

2007 34032A

厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品中の有害物質等の摂取量の調査及び

評価に関する研究

平成19年度 総括・分担研究報告書

主任研究者

国立医薬品食品衛生研究所 松田りえ子

分担研究者

国立医薬品食品衛生研究所 松田りえ子

国立医薬品食品衛生研究所 渡邊 敬浩

国立医薬品食品衛生研究所 長岡 恵

国立保健医療科学院 杉山 英男

目 次

I. 総括研究報告

- 食品中の有害物質等の摂取量の調査及び評価に関する研究 1
松田りえ子

II. 分担研究報告

1. 硝酸塩の摂取量推定に関する研究 13
松田りえ子
2. 日常食の汚染物摂取量及び汚染物モニタリング調査研究 23
渡邊 敬浩
3. 摂取量調査の信頼性向上に関する研究 45
長岡 恵
4. 食品中の放射性核種の摂取量調査・評価研究 67
杉山 英男

- III. 研究成果の刊行に関する一覧表 93

総括研究報告

食品中の有害物質等の摂取量の調査及び評価に関する研究

松田 りえ子

平成19年度 厚生労働科学研究費補助金
(食品の安心・安全確保推進研究事業)

総括研究報告書

食品中の有害物質等の摂取量の調査及び評価に関する研究

主任研究者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部室長

研究要旨

本研究では、食品の安全性評価を目的として、広範囲の食品中に存在する有害物質に関するデータを収集し、その摂取量を推定するとともに、摂取量調査方法についての情報を収集した。また、メチル水銀分析法に関わる研究を行った。

日常食の汚染物質摂取量調査研究においては、全国10カ所でトータルダイエツト試料を調製し、試料中の有害金属、塩素系農薬、有機リン系農薬、PCBの濃度を測定して、1日当たりの摂取量を推定した。多くの試料において有機塩素系農薬、PCBは検出されず摂取量は非常に少なかったが、鉛・カドミウム等の金属はTDIの数%程度の摂取量であった。摂取量が上昇傾向にある汚染物は見られなかった。また、同様の試料を分析し硝酸塩の摂取量を推定した。多くの地域および食品を含めた調査であり、信頼性の高い摂取量推定値が得られた。硝酸塩摂取量は4.0 mg/kg/dayであり、JECFAの定めたADIを8%超過していた。汚染物モニタリング調査研究においては、全国48カ所での食品中汚染物検査データ52万件を収集し、食品中の汚染物の検出率、複数の汚染物による汚染状況を明らかにした。

食品汚染化学物質の一日摂取量を推定するため、種々の方法が提案され用いられている。マーケットバスケット方式、モンテカルロ法、陰膳方式、生産流通量から推定する方法、行政検査結果を用いる方法、バジェット方式、食品香料化合物の摂取量を推定するための方法について、それぞれ長所と短所および国内外での実施状況を調査した。その方式の仮定のもとに推定されるため、状況により過少あるいは過大な推定となることがあることが明らかとなった。魚介類中のメチル水銀分析法の改良法を、3種の模擬試料、10機関による共同試験で評価した。総水銀の室間再現精度はHORRAT_R値が0.8、バイアスは-0.6~1.0%と非常に小さく真度は良好であったが、メチル水銀分析法の室間精度のHORRAT_R値は1.7~1.8、バイアスは-25.3~-23.9%と大きく、良好とはいえない結果であった。

放射性核種の摂取量調査研究では、全国3箇所で、 γ 線放出核種放射性セシウム(Cs)、⁴⁰K、ウラン系列、トリウム系列核種、 β 線放出核種ストロンチウム(⁹⁰Sr)お

よびポロニウム (^{210}Po) の摂取量を調査した。人工の γ 線放出核種中検出されたのは ^{137}Cs のみであり、放射能濃度は低いレベルであった。 ^{210}Po 放射能濃度は、ブロックにより大きな差のあることが認められ、魚介類中濃度が極めて高いことが明らかとなった。対象放射性核種の1日摂取量ならびに公衆への被ばく線量は小さく、 ^{40}K と ^{210}Po の寄与が大部分を占めていた。

分担研究者

松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部室長

渡邊 敬浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部主任研究官

長岡 恵 国立医薬品食品衛生研究所食品部主任研究官

杉山 英男 国立保健医療科学院生活環境部室長

研究目的

近年、輸入食品から鉛あるいは農薬が検出されるなど、種々の化学物質による食品の汚染、さらにヒトに対する曝露や、それに伴う健康影響に関する不安が国民の間に広がり、社会的関心が高まっている。これら化学物質のヒトへの曝露はその90%以上が食事を介していると考えられており、食品に含まれる有害化学物質の量とその分布状態を明らかにして食品の安全性を確保することは、食品衛生における基本課題である。本研究では、食品の安全性評価を目的として4つの研究を行った。日常食からの汚染物質摂取量調査研究、硝酸塩の摂取量調査研究及び放射性核種の摂取量調査研究では、トータルダイエット(TD)試料を用いて各汚染物の摂取量を評価した。また、汚染物モニタリング調査研究では、多数の食品の分析データを収集することにより食品全体の汚染状況を評価している。汚染物質摂取量調査研究及びモニタリング調査研究は、1977年から長期間継続して実施されており、食品の安全性を全体的に評価するととも

に経年的な変化を把握することを目的としている。

TD試料を用いた摂取量の評価では、平均的な摂取量が求められるが、他にも種類の摂取量推定方法がある。摂取量調査の信頼性向上に関する研究では、マーケットバスケット方式、モンテカルロ法、陰膳方式、生産流通量から推定する方法、行政検査結果を用いる方法、バジェット方式、食品香料化合物の摂取量を推定するための方法について、それぞれ長所と短所および国内外での実施状況を調査した。

また、食品安全性評価のためには、食品中に存在する有害物質のデータを収集するだけでは不十分であり、正しい分析法によって得られた信頼性ある分析値に基づいて評価しなくてはならない。2004年3月にはJECFAがメチル水銀のPTWI(暫定耐容週間摂取量)を $3.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週から $1.6\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週に変更した(ただし、総水銀のPTWIは $5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/週のまま継続されている)。さらに、2005年8月12日、厚生

労働省は、「妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項」の変更案を示した。これらを背景として、魚介類中のメチル水銀分析法の共同試験による評価を実施した。

汚染物摂取量調査及び汚染物モニタリング調査 方法

日常食からの汚染物質摂取量を推定するため、日常食のモデルとしてマーケットバスケット方式によるトータルダイエツト試料を調製した。調製は、地域による食品摂取パターンの違いについても考慮することを目的に、全国10カ所の衛生研究所及び大学で行った。各地域における個々の食品の摂取量は、平成14年度～16年度に行われた国民健康・栄養調査の結果を地域別に集計した結果の平均値とした。試料中の重金属、農薬等の汚染物質濃度を測定し、その結果得られた汚染物質の濃度と食品の摂取量から、1日あたりの食事からの汚染物質摂取量を推定した。

モニタリング調査では全国48カ所の地方衛生研究所等から食品中の汚染物検査データ52万件を収集した。あらかじめ入力用のフォームを規定した上で配布し、これに各機関が入力後返送する形式でデータを収集した。入力用フォームには、誤入力をチェックするプログラム(Microsoft Excel VBA)を含めておき、機関ごとに入力者があらかじめ誤入力をチェックした後に送付するよう指示することにより、無効なデータが入らないようにした。

国立医薬品食品衛生研究所食品部に送付されたデータは再度エラーチェックを行い集計した後、食品部サーバー上に構築したデータベースに追加した。

結果

HCH類の中で摂取量の多い α 及び β -HCH摂取量の平均値は2002から2004年にかけて減少傾向を示したが、2005年には β -HCHが増加し、2006年には α 、 β -HCH共に増加した。2007年には、ND=0として計算した平均値は2005年以前のレベルに戻ったが、ND=1/2LQとして計算した平均値は非常に大きくなった。検出頻度としては、 α -HCHが3機関で、 β -HCHが2機関で検出された。一方、 γ -HCHの摂取量は2004年に高値を示したが、2005から2007年には例年通りの値となった。 δ -HCHを検出した機関はなかった。本年度の調査結果において、総HCH摂取量は2003及び2005年と同程度となった。

2003年から2007年間の総DDT摂取量はほぼ一定であった。異性体中では、p,p'-DDEの摂取量が最も高く、また、最も高い頻度で検出された。(p,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDTはそれぞれ、10機関中7機関、6機関、4機関で検出された。これらに対しp,p'-DDEは10機関中8機関で検出された。)

ディルドリン摂取量は2004から2006年に比べ減少した。ヘプタクロルエポキサイドは2005年及び2006年の摂取量が高い値であったが、本年は例年通りの値となった。HCB摂取量は2004年にはやや高かったが、本年度は5年間で最も低い値であった。PCB摂取量は2005年に1 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ に近い値を示したが、本年度は2006年に続いて例年通りの摂取量となった。

有機リン系農薬のマラチオンとダイアジノンはそれぞれ1機関で検出され、MEPは全ての機関で検出されなかった。例年、有機リン系農薬の検出頻度は低く、摂取量の

中央値は5年間を通じて0 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ である。金属類中、鉛摂取量は過去5年間で最も高い32.0 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ となった。カドミウム摂取量は、2006年までやや減少の傾向がみられたが、本年度についてはこの減少傾向が明らかではない。水銀及びヒ素摂取量も5年間を通して最低の値となった。

有機塩素系農薬、有機リン系農薬は、ほとんどの試料から検出されていない。これらの汚染物質については、ND=0として計算した摂取量の平均値が減少している一方、ND=定量下限(LQ)/2として計算した値は逆に増加した。有機塩素系農薬については、従来、ECD検出器を用いて分析され、そのLQは0.0001 ppmであった。また、FPD検出器で分析されていた有機リン系農薬のLQは0.001 ppm程度であった。しかし、最近GC/MS等に分析法が変更されるのに伴い、有機塩素系農薬では0.001 ppm、有機リン系農薬では一律基準である0.01 ppmをLQとして規定する機関が認められる。

これらの分析法の変更及びLQの上昇に伴い、ND=LQ/2として計算を行った場合には、LQが従来の10倍高い濃度になることに伴い摂取量も10倍高い値として推定され、分析データの平均値もこの影響を受け、2倍程度に増加する。2007年の摂取量推定値が増加した原因は、汚染物質濃度の増加ではなく、LQの上昇が主であると考えられる。

食品が基準に適合しているかの判定では、定量下限は基準値より低ければ良いが、本調査のようなサーベイランスでは、実際に残留する汚染物質の濃度にできるだけ近い定量下限を確保することが分析法の性能要求事項となる。今後、調査結果の信頼性を確保するためには、近年の残留汚染物質の濃度データを参考に、LQの設定をある一定の濃度以下に統

一する必要性があると考えられた。

汚染物モニタリング調査では、524,224件のデータが報告され、これらの追加により、食品部サーバーには累計約400万件以上のデータが保存されることとなる。報告件数は過去4年間で最高となった。

全データ中、何らかの汚染物が検出されたデータは5,291件あった。全検査数に定める汚染物検出データの率(汚染物検出率)は1.0%であり、最近4年間の中で最も低率であった。また、報告されたデータを得るために分析された試料の総数は30,332件であり、このうち何らかの汚染物が検出された試料の数は2,801であった。試料数が2004年を境に半数程度に低下していたが、本年はこれを超える数となった。試料数に基づく検出率(検出試料率)は9.2%であった。

2004年から2007年まで、汚染物検出率は1.6%から1.0%まで低下した。これに対し、検出試料率は2005年及び2006年には増加し20%以上となったが、本年度はこれらに比べて大きく低下した。

残留農薬及び動物用医薬品(農薬等)に限った検査数は516,414件であり、全検査数の99%を占める。今年度は、報告された全検査数が前年に比べ137%増加したが、上記の集計により、その多くが農薬等の検査数の増加によっていることが分かる。また、検査された汚染物は769種類で、昨年より177種増加している。そのうち701種類を農薬等が占め、また、新たに分析項目に加えられた汚染物についてもその多くが農薬等であった。年々、検査対象となる農薬等の種類は増加しているが、これは、ポジティブリスト制度施行及びそれに伴う分析法の普及を反映した結果であると考えられる。

一方、農薬等に限定した検出試料率は5%で、昨年度の16.9%から激減し2004年と同程度の水準となった。

農薬等の検出試料率の高い食品は、しじみ(85.0%)、おうとう(82.8%)、レモン(39.1%)、日本茶葉(39.1%)、パイナップル(38.1%)、りんご(32.6%)、西洋なし(18.8%)、玄米(25.9%)、日本なし(18.8%)、ピーマン(17.5%)で、柑橘類を含め果実が主であった。えだまめで12種類の農薬が検出された試料が1検体認められた他、日本なし、トマト、ピーマン、グレープフルーツで複数の農薬が残留した試料が多く認められた。

オルトフェニルフェノール(OPP)、イマザリルが10%程度の検出率であった。2006年の調査では、カルベンダジムの検出率が20.7%で最も高かったが、本年度の調査では5.3%と低減した。他の検出率の高い農薬は、アセタミプリド、イミダクロプリド、アゾキシストロビン、クレソキシムメチル等で、検査数の多い農薬と必ずしも一致していなかった。

結論

10機関の協力の下に行われた日常食からの汚染物質摂取量調査研究(トータルダイエツトスタディ)の結果、PCB、金属等の摂取量は、概ね例年通りであった。ほとんどの試料で検出されない、有機塩素系農薬、有機リン系農薬では、ND=0として計算した摂取量の平均値が減少している一方、ND=LQ/2として計算した値は逆に増加した。これはLQが高い濃度に設定されていることが原因であり、調査結果の信頼性を確保するためには、LQの設定を実際の汚染状況を勘案してある程度以下に統一する必要があると考えられた。汚染物質モニタリング調査においては48機関からのデータを収集しデータベース化した。農

薬等の意図的汚染物の検出率は、試料数を基準として5.0%であり、2005年及び2006年に比較して低い検出率となった。これは、ポジティブリスト制に伴い公開された一斉試験法が検査に導入されるに伴い、広範囲の農薬等を一斉に検査する方法が一般的になってきたことと、対象作物に残留することが予想される農薬等が必ずしも検査対象とされていないためと考えられる。

硝酸塩の摂取量推定に関する研究

方法

TD 試料調製

国内11カ所(北海道、新潟、千葉、東京、神奈川、愛知、滋賀、大阪、香川、大分、沖縄)において試料を作製した。

硝酸塩分析

各群の試料5gを量り、0.5 mol/L水酸化ナトリウム溶液16 mL、80°Cの水30 mL、酢酸亜鉛溶液(9→100)16 mLを加えて、攪拌しながら80°Cで20分間加温後、室温まで冷却し水を加えて100 mLに定容した。遠心分離した上清を、シリンジフィルターでろ過し、HPLCで分析した。

結果

分析方法の妥当性評価

試料に硝酸塩を添加して分析し、真度(回収率)及び室内精度を確認した。

添加対象として、比較的硝酸塩濃度の低い5群(豆類)と12群(乳類)を選択した。添加濃度は1.25 µg/g、5 µg/gの2レベルとし、1日に蒸留水を用いた操作ブランクを1個、無添加試料をそれぞれ1個、高レベル添加試料2個、低レベル添加試料2個分析し、5日間くり返した。この結果に一元配置分散分析を行い、回収率、併行精

度、室内精度を評価した。両群において、回収率は80%以上、室内精度は5%RSD以下であり、本試験法実施の妥当性が確認された。

硝酸塩濃度及び摂取量

11 カ所の試料から得られた硝酸塩摂取量推定結果を平均すると、有色野菜群（7群）の濃度が約700 µg/gで最も高く、その他の野菜の群（8群）がそれに続き、この2つの食品群中の硝酸塩濃度は他の群の20倍以上であった。雑穀（2群）、菓子（3群）、果実（6群）の群の硝酸塩濃度は平均20 µg/g程度であった。その他の食品群、米（1群）、油脂（4群）、豆類（5群）、魚介（10群）、肉・卵（11群）、乳製品（12群）では硝酸塩濃度は低く、10 µg/gを超える試料は見られなかった。いずれの食品群でも、硝酸塩濃度の変動幅は大きく、特に雑穀の群では2.3~68.9 µg/gの範囲となった。

食品群毎の濃度から予測されるように、野菜の2つの群からの摂取が総摂取量の90%以上を占め、他の食品群からの摂取は全体として僅かであった。硝酸塩の総摂取量は140~250 mg/man/dayの範囲、平均は200 mg/man/dayであり、平成15年の調査結果184~227 mg/man/dayとほぼ同様であった。摂取量平均値200 mg/man/dayを体重当たりとすると、4 mg/kg/dayとなり、JECFAが定めた硝酸塩の一日許容摂取量(ADI) 3.7 mg/kg/dayを8%程度超えている。また、ADIに対応する185 mg/man/dayを超えた試料は8セットであった。

考察

昭和51年~60年に実施された「日本人の食品添加物1日摂取量実態調査研究」では、加工食品由来の硝酸塩摂取量は35.5 mg/man/day (0.71 mg/kg/day)であり、果実・

野菜・海草加工品からの摂取が70%を占めている傾向は今回の調査結果と同じであった。同様に、平成10~11年の調査では190 mg/day (3.8 mg/kg/day)、平成15年のTDS試料3種による調査では184~227 mg/man/dayであった。今回の調査結果の平均である200 mg/man/dayは、平成10~11年及び15年の調査とほぼ同程度である。この結果から、日本人の硝酸塩摂取量は、JECFAの設定したADIをやや超えていることが示された。いずれの摂取量調査においても、硝酸塩は大部分が果実・野菜・海草の群から摂取されていた。

ハウレンソウの一日当たりの摂取量19.8 gとハウレンソウ中の硝酸塩濃度3560 µg/gから摂取量を計算すると1.4 mg/kg/dayとなり、ADIの38%に相当する。同様に白菜及び大根からの摂取量はそれぞれ0.4 mg/kg/day及び0.8 mg/kg/dayであり、これら3種の野菜でADIのほぼ70%を摂取していることになる。この他に、漬物類にも原料である白菜、大根と同程度の硝酸塩が含まれていると考えられる。

結論

11カ所で調製したマーケットバスケット方式によるTD試料を分析し、硝酸塩の摂取量を推定した。推定された摂取量は4.0 mg/kg/dayであり、JECFAの定めたADI 3.7 mg/kg/dayを8%超過していた。硝酸塩の主要な摂取源は、7群（有色野菜）及び8群（その他の野菜、漬物、海草）であり、この2群からの摂取量が総摂取量の90%以上を占めていた。

食品中の放射性核種の摂取量調査・評価研究

方法

試料調製

日本国内から3ブロック(関東I;横浜市, 北陸;新潟市, 四国;高知市)を選択し, 全14群に区分した食品(飲料水を含む)を流通市場でマーケットバスケット方式により購入した(飲料水のみ採水)。

調製試料は凍結乾燥あるいは乾熱乾燥し, γ 線放出核種および ^{90}Sr 用試料は 450°C で約24時間灰化処理した。

①人工ならびに天然の γ 線放出核種(^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{40}K , ウラン系列, トリウム系列)の測定用としては, 各食品群個別にプラスチック製容器(容量100mL)に灰試料を封入し, シリコーンシーラントを充満させて密閉し2週間程度放置した。なお, その物性の上から減容が困難な油脂類(食品群IV)は調製試料の状態でマリネリ容器(容量1L)に封入し測定用試料とした。飲料水は加熱濃縮し, 灰化後に食品試料と同様にプラスチック製容器に充填した。

② ^{90}Sr の分析用試料としては, 飲料水を除く全13食品群を各々調理, 調製した後に摂取量比に準じて混合した。これら混合試料は γ 線放出核種測定用試料と同様な方法で乾燥, 灰化処理して分析用試料とした。

③ ^{210}Po の分析用試料としては, 調理, 調製試料を生のままか, あるいは凍結乾燥品とした。

分析対象核種

対象放射性核種は γ 線放出核種(人工放射性核種の放射性セシウム(Cs)および天然放射性核種の ^{40}K やウラン系列, トリウム系列核種のビスマス(^{214}Bi), 鉛(^{212}Pb)など), β 線放出の人工放射性核種ストロンチウム(^{90}Sr)および天然放射性核種のポロニウム(^{210}Po)とした。

結果と考察

今回の3ブロックにおける結果では, 人工の γ 線放出核種として検出・定量されたのは ^{137}Cs のみである。その放射能濃度は3地域ともに 0.1 Bq/kg 以下であり, 多くの食品群では ^{137}Cs は検出下限値以下であった。食品群別濃度は魚介類が最大値を示した。チェルノブイリ原子力発電所事故(1986年)の後, 厚生労働省が継続実施しているヨーロッパ産輸入食品の放射能検査における放射性Csの暫定限度は 370 Bq/kg (^{137}Cs と ^{134}Cs の合計値)である。本TDSでは, 国内流通食品中の ^{137}Cs 濃度レベルはいずれも低いことが認められた。また, チェルノブイリ原子力発電所事故により放出された人工放射性核種の ^{134}Cs は全食品群で検出されなかった。

天然放射性核種の ^{40}K は食品の必須および多量元素であるKの同位体の一つとして約 0.012% 存在する。従って, 3ブロックにおいて, 一部の油脂類(食品群IV)では検出下限値以下(<0.812) $\sim 0.9\text{ Bq/kg}$ であったが, すべての食品群から ^{40}K が定量された。その濃度は全13食品群では $5.7\sim 136.3\text{ Bq/kg}$ で, 多くが 10 Bq/kg 以上のレベルであった。

天然 γ 線放射性核種の ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl 濃度は3ブロック, 各食品群ともに低濃度あるいは検出下限値以下にあり, 食品中の存在量は小さいことが認められた。

^{90}Sr 濃度は横浜市と新潟市の試料では検出下限値未満, 高知市では 0.03 Bq/kg (調理後重量ベース)であった。

横浜市, 新潟市, 高知市の全14食品群総計の ^{210}Po 放射能濃度は, $2.05, 0.35, 0.92\text{ Bq/kg}$ であった。 ^{210}Po 放射能濃度は各ブ

ックにより大きな差のあることが認められた。 ^{210}Po が定量された食品群は魚介類、乳類、調味料・香辛料類で、それぞれの濃度は1.6, 0.022, 0.20 mBq/kgであり、魚介類の ^{210}Po 濃度が極めて高いことが明らかとなった。これまでも、 ^{210}Po が魚介類で高濃度を示すとの報告はあったが、いずれも食品素材そのものの分析値であった。本TDSは調理後の調製試料を対象としていることからあらたな知見が得られた。

今回、各核種ならびに各食品中の放射能濃度は検出限界値未満あるいは低い定量値であることから、TDSによる1日摂取量の結果は総体的に小さい値であった。 ^{214}Pb は合計値の最小値としては0~45.4 mBq/day、同じく最大値は<77.8~<139.9 mBq/day、同様に ^{214}Bi は最小値0~91.5 mBq/day、最大値<71.0~<163.0 mBq/day、 ^{212}Pb は最小値5.9~9.3 mBq/day、最大値<61.8~<125.5 mBq/dayであった。 ^{208}Tl は3地域において全14食品群からの検出はなく、その1日摂取量は評価に及ばない。

高知市における ^{90}Sr の1日摂取量を評価した。その値は60 mBq/dayであった。 ^{210}Po 1日摂取量の総計は192 (<242)~1841 mBq/dayの範囲であった。ブロックごとには横浜市が192 (<242)、新潟市が694、高知市が1841 mBq/dayであった。 ^{210}Po の1日摂取量評価は本年度から実施を開始したが3地域における値には大きな差があることが分かった。

結論

γ 線放出核種、 ^{90}Sr は前3年度に国内12ブロック（北海道、関東Ⅰ、東海、南九州、東北、関東Ⅰ、近畿Ⅰ、北九州、関東Ⅱ、北陸、近畿Ⅱの各地域）で実施したTDSと同様な傾向が得られ、1日摂取量ならびに成人の暴露量（年実効線量）ともに小さいこ

と、その線量は主に ^{40}K に起因することが評価された。しかしながら、 ^{210}Po に由来する被ばく線量は ^{40}K に相当あるいは大きく、国連科学委員会報告（UNSCEAR 2000）の数値を上回る評価となった。その要因としては、魚介類からの ^{210}Po の線量寄与が大きく日本人固有の食事摂取状況が反映されたと考えられる。

摂取量調査の海外における方法の調査方法

PubMed及びSTNを用いて文献を調査した。

結果と考察

食品汚染化学物質や食品添加物の一日摂取量を推定する方法としては、種々の方法が提案され、実際に用いられている。各方式にそれぞれ長所と短所があり、当然ながら、ある仮定のもとに推定されるため、過少な推定になったり過大な推定になったりする。どの方法を用いるかは、推定する目的と、費やせる費用、労力、時間などによる。以下に、代表的な推定方法について記す。

1. マーケットバスケット方式

厚生労働省が残留農薬やダイオキシン類の摂取量調査に現在採用しており、食品添加物の摂取量調査にも使用される。市販食品を購入し、国民健康・栄養調査による各食品の摂取量に応じて食品群別に混合し、場合によっては簡易調理を施し、食品群別試料中の対象化合物を分析する方法である。

この方法では国民全体としての平均値や特定地域内での平均値が推定される。方法の長所としては、実際の試料について分析を行うため、数値の信頼性が高い事があげ

られる。短所としては、費用と労力がかかることである。さらに、群内で多くの食品を混合するため、分析値がNDとなりやすい傾向がある。

2. モンテカルロ法による方法

上記のマーケットバスケット方式による摂取量調査では、平均値が推定される。しかし、最近のリスク管理においては、高暴露群の摂取量が必要となる場合が多い。その際によく用いられるのが、確率論的手法であるモンテカルロ法である。

この方法を採用するためには、食品中の対象化合物の含有量分布と、その食品の摂取量の分布が必要であり、それぞれを確率論的に多数回掛け合わせるにより、その食品からの対象化合物の摂取量分布を得ることができる。当然、両方のデータが充実しているほど、信頼性の高い値が得られる。最近では、わが国における米中カドミウムの実質的規制値 0.4ppm の正当性を Codex に示すために、この方法が用いられた。

3. 陰膳方式

協力者に依頼して、1日に摂取したすべての飲食物について、同じ種類の同じ量の食品を集めて提供してもらい、それを分析する方法と、1週間程度のモデル献立表を作り、その内容で調理したものを分析する方法がある。これらの方法も、実際に食する食品を分析するため、正確な値が得られ、特定対象者群の調査に適している方法である。得られる数値は対象化合物によって大きな幅を示すことが、この方法の長所でもあり短所でもある。どの食品(群)の寄与が大きいかの情報は得られない。また以前には、協力者が普段よりも良い食事をする傾向があるとの指摘がなされたこともある。

4. 生産流通量から推定する方法

この方法は、食品添加物の摂取量推定のために用いられる方法の1つである。アンケートにより生産量や輸入量、食品への使用量を調査し、人口と日数で割り算して一日摂取量を推定する方法である。アンケート調査結果の信頼性が、推定の正しさを直接的に左右する。この方法の特徴は、他の方法では得られない個々の食品添加物としての値が得られることである。また、実験的な分析を伴わないため、費用は少なくすむ。短所としては、業者が提出してきた量のすべてが食品添加物として食品に使用されたかが確認できない点である。たとえ食品に使用されたとしても、最終的にその全部を摂取するわけではない。さらには、輸入食品中に使用されている量を直接的には把握できないため、適切に見積もる必要がある。そのため、過剰見積りの傾向になることはいなめない。

5. 行政検査結果を用いる方法

この方法も食品添加物の摂取量調査に用いられている。膨大な数の行政検査結果のデータを有効に利用して摂取量を求める。食品中の含有量には行政検査結果の平均値を用い、食品の摂取量としては国民健康・栄養調査結果を使用し、両者を乗じて摂取量を推定する。この方法の長所は、既存データを有効利用するため費用が安く、人員が少なくすむことである。短所として、行政検査が実施される食品と食品添加物の組み合わせが偏っていることがあげられる。

6. バジェット方式ほか

バジェット方式は食品添加物の使用基準の妥当性を確認するための方法であり、摂取量を推定する方法ではない。農業におけ

る TMDI 試算に相当し、使用基準ぎりぎりまで使用されていると仮定して、その総和を ADI と比較するものである。JECFA では摂取量調査を行う必要性を判断するためのスクリーニング法としてバジェット方式を位置づけている。

この他にも、国民栄養調査成績に基づく方法が過去に用いられたこともある。尿中排泄量から推定する方法は、体内で代謝されず、蓄積もせず、尿中に排泄される化合物に対しては有効な方法であるが、分析試料の入手を慎重に行う必要があり、結果は協力者の食事内容に大きく依存している。

7. 食品香料化合物の摂取量を推定するための方法

わが国で使用されている食品香料化合物の数は、平成 12 年度の厚生科学研究の報告では 2,577 品目に達している。このように数が膨大であるのに加えて、食品中の香料化合物の残存量が少ないために、マーケットバスケット方式などの方法を用いた分析は不可能であると共に、揮発性が高いという問題もある。そこで、多くの香料化合物の摂取量推定法が考案されている。方法は大きく分けて、2 つに分類される。1 つは、食品の摂食量と、その食品への香料化合物の添加量を乗じて、それらの総和を求めるものである。もう一方は、香料化合物の総生産量から推定する方法である。香料化合物に限った方法ではないが、この分類に属する PCTT(Per Capita X 10)法は JECFA やわが国で香料化合物の安全性評価の際に用いられている。この方法は迅速簡便であり、他の方法に比べて過小評価になることはないので、安全性評価には適した方法である。ただし、報告されてきたデータをどう検証するかが問題となる。

結論

食品汚染化学物質や食品添加物の摂取量調査には多くの方法が使用されているが、どの方法においても長所と短所があるため、いくつかの方法を併用して相互に比較し、また、調査を繰り返して実施することが必要と考えられる。

メチル水銀分析法の共同試験による評価

方法

市販のキンメダイ可食部(筋肉)約 3 kg を細切し、凍結乾燥器により凍結乾燥した。フードミルを用いて試料を粉碎均一化した後、密閉容器 50 個にそれぞれ約 5 g 入れ、分析用模擬試料を作製した。模擬試料から、ランダムに選択した 10 個を均質性試験に、別途選択した 5 個を安定性試験に供し、残りを模擬試料 1 とした。

模擬試料 2 は標準試料(ツナ, CRM 463, BCR, メチル水銀の認証値: 3.04 ± 0.16 mg/kg 乾重量, 総水銀の認証値: 2.85 ± 0.15 mg/kg), 模擬試料 3 は標準試料(ツノザメ, DORM-2, NRC, メチル水銀の認証値: 4.47 ± 0.32 mg/kg 乾重量, 総水銀の認証値: 4.64 ± 0.26 mg/kg) を購入して用いた。

10 機関に模擬試料 1, 模擬試料 2 および模擬試料 3 を送付し、メチル水銀分析法の共同試験を行った。メチル水銀分析は、送付した「メチル水銀の定量法」従って実施したが、カラムの温度条件やガス流量については各機関にて最適条件になるよう調整した。総水銀は、各機関で通常行っている方法で測定した。

模擬試料 1 はメチル水銀および総水銀をそれぞれ 2 回分析した。模擬試料 2 と模擬

試料3についてはそれぞれ5回分析した。模擬試料2および模擬試料3の報告値を分散分析(JIS Z 8402 -2 参照)し、真度、併行精度と室間精度を求めた。

結果と考察

模擬試料2の共同試験の結果、メチル水銀分析の併行精度は7.3%と良好であった。室間再現精度は22.7%で、Horwitzの式から予想される室間再現精度13.7%、HORRAT値は2以下であった。一方、バイアスは-25.3%と大きい値であり、真度は良好ではなかった。模擬試料3の共同試験の結果、メチル水銀の併行精度は4.9%と良好であった。室間再現精度は23.4%で、HORRAT値は2以下であった。一方、バイアスは-23.9%と大きい値であり、真度は良好ではなかった。

結論

作成した模擬試料、および認証標準品を模擬試料として用い、メチル水銀分析の改良法により8機関での共同試験を行い、分析法の性能を評価した結果、HORRAT値は2以下であったが、バイアスは大きく、真度は良好とはいえない結果であった。

研究発表

1. 論文発表

- Sugiyama H. Takahashi M.N., Terada H., Kuwahara C. Maeda C., Kato F. Accumulation and localization of cesium in edible mushroom (*Pleurotus ostreatus*) mycelia; Environ. Microbiol. (submitted)

2. 学会発表

- Tamio Maitani, Megumi Hamano Nagaoka and Kazuomi Itano: Improvement of the analytical

method for methylmercury in fish and shellfish and a collaborative study. Tenth International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers (HTC-10)& Tenth International Symposium on Advances in Extraction Techniques (ExTech (R) 2008)) (Bruges, Belgium)

- 杉山英男, 寺田宙, 高橋光子, 飯島育代, 磯村公郎. トータルダイエツトスタディによる放射性. 第44回アイソトープ・放射線研究発表会; 2007; 東京.
- Sugiyama H., Terada H., Takahashi M.N., Iijima I., Isomura K., Hirata A., Sakurai K., Miyata M., Goto S.. Concentrations of Cs-137 in Imported Foodstuffs and Daily Intakes of Radionuclides for People, in Japan. 52nd Annual Meeting of the Health Physics Society; 2007
- Sugiyama H. Takahashi M.N., Terada H., Maeda C., Kato F.. Substrate-to-mushroom transfer of ¹³⁷Cs and K in some forests in Japan and accumulation of Cs in mycelia of an edible mushroom. International Symposium on Metallomics 2007;

分 担 研 究 報 告

硝酸塩の摂取量推定に関する研究

松田りえ子

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業） 分担研究報告書

硝酸塩の摂取量推定に関する研究

分担研究者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部室長

研究要旨

JECFA は硝酸塩の一日許容摂取量(ADI)として 3.7mg/kg/day を定めている。本研究では、11 カ所で調製したマーケットバスケット方式によるトータルダイエツト試料を分析し、硝酸塩の摂取量を推定し、ADI と比較した。推定された摂取量は 4.0 mg/kg/day であり、JECFA の定めた ADI を 8 %超過していた。硝酸塩の主要な摂取源は、7 群（有色野菜）及び 8 群（その他の野菜、漬物、海藻）であり、この 2 群からの摂取量が総摂取量の 90 %以上を占めていた。個別食品について報告された硝酸塩濃度と、食品の一日摂取量を勘案すると、ハウレンソウから ADI の 38%、白菜から 10%、大根から 20%を摂取していると推定された。

研究協力者 渡邊敬浩、白政優子、五十嵐敦子 国立医薬品食品衛生研究所食品部
TDS 試料調製協力機関 北海道衛生研究所、新潟県保健環境科学研究所、千葉県衛生研究所、横浜市衛生研究所、名古屋市衛生研究所、大阪府立公衆衛生研究所、滋賀県立衛生科学センター、香川県環境保健研究センター、沖縄県衛生環境研究所、別府大学

A. 研究目的

硝酸塩は植物中に含まれる成分であり、さらに発酵調整・発色の目的で食品添加物としても使用されている。硝酸塩自体の毒性は特に高いわけではないが、体内で代謝され亜硝酸塩に変化すると、メトヘモグロビン血症を引き起こす。また、亜硝酸塩がアミンと反応するとニトロソアミンが生成する。ニトロソアミンには強い発ガン性があることが知られている。このことから、EU はレタスとハウレンソウについて、硝酸塩の最大基準値を定めている。また、JECFA は硝酸塩の一日許容摂取量(ADI)として 3.7mg/kg/day を定めている。

我が国における食品中の硝酸塩に関する調査としては、辻ら¹⁾による 199 種類の生鮮食品及び加工食品の実態調査がある。また、昭和 51~60 年にわたって実施された、「日本人の食品添加物 1 日摂取

量実態調査研究」²⁾の一環として、硝酸塩の摂取量が調査されており、さらに平成 11 年には「食品添加物一日摂取量総点検調査」³⁾において硝酸塩摂取量が評価されている。しかしながら、これらの調査の目的は添加物の摂取量推定であり、加工食品を主としており、生鮮食品の種類はあまり多く含まれていない。

平成 15 年には、国内 3 カ所で作製したトータルダイエツト試料(TDS 試料)を用いて、硝酸塩の摂取量調査が行われた⁴⁾。この結果から得られた硝酸塩総摂取量は 184~227 mg/man/day であり、体重当たりでは 3.7~4.5 mg/kg/day であった。この結果は、JECFA の定めた ADI を超えていた。

上記の結果は試料数が少ないこと、さらに国民健康栄養調査の方式が変更され、対象となる食品等が増加したことから、本研究では国立衛研、全国 9 カ所の衛生

研究所及び大学で調製した TDS 試料中の硝酸塩濃度を測定し、現時点での硝酸塩摂取量実態調査を試みた。

B. 実験

TDS 試料調製

国内 11 カ所（北海道，新潟，千葉，東京，神奈川，愛知，滋賀，大阪，香川，大分，沖縄）において試料を作製した。TDS 試料調製に含める食品及びその量は、国民健康・栄養調査の結果に従って決定した。全ての食品を 14 の群に分類し、各食品群に含まれる食品を小売店等で購入し、一般的に生食されるものはそのまま、調理後喫食される食品は簡単な調理を行った後、決定した重量に従って混合し、必要であれば加水して十分に混合し試料とした。

硝酸塩分析

各群の試料 5 g を量り、0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 16 mL，80°C の水 30 mL，酢酸亜鉛溶液(9→100)16 mL を加えて、攪拌しながら 80°C で 20 分間加温後、室温まで冷却し水を加えて 100 mL に定容した。遠心分離した上清を、シリンジフィルターでろ過し、HPLC で分析した。1 群試料は遠心分離により澄明な上清が得られなかったため、エタノールで 2 倍に希釈し沈殿を凝集させた後に遠心分離した。HPLC 条件を以下に示す。

HPLC 条件

カラム：Shodex Asahipak NH2P-50 4E，
4.6 mm×25 cm + 4.6 mm×1 cm

カラム温度：50°C

移動相：0.1 mol/L 過塩素酸ナトリウムを含む 10 mmol/L リン酸塩緩衝液

流量：1.0 mL/min

測定波長：210 nm

C. 結果

分析方法の妥当性評価

試料に硝酸塩を添加して分析し、真度

（回収率）及び室内精度を確認した。

添加対象として、比較的硝酸塩濃度の低い 5 群（豆類）と 12 群（乳類）を選択した。添加濃度は 1.25 µg/g，5 µg/g の 2 レベルとし、1 日に蒸留水を用いた操作ブランクを 1 個，無添加試料をそれぞれ 1 個，高レベル添加試料 2 個，低レベル添加試料 2 個分析し、5 日間くり返した。結果を Table 1 に示す。この結果に一元配置分散分析を行い、回収率，併行精度，室内精度を評価した結果を Table 2 に示す。両群において，回収率は 80%以上，室内精度は 5%RSD 以下であり，本試験法実施の妥当性が確認された。

硝酸塩濃度及び摂取量

Table 3 に 11 カ所 13 食品群試料中の硝酸塩濃度を示す。11 カ所の結果を平均すると，有色野菜群（7 群）の濃度が約 700 µg/g で最も高く，その他の野菜の群（8 群）がそれに続き，この 2 つの食品群中の硝酸塩濃度は他の群の 20 倍以上であった。7 群と 8 群の濃度の大小関係は試料作成機関により異なり，4 機関では 8 群の濃度の方が高い結果となった。

雑穀（2 群），菓子（3 群），果実（6 群）の群の硝酸塩濃度は平均 20 µg/g 程度であった。その他の食品群，米（1 群），油脂（4 群），豆類（5 群），魚介（10 群），肉・卵（11 群），乳製品（12 群）では硝酸塩濃度は低く，10 µg/g を超える試料は見られなかった。いずれの食品群でも，硝酸塩濃度の変動幅は大きく，特に雑穀の群では 2.3～68.9 µg/g の範囲となった。

Table 4 には硝酸塩濃度と各試料の重量から計算した，一日当たりの硝酸塩摂取量を示す。また，Fig.1 には食品群毎の寄与を示す。食品群毎の濃度から予測されるように，野菜の 2 つの群からの摂取が 90%以上であり，他の食品群からの摂取は全体として僅かであった。硝酸塩濃度の平均値は有色野菜群（7 群）の方が高かったが，摂取量はその他の野菜の群

(8群)の方が高く、この順序が逆転しているのは1機関のみであった。

総摂取量は140~250 mg/man/dayの範囲、平均は200 mg/man/dayであり、平成15年の調査結果184~227 mg/man/dayとほぼ同様であった。摂取量平均値200 mg/man/dayを体重当たりとすると、4 mg/kg/dayとなり、JECFAが定めた硝酸塩の一日許容摂取量(ADI) 3.7 mg/kg/dayを8%程度超えている。また、ADIに対応する185 mg/man/dayを超えた試料は8セットであった。

D. 考察

昭和51年~60年に実施された「日本人の食品添加物1日摂取量実態調査研究」²⁾では、加工食品由来の硝酸塩摂取量は35.5 mg/man/day (0.71 mg/kg/day)であり、果実・野菜・海草加工品からの摂取が70%を占めている傾向は今回の調査結果と同じであった。生鮮食品からの摂取量は224.1 mg/day (4.5 mg/kg/day)で、加工食品由来の6倍であり、両者を併せた摂取量は260 mg/day (5.2 mg/kg/day)で、今回の調査よりも高い結果であった。同様に、平成10~11年の調査では190 mg/day (3.8 mg/kg/day)、平成15年のTDS試料3種による調査では184~227 mg/man/dayであった。今回の調査結果の平均である200 mg/man/dayは、平成10~11年及び15年の調査とほぼ同程度である。この結果から、日本人の硝酸塩摂取量は、JECFAの設定したADIをやや超えていることが示された。いずれの摂取量調査においても、硝酸塩は大部分が果実・野菜・海草の群から摂取されていた。

Table 5には、辻らの報告¹⁾中の野菜のデータとChung⁵⁾らによる韓国の野菜についての硝酸塩濃度の報告値を示した。日本のデータでは、ホウレンソウ(3560 µg/g)、ターサイ(5670 µg/g)、チンゲンサイ(3150 µg/g)、しゅんぎく(4410 µg/g)、

サラダ菜(5360 µg/g)、サニーレタス(1230 µg/g)、白菜(1040 µg/g)、大根(1060 µg/g)に多く硝酸塩が含まれている。前の4種類は7群に、残りは8群に含まれる。トマトの様な実物野菜、ネギ等の硝酸塩濃度は200 µg/g以下であった。今回の7群の濃度はおよそ700 µg/g、8群は600 µg/gであったが、機関間で差があり、試料に含めた野菜により変動すると考えられる。

ホウレンソウの一日当たりの摂取量は19.8 gである。Table 5中のホウレンソウ中の硝酸塩濃度3560 µg/gから摂取量を計算すると1.4 mg/kg/dayとなり、ADIの38%に相当する。同様に白菜及び大根からの摂取量はそれぞれ0.4 mg/kg/day及び0.8 mg/kg/dayであり、これら3種の野菜でADIのほぼ70%を摂取していることになる。この他に、葉菜漬物、沢庵も18 g程度摂食されている。Table 5に示すように、漬物類にも原料である白菜、大根と同程度の硝酸塩が含まれているため、これらを含めた8群からの摂取が多くなったと考えられる。

E. 結論

11カ所で調製したマーケットバスケット方式によるトータルダイエツト試料を分析し、硝酸塩の摂取量を推定した。推定された摂取量は4.0 mg/kg/dayであり、JECFAの定めたADI 3.7 mg/kg/dayを8%超過していた。硝酸塩の主要な摂取源は、7群(有色野菜)及び8群(その他の野菜、漬物、海草)であり、この2群からの摂取量が総摂取量の90%以上を占めていた。

引用文献

- 1) 辻澄子他, 食衛誌, 34, 294-302(1993)
- 2) 伊藤誉志男編, 「日本人の食品添加物1日摂取量実態調査研究 - 食品中の食品添加物残存量測定による調査研究のまとめ -」, 厚生省生活衛生局食品化学課(1987)

- 3) 食品添加物研究会編, 「あなたが食べている食品添加物, 食品添加物一日摂取量の実態と傾向 総合版」 (2001)
- 4) 平成 15 年度食品等試験検査費報告書「食品中の汚染物質等の一日摂取量調査の実施」
- 5) S. Y. Chung, et al., Food Add. Contam., 20, 621-628 (2003)

F. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし.

G. 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.

Table 1 硝酸塩分析法妥当性評価結果

5 群結果

ブランク測定値($\mu\text{g/g}$)	1	2	3	4	5	平均
	0.044	0.106	0.061	0.053	0.051	0.063
ブランク補正測定値($\mu\text{g/g}$)						
添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)						
0	0.322	0.370	0.332	0.367	0.350	0.348
1.25	1.538	1.554	1.540	1.578	1.605	
	1.524	1.549	1.529	1.623	1.553	
5	2.499	2.496	2.473	2.565	2.556	
	2.506	2.490	2.459	2.518	2.546	
回収量($\mu\text{g/g}$) =測定値-無添加試料平均						
1.25	1.190	1.206	1.192	1.230	1.257	
	1.176	1.201	1.181	1.275	1.205	
5	4.302	4.296	4.249	4.433	4.416	
	4.316	4.283	4.223	4.340	4.397	

12 群結果

ブランク測定値($\mu\text{g/g}$)	1	2	3	4	5	平均
	0.054	0.049	0.043	0.055	0.043	0.049
ブランク補正測定値($\mu\text{g/g}$)						
添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)						
0	0.196	0.181	0.205	0.237	0.203	0.204
1.25	1.471	1.416	1.456	1.520	1.485	
	1.492	1.406	1.453	1.493	1.456	
5	2.531	2.433	2.470	2.480	2.474	
	2.469	2.406	2.490	2.526	2.526	
回収量($\mu\text{g/g}$) =測定値-無添加試料平均						
1.25	1.123	1.068	1.108	1.172	1.137	
	1.144	1.058	1.105	1.145	1.108	
5	4.366	4.170	4.244	4.264	4.252	
	4.242	4.116	4.283	4.356	4.356	