

201234014B

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22年度～24年度 総合研究報告書

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 堤 智昭

国立医薬品食品衛生研究所 渡邊 敬浩

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

福岡県保健環境研究所 高橋 浩司

目 次

I. 総合研究報告	
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
有害化学物質摂取量推定研究.....	5
摂取量推定のための方法論確立研究.....	12
摂取量推定を目的とした分析法開発研究.....	18
II. 研究成果の刊行に関する一覧表.....	25
III. 研究成果の刊行物別刷.....	27

総合研究報告

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

厚生労働科学研究補助金 食品の安全確保推進研究事業
平成22年度～24年度 総合研究報告書

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
研究分担者	高橋 浩司	福岡県保健環境研究所

研究要旨

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いる。食品からの有害化学物質の摂取量推定値は、基準値や規格値、規制値等、行政による食品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。本研究では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、有害化学物質摂取量推定研究、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つを実施した。

有害化学物質摂取量推定研究

平成 22-24 年の 3 年間に得られた摂取量推定値は、近年推定されている値と同程度であった。検出頻度と検出された際の濃度の解析、また摂取量推定値の対 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こととした。

ダイオキシン類の 1 日摂取量は、0.68 pgTEQ/kg bw/day～0.81 pgTEQ/kg bw/day の範囲で、日本における TDI の 20%を下回った。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・卵類に重点を置いた調査を継続し、動向を見守る必要がある。生鮮魚及び加工品中、肉類、弁当、レトルト食品、冷凍食品中のダイオキシン濃度を測定した。

平成 22 年に推定した Cs-137 摂取量は 0.022 Bq/day、Cs-134 摂取量推定値は極めて小さい値であったが、平成 23 年には、両者を合わせて 0.67 Bq/day～2.92 Bq/day に増加した。Po-210 の 1 日摂取量は、0.37 Bq/day～0.68 Bq/day で、過去に推定した摂取量と同程度であった。

有機臭素化合物摂取量は、ヘキサブロモシクロドデカンが 29.4 ng/kg bw/day、臭素化ジフェニルエーテル類が 1.16 ng/kg bw/day～1.93 ng/kg bw/day、臭素化ジフェニルが 0.00086 ng/kg bw/day～0.00786 ng/kg bw/day、デカブロモジフェニルエタンが 0.0037 ng/kg bw/day～0.0254 ng/kg bw/day、ヘキサブロモシクロドデカンが 2.4 ng/kg bw/day と推定された。これらの推定値

は最少リスクレベル等と比較して非常に小さかった。

摂取量推定のための方法論確立研究

食品中の有害化学物質濃度データの収集と解析により、使用頻度が高まっている農薬を見出した。マーケットバスケット試料中の農薬の、GC-MS 一斉分析法による分析性能評価を行った結果、室内精度が劣る場合が多かった。性能評価用の試料調製における留意点が見出された。

メチル水銀をフェニル誘導体化した後に n-ヘキサンに抽出し、GC-MS により測定する分析法を検討し、その性能を評価した。得られた真度及び精度から本改良メチル水銀分析法の妥当性が確認されたが、問題点も残った。有機水銀一斉分析法を開発し、魚介類中の有機水銀の実態調査を行った。魚試料から高頻度にメチル水銀が検出されたが、エチル水銀及びフェニル水銀は検出されなかった。本法の回収率は変動が大きいため、より信頼できる分析値によって実態を追調査することが必要である。

過去に得られた魚介試料のダイオキシン濃度を用い、モンテカルロ法によるダイオキシン類摂取量をの推定した。

摂取量推定を目的とした分析法開発研究

高感度 CALUX アッセイと HRGC/HRMS 分析によるダイオキシン類毒性等量間には、良好な相関が認められ、本アッセイは市販魚中のダイオキシン類毒性等量濃度のスクリーニング法として有用であると考えられた。

CALUX アッセイによりローズマリー等に AhR 活性が認められた。ローズマリーから AhR 活性を有する 6 種の化合物を単離した。オウゴン由来の 5 成分が AhR 活性を示した。天然由来成分 38 種の AhR 活性を評価した結果、インドール骨格及びフラノクマリン骨格を持つ成分に AhR 活性が認められた。そこで、インドール骨格を有する化合物 17 種の AhR 活性を評価したところ、大半の化合物に活性が認められた。

OH-PCBs 分析法として、誘導体化せずに測定する方法（非誘導体化法）を確立した。PCB の濃度が明らかなブリ試料の OH-PCBs 分析を行った結果、一部の OH-PCBs 異性体が検出された。

多環芳香族炭化水素(PAHs)の含有が懸念される燻製食品を対象に、PAHs16 種を分析する GC/MS/MS 法を検討した。PAHs 含有実態調査を目的とした性能評価及び基準値への適合判定を目的とした性能評価を実施した。実試料への適用検証を行ったところ、クリセンで高い値が得られ、試料中に存在するトリフェニレンの影響と考えられた。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。

DBDPE の HRGC-HRMS による測定条件を検討するとともに、LC-MS/MS 及び GC-MS/MS を用いた測定も検討した。LC-MS/MS 測定は DeBDE のみのモニタリングに有用であると考えられた。魚介類 12 試料中臭素系難燃剤の分析を行った。4 試料から DBDPE が検出され、検出濃度は 5.86~8.08 pg/g であった。

研究の概要

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いる。食品からの

有害化学物質の摂取量推定値は、基準値や規格値、規制値等、行政による食品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、管理のための数値が決定される。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、施策の効果があったことが検証される。種々の有害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。

本研究では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、食品からの有害化学物質摂取量評価に係る研究を実施した。有害化学物質摂取量の推定は、多数の食品から調製されるトータルダイエツト試料、あるいは多数の個別食品の分析結果に基づいて実施され、時間、予算といったリソースが必要である。

健康危害が考えられる化学物質の数は多く、限られたリソースの中で、有効な摂取量推定を行うためには、推定対象となる有害化学物質を選定する基準が必要である。前述のように、摂取量推定値とそれに基づく健康危害の予測は、政策立案、実施、効果の判断に使用されるが、正しい判断のためには、得られた摂取量が正しい値でなくてはならず、正しい推定値を得るための技術の開発も不可欠である。

摂取量推定研究の流れは、

1. 摂取量を推定すべき有害物質の選択
2. 分析法の確立
3. 実際の濃度実態調査等による、摂取量推定の効果の確認
4. 推定方法の選択
5. 実際の摂取量推定
6. 摂取量推定継続可否の判定

となる。1は有害物質の健康影響評価、実際の使用状況、濃度実態、海外情報、文献情報等を基礎とした摂取量対象物質の選択段階である。摂取量を推定することが決定されたならば、摂取量推定に使用可能な分析法を確立する必要がある。摂取量推定では、マーケットバスケット

試料や陰膳試料が使用されることもあり、この場合にはマトリクスの複雑さと、対象化学物質濃度の低さから、分析としての困難度は高くなる。実際に摂取量推定に使用される試料を用いた分析法性能確認により、この段階は終了する。

実際の食品において濃度が極めて低ければ、摂取量も小さく、健康危害リスクは低いと考えられ、摂取量推定の必要性は低くなる。摂取量推定に先立ち、濃度実態調査を行うことは重要である。

4は推定方法の選択である。摂取量推定法にはトータルダイエツト試料による方法、個別食品データからの積み上げ、モンテカルロ法等があり、対象となる有害物質の食品中における分布、健康リスクを受けやすい集団等を考慮して、効率的な方法を選択すべきである。

これらの段階を経て、実際の摂取量推定に至る。結果として得られた摂取量と健康リスクから、行政施策を執るべきかどうか判断され、施策が継続された後に有効性が評価される。有効な施策が執られたなら、摂取量推定を継続していくにつれて、摂取量は低下していくことが期待される。どのような状態となったら、摂取量推定を終わるかも考えておくべき項目である。

摂取量推定研究はこのようなサイクルに従って進められる。本研究には、上記のサイクルの種々の段階の研究が含まれており、1つの課題を3年継続する間に、段階が変化した研究もあるが、大まかに有害化学物質摂取量推定研究、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つに分けられる。

3年間に実施された研究内容を以下に示す。

有害物質摂取量推定研究

日常食からの汚染物質摂取量推定に関する研究
平成 22-24 年

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

平成 22-24 年

食品由来の放射性核種の暴露評価研究

平成 22-23 年

摂取量推定のための方法論確立研究

汚染物質摂取量推定法の精密化に関する研究

平成 22 年

摂取量推定値の信頼性向上のための方法論検討

平成 23 年

汚染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

平成 22-24 年

摂取量推定を目的とした分析法開発研究

難分解性汚染物 (POPs) の摂取量推定に必要な分析法の開発

平成 22-24 年

食品における有機臭素系化合物の汚染調査

平成 22-24 年

有害化学物質摂取量推定研究

食品から種々の有害化学物質摂取量推定を行った研究結果である。これらの研究の一部に、摂取量推定サイクルの最終段階である、摂取量推定継続可否の判定に関する考察を含めた。

研究方法

摂取量推定対象有害物質

本研究で摂取量推定の対象とした有害物質を以下に示す。

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), マラチオン, MEP, ダイアジノン, PCB, 鉛, カドミウム, ヒ素, 水銀, 銅, 亜鉛, マンガン, ダイオキシン類, 放射性セシウム, 放射性ポロニウム, 有機臭素化合物 [臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs), 臭素化ビフェニル(PBBs), コプラナー塩素・臭素化ビフェニル(Co-PXBs), デカブロモジフェニルエタン(DBDPE), ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)].

試料

摂取量推定は、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(TD)試料を分析することにより行った。試料調製法を以下に示す。

スーパーマーケット等で流通食品を購入し、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通りである。

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

日常食からの汚染物質摂取量調査研究(HCH 類～マンガン)のための TD 試料は、全国 11 カ所の衛生研究所, 大学および試験検査機関で調製した。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。放射性物質摂取量推定用の TD 試料は、平成 22 年は名古屋市, 平成 23 年は福島市, 仙台市, 東京都で作成した。

ダイオキシン類の主要な摂取源であると考えられる個別食品中のダイオキシン濃度の調査も行われた。平成 22 年には鮮魚(15), 魚加工品(25), 及び弁当(寿司 13, 焼き魚・煮魚 13, 及び揚げ物 4), 平成 23 年には生鮮魚介類(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), 平成 24 年には畜肉類(7 種, 28 試料), 魚介類(2 種, 8 試料), 畜肉類及び魚介類を含む冷凍・レトルト食品(30 試料), タラ肝臓(燻製)

及び鮫肝油加工食品を試料とした。

TD 試料分析結果による一日摂取量の計算方法

分析結果が定量限界(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。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、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。

放射性核種の摂取量推定は、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。

研究結果及び考察

日常食からの汚染物質摂取量推定に関する研究

平成 22-24 年の 3 年間に推定された摂取量推定値は、平成 10 年頃からの推定値と同程度で、大きな変化は見られなかった。分析結果が ND となった場合の 2 つの計算法により得られた結果は、検出率の低い有害物質では大きな差が見られた。

ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)類、DDT 類、ヘプタクロルエポキサイド(HCE)、ディルドリン、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、マラチオン、MEP、ダイアジノンの摂取量は非常に低く、全ての試料から検出されない場合もあった。PCB は、10 群及び 11 試料から高率に検出されるが、他の群からの検出率は非常に低かった。

銅、マンガン、亜鉛は全ての食品群から検出された。鉛は、特定の群において検出率が高くなる傾向は認められなかった。カドミウムは 7 群、8 群、10 群で全ての試料から検出されており、1 群、2 群、5 群で検出率が高く、4 群、6 群、12 群では検出率は低かった。ヒ素はカドミウムと似た傾向を示し、1 群、8 群、10 群で高率に検出された。水銀は、10 群においては高頻度で検出されたが、他の群では検出率が低くなった。

2007 年以降の TD 試料中濃度 12376 件の集計を行い、検出頻度を求めた。検出率の傾向はほぼ一定しており、HCH 類からダイアジノンまでの農薬は低く、PCB は 10 群及び 11 試料のような傾向も本研究期間と同様であった。

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、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。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。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られた。鉛摂取量の対 ADI 比は 7%であり、必ずしも高い値ではないが、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られた。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、鉛と比較しても高く、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。

以上の結果から、この研究課題における摂取量推定の方向性を定めた。鉛、カドミウム、ヒ素の摂取量は、今後も全 14 群の TD 試料の分析結果に

に基づき推定する。水銀の摂取量は、10群のみの分析結果に基づき推定する。PCBの摂取量は10群及び11群の分析結果に基づき推定する。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。

信頼できる摂取量推定値を得るためには、実際の含有量を考慮した現実的な定量下限(LQ)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必要があるため、摂取量推定に用いる有害物質濃度を得るための分析法の性能を確認していく。

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

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、毎年実施されている。TD 試料分析で求めたダイオキシン類摂取量は、平成22年は0.81 pgTEQ/kg bw/day、平成23年は0.68 pgTEQ/kg bw/day、平成24年は0.69 pgTEQ/kg bw/dayであった。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%以下まで低下した。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。また、現在のダイオキシン類摂取量推定値はTDIの1/6程度である。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。

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（魚介類）及び11群（肉・卵類）であり、これら2つの群で全摂取量の99%程度を占めた。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・肉及びそ

れらの加工品中のダイオキシン類の汚染調査を実施した。

生鮮魚の調査は、平成22-24年の3年間継続した。イワシ:0.48~1.9 pgTEQ/g, ウナギ:0.28~8.6 pgTEQ/g, スズキ:0.20~0.86 pgTEQ/g, アジ干物:0.26~2.6 pgTEQ/g, 塩サケ:0.076~0.30 pgTEQ/g, 塩サバ:0.35~1.2 pgTEQ/g, イワシ缶詰:0.055~3.3 pgTEQ/g, 魚醤:0~0.000070 pgTEQ/g, イクラ:0.11~0.26 pgTEQ/g, タラコ:0.026~0.16 pgTEQ/g, アサリ:0.0032~0.093 pgTEQ/g, ウニ:0.073~0.29 pgTEQ/g, エビ:0.010~0.35 pgTEQ/g, カキ:0.037~0.49 pgTEQ/g, ハマチ:1.7~2.4 pgTEQ/g, ホタテ:0.000090~0.023 pgTEQ/gであった。ハマチ中のダイオキシン濃度が他に比較して高く、またウナギの1試料で8.6 pgTEQ/gのダイオキシン類濃度が認められた。全体としては過去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)と同程度であった。

平成23年に測定した魚肝臓加工品中のダイオキシン類濃度は8.3~54 pgTEQ/gで、生鮮魚介類と比較すると高く、特にタラ肝臓(燻製)で高濃度のダイオキシン類が検出された。魚成分由来の健康食品のダイオキシン類濃度は0.16~67 pgTEQ/gであり、鮫肝油を使用した1製品で高濃度のダイオキシン類が認められた。健康食品は特定の食品を継続して摂取することから、この鮫肝油製品からの一日摂取量は129 pgTEQ/dayと推定され、体重50kgと仮定した耐用一日摂取量(TDI)である200 pgTEQ/dayの約64%に相当した。

平成24年には肉類28試料中のダイオキシン類濃度を測定した。牛肉:0.000090~0.26 pgTEQ/g, 豚肉:0.000030~0.00072 pgTEQ/g, 鶏肉:0.000084~0.28 pgTEQ/g, 鴨肉:0.0011~0.41 pgTEQ/g, 牛肝臓:0.00059~0.22 pgTEQ/g, 豚肝臓:0.011~0.26 pgTEQ/g, 鶏肝臓:0.00030~0.29 pgTEQ/gで、魚よりも低濃度であった。

一食の形態で提供される弁当等のダイオキシン

類汚染調査が不足しているため、平成 22 年には魚を使用した弁当 30 試料(寿司、焼き魚・煮魚、及び揚げ物)、平成 23 年には畜肉類を使用した弁当 30 試料、平成 24 年には畜肉類及び魚介類を含む冷凍・レトルト食品 30 試料中のダイオキシン類を分析した。

魚を使用した弁当のダイオキシン濃度は 0.0073～3.3 pg TEQ/g であった。寿司、焼き魚・煮魚、揚げ物別のダイオキシン類濃度は、寿司が 0.037～2.3 pgTEQ/g、焼き魚・煮魚が 0.051～3.3 pgTEQ/g、揚げ物が 0.0073～0.21 pgTEQ/g であった。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つたと考えられる。

畜肉類を使用した弁当のダイオキシン類濃度は 0～0.19 pg TEQ/g で、魚介類を含む弁当よりも低かった。牛肉を使用した弁当のダイオキシン類濃度は 0.0011～0.19 pg TEQ/g、豚肉は 0～0.0012 pg TEQ/g、鶏肉は 0.00014～0.038 pg TEQ/g で、牛肉が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は、牛は 30 ヶ月齢頃、豚は大型種で 6 ヶ月齢頃、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。

畜肉類(牛肉、豚肉、鶏肉)を使用した冷凍・レトルト食品のダイオキシン類濃度は、0.000020～0.042 pg TEQ/g、魚介類を使用した冷凍・レトルト食品のダイオキシン類濃度は、0.098～0.52 pg TEQ/g で、魚介類が畜肉類よりも高く、弁当類と同じ傾向が見られた。最もダイオキシン類濃度が高かったのはサバの煮付で、0.52 pg TEQ/g であった。

食品由来の放射性核種の暴露評価研究

平成 22 年に名古屋市で調整した TD 試料から推定した放射性核種の 1 日摂取量は、Cs-137 が 0.022 Bq/day、K-40 が 75Bq/day、Po-210 が 0.62Bq/day で

あった。Cs-134、天然放射性核種の Pb-214、Bi-214、Ac-228、Pb -212、Tl-208 は検出限界未満が多く、摂取量推定値は極めて小さい値であった。

平成 23 年に調製した TD 試料中の 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。平成 22 年は、Cs-134 は検出されず、Cs-137 濃度は 0.1 Bq/kg を下回っていたが、平成 23 年には放射性セシウムの濃度が急上昇し、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。

放射性セシウムの 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。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ず、過去のデータと同程度であった。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、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 であり、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。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 $\mu\text{Sv/year}$ 、仙台市が 300 $\mu\text{Sv/year}$ 、東京都が 189 $\mu\text{Sv/year}$ 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 $\mu\text{Sv/year}$ 、東京都が 236 $\mu\text{Sv/year}$ であった。

有機臭素化合物

食品における有機臭素系化合物の汚染調査は、摂取量推定を目的とした分析法開発研究の分類となっているが、開発した分析法を用いて、実態調査並びに摂取量調査を行っている。

平成 23 年には、魚介類 12 試料中 4 試料から DBDPE が検出され、検出濃度は 5.86~8.08 pg/g であった。平成 24 年には魚介類 10 試料及び肉類 5 試料の分析を行った。DBDPE は魚介類 4 試料から 3.10-127 pg/g の濃度で検出され、肉類試料からは検出されなかった。PBDEs はすべての魚介類、肉類から検出され、魚介類では 0.012-0.795 ng/g 、肉類は 0.023-0.078 ng/g の濃度範囲であった。PBBs は魚介類 2 試料から検出され、濃度は 3.84, 10.3 pg/g であった。

平成 22 年には、TD 試料中の HBCDs 分析を行った。第 10 群から主として α 、 γ の異性体が検出され、その他の食品群からは検出されなかった。一日摂取量は、ND=0 とした場合が 29.4 ng/kg bw/day 、ND=LOD/2 とした場合が 30.5 ng/kg bw/day と推定された。2007 年度の結果の 10 倍近かったため、構成食品の HBCDs を分析したところ、まさばに 61.9 ng/g の高濃度の HBCDs が含まれていたことが明らかになった。

平成 23-24 年に TD 試料から推定した PBDEs の 1 日摂取量 (ND=0) は、1.16 ng/kg bw/day ~1.93 ng/kg bw/day であった。アメリカの ATSDR によって導出された経口暴露に関する PBDE の MRL (最小リスクレベル) は、NOAEL (無毒性量) と不確実係数から 0.03

mg/kg bw/day (急性経口 MRL) 及び 0.007 mg/kg bw/day (亜慢性経口 MRL) とされており、PBDE 摂取量推定値は MRL と比較して極めて低いと考えられる。

PBBs の 1 日摂取量は、0.00086 ng/kg bw/day ~0.00786 ng/kg bw/day と推定された。ATSDR によって導出された経口暴露に関する MRL は 0.01 mg/kg bw/day (急性経口 MRL) とされ、環境保健クライテリアによると、長期的な毒性を考慮した場合の安全な摂取量として 0.15 $\mu\text{g/kg bw/day}$ が提案されている。これらと比較すると、PBBs の今回の摂取量は極めて低いと考えられる。

DBDPE の 1 日摂取量は 0.0037 ng/kg bw/day ~0.0254 ng/kg bw/day であった。DBDPE の毒性に関するデータは極めて少ないため、毒性に関する研究についても今後の報告等を注視していく必要がある。

HBCD の一日摂取量は 2.4 ng/kg bw/day (ND=0) または 3.5 ng/kg bw/day (ND= 1/2LOD) であった。HBCD の毒性学的リスク評価については、日本の研究では動物試験の結果から 10.2 mg/kg bw/day が無毒性量 (NOAEL) とされている。安全係数 100 を用い、ADI を 102 $\mu\text{g/kg bw/day}$ と仮定すれば、一日摂取量は ADI の 30,000 分の 1 から 42,500 分の 1 であった。

結論

日常食からの汚染物質摂取量推定に関する研究からは以下の結論が得られた。

平成 22-24 年の 3 年間に得られた摂取量推定値は、近年推定されている値と同程度であった。また、一部の農薬等は検出されず、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、また摂取量推定値の対 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。

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。

ダイオキシン類の1日摂取量は、平成22年は0.81 pgTEQ/kg bw/day、平成23年は0.68 pgTEQ/kg bw/day、平成24年は0.69 pgTEQ/kg bw/dayであった。これらの値は、日本におけるTDIの20%を下回った。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・卵類に重点を置いた調査を継続し、動向を見守る必要がある。

生鮮魚及び加工品中のダイオキシン濃度は0～8.6 pg TEQ/gで、全体としては過去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)と同様であった。魚肝臓加工品中のダイオキシン類濃度は8.3～54 pg TEQ/gで、特にタラ肝臓(燻製)で高濃度のダイオキシン類が検出された。魚成分由来の健康食品のダイオキシン類濃度は0.16～67 pg TEQ/gで、鮫肝油を使用した1製品で高濃度のダイオキシン類が認められた。健康食品は特定の食品を継続して摂取することから、この鮫肝油製品からの一日摂取量は129 pg TEQ/dayと推定され、体重50 kgと仮定した耐用一日摂取量(TDI)である200 pg TEQ/dayの約64%に相当した。肉類中のダイオキシン類濃度は0.00003～0.41 pg TEQ/gで、魚よりも低濃度であった。

魚を使用した弁当のダイオキシン濃度は0.0073～3.3 pg TEQ/gであった。寿司、焼き魚・煮魚、揚げ物別のダイオキシン類濃度は、寿司が0.037～2.3 pgTEQ/g、焼き魚・煮魚が0.051～3.3 pgTEQ/g、揚げ物が0.0073～0.21 pgTEQ/gであった。畜肉類を使

用した弁当のダイオキシン類濃度は0～0.19 pg TEQ/gで、魚介類を含む弁当よりも低かった。牛肉を使用した弁当のダイオキシン類濃度は0.0011～0.19 pg TEQ/g、豚肉は0～0.0012 pg TEQ/g、鶏肉は0.00014～0.038 pg TEQ/gで、牛肉がやや高い傾向が認められた。

畜肉類(牛肉、豚肉、鶏肉)を使用した冷凍・レトルト食品のダイオキシン類濃度は、0.000020～0.042 pg TEQ/g、魚介類を使用した冷凍・レトルト食品のダイオキシン類濃度は、0.098～0.52 pg TEQ/gで、魚介類が畜肉類よりも高く、弁当類と同じ傾向が見られた。

食品由来の放射性核種の暴露評価研究からは、以下の結論が得られた。

平成22年に推定した放射性核種の1日摂取量は、Cs-137が0.022 Bq/day、K-40が75Bq/day、Po-210が0.62Bq/dayであった。Cs-134は検出限界未満であった。平成23年に推定した放射性セシウムの日摂取量はCs-137とCs-134から得られ、両者の合計として福島市が2.92 Bq/day、仙台市が2.16 Bq/day、東京都が0.67 Bq/dayであった。天然放射性核種のPb-214、Bi-214、Ac-228、Pb-212、Tl-208は検出限界未満が多く、摂取量推定値は極めて小さい値であった。K-40の成人の1日摂取量は過去のデータと同程度であった。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、過去に推定した摂取量と同程度であった。

有機臭素化合物摂取量に関しては以下の結論が得られた。

HBCDsの一日摂取量は、ND=0とした場合が29.4 ng/kg bw/day、ND=LOD/2とした場合が30.5

ng/kg bw/day と推定された。PBDEs の 1 日摂取量 (ND=0) は, 1.16 ng/kg bw/day ~ 1.93 ng/kg bw/day であった。アメリカの ATSDR によって導出された経口暴露に関する PBDE の MRL (最小リスクレベル) と比較して極めて低かった。PBBs の 1 日摂取量は, 0.00086 ng/kg bw/day ~ 0.00786 ng/kg bw/day と推定された。ATSDR によって導出された経口暴露に関する MRL, 環境保健クライテリアによる安全な摂取量と比較すると, PBBs の摂取量は極めて低かった。DBDPE の 1 日摂取量は 0.0037 ng/kg bw/day ~ 0.0254 ng/kg bw/day であった。DBDPE の毒性に関するデータは極めて少ないため, 毒性に関する研究についても今後の報告等を注視していく必要がある。HBCD の一日摂取量は 2.4 ng/kg bw/day であった。HBCD の毒性学的リスク評価については, 動物試験の結果から仮定した ADI に比較して極めて低かった。

摂取量推定のための方法論確立研究

研究目的

食品中に存在する化学物質の種類は増加しており、現時点での健康影響の可能性のある化学物質を選定し、摂取量推定を行っていくことが、効率的な研究実施に重要である。このためには、摂取量推定の対象とすべき化学物質の選択が検討すべき課題の一つとなる。分担課題「日常食からの有害物質摂取量推定に関する研究」においてはTD試料からの検出率、推定される摂取量を勘案し、すでに摂取量推定の必要性が低下した化学物質を選択した。それらに代わるものとして、摂取量の増加の蓋然性が高い化学物質を選択することが必要である。また、金属のように種々の化学形で存在し、それぞれの毒性が異なる有害物質では、化学形毎に摂取量を推定することが、健康影響の正しい評価につながる。

新たに摂取量を推定する有害化学物質候補を探索する目的で、食品中の有害化学物質濃度データの収集と解析を行った。さらに、選定された農薬の摂取量推定に、既存の方法が有効であるかを判断するために、性能評価を行った。

健康リスクを考慮した場合、水銀に加えてメチル水銀を含む有機水銀の摂取量推定が必要と考えられるため、メチル水銀分析法の性能の向上と評価を行った。魚介類中の有機水銀(メチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀)の実態調査を行った。

TD試料による推定とは異なる推定方法として、蓄積された魚介類中のダイオキシン類濃度データを用い、モンテカルロ法による摂取量推定を試みた。

研究方法

食品中の有害化学物質濃度データの収集と解析による摂取量推定候補となる化合物の探索

平成22-24年に全国の地方衛生研究所等から食品中の汚染物検査データを収集した。過去10年のデータを解析し、食品別、あるいは化学物質別に、試験数、検出率を求めた。

マーケットバスケット試料中のプロシミドン等農薬の、GC-MS一斉分析法による分析性能評価

摂取量推定に使用することを想定した、分析法の性能評価を実施した。分析法はGC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)及びGC-MSによる農薬等の一斉試験法(畜水産物)を選択した。検出率の上昇が見られる農薬としてアセタミプリド及びクレスキシムメチル、継続して検出されている農薬としてプロシミドン及びクロルピリホス、マーケットバスケット試料による摂取量推定の対象であった農薬としてマラチオンの5種を、評価の対象として選択した。添加するマトリクスは、マーケットバスケット方式により作製されたトータルダイエット試料1-13群とし、1群、2群、3群、5群、13群は、GC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)(1)穀類、豆類及び種実類、6群、7群、8群、9群は、GC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)(2)果実、野菜、ハーブ、茶及びホップ、4群、10群、11群、12群は、GC-MSによる農薬等の一斉試験法(畜水産物)(1)筋肉、脂肪、肝臓、腎臓及び魚介類により分析し、その性能を評価した。

4群試料(油脂)は精製後に残渣が残り、機器への注入が不可能とったため評価対象から除外した。農薬を添加する濃度を0.01 ppmとした。

摂取量推定に使用可能なメチル水銀分析法の開発及び魚介類中の有機水銀(メチル水銀, エチル水銀, フェニル水銀)の実態調査

分析方法の妥当性確認は、4種の認証標準試料及びタラ、キハダマグロ切り身から調製したブランク試料及び添加試料を用いて行った。

魚介類中の有機水銀(メチル水銀, エチル水銀, フェニル水銀)の実態調査は、昨年度報告した分析法に若干の改良を加えて使用した。試料は市販の38種の魚介類の可食部とした。

モンテカルロ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WHO 2005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で、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。

研究結果及び考察

食品中の有害化学物質濃度データの収集と解析による摂取量推定候補となる化合物の探索

収集したデータ数は、平成 22 年は 668,946、平成 23 年は 824,142、平成 24 年は 811,878 であった。全検査データ中、何らかの有害化学物質が検出された割合(検出率)は、平成 22 年は 0.57%、平成 23 年は 0.60%、0.49%であった。分析された試料の総数は、平成 22 年は

8558、平成 23 年は 9,403、平成 24 年は 8,468 で、何らかの有害化学物質が検出された試料割合は、平成 22 年は 25.7%、平成 23 年は 27.8%、平成 24 年は 25.8%であった。農薬等に限定した検出率は、平成 22 年は 0.4%、平成 23 年は 0.4%、平成 24 年は 0.33%で、全データの検出率の半分程度であった。農薬等が検出された試料の率は、平成 22 年が 17.0%、平成 23 年は 22.9%、平成 24 年は 21.7%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試料が多く観察された作物は、りんご、桜桃、なし、いちご、ピーマン(パプリカを含む)、きゅうり、枝豆、グレープフルーツ、ぶどう、トマト等で、果実あるいは軟弱な野菜が主であった。

検出率の高かった農薬等はジクロロプロップ、アセタミプリド、イミダクロプリド、チアベンダゾール、クロルピリホス、クロロタロニル、オルトフェニルフェノール、アゾキシストロビン、ボスカリド、イプロジオン、クロチアニジン、プロシミドン、クレソキシムメチル、フルフェノクスロン、シペルメトリン、クロルフェナピル、チアメトキサム、2,4-D、プロパモカルブ、ジベレリン、ペルメトリンで、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。

1997 年からの検出率推移をみると、TBZ、イマザリル、OPP、2,4-D は 2000 年頃までは高い検出率であったが、最近では徐々に検出されなくなっている。シペルメトリン、クロルピリホス、クロロタロニル、イプロジオン、プロシミドン、ペルメトリン、トリフルミゾール、アセフェート、キャプタン、メパニピリム等は、検出率が 1-5%程度で上下しており、継続的に使用されていると考えられる。検出率の上昇が見られる農薬等は、アセタミプリド、イミダクロプリド、アゾキシストロ

ビン、ボスカリド、クロチアニジン、クレソキシムメチル、フルフェノクスロン、クロルフェナピル、チアメトキサム、プロパモカルブ等であった。これらは全て、1977年には検出されていないが、徐々に検出率が増加しており、使用頻度が高まっている農薬と考えられる。

検出率が増加傾向にあるアセタミプリド、イミダクロプリド、ボスカリド等は多くの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た。

マーケットバスケット試料中のプロシミドン等農薬の、GC-MS一斉分析法による分析性能評価

分析法性能評価するにあたり、試料中に添加濃度0.01 ppmの1/2に対応する0.005 ppmを越えて、対象農薬が含まれていた場合には、真度・精度を正しく推定できないと考えられることから、このような試料と農薬の組み合わせは除外した。その結果、アセタミプリドは全ての試料に含まれていたために評価対象から除外したため、性能評価を行えなかった。クレソキシムメチルは7群、8群、12群、13群の、マラチオンは2群、5群、8群10群の評価ができなかった。クロルピリホスとプロシミドンは全ての食品群で性能評価を行った。

分析法の性能を評価するためには、試料中の対象化合物濃度が添加量よりも十分に小さい必要がある。一方、摂取量を推定すべき対象化合物は、多くの食品中に存在する可能性が考えられるため、特段の注意を払わず作製した試料では、対象化合物の濃度が高くなり、妥当性評価用試料としては不適切となる確率が高い。妥当性評価資料試料を作成する場合には、まず材料となる食品の分析を行い、できる限り低濃度の食品を用いて調製する

ことが重要と考えられる。

評価の対象となった食品群と農薬の組み合わせ40中、真度が70%未満となった組み合わせは無かったが、120%以上となった組み合わせ数は全体の半分以上の22あり、全体として正のバイアスを持つ傾向が見られた。1群、10群、11群、12群、13群では、比較的100%に近い真度が得られ、5群と7群では大きな正のバイアスが認められた。併行精度は35の組み合わせで25%以下となった。併行精度が大きくなった組み合わせは、11群及び12群中のマラチオンで、それぞれ47%と56%となった。室内精度30%を満たした組み合わせの数は20で、併行精度よりもかなり減少した。

併行精度に比較して室内精度が大きい場合のデータでは、日間で検量線の急激な変動が認められ、GCの状態の変動によると考えられた。変動が大きいことは分析法の性能として望ましくはないが、適切な内部品質管理により防止可能でもある。摂取量推定のための分析は、複雑なマトリクスを持つ試料を多数分析することが通常であり、内部品質管理を取り入れた分析系として評価することが重要と考えられる。

ブランク試料中の農薬濃度の変動が大きく、試料が不均一である可能性が認められた。分析法の精度評価のためには、十分な均一化を行うことが重要であると考えられた。

摂取量推定に使用可能なメチル水銀分析法の開発及び魚介類中の有機水銀(メチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀)の実態調査

平成22年は、メチル水銀摂取量推定を目的としてメチル水銀をフェニル誘導体化した後にn-ヘキサンに抽出し、GC-MSにより測定する分析法を検討し、GC-MSによる測定条件を最適化した。誘導体化反応副生成物除去のためのカートリッジカラム精製条件の検討も行った。平成23年は、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改良し、性能評価を行った。認証標準物質を分析した結果、真度は 68～88%であった。平成 24 年には、トルエン抽出・転溶による精製-フェニル誘導体化-GC-MS 分析による方法の問題点の改良を行い、4 種の認証標準試料及び魚切り身から調製したブランク試料及び添加試料を用いて妥当性評価を行った。認証標準試料を対象とした場合の真度は 84～89%、併行精度は 1.2～3.5%、室内精度は 2.5～3.7%と推定された。また、添加試料(0.3 mg/kg のメチル水銀を添加)を対象とした場合の真度は 93, 96%、併行精度は 3.4, 2.1%、室内精度は 3.4, 3.6%とそれぞれ推定された。精度はいずれの試料でも 5%未満であった。真度及び精度の推定値が、食安発第 0926001 号「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に示されたそれぞれの目標値を下回ったことをもって、本改良メチル水銀分析法の妥当性が確認されたと判断した。

認証標準試料を対象とした真度は、添加試料を対象とした真度より低い値となった。添加試料の作製において、メチル水銀とタンパク質との結合など、天然での汚染を十分に模した試料作製は検討していないことから、添加はアセトン-トルエンによる前処理後に行った。従って、添加試料では前処理操作が定量値に与える影響、結合した試料からの抽出効率は評価されていない。今後、添加方法や添加後の膨潤、溶媒の除去等について検討し、天然の汚染を模した添加試料の調製方法を確立し、改めて性能評価する必要がある。

有機水銀一斉分析法開発では、平成 23 年から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。確立された方法で 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。

平成 24 年は、上記の方法に若干の改良を加え、魚介類中の有機水銀(メチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀)の実態調査を行った。試料は市販の 38 種の魚介類の可食部とした。30 試料から、0.01～0.19 mg/kg の範囲でメチル水銀を検出した。エチル水銀及びフェニル水銀はすべての試料から検出されなかった。試料に有機水銀混合溶液を 0.10 mg/kg 相当添加した添加試料を調製し、試料と併行して分析することによって、回収率を確認した。その結果、試料により回収率は異なり、メチル水銀では 65.8～102.7%、エチル水銀では 65.7～93.3%、フェニル水銀では 63.1～99.2%であった。

この結果から、メチル水銀が多様な魚介類に含まれていることが明らかとなり、摂取量推定の必要性が改めて確認された。一方、メチル水銀が検出された試料であってもエチル水銀、フェニル水銀は検出されていない。この結果は、魚介類中に含まれる有機水銀の種類は、メチル水銀が主であることを示す有用な知見である。試料によって回収率が大きく変動していること並びに、現在の GC-MS/MS 法の定量限界が、実態調査の目的に用いる分析法の定量限界としては若干高めであることの 2 点を考慮すれば、さらに分析法の性能を高め、より信頼できる分析値によって実態を追調査することも必要であろう。

モンテカルロ法によるダイオキシン類摂取量の推定

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 bw/day, 中央値

は0.36 pg TEQ/kg bw/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 bw/day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 bw/day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、トータルダイエット調査によるダイオキシン類摂取量と比較すると約2倍高かった。この理由として、現在よりもダイオキシン汚染が広がっていた平成10年ころの魚介類のダイオキシン類汚染データを含めており、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。

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。

C. 結論

食品中の有害化学物質濃度データの収集と解析による摂取量推定候補となる化合物の探索からは、以下の結論が得られた。

平成22-24年に検出率の高かった農薬等には複数残留する農薬も多く、これらは使用頻度が高いと農薬類と考えられる。

1997年からの検出率推移をみると、検出率の上昇が見られる農薬等は、アセタミプリド、イミダクロプリド、アゾキシストロビン、ボスカリド、

クロチアニジン、クレソキシムメチル、フルフェノクスロン、クロルフェナピル、チアメトキサム、プロパモカルブ等であった。これらは全て、1977年には検出されていないが、徐々に検出率が増加しており、使用頻度が高まっている農薬と考えられる。アセタミプリド、イミダクロプリド、ボスカリド等は多くの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た。

マーケットバスケット試料中のアセタミプリド等農薬の、GC-MS一斉分析法による分析性能評価からは以下の結論が得られた。

分析法の性能を評価するためには、試料中の対象化合物濃度が添加量よりも十分に小さい必要があるが、摂取量を推定すべき対象化合物は、多くの食品中に存在する可能性が考えられる。妥当性評価資料試料を作成する場合には、まず材料となる食品の分析を行い、できる限り低濃度の食品を用いて調製することが重要と考えられる。

評価の対象となった食品群と農薬の組み合わせ40中、真度が70%未満となった組み合わせは無かったが、120%以上となった組み合わせ数は全体の半分以上の22あり、全体として正のバイアスを持つ傾向が見られた。5群と7群では大きな正のバイアスが認められた。併行精度は35の組み合わせで25%以下となった。室内精度30%を満たした組み合わせの数は20で、併行精度よりもかなり減少した。併行精度に比較して室内精度が大きい場合のデータでは、日間で検量線の急激な変動が認められ、GCの状態の変動によると考えられた。摂取量推定のための分析は、内部品質管理を取り入れた分析系として評価することが重要と考えられる。また、分析法の精度評価のためには、十分な均一化を行うことが重要であると考えられた。

摂取量推定に使用可能なメチル水銀分析法の開発及び魚介類中の有機水銀(メチル水銀, エチル水銀, フェニル水銀)の実態調査からは, 以下の結論が得られた。

メチル水銀をフェニル誘導体化した後に n-ヘキサンに抽出し, GC-MS により測定する分析法を検討し, 認証標準物質を用いて性能評価を行った結果, 真度は 68~88%であった。さらに改良を行った分析法の性能を, 認証標準試料及び生鮮魚試料を用いて評価した。認証標準試料を対象とした場合の真度は 84~89%, 併行精度は 1.2~3.5%, 室内精度は 2.5~3.7%と推定された。併行精度及び室内精度はいずれの試料でも 5%未満であった。真度及び精度の推定値が, 食安発第 0926001 号「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に示されたそれぞれの目標値を下回ったことをもって, 本改良メチル水銀分析法の妥当性が確認されたと判断した。添加試料による性能評価は, 前処理操作の影響及び抽出効率の評価を含めていないため, 天然の汚染を模した添加試料の調製方法を確立し, 改めて性能評価する必要がある。

トルエン抽出液を直接フェニル誘導体化する有機水銀一斉分析法を検討した。確立された方法で 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。魚介類中の有機水銀の実態調査の結果, 38 中 30 試料から, 0.01~0.19 mg/kg の範囲でメチル水銀を検出したが, エチル水銀及びフェニル水銀は検出されなかった。試料によって回収率が大きく変動していること並びに定量限界としては若干高めであることから, さらに信頼性の高い分析法により実態を調査することも必要であろう。

モンテカルロ法によるダイオキシン類摂取量の推定からは以下の結論が得られた。

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 bw/day, 中央値は 0.36 pg TEQ/kg bw/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 bw/day と推定された。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, トータルダイエット調査によるダイオキシン類摂取量と比較すると約 2 倍高かった。この理由として, 現在よりもダイオキシン汚染が広がっていた平成 10 年度頃の魚介類のダイオキシン類汚染データを含めている事が考えられる。