

令和元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

食品の有害元素の摂取量推定に関する研究

研究分担者

国立医薬品食品衛生研究所食品部 鈴木美成

研究要旨

本研究では、2019年に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ット(TD)試料の分析を通じ、ヒ素(総ヒ素および無機ヒ素(iAs)を含むヒ素化学種)、カドミウム、水銀(総水銀及びメチル水銀(Me-Hg))、鉛を含む33元素および5化学種の全国・全年齢層における平均摂取量(推定1日摂取量)を推定した。その結果、各元素類の推定1日摂取量は、B: 1646  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Al: 2059  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Cr: 30.0  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Mn: 3870  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Co: 8.08  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Ni: 142  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , As: 259  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , iAs: 14.0  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Se: 110  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Mo: 202  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Cd: 17.2  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Sn: 152  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Sb: 1.08  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , バリウム: 463  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Hg: 5.67  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Me-Hg: 4.62  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , Pb: 8.88  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , U: 1.43  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ , であった。

各元素類の摂取量及び、各元素類の摂取に寄与する食品群の変化について解析した。また、耐用摂取量等の\_が設定されている元素類については、必要に応じて一日当たりの値に換算した後、推定1日摂取量が占める割合(対HBGV比)を求めた。その結果、対TDI比はiAsの75%を筆頭に、Ni, Moが60%以上、Se, Baが40%以上、B, Cd, Me-Hgが30%以上となった。さらに、鉛、カドミウム、総ヒ素、総水銀については、1977年以後に推定された摂取量の経年変化の情報を更新した。

研究協力者

北海道立衛生研究所

青柳直樹

新潟県保健環境科学研究所

雅楽川慶子

横浜市衛生研究所

内藤えりか、吉橋栄吉

名古屋市衛生研究所

宮崎仁志

滋賀県衛生科学センター

川端彰範

香川県環境保健研究センター

安永恵

## 1. 研究目的

有害物質の摂取量推定値は、健康リスクの管理を目的とする規格値策定等の行政施策の検討、及び行政施策の効果検証するための重要な科学的根拠となる。

これまでの研究班においては、健康リスクの大きさや懸念の蓋然性を指標に、摂取量評価の対象となる有害物質が選定されてきた。一方で、最近の研究動向としては、ノンターゲット分析(元素分析の研究分野においてメタロミクスといったオミクス研究)に代表される網羅的分析が発展してきている。機器分析の発展に伴いより低濃度の物質を測定することが容易になってきたこと、様々な物質が産業利用されるようになったことが、網羅的分析の必要性が高まってきた背景にある。

元素分析の分野においても、全ての元素は普遍的に含まれているという拡張元素普存説が提唱され、この考えを実証する研究成果が発表されてきている。つまり、食品を介した元素類の摂取は避けることのできないリスクであり、人為的に合成した化学物質とは異なる点となる。

誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法は、高いイオン化効率・広いダイナミックレンジ・多元素分析の適用性といった理由から、様々な試料中で30元素以上の網羅的分析の結果が報

告されている。そこで本研究では、有害物質としてヒ素(総ヒ素(As)並びに無機ヒ素(iAs)を含無ヒ素化合物)、カドミウム(Cd)、水銀(総水銀(Hg)およびメチル水銀(Me-Hg))、鉛(Pb)だけでなく、ICP-MS特性を活かした網羅的分析を行った。

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スタディー(TDS)を方法として、日常的な食事を通じた国民平均の一日摂取量を推定した。

本TDSに用いた試料(TD試料)は、全国10地域の地方衛生研究所等により調製された。TD試料中の各種元素類の分析は国立医薬品食品衛生研究所において実施した。

地方自治体所管の衛生研究所等に毎年ご協力を受けながら、重金属・有害元素の摂取量評価を継続している。本報告書では、上記元素類の全国・全年齢層における平均摂取量の推定を目的に、2019年に実施したTDSの成果を報告する。さらに、1977年以後に継続して推定しているAs, Cd, Hg, およびPbの摂取量については、情報を更新し報告する。

## 2. 研究方法

### 2.1. 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。

2014年から2016年に行われた国民健康・栄養調査のデータを解析し、該当地域における1日当たりの消費量の平均値を算出した。

TD試料の調製は、全国10地域の地方衛生研究所等で2019年5月から10月までの間に調製された。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。分析に必要な均質性を確保する目的から、調製時に試料に加水される場合があるが、その量は、元素濃度を算出する過程において考慮した。

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。

## 2.2 試薬

超純水はMilli Q Element A10 (メルク社製)により製造したもの(比抵抗 > 18.2 MΩ・cm、TOC < 3 ppb)を使用した。硝酸(1.42 Ultrapur-100)、過酸化水素水

(Ultrapure)、アセトン(残留農薬・PCB分析用)、トルエン(残留農薬・PCB分析用)、臭化カリウム(鹿特級)、硫酸銅(II)(鹿特級)、ヒ素標準液(As 100)、および25%アンモニア水(有害金属測定用)は関東化学株式会社から購入したものを使用した。L-システイン塩酸塩一水和物(特級)、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、ポリエチレングリコール200(一級)、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(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)は和光純薬正のものを使用した。

多元素混合標準溶液としてSPEX社製のXSTC-622とXSTC-1を用い、一部の元素標準溶液にはシグマアルドリッチ社製(1000 mg/L水銀標準原液、Be, Ga, Y, In 標準溶液, Trace CERT)、あるいは関東化学製(Nd, Sm, Gd 標準溶液)のものを用いた。

水銀分析にはICP-MS用1000 mg/L水銀標準原液(シグマアルドリッチ社)、L-システイン(ナカライテスク)、添加剤B: 活性アルミナ(日本インスツルメンツ社)を用いた。

その他、ヒ素の化学形態別分析には、ヒ酸[As(V)]水溶液(NMIJ CRM 7912-a)を、メチル水銀の分析には塩化メチル水銀(ジーエルサイエンス)を用いた。

## 2.3 分析機器

元素分析にはICP-MS(iCAPQ, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)を用いた。ICP-MS分析の前処理に使用す

るマイクロ波分解装置は、ETHOS-One 及び ETHOS-TC (ともにマイルストーンゼネラル社製)を用いた。ヒ素の化学形態別分析には、HPLC (Prominence, 島津製作所社製)と ICP-MS (iCAPRQ, サーマフィッシャーサイエンティフィック社製)を接続したハイフネーションシステムを採用した。T-Hg の分析には総水銀計 (MA-3000, 日本インスツルメンツ社)を用いた。Me-Hg の分析には GC-MS/MS (TSQ Quantum XLS, サーマフィッシャーサイエンティフィック社製)を用いた。

#### 2.4 ICP-MS による元素分析

多元素分析は、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。マイクロ波分解は次の条件で行った。70°C: 2 分間→50°C: 3 分間→8.3°C/分: 18 分間→200°C: 10 分間。

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。

ただし、14 郡の試料に対しては、試料 40 mL に対し硝酸 5 mL, 過酸化水素 2 mL を添加し、50 mL に定容したものを ICP-MS 用の分析試料とした。ICP-MS の装置条件は Table 1 に示すとおりである。

また、希土類元素によるヒ素へのスペクトル干渉について解析し、数値補正法について検討した。

#### 2.5 ヒ素の化学形態別分析

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 5.0 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 pH 2.7 (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たものを、測定溶液とした。

測定試料 10 µL を HPLC カラムに抽入し、カラムからの溶離液には内部標準溶液として Te 混合し、Table 2 に示した条件にてヒ素の化学種別分析を行った。定量対象とした As 化学種は、無機ヒ素 (iAs (As(III)と As(V)の合計)), モノメチルアルソン酸 (MMAs), ジメチルアルシン酸 (DMAs), およびアルセノベタイン (AsB) とした。As/Te 比を解析し、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。

#### 2.6 総水銀の分析

総水銀 (Hg) は総水銀計を用いた。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低濃度用の吸光セル、水銀濃度が 0.01 mg/kg 以上の試料の測定には高濃度用の吸光セルを用いた。

サンプルポートは、5 mol/L 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 分間再加熱したものを使用した。添加剤 B は使用する直前に 750°C で 5 時間加熱したものを、4 群の T-Hg 測定の際に添加した。標準原液を適宜量とり、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。

## 2.7 メチル水銀の分析

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 4 mL 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 を 0.5 mL 正確に加え混合したものを測定溶液とした。測定溶液は Table 4 に示した装置条件で分析し

た。

## 2.8. 統計解析

空試験を 3 回以上行い、空試験の信号強度の標準偏差を 10 倍した値を検量線の傾きで除した値を定量下限値 (LOQ) とした。HPLC-ICP-MS によるヒ素化合物の分析においては、検量線最下点のピーク範囲における信号を積分した値を利用し、信号強度が低い場合にはポアソン分布に近似していると仮定して、標準偏差は積分した面積値の 2 乗根を採用した。

LOQ 未満の結果を含むデータの取扱いに関しては、古典的には 0, 1/2LOQ, LOQ 等を代入する方法が用いられてきた。しかしながら、最近の研究・ガイドラインでは、代入法の適用範囲は限定されて来ており、その使用も推奨されなくなってきている。代入法以外の平均値推定法として、R (3.4.0) と R のパッケージ EnvStat (2.3.1) と rstan (2.16.2) を用いた。

一方で、これまでと同様の手法で推定値を比較することも求められる。そこで、本研究では代入法に代わる解析法についても本研究への適用可能性を調査するとともに、未検出となったデータは 0 と 1/2LOQ の代入法両方で算出することを基本とした。

元素類摂取量は、TD 試料中化学物質濃度に食品消費量を乗じて推定した。この推定値は地域別の全年齢層平均摂取量 (地域別摂取量) に相当する。地域別摂取量を平均した値を全国・全年齢層平均摂取量 (推定 1 日摂取量) とした。

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。

## C. D. 結果及び考察

### 1. ヒ素への希土類元素によるスペクトル干渉の影響とその補正法の検討

希土類元素の使用量増加と低濃度の As 分析の普及に伴い、 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ ,  $^{150}\text{Sm}^{2+}$  の  $^{75}\text{As}^+$  へのスペクトル干渉が無視できない場合があるという報告がなされている。食品中の希土類元素濃度に関する報告は、中国の鉱山近辺のデータが報告されているだけで、日本における正確なデータは報告されていない。

そこで、希土類元素によるヒ素定量値への影響を低減するために、以下で示すスペクトル干渉の補正式の有効性を検討した。

$$\begin{aligned} I_c^{75\text{As}} &= I_m^{75\text{As}} - \alpha I_m^{150\text{Nd}} - \beta I_m^{150\text{Sm}} \\ &= I_m^{75\text{As}} - \frac{5.6}{17.2} \alpha I_c^{146\text{Nd}} - \frac{7.38}{15} \beta I_c^{147\text{Sm}} \end{aligned}$$

ここで、 $I_c^X$  と  $I_m^X$  はそれぞれ  $m/z=X$  における信号強度の補正值および測定値を、 $\alpha$  と  $\beta$  はそれぞれ Nd と Sm の 2 価イオン生成率を示す。ただし、 $^{146}\text{Nd}$  と  $^{147}\text{Sm}$  の信号強度は、Ba の酸化物 ( $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}$ ) 及び水酸化物 ( $^{130}\text{Ba}^{16}\text{OH}$ ) の干渉を受けるため、下記の補正を行った上で上記の式に当てはめた。

$$\begin{aligned} I_c^{146\text{Nd}} &= I_m^{146\text{Nd}} - \gamma I_m^{130\text{Ba}} \\ &= I_m^{146\text{Nd}} - \gamma \frac{0.11}{11.2} I_m^{137\text{Ba}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_c^{147\text{Sm}} &= I_m^{147\text{Sm}} - \varepsilon I_m^{130\text{Ba}} \\ &= I_m^{147\text{Sm}} - \varepsilon \frac{0.11}{11.2} I_m^{137\text{Ba}} \end{aligned}$$

ここで、 $\gamma$  と  $\varepsilon$  はそれぞれ Ba の酸化物と水酸化物の生成率を示す。これらの生成率は単一元素標準溶液を分析することで算出した。

低ヒ素・高希土類の認証物質である Apple leaves (認証値:  $0.039 \pm 0.007 \mu\text{g g}^{-1}$ ) および Peach leaves (認証値:  $0.060 \pm 0.018 \mu\text{g g}^{-1}$ ) のヒ素濃度の分析値は、スペクトル干渉の補正を行わなかった場合には、認証値の 7.3~23 倍であったが、スペクトル干渉の補正を行うことで改善した (Table 5)。

この補正法を TD 試料中の As の定量に適用した結果を Table 6 に示す。TD 試料においては、補正を行った値と行わなかった値は比較的良好一致を示したが、2 群, 7 群, 9 群では補正を行わない場合は 4~7% 過大評価していた。しかしながら、これらの食品群からの As 摂取量の寄与率は小さいことから、これまで行ってきた MB 法による As 摂取量評価の値には、スペクトル干渉による大きな影響は無いと考えられた。

### 2. 各元素類の全国・全年齢層平均摂取量の推定 (2019 年)

2019 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。一斉分析法の対象となる 33 元素 (B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hg, Pb, U)

について 10 地域の平均値として算出した推定一日摂取量を、Table 7 に示す。また、ヒ素の化学種別の推定 1 日摂取量の平均値は Table 8 に示す。Table 9 には、地域ブロックごとの 10 群の 11 群の Hg 摂取量, MeHg 摂取量, MeHg 割合を示す。また、全元素の摂取量分布を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より、V, Cr, Ge, Sn, 希土類元素, Pb 以外の元素では地域ブロック間の変動は小さかった。Ge と希土類元素は定量値が低かったことから、測定精度を踏まえると妥当な変動幅であるといえる。

一方で、Sn は四分位範囲が広く、他の元素のパターンとは大きく異なった。これまでの調査においては、Al, Sn, Sb, Pb, U の摂取量に地域間の変動が大きいことが報告されている。Sn の変動が高くなる要因として、これまでの報告書では、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とされている。Fig. 2A には、Sn の摂取量を缶詰食品を使用したかどうかによる摂取量を比較した。ここでは、缶詰食品が利用されていた、5 群 (豆類), 7 群 (緑黄色野菜), 8 群 (淡色野菜・きのこ類・海藻類), 9 群 (魚介類) に関して比較した。サンプル数が少ないため、統計的検定は行わなかったが、缶詰食品を使用したほうが、Sn 摂取量が高くなる傾向があった。しかしながら、8 群では缶詰食品が含まれていなくても、高濃度になるケースがあった。これらのケースには、水煮タケノコが含まれ

ており、これまでの研究においても水煮タケノコが TD 試料中の Sn 濃度を増加した可能性が指摘されている。缶詰食品が含まれていた 8 群のなかでもタケノコ的水煮が含まれていた場合には Sn 濃度が高かった (Fig. 2B)。タケノコ的水煮には、保存中のチロシンの発生を抑制するためにクエン酸やアスコルビン酸を添加して pH を 1~3 に調整する方法がしばしば取られる。容器からの溶出が影響を与えたと考えられた。

### 3. 食品群ごとの寄与率

各元素の食品群ごとの平均寄与率を Fig. 3 に示す。多くの元素において、これまでの調査と同様の傾向を示した。毒性の高い、As, Cd, Hg, Pb についてその傾向を以下にまとめた。

As の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群で 55.6%、次いで 8 群で 35.5%と大きかった。10 群の魚介類においては、ヒ素は毒性の低い AsB として存在していた (Table 8)。

一方で、iAs はコメや海藻の中でもヒジキには無機ヒ素が多く含まれており、そのリスクが懸念されている。2019 年の調査においても、1 群の寄与率は 64.2%、8 群の寄与率は 13.2%であった。

Cd の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、1 群で 31.2%、次いで 8 群の 21.2%と大きかった。

Hg の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群の魚介類で多く 89.4%であった。10 群では 88.7%が毒性の高いメチル水銀として存在していた。Pb の摂取量における寄与率は、

11 群で 21.4%、1 群で 20.5%であった。

今回の調査から追加した元素である Ti, V, Ge, 希土類元素について、その特徴を以下にまとめる。Ti は 10 群の魚介類の寄与率が 70.3%と高く、特徴的であった。V は 8 群の淡色野菜等の寄与率が 63.8%と高かった。8 群には海藻・きのこ類も含まれているため、寄与している食品の特定は難しいが、コンブなどの褐藻や紅藻で多いことが報告されていることや、ベニテングダケでは選択的に取り込む機構があることが報告されている。Ge は 9 群の嗜好飲料からの寄与が 38.4%と最も高かった。これは PET の合成触媒として Ge が使用されているためと考えられた。同じく触媒に利用されている Sb の寄与も 9 群で高かった結果は、上記の推測と矛盾していない。

希土類元素は、元素によって多少異なるが、概ね 7 群で 20.3~56.2%と最も寄与率が高く、ついで 10 群の魚介類で 12.3~40.1%と高かった。

#### 4. Health-Based Guideline Value との比較

各元素の Health-Based Guideline Value (HBGV) を種々の公的機関のデータベースから参照し、推定した 1 日摂取量と比較を行った。

対 HBGV 比が最も高かったのは iAs であり、最大で 83%であった。ここで、iAs の HBGV については、US EPA (アメリカ合衆国環境保護庁) が 1999 年に評価した経口暴露による心臓血管、皮膚障害の RfD と、ATSDR (米国健康福祉省 (DHHS) の毒性物質疾病登録機関) が行

った 2007 年に評価した、非発がん毒性として皮膚病変の NOAEL を記載した。一方で、JECFA (FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議) が行った 2010 年の評価結果概要では、第 33 回(1988 年)で設定した PTWI (15 µg/kg bw) を適切でないとして下げている。また、現在食品安全委員会では国内の曝露実態及び食事由来のヒ素曝露を明らかにした上で曝露量を評価する必要があるとしている。そのため、iAs の対 HBGV 比については、リスクが高い可能性があるものの正確な評価については今後のリスク評価結果を待つ必要があるだろう。

2 番目に対 HBGV 比が最も高かったのは Mo であり、その値は 74%であった。Mo も iAs も推定 1 日摂取量における各食品群からの寄与率は、1 群で最も高いことから、コメの喫食量については低値が望ましいのかもしれない。

毒性の高い元素である、Cd, MeHg, Pb に関しては、Cd と MeHg の対 HBGV 比は 29-38 の範囲であり、今後とも食品を介した摂取量の変動に注視する必要があるだろう。一方で、Pb の対 HBGV 比は 4.4%であった。次節の経年変動の解析結果と合わせると、今後ともリスクは減少すると考えられる。

#### 5. 経年変動

1977 年より継続的に行ってきた As, Cd, Hg, Pb の推定 1 日摂取量の経年変動を Fig. 5 に示す。2018 年以前の調査結果は、厚生労働科学研究費補助事業の研究報告書より引用した。

2013 年以前の調査では ND となった



データに 0 と 1/2LOQ (あるいは 1/2LOD)を代入した平均値が報告されていた。一方で、2013–2018 年の報告では ND となったデータには 0 を代入した値のみが報告されている。そのため、経年変動の解析においては、ND=0 を代入した値を用いた。

As は 2000 年以降少しずつではあるが推定 1 日摂取量が増加傾向にあった。国民健康・栄養調査のデータベースと比較すると As の寄与率が高い 10 群の喫食量は減少していて、8 群に含まれる海藻類の喫食量はほぼ一定の量を示している。これらのことから、食品中の As 濃度が減少している可能性がある。曝露量だけでなく、食品中濃度および変動を与える要因について注視する必要があるだろう。

しかしながら、毒性の高い iAs については、2014 年からのデータしか無く中長期での変動傾向を判断するのは難しいが、2014 年度以降における変動をふまえてその傾向を判断すると、ほぼ一定(わずかに減少)の濃度で推移しているといえる (Fig. 6)。

Cd は 1977 年の調査開始以来摂取量は減少してきたが、2013 年以降は一定の値を示していた。1977 年の摂取量と比較すると半分以下まで減少している。

コメ中 Cd の基準値は、1970 年以降 1.0 mg/kg 未満とされていた。また、その当時は Cd 濃度 0.4 mg/kg を超えるコメが生産される地域は、何らかのカドミウムによる環境汚染があると考えられていた。このような背景を受け、2010 年 4 月に食品衛生法に基づくコメのカド

ミウムの規格基準を「玄米及び精米で 0.4 mg/kg 以下」に改正し、2011 年 2 月末日に施行した。2012 年以前は、不規則に摂取量が高くなる年が 5~10 年に 1 度の頻度で観測されていたが、施工後の 2012 年以降は摂取量の変動が抑えられている。この結果は、何らかの要因で環境中の Cd 濃度が増加しコメに移行するといった突発的な汚染を、食品衛生法の改正によりコントロールできていることを示唆するものと考えられた。

Hg の推定 1 日摂取量は 1995 年以降 6~10  $\mu\text{g person}^{-1} \text{day}^{-1}$ の間を推移していたが、2015 年以降は減少傾向が認められた。2019 年における Hg の推定 1 日摂取量は 1977 年の半分以下であった。

厚生労働省は 2010 年に妊婦への魚介類の摂取と水銀に関する注意事項及び Q&A を更新し、特に水銀含有量の高い魚介類を偏って多量に食べることに警鐘を鳴らした。国民健康・栄養調査の各食品小分類のデータが、TD 試料の調整に反映されるのは 3~5 年後以降であることを踏まえると、各機関におけるリスクコミュニケーションが上手くいって高濃度 Hg の喫食機会が低減されていることを示唆しているものと考えられた。

Pb はこれまで様々な目的で使用されてきて、日本においても 1960 年代までは鉛化合物を添加した有鉛ガソリンを使用していた。また工場等からの排気ガスに鉛が含まれていたことから、大気中の鉛濃度が高い状態であったと報告されている。

Pb の推定 1 日摂取量は 1977 年の調

査以降継続して減少傾向にある。Pb の推定 1 日摂取量における 1977~1982 年における急激な減少には 1975 年の有鉛ガソリンの使用禁止が寄与しており、1996 年以降の緩やかな減少は焼却施設に設置されている排ガス除去装置の改善による廃棄物処理事業所からの環境への排出量が減少したことが要因であると考えられる。これらの要因により、2019 年の推定 1 日摂取量は 1977 年の 10%以下まで減少していた。

## 6. 未検出例の取扱い

EPA のガイドラインでは、未検出例が 5%未満かつ歪みが小さいの場合にのみ代入法を用いるべきとされている。代入法 (0 を代入する (S0), 報告限界値の半値を代入する (RL/2), 報告限界値を代入する (RL/1)) に代わる方法として、Kaplan-Meier (KM) 法, robust regression on order statistics (rROS) 法, maximum-likelihood estimation 法, ベイズ推定 (BE) 法等が挙げられる (Table 11)。

対数正規分布を仮定して、7 群中 As 濃度 (検出割合 = 7/10), 9 群中 Pb 濃度 (検出割合 = 3/10), 4 群中 As 濃度 (検出割合 = 1/10), 4 群中 Cd 濃度 (検出割合 = 0/10) を例として比較した結果を Table 12 に示す。

検出されたレコード数が 1 以下の場合でも推定値を得られるのは代入法の魅力であろう。しかしながら、代入する値には統計的妥当性が無い点には留意する必要がある。

一方で、今回のデータはサンプル数が

10 しかないため、Table 11 のリコメンデーションに従うと KM 法か rROS 法による推定を用いるべきとある。

BE 法は、事前分布を利用することで少ないサンプルにおいても安定的な推定が可能であること、裾の重い確率密度分布を利用することで外れ値を含んだデータにおいても安定的な推定が可能であることが知られている。有害元素の確率密度分布には裾の重い対数正規分布を仮定することが多いため、BE 法は KM 法や rROS 法とともに検討すべき統計手法といえる。

本研究では、確率的プログラミング言語 Stan を用いた BE を行った。その Stan コードを Fig. 7 に示す。

使用した Stan コードは 5 つのブロックから構成されており、Data block (Fig. 7, 1~6 行目) では、計算に必要なデータを宣言している。Transformed data block (8~12 行目) では、data block で宣言したデータを用いて、観測値の最大値を算出している。Parameter block (14~18 行目) では、推定するパラメータを宣言している。このモデルでは、対数正規分布のパラメータである幾何平均値 (GM) と幾何標準偏差 (GSD) を推定する。さらに、ND となったレコードの推定誤差を指定している。Transformed parameter block (20~24 行目) では、ND となったデータを LOQ の半値から推定誤差を引いた値として宣言した。

model block では、上記で宣言したデータ及びパラメータを用いて推定するためのモデルを指定している。27~29

行目は事前分布を指定しており、ここでは、事前知識としてこれまでの報告で元素類の濃度分布には、対数正規分布を用いることが多いこと、また GSD には 3 前後の報告が多いという情報を利用した。一方で、GM には、最大値の半値を平均値と標準偏差に持つだろうとの情報を利用した。

BE 法による平均値の推定値は、比較的 Table 11 での推奨方法による推定値と似た値を示した。しかしながら、標準偏差は他の推定法よりも大きくなる傾向があった。

代入法に代わる推定法を適用するには本年分のデータのみでは推定の誤差の方が大きいと考えられる。

一方で、Table 7 で示したように、ND=0 として算出した推定一日摂取量の総和と ND=1/2LOQ として算出した値との差は、多くの元素で 1%以下と小さかった。しかしながら、ND となる試料の多かった重希土類元素については、15%の違いが認められる元素もあり (Ho, Tm, Lu)、適切な統計解析法について、引き続き検討を行う必要があると言えた。

## E. 結論

全国 10 地域より MB 方式により TD 試料を調製し、食品を介した重金属・有害元素の摂取量評価を行った。HBGC と比較したところ、対 HBGV 比が最も高かったのは iAs であり、最大で 83%であった。次いで、Mo は 74%、Cd と MeHg は 29-38 の範囲であり、高い比率を示した。一方で、Sb, Pb, および U の対

HBGC 比は 5%以下であった。

これまでの調査と比較し経年変動を解析したところ、Cd, Hg, Pb は減少傾向にあり、これまでの政策との関連が示唆された。一方で、As については近年上昇傾向に転じていたが、iAs についてはほぼ一定の値を示していた。iAs は対 HBGV 比も高いことから、継続調査の必要性が改めて示された。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

鈴木美成, 穂山浩, 未検出例を含むデータをどのように扱うのが適切か? — ミネラルウォーター中 Cr(VI)を例として —, 全国衛生科学技術協議会年会 (2019.12).

Table 1 ICP-MS の分析条件

項目	設定
RF power	1550 W
冷却ガス流量	14.0 L/min
ネブライザーガス流量	1.065 L/min
補助ガス流量	0.8 L/min
ネブライザー	PFA 同軸型
スプレーチャンバー	サイクロン型
サンプリング深さ	5.00 mm
セルガス流量	He: 4.4 mL/min
積分時間	0.1 s
掃引数	10 回
繰り返し回数	3 回
内部標準	Be (m/z=11-27), Y (m/z=47-95, ただし, As と Se には Te を内部標準とした), In (m/z=111-175), Tl (m/z=208-238)
測定質量電荷比	$^{11}\text{B}$ , $^{27}\text{Al}$ , $^{47}\text{Ti}$ , $^{51}\text{V}$ , $^{52}\text{Cr}$ , $^{55}\text{Mn}$ , $^{59}\text{Co}$ , $^{60}\text{Ni}$ , $^{65}\text{Cu}$ , $^{73}\text{Ge}$ , $^{75}\text{As}$ , $^{78}\text{Se}$ , $^{95}\text{Mo}$ , $^{111}\text{Cd}$ , $^{118}\text{Sn}$ , $^{121}\text{Sb}$ , $^{137}\text{Ba}$ , $^{139}\text{La}$ , $^{140}\text{Ce}$ , $^{141}\text{Pr}$ , $^{146}\text{Nd}$ , $^{147}\text{Sm}$ , $^{153}\text{Eu}$ , $^{157}\text{Gd}$ , $^{159}\text{Tb}$ , $^{163}\text{Dy}$ , $^{165}\text{Ho}$ , $^{166}\text{Er}$ , $^{169}\text{Tm}$ , $^{172}\text{Yb}$ , $^{175}\text{Lu}$ , $^{208}\text{Pb}$ , $^{238}\text{U}$

Table 2 HPLC-ICP-MS の分析条件

項目	設定
HPLC	
カラム	L-column2 (内径 4.6 mm, 長さ 25 cm, 粒子径 3 $\mu$ m)
カラム温度	25°C
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 (pH 2.7)
グラジエント条件	Isocratic
流速	0.75 mL/min
注入量	10 $\mu$ L
オートサンプラー温度	4 °C
ICP-MS	
RF power	1550 W
冷却ガス流量	14.0 L/min
ネブライザーガス流量	1.12 L/min
補助ガス流量	0.8 L/min
ネブライザー	PFA 同軸型
スプレーチャンバー	サイクロン型
セルガス流量	He: 4.85 mL/min
積分時間	0.05 s
掃引数	1 回
繰り返し回数	1 回
測定質量電荷比	$^{75}\text{As}$ , $^{125}\text{Te}$

Table 3 水銀分析計の加熱条件

	加熱モード		
	乾燥	分解 1	分解 2
ページ	-	-	850°C, 4 min
標準溶液	150°C, 1 min		800°C, 2 min
TD 試料	150°C, 1 min	250°C, 10 min	800°C, 2 min

Table 4 GC-MS の分析条件

項目	設定
カラム	InertCap 5MS/NP (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 $\mu$ m)
オープン温度	70°C (1 min) $\rightarrow$ 10°C/min (9 min) $\rightarrow$ 160°C (0 min) $\rightarrow$ 20°C/min (4 min) $\rightarrow$ 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
注入量	1 $\mu$ L
キャリアガス流量:	He 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 $\rightarrow$ m/z=279 (コリジョンエネルギー: 5 V)

Table 5 認証物質中 As 定量値への希土類元素スペクトル干渉補正式の効果

分析試料	認証値	補正なし	補正あり
NIST 1515 Apple leaves	0.038±0.007*	0.872±0.005	0.031±0.010
NIST 1547 Peach leaves	0.060±0.018*	0.436±0.007	0.081±0.007
NIST 1573a Tomato leaves	0.112±0.004	0.191±0.008	0.126±0.007

\* 2017/4/21 に認証値が取下げ

Table 6 TD 試料中 As 濃度 (ng g<sup>-1</sup>) への希土類元素スペクトル干渉補正式の効果<sup>a</sup>

食品群	補正なし	補正あり	補正なし/補正あり <sup>b</sup>
1 群	34.4 ± 12.3	34.4 ± 12.3	1.00 ± 0.00
2 群	5.52 ± 3.89	5.38 ± 3.97	1.03 ± 0.01
3 群	4.81 ± 3.15	4.83 ± 3.15	0.99 ± 0.01
4 群	0.269 ± 0.125	0.267 ± 0.124	1.01 ± 0.00
5 群	4.10 ± 4.01	4.03 ± 4.01	1.03 ± 0.02
6 群	1.78 ± 2.03	1.71 ± 2.00	1.04 ± 0.04
7 群	1.22 ± 0.83	1.17 ± 0.86	1.04 ± 0.02
8 群	476 ± 279	475 ± 279	1.00 ± 0.00
9 群	0.742 ± 0.531	0.578 ± 0.486	1.07 ± 0.05
10 群	1975 ± 877	1974 ± 877	1.00 ± 0.00
11 群	6.18 ± 5.65	6.17 ± 5.66	1.00 ± 0.00
12 群	0.365 ± 0.166	0.363 ± 0.166	1.01 ± 0.00
13 群	57.6 ± 58.8	57.6 ± 58.8	1.00 ± 0.00
14 群	0.554 ± 0.969	0.553 ± 0.966	1.01 ± 0.01

<sup>a</sup> ND となったデータには 1/2LOQ の値を代入して計算した

<sup>b</sup> 補正なしあるいは補正ありのどちらかでも ND となった場合は計算から除外した。

Table 7 2019 年に実施したマーケットバスケット研究により推定した元素類の一日摂取量の平均値 ( $\mu\text{g person}^{-1} \text{ day}^{-1}$ )

食品群	B		Al		Ti		V		Cr		Mn	
	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ
1 群	66.8	66.8	14.0	15.4	4.69	4.98	0.460	0.475	5.56	5.76	1058	1058
2 群	127	127	218	218	10.4	10.4	0.840	0.858	4.54	4.54	463	463
3 群	30.2	30.2	76.7	76.7	2.33	2.33	0.195	0.195	1.10	1.10	74.9	74.9
4 群	0.27	0.29	0.13	0.20	0.01	0.03	0.003	0.004	0.12	0.12	0.09	0.09
5 群	237	237	64.8	64.8	3.80	3.80	0.300	0.300	1.50	1.50	493	493
6 群	198	198	47.2	47.2	31.9	31.9	0.06	0.07	1.20	1.20	273	273
7 群	153	153	70.6	70.6	5.07	5.07	0.23	0.24	0.78	0.79	160	160
8 群	342	342	148	148	9.90	9.90	17.1	17.1	5.47	5.47	351	351
9 群	174	174	584	584	77.5	77.5	1.71	1.71	1.31	1.39	523	523
10 群	56	56	379	379	390	390	2.68	2.68	0.90	0.90	42.8	42.8
11 群	21.6	21.6	168	168	8.57	8.57	0.18	0.18	4.59	4.59	54.2	54.2
12 群	24.2	24.2	8.15	9.49	2.39	2.39	0.06	0.06	0.23	0.28	3.19	3.19
13 群	169	169	265	265	7.89	7.89	1.99	1.99	2.32	2.32	374	374
14 群	46.9	46.9	13.5	13.5	0.01	0.01	0.98	0.98	0.05	0.05	0.15	0.15
合計	1646	1646	2056	2059	555	555	26.8	26.9	29.7	30.0	3870	3870



Table 7 つづき

食品群	Co		Ni		Cu		Ge		As		Se	
	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ
1群	0.56	0.56	27.8	27.8	244	244	0.29	0.29	14.1	14.1	2.95	3.51
2群	1.74	1.74	16.2	16.2	149	149	0.08	0.08	1.24	1.24	13.8	13.8
3群	0.53	0.53	4.95	4.95	30.8	30.8	0.01	0.01	0.17	0.17	1.29	1.29
4群	0.002	0.002	0.06	0.07	0.09	0.09	0.000	0.001	0.001	0.003	0.01	0.04
5群	0.89	0.89	37.1	37.1	152	152	0.04	0.04	0.26	0.26	1.62	1.68
6群	0.26	0.26	3.92	3.92	55.3	55.3	0.02	0.03	0.17	0.18	0.08	0.38
7群	0.47	0.47	3.46	3.46	43.4	43.4	0.05	0.05	0.10	0.11	0.00	0.54
8群	0.89	0.89	10.0	10.0	78.9	78.9	0.08	0.08	91.7	91.7	0.00	1.12
9群	0.86	0.86	12.5	12.5	24.8	24.8	0.46	0.53	0.39	0.46	0.45	2.29
10群	0.47	0.47	2.06	2.06	49	49	0.12	0.12	144	144	33.0	33.0
11群	0.26	0.26	1.88	1.88	157	157	0.07	0.07	1.06	1.06	44.7	44.7
12群	0.06	0.06	0.33	0.34	7.44	7.44	0.003	0.007	0.04	0.05	2.84	2.84
13群	1.08	1.08	21.6	21.6	54.0	54.0	0.04	0.04	5.12	5.12	4.22	4.22
14群	0.01	0.01	0.46	0.46	4.00	4.00	0.02	0.02	0.37	0.37	0.03	0.07
合計	8.08	8.08	142	142	1049	1049	1.29	1.38	259	259	105	110

Table 7 つづき

食品群	Mo		Cd		Sn		Sb		Ba		La	
	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ
1群	95.3	95.3	5.36	5.36	0.28	0.37	0.08	0.09	10.6	10.6	0.000	0.031
2群	13.8	13.8	2.31	2.31	0.67	0.67	0.06	0.07	95.1	95.1	0.16	0.16
3群	3.09	3.09	0.50	0.50	6.05	6.05	0.03	0.03	13.1	13.1	0.021	0.021
4群	0.04	0.04	0.000	0.001	0.004	0.006	0.001	0.001	0.15	0.15	0.002	0.002
5群	39.8	39.8	1.00	1.00	0.55	0.55	0.005	0.013	62.6	62.6	0.13	0.13
6群	1.46	1.46	0.08	0.08	0.70	0.70	0.01	0.02	29.8	29.8	0.19	0.19
7群	3.87	3.87	1.28	1.28	0.07	0.08	0.01	0.02	39.2	39.2	0.10	0.10
8群	12.8	12.8	3.64	3.64	140	140	0.11	0.11	94.2	94.2	0.56	0.56
9群	1.14	1.17	0.03	0.10	0.34	0.40	0.21	0.22	11.5	11.5	0.00	0.14
10群	0.88	0.88	2.05	2.05	0.40	0.40	0.16	0.16	9.43	9.43	0.64	0.64
11群	8.11	8.11	0.09	0.09	1.67	1.70	0.15	0.16	27.5	27.5	0.000	0.017
12群	4.69	4.69	0.003	0.008	0.15	0.17	0.02	0.03	10.2	10.2	0.000	0.010
13群	17.1	17.1	0.79	0.79	0.72	0.72	0.07	0.07	54.8	54.8	0.10	0.10
14群	0.29	0.29	0.002	0.002	0.03	0.03	0.09	0.09	5.17	5.17	0.001	0.001
合計	202	202	17.1	17.2	151	152	1.00	1.08	463	463	1.91	2.10

Table 7 つづき

食品群	Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd	
	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ
1群	0.01	0.03	0.000	0.011	0.000	0.008	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.003
2群	0.19	0.19	0.027	0.027	0.162	0.162	0.022	0.022	0.006	0.006	0.027	0.027
3群	0.03	0.03	0.004	0.004	0.016	0.016	0.003	0.003	0.001	0.001	0.003	0.003
4群	0.004	0.004	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5群	0.10	0.10	0.022	0.022	0.077	0.077	0.013	0.013	0.005	0.005	0.022	0.022
6群	0.06	0.06	0.022	0.022	0.045	0.062	0.010	0.010	0.014	0.014	0.014	0.014
7群	0.09	0.09	0.013	0.013	0.073	0.073	0.009	0.009	0.002	0.002	0.010	0.010
8群	0.44	0.44	0.107	0.107	0.632	0.632	0.130	0.130	0.035	0.035	0.210	0.210
9群	0.08	0.10	0.000	0.023	0.000	0.197	0.006	0.010	0.004	0.006	0.000	0.023
10群	0.87	0.87	0.106	0.106	0.390	0.390	0.065	0.065	0.015	0.015	0.062	0.062
11群	0.00	0.05	0.000	0.006	0.000	0.007	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.002
12群	0.00	0.03	0.000	0.004	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
13群	0.16	0.16	0.023	0.023	0.081	0.081	0.014	0.014	0.005	0.005	0.019	0.019
14群	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
合計	2.04	2.16	0.324	0.368	1.48	1.71	0.274	0.281	0.088	0.095	0.368	0.397

Table 7 つづき

食品群	Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb	
	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ
1群	0.000	0.004	0.000	0.005	0.000	0.007	0.002	0.009	0.000	0.000	0.000	0.001
2群	0.002	0.004	0.023	0.023	0.000	0.004	0.013	0.015	0.002	0.002	0.012	0.012
3群	0.0003	0.0005	0.003	0.003	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002
4群	0.0000	0.0001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5群	0.003	0.003	0.021	0.021	0.005	0.005	0.015	0.015	0.002	0.002	0.012	0.012
6群	0.003	0.004	0.008	0.008	0.000	0.002	0.004	0.007	0.000	0.000	0.002	0.003
7群	0.000	0.001	0.007	0.007	0.000	0.002	0.002	0.004	0.001	0.001	0.003	0.003
8群	0.033	0.033	0.199	0.199	0.041	0.041	0.110	0.111	0.014	0.014	0.091	0.091
9群	0.000	0.010	0.000	0.012	0.000	0.014	0.000	0.022	0.000	0.002	0.005	0.008
10群	0.021	0.021	0.054	0.054	0.012	0.012	0.042	0.042	0.004	0.004	0.021	0.021
11群	0.000	0.003	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.006	0.000	0.000	0.001	0.002
12群	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001
13群	0.002	0.003	0.017	0.017	0.003	0.003	0.009	0.009	0.001	0.001	0.007	0.007
14群	0.0001	0.0001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
合計	0.065	0.085	0.333	0.353	0.060	0.094	0.200	0.246	0.025	0.027	0.158	0.165

Table 7 つづき

食品群	Lu		Hg		Pb		U	
	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ
1 群	0.000	0.001	0.268	0.268	1.74	1.82	0.000	0.003
2 群	0.002	0.002	0.006	0.008	0.772	0.782	0.044	0.044
3 群	0.0003	0.0003	0.007	0.007	0.230	0.230	0.006	0.006
4 群	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.000	0.000
5 群	0.002	0.002	0.004	0.004	0.445	0.445	0.036	0.036
6 群	0.000	0.001	0.007	0.007	0.240	0.257	0.001	0.003
7 群	0.000	0.000	0.014	0.014	0.289	0.289	0.022	0.022
8 群	0.014	0.014	0.066	0.066	1.37	1.37	0.850	0.850
9 群	0.000	0.003	0.000	0.015	0.293	0.468	0.000	0.014
10 群	0.004	0.004	5.06	5.06	0.739	0.739	0.368	0.368
11 群	0.0002	0.0003	0.168	0.168	1.89	1.90	0.043	0.043
12 群	0.0001	0.0002	0.000	0.003	0.036	0.073	0.014	0.014
13 群	0.001	0.001	0.026	0.026	0.309	0.309	0.028	0.028
14 群	0.0003	0.0003	0.000	0.016	0.197	0.197	0.002	0.002
合計	0.024	0.029	5.63	5.67	8.55	8.88	1.41	1.43

Table 8 2019 年に実施したマーケットバスケット研究により推定したヒ素化学種の一日摂取量の平均値 ( $\mu\text{g person}^{-1} \text{ day}^{-1}$ )

食品群	iAs		MMAs		DMAs		AsB	
	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ	ND=0	ND=0.5LOQ
1 群	8.97	8.97	0.105	0.108	2.32	2.32	0.000	0.011
2 群	0.653	0.657	0.000	0.008	0.046	0.048	0.000	0.009
3 群	0.092	0.095	0.001	0.010	0.019	0.024	0.011	0.019
4 群	0.002	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
5 群	0.102	0.110	0.001	0.003	0.015	0.017	0.000	0.006
6 群	0.150	0.155	0.001	0.002	0.009	0.013	0.003	0.006
7 群	0.127	0.143	0.000	0.005	0.000	0.005	0.000	0.004
8 群	1.84	1.84	0.574	0.575	2.27	2.27	0.194	0.209
9 群	0.389	0.406	0.000	0.022	0.000	0.029	0.000	0.048
10 群	0.415	0.433	0.721	0.721	1.29	1.29	79.6	79.6
11 群	0.043	0.072	0.004	0.008	0.065	0.065	0.606	0.606
12 群	0.028	0.036	0.000	0.004	0.000	0.004	0.000	0.008
13 群	0.710	0.749	0.000	0.035	0.192	0.253	2.26	2.26
14 群	0.304	0.311	0.000	0.003	0.006	0.009	0.000	0.008
合計	13.8	14.0	1.41	1.50	6.23	6.35	82.7	82.8

Table 9 各地域ブロックにおける水銀の形態別推定一日摂取量 ( $\mu\text{g person}^{-1} \text{ day}^{-1}$ )

食品群 地域ブロック	T-Hg		Me-Hg			Me-Hg の割合 (%)	
	10 群	11 群	10 群	11 群	10+11 群	10 群	11 群
A	4.61	0.047	4.60	0.027	4.63	99.9	56.9
B	4.19	0.231	2.98	0.116	3.09	71.0	50.0
C	4.89	0.55	4.17	0.48	4.66	85.3	88.4
D	9.30	0.095	8.54	0.064	8.61	91.8	67.5
E	4.06	0.174	3.52	0.084	3.61	86.8	48.1
F	4.26	0.129	3.69	0.076	3.77	86.6	58.8
G	4.10	0.052	3.62	0.030	3.65	88.4	58.1
H	3.12	0.062	3.03	0.044	3.07	97.0	71.6
I	5.16	0.266	4.24	0.254	4.49	82.1	95.7
J	6.95	0.076	6.54	0.061	6.60	94.1	80.4
平均値	5.06	0.168	4.49	0.124	4.62	88.3	67.6

Table 10 2019 年に実施したマーケットバスケット研究により推定した 1 日摂取量の平均値の対 Health-Based Guideline Value 比

元素	HBGV <sup>a</sup> ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ )	出典および参照値	推定摂取量 <sup>b</sup> ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ )	対 HBGV 比 (%)
B	96–200	US EPA (2004), RfD (Oral): 200 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (発達) 食品安全委員会 (2012), TDI (Oral): 96 $\mu\text{g/kg bw/day}$	30	15–31
Al	143–300	UE EFSA (2008), TWI (Oral): 1000 $\mu\text{g/kg bw/week}$ 食品安全委員会 (2017), TWI (Oral): 2100 $\mu\text{g/kg bw/week}$	37	12–26
Ni	4.0	食品安全委員会 (2012), TDI (Oral): 4.0 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (皮膚炎)	2.6	65
iAs	0.3–0.8	US EPA (1999), RfD (Oral): 0.3 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (心臓血管, 皮膚) US ATSDR, (2007), NOAEL: 0.8 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (ヒト, 非発がん毒性として皮膚病変)	0.25	31–83
Se	4.0–5.0	US EPA (1991), RfD (Oral): 5.0 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (神経系, 血液系, 皮膚) 食品安全委員会 (2012), TDI (Oral): 4.0 $\mu\text{g/kg bw/day}$	2.0	40–50
Mo	5.0	US EPA (1992), RfD (Oral): 5.0 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (膀胱)	3.7	74
Cd	0.83–1.0	食品安全委員会 (2008), TWI (Oral): 7.0 $\mu\text{g/kg bw/week}$ WHO/JECFA (2013), PTMI: 25 $\mu\text{g/kg bw/month}$	0.31	31–37
Sb	0.4	US EPA (1987), RfD (Oral): 0.4 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (血液系, Other)	0.02	5.0
Ba	20	食品安全委員会 (2012), TDI (Oral): 20 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (高血圧, 心臓病, 腎臓病)	8.4	42
Hg	0.57	WHO/JECFA (2011), PTWI: 4 $\mu\text{g/kg bw/week}$	0.10	18
MeHg	0.22–0.29	WHO/JECFA (2007), PTWI 1.6 $\mu\text{g/kg bw/week}$ 食品安全委員会 (2005), TWI (Oral): 2.0 $\mu\text{g/kg bw/week}$	0.084 <sup>c</sup>	29–38
Pb	3.6	EFSA Contam (2005), TWI (暫定): 25 $\mu\text{g/kg bw/week}$	0.16	4.4
U	0.6–3.0	US EPA (1989), RfD (Oral): 3.0 $\mu\text{g/kg bw/day}$ (膀胱, その他) EFSA Contam (2009), TDI (暫定): 0.6 $\mu\text{g/kg bw/day}$	0.026	0.9–4.3

a: Health-Based Guideline Value

b: ND=0.5LOQ を代入し、体重を 55 kg として算出した。

c: 10 群と 11 群のみの総和から算出した。



Table 11 Helsel (2012)\* で推奨されている左打ち切りデータにおける統計量の推定方法

打ち切り割合	利用できるデータ数	
	<50 の観測値	>50 の観測値
<50 %	補完法あるいは KM/Turnbull	補完法あるいは KM/Turnbull
50–80 %	Robust MLE, rROS, 多重代入法	MLE, 多重代入法
>80 %	意味のある閾値以上の割合の意 を報告する。	高濃度側のパーセンタイル値 (90 <sup>th</sup> , 95 <sup>th</sup> ) を報告する。

\* D. R. Helsel, Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab and R, 2nd Edition, p. 324, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.

Table 12 各推定法による未検出例を含む食品群中元素濃度の平均値及び標準偏差の比較

推定法	7 群中 As 濃度 (検出割合=7/10)		9 群中 Pb 濃度 (検出割合=3/10)		4 群中 As 濃度 (検出割合=1/10)		4 群中 Cd 濃度 (検出割合=0/10)	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
S0	1.04	0.97	0.45	0.74	0.062	0.196	0	0
RL/2	1.17	0.83	0.74	0.55	0.267	0.124	0.054	0
RL	1.31	0.72	1.00	0.37	0.472	0.052	0.108	0
KM	1.31	0.68	<b>1.00</b>	<b>0.35</b>	NC	NC	NC	NC
ROS	<b>1.22</b>	<b>0.78</b>	0.95	0.42	NC	NC	NC	NC
MLE	1.23	0.62	0.76	0.71	NC	NC	NC	NC
BE*	1.41	0.99	1.04	1.42	0.321	0.295	NC	NC

\*事後予測分布の中央値.

NC: not calculated.

太字の値は Table 11 に記載した推奨の方法

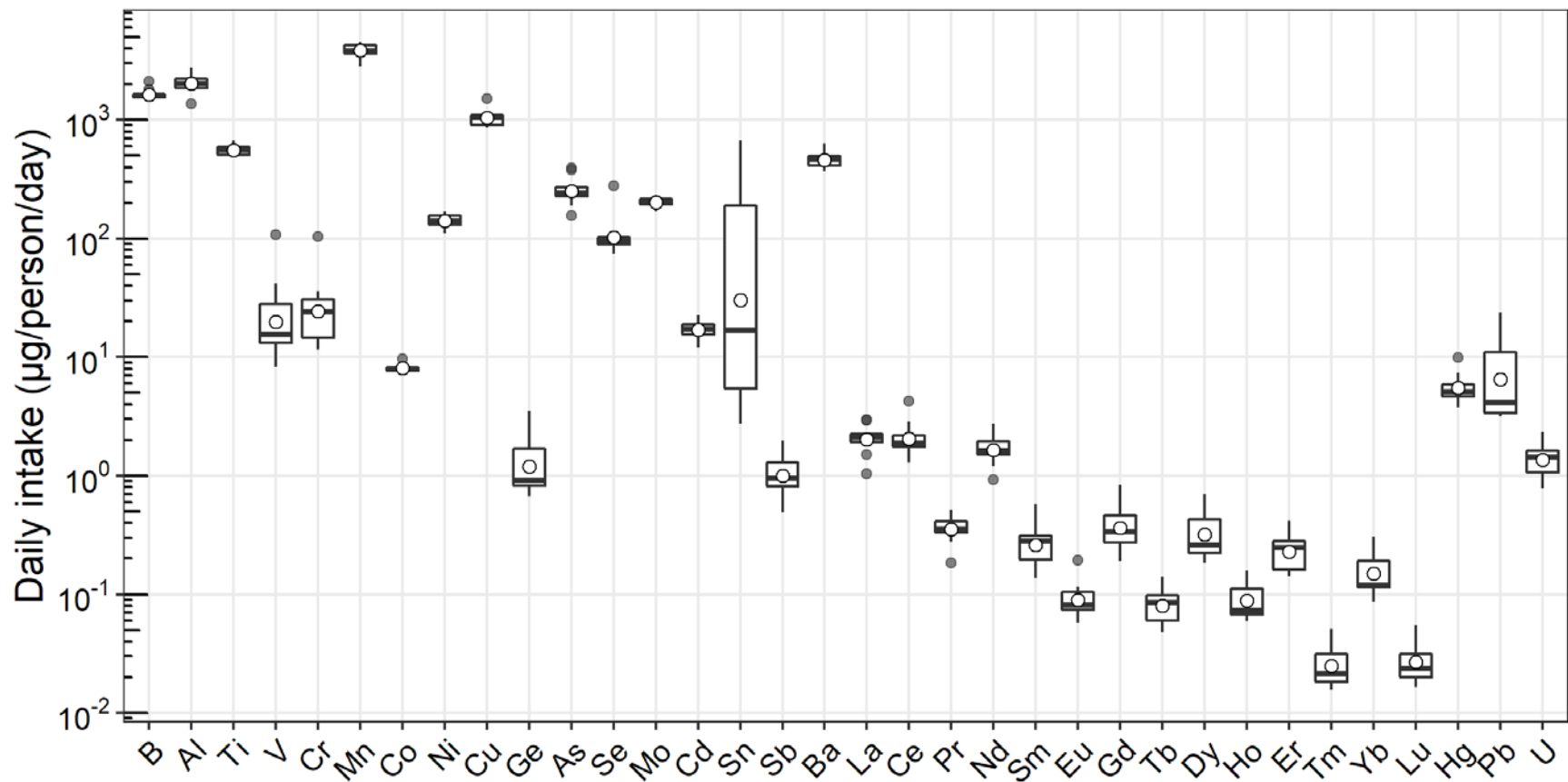


Fig. 1 2019年に10地域のTD試料から推定した元素類の推定1日摂取量

白丸: 平均値; 横線: 中央値; 箱: 四分位範囲; ひげ: 中央値 $\pm 1.5 \times$ 四分位範囲/2内の最大/最小値; 灰色丸: 外れ値

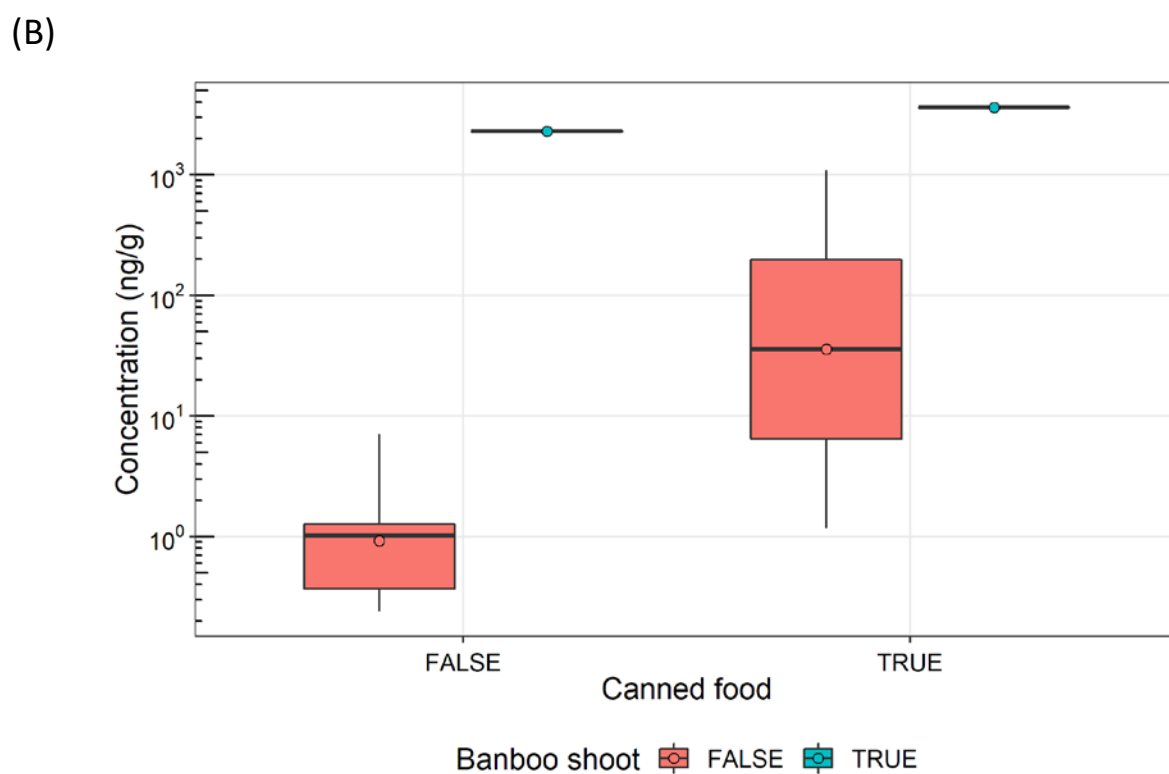
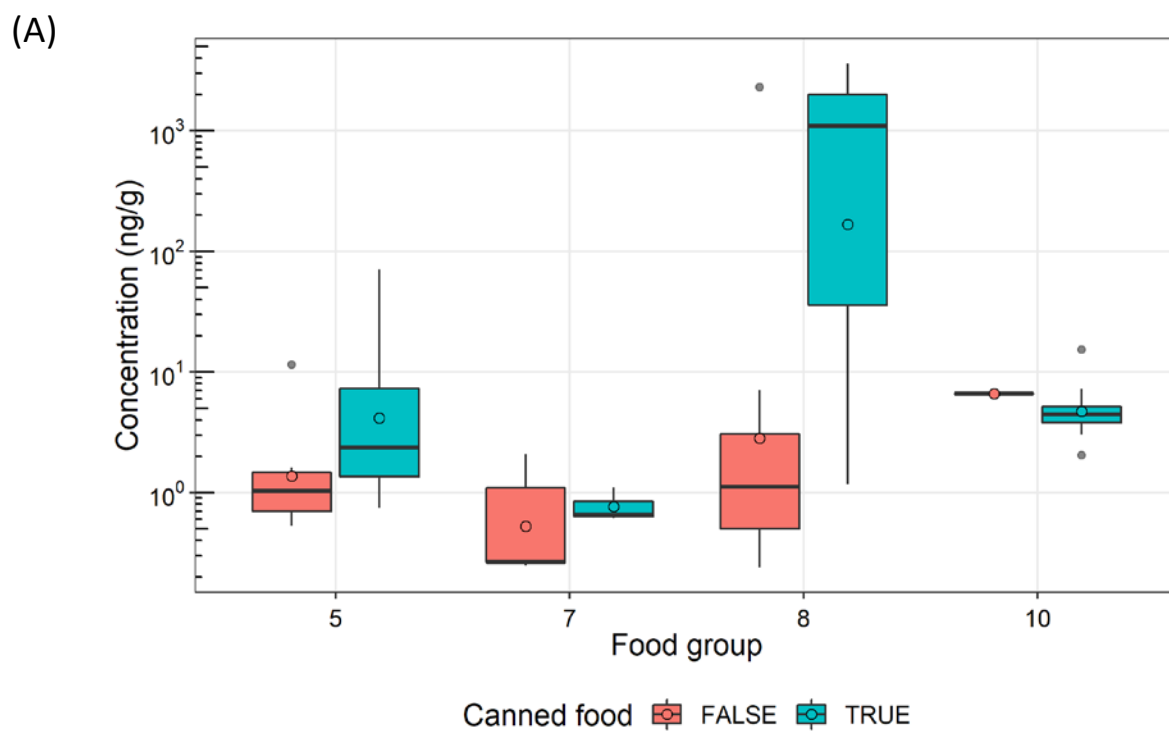


Fig. 2 各食品群中 Sn 濃度の各要因間比較. (A) 缶詰食品を使用したかどうか. (B) 8 群において缶詰食品およびタケノコの水煮を使用したかどうか

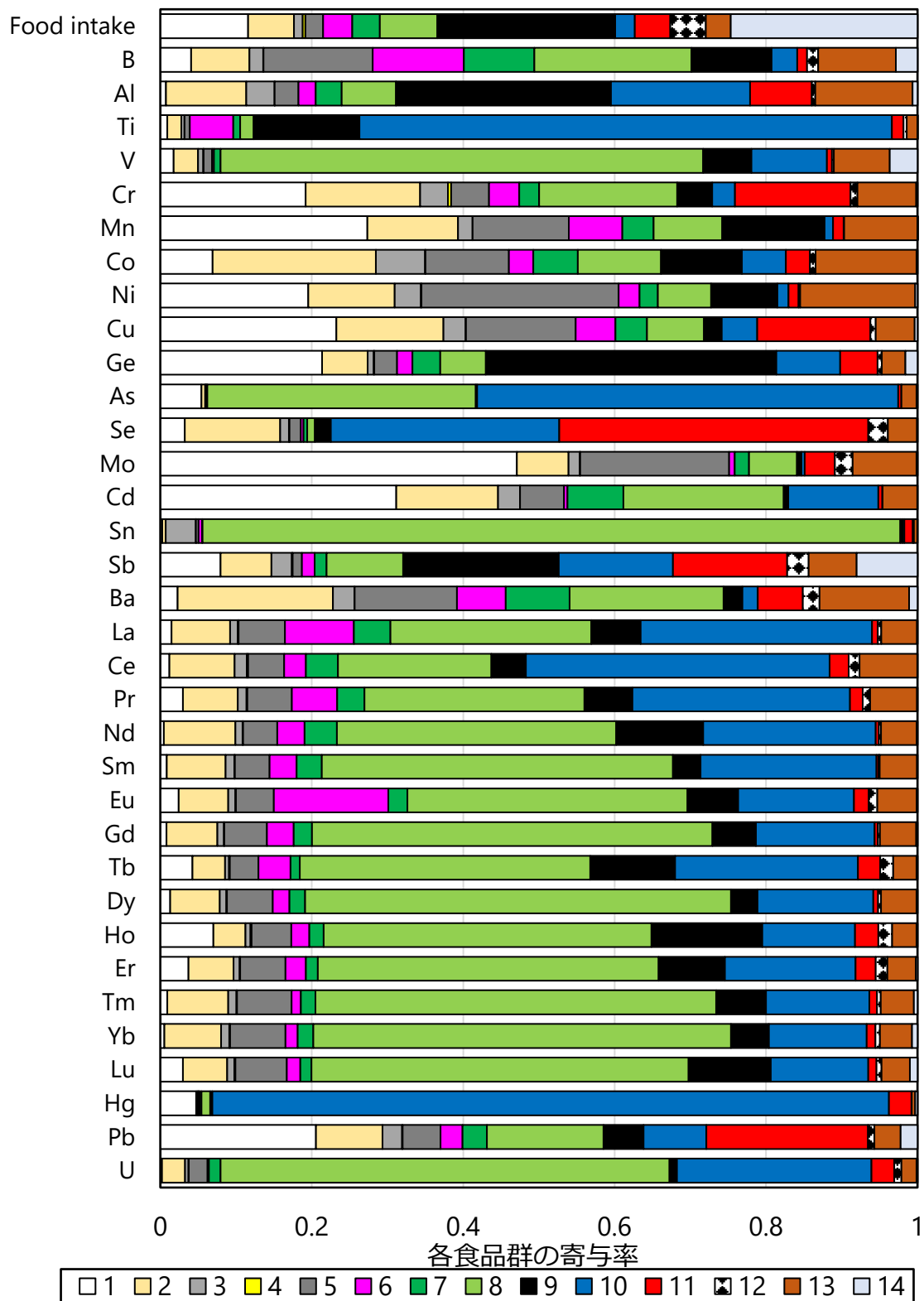


Fig. 3 重金属・有害元素の摂取量における食品群の寄与率

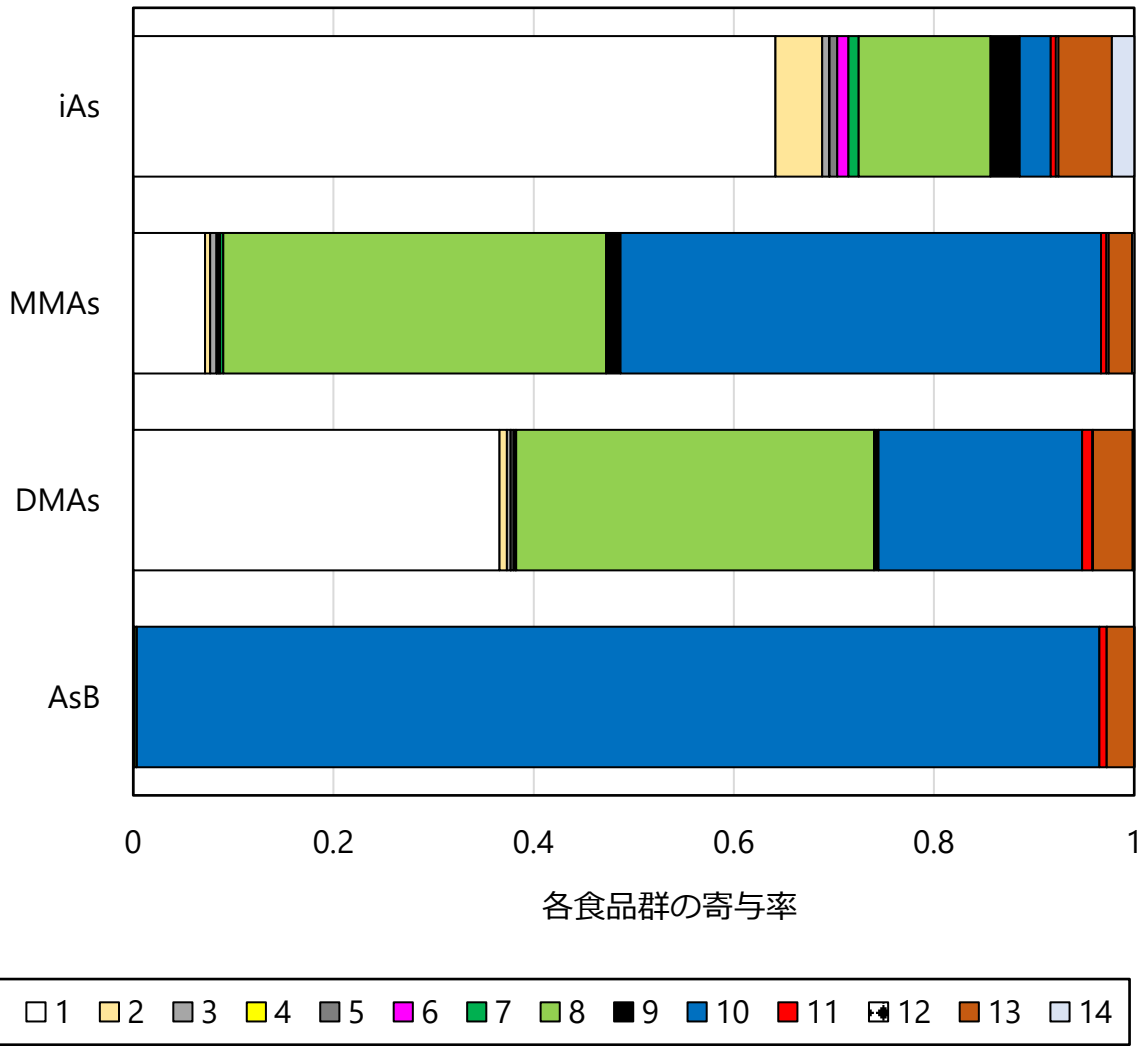


Fig. 4 As 化学種の摂取量における各食品群の寄与率

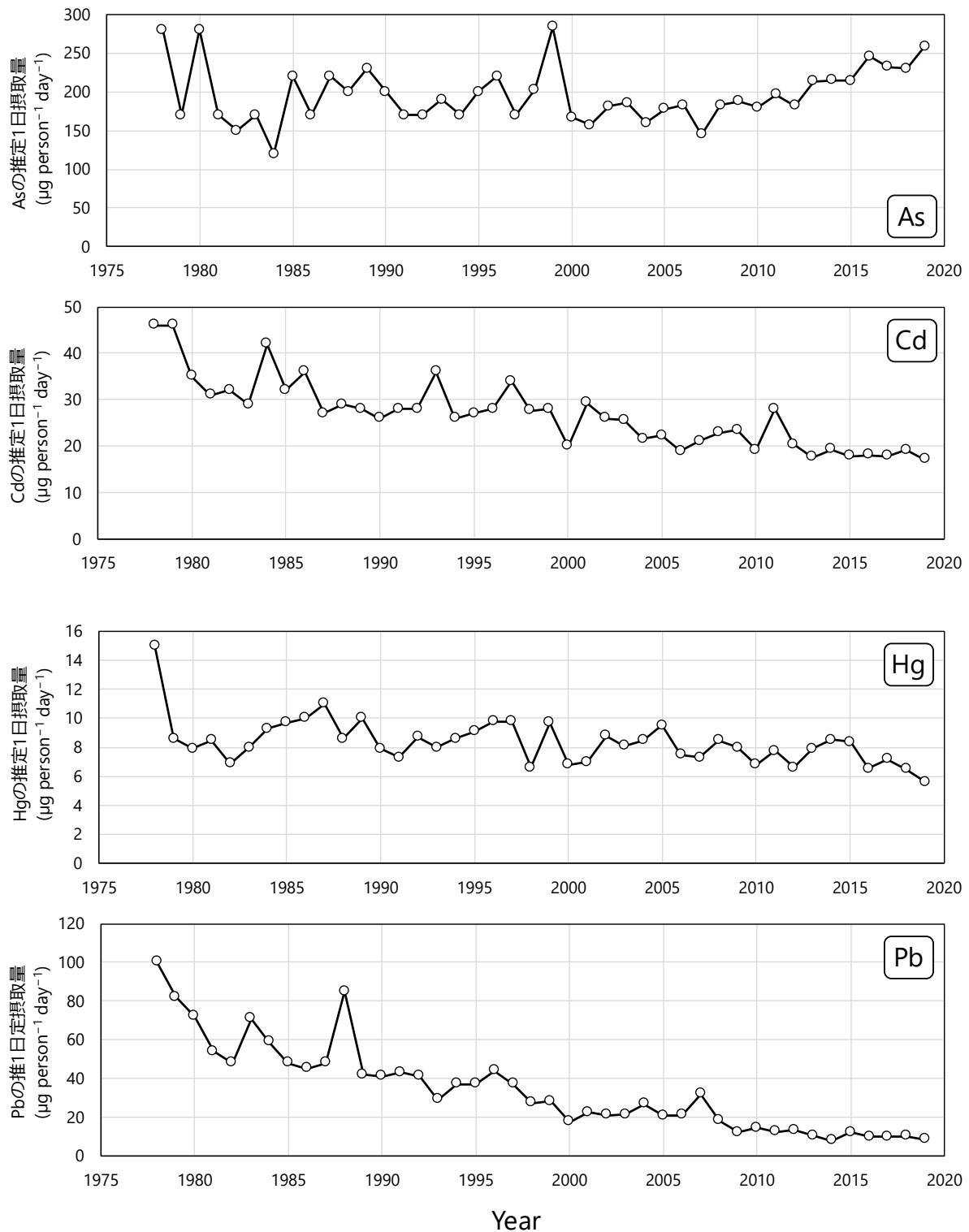


Fig. 5 As, Cd, Hg, Pbの推定1日摂取量の経年変動. 1978年のデータは1977-1978年に行ったデータ. NDとなったデータには0を代入し平均値を算出した.

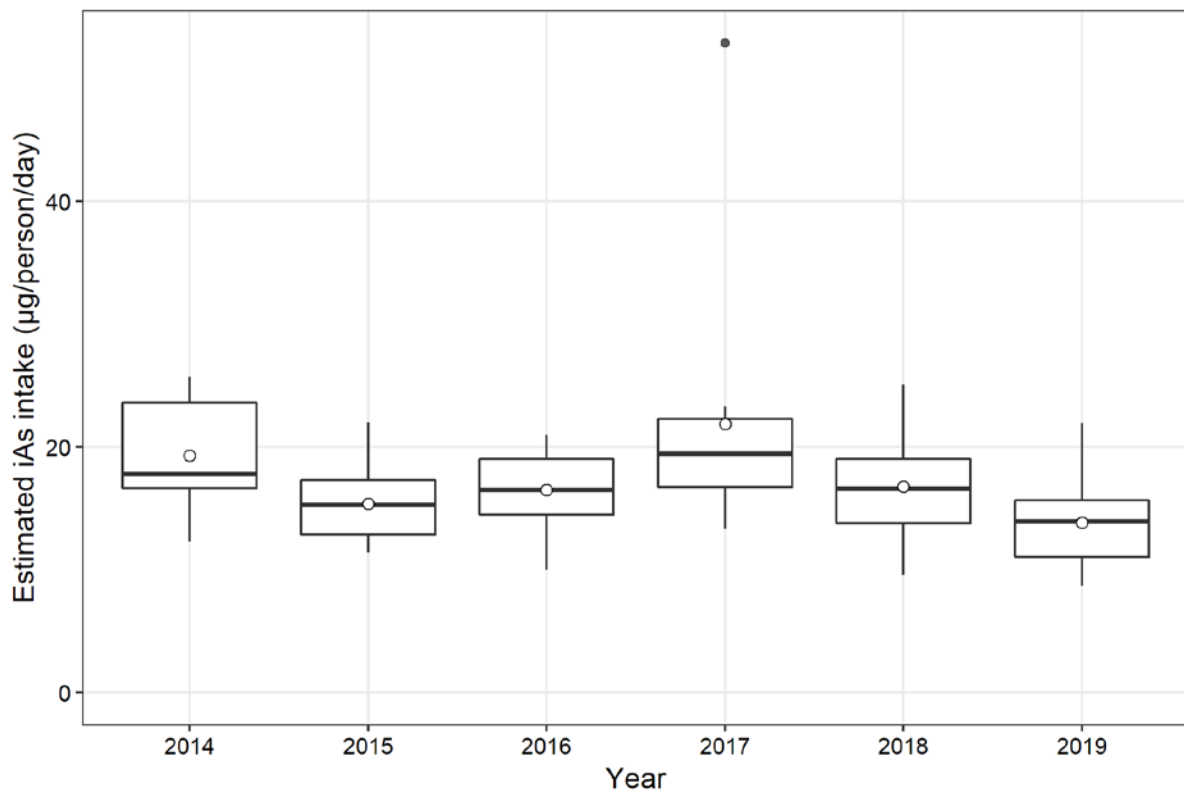


Fig. 6 iAs の摂取量の経年変動

白丸: 平均値; 横線: 中央値; 箱: 四分位範囲; ひげ: 中央値 $\pm$ 1.5 $\times$ 四分位範囲/2 内の最大/最小値; 灰色丸: 外れ値

```

1. data {
2.   int N_obs;
3.   int N_cen;
4.   vector<lower=0>[N_obs] Y_obs;
5.   vector<lower=0>[N_cen] LOQ;
6. }
7.
8. transformed data {
9.   real Y_max;
10.
11.   Y_max = max(Y_obs);
12. }
13.
14. parameters {
15.   real<lower=0> GM;
16.   real<lower=1> GSD;
17.   vector<lower=-0.5*LOQ[N_cen], upper = 0.5*LOQ[N_cen]>[N_cen] Y_cen_err;
18. }
19.
20. transformed parameters {
21.   vector<lower=0>[N_cen] Y_cen;
22.
23.   Y_cen = 0.5*LOQ - Y_cen_err;
24. }
25.
26. model {
27.   GM ~ normal(Y_max/2, Y_max/4);
28.   GSD ~ lognormal(log(3), log(2));
29.   Y_cen_err ~ cauchy(0, 5);
30.
31.   Y_obs ~ lognormal(log(GM), log(GSD));
32.   for (i in 1:N_cen) {
33.     target += lognormal_lpdf( Y_cen[i] | log(GM), log(GSD) );
34.   }
35. }
36.
37. generated quantities {
38.   real log_Lik_obs[N_obs];
39.   real log_Lik_cen[N_cen];
40.   real mu_est;
41.   real sd_est;
42.
43.   for (i in 1:N_obs) log_Lik_obs[i] = lognormal_lpdf( Y_obs[i] | log(GM), log(GSD));
44.   for (i in 1:N_cen) log_Lik_cen[i] = lognormal_lcdf( LOQ[i] | log(GM), log(GSD));
45.   mu_est = exp( log(GM) + 0.5*( log(GSD) )^2 );
46.   sd_est = sqrt( exp( 2*log(GM) + (log(GSD))^2 ) * (exp( (log(GSD))^2 )-1) );
47. }
48.

```

Fig. 7 ND を含むデータに対するベイズ推定に用いた Stan コード