

201131030A

厚生労働科学研究費補助金

食品の安全確保推進研究事業

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

平成23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

松田りえ子

研究分担者

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

堤 智昭

松山大学薬学部

天倉 吉章

福岡県保健環境研究所

芦塚 由紀

帝京平成大学

杉山 英男

目 次

I. 総括研究報告	
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	1
松田りえ子	
II. 分担研究報告	
1. 日常食からの汚染物質摂取量推定に関する研究	23
渡邊 敬浩	
2. 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	45
堤 智昭	
3. 食品由来の放射性核種の暴露評価研究	69
杉山 英男	
4. 摂取量推定値の信頼性向上のための方法論検討	109
渡邊 敬浩	
5. 有害物質検査データ等の解析に基づく摂取量推定対象の選択方法に関する検討	127
松田りえ子	
6. 難分解性汚染物（POPs）の摂取量推定に必要な分析法の開発	137
天倉 吉章	
7. 食品における有機臭素系化合物の汚染調査	193
芦塚 由紀	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	219

総括研究報告

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

松田 りえ子

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

総括報告書

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
研究分担者	渡邊 敬浩	国立医薬品食品衛生研究所食品部
研究分担者	天倉 吉章	松山大学 薬学部
研究分担者	芦塚 由紀	福岡県保健環境研究所
研究分担者	杉山 英男	帝京平成大学

研究要旨

食品を介した有害化学物質の摂取量推定値は、人の健康リスク管理に係わる施策設定の基礎データであり、これを幅広く正確に求めることが食の安全のために不可欠である。種々の化学物質のヒトに対する暴露及びそれに伴う健康影響リスク評価と低減を目的とし、食品からの有害物質摂取量評価に係る研究を実施した。本研究は、摂取量推定研究、摂取量推定のための方法論確立研究、摂取量推定を目的とした分析法開発研究の3つに大別されるが、相互に関連している。

有害化学物質摂取量推定研究では、トータルダイエット(TD)試料分析によるヘキサクロシクロヘキサン(HCH)類、DDT類、ディルドリン、ヘプタクロルエポキサイド(HCE)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、PCBs、マラチオン、MEP、ダイアジノン、鉛、カドミウム、ヒ素、水銀、銅、マンガン、亜鉛、ダイオキシン類、放射性物質の摂取量を推定した。また、ダイオキシン類については、魚介類ならびに弁当中の濃度実態も調査した。放射性物質以外の有害物質摂取量には大きな変化は認められなかったが、放射性セシウム摂取量は原子力発電所事故後に増加していた。検出される濃度が低くなっている有害物質摂取量推定のための分析法性能規準、及び検出率が低下している有害物質の摂取量推定を継続あるいは停止するための判断基準に関わる検討を開始した。

摂取量推定のための方法論確立研究では、健康リスク評価に有用な精確な摂取量推定方法の確立を目指した。水銀の精密な健康リスク評価のために、有機水銀と無機水銀を個別に評価することを目的として、メチル水銀をフェニル誘導体化後 GC-MS で分析する方法を開発し、性能評価を行った。また、メチル水銀を含めた有機水銀の分析法開発も実施した。新たな摂取量推定対象物選択の規準確立を目的として、食品中の有害物質分析結果のデータベースを解析し、検出率が上昇している農薬等を選択して今後摂取量評価を実施していく化学物質の候補とした。

摂取量推定を目的とした分析法開発研究では、ダイオキシン類の AhR 活性を指標としたバイオアッセイである、高感度 CALUX アッセイを畜産物に適用したときの性能を評価した。ローズマリー中に存在する、AhR 活性を指標とした分析結果に影響を

与える可能性のある、ダイオキシン様活性を持つ2化合物を単離同定した。標準品を用いた水酸化PCBの抽出法を検討した結果、高速溶媒抽出法で良好な回収率が得られた。また水試料を用いた抽出法比較検討では、液-液抽出法よりもソックスレー抽出法が有効であった。誘導体化法と非誘導体化法の装置検出感度はほぼ同等であったが、誘導体化法は反応率のバラツキにより定量誤差を生じやすいと考えられた。多環芳香族炭化水素(PAHs)分析に使用する内標準物質を検討し、測定対象物質のモニターイオンへの影響が小さいD標識体を選択した。前処理に使用するカラムはPSAミニカラムが適切であった。ウイスキーからの添加回収はPAHs16種で良好な真度と併行精度が得られた。魚燻製食品の添加回収では一部のPAHsで真度が高くなる現象が認められたが、PAHs4種については比較的良好な真度と併行精度が得られた。有機臭素化合物研究では、魚介類個別食品試料12検体中4検体の魚介類からデカブロモジフェニルエタン(DBDPE)が検出され、検出濃度は5.86~8.08 pg/g wet weight(ww)であった。臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の1日摂取量は、関東地区が1.66 ng/kg bw/day、九州地区が1.93 ng/kg bw/dayであった。臭素化ビフェニル(PBBs)の1日摂取量は、関東地区が0.00786 ng/kg bw/day、九州地区が0.00238 ng/kg bw/dayであった。DBDPEの1日摂取量は、関東地区が0.0254 ng/kg bw/day、九州地区が0.0038 ng/kg bw/dayであった。

有害化学物質摂取量推定研究

A. 研究目的

種々の化学物質のヒトへの暴露及びそれに伴う健康影響リスクは、社会的に関心が高い事項の1つである。化学物質のヒトへの暴露量の90%以上は、食事を介していると考えられており、食品からの化学物質のヒトへの暴露を把握することが重要である。また現在は、平成23年3月に発生した原子力発電所の事故に伴い、環境中に放出された放射性物質の摂取に国民の強い懸念がある。本研究では、このような有害化学物質摂取量推定のために、マーケットバスケット方式により調製したトータルダイエット(TD)試料を用いた、有害化学物質摂取量調査研究を行った。摂取量評価対象とした化学物質は、ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)類、DDT類、ディルドリン、ヘプタクロルエポキサイド(HCE)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、PCBs、マラチオン、MEP、ダイアジノン、鉛、カドミウム、ヒ素、水銀、銅、マンガン、亜鉛、ダイオキシン類、放射性セシウムをはじめとする放射性核種である。

HCH～亜鉛までの摂取量推定は、1977から継続している。HCH類、DDT類、その他有機塩素系農薬、マラチオン、MEP、ダイアジノン濃度は、近年は検出限界以下の低いレベルが続いており、摂取量計算において検出限界となった場合の取り扱いにより、摂取量が大きく乖離するケースが多くなっている。また、検出頻度も極めて低い。このような有害化学物質の摂取量評価の方法及び評価を継続或いは開始することの合理性とその判断基準の検討が必要と考えられる。

TD試料によるダイオキシン類のこれまでの摂

取量推定研究によれば、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、魚介類、魚肝臓加工品、魚成分由来の健康食品、及び畜肉類を含む弁当中のダイオキシン類の汚染調査を実施した。また、現在までに蓄積された魚介類のダイオキシン類濃度データを使用して、モンテカルロ法により一般的な国民における魚介類からのダイオキシン類摂取量分布を推定した。

放射性物質の摂取量評価においては、原子力発電所事故後の食品からの放射性セシウムやカリウム(K-40)、ウラン系列、トリウム系列などの γ 線放出核種(人工および天然)ならびに α 線放出天然核種のポロニウム(Po-210)の実態を調査した。

B. 研究方法

試料

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TD試料を調製した。調製機関はそれぞれ独自に食品を購入し、平成19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、13群に大別した食品群ごとに混合均一化して試料とした。さらに飲料水(水道水)を加え、総計で1地域当たり14群の試料とした。13食品群の内訳を以下に示す。

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

試料に含める食品数を多くすることと，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，HCH類から亜鉛までの摂取量推定のためのTD試料は，全国11カ所の衛生研究所および大学で調製した。ダイオキシン類摂取量推定用のTD試料は，全国7地区8機関で調製した。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，魚種，産地，メーカー等が異なる食品を含めて，各機関3セットずつ調製した。放射性物質摂取量推定用TD試料は福島市，仙台市，東京都で調製した。

ダイオキシン類汚染調査のための試料は，生鮮魚介類(30)，魚肝臓加工品(4)，魚成分由来の健康食品(6)及び畜肉類を含む弁当(30)とした。弁当については，米飯を除いた具材を均一化し試料とした。

TD試料分析結果による一日摂取量の計算方法

HCH類から亜鉛までの摂取量は，11機関で得られた摂取量の平均値とした。分析結果がそれぞれの機関の定量限界(LQ)以下(ND)の場合に濃度を0として計算した結果(ND=0)と，LQの1/2の濃度として計算した結果(ND=LQ/2)の2種類の推定値を計算した。

TD試料分析によるダイオキシン類の1日摂

取量は体重あたりの毒性等量(pgTEQ/kg bw/day)で示し，2005年に定められたTEFを使用した。分析値が検出限界以下の異性体濃度を0とした値(ND=0)と，個々の異性体の検出限界濃度の1/2とした値(ND=LOD/2)を計算した。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て得られる値，中央値の組み合わせ，最大値の組み合わせた摂取量の3種類を計算した。

放射性核種による摂取量は，分析結果が検出限界以下の場合を0とした結果を最小値，検出限界の濃度とした結果を最大値とみなし，最小値<T<最大値の形式で示した。預託実効線量の計算においては，市場希釈係数及び除染係数を1.0として計算した。線量係数は国際放射線委員会(ICRP Publication72)の数値を用いた。

モンテカルロ・シミュレーション法によるダイオキシン類摂取量の推定

平成15-19年度国民健康・栄養調査結果の魚介類13区分を集計し，魚介類摂取量分布とした。データ数が多いため，特に分布をあてはめず実際の分布を使用した。厚生労働科学研究(平成10～22年度)の調査結果から魚介類約650試料のダイオキシン類濃度データを抽出した。TEFはWHO2005年の値を用い，検出限界以下となった異性体濃度は0として計算した。魚介類区分毎のダイオキシン類濃度分布に対数正規分布をあてはめ，それに従う乱数を発生させ，摂取量分布と掛け合わせることにより，区分毎のダイオキシン類摂取量を求めた。13区分の総和を魚介類からのダイオキシン類摂取量とした。シミュレーションの試行回数は20,000回とした。

C. 研究結果及び考察

有害化学物質摂取量

HCH類中， δ -HCHは全ての食品群で検出さ

れなかった。検出数が最大となった10群でも、 α -HCHが2試料、 β -HCHと γ -HCHがそれぞれ1試料で検出されたのみであった。10群に次いで検出数が多かった食品群は、7群と11群であった。これらの群を除く11の食品群からは検出されず、 $ND=LQ/2$ として算出したHCH類の総摂取量推定値 $1.186 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ は $ND=0$ として算出した結果である $0.029 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ の約40倍となった。DDT類は10群から高頻度に検出され、以外には11群、12群、4群、7群から検出された。これらの群を除く9の食品群からは検出されず、 $ND=LQ/2$ として算出したDDT類の総摂取量推定値 $1.350 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ は、 $ND=0$ として算出した推定値 $0.312 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ の4.3倍となった。算術方式による差は認められるものの、HCH類ほどの大きさではなかった。他の塩素系農薬が検出された試料の数は、HCH類およびDDT類に比べて少なく、HCBが10群の6試料から検出されたのが最大であった。 $ND=LQ/2$ として計算したディルドリン、ヘプタクロルエポキシサイド、HCBの総摂取量は $1.378 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $1.220 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $1.235 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=0$ とした結果は $0.012 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $0.005 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $0.023 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定された。

PCBは、10群の全11試料から検出され、3群、4群、5群、6群、7群、8群、9群、11群から検出されたが、検出された試料数は各群共に1であり、全て同一機関からの報告であった。この結果、PCB摂取量推定値は $ND=0$ としても $2.834 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と算出され、1980年代中盤に推定されていた量と同程度の高い値となった。この機関の結果を除き全10機関の結果から推定した摂取量推定値 ($ND=0$) は $0.458 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ (Table 2-1)となり、過去10年間と同程度の数値であった

ダイアジノン、全食品群から検出されなかった。マラチオンとMEPはそれぞれ8群と10群の1試料から検出されたのみで、検出の頻度は極めて低かった。 $ND=LQ/2$ とした摂取量はマラチオンが $1.917 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、MEPが $2.068 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、ダイアジノンが $1.900 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、 $ND=0$ とした場合の $0.025 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $0.112 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $0 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 約20~70倍となった。

金属類は全ての食品群から検出された。銅、マンガン、亜鉛は14群を除いた群において半数以上の試料から検出されており、それぞれの摂取量は、 $ND=0$ とした場合に $1233 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $3896 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $8339 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ とした場合に、 $1250 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $3897 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $8347 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、よく一致していた。鉛は、全ての群でほぼ半数以上の試料から検出されているが、特定の食品群で検出される試料の数が大きくなる傾向は認められなかった。摂取量は、 $ND=0$ とした場合に $12.45 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ とした場合に $21.97 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、農薬類に比べよく一致した。カドミウムは、4群、9群、12群では2~3試料から、11群と14群は4試料から検出された。5群からは11試料の全て、1群、7群、8群、10群からは10試料から検出された。 $ND=0$ とした摂取量は $27.93 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ とした摂取量は $29.71 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、よく一致した。水銀は、10群において全試料から検出され、11群の6試料から検出された。その他の食品群から検出された試料数は2~4であった。 $ND=0$ とした摂取量は $7.752 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ とした摂取量は $11.49 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、その乖離の程度は鉛と同程度であった。ヒ素は、8群の全試料から検出され、10群の10試料及び1群の7試料

から検出された。その他の食品群からは1~6試料で検出されている。ND=0とした摂取量は196.7 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ ，ND=LQ/2とした摂取量は203.8 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定されよく一致した。

研究を開始した1977年からの経時変化をみると，総HCH摂取量は，調査開始当初は2 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ であったが，1980年代に急激に，そしてそれ以降も緩やかに減少を続け，2000年頃から0.1 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 以下の状態が継続している。総DDT摂取量は，調査開始当初は4 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ であったが，HCH類と同じく1980年代に急激に，そしてそれ以降も緩やかに減少を続け，2000年以降は0.3 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 付近でほぼ一定している。その他の塩素系農薬の摂取量は，1990年代の後半から2000年に推定された低いレベルから一定して，現在まで推移している。PCB摂取量は，1990年代中盤までに急激に減少した。しかし，それ以降の減少は極めて緩やかとなっている。また，先述の通り，本年度推定されたPCB摂取量(2.834 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$; ND=0)は，過去の調査結果に比べ突出して高い。有機リン系農薬中，マラチオンおよびMEPの摂取量は，調査開始当初には1~3 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 程度であったが，1980年代に急激に減少し，1990年代の半ばからは，0.1 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 以下の低い摂取量で推移している。ダイアジノン摂取量は，調査開始当初から一貫して低い。また，上記3種の有機リン系農薬が検出される試料数は，近年，極めて少なくなってきた。金属類の摂取量は，鉛摂取量が，研究開始当初の1/5程度に減少したことを除き，大きく変化していない。

今年度のPCB摂取量推定値2.834 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ は1977年に推定された3.3 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ ，1978年と1980年に推定された3.1 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ に次いで，過去30年間で3番目に高く，昨年度推定された

摂取量(0.3174 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$)の約10倍であった。特定一機関の摂取量推定値が他機関の20倍を超えたことが原因であるが，当該機関が調製し分析した複数の食品群試料中に，PCBが高濃度で含まれていた原因は不明である。今後注意は必要であるが，今年度の結果により，一般的な日本人のPCB摂取量が増加したと判断する合理性は低い。

摂取量推定の算術において，ND=0あるいはND=LQ/2とした摂取量が大きく乖離するケースがあった。これら2つの方式での摂取量推定は，Global Environment Monitoring System (GEMS)が実施しているFood Contamination Monitoring and Assessment ProgramのInstructions for Electronic Submission of Data on Chemical Contaminants in Food and the Dietに基づいている。これを適用するには，40%を超える試料からは，LQを超える分析結果が得られているという前提があり，全試料の分析の検出下限(LOD)が一定と見なせると仮定されている。上記の前提を満たしていない当研究結果へのND=LQ/2の適用は，不当に過剰な摂取量の推定につながる恐れがある。摂取量推定の目的を明確化し，必要とされる分析法の性能と摂取量推定計算方法を，実行可能性も考慮して選択していく必要がある。

2003年から2010年までの8年間に検出された試料数を，食品群ごとに集計した。総試料数は約2500，汚染物質と食品群との組み合わせ数は308である。摂取量推定している農薬類と食品群との組み合わせ総数210のうち，10%以上の頻度で検出された組み合わせ数は19，20%以上の頻度で検出された組み合わせ数は13であった。この13の組み合わせの中の9は，10群試料といずれかの農薬との組み合わせであった。つまり，20%の検出頻度を閾値とす

ると、過去8年間に検出された農薬の摂取量に寄与した食品群は主に10群であると言える。

これに対し、金属類と食品群との組み合わせの総数98中、銅、マンガン、亜鉛は20%以上の頻度で全ての食品群から検出されている。鉛、カドミウム、水銀、ヒ素と食品群の組み合わせ総数56のうち、鉛、カドミウム、ヒ素は全ての食品群から10%以上の頻度で検出されている。20%を閾値とするとカドミウムと14群の組み合わせのみが、これを満たさなくなる。

本研究班で30年間に渡り継続して推定している多くの農薬類の摂取量は、近年、極めて低いレベルで推移しており、検出される頻度も極めて低い。分析法の性能が適切であり、分析による見逃しがないと仮定すれば、本研究で推定してきた多くの農薬は、一部の農薬と食品群との組み合わせを除き、日本での日常的な食事を通じて摂取されることはなくなったと言って良い。これは、規制などの施策が効果的に機能し、流通食品の管理が適切な状態に維持されている結果であると考えられる。また、現在の管理状態は、直近の10年程度の期間に亘り継続していることから、今後、大きく変化する蓋然性が低いと考えられる。この結果から、マラチオン、MEP、ダイアジノン、ヘプタクロルエポキサイドの摂取量推定は終了するあるいは、実施頻度を下げることが適当と考える。その他HCH類、DDT類、ディルドリン、HCBは依然として一部の食品群から高頻度に検出されていることから、食品群を限定した上で、継続して摂取量推定が必要である。また、鉛、カドミウム、水銀、ヒ素といった金属類は、天然に由来し今後も劇的な摂取量の低減は期待することが難しいため、継続して摂取量を推定する

事が必要である。また、健康危害リスク評価の観点からは、毒性に応じた摂取量推定を可能にする、形態別分析法の導入が課題である。

一方、現在の使用実態や規格基準適合判定を目的とした検査の結果から、高頻度かつ高濃度に多種の食品から検出されることが明らかかな農薬がある。施策効果検証の観点からは、それらの中から新たな農薬を選択し、分析法の整備等と合わせ、摂取量推定に積極的に取り組むべきである。すでに規制されている農薬以外にも、規制が検討されている化学物質も多数あり、それらの摂取量推定についても、今後検討していく必要がある。

ダイオキシン類摂取量

PCDD/PCDFsの1日摂取量は、ND=0の場合、平均0.20(範囲:0.10~0.58) pgTEQ/kg bw/dayであり、平成22年度の平均0.24pgTEQ/kg bw/dayよりやや低下した。ND=LOD/2としたPCDD/PCDFsの1日摂取量は、平均1.07 pgTEQ/kg bw/dayであった。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(魚介類)90.3%、11群(肉・卵類)8.0%であり、これら2つの群で全摂取量の98.3%を占めた。

Co-PCBsの1日摂取量は、ND=0の場合、平均0.47(範囲:0.25~0.96) pgTEQ/kg bw/dayであった。平成22年度の平均0.57(範囲:0.30~1.12) pgTEQ/kg bw/dayよりやや低下した。ND=LOD/2とした摂取量は、平均0.76(範囲:0.55~1.24) pgTEQ/kg bw/dayであった。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)94.4%、11群(肉・卵類)5.3%であり、これら2つの群で全摂取量の99.8%を占めた。

PCDD/PCDFsとCo-PCBsを合わせたダイ

オキシシン類の1日摂取量は、ND=0の場合、平均0.68(範囲:0.37~1.54) pgTEQ/kg bw/dayであった。ND=LOD/2の場合の1日摂取量は、平均1.97 pgTEQ/kg bw/dayであった。ダイオキシ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(魚介類)93.2%、11群(肉・卵類)6.1%であり、これら2つの群で全摂取量の99.3%を占めた。ダイオキシシン類摂取量に占めるCo-PCBsの割合は、ND=0の場合、70%であった。Co-PCBsからの摂取率は平成21年度は72%、平成22年度は71%であり、ほぼ7割を推移している。

平成23年度のダイオキシシン類摂取量0.68 pgTEQ/kg bw/day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。2番目に低い値は平成22年度の0.81 pgTEQ/kg bw/day、

3番目に低い値は平成21年度の0.84 pgTEQ/kg bw/dayであり、平成18年度から23年度の6年間の摂取量推定値は、1.0 pgTEQ/kg bw/day以下のレベルで推移している。調査開始時の平成10年度及び11年度のダイオキシシン類摂取量は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。平成10年度から18年度までは低下傾向が大きかったが、18年度以降は顕著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。

個別食品中のダイオキシシン濃度調査

魚介類中のダイオキシシン類濃度はイクラが0.11~0.26 pg TEQ/g(中央値0.18 pg TEQ/g)、タラコが0.026~0.16 pg TEQ/g(中央値0.075 pg TEQ/g)、アサリが0.0032~0.093 pg TEQ/g(中央値0.065 pg TEQ/g)、ウニが0.073~0.29 pg TEQ/g(中央値0.18 pg TEQ/g)、エビが0.010~0.35 pg TEQ/g(中央値0.027 pg TEQ/g)、及び

カキが0.037~0.49 pg TEQ/g(中央値0.29 pg TEQ/g)であった。また、魚肝臓加工品中のダイオキシシン類濃度は8.3~54 pg TEQ/g(中央値8.6 pg TEQ/g)であった。魚肝臓加工品のダイオキシシン類濃度は魚介類と比較すると概して高く、特にタラ肝臓(燻製)では高濃度のダイオキシシン類が検出された。タラやアンコウの肝臓は脂肪含量が高いため、ダイオキシシン類濃度も高くなったと考えられる。魚成分由来の健康食品のダイオキシシン類濃度は0.16~67 pg TEQ/g(中央値2.2 pg TEQ/g)であった。鮫肝油を使用した1製品で高濃度のダイオキシシン類が認められた。この鮫肝油製品からの一日摂取量は129 pg TEQ/dayと算出され、体重50 kgと仮定した耐用一日摂取量(TDI)である200 pg TEQ/日の約64%に相当した。

畜肉類を使用した弁当30試料のダイオキシシン類濃度は0~0.19 pg TEQ/g(中央値0.0034 pg TEQ/g)であった。最もダイオキシシン類濃度が高かったのは焼き肉弁当であった。昨年度に実施した魚介類を含む弁当(0.0073~3.3 pg TEQ/g)と比較すると、畜肉類を使用した弁当のダイオキシシン類濃度は低かった。

弁当1食を食した場合(飯は除く)に摂取するダイオキシシン類の最高値は17 pg TEQ/食であり、TDIの8.5%に相当した。その他の多くの弁当の1食あたりのダイオキシシン類摂取量は、TDIの5%以下であった。牛肉を使用した弁当のダイオキシシン類濃度は0.0011~0.19 pg TEQ/g(中央値0.029 pg TEQ/g)であり、他の畜肉類を使用した弁当のダイオキシシン類濃度(豚肉:0~0.0012 pg TEQ/g、鶏肉:0.00014~0.038 pg TEQ/g)と比較するとやや高い傾向が認められた。各畜肉類の出荷までの生育期間に注目すると、一般的に牛は30ヵ月齢頃、豚は大型種で6ヵ月齢頃、鶏はブロイラーで7~8週齢、地鶏で110~150日

齢とされていることから、生育期間の違いがダイオキシン類汚染濃度に反映していると考えられた。

モンテカルロ法により、一般的な国民の魚介類からのダイオキシン類摂取量を推定した結果、一日摂取量の平均値は 1.3 pg TEQ/kg/day、中央値は 0.36 pg TEQ/kg/day であった。また、90% 及び 95% タイル値は 2.9 及び 4.9 pg TEQ/kg/日と推定された。魚介類のダイオキシン類濃度データへの分布の適合が良くない場合があるため信頼性は高くないが、95% タイル値は耐用一日摂取量(TDI)である 4 pg TEQ/kg/日をやや超える値であった。

モンテカルロ法により推定したダイオキシン類摂取量分布の平均値は、平成 23 年度のトータルダイエット調査の魚介類からのダイオキシン類摂取量(全国平均値 0.63 pg TEQ/kg/日)³⁾と比較すると約 2 倍高かった。この理由として、平成 10-22 年度の魚介類のダイオキシン類汚染データを使用しているため、現在よりもダイオキシン類濃度の高いデータが含まれている事が考えられる。平成 10 及び 11 年度のダイオキシン類摂取量は現在の 2 倍以上であり、過去の魚介類のダイオキシン類濃度が現在よりも高かった可能性は否定できない。

魚介類 13 区分からのダイオキシン類摂取量の平均値への寄与率は、“その他の生魚”が最も高く 28% であり、次いで“魚介(塩蔵、生干し、乾物)”が 20%、“アジ・イワシ類”が 18%、“マグロ・カジキ類”が 15% であった。“その他の生魚”には、ダイオキシン類濃度が高い報告が多いブリを含むため、寄与率が高くなったと考えられる。軟体類や甲殻類及び魚介の練り製品などでは、一般に脂肪含量が低いいためダイオキシン類濃度も低く、摂取量に対する寄与率は低かった。

放射性物質摂取量

油脂類など一部の食品群を除く食品群から放射性セシウム(Cs-137 と Cs-134)が検出された。Cs-137 の放射能濃度は、福島市が 0.02-4.13 Bq/kg、仙台市が 0.02-6.44 Bq/kg、東京都が 0.02-2.07 Bq/kg、Cs-134 は福島市が 0.01-3.46 Bq/kg、仙台市が 0.05-5.38 Bq/kg、東京都が 0.01-1.71 Bq/kg であった。近年、食品から検出、定量されるγ線放出人工核種はCs-137のみで、その濃度は 0.1 Bq/kg を下回っていた。今年度は放射性セシウムの濃度が急上昇しており、これまで検出されることのなかった Cs-134 が Cs-137 の 40-45%の濃度で検出されていることから、福島原発事故により放出された放射性セシウムの食品への影響がうかがえる。

福島市では、果実類、乳類、米・米加工品類、その他野菜きのこ・海藻類の群が 1 Bq/kg を上回った。仙台市では、乳類、魚類の群が 1 Bq/kg を上回った。東京都では、乳類の群のみが 1 Bq/kg を上回った。乳類は 3 都市いずれにおいても高い放射性セシウム濃度であったが、他の食品群には共通する傾向はみられない。

油脂類を除く食品群から K-40 が検出された。濃度は福島市で 8.6-95.6 Bq/kg、仙台市で 7.8-82.0 Bq/kg、東京都で 5.4-102.6 Bq/kg であった。3 都市間ならびにこれまでの TDS の結果と大きな差はみられなかった。

天然放射性核種の Pb-214, Bi-214, Ac-228, Pb-212, Tl-208 の放射能濃度は多くが検出下限値以下にあり、検出された濃度の多くが 0.1 Bq/kg を下回った。

これまでの研究結果に基づき、Po-210 濃度測定は、きのこ・海藻類、嗜好飲料類、魚類、調味料・香辛料類は個々の群を試料とし、他の食品群は食品群 1-2, 食品群 3-7, 食品群 11-12 の 3 群に統合して実施した。食品群別の濃度は魚類が突出して高く、福島市では 3.1 Bq/kg、仙台市

では6.9 Bq/kg, 東京都では4.0 Bq/kgであった。次いで、調味料・香辛料類, その他野菜きのこ・海藻類の濃度が高いが, 魚類の1/100程度であった。

対象とした8種類の核種の摂取量を算出した。放射性セシウムとしての成人の1日摂取量は, 福島市が2.92 Bq/day, 仙台市が2.16 Bq/day, 東京都が0.67 Bq/dayであった。福島原発事故以前の摂取量は, 平成22年度の名古屋市で成人が0.022 Bq/day, 平成21年度は東京都が0.029 Bq/day, 金沢市が0.023 Bq/day, 高知市が0.016 Bq/day, 広島市が0.014 Bq/dayであった。

K-40の成人の1日摂取量は, 福島市が87.7 Bq/day, 仙台市が80.6 Bq/day, 東京都が78.3 Bq/dayであり, 3都市間での差はみられなかった。仙台市における平成17年の1日摂取量は90.3 Bq/day, 平成20年は78.1 Bq/day, 東京都における平成18年の値は76.0 Bq/day及び75.6 Bq/dayであった。放射性セシウムに比べて都市間の差はなく, 時間変化もみられなかった。天然放射性核種のPb-214, Bi-214, Ac-228, Pb-212, Tl-208の1日摂取量は極めて小さかった。Po-210の1日摂取量は, 福島市が0.37 Bq/day, 仙台市が0.68 Bq/day, 東京都が0.43 Bq/dayであった。これらの値は過去の摂取量と同程度であった。

放射性セシウムによる成人の預託実効線量は, 福島市が16.7 μ Sv/year, 仙台市が12.4 μ Sv/year, 東京都が3.8 μ Sv/yearと算出された。福島原発事故以前のCs-137の預託実効線量は, 仙台市が0.14 μ Sv/year, 東京都が0.14 μ Sv/yearであった。今回の結果は, 事故以前と比較して仙台市で90倍, 東京都で30倍ほど高い結果となった。食品群別の放射性セシウムの預託実効線量への寄与は, 副島市では米・米加

工品類>果実類>乳類, 仙台市では乳類>魚類>米・米加工品類, 東京都では乳類>米・米加工品類>魚類の順であった。

K-40による成人の預託実効線量は, 福島市が199 μ Sv/year, 仙台市が182 μ Sv/year, 東京都が177 μ Sv/yearと算出された。福島原発事故以前の預託実効線量は, 仙台市が177 μ Sv/year, 東京都が171 μ Sv/yearで, 本年度の結果と同程度であった。

Po-210による成人の預託実効線量は, 福島市が163 μ Sv/year, 仙台市が300 μ Sv/year, 東京都が189 μ Sv/yearと算出された。福島原発事故以前のPo-210による預託実効線量は, 仙台市が253 μ Sv/year, 東京都が236 μ Sv/yearであった。

D. 結論

HCH類～亜鉛の摂取量推定研究からは以下の結論が得られた。

1. PCB摂取量推定値が過去30年間で上位を占める高い値となったが, 一般的な日本人のPCB摂取量が増加したと判じる合理性は低い。HCH類, DDT類, その他有機塩素系農薬, マラチオン, MEP, ダイアジノンの摂取量は, 直近の10年間と同程度の低いレベルで安定して推移している。全く検出されないことも含め, 各汚染物質が検出される試料数や食品群にも, 特異な結果は認められなかった。
2. ND=0あるいはND=LQ/2のいずれとして取り扱うかにより, 摂取量が大きく乖離する場合がある。摂取量推定の目的を明確に定めた上で, その目的に応じた性能の分析法を選択することが可能であれば, ND=0とND=LQ/2の2つの摂取量推定方法により得られる推定値の乖離も小さくなる。摂取量推定の目的を明確にし, その目的に見合った分析が実行可

能であることの保証をもって、摂取量推定をすることが肝要である。

3. 継続して推定している多くの農薬類の摂取量は、極めて低いレベルで推移しており、検出頻度も極めて低い。規制などの施策が効果的に機能し、流通食品の管理が適切な状態に維持されている結果であると考えられる。マラチオン、MEP、ダイアジノン、ヘプタクロルエポキサイドの摂取量推定は終了するあるいは、実施頻度を下げることが適当、その他HCH類、DDT類、ディルドリン、HCBは食品群を限定して、継続して摂取量推定することが必要と考えられる。

4. 金属類は、天然に由来し今後も劇的な摂取量の低減は期待することが難しいため、継続して摂取量を推定する事が必要である。また、健康危害リスク評価の観点からは、毒性に応じた摂取量推定を可能にする、形態別分析法の導入が課題である。

5. 多種の食品から検出されることが明らかな農薬中から新たな農薬を選択し、分析法の整備等と合わせ、摂取量推定に積極的に取り組むべきである。すでに規制されている農薬以外にも、規制が検討されている化学物質も多数あり、それらの摂取量推定についても、今後検討していく必要がある。

ダイオキシン類摂取量推定研究からは以下の結論が得られた。

1. 平成23年度に全国7地区8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0.68 pgTEQ/kg bw/dayであり、日本におけるTDIの約17%であった。

2. 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（魚介類）

93.2%、11群（肉・卵類）6.1%であり、これら2つの群で全摂取量の99.3%を占めた。

3. 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・乳製品に重点をおいたTD調査を継続し動向を見守る必要がある。

個別食品中のダイオキシン濃度調査研究からは以下の結論が得られた。

1. 魚介類30試料のダイオキシン類濃度は0.0032~0.49 pg TEQ/g（中央値0.11 pg TEQ/g）、魚肝臓加工品4試料は8.3~54 pg TEQ/g（中央値8.6 pg TEQ/g）の範囲であった。魚肝臓加工品のダイオキシン類汚染濃度は高く、タラ肝臓加工品の濃度は54 pg TEQ/gであった。魚成分由来の健康食品6試料のダイオキシン類濃度は0.16~67 pg TEQ/g（中央値2.2 pg TEQ/g）の範囲内であった。鮫肝油を使用した健康食品の1試料で高いダイオキシン類（67 pg TEQ/g）が検出された。

2. 牛肉を使用した弁当で0.0011~0.19 pg TEQ/g（中央値0.029 pg TEQ/g）、豚肉を使用した弁当で0~0.0012 pg TEQ/g（中央値0.00042 pg TEQ/g）、鶏肉を使用した弁当で0.00014~0.038 pg TEQ/g（中央値0.0032 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は17 pg TEQ/食以下であり、TDIの10%以下であった。

3. 魚介類のダイオキシン類汚染データを使用して、モンテカルロ法により一般的な国民における魚介類からのダイオキシン類摂取量を推定した。一日摂取量の平均値は1.3 pg TEQ/kg bw/日、中央値は0.36 pg TEQ/kg bw/日であった。また、90%タイル値は2.9 pg TEQ/kg bw/日と推定された。

放射性核種摂取量推定研究からは以下の結論が得られた。

1. 放射性セシウムによる成人の預託実効線量は事故以前ではCs-137のみに由来し、0.02-0.20（平均値：0.10） $\mu\text{Sv/year}$ であった。事故後の預託実効線量はCs-137とCs-134の両核種に由来し、仙台市で12.4 $\mu\text{Sv/year}$ 、福島市で16.7 $\mu\text{Sv/year}$ 、東京都で3.8/yearであった。事故以前と比較して、仙台市では90倍、東京都では30倍に増加した。
2. K-40による預託実効線量は、福島市で0.20 mSv/year、仙台市で0.18 mSv/year、東京都で0.18 mSv/yearであり、事故以前の国内各都市の平均値レベルにあった。
3. Po-210に由来する成人の預託実効線量は、福島市で0.16 mSv/year、仙台市で0.30 mSv/year、東京都で0.19 mSvであった。
4. 放射性セシウムによる成人の預託実効線量は、一般公衆の年間被ばく線量限度の1 mSv/year、食品摂取に伴う年平均実効線量0.29 mSv/year（国連科学委員会報告 2000）を大きく下回った。

摂取量推定のための方法論確立研究

A. 研究目的

食品を介した有害化学物質の摂取量推定にあつては、対象とする化学物質の選定も検討すべき課題の一つである。健康危害の恐れのある化学物質は多数あり、摂取量推定に割けるリソースは限られていることから、より重要な対象を選定して摂取量推定とリスク評価を行っていくべきである。摂取量推定のための方法論研究では、対象とした物質の摂取量を正しく推定するための方法論と、対象とする有害物質を選択するにあつての方法論の両面から検討を行っている。本年度検討した内容は、メチル水銀分析法開発、摂取量推定すべき対象化学物質の探索方法検討である。

水銀はその化学形態の一つであるメチル水銀の毒性が高いことが明らかにされており、厚生労働省はその摂取に注意を喚起している。メチル水銀分析法も示されているが、有害試薬等を使用するため実験者の労働環境の観点から汎用性は低く、分析が行われることは少ない。食品から摂取される水銀の健康影響を正しく評価するためには、メチル水銀の選択的な分析が不可欠であるため、有害試薬の使用量を低減し、汎用される測定機器を採用した新たなメチル水銀の分析法の検討を行った。さらに、メチル水銀以外のエチル水銀やフェニル水銀も存在し、毒性が懸念されている。これら有機水銀類を化学形態別に同時分析可能な方法の開発にも着手した。

健康影響を評価する対象選択の指標とし

て、食品からの検出が増加しつつあることが考えられる。全国の衛生研究所の協力を得て作成した、食品中の汚染物検査データベースは、食品中の汚染物の検出率および濃度の推移を示す貴重なデータである。このデータベース中から最近の約10年間（1998年から2010年）に報告された、残留農薬等のデータを抽出し、これを解析して検出率が増加している農薬の探索を実施した。

B. 研究方法及び研究結果

有機水銀分析法に関する研究

TD 試料への適用を目的として、22年度に検討したメチル水銀分析法を改良した。抽出操作及びフェニル化反応時の pH 調整・反応温度と時間・混合方法の諸条件を検討した。改良法により認証標準物質を分析した結果、各試料の分析結果の認証値に対する割合は68～88%であり、真度のさらなる向上が必要と考えられたが、抽出時のエマルジョン発生は低減した。

有機水銀一斉分析法開発では、トルエン抽出液を直接フェニル誘導体化する方法を検討した。誘導体化時間10分間で誘導体化が可能であった。3種のフェニル誘導体化有機水銀のGC-MS/MS測定条件も確立された。認証標準物質を用いて抽出条件を検討し、0.1 mol/L 臭化カリウム溶液および硫酸銅(II)飽和2 mol/L 硫酸を用い、抽出時間および誘導体化時間はそれぞれ10分間とした。3種の認証標準試料を併行分析し、分

析法の真度と併行精度を推定した。真度は、メチル水銀 74.4%~89.7%，エチル水銀 84.0%~100.4%，フェニル水銀 68.6%~86.5%であった。併行精度(RSD%)は、メチル水銀 1.5%~3.8%，エチル水銀 2.1%~4.2%，フェニル水銀 3.8%~11.4%であった。

摂取量推定対象化学物質の選択手法研究

全国 47 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 824,142 件を収集した。全検査データ中、何らかの有害化学物質が検出されたデータは 4,908 件であり、全検査数中の検出数の割合は 0.60%であった。分析された試料の総数は 9,403、このうち何らかの有害化学物質が検出された試料の数は 2,613 であった。検出された試料数の全試料数に対する割合は 27.8%であった。農薬等に限定した検出率は、全データの検出率の半分の 0.4%であった。農薬等が検出された試料の率は 22.9%であった。1 試料あたり検査される化学物質数は 87.6、分析対象を農薬等に限ると 1 試料あたり 109.8 であった。1 試料値に検査される農薬等の数は増加傾向にあり、昨年度の 100.9 と比較しても 10%増加した。

検査数の多い食品は、牛肉が 279、ぶた肉が 275、鶏肉が 262、卵が 232 であった。検査数の多い野菜は、きゅうり、トマト、グレープフルーツ、加工食品、だいこんの根、ブロッコリー、かぼちゃ、ねぎ、なす、ほうれんそう、バナナ、キャベツ、えだまめ、さといも、オレンジであった。農薬等の検出率の高い食品は、果実が多く、次い

で比較的軟弱な野菜から頻度高く農薬が検出されている。これらの食品の検出率は 40-95%であった。一方、検査数の多い動物性の食品における農薬等の検出率は牛肉が 3.9%、ぶた肉が 1.1%、鶏肉が 1.5%、卵が 0%、牛乳が 3.5%であった。

1 検査試料当たり 5 種類以上の農薬等が検出された野菜・果実試料は 65 あった。5 種類以上の農薬が残留した試料が多く観察された作物は、ピーマン（パプリカを含む）が 14 試料でもっとも多く、次いで、桜桃、いちご、りんご、トマトであった。

検査数の多い農薬等はマラチオン、クロルピリホス、ダイアジノン、ピリミホスメチル等の有機リン系農薬、及びピレスロイド系農薬であった。検出率の高かった農薬等はジノテフラン、イマザリル、カルベンダジム、ジクロルプロップ、チアベンダゾール、イミダクロプリド、アセタミプリド、ボスカリド、モキシデクチン、オルトフェニルフェノール、アゾキシストロビン、プロシミドン、クロチアニジン、クロルピリホス、クレソキシムメチル、クロルフェナピル、スピノシン A、ジベレリン、シペルメトリンであった。これらの農薬中には複数残留する農薬が含まれており、使用頻度が高いと農薬類と考えられる。

最近 10 年程度の農薬検出率をみると、有機リン系農薬であるクロルピリホス、マラチオン等は常に検査数が多いが、その検出率は、クロルピリホスが 2.8%の他は 1%程度あるいはそれ以下である。最近、検出率が上昇しクロルピリホス以上の検出率となっている農薬等は、ジノテフラン、カルベンダジム、ジクロルプロップ、イミダクロプリド、アセタミプリド、ボスカリド、ア

ゾキシストロビン，プロシミドン，クロチアニジンであった。ジノテフランは昨年は検査数が非常に少なかったが，今年度は80試料が検査され18試料から検出されている。ジクロロプロップも昨年度は検出例がないが，今年度は139試料の7.9%から検出されるようになった。イミダクロプリドは昨年度の検出率5.6%から今年度は6.0%，アセタミプリドは4.3%から5.0%，ボスカリドは2.4%から4.8%，プロシミドンは2.6%から3.1%，クロチアニジンは2.3%から2.8%に検出率が増加している。

検出率が増加したジノテフラン及びジクロロプロップは50を超える農産物に基準値が設定されている。またアセタミプリド，イミダクロプリド，ボスカリド等も多く農作物に適用があり，大量に使用されていると考えられる。これら検出率が上昇傾向にある農薬，あるいは高い検出率が継続している農薬等の摂取量を正確に把握し，リスクを評価する必要があると考えられる。

C. 結論

有機水銀摂取量推定法に関する研究からは，以下の結論が得られた。

1. 昨年度に開発したメチル水銀のフェニル誘導体化GC-MS法をTD試料に適用するための改良のため，誘導体化条件等を検討した。認証標準物質の測定により改良法を評価したところ，真度が低い結果となったが，測定する際に注意を要する有益な情報が得られた。
2. メチル水銀，エチル水銀，フェニル水銀のGC-MS/MSによる分析法を開発した。トルエン抽出液を直接フェニル誘導体化する方法を検討し，さらに認証標準物

質を用いて抽出条件を検討した。3種の認証標準試料を併行分析して推定した真度は，メチル水銀74.4%～89.7%，エチル水銀84.0%～100.4%，フェニル水銀68.6%～86.5%であった。

摂取量推定対象化学物質の選択手法研究からは以下の結論が得られた。

1. 全検査数に対する検出率は減少傾向にあり1%以下となったが，農薬等の意図的汚染物の検出率は，試料数を基準として22.9%であった。1試料当たりを検査される農薬数は数年間継続して増加しており，110に達した。
2. 検査対象とされることが多い食品と，農薬等が検出される率が高い食品，あるいは検査対象とされることが多い農薬等と，検出率が高い農薬等は，一致しておらず，食品の安全確保の観点からは，農薬等の使用状況及び検出状況を考慮して，検査を実施する必要があると考えられる。
3. 検出率が増加したジノテフラン及びジクロロプロップは50を超える農産物に基準値が設定されている。またアセタミプリド，イミダクロプリド，ボスカリド等も多く農作物に適用があり，大量に使用されていると考えられる。これら検出率が上昇傾向にある農薬，あるいは高い検出率が継続している農薬等の摂取量を正確に把握し，リスクを評価する必要があると考えられる。

摂取量推定を目的とした分析法開発研究

A. 研究目的

健康への影響が懸念され、今後摂取量を評価すべきと考えられる化学物質について、TD 試料あるいは広範囲の食品に適用可能な分析法を確立することは、化学物質の健康影響評価における基本的な段階である。本研究分野では、ダイオキシン類の迅速分析法開発、食品由来ダイオキシン様物質の探索、食品中 PCB 代謝物の分析法開発、食品中の多環芳香族炭化水素分析法の開発、有機臭素系化合物分析法開発を実施した。

近年、諸外国では鶏卵・豚肉等のダイオキシン汚染が報告されており、これらの試料のダイオキシン濃度を迅速に把握できる方法が望まれている。そこで、魚試料への適用性が評価されている高感度 CALUX アッセイの、牛乳・鶏卵・豚肉への適用を検討した。

CALUX アッセイのようなバイオアッセイは、アрил炭化水素レセプター (AhR) をリガンドとしている。バイオアッセイは迅速で低廉であるため、スクリーニングとして有用であるがダイオキシン以外のダイオキシン様物質の影響をいかに取り除くかが課題となる。これまでに、バイオアッセイにより検出される天然 AhR アゴニスト (ダイオキシン様物質) が同定され、高濃度領域で AhR 活性を示すことが明らかになっているが、食品中のダイオキシン様物質に関する情報は十分ではない。バイオアッセイの信頼性確保のためにはより多くの

基礎データが必要である。天然のダイオキシン様活性物質データとして、健康影響の観点からも調査すべき課題である。本年度は、AhR 活性の強いローズマリーの天然 AhR アゴニストの探索を実施し、ローズマリー原料中のダイオキシン類含量についても高分解能 (HR) GC/MS により測定した。

環境媒体において、種々の PCB 代謝物が検出されており、環境中に残留する PCB が生物代謝されて生成したと考えられている。PCB 水酸化体 (OH-PCBs) は代表的な PCB 代謝物であり、甲状腺ホルモン量の低下をもたらすとされており、摂取量評価を可能とするための分析法開発を検討した。

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は芳香環を二つ以上持つ炭化水素化合物の総称であり、Benzo[a]pyrene (BAP) をはじめ、発ガン性の疑いがある物質が多く含まれている。PAHs には種々の化合物が存在するが、欧州食品科学委員会 (SCF) や食品添加物専門家会議 (JECFA) を中心にリスク評価が行われ、モニタリングすべき 16 種の PAHs (以下、PAHs16 種と表記) が提案されている。本研究では、PAHs16 種を網羅的に分析できる分析法の開発を目的とし、特に EU で基準値の設定が予定されている PAHs4 種については精度良く分析できる方法の開発を目指した。内部標準として安定同位体を使用した GC-MS/MS による分析法を検討し、ウイスキー及び魚燻製食品を用いて適用性を検討した。

難燃剤の中でも比較的残留性が高い、有

機臭素系化合物の臭素系難燃剤は世界中で使用されており、人体への影響及び毒性の高い臭素系ダイオキシン類の発生が懸念されてきた。本研究では、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)、テトラブロモビスフェノール A (TBBPA)、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)、臭素化ビフェニル(PBBs)の分析法開発及び調査を進めてきたが、23年度は、デカブロモジフェニルエタン(DBDPE)を分析対象とし、魚介類個別食品における汚染調査を行い、PBDEs, PBBs及びDBDPEの国内2地域のマーケットバスケット試料の分析による摂取量の調査を行った。

B. 研究方法及び研究結果

高感度 CALUX アッセイの乳、卵および肉への適用拡大

牛乳、鶏卵および豚肉を用いて添加回収試験を行った。PCDD/Fs 及び Co-PCBs 添加量は、過去に調査した畜肉類試料の異性体組成に類似させた。ダイオキシン類の回収率の変動は大きく、回収率が低い場合が多かった。試験溶液に含まれる夾雑物の影響を評価するため、豚肉の試験溶液への添加回収試験を実施したところ、回収率は100%となった。以上の結果から、前処理のいずれかの操作でダイオキシン類が損失したため、回収率の低下が生じたと考えられた。脂肪抽出量の変動は小さく、精製操作が低回収率の原因と考えられたため、活性炭カラムの影響を検討した。回収率は大きく変動し、低回収率になる場合が認められ、活性炭カラムの精製操作について再検討する必要があった。

食品由来ダイオキシン様物質の探索研究

ローズマリーの80%エタノール抽出物をn-ヘキサン、酢酸エチル、n-ブタノールで順次分配し分画物を得た。活性の強かった酢酸エチル分画物をカラムクロマトグラフィーにより分離精製し、2種の化合物を単離し、NMR データに基づいた構造解析および標品との直接比較により Rosmaninic acid 及び Nepitrin (6-Methoxyluteolin 7-glucoside)と同定した。単離した2化合物には、105~106 nM 領域において AhR 活性が認められた。nepitrin の AhR 活性報告はこれまでになく、はじめて天然 AhR アゴニストとしての活性が明らかとなった。

ローズマリー中の AhR 活性因子が天然由来成分であることを確認するため、酢酸エチル分画物のダイオキシン類含有量を HR-GC/MS により測定した。ダイオキシン含有量は検出限界近くの低濃度であり、天然アゴニストの存在が確認された。ローズマリー酢酸エチル分画物のマイナー成分の精査および AhR 活性については現在検討中である。

食品中 PCB 代謝物の分析法開発に関する研究

OH-PCBs (4~7 塩素化体) の食品試料からの抽出・精製法を検討した。ダイオキシン類や PCBs の分析に適用されるアルカリ処理後のヘキサン抽出は、OH-PCBs 分析には適さなかった。硫酸処理操作を行うと、2~4 塩素化の低塩素化体の回収率はゼロとなったが、5~7 塩素化の異性体は平均で 64~79%と良好であった。OH-PCBs は PCBs よりもスルホキシドカラムへの吸着性が強く、PCBs 分析の使用条件では溶出が困難