

表3 平成22年度トータルダイエット(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			関西地区		
	#1	#2	#3	#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			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
3群(砂糖類、菓子類)	0.04			0.04			0.04			0.04			0.04		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
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			0.03			0.03			0.03			0.03		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	20.98	25.44	56.30	26.70	28.32	39.57	44.36	58.77	75.09	31.02	51.22	70.63	22.85	24.35	33.74
11群(肉類・卵類)	0.03	0.29	0.31	0.09	1.18	5.64	0.14	1.24	5.04	0.12	0.22	1.69	0.11	2.58	4.62
12群(乳・乳製品)	0.01	0.08	0.09	0.00	0.06	1.53	0.01	0.02	0.02	0.00	0.04	0.21	0.01	0.03	0.11
13群(調味料)	0.18			0.18			0.18			0.18			0.18		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	21.33	26.12	57.01	27.11	29.87	47.05	44.83	60.34	80.47	31.45	51.80	72.85	23.29	27.27	38.79
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.43	0.52	1.14	0.54	0.60	0.94	0.90	1.21	1.61	0.63	1.04	1.46	0.47	0.55	0.78

食品群	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)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.06
3群(砂糖類、菓子類)	0.04			0.04			0.04	0.00	0.09
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.05
5群(豆・豆加工品)	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
7群(緑黄色野菜)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.06
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.02			0.02			0.02	0.00	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)	23.58	33.62	33.72	33.29	38.08	58.96	38.13	15.66	93.76
11群(肉類・卵類)	0.11	0.54	2.39	1.45	6.48	12.37	2.08	2.91	5.11
12群(乳・乳製品)	0.05	0.05	0.11	0.07	0.37	0.56	0.14	0.32	0.36
13群(調味料)	0.18			0.18			0.18	0.00	0.45
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	24.05	34.52	36.53	35.12	45.24	72.20	40.67	17.12	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.48	0.69	0.73	0.70	0.90	1.44	0.81	0.34	

* 食品群1~9、13及び14群は全地区の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4 平成22年度トータルダイエット(1~14群)からのダイオキシン(PCDDs+PCDFs)1日摂取量(ND=L0D/2)

食品群	(ugTEQ/day)														
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区			関西地区		
	I			II			I			II			I		
1群(米、米加工品)	8.32			8.32			8.32			8.32			8.32		
2群(米以外の穀類、糧食類、いも類)	4.92			4.92			4.92			4.92			4.92		
3群(砂糖類、菓子類)	0.87			0.87			0.87			0.87			0.87		
4群(油脂類)	1.01			1.01			1.01			1.01			1.01		
5群(豆・豆加工品)	1.16			1.16			1.16			1.16			1.16		
6群(果実、果汁)	2.14			2.14			2.14			2.14			2.14		
7群(緑黄色野菜)	1.98			1.98			1.98			1.98			1.98		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	4.04			4.04			4.04			4.04			4.04		
9群(酒類、嗜好飲料)	11.95			11.95			11.95			11.95			11.95		
10群(魚介類)	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
11群(肉類・卵類)	7.05	9.16	9.55	9.85	8.02	12.12	11.23	13.07	21.65	7.79	12.58	24.99	7.30	6.23	9.76
12群(乳・乳製品)	2.41	2.61	2.63	1.62	2.63	2.96	2.09	2.95	3.86	2.08	2.01	2.51	2.71	3.37	4.69
13群(調味料)	2.65	2.71	2.71	2.35	2.38	3.13	2.65	2.65	2.65	2.65	2.66	2.82	2.52	2.52	2.58
14群(飲料水)	2.03			2.03			2.03			2.03			2.03		
総摂取量(ugTEQ/day)	0.05			0.05			0.05			0.05			0.05		
摂取量(ugTEQ/kg bw/day)	50.59	52.95	53.37	52.29	51.52	56.68	54.44	57.15	66.63	51.00	55.73	68.80	51.00	50.59	55.50
	1.01	1.06	1.07	1.05	1.03	1.13	1.09	1.14	1.33	1.02	1.11	1.38	1.02	1.01	1.11

食品群	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群(米、米加工品)	8.32			8.32			8.32	0.00	15.03
2群(米以外の穀類、糧食類、いも類)	4.92			4.92			4.92	0.00	8.89
3群(砂糖類、菓子類)	0.87			0.87			0.87	0.00	1.58
4群(油脂類)	1.01			1.01			1.01	0.00	1.83
5群(豆・豆加工品)	1.16			1.16			1.16	0.00	2.10
6群(果実、果汁)	2.14			2.14			2.14	0.00	3.86
7群(緑黄色野菜)	1.98			1.98			1.98	0.00	3.57
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	4.04			4.04			4.04	0.00	7.30
9群(酒類、嗜好飲料)	11.95			11.95			11.95	0.00	21.58
10群(魚介類)	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
11群(肉類・卵類)	7.05	11.42	7.43	10.89	24.96	8.74	11.02	5.38	19.91
12群(乳・乳製品)	2.81	2.92	3.25	3.89	4.89	12.57	3.32	2.12	6.00
13群(調味料)	2.29	2.29	2.34	2.19	2.33	2.41	2.54	0.21	4.58
14群(飲料水)	2.03			2.03			2.03	0.00	3.67
総摂取量(ugTEQ/day)	0.05			0.05			0.05	0.00	0.09
摂取量(ugTEQ/kg bw/day)	50.62	55.10	51.50	55.45	70.65	62.20	55.36	5.92	100.00
	1.01	1.10	1.03	1.11	1.41	1.24	1.11	0.12	

* 食品群1~9、13及び14群は全地区の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5 平成22年度トータルダイエット(1~14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=LOD/2)

食品群	(μgTEQ/day)																	
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区			関西地区					
	I			II			I			II			I			II		
1群(米、米加工品)	2.84			2.84			2.84			2.84			2.84			2.84		
2群(米以外の穀類、糧食類、いも類)	1.68			1.68			1.68			1.68			1.68			1.68		
3群(砂糖類、菓子類)	0.29			0.29			0.29			0.29			0.29			0.29		
4群(油脂類)	0.34			0.34			0.34			0.34			0.34			0.34		
5群(豆・豆加工品)	0.40			0.40			0.40			0.40			0.40			0.40		
6群(果実、果汁)	0.73			0.73			0.73			0.73			0.73			0.73		
7群(緑黄色野菜)	0.69			0.69			0.69			0.69			0.69			0.69		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	1.39			1.39			1.39			1.39			1.39			1.39		
9群(酒類、嗜好飲料)	4.07			4.07			4.07			4.07			4.07			4.07		
10群(魚介類)	#1 15.08	#2 17.42	#3 47.42	#1 17.19	#2 21.34	#3 27.82	#1 33.58	#2 46.13	#3 53.81	#1 24.25	#2 39.10	#3 45.90	#1 16.87	#2 18.94	#3 24.75	#1 18.46	#2 19.28	#3 24.87
11群(肉類・卵類)	0.84	0.87	0.85	0.57	0.62	4.20	0.74	0.83	2.49	0.74	0.71	1.75	1.02	1.83	1.81	0.75	0.70	0.74
12群(乳・乳製品)	0.91	0.92	0.92	0.80	0.81	0.81	0.92	0.91	0.92	0.90	0.91	0.91	0.87	0.88	0.90	0.84	0.84	0.84
13群(調味料)	0.65			0.65			0.65			0.65			0.65			0.65		
14群(飲料水)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
総摂取量(μgTEQ/day)	29.94	32.31	62.29	31.66	35.87	45.93	48.34	60.97	70.33	39.00	53.82	61.67	31.86	34.75	40.56	33.15	33.92	39.55
摂取量(μgTEQ/kg bw/day)	0.60	0.65	1.25	0.63	0.72	0.92	0.97	1.22	1.41	0.78	1.08	1.23	0.64	0.70	0.81	0.66	0.68	0.79

食品群	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群(米、米加工品)	2.84			2.84			2.84	0.00	6.58
2群(米以外の穀類、糧食類、いも類)	1.68			1.68			1.68	0.00	3.89
3群(砂糖類、菓子類)	0.29			0.29			0.29	0.00	0.68
4群(油脂類)	0.34			0.34			0.34	0.00	0.80
5群(豆・豆加工品)	0.40			0.40			0.40	0.00	0.92
6群(果実、果汁)	0.73			0.73			0.73	0.00	1.69
7群(緑黄色野菜)	0.69			0.69			0.69	0.00	1.61
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	1.39			1.39			1.39	0.00	3.21
9群(酒類、嗜好飲料)	4.07			4.07			4.07	0.00	9.44
10群(魚介類)	#1 18.08	#2 23.72	#3 27.82	#1 22.97	#2 13.43	#3 50.90	27.88	12.46	64.58
11群(肉類・卵類)	1.02	0.98	1.78	1.14	3.44	1.76	1.34	0.92	3.11
12群(乳・乳製品)	0.78	0.78	0.79	0.73	0.73	0.74	0.85	0.07	1.97
13群(調味料)	0.65			0.65			0.65	0.00	1.51
14群(飲料水)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.04
総摂取量(μgTEQ/day)	32.97	38.59	43.49	37.94	30.70	66.50	43.17	12.62	100.00
摂取量(μgTEQ/kg bw/day)	0.66	0.77	0.87	0.76	0.61	1.33	0.86	0.25	

* 食品群1~9、13及び14群は全地区の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6 平成22年度トータルダイアセット(1~14群)からのダイオキシン類1日摂取量(ND=L0D/2)

食品群	(pgTEQ/day)																	
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区			関西地区					
							I			II								
1群(米、米加工品)	11.16			11.16			11.16			11.16			11.16			11.16		
2群(米以外の穀類、雑穀類、いも類)	6.60			6.60			6.60			6.60			6.60			6.60		
3群(砂糖類、菓子類)	1.17			1.17			1.17			1.17			1.17			1.17		
4群(油脂類)	1.36			1.36			1.36			1.36			1.36			1.36		
5群(豆・豆加工品)	1.56			1.56			1.56			1.56			1.56			1.56		
6群(果実、果汁)	2.87			2.87			2.87			2.87			2.87			2.87		
7群(緑黄色野菜)	2.67			2.67			2.67			2.67			2.67			2.67		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	5.43			5.43			5.43			5.43			5.43			5.43		
9群(酒類、嗜好飲料)	16.02			16.02			16.02			16.02			16.02			16.02		
10群(魚介類)	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
11群(肉類、卵類)	22.13	26.58	56.97	27.04	29.37	39.93	44.81	59.20	75.46	32.04	51.68	70.89	24.17	25.17	34.51	24.10	27.05	35.15
12群(乳・乳製品)	3.26	3.48	3.48	2.20	3.25	7.16	2.83	3.78	6.35	2.83	2.72	4.27	3.73	5.20	6.50	3.07	3.39	4.02
13群(調味料)	3.56	3.62	3.63	3.15	3.19	3.94	3.57	3.57	3.57	3.55	3.58	3.73	3.39	3.40	3.48	3.29	3.29	3.32
14群(飲料水)	2.69			2.69			2.69			2.69			2.69			2.69		
	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07		
総摂取量(pgTEQ/day)	80.52	85.26	115.66	83.96	87.38	102.61	102.78	118.12	136.96	90.00	109.56	130.47	82.87	85.34	96.05	82.04	85.31	94.07
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	1.61	1.71	2.31	1.68	1.75	2.05	2.06	2.36	2.74	1.80	2.19	2.61	1.66	1.71	1.92	1.64	1.71	1.88

食品群	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群(米、米加工品)	11.16			11.16			11.16			0.00			11.33		
2群(米以外の穀類、雑穀類、いも類)	6.60			6.60			6.60			0.00			6.70		
3群(砂糖類、菓子類)	1.17			1.17			1.17			0.00			1.18		
4群(油脂類)	1.36			1.36			1.36			0.00			1.38		
5群(豆・豆加工品)	1.56			1.56			1.56			0.00			1.58		
6群(果実、果汁)	2.87			2.87			2.87			0.00			2.91		
7群(緑黄色野菜)	2.67			2.67			2.67			0.00			2.71		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	5.43			5.43			5.43			0.00			5.51		
9群(酒類、嗜好飲料)	16.02			16.02			16.02			0.00			16.26		
10群(魚介類)	#1	#2	#3	#1	#2	#3									
11群(肉類、卵類)	25.12	35.14	35.24	33.85	38.39	59.64	38.90			15.44			39.48		
12群(乳・乳製品)	3.82	3.90	5.04	5.03	8.33	14.33	4.67			2.56			4.73		
13群(調味料)	3.07	3.07	3.13	2.92	3.06	3.15	3.39			0.26			3.44		
14群(飲料水)	2.69			2.69			2.69			0.00			2.73		
	0.07			0.07			0.07			0.00			0.07		
総摂取量(pgTEQ/day)	83.60	93.70	94.99	93.39	101.35	128.70	98.53			16.60			100.00		
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	1.67	1.87	1.90	1.87	2.03	2.57	1.97			0.33					

* 食品群1~9、13及び14群は全地区の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 7 機関別ダイオキシン類1日摂取量の経年推移(平成10~22年度)¹⁾

地区	PCDDs+PCDFs+Co-PCBs (pgTEQ/kg bw/day) ND=0																	
	H10年度	H11年度	H12年度	H13年度	H14年度	H15年度	H16年度	H17年度	H18年度	H19年度	H20年度	H21年度	H22年度					
北海道地区	A	2.43	1.10	0.72	0.57	0.74	0.71	0.41	0.59	0.33	0.92	1.05	0.37	0.43				
					0.80	0.92	0.85	1.54	0.39	1.28	1.22	0.92	0.52					
					1.23	1.13	2.15	3.06	1.50	1.34	1.90	1.20	1.14					
東北地区	A	1.10	1.27	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
	B	-	1.40	1.63	1.68	0.97	0.60	0.41	0.53	0.46	0.40	0.13	0.57	0.54				
					1.27	0.75	0.70	0.99	0.90	0.60	0.75	0.92	0.60					
関東地区	A					1.75	1.13	2.46	1.38	1.57	0.68	0.85	1.33	0.94				
						1.66	1.63	1.49	0.76	0.81	0.89	1.24	0.48	1.21				
						2.30	2.55	1.64	1.11	1.28	1.12	1.70	0.69	1.61				
	B		1.84	3.33	1.10	0.88	1.26	0.67	1.42	0.47	0.51	0.68	0.48	0.28	0.90			
						2.02	0.86	-	-	-	-	-	-	-				
						2.99	2.31	-	-	-	-	-	-	-				
	C		1.84	1.43	1.51	1.70	1.17	0.75	-	-	-	-	-	-				
						0.76	0.86	0.88	0.59	0.68	0.70	0.61	0.68	0.63				
						0.95	0.92	1.46	1.11	0.87	0.85	0.78	1.06	1.04				
中部地区	A					1.26	1.74	2.04	1.74	1.22	2.51	1.10	1.39	1.46				
						-	-	-	-	-	-	-	-					
						1.70	1.37	1.24	1.44	1.18	1.15	0.61	0.59	0.58	0.68	0.60	0.70	-
	B					1.43	1.30	0.76	0.68	0.76	0.76	0.76	0.96	0.77	-			
						1.63	1.55	1.57	1.22	0.87	1.19	1.11	0.91	-				
						0.52	0.49	0.52	0.40	0.40	0.35	0.63	0.36	0.47				
	C					0.57	0.96	0.58	0.50	0.62	0.45	0.69	0.44	0.55				
						1.11	1.26	1.73	1.37	1.01	1.48	1.69	0.96	0.78				
						-	-	-	-	-	-	-	-	-				
関西地区	A					-	-	-	-	-	-	-	-					
						2.29	1.55	1.22	1.12	0.83	0.67	1.14	0.58	0.86	0.64	0.57	0.63	0.48
						1.18	0.98	1.62	0.70	1.32	0.82	0.61	0.97	0.56				
	B					2.36	1.38	1.95	1.23	1.54	1.08	1.16	1.14	0.74				
						1.18	-	-	-	-	-	-	-	-				
						1.53	-	-	-	-	-	-	-	-				
	C					1.72	-	-	-	-	-	-	-	-				
						-	-	-	-	-	-	-	-	-				
						-	-	-	-	-	-	-	-	-				
中国四国地区	A					-	-	-	-	-	-	-	-					
						3.06	-	-	-	-	-	-	-	-				
						-	-	0.85	0.76	0.69	0.53	-	-	-				
	B					0.81	1.06	-	-	-	-	-	-	-				
						1.03	1.35	-	-	-	-	-	-	-				
						1.07	1.26	1.23	1.36	0.63	0.90	1.06	1.01	0.82	0.67	0.61	0.59	0.48
	C					1.32	1.31	1.20	1.34	0.92	0.90	0.64	0.81	0.69				
						1.81	1.76	1.48	1.47	1.64	1.17	1.11	1.49	0.73				
						1.75	1.57	1.31	2.89	0.47	0.73	0.52	0.56	0.54	0.37	0.54	0.57	0.70
九州地区	A					1.00	0.90	0.84	0.91	0.56	1.03	0.60	1.08	0.90				
						1.55	1.55	1.07	1.24	1.38	1.56	1.37	1.45	1.44				
						-	-	-	-	-	-	-	-	-				
平均		1.75	1.92	1.25	1.39	1.27	1.13	1.21	1.02	0.90	0.93	0.92	0.84	0.81				

1) 平成10~12年度の摂取量は、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由総摂取量調査研究報告書」から、平成13~15年度の摂取量は、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」から、平成16~18年度の摂取量は、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」から引用した。平成19~21年度の摂取量は、平成21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」から引用した。全て2005 TEFを使用して算出した摂取量である。

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発に関する研究

分担研究報告書

食品からの塩素化ダイオキシン類の摂取量推定に関する研究
塩素化ダイオキシンの個別食品汚染調査

研究代表者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

鮮魚(15 試料)及び魚加工品(25 試料)、並びに魚介類を含む弁当試料(30 試料)において、PCDDs 7種、PCDFs 10種及び Co-PCBs 12種の計 29種のダイオキシン類濃度を調査した。鮮魚 15 試料(イワシ、ウナギ及びスズキについて各 5 試料)を調査した結果、ダイオキシン類濃度は0.20~8.6 pg TEQ/g(中央値0.61 pg TEQ/g)の範囲内であった。また、加工品 25 試料(アジ干物、塩サケ、塩サバ、イワシ缶詰及び魚醬について各 5 試料)を調査した結果、ダイオキシン類濃度は0~3.3 pg TEQ/g(中央値0.30 pg TEQ/g)の範囲内であった。ウナギの1 試料で比較的高いダイオキシン類(8.6 pg TEQ/g)が検出されたが、その他の試料のダイオキシン類濃度は過去3年間に調査した鮮魚のダイオキシン類濃度の範囲内であった。

また、魚介類を使用した弁当として、寿司(13 試料)、焼き魚・煮魚(13 試料)、及び揚げ物(4 試料)のダイオキシン類汚染濃度を調査した。その結果、寿司で 0.037~2.3 pg TEQ/g(中央値0.34 pg TEQ/g)、焼き魚・煮魚で0.051~3.3 pg TEQ/g(中央値0.32 pg TEQ/g)、揚げ物で、0.0073~0.21 pg TEQ/g(中央値0.012 pg TEQ/g)のダイオキシン類が検出された。弁当1食を食した場合のダイオキシン類摂取量を算出した結果、30 試料中 26 試料からのダイオキシン類摂取量はTDIの半分以下であった。焼き魚弁当の1 試料のみでTDIを上回るダイオキシン類摂取量が得られた。

研究協力者

(財)日本食品分析センター

中村宗知、柳俊彦、河野洋一、宮崎光代、
苗木周平、梶里早

国立医薬品食品衛生研究所

松田りえ子、高附 巧、菊地博之、石井利華

A. 研究目的

トータルダイエツト試料によるダイオキシン類の摂取量推定結果では、ダイオキシン類摂取

量の約 99%が魚介類、肉・卵類、乳製品類に由来している。そこで、これら摂取への寄与が大きい食品のダイオキシン類汚染実態を把握し、個人別暴露量を正確に評価するためのデータ蓄積を目的に、今年度は鮮魚および魚加工品中のダイオキシン類の汚染調査を実施した。また、一食の形態で提供される弁当については、ダイオキシン類汚染調査が不足している。そこで、市販の弁当 30 試料(寿司、焼き魚・煮魚、及び揚げ物)についてダイオキシン類を

分析し、ダイオキシン類摂取量を算出した。

B. 研究方法

1. 試料

調査対象食品は、鮮魚(15 試料)、魚加工品(25 試料)、及び弁当(寿司 13 試料、焼き魚・煮魚 13 試料、及び揚げ物 4 試料)とした。弁当試料の詳細については表1に示した。なお、弁当については、飯を除いた具材を均一化しダイオキシン類分析の試料とした。

2. 分析項目及び検出限界

ダイオキシン類

WHO が毒性等価係数(TEF)を定めた下記の PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種を分析対象とした。

()内の数字は検出限界(pg/g)を示す。但し、健康食品は分析に使用する試料量を少なくしたため検出下限が異なる(4,5 塩素化 PCDD/Fs: 0.05、6,7 塩素化 PCDD/Fs:0.1、8 塩素化 PCDD/Fs:0.2、ノンオルト PCBs: 0.5、モノオルト PCBs:5)。

PCDDs

- 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD(0.01)
- 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD(0.02)
- 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD(0.05)

PCDFs

- 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF (0.01)
- 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (0.02)
- 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF (0.05)

Co-PCBs

- 3,3',4,4'-TCB(#77), 3,4,4',5-TCB(#81), 3,3',4,4',5-PeCB(#126), 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) (0.1)
- 2,3,3',4,4'-PeCB(#105), 2,3,4,4',5-PeCB(#114), 2,3',4,4',5-PeCB(#118), 2',3,4,4',5-PeCB(#123),

2,3,3',4,4',5-HxCB(#156), 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157), 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167), 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)(1)

3. 分析方法

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

4. 分析結果の表記

測定結果は湿重量あたりの毒性等量(pg TEQ/g)で示した。ダイオキシン類の毒性等量の計算には、TEF(WHO 2005)を用いた。検出限界以下の異性体濃度はゼロとして計算した。

C. 研究結果及び考察

1. 個別食品のダイオキシン類汚染調査結果

鮮魚(3 種、15 試料)及び魚加工品(5 種、25 試料)の分析結果を表 2 に示し、食品毎にまとめた結果を表 3 に示した。鮮魚中のダイオキシン類濃度はイワシが 0.48~1.9 pg TEQ/g(中央値 0.66 pg TEQ/g)、ウナギが 0.28~8.6 pg TEQ/g(中央値 0.39 pg TEQ/g)、及びスズキが 0.20~0.86 pg TEQ/g(中央値 0.61 pg TEQ/g)であった。魚加工品中のダイオキシン類濃度はアジ干物が 0.26~2.6 pg TEQ/g(中央値 0.58 pg TEQ/g)、塩サケが 0.076~0.30 pg TEQ/g(中央値 0.20 pg TEQ/g)、塩サバが 0.35~1.2 pg TEQ/g(中央値 0.69 pg TEQ/g)、イワシ缶詰が 0.055~3.3 pg TEQ/g(中央値 0.37 pg TEQ/g)及び魚醬が 0~0.000070 pg TEQ/g(中央値 0 pg TEQ/g)であった。ウナギの 1 試料で比較的高い 8.6 pg TEQ/g のダイオキシン類濃度が認められたが、それ以外の試料は過去 3 年間に実施された鮮魚のダイオキシン類濃度(0.10~6.9)¹⁾の範囲内であった。また、魚醬のダイオキシン類濃度は他の加工品と比較し著しく低かった。魚醬ではイワシ、サバなどのダイオキシン濃度が比較的高い魚を原料に使用するが、魚醬の脂肪含

量が低いこと、ダイオキシン類濃度も低くなると考えられる。鮮魚及び魚加工品では1試料を除き、Co-PCBs類濃度がPCDD/Fs濃度よりも高い結果であった。このような傾向は過去の調査結果¹⁾と同様であった。

2. 弁当のダイオキシン類汚染調査結果

弁当30試料の分析結果を表4に示した。各試料のダイオキシン類濃度は同種の弁当でも大きく異なっているが、食材として使用されている魚の種類、量及び個体差が影響していると考えられる。汚染濃度が1.0 pg TEQ/g以上となった弁当はサバ鮓(No.7)とブリ照り焼き(No.15)であった。どちらも脂肪含量が高い魚を使用しているため、ダイオキシン類濃度が高くなったと考えられる。

また、弁当を食材の種類により3つのカテゴリーに分類し、ダイオキシン類濃度をまとめた(表5)。弁当中のダイオキシン類濃度は寿司が0.037～2.3 pg TEQ/g(中央値0.34 pg TEQ/g)、焼き魚・煮魚が0.051～3.3 pg TEQ/g(中央値0.32 pg TEQ/g)、揚げ物が0.0073～0.21 pg TEQ/g(中央値0.012 pg TEQ/g)であった。調査した試料数に違いはあるが、寿司及び焼き魚・煮魚のダイオキシン類濃度は揚げ物と比較し高かった。揚げ物ではダイオキシン類濃度が比較的低い白身魚やエビ等を使用するためダイオキシン類濃度が低くなったと考えられる。

次に弁当1食を食した場合(飯は除く)に摂取するダイオキシン類量を算出した(表4)。その結果、ほとんどの弁当からの摂取量はTDI(200 pg TEQ/日)の半分以下であった。焼き魚弁当(ブリ照り焼き)の1試料(No.15)のみがTDIを超過し、そのダイオキシン類摂取量はTDIの約3倍であった。当該弁当の食材に含まれるブリのダイオキシン類濃度が高かったと考えられる。しかし、ダイオキシン類濃度は魚の個体差等の影響も大きいこと、当該弁当1食からのダイオキシン類摂取量が毎回、TDIを超過する可能性は低いと考えられる。また、過去に寿司1

食分からのダイオキシン類摂取量について調査した結果では、15試料中4試料でTDIを超える結果が得られている²⁾。今回調査した寿司では1食分からのダイオキシン類摂取量がTDIを超えた試料はなかった。

D. 結論

1. 鮮魚(イワシ、ウナギ及びスズキ)を調査した結果、ダイオキシン類濃度は0.20～8.6 pg TEQ/g(中央値0.61 pg TEQ/g)の範囲内であった。また、加工品(アジ干物、塩サケ、塩サバ、イワシ缶詰及び魚醬)を調査した結果、ダイオキシン類濃度は0～3.3 pg TEQ/g(中央値0.30 pg TEQ/g)の範囲内であった。ウナギの1試料で比較的高いダイオキシン類(8.6 pg TEQ/g)が検出されたが、その他の試料のダイオキシン類濃度は過去3年間に調査したダイオキシン類濃度の範囲内であった。

2. 弁当のダイオキシン類調査の結果、寿司で0.037～2.3 pg TEQ/g(中央値0.34 pg TEQ/g)、焼き魚・煮魚で0.051～3.3 pg TEQ/g(中央値0.32 pg TEQ/g)、揚げ物で、0.0073～0.21 pg TEQ/g(中央値0.012 pg TEQ/g)のダイオキシン類が検出された。弁当1食からのダイオキシン類摂取量は殆どの試料でTDIの半分以下であった。焼き魚弁当1試料からの摂取量のみがTDIを上回っていた。

E. 参考文献

- 1) 平成19～21年度厚生労働科学研究補助金総合報告書:「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」
- 2) 平成15年度厚生科学研究費補助金研究報告書「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」(分担報告書 3-2. 寿司ネタコンポジット試料中ダイオキシン類濃度測定へのCALUXアッセイの応用)

F. 研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

1) 堤 智昭, 天倉吉章, 柳 俊彦, 福沢栄太, 河野洋一, 中村宗知, 野村孝一, 豊田正武, 米谷民雄, 香山不二雄, 中井里史, 佐々木久美子, 渡邊敬浩, 松田りえ子: 塩素化ダイオキシン類の魚介類汚染実態と摂取量～厚生労働科学研究による汚染実態調査のまとめ～, 第19回環境化学討論会 (2010.6).

2) Tsutsumi T, Amakura Y, Yanagi T, Fukuzawa E, Kono Y, Nakamura M, Nomura T, Toyoda M, Maitani T, Sasaki K, Watanabe T, Matsuda R: Dioxins in fish and shellfish: concentrations and intake in Japan, 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2010.9).

3) 高附 巧, 堤 智昭, 福沢栄太, 柳 俊彦, 河野洋一, 野村孝一, 渡邊敬浩, 松田りえ子: 健康食品の塩素化ダイオキシン類汚染実態調査, 第47回全国衛生化学技術協議会年会 (2010.11).

4) 堤 智昭, 高附 巧, 福沢栄太, 柳 俊彦, 河野洋一, 野村孝一, 渡邊敬浩, 松田りえ子: 健康食品に含まれる塩素化ダイオキシン類の実態調査(第2報), 第13回環境ホルモン学会研究発表会 (2010.12).

表1 魚介類を含む弁当試料の詳細

試料番号	種類	魚介類		魚介類以外の動物性食品		その他(野菜・植物性食品) ¹⁾		魚材 合計重量	重量	新重量
		種類	重量	種類	重量	種類	重量			
1	焼り寿司	カレイ6.8g、サーモン11.9g、マグロ44.1g、イカ9.5g、エビ13.6g、ホタテ11.8g	97.7g	玉子(焼き)24.7g	24.7g	-	0g	122.4g	213g	
2	焼り寿司	マグロ129.7g、イクラ62g	135.9g	玉子(焼き)26.0g	26.0g	-	0g	161.9g	197g	
3	焼り寿司	アナゴ(煮し)8.6g、サーモン9.4g、マグロ10.2g、イクラ18.3g、イカ7.6g、エビ10.9g、カニ11.6g、タコ7.3g、ホタテ16.5g	99.8g	-	0g	-	0g	99.8g	190g	
4	焼り寿司	アナゴ(煮し)6g、カサノコ17.3g、コハダ8.9g、サーモン6.5g、マグロ28.8g、エビ8.8g、イカ7.2g、豆エビ5.7g	80.4g	玉子(焼き)14.8g	14.8g	-	0g	95.2g	242g	
5	焼り寿司	サーモン51.7g、イクラ34.7g	86.4g	-	0g	-	0g	86.4g	160g	
6	焼り寿司	マグロ126.2g	126.2g	-	0g	-	0g	126.2g	154g	
7	押し寿司	サバ(シメ鯖)71.9g	71.9g	-	0g	-	0g	71.9g	194g	
8	押し寿司	アナゴ(煮し)51.2g	51.2g	-	0g	-	0g	51.2g	189g	
9	ちらし寿司	アナゴ(煮し)10.8g、サーモン11.5g、マグロ28.2g、イクラ5.6g、トビウオ1.4g、イカ8.8g、エビ7.2g	75.5g	玉子(焼き)28.7g	28.7g	-	0g	102.2g	235g	
10	ちらし寿司	サーモン17.4g、マグロ21.4g、イカ10g、エビ6.8g、ホタテ9.5g	65.1g	玉子(焼き)19.8g	19.8g	-	0g	84.9g	217g	
11	寿司丼	マグロ46.1g	46.1g	-	0g	-	0g	46.1g	232g	
12	寿司丼	マグロ56.7g	56.7g	-	0g	-	0g	56.7g	211g	
13	寿司丼	マグロ30.3g、イクラ22.7g	53g	-	0g	-	0g	53g	166g	
14	焼き魚弁当	ホッケ(焼き)103.7g	103.7g	-	0g	ほうれん草22.1g、がんとどき19.5g、こんにやく12.1g等	75.4g	179.1g	201g	
15	焼き魚弁当	フナ(照り焼き)86.1g	86.1g	玉子(焼き)20.3g	20.3g	がんとどき22.4g、キンピラ13.4g、こんにやく13.3g等	86.1g	192.5g	189g	
16	焼き魚弁当	サーモン(焼き)22.3g、イカ(フライ)33.8g、チクワ(焼辺揚げ)15.8g	71.9g	玉子(焼き)22.2g	22.2g	しじら10.2g	10.2g	104.3g	244g	
17	焼き魚弁当	サバ(焼き)127.5g	127.5g	-	0g	大根おろし42.4g、キンピラ11.3g、ヒジキ9g等	69g	196.5g	212g	
18	焼き魚弁当	鰯(西京焼き)46g、鰯(かじゅうマイ)34.4g	82.4g	玉子(焼き)26.7g	26.7g	カボチャ25.2g、シイタケ9.2g、人参8.1g等	69.8g	178.5g	208g	
19	焼き魚弁当	サーモン(焼き)58.9g、チクワ(焼辺揚げ)16.5g	75.4g	玉子(焼き)19.3g	19.3g	ポテトサラダ19.1g、キンピラ18.1g、漬物8.1g等	48.4g	145.1g	185g	
20	焼き魚・煮魚	鰯(西京焼き)55.6g、チクワ(焼辺揚げ)10.1g	65.7g	煮し鰯のナムル19.1g	19.1g	キャベツの煮びたし31.9g、大根30.4g、こんにやく26.5g等	119.5g	204.3g	204g	
21	焼き魚弁当	マグロ(焼き)132.1g	132.1g	-	0g	小松菜の昆布ナムル18.5g、漬物12.9g	31.4g	163.5g	239g	
22	焼き魚弁当	アジ(焼き)173.1g	173.1g	-	0g	大根おろし28.9g、漬物17.7g、昆布7.9g等	69.1g	242.2g	197g	
23	鱈丼	ウナギ(焼き)60.3g	60.3g	-	0g	-	0g	60.3g	215g	
24	鱈丼	ウナギ(焼き)116.1g	116.1g	-	0g	-	0g	116.1g	355g	
25	煮魚弁当	サバ(味噌煮)76.5g	76.5g	玉子(焼き)22.5g	22.5g	煮魚58.2g、中華菜ゆめ21.1g、キンピラ5.9g等	86.7g	167.7g	210g	
26	煮魚	タイ(煮し)66.9g	66.9g	ウズラ卵(ゆで)8.9g	8.9g	しいたけ6.5g、人参4.6g、サヤエンドウ2.5g等	15.2g	99g	321g	
27	煮フライ弁当	白身魚(フライ)58.9g、チクワ(焼辺揚げ)26g	84.9g	-	0g	昆布2.7g	2.7g	87.6g	230g	
28	カキフライ弁当	カキ(フライ)152.5g	152.5g	-	0g	キャベツ63.1g	63.1g	215.6g	195g	
29	天丼	キス(フライ)20g、エビ(フライ)36g	56g	-	0g	カボチャ17g、インゲン16.8g	33.8g	91.8g	198g	
30	エビフライ弁当	エビ(フライ)79.2g	79.2g	玉子(焼き)12.5g	12.5g	キャベツ26.2g、漬物12.3g	38.5g	130.2g	119g	

1) その他の魚介類については重量の多かった魚材のみ示した。

表2 個別食品中ダイオキシン類濃度測定結果

食 品			ダイオキシン類濃度 (pgTEQ/g) ¹⁾		
			PCDD/F	Co-PCB	Total
鮮魚	イワシ 1	国産 天然	0.22	0.63	0.84
	イワシ 2	国産 天然	0.31	1.6	1.9
	イワシ 3	国産 天然	0.15	0.50	0.66
	イワシ 4	国産 天然	0.12	0.36	0.48
	イワシ 5	国産 天然	0.17	0.46	0.63
	ウナギ 1	国産 養殖	0.10	0.29	0.39
	ウナギ 2	輸入 養殖	0.13	0.16	0.30
	ウナギ 3	国産 養殖	0.17	0.42	0.59
	ウナギ 4	国産 天然	2.8	5.7	8.6
	ウナギ 5	輸入 養殖	0.15	0.13	0.28
	スズキ 1	国産 天然	0.29	0.52	0.81
	スズキ 2	国産 天然	0.32	0.26	0.59
	スズキ 3	国産 天然	0.25	0.37	0.61
	スズキ 4	国産 天然	0.29	0.57	0.86
	スズキ 5	国産 養殖	0.032	0.17	0.20
魚加工品	アジ干物 1	国産	0.076	0.18	0.26
	アジ干物 2	輸入	0.71	1.9	2.6
	アジ干物 3	輸入	0.49	1.1	1.6
	アジ干物 4	輸入	0.19	0.33	0.51
	アジ干物 5	国産	0.20	0.38	0.58
	塩サケ 1	天然	0.094	0.18	0.28
	塩サケ 2	天然	0.10	0.20	0.30
	塩サケ 3	天然	0.035	0.082	0.12
	塩サケ 4	天然	0.064	0.14	0.20
	塩サケ 5	養殖	0.0030	0.073	0.076
	塩サバ 1	国産	0.16	0.54	0.69
	塩サバ 2	国産	0.085	0.26	0.35
	塩サバ 3	輸入	0.15	0.39	0.55
	塩サバ 4	国産	0.31	0.63	0.94
	塩サバ 5	国産	0.24	0.93	1.2
	イワシ缶詰 1	国産	0.0020	0.053	0.055
	イワシ缶詰 2	輸入	0.17	0.27	0.44
	イワシ缶詰 3	輸入	0.38	2.9	3.3
	イワシ缶詰 4	国産	0.13	0.24	0.37
	イワシ缶詰 5	国産	0.047	0.20	0.24
	魚醤 1	国産	0	0	0
	魚醤 2	国産	0	0.000070	0.000070
	魚醤 3	国産	0	0	0
	魚醤 4	国産	0	0	0
	魚醤 5	輸入	0	0	0

1) WHO 2005 TEFにより計算

表3 個別食品中のダイオキシン類濃度の概要

食品	試料数	ダイオキシン類濃度 (pg TEQ/g) ¹⁾			
		平均値	中央値	最大値	最小値
イワシ	5	0.90	0.66	1.9	0.48
ウナギ	5	2.0	0.39	8.6	0.28
スズキ	5	0.61	0.61	0.86	0.20
アジ干物	5	1.1	0.58	2.6	0.26
塩サケ	5	0.20	0.20	0.30	0.076
塩サバ	5	0.75	0.69	1.2	0.35
イワシ缶詰	5	0.88	0.37	3.3	0.055
魚醤	5	0.000014	0	0.000070	0

1) WHO 2005 TEFにより計算

表4 魚介類を含む弁当試料のダイオキシン類濃度と摂取量

試料 番号	種類	ダイオキシン類濃度 ¹⁾ (pg TEQ/g)			1食あたりのダイオキシ ン類摂取量 ²⁾ (pg TEQ/食)	TDIに対する 割合 ³⁾ (%)	
		PCDD/Fs	Co-PCBs	Total			
1	寿司	握り寿司	0.022	0.081	0.10	12	6
2		握り寿司	0.11	0.83	0.93	151	76
3		握り寿司	0.10	0.24	0.34	34	17
4		握り寿司	0.15	0.24	0.39	37	19
5		握り寿司	0.017	0.80	0.81	70	35
6		握り寿司	0.062	0.32	0.39	49	25
7		押し寿司	1.1	1.2	2.3	165	83
8		押し寿司	0.14	0.61	0.75	38	19
9		ちらし寿司	0.045	0.13	0.18	18	9
10		ちらし寿司	0.0090	0.056	0.065	6	3
11		寿司丼	0.00064	0.037	0.037	2	1
12		寿司丼	0.033	0.30	0.33	19	10
13		寿司丼	0.13	0.094	0.23	12	6
14	焼き魚・煮魚	焼き魚弁当	0.029	0.11	0.14	25	13
15		焼き魚弁当	0.90	2.4	3.3	635	318
16		焼き魚弁当	0.0096	0.042	0.051	5	3
17		焼き魚弁当	0.071	0.27	0.35	69	35
18		焼き魚弁当	0.10	0.31	0.41	73	37
19		焼き魚弁当	0.0063	0.052	0.058	8	4
20		焼き魚弁当	0.045	0.15	0.20	41	21
21		焼き魚弁当	0.0091	0.15	0.16	26	13
22		焼き魚弁当	0.11	0.21	0.32	78	39
23		鰻丼	0.17	0.24	0.41	25	13
24		鰻丼	0.045	0.079	0.12	14	7
25		煮魚弁当	0.23	0.75	0.98	184	92
26		釜飯	0.30	0.65	0.94	87	44
27	揚げ物	魚フライ弁当	0.0016	0.011	0.012	1	1
28		カキフライ弁当	0.079	0.13	0.21	45	23
29		天丼	0.012	0.00019	0.012	1	1
30		エビフライ弁当	0.0071	0.00021	0.0073	1	1

1) WHO 2005 TEFにより計算

2) 飯を除いた具材合計重量より算出した摂取量

3) 体重50 kgとした場合の一日摂取量(200 pg TEQ/日)と比較

表 5 弁当試料中のダイオキシン類濃度の概要

弁当の種類	試料数	ダイオキシン類濃度 (pg TEQ/g) ¹⁾			
		平均値	中央値	最大値	最小値
寿司	13	0.53	0.34	2.3	0.037
焼き魚・煮魚	13	0.57	0.32	3.3	0.051
揚げ物	4	0.060	0.012	0.21	0.0073

1) WHO 2005 TEFにより計算

分 担 研 究 報 告

汚染物質摂取量推定法の精密化に関する研究

渡邊 敬浩

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発に関する研究

汚染物質摂取量推定法の精密化に関する研究

研究代表者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部
研究分担者 渡邊 敬浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

他の化学物質あるいは修飾基と結合することで複数の形態をもち、そのうちの限られた形態にのみに有害性が認められる化学物質がある。これら化学物質について、意図する形態のみを選択的に分析可能にすることは、摂取量推定値の信頼性を大きく向上させる。

本研究では、そのような化学物質の 1 種である水銀について、選択的な定量分析法の開発を検討した。開発した分析法の性能を、0.5～5 mg/kg のメチル水銀を含む魚類を基材とした認証標準試料の分析を通じて評価した結果、真度は 98～108%、室内精度(RSD%)は 10.0～14.9%であった。

研究協力者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部
研究協力者 坂本智徳、赤木浩一 福岡市保健環境研究所

A. 研究目的

食品を介した有害物質の摂取量は、試料中に含まれる対象有害物質の分析結果に基づき推定される。分析結果を得るためには、摂取量推定をする目的に適した試料と、分析法が不可欠である。試料には、トータルダイエツト試料を用いる事が確立した方法として知られ、マーケットバスケット方式と陰膳方式が代表的な調製法となる。また分析法には、既存の方法あるいは新たに開発した方法の性能を評価した上で使用する事が望まれる。摂取量推定に要求される性

能を満たした分析法を使用する事で、質の明らかな分析結果、ひいては信頼性の担保された摂取量が推定される。どのような性能を要求するかを詳細に検討することもまた重要である。摂取量の推定を意図する有害な化学物質の中には、他の化学物質あるいは修飾基と結合することにより、「形態」と呼ばれ区別される複数の分子種の存在が知られているものがある。メチル水銀、エチル水銀やフェニル水銀といった形態の異なる分子種が存在する水銀もまた、そのような化学物質の一つである。水銀には、無

機水銀とこれに修飾基の結合した有機水銀が知られる。上記、メチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀は有機水銀として区別される。有機水銀中、食品を介した摂食がとくに問題となるのがメチル水銀である。メチル水銀(モノメチル水銀)は、我が国においては、かつて工業用途で使用され水俣病の病因となった。また、海外においては、種子の殺菌を目的とした農薬として使用され、これが残留する食品を摂食したヒトが死亡する事例が 1970 年代に報告されている。メチル水銀は難分解性であるため、現在は使用が制限されているにも関わらず、過去に使用され環境中に放出された結果として、河川水等環境中での残留が現在も報告されている。さらに、メチル水銀は、脂溶性が高く生物濃縮がされやすい。食物連鎖の上位に位置するマグロやクジラ類のような大型水産動物に特に多く含まれていることが知られており、これに対し厚生労働省は、該当する水産動物の大量摂取による健康危害の未然防止の観点から、妊婦らを対象とし、摂食に関する注意を喚起している。これらの背景を勘案するに、摂食を介して摂取される水銀の量を推定するためには、形態別、特にメチル水銀の選択的な分析結果が必要と考えられる。メチル水銀の分析法としては、GC/ECD を使用する方法が昭和 48 年の厚生労働省通知(魚介類の水銀の暫定的規制値について)により示されている。しかし、本分析法には、有害溶媒の使用や機器性能としての選択性や安定性の点に多くの問題が認められる。そこで本研究では、有害物質摂取量推定の目的に合致したメチル水銀摂取量推定を目的とし、そのための科学的根拠となる分析結果を得

ることが可能な分析法の開発(メチル水銀定量分析法)を目的とした。本年度は、抽出、精製、誘導体化、GC/MS による測定条件といった分析法開発に必要な基礎検討を行うとともに、魚認証標準試料を用いた性能評価を実施した。

B. 研究方法

試料

分析法の開発検討から性能評価までを通じ、西進商事(株)を通じ入手した認証標準試料各種を使用した。使用した認証標準試料の内訳は以下の通り。

認証標準試料: CRM-7402a(タラ魚肉粉末), CRM-7403a(メカジキ魚肉粉末), BCR-463(マグロ魚肉粉末), ERMCE-464(マグロ魚肉粉末), DOLT-4(ツノザメ肝臓粉末)

試薬等

メチル水銀標準品: ジーエルサイエンス(株)製塩化メチル水銀を使用した。

標準原液: 標準品 58.2 mg をトルエンで溶解し 50 mL に定容した(メチル水銀として 1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。

標準溶液: 分液ロートに標準原液 1 mL および 1% システイン溶液 100 mL を採り、15 分間振とうしたのち水層が清澄になるまで静置し、水層を採取した(メチル水銀として 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。検量線を作成するためには、標準溶液を 1% システイン溶液で希釈し 1~100 ng/mL の範囲で 5 濃度の溶液を調製した。

1 mol/L 臭化カリウム溶液: 臭化カリウム 19 g を水で溶解し 1 L に定容した。

硫酸銅(II)飽和 4 mol/L 硫酸: 水 600 mL に濃硫酸 200 mL を加え、放冷後水で 900 mL に定容した後、無水硫酸銅(II)を飽和す

るまで溶解した。

1%システイン溶液:L-システイン塩酸塩一水和物1.0 gを水で溶解し、100 mLに定容した。

Walpole緩衝液(pH 1.0):1 mol/L酢酸ナトリウム溶液250 mLに1 mol/L塩酸を加え、pHを1.0に調整した後、水で1Lに定容した。

2%テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液:テトラフェニルホウ酸ナトリウム2.0 gを水で溶解し、100 mLに定容した。

エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム(PSA):ジーエルサイエンス(株)製InertSep PSA(200 mg/3 mL)をn-ヘプタン2 mLでコンディショニングして使用した。

n-ヘプタン:環境分析用を使用した。

その他の試薬: 残留農薬試験用あるいは特級品を使用した。

分析機器

ホモジナイザー:KINEMATICA 社製ポリトロン PT3100

遠心分離機:久保田商事(株)製 6200

ガスクロマトグラフ: Thermo Scientific 社製 TRACE GC ULTRA

質量分析計: Thermo Scientific 社製 TSQ Quantum GC

測定条件

カラム: ジーエルサイエンス(株)製InertCap 5MS/NP PROG 10M+TL(内径0.25 mm、長さ30 m、膜厚 0.25 μm)

オープン温度: 50°C(1 min)→10°C/min→200°C(0 min)

ポストラン: 280°C(10 min)

注入口温度: 250°C

トランスファライン温度: 280°C

イオン源温度: 280°C

注入量: 2 μL(スプリットレス時間0.5 min)

キャリアガス流量: 1.0 mL/min(He)

イオン化法:EI

イオン化エネルギー: 70 eV

分析モード: SIM

定量イオン: m/z 292

定性イオン: m/z 277、294

分析法

・抽出

試料約0.3 gを50 mL容ポリプロピレン製チューブに正確に秤量し、1 mol/L臭化カリウム溶液10 mLを加え混合した後、硫酸銅(II)飽和4 mol/L硫酸10 mLおよびトルエン15 mLを加え45分間振とうし、遠心分離した(3000 rpm, 15分間)。1%システイン溶液4 mLと分取したトルエン層10 mLを混合、15分間振とうした後、遠心分離した。水層を分取し抽出液とした。

・フェニル誘導体化

抽出液または各濃度の標準溶液1 mLにWalpole緩衝液(pH 1.0)5 mLを加え混合した後、n-ヘプタン2.5 mLおよび2%テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液1 mLを加え混合し、30°Cに設定したウォーターバス中で10分間ごとに混和しながら1時間静置した。ヘプタン層をPSAに全量負荷し、初流1 mLを廃棄して通過液を採取し、測定溶液とした。

・測定およびメチル水銀濃度の定量

測定溶液をGC/MSに注入、測定することにより得られたクロマトグラムのピーク面積から、絶対検量線法により測定溶液中のメチル水銀の濃度を求め、さらに下記の算術式に従って試料の含有量を算

出した。検量線の濃度範囲を超過した試料については、抽出液を1%システイン溶液で適宜希釈したうえで、その後操作した。

メチル水銀含有量(mg/kg)=検量線より求めた測定溶液中濃度(ng/mL)×抽出液量(4 mL)×15/10×希釈倍率/試料採取量(0.3 g)/1000

分析法の性能評価

各認証標準試料を1日2併行で分析し、これを5日間実施した。各試料について得られた分析結果(n=10)の全平均の認証値に対する比を真度として推定した。また、真度推定に用いた分析結果をデータセットとして一元配置の分散分析を行い、算出された分散に基づき、併行精度および室内精度を推定した。

C.D. 研究結果

C.D.1 メチル水銀誘導体化の検討

メチル水銀の誘導体化には、エチル、プロピルおよびフェニル誘導体化法が報告されている。エチルおよびプロピル誘導体の揮発性は非常に高く、分離・測定にGCを用いた場合、機器への注入を困難にする恐れがあると考えられた。そこで、フェニル誘導体化の後にn-ヘキサンに抽出し、本溶液をGC/MSにより測定することを分析法開発の基本とすることにした。またその際には既報を参考にしつつ、摂取量推定の目的に照らして、より低濃度のメチル水銀が定量可能となるよう、検討を進めた。また、GCカラムの劣化等を通じ、分析法の頑健性に影響することから、誘導体化反応の副生成物を除去することを目的に、カートリッジカラムによる精製法を検討した。

100 ng/mL メチル水銀標準溶液を用いて、フェニル誘導体化反応の至適pH、温度および時間を検討した結果の一部を図1に示す。設定した反応条件下で得られた各ピーク面積を最大のピーク面積値により除し百分率を求めることで標準化した上で図に示した。図1-1から、反応時間を1時間以上、図1-2から、反応時のpHを0.5~1.5に調整することで、フェニル誘導体化の効率が最大となることが示唆された。反応温度の検討結果については図示していないが、同様の検討の結果から、30℃とすることで誘導体化効率が最大となることが明らかとなった。これらの結果に基づき、以後、pH0.5~1.0の範囲内で30℃1時間の誘導体化を行う事とした。

一方、誘導体化反応の進行に伴い、ヘプタン層に橙色の色素が生成した。UV-VisスペクトルおよびLC-MS/MS測定により色素の主成分は、フェニル誘導体化の副生成物である、トリフェニルボランであることが強く示唆された。そこで、グラファイトカーボンおよびPSAをそれぞれ充填した2種のカートリッジカラムを用いた精製について検討した。その結果、トリフェニルボランの除去はいずれのカラムでも可能であったが、分析対象となるメチルフェニル水銀の回収率は、いずれのカラムを用いるかにより大きく異なり、グラファイトカーボンカラムでは14%、PSAカラムでは105%であった。それぞれのカラムによるトリフェニルボランの保持機構は、グラファイトカーボンはvan der Waals力およびπ-πスタッキング、PSAはアミン窒素上の非共有電子対への求電子的な配位結合によると考えられる。このことが、フェニル化メチル水

銀はグラファイトカーボンに吸着された一方、PSAには吸着されず通過した理由と推察される。以上の結果および考察から、誘導体化反応終了後にPSAカラムによる精製を行うこととした。

C.D. 2 GC/MSによる測定条件の検討

メチル水銀のGCによる分離用キャピラリーカラムとして、液相にアルキレングリコールフタル酸エステルポリマーを用いたカラムが市販されているが、最高使用温度が160℃と低くカラムブリードが大きかったため、MSへの接続には適さなかった。また、一般的な微極性(5%フェニル-95%メチルポリシロキサン)、中極性(トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン)および高極性(ポリエチレングリコール)カラムを用いた分離についても検討したが、いずれのカラムを用いた場合でもピークの対称性が十分とは言えなかった。さらに、一定濃度範囲におけるフェニル化メチル水銀量とピーク面積値の相関(直線性)が得られなかった。そこで、至適化した反応条件下でメチル水銀をフェニル化メチル水銀へと誘導したのち、5%フェニル-95%メチルポリシロキサンカラムを用いて分離することについて検討した結果、対称性のよいピークが観察された。この結果に基づき、本カラムの使用を決定し、さらに定量性および感度の向上を目的に、GC/MS条件を検討した。

100 ng/mLメチル水銀標準溶液を誘導体および精製した後にGC/MSに注入し、SCAN測定(m/z 50-500、EI)して得られたマススペクトル(図2)に基づき、m/z 277($^{200}\text{HgPh}^+$)、292($\text{Me}^{200}\text{HgPh}^+$)および294($\text{Me}^{202}\text{HgPh}^+$)をモニターイオンとして、

SIMモードにより定量する測定条件を設定した。モニターイオンのうち、最も高いS/Nが得られたm/z 292を定量イオンに、m/z 277および294を定性イオンとした。続いて検量線の設計について検討した結果、1~100 ng/mLの濃度範囲で作成した代表的な検量線の相関係数は0.998、傾きは916、切片は-778であった。

C.D. 3 食品試料からのメチル水銀抽出法の検討

魚介類として分類される食品群には、メチル水銀を含む食品が高頻度に含まれており、またその濃度は個々の食品により大きく異なるものと考えられる。一方、抽出方法を含む分析法の検討には、濃度の明らかなメチル水銀を含む均質な試料が不可欠である。しかし実際には、メチル水銀を含まない試料の入手あるいは、一定濃度を含む均質な試料の調製は極めて困難である。分析法の真度推定に使用する試料として、第一に認証標準試料を選択することが推奨されていることも勘案し、本研究では、メチル水銀含有量が明らかな認証標準試料を用いることとした。

(独)産業総合研究所が制作した認証標準試料CRM-7402a(基材:タラ)を用いて、試料からのメチル水銀の抽出法について検討した。本試料を対象に、塩酸酸性-ベンゼン抽出を試みたところ、強固なエマルジョンを生じ、メチル水銀を十分に抽出するためには3回以上の抽出操作を繰り返すことが必要であった。また、抽出用溶媒として用いたベンゼンをトルエンに変更しても同様の結果が得られたことから、塩酸の添加がエマルジョン形成の主要因であると考えた。