群	総和
B	1.06	1.66	0.576	0.00827	3.72	3.36	2.64	10.9	2.74	0.708	0.223	0.496	3.73	0.116	31.9
Al	0.302	11.8	4.09	0.00	0.479	0.658	2.12	206	13.6	3.13	1.99	0.0515	4.00	0.0544	248
Ni	0.477	0.289	0.0772	0.00	0.531	0.169	0.101	0.864	0.559	0.0524	0.0168	0.00	0.350	0.00	3.49
Se	0.0615	0.410	0.0225	0.00	0.0165	0.00581	0.00504	0.0529	0.0149	0.716	0.468	0.0667	0.0605	0.00	1.91
Cd	0.0578	0.0388	0.00510	0.00	0.0238	0.00	0.0320	0.107	0.00832	0.0314	0.00	0.00	0.0174	0.00	0.328
Sb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00532	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0215
Ba	0.359	1.28	0.525	0.00	1.03	0.793	1.61	4.11	0.519	0.128	0.490	0.229	0.557	0.0421	11.7
Pb	0.00583	0.00861	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00717	0.138	0.0242	0.0110	0.00	0.00	0.0151	0.00	0.225
U	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0181	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0263
total As	0.293	0.00848	0.00	0.00	0.00602	0.00	0.00	1.21	0.0447	2.59	0.00920	0.00	0.130	0.00	4.30
total Hg	0.00656	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.196	0.00	0.00	0.00	0.00	0.206

ND=0		摂取量 (µg/kg bw/day)													
元素	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	14群	総和
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0494	0.0123	0.00	0.0214	0.00	0.00	0.0228	0.00	0.0117	0.00	0.136
Cr	0.0166	0.0546	0.0243	0.00	0.0100	0.0124	0.0134	0.358	0.0233	0.0190	0.0308	0.00514	0.0560	0.00	0.627
Co	0.00877	0.0180	0.00525	0.00	0.0156	0.00522	0.0112	0.0894	0.0307	0.0242	0.00	0.00	0.0316	0.00	0.243
Mo	1.61	0.301	0.0623	0.00	0.464	0.0157	0.0736	0.238	0.0453	0.0151	0.0841	0.0889	0.576	0.00	3.58

表 11 各種元素の全年齢層平均摂取量(地域 C のみ・2013 年及び 2014 年 TD 試料分析結果に基づく 2 カ年分の平均摂取量)

ND=0		摂取量 (µg/kg bw/day)													
有害元素	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	14群	総和
B	1.72	3.27	1.23	0.0182	5.94	8.35	5.18	12.0	0.467	0.629	0.528	1.94	4.20	0.406	45.8
Al	1.13	14.1	5.15	0.00	0.699	1.40	3.25	126	6.71	3.57	5.87	1.47	2.11	0.0650	172
Ni	0.766	0.445	0.205	0.00	1.00	0.287	0.191	0.932	0.133	0.0506	0.0447	0.0628	0.438	0.00911	4.56
Se	0.106	0.691	0.0622	0.00	0.0256	0.00830	0.00961	0.0958	0.00959	0.767	0.888	0.204	0.0799	0.0125	2.96
Cd	0.0957	0.0747	0.0155	0.00	0.0399	0.00529	0.0569	0.141	0.00	0.0292	0.00	0.00	0.0233	0.00	0.488
Sb	0.00528	0.00690	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0451
Ba	0.542	2.68	1.12	0.0114	1.77	1.41	3.21	2.67	0.0874	0.145	0.867	0.813	0.682	0.167	16.2
Pb	0.0191	0.0272	0.00765	0.00	0.00	0.00764	0.0163	0.152	0.0109	0.0105	0.00690	0.0123	0.0246	0.00749	0.306
U	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0261	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0352
total As	0.437	0.0128	0.00503	0.00	0.00547	0.0205	0.00546	1.97	0.00560	2.99	0.0186	0.00883	0.192	0.00809	5.68
total Hg	0.0172	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.239	0.0100	0.00	0.00	0.00	0.288

ND=0		摂取量 (µg/kg bw/day)													
元素	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	14群	総和
Sn	0.00	0.00665	0.00	0.00	0.0445	0.00	0.00	0.0122	0.00	0.00739	0.196	0.00	0.0155	0.00	0.297
Cr	0.0392	0.0508	0.0680	0.00	0.0126	0.0807	0.0232	0.294	0.00880	0.0277	0.0961	0.0201	0.0581	0.00	0.805
Co	0.0176	0.0277	0.0149	0.00	0.0287	0.0152	0.0180	0.108	0.00629	0.0222	0.00	0.00631	0.0306	0.00	0.315
Mo	2.51	1.25	0.143	0.00	0.788	0.0361	0.139	0.265	0.00978	0.0185	0.127	0.354	0.801	0.0167	5.73

表 12 各種元素の幼児における摂取量(地域 C のみ・2013 年及び 2014 年 TD 試料分析結果に基づく 2 カ年分の平均摂取量)

ND=0		摂取量比率(%)													
有害元素	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	14群	総和
B	161	196	214	220	160	248	197	110	17	89	237	391	113	349	144
Al	374	120	126	111	146	213	153	62	49	114	296	2854	53	119	69
Ni	161	154	266	180	188	170	190	108	24	96	266	2093	125	230	131
Se	173	169	276	188	155	143	191	181	64	107	190	306	132	258	155
Cd	165	193	303	688	167	142	178	131	19	93	172	2444	134	161	149
Sb	355	281	569	189	277	1153	195	91	73	128	223	479	287	145	210
Ba	151	209	212	530	172	177	199	65	17	113	177	356	122	397	138
Pb	328	316	445	125	130	209	227	111	45	96	279	927	163	210	136
U	62	155	286	212	144	725	261	145	20	91	264	651	54	34	134
total As	149	151	296	151	91	1308	303	163	13	115	202	659	147	278	132
total Hg	262	478	508	214	465	883	228	398	285	122	254	376	281	0	139

ND=0		摂取量比率(%)													
元素	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	14群	総和
Sn	233	281	341	122	90	14	48	57	4	162	862	456	132	0	219
Cr	237	93	279	71	126	650	172	82	38	146	312	391	104	0	128
Co	201	154	284	177	184	292	161	121	20	92	197	1208	97	269	129
Mo	156	414	230	172	170	231	188	111	22	122	151	398	139	397	160

表 13 各種元素の全年齢層平均摂取量に占める幼児摂取量の割合

PCB 同族体	幼児	全年齢層	对全年齢層比(%)
MoCBs	0.0176	0.00545	322
DiCBs	0.0795	0.0527	151
TrCBs	0.314	0.213	147
TeCBs	1.09	0.720	151
PeCBs	1.79	1.22	146
HxCBs	1.89	1.24	153
HpCBs	0.782	0.420	186
OcCBs	0.100	0.0630	159
NoCBs	0.0121	0.0081	150
DeCB	0.0457	0.0245	186
total PCBs	6.11	3.96	154

ng/bw kg/day

表 14 PCBs の全年齢層平均及び幼児摂取量

	TDI ( $\mu\text{g/kg bw/day}$ )	全年齡層平均		幼児	
		摂取量 ( $\mu\text{g/kg bw/day}$ )	対TDI比(%)	摂取量 ( $\mu\text{g/kg bw/day}$ )	対TDI比(%)
B	96	31.9	33.3	45.8	47.8
Al	286	247.9	86.8	172.0	60.2
Ni	4	3.5	87.3	4.6	114.1
Se	4	1.9	47.7	3.0	74.1
Cd	1	0.3	32.8	0.5	48.8
Sb	6	0.02	0.4	0.05	0.8
Ba	20	11.7	58.4	16.2	80.9
Pb	4	0.2	6.2	0.3	8.5
U	0.2	0.03	13.2	0.04	17.6
PCBs	5	0.004	0.1	0.006	0.1
total As	-	4.3	-	5.7	-
total Hg	-	0.2	-	0.3	-
Sn	-	0.1	-	0.3	-
Cr	-	0.6	-	0.8	-
Co	-	0.2	-	0.3	-
Mo	-	3.6	-	5.7	-

表 15 各種有害物質の全年齡層平均摂取量及び幼児摂取量の対 TDI 比

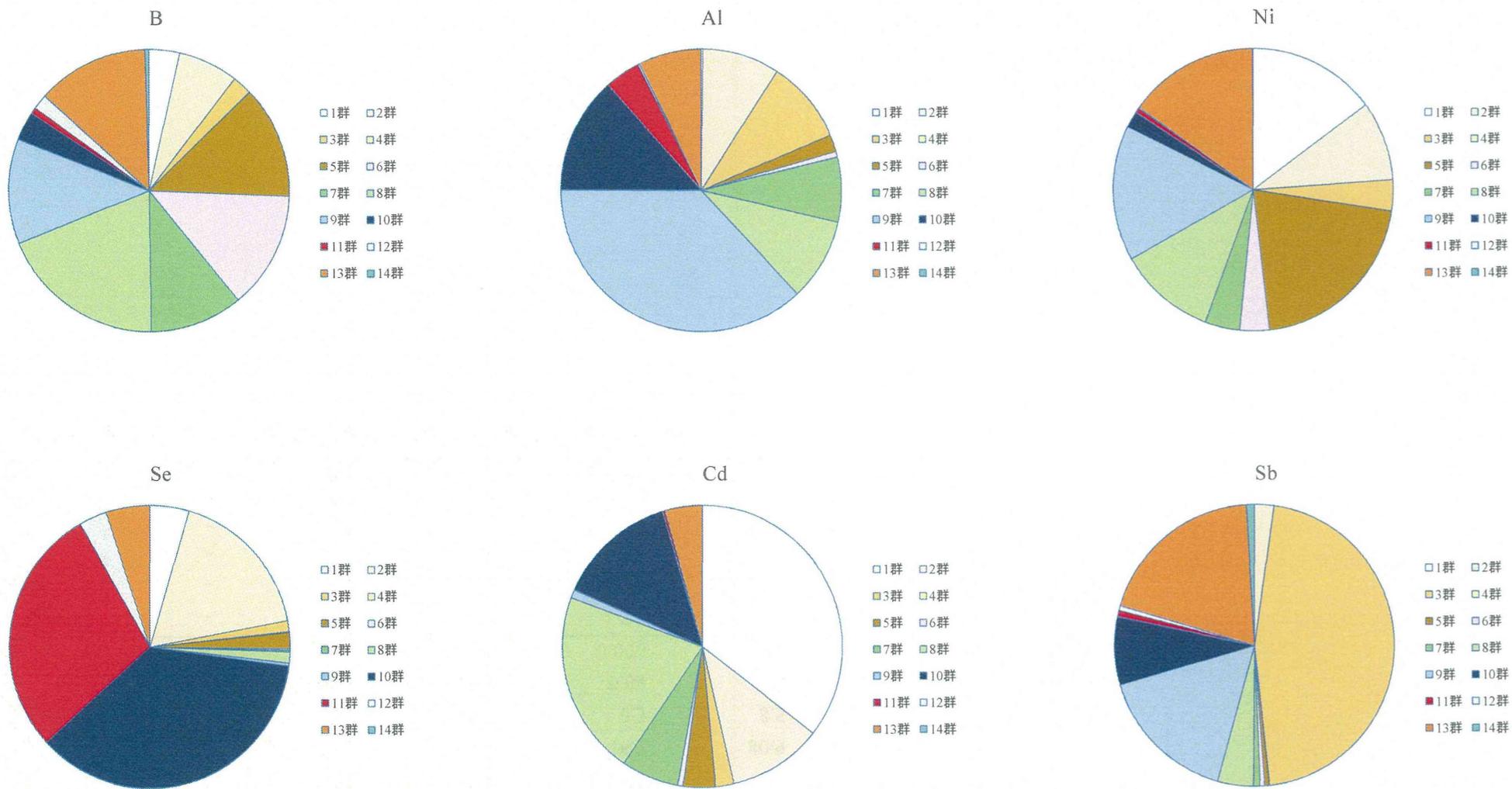


図 1-1 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ホウ素、アルミニウム、ニッケル、セレン、カドミウム、アンチモン)

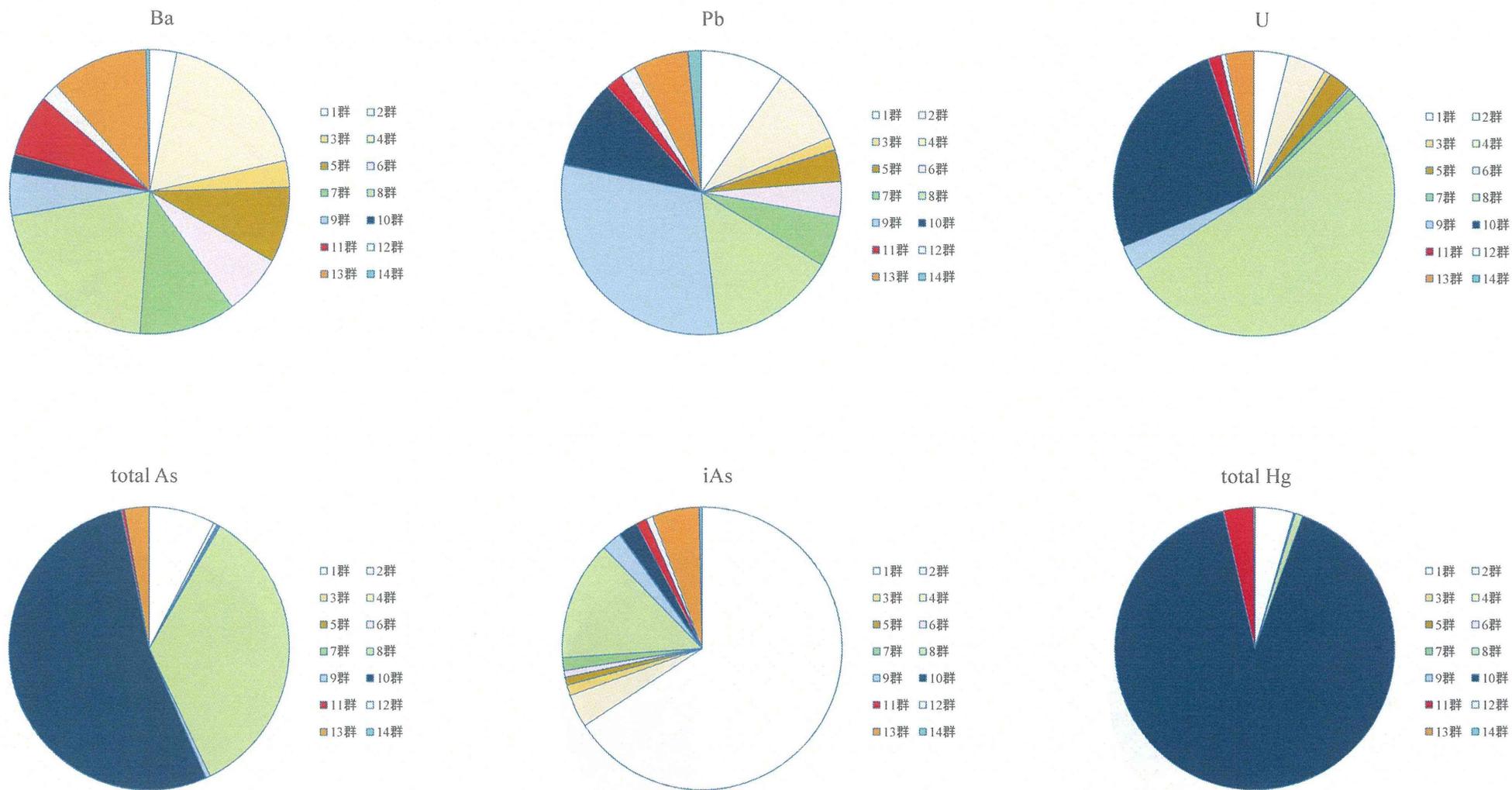


図 1-2 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (バリウム、鉛、ウラン、総ヒ素、無機ヒ素、総水銀)

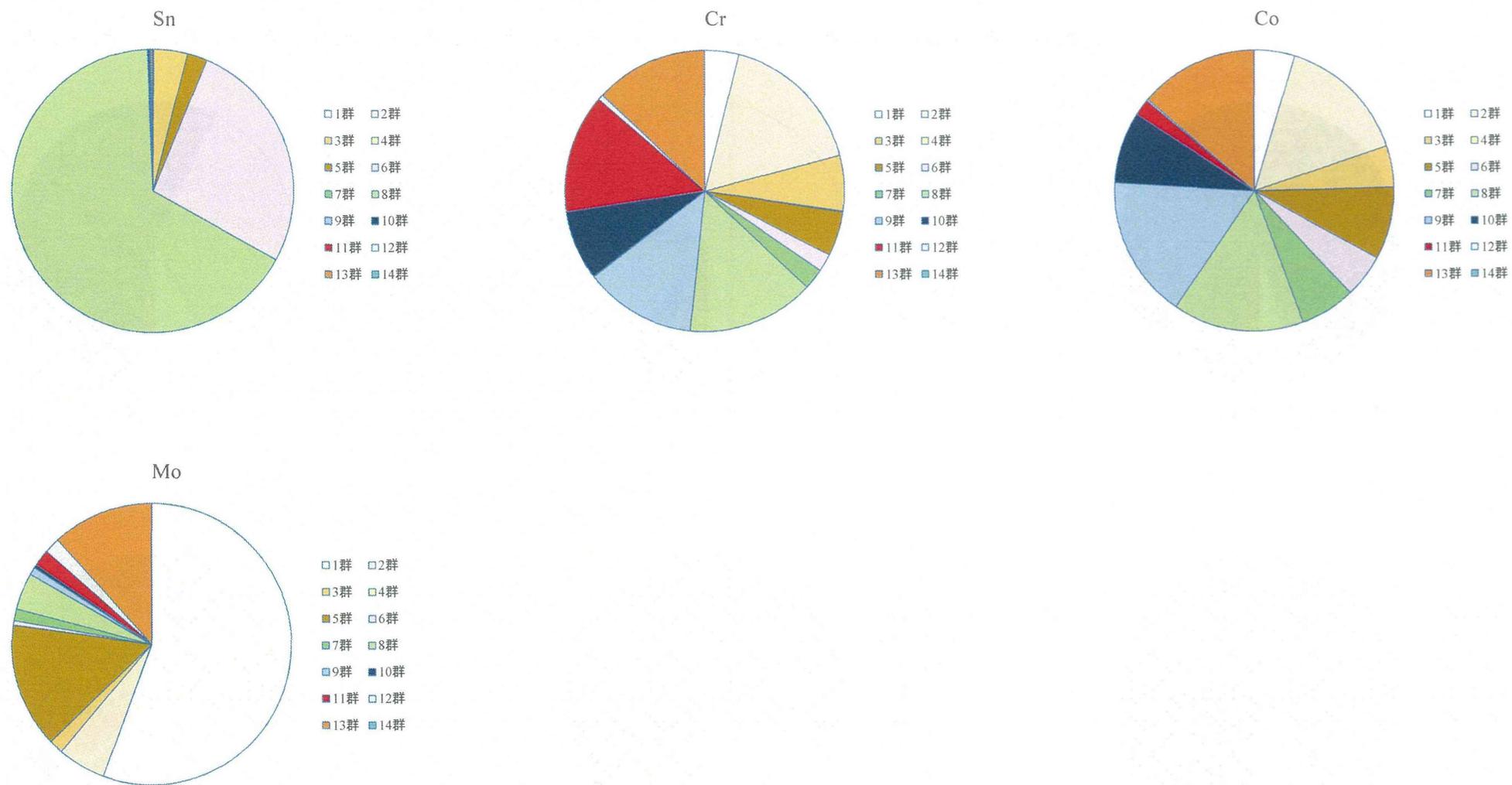
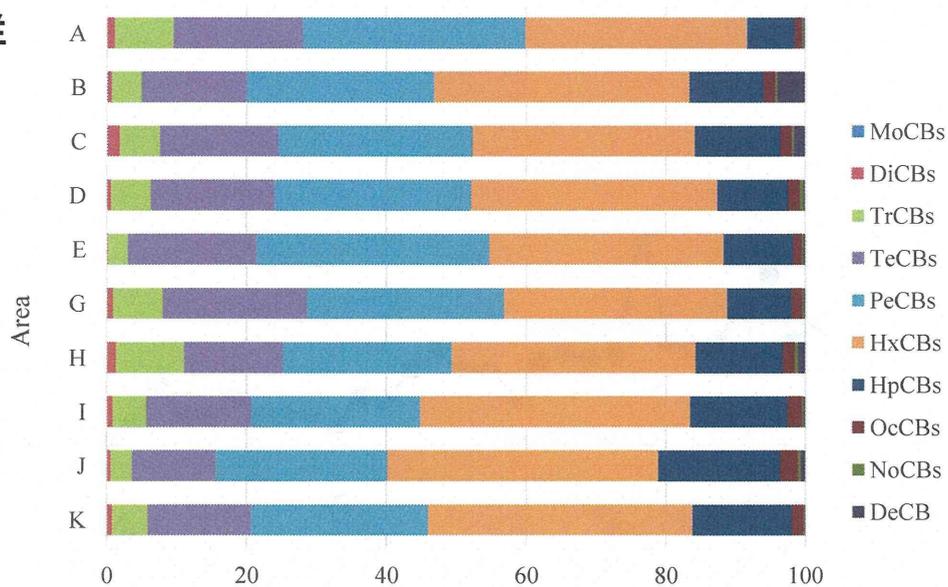


図 1-3 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (スズ、クロム、コバルト、モリブデン)

# 10群



# 11群

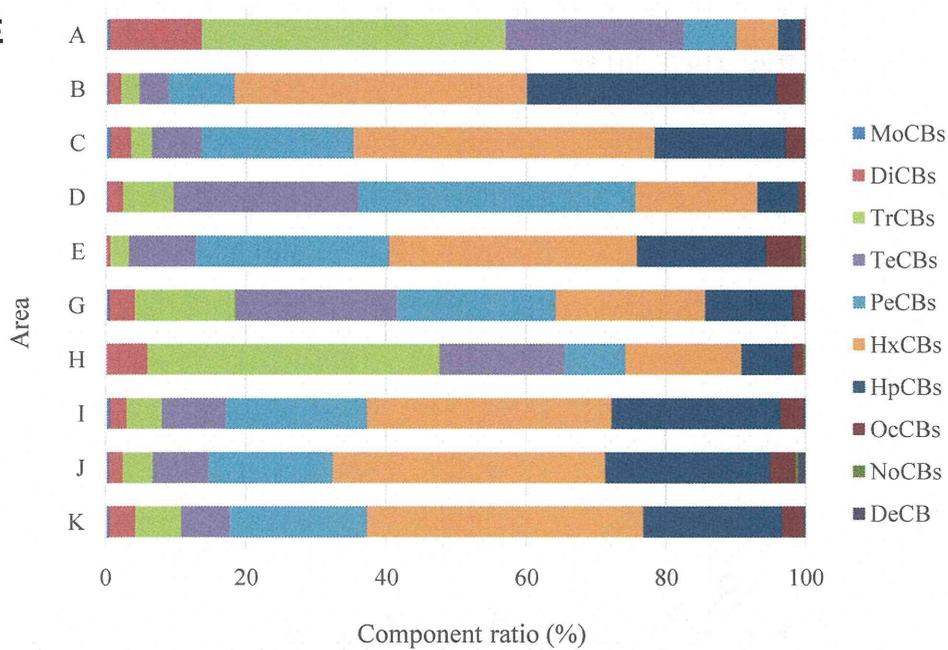


図2 地域食品群組合せ別 PCBs 同族体摂取量割合

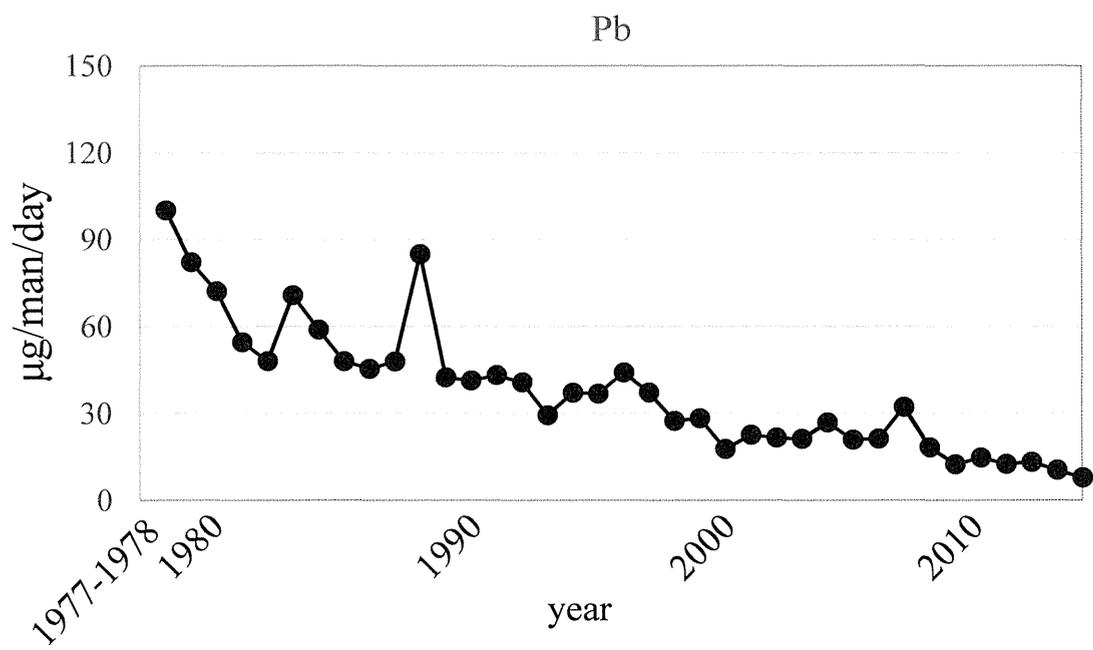


図3 鉛摂取量の経年変化 (1977-2014)

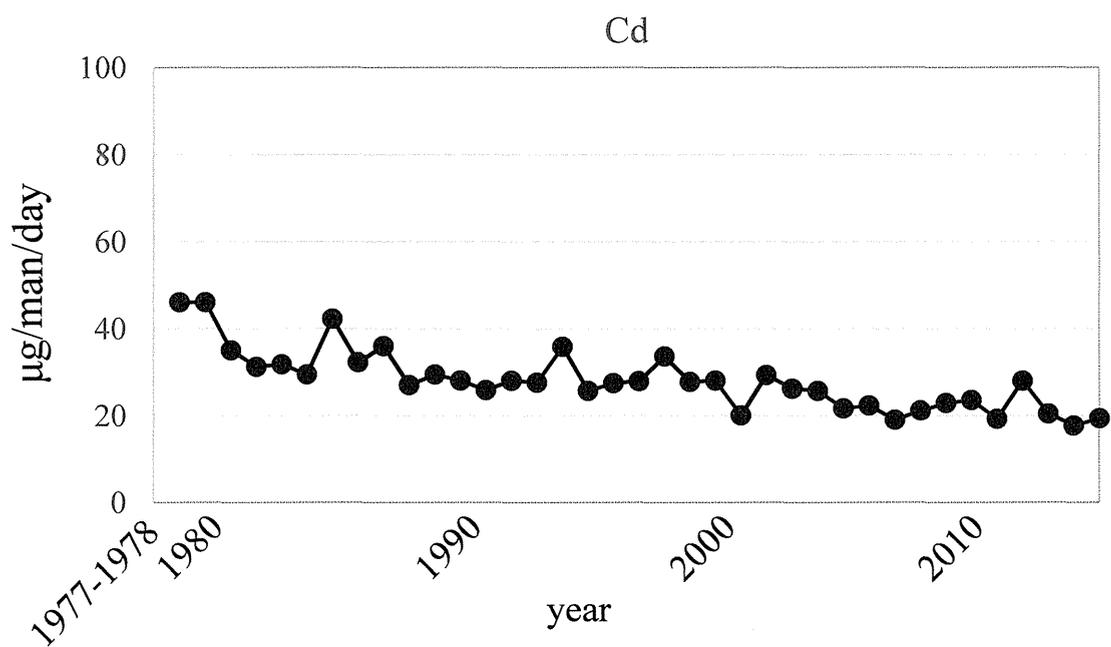


図4 カドミウム摂取量の経年変化 (1977-2014)

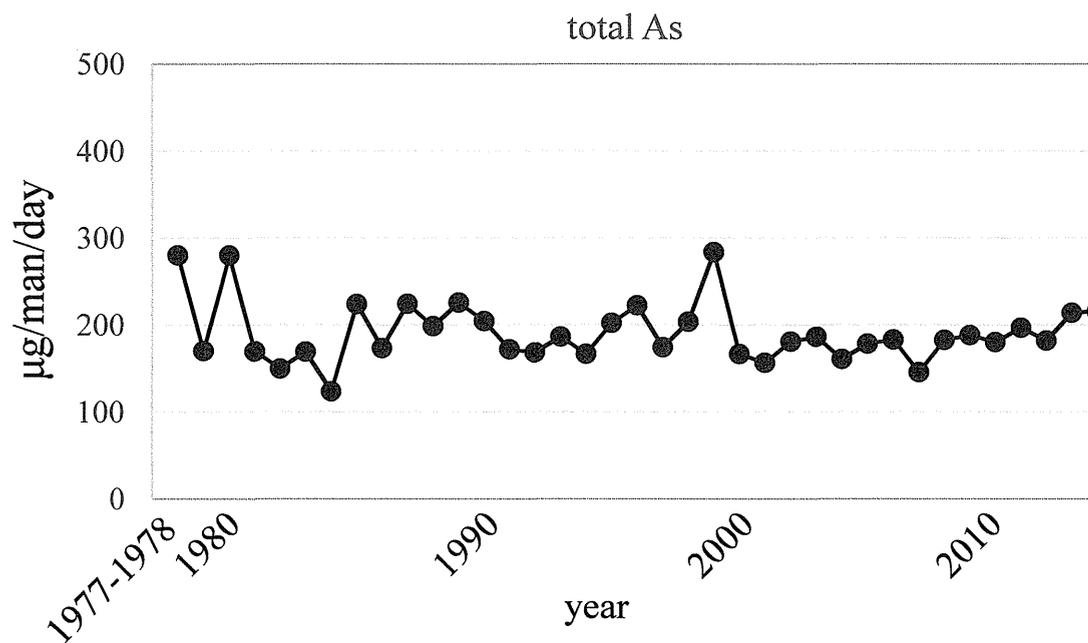


図5 総ヒ素摂取量の経年変化 (1977-2014)

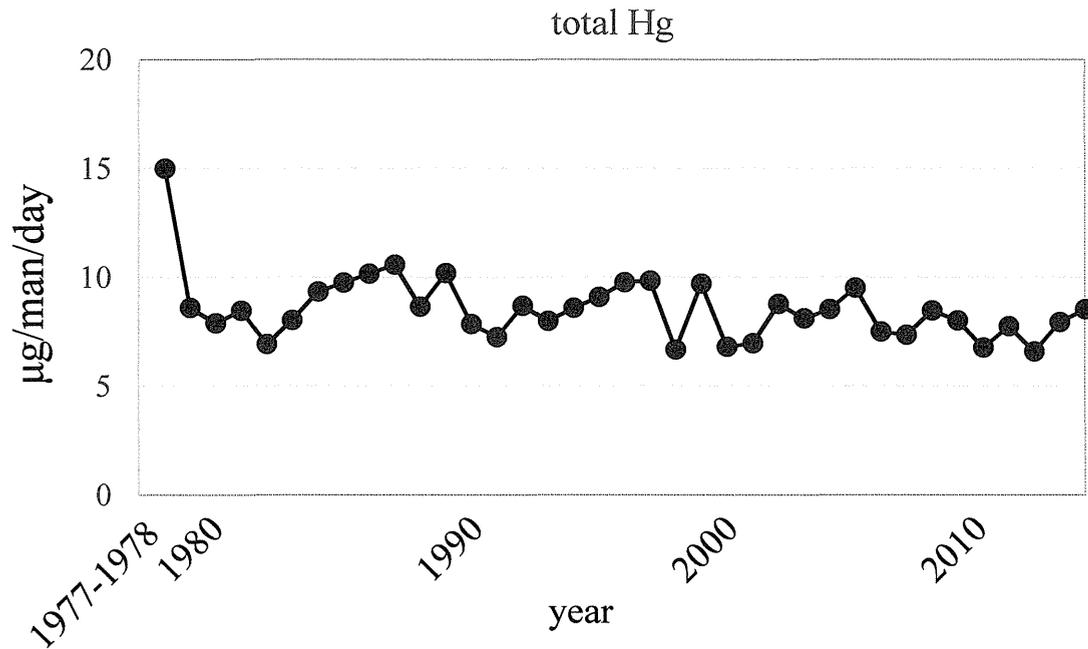


図6 総水銀摂取量の経年変化 (1977-2014)

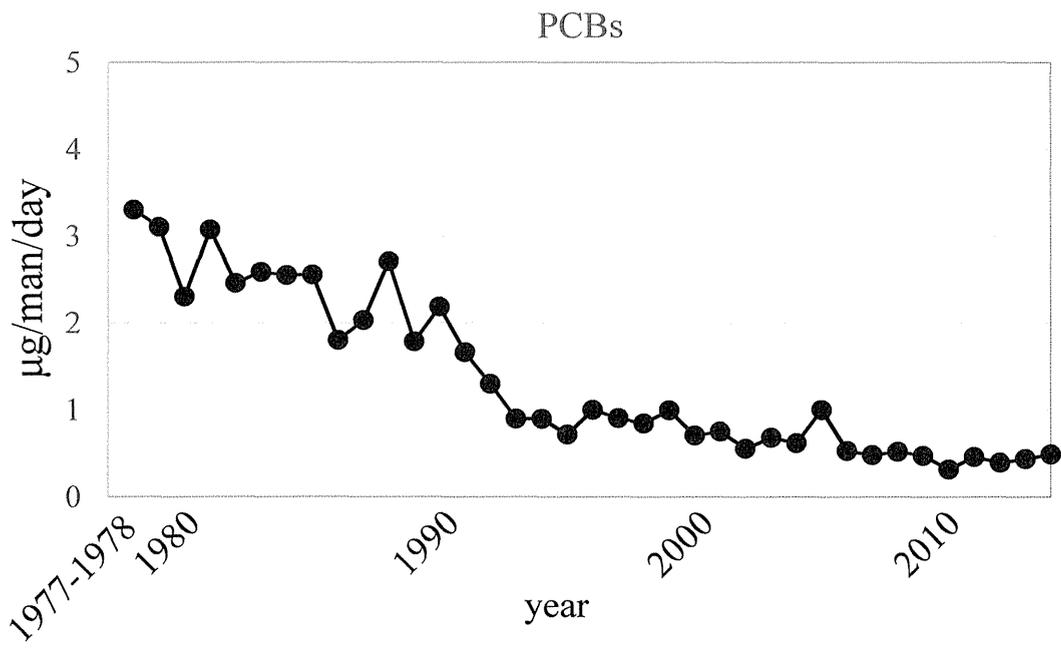


図 7 総 PCBs 摂取量の経年変化 (1977-2014)

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究・研究報告書  
有害物質摂取量推定の部-ハロゲン系難燃剤摂取量推定の試行-

研究要旨

ハロゲン系難燃剤の摂取量推定を目的に、トータルダイエツト(TD)試料の臭素系難燃剤(ヘキサブromシクロドデカン;HBCD)及び塩素系難燃剤(デクロランプラス;DP)濃度を分析した。

全国7地域10機関においてマーケットバスケット方式により調製されたTD試料のうち、過去の実態調査結果に基づき、10群試料のHBCD濃度を分析した。抽出には高速溶媒抽出法(ASE)を用い、測定には液体クロマトグラフ質量分析装置(LC-MS/MS)を用いた。その結果、全地域のTD試料からHBCDが検出され、その湿重量当たりの濃度範囲は0.18 ng/g~1.24 ng/gであった。TD試料の濃度に基づき推定されたHBCDの一日摂取量は、13.9 ng/day~86.9 ng/dayであった。

DP、Dechlorane 602、Dechlorane 603等の塩素系難燃剤の分析では、北部九州地域において調製された全13食品群からなるTD試料を対象に、ASEにより抽出し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置(HRGC/HRMS)により測定した。TD試料の分析結果に基づき推定された各塩素系難燃剤の一日摂取量は、*syn*-DPでは1.9 ng/day、*anti*-DPでは26 ng/day(Total DPでは29 ng/day)、Dechlorane 602では1.9 ng/day、Dechlorane 603では10 ng/dayであった。また、*anti*-DP濃度は第3群と第4群で、Dechlorane 602濃度は第5群で、Dechlorane 603濃度は第13群で顕著に高かった。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

高橋浩司、安武大輔、宮脇 崇

うちハロゲン系難燃剤はその効率の良さからプラスチック製品の難燃剤として幅広く使用されている。

A 研究目的

難燃剤は、プラスチック、ゴム、繊維等の高分子有機材料に添加され広く使用されている。難燃剤には、ハロゲン系やリン系などの有機系難燃剤及び金属酸化物やアンチモン系などの無機系難燃剤があり、この

ハロゲン系難燃剤のうち、臭素系難燃剤には、人体への直接の悪影響のほか、より毒性が高い臭素系ダイオキシン類の発生原等となることへの懸念がある。そのため国内では1990年以降、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の使用量は、メーカーによる自主規制により減少している。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ドデカン(HBCD)は現在も使用されている。さらには、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。

HBCDは、分子量641.7の臭素系化合物で、16の立体異性体があり、主な異性体は $\alpha$ 体、 $\beta$ 体及び $\gamma$ 体である(図1)。HBCDは、主に樹脂用及び繊維用の難燃剤として用いられており、平成23年度の製造・輸入数量の合計は約2,600トンである<sup>1)</sup>。HBCDは難燃剤として優れた性質を持つ一方、環境中での残留性や生物蓄積性を有することから、平成25年にストックホルム条約(POPs条約)の締結国会議において同条約付属書A(廃絶)に追加されることが決定され、日本においても化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定された。しかし、HBCDを使用した製品の廃棄が今後増加していくことから、環境や食品の汚染実態を継続的に調査し、必要に応じて摂取量推定していく必要がある。HBCDについてはこれまでに、国内3地域で調製されたTD試料の分析を通じ摂取量推定が試みられ、10群(魚介類)試料のみから検出されることが明らかになっている<sup>2)3)4)</sup>。そのため、10群試料の分析を通じて摂取量推定することが合理的かつ効率的であると考えられる。

一方、塩素系難燃剤であるデクロランプラス(以下DP)は、分子量653.7の塩素系化合物であり、*syn*体と*anti*体の二つの異性体が存在する(図2)。Dechloraneの類似体で

あるDechlorane 602は分子量613.6、分子式 $C_{14}H_4Cl_{12}O$ であり、Dechlorane 603は分子量637.7、分子式 $C_{17}H_8Cl_{12}$ 、Dechlorane 604は分子量692.5、分子式 $C_{13}H_4Br_4Cl_6$ の塩素系難燃剤である。

DP、Dechlorane 602、Dechlorane 603、Dechlorane 604はPOPs条約で指定された塩素系難燃剤・マイレックス(Mirex)の代替製品として需要が増大しており、近年では環境汚染物質として注目されている物質でもある。これら塩素系難燃剤の水-オクタノール分配係数( $\log K_{ow}$ )は、DPでは11.3、Dechlorane 602では8.1、Dechlorane 603では11.2、Dechlorane 604では10.6であり<sup>5)</sup>、代表的なPCB異性体やダイオキシン類と同等の値であることから、生物濃縮性の観点から注視が必要な物質でもある。食品中のDP濃度については、国内で柿本ら<sup>6)7)</sup>によって個々の食品(魚介類)やTD試料からの検出事例が報告されているが、事例数が少なく実態に関する十分なデータが不足しているのが現状である。

上記の現状に鑑み、本分担研究では臭素系難燃剤であるHBCD及び塩素系難燃剤のDP等について、全国規模であるいは北部九州地域において調製されたTD試料の分析を通じ、検出の頻度から汚染実態を調査するとともに摂取量推定を試行した。

## B 研究方法

### 1 全国7地域10機関で調製されたTD試料(10群)の分析結果に基づくHBCDの摂取量推定

## 1.1 試料・試薬等

### 1.1.1 試料

平成 24 年度に全国 7 地域 10 機関で調製された TD 試料のうち、10 群(魚介類)の試料を用いた。

### 1.1.2 標準物質

$\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HBCD 標準品、及び  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ - $^{13}\text{C}_{12}$  ラベル化 HBCD は Cambridge Isotope Laboratories 製を用いた。各異性体をメタノールで適宜希釈・混合して分析に用いた。

### 1.1.3 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、メタノール、蒸留水(ヘキサン洗浄品)、無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムは関東化学製のダイオキシン類分析用又は残留農薬・PCB 試験用を用いた。シクロヘキサンは関東化学製の高速液体クロマトグラフ用を用いた。44%硫酸シリカゲルは和光純薬工業製ダイオキシン類分析用を用いた。珪藻土は International Sorbent Technology 製の BULK ISOLUTE SORBENT HM-N を用いた。

## 1.2 機器及び使用条件

### 1.2.1 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出(ASE)には DIONEX 製の AES-300 または ASE-350 を使用した。抽出条件は下記のとおりであった。

セル温度：100°C、セル圧力：1500 psi、加熱時間：5 分、静置時間：10 分、抽出サイクル数：3、抽出溶媒：アセトン/ヘキサ

ン(1 : 3)

### 1.2.2 GPC 装置

GPC として、ポンプはジーエルサイエンス製の PU 714、カラムオーブンはジーエルサイエンス製の CO 705、検出器はジーエルサイエンス製の GL-7452、分画装置は東京理化工械製の DC-1500 を使用した。プレカラム及び分離カラムは昭和電工製 Shodex CLNpak EV-G AC 及び EV-2000 AC を用い、移動相はアセトン/シクロヘキサン(3:7, v/v)、流速 5 mL/min とした。

### 1.2.3 液体クロマトグラフ・質量分析計 (LC-MS/MS)

LC-MS/MS は Waters 製 2695 / Quattro Ultima Pt を用いた。表 1 に示す条件により測定を行った。

## 1.3 分析操作

図 3 に示す操作フローに従い、HBCD の分析を実施した。

試料約 5 g を秤取し、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -及び  $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD 各 1 ng を内部標準(クリーンアップスパイク)として添加した。これにあらかじめ洗浄した珪藻土を 5 g 加え、試料とよくかき混ぜた後 ASE の抽出セル(容積 33 mL)に充填し、表 1 に示す条件で高速溶媒抽出を行った。抽出液を分液ロートに移し、あらかじ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、ジクロロメタン/ヘキサン(1 : 9)40 mL で同様の液-液抽出及び脱水を 2 回行った。これをロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を風袋を量ったビーカーに移し、室温下で一夜静置して大部分の有機溶媒を揮散させた後、105°Cに設定した恒温装置で 1 時間加熱し乾燥させた。放冷後重量を測定し、得られた抽出物(脂肪成分)の重量を求めた。

抽出物をアセトン/シクロヘキサン(3 : 7)で再溶解し、10 mL に定容した。そのうちの 2 mL を GPC 装置に注入し、粗脂肪溶出直後の HBCD 溶出面分(溶出時間 12.5 分~16.5 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、パスツールピペットに 44%硫酸シリカゲルを 1 g 充填したミニカラムに負荷した。20% ジクロロメタン/ヘキサン(2 : 8)8 mL で溶出し、窒素ガスを吹き付け乾燥した。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 50  $\mu$ L を加えて溶解させ、LC-MS/MS で測定した。

## 2 北部九州地域で調製された TD 試料の分析結果に基づく塩素系難燃剤の摂取量推定

### 2.1 試料・試薬等

#### 2.1.1 試料

平成 26 年度に北部九州地域(福岡県)で調製された 1 群から 13 群の TD 試料を分析した。

#### 2.1.2 標準物質

DP の標準溶液は、Wellington Laboratories 製を使用した。DP の *syn* 体と *anti* 体の各々についてネイティブ体標準液と  $^{13}\text{C}$ -ラベル体標準液を購入し、これらをノナンで適宜希釈・混合して分析に用いた(表 2)。シリンジスパイクには、 $^{13}\text{C}$ -2,3,3',55'-pentaCB( $^{13}\text{C}$ -PCB111)を使用した。また、DP と類似した塩素系難燃剤である Dechlorane 602、Dechlorane 603、Dechlorane 604 の標準物質は Santa Druz 製を使用し、ノナンで溶解、希釈・混合した。

DP 標準品は低温保存によって保存容器壁面へ吸着し、特に *anti* 体が溶液中の濃度低下を起こしやすいという報告<sup>8)</sup>があるため、購入後の標準原液や希釈調製した標準溶液及び最終試料(測定バイアル)は常時室温で保管し、実験に使用した。

#### 2.1.3 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、ノナン、メタノール、蒸留水(ヘキサン洗浄品)、無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムは関東化学製のダイオキシン類分析用又は残留農薬・PCB 試験用を用いた。硫酸は和光純薬工業製の有害金属測定用を使用した。フロリジルカートリッジカラムは Waters 製の Sep-pak Vac RC (500 mg)を使用した。スルホキシドカラムは Supelco 製の Supelclean Sulfoxide(3 g)を用いた。ガラスビーズは、0.991~1.397 mm の粒度のソーダガラス製を使用した。

## 2.2 機器及び使用条件

### 2.2.1 高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計(HRGC/HRMS)

HRGC/HRMS の GC は Agilent 製 6890N を MS は日本電子製 JEOL JMS-800D を使用した。

### 2.2.2 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出(ASE)には DIONEX 製の大容量型装置 ASE-350 を使用した。

## 2.3 実験操作

### 2.3.1 塩素系難燃剤の機器分析条件

DP 及び Dechlorane 602、Dechlorane 603、Dechlorane 604 の HRGC/HRMS による同時分析では、それぞれの親イオンではなく、同じフラグメントイオンの  $m/z$  で SIM を行っていると報告されている<sup>9)</sup>。本研究でも同様なフラグメントイオンを用いて、表 3 に示す分析条件で塩素系難燃剤を測定した。

### 2.3.2 試料の前処理方法

図 4 に示す操作フローに従い、塩素系難燃剤の分析を実施した。

4 群(油脂類)以外の TD 試料は、均一化した試料約 10 g を特注ビーカー(直径 9 cm、高さ 7 cm)に精秤し、- 20°C で凍結した後、凍結乾燥機(VIRTIS 社製 AD2.0 ES-BC)で約 36 時間かけて乾燥させた。乾燥させ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各 250 pg 添加した後、高速

溶媒抽出を行った。抽出条件を表 4 に示す。抽出液を 200 mL 容ナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで約 1 mL もしくは溶媒が蒸発しなくなるまで濃縮した。

この濃縮液を、風袋を量った 100 mL 容ビーカーに移し、室温下で一夜静置して大部分の有機溶媒を揮散させた。その後、105°C に設定したアルミブロック上で 3 時間加熱し乾燥させた。放冷後重量を測定し、得られた抽出物(脂肪成分)の重量を求めた。4 群の試料は、均一化した試料約 10 g をあらかじめ風袋を量った 100 mL 容ビーカーに精秤し、他の群と同様に、室温下で一夜静置した。その後、105°C に設定したアルミブロック上で 3 時間加熱し乾燥させた。放冷後重量を測定し、得られた抽出物(脂肪成分)の重量を求めた。

抽出物を少量のヘキサンで再溶解し、試験管内で硫酸と反応させ、脂肪成分や色素等の有機物を除去した(硫酸処理)。脂肪含量が 3 % 以上の 5 試料(3、4、5、10、11 及び 12 群試料)では、50 mL 容共栓遠沈管を用いて抽出液約 30 mL に対して硫酸 10 mL を添加し、脂肪含量が 3 % に満たない試料では、10 mL 容共栓スピッツ管を用いて抽出液約 6 mL に対して硫酸 2 mL を添加して、硫酸処理を行った。硫酸処理は硫酸層の着色が無くなるまで繰り返して行い、最終的に硫酸を添加して、一夜放置した。

硫酸処理後のヘキサン層に対して減圧濃縮や窒素ガス気流による濃縮を行い、最終的に 10 mL 容先細型スピッツ管内で全量約 1 mL に調製した。ここに蒸留水(ヘキサン

洗浄品)をパスツールピペットで数滴加え、試験管ミキサーで緩やかに混和してヘキサン層を洗浄した。次に 3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、得られた上清(ヘキサン層)をフロリジルカラムによる精製操作に供した。

フロリジル精製は先山らの方法を参考に行った<sup>8)</sup>。あらかじめヘキサン 10 mL でコンディショニングしたカラムに上記のヘキサン層を負荷し、5%ジクロロメタン/ヘキサン 7 mL で溶出した。得られた溶出液を窒素ガス気流で穏やかに約 0.1 mL まで濃縮し、ヘキサン 1 mL を添加し、再度、約 0.1 mL まで濃縮した。この操作を計 3 回繰り返し、濃縮液をヘキサン 0.2 mL に置換した。得られた濃縮液をスルホキシドカラムによる精製操作に供した。

スルホキシドカラム精製は、岩村らの方法を参考に行った<sup>10)</sup>。あらかじめ、アセトン 10 mL、ヘキサン 20 mL の順でコンディショニングしたスルホキシドカラムに上記のヘキサン層を負荷し、ヘキサン 5 mL で不純物を除去した。次に、50 %アセトン/ヘキサン 25 mL で塩素系難燃剤等を溶出した。溶出液を濃縮し、測定バイアルに移し、シリジスパイク(<sup>13</sup>C-PCB111 を 250 pg 相当)を添加した。ノナンで全量を約 50  $\mu$ L としたものを最終検液とし、このうち 2  $\mu$ L を HRGC/HRMS に注入して測定した。

## C 研究結果及び考察

### 1 HBCD の分析調査

TD 試料からの HBCD の抽出法について

は、これまでの調査<sup>23)24)</sup>ではメタノール及びジクロロメタンによるホモジナイズ抽出を行っていたが、本年度の研究からは高速溶媒抽出法を採用した。抽出法の変更にあたり、適切な条件を得るため、魚介類試料を用いて回収率の確認を行った。その結果、抽出溶媒をアセトン/ヘキサン(1:3)とした場合、クリーンアップスパイクの回収率が 80~110 % の範囲となり良好であったことから、この条件で試料からの抽出を行った。

平成 24 年度に全国 7 地域 10 機関で調製された TD 試料のうち 10 群(魚介類)試料の HBCD 濃度を分析した。結果を表 5 に示す。分析した全ての試料から  $\alpha$ -及び  $\gamma$ -の異性体が検出された。全異性体濃度の和(Total HBCD)は、0.18 ng/g~1.24 ng/g(平均 0.68 ng/g)であった。平成 22~24 年度に実施した国内 3 地域で調製された TD 試料の分析結果(0.62~24.7 ng/g、平均 6.49 ng/g)<sup>23)24)</sup>と比較すると、試料の調製地域が異なるものの、Total HBCD は低下していた。

10 群試料の Total HBCD に基づき推定した各地域における HBCD の一日摂取量を表 6 に示した。

一日摂取量は、13.9~86.9 ng/day(平均 49.7 ng/day)であった。これを、日本人の平均体重を 50 kg と仮定して、体重(kg)あたりの一日摂取量に換算すると、0.28~1.74 ng/kg/day(平均 1.00 ng/kg/day)であった。

HBCD の毒性学的リスク評価については、日本の研究では動物試験の結果から 10.2 mg/kg/day が無毒性量(NOEL)とされている<sup>11)</sup>。ヒトへの影響は、長期にわたって摂

取するという仮定の下では、不確実係数積 (UFs)100(動物種差 10×個体別差 10)で除した量(耐容一日摂取量(TDI))と比較することが妥当と考えられることから、ここでは 0.102 mg/kg/day を有害性評価値として今回の推定結果と比較した。その結果、今回得られた値は TDI の約 6 万分の 1 から 35 万分の 1 であり、人体に影響のないレベルであると考えられた。HBCD は POPs 条約や化学物質審査規制法により製造、使用等が原則禁止となったが、HBCD を含む製品の廃棄処分が今後増加していくことから、食品の汚染実態や摂取量の今後の推移について注視する必要がある。

## 2 塩素系難燃剤の実態調査及び摂取量推定の試行

### 2.1 HRGC/HRMS による塩素系難燃剤の標準品の測定

DP、Dechlorane 602、Dechlorane 603、Dechlorane 604、各 5 pg を HRGC/HRMS で測定した標準物質のクロマトグラムを図 5 に示す。Li らの報告では上記すべてのデクロランが検出されていたが<sup>9)</sup>、本検討では Dechlorane 604 が検出されなかった。Dechlorane 604 は、4 つの臭素原子を含んでおり、Li らは、Dechlorane 604 は紫外線により脱臭素化し、いくつかの類似体が生成すると報告している<sup>12)</sup>。国内における環境からの検出事例が報告されていないものの、HRGC/HRMS の分析法を検討する必要がある。

図 5 のクロマトグラムの S/N から各デク

ロラン測定時の検出下限値を推定したところ、syn-DP の検出下限値は 2 pg/g、anti-DP では 2 pg/g、Dechlorane 602 では 0.2 pg/g、Dechlorane 603 では 3 pg/g であり、Dechlorane 602 は他のデクロランと比べて 10 倍感度が高かった。

### 2.2 塩素系難燃剤の分析におけるブランク実験の結果及びクリーンアップスパイクの回収率

操作ブランク実験における塩素系難燃剤濃度は、syn-DP で 5.3 pg/g-wet、anti-DP で 29 pg/g-wet、Dechlorane 602 で 0.50 pg/g-wet、Dechlorane 603 で 7.8 pg/g-wet であり、全デクロランにおいて標準液の測定結果から推定された検出下限値よりも高値となった。このため、今年度の TD 試料の分析における検出下限値は、操作ブランク実験において得られた濃度とした。昨年度の研究成果として報告した syn-DP、anti-DP の操作ブランク実験の結果(2 pg/g-wet)と比較しても、今年度得られた操作ブランク実験の結果は高値であったと言える。昨年度の検討から今年度にかけて、ASE のマトリックスを珪藻土からガラスビーズに変更し、試料の前処理に凍結乾燥とスルホキシドカラム精製を追加した。これらの変更点が原因とは考えられにくいですが、今後、操作ブランク濃度の低減が最重要課題であると考えられる。

塩素系難燃剤の操作ブランク実験の結果及び TD 試料分析時のクリーンアップスパイクの回収率を表 7 に示す。操作ブランク実験及び 4 群を除くすべての食品群でのク

リーンアップスパイクの回収率は 50 ~ 120%の範囲となり良好と判断した。4 群試料のクリーンアップスパイクの回収率は、 $^{13}\text{C}_{12}$ -*syn*-DP で 38%、 $^{13}\text{C}_{12}$ -*anti*-DP で 40% であり、4 群試料の主成分である油脂類の残存による影響と推測される。

### 2.3 TD 試料中の塩素系難燃剤の分析

平成 26 年度に北部九州地域で調製した TD 試料の塩素系難燃剤濃度を分析した結果を表 8 に示す。*syn*-DP は、4 群、11 群、13 群の 3 つの食品群から検出され、*syn*-DP の濃度はそれぞれ 7.1、8.7、9.6 pg/g-wet であった。*anti*-DP は、3 群、4 群、5 群、10 群、11 群、12 群、13 群の 7 つの食品群から検出され、その濃度範囲は、34 ~ 210 pg/g-wet(平均 73 pg/g-wet)であった。また、*syn*-DP と *anti*-DP 濃度の和(Total DP)の範囲は、ND ~ 210 pg/g-wet(平均 77 pg/g-wet)であった。魚介類から構成される 10 群試料における *syn*-DP 濃度は検出下限値未満、*anti*-DP 濃度は 38 pg/g-wet であり、平成 25 年度の研究成果として報告した市販魚介類試料中の DP 濃度(*syn*-DP: 平均 2.2 pg/g-wet、*anti*-DP: 平均 3.7 pg/g-wet)と比較して高値であった。我が国における DP 濃度の実態調査事例として、柿本らは大阪地区における TD 試料の DP 分析を実施しており<sup>7)</sup>、DP は 3 群、5 群、10 群、11 群から検出され、Total DP の濃度範囲は 1.5 ~ 3.3 pg/g-wet であったと報告している。本研究で得られた結果と柿本らの結果との比較により、同様の食品群から DP が検出される

傾向が確認されたが、濃度には大きな隔たりがあった。上述したように、本研究で実施した分析の検出下限値が高かったものの、3 群の Total DP は 210 pg/g-wet、4 群は 120 pg/g-wet と高濃度であり、両群中に DP 濃度の高い特定の食品が含まれていたものと推測される。

これまでに水質や土壌等の環境媒体から DP を検出した報告では、環境動態の観点から、異性体の *syn*-DP と *anti*-DP の濃度比を求め、両者の残留傾向が比較されている。今回分析を行った TD 試料のうち、*syn*-DP と *anti*-DP の双方が検出された 3 つの食品群について Total DP 濃度に対する *anti*-DP 濃度の比率( $f_{\text{anti}}$ )を算出したところ、4 群試料の  $f_{\text{anti}}$  値は 0.92、10 試料の  $f_{\text{anti}}$  値は 0.84、13 群試料の  $f_{\text{anti}}$  値は 0.78 であった(表 8)。米国で工業生産されている DP 製品の  $f_{\text{anti}}$  値は 0.64~0.85、中国で生産される製品の分析事例では 0.59~0.60 と報告されている<sup>7)13)14)</sup>。4 群以外の試料から求められた  $f_{\text{anti}}$  値は米国で生産されている  $f_{\text{anti}}$  値と近い値であり、柿本らによる TD 試料の  $f_{\text{anti}}$  値と比べて高い値であった。4 群試料の  $f_{\text{anti}}$  値は 0.92 と非常に高く、米国や中国の製造工場周辺における  $f_{\text{anti}}$  値と近い値であった。DP は生物濃縮性が高いため、10 群や 11 群試料の分析結果から算出された  $f_{\text{anti}}$  値は、環境媒体の  $f_{\text{anti}}$  値に類似すると考えられるが、 $f_{\text{anti}}$  値が比較的高い値であった 4 群試料は加工食品であり、食品の製造過程で組成が変化する可能性も否定できない。今後、TD 試料の分析を通じて DP 濃度やその組成に