

692.5、分子式  $C_{13}H_4Br_4Cl_6$  の塩素系難燃剤である。DP、Dechlorane 602 及び、Dechlorane 603 Dechlorane 604 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しており、近年では環境汚染物質として注目されている物質でもある。DP については、個々の食品(魚介類)やTD試料からの検出事例が極めて少なく、実態に関する十分なデータが不足しているのが現状である。

上記の現状に鑑み、臭素系難燃剤である HBCD 及び塩素系難燃剤の DP 等について、全国規模であるいは北部九州地域において調製された TD 試料の分析を通じ、検出の頻度から汚染実態を調査するとともに摂取量推定を試行した。

## B. 研究方法

### I HBCD の摂取量推定の試行

#### I-1. 試料

H24 年度に全国 7 地域 10 機関で調製された TD 試料のうち、10 群(魚介類)の試料を用いた。

#### I-2. 標準物質

$\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HBCD 標準品、及び  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ - $^{13}C_{12}$  ラベル化 HBCD は Cambridge Isotope Laboratories 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。

#### I-3. 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタ

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。シクロヘキサンは関東化学製の高速液体クロマトグラフ用を用いた。44%硫酸シリカゲルは和光純薬工業製ダイオキシン類分析用を用いた。珪藻土は International Sorbent Technology 製の BULK ISOLUTE SORBENT HM-N を用いた。

#### I-4. 機器及び使用条件

高速溶媒抽出(ASE)には、DIONEX 製の AES-300 または ASE-350 を使用した。抽出条件は下記のとおりであった。セル温度：100℃、セル圧力：1500 psi、加熱時間：5 分、静置時間：10 分、抽出サイクル数：3、抽出溶媒：アセトン/ヘキサン(1：3)

GPC として、ポンプはジーエルサイエンス製の PU 714、カラムオーブンはジーエルサイエンス製の CO 705、検出器はジーエルサイエンス製の GL-7452、分画装置は東京理化学器械製の DC-1500 を使用した。プレカラム及び分離カラムは昭和電工製 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。

LC-MS/MS は Waters 製 2695 / Quattro Ultima Pt を用いた。

#### I-5. 分析操作

試料約 5 g を秤取し、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-}$ 及び  $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$  各 1 ng を内部標準(クリーンアップスパイク)として添加した。これにあらかじめ洗浄した珪藻土を 5 g 加え、試料とよくかき混ぜた後 ASE の抽出セル(容積 33 mL)に充填し高速溶媒抽出した。抽出液を分液ロートに移し、あらかじめジクロロメタンで洗浄した 5% NaCl 水溶液 120 mL を加えて 5 分間振とうした後、静置した。分離した有機層は綿栓した三角ロート上の無水硫酸ナトリウムを通過させ、ナス型フラスコに採った。その後、ジクロロメタン/ヘキサン(1 : 9)40 mL で同様の液-液抽出及び脱水を 2 回行った。これをロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を風袋を量ったビーカーに移し、室温下で一夜静置して大部分の有機溶媒を揮散させた後、105°C に設定した恒温装置で 1 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。抽出物をアセトン/シクロヘキサン(3 : 7)で再溶解し、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~16.5 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、パストゥールピペットに 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% ジクロロメタン/ヘキサン(2 : 8)8

mL で溶出し、窒素ガスを吹き付け乾燥した。少量のジクロロメタンに溶解させインサートバイアルに移し、自然乾燥後にメタノール 50  $\mu\text{L}$  を加えて溶解させ、LC-MS/MS で測定した。

## II 塩素系難燃剤の摂取量推定の試行

### II-1. 試料

平成 26 年度に北部九州地域(福岡県)で調製された 1 群から 13 群の TD 試料を分析した。

### II-2. 標準物質

DP の標準溶液は、Wellington Laboratories 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  $^{13}\text{C}$ -ラベル体標準液を購入し、これらをノナンで適宜希釈・混合して分析に用いた。シリンジスパイクには、 $^{13}\text{C}$ -2,3,3',55'- pentaCB( $^{13}\text{C}$ -PCB111)を使用した。また、DP と類似した塩素系難燃剤である Dechlorane602、Dechlorane603、Dechlorane604 の標準物質は Santa Druz 製を使用し、ノナンで溶解、希釈・混合した。

### II-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製の

有害金属測定用を使用した。フロリジルカートリッジカラムは Waters 製の Sep-pak Vac RC (500 mg)を使用した。スルホキシドカラムは Supelco 製の Supelclean Sulfoxide(3 g)を用いた。ガラスビーズは、0.991~1.397 mm の粒度のソーダガラス製を使用した。

#### II-4. 機器

HRGC/HRMS の GC は Agilent 製 6890N を MS は日本電子製 JEOL JMS-800D を使用した。

高速溶媒抽出(ASE)には DIONEX 製の大容量型装置 ASE-350 を使用した。

#### II-5. 分析操作

4 群(油脂類)以外の TD 試料は、均一化した試料約 10 g を特注ビーカー(直径 9 cm、高さ 7 cm)に精秤し、-20℃で凍結した後、凍結乾燥機(VIRTIS 社製 AD2.0 ES-BC)で約 36 時間かけて乾燥させた。乾燥させた試料をスパテルで細かく砕き、洗浄したガラスビーズを混ぜながら高速溶媒抽出装置の抽出セル(99 mL)に充填した。クリーンアップスパイクを各 250 pg 添加した後、高速溶媒抽出を行った。抽出液を 200 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 1 mL もしくは溶媒が蒸発しなくなるまで濃縮した。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。4 群の試料は、均一化した試料約 10 g をあらかじめ風袋を量った 100 mL 容ビーカーに精秤し、他の群と同様に、室温下で一夜静置した。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 3 %以上の 5 試料(3、4、5、10、11 及び 12 群試料)では、50 mL 容共栓遠沈管を用いて抽出液約 30 mL に対して硫酸 10 mL を添加し、脂肪含量が 3 %に満たない試料では、10 mL 容共栓スピッツ管を用いて抽出液約 6 mL に対して硫酸 2 mL を添加して、硫酸処理を行った。硫酸処理は硫酸層の着色が無くなるまで繰り返して行い、最終的に硫酸を添加して、一夜放置した。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 3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、得られた上

清(ヘキサン層)をカラム精製した。フロリジルカラム及びスルホキシドカラム精製を経た溶液を濃縮し、測定バイアルに移し、シリンジスパイク(<sup>13</sup>C-PCB111を250 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に注入して測定した。

## C. 研究結果及び考察

### I. HBCDの摂取量推定の試行

TD試料からのHBCDの抽出法については、これまでメタノール及びジクロロメタンによるホモジナイズ抽出を行っていたが、本年度の研究からは高速溶媒抽出法を採用した。抽出法の変更にあたり、適切な条件を得るため、魚介類試料を用いて回収率を確認した。その結果、抽出溶媒をアセトン/ヘキサン(1:3)とした場合、クリーンアップスパイクの回収率が80~110%の範囲となったことから、この条件で試料からの抽出を行った。

平成24年度に全国7地域10機関で調製されたTD試料のうち10群(魚介類)試料のHBCD濃度を分析した。その結果、分析した全ての試料からα-及びγ-の異性体が検出された。全異性体濃度の和(Total HBCD)は、0.18 ng/g~1.24 ng/g(平均0.68 ng/g)であり、平成22~24年度に実施したTD試料分析の結果(0.62~24.7 ng/g、平均6.49 ng/g)と

比較すると低値であった。10群試料のTotal HBCDに基づき推定した地域別1日摂取量は、13.9~86.9 ng/day(平均49.7 ng/day)であった。これを、日本人の平均体重を50 kgと仮定して、体重(kg)あたりの1日摂取量に換算すると、0.28~1.74 ng/kg/day(平均1.00 ng/kg/day)となる。HBCDの毒性については、日本の研究では動物試験の結果から10.2 mg/kg/dayが無毒性量(NOAEL)とされている。ヒトへの影響は、長期摂取を仮定すると、不確実係数積(UFs)100でNOAELを除いた量(TDI)と比較することが妥当と考えられることから、ここでは0.102 mg/kg bw/dayを有害性評価値として本研究で得た推定値と比較した。その結果、今回得られた値はTDIの約6万分の1から35万分の1であり、人体に影響のないレベルであることが確認された。HBCDはPOPs条約や化学物質審査規制法により製造、使用等が原則禁止となった。しかし今後、HBCDを含む製品の廃棄処分が進められると考えられることから、食品の汚染実態や摂取量の推移に注視する必要がある。

## II. 塩素系難燃剤の摂取量推定の試行

### II-1. HRGC/HRMSによる塩素系難燃剤の標準品の測定

DP、Dechlorane 602、Dechlorane 603、

Dechlorane 604、各 5 pg を HRGC/HRMS で測定した結果、Dechlorane 604 が検出されなかった。Dechlorane 604 は、紫外線により脱臭素化し、いくつかの類似体が生成するという報告も有り、分析法の性能を検証することが今後の課題である。Dechlorane 604 を除く各 Dechlorane 測定時の検出下限値は、syn-DP で 2 pg/g、anti-DP で 2 pg/g、Dechlorane 602 で 0.2 pg/g、Dechlorane 603 で 3 pg/g と推定された。

## II-2. ブランク実験の結果及びクリーンアップスパイクの回収率

操作ブランク実験により得られた塩素系難燃剤の濃度は、syn-DP で 5.3 pg/g、anti-DP で 29 pg/g、Dechlorane 602 で 0.50 pg/g、Dechlorane 603 で 7.8 pg/g であり、全て化合物を通じて標準液の測定結果から推定された検出下限値よりも高値となった。このため、今年度の TD 試料の分析における検出下限値は、操作ブランク実験において得られた濃度とした。昨年度の研究結果として得た syn-DP、anti-DP の操作ブランク実験の結果(2 pg/g)と比較しても高値であったが、その変化の原因を明確にすることはできなかった。今後、塩素系難燃剤を分析するに当たっては、操作ブランク濃度を低減させることが最重要課題となる。

4 群の TD 試料を除くすべての試料からのクリーンアップスパイクの回

収率は 50 ~ 120 % の範囲となった。4 群試料からのクリーンアップスパイクの回収率は、 $^{13}\text{C}_{12}$ -syn-DP で 38 %、 $^{13}\text{C}_{12}$ -anti-DP で 40 % であり、4 群試料を主に構成する油脂類の残存による影響と推測される。

## II-3. TD 試料中の塩素系難燃剤の分析

平成 26 年度に北部九州地域で調製した TD 試料の塩素系難燃剤濃度を分析した。その結果、syn-DP は、4 群、11 群、13 群の試料から検出され、濃度はそれぞれ 7.1、8.7、9.6 pg/g であった。anti-DP は、3 群、4 群、5 群、10 群、11 群、12 群、13 群の試料 7 から検出され、それらの濃度範囲は 34 ~ 210 pg/g(平均 73 pg/g)であった。また、syn-DP と anti-DP 濃度の和(Total DP)の範囲は、ND ~ 210 pg/g (平均 77 pg/g)であった。魚介類により構成される 10 群試料における syn-DP 濃度は ND、anti-DP 濃度は 38 pg/g であり、平成 25 年度の研究成果として報告した市販の魚介類試料の濃度(syn-DP 濃度の平均; 2.2 pg/g、anti-DP 濃度の平均; 3.7 pg/g)と比較して高値であった。

## II-4. 塩素系難燃剤の摂取量推定の試行

本年度研究により得た分析結果に基づき、北部九州地域における塩素系難燃剤の 1 日摂取量を推定した。なお、操作ブランク実験により得られた塩素系難燃剤濃度が比較的高値であっ

たため、TD 試料中の塩素系難燃剤濃度を下記する二つの方法で定量し、それぞれの定量値に基づき摂取量を推定した。定量値算出方法の 1 つ目は、操作ブランク実験の結果から推定された検出下限値を TD 試料分析時の検出下限値として塩素系難燃剤濃度を定量する方法である(以下、「ブランクを検出下限」と区別する)。2 つ目は、TD 試料の分析結果から操作ブランク実験の結果を差し引いた値に基づき、塩素系難燃剤を定量する方法である(以下、「ブランクを差し引く」と記載する)。

1 つ目の方法で推定された食品群別の塩素系難燃剤の 1 日摂取量は、syn-DP で 1.9 ng/day、anti-DP で 26 ng/day(Total DP として 29 ng/day)、Dechlorane 602 で 1.9 ng/day、Dechlorane 603 で 10 ng/day となった。2 つ目の方法で推定された食品群別の塩素系難燃剤の 1 日摂取量は、syn-DP で 0.80 ng/day、anti-DP で 11 ng/day(Total DP として 12 ng/day)、Dechlorane 602 で 0.81 ng/day、

Dechlorane 603 で 5.3 ng/day となった。今後、他地域、他年度に調製された TD 試料の分析を通じ、DP 濃度の実態及び摂取量推定研究を拡充していく計画である。

#### D. 結論

全国 7 地域 10 機関で調製された 10 群の TD 試料(魚介類)を分析した結果、0.18 ng/g~1.24 ng/g(平均 0.68 ng/g)の HBCD が検出された。10 群からの 1 日摂取量は 0.28~1.74 ng/kg/day(平均 1.00 ng/kg/day)であり、健康危害リスクへの寄与は考えられなかった。

北部九州地域において調製した TD 試料の分析結果に基づき推定された、塩素系難燃剤の摂取量は、syn-DP で 1.9 ng/day、anti-DP で 26 ng/day (Total DP として 29 ng/day)、Dechlorane 602 で 1.9 ng/day、Dechlorane 603 で 10 ng/day となった。国内の塩素系難燃剤の食品分析事例は少なく実態を解明するためにはデータが不足しているため、検討の継続が必要である。

### 1-3. 塩素化ダイオキシン類のトータルダイエツト調査

#### A. 研究目的

トータルダイエツト(TD)試料を用いたダイオキシン類の摂取量調査は、

平成 9 年から厚生科学研究(現在は厚生労働科学研究)費補助金により、毎年実施されており、国民のダイオキシン

類暴露量とその経年推移に関する知見が得られている。国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するため、本年度も昨年度に引き続き全国7地域8機関において日本人の平均的な食品摂取に従ったTD試料を調製し、試料中のダイオキシン類を分析し、1日摂取量を推定した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するためのTD試料は、全国7地域8機関で調製した。厚生労働省が実施した平成20～22年度の国民健康・栄養調査の地域別食品摂取量(1歳以上)を項目ごとに平均し、各食品の地域別摂取量とした。食品は13群に大別して試料を調製した。各機関はそれぞれ約120品目の食品を購入し、地域別食品摂取量に基づいて、それらの食品を計量し、食品によっては調理した後、食品群ごとに混合均一化したものを試料とした。作製したTD試料は、分析に供すまで-20℃で保存した。

1群～9群、及び12～14群の試料は、各機関で1セットを調製した。10群及び11群試料はダイオキシン類摂取量に支配的な寄与率を与える食品により構成されるため、8機関が各群3セットずつ調製した。これら3セットの試料調製では、魚種、産地、メーカー

等が異なる食品を含めた。各機関で3セットずつ調製した10群及び11群の試料はそれぞれの試料を分析に供した。一方、1群～9群及び12群～14群は、各機関の食品摂取量に応じた割合で混合した共通試料とし、分析に供した。

### 2. 分析対象項目

分析対象項目は、WHOが毒性係数(TEF)を定めたPCDDs7種、PCDFs10種及びCo-PCBs12種の計29種とした。

### 3. 分析方法

ダイオキシン類の分析法は、「食品中のダイオキシン類測定方法ガイドライン」(厚生労働省、平成20年2月)に従った。

### 4. 分析結果の表記

調査結果は、1日摂取量を体重あたりの毒性等量(pgTEQ/kg bw/day)で示した。TEQの算出には2005年に定められたTEFを使用し、分析値が検出限界値未満の異性体濃度をゼロとして計算した値(以下、ND=0と略す)と、個々の異性体の検出限界値濃度の1/2として計算した値(以下、ND=LOD/2と略す)を示した。

## C. 研究結果及び考察

7地域8機関において調製したTD試料を分析し、ダイオキシン類摂取量及び各群からの摂取割合を算出した。

### 1. PCDD/PCDFs 摂取量

PCDD/PCDFs の 1 日摂取量は、ND=0 の場合、平均 10.51 pgTEQ/day(範囲：3.97～19.64 pgTEQ/day)であった。これを、日本人の平均体重を 50 kg として、体重(kg)あたりの 1 日摂取量に換算すると、平均 0.21 pgTEQ/kg bw/day (範囲：0.08～0.39 pgTEQ/kg bw/day)となった。平成 25 年度は平均 0.18 pgTEQ/kg bw/day (範囲：0.03～0.44 pgTEQ/kg bw/day)であり、この推定値に比べると今年度の平均値は 1.2 倍高い値であった。ND=LOD/2 の場合の PCDD/PCDFs の 1 日摂取量は、平均 49.36 pgTEQ/day (範囲：43.59～57.07 pgTEQ/day)であり、体重あたり平均 0.99 pgTEQ/kg bw/day (範囲：0.87～1.14 pgTEQ/kg bw/day)であった。PCDD/PCDFs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、ND=0 の場合、10 群(魚介類)81.1%、11 群(肉・卵類)14.6%であり、これら 2 群で全体の 95.7%を占めた。ND=LOD/2 の場合は、高い順に 9 群(酒類、嗜好飲料)22.2%、10 群 18.7%、1 群(米、米加工品)15.1%であった。9 群と 1 群の PCDD/PCDFs 分析値は全て ND であったが、これらの群の食品摂取量が多いため、ND=LOD/2 として計算した場合、結果として高い摂取量が得られ寄与率が高くなっている。

## 2. Co-PCBs 摂取量

Co-PCBs の 1 日摂取量は、ND=0 の場合、平均 14.92 pgTEQ/day (範囲：9.14

～83.73 pgTEQ/day)であり、体重あたり平均 0.48 pgTEQ/kg bw/day(範囲：0.18～1.67 pgTEQ/kg bw/day)であった。平成 25 年度は平均 0.39 pgTEQ/kg bw/day (範囲：0.15～0.66 pgTEQ/kg bw/day)であり、この推定値に比較すると今年度の平均値は 1.2 倍高い値であった。一方、今年度の最大値は平成 25 年度と比較して 2.5 倍高い値であった。中部地域で作製した 10 群試料において、他よりも顕著に高い濃度の Co-PCBs が検出されたため摂取量の最大値が大きくなった。ND=LOD/2 の場合の摂取量は、平均 36.93 pgTEQ/day (範囲：22.28～96.34 pgTEQ/day)であり、体重あたりとすれば、平均 0.74 pgTEQ/kg bw/day (範囲：0.45～1.93 pgTEQ/kg bw/day)であった。Co-PCBs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、ND=0 の場合、10 群(魚介類)97.2%、11 群(肉・卵類)2.6%であり、これら 2 群で全体の 99.8%を占めた。ND=LOD/2 の場合は、高い順に 10 群 63.2%、9 群 10.1%、1 群 6.9%であった。PCDD/PCDFs の場合と同様に、9 群と 1 群の Co-PCBs 分析値は全て ND であったが、ND=LOD/2 として計算するため、結果として 9 群及び 1 群からの寄与率が高くなった。

## 3. ダイオキシン類摂取量

PCDD/PCDFs と Co-PCBs を合わせたダイオキシン類の 1 日摂取量は、



ND=0 の場合、平均 34.51 pgTEQ/day(範囲：13.24～100.85 pgTEQ/day)であり、体重あたりの摂取量は平均 0.69 pgTEQ/kg bw/day (範囲：0.26～2.02 pgTEQ/kg bw/day)であった。平均値は日本の TDI(4 pgTEQ/kg bw/day)の 17%程度であり、最大値は TDI の 50%程度に相当した。平成 25 年度は平均 0.58 pgTEQ/kg bw/day(範囲：0.18～0.97 pgTEQ/kg bw/day)であり、この推定値に比べると今年度の平均値は 1.2 倍高い値であった。一方、最大値は平成 25 年度と比べ 2.1 倍高い値であった。前述したように中部地区で作製した 10 群試料の Co-PCBs 濃度が他よりも顕著に高かったことが影響している。ND=LOD/2 の場合の 1 日摂取量は、平均 86.29 pgTEQ/day(範囲：65.87～152.23 pgTEQ/day)であり、体重あたりの摂取量は平均 1.73 pgTEQ /kg bw/day (範囲：1.32～3.04 pgTEQ /kg bw/day)であった。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、ND=0 の場合、10 群(魚介類)92.3%、11 群(肉・卵類)6.3%であり、これら 2 群で全体の 98.6%を占めた。ND=LOD/2 の場合は、高い順に 10 群 37.7%、9 群(酒類、嗜好飲料)17.0%、1 群(米、米加工品)11.6%であり、PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs の場合と同じく、1 群及び 9 群の寄与率が高くなった。1 群と 9 群のダイオキ

シン類分析値は全て ND であったが、ND=LOD/2 として計算するため、結果として 1 群及び 9 群からの寄与率が高くなった。ダイオキシン類摂取量に占める Co-PCBs の割合は、ND=0 の場合、70%であった。平成 24 及び 25 年度における割合は 69%及び 68%であり、ほぼ 7 割で推移している。

本研究では、ダイオキシン類摂取への寄与が大きい 10 群及び 11 群の試料を各機関で各 3 セット調製し、ダイオキシン類摂取量の最小値、中央値及び最大値を求めている。平成 26 年度は、同一機関であっても、推定されるダイオキシン類摂取量の最小値と最大値に 1.2～7.6 倍の開きがあった。平成 25 年度は同一機関における最小値と最大値の開きは 1.2～3.5 倍であり、今年度は最小値と最大値の開きが平成 25 年度と比べ大きかった。3 セットの試料は同一地域で市販食品を購入し調製されているが、ダイオキシン類濃度は大きく異なる場合があった。特に 10 群試料のダイオキシン類濃度の違いが摂取量に大きな影響を与えていた。10 群試料のダイオキシン類濃度は広い範囲に分布しており、試料に含まれる魚種や個体等の違いがダイオキシン類濃度に影響していると考えられる。特に本年度は平成 25 年度と比較し、ダイオキシン類濃度が顕著に高い 10 群試料が 1 試料存在していた。この

ため、ダイオキシン類摂取量の最大値が平成 25 年度と比較し高くなり、平均値も影響を受けている。

#### 4. ダイオキシン類摂取量の経年推移

過去の研究成果を集計しダイオキシン類摂取量の経年変化についてみると、平成 10 年度以降、摂取量の平均値は若干の増減はあるものの緩やかな減少傾向を示した。平成 26 年度のダイオキシン類摂取量(平均値)は 0.69 pgTEQ/kg bw/day であり、平成 10 年以降の調査結果の中で 3 番目に低い値であった。また、調査研究が開始時の平成 10 年度のダイオキシン類摂取量は 1.75 pgTEQ/kg bw/day であり、この推定値と比較すると最近数年間のダイオキシン類摂取量は 40%以下まで低下している。11 群試料のダイオキシン類濃度は平成 18 年度頃までは顕著に減少し、その後一定となっている。一方、10 群のダイオキシン類濃度は多少の増減があるものの、減少傾向は現在も維持されており、平成 26 年度に調製した試料のダイオキシン類濃度は平成 10 年度の 70%程度であった。平成 18 年度頃まではダイオキシン類摂取量の減少傾向が大きかったが、18 年度以降の減少傾向は小さくなっている。平成 18 年頃までは、10 群の他に 11 群のダイオキシン類濃度の減少も加わっていたため、摂取量の減少傾向が大きかったと考えられる。これらの

ダイオキシン類濃度の低下については、平成 11 年に制定されたダイオキシン類対策特別措置法により、焼却施設等からのダイオキシン類の排出が大幅に抑制された効果の影響が窺われた。また、平成 10 年以降の調査で用いられた 10 群と 11 群の食品摂取量の経年変化ををみると、11 群の食品摂取量は平成 10 年度から横ばいで推移しているが、10 群の食品摂取量は近年ゆるやかな減少傾向を示しており、平成 26 年度の 10 群摂取量は平成 10 年度と比較して 73%に減少していた。従って、魚介類摂取量の減少も部分的にダイオキシン類摂取量の減少に寄与していると考えられた。

#### D. 結論

全国 7 地域 8 機関で調製した TD 試料の分析を通じダイオキシン類摂取量を推定した結果、国民平均 1 日摂取量は 0.69 pgTEQ/kg bw/day であり、日本における TDI の約 17%であった。ダイオキシン摂取量は経年的に減少傾向にあるが、TDI に占める割合は DDT 等の塩素系農薬や PCBs と比べると高い値である。今後もダイオキシン類摂取に対する寄与が大きい魚介類に重点を置いた調査を継続し、ダイオキシン類摂取量の動向を見守る必要がある。

## 1-4. 個別食品中の塩素化ダイオキシン類の実態調査

### A. 研究目的

TD 研究におけるダイオキシン類の摂取量推定により、人が摂取するダイオキシン類の約 99%が魚介類、肉・卵類に由来することが明らかになっている。そこで、これら摂取への寄与が大きい食品のダイオキシン類汚染実態を把握し、精密な摂取量推定に必要なデータを蓄積することを目的に、個別食品中のダイオキシン類濃度の実態を調査してきた。本年度は魚介類の他、魚油を使用した健康食品についてもダイオキシン類濃度の実態を調査した。また、ハイリスク集団と考えられる乳幼児が食する食品についてはダイオキシン類濃度を調査したデータが少ない。調製粉乳は乳幼児の主食の一つであるため、調製粉乳中のダイオキシン類濃度を調査することは、乳幼児のダイオキシン類摂取量の評価に役立つ。我々は平成 10 年度及び平成 12 年度に調製粉乳を対象としたダイオキシン類濃度の実態調査を実施して以来、調製粉乳について調査を実施していない。また、当時の調査数は少なく十分な調査とはいえない。そこで、本年度は乳幼児用の調製粉乳を対象にダイオキシン類濃度の実態を調査した。

さらに、現在までに厚生労働科学研

究(平成 10~25 年度)により蓄積された魚介類のダイオキシン類濃度データを使用して、モンテカルロシミュレーション法による確率論的摂取量推定を実施した。摂取量の推定にあたっては、幼児のようなハイリスク集団では、その食品摂取の状況も他とは異なるため、年代別の集団毎にダイオキシン類摂取量を推定する必要があると考えられた。そこで、年齢により 6 つに区分した集団についてモンテカルロシミュレーション法により魚介類からのダイオキシン類摂取量を推定した。

### B. 研究方法

#### 1. 試料

魚介類及び健康食品、並びに調製粉乳は東京都内及び神奈川県内のスーパーマーケット、及びインターネットを介して購入した。

#### 2. 分析項目

WHO が毒性等価係数(TEF)を定めた下記の PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種を分析対象とした。

#### 3. 分析方法

ダイオキシン類の分析は、「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」(厚生労働省、平成 20 年

2月)に従った。

#### 4. 分析結果の表記

測定結果は湿重量あたりの毒性等量(pg TEQ/g)で示した。ダイオキシン類の毒性等量の計算には、TEF(WHO 2005)を用いた。目標とした検出限界値未満の異性体濃度はゼロとして計算した。

#### 5. モンテカルロシミュレーション法によるダイオキシン類摂取量の推定

##### 年代別食品摂取量の算出

平成 20-22 年度国民健康・栄養調査結果から魚介類を 13 区分(アジ・イワシ、サケ・マス、タイ・カレイ、マグロ・カジキ、その他の生魚、イカ・タコ、エビ・カニ、貝類、魚介乾物、魚介缶詰、魚介佃煮、魚介練り製品、魚肉ハム・ソーセージ)し、年齢層ごとに摂取量の平均値を算出した。年齢区分は 1-3 歳(幼児 1)、4-6 歳(幼児 2)、7-12 歳(学童)、13-18 歳(中学・高校生)、19-64 歳(成人)、65 歳以上(高齢者)とした。

##### 魚介類中ダイオキシン類濃度

魚介類中のダイオキシン類濃度は厚生労働科学研究(平成 10~25 年度)の調査結果(鮮魚 424、魚介類(軟体・甲殻・貝類)及びそれらの加工品 384 試料)を用いた。TEF は WHO 2005 年の値を用い測定結果が ND となった場合に 0 としたデータセットと、ND となった場合に LOD/2 としたデータセッ

トの 2 つを用いた。

##### モンテカルロシミュレーション

食品摂取量データが十分多数であったため、特に分布をあてはめず実際のデータの分布を使用した。魚介類中のダイオキシン類濃度はデータ数が 30 以下であった魚介(佃煮)、魚介(練り製品)、魚肉ハム、ソーセージの 3 区分は平均値を用い、他の 10 区分はそれぞれの濃度分布に対数正規分布をあてはめて用いた。

各年代の食品区分毎の摂取量分布に従う乱数と、食品区分毎のダイオキシン類濃度分布に従う乱数を発生させ、それらを掛け合わせ、全食品区分毎のダイオキシン類摂取量を求め、それらの総和を魚介類からのダイオキシン類摂取量とした。また、シミュレーションの試行回数は 20,000 回とした。

分布の当てはめと、シミュレーションは Oracle 社製 Crystal Ball, Fusion Edition により実施した。

#### C. 研究結果及び考察

##### 1. 個別食品中のダイオキシン類濃度の実態調査結果

魚介類及び健康食品(7 種、40 試料)のダイオキシン類濃度を分析した。魚介類中のダイオキシン類濃度については、アジ(5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.25~0.83 pg TEQ/g(中央値 0.29

pg TEQ/g)の範囲であった。イカ(5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.00016 ~ 0.11 pg TEQ/g(中央値 0.041 pg TEQ/g)の範囲であった。カレイ(5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.091~0.74 pg TEQ/g(中央値 0.24 pg TEQ/g)の範囲であった。サケ(5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.035~0.70 pg TEQ/g(中央値 0.38 pg TEQ/g)の範囲であった。サンマ(5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.13~0.19 pg TEQ/g(中央値 0.18 pg TEQ/g)の範囲であった。マグロ(5 試料)のダイオキシン類濃度は、0.025~26 pg TEQ/g(中央値 1.2 pg TEQ/g)の範囲であった。マグロの 1 試料(マグロ 5)で高い濃度のダイオキシン類(26 pg TEQ/g)が検出された。マグロ 5 の脂肪含量は 48.4%であることから、大トロと称される部位であると考えられる。他のマグロ試料の脂肪含量(1.2~4.8%)と比較すると顕著に高く、ダイオキシン類濃度が高くなった要因の一つと考えられる。平成 11 年度の調査 3)においても、脂肪含量が今回のように高いマグロで 17 pg TEQ/g(2005 TEF)と高い濃度のダイオキシン類が検出されている。

魚油を使用した健康食品(鮫肝油加工食品 2 試料、魚油加工食品 8 試料)のダイオキシン類濃度は、0~5.6 pg TEQ/g(中央値 0.00024 pg TEQ/g)の範囲であった。製品によってダイオキシン

類濃度に大きな違いが認められ、製品に使用している魚油の種類、産地の他、魚油の精製方法等がダイオキシン類濃度に影響していると考えられた。健康食品の中でダイオキシン類濃度が最も高かった魚油加工食品について、製品に表示されている最大の食品摂取量(6 粒(約 2.9 g))に基づきダイオキシン類摂取量を推定した。1 日摂取量は最大で 16 pg TEQ/日となり、体重(50 kg と仮定)あたりでは 0.32 pg TEQ/kg/day であった。この値は現在の耐容 1 日摂取量(TDI:4 pg TEQ/kg/day)の約 8.0%を占めた。平成 26 年度のトータルダイエット調査による国民平均のダイオキシン類摂取量は 0.69 pg TEQ/kg/day であることから、他の一般的な食品からの摂取量を加味した場合でも TDI を超えることはない。

調製粉乳(26 試料)のダイオキシン類濃度は 0.00016~0.048 pg TEQ/g(中央値 0.0013 pg TEQ/g)の範囲であった。調製粉乳のダイオキシン類濃度の最大値は他の食品種と比較し顕著に低く、ダイオキシン類濃度は低濃度側に分布していた。平成 10 年度及び平成 12 年度にも調査した調製粉乳のダイオキシン類濃度と本研究の結果とを比較した結果、本研究で得られたダイオキシン類濃度はやや低濃度側に分布していた。ダイオキシン類濃度が最も高かった調製粉乳は、9 か月~3 歳

頃までの乳幼児を対象とした製品であった。本製品の摂取量が最大となる9～12か月の乳児については、1日の目安量が最大で103gであることから、1日のダイオキシン類摂取量は最大で5.0 pg TEQ/dayとなる。厚生労働省の平成22年度乳幼児身体発育調査報告書

(<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/0000042861.html>)によると9か月頃の体重の中央値が男児で8.70kg、女児で8.17kgであることから、体重あたりのダイオキシン類の1日摂取量はそれぞれ0.57 pg TEQ/kg/day 及び 0.61 pg TEQ/kg/day となり、本製品から摂取するダイオキシン類のTDIに占める割合は最大でも14～15%であった。

## 2 モンテカルロシミュレーション法による魚介類からのダイオキシン類摂取量の推定

体重1kg当たりの魚介類の摂取量は幼児1の年齢区分で最も多く、中学・高校生までは減少し、その後やや増加する。各年齢が10群(魚介類)に区分される食品のうち、どのような食品を食べているかを見ると、割合に大きな変化は見られないが、幼児においては貝類、いか・たこ類のような軟体動物の割合が少なく、さけ・ます、魚介缶詰、魚肉ハム・ソーセージの割合がやや多い。

ND=0としモンテカルロシミュレー

ションにより推定した、魚介類からの年齢層別の体重当たりダイオキシン類摂取量は、全年齢層が1.2 pg TEQ/kg/day、幼児1が1.9 pg TEQ/kg/day、幼児2が1.5 pg TEQ/kg/day、学童が1.4 pg TEQ/kg/day、中学・高校生が0.92 pg TEQ/kg/day、成人が0.89 pg TEQ/kg/day、高齢者が1.2 pg TEQ/kg/dayとなった。またND=LOD/2としてシミュレートし得られた推定摂取量の平均値は、全年齢層が1.2 pg TEQ/kg/day、幼児1が1.9 pg TEQ/kg/day、幼児2が1.5 pg TEQ/kg/day、学童が1.5 pg TEQ/kg/day、中学・高校生が0.96 pg TEQ/kg/day、成人が0.95 pg TEQ/kg/day、高齢者が1.2 pg TEQ/kg/dayとなった。NDの扱いによる大きな差は見られなかった。摂取量への寄与の大きい鮮魚では、ND=0としたときのダイオキシン類濃度の平均値が1.36 pg TEQ/kg、ND=LOD/2としたときの平均値が1.37 pg TEQ/kgとなるなど、NDとなったデータの取り扱いによっても、濃度分布がほとんど変わっていないことがその理由と考えられる。

体重当たりダイオキシン類摂取量の平均値は幼児1が最も大きく、年齢の上昇と共に低下して中学・高校生及び成人で最も小さくなり、高齢者でやや増加した。全年齢層平均、幼児1、幼児2、学童、中学・高校生、成人、

高齢者のダイオキシン類摂取量の90%tile値はND=0とした場合には、2.8、4.3、3.6、3.4、2.2、2.1、2.9 pg TEQ/kg/day、ND=LOD/2とした場合は2.8、4.4、3.6、3.5、2.2、2.2、2.8 pg TEQ/kg/dayとなった。また95%tile値はND=0とした場合には、4.4、7.1、5.6、5.2、3.4、3.3、4.4 pg TEQ/kg/day、ND=LOD/2とした場合は4.5、7.0、5.5、5.3、3.5、3.5、4.4 pg TEQ/kg/dayとなった。これらの値も、平均値と同様に、幼児1が最も大きく、年齢の上昇と共に低下して中学・高校生及び成人で最も小さくなり、高齢者でやや増加した。全年齢層に対するシミュレーション結果では5.8%がTDIに相当する4 pg TEQ/kg/dayを超過した。しかし、魚介類のダイオキシン類濃度データの数が少ないことから、分布の適合が特に高濃度側では良くない場合があるため、90%tile値、95%tile値あるいは4 pg TEQ/kg/dayを超える割合の信頼性は高くない。

平成23年に全年齢層の平均的食品摂取量を用いて推定したダイオキシン類の体重当たり1日摂取量の平均値は1.3 pg TEQ/kg/dayであり、今回の全年齢層の平均値1.2 pg TEQ/kg/dayよりやや高い。TD試料を用いて推定したダイオキシン類の摂取量も経年的に減少している。その原因の1つとして、魚介類の摂取量が減

少する傾向にあることが考えられる。また、魚介類の摂取量の減少と共に、魚介類中のダイオキシン類濃度の減少も考えられるが、シミュレーションに使用した魚介類濃度データからは顕著な減少は見られなかった。個別の魚介類濃度は毎年測定しているが、ダイオキシン類を含む可能性のある魚種等を選択することが多いため、実際の濃度データからはやや偏りがある可能性もある。

実際のトータルダイエツト試料から推定したダイオキシン類の平均的摂取量は平成25年度が0.58 pgTEQ/kg/day、平成26年度が0.69 pgTEQ/kg/dayで、シミュレーション結果である1.2 pgTEQ/kg/dayよりも低くなった。モンテカルロシミュレーションに使用する濃度データとしては、魚介類試料の濃度そのものを使用している。一方、トータルダイエツト試料では実際に食べる状態の試料を作製するという考え方から、魚介類を焼く、煮るといった加熱調理をした後に混合して試料を調製した。このため、脂肪と共にダイオキシン類が流出し、試料中の濃度はモンテカルロシミュレーションに使用した濃度よりも低くなったことが考えられる。また、前述のようにシミュレーションに使用したダイオキシン類濃度データが実際の濃度の分布よりも高濃度側にあ

る可能性も考えられる。

#### D. 結論

1. 魚介類及び魚油を使用した健康食品(7種、40試料)、並びに調製粉乳(26試料)のダイオキシン類濃度を調査した。魚介類5種30試料のダイオキシン類濃度は0.00016~26 pg TEQ/g(中央値0.19 pg TEQ/g)の範囲内であった。健康食品10試料のダイオキシン類濃度は0~5.6 pg TEQ/g(中央値0.00024 pg TEQ/g)の範囲であった。ダイオキシン類濃度の最も高かった健康食品から摂取するダイオキシン類のTDIに占める割合は最大で約8.0%であった。また、調製粉乳(26試料)を調査した結果、ダイオキシン類濃度は、0.00016~0.048 pg TEQ/g(中央値0.0013 pg TEQ/g)の範囲であった。ダイオキシン類濃度の最も高かった調製粉乳から摂取するダイオキシン類のTDIに占める割合は最大で15%程

度であった。

2. モンテカルロシミュレーションにより推定した、魚介類からのダイオキシン類摂取量(ND=0)の平均値は、全年齢層が1.2 pgTEQ/kg/day、幼児1が1.9 pgTEQ/kg/day、幼児2が1.5 pgTEQ/kg/day、学童が1.4 pgTEQ/kg/day、中学・高校生が0.92 pgTEQ/kg/day、成人が0.89 pgTEQ/kg/day、高齢者が1.2 pgTEQ/kg/dayであった。平均値は幼児1が最も大きく、年齢の上昇と共に低下して中学・高校生及び成人で最も小さくなり、高齢者でやや増加した。また、摂取量の90%tile値及び95%tile値についても平均値と同様に、幼児1が最も大きく、年齢の上昇と共に低下して中学・高校生及び成人で最も小さくなり、高齢者でやや増加した。

### 1-5. 多環芳香族炭化水素類濃度の実態調査

#### A. 研究目的

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は芳香環を二つ以上持つ炭化水素化合物の総称であり、Benzo[a]pyrene(BAP)をはじめ、発ガン性の疑いがある物質が多く含まれている。PAHsは、食品の燻

製や乾燥、加熱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、PAHs 16 種と表記)が提案されている。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中の 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 PAHs 含有実態調査が望まれるが、報告は少ない。そのため、我々は厚生労働科学研究の一環として、PAHs 16 種を対象とする GC-MS/MS 法を検討し、燻製や加熱調理した食品を対象に実態調査を実施してきた。昨年度までに、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、並びに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 含有濃度が高いことを明らかにした。また、鰹削り節やダシパックからダシ(うま味を抽出した液体)への PAHs 移行率についても検

討し、ダシには PAHs は殆ど移行しないことも明らかにしている。

本年度研究では、昨年度に評価した分析法を用いて、加熱調理食品であるウナギ蒲焼き・白焼き、焼き鳥の他、鰹節等を風味原料に使用した顆粒・粉末調味料を対象に PAHs 含有実態調査を実施した。また、最近では手軽に食品を燻煙できる調理器具が販売されており、個人で燻製食品を作製する機会も増えていると考えられる。そこで、本年度は市販されている燻製容器により燻製食品を作製し、食品に含有される PAHs の濃度と組成について調査した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

食品試料は東京都内及び神奈川県内の小売店で購入した。

### 2. 食品の燻製

#### 2-1. 熱燻

サーモン、塩サケ 2 種は約 45 g、塩サバは約 23 g、ソーセージ(ポークソーセージ)は約 28 g を一切れとして燻製に供した。但し、サーモンについては下味を付けるため、燻製前にソミール液(塩 15%、砂糖 7%を含む水溶液)を塗布して、室温で 30 分間放置した後、軽くペーパータオルで水分を除去してから燻製に供した。燻製容器にはスモークポット(新富士バーナー株式会社

製 ST-126)を使用し、スモークポットの底に 20 g のサクラ燻製チップ(新富士バーナー株式会社製 ST1311)あるいはヒッコリー燻製チップ(新富士バーナー株式会社製 ST1314)を敷いて、その上の網に食品試料をのせた。スモークポットはガスコンロ(中火)により加熱し、80~120°Cで 15 分間燻製した。

## 2-2. 温燻

塩サケ 2 種は約 45 g、塩サバは約 23 g、ソーセージ(ポークソーセージ)は約 28 g、チーズ約 28 g を一切れとして燻製に供した。燻製容器には段ボール製の燻製容器(新富士バーナー株式会社製 ST-114)を使用し、燻製容器の下部に 100 g のサクラ燻製ウッド(新富士バーナー株式会社製 ST1371)あるいはヒッコリー燻製ウッド(新富士バーナー株式会社製 ST1374)を置いて、その上の網に食品試料をのせた。燻製ウッドをガスバーナーにより着火した後、自然燃焼により 50~80°Cで 90 分間燻製した。

## 3. PAHs 分析

昨年度の報告書に従った。ただし、顆粒・粉末調味料については、試料マトリックスが類似する鰹削り節と同様の分析方法とした。また、昨年度は性能評価時の添加回収実験における PAHs の添加濃度を(LOQ)としていた。しかし、ブランク試料に PAHs が含まれることがあり、添加濃度を下げるこ

とが困難であった。そこで、今年度は PAHs 16 種標準溶液の繰り返し測定と操作ブランク実験より本分析法の LOQ 及び検出下限値(LOD)を推定した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 食品中の PAHs 含有実態調査

昨年度報告したように、本分析法の選択性が十分でないと考えられる BCL と CHR、及び性能評価時に複数の食品種において真度が目標値の範囲外となった Dibenzo[a,h]pyrene(DHP)については参考値とした。さらに、顆粒・粉末調味料については、マトリックスが類似する鰹削り節の性能評価結果を考慮して、真度が目標値の範囲外となった Dibenzo[a,l]pyrene(DLP)及び Dibenzo[a,e]pyrene(DEP)についても参考値とした。また、LOD 未満の値は ND、LOD 以上であったが LOQ 未満の値は Trace(Tr)とした。

本分析法によりウナギ白焼き・蒲焼き、焼き鳥の 3 種の食品(計 36 試料)を分析した結果、それぞれの試料からの各 PAHs の検出率は、5-methylchrysene(5MC)、Dibenzo[a,h]anthracene(DHA)、DLP、DEP、Dibenzo[a,i]pyrene(DIP)、DHP 以外は 70%以上と高かった。5MC が全ての試料で不検出であった他、高分子量(分子量 300 以上)の PAHs(DLP、DEP、DIP、DHP)の検出率は低い傾向があっ

た。鰹節等を風味原料に使用した顆粒・粉末調味料については、5MC、DLP、DHP は全ての試料で不検出であったが、それら以外の PAHs の検出率はほぼ 100%であった。

顆粒・粉末調味料の PAHs 16 種の合計濃度は、他の食品と比較して高かった。また、ウナギ白焼き・蒲焼き、焼き鳥については CPP の検出濃度が比較的高くなった。一方、顆粒・粉末調味料については、低分子量(分子量 230 以下)の PAHs である BCL、BAA、CPP、CHR の検出濃度が概して高かった。CHR の検出濃度が最も高い濃度に分布しているが、本分析法では CHR と分析対象以外の PAHs であるトリフェニレンの分離が不可能であり、試料にトリフェニレンが含まれていると CHR の分析値に加算されることに留意する必要がある。昨年度、鰹削り節の PAHs 濃度は他の食品より高く、特に BCL、BAA、CPP、CHR の検出濃度が高いことを報告している。今年度に調査した顆粒・粉末調味料は鰹節を風味原料に含んでいるため、検出濃度が高かった PAHs の種類が鰹削り節と類似したものと考えられる。

EU では発がん性が最も強い BAP の他、PAHs 4 種(BAA、CHR、BBF、BAP)の合計濃度に対しても食品に基準値を設定している。本年度に調査した食品の内、焼き鳥については EU におい

て基準値が設定されている食品(直火調理食肉類)にあてはまると考えられたため、EU の基準値と比較した。焼き鳥の 1 試料のみが EU の BAP の基準値(5.0 µg/kg)を超えていた。また、本試料の PAHs 4 種の合計濃度は 37 µg/kg となり、一見すると EU の PAHs 4 種の合計濃度の基準値(30.0 µg/kg)を超えているように思われるが、前述したとおり本分析法では CHR とトリフェニレンの分離に問題があることから、直接の比較はできない。

次に BAP 含有濃度が最も高かった顆粒・粉末調味料からの BAP 摂取量を試算し、リスク評価を試みた。本製品は味噌汁等の調理の際に使用されることが多いと考えられたため、本製品により作製した味噌汁からの BAP 摂取量を試算した。本製品に記載されている使用量の目安によると、本製品 1g が味噌汁一杯分に相当する。1日3回食した場合の BAP の 1日摂取量は 86 ng 程度であり、体重を 50 kg と仮定すると、体重あたりの摂取量は 1.7 ng/kg 体重/日となる。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、58,000 程度であった。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。従って、本製品からの BAP 摂取による人の健康への影響は考えにくい。

### 3. 燻製調理により食品に含有される PAHs の検討

燻製により食品中に含有される PAHs について、それらの濃度と組成について検討した。まず、手軽に燻製が可能であり、よく行われる熱燻について検討した。サーモン、塩サケ 2 種、塩サバ、ソーセージの計 5 種の食品を、2 種の異なる燻製チップ(サクラ及びヒッコリー)により熱燻した(各条件で 2 施行)。各食品とも熱燻により重量が変化し、熱燻前と比較してサーモン、塩サケ 1、塩サケ 2、塩サバでは 17~23%、ポークソーセージでは 6.6~8.6%、熱燻により重量が減少した。これは熱燻により水分や脂肪が損失したためだと考えられる。熱燻前の PAHs 濃度については非常に低く、1 試料で BCL が、4 試料で CHR が定量下限値をやや上回る濃度で検出された。一方、熱燻後は全ての食品において多数の PAHs が定量下限値以上となった。

熱燻により食品に含有される PAHs を検討するにあたり、調理による試料の重量変化が認められたため、熱燻試料中の PAHs 濃度を燻製前重量に換算し、さらに熱燻前に PAHs が定量下限値以上の濃度で含まれていた場合は該当する PAHs 濃度をブランク値として減

算した。いずれの食品においも BCL が最も高い濃度で含まれており、その他、BAA、CHR、BAP も比較的高い濃度で含まれていた。これら 4 つの PAHs が全体に占める割合は 85%以上であった。また、サクラとヒッコリーでは含有する PAHs の種類は類似していたが、PAHs 濃度についてはサクラの方がヒッコリーよりも高い傾向が窺えた。

食品の直火加熱においては、食品中の脂肪含量と含有される PAHs 濃度に正の相関があり、また食品成分の違いにより PAHs 組成が異なることが示唆されている。今回、熱燻に使用したサーモンの脂肪含量は、塩サケ 1 及び塩サケ 2 の脂肪含量よりも高かったが、サーモンの PAHs 濃度が塩サケよりも顕著に高くなることはなかった。また、各食品に含まれた PAHs の組成も類似していた。これらのことから、熱燻により食品に含有された PAHs は食材中の成分が熱に反応して生成したのではなく、主として燻製チップの不完全燃焼により生じた PAHs が食品に付着したことによると推察された。

次に、温燻により食品中に含有される PAHs について、それらの濃度と種類について検討した。温燻は熱燻よりも燻製温度が低く、また燻製時間も長くなるが、熱燻と共によく行われる燻製法である。温燻に適した食品として、塩サケ 2 種、塩サバ、ポークソーセー