

表1 モニターイオン

| 物質名                            | 略称                  | 定量イオン | 参照イオン    |
|--------------------------------|---------------------|-------|----------|
| フタル酸ジ-n-ブチル                    | DBP                 | 149   | 205, 223 |
| フタル酸ブチルベンジル                    | BBP                 | 149   | 91, 206  |
| フタル酸ジ-2-エチルヘキシル                | DEHP                | 149   | 167, 279 |
| フタル酸ジイソオクチル                    | DiOP                | 149   | 279      |
| フタル酸ジイソノニル                     | DiNP                | 149   | 293      |
| フタル酸ジ-n-ブチル-d <sub>4</sub>     | DBP-d <sub>4</sub>  | 153   | 227, 209 |
| フタル酸ブチルベンジル-d <sub>4</sub>     | BBP-d <sub>4</sub>  | 153   | 91, 210  |
| フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d <sub>4</sub> | DEHP-d <sub>4</sub> | 153   | 171, 283 |
| フタル酸ジオクチル-d <sub>4</sub>       | DOP-d <sub>4</sub>  | 153   | 283      |
| フタル酸ジノニル-d <sub>4</sub>        | DNP-d <sub>4</sub>  | 153   | 297      |

表2 血清試料

| 試料ID        | 採取量(g) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 平均    | SD    | RSD | 脂肪含量 (%) |      |
|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|----------|------|
|             | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |       |       |     | 1-12計    |      |
| YE100204001 | 0.503  | 0.507 | 0.501 | 0.491 | 0.498 | 0.497 | 0.501 | 0.503 | 0.500 | 0.502 | 0.500 | 0.499 | 0.500 | 0.004 | 0.8 | 6.002    | 0.57 |
| YE100204005 | 0.501  | 0.520 | 0.491 | 0.492 | 0.496 | 0.494 | 0.509 | 0.499 | 0.497 | 0.502 | 0.506 | 0.501 | 0.501 | 0.008 | 1.6 | 6.008    | 0.44 |
| YE100204006 | 0.500  | 0.498 | 0.501 | 0.502 | 0.497 | 0.501 | 0.501 | 0.498 | 0.504 | 0.498 | 0.515 | 0.495 | 0.501 | 0.005 | 1.0 | 6.010    | 0.62 |
| YE100204011 | 0.501  | 0.518 | 0.493 | 0.490 | 0.497 | 0.501 | 0.500 | 0.508 | 0.495 | 0.508 | 0.491 | 0.501 | 0.500 | 0.008 | 1.6 | 6.003    | 0.61 |
| YE100205001 | 0.502  | 0.498 | 0.501 | 0.506 | 0.491 | 0.499 | 0.508 | 0.525 | 0.480 | 0.556 | 0.479 | 0.478 | 0.502 | 0.022 | 4.3 | 6.023    | 0.54 |
| YE100205002 | 0.505  | 0.497 | 0.501 | 0.499 | 0.498 | 0.498 | 0.501 | 0.501 | 0.500 | 0.505 | 0.494 | 0.503 | 0.500 | 0.003 | 0.6 | 6.002    | 0.59 |
| YE100205011 | 0.503  | 0.498 | 0.500 | 0.500 | 0.502 | 0.498 | 0.500 | 0.499 | 0.504 | 0.502 | 0.497 | 0.509 | 0.501 | 0.003 | 0.7 | 6.012    | 0.55 |
| YE100205014 | 0.500  | 0.498 | 0.500 | 0.505 | 0.499 | 0.497 | 0.502 | 0.506 | 0.496 | 0.501 | 0.494 | 0.507 | 0.500 | 0.004 | 0.8 | 6.005    | 0.59 |
| YE100206001 | 0.505  | 0.496 | 0.495 | 0.504 | 0.502 | 0.503 | 0.498 | 0.499 | 0.499 | 0.502 | 0.501 | 0.495 | 0.500 | 0.003 | 0.7 | 5.999    | 0.45 |
| YE100206006 | 0.503  | 0.501 | 0.498 | 0.496 | 0.505 | 0.552 | 0.458 | 0.506 | 0.487 | 0.502 | 0.503 | 0.499 | 0.501 | 0.021 | 4.1 | 6.010    | 0.49 |

表 3 測定対象物質およびモニターイオン

| 物質名  | IUPAC No. | 略号        | 定量イオン  | 参照イオン  |
|--|-----------|-----------|--------|--------|
| 2,4,6-三臭化ジフェニルエーテル                                 | 30        | TrBDE-30  | 407.80 | 405.80 |
| 2,4',6'-三臭化ジフェニルエーテル                               | 32        | TrBDE-32  | 407.80 | 405.80 |
| 2,2',4'-三臭化ジフェニルエーテル                               | 17        | TrBDE-17  | 407.80 | 405.80 |
| 2,3',4'-三臭化ジフェニルエーテル                               | 25        | TrBDE-25  | 407.80 | 405.80 |
| 2,4,4'-三臭化ジフェニルエーテル                                | 28        | TrBDE-28  | 407.80 | 405.80 |
| 2',3,4'-三臭化ジフェニルエーテル                               | 33        | TrBDE-33  | 407.80 | 405.80 |
| 3,3',4'-三臭化ジフェニルエーテル                               | 35        | TrBDE-35  | 407.80 | 405.80 |
| 3,4,4'-三臭化ジフェニルエーテル                                | 37        | TrBDE-37  | 407.80 | 405.80 |
| 2,4,4',6'-四臭化ジフェニルエーテル                             | 75        | TeBDE-75  | 485.71 | 483.71 |
| 2,2',4,5'-四臭化ジフェニルエーテル                             | 49        | TeBDE-49  | 485.71 | 483.71 |
| 2,3',4',6'-四臭化ジフェニルエーテル                            | 71        | TeBDE-71  | 485.71 | 483.71 |
| 2,2',4,4'-四臭化ジフェニルエーテル                             | 47        | TeBDE-47  | 485.71 | 483.71 |
| 2,3',4,4'-四臭化ジフェニルエーテル                             | 66        | TeBDE-66  | 485.71 | 483.71 |
| 3,3',4,4'-四臭化ジフェニルエーテル                             | 77        | TeBDE-77  | 485.71 | 483.71 |
| 2,2',4,4',6'-五臭化ジフェニルエーテル                          | 100       | PeBDE-100 | 563.62 | 565.62 |
| 2,3',4,4',6'-五臭化ジフェニルエーテル                          | 119       | PeBDE-119 | 563.62 | 565.62 |
| 2,2',4,4',5'-五臭化ジフェニルエーテル                          | 99        | PeBDE-99  | 563.62 | 565.62 |
| 2,3,4,5,6'-五臭化ジフェニルエーテル                            | 116       | PeBDE-116 | 563.62 | 565.62 |
| 2,3',4,4',5'-五臭化ジフェニルエーテル                          | 118       | PeBDE-118 | 563.62 | 565.62 |
| 2,2',3,4,4'-五臭化ジフェニルエーテル                           | 85        | PeBDE-85  | 563.62 | 565.62 |
| 3,3',4,4',5'-五臭化ジフェニルエーテル                          | 126       | PeBDE-126 | 563.62 | 565.62 |
| 2,2',4,4',6,6'-六臭化ジフェニルエーテル                        | 155       | HxBDE-155 | 643.53 | 641.53 |
| 2,2',4,4',5,6'-六臭化ジフェニルエーテル                        | 154       | HxBDE-154 | 643.53 | 641.53 |
| 2,2',4,4',5,5'-六臭化ジフェニルエーテル                        | 153       | HxBDE-153 | 643.53 | 641.53 |
| 2,2',3,4,4',5'-六臭化ジフェニルエーテル                        | 138       | HxBDE-138 | 643.53 | 641.53 |
| 2,3,4,4',5,6'-六臭化ジフェニルエーテル                         | 166       | HxBDE-166 | 643.53 | 641.53 |
| 2,2',3,4,4',5',6'-七臭化ジフェニルエーテル                     | 183       | HpBDE-183 | 721.44 | 723.44 |
| 2,2',3,4,4',5,6'-七臭化ジフェニルエーテル                      | 181       | HpBDE-181 | 721.44 | 723.44 |
| 2,3,3',4,4',5,6'-七臭化ジフェニルエーテル                      | 190       | HpBDE-190 | 721.44 | 723.44 |
| <sup>13</sup> C-2,4,4'-三臭化ジフェニルエーテル (CS)           | 28        | TrBDE-28  | 419.84 | 417.84 |
| <sup>13</sup> C-2,2',4,4'-四臭化ジフェニルエーテル (CS)        | 47        | TeBDE-47  | 495.75 | 497.75 |
| <sup>13</sup> C-2,2',4,4',5'-五臭化ジフェニルエーテル (CS)     | 99        | PeBDE-99  | 575.66 | 577.66 |
| <sup>13</sup> C-3,3',4,4',5'-五臭化ジフェニルエーテル (SS)     | 126       | PeBDE-126 | 575.66 | 577.66 |
| <sup>13</sup> C-2,2',4,4',5,6'-六臭化ジフェニルエーテル (CS)   | 154       | HxBDE-154 | 653.57 | 655.57 |
| <sup>13</sup> C-2,2',4,4',5,5'-六臭化ジフェニルエーテル (CS)   | 153       | HxBDE-153 | 653.57 | 655.57 |
| <sup>13</sup> C-2,2',3,4,4',5,6'-七臭化ジフェニルエーテル (CS) | 183       | HpBDE-183 | 733.48 | 735.48 |

CS: クリーンアップスパイク, SS: シリンジスパイク

表 4 検出下限値 (LOD) および定量下限値 (LOQ)

| 異性体         | 血清あたり濃度 (pg/g) |      |
|-------------|----------------|------|
|             | LOD            | LOQ  |
| TrBDE-30    | 0.02           | 0.07 |
| TrBDE-32    | 0.02           | 0.07 |
| TrBDE-17    | 0.06           | 0.2  |
| TrBDE-25    | 0.03           | 0.1  |
| TrBDE-28/33 | 0.2            | 0.8  |
| TrBDE-35    | 0.05           | 0.2  |
| TrBDE-37    | 0.04           | 0.1  |
| TeBDE-75    | 0.1            | 0.3  |
| TeBDE-49    | 0.1            | 0.4  |
| TeBDE-71    | 0.08           | 0.3  |
| TeBDE-47    | 0.4            | 1    |
| TeBDE-66    | 0.2            | 0.6  |
| TeBDE-77    | 0.05           | 0.2  |
| PeBDE-100   | 0.07           | 0.2  |
| PeBDE-119   | 0.07           | 0.2  |
| PeBDE-99    | 0.1            | 0.3  |
| PeBDE-116   | 0.05           | 0.2  |
| PeBDE-118   | 0.04           | 0.1  |
| PeBDE-85    | 0.1            | 0.4  |
| PeBDE-126   | 0.1            | 0.3  |
| HxBDE-155   | 0.1            | 0.3  |
| HxBDE-154   | 0.08           | 0.3  |
| HxBDE-153   | 0.1            | 0.3  |
| HxBDE-138   | 0.1            | 0.4  |
| HxBDE-166   | 0.1            | 0.4  |
| HpBDE-183   | 0.5            | 2    |
| HpBDE-181   | 0.2            | 0.7  |
| HpBDE-190   | 0.2            | 0.6  |

表 5 有機フッ素化合物測定対象者 49 名の身体所見、精液所見、血清ホルモン値

| 項 目                       | 平均値   | 標準偏差  | 最小値 | 中央値   | 最大値   |
|---------------------------|-------|-------|-----|-------|-------|
| 年 齢 (歳)                   | 20.3  | 1.4   | 18  | 20    | 24    |
| 身 長 (cm)                  | 171.2 | 6.0   | 158 | 170   | 190   |
| 体 重 (kg)                  | 68.5  | 21.9  | 49  | 63    | 180   |
| 左精巣容量 (ml)                | 20.5  | 3.5   | 14  | 20    | 28    |
| 右精巣容量 (ml)                | 20.9  | 3.3   | 14  | 20    | 28    |
| 禁欲期間 (時間)                 | 73.7  | 24.5  | 39  | 62    | 168   |
| 精液量 (ml)                  | 3.0   | 1.0   | 1.5 | 2.8   | 5.9   |
| 精子濃度 ( $\times 10^6/ml$ ) | 68.1  | 47.8  | 2.1 | 54.9  | 200.3 |
| 総精子数 ( $\times 10^6$ )    | 209.1 | 162.0 | 8.4 | 163.4 | 646.0 |
| 精子運動率 (%)                 | 59.6  | 15.1  | 9   | 60    | 84    |
| FSH (IU/l)                | 3.2   | 1.4   | 1.1 | 3.0   | 7.6   |
| LH (IU/l)                 | 3.1   | 1.2   | 1.1 | 3.0   | 6.8   |
| Testosterone (nmol/l)     | 26    | 6     | 12  | 26    | 37    |
| Estradiol (pmol/l)        | 60    | 31    | 22  | 51    | 172   |
| SHBG (nmol/l)             | 28    | 11    | 9   | 27    | 58    |
| Inhibin B (pg/ml)         | 204   | 56    | 85  | 203   | 370   |

表 6 血清中および精漿中の PFOS 濃度と各種パラメータ  
(身体所見、精液所見、血清ホルモン値)との関連

| 項 目          | 血清中 PFOS 濃度 |      | 精漿中 PFOS 濃度 |      |
|--------------|-------------|------|-------------|------|
|              | 相関係数        | P 値  | 相関係数        | P 値  |
| 年 齢          | 0.20        | 0.17 | 0.16        | 0.27 |
| 身 長          | -0.12       | 0.43 | -0.19       | 0.90 |
| 体 重          | -0.17       | 0.24 | 0.15        | 0.31 |
| 左精巣容量        | -0.13       | 0.38 | -0.06       | 0.70 |
| 右精巣容量        | -0.09       | 0.54 | -0.08       | 0.58 |
| 精液量          | 0.61        | 0.67 | -0.11       | 0.46 |
| 精子濃度         | 0.21        | 0.15 | 0.28        | 0.06 |
| 総精子数         | 0.17        | 0.26 | 0.16        | 0.27 |
| 精子運動率        | 0.37        | 0.80 | -0.14       | 0.34 |
| FSH          | -0.08       | 0.61 | -0.17       | 0.26 |
| LH           | -0.15       | 0.31 | -0.01       | 0.95 |
| Testosterone | -0.03       | 0.79 | 0.02        | 0.87 |
| Estradiol    | 0.03        | 0.82 | 0.32        | 0.03 |
| SHBG         | 0.15        | 0.29 | -0.38       | 0.80 |
| Inhibin B    | 0.14        | 0.34 | 0.04        | 0.79 |

表7 血清中フタル酸エステル類分析のための予備検討結果

| 試験内容           | 試料                           | 例数 | DEHP    | DBP     | BBP  | DiOP  | DiNP  |
|----------------|------------------------------|----|---------|---------|------|-------|-------|
| ブランク試験         | ヘキサン洗浄<br>蒸留水                | 3  | 5.0±0.9 | 4.0±0.9 | <3.0 | <20.0 | <20.0 |
| トラベルブ<br>ランク測定 | フタル酸エステ<br>ル類測定用水<br>(和光純薬製) | 3  | 6.8±3.7 | 5.8±1.1 | <3.0 | <20.0 | <20.0 |
| 実試料の予備<br>測定   | 血清                           | 3  | 5.5±3.1 | 4.2±0.6 | <3.0 | <20.0 | <20.0 |

平均値±標準偏差 (n=3)

表8 血清中の MEHP 及び DEHP の分析結果 (n=45).

| Compounds          | 検出濃度範囲 (ppb) <sup>#</sup> | 中央値 (ppb) <sup>#</sup> | 検出率 (%)      |
|--------------------|---------------------------|------------------------|--------------|
| MEHP               | 1.2 ~ 3.5                 | 1.9                    | 100 (45/45)  |
| DEHP <sup>##</sup> | <LOQ <sup>\$</sup> ~ 11.3 | <LOQ <sup>\$</sup>     | 33.3 (15/45) |

#: 測定値は、操作ブランク値 (平均値 MEHP, 0.29 ppb; DEHP; 3.7 ppb) を含む。

##: LOQ を超えた上位 15 試料の検出濃度範囲は、6.0~11.3 ppb であり、その中央値は、7.1 ppb であった。

\$: LOQ; MEHP, 0.2 ppb; DEHP, 6.0 ppb.

表9 血清中のフタル酸エステル類の分析結果

| 化合物                | 検出濃度範囲 (ppb) | 中央値 (ppb) <sup>#</sup> | 検出率 (%)   |
|--------------------|--------------|------------------------|-----------|
| DEHP <sup>\$</sup> | <LOQ-76.1    | <LOQ                   | 18 (8/45) |
| DBP <sup>*</sup>   | <LOQ-48.9    | <LOQ                   | 16 (7/45) |
| BBP                | <LOQ         | —                      | —         |
| DiOP               | <LOQ         | —                      | —         |
| DiNP               | <LOQ         | —                      | —         |

<sup>#</sup>測定値は、操作ブランク値 (DEHP, 4.3 ppb; DBP, 3.6 ppb) を含む。

<sup>\$</sup>LOQを超えた上位8試料の検出濃度範囲は10.3-76.1 ppbであり、その中央値は13.4 ppbであった。

<sup>\*</sup>LOQを超えた上位7試料の検出濃度範囲は11.5-48.9 ppbであり、その中央値は25.2 ppbであった。