

本分析法により認証標準試料や市販の燻製食品を分析し、その適用性を検証した。

GPC精製前の脱脂方法として、アセトニトリル-ヘキサン分配を検討し、脂肪の98%を除去できた。GPC精製後の精製操作として、PSAミニカラムとシリカゲルミニカラムを検討したところ、無色の試験溶液が得られた。アセトニトリル-ヘキサン分配、PSAミニカラム及びシリカゲルミニカラムにおけるPAHs16種の回収率は、80~107%、80~108%及び91~117%であった。

燻製サケ、燻製ソーセージ、燻製卵、及びかつお削り節の各ブランク試料より調製した試験溶液に検量線用標準溶液を添加したマトリックス標準溶液を用い、マトリックスの影響を評価した。燻製サケ、燻製ソーセージ及び燻製卵では、試料マトリックスの大きな影響を受けることなくPAHs16種の定量が可能であった。かつお削り節では、PAHs16種は試料マトリックスの大きな影響を受けることなく定量可能であったが、サロゲートの定量値は試料量が5 g以上であると120%を超える場合があった。そこで、かつお削り節については、測定対象物及びサロゲートの定量に、試料マトリックスが大きく影響しない試料量として2 gを設定した。

食品試料からのPAHsの抽出法としては、アルカリ分解抽出やソックスレー抽出が汎用されているが、危険性が高いこと、長時間を要すること等の問題点があるため、抽出操作の迅速化を目的として、ポリトロンによるPAHs抽出効率を評価した。燻製サバ及びかつお削り節を使用して、ポリトロン抽出とソックスレー抽出の結果を比較したところ、ポリトロン抽出により得られたPAHs濃度は、ソックスレー抽出の濃度の94~108%であり、両抽出法のPAHs抽出効率には大差が無かった。乾燥品である、かつお削り節

及び貝凍結乾燥品を用いた比較でも、ポリトロン抽出のPAHs濃度はアルカリ分解抽出の96~104%、ソックスレー抽出の濃度の94~112%であった。この結果から、ポリトロン抽出のPAHs抽出効率は、アルカリ分解抽出及びソックスレー抽出とほぼ同等であると考えられた。

かつお削り節を用い、膨潤時間がPAHs抽出効率に与える影響を調べたところ、0~120minの範囲で大きな差はなかったが、予防的な観点から1時間とした。

燻製サケおよび燻製ソーセージでは0.5 µg/kg、燻製卵では1.0 µg/kg、かつお削り節では10 µg/kgを添加濃度として、PAHs含有実態調査を目的とした性能評価を実施した。燻製サケ及び燻製ソーセージでは、PAHs16種の真度は104~117%及び102~119%、併行精度は0.5~3.8%及び0.3~2.8%であった。燻製卵では、Dibenzo[a,h]pyrene (DHP)の真度が80%を僅かに下回ったが、それ以外は真度が90~104%、併行精度は0.5~4.1%であった。かつお削り節では、Dibenzo[a,l]pyrene (DLP)、Dibenzo[a,e]pyrene (DEP)及びDHPの真度が100%より20%以上乖離したが、それ以外のPAHsの真度は103~116%、併行精度は0.2%~3.1%と良好であった。

BAPの基準値への適合判定を目的とした性能評価も実施した。燻製魚および燻製畜肉におけるBAPの基準値を参考に、PAHs16種について2.0及び5.0 µg/kgを添加濃度とした。燻製サケでは、添加した2濃度において、PAHs16種の真度は86~105%、併行精度は0.6~7.1%、及び室内精度は0.8~7.1%であった。サロゲートの回収率は87~109%であった。また、燻製ソーセージでは、添加した2濃度において、PAHs16種の真度は77~116%、併行精度は0.4~5.9%、及び室内精度は1.0~12.7%であった。DHPにおいて、真度がやや低く、室内精度がやや大きい傾向が

認められた。多くの国で基準値が定められているBAPについては、良好な真度及び精度が得られており、適合判定が可能であると考えられた。

認証標準試料 (SRM2974a) を用い、実試料への適用検証を行った。CHRについては参考値と比較して2倍以上高い値が得られた。この試料にはTriphenyleneが含まれており、使用したカラムではTriphenylene とCHRの分離が困難であることから、CHRの分析値が高くなったと考えられる。EUで設定されているCHRを含むPAHs4種の基準値濃度への適合判定の目的には、本分析法の性能は適当ではなく、別途、CHRとTriphenyleneが分離できるようなGCキャピラリーカラムを使用した分析が望まれる。

本法により、燻製魚19試料、燻製畜肉類10試料、燻製卵5試料、かつお削り節8試料を分析し、適用性を検証した。PAHs濃度は食品種により大きく異なった。燻製卵では、全てのPAHsが定量下限未満であった。燻製魚と燻製畜肉類では、BCL, BAA, CPP, 及びCHR等が定量下限値以上となる頻度が高かった。かつお削り節では、他の試料よりも定量下限値が高いにもかかわらず、多くのPAHsが定量下限値以上となった。諸外国で基準値が設けられていることの多いBAPは、8試料中7試料で定量下限以上となり、その濃度は10 ~32 µg/kgであった。

C. 結論

ダイオキシン類の迅速分析法開発とそれを用いた食品由来ダイオキシン様物質の探索研究では、以下の結論が得られた。

1. 高感度CALUXアッセイは魚試料中のダイオキシン類を良好に測定することが可能であり、HRGC/HRMS 分析のダイオキシン類毒性等量値と良好な相関が認められた。相関図より得られた回帰直線の予測区間を用いることで、本ア

ッセイをダイオキシン類が一定濃度以上含まれる魚のスクリーニングに使用することが可能であると考えられた。

2. ローズマリーエキスから6種の化合物を単離し、AhR 活性を評価した結果、cirsimatin 等、フラボン類が活性を示した。オウゴン成分について AhR 活性を評価した結果、baicalin 等に AhR 活性が認められた。天然由来成分 38 種について AhR 活性を評価した結果、evodiamine, imperatorin に顕著な AhR 活性が認められた。インドール骨格を有する化合物 17 種について活性を評価した結果、indole-3-acetone 等に顕著な AhR 活性が認められた。

3. 食品のバイオアッセイ測定時には、天然 AhR 活性成分の影響も考慮し、サンプル調製を行う必要性が示唆された。

食品中 PCB 代謝物の分析法開発研究では、以下の結論が得られた。

1. HRGC/HRMS による OH-PCBs の非誘導体化測定法を活用し、食品中の当該物質を測定するための抽出法、精製法を検討した結果、抽出液を硫酸処理した後、2 種類の固相カラム精製を行うことで、OH-PCBs の測定が可能であることが示唆された。HRGC/HRMS 測定による OH-PCBs 異性体の装置検出限界は 0.02~0.2 pg であった。

2. 実際の魚試料中の OH-PCBs の濃度は、1~20 pg/g であった。非誘導体化法による HRGC/HRMS 測定で、従来の PCB 異性体と同等の検出感度で OH-PCBs を分析できることが分かった。

食品中の多環芳香族炭化水素(PAHs)分析法の開発では、以下の結論が得られた。

1. 燻製食品に含まれる PAHs16 種の分析を対象とした GC/MS/MS 法の開発を検討した。PAHs 含有実態調査への使用を目的に性能評価を実施

した結果、DLP、DEP、及びDHPについては真
実が大きく外れる傾向があり、分析値の信頼性
は乏しかった。

2. 実試料を用いた PAH 分析法の適用性の検証
より、CHR については Triphenylene との分離が
悪く、BCL については試料に含まれる測定対象
物質以外の PAHs 等の類似化合物の影響が否め
ないため、含有実態調査の際には分析結果に留
意が必要と考えられた。

3. さらに、本分析法の BAP 等の基準値への適
合判定を目的として性能評価を実施した結果、
燻製魚と燻製畜肉において、BAP は評価した濃
度における適合判定が可能であると考えられた。
しかし、PAHs4 種の基準値への適合判定の際に
は、CHR と Triphenylene の分離が不十分である
ため、本分析法の使用は適当でないと考えられ
る。

分 担 研 究 報 告

日常食からの有害物質摂取量調査研究

渡邊 敬浩

平成 24 年度厚生労働科学研究補助金 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

研究分担報告書

日常食からの有害物質摂取量調査研究

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部長
研究分担者 渡邊敬浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部第三室長

研究要旨

有害物質の摂取量推定は、行政による管理の指標となる数値の設定や、施策の効果検証に不可欠である。食品に含まれる事が懸念される有害物質には、過去には使用が認められていた工業製化学物質、天然に存在する重金属等、食品製造の過程で生じる化学物質、さらには新たな知見からその有害性が疑われるようになった物質まで、さまざまな特性のものが含まれている。また、物質そのものの毒性や有害性は変わることが無いため、有害物質は延べ数として数えられ減る事がない。一方で、管理の対象となった有害物質は、その効果が大きいほど、食品中に含まれる濃度および頻度が急速に減少し、最終的には食品に含まれない状態が達成されることが期待される。そのような状態が達成されれば、当然ながら推定すべき摂取量を想定し得ない。行政的な管理の目標が理想的に達成されたと考えることもできる。有害物質の数が減少せず、また人的、時間的、経済的なりソースが無限ではないことを考慮すれば、このような状態に達してもなお、当該有害物質に対する管理効果を把握するために摂取量推定することは非効率的であると言える。

本年度の研究では、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試料を分析して得られた、過去 5 年分の濃度データを解析し、より効率的な摂取量推定を適時に行うため、摂取量推定を終了すべき有害物質について考察した。また、考察に基づき、実施機関や分析試料を制限することで効率化を図りつつ、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シサイド(HCE)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、マラチオン、MEP、ダイアジノン等の農薬類、PCB、重金属類の摂取量を推定し、過去 10 年間と同程度の推定値が得られ、大きな変化は無いことを明らかにしたのであわせて報告する。

研究協力者 国立医薬品食品衛生研究所食品部 松田りえ子、片岡洋平、石川智子、五十嵐敦子

有害物質摂取量調査研究協力者

北海道立衛生研究所 高橋哲夫
新潟県保健環境科学研究所 清水正法

| | | | |
|---------------|-------|------|-------|
| 横浜市衛生研究所 | 内藤えりか | | |
| 福井県衛生環境センター | 中村雅子 | | |
| 名古屋市衛生研究所 | 寺田久屋 | 加藤陽康 | 加藤友香里 |
| 滋賀県衛生科学センター | 小林博美 | | |
| 香川県環境保健研究センター | 石川順子 | 安永恵 | |
| 宮崎県衛生環境研究所 | 野崎祐司 | | |
| 沖縄県衛生環境研究所 | 古謝あゆ子 | | |

A. 研究目的

有害物質の摂取量推定は、基準値や規格値、規制値等、行政による管理の指標となる数値の設定や、それら行政施策の効果検証に不可欠である。

推定された摂取量を科学的根拠として、人の健康危害に対する実際的な影響が評価され、管理のための数値は決定される。また、継続的な推定により、摂取量が経時あるいは経年的に減少していることをもって、施策の効果があつたことが検証される。

食品に含まれる事が懸念される有害物質には、過去には使用が認められていた工業製化学物質、天然に存在する重金属等、食品製造の過程で生じる化学物質、さらには新たな知見からその有害性が疑われるようになった物質まで、さまざまな特性のものが含まれている。また、物質そのものの毒性や有害性は変わることが無いため、有害物質の数は延べ数として数えられ減る事が無い。しかし、管理の対象となった有害物質は、その効果が大きいほど、食品中に含まれる濃度および頻度が急速に減少し、最終的には食品に含まれない状態が達成されることが期待される。

食品における有害物質の含有は、意図的に使用されその残留性が問題になる場合と、天然に存在する物質等が非意図的に含まれる汚染性が問題となる場合とに大別することができる。これら残留性と汚染性は、その違いに応じて、管理方法や政策効果の現れ方が異なる事から、有害物質の特性

の一つとして重要である。特性の違いにより一様には困難であるが、有害物質が食品に含まれない理想的な状態に到達できれば、当然ながら推定すべき摂取量は想定し得ない。理想的な状態の下では、当該有害物質の摂取により人の健康が害される蓋然性はなく、行政上の目的は達成されたと言える。新たな有害物質への懸念が、食品の国際的な流通が加速していることも一因として増すばかりの現実を認識し、また、人的、時間的、経済的なリソースが無限ではないことを考慮すれば、理想的な状態に到達してもなお、有害物質の管理効果を把握するために摂取量を継続的に推定することは非効率的であると言える。端的に言えば、管理の対象ではなくなった有害物質の摂取量推定は終了し、そのリソースを新たな有害物質の摂取量推定に配分することが、行政施策の目的に適した摂取量推定を効率的かつ適時に実施するためには不可欠である。

本年度の研究では、まず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ツト(TD)試料を分析して得られた、過去5年分の有害物質の濃度データを解析した。濃度、また濃度の分布、検出頻度を有害物質と食品群の組み合わせごとにとりまとめ、摂取量推定の継続の必要性について考察した。

また、上記の考察に基づき、実施機関や分析する試料を制限することで効率化を図りつつ、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シサイド(HCE), ヘキサクロロベンゼン(HCB), マラチオン, MEP, ダイアジノン等の農薬類, PCB, 鉛, カドミウム, ヒ素, 水銀等の重金属類の摂取量を推定した。

B. 研究方法

日本人が日常的に飲食する食事(日常食)からの有害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 TD 試料を調製した。TD 試料の調製は, 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を考慮することを目的に, 全国 10 カ所の衛生研究所等および試験検査機関(計 11 地域)で行った。該当する各地域における個々の食品の摂取量は, 平成 20 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た。各地の小売店から食品を購入し, 茹でる, 焼く等の一般的な調理加工を行ってから, 1 日当たりの摂取量に従って秤量し, 混合・均質化することで試料を調製した。TD 試料は, 混合・均質化の際に組み合わせる食品の種類に応じて, 下記 14 群に分割して調製した。1 群:米およびその加工品, 2 群:雑穀・芋, 3 群:砂糖・菓子類, 4 群:油脂類, 5 群:豆・豆加工品, 6:果実類, 7 群:有色野菜, 8 群:その他の野菜・海藻類, 9 群:嗜好飲料, 10 群:魚介類, 11 群:肉・卵, 12 群:乳・乳製品, 13 群:調味料, 14 群:飲料水。

一部の機関を除き, 試料中の各種有害物質濃度の分析も試料調製機関において実施し, 得られた濃度と食品摂取量を掛け合わせ, 1 日あたりの食事からの有害物質摂取量を推定した。

HCH 類, DDT 類, ディルドリン, HCE, HCB, PCB 類, マラチオン, MEP, ダイアジノン, 鉛, カドミウム, ヒ素(総ヒ素), 水銀(総水銀), 銅, マンガン, 亜鉛を摂取量推定対象とした。なお, TD 試料中に含まれていた各有害物質濃度の過去 5 年

間分の解析結果に基づき, 一部の機関での PCB 摂取量は, 4, 10, 11, 12 および 14 群試料の分析結果に基づき推定した。また, 農薬等の摂取量推定は機関数を限定し, 6 機関で実施した。

C. D.結果および考察

1) 過去 5 年間に得られた試料中各種有害物質濃度の解析

1977年の研究開始から現在まで継続して摂取量推定している物質のうち, 食品の成分であり比較的高濃度で含有されている銅, マンガン, 亜鉛を除いた有害物質を取り上げ, TD試料中の濃度を集計し, 解析した。集計期間は, 一部の有害物質の検出頻度が極めて低くなり, その状態が安定して維持されている2007年から2011年までの5年間とした。なお, 一部有害物質の検出頻度が低下した状態は, 上記5年間を含む最近の10年間に亘り維持されている。

解析したデータの総数は, 有害物質とTD試料の種類(食品群), またTD試料を調製した地域との組み合わせにより, 12376件となる。5年間の内に, 協力機関の変更があったことから, データ取得機関の総数は13となる。機関ごとのデータ数は, 当該機関の協力の期間に応じて増減している。データを解析し, 該当する食品群に含まれる分析対象物質濃度の最大値, 最小値, 平均値およびその標準偏差と相対標準偏差を算出した。また, 食品群ごとの試料の総数に対し, 有害物質が検出された試料数の比(検出頻度)を求め, 百分率で表した。

1)-1. 天然に存在する有害物質(鉛, カドミウム, ヒ素, 水銀)のTD試料中濃度

天然に存在する有害物質は, 意図することなく食品に含まれ, 衛生規範等に準じて製造をしても, 完全に含有しない状態を達成することは極めて困難である。これら有害物質は, 上記の性質

から汚染物質と考えられるべきものである。本研究班で約30年間に渡り摂取量を推定してきた汚染物質には、鉛、カドミウム、ヒ素、水銀が挙げられる。これらの物質中には、意図的に使用され環境に放出された残留物質としての側面を有するものもあるが、天然に存在するものと区別できないことから、汚染物質として扱う。

汚染物質の濃度は、食品の原料となる植物や動物といった生物の種類、また生育環境に依存し変化する場合が多い。食品に完全に含まれない状態の達成が困難である以上、どの様な食品にどの位の濃度で汚染物質が含まれているかを知ることが重要である。汚染物質が高頻度に含まれる食品の種類と濃度を知ることにより、特定食品の偏った摂食をさげ、汚染物質の摂取による健康危害リスクを回避することも可能になる。

表1-1にTD試料中の鉛濃度の解析結果を示した。TD試料中の鉛濃度平均値は、4群(油脂)で最大となり約0.05 mg/kgであった。次いで、1群で約0.04 mg/kgとなり、比較的高い事が分かる。それ以外にも、9群と14群を除く食品群からは、0.01 mg/kgを超える平均濃度で検出されている。食品群間での濃度の違いは5倍程度と、比較的小さい。一方で、特定食品群内での濃度分布の幅は広く、濃度のばらつきを相対標準偏差で表せば、4群中でのばらつき(273%)を最大として、全食品群を通じて100%に近いあるいはそれを超える値となっている。分析対象物質の濃度が0.01 mg/kgである場合に、理化学分析法の精度として一般に予測される値である22%(相対標準偏差)を想定しても、同一食品群の試料間での濃度のばらつきが極めて大きい事が分かる。一方、鉛の検出頻度は全食品群を通じて23%~63%であり、比較的群による違いは小さく、幅広い食品に一定の頻度で含有されることが示唆される。上記の通り、鉛は様々な食品から比較的狭い0.01~0.05 mg/kg程度の濃度範囲で、大きく変わ

らない頻度で検出されることが大きな特徴と言える。そのため、食事を介した鉛の総摂取量には、様々な食品が寄与するが、食品としての摂取量が大きいことが支配的要因となり、米からの寄与が最大となる。

鉛が検出されない食品群はない。また4群試料のように、平均値からは大きく解離した高濃度(0.6 mg/kg)で検出される事もあり、摂取量の過小推定を避けるためには、全食品群の分析結果に基づく推定が必要と考える。

表1-2には機関ごとの鉛検出頻度を示した。各機関で総分析試料数が異なるため一概には言えないが、最低は7%から最高は96%まで大きな違いが認められる。調製したTD試料中の鉛濃度が地域によって異なる可能性を積極的に否定する根拠もないが、分析法の性能が地域別検出頻度に影響している可能性を否定できない。表1-1の通り、検出された鉛の最低濃度には、0.001 mg/kg相当あるいはそれ以下の濃度が報告されている。このような極低濃度の鉛の分析は、試薬や試験環境からの持ち込み量等を考慮すれば、食品を対象に実行することが極めて困難であろうと想像される。より信頼できる摂取量推定値を得るためには、摂取量への寄与が大きくなる食品群中の濃度を見落とさず、一定の性能で分析可能な状態を機関によらず達成することが必要である。そのためには、分析法が保証すべき定量下限(LQ)に、実際の含有量を考慮した現実的な濃度を設定し、LQ相当濃度を一定の基準を満たした性能で分析することを規定することが手段となる。

より信頼性の高い摂取量を推定するために、分析機関が一定の性能を満たした分析を実施する重要性に関する考察は、分析対象物質によらない。よって重複を避ける目的から、以下繰り返し述べることを避ける。

表2にTD試料中のカドミウム濃度の解析結果を

示した。TD試料中のカドミウム濃度平均値は、10群で最大となり約0.06 mg/kgであった。次いで、1群で約0.03 mg/kgとなり、比較的高い事が分かる。これら2つの食品群に加え、全食品群の半数を占める数の群(2群, 3群, 5群, 7群, 8群)から、平均値として0.01 mg/kgを超える濃度のカドミウムが検出されている。上記7つの群での検出頻度は、77%~96%と比較的高い。それ以外の群での検出頻度は17%~52%、平均濃度は0.00003 mg/kg~0.008 mg/kgであった。飲料水の群を除いた13の食品群中の平均濃度の最低値は、9群から得られた0.0009 mg/kgであり、この濃度と比較すれば、10群からは約60倍の濃度でカドミウムが検出されていることになる。また、各食品群内での濃度のばらつきは、44%~273%であり、最大のばらつきは12群で観察された。このように大きなばらつきが観察された原因は、先に言及した4群中の鉛濃度のばらつきと同様に、平均値から大きく解離した高濃度のカドミウムを含む試料が、全52試料中に1試料含まれていた事による。

カドミウムも鉛と同様、検出されない食品群はない。従って、基本的には、全食品群の分析結果に基づき摂取量を推定する必要がある。しかし食品群間で含まれる濃度に大きな違いがあることから、摂取量を過小推定しないことの根拠が得られれば、摂取量への寄与の小さい食品群を分析せずに効率的な摂取量推定を行う事について検討する余地がある。

表3にTD試料中のヒ素(総ヒ素)濃度の解析結果を示した。TD試料中のヒ素濃度平均値は、10群で最大となり約1.3 mg/kgであった。次いで、8群で0.3 mg/kgを超え、比較的高い事が分かる。これらの食品群からの検出頻度はほぼ100%であり、含有頻度が高い事も分かる。一方で、含有される濃度の範囲は0.01mg/kg~約3 mg/kgまでと幅広い。濃度のばらつき(相対標準偏差)は、8群で約100%、10群で約

60%となった。1群からも、79%の高い頻度でヒ素が検出されている。その平均濃度は0.03 mg/kgであり、前述の8群と10群また13群に次いで高濃度となった。なお、食事を通じたヒ素摂取量への寄与は、食品群別ヒ素濃度平均値の順にほぼ一致し、魚介類、その他の野菜・海草類、米の順に高い。その他の群からの検出頻度は17~62%と大きな違いが認められるが、ヒ素が検出されない食品群はない。また4群のように、検出率が17%と全食品群中最も低くても、時に高濃度のヒ素(0.23 mg/kg)が検出される事もあり、摂取量の過小推定を避けるためには、全食品群の分析結果に基づき摂取量を推定する必要があると考える。また、ヒ素の毒性はその化学形態により異なる事が明らかにされているため、化学形態別摂取量推定を可能にする分析法の開発・導入が期待される。

表4にTD試料中の水銀(総水銀)濃度の解析結果を示した。TD試料中の水銀濃度平均値は、10群で最も高く0.09 mg/kgであった。11群から、10群に次ぐ平均値で水銀が検出されているが、その値は20分1以下(0.004 mg/kg)であった。また、5群、9群、12群、14群を除く各食品群からも10群と同程度(0.001 mg/kg以上)の平均濃度が算出されている。検出頻度は、10群で100%であった他は、11群の46%、1群の37%が比較的高いことを除き、10%前後となる群が多数を占めている。これらの解析結果からは、水銀は限られた食品に含有されており、その濃度からも、限定した食品群の分析結果に基づき摂取量を推定しても、その値が過小あるいは不正確にはならないことが示唆される。水銀の摂取量は、10群の分析とその結果に基づき推定する事を基本とし、摂取量推定値が過小あるいは不正確にはならないことを、全食品群の分析結果に基づく推定値と定期的に比較することで確認することが効率的と考える。また、水銀についてはヒ素と同様にその化学形態により毒性が異なる事が知られ

ていることから、より正確に食事を介した水銀摂取のリスクを考察するための分析法の開発・導入が期待される。

1)-2. 食品に残留する有害物質(PCB, 各種農薬等)のTD試料中濃度

食品の製造に限らず、人間の活動下で使用される化学物質には、現在、様々な規制が設けられている。このため、これら化学物質が意図した水準以上の濃度で環境中に放出され、食品中に含まれる事は基本的にない。環境への放出や食品への残留を意図した水準で管理するための現在の規制に関して、農業生産工程管理(GAP)は良い例になる。

農薬等はその販売に先立ち、残留性や安全性が評価され、安全に使用することが可能と判断された場合にのみ、登録が認められる。さらに、農業従事者等によるその使用は、GAPによって管理されている。農薬等の含有上限量が食品の成分規格として設定されるが、その主たる役割は、適切なGAPの実施を検証することにあると捉えることができる。この農薬等の例のように、その量を使用の段階から意図した水準に管理可能な化学物質については、最終的な食品中の濃度も管理されていると考える事が可能であり、摂取量を推定し検証する必然性は低いとも言える。現在における農薬等摂取量推定の最大の利点あるいは機能は、直接的な科学的根拠により安心感が得られることであろう。

上述の通り、現在は人間の活動下で意図的に使用される化学物質は基本的に管理された状態であり、そのことによって食品中の残留量もまた管理された状態にあると言える。しかし、このような使用段階での管理方法がなかったあるいは管理すべき対象と認識されていなかった過去の段階においては、多くの有害な化学物質が環境中に放出され、食品への移行とその摂取を介して甚大な健康

危害の原因となった。当研究班ではそのような化学物質として、現在では厳格な管理下にありその使用すら禁止されているPCBやHCH, DDT, その他の塩素系農薬、有機塩素系農薬の摂取量を30年に亘り推定している。以下、これら残留化学物質のTD試料中濃度の解析結果を示し考察する。

表5にTD試料中のPCB濃度の解析結果を示した。TD試料中のPCB濃度の平均値は、10群で最も高く0.005 mg/kgであった。11群中のPCB濃度の平均値は10群に次ぐ値(0.001 mg/kg)だが、検出頻度は10群が100%であるのに対し、17%である。それ以外の群からは、最大でも52試料中1試料からしか検出されなかった。PCBについては、水銀以上にそれを含有する食品が限られているということが出来る。従って、費用対効果を踏まえた効率的な摂取量推定の観点からは、10群の分析とその結果に基づく推定が妥当といえる。過小推定を避けるためには、11群の分析とその結果に基づく推定値を考慮に含めれば十分である。

10群からのPCB検出頻度が100%であることから、日常的にPCBを摂取していることは強く示唆される。しかしその量は、次項で詳しく考察するとおり、一日許容摂取量(ADI)の1%にも満たない。健康危害リスクを把握する目的からは、すでに摂取量を経年的に推定する必要はないと考えられる。一方で、PCBには多数の異性体が存在し、異性体ごとに毒性が異なる。そのため、異性体別分析を可能にする高分解能の分析法を開発・使用して得られる摂取量推定値には、より多くの情報が期待される。

表6にTD試料中のDDT濃度の解析結果を示した。TD試料中のDDT濃度平均値は、10群で最も高く0.004 mg/kgであった。11群中のDDT濃度の平均値は10群に次ぐ値だが、10群中濃度平均値の1/10(0.0004 mg/kg)であった。また、検出頻度は10群が83%であるのに対し11群は38%である。その他、

12群でのDDT検出頻度は63%と高めだが、その濃度平均値は11群中濃度よりもさらに低く0.0003 mg/kgである。DDTも水銀やPCBと同様に、検出される食品群は、10群を中心に限られている。また検出される濃度を考慮すれば、10群の分析とその結果に基づき摂取量を推定することが効率的と言える。さらに対ADI比はPCBの値に比べてもさらに低く、0.1%を下回る。

同様に、TD試料中の有機塩素系農薬(HCH, ディルドリン, HCE, HCB)濃度の解析結果を表7から表10にそれぞれ示した。いずれの有機塩素系農薬も、特定の1つないし2つの食品群から10%～50%程度の頻度で検出はされるが、濃度は極低濃度であり、健康危害リスクが懸念されるような摂取量は推定されない。

表11から表13に、有機リン系農薬(マラチオン, ダイアジノン, MEP)のTD試料中濃度の解析結果を示した。本研究で摂取量推定の対象としてきた有機リン系農薬は、過去5年に亘りTD試料中からほぼ検出されておらず、摂取量を推定できない。これら有機リン系農薬の摂取量推定はその役割を終えたと判断するのが妥当だろう。仮に、今後これらの農薬が高濃度で検出されることがあるとするならば、日常的な摂取とは考えず、事故の可能性や事件性について検討すべきだろう。

1)-3. 今後の有害物質摂取量推定の継続について

過去5年間に得たTD試料中の各種有害物質濃度を解析し考察した。

今後も、鉛、カドミウム、ヒ素の摂取量は、全14群のTD試料の分析結果に基づき推定することが基本となる。水銀の摂取量は、10群のみの分析結果に基づき推定する事が基本となる。また、分析に必要な性能の基準を定め、各分析機関で達成されていることの確認を通じ、摂取量推定値の信頼性を確保する。その他、ヒ素と水銀については、

毒性を考慮し、形態別摂取量推定を可能にするための検討を行う。

本研究で30年間に亘り実施した、HCH, DDT, HCE, HCB, ディルドリン, マラチオン, ダイアジノン, MEPの摂取量推定は終了することを基本とする。一部の群から高い頻度で検出されているDDT等については、TD試料中濃度が極めて低濃度であることを合わせて考慮し、必要に応じて個々の食品を分析し、その結果からに基づく積み上げ計算による摂取量推定についても検討していきたい。

30年間の研究成果として、研究を開始した1970年代から1990年代にかけ、上記農薬等の摂取量は急速に減少し、それ以降、摂取量が再増加することなく低い値を維持してあるいは、摂取されることなく今日に至っていることを明らかにした。この事実は、環境中に放出され残留する有害物質が、その放出が規制された後、食品を介して摂取されなくなるまでにどの位の年月を必要とするのかを考察するための貴重なデータである。例えば、環境への放出が規制されてから約10年が経過したダイオキシン類等が、今後どのぐらいの年月をかけて食品を介して摂取されなくなるのかを考察するための、一つの材料となるだろう。

2) 平成24年度の摂取量推定結果

表14にHCH類, DDT類, ディルドリン, HCE, HCB, PCB, 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, 亜鉛の食品群別摂取量および総摂取量を示した。摂取量推定のための算術には、分析結果がそれぞれの機関が設定あるいは推定したLQ以下(ND)の場合に濃度を0として計算する方式(ND=0)と、LQの1/2の濃度とする方式(ND=LQ/2)の2種類を採用した。ND=0とする方式により得た推定値を表14-1に、ND=LQ/2とする方式により得た推定値をTable

14-2に示した。

食品群ごとの各有害物質摂取量は、機関ごとに推定した摂取量の平均値として算出した。また、各有害物質の総摂取量は、食品群ごとの各有害物質摂取量平均値の総和とした。

今年度、全食品群を通じてHCHは検出されなかった。従って、 $ND=0$ および $ND=LQ/2$ のいずれの方式でも摂取量は推定できなかった。

DDT類 (p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT)は、主に10群から検出された。それ以外の食品群についてみると、 p,p' -DDEのみが、11群と12群の2ないし3試料から検出された。総摂取量推定値は、 $ND=0$ として算出すると $0.18 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ として算出すると $2.56 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ となり、算術方式により10倍以上の差が認められた。

その他の塩素系農薬については、HCBとディルドリンが、それぞれ10群の3つの試料または1つの試料からのみ検出された。HCBとディルドリンの摂取量は $ND=0$ として算出するとそれぞれ $0.015 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $0.006 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定された。また $ND=LQ/2$ として算出すると、それぞれ $2.43 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $2.61 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定された。

PCBは、10群の全ての試料から検出された。10群以外には11群の1つの試料からのみ検出された。PCB摂取量推定値は、 $ND=0$ として算出すると $0.39 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ となり、 $ND=LQ/2$ として算出すると $1.11 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ となった。

3種の有機リン系農薬については、マラチオンが8群の1つの試料からのみ検出された。この結果に基づきマラチオンの摂取量を $ND=0$ として算出すると $0.063 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ として算出すると $3.59 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ となった。

上記の通り、TD試料から農薬等が検出される頻度は極めて低くなっており、算出方法による摂取量推定値の解離も大きい。 $ND=1/2LQ$ の算出方

法は、本来、全分析試料の40%に相当する数の試料からLQ以上の分析値が得られた場合に、なお見逃しによる過小推定を避ける目的から使用される。比較のために、1試料からでも有害物質が検出された場合には、両方式による算出し結果を示したが、上記の前提を満たすにはほど遠い分析値しか得られておらず、 $ND=LQ/2$ 方式による算出結果はすでに、摂取量推定値とは言えない。また、各地域で推定された摂取量の平均値を表14-1には示しているが、摂取量が推定された地域が1地域だけの場合、地域間に摂取量の分布があることを想定することはできないので、平均値を算出することが正しいとは言えない。さらに、HCH、HCE、MEP、ダイアジノン、全地域の全試料から検出されておらず、摂取量推定ができない。逆に言えば、推定すべき摂取量が無くなったと理解するのが正しいと考える。

頻度は大きく異なるものの、銅、マンガン、亜鉛は全ての食品群から検出された。14群を除いた食品群からの検出頻度は50%以上である。銅、マンガン、亜鉛それぞれの摂取量は、 $ND=0$ とした場合に $1260 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $3756 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $8049 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ とした場合に、 $1290 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $3756 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $8051 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、よく一致していた。

鉛は、全ての食品群でほぼ半数以上の試料から検出された。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 $13.2 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ とした場合に $20.9 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、上記3種の金属ほどではないが一致の程度は高かった。

カドミウムは、約半数の食品群において全試料から検出された。摂取量は、 $ND=0$ とした場合に $20.3 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、 $ND=LQ/2$ とした場合に $20.8 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、よく一致した。

水銀は、10群試料の全てから検出された。次に

多くの試料から検出された食品群は11群で、その数は4である。摂取量は、ND=0とした場合に6.6 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、ND=LQ/2とした場合に12.0 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、その乖離の程度は、鉛の推定結果を比較した場合と同程度と言える。

ヒ素は、10群試料の全てから検出された。その他、1群、8群についても、8ないし9つの試料から検出された。摂取量は、ND=0とした場合に182 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、ND=LQ/2とした場合に186 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定され、よく一致した。

研究成果として得られた、平成23年度の摂取量推定値(ND=0)を、研究を開始した1977年からの摂取量推定値と共に経時変化が分かるようにグラフ化した(図1～図8)。

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、本年度は摂取量が推定されなかった。

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。異性体別にみると、p,p'-DDEの摂取量が最も高く、この傾向も10年間変わっていない。10群試料からは全ての異性体が検出され、検出される試料数が全分析試料数の半数以上となる傾向にも変化がない。DDT類は、HCH類に比較して、多数の食品群からの検出がその頻度を大きく変えることなく続いており、摂取量も低値なまま維持され、直近の10年間減少傾向は見られない。

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。本年度、HCEの摂取量が推定されなかったことは先述の通りである。

PCB摂取量は、1990年代中盤までに急激に減少

したが、それ以降、減少は極めて緩やかとなっている。今年度の推定摂取量も、近年5年間の値とほぼ同じ水準である。

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、HCHやDDTと同様、1980年代に急激に減少し、1995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いる。本年度、MEPとダイアジノンの摂取量が推定されなかったことは先述の通りである。

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。

3)推定摂取量のADI等との比較

耐用一週間許容量(PTWI)が国際的に示されている有害物質については、一日許容摂取量(ADI)に相当する値を算出し、本年度の摂取量推定値と比較した。結果は、対ADI比として示した。比較可能であった有害物質は、DDT、ディルドリン、HCB、PCB、マラチオン、Pb、Cd、Hg、Asの9種である。

農薬等(DDT、ディルドリン、HCB、マラチオン)摂取量推定値の対ADI比は0.1%以下であり、健康危害リスクを把握する観点からも摂取量推定の必要性は低いと言える。またPCB摂取量推定値の対ADI比も0.2%と低く、従来通りの総PCBとしての摂取量推定を継続的に実施する積極的な理由はないと考える。

鉛のPTWIは、JECFAによりかつて示されていた7 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{week}$ の値に基づき比較した。なお、2010年に本PTWIは撤回されている。鉛摂取量の対ADI比は7%であり、必ずしも高い値ではない。しかし、

図6に示した通り、鉛摂取量は継続的に緩やかに減少しており、またJECFAならびに食品安全委員会でも健康危害リスクの再評価が実施されていることを考慮すれば、今後も摂取量を推定し、監視を続けるべきと考える。

カドミウムについては、2010年にJECFAにより示された耐用1ヶ月間許容量(PTMI)に基づきADIに相当する摂取量を算出し比較に用いた。水銀については、無機水銀のPTDWが4 µg/kg bw/weekとしてJECFAにより示されているが、水銀が主に検出された10群に含まれる、魚介類等を除く食品に適用するとされている。そこで、魚介類を対象に示されているメチル水銀のPTWIに基づきADIに相当する摂取量を算出し比較に用いた。ヒ素については、無機ヒ素としてPTWIが示されている。本研究では総ヒ素摂取量を推定しているが、EFSAが総ヒ素中の70%を無機ヒ素と考えるのが妥当と示している事を根拠に、無機ヒ素摂取量に換算したのち、比較した。比較の結果、カドミウム、水銀、ヒ素摂取量の対ADI比はそれぞれ51%、66%、52%と推定された。いずれも、鉛と比較しても高い値である。また、これら3元素の摂取量は過去30年の間、大きく変わらずほぼ一定の値が維持されていることから、今後も継続して監視する必要がある。また、国際的に示されたPTWI等の指標値と直接比較するためにも、水銀とヒ素の形態別分析を可能にする分析法の開発と導入が望まれる。

4)まとめ

本研究では、HCH類、DDT類、ディルドリン、HCE、HCB、マラチオン、MEP、ダイアジノン等の農薬類、PCB、鉛、カドミウム、ヒ素、水銀、銅、マンガン、亜鉛の摂取量を継続的に推定してきた。本年度得られた摂取量推定値も、近年推定されている値と同程度であった。また、一部の農薬は検出されず、摂取量を推定する事ができな

かった。

検出頻度と検出された際の濃度の解析、また対ADI比の考察から、農薬類の摂取量推定はその役割を終えたものとして終了する。鉛、カドミウム、ヒ素の摂取量推定はこれまでと変わらず継続するが、新たな分析法の導入等によって効率化を図る。PCBと水銀摂取量の推定も継続するが、分析する食品群を限定するなどによって効率化を図る。

E. 研究発表

1. 論文発表

松田りえ子, 渡邊敬浩; 食品からの有害物質摂取量推定とその意義, ファルマシア, 49(1), 17-21, 2013

松田りえ子; 食品からの有害物質摂取量推定, 食品衛生研究, 63, 9-19, 2013

2. 学会発表

なし

3. その他

表 1-1 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中の鉛濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | 0.00061 | 0.00037 | 0.00462 | 0.00025 | 0.00358 | 0.00030 | 0.00188 | 0.00398 | 0.00003 | 0.00465 | 0.00062 | 0.00043 | 0.00200 | 0.00000 |
| Max | 0.25062 | 0.10250 | 0.09480 | 0.59517 | 0.06179 | 0.02782 | 0.07000 | 0.06100 | 0.02158 | 0.15500 | 0.08726 | 0.09487 | 0.10000 | 0.00110 |
| Average | 0.03804 | 0.01708 | 0.02161 | 0.04928 | 0.01378 | 0.00973 | 0.01700 | 0.01800 | 0.00574 | 0.02848 | 0.01903 | 0.01474 | 0.02139 | 0.00037 |
| SD | 0.0577 | 0.0200 | 0.0200 | 0.1343 | 0.0124 | 0.0082 | 0.0153 | 0.0151 | 0.0064 | 0.0332 | 0.0206 | 0.0195 | 0.0218 | 0.0004 |
| RSD% | 152 | 117 | 92 | 273 | 90 | 84 | 90 | 84 | 112 | 117 | 108 | 133 | 102 | 112 |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 42 | 52 | 54 | 37 | 56 | 48 | 56 | 63 | 29 | 63 | 58 | 48 | 56 | 23 |

表 1-2 TD 試料からの鉛検出頻度 (分析機関別)

| 機関 | Detected sample No. | Total sample No. | Detection rate% |
|----|---------------------|------------------|-----------------|
| A | 29 | 70 | 41 |
| B | 19 | 42 | 45 |
| C | 10 | 70 | 14 |
| D | 5 | 70 | 7 |
| E | 23 | 28 | 82 |
| F | 60 | 70 | 86 |
| G | 34 | 70 | 49 |
| H | 3 | 14 | 21 |
| I | 5 | 14 | 36 |
| J | 33 | 70 | 47 |
| K | 67 | 70 | 96 |
| L | 46 | 70 | 66 |
| M | 22 | 70 | 31 |

表 2 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中のカドミウム濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | 0.00300 | 0.00300 | 0.00330 | 0.00002 | 0.00100 | 0.00017 | 0.00100 | 0.00385 | 0.00003 | 0.00600 | 0.00026 | 0.00009 | 0.00100 | 0.00000 |
| Max | 0.24833 | 0.03538 | 0.06331 | 0.00800 | 0.05200 | 0.00777 | 0.08364 | 0.05900 | 0.00200 | 0.43546 | 0.02373 | 0.07225 | 0.01800 | 0.00008 |
| Average | 0.02530 | 0.01317 | 0.01485 | 0.00136 | 0.01757 | 0.00184 | 0.01941 | 0.01826 | 0.00087 | 0.06353 | 0.00359 | 0.00824 | 0.00819 | 0.00003 |
| SD | 0.0341 | 0.0058 | 0.0123 | 0.0022 | 0.0092 | 0.0017 | 0.0140 | 0.0097 | 0.0006 | 0.0878 | 0.0047 | 0.0225 | 0.0044 | 0.0000 |
| RSD% | 135 | 44 | 83 | 161 | 52 | 94 | 72 | 53 | 67 | 138 | 132 | 273 | 54 | 108 |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 96 | 87 | 77 | 23 | 94 | 48 | 88 | 96 | 17 | 90 | 52 | 19 | 77 | 15 |

表 3 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中のヒ素濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | 0.00200 | 0.00100 | 0.00100 | 0.00023 | 0.00100 | 0.00057 | 0.00100 | 0.01000 | 0.00017 | 0.01600 | 0.00100 | 0.00046 | 0.00500 | 0.00008 |
| Max | 0.08644 | 0.05640 | 0.09447 | 0.23110 | 0.12335 | 0.01960 | 0.04180 | 1.20965 | 0.01950 | 2.84205 | 0.03543 | 0.08996 | 0.79801 | 0.00530 |
| Average | 0.03374 | 0.01159 | 0.02465 | 0.02806 | 0.01345 | 0.00543 | 0.00564 | 0.30697 | 0.00433 | 1.25572 | 0.01228 | 0.01292 | 0.09294 | 0.00115 |
| SD | 0.0197 | 0.0142 | 0.0259 | 0.0762 | 0.0273 | 0.0068 | 0.0105 | 0.2975 | 0.0063 | 0.8265 | 0.0103 | 0.0249 | 0.1594 | 0.0016 |
| RSD% | 58 | 123 | 105 | 272 | 203 | 125 | 185 | 97 | 144 | 66 | 84 | 193 | 172 | 139 |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 79 | 46 | 62 | 17 | 40 | 25 | 35 | 100 | 29 | 98 | 48 | 25 | 54 | 35 |

表 4 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中の水銀濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | 0.00048 | 0.00036 | 0.00080 | 0.00023 | 0.00012 | 0.00019 | 0.00024 | 0.00040 | 0.00002 | 0.01600 | 0.00023 | 0.00019 | 0.00023 | 0.00004 |
| Max | 0.00870 | 0.00545 | 0.00261 | 0.00540 | 0.00156 | 0.00900 | 0.00313 | 0.00242 | 0.00217 | 0.18581 | 0.02330 | 0.00189 | 0.01900 | 0.00021 |
| Average | 0.00290 | 0.00193 | 0.00129 | 0.00147 | 0.00090 | 0.00240 | 0.00107 | 0.00110 | 0.00069 | 0.08949 | 0.00374 | 0.00079 | 0.00309 | 0.00011 |
| SD | 0.0020 | 0.0021 | 0.0006 | 0.0014 | 0.0007 | 0.0037 | 0.0010 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0366 | 0.0045 | 0.0008 | 0.0057 | 0.0001 |
| RSD% | 68 | 108 | 47 | 96 | 74 | 155 | 90 | 67 | 144 | 41 | 121 | 99 | 184 | 75 |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 37 | 10 | 19 | 23 | 10 | 10 | 13 | 12 | 8 | 100 | 46 | 8 | 19 | 8 |

表 5 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中の PCB 濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|----|-----|---------|---------|----|---------|------|----|---------|---------|-----|---------|---------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | 0.00000 | - | - | 0.00001 | 0.00000 | - | 0.00000 | - | - | 0.00004 | 0.00022 | - | 0.00001 | 0.00000 |
| Max | 0.00000 | - | - | 0.00001 | 0.00000 | - | 0.00000 | - | - | 0.01600 | 0.00184 | - | 0.00001 | 0.00000 |
| Average | 0.00000 | - | - | 0.00001 | 0.00000 | - | 0.00000 | - | - | 0.00543 | 0.00095 | - | 0.00001 | 0.00000 |
| SD | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.0035 | 0.0005 | - | - | - |
| RSD% | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 64 | 56 | - | - | - |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 2 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 100 | 17 | 0 | 2 | 2 |

表 6 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中の HCH 濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|----|---------|---------|----|----|---------|---------|----|---------|---------|---------|---------|-----|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | - | - | 0.00010 | 0.00010 | - | - | 0.00010 | 0.00020 | - | 0.00055 | 0.00009 | 0.00010 | 0.00030 | - |
| Max | - | - | 0.00010 | 0.00040 | - | - | 0.00080 | 0.00080 | - | 0.03410 | 0.00218 | 0.00086 | 0.00140 | - |
| Average | - | - | 0.00010 | 0.00021 | - | - | 0.00042 | 0.00050 | - | 0.00431 | 0.00044 | 0.00027 | 0.00085 | - |
| SD | - | - | 0.0000 | 0.0001 | - | - | 0.0003 | 0.0004 | - | 0.0053 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0008 | - |
| RSD% | - | - | 0 | 42 | - | - | 69 | 85 | - | 124 | 111 | 59 | 92 | - |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 0 | 0 | 4 | 21 | 0 | 0 | 10 | 4 | 0 | 83 | 38 | 63 | 4 | 0 |

表 7 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中の DDT 濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|----|---------|----|----|----|---------|------|----|---------|---------|---------|------|-----|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | - | - | 0.00020 | - | - | - | 0.00020 | - | - | 0.00010 | 0.00020 | 0.00031 | - | - |
| Max | - | - | 0.00020 | - | - | - | 0.00070 | - | - | 0.00157 | 0.00082 | 0.00031 | - | - |
| Average | - | - | 0.00020 | - | - | - | 0.00045 | - | - | 0.00063 | 0.00035 | 0.00031 | - | - |
| SD | - | - | - | - | - | - | 0.0004 | - | - | 0.0004 | 0.0002 | - | - | - |
| RSD% | - | - | - | - | - | - | 78 | - | - | 63 | 62 | - | - | - |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 33 | 13 | 2 | 0 | 0 |

表 8 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中のディルドリン濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|----|---------|---------|---------|----|---------|---------|----|---------|---------|-----|------|-----|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | - | - | 0.00013 | 0.00020 | 0.00013 | - | 0.00010 | 0.00020 | - | 0.00010 | 0.00010 | - | - | - |
| Max | - | - | 0.00013 | 0.00020 | 0.00020 | - | 0.00050 | 0.00087 | - | 0.00087 | 0.00030 | - | - | - |
| Average | - | - | 0.00013 | 0.00020 | 0.00018 | - | 0.00028 | 0.00057 | - | 0.00040 | 0.00020 | - | - | - |
| SD | - | - | - | - | 0.0000 | - | 0.0002 | 0.0003 | - | 0.0003 | 0.0001 | - | - | - |
| RSD% | - | - | - | - | 19 | - | 72 | 60 | - | 63 | 71 | - | - | - |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 0 | 0 | 2 | 2 | 8 | 0 | 6 | 10 | 0 | 31 | 4 | 0 | 0 | 0 |

表 9 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中の HCE 濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|----|-----|----|----|----|---------|---------|----|---------|---------|-----|------|-----|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | - | - | - | - | - | - | 0.00010 | 0.00014 | - | 0.00010 | 0.00010 | - | - | - |
| Max | - | - | - | - | - | - | 0.00010 | 0.00130 | - | 0.00028 | 0.00020 | - | - | - |
| Average | - | - | - | - | - | - | 0.00010 | 0.00065 | - | 0.00016 | 0.00015 | - | - | - |
| SD | - | - | - | - | - | - | - | 0.0006 | - | 0.0001 | 0.0001 | - | - | - |
| RSD% | - | - | - | - | - | - | - | 86 | - | 49 | 47 | - | - | - |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 12 | 0 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 |

表 10 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中の HCB 濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|----|-----|---------|----|----|---------|------|----|---------|---------|-----|------|-----|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | - | - | - | 0.00010 | - | - | 0.00020 | - | - | 0.00010 | 0.00013 | - | - | - |
| Max | - | - | - | 0.00020 | - | - | 0.00020 | - | - | 0.00107 | 0.00013 | - | - | - |
| Average | - | - | - | 0.00017 | - | - | 0.00020 | - | - | 0.00038 | 0.00013 | - | - | - |
| SD | - | - | - | 0.0000 | - | - | - | - | - | 0.0003 | - | - | - | - |
| RSD% | - | - | - | 29 | - | - | - | - | - | 66 | - | - | - | - |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 46 | 2 | 0 | 0 | 0 |

表 11 2007～2011 年にかけて得られた TD 試料中のマラチオン濃度 (mg/kg)

| | Food group | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------|---------|-----|----|----|---------|---------|---------|----|----|----|---------|---------|---------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | XIII | XIV |
| Min | 0.00200 | 0.00100 | - | - | - | 0.00259 | 0.00675 | 0.00157 | - | - | - | 0.00100 | 0.00129 | 0.00000 |
| Max | 0.00200 | 0.00100 | - | - | - | 0.00259 | 0.00675 | 0.00199 | - | - | - | 0.00100 | 0.00132 | 0.00000 |
| Average | 0.00200 | 0.00100 | - | - | - | 0.00259 | 0.00675 | 0.00178 | - | - | - | 0.00100 | 0.00130 | - |
| SD | - | - | - | - | - | - | - | 0.0003 | - | - | - | - | 0.0000 | - |
| RSD% | - | - | - | - | - | - | - | 17 | - | - | - | - | 2 | - |
| Total sample No. | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Detection rate% | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 0 |