

動することが示された。

ホウ素、ニッケル、セレン、カドミウム、バリウム、ウラン、総ヒ素、無機ヒ素、総水銀、クロム、コバルト、モリブデンの総摂取量に対する各食品群の寄与率は、3年間の結果を通じて安定したパターンを示した。食品の摂取量には、3年間の研究を通じて同一の値を用いているため、これら元素類については、各食品群に含めた食品での濃度が比較的安定しているとも考えることができる。一方、アルミニウム、アンチモン、鉛、スズの総摂取量に対する各食品群の寄与率は、3年間で少なからず変動している。アルミニウムでは8群と9群、スズでは6群と8群の寄与率が3年間で大きく変動していた。これら食品群からの摂取量の変動を踏まえ、各食品群に属する食品の実態濃度データを使用した確率論的摂取量推定の実施が、摂取量推定値の精密さの向上につながる。

アンチモンについては、食品における濃度が極めて低いことの影響もあると考えられるが、各食品群の寄与率に特徴を見いだすことができなかった。鉛については、4群(油脂)を除く全ての食品群が、摂取量に寄与していた。各食品群の寄与率は、3年間を通じて少なからず変動しているが、8群と9群からの寄与率が比較的安定して高いと言えた。

その他として、H26年度とH27年度に推定した総ヒ素と無機ヒ素摂取量の結果からは、総ヒ素と無機ヒ素との間で、総摂取量に

寄与する食品群が大きく異なることが示された。総ヒ素摂取量への寄与率は10群、8群そして1群の順に高く、無機ヒ素摂取量への寄与率は、1群、8群、13群の順に高い。このような違いが明らかになったことで、より精密に摂取量を推定するための方針を持つことができる。無機ヒ素の摂取量の精密な推定には、1群に属しその摂取量の大半を占めるコメの実態濃度データを蓄積し、確率論的摂取量推定を実施することが有効だと考える。

### 3. 各種元素類の全年齢層平均摂取量の年間変動

協力機関が調製したTD試料を、分析法の性能評価を実施するなどして品質保証に取り組む1機関が全て分析することで、一定の品質が担保されたデータ(各地域における全年齢層平均摂取量)が蓄積された。元素類のデータ(無機ヒ素についてはn=22、それ以外の元素類についてはn=32)を対象に、全年齢層平均摂取量の値とその変動について解析した。

全地域を通じた全年齢層平均摂取量の最大値と最小値の差が5倍未満であった元素には、ホウ素、ニッケル、セレン、バリウム、クロム、コバルト、モリブデン、カドミウムがあり、平均値、最小値そして最大値のいずれもが、H25年度～H27年度の3年間を通じて比較的よく一致した。またこれら元素の総摂取量に対する各食品群の寄与率は、3年間を通じて安定したパターンを示した。

以上の結果から、平均的な日本人の日常的な摂食行動においては、これらの元素が、決まった食品群から狭い範囲の量で安定して摂取されているといえる。H25年度～H27年度の3年間には、各地域の全年齢層平均摂取量の推定に一定の食品摂取量(H20～H22年度の国民健康・栄養調査結果の集計値)を用いているため、解析対象とした摂取量の値は、食品群(食品)の濃度により決まっている。つまり、食品におけるこれら8種の元素の濃度は、摂取量の観点からは、比較的狭い範囲に分布していると考えられる。セレンのように、生存に必須であるため、過剰とされない適切な量が生物に含まれており、その生物に由来する食品にも失われることなく維持されていることが理由の1つに考えられる。カドミウムは、セレンのように生物の生存に必須ではなく、主に土壌から吸収され、農作物に含まれるようになるといわれている。そのため、カドミウム濃度の高い土壌で栽培されることで高濃度のカドミウムに汚染された農作物を原材料とする食品が摂取されない限り、我が国における平均的なカドミウム摂取量は安定なのかもしれない。上記8種の元素の摂取量に関しては、全国摂取量<sub>ave.</sub>の3年間の平均値が国民平均摂取量のより頑健な推定値であるといえるだろう。以下に各元素の全国摂取量<sub>ave.</sub>の3年間の平均値を示す。B:1407 µg/man/day、Ni:146 µg/man/day、Se:90 µg/man/day、Ba:461 µg/man/day、Cr:26 µg/man/day、Co:8.5 µg/man/day、Mo:212 µg/man/day、Cd:18

µg/man/day。

全年齢層平均摂取量の最大値と最小値の差が5倍以上であった元素には、アルミニウム、アンチモン、スズ、鉛、ウランがあった。これら元素のうち、スズ、アンチモン、アルミニウムの全年齢層平均摂取量の最大値と最小値の差は大きく、それぞれ約3000倍、100倍、15倍であった。アンチモンの摂取量は極めて小さく、食品における濃度も極めて低い。TD試料調製時のコンタミネーションや、極微量を分析する際の分析に起因するばらつきが、上記最大値と最小値の差に寄与している可能性も考えられる。スズとアルミニウムの摂取量は、それら元素を成分に含む添加物の使用や食品容器からの移行等、食品の製造、保管・輸送に関わる人の行為により大きく影響を受けていることが強く示唆される。摂取量への寄与が大きな食品群が、6群、8群、9群であることも特定された。特にスズについては、人の行為以外の寄与が無視できるほどに小さいためか、摂取量に寄与する食品群はほぼ6群と8群に限定されており、全年齢層平均摂取量の最大値と最小値の差が極めて大きい。鉛とウランにおける全年齢層平均摂取量の最大値と最小値の差は、それぞれ約10倍と8倍であった。鉛とウランは共に環境からの汚染物質である。鉛の汚染源を唯一のものとして特定することはできない。油脂を除く全ての食品群から鉛の摂取量への寄与がある。ウランの汚染源には、ウラン鉱山や過去の核実験によるわずかな残留が疑

われる。ウランの摂取量に大きく寄与する食品群は、8群と10群であるが、これら食品群に含まれる各食品のウラン濃度は、その食品の原材料となる植物や水生動物が生育する環境に依存して決まるのだろう。濃度が極めて低いことも、ウラン摂取量推定値の変動が大きい原因の1つとして考えられる。

十分な情報がなく考察ができないためにアンチモンは除外するが、上記アルミニウム、スズ、鉛、ウランのように人為的な行為の影響を受けるか否か、あるいは生育の過程において環境からの汚染を受けるか否かによって、偶発的に食品の濃度が大きく変化するような元素の摂取量推定として、TD研究を実施することには限界がある。鉛のように多様な食品を微量に汚染するような元素の場合には、それら多様な食品の濃度の実態を網羅的に調査するための労力が膨大となる。この労力の低減方法として、MB方式によるTD研究は有効であろう。ウランについては、摂取量に大きく寄与する食品群の特定は可能であるが、寄与が大きい食品を特定することは困難である。食物連鎖の上位に位置する大型の魚や葉もの野菜といった共通の特徴を持つ複数の食品の範囲までしか絞り込むことができないことが予想される。そのような場合でも、特定の食品群のみの分析を通じたTD研究の実施が、労力の低減に有効だろう。しかし、TD研究の実施により推定されるこれら元素の摂取量の変動が大きいことを踏まえ、十分に多

数の摂取量推定値の平均を求めるような工夫をしなければ、正確な摂取量を推定することはできないと考える。

一方、アルミニウムやスズのように、摂取量に影響を与える人の行為が具体的に推測される場合には、その行為の対象となったであろう食品を選別し、それら食品の実態濃度データを十分に蓄積し、食品の摂取に関する妥当なシナリオを想定した上で、確率論的に摂取量を推定するのが最も効率的かつ、精密な摂取量推定方法になるだろう。

互いに関係を持つため、総ヒ素と無機ヒ素、総水銀とメチル水銀摂取量の解析結果は一組にして考察した。総水銀における最大値と最小値の差は5.5倍、メチル水銀における最大値と最小値の差は7.6倍であり、多少大きい。それに比べ、総ヒ素と無機ヒ素における最大値と最小値の差はいずれも3倍以下である。総水銀(メチル水銀)と総ヒ素(無機ヒ素)は、鉛やウランと同様に、環境からの汚染物質である。総水銀とメチル水銀の摂取量及び、効率的かつより精密な摂取量推定に関する考察は、ウランに対してした考察と同じである。総ヒ素と無機ヒ素の摂取量に関する考察は、カドミウムに対してした考察と同じになる。総ヒ素と無機ヒ素の国民平均摂取量のより頑健な推定値として、全国摂取量<sub>ave.</sub>の3年間(無機ヒ素に関しては2年間)の平均値を以下に示す。Total As:214 µg/man/day、iAs:17 µg/man/day。

#### 4. 各種元素類の対TDI比

摂取量を推定した元素類のうち耐用一日摂取量(TDI)(耐用週間摂取量;TWI から便宜的に算出した TDI を含む)の設定されている有害元素(ホウ素、アルミニウム、ニッケル、セレン、カドミウム、アンチモン、バリウム、鉛、ウラン、メチル水銀)の対 TDI 比を求めた。その結果、ニッケルの全国摂取量<sub>ave.</sub>の対 TDI 比は3年間を通じて約70%と計算され、最も高かった。この値に続いて、メチル水銀摂取量の対 TDI 比は50%を超え、ホウ素、セレン、カドミウム、バリウム、アルミニウム摂取量の対 TDI 比がこれらに続き高かった。対 TDI 比の観点からは、以上の元素類の摂取量推定を継続し、年次推移を監視するべきといえる。また、推定される摂取量が、全国・全年齢層平均であることを踏まえ、多量の食品を偏って摂取する個人の存在を考慮し、より精密な摂取量を推定するために、可能な範囲で確率論的な手法を取り入れていく必要があると考える。その他、U の摂取量と Pb 摂取量の対 TDI 比はそれぞれ約10%と5%であり、3年間を通じて安定している。

TDI の設定には、どのような健康影響を想定するかが影響する。また、有害物質の毒性によっては TDI を設定することができない。そのため、対 TDI 比だけでなく、本班畝山分担課題において検討されたように、暴露マージン(MOE)もまた摂取量推定を継続するあるいは、リスク管理措置を取ることの判断の指標として重要である。

## 5. PCB 類の摂取量推定

過去の研究の結果から、PCBs はほぼ10群と11群のTD試料からしか検出されず、総摂取量に対する10群からの寄与が支配的であることが明らかになっている。このことを踏まえ、10群と11群のTD試料のみを分析した。

H25年度～H27年度の3年間に推定されたPCBsの全国摂取量<sub>ave.</sub>は、推定年度ごとに以下の通りであった。H25年度推定値：436 ng/man/day、H26年度推定値：488 ng/man/day、H27年度推定値：663 ng/man/day。

H27年度の総PCBs摂取量の全国摂取量<sub>ave.</sub>は、663 ng/man/dayと推定され、H25年度に推定された436 ng/man/dayやH25年度に推定された488 ng/man/day比べわずかに高い。H27年度の全国摂取量<sub>ave.</sub>が、過去2年間に推定された値に比べ高い原因として、H27年度に推定された地域別摂取量のうち、地域A、地域Fにおいて推定された値が高く、これらの値が寄与していると考えられる。しかし、この考察はH27年度の摂取量推定値に限定されるものであり、地域A、地域Fにおける総PCBs摂取量が他の地域に比べ一般に高いことを意味してはいない。H27年度に、上記の地域において他地域と比べて高い摂取量が推定されたのは、偶発的であると考えられる。例えば地域Aにおいて、同じ食品群のTD試料をそれに含める食品(とその組合せ)を変えて複数回調製すれば、それらの分析を通じて異なる摂取量が推定されるだろう。そのように推定された摂取

量が、H27 年度に推定された摂取量と同程度の値になるとは限らない。同じように、別の地域において推定される摂取量が高くなることもありえる。PCBs の全国摂取量<sub>ave.</sub>の変化もまた、推定ごと異なる摂取量の変動の範囲に含まれるものと考えられる。食品の摂取量が大きく変化しない限り、10 群や 11 群からの総 PCBs 摂取量は、魚あるいは肉の PCBs 濃度によりほぼ決定される。養鶏や食物連鎖の上位に位置する魚種等に関する一部の情報を除き、魚あるいは肉の高濃度汚染に関する情報は少ない。特に魚種や肉種を限定すれば、どのような魚製品や肉製品が定常的な濃度に比べ高い濃度で PCBs に汚染されるかは、偶発的な事象だと言える。食品の高濃度汚染が偶発的であることに加え、高濃度に汚染された食品の個人による摂取もまた偶発的である。

PCBs の全国摂取量<sub>ave.</sub>の対 TDI 比は、H25 年度～H27 年度の 3 年間を通じて、一致して 0.5% を下回っている。全国・全年齢層における平均の摂取量が対 TDI に占める割合が 1% に満たない点からは、PCBs の摂取量を継続して推定する蓋然性は低いと判断される。ただし、PCBs については、昭和 48 年に当時の厚生省により発出された通知に示された 5  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$  を対 TDI 比の計算に使用している。その後、PCBs の毒性に関する科学的知見が蓄積されるにつれて、国際的には新たな毒性指標(値)が示され、それを踏まえた規制等を実施している国もある。本研究において推定された PCBs の全国摂

取量<sub>ave.</sub>は、それらの毒性に関する科学的知見の影響を受けるものではないが、健康リスクに関しては、最新の指標を導入した再評価について検討すべきと考える。

## 6. 特定地域における全年齢層平均摂取量と幼児摂取量との比較

当班松田分担課題の成果として、特定の地域において、全国摂取量<sub>ave.</sub>を推定するための全年齢層用 TD 試料(TD<sub>ave</sub>)の他、幼児(1～3 歳児)における各種有害物質の摂取量を推定するための試料(幼児用 TD 試料;TD<sub>inf</sub>)が、H25 年度～H27 年度の 3 年間に調製された。年度ごとに調製された TD<sub>inf</sub>中のホウ素、アルミニウム、ニッケル、セレン、カドミウム、アンチモン、バリウム、鉛、ウラン、総ヒ素、スズ、クロム、コバルト、モリブデン、総水銀、メチル水銀、無機ヒ素及び、PCBs を分析し、その結果から推定された年度ごとの各元素類及び PCBs の摂取量の平均値を求め、摂取量<sub>inf.</sub>とした。また、対応する TD<sub>ave</sub> の分析を通じて推定された全年齢層摂取量の平均値を摂取量<sub>gen.</sub>とした。なお、摂取量<sub>gen.</sub>と摂取量<sub>inf.</sub>の比較を可能にするため、幼児の平均体重を 12.6 kg、全年齢層の平均体重を 50 kg として計算し、単位を  $\mu\text{g}/\text{bw kg}/\text{day}$  とした。また、摂取量<sub>gen.</sub>に占める摂取量<sub>inf.</sub>の割合を求め、対全年齢比(%)とした。

摂取量<sub>inf.</sub>は、以下の値となった。B:49.7  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ 、Al:317  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ 、Ni:5.30  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ 、Se:2.81  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ 、Cd:0.481

μg/kg bw/day、Sb:0.0423 μg/kg bw/day、Ba:15.9 μg/kg bw/day、Pb:0.437 μg/kg bw/day、U: 0.0358 μg/kg bw/day、totalAs:5.09 μg/kg bw/day、iAs:0.392 μg/kg bw/day、Hg:0.239 μg/kg bw/day、MeHg:0.111 μg/kg bw/day、Sn: 0.216 μg/kg bw/day、Cr:1.03 μg/kg bw/day、Co: 0.355 μg/kg bw/day、Mo:5.65 μg/kg bw/day。

対全年齢比(%)は、全ての元素を通じて100%を超え、最大はスズにおける228%であった。元素によらず、計算された対全年齢比の範囲を示せば、107~228%となった。元素類と同様に、3年間分の全PCBs摂取量から摂取量<sub>gen</sub>並びに摂取量<sub>inf</sub>及び、対全年齢比を求めた結果、対全年齢比は全同族体摂取量について100%を超え、総PCBs摂取量に関しては156%となった。

対全年齢比が全ての元素及びPCBsで100%を超えたことから自明であるが、摂取量<sub>inf</sub>の対TDI比は、摂取量<sub>gen</sub>の対TDI比に比べ、必ず高い値となった。特に、アルミニウムとニッケルの摂取量<sub>inf</sub>の対TDI比は、100%を超えた。

## E. 結論

H25年度~H27年度の3年間を通じ、全国10ないし11地域においてMB方式によりTD試料を調製し、その分析を通じて鉛、カドミウム、ヒ素(総ヒ素並びに無機ヒ素)、水銀(総水銀並びにメチル水銀)を含む計17種の元素類及びPCBsの摂取量を継続して推定した。推定された年度ごとの摂取量推定値の変動等の解析結果を踏まえ考察され

た、10種の元素類の国民平均摂取量のより頑健な推定値は以下の通りとなった。B:1407 μg/man/day、Ni:146 μg/man/day、Se:90 μg/man/day、Ba:461 μg/man/day、Cr:26 μg/man/day、Co:8.5 μg/man/day、Mo:212 μg/man/day、Cd:18 μg/man/day、Total As:214 μg/man/day、iAs:17 μg/man/day。

食品の濃度が偶発的にかつ大きく変動するアルミニウムやスズ、PCBsといった有害物質の摂取量を推定する場合には、MB方式によるTD試料の分析を通じた方法の他に、それら有害物質を含む可能性のある食品を特定し、十分な実態濃度データを得た上で、確率論的に推定する方法がより有効であることが示唆される。TD試料の分析を通じて推定された摂取量については、その変動を十分考慮する必要がある。

体重当たりの食品摂取量が大きいため、幼児における各種有害物質の摂取量は全年齢層平均摂取量に比べ高い値となった。家庭内で同じ食材を使用し、幼児から成人までが同様の食事を摂るという想定の下では、体重当たりの食事摂取量の割合に応じて、有害物質摂取量が増減すると言える。

対TDI比の観点からは、監視の目的を含め、ニッケル、メチル水銀、ホウ素、セレン、カドミウム、バリウム、アルミニウムといった元素類の摂取量推定を継続する蓋然性が高いといえる。しかし、TDIが設定できない有害物質もありかつ、対TDI比がリスク評価指標として絶対的なものでもないため、MOE等の別の指標も十分考慮し、摂取量推

定また摂取量推定継続の蓋然性は判断すべきである。

## F 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及び性能基準値の検討、食品衛生学雑誌、54(1)、31-48、(2013)

Takahiro WATANABE, Hiroyuki KIKUCHI, Rieko MATSUDA, Tomoko HAYASHI, Koichi AKAKI and Reiko TESHIMA:Performance evaluation of an improved GC-MS method to quantify methylmercury in fish, J. Hood Hyg. Soc. Japan, 56, 69-76 (2015)

渡邊敬浩、堤 智昭:食品に含まれる有害物質 トランス脂肪酸と多環芳香族炭化水素類、公衆衛生, 79, 777-782 (2015)

### 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)

片岡洋平、五十嵐敦子、平間祐志、吉崎麻友子、石井敬子、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、渡邊敬浩、手島玲子「2013 年度有害物質の摂取量推定とこれまでの年次推移」第 20 回日本食品化学学会学術大会(2014.5) 林智子、渡邊敬浩、林恭子、赤木浩一、手島玲子「妥当性確認した分析法を用いた魚中メチル水銀濃度の実態調査」第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014.11)

渡邊敬浩、片岡洋平、松田りえ子、五十嵐敦子、手島玲子「幼児における鉛、カドミウム、ヒ素等元素類摂取量の推定」第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014.12)

渡邊敬浩「食品規格ができるまで～汚染物質を例に～」AOAC I 日本セクション 2015 年次大会 (2015.6)

林智子、松田りえ子、穉山浩、渡邊敬浩「摂取量推定を目的とした魚における総水銀及びメチル水銀濃度の実態調査」第 52 回全国衛生化学技術協議会年会 (2015.11)

## I-2. メチル水銀摂取量の確率論的推定

### A. 研究目的

メチル水銀を含むアルキル水銀は、無機

水銀に比べ毒性が強く、食品衛生法により総水銀 0.4 mg/kg、メチル水銀 0.3 mg/kg (水銀として)を暫定的規制値とすることが示されている。本研究による TD 試料の分析を通じた推定に基づけば、食品を介したメチル水銀摂取量の対 TDI 比は 50%を超えており、健康リスクの観点からも監視の継続が必要と考えられる有害物質の一つである。

元素類及び PCBs 摂取量の推定において、食品の濃度実態データを使用した確率論的な手法の有効性について考察したが、メチル水銀に関して言えば、その大部分が魚介類(10 群 TD 試料)から摂取されている TD 研究の結果が、考察の根拠となる。確率論的な手法を用いて摂取量分布を推定するためには、食品に含まれるメチル水銀濃度の正しい分布が必要となる。TD 試料によるメチル水銀摂取量推定の結果は、メチル水銀の大部分が魚介類から摂取されることを示しているため、魚介類のみのメチル水銀濃度からでも、おおむね正しい推定値が得られると期待される。この前提に基づいて、まず魚類 210 試料を分析し、メチル水銀濃度を明らかにした。得られた濃度データと、魚類の摂取量分布データを用い、モンテカルロシミュレーションにより、メチル水銀の一日摂取量分布の推定を試みた。

## B. 研究方法

### 試料

東京都内及び神奈川県内の小売店で販売されていた産地の異なる鮮魚 210 試料を購

入した。可食部(内臓を除く)を試料とした。

### メチル水銀分析法

試料からメチル水銀を抽出しフェニル誘導体化した後に GC-MS で測定し定量した。本分析法の性能は、認証標準試料並びに鮮魚を基材とする添加試料(添加濃度 0.3 mg/kg)を用いた計画的な実験により明らかにした。分析者 3 名が性能を評価した結果、真度は 85~98%、室内精度(RSD%)は 1.6~8.1%と推定された。

### 確率論的摂取量推定

メチル水銀濃度を分析した 210 試料の魚類を、国民健康・栄養調査の食品小分類に従って、あじ・いわし類(あじ、いわし、さば、さんま)、さけ・ます類(さけ、にじます)、たい・かれい類(かれい、たい、たら)、まぐろ・かじき類(めかじき、くろまぐろ、めばちまぐろ、きはだまぐろ、びんながまぐろ、かつお)、その他の生魚類(いなだ、かんぱち、さわら、ぶり)の 5 つのグループに分類した。まぐろ・かじき類には、メチル水銀濃度が 1.0 mg/kg を超える試料がみられたが、他の魚グループのメチル水銀濃度は 1.0 mg/kg 以下であった。さけ・ますのグループのメチル水銀濃度は特に低かった。

各グループの濃度分布に対数正規分布を適合し、シミュレーションに用いる濃度の分布とした。対数平均はまぐろ・かじきのグループで最も大きく、さけ・ますのグループで最も小さかった。対数標準偏差が対数平

均よりも大きく、環境に広く存在する汚染物質の典型的な分布を示した。

魚類摂取量の分布は国民健康・栄養調査のデータ(28,706件)を使用した。調査対象全体の66%(その他の生魚)~85%(まぐろ・かじき類)は、調査の当日に各グループの魚類を摂取していないため除いた。また20g以下の摂取量の人数が全体の10~25%であり、全体としては左側に偏った分布となった。一方、200g以上を摂取した人の割合は0.1%以下であった。このような形状の分布に、通常の連続分布をあてはめることは困難であるため、分布をあてはめを行わず、度数分布化してシミュレーションには使用した。

モンテカルロシミュレーションは Oracle 社製 Crystal ball を用いて行った。一回の試行において、魚のグループごとにメチル水銀濃度と対応する摂取量それぞれ1個を分布に従って発生させ、両者の積を一日摂取量とし、これを5グループ分足し合わせて、全摂取量とした。試行回数は20000回とした。

#### C.D. 結果及び考察

メチル水銀濃度と魚の摂取量が共に、右下がりの分布であることから、モンテカルロシミュレーションにより得られたメチル水銀摂取量の分布も同じような右下がりの分布となった。また、感度はまぐろ・かじき類の摂取量が33.2%で最大となった。まぐろ・かじき類は、他の魚のグループと比較してメチル水銀濃度分布が高濃度範囲を含ん

でいるためと考えられる。次いで、感度が高かったのはその他の魚の摂取量であった。

モンテカルロシミュレーションにより得られたメチル水銀摂取量の平均値は5.83  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$  となった。この値は、TD 試料の分析結果に基づく摂取量推定値である6.61  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$  の88%であり、やや低い推定となった。鮮魚のみの濃度分布と摂取量を用い加工品を含めなかったこと及び、魚以外の魚介類また、肉類からの寄与分が考慮されていないことが、本シミュレーションによる推定値がやや過小となった原因として考えられる。中央値は1.78  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$  で平均値よりもかなり低い値となった。分布の形状からも、平均値に比べ中央値が低くなることは確認できる。90%tile 値は15.04  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$  と推定され、メチル水銀のTDIから計算した一日摂取量11.43  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$  を上回った。また、特定の一日にTDIを超える確率は14%程度であった。

モンテカルロシミュレーションで示された、95%tile 値あるいはTDIを超える割合は、ある一日の事象である。しかし、魚の多食者が、日常的に多くの魚を食べているとすれば、平均的な量と頻度で魚を食べる集団に比べ、TDI を超えてメチル水銀を摂取する可能性は大きくなる。実際に、魚多食者によるメチル水銀の摂取量をシミュレーションにより推定するためには、複数日にわたる食品摂取の調査等、食品摂取の傾向が明らかとなるような調査データが必要である。

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

## 2. 学会発表

なし

### I-3. 塩素化ダイオキシン類(DXNs)の摂取量推定及び個別食品濃度の実態調査

#### A. 研究目的

人が暴露する塩素化ダイオキシン類(以下、ダイオキシン類;DXNs)の殆どは食品からの摂取による。DXNs による健康影響のリスク管理のためには、食品から人がどの程度の DXNs を摂取しているか把握することが重要である。推定した DXNs 摂取量は TDI 等と比較してリスクを評価し、推定した摂取量が TDI に近ければ健康への影響を考慮すべきと評価される。また、DXNs 摂取量を継続して調査する事で、規制等の行政施策の必要性や、さらには施策の効果の検証に活用が期待できる。我々は国民平均の DXNs 摂取量の経年変化を把握するため、TD 試料を用いた DXNs 摂取量の調査を平成 10 年度から実施してきた。

また、食品の摂取パターンは様々であることから、TD 調査による平均的な摂取量推定だけでなく、特定の集団における摂取量調査も必要である。そこで、人における DXNs の主要な摂取源とされる魚介類、肉・卵類などの個別食品の DXNs 濃度を調査し、詳細な摂取量推定に資する基礎データの収集を行った。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 DXNs 濃度を調査した報告が少なかったことから、

乳幼児用の調製粉乳並びに市販ベビーフードについても DXNs 濃度の調査を実施した。

さらに、モンテカルロシミュレーションによる DXNs 摂取量の推定も実施した。TD 調査では DXNs 摂取量の約 9 割が魚介類の摂取によることが明らかになっている。そこで、蓄積された魚介類の DXNs 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 DXNs 摂取量を推定する必要があると考えられた。そのため、6 年齢区分の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 DXNs 摂取量を推定した。

#### B. 研究方法

##### 1. 試料

TD 試料(計 14 群)は、全国 7 地区の 8 機関で調製した。TD 試料調製の元とした地域別食品摂取量のデータ並びに TD 試料の群分けは、本班他の研究課題と共通である。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

品群ごとに混合均質化したものを試料とした。第1～9群、及び第12～14群は、各機関で1セットの試料を調製した。第10及び11群はDXNsの主要な摂取源であるため、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第10及び11群の試料はそれぞれの試料を分析に供した。一方、第1～9群及び、第12～14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。

個別食品である魚介類(加工品含む)、肉・卵類、健康食品、調製粉乳、ベビーフードは東京都内及び神奈川県内のスーパーマーケット、あるいはインターネットを介して購入した。

## 2. 分析対象項目及び検出限界値

分析対象項目は、WHOが毒性係数(TEF)を定めたPCDDs 7種、PCDFs 10種及びCo-PCBs 12種の計29種とした。検出下限値は、食品試料についてはPCDD/PCDFsが0.01～0.2 pg/g、Co-PCBsが0.1～5 pg/g、飲料水についてはPCDD/PCDFsが0.1～0.5 pg/L、Co-PCBsが1～10 pg/Lを目標とした。

## 3. 分析方法

DXNs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。分析結果は2005年に定められた毒性等価係数(TEF)を使用

して、毒性等量へ換算した。分析値が検出限界値未満の異性体濃度はゼロとして計算した。

## 4. モンテカルロシミュレーション法によるDXNs摂取量の推定

### 年代別食品摂取量の算出

H20年度～H22年度国民健康・栄養調査結果の魚介類を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)について、年齢層ごと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DXNs濃度

魚介類中のDXNs濃度は厚生労働科学研究(H10～25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。

### モンテカルロシミュレーション

食品摂取量データ数が多いため、特に分布をあてはめず実際の分布を使用した。魚介類中のDXNs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 DXNs 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 DXNs 摂取量を求め、それらの総和を魚介類からの DXNs 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.D. 結果及び考察

##### 1. TD 調査による DXNs 摂取量の推定と経年変化

国民平均の DXNs 摂取量を推定するため、全国 7 地区の 8 機関でトータルダイエット試料を調製し、DXNs を分析した。H25、26、及び 27 年度の食事経由の DXNs 一日摂取量の平均値はそれぞれ 0.58、0.69、及び 0.64 pgTEQ/kg bw/day と推定された。日本における TDI である 4 pgTEQ/kg bw/day の 15～17%に相当した。また調査した 3 年間で最大となった摂取量は、2.02 pgTEQ/kg bw/day(H26 年度の最大値)であり、TDI の約半分であった。DXNs 摂取量に占める割合が高い食品群は、10 群(魚介類)と 11 群(肉類・卵類)であり、これら 2 つの群で全体のほとんどを占めた。特に 10 群からの摂取量は大きく、全体の 9 割程度を占めていた。過去の TD 調査でも同様の結果が得られている。

DXNs 摂取量の経年変化についてみると、

H10 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ている。H25～27 年度の DXNs 摂取量の平均値は、H10 年以降の調査結果の中で 1 から 3 番目に低い値であった。また、調査研究が開始時の H10 年度の DXNs 摂取量は 1.75 pgTEQ/kg bw/day であり、これと比較すると最近数年間の DXNs 摂取量は 40%以下まで低下している。

DXNs 摂取量が減少した要因について考察するため、DXNs 摂取量に占める割合が大きい 10 群及び 11 群の試料中の DXNs 濃度の経年変化を調べた。11 群の DXNs 濃度は H18 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 DXNs 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いた。H18 年度頃までは DXNs 摂取量の減少傾向が大きかったが、H18 年度以降の減少傾向は小さくなっている。H18 年頃までは、10 群の他に 11 群の DXNs 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 DXNs 濃度の低下については、H11 年に制定された DXNs 対策特別措置法により、焼却施設等からの DXNs の排出が大幅に抑制された効果の影響が窺われた。また、H10 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みると、11 群の食品摂取量は H10 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、H25～H27 年度の 10 群摂取量は H10 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 DXNs 摂取量の減少に寄与していると考えられた。

また、現在の国民平均の DXNs 摂取量は、諸外国で報告されている DXNs 摂取量の範囲内であり、特に日本の DXNs 摂取量が多いことはなかった。

## 2. 個別食品中の DXNs 濃度調査

魚介類(加工品含む)、肉・卵類については、21 種 158 試料の DXNs 濃度を調査した。DXNs 濃度の中央値が最も高かったのはカニ味噌(8.9 pgTEQ/g)であり、次いでサバなまり節(1.3 pgTEQ/g)、マグロ(1.2 pgTEQ/g)の順であった。これらは魚介類とその加工品であり、中央値が 1 pgTEQ/g を超えていた。また、最も DXNs 濃度が高かったのはマグロの 26 pgTEQ/g であった。このマグロは脂肪含量が 48.4% と高かったことが、DXNs 濃度が高くなった要因の一つと考えられる。鶏卵については平飼い表示の有無で DXNs 濃度を比較した場合、平飼い表示のある鶏卵は表示の無い鶏卵と比較して DXNs 濃度がやや高い傾向があった。

また、魚油を使用した健康食品(11 製品)の DXNs を測定した。製品により DXNs 濃度は大きくことなり 0~69 pgTEQ/g(中央値 0.00027 pg TEQ/g)の範囲であった。DXNs 濃度が最大であった製品を記載されている最大摂取量に従い食した場合の DXNs 摂取量は 130 pgTEQ/day(2.6 pgTEQ/kg bw/day)となり、TDI に占める割合は約 66%であった。

本製品を調査した H25 年度の TD 調査による国民平均の DXNs 摂取量は 0.58 pgTEQ/kg bw/day であることから、他の一般的な食品からの摂取量を考慮しても TDI を超えることはない。しかし、一部の健康食品の摂取は、DXNs 摂取量を大幅に上昇させることから、注意を払う必要がある。

その他、ハイリスク集団と考えられる乳幼児が食する食品として、調製粉乳並びに市販ベビーフードについて DXNs 濃度を調査した。調製粉乳(26 試料)を調査した結果、DXNs 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。DXNs 濃度が最大であった調製粉乳から摂取する DXNs の TDI に占める割合は最大で 15%程度と推定された。また、市販のベビーフード(42 試料)を調査した結果、DXNs 濃度は 0~0.0016 pg TEQ/g(中央値 0.000023 pg TEQ/g)の範囲であった。DXNs 濃度が最大であったベビーフードから摂取する DXNs の TDI に占める割合は、仮に一日三食同じものを食したとしても最大で 1.2%程度であった。

## 3. モンテカルロシミュレーション法による魚介類からの DXNs 摂取量の推定

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 DXNs 摂取量の平均値は、全年齢層が 1.2 pg TEQ/kg bw/day、幼児 1 が 1.9 pg TEQ/kg bw/day、幼児 2 が 1.5 pg TEQ/kg bw/day、学童が 1.4 pg TEQ/kg bw/day、中学・高校生が 0.92 pg TEQ/kg bw/day、成人が 0.89 pg

TEQ/kg bw/day、高齢者が 1.2 pg TEQ/kg bw/day となった。体重当たりの DXNs 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。年齢層毎の DXNs 摂取量平均値は、魚介類の体重当たり摂取量と正の相関が見られた。

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 DXNs 摂取量の 90%tile 値は、2.8、4.3、3.6、3.4、2.2、2.1、2.9 pg TEQ/kg bw/day、95%tile 値は、4.4、7.1、5.6、5.2、3.4、3.3、4.4 pg TEQ/kg bw/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。全年齢のシミュレーション結果では 5.8%が 4 pg TEQ/kg bw/day を超過した。しかし、魚介類の DXNs 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 bw/day を超える割合の信頼性は高くないことに留意が必要である。

TD 試料から推定した DXNs の平均的摂取量は、H25 年度が 0.58 pgTEQ/kg bw/day、H26 年度が 0.69 pgTEQ/kg bw/day、H27 年度が 0.64 pgTEQ/kg bw/day であり、シミュレーション結果である 1.2 pgTEQ/kg bw/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、魚介類中の濃度そのものを使用している。一方、TD 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、煮ると言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 DXNs 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、個別の魚介類濃度は毎年測定しているが、DXNs を含む可能性のある魚種等を選択することが多いため、実際の濃度データ分布より高濃度側にある可能性も考えられる。

## E. 結論

全国 7 地区 8 機関で調製した TD 試料による DXNs の摂取量調査を実施した結果、H25～H27 年度の国民平均の一日摂取量は 0.59～0.69 pgTEQ/kg bw/day と推定された。ダイオキシン摂取量は行政施策の効果などもあり経年的な減少傾向が示唆されているが、依然として TDI の 16%程度を占めており、今後も調査を継続し DXNs 摂取量の動向を見守る必要があると考えられる。

魚介類(加工品含む)、肉・卵類については、21 種 158 試料の DXNs 濃度を調査した結果、中央値が最も高かったのはカニ味噌、次いでサバなまり節、マグロの順であった。魚油を使用した健康食品(11 製品)を調査した結果、一部の製品で高い濃度の DXNs(69 pgTEQ/g)が検出された。本製品の摂取は DXNs 摂取量を大幅に増加させるため、注意が必要であった。調製粉乳(26 試料)並びに市販ベビーフード(42 試料)の DXNs 濃度は概して低く、乳幼児の TDI に占める割合

は最大でも 15%程度であった。

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 DXNs 摂取量の平均値は、全年齢層が 1.2 pgTEQ/kg bw/day、幼児 1 が 1.9 pgTEQ/kg bw/day、幼児 2 が 1.5 pgTEQ/kg bw/day、学童が 1.4 pgTEQ/kg bw/day、中学・高校生が 0.92 pgTEQ/kg bw/day、成人が 0.89 pgTEQ/kg bw/day、高齢者が 1.2 pgTEQ/kg bw/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。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

堤智昭、松田りえ子: 食品からのダイオキシン類摂取量推定、食品衛生研究、63:7-19, (2013).

Tsutsumi T, Watanabe T, Matsuda R, Teshima R.: Dietary intake of dioxins in Japan, fiscal year 1998-2013, *Organohalogen Compounds*, 76, 1325-1328 (2014).

### 2. 学会発表

高附巧、堤智昭、前田朋美、松田りえ子、手島玲子「冷凍・レトルト食品中の塩素化ダイオキシン類実態調査」第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11)

高附 巧、植草義徳、堤智昭、渡邊敬浩、手島玲子「平飼い卵中の塩素化ダイオキシン類実態調査」第 51 回全国衛生化学技術協議会年会 (2014.11)

堤智昭、植草義徳、松田りえ子、五十嵐敦子、渡邊敬浩、手島玲子「ダイオキシン類摂取量の経年変化(平成 10~25 年度)」第 108 回日本食品衛生学会 (2014.12)

高附巧、植草義徳、堤智昭、穂山浩、手島玲子、渡邊敬浩「乳幼児用調製粉乳中の塩素化ダイオキシン類実態調査」第 52 回全国衛生化学技術協議会年会 (2015.12)

## I-4. ハロゲン系難燃剤、水酸化 PCBs の摂取量推定及び実態調査

### 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に添加され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。ハロゲン系難燃剤には、人体への直接の悪影響のほか、より毒性が高い臭素系ダイオキシン類の発生原等となることへの懸念がある。本研究では、臭素系難燃剤

(ヘキサブプロモシクロドデカン; HBCD)及び、塩素系難燃剤(デクロラン類)の食品における濃度の実態を調査するとともに、食品を介した摂取量を推定した。

生物試料や水底質等の媒体から、種々の PCB 代謝物を検出した事例が報告されており、ヒトの血液や内臓組織等からも PCB 代謝物が検出されている。一部の PCB 代謝物は、母化合物の PCB よりも高い毒性を有することが報告されている。水酸化 PCBs(OH-PCBs)は、代表的な PCB 代謝物であり、ヒトの体内で甲状腺ホルモンや女性ホルモンなどの作用に影響すると考えられ、健康危害への懸念がある。本研究では、PCB 代謝物である OH-PCBs と親化合物である PCBs について、市販されている食用魚試料の濃度実態を調査し、魚中の PCBs と OH-PCBs 濃度を比較した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

#### 臭素系及び塩素系難燃剤濃度の実態調査用試料

福岡県内で購入した魚 20 種を試料とした。

#### HBCD 摂取量推定用試料

実態調査結果に基づき、10 群(魚介類)の TD 試料を用いた。H26 年度には、全国 7 地域 10 機関において H24 年度に調製された試料、H27 年度には、全国 8 地域 11 機関で H25 年度に調製された試料を用いた。

#### デクロラン類摂取量推定用試料

H26 年度と H27 年度に北部九州地域において調製された 1~13 群の TD 試料を用いた。

#### OH-PCBs 濃度の実態調査用試料

H25 年度と H27 年度に、福岡県内の食品店で購入した鮮魚それぞれ 16 試料、24 試料(計 40 試料;10 魚種、各 4 試料)を用いた。

## 2. 分析

### HBCD とデクロラン類の分析

試料からホモジナイズ抽出し、GPC で精製後、LC-MS/MS により HBCD を測定した。

試料から高速溶媒抽出法(ASE)を用いて抽出物を得、固相カラムで精製後、高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計(HRGC/HRMS)によりデクロラン類を測定した。デクロラン類には、デクロランプラス(DP; *syn*-DP と *anti*-DP の 2 異性体)、Dec 602、Dec 603、Dechlorane、CP 及び Dec 604 の 7 種の化合物を含む。

### OH-PCBs の分析

試料からホモジナイザーあるいは ASE を用いて抽出後、精製、カラム分画、誘導体化を経て HRGC/HRMS にて OH-PCBs 並びに PCBs を測定した。

## C.D. 結果及び考察

### 臭素系及び塩素系難燃剤濃度の実態調査

HBCD は全ての魚試料(20 試料)から検出され、その濃度範囲は 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、 $\alpha$  体が 0.12~16 ng/g、 $\beta$  体が ND~0.11 ng/g、 $\gamma$  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 $\alpha$ 体で0.49~0.56、 $\gamma$ 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。

魚に含まれる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、20試料中17試料からDPが検出された。得られた濃度は、 $syn$ 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であった。20試料のうち、 $syn$ 体と $anti$ 体の両方が検出された15試料についてTotal DP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。

#### HBCDの摂取量推定

H26年度に分析した、全国7地域10機関においてH24年度に調製された10群のTD試料の全てから、HBCDの $\alpha$ -及び $\gamma$ -の異性体が検出された。全異性体濃度の和(Total HBCD)の濃度範囲は0.18 ng/g~1.24 ng/gであった。TD試料の濃度に基づき推定されたHBCDの一日摂取量は、13.9 ng/day~86.9 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、体重あたりの一日摂取量に換算すると、0.28~1.74 ng/kg/day(平均1.00 ng/kg/day)であった。

H27年度に分析した、11試料のうち、 $\alpha$ -異性体はすべての試料から検出され、 $\beta$ -異

性体は1試料、 $\gamma$ -異性体は9試料から検出された。Total HBCDの濃度範囲は、0.16 ng/g~2.63 ng/g(平均0.88 ng/g)あり、この結果に基づき推定されたHBCDの一日摂取量は、11.4~192.8 ng/man/dayであった。

#### デクロラン類の摂取量推定

H26年度に推定された各食品群からのデクロラン類の一日摂取量は、操作ブランク実験の結果を検出下限値とした場合、 $syn$ -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。 $anti$ -DP濃度は3群と4群のTD試料で、Dechlorane 602濃度は5群のTD試料で、Dechlorane 603濃度は13群のTD試料で顕著に高かった。

H27年度に北部九州地区で調製したTD試料を分析した結果、デクロラン類の一日摂取量は、ブランク値を検出下限とした場合、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。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。

#### OH-PCBs濃度の実態調査

H26年度には、食品中のPCBs及びOH-PCBsの分析法を個別に確立し、H25年度に福岡県内の食料品店で購入した鮮魚16試料のPCBsとOH-PCBsの濃度を明らかにした。魚中のPCBs分析では、ASEによりPCBsを抽出し、精製後、HRGC/HRMSで測定した。OH-PCBsの測定では、ホモジナイザーによりOH-PCBsを抽出し、誘導体化後、精製し、HRGC/HRMSで測定した。各分析法により鮮魚16試料のすべてからPCBs及びOH-PCBsが検出された。

H27年度には、食品中のPCBsとOH-PCBsの同時分析法を確立し、H27年度に福岡県内の食料品店で購入した鮮魚24試料のPCBsとOH-PCBsの濃度を明らかにした。魚中のPCBsとOH-PCBsの同時分析では、ASEによりPCBsとOH-PCBsを同時に抽出し、フロリジルカラムによりPCBsとOH-PCBsを分画した。PCBs画分は精製後、HRGC/HRMSで測定し、OH-PCBs画分は、誘導体化後、精製し、HRGC/HRMSで測定した。この同時分析法におけるPCBs及びOH-PCBsのクリーンアップスパイクの回収率は50～120%の範囲内であり、24試料のすべてからPCBs及びOH-PCBsが検出された。

H26年度～H27年度に分析した鮮魚40試料(10魚種、各4試料)のPCBs及びOH-PCBsの濃度を魚種ごとに解析した結果、総PCBs濃度は平均17 ng/g(0.16～60 ng/g ww)であり、スズキ、大トロ、サバで高く、イワシ、タラで低い傾向にあった。また、すべての魚種で

六塩素化PCBsの比率が高かった。PCBsの主要な異性体は、PCB101、PCB118、PCB149、PCB161、PCB153、PCB164/163、PCB138、PCB182及びPCB180/193であった。

総OH-PCBs濃度は、平均0.096 ng/g(0.016～0.38 ng/g)であり、アジ、大トロ、サバで高く、スズキ、タイ、タラで低い傾向にあった。同定可能な異性体のうち6-OH-CB2、4'-OH-CB93、4-OH-CB107、4-OH-CB146、3'-OH-CB138、4'-OH-CB159、4-OH-CB187及び4'-OH-CB172が主要な異性体であった。また、同族体組成比から10魚種を3つのグループに分類することができた。イワシ、ブリ、アジ、サバ及びタチウオを含むグループ1では、二塩素化OH-PCBsが主要同族体であり、スズキ及びタラを含むグループ2では高塩素化体の比率が高く、マグロ(大トロと赤身が試料)はグループ3として、二塩素化OH-PCBsと五塩素化OH-PCBsの同族体が支配的であった。タイは、グループ1とグループ2の間であった。総OH-PCBs濃度/総PCBs濃度の比率は代謝能を示し、この比率が高いほど代謝能が高い。本研究により得られた比率は平均で0.032(0.00036-0.21)であり、魚類のPCB代謝能は生物種の中でも低いことが分かった。

## E. 結論

分析した魚20試料のすべてからHBCDが検出され、魚の汚染頻度が高いことが確認された。検出されたHBCD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。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。また、全国各地域で調製された TD 試料の分析結果に基づき推定した HBCD の一日摂取量は、0.23～3.86 ng/kg/day(平均 1.33 ng/kg/day)であり、TDI と比較するとヒトの健康への影響は無視できるほど小さいレベルであると考えられた。

分析した魚 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。対象とする魚種や採取地が異なるが、我が国における DP 濃度の実態調査結果として報告されている食用魚介類 20 種類の濃度範囲(ND(< 0.2 pg/g)～14.2 pg/g)に近似した値であった。北部九州地区で調製した TD 試料(全 13 食品群)の分析結果に基づき、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 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 と推定された。摂取量合計値( $\Sigma$ Dechloranes)は 35 ng/day となり、 $\Sigma$ Dechloranes に占める割合が最も高い食品群は 9 群であり、9 群からの摂取量値は 9.3 ng/day であった。食品の DP 濃度に関するデータは限られているため、魚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、TD 試料等の分析等を通じ、喫食に由来する摂取量の推定と把握が必要と考えられる。

ASE 及びフロリジルカラム分画を用いて食品中の PCBs と OH-PCBs の同時分析法を確立した。鮮魚 40 試料のすべてから PCBs と OH-PCBs が検出され、総 PCBs 濃度は平

均 17 ng/g(0.16～60 ng/g)、総 OH-PCBs 濃度は平均 0.096 ng/g(0.016～0.38 ng/g ww)であった。魚における OH-PCBs 濃度は PCBs 濃度に比べ低値であるが、魚食により PCBs に加え OH-PCBs も摂取していることが分かった。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

Takahashi K, Hori T, Kajiwara J, Watanabe T. : Determination of hexabromocyclododecane in fish samples collected from Japanese markets. *Organohalogen Compounds*, 76, 930-933, (2014)

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*, 76, 900-903, (2014)

Takahashi K, Yasutake D, Kajiwara J, Watanabe T. : Dietary intake of hexabromocyclododecane in Japan. *Organohalogen Compounds*, 77, 416-418, (2015)

Yasutake D, Hori T, Takahashi K, Kajiwara J and Watanabe T.: Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) and hydroxylated PCBs in seafood samples collected in Kyusyu district, Japan. *Organohalogen Compounds*, 77, 386-389, (2015)

### 2. 学会発表

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)

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)

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)

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)

Takahashi K, Yasutake D, Kajiwara J, Watanabe T. : Dietary intake of hexabromocyclododecane in Japan. 35th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2015.8)

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)

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)

Yasutake D, Hori T, Takahashi K, Kajiwara J and Watanabe T.: Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) and hydroxylated PCBs in seafood samples collected in Kyusyu district, Japan. 35st International Symposium on Halogenated persistent Organic Pollutants. (2015.8)

#### I-5. 多環報告族炭化水素類(PAHs)濃度への加工影響の検討及び個別食品濃度の実態調査

##### 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、PAHs16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、