

200909002A

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

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握
に関する研究

平成 21 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者

国立医薬品食品衛生研究所 食品部 堤 智昭

研究分担者

国立医薬品食品衛生研究所 食品部 松田 りえ子

国立医薬品食品衛生研究所 食品部 堤 智昭

福岡県保健環境研究所 保健科学部 芦塚 由紀

研究報告書目次

I. 総括研究報告書

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究 …………… 1

堤 智昭

II. 分担研究報告書

1. 食品からの塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の摂取量調査

松田 りえ子

1-1. 塩素化ダイオキシン類のトータルダイエツト調査 …………… 9

1-2. 塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の個別食品汚染調査 …………… 21

2. 食品中のダイオキシン類等の有害化学物質に対する迅速測定法の開発

堤 智昭

2-1. ダイオキシン類に対する高感度レポータージーンアッセイの開発 …………… 35

2-2. 食品試料の芳香族炭化水素レセプター結合活性の調査 …………… 43

2-3. 食品中ダイオキシン類および PCBs の迅速一斉分析法の検討 …………… 53

2-4. 食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発 …………… 65

3. 食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の汚染調査 …………… 83

芦塚 由紀

III. 研究成果の刊行に関する一覧表 …………… 115

I. 総括研究報告書

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究

研究代表者 堤 智昭

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究

研究代表者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官

研究要旨

本研究では、ダイオキシン類を中心に難分解性・蓄積性の高い有害化学物質について、食品汚染実態の把握及び分析の迅速化を目的として、研究を実施した。

(1-1)マーケットバスケット方式による塩素化ダイオキシン類の摂取量調査では、全国9機関で調製したトータルダイエット試料を分析した。その結果、食事経由ダイオキシン類一日摂取量の全国平均は0.84 pg TEQ/kg bw/dayと推定され、耐容一日摂取量の約1/5であった。

(1-2)個別食品の汚染実態調査では、魚介類、食肉、乳製品、油脂、及び健康食品の計43試料について、塩素化ダイオキシン類を分析し汚染実態を明らかにした。また、魚介類、ファーストフード、及びポップコーンの計46試料について、有機フッ素化合物濃度(PFOA及びPFOS)を調査した。今回調査した食品は、いずれも健康被害が懸念されるレベルではなかった。さらに、蓄積してきた個別食品汚染データを用いて、魚介類を多食していると考えられる集団、ならびにハイリスク集団と考えられる小児における塩素化ダイオキシン類摂取量をモンテカルロ・シミュレーションにより推定した。それらの平均値及び97.5%タイル値は耐容一日摂取量を下回っていた。

(2-1)ダイオキシン類分析法である芳香族炭化水素レセプター(AhR)レポーター遺伝子アッセイの高感度化を検討した。pGL7.3細胞株を使用したルシフェラーゼレポーター遺伝子アッセイの2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxinに対する定量下限は0.49 pg/mlであり、従来の細胞株を使用したアッセイと比較し、2倍以上、高感度であった。また、毒性の強いダイオキシン異性体に選択的に応答し、前処理した魚試料に対する添加回収率も良好であった。

(2-2)ダイオキシン類の迅速測定法(バイオアッセイ)の信頼性確保に関する基礎的検討を目的に、食品試料のAhR結合活性(ダイオキシン様活性)について実態調査を行った。本年度は19~20年度の調査で明らかとなった天然物濃縮加工食品(大豆、ゴマ、プロポリス抽出物を含有する8試料)のAhR活性分画物中の含有成分の解析を実施した。

(2-3)食品試料中ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル(PCBs)の一斉迅速分析法の開発を行った。魚の均一試料を調製し、迅速一斉分析法(開発法)とアルカリ分解・溶媒抽出法(従来法)で各々の分析操作を3回繰り返し、得られた定量値を比較した。その結果、両試験法から得られたPCBs異性体(32種類)の定量値はよく一致した。また、開発法の実用性を例証するために、魚試料を用いてダイオキシン類・PCBsの計226化合物を同定し、ダイオキシン類及び総PCBs濃度等を算出した。

(2-4)ベンゾトリアゾール類による魚介類の汚染実態を把握するために、高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析装置による迅速測定方法を開発した。加熱流下抽出の条件とアルカリ分解後の抽出条件を決定し、4種のベンゾトリアゾール類について一連の測定方法の回収率が良好であることを確認した(90%以上)。また、市販魚試料(5試料)についてベンゾトリアゾール類含有量の測定を行い、魚試料に適用できることを確認した。

(3)臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の食品における汚染調査を目的とし、臭素系ダイオキシン類、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、臭素化ビフェニル(PBBs)及びコプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)の高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計における測定条件の検討、魚介類試料における汚染調査及びマーケットバスケット方式による九州地区の摂取量調査(トータルダイエツト調査)を行った。また関連化合物のヘキサブロモシクロデカン(HBCDs)及びテトラブロモビスフェノール A(TBBPA)についても同様に摂取量調査を行った。測定条件検討の結果、臭素系ダイオキシン類を含む臭素系化合物計 66 化合物を 1 種類の分析カラムで効率的に測定することが可能となった。魚介類試料の調査では臭素化ダイオキシン類は 4 検体中 1 検体から微量に検出され、PBDEs はすべての魚から検出された。PBBs では 4 検体中 3 検体の魚から 4-6 臭素化体の異性体が検出され、Co-PXBs はいずれの検体からも検出されなかった。九州地区の摂取量調査では、1 日摂取量は ND=0 とした場合、臭素系ダイオキシン類が 0.00384 pgTEQ/kg bw/day、PBDEs が 3.14 ng/kg bw/day、PBBs が 0.00648 ng/kg bw/day であった。Co-PXBs は検出されなかった。HBCDs の 1 日摂取量は 3.1 ng/kg bw/day、TBBPA は 0.2 ng/kg bw/day であった。

研究分担者

松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所
食品部長
堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所
食品部主任研究官
芦塚由紀 福岡県保健環境研究所
保健科学部 生活化学課

A. 研究目的

ダイオキシン類に代表される難分解性かつ高蓄積性の有害化学物質は、一旦、環境中に排出されると長期間にわたり残留する。また、高蓄積性であるため食物連鎖を経て食品中に濃縮された結果、食品中に高濃度に残留し、人の健康に影響を及ぼす危険性がある。そこで、これら有害化学物質の人体への影響を評価するためには、食品汚染状況の把握が重要である。さらに、汚染調査を効率的に行うために、食品中の有害化学物質を迅速に測定できる分析法の開発が必要とされる。

本研究の目的は、ダイオキシン類(塩素化、臭素化、塩素・臭素化混合物)を中心に、臭素化難燃剤及び有機フッ素化合物について、トータルダイエツト調査及び個別食品の汚染調査を行い食品からの摂取量を推定する。また、食品中のダ

イオキシン類、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)、及びベンゾトリアゾール類を対象に、バイオアッセイや機器分析による迅速測定法を開発する。これらの目的のために、次の研究を実施した。

(1)食品からの塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の摂取量調査

(1-1)塩素化ダイオキシン類のトータルダイエツト調査

(1-2)塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の個別食品汚染調査

(2)食品中のダイオキシン類等の有害化学物質に対する迅速測定法の開発

(2-1)ダイオキシン類に対する高感度レポータージーンアッセイの開発

(2-2)食品試料の芳香族炭化水素レセプター結合活性の調査

(2-3)食品中ダイオキシン類およびPCBsの迅速一斉分析法の検討

(2-4)食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発

(3)食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の汚染調査

B. 研究方法

(1-1)塩素化ダイオキシン類のトータルダイエツト

調査

トータルダイエット試料は、全国 7 地区の 9 機関で調製した。厚生労働省の平成 14 年度国民栄養調査並びに平成 15、16 年度国民健康・栄養調査の各地区における食品別摂取量表に基づいて、それぞれ食品を購入し、それらの食品を計量し、そのまま、または調理した後、13 群に大別して、混合均一化したものを試料とした。さらに第 14 群として飲料水を試料とした。第 10 群(魚介)、11 群(肉・卵)及び12群(乳・乳製品)は、各機関で魚種、産地、メーカー等が異なる食品で構成された各 3 セットの試料を調製した。これらについて、「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」に従ってダイオキシン類を分析し、一日摂取量を算出した。なお、第 10、11 及び 12 群を除く食品群試料は 9 機関で調製した試料を各群毎に 5 ブロックに分け、複数機関の試料を混合して分析を行った。

(1-2) 塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の個別食品汚染調査

魚介類(12 試料)、食肉(9 試料)、乳製品(3 試料)、油脂(9 試料)、アザラシ・魚油及び卵黄を使用した健康食品(10 製品)について、「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」に従って塩素化ダイオキシン類を分析した。また、魚介類(30 試料)、ファーストフード(13 試料)、及びポップコーン(3 試料)中の有機フッ素化合物濃度(PFOA 及び PFOS)を調査した。PFOA 及び PFOS の分析には高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析装置(LC/MS/MS)を使用し、安定同位体による内標準法により定量した。

魚介類多食者と考えられる漁協関係者(女性)、及びハイリスク集団と考えられる小児における塩素化ダイオキシン類の摂取量をモンテカルロ・シミュレーションにより推定した。食品の摂取量は、自記式食事歴法質問票を用いて集計した結果を用いた。塩素化ダイオキシン類濃度データは、平成 10~19 年度に行われた魚介類の個別食品汚染調査結果中の魚介類データを用いた。

(2-1) ダイオキシン類に対する高感度レポータージーンアッセイの開発

pGL7.3 細胞株を使用したルシフェラーゼレポータージーンアッセイの性能を評価した。定量範囲を設定するために 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD) 標準溶液を繰返し測定し、測定精度及び正確度を検討した。種々のダイオキシン異性体に対する応答性についても検討した。また、前処理した魚試験液中でダイオキシン類が検出可能か検討するため、マグロ及びブリを前処理し得られた PCDD/Fs 分画、及び Co-PCBs 分画に対し添加回収試験を実施した。PCDD/Fs 分画には PCDD/Fs 混合品、Co-PCBs 分画には #126 を添加し、回収率を算出した。

(2-2) 食品試料の芳香族炭化水素レセプター(AhR)結合活性の調査

19~20 年度の調査で明らかとなった AhR 活性分画物として、大豆およびゴマ抽出物含有試料の酢酸エチル分画物とプロポリス抽出物含有試料のヘキサン分画物について、各種カラムクロマトを適用して含有成分の分離精製を実施した。単離した化合物については、MS、NMR などの各種機器分析データに基づき構造解析を行った。また同定した化合物の AhR 活性をレポータージーンアッセイ(ダイオキシン類と AhR との結合をルシフェラーゼ活性により検出するバイオアッセイ)により評価した。

(2-3) 食品中ダイオキシン類および PCBs の迅速一斉分析法の検討

食品試料中ダイオキシン類及び PCBs の一斉迅速分析法の開発を行った。本研究課題で検討した分析法は主に 4 つの工程、高速溶媒抽出法(ASE)による自動迅速抽出、多層シリカゲルカラム及び活性炭シリカゲルカラムによる試料精製、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による試料の迅速精製、高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計(HRGC/HRMS)によるダイオキシン類・PCBs の異性体分離分析、から構成される。分析法開発の最終段階として、分析法の妥当性評価試験を行った。共通のサケ試料を従来法(アルカリ分解溶媒抽出法)と開発した迅速一斉分

析法で分析し、各々から得られる定量値が一致するか比較した。また各々の方法で分析を繰り返した際の定量値の再現性(ばらつき)を比較した。迅速一斉分析法の実用性を例証するために、カンパチ試料を用いて全試験操作を試行した。ダイオキシン類・PCBs の計 226 化合物を同定し、ダイオキシン類、及び総 PCBs 濃度等を算出した。

(2-4) 食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発

効率的に加熱流下式高速抽出を行うため、魚介類試料と脱水用無水硫酸ナトリウムの混合比、抽出カラムサイズ、充填溶媒、抽出溶媒、抽出温度等を検討し、最適条件を決定した。また、アルカリ分解・ヘキサソ抽出液の精製に用いる NH₂ カートリッジの劣化影響の検討と、他のカートリッジとの性能比較を行い、20 年度までの成果と合わせて最適な迅速測定方法を確立した。その上で、脂肪含有率が大きく異なる 5 種類の市販魚について測定を行い、LC/MS/MS による迅速測定方法の適用性を確認するとともに、汚染実態を把握した。

(3) 食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の汚染調査

臭素化ダイオキシン類及び関連化合物の HRGC/HRMS における測定条件検討では、各化合物の標準溶液を市販の 8 種類のカラムで測定し、各化合物の分離及び感度を比較検討した。また、これらの臭素系化合物について魚介類試料(4 検体)の分析を行った。マーケットバスケット方式による摂取量調査では、19 年度に九州地区(福岡県)で調製したマーケットバスケット試料の第 1 群から 13 群(第 10 群から 12 群については n=2)の食品群別試料を分析した。臭素系ダイオキシン類、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、臭素化ビフェニル(PBBs)及びコプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs)は、試料を凍結乾燥後に高速溶媒抽出(ASE)を行い、硫酸処理、シリカゲルカラムで精製した。フロリジルカラムで分画(第 1 及び第 2 画分)後、第 1 画分(PBDEs、PBBs 及び Co-PXBs)は DMSO 分配で精製を行い、第 2 画分(臭素系ダ

イオキシン類)は活性炭カラムで精製した。ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)はメタノール等で抽出し、ジクロロメタンで再抽出した後、GPC 及び硫酸シリカゲルカラムで精製し、LC/MS/MS で測定した。テトラプロモビスフェノール A (TBBPA)はメタノールで抽出した後、ジクロロメタンで再抽出を行い、誘導体化(エチル化)後、フロリジルカラム等で精製して HRGC/HRMS で測定した。

C. 結果及び考察

(1-1) 塩素化ダイオキシン類のトータルダイエット調査

ダイオキシン類の国民平均一日摂取量は 0.84 pg TEQ/kg bw/day (範囲 0.28 ~ 1.49 pg TEQ/kg bw/day)と推定された。平均摂取量は日本の耐容一日摂取量(TDI)である 4 pg TEQ/kg bw/day の約 1/5 であった。また、本年度の平均摂取量は、平成 10 年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群 93.0%、11 群 4.7%、12 群 1.6%であり、これら 3 群で全体の 99.4%を占めた。なお、同一機関で調製した試料であってもダイオキシン類摂取量には 3 倍程度の差が認められた。

(1-2) 塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の個別食品汚染調査

魚介類中のダイオキシン濃度は 0.031~1.6 pg TEQ/g の範囲にあり、肉類は 0~0.90 pg TEQ/g、乳製品は 0.000060~0.00023 pg TEQ/g、油脂は 0~0.071 pg TEQ/g であり、いずれも健康危害が懸念されるレベルではなかった。魚油およびアザラシ油を使用した健康食品では、0.0011~0.11 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出された。卵黄を原材料とする健康食品には、0.0028~0.37 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出された。

有機フッ素化合物濃度を調査した結果、魚介類 30 試料中 7 試料から 0.3~2.1 ng/g の PFOS が検出された。PFOA が検出された試料は無かった。ファーストフードおよびポップコーンからは PFOS、PFOA 共に検出されなかった。

現在までに蓄積されている個別食品の塩素化ダイオキシン類汚染データ(平成 10~19 年度)を基に、魚介類多食者と考えられる漁協関係者(女性)、及びハイリスク集団と考えられる小児における塩素化ダイオキシン類の摂取量をモンテカルロ・シミュレーションにより推定した。その結果、漁協関係者におけるダイオキシン類摂取量の平均値は 1.14 pg TEQ/kg bw/day、小児も同様に 1.14 pg TEQ/kg bw/day と推計された。ただし、漁協関係者の 97.5 パーセンタイル値は 3.39 pg TEQ/kg bw/day であるのに対し、小児の 97.5 パーセンタイル値は 2.44 pg TEQ/kg bw/day となり、摂取量分布の範囲は小児において小さかった。いずれの集団もダイオキシン類の TDI を下回っていた。

(2-1)ダイオキシン類に対する高感度レポータージーンアッセイの開発

2,3,7,8-TCDD 標準溶液の繰返し測定の結果、本アッセイの定量範囲は 0.49 ~ 31.3 pg/ml、定量下限は 0.49 pg 2,3,7,8-TCDD/ml (0.047 pg 2,3,7,8-TCDD/assay)であった。本定量下限は現在、汎用されている細胞株と比較し、2 倍以上高感度であった。種々のダイオキシン異性体に対する応答性を検討した結果、毒性の強い異性体に選択的に応答することが明らかとなった。本アッセイの各異性体に対する応答性は毒性等価係数(WHO TEF 2005)と良く類似していた。本アッセイが魚試料中のダイオキシン類を測定可能か検討するため、前処理した魚試料液に対する添加回収試験を実施した。回収率は PCDD/Fs 分画では 67~92%、Co-PCBs 分画では 79~100%であった。試験液中に含まれるマトリックスの影響により回収率がやや低くなることが考えられたが、スクリーニング法として使用する場合は許容できる回収率であった。本レポータージーンアッセイは高感度であるため、食品などを対象にしたダイオキシン類のスクリーニング法として期待できる。

(2-2)食品試料の AhR 結合活性の調査

大豆およびゴマ抽出物含有試料の酢酸エチル分画物からは、イソフラボン類(formononetin, biochanin A)を新たに同定し、またプロポリス抽

出物含有試料のヘキサシメチルフラボン分画物からは、8 種の化合物(isorhamnetin、pinobanksin、chrysin、pinocembrin、galangin、tectochrysin、artepillin C、pinostrombin)を同定した。これらの中で tectochrysin は顕著な AhR 活性を示した。これらを含む特に大豆関連製品において本バイオアッセイを使用する際には、その影響も考慮したデータの慎重な解釈が必要であることが考察された。

(2-3)食品中ダイオキシン類および PCBs の迅速一斉分析法の検討

同一のサケ試料を分析し、迅速一斉分析法とアルカリ分解・溶媒抽出法から得られた定量値を比較した。定量値は、クリーンアップスパイクに対応する 26 種化合物、ならびに環境試料や食品試料から検出される主要な異性体 6 種(Indicator PCBs)を加えた計 32 種類の化合物について示した。32 種化合物の定量値の総和を求め、「総 PCBs 濃度」として試験法間の比較を行った。従来法における総 PCBs 濃度(全重量あたり)は 26.1~26.4 ng/g(平均 26.5 ng/g)、同様に迅速一斉分析法では 25.3~27.2 ng/g(平均 26.0 ng/g)となり、両者でよく一致していた。定量値のくり返し再現性の指標となる相対標準偏差を算出したところ、従来法は 1~34%の範囲に、迅速一斉分析法では 2~18%の範囲となり、両者で著しい定量値のばらつきは認められなかった。迅速一斉分析法では相対標準偏差が 20%を超える異性体が皆無であり、この点では従来法より優れた再現性を示していた。

確立した迅速一斉分析法の全試験操作を、カンパチ試料を用いて試行した。内部標準品添加回収率は、GPC 精製から得られた PCBs 画分において 52~103%、活性炭リバーサラム精製から得られたダイオキシン画分で 70~86%の範囲であり、いずれもガイドラインでダイオキシン類分析時の回収率の目安とされる 40~120%の範囲内の良好な値が得られた。

(2-4)食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発

魚試料を対象に、4 種のベンゾトリアゾール類

を測定するための迅速測定を確立した。魚試料からの抽出は、加熱流下式高速抽出装置を使用し、中カラム(ϕ 25mm、19cm)を選択した。魚試料 5g に対し無水硫酸ナトリウム 30g 混合・すりつぶし後、エタノールで充填し、エタノール 4 ml/分で 20 分(30°C)抽出を行えばよいことを明らかにした。脂肪含有率の異なる 3 種類の魚試料で測定方法全体の回収率を確認した結果、回収率は 90%以上であり良好であった。さらに、魚試料(5 試料)の 4 種ベンゾトリアゾール濃度を測定し、幅広い試料に適用できることを確認した。3 試料で定量下限以上のベンゾトリアゾール類(0.4~0.9 ng/g)が検出された。

(3) 食品中の臭素化ダイオキシン類及びその関連化合物の汚染調査

HRGC/HRMS における測定条件検討では、臭素系化合物の中でも臭素系ダイオキシン類のピークの検出が難しく、特に高臭素化体ほど安定した良好なピークを得るのが困難であった。DB-5(30m \times 0.25 \times 0.1 μ m)を用いた場合、高臭素化体のピークの形状も良好であり、測定回数を重ねた場合においても感度の低下は見られなかった。さらに、長さ 1m のプレカラムを使用したところ、ピーク形状がよりシャープになった。いずれの化合物においても、これまでの試料の測定で得られていた検出下限値レベルの感度を達成でき、臭素系ダイオキシン類を含めた計 66 種類の臭素系化合物を 1 種類のカラムで分析することができた。臭素系ダイオキシン類も含めた網羅的な調査を行う場合には、今回確立した測定条件で効率的に機器分析が可能であると考えられた。

魚介類試料を分析した結果、臭素系ダイオキシン類の分析では 4 検体中 1 検体から 7 臭素化体の 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF が低濃度で検出された。検出濃度は 0.0018 pgTEQ/g と極めて低濃度であり、摂取しても問題がない程度であると考えられた。PBDEs は全ての魚介類試料から検出され、 Σ PBDEs 濃度は 0.116-0.263 ng/g であった。主要な異性体は 3 臭素化体の#28、4 臭素化体の#47、5 臭素化体の#100、6 臭素化体の#154、10 臭素化体の#209 であった。PBBs は、4 検体中 3 検体から Σ PBBs 濃度 0.368-2.57

pg/g で検出された。検出された異性体は 4 臭素化体の#52と#49、6 臭素化体の#155と#153 であった。Co-PXBs はいずれの魚介類からも検出されなかった。

九州地区のマーケットバスケット方式による摂取量調査の結果、不検出の異性体濃度を 0 (ND=0)とした場合、臭素系ダイオキシン類の 1 日摂取量は 0.00384 pgTEQ/kg bw/day で、不検出の異性体を検出下限値の 2 分の 1 (ND=1/2LOD)とした場合は 1.56 pgTEQ/kg bw/day であった。これらの摂取量に塩素系ダイオキシン類の摂取量を足し合わせた場合も、我が国の耐容 1 日摂取量(TDI)の 4 pgTEQ/kg bw/day を下回ると推察された。PBDEs の 1 日摂取量は ND=0 とした場合、3.14 ng/kg bw/day であり、ND=1/2LOD とした場合は 3.19 ng/kg bw/day であり、20 年度に実施した関東、関西地区の摂取量とほぼ同程度であった。PBBs の 1 日摂取量は ND=0 とした場合、0.00648 ng/kg bw/day、ND=1/2LOD とした場合は 0.0617 ng/kg bw/day であった。一方、Co-PXBs はいずれの異性体も検出されなかったため、1 日摂取量は ND=0 とした場合は 0 であった。ND=1/2LOD とした場合は 0.00670 ng/kg bw/day となった。さらに ND=1/2LOD とした場合の Co-PXBs 摂取量について、暫定的に Co-PCBs に定められた TEF(1998)を用いて TEQ 濃度を算出した場合 0.24 pgTEQ/kg bw/day となった。

HBCDs の 1 日摂取量は ND=0 とした場合は 3.1 ng/kg bw/day、ND=1/2LOD とした場合は 4.2 ng/kg bw/day と算出された。関東、関西地区における 1 日摂取量と比較すると今回の値は若干高めであった。TBBPA の 1 日摂取量は ND=0 とした場合は 0.2 ng/kg bw/day、ND=1/2LOD とした場合は 0.4 ng/kg bw/day と算出された。関東、関西地区における 1 日摂取量と比較すると今回の値は低かった。

今回調査したいずれの臭素系化合物についても、現在の摂取量はただちに健康に問題がある量ではないと考えられた。

D. 結論

1. トータルダイエツトによる摂取量調査の結果、塩素化ダイオキシン類の一日摂取量は、0.84 pg TEQ/kg bw/day(範囲 0.28~1.49 pg TEQ/kg bw/day)であり、TDIを下回っていた。

2.魚介類、食肉、乳製品、油脂、アザラシ・魚油及び卵黄を使用した健康食品(計 43 試料)について、塩素化ダイオキシン類濃度を調査した。いずれも健康危害が懸念されるレベルではなかった。

3. 食品試料 46 種類中の有機フッ素化合物濃度を調査した。魚介類 30 試料中 6 試料から PFOS が検出された。PFOA が検出された試料は無かった。ファーストフードおよびポップコーンからは PFOA、PFOS 共に検出されなかった。

4. 魚介類多食者と考えられる漁協関係者、及びハイリスク集団と考えられる小児におけるダイオキシン類摂取量をモンテカルロ・シミュレーションにより推定した。平均値及び 97.5 パーセントイル値は TDI を下回った。

5. pGL7.3 細胞株を使用して、高感度なルシフェラーゼレポータージーンアッセイを構築した。本アッセイの定量限界は、従来の細胞株を使用したアッセイと比較し、2 倍以上高感度であった。また、毒性の強いダイオキシン異性体に選択的に応答し、前処理した魚試料に対する添加回収率も良好であることから、食品などを対象にしたダイオキシン類のスクリーニング法として期待できた。

6. 天然物濃縮加工食品の AhR 活性分画物について含有成分を精査し、大豆およびゴマ抽出物含有試料の酢酸エチル分画物から 8 種のイソフラボン類を同定した。またプロポリス抽出物含有試料のヘキサソ分画物からはフラボン類など 8 種の化合物を同定した。これらの中でプロポリス抽出物含有試料から単離された tectochrysin は顕著な AhR 活性を示した。

7. ASE を使用して食品中のダイオキシン類と PCBs を迅速かつ一斉に抽出し、系統的に分析できる方法を確立した。本法は、従来法と比較すると約半分の日数で分析が終了し、1 回の抽出操作で効率的にダイオキシン類と PCBs の測定が可能である。

8. ベンゾトリアゾール類による魚介類の汚染実態を把握するための迅速測定方法を開発した。LC/MS/MSを用いて、魚中の4種ベンゾトリアゾール類を良好に測定が可能であった。今後、確立した方法により多くの魚介類等の中のベンゾトリアゾール類含有量の分析が行われ、汚染実態の把握と汚染原因の究明が進められることが期待される。

9. 臭素系ダイオキシン類及び関連化合物の HRGC/HRMS における測定条件検討では、臭素系ダイオキシン類を含む臭素系化合物計 66 異性体について、分析カラムを交換することなく、1 種類のカラムで測定することが可能となり、カラム交換の手間や労力、カラム購入のためのコストを削減することができた。魚試料の汚染調査では、1 検体から臭素化ダイオキシン類が微量に検出されたが、その他の魚からは検出されなかった。PBDEs はすべての魚から検出され、PBBs は 4 検体中 3 検体の魚から 4-6 臭素化体の異性体が検出された。Co-PXBs はいずれの異性体も検出されなかった。マーケットバスケット方式による九州地区の摂取量調査では、一日摂取量は臭素系ダイオキシン類が 0.00384 pgTEQ/kg bw/day (ND=0) 及び 1.56 pgTEQ/kg bw/day (ND=1/2LOD)、PBDEs が 3.14 ng/kg bw/日 (ND=0)及び 3.19 ng/kg bw/day (ND=1/2LOD)、PBBs が 0.00648 ng/kg bw/day (ND=0)及び 0.0617 ng/kg bw/day (ND=1/2LOD)であった。Co-PXBs はいずれの食品群別試料からも検出されなかった。HBCDs の摂取量は 3.1 ng/kg bw/day (ND=0)、4.2 ng/kg bw/day (ND=1/2LOD)、TBBPA は 0.2 ng/kg bw/day (ND=0)、0.4 ng/kg bw/day (ND=1/2LOD)であった。いずれの臭素系化合物についても、ただちに健康に問題があるレベルではないと推察されたが、摂取量の把握にはある程度の期間観察する必要があると考えられた。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

1) Ashizuka Y, Yasutake D, Nakagawa R, Shintani Y, Hori T, Tsutsumi T. Determination of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins, Co-PXBs and brominated flame retardant in fish. *Organohalogen Compounds* 2009; 71: 1251-1254.

2) Tsutsumi T, Ishizuka N, Denison MS, Watanabe T, Matsuda R. A new reporter gene assay for dioxins using green fluorescent protein: increased responsiveness using amplification of the dioxins responsive element. *Organohalogen Compounds* 2009; 71: 1349-1352.

3) Hori T, Yasutake D, Ashizuka Y, Kajiwara J, Nakagawa R, Yoshimura T, Tsutsumi T. Simultaneous determination of dioxins and all PCB isomers in food samples using accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography. *Organohalogen Compounds* 2009; 71: 2578-2582.

2. 学会発表

1) 堤 智昭, 石塚菜穂子, 渡邊敬浩, 松田りえ子: 緑色蛍光タンパク質を用いたダイオキシン類に対する新規レポーター遺伝子アッセイ. 第18回環境化学討論会(2009.6).

2) Amakura Y, Tsutsumi T, Nakamura M, Handa H, Yoshimura M, Matsuda R, Yoshida T.: Estimation of aryl hydrocarbon receptor binding activity of health food extracts using in vitro reporter gene assay. The 50th Anniversary Meeting of the American Society of Pharmacognosy (2009.9).

3) 堀 就英, 安武大輔, 中川礼子, 堤 智昭: 食品中ダイオキシン類及びPCBs全異性体の迅

速一斉分析法の検討. 第46回全国衛生化学技術協議会年会(2009.11).

4) 堤 智昭, 福沢栄太, 野村孝一, 柳 俊彦, 河野洋一, 米谷民雄, 渡邊敬浩, 松田りえ子: 食品からの有機フッ素化合物(PFOA, PFOS)の摂取量調査. 第46回全国衛生化学技術協議会年会(2009.11).

5) 中川礼子, 新谷依子, 芦塚由紀, 堀 就英, 堀江正一, 田中之雄, 柿本健作, 堤 智昭: マーケットバスケット食品試料におけるヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)の分析法の検討とその1日摂取量の推定. 第46回全国衛生化学技術協議会年会(2009.11).

6) 芦塚由紀, 中川礼子, 安武大輔, 新谷依子, 堀 就英, 堀江正一, 田中之雄, 堤 智昭: 臭素系ダイオキシン類及びその関連化合物質のマーケットバスケット方式による摂取量調査. 第46回全国衛生化学技術協議会年会(2009.11).

7) 堤 智昭: 食品からのダイオキシン類の摂取量調査. 第7回食品安全フォーラム(2009.11).

8) 天倉吉章, 堤 智昭, 中村昌文, 半田洋士, 好村守生, 松田りえ子, 吉田隆志: 健康食品素材のAhR結合活性について. 第3回食品薬学シンポジウム(2009.11).

9) 天倉吉章, 堤 智昭, 中村昌文, 半田洋士, 好村守生, 松田りえ子, 吉田隆志: 天然物濃縮加工食品のAhR結合活性と成分分析. 日本薬学会第130年会(2010.3).

G. 知的財産権の出願、登録

なし

Ⅱ. 分担研究報告書

1. 食品からの塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の摂取

量調査

1-1. 塩素化ダイオキシン類のトータルダイエット調査

研究分担者 松田 りえ子

厚生労働科学研究補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)
分担研究報告書

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究
(1)食品からの塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の摂取量調査
(1-1)塩素化ダイオキシン類のトータルダイエツト調査

研究分担者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所 食品部長

研究要旨

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用いて、ダイオキシン類(PCDD/PCDFs及びCo-PCBs)の国民平均1日摂取量を求めた。国民(健康)栄養調査の地域別国民平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、飲料水を含め14群から成るTDS試料を全国7地区9機関で調製した。ダイオキシン類濃度が高い食品を含む第10群(魚介類)、11群(肉・卵類)および12群(乳・乳製品)については、各機関がそれぞれ各3セットの試料を調製し、その他の食品群は各1セットの試料を調製した。10-12群については試料毎にダイオキシン類を分析し、その他の群は1または2地区の試料を混合して分析し、ダイオキシン類の1日摂取量を求めた。その結果、ダイオキシン類の国民平均1日摂取量は0.84(範囲:0.28~1.49)pgTEQ/kg bw/dayと推定された。これは、平成10年度から継続している調査結果の中で最も低い値であった。摂取量推定値の最大は1.49 pgTEQ/kg bw/dayで平均値の約1.8倍であったが、日本における耐容1日摂取量(4 pgTEQ/kg bw/day)の40%程度であった。機関および試料によって推定される摂取量はかなり異なり、特に魚介類におけるダイオキシン類の濃度の分布が広い範囲に渡っていることが予想された。

研究協力者

(財)日本食品分析センター

野村孝一、中村宗知、柳俊彦、河野洋一、
福沢栄太、宮脇栄子

国立医薬品食品衛生研究所 堤 智昭

A. 研究目的

トータルダイエツト(TD)試料を用いたダイオキシン類の摂取量調査は、平成9年から厚生科学研究(現在は厚生労働科学研究)費補助金により、毎年実施されており、国民のダイオキシン類暴露量とその経年推移に関する知見が得られている。本年度も全国7地区9機関においてTD試料を調製し、試料中のダイオキシン類を分析し、1日摂取量を求めた。

B. 研究方法

1. 試料

TD試料は、全国7地区の9機関で調製した。厚生労働省が実施した平成14年度国民栄養調査並びに平成15、16年度国民健康・栄養調査の地域別食品摂取量を項目ごとに平均し、各食品の地域別摂取量とした。食品は13群に大別して試料を調製した。各機関はそれぞれ約120品目の食品を購入し、地域別食品摂取量に基づいて、それらの食品を計量し、食品によっては調理した後、食品群ごとに混合均一化したものを試料とした。作成したTD試料は、分析に供すまで-20℃で保存した。

13食品群の内訳は、次のとおりである。

第1群:米、米加工品

第2群:米以外の穀類、種実類、いも類

第3群:砂糖類、菓子類

第4群: 油脂類
 第5群: 豆類、豆加工品
 第6群: 果実、果汁
 第7群: 緑黄色野菜
 第8群: 他の野菜類、キノコ類、海藻類
 第9群: 酒類、嗜好飲料
 第10群: 魚介類
 第11群: 肉類、卵類
 第12群: 乳、乳製品
 第13群: 調味料
 第14群として飲料水(水道水)を加えている。
 なお、ダイオキシン類の主要な摂取源と考えられる第10～12群は、9機関が各群3セットずつ調製した。これら3セットの試料調製では、魚種、産地、メーカー等が異なる食品を含めた。

2. 分析対象項目及び検出限界

分析対象項目は、WHO が毒性係数(TEF)を定めた PCDDs 7種、PCDFs 10種及び Co-PCBs 12種の計29種とした。

ダイオキシン類各異性体の検出限界は以下のとおりである。

	検出限界		
	1-3, 5-13群	4群	14群
	(pg/g)	(pg/g)	(pg/L)
PCDDs			
2, 3, 7, 8-TCDD	0.01	0.05	0.1
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.01	0.05	0.1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDD	0.05	0.2	0.5
PCDFs			
2, 3, 7, 8-TCDF	0.01	0.05	0.1
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.01	0.05	0.1
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.01	0.05	0.1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.02	0.1	0.2
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.02	0.1	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDF	0.05	0.2	0.5
Co-PCBs			

3, 3', 4, 4'-TCB(#77)	0.1	0.5	1
3, 4, 4', 5-TCB(#81)	0.1	0.5	1
3, 3', 4, 4', 5-PeCB(#126)	0.1	0.5	1
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#169)	0.1	0.5	1
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB(#105)	1	5	10
2, 3, 4, 4', 5-PeCB(#114)	1	5	10
2, 3', 4, 4', 5-PeCB(#118)	1	5	10
2', 3, 4, 4', 5-PeCB(#123)	1	5	10
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB(#156)	1	5	10
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB(#157)	1	5	10
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB(#167)	1	5	10
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB(#189)	1	5	10

3. 分析方法

ダイオキシン類の分析法は、「食品中のダイオキシン類測定方法ガイドライン」(厚生労働省、平成20年2月)に従った。

各機関で3セットずつ調製した第10、11、12群の試料はそれぞれの試料毎に、ダイオキシン類を分析した。一方、第1～9群及び第13、14群は、北海道地区と東北地区、および中国四国・九州地区の試料を、各機関の食品摂取量に応じた割合で混合して2地区の試料とした。これらに関東地区、中部地区、関西地区を加えて、全体として5地区の試料とし、ダイオキシン類を分析した。

4. 分析結果の表記

調査結果は、1日摂取量を体重あたりの毒性等量(pgTEQ/kg bw/day)で示した。TEQの算出にはTEFは、2005年に定められたTEFを使用し、分析値が検出限界以下の異性体濃度をゼロとして計算した値(以下、ND=0と略す)と、個々の異性体の検出限界濃度の1/2として計算した値(以下、ND=LOD/2と略す)を示した。

第10～12群は機関毎に3試料からの分析値が得られるので、各群のダイオキシン類摂取量の最小値を組み合わせ得られる値を#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3として示した。

C. 研究結果

7地区の9機関において調製したTD試料を分析し、ダイオキシン類摂取量及び各群からの

摂取割合を算出した。表 1～3 には、ND=0 の場合の PCDD/PCDFs、Co-PCBs および両者を合わせたダイオキシン類の値を示した。また、表 4～6 には ND=LOD/2 の場合のそれぞれの値を示した。

表 1～6 では、前述のように、第 10～12 群の各群からのダイオキシン類摂取量の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3 と示した。したがって PCDDs/PCDFs 摂取量及び Co-PCBs 摂取量の最小値、中央値、最大値と#1、#2、#3 とは必ずしも一致しない。

1. PCDD/PCDFs 摂取量

PCDD/PCDFs の 1 日摂取量は、ND=0 の場合、平均 11.89(範囲:4.63～26.63)pgTEQ/day であった。これを、日本人の平均体重を 50 kg とし、体重(kg)あたりの 1 日摂取量に換算すると、平均 0.24(範囲:0.09～0.53) pgTEQ/kg bw/day となった(表 1)。平成 20 年度は平均 0.26(範囲:0.02～0.55) pgTEQ/kg bw/day、平成 19 年度は平均 0.27(範囲:0.10～0.70) pgTEQ/kg bw/day であり、平成 21 年度はこれらよりやや低い PCDD/PCDFs の摂取量となった。

ND=LOD/2 の場合の PCDD/PCDFs の 1 日摂取量は、平均 54.88(範囲:45.30～70.45) pgTEQ/day であり、体重あたり平均 1.10(範囲:0.91～1.41) pgTEQ/kg bw/day であった(表 4)。

PCDD/PCDFs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、ND=0 の場合、10 群(魚介)84.7%、11 群(肉・卵)8.9%、12 群(乳・乳製品)4.5%であり、これら 3 群で全体の 98.2%を占めた。

ND=LOD/2 の場合は、高い順に 10 群 19.9%、9 群(酒類、嗜好飲料)19.6%、1 群(米、米加工品)16.1%であった。ND=0 の場合には、9 群及び 1 群の寄与はほとんどゼロであるが、これらの群は重量が大きく、全てのダイオキシン類分析値が ND であっても、それを LOD/2 の濃度として計算するため、結果として高い摂取量が得られ、寄与率が高くなっている。特に、平成 15 年から 9 群の寄与率が高くなっており、これは国民健康・栄養調査で 9 群の嗜好飲料(茶、コーヒーなど)の重量が茶葉等から浸出液重量に変更され、重

量が非常に増加したためである。

2. Co-PCBs 摂取量

Co-PCBs の 1 日摂取量は、ND=0 の場合、平均 30.25(範囲:9.27～56.20)pgTEQ/day であり、体重あたり平均 0.61(範囲:0.19～1.12) pgTEQ/kg bw/day であった(表 2)。平成 20 年度は平均 0.66(範囲:0.11～1.69) pgTEQ /kg bw/day、平成 19 年度は平均 0.66(範囲:0.22～1.80)pgTEQ /kg bw/day で、PCDD/PCDFs と同様に 3 年を通じて平均値は僅かに低下した。一方、21 年度の最大値は平成 19 年度と比較して大きく低下している。

ND=LOD/2 の場合の摂取量は、平均 44.45(範囲:23.28～70.88)pgTEQ/day であり、体重あたりとすれば、平均 0.89(範囲:0.47～1.42) pgTEQ/kg bw/day であった(表 5)。

Co-PCBs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、ND=0 の場合、10 群(魚介類)96.3%、11 群(肉・卵)3.1%、12 群(乳・乳製品)0.4%であり、これら 3 群で全体の 99.8%を占めた。

ND=LOD/2 の場合は 10 群(65.5%)が最も多く、11 群からは 3.2%、12 群は 2.3%を摂取していた。PCDD/PCDFs の場合と同様に、摂食量が多い 1 群、9 群も両群で 15.0%を占めた。

3. ダイオキシン類摂取量

PCDD/PCDFs と Co-PCBs を合わせたダイオキシン類の 1 日摂取量は、ND=0 の場合、平均 42.14(範囲:13.91～74.27)pgTEQ/day であり、体重あたり摂取量は平均 0.84(範囲:0.28～1.49)pgTEQ/kg bw/day であった(表 3)。平成 19 年度は平均 0.93(範囲:0.35～2.51) pgTEQ/kg bw/day、平成 20 年度は平均 0.92(範囲:0.13～1.90)pgTEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや低下している。また、最大値は平成 19 年度及び平成 20 年度では平均値の 2 倍以上の高い値であったが、21 年度は低下して、平均値の約 1.8 倍となった。

ND=LOD/2 の場合の 1 日摂取量は、平均 99.33(範囲:69.92～134.54)pgTEQ/day であり、体重あたり摂取量は平均 1.99(範囲:1.40～2.69) pgTEQ /kg bw/day であった(表 6)。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い

食品群は、ND=0 の場合、10 群 93.0%、11 群 4.7%、12 群 1.6%であり、これら 3 群で全体の 99.4%を占めた。ND=LOD/2 の場合は、高い順に 10 群 40.3%、9 群 14.5%、1 群 11.9%、2 群 6.6%であり、PCDD/PCDFs および Co-PCBs の場合と同じく 1 群及び 9 群の寄与率が高かった。

ダイオキシン類摂取量に占める Co-PCBs の割合は、ND=0 の場合、72%であった。Co-PCBs からの摂取率は平成 19 年度は 71%、平成 20 年度はも 72%であり、大きな変化は見られていない。

4. ダイオキシン類摂取量の経年推移

ダイオキシン類摂取量の経年推移を、表 7 に示した。平成 10～18 年度の調査結果は、平成 12 年度厚生科学研究費補助金研究事業「ダイオキシン類の食品経路総摂取量調査研究報告書」、平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金研究事業「ダイオキシンの汚染実態把握及び摂取低減化に関する研究報告書」及び平成 18 年度厚生労働科学研究費補助金研究事業「ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究報告書」から引用し、2005 年の TEF を用いて再計算した。

平成 21 年度のダイオキシン類摂取量(平均値)は 0.84 pgTEQ/kg bw/day であり、平成 10 年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。2 番目に低い値は平成 18 年度の 0.90 pgTEQ/kg bw/day、3 番目に低い値は平成 20 年度の 0.92 pgTEQ/kg bw/day であり、平成 18 年度から 21 年度の 4 年間の摂取量推定値は、1.0 pgTEQ/kg bw/day 以下のレベルで概ね一定している。また、調査研究が開始された平成 10 年度及び 11 年度のダイオキシン類摂取量は 1.75 および 1.92 pgTEQ/kg bw/day であり、これらの値と比較すると、最近の摂取量は 50%程度まで低下していると考えられる。平成 13 年度から 18 年度までは継続した低下傾向が認められるが、18 年度以降はほぼ一定した摂取量となっている。

本調査研究では、ダイオキシン類摂取への寄与が大きい第 10～12 群の試料を各機関で各 3 セット調製し、ダイオキシン類摂取量の最小値、中央値及び最大値を求めている。同一機関であっても、推定されるダイオキシン類摂取量の最小

値と最大値には数倍以上の開きがあった。3 セットの試料は同一地域で市販食品を購入し調製されているが、購入した魚種、産地、個体の差が影響しているものと考えられる。

D. 考察

本年度のダイオキシン類摂取量の全国平均値(0.84 pgTEQ/kg bw/day)は、日本における TDI(4 pgTEQ/kg bw/day)の 1/5 程度であり、最大値の 1.49 pgTEQ/kg bw/day も TDI の半分以下であった。

本年度及びこれまでの調査結果では、ダイオキシン類は第 10～12 群の食品(魚介、肉・卵、乳、乳製品)から主として摂取されている事がしめされており、これらの食品群からの摂取総計は全体の 99%を越えていた。中でも 90%以上が魚介の群から摂取されている。また、ダイオキシン類摂取量の 72%は Co-PCBs によるものであった。このような傾向は過去の調査でも同じであり、ダイオキシン類摂取量を低減するためには、主に魚介類中のダイオキシン類、特に Co-PCBs 濃度を低減化することが効果的であると考えられる。

同一機関で調製した試料の分析から得られた、ダイオキシン類摂取量の最小値と最大値には大きな開きがあった。このことから、国内で摂取される魚介類中のダイオキシン濃度は、広い範囲に分布していると推定される。1 セットの TD 試料に含めることが可能な食品の数は限られているため、広い濃度分布から少数個のサンプリングとなることから、推定摂取量の変動は避けがたい。より正確な推定を行うためには、サンプルとする食品数を多くする事が必要であり、第 10～12 群特に 10 群の試料数を多くして、広範な魚介類を含めることが、ダイオキシン類摂取量の精密な推定にとって重要であると考えられる。

本年度のダイオキシン類摂取量の平均値は 0.84 pgTEQ/kg bw/day であり、平成 10 年度以降で最も低い値であった。ダイオキシン類摂取量は平成 10 年度と比較すると減少しているが、平成 18-21 年度の結果はほぼ等しく明らかな減少傾向は認められない。食品の安全を確保するため、今後も推移を確認していく必要がある。

E. 結論

平成 21 年度に、全国 7 地区 9 機関で調製した TD 試料によるダイオキシン類の摂取量調査を実施した結果、平均 1 日摂取量は 0.84 pgTEQ/kg bw/day であり、日本における TDI の約 20%であった。ダイオキシン摂取量は経年的に減少傾向にあるが、食品の安全を確保するため、今後もダイオキシン類摂取に対する寄与が大きい魚介類、肉・卵類、乳・乳製品に重点を置いた TD 調査を継続し、動向を見守る必要がある。

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

堤 智昭:食品からのダイオキシン類の摂取量調査. 第7回食品安全フォーラム(2009.11).

【謝辞】

TD 試料の調製にご協力いただいた 7 地区 9 研究機関及び国民栄養調査並びに国民健康・栄養調査結果の特別集計にご協力いただいた独立行政法人国立健康・栄養研究所の諸氏に感謝いたします。

表1 平成21年度トータルダイエイト(1~14群)からのダイオキシン(PCDDs+PCDFs)1日摂取量(ND=0)

食品群	(pgTEQ/day)											
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.01			0.01			0.02			0.11		
3群(砂糖類、菓子類)	0.02			0.02			0.03			0.05		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.04			0.02		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.01		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.04			0.04			0.00			0.00		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.10			0.10			0.07			0.00		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	4.82	9.13	7.38	6.18	9.01	18.10	3.97	4.05	8.31	7.29	13.28	19.32
11群(肉類・卵類)	0.05	0.12	0.04	0.03	0.02	0.70	0.44	0.34	2.55	0.12	0.36	0.39
12群(乳・乳製品)	0.00	0.00	1.87	4.15	3.98	3.99	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.05
13群(調味料)	0.05			0.05			0.07			0.08		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	5.11	9.49	9.54	10.60	13.26	23.04	4.65	4.63	11.10	7.59	13.65	20.54
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.10	0.19	0.19	0.21	0.27	0.46	0.09	0.09	0.22	0.15	0.27	0.41
										12.05	10.74	15.10
										0.24	0.21	0.30
										5.42	5.04	11.94
										0.11	0.10	0.24

食品群	関西地区			中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00		0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.01			0.01			0.01			0.03		0.04
3群(砂糖類、菓子類)	0.05			0.05			0.05			0.04		0.01
4群(油脂類)	0.08			0.02			0.02			0.03		0.02
5群(豆・豆加工品)	0.07			0.00			0.00			0.01		0.02
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00		0.00
7群(緑黄色野菜)	0.03			0.00			0.00			0.01		0.02
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00			0.04		0.05
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00		0.00
10群(魚介類)	8.39	12.74	11.59	6.58	9.95	16.77	7.86	17.68	12.29	10.07		4.43
11群(肉類・卵類)	0.00	0.35	2.68	0.05	0.53	1.14	0.58	2.23	14.14	1.06		2.72
12群(乳・乳製品)	0.00	0.05	0.05	0.01	0.03	0.05	0.05	0.05	0.08	0.54		1.31
13群(調味料)	0.04			0.02			0.02			0.05		0.02
14群(飲料水)	0.01			0.00			0.00			0.00		0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	8.68	13.42	14.60	6.75	10.62	18.07	8.60	20.07	26.63	11.89		5.78
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.17	0.27	0.29	0.14	0.21	0.36	0.17	0.40	0.53	0.24		0.12
												100.00

* 一部の地域(北海道及び東北地区、中国・四国及び九州地区)の食品群1~9、13及び14群は共通試料を使用した。
 ** 食品群10~12におけるダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-POBs)摂取量(ND=0)の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3とした。

表2 平成21年度トータルダイアレット(1~14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=0)

食品群	(pgTEQ/day)											
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.00			0.00			0.02			0.03		
3群(砂糖類、菓子類)	0.01			0.01			0.01			0.01		
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.01			0.00		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.01		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.01		
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.02			0.03		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.03			0.03		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	13.38	36.58	49.30	#1	#2	#3	9.10	16.29	20.85	#1	#2	#3
11群(肉類・卵類)	0.04	0.05	0.99	0.02	0.95	1.74	0.07	3.16	2.23	0.07	0.11	0.14
12群(乳・乳製品)	0.01	0.01	0.03	0.03	1.61	1.60	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
13群(調味料)	0.00			0.00			0.01			0.01		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	13.44	36.66	50.32	18.07	32.81	43.43	9.27	19.55	23.19	26.51	39.46	48.89
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.27	0.73	1.01	0.36	0.66	0.87	0.19	0.39	0.46	0.53	0.79	0.98
										23.12	27.70	30.60
										0.46	0.55	0.61
										12.54	16.76	36.09
										0.25	0.34	0.72

食品群	関西地区			中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.00			0.00			0.00			0.01	0.01	0.04
3群(砂糖類、菓子類)	0.00			0.00			0.00			0.01	0.00	0.02
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00			0.01	0.01	0.03
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00			0.02	0.02	0.05
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
10群(魚介類)	22.93	34.90	40.01	22.49	28.05	54.60	19.92	31.02	44.30	29.13	12.13	96.29
11群(肉類・卵類)	0.03	0.05	2.30	0.07	1.64	1.59	0.09	2.72	1.47	0.93	1.11	3.09
12群(乳・乳製品)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	0.42	0.44
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	22.98	34.97	42.34	22.58	29.71	56.20	20.03	33.76	45.79	30.25	12.41	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.46	0.70	0.85	0.45	0.59	1.12	0.40	0.68	0.92	0.61	0.25	

* 一部の地域(北海道及び東北地区、中国・四国及び九州地区)の食品群1~9、13及び14群は共通試料を使用した。
 * * 食品群10~12におけるダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)摂取量(ND=0)の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3とした。

表3 平成21年度トータルダイエイト(1~14群)からのダイオキシン類1日摂取量(ND=0)

食品群	(pgTEQ/day)											
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、雑穀類、いも類)	0.01			0.01			0.04			0.14		
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.06		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.05			0.02		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.01			0.01		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.01		
7群(緑黄色野菜)	0.04			0.04			0.02			0.03		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.10			0.10			0.11			0.04		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
11群(肉類・卵類)	18.20	45.71	56.69	24.18	39.26	58.19	13.06	20.34	29.16	33.63	52.53	67.97
12群(乳・乳製品)	0.08	0.17	1.03	0.05	0.97	2.44	0.51	3.50	4.79	0.14	0.24	1.05
13群(調味料)	0.01	0.01	1.90	4.18	5.59	5.59	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.09
14群(飲料水)	0.05			0.05			0.08			0.09		
総摂取量(pgTEQ/day)	0.00			-0.00			0.00			0.00		
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	18.55	46.15	59.87	28.67	46.07	66.48	13.91	24.18	34.23	34.10	53.11	69.43
	0.37	0.92	1.20	0.57	0.92	1.33	0.28	0.48	0.69	0.68	1.06	1.39
										35.17	38.44	45.70
										0.70	0.77	0.91
										17.96	21.80	48.93
										0.36	0.44	0.96

食品群	九州地区				標準偏差	平均摂取量	比率(%)		
	中国・四国地区		九州地区						
	#1	#2	#3	#3					
1群(米、米加工品)	0.00				0.00	0.00	0.00		
2群(米以外の穀類、雑穀類、いも類)	0.01				0.01	0.05	0.11		
3群(砂糖類、菓子類)	0.06				0.06	0.04	0.10		
4群(油脂類)	0.02				0.02	0.03	0.07		
5群(豆・豆加工品)	0.00				0.00	0.01	0.03		
6群(果実、果汁)	0.00				0.00	0.00	0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.00				0.00	0.02	0.06		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00				0.00	0.05	0.13		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00				0.00	0.00	0.00		
10群(魚介類)	#1	#2	#3	#3	39.20	15.69	93.03		
11群(肉類・卵類)	31.32	47.64	51.60	29.07	38.00	71.36	27.78	48.70	56.59
12群(乳・乳製品)	0.04	0.40	4.98	0.12	2.16	2.73	0.67	4.95	15.62
13群(調味料)	0.01	0.06	0.06	0.01	0.05	0.06	0.06	0.06	0.09
14群(飲料水)	0.04			0.02			0.02		
総摂取量(pgTEQ/day)	0.01			0.00			0.00		
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	31.66	48.38	56.93	29.32	40.33	74.27	28.62	53.82	72.42
	0.63	0.97	1.14	0.59	0.81	1.49	0.57	1.08	1.45
							42.14	17.21	100.00
							0.84	0.34	

*一部の地域(北海道及び九州地区)の食品群1~9、13及び14群は共通試料を使用した。
 **食品群10~12におけるダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)摂取量(ND=0)の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3とした。