

もあり、すべての食品群から検出された。濃度範囲は 3.1~79 pg/g(平均 14 pg/g)であり、特に 10 群から得られた値が高かった。昨年度の本研究により得られた、TD 試料全 13 群における Dec 602 の濃度範囲 0.49~4.3 (平均 1.3 pg/g)と比較すると 10 倍程度高い値となった。調製試料の多様性を反映した濃度の変動である可能性も考えられるが、増加傾向にないことを確認するためにも、濃度のモニタリングを続ける必要がある。今年度実施した分析から項目に加えた Dechlorane、CP 及び Dec 604 の濃度は、他の化合物に比べて低めであった。しかし、Dechlorane に関しては、10 群と 11 群からその他の食品群に比べて突出して高い値で検出されており(10 群; 7.2 pg/g、11 群; 2.3 pg/g)、難燃剤としての使用が禁止された現在も魚介類や乳製品等において残留している実態が明らかになった。日本国内における環境媒体や食品におけるデクロラン類の分析事例は少ないことから、今後、国内外の塩素系難燃剤の分析事例も含めて注視する必要がある。

#### 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デクロラン類の  
摂取量推定

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デ

クロラン類の一日摂取量を食品群別にまとめ、表 7 に示した。

各化合物の一日摂取量(ng/day)は、TD 試料中のデクロラン類濃度(ng/g)を下記に示す二つの方法で定量し、それぞれ摂取量を算出した。方法の一つは、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採用し、濃度を定量化する方法である(以下、「ブランク値を検出下限」と表記する)。もう一つの方法は、TD 試料の定量値から操作ブランク値を化合物ごとに差し引いた値を定量値とし、摂取量の算出に用いる方法である(以下、「ブランク値を差し引く」と表記する)。

ブランク値を検出下限とした場合、各食品群のデクロラン類の一日摂取量は、Dechlorane で 1.5 ng/day、CP で 0.057 ng/day、Dec 602 で 22 ng/day、Dec 603 で 2.6 ng/day、Dec 604 で 0.22 ng/day、DP の *syn* 体と *anti* 体でそれぞれ 2.6 及び 6.3 ng/day( $\Sigma$ DPs では 8.9 ng/day)と推定された。またデクロラン類の摂取量合計値( $\Sigma$  Dechloranes)は 25 ng/day となった。 $\Sigma$ DPs 及び  $\Sigma$ Dechloranes に占める割合が最も高い食品群はともに 9 群の嗜好飲料であり、摂取量推定値はそれぞれ 2.1 及び 9.3 ng/day であった。

一方、ブランク値を差し引く方法で求めた一日摂取量は、Dechlorane で 1.1 ng/day、CP で 0.057 ng/day、Dec 602 で 19 ng/day、Dec 603 で 0.92 ng/day、Dec 604

で 0.23 ng/day、DP の *syn* 体と *anti* 体でそれぞれ 1.3 及び 2.5 ng/day(ΣDPs では 3.8 ng/day)、ΣDechloranes の値は 35 ng/day と推定された。この場合の ΣDPs に占める割合が最も高い食品群は 1 群(米・米加工品)の 0.81 ng/day となり、同様に ΣDechloranes に対しては 9 群と 10 群の割合が最も高く、摂取量はともに 6.2 ng/day であった。

今年度の研究において、臭素系難燃剤(HBCD)の一日摂取量は 66.3 ng/day と推定されており、デクロラン類の摂取量は HBCDs の摂取量に比べ低い値であった。

本研究で見積もられた DP の一日摂取量(8.9 ng/day)は、Kakimoto らにより大阪地区で調製した TD 試料の分析結果に基づき推定された摂取量推定値(0.58 ng/day)<sup>6)</sup>と比較して高い値であった。また、韓国における最近の研究では、11.2 ng/day の一日摂取量が推定されており、本研究に近い値となっているが、DP の主な摂取源は米類や乳製品と考察されている。今後も異なる地域や異なる年度に調製された TD 試料の分析を通じ、DP を始めとするデクロラン類について、食品汚染の実態把握並びに摂取量推定のための研究を拡充していく計画である。

#### D. 結論

全国 8 地域 11 機関で調製された 10 群の TD 試料(魚介類)を分析した結果、0.16 ng/g~2.63 ng/g(平均 0.88 ng/g)の濃度で

HBCD が検出された。10 群の分析結果に基づき推定した一日摂取量は 0.23~3.86 ng/kg/day (平均 1.33 ng/kg/day)であり、健康リスクへ寄与は無視できるほど小さいと考えられた。

北部九州地区における TD 試料中の塩素系難燃剤(デクロラン類)の分析においては、測定対象を類縁化合物に拡大し、分析法の改良及び操作ブランク値の低減を試みた。今年度の研究により推定された摂取量は、Dechlorane で 1.5 ng/day、CP で 0.057 ng/day、Dec 602 で 22 ng/day、Dec 603 で 0.92 ng/day、Dec 604 で 0.22 ng/day、DP の *syn* 体と *anti* 体で各々 2.6 及び 6.3 ng/day であった。これらの摂取量合計値(ΣDechloranes)は 35 ng/day となり、ΣDechloranes に占める割合が最も高い食品群であった 9 群からの摂取量は 9.3 ng/day と推定された。

国内のデクロラン類の食品分析事例は少なく、汚染の実態も明らかでないため、継続したモニタリングが必要である。

#### E. 参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) Kakimoto K, Nagayashi H, Yoshida J, Akutsu Y, Konishi Y, Toriba A., Hayakawa K, Detection of Dechlorane Plus and brominated flame retardants in marketed fish in Japan., *Chemosphere* (2012) 89, 416-419.
- 6) Kakimoto K, Nagayashi H, Takagi S, Akutsu Y, Konishi Y, Kajimura K, Hayakawa K, Toriba A, Inhalation and dietary exposure to Dechlorane Plus and polybrominated diphenyl ethers in Osaka, Japan., *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2014) 99, 69-73.
- 7) 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.
- 8) 平成 25 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安全確保推進研究事業 「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 ハロゲン系難燃剤の食品汚染度実態調査」研究分担報告書.
- 9) 平成 26 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安全確保推進研究事業 「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究」研究分担報告書.
- 10) 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 Grea Lakes: Dechlorane 602, 603, and 604., *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44, 760-766.
- 11) 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.

- 12) 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.
- 13) Li Shen, Karl J. Jobst, Eric J. Reiner, Paul A. Helm, Pobert 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.
- 14) 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.
- 15) Hoh E, Zhu L, Hites R.A. Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes., *Environ. Sci. Technol.* (2006) 40, 1184-1189.
- 16) 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.
- 17) Kim J, Son M. H., Kim J, Suh J, Kang Y, Chang Y. S., Assessment of Dechlorane compounds in foodstuffs obtained from retail markets and estimates of dietary intake in Korean population., *Journal of Hazardous Materials* (2014) 275, 19-25.
- F 研究発表**
1. 論文発表
- 1) Takahashi K, Yasutake D, Kajiwara J, Watanabe T. Dietary intake of hexabromocyclododecane in Japan. *Organohalogen Compounds* (2015) 77, 416-418.
2. 学会発表
- 1) Takahashi K, Yasutake D, Kajiwara J, Watanabe T. Dietary intake of hexabromocyclododecane in Japan. 35th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2015.8).
- 2) 高橋浩司、安武大輔、堀 就英、梶原 淳睦、渡邊敬浩 臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカンの摂取量推定 第 110 回日本食品衛生学会学術講演会 (2015. 10).
- 3) 安武大輔、堀 就英、高橋浩司、梶原 淳睦、渡邊敬浩 食品中の塩素系難燃剤の摂取量推定 第 110 回日本食品衛生学会学術講演会 (2015. 10).

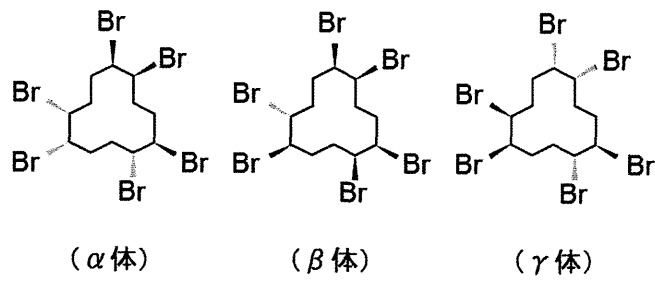


図1 ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)の化学構造

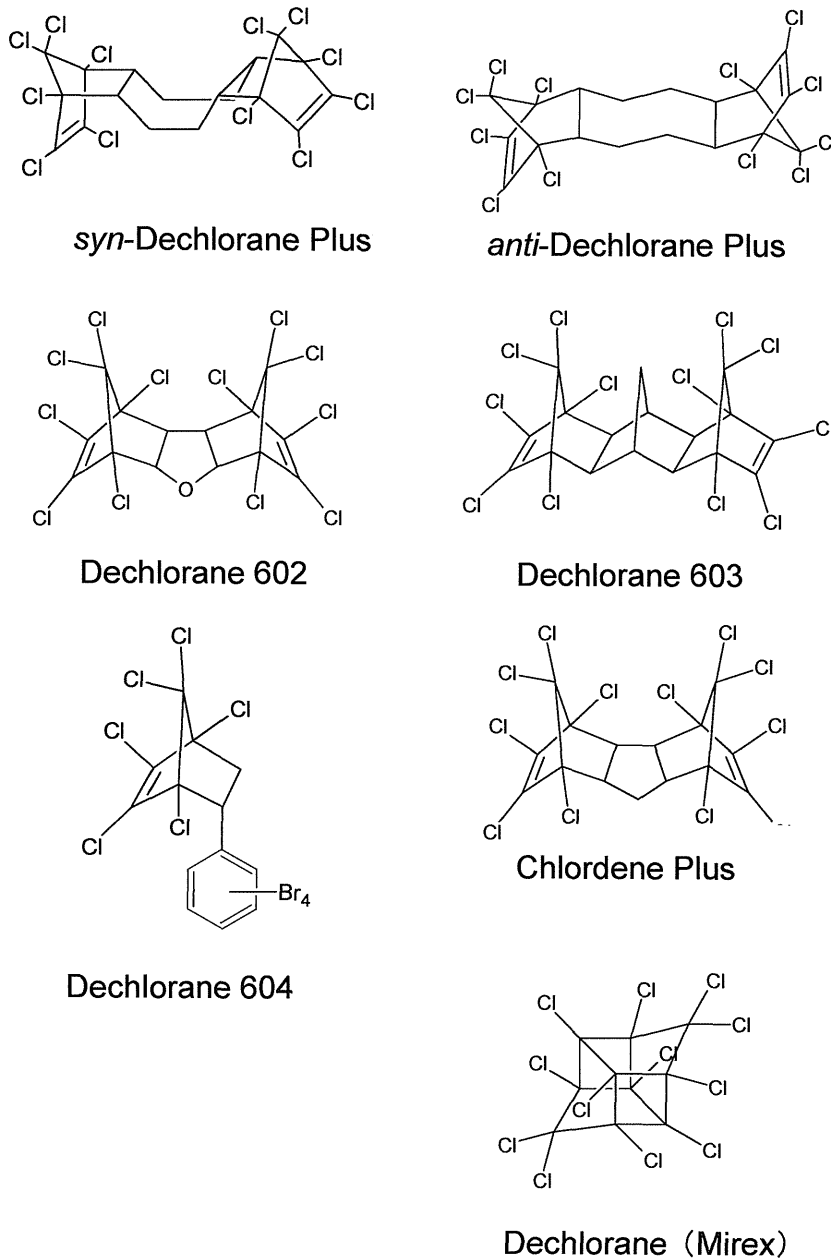


図2 塩素系難燃剤(デクロラン類)の化学構造

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., 5 μ m)
カラム温度	40°C
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)
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) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HBCD ; 653>79 (定量)、651>79 (確認)

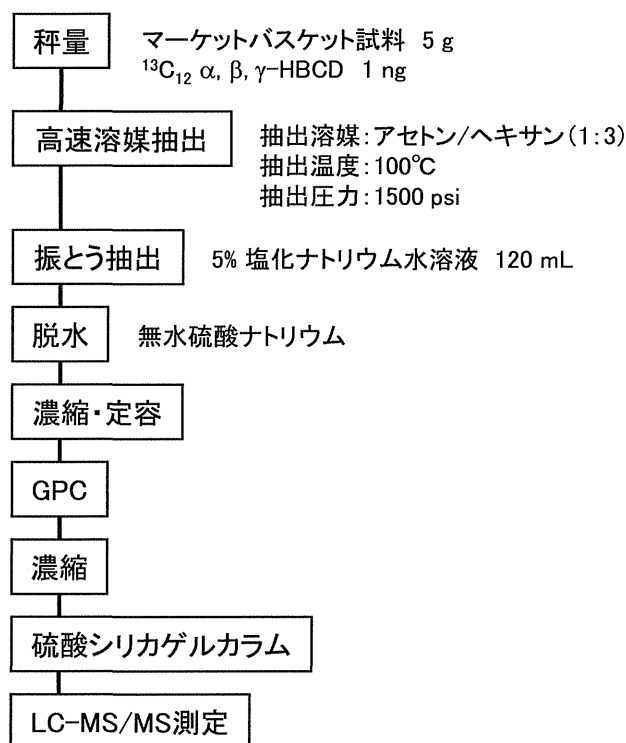


図 3 HBCD の分析フロー

表2 塩素系難燃剤(デクロラン類)標準溶液の組成と濃度

	(ng/mL)		
	相対感度係数 測定用溶液	クリーンアップス パイク用溶液	シリンジスパイ ク用溶液
<b>ネイティブ体</b>			
Dechlorane (Mirex)	5	-	-
Chlordene Plus	5	-	-
Dechlorane 602	5	-	-
Dechlorane 603	5	-	-
Dechlorane 604	5	-	-
<i>syn</i> -Dechlorane Plus	5	-	-
<i>anti</i> -Dechlorane Plus	5	-	-
<b>ラベル体</b>			
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Dechlorane (Mirex)	5	10	-
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Dechlorane 602	5	10	-
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> - <i>syn</i> -Dechlorane Plus	5	10	-
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> - <i>anti</i> -Dechlorane Plus	5	10	-
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',5,5'-CB111	5	-	50

表3 HRGC/HRMS による塩素系難燃剤の分析条件

<b>GC条件</b>	
GCシステム	Agilent A7890
キャピラリーカラム	DB5 (Agilent, 0.25mm × 15m, 0.1 μm)
インジェクションモード	スプリットレス
注入量	1 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	120°C (1min保持) - 30°C/min - 240°C - 5°C/min - 275°C - 40°C/min - 320°C (2.88min保持)
<b>MS条件</b>	
MSシステム	Waters AutoSpec premier
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	
Dechlorane、 Dec 602、DP	271.8102 (定量用)、273.8072 (確認用)
Dec 603	262.8570 (定量用)、264.8540 (確認用)
Dec 604	419.7006 (定量用)、417.7026 (確認用)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Dechlorane、 <sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Dec602、 <sup>13</sup> C <sub>10</sub> -DP	276.8269

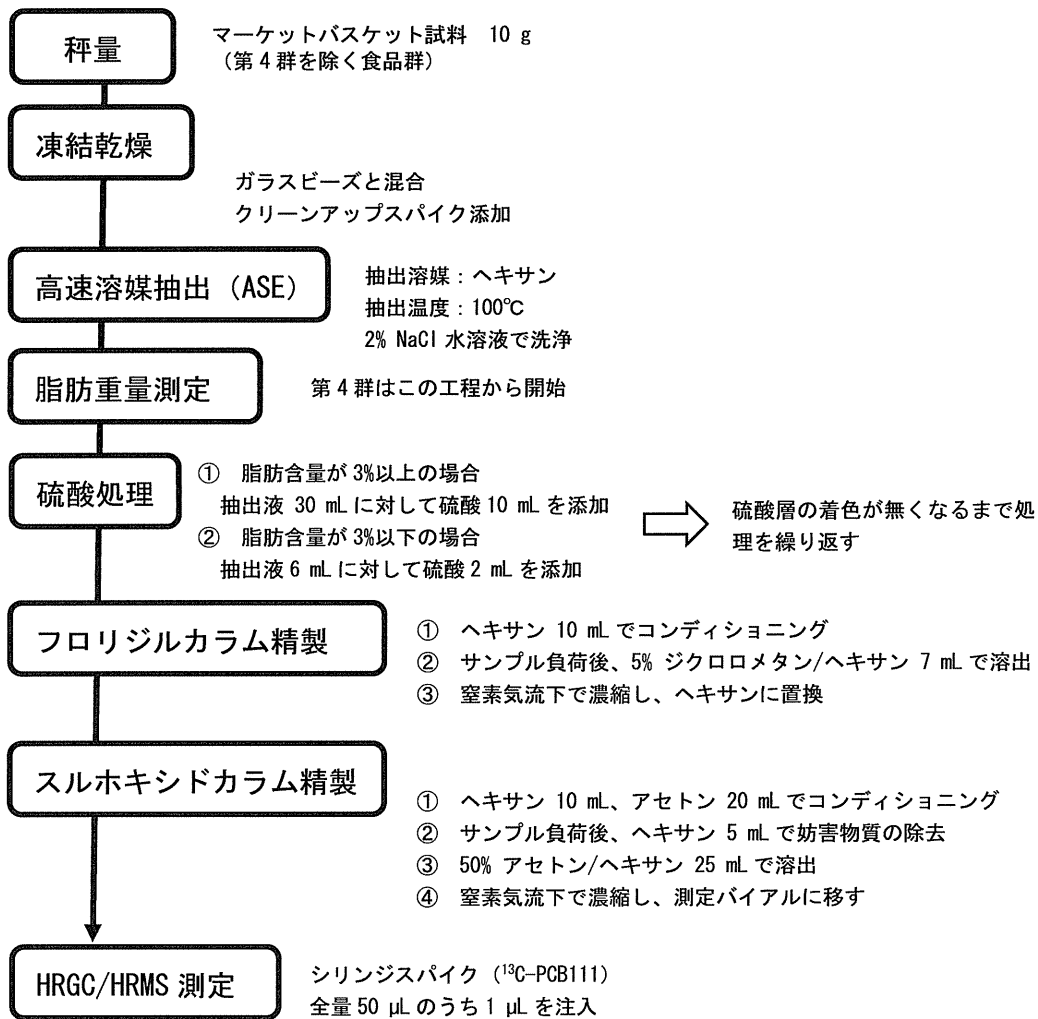


図 4 塩素系難燃剤(デクロラン類)の分析フロー



表4 全国地域のTD試料(10群)のHBCDの分析結果

No.	地域	脂肪含量 (%)	濃度(ng/g)			
			$\alpha$ -HBCD	$\beta$ -HBCD	$\gamma$ -HBCD	Total HBCD
1	A	9.69	0.82	ND	0.14	0.96
2	B	4.31	0.38	ND	0.05	0.43
3	C	5.34	0.89	ND	0.09	0.98
4	D	6.08	1.61	ND	0.31	1.92
5	E	7.40	0.65	ND	0.18	0.83
6	F	5.18	0.21	ND	0.04	0.25
7	G	4.19	1.97	0.02	0.64	2.63
8	H	3.36	0.48	ND	0.08	0.56
9	I	4.75	0.33	ND	ND	0.33
10	J	4.69	0.61	ND	0.04	0.65
11	K	4.12	0.16	ND	ND	0.16

表5 全国10地域のHBCDの一日摂取量

No.	地域	一日摂取量	体重あたり一日摂取量
		(ng/g)	(ng/kg/day)
1	A	80.0	1.60
2	B	28.4	0.57
3	C	64.7	1.29
4	D	157.0	3.14
5	E	67.9	1.36
6	F	16.1	0.32
7	G	192.8	3.86
8	H	43.1	0.86
9	I	21.8	0.44
10	J	46.3	0.93
11	K	11.4	0.23

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50kgとして計算した。

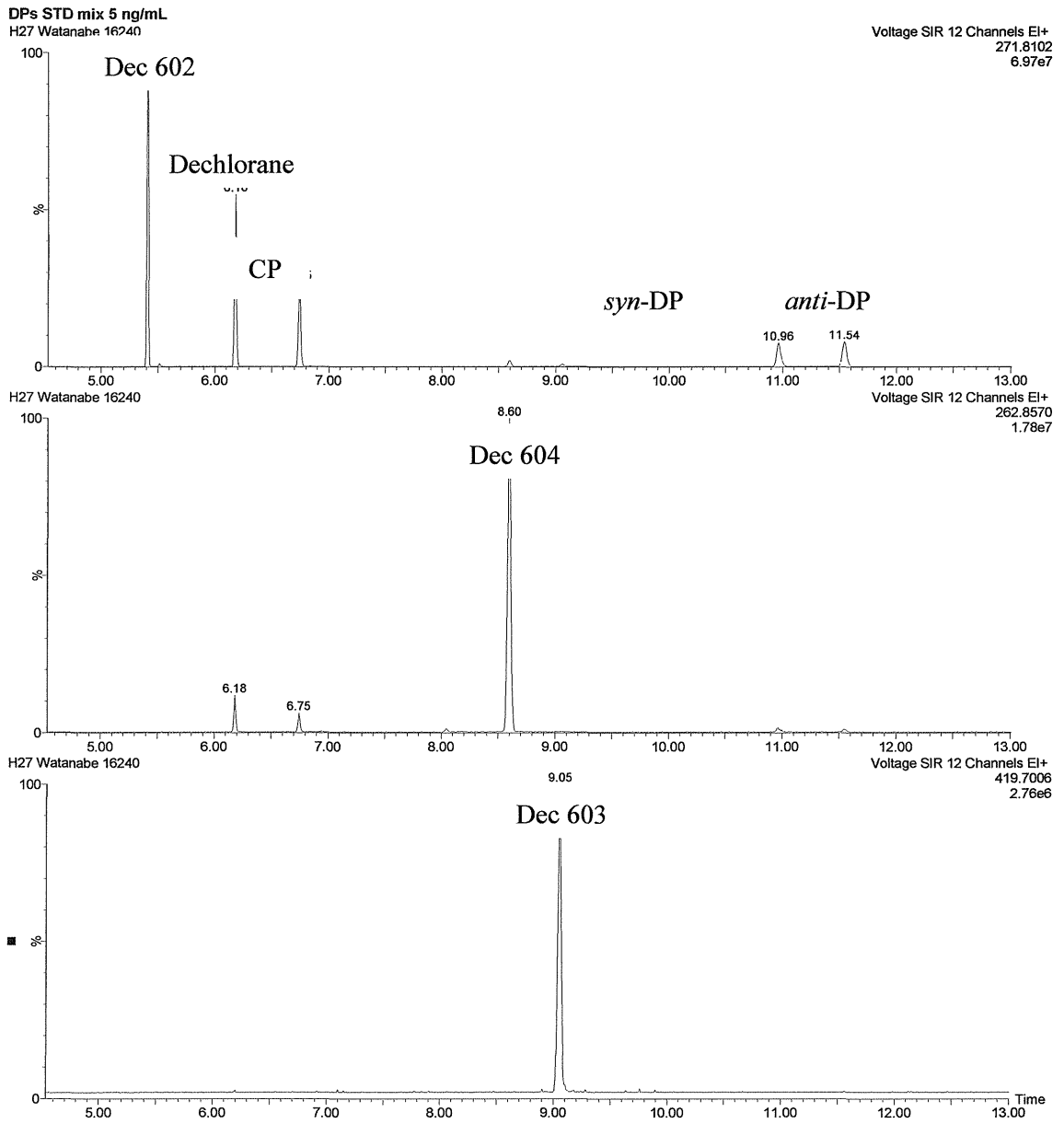


図5 HRGC/HRMS における塩素系難燃剤(デクロラン類)標準溶液  
 のマスクロマトグラム

表 6 北部九州地区における TD 試料中のデクロラン類濃度(pg/g)

食品群	Dechlorane	CP	Dec 602	Dec 603	Dec 604	syn-DP	anti-DP	Σ DPs	f <sub>anti</sub>
第1群	0.20	N.D.	3.1	1.1	N.D.	1.4	3.2	4.6	0.69
第2群	0.25	N.D.	4.9	0.98	N.D.	2.4	2.6	5.0	0.53
第3群	0.33	0.050	4.6	1.4	0.46	2.2	3.9	6.1	0.64
第4群	0.48	N.D.	6.4	2.0	N.D.	2.0	7.8	9.8	0.79
第5群	0.20	N.D.	5.4	1.1	N.D.	0.90	3.4	4.3	0.79
第6群	0.35	N.D.	3.8	0.95	0.18	0.85	2.8	3.6	0.76
第7群	0.22	N.D.	5.1	0.89	N.D.	0.72	2.7	3.4	0.79
第8群	0.33	N.D.	4.9	0.78	0.22	1.6	3.2	4.8	0.67
第9群	0.71	N.D.	9.7	1.0	0.25	0.73	2.6	3.3	0.78
第10群	7.2	0.83	79	3.5	N.D.	1.9	5.6	7.5	0.74
第11群	2.3	N.D.	43	4.2	N.D.	1.9	5.5	7.4	0.75
第12群	0.65	N.D.	9.5	0.98	N.D.	1.5	2.8	4.3	0.65
第13群	0.36	N.D.	7.5	1.1	N.D.	0.83	3.0	3.8	0.78
平均値	1.0	0.068	14	1.5	0.085	1.5	3.8	5.2	0.72
最小値	0.20	N.D.	3.1	0.78	N.D.	0.72	2.6	3.3	0.53
最大値	7.2	0.83	79	4.2	0.46	2.4	7.8	9.8	0.79

表 7 北部九州地区におけるデクロラン類の一日摂取量

ブランク試験結果を検出下限値とした場合

	Dechlorane	CP	Dec602	Dec603	Dec604	syn-DP	anti-DP	ΣDP	Σ Dechloranes
第1群	0.078	-	1.2	0.43	-	0.55	1.3	1.8	3.5
第2群	0.050	-	0.99	0.20	-	0.48	0.53	1.0	2.2
第3群	0.011	0.0016	0.15	0.046	0.015	0.072	0.13	0.20	0.42
第4群	0.0042	-	0.056	0.018	-	0.018	0.069	0.086	0.16
第5群	0.012	-	0.33	0.068	-	0.056	0.21	0.27	0.68
第6群	0.034	-	0.37	0.092	0.017	0.082	0.27	0.35	0.86
食品群 第7群	0.016	-	0.38	0.067	-	0.054	0.20	0.26	0.72
第8群	0.056	-	0.83	0.13	0.037	0.27	0.54	0.81	1.9
第9群	0.44	-	6.0	0.62	0.15	0.45	1.6	2.1	9.3
第10群	0.48	0.055	5.3	0.23	-	0.13	0.37	0.50	6.6
第11群	0.25	-	4.7	0.46	-	0.21	0.60	0.81	6.2
第12群	0.071	-	1.0	0.11	-	0.16	0.30	0.47	1.7
第13群	0.029	-	0.61	0.090	-	0.068	0.24	0.31	1.0
一日摂取量 (ng/day)	1.5	0.057	22	2.56	0.22	2.6	6.3	8.9	35
量 (ng/kg/day)*	0.031	0.0011	0.44	0.051	0.0045	0.052	0.13	0.18	0.71

\*体重50kgとして算出

表 7 北部九州地区におけるデクロラン類の一日摂取量 (続き)

(参考)ブランク試験結果を検出下限値とした場合

	Dechlorane	CP	Dec602	Dec603	Dec604	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	ΣDP	Σ Dechloranes
第1群	0.003	-	0.7	0.11	-	0.30	0.5	0.8	1.6
第2群	0.011	-	0.71	0.03	-	0.34	0.15	0.5	1.2
第3群	0.004	0.0016	0.10	0.018	0.015	0.051	0.07	0.12	0.26
第4群	0.0026	-	0.044	0.010	-	0.012	0.052	0.064	0.12
第5群	0.001	-	0.25	0.016	-	0.015	0.09	0.11	0.37
第6群	0.015	-	0.23	0.012	0.017	0.018	0.08	0.10	0.38
食品群 第7群	0.002	-	0.28	0.005	-	0.005	0.06	0.06	0.35
第8群	0.023	-	0.59	-	0.038	0.16	0.23	0.38	1.0
第9群	0.32	-	5.2	0.12	0.16	0.04	0.4	0.5	6.2
第10群	0.47	0.055	5.2	0.18	-	0.09	0.25	0.33	6.2
第11群	0.23	-	4.6	0.37	-	0.13	0.39	0.53	5.7
第12群	0.050	-	0.9	0.02	-	0.09	0.10	0.19	1.1
第13群	0.014	-	0.50	0.027	-	0.014	0.09	0.10	0.6
一日摂取 量 (ng/day)	1.1	0.057	19	0.92	0.23	1.3	2.5	3.8	25
(ng/kg/day)*	0.023	0.0011	0.38	0.018	0.0045	0.025	0.050	0.076	0.51

\*体重50kg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。本年度は、PAHsの含有が懸念される加熱調理食品について実態調査データを拡充した他、種々の加熱調理が食品中のPAHs濃度に与える影響についても検討した。さらに、陰膳方式によるPAHs摂取量推定を実施した。

6種64試料の加熱調理済み食品中のPAHs濃度を調査した結果、焼いた貝(ホタテ、カキ)のPAHs濃度が比較的高かった。過去に調査した燻製食品や昨年度に調査した加熱調理食品(ウナギや焼き鶏)と比較するとPAHs濃度は低かった。さらに、種々の加熱調理方法が食品中のPAHs濃度に与える影響を調査した。その結果、サンマ、鶏モモ肉及び、鶏皮肉については、ガスグリルと炭火焼きで調理した場合、PAHs濃度が顕著に高くなった。これらの調理では炎が発生し、炎と食品が接触したことからPAHs濃度が上昇したものと考えられた。

また、陰膳試料 20 日分(計 60 試料)の PAHs を分析し、食事からの PAHs 一日摂取量を推定した。BAP、PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計の一日摂取量の平均値は、それぞれ 39、470 及び 741 ng/man/day であった。陰膳調査で得られた最大の一日摂取量を用いて暴露マージン(MOE)を計算すると、BAP に対して約 79,000、PAHs 4 種合計に対して約 20,000 となり、10,000 を大きく上回っていたことからリスク管理の優先度は低いと考えられた。

#### 研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

堤 智昭、足立利華、前田朋美、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 FAO/WHO 合同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 PAHs 4 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、我々はこれまでも、厚生労働科学研究補助金による本研究において、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。昨年度は市販されている燻製調理器具により燻製食品を作製し、燻製調理が食品に含有される PAHs の濃度と組成に与える影響について調査した。

本年度は、1)食品中の PAHs 濃度の実態調査データの拡充のため加熱調理食品の追加調査、2)種々の加熱調理が食品中の PAHs 濃度に与える影響、3)陰膳試料を用いた PAHs 摂取量推定、の 3 つの課題に取り組んだ。

## 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並びに、インターネットを通じて購入した。種々の加熱調理の影響を検討するための食品(サケ、サンマ、牛肉パテ、ハンバーグ、ソーセージ、鶏モモ肉、鶏皮肉)については、食品を大量に一括購入することで、食品のサイズや成分に大きな違いが生じな

いように配慮した。これらの食品の詳細は表 2 に示した。

また、陰膳試料としては、宅配の食事(朝食、昼食、夕食)を食事宅配業者から購入した。陰膳試料は夏期(7 下旬-8 月上旬)と冬期(11 下旬-12 月上旬)において各 10 日分の食事を購入した。陰膳試料の内容を表 3 に示した。

### 2. 加熱調理

食品の加熱調理は予備調理の結果や栄養士の助言を受けて、通常の食用に供する調理となるように諸条件を決定した。

#### 2-1. ホットプレートによる加熱調理

ホットプレート(象印社製、EA-DU20-XJ)の温度調節メモリを約 250 度に設定し、牛肉(切り身)は片面につき 1 分~1 分 45 秒ずつ、豚肉(切り身)は片面につき 1 分 30 秒~4 分ずつ焼いた。カキ及びホタテは殻を付けたまま、ホットプレート付属の蓋をかぶせて、カキは 15~30 分、ホタテは 5~10 分焼いた。また、エビ(腹節部)、イカ(胴体部)は、ホットプレートの温度調節メモリを約 200 度に設定し、片面につき 3~5 分ずつ焼いた。

#### 2-2. フライパンによる加熱調理

フライパン(KIPROSTAR 社製、アルミテフロンフライパン 35 cm)をガスコンロで加熱し、サケ(1 切れ)及びサンマ(1 尾)は、中火でひっくり返ししながら片面につき約 3~4 分ずつ焼いた。牛肉パテ(1 枚)及びハンバーグ(1 個)は、中火でひっくり返ししながら片面につき 2 分 30 秒~3 分 30 秒ずつ焼いた。ソーセージ(2 本)は中火で転がしながら約 5

分焼いた。鶏モモ肉(串打ち 3 本分)及び鶏皮肉(串打ち 3 本分)は、串から外した状態で、中火から強火で混ぜながら約 6 分焼いた。

### 2-3. フィッシュロースターによる加熱調理

各食品に対するフィッシュロースター(National 社製、NF-RT700)の温度調節と調理時間は付属の取扱説明書を参考にした。

サケ(1 切れ)は焼き加減を中に設定し約 15 分焼いた。サンマ(1 尾)は焼き加減を強に設定し約 17 分焼いた。牛肉パテ(1 枚)とハンバーグ(1 個)については温度調節メモリを強に設定し約 12 分焼いた。ソーセージ(2 本)は、温度調節メモリを中に設定し約 11 分焼いた。また、鶏モモ肉(串打ち 3 本)及び鶏皮肉(串打ち 3 本)は、温度調節メモリを中に設定し 15 分～17 分(10 分で一度裏返し)焼いた。

### 2-4. ガスグリルによる加熱調理

2 種のガスグリルを調理に使用した。ガスグリル A として、カセットガスを使用した炉ばた大将(岩谷産業、CB-RBT-A)を使用した。サケ(1 切れ)及びサンマ(1 尾)は中火で適宜ひっくり返ししながら、片面につき約 6 分ずつ焼いた。牛肉パテ(1 枚)は中火で片面につき約 6 分ずつ焼いた。ハンバーグ(1 個)は、中火でひっくり返ししながら片面につき 7 分 30 秒ずつ焼いた。ソーセージ(2 本)は中火で転がしながら 5 分焼いた。鶏モモ肉(串打ち 3 本)は、中火でひっくり返ししながら片面につき 10 分焼いた。鶏皮肉(串打ち 3 本)は、中火でひっくり返ししながら片面

につき 7 分 30 秒ずつ焼いた。

また、魚の加熱調理方法として、一般家庭ではガスコンロに備わっている魚焼きグリルが使用されることがある。そこで、ガスグリル B として、ガスコンロに備わっている両面焼きグリル(Harman 社製、DW32K3JTL)についても検討した。火力調節メモリを中火に設定しサケ(1 切れ)は約 10 分、サンマ(1 尾)は約 13 分焼いた。

### 2-5. 炭火焼きによる加熱調理

ガスコンロにより着火させた炭(なら切り炭、約 500 g)を BBQ コンロ(尾上製作所、MI-2938)に入れた。炭から 3～4cm 上に金網を置き、食品を焼いた。サケ(1 切れ)は片面につき約 6 分ずつ焼いた。サンマ(1 尾)はひっくり返ししながら、片面約 9 分ずつ焼いた。牛肉パテ(1 枚)は片面につき 6 分ずつ焼いた。ハンバーグ(1 個)は、ひっくり返ししながら片面につき約 6 分ずつ焼いた。ソーセージ(2 本)は転がしながら約 10 分焼いた。鶏モモ肉(串打ち 3 本分)は、串から外した状態で、混ぜながら約 14 分焼いた。鶏皮肉(串打ち 3 本分)は、串から外した状態で、混ぜながら約 14 分焼いた。

## 3. PAHs 分析

PAHs 分析は、平成 25 年度の報告書<sup>2)</sup>に従った。ただし、陰膳試料などでは夾雑物(脂質など)を多く含むと考えられたため、これらの夾雑物を効率的に分解可能なアルカリ分解・振とう抽出法を選択した。均質化した試料 20.0 g を量りとった後、サロゲート溶液(重水素標識 PAHs9 種)を加え、室温で 30 分放置した。1 mol/L 水酸化カリウ



ム含有エタノール溶液 100 mL を加え、約 15 時間室温で攪拌した。アルカリ分解後、ポリトロンによりホモジナイズ(15,000 rpm、約 3 分)した後、アルカリ分解液を分液ロートに移し、30 分間振とう後、エタノール-ヘキサン(1:1)20 mL、ヘキサン 50 mL 及び水 50 mL を加え、10 分間振とうし、ヘキサン層を分取した。水層にさらにヘキサン 50 mL を加え、同様の操作を行った後、ヘキサン層を合わせた。ヘキサン層に水 50 mL を加えて軽く振とう後、水層を除去した。再度、ヘキサン層に水 25 mL を加え軽く振とう後、水層を除去した。適量の無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過し、40°C以下で溶媒を留去した後、残留物の重量を測定し、これを粗脂肪重量とした。以降の操作は、他の試料と同様に平成 25 年度の報告書<sup>2)</sup>に従った。また、本分析法の検出下限値(LOD)及び定量下限値(LOQ)を表 4 に示した。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 食品中の PAHs 濃度の実態調査

本年度は加熱調理した食品について、PAHs 濃度データの拡充を目的として、6 種 64 試料の追加調査を実施した。なお、焼いた貝、エビ、イカ、牛肉及び、豚肉については、加熱調理済みの市販品の入手が困難であったことから、生鮮試料を購入しホットプレートを用いて加熱調理した後、分析に供した。また、PAHs 分析において、平成 25 年度の報告書<sup>2)</sup>に記述したように、本分析法の選択性が十分でないと考えられる Benzo[c]fluorene(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。測定値が 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。

加熱調理した食品の分析結果を表 5 に示した。また、食品種ごとに LOQ 以上となった試料の割合を表 6 に示した。加熱調理した魚介類では、分子量の小さい PAHs(分子量が 230 以下である BCL、BAA、Cyclopenta[c,d]pyrene(CPP)、CHR)を中心に LOQ 以上となる割合が高くなった。焼いた貝では上記の PAHs 以外にも LOQ 以上となった PAHs が多かった。一方、焼いた牛肉及び豚肉では、殆ど全ての PAHs が LOQ 未満であった。

食品種ごとの各 PAHs の濃度を図 1 に示した。LOQ 以上となった PAHs の中では CHR が高い濃度範囲に分布していた。しかし、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>。今回調査した食品種の中では、焼いた貝の PAHs 濃度が高かった。二枚貝は環境水中の PAHs、PCBs 等の化学物質を蓄積・濃縮する性質があり、例えばカキは水環境浄化への利用も検討されている。従って、焼いた貝については加熱調理前の PAHs 濃度が比較的高かった可能性が高いと考えられる。

今年度と平成 25 及び 26 年度に報告<sup>2,3)</sup>した食品中の PAHs 濃度の実態調査結果を食品種ごとにまとめ、各々の BAP、PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計濃度をプロットしたものを図 2、図 3、及び図 4 に示した。また、食品種ごとの BAP、PAHs 4 種及び

PAHs 16 種合計濃度の統計量を表 7 に示した。昨年度に調査した加熱調理した食品(焼いたウナギ、焼き鶏(モモ肉))と比較すると、本年度に調査した食品は、焼いた貝を除き LOQ 以上となった PAHs の割合は著しく低く、それらの濃度も低かった。本年度の調査試料は、フィッシュロースター等により調理された市販食品や、家庭で良く行われる加熱調理法の一つとして考えられたホットプレートにより調理した食品を対象としたが、昨年度はガスコンロや炭火コンロで加熱調理済みの市販試料を対象とした。食品中の PAHs 濃度は加熱調理の方法により大きな影響を受けると考えられるため、これらの調理方法が PAHs 濃度に影響しているものと考えられる。

これまでの実態調査結果を俯瞰すると、とりわけ鰹削り節、鰹節を原料に含むダシパックや顆粒・粉末調味料に PAHs が高濃度に含まれていることが分かった。鰹節では焙乾工程において繰り返し燻されるため、PAHs 濃度が比較的高い濃度になると考えられる。また、なまり節や燻製魚でも比較的高い濃度の PAHs を含んでいた。また、加熱調理食品では、同じ種類の食品でも加熱調理方法により PAHs 濃度が大きく影響を受けると推察された。この様に食品中の PAHs 濃度は食品の加工や調理によって大きく影響を受けるため、実態調査結果の濃度データを用いた確率論的手法による摂取量推定を実施するためには、PAHs 濃度分布が異なる食品区分ごとに対応した食品摂取量データが必要になる。しかし、今回は燻製食品や加熱調理方法の種類に応じた詳細な食品摂取量データの入手ができた

かったため、確率論的手法による摂取量推定は実施しなかった。現実的な PAHs 摂取量を推定するためには、実際の食事内容と調理方法を反映している陰膳方式の摂取量調査が適していると考えられた。

## 2. 種々の加熱調理が食品中の PAHs 濃度を与える影響

食品中に含まれる PAHs は、食品の加熱調理方法により大きく影響を受けることが知られている。また、本研究の加熱調理食品の実態調査の結果からも、加熱調理方法が食品の PAHs 濃度に大きく影響を与えていることが推察された。そこで、種々の加熱調理方法が食品中の PAHs 濃度を与える影響を詳細に調査した。加熱調理方法として、フライパン、フィッシュロースター、ガスグリル、炭火焼きを選択した。それぞれの器具で加熱調理すると考えられる食品を選択し、各組み合わせについて 2 試行で加熱調理を実施した。加熱調理前後の食品の外観並びに、食品の重量と脂肪含量を表 8 に示した。なお、調理前の各食品の PAHs 16 種の濃度は全て LOQ 未満であった。

種々の加熱調理後の各食品の PAHs 濃度を図 5 に示した。また、表 9 には、各加熱調理食品の BAP、PAHs 4 種合計濃度及び、PAHs 16 種合計濃度についてまとめた。フライパン、フィッシュロースター及び、ガスグリル B については、いずれの食品でも PAHs 濃度は LOQ 未満か低濃度であった。一方で、ガスグリル A と炭火焼きについては加熱調理した食品の種類によって PAHs 濃度に大きな違いが認められた。これらの加熱調理ではサンマ、鶏肉モモ肉及び、鶏

皮肉では、他の加熱調理よりも大きく PAHs 濃度が上昇し、特にサンマと鶏皮肉でその傾向が顕著であった。ガスグリル A と炭火焼きでは、サンマと鶏皮肉及び一部の鶏モモ肉の加熱調理中に食品から落ちた脂質が熱源に触れた結果、炎が発生し食品と接触する現象が認められた。直火で調理した場合に、炎が食品と接触すると著しく高温になり PAHs が多量に生成すると考えられている<sup>4,5)</sup>。加熱調理食品中の PAHs 濃度を低く抑える観点からは、炎が発生し食品と接しないように調理することが有効と考えられる。

PAHs 濃度が比較的高かったサンマ、鶏モモ肉及び、鶏皮肉の PAHs 組成(2 試行の平均値)について、ガスグリル A の結果を図 6 に炭火焼きの結果を図 7 に示した。ガスグリル A では、いずれの食品でも CPP が最も高い割合で含まれており、その他、BGP 及び BAP も比較的高い割合で含まれていた。これら 3 つの PAHs で PAHs 16 種合計濃度の約 50%を占めていた。一方、炭火焼きでは、いずれの食品でも割合の高い順に、CHR、BAA、BCL であった。これら 3 つの PAHs で PAHs 16 種合計濃度の約 65%を占めていた。ガスグリル A で最も高い割合を占めていた CPP は炭火焼きでは 5%以下であった。これらの結果は同じ食品でも加熱調理方法により食品に含まれる PAHs の組成が大きく異なってくることを示唆している。

### 3. 陰膳試料を用いた PAHs 摂取量推定

本研究では宅食の食事(朝食、昼食、夕食)を成人の陰膳試料として選定し、調製した

陰膳試料中の PAHs 濃度を測定することにより、食事からの PAHs 一日摂取量 (ng/man/day)を推定した。なお陰膳試料の分析にあたり、通常の調理方法では PAHs 濃度が著しく低いと考えられた主食(ご飯やパン)及び汁物の液体部分を除いた均質化試料を分析に供した。

陰膳試料の PAHs 分析に先立ち、本分析法の性能評価を実施した。脂肪を多く含む食品が含まれる陰膳試料に対して PAHs 16 種を各 0.5 µg/kg 添加した試料の分析値(5 併行)より真度と併行精度を推定した。真度は 80~120%、併行精度は 10%以内を目標値として陰膳試料への適用性を評価した結果、DHP 分析時の真度が 80%を下回ったが、それら以外の PAHs を分析する際の真度は 88~114%、併行精度は 0.7~5.8%と推定され、目標値の範囲内であった。既述したように、本分析法の選択性が十分でないと考えられる BCL と CHR、それらに加えて真度の目標値が範囲外となった DHP については分析値の信頼性が十分ではないと判断し参考値とした。

陰膳試料の分析結果を表 10 に示した。結果を概観すると、分子量の小さい PAHs(BCL、BAA、CPP、CHR 等)を中心に LOQ 以上となる割合が高く、濃度も高かった。一方で、5-methylchrysene や分子量の比較的大きい PAHs である Dibenz[a,h]anthracene、Dibenzo[a,l]pyrene、Dibenzo[a,e]pyrene、Dibenzo[a,i]pyrene 及び DHP は全て LOD 未満であった。LOQ 未満の PAHs をゼロとすると、BAP の濃度圏は 0~0.13 µg/kg、PAHs 4 種合計の濃度圏は 0~2.1 µg/kg、PAHs 16 種合計の濃度圏は

0~3.1 µg/kg であった。

PAHs の一日摂取量は、日ごとの各食事(朝食、昼食、夕食)の PAHs 濃度に食事重量を乗じた値を合計して算出した。PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計の摂取量については、一部の PAHs が十分な性能で分析できなかったため参考値となる。なお、分析結果が Tr のものは得られた測定値をそのまま用い、LOD 未満となった場合はゼロを用いて計算した。BAP、PAHs 4 種合計及び、PAHs 16 種合計の一日摂取量(ng/man/day) のヒストグラムを図 8 に、統計量を表 11 に示した。なお、夏期と冬期の PAHs 摂取量の分布について顕著な違いが認められなかったため、夏期と冬期の摂取量データをあわせて解析した。BAP、PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計の一日摂取量の平均値は 39、470 及び 741 ng/man/day であった。一日摂取量の中央値は BAP、PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計について、36、399 及び 649 ng/man/day であった。PAHs 摂取量が最大となった食事は夏期の九日目の夕食であった。実態調査で PAHs 濃度が高かった鰹節を使用していることが食材の履歴から判明した。その他の PAHs 摂取量が多かった食事では、PAHs の原因となる食材との関係が明確で無い場合もあった。

最も毒性が強い BAP については、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<sub>10</sub>)である 100,000 ng/kg bw/day を用いて、暴露マージンである MOE(BMDL<sub>10</sub>/BAP 摂取量)を計算した。BAP 一日摂取量の最大値は 63 ng/man/day であったことから、人の体重を 50 kg と仮定すると、1.27 ng/kgbw/day となる。この値

を用いて MOE を計算すると 79,000 程度であった。また、EFSA では食品中の PAHs の指標として PAHs 4 種合計値を用いている。そこで、EFSA のレポート<sup>9)</sup>で使用されている PAHs 4 種の BMDL<sub>10</sub>(340,000 ng/kg 体重/日)を用いて、PAHs 4 種合計の MOE(BMDL<sub>10</sub>/PAHs 4 種合計摂取量)についても計算した。本調査で PAHs 4 種合計の最大値であった 17.3 ng/kg bw/day を用いて MOE 計算すると約 20,000 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。今回得られた BAP 並びに PAHs 4 種合計の摂取量の最大値でも 10,000 を大きく上回っていることから、通常の食生活におけるリスク管理の優先度は低いと考えられる。

#### D. 結論

- 1) 6 種 64 試料の加熱調理済み食品中の PAHs 濃度を調査した結果、焼いた貝(ホタテ、カキ)の PAHs 濃度が比較的高かった。過去に調査した燻製食品や、加熱調理食品であるウナギや焼き鶏と比較すると PAHs 濃度は低かった。
- 2) 種々の加熱調理が食品中の PAHs 濃度を与える影響を検討した結果、サンマ、鶏モモ肉、鶏皮肉をガスグリル A と炭火焼きで調理した場合に、PAHs 濃度が大きく上昇した。これらの調理では炎が発生し、炎と食品が接触したことから PAHs 濃度が上昇したものと考えられた。
- 3) 陰膳試料の分析から推定した BAP、PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計の一日摂取量の平均値は、それぞれ 39、470 及び 741