

ついて継続検討する必要がある。

分析の検出下限値が低かったこともあり、Dechlorane 602 はすべての食品群から検出され、その濃度範囲は 0.49 ~ 4.3 (平均 1.3)pg/g-wet であり、特に 5 群試料の濃度が高かった。Dechlorane 603 は 2 群、4 群、7 群、10 群、11 群、13 群試料から検出され、濃度範囲は 0.67 ~ 42 (平均 17 )pg/g-wet であった。特に、13 群試料の Dechlorane 603 濃度は他の群と比べて顕著に高かった。日本国内における環境媒体や食品における Dechlorane 602 及び Dechlorane 603 の分析事例がないことから、今後、国内外の塩素系難燃剤の分析事例を注視する必要もある。

#### 2.4 北部九州地域において調製された TD 試料の分析結果に基づく塩素系難燃剤の摂取量推定結果

本年度研究により得た分析結果に基づき推定した、北部九州地域における塩素系難燃剤の一日摂取量を食品群別にまとめ、表 9 に示した。なお、本研究では、操作ブランク実験における塩素系難燃剤濃度が高かったことから、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。定量値算出方法の一つ目は、ここまで述べてきた方法で、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)。もう一つは、TD 試料の分析結果から操作ブランク実験の結果

を差し引いて、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)。

操作ブランク実験の結果を検出下限値とした場合、各食品群の塩素系難燃剤の一日摂取量は、*syn*-DP では 1.9 ng/day、*anti*-DP では 26 ng/day(Total DP では 29 ng/day)、Dechlorane 602 では 1.9 ng/day、Dechlorane 603 では 10 ng/day であった。ブランクを差し引いた場合、各食品群の塩素系難燃剤の一日摂取量は、*syn*-DP では 0.80 ng/day、*anti*-DP では 11 ng/day(Total DP では 12 ng/day)、Dechlorane 602 では 0.81 ng/day、Dechlorane 603 では 5.3 ng/day であった。操作ブランク分析の結果の影響を受け、一日摂取量が各塩素系難燃剤で約 2 倍違うという推定結果となった。

本研究における DP 濃度は、柿本らによる DP の大阪地区における TD 試料の分析結果に基づく摂取量推定値(0.58 ng/day)と比べ高い値であったが<sup>7)</sup>、これまで我々が報告してきた PBDEs や HBCD 等の臭素系難燃剤の一日摂取量と比べると低い値であった<sup>3)</sup>。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 群からの一日摂取量は 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。

北部九州地域における TD 試料中の塩素系難燃剤の分析においては、抽出に ASE を、機器分析には HRGC/HRMS を用いた。ほとんどの食品群でクリーンアップスパイクの回収率の結果は良好と判断されたが、操作ブランク値の低減が課題となった。本年度の研究により、*syn*-DP 摂取量は 1.9 ng/day、*anti*-DP 摂取量は 26 ng/day (Total DP 摂取量は 29 ng/day)、Dechlorane 602 摂取量は 1.9 ng/day、Dechlorane 603 摂取量は 10 ng/day であった。また、*anti*-DP は 3 群、4 群試料で、Dechlorane 602 は 5 群試料で、Dechlorane 603 は 13 群試料で顕著に濃度が高かった。

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。今後、Dechlorane 604 分析法の構築、DP の摂取量推定の継続、また、各塩素系難燃剤が特異的に検出された食品群の追加調査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](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」研究分担報告書.
- 5) Li Shen, Eric J. Reiner, Paul A. Helm, Chris H. Marvin, Brad Hill, Xianming Zhang, Karen A. Macpherson, Terry M. Kolic, Gregg T. Tomy, Ian D. Brindle, Historic trends of Dechlorane602, 603, 604, Dechlorane Plus and other norbornene derivatives and their bioaccumulation potential in Lake Ontario., *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45, 3333-3340.
- 6) 柿本健作、高木総吉、阿久津和彦、東條俊樹、先山孝則、小西良昌、梶村計志、鳥羽陽、早川和一 大気及び食品中ハロゲン系難燃剤の暴露量評価 第 22 回環境化学討論会要旨集 (2013) 602-603.
- 7) Kakimoto K., Nagayashi H., Takagi S., Akutsu Y., 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、(2012) 60, 745-754.
- 9) Li Shen, Eric J. Reiner, Karen A. Macpherson, Terry M. Kolic, ED Sverko, Paul A. Helm, Satyendra P. Bhavsar, Ian D. Brindle, Chris H. Marvin, Identification and screening analysis of halogenated norbornene flame retardants in the Laurentian Great Lakes: Dechlorane 602, 603, and 604., Environ. Sci. Technol. (2010) 44, 760-766.
- 10) 岩村幸美、陣矢大助、門上希和夫 スルホキシドカラムクリーンアップを用いた底質及び魚肉試料中ポリ臭素化ジフェニルエーテル類の分析 環境化学 (2009) 19, 527-535.
- 11) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 厚生労働省医薬食品局審査管理課化学物質安全対策室「製品含有化学物質のリスク評価 ヘキサブロモシクロドデカン」  
[http://www.nite.go.jp/chem/risk/products\\_risk-hbcd.pdf](http://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-hbcd.pdf).
- 12) Li Shen, Karl J. Jobst, Eric J. Reiner, Paul A. Helm, Robert McCrindle, Vince Y. Taguchi, Chris H. Marvin, Sean Backus, Karen A. Macpherson, Ian D. Brindle, Identification and occurrence of analogues of Dechlorane 604 in Lake Ontario sediment and their accumulation in fish., Environ. Sci. Technol. (2014) 48, 11170-11177.
- 13) Hoh E, Zhu L, Hites R.A. Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. Environ. Sci. Technol. (2006) 40, 1184-1189.
- 14) Wang D.G., Yang M, Qi H, Sverko E, Ma W.L., Li Y.F., Alaei 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 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) Takahashi K, Hori T, Kajiwara J, Watanabe T. Determination of hexabromocyclododecane in fish samples collected from Japanese markets. Organohalogen Compounds (2014) 76, 930-933.
- 2) Hori T, Miyawaki T, Takahashi K, Yasutake D, Yamamoto T, Kajiwara J, Watanabe T. Concentration of Dechlorane Plus in fish samples collected in Kyushu district, western Japan. Organohalogen Compounds (2014) 76, 900-903.

### 2. 学会発表

- 1) Takahashi K, Hori T, Kajiwara J, Watanabe T. Determination of hexabromocyclododecane in fish samples collected from Japanese markets. 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2014.9).
- 2) Hori T, Miyawaki T, Takahashi K, Yasutake D, Yamamoto T, Kajiwara J, Watanabe T. Concentration of Dechlorane Plus in fish samples collected in Kyushu district, western

Japan. 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2014.9).

3) 高橋浩司、堀 就英、宮脇 崇、安武大輔、梶原淳睦、渡邊敬浩 魚介類中のヘキサ

ブロモシクロドデカン及びデクロランプラスの調査 第 108 回日本食品衛生学会 学術講演会 (2014.12).

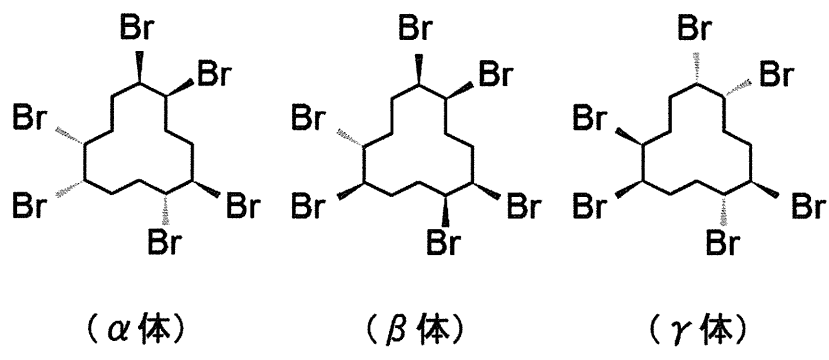


図1 ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の化学構造

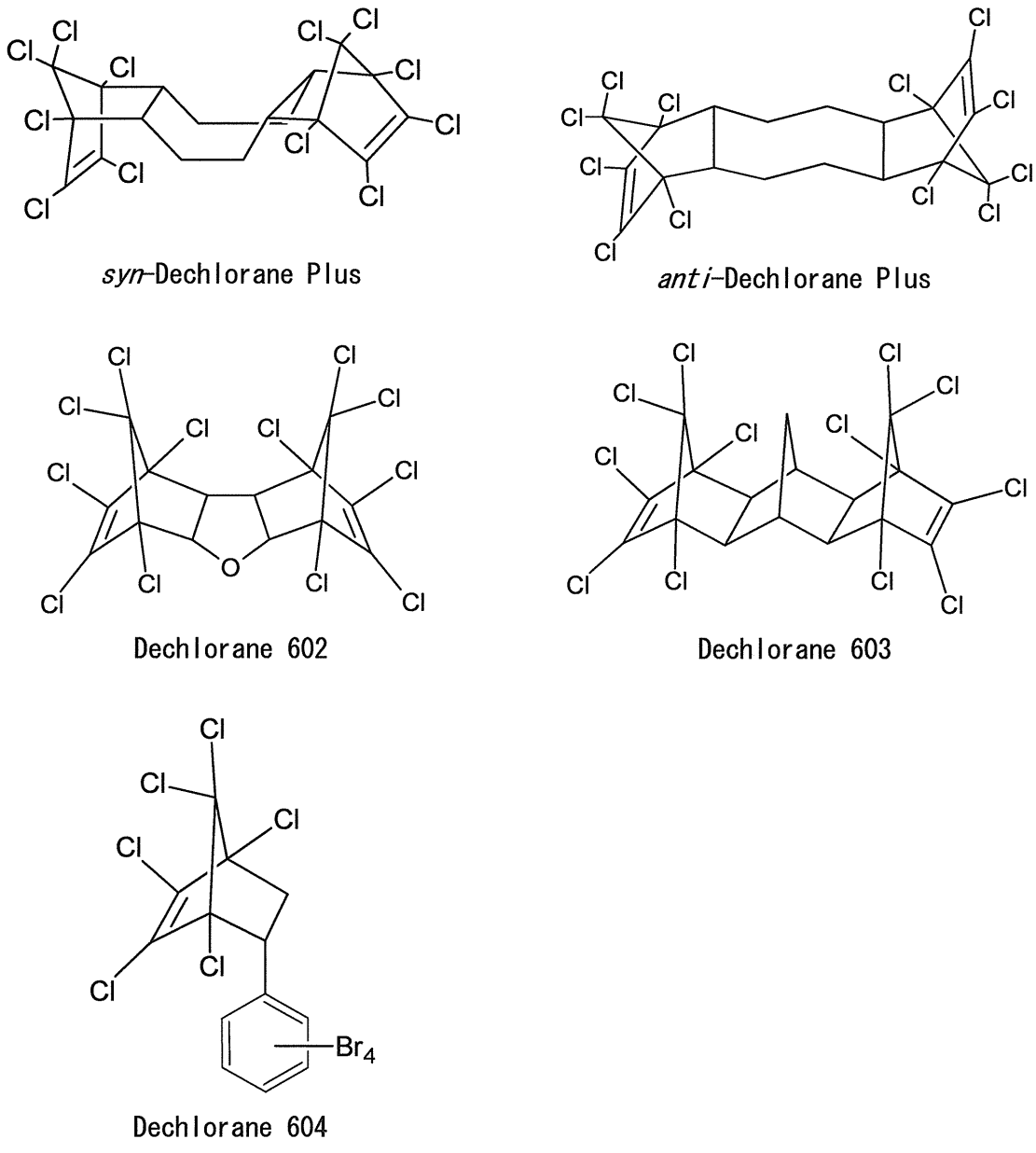


図2 塩素系難燃剤の化学構造

表1 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., 5µm)  |
| カラム温度    | 40°C   |
| 注入量      | 5µL  |
| 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)<br>~ 0 : 70 : 30 (7-13分) ~ 20 : 50 : 30 (14-20分)  |
| 移動相流量    | 0.2 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°C  |
| モニターイオン  | Native-HBCD ; 641>79 (定量)、639>79 (確認)<br><sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HBCD ; 653>79 (定量)、651>79 (確認) |

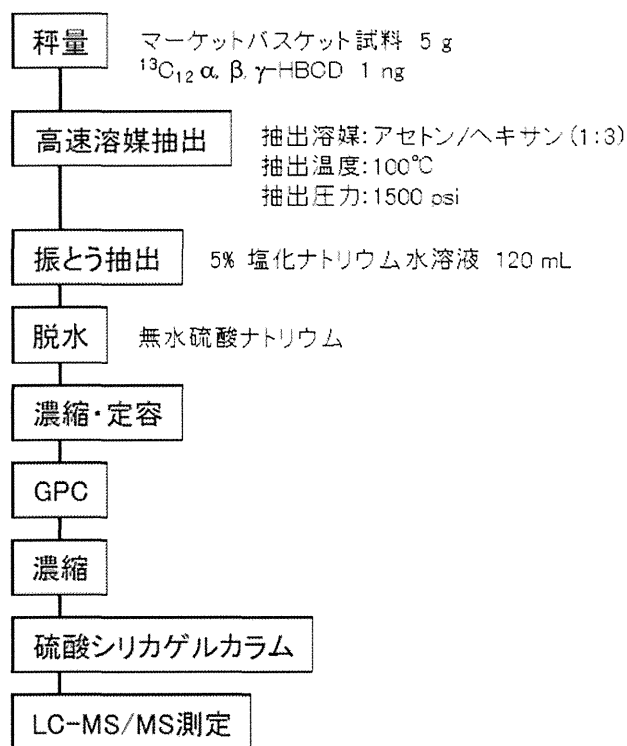


図3 HBCD の分析フロー

表 2 塩素系難燃剤標準溶液の組成と濃度

|  | (ng/mL)          |                  |                    |                 |
|--|------------------|------------------|--------------------|-----------------|
|  | 相対感度係数<br>測定用溶液1 | 相対感度係数<br>測定用溶液2 | クリーンアップス<br>パイク用溶液 | シリンジスパイ<br>ク用溶液 |
| <b>ネイティブ体</b>  |                  |                  |                    |                 |
| <i>syn</i> -Dechlorane Plus                                  | 5                | 50               | -                  | -               |
| <i>anti</i> -Dechlorane Plus                                 | 5                | 50               | -                  | -               |
| Dechlorane602  | 5                | 50               | -                  | -               |
| Dechlorane603  | 5                | 50               | -                  | -               |
| Dechlorane604  | 5                | 50               | -                  | -               |
| <b>ラベル体</b>  |                  |                  |                    |                 |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>syn</i> -Dechlorane Plus  | 5                | 5                | 10                 | -               |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>anti</i> -Dechlorane Plus | 5                | 5                | 10                 | -               |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',5,5'-PentaCB           | 5                | 5                | -                  | 50              |

表3 HRGC/HRMSによる塩素系難燃剤の分析条件

| GC条件        |  |
|-------------|--|
| GCシステム      | Agilent 6890N  |
| キャピラリーカラム   | HT8-PCB(関東化学, 0.25mm×60m)  |
| インジェクションモード | スプリットレス  |
| 注入量         | 2 μL   |
| インジェクター温度   | 280°C  |
| キャリアーガス(流量) | ヘリウム(1.0 mL/min)   |
| オープン温度      | 130°C(1min保持)→20°C/min→270°C→<br>5°C/min→340°C(8min保持)   |
| MS条件        |  |
| MSシステム      | JEOL JMS-800D  |
| イオン化法       | EI   |
| イオン化電圧      | 38eV   |
| イオン源温度      | 280°C  |
| 分解能         | 10000以上  |
| モニターイオン     | ネイティブ体: 271.8102(定量), 273.8072(確認)<br>ラベル体: 276.8269(定量), 278.8240(確認)<br>シリンジスパイク: 337.9207(定量), 339.9626(確認)<br>ロックマス(PFK): 292.9824 |

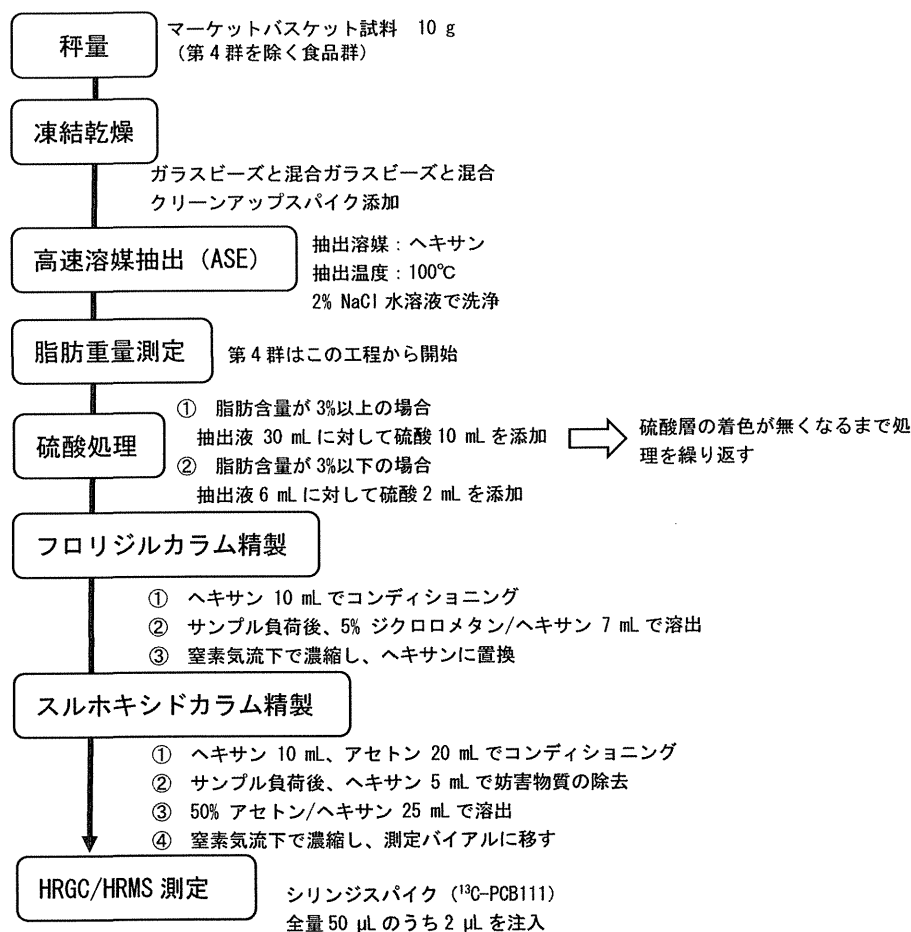


図4 塩素系難燃剤の分析フロー



表4 塩素系難燃剤分析におけるの高速溶媒抽出の条件

|          |                  |
|----------|------------------|
| 機器       | DIONEX社製 ASE-350 |
| 抽出条件     | オープン温度 100 °C    |
| 抽出圧力     | 1500 psi         |
| 抽出溶媒     | ヘキサン             |
| オープン昇温時間 | 7 分              |
| 設定温圧保持時間 | 10 分             |
| フラッシュ容積  | セル容積の40 %        |
| ガスパージ時間  | 120 秒            |
| 静置サイクル数  | 3 回              |

表5 全国地域の TD 試料(10 群)の HBCD の分析結果

| No. | 地域 | 脂肪含量<br>(%) | 濃度(ng/g、湿重量あたり) |               |                |            |
|-----|----|-------------|-----------------|---------------|----------------|------------|
|     |    |             | $\alpha$ -HBCD  | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | Total HBCD |
| 1   | A  | 7.15        | 0.71            | ND            | 0.08           | 0.79       |
| 2   | B  | 6.27        | 0.66            | ND            | 0.09           | 0.75       |
| 3   | C  | 5.13        | 1.14            | ND            | 0.10           | 1.24       |
| 4   | D  | 5.98        | 0.70            | ND            | 0.12           | 0.82       |
| 5   | E  | 5.38        | 0.62            | ND            | 0.10           | 0.72       |
| 6   | F  | 4.76        | 0.43            | ND            | 0.08           | 0.51       |
| 7   | G  | 5.04        | 0.17            | ND            | 0.01           | 0.18       |
| 8   | H  | 3.38        | 0.30            | ND            | 0.04           | 0.34       |
| 9   | I  | 3.90        | 1.14            | ND            | 0.08           | 1.22       |
| 10  | J  | 5.31        | 0.22            | ND            | 0.03           | 0.25       |

表 6 全国 10 地域の HBCD の一日摂取量

| No. | 地域 | 一日摂取量<br>(ng/day) | 体重あたり一日摂取量<br>(ng/kg/day) |
|-----|----|-------------------|---------------------------|
| 1   | A  | 65.9              | 1.32                      |
| 2   | B  | 49.5              | 0.99                      |
| 3   | C  | 81.8              | 1.64                      |
| 4   | D  | 67.1              | 1.34                      |
| 5   | E  | 58.9              | 1.18                      |
| 6   | F  | 32.8              | 0.66                      |
| 7   | G  | 13.9              | 0.28                      |
| 8   | H  | 22.5              | 0.45                      |
| 9   | I  | 86.9              | 1.74                      |
| 10  | J  | 17.8              | 0.36                      |

注 1) 摂取量の推定には、各地域の一日食事摂取量を用いた。  
 注 2) 体重は 50 kg として計算した。

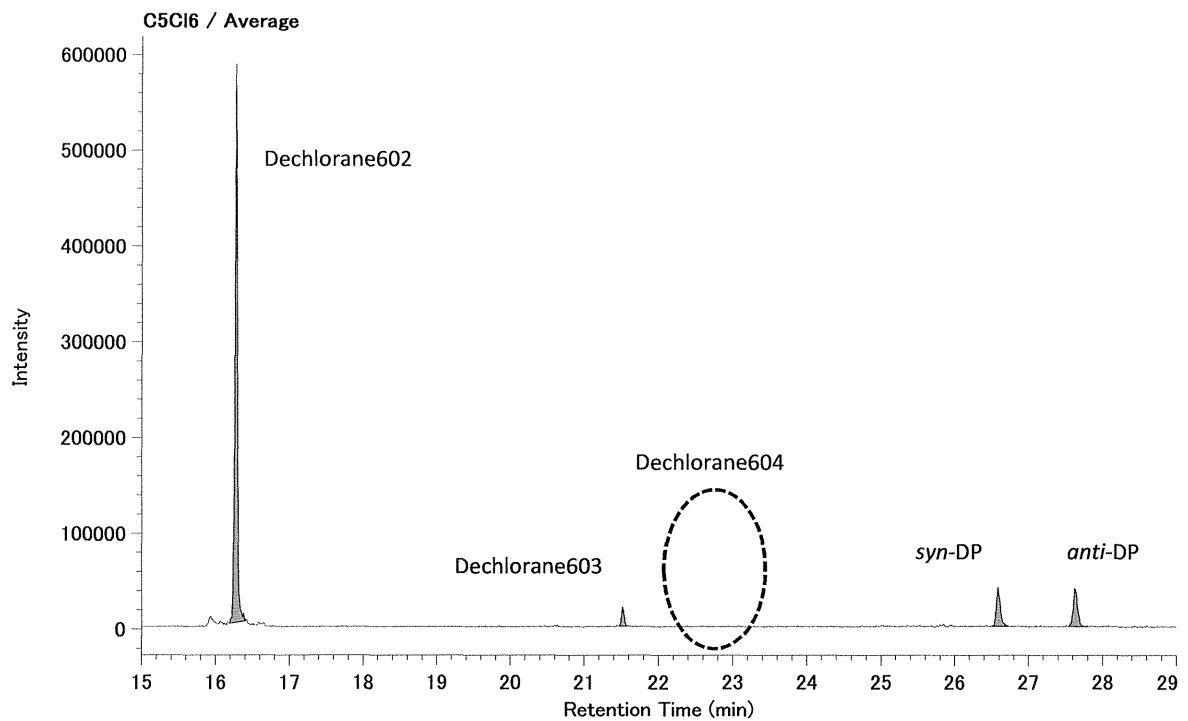


図 5 HRGC/HRMS における塩素系難燃剤のマスキングマトグラム  
 (Dechlorane604 は推定されるリテンションタイムに検出されなかった。)

表7 TD 試料におけるクリーンアップスパイクの回収率

| 化合物   | 食品群 |     |     |     |     |     |     | (%) |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|   | 第1群 | 第2群 | 第3群 | 第4群 | 第5群 | 第6群 | 第7群 |     |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>syn</i> -DP  | 92  | 102 | 109 | 38  | 115 | 113 | 91  |     |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>anti</i> -DP | 94  | 96  | 104 | 40  | 118 | 117 | 95  |     |

| 化合物   | 食品群 |     |      |      |      |      |      |
|---|-----|-----|------|------|------|------|------|
|   | 第8群 | 第9群 | 第10群 | 第11群 | 第12群 | 第13群 | ブランク |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>syn</i> -DP  | 84  | 88  | 75   | 68   | 81   | 96   | 98   |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>anti</i> -DP | 99  | 88  | 83   | 66   | 68   | 110  | 119  |

表8 北部九州地域において調製された TD 試料の塩素系難燃剤の分析結果

| 食品群  | Dechlorane602<br>(pg/g-wet) | Dechlorane603<br>(pg/g-wet) | <i>syn</i> -DP<br>(pg/g-wet) | <i>anti</i> -DP<br>(pg/g-wet) | Total DP<br>(pg/g-wet) | <i>f</i> ( <i>anti</i> ) |
|------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 第1群  | 0.69                        | ND                          | ND                           | ND                            | -                      | -                        |
| 第2群  | 1.1                         | 14                          | ND                           | ND                            | -                      | -                        |
| 第3群  | 1.9                         | ND                          | ND                           | 210                           | 210                    | -                        |
| 第4群  | 1.3                         | 12                          | 7.1                          | 110                           | 120                    | 0.92                     |
| 第5群  | 4.3                         | ND                          | ND                           | 34                            | 34                     | -                        |
| 第6群  | 0.49                        | ND                          | ND                           | ND                            | -                      | -                        |
| 第7群  | 1.0                         | 16                          | ND                           | ND                            | -                      | -                        |
| 第8群  | 0.65                        | ND                          | ND                           | ND                            | -                      | -                        |
| 第9群  | 0.52                        | ND                          | ND                           | ND                            | -                      | -                        |
| 第10群 | 1.5                         | 8.6                         | ND                           | 38                            | 38                     | -                        |
| 第11群 | 1.6                         | 11                          | 8.7                          | 48                            | 57                     | 0.84                     |
| 第12群 | 0.67                        | ND                          | ND                           | 35                            | 35                     | -                        |
| 第13群 | 0.73                        | 42                          | 9.6                          | 36                            | 46                     | 0.78                     |
| 平均   | 1.3                         | 17                          | 8.5                          | 73                            | 77                     | 0.85                     |
| 最小値  | 0.49                        | 8.6                         | 7.1                          | 34                            | 34                     | 0.78                     |
| 最大値  | 4.3                         | 42                          | 9.6                          | 210                           | 210                    | 0.92                     |

表9 北部九州地域における塩素系難燃剤の摂取量推定結果

| ブランク試験結果を検出下限とした場合 |               |               |        |         |      | (ng/day) |
|--------------------|---------------|---------------|--------|---------|------|----------|
|                    | Dechlorane602 | Dechlorane603 | syn-DP | anti-DP | 合計   |          |
| 食品群                | 第1群           | 0.27          | 0      | 0       | 0    | 0.27     |
|                    | 第2群           | 0.23          | 2.9    | 0       | 0    | 3.1      |
|                    | 第3群           | 0.063         | 0      | 0       | 6.9  | 7.0      |
|                    | 第4群           | 0.011         | 0.11   | 0.062   | 0.96 | 1.1      |
|                    | 第5群           | 0.25          | 0      | 0       | 2.0  | 2.3      |
|                    | 第6群           | 0.052         | 0      | 0       | 0    | 0.052    |
|                    | 第7群           | 0.093         | 1.5    | 0       | 0    | 1.6      |
|                    | 第8群           | 0.14          | 0      | 0       | 0    | 0.14     |
|                    | 第9群           | 0.32          | 0      | 0       | 0    | 0.32     |
|                    | 第10群          | 0.11          | 0.66   | 0       | 2.9  | 3.7      |
|                    | 第11群          | 0.20          | 1.4    | 1.1     | 6.1  | 8.8      |
|                    | 第12群          | 0.073         | 0      | 0       | 3.8  | 3.9      |
|                    | 第13群          | 0.051         | 3.4    | 0.78    | 2.9  | 7.2      |
| 一日摂取量              | (ng/day)      | 1.9           | 10     | 1.9     | 26   | 40       |
|                    | (ng/kg/day)*  | 0.038         | 0.20   | 0.038   | 0.52 | 0.80     |

\* 体重50 kgとして算出

| ブランク試験結果を差し引いた場合 |               |               |        |         |      | (ng/day) |
|------------------|---------------|---------------|--------|---------|------|----------|
|                  | Dechlorane602 | Dechlorane603 | syn-DP | anti-DP | 合計   |          |
| 食品群              | 第1群           | 0.07          | 0      | 0       | 0    | 0.070    |
|                  | 第2群           | 0.13          | 1.3    | 0       | 0    | 1.4      |
|                  | 第3群           | 0.046         | 0      | 0       | 5.9  | 5.9      |
|                  | 第4群           | 0.0070        | 0.035  | 0.016   | 0.68 | 0.74     |
|                  | 第5群           | 0.21          | 0      | 0       | 0.29 | 0.50     |
|                  | 第6群           | 0             | 0      | 0       | 0    | 0        |
|                  | 第7群           | 0.049         | 0.077  | 0       | 0    | 0.13     |
|                  | 第8群           | 0.031         | 0      | 0       | 0    | 0.031    |
|                  | 第9群           | 0.012         | 0      | 0       | 0    | 0.012    |
|                  | 第10群          | 0.075         | 0.055  | 0       | 0.70 | 0.83     |
|                  | 第11群          | 0.14          | 0.39   | 0.43    | 2.4  | 3.4      |
|                  | 第12群          | 0.018         | 0      | 0       | 0.66 | 0.68     |
|                  | 第13群          | 0.018         | 2.8    | 0.35    | 0.62 | 3.8      |
| 一日摂取量            | (ng/day)      | 0.81          | 5.3    | 0.80    | 11   | 18       |
|                  | (ng/kg/day)*  | 0.0162        | 0.11   | 0.016   | 0.22 | 0.36     |

\* 体重50 kgとして算出

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

## 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や加熱調理食品について、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。

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。その結果、鰹節等を風味原料に使用した顆粒・粉末調味料の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であるBCL、BAA、CPP、CHRの検出濃度が概して高かった。最もBAP濃度が高かった調味料について、BAP摂取量を試算した結果、暴露マージンは約58,000であったことから、本製品からのBAP摂取による健康への懸念は小さいと考えられた。

次に、燻製調理により食品に含有されるPAHsの濃度と組成について検討した。熱燻と温燻について2種の燻製木材(サクラ及びヒッコリー)を用いて検討した結果、いずれの燻製条件においても5種の食品が含有したPAHsの組成はBCL、BAA、CHR、BAPが支配的であった。PAHs濃度については、熱燻では検討した5種の食品でサクラの方がヒッコリーよりも濃度が高かったが、温燻ではヒッコリーの濃度が高くなった食品が3種あった。また、温燻のPAHs濃度は熱燻よりも低かった。

## 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<sup>1)</sup>。

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<sup>2)</sup>。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<sup>2)</sup>。

本年度は、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。燻製前後の食品の外観を表 2 に示した。

### 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。燻製前後の食

品の外観を表3に示した。

### 3. PAHs 分析

昨年度の報告書に従った<sup>2)</sup>。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 の添加濃度を定量下限値(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 LOD 及び検出下限値(LOD)を推定した。PAHs 16 種標準溶液をブランク実験溶液(PAH を含まなかった牛肉試料を分析法に従って調製した溶液)により希釈し、6 回の繰り返し測定を実施した。測定値の標準偏差( $\sigma$ )を求め、 $3\sigma$  を LOD、 $10\sigma$  を LOQ とした。また、操作ブランク実験を 5 回行い、ブランク値が検出された Benzo[c]fluorine(BCL)、CHR、BBF、Benzo[j]fluoranthene(BJF)、及び Benzo[g,h,i]perylene(BGP)については、その測定値の  $3\sigma$  及び  $10\sigma$  の値を求め、繰り返し測定結果から求めた値と比較し、より大きな値を本分析法の LOD、又は LOQ とした。推定した本分析法の LOD 及び LOQ を表4に示した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 食品中の PAHs 含有実態調査

昨年度の報告書<sup>2)</sup>で報告したように、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)と表記した。

本分析法により3種の食品(計36試料)を分析した結果を表5に示した。また、食品毎の PAHs 16 種の検出率を図1に示した。ウナギ白焼き・蒲焼き、焼き鳥における各 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。

食品毎の PAHs 16 種の合計濃度(定量下限値未満の値はゼロとして計算)を図2に示した。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い濃度であった。また、食品毎の各 PAHs の濃度を図3に示した。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<sup>2)</sup>。昨年度の報告書で、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、PAHs4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#5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PAHs4種の合計濃度は37 µg/kgとなり、一見するとEUのPAHs4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(#11)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。一日3回食した場合のBAPの一日摂取量は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)。熱燻前後の重量変化、及び食品中のPAHs濃度を表6に示した。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blank値として減算した。熱燻による食品が含有した PAHs 濃度の平均値、最小値及び最大値を図4に示した。また、PAHs 濃度(平均値)の組成を図5に示した。いずれの食品においても 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<sup>3)</sup>。今回、熱燻に使用したサーモンの脂肪含量は、塩鮭1及び塩サケ2の脂肪含量よりも高かったが(データ未掲載)、サーモンの PAHs 濃度が塩鮭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、ポークソーセージ、チーズの計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)により燻製した(各条件で2施行)。温燻前後の重量変化、及び各食品中の PAHs 濃度を表7に示した。各食品とも温燻による重量変化が生じ、温燻前と比較して塩サケ1、塩サケ2、塩サバでは13~24%、ポークソーセージでは11~12%、チーズは8~10%、温燻により重量が減少した。PAHs 濃度については、5種の食品について温燻前の PAHs 濃度は非常に低く、2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、温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。

燻製試料中の PAHs 濃度を温燻前重量に換算し、さらにblank値を減算した結果を図6に示した。また、PAHs 濃度(平均値)の組成を図7に示した。いずれの食品においても BCL が最も高い濃度で含有されており、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 86%以上であった。これらの傾向は熱燻と類似していた。しかし、サクラとヒッコリーで含有される PAHs 濃度を比較すると、塩サケ1とソーセージではサクラの方が若干高いが、それ以外ではヒッコリーの方が高かった。熱燻のよう

にサクラの PAHs 濃度の方がヒッコリーよりも高い傾向は窺えなかった。また同種の食材(塩サケ 1、塩サケ 2、塩サバ、ソーセージ)が含む PAHs 濃度について熱燻と温燻を比較した場合、いずれの場合も温燻の PAHs 濃度が低かった。温燻と熱燻では燻製温度や時間、その他、煙の発生源となる燻製木材の形状(チップあるいはウッド)の違いなどがあり、これらが温燻と熱燻の PAHs 濃度の違いに影響を与えていると考えられる。また、温燻で使用する燻製ウッドは自火燃焼で発煙を維持するため、発煙が安定しないこともあり、これらの影響についても留意する必要があると考えられる。

#### D.結論

- 1) 実態調査の結果、鰹節等を風味原料に使用した顆粒・粉末調味料の 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。最も BAP 濃度が高かった調味料について、BAP 摂取量を試算した結果、本製品からの BAP 摂取による健康への懸念は小さいと考えられた。
- 2) 熱燻と温燻により食品が含有した PAHs の組成は BCL、BAA、CHR、BAP が主であった。熱燻では検討した全ての食品でサクラの方がヒッコリーよりも PAHs 濃度が

高かったが、温燻ではヒッコリーの PAHs 濃度が高くなった食品があった。また、温燻の PAHs 濃度は熱燻よりも低かった。

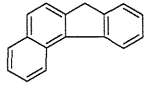
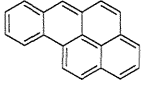
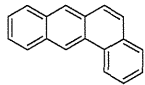
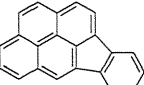
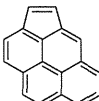
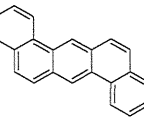
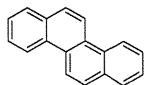
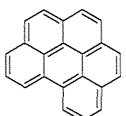
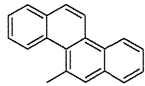
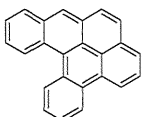
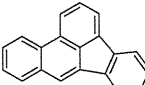
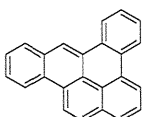
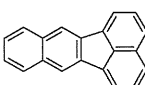
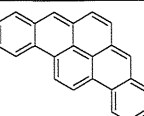
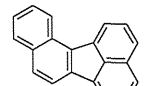
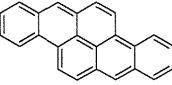
#### E.参考文献

- 1) 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
- 2) 平成 25 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 各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究)
- 3) 田中伸幸ら：加熱調理により生成する多環芳香族炭化水素の挙動，*J.Jpn.Soc.Atmos.Environ*, 2013:48:260-267

#### F.研究業績

- 1.論文発表  
なし
- 2.学会発表  
なし

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,i]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            |