

II. 分担研究報告 1

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究

渡邊敬浩

平成 25 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

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究

研究代表者及び研究分担者

渡邊敬浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

有害物質の摂取量推定値は、健康危害リスクの管理を目的に行政が規格値等を設定し、その後の経過を継続的に監視することで施策効果を検証するための科学的根拠である。また、自らがどのような有害物質のどのくらいの量を摂取しているかという、素直な国民の関心への答えとなる。従って、健康危害リスクの大きさを踏まえ、懸念が生じる蓋然性の高い有害物質の摂取量を適時かつ継続的に、より高い信頼性をもって推定することが必要である。

本研究では、1)各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定、2) 摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築、3) 摂取量推定の実施の判断に必要な有害物質濃度の実態調査、の大きく3つに区分される研究を実施した。

1)各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定：健康危害リスクが生じる蓋然性の高い有害物質として、鉛、カドミウム、ヒ素、メチル水銀を含む有害元素及び PCBs を取り上げマーケットバスケット方式によるトータルダイエット研究の一環として、摂取量を推定した。

2)摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築：分析値の信頼性が担保されていなければ、摂取量推定値を信頼することはできない。そこで、摂取量推定を目的とした分析に使用する方法の性能を評価するための試料(SEMP)を開発し、実際に摂取量推定のための分析に用いる多元素一斉分析法をモデルとし、性能評価手法を検討した。

3)摂取量推定の実施の判断に必要な有害物質濃度の実態調査：毒性や国際的な規制等の動向から優先度が高いと判断した多環芳香族炭化水素類(PAHs)、臭素系難燃剤(ヘキサブロモシクロドデカン)、塩素系難燃剤(デクロランプラス)を対象に食品濃度の実態等を調査した。

・有害物質摂取量調査研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所食品部

片岡洋平、林智子、堤 智昭、植草義徳、高附巧、五十嵐敦子、手島玲子

国立医薬品食品衛生研究所食品衛生管理部 松田りえ子

北海道立衛生研究所 平間祐志、高橋哲夫

新潟県保健環境科学研究所 吉崎麻友子

横浜市衛生研究所 石井敬子

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

・有害物質実態調査研究協力者

福岡県保健環境研究所 高橋浩司、堀 就英、宮脇 崇

公益財団法人北九州生活科学センター 山本貴光

国立医薬品食品衛生研究所食品部 堤 智昭、足立利華

国立医薬品食品衛生研究所食品衛生管理部 松田りえ子

有害物質の摂取量推定値は、健康危害リスクの管理を目的に行政が規格値等を設定し、その後の経過を継続的に監視することで施策効果を検証するための科学的根拠である。また、自らがどのような有害物質のどのくらいの量を摂取しているかという、素直な国民の関心への答えとなる。従って、健康危害リスクを踏まえ、懸念が生じる蓋然性の高い有害物質の摂取量を適時かつ継続的に、より高い信頼性をもって推定することが必要である。

本研究では、1)各種有害物質の適時及

び継続的な摂取量推定、2)摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築、3)摂取量推定の蓋然性の判断に必要な有害物質濃度の実態調査を目的に、大きく3つに区分される研究を実施した。

本分担課題で実施した研究内容は上記の通り多岐にわたるため、研究1)と研究2)とをまとめ、有害物質摂取量推定の部としてまず報告する。次いで、研究3)について、有害物質濃度実態調査の部として報告する。有害物質濃度の実態調査研究はハロゲン系難燃剤の部とPAHsの部とに分けて報告する。

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究・研究報告書
有害物質摂取量推定の部

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究・研究報告書

有害物質摂取量推定の部

研究要旨

1)各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定：本研究では、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の分析を通じ、鉛、カドミウム、ヒ素を含む14種の元素類、メチル水銀及びPCBsの摂取量を推定した。その結果、元素類の全国平均摂取量は B:1523.8 µg/man/day、Al:4687 µg/man/day、Ni:156.8 µg/man/day、Se:90.2 µg/man/day、Cd:17.6 µg/man/day、Sb: 2.2 µg/man/day、Ba:468.4 µg/man/day、Pb:10.4 µg/man/day、U: 1.0 µg/man/day、As:213.9 µg/man/day、Sn:228.9 µg/man/day、Cr:30.2 µg/man/day、Co:9.0 µg/man/day、Mo:225.3 µg/man/day と推定された。またメチル水銀とPCBsの全国平均摂取量は、それぞれ 6.7µg/man/day、436 ng/man/day と推定された。耐用摂取量(TDI)が設定されている有害物質については、推定された摂取量推定値が占める割合(対 TDI 比)を求めた。その結果、Ni の 78.4%を筆頭に、メチル水銀が 50%以上、B、Al、Se、Cd、Ba が 30%以上、U が 10%以上となった。

2)摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築:分析値の信頼性が担保されていなければ、摂取量推定値を信頼することはできない。そこで、摂取量推定を目的に使用する分析法の性能を評価するための試料(SEMP)を開発し、実際に摂取量推定のための分析に用いる多元素一斉分析法をモデルとし、性能評価手法を検討した。SEMP は通常の食品を選択の上合一、均質化した試料である。このため、SEMP には多元素一斉分析法の対象となる 14 元素が元素ごとに異なる濃度で含まれていた。しかし、分析値のバラツキは小さく、均質な試料であることが示された。SEMP の分析結果及び、推定すべき摂取量の大きさを踏まえ濃度を決め調製した添加試料の計画的な分析の結果から、多元素一斉分析法の真度と精度を推定した。その結果、一部の元素と試料の組合せを除き、真度は 90~110%、併行精度は 15%未満と推定された。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所食品部

片岡洋平、林智子、堤 智昭、植草義徳、高附巧、五十嵐敦子、手島玲子

国立医薬品食品衛生研究所食品衛生管理部

松田りえ子

北海道立衛生研究所

平間祐志、高橋哲夫

新潟県保健環境科学研究所

吉崎麻友子

横浜市衛生研究所	石井敬子
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

研究 1) 各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定

本研究では、有害物質の適時及び継続的な摂取量推定を目的に、過去の研究成果や耐用摂取量が設定されていることを基準に、各種有害元素、メチル水銀及び PCBs を対象とした。各種有害元素、メチル水銀及び PCBs の摂取量は、マーケットバスケット(MB)方式によるトータルダイエット(TD)研究の一環として推定した。なお、これら摂取量推定のための分析は、新たに開発した元素一斉分析法、メチル水銀分析法及び異性体別 PCBs 分析法の性能を確認した後、国立医薬品食品衛生研究所で実施した。

研究 2) 摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築

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

研究 1) 各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定

1)-1. TD 試料の調製

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、日常食のモデルとなる TD 試料を MB 方式により調製した。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し、全国 10 カ所の衛生研究所等で行った。該当する各地域における個々の食品の摂取量には、平成 20 年度～22 年度の 3 カ年に行われた国民健康・栄養調査の結果を入手し、地域別に集計した結果(3 年間の平均値)を用いた。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:米及びその加工品、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。

調製された TD 試料は変質等による分析結果への影響に配慮し、不活性容器に入れ冷凍状態を保ちつつ、国立医薬品食品衛生研究所に収集した。全ての分析は、国立医薬品食品衛生研究所で実施した。

1)-2. 元素の一斉分析

1)-2-1. 試薬・試液

分析に使用した主たる試薬を以下に示す。

- ・水：メルク社製装置(Milli Q Element A10)により製造した超純水。(比抵抗 > 18.2MΩ・cm、TOC < 3 ppb)
- ・硝酸：硝酸 1.42 Ultrapur-100 (関東化学株式会社)
- ・過酸化水素水：Ultrapure (関東化学株式会社)
- ・各種元素標準原液 (ウランを除く)：Trace CERT ICP用 (シグマアルドリッチ社製)
- ・ウラン標準原液：XSTC-289 (西進商事)
- ・混合内部標準溶液：ベリリウム(Be)、ガリウム(Ga)、イットリウム(Y)、インジ

ウム(In)、タリウム(Tl)の濃度がそれぞれ 50 mg/L、20 mg/L、2 mg/L、10 mg/L、0.5 mg/L になるように各元素の標準原液から適量を分取し、硝酸 14 mL を加えた後、水で 100 mL に定容した。

1)-2-2. 機器

- ・マイクロ波分解装置：ETHOS-One 及び ETHOS-TC (マイルストーンゼネラル社製)
- ・ICP-MS：ICP-MS iCAP Q (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)

1)-2-3. 分析法

測定溶液の調製

各分析用試料から 0.5 g をマイクロ波分解装置用容器に量り取った。硝酸 7 mL 及び過酸化水素水 1 mL を加え、分解した。分解後の溶液に、混合内部標準溶液 0.5 mL を添加後、水で 50 mL に定容した。定容後の溶液を測定溶液として ICP-MS により測定した。

試料の分解条件

マイクロ波分解装置による分解は、以下の条件で行った。

70 ; 2 分間 50 ; 3 分間 200 ; 18 分間(50 から 200 までの温度変化に要する時間)。200 に到達した後、同温度でさらに 10 分間分解させた。

測定条件

ICP-MS による測定は、以下の条

件で行った。なお、各測定パラメータは、標準試薬を用いた機器のキャリブレーション結果に基づき設定した。

・スプレーチャンバー：(ペルチェ冷却ジャケット付)サイクロン型

・コリジョンガス：ヘリウム(99.9999%)

・測定モード：KED(Kinetic Energy Discrimination: 運動エネルギー弁別)モード

・元素あたりの測定時間：1秒

(積分時間(s)：0.1、チャンネル数：1、スペース(u)：0.1、掃引数(回)：10)

・繰り返し測定回数：3

分析対象元素の測定質量数

分析対象とした14種の元素と測定質量数は以下の通りである。(括弧内の数字が測定質量数)

ホウ素：B(11)、アルミニウム：Al(27)、クロム：Cr(52)、コバルト：Co(59)、ニッケル：Ni(60)、ヒ素：As(75)、セレン：Se(78)、モリブデン：Mo(95)、カドミウム：Cd(111)、スズ：Sn(118)、アンチモン：Sb(121)、バリウム：Ba(137)、鉛：Pb(208)、ウラン：U(238)。

内部標準元素の測定質量数

内部標準とした元素と測定質量数は以下の通りである。(括弧内の数字が測定質量数)

Be(9)、Ga(71)、Y(89)、In(115)、Tl(205)。

測定値の補正における内部標準元素と分析対象元素の組み合わせ

各分析対象元素に由来する測定値を、以下の組み合わせで内部標準

元素に由来する測定値により除し、補正した。

・Be：B、Al

・Ga：Cr、Co、Ni

・Y：As、Se

・In：Mo、Cd、Sn、Sb、Ba

・Tl：Pb、U

検量線の設計

分析対象とした各種元素標準原液を量り取り、混合内部標準溶液0.5 mLを加えた後、適宜硝酸を加え水で50 mLに定容することにより、検量線作成用の混合標準溶液(検量線用溶液)を調製した。検量線は、分析対象とした元素ごとにブランクを含む16点(STD 0~15)の検量点を設定することを基本に設計した。ただし、ウランは混合標準溶液には含めず、別途、検量線用溶液を調製した。(ウラン分析用にはSTD0~11の12点を設定した)。設計した検量線の各検量点の濃度を表1及び表2に示した。

検量線用溶液をICP-MSに注入し、分析対象元素の測定値と内部標準元素の測定値の比(内標補正值)を算出し、内標補正值の対象元素濃度に対する一次回帰式を求め検量線を作成した。

定量に使用した検量線の範囲は、下式に示す戻し値バイアスが、検量点に設定した全濃度について15%未満(ただし、検量線の最下点

は 20%未満)になる範囲とした。

戻し値バイアス(%)=(戻し値-規定濃度)/規定濃度 × 100

戻し値：検量線の作成に使用した測定値を作成した検量線により検量して得られる値

各対象元素濃度の算出

測定溶液から得られた測定値から内標補正值を算出した。次いで、作成した検量線の各パラメーターを用い、下式に従い測定溶液中の対象元素濃度を逆推定した。

測定溶液中の対象元素濃度 (mg/kg) = (Signal_{analyte} / Signal_{IS} - intercept) / slope

Signal_{analyte}:対象元素由来の信号強度

Signal_{IS}:内部標準元素由来の信号強度

Intercept:検量線の切片

Slope:検量線の傾き

測定溶液中濃度に、溶液調製時の試料の希釈倍率を乗じ、試料中濃度 (mg/kg) を算出し分析値とした。

1)-2-4. 検出下限及び定量下限

試料を含めず全分析操作を実施する操作ブランク実験を、試料の分解に使用するすべての容器(計 54)を用いて行い、得られた定量値から標準偏差(σ)を推定し、その 3 倍の値(3σ)を

検出下限(LOD)、10 倍の値(10σ)を定量下限(LOQ)として推定した(表 3)。LOD を下回った値は ND とした。

1)-2-5. 分析計画

1 つの TD 試料から 3 つの分析試料を採取し、3 併行分析を実施した。個々の分析試料の対象元素の濃度を求め、その平均値を分析値とし、摂取量推定に用いた。

1)-3. メチル水銀分析

1)-3-1. 試薬・試液

メチル水銀の分析に使用した主たる試薬を以下に示す。

- ・塩化メチル水銀：ジーエルサイエンス
- ・アセトン及びトルエン：残留農薬・PCB 分析用(関東化学株式会社製)
- ・臭化カリウム：特級(和光純薬工業株式会社)
- ・硫酸銅(II)：鹿特級(関東化学株式会社)
- ・L-システイン塩酸塩一水和物：特級(和光純薬工業株式会社)
- ・テトラフェニルホウ酸ナトリウム：和光純薬工業株式会社
- ・ポリエチレングリコール 200：一級(和光純薬工業株式会社)
- ・1 mol/L 臭化カリウム溶液：臭化カリウム 119.0 g を水に溶解し、1 L とした。
- ・硫酸銅(II)飽和 4 mol/L 硫酸：水 600 mL に硫酸 200 mL を加え、放冷後、水を加えて 900 mL にした後、無水硫酸銅(II)を飽和するまで溶解させた。

・1% L-システイン溶液：L-システイン塩酸塩一水和物 10.0 g、酢酸ナトリウム三水和物 8.0 g、無水硫酸ナトリウム 125.0 g を水に溶解し、1 L とした。

・0.2 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0)：リン酸二水素ナトリウム二水和物 31.2 g を水に溶解して 1 L とし、これを第一液とした。リン酸水素二ナトリウム十二水和物 71.6 g を水に溶解して 1 L とし、これを第二液とした。第一液 380mL と第二液 610mL を混合し、必要に応じて、第一液を用いて pH を 7.0 に調整した。

1)-3-2. 機器

・GC-MS/MS：TSQ Quantum XLS (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)

1)-3-3. 分析法

測定溶液の調製

各分析用試料から 10.0 g を量りとり、アセトン 100 mL を加え 30 秒間振とうした。アセトンを除去後、トルエン 100 mL を加え 30 秒間振とうした。遠心後、トルエンを除去し、1 mol/L 臭化カリウム溶液 40 mL、硫酸銅(II)飽和 4 mol/L 硫酸 40 mL 及びトルエン 80 mL を加え、30 分間激しく振とうした。遠心後、トルエン層を採取した。水層にトルエン 50 mL を加え 10 分間振とう後、同様に操作して得られたトルエン層を合わせた。1% L-システイン溶液 50 mL を加え 5 分間振とうし、静置後、水

層を採取した。6 mol/L 塩酸 30 mL、トルエン 30 mL を加え 5 分間振とう後、トルエン層を採取した。水層にトルエン 30 mL を加え 5 分間振とうし、トルエン層を合わせ、正確に 100 mL とした。トルエン溶液 4mL に 0.2 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0) 5 mL、1% テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液 1 mL を加え、室温に 10 分間静置後、遠心した。トルエン層を脱水後、1 mL を採取し、1.5 mg/mL PEG200 0.5 mL を正確に加え混合したものを測定溶液とした。

測定条件

GC-MS/MS による測定は、以下の条件で行った。

- ・カラム：InertCap 5MS/NP (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m)
- ・オープン温度：70 (1 min) 10 /min→160 (0 min) 20 /min 280 (5 min)
- ・注入口温度：250
- ・トランスファライン温度：280
- ・イオン源温度：280
- ・溶媒待ち時間：6 分
- ・注入量：1 μ L
- ・キャリアガス(He)流量：1.0 mL/min
- ・イオン化法：EI
- ・分析モード：SRM
- ・モニターイオン： m/z 294 m/z 279(コリジョンエネルギー：5 V)

検量線の設計

0、0.5、1.0、2.5、5.0 ng/mL の 5 点を検量点とする検量線を設計した。各濃度の塩化メチル水銀標準溶液を誘導体化

後、測定溶液の調製と同様に操作して、その 1 μL を GC-MS/MS に注入し、得られた測定値のメチル水銀濃度に対する一次回帰式を求め検量線を作成した。

1)-4. 異性体別 PCBs 分析

1)-4-1. 試薬・試液

異性体別 PCBs の分析に使用した主たる試薬を以下に示す。

・検量線用 PCB 標準液：TPCB-CSL-A、CS1-A、CS2-A、CS3-A、CS4-A、CS5-A (関東化学株式会社)

・クリーンアップスパイク標準液：TPCB-CL-A100 (関東化学株式会社)

・シリンジスパイク標準液：TPCB-SY-A100 (関東化学株式会社)

・209 異性体確認用標準液：M-1668A-1-0.01X、2-0.01X、3-0.01X、4-0.01X、5-0.01X (和光純薬工業株式会社)等容量混合したもの

・高分解能質量数補正用試薬：パーフルオロケロセン(PFK:L16596)(日本電子株式会社)

・アセトン、エタノール、ジクロロメタン、ヘキサン、ノナン：ダイオキシン類分析用(関東化学株式会社製)

・ヘキサン洗浄水：残留農薬試験用(関東化学株式会社製)

・塩化ナトリウム：残留農薬試験・PCB 試験用(関東化学株式会社製)

・無水硫酸ナトリウム：PCB 試験用(関東化学株式会社製)

・水酸化カリウム：特級(関東化学株式会社製)

・アルミナ(関東化学株式会社製)：ダイオキシン類分析用(関東化学株式会社製)

・多層シリカゲルカラム：内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、及び無水硫酸ナトリウム 2 g が順次充填されたもの(ジーエルサイエンス株式会社製)

・アルミナカラム：内径 15 mm、長さ 30 mm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。

・GC キャピラリーカラム：HT8-PCB(内径 0.25 mm x 60 m)(関東化学株式会社製)

1)-4-2. 機器

・GC：HP 6890 Series GC System Plus (Hewlett Packard 社製)

・MS：JMS-700 (日本電子株式会社製)

1)-4-3. 分析法

測定溶液の調製

均一化した試料 20.0 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 100 μL を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウム・エタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL

を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液を、ヘキサン 120 mL で洗浄した後の多層シリカゲルカラムに負荷し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を減圧留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液を、ヘキサンで湿式充填したアルミナカラム負荷し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を窒素気流下でほぼ完全に留去後、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC-MS 測定溶液とした。

測定条件

GC-MS による測定は、以下の条件で行った。

- ・注入方式：スプリットレス
- ・注入口温度：280
- ・注入量：2.0 μ L
- ・昇温条件：100 (1 分保持)-20 /分

-180 -2 /分-260 -5 /分- 300 (4 分保持)

- ・MS 導入部温度：280
- ・イオン源温度：280
- ・イオン化法：EI ポジティブ
- ・イオン化電圧：38 eV
- ・イオン化電流：600 μ A
- ・加速電圧：~ 10.0 kV
- ・分解能：10,000 以上

分析対象

表 4 に挙げる PCBs 全 209 異性体を分析対象とした。

設定質量数

各 PCBs 同族体の測定用設定質量数並びに、質量校正用に使用したパーフルオロケロセン(PFK)の設定質量数を表 5 に示す。

検量線の設計

化学物質環境実態調査実施の手引き-平成 20 年度版-(環境省、平成 21 年 3 月)及び、排ガス中の POPs 測定方法マニュアル(環境省、平成 23 年 3 月)(以下、マニュアル)を参考にして、相対感度係数(RRF)法により検量線を作成した。

表 6 に示した検量線作成用標準液(TPCB-CSL-A、CS1-A、CS2-A、CS3-A、CS4-A、CS5-A の 6 点)をそれぞれ 3 回測定し、それら標準液に含まれる分析対象異性体について計 18 点の測定値を得た。またクリーンアップスパイク標準液及びシリンジスパイク標準液を測定し、それら溶液に含まれる標識された異性

体の測定値を得た。これら測定値のうち、検量線作成用標準液とクリーンアップスパイク標準液中の対応する異性体の測定値から RRF を、クリーンアップスパイク標準液とシリンジスパイク標準液中の対応する異性体の測定値から相対感度係数(RRF_{ss})を算出した。検量線作成用標準液に含まれる分析対象異性体のうち、同一の化学構造をもつ標識された異性体がない場合には、クリーンアップスパイク標準液に含まれる全異性体から得られた測定値の平均値を使用して RRF を算出した。これら RRF 及び RRF_{ss} の変動は、10%(RSD%)以内になることを目標とした。

1)-4-4. 検出下限及び定量下限

最低濃度の検量線作成用標準液 (TPCB-CSL-A) をノナンで 5 倍に希釈した溶液を GC-MS により測定し、その結果から、S/N=3 に相当する濃度を LOD、S/N=10 に相当する濃度を LOQ とした。標準液に含まれていない異性体については、同族体の標準品から得られた S/N の平均値に基づき LOD 及び LOQ を算出した。また、操作ブランク試験を 5 回行い、検出された異性体については、その測定値の標準偏差の 3 倍及び 10 倍の値を算出し、S/N から算出した値と比較後、より大きな値を LOD、又は LOQ とした。本分析法の異性体ごとの

LOD と LOQ を表 7 に示した。

1)-4-5. 測定溶液の測定

測定溶液の測定開始時には、正しく測定できることを確認するために、3 濃度の標準液を測定し、RRF 及び RRF_{ss} を求めた。これら測定開始時に得られた値が、検量線作成時の RRF 及び RRF_{ss} と比較し、± 15% 以内にあることをもって、正しく測定できることの確認とした。

検量線作成時の RRF を用いて、測定溶液に含まれる各異性体を定量した。測定溶液から得られた異性体の信号が検量線の濃度範囲外となった場合は、外挿した。操作ブランク値が認められた異性体の定量では、操作ブランク値を差し引いた。なお、検量線作成用標準液に含まれない異性体の溶出位置は、209 全異性体を含む標準液を使用して決定した。

また、RRF_s 値を用いクリーンアップスパイク標準液中の各異性体濃度を定量することで、定量精度が異常なく維持されていることを常に確認した。

研究 2) 摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築

2)-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 SEMP の調製に用いた各食品種名、それらの重量(混合量並びに混合割合)、調理加工の有無等、必要な情報をまとめたレシピを表 7 に示す。

表 7 に示した通り、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、当該事業者が保有する食品製造用のプラントを用いて、SEMP は調製した。調製した SEMP は、約 100 g ずつ不活性容器に分取し小分け試料とした。

SEMP を用いた分析法の性能評価手法の開発

研究 1 で実施した 14 種の(有害)元素の摂取量推定のために用いる分析法の性能評価をモデルとして、その手法を検討した。

規定濃度の標準品を添加した SEMP の計画的な分析により得られた分析値の解析から、分析法の真度及び精度の推定を試みた。

C . D. 結果及び考察

研究 1)各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定

MB方式により全国10地域でTD試料を調製し、その分析により得られた値、すなわち各種(有害)物質のTD試料濃度と、各地域の食品摂取重量に基づき、各種(有害)物質の摂取量を推定した。

これらの摂取量を考察するに当たり、地域間比較は慎重に行わなければならない。TD試料の群として比較すれば、食品

摂取重量の地域差は最大でも2倍程度である。従って、摂取量推定値の地域差が2倍以上であった場合には、地域ごとに調製されたTD試料の濃度に差があることになる。しかしTD試料は、その地域にある時点で流通する食品を買い上げ、それらを組み合わせて調製される日常食のモデルであり、調製を一つの地域に限ったとしても、食品を買い上げる時期や、買い上げる食品の種類に応じて多様である。あるときに買い上げた一組みの食品から調製されたTD試料の濃度が仮に高かったからといって、常にその地域において摂取量が高めになるとは言えない。ある地域における摂取量を考察するのであれば、その地域における摂取量を複数の機会にわたって推定する必要がある。

本研究により得られた結果として、各種(有害)物質の地域別摂取量推定値を示すが、記述するにとどめ比較等を行わない。全国平均値についてのみ考察する。

1)-1. 各種元素の摂取量推定

TD試料の分析を通じ、各種元素の摂取量を推定した。一斉分析法の対象となる14元素(B、Al、Ni、Se、Cd、Sb、Ba、Pb、U、As、Sn、Cr、Co、Mo)の地域・食品群別摂取量推定値を表9-1～表9-14に示す。LOD未満の分析結果が含まれる場合にのみ、試料濃度を0あるいはLOD/2 (ND=0あるいはND=LOD/2)とする2つの方式で摂取量を推定した。この場合には、Cd、Sb、Ba、Sn、Cr、Coの6元素が該当

した。上記元素の摂取量推定値を示した、表9-5、表9-6、表9-7、表9-11、表9-12、表9-13に明らかとなり、2つの方式で推定した摂取量はほぼ一致した。この結果は、十分に感度の高い分析法を採用することで、分析結果がNDとなる機会を極力減らし、LODがより低濃度に設定された効果といえる。ほぼ一致する推定値ではあるが、より安全側に立脚した推定に配慮し、2方式により摂取量を推定した場合には、2/LODの値を以後の集計と考察に用いる。

今回推定した総摂取量の値(食品群別摂取量推定値の総和)は全10地域を通じ、元素ごとに以下の範囲にあった。B:1294～1854 µg/man/day、Al:1632～23160 µg/man/day、Ni:103～214 µg/man/day、Se:78.2～98.8µg/man/day、Cd:11.9～32.4 µg/man/day、Sb: 0.9～8.8 µg/man/day、Ba:270～754 µg/man/day、Pb:3.8～30.9 µg/man/day、U: 0.5～1.9 µg/man/day、As:159.3～285.7 µg/man/day、Sn:2.4～1127.8 µg/man/day、Cr:18.3～46.6 µg/man/day、Co:5.3～16.3 µg/man/day、Mo:158.5～314.6 µg/man/day。

地域・食品群別摂取量推定値を集計し、食品群別摂取量と総摂取量の全国平均を表10に示した。ND=0とND=LOD/2として推定した2つの摂取量を示しているが、前述のとおりほぼ一致していることから、ND=LOD/2として推定した摂取量について以下述べる。また表は、耐用摂取量が設定されている元素(有害元素：B、Al、

Ni、Se、Cd、Sb、Ba、Pb、U)とそれ以外の元素(Sn、Cr、Co、Mo)に2分割して示した。Asの耐用摂取量は撤回されているが、有害元素の表に含めた。表に0.0の数値が含まれているが、これは小数点以下1桁で摂取量推定値を表記しているためであって、0ではない。各元素摂取量の全国平均は以下の通り推定された。B:1523.8 µg/man/day、Al:4687 µg/man/day、Ni:156.8 µg/man/day、Se:90.2 µg/man/day、Cd:17.6 µg/man/day、Sb: 2.2 µg/man/day、Ba:468.4 µg/man/day、Pb:10.4 µg/man/day、U: 1.0 µg/man/day、As:213.9 µg/man/day、Sn:228.9 µg/man/day、Cr:30.2 µg/man/day、Co:9.0 µg/man/day、Mo:225.3 µg/man/day。

総摂取量推定値に対する各群摂取量推定値の寄与率を図1に示した。図1を俯瞰することで、食品群別摂取量の総摂取量への寄与率のパターンは元素によって大きく異なることがわかる。本年度の研究によってはじめて摂取量を推定した元素については、図1に示した寄与率が一般的といえるか判断できない。つまり、ある特定の元素の摂取量を考察するうえで、総摂取量に対する寄与率が特定の食品群において高くあるいは低くなることは、現時点では判断できない。今後の継続研究の結果を待たなければならない。しかし、過去の研究の結果とも一致することから、Pb、As、Cdについては、図1に示した摂取寄与率が一般的であることが確認できる。つまり、1)Pbは特定の食品によらず様々な食品から摂取される、2)Asは主に

魚介類から摂取され、それに準じてその他野菜・海藻類からの摂取量が多い、3)Cdは米から最も多く摂取されるといえる。

元素としての特徴から一斉分析には向かない総水銀(Hg)は、別途ICP-MS法により分析した。また、これまでの研究の成果として、Hgはほぼ魚介類(10群)と肉類(11群)からしか検出されず、かつ10群摂取量が支配的であることが明らかとなっていた。このことを踏まえ、効率的に摂取量を推定するために、10群と11群のTD試料のみを分析した。全国10地域で調製された10群と11群のTD試料のHg分析結果に基づく摂取量推定値を表11に示す。

地域Jで調製された11群からは唯一Hgが検出されなかった。そのためHg摂取量はND=0とND=LOD/2の2つの方式で推定したが、結果はほぼ一致した。また、10群と11群それぞれからの摂取量の和をHg摂取量とし各群の寄与率を計算すると、10群の寄与率が最も低い地域であっても95.9%となり、支配的であることが確認された(表12)。このHg摂取量の推定結果を踏まえ、メチル水銀の分析は10群のみを対象とし実施した。10群のTD試料の分析を通じてメチル水銀摂取量を推定した結果、メチル水銀摂取量は、全10地域を通じ2.11～15.92 µg/man/dayの範囲にあり、全国平均は6.7µg/man/dayと推定された(表13)。

1)-2. PCB類の摂取量推定

TD試料の分析を通じ、PCBs類の摂取

量を推定した。今年度の研究から、高分解能GC-MS法を用いることで、209あるPCBsの異性体別測定を可能とし、同じ塩素化数の異性体をまとめた同族体別摂取量、また同族体別摂取量の総和として総PCBs摂取量を推定した。またメチル水銀摂取量推定の場合と同様に、これまでの研究からPCBsはほぼ10群と11群からしか検出されず、かつ10群摂取量が支配的であることが明らかになっていることを踏まえ、10群と11群のTD試料のみを分析した。

10群の分析結果に基づくPCBs摂取量推定値を表14に、11群の分析結果に基づくPCBs摂取量推定値を表15に示した。一部異性体の分析結果がLOD未満であったため、摂取量は $ND=0$ と $ND=LOD/2$ の2つの方式により推定した。2つの方式により推定された摂取量を比較すると、10群ではほぼ一致している。11群からの摂取量推定値は、推定方式を $ND=LOD/2$ とした場合にやや高めとなっているが、大きく乖離してはいない。この結果は、十分に感度の高い分析法を採用することで、分析結果がNDとなる機会を極力減らし、LODをより低濃度に設定した効果といえる。ほぼ一致する推定値ではあるが、より安全側に立脚した推定に配慮し、2方式により摂取量を推定した場合には、 $2/LOD$ の値を以後の集計と考察に用いる。

全10地域を通じ、10群からの総PCBs摂取量は223～558 ng/man/dayの範囲、11群から総PCBs摂取量は13.3～88.1

ng/man/dayの範囲で推定された。

図2には、総PCBs摂取量に占める各同族体摂取量の割合を示した。10群からの総PCBs摂取量は主に3～7塩素化同族体摂取量によって占められており、TD試料の調製地域に依存していない。このことから、魚介類からの総PCBs摂取量は主に3～7塩素化同族体摂取量によって占められるのが一般的といえるかもしれない。一方の11群には、この特徴が認められず、総PCBs摂取量に各同族体摂取量が占める割合は地域(試料)ごとに大きく変わっている。11群に分類される畜肉等に含まれるPCBsは、魚介類が海洋環境に含まれるPCBsを食物連鎖も経て蓄積するのに対し、主に餌となる牧草等の摂取によって蓄積されたものと考えられる。PCBsを蓄積する経路の違いや、生体内での代謝の異なりが、今回得られた同族体摂取量割合の違いの原因であり、10群と11群から摂取するPCBs同族体の特徴といえるのかもしれない。継続研究によって確認すべき課題である。

10群と11群試料の分析からそれぞれ推定したPCBs摂取量の和を求め、PCBs総摂取量として表16に示した。PCBs総摂取量は10地域を通じて239～629 ng/man/dayの範囲にあり、全国平均は436 ng/man/dayと推定された。

1)-3. 有害元素及びPCBs摂取量の対TDI比と経年変化

今年度本研究で摂取量を推定した元素

のうち、耐用摂取量(TDI)の設定されている有害元素(B、Al、Ni、Se、Cd、Sb、Ba、Pb、U)、メチル水銀、PCBs摂取量の対TDI比を求め、表17に示した。ヒ素の有害性を疑う余地はないが、JECFAによって撤回されたのち、新たな耐用摂取量の設定はされていないため、対TDI比の算出は控えた。今回の推定結果に基づけば、Ni摂取量の対TDI比が78.4%と計算され最も高い。この値に準じてメチル水銀摂取量の対TDI比も50%を超えている。そのほか、B、Al、Se、Cd、Ba摂取量の対TDI比が30%を超えており、年次推移を監視すべきと考える。U摂取量とPb摂取量の対TDI比はそれぞれ約10%と6%であり、上記の有害元素に比べれば低値であるが、Uについては初めて摂取量を推定した有害元素であるため複数年にわたる監視が必要と考える。

これまで30年以上にわたり推定してきたPb、Cd、As、Hg、PCBsについて、今年度の結果も加えた摂取量推定値の経年変化を図3～図7に示した。As、Hg、Cdの摂取量は30年間にわたりわずかに減少が認められるもののほぼ一定の値で推移している。PbとPCBs摂取量は1990年代までに大きく減少して以降ほぼ下げ止まり、安定して推移している。

対TDI比を指標としてPbとPCBsの摂取量を他の有害元素等の摂取量と比較すると、十分に低下しているとも評価できる。しかし、規制等の場面においてALARAの原則等の適用が図られることに鑑みる

と、少ないながらも摂取量が推定される間は、検出頻度を踏まえて分析するTD試料の群を限定することや、隔年で摂取量を推定するなどの効率化を図りつつ、継続して監視する必要があると考える。

昨年度までは、TD試料を調製する各協力機関でそれぞれ分析された結果に基づき摂取量を推定してきた。本年度からは、協力機関が調製したすべてのTD試料を国立医薬品食品衛生研究所に集め、同所一機関で分析することに大きく方向転換を図った。分析には、事前に性能評価した分析法を用いたが、これは分析法の性能に関する客観的な証拠を準備し第三者に開示可能とすることで、摂取量推定値の信頼性を確保することが目的である。年次推移をみる限り、本年度推定された摂取量は、これまでに推定されてきた摂取量と矛盾なく一致している。この一致によって、昨年度までに推定されてきた摂取量の信頼性も、より増したことと考える。

研究 2) 摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築

TD研究では、MB方式あるいは陰膳方式によって調製された試料(TD試料)を分析する。この分析に用いる方法については、1985年にWHOが公表したガイドライン「Guidelines for the study of dietary intakes of chemical contaminants」や2011年にEFSA、WHO、FAOが共同で公表したガイドライン「Towards a harmonised Total Diet Study

approach: a guidance document」において、摂取量推定の目的に合致した方法を選択すると同時に、その妥当性を確認することが指示されている。前述のとおり、摂取量推定を目的として使用する分析法の妥当性確認への国際的な要求が示されているが、その具体的な方法(摂取量推定に使用する分析法の性能評価手法)は未発達である。

本研究ではMB方式によるTD試料を模した分析法性能評価用試料(SEMP)の開発を検討した。また開発したSEMPを用い、本年度の摂取量推定にも使用した元素の一斉分析法を一つのモデルとして、性能評価手法の開発を検討した。

2)-1. 開発したSEMPの元素濃度

SEMPは、MB方式によるTD試料の区分に従い、1～13の群(これに試料調製機関で採水した水道水を加えた14の群)別の試料として開発した。各群に含める個々の食品は、1)候補となる食品の内、摂取重量が基本的に上位5位に入ること、2)食品成分表や販売時に付帯している商品表示に情報がある場合にはそれを参照し、可能な限り分析対象となる元素濃度が低いと考えられることを規準に選別した。摂食に必要な最低限の調理を施した後、表8に挙げた食品の種類と重量によって各群試料を構成し、合一した。分析法の性能評価用試料であるため、SEMPが分析対象となる元素濃度の分布をもつこと(その分布の幅が広いこと)は望ましくない。つまり、SEMPにはより高い均質性が要求される。このより高

い均質性を達成するために、合一した食品の混合は、食品製造用のプラントを用い、食品製造事業者の経験を踏まえて実施した。混合後の試料は、100 gを単位として不活性容器に小分けした。

約30個に小分けした試料から無作為に5個の試料を抜き出し、元素一斉分析法により分析して得られた結果を表18に示す。表18-1には5個の試料から得られた分析値の平均を、表18-2には、そのバラツキ(標準偏差)を示した。分析対象の一部は、本来的に食品に含まれている元素であるため、SEMPからも検出され、その濃度がある程度の分布をもつことが分かる。たとえばSEMP1群のB濃度の平均値は0.2 mg/kgであり、そのバラツキはRSD%として約4%である。この分析値のバラツキには、分析によるバラツキが寄与していることを考えると、SEMP1群のB濃度の分布は極めて小さい。一方、分布の観点から結果をみれば、SEMP8群のAs濃度等のバラツキがRSD%として200%超え、一見大きい感じられる。しかし、濃度の平均値は0.000004 mg/kgであり、総摂取量への寄与の点からは無視できるほど小さい。分析による分析値のバラツキの寄与も大きいだろう。

SEMPを用いた分析法の性能評価手法として、適切な濃度を添加し、添加した試料を一定の計画に従って分析し得られた分析値から、分析法の真度と精度を推定する手順について検討した。

添加濃度決定の基本的な考え方としては、1)分析による分析値のバラツキの SEMP 濃度分布への寄与が無視できるほどに高い濃度がそもそも SEMP に含まれていた場合には、その濃度の 2 倍量を添加する、2)分析による分析値のバラツキが SEMP 濃度分布への寄与に対し支配的であることが疑われる低い濃度が SEMP に含まれていた場合には、SEMP から得られた分析値の平均+2 標準偏差に相当する濃度を求め、継続して摂取量推定している有害元素に関しては過去の推定時に検出された濃度に比べ低いことを確認した後に添加することとした。このような考え方に基づき決定した添加濃度の一覧を表 19 に示した。

表 19 に示した濃度で各元素を添加した SEMP を 5 併行で分析して得られた分析値から推定した、元素一斉分析法の真度と精度を表 21 に示す。SEMP 全 14 群と分析対象全 14 元素の組合せ(組合せ総数 194)を通じ、真度は 80 ~ 128%、精度は RSD%として 0.3 ~ 17.9%の範囲で推定された。ある特定の元素の SEMP 全群を通じた真度、精度が低い、あるいは SEMP の特定の群での全元素の真度、精度が低いといった傾向も認められない。以上の結果から、摂取量推定のための分析法が有すべき性能として、妥当な性能であることが確認できたと判断した。

摂取量推定ではその推定のための算術に LOD の値を用いる。この LOD の値は、本研究でも実施したように、分析対象となる試料を含まないブランクを操作する実験の結果等から推定される、いわば分析系の性能を表す値である。しかし実際には、試料に含まれているある濃度が、どのくらいの性能で分析され、どのような値を取り得るのかを検証し保証することが必要である。この検証に使用するのに適した試料として SEMP は開発され、実際に元素の一斉分析法をモデルに、添加濃度の決定も含めた信頼性保証手順が構築された。今後、異なる分析対象への適用検討が期待される。

4)まとめ

研究 1)各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定

本研究により、元素類の全国平均摂取量は B:1523.8 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Al:4687 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ni:156.8 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Se:90.2 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cd:17.6 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sb: 2.2 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ba:468.4 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Pb:10.4 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、U: 1.0 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、As:213.9 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sn:228.9 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cr:30.2 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Co:9.0 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Mo:225.3 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定された。またメチル水銀とPCBsの全国平均摂取量は、それぞれ 6.7 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、436 ng/man/dayと推定された。耐用摂取量(TDI)が設定されている有害物質については、推定された摂取量推

定値が占める割合(対TDI比)を求めた。その結果、Niの78.4%を筆頭に、メチル水銀が50%以上、B、Al、Se、Cd、Baが30%以上、Uが10%以上となった。これら有害物質の摂取量推定は、積極的に継続して実施すべきと考える。またPbとPCBsの対TDI比はそれぞれ5.8%と0.2%であり、上記の有害物質の対TDI比に比べ小さな値ではあるが、規制等の場面においてALARAの原則等の適用が図られることに鑑みると、少ないながらも摂取量が推定される間は、推定方法の効率化を図りつつ、継続して監視する必要があると考える。

研究 2) 摂取量推定値の信頼性保証スキームの構築

摂取量推定を目的とした分析法の性能評価用試料(SEMP)が開発され、実際に元素の一斉分析法をモデルに、添加濃度の決定も含めた信頼性保証手順が構築された。今後、異なる分析対象への適用検討が期待される。

E. 研究発表

1. 論文発表

渡邊敬浩、石川智子、松田りえ子；GC-FIDを用いたトランス脂肪酸分析法の性能評価手法および性能基準値の検討、食品衛生学雑誌、54(1)、31-48、2013

2. 学会発表

中村雅子、平井知里、酒井康行、

五十嵐麻衣、山崎慶子、石畝史(福井県衛生環境研究センター)、青木保憲(福井県坂井健康福祉センター)、渡邊敬浩(国立医薬品食品衛生研究所)；福井県における日常食中の汚染物質摂取量調査。第41回北陸公衆衛生学会(2013.11)

渡邊敬浩、片岡洋平、五十嵐敦子、高橋哲夫、清水正法、高津和弘、寺田久屋、小林博美、中村雅子、石川順子、山本雄三、古謝あゆ子、松田りえ子、手島玲子；有害物質摂取量の推移と今後の推定について。第106回日本食品衛生学会学術講演会(2013.11)

分析対象	濃度 (ng/mL)															
	STD 0	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8	STD 9	STD 10	STD 11	STD 12	STD 13	STD 14	STD 15
B, Al	0	2	4	5	10	25	50	75	100	250	500	750	1000	1500	2000	2500
Se	0	-	0.25	0.5	0.75	1	2.5	5	10	25	50	100	250	500	750	1000
Ba	0	0.1	0.25	0.5	0.75	1	2.5	5	10	25	50	100	250	500	750	1000
As	0	-	-	0.05	0.075	0.1	0.25	0.5	1	2.5	5	10	25	50	100	250
Co, Cr, Ni, Mo, Sn, Cd, Sb, Pb	0	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.25	0.5	1	2.5	5	10	25	50	100	250

表 1 元素一斉分析法において設計した検量線 (ウランを除く)

分析対象	濃度 (ng/mL)											
	STD 0	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8	STD 9	STD 10	STD 11
U	0	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.25	0.5	1	2.5	5	10

表 2 ウラン分析に用いた検量線

	LOD	LOQ
	(mg/kg)	(mg/kg)
B	0.0111	0.0370
Al	0.0304	0.101
Ni	0.00133	0.00444
Se	0.00135	0.00451
Cd	0.0000423	0.000141
Sb	0.000471	0.00157
Ba	0.000947	0.00316
Pb	0.00242	0.00808
U	0.0000605	0.000202
As	0.000570	0.00190
Sn	0.00102	0.00339
Cr	0.00178	0.00594
Co	0.0000687	0.000229
Mo	0.00000369	0.0000123

表 3 元素一斉分析法の検出下限及び定量下限の値

IUPAC No.	異性体	IUPAC No.	異性体	IUPAC No.	異性体
MoCBs	1 2-Chlorobiphenyl	TeCBs	40 22'33'-Tetrachlorobiphenyl	PeCBs	82 22'33'4'-Pentachlorobiphenyl
	2 3-Chlorobiphenyl		41 22'34'-Tetrachlorobiphenyl		83 22'33'5'-Pentachlorobiphenyl
	3 4-Chlorobiphenyl		42 22'34''-Tetrachlorobiphenyl		84 22'33'6'-Pentachlorobiphenyl
DiCBs	4 22'-Dichlorobiphenyl		43 22'35'-Tetrachlorobiphenyl		85 22'344'-Pentachlorobiphenyl
	5 23'-Dichlorobiphenyl		44 22'35''-Tetrachlorobiphenyl		86 22'345'-Pentachlorobiphenyl
	6 23'-Dichlorobiphenyl		45 22'36'-Tetrachlorobiphenyl		87 22'345''-Pentachlorobiphenyl
	7 24'-Dichlorobiphenyl		46 22'36''-Tetrachlorobiphenyl		88 22'346'-Pentachlorobiphenyl
	8 24'-Dichlorobiphenyl		47 22'44'-Tetrachlorobiphenyl		89 22'346''-Pentachlorobiphenyl
	9 25'-Dichlorobiphenyl		48 22'45'-Tetrachlorobiphenyl		90 22'345'5'-Pentachlorobiphenyl
	10 26'-Dichlorobiphenyl		49 22'45''-Tetrachlorobiphenyl		91 22'346'6'-Pentachlorobiphenyl
	11 33'-Dichlorobiphenyl		50 22'46'-Tetrachlorobiphenyl		92 22'355'-Pentachlorobiphenyl
	12 34'-Dichlorobiphenyl		51 22'46''-Tetrachlorobiphenyl		93 22'356'-Pentachlorobiphenyl
	13 34'-Dichlorobiphenyl		52 22'55'-Tetrachlorobiphenyl		94 22'356''-Pentachlorobiphenyl
	14 35'-Dichlorobiphenyl		53 22'56'-Tetrachlorobiphenyl		95 22'356'6'-Pentachlorobiphenyl
	15 44'-Dichlorobiphenyl		54 22'66'-Tetrachlorobiphenyl		96 22'366'-Pentachlorobiphenyl
	TrCBs		16 22'3-Trichlorobiphenyl		55 233'4'-Tetrachlorobiphenyl
17 22'4-Trichlorobiphenyl			56 233'4''-Tetrachlorobiphenyl		98 22'346'6'-Pentachlorobiphenyl
18 22'5-Trichlorobiphenyl			57 233'5'-Tetrachlorobiphenyl		99 22'44'5'-Pentachlorobiphenyl
19 22'6-Trichlorobiphenyl			58 233'5''-Tetrachlorobiphenyl		100 22'44'6'-Pentachlorobiphenyl
20 233'-Trichlorobiphenyl			59 233'6'-Tetrachlorobiphenyl		101 22'455'-Pentachlorobiphenyl
21 234'-Trichlorobiphenyl			60 2344'-Tetrachlorobiphenyl		102 22'456'-Pentachlorobiphenyl
22 234'-Trichlorobiphenyl			61 2345'-Tetrachlorobiphenyl		103 22'456''-Pentachlorobiphenyl
23 235'-Trichlorobiphenyl			62 2346-Tetrachlorobiphenyl		104 22'466'-Pentachlorobiphenyl
24 236'-Trichlorobiphenyl			63 2345'-Tetrachlorobiphenyl		105 233'44'-Pentachlorobiphenyl
25 23'4'-Trichlorobiphenyl			64 234'6'-Tetrachlorobiphenyl		106 233'45'-Pentachlorobiphenyl
26 23'5'-Trichlorobiphenyl			65 2356-Tetrachlorobiphenyl		107 233'45''-Pentachlorobiphenyl
27 23'6'-Trichlorobiphenyl			66 23'44'-Tetrachlorobiphenyl		108 233'46'-Pentachlorobiphenyl
28 244'-Trichlorobiphenyl			67 23'45'-Tetrachlorobiphenyl		109 233'4'5'-Pentachlorobiphenyl
29 245'-Trichlorobiphenyl			68 23'45''-Tetrachlorobiphenyl		110 233'4'6'-Pentachlorobiphenyl
30 246'-Trichlorobiphenyl			69 23'46-Tetrachlorobiphenyl		111 233'55'-Pentachlorobiphenyl
31 24'5'-Trichlorobiphenyl			70 23'4'5'-Tetrachlorobiphenyl		112 233'56'-Pentachlorobiphenyl
32 24'6'-Trichlorobiphenyl			71 23'4'6'-Tetrachlorobiphenyl		113 233'5'6'-Pentachlorobiphenyl
33 (23'4')2'34'-Trichlorobiphenyl			72 23'55'-Tetrachlorobiphenyl		114 2344'5'-Pentachlorobiphenyl
34 (23'5')2'35'-Trichlorobiphenyl			73 23'5'6'-Tetrachlorobiphenyl		115 2344'6'-Pentachlorobiphenyl
35 33'4'-Trichlorobiphenyl			74 244'5'-Tetrachlorobiphenyl		116 23456-Pentachlorobiphenyl
36 33'5'-Trichlorobiphenyl			75 244'6'-Tetrachlorobiphenyl		117 234'56'-Pentachlorobiphenyl
37 344'-Trichlorobiphenyl			76 23'4'5'-Tetrachlorobiphenyl		118 23'44'5'-Pentachlorobiphenyl
38 345'-Trichlorobiphenyl			77 33'44'-Tetrachlorobiphenyl		119 23'44'6'-Pentachlorobiphenyl
39 34'5'-Trichlorobiphenyl			78 33'45'-Tetrachlorobiphenyl		120 23'455'-Pentachlorobiphenyl
	79 33'45''-Tetrachlorobiphenyl	121 23'45'6'-Pentachlorobiphenyl			
	80 33'55'-Tetrachlorobiphenyl	122 233'4'5'-Pentachlorobiphenyl			
	81 344'5'-Tetrachlorobiphenyl	123 23'44'5'-Pentachlorobiphenyl			
		124 23'4'55'-Pentachlorobiphenyl			
		125 23'4'5'6'-Pentachlorobiphenyl			
		126 33'44'5'-Pentachlorobiphenyl			
		127 33'455'-Pentachlorobiphenyl			

表 4-1 分析対象とした全 209 異性体 (MoCBs ~ PeCBs まで)

IUPAC No.		異性体	IUPAC No.		異性体
HxCBs	128	22'33'44'-Hexachlorobiphenyl	HpCBs	170	22'33'44'5'-Heptachlorobiphenyl
	129	22'33'45'-Hexachlorobiphenyl		171	22'33'44'6'-Heptachlorobiphenyl
	130	22'33'45'-Hexachlorobiphenyl		172	22'33'455'-Heptachlorobiphenyl
	131	22'33'46'-Hexachlorobiphenyl		173	22'33'456'-Heptachlorobiphenyl
	132	22'33'46'-Hexachlorobiphenyl		174	22'33'456'-Heptachlorobiphenyl
	133	22'33'55'-Hexachlorobiphenyl		175	22'33'45'6'-Heptachlorobiphenyl
	134	22'33'56'-Hexachlorobiphenyl		176	22'33'466'-Heptachlorobiphenyl
	135	22'33'56'-Hexachlorobiphenyl		177	22'33'4'56'-Heptachlorobiphenyl
	136	22'33'66'-Hexachlorobiphenyl		178	22'33'55'6'-Heptachlorobiphenyl
	137	22'344'5'-Hexachlorobiphenyl		179	22'33'566'-Heptachlorobiphenyl
	138	22'344'5'-Hexachlorobiphenyl		180	22'344'55'-Heptachlorobiphenyl
	139	22'344'6'-Hexachlorobiphenyl		181	22'344'56'-Heptachlorobiphenyl
	140	22'344'6'-Hexachlorobiphenyl		182	22'344'56'-Heptachlorobiphenyl
	141	22'3455'-Hexachlorobiphenyl		183	22'344'5'6'-Heptachlorobiphenyl
	142	22'3456'-Hexachlorobiphenyl		184	22'344'66'-Heptachlorobiphenyl
	143	22'3456'-Hexachlorobiphenyl		185	22'3455'6'-Heptachlorobiphenyl
	144	22'345'6'-Hexachlorobiphenyl		186	22'34566'-Heptachlorobiphenyl
	145	22'3466'-Hexachlorobiphenyl		187	22'34'55'6'-Heptachlorobiphenyl
	146	22'34'55'-Hexachlorobiphenyl		188	22'34'566'-Heptachlorobiphenyl
	147	22'34'56'-Hexachlorobiphenyl	189	233'44'55'-Heptachlorobiphenyl	
	148	22'34'56'-Hexachlorobiphenyl	190	233'44'56'-Heptachlorobiphenyl	
	149	22'34'5'6'-Hexachlorobiphenyl	191	233'44'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	150	22'34'66'-Hexachlorobiphenyl	192	233'455'6'-Heptachlorobiphenyl	
	151	22'355'6'-Hexachlorobiphenyl	193	233'4'55'6'-Heptachlorobiphenyl	
	152	22'3566'-Hexachlorobiphenyl	OcCBs	194	22'33'44'55'-Octachlorobiphenyl
	153	22'44'55'-Hexachlorobiphenyl		195	22'33'44'56'-Octachlorobiphenyl
	154	22'44'56'-Hexachlorobiphenyl		196	22'33'44'56'-Octachlorobiphenyl
	155	22'44'66'-Hexachlorobiphenyl		197	22'33'44'66'-Octachlorobiphenyl
	156	233'44'5'-Hexachlorobiphenyl		198	22'33'455'6'-Octachlorobiphenyl
157	233'44'5'-Hexachlorobiphenyl	199		22'33'455'6'-Octachlorobiphenyl	
158	233'44'6'-Hexachlorobiphenyl	200		22'33'4566'-Octachlorobiphenyl	
159	233'455'-Hexachlorobiphenyl	201		22'33'45'66'-Octachlorobiphenyl	
160	233'456'-Hexachlorobiphenyl	202		22'33'55'66'-Octachlorobiphenyl	
161	233'45'6'-Hexachlorobiphenyl	203		22'344'55'6'-Octachlorobiphenyl	
162	233'4'55'-Hexachlorobiphenyl	204	22'344'566'-Octachlorobiphenyl		
163	233'4'56'-Hexachlorobiphenyl	205	233'44'55'6'-Octachlorobiphenyl		
164	233'4'5'6'-Hexachlorobiphenyl	NoCBs	206	22'33'44'55'6'-Nonachlorobiphenyl	
165	233'55'6'-Hexachlorobiphenyl		207	22'33'44'566'-Nonachlorobiphenyl	
166	2344'56'-Hexachlorobiphenyl		208	22'33'455'66'-Nonachlorobiphenyl	
167	23'44'55'-Hexachlorobiphenyl	DeCB	209	22'33'44'55'66'-Decachlorobiphenyl	
168	23'44'5'6'-Hexachlorobiphenyl				
169	33'44'55'-Hexachlorobiphenyl				

表 4-2 分析対象とした全 209 異性体 (HxCBs ~ DeCB まで)

		設定質量数	
		定量用イオン	確認用イオン
分析対象物質	MoCBs	188.0393	190.0364
	DiCBs	222.0003	223.9974
	TrCBs	255.9613	257.9587
	TeCBs	289.9224	291.9195
	PeCBs	323.8834	325.8805
	HxCBs	359.8415	361.8386
	HpCBs	393.8025	395.7996
	OcCBs	427.7636	429.7606
	NoCBs	461.7246	463.7216
	DeCB	497.6826	499.6797
内標準物質	¹³ C ₁₂ -MoCBs	200.0795	202.0766
	¹³ C ₁₂ -DiCBs	234.0406	236.0376
	¹³ C ₁₂ -TrCBs	268.0016	269.9986
	¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9629	303.9597
	¹³ C ₁₂ -PeCBs	335.9237	337.9207
	¹³ C ₁₂ -HxCBs	371.8817	373.8788
	¹³ C ₁₂ -HpCBs	405.8428	407.8398
	¹³ C ₁₂ -OcCBs	439.8038	441.8008
	¹³ C ₁₂ -NoCBs	473.7648	475.7619
¹³ C ₁₂ -DeCB	509.7229	511.7199	
質量校正用PFK	1,2,3塩素化同族体	242.9856	
	4,5,6,7塩素化同族体	380.9760	
	8,9,10塩素化同族体	430.9729	

表5 分析対象同族体及び内標準(標識された同族体)の測定における設定質量数

	同族体	異性体 (IUPAC No.)		濃度 (ng/mL)									
				標準液	CSL-A	CS1-A	CS2-A	CS3-A	CS4-A	CS5-A			
分析対象異性体	MoCBs	1	3					0.4	2	10	50	200	1000
	DiCBs	4	8	10	11	12	15	0.4	2	10	50	200	1000
	TrCBs	18	19	28	31	33	35	0.2	1	5	25	100	500
		37	38					0.2	1	5	25	100	500
	TeCBs	44	49	52	54	57	66	0.2	1	5	25	100	500
		70	74	77	78	79	81	0.2	1	5	25	100	500
	PeCBs	87	95	99	101	104	105	0.2	1	5	25	100	500
		110	114	118	123	126		0.2	1	5	25	100	500
	HxCBs	138	149	153	155	156	157	0.2	1	5	25	100	500
		162	167	169				0.2	1	5	25	100	500
	HpCBs	170	174	180	187	188	189	0.2	1	5	25	100	500
	OcCBs	194	195	200	202	203	205	0.4	2	10	50	200	1000
	NoCBs	206	208					0.4	2	10	50	200	1000
DeCB	209						0.4	2	10	50	200	1000	
標識異性体 (クリーンアップ スパイク用)	¹³ C ₁₂ -MoCBs	3L						50	50	50	50	50	50
	¹³ C ₁₂ -DiCBs	8L						50	50	50	50	50	50
	¹³ C ₁₂ -TrCBs	28L	31L					25	25	25	25	25	25
		52L	77L	81L				25	25	25	25	25	25
	¹³ C ₁₂ -PeCBs	101L	105L	114L	118L	123L	126L	25	25	25	25	25	25
	¹³ C ₁₂ -HxCBs	153L	156L	157L	167L	169L		25	25	25	25	25	25
		170L	180L	189L				25	25	25	25	25	25
	¹³ C ₁₂ -OcCBs	194L						50	50	50	50	50	50
	¹³ C ₁₂ -NoCBs	206L						50	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -DeCB	209L						50	50	50	50	50	50	
標識異性体 (シリンジスパイク用)	¹³ C ₁₂ -DiCBs	9L						50	50	50	50	50	50
	¹³ C ₁₂ -TrCBs	19L						25	25	25	25	25	25
	¹³ C ₁₂ -TeCBs	70L						25	25	25	25	25	25
	¹³ C ₁₂ -PeCBs	111L						25	25	25	25	25	25
	¹³ C ₁₂ -HxCBs	138L						25	25	25	25	25	25
	¹³ C ₁₂ -HpCBs	178L						25	25	25	25	25	25
¹³ C ₁₂ -OcCBs	205L						50	50	50	50	50	50	

表6 検量線作製(RRF及びRRF_{ss}算出)用標準液の組成

PCBs	Isomer (IUPAC No.)	検出下限 (ng/g)	定量下限 (ng/g)	PCBs	Isomer (IUPAC No.)	検出下限 (ng/g)	定量下限 (ng/g)	
MoCBs	#1	0.00015	0.00050	PeCBs	#106	0.00010	0.00034	
	#2	0.000035	0.00012		#108	0.00010	0.00034	
	#3	0.000082	0.00027		#109/#107	0.00010	0.00034	
DiCBs	#4	0.00021	0.00069		#111	0.00010	0.00034	
	#6	0.000060	0.00020		#112/#119	0.00010	0.00034	
	#7	0.000060	0.00020		#113	0.00010	0.00034	
	#8/#5	0.00027	0.00089		#114	0.00010	0.00033	
	#9	0.000060	0.00020		#118	0.00011	0.00036	
	#10	0.000043	0.00014		#120/#110	0.000075	0.00025	
	#11	0.00036	0.0012		#121	0.00010	0.00034	
	#13/#12	0.000073	0.00024		#122	0.00010	0.00034	
	#14	0.000060	0.00020		#123	0.00015	0.00050	
	#15	0.00025	0.00082		#124	0.00010	0.00034	
	TrCBs	#16	0.00017		0.00056	#125/#116	0.00010	0.00034
		#17	0.000057		0.00019	#126	0.00016	0.00053
#18		0.00037	0.0012		#127	0.00010	0.00034	
#19		0.000080	0.00027		HxCBs	#128	0.000079	0.00026
#20/#33		0.00039	0.0013	#129		0.000079	0.00026	
#21		0.000057	0.00019	#130		0.000079	0.00026	
#22		0.00018	0.00061	#131		0.000079	0.00026	
#23		0.000057	0.00019	#132		0.000079	0.00026	
#24		0.000057	0.00019	#133		0.000079	0.00026	
#25		0.000089	0.00030	#134		0.000079	0.00026	
#26		0.00023	0.00077	#135		0.000079	0.00026	
#27		0.000057	0.00019	#136		0.000079	0.00026	
#28		0.0010	0.0033	#137		0.000079	0.00026	
#29		0.000057	0.00019	#138		0.000082	0.00027	
#30		0.000057	0.00019	#140		0.000079	0.00026	
#31		0.00052	0.0017	#141		0.000079	0.00026	
#32		0.00019	0.00064	#142		0.000079	0.00026	
#34		0.000057	0.00019	#143		0.000079	0.00026	
#35		0.000063	0.00021	#144		0.000079	0.00026	
#36		0.000057	0.00019	#145		0.000079	0.00026	
#37	0.0010	0.0034	#146	0.000079		0.00026		
#38	0.000067	0.00022	#147	0.000079		0.00026		
#39	0.000057	0.00019	#148	0.000079	0.00026			
TeCBs	#40	0.000067	0.00022	#149/#139	0.000058	0.00019		
	#41	0.000067	0.00022	#150	0.000079	0.00026		
	#42	0.000067	0.00022	#151	0.000079	0.00026		
	#43	0.000067	0.00022	#152	0.000079	0.00026		
	#44	0.00014	0.00047	#153	0.000079	0.00026		
	#45	0.000067	0.00022	#154	0.000079	0.00026		
	#46	0.000067	0.00022	#155	0.000072	0.00024		
	#48/#47	0.00052	0.00174	#156	0.000063	0.00021		
	#49	0.000074	0.00025	#157	0.000078	0.00026		
	#50	0.000067	0.00022	#158	0.000079	0.00026		
	#51	0.000067	0.00022	#159	0.000079	0.00026		
	#52/#69	0.00062	0.0021	#160	0.000079	0.00026		
	#53	0.000067	0.00022	#161	0.000079	0.00026		
	#54	0.000040	0.00013	#162	0.000095	0.00032		
	#55	0.000067	0.00022	#164/#163	0.000079	0.00026		
	#56	0.000067	0.00022	#165	0.000079	0.00026		
	#57	0.000044	0.00015	#166	0.000079	0.00026		
	#58	0.000067	0.00022	#167	0.000059	0.00020		
	#59	0.000067	0.00022	#168	0.000079	0.00026		
	#60	0.000067	0.00022	#169	0.00012	0.00041		
	#61	0.000067	0.00022	HpCBs	#170	0.00018	0.00059	
	#62	0.000067	0.00022		#171	0.00012	0.00041	
	#63	0.000067	0.00022		#172	0.00012	0.00041	
	#64	0.000067	0.00022		#173	0.00012	0.00041	
	#65/#75	0.000067	0.00022		#174	0.00012	0.00041	
	#66	0.00070	0.00233		#175	0.00012	0.00041	
	#67	0.000067	0.00022		#176	0.00012	0.00041	
	#68	0.000067	0.00022		#177	0.00012	0.00041	
	#70	0.00039	0.0013		#178	0.00012	0.00041	
	#71	0.000067	0.00022		#179	0.00012	0.00041	
	#72	0.000067	0.00022		#180	0.00010	0.00033	
	#73	0.000067	0.00022		#181	0.00012	0.00041	
	#74	0.000065	0.00022		#182/#187	0.000081	0.00027	
	#76	0.000067	0.00022	#183	0.00012	0.00041		
	#77	0.000091	0.00030	#184	0.00012	0.00041		
	#78	0.000076	0.00025	#185	0.00012	0.00041		
	#79	0.000065	0.00022	#186	0.00012	0.00041		
	#80	0.000067	0.00022	#188	0.000066	0.00022		
	#81	0.000091	0.00030	#189	0.00019	0.00065		
PeCBs	#82	0.00010	0.00034	#190	0.00012	0.00041		
	#83	0.00010	0.00034	#191	0.00012	0.00041		
	#84	0.00010	0.00034	#192	0.00012	0.00041		
	#85	0.00010	0.00034	#193	0.00012	0.00041		
	#86/#117/#97	0.00010	0.00034	OoCBs	#194	0.00030	0.0010	
	#87/#115	0.000091	0.00030		#195	0.00029	0.00095	
	#88	0.00010	0.00034		#196	0.00038	0.0013	
	#89	0.00010	0.00034		#197	0.00038	0.0013	
	#90	0.00010	0.00034		#198	0.00038	0.0013	
	#91	0.00010	0.00034		#199	0.00038	0.0013	
	#92	0.00010	0.00034		#200	0.00052	0.0017	
	#94	0.00010	0.00034		#201	0.00038	0.0013	
	#96	0.00010	0.00034		#202	0.00035	0.0012	
	#98/#95	0.00087	0.00029		#203	0.00048	0.0016	
	#99	0.00011	0.00037		#204	0.00038	0.0013	
	#100	0.00010	0.00034	#205	0.00034	0.0011		
	#101	0.000072	0.00024	NoCBs	#206	0.00071	0.0024	
	#102/#93	0.00010	0.00034		#207	0.00059	0.0020	
	#103	0.00010	0.00034		#208	0.00048	0.0016	
#104	0.00063	0.00021	DeCB	#209	0.00025	0.00083		
#105	0.00012	0.00041						

表7 PCBs分析法の検出下限及び定量下限の値

試料群	食品名	混合量 (g)	混合比 (%)	群総重量 (g)	調理の有無	調理の方法
I	米飯	5250	100.0	5250	有	炊飯器を用いて炊飯した
II	食パン	1277	27.5	4639	無	
	ゆでうどん	1530	33.0		有	乾麺を3分間ゆでた
	ゆでジャガイモ	1047	22.6		有	15分間ゆでた後、皮をむいた
	ゆでサトイモ	785	16.9		有	15分間ゆでた後、皮をむいた
III	上白糖	998	21.9	4548	無	
	水ようかん	1680	36.9		無	
	ショートケーキ	993	21.8		無	
	プリン	877	19.3		無	
IV	有塩バター	793	24.0	3309	無	
	マーガリン	1825	55.1		無	
	オリーブ油	692	20.9		無	
V	絹ごし豆腐	3382	71.7	4717	無	
	生揚げ	734	15.6		無	
	納豆	600	12.7		無	
VI	みかん	971	22.2	4368	無	外皮を除去した
	バナナ	651	14.9		無	外皮を除去した
	りんご	885	20.3		無	外皮及び芯を除去した
	パインアップル	1398	32.0		無	外皮及び芯を除去した
	オレンジジュース	464	10.6		無	
VII	トマト	907	18.3	4958	無	へたを除去した
	にんじん	1095	22.1		無	外皮及びへたを除去した
	ほうれん草	978	19.7		無	根を除去した
	アスパラガス	1979	39.9		無	根を除去した
VIII	キャベツ	852	15.6	6113	無	最外葉から数葉及び芯を除去した
	大根	1338	21.9		無	外皮及びへたを除去した
	たまねぎ	1170	19.1		無	外皮を除去した
	はくさい	848	13.9		無	最外葉から数葉及び芯を除去した
	なす	1805	29.5		無	へたを除去した
IX	煎茶	3948	57.8	6834	無	
	コーヒー飲料	1656	24.2		無	
	サイダー	1229	18.0		無	
X	まあじ(鮮魚)	979	22.5	4353	有	三枚おろしにし、頭、胸鰭、尻尾、骨を除去した
	あなご(加工品)	851	19.6		無	
	まあじ開き干し	1596	36.7		有	頭、胸鰭、尻尾、骨を除去した
	ちくわ	927	21.3		無	
XI	和牛ロース	793	12.2	6495	無	
	豚肉ロース	1825	28.1		無	
	ロースハム	692	10.7		無	
	とりもも肉	1219	18.8		無	
	ゆで卵	1967	30.3		有	15分間ゆでた後、殻を除去した
XII	牛乳	5168	80.0	6462	無	
	プレーンヨーグルト	1294	20.0		無	
XIII	濃い口しょうゆ	763	18.1	4222	無	
	赤だし味噌	555	13.1		無	
	本みりん	2904	68.8		無	

表 8 摂取量推定を目的とした分析法の性能評価用試料(SEMP)の調製レシピ

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	85.1	94.7	68.5	61.0	58.2	53.4	98.7	79.3	76.3	83.8
2	92.8	108	79.5	97.3	77.7	96.5	100	107	142	72.3
3	37.1	39.4	19.7	22.2	36.7	35.0	35.1	41.1	19.0	20.5
4	0.218	0.224	0.229	0.107	0.159	0.185	0.222	0.128	0.283	0.113
5	179	214	180	207	170	93.9	190	153	194	210
6	175	354	180	142	172	192	232	192	130	209
7	136	201	147	126	166	155	192	179	167	160
8	189	270	823	197	213	233	347	457	263	273
9	68.0	235	98.5	198	210	197	145	169	213	43.8
10	49.5	46.8	37.0	35.4	40.8	37.3	46.9	32.7	85.9	48.4
11	11.5	9.69	11.3	22.2	18.7	19.0	9.49	11.7	11.8	22.2
12	24.3	26.3	27.1	31.3	31.8	27.7	38.7	21.2	24.4	27.8
13	276	243	171	218	179	152	182	174	206	133
14	79.7	10.7	10.2	4.43	4.68	2.52	2.36	5.68	8.78	3.72
総和	1404	1854	1853	1362	1378	1294	1620	1624	1543	1307

μg/man/day

表 9-1 ホウ素の地域・食品群別摂取量

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	8.28	14.0	10.4	9.60	1.56	20.5	33.9	37.3	19.5	2.65
2	93.1	406	1060	394	90.2	120	146	130	186	379
3	543	394	39.6	38.7	285	337	280	445	163	469
4	0.172	0.567	0.224	0.178	0.188	0.205	0.210	0.144	3.05	0.316
5	14.6	73.1	27.4	50.5	37.8	18.9	70.6	72.8	28.4	119
6	14.0	12.1	25.8	14.1	4.79	21.1	25.6	22.3	14.6	22.5
7	127	100	124	213	87.1	138	42.1	39.0	95.2	157
8	102	126	20425	154	59.6	861	459	91.8	136	147
9	445	2174	752	782	533	1723	1453	882	1356	262
10	77.8	104	242	202	269	267	548	116	357	416
11	30.5	252	153	83.9	82.6	120	58.7	51.1	189	69.0
12	0.97	2.01	3.46	5.81	2.24	5.47	9.78	1.31	1.42	0.864
13	175	54.9	297	648	295	135	142	113	171	197
14	0.744	0.0683	1.64	4.81	2.71	1.72	0.270	5.49	4.04	3.00
総和	1632	3712	23160	2601	1750	3768	3269	2008	2723	2244

μg/man/day

表 9-2 アルミニウムの地域・食品群別摂取量

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	17.7	30.1	28.7	13.1	13.9	10.2	19.4	20.3	11.9	24.5
2	9.09	9.07	16.6	19.5	9.31	13.0	9.37	8.95	11.7	5.52
3	3.50	8.75	4.90	5.43	4.27	4.86	4.56	4.57	0.879	6.68
4	0.0288	0.00699	0.0232	0.0202	0.0132	0.0183	0.0164	0.0186	0.0115	0.0644
5	13.0	27.5	28.2	31.2	40.9	16.3	34.4	24.6	49.2	33.7
6	10.6	15.9	11.9	5.76	7.33	10.0	13.1	3.34	2.38	5.94
7	1.76	26.0	6.36	4.64	4.83	15.3	3.80	11.0	48.5	3.67
8	9.95	20.8	67.7	20.1	5.68	6.27	23.7	13.9	9.11	12.3
9	9.42	39.0	25.2	14.1	8.61	78.1	13.6	17.1	42.0	12.4
10	6.14	2.18	1.73	0.798	1.43	0.968	4.32	0.626	5.04	2.57
11	0.605	0.874	0.985	3.13	1.31	3.78	1.13	0.944	1.15	1.17
12	0.625	0.0103	0.0816	0.178	0.206	0.179	0.387	0.0397	0.229	0.0922
13	20.8	33.3	15.3	22.9	21.4	18.3	28.6	16.1	21.4	14.8
14	0.0245	0.365	0.230	0.0472	0.138	0.0311	0.0259	0.0705	0.0559	0.134
総和	103	214	208	141	119	177	156	122	204	124

μg/man/day

表 9-3 ニッケルの地域・食品群別摂取量

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	3.68	7.84	2.67	1.74	4.41	2.23	5.87	4.64	2.29	6.14
2	13.5	17.6	23.2	18.5	23.2	14.8	13.1	11.8	16.0	21.5
3	0.522	1.22	1.36	0.700	1.03	1.06	1.01	0.630	0.983	0.689
4	0.0259	0.0296	0.0498	0.0390	0.0340	0.0224	0.0494	0.0483	0.0527	0.00921
5	0.358	2.26	1.00	3.26	1.43	5.61	4.97	2.16	1.66	2.66
6	0.205	0.340	0.252	0.270	0.193	0.226	0.255	0.177	0.157	0.126
7	0.170	0.413	0.362	0.164	0.092	0.160	0.108	0.179	0.149	0.329
8	0.787	0.745	4.29	0.744	0.829	0.988	1.03	0.345	0.370	0.480
9	0.364	0.647	0.680	0.568	0.243	0.868	1.29	0.765	0.619	0.369
10	26.4	33.2	33.6	35.7	24.0	30.9	37.3	31.7	44.7	29.4
11	20.4	21.7	22.3	25.2	22.7	26.5	18.19	24.2	22.5	24.3
12	3.25	2.58	3.21	3.15	2.74	2.71	3.28	2.40	2.57	2.99
13	8.18	2.17	2.00	8.36	4.42	5.19	3.09	3.73	2.80	3.10
14	0.340	0.434	0.314	0.474	0.262	0.500	0.436	0.499	0.662	0.548
総和	78.2	91.2	95.3	98.8	85.6	91.8	90.0	83.4	95.6	92.6

μg/man/day

表 9-4 セレンの地域・食品群別摂取量

MB試料(群)	地域										
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
1	2.21	6.80	1.61	7.74	2.32	4.66	8.17	8.71	1.86	20.7	
2	2.15	1.90	2.06	2.19	2.34	2.15	3.50	1.50	2.53	1.87	
3	0.277	0.426	0.243	0.447	0.420	0.500	0.588	0.365	0.0786	0.283	
4	0.000104	0.000153	0.0000858	0.000176	0.000147	0.000256	0.000297	0.00000577	0.000117	0.000187	
5	0.391	0.705	0.943	0.580	0.732	0.964	1.17	0.408	1.52	0.543	
6	0.128	0.322	0.0441	0.204	0.0339	0.0520	0.150	0.0770	0.129	0.0444	
7	1.72	1.76	1.11	0.817	2.27	1.51	0.917	3.18	1.35	1.06	
8	2.01	3.42	7.16	2.21	2.09	1.92	5.96	2.97	1.40	3.94	
9	0.0154	0.296	0.379	0.0467	0.0365	0.0536	0.0993	0.277	0.384	0.0268	
10	1.82	1.06	1.51	0.829	0.682	2.43	2.32	0.673	2.95	3.32	
11	0.0178	0.0395	0.157	0.0376	0.0487	0.0609	0.0832	0.0229	0.128	0.0602	
12	0.00281	0.00405	0.00287	0.00462	0.00930	0.00496	0.00472	0.00235	0.00223	0.00196	
13	0.760	0.903	0.654	0.945	0.870	0.637	0.627	1.02	0.852	0.521	
14	0.000000	0.000000	0.00362	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.000000	0.000000	0.0115	
総和	11.5	17.6	15.9	16.0	11.9	14.9	23.6	19.2	13.2	32.4	

μg/man/day

表 9-5 カドミウムの地域・食品群別摂取量(ND=0)

MB試料(群)	地域										
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
1	2.21	6.80	1.61	7.74	2.32	4.66	8.17	8.71	1.86	20.7	
2	2.15	1.90	2.06	2.19	2.34	2.15	3.50	1.50	2.53	1.87	
3	0.277	0.426	0.243	0.447	0.420	0.500	0.588	0.365	0.0786	0.283	
4	0.000104	0.000153	0.0000858	0.000176	0.000147	0.000256	0.000297	0.00000577	0.000117	0.000187	
5	0.391	0.705	0.943	0.580	0.732	0.964	1.17	0.408	1.52	0.543	
6	0.128	0.322	0.0441	0.204	0.0339	0.0520	0.150	0.0770	0.129	0.0444	
7	1.72	1.76	1.11	0.817	2.27	1.51	0.917	3.18	1.35	1.06	
8	2.01	3.42	7.16	2.21	2.09	1.92	5.96	2.97	1.40	3.94	
9	0.0154	0.296	0.379	0.0467	0.0365	0.0536	0.0993	0.277	0.384	0.0268	
10	1.82	1.06	1.51	0.829	0.682	2.43	2.32	0.673	2.95	3.32	
11	0.0178	0.0395	0.157	0.0376	0.0487	0.0609	0.0832	0.0229	0.128	0.0602	
12	0.00281	0.00405	0.00287	0.00462	0.00930	0.00496	0.00472	0.00235	0.00223	0.00196	
13	0.760	0.903	0.654	0.945	0.870	0.637	0.627	1.02	0.852	0.521	
14	0.00529	0.00529	0.00362	0.00529	0.00529	0.00529	0.00529	0.00529	0.00529	0.0115	
総和	11.5	17.6	15.9	16.1	11.9	15.0	23.6	19.2	13.2	32.4	

μg/man/day

表 9-5 カドミウムの地域・食品群別摂取量(ND=LOD/2)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.0658	0.102	0.0823	0.130	0.107	0.102	0.0736	0.209	0.121	0.141
2	0.111	0.0623	0.208	0.0845	0.0479	0.130	0.0558	0.0702	0.0737	0.149
3	0.0448	0.105	0.0297	4.52	0.0290	0.0270	0.0227	0.0312	0.0214	0.0208
4	0.000416	0.00252	0.00124	0.000217	0.000940	0.000406	0.00161	0.000793	0.000425	0.00548
5	0.000000	0.00418	0.0175	0.00439	0.00235	0.00790	0.00585	0.0111	0.00144	0.000000
6	0.0678	0.0473	0.0373	0.123	0.0222	0.0239	0.0725	0.0638	0.0290	0.0319
7	0.0402	0.0846	0.0379	0.117	0.0951	0.0618	0.0476	0.0306	0.0317	0.123
8	0.110	0.179	0.380	0.405	0.0657	0.342	0.157	0.211	0.288	0.281
9	0.128	0.489	0.401	0.337	0.168	0.196	0.208	0.286	0.683	0.166
10	0.0995	0.134	0.0890	0.0475	0.0433	0.0355	0.0869	0.0943	0.140	0.101
11	0.0434	0.238	0.148	0.697	0.591	1.30	0.0827	0.0735	0.0343	0.425
12	0.0258	0.0125	0.0683	0.0385	0.0104	0.0261	0.0254	0.0214	0.0212	0.0214
13	0.0733	0.0795	0.0516	2.24	0.0943	0.122	0.0970	0.152	0.0565	0.0971
14	0.0738	0.0269	0.0339	0.0502	0.0318	0.0120	0.0257	0.0253	0.00114	0.00255
総和	0.9	1.6	1.6	8.8	1.3	2.4	1.0	1.3	1.5	1.6

μg/man/day

表 9-6 アンチモンの地域・食品群別摂取量(ND=0)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.0658	0.102	0.0823	0.130	0.107	0.102	0.0736	0.209	0.121	0.141
2	0.111	0.0623	0.208	0.0845	0.0479	0.130	0.0558	0.0702	0.0737	0.149
3	0.0448	0.105	0.0297	4.52	0.0290	0.0270	0.0227	0.0312	0.0214	0.0208
4	0.000416	0.00252	0.00124	0.000217	0.000940	0.000406	0.00161	0.000793	0.000425	0.00548
5	0.0102	0.00418	0.0175	0.00439	0.00235	0.00790	0.00585	0.0111	0.00144	0.0162
6	0.0678	0.0473	0.0373	0.123	0.0222	0.0239	0.0725	0.0638	0.0290	0.0319
7	0.0402	0.0846	0.0379	0.117	0.0951	0.0618	0.0476	0.0306	0.0317	0.123
8	0.110	0.179	0.380	0.405	0.0657	0.342	0.157	0.211	0.288	0.281
9	0.128	0.489	0.401	0.337	0.168	0.196	0.208	0.286	0.683	0.166
10	0.0995	0.134	0.0890	0.0475	0.0433	0.0355	0.0869	0.0943	0.140	0.101
11	0.0434	0.238	0.148	0.697	0.591	1.30	0.0827	0.0735	0.0343	0.425
12	0.0258	0.0125	0.0683	0.0385	0.0104	0.0261	0.0254	0.0214	0.0212	0.0214
13	0.0733	0.0795	0.0516	2.24	0.0943	0.122	0.0970	0.152	0.0565	0.0971
14	0.0738	0.0269	0.0339	0.0502	0.0318	0.0120	0.0257	0.0253	0.00114	0.00255
総和	0.9	1.6	1.6	8.8	1.3	2.4	1.0	1.3	1.5	1.6

μg/man/day

表 9-6 アンチモンの地域・食品群別摂取量(ND=LOD/2)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	4.60	34.0	22.1	13.9	8.30	8.11	26.0	12.3	16.6	7.41
2	57.0	121	71.7	113	81.8	69.8	101	166	106	107
3	19.0	20.2	35.5	11.6	12.5	16.7	12.8	12.5	11.2	13.0
4	0.000000	0.0981	0.0199	0.000000	0.000000	0.000000	0.499	0.0610	0.651	0.000000
5	17.4	22.4	52.5	30.8	51.6	32.7	86.4	23.3	64.6	54.4
6	11.4	28.4	43.3	17.3	20.1	54.5	53.8	31.2	23.9	26.3
7	30.0	28.7	124	25.2	67.0	56.1	97.7	30.5	82.8	30.4
8	31.0	48.9	296	47.1	36.2	87.7	120	33.6	75.7	82.1
9	8.09	46.5	27.2	15.7	11.2	32.2	18.7	26.9	34.6	6.20
10	9.24	7.26	7.94	4.06	12.8	5.44	8.36	5.28	24.5	6.87
11	15.2	53.3	33.8	39.4	36.8	12.2	15.6	25.9	13.1	8.57
12	13.1	9.72	12.7	11.9	10.3	10.1	13.2	8.75	8.24	7.07
13	51.7	53.4	25.3	89.8	53.8	37.7	58.5	37.2	38.9	48.3
14	1.98	2.24	2.07	0.756	1.96	2.06	2.53	2.45	2.46	1.54
総和	270	476	754	421	404	425	615	416	503	399

μg/man/day

表 9-7 バリウムの地域・食品群別摂取量(ND=0)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	4.60	34.0	22.1	13.9	8.30	8.11	26.0	12.3	16.6	7.41
2	57.0	121	71.7	113	81.8	69.8	101	166	106	107
3	19.0	20.2	35.5	11.6	12.5	16.7	12.8	12.5	11.2	13.0
4	0.00388	0.0981	0.0199	0.00469	0.00442	0.00424	0.499	0.0610	0.651	0.00434
5	17.4	22.4	52.5	30.8	51.6	32.7	86.4	23.3	64.6	54.4
6	11.4	28.4	43.3	17.3	20.1	54.5	53.8	31.2	23.9	26.3
7	30.0	28.7	124	25.2	67.0	56.1	97.7	30.5	82.8	30.4
8	31.0	48.9	296	47.1	36.2	87.7	120	33.6	75.7	82.1
9	8.09	46.5	27.2	15.7	11.2	32.2	18.7	26.9	34.6	6.20
10	9.24	7.26	7.94	4.06	12.8	5.44	8.36	5.28	24.5	6.87
11	15.2	53.3	33.8	39.4	36.8	12.2	15.6	25.9	13.1	8.57
12	13.1	9.72	12.7	11.9	10.3	10.1	13.2	8.75	8.24	7.07
13	51.7	53.4	25.3	89.8	53.8	37.7	58.5	37.2	38.9	48.3
14	1.98	2.24	2.07	0.756	1.96	2.06	2.53	2.45	2.46	1.54
総和	270	476	754	421	404	425	615	416	503	399

μg/man/day

表 9-7 バリウムの地域・食品群別摂取量(ND=LOD/2)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.125	0.286	0.291	0.357	0.125	1.49	1.49	0.497	0.429	0.490
2	2.33	0.632	0.414	0.513	0.299	15.5	1.89	0.589	0.695	0.516
3	0.239	0.0957	0.0943	0.183	0.242	0.463	0.189	0.145	0.0925	0.485
4	0.0119	0.00477	0.00446	0.0138	0.00339	0.00836	0.00531	0.00265	0.00534	0.0149
5	0.148	0.323	0.131	0.454	0.179	0.424	0.427	0.255	0.187	0.272
6	0.334	0.318	0.270	0.757	0.166	0.985	0.447	0.149	0.503	0.517
7	0.571	0.488	0.413	0.727	0.282	0.353	0.868	0.214	0.284	0.341
8	0.364	0.401	12.9	2.18	0.467	1.43	2.10	0.685	0.646	0.559
9	0.609	1.23	0.752	0.552	0.692	2.34	1.48	1.04	1.40	0.759
10	4.19	0.691	0.749	0.328	0.542	0.658	1.31	0.464	0.532	1.22
11	0.196	0.118	0.110	0.441	0.289	3.25	0.392	0.112	0.204	0.244
12	0.157	0.078	0.051	0.102	0.060	0.452	0.172	0.054	0.099	0.074
13	0.687	0.658	0.686	0.878	0.471	3.522	0.778	0.353	0.181	1.84
14	0.0109	0.124	0.189	0.00632	0.0152	0.00337	0.00540	0.000807	0.0397	0.0792
総和	10.0	5.4	17.1	7.5	3.8	30.9	11.6	4.6	5.3	7.4

μg/man/day

表 9-8 鉛の地域・食品群別摂取量

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.244	0.00168	0.00155	0.00190	0.000103	0.000697	0.00110	0.00257	0.00230	0.000980
2	0.0101	0.0297	0.0360	0.0534	0.0163	0.0242	0.116	0.0405	0.0558	0.0785
3	0.00882	0.00621	0.0114	0.00613	0.00461	0.00315	0.0144	0.00713	0.00353	0.0118
4	0.0000229	0.0000593	0.00224	0.0000331	0.0000236	0.0000829	0.000117	0.000429	0.0000713	0.000132
5	0.00802	0.0120	0.00710	0.0158	0.00934	0.0163	0.0146	0.0232	0.00822	0.00790
6	0.00364	0.0561	0.00120	0.00196	0.000651	0.00117	0.000978	0.00210	0.0149	0.000947
7	0.0177	0.0123	0.0108	0.0139	0.00840	0.00538	0.00325	0.00411	0.00640	0.0190
8	0.0316	0.0515	1.53	0.964	0.697	0.452	0.774	0.290	0.399	0.164
9	0.00851	0.0794	0.0106	0.0124	0.0123	0.0251	0.0213	0.0369	0.0418	0.00870
10	0.131	0.182	0.199	0.0874	0.237	0.122	0.340	0.207	0.240	0.273
11	0.00708	0.00798	0.00538	0.00367	0.00744	0.0105	0.0290	0.0325	0.0117	0.0167
12	0.00208	0.00127	0.00429	0.00261	0.00380	0.0662	0.0208	0.00357	0.0372	0.00948
13	0.340	0.0911	0.104	0.137	0.101	0.105	0.0404	0.0434	0.0733	0.0501
14	0.00164	0.00110	0.000715	0.000973	0.00117	0.000150	0.000138	0.00130	0.000471	0.0000420
総和	0.8	0.5	1.9	1.3	1.1	0.8	1.4	0.7	0.9	0.6

μg/man/day

表 9-9 ウランの地域・食品群別摂取量

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	11.5	22.9	18.5	19.0	19.1	9.92	23.6	14.0	8.22	18.7
2	0.643	0.597	0.451	0.403	0.423	0.611	0.365	2.37	1.11	3.04
3	0.118	0.311	0.113	0.581	0.247	0.578	0.406	0.168	0.170	0.920
4	0.0240	0.0224	0.0174	0.0155	0.00868	0.00798	0.0115	0.0105	0.00870	0.0144
5	0.178	0.420	0.124	0.455	0.111	0.756	0.119	0.0885	0.163	0.0804
6	0.210	0.339	0.0756	0.391	0.463	0.234	0.107	0.143	0.0533	0.0447
7	0.270	0.218	0.0943	0.169	0.147	0.0922	0.134	0.0558	0.0363	0.186
8	10.7	13.9	97.9	43.1	39.1	55.4	90.4	101	40.5	20.3
9	0.566	0.747	0.559	0.672	0.706	0.784	0.497	0.814	4.09	0.425
10	128	204	122	147	94.7	99.8	168	106	179	129
11	0.397	0.502	0.605	0.401	1.59	1.12	0.555	1.04	0.616	0.734
12	0.118	0.0956	0.0918	0.0898	0.0724	0.0775	0.102	0.0458	0.0414	0.0392
13	10.5	2.06	1.77	3.61	2.37	10.4	1.65	7.01	1.66	1.43
14	1.21	0.232	0.204	0.175	0.211	0.122	0.116	0.149	0.115	0.0866
総和	164.6	246.5	243.0	216.3	159.3	179.9	285.7	232.9	235.9	175.1

表 9-10 ヒ素の地域・食品群別摂取量

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.000000	0.000000	0.0537	0.00290	0.632	0.0496	0.0355	0.000000	0.346	0.000000
2	0.607	0.252	0.157	0.121	0.224	1.02	1.21	0.673	0.282	0.649
3	0.112	0.0791	0.126	0.241	0.0873	0.147	0.107	0.0366	4.42	0.0492
4	0.0230	0.00397	0.00344	0.00257	0.00150	0.00188	0.00253	0.0221	0.00191	0.00498
5	0.0928	0.0693	0.0322	0.112	0.0599	16.9	0.0895	0.0862	0.124	0.103
6	1.24	0.271	0.0802	0.292	0.0778	0.0915	0.101	0.126	1120	0.204
7	0.0719	0.0976	0.0859	0.0997	0.0670	0.0963	0.189	0.0628	0.104	0.0190
8	0.0799	0.177	2.04	503	0.113	605	0.523	0.252	0.749	0.225
9	0.173	0.569	0.202	0.272	0.295	1.43	1.37	0.437	0.589	0.455
10	0.449	0.487	0.305	0.242	0.191	0.301	0.295	0.602	0.389	0.238
11	0.0814	0.152	2.23	0.173	0.122	0.348	0.0805	0.502	0.158	0.154
12	0.00150	0.000000	0.000000	0.00570	0.000236	0.0120	0.708	0.00413	0.0137	0.00276
13	0.868	1.31	0.632	0.894	0.391	0.450	1.10	1.81	0.229	0.454
14	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
総和	3.8	3.5	6.0	505.0	2.3	625.8	5.8	4.6	1127.7	2.6

μg/man/day

表 9-11 スズの地域・食品群別摂取量(ND=0)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.152	0.271	0.0537	0.00290	0.632	0.0496	0.0355	0.313	0.346	0.303
2	0.607	0.252	0.157	0.121	0.224	1.02	1.21	0.673	0.282	0.649
3	0.112	0.0791	0.126	0.241	0.0873	0.147	0.107	0.0366	4.42	0.0492
4	0.0230	0.00397	0.00344	0.00257	0.00150	0.00188	0.00253	0.0221	0.00191	0.00498
5	0.0928	0.0693	0.0322	0.112	0.0599	16.9	0.0895	0.0862	0.124	0.103
6	1.24	0.271	0.0802	0.292	0.0778	0.0915	0.101	0.126	1120	0.204
7	0.0719	0.0976	0.0859	0.0997	0.0670	0.0963	0.189	0.0628	0.104	0.0190
8	0.0799	0.177	2.044	503	0.113	605	0.523	0.252	0.749	0.225
9	0.173	0.569	0.202	0.272	0.295	1.43	1.37	0.437	0.589	0.455
10	0.449	0.487	0.305	0.242	0.191	0.301	0.295	0.602	0.389	0.238
11	0.0814	0.152	2.23	0.173	0.122	0.348	0.0805	0.502	0.158	0.154
12	0.00150	0.0565	0.0565	0.00570	0.000236	0.0120	0.708	0.00413	0.0137	0.00276
13	0.868	1.31	0.632	0.894	0.391	0.450	1.10	1.81	0.229	0.454
14	0.127	0.127	0.127	0.127	0.127	0.127	0.127	0.127	0.127	0.127
総和	4.1	3.9	6.1	505.2	2.4	625.9	5.9	5.1	1127.8	3.0

μg/man/day

表 9-11 スズの地域・食品群別摂取量(ND=LOD/2)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.214	2.01	0.814	0.824	1.67	0.430	0.646	0.872	1.94	0.494
2	6.20	1.94	3.50	2.81	5.13	1.72	1.85	1.93	2.84	2.54
3	1.20	1.12	2.05	2.08	1.76	2.56	1.80	1.24	0.626	1.55
4	0.0190	0.0161	0.0548	0.00823	0.00726	0.00656	0.0113	0.0185	0.00741	0.0120
5	0.483	1.02	0.564	0.987	0.911	0.449	0.729	0.819	0.891	1.30
6	1.39	0.864	0.858	0.378	0.227	0.769	0.739	0.466	1.15	0.308
7	1.86	0.692	0.972	1.10	0.568	1.41	0.396	1.22	2.15	0.433
8	1.42	1.12	30.2	2.00	1.14	0.961	16.2	1.43	2.89	0.867
9	0.213	10.0	1.23	0.953	0.940	1.07	0.450	7.76	7.76	0.717
10	11.1	4.54	1.25	0.673	2.28	2.14	3.45	0.651	10.0	3.03
11	1.02	3.85	1.83	15.0	5.39	4.45	2.51	3.89	2.95	1.83
12	0.292	0.223	0.261	0.171	0.218	0.198	6.57	0.0958	0.481	0.203
13	5.85	2.29	2.76	4.93	4.10	4.36	2.19	3.34	2.90	4.83
14	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
総和	31.3	29.7	46.4	31.9	24.4	20.5	37.6	23.7	36.6	18.1

μg/man/day

表 9-12 クロムの地域・食品群別摂取量(ND=0)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.214	2.01	0.814	0.824	1.67	0.430	0.646	0.872	1.94	0.494
2	6.20	1.94	3.50	2.81	5.13	1.72	1.85	1.93	2.84	2.54
3	1.20	1.12	2.05	2.08	1.76	2.56	1.80	1.24	0.626	1.55
4	0.0190	0.0161	0.0548	0.00823	0.00726	0.00656	0.0113	0.0185	0.00741	0.0120
5	0.483	1.02	0.564	0.987	0.911	0.449	0.729	0.819	0.891	1.30
6	1.39	0.864	0.858	0.378	0.227	0.769	0.739	0.466	1.15	0.308
7	1.86	0.692	0.972	1.10	0.568	1.41	0.396	1.22	2.15	0.433
8	1.42	1.12	30.2	2.00	1.14	0.961	16.2	1.43	2.89	0.867
9	0.213	10.0	1.23	0.953	0.940	1.07	0.450	7.76	7.76	0.717
10	11.1	4.54	1.25	0.673	2.28	2.14	3.45	0.651	10.0	3.03
11	1.02	3.85	1.83	15.0	5.39	4.45	2.51	3.89	2.95	1.83
12	0.292	0.223	0.261	0.171	0.218	0.198	6.57	0.0958	0.481	0.203
13	5.85	2.29	2.76	4.93	4.10	4.36	2.19	3.34	2.90	4.83
14	0.223	0.223	0.223	0.223	0.223	0.223	0.223	0.223	0.223	0.223
総和	31.5	29.9	46.6	32.2	24.6	20.7	37.8	24.0	36.8	18.3

μg/man/day

表 9-12 クロムの地域・食品群別摂取量(ND=LOD/2)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.551	0.534	0.591	0.313	0.350	0.277	0.430	0.383	0.370	0.572
2	0.720	2.68	0.834	1.69	0.784	0.861	1.07	1.16	1.12	0.507
3	0.279	0.409	0.417	0.368	0.421	0.488	0.319	0.390	0.127	0.619
4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
5	0.606	0.821	0.828	0.772	0.713	0.309	0.739	0.568	0.885	0.627
6	0.278	0.414	0.402	0.370	0.509	0.796	0.486	0.337	0.322	0.318
7	0.196	2.49	0.676	0.306	0.321	0.854	0.473	0.773	0.939	0.683
8	0.696	0.899	7.93	0.857	1.51	0.876	1.84	0.643	1.10	0.668
9	0.382	2.83	1.78	0.756	0.855	2.62	0.724	1.88	1.77	0.917
10	0.437	0.410	0.878	0.299	0.486	0.378	1.15	0.266	0.666	0.451
11	0.208	0.106	0.136	0.337	0.146	0.244	0.393	0.130	0.336	0.220
12	0.0659	0.0403	0.0484	0.0434	0.0515	0.0500	0.0628	0.0443	0.0457	0.0621
13	0.858	1.04	1.76	1.37	1.09	1.04	0.923	2.00	0.913	0.839
14	0.000000	0.0116	0.0181	0.00228	0.000000	0.000000	0.000228	0.000000	0.000000	0.000000
総和	5.3	12.7	16.3	7.5	7.2	8.8	8.6	8.6	8.6	6.5

μg/man/day

表 9-13 コバルトの地域・食品群別摂取量(ND=0)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	0.551	0.534	0.591	0.313	0.350	0.277	0.430	0.383	0.370	0.572
2	0.720	2.68	0.834	1.69	0.784	0.861	1.07	1.16	1.12	0.507
3	0.279	0.409	0.417	0.368	0.421	0.488	0.319	0.390	0.127	0.619
4	0.000282	0.000317	0.000338	0.000340	0.000320	0.000308	0.000316	0.000307	0.000315	0.000314
5	0.606	0.821	0.828	0.772	0.713	0.309	0.739	0.568	0.885	0.627
6	0.278	0.414	0.402	0.370	0.509	0.796	0.486	0.337	0.322	0.318
7	0.196	2.49	0.676	0.306	0.321	0.854	0.473	0.773	0.939	0.683
8	0.696	0.899	7.93	0.857	1.51	0.876	1.84	0.643	1.10	0.668
9	0.382	2.83	1.78	0.756	0.855	2.62	0.724	1.88	1.77	0.917
10	0.437	0.410	0.878	0.299	0.486	0.378	1.15	0.266	0.666	0.451
11	0.208	0.106	0.136	0.337	0.146	0.244	0.393	0.130	0.336	0.220
12	0.0659	0.0403	0.0484	0.0434	0.0515	0.0500	0.0628	0.0443	0.0457	0.0621
13	0.858	1.04	1.76	1.37	1.09	1.04	0.923	2.00	0.913	0.839
14	0.00858	0.0116	0.0181	0.00228	0.00858	0.00858	0.000228	0.00858	0.00858	0.00858
総和	5.3	12.7	16.3	7.5	7.2	8.8	8.6	8.6	8.6	6.5

μg/man/day

表 9-13 コバルトの地域・食品群別摂取量(ND=LOD/2)

MB試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
1	86.0	155	102	154	115	81.4	153	110	76.5	123
2	13.1	13.0	16.0	14.9	15.9	17.4	14.3	11.8	14.4	13.9
3	4.70	6.21	3.61	7.06	4.47	5.01	8.45	2.25	1.90	2.79
4	0.0472	0.0285	0.0430	0.0259	0.0564	0.0401	0.0405	0.0205	0.0289	0.0111
5	13.0	62.3	18.9	47.0	48.4	21.1	38.7	33.9	25.0	35.9
6	1.60	2.65	0.671	1.57	0.528	0.842	2.05	0.769	1.46	0.649
7	1.88	4.62	4.77	3.45	3.18	1.89	4.31	4.89	2.33	4.65
8	6.59	15.2	15.3	6.37	6.85	14.6	19.9	47.9	13.4	18.9
9	0.768	1.88	2.83	1.02	0.793	0.739	1.26	1.51	1.66	0.408
10	0.683	0.994	0.614	0.530	0.505	0.547	1.01	0.479	0.814	1.23
11	2.05	2.15	5.83	4.83	4.38	5.61	2.72	2.49	5.43	4.63
12	4.68	4.08	4.51	4.54	4.32	4.11	4.54	3.51	3.46	3.84
13	23.2	46.2	23.9	28.2	28.2	20.6	18.3	13.1	23.2	19.3
14	0.287	0.323	0.293	0.261	0.214	0.162	0.208	0.173	0.101	0.0524
総和	158.5	314.6	199.3	273.7	232.8	174.0	268.8	232.8	169.6	228.8

μg/man/day

表 9-14 モリブデンの地域・食品群別摂取量

ND=0		摂取量 (µg/man/day)													
有害元素	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	総和
B	75.9	97.4	30.6	0.2	179.0	198.0	162.9	326.6	157.7	46.1	14.8	28.1	193.3	13.3	1523.8
Al	15.8	300.4	299.3	0.5	51.3	17.7	112.2	2256.2	1036.1	259.8	109.0	3.3	222.9	2.4	4687.0
Ni	19.0	11.2	4.8	0.0	29.9	8.6	12.6	18.9	26.0	2.6	1.5	0.2	21.3	0.1	156.8
Se	4.2	17.3	0.9	0.0	2.5	0.2	0.2	1.1	0.6	32.7	22.8	2.9	4.3	0.4	90.2
Cd	6.5	2.2	0.4	0.0	0.8	0.1	1.6	3.3	0.2	1.8	0.1	0.0	0.8	0.0	17.6
Sb	0.1	0.1	0.5	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.4	0.0	0.3	0.0	2.2
Ba	15.3	99.5	16.5	0.1	43.6	31.0	57.2	85.8	22.7	9.2	25.4	10.5	49.5	2.0	468.4
Pb	0.6	2.3	0.2	0.0	0.3	0.4	0.5	2.2	1.1	1.1	0.5	0.1	1.0	0.0	10.4
U	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	1.0
As	16.5	1.0	0.4	0.0	0.2	0.2	0.1	51.3	1.0	137.8	0.8	0.1	4.2	0.3	213.9

ND=0		摂取量 (µg/man/day)													
元素	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	総和
Sn	0.1	0.5	0.5	0.0	1.8	112.3	0.1	111.2	0.6	0.3	0.4	0.1	0.8	0.0	228.7
Cr	1.0	3.0	1.6	0.0	0.8	0.7	1.1	5.8	3.1	3.9	4.3	0.9	3.8	0.0	30.0
Co	0.4	1.1	0.4	0.0	0.7	0.4	0.8	1.7	1.5	0.5	0.2	0.1	1.2	0.0	9.0
Mo	115.5	14.5	4.6	0.0	34.4	1.3	3.6	16.5	1.3	0.7	4.0	4.2	24.4	0.2	225.3

表 10-1 元素(水銀を除く)摂取量の群別平均値及び総摂取量(ND=0)

ND=LOD/2		摂取量 (µg/man/day)													
有害元素	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	総和
B	75.9	97.4	30.6	0.2	179.0	198.0	162.9	326.6	157.7	46.1	14.8	28.1	193.3	13.3	1523.8
Al	15.8	300.4	299.3	0.5	51.3	17.7	112.2	2256.2	1036.1	259.8	109.0	3.3	222.9	2.4	4687.0
Ni	19.0	11.2	4.8	0.0	29.9	8.6	12.6	18.9	26.0	2.6	1.5	0.2	21.3	0.1	156.8
Se	4.2	17.3	0.9	0.0	2.5	0.2	0.2	1.1	0.6	32.7	22.8	2.9	4.3	0.4	90.2
Cd	6.5	2.2	0.4	0.0	0.8	0.1	1.6	3.3	0.2	1.8	0.1	0.0	0.8	0.0	17.6
Sb	0.1	0.1	0.5	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.4	0.0	0.3	0.0	2.2
Ba	15.3	99.5	16.5	0.1	43.6	31.0	57.2	85.8	22.7	9.2	25.4	10.5	49.5	2.0	468.4
Pb	0.6	2.3	0.2	0.0	0.3	0.4	0.5	2.2	1.1	1.1	0.5	0.1	1.0	0.0	10.4
U	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	1.0
As	16.5	1.0	0.4	0.0	0.2	0.2	0.1	51.3	1.0	137.8	0.8	0.1	4.2	0.3	213.9

ND=LOD/2		摂取量 (µg/man/day)													
元素	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	総和
Sn	0.2	0.5	0.5	0.0	1.8	112.3	0.1	111.2	0.6	0.3	0.4	0.1	0.8	0.1	228.9
Cr	1.0	3.0	1.6	0.0	0.8	0.7	1.1	5.8	3.1	3.9	4.3	0.9	3.8	0.2	30.2
Co	0.4	1.1	0.4	0.0	0.7	0.4	0.8	1.7	1.5	0.5	0.2	0.1	1.2	0.0	9.0
Mo	115.5	14.5	4.6	0.0	34.4	1.3	3.6	16.5	1.3	0.7	4.0	4.2	24.4	0.2	225.3

表 10-2 元素(水銀を除く)摂取量の群別平均値及び総摂取量(ND=LOD/2)

摂取量	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
10群	3.03	6.67	12.2	8.82	7.66	10.3	4.75	6.21	9.28	9.24	7.8
11群	0.0482	0.289	0.0689	0.0744	0.204	0.318	0.0163	0.166	0.0176	0.00	0.1
和	3.1	7.0	12.3	8.9	7.9	10.6	4.8	6.4	9.3	9.2	7.9

μg/man/day

表 11-1 10 群と 11 群試料の分析値に基づく総水銀摂取量(ND=0)

摂取量	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
10群	3.03	6.67	12.2	8.82	7.66	10.3	4.75	6.21	9.28	9.24	7.8
11群	0.0482	0.289	0.0689	0.0744	0.204	0.318	0.0163	0.166	0.0176	0.00501	0.1
和	3.1	7.0	12.3	8.9	7.9	10.6	4.8	6.4	9.3	9.2	7.9

μg/man/day

表 11-2 10 群と 11 群試料の分析値に基づく総水銀摂取量(ND=LOD/2)

寄与率	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
10群	98.4	95.9	99.4	99.2	97.4	97.0	99.7	97.4	99.8	100.0	98.5
11群	1.6	4.1	0.6	0.8	2.6	3.0	0.3	2.6	0.2	0.0	1.5

%

表 12-1 総水銀総摂取量に対する 10 群及び 11 群からの摂取量の寄与率(ND=0)

寄与率	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
10群	98.4	95.9	99.4	99.2	97.4	97.0	99.7	97.4	99.8	99.9	98.5
11群	1.6	4.1	0.6	0.8	2.6	3.0	0.3	2.6	0.2	0.1	1.5

%

表 12-2 総水銀総摂取量に対する 10 群及び 11 群からの摂取量の寄与率(ND=LOD/2)

摂取量	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
10群	2.11	5.13	15.92	5.97	5.50	8.53	4.16	4.77	7.08	7.38	6.7

μg/man/day

表 13 10 群試料の分析値に基づくメチル水銀摂取量

PCBs 同族体	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
MoCBs	0.331	0.302	0.130	0.153	0.273	0.386	0.428	0.585	0.255	0.178
DiCBs	13.8	3.17	1.74	1.87	6.72	14.8	9.37	8.62	4.34	3.36
TrCBs	63.1	12.4	12.3	12.3	24.5	78.4	26.3	30.7	18.0	18.5
TeCBs	85.5	49.1	45.7	44.7	58.4	87.0	89.3	72.8	55.7	74.1
PeCBs	88.3	93.5	89.0	75.0	72.6	114	167	131	98.2	148
HxCBs	53.2	93.3	115	65.5	72.4	129	180	210	132	195
HpCBs	12.8	31.6	41.7	19.4	23.7	42.9	62.3	88.4	55.5	82.8
OcCBs	2.26	6.03	8.31	3.07	5.03	6.38	12.6	13.9	9.18	14.7
NoCBs	0.436	1.01	1.46	0.417	1.42	1.25	1.87	1.22	1.04	1.26
DeCB	0.293	0.939	0.645	0.213	0.697	0.757	1.11	0.513	0.553	0.339
total PCBs	320	291	316	223	266	474	550	558	375	538

ng/man/day

表 14-1 10 群試料からの PCBs 摂取量(ND=0)

PCBs 同族体	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
MoCBs	0.331	0.302	0.130	0.153	0.273	0.386	0.428	0.585	0.255	0.178
DiCBs	13.8	3.17	1.74	1.87	6.72	14.8	9.37	8.62	4.34	3.37
TrCBs	63.1	12.4	12.3	12.3	24.5	78.4	26.3	30.7	18.0	18.5
TeCBs	85.5	49.2	45.7	44.7	58.4	87.0	89.4	72.8	55.7	74.2
PeCBs	88.3	93.5	89.0	75.1	72.7	114	167	131	98.2	148
HxCBs	53.2	93.3	115	65.6	72.4	129	180	210	132	195
HpCBs	12.8	31.6	41.7	19.4	23.7	42.9	62.3	88.5	55.5	82.8
OcCBs	2.30	6.03	8.31	3.08	5.05	6.39	12.6	14.0	9.18	14.7
NoCBs	0.436	1.01	1.46	0.417	1.42	1.25	1.87	1.22	1.04	1.26
DeCB	0.293	0.939	0.645	0.213	0.697	0.757	1.11	0.513	0.553	0.339
total PCBs	320	291	316	223	266	474	550	558	375	538

ng/man/day

表 14-2 10 群試料からの PCBs 摂取量(ND=2/LOD)

PCBs 同族体	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
MoCBs	0.179	0.0568	0.0270	0.0744	0.131	0.270	0.371	1.10	0.0644	0.145
DiCBs	10.7	0.699	1.20	0.383	1.17	5.91	8.05	2.65	2.20	1.96
TrCBs	37.0	1.06	4.22	0.371	1.74	37.3	20.9	3.71	0.613	1.38
TeCBs	15.6	2.28	22.1	1.93	6.45	19.2	22.9	5.36	1.57	2.12
PeCBs	5.02	4.76	43.4	4.20	13.1	3.67	10.5	6.27	2.20	3.17
HxCBs	4.22	7.02	14.0	5.72	9.07	3.12	9.85	8.43	3.94	4.99
HpCBs	1.26	2.90	2.27	2.01	2.32	1.11	3.98	3.37	1.68	2.07
OcCBs	0.142	0.556	0.407	0.404	0.434	0.156	0.914	0.642	0.334	0.347
NoCBs	0	0.0711	0	0	0	0	0	0	0	0
DeCB	0.0531	0.0807	0.0417	0.0487	0.0444	0.0397	0.0901	0.0615	0.0928	0.123
total PCBs	74.3	19.5	87.7	15.1	34.5	70.8	77.6	31.6	12.7	16.3

ng/man/day

表 15-1 11 群試料からの PCBs 摂取量(ND=0)

PCBs 同族体	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J
MoCBs	0.179	0.0568	0.0344	0.0744	0.131	0.270	0.371	1.10	0.0644	0.145
DiCBs	10.7	0.713	1.21	0.389	1.18	5.92	8.06	2.66	2.24	1.97
TrCBs	37.1	1.13	4.23	0.486	1.82	37.3	20.9	3.81	0.704	1.49
TeCBs	15.7	2.32	22.1	1.98	6.50	19.3	23.0	5.42	1.62	2.20
PeCBs	5.13	4.84	43.5	4.29	13.2	3.74	10.7	6.40	2.31	3.31
HxCBs	4.31	7.09	14.1	5.79	9.14	3.19	9.97	8.52	4.01	5.09
HpCBs	1.35	2.93	2.32	2.06	2.37	1.17	4.09	3.43	1.73	2.15
OcCBs	0.371	0.663	0.542	0.510	0.589	0.314	1.119	0.805	0.460	0.551
NoCBs	0.105	0.119	0.0876	0.0791	0.101	0.0802	0.153	0.121	0.0820	0.122
DeCB	0.0531	0.0807	0.0417	0.0487	0.0444	0.0397	0.0901	0.0615	0.0928	0.123
total PCBs	75.0	19.9	88.1	15.7	35.1	71.3	78.4	32.3	13.3	17.2

ng/man/day

表 15-2 11 群試料からの PCBs 摂取量(ND=LOD/2)

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	H	J	
MoCBs	0.510	0.359	0.165	0.227	0.404	0.655	0.799	1.687	0.320	0.323	0.54
DiCBs	24.5	3.88	2.95	2.26	7.89	20.7	17.43	11.28	6.58	5.34	10
TrCBs	100.2	13.5	16.5	12.8	26.3	115.7	47.2	34.5	18.7	20.0	41
TeCBs	101.2	51.5	67.8	46.7	64.9	106.3	112.3	78.2	57.4	76.4	76
PeCBs	93.5	98.4	132.5	79.3	85.9	117	178	137	100.5	152	117
HxCBs	57.6	100.4	129	71.3	81.5	132	190	219	136	200	132
HpCBs	14.2	34.6	44.0	21.5	26.0	44.1	66.4	91.9	57.3	84.9	48
OcCBs	2.68	6.69	8.85	3.59	5.64	6.71	13.7	14.8	9.64	15.3	8.8
NoCBs	0.541	1.13	1.55	0.497	1.52	1.33	2.02	1.34	1.12	1.38	1.2
DeCB	0.346	1.019	0.686	0.261	0.741	0.796	1.20	0.575	0.646	0.463	0.67
total PCBs	395	311	404	239	301	546	629	590	388	555	436

ng/man/day

表 16 PCBs 総摂取量(10 群及び 11 群からの摂取量の和)

	TDI (μg/man/day)	摂取量 (μg/man/day)	対TDI比(%)
B	4800	1523.8	31.7
Al	14286	4687.0	32.8
Ni	200	156.8	78.4
Se	200	90.2	45.1
Cd	50	17.6	35.3
Sb	300	2.2	0.7
Ba	1000	468.4	46.8
Pb	179	10.4	5.8
U	10	1.0	10.1
MeHg	11.43	6.7	58.2
PCBs	250	0.4	0.2
As	-	213.9	-
total Hg	-	7.9	-
Sn	-	228.9	-
Cr	-	30.2	-
Co	-	9.0	-
Mo	-	225.3	-

表 17 有害元素摂取量推定値の対 TDI 比

測定対象	濃度(mg/kg)													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群
B	0.229	0.534	0.219	0.00731	4.06	1.46	1.36	1.44	0.0927	0.522	0.118	0.248	1.58	ND
Al	0.0301	1.13	0.902	ND	0.645	ND	3.11	ND	1.00	0.189	2.64	0.0164	0.407	ND
Cr	0.000629	0.0147	0.0220	0.00298	0.0174	0.00439	0.00712	0.00442	0.0140	0.0160	0.0307	0.0146	0.0218	ND
Co	0.00150	0.00933	0.00126	0.0000207	0.0187	0.00270	0.00866	0.00415	0.00170	0.00469	0.000962	0.000454	0.0226	0.000164
Ni	0.152	0.0381	0.0266	0.00144	0.749	0.0266	0.0164	0.0177	0.0309	0.0220	0.00446	0.00566	0.203	0.000110
As	0.0547	0.00153	ND	ND	0.000839	0.000157	0.000151	0.00000432	ND	1.50	0.00106	ND	0.0102	0.0000299
Se	0.0274	0.0641	0.0135	0.000930	0.106	0.00107	0.00211	0.00174	ND	0.396	0.200	0.0209	0.0250	0.000654
Mo	0.381	0.0677	0.0696	0.00213	0.859	0.00660	0.0302	0.0229	ND	0.00731	0.0177	0.0383	0.122	0.0000380
Cd	0.0331	0.0262	0.000743	0.0000102	0.0237	0.00193	0.0114	0.00723	0.0000180	0.00199	0.000143	0.0000167	0.00271	0.0000181
Sn	0.000108	0.000194	0.000738	0.0000620	ND	0.0000274	0.0000685	ND	ND	0.00313	0.000229	ND	0.000604	0.000257
Sb	0.000191	0.000759	0.000902	0.000175	0.000301	0.000150	0.000300	0.000135	0.000199	0.00159	0.00178	0.000170	0.00104	0.00000473
Ba	0.0400	0.448	0.131	0.00301	0.738	0.193	0.713	0.323	0.0145	0.307	0.269	0.0824	0.412	0.0126
Pb	0.00108	0.00190	0.00137	0.000648	0.00149	0.000627	0.00210	0.000449	0.000408	0.00352	0.000700	0.000457	0.00225	0.000152
U	0.00000289	0.000111	0.000514	0.000140	0.000218	0.0000169	0.0000434	0.00000432	0.0000621	0.00343	0.0000407	0.0000731	0.000271	0.0000461

表 18-1 SEMP の元素濃度(平均値、n=5)

測定対象	濃度(mg/kg)													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群
B	0.00982	0.00792	0.00679	0.00422	0.0237	0.00860	0.0258	0.0914	0.0104	0.0239	0.00757	0.0144	0.0498	ND
Al	0.0111	0.0672	0.0207	ND	0.0417	ND	0.592	ND	0.0265	0.0274	0.0837	0.0119	0.148	ND
Cr	0.000911	0.000927	0.00819	0.000664	0.00197	0.000881	0.000718	0.00332	0.000253	0.00391	0.00192	0.0009467	0.000935	ND
Co	0.000545	0.000232	0.000112	0.0000124	0.00102	0.0000616	0.000868	0.000327	0.0000561	0.000126	0.0000575	0.0000208	0.000441	0.000242
Ni	0.0218	0.000863	0.00413	0.000739	0.0122	0.000348	0.00141	0.000952	0.000449	0.00350	0.000722	0.000619	0.00243	0.000238
As	0.00130	0.000499	ND	ND	0.000497	0.0000927	0.0000792	0.00000966	ND	0.0589	0.000594	ND	0.000516	0.0000668
Se	0.00222	0.00227	0.00121	0.000251	0.00338	0.000773	0.00131	0.000888	ND	0.0134	0.006636	0.00113	0.000729	0.000601
Mo	0.00873	0.00151	0.000911	0.00117	0.0156	0.000155	0.00183	0.00459	ND	0.000409	0.000476	0.000333	0.00106	0.0000850
Cd	0.00101	0.000320	0.0000550	0.00000902	0.000649	0.0000698	0.00128	0.00228	0.00000466	0.0000843	0.0000270	0.00000662	0.0000178	0.0000294
Sn	0.0000733	0.000172	0.000238	0.000139	ND	0.0000285	0.0000681	ND	ND	0.00101	0.000181	ND	0.000383	0.000440
Sb	0.0000263	0.000337	0.000383	0.0000353	0.000180	0.0000414	0.0000847	0.0000828	0.0000185	0.000267	0.0000597	0.000146	0.000337	0.00000853
Ba	0.00156	0.00645	0.00277	0.000159	0.0213	0.00407	0.0181	0.0295	0.000278	0.0614	0.00448	0.000617	0.0114	0.000161
Pb	0.000132	0.0000581	0.000295	0.000409	0.000224	0.0000663	0.000285	0.000177	0.000284	0.000723	0.0000940	0.0000436	0.00139	0.0000320
U	0.00000276	0.0000519	0.0000429	0.0000100	0.0000599	0.0000168	0.0000152	0.00000966	0.0000166	0.00103	0.0000207	0.0000122	0.0000566	0.0000330

表 18-2 SEMP の元素濃度のバラツキ(標準偏差、n=5)

測定対象	添加濃度(mg/kg)													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群
B	0.5	1	0.5	0.5	10	5	5	5	0.5	1	0.5	0.5	5	0.5
Al	0.5	5	5	0.5	5	0.5	10	0.5	5	5	10	0.5	5	0.5
Cr	0.01	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.005
Co	0.005	0.05	0.005	0.005	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.005	0.005	0.05	0.005
Ni	0.5	0.1	0.05	0.01	5	0.1	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.5	0.005
As	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	5	0.01	0.01	0.01	0.01
Se	0.05	0.1	0.05	0.05	0.5	0.05	0.05	0.05	0.05	1	0.5	0.05	0.05	0.05
Mo	1	0.5	0.5	0.01	5	0.05	0.1	0.05	0.01	0.05	0.05	0.1	0.5	0.005
Cd	0.05	0.05	0.005	0.005	0.05	0.005	0.05	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Sn	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Sb	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Ba	0.1	1	0.5	0.05	1	0.5	1	0.5	0.05	0.5	0.5	0.5	1	0.05
Pb	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
U	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

表 19 SEMP への各元素の添加濃度 (SEMP の濃度として)

測定対象	濃度(mg/kg)													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群
B	0.500	1.01	0.492	0.462	10.0	4.98	4.99	5.07	0.490	0.907	0.484	0.502	5.15	0.515
Al	0.467	5.07	4.91	0.412	5.39	0.459	10.7	0.478	4.93	5.01	9.85	0.479	5.50	0.509
Cr	0.0102	0.0537	0.0453	0.0102	0.0557	0.0483	0.0514	0.00800	0.0493	0.0537	0.106	0.0495	0.0580	0.00578
Co	0.005447	0.0523	0.00509	0.00489	0.0544	0.0101	0.0515	0.0100	0.00493	0.0109	0.00524	0.00506	0.0548	0.00488
Ni	0.500	0.103	0.0469	0.00973	5.30	0.0977	0.0500	0.0461	0.0965	0.0539	0.0516	0.0491	0.523	0.00533
As	0.103	0.0111	0.0107	0.0111	0.0117	0.0102	0.0102	0.00963	0.00913	5.56	0.0107	0.00947	0.0129	0.0101
Se	0.0503	0.106	0.0510	0.0599	0.576	0.0502	0.0523	0.0528	0.0528	1.10	0.553	0.0522	0.0521	0.0529
Mo	1.01	0.535	0.518	0.0105	5.65	0.0500	0.103	0.0483	0.00928	0.0533	0.0545	0.101	0.561	0.00543
Cd	0.0497	0.0527	0.00523	0.00538	0.0547	0.00536	0.0511	0.0105	0.00503	0.00514	0.00515	0.00500	0.00546	0.00494
Sn	0.00507	0.00517	0.00507	0.00463	0.00453	0.00490	0.00492	0.00473	0.00463	0.00557	0.00498	0.00487	0.00523	0.00488
Sb	0.00496	0.00463	0.00505	0.00511	0.00471	0.00468	0.00468	0.00455	0.00461	0.00535	0.00505	0.00460	0.00567	0.00504
Ba	0.0962	1.01	0.526	0.0505	0.990	0.499	1.04	0.491	0.0511	0.428	0.524	0.505	1.04	0.0627
Pb	0.00507	0.00548	0.00523	0.00481	0.00489	0.00493	0.00497	0.00937	0.00494	0.00469	0.00528	0.00521	0.00462	0.00510
U	0.00492	0.00499	0.00518	0.00502	0.00453	0.00489	0.00477	0.00479	0.00494	0.00427	0.00485	0.00510	0.00487	0.00512

表 20-1 SEMP(添加試料)から得られた分析値 (平均値、n=5)

測定対象	濃度(mg/kg)													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群
B	0.0125	0.0220	0.00898	0.00799	0.105	0.0874	0.0646	0.118	0.0170	0.00541	0.0118	0.0383	0.0684	0.00753
Al	0.0155	0.0716	0.179	0.0169	0.0694	0.0134	0.376	0.0148	0.0311	0.414	0.115	0.00753	0.172	0.0933
Cr	0.000604	0.000883	0.00280	0.00157	0.00368	0.000651	0.000595	0.000233	0.000554	0.00306	0.00148	0.00119	0.00228	0.000507
Co	0.0000673	0.000605	0.000145	0.0000488	0.000410	0.000140	0.000741	0.000187	0.0000613	0.000183	0.0000725	0.0000668	0.000710	0.0000345
Ni	0.0114	0.00146	0.00163	0.000402	0.0172	0.00107	0.000802	0.000893	0.00135	0.00924	0.000498	0.000673	0.00637	0.000365
As	0.00155	0.000386	0.000484	0.000270	0.000150	0.000443	0.000496	0.000297	0.000424	0.110	0.000646	0.000700	0.000646	0.000391
Se	0.00218	0.00363	0.00443	0.00189	0.00445	0.000339	0.00225	0.00891	0.00235	0.0195	0.0336	0.00296	0.00246	0.000708
Mo	0.0128	0.00753	0.00427	0.000186	0.128	0.000273	0.00162	0.00174	0.000208	0.000964	0.00125	0.00101	0.0144	0.000132
Cd	0.000961	0.00121	0.000172	0.000123	0.000652	0.0000711	0.00148	0.000810	0.0000873	0.000139	0.000110	0.000116	0.000196	0.0000623
Sn	0.000297	0.000298	0.0000585	0.000178	0.0000860	0.000147	0.000172	0.000211	0.0000567	0.000427	0.000105	0.000253	0.000386	0.0000530
Sb	0.000265	0.000265	0.000767	0.0000973	0.000453	0.0000581	0.0000973	0.000337	0.000133	0.0000626	0.000222	0.000100	0.000644	0.000102
Ba	0.00122	0.0158	0.00635	0.000643	0.0269	0.0107	0.0219	0.0249	0.000462	0.0445	0.0105	0.00400	0.00797	0.000435
Pb	0.000179	0.000449	0.000169	0.000121	0.000217	0.0000824	0.000186	0.000174	0.000223	0.000306	0.000668	0.000932	0.000140	0.0000343
U	0.0000454	0.0000832	0.0000558	0.0000483	0.0000646	0.0000428	0.0000284	0.0000557	0.0000423	0.000691	0.0000811	0.0000222	0.0000644	0.0000630

表 20-2 SEMP(添加試料)から得られた分析値のバラツキ(標準偏差、n=5)

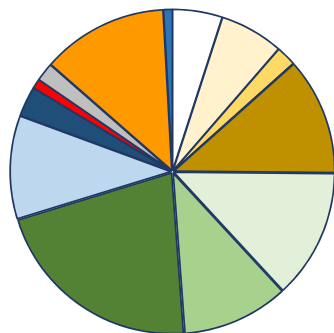
測定対象	真度(%)													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群
B	100	101	98	92	100	100	100	101	98	91	97	100	103	103
Al	93	101	98	82	108	92	107	96	99	100	99	96	110	102
Cr	102	107	91	102	111	97	103	80	99	107	106	99	116	116
Co	109	105	102	98	109	101	103	100	99	109	105	101	110	98
Ni	100	103	94	97	106	98	100	92	96	108	103	98	90	107
As	103	111	107	111	117	102	102	96	91	111	107	95	129	101
Se	101	106	102	120	115	100	105	106	106	110	111	104	104	106
Mo	101	107	104	105	113	100	103	97	93	107	109	101	112	109
Cd	99	105	105	108	109	107	102	105	101	103	103	100	109	99
Sn	101	103	101	93	91	98	98	95	93	111	100	97	105	98
Sb	99	93	101	102	94	94	94	91	92	107	101	92	113	101
Ba	96	101	105	101	99	100	104	98	102	86	105	101	104	125
Pb	101	110	105	96	98	99	99	94	99	94	106	104	92	102
U	98	100	104	100	91	98	95	96	99	85	97	102	97	102

表 21-1 SEMP(添加試料)の分析値から推定した各元素と試料群の組合せ分析時の分析法の真度

測定対象	併行精度(RSD%)													
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群
B	2.5	2.2	1.8	1.7	1.0	1.8	1.3	2.3	3.5	0.6	2.4	7.6	1.3	1.5
Al	3.3	1.4	3.6	4.1	1.3	2.9	3.5	3.1	0.6	8.3	1.2	1.6	3.1	18.3
Cr	5.9	1.6	6.2	15.4	6.6	1.3	1.2	2.9	1.1	5.7	1.4	2.4	3.9	8.8
Co	1.2	1.2	2.8	1.0	0.8	1.4	1.4	1.9	1.2	1.7	1.4	1.3	1.3	0.7
Ni	2.3	1.4	3.5	4.1	0.3	1.1	1.6	1.9	1.4	17	1.0	1.4	1.2	6.9
As	1.5	3.5	4.5	2.4	1.3	4.4	4.9	3.1	4.6	2.0	6.1	7.4	5.0	3.9
Se	4.3	3.4	8.7	3.1	0.77	0.67	4.3	17	4.5	1.8	6.1	5.7	4.7	1.3
Mo	1.3	1.4	0.8	1.8	2.3	0.5	1.6	3.6	2.2	1.8	2.3	1.0	2.6	2.4
Cd	1.9	2.3	3.3	2.3	1.2	1.3	2.9	7.7	1.7	2.7	2.1	2.3	3.6	1.3
Sn	5.9	5.8	1.2	3.8	1.9	3.0	3.5	4.5	1.2	7.7	2.1	5.2	7.4	1.1
Sb	5.4	5.7	15.2	1.9	9.6	1.2	2.1	7.4	2.9	1.2	4.4	2.2	11	2.0
Ba	1.3	1.6	1.2	1.3	2.7	2.1	2.1	5.1	0.9	10	2.0	0.8	0.8	0.7
Pb	3.5	8.2	3.2	2.5	4.4	1.7	3.7	1.9	4.5	6.5	13	18	3.0	0.7
U	0.9	1.7	1.1	1.0	1.4	0.88	0.59	1.2	0.9	16	1.7	0.4	1.3	1.2

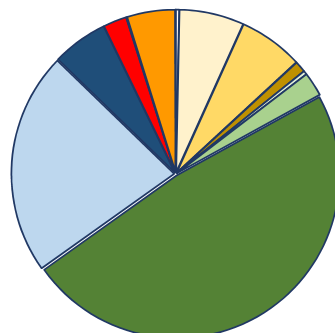
表 21-2 SEMP(添加試料)の分析値から推定した各元素と試料群の組合せ分析時の分析法の併行精度

総摂取量への各群の寄与率 (B)



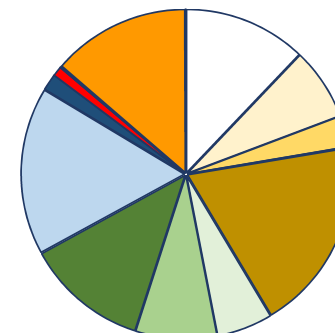
□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 □9群 ■10群 ■11群 □12群 □13群 ■14群

総摂取量への各群の寄与率 (Al)



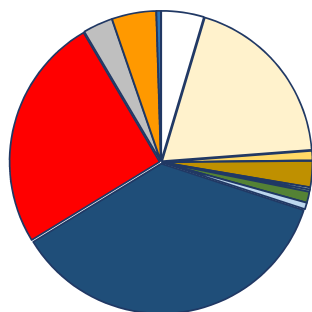
□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 □9群 ■10群 ■11群 □12群 □13群 ■14群

総摂取量への各群の寄与率 (Ni)



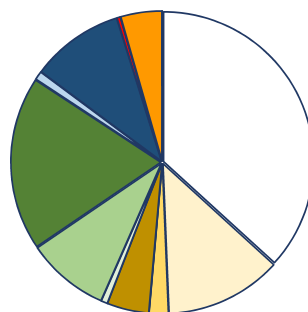
□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 □9群 ■10群 ■11群 □12群 □13群 ■14群

総摂取量への各群の寄与率 (Se)



□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 □9群 ■10群 ■11群 □12群 □13群 ■14群

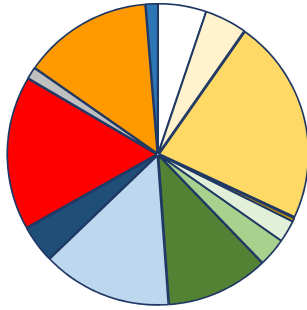
総摂取量への各群の寄与率 (Cd)



□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 □9群 ■10群 ■11群 □12群 □13群 ■14群

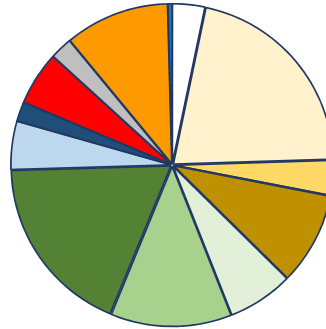
図 1-1 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ホウ素、アルミニウム、ニッケル、セレン、カドミウム)

総摂取量への各群の寄与率 (Sb)



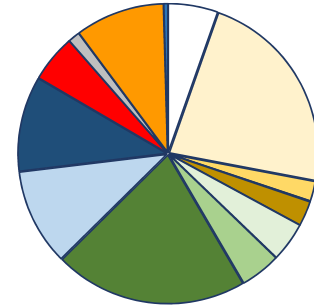
□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 ■9群 ■10群 ■11群 ■12群 ■13群 ■14群

総摂取量への各群の寄与率 (Ba)



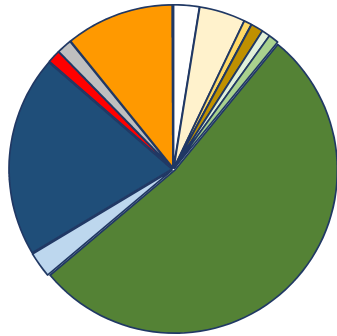
□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 ■9群 ■10群 ■11群 ■12群 ■13群 ■14群

総摂取量への各群の寄与率 (Pb)



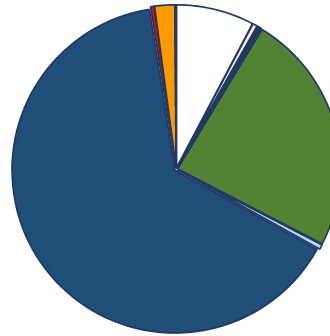
□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 ■9群 ■10群 ■11群 ■12群 ■13群 ■14群

総摂取量への各群の寄与率 (U)



□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 ■9群 ■10群 ■11群 ■12群 ■13群 ■14群

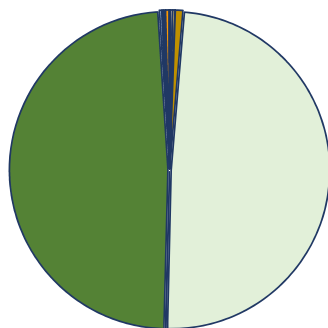
総摂取量への各群の寄与率 (As)



□1群 □2群 □3群 □4群 □5群 □6群 □7群
 ■8群 ■9群 ■10群 ■11群 ■12群 ■13群 ■14群

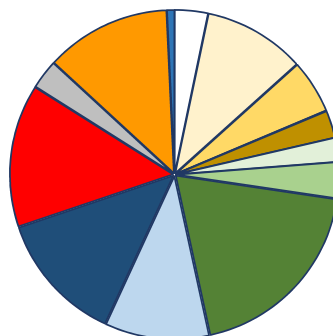
図 1-2 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (アンチモン、バリウム、鉛、ウラン、ヒ素)

総摂取量への各群の寄与率 (Sn)



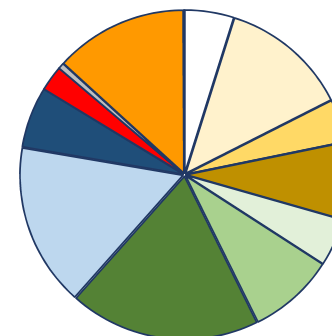
- 1群 □ 2群 □ 3群 □ 4群 □ 5群 □ 6群 □ 7群
- 8群 □ 9群 ■ 10群 ■ 11群 □ 12群 □ 13群 ■ 14群

総摂取量への各群の寄与率 (Cr)



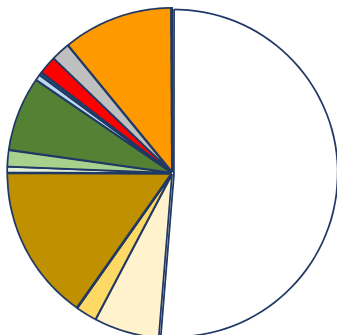
- 1群 □ 2群 □ 3群 □ 4群 □ 5群 □ 6群 □ 7群
- 8群 □ 9群 ■ 10群 ■ 11群 □ 12群 □ 13群 ■ 14群

総摂取量への各群の寄与率 (Co)



- 1群 □ 2群 □ 3群 □ 4群 □ 5群 □ 6群 □ 7群
- 8群 □ 9群 ■ 10群 ■ 11群 □ 12群 □ 13群 ■ 14群

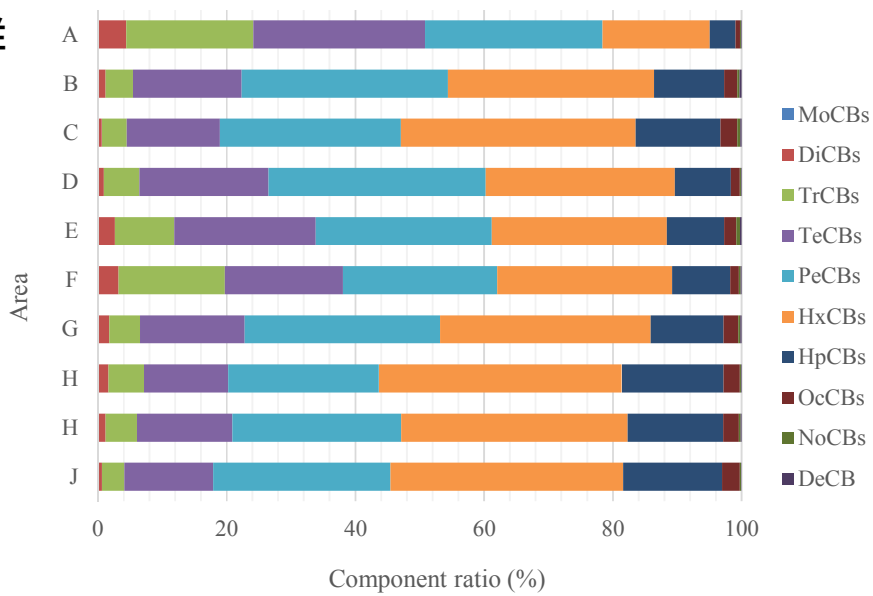
総摂取量への各群の寄与率 (Mo)



- 1群 □ 2群 □ 3群 □ 4群 □ 5群 □ 6群 □ 7群
- 8群 □ 9群 ■ 10群 ■ 11群 □ 12群 □ 13群 ■ 14群

図 1-3 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (スズ、クロム、コバルト、モリブデン)

10群



11群

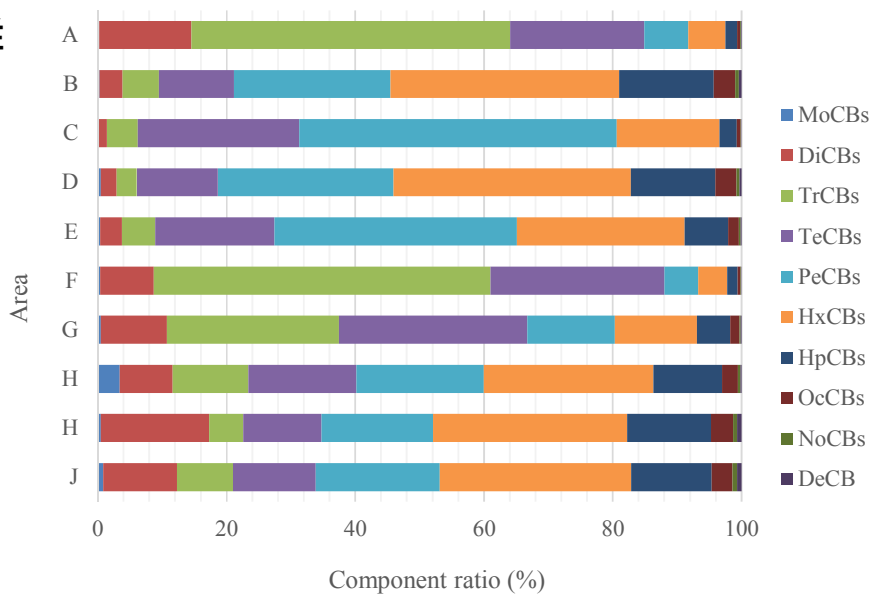


図2 地域食品群組合せ別 PCBs 同族体摂取量割合

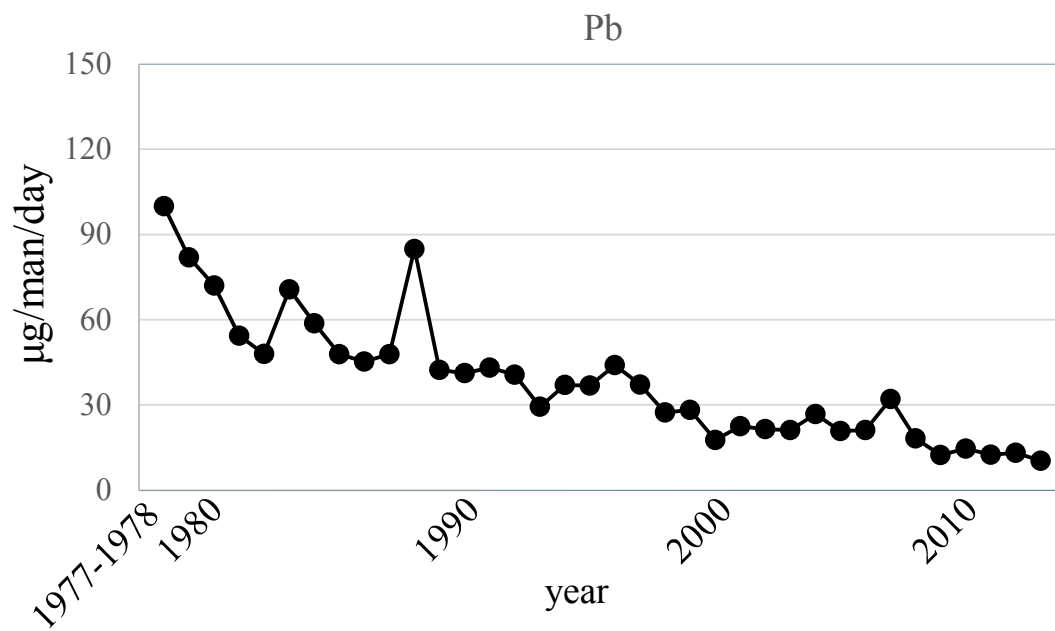


図3 鉛摂取量の経年変化 (1977-2013)

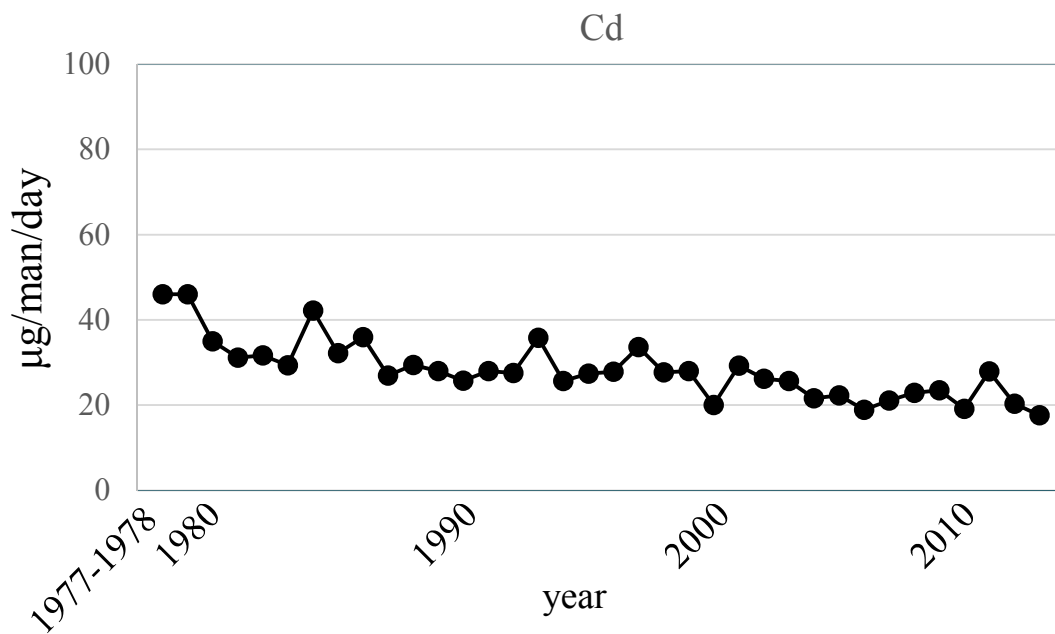


図4 カドミウム摂取量の経年変化 (1977-2013)

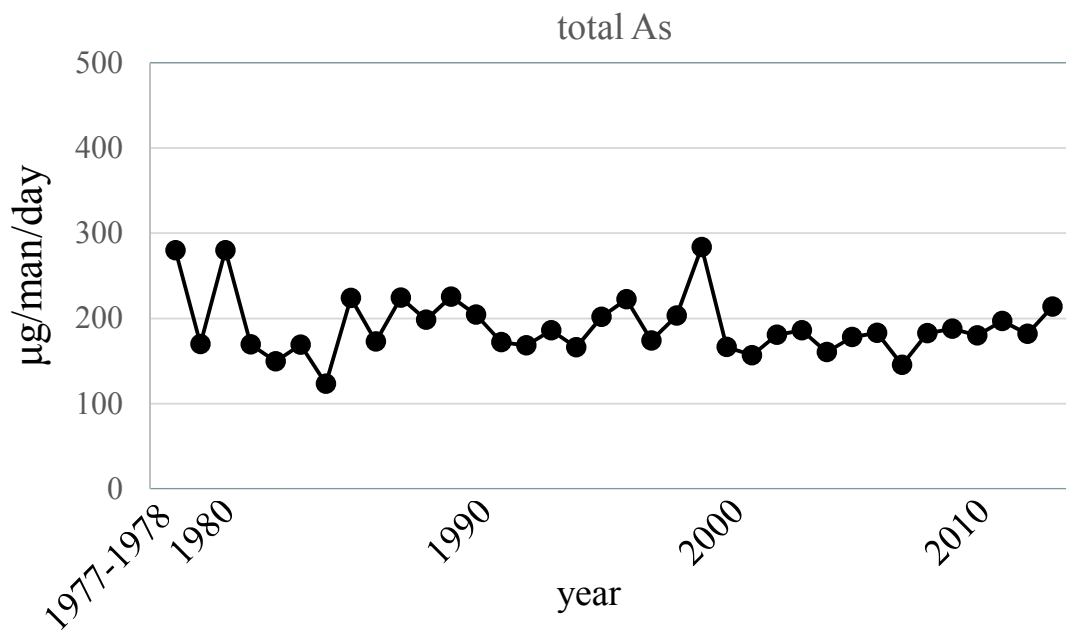


図5 総ヒ素摂取量の経年変化 (1977-2013)

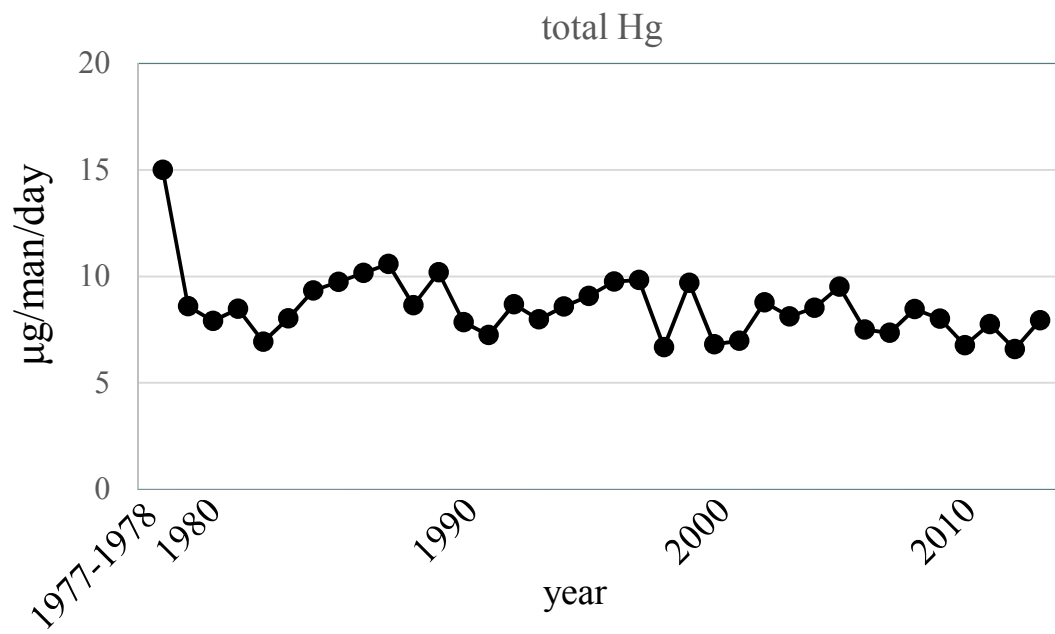


図 6 総水銀摂取量の経年変化 (1977-2013)

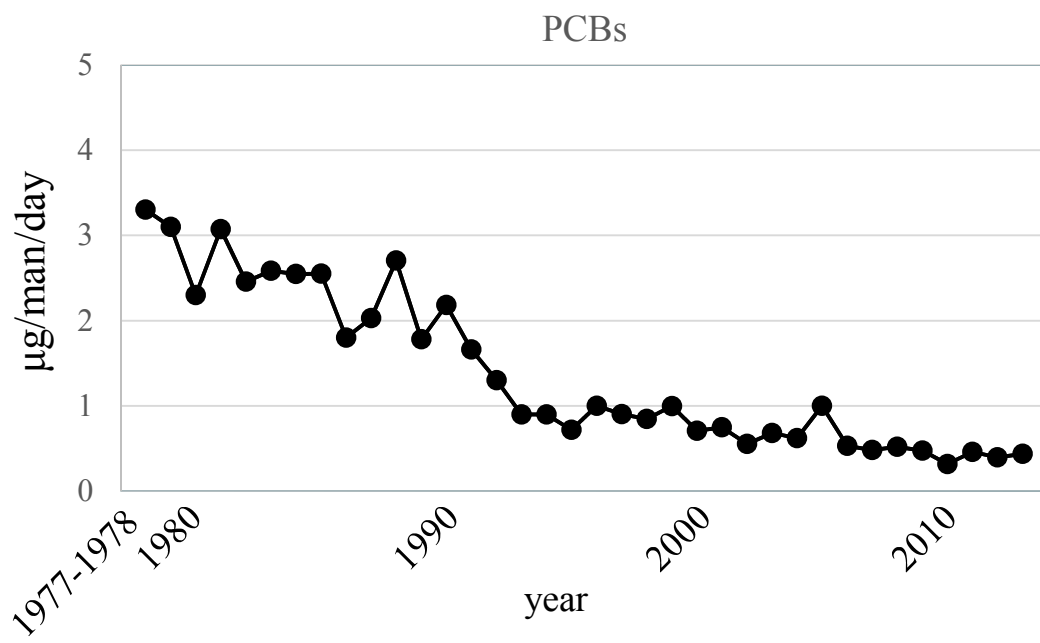


図7 総 PCBs 摂取量の経年変化 (1977-2013)

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究・研究報告書

有害物質濃度実態調査の部

有害物質濃度実態調査の部

ハロゲン系難燃剤の食品汚染実態調査

研究要旨

ハロゲン系難燃剤による食品汚染実態を把握することを目的として、福岡県内で購入した魚介類試料について、臭素系難燃剤のヘキサブプロモシクロドデカン(HBCD)及び塩素系難燃剤のデクロランプラス(DP)の分析を行った。

HBCD はホモジナイズ抽出し、LC-MS/MS により測定を行った。その結果、魚介類 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。異性体別の濃度は 体が 0.12 ~ 16 ng/g、 体が ND ~ 0.11 ng/g、 体が ND ~ 6.2 ng/g であった。濃度が高い試料について光学異性体分析を行った結果、光学異性体構成比は 体で 0.49 ~ 0.56、 体で 0.50 ~ 0.55 であり、光学異性体による明確な差異は見られなかった。

DP 分析では高速溶媒抽出法(ASE)を用いて魚介類の抽出を行い、測定には高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計(HRGC/HRMS)を用いた。DP の *syn* 体と *anti* 体の 2 種類の異性体を対象に定量分析を行った結果、魚介類 20 試料中 17 試料から DP が検出された。得られた濃度値(湿重量あたり)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)であり、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。DP の定量下限値は各異性体につき 1 pg/g(湿重量あたり)であった。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

高橋浩司、堀 就英、宮脇 崇

公益財団法人北九州生活科学センター

山本貴光

A 研究目的

難燃剤は、プラスチック、ゴム、繊維等の高分子有機材料を難燃化するために広く使用されている。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。そのため国内では 1990 年以降、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の使用はメーカーの自主規制により減少している。しかし、環境中での残留性が高い高臭素化体のデカブプロモジフェニルエーテル(DeBDE)や、生

物濃縮性が高いヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)は現在も使用されており、さらに DeBDE の代替品としてデカプロモジフェニルエタン(DBDPE)が使用されている。

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 体、 体及び 体である(図 1)。主に樹脂用及び繊維用の難燃剤として用いられており、平成 23 年度の製造・輸入数量の合計は約 2,600 トンである¹⁾。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国内 3 地区のマーケットバスケット方式による摂取量調査を行い、第 10 群(魚介類)のみから検出された²⁾³⁾⁴⁾。そのため、魚介類の個別試料を測定することで、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-dimethanodibenzo [a, e] cyclooctene であり、*syn* 体と *anti* 体の二つの異性体が存

在する(図 2)。

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。DP の水 - オクタノール分配係数(log K_{ow})の 9.3⁵⁾ は代表的な PCB 異性体やダイオキシン類と同等の値であり、生物濃縮性の観点から注視が必要な物質である。食品中の DP 濃度については、国内で柿本ら⁶⁾⁷⁾によって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、本分担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(表 1)。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

、 、 -HBCD 標準品、及び 、 、 ¹³C₁₂ 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(表 2)。シリンジスパイクには、 ^{13}C -2,3,3',55'-pentaCB(^{13}C -PCB111)を使用した。

DP 標準品は低温保存によって保存容器壁面へ吸着し、特に *anti* 体が溶液中の濃度低下を起こしやすいという報告⁸⁾があるため、購入後の標準原液や希釈調製した標準溶液及び最終試料(測定バイアル)は常時室温で保管し、実験に使用した。

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。表 3 に示す条件により測定を行った。

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イサイエンス社製 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気社製 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

図 3 に示す操作フローに従い、HBCD の分析を実施した。

試料約 5 g を秤取して精製水 5 mL を加え、 $^{13}\text{C}_{12}$ -、 $^{13}\text{C}_{12}$ - 及び $^{13}\text{C}_{12}$ -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 20 mL 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 - 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 8 mL で溶出し、窒素ガス吹付け乾燥した。少量のジクロ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 μL を加えて溶解させ、LC-MS/MS で測定した。

3.2 DP の分析操作

3.2.1 DP 分析法の検討

分析法の予備検討として、フロリジルカラム及びスルホキシドカラムにおける DP 標準品の溶出挙動の確認、フロリジルカラムにおける魚由来成分の除去効果、について検討した。

の検討では DP 標準品を固相カラムに負荷して溶媒で溶出し、標準品回収率を調べた。ではマグロ抽出物をフロリジルカラムに負荷し、油状成分等のマトリックスが十分に取り除けるか調べた。

機器分析においては、HRGC-HRMS に DP 標準品を注入して、良好なピークが得られる測定条件(イオン化電圧、カラムオープン温度等)を検討した。

3.2.2 魚介類試料中の DP 分析

図 4 に示す操作フローに従い、DP の分析を実施した。

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(99 mL 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 2 試料(No.5 及び 11)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。

3.3 DP 標準品の添加回収試験

魚介類 20 試料と同じ分析フロー(図 4)に従い、エビ均一化試料を用いて DP の添加回収試験を行った(n=4)。試料 10 g に DP 標準物質(*syn*-DP 及び *anti*-DP の 2 成分を各 2 ng 相当)を添加し ASE で抽出した。抽出液の精製は 3.2 項と同様に行い、最終測定試料にクリーンアップスパイク(¹³C-*syn*-DP 及び ¹³C-*anti*-DP の 2 成分を各 2 ng 相当)を添加して測定した。ネイティブ体とラベル体のピーク面積比より前者の添加回収率を算出した。

C 研究結果及び考察

1 HBCD の実態調査結果

1.1 市販魚介類試料中の HBCD 濃度

魚介類 20 試料の HBCD の分析結果を表 4 に示す。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、体は 20 試料全てから検出されたが、体は 20 試料中 6 試料、体は 20 試料中 11 試料から検出され、濃度範囲は体が 0.12 ~ 16 ng/g(平均 2.4 ng/g)、体が ND ~ 0.11 ng/g(ND=0 としたときの平均 0.01 ng/g)、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、体 > 体 > 体であり、これまでの報告⁹⁾と同様の傾向であった。

各試料の HBCD の濃度を図 5 に、異性体の割合を図 6 に示す。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。

HBCD 濃度について魚介類の脂肪含量との関連を調べた。その結果を図 7 に示す。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($r^2=0.529$)。

1.2 HBCD の光学異性体分析

今回分析した試料のうち、各異性体の濃度が 1 ng/g 以上の試料(6 試料)について、光学異性体を測定した。Janák らの方法¹⁰⁾を参考にし、キラルカラム(Marcherey- Nagel 社製 Nucleodex -PM(4.0 × 200 mm i.d., 5

μm))を用いて LC-MS/MS による測定を行った。光学異性体構成比(EF)は、ピーク面積(A)から次式により計算した。

$$EF = \frac{(+)A}{(-)A + (+)A}$$

測定結果を表 5 に示す。今回分析した試料(サバ 1 検体、ブリ 3 検体、マグロ 2 検体)について、EF 値は体で 0.49 ~ 0.56、体で 0.50 ~ 0.55 であり、光学異性体による明確な差異は見られなかった。

2 DP の分析調査

2.1 DP 分析条件の検討

これまでに水質¹¹⁾⁻¹³⁾や大気^{11),14)}、土壌¹⁵⁾、底質^{13),16),17)}等の環境試料、ハウスダスト^{8),18)}、生物試料^{12),19)}等から DP を検出した事例が報告されている。DP の抽出方法としては、主に液 - 液分配抽出、ソックスレー抽出、固 - 液抽出や加圧流体抽出(PFE)²⁰⁾等が用いられている。本研究では、抽出効率が高く、操作を迅速に行うことが可能な ASE を用いて分析を実施した。抽出溶媒には魚試料に対して適用事例があるヘキサン²¹⁾を使用した。魚均一化試料(表 1)を珪藻土粉末と混合して抽出を行ったところ、全ての魚介類試料でエマルジョンの形成は認められず、均質性の高い抽出液を得ることができた。

固相カートリッジカラム(フロリジルカラム及びスルホキッドカラム)における標準品回収率を調べた。ヘキサン 1mL を試験管に取り、クリーンアップスパイク(¹³C-syn-DP 及び¹³C-anti-DP の 2 成分を各 2

ng 相当)を添加し、この溶液を固相に負荷して溶媒で溶出し、測定した(n=3)。結果として、両固相カラムからの標準品の回収率は良好であった(表 6)。今年度の魚試料の分析にスルホキシドカラムは使用しなかったが、DP 分析における精製方法の選択肢のひとつとして、フロリジルカラムとともに DP の溶出挙動を把握することができた。

魚介類全 20 試料の分析に先立ち、フロリジルカラムにおける魚抽出物の精製効果を調べた。魚介類 20 試料の中で最も脂肪含量が高かった魚試料 No.11(マグロ)10 g を用い、図 4 の分析フローに従い調製した抽出液をフロリジルカラムで精製して、溶出液を濃縮乾固したところ、油状成分の残存はほとんど認められなかった。この結果から、フロリジルカラムを用いて魚 10 g 相当量のマトリックス成分をほぼ除去できることが分かった。

HRGC-HRMS は先山らの報告⁸⁾に従い初期条件を設定した。DP 混合標準溶液(1 ng/mL)を繰り返し測定し、良好なピーク形状と感度が得られる条件を検討した(表 7)。DP 混合標準溶液の測定クロマトグラムを図 8 に示した。測定の結果、標準物質の分解や容器への吸着による異性体比率の変化等の現象は認められなかった。

2.2 DP 標準品の添加回収試験結果

エビ均一化試料を用いて標準品の添加回収試験(n=4)を行ったところ、*syn*-DP 及び *anti*-DP の回収率は、それぞれ 96 ~ 101% 及び 92 ~ 95% の範囲となり、良好であった(表

8)。

2.3 市販魚介類試料中の DP 濃度

魚介類中の DP 分析クロマトグラムの一例を図 9 に示す。クロマトグラム上に著しい妨害ピークの出現は認められなかった。

魚介類 20 試料の分析結果を表 9 に示す。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 濃度の実態調査事例として、柿本らが食用魚介類 20 種類の分析を行い、ND(< 0.2 pg/g) ~ 14.2 pg/g の結果を得ている⁶⁾。魚種や試料採取地が異なるが、本研究で得られた結果は柿本らの調査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(表 9)。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⁸⁾²²⁾²³⁾。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⁶⁾。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⁸⁾。

魚介類試料中の DP 分析で今後検討を要する課題として、検出感度の向上が挙げられる。本研究における DP の定量下限値(湿重量あたり)は 1 pg/g であり、柿本らによる報告にある定量下限値 0.2 pg/g には及ばない⁶⁾。定量下限の向上のため、現在大量注入装置を取り付けた HRGC-HRMS(2.2.1 項のシステム 2)を用いて DP を高感度に検出できる機器条件の検討を行っている。

また、HRGC-HRMS で一連の魚介類試料を分析する前後に標準溶液の測定を行ったところ、クリーンアップスパイクに対するシリンジスパイクの相対感度係数(RRF_{SS})が最大で 6 倍程度変動していることが分かった。原因は明らかでないが、魚試料中のマトリックス成分が機器に影響を与えた可能性が考えられる。RRF_{SS} 値の変動は回収率の評価に影響を与えるため、スルホキシドカラム等を用いて試料の追加精製を行った場合、RRF_{SS} 値の変動が改善するか検討する予定である。また本研究ではシリンジスパイクに ¹³C-PCB111 を用いたが、

HRGC-HRMS における感度変動が起きにくく DP と保持時間の近い PCB 異性体に変更することも別途検討する計画である。

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、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)であり、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。光学異性体分析を行った結果からは、各異性体の濃度比について、試料間での明確な差異は見られなかった。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。

魚介類中の DP 分析においては、抽出操作に ASE を、機器分析には HRGC-HRMS を用いて DP の *syn* 体と *anti* 体を分離定量した。エビ均一化試料を用いて行った標準品添加回収実験の結果は良好であり、湿重量あたりの定量下限値は各異性体で 1 pg/g であった。今回の調査では、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、トータルダイエツ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。

E 参考文献

- 1) 経済産業省「化審法の施行状況(平成 24 年)」. http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/information/sekou/sekou_h24.pdf.
- 2) 平成 22 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・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 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.
- 3) 平成 23 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・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 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.
- 4) 平成 24 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・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 食品における有機臭素系化合物の汚染調査研究」研究分担報告書.
- 5) 米国 EPA ホームページ資料:<http://www.epa.gov/HPV/pubs/summaries/dechlorp/c15635tp.pdf>.
- 6) 柿本健作、永吉晴奈、山口貴弘、吉田仁、安達史恵、高木総吉、小西良昌 食用魚中の塩素系難燃剤デクロランプラス. 第 21 回環境化学討論会講演要旨集、633-634.
- 7) Kakimoto K, Nagayoshi H, Takagi S, Akutsu K, Konishi Y, Kajimura K, Toriba A, Hayakawa K. Intake assessment of Dechlorane Plus and polybrominated diphenyl ethers via inhalation and diet in Japan. *Organohalogen Compounds* (2013) 75, 157-160.
- 8) 先山孝則、中野武 高分解能 GC/MS 法を用いる環境中の塩素系難燃剤 Dechlorane Plus の分析. *分析化学*、第 60 号、(2012)745-754.
- 9) Nakagawa R, Murata S, Ashizuka Y, Shintani Y, Hori T, Tsutsumi T. Hexabromocyclododecane determination in seafood samples collected from Japanese coastal areas. *Chemosphere* (2010) 81, 445-452.
- 10) Janák K, Covaci A, Voorspoels S, Becher G. Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt Estuary: diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation. *Environ Sci. Technol.* (2005) 39, 1987-1994.
- 11) Moller A, Xie Z, Sturm R, Ebinghaus R. Large-scale distribution of Dechlorane Plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica. *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44, 8977-8982.
- 12) Jia H, Sun Y, Liu X, Yang M, Wang D, Qi H, Shen L, Sverko E, Reiner E.J., Li Y.F. Concentration and bioaccumulation of Dechlorane compounds in coastal environment of northern China. *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45, 2613-2618.
- 13) Qi H, Liu L, Jia H, Li Y.F., Ren N.Q., You H, Shi X, Fan L, Ding Y. Dechlorane Plus in

- surficial water and sediment in a northeastern Chinese river. *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44, 2305-2308.
- 14) Ben N, Sverko E, Li Y.F., Zhang Z, Harner T, Wang D, Wan X, Mccarry B.E. Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in Chinese Air. *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42, 6476-6480.
- 15) Yu Z, Lu S, Gao S, Wang J, Li H, Zeng X, Sheng G, Fu J. Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in the surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China. *Environmental Pollution* (2010) 158, 2920-2925.
- 16) Qiu X, Marvin C.H., Hites R.A. Dechlorane Plus and other flame retardants in a sediment core from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* (2007) 41, 6014-6019.
- 17) Sverko E, Tomy G.T., Marvin C.H., Zaruk D, Reiner E, Helm P.A., Hill B, Mccarry B.E. Dechlorane Plus levels in sediment of the lower Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42, 361-366.
- 18) Zhu J, Feng Y.L., Shoeib M, Detection of Dechlorane Plus in residential indoor dust in the city of Ottawa, Canada. *Sci. Technol.* (2007) 41, 7694-7698.
- 19) Gauthier L.T., Letcher R.J. Isomers of Dechlorane Plus flame retardant in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes of North America: Temporal changes and spatial distribution. *Chemosphere* (2009) 75, 115-120.
- 20) Tomy G.T., Pleskach K, Ismail N, Whittle D.M., Helm P.A., Sverko E, Zaruk D, Marvin C.H. Isomers of Dechlorane Plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs. *Environ. Sci. Technol.* (2007) 41, 2249-2254.
- 21) Shen L, Reiner E.J., Macpherson K.A., Kolic, T.M., Sverko E, Helm P.A., Bhavsar S.P., Brindleid I.D., Marvin C.H. Identification and screening analysis of halogenated norbornene flame retardants in the Laurentian Great Lakes: Dechloranes 602, 603, and 604. *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44, 760-766.
- 22) Hoh E, Zhu L, Hites R.A. Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* (2006) 40, 1184-1189.
- 23) Wang D.G., Yang M, Qi H, Sverko E, Ma W.L., Li Y.F., Alae M, Reiner E.J., Shen L. An Asia-specific source of Dechlorane Plus: concentration, isomer profiles, and other related compounds. *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44, 6608-6613.

F. 研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) Takahashi K, Nakagawa R, Kajiwara J, Ashizuka Y, Yasutake D, Watanabe T, Tsutsumi T, Matsuda R. Determination of brominated flame retardants in food samples of Japan. The 33rd International

Symposium on Halogenated Persistent
Organic Pollutants (2013.8).

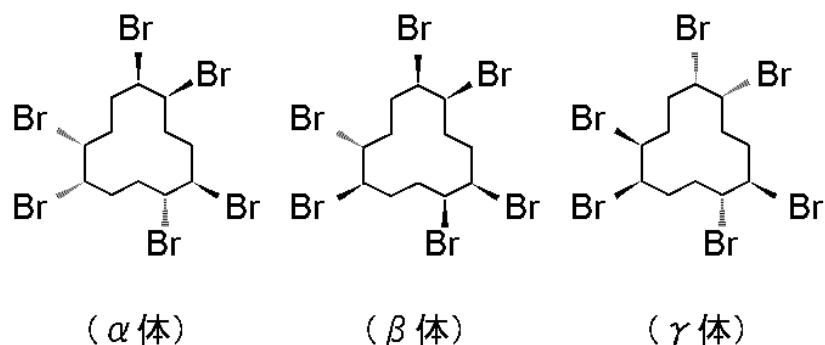


図1 ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の化学構造

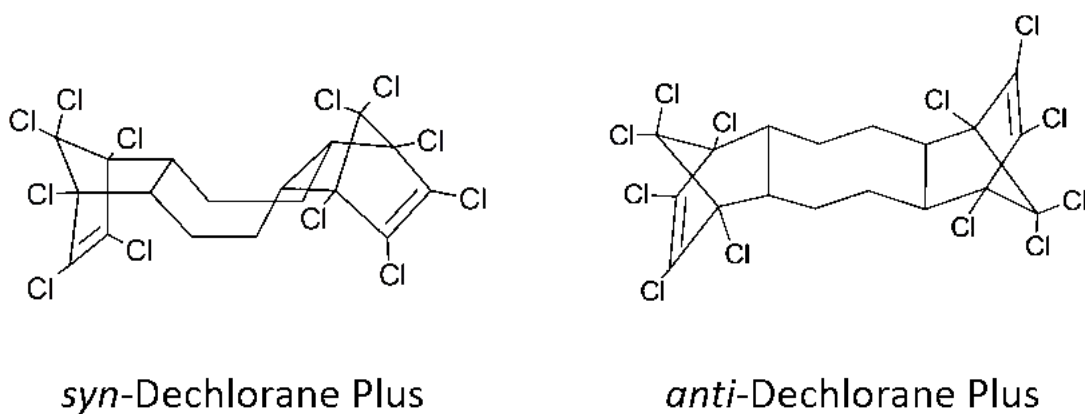


図2 デクロランプラス(DP)の化学構造

表1 分析に用いた魚介類試料

No	サンプル名	産地	No	サンプル名	産地
1	イワシ	中国・四国地方	11	マグロ1	九州地方
2	サバ1	九州地方	12	マグロ2	九州地方
3	サバ2	九州地方	13	アジ1	九州地方
4	ブリ1	九州地方	14	アジ2	九州地方
5	ブリ2	九州地方	15	アジ3	九州地方
6	ブリ3	中国・四国地方	16	アジ4	九州地方
7	スズキ1	九州地方	17	タラ	東北地方
8	スズキ2	九州地方	18	タチウオ	九州地方
9	タイ1	中国・四国地方	19	ヤズ	九州地方
10	タイ2	九州地方	20	カンパチ	九州地方

表 2 DP 標準溶液の組成と濃度

	相対感度係数 測定用溶液1 (ng/mL)	相対感度係数 測定用溶液2 (ng/mL)	クリーンアップス バイク用溶液 (ng/mL)	シリンジスパイク 用溶液1 (ng/mL)	シリンジスパイク 用溶液2 (ng/mL)
ネイティブ体					
<i>syn</i> -Dechlorane Plus	10	1	-	-	-
<i>anti</i> -Dechlorane Plus	10	1	-	-	-
ラベル体					
¹³ C- <i>syn</i> -Dechlorane Plus	10	1	10	-	-
¹³ C- <i>anti</i> -Dechlorane Plus	10	1	10	-	-
¹³ C-2,3,3',5,5'-pentaCB	10	1	-	50	5

表 3 LC-MS/MS による HBCD の分析条件

カラム	GL Sciences 社製 Intertsil ODS-4 (150 × 2.1 mm i.d., 5 μ m) Marcherey-Nagel 社製 Nucleodex -PM (200 × 4.0 mm i.d., 5 μ m)
カラム温度	40
注入量	5 μ L
移動相	10 mM 酢酸アンモニウム : メタノール : アセトニトリル = 20 : 50 : 30 (2 分) ~ 0 : 70 : 30 (7-13 分) ~ 20 : 50 : 30 (14-20 分) 2 mM 酢酸アンモニウム入りメタノール/水(1:1) : メタノール/アセトニトリル (3:7) = 50 : 50 (0 分) ~ 0 : 100 (4.5-10 分) ~ 50 : 50 (16-20 分)
移動相流量	0.2 mL/min 0.3 mL/min
測定モード	ESI negative MRM 測定
キャピラリー電圧	2.0 kV
イオン源温度	120
モニターイオン	Native-HBCD; 641>79 (定量)、639>79 (確認) ¹³ C ₁₂ -HBCD; 653>79 (定量)、651>79 (確認)

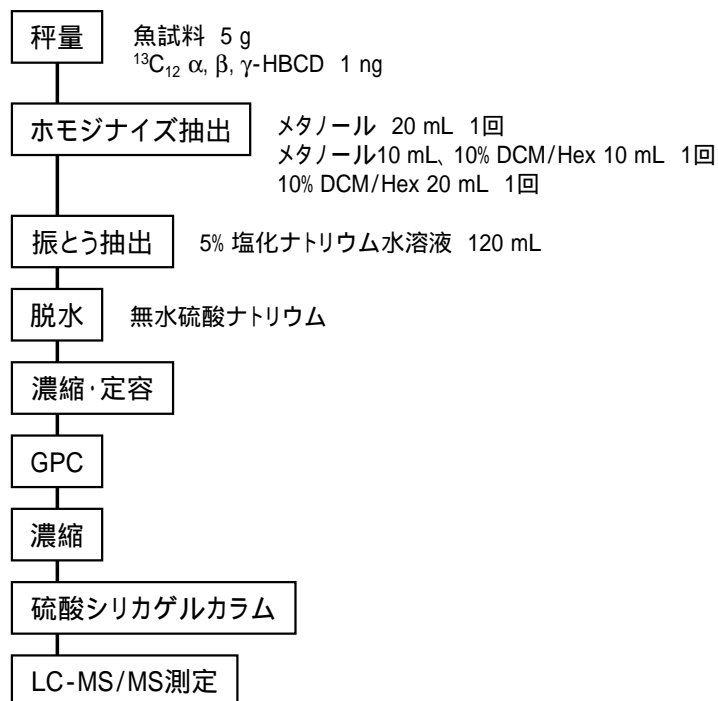


図3 魚試料中の HBCD 分析フロー

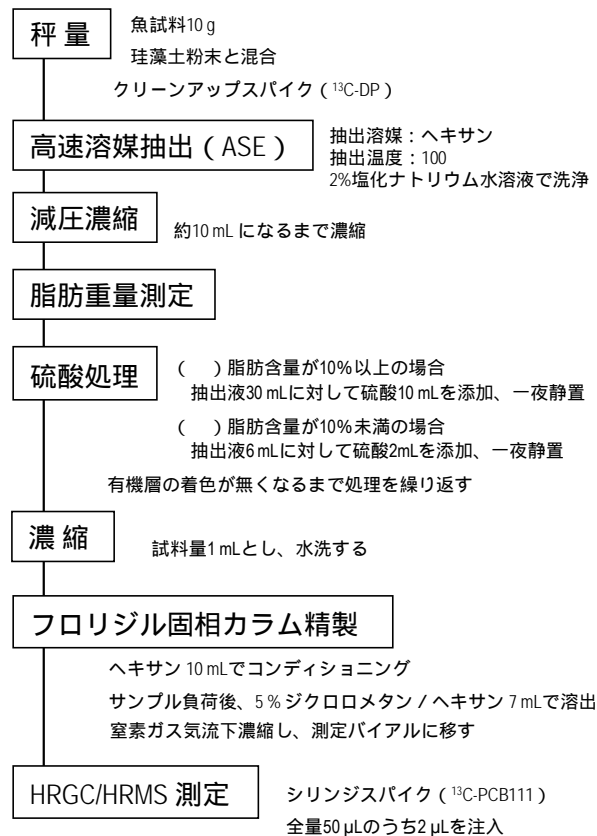


図4 魚試料中の DP 分析フロー

表 4 魚介類試料中の HBCD 分析結果

No.	サンプル名	産地	脂肪含量 (%)	濃度(ng/g、湿重量あたり)			
				-HBCD	-HBCD	-HBCD	Total HBCD
1	イワシ	中国・四国地方	1.3	0.33	ND	0.02	0.35
2	サバ1	九州地方	3.8	0.60	0.01	0.06	0.67
3	サバ2	九州地方	4.1	14	0.11	5.2	19
4	ブリ1	九州地方	3.5	4.2	ND	0.02	4.2
5	ブリ2	九州地方	11	3.5	0.02	0.15	3.7
6	ブリ3	中国・四国地方	1.7	2.9	0.01	0.15	3.1
7	スズキ1	九州地方	0.54	0.22	ND	0.02	0.24
8	スズキ2	九州地方	0.41	0.62	ND	0.04	0.66
9	タイ1	中国・四国地方	5.0	0.34	ND	ND	0.35
10	タイ2	九州地方	0.96	0.13	ND	ND	0.13
11	マグロ1	九州地方	18	16	0.10	6.2	22
12	マグロ2	九州地方	2.8	3.3	0.02	1.1	4.4
13	アジ1	九州地方	0.39	0.12	ND	ND	0.12
14	アジ2	九州地方	0.11	0.20	ND	ND	0.20
15	アジ3	九州地方	0.32	0.23	ND	ND	0.23
16	アジ4	九州地方	1.4	0.70	ND	ND	0.70
17	タラ	東北地方	0.078	0.18	ND	ND	0.18
18	タチウオ	九州地方	2.9	0.21	ND	0.02	0.23
19	ヤズ	九州地方	0.14	0.42	ND	ND	0.42
20	カンパチ	九州地方	0.029	0.13	ND	ND	0.13

ND: -HBCD 0.02ng/g 未満、 -HBCD 0.01ng/g 未満、 -HBCD 0.02ng/g 未満

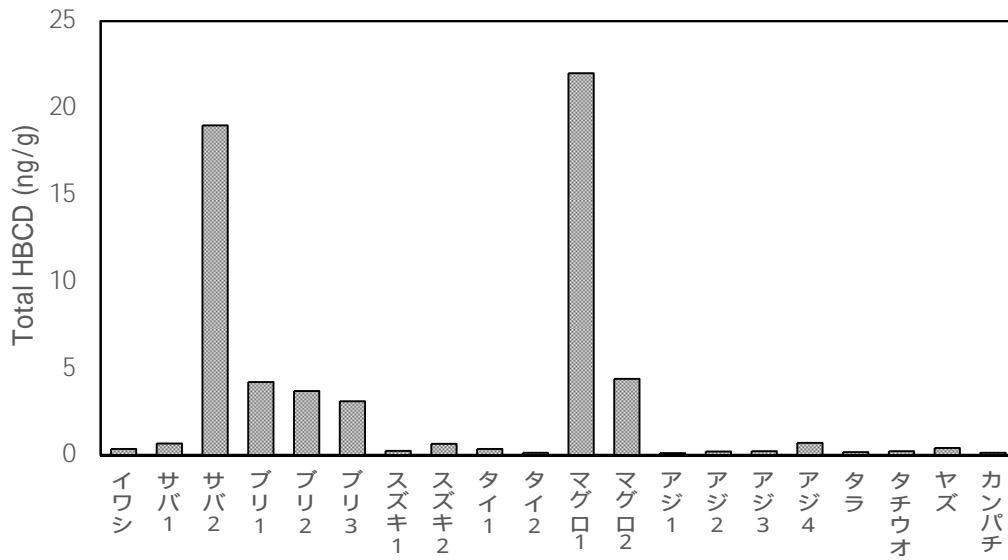


図5 魚介類試料中の HBCD 濃度

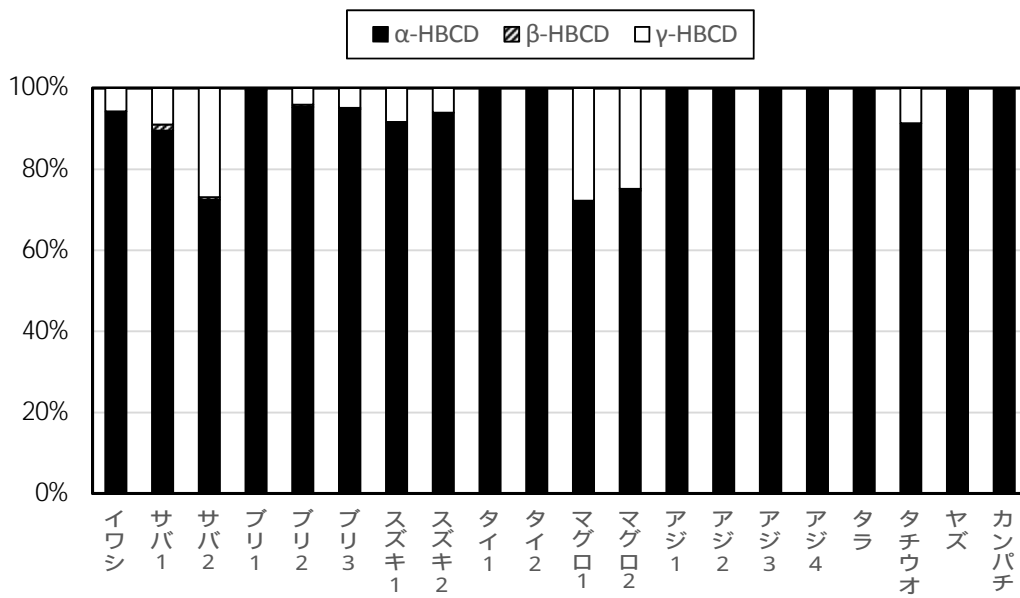


図6 魚介類試料中の HBCD 異性体の割合

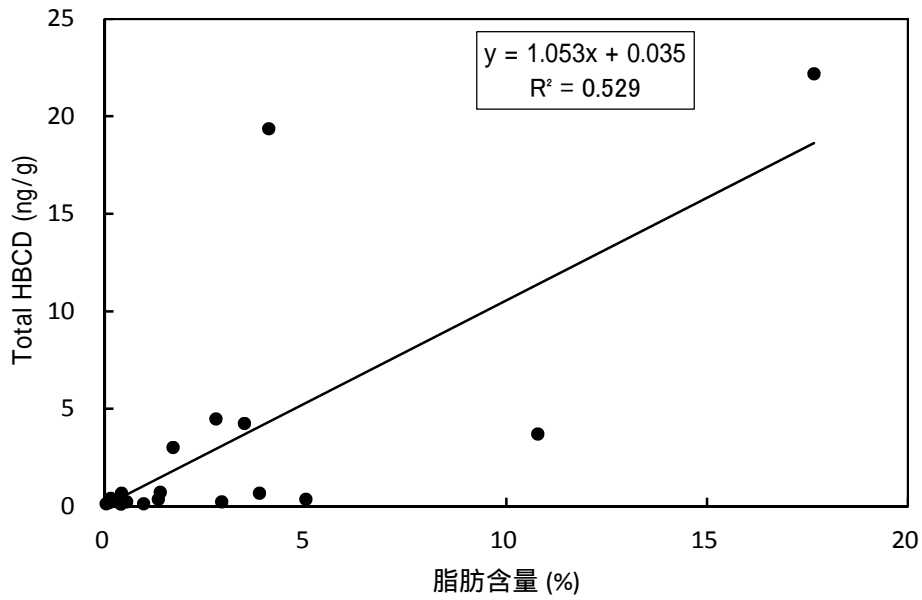


図7 魚介類試料の脂肪含量とHBCD濃度との相関

表5 魚介類試料中のHBCDの光学異性体比

No.	サンプル名	産地	-HBCD		-HBCD	
			濃度 (ng/g)	EF	濃度 (ng/g)	EF
3	サバ2	九州地方	14	0.51	5.2	0.50
4	ブリ1	九州地方	4.2	0.49	0.02	- *
5	ブリ2	九州地方	3.5	0.50	0.15	-
6	ブリ3	中国・四国地方	2.9	0.51	0.15	-
11	マグロ1	九州地方	16	0.50	6.2	0.55
12	マグロ2	九州地方	3.3	0.56	1.1	0.55

* 濃度が低いため測定不能

表6 固相カラムにおける DP 標準品の回収率 . a) フロリジルカラム、
b) スルホキシドカラム

	回収率 (%)			回収率 (%)	
	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP		<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP
1回目	113	119	1回目	100	102
2回目	103	108	2回目	92	96
3回目	115	122	3回目	84	88
平均	110	116	平均	92	95

表7 DP 分析における HRGC/HRMS 測定条件

GC条件	
カラム	HT8-PCB (関東化学、0.25mm × 60m)
インジェクションモード (注入量)	スプリットレス (2 μL)
インジェクター温度	290
キャリアーガス (流量)	ヘリウム (1.0 mL/min)
オープン温度	130 (2min保持) - 20 /min - 340 (17.5min保持)
MS条件	
イオン化法	EI
イオン源温度	290
分解能	10000以上
モニターイオン	ネイティブ体: 271.8102、273.8072 ラベル体: 276.8269、278.8240 シリンジスパイク: 337.9207、339.9626 ロックマス (PFK): 292.9824

表8 エピ試料を用いた DP 標準品の添加回収実験結果

	回収率 (%)	
	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP
1回目	98	94
2回目	96	93
3回目	101	92
4回目	100	93
平均	99	93

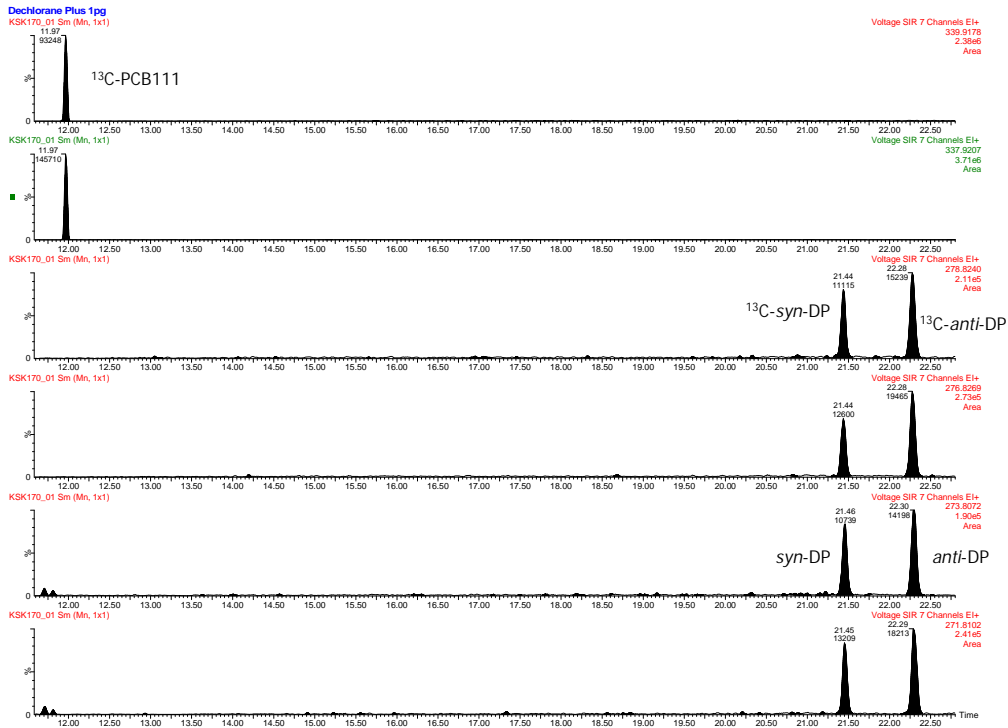


図 8 DP 標準品の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

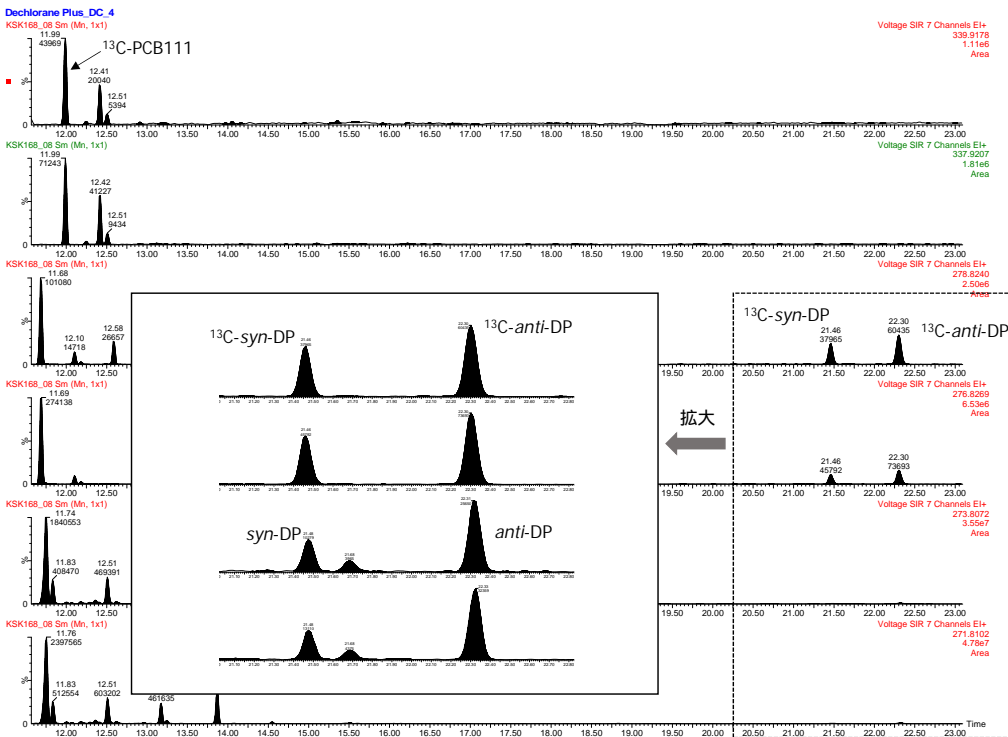


図 9 魚介類試料(試料 No.4(ブリ 1))の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

表9 魚介類試料中の DP 分析結果

No.	サンプル名	脂肪含量 (%)	濃度 (pg/g, 湿重量あたり)			f_{anti}
			<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	Total DP	
1	イワシ	1.3	3.6	5.6	9.2	0.61
2	サバ1	3.8	2.3	3.4	5.6	0.60
3	サバ2	4.1	ND	ND	-	-
4	ブリ1	3.5	7.0	13	20	0.64
5	ブリ2	11	2.4	4.4	6.8	0.65
6	ブリ3	1.7	2.2	3.9	6.0	0.64
7	スズキ1	0.54	3.2	5.8	9.0	0.65
8	スズキ2	0.41	2.8	5.0	7.8	0.64
9	タイ1	5.0	ND	1.0	1.0	-
10	タイ2	0.96	1.5	2.7	4.2	0.65
11	マグロ1	18	6.9	9.4	16	0.58
12	マグロ2	2.8	2.6	4.6	7.2	0.64
13	アジ1	0.39	2.7	4.7	7.4	0.64
14	アジ2	0.11	1.2	1.8	3.0	0.59
15	アジ3	0.32	ND	ND	-	-
16	アジ4	1.4	1.4	2.7	4.1	0.65
17	タラ	0.078	ND	ND	-	-
18	タチウオ	2.9	1.8	2.5	4.3	0.59
19	ヤズ	0.14	1.8	2.7	4.5	0.60
20	カンパチ	0.029	ND	1.0	1.0	-

ND: 1pg/g未満

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究・研究報告書

有害物質濃度実態調査の部

食品中に含まれる多環芳香族炭化水素類の実態調査

研究要旨

多環芳香族炭化水素類(PAHs)にはBenzo[a]pyrene(BAP)をはじめとする発がん性が懸念される物質が含まれている。本研究では、PAHsの含有が懸念される燻製食品を中心に、EU等でモニタリングが推奨されているPAHs16種を対象としてPAHs含有実態調査を実施した。

分析法の性能評価を実施した上で、燻製魚、なまり節、焼き魚、燻製肉、燻製卵、鰹削り節、及び鰹節等を風味原料に使用したダシパック及びつゆを対象に実態調査を実施した。その結果、鰹削り節やダシパックのPAHs濃度が高い傾向が認められた。PAHs16種の中でも分子量の小さいBenzo[a]anthracene、Cyclopenta[c,d]pyrene等はほぼ100%の割合で検出され、濃度も高かった。燻製魚介類の調査結果を用いてBAP摂取量を試算した結果、多めに見積もっても11.3 ng/kg体重/日程度と推定された。暴露マージンを計算すると約8,800であったことから、人の健康への懸念は大きいとは言えなかった。

さらに、ダシとしての利用が考えられる鰹削り節やダシパックについては、ダシへのPAHsの移行率を調査した。一般的なダシの作製方法を検討した結果、ダシへのPAHsの移行率は最大でも3%であり、ダシにはPAHsは殆ど移行しないことが分かった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所 堤 智昭、足立利華、松田りえ子

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、発がん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。

表1には、PAHs16種の構造等の情報を示した。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¹⁾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。なお、新たな食品に対する本法の性能評価の追加と共に、昨年度とシリアル番号が異なる分析機器(GC-MS/MS装置)を使用したため、昨年度に性能評価を実施した食品についても再評価を実施した上で、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調査した。

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 Sciencetes 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(鰹削り節及びダシパックについては 2.0 g)を量りとした。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、鰹削り節及びダ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 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 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

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 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 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。

鰹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 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 (1 min)→30 /min→210 →2.5 /min→245 →2 /min→260 (3

min)→8 /min→350 (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

【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 ; イオン源温度: 320 ; 四重極温度: 150 ; 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 標識体を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 標識体が無い場合は、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¹⁾。シリンジスパイクには D 標識したペリレンを使用した。測定対象物質と内標準物質の MRM 測

定条件を表 2 に示した。

5. 鰹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、鰹削り節 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。鰹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

実態調査で対象となる主な食品について、本法の真度及び併行精度について評価した。

鰹節を風味原料とするつゆの評価を追加すると共に、昨年度とシリアル番号が異なる GC-MS/MS 装置を使用したことから、昨年度に既に評価した燻製サケ、燻製ソーセージ、燻製卵、及び鰹削り節についても、再度、評価を実施した。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。燻製サケおよび燻製ソーセージでは 0.5 µg/kg、燻製卵及びつゆでは 1.0 µg/kg、鰹削り節では 10 µg/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。

推定された真度と併行精度を表 3 に示した。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¹⁾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¹⁾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。従って、BCL と CHR については、十分な選択性が確保できない可能性が高いため、実態調査においては参考値とすることが望ましいと判断した。

以上の結果を考慮し、実態調査で対象となる食品をマトリックスが類似する種別に分類し、各々で定量可能であると判断した PAHs と、それらの定量下限値を表 4 に示した。鰹削り節、ダシパック以外の食品では、BCL、CHR、および 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 および 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 含有実態調査を実施した。

今年度は、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試料の実態調査を実施した。これらの試料の分析結果を、昨年度に実施した調査結果¹⁾とあわせて、表5、表6、及び表7に示した。また、定量下限値以上となった各PAHsの割合を食品種毎に表8に示した。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(図1)。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²⁾。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)³⁾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の一日摂取量は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、恐らく 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、鰹削り節 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。鰹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)。

浸出前の試料、ダシ、及びダシ殻の PAHs 分析の結果を表 9、表 10、及び表 11 に示した。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、薄削りの鰹削り節で 1.7~2.1%、厚削りの鰹削り節で 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、厚削りの鰹削り節の PAHs 移行率が若干高い傾向がうかがえた。厚削りの鰹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 は一般的に脂溶性が高く、対象となった PAHs の Log Pow は 5.8~7.7⁴⁾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。

このように鰹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評価を実施した。鰹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。鰹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、鰹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) 鰹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。

E.参考文献

- 1) 平成 24 年度厚生労働科学研究費補助金研究報告書「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」(分担報告書 食品中の多環芳香族炭化水素分析法の開発)
- 2) 農林水産省、有害化学物質含有実態調査結果データ集(平成 15~22 年度)
- 3) COMMISSION REGULATION (EU) No 835/2011 of 19 August 2011, amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs
- 4) WHO, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, Vol.92 (2010).

F.研究業績

1.論文発表

なし

2.学会発表

- 1) 堤 智昭, 足立 利華, 松田 りえ子: 燻製食品中の多環芳香族炭化水素の分析, 第 105 回日本食品衛生学会学術講演会 (2013.5).
- 2) 堤 智昭, 足立 利華, 渡邊敬浩, 松田 りえ子, 手島玲子: 燻製食品中の多環芳香族炭化水素の含有実態調査, 第 50 回全国衛生科学技術協議会年会 (2013.11).
- 3) 堤 智昭, 足立 利華, 松田 りえ子: 燻製食品中に含まれる多環芳香族炭化水

素の実態調査, 第 106 回日本食品衛生学会学術講演会 (2013.11).

表 1 測定対象となる PAHs16 種

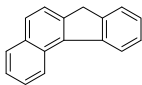
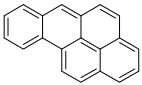
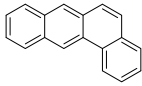
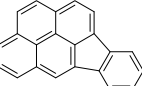
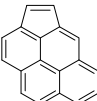
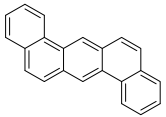
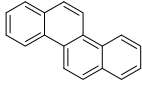
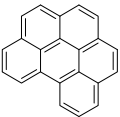
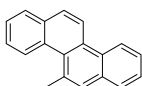
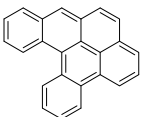
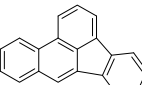
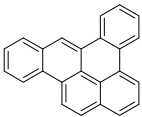
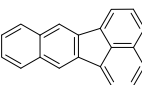
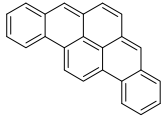
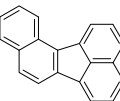
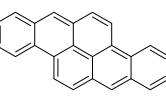
化合物名	略称	分子式	HRGC/MS	Structural Formulae	IARC Classification	化合物名	略称	分子式	HRGC/MS	Structural Formulae	IARC Classification
Benzo[c]fluorene	BCL	C17H12	216.0939		Group 3	Benzo[a]pyrene	BAP	C20H12	252.0939		Group 1
Benzo[a]anthracene	BAA	C18H12	228.0939		Group 2B	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	ICP	C22H12	276.0939		Group 2B
Cyclopenta[c,d]pyrene	CPP	C18H10	226.07825		Group 2A	Dibenzo[a,h]anthracene	DHA	C22H14	278.10955		Group 2A
Chrysene	CHR	C18H12	228.0939		Group 2B	Benzo[g,h,i]perylene	BGP	C22H12	276.0939		Group 3
5-methylchrysene	5MC	C19H14	242.10955		Group 3	Dibenzo[a,l]pyrene	DLP	C24H14	302.10955		Group 2A
Benzo[b]fluoranthene	BBF	C20H12	252.0939		Group 2B	Dibenzo[a,e]pyrene	DEP	C24H14	302.10955		Group 3
Benzo[k]fluoranthene	BKF	C20H12	252.0939		Group 2B	Dibenzo[a,i]pyrene	DIP	C24H14	302.10955		Group 2B
Benzo[j]fluoranthene	BJF	C20H12	252.0939		Group 2B	Dibenzo[a,h]pyrene	DHP	C24H14	302.10955		Group 2B

表2 測定対象物質と内標準物質のMRM測定条件

	化合物名	略称	保持時間 (min)	プリカーサーイオン	プロダクトイオン (定量)	コリジョンエネルギー (定量, eV)	プロダクトイオン (定性)	コリジョンエネルギー (定性, eV)
測定対象物質	Benzo[c]fluorene	BCL	10.63	216.1	215.1	26	189.1	50
	Benzo[a]anthracene	BAA	15.17	228.1	226.1	39	202.1	35
	Cyclopenta[c,d]pyrene	CPP	15.49	226.1	224.1	49	200.1	42
	Chrysene	CHR	15.64	228.1	226.1	39	202.1	35
	5-methylchrysene	5MC	18.52	242.1	239.1	49	215.1	25
	Benzo[b]fluoranthene	BBF	22.75	252.1	250.1	40	226.1	34
	Benzo[k]fluorathene	BKF	23.08	252.1	250.1	40	226.1	34
	Benzo[j]fluoranthene	BJF	23.29	252.1	250.1	40	226.1	34
	Benzo[a]pyrene	BAP	26.00	252.1	250.1	40	226.1	39
	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	ICP	33.03	276.1	274.1	50	250.1	40
	Dibenzo[a,h]anthracene	DHA	33.19	278.1	276.1	40	252.1	40
	Benzo[g,h,i]perylene	BGP	34.26	276.1	274.1	50	275.1	35
	Dibenzo[a,i]pyrene	DLP	37.64	302.1	300.1	45	298.1	60
	Dibenzo[a,e]pyrene	DEP	38.39	302.1	300.1	45	276.1	45
	Dibenzo[a,i]pyrene	DIP	38.76	302.1	300.1	45	276.1	45
Dibenzo[a,h]pyrene	DHP	38.98	302.1	300.1	45	276.1	45	
サロゲート	Benzo[a]anthracene - d12	D ₁₂ -BAA	15.01	240.2	236.2	40	-	-
	Chrysene - d12	D ₁₂ -CHR	15.46	240.2	236.2	40	-	-
	Benzo[b]fluoranthene - d12	D ₁₂ -BBF	22.58	264.2	260.2	45	-	-
	Benzo[k]fluorathene - d12	D ₁₂ -BKF	22.91	264.2	260.2	45	-	-
	Benzo[a]pyrene - d12	D ₁₂ -BAP	25.78	264.2	260.2	45	-	-
	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene - d12	D ₁₂ -ICP	32.93	288.2	284.2	55	-	-
	Dibenzo[a,h]anthracene - d14	D ₁₄ -DHA	33.05	292.2	288.2	44	-	-
	Benzo[g,h,i]perylene - d12	D ₁₂ -BGP	34.16	288.2	284.2	55	-	-
	Dibenzo[a,i]pyrene - d14	D ₁₄ -DIP	38.67	316.2	312.2	48	-	-
シリンジスパイク	Perylene - d12	D ₁₂ -PYL	26.92	264.3	260.1	47	-	-

* 直接対応するサロゲートが無い測定対象物については、RTが近いID体をサロゲートとして使用した。

表3 PAHs 分析の性能評価結果¹⁾

PAHs	燻製サケ			燻製ソーセージ			燻製卵			鯉削り節			つゆ		
	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	真度 (%)	併行精度 (RSD,%)
BCL	0.5	101	1.9	0.5	106	2.2	1.0	91	1.8	10	115	3.1	1.0	97	5.2
BAA	0.5	109	0.7	0.5	108	0.5	1.0	100	0.3	10	115	0.9	1.0	113	0.5
CPP	0.5	113	3.2	0.5	109	4.6	1.0	98	5.5	10	118	1.2	1.0	105	5.6
CHR	0.5	110	0.6	0.5	105	1.6	1.0	97	2.1	10	116	1.3	1.0	115	0.5
5MC	0.5	110	1.2	0.5	107	2.8	1.0	99	3.6	10	104	0.9	1.0	104	1.4
BBF	0.5	108	0.6	0.5	102	0.3	1.0	98	0.4	10	108	0.4	1.0	103	0.2
BKF	0.5	106	0.5	0.5	102	0.4	1.0	104	0.5	10	109	0.4	1.0	102	0.3
BJF	0.5	107	0.6	0.5	120	1.7	1.0	104	0.9	10	111	0.4	1.0	105	0.3
BAP	0.5	110	1.0	0.5	107	0.4	1.0	100	0.6	10	109	0.6	1.0	106	0.3
ICP	0.5	106	0.3	0.5	97	1.6	1.0	99	0.3	10	107	0.9	1.0	100	0.5
DHA	0.5	106	0.9	0.5	104	0.9	1.0	100	0.7	10	106	0.2	1.0	100	0.6
BGP	0.5	107	0.6	0.5	106	0.7	1.0	100	0.7	10	108	0.6	1.0	105	0.5
DLP	0.5	96	2.0	0.5	104	1.6	1.0	96	1.7	10	142	1.6	1.0	109	0.7
DEP	0.5	107	1.4	0.5	109	1.9	1.0	109	2.6	10	126	1.5	1.0	110	1.2
DIP	0.5	107	0.4	0.5	104	1.4	1.0	94	1.7	10	102	1.6	1.0	103	1.5
DHP	0.5	92	1.9	0.5	99	4.6	1.0	79	2.8	10	78	4.2	1.0	82	3.2

1)各食品について0.5～10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ のPAHsを添加した試料を繰り返し分析した(1日5併行)。

表 4 実態調査で対象とする食品における定量可能な PAHs と定量下限値(μg/kg)

PAHs	燻製魚、なまり節、 焼き魚	燻製肉	燻製卵	鰹削り節、 ダシパック	つゆ
BCL	(0.5) ¹⁾	(0.5)	(1)	(10)	(1)
BAA	0.5	0.5	1	10	1
CPP	0.5	0.5	1	10	1
CHR	(0.5)	(0.5)	(1)	(10)	(1)
5MC	0.5	0.5	1	10	1
BBF	0.5	0.5	1	10	1
BKF	0.5	0.5	1	10	1
BJF	0.5	0.5	1	10	1
BAP	0.5	0.5	1	10	1
ICP	0.5	0.5	1	10	1
DHA	0.5	0.5	1	10	1
BGP	0.5	0.5	1	10	1
DLP	0.5	0.5	1	(10)	1
DEP	0.5	0.5	1	(10)	1
DIP	0.5	0.5	1	10	1
DHP	(0.5)	(0.5)	(1)	(10)	(1)

1) ()のPAHsは参考値とする。

表5 燻製魚、なまり節、及び焼き魚の PAHs 含有実態調査結果

食品	PAHs (µg/kg) ¹⁾																
	BCL ²⁾	BAA	CPP	CHR ²⁾	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP	DEP	DIP	DHP ²⁾	
燻製魚	サーモン	#1 ³⁾	- ⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#4	(1.0) ⁵⁾	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	サンマ、ニシン、シシャモ、ホッケ	#1	(26)	20	19	24	-	4.4	2.2	3.9	4.1	1.8	-	1.8	-	-	-
		#2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#4	(2.1)	1.7	-	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#6	(0.70)	-	-	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#7	(1.5)	1.3	1.2	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	サバ	#1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#2	(49)	72	27	117	-	19	8.7	14	12	6.0	-	5.1	-	-	-
		#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#4	(13)	13	11	14	-	3.3	1.3	2.3	3.6	1.8	-	1.7	-	-	-
		#5	(1.1)	0.55	0.62	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
#7		(1.7)	0.59	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
なまり節	サバ	#1	(1.2)	1.9	1.9	2.5	-	0.53	-	-	0.59	-	-	-	-	-	
		#2	-	0.6	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#3	(21)	20	5.9	28	-	7.3	2.5	4.7	7.2	3.3	0.70	3.7	-	-	-
		#4	(33)	36	6.9	67	-	14	5.6	9.8	6.2	4.0	0.80	3.8	-	-	-
		#5	(28)	39	18	62	-	12	5.5	9.5	8.7	3.5	0.64	3.4	-	-	-
	カツオ	#1	(2.7)	2.1	0.56	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#3	(16)	17	5.5	28	-	5.7	1.9	3.7	5.1	1.8	-	2.0	-	-	
		#4	(1.8)	3.0	2.4	4.9	-	1.1	0.49	0.86	0.80	-	-	-	-	-	
		#5	(5.5)	4.0	1.4	6.4	-	0.77	0.40	0.66	0.63	-	-	-	-	-	
		#6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	焼き魚	サケ	#1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
#2			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
#3			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
#4			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
サバ		#1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

1) 定量範囲は0.5~10 µg/kgとした。定量範囲の上限値を超過した場合も外挿により定量値を算出した。、2) 参考値とする。、3) 下線の試料は平成24年度の厚生労働科学研究費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害化学物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」にて報告した。、4) 定量下限値未満、5) () は定量イオンと定性イオンの比が標準溶液と比較し±20%を超過

表 6 燻製肉及び燻製卵の PAHs 含有実態調査結果

食品			PAHs (µg/kg) ¹⁾																
			BCL ²⁾	BAA	CPP	CHR ²⁾	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP	DEP	DIP	DHP ²⁾	
燻製肉	豚	#1 ³⁾	- ⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#3	(2.5) ⁵⁾	2.2	2.3	1.9	-	0.52	-	-	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-
		#4	(2.0)	1.5	1.8	1.3	-	-	-	-	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-
		#5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		#10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	鶏	#1	(1.1)	1.1	1.2	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#2	(0.68)	-	0.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
鴨	#1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#2	(0.60)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
燻製卵	#1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	#10	4.1	4.0	3.6	4.9	-	1.2	-	1.1	1.6	1.0	-	-	-	-	-	-		

1) 定量範囲は燻製肉で0.5~10 µg/kg、燻製卵で1.0~10 µg/kgとした。定量範囲の上限値を超過した場合も外挿により定量値を算出した。2) 参考値とする。3) 下線の試料は平成24年度の厚生労働科学研究費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害化学物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」にて報告した。4) 定量下限値未満, 5) ()は定量イオンと定性イオンの比が標準溶液と比較し±20%を超過

表7 鰹削り節、ダシバック及つゆの PAHs 含有実態調査結果

食品	PAHs (µg/kg) ¹⁾															
	BCL ²⁾	BAA	CPP	CHR ²⁾	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP ³⁾	DEP ³⁾	DIP	DHP ²⁾
鰹削り節	#1 ⁴⁾	(73) ⁵⁾	105	76	158	- ⁶⁾	29	14	22	24	10	-	-	-	-	-
	#2	(74)	71	34	98	-	15	-	13	14	-	-	-	-	-	-
	#3	(82)	129	47	218	-	45	18	29	32	13	-	(11)	-	-	-
	#4	(86)	125	60	207	-	37	17	28	26	14	-	(12)	-	-	-
	#5	(64)	108	32	179	-	32	15	25	25	-	-	-	-	-	-
	#6	(40)	35	10	58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#7	(59)	53	31	71	-	12	-	11	12	-	-	-	-	-	-
	#8	(75)	107	62	173	-	34	15	25	25	12	-	(11)	-	-	-
	#9	(106)	148	81	213	-	44	21	37	39	21	-	19	-	-	-
	#10	(43)	53	25	79	-	14	-	11	13	-	-	-	-	-	-
ダシバック (鰹節等を風味原料に使用)	#1	(189)	205	91	305	-	55	26	40	44	24	-	21	-	-	-
	#2	(12)	18	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#3	(104)	136	58	234	-	42	19	32	28	15	-	12	-	-	-
	#4	(165)	184	70	285	-	36	15	26	29	10	-	-	-	-	-
	#5	(141)	181	78	286	-	51	23	39	38	17	-	15	-	-	-
	#6	(197)	221	106	324	-	65	28	48	52	24	-	20	-	-	-
	#7	(44)	50	22	77	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#8	(99)	114	36	194	-	33	12	22	22	-	-	-	-	-	-
	#9	(91)	92	46	151	-	23	10	17	20	11	-	-	-	-	-
	#10	(128)	185	62	313	-	59	25	41	41	18	-	17	-	-	-
つゆ (鰹節等を風味原料に使用)	#1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	#10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) 定量範囲は鰹削り節とダシバックで10～100 µg/kg、つゆで1.0～10 µg/kgとした。定量範囲の上限値を超過した場合も外挿により定量値を算出した。2) 参考値とする。3) 鰹削り節及びダシバックのみ参考値とする。4) 下線の試料は平成24年度の厚生労働科学研究費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害化学物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」にて報告した。5) ()は定量イオンと定性イオンの比が標準溶液と比較±20%を超過、6) 定量下限値未満

表 8 PAHs 含有実態調査において定量下限値以上であった PAHs の割合

PAHs	定量下限値以上の割合 (%)							
	燻製魚 20試料	なまり節 11試料	焼魚 8試料	燻製肉 16試料	燻製卵 10試料	鰹削り節 10試料	だしパック 10試料	つゆ 10試料
BCL	45	73	0	31	0	100	100	0
BAA	40	82	0	19	0	100	100	0
CPP	25	73	0	25	0	100	90	0
CHR	40	82	0	19	0	100	100	0
5MC	0	0	0	0	0	0	0	0
BBF	15	64	0	6	0	90	90	0
BKF	15	55	0	0	0	60	80	0
BJF	15	55	0	0	0	90	80	0
BAP	15	64	0	13	0	90	80	0
ICP	15	36	0	0	0	50	70	0
DHA	0	27	0	0	0	0	0	0
BGP	15	36	0	0	0	40	50	0
DLP	0	0	0	0	0	0	0	0
DEP	0	0	0	0	0	0	0	0
DIP	0	0	0	0	0	0	0	0
DHP	0	0	0	0	0	0	0	0

表9 鰹削り節(薄削り)からダシへのPAHs移行率

PAHs	鰹削り節 (n=2) ¹⁾		ダシ (n=3) ¹⁾						ダシ殻 (n=3) ¹⁾						PAHs 回収率 (%) ²⁾
	濃度(μg/kg)	含有量(μg)	濃度(μg/kg)		含有量(μg)		移行率(%)		濃度(μg/kg)		含有量(μg)		残存率(%)		
			平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	
BCL	103	2.1	0.11	0.014	0.044	0.0056	2.1	0.3	27	3.1	2.0	0.17	97	8.1	99
BAA	144	2.9	0.12	0.020	0.049	0.0080	1.7	0.3	38	3.0	2.8	0.23	96	7.9	98
CPP	80	1.6	0.080	0.012	0.032	0.0045	2.0	0.3	21	1.2	1.6	0.10	97	6.3	99
CHR	203	4.1	0.17	0.030	0.070	0.012	1.7	0.3	53	3.9	3.9	0.26	97	6.3	98
5MC	- ³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BBF	42	0.83	0.036	0.0084	0.015	0.003	1.8	0.4	11	0.8	0.80	0.06	97	7.0	98
BKF	20	0.41	-	-	-	-	-	-	5.4	0.3	0.40	0.022	97	5.5	-
BJF	35	0.70	-	-	-	-	-	-	9	0.6	0.67	0.05	96	6.5	-
BAP	39	0.78	0.036	0.0082	0.015	0.0032	1.9	0.4	10	0.8	0.77	0.07	98	8.6	100
ICP	20	0.39	-	-	-	-	-	-	5.2	0.2	0.38	0.019	97	4.8	-
DHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BGP	18	0.37	-	-	-	-	-	-	4.9	0.2	0.36	0.014	99	3.7	-
DLP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DEP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DIP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DHP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) 定量下限値: 鰹削り節は10 μg/kg、ダシは0.024 ~ 0.025 μg/kg、ダシ殻は1.3 ~ 1.4 μg/kg、2) 回収率=ダシとダシ殻のPAHs含量/使用した鰹削り節のPAHs含量 × 100、3) 定量下限値未満

表 10 鰹削り節(厚削り)からダシへの PAHs 移行率

PAHs	鰹削り節 (n=2) ¹⁾		ダシ (n=3) ¹⁾						ダシ殻(n=3) ¹⁾						PAHs 回収率 (%) ²⁾
	濃度(μg/kg)	含有量(μg)	濃度(μg/kg)		含有量(μg)		移行率(%)		濃度(μg/kg)		含有量(μg)		残存率(%)		
			平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	
BCL	54	0.81	0.069	0.007	0.021	0.0027	2.6	0.3	32	1.9	0.8	0.056	94	6.8	96
BAA	75	1.1	0.094	0.016	0.029	0.0033	2.5	0.3	45	5.0	1.1	0.133	95	11.8	98
CPP	40	0.61	0.051	0.013	0.015	0.0026	2.5	0.4	23	2.2	0.55	0.060	91	9.8	94
CHR	118	1.8	0.150	0.023	0.046	0.0041	2.6	0.2	71	8.2	1.7	0.217	97	12.3	99
5MC	- ³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BBF	26	0.39	0.036	0.0073	0.011	0.0013	2.8	0.3	16	2.4	0.38	0.06216	97	16.0	100
BKF	11	0.17	-	-	-	-	-	-	6.9	1.1	0.17	0.02923	97	17.2	-
BJF	19	0.29	0.027	0.0053	0.0081	0.00090	2.8	0.3	12	1.6	0.28	0.0411	97	14.1	100
BAP	21	0.32	0.031	0.0069	0.0094	0.0012	3.0	0.4	13	2.0	0.30	0.0525	96	16.6	99
ICP	10	0.15	-	-	-	-	-	-	6.3	0.91	0.15	0.02358	98	15.3	-
DHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BGP	10	0.15	-	-	-	-	-	-	6.1	0.86	0.15	0.02229	98	15.0	-
DLP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DEP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DIP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DHP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) 定量下限値; 鰹削り節は10 μg/kg、ダシは0.015 ~ 0.019 μg/kg、ダシ殻は3.1 ~ 3.2 μg/kg、2) 回収率=ダシとダシ殻のPAHs含量/使用した鰹削り節のPAHs含量 × 100、3) 定量下限値未滿

表 11 ダシパックからダシへの PAHs 移行率

PAHs	ダシパック (n=2) ¹⁾		ダシ (n=3) ¹⁾						ダシ殻(n=3) ¹⁾						PAHs 回収率 (%) ²⁾
	濃度(μg/kg)	含有量(μg)	濃度(μg/kg)		含有量(μg)		移行率(%)		濃度(μg/kg)		含有量(μg)		残存率(%)		
			平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	平均	SD	
BCL	134	1.2	0.016	0.0053	0.0050	0.0018	0.4	0.1	55	1.8	1.2	0.013	100	1.1	101
BAA	152	1.4	0.022	0.0063	0.0071	0.0021	0.5	0.2	59	2.1	1.3	0.011	97	0.8	97
CPP	41	0.37	0.012	0.0018	0.0037	0.00062	1.0	0.2	15	0.64	0.33	0.007	89	1.9	90
CHR	258	2.3	-	-	-	-	-	-	103	3.4	2.3	0.016	98	0.7	-
5MC	- ³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BBF	49	0.44	0.0089	0.0021	0.0028	0.0007	0.6	0.2	19	0.74	0.42	0.00066	96	0.2	97
BKF	21	0.19	-	-	-	-	-	-	8.3	0.29	0.19	0.00089	97	0.5	-
BJF	36	0.33	-	-	-	-	-	-	14	0.48	0.31	0.0018	97	0.6	-
BAP	26	0.23	0.012	0.00092	0.0037	0.0003	1.6	0.1	10	0.36	0.22	0.0010	95	0.4	96
ICP	18	0.16	-	-	-	-	-	-	6.9	0.26	0.15	0.00047	96	0.3	-
DHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BGP	17	0.15	-	-	-	-	-	-	6.5	0.25	0.15	0.00027	97	0.2	-
DLP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DEP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DIP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DHP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) 定量下限値; 鰹削り節は10 μg/kg、ダシは0.030 ~ 0.034 μg/kg、ダシ殻は1.9 ~ 2.1 μg/kg, 2) 回収率=ダシとダシ殻のPAHs含量/使用した鰹削り節のPAHs含量 × 100, 3) 定量下限値未滿

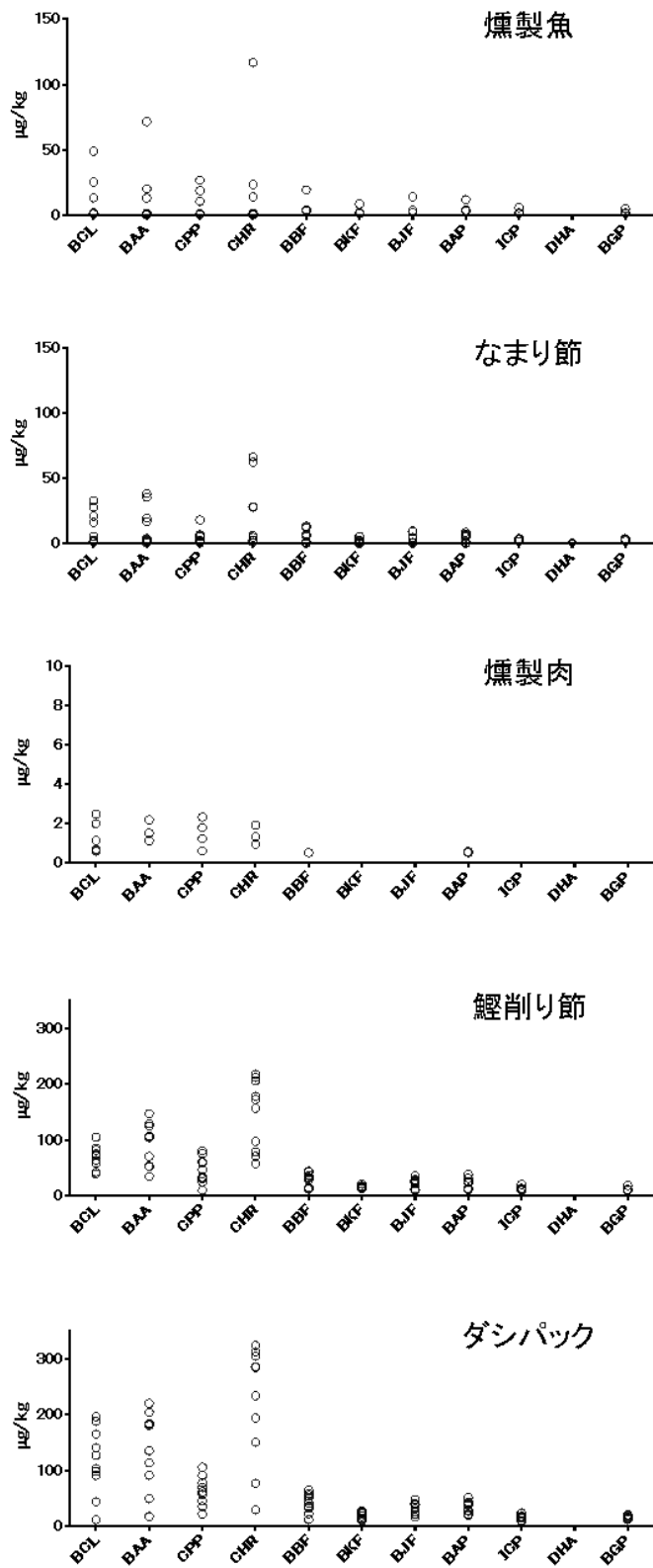


図 1 実態調査における PAHs 濃度の比較