

特に10群からの摂取量推定値の差は大きく、魚介類中のダイオキシン類濃度の分布が広いことが推察された。1セットのTD試料に合一することが可能な食品の数は限られているため、本研究のように10群として調製する試料数を多くして、全試料を通じて広範な魚介類が試料に含まれるようにすることが、国民平均のダイオキシン類摂取量の精密な推定に有用であると考えられる。

1-4. ダイオキシン類摂取量の経年推移

平成10～18年度の推定値は、平成12年度厚生科学研究費補助金研究事業「ダイオキシン類の食品経路総摂取量調査研究報告書」、平成15年度厚生労働科学研究費補助金研究事業「ダイオキシンの汚染実態把握及び摂取低減化に関する研究報告書」、及び平成18年度厚生労働科学研究費補助金研究事業「ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究報告書」から、平成19～21年度の推定値は、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報告書」から、平成22～24年度の摂取量は、平成24年度厚生労働科学研究費補助金研究事業「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」から引用し、ダイオキシン類摂取量の経年推移を解析した(平成19～21年度の推定値は2005年のTEFを用いて再計算した)。

平成25年度のダイオキシン類摂取量(平均値)は0.58 pgTEQ/kg bw/dayであり、平成10年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。また、調査研究が開始された平成10年度及び11年度のダイオキシン類摂取量は1.75及び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40%以下まで低下している。低下率は平成10年度から18年度までが大きく、18年度以降は小さくなっている。また、各年度で推定されたダイオキシン類摂取量の最大値として、平成11年の関西地区AにおいてTDIである4 pgTEQ/kg bw/dayを超えたことがあった。しかし、それ以降は最大値でTDIを超える摂取量は推定されておらず、平成20年度以降は継続して2 pgTEQ/kg bw/dayを下回っており、特に本年度の最大値は1 pgTEQ/kg bw/day以下となった。

ダイオキシン類摂取量が減少している要因の一つとして、平成11年7月に成立、平成12年1月に施行されたDXNs対策特別措置法が考えられ

る。これに基づき環境基準が設定されたことにより、焼却施設等からのダイオキシン類の排出が大幅に抑制されたことが、摂取量の低下に大きく寄与していると考えられる。また、その他の要因としては、魚介類の摂取量が過去に比べ減少していることが挙げられる。平成10年度のダイオキシン類摂取量の推定に用いた魚介類の1日摂取量は97.0 g/dayであったが、平成25年度の調査では70.7 g/dayであり、27%程度減少している。

2. 幼児のダイオキシン類摂取量推定

幼児用のTD試料の分析結果に基づき推定されたダイオキシン類1日摂取量は、ND=0の場合はPCDD/PCDFsが2.08 pgTEQ/day、Co-PCBsが3.66 pgTEQ/day、及びその和であるダイオキシン類が5.74 pgTEQ/dayであった。幼児の平均体重を12.6 kgと仮定した場合、体重(kg)あたりの1日摂取量に換算すると、PCDD/PCDFsが0.17 pgTEQ/kg bw/day、Co-PCBsが0.29 pgTEQ/kg bw/day、及びダイオキシン類が0.46 pgTEQ/kg bw/dayであった。ダイオキシン類摂取量推定値の対TDI比は、約12%であった。また、幼児によるダイオキシン類の摂取量推定値は本年度の国民平均の摂取量推定値(0.58 pg TEQ/kg be/day)と大差はなかった。

幼児の体重は、当然のことながら国民平均と比較して小さいが、ダイオキシン類の主要な暴露経路である魚介類の摂取量もまた国民平均と比較して少ないため、両者のダイオキシン類摂取量に顕著な差が生じなかったと考えられる。

また、ND=LOD/2の場合の1日摂取量はPCDD/PCDFsが16.78 pgTEQ/day、Co-PCBsが8.67 pgTEQ/day、及びその和であるダイオキシン類が25.45 pgTEQ/dayであり、体重あたりの摂取量はそれぞれ、1.33、0.69、2.02 pgTEQ/kg bw/dayと推定された。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、ND=0の場合、10群(魚介類)91.0%、次いで7群(緑黄色野菜)6.6%であり、これら2つの群で全体の97.5%を占めた。通常は7群からの総ダイオキシン類摂取量への寄与は小さいが、今回調製した7群試料からは、TEFが大きい1,2,3,7,8-PeCDDが検出下限値近い低濃度ではあるが検出されたため、摂取量推定値が大きくなった。

ND=LOD/2の場合には、寄与率が高い順に10群21.4%、9群(酒類、嗜好飲料)13.5%、12群(乳・乳製品)13.0%、1群(米、米加工品)11.5%であり、ND=0の場合と比較すると、1群、9群、及び12群の寄与率が高かった。

これらの食品群についてはダイオキシン類がほとんど検出されていないが、摂取量が多いため $ND=LOD/2$ で計算した場合の摂取量推定値が高くなった。

日本において幼児のダイオキシン類の摂取量を推定した事例としては、2002年に東京都が実施した調査がある。この調査では、国民健康・栄養調査の2歳～6歳の食品摂取量に基づき調製したTD試料を分析している。得られた分析結果に基づき、ダイオキシン類摂取量は 30.4 pg TEQ/日 ($2.03 \text{ pg TEQ/kg/day}$)と推定されている。本研究が対象とした年齢層や、推定の実施時期(試料の調製時期)等が異なるため、推定された摂取量を直接比較することは困難であるが、二つの摂取量推定値には約4倍の違

いがある。

D. 結論

1. 全国7地区8機関で調製したTD試料の分析を通じ、ダイオキシン類の摂取量を推定した結果、平均1日摂取量は $0.69 \text{ pgTEQ/kg bw/day}$ であり、日本におけるTDIの約17%であった。ダイオキシン摂取量は経年的に減少傾向にあるが、食品の安全を確保するため、今後もダイオキシン類摂取に対する寄与が大きい魚介類に重点を置いた調査を継続し、動向を見守る必要がある。

2. 幼児(1歳～3歳)を対象にしたTD試料を用いてダイオキシン類の摂取量調査を実施した結果、1日摂取量は $0.46 \text{ pg TEQ/kg w/day}$ と推定された。

1-3. ハロゲン化難燃剤の実態調査

A. 研究目的

難燃剤には、ハロゲン系やリン系などの有機系難燃剤及び金属酸化物やアンチモン系などの無機系難燃剤があり、このうちハロゲン系難燃剤はその効率の良さからプラスチック製品の難燃剤として幅広く使用されている。

ハロゲン系難燃剤のうち、臭素系

難燃剤は、人体への影響や、より毒性が高い臭素系ダイオキシン類の発生等への懸念がある。高臭素化難燃剤であるヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は、分子量641.7の臭素系化合物で、16の立体異性体があり、主な異性体は α 体、 β 体及び γ 体である。HBCDは難燃剤として優れた性質を持つ一方、環境中での残留性

や生物蓄積性を有することから、平成 25 年にストックホルム条約(POPs 条約)の締結国会議において同条約付属書 A(廃絶)に追加されることが決定され、日本においても化学物質審査規制法の第一種特定化学物質への指定が決定した。しかし、HBCD を使用した製品の廃棄が今後増加していくことから、環境や食品における汚染実態調査を継続的に行っていく必要がある。HBCD についてはこれまでの研究において、マーケットバスケット方式により調製された 10 群(魚介類)試料からのみから検出されている。そのため、魚介類の個別試料を分析することで、食品汚染の実態を把握することができると考えられる。

一方、デクロランプラス(Dechlorane Plus、以下 DP)は、分子量 653.7 の塩素系化合物である。化学名(IUPAC 名)は 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 13, 13, 14, 14-dodecachloro-, 4, 4a, 5, 6, 6a, 7, 10, 10a, 11, 12, 12a-dodecahydro-1,4:7,10-dimethanodi benzo [a, e] cyclooctene であり、*syn* 体と *anti* 体の二つの異性体が存在する。DP は POPs 条約で指定された塩素系難燃剤・マイレックス(Mirex)の代替製品として需要が増大傾向にあり、近年環境汚染物質として注目されている物質である。食品中の DP

については、国内で魚介類から検出した事例が報告されているが、食品汚染実態に関する十分なデータが得られていないのが現状である。

上記の現状に鑑み、本研究では臭素系難燃剤である HBCD 及び塩素系難燃剤である DP について、魚介類試料中の汚染実態調査を行った。

B. 研究方法

1 試料・試薬等

1.1 試料

平成 25 年度に福岡県内の食料品店で購入した生鮮魚介類 20 試料(主に九州地区を産地とする)を調査対象とした。各々の可食部を採取し、細切・均一化したものを分析に用いた。

1.2 標準物質

α -、 β -、 γ -HBCD 標準品、及び α -、 β -、 γ - $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化 HBCD は Cambridge Isotope Laboratories 社製を用いた。各異性体をメタノールで適宜希釈・混合して分析に用いた。

DP の標準溶液は、Wellington Laboratories 社製を使用した。DP の *syn* 体と *anti* 体の各々についてネイティブ体標準液と ^{13}C -ラベル体標準液を購入し、これらをノナンで適宜希釈・混合して分析に用いた。シリジスパイクには、 ^{13}C -2,3,3',55'-pentaCB(^{13}C -PCB111)を使用した。

1.3 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、ノナン、メタノール、蒸留水(ヘキサン洗浄品)、無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムは関東化学社製のダイオキシン類分析用又は残留農薬・PCB 試験用を用いた。硫酸は和光純薬工業社製の有害金属測定用を使用した。44%硫酸シリカゲルは和光純薬工業社製ダイオキシン類分析用を用いた。珪藻土は International Sorbent Technology 社製の BULK ISOLUTE SORBENT HM-Nを用いた。フロリジルカートリッジカラムは Waters 社製の Sep-pak Vac RC (500 mg)を使用した。スルホキシドカラムは Supelco 社製の Supelclean Sulfoxide(3 g)を用いた。

2 機器及び使用条件

2.1 液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)

HBCD 分析には LC-MS/MS(Waters 社製 2695 / Quattro Ultima Pt)を用いた。

2.2 高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計(HRGC-HRMS)

HRGC-HRMS は下記の 2 つのシステムを使用した。

システム 1 :

HRGC : Agilent 6890N(スプリット

レス注入)-HRMS : Micromass AutoSpec Premier

システム 2 :

HRGC : Agilent 7890N(大量注入装置アイスティブサイエンス社製

LVI-S200 付き)-HRMS : Micromass AutoSpec Premier

2.3 GPC 装置

GPC として、ポンプはジーエルサイエンス社製の PU 714、カラムオーブンはジーエルサイエンス社製の CO 705、検出器はジーエルサイエンス社製の GL-7452、分画装置は東京理化学器械社製の DC-1500 を使用した。プレカラム及び分離カラムは昭和電工社製 Shodex CLNpak EV-G AC 及び EV-2000 AC を用い、移動相はアセトン/シクロヘキサン(3:7, v/v)、流速 5 mL/min とした。

2.4 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出(ASE)には DIONEX 社製の大容量型装置 ASE-350 を使用した。抽出条件は下記の通りであった。

セル温度:100℃、セル圧力:1500psi、加熱時間:5分、静置時間:10分、抽出サイクル数:2、抽出溶媒:ヘキサン

3 実験操作

3.1 HBCD の分析操作

試料約 5 g を秤取して精製水 5 mL を加え、 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -、 $^{13}\text{C}_{12}$ - β -及び $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD 各 1 ng を内部標準として添加した。これに抽出溶媒としてメタノール 20 mL を加え 2 分間高速ホモジナイザーにより攪拌抽出した。これをろ過し、ろ液は 300 mL 分液ロートに移した。残渣は、メタノール 10 mL と 10%ジクロロロメタン/ヘキサンの混液(以下 DCM/Hex)10 mL で再度ホモジナイズ抽出を行い、さらに 10% DCM/Hex 20mL で抽出を行った。ろ紙をメタノール及び 10% DCM/Hex 各 10 mL で洗い、ろ液及び洗液を 300 mL 分液ロートに合わせ、あらかじめジクロロメタンで洗浄した 5% NaCl 水溶液 120 mL を加えて 5 分間振とうした後、静置した。分離した有機層は綿栓した三角ロート上の無水硫酸ナトリウムを通過させ、ナス型フラスコに採った。その後、10% DCM/Hex 40 mL で同様の液一液抽出及び脱水を 2 回行った。得られた有機層はエバポレーターで減圧濃縮し、アセトン/シクロヘキサン (3 : 7)に置換し 10 mL に定容した。そのうちの 2 mL を GPC 装置に注入し、粗脂肪溶出直後の HBCD 溶出画分(溶出時間 12.5 分~18.5 分)を採取して濃縮乾固した。残渣を少量のヘキサンに溶解し、パスツールピペッ

トに 44%硫酸シリカゲルを 1 g 充填したミニカラムに負荷した。20% DCM/Hex 8mL で溶出し、窒素ガス吹付け乾燥した。少量のジクロロメタンに溶解させインサートバイアルに移し、自然乾燥後にメタノール 50 μ L を加えて溶解させ、LC-MS/MS で測定した。

3.2 DP 分析の分析操作

均一化した魚介類試料の約 10 g を 250 mL 容テフロン製遠沈管に秤量し、珪藻土約 20g を加えて混合した。混合物を ASE-350 用のステンレス製抽出セル(99mL 容)に充填し、クリーンアップスパイク (^{13}C -*syn*-DP 及び ^{13}C -*anti*-DP の 2 成分を各 250 pg 相当) を添加し、2.3 項に示した条件で抽出を行った。抽出液は 250 mL 容の捕集ボトルに回収し、2%塩化ナトリウム水溶液 50 mL を加えて緩やかに振り混ぜて抽出液を洗浄した。抽出液を 300 mL 容ナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで約 10 mL になるまで濃縮した。

この濃縮液を、風袋を量った 100 mL 容ビーカーに移し、室温下で一夜静置して大部分の有機溶媒を揮散させた。その後、105℃に設定したアルミブロック上で 3 時間加熱し乾燥させた。放冷後重量を測定し、得られた抽出物(脂肪成分)の重量を求めた。

抽出物を少量のヘキサンで再溶解し、試験管内で硫酸と反応させ、脂肪成分や色素等の有機物を除去した(硫酸処理)。脂肪含量が10%以上の試料では、50 mL 容共栓遠沈管を用いて抽出液約30 mL に対して硫酸10 mL を添加し、一夜静置した。脂肪含量が10%に満たない試料においては、10 mL 容共栓スピッツ管を用い、抽出液約6 mL に対して硫酸2 mL で処理を行った。硫酸処理は有機層の着色が無くなるまで繰り返して行った。

硫酸処理後のヘキサン層に対して減圧濃縮や窒素ガス気流による濃縮を行い、最終的に10 mL 容先細型スピッツ管内で全量約1 mL に調製した。ここに蒸留水(ヘキサン洗浄品)をパスツールピペットで数滴加え、試験管ミキサーで緩やかに混和してヘキサン層を洗浄した。次に2,500 rpm で10分間遠心分離を行い、得られた上清(ヘキサン層)をフロリジルカラムによる精製操作に供した。

フロリジル精製は先山らの方法⁸⁾を参考に行った。あらかじめヘキサン10 mL でコンディショニングしたカラムに上記のヘキサン層を負荷し、5%ジクロロメタン/ヘキサン7 mL で溶出した。得られた溶出液を窒素ガス気流で穏やかに濃縮し、濃縮液を測定バイアルに移し、シリンジスパイク(¹³C-PCB111を125 pg相当)を

添加した。ノナンで全量を約50 μLとしたものを最終検液とし、このうち2 μL をHRGC-HRMS(2.2項に記載したシステム1)に注入して測定した。定量下限値は、*syn*体及び*anti*体ともに湿重量あたり1 pg/gであった。

C. 研究結果及び考察

1 市販魚介類試料中のHBCD濃度

HBCDは20試料すべてから検出され、その湿重量当たりの濃度範囲は0.12 ng/g~22 ng/g(平均3.1 ng/g)であった。異性体別では、 α 体は20試料全てから検出されたが、 β 体は20試料中6試料、 γ 体は20試料中11試料から検出され、濃度範囲は α 体が0.12~16 ng/g(平均2.4 ng/g)、 β 体がND~0.11 ng/g(ND=0としたときの平均0.01 ng/g)、 γ 体が0.02~6.2 ng/g(ND=0としたときの平均0.65 ng/g)であった。魚介中のHBCD異性体の濃度割合は、 α 体> γ 体> β 体であった。

魚種別に見ると、HBCD濃度はマグロ及びブリで高い傾向が見られ、サバは2検体中1検体が高い濃度であった。また、異性体については、マグロの γ 体の割合が他の魚種に比べて高い傾向を示していた。今回の分析では魚種あたりの検体数が1~4検体と少ないため、魚種ごとの異性体別濃度の傾向を詳細に把握するた

めにはさらに検体数を増やして分析する必要がある。

全 20 試料の湿重量あたりの Total HBCD 濃度に対する各試料の脂肪含量 (%) との間には相関が見られた ($r^2=0.529$)。

2 市販魚介類試料中の DP 濃度

DP は 20 試料中 17 試料から検出され、これら 17 試料のうち 2 試料では *syn* 体は定量限界値未満 (ND) であり、*anti* 体のみが定量下限値 (1.0 pg/g) 以上の濃度で検出された。

全 20 試料の検出濃度範囲は *syn* 体が ND~7.0 pg/g (平均 2.2 pg/g)、*anti* 体は ND~13 pg/g (平均 3.7 pg/g) であった。DP の *syn* 体と *anti* 体の濃度合計値 (Total DP) の範囲は ND~20 pg/g (平均 5.9 pg/g) であった。

我が国における DP 濃度の過去の実態調査事例としては、食用魚介類 20 種類の分析を行い、ND (< 0.2 pg/g) ~14.2 pg/g の結果が得られている。魚種や試料採取地が異なるが、本研究で得られた結果はこの過去の実態調査事例で報告された結果と近似した値であった。

全 20 試料の湿重量あたりの Total DP 濃度に対する各試料の脂肪含量 (%) との間には、弱い相関が認められた ($r^2=0.212$)。

水質や土壌等の環境媒体から DP

を検出したこれまでの報告では、環境動態の観点から、異性体の *syn* 体と *anti* 体の濃度比を求め、両者の残留傾向が比較されている。今回分析を行った魚介類 20 試料のうち、*syn* 体と *anti* 体の双方が検出された 15 試料について Total DP 濃度に対する *anti* 体濃度の比率 (f_{anti}) を算出したところ、 f_{anti} 値の範囲は 0.58~0.65 (平均 : 0.62) であった。米国で工業生産されている DP 製品の f_{anti} 値は 0.64~0.85、中国で生産される製品の分析事例では 0.59~0.60 と報告されている。本研究の魚介類 15 試料の f_{anti} 値は、中国製品に近い値を示し、柿本らによる魚介類 12 試料における報告 (範囲 : 0.56~0.72、平均 : 0.62) と近い値であった。一方、国内における屋外沈着物 (0.81~0.85)、土壌 (0.81)、底質 (0.77~0.84) 等と比較して低い傾向が認められた。

D. 結論

魚介類中の HBCD 濃度の実態調査では、測定した 20 試料すべてから HBCD が検出された。その湿重量当たりの濃度範囲は 0.12 ng/g~22 ng/g (平均 3.1 ng/g) であった。魚種別ではマグロやブリで濃度が高い傾向があり、脂肪含量との相関が見られた。HBCD の生産量は今後減少すると考えられるが、環境への放出は長

期間続くと予想される。本研究で得られた実態調査結果からは、現時点でも魚介類の汚染頻度が高いことが示唆されており、従って、今後も魚介類を中心とした調査を継続して行う必要がある。

魚介類 20 試料のうち 17 試料から DP が検出され、Total DP の濃度範囲

は ND~20 pg/g(平均：5.9 pg/g)であった。今後も、魚介類を中心に調査データの蓄積・拡充を図り、汚染実態を把握するとともに、トータルダイエット試料等の分析等を通じ、喫食に由来する摂取量の把握が必要と考えられる。

1-4. 多環芳香族炭化水素類の実態調査

A. 研究目的

多環芳香族炭化水素類(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 は、食品の燻製や乾燥、加熱(直火調理)などの製造過程で生成されることが知られており、これらの加工処理をした食品からの PAHs 摂取が懸念されている。食品中には種々の PAHs 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 PAHs の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。また、日本では食品衛生法に基づく PAHs の基準値は設定されていないが、現在、EU、カナダ、中国及び韓国等で食品中の BAP に基準値

が設定されている。さらに、EU では BAP と共に、Benzo[a]anthracene(BAA)、Chrysene(CHR)、Benzo[b]fluoranthene(BBF)を含めた PAHs4 種の合計値について 2012 年 9 月より基準値が施行されている。

日本国内において食品に含まれる PAHs に対して、何らかの行政施策を講じる必要があるか判断するため、PAHs 汚染が懸念される食品の含有実態調査が望まれるが、報告は少ない。そのため、昨年度の厚生労働科学研究費では、PAHs 含有実態調査への利用を目的として、PAHs16 種を対象とする GC-MS/MS 法を検討した。本法の性能評価を燻製食品について実施した結果、発がん性が最も強い BAP を含む殆どの PAHs16 種を良好に測定することが可能であった。

本年度は、昨年度に検討した分析法を用いて、燻製食品や加熱調理食品を対象に PAHs 含有実態調査を実施した。さらに、鰹削り節や鰹節等を使用したダシパックについては、ダシ(うま味を抽出した液体)を作製するために使用されることが多いことから、これらの食品からダシへの PAHs の移行率についてもあわせて検討した。

B. 研究方法

1. 試薬

PAHs として、Benzo[c]fluorine (BCL)、BAA、Cyclopenta[c,d]pyrene (CPP)、CHR、5-methylchrysene (5MC)、BBF、Benzo[k]fluorathene (BKF)、Benzo[j]fluoranthene (BJF)、BAP、Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (ICP)、Dibenzo[a,h]anthracene (DHA)、Benzo[g,h,i]perylene (BGP)、Dibenzo[a,l]pyrene (DLP)、Dibenzo[a,e]pyrene (DEP)、Dibenzo[a,i]pyrene (DIP)、Dibenzo[a,h]pyrene (DHP)を、PAHs の安定同位体として重水素(D)標識した D₁₂-BAA、D₁₂-CHR、D₁₂-BBF、D₁₂-BKF、D₁₂-BAP、D₁₂-ICP、D₁₄-DHA、D₁₂-BGP、D₁₄-DIP、D₁₂-Perylene(PYL)を AccuStandard 社、Cambridge Isotope Laboratories 社及び Chiron 社より購入した。

シリカゲルミニカラムは、GL Sciences 社製の InertSep SI FF(担体量 1 g)を使用した。PSA ミニカラムは、GL Sciences 社製の InertSep PSA(担体量 1 g)を使用した。

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)カラムは、昭和電工社製の Shodex CLNpak EV-2000 AC(300×20 mm i.d.)、またプレカラムとして Shodex CLNpak EV-G AC(100×20 mm i.d.)を使用した。

GC キャピラリーカラムは、Varian 社製の VF-17ms を使用した。

アセトニトリル 5000(PCB 試験用)、アセトン 5000(PCB 試験用及び高速液体クロマトグラフィー用)、エタノール 5000(PCB 試験用)、水酸化カリウム(特級)、シクロヘキサン(高速液体クロマトグラフィー用)、トルエン 5000(PCB 試験用)、ヘキサン 5000(PCB 試験用)、ポリエチレングリコール(PEG)300、無水硫酸ナトリウム(PCB 試験用)は関東化学(株)より購入した。

2. 試料

食品試料は東京都内の小売店及びインターネットを介して購入した。購入した食品は、ホモジナイザーで均一化し分析に供した。

3. 装置

ホモジナイザー: レッチェ社製
GM200

ポリトロン: Kinematica 社製 Polytron
PT 10-35 GT

GPC: GL Sciences 社製 G-Prep
GPC8100 plus

GC-MS/MS: Agilent(Hewlett-Packard)
社製 7890A/7000B

4. PAHs 分析

4-1. 抽出

均一化した試料 20.0 g(鰹削り節及びびだシパックについては 2.0 g)を量りとった。これにサロゲート溶液(D 標識 PAHs9 種)を加え、室温で 30 分放置した。その後、鰹削り節及びびだシパックについては、水 8 mL を加えて 1 時間膨潤させた。水 20 mL とアセトン-ヘキサン(1:2)100 mL を加えてポリトロンによりホモジナイズ(15,000 rpm、約 90s)した後、1,000 rpm で 3 分間遠心分離し、有機層を分取した。残渣を含む水層にヘキサン 50 mL を加えて同様にホモジナイズした後、遠心分離し、有機層を合わせた。さらに、つゆについては、残った水層にヘキサン 100 mL を加え、振とう抽出を 2 回行い得られた有機層を合わせた。有機層に適量の無水硫酸ナトリウムを加えて 15 分放置後、無水硫酸ナトリウムをろ別した。予め重量を測定しておいたナスフラス

コにろ液を受け、40°C 以下で溶媒を留去した後、残留物の重量を測定し、これを粗脂肪重量とした

4-2. 精製

抽出操作により得られた粗脂肪をヘキサン 30 mL に溶解し、ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mL で 3 回振とう抽出した。アセトニトリル層を合わせ、40°C 以下で溶媒を留去した後、残留物をアセトン-シクロヘキサン(4:6)6 mL に溶解した。この溶液を、2,500 rpm で 5 分間遠心分離し、上澄み液 5 mL を GPC に導入した。GPC 精製条件を下記に示した。

【GPC 精製条件】

GPC 精製装置: G-Prep GPC8100 plus
カラム : CLNpak EV-2000 AC(300 × 20 mm I.D.)

ガードカラム: CLNpak EV-G AC(100 × 20 mm I.D.)

カラムオープン : 40°C

溶離液: アセトン-シクロヘキサン
(4 : 6)

流速 : 5 mL/min

検出器 : UV 254 nm

アセトン-シクロヘキサン(4:6)を移動相として用い、トリシクラゾールの溶出終了から 25 分間の画分を分取し、40°C 以下で溶媒を留去した。残留物をアセトン-ヘキサン(1:1)3 mL に溶解し、この溶液を、予めアセ

トン-ヘキサン(1:1)15 mL で洗浄した PSA ミニカラムに負荷し、さらにアセトン-ヘキサン(1:1)7 mL を注入した。負荷液を含む全溶出液の溶媒を 40°C 以下で留去し、残留物に D₁₂-PYL(0.5 µg/mL トルエン溶液)200 µL を添加し試験溶液とした。

鱈削り節及びダシパックについては PSA ミニカラム後にシリカゲルミニカラムによる追加精製を行った。PSA ミニカラムからの溶出液の溶媒を留去後、アセトン-ヘキサン(1:99)3 mL に溶解した。この溶液を、予めアセトン-ヘキサン(1:99)15 mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに負荷し、さらにアセトン-ヘキサン(1:99)9 mL を注入した。負荷液を含む全溶出液の溶媒を 40°C 以下で留去し、残留物に D₁₂-PYL(0.5 µg/mL トルエン溶液)200 µL を添加し試験溶液とした。

4-3. GC-MS/MS 測定

下記に最終的に選択した GC-MS/MS 条件を示す。

【GC 条件】

カラム:VF-17ms(長さ 30 m×内径 0.25 µm、膜厚 0.15 µm)

昇温条件 : 140°C(1 min)→30°C/min→210°C→2.5°C/min→245°C→2°C/min→260°C(3 min)→8°C/min→350°C(1.5 min),

total=40.5 min

流速 : 1.1 mL/min(ヘリウム)

インサート : シングルテーパライナー

注入量 : 2.5 µL(スプリットレス注入、PEG300 共注入(500 ng/injection))

注入口温度 : 350°C

【MS/MS 条件】

イオン化法 : EI ; イオン化電圧 : 70 eV ; トランスファーライン温度 : 350°C ; イオン源温度 : 320°C ; 四重極温度 : 150°C ; 測定モード : MRM

内部標準法により PAHs16 種を定量した。サロゲートには D 標識した PAHs を使用した。PAHs16 種全ての D 標識体入手することは不可能であったため、測定対象物の化学構造が直接対応する D 標識体がない場合は、リテンションタイムが近い D 標識体をサロゲートとして使用した。シリンジスパイクには D 標識したペリレンを使用した。

5. 鱈削り節及びダシパックからのダシの調製

ダシへの PAHs の移行率を検討するため、鱈削り節 2 種(薄削り、厚削り)とダシパック 1 種からダシを調製した。鱈削り節については一般的な方法、ダシパックについては該当製品に記載の方法によりダシを調製し

た(各3試行)。

薄削りの鰹削り節については、水 500 mL をビーカーで沸騰させた後、20.0 g の鰹削り節を加え、弱火で 1 分間煮出した。篩(目開き 500 μm)で濾してダシ殻を除いた液体をダシとした。

厚削りの鰹削り節については、水 500 mL をビーカーで沸騰させた後、15.0 g の鰹削り節を加え、弱火で 20 分間煮出した。篩(目開き 500 μm)で濾してダシ殻を除いた液体をダシとした。

ダシパックについては、水 400 mL をビーカーで沸騰させた後、1 袋(内容量 8 g 程度)を入れ中火で 5 分間煮出した。その後、出し殻となるダシパックを取り除いた液体をダシとした。

ダシは全量を使用して、前述したつゆの分析方法に従い PAHs 分析を行った。また、浸出前の鰹削り節、ダシパック、及びそれらの出し殻についても、前述した鰹削り節及びダシパックの分析方法に従い PAHs 分析を行った。

C. 研究結果及び考察

1. PAHs 分析法の性能評価

実態調査の主な対象とした食品について、本法の真度及び併行精度を評価した。各試料の PAHs の添加濃

度は、ブランク試料に含まれる PAHs に影響されず定量可能と考えられる最も低い濃度を選択した。燻製サケ及び燻製ソーセージでは 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、燻製卵及びつゆでは 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、鰹削り節では 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の濃度となる様に各 PAHs を添加した。これらの添加試料について 1 日 5 併行で分析し、得られた分析値より真度及び併行精度を推定した。実態調査を実施するにあたり、真度は 80~120%、併行精度は 10%以内を目標値として本法の適用性を評価した。その結果、燻製サケ、燻製ソーセージ及びつゆでは、全ての PAHs について真度は 92~113%、97~120%、及び 82~115%、併行精度は 0.3~3.2%、0.3~4.6%、及び 0.2~5.6%と推定され、真度と併行精度は目標値の範囲内であった。燻製卵では、DHP の真度が 80%を僅かに下回り目標値を外れたが、それ以外の PAHs については真度が 91~109%、併行精度は 0.3~5.5%と目標値の範囲内であった。また、鰹削り節については、DLP、DEP 及び DHP の真度が 20%以上乖離し目標値を外れたが、それらを除いた PAHs の真度は 102~119%、併行精度は 0.2%~3.1%と目標値の範囲内であった。燻製サケ、燻製ソーセージ、燻製卵、及び鰹削り節で推定された真度及び併行精度は、昨年度の報告とほぼ同

様の結果であった。

なお、本法の BCL 及び CHR に対する選択性については、PAHs 類縁化合物(分析対象以外の PAHs など)が共存する場合は、これら化合物と分離が不十分となる可能性を昨年度に報告している。実態調査で対象となる食品試料の中には、物理化学的な性質が PAHs16種と類似する PAHs 類縁化合物が含まれることが考えられるため、これら化合物の影響についても十分に注意を払う必要がある。鰹削り節、ダシパック以外の食品では、BCL、CHR、及び DHP の分析値の信頼性は十分でないと判断し参考値とした。鰹削り節及びマトリックスが類似すると考えられるダシパックについては、それらに加え、DLP 及び DEP の分析値についても参考値とした。DHP については、複数の食品種で真度が 80%を下回るか、それに近い値が得られたため、現段階では対象とする全ての食品について参考値とした。また、定量下限値については、性能評価時の PAHs 添加濃度とした。

2. 食品中の PAHs 含有実態調査

燻製又は焼く等の加工がされている可能性のある食品、及び鰹節等の燻製食品を風味原料に使用しているダシパック及びつゆを対象に、PAHs

の含有実態を調査した。調査した試料の詳細は、燻製サバ 1 試料、サバのなまり節 5 試料、カツオのなまり節 6 試料、焼サケ 4 試料、焼サバ 4 試料、燻製鶏 3 試料、燻製鴨 3 試料、燻製卵 5 試料、鰹削り節 2 試料、鰹節等を風味原料に含むダシパック 5 試料とつゆ 5 試料の計 43 試料である。鰹削り節とダシパックでは多くの PAHs が定量下限値以上となり、その割合は低分子量の PAHs(BAA 及び CPP、並びに参考値ではあるが BCL 及び CHR)で 100%に近かった。燻製魚及びなまり節でも定量下限値以上となった PAHs は比較的多く、最高で 80%程度であった。燻製肉では定量下限値以上となった PAHs は最高で 30%程度であった。一方、焼き魚と燻製卵、及びつゆでは定量下限値以上となった PAHs はゼロに近かった。

燻製魚、なまり節、燻製肉、鰹削り節、ダシパックについては、複数の試料で定量下限値以上であった PAHs が認められたため、それらの PAHs 濃度を比較した。鰹削り節やダシパックの PAHs 濃度は高く、特に低分子量の PAHs の濃度は 100 µg/kg を超える場合も多かった。鰹削り節等が高い濃度の PAHs を含有することは、農林水産省の有害化学物質含有実態調査でも明らかにされている。

また、燻製魚、なまり節、燻製肉について、EU で設定されている BAP の基準値(5 µg/kg)を適用すると、これを超過した試料は 47 試料中 5 試料であった。また、鰹削り節については 10 試料中 9 試料で 12-39 µg/kg の BAP が、ダシパックについては 10 試料中 8 試料で 20-52 µg/kg の BAP が検出された。しかし、これらの食品は加工により水分含量が大幅に低下しているため、EU の基準値を適用する際は加工係数等を考慮する必要があると考えられる。さらに、ダシパックについては、直接消費するよりは、その浸出液をダシとして利用することが殆どと考えられるため、ダシへの PAHs 移行率についての情報が重要と考えられる。

次に PAHs 含有濃度が高かった燻製魚、なまり節や鰹削り節からの BAP 摂取量の試算しリスク評価を試みた。これらの食品の個々の詳細な食品摂取量は入手できなかったが、平成 24 年国民健康・栄養調査結果を集計した結果、これらの食品が含まれる魚介(塩蔵、生干し、乾物)の摂取量の国民平均は 14.5 g となった。そこで、調査した燻製食品、なまり節、及び鰹削り節において BAP の最高濃度であった 39 µg/kg を用いて BAP 摂取量を推定した。その結果、BAP の 1 日摂取量は 566 ng と推定され、体

重を 50 kg と仮定すると、11.3 ng/kg 体重/日であった。JECFA より提案されている BAP のベンチマーク用信頼下限値(BMDL)である 100,000 ng/kg 体重/日を用いて、暴露マージンである MOE(BMDL/BAP 摂取量)を算出すると、約 8,800 であった。EFSA では MOE が 10,000 以上であれば、‘国民の健康への懸念が低くリスク管理の優先度が低い’としている。今回の BAP 摂取量の試算においては、BAP 濃度として鰹削り節の最大値を使用しており、また食品摂取量についても魚の干物等も含んでいることから、BAP 摂取量は過大に見積もられている可能性が高い。このような試算方法でも、10,000 に近い MOE が得られたことから、今回の調査結果からは燻製魚介類からの BAP 摂取による人の健康への懸念は大きいとは言えなかった。

3. 鰹削り節及びダシパックからのダシへの PAHs 移行率

鰹削り節及び鰹節等を風味原料としたダシパックの PAHs 濃度が高いことが実態調査で明らかとなった。これらの食品については、その浸出液がダシとして広く用いられている。そのため、浸出操作により、これらの食品に含まれる PAHs がダシに移行する割合を調査しておくことが実

際の PAHs 摂取量を把握するために重要である。そこで、鯉削り節 2 種(薄削り、厚削り)とダシパック 1 種を使用し、一般的な浸出操作を行った場合のダシへの PAHs 移行率について調べた。鯉削り節についてはそれぞれの一般的な方法、ダシパックについては商品に記載の方法によりダシを作製した(各 3 試行)。

ダシの PAHs 濃度は低く、定量可能であった PAHs について移行率を求めると、薄削りの鯉削り節で 1.7~2.1%、厚削りの鯉削り節で 2.5~3.0%、ダシパックで 0.4~1.6%であった。いずれの試料でもダシへの PAHs の移行率は非常に低かったが、厚削りの鯉削り節の PAHs 移行率が若干高い傾向がうかがえた。厚削りの鯉削り節では煮出す時間が他の試料よりも大幅に長かったため、PAHs の移行率がやや高くなったことが考えられる。一方で、ダシ殻における PAHs の残存率はいずれの試料でも高く、91%以上であった。PAHs の Log Pow は 5.8~7.7 である。移行率が低かった要因の一つとして、PAHs は脂溶性が高いため、水溶性の浸出液に移行しにくいことが推察された。

このように鯉削り節やダシパック

は PAHs 濃度が高かったが、ダシとしての使用に限れば、PAHs 摂取量は大幅に減少すると考えられる。一方で、ダシ殻には殆どの PAHs が残存するため、食用とした場合は PAHs 摂取量を増加させるため留意が必要である。

D. 結論

- 1) PAHs 含有実態調査への使用を目的に本法の性能を評価した。鯉削り節及びダシパック以外の食品では BCL、CHL、及び DHP の分析値の信頼性は十分でないと判断し参考値とした。鯉削り節とダシパックについては、それらに加え、DLP 及び DEP の分析値についても参考値とした。
- 2) 実態調査の結果、鯉削り節とダシパックの PAHs 含有濃度が高いことが明らかとなった。特に低分子量の PAHs の含有濃度が高い傾向があった。今回の調査結果を用いて BAP 摂取量を試算した結果、燻製魚介類からの BAP 摂取による人の健康への懸念は大きいとは言えなかった。
- 3) 鯉削り節やダシパックからのダシへの PAHs 移行率は非常に低く、殆どの PAHs はダシ殻に残存した。

1-5. 塩素化ダイオキシン類の個別食品汚染調査

A. 研究目的

TD 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、今年度は魚介類及びそれらの加工品のダイオキシン類濃度の実態を調査した。また、ヨーロッパなどではケージ飼いよりも平飼いの鶏卵に含まれるダイオキシン類が高い傾向にあることが報告されている。そこで、国内の平飼いの鶏卵を対象にダイオキシン類濃度の実態を調査した。さらに、平成 23 年度の調査結果により、ダイオキシン類が比較的高濃度に含まれていることが判明した鮫肝油加工食品の 1 製品について、平成 24 年度に引き続きフォローアップ調査を実施した。

B. 研究方法

1. 試料

試料は東京都内及び神奈川県のスーパーマーケット、及びインターネットを介して購入した。

2. 分析項目

WHO が毒性等価係数(TEF)を定めた

PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種を分析対象とした。

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

分析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。目標とした検出限界値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. 魚介類及びそれらの加工品のダイオキシン類実態調査結果

魚介類及びそれらの加工品(8 種、50 試料)のダイオキシン類を分析した。その結果、ダイオキシン類濃度はカツオでは 0.21~0.50 pg TEQ/g(中央値 0.29 pg TEQ/g)、サバでは 0.71 ~ 1.4 pg TEQ/g(中央値 0.91 pg TEQ/g)であった。魚介類の加工品中のダイオキシン類濃度は、カツオのなまり節では 0.036 ~ 0.34 pg TEQ/g(中央値 0.065 pg

TEQ/g)、サバのなまり節では 0.70～2.3 pg TEQ/g(中央値 1.3 pg TEQ/g)、カニ味噌では 1.3～14 pg TEQ/g(中央値 8.9 pg TEQ/g)、キャビアでは 0.47～1.4 pg TEQ/g(中央値 0.83 pg TEQ/g)、鰹節では 0.11～0.91 pg TEQ/g(中央値 0.14 pg TEQ/g)、及び鰹節を含むふりかけでは 0.037～0.29 pg TEQ/g(中央値 0.069 pg TEQ/g)であった。平成 10 年よりダイオキシン類の個別食品汚染調査は継続して実施しているが、カニ味噌の分析は初めてであり、比較的高い濃度のダイオキシン類を含んでいることが明らかとなった。

2. 平飼いの鶏卵のダイオキシン類実態調査結果

平飼い表示の鶏卵 33 試料と、対照として平飼い表示の無い鶏卵 9 試料のダイオキシン類を分析した。その結果、ダイオキシン類濃度は平飼いの鶏卵では、0.0056～1.4 pg TEQ/g(中央値 0.12 pg TEQ/g)、平飼い表示のない卵では 0.0016～0.15 pg TEQ/g(中央値 0.034 pg TEQ/g)であった。平飼い表示の無い鶏卵の調査数が少ないため比較には注意が必要であるが、平飼いの鶏卵のダイオキシン類濃度は表示の無い鶏卵と比較すると、やや高い傾向があった。

ヨーロッパにおける平飼い鶏卵中のダイオキシン類濃度について、PCDD/Fs 濃度の中央値は 0.85 pg TEQ/g fat、95

パーセンタイル値は 3.36 pg TEQ/g fat、Co-PCBs 濃度の中央値は 0.34 pg TEQ/g fat、95 パーセンタイル値は 3.97 pg TEQ/g fat と報告されている。これらの鶏卵中のダイオキシン類濃度は一見すると高いように見えるが、脂肪重量当たりに換算されている。文部科学省の食品成分データベース (<http://fooddb.mext.go.jp/>)によると鶏卵中の脂肪量は、全卵 100 g 中で 10.3 g、すなわち 10.3%である。今回の調査結果を約 9.7 倍すれば、大凡の脂肪重量当たりのダイオキシン類濃度に換算できると考えられる。これに従うと、今回調査した平飼い鶏卵の脂肪重量当たりのダイオキシン類濃度は、PCDD/Fs の中央値は 0.61 pg TEQ/g fat、95 パーセンタイル値は 4.3 pg TEQ/g fat、Co-PCBs の中央値は 0.53 pg TEQ/g fat、95 パーセンタイル値は 1.8 pg TEQ/g fat 程度であると推察される。今回の調査では試料の脂肪重量を実測していないため比較には注意を要するが、これらのダイオキシン類濃度はヨーロッパで報告されている平飼い鶏卵のダイオキシン類濃度と大差が無かった。

3. 健康食品のフォローアップ調査

平成 23 年度の個別食品調査の結果、鮫肝油加工食品の 1 製品のダイオキシン類濃度が高いことが判明した。そこで、該当する製品のダイオキシン類濃度に

ついてフォローアップ調査を平成 24 年度に引き続き実施した。平成 25 年度に同一製品を新たに2試料購入し、ダイオキシン類を分析したが、ダイオキシン類濃度は 69 及び 61 pg TEQ/g と、よく似た値であった。平成 23 から 24 年度の調査における同一製品のダイオキシン類濃度は 67~73 pg TEQ/g であり、当該製品のダイオキシン類濃度に大きな変化は認められず、依然として高濃度のダイオキシン類が含まれていた。

該当の鮫肝油加工食品について、製品に記載されている最大の食品摂取量に基づいて、ダイオキシン類摂取量を推定した。今年度に調査した製品(#4 及び #5)のダイオキシン類摂取量は、120~130 pg TEQ/日と推定され、これは TDI の 58~66%に相当した。本年度のトータルダイエット調査による国民平均のダイオキシン類摂取量は 28.9 pg TEQ/日であることから、他の一般的な食品からのダイオキシン類摂取量を加味しても TDI を超えることはない。しかし、健康食品は同じ製品を比較的長期に渡り摂取する傾向があり、本製品の摂取には注意を払う必要がある。

D. 結論

1. 魚介類及びそれらの加工品(8 種、

50 試料)のダイオキシン類濃度を調査した。魚(カツオ、サバについて各 5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.021~1.4 pg TEQ/g(中央値 0.61 pg TEQ/g)の範囲であった。なまり節(カツオ、サバについて各 5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.036~2.3 pg TEQ/g(中央値 0.52 pg TEQ/g)の範囲であった。カニ味噌(5 試料)のダイオキシン類濃度は、1.3~14 pg TEQ/g(中央値 8.9 pg TEQ/g)の範囲であった。キャビア(5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.47~1.4 pg TEQ/g(中央値 0.83 pg TEQ/g)の範囲であった。鰹節及び鰹節を含むふりかけ(20 試料)のダイオキシン類濃度は、0.037~0.91 pg TEQ/g(中央値 0.12 pg TEQ/g)の範囲であった。

2. 平飼い表示されている鶏卵(33 試料)を調査した結果、ダイオキシン類濃度は 0.0056~1.4 pg TEQ/g(中央値 0.12 pg TEQ/g)であった。

2. フォローアップ調査としてダイオキシン類濃度が高かった鮫肝油加工食品を追加購入し、ダイオキシン類分析を実施した。その結果、平成 23 及び 24 年度の調査結果と同様に、ダイオキシン類を高濃度を含むことが明らかになった。

2. 摂取量の信頼性向上と精密化研究

2-1. 摂取量推定を目的とした分析法の性能評価手法の開発

A. 研究目的

TD 研究の一環として実施される摂取量推定では、人の食事を模したモデル試料の分析値と、食事の量(摂取食品重量)が根拠となる。従って、モデル試料が摂取量推定の目的に沿って適切に分析され、一定品質の分析値が得られていることが、摂取量推定値の信頼性確保には不可欠な要件となる。そこで本研究では、摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築を目的とし、摂取量推定に用いる分析法の性能評価手法の開発を検討した。

B. 研究方法

1. 摂取量推定を目的とした分析法の性能評価用試料 (Samples for evaluation of methods performance; SEMP)の開発

SEMP 開発のコンセプト

SEMP の開発は、以下を基本的な考え方として検討した。

- ・摂取する食品の種類及びそれらの重量が大きく変化する影膳方式による試料ではなく、国民が平均的に摂取する食品の種類とその重量を反映した MB 方式による TD 試料のモデ

ルとなること。

- ・MB 方式による試料のモデルとなる試料を開発することから、全ての食品をその類似性から 13 の群に分割し、群ごとに SEMP を開発すること。また、MB 方式による試料のモデルとすることから、必要に応じ各食品に基本的な調理加工を施すこと。

- ・各群を構成する食品は、摂取量の多さ(より大きいこと)を考慮して選択すると同時に、分析法の性能評価の対象となる有害物質等の持ち込みの可能性を極力低下させるために、食品の種類を制限すること。さらに、実際に SEMP の調製に使用する食品は、その商品情報(たとえば有機栽培といった)を十分に考慮の上、選択すること。

- ・十分な均質性が担保できる混合方法を採用すること。

SEMP のレシピ

開発コンセプトに従い、各群の SEMP を 3000~5000 g 程度調製することを計画した。このように多量の食品をその均質性を担保しつつ混合することは、通常の試験室では難しい。そこで、食品製造事業者との共同研究体制を組織し、当