

厚生労働行政推進調査事業費補助金（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  
（H28-食品-指定-010）

平成28年度総合研究報告書  
研究代表者 国立医薬品食品衛生研究所 穠山浩

研究要旨：マーケットバスケット方式によるトータルダイエット（TD）試料を用いて、ダイオキシン類(PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs)及び ポリ塩化ビフェニル（PCBs）の国民平均一日摂取量を推定した。ダイオキシン類の全国平均摂取量は 0.54（範囲：0.19～1.42）pg TEQ/kg bw/day と推定された。10 群（魚介類）からのダイオキシン類摂取量が全体の約 9 割を占めていた。摂取量推定値の平均は、日本の耐容一日摂取量（4 pg TEQ/kg bw/day）の約 14%であった。摂取量推定値の最大は 1.42 pg TEQ/kg bw/day であり、平均値の約 2.6 倍となり、耐容一日摂取量の 36%程度に相当した。PCBs の全国平均摂取量は、357 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 7.1 ng/kg bw/day と推定され、この値は日本の暫定耐容一日摂取量（TDI）の 0.14%であった。また、推定された摂取量は、より厳しい WHO の国際簡潔評価文書の TDI と比較しても低い値であったが、TDI の 36%程度となった。さらに、リスク評価の為の情報不足している非ダイオキシン様 PCBs（NDL-PCBs）の摂取量についても推定した。NDL-PCBs の全国平均摂取量は 329 ng/person/day、NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6 異性体の全国平均摂取量は 113 ng/person/day と推定された。日常的な食事を通じて国民が平均的に摂取する鉛、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）を含む元素類及び、塩素系難燃剤（デクロラン類）の量を推定した。乳児への栄養食品という観点でダイオキシン類汚染の状況の評価を行った。初産婦の出産後 1 か月の母乳中のダイオキシン濃度を測定した母乳中のダイオキシン濃度（PCDDs + PCDFs + Co-PCBs の合計）は、WHO2006 年の毒性等価係数を用いた毒性等価量の計算では平均 8.00 pg-TEQ/g-fat であった。平均値の経緯をみると平成 25 年度 7.30 pg-TEQ/g-fat、平成 26 年度 8.22 pg-TEQ/g-fat、平成 27 年度 9.79 pg-TEQ/g-fat とほぼ同等の値であるが、最近の 3 年間は、これまで長期傾向として認められてきた漸減傾向は明らかではなかったが、今回の調査では引き続き同様の傾向であると考えられた。有害物質として、有機フッ素化合物（PFCs）を対象にその摂取量推定を検討することとした。国際的な報告をもとに現在における PFCs の摂取量推定に対する問題点や要点、食品からの PFCs 摂取量推定についてまとめた。その結果、魚介類からの PFCs 汚染が高く、それ以外にも各化合物の種類によって異なることも分かった。さらに、調理により、PFCs 濃度が増加することや各国による汚染実態が異なることなど、いずれも国別の独自による見解が必要と考えられた。そこで、報告例をもとに PFCs 種類を選別し、25 種類の化合物を LC-MS/MS による一斉分析法に関して検討した。ダイオキシン類の摂取量の精密にするために、個人の食事摂取頻度を詳細に調査した食品摂取量のデータと魚介類中のダイオキシン類濃度を用いてモンテカルロシミュレーションにより摂取量推定した。全年齢層（1 歳以上）の中央値は 0.28 pg TEQ/kg/day、小児（1～6 歳）の中央値は 0.16 pg TEQ/kg/day であった。両年齢層の摂取量推定の中央値は、TDI を下回っていた。

**研究分担者**

渡邊敬浩：国立医薬品食品衛生研究所 室長  
堤智昭：国立医薬品食品衛生研究所 室長  
井之上浩一：立命館大学薬学部 准教授  
岡明：東京大学医学部小児学科 教授  
畝山智香子：国立医薬品食品衛生研究所 部長

**研究協力者**

高附 巧：国立医薬品食品衛生研究所食品部  
片岡洋平：国立医薬品食品衛生研究所食品部  
松田りえ子：国立医薬品食品衛生研究所食品部  
前田朋美：国立医薬品食品衛生研究所食品部  
足立利華：国立医薬品食品衛生研究所食品部

林恭子：国立医薬品食品衛生研究所食品部  
長尾なぎさ：国立医薬品食品衛生研究所食品部  
小堀さとみ：国立医薬品食品衛生研究所食品部  
登田美桜：国立医薬品食品衛生研究所安全情報部  
平間祐志：北海道立衛生研究所  
橋本諭：北海道立衛生研究所  
林玲子：北海道立衛生研究所  
今井美紗子：新潟県保健環境科学研究所  
櫻井光：横浜市衛生研究所  
高橋京子：横浜市衛生研究所  
中島正博：名古屋市衛生研究所  
加藤陽康：名古屋市衛生研究所  
高木恭子：名古屋市衛生研究所  
小林博美：滋賀県衛生科学センター  
氏家あけみ：香川県環境保健研究センター  
上田淳司：香川県環境保健研究センター  
安永恵：香川県環境保健研究センター  
高嶺朝典：沖縄県衛生環境研究所  
安武大輔：福岡県保健環境研究所  
佐藤環：福岡県保健環境研究所  
堀就英：福岡県保健環境研究所  
多田裕：東邦大学・名誉教授  
中村好一：自治医科大学・地域医療学センター  
公衆衛生学部門教授：  
河野由美：自治医科大学小児科・学内教授  
高橋尚人：東京大学医学部附属病院総合周産期  
母子医療センター・准教授  
永松健：東京大学医学部産婦人科・准教授  
金子英雄：国立病院機構長良医療センター・臨  
床研究部長  
阿江竜介：自治医科大学 地域医療学センター  
公衆衛生学部門講師  
伊佐川 聡：(一財)日本食品分析センター  
柳俊彦：(一財)日本食品分析センター  
飯塚誠一郎：(一財)日本食品分析センター

## A. 研究目的

食品中には、ダイオキシン類 (DXNs)、有害  
元素、PCB 類や副生成物などの有害物質が含ま

れている。食品中の有害物質の基準値設定の検  
討を行うためには、汚染量実態・摂取量実態の  
把握が重要である。国際規格設定には我が国の  
汚染実態データは必須となっている。また  
DXNs 対策特別措置法においても、食品の基準  
値設定によるリスク管理でなく、摂取量調査に  
よるリスク管理を行うことが方針となっており、  
継続した摂取量調査が求められている。本  
研究ではトータルダイエツト試料の分析によ  
り濃度を明らかにし、食事を介した有害物質の  
摂取量を推定することを目的とする。一部の有  
害物質の摂取量に関しては継続的に推定し、摂  
取量の経年の推移を明らかにする。また乳児に  
おける DXNs 対策の検証や乳幼児への影響を調  
べるために、人体汚染の指標として母乳中の  
DXNs 濃度を分析し、その経年的な変化を調査  
する。さらに母乳からの DXNs 等が乳幼児の発  
育発達に与える影響を検討する。

## B. 研究方法

### トータルダイエツト試料の分析による塩素 化ダイオキシン類摂取量推定

#### -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 地区の 8 機関で調  
製した。厚生労働省が実施した平成 23~25 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 14 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。

14 食品群の内訳は、次のとおりである。

- 1 群：米、米加工品
- 2 群：米以外の穀類、種実類、いも類
- 3 群：砂糖類、菓子類
- 4 群：油脂類

- 5 群：豆類、豆加工品
- 6 群：果実、果汁
- 7 群：緑黄色野菜
- 8 群：他の野菜類、キノコ類、海草類
- 9 群：酒類、嗜好飲料
- 10 群：魚介類
- 11 群：肉類、卵類
- 12 群：乳、乳製品
- 13 群：調味料
- 14 群：飲料水

1～9 群、及び 12～14 群は、各機関で 1 セットの試料を調製した。10 及び 11 群はダイオキシン類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 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、1～9 群及び 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。

#### -2. 分析対象項目及び目標とした検出限界値

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。ダイオキシン類各異性体の目標とした検出限界値 (LOD) は以下のとおりである。

	検出限界値		
	1-3,5-13 群	4 群	14 群
PCDDs	(pg/g)	(pg/g)	(pg/L)
2,3,7,8-TCDD	0.01	0.05	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.01	0.05	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.05	0.2	0.5
PCDFs			
2,3,7,8-TCDF	0.01	0.05	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.1

2,3,4,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.02	0.1	0.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.05	0.2	0.5
Co-PCBs			
3,3',4,4'-TCB(#77)	0.1	0.5	1
3,4,4',5-TCB(#81)	0.1	0.5	1
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.1	0.5	1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.1	0.5	1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1	5	10
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	1	5	10
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	1	5	10
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	1	5	10
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	1	5	10
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	1	5	10
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	1	5	10
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	1	5	10

#### -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、一日摂取量を体重あたりの毒性等量 (pg TEQ/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 (以下、ND=0 と略す) した。

## II. トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

### -1. TD 試料

国民平均の PCBs 摂取量を推定するための TD 試料は、全国 10 地域の衛生研究所等で調製した。厚生労働省が実施した平成 23～25 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。各地の小売店から食品を購入し、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。過去の研究から PCBs 摂取量に占める割合の高い食品群は、10 群（魚介類）と 11 群（肉類、卵類）であることが判明していたため、これら二つの食品群を分析対象とした。

## -2. PCBs 分析

### -2-1. 試薬

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより TPCB-LCS-A500 を購入した。シリンジスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより TPCB-IS-A-STK を購入した。検量線用 PCBs 標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより TPCB-CVS-A を購入した。209 異性体確認用標準溶液は、M-1668A-1-0.01X、M-1668A-2-0.01X、M-1668A-3-0.01X、M-1668A-4-0.01X、M-1668A-5-0.01X (和光純薬工業株式会社) を等容量混合したものを使用した。

アセトン(ダイオキシン類分析用)、エタノール(ダイオキシン類分析用)、塩化ナトリウム(特級)、ジクロロメタン(ダイオキシン類分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、ヘキサン洗浄水(残留農薬試験用)、ノナン(ダイオキシン類分析用)、無水硫酸ナトリウム(PCB 分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。

多層シリカゲルカラム(内径 15 mm、長さ 9.5 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 3.0 g、シリカゲル 0.9 g、及び無水硫酸ナトリウム 2 g 順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。

GC キャピラリーカラムは、関東化学(株)社製の HT8-PCB を使用した。

### -2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

MS: Mstation JMS-700 (日本電子(株)社製)

### -2-3. 試験溶液の調製

一塩素化ビフェニル モノクロロビフェニル(MoCBs)

定量イオン:m/z 188.0393, 確認イオン:m/z 190.0364

二塩素化ビフェニルジクロロビフェニル(DiCBs)

定量イオン:m/z 222.0003, 確認イオン:m/z 223.9974

三塩素化ビフェニルトリクロロビフェニル(TrCBs)

定量イオン:m/z 255.9613, 確認イオン:m/z 257.9587

四塩素化ビフェニルテトラクロロビフェニル(TeCBs)

定量イオン:m/z 289.9224, 確認イオン:m/z 291.9195

五塩素化ビフェニルペンタクロロビフェニル(PeCBs)

定量イオン:m/z 323.8834, 確認イオン:m/z 325.8805

六塩素化ビフェニルヘキサクロロビフェニル(HxCBs)

定量イオン:m/z 359.8415, 確認イオン:m/z 361.8386

七塩素化ビフェニルヘプタクロロビフェニル(HpCBs)

定量イオン:m/z 393.8025, 確認イオン:m/z 395.7996

八塩素化ビフェニルオクタクロロビフェニル(OcCBs)

定量イオン:m/z 427.7636, 確認イオン:m/z 429.7606

九塩素化ビフェニルノナクロロビフェニル(NoCBs)

定量イオン:m/z 461.7246, 確認イオン:m/z 463.7216

十塩素化ビフェニルデカクロロビフェニル(DeCB)

定量イオン:m/z 497.6826, 確認イオン:m/z 499.6797

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 MoCB

定量イオン:m/z 200.0795, 確認イオン:m/z 202.0766

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 DiCBs

定量イオン:m/z 234.0406, 確認イオン:m/z 236.0376

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 TrCBs

定量イオン:m/z 268.0016, 確認イオン:m/z 269.9986

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 TeCBs

定量イオン:m/z 301.9626, 確認イオン:m/z 303.9597

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 PeCBs

定量イオン:m/z 335.9237, 確認イオン:m/z 337.9207

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 HxCBs

定量イオン:m/z 371.8817, 確認イオン:m/z 373.8788

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 HpCBs

定量イオン:m/z 405.8428, 確認イオン:m/z 407.8398

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 OcCBs

定量イオン:m/z 439.8038, 確認イオン:m/z 441.8008

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 NoCBs

定量イオン:m/z 473.7648, 確認イオン:m/z 475.7619

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 DeCB

定量イオン:m/z 509.7229, 確認イオン:m/z 511.7199

均一化した試料 20 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μL を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、

水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリジスパイク 100  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

#### -2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

カラム：HT8-PCB( 関東化学(株)社製) 内径 0.25 mm  $\times$  60 m

注入方式：スプリットレス

注入口温度：280

注入量：2.0  $\mu$ L

昇温条件：100 (1 分保持)-20 /分-180 -2 /分-260 -5 /分- 300 (22 分保持)

キャリアーガス：ヘリウム (流速：1.0 mL/分)

MS 導入部温度：300

イオン源温度：300

イオン化法：EI ポジティブ

イオン化電圧：38 eV

イオン化電流：600  $\mu$ A

加速電圧：~10.0 kV

分解能：10,000 以上

モニターイオン：

#### -2-5. 検量線の作成

相対感度係数法により検量線を作成した。検

量線作成用標準液 (6 点) に対して 3 回測定を実施し、計 18 点の測定データを得た。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数 (RRF) 及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシリジスパイクの相対感度係数 (RRFss) を算出した。検量線作成用標準液に含まれる分析対象物質の内、同一の化学構造のクリーンアップスパイクがない分析対象物質については、同一塩素数に含まれるクリーンアップスパイクの平均の面積値を使用して RRF を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF 及び RRFss の変動係数は 15%以内を目標とした。

#### -2-6. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線作成用標準液を 5 倍に希釈した標準溶液を GC/MS により分析し、S/N=3 に相当する濃度を検出下限値 (LOD) S/N=10 に相当する濃度を定量下限値 (LOQ) として求めた。標準溶液に含まれていない PCBs 異性体については、同一塩素数に含まれる PCBs 異性体の平均の S/N を使用して LOD 及び LOQ を求めた。また、操作ブランク試験を 5 回行い、ブランクが認められる分析対象物については、ブランクの標準偏差の 3 倍を LOD、10 倍を LOQ として求めた。S/N から算出した値と比較し、大きい方を LOD、又は LOQ とした。

#### -2-7. 試験溶液の測定

試験溶液の測定開始時には 3 濃度の検量線作成用標準液を測定して、RRF 及び RRFss を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRFss と比較し、 $\pm 15\%$ 以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRFss を用いて、試験溶液に含まれる各 PCBs を定量した。試験溶液より得られた分析対象物質のシグナルが検量線作成用標準液の範囲外となった場合は、外挿により定量値を算出した。操作ブランク値が認められた PCBs 異性体は、操作ブランク値を差し引いた。なお、検量線作成用標準液に含まれない PCBs 異性体の溶出位置は、209 全異

性体を含む PCBs 標準溶液を使用して決定した。

#### -2-8. 分析対象とした PCBs 異性体

総 PCBs は、全 PCBs 異性体 (209 異性体) の合計値とした。

NDL-PCBs は Co-PCBs である 12 異性体以外の PCBs 異性体の合計値とした。なお、Co-PCBs に分類される PCB 105 は、NDL-PCBs である PCB 127 と GC カラムでのピークの分離が不十分であった。しかし、PCB 127 はカネクロール中での存在量が極めて微量であるため、実質上はゼロとみなせると考えられたため、本研究では PCB 105 のピークとして取り扱った。

6PCBs は PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 の合計値とした。なお、PCB 52 は PCB 69 と GC カラムでのピークの分離が不十分であった。PCB 69 はカネクロール中での存在量が極めて微量であるため、実質上はゼロとみなせると考えられたため、本研究では PCB 52 のピークとして取り扱った。

#### -2-9 . PCBs 摂取量の推定

TD 試料における分析対象物の濃度に、各食品群の食品摂取量を乗じて PCBs 摂取量を推定した。TD 試料において LOD 未満の異性体濃度はゼロ (ND=0) として計算した。平成 25 年度より高分解能 GC/MS による PCBs 分析を実施することで、LOD を十分に低く設定できているため、仮に LOD 未満の濃度で極微量に含まれる PCBs 異性体が存在していても、推定される摂取量に与える影響はごく僅かである。平成 25 年度の報告では、ND となった異性体に LOD の 1/2 の異性体濃度をあてはめて PCBs 摂取量を推定したが、ND=0 として計算した PCBs 摂取量と僅か数%程度の差しかなかった。

### . 元素類摂取量推定

#### -1. TD 試料の調製

日本人の日常的な食事(日常食)からの各元素類摂取量を推定するため、日常食のモデルとなる TD 試料を MB 方式により調製した。試料に含める食品数を多くすることと、地域による食

品摂取パターンの違いを考慮し、TD 試料の調製は、全国 10 地域の地方衛生研究所等で行った。TD 試料は 2016 年 5 月から 10 月までの間に調製された。統計法に基づく申請手続きを経て入手した、平成 23 年度～25 年度の 3 年間分の国民健康・栄養調査の結果を地域別に集計し、該当する地域における個々の食品の平均消費量を求めた。この集計では、年齢や性別を要素としていないため、該当地域における各食品の全年齢層平均消費量が集計結果である。各地域の協力研究者は、小売店から食品を購入し、茹でる、焼く等の一般的な調理を行ってから、該当地域における 1 日当たりの消費量に従って秤量し、混合・均質化することで試料を調製した。

TD 試料は、混合・均質化の際に組み合わせる食品の種類に応じて、下記 14 群に分割して調製した。1 群:米及びその加工品、2 群:雑穀・芋、3 群:砂糖・菓子類、4 群:油脂類、5 群:豆・豆加工品、6:果実類、7 群:有色野菜、8 群:その他の野菜・海藻類、9 群:嗜好飲料、10 群:魚介類、11 群:肉・卵、12 群:乳・乳製品、13 群:調味料、14 群:飲料水。

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

#### -2. 分析

元素類の一斉分析、総水銀の分析、メチル水銀の分析及び、無機ヒ素の分析には、昨年度までに報告した各種方法を性能評価後に使用した。元素類一斉分析法の対象元素は、以下の 14 元素である。ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、総ヒ素(total As)、セレン(Se)、モリブデン(Mo)、カドミウム(Cd)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、バリウム(Ba)、鉛(Pb)、ウラン(U)。

本年の分析に先立ち、全ての分析法が、昨年度までに推定した検出下限(LOD)や定量下限(LOQ)を含む性能を維持していることを、標準

品の測定等を通じて確認した。

### -3. 摂取量の推定及び解析

TD 試料における各種有害物質の濃度に、食品消費量を乗じて有害物質摂取量を推定した。

2013 年～2016 年の 4 年間に蓄積されたデータをまとめて解析し、各種元素類摂取量推定値や摂取量に寄与する食品群の変動を明らかにし、原因等について考察した。

## **. デクロラン類摂取量推定**

### -1. 試料・試薬等

#### -1-1. 試料

日本人が日常的な食事から摂取するデクロラン類の量を推定するため、2016 年に福岡県を含む全国 4 地域 4 機関で MB 方式により調製された TD 試料を用いた。

#### -1-2. 標準物質

Dechlorane(ネイティブ体と 13C-ラベル体)及び Dec 602(13C-ラベル体)の各標準溶液は Cambridge Isotope 製を、CP 及び DP の各種標準溶液は Wellington Laboratories 製を、Dec 602、Dec603 及び Dec604 の各標準溶液は Santa Druz 製を使用した。これらをノナンで適宜希釈・混合し分析に用いた(表 2)。シリンジスパイクには 13C12-2,2',3,4,4',5,5'

-heptabromodiphenylether(13C-PBDE180)を使用した。

#### -1-3. 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、ノナン、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。

### -2. 機器及び使用条件

#### -2-1. 高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析

計(HRGC/HRMS)

HRGC/HRMS の GC は Agilent A 7890 を MS は Waters AutoSpec Premier を使用した。表 3 に示した分析条件でデクロラン類を測定した。SIM 測定におけるフラグメントイオンは、各化合物の親イオンに相当する m/z ではなく、各化合物から生成するフラグメントイオンの m/z を選択した。

#### -2-2. 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出(ASE)には Thermofisher Scientific 製の大容量型装置 ASE-350 を使用した。抽出条件は下記の通りとした。

セル温度：100、セル圧力：1500psi、加熱時間：7分、静置時間：10分、抽出サイクル数：2、抽出溶媒：ヘキサン

#### -3. 実験操作

操作フローに従い、デクロラン類の分析を実施した 20)。分析で使用したガラス器具類は予めアセトン、ヘキサンで洗浄し、ダイオキシンフリーオープンで 450、4時間加熱処理した。TD 試料(第 4 群を除く)約 10 g をビーカーに正確に量りとり、凍結乾燥後、ガラスビーズを加えて混合し、クリーンアップスパイク(13C10-Dechlorane、13C10-Dec 602、13C10-anti-DP、13C10-syn-DP を各 250 pg 相当)を添加し、ヘキサンで高速溶媒抽出を行った。抽出液を濃縮し、硫酸処理、フロリジルカラム、スルホキシドカラムで精製した。スルホキシドカラム精製は、岩村らの方法 21)を参考に行った。あらかじめアセトン、ヘキサンの順でコンディショニングしたカラムに試料液を負荷し、ヘキサンで不純物を除去した。次に 50%アセトン/ヘキサンでデクロラン類を溶出した。溶出液を濃縮し、測定バイアルに移し、シリンジスパイク(13C-PBDE180 を 500 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 1 μL を HRGC/HRMS に注入して測定した。4 群の TD 試料は約 5 g を精秤し、ヘキサンで希釈後、硫酸処理以降は他の食品群と同様な精製を行った。

Collision energy: 15-50 eV

## V.有害物質（有機フッ素化合物）摂取量推定に不可欠な分析法開発

### V-1 国際的な研究報告の収集

PFCs 摂取量調査に関連する研究論文を収集するため、PubMed および Scopus による検索から国際的報告（PFCs の食事経路、dietary intake および食品、food に関するもの：2011 年 3 月から 2017 年 1 月）を算定した。

### V-2 新たな PFCs の LC-MS/MS 分析法開発

本研究において、分析対象とする PFCs を表 1 に示す。分類としては、フッ素鎖末端にカルボキシル基をもつ 18 種類（炭素鎖：2～17）、スルホン酸基をもつ 12 種類（炭素鎖：3～12）、その他 3 種類（Perfluorooctanesulfonamide: PFOSA、Sodium dodecafluoro-3H-4、8-dioxanonanoate: NaDONA、6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate: F-53B）を対象とする。

分析装置には、LC 装置：Waters 社製 Acquity H Class/PDAe および MS 装置：Waters 社製 Xevo TQD を用いた。移動相には、20 mM 酢酸アンモニウム水溶液（A）/アセトニトリル（B）を使用し、A/B：90/10 を 2 分間維持し、その後、27 分にて A/B：50/50、42 分にて 30/70、45 分にて 5/95 のグラジエント分析を行った。カラムには、GL サイエンス社製 Inertsil C8-4HP（2.1×100 mm、3 μm）を用い、カラム温度 40℃、流速 0.2 mL/min により、分析（注入量：5 μL）を行った。

MS 装置：測定条件は、エレクトロスプレーイオン化法（ESI：ネガティブモード）で行った。

Capillary voltage: 2.0 kV

Extractor voltage: 3 V

RF lens voltage: 2.5 V

Source temperature: 150°C

Desolvation temperature: 400°C

Cone/desolvation gas flows: 50/800 L/hr

MS/daughter scan ranges: m/z 50 to 1200

Cone voltage: 15-50 V

## ・母乳のダイオキシン類汚染の実態調査と乳幼児の発達への影響に関する研究

初産婦より、産後 1 か月の母乳の提供を受けダイオキシン類濃度を測定する（岡、金子、河野、）。生後 1 か月と採取条件を一定とし、経年的な母乳汚染の変化を判断出来るように計画している。母乳中ダイオキシン類レベルは、初産婦と経産婦でその分布が異なるため、本研究では原則として初産婦に限定している。母乳採取の際には、同時に母親の年齢、喫煙歴や児の発育状況などの調査用紙への記入を求めた。本年度は、東京大学医学部附属行院、自治医科大学病院、国立病院機構長良医療センターにて計 19 人から母乳の提供を受けた。また、母体の健康状態、1 か月時の乳児の健康状態について調査用紙による調査を行った。

ダイオキシンとしては、PCDD7 種類、PCDF10 種類、Co-PCB12 種類と、母乳中では脂肪含有量を公益財団法人北九州生活科学センターに委託して測定した。ダイオキシン濃度の毒性等価量は、2006 年の WHO の毒性等価係数を用いた。脂肪 1G 当たりの毒性等価量脂肪重量換算 pg-TEQ/g-fat として表記した。実測濃度が定量下限値未満のものは 0（ゼロ）として算出した。PCDDs（7 種）+ PCDFs（10 種）+ Co-PCBs（12 種）を総ダイオキシン類濃度と定義し、母乳中ダイオキシン類は PCDDs（7 種）、PCDFs（10 種）および Co-PCBs（12 種）を同一施設の GC/MS で測定し、脂肪 1g 当たりの毒性等価量で示した。

平成 27 年度に母乳の提供を受けた乳児の発育発達状況についての調査用紙を郵送し、回答を得た。

平成 25 年度に、これまで母乳中ダイオキシン類濃度が測定され、0～12 ヶ月までの哺乳方法（母乳、混合、人工栄養の別）から母乳からのダイオキシン類の摂取量が推定可能な 1998 年～2008 年出生の児（3 歳～13 歳）の保護者に質

問紙を郵送し、追跡アンケート調査を行い、そのデータ解析を進めた。

(倫理面への配慮) 調査研究は東京大学医学部、自治医科大学、国立病院機構長良医療センターの倫理委員会の承認を得て実施した。調査時には、研究の目的や方法について文書で説明の上で、書面にて承諾を得た。解析については、個人情報を除いて匿名化したデータベースを用いて解析した。

## V. 国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害化学物質の探索とその摂取量推定に関する研究

世界各国の食品安全担当機関やリスク評価担当機関によるここ数年の発表を収集した。学術発表やメディア報道に対応して何らかの発表を行っている場合にはもとになった文献や報道についても可能であれば情報収集した。

### リスクを考慮した摂取量推定手法開発

#### -1 魚介類摂取量の算出

平成 22 年度 受託事業 (厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課) 食品摂取頻度・摂取量調査の特別集計業務報告書 (平成 23 年 1 月 28 日) の食品摂取量データの個別データを用いた。本データの個別データは小児 (1~6 歳) 227 人、学童 (7~14 歳) 381 人、青年 (15~19 歳) 288 人、成人 (20 歳以上) 3614 人の、最大 12 日 (連続しない 3 日×4 季節) のもので、このうち、体重の記録のなかったデータ (青年 3 件、成人 27 件) を除く、小児 1619 件、学童 3419 件、青年 2539 件、成人 32787 件を使用した。淡水魚、海水魚、缶詰等の魚 278 項目を魚介類 13 区分に分類し、それぞれの摂取量を算出した。1 歳以上の全年齢層の算出に加え (全年齢)、1 歳から 6 歳の小児のみ (小児) の摂取量も算出した。魚介類の 13 区分は、あじ・いわし、さけ・ます、たい・かれい類、まぐろ・かじき類、その他の生魚、貝類、いか・たこ類、えび・かに類、魚介 (塩蔵、生干し、乾物)、魚介 (缶

詰)、魚介 (佃煮)、魚介 (練り製品)、魚肉ハム・ソーセージとした。

#### -2 魚介類中のダイオキシン類濃度

魚介類中のダイオキシン類濃度は、厚生労働省科学研究 (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) を使用した。TEF は WH02005 年の値を用い、測定結果が ND となった場合に 0 としたデータを使用した。

#### -3 モンテカルロシミュレーション

魚介類中のダイオキシンデータについて、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た。データ数が 30 以上であったその他 10 区分の魚介類は、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。

魚介類摂取量予測分布については、全年齢層と小児それぞれについて、魚介類の区分ごとに算出した。区分ごとの摂取量分布による乱数と同じく区分ごとの魚介類に含まれるダイオキシン濃度分布に従う乱数を発生させ、それらを掛け合わせて区分ごとのダイオキシン類予測摂取量を求め、その総和を魚介類からのダイオキシン類予測摂取量とした。尚、推定した予測摂取量は食品安全委員会で定められた日本人の平均標準体重 (全年齢 55.1kg、小児 16.0kg) を用いて体重当たりの予測摂取量とした。掛け合わせるシミュレーションの試行回数は 10000 回とした。

分布の乱数発生とモンテカルロシミュレーションには Oracle 社製の Crystal Ball (Suite) を使用した。

## C. 研究結果

### トータルダイエット試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取量推定

#### I-1 . PCDD/PCDFs 摂取量

7 地区の 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。

PCDD/PCDFs の一日摂取量は、平均 8.98( 範囲 : 2.82 ~ 23.75 ) pg TEQ/person/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 ) あたりの一日摂取量に換算すると、平均 0.18 ( 範囲 : 0.06 ~ 0.48 ) pg TEQ/kg bw/day となった。平成 27 年度は平均 0.18 ( 範囲 : 0.07 ~ 0.33 ) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値は同程度の値であった。PCDD/PCDFs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群 ( 魚介類 ) 74.1%、11 群 ( 肉・卵類 ) 23.9% であり、これら 2 群で全体の 98.0% と大部分を占めた。

#### 1-2 . Co-PCBs 摂取量

Co-PCBs の一日摂取量は、平均 18.24( 範囲 : 6.67 ~ 47.36 ) pg TEQ/person/day であり、体重あたりの摂取量は平均 0.36( 範囲 : 0.13 ~ 0.95 ) pg TEQ/kg bw/day であった。平成 27 年度は平均 0.46 ( 範囲 : 0.16 ~ 1.39 ) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや低い値であった。Co-PCBs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群 ( 魚介類 ) 95.9%、11 群 ( 肉・卵類 ) 3.89% であり、これら 2 群で全体の 99.8% と大部分を占めた。

昨年度は関西地区で作製した 11 群試料 ( #3 ) において、他地区よりも顕著に高い濃度の Co-PCBs が検出されたため、これが 11 群からの Co-PCBs 摂取量の平均値に大きな影響を与えた。本年度は同地区の TD 試料の Co-PCBs 濃度が顕著に高いことはなく、昨年度は同地区の TD 試料を調製する際に、偶発的に高濃度の Co-PCBs を含有する食品が含まれたと考えられた。

#### 1-3 . 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一日摂取量は、平均 27.22 ( 範囲 : 9.69 ~ 71.11 ) pg TEQ/person/day であり、体重あたりの摂取量は平均 0.54( 範囲 : 0.19 ~ 1.42 ) pg TEQ/kg bw/day であった。平均値は日本の TDI ( 4 pg TEQ/kg bw/day ) の 14% 程度であり、最大値は TDI の 36% 程度に相当した。平成 27 年度は平均 0.64 ( 範囲 : 0.23 ~ 1.67 ) pg TEQ/kg

bw/day であり、今年度の平均値はやや低い値であった。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群 ( 魚介類 ) 88.7%、11 群 ( 肉・卵類 ) 10.5% であり、これら 2 群で全体の 99.2% を占めた。この傾向は昨年度の調査と同様の傾向であった。また、ダイオキシン類摂取量に占める Co-PCBs の割合は、67% であった。平成 26 及び 27 年度における割合は 70% 及び 72% であり、ほぼ 7 割を推移している。

#### 1-4 . ダイオキシン類摂取量の経年推移

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ている。平成 28 年度のダイオキシン類摂取量 ( 平均値 ) は 0.54 pg TEQ/kg bw/day であり、平成 10 年以降の調査結果の中で最も低い値であった。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 pg TEQ/kg bw/day であり、これと比較すると本年度のダイオキシン類摂取量は 30% 程度まで低下している。

## II. トータルダイエット試料の分析による PCBs 摂取量推定

### -1 PCBs 摂取量の推定

全 10 地域で調製した 10 群及び 11 群の分析結果から PCBs 摂取量を推定した。10 群からの総 PCBs 摂取量は 154 ~ 499 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 327 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 11 ~ 45 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 29 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量は 181 ~ 1,707 ng/person/day、11 群からの全 PCBs 摂取量は 5.7 ~ 1,298 ng/person/day の範囲であったことから、今年度の総 PCBs 摂取量は比較的狭い範囲に分布していた。昨年度は 10 群と 11 群の各 1 地域において、他の地域と比較して顕著に高い総 PCBs 摂取量が推定された。

10 群では TD 試料を作製した地域によらず同

族体の割合はよく似ていた。4塩素～7塩素のPCBsが主要であり、これらの合計で全体の85%以上を占めていた。カネクロール(KC)の中でも、KC-400、KC-500、KC-600の同族体割合は4塩素～7塩素化PCBsが主体であり、10群の同族体割合はこれらの混合物の同族体の割合と近かった。一方、11群については10群と異なり、TD試料により同族体の割合は大きく異なった。A、B、FとJの地域のTD試料では、低塩素PCBs(1塩素～3塩素)の割合が10群試料と比較すると高かった。低塩素PCBsはKC300や排ガスなどで割合が高いPCBsであり、これらのPCBs汚染への関与が疑われた。

総PCBs摂取量は171～532 ng/person/dayの範囲で推定され、全国平均値は357 ng/person/dayであった。昨年度の総PCBs摂取量の全国平均値は663 ng/person/dayであり、今年度の総PCBs摂取量は半分程度であった。昨年度の摂取量から大きく減少した要因としては、前述したように昨年度は複数の地域において偶発的と考えられる顕著に高いPCBs摂取量が推定されたことが主要因として考えられる。

#### -2 NDL-PCBs 摂取量の推定

10群からのNDL-PCBs摂取量は142～464 ng/person/dayの範囲で推定され、全国平均値は302 ng/person/dayであった。11群からのNDL-PCBs摂取量は11～43 ng/person/dayの範囲で推定され、全国平均値は27 ng/person/dayであった。また、10群と11群からの摂取量を合計したNDL-PCBs摂取量は、158～496 ng/person/dayの範囲で推定され、全国平均値は329 ng/person/dayであった。10群と11群からの総PCBs摂取量の全国平均値は357 ng/person/dayであることから、NDL-PCBsは総PCBs摂取量の約9割を占めていた。

NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6PCBsの10群からの摂取量は47～159 ng/person/dayの範囲で推定され、全国平均値は104 ng/person/dayであった。11群からの摂取

量は2～14 ng/person/dayの範囲で推定され、全国平均値は9 ng/person/dayであった。また、10群と11群からの摂取量を合計した6PCBs摂取量は、52～161 ng/person/dayの範囲で推定され、全国平均値は113 ng/person/dayであった。

### .元素類摂取量推定

#### -1 各元素類の全国・全年齢層平均摂取量の推定

MB方式により全国10地域でTD試料を調製し、その分析により得られた値、すなわちTD試料の各元素類の濃度と、各地域における食品消費量に基づき、各元素類の地域別全年齢層平均摂取量(地域別摂取量)を推定した。地域別摂取量の平均値を全国・全年齢層平均摂取量(全国摂取量 ave.)とした。

本研究では、検出下限(LOD)となる濃度が十分に低いこと性能評価により実証した分析法を採用し、1機関内で全ての分析を実施している。そのため、分析による元素類の見逃しが起こる可能性は低く、健康リスク上意味のある大きさで、摂取量を過小に推定することはないと考える。逆に、合理性を欠いたまま保守的な推定を意図して、1/2LODの値を推定に使用することが、健康リスク上は意味のない摂取量推定値を生み出し、誤った懸念にもつながりかねない。本研究においては、同様に分析値の品質を保証したこれまでの研究に引き続き、検出下限を下回った分析結果をNDとし、ND=0として摂取量を推定した。

#### III-2 各元素類の摂取量推定値

2016年に調製した全14群のTD試料の分析を通じ、各元素類の摂取量を推定した。推定された総摂取量(食品群別摂取量推定値の総和)すなわち、地域別摂取量の値は、全10地域を通じて元素ごとに以下の範囲にあった。B:1290～1714 μg/man/day、Al:1511～3613 μg/man/day、Ni:102～206 μg/man/day、Se:83～127 μg/man/day、Cd:9.7～23 μg/man/day、Sb:0.35～2.9 μg/man/day、Ba:367～617 μg/man/day、

Pb:3.5 ~ 25  $\mu$  g/man/day、U:0.41 ~ 2.2  $\mu$  g/man/day、total As:143 ~ 466  $\mu$  g/man/day、total iAs:10 ~ 21  $\mu$  g/man/day、Sn:0.64 ~ 1540  $\mu$  g/man/day、Cr:15 ~ 50  $\mu$  g/man/day、Co:6.5 ~ 17  $\mu$  g/man/day、Mo:172 ~ 268  $\mu$  g/man/day、Hg:2.7 ~ 13  $\mu$  g/man/day。

上記 16 種の元素類について、地域・食品群別摂取量推定値を集計し、食品群別摂取量の全国平均値とその総和となる全国摂取量 ave.を推定した。各元素類の全国摂取量 ave.は、以下の通り推定された。B:1471  $\mu$  g/man/day、Al:2598  $\mu$  g/man/day、Ni:144  $\mu$  g/man/day、Se:96.6  $\mu$  g/man/day、Cd:18.1  $\mu$  g/man/day、Sb: 1.08  $\mu$  g/man/day、Ba:462  $\mu$  g/man/day、U: 1.04  $\mu$  g/man/day、total As:246  $\mu$  g/man/day、iAs:16.6  $\mu$  g/man/day、total Hg:6.54  $\mu$  g/man/day、Pb:9.88  $\mu$  g/man/day、Sn:175  $\mu$  g/man/day、Cr:27.6  $\mu$  g/man/day、Co: 9.34  $\mu$  g/man/day、Mo:216  $\mu$  g/man/day。

総水銀の分析結果を踏まえ、含有の可能性が高いと判断した 10 群、11 群の TD 試料の分析を通じ、メチル水銀の摂取量を推定した。2016 年に推定したメチル水銀の地域別摂取量は、全 10 地域を通じ、2.2 ~ 9.0  $\mu$  g/man/day の範囲にあった。また、全国摂取量 ave.は、5.1  $\mu$  g/man/day と推定された。

### -3 各元素類摂取量の変動

昨年度の本研究において、2013 年 ~ 2015 年の 3 年間に推定した各元素の地域別摂取量(TDS 実施年ごとに n=10 ないし 11)を TDS の実施年ごとに解析し、その変動を明らかにした。その結果、TDS の実施年に依らず、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、カドミウムの地域別摂取量の最大値は最小値の 5 倍未満の値となり、比較的変動が小さかった。一方で、アルミニウム、アンチモン、スズ、鉛、ウランの地域別摂取量の最大値は最小値の 5 倍以上となる場合があり、比較的変動が大きかった。2016 年の推定値についても、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、カドミウムの地域別摂取量の変動は小さく、過去の結果によく一致した。また、アルミニウムを除き、アンチモン、スズ、鉛、ウランの地域別摂取量の変動は大きく、過去の結果に一致した。

これまでに推定されたどの元素類の摂取量からも、特定の地域と元素との組合せにおいて安定して大きくなるといった明確な特徴は認められていない。2013 年 ~ 2015 年の TDS には、平成 20 年度 ~ 平成 22 年度の国民健康栄養調査結果を集計した食品消費量を、2016 年の TDS には平成 23 年度 ~ 平成 25 年度の国民健康栄養調査結果を集計した食品消費量を採用した。しかし、この食品消費量の変化による影響は、無視できるほどに小さいと考えて良い。現在は、より高度に生産管理された食品が広域に流通しているため、個々の食品(あるいは製品)における濃度の観点からも、特定の地域におけるある元素の摂取量が恒常的に高くなる可能性は低いと考えられる。特に、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、カドミウムについては、個々の食品における濃度の変動が小さく、調製に含める食品の違いが TD 試料の濃度に大きく影響しないために、本 TDS による推定摂取量の地域間また年間の変動が小さくなるものと推測される。

地域また年間の変動が小さい上記 8 種の元素の摂取量に対しては、2013 年以降に推定された全国摂取量 ave.の 4 年間の平均値がより頑健な推定値となる。以下に各元素の全国摂取量 ave.の 4 年間の平均値を示す。B:1422  $\mu$  g/man/day、Ni:146  $\mu$  g/man/day、Se:91  $\mu$  g/man/day、Ba:461  $\mu$  g/man/day、Cr:27  $\mu$  g/man/day、Co: 8.7  $\mu$  g/man/day、Mo:213  $\mu$  g/man/day、Cd : 18  $\mu$  g/man/day。

また総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量、総水銀摂取量とメチル水銀摂取量を解析した。2016 年に推定された各元素類摂取量の解析結果も、2013 年 ~ 2015 年の解析結果と同様となった。具体的には、総水銀とメチル水銀の地域別摂取量

の最大値と最小値の比はそれぞれ4.9、4.0となり、総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量の最大値と最小値との比(3.3と2.1)に比べ、やや高めの数値となった。

地域別摂取量の変動が小さかった総ヒ素と無機ヒ素摂取量のより頑健な推定値として、全国摂取量ave.の4年間(無機ヒ素に関しては3年間)の平均値を以下に示す。Total As:214  $\mu$ g/man/day、iAs:17  $\mu$ g/man/day。

#### -4 各種元素類の摂取量に寄与する食品群

総摂取量に対する各食品群別摂取量の寄与率(食品群別寄与率)を元素ごとに算出した。寄与率の変動を考察するために、2013年～2015年の3年間分の摂取量推定値に基づく平均的な食品群別寄与率と、2016年の摂取量推定値に基づく食品群別寄与率とをあわせて算出した。

これまでに明らかにしているとおり、総摂取量に対する食品群別摂取量の寄与のパターン及び寄与率は、元素により大きく異なる。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、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のパターン並びに寄与率は、3年間の平均と2016年単年度の解析結果がよく一致し、安定している。先述の通り、2013年～2015年のTDSと2016年のTDSとでは、収集年度の異なる国民健康栄養調査の結果に基づく異なる食品消費量のデータを用いた。上記元素類の総摂取量に対する食品群別摂取量の寄与のパターンが安定していることから、食品消費量の変化の影響は、連続する数年間といった単位で観察する限り、無視できるほど小さいと考察される。

一方、アルミニウム、アンチモン、クロム、鉛、スズに関しては、2016年の摂取量推定値に基づく寄与率が、3年間分の摂取量推定値に基づく平均的な寄与率から少なからず変化している。特にアルミニウムでは8群と9群、スズでは6群と8群の寄与率が大きく変化している。これは既に考察したとおり、各群に分類される個々の食品における濃度の変動の大きさを反

映した結果と捉えることができる。鉛とクロムにおける食品群別寄与率については、特に植物性食品が含まれる1～9群の寄与率が比較的大きくなることが特徴と言えるかも知れない。アンチモンについては、TD試料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い。その他として、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も、これまでの結果と一致している。

#### -5 元素類の全国・全年齢層平均摂取量の対TDI比

耐用摂取量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、ウラン、メチル水銀)について、必要に応じ便宜的に耐受一日摂取量(TDI)を計算し、それに対して2016年に推定した全国摂取量ave.が占める割合(対TDI比)を求めた。ニッケルの全国摂取量ave.の対TDI比が約70%と計算され、推定した摂取量中最も高い。ただし、本研究班によって実施された畝山等の分担研究課題によっても示されているが、ニッケルの毒性は経皮感作によるアレルギー症状を指標としているため、経口摂取量としては特に懸念する必要がないと考える。ニッケルの対TDI比に続いて、セレン、バリウム、メチル水銀の摂取量の対TDI比は40%を超え、ホウ素とカドミウムの摂取量の対TDI比は30%を超えている。以上の元素類の摂取量は、引き続き年次推移をモニタリングする蓋然性が高い。アルミニウム摂取量の対TDI比は18%であり、これまでに計算された値に比べると減少している。しかし、繰り返し言及しているとおり、アルミニウム摂取量は変動が大きいため、対TDI比の解釈にも注意が必要である。ウラン摂取量の対TDI比は約10%であり、2013年からの4年間を通じて計算された値がほぼ一致している。2010年にJECFAによる耐用週間摂取量が取り下げられていることを踏まえ、本年からは計算を取りやめているが、鉛摂取量も同じ水準

で推移している。アンチモン摂取量の対 TDI 比は、2013 年からの 4 年間を通じて、一致して 0.5% を下回っている。

#### -6 鉛、カドミウム、総ヒ素、総水銀の全国・全年齢層平均摂取量の経年変化

これまで 30 年以上にわたり推定してきた鉛、カドミウム、総ヒ素、総水銀について、2016 年の結果を加えた全国摂取量 ave. の経年変化を解析した。総ヒ素、総水銀、カドミウムの摂取量は、ほぼ一定の値で 30 年間推移している。カドミウムは、経年的にわずかに減少しているように見えるが、これは食品のカドミウム濃度の減少ではなく、カドミウム摂取量に大きく寄与する 1 群(米・米加工品)の消費量の減少に伴うものである。鉛は 1990 年代までに大きく減少して以降ほぼ下げ止まり、以後、安定して推移している。

#### **.デクロラン類摂取量推定**

##### -1. デクロラン類の分析における操作ブランク試験結果

デクロラン類の混合標準液を繰り返し測定し、ピーク面積値の S/N から各化合物の装置検出下限値を算出した。装置の検出下限値は Dec 602 で 0.05 pg、Dec 603 で 0.06 pg、Dec604 で 0.8 pg、syn-DP で 0.2 pg、anti-DP で 0.2 pg、CP で 0.03 pg、Dechlorane で 0.03 pg であった。

今年度の操作ブランク試験では Dec602、syn-DP 及び anti-DP のみが検出され、それぞれの濃度は 0.035 pg/g、14 pg/g 及び 56 pg/g であった。2014 年及び 2015 年の操作ブランク試験では Dec604 及び CP は検出されなかった。また、これまで検出されていた Dec603 及び Dechlorane は検出されなかった。DP の濃度は、2014 年では syn-DP が 5.3 pg/g 及び anti-DP が 29 pg/g であり、他のデクロラン類に比べ高かった。2015 年にガラス器具の溶媒洗浄及び加熱処理等のブランク低減処置を行うことで syn-DP が 0.66 pg/g 及び anti-DP が 1.9 pg/g に大幅に低下した。今年度の操作ブランク試験で得られた

DP の濃度は syn-DP で 13 pg/g、anti-DP で 56 pg/g であり、これまでで最も高かった。この結果は、TD 試料の分析値に影響を与え、正確な摂取量推定が困難となることから、今年度の研究においては、syn-DP 及び anti-DP を対象化合物から除外した。

##### -2. TD 試料中のデクロラン類の分析

2016 年に 4 地域で調製された TD 試料中のデクロラン類(各化合物)の濃度を分析した。分析した TD 試料のすべてを通じて、各化合物の濃度は以下の範囲であった。Dec602 : 0.050 ~ 39 pg/g、Dec603 : ND ~ 0.94 pg/g、Dec604 : ND ~ 0.22 pg/g、CP : ND ~ 0.83 pg/g、Dechlorane : ND ~ 7.4 pg/g。

2014 年から 2015 年までの過去 2 年間の研究で分析した TD 試料から検出されたデクロラン類の濃度範囲は、Dec602 では 0.49 ~ 79 ng/g、Dec603 では ND ~ 42 pg/g、Dec604 では ND ~ 0.46 pg/g、CP では ND ~ 0.83 pg/g 及び Dechlorane では 0.2 ~ 7.2 pg/g であった。2016 年に調製された TD 試料から検出された Dec602 及び Dec603 の濃度は、過去の結果と比較してより低い範囲に含まれたが、他のデクロラン類の濃度は類似していた。Dec602、Dec603 及び Dechlorane は、すべての食品群から高頻度で検出された。これら化合物に対し、Dec604 及び CP が検出される事はまれであった。検出された濃度を比較すると、Dec602、Dechlorane、Dec603、CP、Dec604 の順で高くなる場合が多く、この特徴は 4 地域に共通していた。また、食品群間で濃度を比較すると、脂肪含量の多い 10 群(魚介類)及び 11 群(肉・卵)でのデクロラン類の濃度が高く、生物蓄積性及び生物濃縮性が高いことが示唆された。

##### -3. デクロラン類の摂取量推定

2016 年に 4 地域で調製した TD 試料の分析結果と食品消費量から推定されたデクロラン類の摂取量を推定した。なお、本研究における摂取量推定では、各化合物の分析結果が ND の場合、ND = 0 として摂取量を推定した。4 地域、

すべての食品群を通じてデクロラン類の各化合物の摂取量は以下の範囲であった。Dec602 : 0.0035 ~ 3.3 ng/man/day、Dec603 : 0 ~ 0.22 ng/man/day、Dec604 : 0 ~ 0.018 ng/man/day、CP : 0 ~ 0.070 ng/man/day、Dechlorane : 0 ~ 0.73 ng/man/day。

Dec602、Dec603 及び Dechlorane は、ほとんどすべての食品群から摂取されており、これらのデクロラン類が身近な環境中に存在し、食事を介して日常的に摂取されていることが示された。デクロラン類摂取量への寄与が大きい食品群には、10 群(魚介類)が挙げられる。

化合物ごとの平均摂取量は、Dec602 で 3.2 ng/man/day、Dec603 で 0.26 ng/man/day、Dec604 で 0.0046 ng/man/day、CP で 0.060 ng/man/day 及び Dechlorane で 0.48 ng/man/day であり、DP を除くこれら化合物ごとの平均摂取量の総和として推定したデクロラン類の平均摂取量は、4.0 ng/man/day であった。

本年度の研究により推定されたデクロラン類の平均摂取量は、我々がこれまでに推定した臭素系難燃剤の摂取量と比較して十分に低かった。ただし、DP の摂取量の寄与が無いことには注意が必要である。推定されたデクロラン類の摂取量に対し、各化合物の摂取量が占める割合は、Dec602 が 80.0 %、Dec603 が 6.4 %、Dec604 が 0.1 %、CP が 1.5 % 及び Dechlorane が 12.0 % であった。

## ・有害物質(有機フッ素化合物)摂取量推定に不可欠な分析法開発

### 1. 国際的な研究報告の収集(国別)

国際的に食品中の PFCs 汚染については、数多く報告されている。特に 2006 年以降、急激に論文数も増えている。そのため、2006 年以降を対象に各国を分類し、その報告例を示すこととする。

米国 : Stahl らは、米国内の河川 (n=162) および湖 (n=157) における魚介類を分析した結果(17 種類 PFCs) 最大で PFOS が 127 ng/g (河

川) および 80 ng/g (湖) で検出された。本報告(湖のみ)では、PFOS (検出率:100%) のみに限らず、同族体である PFDA (検出率:92.4%)、PFUdA (検出率:90.4%)、PFDoA (検出率:75.8%) が高いレベルで存在していることを示している。また、米国で利用されているかんがい農地の再生水により、PFCs が農作物であるレタスおよびイチゴに取り込まれることも実証しており、農作物の汚染についても危惧している。カナダ: 近年、環境汚染の増加が観察されている Hamilton 国際空港付近 (Ontario, Canada) において、魚介類の PFCs 濃度 (15 種類) を分析した結果、PFOS レベルで 10 ~ 1000 ng/g 程度が検出されている。

ヨーロッパ: ヨーロッパ各国では、PFCs に関する食品汚染や曝露実態などに関して、数多くの報告がなされている。特にそのなかでも、特記する内容を国別に示す。

ドイツにおける Lake Möhne, Sauerland 地域において、魚介類と住民の血液中における PFCs 濃度 (6 種類) を分析した結果、PFOS レベルで魚介類が最大 150 ng/g 検出され、住民の血漿濃度レベルと Lake Möhne 産魚介類の摂取頻度には、関連性があることも示唆している。

オランダの研究では、いくつかの小売店などからランダムに食品を入手し、それをプール試料(カテゴリー化)したうえで、PFCs (14 種類) を分析した結果を報告している。PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFHxS、PFOS は、殆どの食品カテゴリーから検出された。一方で、PFPeA と PFBS は、不検出であった。

スペインの研究では、Catalonia 地域の食材をプール試料(カテゴリー化)として、PFCs (18 種類) を分析した結果を報告している。PFPeA、PFHxDA、PFOcDA はいずれの食品からも不検出であった。PFOS は最も高い確率 (41.3%) で検出されたが、PFOA、PFHpA、PFHxS、PFDA、PFDS も高頻度に検出されている。

フランスの mainland 地域における魚介類で、PFOS の平均レベルが、0.04 ~ 0.18 ng/g と報告し

ている。Rivièreらは、フランスの日常的に摂取している食品のPFCs(16種類)濃度レベルを分析し、ヒト曝露推定量を算出している。PFPA、PFHpS、PFDS、PFBAはいずれも不検出であった。飲料水(PFBS、PFHpA、PFHxA、PFHxS、PFOA、PFOS)と魚介類(PFDA、PFDaA、PFNA、PFOA、PFOS、PFUdA、PFHpA、PFHxA)では、最も多く検出された。

スウェーデンでは、1999年、2005年および2010年のヒト曝露量推定のため、フードマーケットバスケットによるPFCs(11種類)を分析評価した。各食品のカテゴリーにより、その曝露量評価(2010年)を示している。いずれも、化合物特異性があり、様々な食品区群をPFCsで評価しないといけないことが示唆できる結果であった。また、同一の研究グループは、1999年から2010年にかけて、養殖魚と卵中のPFOSとPFHxS濃度レベルが低下したことも報告している。2015年、PFCsの分析対象物質(29種類:前駆体も含む)を増やし、同一試料を再評価も実施しており、様々なPFCs汚染を指摘している。

イタリアにおいては、小学校の食事(給食など)を対象としたPFCs濃度レベル(7種類)の分析および曝露評価が実施されている。分析対象とした食品試料より、PFOS(14~25 pg/g)およびPFDA(6.5~8.2 pg/g)が検出されている。Siena地域で入手した食品(シリアル、魚介、肉類、卵、牛乳など)を対象にPFOSおよびPFOA濃度レベルを分析した研究では、検出率は、12%程度であり、食品別に30.2 ng/g以下であった。Maggiore湖で捕獲された魚介に関して、PFOSが最大46.0 ng/gの検出も報告されている。イタリア産牛乳のPFCs分析に関して、PFOSで最大97 ng/Lが検出されている。本著者は、これらの結果より、牛乳は魚介類と比較して、PFCsの重要なヒト曝露媒体とは考え難いとの見解を示している。

ギリシャでは、様々な種類の魚介類(調理したものも含む)を対象にPFCs(17種類)を分

析した結果、サーディン、貝、イカ以外の魚介類から検出された。PFOSは最大20.4 ng/g(Picarel:魚の種類)が検出されている。また、フライやグリルの調理により、PFCsは増加していることも示唆している。また、卵(オランダ産も含む)を対象に分析している例もあり、PFOSで最大20.4 ng/gが検出されている。この報告も、卵をフライやグリル調理するとPFCs濃度レベルは上昇することを示している。これらの報告より、調理後の加工食品などを対象にPFCsのモニタリング評価も必要であることを指摘された。

その他の各国や連合組織で発表している代表的な研究報告もある。フェロー諸島の住民を対象とした食品や飲料水中のPFCs濃度に関する分析では、PFOS > PFUdDA > PFNA > PFOAの順に検出率が異なっている。そのなかでも、PFUdDAが、シロイトダラで平均250 pg/g、牛乳で平均170 pg/gを検出している。本著者は、PFOSやPFOAだけでなく、他の類縁体についてもヒト曝露量などを求める必要性があることを述べている。グリーンランド付近における魚介類に関するPFCs(14種類)の分析について、トータル概算値(分析対象PFCsの合計値)で、鯨肉が $2.9 \pm 2.2$  ng/gなど、海洋の魚介類にも検出されていることを報告している。近年になり、グリーンランド地域において、ヒト血清中のPFCs濃度レベルを評価した報告より、海洋の魚介類に関して、摂取習慣の異なる地域において、そのレベルが有為的に異なることを示し、食事由来の曝露評価(特に海洋の魚介類)を実施しなければならないことを示している。

High North Research Centre for Climate and the Environmentの研究者らは、ヨーロッパ各国(ベルギー、チェコ、イタリア、ノルウェー)から2010~2011年にサンプリングした野菜類(20種類別)を対象にPFCs(8種類)濃度を調査した。その結果、PFOAが高頻度(33.8%)に検出され、濃度レベルは、4.1~121 pg/gであった。また、PFHxAは、3.7~52 pg/gと次に検出頻度

(23.8%)が高かった。一方で、PFOSは検出頻度としては11.3%であり、4.3~50.2 pg/gの範囲であった。野菜については、PFOSよりもPFOAやPFHxAの濃度レベルが、頻度や濃度ともに高いことが示された。いずれにおいても、野菜類では、食事からの曝露原因とは言い難いことを示している。また、同一研究機関から、PFCs(21種類)を対象に肉、魚介類、牛乳、卵などを対象に分析を実施している。その結果、PFOSが最も高頻度に検出され、濃度レベルとして、0.98~2600 ng/kgであった。対象商品の検出頻度は、シーフード>豚/牛レバー>>飲料水/海洋の魚介類>卵>肉類>>バターであった。そのなかで、国別に食品汚染が異なり、ベルギー>>ノルウェー/イタリア>チェコの順にであった。近年では、PFCs(12種類)を3つのグループに分類し( PFCAs: 合計PFCAs(C6-C14)、

PFSAAs: 合計PFSAAs(C6-C10)、 PFAAs: 合計PFCAsおよびPFSAAs)を7食物群に分けて、複合曝露を検討している。本結果による検出頻度とレベルを表2に示す。本議論のなかで、地域差(ヨーロッパ)は最も重要な問題であることを示している。

アジア: アジアでは、主に中国から報告されており、それ以外では韓国から例数は少ないが発表されている。一方で、日本からは殆どない。中国では、Zhaoらが香港および廈門市からの飲料水と海産物のPFCs(10種類)濃度レベルを調査している(34)。PFCsの検出頻度は、香港では飲料水(80%)/海産物(80%)、廈門市では飲料水(100%)/海産物(75%)であった。PFCs合計の検出濃度レベルは、香港では0.27~8.4 ng/g、廈門市では0.37~8.7 ng/gであった。今回の2地点での大きな地域差も観察されず、どちらにおいてもヒト曝露レベルは低いことを示唆している。また、Zhangらは、中国内(13地域)のヒト血液、飲料水(水道水)、海産物などを分析し、総合的なPFCs(10種類)曝露評価を行っている。ヒト血液の検出率と濃度レベルでは、PFHxS(84%:<0.10-1.22 ng/mL)、PFOS

(100%: 0.25-29.8 ng/mL)、PFHxA(39%:<0.1-2.25 ng/mL)、PFHpA(23%:<0.1-1.07 ng/mL)、PFOA(77%:<0.1-3.49 ng/mL)、PFNA(73%:<0.1-2.36 ng/mL)、PFDA(51%:<0.1-2.48 ng/mL)、PFUnDA(74%:<0.1-2.17 ng/mL)となった。また、魚介類では、PFHxS(1%:<0.1-0.13 ng/g)、PFOS(62%:<0.1-26.2 ng/g)、PFHxA(3%:<0.1-0.97 ng/g)、PFHpA(25%:<0.1-0.32 ng/g)、PFOA(70%:<0.1-1.99 ng/g)、PFNA(19%:<0.1-0.49 ng/g)、PFDA(22%:<0.1-1.44 ng/g)、PFUnDA(57%:<0.1-2.94 ng/g)、PFDoDA(9%:<0.1-0.39 ng/g)と報告している。本結果より、著者らは、地域差に曝露評価が必要であり、耐用一日摂取量(TDI)をもとにデータを区分している。中国内の魚介類(6地域)に関しては、Wuらが調査しており、脂肪性の魚(n=47)と貝類(n=45)中のPFCs(13種類)濃度レベルを分析している。脂肪性の魚において、PFOS(38%)が最も頻度が高く検出され(38%)、濃度レベルは<0.0014~1.627 ng/gであった。また、PFOAは、貝類で<0.0014~7.543 ng/gの検出レベルであった。一方で、渤海(海域)付近から取れた魚介類に関して、分析している報告もある。各魚介類において、分析対象物質の合計値(PFAAs = PFBS+PFHxS+PFOS+PFDS+PFHpA+PFOA+PFNA+PFDA+PFUnDA+PFDoA)の検出頻度と濃度範囲は、96.2%および不検出~304 ng/gと上記の報告とは全く異なった値であった。また、北京産の養殖魚において、PFCs(14種類)を分析した結果、PFOSの検出範囲は0.0260~70.7 ng/gであった。最近では、Heらは、丹江口市・カン江区付近の河川より漁獲された魚において、PFCs(8種類)を分析した結果、分析対象物質の合計値(PFCs = PFBA+PFHxA+PFOA+PFNA+PFDA+PFOS+PFUnDA+PFDoDA)が2.01~43.8 ng/gであった(39)。中国からの報告では、魚介類でのPFCs曝露は問題になるレベルでないと結論付けている。しかしながら、近年の報告において、新たなPFCsの環境汚染として、6:2 chlorinated polyfluorinated

ether sulfonate (F-53B) が中国の河川や魚介類に検出されており、今後のリスク評価の対象として挙げられる。

韓国では、397 食品を 66 タイプに分類し、PFCs (16 種類) を分析した結果、分析対象物質の合計値 (PFAAs = PFBA+PFPeA+PFHxA+PFHpA+PFOA+PFNA+PFDA+PFUnDA+PFDoDA+PFTrDA+PFTeDA+PFBS+PFHxS+PFHpS+PFOS+PFDS) は、魚介類で最大 2.34 ng/g、肉類 1.61 ng/g、加工食品 0.85 ng/g、日用食品 0.57 ng/g であった。PFOS では、魚介類で検出率 46.5% であった。それ以外に高頻度に検出された PFCs は、PFUnDA で、対象食品の検出頻度範囲が 23.1 ~ 80.8% であった。本分析結果は、他国との検出頻度が異なっており、国別に PFCs の食品汚染が異なる可能性が疑われた。一方で、釜山広域市の住民を対象に食事と血液濃度レベルの PFCs (16 種類) を調査した報告もある。血液レベル (n=306) で、PFOA (0.771-23.0 ng/mL)、PFHxA (ND-7.83 ng/mL)、PFNA (ND-8.65 ng/mL)、PFDA (ND-4.89 ng/mL)、PFHxS (ND-8.53 ng/mL)、PFHpA (ND-2.45 ng/mL)、PFOS (ND-49.3 ng/mL)、PFUnDA (ND-4.89 ng/mL) であり、著者らは血液中濃度と食事 (食事曝露量: 0.016-1.58 ng/g) との関連性についても追及している。しかしながら、どのような食事が主な曝露要因であるかは明言していない。

## 2. 国際的な研究報告による食品由来の PFCs 摂取量推定の評価

これまでの各国から報告されている食品由来の PFCs 摂取量推定に関して、表 3 に示す。また、European Food Safety Authority (EFSA) から一日耐用摂取量 (TDI) は PFOS 150 ng/kg 体重/日および PFOA 1500 ng/kg 体重/日と提示し、2006 年から 2012 年までの曝露評価 (54,194 例) を用いて、成人で平均 3.5% 以下 (PFOS) および平均 0.3% 以下 (PFOA) と示している。それ以外の PFCs に関して、数 ng/kg 体重/日であると結論付けている。今回調査した研究報告で

はいずれも、TDI に対して、5% 以下であった。

## 3. PFCs のイオン化に関する検討

国際的に報告されていた分析技術はすべて LC-MS/MS による方法であった。そこで、本研究においても、同様の手法を検討することとした。一部、入手していない標準品 (黄色マーカー) 以外に関して、分析対象物質の MS および MS/MS スペクトルを取得することができた。本条件を用いて、各種カラムの検討を行った結果、GL サイエンス社製の Inertsil C8-4HP を用いて、MRM モードによる測定が達成できた。

## 1. 母乳のダイオキシン類汚染の実態調査と乳幼児の発達への影響に関する研究

### 1-1 初産婦の出産 1 か月後の母乳中のダイオキシン類濃度

ダイオキシン類として PCDD7 種類、PCDF10 種類、Co-PCB12 種類について測定をした。2006 年の WHO の毒性等価係数による総ダイオキシン類量は、平均 ± 標準偏差 8.00 ± 3.48pg-TEQ/g-fat (中央値 7.36、範囲 3.51 ~ 17.21) であった。

### 1-2 経年的な母乳中のダイオキシン類濃度の変化

厚生労働科学研究として Co-PCB12 種類を含めて測定を開始した平成 10 (1998) 年度からの傾向として、平成 25 (2013) 年度までは漸減傾向が認められ、その後平成 27 年度まではやや漸増傾向が認められた。平成 25 年度から 27 年度までの数値と比較して、平成 28 年度はすべての分画で横ばいあるいはやや低下していた。統計的な検討では、PCDF10 種類については、平成 25 年度から 27 年度までの 3 年間の 77 検体と比較して、平成 28 年度は PCDD7 種類は低下していた (28 年度平均 1.63、25 - 27 年度平均 2.03、P=0.046) PCDD、Co-PCB12 種類、全ダイオキシン類については、統計的に有意差はなく、基本的に横ばいであると考えられた (PCDD P=0.81、CoPCB P=0.78、全ダイオキシン類 P=0.66)。

## ・国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害化学物質の探索とその摂取量推定に関する研究

世界各国のPFASs関連ニュースや行政対応を抄訳したものは参考資料として添付した。それらニュースを米国・欧州・その他の世界の各地域ごとにまとめた。米国環境保護庁（EPA）がPFOAの削減を発表した2006年以降、世界的にPFOAの生産は減少し食品や環境中から検出される濃度は時代と共に減少傾向にある。またある程度データが蓄積されたため、リスク評価が行われていて2008年に欧州食品安全機関EFSAがPFOSとPFOAのTDIを設定し暴露推定を行った。以降EFSAの設定した値を参考に各国でリスク評価が行われるが、概ねリスクは小さく、今後減少する傾向であることを考えると特段の対策は必要ないという結論に達している。

一方PFASsの一部は難分解性であるため環境中から検出され続け、工場跡地などで比較的高濃度が検出されたと話題になることがある。環境中濃度が低下していてもEPAによる水道水中基準値の引き下げにより「基準値超過」と報道され話題になった。

学術研究の進展で新たな毒性影響として免疫毒性が示唆されている。これらのトピックスがしばしば報道されるとPFASsがまだ問題であるという印象を与えるが、生産は中止され環境中濃度は低下していることを考慮するとこれ以上対策できることはないだろう。むしろ使用中止になった化合物の代用品についての情報があまりないので、それらについての情報を継続的に監視する必要があるかもしれない。

日本では農林水産省がH27年に食品中の濃度を調査していて一部監視継続、一方人体中の濃度については環境省が監視していて特に増加傾向はない。リスク管理対策としては、他の難分解性化合物同様に、定期的に動向をモニタリングする必要はあるが特に手厚く調査する

必要性は低いと考えられる。

## リスクを考慮した摂取量推定手法開発

1日摂取量への寄与率は、「その他の生魚」が最も高く、次いで「魚介(塩蔵、生干し、乾物)」、「あじ・いわし類」、「まぐろ・かじき類」の順に大きかった。

実際の喫食量詳細データと魚介中のダイオキシン類濃度分布を用いてモンテカルロシミュレーションにより魚介類からのダイオキシン類の摂取量を推定した。ダイオキシン類の1日摂取量の分布は値の小さい側にピークがあり、高い側に長く裾を引いた分布になった。

全年齢層の中央値は0.28 pg TEQ/kg/day、95%タイル値は4.88 pg TEQ/kg/dayであった。小児の中央値は0.16 pg TEQ/kg/day、95%タイル値は7.18 pg TEQ/kg/dayであった。

全年齢層及び小児の95%タイル値は、ダイオキシン類の耐容一日摂取量(TDI)である4 pg TEQ/kg/dayを超過していた。

## D. 考察

### I. トータルダイエツト試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取量推定

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。今年度は、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は1.5~4.6倍の開きがあった。平成27年度は同一機関における最小値と最大値の開きは1.4~3.7倍であり、今年度は最小値と最大値の開きが平成27年度と比べ若干大きかった。

ダイオキシン類濃度の推移の低下については、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、昨年度の報告書でも記述したように、10群(魚介類)の食品摂取量は近

年ゆるやかな減少傾向を示しており、食生活の多様化に伴う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。

## II. トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

昨年度の報告書で考察されているように、この原因としては比較的高濃度の PCBs に汚染された食品が偶発的に昨年度の TD 試料の調製の際に含まれたことが考えられる。このようなことは程度の差はあれ全ての地域で調製する TD 試料について起こりうることである。そのため、各地域で推定された単年度の PCBs 摂取量をその地域の代表値として地域間の比較に使用することは適当ではない。

現在、日本では PCBs に暫定 TDI (5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw/day) が示されている。本研究で推定された総 PCBs 摂取量の全国平均値は 357 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 7.1 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 TDI の僅か 0.14% であった。暫定 TDI に対する割合を考えると PCBs の摂取量調査を継続する必要性は低いと考えられる。しかし、暫定 TDI は昭和 47 年に示されたものであり、その導出の根拠となった長期毒性研究は非常に古い時代のものである。より新しい毒性の知見を踏まえた TDI と比較することも必要と考えられる。2003 年に WHO で PCBs に関する国際簡潔評価文書 No.55 (CICAD: Concise International Chemical Assessment Document) が作成された。

この中で PCBs の TDI として 0.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw/day が提案されている。この TDI と比較すると総 PCBs 摂取量の全国平均値は 36% に相当した。この値はカドミウムなどの有害元素の摂取量の TDI に対する割合とほぼ同じ程度である。ただし、本評価文書の TDI の導出の根拠になった毒性研究では、人の健康への重要性が明確になっていない免疫毒性学的影響が毒性の指標となっている。また、PCBs に感受性の高いア

カゲザルを使用していることもあり、過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に注意が必要である。

総 PCBs 摂取量は 1990 年頃までは急激に減少し、その後は緩やかな減少となり、2010 年ごろからはほぼ横ばいになりつつある。1990 年頃までの PCBs 摂取量の急激な減少は、1972 年に PCBs の使用、輸入、使用が原則禁止された効果の影響が窺われた。

EFSA では、ヨーロッパにおける食品のモニタリング調査結果をもとに、6PCBs は NDL-PCBs の約 50% を占めると報告している。しかし、本研究結果では、6PCBs の検出率が 100% に近いにもかかわらず、その割合は 10 群で 31~38%、11 群で 21~46% であった。また、植草らの報告によると、日本近海で採取された魚の PCBs 濃度を調査した結果、NDL-PCBs 中に占める 6PCBs の割合は平均 37% (範囲 26~48%) と報告している。指標異性体の NDL-PCBs に対する割合については、汚染源となる PCBs 製品における PCBs 組成の違いや、代謝の影響などが影響すると考えられるため、引き続き検証が必要と考えられる。

### . 元素類摂取量推定

セレンの摂取量とその変動を考察する。セレンは微量には必須である一方、一定量以上を摂取した場合には有害影響が知られる元素である。日本人は、その多くを魚と肉から摂取している。セレンはヒトだけに必須なのではなく、食品となる魚や家畜にも必須である。そのため、食品におけるセレン濃度は、魚種や家畜の種類によらず比較的安定していると考えられる。さらに、工業等の人間活動に伴う利用が制限されているため、食品が消費されるまでの生産や調理の段階において、セレン濃度が著しく変化することも考えにくい。魚や肉の消費量は地域により異なり経年的にも変化する可能性があるが、その差異の大きさあるいは変化量は、特定の地域におけるセレン摂取量に特徴を与える

ほどあるいは、ある年におけるセレン摂取量に注意を促すほど大きくはない。セレンに対してされるこのような考察は、少なくとも摂取量の変動が小さい一部の元素には、ほぼそのまま適用可能と考える。

一方で、地域別摂取量の変動が比較的大きいアルミニウム、アンチモン、スズ、鉛、ウランのうち、アルミニウムとスズについては、製造方法等の違いが原因となり、同一の食品であっても個々の製品での濃度が大きく異なることが予想される。濃度の高い製品をTD試料の調製に偶発的に含めた場合、その試料を調製した地域における摂取量は一見高くなる。しかしあくまで偶発的な食品選択の結果であり、一般家庭における日常的な食事でも起こりえる。2016年に推定されたアルミニウムの地域別摂取量の最大値は最小値の2倍程度の値であり、過去に観察された値に比べると小さい。これは、2016年度に調製された10地域分のTD試料のどれにもアルミニウム濃度が高い食品が含まれなかった結果であり、やはり偶発的に起きうる現象である。

上記の通り、製品による濃度が明らかに異なる元素類については、TD試料の調製時に濃度の高い食品が選択されるか否かによって、摂取量推定値が大きく変化することが自然である。しかし、TD試料の調製に常に同じレシピ(食品の種類とその比率)を採用し、特定の小売店等から購入した同一の製品を含めた場合には、その影響が摂取量に現れると考えられる。すなわち、人為的な選択や操作が試料調製の方法に含まれていた場合、その結果としてその試料を調製した地域における摂取量に変化する。一般家庭における食事はレシピも多様で、同一レシピであっても異なる小売店から異なる製品を購入して準備されると考えるのが自然であろう。TD試料は、このごく普通の日常的な食事を模した試料であるため、上記のような人為的な影響は避けなければならない。人為的な影響を避けるためには、試料調製ごとにレシピを見直し、買

い上げる食品を無理のない範囲で変えるといった工夫が必要であろう。アルミニウムやスズの濃度が高い食品が偶発的に選択されれば、それら食品が選択された時にだけ、非連続的に摂取量が大きくなることが予想される。なお、アルミニウムやスズのように、食品(製品)によって濃度が大きく異なる有害物質の場合には、実態調査データを蓄積し確率論的な手法を用いて摂取量を推定することが、変動の幅に関する情報が得られる事もあり有効だと考える。地域別摂取量の変動が大きかったその他の元素(鉛、ウラン、アンチモン)に関する考察は、昨年度報告書を参考にされたい。

同じ環境からの汚染物質であるカドミウム並びに鉛を比較対象とすると、水銀摂取量と鉛摂取量、カドミウム摂取量とヒ素摂取量の変動とがより類似している。水銀摂取量に大きく寄与する食品群は魚を含む魚介類である。魚における水銀(メチル水銀)濃度は、食物連鎖の上位に位置する大型の捕食魚ほど高くなることが知られている。水銀の摂取量に寄与する食品群は限定されるものの、寄与する群に分類される個別の食品(魚種)間での濃度の変動が大きい。このことが原因となり、水銀摂取量の変動は、多様な食品群が寄与する鉛摂取量の変動との類似性がより高くなるものと考察される。無機ヒ素並びにカドミウムの摂取量に大きく寄与する食品群には、コメを中心とした植物性の食品が多数分類される。これら食品の原材料作物の栽培において、無機ヒ素とカドミウムは共に土壌から吸収される。そのため、高濃度に汚染された地域で栽培された作物に由来する食品が摂取されなければ、摂取量の変動は比較的小さく、類似性が高くなると考察される。

#### ・デクロラン類摂取量推定

デクロラン類とされる化合物のうち、DPを除く化合物の摂取量推定の国内事例はない。国外に目を向けると、韓国の事例として、Dec602、Dec603、Dechloraneの摂取量がそれぞれ0.463

ng/man/day、0.0351 ng/man/day、1.0999 ng/man/day と報告されている。本研究で推定された Dec602 及び Dec603 の摂取量は、韓国の摂取量と比較して高かった。

DP を含むデクロラン類は使用量、生産量及び輸入量が明らかではなく、食品を汚染する経路も不明確であるが、複数の地域で調製された様々な食品を含む TD 試料からデクロラン類が検出され、食事を介して日常的に摂取されていることが強く示唆された。大気環境調査でもデクロラン類の検出が報告されており、特に都市部で高濃度となる傾向にあることから、デクロラン類の発生源は身の回りにあることが示唆されている。

今後は、早々に DP の分析が可能になるよう操作ブランクを低減させたのち、計画に沿ってより多くの TD 試料の分析を行う。その結果を用いて、より信頼できるデクロラン類の国民平均摂取量の推定を目指す。

#### ・有害物質(有機フッ素化合物)摂取量推定に不可欠な分析法開発

国際的な PFCs の摂取量推定は、ヨーロッパを中心に食品曝露を推定し、様々な研究が報告されていた。現在までの報告では、魚介類の曝露が主なものと評価されている一方で、肉類、野菜、卵、牛乳、調理食品など、幅広くモニタリングする必要性も考えられる。また、PFCs の分析対象も PFOS や PFOA のみではなく、各類似体や F-53B なども含める必要がある。そのうえで、各物質の摂取量推定および合計曝露量を算出することが望まれる。今回の論文調査より、国別に PFCs の評価が実施されているが、それぞれ推定曝露量や食品汚染実態が異なり、各国において、食品の分析やその評価を実施しなければならないことも分かる。一方で、日本独自の詳細な食品汚染実態や推定曝露量は、国際的に報告されていない。そのため、今後、日本独自の国際的に発信できる報告も必要と考えられる。

EFSA から報告されている PFOS および PFOA の TDI に関して、既報からその殆どで 5%未満である。しかし、この結果も各国により異なり、日本独自の結果も求められる。そのうえで、TDI からの推定曝露量とそのリスクアセスメントが求められる。

上記の理由より、本研究では、入手可能な PFCs を対象とし、LC-MS/MS による分析を検討した。本年度では、カルボキシル基含有 PFCs が 15 種類、スルホン酸基含有 PFCs が 7 種類、その他が 3 種類のイオン化と分離条件を決定した。現行、25 種類を一斉分析できることが判明し、国際的にも通用する PFCs の対象物質の種類と想定される。次年度は、未入手の PFCs 化合物および安定同位体の内標準物質を導入し、LC-MS/MS による高精度かつ高感度な分析法の検討を実施する。

#### ・母乳のダイオキシン類汚染の実態調査と乳幼児の発達への影響に関する研究

乳児へのダイオキシン類汚染の原因として重要な初産婦の母乳中のダイオキシン類濃度の測定を全国 3 地域で行なった。母乳は、出産後の時期によって母乳内の脂肪成分などの組成も変化することから、出産後 1 か月時に測定時期をそろえて測定を行った。

全体の毒性等価量の計算では平均 8.00 pg-TEQ/g-fat であり、過去 3 年間と比較してほぼ同レベルであった。しかし、平成 25 (2013) 年度まで傾向として明らかであった漸減傾向は、25~27 年度では数値上はむしろ漸増傾向を示し確認できなくなっていた。これは環境内のダイオキシン汚染が低下し、すでに基本的に下げ止まってきている可能性や、ダイオキシン類の測定限界の下限に近い値になってきていることの影響、サンプル数による影響が考えられたが、一定の結論がだせなかった。今年度は、PCDF については過去 3 年間と比較して軽度低下しており、その他の分画および全ダイオキシン類毒性等価係数は、横ばいであった。現在の

母体のダイオキシン類汚染が今後さらに低下するのかどうかについては、今後も調査を継続していくことが必要である。

また、Toyoda等は、1977年から1998年にかけて関西地域でのダイオキシン類の摂取量が約3分の1に低下していることを報告している（Toyoda M, et al. Decreased Daily Intake of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs from Foods in Japan from 1977 to 1998 J. Food Hyg. Soc. Japan 40:494;1999）。今回、母乳を提供いただいた方々はこの時期に授乳を受けており、本調査での変化と、経年的なダイオキシン類の摂取量の推移との関連を今後検討することができれば興味深いと思われる。

母乳中のダイオキシン類が、その授乳を受けた子どもたちの発育と発達に与える影響については、今年度ダイオキシン類を測定した乳児と、昨年度ダイオキシン類を測定した1歳幼児について、調査用紙を回収した。今後、コホート全体としてとりまとめ、与える影響についての調査をとりまとめる。

#### リスクを考慮した摂取量推定手法開発

全年齢及び小児の95%タイル値については、TDIである4 pg TEQ/kg/dayを超えたことから、脂肪含量が高い魚介類の摂取頻度が極端に高いと、TDIを超えてしまうことから、食品の摂取頻度のバランスを心掛けることがリスク低減化に重要と考えられた。

#### E. 結論

全国7地区8機関で調製したTD試料によるダイオキシン類の摂取量調査を実施した結果、平均一日摂取量は0.54 pg TEQ/kg bw/dayであった。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。しかし、依然としてTDIの14%程度を占めており、この値はDDT等の塩素系農薬やPCBsの摂取量がそれらのTDIに占める割合と比較すると非常に高い値である。今後もダイオキシン摂取量調

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と考えられる。

全国10地区で調製したTD試料によるPCBsの摂取量調査を実施した結果、一日摂取量の全国平均値は357 ng/person/dayと推定された。体重あたりでは7.1 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定TDIの僅か0.14%であった。また、推定された摂取量はより厳しいWHOの国際簡潔評価文書のTDIと比較しても低い値であったが、TDIの36%程度となった。NDL-PCBsの一日摂取量の全国平均値は329 ng/person/dayと推定され、その指標異性体である6PCBs摂取量の全国平均値は113 ng/person/dayと推定された。

本研究による国際的な研究論文を評価した結果、下記の要件や問題点が判明した。魚介類による曝露量が大きい可能性がある。また、海産物も分析対象とする。調理により、PFCs濃度が上昇する。そのため、加工食品も分析する必要がある。魚介類に限らず、卵、牛乳など哺乳類由来の食品の曝露評価も行う必要がある。海洋食品におけるPFCs曝露評価の数が少ないため、島国である日本ではデータが必要である。各国により、PFCs汚染レベルや種類が異なるために、独自のデータが必要である。新たなPFCsの環境汚染などが判明し、今後は数多くの化合物をモニタリング対象にしなければならない。

これらの要点より、独自にPFCsの一斉分析法をLC-MS/MSで検討することとし、現状、25種類のPFCsに関して検討を実施した。今後は、日本独自のトータルダイエツト食品や母乳など、応用していくこととする。

平成28(2016)年度に提供を受けた母乳中のダイオキシン類濃度は、25年から27年度の濃度と比較して、横ばいあるいは軽度低下していると考えられた。

ダイオキシン類の摂取量の精密にするために、個人の食事摂取頻度を詳細に調査した食品摂取量のデータと魚介類中のダイオキシン類

濃度を用いてモンテカルロシミュレーションにより摂取量推定した。全年齢層（1歳以上）の中央値は0.28 pg TEQ/kg/day、小児（1～6歳）の中央値は0.16 pg TEQ/kg/dayであった。両年齢層の摂取量推定の中央値は、TDIを下回っていた。

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 堤 智昭, 松田 りえ子: 食品からのダイオキシン類の摂取量推定 -厚生労働科学研究による調査結果(平成25～27年度)の紹介-, 食品衛生研究, 67, 25-39 (2017) .
- 2) 渡邊敬浩, 林 智子, 松田りえ子, 穠山 浩, 手島玲子; 食品として流通する魚の総水銀及びメチル水銀濃度の実態調査, J. Hood Hyg. Soc. Japan, in press
- 3) Takahashi K., Yasutake D., Hori T., Kogiso T., Watanabe T., Investigation of dietary exposure to Dieldrin Plus and related compounds in Kyushu district, Japan. *Organohalogen Compounds*, 78, 1191-1195 (2016).
- 4) Hirano Y, Itonaga T, Yasudo H, Isojima T, Miura K, Harita Y, Sekiguchi M, Kato M, Takita J, Oka A. Systemic lupus erythematosus presenting with mixed-type fulminant autoimmune hemolytic anemia. *Pediatr Int.* 58, 527-530 (2016).
- 5) Hoshino A, Saitoh M, Miyagawa T, Kubota M, Takanashi J, Miyamoto A, Tokunaga K, Oka A, Mizuguchi M. Specific HLA genotypes confer susceptibility to acute necrotizing encephalopathy. *Genes Immun.* 17, 367-369 (2016).
- 6) Yamaguchi Y, Torisu H, Kira R1, Ishizaki Y, Sakai Y, Sanefuji M, Ichiyama T, Oka A, Kishi T, Kimura S, Kubota M, Takanashi J, Takahashi Y, Tamai H, Natsume J, Hamano S, Hirabayashi S, Maegaki Y, Mizuguchi M, Minagawa K, Yoshikawa H, Kira J, Kusunoki S, Hara T. A

nationwide survey of pediatric acquired demyelinating syndromes in Japan. *Neurology.* 87, 2006-2015 (2016).

- 7) Takeshi Morita and Chikako Uneyama: Genotoxicity assessment of 4-methylimidazole: regulatory perspectives, *Genes and Environment*, 38, 20 (2016)
- 8) 登田美桜、畝山智香子: 食品安全の国際的課題～汚染物質に関するFAO/WHOコーデックス委員会の取り組み, *オレオサイエンス*, 16(12), 563-569 (2016)
- 9) 畝山智香子, 登田美桜: トランス脂肪酸を巡る国内外の対応について, *食品衛生学雑誌*, 57(6), 179-186 (2016)

### 2. 学会発表

- 1) 松田りえ子, 林 智子, 穠山 浩, 渡邊敬浩; モンテカルロ法による魚類からのメチル水銀摂取量推定. 第25回環境化学討論会(2016.6)
- 2) 渡邊敬浩, 林 智子, 松田りえ子, 穠山 浩; 魚における総水銀及びメチル水銀濃度の実態調査. AOAC I日本セクション 2016年次大会(2016.7)
- 3) 松田りえ子, 林 智子, 穠山 浩, 渡邊敬浩; 魚類からのメチル水銀摂取量の確率論的推定. AOAC I日本セクション 2016年次大会 (2016.7)
- 4) 渡邊敬浩, 片岡洋平, 林 智子, 林 恭子, 穠山 浩, 手島玲子; 有害物質摂取量の推定に関する研究(2013～2015年). 第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11)
- 5) 松田りえ子, 五十嵐敦子, 鍋師裕美, 林 恭子, 植草義徳, 林 智子, 高附 巧, 前田朋美, 片岡洋平, 堤 智昭, 穠山 浩, 渡邊敬浩; 幼児の元素類及びダイオキシン類の摂取量推定. 第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11)
- 6) 戸渡寛法, 宮崎悦子, 赤木浩一, 片岡洋平, 宮本道彦, 牟田朱美, 穠山浩, 渡邊敬浩; 福岡市近海で漁獲される魚介類中のヒ素濃度について. 第53回全国衛生化学技術協議会年会

(2016.11)

- 7) 渡邊敬浩 ; 魚におけるメチル水銀濃度の実態調査とその結果を利用した摂取量推定 .メチル水銀研究ミーティング(2016.12)
- 8) 安武大輔、堀 就英、小木曾俊孝、高橋浩司、梶原淳睦、渡邊敬浩 食品中のデクロランプラス類の摂取量調査 第 25 回環境化学討論会 (2016. 6)
- 9) Takahashi K., Yasutake D., Hori T., Kogiso T., Kajiwara J., Watanabe T., Investigation of dietary exposure to Dechlorane Plus and related compounds in Kyushu district, Japan. 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2016.8).
- 10) 安武大輔、小木曾俊孝、堀 就英、高橋浩司、梶原淳睦、渡邊敬浩 食品中のハロゲン系難燃剤の摂取量推定 第 112 回日本食品衛生学会学術講演会 (2016. 10)

#### **H. 知的財産権の出願，登録状況**

なし

#### **I. 健康危機情報**

なし