

平成 28-30 年度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

研究分担報告書(総合報告書用)

食品の有害元素、ハロゲン難燃剤等の摂取量推定及び
汚染実態の把握に関する研究

研究分担者

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部 渡邊敬浩

研究概要

1. 元素類摂取量推定

全国 10 地域の地方衛生研究所等においてマーケットバスケット(MB)方式により調製したトータルダイエツト(TD)試料の分析を通じ、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(ホウ素;B、アルミニウム;Al、ニッケル;Ni、セレン;Se、カドミウム;Cd、アンチモン;Sb、バリウム;Ba、ウラン;U、鉛;Pb、スズ;Sn、クロム;Cr、コバルト;Co、モリブデン;Mo 総ヒ素;totalAs、無機ヒ素;iAs、総水銀;totalHg、メチル水銀;MeHg)の全国・全年齢層平均摂取量(全国摂取量 ave.)を推定した。2016 年~2018 年に推定された各種元素類の全国摂取量 ave.を以下に示した。

2016 年に推定された全国摂取量 ave. ; B:1471 µg/man/day、Al:2598 µg/man/day、Ni:144 µg/man/day、Se:96.6 µg/man/day、Cd:18.1 µg/man/day、Sb: 1.1 µg/man/day、Ba:462 µg/man/day、U:1.0 µg/man/day、Pb:9.9 µg/man/day、Sn:175 µg/man/day、Cr:27.6 µg/man/day、Co:9.3 µg/man/day、Mo:216 µg/man/day、totalAs:246 µg/man/day、iAs:16.6 µg/man/day、totalHg:6.5 µg/man/day、MeHg:5.1 µg/man/day。

2017 年に推定された全国摂取量 ave. ; B:1432 µg/man/day、Al:2735 µg/man/day、Ni:150 µg/man/day、Se:92.0 µg/man/day、Cd:17.8 µg/man/day、Sb: 0.8 µg/man/day、Ba:430 µg/man/day、U:1.2 µg/man/day、Pb:10.0 µg/man/day、Sn:179 µg/man/day、Cr:62.5 µg/man/day、Co:9.4 µg/man/day、Mo:218 µg/man/day、totalAs:232 µg/man/day、iAs:21.9 µg/man/day、totalHg:7.2 µg/man/day、MeHg:6.1 µg/man/day。

2018年に推定された全国摂取量 ave. ; B:1474 µg/man/day、Al:2242 µg/man/day、Ni:138 µg/man/day、Se:94.4 µg/man/day、Cd:19.1 µg/man/day、Sb: 0.9 µg/man/day、Ba:460 µg/man/day、U:1.5 µg/man/day、Pb:10.1 µg/man/day、Sn:62.6 µg/man/day、Cr:25.7 µg/man/day、Co:9.7 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day、totalAs:230 µg/man/day、iAs:16.8 µg/man/day、totalHg:6.5 µg/man/day、MeHg:5.8 µg/man/day。

2013年から2018年にかけて蓄積してきた6年間分の上記元素類の摂取量推定値をまとめて解析した結果、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの摂取量は、地域及び年間の変動が小さく、6年間分の平均値がより頑健な全国摂取量ave.の推定値であると考えられた。以下に上記元素類の全国摂取量ave.の6年間分の平均値とその変動(相対標準偏差%)を示した。B:1432 µg/man/day(14%)、Se:92 µg/man/day(9%)、Ba:456 µg/man/day(21%)、Mo:214 µg/man/day(15%)。その他の元素類の全国摂取量ave.の変動は、上記の元素類に比べれば大きい。また変動の大きさは元素によって大きく異なる。ただし、6年間分の平均値がより頑健な全国摂取量ave.であることは間違いがない。以下に、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデン以外の元素の全国摂取量ave.の6年間分の平均値とその変動を示す。Al:3048 µg/man/day(108%)、Ni:145 µg/man/day (27%)、Cd:18.3 µg/man/day (28%)、Sb:1.2 µg/man/day (134%)、Pb:10.0 µg/man/day (89%)、U:1.2 µg/man/day (54%)、total As:225 µg/man/day (33%)、iAs:18 µg/man/day (35%)、Sn:142 µg/man/day (217%)、Cr:32 µg/man/day (138%)、Co:9.0 µg/man/day (28%)、total Hg:7.5 µg/man/day (38%)、MeHg:6.2 µg/man/day (45%)

2. デクロラン類摂取量推定

本研究では、Dechlorane 602(Dec 602)、Dechlorane 603(Dec 603)、Dechlorane 604(Dec 604)、Dechlorane Plus(DP、*syn* 体と *anti* 体の2種異性体)、Chlordene Plus(CP)及び Dechlorane の計7種類の化合物をデクロラン類とした。2016年と2017年には、2016年に全国10地域で調製されたTD試料を、2018年には、2016年～2018年に特定1地域で調製されたTD試料をそれぞれ分析することにより、デクロラン類の全国摂取量 ave.を推定しまた特定1地域における摂取量の変動について検討した。その結果、化合物ごとの全国摂取量 ave.は以下の通り推定された。Dec 602 : 3,600 pg/man/day、Dec 603 : 150 pg/man/day、Dec 604 : 21 pg/man/day、*syn*-DP : 990 pg/man/day、*anti*-DP : 2,300 pg/man/day、CP : 61 pg/man/day 及び Dechlorane : 410 pg/man/day。また、これら7種類の化合物の全国摂取量 ave.の総和として、デクロラン類の全国摂取量 ave.は7,600 pg/man/dayと推定された。さらに、特定1地域におけるデクロラン類の摂取量は、2016年では7100 pg/man/day、2017年では5200 pg/man/day、2018年では4800 pg/man/dayと推定された。

1. 元素類摂取量の推定

A. 研究目的

本研究では、有害物質の適時及び継続的な摂取量推定を目的とした。有害物質には、過去の研究成果や耐用一日摂取量(TDI)が設定されていることを指標に、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 種の元素類を選定した。

鉛、カドミウム、ヒ素、水銀を含む元素類の全国・全年齢層における平均摂取量(全国摂取量 ave.)を、マーケットバスケット(MB)方式によるトータルダイエツト(TD)研究の一環として、2016 年～2018 年の 3 年間、継続して推定した。また 2013 年から蓄積させた摂取量推定値と併せた解析を行い、摂取量推定値の変動とその特徴についても明らかにした。

本 TD 研究には、地方自治体所管の衛生研究所等に毎年ご協力をいただいた。

B. 研究方法

1. TD 試料の調製

日本人が日常的に飲食する食事(日常食)からの各種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、3 年間を通して、全国の 10 地域の衛生研究所等で行った。また、2016 年の研究では、特定 1 地域において、季節ごと(3 月、8 月、10 月、

12 月)にも TD 試料を調製した。TD 試料の調製に必要な、該当する各地域における個々の食品の消費量は、統計法に基づく申請手続きを経て入手した 2011 年～2013 年の 3 年間分の国民健康・栄養調査の結果を集計し求めた。この集計では、年齢を要素としなかったため、該当する地域における各食品の全年齢層平均摂取量が集計結果である。各地域の担当者は、小売店から食品を購入し、茹でる、焼く等の一般的な調理加工を行ってから、該当する地域における 1 日当たりの摂取量と割合に従って秤量し、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・海草類、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。

本研究を実施した、2016 年～2018 年の 3 年間分のデータを年ごとに解析するとともに、2013 年～2015 年の 3 年間に蓄積したデータと合わせて解析もし、各種元素類摂取

量推定値の推移や変動を明らかにし、原因等について考察した。

2. 元素類の一斉分析

2-1. 試薬・試液

- ・水：メルク社製装置(Milli Q Element A10)により製造した超純水。
- ・硝酸：硝酸 1.42 Ultrapur-100 (関東化学株式会社)
- ・過酸化水素水：Ultrapure (関東化学株式会社)
- ・各種元素標準原液 (ウランを除く)：Trace CERT ICP 用 (シグマアルドリッチ社製)
- ・ウラン標準原液：XSTC-289 (西進商事)
- ・混合内部標準溶液：ベリリウム(Be)、ガリウム(Ga)、イットリウム(Y)、インジウム(In)、タリウム(Tl)の濃度がそれぞれ 50 mg/L、20 mg/L、2 mg/L、10 mg/L、0.5 mg/L になるように各元素の標準原液から適量を分取し、硝酸 10 mL を加えた後、水で 100 mL に定容した。

2-2. 機器

- ・マイクロ波分解装置：ETHOS-One 及び ETHOS-TC (マイルストーンゼネラル社製)
- ・ICP-MS：ICP-MS iCAPQ (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)

2-3. 分析法

測定溶液の調製

分析用試料 0.50 g を石英製分解容器に量りとり、硝酸 5 mL 及び過酸化水素水 2 mL

を加えた。水 5 mL 及び過酸化水素水 2 mL を加えた TFM 製分解容器に前述の石英製分解容器を入れ、マイクロ波分解装置により分解した。分解後の溶液に、混合内部標準溶液 0.5 mL を添加後、水で 50 mL に定容した。定容後の溶液を測定溶液として ICP-MS により測定した。

試料の分解条件

マイクロ波分解装置による分解は、以下の条件で行った。

70°C;2 分間→50°C;3 分間→200°C;18 分間(50°Cから 200°Cまでの温度変化に要する時間)。200°Cに到達した後、同温度でさらに 10 分間分解させた。

測定条件

ICP-MS による測定は、以下の条件で行った。

- ・スプレーチャンバー：(ペルチェ冷却ジャケット付)サイクロン型
- ・コリジョンガス：ヘリウム(99.9999%)
- ・測定モード：KED(Kinetic Energy Discrimination:運動エネルギー弁別)モード
- ・元素あたりの測定時間：1 秒
(積分時間(s)：0.1、チャンネル数：1、スペース(u)：0.1、掃引数(回)：10)
- ・繰り返し測定回数：3

分析対象元素の測定質量数

分析対象とした 14 種の元素と測定質量数は以下の通りである。(括弧内の数字が測定質量数)

ホウ素:B(11)、アルミニウム:Al(27)、クロ

ム:Cr(52)、コバルト:Co(59)、ニッケル:Ni(60)、
ヒ素:As(75)、セレン:Se(78)、モリブデ
ン:Mo(95)、カドミウム:Cd(111)、ス
ズ:Sn(118)、アンチモン:Sb(121)、バリウ
ム:Ba(137)、鉛:Pb(208)、ウラン:U(238)。

内部標準元素の測定質量数

内部標準とした元素と測定質量数は以下の通りである。(括弧内の数字が測定質量数)

Be(9)、Ga(71)、Y(89)、In(115)、Tl(205)。

3. メチル水銀分析

3-1. 試薬・試液

- ・塩化メチル水銀：ジーエルサイエンス
- ・アセトン及びトルエン：残留農薬・PCB 分析用(関東化学株式会社製)
- ・臭化カリウム：特級(和光純薬工業株式会社)
- ・硫酸銅(II)：鹿特級(関東化学株式会社)
- ・L-システイン塩酸塩一水和物：特級(和光純薬工業株式会社)
- ・テトラフェニルホウ酸ナトリウム：和光純薬工業株式会社
- ・ポリエチレングリコール 200：一級(和光純薬工業株式会社)
- ・1 mol/L 臭化カリウム溶液：臭化カリウム 119.0 g を水に溶解し、1 L とした。
- ・硫酸銅(II)飽和 4 mol/L 硫酸：水 600 mL に硫酸 200 mL を加え、放冷後、水を加えて 900 mL にした後、無水硫酸銅(II)を飽和するまで溶解させた。
- ・1% L-システイン溶液：L-システイン塩酸塩一水和物 10.0 g、酢酸ナトリウム三水和物

8.0 g、無水硫酸ナトリウム 125.0 g を水に溶解し、1 L とした。

・0.2 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0)：リン酸二水素ナトリウム二水和物 31.2 g を水に溶解して 1 L とし、これを第一液とした。リン酸水素二ナトリウム十二水和物 71.6 g を水に溶解して 1 L とし、これを第二液とした。第一液 380mL と第二液 610mL を混合し、必要に応じて、第一液を用いて pH を 7.0 に調整した。

3-2. 機器

- ・GC-MS/MS：TSQ Quantum XLS (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)

3-3. 分析法

測定溶液の調製

各分析用試料から 10.0 g を量りとり、アセトン 100 mL を加え 30 秒間振とうした。アセトンを除去後、トルエン 100 mL を加え 30 秒間振とうした。遠心後、トルエンを除去し、1 mol/L 臭化カリウム溶液 40 mL、硫酸銅(II)飽和 4 mol/L 硫酸 40 mL 及びトルエン 80 mL を加え、30 分間激しく振とうした。遠心後、トルエン層を採取した。水層にトルエン 50 mL を加え 10 分間振とう後、同様に操作して得られたトルエン層を合わせた。1% L-システイン溶液 50 mL を加え 5 分間振とうし、静置後、水層を採取した。6 mol/L 塩酸 30 mL、トルエン 30 mL を加え 5 分間振とう後、トルエン層を採取した。水層にトルエン 30 mL を加え 5 分間振とう後回収す

る操作を二度繰り返し、トルエン層を合わせ、正確に 100 mL とした。トルエン溶液 4mL に 0.2 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0) 5 mL、1% テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液 1 mL を加え、室温で 10 分間振とう後、遠心した。トルエン層を脱水後、1 mL を採取し、1.5 mg/mL PEG200 0.5 mL を正確に加え混合したものを測定溶液とした。

測定条件

- ・カラム: InertCap 5MS/NP (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m)
- ・オーブン温度: 70°C(1 min) →10°C/min→160°C(0 min)→20°C/min→280°C(5 min)
- ・注入口温度: 250°C
- ・トランスファライン温度: 280°C
- ・イオン源温度: 280°C
- ・溶媒待ち時間: 6 分
- ・注入量: 1 μ L
- ・キャリアガス(He)流量: 1.0 mL/min
- ・イオン化法: EI
- ・分析モード: SRM
- ・モニターイオン: m/z 294→m/z 279(コリジョンエネルギー: 5 V)

4. 総水銀分析

4-1. 試薬・試液

- ・L-システイン: L-システイン (ナカライテスク)
- ・水: メルク社製装置(Milli Q Element A10)により製造した超純水(比抵抗 > 18.2M Ω · cm、TOC < 3 ppb)

・硝酸: 硝酸 1.42 Ultrapur-100 (関東化学株式会社)

・添加剤 B: 活性アルミナ(日本インスツルメンツ社)

・添加剤 M: 炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを体積比 1:1 で混合したもの(日本インスツルメンツ社)

・標準原液: ICP-MS 用 1000 mg/L 水銀標準原液(シグマアルドリッチ社)

・0.01% L-システイン溶液: L-システイン 100 mg を量りとり、水 900 mL、硝酸 2 mL を加え溶解後、水で 1000 mL に定容した。

・添加用標準溶液: 標準原液を 0.01% L-システイン溶液で希釈し、100 ng/mL 並びに 2 ng/mL の溶液を調製した。

4-2. 機器

・総水銀計: マーキュリー/MA-3000 (日本インスツルメンツ社)

・セラミック製サンプルポート(日本インスツルメンツ社)

4-3. 測定条件

加熱モード: 標準溶液の測定には装置にあらかじめプログラムされている標準試料用のモードを、試料の測定には TD 試料用に設定した加熱モードを選択した。

測定モード: 装置にあらかじめプログラムされている測定モードのうち、標準溶液及び水銀濃度が 0.01 mg/kg 未満の試料の測定には LOW モード、水銀濃度が 0.01 mg/kg 以上の試料の測定には HIGH モードを用いた。

4-4. 分析前の準備

・添加剤 B 及び添加剤 M : 使用する直前に 750°C で 5 時間加熱した。

・サンプルボート : 5M 硝酸溶液に 12 時間以上浸け置きした後、水でよくすすぎ、使用する直前に 750°C で 3 時間加熱した。冷却後、総水銀計により 850°C で 4 分間再加熱した。

4-5. 分析法

測定試料の調製

標準溶液は、100 µL をサンプルボートに直接量り取り、測定試料とした。

食品試料は、1~14 群試料のうち 4 群以外の試料は、100 mg をサンプルボートに直接量り取り測定試料とした。4 群試料は、100 mg をサンプルボートに直接量り取った後、その上から添加剤 B を配し測定試料とした。サンプルボートに添加剤 B のみを配し 4 群試料の空試料とした。

検量線の作成

標準原液を適宜量りとり、0.01% L-システイン溶液で希釈し、検量線用標準溶液とした。各検量線用標準溶液を総水銀計で測定し、得られた吸光度の水銀量に対する一次回帰式を最小二乗法により求め、検量線とした。各検量線用標準溶液中の水銀量は 0.1、0.25、0.5、0.75、1 ng (LOW モード時)、または 1、5、10、15、20 ng (HIGH モード時) とした。

測定及び総水銀濃度の算出

各測定試料を総水銀計にセットし、測定

値(吸光度)を得た。次いで、作成した検量線の各パラメータを用いて下式に従い、試料の総水銀濃度を逆推定した。

測定試料の総水銀濃度(mg/kg)

$$= \{(\text{Signalanalyte} - \text{intercept}) / \text{slope}\} / 100$$

Signalanalyte: 測定値

Intercept: 検量線の切片

Slope: 検量線の傾き

試料の総水銀濃度(mg/kg)

$$= (\text{測定試料の総水銀濃度}) - (\text{空試料の総水銀濃度})^*$$

*4 群試料のみ。

なお、空試料の総水銀濃度は、空試料を 5 併行分析し得た濃度の平均値として 1 日ごとに求めた。

5. 無機ヒ素分析

5-1. 試薬・試液

硝酸 1.42(超微量分析用)、25%アンモニア水(有害金属測定用)は関東化学社製、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下、TMAH) (精密分析用)、1-ブタンスルホン酸ナトリウム、マロン酸(特級)、メタノール(液体クロマトグラフィー用)、メチルオレンジ(特級)、は和光純薬社製のものをを用いた。水 : メルク社製装置(Element A10)により製造した超純水(比抵抗 > 18.2MΩ・cm、TOC < 3 ppb)を用いた。

標準品 : 下記の 2 種類を使用した。

亜ヒ酸 As(III) : ひ素標準液(As 100) (関東化学社製)

ヒ酸 As(V) : ひ酸[As(V)] 水溶液(NMIJ CRM 7912-a)

0.3 mol/L 硝酸溶液 : 硝酸 9.6 mL を量りとり、水で 500 mL に定容した。

メチルオレンジ溶液 : メチルオレンジ 0.1 g を量りとり、水で 100 mL に定容後、孔径 0.45 μm の PTFE フィルター(メルクミリポア社製)でろ過した。

5% アンモニア水 : 25%アンモニア水 10 mL を水で 50 mL に定容した。

HPLC 用移動相 : 25% TMAH 0.3645 g、1-ブタンスルホン酸ナトリウム 1.922 g、マロン酸 0.416 g、メタノール 0.5 mL を量りとり、水を加え、5%アンモニア水で pH3.0 に調整した後、1 L に定容した。なお、この溶液は用時調製した。

5-2. 機器

HPLC : 島津製作所社製 Prominence を用いた。

ICP-MS : サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 X-Series2 若しくは同社製 iCAPQ を用いた。

5-3. 測定条件

HPLC 条件

カラム : L-column2 (内径 4.6 mm 長さ 25 cm 粒子径 3 μm) (化学物質研究評価機構社製)
移動相 : 0.05 (v/v%) メタノール、12 mM 1-ブタンスルホン酸ナトリウム、4 mM マロン酸、1 mM TMAH 溶液(pH3.0)

流速 : 0.75 mL/min

カラム温度 : 25°C

オートサンプラー温度 : 4°C

注入量 : 10 μL

測定時間 : 15 min

ICP-MS 条件 (X-Series2)

測定モード : CCT モード

(コリジョンモード)

コリジョンガス : He

測定ポイント時間 : 100 ms

測定質量数 : 75

ICP-MS 条件 (iCAPQ)

測定モード : KED モード

コリジョンガス : He

測定ポイント時間 : 100 ms

測定質量数 : 75

5-4. 分析法

測定試料の調製

試料 2.0 g を量り取り、0.3 mol/L 硝酸溶液 5 mL を加え、100°C で 2 時間静置した。なお、30 分おきによく振り混ぜた。2600 g で 10 分間遠心分離後、水層を 20 mL メスフラスコに移した。残渣に水 5 mL を加え、手でよく振とうした後、同様に遠心分離後、水層を上記のメスフラスコに合わせた。同様の操作を計 2 回行った。メスフラスコにメチルオレンジ溶液を 100 μL 加え、5%アンモニア水で約 pH3.0 (溶液の色が薄い赤色～オレンジ) に調整した後、20 mL に定容した。この溶液を孔径 0.45 μm の PTFE フィルターでろ過し、測定溶液とした。

検量線の作成

各標準原液を適宜量とり、0.3 mol/L 硝酸溶液を 5 mL 加えた。メチルオレンジ溶液を 100 μL 加え、5%アンモニア水で約 pH3.0(溶液の色が薄い赤色～オレンジ)に調整した後、定容した溶液を孔径 0.45 μm の PTFE フィルターでろ過し、検量線用測定溶液とした。各検量線用溶液 20 μL を HPLC-ICP-MS に注入し、得られたピーク面積値の濃度に対する一次回帰式を最小二乗法により求め、検量線を作成した。

6. 摂取量の推定及び解析

TD 試料における各種元素類の濃度に、食品摂取量を乗じて種元素類摂取量を推定した。分析結果が ND の場合には濃度は 0 として扱った。

当研究課題を実施した 3 年間並びに 2013 年～2015 年に実施した同種研究により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の推移や変動を明らかにし、原因等について考察した。

C.D. 結果及び考察

1. 各種元素類の摂取量推定

2016 年～2018 年の 3 年間に推定された、各種元素類の全国・全年齢層平均摂取量(全国摂取量 ave.)を、推定年度ごとに以下に示した。

2016 年に推定された全国摂取量 ave. ;
B:1471 μg/man/day、Al:2598 μg/man/day、
Ni:144 μg/man/day、Se:96.6 μg/man/day、
Cd:18.1 μg/man/day、Sb: 1.1 μg/man/day、

Ba:462 μg/man/day、U:1.0 μg/man/day、Pb:9.9 μg/man/day、Sn:175 μg/man/day、Cr:27.6 μg/man/day、Co:9.3 μg/man/day、Mo:216 μg/man/day、totalAs:246 μg/man/day、iAs:16.6 μg/man/day、totalHg:6.5 μg/man/day、MeHg:5.1 μg/man/day。

2017 年に推定された全国摂取量 ave. ;
B:1432 μg/man/day、Al:2735 μg/man/day、
Ni:150 μg/man/day、Se:92.0 μg/man/day、
Cd:17.8 μg/man/day、Sb: 0.8 μg/man/day、
Ba:430 μg/man/day、U:1.2 μg/man/day、Pb:10.0 μg/man/day、Sn:179 μg/man/day、Cr:62.5 μg/man/day、Co:9.4 μg/man/day、Mo:218 μg/man/day、totalAs:232 μg/man/day、iAs:21.9 μg/man/day、totalHg:7.2 μg/man/day、MeHg:6.1 μg/man/day。

2018 年に推定された全国摂取量 ave. ;
B:1474 μg/man/day、Al:2242 μg/man/day、
Ni:138 μg/man/day、Se:94.4 μg/man/day、
Cd:19.1 μg/man/day、Sb: 0.9 μg/man/day、
Ba:460 μg/man/day、U:1.5 μg/man/day、Pb:10.1 μg/man/day、Sn:62.6 μg/man/day、Cr:25.7 μg/man/day、Co:9.7 μg/man/day、Mo:214 μg/man/day、totalAs:230 μg/man/day、iAs:16.8 μg/man/day、totalHg:6.5 μg/man/day、MeHg:5.8 μg/man/day。

2. 各元素類摂取量の変動

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。特に、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの4つの元素については、2013年以降に推定された地域別摂取量の最大値と最小値の比が2を超えることはまれであり、これら4元素を日本人は毎日安定して摂取していると言えるだろう。上記元素のうち、2017年に推定されたクロムの地域別摂取量の最大値は最小値の約36倍の値となり、前年までに得られた推定値に比べ変動が大きかった。翌年2018年の研究では、クロムの地域別摂取量の最大値は最小値の約5倍の値となり変動が小さくなった。これまでに、一般に、ある特定の食品におけるクロム濃度が高いという情報は得られていない。一方で、クロムはニッケル・クロム鋼として、フードプロセッサー等の刃の原料として用いられることのある元素である。そのため、本研究の手法として用いている試料調製法を原因としてクロム摂取量が不精確に推定され可能性がある。このことを防ぐために、TD試料の調製に用いる機器や器具からの汚染に引き続き注意する必要があるだろう。

2013年から摂取量推定を継続する中で、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、比較的変動が大きいことを明らかにしてきた。これら元素のうち2018年の研究により推定されたアルミニウムとアンチモンの地域別摂取量の変動は、過去に観察された変動に比べ小さくなった。アルミニウムについては、2013年

に推定された地域別摂取量の最大値と最小値の比は14を超えていた。一方2018年の推定では、その比は約2と大幅に小さくなった。またアンチモンについては、2014年の研究で得られた地域別摂取量推定値の最大値と最小値の比は100を超えていた。一方、2018年の推定では、その比は約6と大幅に小さくなった。アルミニウムについては、食品添加物として使用される一部の化学物質に含まれており、それを使用した食品をTD試料の調製に含めるか否かで、摂取量が大きく変わることは明らかである。つまり、アルミニウムの摂取量は食品消費の偶発性を要因として変動が大きくなる。アンチモン摂取量の変動が大きい原因については、TD試料を調製した環境(試料調製者が使用していた化粧品を含む)が推察されたが、明らかにされていない。また、アルミニウムの様に、意図的に食品に添加されることも知られていない。そのため今後、摂取量がどの様に変動するかを予測することは難しい。ただし、摂取量の値が小さい、すなわち極低濃度の分析値に基づく摂取量であるために、分析の観点からは変動が大きくなりやすい元素であると考えerことは妥当であろう。

スズと鉛もまた、地域別摂取量の変動の大きい元素である。2017年の推定では、スズと鉛それぞれの地域別摂取量の最大値は、対応する最小値の約3000倍と18倍であった。この結果と比較すると、2018年の推定では、各元素の地域別摂取量の最大値は

対応する最小値の約480倍と11倍であり、変動が小さくなった。鉛については、高い寄与率を示した食品群が異なるものの、2017年と2018年の2年間の推定において、同一地域での摂取量が最大となった。寄与率の高い食品群が変化した理由は不明である。また、全国10地域中最大ではあったものの、当該地域において2018年に推定された鉛摂取量は、2017年に推定された摂取量の約1/2の値であった。また後に示すとおり、鉛の全国摂取量_{ave.}は、調査を開始した1977年以降2000年頃までに漸次的に減少し、2010年以降は一定の水準に下げ止まっている。摂取量の値、その地域間並びに年間での変動、さらに中長期的な変動の傾向も合わせて考察すべきであるが、同一地域での摂取量が2カ年連続して高値となった事実に着目しておくことは、リスクベースドシンキング上有益であろう。スズについては、その濃度が他に比較して突出して高い食品が存在し、その食品が偶発的にTD試料の調製に含められることがこれまでもあり、その場合に摂取量が高くなることを示してきた。この偶発的要因は、アルミニウムと共通のものであると考えられる。スズ摂取量への寄与が高い食品群は6群または8群である。スズの摂取量が高くなる要因は、食品の原料となる農産品における濃度が高いことではなく、調理・保存・輸送の過程で使用される容器からの移行である可能性が高い。総ヒ素の地域別摂取量の最大値は2013年から2017年にかけて漸

次的に増加しているように見えたが、全国摂取量_{ave.}にはその傾向が認められず、2018年の推定値は、2014年の推定値と同水準となったため、やはり偶発的な観測の結果であると捉えるのが適切かと考える。

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。摂取量の地域間変動が特に小さい、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの4つの元素の全国摂取量_{ave.}の6年間(2013-2018年)の平均値は以下の通りである。B:1432 µg/man/day、Se:92 µg/man/day、Ba:456 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。その他の元素類の摂取量については、6年間分の全国摂取量_{ave.}の平均値と括弧内に相対標準偏差を以下に示す。Al:3048 µg/man/day (108%)、Ni:145µg/man/day (27%)、Cd:18 µg/man/day (28%)、Sb:1.2 µg/man/day (134%)、Pb:10 µg/man/day (89%)、U:1.2 µg/man/day (54%)、total As:225 µg/man/day (33%)、iAs:18 µg/man/day (35%)、Sn:142 µg/man/day (217%)、Cr:32 µg/man/day (138%)、Co:9.0 µg/man/day (28%)、total Hg:7.5 µg/man/day (38%)、MeHg:6.2 µg/man/day (45%)。これらの元素についても、これまでに蓄積された推定値の平均値がより頑健であり、変動の大きさについても概要を把握できていると考える。

特定1地域で四季(3月、8月、10月、12月)を通じて推定した各元素類の摂取量は、以

下の範囲にあった。B:1366～1550 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Al:1588～2578 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ni:120～162 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Se:91.7～99.0 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cd:14.7～22.9 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sb:0.58～1.2 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ba:415～541 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Pb:3.0～4.4 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、U:0.74～2.5 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、total As:251～316 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、iAs:15.6～20.2 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sn:0.30～3045 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cr:9.9～20.7 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Co:8.4～9.7 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Mo:183～201 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Hg:4.1～6.8 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 。

スズの摂取量は、最大値と最小値の比が1万以上となり、極めて広い範囲に推定されたが、これは3月に調製された8群のTD試料にのみ、水煮の野菜(たけのこ)が含まれたことが原因と考えられる。2016年に推定された対応する元素の地域別摂取量の変動を指標に、上記各元素摂取量の季節変動を解析した結果、いずれの元素類についても四季を通じた摂取量推定値の変動は、全国における摂取量の変動と同じかそれ以下の大きさであることが明らかとなった。この結果を踏まえて考察すれば、本研究において推定された全国摂取量_{ave}にはより大きな変動の要素が含まれており、我が国における各元素類摂取量をより適切に代表する値であると言える。また、これまでの報告においても言及しているとおり、特定の地域における摂取量が常に高いあるいは低いという事実は確認されていないことから、TD試料の調製に含まれる食品の多様性、すなわち国民が消費する食品の

多様性を失わずに、全国摂取量_{ave}が推定されていると捉える方が適切かも知れない。

元素類摂取量の変動の大きな要因の1つには、ある一日にどのような食品を選択し消費するかの偶発性が挙げられるものと考察する。極端な例ではあるが、特定メーカーが販売する原材料や製造方法に変更のない同一の食品を必ず選択する消費者がおり、その製品にある元素が比較的高濃度に含まれていた場合に、その食品の消費者におけるある元素の摂取量は高くなる。後述する耐容摂取量との比較からは、仮にそのような選択と消費の固定が毎日の食事において繰り返された場合であっても、対象としている元素類に関しては、健康リスクの懸念につながるような推定値は得られていない。ただし、本研究で推定されている摂取量が、全国・全年齢層平均値であることには留意しなければならない。

3. 各種元素類の摂取量に寄与する食品群

各元素類の総摂取量に対する各食品群別摂取量の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、2017年、そして2018年の各年の摂取量推定値に基づく食品群別寄与率と求め解析した結果、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の大きさを表す寄与率は、元素により大きく異なることが明らかとなった。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、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、2013年～2015年の3年間の平均と2016年～2018年各年の解析結果がよく一致し、安定している。上記元素類のうち、総ヒ素と無機ヒ素とを比較すると、それぞれの摂取量への寄与率の高い食品群を大きく異なる。総ヒ素摂取量に主として寄与する食品群が10群(魚介類)であるのに対し、無機ヒ素の摂取量に主として寄与する食品群は1群(コメ・コメ加工品)である。各摂取量に寄与の大きな食品群は、推定実施年によらず安定している。このうち、総ヒ素摂取量への10群の寄与が大きい結果に関連し、10群に含まれる可能性のある各種の魚において、ヒ素はアルセノベタインを主として蓄積しており、その濃度は、総ヒ素濃度との間で正の相関を持つことも明らかとなった。

アルミニウム、アンチモン、クロム、鉛、スズに関しては、2013年～2015年の3年間の摂取量推定値に基づく平均的な寄与のパターン、2016年、2017年あるいは2018年のパターンが少なからず変化している。このパターン変化の1つの要因として、各元素類の濃度の高い個別の食品を消費するか否かの偶発性、実験的にはTD試料の調製に含めるか否かの偶発性が考察される。スズ摂取量に対する寄与のパターンの変化は明確である。2013年～2015年の3年間の寄与のパターンには、6群が大きく影響しているが、その後の2016年、2017年、

2018年の寄与のパターンにその影響を確認することはできない。このことから、2016年以降のTDSで調製されたTD試料にはスズの濃度が高い缶詰フルーツが含まれなかったことが考えられる。逆に、2016年以降の寄与のパターンの類似性の高さからは、水煮の野菜を含む8群がスズ摂取量に安定して寄与しているということもできる。

鉛摂取量への寄与率は多くの食品群によって分割されており、特定の食品群ひいては特定の食品からの寄与が大きくなると明確に言うことが難しい。

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な元素(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_{ave.}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、バリウム摂取量の対 TDI 比がこれらに続き高かった。アルミニウムについては、先に言及したとおり、食品消費の偶発性を踏まえ、時により高い値の対 TDI 比につながる摂取量が推定されることがある。

E. 結論

2016年～2018年の3年間を通じ、全国10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種の元素類の摂取量を継続して推定した。2013年から蓄積された6年間分の推定値に基づく、より頑健な全国摂取量_{ave.}は以下の通りとなった。B:1432 µg/man/day、Se:92 µg/man/day、Ba:456 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day、Al:3048 µg/man/day、Ni:145 µg/man/day、Cd:18 µg/man/day、Sb:1.2 µg/man/day、Pb:10 µg/man/day、U:1.2 µg/man/day、total As:225 µg/man/day、iAs:18 µg/man/day、Sn:142 µg/man/day、Cr:32 µg/man/day、Co:9.0 µg/man/day、total Hg:7.5 µg/man/day、MeHg:6.2 µg/man/day。

F 研究発表

1. 論文発表

渡邊敬浩, 林 智子, 松田りえ子, 穂山浩, 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, 58, 80-85 (2017)

上田淳司; 香川県における日常食中の有害元素摂取量の動向について(平成25～27年), 香川県環境保健研究センター所報, 56-73 (2017)

戸渡寛法, 宮崎悦子, 中牟田啓子, 赤木浩一, 片岡洋平, 渡邊敬浩; 海産物中の有機ヒ素分析法開発, 福岡市保健環境研究所報,

42, 112-116 (2017)

2. 学会発表

柿本幸子, 吉光真人, 阿久津和彦, 渡邊敬浩, 服部努, 梶村計志; ベニズワイガニ中の総水銀およびメチル水銀分析法の妥当性確認と実態調査. 第26回環境化学討論会(2017.6)

2. デクロラン類摂取量

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。ハロゲン系難燃剤は低コスト、堅牢性及び難燃効果の高さから、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。一方で、ハロゲン系難燃剤の一部は、残留性の高い有機化合物であり、環境汚染物質として規制されている。ハロゲン系難燃剤の中でも臭素系難燃剤に属する六臭素化ビフェニル (HxBBs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)の一部及びヘキサブロモシクロデカン (HBCD)は、環境中での残留性、生物濃縮性、ヒトを含む生物への毒性が高く、長距離移動性にも懸念がある。これらの化合物は、国内では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」、いわゆる化審法の第一種特定化学物質に指定され、国際的には「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」、いわゆる POPs 条約の附属書 A による規制対象として、製造、使用、輸出入が原則禁止されている。これらの難燃剤が規制される一方で、規制対象となっていない新たなハロゲン系難燃剤が増加している。Mirex (別名 Dechlorane であり、以下 Dechlorane とする) は、国内での使用実績はないが、国外では農薬やプラスチックの難燃剤として使用されており、すでに化審法及び POPs 条約により規制されている。アメリカでは 1978 年に製造が禁止され、Dechlorane の代替品として Dechlorane Plus (DP)、Dechlorane 602 (Dec 602)、Dechlorane 603 (Dec 603) 及び Dechlorane 604 (Dec 604) や Dechlorane の類縁化合物として Chlordane Plus (CP)が存在する。なお、Dechlorane Plus には、*syn* 体と *anti* 体の 2 種異性体が存在

し、本研究では異性体別に分析をしている。そのため、本研究では、*syn*-DP、*anti*-DP またその両方を意図して DP として表記する。その他の場合には、一般として DP と表記する。

DP は 40 年以上前から市場に流通している塩素系難燃剤であり、電気機器の配線、電力ケーブルやワイヤーの被覆、コンピューターコネクター類、樹脂製の屋根材料等の用途に使用されている。DP はアメリカの OxyChem 社と中国の Anpon 社によって生産されており、2010 年頃の生産量は 4500 t 以上と推定されている。しかし、最近の生産量や使用量に関する情報は無い。

Dec 602 は、DP の副生成物であり、グラスファイバーの補強ナイロンとして使用されている。Dec 603 は Aldrin 及び Dieldrin の不純物として検出されている。Dec 604 は Dechlorane の不純物であり、製品としては高電圧ワイヤーの絶縁被覆や電気機器用のシリコングリースにも使用されている。CP は Chlordane や Chlordane の不純物として検出されている。Dec 602、Dec 603、Dec 604 及び CP の使用状況に関する情報は無いが、国内外において様々な環境媒体からこれらのデクロラン類が検出されている。

デクロラン類物理化学的性質は 2,4,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin と同様に蒸気圧や水溶解度が低く、オクタノール-水分配比が高いため、環境中での残留性や生物濃縮性が示唆される。そのため、食品を汚染し、汚染した食品の消費を通じて摂取される可能性があるが、汚染実態や摂取量に関する報告は少ない。DP に関しては少ない事例ではあるが、Kakimoto 等により、国内の魚介類の汚染実態調査や日本人の摂取量推定の結果が報告されている。この報告を除くと、国内における魚介

類の塩素系難燃剤による汚染状況について、特にデクロラン類を網羅的に調査した結果はほとんど報告されていない。

上記の現況及び研究の進展を踏まえ、本研究では、3年間にわたり、全国10地域で調製されたTD試料の分析を通じ、全国規模でのデクロラン類による汚染実態の把握を試みるとともに平均摂取量を推定することとした。具体的には、2016年に、北海道から沖縄までを含む全国10地域で調製されたTD試料の分析を通じ、デクロラン類による汚染実態を把握し、平均摂取量を推定する。また、2016年から2018年までの3年間に、特定1地域で調製したTD試料を分析し、汚染実態並びに摂取量の変化を検証する。

B. 研究方法

1. 試料

全国10地域のTD試料は、各地域の平成23年度～25年度の3年間分の国民健康・栄養調査の集計結果に基づいて全国10機関で調製された。各機関は約160品目の食品を購入し、それらの食品を計量し、必要に応じて調理した後、食品群ごとに混合均質化したものの試料とした。特定1地域における2016年～2018年の3年間分のTD試料も同様に調製された。

2. 標準物質・試薬

分析に使用した主な標準物質・試薬を以下に示す。

- ・DPs及びCP標準液 (Wellington Laboratories 製)
- ・Dec 602、Dec 603及びDec 604標準液 (Santa Cruz 製)
- ・Dec 602及びCP標準液 (Cambridge Isotope 製)
- ・シリンジスパイク： $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5,5'-heptabromodiphenylether (^{13}C -PBDE180)

(Wellington Laboratories 製)

- ・アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、ノナン及び無水硫酸ナトリウム：ダイオキシン類分析用または残留農薬・PCB分析用(関東化学 製)
- ・硫酸：有害金属測定用 (富士フイルム和光純薬 製)
- ・フロリジルカートリッジカラム：Sep-pak Vac RC 500 mg (Waters 製)
- ・スルホキシドカラム：Supelclean Sulfoxide 3g (Merck 製)

3. 機器

- ・高速溶媒抽出装置(ASE)：ASE-350 (Thermo Fisher Scientific 製)
- ・GC：A 7890 (Agilent 製)
- ・MS：AutoSpec Premier (Waters 製)

4. 分析法

測定溶液の調製

分析に使用するガラス器具類は予めアセトン、ヘキサンの洗浄し、ダイオキシンフリーオーブンで450℃、4時間加熱処理した。TD試料(4群(油脂類)を除く)約10gをビーカーに精秤し、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($^{13}\text{C}_{10}$ -Dechlorane、 $^{13}\text{C}_{10}$ -Dec 602、 $^{13}\text{C}_{10}$ -syn-DP及び $^{13}\text{C}_{10}$ -anti-DPを各250pg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、フロリジルカラムで精製し、精製液を2mLに定容した。DPs測定のための精製液1mLを分取、濃縮し、測定バイアルに移し、シリンジスパイク(^{13}C -PBDE180を125pg相当)を添加した。ノナンで全量を約25μLとしたものを測定溶液とし、このうち1μLをGC/MSに注入して測定した。

DPs以外のデクロラン類を測定するために、精製液1mLをスルホキシドカラムで精製した。

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 125 pg 相当)を添加した。ノナンで全量を約 25 μL としたものを測定溶液とし、このうち 1 μL を GC/MS 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。

ASE 抽出条件

ASE による抽出は、以下の条件で行った。

- ・セル温度：100 °C
- ・セル圧力：1,500 psi
- ・加熱時間：7 分
- ・静置時間：10 分
- ・抽出サイクル：2
- ・抽出溶媒：n-ヘキサン

測定条件

- ・カラム：DB5 (内径 0.25 mm、長さ 15 m、膜厚 0.1 μm)
- ・オーブン温度：120 °C(1 min)→30 °C/min→240 °C→5 °C/min→275 °C→40 °C/min→320 °C(3 min)
- ・注入口温度：280 °C
- ・トランスファライン温度：300 °C
- ・イオン源温度：280 °C
- ・注入量：1 μL
- ・キャリアガス流量：1 mL/min (ヘリウム)
- ・イオン化法：EI
- ・モニターイオン

Dec 602、DP、Dechlorane：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)

¹³C₁₀-Dec 602、¹³C₁₀-DP、¹³C₁₀-Dechlorane：276.8269

¹³C₁₂-PBDE180：415.9096

C.D. 結果及び考察

1. 全国 10 地域におけるデクロラン類の摂取量推定及び特定 1 地域における 2016 年～2018 年の 3 年間のデクロラン類の摂取量推定

全国 10 地域において調製された TD 試料を分析してえられた、デクロラン類の全国平均摂取量を以下に示す。Dec 602：3600 pg/man/day (2700 ~ 5000 pg/man/day)、Dec 603：150 pg/man/day (45~400 pg/man/day)、Dec 604：21 pg/man/day (0~180 pg/man/day)、*syn*-DP：990 pg/man/day (300~2,000 pg/man/day)、*anti*-DP：2300 pg/man/day (1100~3700 pg/man/day)、CP：61 pg/man/day (0~340 pg/man/day)、Dechlorane：410 pg/man/day (260~900 pg/man/day)。また、上記 7 種類のデクロラン類の合計摂取量は 7600 pg/man/day (4900~9200 pg/man/day)であった。

2016 年から 2018 年の間に特定 1 地域で調製された TD 試料の分析結果に基づき推定された各年のデクロラン類各化合物の摂取量とその総和として求めた総デクロラン類摂取量を以下に示す。

2016 年に推定された特定 1 地域における摂取量；Dec 602：2700 pg/man/day、Dec 603：400 pg/man/day、Dec 604：0 pg/man/day、*syn*-DP：1200 pg/man/day、*anti*-DP：2100 pg/man/day、CP：340 pg/man/day、Dechlorane：310 pg/man/day、総デクロラン類：7100 pg/man/day。

2017 年に推定された特定 1 地域における摂取量；Dec 602：1500 pg/man/day、Dec 603：200 pg/man/day、Dec 604：0 pg/man/day、*syn*-DP：950 pg/man/day、*anti*-DP：2300 pg/man/day、CP：0 pg/man/day、Dechlorane：300 pg/man/day、総デクロラン類：5200 pg/man/day。

2018 年に推定された特定 1 地域における摂取量；Dec 602：1100 pg/man/day、Dec 603：130 pg/man/day、Dec 604：0 pg/man/day、*syn*-DP：860 pg/man/day、*anti*-DP：2400 pg/man/day、CP：48 pg/man/day、Dechlorane：250 pg/man/day、総デクロラン類：4800 pg/man/day。

国外での DP_s の摂取量として、推定時期や

方法に違いがあるもの下記の報告がある。
韓国：11200 pg/man/day、ベルギー：4800 pg/man/day、スペイン：5370 pg/man/day。本研究において推定された全国平均 DP_s 摂取量は *syn*-DP と *anti*-DP の摂取量の和として 3300 pg/man/day、特定1地域における3年間分の平均 DP_s 摂取量は 3300 pg/man/day であり、韓国における DP 摂取量と比較すると 1/3 未満と低くなったが、ベルギーやスペインにおける摂取量と同水準にあると言えるだろう。

これまでに私たちは、本研究の対象地域と同一の地域において、同じ方法を用いて、様々な臭素系難燃剤の摂取量を推定してきた。TD 試料の調製や分析の年が異なるが、各臭素系難燃剤の摂取量は以下のように推定されている。HBCD：120000 pg/man/day、PBDEs：110000 pg/man/day、デカブロモジフェニルエタン (DBDPE)：560 pg/man/day、ヘキサブロモビフェニル(HxBBs)：240 pg/man/day。本研究により推定された総デクロラン類の平均摂取量は、上記の HBCD や PBDEs の摂取量よりも低く、HxBBs や DBDPE の摂取量よりも高かった。HBCD や PBDEs には ADI が設定されているが、上記の推定摂取量がそれら ADI に占める割合は 1% を大きく下回る。本研究により推定されたデクロラン類には ADI が設定されていない。しかし、少なくとも HBCD や PBDEs のような、難燃剤として使用されるその他の化合物に比べ 100 倍程度高い毒性が示されない限り、現在の摂取量が健康に対する懸念材料になることはない。現在のデクロラン類摂取量が推定されたことは有益である。しかし、毒性に関する新たな知見が得られその必要性が明確にならない限り、これ以上の摂取量推定は不要と考える。一方で、デクロラン類の生産量や使用量が増加すれば、その物理化学的特

性から食品を汚染する濃度が高くなる可能性も考えられる。そのため、それらの情報を入手しつつ、実態調査の必要性については考えるべきである。

3. 各化合物の摂取量に寄与する食品群

デクロラン類の摂取量に対する食品群別摂取量の寄与率を検討した結果、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、化合物によって大きく異なることが明らかとなった。なお、Dec 604 及び CP は検出頻度が低くかつ濃度も低かったため、解析から除外した。

Dec 602 は、全ての食品群から摂取されているが、10群の平均寄与率が約70%をとり、魚介類が主たる摂取源であると言える。他の化合物と比較しても、摂取に対する10群の寄与率は、Dec 602において最大となった。このことは、Dec 602が海洋に拡散後、生物濃縮により魚介類に蓄積していることを示唆している。Dec 603、*syn*-DP及び*anti*-DPも全ての食品群から摂取されているが、各食品群の寄与のパターンは異なっている。Dec 603摂取量に大きく寄与する食品群は年ごとに変化した。Dec 603、*syn*-DP及び*anti*-DPも全ての食品群から摂取されているが、各食品群の寄与のパターンが異なっているDec 603摂取量に大きく寄与する食品群は年ごとに変化した。Dec 603摂取量に主として寄与する食品群は、2016年では1群(55%)、2017年では9群(70%)、2018年では2群(49%)であった。これは、Dec 603摂取量が比較的少ないことから推測可能であるが、各食品群を構成する個別食品のDec 603濃度のばらつきが大きいと考察される。*syn*-DPと*anti*-DPの摂取量には様々な食品群が寄与しており、寄与のパターンが高い類似性を示すことが明らかとなった。このことは、

Dec 602の主たる摂取源と考えられる魚介類における蓄積の他に、経路や機構は不明であるがDPが様々な食品を汚染しており、食事を介して日常的に摂取されていることを示唆している。Dechloraneも全ての食品群から摂取されているが、10群の寄与率が50%以上を占めることから、Dec 602と同様に、生物濃縮による魚介類への蓄積を機構とし、10群が主たる摂取源になることが示唆された。デクロラン類各化合物の摂取に様々な食品(群)が寄与することを反映した結果として、総デクロラン類の摂取には全ての食品群が寄与し、特に10群、9群、1群および11群の寄与率が高くなった。

以上の結果から、本研究により推定された現時点の摂取量からは、健康への影響を懸念する蓋然性が低い、デクロラン類が食事を介して日常的に摂取されていることが明らかとなった。デクロラン類が食品を汚染する経路や機構には不明な点が多いが、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であることが示唆されている。

E. 結論

2016年に全国10地域で調製されたTD試料の分析結果に基づき、デクロラン類の摂取量は、Dec 602で3600 pg/man/day、Dec 603で150 pg/man/day、Dec 604で21 pg/man/day、syn-DPで990 pg/man/day、anti-DPで2,300 pg/man/day、CPで61 pg/man/day、Dechloraneで410 pg/man/day及び総デクロラン類で7600 pg/man/dayと推定された。また、2016年から2018年の間に特定1地域で調製された3年間分のTD試料の分析結果に基づき、デクロラン類の3年間分の平均摂取量はDec 602で1800

pg/man/day、Dec 603で240 pg/man/day、Dec 604で0 pg/man/day、syn-DPで1000 pg/man/day、anti-DPで2300 pg/man/day、CPで130 pg/man/day及びDechloraneで290 pg/man/dayと推定された。推定されたデクロラン類にはADIが設定されていない。しかし、少なくともHBCDやPBDEsのような、難燃剤として使用されるその他の化合物に比べ100倍程度高い毒性が示されない限り、現在の摂取量が健康に対する懸念材料になることはない。現在のデクロラン類摂取量が推定されたことは有益である。しかし、毒性に関する新たな知見が得られその必要性が明確にならない限り、これ以上の摂取量推定は不要と考える。一方で、デクロラン類の生産量や使用量が増加すれば、その物理化学的特性から食品を汚染する濃度が高くなる可能性も考えられる。そのため、それらの情報を入手しつつ、実態調査の必要性については考えるべきである。

F. 研究発表

1. 論文発表

Takahashi K., Yasutake D., Hori T., Kogiso T., Watanabe T.: Investigation of dietary exposure to Dechlorane Plus and related compounds in Kyushu district, Japan. *Organohalogen Compounds*, 78, 1191-1195 (2016)

Yasutake D., Hori T., Sato T., Watanabe T.: Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Flame Retardants in Japan, FY 2016. *Organohalogen Compounds*, 79, 623-626 (2017)

安武大輔「食品中のハロゲン系難燃剤の分析法と摂取量について」*食品衛生学雑誌*, 58, J147-J152 (2017)

Yasutake D., Sato T., Hori T., Watanabe T.: Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Plus and Related Compounds in Japanese National Survey. *Organohalogen Compounds*, 80, 92-960 (2018)

2. 学会発表

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ブラス類の摂取量調査」第25回環境化学討論会 (2016. 6)

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)

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)

Yasutake D., Hori T., Sato T., Watanabe T. 「Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Flame Retardants in Japan, FY 2016」 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2017.8)

安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬浩 食事を通じた塩素系難燃剤摂取量の全国調査 (2016) 第113回日本食品衛生学会学術講演会 (2017. 11)

Yasutake D., Sato T., Hori T., Watanabe T., 「Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Plus and Related Compounds in Japanese National Survey」 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2018.8)

安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬浩 「トータルダイエット試料によるデクロランブラス類の摂取量推定 (全国調査)」第27回環境化学討論会(2018.5)

安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬浩 「マーケットバスケット方式によるポリ臭素化ジフェニルエーテルの摂取量推定」第55回全国衛生化学技術協議会 (2018. 11)