

出國報告 (出國類別：開會)

**第 33 屆國際鹵化持久性有機污染
物－戴奧辛 2013 研討會報告**

服務機關：行政院農委會農業藥物毒物試驗所

姓名職稱：曾昭銘 助理研究員

出國地區：韓國大邱

出國時間：102 年 8 月 25 日至 30 日

報告日期：102 年 11 月 26 日

目次

摘 要	1
壹、目的	2
貳、過程	3
參、心得	6
一、農藥中潛藏之戴奧辛類化合物之研究	6
二、民眾取食暴露全氟化物及多溴類化合物之風險評估-	
以法國為例	9
三、持久性污染物之儀器分析最新趨勢	13
肆、建議事項	19
伍、參考文獻	20
附件	

摘 要

第 33 屆「國際鹵化持久性有機污染物－戴奧辛研討會 (33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants－Dioxin)」今年 (2013) 於韓國大邱因特伯格飯店 (Hotel Inter-Burgo, DAEGU) 舉行，會期自 8 月 26 日至 8 月 30 日，共計 5 日。本屆研討會計有 40 個國家近 600 篇短篇及延伸形式的摘要(short and extended abstracts)，其中 266 篇宣讀論文涵蓋 42 個議題，分五個會場同步進行，壁報論文則分落在三個會場展示。本次研討會之重點包括各國對於新興的持久性有機污染物 (如:PFOC 及 PBDE)在環境及食品中之調查及暴露量評估、整合毒理與流行病學研究於風險評估、應用 AP-GC/MS 在持久性有機污染物檢測的法規面評估、新式的快速篩檢技術及值得關注的新興污染物。此次研討會有 21 家廠商贊助，現場有 16 家參展，主要是以儀器廠商展示的分析儀器及自動化前處理設備為主，幾個標準參考物質及試劑耗材大廠也共襄這場科研盛事。

本次大會主辦國南韓安排在第三大城大邱舉辦，著眼於大邱是個深具文化歷史的城市，周邊除了有聯合國教科文組織(UNESCO)指定為世界遺產的海印寺外，主辦單位並安排半日行程參觀韓國鄉校(hyanggyo)、傳統婚禮及市集。會後頒發的 Otto Hut zinger 學生競賽獎項，六個得主中有三位為華人，足見在持久性有機污染物的研究上，亞洲新興學者深具潛力。

關鍵詞：戴奧辛、多氯聯苯、多溴聯苯醚(PBDE)、全氟碳化合物(PFCs)、大氣壓氣相層析質譜儀 (AP GC/MS)、溴化阻燃劑(brominated flame retardant, BFR)、共平面多氯/溴聯苯污染物、鹵化芳香族碳氫化合物(halogenated polyaromatic hydrocarbons, HPAHs)、斯德哥爾摩公約

壹、目的

民國 93 年至 96 年間，國內接連發生鴨蛋及羊肉被驗出高濃度戴奧辛的事件，因此農委會於 97 年指示本所陸續成立戴奧辛快速篩檢實驗室及質譜分析實驗室，有鑒於世界各國調查所有生物基質中，以水產物所累積的戴奧辛化合物當量濃度最高，因此本所在實驗室成立之初，即針對水產基質中的戴奧辛類化合物，建立快速經濟且符合國際公告規範的檢驗技術，並針對國內的進口海鮮、養殖水產及其飼料提出四年期的調查計畫，調查結果顯示國內養殖的水產物中戴奧辛類化合物濃度不僅遠低於國際間的容許限量，也較他國調查研究的背景含量還低。

爰以，本次奉派參加第 33 屆「國際鹵化持久性有機污染物－戴奧辛研討會」之主要目的，除報告本所調查結果揭示養殖水產有較高的取食安全，讓國際看見我國水產養殖的品質安全外，也希望瞭解國際對持久性有機污染物之最新調查成果、研究趨勢、分析技術及法規議題等，並藉由與國內外與會專家學者之切磋討論，以期提升本所之研究水準並保持對相關議題的敏銳度。此外，會中能與不同領域之專家學者建立聯繫管道，將來或能協助本所國內面對相關之污染事件或政策擬定時，提供更專業或建設性的建議。

貳、過程

一、行程紀要

第 33 屆「國際鹵化持久性有機污染物－戴奧辛研討會」，於韓國第三大城--大邱廣域市(Daegu)舉行，研討會會場位於大邱知名的因特伯格飯店 (Hotel Inter-Burgo)，會期自 102 年 8 月 26 日至 30 日，共計 5 日。行程表如下：

日期	地點	工作記要
102.08.25	桃園—釜山	起程至釜山，再轉乘至大邱。
102.08.26	大邱	參加「第 33 屆國際鹵化持久性有機污染物－戴奧辛研討會」，並於 8 月 27 日下午口頭講演研究報告。
-08.30		
102.08.31	大邱—釜山	參訪釜山(自費)
102.09.01	釜山—桃園	返程

二、會議紀要

本屆研討會與會各國專家學者眾多，計有來自 40 個國家專家學者投稿近 600 篇的短篇及延伸形式論文摘要，其中論文宣讀 266 篇，內容涵蓋 42 個主題分五個會場同步進行(如附件一)，壁報論文則分落在三個會場展示。今年台灣有來自中央大學、陽明大學、屏東科技大學、高雄醫學大學、高雄第一科技大學、中國鋼鐵公司及環保署環境檢驗所等約 20 位學者專家及研究生參加本會，本所助理研究員曾昭銘於該場研討會中宣讀論文「台灣國民經取食海水捕撈、養殖水產及貝類海鮮的戴奧辛類化合物暴露風險」(如附件二)。

本研討會於 8 月 25 日中午開始報到，贊助廠商邀請各國專家學參與周邊會議，包括 Waters 公司邀請歐盟官員說明將來擬公告以 AP GC/MS 分析戴奧辛的檢測數據，此外，美商 FMS 公司介紹近來新開發的萃取及濃縮裝置，搭配既有的自動淨化系統(Power-Prep™)可大幅提升前處理效率，並有效解決環境中普遍存在的十溴聯苯類化合物之干擾，可作為戴奧辛類化合物及 PBDE 例行分析的最新利器，晚間並由主辦單位舉辦免費的非正式歡迎會；8 月 26 日研討會正式開始，開幕典禮首先由大會主席 Dr. Jae-Ho Yang 致詞，隨後由大邱加國立大學(Catholic University of Daegu)校長及大邱市長，發表開幕典禮演說。開幕典禮在韓國傳統舞蹈及鼓樂的表演下，正式揭開本次研討會的序曲。大會主席 Dr. Jae-Ho

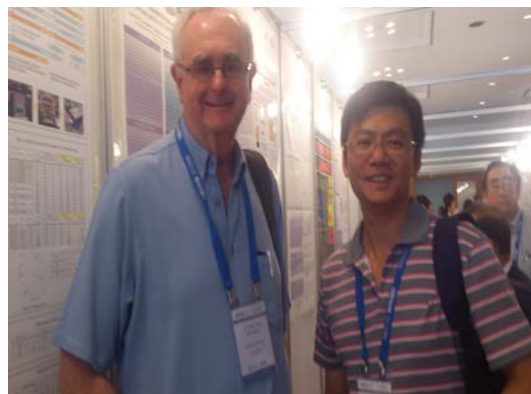
Yang 發表了第一場的專題演講 (plenary lecture)，介紹他在持久性有機污染物對於神經毒性的研究，並提出未來應該以污染物的特定作用機制(action mode)訂定毒性當量，例如非平面結構的多氯聯苯化合物，對於神經發育即有高毒性當量。

本研討會每日上午均安排大會專題演講，隨後進行論文宣讀及壁報論文展示，論文宣讀部分共分成 5 個場地同時進行，以相關議題為分類，邀請專家、學者進行討論。壁報論文分為 3 個場次張貼，並於每日下午 1~2 點展示，提供論文作者解說並與其他參閱者討論。研討會首晚的開幕酒會，我們沉浸在非常有才華的韓國傳統音樂家所演奏的小夜曲中。

本次大會主辦國南韓安排在第三大城大邱廣域市舉辦，除了讓各國與會學者得以接近韓國庶民文化外，更重要的大邱是個深具文化歷史的城市，周邊除了有聯合國教科文組織(UNESCO)指定為世界遺產的海印寺外，主辦單位並安排半日行程參觀鄉校(hyanggyo)、韓國傳統婚禮及市集，讓生硬的科學研討會融入了濃郁的朝鮮文化氣息。研討會最後一天則由學者進行總評、並頒發 Otto Hut zinger 學生競賽獎項，六個得主中有五位為東方臉孔，足見在持久性有機污染物的研究上，亞洲將會有越來越多新興研究學者綻放光彩。最後由 2014 戴奧辛年會主辦國西班牙介紹馬德里周邊特色景點，並歡迎大家明年蒞臨。



圖一、歡迎晚宴之演奏表演



圖二、與 LECO 公司研究人員 Peter
Gorst-Allman 交流合影
(壁報論文:P-0171)



圖三、與日本愛媛大學研究人員 Matsuda
合照(壁報論文:P-0218 及 P-0219)

參、心得

本次論文發表的內容豐富而多元，在專題演講部份，均由各方面的專家學者發表演說，主題涵蓋 POPs 的儀器分析趨勢、各國對全氟化物及耐燃劑之風險分析、整合流行病學及毒理學的新型態風險評估模式、新興污染物種類的擇定等議題，由本次專題演講的內容，可以一窺目前國際對 POPs 所關注的各項議題及焦點。在論文宣讀與壁報論文部份，內容深入環境、食品及飼料對於人體之毒性、取食及暴露評估、分析方法、法規政策等議題，涵蓋廣泛，以下將分述參與研討會所獲得的資訊與心得。

一、 農藥中潛藏的戴奧辛類化合物

以 DR CALUX™ 評估陶斯松經高溫處理形成的 2,3,7,8-TCDD 吡啶類似物毒性

農藥的生產、使用及廢棄在過去幾年間對環境中的戴奧辛釋放有不可忽視的貢獻，最近澳洲政府監測到有些農藥成分本身或經過日光照射後會形成戴奧辛呋喃(PCDD/Fs)，過去已知有兩種農藥極容易形成戴奧辛而污染環境，2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid (2,4,5-T)及五氯苯酚（PCP）。這兩種 2,3,7,8-TCDD 的前驅物在越戰越南期間造成了大面積污染(總排放量超過 366 公斤的總毒性當量)。而目前使用量很高的農藥陶斯松(chlorpyrifos)及甲基陶斯松(chlorpyrifos-methyl)則和 2,4,5-T 吡啶物(3,5,6-trichloro-2-pyridinol)結構很相近。

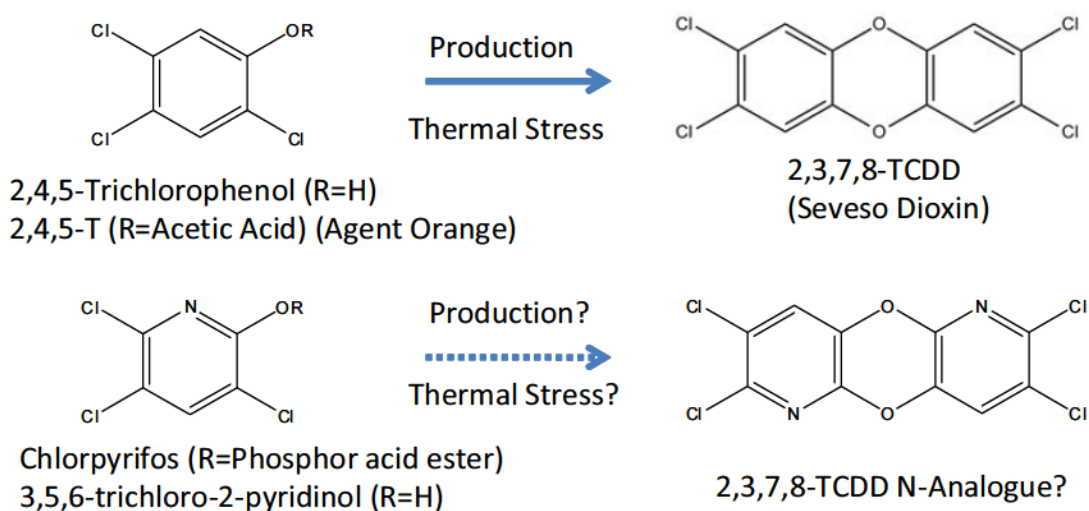
德國學者 Weber，曾在去年的戴奧辛研討會中，指出陶斯松、甲基陶斯松及陶斯松的主要降解產物 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCPy)，在溫度 250°C 至 380°C 的範圍會產生 2,3,7,8 -TCDD-py，以 DR CALUX™ 可檢出其反應產物具有戴奧辛類化合物活性。在今年論文宣讀時，發表他們進一步將陶斯松、甲基陶斯松及 TCPy 加熱到 300 至 440 °C 的結果，並首次利用 2,3,7,8 -TCDD 標準品當內標，以 DR CALUX™ 的生物毒性（REP）進行 2,3,7,8- TCDD - Py 的半定量評估。

結果顯示經過熱處理的陶斯松，甲基陶斯松和 TCPy 在 300°C 加熱 15 分鐘後可測出 DR CALUX™ 的活性濃度，陶斯松從 300°C 加熱到 340 °C 後，DR CALUX™ 活性增加 5 倍，溫度升到 380°C 活性增加超過 10 倍，以 GC / HRMS

分析順式/反式 2,3,7,8 -TCDD - Py 的濃度總和，則增加的 25 倍。甲基陶斯松由 340°C 提高到 380°C，其 DR CALUX™ 活性增加 170 倍，而順式/反式 2,3,7,8 -TCDD - Py 的總和增加 500 倍以上。TCPy 由 300°C 提高到 340°C，其 DR CALUX™ 活性增加 170 倍，大約 60 倍。有趣的是，CALUX™ 活性和順式/反式 2,3,7,8 -TCDD - Py 的總和在 340°C 提高到 380°C 時皆增加約 7 倍的強度，最終趨於穩定的活性為 200 至 400 ng BEQ/mg。這個實驗結果顯示，陶斯松和甲基陶斯松經過熱處理形後成具有 DR CALUX™ 活性的潛力比 TCPy(陶斯松的主要降解產物)來得低。

2,3,7,8-TCDD-Py 的 REP 初步估算為 0.032，若使用 2,3,7,8-TCDD 作為內標準品所得到的量測不確定度為 3，則 2,3,7,8-TCDD-Py 的 REP 範圍為 0.01 至 0.1，相當於 PCB-126 的毒性，若以 REP 值 0.08 以上估算，則毒性接近 HexaCDD 或 HexaCDF 的毒性。就戴奧辛毒性當量而言，這個初估的 REP 範圍有需要進一步評估使用陶斯松的風險，除了考量到它在全球被大量使用外，它在生產儲存的過程中遭遇火災，以及耕作施用後其殘留環境中在日光高溫壓力下所產生的戴奧辛釋放風險。

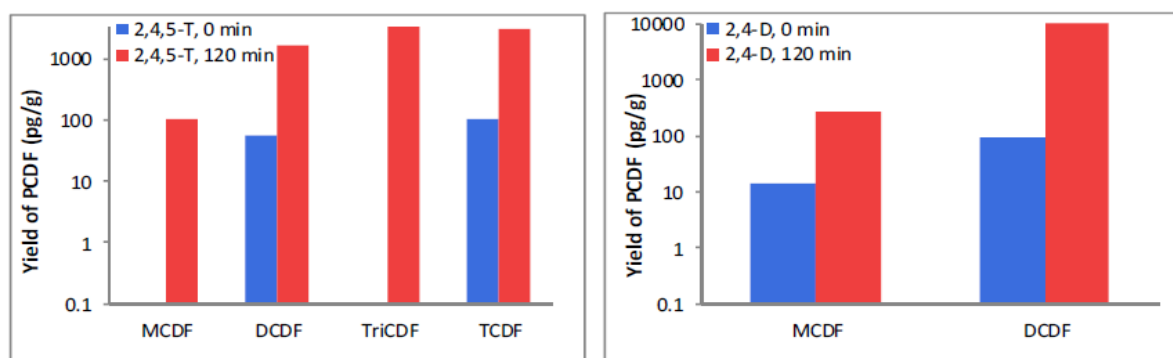
為避免 1976 年義大利塞維索城(Seveso)當年製造農藥 2,4,5-T 原體的化學工廠因反應器冷卻不足，導致溫度失控升溫至攝氏 340°C，造成大量戴奧辛外洩的悲劇。目前有必要對於生產陶斯松這類農藥，以儀器分析及生物測定法測量評估其可能產生的危害。



圖一：農藥 2,4,5-T 及陶斯松在高溫轉變成戴奧辛類化合物

苯氧類除草劑溶液中經光照形成戴奧辛呋喃之探討

苯氧類除草劑(phenoxy herbicides)在廿世紀 40 年代甫推出時，因為價格便宜，且能選擇性地去除闊葉雜草，並無害於糧食作物。不幸的是，這類除草劑之一的 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T)的工業製程中普遍會形成毒性更高的 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD)。因此，儘管除草性能甚有對農業生產者甚有吸引力，但在 80 年代後期，在難以製造出製造無 2,3,7,8 -TCDD 污染的 2,4,5 -T，導致這種除草劑被全面禁用並禁止生產。從那時起，其它苯氧基類除草劑，如 2,4 -dichlorophenoxyacetic acid (2,4 -D) 和 2 -methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA)，取代了 2,4,5 -T。而後，經由光降解、生物降解及燃燒而造成苯氧基類除草劑在環境中的流布。尤其這些除草劑經光降解會促成多氯苯酚 (PCP) 的生成，而形成 PCP 的多氯苯氧基化合物，則會進一步在這類除草劑溶液中產生戴奧辛呋喃 (PCDD/Fs)。Altarawneh 的回顧性文獻指出氯酚經由熱氧化過程的濃縮會形成許多種 PCDD/Fs 同源物，此外吸收紫外線的高能輻射，也可能觸發藥劑本身的反應活性，脫氯和自由基聚縮合反應(radical condensation reactions 在水相縮合反應可能導致的 PCDD/FS。然而，迄今尚未有文獻指出 PCP 會經由紫外線照射而誘導苯氧類除草劑的溶液生成 PCDD/FS。同樣地，也尚未測量氯酚經光降解所形成 PCDD/FS 的轉化率，除了 pentachlorophenol(五氯酚)。而澳洲 Newcastle 大學的 Rahim 在宣讀論文中提出，苯氧類除草劑溶液中會有形成 PCDD/Fs，並進一步量化其經由光降解所形成的 PCDD/Fs，指出其為田間環境中 PCDD/Fs 的新來源。他們選擇 2,4,5 -T 和 2,4-D 進行量化試驗，前者著眼於高氯含量，後者是因為它被廣泛施用，以甲醇作為溶劑讓除草劑得以有更高的初始濃度。實驗結果顯示苯氧類除草劑溶液經由紫外線照射(uv 波長 300nm,120min)，會形成幾種呋喃同源物，特別是 2,3,7,8 – TCDF。



二、 人口取食暴露全氟烷基酸類(PFAAs)及多溴二苯醚類(PBDEs)化合物的風險-以法國總膳食計畫為例

Rivière 代表法國國家食品、環境及勞動衛生署(French Agency for food, environment and occupational health and safety)以頭口發表兩篇新興污染物的經食暴露風險評估，分別為全氟烷基酸（PFAAs）及溴化阻燃劑（BFRs）。

法國民眾暴露全氟烷基酸的取食風險評估

全氟烷基酸（PFAAs）是一個源自人類活動的大家族污染源，其中包括全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）。這些物質具有高度穩定性（耐高溫，化學和生物降解）和類似表面活性劑性質的兩親性(amphiphilic)。因此，已被應用於許多工業用品和民生消費品，如：抗污和防水處理（衣服，被毯，地毯和家具）、不沾塗料（廚具及食品包裝紙）及一些特殊應用（化妝品，滅火泡沫，植物保護產品）。相對於一些持久性鹵代化合物（如多氯聯苯），PFAAs 並不會積聚在脂肪組織。但一些 PFAAs 如 PFOS 和 PFOA 可以在環境中長期存在，並可以積累在動物和人類體內。

PFAAs 在人體內的半衰期約 4 年，在肝臟、血液及腎臟可觀察到有較高濃度的含量。毒性研究主要在探討 PFOS 和 PFOA。已經有研究指出在動物主要的毒性作用在肝臟、生殖、發育、免疫功能、內分泌系統以及脂質代謝。PFOS 和 PFOA 不具有遺傳毒性(genotoxic)，但有致腫瘤效應(neoplastic-type effects)。

從該國法羅群島(Faroe Islands)國立醫院所作的前瞻性出生世代追蹤研究 (prospective study of a birth cohort)，PFAAs 與兒童体液性免疫反應(antibody mediated humoral immunity)降低有相關性。每日可容許的攝入量（TDI）一般認可的值是 PFOS 小於 150 (ng/kg bw/day)，基於以猴子進行 6 個月的毒理學研究中，觀察其對脂質和甲狀腺素濃度的影響。對於 PFOA，目前認可的 TDI 為 1.5 (ng/kg bw/day)，此乃基於隔代的母源性肝毒研究結果。PFAAs 能經由環境中水、土壤及空氣的污染，累積在食物鏈。在食品中，尤其是海產食品，更是人類暴露 PFAAs 最顯著的來源。為了評估該國民眾經由取食而暴露 PFAAs 的風險，從該國所進行的第二次總膳食研究計畫收集的食物樣本中，測定 16 種 PFAAs(5 perfluoroalkyl sulfonates including PFOS, and 11 perfluorocarboxylic acids including

PFOA)。

固態食物樣品經冷凍乾燥並用甲醇萃取，吹乾後，食品的萃取物以兩個連續的固相萃取柱（copolymeric reversed phase and charcoal）淨化，淨化的沖提液，利用（LC-MS/MS）分析。該國第二次的總膳食計畫(INCA2)研究對象其年齡為18歲以上的成人計1918位，3至17歲兒童計1444位。

在民眾取食暴露評估上，每個目標分析物以下列公式個別作計算，

$$E_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n C_{i,k} \times L_{k,j}}{BW_i}$$

其中 E_{ij} 是個體(i)飲食中攝入的污染物(j)，N 是該餐的食物種類， $C_{i,k}$ 為個體(i)飲食中攝取的食物(k)數量， $L_{k,j}$ 是食物(k)的污染物(j)濃度， BW_i 是個人(i)的體重。

所檢測的 16 種全氟烷基酸化合物中，只有 14 種納入統計分析，其中的 Perfluorotridecanoic acid（PFTrDA）和 Perfluorotetradecanoic acid 酸（PFTeDA）不予採計，因為分別僅有 40%和 32%的分析樣品數有驗出而不列入分析物群體作為解釋。在總計 8,765 的分析物中，只有 203 個有量化結果，而 PFOS 是測出比例最高的化合物（53 個檢出，或佔所有分析樣品的 9%）。這些觀察結果與英國在 2009 年公佈的一致。

由於大多數化合物在各種基質中沒有檢測到，因此計算時引用下界濃度 LB，幾乎所有濃度等於零。更具體而言，PFPA、PFHpS、PFDS 和 PFBA 在任一基值中皆未檢出。

水和海鮮是最常被檢出並定量的產品：水中有 6 種氟化物（PFBS、PFHpA、PFHxA、PFHxS、PFOA 及 PFOS），而軟體動物和甲殼類也有 6 種氟化物（PFDA、PFDoA、PFNA、PFOA、PFOS 及 PFUnA），魚體中則有 5 種（PFHpA、PFHxA、PFOA、PFOS、PFUnA）。其中 PFOS 和 PFOA 在各類食物的平均值如下表：

Food Group	Number of analyzed samples	PFOA		PFOS	
		LB	UB	LB	UB
Meat	64	0.001	0.056	0.003	0.048
Poultry and game	38	0.001	0.049	0	0.041
Delicatessen meats	79	0.001	0.064	0.004	0.060
Fish	46	0.001	0.023	0.089	0.099
Crustaceans & mollusks	37	0.007	0.044	0.180	0.189
Vegetables (excl. potatoes)	62	0.001	0.030	0	0.015
Water	6	0.001	0.016	0.001	0.002
Mixed dishes	19	0.001	0.035	0.001	0.041

Values expressed as ng/g fresh weight

取食風險評估如下表：

Substance	TDI (4)		Adults			Children		
			Mean	95 th percentile	%>TDI	Mean	95 th percentile	%>TDI
PFOS	150 ng/kg bw/day	LB	0.04	0.13	0	0.05	0.19	0
		UB	0.66	1.15	0	1.38	2.88	0
PFOA	1 500 ng/kg bw/day	LB	0.01	0.03	0	0.01	0.04	0
		UB	0.74	1.50	0	1.55	3.24	0

該研究認為，在以LB計算的前提下，只有定量出PFAAs的食物方引為為暴露量的估算：主要是水（約60%的PFOA）和海鮮產品（大約65%的PFOS。即使以UB估算，也沒有超過EFSA規範的PFOA或PFOS之TDI值，無論在成人或兒童。爰此，PFOA或PFOS，在該國目前並不構成健康風險。

法國民眾暴露溴化阻燃劑（BFRs）的取食風險評估

溴化阻燃劑（BFRs）是在電子塑件結合的化學物質器件和電子電路以使它們的阻燃性能。他們也存在於泡沫和填充材料（家用和工業用），汽車和飛機內飾和一些紡織品。此系列包括許多結構不同的化合物，其中包括六溴環十二烷（HBCD），多溴聯苯（PBB）和多溴聯苯醚（PBDEs）。由於其廣泛使用，溴化阻燃劑成為普遍的環境污染物。因此，一般民眾會經由多種途徑(如:食品、塵埃或呼吸)而暴露於該類化合物，然而，食品被證明是溴化阻燃劑(如:多溴聯苯醚)的主要暴露途徑。溴化阻燃在實驗動物中顯示具有毒性效應，特別是在肝臟、內分泌、發育、神經和免疫功能上。這些化合物在體內蓄積。多溴二苯醚，多溴聯苯和六溴環十二烷並沒有證明具有基因毒性，且致癌的證據力仍然不足。

界定溴化阻燃劑對人體的慢毒性有其困難處，在於應用這類物質在實驗研究上往往是混合物。關於多溴聯苯(PBB)，近來歐洲食品安全局仍認為很難界定出一個健康準則含量（health-based guidance values，HBGV），但提出無毒性反應劑量NOAEL為0.15 (mg /kg bw/day)的該數據是由數據大鼠誘導肝癌實驗所推得。關於多溴聯苯醚(PBDE)，一般都選擇七溴或八溴同源物用於實驗研究，法國食品主管機關2006年的結論是，難以定義多溴聯苯醚的健康準則含量(HBGV)，而世界衛生組織「食品添加劑聯合專家委員會」（JECFA）專家委員會也認為，啮齒動物在口服暴露於PBDE- 47和PBDE - 99（已知在PBDEs當中毒性最高）的濃度低於100(μ g /kg bw/day)，沒有危害效應。

由於多溴聯苯醚的化學結構類似於非戴奧辛類多氯聯苯(NDL-PCBs)，它們的作用機制應該相類似。對於懸宕著的多溴聯苯醚之健康準則含量(HBGV)，為了能作為預防措施之一，法國國家食品、環境及勞動衛生署(ANSES)

的食品污染會議提出將8種食品上常檢出的多溴二苯醚暫定其安全閾值為10($\mu\text{g}/\text{kg bw/day}$)，該值是比照法國食品衛生安全署 (AFSSA) 在2007年針對食品中常見的6種NDL-PCBs所提出閾值為10($\mu\text{g}/\text{kg bw/day}$)。

至於六溴環十二烷，歐洲食品安全局(ESFA)確定其主要的危害作用在於神經發育進而影響行為，因此提出基準劑量(Benchmark Dose, BMD)應該低於目前的實施的基準劑量(Benchmark Dose, BMD) 0.79($\mu\text{g}/\text{kg bw/day}$)的10%下限

(BMDL₁₀)。由於在目前的數據基礎的局限性和不確定性，歐洲食品安全局的結論是不宜使用此BMDL建立一個基礎的健康指導值(HBGV)，而應利用暴露限值 (Margin of Exposure, MOE) 方法推估六溴環十二烷的健康風險評估。由於六溴環十二烷的體內消退特徵在動物和人類不同，生物體負荷(body burden)這項因素在MOE方法是需要被考慮進去的。

為了評估受食品暴露於溴化阻燃劑的風險，該研究測定了8種多溴二苯醚 (PBDE -28, 47, 99, 100, 153, 154, 183和209)，3種多溴二苯醚 (PBB -52, 101和153) 和3 HBCD (α , β 和 γ 的立體異構體)，食物樣品來自於法國的第二次總膳食研究樣本。

在各類食物中有最高的平均值如下表:

Table 1 : Highest mean HBCD and PBB concentrations (ng/g fresh weight) in food

	N	HBCD			PBB	
		LB	UB		LB	UB
Fish	45	0.133	0.141	Margarine	0	0.015
Delicatessen meats	80	0.132	0.140	Oils	0	0.019
Crustaceans & mollusks	37	0.131	0.135			
Meat	64	0.120	0.126			

Table 2: Highest mean PBDE concentrations (ng/g fresh weight) in food

	N	7-PBDE		8-PBDE	
		LB	UB	LB	UB
Fish	45	0.495	0.496	0.538	0.539
Crustaceans & mollusks	37	0.101	0.103	0.130	0.132
Sandwiches & snacks	18	0.045	0.047	0.152	0.154
Margarine	4	0.043	0.047	0.153	0.157
Butter	6	0.076	0.080	0.121	0.125
Dairy-based desserts	22	0.013	0.014	0.290	0.292

法國民眾暴露於多溴類化合物的平均值及95%風險評估值如下表:

Table 3 Mean and 95th percentile (P95) of estimated exposures in the French population (ng/kg bw/day)

Mixture approach						Individual congener approach					
		Adults		Children				Adults		Children	
		LB	UB	LB	UB			LB	UB	LB	UB
HBCDs	Mean	0.165	0.211	0.237	0.320	BDE-153	Mean	0.012	0.015	0.020	0.024
	P95	0.391	0.448	0.616	0.734		P95	0.029	0.031	0.050	0.055
PBBs	Mean	0.001	0.017	0.001	0.030	BDE-209	Mean	0.327	0.349	0.675	0.714
	P95	0.006	0.028	0.008	0.059		P95	0.672	0.722	1.704	1.804
7 PBDEs	Mean	0.202	0.212	0.313	0.331	BDE-47	Mean	0.092	0.092	0.139	0.139
	P95	0.636	0.643	0.868	0.894		P95	0.346	0.347	0.472	0.472
8 PBDEs	Mean	0.540	0.550	1.008	1.026	BDE-99	Mean	0.042	0.042	0.066	0.067
	P95	1.164	1.176	1.176	2.368		P95	0.091	0.092	0.145	0.146

三、儀器分析在持久性有機污染物的現況與趨勢

目前戴奧辛、呋喃、戴奧辛類多氯聯苯及多溴二苯醚的檢測方法一方面為符合高品質定性及定量規範避免造成誤判，另一方面需可降低偵測極限至 ppb 等級，所以大多使用高解析度氣相層析質譜儀(HRGC/HRMS)進行分析。但由於高解析度氣相層析質譜儀售價昂貴、操作維護不易，不易普及作維持持久性有機污染物的例行分析，有鑒於此，一些由 GC/MSMS 針對上述有機污染物所作的儀器及方法確效，已讓歐盟開始評估採納 GC/MSMS 的可行性，更有可能在不久的將來公告為官方認可的檢測方法，目前美商 Waters 公司推出的 APGC 可結合實驗試既有的 MS/MS，即能作為戴奧辛類化合物的分析用途。此外，開發 GC×GC-TOFMS 同步檢測戴奧辛類化合物的技術，也較為經濟且易維護。

大氣壓氣相層析儀（APGC）在持久性有機污染物分析的應用

目前在戴奧辛類化合物的分析上，仍以電磁場式高解析氣相層析質譜儀（HRGC/HRMS）最常見，而廣泛應用於食品安全和環境分析的 GC/MS 雖然能測定揮發性高的非極性化合物，但受限於其解析度不足(<10000)，難作為持久性有機污染物的常規分析儀器。面對持久性有機污染物的種類逐漸增加，檢驗的成本及普及性，迫使歐盟開始評估採認 GC/MSMS 的分析結果，這種變化將允許更多樣化的工具用於 POPs 分析，包括 GC Triple Quadrupole (GC-MS/MS)，而美商 Waters 公司開發出一種最具潛力的技術是大氣壓力氣相層析儀（APGC）。

由於傳統的 EI+/GC/MS 會使得樣品分子碎裂程度較高，進而使得以 MS/MS 選擇合適母離子時變得很困難，因此這種方法在含氯禁用農藥及有機污染物的分析時一直都受到限制，對於多重反應監測(MRM)分析來說，能否獲得較強的特異性母離子，對於降低檢測限是非常關鍵的。大氣壓力氣相層析儀(APGC)是一

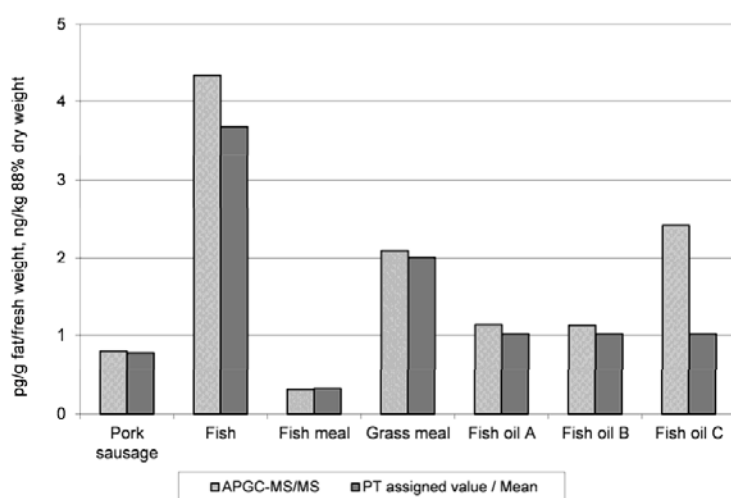
種新穎的離子化替代技術，APGC 中的游離可產生分子或準分子離子，類似於大氣壓化學電離(APCI)。APGC 是一種可產生較少碎片的「軟性」電離技術，由於存在較強的分子或準分子態離子，因此為 MS/MS 分析提供了理想的條件，APGC 與傳統的 EI+相比，產生的碎片更少，因此能產生更強的自由基陽離子或加質子的分子離子的譜圖。這類離子的強度增加，可以讓那些以往難於分析的化合物產生特異性更強、靈敏度更高，以利 MRM 分析。

由於 APGC 並非使用真空技術，可輕易簡單的將層析儀由 UPLC 轉換為 GC，其平衡時間可縮到最短，並依照需求調整分析，充分利用時間與儀器。美商 Waters 公司的 Xevo TQ-S APGC 使用獨家的 StepWave™ 技術，可偵測出超微量檢體，效能也符合歐盟法規要求，所需注射的樣品基質更少，因此也能降低 GC/MS 系統污染的效應，節省操作時間。StepWave 離子轉移與光學偵測技術能夠在最廣的動態範圍中進行準確精準的定量。利用連接 Xevo TQ-S 的 APGC 來分析戴奧辛，多氯聯苯（PCBs）和溴化阻燃劑（PDBEs）結果顯示具有良好的線性，靈敏度和重複性，適合用於持久性有機污染物的分析。

APGC-MS/MS 應用在飼料和食品基質中的戴奧辛呋喃和多氯聯苯之檢測

過去針對食物及飼料中的戴奧辛呋喃分析與多氯聯苯都須符合歐盟指令的要求，如: (EU) No 252/20121 and (EC) No 152/20092，若要達到極微量的定量確認，須以高解析氣相層析質譜（GC- HRMS）進行分析，但若作為篩選之用，則可以應用GC-MS或生物快篩分析。近年歐盟參考實驗室（EU- RL）及各成員國的國家參考實驗室（NRLS）共同合作開發應用GC-MS/MS於飼料和食品中戴奧辛和多氯聯苯檢測的方法確效準則。來自德國弗萊堡國立化學和獸醫分析研究所（CVUA）的Kotz A，本身也在歐盟參考實驗室（EU-RL）負責開發飼料和食品中戴奧辛多氯聯苯的檢測方法及確效，在其演講中發表APGC-MS/MS應用於戴奧辛及多氯聯苯的分析，利用Waters APGC Xevo TQ-S(即MS/MS)分析17種戴奧辛呋喃的感度、定量極限(LOQs)及離子強度比，並比較香腸、魚油、魚肉、魚粉及飼牧草粉等樣品經前處理後，由APGC-MS/MS及GC/HRMS所分析出來的結果作比較(如下圖)，實驗結果顯示，儀器可靈敏到檢出進樣量3.125 pg的TCDD，

且2,3,7,8-TCDD由3.125pg至2.5pg的檢量線 $R^2>0.99$ ，離子強度則以丟失 CO^{35}Cl 及 CO^{37}Cl 的離子強度來計算相對比利，在相對標準偏差 $\pm 15\%$ 內及相對反應因子(RRF)在CV值 $\leq 20\%$ 內，2,3,7,8-TCDD及2,3,7,8-TCDF的LOQ介於10~30 fg，實際的LOQ則須配合檢量線計算。APGC-MS/MS測量結果與能力試驗(PT)的設定值(assigned values)或由GC/HRMS分析所得的平均值作比較。可看出APGC-MS/MS具有足夠的靈敏度，足以分析樣品濃度介於歐盟行動管制值及最高限值的範圍內，且其總毒性當量(WHO-PCDD/F-TEQ)與參考值相比，其偏差值小於20%。個別同源物的偏差值也在可接受的範圍內。

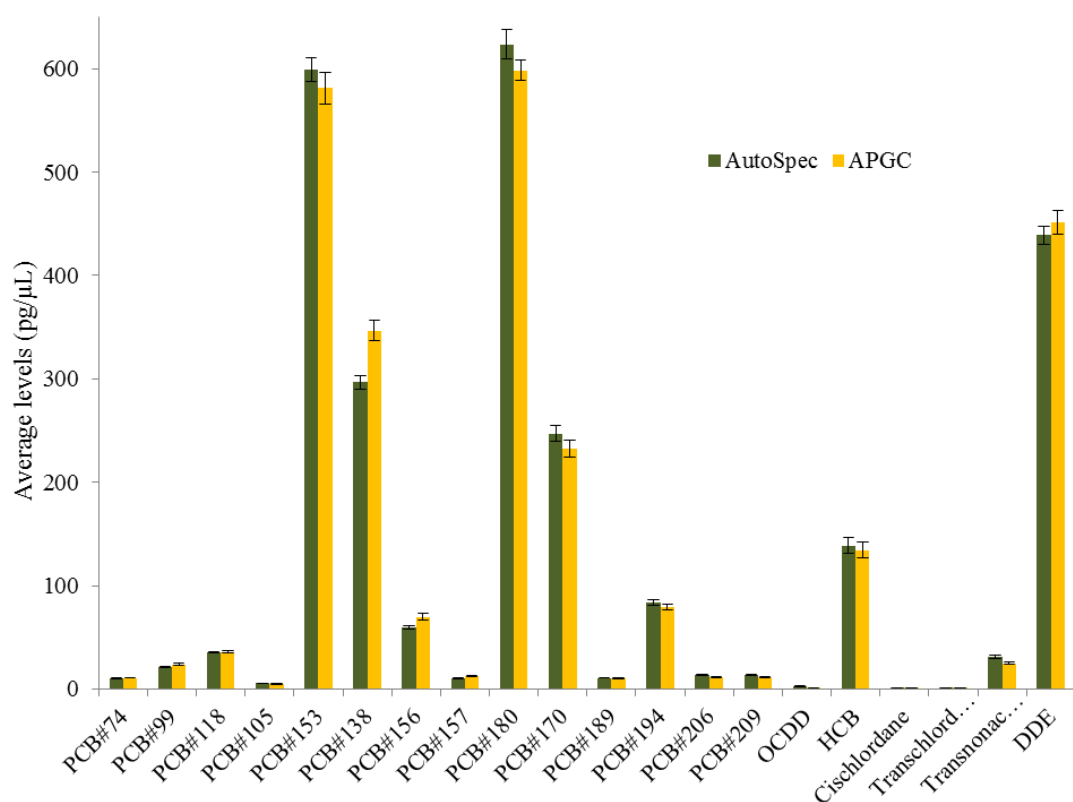


這也是該團隊首次實證APGC-MS/MS具有足夠的靈敏度可以監測飼料和食品基質中戴奧辛呋喃濃度介於最大限值和行動管制值在。如同GC-MS/MS所具有的選擇能力，藉由監測兩個離子能來分析PCDD/Fs，足以媲美GC-HRMS在分辨率10000時的分析能力。目前歐盟法規針對GC-MS/MS應用為認可方法所提出的修正內容，APGC-MS/MS系統也滿足其條件。然而，前處理仍是戴奧辛呋喃分析流程中的關鍵點，應用不同淨化方式處理魚油，其萃取和淨化步驟，對分析結果有相當大的影響。

總的來說，配備APGC的MS / MS由於是以氮氣軟電離的條件下轉移電荷，減少碎片離子源，已成功應用在多環芳烴的分析多環芳烴 (PAHs)，含氮雜環多芳香碳氫化合物 (NPAHs) 和石油的生物標記，以及溴化物和殺蟲劑。也由於可以增加PCDD / Fs和DL-多氯聯苯的分子離子強度監測，達到歐盟對於飼料和食品中的最大限值及個別同源物的定量極限的要求，而得以應用在食品檢驗分析。

APGC-MS/MS 應用在人類血液基質中的持久性有機污染物檢測

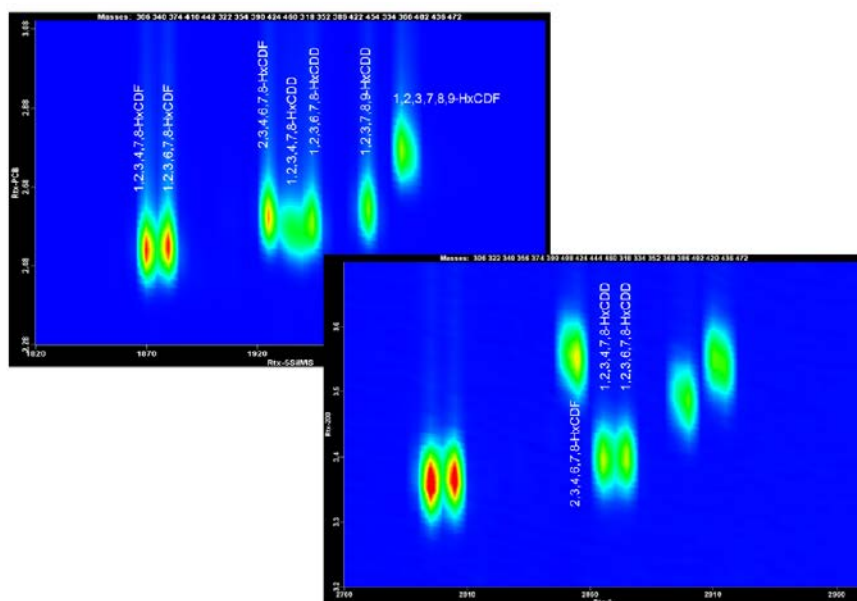
此外瑞典學者Geng發表APGC-MS/MS應用在人體血漿中少量樣品中（ <0.5 毫升）的幾種POPs， 89個真實血液樣品和8個參考標準樣品同時利用HRGC / HRMS分析比較結果如下圖所示，所檢出的持久性有機污染物濃度在0.04~300 pg / μ L範圍內皆有良好的線性關係($r^2>0.995$)。注射標準品0.4 pg / μ L的RRF重複性（RSD:8.0-21%），在採用同位素稀釋定量分析後，相對標準偏差更小，由進樣濃度濃度4 pg / μ L的（3.6-5.5%）和0.4 pg / μ L（3.1-16%）的結果看出， APGC極好的靈敏度及穩定性，可以輕鬆滿足歐盟對於高解析度GC / MS的規範



應用 GCXGC/TOFMS 於持久性有機污染物分析

美商Restek公司的Cochran先前在2004年發表利用二維式氣相層析飛行式時間質譜儀(GC $\times$ GC-TOFMS)分析PCDDs, PCDFs, 及毒性較高的non-ortho-PCBs，針對環境基質(底泥與飛灰)與生物基質(蔬菜及魚體)進行定量分析，並與傳統的內標稀釋法搭配高解析氣相層析質譜儀所得到的數據做比較，結果可參考其發表在期刊Talanta的論文，初步可用來執行環境污染物篩選用。二維式氣相層析

(GC×GC)功能在結合二種不同分離效果的層析管柱，以提高層析管柱分離待測物的解析度。二種不同分離效果的層析管柱以管柱連接器(press-fitted connector)銜接；藉由調節器(modulator)冷熱交替，當樣品流經過第一支管柱(primary,1D)被分離後，會再經由第二支管柱(secondary,2D)進行分離，第二支管柱長度通常較短、內徑較小且膜厚較薄，所以可以產生快速層析，使波峰間的分離效果更好，一般GC×GC的波峰寬度約為50~500 ms，但當年尚無法有效分離六氯戴奧辛呔喃中的1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD及2,3,4,6,7,8-HxCDF，近年來他們嘗試用不同的層析管柱組合方式，包含 Rtx-5Silms/Rtx- PCB、 Rtx5/Rtx-200 及 Rtx-XLB/Rtx-200(primary(1D) 為 30m×0.25mm(id)×0.25μm(df)，secondary(2D) 為 1.1m 或2.0m ×0.18mm(id)×0.18μm(df)以及60m Rtx-Dioxin2/Rtx-PCB)，發現以1D管柱Restek Rtx-5Silms (30 m × 0.25 mm id× 0.25 μm df) 搭配 2D管柱 Restek Rtx-PCB (1.1 m×0.18 mm id ×0.18 μm df)能分離的效果最佳，也能將上述三種六氯戴奧辛呔喃(HxCDD/Fs)予以分離(如下圖所示)



(左上圖)1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD及2,3,4,6,7,8-HxCDF無法在GC×GC中有效分離，(右下圖)經改變層析管柱的種類及組合後可提高解析度

在二維氣相層析儀(GC×GC)後面接以飛行式時間質譜儀(TOFMS)偵測，主要在於提高可篩出的化合物種類，傳統的質譜儀，諸如四極桿式、電磁場式或離子阱式等接受限於數據採集速率(data acquisition rate)，無法達到快速偵測的需

求，TOF的優點可在保留較完整數據的前提下，將採集速率提高到每秒500個光譜以上 (data acquisition with up to 500 different channels per second)，可達到快速偵測器的需求，同時亦可由樣品總離子圖譜進行定性。配合電腦相關軟體，可將大量擷取的數據資料完整地傳輸到分析伺服器。

由於GC×GC-TOFMS可偵測待測物的總離子圖譜，再經由適當質量數區間設定及搭配相關軟體如Peak Find及Deconvolution功能，一個樣品可在一次注射的分析中同時得到所有化合物資料結果，同時注入戴奧辛及平面狀多氯聯苯混合標準品，於3D圖譜中可清楚顯示所有待測物波峰。相對於HRGC/HRMS必須執行3次的分析才可得到Dioxin/Furans、DL-PCBs及PBDEs濃度，GC×GC-TOFMS明顯大幅度降低儀器分析的人力及時間，因此Cochran在本次研討會演講發表該公司與南非國家計量研究所（National Metrology Institute of South Africa，NMISA）合作利用GC×GC-TOFMS作為該國監測篩檢戴奧辛呋喃及多氯聯苯的主要分析儀器。然而GC×GC-TOFMS目前尚未有任何國家將其納入正式的分析方法，在軟體操作方面由於數據量龐大，為得到良好的品保品管數據，仍需要很多的手動輸入動作才能進行軟體操作及數據運算，若能改進操作軟體的效能及便利性，相信未來GC×GC-TOFMS也會被評估做為持久性污染物的例行性分析儀器。

肆、建議事項

- 一、如同持久性有機污染物的長程傳輸特性，該類化合物在環境及食品安全議題上是跨國性的，建議國內相關單位舉辦持久性有機污染物研討會，能邀請本次大會專題演講講座 Eric Reiner 博士(加拿大安大略省環境部資深分析師)、Heidelore Fiedler 博士(聯合國環境規劃署化學品管理處的高級技術官員)及 Rainer Malisch 博士(德國國家食物化學分析研究院戴奧辛實驗室主管)等專家來台發表演說與舉辦座談，除了能提供國內外專家之交流互動，提升國人瞭解持久性有機污染物的管制發展，更期以藉由參與斯德哥爾摩公約周邊會議，加入國際合作組織。
- 二、訓練並鼓勵政府機關同仁參與國際研討會發表論文宣讀，使國際了解台灣當前研究或管制成果，突顯台灣之能見度，此次我國於大會中發表演講的除了國衛院學者及大學教授外，也有研究生上台宣讀，其他非英語系國家如:越南衛生部、韓國衛生部及中國大陸環境部門都由公職人員發表演說，可資為我政府同仁學習之參考。
- 三、建議採用自動化之樣品前處理設備及廣泛評估其他快篩技術（如 AP-GC/MS、GCxGC/TOF、日吉的 CALUX 等），以精簡人力、節省分析時間，以期提升監測量能。
- 四、建議持續進行食品中的研究內容，如:六溴環十二烷 及 氯化多環芳香族化合物等新興 POPs 在食品中之檢驗方法，並整合相關單位進行國人取食暴露調查，以建立國內居民之危害物質暴露資料庫，並據以進行風險評估。

伍、參考文獻

第 33 屆「國際有機鹵化污染物及持久性有機污染物研討會」論文集

環檢所 環境檢驗電子報 第八期

Altarawneh M, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Mackie JC. (2009); *Prog Energ Combust Sci.* 35 (5): 245-274

Focant J-F and Cochran J et al. (2004)*Talanta* 63: 1231–1240

J. de Vos et al. *Chemosphere* (in press)

Sakiyama T, Weber R, Behnisch P, Nakano T (2012) *Organohalogen Compounds* 74, 1441-1444.

Sakiyama T, Weber R, Behnisch P, Nakano T (2011) *Organohalogen Compounds* 73: 146-149.

Sirot V, Volatier JL, Calamassi-Tran G, Dubuisson C, Menard C, Dufour A, Leblanc JC (2009). *Food Addit.Contam.* (Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess) 26(5): 623-39.

Kotz A et al. (2012) *Organohalogen Compd* 74:156-159

附件一

Dioxin 2013 Program at a Glance

August 25 (Sun), 2013

19:00~21:00

Informal Reception (Convention Hall, 2F Hotel Interbulgo Daegu)

August 26 (Mon), 2013

08:30~09:00

Opening Ceremony

09:00~09:45

Plenary Lecture I
NEUROTOXICITY OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS; MODES OF ACTION AND HEALTH EFFECTS - Prof. Jae-Ho Yang

09:45~10:15

Coffee Break

	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5
10:15~12:15	Indoor Contamination with Flame Retardant Chemicals: Causes and Impacts I	Advances in Instrument Techniques I	Ambient Air Concentrations	Formation and Degradation Processes	Developmental / Reproductive Toxicities

12:15~13:00

Lunch

13:00~14:00

Poster Session 1

14:00~15:40	Indoor Contamination with Flame Retardant Chemicals: Causes and Impacts II	Advances in Instrument Techniques II	Non-Target and Emerging Contaminant Analysis	Temporal and Spatial Trends I	Toxicodynamics / Toxicokinetics I
-------------	--	--------------------------------------	--	-------------------------------	-----------------------------------

15:40~16:10

Coffee Break

16:10~18:30	PFASs Updates - Global Distribution and Fate of Perfluoroalkyl Substances	Sampling and Sample Preparation Methods	Biochemistry and Toxicology of POPs	Emission Reduction and Control Methods	
-------------	---	---	-------------------------------------	--	--

19:00~21:00

Welcome Reception (Convention Hall, 2F Hotel Interbulgo Daegu)

August 27 (Tue), 2013

08:45~09:30

Plenary Lecture II
FROM DIOXINS AND PCBs IN FEED AND FOOD TO HUMAN BIOMONITORING OF POPs - Dr. Rainer Malisch

09:30~10:00

Coffee Break

	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5
10:00~12:00	Biomonitoring in Humans	Sources and Emission Inventories I	Contamination of Persistent Toxic Substances (PTS) in East-Asian Countries I	Point source - Affected Environments	Ecotoxicology

12:00~13:00

Lunch

13:00~14:00	Poster Session 2				
14:00~15:40	Levels in Food and Feed I	POPs and Diseases	Organosilicon Compounds in the Environment: Analysis, Source, and Environmental Fate	Contamination of Persistent Toxic Substances (PTS) in East-Asian Countries II	Levels of Halogenated POPs in Human Samples
15:40~16:10	Coffee Break				
16:10~18:30	Exposure Assessment of POPs in Utero, Milk and Blood	The EU-SYSTEQ Project - Novel Findings for Human Risk Assessment of Dioxin-like Compounds	Levels in Biota and Food-web Accumulation	Sources and Emission Inventories II	Levels in Soils
19:00~21:00	Welcome Reception (Convention Hall, 2F Hotel Interbulgo Daegu)				
August 28 (Wed), 2013					
08:45~09:30	Plenary Lecture III THE ANALYSIS OF PERSISTENT HALOGENATED ORGANICS - PAST, PRESENT AND FUTURE - Dr. Eric Reiner				
09:30~10:00	Coffee Break				
10:00~11:40	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5
	Levels in Food and Feed II	Temporal and Spatial Trends II	Development and Application of Bioanalytical Methods	QA/QC and Interlaboratory Studies	Toxicodynamics / Toxicokinetics II
11:40~18:00	Optional Tours				
August 29 (Thu), 2013					
08:45~09:30	Plenary Lecture IV MONITORING OF PERFLUOROCHEMICALS IN EAST ASIA; TOWARDS THEIR SOUND MANAGEMENT - Dr. Yasuyuki Shibata				
09:30~10:00	Coffee Break				
10:00~12:00	Room1	Room 2	Room 3	Room 4	Room 5
	Fate in Indoor Environment and Outdoor Air	Unintentional Formation of POPs	Risk Assessment	Fate and Modeling of POPs in the Environment	Dioxins and POPs in Vietnam; Updates
12:00~13:00	Lunch				
13:00~14:00	Poster Session 3				
14:00~15:40	Dietary Exposure of POPs	Passive Sampling Approaches and Applications	Biological, Chemical & Photolytical Transformation	Levels in Water and Wastewater	BAT/BEP Updates; UNIDO
15:40~16:10	Coffee Break				

16:10~18:30	Transfers between Environmental Compartments	Fingerprinting, Sources and Processes	Integrating Toxicology and Epidemiology for Risk Assessment	New Screening and Rapid Methods	
19:00~21:00	Gala Dinner (Convention Hall, 2F Hotel Interbulgo Daegu)				
August 30 (Fri), 2013					
09:00~10:45	Plenary Series; highlights and future challenge				
	1. Analytical chemistry (Donald Patterson)	2. Formation & Sources (Nobuyoshi Yamashita)	3. Emerging POPs (Kurunthachalam Kannan)		
	4. Food and Feed (Martin Rose)	5. Toxicology and Health (Martin Van Den Berg)	6. Environmental Levels (Mehran Alaee)	7. Human exposure (Andreas Sjørdin)	
10:45~11:15	Coffee Break				
11:15~12:00	Closing Ceremony - Otto Hutzinger Awards - Welcome to Dioxin 2014 - Closing Remarks				

Exposure of Taiwan Residents to PCDD/F and Dioxin-like PCB Congeners from Farmed fish, Shellfish, and Ocean-Caught fish

Tsen CM, Chen MJ, Li HP*

Residue Control Division, Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute,
Council of Agriculture, Executive Yuan, Taichung, Taiwan (RCD,TACTRI/COA)

Abstract

This study is to assess PCDD/F and PCB levels in six frequently consumed fishery products in Taiwan, tilapia, milkfish, clams, oysters, pacific saury and skipjack tuna. Seventeen PCDD/F and twelve PCB congeners were measured in fillet samples collected from major markets and fish-farm in eastern, central, and southern Taiwan. All 46 samples had the traces of PCDD/Fs and PCBs. The median concentrations of PCDD/Fs were 0.038, 0.047, 0.027, 0.081, 0.057, and 0.850 pg-WHO-TEQ/g wet wt in tilapia, milkfish, clams, oysters, pacific saury and skipjack tuna, respectively. As to PCBs, the median concentrations were 0.021, 0.030, 0.011, 0.053, 0.175 and 2.204 pg-WHO-TEQ/g wet wt. Skipjack tuna had the highest wet weight PCDD/F and PCB concentration. The ocean-caught fish (pacific saury and skipjack tuna) had higher levels than the farmed fish (tilapia and milkfish) and shellfish (clams and oysters). The congener profiles were similar among species. 2,3,4,7,8-PeCDF and 1,2,3,7,8-PeCDD accounted for more than 18% and 17%; furthermore, PCB 118 and 126 accounted for more than 8% and 67% of WHO TEQs in all species. The TEQ of PCB in seal fish (pacific saury and skipjack tuna) is higher than which of PCDD/Fs. On the contrary, PCDD/Fs contribute more TEQ than PCBs in farmed fisheries.

According to the amount of fishery harvest rising through year, the estimated median PCDD/F and PCB intake of the general public from consumption of the farmed fishery products were 0.061, 0.038, 0.032 and 0.067 pg-WHO-TEQ/kg bw/week for tilapia, milkfish, clams and oysters, respectively, which were far below the EU SCF(2001) TWI 14 pg TEQ/kg bw /week. Furthermore, there were the higher risks to take seal fish with respectively 0.53 and 7.26 pg-WHO-TEQ/kg bw/week for pacific saury and skipjack tuna.