

**平成 28 年度厚生労働科学研究補助金
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**

総括・分担報告書

研究代表者

国立医薬品食品衛生研究所食品部

穂山 浩

研究分担者

国立医薬品食品衛生研究所食品部

渡邊敬浩

国立医薬品食品衛生研究所食品部

堤 智昭

立命館大学薬学部

井之上浩一

東京大学医学部

岡 明

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

畠山智香子

平成 29 年(2017 年) 5 月

目次

I. 総括研究報告

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 穉山 浩	1
---	---

II. 分担研究報告

1. 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 渡邊敬浩 元素類摂取量の推定	27
デクロラン類摂取量の推定	63
2. 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する 研究 堤 智昭 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	81
トータルダイエット試料の分析による PCBs 摂取量推定	91
3. 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 井之上浩一	103
4. 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 岡 明	127
5. 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 畝山智香子	133

III. 研究成果の刊行に関する一覧表	171
---------------------------	-----

IV. 研究成果の刊行物・別刷

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ット試料の分析によ
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

-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。シリジス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
¹³ C ₁₂ 標識 MoCB	定量イオン:m/z 200.0795, 確認イオン:m/z 202.0766
¹³ C ₁₂ 標識 DiCBs	定量イオン:m/z 234.0406, 確認イオン:m/z 236.0376
¹³ C ₁₂ 標識 TrCBs	定量イオン:m/z 268.0016, 確認イオン:m/z 269.9986
¹³ C ₁₂ 標識 TeCBs	定量イオン:m/z 301.9626, 確認イオン:m/z 303.9597
¹³ C ₁₂ 標識 PeCBs	定量イオン:m/z 335.9237, 確認イオン:m/z 337.9207
¹³ C ₁₂ 標識 HxCBs	定量イオン:m/z 371.8817, 確認イオン:m/z 373.8788
¹³ C ₁₂ 標識 HpCBs	定量イオン:m/z 405.8428, 確認イオン:m/z 407.8398
¹³ C ₁₂ 標識 OcCBs	定量イオン:m/z 439.8038, 確認イオン:m/z 441.8008
¹³ C ₁₂ 標識 NoCBs	定量イオン:m/z 473.7648, 確認イオン:m/z 475.7619
¹³ C ₁₂ 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、シリンジスパイク 100 μ 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 μ 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 μ 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ン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、食品消費量に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。

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。

I-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。

I-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。

I-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. トータルダイエツ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 μ g/man/day、U:0.41 ~ 2.2 μ g/man/day、total As:143 ~ 466 μ g/man/day、total iAs:10 ~ 21 μ g/man/day、Sn:0.64 ~ 1540 μ g/man/day、Cr:15 ~ 50 μ g/man/day、Co:6.5 ~ 17 μ g/man/day、Mo:172 ~ 268 μ g/man/day、Hg:2.7 ~ 13 μ 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 μ g/man/day、Al:2598 μ g/man/day、Ni:144 μ g/man/day、Se:96.6 μ g/man/day、Cd:18.1 μ g/man/day、Sb: 1.08 μ g/man/day、Ba:462 μ g/man/day、U: 1.04 μ g/man/day、total As:246 μ g/man/day、iAs:16.6 μ g/man/day、total Hg:6.54 μ g/man/day、Pb:9.88 μ g/man/day、Sn:175 μ g/man/day、Cr:27.6 μ g/man/day、Co: 9.34 μ g/man/day、Mo:216 μ 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 μ g/man/day の範囲にあった。また、全国摂取量 ave.は、5.1 μ 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 μ g/man/day、Ni:146 μ g/man/day、Se:91 μ g/man/day、Ba:461 μ g/man/day、Cr:27 μ g/man/day、Co: 8.7 μ g/man/day、Mo:213 μ g/man/day、Cd : 18 μ 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 μ g/man/day、iAs:17 μ 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 ± 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-fa (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が増える。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

平成 28 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、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食品部 渡邊敬浩

研究要旨

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、効果検証のための科学的根拠となる。また、自らがどのような有害物質のどのくらいの量を摂取しているかという、国民の関心への答えでもある。

本研究では、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。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所食品部	片岡洋平、林恭子
北海道立衛生研究所	平間祐志、橋本諭、林玲子
新潟県保健環境科学研究所	今井美紗子
横浜市衛生研究所	櫻井光、高橋京子
名古屋市衛生研究所	中島正博、加藤陽康、高木恭子
滋賀県衛生科学センター	小林博美
香川県環境保健研究センター	氏家あけみ、上田淳司、安永恵
沖縄県衛生環境研究所	高嶺朝典
福岡県保健環境研究所	安武大輔、佐藤 環、堀 就英

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、効果検証のための科学的根拠となる。また、自らが

どのような有害物質のどのくらいの量を摂取しているかという、国民の関心への答えでもある。従って、健康リスクの大きさや懸念の蓋然性を指標に選定した有害物質の信頼できる摂取量を適時かつ継続的に推定し蓄積すること並びに、必要に応じて様々に活用することが肝要である。

本研究では、有害物質として鉛、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)を含む元素類及び、ハロゲン系難燃剤(塩素系難燃剤：デクロラン類)を選定し、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また、デクロラン類の分析は福岡県保健環境研究所において実施した。本研究により得られた結果を、元素類の摂取量推定とデクロラン類の摂取量推定とに区分し、以下報告する。

**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分担報告書
元素類摂取量推定の部**

研究要旨

本研究では、2016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17種の元素類の全国・全年齢層平均摂取量(全国摂取量_{ave.})を推定した。その結果、各元素類の全国摂取量_{ave.}はホウ素: 1471 µg/man/day、アルミニウム:2598 µg/man/day、ニッケル:144 µg/man/day、セレン:96.6 µg/man/day、カドミウム:18.1 µg/man/day、アンチモン:1.08 µg/man/day、バリウム:462 µg/man/day、ウラン:1.04 µg/man/day、鉛:9.88 µg/man/day、スズ:175 µg/man/day、クロム:27.6 µg/man/day、コバルト:9.34 µg/man/day、モリブデン:216 µg/man/dayと推定された。総ヒ素と無機ヒ素の全国摂取量_{ave.}は、それぞれ 246 µg/man/day、16.6 µg/man/dayと推定された。総水銀とメチル水銀の全国摂取量_{ave.}は、それぞれ 6.54 µg/man/day、5.14 µg/man/dayと推定された。

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、2013年から蓄積したデータをもとに解析した。耐用摂取量が設定されている元素類については、必要に応じて便宜的に耐用一日摂取量(TDI)を算出した後、全国摂取量_{ave.}が占める割合(対TDI比)を求めた。その結果、対TDI比はNiの72%を筆頭に、セレン、バリウム、メチル水銀が40%以上、ホウ素とカドミウムが30%以上、アルミニウムとウランが10%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 (元素類の分析)

国立医薬品食品衛生研究所食品部 片岡洋平、林恭子

A. 研究目的

本研究では、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)の一環として、有害な鉛、カドミウム、ヒ素、水銀等の重

金属類を含む17種の元素類の摂取量を継続して推定している。本TDS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(全国摂取量_{ave.})の推定を目的に、2016年に実施したTDSの成果を報告する。また、2013年～2016年に推定した各元素類摂取量の変動や、各元素類の摂取に寄与する食品群の変動の解析結果を報告する。さらに、1977年以後に継続して推定している鉛、カドミウム、総ヒ素、総水銀の摂取量については、情報を更新し報告する。

B. 研究方法

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。

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。

C.D. 結果及び考察

C.D.-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。

1)-1. 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。一斉分析法の対象となる14元素(B、Al、Ni、Se、Cd、Sb、Ba、Pb、U、total As、Sn、Cr、Co、Mo)、HPLC-ICP-MS法の対象となる無機ヒ素(inorganic As; iAs)、水銀計を用いた分析法の対象となる総水銀(total Hg)の地域・食品群別摂取量推定値を表1-1～表1-16に示す。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 µg/man/day、U:0.41～2.2 µg/man/day、total As:143～466 µg/man/day、total iAs:10～21

μg/man/day、Sn:0.64 ~ 1540 μg/man/day、Cr:15 ~ 50 μg/man/day、Co:6.5 ~ 17 μg/man/day、Mo:172 ~ 268 μg/man/day、Hg:2.7 ~ 13 μg/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、表2に示した。表2は、耐用摂取量(耐用週間摂取量もしくはその値から便宜的に計算した耐用一日摂取量)が設定されている元素(B、Al、Ni、Se、Cd、Sb、Ba、U)とそれ以外の元素(total As、iAs、total Hg、Pb、Sn、Cr、Co、Mo)に2分割して示した。表には0.00の数値が含まれているが、これは摂取量推定値を小数点以下2桁で表記することを基本としたためであって、必ずしも摂取量は0ではない。しかし、健康リスク上意味のある摂取量の表記としては、十分であるとも考える。各元素類の全国摂取量_{ave.}は、以下の通り推定された。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: 1.08 μg/man/day、Ba:462 μg/man/day、U: 1.04 μg/man/day、total As:246 μg/man/day、iAs:16.6 μg/man/day、total Hg:6.54 μg/man/day、Pb:9.88 μg/man/day、Sn:175 μg/man/day、Cr:27.6 μg/man/day、Co: 9.34 μg/man/day、Mo:216 μg/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 μg/man/dayの範囲にあった。また、全国摂取量_{ave.}は、5.1 μg/man/dayと推定された(表3)。

1)-2. 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。(図1-1並びに図1-2)。

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。セレンの摂取量とその変動を一例として、以下、具体的に考察する。

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(図2-2)。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。

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 µg/man/day、Ni:146 µg/man/day、Se:91 µg/man/day、Ba:461 µg/man/day、Cr:27µg/man/day、Co: 8.7 µg/man/day、Mo:213 µg/man/day、Cd : 18 µg/man/day。

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が変化する。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。

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の解析結果は一組にして、図1-3に示した。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、やや高めの値となった。

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。図2-8に示した通り、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(図2-3及び図2-6)。これら食品のもととなる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。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 µg/man/day、iAs:17 µg/man/day。

1)-3. 各種元素類の摂取量に寄与する食品群

図2-1～図2-8には、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)を元素ごとに示した。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示した。

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。

1)-4. 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容一日摂取量(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、表4に示した。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。

1)-5. 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.}の経年変化を図3～図6に示した。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。

E. 研究発表

1. 論文発表

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

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)

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	119	64.8	56.5	54.2	42.9	52.9	51.5	63.3	64.4	39.6
2	116	102	117	89.0	73.4	99.1	98.7	96.6	111	58.2
3	11.9	23.5	27.4	24.7	36.3	50.4	321	43.8	37.3	31.7
4	0.186	0.266	0.466	0.281	0.283	0.263	0.397	0.265	0.236	0.288
5	208	217	212	188	196	141	168	164	150	201
6	202	342	159	128	190	203	170	227	158	203
7	152	220	226	169	151	125	141	147	152	142
8	283	285	259	261	247	222	224	501	252	327
9	138	121	153	236	122	108	153	164	141	49.5
10	44.1	47.2	45.9	23.4	27.2	31.6	52.1	47.7	41.6	42.2
11	13.7	18.5	12.0	14.1	11.3	6.56	10.6	13.2	11.8	10.4
12	29.1	22.8	33.0	21.9	38.1	28.6	26.6	25.1	30.8	27.2
13	128	232	243	221	183	228	203	134	133	165
14	96.7	16.3	5.35	4.13	1.79	2.91	5.42	4.31	6.42	4.39
総和	1541	1714	1550	1435	1320	1299	1624	1631	1290	1302

μg/man/day

表 1-1 ホウ素の地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	86.7	0.00
2	202	304	133	575	181	288	294	130	320	343
3	19.4	225	26.7	31.2	17.1	65.7	498	41.6	244	769.1
4	0.00	3.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.66
5	72.5	74.9	139	107	57.7	37.4	148	123	105	101
6	32.8	102	15.3	5.74	5.64	39.4	63.2	43.2	22.0	19.9
7	44.2	232	172	111	93.8	101	213	41.7	109	89.3
8	182	388	87.8	531	95.4	190	368	122	291	748
9	778	618	1286	688	1116	1428	982	979	374	289
10	105	521	81.6	260	400	136	266	588	437	184
11	9.89	127	94.8	59.8	81.3	10.3	123	121	25.2	4.73
12	8.05	19.1	99.7	173	53.6	176	0.00	0.00	0.00	12.2
13	57.1	56.1	442	388	276	696	659	69.9	202	68.7
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.26	0.00	8.24	7.05	0.00
総和	1511	2669	2578	2929	2377	3176	3613	2267	2224	2631

μg/man/day

表 1-2 アルミニウムの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	34.0	19.9	18.8	21.1	27.3	14.1	22.6	17.9	14.7	24.1
2	20.3	16.2	11.2	16.2	7.96	77.4	19.4	9.64	13.6	16.6
3	2.01	4.16	6.28	5.47	4.80	8.46	51.8	4.78	8.65	9.02
4	0.00934	0.00	0.0114	0.0107	0.0119	0.0102	0.0125	0.00	0.00	0.0156
5	39.3	37.1	42.0	36.1	35.4	19.9	19.9	26.4	19.8	19.4
6	2.72	6.14	6.58	3.97	3.69	3.36	5.42	5.48	5.23	4.51
7	5.27	7.82	3.16	4.71	4.62	1.75	16.0	3.14	7.79	15.3
8	14.2	5.38	4.36	15.7	4.54	6.46	6.10	8.45	6.20	6.48
9	11.3	20.8	10.3	25.3	10.2	48.0	11.0	20.1	9.13	9.57
10	3.06	2.87	2.41	2.78	2.11	3.32	3.19	3.87	3.18	2.37
11	5.18	2.30	0.726	0.553	0.741	0.673	0.662	1.29	0.492	0.445
12	1.81	0.483	0.111	0.444	0.198	0.675	0.421	0.164	0.334	0.273
13	17.0	30.5	25.9	22.8	17.0	22.3	20.9	11.6	12.4	18.6
14	0.00	1.14	0.00	0.806	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	156	155	132	156	118	206	177	113	102	127

μg/man/day

表 1-3 ニッケルの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	3.27	4.65	2.46	2.31	4.47	3.25	2.58	4.55	3.79	1.79
2	9.92	12.8	16.5	16.7	15.4	21.3	22.2	13.2	17.5	16.5
3	0.568	1.51	1.51	1.06	1.17	1.87	19.6	1.50	1.30	0.991
4	0.0366	0.0637	0.110	0.0761	0.0520	0.0628	0.0863	0.0429	0.0173	0.0459
5	0.830	3.56	2.27	2.86	0.500	2.46	1.60	1.99	3.14	1.81
6	0.496	0.114	0.129	0.209	0.00	0.160	0.416	0.364	0.101	0.435
7	0.590	0.438	0.391	0.219	0.252	0.0834	0.257	0.149	0.166	0.261
8	0.528	0.918	1.08	2.45	2.35	1.18	1.09	0.609	0.938	1.15
9	0.00	0.00	0.617	0.538	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
10	29.2	39.8	28.8	29.4	29.0	34.0	33.4	37.4	26.3	29.6
11	32.7	30.6	30.2	27.8	28.2	25.0	36.8	21.3	39.9	26.3
12	3.17	2.80	3.22	2.87	2.60	3.29	2.96	2.83	2.79	3.84
13	2.05	3.06	7.32	11.3	4.74	8.77	4.76	3.35	2.74	4.13
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	83	100	95	98	89	102	127	87	99	87

μg/man/day

表 1-4 セレンの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	1.63	6.83	12.4	6.69	10.2	4.05	3.96	5.33	5.42	6.04
2	2.47	1.95	2.38	1.94	2.10	3.02	2.68	2.16	2.38	1.44
3	0.134	0.530	0.493	0.635	0.481	0.992	5.05	0.491	0.817	0.581
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.730	0.857	0.868	0.691	0.842	0.897	0.747	1.01	0.664	0.530
6	0.0243	0.296	0.0938	0.103	0.0656	0.0671	0.0378	0.132	0.0554	0.0629
7	1.60	7.96	1.65	1.06	1.47	1.36	1.30	0.794	2.44	0.850
8	2.14	2.15	3.33	3.65	4.39	3.19	2.41	3.45	2.68	3.48
9	0.0338	0.268	0.00	0.0660	0.0127	0.0482	0.0533	0.201	0.0204	0.0513
10	0.485	1.74	0.744	3.18	1.26	0.953	3.60	0.960	0.566	2.38
11	0.0252	0.144	0.0405	0.0863	0.0467	0.130	0.0303	0.0339	0.0239	0.0381
12	0.00434	0.0474	0.00	0.00981	0.0135	0.00612	0.0105	0.0105	0.0278	0.0105
13	0.402	0.459	0.919	0.983	0.890	1.86	0.848	0.891	0.506	0.488
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0118
総和	9.7	23	23	19	22	17	21	15	16	16

μg/man/day

表 1-5 カドミウムの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	0.121	0.00	0.0972	0.0918	0.00	0.173	0.146	0.00	0.116	0.00
2	0.0970	0.0935	0.114	0.0927	0.00	0.202	0.219	0.138	0.0713	0.00
3	0.0243	0.0249	0.0340	0.0583	0.0323	0.0492	0.504	0.0601	0.0406	0.353
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0119	0.00	0.0197	0.00
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	0.441	0.875	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	0.00	0.00	0.00	0.217	0.00	0.00	0.0537	0.00	0.00	0.0591
9	0.193	0.365	0.384	0.567	0.164	0.178	0.395	0.213	0.252	0.00
10	0.00	0.210	0.0665	0.0583	0.0606	0.0438	0.102	0.0613	0.194	0.0482
11	0.126	0.0955	0.0578	0.102	0.00	0.0217	0.00	0.0653	0.00	0.00
12	0.00	1.28	0.0322	0.0510	0.0399	0.0987	0.0725	0.0689	0.168	0.104
13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0519	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14	0.0599	0.00	0.0493	0.00	0.00	0.00	0.0542	0.00	0.00	0.00
総和	1.1	2.9	0.84	1.2	0.35	0.77	1.6	0.61	0.86	0.56

μg/man/day

表 1-6 アンチモンの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	5.20	12.6	18.8	14.6	8.39	13.9	8.88	11.7	15.6	12.9
2	64.3	74.4	76.1	127.9	75.5	136	84.9	142	176	63.7
3	5.49	14.3	13.5	11.0	12.9	14.7	163	12.5	15.0	16.2
4	0.00	0.4316	0.458	0.0274	0.0242	0.0319	0.516	0.0623	0.0110	0.0577
5	54.7	61.0	62.2	49.3	25.9	31.9	49.3	30.6	60.0	35.3
6	34.1	96.6	18.2	18.3	22.0	34.8	63.7	45.6	45.8	35.8
7	46.3	61.9	110	39.0	61.8	34.7	34.7	15.8	101	39.2
8	50.8	65.4	92.5	83.8	62.5	52.0	81.4	40.1	74.7	131
9	17.1	23.9	22.9	14.9	21.1	22.7	21.6	24.9	7.67	8.90
10	3.99	8.39	3.98	6.51	6.08	7.62	5.49	26.4	5.63	4.99
11	48.2	29.0	14.7	9.42	10.2	8.22	10.4	12.8	13.8	11.2
12	10.1	9.25	12.6	14.4	11.1	14.2	9.79	8.44	10.5	9.14
13	24.2	49.9	72.4	73.3	47.8	39.8	79.8	26.7	35.3	33.0
14	2.29	2.45	1.70	0.516	1.54	1.41	3.40	1.97	2.00	1.60
総和	367	510	520	463	367	412	617	399	563	403

μg/man/day

表 1-7 バリウムの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	1.13	1.20	0.137	0.441	0.00	12.6	0.119	0.389	0.186	0.242
2	0.656	0.586	0.774	1.11	0.150	3.45	0.208	0.451	0.376	0.378
3	0.117	0.0813	0.0526	0.0683	0.152	0.113	19.6	0.0704	0.200	0.0823
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0289	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.252	0.310	0.442	0.465	0.167	0.358	0.353	0.431	0.180	0.126
6	0.504	0.196	0.00	0.117	0.00	0.107	0.00	0.00	0.0737	0.00
7	0.464	0.796	0.251	2.71	0.148	0.285	0.204	0.109	0.187	0.126
8	2.36	0.668	0.451	3.79	1.88	0.677	0.410	0.812	0.602	1.21
9	1.64	1.12	0.937	3.86	0.693	3.10	1.35	1.06	0.713	0.262
10	0.358	0.624	0.187	0.465	0.720	0.758	0.361	0.815	0.491	0.521
11	0.196	0.118	0.0474	0.00	0.00	2.64	0.00	0.272	0.00	0.00
12	0.479	0.318	0.146	0.146	0.161	0.296	0.205	0.218	0.570	0.438
13	0.214	0.212	0.490	1.67	0.330	0.663	0.451	0.192	0.129	0.122
14	0.00	0.297	0.00	0.368	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	8.4	6.5	3.9	15	4.4	25	23	4.8	3.7	3.5

μg/man/day

表 1-8 鉛の地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0115	0.00
2	0.0214	0.0237	0.0466	0.0395	0.0560	0.319	0.0383	0.0407	0.0363	0.0158
3	0.00	0.0100	0.00370	0.00707	0.00271	0.00252	0.0513	0.00434	0.0124	0.00
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.0159	0.0145	0.0740	0.0132	0.0133	0.0335	0.0170	0.0394	0.0914	0.0374
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	0.0136	0.00979	0.0101	0.0107	0.00776	0.00567	0.00874	0.00	0.0246	0.0109
8	0.211	0.0137	0.619	0.989	1.90	0.589	0.961	0.562	0.177	0.366
9	0.0214	0.0139	0.0446	0.00871	0.0307	0.0146	0.0619	0.0248	0.0102	0.00
10	0.237	0.247	0.122	0.143	0.148	0.221	0.211	0.299	0.122	0.241
11	0.00959	0.0273	0.0139	0.0230	0.0110	0.00	0.00739	0.0148	0.0166	0.00
12	0.00	0.0247	0.0143	0.0113	0.00	0.00887	0.00586	0.0111	0.0139	0.0128
13	0.00721	0.0257	0.0577	0.0411	0.0417	0.0417	0.0376	0.0171	0.0176	0.0101
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	0.54	0.41	1.0	1.3	2.2	1.2	1.4	1.0	0.54	0.70

μg/man/day

表 1-9 ウランの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	12.0	12.5	15.5	13.9	11.8	16.9	17.2	15.5	13.8	13.0
2	0.228	0.272	0.952	0.473	0.437	0.291	0.661	1.80	1.15	0.121
3	0.175	0.334	0.139	0.465	0.215	0.797	0.506	0.118	0.241	0.123
4	0.00143	0.00310	0.00524	0.00335	0.00886	0.00206	0.0073	0.00709	0.00170	0.0126
5	0.145	0.235	0.224	0.130	0.0691	0.991	0.636	0.104	0.124	0.120
6	0.185	0.265	0.132	0.255	0.0828	0.323	0.142	0.363	0.167	0.0570
7	0.139	0.811	0.103	0.0618	0.0723	0.0546	0.0512	0.0891	0.103	0.164
8	6.73	1.01	132	82.4	59.9	45.4	81.5	128	18.8	130
9	0.264	0.321	0.203	0.489	0.406	0.247	0.328	0.457	0.312	0.121
10	120	154	157	115	89.8	125	359	142	147	120
11	0.355	1.20	1.02	0.264	1.76	1.53	1.34	2.41	0.958	0.479
12	0.0184	0.105	0.0450	0.0224	0.0313	0.0479	0.0468	0.0397	0.100	0.0674
13	1.51	3.29	8.54	6.05	2.65	32.8	4.95	6.27	1.54	2.26
14	0.682	0.0774	0.0883	0.0412	0.0543	0.0610	0.122	0.0242	0.102	0.00
総和	143	174	316	219	167	224	466	298	185	267

μg/man/day

表 1-10 総ヒ素の地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	6.55	11.0	10.3	11.1	9.09	14.1	14.5	10.9	10.1	8.26
2	0.373	0.294	0.311	0.437	0.388	0.449	0.409	0.806	0.368	0.224
3	0.139	0.308	0.172	0.0248	0.114	0.450	0.0515	0.0918	0.200	0.0734
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.0947	0.0962	0.149	0.0455	0.0597	0.0547	0.0631	0.0416	0.0730	0.0917
6	0.163	0.186	0.167	0.168	0.0818	0.269	0.0594	0.324	0.0951	0.0416
7	0.107	0.648	0.0865	0.0574	0.0695	0.0726	0.0711	0.0689	0.109	0.121
8	0.324	0.571	2.30	4.36	0.790	1.53	1.31	0.660	0.821	10.5
9	0.326	0.338	0.333	0.557	0.279	0.184	0.197	0.640	0.295	0.279
10	0.00	0.00	0.0969	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0877
11	0.00	0.406	0.261	0.318	0.434	0.344	0.572	0.454	0.396	0.565
12	0.00	0.107	0.0832	0.0737	0.0193	0.0476	0.0660	0.0548	0.0616	0.0899
13	1.67	1.66	2.78	2.24	1.94	2.93	1.80	1.57	1.59	1.16
14	0.593	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	10	16	17	19	13	20	19	16	14	21

μg/man/day

表 1-11 無機ヒ素の地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.05	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.333	0.00	0.00	0.00	43.9	0.243	3.11	0.00	0.188	1.04
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0270	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.255	0.253	0.00	0.00	20.0	0.00	0.105	0.00	0.00
6	0.00	0.332	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	1.56	0.388	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	0.477	0.00	0.00	1537	0.00	129	0.00	0.00	0.00	0.357
9	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.00	0.280	0.138	0.291	0.165	0.318	0.218	0.265	0.606	0.164
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.245	0.00	0.00	0.00	0.00
12	0.00	3.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.300	0.00
13	0.289	0.191	0.246	0.794	0.00	1.23	0.00	0.573	0.00	0.230
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	2.7	5.2	0.64	1540	44	152	3.4	0.94	1.1	1.8

μg/man/day

表 1-12 スズの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	2.81	1.71	0.306	26.3	0.774	4.69	0.457	0.471	2.29	0.915
2	2.84	3.72	2.97	3.84	2.18	14.4	3.34	1.73	2.16	1.54
3	0.473	1.79	1.28	1.63	1.09	2.02	19.1	1.41	1.86	2.23
4	0.00	0.00675	0.00669	0.0221	0.00	0.00	0.0107	0.00832	0.00	0.0439
5	1.25	0.917	2.07	2.38	0.961	0.688	1.96	4.29	2.22	1.79
6	0.530	0.415	0.372	0.322	0.183	0.0510	1.66	4.81	0.284	0.0924
7	0.467	0.559	0.599	1.41	0.283	0.451	0.918	1.04	1.50	0.399
8	0.837	0.697	0.819	4.95	1.79	1.25	1.33	1.48	0.924	1.25
9	3.08	1.50	2.20	1.51	3.72	0.992	6.02	6.28	1.59	0.705
10	0.798	1.63	0.738	1.66	2.48	1.21	1.39	2.60	2.42	2.81
11	3.42	6.48	6.13	1.15	0.634	3.62	6.81	1.56	0.784	1.27
12	0.395	0.307	0.221	0.482	0.338	0.684	0.653	0.191	0.525	0.500
13	1.42	1.35	2.95	4.62	3.97	3.03	6.08	1.98	2.22	1.76
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	18	21	21	50	18	33	50	28	19	15

μg/man/day

表 1-13 クロムの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	0.455	0.528	0.372	0.785	0.509	0.993	0.359	0.567	0.671	0.294
2	2.22	1.10	0.976	1.76	1.04	0.910	1.31	1.94	1.48	0.638
3	0.118	0.358	0.746	0.474	0.467	0.726	6.77	0.387	0.587	0.755
4	0.00	0.00	0.00102	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00157	0.00	0.00
5	0.970	0.678	1.13	0.931	0.683	0.499	0.642	1.15	0.776	0.634
6	0.190	0.239	0.706	0.296	0.489	0.263	0.253	0.755	0.228	0.476
7	0.636	1.44	0.621	1.44	0.785	0.250	0.834	0.281	2.39	0.934
8	0.542	0.47	1.19	1.04	0.647	0.831	0.804	0.854	0.579	0.625
9	0.710	1.13	0.975	0.789	1.25	1.61	0.906	1.66	0.39	0.650
10	0.355	1.22	0.701	0.561	0.854	0.903	3.409	0.756	0.993	0.489
11	0.130	0.233	0.192	0.204	0.172	0.149	0.248	0.154	0.134	0.184
12	0.0469	0.0462	0.0512	0.0655	0.0559	0.0979	0.0616	0.0438	0.0670	0.0872
13	1.27	1.24	1.30	1.21	1.02	1.67	1.21	1.12	0.493	0.692
14	0.00	0.00	0.00	0.0104	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	7.6	8.7	9.0	9.6	8.0	8.9	17	9.7	8.8	6.5

μg/man/day

表 1-14 コバルトの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	71.1	101	62.0	64.2	84.2	82.3	118	133	104	161
2	12.2	14.6	13.1	14.1	15.2	20.0	15.0	12.1	18.9	10.0
3	2.19	3.93	4.69	6.71	3.95	7.12	33.3	3.18	3.11	2.14
4	0.0239	0.0295	0.0611	0.0264	0.0280	0.0361	0.0350	0.00817	0.0104	0.0212
5	49.0	37.6	36.0	52.3	53.2	43.3	27.5	36.4	37.5	39.6
6	1.27	1.27	1.51	1.61	0.705	2.52	1.08	1.92	1.10	1.78
7	2.29	5.88	4.03	5.03	3.88	3.02	2.64	3.12	4.73	5.46
8	6.42	5.20	11.3	10.8	14.5	10.5	14.2	10.3	8.51	8.36
9	1.46	1.19	1.19	0.887	0.451	0.407	1.68	2.43	0.773	0.378
10	0.487	7.11	0.798	0.724	0.591	0.718	1.48	7.25	0.805	0.789
11	4.00	8.17	7.82	6.99	7.17	4.19	6.79	4.50	5.26	4.88
12	6.63	4.13	5.41	4.90	4.71	4.55	4.94	4.50	4.61	4.78
13	14.9	42.6	37.5	28.4	22.6	20.5	30.7	12.3	16.0	29.6
14	0.00	0.174	0.154	0.149	0.00	0.125	0.222	0.0799	0.108	0.00
総和	172	233	186	197	211	199	258	231	206	268

μg/man/day

表 1-15 モリブデンの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	0.286	0.218	0.267	0.177	0.330	0.452	0.480	0.538	0.488	0.291
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.00	0.00	0.0148	0.00	0.0176	0.0188	0.00	0.00	0.00	0.00
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.128	0.00	0.00	0.00	0.0532
9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	12.7	5.61	3.93	6.03	6.29	6.12	6.09	6.06	4.02	2.16
11	0.00	0.254	0.502	0.0596	0.164	0.295	0.125	0.197	0.582	0.115
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	0.00	0.00	0.00	0.133	0.00	0.00	0.0357	0.00	0.00	0.0392
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	13	6.1	4.7	6.5	6.8	7.0	6.7	6.8	5.1	2.7

μg/man/day

表 1-16 総水銀の地域・食品群別摂取量

ND=0		摂取量 (μg/man/day)													
有害元素	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	総和
B	60.9	96.1	60.7	0.293	184	198	163	286	138	40.3	12.2	28.3	187	14.8	1471
Al	8.67	277	194	0.551	96.6	34.9	121	300	854	298	65.8	54.1	291	2.35	2598
Ni	21.4	20.8	10.5	0.00816	29.5	4.71	6.95	7.79	17.6	2.92	1.31	0.491	19.9	0.195	144
Se	3.31	16.2	3.11	0.0593	2.10	0.242	0.281	1.23	0.216	31.7	29.9	3.04	5.22	0.00	96.6
Cd	6.26	2.25	1.02	0.00	0.784	0.0938	2.05	3.09	0.0755	1.59	0.0598	0.0140	0.825	0.00	18.1
Sb	0.0745	0.103	0.118	0.00	0.00316	0.00	0.132	0.0329	0.271	0.0845	0.0468	0.192	0.00519	0.0163	1.08
Ba	12.3	102	27.8	0.162	46.0	41.5	54.4	73.4	18.6	7.91	16.8	11.0	48.2	1.89	462
U	0.00	0.0637	0.0101	0.00	0.0350	0.00	0.0107	0.639	0.0231	0.199	0.0127	0.0108	0.0297	0.00	1.04

ND=0		摂取量 (μg/man/day)													
元素	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	総和
total As	14.2	0.639	0.311	0.00527	0.278	0.197	0.165	68.6	0.315	153	1.13	0.0524	6.99	0.125	246
iAs	10.6	0.406	0.162	0.00	0.0769	0.155	0.141	2.31	0.343	0.0185	0.375	0.0603	1.93	0.0593	16.6
total Hg	0.353	0.00	0.00513	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0271	0.00	5.90	0.229	0.00	0.0208	0.00	6.54
Pb	1.65	0.814	2.05	0.00	0.308	0.100	0.528	1.29	1.47	0.530	0.328	0.298	0.447	0.0665	9.88
Sn	0.105	0.00	4.88	0.00270	2.06	0.0332	0.195	167	0.200	0.244	0.0245	0.404	0.356	0.00	175
Cr	4.07	3.87	3.29	0.0133	1.85	0.871	0.762	1.53	2.76	1.77	3.19	0.430	2.94	0.223	27.6
Co	0.553	1.34	1.14	0.00	0.809	0.390	0.961	0.758	1.01	1.02	0.180	0.0623	1.12	0.00104	9.34
Mo	98.1	14.5	7.03	0.0280	41.2	1.48	4.01	10.0	1.08	2.07	5.98	4.92	25.5	0.101	216

表2 元素類(メチル水銀を除く)の全国・全年齢層平均摂取量 (食品群別摂取量の平均及びそれらの総和；全国摂取量_{ave.})

TD試料(群)	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
10	8.89	4.68	3.10	5.12	3.87	5.52	5.25	6.12	4.08	2.10	4.87
11	0.0330	0.215	0.450	0.0391	0.101	0.222	0.212	0.156	0.458	0.108	0.20
総和	9.01	4.95	3.60	5.25	4.02	5.81	5.54	6.33	4.60	2.23	5.14

μg/man/day

表3 10群及び、11群試料の分析値に基づくメチルの全国・全年齢層平均摂取量(地域別摂取量及びその平均；全国摂取量_{ave.})

	TDI (μg/man/day)	摂取量 (μg/man/day)	対TDI比(%)
B	4800	1471	31
Al	14286	2598	18
Ni	200	144	72
Se	200	97	48
Cd	50	18	36
Sb	300	1.1	0.4
Ba	1000	462	46
U	10	1.0	10
MeHg	11.43	5.1	45
Pb	-	9.9	-
total As	-	246	-
iAs	-	17	-
total Hg	-	6.5	-
Sn	-	175	-
Cr	-	28	-
Co	-	9.3	-
Mo	-	216	-

表4 全国摂取量_{ave.}の対TDI比 (2016年)

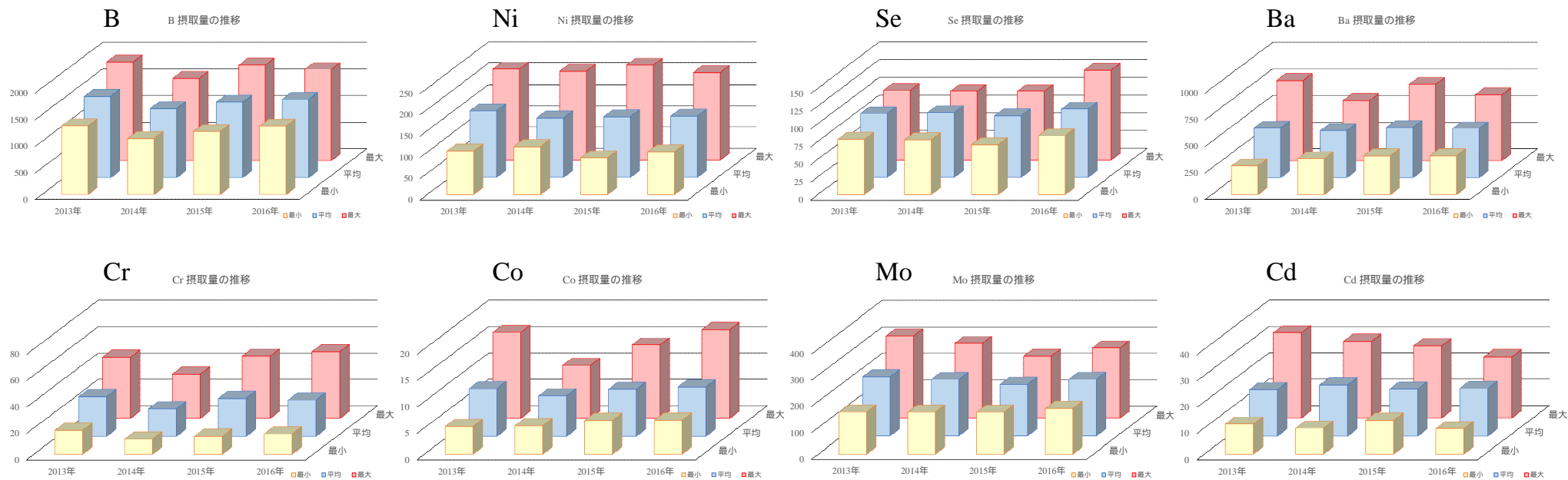


図 1-1 元素類摂取量の推移(2013-2016) - 摂取量変動の小さな元素； ホウ素、ニッケル、セレン、バリウム、クロム、コバルト、モリブデン、カドミウム

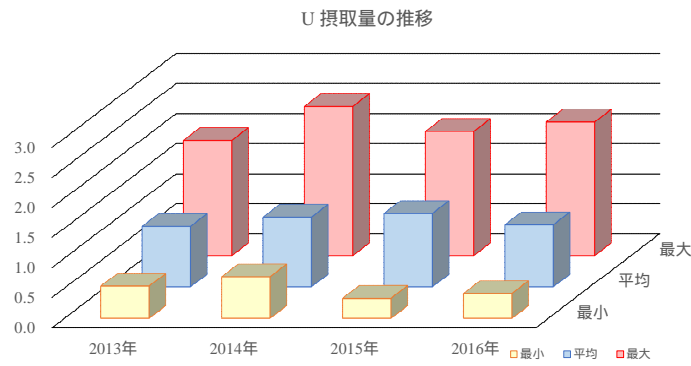
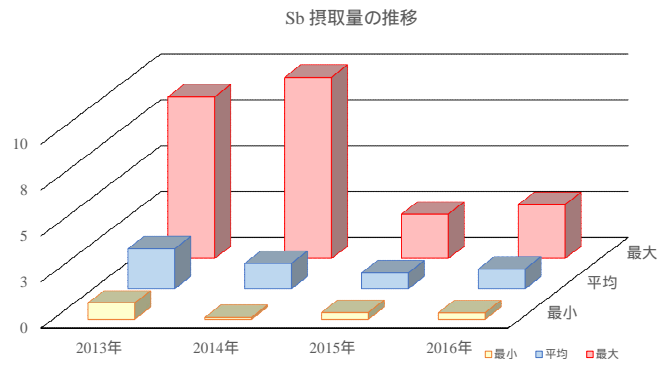
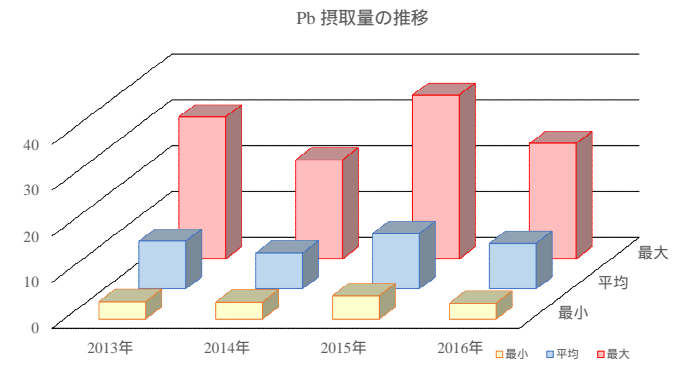
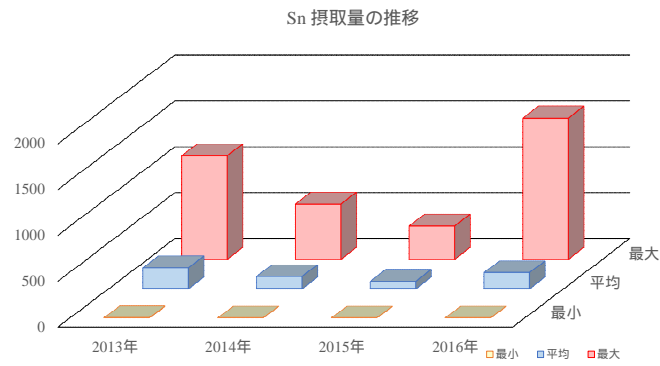
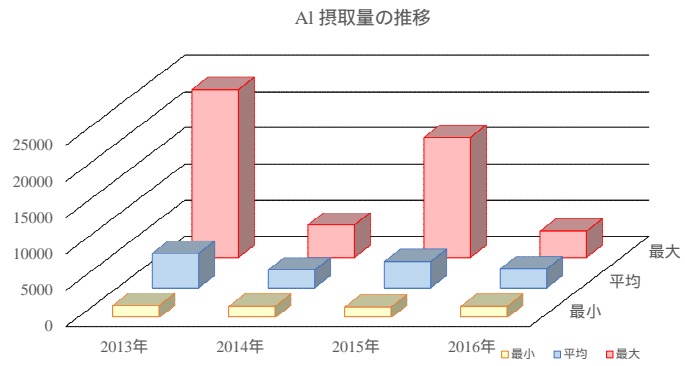
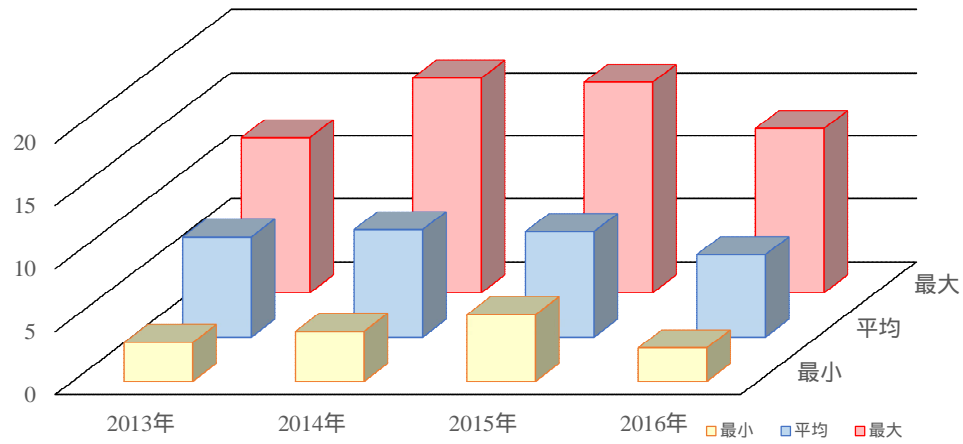
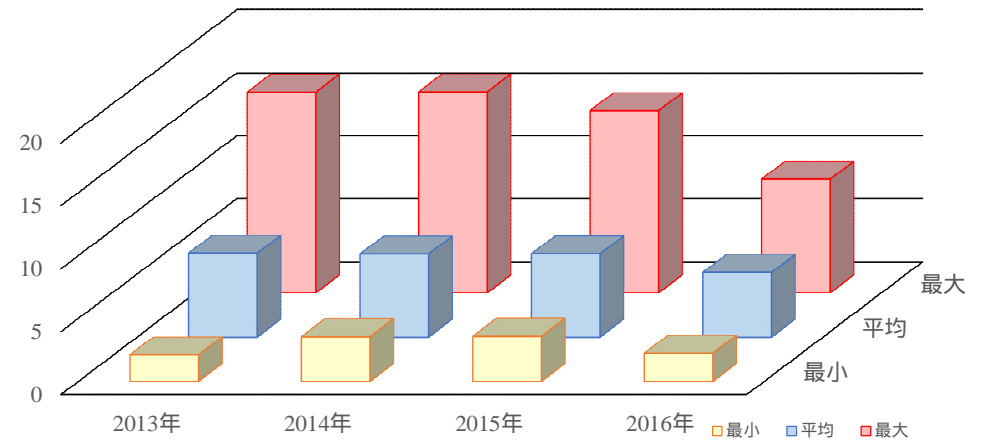


図 1-2 元素類摂取量の推移(2013-20166) - 摂取量変動の大きな元素； アルミニウム、スズ、鉛、アンチモン、ウラン

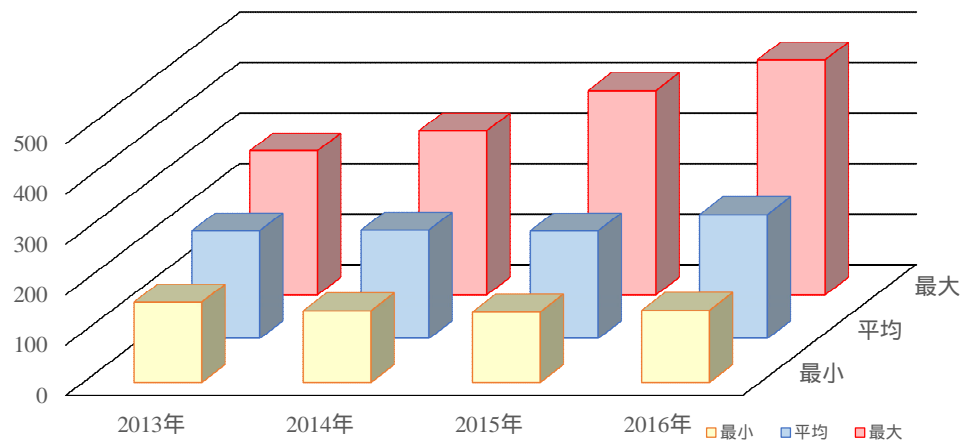
Total Hg 摂取量の推移



MeHg 摂取量の推移



TotalAs 摂取量の推移



iAs 摂取量の推移

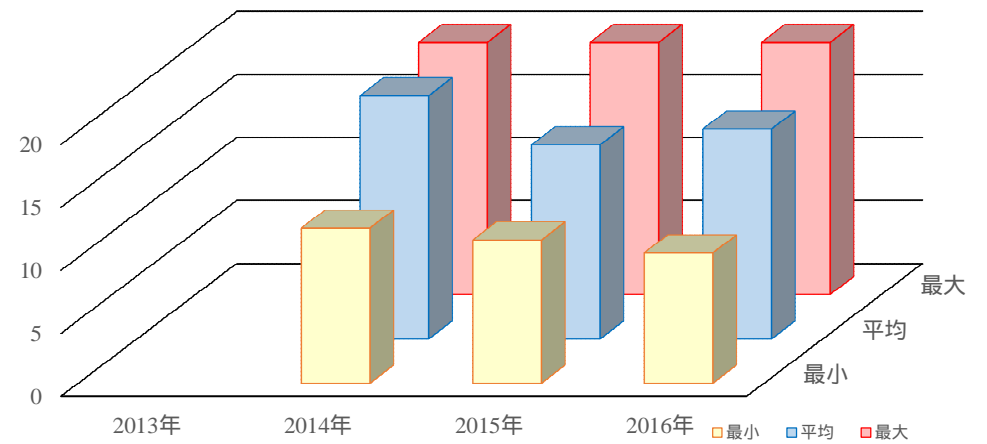
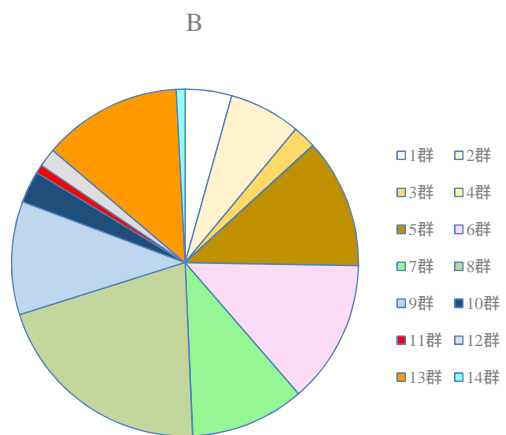
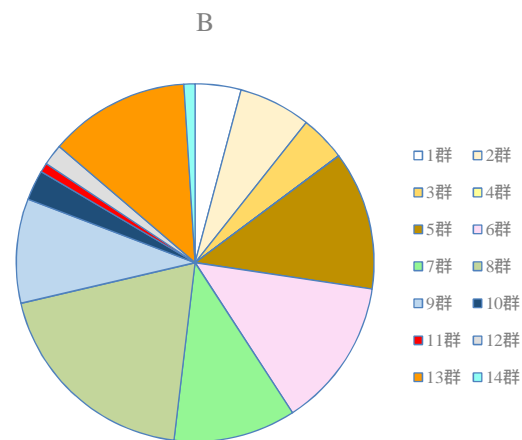


図 1-3 元素類摂取量の推移(2013-2016) - 総水銀、メチル水銀、総ヒ素、無機ヒ素

B

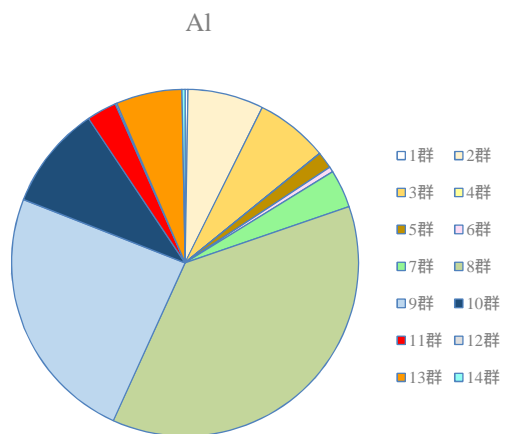


2013-2015年平均

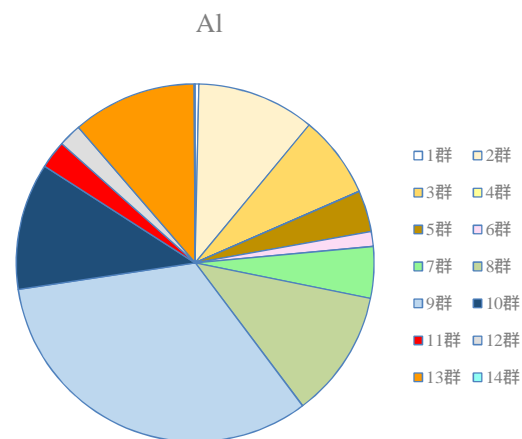


2016年

A1



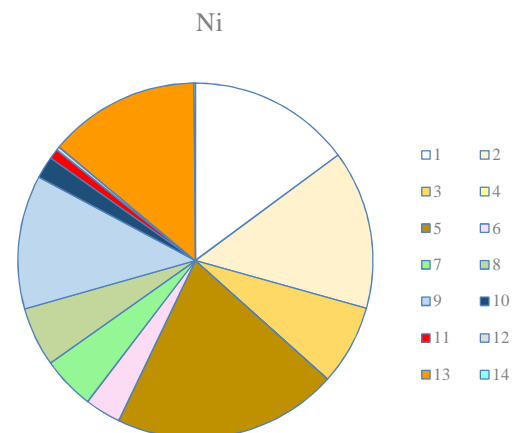
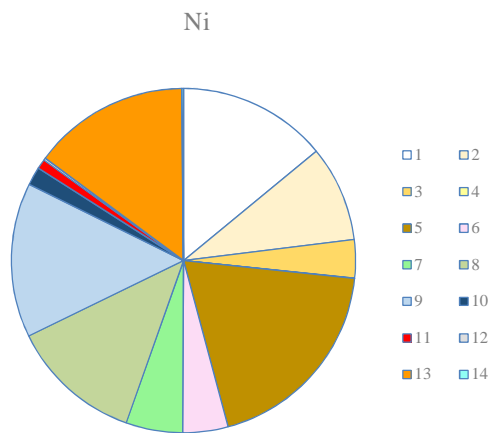
2013-2015年平均



2016年

図 2-1 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ホウ素とアルミニウム)

Ni



Se

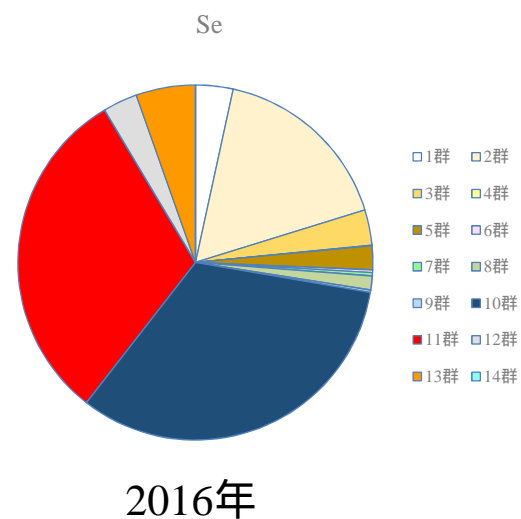
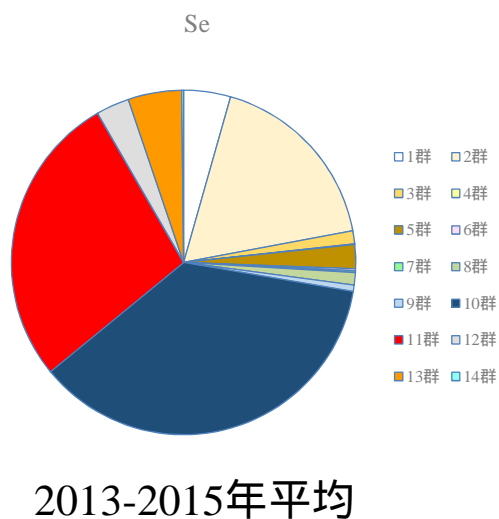
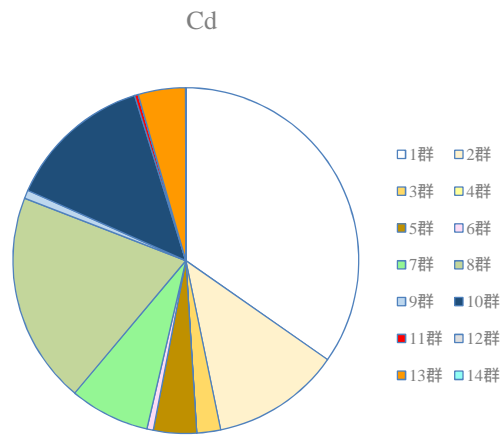
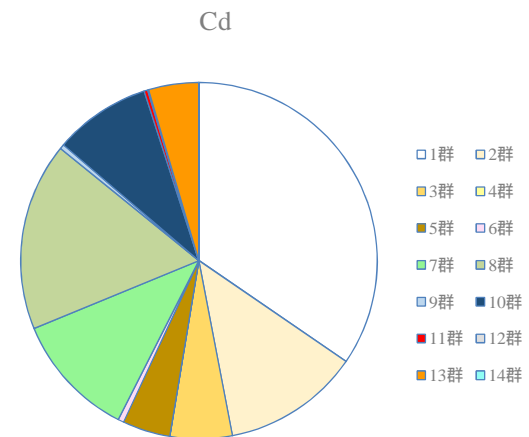


図 2-2 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ニッケルとセレン)

Cd

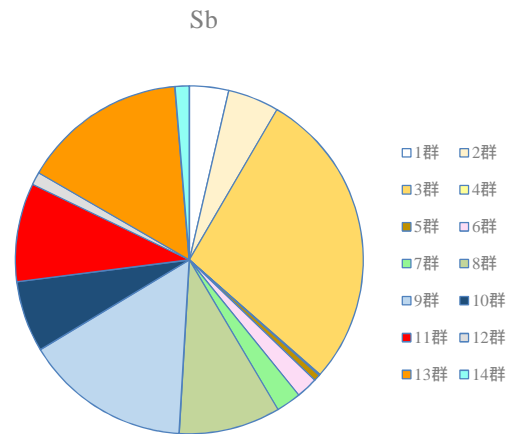


2013-2015年平均

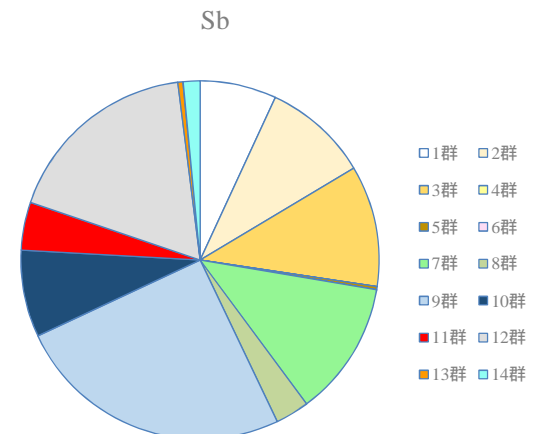


2016年

Sb



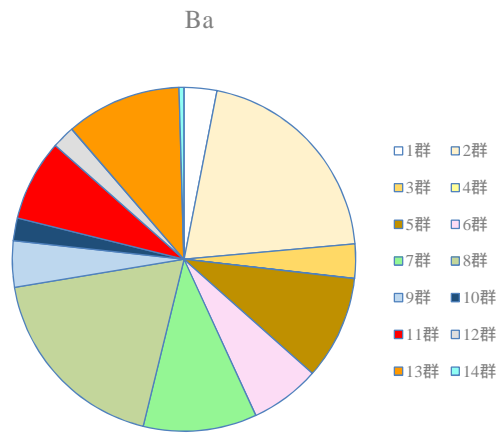
2013-2015年平均



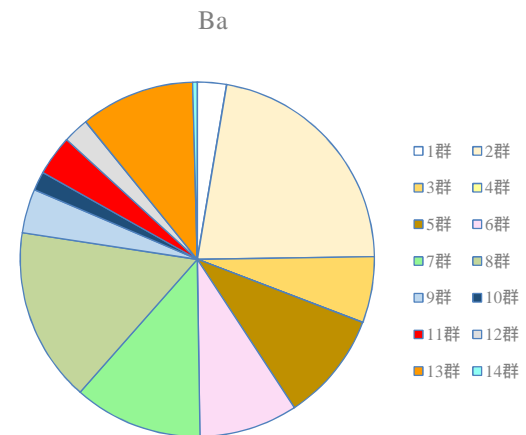
2016年

図 2-3 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (カドミウムとアンチモン)

Ba

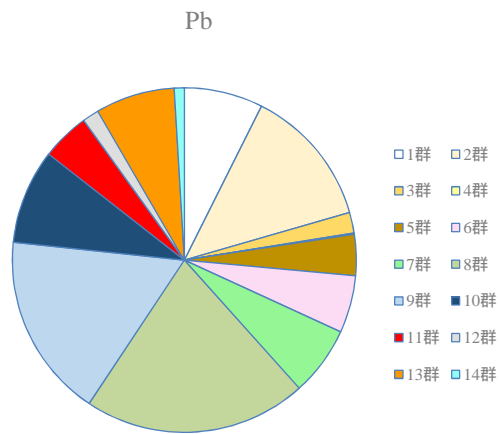


2013-2015年平均

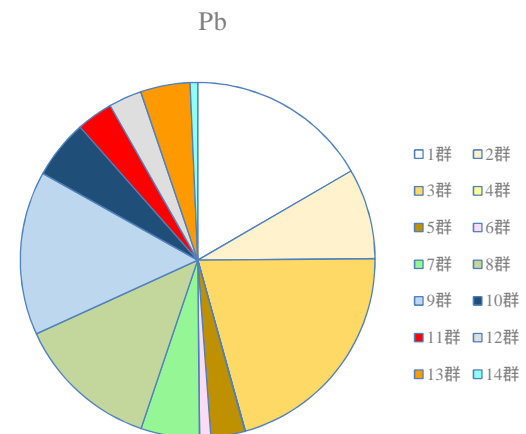


2016年

Pb



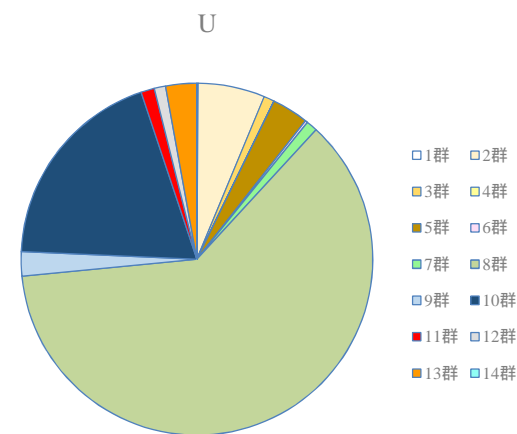
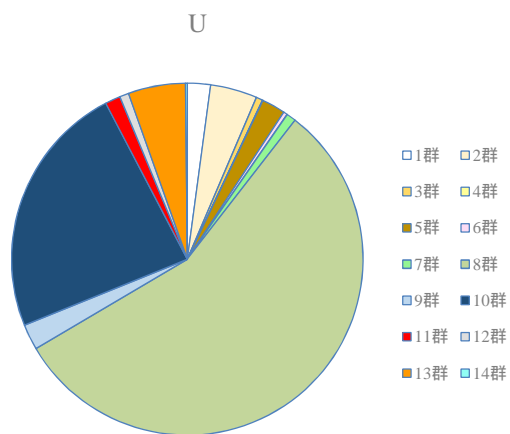
2013-2015年平均



2016年

図 2-4 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (バリウムと鉛)

U



Sn

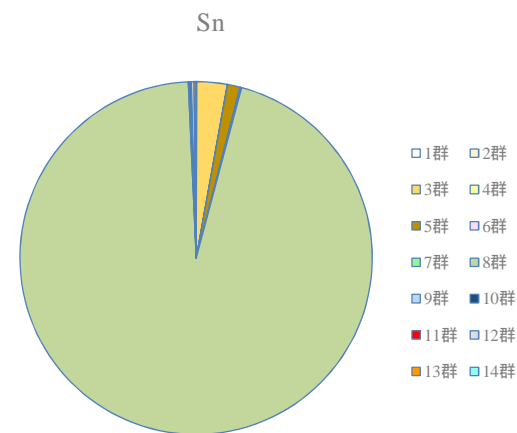
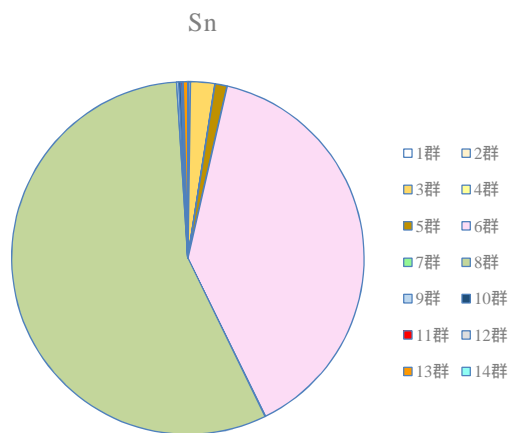
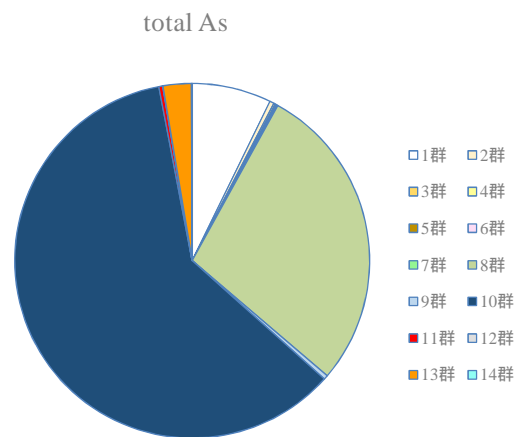
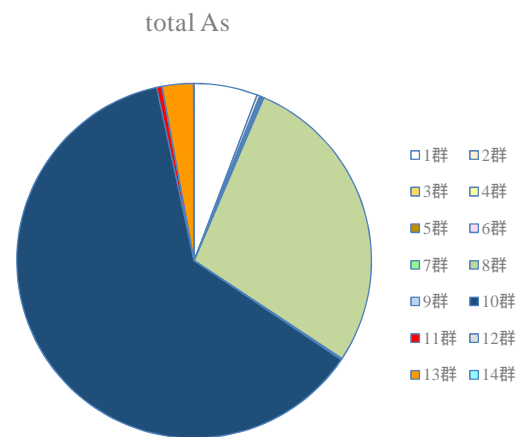


図 2-5 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ウランとスズ)

TotalAs

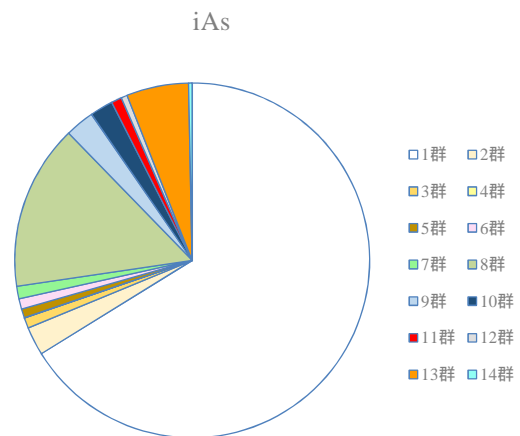


2013-2015年平均

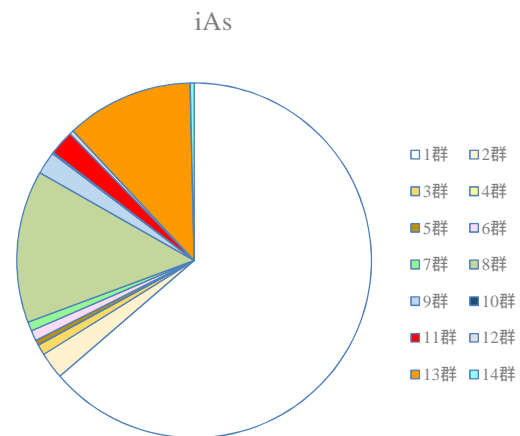


2016年

iAs



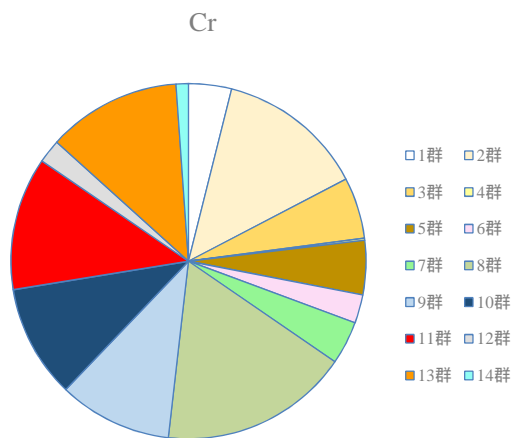
2014-2015年平均



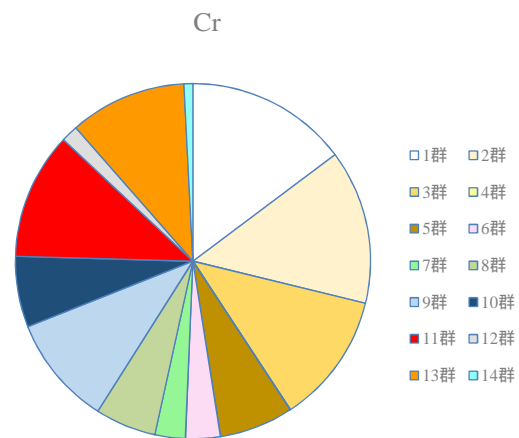
2016年

図 2-6 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (総ヒ素と無機ヒ素)

Cr

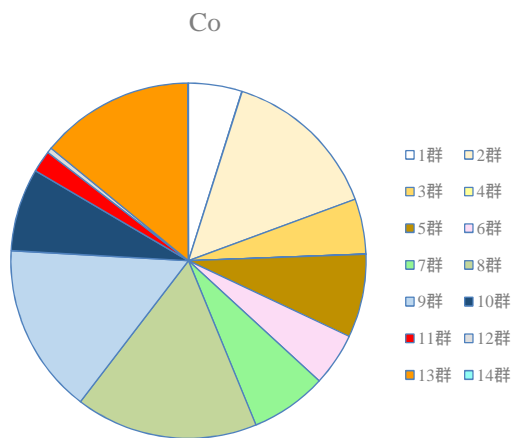


2013-2015年平均

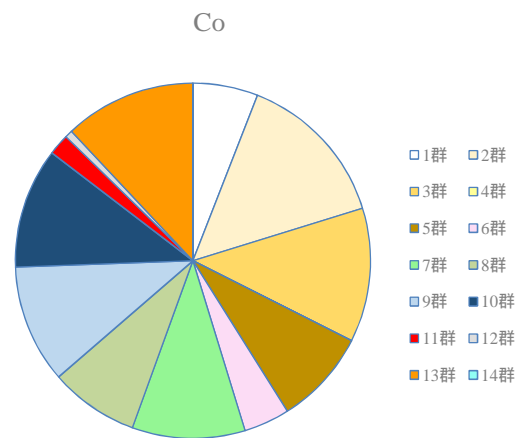


2016年

Co



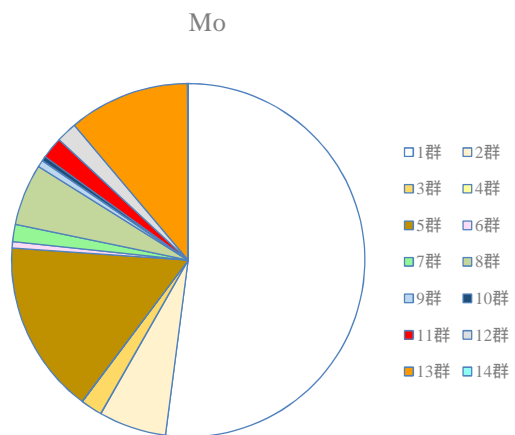
2013-2015年平均



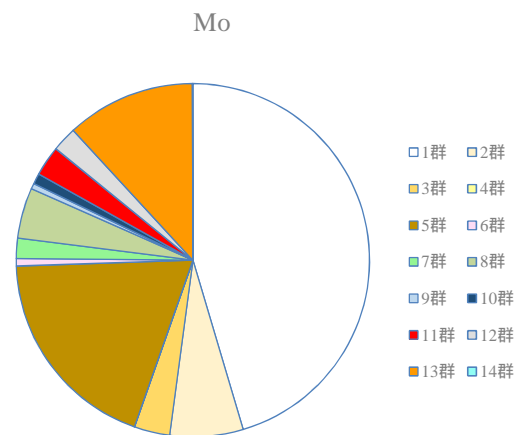
2016年

図 2-7 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (クロムとコバルト)

Mo

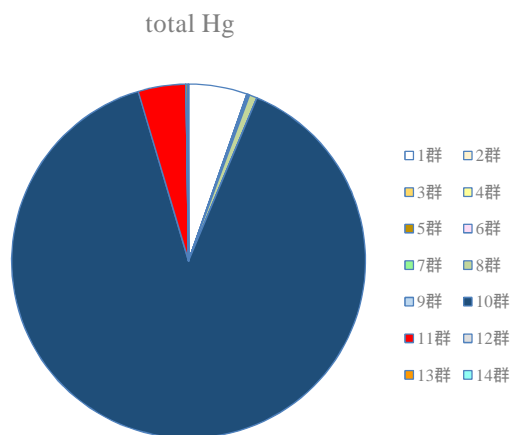


2013-2015年平均

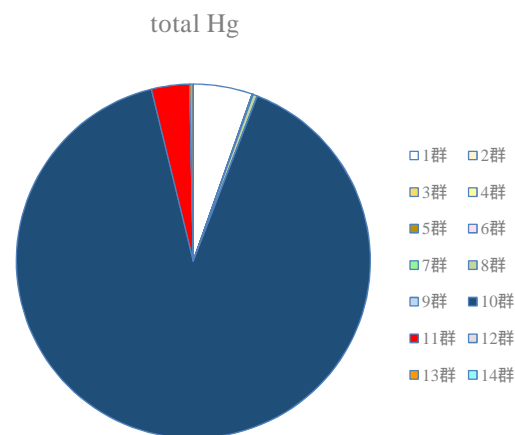


2016年

TotalHg



2013-2015年平均



2016年

図 2-8 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (モリブデンと総ヒ素)

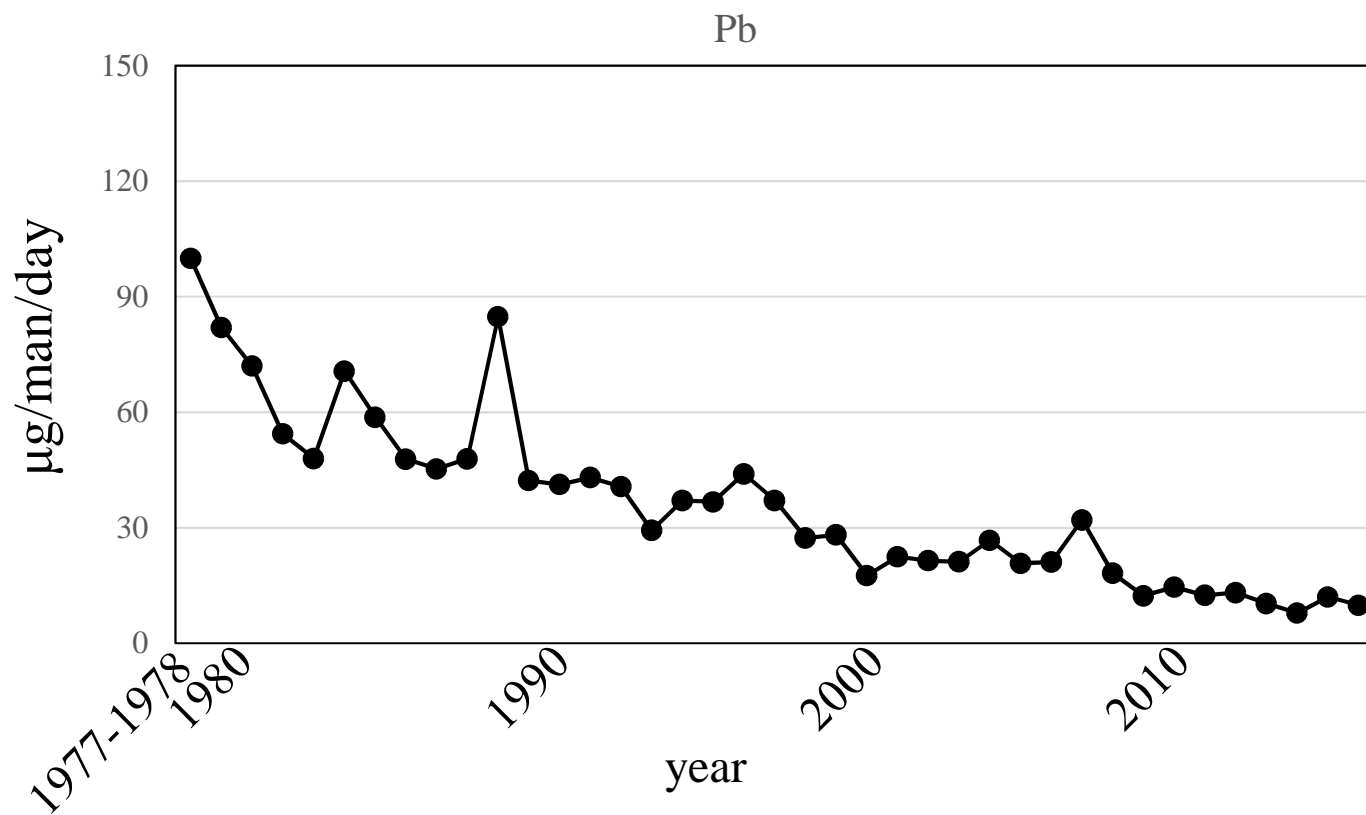


図3 鉛摂取量の経年変化 (1977-2016)

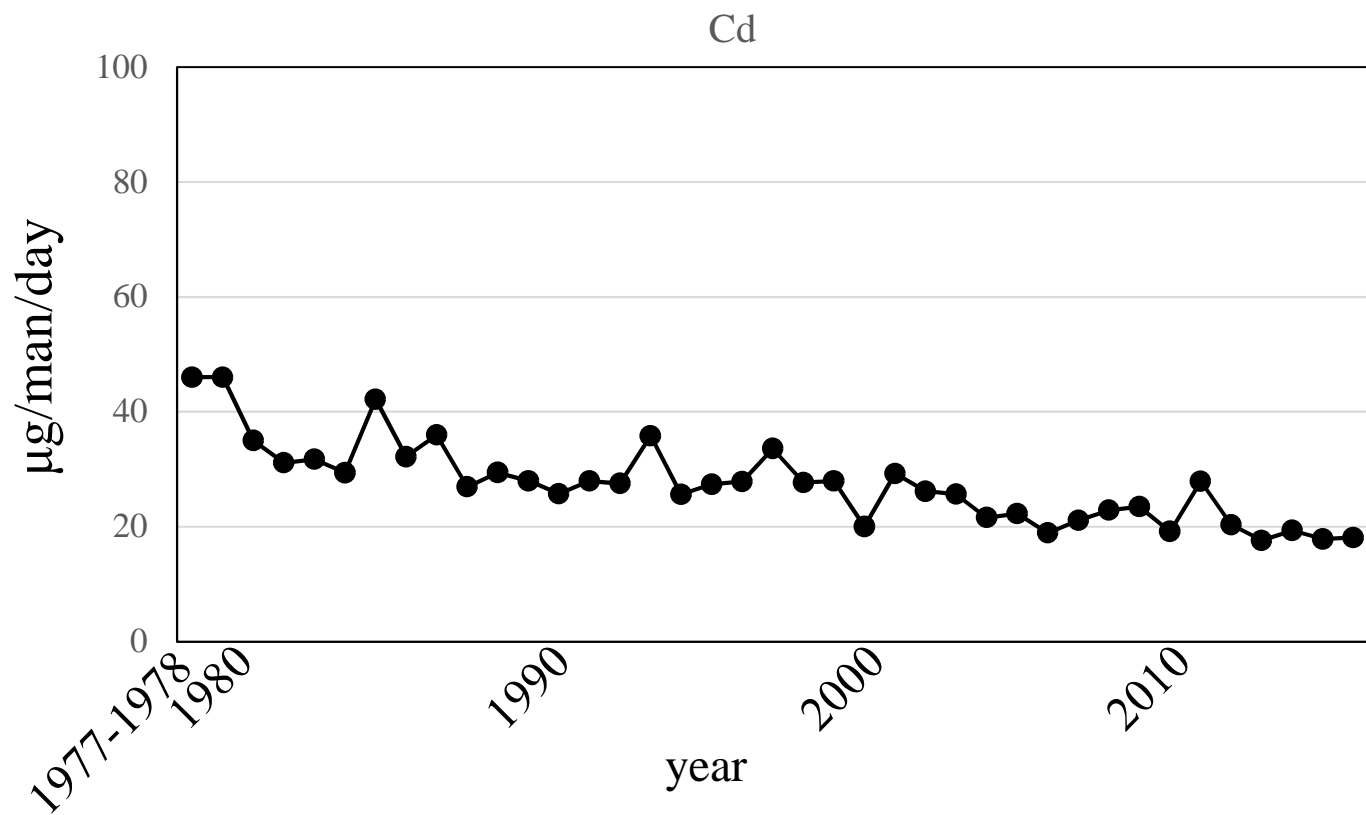


図4 カドミウム摂取量の経年変化 (1977-2016)

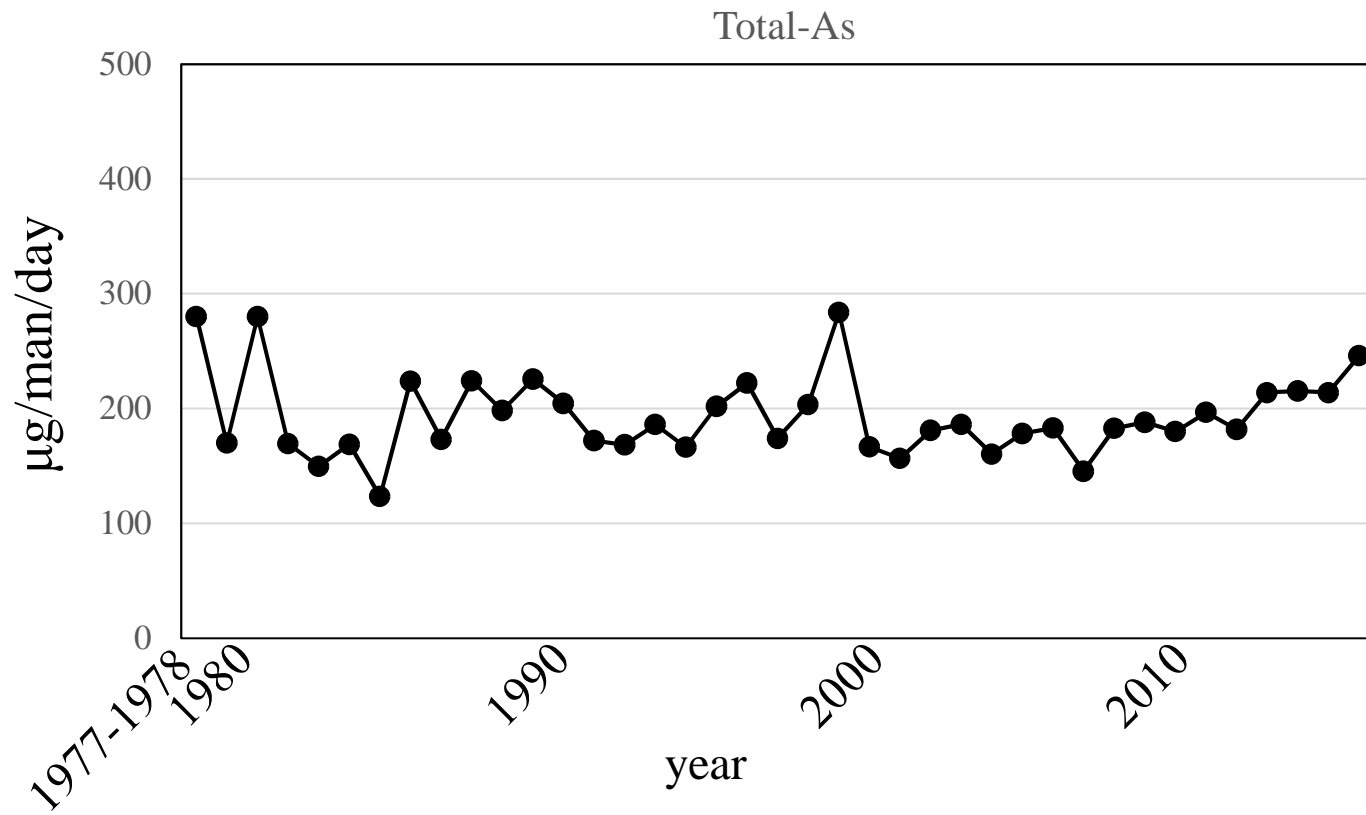


図5 総ヒ素摂取量の経年変化 (1977-2016)

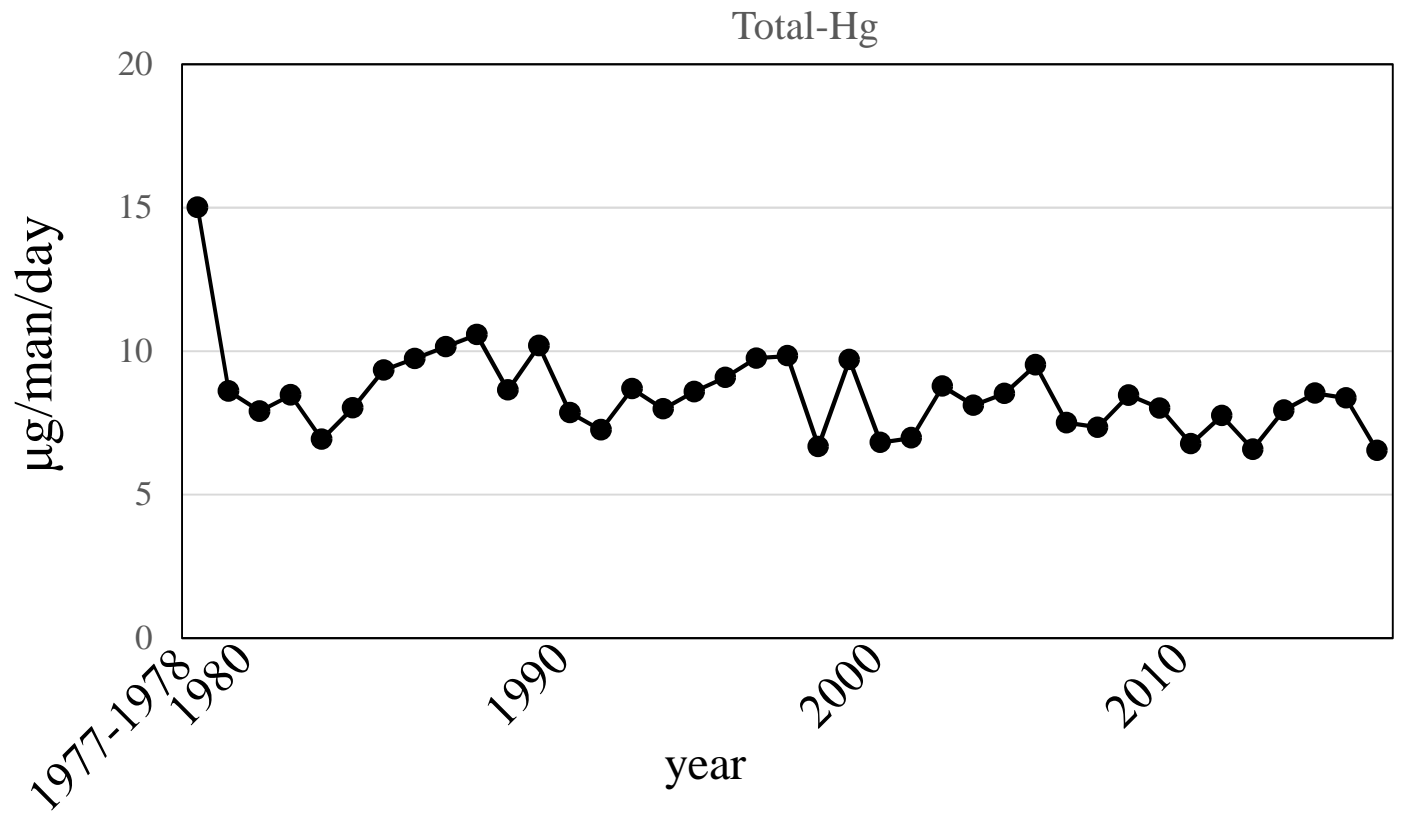


図 6 総水銀摂取量の経年変化 (1977-2016)

**食品の有害元素、ハロゲン系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分担報告書
デクロラン類摂取量推定の部**

研究要旨

本研究では、マーケットバスケット(MB)方式により、2016年に全国10地域及び特定1地域の4半期ごとに調製したトータルダイエツト(TD)試料の分析を通じ、塩素系難燃剤であるデクロラン類の全国規模の汚染実態把握と摂取量推定を3年間で実施する。デクロラン類に含まれる対象化合物は、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種類である。今年度の研究では全国10地域のうち4地域で調製されたTD試料を分析し、デクロラン類の汚染実態の把握と摂取量推定を行った。4地域分の試料の分析結果から、調査対象物質ごとの平均摂取量はそれぞれ、Dec602:3.2 ng/man/day、Dec603:0.26 ng/man/day、Dec604:0.0046 ng/man/day、CP:0.060 ng/man/day 及び Dechlorane:0.48 ng/man/day と推定され、これら5種類の調査対象物質の平均摂取量の総和として、デクロラン類の全平均摂取量は4.0 ng/man/day と推定された。なお、本年度の分析において操作ブランク値が異常を示し、分析値の品質が保証できない事から、DPの摂取量推定はおこなわなかった。

研究協力者(デクロラン類の分析)

福岡県保健環境研究所 安武大輔、佐藤 環、堀 就英

A. 研究目的

難燃剤は、プラスチック、ゴム、繊維等の高分子有機材料に添加され広く使用されている。難燃剤には、ハロゲン系やリン系などの有機系難燃剤及び金属酸化物やアンチモン系などの無機系難燃剤があり、このうちハロゲン系難燃剤は低コスト、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ドデカン(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(Dec602)、Dechlorane 603 (Dec603) 及び Dechlorane 604 (Dec604) や、Dechlorane の類縁化合物として Chlorden Plus (CP)が存在する(図 1)。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類、樹脂製の屋根材料等の用途に使用されている¹⁾²⁾。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、DP の生産量は 4,500 t 以上と推定されている³⁾⁴⁾。

Dec602 は、DP の副生成物であり⁵⁾、グラスファバーの補強ナイロンとして使用されている⁶⁾。Dec603 は Aldrin 及び Dieldrin の不純物として検出されている⁷⁾。Dec604 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⁸⁾や電気機器用のシリコングリース⁹⁾にも使用されている。CP は Chlordene や Chlordane の不純物として検出されている⁷⁾。Dec602、Dec603、Dec604 及び CP の使用状況は不明であるが、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¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。

表 1 にデクロラン類(CP は情報が無い

め未記載)の物理化学的性質を示す²⁾。なお、比較対象として 2,4,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin (TeCDD)を併せて示す¹³⁾。表 1 のように、デクロラン類は TeCDD と同様に蒸気圧や水溶解度が低く、一方で、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、注視が必要な化学物質の一つである。

DP の食品における濃度及び食品消費を通じた一日摂取量については、Kakimoto ら¹⁴⁾¹⁵⁾によって、国内の魚介類の汚染状況や日本人の摂取量調査結果が報告されているが事例がすくない。さらに、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のが現状である。

このような背景から、2013 年の分担研究では、九州地域を中心とする西日本で購入した魚介類試料中の DP 分析を行った¹⁶⁾¹⁷⁾。2014 年から 2015 年は分析対象を DP の類縁化合物に拡大し、北部九州地域で調製した TD 試料中のデクロラン類の分析を行い、一日摂取量の推定を試行した¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾。

上記の現況及び研究の進展を踏まえ、本研究では、今後 3 年間をかけ、全国で調製された TD 試料の分析を通じ、デクロラン類の汚染実態を調査するとともに国民平均摂取量を推定することとした。具体的には、2016 年に調製された全国 10 地域分の TD 試料及び特定 1 地域における 4 半期ごとの TD 試料を 3 年計画で分析し、濃度レベルの高い食品群を明らかにすると共に国民平均摂取量を推定する。今年度の研究では、全国 4 地域分の TD 試料を分析しデクロラ

ン類の摂取量を推定した。

B. 研究方法

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

2)-3. 実験操作

図2に示す操作フローに従い、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。

C . D . 研究結果及び考察

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と、2014 年及び 2015 年における操作ブランク試験の結果を表 4 に示す。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 試料を分析して得られたデクロラン類(各化合物)の濃度を、地域ごとに表 5-1 ~ 表 5-4 に示す。なお、表 5-1 ~ 表 5-4 における Total(各化合物濃度の単純な和)には *syn*-DP 及び *anti*-DP を含まない。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。表 5-1～表 5-4 に示すように、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、地域ごとに表 6-1～表 6-4 に示す。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。

食品群ごとのデクロラン類平均摂取量を表 7 に示す。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。

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²²⁾。

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^{23) 24)}。

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。

E. 参考文献

- 1) Betts K.S., A new flame retardant in the air. *Environ. Sci. Technol.* (2006) 40, 1090-1091.
- 2) Feo M. L., Baron E., Eljarrat E., Barcelo D., Dechlorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: a review. *Bioanal. Chem.* (2012) 404, 2525-2737.
- 3) Yu Z., Lu S., Gao S., Wang J., Li H., Zeng X., Dheng G. and Fu J., Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in the surface soils from e-waste recycling areas and industrial areas in South China. *Environ. Pollut.* (2010) 158, 2920-2925.
- 4) Ren N., Sverko E.D., Li Y.F., Zhang Z., Harner T., Wang D., Wan X. and MacCarty B.E., Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in Chinese air. *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42, 6476-6480.
- 5) Wang D. G., Yang M., Qi H., Sverko E., Ma W.-L., Li Y.-F., Alae M., Reiner E.J., Shen L., An Asia-specific source of Dechlorane Plus: concentration, isomer profiles, and other related compounds. *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44, 6608-6613.
- 6) Canada M., Roy S.K., *Plastics Technology Handbook*, 4th, ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
- 7) Shen L., Reiner E.J., MacPherson K.A., Kolic T.M., Helm P.A., Richman L.A., Marvin C.H., Burniston D.A., Hill B., Brindle ID., McCrindle R., Chittim B.G., Dechloranes 602, 603, 604, Dechlorane Plus and Chlordene Plus, a newly detected analogue, in tributary sediments of the Laurentian Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45, 693-699.
- 8) Krackeler J.P., Biddell W.G. Insulated high voltage wire coated with a flame retardant composition U.S. Patent No. 3,900,533, 1976.
- 9) Material Safety Data Sheet: Molykote[®]. AS-810, Dow Corning Corporation: Midland MI, 2009.
- 10) Hoh E., Zhu L. and Hites R.A., Dechlorane Plus, a Chlorinated flame retardant in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* (2006) 40, 1184-1189.

- 11) Sverko E., Tomy G.T., Reiner E.J., Li Y.-f., MacCarty B.E., Arnot J.A., Law R.J. and Hites R.A., Dechlorane Plus and related compounds in the environment: A review. *Environ. Sci. Technol.* (2011) 45, 5088-5098.
- 12) 先山孝則、中野武 高分解能 GC/MS 法を用いる環境中の塩素系難燃剤 Dechlorane Plus の分析. *分析化学* (2012) 60, 745-754.
- 13) U.S. national Library of Medicine., Toxicology Data Network, <https://toxnet.nlm.nih.gov/> (2017/3/2 Access)
- 14) Kakimoto K., Nagayashi H., Yoshida J., Akutsu Y., Konishi Y., Toriba A., Hayakawa K., Detection of Dechlorane Plus and brominated flame retardants in marketed fish in Japan., *Chemosphere* (2012) 89, 416-419.
- 15) Kakimoto K., Nagayashi H., Takagi S., Akutsu Y., Konishi Y., Kajimura K., Hayakawa K., Toriba A., Inhalation and dietary exposure to Dechlorane Plus and polybrominated diphenyl ethers in Osaka, Japan., *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2014) 99, 69-73.
- 16) Hori T., Miyawaki T., Takahashi K., Yasutake D., Yamamoto T., Kajiwarra J., Watanabe T., Concentration of Dechlorane Plus in fish samples collected in Kyushu district, western Japan., *Organohalogen Compounds* (2014) 76, 900-903.
- 17) 平成 25 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 八口ゲン系難燃剤の食品汚染度実態調査」研究分担報告書.
- 18) 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* (2016) 78, 1191-1195.
- 19) 平成 26 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.
- 20) 平成 27 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.
- 21) 岩村幸美、陣矢大助、門上希和夫 スルホキシドカラムクリーンアップを用いた底質及び魚肉試料中ポリ臭素化ジフェニルエーテル類の分析 *環境化学* (2009) 19, 527-535.
- 22) Kim J., Son M.H., Kim J., Suh J., Kang Y., Chang Y.S., Assessment of Dechlorane compounds in foodstuffs obtained from retail markets and estimates of dietary intake in Korean population. *Journal of Hazardous Materials* (2014) 275, 19-25.
- 23) Kakimoto K., Nagayoshi H., Takagi S., Akutsu K., Konishi Y., Kajimura K.,

Hayakawa K. and Toriba A., Dechlorane Plus and decabromodiphenyl ether in atmospheric particles of northeast Asian cities. *Environ. Sci. Technol.* (2010) 44, 760-766.

24) 蓑毛康太郎、野尻喜好、茂木守、大塚宣寿、堀井勇一 埼玉県の大気中 Dechlorane Plus 及び類縁化合物. *環境化学* (2016) 26, 53-59.

dietary exposure to Dechlorane Plus and related compounds in Kyushu district, Japan. 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2016.8).

2) 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).

F. 研究発表

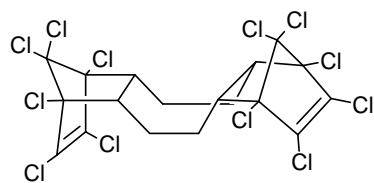
1. 論文発表

1) 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* (2016) 78, 1191-1195.

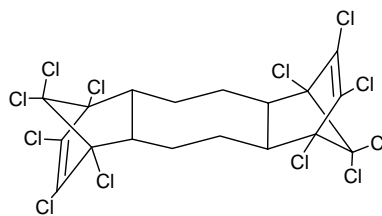
2. 学会発表

1) 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).

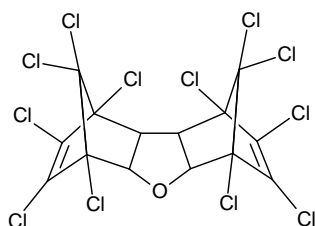
2) Takahashi K., Yasutake D., Hori T., Kogiso T., Kajiwara J., Watanabe T., Investigation of



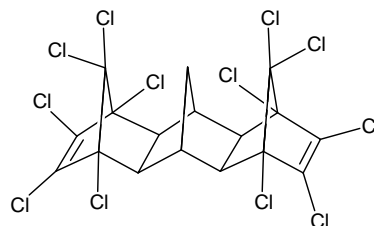
syn-Decchlorane Plus



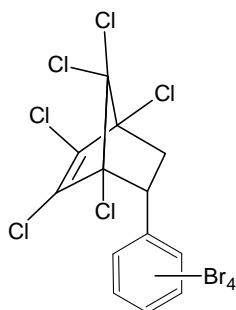
anti-Decchlorane Plus



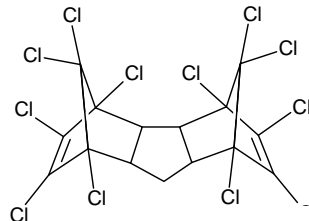
Dechlorane 602



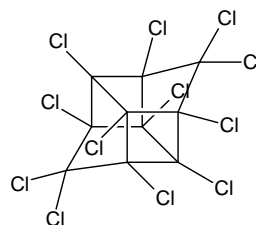
Dechlorane 603



Dechlorane 604



Chlordene Plus



Dechlorane (Mirex)

図1 デクロラン類の化学構造

表 1 デクロラン類の物理化学的性質

	DP	Dec602	Dec603	Dec604	Dechlorane	TeCDD(参考)
組成式	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₁₂	C ₁₄ H ₄ Cl ₁₂ O	C ₁₇ H ₈ Cl ₁₂	C ₁₃ H ₄ Br ₄ Cl ₆	C ₁₀ Cl ₁₂	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂
分子量	653.7	613.6	637.7	692.5	545.55	321.97
融点 ()	206	325	198	203	485	305
蒸気圧 (Pa)	4.71×10 ⁻⁷	5.53×10 ⁻⁷	1.59×10 ⁻⁷	8.47×10 ⁻⁸	1.07×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁷
水溶解度 (ng/L)	2.21	0.04	8.49	0.3	85000	200
Log Pow*	9	7.1	8.5	8.5	6.89	6.8

* Pow : オクタノール/水分配比

表 2 デクロラン類標準溶液の組成と濃度

	(ng/mL)		
	GC/MS 測定用溶液	クリーンアップス パイク用溶液	シリンジスパイク 用溶液
ネイティブ体			
Dec602	2.5	-	-
Dec 603	2.5	-	-
Dec 604	2.5	-	-
<i>syn</i> -DP	2.5	-	-
<i>anti</i> -DP	2.5	-	-
CP	2.5	-	-
Dechlorane	2.5	-	-
ラベル体			
¹³ C ₁₀ -Dec602	2.5	50	-
¹³ C ₁₀ - <i>syn</i> -DP	2.5	50	-
¹³ C ₁₀ - <i>anti</i> -DP	2.5	50	-
¹³ C ₁₀ -Dechlorane	2.5	50	-
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HeptaBDE	10	-	100

表3 HRGC/HRMS によるデクロラン類の分析条件

GC条件	
GCシステム	Agilent A7890
キャピラリーカラム	DB5 (Agilent, 0.25mm×15m, 0.1 μm)
インジェクションモード	スプリットレス
注入量	1 μL
インジェクター温度	280
キャリアーガス(流量)	ヘリウム (1.0 mL/min)
オープン温度	120 (1min保持) - 30 /min - 240 - 5 /min - 275 - 40 /min - 320 (2.88min保持)
MS条件	
MSシステム	Waters AutoSpec premier
イオン化法	EI
イオン化電圧	38eV
イオン源温度	280
分解能	10000以上
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)
¹³ C ₁₀ -Dechlorane、 ¹³ C ₁₀ -Dec602、 ¹³ C ₁₀ -DP	276.8269
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HeptaBDE	415.9096(定量用)、413.8116(確認用)

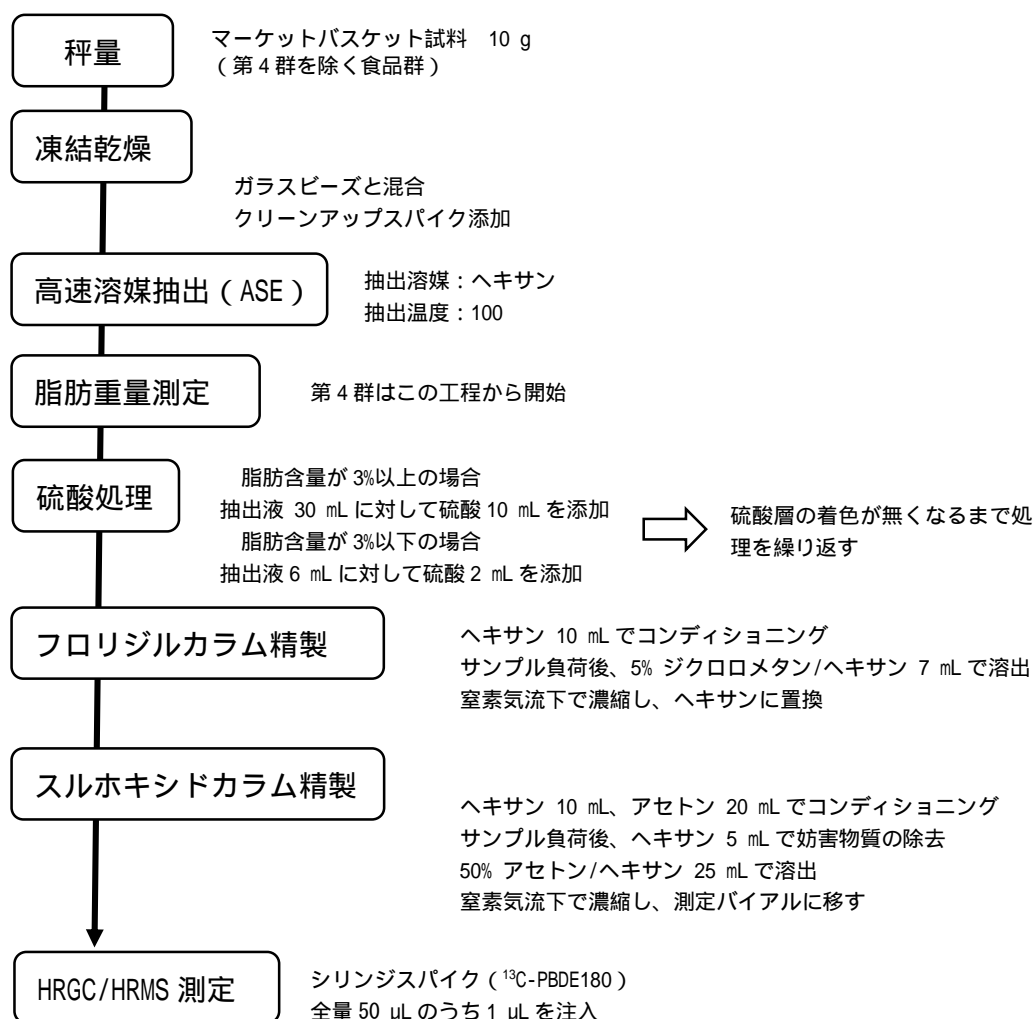


図2 デクロラン類の分析フロー

表4 デクロラン類測定における操作ブランク試験結果

	(pg/g)		
	2014年	2015年	2016年
Dec602	0.5	1.4	0.035
Dec603	7.8	0.82	ND
Dec604	未実施	ND	ND
<i>syn</i> -DP	5.3	0.66	13
<i>anti</i> -DP	29	1.9	56
CP	未実施	ND	ND
Dechlorane	未実施	0.19	ND

表 5-1 A 地域における TD 試料中のデクロラン類の濃度

		(pg/g)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群	米及びその加工品	0.74	0.48	ND	ND	0.040	1.3
2群	雑穀・芋	0.20	0.050	ND	ND	0.034	0.29
3群	砂糖・菓子類	0.53	0.26	ND	0.049	0.087	0.92
4群	油脂類	0.44	ND	ND	ND	0.33	0.77
5群	豆・豆加工品	0.19	0.10	ND	ND	0.024	0.32
6群	果実類	0.12	0.063	ND	ND	0.020	0.21
7群	有色野菜	0.21	ND	ND	0.034	0.064	0.31
8群	その他の野菜・海藻	0.12	ND	ND	ND	0.027	0.15
9群	嗜好飲料	0.065	0.048	ND	ND	0.017	0.13
10群	魚介類	27	0.41	ND	0.44	2.4	31
11群	肉・卵	3.8	0.32	ND	0.21	0.41	4.7
12群	乳・乳製品	0.39	0.081	ND	ND	0.047	0.51
13群	調味料	0.12	0.53	ND	ND	0.61	1.3
	総和	34	2.4	ND	0.74	4.1	41

表 5-2 B 地域における TD 試料中のデクロラン類の濃度

		(pg/g)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群	米及びその加工品	0.18	0.050	ND	ND	0.023	0.25
2群	雑穀・芋	0.71	0.038	ND	ND	0.0069	0.75
3群	砂糖・菓子類	0.33	0.12	ND	ND	0.068	0.52
4群	油脂類	0.55	0.72	ND	ND	ND	1.3
5群	豆・豆加工品	0.45	0.10	ND	ND	0.027	0.58
6群	果実類	19	0.038	ND	ND	0.023	19
7群	有色野菜	0.19	0.053	ND	ND	7.4	7.7
8群	その他の野菜・海藻	0.20	ND	ND	ND	0.040	0.24
9群	嗜好飲料	0.068	ND	ND	ND	ND	0.068
10群	魚介類	13	0.17	ND	ND	0.90	14
11群	肉・卵	1.1	0.11	ND	ND	0.28	1.5
12群	乳・乳製品	0.39	0.077	ND	ND	0.21	0.68
13群	調味料	0.13	ND	ND	ND	0.011	0.14
	総和	36	1.5	ND	ND	9.0	47

表 5-3 C 地域における TD 試料中のデクロラン類の濃度

		(pg/g)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群	米及びその加工品	0.11	ND	ND	ND	0.023	0.14
2群	雑穀・芋	0.16	0.061	ND	ND	0.033	0.25
3群	砂糖・菓子類	0.47	0.036	ND	ND	0.041	0.54
4群	油脂類	0.41	ND	ND	ND	0.27	0.68
5群	豆・豆加工品	0.69	0.042	ND	ND	0.013	0.74
6群	果実類	0.11	ND	ND	ND	0.031	0.14
7群	有色野菜	0.52	0.058	ND	0.058	0.032	0.67
8群	その他の野菜・海藻	0.16	ND	ND	ND	0.022	0.18
9群	嗜好飲料	0.17	0.052	ND	ND	0.014	0.24
10群	魚介類	21	0.44	ND	0.56	2.2	24
11群	肉・卵	1.7	0.57	ND	0.20	0.22	2.7
12群	乳・乳製品	0.40	0.11	ND	ND	0.086	0.60
13群	調味料	0.35	0.11	ND	ND	0.10	0.56
総和		26	1.5	ND	0.82	3.1	31

表 5-4 D 地域における TD 試料中のデクロラン類の濃度

		(pg/g)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群	米及びその加工品	0.094	0.050	ND	ND	0.0085	0.15
2群	雑穀・芋	0.15	0.25	ND	ND	ND	0.41
3群	砂糖・菓子類	0.36	0.15	ND	ND	0.095	0.61
4群	油脂類	0.55	ND	ND	ND	0.20	0.75
5群	豆・豆加工品	0.088	0.15	ND	ND	0.079	0.31
6群	果実類	0.16	ND	ND	ND	ND	0.16
7群	有色野菜	0.12	ND	ND	0.089	0.038	0.25
8群	その他の野菜・海藻	0.12	ND	ND	ND	0.043	0.16
9群	嗜好飲料	0.054	ND	ND	ND	0.026	0.080
10群	魚介類	39	0.94	ND	0.83	3.5	44
11群	肉・卵	1.7	0.91	0.22	0.15	0.31	3.3
12群	乳・乳製品	0.45	0.16	ND	ND	0.15	0.76
13群	調味料	0.050	0.18	ND	ND	0.074	0.30
総和		43	2.8	0.22	1.1	4.5	51

表 6-1 A 地域におけるデクロラン類の食品群別摂取量

		(ng/man/day)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群 米及びその加工品	0.33	0.22	0	0	0.018	0.56	
2群 雑穀・芋	0.038	0.0095	0	0	0.0063	0.054	
3群 砂糖・菓子類	0.019	0.0092	0	0.0017	0.0031	0.032	
4群 油脂類	0.0042	0	0	0	0.0031	0.0073	
5群 豆・豆加工品	0.013	0.0067	0	0	0.0016	0.021	
6群 果実類	0.012	0.0061	0	0	0.0019	0.020	
7群 有色野菜	0.017	0	0	0.0028	0.0053	0.025	
8群 その他の野菜・海藻	0.023	0	0	0	0.0050	0.028	
9群 嗜好飲料	0.044	0.033	0	0	0.012	0.088	
10群 魚介類	1.8	0.027	0	0.029	0.16	2.0	
11群 肉・卵	0.39	0.034	0	0.022	0.042	0.49	
12群 乳・乳製品	0.044	0.0092	0	0	0.0053	0.058	
13群 調味料	0.011	0.047	0	0	0.054	0.11	
Total	2.7	0.40	0	0.056	0.31	3.5	

表 6-2 B 地域におけるデクロラン類の食品群別摂取量

		(ng/man/day)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群 米及びその加工品	0.11	0.030	0	0	0.013	0.15	
2群 雑穀・芋	0.22	0.011	0	0	0.0021	0.23	
3群 砂糖・菓子類	0.016	0.0055	0	0	0.0032	0.025	
4群 油脂類	0.0056	0.0074	0	0	0	0.013	
5群 豆・豆加工品	0.032	0.0075	0	0	0.0019	0.042	
6群 果実類	1.8	0.0035	0	0	0.0021	1.8	
7群 有色野菜	0.019	0.0052	0	0	0.73	0.75	
8群 その他の野菜・海藻	0.032	0	0	0	0.0066	0.039	
9群 嗜好飲料	0.041	0	0	0	0	0.041	
10群 魚介類	1.0	0.014	0	0	0.074	1.1	
11群 肉・卵	0.17	0.016	0	0	0.042	0.22	
12群 乳・乳製品	0.050	0.010	0	0	0.026	0.085	
13群 調味料	0.010	0	0	0	0.00088	0.011	
Total	3.5	0.11	0	0	0.90	4.6	

表 6-3 C 地域におけるデクロラン類の食品群別摂取量

		(ng/man/day)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群 米及びその加工品	0.063	0	0	0	0.013	0.076	
2群 雑穀・芋	0.042	0.016	0	0	0.0089	0.067	
3群 砂糖・菓子類	0.022	0.0017	0	0	0.0019	0.026	
4群 油脂類	0.0035	0	0	0	0.0023	0.0058	
5群 豆・豆加工品	0.043	0.0026	0	0	0.00080	0.047	
6群 果実類	0.014	0	0	0	0.0039	0	
7群 有色野菜	0.054	0.0060	0	0.0060	0.0034	0.069	
8群 その他の野菜・海藻	0.036	0	0	0	0.0049	0.040	
9群 嗜好飲料	0.12	0.037	0	0	0.010	0.17	
10群 魚介類	2.3	0.048	0	0.062	0.24	2.6	
11群 肉・卵	0.22	0.074	0	0.026	0.029	0.35	
12群 乳・乳製品	0.043	0.012	0	0	0.0093	0.065	
13群 調味料	0.028	0.0087	0	0	0.0082	0.045	
Total	3.0	0.21	0	0.094	0.34	3.6	

表 6-4 D 地域におけるデクロラン類の食品群別摂取量

		(ng/man/day)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群 米及びその加工品	0.043	0.023	0	0	0.0039	0.070	
2群 雑穀・芋	0.055	0.090	0	0	0	0.15	
3群 砂糖・菓子類	0.018	0.0074	0	0	0.0047	0.030	
4群 油脂類	0.0054	0	0	0	0.0020	0.0074	
5群 豆・豆加工品	0.0055	0.0092	0	0	0.0049	0.020	
6群 果実類	0.017	0	0	0	0	0	
7群 有色野菜	0.010	0	0	0.0076	0.0032	0.021	
8群 その他の野菜・海藻	0.020	0	0	0	0.0074	0.028	
9群 嗜好飲料	0.035	0	0	0	0.017	0.051	
10群 魚介類	3.3	0.079	0	0.070	0.29	3.7	
11群 肉・卵	0.14	0.075	0.018	0.013	0.025	0.28	
12群 乳・乳製品	0.054	0.019	0	0	0.018	0.091	
13群 調味料	0.0047	0.017	0	0	0.0070	0.028	
Total	3.7	0.32	0.018	0.090	0.38	4.5	

表7 デクロラン類の食品群別平均摂取量

		(ng/man/day)					
食品群	Dec602	Dec603	Dec604	CP	Dechlorane	Total	
1群 米及びその加工品	0.14	0.067	0	0	0.012	0.21	
2群 雑穀・芋	0.088	0.032	0	0	0.0043	0.12	
3群 砂糖・菓子類	0.019	0.0060	0	0.00043	0.0032	0.028	
4群 油脂類	0.0047	0.0018	0	0	0.0019	0.0084	
5群 豆・豆加工品	0.023	0.0065	0	0	0.0023	0.032	
6群 果実類	0.46	0.0024	0	0	0.0020	0.47	
7群 有色野菜	0.025	0.0028	0	0.0041	0.18	0.22	
8群 その他の野菜・海藻	0.028	0	0	0	0.0060	0.034	
9群 嗜好飲料	0.061	0.018	0	0	0.0095	0.088	
10群 魚介類	2.1	0.042	0	0.040	0.19	2.4	
11群 肉・卵	0.23	0.050	0.0046	0.015	0.034	0.33	
12群 乳・乳製品	0.048	0.013	0	0	0.015	0.075	
13群 調味料	0.013	0.018	0	0	0.018	0.049	
総和	3.2	0.26	0.0046	0.060	0.48	4.0	

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

分担研究報告書

食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

1. 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

研究代表者 穉山 浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部
研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

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ツト(TD)試料を用いて、ダイオキシン類(PCDD/P CDFs及びCo-PCBs)の国民平均一日摂取量を推定した。国民健康・栄養調査による地域別の国民平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、飲料水を含め14群から成るTD試料を全国7地区8機関で調製した。過去の調査からダイオキシン類摂取量に占める割合の高い食品群である10群(魚介類)及び11群(肉・卵類)については、各機関がそれぞれ各3セットの試料を調製し、その他の食品群は各1セットの試料を調製した。10及び11群については試料毎にダイオキシン類を分析し、その他の群は全地区の試料を混合して分析し、ダイオキシン類の一日摂取量を求めた。その結果、体重(50 kgと仮定)あたりの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。また、同一機関であっても推定されるダイオキシン類摂取量に1.5~4.6倍の開きがあり、過去の調査結果と同様に10群に含まれている魚介類のダイオキシン類濃度が摂取量に大きな影響を与えた。

研究協力者

(一財)日本食品分析センター
伊佐川 聡、柳俊彦、飯塚誠一郎
国立医薬品食品衛生研究所
高附 巧、前田朋美、足立利華

暴露量とその経年推移に関する知見が得られている。国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するため、本年度も昨年度に引き続き全国7地区8機関において日本人の平均的な食品摂取に従ったTD試料を調製し、試料中のダイオキシン類を分析し、一日摂取量を求めた。

A. 研究目的

トータルダイエツト(TD)試料を用いたダイオキシン類の摂取量調査は、平成9年から厚生科学研究(現在は厚生労働科学研究)費補助金により、毎年実施されており、国民のダイオキシン類

B. 研究方法

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PCDDs7種、PCDFs10種及びCo-PCBs12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。

C. 研究結果及び考察

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。表 1～3 には、ND=0 の場合の PCDD/PCDFs、Co-PCBs 及び両者を合計したダイオキシン類の値を示した。なお、昨年度までは、LOD 未満の異性体を個々の異性体の LOD の 1/2 として計算した値 (以下、ND=LOD/2 と略す) についても参考値として示していた。しかし、直近 10 年間の TD 試料の各ダイオキシン類異性体の検出率をみると、10 群と 11 群以外では殆どの異性体の検出率が極めて低いことが分かる (表 4)。Global Environment Monitoring System (GEMS) では、分析値が LOD 未満となった場合は ND=LOD/2 として摂取量を推定する方法も示されているが、これは ND となった試料が全分析試料の 60% 以下であることが適用の条件になっている。このようなことから、ND=LOD/2 により推定したダイオキシン類摂取量の信頼性は低く、摂取量を著しく過大評価する可能性が高いため、本年度からは ND=0 として摂取量を推定した結果のみを示した。

また、10 及び 11 群は機関毎に 3 試料からの分析値が得られるので、表 1～3 では 10～12 群の各群からのダイオキシン類摂取量の最小値の組み合わせを #1、中央値の組み合わせを #2、最大値の組み合わせを #3 と示した。従って、PCDD/PCDFs 摂取量及び Co-PCBs 摂取量の最小値、中央値、最大値と #1、#2、#3 とは必ずしも一致しない。

1. PCDD/PCDFs 摂取量

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 (表 1)。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。

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 (表 2)。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¹⁾。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。

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 (表 3)。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。

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。

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推移を図1に示した。平成27年度までの摂取量は、平成27年度厚生労働科学研究費補助金研究事業「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」¹⁾から引用した。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。ダイオキシン類濃度の低下については、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¹⁾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。

D. 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。ダイオキシン類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類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。

E. 参考文献

- 1) 平成27年度厚生労働科学研究費補助金研究報告書「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」分担研究報告書(食品からの塩素化ダイオキシン類の摂取量調査に関する研究)

F. 研究業績

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, 2017:67:25-39.

2. 学会発表

なし

【謝辞】

TD試料の調製にご協力いただいた研究機関の諸氏に感謝いたします。

表1 平成28年度トータルダイエット(1~14群)からのダイオキシン(PCDDs+PCDFs)1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
3群(砂糖類、菓子類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
4群(油脂類)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.06			0.06			0.06			0.06			0.06			0.06		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	6.84	6.41	10.98	4.57	6.13	7.83	4.09	4.09	18.79	2.61	2.26	4.82	1.89	6.38	5.00	11.93	8.52	11.41
11群(肉類・卵類)	0.04	0.17	0.56	4.05	5.32	9.20	0.01	0.74	4.78	0.05	0.38	1.33	0.94	5.62	0.68	0.62	2.75	4.30
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
13群(調味料)	0.05			0.05			0.05			0.05			0.05			0.05		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	7.06	6.76	11.72	8.80	11.64	17.21	4.28	5.01	23.75	2.84	2.82	6.33	3.02	12.19	5.86	12.73	11.45	15.89
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.14	0.14	0.23	0.18	0.23	0.34	0.09	0.10	0.48	0.06	0.06	0.13	0.06	0.24	0.12	0.25	0.23	0.32

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.14
3群(砂糖類、菓子類)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.26
4群(油脂類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.07
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.02
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.05
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.06			0.06			0.06	0.00	0.69
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
10群(魚介類)	4.73	5.72	7.07	6.14	6.65	4.84	6.65	3.68	74.10
11群(肉類・卵類)	0.51	0.22	1.79	0.08	0.25	7.04	2.14	2.62	23.86
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.30
13群(調味料)	0.05			0.05			0.05	0.00	0.51
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	5.43	6.13	9.04	6.40	7.08	12.07	8.98	5.08	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.11	0.12	0.18	0.13	0.14	0.24	0.18	0.10	

* 一部の地域(北海道及び東北地区、中国・四国及び九州地区)の食品群1~9、12~14群は共通試料を使用した。

** 食品群10及び11におけるダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)摂取量(ND=0)の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3とした。

表2 平成28年度トータルダイエツト(1~14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
3群(砂糖類、菓子類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	16.86	21.26	32.12	13.17	12.13	26.48	9.79	13.08	47.27	7.71	8.73	14.70	6.41	9.28	15.22	18.65	26.49	29.67
11群(肉類・卵類)	0.01	0.01	1.94	0.02	0.06	1.40	1.51	1.18	0.04	0.00	0.01	0.02	0.21	0.14	5.13	0.01	1.56	0.07
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	16.92	21.32	34.10	13.24	12.23	27.93	11.34	14.31	47.36	7.75	8.79	14.77	6.67	9.47	20.41	18.71	28.10	29.78
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.34	0.43	0.68	0.26	0.24	0.56	0.23	0.29	0.95	0.16	0.18	0.30	0.13	0.19	0.41	0.37	0.56	0.60

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.04
3群(砂糖類、菓子類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.06
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.10
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
10群(魚介類)	13.91	19.29	19.58	11.13	11.10	15.53	17.48	9.40	95.85
11群(肉類・卵類)	0.11	1.88	1.65	0.00	0.00	0.04	0.71	1.19	3.89
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.04
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	14.07	21.22	21.28	11.18	11.15	15.62	18.24	9.62	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.28	0.42	0.43	0.22	0.22	0.31	0.36	0.19	

* 一部の地域(北海道及び東北地区、中国・四国及び九州地区)の食品群1~9、12~14群は共通試料を使用した。

** 食品群10及び11におけるダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)摂取量(ND=0)の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3とした。

表3 平成28年度トータルダイエツト(1~14群)からのダイオキシン類1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
4群(油脂類)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.08			0.08			0.08			0.08			0.08			0.08		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	23.69	27.67	43.09	17.75	18.26	34.31	13.88	17.17	66.06	10.32	10.99	19.52	8.30	15.66	20.22	30.58	35.01	41.07
11群(肉類・卵類)	0.06	0.18	2.50	4.07	5.37	10.60	1.51	1.92	4.82	0.05	0.39	1.35	1.15	5.76	5.82	0.63	4.31	4.36
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
13群(調味料)	0.05			0.05			0.05			0.05			0.05			0.05		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	23.98	28.08	45.82	22.05	23.87	45.14	15.62	19.32	71.11	10.59	11.61	21.10	9.69	21.66	26.27	31.44	39.55	45.67
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.48	0.56	0.92	0.44	0.48	0.90	0.31	0.39	1.42	0.21	0.23	0.42	0.19	0.43	0.53	0.63	0.79	0.91

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.07
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.09
4群(油脂類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.02
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.06
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.08			0.08			0.08	0.00	0.30
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
10群(魚介類)	18.64	25.01	26.65	17.27	17.74	20.37	24.13	12.81	88.68
11群(肉類・卵類)	0.63	2.10	3.44	0.08	0.25	7.08	2.85	2.75	10.48
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.12
13群(調味料)	0.05			0.05			0.05	0.00	0.17
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	19.50	27.34	30.32	17.58	18.23	27.69	27.22	13.97	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.39	0.55	0.61	0.35	0.36	0.55	0.54	0.28	

*一部の地域(北海道及び東北地区、中国・四国及び九州地区)の食品群1~9、12~14群は共通試料を使用した。

**食品群10及び11におけるダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)摂取量(ND=0)の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3とした。

表4 TD試料におけるダイオキシン類の検出率(平成19~28年度)¹⁾

食品群	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	59	2	0	0	0	
	1,2,3,7,8-PeCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	99	22	8	0	0	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	0	0	0	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	45	28	7	0	0	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	6	5	1	0	0	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	9	100	73	5	0	36	41	0	64	93	61	82	0
	OCDD	0	100	100	100	100	0	91	77	0	80	98	56	100	5
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0	0	5	0	0	0	0	0	100	35	0	5	9	
	1,2,3,7,8-PeCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	100	12	0	0	0	
	2,3,4,7,8-PeCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	100	57	10	0	0	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	16	16	1	0	0	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	16	6	0	0	0	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	21	6	1	0	0	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	0	5	0	0	0	0	5	0	10	35	1	0	0
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	OCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
Co-PCBs	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0	41	82	23	55	9	68	64	0	100	99	20	23	0
	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	8	1	0	0
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	49	4	0	0
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	11	0	0	0
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0	14	45	5	9	0	50	32	0	100	97	30	9	0
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	12	0	0	0
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	5	77	100	68	45	14	68	64	0	100	99	98	36	0
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	8	0	0	0
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0	0	14	0	0	0	0	0	0	100	87	1	0	0
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	16	0	0	0
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	39	0	0	0
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	97	8	0	0	0

¹⁾10~11群については各249試料、12群については157試料、それ以外の食品群については各22試料についての検出率を示す。

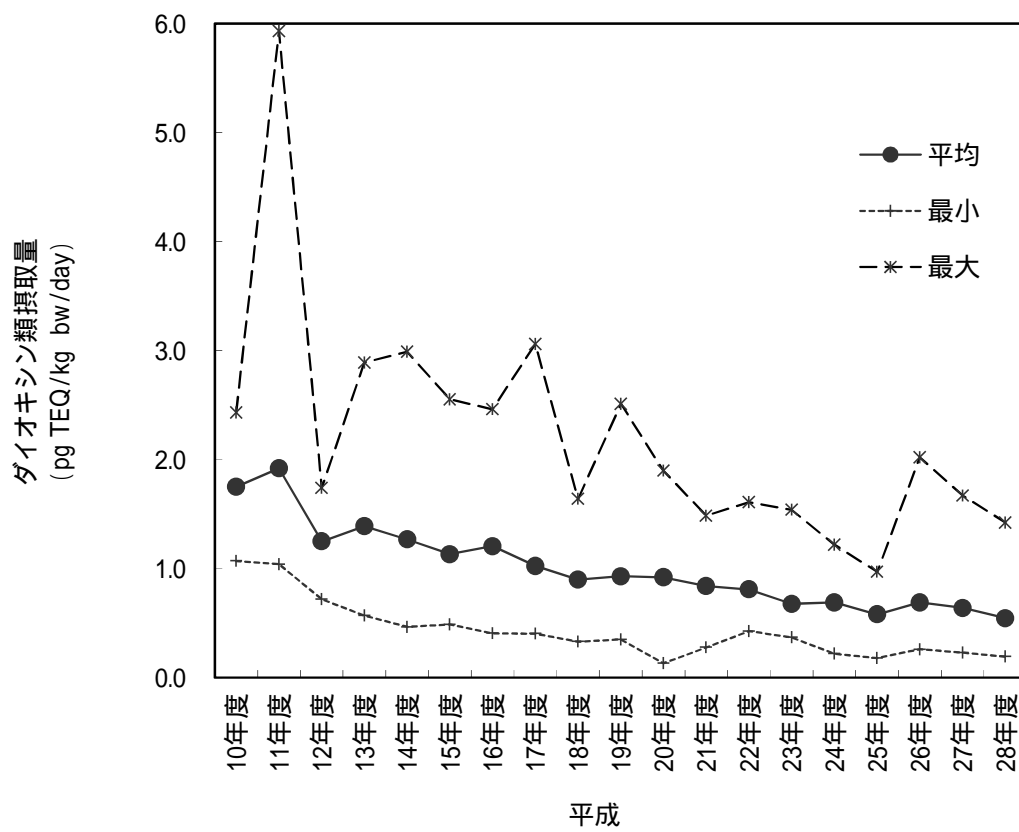


図1 ダイオキシン類摂取量の経年変化

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

分担研究報告書

食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究
2. トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

研究代表者 穂山 浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部
研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

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ツト(TD)試料を用いて、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。国民健康・栄養調査による地域別の国民平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、TD試料を全国10地域で調製した。過去の研究からPCBs摂取量に占める割合の高い食品群である10群(魚介類)と11群(肉類、卵類)について試料を調製し、PCBs異性体分析を実施した。その結果、PCBsの全国平均摂取量は、357 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)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。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、前田朋美

北海道立衛生研究所

平間祐志、橋本 諭、林 玲子

新潟県保健環境科学研究所

今井美紗子

横浜市衛生研究所

櫻井 光、高橋京子

名古屋市衛生研究所

中島正博、加藤陽康、高木恭子

滋賀県衛生科学センター

小林博美

香川県環境保健研究センター

氏家あけみ、上田淳司、安永 恵

沖縄県衛生環境研究所

高嶺朝典

福岡県保健環境研究所

佐藤 環、安武大輔、堀 就英

A. 研究目的

我が国では、通知「食品中に残留する PCB の規制について」¹⁾の中で、ポリ塩化ビフェニル

(PCBs)の耐容一日摂取量(TDI)が暫定値として示されている。トータルダイエット(TD)試料を用いたPCBsの摂取量調査は、1977年から毎年実施されており、国民のPCBs摂取量とその経年推移に関する知見が得られている。国民平均のPCBs摂取量を推定するため、本年度も昨年度に引き続き、全国10地域において日本人の平均的な食品摂取に基づいたTD試料を調製し、試料中のPCBsを分析し、一日摂取量を求めた。TD試料の調製には、地方自治体所管の衛生研究所等にご協力を頂いた。

またPCBsはその毒性学的性質からダイオキシン様PCBs(Co-PCBsとも呼ばれる)と非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の二つに分類される。そのため、欧州では、Co-PCBsとNDL-PCBsに分けてリスク管理を行っている。Co-PCBsの12異性体についてはポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン/ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDD/PCDFs)と共にダイオキシン類に分類されることが一般であり、我が国でもCo-PCBsを含めてダイオキシン類のTDIが定まっている。一方、NDL-PCBsのTDIは定まっておらず、JECFA等でリスク評価のための情報を収集中である。従って、NDL-PCBsの摂取量に関する情報を提供することは、リスク評価のために重要と考えられることから、本年度よりNDL-PCBsの摂取量についても推定した。また、NDL-PCBsの指標異性体として欧州等で使用されている6種のPCBs(PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180)(以下、6PCBs)の合計値についてもあわせて摂取量を推定した。

B. 研究方法

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15mm、長さ9.5cmのカラムに無水硫酸ナトリウム2g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル3.0g、シリカゲル0.9g、及び無水硫酸ナトリウム2g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15mm、長さ30cmのカラムに無水硫酸ナトリウム2g、アルミナ15g、無水硫酸ナトリウム2g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

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 μ L 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、シリンジスパイク 100 μ 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 μ 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 μ A

加速電圧：~ 10.0 kV

分解能：10,000 以上

モニターイオン：

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

¹³C₁₂標識 MoCB

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

¹³C₁₂標識 DiCBs

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

¹³C₁₂標識 TrCBs

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

¹³C₁₂標識 TeCBs

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

¹³C₁₂標識 PeCBs

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

¹³C₁₂標識 HxCBs

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

¹³C₁₂標識 HpCBs

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

¹³C₁₂標識 OcCBs

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

¹³C₁₂標識 NoCBs

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

¹³C₁₂標識 DeCB

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

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ン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。本分析法の各 PCBs 異性体の LOD と LOQ を表 1 に示した。

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²⁾。

C. 研究結果及び考察

1) PCBs 摂取量の推定

全 10 地域で調製した 10 群及び 11 群の分析結果から推定した PCBs 摂取量を表 2 及び表 3 に示した。表には各地域における同族体ごとの PCBs 摂取量と、それらの合計となる総 PCBs 摂取量を示した。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³⁾。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。

また、10 群と 11 群からの PCBs 摂取量について、同族体毎の割合を図 1 と図 2 に示した。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。

10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値を表 4 に示した。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。

現在、日本では PCBs に暫定 TDI (5 µg/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)⁴⁾ が作成された。この中で PCBs の TDI として 0.02 µg /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³⁾ 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。

本年度までの総 PCBs 摂取量の経年推移を、図 3 に示した。平成 27 (2015) 年度までの調査結果は、平成 27 年度厚生労働科学研究補助金研究報告書「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」³⁾ から引用した。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。

2) NDL-PCBs 摂取量の推定

各地域の TD 試料の分析結果より推定した NDL-PCBs 摂取量を表 5 に示した。また、NDL-PCBs 摂取量の指標異性として使用されている 6 PCBs の摂取量についてもあわせて表に示した。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。

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⁵⁾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。

D. 結論

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。

E. 参考文献

- 2) 厚生省環境衛生局長通知“食品中に残留する PCB の規制について”昭和 47 年 8 月 24 日、環食第 442 号(1972)
- 3) 平成 25 年度厚生労働科学研究補助金研究報告書「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」分担研究報告書(各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究)
- 4) 平成 27 年度厚生労働科学研究補助金研究報告書「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」分担研究報告書(各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究)
- 5) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 6) Uekusa Y, Takatsuki S, Tsutsumi T, Akiyama H, Matsuda R, Teshima R, Hachisuka A, Watanabe T.: Determination of polychlorinated biphenyls in marine fish obtained from tsunami-stricken areas of Japan, PLoS ONE, 12(4):e0174961.

F. 研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 本分析法の検出下限値及び定量下 限值

PCBs			PCBs				
	LOD, ng/g	LOQ, ng/g		LOD, ng/g	LOQ, ng/g		
MoCBs	#1	0.00004	0.00012	HxCBs	#128/#162	0.00007	0.00022
	#2	0.00004	0.00013		#129	0.00010	0.00032
	#3	0.00004	0.00014		#130	0.00010	0.00032
DiCBs	#4	0.00009	0.00029		#131/#133	0.00010	0.00032
	#6	0.00006	0.00020		#132/#161	0.00010	0.00032
	#7	0.00006	0.00020		#134	0.00010	0.00032
	#8/#5	0.00024	0.00079		#135	0.00010	0.00032
	#9	0.00006	0.00020		#136/#148	0.00010	0.00032
	#10	0.00005	0.00017		#137	0.00010	0.00032
	#11	0.00070	0.00234		#138	0.00010	0.00034
	#13/#12	0.00005	0.00018		#140	0.00010	0.00032
	#14	0.00006	0.00020		#141	0.00010	0.00032
	#15	0.00006	0.00021		#142	0.00010	0.00032
TrCBs	#16	0.00026	0.00087		#143	0.00010	0.00032
	#17	0.00034	0.00113		#144	0.00010	0.00032
	#18	0.00077	0.00258		#145	0.00010	0.00032
	#19	0.00011	0.00036		#146	0.00010	0.00032
	#20/#33	0.00088	0.00292		#147	0.00010	0.00032
	#21	0.00008	0.00028		#149/#139	0.00009	0.00031
	#22	0.00042	0.00140		#150	0.00010	0.00032
	#23	0.00008	0.00028		#151	0.00010	0.00032
	#24	0.00008	0.00028		#152	0.00010	0.00032
	#25	0.00008	0.00028		#153	0.00010	0.00033
	#26	0.00008	0.00028		#154	0.00010	0.00032
	#27	0.00008	0.00028		#155	0.00005	0.00017
	#28	0.00095	0.00318		#156	0.00008	0.00026
	#29	0.00008	0.00028		#157	0.00011	0.00037
	#30	0.00008	0.00028		#158	0.00010	0.00032
	#31	0.00068	0.00226		#159	0.00010	0.00032
	#32	0.00030	0.00101		#160	0.00010	0.00032
	#34	0.00008	0.00028		#164/#163	0.00010	0.00032
	#35	0.00008	0.00028		#165	0.00010	0.00032
	#36	0.00008	0.00028		#166	0.00010	0.00032
	#37	0.00057	0.00190		#167	0.00012	0.00038
	#38	0.00007	0.00022		#168	0.00010	0.00032
	#39	0.00008	0.00028		#169	0.00014	0.00047
TeCBs	#40/#57	0.00010	0.00032	HpCBs	#170	0.00013	0.00044
	#41	0.00011	0.00035		#171	0.00011	0.00038
	#42	0.00023	0.00076		#172	0.00011	0.00038
	#43/#49	0.00048	0.00161		#173	0.00011	0.00038
	#44	0.00031	0.00103		#174	0.00012	0.00040
	#45	0.00011	0.00035		#175	0.00011	0.00038
	#46	0.00011	0.00035		#176	0.00011	0.00038
	#48/#47	0.00029	0.00096		#177	0.00011	0.00038
	#50	0.00011	0.00035		#178	0.00011	0.00038
	#51	0.00011	0.00035		#179	0.00011	0.00038
	#52/#69	0.00056	0.00186		#180	0.00011	0.00035
	#53	0.00011	0.00035		#181	0.00011	0.00038
	#54	0.00007	0.00022		#182/#187	0.00014	0.00047
	#55	0.00011	0.00035		#183	0.00011	0.00038
	#56	0.00024	0.00081		#184	0.00011	0.00038
	#58	0.00011	0.00035		#185	0.00011	0.00038
	#59	0.00011	0.00035		#186	0.00011	0.00038
	#60	0.00015	0.00050		#188	0.00009	0.00030
	#61	0.00011	0.00035		#189	0.00009	0.00031
	#62	0.00011	0.00035		#190	0.00011	0.00038
	#63	0.00011	0.00035		#191	0.00011	0.00038
	#64/#72	0.00012	0.00040		#192	0.00011	0.00038
	#65/#75	0.00011	0.00035		#193	0.00011	0.00038
	#66	0.00033	0.00109	OcCBs	#194	0.00024	0.00081
	#67	0.00011	0.00035		#195	0.00010	0.00033
	#68	0.00011	0.00035		#196	0.00009	0.00030
	#70	0.00058	0.00192		#197	0.00009	0.00030
	#71	0.00030	0.00101		#198	0.00009	0.00030
	#73	0.00011	0.00035		#199	0.00009	0.00030
	#74	0.00040	0.00133		#200	0.00009	0.00031
	#76	0.00011	0.00035		#201	0.00009	0.00030
	#77	0.00013	0.00043		#202	0.00007	0.00024
	#78	0.00013	0.00043		#203	0.00007	0.00023
	#79	0.00008	0.00028		#204	0.00009	0.00030
	#80	0.00011	0.00035		#205	0.00010	0.00033
	#81	0.00020	0.00067	NoCBs	#206	0.00011	0.00038
	#82	0.00015	0.00049		#207	0.00008	0.00028
PeCBs	#83/#108	0.00015	0.00049		#208	0.00005	0.00018
	#84	0.00015	0.00049	DeCBs	#209	0.00011	0.00037
	#85	0.00015	0.00049				
	#86/#117/#97	0.00015	0.00049				
	#87/#115	0.00036	0.00119				
	#88	0.00015	0.00049				
	#89/#90	0.00015	0.00049				
	#91/#121	0.00015	0.00049				
	#92	0.00015	0.00049				
	#94	0.00015	0.00049				
	#96	0.00015	0.00049				
	#98/#95	0.00018	0.00061				
	#99	0.00025	0.00084				
	#100	0.00015	0.00049				
	#101	0.00052	0.00175				
	#102/#93	0.00015	0.00049				
	#103	0.00015	0.00049				
	#104	0.00011	0.00037				
	#105/#127	0.00015	0.00050				
	#106	0.00015	0.00049				
	#109/#107	0.00015	0.00049				
	#110	0.00046	0.00152				
	#111	0.00015	0.00049				
	#112/#119	0.00015	0.00049				
	#113	0.00015	0.00049				
	#114	0.00020	0.00067				
	#118	0.00033	0.00108				
	#120	0.00015	0.00049				
	#122	0.00015	0.00049				
	#123	0.00010	0.00033				
	#124	0.00015	0.00049				
	#125/#116	0.00015	0.00049				
	#126	0.00021	0.00071				

表 2 10 群からの PCBs 摂取量

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.20	0.20	0.13	0.16	0.17	0.52	0.15	0.32	0.19	0.12	0.22
DiCBs	3.25	3.03	1.97	2.58	2.46	9.48	2.47	5.24	2.31	2.17	3.50
TrCBs	23.8	16.4	7.55	21.0	11.3	28.9	20.6	18.8	15.3	12.8	17.6
TeCBs	79.2	54.0	23.9	49.9	27.7	69.1	63.0	50.4	41.9	29.0	48.8
PeCBs	143	97.7	45.1	71.5	51.0	128	106	99.2	88.5	43.2	87.3
HxCBs	174	126	60.9	79.7	59.7	170	134	154	153	46.2	116
HpCBs	56.6	43.6	22.7	25.6	20.5	69.1	47.7	57.1	60.1	13.3	41.6
OcCBs	7.83	6.53	3.23	3.82	2.99	14.6	7.47	9.41	7.86	1.81	6.55
NoCBs	1.24	1.10	0.45	0.62	0.50	5.26	1.13	1.25	0.94	0.24	1.27
DeCB	4.29	15.0	0.47	6.65	0.48	3.34	6.75	2.15	0.87	5.49	4.55
総PCBs	493	363	166	261	177	499	389	398	371	154	327

表 3 11 群からの PCBs 摂取量

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.07	0.05	0.08	0.06	0.06	0.05	0.08	0.40	0.09	0.08	0.10
DiCBs	1.09	2.73	0.54	0.51	0.46	1.79	0.75	1.46	1.01	0.93	1.13
TrCBs	3.70	12.9	0.93	1.35	1.47	6.00	1.83	4.21	2.63	2.97	3.80
TeCBs	2.84	11.7	2.34	2.82	4.31	6.56	3.05	6.91	4.22	2.92	4.77
PeCBs	1.49	6.84	7.07	4.21	13.1	5.72	4.29	10.6	8.11	2.82	6.42
HxCBs	1.44	6.96	16.3	2.96	17.8	8.96	7.65	8.36	14.5	4.01	8.89
HpCBs	0.55	3.34	6.37	0.83	5.83	3.40	2.55	3.41	4.86	2.12	3.33
OcCBs	0.16	0.68	1.20	0.22	0.97	0.78	0.46	0.70	0.98	0.44	0.66
NoCBs	0.00	0.14	0.22	0.00	0.18	0.15	0.08	0.12	0.17	0.10	0.12
DeCB	0.04	0.07	0.15	0.04	0.12	0.13	0.09	0.15	0.13	0.19	0.11
総PCBs	11	45	35	13	44	34	21	36	37	17	29

表 4 10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.27	0.26	0.21	0.22	0.22	0.58	0.23	0.72	0.28	0.21	0.32
DiCBs	4.35	5.76	2.52	3.09	2.92	11.3	3.22	6.70	3.32	3.10	4.62
TrCBs	27.5	29.3	8.48	22.3	12.7	34.9	22.4	23.0	17.9	15.8	21.4
TeCBs	82.1	65.7	26.3	52.7	32.1	75.6	66.1	57.3	46.1	31.9	53.6
PeCBs	144	105	52.1	75.7	64.0	134	110	110	96.6	46.0	93.7
HxCBs	175	133	77.2	82.7	77.4	179	142	163	167	50.2	125
HpCBs	57.1	46.9	29.0	26.4	26.3	72.5	50.3	60.5	64.9	15.4	44.9
OcCBs	7.99	7.21	4.43	4.04	3.95	15.4	7.94	10.1	8.84	2.25	7.21
NoCBs	1.24	1.23	0.67	0.62	0.68	5.41	1.22	1.37	1.10	0.34	1.39
DeCB	4.34	15.1	0.62	6.69	0.60	3.47	6.84	2.30	1.00	5.68	4.66
総PCBs	505	409	202	275	221	532	410	434	407	171	357

表 5 10 群と 11 群試料からの 6PCBs 及び NDL-PCBs 摂取量

食品群	PCBs	地域										平均値
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
10群	6PCBs	159	114	53.8	81.1	51.6	145	120	139	124	47.4	104
	NDL-PCBs	452	334	153	241	162	464	357	369	346	142	302
11群	6PCBs	2.3	9.8	14.2	4.0	14.4	10.5	6.8	9.7	13.6	4.7	9.0
	NDL-PCBs	11	43	31	12	39	31	19	33	33	15	27
10群と11群	6PCBs	161	124	68	85	66	156	127	148	138	52	113
の合計	NDL-PCBs	463	377	184	253	201	496	376	402	379	158	329

(ng/person/day)

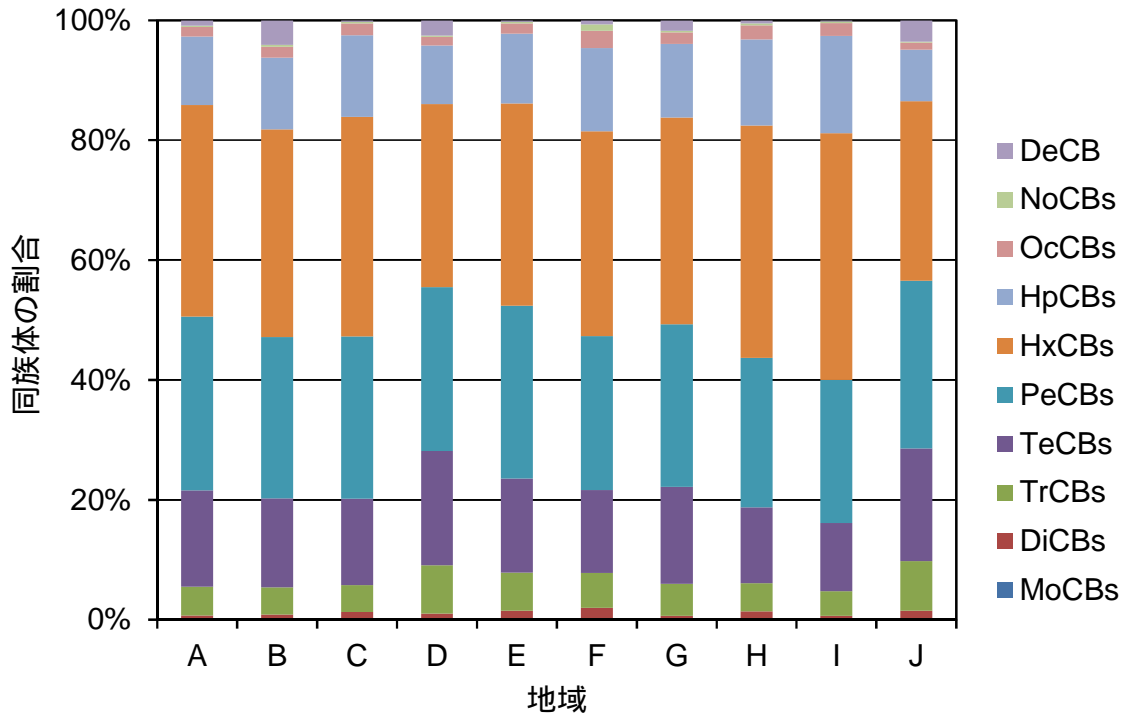


図 1 10 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

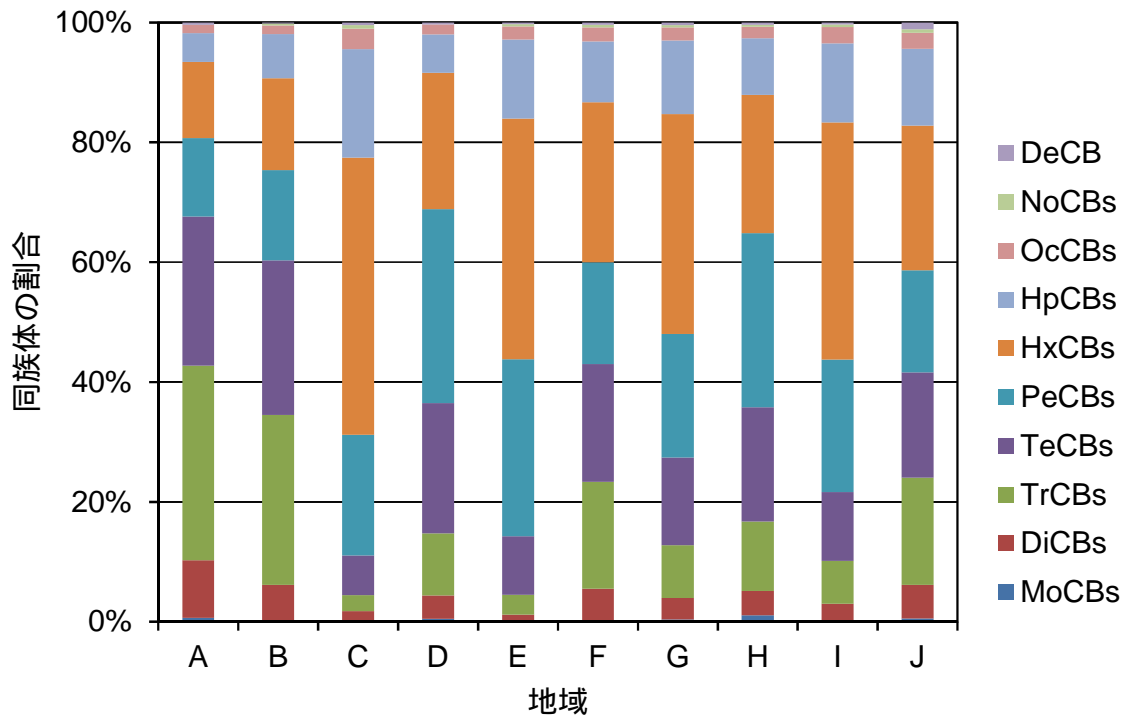


図 2 11 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

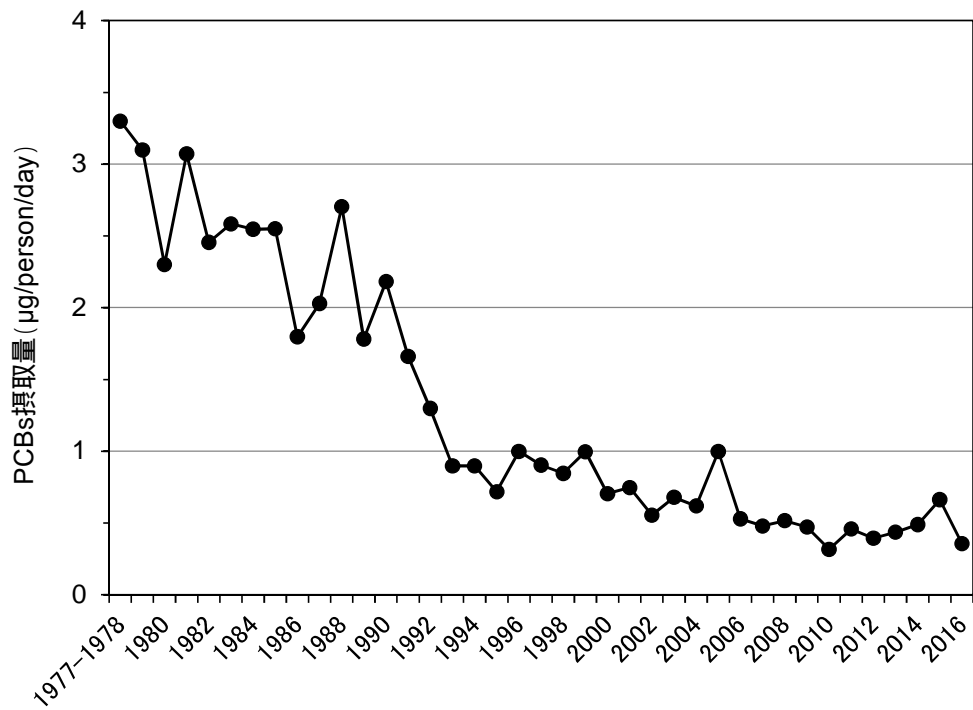


図3 総 PCBs 摂取量の経年変化 (1977 ~ 2016)

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年度研究分担報告書

研究分担課題：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

研究分担者 井之上 浩一

要旨 本研究では、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。PFCsは、フッ素を構造に多数含み、撥水・撥油性を示し、様々な生活用品に利用されている。その一方で、世界的な環境汚染が報告され、POPs条約や化審法などに規制を受けるようになってきた。しかしながら、ヒト血液などに未だ汚染が確認されており、曝露要因の推定が必要となっている。特に、近年では食品からの汚染が懸念され、様々なモニタリング評価が国際的に実施されている。そこで、本研究では、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をまとめた。また、食品からのPFCs摂取量推定についてもまとめた。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。その結果、ESI-ネガティブイオンにより、良好にイオン化し、分離も達成できた。本分析法を用いて、今後は日本独自の食事や食品に関して、調査を目指す。

A. 研究目的

有機フッ素化合物（Perfluorocompounds: PFCs）は、撥水・撥油性の物理化学的物性を示すことから、撥水剤、界面活性剤、金属メッキ処理剤および調理用器具のコーティング剤などに利用されている。PFCsは、炭素鎖の長さが異なる複数の同族体を有し、その物性・化学的性質は炭素鎖の長さで異なる。特に、炭素数が8個のパーフルオロオクタン酸（Perfluorooctanoic acid, PFOA, 図1）およびパーフルオロオクタンスルホン酸（Perfluorooctanesulfonic acid, PFOS, 図1）は残留性が高く、環境（河川、土壌、大気など）や野生生物（魚、鳥、哺乳類など）において世界的規模で検出されている。特に、ヒトへの曝露に関しては最も注目され、世界中の人々でPFOSやPFOAの血中

濃度レベルが報告された。そのなかで、Zhaoらが示すように、1900年代をピークに現在までに血液濃度レベルは低下傾向にあるが、その汚染レベルはppb程度を維持し続けている(図2)¹⁾。PFCs曝露による毒性影響は、実験動物を用いた投与実験で発ガン性²⁾や発達障害³⁾などが報告され、その他、近年では甲状腺への障害も示されている⁴⁾。

PFOSは、残留性有機汚染物質（POPs）の減少を目的とする製造・使用・輸出入の制限を有する残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）へ掲載され、日本においても、化学物質の審査および製造などの規制に関する法律（化審法）の第一種特定化学物質、特定化学物質の環境への排出量の把握および管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）の第一種指定

化学物質に指定されている。一方、PFOA については、米国環境保護庁において、その自主削減プログラム対象となる生産企業の自主削減が求められ、日本では化審法の第二種監視化学物質に指定されている。一方で、PFCs の炭素や官能基などが異なる同族体は、それらの規制対象とはなっていない。

PFCs のヒト曝露において、環境要因（大気および飲料水）を主な経路としてきたが、近年になり、食品由来が懸念されている⁵⁻¹⁰。PFCs の食品を経由した摂取量推定は、国際的に数多くの研究報告があり、それらの結果から食品による一般的なヒト摂取量を推定することが可能である。しかしながら、日本独自の研究（日本人を対象とした食事や食品など）は数少なく、国際的に認知されている報告は殆どない。そこで、本研究では、食品由来による日本独自の PFCs 摂取量推定を算定することを目的とする。

国際的に報告されているヒト曝露量から概算値やその他問題点などを示す。

新たな分析技術を考案し、測定対象 PFCs の算定と基礎的な検討を実施する。

本研究では、およびを主な目的として、検討を実施する。

B. 研究方法

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。

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/PDAeλ 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

Collision energy: 15-50 eV

C. 研究結果

C.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¹¹⁾. 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¹¹⁾. 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¹²⁾.

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¹³⁾.

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(図3)¹⁴⁾.

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¹⁵⁾. 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. PFOS および PFOA のみ検出レベルを図4に示す¹⁵⁾.

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¹⁶⁾. 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¹⁶⁾.

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¹⁷⁾. 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¹⁸⁾. 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, PFDoA, PFNA, PFOA, PFOS, PFUdA, PFHpA, PFHxA)では, 最も多く検出された¹⁸⁾.

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¹⁹⁾. 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(図5)¹⁹⁾. 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²⁰⁾. 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²¹⁾.

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²²⁾. 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²²⁾. 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²³⁾．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²⁴⁾．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²⁵⁾．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²⁶⁾．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²⁶⁾．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²⁷⁾．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²⁷⁾．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²⁸⁾．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²⁸⁾．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±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²⁹⁾．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³⁰⁾．

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³¹⁾．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³¹⁾．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³²⁾．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³²⁾．近年では，PFCs（12 種類）を 3 つのグループに分類し（ΣPFCAs：合計 PFCAs（C6-C14），ΣPFSAAs：合計 PFSAAs（C6-C10），ΣPFAAs：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³³⁾．本結果による検出頻度とレベルを表 2 に示す³³⁾．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³⁴⁾。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³⁵⁾。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³⁵⁾。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³⁵⁾。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³⁶⁾。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³⁶⁾。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³⁷⁾。各魚介類において、分析対象物質の合計値(Σ 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³⁶⁾とは全く異なった値であった³⁷⁾。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³⁸⁾。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(Σ 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⁴⁰⁻⁴²⁾。

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(Σ PFAAs = PFBA+PFPeA+PFHxA+PFHpA+PFOA+PFNA+PFDA+PFUnDA+PFDoDA+PFTriDA+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⁴³⁾。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⁴³⁾。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⁴⁴⁾。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 (図 6)⁴⁴⁾。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 (様々な食品が総合的に曝露の要因となっているとの結論である)⁴⁴⁾。

C.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⁴²⁾。それ以外の PFCs に関しても, 数 ng/kg 体重/日であると結論付けている⁴⁵⁾。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。

C.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。表 1 に今回対象とする PFCs を示す。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 (図 7)。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

D. 考察

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 (表 3) 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。

E. 結論

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．

F. 研究発表

1. 論文発表
特になし

2. 学会発表
特になし

G. 知的財産権の出願，登録状況
特になし

H. 健康危機情報
特になし

I. 参考文献

- 1) Haug, L.S., Thomsen, C., Becher, G. : Time trends and the influence of age and gender on serum concentrations of perfluorinated compounds in archived human samples, *Environ. Sci. Technol.* 43, 2131-2136 (2009).
- 2) Kennedy, G.L., Jr., Butenhoff, J.L., Olsen, G.W., O'Connor, J.C., Seacat, A.M., Perkins, R.G., Biegel, L.B., Murphy, S.R., Farrar, D.G. : The toxicology of perfluorooctanoate, *Crit. Rev. Toxicol.* 34, 351-384 (2004).
- 3) Lau, C., Butenhoff, J.L., Rogers, J.M. : The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 198, 231-241 (2004).
- 4) Coperchini, F., Awwad, O., Rotondi, M., Santini, F., Imbriani, M., Chiovato, L. : Thyroid disruption by perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA), *J. Endocrinol. Invest.* 40, 105-121 (2017).
- 5) Ericson, I., Martí-Cid, R., Nadal, M., Van Bavel, B., Lindström, G., Domingo, J.L. : Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) market, *J. Agric. Food Chem.* 56, 1787-1794 (2008)
- 6) D' Hollander, W., De Voogt, P., De Coen, W., Bervoets, L. : Perfluorinated substances in human food and other sources of human exposure, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 208, 179-215 (2010)
- 7) Domingo, J.L. : Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds, *Environ. Int.* 40, 187-195 (2012)
- 8) Lau, C. : Perfluoroalkyl acids: recent research highlights, *Reprod. Toxicol.* 33, 405-409 (2012)
- 9) Picó, Y., Farré, M., Llorca, M., Barceló, D. : Perfluorinated compounds in food: a global perspective, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 51, 605-625 (2011)
- 10) Nadal, M., Domingo, J.L. : Indoor dust levels of perfluoroalkyl substances (PFASs) and

- the role of ingestion as an exposure pathway: a review, *Curr. Org. Chem.* 18, 2200-2208 (2014)
- 11) Stahl, L.L., Snyder, B.D., Olsen, A.R., Kincaid, T.M., Wathen, J.B., McCarty, H.B. : Perfluorinated compounds in fish from U.S. urban rivers and the Great Lakes, *Sci. Total Environ.* 499, 185-195 (2014)
- 12) Blaine, A.C., Rich, C.D., Sedlacko, E.M., Hyland, K.C., Stushnoff, C., Dickenson, E.R.V., Higgins, C.P. : Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca sativa*) and strawberry (*Fragaria ananassa*) irrigated with reclaimed water, *Environ. Sci. Technol.* 48, 14361-14368 (2014)
- 13) Gewurtz, S.B., Bhavsar, S.P., Petro, S., Mahon, C.G., Zhao, X., Morse, D., Reiner, E.J., Tittlemier, S.A., Braekevelt, E., Drouillard, K. : High levels of perfluoroalkyl acids in sport fish species downstream of a firefighting training facility at Hamilton International Airport, Ontario, Canada, *Environ. Int.* 67, 1-11 (2014)
- 14) Hölzer, J., Göen, T., Just, P., Reupert, R., Rauchfuss, K., Kraft, M., Müller, J., Wilhelm, M. : Perfluorinated compounds in fish and blood of anglers at Lake Möhne, Sauerland area, Germany, *Environ. Sci. Technol.* 45, 8046-8052 (2011)
- 15) Noorlander, C.W., Van Leeuwen, S.P.J., Te Biesebeek, J.D., Mengelers, M.J.B., Zeilmaker, M.J. : Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands, *J. Agric. Food Chem.* 59, 7496-7505 (2011)
- 16) Domingo, J.L., Jogsten, I.E., Eriksson, U., Martorell, I., Perelló, G., Nadal, M., Bavel, B.V. : Human dietary exposure to perfluoroalkyl substances in Catalonia, Spain, Temporal trend, *Food Chem.* 135, 1575-1582 (2012)
- 17) Munsch, C., Marchand, P., Venisseau, A., Veyrand, B., Zendong, Z. : Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts, *Chemosphere* 91, 233-240 (2013)
- 18) Rivière, G., Sirot, V., Tard, A., Jean, J., Marchand, P., Veyrand, B., Le Bizec, B., Leblanc, J.C. : Food risk assessment for perfluoroalkyl acids and brominated flame retardants in the French population: results from the second French total diet study, *Sci. Total Environ.* 491-492, 176-183 (2014)
- 19) Vestergren, R., Berger, U., Glynn, A., Cousins, I.T. : Dietary exposure to perfluoroalkyl acids for the Swedish population in 1999, 2005 and 2010, *Environ. Int.* 49, 120-127 (2012)
- 20) Johansson, J.H., Berger, U., Vestergren, R., Cousins, I.T., Bignert, A., Glynn, A., Darnerud, P. O. Temporal trends (1999-2010) of perfluoroalkyl acids in commonly consumed food items, *Environ. Pollut.* 188, 102-108 (2014)
- 21) Gebbink, W.A., Glynn, A., Darnerud, P.O., Berger, U. : Perfluoroalkyl acids and their precursors in Swedish food: the relative importance of direct and indirect dietary exposure, *Environ. Pollut.* 198, 108-115 (2015)
- 22) Dellatte, E., Brambilla, G., De Filippis, S.P., di Domenico, A., Pulkrabova, J., Eschauzier, C., Klenow, S., Heinemeyer, G., de Voogt, P. : Occurrence of selected perfluorinated alkyl acids in lunch meals served at school canteens in Italy and their relevance for children's intake, *Food Addit. Contam. Part A* 30, 1590-1597 (2013)
- 23) Guerranti, C., Perra, G., Corsolini, S., Focardi, S.E. : Pilot study on levels of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in selected foodstuffs and human milk from Italy, *Food*

- Chem.* 140, 197-203 (2013)
- 24) Squadrone, S., Ciccotelli, V., Favaro, L., Scanzio, T., Prearo, M., Abete, M.C. : Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Italy: analysis of two edible fish from Lake Maggiore, *Chemosphere* 114, 181-18 (2014)
- 25) Barbarossa, A., Gazzotti, T., Zironi, E., Serraino, A., Pagliuca, G. : Short communication: monitoring the presence of perfluoroalkyl substances in Italian cow milk, *J. Dairy Sci.* 97, 3339-3343 (2014)
- 26) Vassiliadou, I., Costopoulou, D., Kalogeropoulos, N., Karavoltsos, S., Sakellari, A., Zafeiraki, E., Dassenakis, M., Leondiadis, L. : Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish, *Chemosphere* 127, 117-126 (2015)
- 27) Zafeiraki, E., Costopoulou, D., Vassiliadou, I., Leondiadis, L., Dassenakis, E., Hoogenboom, R.L.A.P., van Leeuwen, S.P.J. : Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece, *Chemosphere* 144, 2106-2112 (2016)
- 28) Eriksson, U., Kärrman, A., Rotander, A., Mikkelsen, B., Dam, M. : Perfluoroalkyl substances (PFASs) in food and water from Faroe Islands, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7940-7948 (2013)
- 29) Carlsson, P., Herzke, D., Kallenborn, R. : Polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and perfluorinated alkylated substances (PFASs) in traditional seafood items from western Greenland, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4741-4750 (2014)
- 30) Long, M., Knudsen, A.K., Pedersen, H.S., Bonfeld-Jørgensen, E.C. : Food intake and serum persistent organic pollutants in Greenlandic pregnant women: the ACCEPT sub-study, *Sci. Total Environ.* 529, 198-212 (2015)
- 31) Herzke, D., Huber, S., Bervoets, L., D' Hollander, W., Hajslova, J., Pulkrabova, J., Brambilla, G., De Filippis, S.P., Klenow, S., Heinemeyer, G., de Voogt, P. : Perfluorinated alkylated substances in vegetables collected in four European countries; occurrence and human exposure estimations, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7930-7939 (2013)
- 32) Hlouskova, V., Hradkova, P., Poustka, J., Brambilla, G., De Filippis, S. P., D' Hollander, W., Bervoets, L., Herzke, D., Huber, S., de Voogt, P., Pulkrabova, J. : Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in various food items of animal origin collected in four European countries, *Food Addit. Contam. Part A* 30, 1918-1932 (2013)
- 33) D' Hollander, W., Herzke, D., Huber, S., Hajslova, J., Pulkrabova, J., Brambilla, G., De Filippis, S.P., Bervoets, L., de Voogt, P. : Occurrence of perfluorinated alkylated substances in cereals, salt, sweets and fruit items collected in four European countries, *Chemosphere* 129, 179-185 (2015)
- 34) Zhao, Y.G., Wan, H.T., Law, A.Y.S., Wei, X., Huang, Y.Q., Giesy, J.P., Wong, M.H., Wong, C.K. C. : Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound-contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen, *Chemosphere* 85, 277-283 (2011)
- 35) Zhang, T., Sun, H., Lin, Y., Wang, L., Zhang, X., Liu, Y., Geng, X., Zhao, L., Li, F., Kannan, K. : Perfluorinated compounds in human blood, water, edible freshwater fish, and seafood in China: daily intake and regional differences in human exposures, *J. Agric. Food Chem.* 59, 11168-11176 (2011)
- 36) Wu, Y., Wang, Y., Li, J., Zhao, Y., Guo, F., Liu, J., Cai, Z. : Perfluorinated compounds in

- seafood from coastal areas in China, *Environ. Int.* 42, 67-71 (2012)
- 37) Yang, L., Tian, S., Zhu, L., Liu, Z., Zhang, Y. : Bioaccumulation and distribution of perfluoroalkyl acids in seafood products from Bohai Bay, China, *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 1972-1979 (2012)
- 38) Shi, Y., Wang, J., Pan, Y., Cai, Y. : Tissue distribution of perfluorinated compounds in farmed freshwater fish and human exposure by consumption, *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 717-723 (2012)
- 39) He, X., Dai, K., Li, A., Chen, H. : Occurrence and assessment of perfluorinated compounds in fish from the Danjiangkou reservoir and Hanjiang river in China, *Food Chem.* 174, 180-187 (2015)
- 40) Ruan, T., Lin, Y., Wang, T., Liu, R., Jiang, G. : Identification of Novel Polyfluorinated Ether Sulfonates as PFOS Alternatives in Municipal Sewage Sludge in China, *Environ Sci Technol.* 49, 6519-27 (2015)
- 41) Wang, S., Huang, J., Yang, Y., Hui, Y., Ge, Y., Larssen, T., Yu, G., Deng, S., Wang, B., Harman, C. : First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: its toxicity, persistence, and presence in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 47, 10163-70 (2013)
- 42) Shi, Y., Vestergren, R., Zhou, Z., Song, X., Xu, L., Liang, Y., Cai, Y. : Tissue Distribution and Whole Body Burden of the Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acid F-53B in Crucian Carp (*Carassius carassius*): Evidence for a Highly Bioaccumulative Contaminant of Emerging Concern, *Environ. Sci. Technol.* 49, 14156-65 (2015)
- 43) Heo, J.J., Lee, J.W., Kim, S.K., Oh, J.E. : Foodstuff analyses show that seafood and water are major perfluoroalkyl acids (PFAAs) sources to humans in Korea, *J. Hazard. Mater.* 279, 402-409 (2014)
- 44) Kim, H.Y., Kim, S.K., Kang, D.M., Hwang, Y.S., Oh, J.E. : The relationships between sixteen perfluorinated compound concentrations in blood serum and food, and other parameters, in the general population of South Korea with proportionate stratified sampling method, *Sci. Total Environ.* 470-471, 1390-1400 (2014)
- 45) EFSA: Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure. *EFSA J.* 10, 2743 (2012)

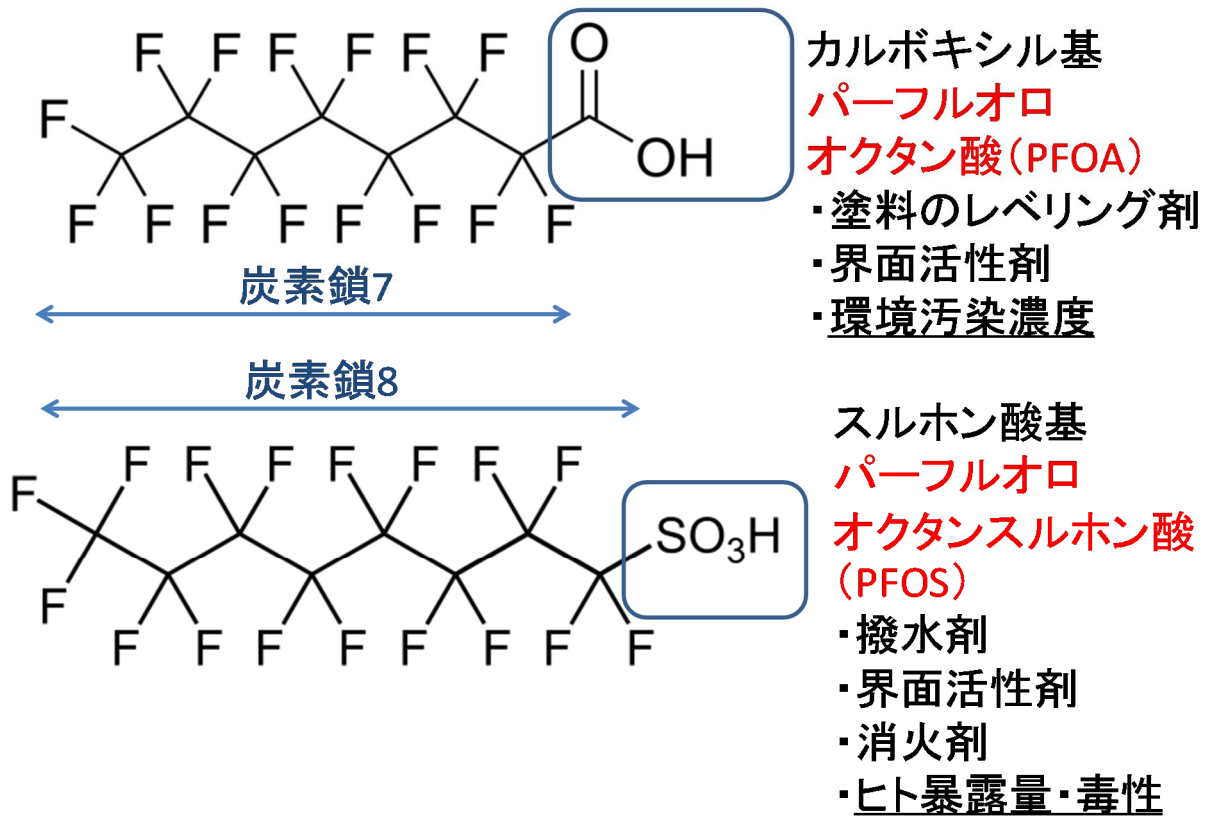


図 1. パーフルオロオクタン酸 (PFOA) およびパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) について

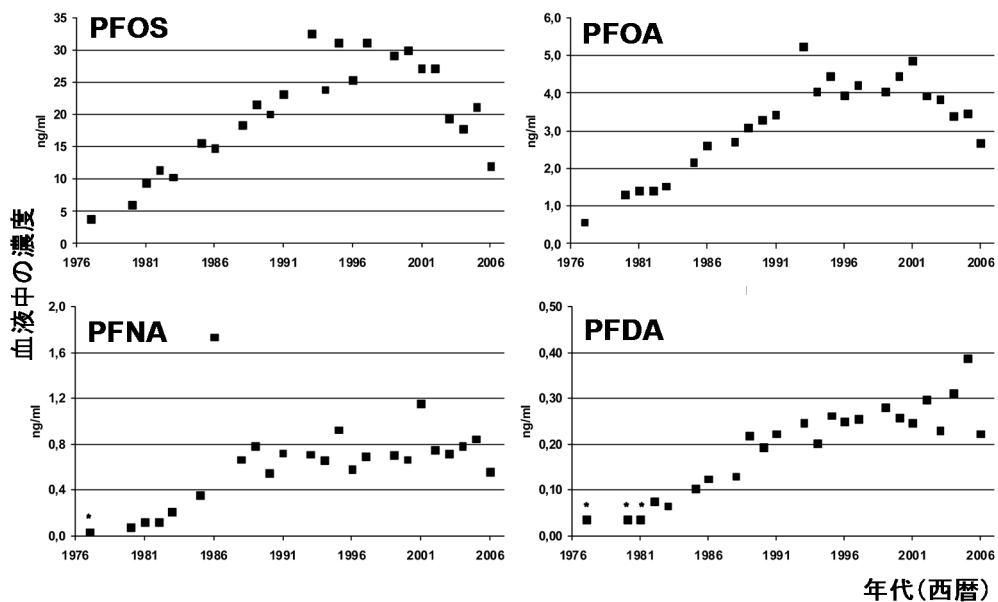


図 2. 年代別のヒト血液中の PFCs 濃度変化の推移¹⁾

PFOS: perfluorooctane sulfonate, PFOA: perfluorooctanoic acid, PFNA: perfluorononanoic acid, PFDA: perfluorodecanoic acid

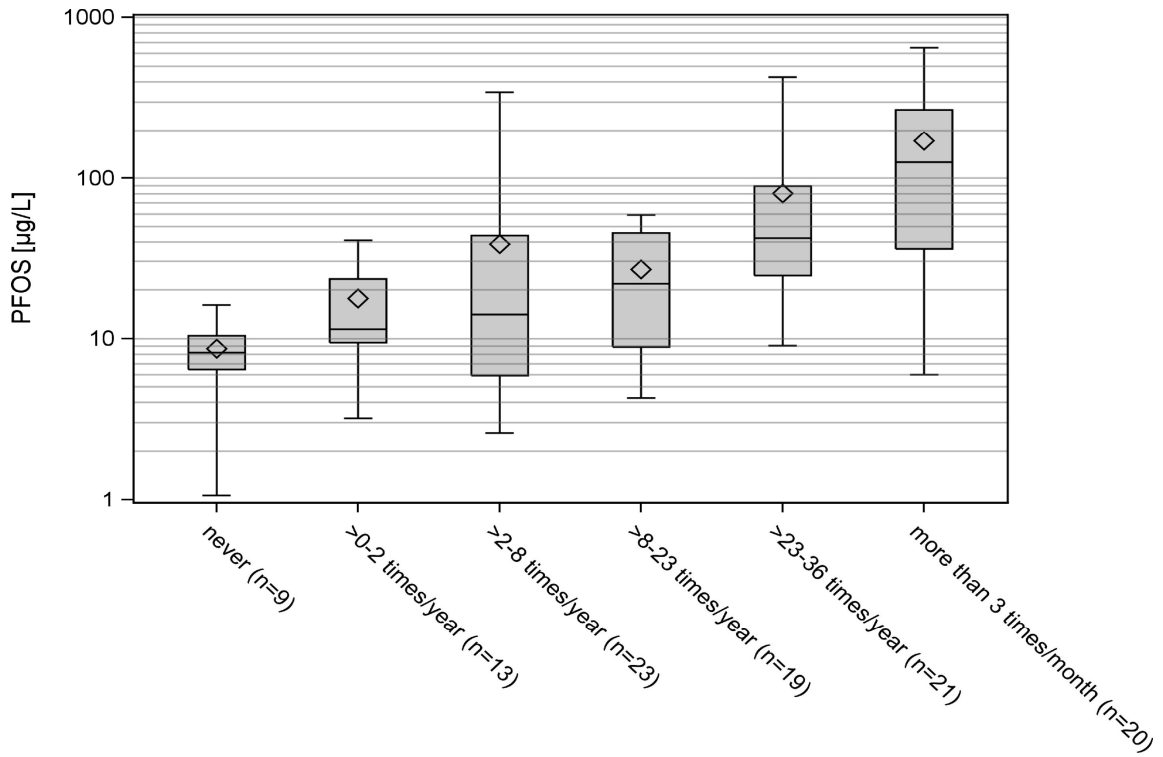


図 3. Lake Möhne における魚介類の摂取頻度と PFOS 血液濃度の関連性¹⁴⁾

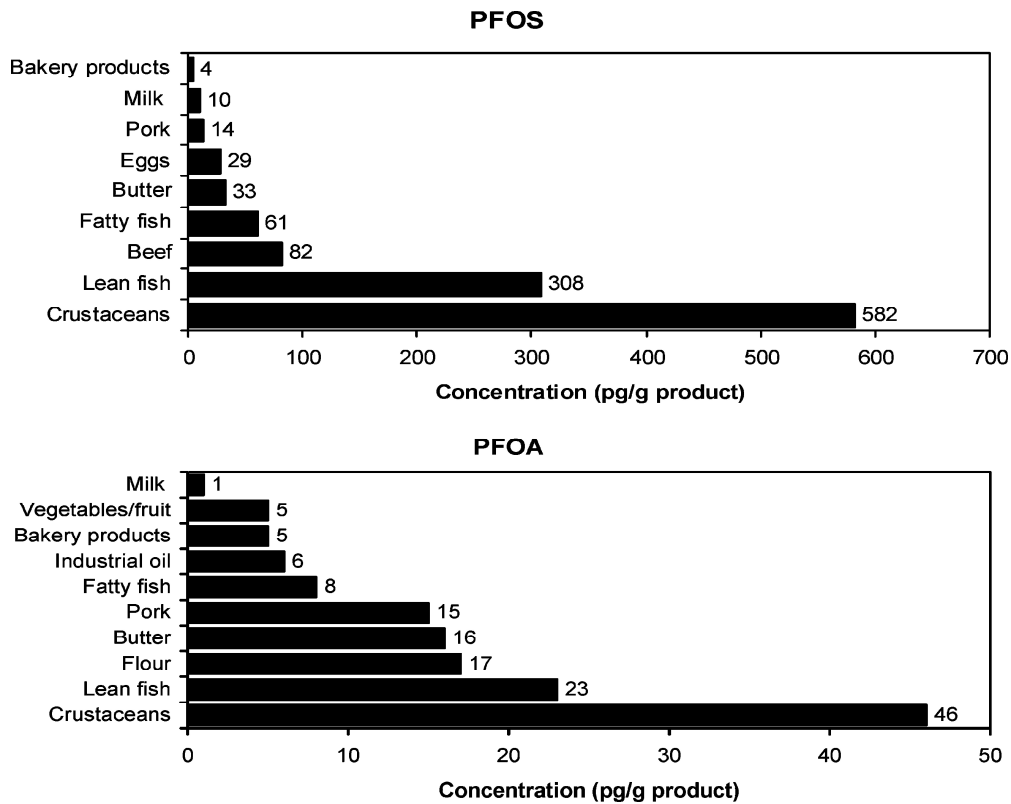


図 4. オランダにおける食品カテゴリー別の PFOS および PFOA 濃度レベル¹⁵⁾

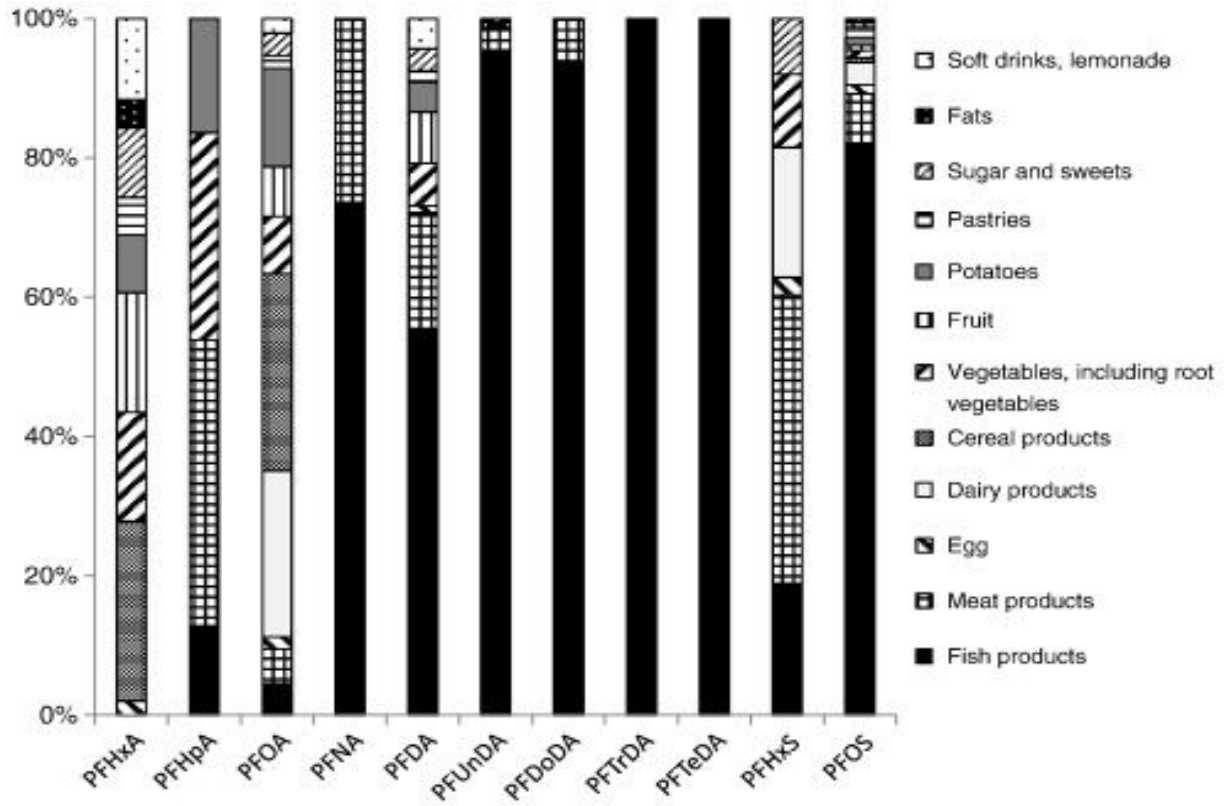


図 5. スウェーデンにおける食品カテゴリー別 PFCs の推定摂取量の分布 (2010 年)¹⁹⁾

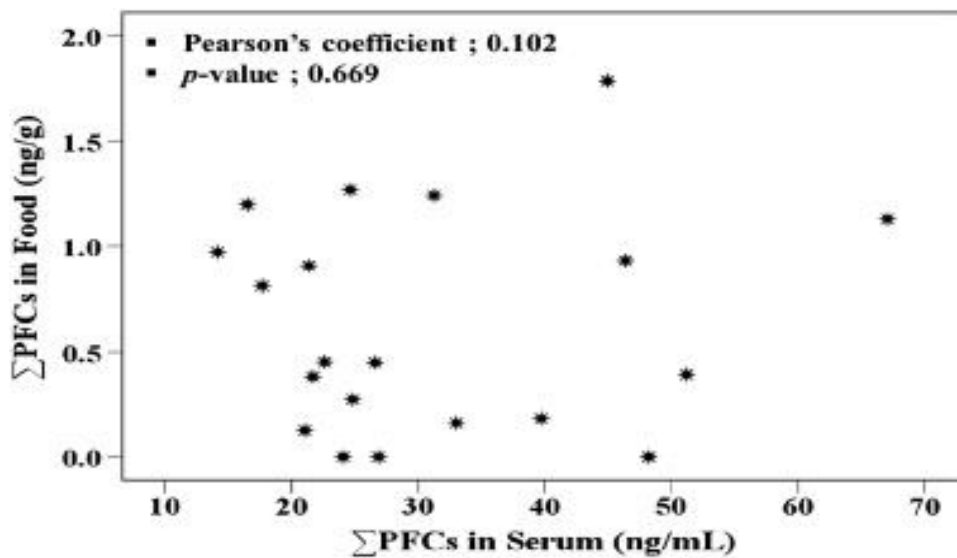


図 6. 韓国における食品曝露とヒト血液との関連性⁴⁴⁾

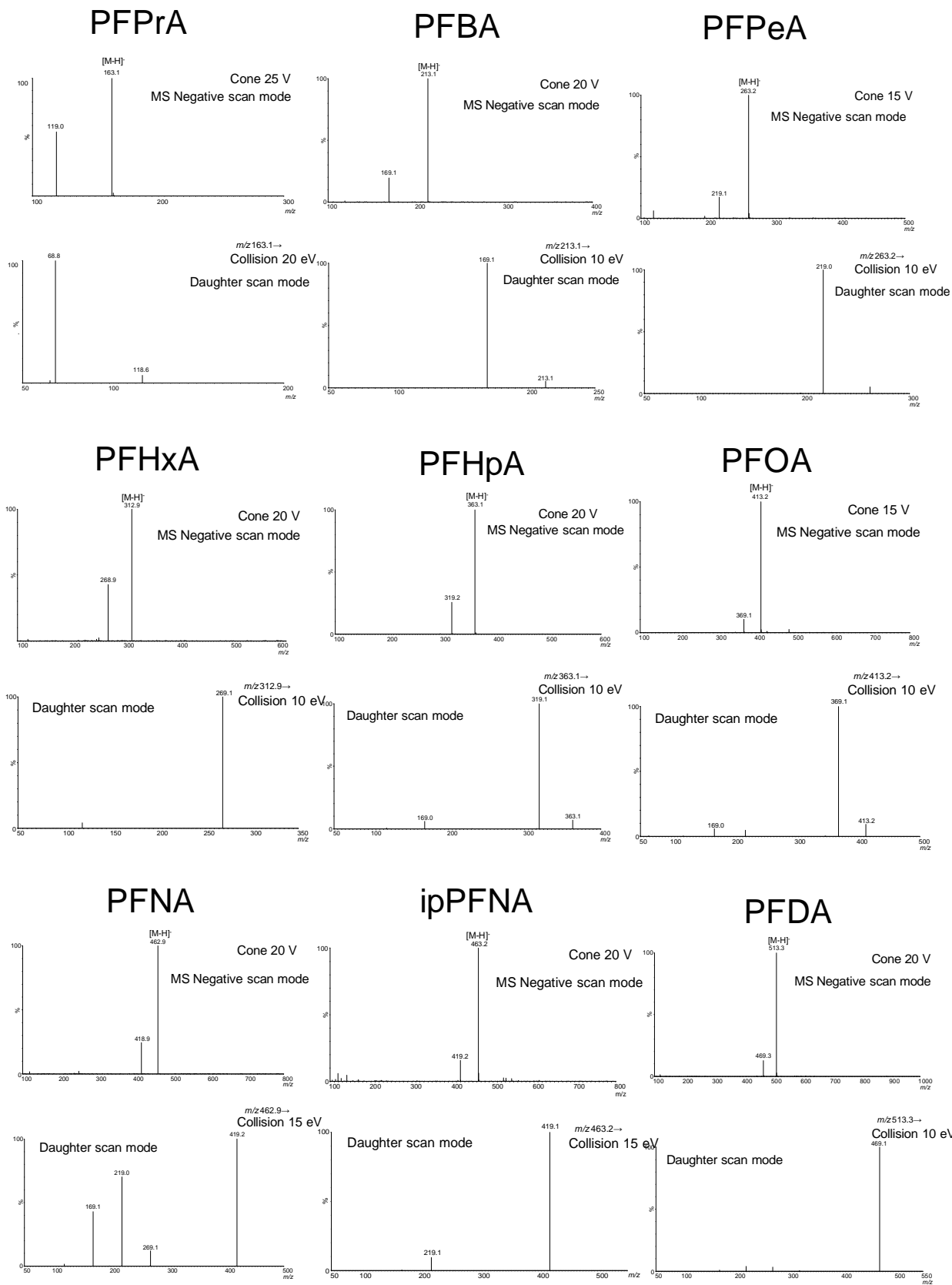


図 7. PFCs の MS および MS/MS スペクトル (以下に続く)
 ESI-Negative mode

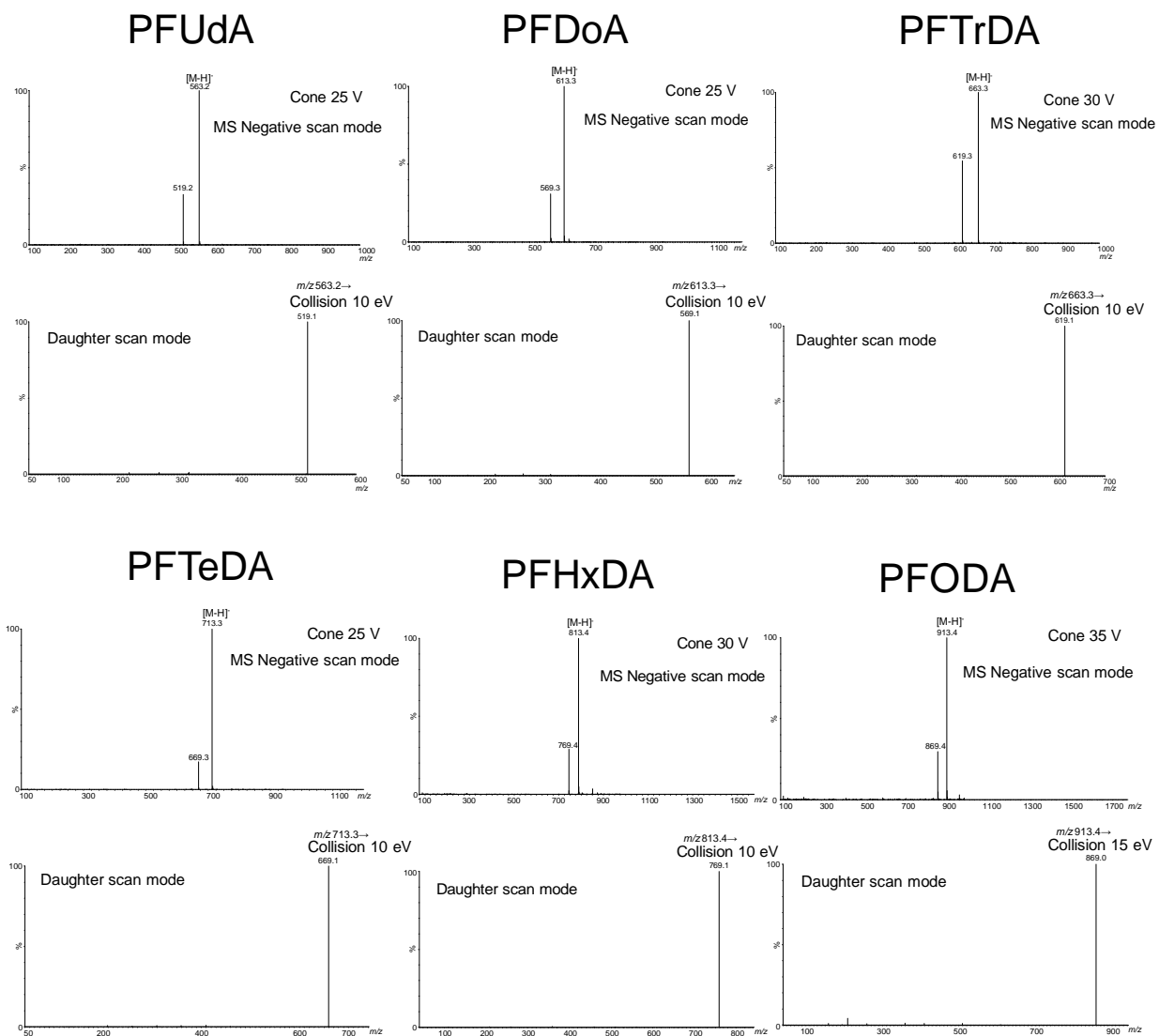


図 7. PFCs の MS および MS/MS スペクトル (以下に続く)
 ESI-Negative mode

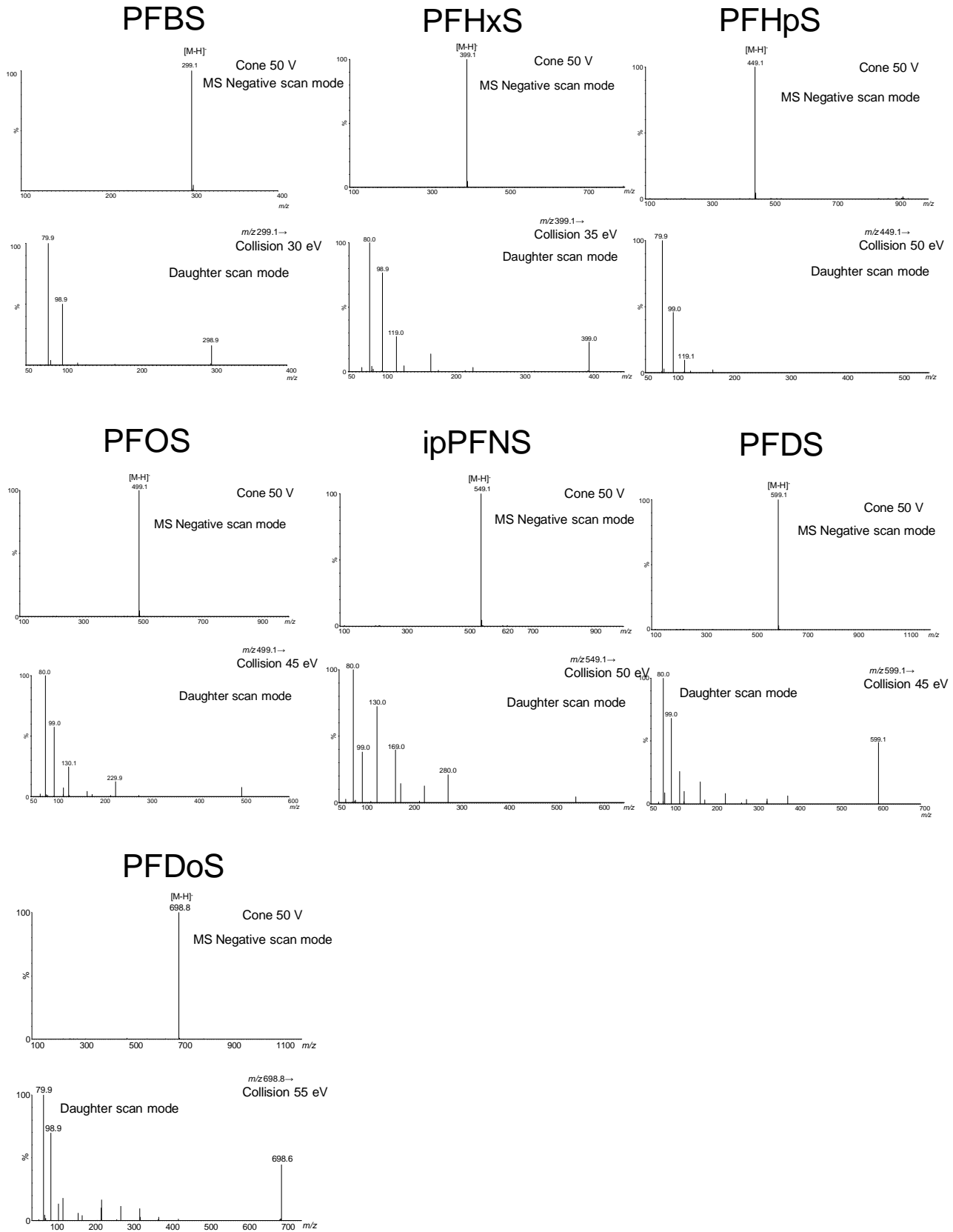


図 7. PFCs の MS および MS/MS スペクトル (以下に続く)
 ESI -Negative mode

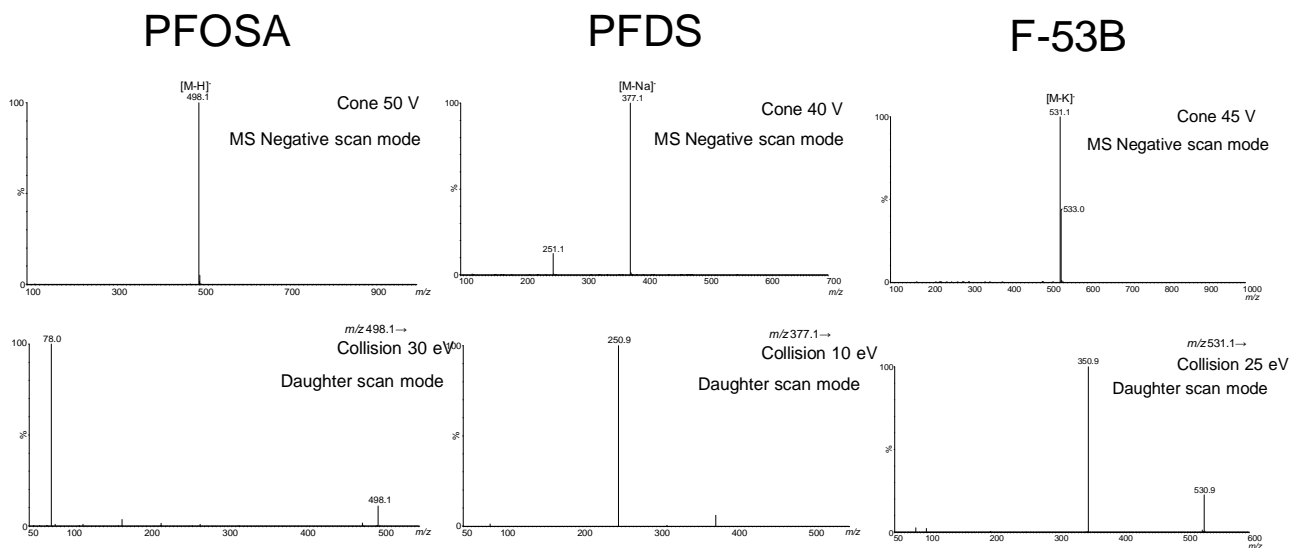


図7. PFCsのMSおよびMS/MSスペクトル
ESI-Negative mode

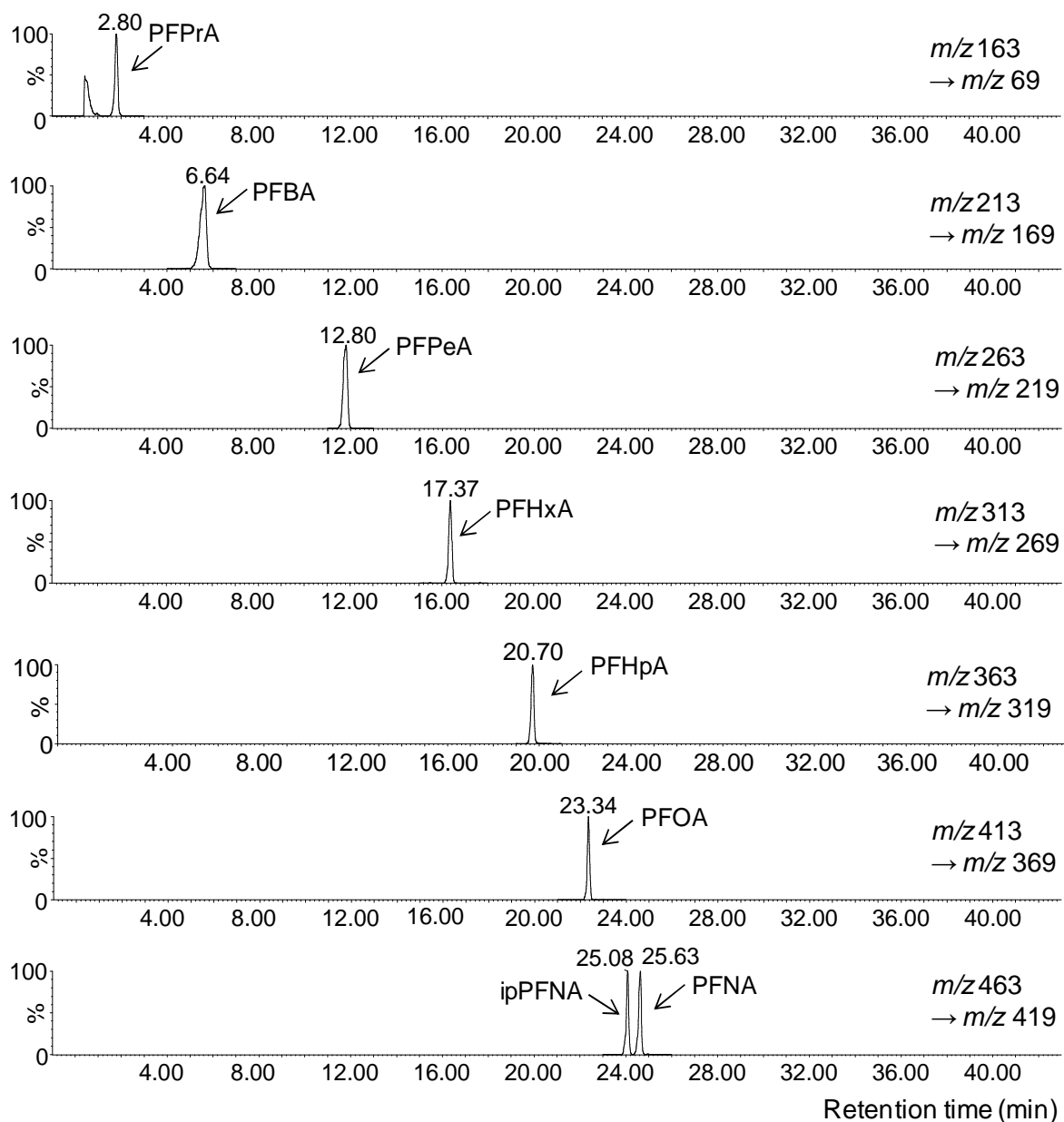


図 8. PFCs の LC-MS/MS クロマトグラム (以下に続く)

MRM mode

Column: Inertsil C8-4HP

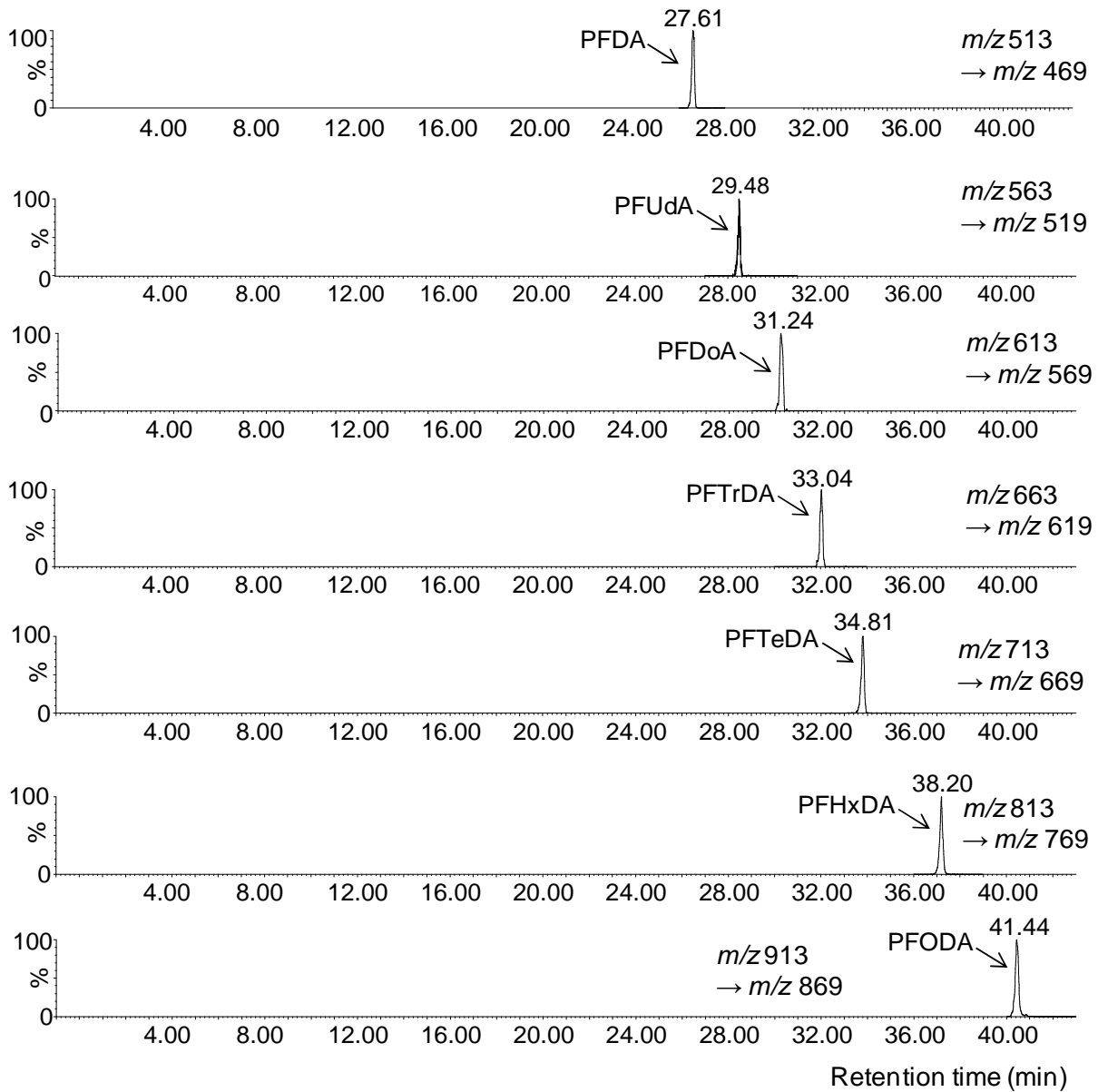


図 8. PFCs の LC-MS/MS クロマトグラム (以下に続く)

MRM mode

Column: Inertsil C8-4HP

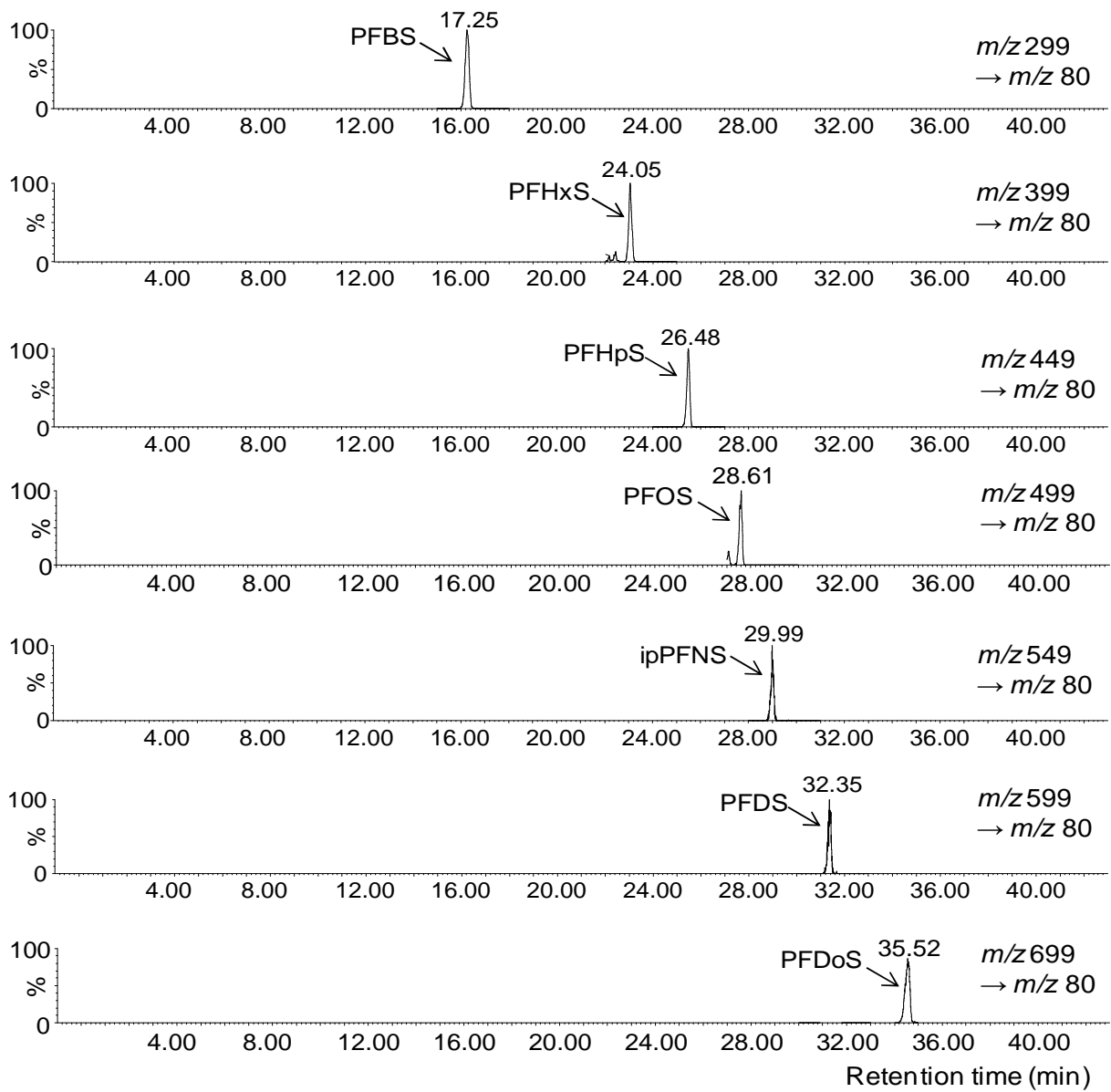


図 8. PFCs の LC-MS/MS クロマトグラム (以下に続く)

MRM mode

Column: Inertsil C8-4HP

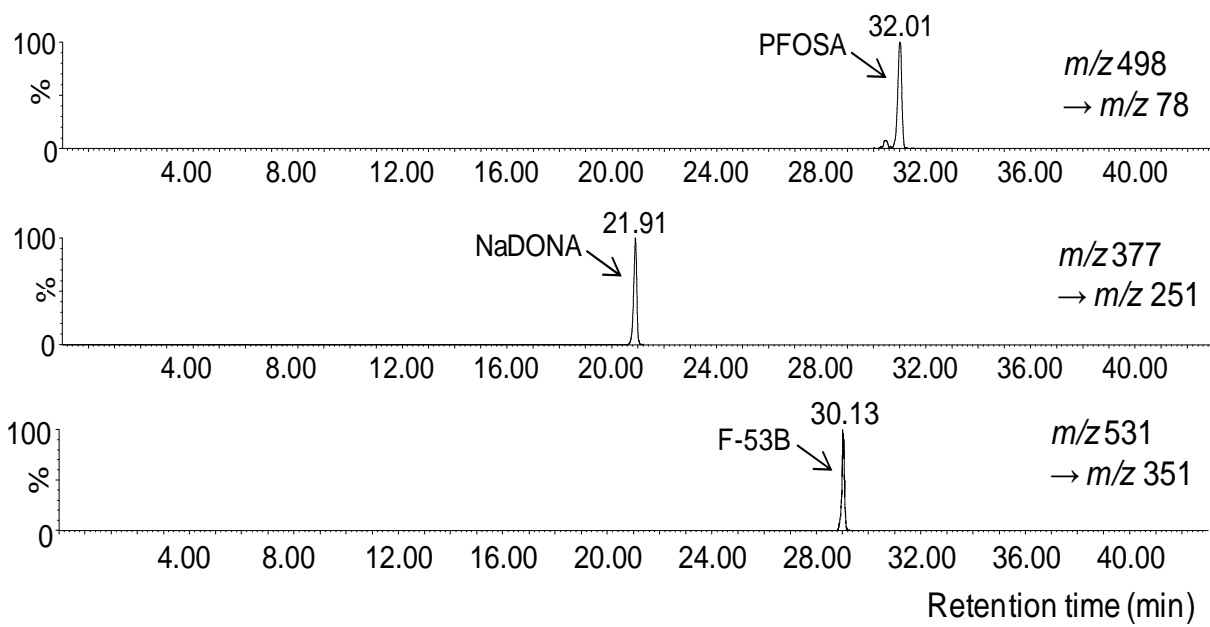


図 8. PFCs の LC-MS/MS クロマトグラム

MRM mode

Column: Inertsil C8-4HP

表1. 分析対象 PFCs の情報について

	Analytes	M.W.	Brand	Purity	Precursor ion [M-H]	cone voltage (V)	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)	collision energy (eV)
	PFPrA	C ₂ F ₅ COOH	TCI	> 98.0%	163.1	25	68.8	118.6	20
	PFBA	C ₃ F ₇ COOH	TCI	> 98.0%	213.1	20	169.1	213.1	10
	PFPeA	C ₄ F ₉ COOH	TCI	> 98.0%	263.2	15	219.0	no	10
	PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH	Wako	Unknown	313.2	20	269.1	118.8	10
	PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	fluorochem	Unknown	363.1	20	319.1	363.1	10
	PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	Wako	> 95.0%	413.2	15	369.1	413.2	10
	T-PFOA	Technical grade							
	PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	fluorochem	Unknown	463.2	20	419.2	219.0	15
	ipPFNA	C ₇ (CF ₃)F ₁₄ COOH	Wellington L.	Unknown	463.2	20	419.1	219.1	15
	PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	Wako	Unknown	513.3	20	469.1	219.0	10
	PFUdA	C ₁₀ F ₂₁ COOH	Wako	Unknown	563.3	25	519.1	319.2	10
	PFDoA	C ₁₁ F ₂₃ COOH	Wako	Unknown	613.3	25	569.1	269.1	10
	PFTrDA	C ₁₂ F ₂₅ COOH	Aldrich	> 97%	663.3	30	619.1	269.2	10
	PFTeDA	C ₁₃ F ₂₇ COOH	fluorochem	Unknown	713.3	25	669.1	419.2	10
	PFPeDA	C ₁₄ F ₂₉ COOH							
	PFHxDA	C ₁₅ F ₃₁ COOH	fluorochem	Unknown	813.4	30	769.1	469.2	10
	PFHpDA	C ₁₆ F ₃₃ COOH							
	PFODA	C ₁₇ F ₃₅ COOH	Wellington L.	Unknown	913.4	35	869.0	219.3	15
	PFPPrS	C ₃ F ₇ SO ₃ H							
	PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃ H	Wellington L.	Unknown	299.1	50	79.9	98.9	30
	PFPeS	C ₅ F ₁₁ SO ₃ H							
	PFHS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	Aldrich	98.0%	399.1	50	80.0	98.9	35
	PFHpS	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	Wellington L.	Unknown	449.1	50	79.9	99.0	50
	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	TCI	> 98.0%	499.1	50	79.9		45
	T-PFOS	Technical grade							
	PFNS	C ₉ F ₁₉ SO ₃ H							
	ipPFNS	C ₈ (CF ₃)F ₁₆ SO ₃ H	Wellington L.	Unknown	549.1	50	80.0	130.0	50
	PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	Wellington L.	Unknown	599.1	50	80.0	99.0	45
	PFUdS	C ₁₁ F ₂₃ SO ₃ H							
	PFDoS	C ₁₂ F ₂₅ SO ₃ H	Wellington L.	Unknown	698.8	50	79.9	98.9	
	PFOSA	C ₆ F ₁₃ SO ₂ NH ₂	Aldrich	Unknown	498.1	50	78.0	no	30
	NaDONA	C ₆ F ₁₂ O ₂ HCO ₂ Na	Wellington L.	Unknown	377.1	40	250.9	84.8	10
	F-53B	C ₆ ClF ₁₀ OSO ₃ K	Wellington L.	Unknown	531.1	45	350.9	82.9	25

表 2. 各ヨーロッパの国における PFCs の食品汚染に関する実態³³⁾

分析対象(合計値)	検出濃度レベル(pg/g)			検出頻度(%)						
	検出濃度範囲	中央値	平均値	フルーツ	その他	合計	チェコ	イタリア	ノルウェー	ベルギー
PFCAs	<LOQ-517	10.6	43.5	74	55	65	62	62	60	70
PFSAs	<LOQ-573	27.5	112	48	18	35	31	31	30	46
PFAAs	<LOQ-1090	12.6	99.9	78	55	67	69	62	60	77

PFCAs : 合計カルボキシル基含有 PFCs (C6-C14)

PFSAs : 合計スルホン酸基含有 PFCs (C6-C10)

PFAAs : すべての合計(分析対象物質:12種類)

表3. 国際的な報告における PFCs の推定摂取量の概算値

引用文献	タイトル	発表年	一日推定曝露量 (ng/kg 体重/日)	対象試料
14	Perfluorinated compounds in fish and blood of anglers at Lake Möhne, Sauerland area, Germany	2011	最大 17	魚介類
15	Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands	2011	PFOS: 平均0.3 (最大0.6), PFOA: 平均0.2 (最大0.5)	食品類
16	Human dietary exposure to perfluoroalkyl substances in Catalonia, Spain. Temporal trend	2012	PFOS: 1.84 (成人), PFOA: 5.05 (成人)	食品類
18	Food risk assessment for perfluoroalkyl acids and brominated flame retardants in the French population: results from the second French total diet study	2014	PFOS: 平均0.66, PFOA: 平均0.74	食品類
19	Dietary exposure to perfluoroalkyl acids for the Swedish population in 1999, 2005 and 2010	2012	PFOS: 1.44 (1999年), 0.86 (2005年), 1.00 (2010年) PFOA: 0.35 (1999年), 0.50 (2005年), 0.69 (2010年)	食品類
21	Perfluoroalkyl acids and their precursors in Swedish food: the relative importance of direct and indirect dietary exposure	2015	PFOS+前駆体: 1.64 (1999年), 0.88 (2005年), 0.73 (2010年)	食品類
22	Occurrence of selected perfluorinated alkyl acids in lunch meals served at school canteens in Italy and their relevance for children's intake	2013	PFOS: 0.5-1.4, PFOA: 0.3-1.1	食品類(小学生用)
24	Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Italy: analysis of two edible fish from Lake Maggiore	2014	PFOS: 平均11.9, 54.39(95%タイル値)	魚介類
27	Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece	2016	PFOS: 平均3.5(小児), 24.8(95%タイル値), 平均1.1(成人), 7.6(95%タイル値)	卵類
29	Polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and perfluorinated alkylated substances (PFASs) in traditional seafood items from western Greenland	2014	PFOS: 6.89	魚介類
31	Perfluorinated alkylated substances in vegetables collected in four European countries; occurrence and human exposure estimations	2013	PFOA: 0.04	野菜類
32	Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in various food items of animal origin collected in four European countries	2013	PFOS: 0.03-0.11(魚), 0.03-0.05(海産物), 0.01-0.03(レバー)	動物由来食品
33	Occurrence of perfluorinated alkylated substances in cereals, salt, sweets and fruit items collected in four European countries	2015	PFOS: 1.00 (95%タイル値), PFOA: 0.35 (95%タイル値)	食品類
34	Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound-contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen	2011	PFOS: 平均2.4(香港), 平均5.1(廈門市) PFOA: 平均3.3(香港), 平均3.0(廈門市)	魚介類
35	Perfluorinated compounds in human blood, water, edible freshwater fish, and seafood in China: daily intake and regional differences in human exposures	2011	PFOS: 0.1-2.51, PFOA: 0.13-0.38	魚介類
36	Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China	2012	PFOS: 0.037-0.694, PFOA: 0.008-0.914	魚介類
37	Bioaccumulation and distribution of perfluoroalkyl acids in seafood products from Bohai Bay, China	2012	PFOS: 2.44, PFOA: 0.5	魚介類
38	Tissue distribution of perfluorinated compounds in farmed freshwater fish and human exposure by consumption	2012	PFOS: 0.24, PFCs: 0.44	魚介類
39	Occurrence and assessment of perfluorinated compounds in fish from the Danjiangkou reservoir and Hanjiang river in China	2015	PFOS: 0.42-0.84, PFOA: 0.02-0.18	魚介類
40	Foodstuff analyses show that seafood and water are major perfluoroalkyl acids (PFAAs) sources to humans in Korea	2014	PFOS: 0.47-3.03, PFOA: 0.17-1.68	魚介類

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年度研究分担報告書

研究分担課題：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

研究分担者 岡 明

要旨 体内で分解されないダイオキシン類は、母体が妊娠するまでに摂取し脂肪組織内に蓄積され、出産後に母乳内に分泌され、結果として乳児のダイオキシン類汚染の主な経路となっていることが明らかになっている。母乳は乳児にとって最適の栄養であるが、母体の環境汚染の影響に注意する必要があることから、これまで厚生労働科学研究班では平成9年度より継続的に母乳内のダイオキシン類濃度を測定するとともに、児の健康発達へ影響調査を行ってきた。これまでの調査結果では、母乳中ダイオキシン類濃度は1970年代に比して著明に改善していることを明らかにしてきたが、母乳で育てられている生後1か月の乳児は、ダイオキシン類対策特別措置法にて規定されている耐用一日摂取量(TDI)の基準の20倍近いダイオキシン類を摂取しており、ダイオキシン類汚染は母乳栄養の上で課題として残されている。本研究では引き続き、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。

研究協力者

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

A. 研究目的

母乳栄養は乳児の最適な栄養法であり、WHOおよび厚生労働省では長年にわたり母乳栄養を推進してきている。母乳が優位にある点として、母乳は栄養や免疫の点で優れている上に、授乳による育児中の母親および児への心理面での効果も高いことなどがあげられ、厚生労働省では「授乳・離乳の支援ガイドライン」を作成し、母乳育児が安心して行える環境作りを推進している。

一方で、母乳も母体が摂取した環境からの影響を間接的に受け、母体への環境汚染が母乳を介して児に影響する可能性がある。特に脂溶性物質は母体内に蓄積しやすく、脂肪である母乳内に分泌される可能性がある。したがってダイオキシンの様な人体への有害なことが知られている脂溶性物質については母乳を介した汚染に対する特別な注意が必要である。ダイオキシン類は環境の中でも安定しており、人体での分解処理を受けず、長期間母体内の脂肪組織に蓄積されることが知られている。これまでの研究で、母体内に妊娠までに蓄積されたダイオキシンは第一子の授乳の際の母乳中に高濃度に分泌されることが明らかとなっており、ある意味では母体にとって出産までに蓄積したダイオキシンの排出回路の一つとなっている。我々のこれまでの研究では、母乳中ダイオキシン類の濃度は、母体にダイオキシン類が蓄積されている第一子で高く、一度母乳育児を行うと母体の汚染は改善し、第二子以降は低くなることが明らかとなっている。

こうした母乳中のダイオキシン分泌量は、長期間におよぶ母体のダイオキシン汚染の状況を反映するものであり、環境汚染の評価という観点からは、人体が長期間生活していた中で採取したダイオキシン量の総量を評価する指標ともいうことができる。

本研究班による母乳中のダイオキシン濃度の測定は、平成9年より厚生省科学研究事業(主任研究者多田裕東邦大学名誉教授)として開始され、すでに19年間継続して母乳でのダイオキシン濃度を測定してきている。また、それ以前から凍結保存されていた母乳での測定を含めると昭和48年から38年間に渡るデータを得ている。こうした研究により安全性を評価するとともに、環境中ダイオキシンによる母体の汚染の動向をモニタリングすることが可能になっている。

昨年度までの研究結果では、母乳中のダイオキシン類の汚染は1970年代などに比して格段に改善傾向になり、現在も漸減傾向にあることが示されており、これはダイオキシン対策とし

て平成11年のダイオキシン類対策特別措置法環境以降の改善の施策として行われてきた効果が明確に出てきているものと考えられる。

ただし、完全母乳栄養の児についての母乳から摂取されるダイオキシンの量を計算すると、1か月時にはダイオキシン類対策特別措置法にて規定されている耐用一日摂取量(TDI)の約20倍程度、1年間を通じては10倍程度のダイオキシン類を摂取していることが明らかになっている。胎児や乳幼児などは特にダイオキシン類による影響を受けやすいことがWHOでも指摘されており、母乳栄養を推進する上でもダイオキシン汚染のレベルはいまだに無視できない問題である。

こうした点から、乳児への主要な食品である母乳中のダイオキシン類濃度を継続して測定することは社会的にも重要であると考えられる。

本研究では、こうした観点から継続的に母乳中のダイオキシン濃度を継続して測定している。そして、単に母乳のダイオキシン類汚染の現状を評価するだけでなく、乳児期のダイオキシン類汚染の影響について、身体面の発育と、精神面での発達の両面から影響評価を行ってきている。

この様に本研究は、母乳育児を推進する立場で、母乳中のダイオキシン濃度を測定し、さらにその乳児についてコホートとして発達や発育状況の調査を行い、科学的にその安全性を検証することを目的としている。

B. 研究方法

(1) 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。

(2)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。

(3)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。

(4)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。

C. 研究結果

(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(表 1)。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 ± 3.48 pg-TEQ/g-fat (中央値 7.36、範囲 3.51~17.21)であった。

(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(図 1)。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(表 2)。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 $P=0.66$)。

D. 考察

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。

E. 結論

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。

F. 研究発表

1. 論文発表

1. 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.* 2016 Jun;58(6):527-530.

2. 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.* 2016 Sep;17(6):367-9.
3. 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.* 2016 Nov 8;87(19):2006-2015.

2. 学会発表

なし。

G. 知的財産権の出願，登録状況

特になし。

H. 健康危機情報

特になし。

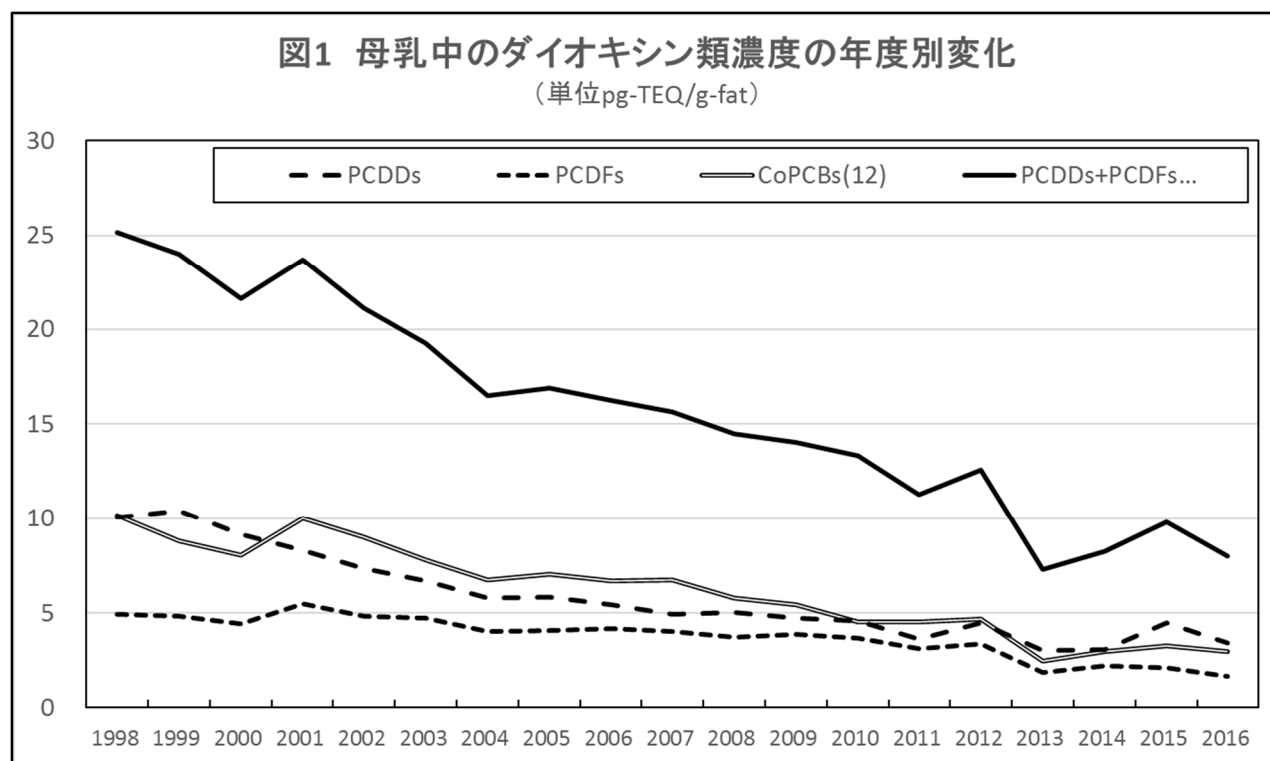
表1 母乳中ダイオキシン類濃度（平成28（2016）年度）

ダイオキシン類 (pg-TEQ/g lipid)	平均	標準偏差	中央値	最大	最小
PCDDs-TEQ	3.403	1.471	3.085	7.026	1.537
PCDFs-TEQ	1.630	0.674	1.538	3.648	0.728
PCDDs/PCDFs-TEQ	5.033	2.117	4.602	10.674	2.265
Non-ortho PCBs-TEQ	2.753	1.433	2.566	6.058	1.148
Mono-ortho PCBs-TEQ	0.210	0.102	0.190	0.475	0.091
Coplanar PCBs-TEQ	2.963	1.527	2.756	6.534	1.244
Total-TEQ	7.995	3.483	7.358	17.208	3.509

表2 平成25（2013）年度から28（2016）年度の母乳中のダイオキシン類濃度の動向（初産婦の産後1か月の母乳中のダイオキシン類濃度の平均値をWHO2006年の毒性等価係数を用いて毒性等価量を計算。単位pg-TEQ/g-fat）

年度	25年度	26年度	27年度	28年度
PCDDs-TEQ	3.00	3.06	4.45	3.40
PCDFs-TEQ	1.86	2.18	2.09	1.63
Coplanar PCBs-TEQ	2.43	2.98	3.24	2.96
Total-TEQ	7.30	8.22	9.78	8.00

図1 母乳中のダイオキシン類濃度の年度別変化



平成 28 年度厚生労働科学研究補助金 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

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

研究代表者 穂山 浩 国立医薬品食品衛生研究所食品部長

研究分担者 畝山 智香子 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部長

研究要旨：食品中にはしばしば環境や食品そのものに由来する有害化学物質が含まれるが、その実態やリスクの大きさについては必ずしも十分な情報があるわけではない。国民の健康保護のためには食品の安全性確保は重要課題であるが、全てのリスクを知ることや全てに対応することは不可能である。そこでリスクの大きさに基づいた、リスク管理の優先順位付けが必要になる。今回は摂取量推定が必要かどうかの判断のために近年話題になっている食品中汚染物質の一つである PFASs（ペル（パー）およびポリフルオロアルキル化合物）についてのこれまでの情報を収集し、まとめた。

研究協力者 登田美桜 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部第三室

A．研究目的

国民の健康保護ための施策策定には、懸念される有害物質のリスク情報が必要となる。食品には意図的・非意図的に無数の化合物が含まれ、そのリスクの程度も多様なので、リスク管理の優先順位づけのために目安となる情報が必要になる。意図的に使用されるもの（食品添加物や残留農薬）についてはほとんどの国で許認可制をとっており、安全性に関する情報を吟味してリスクが管理されている一方、非意図的に食品に含まれる汚染物質については情報が少なく、リスクの高いものもある可能性がある。今回は新興汚染物質としてかつて話題になった化合物であるペルおよびポリフルオロ

アルキル化合物（PFASs）に関する最近の情報の収集とまとめを行った。

B．研究方法

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も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。

C．結果及び考察

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表1に年表としてまとめた。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。

E．健康危険情報

なし

F．研究発表

1. 論文発表

1) Takeshi Morita and Chikako Uneyama: Genotoxicity assessment of 4-methylimidazole: regulatory perspectives, Genes and Environment, 38, 20(2016)

2) 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

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はあるかもしれない。

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。

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)

3) 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

なし

3. その他

G．知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む。)

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

表1 年表

(注：印刷用概観図。エクセルファイル参照)

年	米国	欧州	その他	日本	注
2005.1			韓国KFDA、テフロンコートされたフライパンについて情報提供 (PFOAの発がん性が疑われたため)		
2005.6	DuPontの工場と関連する健康被害を訴える裁判の和解でC8 Health Project が行われる				http://www.c8sciencepanel.org/ C8はPFOAのこと
2005.6	EPAの科学助言委員会がPFOAを「発がん物質の可能性のあるpossible carcinogen」から「発がん物質と考えられるlikely carcinogen」にする案を発表				2016年でもfinalではなく(IRISに掲載なし)
2005.9	EPAとDuPontの訴訟決着、情報提供を促したとして罰金	英国COT、PFOSとPFOAの発がん性については閾値のあるモデルが使える(遺伝毒性ではない)と評価			
2006		COT、PFOSのTDI 300ng/kg bw/day PFOAは3 μg/kg body weight			
2006.1	EPA、PFOAの削減を発表				
2006.6		英国FSA、2004TDS検体で平均的成人の食事からの摂取量は、PFOSが0.1 μg/kg 体重/日、PFOAが0.07 μg/kg 体重/日と推定			
2006.7		BfRが養殖マスで最大1.180 μg/g魚肉のPFOSを検出、PFOSの暫定TDIとして0.1 μg/kg体重を提案			
2006.9			カナダTDS(1992-2004)でカナダ人のPFOS総摂取量(食品)約73 ng/人/日と推定		
2006.11	EPA、ワシントンの飲料水のPFOAアクションレベルを150ppbから0.5ppbに引き下げることでDuPontと合意				
2007.4	ニュージャージー州が飲料水中PFOA基準0.04 ppbを発表、この時点で最も厳しい値。ウエストバージニアは150ppbから0.5ppbに引き下げ、ミネソタは1ppbから0.5ppbに引き下げ				
2007.6	コンシューマーレポート、くっつかないフライパンを高温にしてもPFOAはほとんど検出されないと報告				
2008.4	EPA、企業によるPFOA放出量削減を報告、2000年に比べ3社は98%削減				
2008.8	米国人の献血のPFOS濃度は2000年から2006年の間に60%減、PFOAも25%減				
2008.7		EFSA、PFOSのTDIを 150 ng/kg体重/日、PFOAは 1.5 μg/kg体重/日とする。ヒト指標暴露量はPFOSが 60 ng/kg体重/日、PFOAが2 -6ng/kg体重/日			http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/653
2009			UNEP PFOSをStockholm 条約による難分解性有機汚染物質Annex B(制限)に指定		http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx
2009.3		BfR、食品中のPFOSとPFOAによる健康リスクはないと発表			
2009.6		英国COT、EFSAのPFOAの暫定TDIを承認			
2009.7		AFSSA PFOAによる消費者のリスクは無視できると回答			
2009.10		英国FSAによる食品からの成人の推定平均摂取量はPFOSで0.01 μg/kg 体重/日、PFOAで0.01 μg/kg 体重/日、高摂取群でもどちらも0.02 μg/kg 体重/日			
2009.10		英国DfW水質ガイドライン改定。根拠をCOTの暫定TDI 3 μg/kg 体重からEFSAのPFOA暫定TDI 1.5 μg/kg 体重に変更したためPFOAトリガーレベルは「健全」トリガーレベルを10 μg/Lから5 μg/L、「通知」トリガーレベルを90 μg/Lから45 μg/Lに改定			
2010.11		RIVM、食事からの摂取量を高摂取群(99パーセントイル)で0.6 ng/kg bw/day程度で、PFOS (150 ng/kg bw/day) 及びPFOA (1500 ng/kg bw/day)のTDIより10分低い			
2012.4	C8科学委員会報告(最終は2013年)				
2012.6		EFSA、食品中PFASsの追加データ発表。暴露評価の結果PFOSについては成人平均でTDIの3.5%未満、高摂取群でも7%未満、PFOAへの暴露はそれぞれTDIの0.3%未満および0.5%未満、幼児の暴露量は成人の2-3倍			http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2743.htm
2014.4		COT、離乳食中PFOSについて評価、特に助言は必要ない			
2015.4			韓国、食品からの暴露量調査の結果TDIに対してPFOSは1.6%以下、PFOAが0.30%以内		
2015.9			韓国メディアがフライパンから発がん物質と報道しMFDSがPFOAは発がん物質ではないと説明		
2015.9			豪州Williamstown RAFF基地のPFOAとPFOS汚染についての専門家委員会		
H27年				農林水産省、食品の安全性に関するサーベイランス、モニタリングの結果発表、PFOSについてはさらなる実態調査は不要、PFOAは情報収集を継続。	http://www.maff.go.jp/j/study/risk_kanri/h27_17/gii_qaiyou.html
2016.3	バーモント州Chemfab工場近くの井戸水のPFOA汚染				
2016.3		RIVM、ドルドレヒトのDupon工場の近くに住む人の長期PFOA暴露リスク評価報告			
2016.6	EPA飲料水中健康助言レベル70 ppt (PFOSとPFOAの合計)に設定、それ以前の400pptから大幅引き下げ、発がん性については「Suggestive Evidence of Carcinogenic Potential of PFOA in humans」				https://www.epa.gov/pfas
2016.8	EPAの新しい基準に適合しない飲料水があると報告される				
2016.7			FSANZ、2017年半ばまでに食品中のリスクを評価しガイダンス値を提案すると発表、TDSではPFOSが2検体から1ppbのみ		
2016.11	FDA、食品包装へのPFOSの使用認可を取り消す：使用されなくなったため		豪州PFAS調査、航空基地近くに住民住人		
2016.12			IARC PFOAをGroup 2Bに分類		http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol110/mono110-01.pdf
2016.12	NTP、PFOAとPFOSの両方が「抗体応答抑制を示す動物実験で高いレベルの根拠と人での中程度レベルの根拠に基づき」ヒト免疫ハザードと推定されるpresumed to be an immune hazard to humans				
H28年				環境省「日本人における化学物質のばく露量について」	

参考資料

PFASs に関する情報

PFOA 類の基本情報

PFOA

PERFLUOROCTANOIC ACID

RN: 335-67-1

C8-H-F15-O2

<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/335-67-1>



PFOS

Perfluorooctane sulfonic acid

RN: 1763-23-1

C8-H-F17-O3-S

<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/1763-23-1>



OECD Portal on Perfluorinated Chemicals

<http://www.oecd.org/ehs/pfc/>

Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Your Environment

<https://www.epa.gov/pfas>

ICSC 1613

PERFLUOROOCTANOIC ACID

<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1613.htm>

IARC

PERFLUOROOCTANOIC ACID

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol110/mono110-01.pdf>

ECHA

Perfluorooctanoic acid

<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/other/c0c60093c2b2ab901621da907500ba84907767c90b4ae546d4c5b0ba2fcb0e7b>

REACH で制限を検討。ペンディング

NTP

Perfluorooctanoic Acid - M910070

<https://ntp.niehs.nih.gov/testing/status/agents/ts-m910070.html>

ニュース等

(新しい順、URL は当時のもの)

ファストフードの包装は食品に溶出する可能性のある有害な可能性のある化合物を含む

Fast food packaging contains potentially harmful chemicals that can leach into food

1-Feb-2017

https://www.eurekalert.org/pub_releases/2017-02/ssi-ffp012417.php

米国の 27 のファストフードチェーンの 400 検体以上の包装紙、紙箱、飲料容器のパーおよびポリフルオロアルキル化合物 PFASs を調べた。Environmental Science & Technology Letters に 2 月 1 日に発表された Silent Spring 財団の研究。

・この論文がメディアに注目され日本語でも AFP などが伝えた

ファストフード包装紙、人体に有害か 半分に発がん性疑いの物質

2017 年 02 月 02 日

<http://www.afpbb.com/articles/-/3116333>

・この報道への英語圏での解説

ファストフードのフッ素化合物 - リアルサイエンス、フェイクニュース

Fluorinated Chemicals In Fast Food - Real Science, Fake News

By Chuck Dinerstein — February 2, 2017

<http://www.acsh.org/news/2017/02/02/fluorinated-chemicals-fast-food-real-science-fake-news-10808>

CNN が「Silent Spring 財団の研究が、検査したファストフードの包装の 1/3 からフッ素化合物を発見した。これまでの研究でポリフッ化アルキル化合物(PFAs)が食品包装からあなたの食べる食品に入ることがわかっている。どの種類の包装がリスクが大きい？」と報道した。

何のリスク？答えは二番目のパラグラフに暗示されている。「...これらパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やパーフルオロオクタン酸 (PFOA) は腎臓や精巣のがん、コレステロール濃度の増加、受精能の低下、甲状腺の障害とホルモン機能の変化、子どもの発達への有害影響と免疫応答の低下に関連することが報告されている」。しかしこのリスクは記事が指摘しているように「ほぼ使用が中止されている」ために即刻却下される。では何のリスク？つまり「あなたの食べる食品に PFAS が移行する」ことだろう。

CNN はもとの研究にリンクしているので実際にその研究が何と言っているのかわかる。

・この研究はプロトン誘発性ガンマ線放出(PIGE)分光法を用いて食品包装の総フッ素含量を測定し、最も高濃度に PFAS が含まれそうな検体を同定した

・ファストフード包装由来の暴露量とリスクを評価するのは困難である...なぜならほとんどのフッ素化合物の暴露量や毒性はよくわからないからである

・米国では 2000 年から 2015 年の間にほとんどの PFOS と PFOA の生産を中止した

・一般的に PFAS の代用品のヒトでの半減期や健康影響についての情報はほとんどない。長鎖 PFAS の毒性についての文献は多く、暴露も広範である

・米国の食品と接触する紙やその他の包装にフッ素を含む化合物がよくみられる

・フッ化食品と接触する物質は環境中の PFAS の由来でもある

この研究自体はフェアでバランスがとれている。しかしそれがメディアの手にかかると人目を引くように書き直される。これはニセのニュースではなく、誤解を招くものである。もしなんとなく読んだら、ファストフードの包装はあなたの健康に悪いと思うだろう。だからこそこのニュースが他の媒体にも取り上げられたのだろう。

Chicago Tribune は「マクドナルドやバーガーキングなどは包装を「PFOA フリー」と宣伝してきた。しかしこれらのチェーン店から集めた検体からはフッ素が検出された、つまり企業が PFOA 関連化合物を使っていることを示す」と報道する。

もとの論文にはマクドナルドともバーガーキングとも書いていないのでこの情報のソースは何だろう？

Washington Post は「研究者らがファストフードを避けるべきもう一つの理由を発見した、包装に含まれる化合物である」と始める。そして「パニックになる前に、包装に見つけたこととそれが健康に影響するかどうかを関連づけるのは難しい、と Schaidler は言う。PFAS は複雑な化合物の分類で、この研究ではそれがどのくらい食品に移行するのかが調べていない。Schaidler は特定のブランド名を挙げることは拒否した、なぜならサンプルサイズが小さいから」と書く。

溶出については、この研究はデンマーク EPA を参照する。その計算方法では、「溶出量は食品の種類、温度、水分、化合物の首里などによって異なる。ガイドラインでは溶出効率を 100%としている、実際には 10%以下であるため過剰推定だろう。また吸収率も 100%と仮定してこれもまた多くの場合過剰推定だろう」

つまりガイドライン値は 10 から 100 倍余裕がある。

この研究を報道する多くのメディアが警鐘を鳴らす見出しのわりに本文はそれほどでもない。CNN の記事は「これらの化合物の暴露を減らしたいなら、例えば包装から食品を早めに取り出すのがいいかもしれない」と結んでいる。

公正のために加えるともとの論文では食品の包装に化合物を見つけた、それが食品に移行する可能性があると言っているだけである。CNN はそれを歪めている。

NTP

パーフルオロオクタン酸(PFOA)あるいはパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)暴露に関連する免疫毒性

Immunotoxicity Associated with Exposure to Perfluorooctanoic Acid (PFOA) or Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)

Dec. 12, 2016

<http://ntp.niehs.nih.gov/pubhealth/hat/noms/pfoa/index.html>

最終モノグラフ発表

結論として PFOA と PFOS の両方が、抗体応答抑制を示す動物実験での高いレベルの根拠と人での中程度レベルの根拠に基づき「ヒト免疫ハザードと推定される presumed to be an immune hazard to humans」ハザード分類については、ヒトで根拠のレベルが高い場合には動物実験の根拠がどうであろうと「知られている known」、動物では根拠が弱い～高いかつヒトでは中程度、動物での根拠レベルが高くヒトでの根拠が低いあるいは不適切なら「想定される presumed」、ヒトでの根拠が中程度で動物での根拠が不適切あるいはヒトでの根拠が不適切で動物での根拠が中程度なら「疑い suspected」、ヒトでも動物でも根拠レベルが低いあるいは不適切なら「分類できない」

環境省

『日本人における化学物質のばく露量について』パンフレットの作成について

平成 28 年 12 月 15 日

<http://www.env.go.jp/press/103351.html>

日本人における化学物質のばく露量について 2016

<http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/pamph/cd/2016.html>

農林水産省

食品の安全性に関するサーベイランス・モニタリングの結果【有害化学物質】

http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/result.html

http://www.maff.go.jp/j/study/risk_kanri/h27_1/giji_gaiyou.html

PFOS については、日本人の食品由来の摂取量は欧州が設定している耐容一日摂取量よりも十分に低いと推定しており、すでに国内外で製造・使用も禁止されているためさらなる実態調査は不要と考える。一方、PFOA は製造・使用は禁止されていないことから、体内で PFOA に代謝されると報告されている物質（フルオロテロマー）と併せて情報収集を継続し、必要に応じて調査した方がよいと考えている。

FDA

FDA は放棄に基づき食品包装への PFCs の使用認可を取り消す

FDA Removes Approval for the Use of PFCs in Food Packaging Based on the Abandonment

November 21, 2016

<http://www.fda.gov/Food/NewsEvents/ConstituentUpdates/ucm528911.htm>

3M 社の申請に対応して FDA は耐油性食品包装に使用される二つの長鎖過フッ素化合物(PFCs)の認可を取り消す食品添加物規制の改定を行う。国内および世界中で唯一の製造業者である 3M によるとこの化合物は完全に永久に米国市場では放棄された。FDA の改訂は安全性評価の結果ではなく、使用されなくなったためである。

FDA は長鎖 PFCs をファストフードの包装や持ち帰り用ボックスなどのような特定の食品と接触する物質への使用を認可していた。その後新しい科学的情報により 2010 年に安全上の懸念を同定した。安全上の懸念には全身性および発達毒性と難分解性の組み合わせが含まれる。それから FDA は企業と協力して当時最もよく使われていた長鎖 PFCs の販売を止めるよう要請し、2011 年 10 月 1 日までは企業が自主的に販売中止にしたと FDA に確認した。

2016 年 1 月に FDA は食品添加物規制を改訂し 3 つの長鎖 PFCs の使用を廃止し今回残り 2 つの長鎖 PFCs の認可も無くなる。この対応はこれらの物質の食品添加物としての使用はどんな食品にも認められていないことを意味する。将来これらを使いたい企業があれば新たに申請をする必要がある。

最終規則には 30 日間の反対意見受付期間も含まれる。

オーストラリア防衛省

PFAS 調査管理計画

PFAS Investigation and Management Program

<http://www.defence.gov.au/id/PFOSPFOA/Default.asp>

HMAS Albatross - Frequently Asked Questions (FAQs)

<http://www.defence.gov.au/id/albatross/faqs.asp>

HMAS Albatross - About This Investigation

<http://www.defence.gov.au/id/albatross/Investigation.asp>

2016年5月に予備的調査、2016年9月に詳細調査

(結果報告はまだ出ていないようだ)

ニュース

Oakey 航空基地近傍住人は有害化合物を飲み込んだ「可能性が高い」、報告書が言う

Residents near Oakey Aviation Base "likely" ingested toxic chemicals, report finds

<http://www.abc.net.au/news/2016-09-05/oakey-report-into-defence-base-contamination/7814204>

防衛省はクイーンズランド西部のOakey航空基地近くに住む住人は消火剤に関連する一連の有害化合物を飲み込んだ可能性が高いという。

防衛省は基地周辺のポリフッ化アルキル化合物(PFAS)汚染検出に関してヒト健康評価を発表した。汚染物質の中にはPFOSやPFOAも含まれる。

1970年代から基地で訓練や緊急対応で使用された泡消火剤が地下水や土壌を汚染した。化合物が基地で見られた2010年以前に井戸水を飲んでいて人はそれらを飲んでいる可能性が高いと報告書は確認した。一般人については健康リスクは低く許容できるとしている。

Oakey コホートの血清データからは健康リスクとなるようなPFAS暴露の増加がおこった可能性は低いことが示されているが、確実に言うことはできない

FSANZ

パーフルオロ化合物

Perfluorinated compounds

(July 2016)

<http://www.foodstandards.gov.au/consumer/chemicals/Pages/Perfluorinated-compounds.aspx>

パーフルオロ化合物およびその誘導体は衣類や繊維製品、織物の保護、家具、一部の消火剤などを含む広範な製品に使用されてきた人工化合物である。

これらの化合物のヒトへの影響についての科学文献は決定的ではないが、動物実験では低用量で幾分かの影響が示されている。

FSANZの対応

連邦保健省はFSANZにパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、パーフルオロオクタン酸(PFOA)、パーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)の健康ベースのガイダンス値(HBGV)を定めるよう求めた。HBGVは一定の期間内に一人の人が有害影響なく摂取できる化合物の量である。

FSANZは食品中にこれらの物質が存在することがリスクとなるかどうかを決める。我々の調査には他のオーストラリアとニュージーランドの政府機関や国際団体を含む重要な関係者への相談も含まれる。

またリスク管理のために規制あるいは規制によらない対応が必要かどうかについても検討する。もし食品基準の変更が必要であれば提案するだろう。

最終報告は2017年半ばを予定している。

サーベイランス

第 24 回オーストラリアトータルダイエツスタディ第 2 相では一連の食品のパーフルオロ化合物を調べ、50 の食品のうち PFOA は検出されず PFOS は 2 つからのみ検出された。検出された量は非常に低く (1 ppb) 国際的に報告されている値と同程度だった。

これまでの対応

2015 年に NSW 食品局が FSANZ に EFSA が 2008 年に設定した PFOS の TDI とシーフードの PFOS の安全な最大量について助言を求めた。この要請は NSW での局地的汚染地域に関連する。この地域の牡蠣由来 PFOS の暴露推定と EFSA の TDI との比較に基づき、FSANZ は一般人に対して健康リスクは低いと予備的結論をした。この地域のシーフードを大量に食べる人については EFSA の PFOS の健康ベースのガイダンス値を超える可能性があるが、一般人ではありそうにない。シーフードやその他の食品の PFOS、PFOA および PFHxS の濃度についてはさらなる研究が必要である。

食品基準

基準 1.4.1 汚染物質と天然毒素 では食品中の汚染物質濃度を規制している。この基準は特定の金属や非金属汚染物質や天然毒素の指定食品中最大値を設定している。一般原則として最大基準の有無に関わらず、全ての食品中の汚染物質や天然毒素は合理的に実行可能な限り低くすべきである (ALARA 原則)。

EPA

PFOA と PFOS の飲料水健康助言

Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS

<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>

ファクトシート

https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf

EPA は最新の科学のピアレビューにより PFOA と PFOS の飲料水健康助言を設定した。

これらの物質は一連の消費者製品に広く使われていたためにほとんどの人が暴露されている。2000-2002 年の間に米国では主要製造業者が自主的に PFOS の生産を段階的に中止した。2006 年には主要 8 社が PFOA と PFOA 関連化合物の世界での生産を段階的に中止することに合意した。PFOA と PFOS はほぼ全ての人の血液から検出されるがその量は低下している。主な暴露源は消費者製品と食品であるが飲料水も一部地域では追加の暴露源になりうる。

最も感受性の高い人を含むアメリカ人を生涯余裕をもって守るため、EPA は PFOA と PFOS の飲料水健康助言レベルを 70 ppt とした。(合計濃度)

マウスの発達毒性試験での近位趾骨骨化低下と妊娠授乳期の暴露後の雄の子どもの春期加速を有害影響のエンドポイントとして導き出された RfD (0.00002 mg/kg/day) に基づく

成人の場合は肝毒性や腎毒性だが発達影響についての RfD のほうが値が小さいため全ての人を守る RfD (0.00002 mg/kg/day)

0.0053 ~0.0064 mg/kg/d (ヒト当量 human equivalent dose) に不確実係数 300

マウスの実験での LOAEL は 1 mg/kg/d 程度、モデルを使って導出した平均血清中濃度をヒトの半減期 2.3 年と分布容積 0.17 L/kg body weight を用いて導出したクリアランス 1.4×10^{-4} L/kg bw/day を用いてヒトの当量を計算

Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Your Environment

<https://www.epa.gov/pfas>

NTP ニュースレター

NTP Update August 2016

<http://ntp.niehs.nih.gov/update/index.html>

・ PFOS と PFOA の NTP モノグラフ案

7月19日に専門家によるピアレビュー会議が行われた

PFOS と PFOA がヒト免疫系へのハザードと推定される Presumed hazards、と満場一致で合意。Presumed hazards は 5 段階のハザード評価のうちハザードであることがわかっている known hazard の一ランク下の段階。(三番目が疑わしい suspected、次が分類できない not classifiable、5番目がハザードではない not identified as a hazard to humans)

根拠は高濃度の PFOA と PFOS に暴露されたマウスでは抗原を与えたときの抗体の産生量が少ないこと。今後ピアレビューで提出された意見を取り入れた上で最終モノグラフとして発表する。

一方ニューヨークで以前工場があった場所の近くの飲料水から PFOA が検出されたことが上院議員に取り上げられた。住人の血中 PFOA 濃度が高くなっているとして CDC の協力を求めている

ファクトシート

Perfluorinated Chemicals (PFCs)

July 2016

http://www.niehs.nih.gov/health/materials/perflourinated_chemicals_508.pdf

関連

・水機関が有害化合物の濃度が高いことを発見して井戸を閉鎖

Water agencies shut down wells after discovering high levels of hazardous chemical

August 13 2016

<http://www.scp.org/news/2016/08/12/63545/water-agencies-shut-down-wells-after-discovering-h/>

EPA が PFOA と PFOS についての新しい水質基準を設定したところ、南カリフォルニアの 5 つの水機関がすぐに水質問題を発見。

全国には 66 の公共水機関があるがそのうち 5 つの Pico Rivera, Anaheim, Orange および Corona と

Eastern Municipal Water District で PFOA と PFOS の濃度が高かった。

5 月に EPA が飲料水中の PFASs の新しい基準をそれまでの 400ppt から 70ppt に引き下げた。現時点ではこの濃度は助言レベルで義務ではないが個々の水機関が判断する。

・安全でない量の有害化合物が 600 万人以上のアメリカ人の飲料水に検出された

Unsafe levels of toxic chemicals found in drinking water for 6 million Americans

9-Aug-2016

http://www.eurekalert.org/pub_releases/2016-08/htcs-ulo080416.php

ポリフルオロアルキルおよびパーフルオロアルキル化合物(PFASs)が連邦推奨安全量を超えて飲料水から検出された。Environmental Science & Technology Letters の 2016 年 8 月 9 日号に発表。

EPA が 2013-2015 年に集めた全国の水の検体 36000 以上のデータを検討した。EPA の 2 種の PFAS に対する安全基準 70ppt を超えてどれか一種類の化合物が検出された公共水は 66 で、これらの水が供給されているのは 600 万人以上。最も高濃度だったのは PFOA で 349 ng/L、PFOS で 1800 ng/L。濃度が高いのは工場や排水処理施設の近く。

また Environmental Health Perspectives の 2016 年 8 月 9 日号には同じ Harvard Chan School の Philippe Grandjean らがファロー諸島の約 600 人の若者で小さいときの PFAS への暴露と予防接種を受けたジフテリアと破傷風への抗体の量の少なさに関連があると報告している（もと論文には破傷風抗体は関係ないと書いてある）

BfR

フードチェーンの安全性を高めるデジタルツール

Digital tools for more safety in the food chain

04.10.2016

http://www.bfr.bund.de/en/press_information/2016/40/digital_tools_for_more_safety_in_the_food_chain-198818.html

環境中のパー及びポリフルオロアルキル化合物(PFAS)/ パー及びポリフルオロ化合物(PFC)のような健康に害を与える可能性がある物質で飼料が汚染されると、これらの物質は肉、牛乳、卵などの食品に移行する可能性がある。そのような汚染物質に起因した潜在的なヒトの健康リスクの、より早い解明を目的としたパソコンツールが現在 BfR で開発されている。「最初の 2 つのデジタルツールを用いると、飼料汚染の場合にパーフルオロアルキル化合物がどのくらいの濃度で食品中の牛乳、卵、豚肉に予想されるかをモデル化することが可能である」とドイツ連邦リスク評価研究所(BfR)長官 Dr. Andreas Hensel 教授は、「パー及びポリフルオロアルキル化合物/ パー及びポリフルオロ化合物についての第二回専門家フォーラム」でのツールのプレゼンテーション中にドイツ国家及び地方政府機関とともに説明した。この新しいデジタルツール RITOPS と PERCOW は、PFAS/PFC で飼料汚染が確認された場合に素早く対応するために、食品と飼料の安全性に責任のある監査機関に役立つようデザインされている。それらは動物由来製品が引き

起こす健康リスクを迅速に推定するのに役立っている。

パーフルオロオクタン酸はヒトの肝臓を傷つける？

Does perfluorooctanoic acid damage the human liver?

26.05.2016

http://www.bfr.bund.de/en/press_information/2016/17/does_perfluorooctanoic_acid_damage_the_human_liver_-197605.html

パーフルオロオクタン酸(PFOA)はフッ素ポリマーの製造に使用される重要な工業化学物質である。EFSAはこの物質には生殖毒性と肝毒性があると評価している。また PFOA はホルモン様の特性を持つことが疑われているが、これらの影響がヒトでも生じうるかどうかさらに確認しなくてはならない。ドイツ研究振興協会(DFG)が資金提供する「パーフルオロオクタン酸(PFOA)毒性の分子機構」という研究計画では、ドイツ連邦リスク評価研究所(BfR)の科学者は動物実験による結果がどれだけヒトに適用できるかを検討している。「この基本的な疑問は食品中の汚染物質としての PFOA の健康リスク評価にとって重要な意味がある」と BfR 長官 Dr. Andreas Hensel 氏は述べた、「この方法でのみ、この物質の信頼できる健康上のガイダンス値を導出することができるからである。」食品汚染物質の毒性分野の研究ギャップを縮めることは BfR の主な研究課題の一つである。DFG による研究計画支援は、BfR のテーマに特化した研究の質の高さを裏付ける。

PFOA 排出のリスク評価：場所: Dupont/Chemours, ドルドレヒト, オランダ

Risk assessment of the emission of PFOA : Location: Dupont/Chemours, Dordrecht, The Netherlands

2016-03-29

http://www.rivm.nl/en/Documents_and_publications/Scientific/Reports/2015/maart/Risk_assessment_of_the_emission_of_PFOA_Location_Dupont_Chemours_Dordrecht_The_Netherlands

Dupont/Chemours 工場の近くに住む人達は空気を介して長期間パーフルオロオクタン酸 (PFOA) に暴露されてきた。彼らは RIVM の設定した慢性暴露規制値以上 PFOA に慢性暴露された可能性が高い。いくつかの排出シナリオを用いて基準値を超える暴露の時期を推定した。最も悪い条件では、25 年間規制値を超えている。そのような量の慢性暴露は肝臓への影響などが排除できない。胎児へのリスクは示唆されない。追加のがんリスクについては限られたものようだ。

1970 年から 2012 年の排出を評価した。PFOA は 2012 年までテフロン生産に使用され、2013 年に非常に懸念の高い物質 Substances of Very High Concern (SVHC)の欧州候補リストに掲載された。空気と飲料水の分布を推定したところ飲料水濃度は上がっていない。

報告書はオランダ語

化学物質汚染、飲料水 USA: (バーモント)

Chemical contamination, drinking water - USA: (VT)

2016-03-17

<http://www.promedmail.org/post/4098683>

Date: Tue 15 Mar 2016 Source: WPTZ Burlington [edited]

バーモント州知事 Peter Shumlin がさらに多くの North Bennington の井戸から PFOA (パーフルオロオクタン酸) が検出されたと言った。

2016年3月11日の金曜日の夕方の会見に150人以上の Bennington と North Bennington 地域住人が参加した。

2巡目の検査結果は2016年3月14日に受け取った。

調べた67の私有の井戸のうち52から保健省の許容濃度である20ppt以上のPFOAが検出された。検出された濃度は38pptから2730pptまでで12検体は不検出で3検体は許容量以内だった。

全部で、先の Chemfab 工場の半径2.5kmの185の井戸が検査された。2月に6井戸がPFOA陽性だった。

公共の水については、小学校を含めてPFOA汚染はみつかっていない。

工場跡地の土壌のサンプリングは2016年3月16日から始まる。結果は数週間で出たろう。

(注としてEPAの飲料水中のPFOAの規制値は現時点ではない。しかし暫定的参照値はあって0.4マイクログラム/Lである。PFOAの長期健康影響は不明であるが難分解性で長期にわたり残存するので健康上の懸念となる可能性があると判断されている)

Upcoming Peer Reviews of Draft NTP Monographs

<http://ntp.niehs.nih.gov/about/org/monopeerrvw/meetings/index.html>

2016年7月19日、パーフルオロオクタン酸(PFOA)とパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の免疫毒性についてのモノグラフ案のピアレビュー

Williamtown expert panel meets to discuss next steps

25 September 2015

<http://www.epa.nsw.gov.au/epamedia/EPAMedia15092501.htm>

Williamtown RAFF基地のPFOAとPFOS汚染について助言を提供する専門家委員会が水曜日に最初の会合をひらいた。委員会は水、牡蠣、魚についての検査結果を評価しさらなる対策について助言する。

FAQも9月25日付で更新

<http://www.epa.nsw.gov.au/resources/MinMedia/150629-williamtown-faq.pdf>

Williamtown RAAF Base contamination

<http://www.epa.nsw.gov.au/MediaInformation/williamtown.htm>

説明資料(東亜日報「料理する間フライパンで発ガン物質が?」の記事に関連する)

検査実査課/輸入食品政策課 2015-09-03

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=676&seq=28738>

東亜日報が‘15.9.3.に報道した「料理するときフライパンから発がん物質が?」に対して次のように説明する。

食品医薬品安全処は器具・容器などから食品に移行する可能性のある物質に対する基準・規格を決めて安全な器具・容器だけが使われるようにしている。

報道された過フッ素化合物である PFOA は IARC などが発がん物質とは評価していないし、世界的に食品用器具の PFOA 基準・規格を設定した国家はない。

研究機関である独連邦リスク評価研究所(BfR)だけ勧告基準として 30ppb 以下を提案しているが、ドイツ政府も基準を設定していない。

また、我が国で流通するフライパンなどフッ素樹脂コーティングキッチン器具からの PFOA 検出水準は不検出～1.6ppb(平均 0.034ppb)と低く、安全性評価の結果食品用器具から移行する量は一日摂取耐用量 (TDI)*の 0.003%で安全だった。

科学者は増加している良くある難分解性化合物類の制限を求める

ScienceInsider

Scientists call for limits on emerging class of common, long-lived chemicals

By Liza Gross 1 May 2015

<http://news.sciencemag.org/chemistry/2015/05/scientists-call-limits-emerging-class-common-long-lived-chemicals>

38ヶ国 200人以上の科学者が、多数の撥水性・耐油性消費者製品や工業製品に使用されている化合物類の世界的生産と使用を抑制するよう Environmental Health Perspectives に声明を発表。Madrid Statement
ポリフッ化およびパーフルオロ化合物 (PFAS) は非常に強いフッ素と炭素の結合をもち熱に強く水や油や汚れをはじく。この性質により、くっつかないフライパンや化粧品、電子レンジポップコーンの紙袋、耐水性カーペット、消火剤など多くの製品に使われている。壊れにくいので環境中に長く留まり野生動物やヒト組織に蓄積する。

最も良く調べられている2つの化合物パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)とパーフルオロオクタン酸(PFOA)は野生動物と実験動物で肝傷害性があり生殖と発育に影響する。全国調査ではほぼ全てのヒトから検出されていてヒトでも同様の問題のある可能性がある。

PFOS と PFOA への懸念が増すにつれ企業は自主的に使用を中止したり一部の政府は規制を行ったりし、使用量は大きく減っている。しかし長鎖 PFAS の代わりに短鎖 PFAS を使っている企業が多い。企業側は短鎖 PFAS は利益をもたらしながら意味のあるリスクとはならないと主張するがこの声明に署名した 208人の科学者は見解を異にする。短鎖は確かに動物への蓄積はしにくいですが植物には残って、大量の化合物を含む植物を定期的に食べれば大量暴露になるという。しかし最も心配なのはその難分解性である。

短鎖 PFAS を規制しているのはデンマークのみであるが、対象は食品と接触する物質に限られる。

(EHP はみつからないが声明はこれかな

The Madrid Statement

<http://greensciencepolicy.org/madrid-statement/>

208人中日本人は1人かな？

ベンゾフェノンとパーフルオロ化合物暴露量は安全なレベル

食品危害評価課 2015-04-10

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=2&seq=27160&cmd=v>

食品医薬品安全処はベンゾフェノンとパーフルオロ化合物に対する韓国民の暴露水準を調査した結果安全な水準だと発表した。

今回の調査は食品、化粧品など多様な産業分野に使われて人体暴露頻度が高く、内分泌系障害などが懸念される化学物質に対する国民の暴露量を把握して、リスク評価をするための基礎資料として活用するために実施した。

ベンゾフェノンについては、性、年齢を考慮して人口構成比によって 2,000 人を対象にベンゾフェノン 6 種に対して尿中含量を調査した。

調査対象ベンゾフェノン 6 種: ベンゾフェノン-1、ベンゾフェノン-2、ベンゾフェノン-3、ベンゾフェノン-4、ベンゾフェノン-8、4-ヒドロキシベンゾフェノン

パーフルオロ化合物については 2011 年から成人と青少年、子供約 777 人を対象に血中濃度とこれらをしらばし含む食品約 50 種の含量を調査した。

調査対象パーフルオロ化合物 17 種: PFOS、PFOA などパーフルオロ化合物誘導体

調査対象者: '11 年: 299 人大人、'12 年: 178 人子供及び大人、'14 年: 300 人学生

ベンゾフェノン 6 種の平均検出率は 34.6%で、全体濃度は 9.85 $\mu\text{g/l}$ で性別と年齢による大きな違いはなかった。

ベンゾフェノン-1(検出率:59.6%)、ベンゾフェノン-2(検出率:2.94%)、ベンゾフェノン-3(検出率:24.7%)、ベンゾフェノン-4(検出率:14.4%)、ベンゾフェノン-8(検出率:11.5%)、4-ヒドロキシベンゾフェノン(検出率:94.6%)の平均濃度はそれぞれ 1.20、0.33、6.19、1.37、0.43、0.33 $\mu\text{g/l}$ だった。

ベンゾフェノン類の中でも最も多く使用されているベンゾフェノン-3 は調査対象者 4 人中 1 人の割合で尿から検出され平均濃度も一番高い。

ベンゾフェノン-1 と 4-ヒドロキシベンゾフェノンは尿中平均濃度は高くないが検出率が高い。これはベンゾフェノン-3 の代謝体だからと判断される。

韓国民のベンゾフェノン-3 の暴露量はアメリカ疾病管理本部(CDC)国民健康栄養調査結果('10)の 22.3 $\mu\text{g/l}$ と比べると約 1/4 で、ベルギー、中国とは同等水準である。

ベンゾフェノン 6 種の総含量で安全性を評価した結果、許容量(TDI)の 0.7%以下でベンゾフェノン及び代謝体暴露による健康影響の懸念はないと評価された。

パーフルオロ化合物の場合血中からは PFOS と PFOA が主に検出され、諸外国で報告されたように年齢が高いほど増加した。

血中 PFOS 濃度は年令別で 6-12 歳(6.58 $\mu\text{g/l}$)、13~19 歳(3.57 $\mu\text{g/l}$)、20 代(6.10 $\mu\text{g/l}$)、30 代(7.83 $\mu\text{g/l}$)、40 代(11.5 $\mu\text{g/l}$)、50 代(15.8 $\mu\text{g/l}$)、60 代(21.0 $\mu\text{g/l}$)で、血中 PFOA 濃度は年令別で 6-12 歳(5.15 $\mu\text{g/l}$)、13~19 歳(2.82 $\mu\text{g/l}$)、20 代(4.99 $\mu\text{g/l}$)、30 代(6.04 $\mu\text{g/l}$)、40 代(8.23 $\mu\text{g/l}$)、50 代(10.2 $\mu\text{g/l}$)、60 代(11.1 $\mu\text{g/l}$)で青少年期以後高くなった。

これはパーフルオロ化合物が難分解性物質で残留性が高く体内に蓄積される可能性があるためである。

食品中パーフルオロ化合物含量は 2011 年から 2014 年まで実行した研究で PFOS は不検出~2.10 µg/kg、PFOA は不検出~3.04 µg/kg だった。

食品モニタリングによるパーフルオロ化合物の安全性を評価した結果、TDI に対して PFOS は 1.67%以下、PFOA が 0.30%以内で非常に安全な水準であった。

系統的レビューとエビデンスの統合のための OHAT 枠組みの事例研究適用により学んだことについてのウェブセミナー

Webinar on Lessons Learned in Application of the OHAT Framework for Systematic Review and Evidence Integration to Case Studies

July 31, 2014, 12:30 - 3:30 PM EDT, Webinar

<http://ntp.niehs.nih.gov/pubhealth/hat/noms/webinar/index-4.html>

BPA 暴露と肥満、PFOA または PFOS 暴露と免疫毒性についてこの枠組みを使って評価してみてわかったこと等を説明しディスカッションを行う。7月28日までに事前登録。

結果は既に発表されている

Systematic review and evidence integration for literature-based environmental health science assessments.

Andrew A. Rooney et al.,

Environ Health Perspect. Jul 2014; 122(7): 711–718

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4080517/>

(方法論)

食品中のパーフルオロアルキル化合物：存在と食事暴露

Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure

EFSA Journal 2012;10(6):2743 [55 pp.].

06 June 2012

<http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2743.htm>

食品中のパーフルオロアルキル化合物 (PFASs) は熱及び化学安定性が高く界面活性の高い高度にフッ素化された脂肪族化合物である。PFAS は繊維や紙、包装材、塗料、ニス、消火剤などの多くの工業用及び化学製品に使用されている。PFAS は難分解性環境汚染物質と見なされ健康に有害な影響がある。暴露源は主に食事である。2008年にEFSAのCOMTAMパネルがPFOSとPFOAについてリスク評価を行い一般人にみられるPFOSまたはPFOAによる有害影響はありそうにないと結論した。CONTAMパネルは入手できるデータが少ないことを指摘しさらなる食品中のPFASの監視を勧めた。この報告はEU 13か国で2006年から2012年の間に集めたPFASのデータをまとめたものである。27物質について合計54195の分析結果が報告された。全体として検出されている量は極めて低い。

食品群毎ではPFASの検出頻度が高いのは魚やその他のシーフードと肉及び肉製品(特にレバー)である。

PFOS については成人集団の食事からの暴露量は平均で TDI の 3.5%未満、高摂取群で 6.7%未満である。同じ消費者集団で PFOA への暴露はそれぞれ TDI の 0.3%未満および 0.5%未満である。幼児の暴露量は成人の 2-3 倍である。他の PFAS については、毎日の食事からの暴露量は数 ng/kg 体重のレンジである。このレビューは食事からの PFOS と PFOA の暴露は健康ベースのガイドライン値を超過する可能性が低いことを確認した。

健康：科学委員会はくっつかない化学物質と精巣、腎臓がんを関連させる

C & EN ニュース

Health: Science panel links exposure to nonstick chemical with testicular, kidney cancers

April 23, 2012

<http://cen.acs.org/articles/90/i17/Health-Science-panel-links-exposure.html>

集団訴訟の和解に関連する科学委員会は PFOA と精巣及び腎臓のがんには関連する低い可能性があるがその他の 19 のがんには関連するという十分な根拠はなく、2 型糖尿病との関連も見つからなかった。4 月 16 日発表。

C8 科学委員会

<http://www.c8sciencepanel.org/>

がんについて

http://www.c8sciencepanel.org/pdfs/Probable_Link_C8_Cancer_16April2012.pdf

2 型糖尿病

http://www.c8sciencepanel.org/pdfs/Probable_Link_C8_Cancer_16April2012.pdf

(工場近傍住人の話であって製品の使用によるものではない)

パーフルオロ化合物：最初の水の中全国測定キャンペーン

Perfluorinated compounds: a first national measurement campaign in water

10 June 2011

<http://www.anses.fr/PMEC0029I0.htm>

フランス保健省の行った最初の水の中パーフルオロ化合物検出報告書を発表した。

測定キャンペーンは 2 段階からなり、最初は 2009 年の夏に PFOS や PFOA の全国での存在状況を確認するために代表的検体を採取して行われた。2010 年 6 月の第二ラウンドでは最初の結果を確認し、どのくらい変動するかを調べた。

合計で原水 331、処理水 110 を分析し PFOS、PFHxS、PFBS、PFDA、PFNA、PFOA、PFHpA、PFHxA、PFPeA、FBA を調べた。

分析した約 450 の検体中、測定可能なレベルがあったのは約 25%のみであった。原水から最も多く検出されたのは PFOS、PFHxS および PFOA の 3 種、処理水からは PFOS、PFHxA、PFHxS の 3 種だった。米国やドイツが提案している規制値と比べると (ドイツでは 300 ng/L for PFOA+PFOS) この研究で処

理水から検出された最大量は 4-30 分の 1 であった。また一部の例外を除き、2 回の測定で大きな変動はなかった。

報告書本文はフランス語

オランダの PFOS と PFOA の食事からの摂取量

Dietary intake of PFOS and PFOA in The Netherlands

2010-11-04

<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320126001.html>

<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320126001.pdf>

高摂取群 (99 パーセントイル) で 0.6 ng/kg bw/day 程度で、PFOS (150 ng/kg bw/day) 及び PFOA (1500 ng/kg bw/day) の TDI より十分低い。

飲料水の PFOS と PFOA 濃度に関する水質規制ガイドライン 2000/2001 の改定

REVISION OF GUIDANCE ON THE WATER SUPPLY (WATER QUALITY) REGULATIONS 2000/2001 SPECIFIC TO PFOS (PERFLUOROOCTANE SULPHONATE) AND PFOA (PERFLUOROOCTANOIC ACID) CONCENTRATIONS IN DRINKING WATER

16 October 2009

http://www.dwi.gov.uk/Regs/Infolett/2009/IL10_2009%20-%20PFOS%20PFOA%20guidance%20document_FINAL.pdf

2000/2001 ガイドラインは COT による暫定 TDI 3 microg/kg 体重に基づくものであった。COT は EFSA や EPA の TDI を参照して 2009 年 7 月にこの助言を再検討した。

COT は毒性学的エンドポイントは同じであるが異なる不確実係数を採用した EFSA の PFOA 暫定 TDI 1.5 microg/kg 体重に合意した。それに伴い DWI の PFOA トリガーレベルも、「健全」トリガーレベルを 10 microg/L から 5 microg/L、「通知」トリガーレベルを 90 microg/L から 45 microg/L に改定した。

PFOS については先の助言を維持。

パーフルオロ化合物調査結果発表

Survey of perfluorinated compounds published

Thursday 15 October 2009

<http://www.food.gov.uk/news/newsarchive/2009/oct/pfossurvey>

英国の食品中のパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及び類似化合物について調べた結果を発表した。結果からは、PFOS 類は検出されるはするが、その濃度は人々の健康に懸念とはならない。

PFOS は撥水作用や消火剤に使用されるが、有害性への懸念から使用は段階的に減っている。

PFOS は魚や内臓から微量検出されるが肉や卵や乳などの他の食品からは検出されない。最も高濃度だったのはレバーや腎臓、カニ、油分の多い魚であったがいずれも消費者にリスクとはならない。

結果の詳細は以下から

Survey of fluorinated chemicals in food

<http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsisbranch2009/fsis0509>

成人の推定平均摂取量は PFOS で 0.01 microgram/kg 体重/日、PFOA で 0.01 microgram/kg 体重/日、高摂取群でもどちらも 0.02 microgram/kg 体重/日。

TDI は PFOS が 0.15、PFOA が 1.5 microgram/kg 体重/日なのでどちらも遙かに下回っている。

くっつかないフライパン：消費者の疑問への回答

27 July 2009

<http://www.afssa.fr/PM910055I0.htm>

フライパンなどのくっつかない加工をした台所用品は消費者の健康を脅かすか？

2007 年に消費者団体が台所用品のくっつかない加工に使用されるパーフルオロオクタン酸（PFOA）の健康ハザードの可能性について疑問を提示した。製造業者にとっては PFOA は難分解性有機化合物としての取り扱いが要求されている。

AFSSA は消費者のリスクは無視できると回答する。この結論は 2 年間にわたる専門家の意見収集に基づくものである。さらに EFSA や OECD などの国際機関や科学文献によっても支持される。

PFOA とその塩には遺伝毒性はなく齧歯類で観察された弱い発がん性はヒトにはあてはまらない。また食品の汚染濃度は低く消費者の暴露量は少ない。

意見

<http://www.afssa.fr/Documents/MCDA2007sa0391.pdf>

2009 年 6 月 30 日の議題

COT agenda and papers: 30 June 2009

<http://cot.food.gov.uk/cotmtgs/cotmeets/cot2009/cotmeet30jun2007/cotagendapapers30jun09>

- ・ PFOA の TDI について

<http://cot.food.gov.uk/pdfs/tox200922.pdf>

2006 年に COT は PFOA の TDI を 3 μ g/mg/kg 体重と設定した。その後 2008 年に EFSA が TDI 1.5 μ g/mg/kg 体重を設定し、2009 年に米国 EPA が暫定健康助言値として英国の水の基準値より低い 0.4 μ g/L を提案した。

COT が 2006 年の評価に用いたのは最も感受性の高い毒性指標として、妊娠母獣の肝重量で BMDL10 は 0.46 mg/kg 体重/日であった。各種試験のデータから、POD として 0.3 mg/kg 体重/日を採用し、デフォルトの安全係数 100 を用いて TDI 3 μ g/mg/kg 体重を導出した。

EFSA の CONTAM パネルは同じくラットやマウスの肝臓への影響をもとに BMDL10 を 0.3-0.7 mg/kg/日と報告した。最も低い BMDL10 の値とデフォルトの安全係数にさらにトキシコキネティクスが不明なことから追加の 2 を用いて TDI 1.5 μ g/mg/kg 体重/日とした。

EPA は BMDL10 は 0.46 mg/kg 体重/日を POD に選び、ヒトと実験動物での体内残留時間の違いを重視し

て安全係数 2430 を採用した。EPA は TDI の値を明示してはいない。

こうした評価の違いは毒性学的エンドポイントによるものではなく、不確実係数の違いによる。我々は EPA のアプローチがあまりにも仮定が多すぎて信頼性に欠けると考える。

COT は先の評価でも不確実係数は採用しているがヒトとマウスでの半減期の違いの大きさを考慮して追加の 2 を採用することを薦め、TDI 1.5 $\mu\text{g}/\text{mg}/\text{kg}$ 体重/日が良いだろうと考える。この値は暫定的なもののままで、新しい情報が入手できれば更新されるべきである。

現在の科学的知見では食品中の PFOS と PFOA による健康リスクはない

11.03.2009

http://www.bfr.bund.de/cm/208/gesundheitsliche_risiken_durch_pfos_und_pfoa_in_lebensmitteln.pdf

2006 年に魚検体のパーフルオロ化合物濃度が高いことが報告された。そこでその後パーフルオロ化合物に関する特別モニタリングが行われた。BVL がデータを集め BfR が健康影響を評価した。データは一部の食品についてのもので、全ての食品に由来する摂取量を推定できるものではない。

パーフルオロ化合物はカーペットや衣類の防汚加工など各種消費者製品に使用されている。最も代表的な者が PFOS と PFOA で、これらは環境中で安定で食品中で蓄積しうる。いずれも動物実験では肝毒性や発がん性や生殖毒性がある。

BfR の評価によれば、現在の科学的知見では、食品中の PFOS や PFOA の濃度では健康リスクはありそうにない。

データによれば消費者の主な PFOS 摂取源は魚である。PFOA については主要な摂取源は不明である。いずれも不確実性はあり代表的食品中のデータ収集を薦める。

パーフルオロオクタン sulfonate (PFOS)、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) 及びそれらの塩 CONTAM パネルの意見

Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain [1]

21/07/2008

http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1211902012410.htm

パーフルオロアルキル物質 (PFAS) は、温度・化学・生物安定性の高い中性及び陰イオン性界面活性剤からなるオリゴマーやポリマーを含む多様なフッ素化合物の集合名詞である。パーフルオロ化合物は通常疎水性であるが同時に疎油性のため、難分解性塩素化合物のように脂肪組織に蓄積することはない。その中の重要なサブグループが PFOS や PFOA の属するパーフルオロ有機界面活性剤である。

現在検出方法は LC-MS/MS であるが、GC-MS も前駆体検出には使われる。こうした方法による食品からの検出報告は少ない。適切な分析データがないため、暴露量推定には多くの仮定が用いられた。従ってこの意見で示された食品中の量や暴露量は指標とすべきではない。

PFOS や PFOA やその他のパーフルオロ化合物は工業や消費者用に広く使われている。布地やカーペットの防水・防汚加工、食品用紙製品の油耐性加工、消化剤、採鉱や油井界面活性剤、床磨き、殺虫剤の製剤

用などである。多様なパーフルオロ有機化合物が環境中に広く検出されている。

PFOS

ヨーロッパでの食品中 PFOS の分析結果は限られている（主に魚）。PFOS 濃度は通常 PFOA 濃度より高く、肝臓の濃度が身の濃度より高い。PFOS は魚に蓄積することが示されており、速度論的生物濃縮係数は 1000-4000 と推定される。魚での 50%クリアランス時間は 100 日程度と推定されている。

データは比較的汚染地域のものがあり過剰推定である可能性が高いが、ヒトの PFOS 暴露源としては魚が重要であるようだ。ヨーロッパでは他の食品については信頼できる指標となりうるデータは極めて少ない。飲料水の寄与は 0.5%以下であろう。しかしながら魚の重要性は全ての研究で支持されているわけではなく、未だ同定されていない重要なヒト暴露源がある可能性もある。PFOS への暴露は前駆体やその他の暴露源による可能性もある。

そのような可能性のある暴露源は食品と関係するかもしれない（容器や調理器具）しハウスダストなどのように技術圏からの直接暴露によるかもしれない。

魚や水産物のデータに基づく食事からの PFOS 暴露量は平均的消費者で 60 ng/kg 体重/日で、魚を多く食べるヒトでは 200 ng/kg 体重/日である。一方最近の研究では暴露量はもっと低いことが示されており、推定の不確実性を示している。

子どもから大人になるにつれて食品以外からの暴露経路の重要性が減少すると考えられている。食品以外からの PFOS の暴露の寄与は平均総暴露量の 2%以下と推定される。魚をたくさん食べるヒトではもっと低いと考えられる。

PFOS は吸収されると排出が遅いので体内に蓄積する。PFOS の急性毒性は中程度である。亜慢性や慢性毒性試験では主な標的臓器は肝臓で、他に発達毒性が見られる。他の感受性の高い影響としてはラットやカニクイザルでの甲状腺ホルモンや高密度リポ蛋白質（HDL）濃度変化がある。PFOS にはラットに対する非遺伝毒性メカニズムによると考えられる肝腫瘍誘発性がある。

PFOS 暴露された労働者における疫学研究では発がんリスクが高くなるという根拠は得られていない。血清 T3 やトリグリセリド濃度の増加は見られているが齧歯類やサルで見られたのは反対である。一般人に関する限られた疫学データからは出生時体重減少や妊娠期間減少リスクは示唆されていない。

カニクイザルでの亜慢性毒性試験から CONTAM パネルは TDI 設定根拠となる NOAEL を 0.03 mg/kg 体重/日とし、不確実係数 200 を用いて PFOS の TDI を 150 ng/kg 体重/日とした。追加の不確実係数 2 は重要な試験の期間が比較的短いことと体内濃度速度論を補完するためである。

60 ng/kg 体重/日の食事からの摂取量は 150 ng/kg 体重/日より少ないが、高暴露群では若干 TDI を超過する。

CONTAM パネルは、PFOS の体負荷のかなりの部分が他の暴露源や前駆体に由来することは認識している。しかしながらヒトの体負荷に関する信頼できるデータがないため、不確実性を承知の上で定常状態に達したヒトと動物の血中濃度を比較することにした。NOAEL におけるサルでの血中濃度と一般人における血中濃度の差は 200 から 3000 の間である。この差があるので CONTAM パネルは一般人における PFOS が有害影響を示す可能性は低いと考える。

PFOA

ヨーロッパでの食品中 PFOA の分析結果は限られている（主に魚）。PFOA 濃度は通常 PFOS 濃度より低い。PFOA は魚に蓄積するが PFOS より少ない。PFOA の食事以外からの暴露（主に室内暴露）は総暴露量の 50%と高い。

魚は PFOA の重要な暴露源とみなされている。飲料水は 16%以下の寄与と推定される。限られたデータに基づき、CONTAM パネルは指標となる食事からの暴露量は平均で 2 ng/kg 体重/日、高暴露群で 6 ng/kg 体重/日とした。

PFOA は吸収されやすく、排出は種や性により異なる能動輸送メカニズムに依存する。PFOA の急性毒性は中程度である。亜慢性や慢性毒性試験では主な標的臓器は肝臓で、他に発達毒性や生殖毒性が比較的低い濃度で見られる。ラットにおいて主に肝腫瘍頻度を増加させるが間接的/非遺伝毒性メカニズムによると考えられる。

PFOA 暴露された労働者における疫学研究では発がんリスクが高くなるという根拠は得られていない。一部に血中コレステロールやトリグリセリド、甲状腺ホルモンの変化との関連が示されているが一定の傾向はない。最近の二つの研究で妊娠女性の PFOA 暴露と出生時体重の減少との関連が報告されているがこれらは偶然によるものか PFOA 以外の要因による可能性がある。

NOAEL としては雄ラットの亜慢性毒性試験の 0.06 mg/kg/日を同定した。長期毒性試験では NOAEL がもっと大きい。多数のマウスや雄ラットにおける肝臓に対する影響の 10%増加ベンチマーク用量の 95%下方信頼限界値（BMDL 10）は 0.3-0.7 mg/kg/日の範囲内である。従って TDI 設定のためには BMDL 10 の 0.3mg/kg/日に不確実係数 200 を用いて 1.5 microg/kg 体重/日とした。

ヒト指標暴露量 2 -6ng/kg 体重/日は 1.5 microg/kg 体重/日より十分低い。

ラットにおける BMDL10 での血清濃度は職業暴露のないヨーロッパ市民の血清 PFOA 濃度より 3 桁高く、CONTAM パネルは一般人における PFOA が有害影響を示す可能性は低いと考える。但し発生毒性については不確実性がある。

最後に CONTAM パネルは食品や生体中の PFAS についてのさらなるデータが、特に暴露傾向を探るために得られることが望ましいとしている。

PFOS の段階的廃止は成功した

ES & T ニュース

PFOS phaseout pays off

May 21, 2008

http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthag-w/2008/may/science/rr_pfosblood.html

3M 社による 2000 年の PFOS 関連製品の段階的廃止は既に成功している。ES&T(2008, DOI: 10.1021/es800071x)に発表された論文によれば、米国の成人献血者の PFOS 濃度は 2000 年から 2006 年の間に約 60%減少した。PFOA についても 25%減少している。

Geary W. Olsen et al.

Decline in Perfluorooctanesulfonate and Other Polyfluoroalkyl Chemicals in American Red Cross Adult Blood Donors, 2000 - 2006

EPA は PFOA のかなりの削減を発表

EPA Announces Substantial Decrease of PFOA

02/04/2008

<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/dc57b08b5acd42bc852573c90044a9c4/8f9dbdd044050f71852573e50064439f!OpenDocument>

8 主要企業が PFOA 及び関連化合物の放出量削減を報告した。

企業は 2006 年 10 月に 2000 年のベースライン情報を報告し、2007 年 10 月に削減状況を報告した。3 社は 98%削減し他にもかなりの前進が見られた。

報告の詳細は以下より

パーフルオロオクタン酸 (PFOA)

Perfluorooctanoic Acid (PFOA)

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/index.htm>

2007 進行状況報告要約表発表

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/preports.htm#summary>

各社削減している

新しい試験でくっかないフライパンは大丈夫

Consumer Reports

Nonstick pans are OK in new tests

June 2007

http://www.consumerreports.org/cro/home-garden/cooking-cleaning/nonstick-pans-6-07/overview/0607_pans_ov_1.htm?resultPageIndex=1&resultIndex=1&searchTerm=pfoa

perfluorooctanoic acid (PFOA)

くっかないフライパンを高温にすると有害な蒸気が出ることが知られている。また中程度の温度でも何かが出るのではないかと疑問が提示されてきた。それについて検査を行った。

コンシューマーレポートでは 7 社のフライパンを購入して加熱と洗浄を 1、3、6 ヶ月繰り返し、新品及び古くなったフライパンを華氏 400 度及び 500 度 (摂氏 204 及び 260 度) に加熱し、フライパン上部の空气中 PFOA を測定した。

その結果 PFOA はほとんど検出されず、最も高濃度に検出された場合でも動物実験で有害影響が出る可能性のある濃度の 100 分の 1 以下であった。さらに古いフライパンでは PFOA は検出できなかった。

従ってくっかないフライパンから出る PFOA は総 PFOA 暴露にほとんど寄与しない。くっかないフライパンを使うときの注意としては、調理の際には換気をすること、空焚きしないことなどである。

飲料水中 PFOS と PFOA に関する水供給（水質）規制ガイダンス

GUIDANCE ON THE WATER SUPPLY (WATER QUALITY) REGULATIONS 2000/2001 SPECIFIC TO PFOS (PERFLUOROOCTANE SULPHONATE) AND PFOA (PERFLUOROOCTANOIC ACID) CONCENTRATIONS IN DRINKING WATER

1 June 2007

<http://www.dwi.gov.uk/regs/infolett/2007/info0507.shtm>

水供給業者向けガイド。

イングランドやウェールズの飲料水中に PFOS や PFOA が懸念がある量含まれるという事例はないが、発生源が多く残留性の高い物質で、世間の関心が高いためガイダンスを発表する。

本文

<http://www.dwi.gov.uk/regs/infolett/2007/info0507.pdf>

ニュージャージーが PFOA 水ガイダンスに突進

New Jersey dives into PFOA water guidance

April 11, 2007

http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthag-w/2007/apr/policy/rr_PFOA.html

ニュージャージー州が米国で最も厳しい飲料水中 PFOA 基準を発表した。

ニュージャージー環境保護局 The New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP)の推奨は 0.04 ppb である。

ウエストバージニアでは DuPont と EPA が飲料水アクションレベルを 150 ppb から 0.50ppb に引き下げることに合意して DuPont が工場周辺地域に瓶入り飲料水を提供している。

ミネソタでは安全推奨レベルを先月 1ppb から 0.5 ppb に引き下げた。

PFOA 管理計画ベースライン年次要約報告書

PFOA Stewardship Program Baseline Year Summary Report

March 28, 2007

<http://epa.gov/oppt/pfoa/pubs/sumrpt.htm>

8 企業の提出した PFOA 及び関連化合物の排出及び製品中含量のベースラインとなるデータ。これをもとに 2010 年までに 95%削減する。

EPA はワシントンの W.Va.工場近傍の飲料水を保護するため DuPont 社と合意

EPA Reaches Agreement with DuPont to Protect Drinking Water Near W.Va. Plant

11/21/2006

<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/93216b1c8fd122ca85257018004cb2dc/d71a299a96058ad58525722d00542655!OpenDocument>

EPA は DuPont 社のワシントン工場近傍の飲料水について、PFOA のアクションレベルを下げる合意文書

に署名した。この結果、この付近の飲料水から 0.50 ppb 以上の PFOA が検出された場合には DuPont 社が代替りの飲料水を提供するか水処理を行うかする。以前のアクションレベルは 150 ppb だった。

パーフルオロ界面活性剤がドイツの水を汚染する

Perfluorinated surfactants contaminate German waters

November 1, 2006

http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthag-w/2006/nov/science/as_perfluor.html

ドイツの科学者が Moehne 川に高濃度のパーフルオロ界面活性剤を検出した昨夏の報告以来、汚染源が探求されている。

この話の発端はボン大学の Dirk Skutlarek らが Ruhr 川から予期しない高濃度(支流の Moehne 川で 4.39 micrograms/liter)のパーフルオロ界面活性剤を検出したことに始まる。さらに水道水を調査したところ、最大 0.60 g/L のパーフルオロ界面活性剤(最も多かったのが PFOA)が検出された。警告を受けた地方当局は乳児や妊婦のいる家庭に瓶詰め飲料水を配布し、飲料水委員会に規制されていない物質の国家基準をつくるよう促した。

Moehne 川と Ruhr 川の汚染源は食品産業の廃棄物混合物を含む肥料を近くの畑で使ったことによることがわかった。しかしながら廃棄物そのものが汚染源とは考え難く、何らかのミスで別の廃棄物が混入した可能性が疑われている。汚染された肥料はドイツの数百カ所の畑に使用されたため、汚染の程度を含め調査が必要である。

ヘルスカナダによるカナダ TDS の PFOA 濃度

Sheryl A. Tittlemier et al.

Concentrations of Perfluorooctanesulfonamides in Canadian Total Diet Study Composite Food Samples Collected between 1992 and 2004

J. Agric. Food Chem., September 22, 2006

<http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/jafcau/asap/abs/jf061713p.html>

1992-2004 の検体で N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミド (N-EtPFOSA)、パーフルオロオクタンスルホンアミド、N,N-ジエチルパーフルオロオクタンスルホンアミド、N-メチルパーフルオロオクタンスルホンアミド及び N,N-ジメチルパーフルオロオクタンスルホンアミドを測定。検査した食品全てから g あたりピコグラムから数ナノグラムまで検出された。12 才以上のカナダ人のこれら化合物への曝露量は約 73 ng/人/日と推定された。

魚中高濃度パーフルオロ有機界面活性剤はヒト健康に有害である可能性がある

High levels of perfluorinated organic surfactants in fish are likely to be harmful to human health

28.07.2006

<http://www.bfr.bund.de/cms5w/sixcms/detail.php/8172>

パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) などの過フッ化有機界面活性剤が、アルンスベルク近傍の養殖

マスの二つのプールのうち一つから高濃度検出された。最大 1.180 microg/g 魚肉が検出されている。このような物質を高濃度含む魚は食用に適さない。この魚を一度に 300g 食べたことによる急性の健康影響はないが、PFOS は体内への残留期間が長いので、摂取量はできるだけ少なくするのが望ましい。

過フッ化界面活性剤 (PS) は消費材の加工やフルオロポリマーの製造、消化剤、クリーニングなどに使用されている非常に安定な化合物である。代表的物質としてパーフルオロオクタン酸 (PFOA) やパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) などがある。これら二物質がノルトライン=ヴェストファーレン州の Hochsauerland 地方の魚から検出された。

地方当局は飲料水中 PS 濃度上昇が見られたため、各地の魚の濃度検査を決定した。一つの養殖池の魚から 0.4 から 1 microg/g 魚肉以上の PFOS が検出された。一方他の養殖池では 0.02microg/g 魚肉未満であった。PFOS は広く使用されているため環境中に存在するが完全なリスク評価は完了していない。従って TDI を設定することはできないが、消費者保護のため暫定 TDI として 0.1 microg/kg 体重を提案する。この値は 0.02 microg/g 魚肉の魚を 300g 食べると超えてしまうが毎日食べるわけではないので 0.02 microg/g 魚肉以下は許容できる。

評価文書 ドイツ語

http://www.bfr.bund.de/cm/208/hohe_gehalte_an_perfluorierten_organischen_tensiden_in_fischen_sind_gesundheitlich

臭化及びフッ化化合物の調査

Surveys for brominated and fluorinated chemicals

Wednesday 21 June 2006

<http://www.food.gov.uk/news/newsarchive/2006/jun/bromfluor>

FSA は食品中の臭化及びフッ化化合物の調査結果を発表した。何れの調査でも人々の健康に影響はないことがわかった。

臭化物調査

臭化難燃剤 (BFR) は燃えにくいソファなどに使用されている化学物質である。BFR やその他の臭化化合物が魚や他の食品から検出されたという報告が増加しているためこの調査が行われた。

パン・肉・乳製品・卵・魚・ナッツ・緑色野菜・ミルク・ジャガイモを含む英国の食生活を構成する 19 の食品群について平均的成人の臭化化合物摂取量を推定した。その結果を先の養殖魚や天然魚・魚介類・サプリメントについての調査結果と併せて COT が評価し、健康上の懸念はないと結論した。

フッ化物調査

パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)は汚れの付きにくい織物・泡消化剤などに幅広く使用されているが、有害で環境中で壊れにくいことが知られている。臭化物と同様の食品について PFOS と関連化合物であるパーフルオロオクタン酸(PFOA)を分析した。摂取量推定と同時にどの食品が主な摂取源になっている

かを調べた。

PFOS はジャガイモ・缶詰野菜・卵・砂糖・保存食品などから微量検出された。PFOA はジャガイモのみから極微量検出された。

COT は変異原性委員会と発がん性委員会の助言を受けて食品中 PFOS と PFOA の毒性を評価しているがまだ最終結論は出ていない。しかしながらこの調査の結果は現在毒性学的な懸念はないと結論している。調査結果の詳細は以下から

臭化物

Brominated chemicals: UK dietary intakes

Wednesday 21 June 2006

<http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsisbranch2006/fsis1006>

2003-2004 トータルダイエットスタディ (TDS) で集めた食品群を解析した。

平均的成人の食事からの摂取量は、総ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDEs)については <5.9 ng/kg 体重/日、総ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)については<5.9 ng/kg 体重/日、テトラブロモビスフェノール A(TBBP-A)については<1.6 ng/kg 体重/日、臭化ダイオキシンについては<0.4 pg TEQ/kg 体重/日と推定された。

フッ化物

Fluorinated chemicals: UK dietary intakes

Wednesday 21 June 2006

<http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsisbranch2006/fsis1106>

2004 TDS 検体を分析した。

平均的成人の食事からの摂取量は、PFOS が 0.1 microg/kg 体重/日、PFOA が 0.07 microg/kg 体重/日と推定された。高摂取群でそれぞれ 0.2 及び 0.1 microg/kg 体重/日と推定された。

調理器具の安全使用

The Safe Use of Cookware

http://www.hc-sc.gc.ca/iyh-vsv/prod/cook-cuisinier_e.html

ポットや鍋やその他の調理器具は多様な物質からできている。これらの物質は調理の際に食品に入ることもある。ほとんどの場合無害であるが、注意が必要な物質もある。

カナダで販売されているほとんどの調理器具は良く手入れして目的に沿った使用をしていれば日々の調理には安全に使用できる。しかしながら一部の物質にはリスクの可能性もある。

調理器具素材の利益とリスク

アルミニウム

アルミは軽く、熱を伝えやすく比較的安価であるためよく使われる。

カナダ人は通常主に食品から 1 日 10 mg のアルミを摂取している。アルミのポットや鍋はそのうち 1-2 mg を占めるに過ぎない。アルミニウムとアルツハイマー病の関係が言われているが関係が証明されたわけではない。WHO は成人の場合毎日 50mg のアルミニウムを摂取しても無害であると推定している。調理の際アルミは最も調理器具から溶出しやすい。食品を長くアルミの器具で調理又は保管すればするほど食品中アルミは増える。葉物野菜やトマトや柑橘類などの酸性食品が最も多くアルミを吸収する。

陽極酸化アルミ（アルマイト）調理器具

アルミを酸性溶液に浸けて電流を流すとアルミの表面に酸化アルミの被膜ができる。これを陽極酸化という。陽極酸化アルミは通常のアルミ同様の熱伝導性を示すが表面がより硬くくっつきにくく長持ちする。また陽極酸化によりトマトやルバーブなどの酸性食品へのアルミの溶出を削減することができる。

銅

銅は熱を良く伝え、調理温度を調節しやすい。銅と亜鉛でできた真鍮は調理器具としてはあまり使われない。

微量の銅は健康によいが一度に大量に摂ると有害である。そのためカナダで販売されている銅や真鍮の調理器具は銅と食品が直接接触しないように他の金属でコートしてある。長期間調理又は貯蔵するとコートから微量食品、特に酸性食品、に溶出することがある。コートされた銅の調理器具は、磨くと保護膜がなくなる。過去には銅の調理器具のコートにはスズやニッケルが使用されていた。このような調理器具は装飾用のみに使用されるべきである。ニッケルアレルギーのある人は特にニッケルコートされた調理器具は避けるべきである。

ステンレススチールと鉄の調理器具

ステンレススチールは鉄と他の金属から作られ、丈夫で摩擦や断裂に強い。高価であるが長持ちし、北米では最もポピュラーな調理器具である。ステンレススチールや鉄の調理器具に使用されていて健康に影響がある可能性があるのは鉄・ニッケル・クロムである。

鉄は赤血球を作るのに必須で、大量摂取は有害であるが北米では摂りすぎより不足の場合が多い。鉄の調理器具は毎日の鉄総摂取の 20%未満を供給し、安全域内である。

ニッケルは少量では毒性はないがニッケルアレルギーの人には反応を誘発する。平均的成人は 1 日あたり 150-250 microg のニッケルを摂取している。腐食耐性ニッケル含有ステンレススチール調理器具を使用しても、例えルバーブやアプリコットやトマトのような酸性食品でも、食品のニッケル量増加はほとんど無い。

微量のクロムは鉄同様健康によいが高用量では有害である。安全な摂取量は 1 日あたり 50-200 microg で、ほとんどのカナダ人はこの範囲にある。ステンレススチール器具で調理した一食分の食事は約 45microg のクロムを含むが問題はない。

セラミック・珪瑯・ガラス

陶器やほうろうやガラスの調理器具は洗いやすく高温に強い。陶器の調理器具には釉薬が使われており、同様の釉薬が金属に使用されて珪瑯が作られる。釉薬はガラス状になって水や腐食耐性になる。

ガラスや珪瑯の調理器具の使用による健康への影響は、製造や釉薬処理又は装飾に使用される色素や鉛やカドミウムなどの微量成分によるものである。これらの物質は有害であるため、食品への移行リスクは製造工程で制御される。カナダでは珪瑯やガラスの食器や調理器具は、鉛やカドミウムが溶出する場合は販売や輸入が禁止されている。許容量を超える鉛やカドミウムを含む製品は食品に使用しないよう表示されている。国によってはカナダのような厳しい規制がない。もし海外からこうした調理器具を持ち込むときはそれがカナダの鉛とカドミウム規制に合致しない可能性があることに留意すること。

プラスチックとくっつかないコーティング

食品の調理や貯蔵には、プラスチックは軽くて壊れない。金属調理器具が使えない電子レンジに使える容器も多数ある。本来の目的以外にプラスチック容器とラップを使うのは健康上問題がある。ラップについては食品が可塑剤を吸収することが懸念される。これは電子レンジで高温に加熱した場合やチーズや肉などの油脂の多い食品に使用した場合におこる可能性がある。

くっつかない加工は金属器具に食品がくっつくのを阻止するためになされる。米国の独立した科学レビュー委員会はパーフルオロオクタン酸とその塩(PFOA)を実験室におけるラットの研究結果から「発ガン物質であろう」とみなすことを薦めている。EPAも同様にPFOAをラットの発ガン物質らしい(likely)としている。しかしながらこれはかならずしもPFOAがヒトでガンを誘発することを意味しない。PFOAはくっつかない被膜の製造に広く使用されているが、製品の調理器具には含まれず、環境中に拡散している。2006年に化学工業界は環境中へのPFOA排出を最終的に停止すること、製品中のPFOA含量を削減することに合意した。くっつかない調理器具を使用してPFOAに暴露されるリスクはない。

くっつかない加工は350℃以上に加熱した場合リスクとなる。これは空だきした場合におこり、この時刺戟性の有害な蒸気が生じる。

シリコーン調理器具

シリコーンはケイ素と酸素の化合物を含む合成ゴムである。食品用シリコーンで作られた調理器具は、色彩豊かでくっつかず、変色せず、摩擦に強く、冷えやすく高温耐性があるので最近広まりつつある。シリコーン調理器具による健康影響は知られていない。シリコーンゴムは食品や飲料と反応せず、有害物質を生じない。

リスクを最小化するために

- ・アルミの調理器具で食品を長時間調理又は貯蔵しない。

- ・傷のあるまたはコートされていない銅の調理器具を使用しない。もし古いスズやニッケルコートのある調理器具を持っている場合は装飾目的にのみ使用する。コートれた銅の調理器具は磨かないこと。
- ・ニッケルアレルギーがある場合にはニッケルを使用した調理器具は使用しない
- ・もしニッケル感受性が高くアレルギーの対処に困っている場合には医師と相談する。ニッケル含量の高い食品としてはオーツやオーツ製品、豆、エンドウ豆、レンズ豆、チョコレートなどのココア製品などがある。
- ・ルバーブシチューやトマトシチューなどの酸性度の高い食品をステンレススチール容器に保存しない
- ・海外からセラミック食器を持ち込んだ場合にはカナダの鉛とカドミウムの規制に合致しない可能性があることに留意する。食品には使用せず装飾品としてのみ使用する。
- ・電子レンジで使用できると表示されていないプラスチックの容器やラップを電子レンジで使用しない。保存用に乳製品容器などのプラスチックを再使用する場合には、保存前に食品を冷やして直ちに冷蔵すること。見た目に傷があったり着色していたり臭いがある容器は使用しない。食品用ではないプラスチック容器に食品を入れたり加熱したりしないこと。
- ・くっつかない調理器具を常に使い続けない
- ・シリコーン調理器具を 220 °C 以上のオープンやストーブの上で使用しない。また熱い食品をシリコーン調理器具から取り出すときは滑りやすいので注意すること。

EPA は PFOA 削減を求める

EPA Seeking PFOA Reductions

01/25/2006

<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/e987e762f557727d852570bc0042cc90/fd1cb3a075697aa485257101006afbb9!OpenDocument>

EPA は企業にパーフルオロオクタン酸 PFOA の放出と製品中濃度を 2010 年までに 95%削減することとその後 2015 年までに暴露源を無くすことを目指す管理計画を発表した。

PFOA は製品のくっつかない・錆びない表面加工をするために使用されるフルオロポリマーの必須加工助剤である。また PFOA はカーペットや紙や織物に耐水性や染み防止のために使用されるフルオロテロマーの分解によっても生じる。

PFOA は環境中で分解しにくく野生生物やヒト組織中に微量検出されている。また動物実験では悪影響の懸念が示唆されている。

科学的にはまだ継続中であるが、懸念があるので将来の PFOA 放出を最小化するための行動を起こすことにした、と EPA の Susan B. Hazen は語る。

企業は EPA に対し 2006 年 3 月 1 日までに参加表明を行い 2000 年の排出量や製品中含量を 2006 年 10 月 31 日までに報告することを求められる。その後毎年 10 月に目標達成に向けた報告書を公表する。

食品包装用の紙や厚紙中のパーフルオロ化合物

28.12.2005

http://www.bfr.bund.de/cm/216/perfluorchemikalien_in_papieren_und_kartons_fuer_lebensmittelverpackungen.pdf

飲料のカップやピザの箱などのような食品包装用の紙類はパーフルオロ化合物でコートしてある場合がある。この撥水性・撥油性物質はフルオロテロマーアルコール (FTOH) を含む可能性があり、FTOH は食品から体内にはいると一部がパーフルオロオクタン酸 PFOA に変換される。PFOA は EFSA により評価されている。

BfR は消費者がどこで FTOH と接触するのかの信頼できるデータがないため、食品包装関係業者に FTOH や PFOA の含量や食品への移行についてのデータを要求している。

EPA は DuPont 訴訟を EPA 史上最高額の環境管理違約金で解決

EPA Settles PFOA Case Against DuPont for Largest Environmental Administrative Penalty in Agency History

December 14, 2005

<http://www.epa.gov/compliance/resources/cases/civil/tsca/duPont121405.html>

DuPont は PFOA に関する Toxic Substances Control Act (TSCA) 及び Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) 違反について、民事の罰金 civil penalties として 1025 万ドルを支払い、及び補足環境プロジェクト Supplemental Environmental Projects (SEPs) へ 625 万ドルを出資する。

EPA の DuPont に対する裁判は 2004 年に開始されており、同社が EPA に対して情報提供を怠ったことを問題としている。

DuPont は EPA に負けた - しかしテフロンが危険だというのは錯覚である

DuPont Slammed by EPA -- But Teflon Dangers Are Illusory

December 14, 2005

http://www.acsh.org/factsfears/newsID.671/news_detail.asp

EPA と DuPont の合意について、環境保護団体がこれは PFOA が有害であるという証拠であると誤解させるような宣伝をする可能性がある。しかしこれは報告に関する規制違反であって、PFOA の健康影響が問題となっているわけではない。ましてあなたの使っているテフロン調理器具には PFOA は含まれていない、PFOA は製造工程で使用される物質である。

2005 年 7 月 14 日の会合の議事録

Minutes now available for meeting of 14 July 2005.

13 December 2005

<http://www.advisorybodies.doh.gov.uk/coc/meetings/coc052.htm>

PFOS/PFOA の発がん性について

SD ラットにおける PFOS を 0、0.5、2.5 及び 20 ppm¹⁰⁴ 週間混餌投与したがん原性試験で、肝重量の増加や肝嚢胞性変性などの非発ガン影響が報告されている。20 ppm で肝細胞腺腫の有意な増加が見られて

いる。ヒト疫学研究は限られた職業暴露集団のものしかなく、ベンチジンへの同時暴露もあるなど結論を出すのは困難である。

従って委員会は動物実験における肝腺腫という限られた発がん性についての不確かな根拠がある、という結論である。腫瘍発生についての NOAEL は 5ppm である。ペルオキシソーム増殖を含む作用機序の解明があればリスク評価には閾値のあるアプローチが使用できるであろう。

PFOA についてはラットにおける肝細胞腺腫・Leydig 細胞腺腫・睪腺傍細胞腺腫の増加が報告されている。これらの腺腫の誘発機構として PPAR-アルファの活性化が関与するという仮説がある。Leydig 細胞腺腫についてはアロマトラーゼの活性化による血中エストラジオール濃度の増加が作用機序であるという意見に同意する。委員会はリスクアセスメントには閾値のあるアプローチが採用できると考える。

2005 年 7 月 14 日の議事録案

5 September 2005

<http://www.advisorybodies.doh.gov.uk/pdfs/wpdrmins140705.pdf>

パーフルオロオクタンスルホン酸 PFOS/パーフルオロオクタン酸 PFOA の発がん性についての議論が掲載されている。

環境庁は PFOS を持続性生物濃縮性毒性(PBT)物質と分類した。PFOS のヒトでの半減期は 4-9 年、PFOA は約 4.5 年で何れも食品中に入る可能性があり、食品中検体からの解析結果は 2005 年後半に FSA が発表するであろう。

COT は PFOS と PFOA の毒性データは別々に評価すべき、COM と COC がそれぞれ変異原性と発がん性を評価すべきと助言した。

COM は 2005 年 5 月にこれらの物質の変異原性を評価し、PFOS は変異原性はないと結論した。PFOA については CHO 細胞において代謝活性化条件下で *in vitro* 染色体異常誘発性があったが、培養ヒト全血リンパ球やマウス骨髄赤血球では染色体異常は誘発せず、CHO 細胞での陽性反応は細胞傷害性による可能性が高いと結論している。但し確認のためにメカニズムの解明が必要であるとしている。

発がん性についての COC の意見は今年後半に COT に送付される予定である。

PFOS は実験動物に限り肝細胞腺腫を誘発する不確実な equivocal 根拠がある。この発がん性の NOEL は 5ppm で、リスクアセスメントには閾値のあるモデルが使えるであろう。

PFOA についても閾値のあるモデルが使えるが、発がん性よりも生殖毒性の方が NOAEL が低く、エンドポイントは生殖毒性にすべきだと考える。

デュボンがテフロン訴訟をおこされる

DuPont stuck with Teflon lawsuits

25 July 2005

<http://www.nature.com/news/2005/050725/full/050725-3.html>

テフロンに関連する化学物質についての警告をしなかったと主張する 14 人がデュボン社を訴えた。最も注目されている物質は、くっつかないフライパンを作る際に使われているパーフルオロオクタン酸(PFOA)

で、カーペットや衣料にも使われている。

PFOA の毒性及び発がん性については長い間問題となっており、6月27日にEPAが発表した科学助言委員会の報告書「案」では、これまで「発ガン物質の可能性がある possible carcinogen」と分類されているPFOAを「発ガン物質と考えられる likely carcinogen」と結論している。

PFOAはヒト血中や世界中の動物から検出されている。ラットでガンを誘発する濃度はヒトで検出される濃度より高く、工場で暴露される労働者においても有害事象は見られていない。「テフロンコートされた調理器具にはPFOAは含まれておらず、テフロンブランドの商品を使っている消費者は安全である」とデュポン社は言っている。

PFOAがどうして広がっているのかはわからないが、大気を通じて拡散しているのではないかとEPAの化学者は言う。トロント大学の環境化学者 Scott Mabury によれば、テフロン製品を通常の調理温度より遙かに高い360℃に加熱するとトリフルオロ酢酸などの関連化合物と同時に痕跡程度のPFOAが放出される*。また彼は繊維や紙をコートするのに使われているポリフッ化アルコールが環境中でPFOAに変換される可能性があると言っている。

ある種のパーフルオロ化合物はPFOAより少なくとも10倍以上環境中によくあり、それらの方が毒性が高いようだと言っている。こうした物質についてもEPAは調査中である。

テフロンとヒト健康

Teflon and human health: Do the charges stick? Assessing the Safety of the Chemical PFOA

March 18, 2005

http://www.acsh.org/docLib/20050318_teflon2005.pdf

ACSHによるPFOAの安全性評価に関する簡単な解説文書(PDF 16ページ)

テフロン製造の際に使用されるパーフルオロオクタン酸(PFOA)のヒト健康影響についての懸念が一般にひろがっている。EPAは2005年1月にPFOAの評価案を発表した。

2004年にメディアが、EPAがデュポン社に情報を適切に報告しなかったとして批判したためにPFOAの問題を大々的に報じた。一部メディアがPFOAを「テフロンに含まれる化学物質」と間違えて伝えているが、PFOAはテフロンコートされた製品中には存在しない。PFOAは製造段階のみで使用されるものである。

PFOAのヒト健康影響への関心は最近のものであるが、そのデータは20年以上にわたって集積されており、リスク評価に使われた。高濃度のPFOAは動物実験で有害作用を示すが、一般の人々で暴露される濃度は数千分の一であり、職業暴露された人々でも動物で見られたような影響は出ていない。

テフロン(PFOA)コーティング材発癌可能性"報道関連

(2005.01.14)

http://www.kfda.go.kr/cgi-bin/t4.cgi/intro/hot_issue.taf?f=user_detail&num=103

2005年1月13日の一部報道によれば、デュポン社のフライパンコーティング材として使われている化学物質であるPFOAがガンを誘発する可能性があると言った。アメリカ環境保護局(EPA)が警告したがデュポン社

では自社調査の結果 PFOA と健康には何の相関もみられなかったとしている。

PFOA(Perfluorooctanoic acid)はフッ素樹脂コーティングの加工補助剤として使用されており、テフロンはデュポン社の商品名であるが、フッ素樹脂は一般的に他の焦げ付かないフライパンに使われている。

今回の報道は EPA が PFOA についての資料を提出しないことに対してデュポン社を告発し、デュポン社は 50 年以上の研究で安全性が立証された物質であることを明らかにして控訴するなどの議論がある中で報道されたことである。

当庁ではフッ素樹脂については器具及び容器包装の規格で管理している。PFOA の発がん性は動物実験で大量の PFOA に暴露した場合のものでヒトに対する発がん性はまだ研究中である。

消費者に対してはフライパンを安全に使うには、必要以上に空だきしないようにすること、新規に購入した製品は水を張って 95 度 30 分間沸かしてから使うのが望ましいと 助言する。

PFOA リスクアセスメント案

Draft PFOA Risk Assessment

January 12, 2005:

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoarisk.htm>

EPA の Office of Pollution Prevention and Toxics が「パーフルオロオクタン酸及びその塩 (PFOA) の暴露によるヒト健康影響評価案」をピアレビューのため EPA 科学助言委員会(SAB)に提出した。この案の SAB による評価は 2005 年 2 月 22-23 日の会合で行われる。

(PFOA はテフロン加工の際などに用いられる化合物)

本文

January 4, 2005

Draft Risk Assessment of the Potential Human Health Effects Associated With Exposure to Perfluorooctanoic Acid and Its Salts (PFOA) (PDF, 450KB)

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoarisk.pdf>

サマリー

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaex.pdf>

ヒト健康影響予想は暴露マージン margin of exposure (MOE)アプローチを用いた。

MOE は特定のエンドポイントの NOAEL 又は LOAEL と推定ヒト暴露量との比である。ヒトの PFOA への暴露経路は不明であるが血清中濃度が得られている。

成人の場合、カニクイザルの肝重量増加とヒト血清中濃度の幾何平均を用いた MOE は 16,739(90 パーセンタイルで 8,191)、ラットの体重減少をエンドポイントとした場合雌雄で代謝が異なるため雌では 398(90 パーセンタイルで 195)、雄では 9158(90 パーセンタイルで 4481)。

生殖毒性についてはヒト胎児の血清中 PFOA 濃度が不明なことなど不確実性が大きい 3095 と 823 という値が示されている。離乳後は体重減少や性成熟の遅延などのいくつかのエンドポイントと子どもの血清中濃度を用いて 10484-78546 という値が示されている。

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Todoroki, K., Nakamura, M., Sato, Y., Goto, K., Nakano, T., Ishii, Y., Min, J.Z., Inoue, K., Toyooka, T.	4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium Chloride as an Enantioseparation Enhancer for Chiral Derivatization-LC Analysis of D- and L-Amino acids.	Chromatographia	37	23-28	2016
Inoue, K., Tanada, C., Hosoya, T., Yoshida, S., Akiba, T., Min, J.Z., Todoroki, K., Yamano, Y., Kumazawa, S., Toyooka, T.	Principal component analysis of molecularly-based signals from infant formula contaminations using LC-MS and NMR in foodomics.	J. Sci. Food Agric.	96	3876-3881	2016
Inoue, K., Miyazaki, Y., Unno, K., Min, J.Z., Todoroki, K., Toyooka, T.	Stable isotope dilution HILIC-MS/MS method for accurate quantification of glutamic acid, glutamine, pyroglutamic acid, GABA and theanine in mouse brain tissues.	Biomed. Chromatogr.	30	55-61	2016
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(6)	527-530	2016
Hoshino A, Saitoh M, Miyagawa T, Kubota M, Tanaka J, Miyamoto A, Tokunaga K, Oka A, Mizuguchi M.	Specific HLA genotypes confer susceptibility to acute necrotizing encephalopathy.	Genes Immun.	17(6)	367-369	2016

Yamaguchi Y, Torisu H, Kira R1, Ishizaki Y, Sakai Y, Sanefuji M, Ichihiyama 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(19)	2006-2015	2016
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
渡邊敬浩, 林 智子, 松田りえ子, 穰山 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
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
Morita T. and Uneyama C.	Genotoxicity assessment of 4-methylimidazole: regulatory perspectives	Genes and Environment	38	20	2016
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	563-569	2016
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	179-186	2016