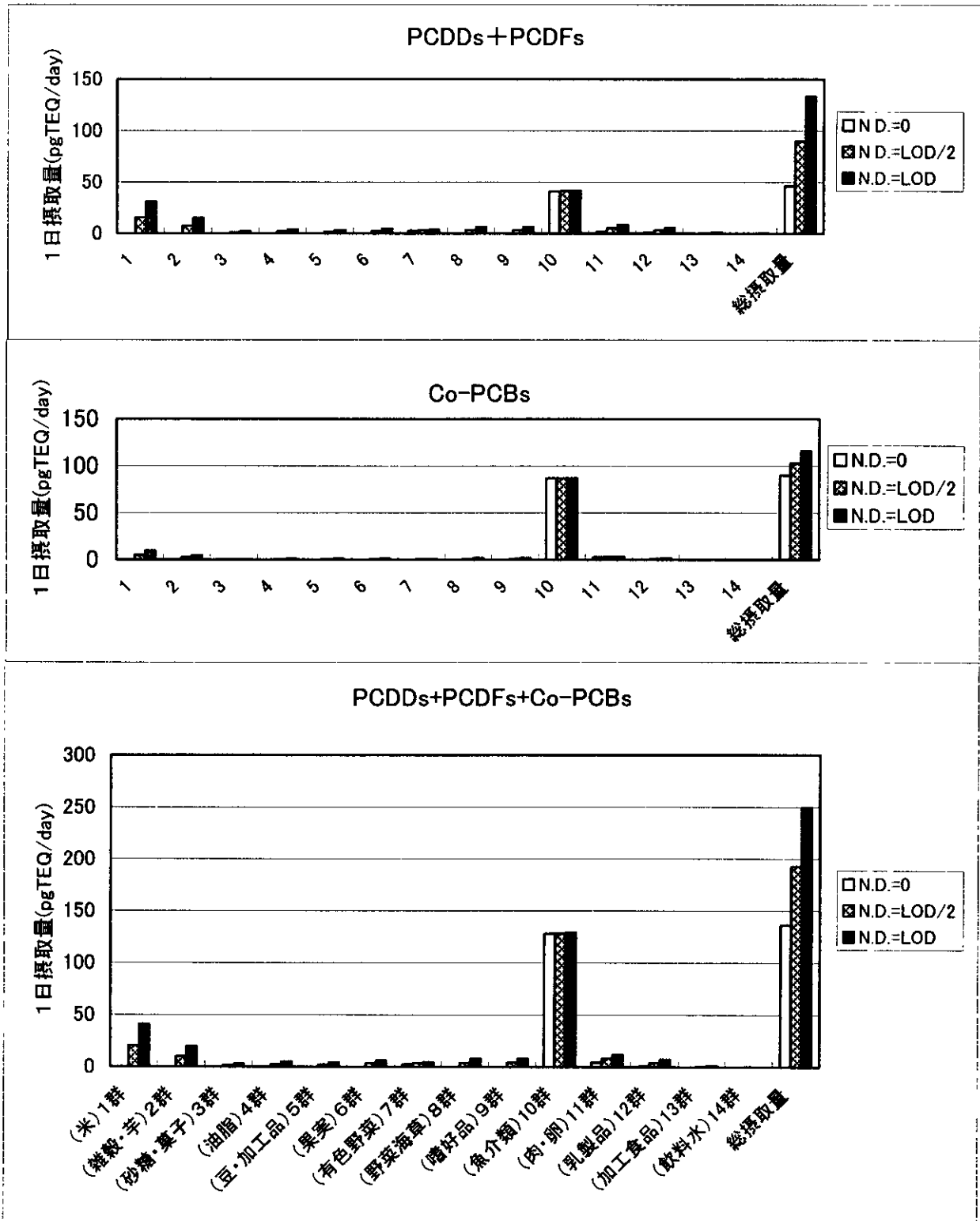


図2 ダイオキシンの1日摂取量の算出に対する定量限界値の影響(関西地区)



研究報告書

その2

個別食品中ダイオキシン濃度 及び調理加工の影響

分担研究者 飯田隆雄

食品中のダイオキシン汚染実態調査研究（平成10年度）報告書

その2：個別食品中ダイオキシン濃度及び調理加工の影響

主任研究者 豊田正武 国立医薬品食品衛生研究所 食品部長

研究班構成

分担研究者： 飯田隆雄 福岡県保健環境研究所

協力研究者： 内部博泰、柳俊彦、河野洋一 (財)日本食品分析センター

堀就英 福岡県保健環境研究所

堤智昭 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

我が国に於けるダイオキシン（ダイオキシン類（PCDD 7種、PCDF10種）及びCo-PCB12種または4種）の食品を介した人への暴露状況を把握するために、昨年引き続き個別食品の汚染状況を調査し、また調理加工によるダイオキシン濃度の推移についても検討した。個別食品として、魚介類13種、水産加工品2種、肉類3種、乳類3種、穀類2種、いも類1種、豆類2種、野菜類6種、海草類2種、果実類2種、嗜好品1種について調査した。ダイオキシン濃度は2,3,7,8-TCDDに換算した値として示し、不検出（定量限界未満の場合：ND）に、ゼロを当てはめた場合の数値で示した。なお不検出の場合に検出下限値の1/2で計算した数値を参考として（ ）内に示した。

調査食品では魚介類中濃度が最も高く、総ダイオキシンが平均1.468pgTEQ/g(1.474pgTEQ/g)、0.003～25.72pgTEQ/g(0.029～25.72pgTEQ/g)であり、魚加工品ではサバ缶詰が平均1.925pgTEQ/g(1.927pgTEQ/g)、ちくわが平均0.010pgTEQ/g(0.035pgTEQ/g)である。肉類（牛肉、豚肉、鶏肉）のダイオキシン濃度は平均0.069pgTEQ/g(0.086pgTEQ/g)、(0.001～0.379pgTEQ/g(0.028～0.380pgTEQ/g)であった。乳・乳製品（牛乳、粉乳、チーズ）中濃度は平均0.066pgTEQ/g(0.074pgTEQ/g)、0.011～0.159pgTEQ/g(0.022～0.162pgTEQ/g)であった。穀類野菜類等については、もち米が平均0.006pgTEQ/g(0.026pgTEQ/g)、輸入小麦が平均0.022pgTEQ/g(0.041pgTEQ/g)、サトイモが平均(0.001pgTEQ/g(0.022pgTEQ/g)、輸入豆類（大豆、小豆）が平均0.004pgTEQ/g(0.032pgTEQ/g)、(0.001～0.012pgTEQ/g(0.029～0.039pgTEQ/g)であった。野菜のゴボウ、ナス、ピーマン、レタス、ハウレン草及び小松菜では平均0.056pgTEQ/g(0.069pgTEQ/g)、(0.001～0.362pgTEQ/g(0.022～0.363pgTEQ/g)であった。海草類では平均0.099pgTEQ/g(0.125pgTEQ/g)、(0.001～0.631pgTEQ/g(0.029～0.659pgTEQ/g)、果実類では平均0.016pgTEQ/g(0.041pgTEQ/g)、(0.001～0.043pgTEQ/g(0.029～0.060pgTEQ/g)、お茶が平均0.606pgTEQ/g(0.609pgTEQ/g)、0.158～0.856(0.166～0.857pgTEQ/g)であった。

食品の調理加工によるダイオキシン濃度の変化については、ハウレン草を用い水洗浄と煮沸による影響を調査し、水洗浄操作によりダイオキシンの平均濃度は3～4割減少し、煮沸操作により更に1/2～1/3に減少することが明らかとなった。

A. 研究目的

ダイオキシンは発癌性、催奇形性、内分泌かく乱作用等をもつことが報告され、我が国でも TDI（耐容 1 日摂取量）が当面の間 4 pgTEQ/kg bw/day とされているなど、より厳密な安全性評価が必要な状況となっている。ダイオキシンによる人への主な暴露源は食品であることが明らかとなっていることから、昨年に引き続き魚介類を主体に、食肉、乳・乳製品、野菜、果実等について Co-PCBs を含むダイオキシンの汚染レベルを調査した。更に本年より魚加工食品中ダイオキシン汚染レベルの調査にも着手した。また今回始めてダイオキシン汚染食品の調理加工による影響を調べる目的で、ハウレン草を用いて調理過程におけるダイオキシンの残留傾向を調べた。

B. 研究方法

1. 試料

個別食品試料は、1～4 地区にて魚介類としてカレイ、サバ、ホッケ、アジ、アナゴ、スズキ、マグロ、タイ、イカ、エビ及びアサリ、輸入魚類としてサケ・マス、エビ及びウナギ、3 地区にて調理済み食品（加工食品）としてサバ水煮缶詰及びちくわ、7～10 地区にて肉類として牛肉、豚肉及び鶏肉、輸入肉類として牛肉、豚肉及び鶏肉、乳類として 12 地区から牛乳及び 5 種粉ミルク、輸入品として 4 種チーズ、7 地区にて穀類としてもち米、サトイモ、野菜類としてゴボウ、ナス、ピーマン、レタス、ハウレン草及び小松菜、3～4 地区にて海草類として昆布（乾燥）及びワカメ（乾燥及び生）、4 地区にて果実類として柿、3 地区にて嗜好品として茶葉、輸入品として大豆、小豆、小麦及びバナナを購入し試料とした。

調理加工用のハウレン草は、市販品（洗浄していると考えられる）及び露地栽培されている新鮮ハウレン草（土が若干付着している）を入手して試料とした。

2. 調査方法

調理加工の影響では、ハウレン草を 150g 程度採り、ひげ根と赤色根を取り除く（未洗浄）、前記処理後流水（水道水）で洗いざるにあげ水を切る（水洗浄）、前記処理後アルミ製鍋に移し 1 L の沸騰水道水中で 2 分間ゆでた後、湯を切った（煮沸処理）。各処理試料はいずれもカッター式フードプロセッサーで細切・均一化し分析に供した。

3. 分析方法

(1) 前処理、試料液の調製、標準溶液の調製

昨年度と同様な方法で行った。

(2) GC/MS 条件

① 高分解能 GC 分析装置 VG Autospec ULTIMA、カラム Fused Silica SP-2331 (ϕ 0.32mm \times 60m, 0.2 μ m)、Fused SilicaDB-17 (ϕ 0.25mm \times 30m, 0.15 μ m)、Fused SilicaDB-5 (ϕ 0.25mm \times 60m, 0.25 μ m)、分解能 10,000、EI、イオン化電圧 30eV、イオン源温度 260 $^{\circ}$ C、イオン化電流 500 μ A。

② micromass AutoSpec ULTIMA-E、GC HP6890、カラム Fused Silica SP-2331 (ϕ 0.32mm \times 60m, 0.2 μ m)、BPX5 (ϕ 0.25mm \times 60m, 0.25 μ m)、分解能 10,000、EI、加速電圧 8kV、イオン源温度 270 $^{\circ}$ C、イオン化電流 750 μ A。

A. 研究目的

ダイオキシンは発癌性、催奇形性、内分泌かく乱作用等をもつことが報告され、我が国でも TDI（耐容 1 日摂取量）が当面の間 4 pgTEQ/kg bw/day とされているなど、より厳密な安全性評価が必要な状況となっている。ダイオキシンによる人への主な暴露源は食品であることが明らかとなっていることから、昨年に引き続き魚介類を主体に、食肉、乳・乳製品、野菜、果実等について Co-PCBs を含むダイオキシンの汚染レベルを調査した。更に本年より魚加工食品中ダイオキシン汚染レベルの調査にも着手した。また今回始めてダイオキシン汚染食品の調理加工による影響を調べる目的で、ハウレン草を用いて調理過程におけるダイオキシンの残留傾向を調べた。

B. 研究方法

1. 試料

個別食品試料は、1～4 地区にて魚介類としてカレイ、サバ、ホッケ、アジ、アナゴ、スズキ、マグロ、タイ、イカ、エビ及びアサリ、輸入魚類としてサケ・マス、エビ及びウナギ、3 地区にて調理済み食品（加工食品）としてサバ水煮缶詰及びちくわ、7～10 地区にて肉類として牛肉、豚肉及び鶏肉、輸入肉類として牛肉、豚肉及び鶏肉、乳類として 12 地区から牛乳及び 5 種粉ミルク、輸入品として 4 種チーズ、7 地区にて穀類としてもち米、サトイモ、野菜類としてゴボウ、ナス、ピーマン、レタス、ハウレン草及び小松菜、3～4 地区にて海草類として昆布（乾燥）及びワカメ（乾燥及び生）、4 地区にて果実類として柿、3 地区にて嗜好品として茶葉、輸入品として大豆、小豆、小麦及びバナナを購入し試料とした。

調理加工用のハウレン草は、市販品（洗浄していると考えられる）及び露地栽培されている新鮮ハウレン草（土が若干付着している）を入手して試料とした。

2. 調査方法

調理加工の影響では、ハウレン草を 150g 程度採り、ひげ根と赤色根を取り除く（未洗浄）、前記処理後流水（水道水）で洗いざるにあげ水を切る（水洗浄）、前記処理後アルミ製鍋に移し 1 L の沸騰水道水中で 2 分間ゆでた後、湯を切った（煮沸処理）。各処理試料はいずれもカッター式フードプロセッサーで細切・均一化し分析に供した。

3. 分析方法

(1) 前処理、試料液の調製、標準溶液の調製

昨年度と同様な方法で行った。

(2) GC/MS 条件

① 高分解能 GC 分析装置 VG Autospec ULTIMA、カラム Fused Silica SP-2331 (ϕ 0.32mm \times 60m, 0.2 μ m)、Fused Silica DB-17 (ϕ 0.25mm \times 30m, 0.15 μ m)、Fused Silica DB-5 (ϕ 0.25mm \times 60m, 0.25 μ m)、分解能 10,000、EI、イオン化電圧 30eV、イオン源温度 260 $^{\circ}$ C、イオン化電流 500 μ A。

② micromass AutoSpec ULTIMA-E、GC HP6890、カラム Fused Silica SP-2331 (ϕ 0.32mm \times 60m, 0.2 μ m)、BPX5 (ϕ 0.25mm \times 60m, 0.25 μ m)、分解能 10,000、EI、加速電圧 8kV、イオン源温度 270 $^{\circ}$ C、イオン化電流 750 μ A。

(3)対象項目

個別食品については PCDDs 7種、PCDFs 10種並びに Co-PCBs 12種（水産物、畜産物及びホウレン草、小松菜、海草類）又は Co-PCBs 4種（ホウレン草、小松菜、海草以外の農産物）とし、調理加工による影響は PCDDs 7種、PCDFs 10種及び Co-PCBs 3種とした。

(4)定量

定量用混合溶液 1 μ l を、ガスクロマトグラフ・高分解能質量分析計(GC-HRMS)に注入し、各塩素数に応じた設定質量数毎にマスフラグメントグラフィーを行った。得られたマスフラグメントグラムから各塩素数の内標準物質に対する各物質のピーク面積比を求めた。同様に、検体試料溶液についてもピーク面積比を求め定量値を算出した。定量値はいずれも WHO（1997年）の TEF を用い、2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン（2,3,7,8-TCDD）当量に換算して示した。また定量値は各 congener 毎に定量下限値未満（ND）の場合にゼロを用いた数値（ND=0）で示した。

(5)検出限界

牛乳以外の個別食品の定量下限値は、TetraCDD と TetraCDF、PentaCDD と PentaCDF が 0.01pg/g（畜産物）または 0.02pg/g（野菜等）、HexaCDD と HexaCDF、HeptaCDD と HeptaCDF が 0.02pg/g、OctaCDD と OctaCDF が 0.05pg/g、non-ortho Co-PCBs が 0.1pg/g（畜産物）または 0.01pg/g（野菜等）、mono-ortho Co-PCBs が 1pg/g であった。牛乳は TetraCDD と TetraCDF、PentaCDD と PentaCDF が 0.005pg/g、HexaCDD と HexaCDF、HeptaCDD と HeptaCDF が 0.01pg/g、OctaCDD と OctaCDF が 0.02pg/g、ノンオルト（non-ortho）Co-PCBs が 0.05pg/g、モノオルト（mono-ortho）Co-PCBs が 0.5pg/g であった。

C. 結果及び考察

1. 個別食品中濃度

1) 魚介類中濃度

表 1 に本年度調査した 13 種魚介類について湿重量当たりのダイオキシンの 2,3,7,8-TCDD 当量濃度(pgTEQ/g)を不検出をゼロとした場合の数値でまとめて示した。いずれの試料からもダイオキシン類(PCDDs+PCDFs)と Co-PCBs を検出した。

ダイオキシン類については、魚ではスズキが最も高く 4 地区からの試料で平均 1.337pgTEQ/g、範囲 0.524 ~ 3.288pgTEQ/g、その他、サバ、アジ、アナゴでやや高い。サバは 1 試料で 0.509pgTEQ/g、アジは 2 地区からの試料で平均 0.795pgTEQ/g、アナゴは 2 地区からの試料で平均 1.012pgTEQ/g、スズキは 4 地区からの試料で平均 1.337pgTEQ/g、範囲 0.524 ~ 3.288pgTEQ/g であり、その他カレイは 2 地区からの試料で平均 0.074pgTEQ/g、ホッケは 1 試料で 0.197pgTEQ/g、マグロは 4 地区からの試料で平均 0.077pgTEQ/g、範囲 0.012 ~ 0.263pgTEQ/g、タイは 1 試料で 0.078pgTEQ/g、アサリは 4 地区からの試料で平均 0.042pgTEQ/g、範囲 0.017 ~ 0.070pgTEQ/g、イカは 4 地区からの試料で平均 0.209pgTEQ/g、範囲 0.041 ~ 0.315pgTEQ/g、エビについては、4 地区からの国産エビ 4 試料で平均 0.183pgTEQ/g であり、3ヶ国からの輸入エビ 3 試料で平均

0.029pgTEQ/g であった。2ヶ国からの輸入ウナギ3試料が平均 0.125pgTEQ/g であった。魚介類全 38 試料の平均検出濃度は 0.360pgTEQ/g であった。

Co-PCBs については、その濃度は昨年に引き続きスズキが最も高く、4 試料の平均で 6.670pgTEQ/g、範囲 0.895 ~ 22.44pgTEQ/g、次いでアナゴが多く 2 試料で平均 3.038pgTEQ/g、範囲 1.272 ~ 4.803pgTEQ/g、アジが 2 試料で平均 1.211pgTEQ/g であった。その他カレイが平均 0.165pgTEQ/g、サバ 0.881pgTEQ/g、ホッケ 0.212pgTEQ/g、マグロが 4 試料で平均 0.230pgTEQ/g、範囲 0.035 ~ 0.471pgTEQ/g、タイ 0.182pgTEQ/g、イカが 4 試料で平均 0.074pgTEQ/g、範囲 0.048 ~ 0.118pgTEQ/g、アサリが 4 試料で平均 0.028pgTEQ/g、範囲 0.001 ~ 0.064pgTEQ/g、輸入サケ・マスが 3 試料で平均 0.909pgTEQ/g、範囲 0.038 ~ 1.883pgTEQ/g であった。エビについては、国産エビ 4 試料で平均 0.133pgTEQ/g、輸入エビ 3 試料で平均 0.005pgTEQ/g であった。輸入ウナギ 3 試料では平均 0.242pgTEQ/g であった。なお魚介類については PCB 濃度のモニタリングが実施されており、魚種によっては平均値の 8 倍高い PCB を蓄積しているものもある¹⁾。

一方、魚介類 38 試料におけるダイオキシンの総濃度は、平均 1.468pgTEQ/g、範囲 0.003 ~ 25.72pgTEQ/g であり、10pgTEQ/g を超える試料はスズキ 1 試料 (25.72pgTEQ/g) のみであった。

本研究における魚介類中のダイオキシン濃度は、昨年度の調査結果と類似し²⁾、また調査対象が必ずしも食用の魚種に限らないが環境庁が発表した平成 10 年度環境中の水生生物中濃度の検出範囲 0.002 ~ 30pgTEQ/g の範囲内にあり、平均濃度 2.1pgTEQ/g に類似の値となっている³⁾。

また本年度始めて調査した加工食品については、表 2 に示すようにちくわのダイオキシンの総濃度は 3 試料の平均で 0.010pgTEQ/g であり、一方サバの水煮缶詰ではその濃度が 3 試料の平均で 1.925pgTEQ/g であった。前記に示した通り生サバの総ダイオキシン濃度は 1.390pgTEQ/g であり、缶詰サバは加工前の原材料濃度を反映していると考えられる。

2) 肉類中濃度

表 3 に国産及び輸入食肉中のダイオキシン濃度を示した。

ダイオキシン類については、牛肉では輸入と国産両者を含めた 14 試料の濃度が平均 0.084pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.311pgTEQ/g であった。豚肉では全 14 試料の濃度が平均 0.011pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.129pgTEQ/g であった。鶏肉では全 20 試料の濃度が平均 0.044pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.262pgTEQ/g であった。

Co-PCBs については、牛肉では全 14 試料の濃度が平均 0.025pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.069pgTEQ/g であった。豚肉では全 14 試料の濃度が平均 0.005pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.022pgTEQ/g であった。鶏肉では全 20 試料の濃度が平均 0.035pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.116pgTEQ/g であった。

一方、食肉におけるダイオキシンの総濃度は、牛肉が平均 0.108pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.345pgTEQ/g であり、豚肉では平均 0.016pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.130pgTEQ/g であった。鶏肉では平均 0.079pgTEQ/g、範囲 0.001 ~ 0.379pgTEQ/g であった。また全食肉 48 試料を合わせた総平均値はダイオキシン類 0.046pgTEQ/g、Co-PCBs 0.023pgTEQ/g、総ダイオキシン 0.069pgTEQ/g であり、食肉のダイオキシン濃度は魚介類の平均濃度と比較し約 1/20 となっている。特に魚介

類では Co-PCBs の平均濃度が PCDDs + PCDFs の約 3 倍となっているのに対し、肉類では約 1/2 となっている。また昨年度の調査結果²⁾と比較し汚染レベルは低い。

2) 乳・乳製品中濃度

表 4 に示す通り、牛乳 12 試料中のダイオキシン濃度は平均 0.069pgTEQ/g、範囲 0.011 ~ 0.159pgTEQ/g であり、昨年度の 4 試料の平均値 0.050pgTEQ/g より若干高いが、農林水産省畜産局の市販牛乳中の調査結果の平均値 0.070pgTEQ/g、範囲 0.025 ~ 0.118pgTEQ/g と比較しほぼ同程度である¹⁾。また粉ミルク中濃度は試料が固体であるにも拘わらず、5 試料のダイオキシンの平均濃度は 0.059pgTEQ/g、範囲 0.014 ~ 0.105pgTEQ/g と牛乳より低いレベルであった。輸入チーズ 4 試料中のダイオキシン濃度は平均 0.067pgTEQ/g であった。乳類（牛乳、粉ミルク、チーズ）全体では平均 0.066pgTEQ/g、範囲 0.011 ~ 0.159pgTEQ/g であった。

3) 穀類・野菜類等中濃度

表 5 に国産及び輸入穀類 2 種、いも類 1 種、野菜 6 種、海草類 2 種、輸入豆類 2 種、果物として柿及びバナナ並びに嗜好品 1 種についての結果を示した。

もち米 7 試料では、ダイオキシン類濃度が平均 0.002pgTEQ/g、Co-PCBs 濃度が平均 0.004pgTEQ/g、総ダイオキシン濃度が平均 0.006pgTEQ/g であり、昨年度の米のレベル（平均 0.007pgTEQ/g）と同程度となっている。根茎類のサトイモ 7 試料では 2 試料から検出され、ダイオキシンの総平均濃度は <0.001pgTEQ/g と低かった。また、輸入豆類及び穀類の総ダイオキシン濃度は大豆 3 試料で平均 0.007pgTEQ/g、小豆 3 試料で平均 0.002pgTEQ/g、小麦 3 試料で平均 0.022pgTEQ/g となっていた。

野菜のゴボウでは 7 試料中 3 試料から検出され、ダイオキシンの平均濃度は 0.001pgTEQ/g であった。ナスでは 7 試料中 1 試料からのみ検出されダイオキシンの平均濃度は 0.001pgTEQ/g であった。ピーマンでは 7 試料中 4 試料から検出され、ダイオキシンの平均濃度は 0.002pgTEQ/g であった。レタスでは 7 試料中 1 試料からのみ若干検出され、ダイオキシンの平均濃度は 0.025pgTEQ/g であった。また従来より野菜中でダイオキシン濃度の高いハウレン草 7 試料では平均 0.213pgTEQ/g、範囲 0.008 ~ 0.362pgTEQ/g であり、昨年度の調査結果（平均 0.187pgTEQ/g）とほぼ同程度である。小松菜 7 試料では平均 0.097pgTEQ/g、範囲 0.014 ~ 0.155pgTEQ/g であり、昨年度の調査結果（平均 0.144pgTEQ/g）より若干低い。

海草類については乾燥品であるので他の農産物等より高めの値であるが、乾燥昆布 3 試料では、ダイオキシン濃度は試料による差が大きく平均 0.217pgTEQ/g、範囲 0.005 ~ 0.631pgTEQ/g であり、1 試料で濃度が若干高い。ワカメについては原藻の 1 試料以外の 4 試料が乾燥品であり、乾燥品中のダイオキシン濃度は平均 0.036pgTEQ/g、範囲 0.014 ~ 0.079pgTEQ/g であった。

果実類の柿では 4 試料のダイオキシン濃度が平均 0.026pgTEQ/g、範囲 0.008 ~ 0.043pgTEQ/g であった。また輸入バナナ 3 試料のダイオキシン濃度は平均 0.001pgTEQ/g、範囲 <0.001 ~ 0.002pgTEQ/g であった。

嗜好品の茶葉 3 試料については乾燥品であるので他の農産物等より高めの値であるが、ダイオキシン類濃度が平均 0.489pgTEQ/g、Co-PCBs 濃度が 0.117pgTEQ/g、ダイオキシン濃度が

0.606pgTEQ/gであり、これまで測定されている煎茶の値の範囲に含まれる⁵⁾。

2. ホウレン草の調理加工による含量変化

本研究は、実際に喫食される形での調理済み食品中の濃度を知るため、また加工工程による減少の有無を知るために行ったものである。

表6に調理加工による市販ホウレン草(A、C)及び市販前の栽培ホウレン草(B、D)を用いた洗浄及び煮沸による濃度変化を調べた結果をpg/g及びpgTEQ/gで示した。なお濃度は最初の生材料重量中の濃度に換算して示した。販売前に水洗浄を行っていると推定される市販ホウレン草では水洗浄及び煮沸処理により濃度は順次減少し、洗浄前の濃度がTEQ換算で平均0.106pgTEQ/gであったものが、洗浄により平均0.070pgTEQ/gと元の66.0%に減少し、煮沸により平均0.021pgTEQ/gと更にその約1/3に減少し、全体として元の19.8%、即ち約1/5に減少することが分かった。水洗浄処理を行っていない栽培品では明らかに元の材料中濃度が高く、水洗浄によりその平均濃度(0.144pgTEQ/g)が市販品の平均濃度に近くなっている。更に煮沸処理により平均0.071pgTEQ/gとなり約半分に減少している。これらの結果、生のホウレン草は洗浄処理により汚染ダイオキシンが3～4割除去され、煮沸処理により更に1/2～1/3に減少することが明らかとなった。

D. まとめ

我が国に於けるダイオキシンの食品を介した人への暴露状況を把握するために、昨年に引き続き個別食品の汚染状況を調査し、また調理加工によるダイオキシン濃度の推移についても検討した。ダイオキシン濃度は2,3,7,8-TCDDに換算した値として示し、不検出(定量下限値未満の場合:ND)に、ゼロを当てはめた場合の数値で示した。なお不検出の場合に検出下限値の1/2で計算した数値を参考として()内に示した。

調査食品では魚介類中濃度が最も高く、総ダイオキシンが平均値1.468pgTEQ/g(1.474pgTEQ/g)、範囲0.003～25.72pgTEQ/g(0.029～25.72pgTEQ/g)であり、魚加工品ではサバ缶詰が平均値1.925pgTEQ/g(1.927pgTEQ/g)、ちくわが平均値0.010pgTEQ/g(0.035pgTEQ/g)であった。肉類(牛肉、豚肉、鶏肉)のダイオキシン濃度は平均値0.069pgTEQ/g(0.086pgTEQ/g)、範囲<0.001～0.379pgTEQ/g(0.028～0.380pgTEQ/g)であった。乳・乳製品(牛乳、粉乳、チーズ)中濃度は平均値0.066pgTEQ/g(0.074pgTEQ/g)、範囲0.011～0.159pgTEQ/g(0.022～0.162pgTEQ/g)であった。穀類野菜類等については、もち米が平均値0.006pgTEQ/g(0.026pgTEQ/g)、輸入小麦が平均値0.022pgTEQ/g(0.041pgTEQ/g)、サトイモが平均値<0.001pgTEQ/g(0.022pgTEQ/g)、輸入豆類(大豆、小豆)が平均値0.004pgTEQ/g(0.032pgTEQ/g)、範囲<0.001～0.012pgTEQ/g(0.029～0.039pgTEQ/g)であった。野菜のゴボウ、ナス、ピーマン、レタス、ホウレン草及び小松菜では平均値0.056pgTEQ/g(0.069pgTEQ/g)、範囲<0.001～0.362pgTEQ/g(0.022～0.363pgTEQ/g)であった。海藻類は平均値0.099pgTEQ/g(0.125pgTEQ/g)、範囲<0.001～0.631pgTEQ/g(0.029～0.659pgTEQ/g)、果実類は平均値0.016pgTEQ/g(0.041pgTEQ/g)、範囲<0.001～0.043pgTEQ/g(0.029～0.060pgTEQ/g)、お茶は平均値0.606pgTEQ/g

(0.609pgTEQ/g)、範囲 0.158 ~ 0.856pgTEQ/g(0.166 ~ 0.856pgTEQ/g)であった。

食品の調理加工によるダイオキシン濃度の変化については、ハウレン草を用い水洗浄と煮沸による影響を調査し、水洗浄操作によりダイオキシンの平均濃度は3~4割減少し、煮沸操作により更に1/2~1/3に減少することが明らかとなった。

謝辞

本研究は、平成10年度厚生省厚生科学研究費により行った。なお分析用食品試料の入手に御協力願いました13研究機関、2検疫所等に感謝致します。

参考文献

- 1) 五十嵐敦子、佐々木久美子、豊田正武、齋藤行生：衛誌報告、114、43-47（1996）
- 2) 食品中のダイオキシン類汚染実態調査研究（平成9年度）報告書
- 3) 環境庁：ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について - 平成10年度実施 - （平成11年9月24日）
- 4) 農林水産省畜産局：全国市販用牛乳中のダイオキシン類等濃度調査（平成10年10月）
- 5) 環境庁、厚生省、農林水産省：埼玉県所沢を中心とする野菜及び茶のダイオキシン類等実態調査結果について（平成11年3月25日）

表1 平成10年度魚類中のダイオキシンの2,3,7,8-TCDD当量濃度(pgTEQ/g. ppt)

食品名		2,3,7,8-TCDD当量濃度(pgTEQ/g. ppt)					
		(N.D.=0)			(N.D.=LOD/2)		
		PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計
カレイ	No.1	0.029	0.040	0.069	0.042	0.040	0.082
	No.2	0.119	0.289	0.408	0.124	0.289	0.413
	平均値	0.074	0.165	0.239	0.083	0.165	0.248
サバ	No.1	0.509	0.881	1.390	0.511	0.881	1.392
ホッケ	No.1	0.197	0.212	0.409	0.202	0.212	0.414
アジ	No.1	1.010	1.531	2.542	1.012	1.531	2.543
	No.2	0.580	0.890	1.470	0.581	0.890	1.471
	平均値	0.795	1.211	2.006	0.797	1.211	2.007
アナゴ	No.1	1.561	4.803	6.364	1.562	4.803	6.365
	No.2	0.462	1.272	1.733	0.463	1.272	1.735
	平均値	1.012	3.038	4.049	1.013	3.038	4.050
スズキ	No.1	0.666	1.542	2.208	0.667	1.542	2.209
	No.2	0.868	1.805	2.673	0.870	1.805	2.675
	No.3	0.524	0.895	1.420	0.526	0.895	1.422
	No.4	3.288	22.44	25.72	3.289	22.44	25.72
	平均値	1.337	6.670	8.005	1.338	6.670	8.007
マグロ	No.1	0.015	0.035	0.050	0.028	0.036	0.064
	No.2	0.012	0.094	0.106	0.030	0.094	0.123
	No.3	0.263	0.471	0.734	0.266	0.471	0.737
	No.4	0.019	0.318	0.337	0.031	0.318	0.349
	平均値	0.077	0.230	0.307	0.089	0.230	0.318
タイ	No.1	0.078	0.182	0.260	0.084	0.182	0.266
輸入サケ・マス	No.1	0.002	0.038	0.040	0.022	0.039	0.061
	No.2	0.431	0.807	1.238	0.434	0.807	1.241
	No.3	0.858	1.883	2.741	0.860	1.883	2.743
	平均値	0.430	0.909	1.340	0.439	0.910	1.348
イカ	No.1	0.315	0.073	0.388	0.317	0.074	0.390
	No.2	0.180	0.118	0.299	0.182	0.119	0.301
	No.3	0.041	0.048	0.090	0.053	0.049	0.102
	No.4	0.301	0.055	0.355	0.303	0.055	0.358
	平均値	0.209	0.074	0.283	0.214	0.074	0.288
国産エビ	No.1	0.226	0.103	0.329	0.227	0.103	0.330
	No.2	0.281	0.222	0.503	0.282	0.222	0.504
	No.3	0.037	0.070	0.106	0.049	0.044	0.093
	No.4	0.189	0.137	0.326	0.190	0.137	0.327
	平均値	0.183	0.133	0.316	0.187	0.127	0.314
輸入エビ	No.1	0.002	0.001	0.003	0.022	0.008	0.029
	No.2	0.048	0.001	0.048	0.055	0.007	0.062
	No.3	0.037	0.012	0.050	0.048	0.014	0.062
	平均値	0.029	0.005	0.034	0.042	0.010	0.051
輸入ウナギ	No.1	0.122	0.405	0.527	0.125	0.405	0.530
	No.2	0.193	0.153	0.346	0.194	0.153	0.347
	No.3	0.060	0.167	0.228	0.064	0.167	0.232
	平均値	0.125	0.242	0.367	0.128	0.242	0.370
アサリ	No.1	0.063	0.042	0.105	0.071	0.043	0.114
	No.2	0.018	0.003	0.020	0.034	0.009	0.043
	No.3	0.070	0.064	0.133	0.073	0.064	0.137
	No.4	0.017	0.001	0.018	0.034	0.007	0.041
	平均値	0.042	0.028	0.069	0.053	0.031	0.084

表2 平成10年度魚加工品中ダイオキシンの2,3,7,8-TCDD当量濃度(pgTEQ/g. ppt)

食品名		2,3,7,8-TCDD当量濃度(pgTEQ/g. ppt)					
		(N.D.=0)			(N.D.=LOD/2)		
		PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計
サバ水煮缶詰	No.1	1.012	1.864	2.876	1.014	1.864	2.878
	No.2	0.720	1.045	1.765	0.721	1.045	1.766
	No.3	0.412	0.723	1.135	0.415	0.723	1.138
	平均値	0.715	1.211	1.925	0.717	1.211	1.927
ちくわ	No.1	0.001	0.001	0.001	0.021	0.007	0.028
	No.2	0.004	0.024	0.029	0.024	0.025	0.049
	No.3	0.000	0.000	0.000	0.021	0.006	0.027
	平均値	0.002	0.008	0.010	0.022	0.013	0.035

表3 平成10年度食肉中ダイオキシンの2,3,7,8-TCDD当量濃度(μgTEQ/g: ppt)

食品名		2,3,7,8-TCDD当量濃度(μgTEQ/g: ppt)					
		(N.D.=0)			(N.D.=LOD/2)		
		PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計
国産牛肉	No.1	0.008	0.014	0.022	0.025	0.015	0.040
	No.2	0.311	0.034	0.345	0.312	0.036	0.347
	No.3	0.089	0.069	0.157	0.096	0.069	0.165
	No.4	0.053	0.023	0.076	0.061	0.024	0.086
	No.5	0.070	0.024	0.094	0.078	0.025	0.103
	No.6	0.167	0.059	0.226	0.169	0.059	0.228
	No.7	0.049	0.026	0.075	0.056	0.027	0.083
	平均値	0.107	0.036	0.142	0.114	0.036	0.150
輸入牛肉	No.1	0.185	0.006	0.192	0.187	0.013	0.200
	No.2	0.068	0.022	0.089	0.075	0.023	0.097
	No.3	0.087	0.025	0.112	0.097	0.026	0.123
	No.4	0.082	0.039	0.121	0.085	0.040	0.125
	No.5	0.000	0.000	0.000	0.021	0.006	0.027
	No.6	0.000	0.001	0.001	0.021	0.008	0.028
	No.7	0.000	0.001	0.001	0.021	0.007	0.028
	平均値	0.060	0.013	0.074	0.072	0.018	0.090
国産豚肉	No.1	0.000	0.002	0.002	0.021	0.008	0.029
	No.2	0.001	0.002	0.003	0.021	0.009	0.030
	No.3	0.001	0.022	0.023	0.021	0.028	0.049
	No.4	0.001	0.003	0.004	0.021	0.009	0.031
	No.5	0.001	0.001	0.002	0.021	0.007	0.028
	No.6	0.006	0.005	0.011	0.024	0.011	0.034
	No.7	0.008	0.006	0.014	0.025	0.012	0.037
	平均値	0.003	0.006	0.008	0.022	0.012	0.034
輸入豚肉	No.1	0.129	0.001	0.130	0.136	0.007	0.143
	No.2	0.001	0.000	0.001	0.022	0.006	0.028
	No.3	0.001	0.003	0.004	0.022	0.009	0.030
	No.4	0.001	0.007	0.008	0.021	0.013	0.034
	No.5	0.005	0.000	0.005	0.024	0.007	0.031
	No.6	0.002	0.013	0.015	0.021	0.014	0.036
	No.7	0.000	0.000	0.000	0.021	0.007	0.027
	平均値	0.020	0.003	0.023	0.038	0.009	0.047
国産鶏肉	No.1	0.008	0.024	0.032	0.025	0.025	0.050
	No.2	0.041	0.068	0.110	0.052	0.068	0.121
	No.3	0.113	0.073	0.187	0.116	0.074	0.190
	No.4	0.053	0.064	0.117	0.058	0.064	0.123
	No.5	0.006	0.031	0.037	0.024	0.032	0.056
	No.6	0.262	0.116	0.379	0.263	0.116	0.380
	No.7	0.024	0.052	0.077	0.036	0.053	0.089
	No.8	0.006	0.013	0.019	0.024	0.014	0.038
	No.9	0.056	0.027	0.082	0.070	0.028	0.098
	No.10	0.046	0.082	0.128	0.059	0.083	0.141
平均値	0.062	0.055	0.117	0.073	0.056	0.129	
輸入鶏肉	No.1	0.003	0.002	0.005	0.023	0.008	0.030
	No.2	0.043	0.048	0.091	0.054	0.049	0.102
	No.3	0.073	0.081	0.154	0.078	0.081	0.159
	No.4	0.001	0.000	0.002	0.021	0.007	0.028
	No.5	0.018	0.012	0.030	0.030	0.013	0.043
	No.6	0.000	0.001	0.001	0.021	0.007	0.028
	No.7	0.003	0.001	0.005	0.022	0.008	0.030
	No.8	0.072	0.000	0.073	0.080	0.007	0.087
	No.9	0.050	0.000	0.050	0.056	0.007	0.063
	No.10	0.000	0.002	0.002	0.021	0.008	0.029
平均値	0.032	0.020	0.053	0.046	0.024	0.070	

表4 平成10年度乳・乳製品中ダイオキシンの2,3,7,8-TCDD当量濃度(μgTEQ/g: ppt)

食品名		2,3,7,8-TCDD当量濃度(μgTEQ/g: ppt)					
		(N.D.=0)			(N.D.=LOD/2)		
		PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計
牛乳	No.1	0.020	0.007	0.027	0.024	0.008	0.032
	No.2	0.039	0.024	0.063	0.043	0.025	0.068
	No.3	0.042	0.020	0.062	0.046	0.020	0.067
	No.4	0.099	0.060	0.159	0.102	0.060	0.162
	No.5	0.043	0.029	0.071	0.047	0.029	0.076
	No.6	0.070	0.030	0.100	0.073	0.030	0.103
	No.7	0.009	0.012	0.022	0.017	0.013	0.030
	No.8	0.047	0.024	0.071	0.051	0.024	0.075
	No.9	0.017	0.013	0.030	0.024	0.013	0.037
	No.10	0.010	0.001	0.011	0.018	0.004	0.022
	No.11	0.055	0.023	0.078	0.058	0.024	0.082
	No.12	0.117	0.021	0.138	0.117	0.022	0.139
		平均値	0.047	0.022	0.069	0.052	0.023
粉ミルク	No.1	0.073	0.014	0.087	0.079	0.015	0.094
	No.2	0.013	0.001	0.014	0.029	0.007	0.036
	No.3	0.081	0.024	0.105	0.087	0.025	0.112
	No.4	0.010	0.011	0.021	0.027	0.012	0.040
	No.5	0.045	0.024	0.069	0.052	0.025	0.078
		平均値	0.044	0.015	0.059	0.055	0.017
輸入チーズ	No.1	0.032	0.024	0.056	0.037	0.025	0.063
	No.2	0.090	0.022	0.112	0.094	0.023	0.117
	No.3	0.025	0.044	0.069	0.036	0.045	0.081
	No.4	0.007	0.022	0.029	0.024	0.023	0.047
		平均値	0.0385	0.028	0.067	0.048	0.029

表5 平成10年度穀類・野菜等の個別食品中のダイオキシンの2,3,7,8-TCDD当量濃度(μgTEQ/g)

食品名		2,3,7,8-TCDD当量濃度(μgTEQ/g)(N.D.=0)			食品名		2,3,7,8-TCDD当量濃度(μgTEQ/g)(N.D.=0)		
		PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計			PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計
もち米	No.1	<0.001	0.011	0.011	レタス	No.1	0.165	0.006	0.172
	No.2	<0.001	<0.001	<0.001		No.2	<0.001	<0.001	<0.001
	No.3	<0.001	0.008	0.008		No.3	<0.001	<0.001	<0.001
	No.4	<0.001	0.004	0.004		No.4	<0.001	<0.001	<0.001
	No.5	<0.001	0.002	0.002		No.5	<0.001	<0.001	<0.001
	No.6	0.011	0.003	0.014		No.6	<0.001	<0.001	<0.001
	No.7	<0.001	0.003	0.003		No.7	<0.001	<0.001	<0.001
	平均値	0.002	0.004	0.006		平均値	0.024	0.001	0.025
大豆(輸入)	No.1	<0.001	0.002	0.002	ホウレン草	No.1	0.213	0.025	0.238
	No.2	<0.001	0.006	0.006		No.2	0.173	0.031	0.204
	No.3	0.002	0.010	0.012		No.3	0.189	0.024	0.212
	平均値	0.001	0.006	0.007		No.4	0.232	0.130	0.362
小豆(輸入)	No.1	0.001	0.001	0.002		No.5	0.176	0.059	0.235
	No.2	<0.001	<0.001	<0.001		No.6	0.206	0.029	0.235
	No.3	<0.001	0.003	0.003		No.7	0.002	0.006	0.008
	平均値	<0.001	0.001	0.002	平均値	0.170	0.043	0.213	
小麦(輸入)	No.1	0.046	<0.001	0.046	小松菜	No.1	0.094	0.028	0.122
	No.2	0.032	<0.001	0.032		No.2	0.003	0.012	0.014
	No.3	0.010	<0.001	0.010		No.3	0.111	0.042	0.153
	No.4	<0.001	<0.001	<0.001		No.4	0.126	0.029	0.155
	平均値	0.022	<0.001	0.022		No.5	0.067	0.014	0.081
サトイモ	No.1	<0.001	<0.001	<0.001		No.6	0.033	0.015	0.048
	No.2	<0.001	<0.001	<0.001		No.7	0.084	0.019	0.103
	No.3	<0.001	<0.001	<0.001	平均値	0.074	0.023	0.097	
	No.4	<0.001	<0.001	<0.001	昆布(乾燥)	No.1	0.001	0.005	0.005
	No.5	<0.001	<0.001	<0.001		No.2	0.001	0.630	0.631
	No.6	<0.001	0.001	0.001		No.3	<0.001	0.014	0.014
	No.7	<0.001	0.002	0.002		平均値	0.001	0.216	0.217
	平均値	<0.001	<0.001	<0.001	ワカメ(乾燥)	No.1	0.024	0.005	0.029
ゴボウ	No.1	<0.001	<0.001	<0.001		No.2	0.065	0.014	0.079
	No.2	<0.001	<0.001	<0.001		No.3	0.017	0.005	0.021
	No.3	<0.001	<0.001	<0.001		No.4	0.001	0.013	0.014
	No.4	<0.001	<0.001	<0.001	平均値	0.027	0.009	0.036	
	No.5	<0.001	0.002	0.002	ワカメ(原藻)	No.1	<0.001	<0.001	<0.001
	No.6	<0.001	0.002	0.002		柿	No.1	0.025	0.017
	No.7	0.004	0.001	0.005	No.2		0.029	0.014	0.043
	平均値	0.001	0.001	0.001	No.3		0.001	0.011	0.012
ナス	No.1	<0.001	<0.001	<0.001	No.4		<0.001	0.008	0.008
	No.2	<0.001	<0.001	<0.001	平均値	0.014	0.013	0.026	
	No.3	<0.001	<0.001	<0.001	バナナ(輸入)	No.1	<0.001	0.002	0.002
	No.4	<0.001	<0.001	<0.001		No.2	<0.001	<0.001	<0.001
	No.5	<0.001	<0.001	<0.001		No.3	<0.001	0.002	0.002
	No.6	<0.001	0.004	0.004	平均値	<0.001	0.001	0.001	
	No.7	<0.001	<0.001	<0.001	茶葉	No.1	0.599	0.206	0.804
	平均値	<0.001	0.001	0.001		No.2	0.115	0.042	0.158
ピーマン	No.1	<0.001	0.007	0.007		No.3	0.752	0.104	0.856
	No.2	<0.001	0.001	0.001		平均値	0.489	0.117	0.606
	No.3	<0.001	0.003	0.003					
	No.4	<0.001	<0.001	<0.001					
	No.5	<0.001	0.001	0.001					
	No.6	<0.001	<0.001	<0.001					
	No.7	<0.001	<0.001	<0.001					
	平均値	<0.001	0.002	0.002					

表6 調理加工によるホウレン草のダイオキシン汚染濃度の推移

A 市販品中ダイオキシンの濃度 (pg/g) 変化				
	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	残存率 (%)
洗淨前	7.36, 8.13, 5.88, 4.49	0.94, 0.94, 0.89, 0.79	8.30, 9.07, 6.77, 5.28	(100)
Mean±S.D.	6.46±1.61	0.89±0.07	7.36±1.68	
洗淨後	2.37, 3.21, 2.77, 3.06	0.67, 0.81, 0.67, 0.91	3.04, 4.02, 3.44, 3.97	49.2
Mean±S.D.	2.85±0.37	0.77±0.12	3.62±0.47	
煮沸後	1.29, 1.60, 1.39, 1.25	0.51, 0.73, 0.42, 0.51	1.80, 2.33, 1.81, 1.76	26.2
Mean±S.D.	1.38±0.16	0.54±0.13	1.93±0.27	

B 栽培品中ダイオキシンの濃度 (pg/g) 変化				
	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	残存率 (%)
洗淨前	14.07, 14.39, 18.14, 11.59	2.10, 2.02, 2.21, 1.82	16.17, 16.41, 20.35, 13.41	(100)
Mean±S.D.	14.55±2.70	2.04±0.16	16.59±2.86	
洗淨後	5.28, 5.98, 5.22, 4.85	1.75, 1.85, 1.88, 1.78	7.03, 7.83, 7.10, 6.63	43.1
Mean±S.D.	5.33±0.47	1.82±0.06	7.15±0.50	
煮沸後	4.21, 3.37, 2.50, 2.79	1.51, 1.34, 1.09, 0.96	5.72, 4.71, 3.59, 3.75	26.8
Mean±S.D.	3.22±0.75	1.23±0.25	4.44±0.98	

C 市販品中ダイオキシンの当量濃度 (pgTEQ/g) 変化				
	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	残存率 (%)
洗淨前	0.109, 0.104, 0.091, 0.071	0.013, 0.013, 0.012, 0.011	0.122, 0.118, 0.103, 0.082	(100)
Mean±S.D.	0.094±0.017	0.012±0.001	0.106±0.018	
洗淨後	0.047, 0.071, 0.040, 0.078	0.009, 0.011, 0.009, 0.015	0.056, 0.082, 0.049, 0.094	66.0
Mean±S.D.	0.059±0.018	0.011±0.003	0.070±0.021	
煮沸後	0.012, 0.033, 0.007, 0.007	0.007, 0.009, 0.005, 0.006	0.019, 0.042, 0.012, 0.014	20.8
Mean±S.D.	0.015±0.012	0.007±0.002	0.022±0.014	

D 栽培品中ダイオキシンの当量濃度 (pgTEQ/g) 変化				
	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	合計	残存率 (%)
洗淨前	0.198, 0.181, 0.200, 0.170	0.026, 0.025, 0.026, 0.019	0.224, 0.206, 0.226, 0.189	(100)
Mean±S.D.	0.187±0.014	0.024±0.003	0.211±0.017	
洗淨後	0.134, 0.134, 0.121, 0.103	0.020, 0.023, 0.021, 0.020	0.154, 0.157, 0.141, 0.123	68.2
Mean±S.D.	0.123±0.015	0.021±0.001	0.144±0.015	
煮沸後	0.088, 0.028, 0.056, 0.057	0.017, 0.015, 0.011, 0.011	0.105, 0.043, 0.068, 0.068	33.6
Mean±S.D.	0.057±0.025	0.014±0.003	0.071±0.026	

研究報告書

その3

ダイオキシン分析の外部精度管理

分担研究者 豊田正武

食品中のダイオキシン汚染実態調査研究（平成 10 年度）

その 3：ダイオキシン分析の外部精度管理

主任研究者 豊田 正武 国立医薬品食品衛生研究所
食品部長

研究要旨

ヒトへのダイオキシン曝露の経路として、食品の摂取は重要であり、本研究でも食品のダイオキシン汚染実態の調査を行った。調査結果から合理的な結論を導くためには、まず結果の信頼性を確保しなくてはならない。この目的で、6カ所の機関に認証標準試料（粉乳）を配布し、外部精度管理を行った。分析結果を解析して、参加機関の真度、室内再現性、及び室間再現性を評価した。

協力研究者

松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所

A 研究目的

近年、ダイオキシン類による健康への危害が、社会的に大きな問題となっている。ヒトへのダイオキシン曝露経路として、食品等の喫食が特に重要であるといわれている。従って、ダイオキシン曝露の影響を精密に評価するためには、広い範囲の個別の食品あるいはトータルダイエット試料を分析し、含まれるダイオキシン類の量を知ることが不可欠である。

食品からのダイオキシン類の摂取量の割合は多いが、個々の食品におけるダイオキシン類の濃度は非常に低い。また、食品中に含まれる多数の成分によるダイオキシン類の定量値への影響も大きいと考えられ、環境試料等に比較してクリーンアップ操作も複雑である。このため、食品中のダイオキシン類の分析結果には

大きな誤差が伴う可能性がある。

従って、食品中のダイオキシン類による影響を評価するためには、単に多数の分析値を収集するだけではなく、信頼性の保証された分析値に基づいて、評価を行わなくてはならない。

分析値の正当性を保証するために、分析の精度管理或いは品質管理が不可欠である。厚生省が通知した「食品中のダイオキシン類及びコプラナー PCB 測定方法暫定ガイドライン」では、測定データの品質管理に関する項目があり、分析法のバリデーション、分析時の信頼性の確認、データの管理・評価、内部精度管理の実施に加えて、外部精度管理に参加することが規定されている。外部精度管理は多数の試験機関が共通試料を分析した結果を相互比較し、個々の分析機関の能力を客観的に評価する手法である。

本研究では、ダイオキシン類分析の外部精度管理方法を検討する目的で、6機

関に認証標準試料を配布し、分析結果の相互比較を行い、分析値の信頼性の確立を試みた。

B. 研究方法

食品環境検査協会，日本食品分析センター，日本冷凍食品検査協会，福岡県保健環境研究所，大阪府立公衆衛生研究所，埼玉県衛生研究所の計6カ所のダイオキシン分析機関に，標準試料を配布し，分析結果を比較した。これらの機関のうち4カ所は昨年度のダイオキシン類外部精度管理手法の研究¹⁾にも参加した。

試料 BCR CRM607

牛乳を乾燥し，粉末状とした試料認証値及び不確かさはヨーロッパの9カ所の分析機関の分析結果から決定された。

各機関は，標準試料について分析を行い，結果を報告した。分析法，GC条件，定量のための質量数は，それぞれの機関の方法を変更することなく，そのまま使用した。

C. 研究結果

各施設で精度管理試料を分析した結果をTable 1に示す。また，Table 1には任意に分析されたコプラナーPCBの濃度及びコプラナーPCBを含めて計算した毒性当量も参考として示した。認証値のあるダイオキシン類については，認証値との差をTable 2にまとめた。

認証値の95%信頼区間外の結果が報告されたのは，12378PeCDD（2機関）123678HxCDD（1機関），2378TCDF（1機関），12378PeCDF（1機関），

123478HxCDF（3機関）と123678HxCDF（3機関）であった。機関DとEは全て認証値の95%信頼区間内の値を報告した。他の4機関においても，認証値の95%信頼区間外の値は1-3個であった。

D 考察

1 正確さ

正確さの指標として，各機関における測定と認証値の差を検討した。認証値との相対値は-100%～13%の範囲であった。最も大きな偏差-100%は2378TCDFと12378PeCDFでいずれも1機関がNDと報告した。これらはどちらも濃度が0.1pg/g以下と低い値であり，回収率が低いあるいは試料中の成分の妨害を受けたために，NDとなった可能性がある。

今年度の参加機関は，ほとんどのダイオキシン類について認証値の信頼区間内の値を報告した。これら機関の分析の正確さは満足すべきと考えられる。

2 再現性

参加6機関の室間再現性は，RSD2.8～48%の範囲であった。最大の室間再現性(48%)を示したのは33'44'TeCBであった。6機関間の再現性はRSDとして50%以下であり，測定対象物が非常に低濃度であることを考慮すれば，満足すべき結果と考えられる。さらに，健康への影響評価で重要となる，毒性等価係数を用いて求めた毒性当量の室間再現性（相対標準偏差として）は，6.6%であり，良好な結果であった。

また、2回分析を行った3機関の結果から求めた室内再現性は、RSD2.0～15.5%であった。

3 昨年度結果との比較

昨年度の調査では、全機関が234678HxCDFについて認証値の95%信頼区間の上側よりも高い値を報告したが、本年度は全て認証値内となった。また、機関Eは昨年度の調査において、認証値の95%信頼区間外の値を多数報告したが、本年度は全て認証値の範囲の値を報告し、改善が見られた。

また、昨年度は全体的に報告値が認証値よりも高い傾向を示したが、本年度は逆に低い傾向が見られた。これは、コンタミネーションの低減とブランクの正しい見積もりによる結果と考えられる。この結果、室間再現性も昨年度より小さい結果となった。

一方、認証値のあるものについてNDを報告した機関があったため、回収率の管理を厳密にしていく必要があると考えられる。

E 結論

標準試料を用いて、ダイオキシン類分析の精度管理を行った結果、参加6機関は概ねよい真度を示した。1機関については、認証値のある異性体についてはND値を報告した。この機関については分析法を改良する必要がある。

室間再現性は、RSD50%以下で、今回の試料中の低いダイオキシン濃度を考えれば良好な結果であった。さらに、ダイオキシンの毒性当量の再現性は10%以下であった。

今後は、低濃度での信頼性を確保するために、日常的な機器の管理、ブランクの管理、試薬管理を含めた品質管理手法を確立する必要がある。

参考文献

- 1) 厚生科学研究（平成9年度）：ダイオキシン分析に係わる外部精度管理手法及びその評価方法に関する報告書

Table 1 調査結果

	保証値	不確かさ	%	参加機関					
				A	B	C	D	E	F
2378TCDD	0.25 ±	0.03	12.0	0.28	0.28	0.26	0.22	0.27	0.26
12378PeCDD	0.79 ±	0.04	5.1	0.89	0.83	0.85	0.83	0.80	0.83
123478HxCDD	0.42 ±	0.07	16.7	0.45	0.46	0.40	0.44	0.42	0.39
123678HxCDD	0.98 ±	0.11	11.2	1.10	1.03	0.89	0.93	0.96	0.83
123789HxCDD	0.34 ±	0.05	14.7	0.36	0.36	0.32	0.33	0.35	0.35
1234678HpCDD				1.9	1.5	2.6	3.4	3.7	3.7
OCDD				9.1	5.3	9.6	13	11	14
2378TCDF	0.05 ±	0.03	60.0	0.040	nd	0.049	0.030	0.050	0.055
12378PeCDF	0.054 ±	0.013	24.1	0.050	nd	0.054	0.060	0.060	0.060
23478PeCDF	1.81 ±	0.13	7.2	1.70	1.75	1.69	1.77	1.78	1.30
123478HxCDF	0.94 ±	0.04	4.3	0.91	0.74	0.81	0.93	0.96	0.84
123678HxCDF	1.01 ±	0.09	8.9	1.00	0.89	0.89	1.08	0.95	0.90
123789HxCDF				nd	nd	nd	nd	nd	nd
234678HxCDF	1.07 ±	0.05	4.7	1.10	1.07	1.03	1.02	1.05	1.05
1234678HpCDF				0.54	0.50	0.45	0.57	0.52	0.52
1234789HpCDF				nd	nd	nd	0.05	nd	0.06
OCDF				nd	nd	nd	nd	nd	0.16
33' 44' TeCB				1.10	1.57	2.96	1.17	1.05	1.25
33' 44' 5PeCB				11.00	8.83	10.95	9.96	9.85	8.30
33' 44' 55' HxCB				3.80	2.70	3.36	2.33	3.20	2.30
Total TEQ				3.2	3.1	3.1	2.7	3.0	3.1

単位 pg/g

Table 2 認証値からの偏差 (%)

	A	B	C	D	E	F
2378TCDD	12.0	12.5	4.2	-12.0	8.0	2.0
12378PeCDD	12.7	4.8	7.8	5.1	0.6	5.1
123478HxCDD	7.1	8.7	-4.2	4.8	-1.2	-7.1
123678HxCDD	12.2	4.9	-8.9	-5.1	-2.6	-15.3
123789HxCDD	5.9	6.3	-7.4	-2.9	2.9	2.9
2378TCDF	-20.0	-100.0	-3.0	-40.0	0.0	10.0
12378PeCDF	-7.4	-100.0	-0.9	11.1	11.1	11.1
23478PeCDF	-6.1	-3.6	-6.6	-2.2	-1.7	-28.2
123478HxCDF	-3.2	-21.7	-13.4	-1.1	2.1	-11.2
123678HxCDF	-1.0	-11.8	-11.6	6.9	-5.9	-11.4
234678HxCDF	2.8	0.2	-3.9	-4.7	-1.9	-1.9

偏差は認証値にたいする相対値 ((報告値-認証値)/認証値) として表示した。