

**平成 29 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**

総括・分担研究報告書

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 30 年(2018 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 穠山 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	33
デクロラン類摂取量の推定	68
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	88
トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定	99
GC-MS/MS を用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討	110
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	126
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	138
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	144
6. リスクを考慮した摂取量推定手法開発 穠山 浩	190
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	194

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29年度総括研究報告書

研究代表者 国立医薬品食品衛生研究所 穠山浩

研究要旨：トータルダイエツト（TD）試料を用いて、ダイオキシン類（PCDD/PCDFs及びCo-PCBs）の国民平均一日摂取量を推定した。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0.65（範囲：0.21～1.77）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16%であった。摂取量推定値の最大は1.77 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2.7倍となり、耐容一日摂取量の44%程度に相当した。同様の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。PCBsの全国平均摂取量は、364 ng/person/dayと推定された。体重（50 kgと仮定）あたりでは7.3 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0.15%であった。さらに、非ダイオキシン様PCBs（NDL-PCBs）の全国平均摂取量は336 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121 ng/person/dayと推定された。GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討を行った。試料中（50 g使用時）の検出下限値（定量下限値）はPCDD/PCDFsで0.010～0.069 pg/g（0.035～0.23 pg/g）、Co-PCBsで0.0053～0.34 pg/g（0.018～1.1 pg/g）であった。定量下限値以上となったダイオキシン類異性体は全て認証値又は参考値の平均値±2SDの範囲内であった。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。主要な元素類の全国摂取量_{ave.}はカドミウム：17.8 μg/man/day、鉛：10.0 μg/man/day、スズ：179 μg/man/day、クロム：62.5 μg/man/day等と推定された。総ヒ素と無機ヒ素の全国摂取量_{ave.}は、それぞれ232 μg/man/day、21.9 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7.2 μg/man/day、6.1 μg/man/dayと推定された。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実施した。全国10地域のうち残りの6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。全国10地域分のTD試料の分析結果から、対象化合物ごとの全国摂取量_{ave.}は、それぞれDec 602：3,600 pg/man/day、Dec 603：150 pg/man/day、Dec 604：21 pg/man/day、syn-DP：990 pg/man/day、anti-DP：2,300 pg/man/day、CP：61 pg/man/day及びDechlorane：410 pg/man/dayと推定され、これら7種類の化合物の平均摂取量の総和として、デクロラン類の全国摂取量_{ave.}は7,600 pg/man/dayと推定された。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ために、LC-MS/MS分析法を用いて食品分析へ応用することとした。目標定量限界値を0.1 ng/gとし、試料量を10 gに対して、濃縮して100 μLまで可能であった。試料からの抽出にはアセトニトリル、脱脂にはヘキサンを用いた。本試験溶液の精製には、Presep PFC- が有効であることが分かった。乳児への栄養食品という観点で母乳からの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、WH02006年の毒性等価係数を用いた毒性等価量の計算では平均9.26 pg-TEQ/g-fatであった。平均値の経緯をみると平成25年度以降、7.3から9.78 pg-TEQ/g-fatを推移しており、それまで認められた漸減傾向が明らかではなくなっている。ダイオキシン対策が進んだ中で、母乳中のダイオキシン類濃度はプラトーに達してきていることが推察された。世界の食品安全担当機関が評価している各種汚染物質の暴露マージン（MOE）についての情報を継続的に収集した。さらに2017年には欧州において、鶏卵からフィプロニルが検出されるという事件がおこった。食品に意図せぬ汚染があったことが発覚した場合の危機管理の参考とするため、その経緯と各国の対応をまとめた。

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
佐藤由紀子：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
原朋子：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
青柳直樹：北海道立衛生研究所
五井千尋：新潟県保健環境科学研究所
高橋京子：横浜市衛生研究所
内藤えりか：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
岡田万喜子：滋賀県衛生科学センター
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
佐久川さつき：沖縄県衛生環境研究所
大城聡子：沖縄県衛生環境研究所
泉水由美子：沖縄県衛生環境研究所
仲眞弘樹：沖縄県衛生環境研究所
安武大輔：福岡県保健環境研究所
佐藤環：福岡県保健環境研究所

堀就英：福岡県保健環境研究所
多田裕：東邦大学・名誉教授
中村好一：自治医科大学・地域医療学センター
公衆衛生学部門教授
河野由美：自治医科大学小児科・学内教授
高橋尚人：東京大学医学部附属病院総合周産
期母子医療センター・准教授
永松健：東京大学医学部産婦人科・准教授
金子英雄：国立病院機構長良医療センター・臨
床研究部長
阿江竜介：自治医科大学 地域医療学センター
公衆衛生学部門講師
伊佐川 聡：(一財)日本食品分析センター
柳俊彦：(一財)日本食品分析センター
飯塚誠一郎：(一財)日本食品分析センター

A. 研究目的

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

B. 研究方法

トータルダイエツト試料の分析による塩素

化ダイオキシン類摂取量推定

-1. 試料

国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するためのTD試料は、全国7地区の8機関で調製した。厚生労働省が実施した平成23~25年度の国民健康・栄養調査の地域別食品摂取量(1歳以上)を項目ごとに平均し、各食品の地域別摂取量とした。食品は14群に大別して試料を調製した。各機関はそれぞれ約120品目の食品を購入し、地域別食品摂取量に基づいて、それらの食品を計量し、食品によっては調理した後、食品群ごとに混合均一化したものを試料とした。作製したTD試料は、分析に供すまで-20で保存した。

14食品群の内訳は、次のとおりである。

- 1群：米、米加工品
- 2群：米以外の穀類、種実類、いも類
- 3群：砂糖類、菓子類
- 4群：油脂類
- 5群：豆類、豆加工品
- 6群：果実、果汁
- 7群：緑黄色野菜
- 8群：他の野菜類、キノコ類、海藻類
- 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下限値(LOD)は以下のとおりである。

	検出下限値		
	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。

昨年度までは、11 群以外の食品群のダイオキシン類分析に、SP-2331、DB-17 及び HT8-PCB を GC 用分析カラムとして使用していた。しかし、SP-2331 カラムの劣化(分離能低下など)する速度が著しく早くなったため、信頼性のある分析結果を得ることが困難となった。そこで、今年度からは GC 用分析カラムとして BPX-DXN 及び RH-12ms を使用した。これらの測定条件を表 1 及び表 2 に示した。なお、11 群のダイオキシン類分析については昨年度と同様であり、既報に従った。

-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 LOD 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。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。昨年度の報告書で示したとおり、10 群と 11 群以外では異性体の検出率は極めて低くなる。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、ND=0 として摂取量を推定した結果のみを示した。

II. トータルダイエット試料の分析による PCBs 摂取量推定

-1. 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るため、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)、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)、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。ノナン(ダイオキシン類分析用)、塩化ナトリウム(特級)は和光純薬(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

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、スターラーで撹拌した。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

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
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、±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PCB105は、NDL-PCBsであるPCB127とGCカラムでのピークの分離が不十分であった。しかし、PCB127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PCB105のピークとして取り扱った。6PCBsはPCB28, 52, 101, 138, 153, 180の合計値とした。なお、PCB52はPCB69とGCカラムでのピークの分離が不十分であった。PCB69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PCB52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%程度の差のみであった。

. 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 2017 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。分析に必要な均質性を確保する目的から、調製時に試料に加水される場合があるが、その量は、摂取量を算出する過程において考慮されている。

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(total Hg)の分析、メチル水銀(MeHg)の分析及び、無機ヒ素

(iAs)の分析には、昨年度までに報告した各種方法をその実施の適正を確認した後に使用した。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)。

-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(正確には、食品消費量に応じて調製した TD 試料の量)を乗じて有害物質摂取量を推定した。

2013 年～2017 年の 5 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 年に全国 10 地域で MB 方式により調製された TD 試料を用いた。TD 試料の詳細な情報は本報告書における「元素類摂取量推定の部」に示した。

-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：1500 psi、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

前報に従いデクロラン類の分析を実施した。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 μ L としたものを最終検液とし、このうち 1 μ L 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.GC-MS/MS を用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討

V-1. 試料

魚試料は関東地方の小売店で購入した。筋肉部をホモジナイザーで均一化し分析に供した。認証標準試料として、WMF-01 (キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を(株)ウェリントンラボラトリー・ジャパンより購入した。

V-2. 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 NK-LCS-AD、MBP-MXF、及び MBP-MXK 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 NK-SS-F 及び MBP-79-500 を購入した。PCDD/PCDFs 混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリー・ジャパンより NK-ST-B4 を購入した。検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液は NK-ST-B4、NK-LCS-AD 及び NK-SS-F を混合して調製した。検量線用 Co-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 FAT-CS1 ~ CS5 を購入した。

アセトン(ダイオキシン類分析用)、メタノール(ダイオキシン類分析用)、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)、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。ノナン(ダイオキシン類分析用)、塩化ナトリウム(特級)は和光純薬(株)より購入した。

多層シリカゲルカラム(内径 15 mm、長さ 30 cm)のカラムにシリカゲル 0.9 g、2%KOH シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 4.5 g、22%硫酸シリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、10%硝酸銀シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g 及び無水硫酸ナトリウム 6 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。活性炭分散シリカゲルリバーカラムは関東化学(株)より購入した。

GC キャピラリーカラムは、DB-5ms UI、DB-17 をアジレント・テクノロジー株式会社より、HT8 を関東化学(株)より購入した。

V-3.機器

ホモジナイザー:レッチェ社製 GM200

GC-MS/MS: Agilent (Hewlett-Packard) 社製 7890A/7000B

V-4. GC-MS/MS によるダイオキシン類分析

V-4-1. 試験溶液の調製

試験溶液調製のフローチャートを図 1 に示した。均一化した試料 50 g (認証標準試料は 2~9 g) をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク (^{13}C 標識した PCDD/Fs 各 100 pg (OCDD/F は 200 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng) を加えた後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液を 200 mL 加え室温で約 16 時間放置した。このアルカリ分解液を分液ポートに移した後、メタノール 150 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 150 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 200 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 200 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 150 mL で洗浄後、2% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500 μL (^{13}C 標識体 2.5 ng) を添加し GC-MS/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに注入し、10 分程度放置した。25% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20 μL (^{13}C 標識体各 100 pg) を添加し GC-MS/MS に供した。

V-4-2. GC-MS/MS 測定条件

1) GC 条件

2,3,7,8 - TCDD、1,2,3,7,8 - PeCDD、1,2,3,7,8 - PeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDF、1,2,3,6,7,8 - HxCDF

カラム: DB-5ms UI (内径 0.25 mm \times 60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 250

注入量: 3.0 μL

昇温条件：120 (2分保持)-25 /分-250 (5分保持)-3 /分-300 (12分保持)

キャリアーガス：ヘリウム (流速: 1.2 mL/分)

1,2,3,4,7,8 - HxCDD、1,2,3,6,7,8 - HxCDD、
1,2,3,7,8,9 - HxCDD、1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD、
OCDD、2,3,7,8 - TCDF、2,3,4,7,8 - PeCDF、
1,2,3,7,8,9 - HxCDF、2,3,4,6,7,8 - HxCDF、
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF、1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF、
OCDF

カラム：DB-17(内径 0.25 mm × 60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式：スプリットレス

注入口温度：250

注入量：3.0 μL

昇温条件：130 (2分保持)-30 /分-200 -3 /分-280 (30分保持)

キャリアーガス：ヘリウム (流速: 1.5 mL/分)

Co-PCBs

カラム：HT8 (内径 0.22 mm × 50 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式：スプリットレス

注入口温度：260

注入量：3.0 μL

昇温条件：130 (1分保持)-15 /分-220 (5分保持)-2 /分-300 (1分保持)

キャリアーガス：ヘリウム (流速: 1.0 mL/分)

2) MS/MS 条件

イオン化法：EI；イオン化電圧：70 eV；

トランスファーライン温度：280；イオン

源温度：280；四重極温度：150；測

定モード：MRM

PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs 測定の MRM 条件を表 1 に示した。

V-4-3. 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(5点)に対して3回測定を実施し、計15点の測定データを得た。検量線作成用標準液の組成と濃度を表2に示した。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数(RRF)及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシリジススパイクの相対感度係数(RRFss)を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF の変動係数は 10%以内、RRFss の変動係数は 20%以内を目標とした。

V-4-4. 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 GC-MS/MS により繰り返し測定(10回)し、測定値の標準偏差()を求め、3 を検出下限値(LOD)、10 を定量下限値(LOQ)とした。また、操作ブランク試験を6回行い、操作ブランクが認められる分析対象物については、操作ブランク値の標準偏差の3倍を LOD、10倍を LOQ として求めた。検量線作成用標準液の繰り返し測定から算出した値と比較し、大きい方を本分析法の LOD 及び LOQ とした。

V-4-5. 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、RRF については ±10%以内、RRFss については ±20%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と内標準物質の面積比が検量線作成用標準液の面積比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異性体は、操作ブランク値を差し引いた。

V-5. 高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析

食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドラインに従った。前処理と GC 条件は GC-MS/MS 分析とほぼ同様の条件とした。

・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

VI-1 試薬及び機器

試薬：本実験に用いた試薬は、アセトニトリル（和光純薬社製）、メタノール（和光純薬社製）、*n*-ヘキサン（和光純薬社製）、ギ酸（和光純薬社製）、アンモニア水（和光純薬社製）、酢酸アンモニウム（和光純薬社製）である。

標準溶液の調製方法：PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUDa、PFDoA、PFTrDA、PFTeDA、PFHxS、PFOS はメタノールを用いて、1000 µg/mL (ppm) の標準原液に調製した。PFBS、PFHpS、ipPFNS、PFDS、PFDoS、NaDONA、F-53 は、50 ppm の標準原液とした。また、ipPFNA は 45 ppm に調製した。検量線用標準溶液は、各標準原液からメタノールで希釈し、100 ng/mL (ppb) の混合液を調整した。その後、本溶液を段階的に希釈し、検量線用標準溶液を調製した。

遠心分離機：日立社製 CF15RN、ホモジナイザー：SPEC 社製 2010 Geno/Grinder、固相抽出カラム：和光純薬社製 Presep[®] PFC-（60 mg/3 mL）、LC 装置：Waters 社製 Acquity H Class、MS 装置：Waters 社製 Xevo TQD

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：80/20 (2 min)から 5/95(20 min)のグラジエントモードで送液した。

カラム：GL サイエンス社製 Inertsil C8-4HP (2.1 × 100 mm, 粒子径 3µm,)、カラム温度：40 °C、流速：0.2 mL/min、注入量：10 µL

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

VI-2 PFCs の前処理方法

食品の前処理の検討：食品試料 10 g に対して、1%ギ酸アセトニトリル溶液 15 mL、ヘキサン 5 mL を加えて、2010 Geno/Grinder (1600 rpm、15 分間)によりホモジナイズを行う。添加回収実験のときは、食品試料に 50 ppb の混合標準溶液を 100 µL 添加し、室温で 30 分程度馴染ませてから抽出操作を実施した。また、その際、適時、内標準物質溶液も添加している。ホモジナイズの後、試料溶液を遠心分離機で 12000 rpm で 20 分間行い、上清を別の遠心管に移した。本操作は、3 回繰り返した。その後、ヘキサン層は除き、アセトニトリル層を濃縮し、3 mL 程度とした。その溶液に 0.5%ギ酸水溶液を 20 mL 程度加えて混合した。

次に、精製過程を実施する。精製には、和光純薬社製 Presep[®] PFC- を用いた。コンディショニングには、メタノール 5 mL 及び 0.5%ギ酸水溶液 5 mL で行った。その後、上記の抽出溶液をカラムに添加した。抽出液を通過後、精製水 5 mL でカラムの洗浄を行い、溶出には 1%アンモニアメタノールもしくはアセトニトリルで行った。本溶液を濃縮乾固し、メタノール/水 (50/50, v/v) 100 µL に希釈した。本溶液を遠心分離し、LC-MS/MS へ注入した。

・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 母乳採取

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22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. 母乳中のダイオキシン分析

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あたりの毒性等価量で示した。(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。

・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もと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、小児(1~6歳)、学童(7-14歳)、青年(15-19歳)の摂取量を算出した。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 WHO2005 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標準体重（小児 16.0 kg、学童 36.5 kg、青年 56.5 kg）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 20000 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

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。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。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、10 及び 11 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 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。

I-1 . PCDD/PCDFs 摂取量

PCDD/PCDFs の一日摂取量は、平均 10.61(範囲:2.88 ~ 52.04)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 0.21 (範囲 : 0.06 ~ 1.04) pg TEQ/kg bw/day となった。平成 28 年度は平均 0.18(範囲 : 0.06 ~ 0.48) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや高い値であった。また、今年度の最大値は昨年度と比較すると約 2 倍であった。東北地区で作製した 11 群試料 (#3) の PCDD/PCDFs 摂取量が顕著に高く、一日摂取量の平均値及び最大値に大きな影響を与えていた。過去 3 年 (平成 26 ~ 28 年度) の調査結果をみると、同地区の 11 群の PCDD/PCDFs 摂取量が毎回、最大となるようなことはなかった。本年度は同地区の 11 群を調製する際に、高濃度の PCDD/PCDFs を含有する食品が偶発的に含まれた結果、摂取量が高くなったと考えられた。PCDD/PCDFs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群 (魚介類) 69.8%、11 群 (肉・卵類) 28.9% であり、これら 2 群で全体の 98.7% 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 21.91 (範囲 :

7.59～46.85) pg TEQ/person/day であり、体重あたりの摂取量は平均 0.44(範囲:0.15～0.94) pg TEQ/kg bw/day であった。平成 28 年度は平均 0.36 (範囲 : 0.13～0.95) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや高い値であった。昨年度と比較して Co-PCBs 摂取量の最大値はほぼ変わらないものの、複数の 10 群で 30 pg TEQ/person/day を越える比較的高い摂取量が推定されたため、平均値がやや高い値となったものと考えられた。来年度の調査でも同様の傾向が観察されるか注視していく必要があると考えられる。Co-PCBs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群 (魚介類) 96.6%、11 群 (肉・卵類) 3.39% であり、これら 2 群で全体の 99.9% と大部分を占めた。

1-3. ダイオキシン類摂取量

PCDD/PCDFs と Co-PCBs を合わせたダイオキシン類の一日摂取量は、平均 32.52 (範囲 : 10.47～88.37) pg TEQ/person/day であり、体重あたりの摂取量は平均 0.65(範囲:0.21～1.77) pg TEQ/kg bw/day であった。平均値は日本の TDI (4 pg TEQ/kg bw/day) の 16% 程度であり、最大値は TDI の 44% 程度に相当した。平成 28 年度は平均 0.54(範囲 : 0.19～1.42) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値は昨年度より 2 割ほど高い値であった。

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) 87.8%、11 群 (肉・卵類) 11.7% であり、これら 2 群で全体の 99.6% 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 27 及び 28 年度における割合は 72% 及び 67% 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 1.2～6.9 倍の開きがあった。平成 28 年度は同一機関における

最小値と最大値の開きは 1.5～4.6 倍であり、今年度は最小値と最大値の開きが平成 28 年度と比べやや大きかった。

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 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。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 摂取量を推定した。10 群からの総 PCBs 摂取量は 148～551 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 348 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 7～29 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 16 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量は 154～499 ng/person/day、11 群からの全 PCBs 摂取量は 11～45 ng/person/day の範囲であったことから、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度とよく似た範囲に分布していた。

また、10 群と 11 群の食品群でも、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 81% 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 群及び 11 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。昨年度の 11 群については、低塩素 PCBs (1 塩素～3 塩素) の割合が 10 群試料と比較すると顕著に高い試料がみられたが、本年度はその様な試料は認められなかった。

10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値算出した。総 PCBs 摂取量は 155～577 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 364 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 357 ng/person/day であり、今年度の総 PCBs 摂取量と非常に近い値であった。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 364 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 7.3 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 TDI の僅か 0.15% であった。

-2 NDL-PCBs 摂取量の推定

各地域の TD 試料の分析結果より NDL-PCBs 摂取量を推定した。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推定した。10 群からの NDL-PCBs 摂取量は 135 ~ 512 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 321 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 6.1 ~ 25 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 15 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、141 ~ 535 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 336 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 364 ng/person/day であることから、NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の約 92% 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 48 ~ 183 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 115 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 2.5 ~ 11 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 5.9 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、51 ~ 192 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 121 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% であるにもかかわらず、その割合は 10 群で 34 ~ 38%、11 群で 33 ~ 45% であり、昨年度の調査結果と同様に 50% を下回っていた。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

-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 試料における各元素類の濃度と、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

2017 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: 1248 ~ 1648 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Al: 1302 ~ 6199 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ni: 82.9 ~ 292 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Se: 81.6 ~ 105 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cd: 10.6 ~ 28.9

μg/man/day、Sb:0.4~1.4 μg/man/day、
Ba:345~542 μg/man/day、Pb:2.7~48.7
μg/man/day、U:0.39~2.4 μg/man/day、
total As:134~473 μg/man/day、total
iAs:13.3~52.9 μg/man/day、Sn:0.3~1021
μg/man/day、Cr:10.0~357 μg/man/day、
Co:5.6~19 μg/man/day、Mo:190~261
μg/man/day、Hg:4.4~11.4 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.}を推定した。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。各元素類の全国摂取量_{ave.}は、以下の通り推定された。B:1432 μg/man/day、Al:2735 μg/man/day、Ni:150 μg/man/day、Se:92.0 μg/man/day、Cd:17.8 μg/man/day、Sb:0.78 μg/man/day、Ba:430 μg/man/day、U:1.17 μg/man/day、total As:232 μg/man/day、iAs:21.9 μg/man/day、total Hg:7.2 μg/man/day、Pb:10.0 μg/man/day、Sn:179 μg/man/day、Cr:62.5 μg/man/day、Co:9.4 μg/man/day、Mo:218 μg/man/day。

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。2017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、3.0~9.2 μg/man/dayの範囲にあった。また、全国摂取量_{ave.}は、6.1 μg/man/dayと推定された。

-3 各元素類摂取量の変動

これまでの研究において、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。

2017年の研究においてもこれまでと同様に、ホウ素、ニッケル、セレン、バリウム、コバルト、モリブデン、カドミウムの摂取量の地域間変動は小さく、過去の結果によく一致した。特に、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの4つの元素については、2013年以降に推定された地域別摂取量の最大値と最小値の比が2を超えることはまれであり、これら4元素を日本人は毎日安定して摂取していると言えるだろう。2017年に推定されたクロムの地域別摂取量については、最大値が最小値の約36倍の値となり、これまでに推定値に比べ変動が大きかった。クロムはニッケル・クロム鋼として、フードプロセッサー等の刃の原料として用いられることのある元素である。そのため、TD試料調製時に混合のために使用した機器からの汚染がなかったか等も含め精査が必要と考える。

アルミニウム、アンチモン、スズ、鉛、ウランのうち、特にスズと鉛の地域別摂取量の変動は大きく、過去の結果に一致した。

スズと鉛それぞれの摂取量の最大値は、対応する最小値の約3000倍と18倍である。2017年の推定において最大の鉛摂取量を与えることになった地域Fにおける2群のTD試料における鉛濃度は、約0.1 mg/kgであった。2群は「穀類」に分類される食品により構成される群であり、TD試料には多種類の食品が含まれている。正確にいうと、TD試料は、穀類そのものではなく、パンやパスタ、ポップコーンやコーンフレークといった各種の穀類を原材料とする加工食品を主として構成されている。これら多種類の加工食品の集合であるため、2群のTD試料の鉛濃度を与えた食品について、特定を含む考察はできない。しかし、摂取量や健康リスクとは若干異なる考察となりまた、分類の仕方が異なるため直接比較することはできないが、Codex規格ではCereal grainに0.2 mg/kgの上限値が設定されていることを考慮すると注意すべき鉛濃度の食品が本年度のTD試料には含まれていた可能性がある。スズについては、これまでも、その濃度が他に比較して突出して高い食品が、偶発的にTD試料の調製に含まれることがあり、その場合に摂取量が高くなる可能性を示唆している。スズ摂取量への寄与が高い食品群は、これまでと同様に8群であった。スズの摂取量が高くなる要因は、食品の原料となる農産品における濃度が高いことではなく、調理・保存・輸送の過程で使用される容器からの移行である可能性が高いことをこれまでに考察している。8群に分類される水煮の野菜等と、2017年の摂取量への寄与はほとんど見られなかったが6群に分類される缶詰くだもの類は、上記の容器から移行が考えられる食品である。なお、総ヒ素

の摂取量の最大値は2013年から漸次的に増加しているように見えるが、特定の地域に限定して摂取量が増加しているのではなくまた、全国摂取量_{ave.}にはその傾向が認められないことを補足しておく。

これまでに推定されたどの元素類の摂取量からも、特定の地域と元素との組合せにおいて安定して大きくなるといった明確な特徴は認められていない。摂取量の地域間変動が特に小さい、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの4つの元素の全国摂取量_{ave.}の5年間(2013-2017年)の平均値は以下の通りである。B:1424 µg/man/day、Se:91 µg/man/day、Ba:455 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。

そのほかの元素類の摂取量については、5年間分の全国摂取量_{ave.}平均値と標準偏差(括弧内は相対標準偏差%)を以下に示す。

Al:3203±3552 µg/man/day(111%)、Ni:147±40 µg/man/day (27%)、Cd:18±5 µg/man/day (29%)、Sb:1±2 µg/man/day (13%)、Pb:10±9 µg/man/day (90%)、U:1.1±0.5 µg/man/day (46%)、total As:224±76 µg/man/day (34%)、iAs:18±7 µg/man/day (37%)、Sn:157±328 µg/man/day (208%)、Cr:34±48 µg/man/day (143%)、Co:9±3 µg/man/day (30%)、total Hg:8±3 µg/man/day (39%)、MeHg:6±3 µg/man/day (47%)。

元素摂取量の大きな変動の要因の1つには、ある一日の消費のためにどのような食品を選択するかのも偶発性が挙げられるものと考察する。極端な例ではあるが、特定メーカーが販売する原材料や製造方法に変更のない同一の食品を必ず選択する消費者がおり、その製品にある元素が比較的高濃度に含まれていた場合

に、その食品の消費者におけるある元素の摂取量は高くなる。後述する耐容摂取量との比較からは、仮にそのような選択の固定と消費が毎日繰り返された場合であっても、対象としている元素類に関しては、健康リスクの懸念につながるような推定値は得られていない。ただし、実際の摂取量を精確に推定できているのかについては謙虚に考えなければならない。また、全国・全年齢層平均摂取量であることも忘れてはならない。

不要に健康リスクを大きくしないために消費者が一般にとるべき行動は、より多種類の食品を偏ることなく選択することだと言えるだろう。また、国民による平均的な摂取量の推定を目的とするTDSにおいては、個人によって異なる食品選択と消費の実際をよりよく反映させるために、可能な範囲でTD試料作製のレシピを見直し多様な商品を買上げ、食品として取り扱うことが大事であろうと考える。

-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年と2017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年及び2017年各年度の解析結果がよく一致し、安定している。一方、アルミニウム、アンチモン、クロム、鉛、スズに関しては、3年間分の摂取量推定値に基づく平均的な寄与のパターン、2016年あるいは2017年の摂取量の推定値に基づく寄与のパターンが少なからず変化している。特にクロムにおける寄与のパターンは、先述の通りTD試料調製時の汚染が原因の1つとして疑われることもあり、大きく変化している。スズ摂取量に対する寄与のパターンからは、2016年と2017年のTDSで調製されたTD試料にはスズの濃度が高い缶詰フルーツが含まれなかったことが考えられる。2017年の鉛摂取量においては、2群の寄与率が高くなっている。これは先に考察したとおり、ある1地域で調製された2群のTD試料に含まれた食品に、注意すべき鉛濃度の食品が含まれていた可能性に関連する結果である。このことが一過性の偶発的な事象なのかあるいは、ある頻度を持って起こりうる事象なのかを判断するためには、2群のTD試料に含まれる可能性のある個々の食品における鉛濃度の実態調査が有効である。

-5 元素類の全国・全年齢層平均摂取量の対TDI比

耐容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2017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75%と計算され、推定した摂取量中最も高い。ただし、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ことに再度言及しておく。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。アルミニウム摂取量の対TDI比は19%であり、2016年の解析結果(18%)と同水準となった。しかし、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を取り下げられていることを踏まえ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、2017年の結果を加えた全国摂取量_{ave.}の経年変化を算出した。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

2015年に実施した研究では、デクロラン類の装置の検出下限値はDec 602で0.05 pg、Dec 603で0.06 pg、Dec 604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実験ではDec 602、*syn-DP*及び*anti-DP*のみが検出され、分析結果からそれぞれの平均値は0.094 pg/g、0.96 pg/g及び3.7 pg/g、それぞれの検出下限は0.18 pg/g、1.0 pg/g及び2.6 pg/gであった。Dec 603、Dec 604、CP及びDechloraneは検出されず、2016年の分析時と同様な結果であった。2016年に実施した分析におけるDec 602のブランク値は0.035 pg/gであり、今年度実施した分析におけるブランク値は低い水準にあった。

昨年度の研究では、*syn-DP*と*anti-DP*のブランク値がそれぞれ13 pg/g、56 pg/gと非常に高いことが明らかとなり、DPsを対象化合物とすることができなかった。今年度の研究では、DPsを改めて対象化合物とするために、ブランク値が高くなる原因について、まず検証した。分析に含まれるASE抽出、硫酸処理、フロリジル精製及びスルホキシド精製の工程ごとにブランク実験を行った結果、スルホキシドカラムからDPsが溶出していることが明らかとなった。しかし、スルホキシドカラム精製は一般に、食品中の脂質等の除去に有効であり、デクロラン類の分析においても可能な限り工程とすべきである。脂質等は、GC/MSによる溶出の早い時点で妨害とな

る。しかし、スルホキシドカラムからも溶出するDPsは、GC/MSによる溶出が遅く、脂肪等による妨害の影響を受けない。そのため、DPsを分析する工程からのみスルホキシドカラム精製を除くことを考えた。具体的には、本研究で採用したデクロラン類の分析では、フロリジルカラム精製後の試料を二分割し、一方をそのまま濃縮しDPs測定用、他方をスルホキシドカラム精製しDPs以外のデクロラン類測定用とした。この分析手順の変更により、今年度実施した分析では、DPsのブランク値を大幅に低減することができた。

-2. TD試料中のデクロラン類の分析

2016年に10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の濃度を、10地域の平均値として、化合物と食品群の組み合わせごとに算出した。また、各化合物のTD試料からの検出状況(検出された試料の数/全分析試料数)を食品群ごとに示した。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。Dec 602 : ND ~ 63 pg/g、Dec 603 : ND ~ 1.3 pg/g、Dec 604 : ND ~ 1.4 pg/g、*syn*-DP : ND ~ 10 pg/g、*anti*-DP : 0 ~ 36 pg/g、CP : ND ~ 0.83 pg/g、Dechlorane : ND ~ 7.4 pg/g。Dec 602、*syn*-DP、*anti*-DP及びDechloraneの検出頻度は非常に高く、ほぼ全てのTD試料から検出された。Dec 602の濃度は、他の群に比べ6群、10群及び11群で高く、特に、10群で高値であった。なお、6群については、ある地域で調製された特定の試料における濃度が高く、Dec 602の平均濃度を押し上げた(平均値 : 2.9 pg/g、中央値 : 0.82 pg/g、最小値 : 0.047 pg/g及び最大値 : 19 pg/g)。本研究で対象としたデクロラン類のうち、*syn*-DP及び*anti*-DPは、6群、10群及び

11群を除く食品群からも比較的高い濃度で検出された。Dechloraneの検出頻度は全食品群を通じて比較的高かったが、1群及び2群からの検出頻度は低かった。Dec 603の検出頻度は、脂肪量の少ない6群、7群、8群及び9群で特に低くなった。Dec 604及びCPの検出頻度は総じて低かった。しかし、食品からの検出事例そのものがほとんど報告されておらず、非常に興味深い。

-3. デクロラン類の摂取量推定

全国10地域において調製されたTD試料の分析から推定されたデクロラン類各化合物の摂取量を及び総和として求めた総デクロラン類摂取量を算出した。なお、本研究では、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。全10地域を通じて、デクロラン類各化合物の摂取量は以下の範囲であった。Dec 602 : 2,700 ~ 4,900 pg/man/day、Dec 603 : 45 ~ 400 pg/man/day、Dec 604 : 0 ~ 180 pg/man/day、*syn*-DP : 300 ~ 2,000 pg/man/day、*anti*-DP : 1,100 ~ 3,700 pg/man/day、CP : 0 ~ 340 pg/man/day及びDechlorane : 260 ~ 900 pg/man/day。上記7種類の化合物について、地域・食品群別摂取量推定値をもとに、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。各化合物の全国摂取量_{ave.}は、以下の通り推定された。Dec 602 : 3,600 pg/man/day、Dec 603 : 150 pg/man/day、Dec 604 : 21 pg/man/day、*syn*-DP : 990 pg/man/day、*anti*-DP : 2,300 pg/man/day、CP : 61 pg/man/day及びDechlorane : 410 pg/man/day。また、総デクロラン類の全国摂取量_{ave.}は7,600 pg/man/dayであった。

国外でのDPsの摂取量として、推定時期や

方法に違いがあるもの下記の報告がある。
韓国：11,200 pg/man/day、ベルギー：4,800 pg/man/day、スペイン：5,370 pg/man/day。
本研究において推定されたDPs摂取量は、*syn*-DPと*anti*-DPの摂取量の和として3,290 pg/man/dayであり、韓国におけるDP摂取量と比較すると1/3未満と低くなったが、ベルギーやスペインにおける摂取量と同水準にあると言えるだろう。

これまで私たちは、様々な臭素系難燃剤の摂取量を推定してきた。TD試料の調製や分析の年が異なるが、各臭素系難燃剤の摂取量は以下のように推定されている。HBCD：120,000 pg/man/day、PBDEs：110,000 pg/man/day、デカブロモジフェニルエタン(DBDPE)：560 pg/man/day、ヘキサブロモビフェニル(HxBBs)：240 pg/man/day。本研究におけるデクロラン類の全国摂取量_{ave.}は、HBCDやPBDEsの摂取量よりも低く、HxBBsやDBDPEの摂取量よりも高かった。上記は異なるTD試料から得られた結果であり、難燃剤の種類による摂取量の違いを直接的に明らかにするためには、十分多数のTD試料を同一の分析用試料とし、各難燃剤を分析した結果に基づく摂取量を比較する必要がある。

GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討

V-1. ダイオキシン類の試料測定時のLODs及びLOQs

検量線作成用標準液の繰り返し測定、及び操作ブランク試験より求めた本分析法の試料測定時(50g使用時)のLODs及びLOQsを表3に示した。PCDD/PCDFsのLODsは0.010~0.069 pg/g、LOQsは0.035~0.23 pg/gであった。Co-PCBsのLODsは0.0053~0.34

pg/g、LOQsは0.018~1.1 pg/gであった。操作ブランクが認められた異性体は、PCB 77及びPCB 81であった。PCB 77のLOD及びLOQについては、操作ブランク値の標準偏差より推定した値であった。それ以外の異性体のLODs及びLOQsについては、いずれの値も最低濃度の検量線作成用標準液の繰り返し測定の標準偏差から推定した値であった。

食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドラインでは、LODsや操作ブランク値などの許容性を判断する基準として、目標検出下限値が示されている。本分析法の試料測定時のLODsを目標検出下限値と比較すると、PCDD/PCDFsについては、2,3,7,8-TCDFを除き目標検出下限値を達成することができなかった。但し、PCDD/PCDFsのLODsは、最大でも目標検出下限値の2倍程度であり、目標検出下限値と比較し著しく高いことはなかった。一方、Co-PCBsについては、全ての異性体について目標検出下限値を達成できた。

V-2. ダイオキシン類分析の選択性の検討

GC-MS/MSのダイオキシン類分析の選択性を検討するため、認証標準試料を分析した。認証値が付与されている異性体については、全ての異性体でLOQs以上の値が得られ、認証値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。また、LOQs以上となったその他の異性体についても、参考値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。ダイオキシン類異性体のピーク近傍に夾雑物に由来するピークは認められず、LOQs以上となった各異性体の定量イオンと定性イオンのピーク面積比は検量線作成用標準液のピーク面積比の $\pm 20\%$ 以内であった。

さらに、魚試料(スズキ、カンパチ、及びマグロの3試料)をGC-MS/MS並びに高分解能GC/MSによるダイオキシン類分析を行い、ダイオキシン類異性体の濃度を比較した。スズキではGC-MS/MS分析でLOQs以上であった各異性体の濃度は、高分解能GC/MS分析の異性体濃度の $\pm 20\%$ 以内に収まり、両者

の濃度は良く一致していた。カンパチ及びブリについても殆どの異性体濃度は両方で良く一致していたが、Co-PCBs である#123 については、GC-MS/MS 分析の方が高分解能 GC/MS 分析よりも約 1.7 倍高い濃度となった。#123 では定量イオンと定性イオンのピーク面積比が検量線作成用標準液のピーク面積比と大きく乖離あり、定量イオンに何かしらの妨害成分が影響していると考えられた。今後は妨害成分の影響を受けにくい定量イオンや、GC カラムの種類などを検討し、分析値の比較を試みる予定である。

・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 LC-MS/MS の基礎的な検討

LC-MS/MS を利用した PFCs の分析法は様々な応用例が報告されている。2014 年、Tang らの報告では、ギ酸アンモニウムを移動相に添加し、逆相分配モードの分離カラムにより、ESI-ネガティブモードによる multiple reaction (MRM) mode による食用オイル、豚脂質の分析を行っている。今回、本報告を参考として、LC-MS/MS の分析法を検討した。本条件を用いて、分離検討を行った結果、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。その後、本条件を用いて、検量線と検出限界などを算出した。以上より、LC-MS/MS の基礎的な検討が実施できた。

-2 食品試料からの前処理の検討

前年度の国際的食品モニタリングの報告のメタ解析の結果、各食品において、定量限界値 0.1 ng/g 程度に設定する必要性がある。また、特に魚介類に注目している報告が多く、その検出率も高かった。それに加え、調理により、PFCs 濃度が上昇すること、卵、牛乳など哺乳類由来の食品の曝露評価も行う必要性があることが結

論で得られている。そこで、初めにマグロ試料を用いた前処理の検討を行い、それを基盤に様々な食品試料へ展開することとした。

一般的に食品からの抽出は、酸性条件下、アセトニトリルで行い、脱脂を含めて、ヘキサンを用いた。ホモジナイズ後、上精を取り、ヘキサンで脱脂した。本溶液を様々な固相抽出カートリッジで検討した。一般的に用いられる C₁₈系および OASIS-HLB 固相抽出カートリッジを検討した結果、いずれも回収率が 10%以下となり、良好な結果を得ることができなかった。そこで、本研究では、PFCs 専用の和光純薬社製 Presep PFC- を用いることとした。精製水を用いて、カートリッジの検討した結果、炭素鎖が短い C₂F₅COOH では全く保持されず、他の PFCs と同じ条件では不可能であった。そのうえ、殆どの国際的食品曝露の検討では、対象から外れているため、本検討においても、除外することとした。また、炭素鎖が長いもの (C₁₇F₃₅FCOOH) は逆に保持が強く、メタノールもしくはアセトニトリルでは溶出することができなかった。そこで、本分析の対象は、炭素鎖 3~12 程度とすることとした。さらに、PFOSA は、塩基性化合物であり、物理的性質が全く異なり、他の PFCs と同じような条件では前処理は困難であった。そこで、関連物質は、NaDONA および F-53B とした。上記の条件により、様々な前処理の検討を行った。その結果、マグロ試料からの添加回収について、以下のような結果を得られた。

「マグロ試料からの回収率の結果」

PFBA (C₃F₇COOH): 不検出

PFHxA (C₅F₁₁COOH): 121.0 ± 8.3%

PFOA (C₇F₁₅COOH): 106.9 ± 11.2%

PFUdA (C₁₀F₂₁COOH): 123.7 ± 10.4%

PFTTrDA (C₁₂F₂₇COOH): 123.1 ± 29.4%

PFBS (C₄F₉SO₃H): 97.5 ± 4.0%

PFHxS (C₆F₁₃SO₃H): 104.0 ± 6.8%

PFOS (C₈F₁₇SO₃H): 106.3 ± 9.0%

いずれも n=3 の繰り返し再現性

これらの予備検討の結果、カルボキシル基を有する PFCs では、炭素鎖 3 ではカートリッジに保持されない可能性があり、更なる検討が必要である。一方で、スルホン基を有する PFCs では、ある程度炭素が短くても保持されることが分かった。一方で、炭素が長くなるとカートリッジより、溶出され難くなる。そこで、メタノールのみでの溶出では、炭素鎖が 10 を超えるとその傾向が観察された。そこで、溶出液にアセトニトリルもしくはそれよりも溶出力の高い溶媒が必要である可能性が示唆された。また、食品試料によるイオン化抑制効果も予想されたため、カートリッジの洗浄に関する必要性も分かった。

・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 初産婦の出産 1 か月後の母乳中のダイオキシン類濃度

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

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

MOE については 2017 年の更新を行った。フィプロニル事件についての年表と、各国の規制機関が発表した資料を作成した。またベルギー AFSCA が発表した経緯を和訳した。

またフィプロニル事件に関して収集してきた情報を欧州及び韓国・台湾としてまとめた。

リスクを考慮した摂取量推定手法開発

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。小児 (1~6 歳)、学童 (7-14 歳) 及び青年 (15-19 歳) の魚介類からのダイオキシン類予測一日摂取量をまとめた。ND=0 とし、日本人小児の平均体重は 16.0 kg、学童の平均体重は 36.5 kg、青年の平均体重は 56.5 kg として摂取量を算出した。横軸は摂取量、縦軸は頻度を示している。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。

小児層の中央値は 0.16 pg TEQ/kg/day、95% タイル値は 7.48 pg TEQ/kg/day であった。学童層の中央値は 0.19 pg TEQ/kg/day、95% タイル値は 4.85 pg TEQ/kg/day であった。青年層の中央値は 0.10 pg TEQ/kg/day、95% タイル値は 3.47 pg TEQ/kg/day であった。

青年層を除く小児層、学童層のダイオキシン摂取量 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

平成 28 年度までの摂取量は、平成 28 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書から引用した。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 29 年度のダイオキシン類摂取量 (平均値) は 0.65 pg TEQ/kg bw/day であり、平成 10 年以降の調査結果の中で 4 番目に低い値であった。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 37% 程度であった。日本では Co-PCBs を含む PCB 製品の使用が 1972 年に禁止されている。また、PCDD/PCDFs を不純物として含むことが知られている農薬 (クロロニトロフェン及びペンタクロロフェノール) の農薬登録が 1970 年代に失効している。さらには、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ている。ダイオキシン類摂取量の低下についてはこれらの行政施策の効果が窺われた。また、平成 26 年度の報告書²⁾で示したように、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

本年度までの総 PCBs 摂取量の経年推移を検討した。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。ここ 10 年の総 PCBs 摂取量は暫定 TDI の 0.2% 以下を推移していることから、PCBs の摂取量調査を継続する必要性は低いとも考えられる。一方で、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。

. 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高濃度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

デクロラン類各化合物あるいは総デクロラン類に分けて、総摂取量に対する各食品群摂取量の寄与率(食品群別寄与率)を求めた。なお、Dec 604及びCPは検出頻度が低くかつ濃度も低かったため、解析から除外した。デクロラン類に含まれる化合物の物理化学的な性質は類似していると言えるが、どの食品群が総摂取量に寄与するかには差異が認められた。

Dec 602は、全ての食品群から摂取されているが、10群の寄与率が72 %を占め、主であった。他の化合物と比較しても、Dec 602摂取量に対する10群の寄与率は最も大きい。このことは、Dec 602が生物濃縮により魚介類に蓄積していることを示唆している。Dec 603、*syn*-DP及び*anti*-DPも全ての食品群から摂取されているが、各食品群の寄与のパターンが異なっている。Dec 603の摂取量には、1群(21%)、10群(23%)及び11群(20%)からの寄与が大きかった。*syn*-DPと*anti*-DPの摂取量には様々な食品群が寄与しておりかつ、寄与のパターンが高い類似性を示すことが明らかとなった。このことは、Dec 602の摂取について示唆された魚介類における蓄積の他に、経路や機構は不明であるがDPsが様々な食品を汚染しており、食事を介して日常的に摂取されていることを示唆している。Dechloraneも全ての食品群から摂取されているが、10群(49%)の寄与率が高

く、Dec 602と同様に生物濃縮による魚介類における蓄積が示唆された。様々な食品に由来するデクロラン類各化合物の摂取を反映する結果として、総デクロラン類摂取量には全ての食品群が寄与し、特に10群(41%)、9群(10%)及び11群(10%)の寄与率が高くなった。

デクロラン類の多くについて生産量や輸入量また使用量が明らかではなく、食品を汚染する経路も不明である。しかし、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たことにより、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。

・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

昨年度に引き続き、PFCsのヒト曝露調査の結果、近年では具体的な疾患の原因となり得ることが判明し、総合的な食品分析の結果に基づく、リスクアセスメントが必要であることが判明した。そこで、本研究では、既報従い、LC-MS/MSによるPFCsの分析法開発および食品への応用を検討することとした。昨年度の食品リスク評価および標準品の入手などの条件から25種類PFCsを対象に分析法を検討した結果、いずれも良好なイオン化、分離分析、感度を得ることができた。特にPFCs分析の特徴としては、ESI-ネガティブイオンモードを用いて、C₈系分離カラムを用いることで有用性を見出した。それにより、良好な分離分析が達成できた。次に、食品の前処理を検討した。今回、魚介類の代表例として、マグロ試料を用いた前処

理を検討し、様々な食品へ展開することとする。昨年までの食品モニタリング調査から定量限界値は 0.1 ng/g を目標値とした。また、食品分析に利用する試料量は 10 g 程度とし、濃縮倍率を 100 μ L とすることが達成できるものと確定した。抽出には、一般的な酸性条件下、アセトニトリルを用いた。また、脱脂にはヘキサンを用い、3 回程度繰り返した。その後、固相抽出による精製を行うため、様々なカートリッジを検討した結果、Presep PFC- を用いることとした。固相抽出の基礎的検討として、25 種類の PFCs を用いた結果、炭素鎖が 2 および 14 では、良好な保持ができず、今回は対象から外すこととした。さらに、PFOSA は他の PFCs と物理的性質が異なり、同一条件にて、前処理を行うことが困難であった。以上の理由より、炭素鎖 C₃ ~ C₁₃ 程度を分析対象とした。また、その他の PFCs としては、NaDONA および F-53B を対象として検討した。本条件より、マグロ試料を用いた結果、カルボキシル基を有する PFCs では、炭素鎖 3 ではカートリッジに保持されない可能性が分かった。また、スルホン基を有する PFCs では、ある程度炭素が短くても保持されることが分かったが、炭素が長くなるとカートリッジより、溶出され難くなった。そこで、メタノールのみでの溶出では、炭素鎖が 10 を超えるとその傾向が観察された。そこで、溶出液にアセトニトリルもしくはそれよりも溶出力の高い溶媒が必要である可能性が示唆された。また、イオン化抑制効果も予想されたため、カートリッジの洗浄に関する必要性も分かった。

・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、昨年よりもやや高い値であったが、過去 4 年間と比較してほぼ同レベルであった。平成 9 年度の調査開始以来平成 25 年度まで認められていた長期漸減傾向は、25 ~ 28 年度では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プラトーに達している可能性が考えられる。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。

研究協力者の Ae 等は、1998 年から 2015 年度までの厚生労働科学研究としての継続的に行われた全 1194 検体分の初産婦の母乳中のダイオキシン類濃度調査のデータを統計的に解析し、調査開始時の 20.8 pg-TEQ/g-fat から統計的に有意に低下していることを明らかにした (Ae R, et al. An 18-year follow-up survey of dioxin levels in human milk in Japan. J Epidemiol 2018)。この間、初産婦の年齢が上昇しており、初産までにダイオキシン類が蓄積する期間はむしろ長くなってきていたが、逆に母乳中のダイオキシン類濃度は低下しており、母体のダイオキシン類汚染が改善していることが示された。

・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

1. MOE について

これまでの知見と大きく異なるようなものはない。近年注目されているのはピロリジジナルカロイドで、広範な食品から検出されているものの、ハーブティーなどは妊娠可能年齢の女性のような特にリスクについて注意する必要のある集団が好んで飲む傾向があるため注意喚起されている。日本でも妊娠中や授乳中にカフェインを避けたいと考える人たちがリスクを知らずに選ぶ可能性があるため実態把握と注意喚起は検討してもいいかもしれない。フランは瓶詰めや缶詰ベビーフードを与える場合に暴露量が多くなる傾向があるが、加熱により減少する。

2. フィプロニル事件

2017年7月、ベルギーが卵のフィプロニル汚染をRASFFにより通知したことから事件が始まった。メディアが大きく報道するようになったのは8月に入ってからである。卵に使うことができないフィプロニルを使っていたのは欧州では主にオランダで、オランダはもともと欧州で流通する卵の主な生産国であるため欧州の多くの国に汚染卵が流通した。汚染の由来は鶏に感染するワクモの処理を依頼したChickfreind という業者が違法にフィプロニルを使ったため、この業者は逮捕され刑事事件として手続きが進行中である。Chickfreind は処理に使う薬剤の成分を開示せず「秘密のハーブ」と称していたとのことである。汚染卵の流通量が多かったのはドイツとベルギーだった。英国は主に国内産の卵が多かったため汚染卵の流通量は少ない。欧州以外では香港が輸入していたが数は少ない。

ベルギーはRASFFに通知する前に汚染を知っていたことやオランダも匿名での通報があ

ったにも関わらず対応しなかったことが批判された。大量の卵や卵製品が回収・破棄され、EU全体として対策強化が決定された。

一方EUでの事件を受けて卵の検査をしたところ、国内での動物用医薬品の違法使用が発覚したのが韓国と台湾である。特に韓国はこの事件の前にトリインフルエンザの発生で国産卵が不足し、卵を輸入できるようにしていたこともあって検査をすることは必然であった。その結果国内養鶏場でフィプロニル以外にも複数の殺虫剤が検出され、大量の卵の回収・破棄と全養鶏場の調査を行うことになった。

欧州では2017年8月から9月にかけて、韓国では8月から年末程度までが報道が多くなされ対策が発表された期間である。

危機に当たったの対応として特筆すべきはベルギーやオランダの当局が、事件への対応についてインフォグラフィクスやインタラクティブウェブサイトを使って時系列でわかりやすく説明していたことである。騒動の最中はメディアの報道が過熱して時には間違った報道により余計な混乱が生じる可能性がある。当局にとってはあまり公開したくないかもしれない非公式の情報入手や対応の遅さも含めて、事実を事実としてわかりやすい提示をすることはその後の信頼回復のためにも極めて重要である。

また各国の担当部局が作成したQ&Aは、事件による影響の大きさの違いを反映して項目や説明のしかたが異なる。これは今後日本で同様の事件が起こった際の参考になるだろう。

卵のフィプロニル汚染が米国や日本で問題にならなかったのは鶏の飼育方法の違いが大きな要因であろう。欧州では動物の福祉の観点か

ら鶏を狭いケージに閉じこめるのは良くないこととされ、広い小屋で自由に動き回れるように、あるいは戸外での放し飼いが要求されている。そのような環境ではワクモの感染拡大を管理するのは困難である。オーガニック認証されるためには食用動物に動物用医薬品を使わないことが要求されていることもあり、「秘密のハーブ」が魅力的に見えたのだろう。なお欧州では有機認証されるためには鶏が戸外に出られることが必要とされているが、トリインフルエンザが発生すると戸外に出すことはできない。「有機」の要求することが必ずしも安全性確保のためにならないという大きな矛盾がある。韓国でのフィプロニルの違法使用も「有機」認証農場でおこなっているため政府が監督責任を問われている。消費者には食品の由来について、メリットやデメリットも含めて正確な情報を提供すべきだろう。

リスクを考慮した摂取量推定手法開発

小児層、学童層の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量や摂取頻度が高いと、TDIを超えてしまうことから、食品の摂取量や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0.65 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16%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(10群及び11群)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364 ng/person/dayと推定された。体重あたりでは7.3 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定TDIの僅か0.15%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336 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121 ng/person/dayと推定された。

GC-MS/MSによるダイオキシン類の分析は高分解能GC/MSと比較するとLODs及びLOQsは劣るものの、殆ど全てのダイオキシン類異性体を選択的に分析することが可能であった。ただし、魚の種類によっては、Co-PCBsである#123が妨害成分の影響により濃度が高くなることが示唆された。今後は、モニターオンやGCカラムの種類などを検討しGC-MS/MSによる魚中のダイオキシン類分析の基礎データを蓄積していくことが望ましい。

本基礎的な検討より、下記のことが判明した。また、今後はさらなる高精度かつ有用な多種類へ対応できる前処理を構築することが望まれた。LC-MS/MSにより、25種類のPFCsの一斉分析が達成できた。前処理においては、抽出に酸性条件下、アセトニトリルで行い、ヘキサンによる脱脂も望まれた。Presep PFC-を用いる場合、炭素鎖が短いもの(C₂もしくはC₃)

では殆ど保持されず、逆に長いもの(C₁₃以上)では、その溶出が困難であることが分かった。PFOSA は物性が異なり、同一条件にて前処理を行うことが困難であった。これらの要点より、様々な食品に対応できる PFCs の前処理法の確立が重要なこととであり、今後、更なる改良と改善を行う必要がある。

平成 29(2017)年度に提供を受けた母乳中のダイオキシン類濃度は、調査開始時からの長期間の漸減傾向の後、平成 25 年以降は同レベルで推移しており、定常的なレベルに達していることが考えられた。

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。小児層の中央値は 0.16 pg TEQ/kg/day、学童層の中央値は 0.19 pg TEQ/kg/day 及び青年層の中央値は 0.10 pg TEQ/kg/day であった。すべての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. Tsutsumi, T., Takatsuki, S., Teshima, R., Matsuda, R., Watanabe, T., Akiyama, H. Dioxin concentrations in dietary supplements containing animal oil on the Japanese market between 2007 and 2014, *Chemosphere* 2018; 191: 514-519.
2. Tsutsumi, T., Matsuda, R., Yanagi, T., Iizuka, S., Isagawa, S., Takatsuki, S., Watanabe, T., Teshima, R., Akiyama, H. Dietary intake of dioxins in Japan in 2016 with time trends since 1998, *Food Additives & Contaminants:*

Part A (in press).

3. Yasutake D., Hori T., Sato T., Watanabe T., Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Flame Retardants in Japan, FY 2016. *Organohalogen Compounds* (2017) 79.
4. 安武大輔、食品中のハロゲン系難燃剤の分析法と摂取量について *食品衛生学雑誌* (2017) 58, J147-J152.
5. Ae R, Nakamura Y, Tada H, Kono Y, Matsui E, Itabashi K, Ogawa M, Sasahara T, Matsubara Y, Kojo T, Kotani K, Makino N, Aoyama Y, Sano T, Kosami K, Yamashita M, Oka A. An 18-year follow-up survey of dioxin levels in human milk in Japan. *J Epidemiol* (in press)
6. Shimoda K, Mimaki M, Fujino S, Takeuchi M, Hino R, Uozaki H, Hayashi M, Oka A, Mizuguchi M: Brain edema with clasmatodendrosis complicating ataxia telangiectasia. *Brain Dev.* 2017;39:629-632.
7. Takeuchi M, Inuzuka R, Hayashi T, Shindo T, Hirata Y, Shimizu N, Inatomi J, Yokoyama Y, Namai Y, Oda Y, Takamizawa M, Kagawa J, Harita Y, Oka A: Novel RiskAssessment Tool for Immunoglobulin Resistance in Kawasaki Disease: Application Using a Random Forest Classifier. *Pediatr Infect Dis J.* 2017;36:821-826.
8. Fujii T, Oka A, Morioka I, Moriuchi H, Koyano S, Yamada H, Saito S, Sameshima H, Nagamatsu T, Tsuchida S, Inoue N; Japanese Congenital Cytomegalovirus Study Group: Newborn Congenital Cytomegalovirus Screening Based on Clinical Manifestations

- and Evaluation of DNA-based Assays for In Vitro Diagnostics. *Pediatr Infect Dis J*. 2017;36:942-946.
9. Inoue T, Nakamura A, Fuke T, Yamazawa K, Sano S, Matsubara K, Mizuno S, Matsukura Y, Harashima C, Hasegawa T, Nakajima H, Tsumura K, Kizaki Z, Oka A, Ogata T, Fukami M, Kagami M: Genetic heterogeneity of patients with suspected Silver-Russell syndrome: genome-wide copy number analysis in 82 patients without imprinting defects. *Clin Epigenetics*. 2017;15:9-52.
 10. Udagawa T, Jo T, Yanagihara T, Shimizu A, Mitsui J, Tsuji S, Morishita S, Onai R, Miura K, Kanda S, Kajihyo Y, Tsurumi H, Oka A, Hattori M, Harita Y: Altered expression of *Crb2* in podocytes expands a variation of *CRB2* mutations in steroid-resistant nephrotic syndrome. *Pediatr Nephrol*. 2017;32:801-809.
 11. Tamura M, Ishizawa M, Isojima T, Özen S, Oka A, Makishima M, Kitanaka S: Functional analyses of a novel missense and other mutations of the vitamin D receptor in association with alopecia. *Sci Rep*. 2017;7:5102.
 12. Kuroda Y, Mizuno Y, Mimaki M, Oka A, Sato Y, Ogawa S, Kurosawa K: Two patients with 19p13.2 deletion (Malan syndrome) involving *NFIX* and *CACNA1A* with overgrowth, developmental delay, and epilepsy. *Clin Dysmorphol*. 2017;26:224-227.
 13. Inoue T, Nakamura A, Matsubara K, Nyuzuki H, Nagasaki K, Oka A, Fukami M, Kagami M: Continuous hypomethylation of the *KCNQ1OT1:TSS-DMR* in monozygotic twins discordant for Beckwith-Wiedemann syndrome. *Am J Med Genet A*. 2017;173:2847-2850.
 14. Seki M, Kimura S, Isobe T, Yoshida K, Ueno H, Nakajima-Takagi Y, Wang C, Lin L, Kon A, Suzuki H, Shiozawa Y, Kataoka K, Fujii Y, Shiraishi Y, Chiba K, Tanaka H, Shimamura T, Masuda K, Kawamoto H, Ohki K, Kato M, Arakawa Y, Koh K, Hanada R, Moritake H, Akiyama M, Kobayashi R, Deguchi T, Hashii Y, Imamura T, Sato A, Kiyokawa N, Oka A, Hayashi Y, Takagi M, Manabe A, Ohara A, Horibe K, Sanada M, Iwama A, Mano H, Miyano S, Ogawa S, Takita J: Recurrent *SPI1 (PU.1)* fusions in high-risk pediatric T cell acute lymphoblastic leukemia. *Nat Genet*. 2017;49:1274-1281.
 15. 畝山智香子 安全な食べものってなんだろう - 食品のリスクを考える - 、環境と健康、2017;30:188-196.
 16. 畝山智香子 リスクアナリシスで考える食の安全、バイオサイエンスとインダストリー、2018;76:69-73.
 17. 登田美桜、畝山智香子、「食品安全情報（化学物質）」から最近のトピックスについて、衛研報告、2017;135:31-38.
 18. 渡邊敬浩, 林 智子, 松田りえ子, 穂山 浩, 手島玲子 ; 食品として流通する魚の総水銀及びメチル水銀濃度の実態調査, *J. Hood Hyg. Soc. Japan*, 58, 80-85 (2017)
 19. 上田淳司 ; 香川県における日常食中の有害元素摂取量の動向について(平成 25 ~ 27 年), 香川県環境保健研究センター所報,

2017;16:56-73.

なし

20. 戸渡寛法, 宮崎悦子, 中牟田啓子, 赤木浩一, 片岡洋平, 渡邊敬浩; 海産物中の有機ヒ素分析法開発, 福岡市保健環境研究所報, 2017;42:112-116.

2. 学会発表

1. Yasutake D., Hori T., Sato T., Watanabe T., Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Flame Retardants in Japan, FY 2016. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2017.8).
2. 安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬浩 食事を通じた塩素系難燃剤摂取量の全国調査(2016) 第 113 回日本食品衛生学会学術講演会 (2017. 11).
3. 柿本幸子, 吉光真人, 阿久津和彦, 渡邊敬浩, 服部努, 梶村計志; ベニズワイガニ中の総水銀およびメチル水銀分析法の妥当性確認と実態調査 . 第 26 回環境化学討論会(2017.6)
4. Yasutake D., Hori T., Sato T., Watanabe T., Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Flame Retardants in Japan, FY 2016. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2017.8).
5. 安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬浩 食事を通じた塩素系難燃剤摂取量の全国調査(2016) 第 113 回日本食品衛生学会学術講演会 (2017. 11).

H. 知的財産権の出願 , 登録状況

なし

I. 健康危機情報

平成 29 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、青柳直樹
新潟県保健環境科学研究所	五井千尋
横浜市衛生研究所	高橋京子、内藤えりか
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	岡田万喜子、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、佐久川さつき、大城聡子、泉水由美子、仲真弘樹
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、必要に応じてより健康な生活のために様々な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、2017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:1432 µg/man/day、アルミニウム:2735 µg/man/day、ニッケル:150 µg/man/day、セレン:92.0 µg/man/day、カドミウム:17.8 µg/man/day、アンチモン:0.78 µg/man/day、バリウム:430 µg/man/day、ウラン:1.17 µg/man/day、鉛:10.0 µg/man/day、スズ:179 µg/man/day、クロム:62.5 µg/man/day、コバルト:9.4 µg/man/day、モリブデン:218 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232 µg/man/day、21.9 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7.2 µg/man/day、6.1 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75%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

な鉛、カドミウム、ヒ素、水銀等の重

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

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、2017年に実施したTDSの成果を報告する。また、2013年～2017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2017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。分析に必要な均質性を確保する目的から、調製時に試料に加水される場合があるが、その量は、摂取量を算出する過程において考慮されている。

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(total Hg)の分析、メチル水銀(MeHg)の分析及び、無機ヒ素(iAs)の分析には、昨年度までに報告した各種方法をその実施の適正を確認した後に使用した。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)。

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(正確には、食品消費量に応じて調製した TD 試料の量)を乗じて有害物質摂取量を推定した。

2013年～2017年の5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試料における各元素類の濃度と、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

2017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:1248～1648 µg/man/day、Al:1302～6199 µg/man/day、Ni:82.9～292 µg/man/day、Se:81.6～105 µg/man/day、Cd:10.6～28.9 µg/man/day、Sb:0.4～1.4 µg/man/day、Ba:345～542

μg/man/day、Pb:2.7～48.7 μg/man/day、U:0.39～2.4 μg/man/day、total As:134～473 μg/man/day、total iAs:13.3～52.9 μg/man/day、Sn:0.3～1021 μg/man/day、Cr:10.0～357 μg/man/day、Co:5.6～19 μg/man/day、Mo:190～261 μg/man/day、Hg:4.4～11.4 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:1432 μg/man/day、Al:2735 μg/man/day、Ni:150 μg/man/day、Se:92.0 μg/man/day、Cd:17.8 μg/man/day、Sb: 0.78 μg/man/day、Ba:430 μg/man/day、U: 1.17 μg/man/day、total As:232 μg/man/day、iAs:21.9 μg/man/day、total Hg:7.2 μg/man/day、Pb:10.0 μg/man/day、Sn:179 μg/man/day、Cr:62.5 μg/man/day、

Co: 9.4 μg/man/day、Mo:218 μg/man/day。

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。2017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、3.0～9.2 μg/man/dayの範囲にあった。また、全国摂取量_{ave.}は、6.1 μg/man/dayと推定された(表3)。

1)-2. 各元素類摂取量の変動

これまでの研究において、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。

2017年の研究においてもこれまでと同様に、ホウ素、ニッケル、セレン、バリウム、コバルト、モリブデン、カドミウムの摂取量の地域間変動は小さく、過去の結果によく一致した(図1-1)。特に、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの4つの元素については、

2013年以降に推定された地域別摂取量の最大値と最小値の比が2を超えることはまれであり、これら4元素を日本人は毎日安定して摂取していると言えるだろう。2017年に推定されたクロムの地域別摂取量については、最大値が最小値の約36倍の値となり、これまでに推定値に比べ変動が大きかった。クロムはニッケル・クロム鋼として、フードプロセッサ等々の刃の原料として用いられることのある元素である。そのため、TD試料調製時に混合のために使用した機器からの汚染がなかったか等も含め精査が必要と考える。

アルミニウム、アンチモン、スズ、鉛、ウランのうち、特にスズと鉛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1-2)。スズと鉛それぞれの摂取量の最大値は、対応する最小値の約3000倍と18倍である。2017年の推定において最大の鉛摂取量を与えることになった地域Fにおける2群のTD試料における鉛濃度は、約0.1 mg/kgであった。2群は「穀類」に分類される食品により構成される群であり、TD試料には多種類の食品が含まれている。正確にいうと、TD試料は、穀類そのものではなく、パンやパスタ、ポップコーンやコーンフレークといった各種の穀類を原材料とする加工食品を主として構成されている。これら多種類の加工食品の集合であるため、2群のTD試料

の鉛濃度を与えた食品について、特定を含む考察はできない。しかし、摂取量や健康リスクとは若干異なる考察となりまた、分類の仕方が異なるため直接比較することはできないが、Codex規格ではCereal grainに0.2 mg/kgの上限値が設定されていることを考慮すると注意すべき鉛濃度の食品が本年度のTD試料には含まれていた可能性がある。スズについては、これまでも、その濃度が他に比較して突出して高い食品が、偶発的にTD試料の調製に含められることがあり、その場合に摂取量が高くなる可能性を示唆している。スズ摂取量への寄与が高い食品群は、これまでと同様に8群であった(図2-5)。スズの摂取量が高くなる要因は、食品の原料となる農産品における濃度が高いことではなく、調理・保存・輸送の過程で使用される容器からの移行である可能性が高いことをこれまでに考察している。8群に分類される水煮の野菜等と、2017年の摂取量への寄与はほとんど見られなかったが6群に分類される缶詰くだもの類は、上記の容器から移行が考えられる食品である。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。なお、総ヒ素の摂取量の最大値は2013年から漸次的に増加しているように見えるが、特定の地域に限定して摂取量が増加しているのでは

なくまた、全国摂取量_{ave.}にはその傾向が認められないことを補足しておく。

これまでに推定されたどの元素類の摂取量からも、特定の地域と元素との組合せにおいて安定して大きくなるといった明確な特徴は認められていない。摂取量の地域間変動が特に小さい、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの4つの元素の全国摂取量_{ave.}の5年間(2013-2017年)の平均値は以下の通りである。B:1424 µg/man/day、Se:91 µg/man/day、Ba:455 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。

そのほかの元素類の摂取量については、5年間分の全国摂取量_{ave.}平均値と標準偏差(括弧内は相対標準偏差%)を以下に示す。

Al:3203±3552 µg/man/day(111%)、Ni:147±40 µg/man/day (27%)、Cd:18±5 µg/man/day (29%)、Sb:1±2 µg/man/day (139%)、Pb:10±9 µg/man/day (90%)、U:1.1±0.5 µg/man/day (46%)、total As:224±76 µg/man/day (34%)、iAs:18±7 µg/man/day (37%)、Sn:157±328 µg/man/day (208%)、Cr:34±48 µg/man/day (143%)、Co:9±3 µg/man/day (30%)、total Hg:8±3 µg/man/day (39%)、MeHg:6±3 µg/man/day (47%)。

元素摂取量の大きな変動の要因の1つには、ある一日の消費のためにどのような食品を選択するかのも偶発性が挙げられるものと考察する。極端な例で

はあるが、特定メーカーが販売する原材料や製造方法に変更のない同一の食品を必ず選択する消費者があり、その製品にある元素が比較的高濃度に含まれていた場合に、その食品の消費者におけるある元素の摂取量は高くなる。後述する耐容摂取量との比較からは、仮にそのような選択の固定と消費が毎日繰り返された場合であっても、対象としている元素類に関しては、健康リスクの懸念につながるような推定値は得られていない。ただし、実際の摂取量を精確に推定できているのかについては謙虚に考えなければならない。また、全国・全年齢層平均摂取量であることも忘れてはならない。

不要に健康リスクを大きくしないために消費者が一般にとるべき行動は、より多種類の食品を偏ることなく選択することだと言えるだろう。また、国民による平均的な摂取量の推定を目的とするTDSにおいては、個人によって異なる食品選択と消費の実際をよりよく反映させるために、可能な範囲でTD試料作製のレシピを見直し多様な商品を買上げ、食品として取り扱うことが大事であろうと考える。

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年と2017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年及び2017年各年度の解析結果がよく一致し、安定している。一方、アルミニウム、アンチモン、クロム、鉛、スズに関しては、3年間分の摂取量推定値に基づく平均的な寄与のパターン、2016年あるいは2017年の摂取量の推定値に基づく寄与のパターンが少なからず変化している。特にクロムにおける寄与のパターンは、先述の通りTD試料調製時の汚染が原因の1つとして疑われることもあり、大きく変化している。スズ摂取量に対する寄与のパターンからは、2016年と2017年のTDSで調製されたTD試料にはスズの濃度が高い缶詰フルーツが含まれなかったことが考えられる。2017年の鉛摂取量においては、2群の寄与率が高くなっている。これは先に考察したと

おり、ある1地域で調製された2群のTD試料に含められた食品に、注意すべき鉛濃度の食品が含まれていた可能性に関連する結果である。このことが一過性の偶発的な事象なのかあるいは、ある頻度を持って起こりうる事象なのかを判断するためには、2群のTD試料に含まれる可能性のある個々の食品における鉛濃度の実態調査が有効である。

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受一日摂取量(TDI)を計算し、それに対して2017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75%と計算され、推定した摂取量中最も高い。ただし、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ことに再度言及しておく。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。アルミニウム摂取量の対TDI比は19%であり、2016年の解析結果(18%)と同水

準となった。しかし、アルミニウム摂取量は変動が大きいいため、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、2017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, 穂山 浩, 手島玲子; 食品として流通する魚の総水銀及びメチル水銀濃度の実態調査, J. Hood Hyg. Soc. Japan, 58, 80-85 (2017)

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

戸渡寛法, 宮崎悦子, 中牟田啓子, 赤木浩一, 片岡洋平, 渡邊敬浩; 海産物中の有機ヒ素分析法開発, 福岡市保健環境研究所報, 42, 112-116 (2017)

2. 学会発表

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

TD試料(群)	地域										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1	129	82.1	44.9	61.5	45.4	46.3	72.6	63.4	60.1	82.0	
2	86.8	106	81.7	116	76.4	79.8	104	112	93.9	96.7	
3	26.4	21.3	26.1	17.0	32.4	47.7	32.6	41.6	44.5	28.4	
4	0.37	0.33	0.29	0.64	0.20	0.13	0.32	0.33	0.15	0.13	
5	221	222	244	220	195	130	158	160	145	204	
6	266	230	193	145	259	184	167	224	153	167	
7	127	136	200	159	129	126	127	132	100	90.0	
8	252	298	244	210	219	237	274	480	281	293	
9	136	289	148	194	113	127	137	135	137	38.8	
10	38.5	39.8	47.0	26.9	38.1	22.8	75.0	60.0	31.3	66.9	
11	8.6	5.9	16.6	11.1	10.4	10.7	16.3	14.2	14.1	10.7	
12	29.0	26.9	31.3	26.2	18.8	25.8	26.3	28.1	27.4	27.9	
13	137	179	258	220	191	260	211	141	152	177	
14	89.3	10.9	4.4	3.4	1.9	2.2	6.5	6.2	6.2	2.7	
総和	1548	1648	1539	1411	1332	1299	1408	1600	1248	1286	

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	0.0	19.2	17.7	12.7	14.4	54.6	8.5	31.2	25.9	17.8	
2	101	186	94.2	248	91.9	282	305	94.8	292	107	
3	233	228	24.0	15.8	16.0	48.7	331	40.1	53.9	363	
4	0.9	0.0	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
5	91.8	49.3	43.4	44.4	33.6	31.8	33.0	55.4	73.9	100	
6	12.3	19.9	21.7	3.3	23.9	24.9	13.3	53.2	20.7	13.0	
7	38.9	83.9	64.5	39.4	79.5	196	101	72.5	26.5	59.4	
8	36.9	106	118	311	112	365	261	46.3	218	364	
9	336	2360	623	479	550	2655	639	780	484	276	
10	6.1	1400	56.4	129	79.0	62.3	110	286	409	4840	
11	163	42.0	103	121	67.1	92.5	139	84.1	5.3	0.0	
12	0.0	0.0	39.7	13.1	0.0	21.9	7.3	0.0	0.0	4.2	
13	282	153	442	709	231	337	536	63.2	174	39.2	
14	0.0	0.0	0.0	10.9	7.3	26.7	0.0	18.7	12.8	16.4	
総和	1302	4648	1651	2137	1306	4197	2485	1625	1795	6199	

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	22.8	19.7	17.1	182	26.1	27.0	20.8	19.0	8.9	29.0
2	12.8	22.1	8.3	10.7	7.9	18.5	25.0	6.5	7.8	8.3
3	1.3	4.3	6.0	1.8	4.2	8.3	8.4	7.5	5.2	9.2
4	0.07	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.03
5	40.2	32.6	37.3	26.9	35.0	29.3	33.5	26.4	23.9	17.5
6	5.5	2.4	5.1	2.0	6.8	2.3	2.2	13.3	2.6	2.4
7	35.6	2.0	4.4	15.1	8.4	2.7	4.9	3.0	1.9	6.6
8	10.2	3.6	12.7	9.8	6.6	6.0	8.0	7.4	9.8	19.1
9	9.9	85.6	8.7	17.1	11.8	7.2	13.3	15.7	7.4	8.7
10	1.1	3.2	2.8	2.4	1.6	2.2	3.3	1.8	1.3	3.5
11	1.9	0.92	0.63	0.58	1.1	0.94	0.86	1.1	0.52	0.39
12	0.23	0.35	0.21	0.51	0.00	0.36	0.17	0.23	0.12	0.19
13	13.9	22.6	21.6	23.7	23.8	24.6	18.7	11.2	13.4	19.3
14	0.00	0.66	0.21	0.22	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.52
総和	155	200	125	292	133	130	139	113	82.9	125

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	5.4	5.7	3.0	3.4	3.6	3.6	3.8	2.5	5.2	3.9
2	15.9	12.7	17.2	11.4	8.8	18.9	15.5	11.9	12.7	13.4
3	1.4	1.8	1.9	1.0	1.1	1.4	1.6	1.3	1.7	1.1
4	0.06	0.06	0.06	0.08	0.04	0.07	0.05	0.03	0.02	0.00
5	0.82	1.7	0.42	2.5	1.7	0.83	1.5	1.6	1.6	3.2
6	0.18	0.00	0.00	0.11	0.21	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
7	0.16	0.00	0.24	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00
8	0.42	1.2	0.97	0.79	0.89	0.77	0.87	0.43	0.78	0.87
9	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.0	0.00	0.00
10	26.7	29.2	31.8	32.7	27.8	29.4	35.3	34.7	31.5	36.9
11	32.7	25.3	38.2	27.8	29.0	29.0	25.9	26.9	34.9	27.2
12	4.0	3.5	3.9	3.3	3.2	3.7	3.3	3.3	2.0	3.4
13	2.6	3.3	7.7	10.5	5.1	6.5	4.9	3.4	4.7	4.0
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	90.3	85.0	105	93.8	81.6	94.1	92.7	87.0	95.3	94.2

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	2.5	9.9	8.4	8.6	4.8	9.4	4.7	6.5	5.8	2.2
2	2.7	2.7	2.9	1.9	2.8	2.7	2.3	1.8	1.7	2.3
3	0.14	0.40	0.68	0.14	0.48	0.89	0.55	0.32	0.86	0.40
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1.4	0.78	1.3	0.70	0.71	0.54	0.67	0.76	1.4	0.42
6	0.05	0.06	0.21	0.11	0.11	0.16	0.02	0.16	0.08	0.12
7	0.85	0.67	2.0	1.0	1.0	0.83	0.52	1.0	0.56	0.35
8	1.6	2.6	2.9	5.0	3.7	3.0	3.8	2.5	2.6	3.3
9	0.03	1.1	0.04	0.03	0.07	0.03	0.05	0.18	0.02	0.01
10	0.73	9.1	1.1	2.4	1.2	3.0	1.0	0.69	5.6	1.9
11	0.03	0.04	0.13	0.07	0.04	0.07	0.12	0.09	0.02	0.01
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
13	0.46	1.6	0.85	1.0	0.79	1.4	0.54	0.79	0.50	0.36
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00
総和	10.6	28.9	20.5	21.0	15.7	22.1	14.3	14.7	19.1	11.4

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	0.000	0.000	0.000	0.085	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.107
2	0.082	0.075	0.048	0.050	0.000	0.148	0.054	0.081	0.041	0.000
3	0.054	0.051	0.062	0.039	0.068	0.036	0.050	0.035	0.064	0.016
4	0.005	0.002	0.005	0.004	0.003	0.004	0.004	0.003	0.007	0.003
5	0.070	0.023	0.055	0.048	0.046	0.080	0.063	0.059	0.042	0.031
6	0.000	0.000	0.000	0.051	0.028	0.031	0.000	0.000	0.000	0.000
7	0.000	0.040	0.042	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.066	0.050	0.102	0.109	0.073	0.095	0.059	0.068	0.056	0.059
9	0.091	0.466	0.124	0.352	0.000	0.730	0.158	0.239	0.000	0.115
10	0.046	0.100	0.043	0.045	0.038	0.055	0.060	0.064	0.049	0.150
11	0.026	0.090	0.027	0.138	0.028	0.045	0.026	0.178	0.019	0.112
12	0.000	0.029	0.032	0.050	0.000	0.026	0.037	0.024	0.030	0.036
13	0.131	0.089	0.113	0.085	0.119	0.115	0.080	0.101	0.074	0.082
14	0.000	0.000	0.000	0.071	0.000	0.068	0.000	0.000	0.000	0.074
総和	0.6	1.0	0.7	1.1	0.4	1.4	0.6	0.9	0.4	0.8

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	3.1	11.5	13.2	12.9	7.7	8.4	5.5	15.5	10.5	8.4
2	72.4	71.2	91.4	71.5	88.2	149	80.7	132	156	71.1
3	9.4	13.3	15.8	7.6	14.3	15.4	18.4	16.2	11.5	16.0
4	1.4	0.18	0.42	0.77	0.02	0.00	0.54	0.14	0.02	0.04
5	52.7	49.6	36.7	44.1	90.3	34.6	52.7	49.7	52.1	60.1
6	29.7	27.1	15.3	12.8	10.6	33.0	37.2	24.3	22.5	37.6
7	29.0	11.6	74.0	23.5	41.8	25.3	48.0	9.3	15.7	58.2
8	76.4	85.2	58.0	81.6	37.1	60.9	69.0	46.4	97.5	80.9
9	13.1	124	20.9	13.7	7.9	28.9	11.8	23.4	8.4	4.2
10	3.8	18.9	4.3	7.2	7.3	8.0	6.4	6.4	9.2	41.3
11	11.2	17.6	9.7	11.8	18.1	16.6	17.5	24.8	103	12.0
12	10.9	10.2	12.7	14.2	7.6	11.3	9.2	9.3	6.7	8.4
13	29.9	49.6	77.5	66.0	65.5	45.7	85.3	23.3	46.2	50.7
14	2.3	2.1	1.7	0.66	1.7	2.4	2.8	2.9	2.0	1.4
総和	345	493	432	368	398	439	445	384	542	450

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	1.2	0.33	0.15	0.39	0.30	8.4	0.15	0.24	0.31	0.27
2	0.54	0.46	0.27	0.60	0.17	32.6	0.31	0.31	0.37	0.27
3	0.30	0.22	0.05	0.05	0.06	1.3	0.08	0.08	0.07	0.09
4	0.03	0.00	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.45	0.31	0.13	0.37	0.13	0.49	0.28	0.21	0.20	3.9
6	0.63	0.14	0.05	1.0	0.10	0.13	0.00	0.07	0.04	0.06
7	0.15	0.12	0.40	0.34	0.09	0.79	0.43	0.16	0.08	0.16
8	1.0	0.61	1.0	6.1	0.35	0.95	0.45	0.52	1.0	1.3
9	0.68	2.5	0.84	1.1	0.43	1.2	0.73	0.57	0.00	0.25
10	0.34	0.64	0.29	0.60	0.41	0.48	0.37	0.67	0.23	2.6
11	0.32	0.17	0.23	0.17	0.27	0.88	0.20	0.24	0.29	0.07
12	0.34	0.07	0.12	0.26	0.00	0.12	0.08	0.04	0.00	0.08
13	0.42	0.38	0.56	0.90	0.37	0.69	0.51	0.33	0.20	0.11
14	0.00	0.00	0.16	0.11	0.00	0.67	0.00	0.21	0.11	0.28
総和	6.4	5.9	4.3	12.1	2.7	48.7	3.6	3.6	2.9	9.4

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	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.020	0.041	0.050	0.017	0.020	0.097	0.048	0.040	0.030	0.067
3	0.006	0.016	0.005	0.010	0.003	0.004	0.006	0.009	0.018	0.005
4	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002
5	0.021	0.011	0.017	0.022	0.022	0.035	0.027	0.044	0.085	0.050
6	0.003	0.002	0.002	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
7	0.009	0.004	0.005	0.007	0.005	0.007	0.003	0.006	0.002	0.003
8	0.183	0.053	2.021	1.001	0.381	0.680	0.893	0.583	0.841	0.620
9	0.017	0.110	0.033	0.015	0.020	0.019	0.037	0.020	0.077	0.000
10	0.105	0.228	0.179	0.158	0.134	0.246	0.338	0.233	0.110	0.532
11	0.006	0.033	0.063	0.032	0.012	0.027	0.080	0.103	0.045	0.026
12	0.004	0.008	0.007	0.006	0.003	0.031	0.059	0.025	0.044	0.010
13	0.014	0.038	0.033	0.039	0.035	0.041	0.032	0.019	0.013	0.009
14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
総和	0.39	0.54	2.42	1.31	0.64	1.19	1.52	1.08	1.27	1.32

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	12.8	18.3	16.9	19.2	12.0	19.6	19.3	14.1	15.5	17.3
2	0.39	1.5	1.6	0.56	0.41	1.1	0.73	1.2	0.45	2.5
3	0.06	0.44	0.07	0.33	0.27	0.57	0.07	0.11	0.14	0.11
4	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
5	0.11	0.15	0.10	0.70	0.08	0.75	0.45	0.08	0.09	0.09
6	0.05	0.16	0.02	0.19	0.27	0.02	0.25	0.13	0.01	0.03
7	0.15	0.08	0.21	0.17	0.06	0.10	0.06	0.04	0.07	0.04
8	15.6	1.4	184	102	55.7	31.3	97.8	92.4	16.5	120
9	0.53	0.92	0.31	0.42	0.47	0.19	0.37	0.21	0.39	0.14
10	165	104	263	82.0	86.0	104	147	88.7	148	153
11	0.35	0.60	0.94	0.26	0.32	1.5	0.78	0.39	0.65	0.24
12	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.08	0.02
13	2.3	6.5	6.5	6.7	2.5	25.3	3.7	6.2	2.3	2.4
14	0.54	0.04	0.11	0.06	0.09	0.08	0.07	0.07	0.15	0.09
総和	198	134	473	213	158	185	270	204	184	296

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	10.4	16.2	15.5	16.7	10.5	17.5	18.9	13.9	14.6	16.7
2	0.43	0.38	0.37	0.53	0.35	0.51	0.39	0.27	0.39	0.33
3	0.05	0.34	0.05	0.32	0.15	0.38	0.06	0.04	0.11	0.07
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
5	0.09	0.12	0.10	0.18	0.05	0.04	0.10	0.03	0.07	0.08
6	0.07	0.14	0.07	0.07	0.29	0.00	0.18	0.10	0.05	0.06
7	0.18	0.12	0.22	0.20	0.12	0.11	0.13	0.10	0.12	0.13
8	0.26	0.61	2.3	4.2	0.46	0.75	2.3	1.0	0.77	29.6
9	0.25	0.72	0.00	0.18	0.19	0.00	0.26	0.21	0.27	0.24
10	0.18	0.30	0.24	0.40	0.42	0.31	0.21	0.33	0.19	5.3
11	0.08	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	0.04	0.07	0.04	0.04
12	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.09	0.00
13	0.65	0.50	0.52	0.34	0.76	0.76	0.28	0.48	0.32	0.26
14	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
総和	13.4	19.5	19.4	23.3	13.3	20.5	22.9	16.6	17.1	52.9

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	0.00	0.00	0.88	0.00	0.00
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.0	0.00	0.59	0.00	0.41
3	0.10	0.00	0.00	0.00	50.8	0.14	0.06	0.00	0.09	0.00
4	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.09	0.00	0.16	0.00	0.00	27.3	4.4	0.00	0.00	0.00
6	0.22	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
8	0.00	0.00	0.33	690	0.00	990	0.00	0.00	0.00	0.00
9	0.00	1.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.00	0.00	0.55	0.17	0.25	0.50	0.16	0.74	0.21	1.1
11	0.00	0.00	0.00	0.64	6.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12	0.00	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	0.00	0.19	0.18	8.8	0.00	0.39	0.90	0.91	0.00	0.24
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	0.4	2.5	1.3	700	57.3	1021	5.6	3.1	0.3	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	36.2	0.38	0.16	342	0.80	1.3	0.57	1.0	0.30	0.84	
2	55.2	1.6	0.93	2.2	3.4	2.5	2.6	2.1	1.1	3.8	
3	0.27	0.76	1.5	1.0	0.99	1.9	1.6	1.8	1.5	4.3	
4	0.06	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00	
5	2.3	0.91	0.87	2.0	0.56	0.36	0.66	1.5	0.96	1.4	
6	0.51	2.0	0.11	0.83	0.49	0.32	0.24	0.34	0.05	0.20	
7	0.43	0.21	0.24	0.64	0.43	0.63	0.28	0.89	0.11	0.26	
8	0.94	0.40	0.86	2.3	1.6	1.5	0.62	2.5	2.9	1.1	
9	0.64	46.4	0.00	1.0	0.67	0.36	2.6	4.3	0.63	0.00	
10	0.57	3.9	0.62	0.62	1.1	0.75	1.1	1.9	0.84	5.0	
11	1.5	0.54	2.8	1.6	1.6	2.8	2.1	2.5	0.27	0.54	
12	0.31	0.21	0.22	0.09	0.07	0.18	0.00	0.20	0.00	0.24	
13	1.2	2.2	2.8	2.9	2.8	3.3	3.4	1.9	1.3	1.6	
14	0.00	0.13	0.00	0.14	0.00	0.16	0.16	0.00	0.13	0.13	
総和	100	59.5	11.1	357	14.5	15.9	16.1	21.1	10.0	19.4	

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	0.62	0.46	0.26	3.2	0.50	0.49	0.37	0.51	0.54	0.88	
2	1.0	1.1	0.69	1.2	1.2	0.95	2.2	1.9	1.9	1.9	
3	0.17	0.31	0.44	0.16	0.35	0.69	0.80	0.63	0.54	0.73	
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5	0.72	0.79	0.89	0.91	1.2	0.54	0.67	0.55	0.53	0.45	
6	0.25	0.30	0.40	0.62	0.37	0.23	0.34	0.42	0.43	0.55	
7	0.75	0.46	0.62	0.77	1.0	0.38	0.61	0.36	0.60	0.25	
8	0.44	0.62	0.87	0.87	0.69	0.93	1.3	0.79	0.83	1.2	
9	0.38	11.1	0.75	0.70	1.5	0.88	1.4	1.8	0.36	0.56	
10	0.34	2.5	0.80	0.72	0.45	0.71	0.67	0.49	0.53	1.2	
11	0.14	0.11	0.13	0.10	0.13	0.18	0.13	0.24	0.07	0.14	
12	0.11	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.07	
13	0.60	0.97	1.6	1.2	1.2	1.8	1.7	1.4	0.59	0.75	
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	5.6	18.7	7.5	10.5	8.7	7.8	10.3	9.1	7.0	8.7	

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	90.1	123	83.1	91.1	88.7	93.9	157	123	127	128
2	10.0	11.8	11.6	27.9	13.0	14.8	12.4	9.3	12.9	9.5
3	3.8	5.2	3.8	4.7	4.0	5.0	3.3	3.4	2.8	2.4
4	0.07	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03	0.05	0.02	0.01	0.01
5	38.3	25.0	60.3	43.0	33.2	34.0	29.4	33.1	36.4	30.7
6	1.0	0.99	1.3	1.1	1.6	2.9	2.2	1.8	1.4	0.53
7	3.0	3.6	5.1	3.3	2.3	2.8	2.0	3.2	2.2	2.9
8	10.2	9.2	13.3	8.7	11.7	8.8	13.0	7.3	11.0	10.3
9	1.1	3.4	1.1	1.1	0.42	0.70	0.83	1.5	0.81	0.47
10	0.43	0.88	0.78	6.2	0.48	0.58	0.74	0.65	0.78	28.3
11	2.5	3.4	5.0	5.3	3.8	3.8	5.5	5.0	3.5	1.9
12	6.5	4.5	5.5	4.5	4.0	4.8	5.0	4.1	4.1	4.5
13	24.5	20.1	29.6	32.0	26.3	23.8	28.9	15.9	27.1	21.7
14	0.00	0.13	0.14	0.20	0.00	0.18	0.23	0.17	0.14	0.00
総和	191	211	221	229	190	196	261	209	230	242

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	0.47	0.35	0.29	0.23	0.39	0.72	0.27	0.55	0.66	0.35
2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
6	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
7	0.01	0.02	0.03	0.01	0.05	0.02	0.04	0.02	0.02	0.04
8	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.06
9	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
10	5.4	6.5	10.6	6.9	9.0	4.5	6.0	5.2	3.5	6.9
11	0.16	0.20	0.42	0.04	0.10	0.19	0.05	0.17	0.13	0.03
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
13	0.01	0.01	0.02	0.19	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
総和	6.2	7.2	11.4	7.5	9.7	5.5	6.4	6.0	4.4	7.5

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	68.8	95.4	31.8	0.29	190	199	133	279	146	44.6	11.9	26.8	193	13.3	1432														
Al	20.2	180	135	0.35	55.6	20.6	76.1	194	918	738	81.7	8.6	297	9.3	2735														
Ni	37.2	12.8	5.6	0.02	30.3	4.4	8.4	9.3	18.5	2.3	0.90	0.24	19.3	0.19	150														
Se	4.0	13.8	1.4	0.05	1.6	0.06	0.07	0.80	0.15	31.6	29.7	3.4	5.3	0.00	92.0														
Cd	6.3	2.4	0.48	0.00	0.86	0.11	0.88	3.1	0.16	2.7	0.06	0.00	0.83	0.00	17.8														
Sb	0.02	0.06	0.05	0.00	0.05	0.01	0.01	0.07	0.23	0.06	0.07	0.03	0.10	0.02	0.78														
Ba	9.7	98.3	13.8	0.35	52.3	25.0	33.7	69.3	25.7	11.3	24.3	10.0	54.0	2.0	430														
U	0.0000	0.0431	0.0082	0.0005	0.0333	0.0013	0.0052	0.7256	0.0348	0.2263	0.0428	0.0197	0.0273	0.0000	1.168														

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	16.5	1.0	0.22	0.01	0.26	0.11	0.10	71.7	0.39	134	0.60	0.04	6.4	0.13	232														
iAs	15.1	0.40	0.16	0.00	0.09	0.10	0.14	4.2	0.23	0.79	0.05	0.05	0.49	0.08	21.9														
total Hg	0.43	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.04	0.01	6.5	0.15	0.00	0.03	0.00	7.2														
Pb	1.2	3.6	0.23	0.01	0.65	0.22	0.27	1.3	0.83	0.66	0.29	0.11	0.45	0.15	10.0														
Sn	0.09	0.30	5.1	0.02	3.2	0.05	0.02	168	0.15	0.37	0.68	0.08	1.2	0.00	179														
Cr	38.4	7.5	1.6	0.02	1.1	0.51	0.41	1.5	5.7	1.6	1.6	0.15	2.3	0.08	62.5														
Co	0.78	1.4	0.48	0.00	0.72	0.39	0.58	0.86	1.9	0.83	0.14	0.06	1.2	0.00	9.4														
Mo	111	13.3	3.8	0.03	36.3	1.5	3.0	10.4	1.1	4.0	4.0	4.7	25.0	0.12	218														

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	5.2	5.9	8.9	6.7	9.2	4.7	5.5	5.4	2.9	5.5	6.0
11	0.12	0.21	0.37	0.02	0.08	0.14	0.03	0.10	0.11	0.01	0.1
総和	5.4	6.1	9.2	6.7	9.2	4.8	5.5	5.5	3.0	5.5	6.1

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	1432	30
Al	14286	2735	19
Ni	200	150	75
Se	200	92	46
Cd	50	18	36
Sb	300	0.8	0.3
Ba	1000	430	43
U	10	1.2	12
MeHg	11.43	6.1	53
Pb	-	10.0	-
total As	-	232	-
iAs	-	22	-
total Hg	-	7.2	-
Sn	-	179	-
Cr	-	63	-
Co	-	9.4	-
Mo	-	218	-

表4 全国摂取量_{ave.}の対TDI比(2016年)

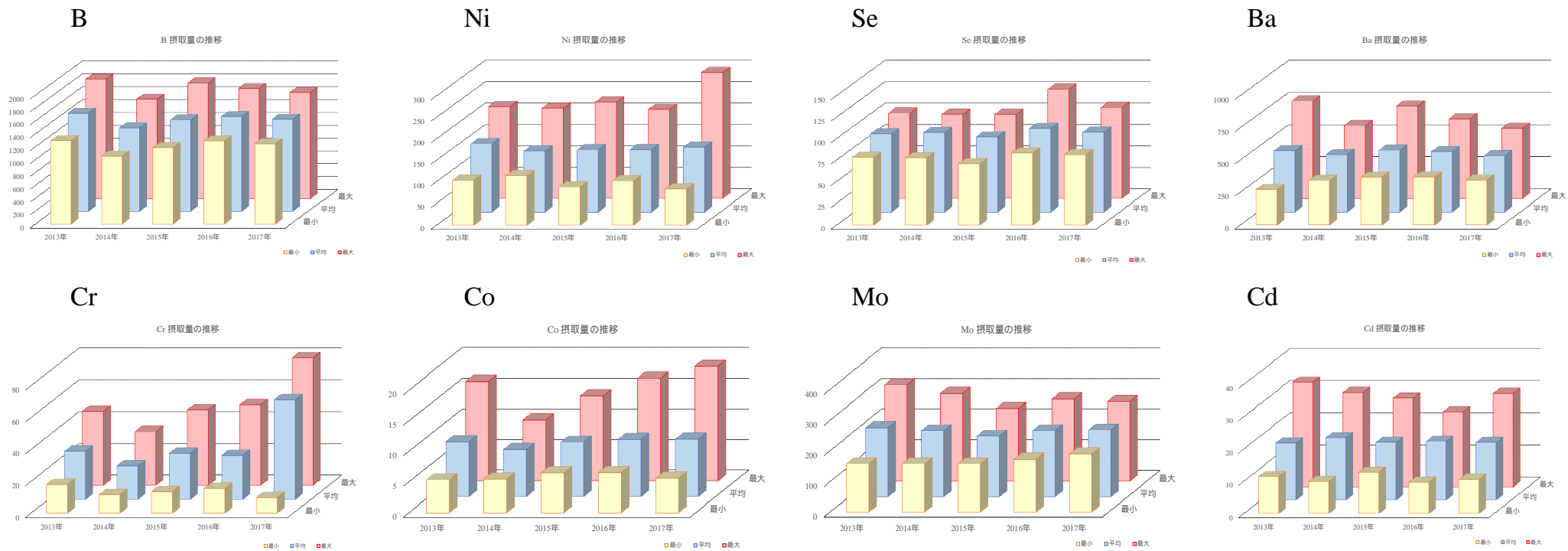


図 1-1 元素類摂取量の推移(2013-2016) - 摂取量変動の小さな元素； ホウ素、ニッケル、セレン、バリウム、クロム、コバルト、モリブデン、カドミウム

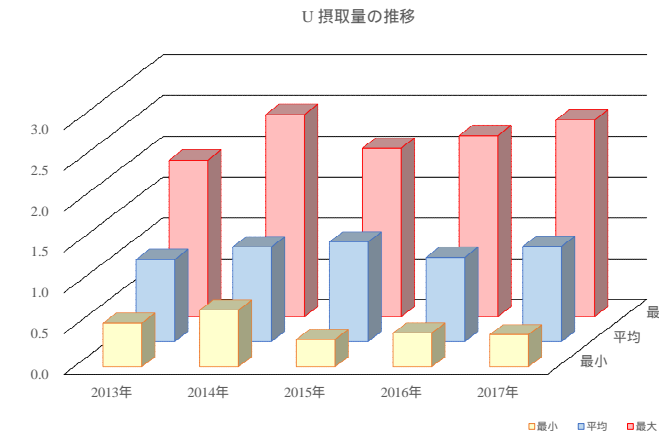
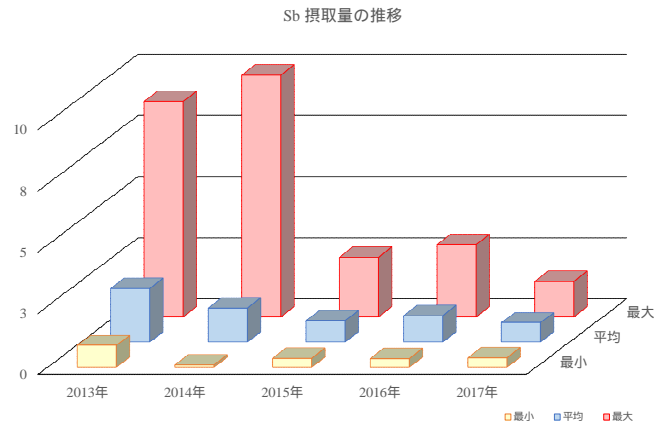
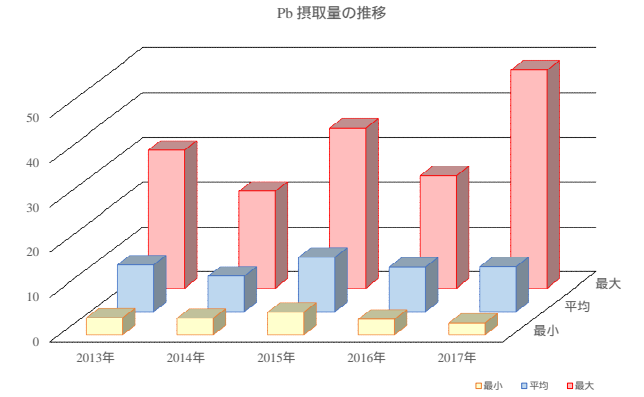
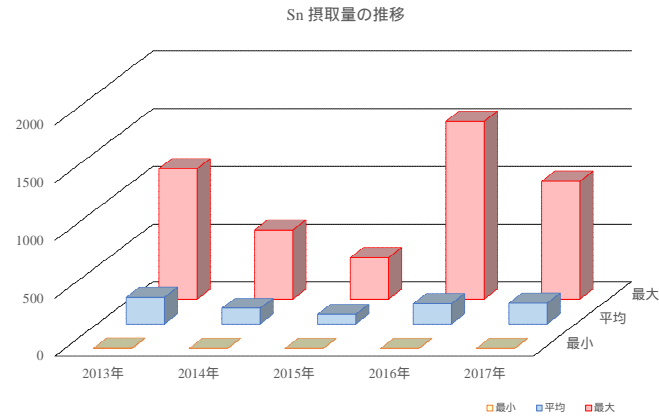
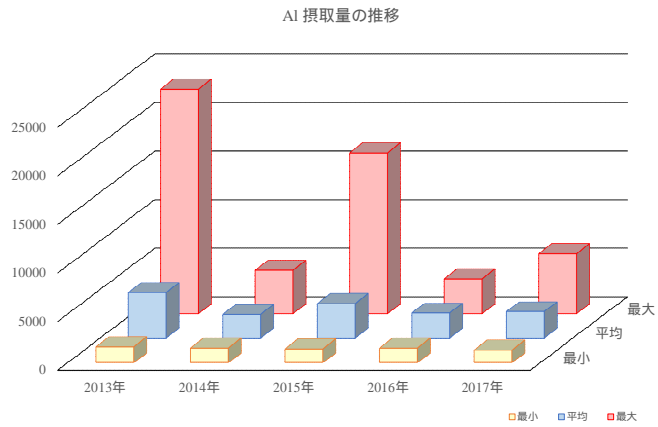


図 1-2 元素類摂取量の推移(2013-2017)摂取量変動の大きな元素； アルミニウム、スズ、鉛、アンチモン、ウラン

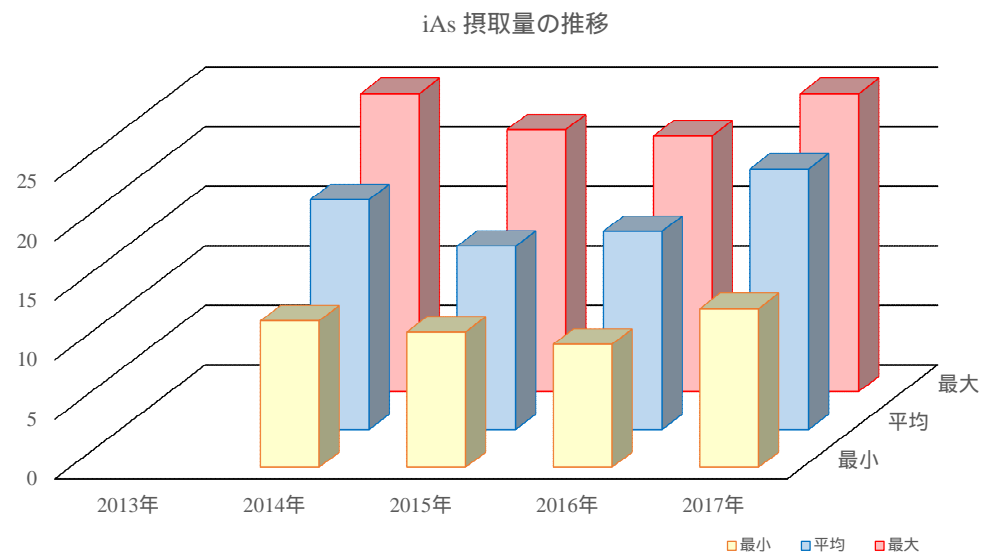
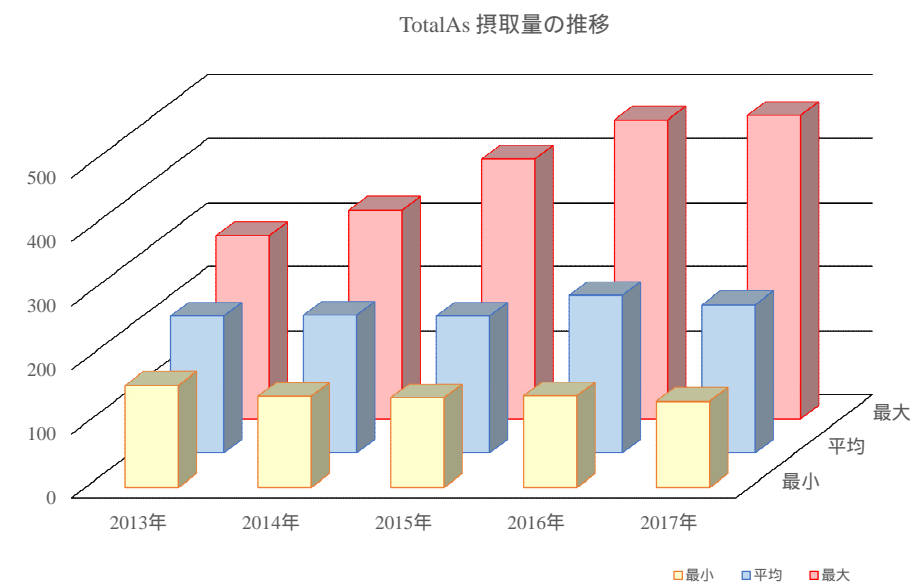
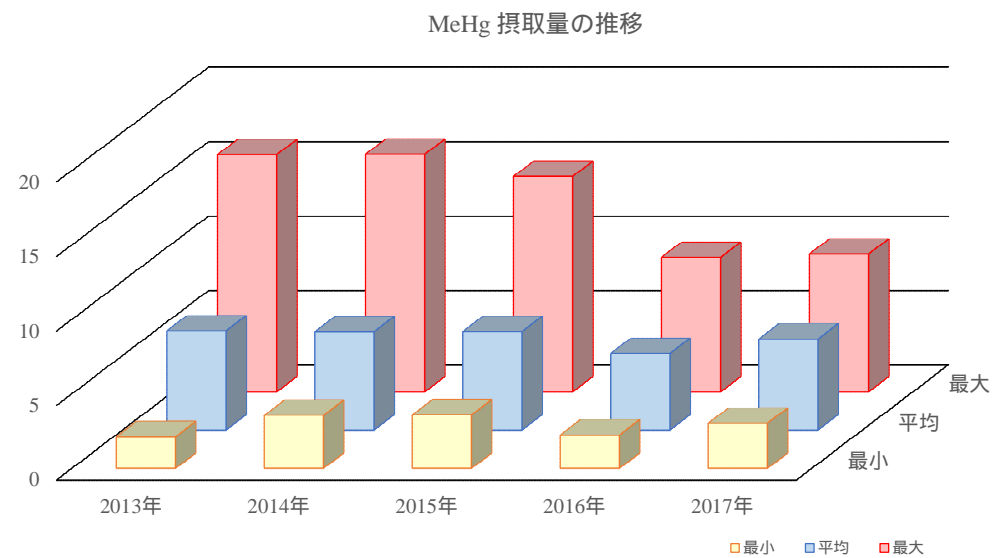
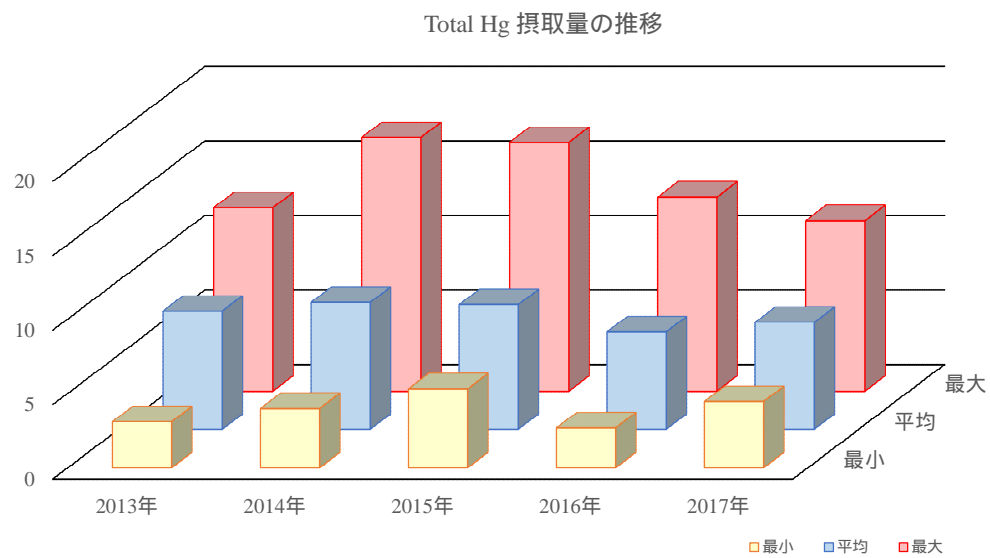
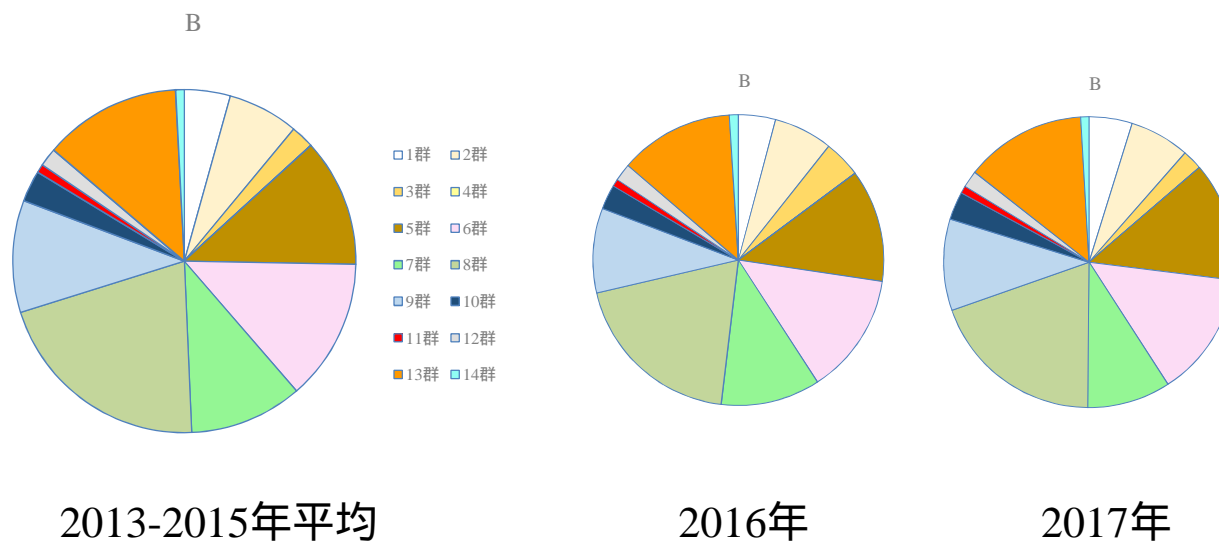


図 1-3 元素類摂取量の推移(2013-2016) - 総水銀、メチル水銀、総ヒ素、無機ヒ素

B



Al

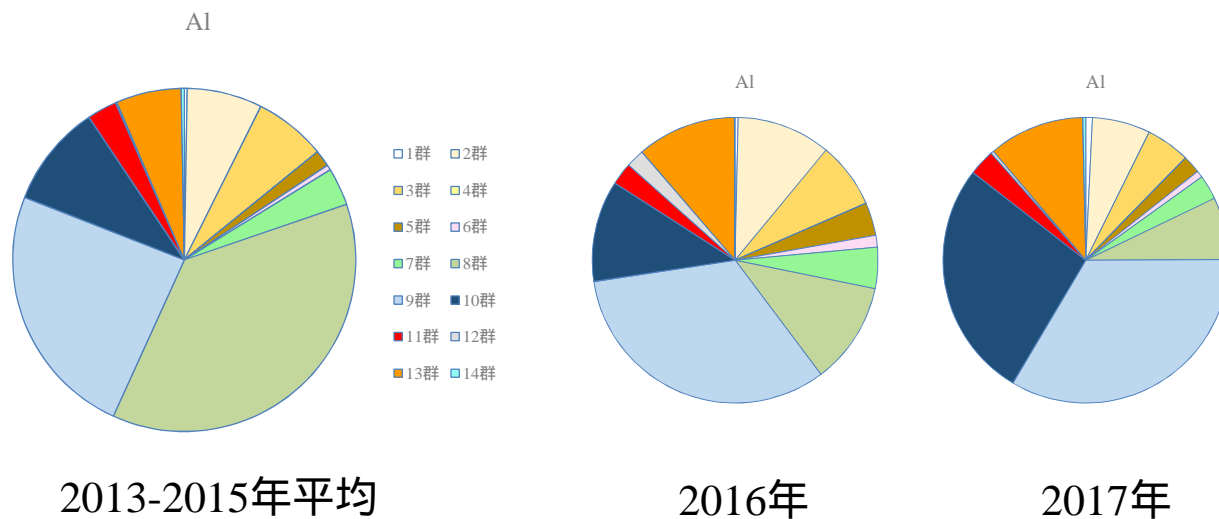
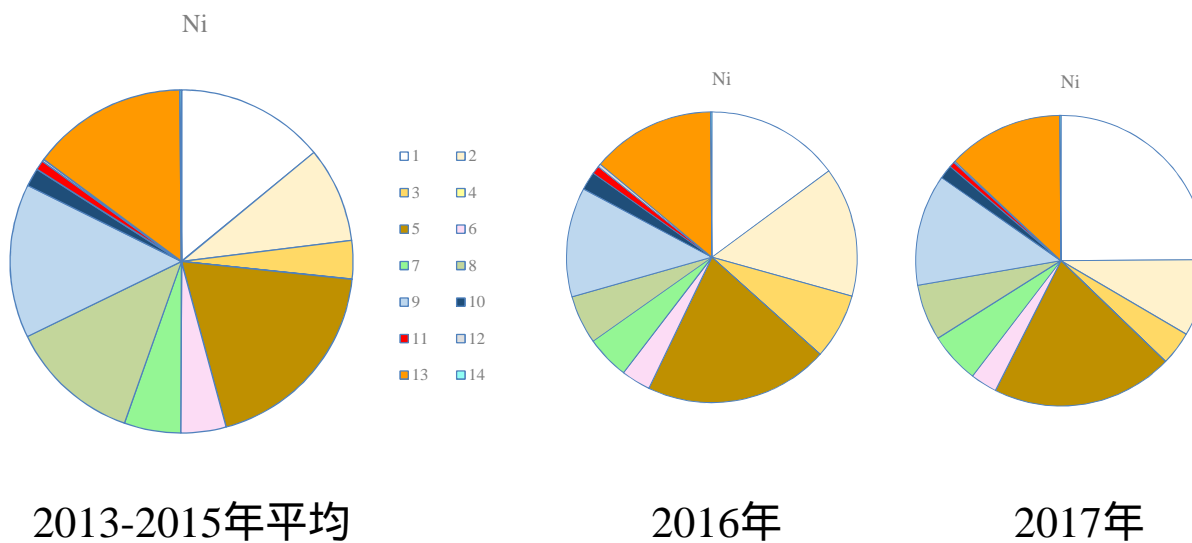


図 2-1 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ホウ素とアルミニウム)

Ni



Se

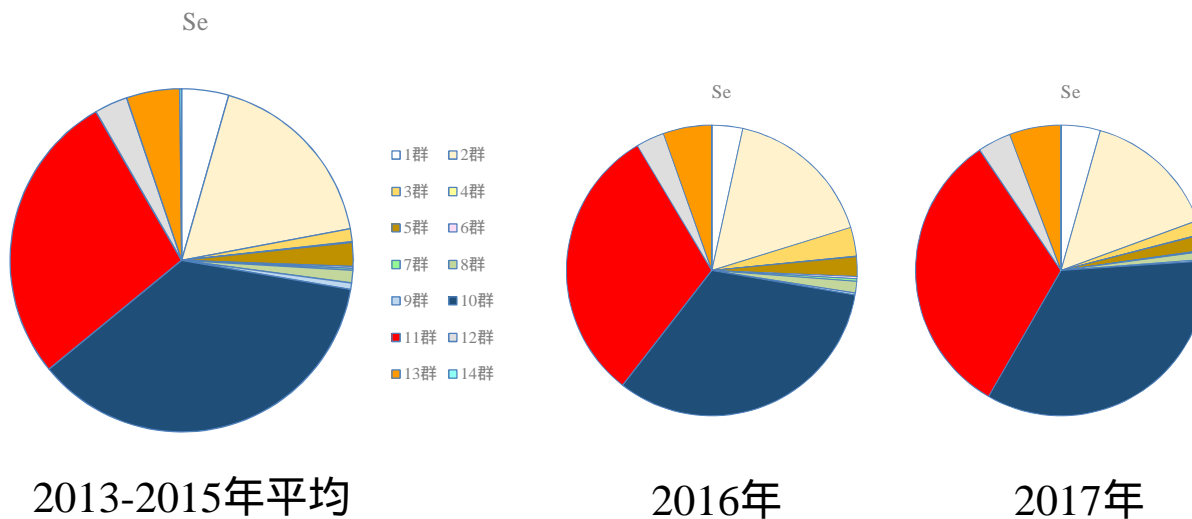
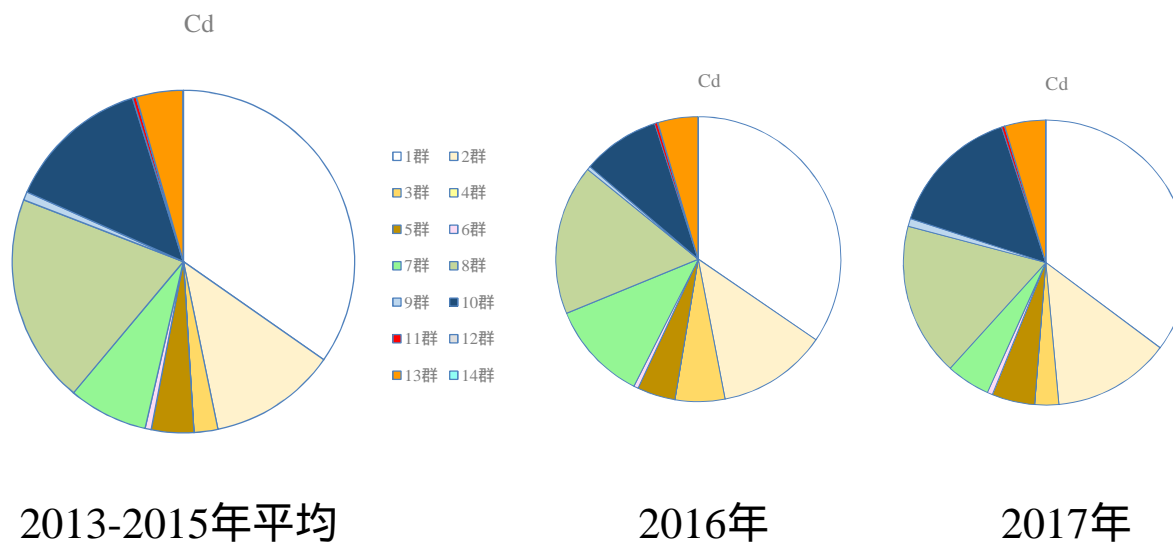


図 2-2 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ニッケルとセレン)

Cd



Sb

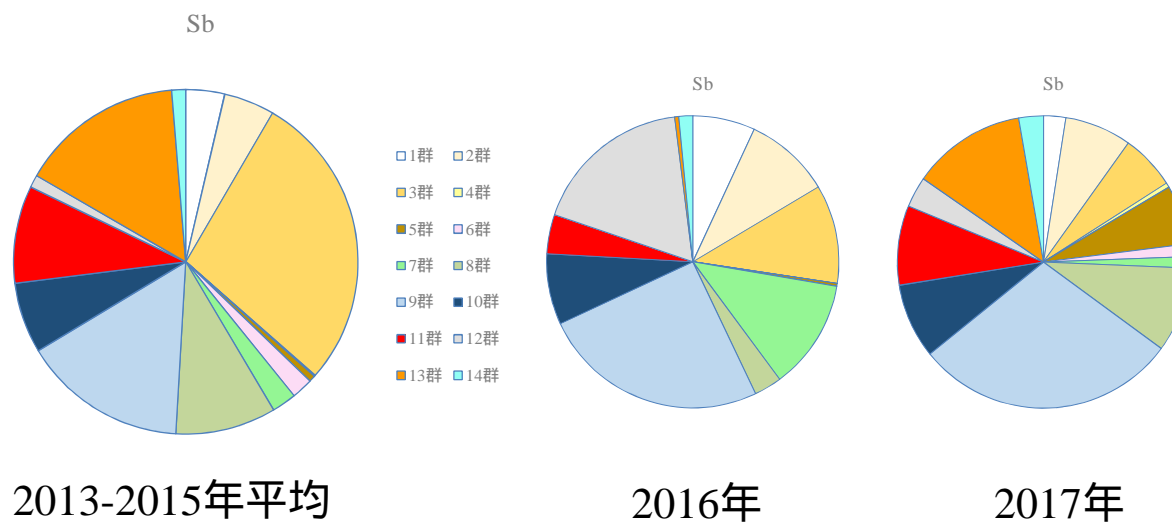
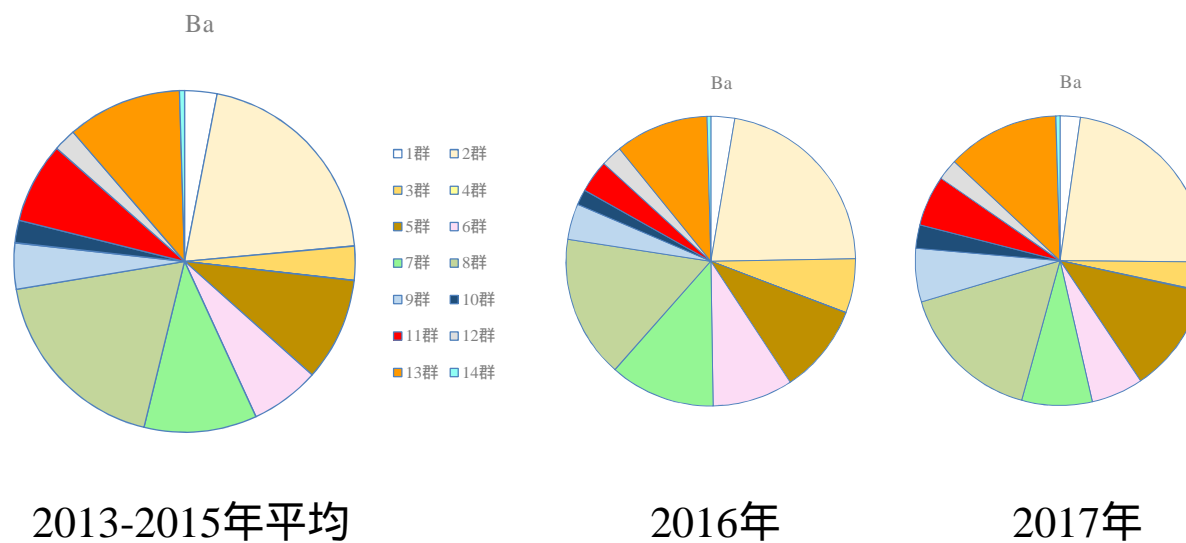


図 2-3 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (カドミウムとアンチモン)

Ba



Pb

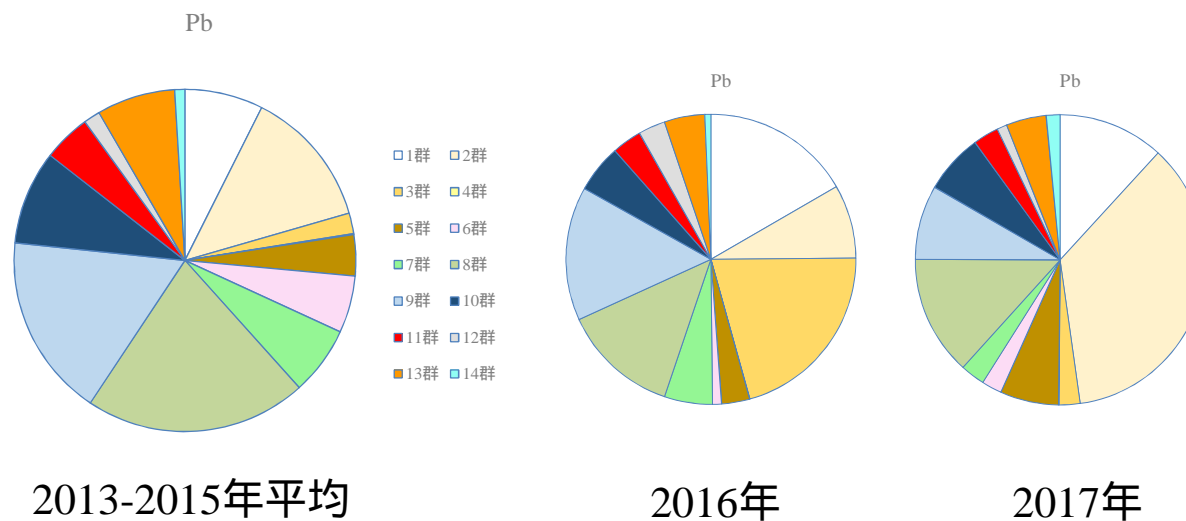
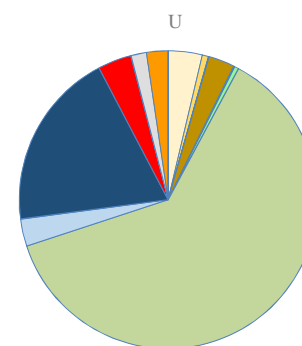
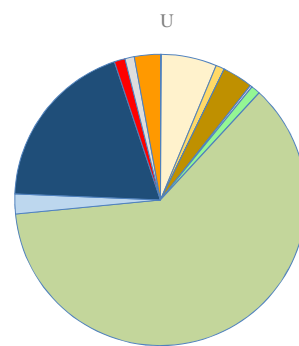
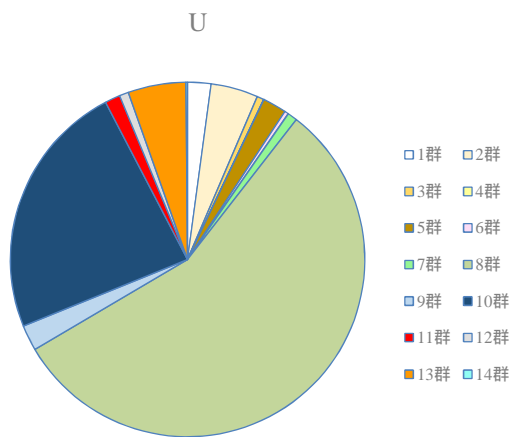


図 2-4 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (バリウムと鉛)

U



Sn

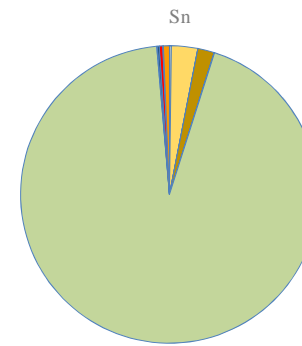
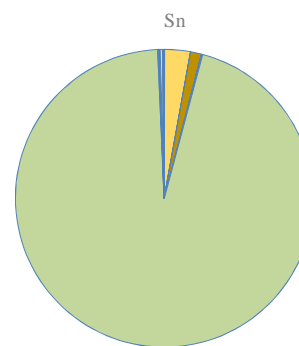
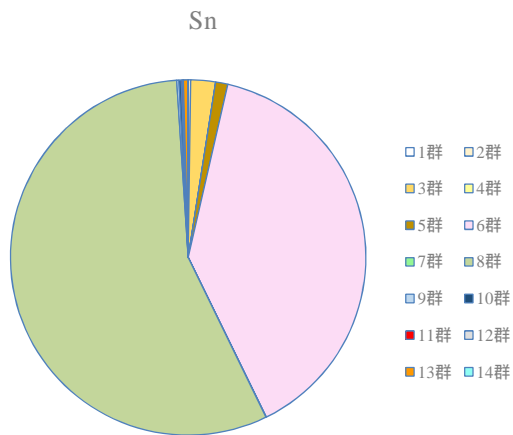
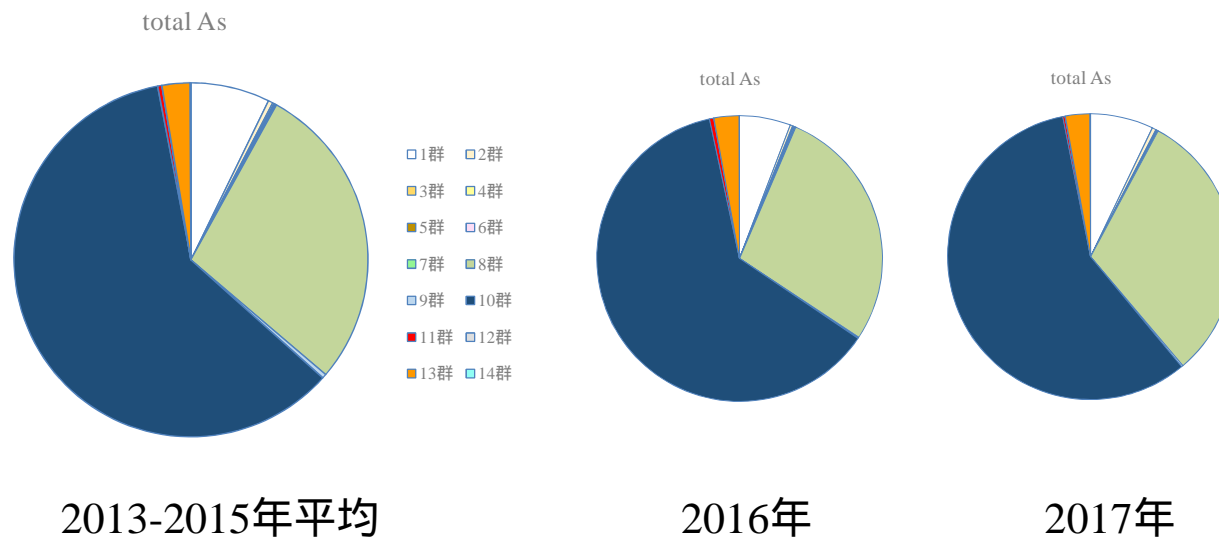


図 2-5 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ウランとスズ)

TotalAs



iAs

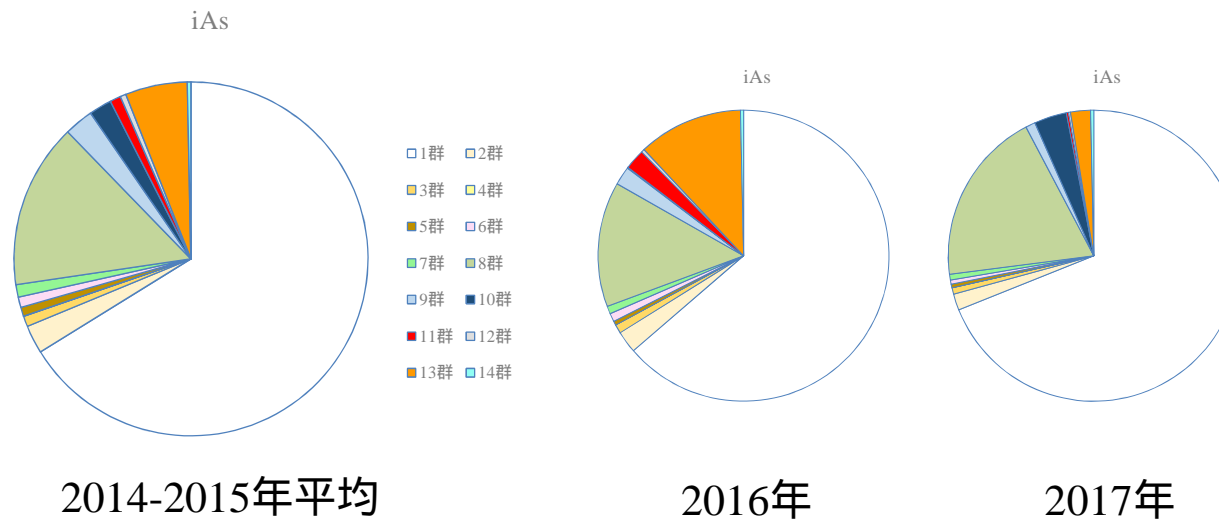
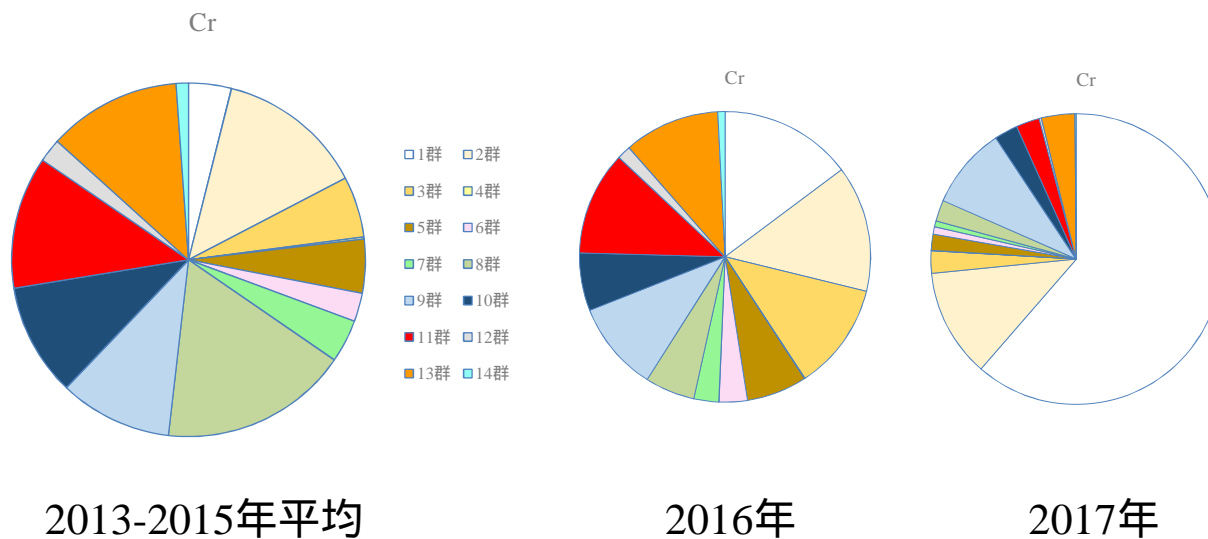


図 2-6 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (総ヒ素と無機ヒ素)

Cr



Co

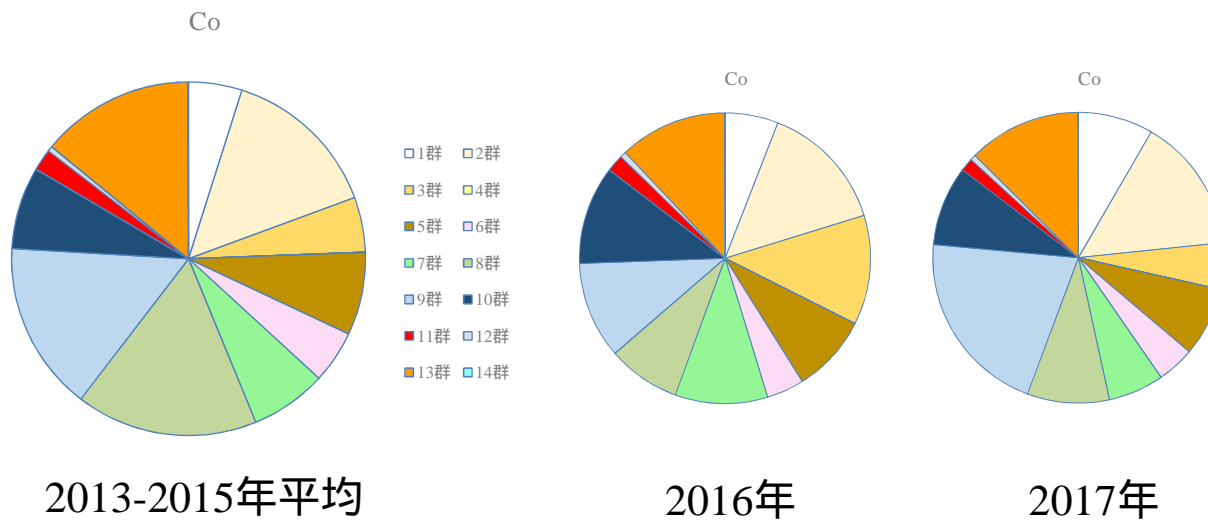
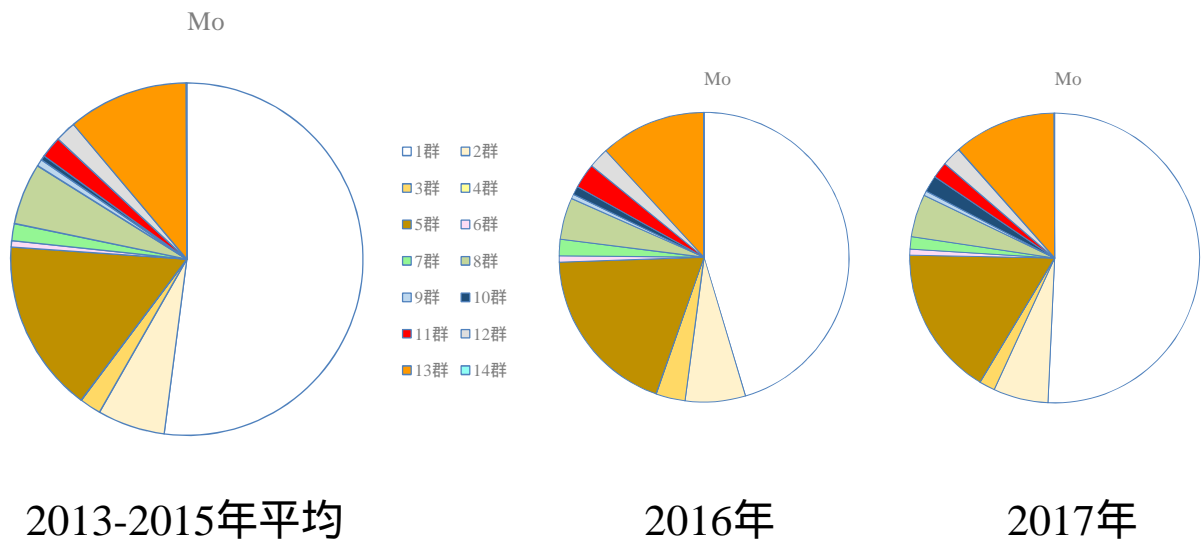


図 2-7 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (クロムとコバルト)

Mo



TotalHg

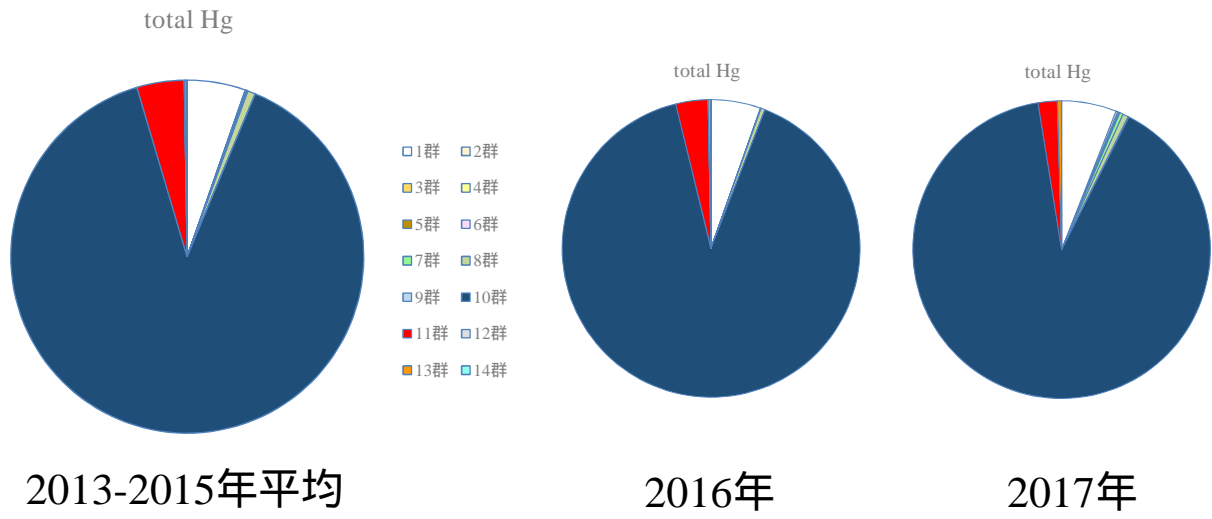


図 2-8 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (モリブデンと総ヒ素)

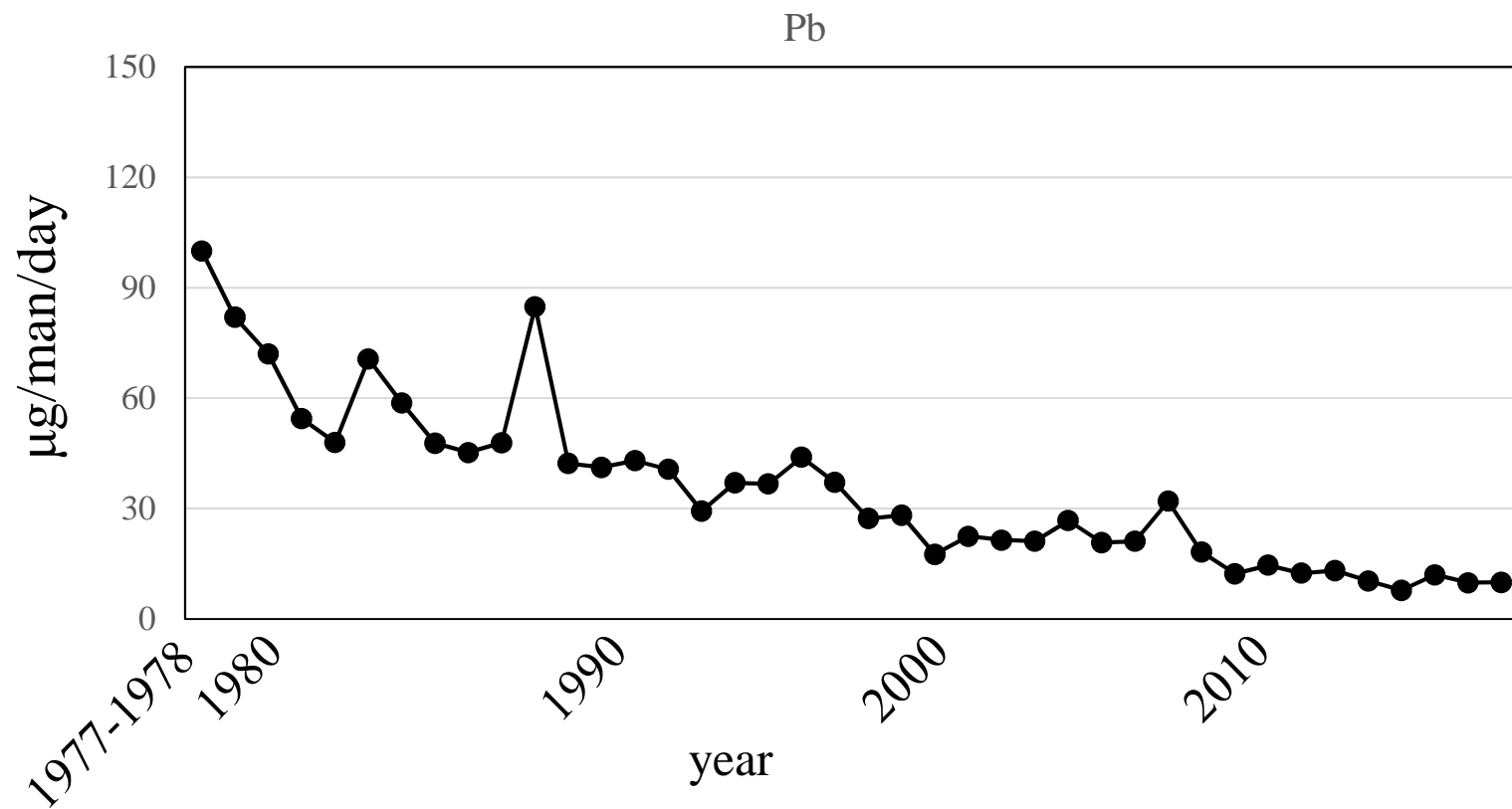


図3 鉛摂取量の経年変化 (1977-2016)

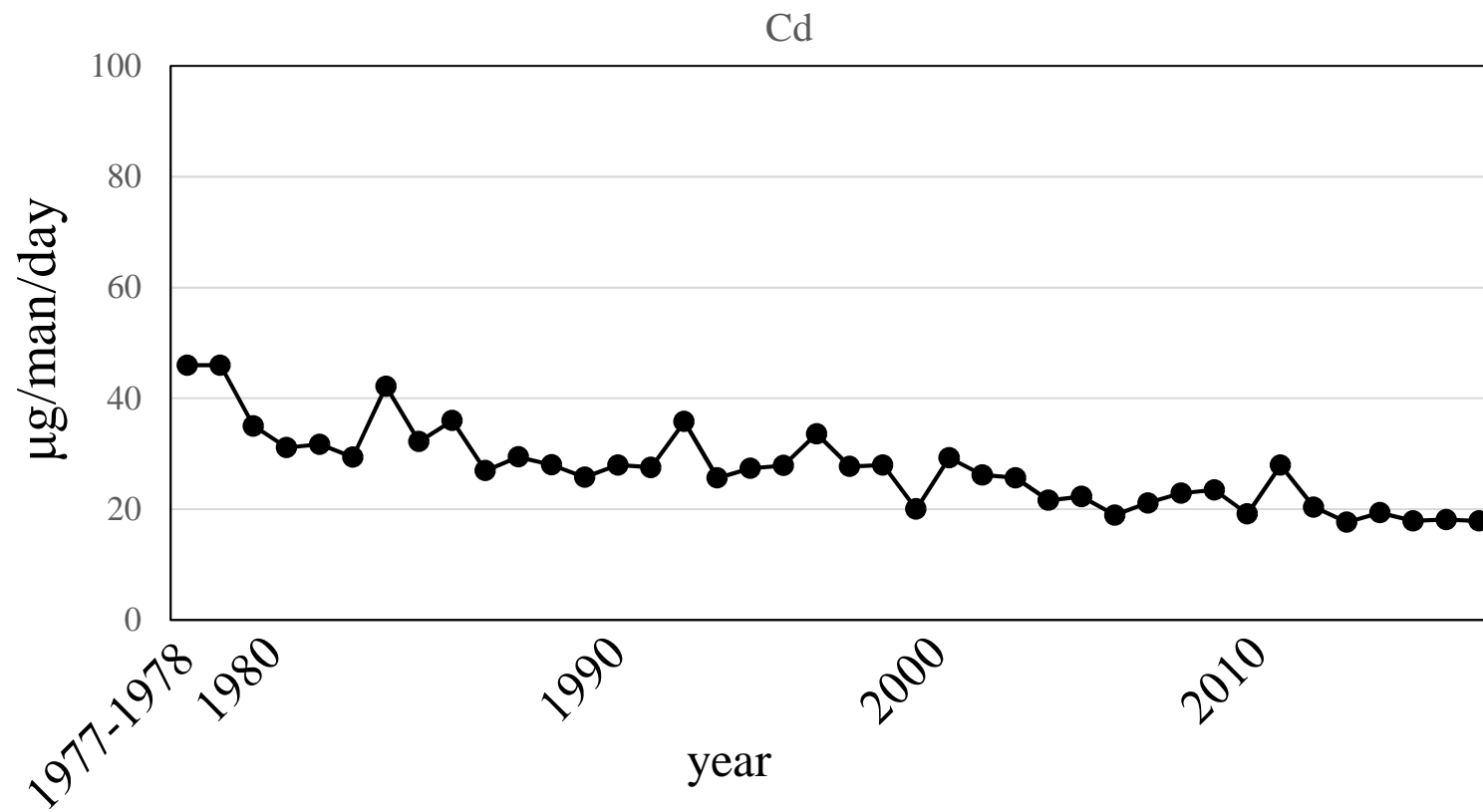


図4 カドミウム摂取量の経年変化 (1977-2016)

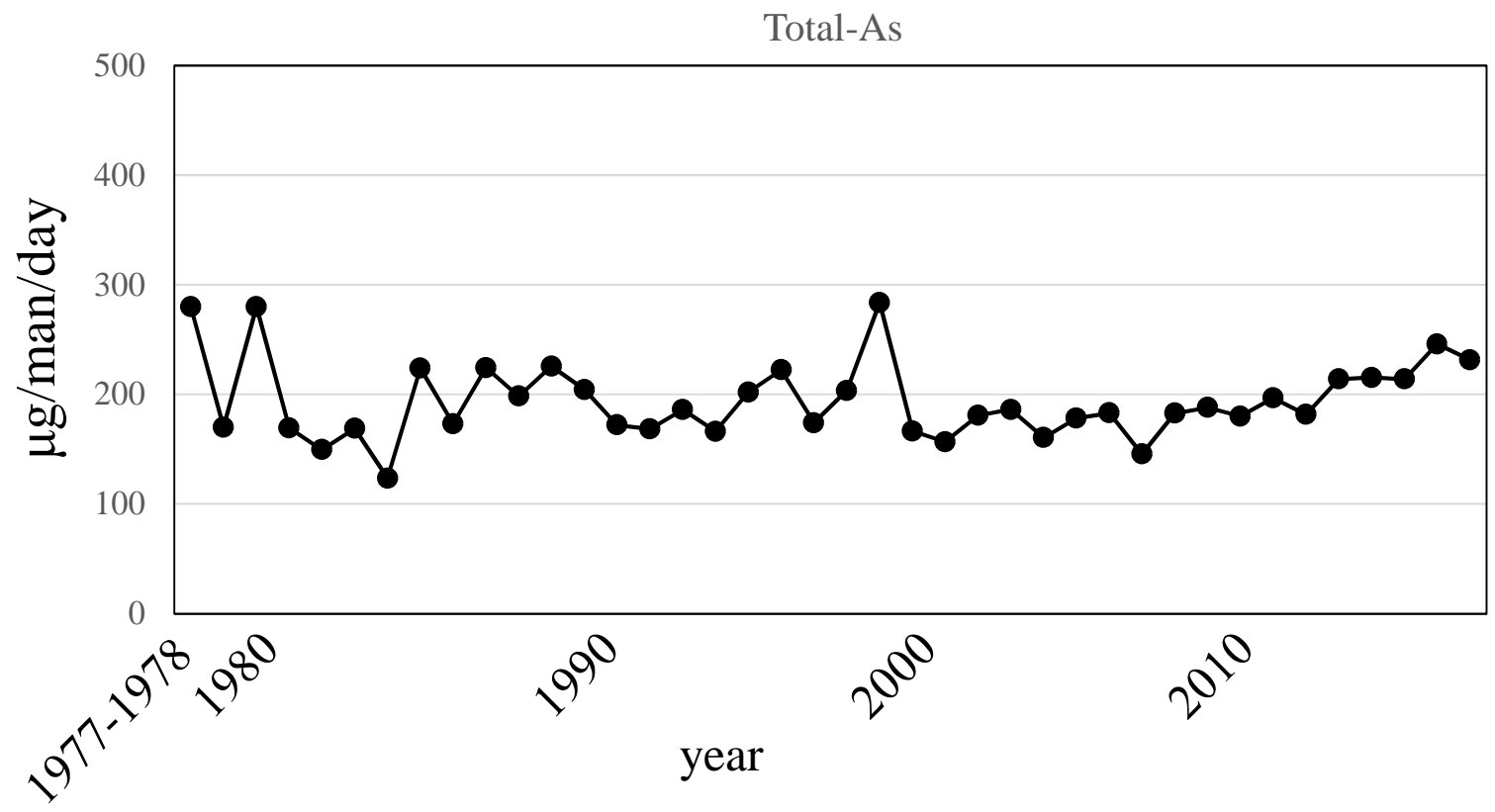


図5 総ヒ素摂取量の経年変化 (1977-2016)

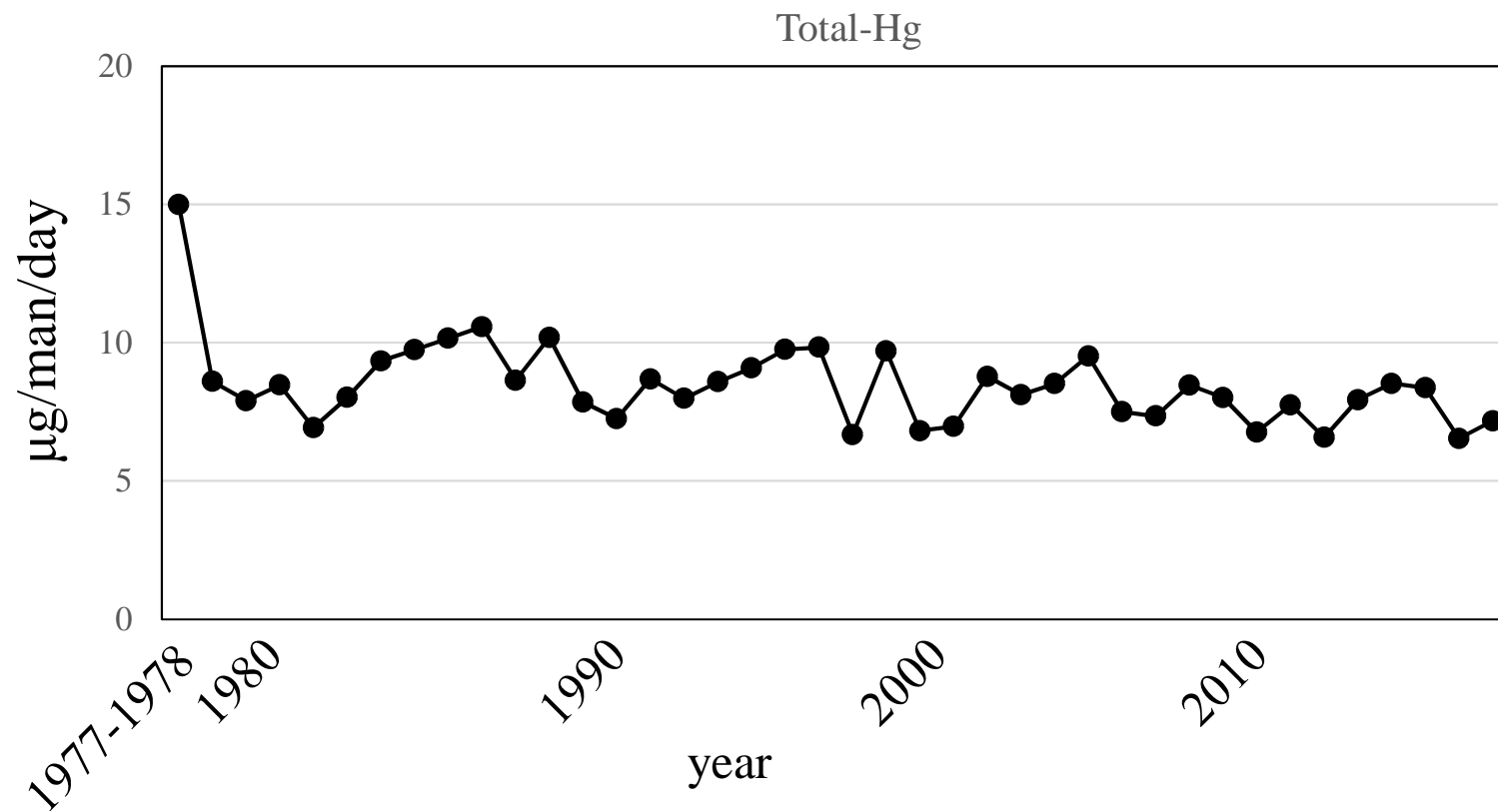


図6 総水銀摂取量の経年変化 (1977-2016)

**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。昨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。今年度の研究では全国10地域のうち残りの6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。全国10地域分のTD試料の分析結果から、対象化合物ごとの全国摂取量_{ave.}は、それぞれDec 602:3,600 pg/man/day、Dec 603:150 pg/man/day、Dec 604:21 pg/man/day、*syn*-DP: 990 pg/man/day、*anti*-DP: 2,300 pg/man/day、CP: 61 pg/man/day及びDechlorane: 410 pg/man/dayと推定され、これら7種類の化合物の平均摂取量の総和として、デクロラン類の全国摂取量_{ave.}は7,600 pg/man/dayと推定された。

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水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」(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」(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。これら臭素系難燃剤が規制される一方で、現在は規制されて

いない塩素系難燃剤が知られ、様々に使用されてもいる。

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、Dechlorane 602 (Dec 602)、Dechlorane 603 (Dec 603) 及び Dechlorane 604 (Dec 604) や、Dechlorane の類縁化合物として Chlordene Plus (CP)が存在し、デクロラン類として知られる(図 1)。なお、Dechlorane Plus には、*syn* 体と *anti* 体の 2 種異性体が存在し、本研究では異性体別に分析をしている。そのため、本研究では、*syn*-DP、*anti*-DP またその両方を意図して DPs として表記する。その他の場合には、一般として DP と表記する。

DP は 40 年以上前から市場に流通している塩素系難燃剤であり、電気機器の配線、電力ケーブルやワイヤーの被覆、コンピューターコネクタ類、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が³⁾⁴⁾、DP の生産量や使用量に関する最近の情報はない。

Dec 602 は、DP の副生成物であり⁵⁾、グラスファイバーの補強ナイロンとして使用されている⁶⁾。Dec 603 は Aldrin 及び Dieldrin の不純物として検出されている⁷⁾。Dec 604

は Dechlorane の不純物であり、製品としては高電圧ワイヤーの絶縁被覆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⁾。Dec 602、Dec 603、Dec 604 及び CP の生産量や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 は情報が無いため未記載)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、Dechlorane を除くデクロラン類は TeCDD と同様に蒸気圧や水溶解度が低く、オクタノール-水分配が高いため、環境中での残留性や生物濃縮性が示唆される、注視が必要な化合物の 1 つである。しかし、食品の汚染実態や経口摂取量の報告は少ない。DP に関しては少ない事例ではあるが、Kakimoto 等により、国内の魚介類の汚染実態調査や日本人の摂取量推定の結果が報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾。この報告を除くと、国内における魚介類の塩素系難燃剤による汚染状況について、特にデクロラン類を網羅的に調査した結果はほとんど報告されていない。

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 DPs 分析を行った¹⁶⁾¹⁷⁾。2014 年から 2015 年は対象化合物を拡大し、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、3年間にわたり、全国で調製されたTD試料の分析を通じ、デクロラン類による汚染実態の把握を試みるとともに平均摂取量を推定することとした。具体的には、2016年に調製された全国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平均摂取量を推定する。本年度の研究では、全国6地域分のTD試料を分析し、昨年度の研究により得た4地域分の摂取量推定結果と併せて、全国10地域の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年に全国10地域でMB方式により調製されたTD試料を用いた。TD試料の詳細な情報は本報告書における「元素類摂取量推定の部」に示した。

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DPsの各種標準溶液はWellington Laboratories製を、Dec 602、Dec 603及びDec 604の各標準物質はSanta Cruz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。シリンジスパイクにはWellington Laboratories製の¹³C₁₂-2,2',3,4,4',5,5'-heptabromo-diphenylether (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2に示した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：1500 psi、
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に示すフローに従い、デクロラン類
を分析した。分析に使用するガラス器具類
は予めアセトン、ヘキサンで洗浄し、ダイ
オキシフリーオープンで450、4時間
加熱処理した。TD試料(4群(油脂類)を除く)
約10gをピーカーに精秤し、凍結乾燥後、
ガラスビーズを加えて混合し、クリーンア
ップスパイク(¹³C₁₀-Dechlorane、¹³C₁₀-Dec
602、¹³C₁₀-*anti*-DP、¹³C₁₀-*syn*-DPを各250pg
相当)を添加し、ヘキサンで高速溶媒抽出を
行った。抽出液を濃縮し、硫酸処理、フロ
リジルカラムで精製し、精製液を2mLに
定容した。DPs測定用試料として1mLを
分取、濃縮し、測定バイアルに移し、シリ
ンジスパイク(¹³C-PBDE180を125pg相当)
を添加した。ノナンで全量を約25μLとし
たものを最終検液とし、このうち1μLを
HRGC/HRMSに注入して測定した。

DPs以外のデクロラン類測定用試料とし
て残りの1mLの精製液をスルホキシドカ
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、
ヘキサン溶出により不純物を除去した。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125pg相当)を添加した。ノナンで全量
を約25μLとしたものを最終検液とし、こ
のうち1μLをHRGC/HRMSに注入して測
定した。4群のTD試料は約5g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 ンク実験の結果

2015年に実施した研究では、デクロラン
類の装置の検出下限値はDec 602で0.05pg、
Dec 603で0.06pg、Dec 604で0.8pg、*syn*-DP
で0.2pg、*anti*-DPで0.2pg、CPで0.03pg、
Dechloraneで0.03pgであった²⁰⁾。

今年度の操作ブランク実験ではDec 602、
syn-DP及び*anti*-DPのみが検出され、分析
結果からそれぞれの平均値は0.094pg/g、
0.96pg/g及び3.7pg/g、それぞれの検出下
限は0.18pg/g、1.0pg/g及び2.6pg/gであ
った。Dec 603、Dec 604、CP及びDechlorane
は検出されず、2016年の分析時と同様な結
果であった。2016年に実施した分析におけ
るDec 602のブランク値は0.035pg/gであ
り、今年度実施した分析におけるブランク
値は低い水準にあった。

昨年度の研究では、*syn*-DPと*anti*-DPの
ブランク値がそれぞれ13pg/g、56pg/gと
非常に高いことが明らかとなり、DPsを対
象化合物とすることができなかった。今年
度の研究では、DPsを改めて対象化合物と
するために、ブランク値が高くなる原因に

ついて、まず検証した。分析に含まれる ASE 抽出、硫酸処理、フロリジル精製及びスルホキシド精製の工程ごとにブランク実験を行った結果、スルホキシドカラムから DP_s が溶出していることが明らかとなった。しかし、スルホキシドカラム精製は一般に、食品中の脂質等の除去に有効であり、デクロラン類の分析においても可能な限り工程とすべきである。脂質等は、GC/MS による溶出の早い時点で妨害となる。しかし、スルホキシドカラムからも溶出する DP_s は、GC/MS による溶出が遅く、脂肪等による妨害の影響を受けない。そのため、DP_s を分析する工程からのみスルホキシドカラム精製を除くことを考えた。具体的には、本研究で採用したデクロラン類の分析では、フロリジルカラム精製後の試料を二分割し、一方をそのまま濃縮し DP_s 測定用、他方をスルホキシドカラム精製し DP_s 以外のデクロラン類測定用とした。この分析手順の変更により、今年度実施した分析では、DP_s のブランク値を大幅に低減することができた。

2. TD 試料におけるデクロラン類濃度

2016 年に 10 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の濃度を、10 地域の平均値として、化合物と食品群の組み合わせごとに示す (表 3)。また、各化合物の TD 試料からの検出状況(検出された試料の数/全分析試料数)を食品群ごとに表 4 に示す。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。Dec 602 : ND ~ 63 pg/g、Dec 603 : ND ~ 1.3 pg/g、Dec 604 : ND ~ 1.4 pg/g、*syn*-DP : ND ~ 10 pg/g、*anti*-DP : 0 ~ 36 pg/g、CP : ND ~ 0.83 pg/g、Dechlorane : ND ~ 7.4 pg/g。

Dec 602、*syn*-DP、*anti*-DP 及び Dechlorane の検出頻度は非常に高く、ほぼ全ての TD 試料から検出された。Dec 602 の濃度は、他の群に比べ 6 群、10 群及び 11 群で高く、特に、10 群で高値であった。なお、6 群については、ある地域で調製された特定の試料における濃度が高く、Dec 602 の平均濃度を押し上げた(平均値 : 2.9 pg/g、中央値 : 0.82 pg/g、最小値 : 0.047 pg/g 及び最大値 : 19 pg/g)。本研究で対象としたデクロラン類のうち、*syn*-DP 及び *anti*-DP は、6 群、10 群及び 11 群を除く食品群からも比較的高い濃度で検出された。Dechlorane の検出頻度は全食品群を通じて比較的高かったが、1 群及び 2 群からの検出頻度は低かった。Dec 603 の検出頻度は、脂肪量の少ない 6 群、7 群、8 群及び 9 群で特に低くなった。Dec 604 及び CP の検出頻度は総じて低かった。しかし、食品からの検出事例そのものがほとんど報告されておらず、非常に興味深い。

3. デクロラン類の摂取量推定

全国 10 地域において調製された TD 試料の分析から推定されたデクロラン類各化合物の摂取量を表 5-1 ~ 表 5-7 に、その総和として求めた総デクロラン類摂取量を表 5-8 に示す。なお、本研究では、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。全 10 地域を通じて、デクロラン類各化合物の摂取量は以下の範囲であった。Dec 602 : 2,700 ~ 4,900 pg/man/day、Dec 603 : 45 ~ 400 pg/man/day、Dec 604 : 0 ~ 180 pg/man/day、*syn*-DP : 300 ~ 2,000 pg/man/day、*anti*-DP : 1,100 ~ 3,700 pg/man/day、CP : 0 ~ 340 pg/man/day 及び Dechlorane : 260 ~ 900 pg/man/day。上記 7 種類の化合物について、地域・食品群別摂取量推定値をもとに、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 6 に示した。各化合物の全国摂取量_{ave.}は、以下の通り推定された。Dec 602 : 3,600 pg/man/day、Dec 603 : 150 pg/man/day、Dec 604 : 21 pg/man/day、*syn*-DP : 990 pg/man/day、*anti*-DP : 2,300 pg/man/day、CP : 61 pg/man/day 及び Dechlorane : 410 pg/man/day。また、総デクロラン類の全国摂取量_{ave.}は 7,600 pg/man/day であった。

国外での DP の摂取量として、推定時期や方法に違いがあるもの下記の報告がある。韓国 : 11,200 pg/man/day、ベルギー : 4,800 pg/man/day、スペイン : 5,370 pg/man/day。本研究において推定された DP 摂取量は、*syn*-DP と *anti*-DP の摂取量の和として 3,290 pg/man/day であり、韓国における DP 摂取量と比較すると 1/3 未満と低くなったが、ベルギーやスペインにおける摂取量と同水準にあると言えるだろう。

これまで私たちは、様々な臭素系難燃剤の摂取量を推定してきた。TD 試料の調製や分析の年が異なるが、各臭素系難燃剤の摂

取量は以下のように推定されている。HBCD : 120,000 pg/man/day、PBDEs : 110,000 pg/man/day、デカブロモジフェニルエタン (DBDPE) : 560 pg/man/day、ヘキサブロモジフェニル(HxBBs) : 240 pg/man/day。本研究におけるデクロラン類の全国摂取量_{ave.}は、HBCD や PBDEs の摂取量よりも低く、HxBBs や DBDPE の摂取量よりも高かった。上記は異なる TD 試料から得られた結果であり、難燃剤の種類による摂取量の違いを直接的に明らかにするためには、十分多数の TD 試料を同一の分析用試料とし、各難燃剤を分析した結果に基づく摂取量を比較する必要がある。

4. 各化合物の摂取量に寄与する食品群

図4-1 ~ 図4-6には、デクロラン類各化合物あるいは総デクロラン類に分けて、総摂取量に対する各食品群摂取量の寄与率(食品群別寄与率)を示した。なお、Dec 604及びCPは検出頻度が低くかつ濃度も低かったため、解析から除外した。デクロラン類に含まれる化合物の物理化学的な性質は類似していると言えるが、どの食品群が総摂取量に寄与するかには差異が認められた。

Dec 602は、全ての食品群から摂取されているが、10群の寄与率が72 %を占め、主であった。他の化合物と比較しても、Dec 602 摂取量に対する10群の寄与率は最も大きい。このことは、Dec 602が生物濃縮により魚介類に蓄積していることを示唆している。Dec 603、*syn*-DP及び*anti*-DPも全ての食品群から摂取されているが、各食品群の寄与のパタ

ーンが異なっている。Dec 603の摂取量には、1群(21%)、10群(23%)及び11群(20%)からの寄与が大きかった。*syn-DP*と*anti-DP*の摂取量には様々な食品群が寄与しておりかつ、寄与のパターンが高い類似性を示すことが明らかとなった(図4-3及び図4-4)。このことは、Dec 602の摂取について示唆された魚介類における蓄積の他に、経路や機構は不明であるがDPsが様々な食品を汚染しており、食事を介して日常的に摂取されていることを示唆している。Dechloraneも全ての食品群から摂取されているが、10群(49%)の寄与率が高く、Dec 602と同様に生物濃縮による魚介類における蓄積が示唆された。様々な食品に由来するデクロラン類各化合物の摂取を反映する結果として、総デクロラン類摂取量には全ての食品群が寄与し、特に10群(41%)、9群(10%)及び11群(10%)の寄与率が高くなった。

デクロラン類の多くについて生産量や輸入量また使用量が明らかではなく、食品を汚染する経路も不明である。しかし、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たことにより、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)}。

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 ハロ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.

Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Flame Retardants in Japan, FY 2016. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2017.8).

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

F. 研究発表

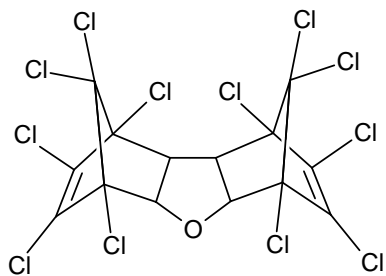
1. 論文発表

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

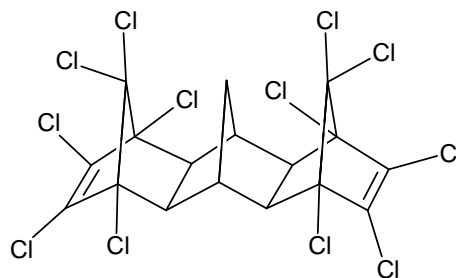
2) 安武大輔、食品中のハロゲン系難燃剤の分析法と摂取量について 食品衛生学雑誌 (2017) 58, J147-J152.

2. 学会発表

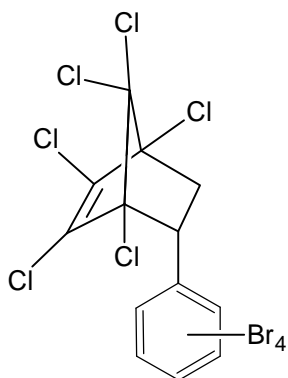
1) Yasutake D., Hori T., Sato T., Watanabe T.,



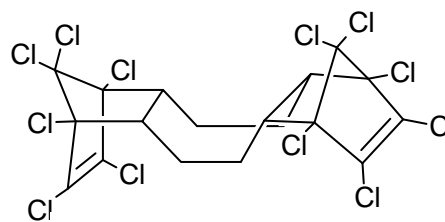
Dechlorane 602



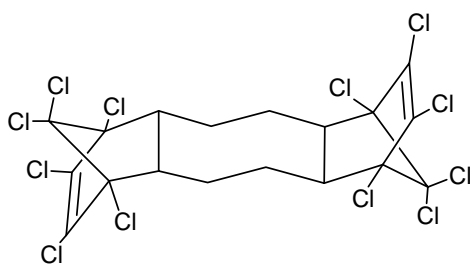
Dechlorane 603



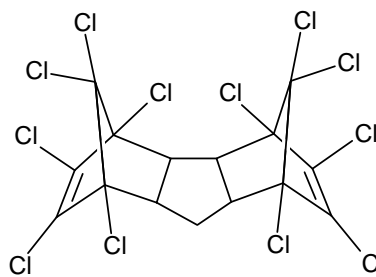
Dechlorane 604



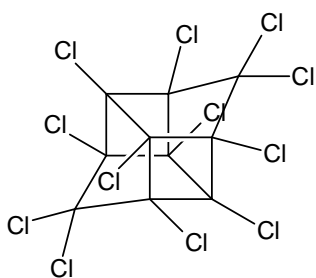
syn-Dechlorane Plus



anti-Dechlorane Plus



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 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	271.8102(定量用)、273.8072(確認用)
Dechlorane	
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)

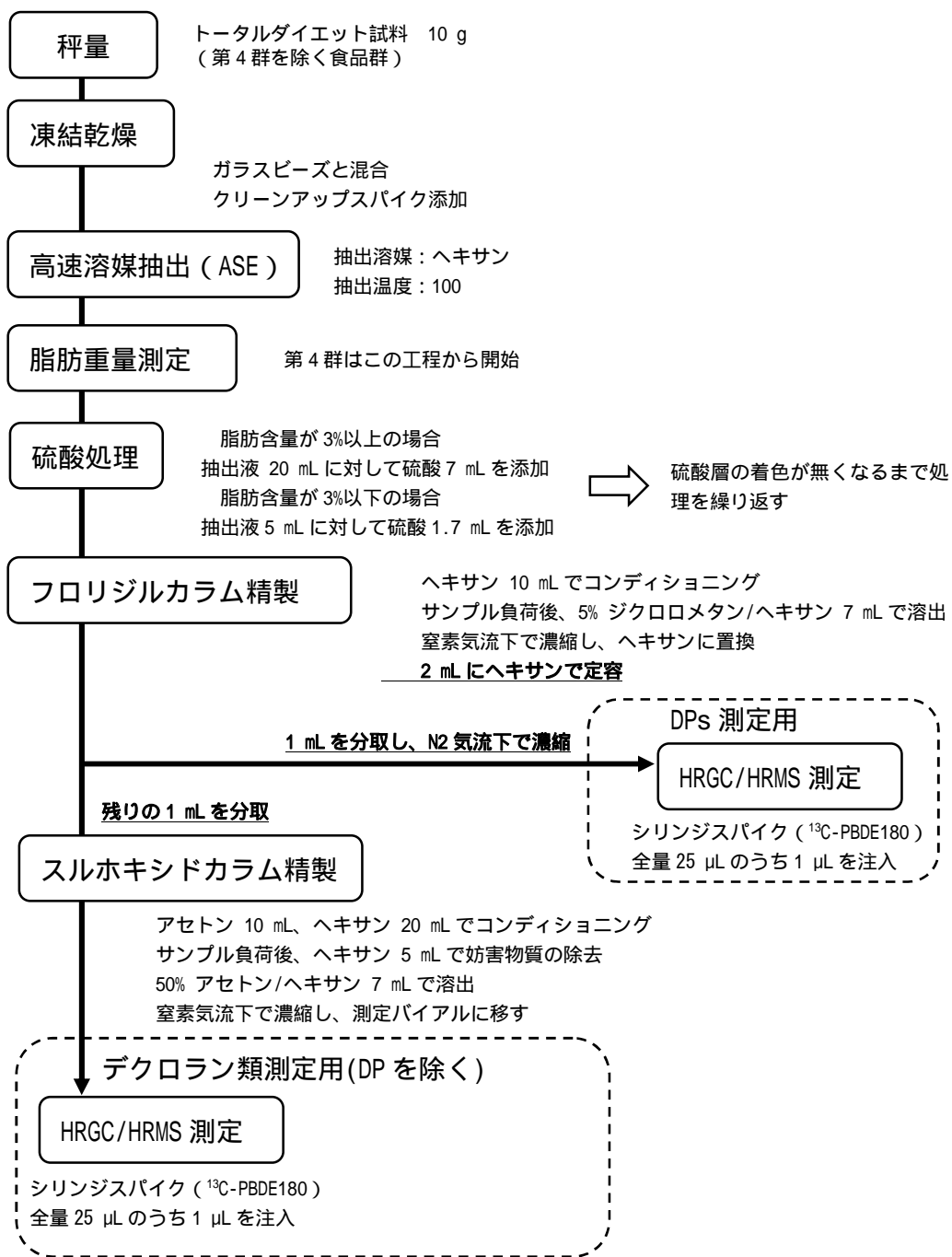


図2 デクロラン類の分析フロー

表3 TD 試料中のデクロラン類濃度 (10 地域の平均値)

化合物	濃度 (pg/g)													平均	最小	最大
	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			
Dec602	0.23	0.22	0.31	0.50	0.33	2.9	0.19	0.12	0.17	35	2.6	0.38	0.28	3.3	ND	63
Dec603	0.068	0.057	0.10	0.26	0.052	0.014	0.025	0.0025	0.013	0.46	0.28	0.056	0.14	0.12	ND	1.3
Dec604	ND	ND	ND	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	ND	0.022	ND	ND	0.014	ND	1.4
syn-DP	0.27	0.47	0.76	4.5	0.75	0.33	0.25	0.26	0.28	0.94	0.84	0.36	1.2	0.86	ND	10
anti-DP	0.78	0.97	1.9	14	1.5	0.76	0.56	0.85	0.72	1.7	2.5	0.76	1.6	2.2	ND	36
CP	0.0010	0.0049	0.0073	0.020	ND	0.0050	0.023	0.00087	0.048	0.21	0.042	ND	0.011	0.029	ND	0.83
Dechlorane	0.011	0.012	0.056	0.20	0.028	0.019	0.78	0.20	0.012	2.6	0.42	0.065	0.16	0.35	ND	7.4
Total	1.4	1.7	3.1	20	2.7	4.2	1.8	1.4	1.2	41	6.6	1.6	3.4	6.9	0.024	69

表4 TD 試料におけるデクロラン類の検出状況

化合物	検出状況													合計	
	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		
Dec602	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	9/10	10/10	9/10	10/10	10/10	10/10	10/10	128/130
Dec603	6/10	6/10	10/10	6/10	7/10	4/10	5/10	1/10	4/10	10/10	10/10	7/10	8/10	84/130	
Dec604	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	2/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	0/10	0/10	3/130	
syn-DP	6/10	10/10	10/10	10/10	10/10	9/10	7/10	7/10	7/10	10/10	10/10	10/10	10/10	116/130	
anti-DP	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	9/10	7/10	9/10	9/10	10/10	10/10	9/10	10/10	123/130	
CP	1/10	1/10	2/10	1/10	0/10	2/10	3/10	2/10	2/10	6/10	4/10	0/10	2/10	26/130	
Dechlorane	6/10	5/10	9/10	8/10	8/10	8/10	9/10	9/10	7/10	10/10	10/10	9/10	10/10	108/130	

表 5-1 Dechlorane 602 の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	330	110	63	43	100	120	32	19	21	170	100
2群	38	220	42	55	44	73	36	8.5	17	41	57
3群	19	16	22	18	9.7	8.8	9.2	3.9	11	8.1	12
4群	4.2	5.6	3.5	5.4	5.3	4.0	5.5	6.2	6.2	4.7	5.1
5群	13	32	43	5.5	27	13	6.0	5.7	5.8	45	20
6群	12	1800	14	17	200	6.0	170	160	450	13	290
7群	17	19	54	10	19	14	15	0	18	17	18
8群	23	32	36	20	19	52	9.6	6.6	11	20	23
9群	44	41	120	35	480	22	260	0	40	42	110
10群	1800	1000	2300	3300	3600	3000	2000	3600	1700	4300	2600
11群	390	170	220	140	320	210	720	89	520	92	290
12群	44	50	43	51	100	19	26	25	39	70	47
13群	11	10	28	4.7	100	13	22	20	23	12	25
総和	2700	3500	3000	3700	5000	3500	3300	3900	2800	4900	3600

(pg/man/day)

表 5-2 Dechlorane 603 の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	220	30	0	23	0	22	19	0	0	4.3	31
2群	9.5	11	16	90	0	0	20	15	0	0	16
3群	9.2	5.5	1.7	7.4	2.8	6.2	3.8	1.4	1.7	0.76	4.1
4群	0	7.4	0	0	2.0	2.0	1.7	6.4	0	7.5	2.7
5群	6.7	7.5	2.6	9.2	0	1.7	3.3	2.3	0	0	3.3
6群	6.1	3.5	0	0	0	2.8	0	0	20	0	1.4
7群	0	5.2	6.0	0	3.3	3.8	4.9	0	0	0	2.3
8群	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0.40
9群	33	0	37	0	0	0	0	0	10	7.2	8.7
10群	27	14	48	79	86	14	27	10	31	11	35
11群	34	16	74	75	25	23	10	6.2	28	4.7	30
12群	9.2	9.7	12	7.5	9.4	0	13	0	0	6.2	6.7
13群	47	0	8.7	17	19	11	9.8	8.9	0	2.6	12
総和	400	110	210	310	150	87	110	50	73	45	150

(pg/man/day)

表 5-3 Dechlorane 604 の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6群	0	0	0	0	0	180	0	0	19	0	19
7群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11群	0	0	0	18	0	0	0	0	0	0	1.8
12群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
総和	0	0	0	18	0	180	0	0	19	0	21

(pg/man/day)

表 5-4 *syn*-Dechlorane Plus の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	160	220	640	180	0	0	100	0	0	130	140
2群	120	150	230	190	54	130	110	39	42	120	120
3群	23	81	64	35	14	31	18	8.2	21	21	32
4群	60	25	54	100	37	19	82	26	24	18	44
5群	29	34	59	180	21	19	14	16	17	64	45
6群	34	33	60	63	28	51	23	44	23	0	36
7群	37	47	32	52	20	0	17	0	29	0	23
8群	100	56	57	84	0	0	44	0	44	83	47
9群	420	170	350	280	190	0	0	0	140	240	180
10群	76	77	130	100	57	67	64	29	72	73	74
11群	80	150	140	91	47	150	54	33	110	100	95
12群	55	45	27	110	43	31	26	35	31	33	43
13群	58	32	140	51	92	510	36	73	54	34	110
総和	1200	1100	2000	1500	610	1000	590	300	610	920	990

(pg/man/day)

表 5-5 anti-Dechlorane Plus の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	330	600	740	330	280	270	340	180	180	320	360
2群	270	320	390	400	150	180	230	110	110	240	240
3群	46	100	150	88	48	100	67	28	53	68	76
4群	190	47	220	350	97	47	240	58	73	53	140
5群	71	120	110	170	54	48	49	48	39	210	91
6群	64	91	100	130	84	94	86	85	0	90	82
7群	68	94	80	98	73	0	49	0	0	49	51
8群	140	230	260	210	120	120	130	96	0	270	160
9群	440	540	880	630	540	310	450	360	0	370	450
10群	86	120	230	190	110	120	160	67	98	160	130
11群	210	370	290	260	180	570	210	130	290	200	270
12群	74	140	80	180	81	0	100	88	91	97	93
13群	90	74	130	120	180	310	120	170	160	77	140
総和	2100	2900	3700	3200	2000	2200	2200	1400	1100	2200	2300

(pg/man/day)

表 5-6 Chlordene Plus の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0.50
2群	9.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.92
3群	0	0	0	0	0	0	1.6	0	0	0.97	0.26
4群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.7	0.17
5群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6群	3.2	0	0	0	0	0	0	0	0	1.8	0.50
7群	0	0	6.0	7.6	0	0	7.1	0	0	0	2.1
8群	0	0	0	0	0	0	0	0.87	0	0.75	0.16
9群	310	0	0	0	0	0	0	8.2	0	0	32
10群	14	0	62	70	0	0	20	11	0	4.9	18
11群	0	0	26	13	0	5.1	0	0	0	2.1	4.6
12群	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13群	0	0	0	0	0	0	4.2	7.9	0	0	1.2
総和	340	0	94	90	0	5.1	33	28	0	17	61

(pg/man/day)

表 5-7 Dechlorane の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	18	13	13	3.9	3.4	4.0	0	0	0	0	5.5
2群	6.3	2.1	8.9	0	0	4.0	0	0	0	8.2	3.0
3群	3.1	3.2	1.9	4.7	1.7	2.7	3.3	1.1	0	1.1	2.3
4群	3.1	0	2.3	2.0	2.7	0	1.9	2.1	2.9	2.9	2.0
5群	1.6	1.9	0.80	4.9	2.4	1.2	0	1.3	0	3.0	1.8
6群	1.9	2.1	3.9	0	5.4	0.91	0	2.9	1.8	1.3	2.0
7群	5.3	730	3.4	3.2	4.2	4.9	6.1	2.3	0	2.2	76
8群	5.0	6.6	4.9	7.4	3.7	0.28	4.2	9.2	0	340	38
9群	12	0	9.6	17	15	0	7.9	0	8.9	8.3	7.9
10群	160	74	240	290	300	220	150	180	93	280	200
11群	42	42	29	25	35	32	59	45	140	19	47
12群	5.3	26	9.3	9.0	8.0	0	6.9	4.8	2.9	7.7	7.9
13群	54	0.88	8.2	7.0	20	2.6	20	21	11	2.4	15
総和	310	900	340	370	410	270	260	270	260	680	410

(pg/man/day)

表 5-8 デクロラン類(7種類の合計)の地域・食品群別摂取量

TD試料	地域										平均
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1群	1100	980	1500	590	390	420	490	200	200	630	640
2群	450	710	680	730	250	390	400	170	170	410	440
3群	99	210	240	150	76	150	100	43	86	100	130
4群	250	85	280	460	140	72	330	99	110	88	190
5群	120	200	210	370	100	83	72	73	62	320	160
6群	120	1900	180	210	320	330	280	290	500	110	430
7群	130	890	180	170	120	23	100	2.3	47	68	170
8群	270	330	360	320	150	170	190	110	55	710	270
9群	1300	750	1400	960	1200	330	720	370	200	660	790
10群	2200	1300	3000	4000	4100	3400	2500	3900	2000	4800	3100
11群	750	740	770	630	610	990	1100	310	1100	420	740
12群	190	270	170	360	240	50	170	150	160	210	200
13群	260	120	310	200	420	850	210	300	250	130	300
総和	7100	8500	9200	9100	8200	7200	6600	6000	4900	8700	7600

(pg/man/day)

表6 デクロラン類の全国平均摂取量 (食品群別摂取量の平均及びそれらの総和；全国摂取量 ave.)

化合物	摂取量 (pg/man/day)													総和
	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	
Dec602	100	57	12	5.1	20	290	18	23	110	2600	290	47	25	3600
Dec603	31	16	4.1	2.7	3.3	1.4	2.3	0.40	8.7	35	30	6.7	12	150
Dec604	0	0	0	0	0	19	0	0	0	0	1.8	0	0	21
syn-DP	140	120	32	44	45	36	23	47	180	74	95	43	110	990
anti- DP	360	240	76	140	91	82	51	160	450	130	270	93	140	2300
CP	0.50	0.92	0.26	0.17	0	0.50	2.1	0.16	32	18	4.6	0	1.2	61
Dechlorane	5.5	3.0	2.3	2.0	1.8	2.0	76	38	7.9	200	47	7.9	15	410
Total	640	440	130	190	160	430	170	270	790	3100	740	200	300	7600

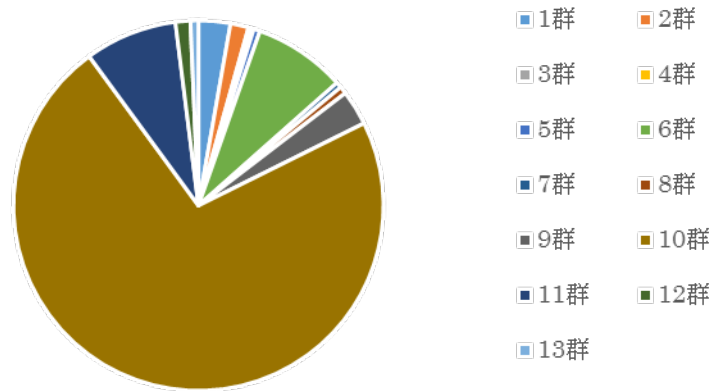


図 4-1 Dechlorane 602 の総摂取量に対する各群の摂取量寄与率

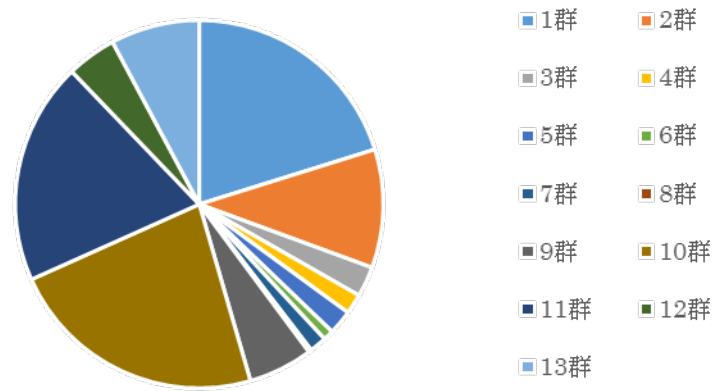


図 4-2 Dechlorane 603 の総摂取量に対する各群の摂取量寄与率

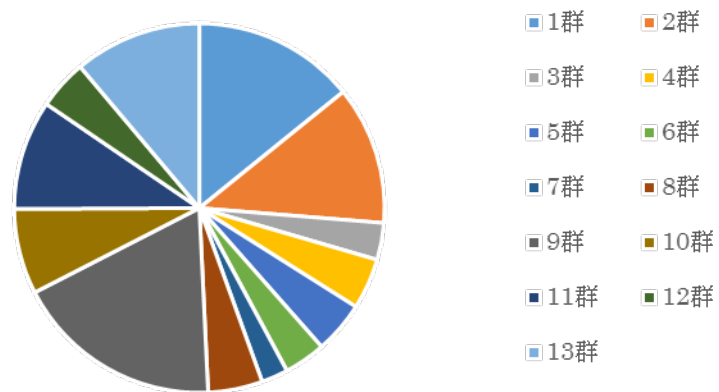


図 4-3 *syn*-Dechlorane Plus の総摂取量に対する各群の摂取量寄与率

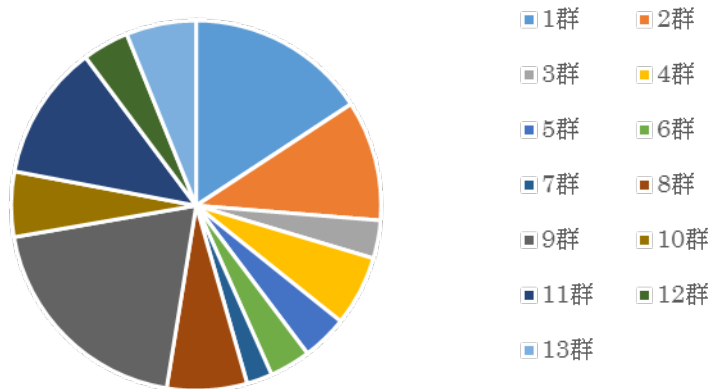


図 4-4 anti-Dechlorane Plus の総摂取量に対する各群の摂取量寄与率

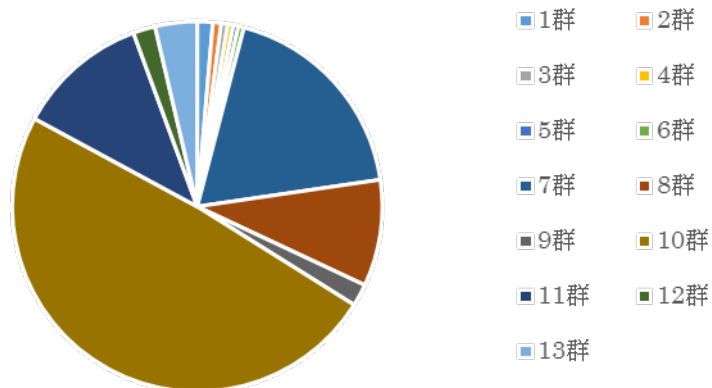


図 4-5 Dechlorane (Mirex)の総摂取量に対する各群の摂取量寄与率

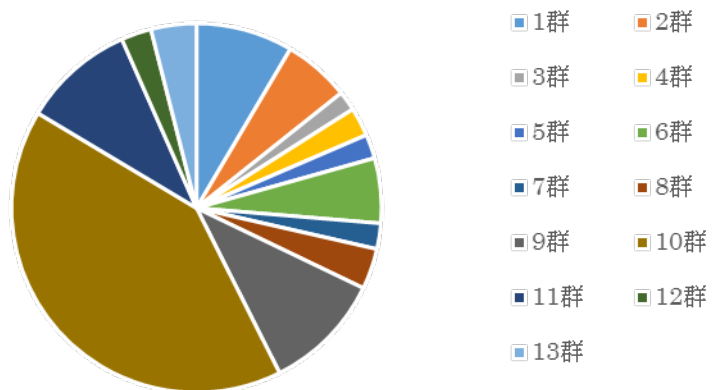


図 4-6 デクロラン類(7種類の合計)の総摂取量に対する各群の摂取量寄与率

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0.65(範囲:0.21~1.77) 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16%であった。摂取量推定値の最大は1.77 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2.7倍となり、耐容一日摂取量の44%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1.2~6.9倍の開きがあり、10群及び11群に含まれている食品のダイオキシン類濃度が摂取量に大きな影響を与えていた。

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、今村正隆、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下限値

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下限値(LOD)は以

下のとおりである。

	検出下限値		
	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。

昨年度までは、11群以外の食品群のダイオキシン類分析に、SP-2331、DB-17及びHT8-PCBをGC用分析カラムとして使用していた。しかし、

SP-2331 カラムの劣化(分離能低下など)する速度が著しく早くなったため、信頼性のある分析結果を得ることが困難となった。そこで、今年度からは GC 用分析カラムとして BPX-DXN 及び RH-12ms を使用した。これらの測定条件を表 1 及び表 2 に示した。なお、11 群のダイオキシン類分析については昨年度と同様であり、既報¹⁾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 LOD 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。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。昨年度の報告書で示したとおり、10 群と 11 群以外では異性体の検出率は極めて低くなる。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、ND=0 として摂取量を推定した結果のみを示した。

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 3~5 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。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 3~5 では 10 及び 11 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 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 10.61

(範囲:2.88~52.04)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 0.21(範囲:0.06~1.04) pg TEQ/kg bw/day となった(表 3)。平成 28 年度は平均 0.18(範囲:0.06~0.48) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや高い値であった。また、今年度の最大値は昨年度と比較すると約 2 倍であった。東北地区で作製した 11 群試料(#3)の PCDD/PCDFs 摂取量が顕著に高く、一日摂取量の平均値及び最大値に大きな影響を与えていた。過去 3 年(平成 26~28 年度)の調査結果²⁻⁴⁾をみると、同地区の 11 群の PCDD/PCDFs 摂取量が毎回、最大となるようなことはなかった。本年度は同地区の 11 群を調製する際に、高濃度の PCDD/PCDFs を含有する食品が偶発的に含まれた結果、摂取量が高くなったと考えられた。PCDD/PCDFs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群(魚介類)69.8%、11 群(肉・卵類)28.9%であり、これら 2 群で全体の 98.7%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 21.91(範囲:7.59~46.85)pg TEQ/person/day であり、体重あたりの摂取量は平均 0.44(範囲:0.15~0.94) pg TEQ/kg bw/day であった(表 4)。平成 28 年度は平均 0.36(範囲:0.13~0.95) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや高い値であった。昨年度と比較して Co-PCBs 摂取量の最大値はほぼ変わらないものの、複数の 10 群で 30 pg TEQ/person/day を越える比較的高い摂取量が推定されたため、平均値がやや高い値となったものと考えられた。来年度の調査でも同様の傾向が観察されるか注視していく必要があると考えられる。Co-PCBs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群(魚介類)96.6%、11 群(肉・卵類)3.39%であり、これら 2 群で全体の 99.9%と大部分を占めた。

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 32.52(範囲:10.47~88.37)pg TEQ/person/day であり、体重

あたりの摂取量は平均 0.65 (範囲: 0.21 ~ 1.77) pg TEQ/kg bw/day であった (表 5)。平均値は日本の TDI (4 pg TEQ/kg bw/day) の 16% 程度であり、最大値は TDI の 44% 程度に相当した。平成 28 年度は平均 0.54 (範囲: 0.19 ~ 1.42) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値は昨年度より 2 割ほど高い値であった。

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) 87.8%、11 群 (肉・卵類) 11.7% であり、これら 2 群で全体の 99.6% 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 27 及び 28 年度における割合は 72% 及び 67% 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 1.2 ~ 6.9 倍の開きがあった。平成 28 年度は同一機関における最小値と最大値の開きは 1.5 ~ 4.6 倍であり、今年度は最小値と最大値の開きが平成 28 年度と比べやや大きかった。

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 28 年度までの摂取量は、平成 28 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書⁴⁾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 29 年度のダイオキシン類摂取量 (平均値) は 0.65 pg TEQ/kg bw/day であり、平成 10 年以降の調査結果の中で 4 番目に低い値であった。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 37% 程度であった。日本では Co-PCBs を含む PCB 製品の使用が 1972 年に禁止されている。また、PCDD/PCDFs を不純物として含むことが知られている農薬 (クロロニトロフェン及びペンタクロロ

フェノール) の農薬登録が 1970 年代に失効している。さらには、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ている。ダイオキシン類摂取量の低下についてはこれらの行政施策の効果が窺われた。また、平成 26 年度の報告書²⁾で示したように、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 0.65 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 16% 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) Tsutsumi T, Amakura Y, Sasaki K, Toyoda M, Maitani T: Evaluation of an aqueous KOH digestion followed by hexane extraction for analysis of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in retailed fish. Anal. Bioanal. Chem., 2003;375:792-798.
- 2) 平成 26 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 (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)
- 3) 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 (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)
- 4) 平成 28 年度厚生労働行政推進調査事業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)

F.研究業績

1. 論文発表

- 1) Tsutsumi, T., Takatsuki, S., Teshima, R., Matsuda, R., Watanabe, T., Akiyama, H. Dioxin concentrations in dietary supplements containing animal oil on the Japanese market between 2007

and 2014, Chemosphere 2018: 191: 514-519.

- 2) Tsutsumi, T., Matsuda, R., Yanagi, T., Iizuka, S., Isagawa, S., Takatsuki, S., Watanabe, T., Teshima, R., Akiyama, H. Dietary intake of dioxins in Japan in 2016 with time trends since 1998, Food Additives & Contaminants: Part A (in press).

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 GC-MS 測定条件-1

ガス クロ マト グラフ	測定対象物質	TeCDD, PeCDD, HxCDD, HpCDD, OCDD TeCDF, PeCDF, HxCDF, HpCDF, OCDF	PeCDF, HxCDF ノゾルトCo-PCB	モノゾルトCo-PCB
	使用機器	HP7890 SERIES [Agilent Technologies]	HP6890 SERIES [HEWLETT PACKARD]	
	プレカラム	BPX5 0.25 mm×6 m(膜厚 0.25 μm)[SGE]		
	分析カラム	BPX-DXN 0.25 mm×60 m [関東化学株式会社]	RH-12ms 0.25 mm×60 m [INVENTX]	RH-12ms 0.25 mm×60 m [INVENTX]
	エンドカラム	BPX-Dioxin- 0.15 mm×3 m(膜厚 0.15 μm)[SGE]		
	キャリアーガス	ヘリウム (Method-1参照)	ヘリウム (Method-2参照)	ヘリウム (Method-3参照)
	オープン温度	160 (3.50 min保持) (20 /min昇温) 300 (5.00 min保持) (90 /min降温) 210 (0.50 min保持) (3 /min昇温) 300 (23.00 min保持)	160 (3.50 min保持) (25 /min昇温) 300 (5.00 min保持) (90 /min降温) 210 (0.50 min保持) (3 /min昇温) 300 (28.00 min保持)	160 (3.50 min保持) (25 /min昇温) 300 (5.00 min保持) (90 /min降温) 210 (0.50 min保持) (2 /min昇温) 270 (15 /min昇温) 300 (6.00 min保持)
	注入口温度	280	280	280
質量 分析 装置	使用機器	Autospec Premier [Waters]	Autospec ULTIMA [Micromass Ltd.]	
	イオン化法	EI		
	質量分解能	10,000		
	イオン源温度	280	280	280
	イオン化 エネルギー	30 ~ 40 eV		
	イオン化電流	500 μA		
	加速電圧	~ 8 kV		

表 2 GC-MS 測定条件-2

	Method-1	Method-2	Method-3
インジェクター	264 kPa (3.00 min保持) (808 kPa /min昇圧) 668 kPa(12.00 min保持) (357 kPa/min降圧) 311 kPa (0.50 min保持) (3 kPa /min昇圧) 401 kPa(23.00 min保持)	264 kPa (3.00 min保持) (808 kPa /min昇圧) 668 kPa(12.00 min保持) (357 kPa/min降圧) 311 kPa (0.50 min保持) (3 kPa /min昇圧) 401 kPa(28.00 min保持)	264 kPa (3.00 min保持) (808 kPa /min昇圧) 668 kPa(12.00 min保持) (357 kPa/min降圧) 311 kPa (0.50 min保持) (3 kPa /min昇圧) 401 kPa(8.00 min保持)
Aux3*	241 kPa (3.00 min保持) (802 kPa /min昇圧) 642 kPa(12.00 min保持) (380 kPa/min降圧) 262 kPa (0.50 min保持) (2.5 kPa /min昇圧) 337 kPa(23.00 min保持)	241 kPa (3.00 min保持) (802 kPa /min昇圧) 642 kPa(12.00 min保持) (380 kPa/min降圧) 262 kPa (0.50 min保持) (2.5 kPa /min昇圧) 337 kPa(28.00 min保持)	241 kPa (3.00 min保持) (802 kPa /min昇圧) 642 kPa(12.00 min保持) (380 kPa/min降圧) 262 kPa (0.50 min保持) (2.5 kPa /min昇圧) 337 kPa(8.00 min保持)
Aux5**	188 kPa (3.00 min保持) (94 kPa /min降圧) 141 kPa(12.00 min保持) (60 kPa/min昇圧) 201 kPa (0.50 min保持) (1.3 kPa /min昇圧) 240 kPa(23.00 min保持)	202 kPa (3.00 min保持) (122 kPa /min降圧) 141 kPa(12.00 min保持) (60 kPa/min昇圧) 201 kPa (0.50 min保持) (1.3 kPa /min昇圧) 240 kPa(28.00 min保持)	202 kPa (3.00 min保持) (122 kPa /min降圧) 141 kPa(12.00 min保持) (60 kPa/min昇圧) 201 kPa (0.50 min保持) (1.3 kPa /min昇圧) 240 kPa(8.00 min保持)
Run Table	Valve-5 (Solvent-Cut Valve)	0 min off 2.00 min on 15.50 min off	0 min off 3.00 min on 15.50 min off
	Valve-6 (Cold Trap Valve)	0 min off 1.50 min on 17.00 min off	0 min off 2.50 min on 17.00 min off

* 溶媒カット時の対抗ガス、分析カラムでの分離時のキャリアーガスとしてHeガスの供給を行う

** Solvent Cut Valveを閉じた後にドレインまでの追い出しを行う追加ガスの供給を行う

表3 平成29年度トータルダイエツ(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)	0.00			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)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
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)	5.23	5.01	6.64	5.36	6.44	8.95	2.74	18.65	19.67	3.69	3.76	13.62	2.84	2.80	3.94	12.02	6.97	10.58
11群(肉類・卵類)	0.00	0.04	0.61	1.92	1.75	42.96	0.00	4.46	5.17	0.04	0.75	1.27	0.06	3.66	1.44	0.05	0.70	1.08
12群(乳・乳製品)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
13群(調味料)	0.06			0.06			0.06			0.06			0.06			0.06		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	5.37	5.18	7.38	7.41	8.33	52.04	2.88	23.25	24.96	3.87	4.64	15.02	3.03	6.59	5.51	12.20	7.80	11.80
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.11	0.10	0.15	0.15	0.17	1.04	0.06	0.47	0.50	0.08	0.09	0.30	0.06	0.13	0.11	0.24	0.16	0.24

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	0.12
3群(砂糖類、菓子類)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.22
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.04
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.03
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	0.02
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.05
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群(魚介類)	4.25	5.26	9.09	5.81	8.13	6.46	7.41	4.61	69.84
11群(肉類・卵類)	0.06	0.12	0.00	2.11	2.18	3.22	3.07	8.63	28.91
12群(乳・乳製品)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.23
13群(調味料)	0.06			0.06			0.06	0.00	0.54
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	4.44	5.51	9.22	8.05	10.44	9.82	10.61	10.45	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.09	0.11	0.18	0.16	0.21	0.20	0.21	0.21	

* 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 平成29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)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
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)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
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)	13.80	14.21	16.54	10.65	16.05	33.52	7.57	42.25	45.02	10.26	11.59	37.40	8.78	14.55	14.96	23.59	29.42	32.77
11群(肉類・卵類)	0.02	0.01	2.04	0.04	1.38	2.80	0.01	0.05	1.81	0.01	0.02	3.31	0.05	0.09	4.08	0.04	0.04	0.04
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)	13.83	14.24	18.59	10.70	17.44	36.33	7.59	42.30	46.85	10.29	11.62	40.72	8.84	14.66	19.05	23.64	29.47	32.83
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.28	0.28	0.37	0.21	0.35	0.73	0.15	0.85	0.94	0.21	0.23	0.81	0.18	0.29	0.38	0.47	0.59	0.66

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)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
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)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
10群(魚介類)	12.63	12.51	27.43	19.35	24.18	28.61	21.15	11.00	96.56
11群(肉類・卵類)	0.07	0.07	1.72	0.02	0.04	0.04	0.74	1.23	3.39
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.03
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)	12.72	12.59	29.16	19.38	24.24	28.67	21.91	11.46	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.25	0.25	0.58	0.39	0.48	0.57	0.44	0.23	

* 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5 平成29年度トータルダイエツ(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)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
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)	0.00			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)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
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)	19.03	19.22	23.17	16.01	22.49	42.47	10.31	60.90	64.68	13.95	15.35	51.01	11.62	17.35	18.91	35.61	36.39	43.35
11群(肉類・卵類)	0.03	0.05	2.65	1.96	3.13	45.76	0.01	4.51	6.98	0.05	0.77	4.58	0.11	3.75	5.51	0.09	0.73	1.13
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
13群(調味料)	0.06			0.06			0.06			0.06			0.06			0.06		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	19.20	19.41	25.97	18.11	25.77	88.37	10.47	65.56	71.81	14.15	16.26	55.73	11.87	21.25	24.57	35.85	37.27	44.63
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.38	0.39	0.52	0.36	0.52	1.77	0.21	1.31	1.44	0.28	0.33	1.11	0.24	0.43	0.49	0.72	0.75	0.89

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	0.04
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.08
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
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)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.02
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.02
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
10群(魚介類)	16.88	17.78	36.53	25.16	32.31	35.08	28.57	15.31	87.84
11群(肉類・卵類)	0.13	0.18	1.72	2.13	2.22	3.27	3.81	9.15	11.72
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.10
13群(調味料)	0.06			0.06			0.06	0.00	0.18
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	17.16	18.11	38.39	27.44	34.67	38.49	32.52	20.18	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.34	0.36	0.77	0.55	0.69	0.77	0.65	0.40	

* 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。

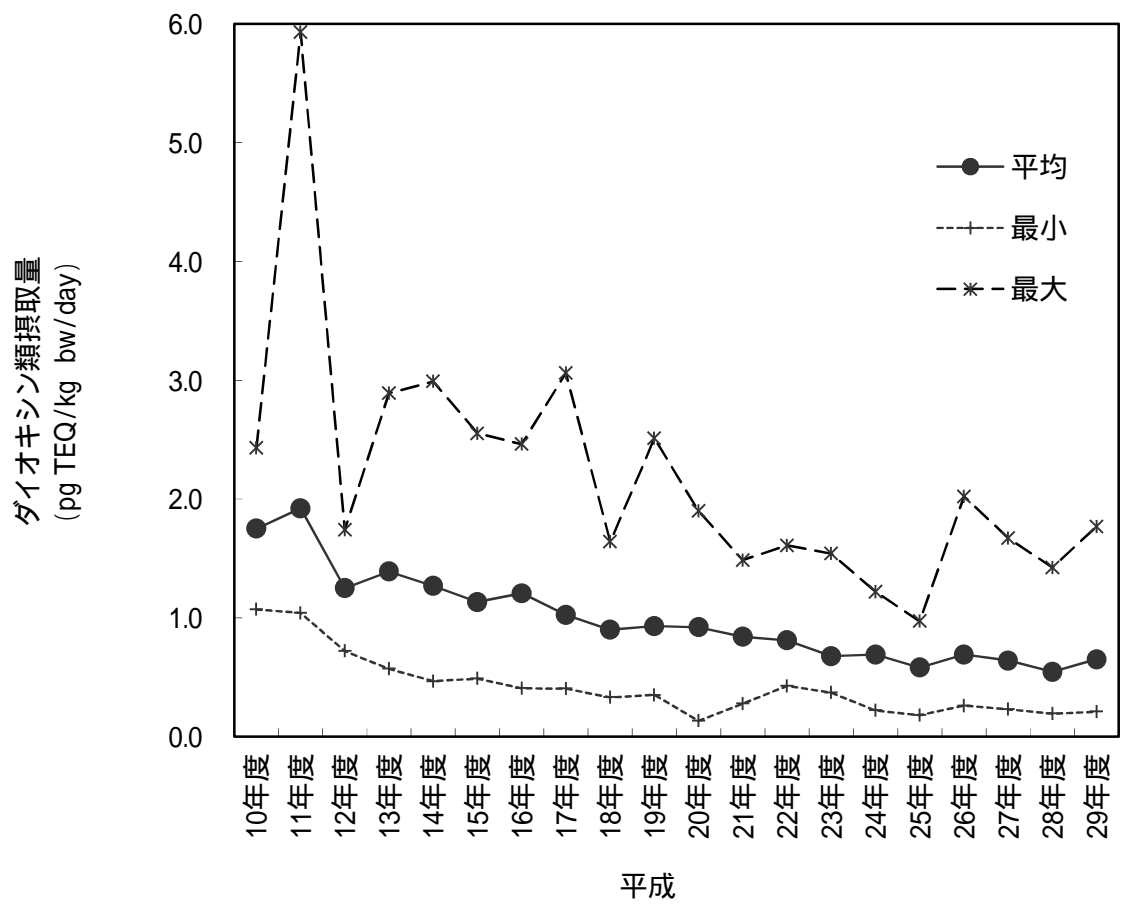


図1 ダイオキシン類摂取量の経年変化

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、364 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)あたりでは7.3 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0.15%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336 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121 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、今村正隆、前田朋美

北海道立衛生研究所

平間祐志、青柳直樹

新潟県保健環境科学研究所

五井千尋

横浜市衛生研究所

高橋京子、内藤えりか

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、岡田万喜子

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、佐久川さつき、泉水由美子、大城

聡子、仲眞弘樹

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。本分担研究ではリスク評価に資する情報を提供するため、平成 28 年度より NDL-PCBs の摂取量についても推定している。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るため、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)、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)、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。ノナン (ダイオキシン類分析用)、塩化ナトリウム (特級) は和光純薬 (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-800D UltraFOUCUS (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： \sim 10.0 kV

分解能：10,000 以上

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

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。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 148 ~ 551 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 348 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 7 ~ 29 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値

は 16 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量は 154 ~ 499 ng/person/day、11 群からの全 PCBs 摂取量は 11 ~ 45 ng/person/day の範囲であったことから、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度とよく似た範囲に分布していた。

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。いずれの食品群でも、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 81% 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 群及び 11 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。昨年度の 11 群については、低塩素 PCBs (1 塩素 ~ 3 塩素) の割合が 10 群試料と比較すると顕著に高い試料がみられたが、本年度はその様な試料は認められなかった。

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 155 ~ 577 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 364 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 357 ng/person/day であり、今年度の総 PCBs 摂取量と非常に近い値であった。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 364 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 7.3 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 TDI の僅か 0.15% であった。

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。ここ 10 年の総 PCBs 摂取量は暫定 TDI の 0.2% 以下を推移していることから、PCBs の摂取量調査を継続する必要性は低いとも考えられる。一方で、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。

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 5 に示した。10 群からの NDL-PCBs 摂取量は 135 ~ 512 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 321 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 6.1 ~ 25 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 15 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、141 ~ 535 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 336 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 364 ng/person/day であることから、NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の約 92% を占めていた。

NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6 PCBs の 10 群からの摂取量は 48 ~ 183 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 115 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 2.5 ~ 11 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 5.9 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 6 PCBs 摂取量は、51 ~ 192 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 121 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%であるにもかかわらず、その割合は 10 群で 34～38%、11 群で 33～45%であり、昨年度の調査結果と同様に 50%を下回っていた。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思われるため、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(10 群及び 11 群)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 364 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 7.3 ng/kg bw/day と推定され、この値は日本の暫定 TDI の僅か 0.15%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 336 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 121 ng/person/day と推定された。

E. 参考文献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55.

Polychlorinated biphenyls: human health aspects.

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値

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	0.195	0.166	0.167	0.116	0.275	0.192	0.187	0.291	0.163	0.224	0.198
DiCBs	2.06	1.85	1.63	1.20	3.14	2.20	3.83	3.80	1.50	2.15	2.34
TrCBs	16.8	11.1	12.0	5.42	16.0	13.6	28.7	17.3	11.4	14.3	14.7
TeCBs	44.1	42.1	34.1	19.2	57.3	48.5	88.4	67.9	37.4	49.4	48.8
PeCBs	71.4	79.6	63.0	41.7	117	100	146	135	78.1	91.2	92.3
HxCBs	75.0	123	104	54.8	148	142	200	222	117	136	132
HpCBs	21.2	48.1	42.9	19.2	50.7	42.4	70.4	88.6	41.2	50.4	47.5
OcCBs	2.56	7.56	7.15	2.76	8.49	6.13	11.3	13.0	6.04	8.02	7.30
NoCBs	0.340	1.02	1.03	0.558	1.35	0.918	1.47	1.39	0.814	1.01	0.990
DeCB	0.238	0.571	5.36	3.01	1.20	0.570	0.895	1.09	0.720	0.661	1.43
総PCBs	234	315	271	148	403	357	551	551	295	353	348

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	0.115	0.0787	0.0895	0.0675	0.0950	0.0955	0.118	0.151	0.236	0.0891	0.114
DiCBs	0.534	0.443	0.481	0.316	0.707	0.830	0.503	0.683	0.362	0.518	0.538
TrCBs	0.898	0.333	0.521	0.151	0.655	2.31	0.414	0.743	0.597	0.372	0.699
TeCBs	1.59	0.762	2.06	0.787	2.72	3.72	1.41	2.55	1.56	0.957	1.81
PeCBs	4.00	2.01	6.63	1.63	6.06	3.91	3.08	5.50	2.82	1.35	3.70
HxCBs	7.41	3.83	12.9	2.63	7.95	6.20	5.39	10.4	4.13	2.36	6.32
HpCBs	2.87	1.67	4.89	0.943	2.92	3.36	2.13	4.59	1.65	0.901	2.59
OcCBs	0.564	0.381	0.987	0.198	0.535	0.722	0.396	0.882	0.342	0.171	0.518
NoCBs	0.0950	0.0634	0.170	0.0542	0.0880	0.0847	0.0843	0.133	0.0805	0.0514	0.0904
DeCB	0.0673	0.0446	0.0977	0.0768	0.0522	0.0808	0.266	0.0980	0.0585	0.0484	0.0890
総PCBs	18.1	9.61	28.8	6.85	21.8	21.3	13.8	25.8	11.8	6.82	16.5

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	0.310	0.245	0.256	0.184	0.370	0.288	0.305	0.442	0.399	0.313	0.311
DiCBs	2.59	2.30	2.12	1.52	3.85	3.03	4.33	4.49	1.86	2.67	2.87
TrCBs	17.7	11.4	12.5	5.57	16.7	15.9	29.1	18.0	12.0	14.7	15.4
TeCBs	45.6	42.9	36.1	20.0	60.0	52.2	89.8	70.4	39.0	50.3	50.6
PeCBs	75.4	81.6	69.6	43.3	123	104	149	141	80.9	92.5	96.0
HxCBs	82.4	127	117	57.4	156	148	206	232	121	138	138
HpCBs	24.1	49.8	47.8	20.1	53.7	45.8	72.5	93.2	42.9	51.3	50.1
OcCBs	3.12	7.94	8.14	2.96	9.02	6.85	11.7	13.9	6.39	8.19	7.82
NoCBs	0.435	1.08	1.20	0.612	1.44	1.00	1.56	1.52	0.894	1.06	1.08
DeCB	0.305	0.615	5.45	3.09	1.25	0.651	1.16	1.19	0.778	0.709	1.52
総PCBs	252	325	300	155	425	378	565	577	306	360	364

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	73.7	104	95.2	48.2	132	116	177	183	102	116	115
	NDL-PCBs	215	294	253	135	366	327	508	512	272	328	321
11群	6PCBs	6.66	3.69	11.4	2.50	7.34	6.53	4.85	9.47	3.99	2.50	5.89
	NDL-PCBs	15.9	8.57	25.1	6.09	19.4	19.6	12.1	23.5	10.4	6.25	14.7
10群と11群	6PCBs	80.3	108	107	50.7	139	123	182	192	106	119	121
の合計	NDL-PCBs	231	303	278	141	386	346	520	535	283	335	336

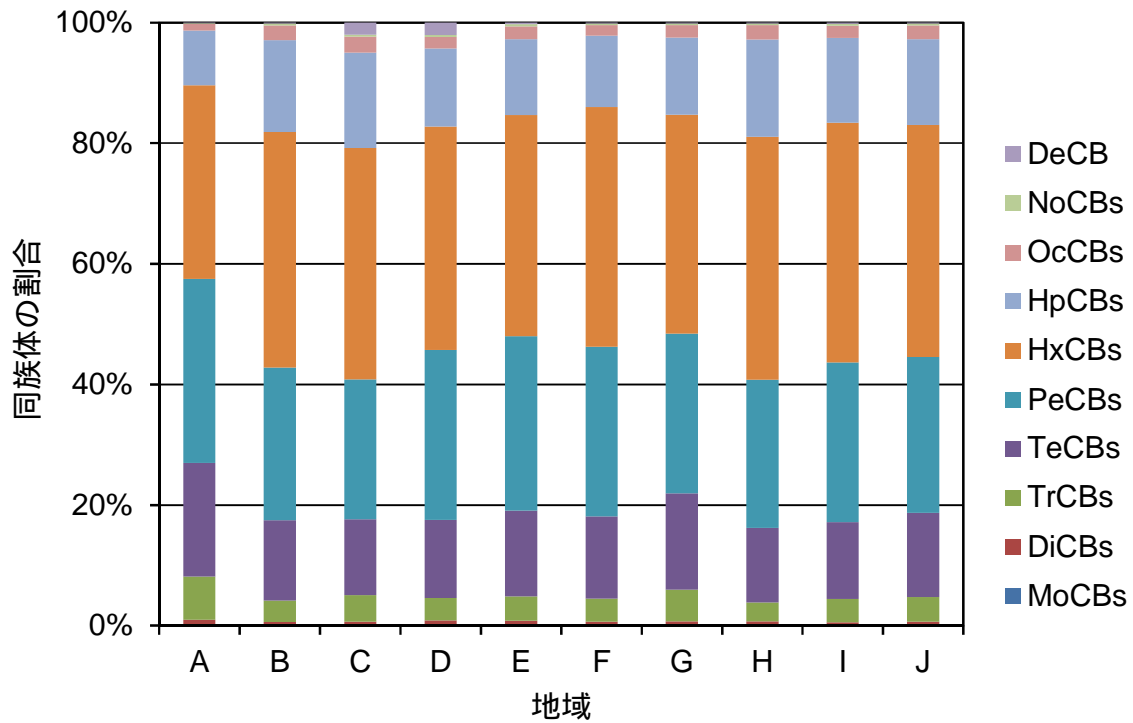


図 1 10 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

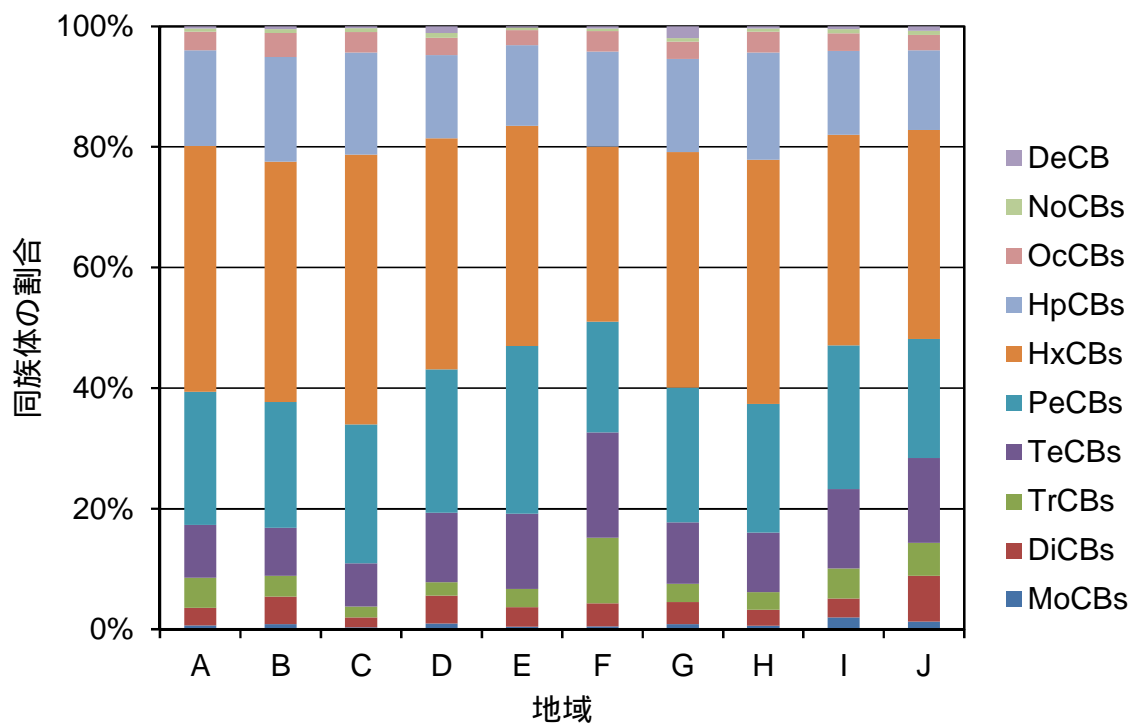


図 2 11 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

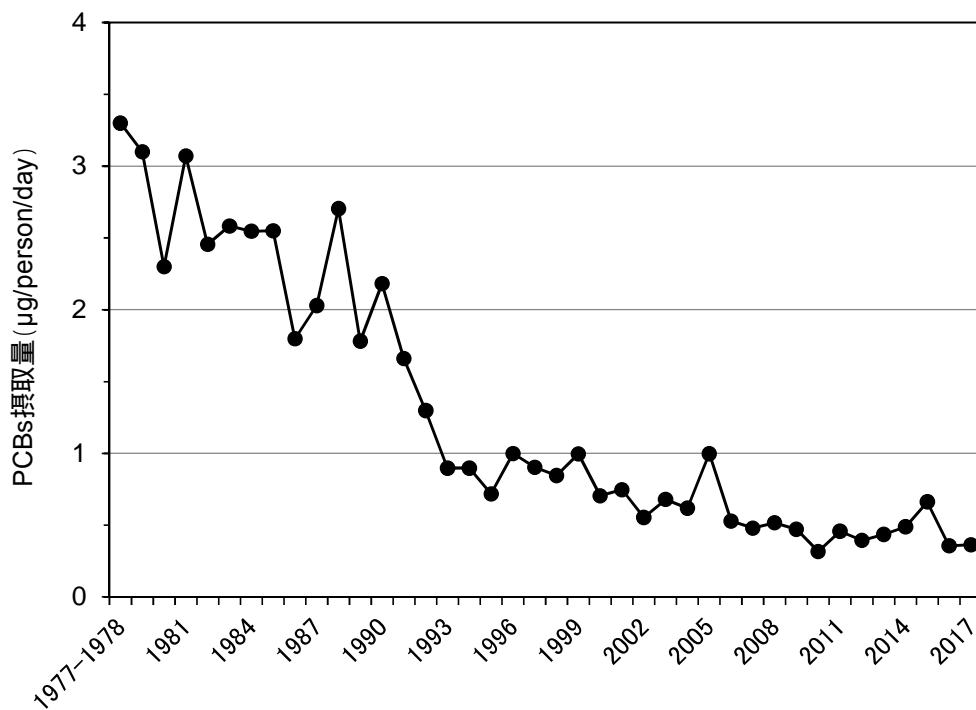


図3 総 PCBs 摂取量の経年変化 (1977 ~ 2017)

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
3. GC-MS/MS を用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討

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

GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討を行った。検量線作成用標準液の繰り返し測定及び操作ブランク試験より検出及び定量下限値を推定した結果、試料中(50 g使用時)の検出下限値(定量下限値)はPCDD/PCDFsで0.010~0.069 pg/g(0.035~0.23 pg/g)、Co-PCBsで0.0053~0.34 pg/g(0.018~1.1 pg/g)であった。

GC-MS/MSのダイオキシン類分析の選択性について検討するため、認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を分析した。定量下限値以上となったダイオキシン類異性体は全て認証値又は参考値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。さらに、魚試料(スズキ、カンパチ、及びブリの3試料)をGC-MS/MSと高分解能GC/MSによるダイオキシン類分析を行い、ダイオキシン類異性体の濃度を比較した。スズキではGC-MS/MS分析で定量下限値以上であった各異性体の濃度は、高分解能GC/MS分析の異性体濃度の $\pm 20\%$ 以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。カンパチ及びブリについても殆どの異性体濃度は良く一致していたが、Co-PCBsである#123については、GC-MS/MS分析の方が高分解能GC/MS分析よりも約1.7倍高い濃度となった。#123の定量イオンと定性イオンのピーク面積比が検量線作成用標準液の比と大きく異なったことから、何らかの妨害成分の影響が考えられた。

今後は、モニターイオンの変更などを検討し、GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の適用性に関する基礎データを蓄積する。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所
足立利華、高附 巧

暫定ガイドライン¹⁾にもその使用が記載されている。しかし、高分解能GC/MSは大型で高価な装置であることから、汎用性が高いとは言い難い。GC-MS/MSは高分解能GC/MSと比較すると一般的に検出感度は劣るものの、小型で廉価であるため食品中の有害化学物質の分析に汎用されている。ヨーロッパでは食品にダイオキシン類の規制値が設けられており、最近では規制値への適合判定のための分析に高分解能GCMSと

A. 研究目的

食品に含まれるダイオキシン類は極めて微量であることから二重収束型の高分解能GCMS(以下、高分解能GC/MS)を用いた高感度分析が一般であり、食品中のダイオキシン類分析の

共に、GC-MS/MS の使用が認められている²⁾。しかし、GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析に関する知見は極めて乏しい。特に魚はダイオキシン類濃度が他の食品と比べて比較的高いため、GC-MS/MS によるダイオキシン類分析が行えれば食品衛生上、有意義である。そこで本研究では、GC-MS/MS を用いた魚を対象としたダイオキシン類分析の基礎検討として、GC-MS/MS 分析の検出及び定量下限値の推定、及び選択性について検討した。

B. 研究方法

1. 試料

魚試料は関東地方の小売店で購入した。筋肉部をホモジナイザーで均一化し分析に供した。認証標準試料として、WMF-01 (キングサーモン切り身の凍結乾燥物) を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。

2. 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 NK-LCS-AD、MBP-MXF、及び MBP-MXK 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 NK-SS-F 及び MBP-79-500 を購入した。PCDD/PCDFs 混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより NK-ST-B4 を購入した。検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液は NK-ST-B4、NK-LCS-AD 及び NK-SS-F を混合して調製した。検量線用 Co-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 FAT-CS1 ~ CS5 を購入した。

アセトン(ダイオキシン類分析用)、メタノール(ダイオキシン類分析用)、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)、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。ノナン(ダイオキシン類分析用)、塩化ナトリウム(特級)は和光純薬(株)より購入した。

多層シリカゲルカラム(内径 15 mm、長さ 30

cm のカラムにシリカゲル 0.9 g、2%KOH シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 4.5 g、22%硫酸シリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、10%硝酸銀シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g 及び無水硫酸ナトリウム 6 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。活性炭分散シリカゲルリバーカラムは関東化学(株)より購入した。

GC キャピラリーカラムは、DB-5ms UI、DB-17 をアジレント・テクノロジー株式会社より、HT8 を関東化学(株)より購入した。

3. 機器

ホモジナイザー: レッチェ社製 GM200

GC-MS/MS: Agilent (Hewlett-Packard) 社製 7890A/7000B

4. GC-MS/MS によるダイオキシン類分析

4-1. 試験溶液の調製

試験溶液調製のフローチャートを図 1 に示した。均一化した試料 50 g (認証標準試料は 2 ~ 9 g) をピーカーに量りとり、クリーンアップスパイク (¹³C 標識した PCDD/Fs 各 100 pg (OCDD/F は 200 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng) を加えた後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液を 200 mL 加え室温で約 16 時間放置した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、メタノール 150 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 150 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 200 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 200 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 150 mL で洗浄後、2%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500 μ L (13 C 標識体 2.5 ng)を添加し GC-MS/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに注入し、10 分程度放置した。25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20 μ L (13 C 標識体各 100 pg)を添加し GC-MS/MS に供した。

4-2. GC-MS/MS 測定条件

1)GC 条件

2,3,7,8 - TCDD、1,2,3,7,8 - PeCDD、
1,2,3,7,8 - PeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDF、
1,2,3,6,7,8 - HxCDF

カラム:DB-5ms UI(内径 0.25 mm \times 60 m、膜厚 0.25 μ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250

注入量:3.0 μ L

昇温条件:120 (2分保持)-25 /分-250 (5分保持)-3 /分-300 (12分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.2 mL/分)

1,2,3,4,7,8 - HxCDD、1,2,3,6,7,8 - HxCDD、
1,2,3,7,8,9 - HxCDD、1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD、
OCDD、2,3,7,8 - TCDF、2,3,4,7,8 - PeCDF、
1,2,3,7,8,9 - HxCDF、2,3,4,6,7,8 - HxCDF、
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF、1,2,3,4,7,8,9 -
HpCDF、OCDF

カラム:DB-17(内径 0.25 mm \times 60 m、膜厚 0.25 μ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250

注入量:3.0 μ L

昇温条件:130 (2分保持)-30 /分-200 -3 /分-280 (30分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.5 mL/分)

Co-PCBs

カラム:HT8(内径 0.22 mm \times 50 m、膜厚 0.25 μ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260

注入量:3.0 μ L

昇温条件:130 (1分保持)-15 /分-220 (5分保持)-2 /分-300 (1分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.0 mL/分)

2)MS/MS 条件

イオン化法:EI; イオン化電圧:70 eV; トランスファーライン温度:280 ; イオン源温度:280 ; 四重極温度:150 ; 測定モード:MRM

PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs 測定の MRM 条件を表1に示した。

4-3. 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(5点)に対して3回測定を実施し、計15点の測定データを得た。検量線作成用標準液の組成と濃度を表2に示した。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数(RRF)、及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシリジンスパイクの相対感度係数(RRFss)を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF の変動係数は10%以内、RRFss の変動係数は20%以内を目標とした。

4-4. 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 GC-MS/MS により繰り返し測定(10回)し、測定値の標準偏差()を求め、3 を検出下限値(LOD)、10 を定量下限値(LOQ)とした。また、操作ブランク試験を6回行い、操作ブランクが認められる分析対象物については、操作ブランク値の標準偏差の3倍を LOD、10倍を LOQ

として求めた。検量線作成用標準液の繰り返し測定から算出した値と比較し、大きい方を本分析法の LOD 及び LOQ とした。

4-5. 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、RRF については $\pm 10\%$ 以内、RRFss については $\pm 20\%$ 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と内標準物質の面積比が検量線作成用標準液の面積比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異性体は、操作ブランク値を差し引いた。

5. 高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析

食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドライン¹⁾に従った。前処理と GC 条件は GC-MS/MS 分析とほぼ同様の条件とした。

C. 研究結果及び考察

1. ダイオキシン類の試料測定時の LODs 及び LOQs

検量線作成用標準液の繰り返し測定、及び操作ブランク試験より求めた本分析法の試料測定時(50 g 使用時)の LODs 及び LOQs を表 3 に示した。PCDD/PCDFs の LODs は 0.010 ~ 0.069 pg/g、LOQs は 0.035 ~ 0.23 pg/g であった。Co-PCBs の LODs は 0.0053 ~ 0.34 pg/g、LOQs は 0.018 ~ 1.1 pg/g であった。操作ブランクが認められた異性体は、PCB 77 及び PCB 81 であった。PCB 77 の LOD 及び LOQ については、操作ブランク値の標準偏差より推定した値であった。それ以外の異性体の LODs 及び LOQs については、いずれの値も最低濃度の検量線作成用標準液の繰り返し測定の標準偏差から推定した値であった。

食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドラインでは、LODs や操作ブランク値などの許容性を判断する基準として、目標検出下限値が示さ

れている。本分析法の試料測定時の LODs を目標検出下限値と比較すると、PCDD/PCDFs については、2,3,7,8 - TCDF を除き目標検出下限値を達成することができなかった。但し、PCDD/PCDFs の LODs は、最大でも目標検出下限値の 2 倍程度であり、目標検出下限値と比較し著しく高いことはなかった。一方、Co-PCBs については、全ての異性体について目標検出下限値を達成できた。

2. ダイオキシン類分析の選択性の検討

GC-MS/MS のダイオキシン類分析の選択性を検討するため、認証標準試料を分析した。分析結果を表 4 に示した。認証値が付与されている異性体については、全ての異性体で LOQs 以上の値が得られ、認証値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。また、LOQs 以上となったその他の異性体についても、参考値の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。ダイオキシン類分析の MRM クロマトグラムを図 2 に示した。ダイオキシン類異性体のピーク近傍に夾雑物に由来するピークは認められず、LOQs 以上となった各異性体の定量イオンと定性イオンのピーク面積比は検量線作成用標準液のピーク面積比の $\pm 20\%$ 以内であった。

さらに、魚試料(スズキ、カンパチ、及びマグロの 3 試料)を GC-MS/MS 並びに高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析を行い、ダイオキシン類異性体の濃度を比較した(表 5)。スズキでは GC-MS/MS 分析で LOQs 以上であった各異性体の濃度は、高分解能 GC/MS 分析の異性体濃度の $\pm 20\%$ 以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。カンパチ及びブリについても殆どの異性体濃度は両者で良く一致していたが、Co-PCBs である #123 については、GC-MS/MS 分析の方が高分解能 GC/MS 分析よりも約 1.7 倍高い濃度となった。#123 では定量イオンと定性イオンのピーク面積比が検量線作成用標準液のピーク面積比と大きく乖離しており、定量イオンに何かしらの妨害成分が影響していると考えられた。今後は妨害成分の影響を受けにくい定量イオンや、GC カラムの種類などを検討し、分析値の比較を試みる予定である。

D. 結論

GC-MS/MS によるダイオキシン類の分析は高分解能 GC/MS と比較すると LODs 及び LOQs は劣るものの、殆ど全てのダイオキシン類異性体を選択的に分析することが可能であった。ただし、魚の種類によっては、Co-PCBs である #123 が妨害成分の影響により濃度が高くなることが示唆された。今後は、モニターイオンや GC カラムの種類などを検討し GC-MS/MS による魚中のダイオキシン類分析の基礎データを蓄積していくことが望ましい。

E. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知“食品中のダイオキシン類測定方法暫定ガイドライン”平成 20 年 2 月 28 日, 食安監発第 0228003 号
- 2) COMMISSION REGULATION (EU) No 589/2014 of 2 June 2014, laying down methods of sampling and analysis for the control of levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs and repealing Regulation (EU) No 252/2012

F. 研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表1 ダイオキシン類分析のMRM測定条件

1) PCDD/PCDFs

化合物		定量イオン			定性イオン			
		Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TCDD	319.9	194.0	45	321.9	258.9	25
		1,2,3,7,8-PeCDD	355.9	292.9	25	353.9	290.9	25
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	389.8	326.9	25	391.8	328.8	25
		1,2,3,6,7,8-HxCDD						
		1,2,3,7,8,9-HxCDD						
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423.8	360.8	25	425.8	362.8	25
	OCDD	457.7	394.8	25	459.7	396.8	25	
	PCDFs	2,3,7,8-TCDF	303.9	240.9	35	305.9	243.0	35
		1,2,3,7,8-PeCDF	339.9	276.9	35	337.9	274.9	35
		2,3,4,7,8-PeCDF						
		1,2,3,4,7,8-HxCDF						
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	373.8	310.9	35	375.8	312.9	35
		1,2,3,7,8,9-HxCDF						
		2,3,4,6,7,8-HxCDF						
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		407.8	344.8	35	409.8	346.8	35	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	441.7	378.8	35	443.7	380.8	35		
OCDF								
内標準物質 (クリーンアップ)	PCDDs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	331.9	204.0	50	333.9	270.0	25
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	365.9	237.8	50	367.9	303.9	25
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401.8	337.9	25	403.8	339.8	25
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD						
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD						
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	437.8	373.7	25	435.8	371.6	25
	¹³ C ₁₂ -OCDD	469.7	405.8	25	471.7	407.7	25	
	PCDFs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	315.9	252.0	35	317.9	254.0	35
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	351.9	288.0	35	349.9	285.8	35
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF						
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF						
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	385.8	322.0	35	387.8	324.0	35
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF						
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF						
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		419.8	355.8	35	421.8	357.8	35	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	453.7	389.7	35	455.7	391.7	35		
¹³ C ₁₂ -OCDF								
内標準物質 (シリンジスバイク)		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	315.9	252.0	35	317.9	254.0	35

2) Co-PCBs

化合物		定量イオン			定性イオン			
		Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	
分析対象物質	ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TCB (#77)	289.9	220.0	35	291.9	222.0	35
		3,4,4',5'-TCB (#81)						
		3,3',4,4',5'-PeCB (#126)						
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)						
	モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	323.9	253.9	35	325.9	256.0	35
		2,3,4,4',5'-PeCB (#114)						
		2,3',4,4',5'-PeCB (#118)						
		2',3,4,4',5'-PeCB (#123)						
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)						
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)						
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)								
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	393.8	323.9	35	395.8	325.9	35		
内標準物質 (クリーンアップ)	ノンオルト PCBs	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TCB (#77)	302.0	232.0	30	304.0	234.0	30
		¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TCB (#81)						
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB (#126)						
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)						
	モノオルト PCBs	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	335.9	265.9	35	338.0	268.0	35
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB (#114)						
		¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB (#118)						
		¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB (#123)						
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)						
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)						
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)								
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	405.9	335.8	35	407.8	337.9	35		
内標準物質 (シリンジスバイク)		¹³ C ₁₂ -3,3',4,5'-TCB (#79)	302.0	232.0	30	304.0	234.0	30

表 2 検量線作成用標準液の組成と濃度

PCDD/PCDFs

化合物		標準液濃度 (ng/ml)						
		Conc. 1	Conc. 2	Conc. 3	Conc. 4	Conc. 5		
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TCDD	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,7,8-PeCDD	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.4	1	2	10	50	
	OCDD	1	2.5	5	25	125		
	PCDFs	2,3,7,8-TCDF	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.2	0.5	1	5	25	
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.2	0.5	1	5	25	
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.4	1	2	10	50	
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.4	1	2	10	50	
		OCDF	1	2.5	5	25	125	
		内標準物質 (クリーンアップ)	PCDDs	¹³ C ₁₂ -1,3,6,8-TCDD	5	5	5	5
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD				5	5	5	5	5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	5			5	5	5	5	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	5			5	5	5	5	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	5			5	5	5	5	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	5			5	5	5	5	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	5			5	5	5	5	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5			5	5	5	5	
¹³ C ₁₂ -OCDD	10			10	10	10	10	
PCDFs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		5	5	5	5	5	
	¹³ C ₁₂ -OCDF		10	10	10	10	10	
	内標準物質 (シリジンスバイク)		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	5	5	5	5	5

Co-PCBs

化合物		標準液濃度 (ng/ml)							
		Conc. 1	Conc. 2	Conc. 3	Conc. 4	Conc. 5			
分析対象物質	ノンオルト PCBs	3,3',4,4'-TCB (#77)	0.2	1.0	10	50	200		
		3,4,4',5-TCB (#81)	0.2	1.0	10	50	200		
		3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.2	1.0	10	50	200		
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.2	1.0	10	50	200		
	モノオルト PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.2	1.0	10	50	200		
		2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.2	1.0	10	50	200		
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.2	1.0	10	50	200		
		内標準物質 (クリーンアップ)	ノンオルト PCBs	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TCB (#77)	5	5	5	5	5
				¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-TCB (#81)	5	5	5	5	5
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB (#126)	5			5	5	5	5		
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	5			5	5	5	5		
モノオルト PCBs	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)		5	5	5	5	5		
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB (#114)		5	5	5	5	5		
	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PeCB (#118)		5	5	5	5	5		
	¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB (#123)		5	5	5	5	5		
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)		5	5	5	5	5		
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)		5	5	5	5	5		
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	5	5	5	5	5				
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	5	5	5	5	5				
内標準物質 (シリジンスバイク)	¹³ C ₁₂ -3,3',4,5'-TCB (#79)	5	5	5	5	5			

表3 GC-MS/MS分析におけるLODs及びLOQs(試料50g使用時)

ダイオキシン類	LOD pg/g	LOQ pg/g	参考 目標検出下限値 ¹⁾ pg/g
2378-TCDD	0.014	0.046	0.01
12378-PeCDD	0.022	0.074	0.01
123478-HxCDD	0.026	0.086	0.02
123678-HxCDD	0.038	0.13	0.02
123789-HxCDD	0.039	0.13	0.02
1234678-HpCDD	0.038	0.13	0.02
OCDD	0.052	0.17	0.05
PCDD/PCDFs			
2378-TCDF	0.010	0.035	0.01
12378-PeCDF	0.012	0.038	0.01
23478-PeCDF	0.018	0.061	0.01
123478-HxCDF	0.024	0.080	0.02
123678-HxCDF	0.022	0.072	0.02
123789-HxCDF	0.030	0.099	0.02
234678-HxCDF	0.037	0.12	0.02
1234678-HpCDF	0.033	0.11	0.02
1234789-HpCDF	0.028	0.093	0.02
OCDF	0.069	0.23	0.05
Co-PCBs			
3,3',4,4' - TCB(#77)	0.0083	0.028	0.1
3,4,4',5 - TCB(#81)	0.0053	0.018	0.1
3,3',4,4',5 - PeCB(#126)	0.011	0.035	0.1
3,3',4,4',5,5' - HxCB(#169)	0.0096	0.032	0.1
2,3,3',4,4' - PeCB(#105)	0.21	0.71	1
2,3,4,4',5 - PeCB(#114)	0.25	0.82	1
2,3',4,4',5 - PeCB(#118)	0.17	0.57	1
2',3,4,4',5 - PeCB(#123)	0.21	0.71	1
2,3,3',4,4',5 - HxCB(#156)	0.34	1.1	1
2,3,3',4,4',5' - HxCB(#157)	0.34	1.1	1
2,3',4,4',5,5' - HxCB(#167)	0.25	0.85	1
2,3,3',4,4',5,5' - HpCB(#189)	0.31	1.0	1

1) 食品中のダイオキシン類分析の暫定ガイドラインより

表 4 認証標準試料(WMF-01)のGS-MS/MS分析結果

ダイオキシン類	分析結果	認証値(*参考値) ¹⁾		
	pg/g	pg/g		
2378-TCDD	13.1	13.1 ± 4.4		
12378-PeCDD	2.47	2.72 ± 1.3		
123478-HxCDD	(0.24) ²⁾	0.22 ± 0.3 *		
123678-HxCDD	0.92	0.88 ± 0.4		
123789-HxCDD	ND[<0.22] ³⁾	0.27 ± 0.4 *		
1234678-HpCDD	(0.23)	0.59 ± 0.7 *		
PCDD/PCDFs	OCDD	(0.63)	3.91 ± 6.2 *	
	2378-TCDF	13.1	13.1 ± 4.9	
	12378-PeCDF	1.07	1.53 ± 1.4 *	
	23478-PeCDF	7.03	7.15 ± 2.2	
	123478-HxCDF	0.48	0.86 ± 1.0 *	
	123678-HxCDF	(0.31)	0.51 ± 0.7 *	
	123789-HxCDF	ND[<0.16]	0.25 ± 0.4 *	
	234678-HxCDF	(0.41)	0.68 ± 1.2 *	
	1234678-HpCDF	ND[<0.18]	1.01 ± 1.9 *	
	1234789-HpCDF	ND[<0.16]	0.30 ± 0.5 *	
	OCDF	ND[<0.38]	1.38 ± 2.1 *	
	Co-PCBs	3,3',4,4' - TCB(#77)	2,259	2,233 ± 720
		3,4,4',5 - TCB(#81)	221	201 ± 58
		3,3',4,4',5 - PeCB(#126)	765	739 ± 260
		3,3',4,4',5,5' - HxCB(#169)	76	76 ± 30
		2,3,3',4,4' - PeCB(#105)	56,989	49,050 ± 14,200
		2,3,4,4',5 - PeCB(#114)	3,516	3,523 ± 1,670
2,3',4,4',5 - PeCB(#118)		140,035	130,100 ± 32,500	
2',3,4,4',5 - PeCB(#123)		4,303	4,233 ± 2,620 *	
2,3,3',4,4',5 - HxCB(#156)		15,541	14,890 ± 5,020	
2,3,3',4,4',5' - HxCB(#157)		4,031	3,488 ± 870	
2,3',4,4',5,5' - HxCB(#167)		10,741	9,750 ± 3,090	
2,3,3',4,4',5,5' - HpCB(#189)		2,289	2,016 ± 611	

1) 認証値(*は参考値)は平均値±2SDとして示した。

2) ()はLODs以上LOQs未満の値を示した。

3) []はLODsを示した。

表5 GS-MS/MSと高分解能GC/MSのダイオキシン類分析値の比較

Dioxins	スズキ, pg/g			カンパチ, pg/g			ブリ, pg/g		
	GC-MS/MS (A)	HRGC/MS (B)	比率% (A/B)	GC-MS/MS (A)	HRGC/MS (B)	比率% (A/B)	GC-MS/MS (A)	HRGC/MS (B)	比率% (A/B)
2378-TCDD	0.12	0.12	97	0.062	0.072	86	0.091	0.088	103
12378-PeCDD	0.22	0.21	103	0.21	0.20	103	0.23	0.24	99
123478-HxCDD	(0.05) ¹⁾	ND	- ²⁾	ND	0.031	-	ND	0.036	-
123678-HxCDD	0.15	0.13	118	(0.091)	0.098	-	(0.11)	0.086	-
123789-HxCDD	ND	N.D.	-	ND	0.022	-	ND	0.027	-
1234678-HpCDD	(0.07)	0.05	-	ND	0.043	-	(0.11)	0.10	-
OCDD	(0.10)	0.07	-	(0.097)	0.088	-	0.22	0.22	101
PCDD/PCDFs									
2378-TCDF	0.62	0.64	98	0.50	0.49	103	1.5	1.4	106
12378-PeCDF	0.12	0.13	95	0.15	0.14	107	0.26	0.29	90
23478-PeCDF	0.56	0.48	117	0.44	0.46	96	0.78	0.80	98
123478-HxCDF	(0.04)	0.03	-	(0.037)	0.027	-	(0.077)	0.076	-
123678-HxCDF	(0.04)	0.06	-	(0.045)	0.031	-	(0.041)	0.048	-
123789-HxCDF	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-
234678-HxCDF	(0.05)	0.08	-	(0.055)	0.026	-	(0.045)	0.047	-
1234678-HpCDF	ND	0.13	-	ND	N.D.	-	ND	0.021	-
1234789-HpCDF	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-
OCDF	ND	0.06	-	ND	N.D.	-	ND	N.D.	-
Co-PCBs									
3,3',4,4' - TCB(#77)	108	110	98	32.6	35.4	92	49.8	53.0	94
3,4,4',5 - TCB(#81)	4.7	5.2	91	2.6	2.7	96	3.5	3.6	97
3,3',4,4',5 - PeCB(#126)	18	20	91	12.5	12.5	100	23.6	24.8	95
3,3',4,4',5,5' - HxCB(#169)	1.9	1.9	101	2.3	2.3	98	4.5	4.0	111
2,3,3',4,4' - PeCB(#105)	2,906	3,109	93	454	421	108	709	657	108
2,3,4,4',5 - PeCB(#114)	204	216	95	32	35	92	53	60	88
2,3',4,4',5 - PeCB(#118)	10,293	10,672	96	1,470	1,383	106	2,554	2,627	97
2',3,4,4',5 - PeCB(#123)	200	184	108	50	29	170	81	47	171
2,3,3',4,4',5 - HxCB(#156)	767	804	95	146	167	88	295	313	94
2,3,3',4,4',5' - HxCB(#157)	179	175	102	44	43	103	86	80	107
2,3',4,4',5,5' - HxCB(#167)	368	409	90	92	97	95	203	204	99
2,3,3',4,4',5,5' - HpCB(#189)	41	43	97	21	20	105	49	46	106

1) ()はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方で定量下限値以上の分析値が得られなかったため未算出

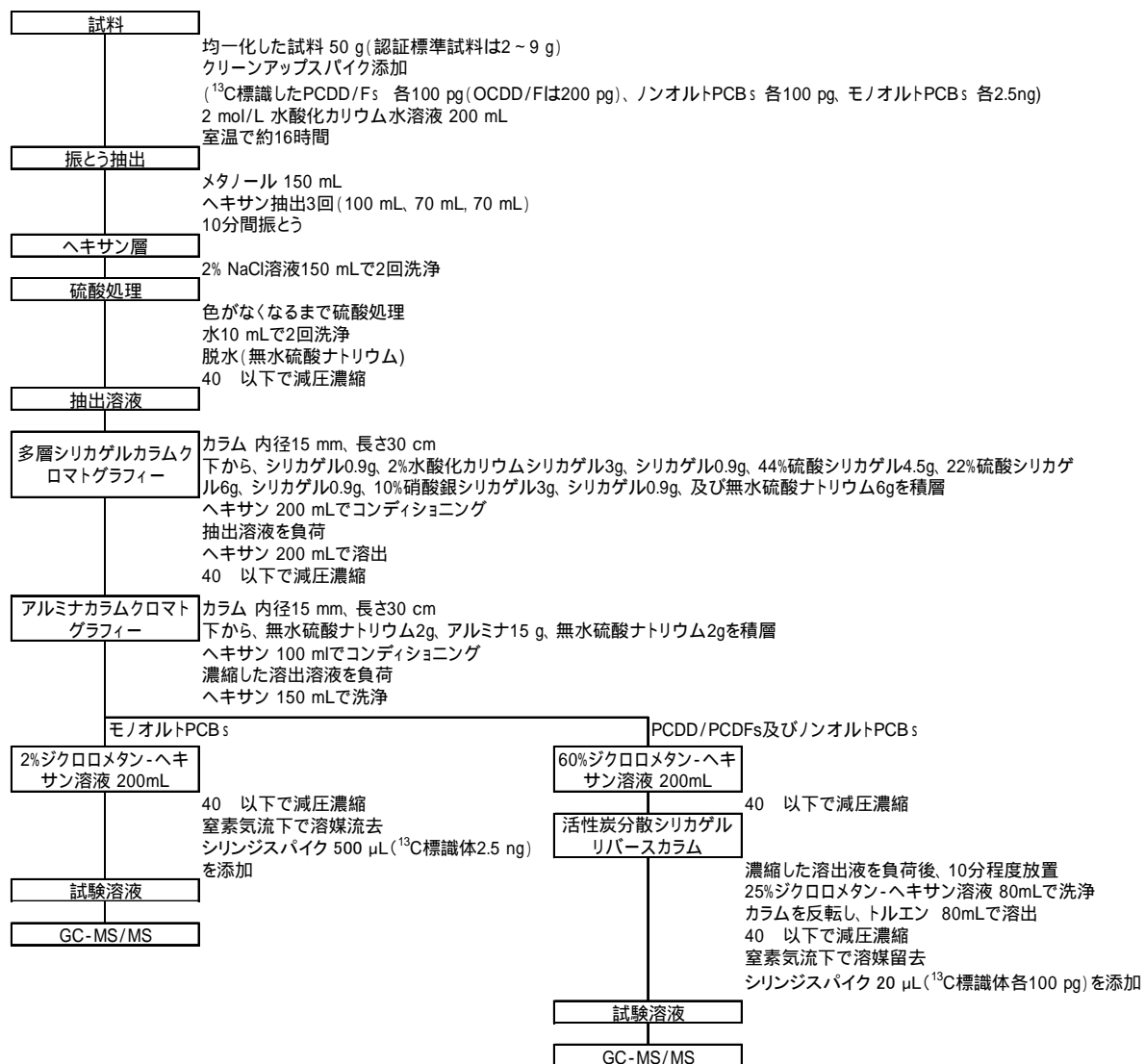


図1 試験溶液の調製

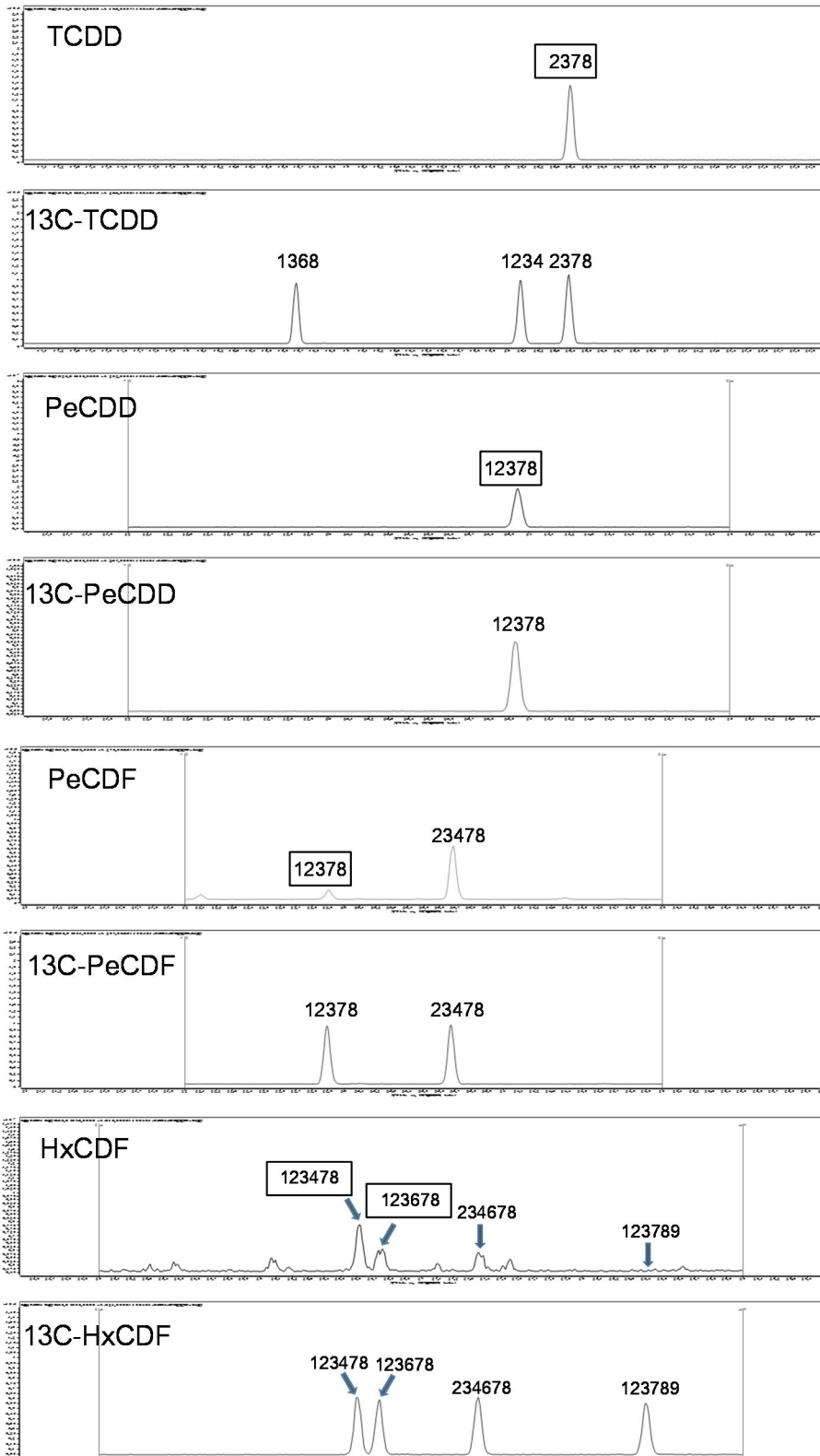


図 2 PCDD/Fs 測定の MRM クロマトグラム (DB-5ms 対象異性体)

* は対象となる異性体

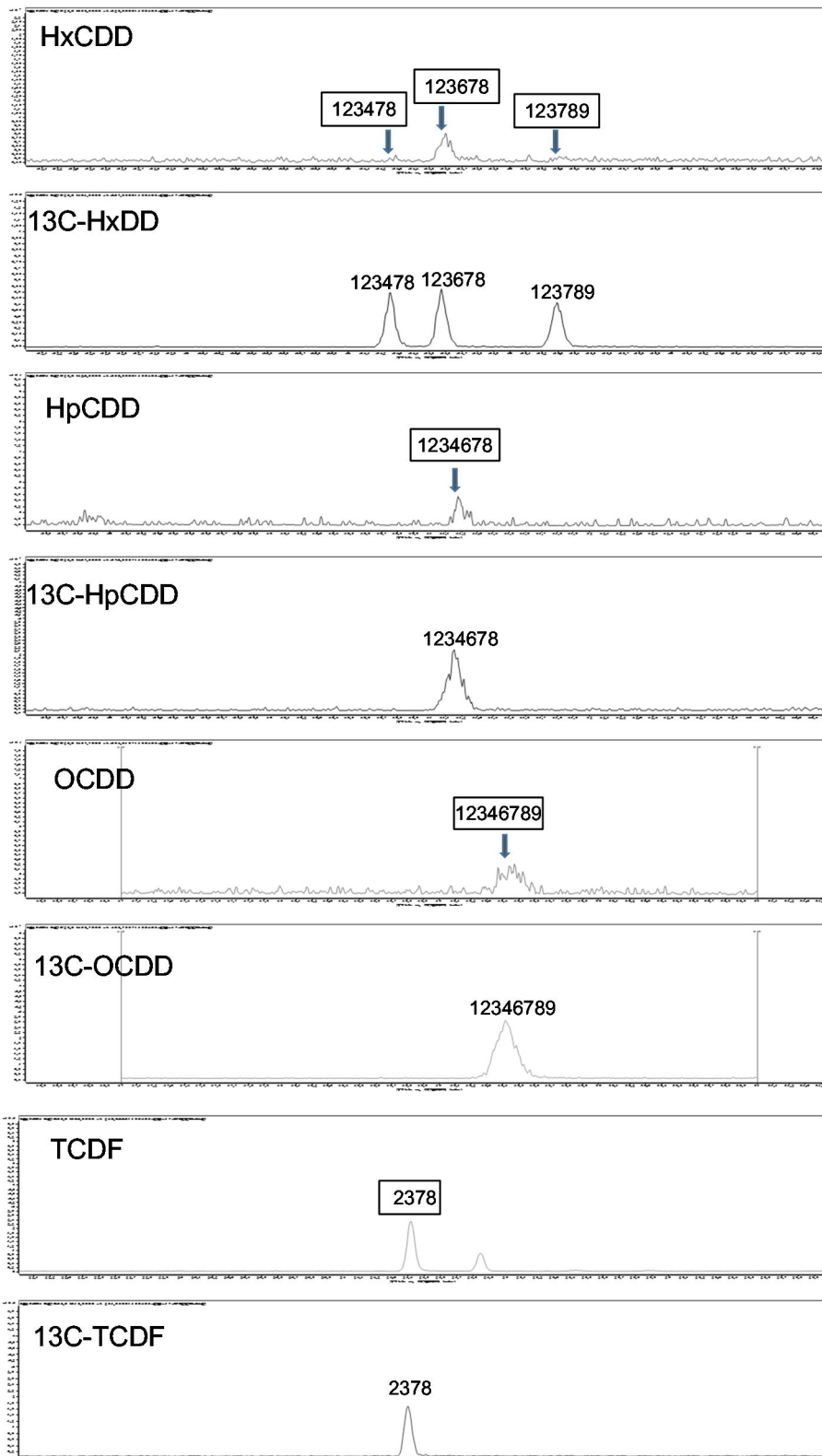


図2 PCDD/Fs 測定のMRMクロマトグラム(DB-17 対象異性体)

* は対象となる異性体

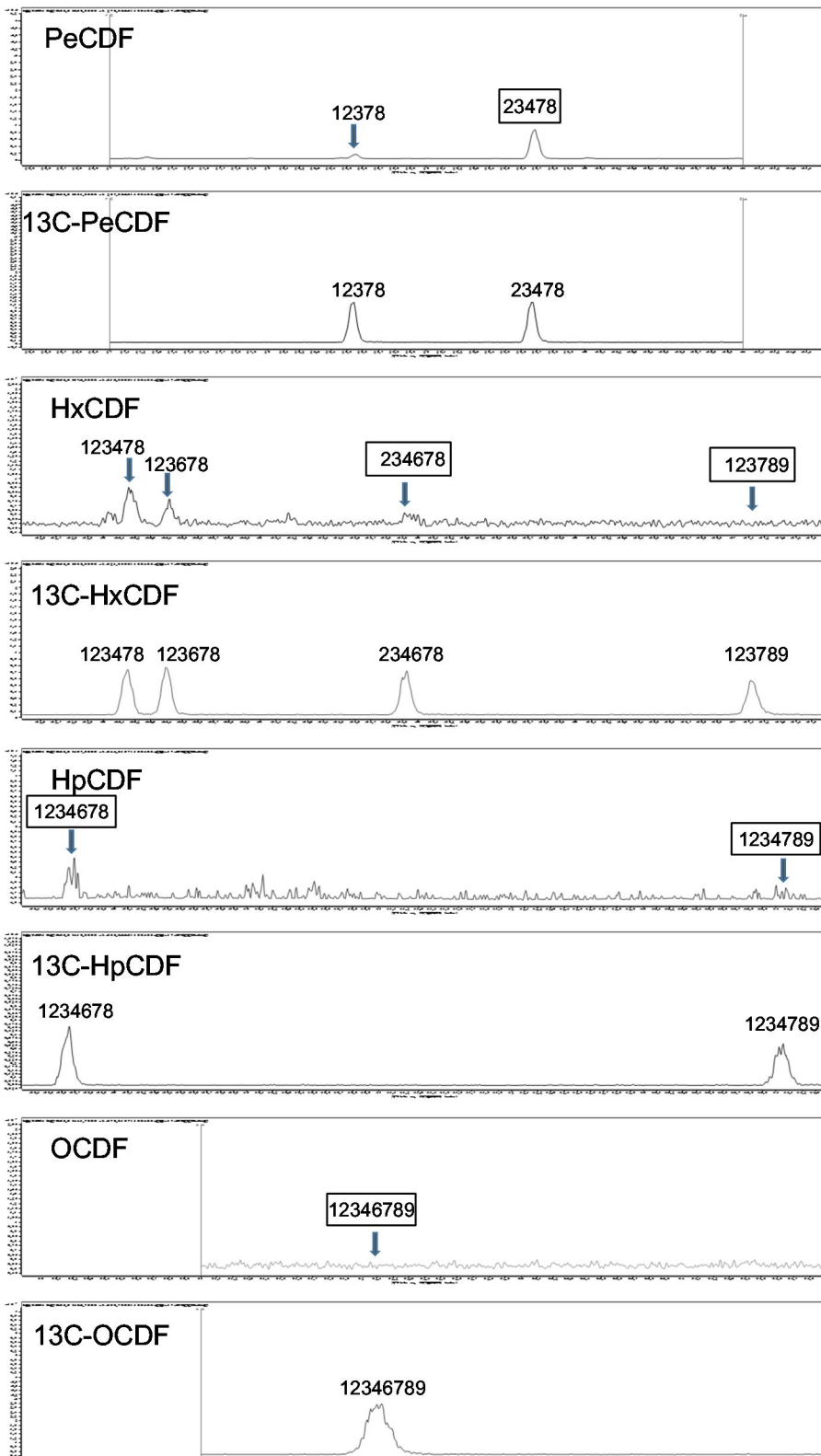


図2 PCDD/Fs 測定の MRM クロマトグラム (DB-17 対象異性体)

* は対象となる異性体

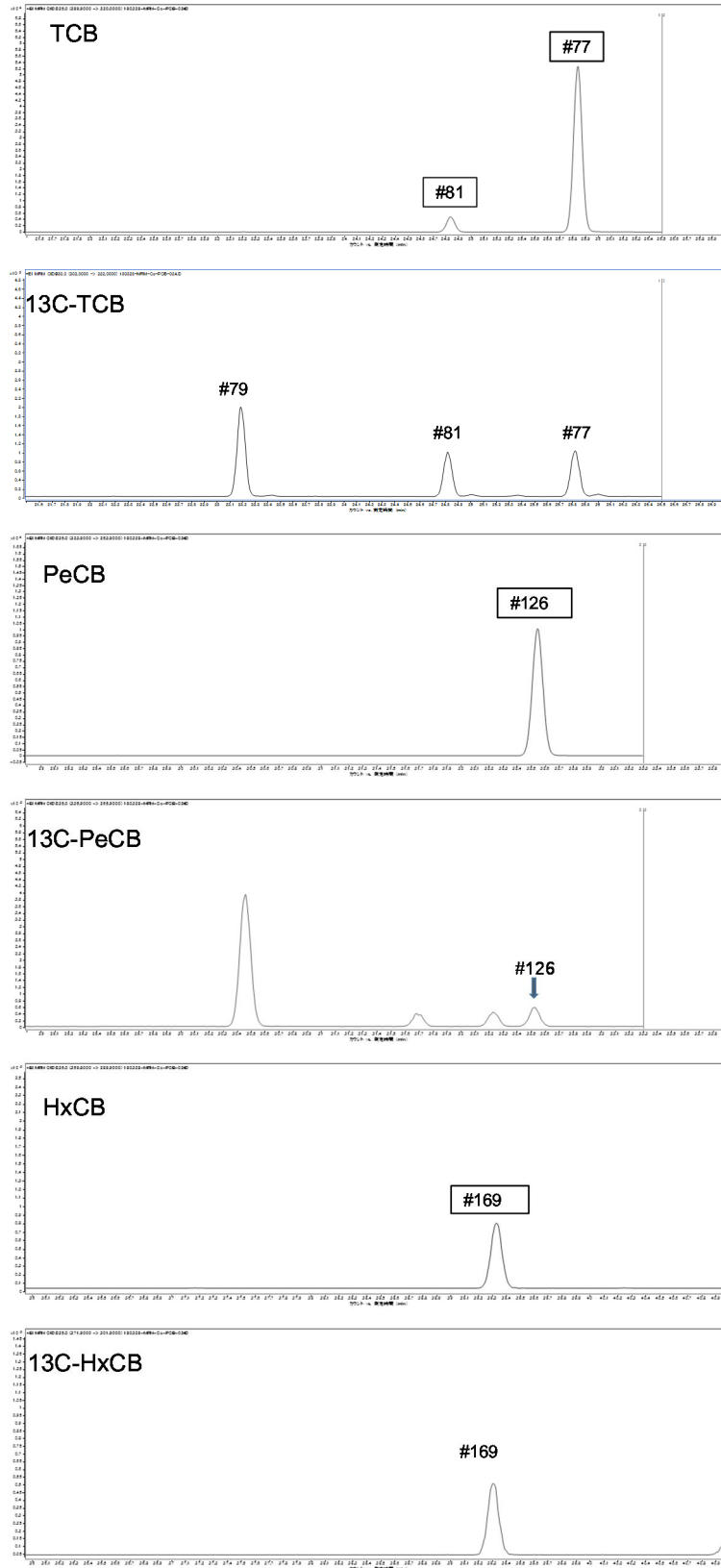


図 2 Co-PCBs 測定のための MRM クロマトグラム (ノンオルト体)
 * は対象となる異性体

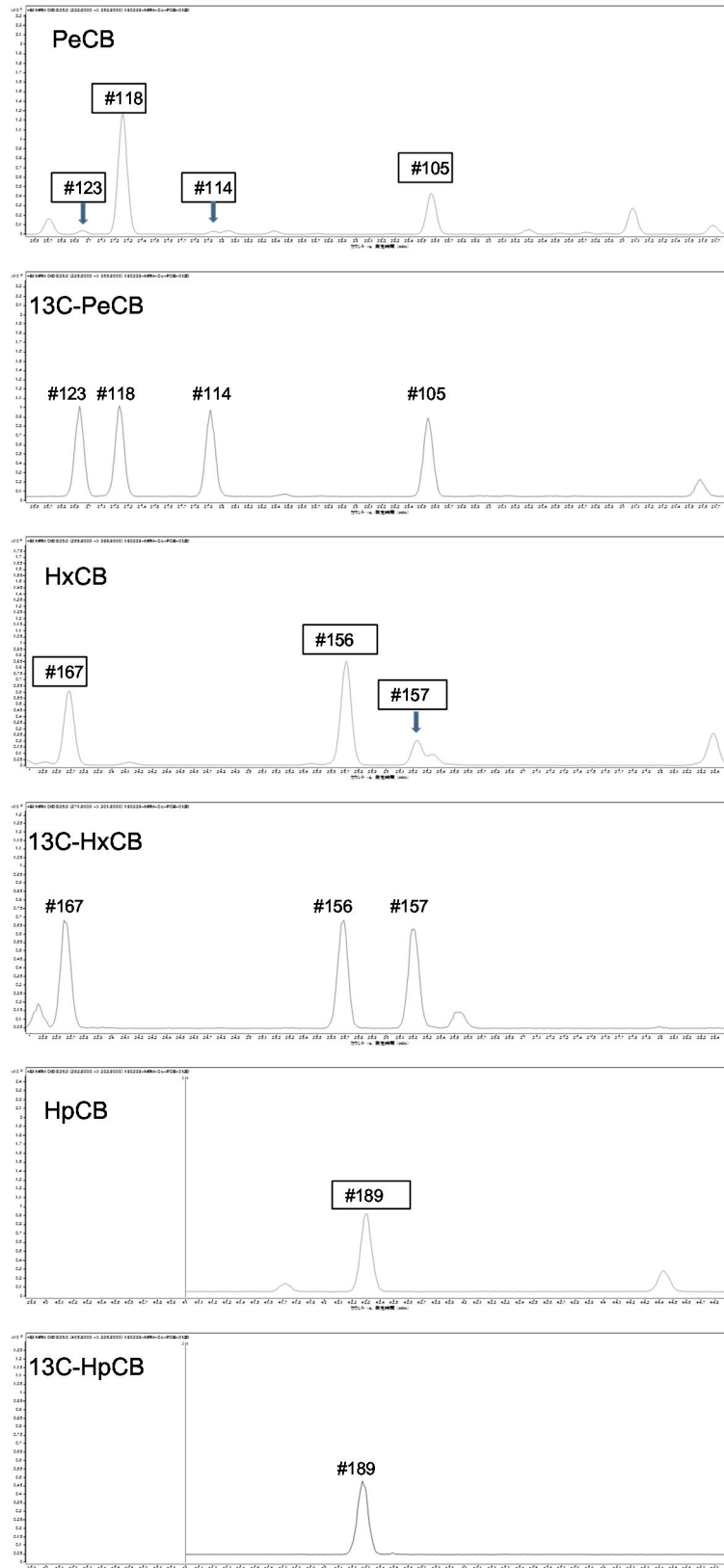


図 2 Co-PCBs 測定の MRM クロマトグラム(モノオルト体)

* は対象となる異性体

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

（H29-食品-指定-010）

平成29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。また、近年では食品からの曝露と疾患との関連性も危惧されており、早急なモニタリング調査が望まれている。そこで、液体クロマトグラフィータンデム質量分析法（LC-MS/MS）による分析法開発を実施した。昨年度、設定及び入手可能な標準品を参考にLC-MS/MS分析を検討した結果、ESI-ネガティブモード及びC₈系分離カラムを用いることで、良好な一斉測定が可能であった。本手法を用いて、食品分析へ応用することとした。昨年度の国際的食品モニタリング調査より、魚介試料の代表として、マグロを用いて検討することとした。また、目標定量限界値を0.1 ng/gとし、試料量を10 gに対して、濃縮して100 μLまで可能であった。試料からの抽出にはアセトニトリル、脱脂にはヘキサンを用いた。その後、本試験溶液の精製には、Presep PFC- が有効であることが分かった。本カートリッジを用いて検討した結果、炭素鎖C₂もしくはC₃以下では殆ど保持されない、また、長い場合C₁₂以上になると溶出が困難であることが判明した。これらの検討より、食品からの前処理を構築することとした。

A. 研究目的

有機フッ素化合物（Perfluorocompounds: PFCs）は、その一部に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。その一方で、国際レベルでは、食品に残留し、ヒト曝露の一因になっている事が危惧されている。特に近年米国ハーバード大学より報告された事例では、PFCsのヒト曝露は、明らかな食品摂取（特に魚介類、ポップコーン

など）から、血液レベルを上昇させ、2型糖尿病と関連することを示唆している（図1）¹⁾。また、妊娠初期のPFCs曝露は、母体および胎児の甲状腺機能に影響を与えることも報告している²⁾。いずれも、2018年に発表された研究内容であり、今後も食品の曝露と具体的な疾患や生体機能への影響が議論されていくものと思われる。一方で、日本国内では、環境汚染モニタリングや野生生物などの実態調査が主課題となっている。そのなか、北海道大学の研究チームが、国内の妊娠におけるPFCs曝露において、4歳児まで調査した結果、感染性疾患との関連性を明らかにした（図2）³⁾。つまり、今後のPFCs関連は、曝露実態とヒト疾患の具体的な要因となり得るかを議論し、解明していくことに焦点をあてている。そのために

は、具体的にリスクの高い妊娠期にどのような食事スタイルを推奨するのか、PFCsを極力曝露しない食材・食品は何かなどを具体的な分析評価のもと、示す必要性がある。そこで、本研究では、PFCsの食品曝露に関する傾向を立証するため、それに不可欠な分析法の開発を検討することとした。

現在までに報告されているPFCsの分析法を総括するとその殆どが液体クロマトグラフィータンデム質量分析法(LC-MS/MS)によるエレクトロスプレーイオン化法(ESI)のネガティブモードを利用している。例えば、近年の報告では、対象試料からアセトニトリル抽出し、C₁₈系の固相抽出により精製を行い、逆相系カラムによるLC-MS/MS分析を実施している⁴⁾。そこで、本研究では、既報を参考として、LC-MS/MSを用いた食品試料(魚介類など)からの分析法開発を検討することとした。

B. 研究方法

標準品:今回、分析対象としたPFCsの略名、構造式、分子量、入手試薬メーカーおよび純度を表1に示す。また、その際に用いた内標準物質も示す。

試薬:本実験に用いた試薬は、アセトニトリル(和光純薬社製)、メタノール(和光純薬社製)、*n*-ヘキサン(和光純薬社製)、ギ酸(和光純薬社製)、アンモニア水(和光純薬社製)、酢酸アンモニウム(和光純薬社製)である。

標準溶液の調製方法:PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFDoA、PFTTrDA、PFTeDA、PFHxS、PFOSはメタノールを用いて、1000 μg/mL(ppm)の標準原液に調製した。PFBS、PFHpS、ipPFNS、PFDS、PFDoS、NaDONA、F-53は、50 ppmの標準原液とした。また、ipPFNAは45 ppmに調製した。検量線用標準溶液は、各標準原液からメタノールで希釈し、100

ng/mL(ppb)の混合液を調整した。その後、本溶液を段階的に希釈し、検量線用標準溶液を調製した。

遠心分離機:日立社製CF15RN
ホモジナイザー:SPEC社製2010 Geno/Grinder
固相抽出カラム:和光純薬社製Presep[®] PFC-(60 mg/3 mL)
LC装置:Waters社製Acquity H Class
MS装置:Waters社製Xevo TQD

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:80/20(2 min)から5/95(20 min)のグラジエントモードで送液した。

カラム:GLサイエンス社製Inertsil C8-4HP(2.1 × 100 mm, 粒子径3 μm,)
カラム温度:40
流速:0.2 mL/min
注入量:10 μL

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

食品の前処理の検討:食品試料10 gに対して、1%ギ酸アセトニトリル溶液15 mL、ヘキサン5 mLを加えて、2010 Geno/Grinder(1600 rpm、15分間)によりホモジナイズを行う。添加回収実験のときは、食品試料に50 ppbの混合標準溶液を100 μL添加し、

室温で 30 分程度馴染ませてから抽出操作を実施した。また、その際、適時、内標準物質溶液も添加している。ホモジナイズの後、試料溶液を遠心分離機で 12000 rpm で 20 分間行い、上清を別の遠心管に移した。本操作は、3 回繰り返した。その後、ヘキサン層は除き、アセトニトリル層を濃縮し、3 mL 程度とした。その溶液に 0.5%ギ酸水溶液を 20 mL 程度加えて混合した。

次に、精製過程を実施する。精製には、和光純薬社製 Presep[®] PFC- を用いた。コンディショニングには、メタノール 5 mL 及び 0.5%ギ酸水溶液 5 mL で行った。その後、上記の抽出溶液をカラムに添加した。抽出液を通過後、精製水 5 mL でカラムの洗浄を行い、溶出には 1%アンモニアメタノールもしくはアセトニトリルで行った。本溶液を濃縮乾固し、メタノール/水(50/50, v/v)100 μ L に希釈した。本溶液を遠心分離し、LC-MS/MS へ注入した。

C. 研究結果

C.1. LC-MS/MS の基礎的な検討

LC-MS/MS を利用した PFCs の分析法は様々な応用例が報告されている。2014 年、Tang らの報告では、ギ酸アンモニウムを移動相に添加し、逆相分配モードの分離カラムにより、ESI-ネガティブモードによる multiple reaction (MRM) mode による食用オイル、豚脂質の分析を行っている⁵⁾。今回、本報告を参考として、LC-MS/MS の分析法を検討した。表 1 には、それぞれの分析対象を示し、それぞれのイオン化条件を表 2 に示す。いずれも、既報⁵⁾とほぼ同じようなイオン化条件およびモニタリングイオンとなった。本条件を用いて、分離検討を行った結果、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。その後、本条件を用いて、検量線と検出限界などを算出した。検量線は、図 3 に示す。また、検出限界は表 2 に示す。以上より、LC-MS/MS の基礎的な検討が実施

できた。

C.2. 食品試料からの前処理の検討

前年度の国際的食品モニタリングの報告のメタ解析の結果、各食品において、定量限界値 0.1 ng/g 程度に設定する必要がある。また、特に魚介類に注目している報告が多く、その検出率も高かった。それに加え、調理により、PFCs 濃度が上昇すること、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ことが結論で得られている。そこで、初めにマグロ試料を用いた前処理の検討を行い、それを基盤に様々な食品試料へ展開することとした。

今回検討した食品試料の前処理過程を図 4 に示す。一般的に食品からの抽出は、酸性条件下、アセトニトリルで行い、脱脂を含めて、ヘキサンを用いた。ホモジナイズ後、上精を取り、ヘキサンで脱脂した。本溶液を様々な固相抽出カートリッジで検討した。一般的に用いられる C₁₈ 系および OASIS-HLB 固相抽出カートリッジを検討した結果、いずれも回収率が 10%以下となり、良好な結果を得ることができなかった。そこで、本研究では、PFCs 専用の和光純薬社製 Presep PFC- を用いることとした。精製水を用いて、カートリッジの検討した結果、炭素鎖が短い C₂F₅COOH では全く保持されず、他の PFCs と同じ条件では不可能であった。そのうえ、殆どの国際的食品曝露の検討では、対象から外れているため、本検討においても、除外することとした。また、炭素鎖が長いもの(C₁₇F₃₅FCOOH)は逆に保持が強く、メタノールもしくはアセトニトリルでは溶出することができなかった。そこで、本分析の対象は、炭素鎖 3~12 程度とすることとした。さらに、PFOSA は、塩基性化合物であり、物理的性質が全く異なり、他の PFCs と同じような条件では前処理は困難であった。そこで、関連物質は、NaDONA および F-53B とした。上記の条件により、様々な前処理の検討を行った。そ

の結果、マグロ試料からの添加回収について、以下のような結果を得られた。

「マグロ試料からの回収率の結果」

PFBA (C₃F₇COOH): 不検出

PFHxA (C₅F₁₁COOH): 121.0 ± 8.3%

PFOA (C₇F₁₅COOH): 106.9 ± 11.2%

PFUdA (C₁₀F₂₁COOH): 123.7 ± 10.4%

PFTrDA (C₁₂F₂₇COOH): 123.1 ± 29.4%

PFBS (C₄F₉SO₃H): 97.5 ± 4.0%

PFHxS (C₆F₁₃SO₃H): 104.0 ± 6.8%

PFOS (C₈F₁₇SO₃H): 106.3 ± 9.0%

いずれも n=3 の繰り返し再現性

これらの予備検討の結果、カルボキシル基を有する PFCs では、炭素鎖 3 ではカートリッジに保持されない可能性があり、更なる検討が必要である。一方で、スルホン基を有する PFCs では、ある程度炭素が短くても保持されることが分かった。一方で、炭素が長くなるとカートリッジより、溶出され難くなる。そこで、メタノールのみ溶出では、炭素鎖が 10 を超えるとその傾向が観察された。そこで、溶出液にアセトニトリルもしくはそれよりも溶出力の高い溶媒が必要である可能性が示唆された。また、食品試料によるイオン化抑制効果も予想されたため、カートリッジの洗浄に関する必要性も分かった。

D. 考察

昨年度に引き続き、PFCs のヒト曝露調査の結果、近年では具体的な疾患の原因となり得ることが判明し、総合的な食品分析の結果に基づく、リスクアセスメントが必要であることが判明した。そこで、本研究では、既報⁵⁾に従い、LC-MS/MS による PFCs の分析法開発および食品への応用を検討することとした。昨年度の食品リスク評価および標準品の入手などの条件から 25 種類 PFCs を対象に分析法を検討した結果、いずれも良好なイオン化、分離分析、感度を得

ることができた。特に PFCs 分析の特徴としては、ESI-ネガティブイオンモードを用いて、C₈系分離カラムを用いることで有用性を見出した。それにより、良好な分離分析が達成できた。次に、食品の前処理を検討した。今回、魚介類の代表例として、マグロ試料を用いた前処理を検討し、様々な食品へ展開することとする。昨年までの食品モニタリング調査から定量限界値は 0.1 ng/g を目標値とした。また、食品分析に利用する試料量は 10 g 程度とし、濃縮倍率を 100 μL とすることが達成できるものと確定した。抽出には、一般的な酸性条件下、アセトニトリルを用いた。また、脱脂にはヘキサンを用い、3 回程度繰り返した。その後、固相抽出による精製を行うため、様々なカートリッジを検討した結果、Presep PFC- を用いることとした。固相抽出の基礎的検討として、25 種類の PFCs を用いた結果、炭素鎖が 2 および 14 では、良好な保持ができず、今回は対象から外すこととした。さらに、PFOSA は他の PFCs と物理的性質が異なり、同一条件にて、前処理を行うことが困難であった。以上の理由より、炭素鎖 C₃ ~ C₁₃ 程度を分析対象とした。また、その他の PFCs としては、NaDONA および F-53B を対象として検討した。本条件より、マグロ試料を用いた結果、カルボキシル基を有する PFCs では、炭素鎖 3 ではカートリッジに保持されない可能性が分かった。また、スルホン基を有する PFCs では、ある程度炭素が短くても保持されることが分かったが、炭素が長くなるとカートリッジより、溶出され難くなった。そこで、メタノールのみ溶出では、炭素鎖が 10 を超えるとその傾向が観察された。そこで、溶出液にアセトニトリルもしくはそれよりも溶出力の高い溶媒が必要である可能性が示唆された。また、イオン化抑制効果も予想されたため、カートリッジの洗浄に関する必要性も分かった。

E. 結論

本基礎的な検討より、下記のことことが判明した。また、今後はさらなる高精度かつ有用な多種類へ対応できる前処理を構築することが望まれた。

- ・LC-MS/MSにより、25種類のPFCsの一斉分析が達成できた。

- ・前処理においては、抽出に酸性条件下、アセトニトリルで行い、ヘキサンによる脱脂も望まれた。

- ・Presep PFC- を用いる場合、炭素鎖が短いもの(C₂もしくはC₃)では殆ど保持されず、逆に長いもの(C₁₃以上)では、その溶出が困難であることが分かった。

- ・PFOSAは物性が異なり、同一条件にて前処理を行うことが困難であった。

これらの要点より、様々な食品に対応できるPFCsの前処理法の確立が重要なこととであり、今後、更なる改良と改善を行う必要がある。

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) Sun, Q., Zong, G., Valvi, D., Nielsen, F., Coull, B., Grandjean, P.: Plasma Concentrations of Perfluoroalkyl Substances and Risk of Type 2 Diabetes: A Prospective Investigation among U.S. Women. *Environ. Health Perspect.* 126,

037001. (2018).

- 2) Preston, E.V., Webster, T.F., Oken, E., Claus Henn, B., McClean, M.D., Rifas-Shiman, S.L., Pearce, E.N., Braverman, L.E., Calafat, A.M., Ye, X., Sagiv, S.K. Maternal Plasma per- and Polyfluoroalkyl Substance Concentrations in Early Pregnancy and Maternal and Neonatal Thyroid Function in a Prospective Birth Cohort: Project Viva (USA). *Environ. Health Perspect.* 126, 027013. (2018).

- 3) Goudarzi, H., Miyashita, C., Okada, E., Kashino, I., Chen, C.J., Ito, S., Araki, A., Kobayashi, S., Matsuura, H., Kishi, R. Prenatal exposure to perfluoroalkyl acids and prevalence of infectious diseases up to 4years of age. *Environ. Int.* 104, 132-138. (2017).

- 4) Martín, J., Rodríguez-Gómez, R., Zafra-Gómez, A., Alonso, E., Vílchez, J.L., Navalón, A. Validated method for the determination of perfluorinated compounds in placental tissue samples based on a simple extraction procedure followed by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. *Talanta* 150, 169-176. (2016).

- 5) Tang, C., Tan, J., Wang, C., Peng, X. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in cooking oil and pig adipose tissue using reversed-phase liquid-liquid extraction followed by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1341, 50-56. (2014).

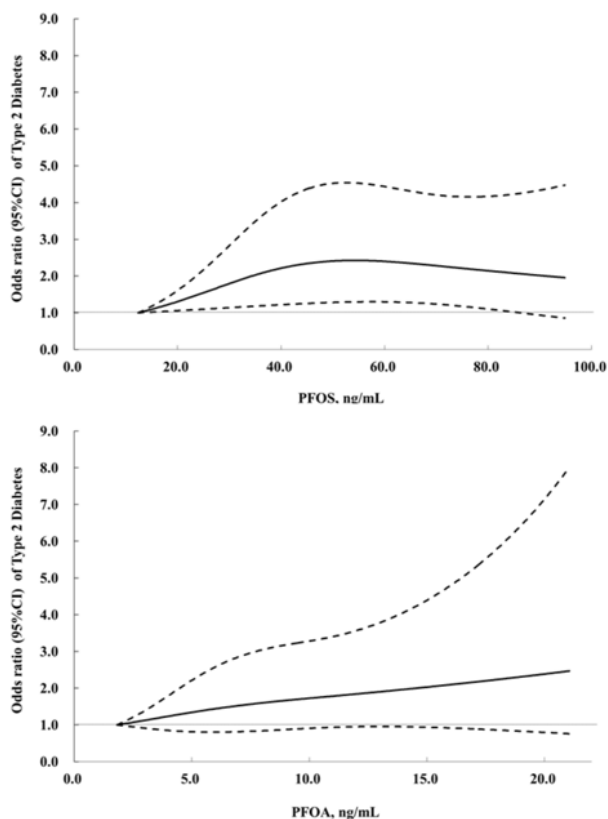


図 1. パーフルオロオクタン酸 (PFOA) およびパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) と 2 型糖尿病との関連性¹⁾

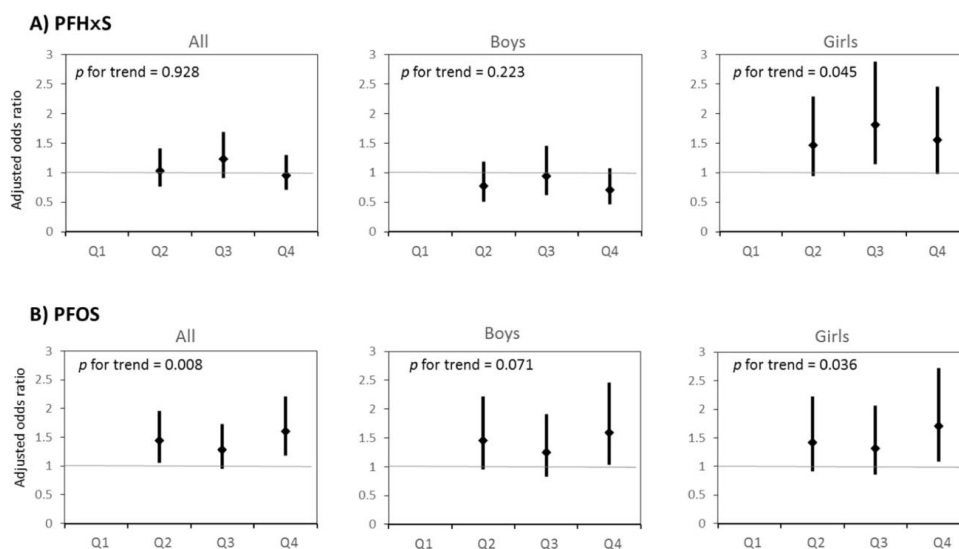
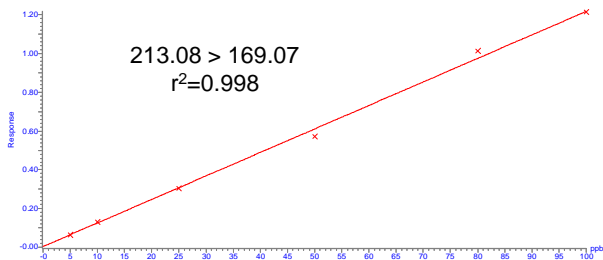
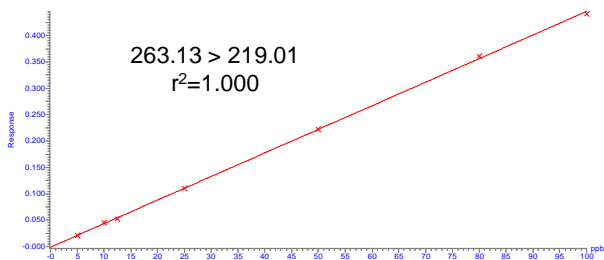


図 2. 感染性疾患と妊娠中の PFCs 血中濃度の関連性³⁾

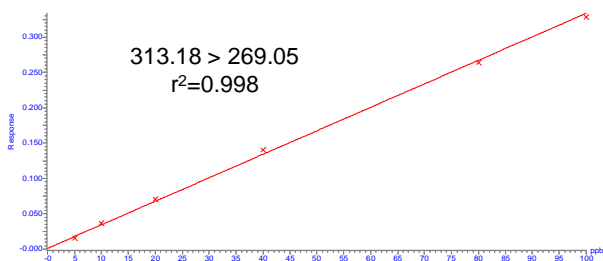
PFBA
 Compound name: PFBA
 Correlation coefficient: $r = 0.999074$, $r^2 = 0.998149$
 Calibration curve: $0.0121407 * x + 0.00406025$
 Response type: Internal Std (Ref 26), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



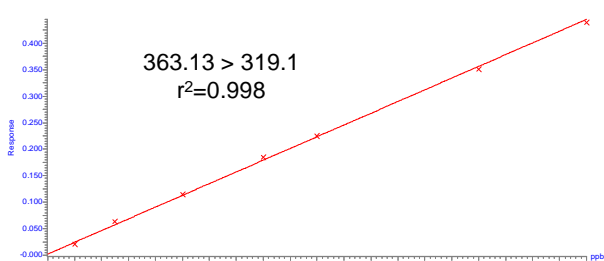
PFPeA
 Compound name: PFPeA
 Correlation coefficient: $r = 0.998625$, $r^2 = 0.996651$
 Calibration curve: $0.00446781 * x - 0.00111894$
 Response type: Internal Std (Ref 27), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



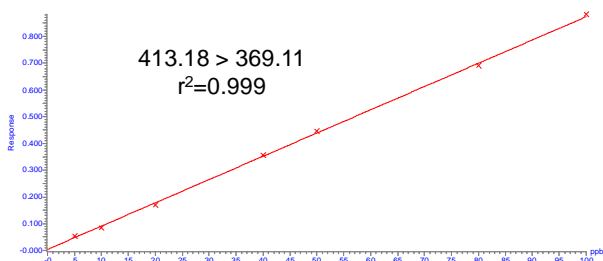
PFHxA
 Compound name: PFHxA
 Correlation coefficient: $r = 0.999230$, $r^2 = 0.998460$
 Calibration curve: $0.00333416 * x + 0.00129392$
 Response type: Internal Std (Ref 27), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



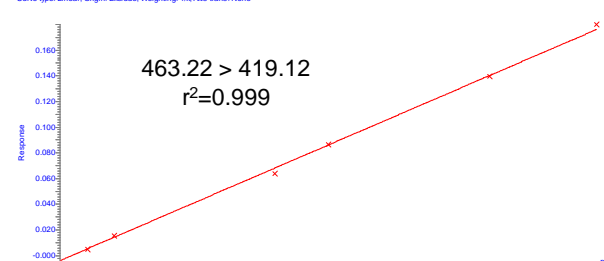
PFHpA
 Compound name: PFHpA
 Correlation coefficient: $r = 0.999054$, $r^2 = 0.998108$
 Calibration curve: $0.00442923 * x + 0.00225479$
 Response type: Internal Std (Ref 27), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



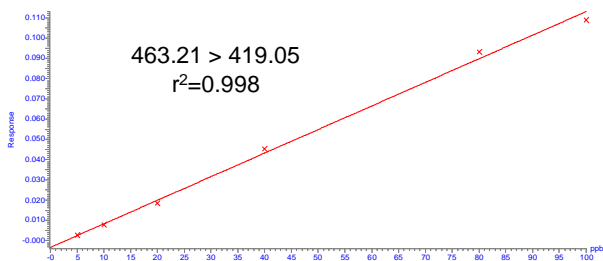
PFOA
 Compound name: PFOA
 Correlation coefficient: $r = 0.999408$, $r^2 = 0.998816$
 Calibration curve: $0.00898666 * x + 0.00418981$
 Response type: Internal Std (Ref 29), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFNA
 Compound name: PFNA
 Correlation coefficient: $r = 0.999321$, $r^2 = 0.998643$
 Calibration curve: $0.00778981 * x + 0.00267987$
 Response type: Internal Std (Ref 29), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



ipPFNA
 Compound name: ipPFNA
 Correlation coefficient: $r = 0.998757$, $r^2 = 0.997515$
 Calibration curve: $0.00116434 * x + 0.00335971$
 Response type: Internal Std (Ref 29), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFDA
 Compound name: PFDA
 Correlation coefficient: $r = 0.998938$, $r^2 = 0.997677$
 Calibration curve: $0.000471307 * x + 0.00115909$
 Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

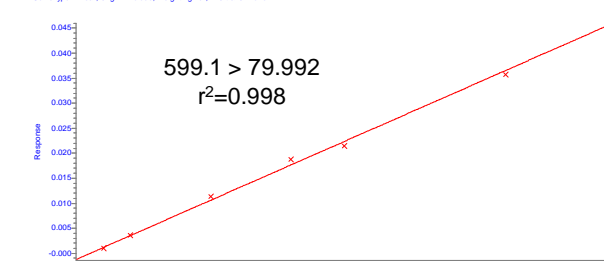
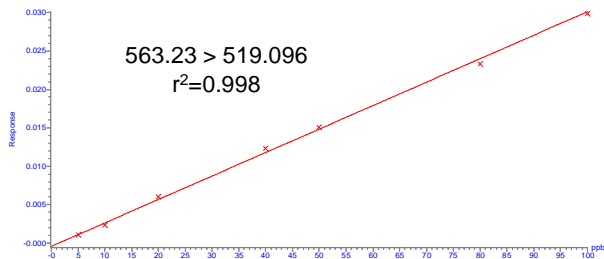


図 3. LC-MS/MS による PFCs の検量線

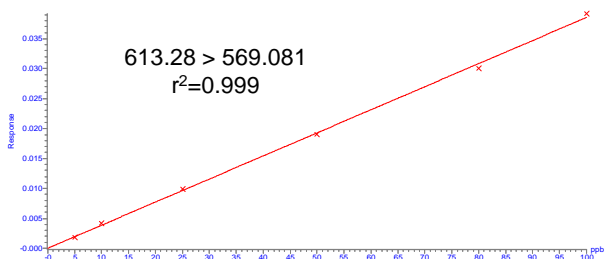
PFUdA

Compound name: PFUdA
Correlation coefficient: $r = 0.999070$, $r^2 = 0.998141$
Calibration curve: $0.000325449 \cdot x + -0.00043817$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



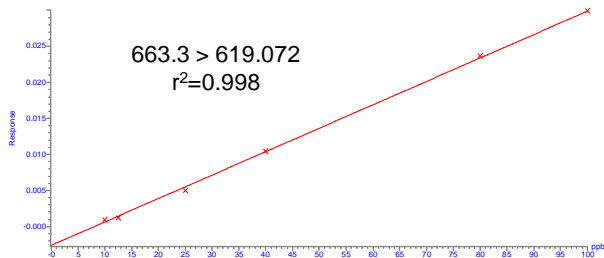
PFDaA

Compound name: PFDaA
Correlation coefficient: $r = 0.999442$, $r^2 = 0.998885$
Calibration curve: $0.000385477 \cdot x + 1.03344e-005$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



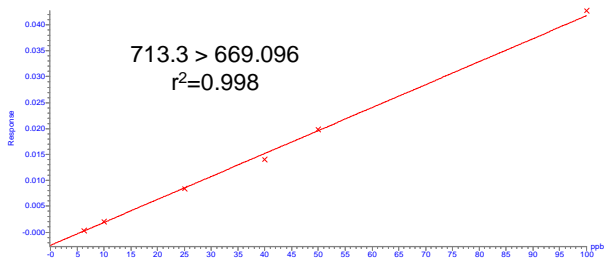
PFTrDA

Compound name: PFTrDA
Correlation coefficient: $r = 0.999001$, $r^2 = 0.998001$
Calibration curve: $0.000325449 \cdot x + -0.00051286$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



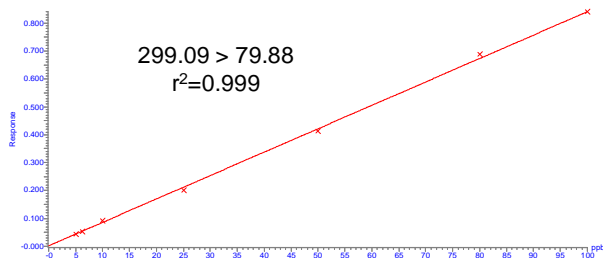
PFTeDA

Compound name: PFTeDA
Correlation coefficient: $r = 0.999105$, $r^2 = 0.998032$
Calibration curve: $0.000443427 \cdot x + -0.00024699$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



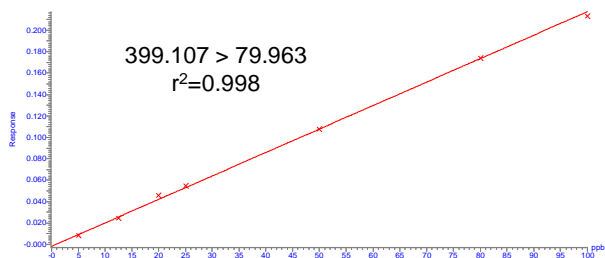
PFBS

Compound name: PFBS
Correlation coefficient: $r = 0.999481$, $r^2 = 0.998963$
Calibration curve: $0.00838528 \cdot x + 0.00234306$
Response type: Internal Std (Ref 28), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



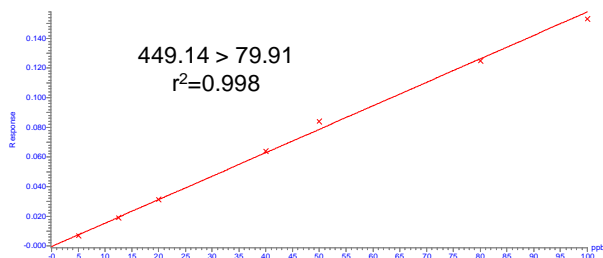
PFHxS

Compound name: PFHxS
Correlation coefficient: $r = 0.999181$, $r^2 = 0.998362$
Calibration curve: $0.00219135 \cdot x + -0.00175884$
Response type: Internal Std (Ref 28), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFHpS

Compound name: PFHpS
Correlation coefficient: $r = 0.999009$, $r^2 = 0.998019$
Calibration curve: $0.00158401 \cdot x + -0.000465081$
Response type: Internal Std (Ref 28), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFOS

Compound name: PFOS
Correlation coefficient: $r = 0.999472$, $r^2 = 0.998945$
Calibration curve: $0.00415311 \cdot x + 0.00255907$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

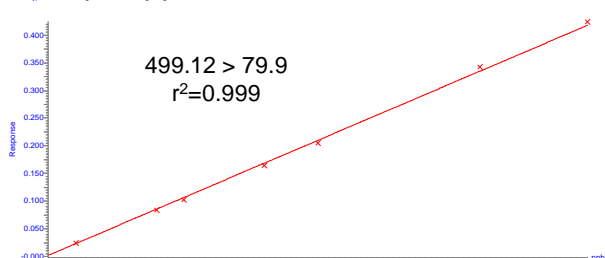
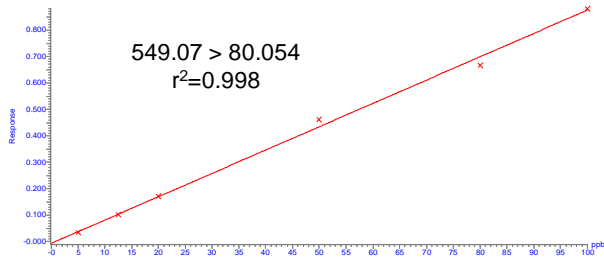


図 3. LC-MS/MS による PFCs の検量線

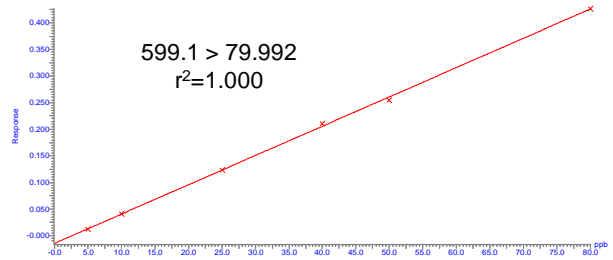
ipPFNS

Compound name: ipPFNS
Correlation coefficient: $r = 0.998877$, $r^2 = 0.997755$
Calibration curve: $0.00852012 \cdot x + -0.0063746$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



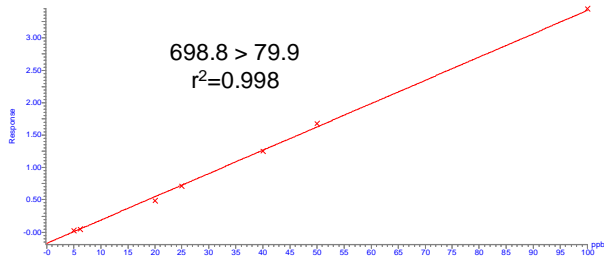
PFDS

Compound name: PFDS
Correlation coefficient: $r = 0.999792$, $r^2 = 0.999584$
Calibration curve: $0.00550557 \cdot x + -0.0143893$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



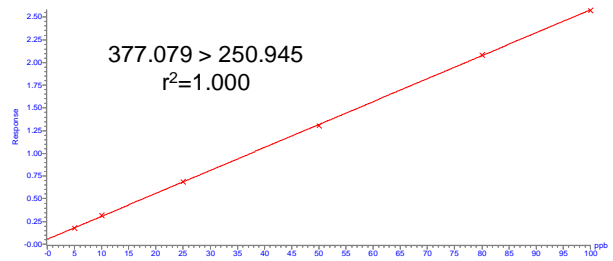
PFDoS

Compound name: PFDoS
Correlation coefficient: $r = 0.999076$, $r^2 = 0.998153$
Calibration curve: $0.0265273 \cdot x + -0.172689$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



NaDONA

Compound name: NaDONA
Correlation coefficient: $r = 0.999892$, $r^2 = 0.999764$
Calibration curve: $0.0252328 \cdot x + 0.0549148$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



F-53B

Compound name: F-53B
Correlation coefficient: $r = 0.999139$, $r^2 = 0.998279$
Calibration curve: $0.0251041 \cdot x + 0.0133012$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

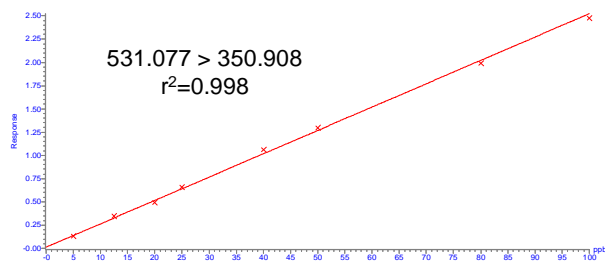


図 3. LC-MS/MS による PFCs の検量線

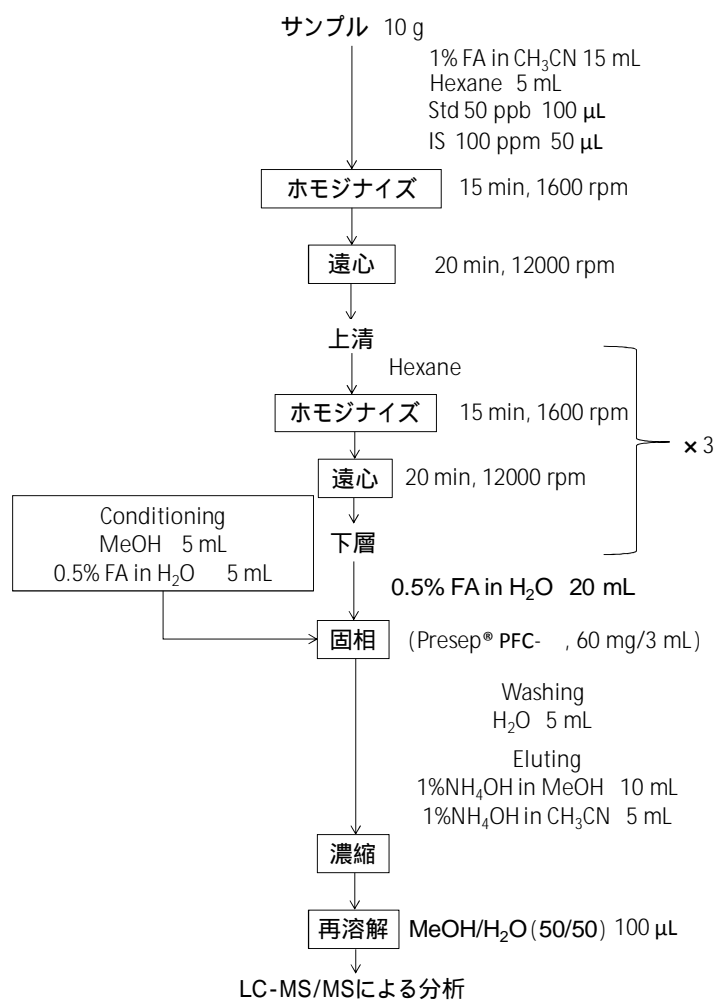


図 4. 食品からの前処理プロトコール

表 1. LC-MS/MS による分析対象の PFCs および内標準物質

	Analytes	M.W.	Brand	Purity	Internal standard material
PFBA	C ₃ F ₇ COOH	214	TCI	> 98.0%	MPFBA
PFPeA	C ₄ F ₉ COOH	264	TCI	> 98.0%	M5PFHxA
PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH	314	Wako	Unknown	M5PFHxA
PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	364	fluorochem	Unknown	M5PFHxA
PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	414	Wako	> 95.0%	13C PFOA
PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	464	fluorochem	Unknown	13C PFOA
ipPFNA	C ₇ (CF ₃)F ₁₄ COOH	464	Wellington L.	Unknown	13C PFOA
PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	514	Wako	Unknown	M7PFUdA
PFUdA	C ₁₀ F ₂₁ COOH	564	Wako	Unknown	M7PFUdA
PFDoA	C ₁₁ F ₂₃ COOH	614	Wako	Unknown	M7PFUdA
PFTrDA	C ₁₂ F ₂₅ COOH	664	Aldrich	> 97%	M7PFUdA
PFTeDA	C ₁₃ F ₂₇ COOH	714	fluorochem	Unknown	M7PFUdA
PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃ H	300	Wellington L.	Unknown	M3PFHxS
PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	400	Aldrich	98.0%	M3PFHxS
PFHpS	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	450	Wellington L.	Unknown	M3PFHxS
PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	500	TCI	> 98.0%	13C PFOS
ipPFNS	C ₈ (CF ₃)F ₁₆ SO ₃ H	550	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	600	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
PFDoS	C ₁₂ F ₂₅ SO ₃ H	700	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
NaDONA	C ₆ F ₁₂ O ₂ HCO ₂ Na	400	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
F-53B	C ₈ ClF ₁₆ OSO ₃ K	571	Wellington L.	Unknown	13C PFOS

表 2. LC-MS/MS による分析対象の PFCs の条件および検出・定量限界

Analytes	MW	Brand	Purity	Precursor Ion [M-H] ⁻	cone voltage (V)	Quantitative Ion (m/z)	Qualitative Ion (m/z)	collision energy (eV)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	Range (ppb)
PFBA	C ₈ F ₁₀ COOH	TCI	> 98.0%	213.1	20	169.1	213.1	10	0.1	0.2	5-100
PFPeA	C ₉ F ₁₁ COOH	TCI	> 98.0%	263.2	15	219.0	no	10	0.2	0.4	5-100
PFHxA	C ₁₀ F ₁₄ COOH	Wako	Unknown	313.2	20	269.1	118.8	10	0.05	0.1	5-100
PFHpA	C ₁₁ F ₁₅ COOH	fluorochem	Unknown	363.1	20	319.1	363.1	10	0.1	0.2	5-100
PFOA	C ₁₂ F ₁₈ COOH	Wako	> 95.0%	413.2	15	369.1	413.2	10	0.2	0.4	5-100
PFNA	C ₁₂ F ₁₈ COOH	fluorochem	Unknown	463.2	20	419.2	219.0	15	1.6	3.2	5-100
ipPFNA	C ₁₂ (CF ₃) ₂ F ₁₆ COOH	Wellington L.	Unknown	463.2	20	419.1	219.1	15	0.8	1.6	5-100
PFDA	C ₁₃ F ₁₉ COOH	Wako	Unknown	513.3	20	469.1	219.0	10	1.6	3.2	5-100
PRUDA	C ₁₆ F ₂₂ COOH	Wako	Unknown	563.3	25	519.1	319.2	10	0.8	1.6	5-100
PFDoA	C ₁₇ F ₂₃ COOH	Wako	Unknown	613.3	25	569.1	269.1	10	0.8	1.6	5-100
PFTDA	C ₁₈ F ₂₄ COOH	Aldrich	> 97%	663.3	30	619.1	269.2	10	0.4	0.8	5-100
PFTeDA	C ₁₈ F ₂₄ COOH	fluorochem	Unknown	713.3	25	669.1	419.2	10	1.6	3.2	5-100
PFHxDA	C ₁₈ F ₂₄ COOH	fluorochem	Unknown	813.4	30	769.1	469.2	10	0.4	0.8	5-100
PFODA	C ₁₉ F ₂₆ COOH	Wellington L.	Unknown	913.4	35	869.0	219.3	15	3.2	6.3	5-100
PFBS	C ₉ F ₁₃ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	299.1	50	79.9	98.9	30	0.2	0.4	5-100
PFHxS	C ₁₀ F ₁₄ SO ₂ H	Aldrich	98.0%	399.1	50	80.0	98.9	35	5	12.5	5-100
PFHpS	C ₁₁ F ₁₅ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	449.1	50	79.9	99.0	50	0.8	1.6	5-100
PFOS	C ₁₂ F ₁₈ SO ₂ H	TCI	> 98.0%	499.1	50	79.9	99.0	45	1.6	3.2	5-100
ipPFNS	C ₁₂ (CF ₃) ₂ F ₁₆ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	549.1	50	80.0	130.0	50	0.2	0.4	5-100
PFDS	C ₁₆ F ₂₂ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	599.1	50	80.0	99.0	45	0.8	1.6	5-100
PFDS	C ₁₆ F ₂₂ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	699.8	50	79.9	98.9	55	0.2	0.4	5-100
PFOSA	C ₉ F ₁₃ SO ₂ NH ₂	Aldrich	Unknown	499.1	50	78.0	no	30	0.2	0.4	5-100
NADONA	C ₉ F ₁₂ O ₂ HCO ₂ Na	Wellington L.	Unknown	377.1	40	250.9	84.8	10	0.2	0.4	5-100
F-53B	C ₈ O ₂ F ₁₆ OSOK	Wellington L.	Unknown	531.1	45	350.9	82.9	25	0.1	0.2	5-100

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29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 ダイオキシン類環境より主に食物を介して体内に蓄積され分解されることが少ない。女性の場合に、母体が妊娠するまでに摂取したダイオキシン類が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。科学的に母乳は乳児にとって最適の栄養であることが示されているが、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。この継続的な調査結果により、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なってきている。ただし、第1子が母乳で育てられている場合に、生後1か月の時点で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9.26 pg-TEQ/g-fatであった。平均値の経緯をみると平成25年度以降、7.3から9.78 pg-TEQ/g-fatを推移しており、それまで認められた漸減傾向が明らかではなくなっている。ダイオキシン対策が進んだ中で、母乳中のダイオキシン類濃度はプラトーに達してきていることが推察された。

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

乳児にとって母乳栄養は最適な栄養法であり、厚生労働省では長年にわたり行政として母乳栄養を推進してきている。母乳は栄養価や移行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ている。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、母乳は母体が摂取した環境からの影響を間接的に受けるため、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。これまでの厚生労働科学研究での母乳内のダイオキシン類汚染についての調査結果より母体内に妊娠までに蓄積されたダイオキシンは、特に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、第二子以降は有意に低濃度となることを示されている。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。

また、第一子の母乳中のダイオキシン分泌量が長期間におよぶ母体中のダイオキシンの蓄積量を反映すると仮定すると、妊娠までの母体の長期のダイオキシン汚染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20年間継続して母乳でのダイオキシン濃度のデータを蓄積してきている。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 22 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。(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 9.266 ± 5.770 pg-TEQ/g-fat (中央値 8.096、範囲 3.800 ~ 31.120)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)。最近の 5 年間については、平成 25 年度から 28 年度までの数値と比較検討した(表 2)。統計的な検討では、PCDD を除き PCDF, Coplanar PCBs, Total につい

ては、共分散分析にて有意差を認めなかった。PCDD については、共分散分析にて有意差 ($P=0.005$) を認めたが、平成 29 年度については、他年度と比較して多重比較による有意差を認めなかった (Bonferroni 補正による t 検定)。

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、昨年よりもやや高い値であったが、過去 4 年間と比較してほぼ同レベルであった。平成 9 年度の調査開始以来平成 25 年度まで認められていた長期漸減傾向は、25 ~ 28 年度では確認できなくなってきていた。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プラトーに達している可能性が考えられる。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がどうかについては、今後も調査を継続していくことが必要である。

研究協力者の Ae 等は、1998 年から 2015 年度までの厚生労働科学研究としての継続的に行われた全 1194 検体分の初産婦の母乳中のダイオキシン類濃度調査のデータを統計的に解析し、調査開始時の 20.8 pg-TEQ/g-fat から統計的に有意に低下していることを明らかにした (Ae R, et al. An 18-year follow-up survey of dioxin levels in human milk in Japan. J Epidemiol 2018)。この間、初産婦の年齢が上昇しており、初産までにダイオキシン類が蓄積する期間はむしろ長くなってきていたが、逆に母乳中のダイオキシン類濃度は低下しており、母体のダイオキシン類汚染が改善していることが示された。

E. 結論

平成 29 (2017) 年度に提供を受けた母乳中のダイオキシン類濃度は、調査開始時からの長期

間の漸減傾向の後、平成 25 年以降は同レベルで推移しており、定常的なレベルに達していることが考えられた。

F. 研究発表

1. 論文発表

1. Ae R, Nakamura Y, Tada H, Kono Y, Matsui E, Itabashi K, Ogawa M, Sasahara T, Matsubara Y, Kojo T, Kotani K, Makino N, Aoyama Y, Sano T, Kosami K, Yamashita M, Oka A. An 18-year follow-up survey of dioxin levels in human milk in Japan. *J Epidemiol* (in press)
2. Shimoda K, Mimaki M, Fujino S, Takeuchi M, Hino R, Uozaki H, Hayashi M, Oka A, Mizuguchi M: Brain edema with clasmatodendrosis complicating ataxia telangiectasia. *Brain Dev.* 2017;39(7):629-632.
3. Takeuchi M, Inuzuka R, Hayashi T, Shindo T, Hirata Y, Shimizu N, Inatomi J, Yokoyama Y, Namai Y, Oda Y, Takamizawa M, Kagawa J, Harita Y, Oka A: Novel RiskAssessment Tool for Immunoglobulin Resistance in Kawasaki Disease: Application Using a Random Forest Classifier. *Pediatr Infect Dis J.* 2017;36(9):821-826.
4. Fujii T, Oka A, Morioka I, Moriuchi H, Koyano S, Yamada H, Saito S, Sameshima H, Nagamatsu T, Tsuchida S, Inoue N; Japanese Congenital Cytomegalovirus Study Group: Newborn Congenital Cytomegalovirus Screening Based on Clinical Manifestations and Evaluation of DNA-based Assays for In Vitro Diagnostics. *Pediatr Infect Dis J.* 2017;36(10):942-946.
5. Inoue T, Nakamura A, Fuke T, Yamazawa K, Sano S, Matsubara K, Mizuno S, Matsukura Y, Harashima C, Hasegawa T, Nakajima H, Tsumura K, Kizaki Z, Oka A, Ogata T, Fukami M, Kagami M: Genetic heterogeneity of patients with suspected Silver-Russell syndrome: genome-wide copy number analysis in 82 patients without imprinting defects. *Clin Epigenetics.* 2017 15;9:52.
6. Udagawa T, Jo T, Yanagihara T, Shimizu A, Mitsui J, Tsuji S, Morishita S, Onai R, Miura K, Kanda S, Kajiho Y, Tsurumi H, Oka A, Hattori M, Harita Y: Altered expression of Crb2 in podocytes expands a variation of CRB2 mutations in steroid-resistant nephrotic syndrome. *Pediatr Nephrol.* 2017;32(5):801-809.
7. Tamura M, Ishizawa M, Isojima T, Özen S, Oka A, Makishima M, Kitanaka S: Functional analyses of a novel missense and other mutations of the vitamin D receptor in association with alopecia. *Sci Rep.* 2017;7(1):5102.
8. Kuroda Y, Mizuno Y, Mimaki M, Oka A, Sato Y, Ogawa S, Kurosawa K: Two patients with 19p13.2 deletion (Malan syndrome) involving NFIX and CACNA1A with overgrowth, developmental delay, and epilepsy. *Clin Dysmorphol.* 2017;26(4):224-227.
9. Inoue T, Nakamura A, Matsubara K, Nyuzuki H, Nagasaki K, Oka A, Fukami M, Kagami M: Continuous hypomethylation of the KCNQ10T1:TSS-DMR in monozygotic twins discordant for Beckwith-Wiedemann syndrome. *Am J Med Genet A.* 2017;173(10):2847-2850.
10. Seki M, Kimura S, Isobe T, Yoshida K, Ueno H, Nakajima-Takagi Y, Wang C, Lin L, Kon A, Suzuki H, Shiozawa Y, Kataoka K, Fujii Y, Shiraishi Y, Chiba K, Tanaka H, Shimamura T, Masuda K, Kawamoto H, Ohki K, Kato M, Arakawa Y, Koh K, Hanada R, Moritake H, Akiyama M, Kobayashi R, Deguchi T, Hashii Y,

Imamura T, Sato A, Kiyokawa N, Oka A, Hayashi Y, Takagi M, Manabe A, Ohara A, Horibe K, Sanada M, Iwama A, Mano H, Miyano S, Ogawa S, Takita J: Recurrent SPI1 (PU.1) fusions in high-risk pediatric T cell acute lymphoblastic leukemia. Nat Genet. 2017;49(8):1274-1281.

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。

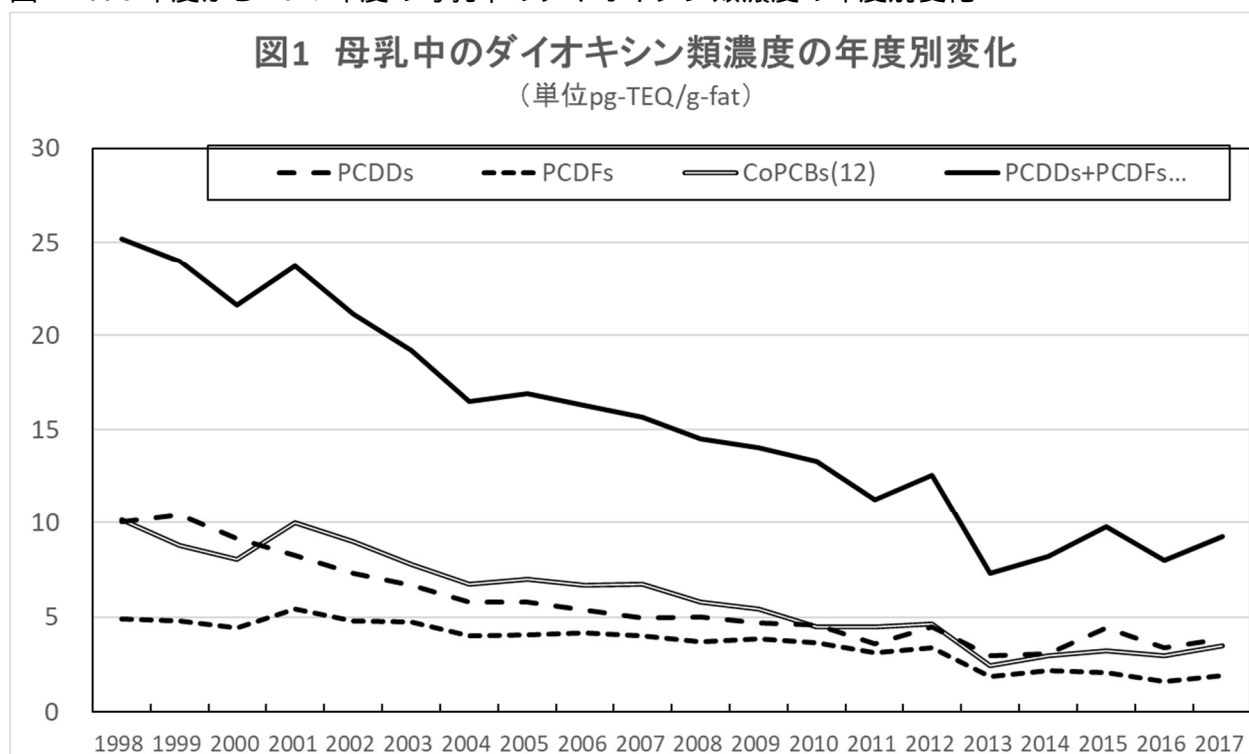
表1 母乳中ダイオキシン類濃度（平成29（2017）年度）

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	3.853	1.677	3.498	7.398	1.677
PCDFs-TEQ	1.930	0.864	1.750	4.149	0.864
PCDDs/PCDFs-TEQ	5.783	2.521	5.192	11.547	2.521
Non-ortho PCBs-TEQ	3.245	3.523	2.333	18.262	1.160
Mono-ortho PCBs-TEQ	0.238	0.250	0.169	1.311	0.084
Coplanar PCBs-TEQ	3.483	3.771	2.520	19.573	1.244
Total-TEQ	9.266	5.770	8.096	31.120	3.800

表2 平成25（2013）年度から29（2017）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	29年度
PCDDs-TEQ	3.00	3.06	4.45	3.40	3.85
PCDFs-TEQ	1.86	2.18	2.09	1.63	1.93
Coplanar PCBs-TEQ	2.43	2.98	3.24	2.96	3.48
Total-TEQ	7.30	8.22	9.78	8.00	9.266

図1 1998年度から2017年度の母乳中のダイオキシン類濃度の年度別変化



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29年度研究分担報告書

研究分担課題：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

研究分担者 畝山智香子

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。本課題では世界の食品安全担当機関が評価している各種汚染物質の暴露マージン（MOE）についての情報を継続的に収集している。さらに2017年には欧州において、鶏卵からフィプロニルが検出されるという事件がおこった。食品に意図せぬ汚染があったことが発覚した場合の危機管理の参考とするため、その経緯と各国の対応をまとめた。

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。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の参考として、世界の食品安全担当機関が評価している各種汚染物質の暴露マージン（MOE）についての情報を継続的に収集している。さらに2017年には欧州において、鶏卵から、使用が認められていない殺虫剤成分であるフィプロニルが検出されるという事件がおこった。食品に意図せぬ汚染があったことが発覚した場合の危機管理の参考とするため、その経緯と各国の対応をまとめた。

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と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. 研究結果

MOEについては2017年の更新分を表1に示した。

フィプロニル事件については年表を表2に、各国の規制機関が発表したFAQを表3に示した。またベルギーAFSCAが発表した経緯の図を和訳したものを図1にした。

またフィプロニル事件に関して収集してきた情報を参考資料1（欧州）及び2（韓国・台湾）として添付した。

D. 考察

1. MOEについて

これまでの知見と大きく異なるようなものは

ない。近年注目されているのはピロリジジナルカロイドで、広範な食品から検出されているものの、ハーブティーなどは妊娠可能年齢の女性のような特にリスクについて注意する必要のある集団が好んで飲む傾向があるため注意喚起されている。日本でも妊娠中や授乳中にカフェインを避けたいと考える人たちがリスクを知らずに選ぶ可能性があるため実態把握と注意喚起は検討してもいいかもしれない。フランは瓶詰めや缶詰ベビーフードを与える場合に暴露量が多くなる傾向があるが、加熱により減少する。

2. フィプロニル事件

2017年7月、ベルギーが卵のフィプロニル汚染をRASFFにより通知したことから事件が始まった。メディアが大きく報道するようになったのは8月に入ってからである。卵に使うことができないフィプロニルを使っていたのは欧州では主にオランダで、オランダはもともと欧州で流通する卵の主な生産国であるため欧州の多くの国に汚染卵が流通した。汚染の由来は鶏に感染するワクモの処理を依頼したChickfreindという業者が違法にフィプロニルを使ったため、この業者は逮捕され刑事事件として手続きが進行中である。Chickfreindは処理に使う薬剤の成分を開示せず「秘密のハーブ」と称していたとのことである。汚染卵の流通量が多かったのはドイツとベルギーだった。英国は主に国内産の卵が多かったため汚染卵の流通量は少ない。欧州以外では香港が輸入していたが数は少ない。

ベルギーはRASFFに通知する前に汚染を知っていたことやオランダも匿名での通報があったにも関わらず対応しなかったことが批判された。大量の卵や卵製品が回収・破棄され、EU全体として対策強化が決定された。

一方EUでの事件を受けて卵の検査をしたところ、国内での動物用医薬品の違法使用が発覚したのが韓国と台湾である。特に韓国はこの事件の前にトリインフルエンザの発生で国産卵が不足し、卵を輸入できるようにしていたこともあって検査をすることは必然であった。その

結果国内養鶏場でフィプロニル以外にも複数の殺虫剤が検出され、大量の卵の回収・破棄と全養鶏場の調査を行うことになった。

欧州では2017年8月から9月にかけて、韓国では8月から年末程度までが報道が多くなされ対策が発表された期間である。

危機に当たったの対応として特筆すべきはベルギーやオランダの当局が、事件への対応についてインフォグラフィクスやインタラクティブウェブサイトを使って時系列でわかりやすく説明していたことである(図1参照)。騒動の最中はメディアの報道が過熱して時には間違った報道により余計な混乱が生じる可能性がある。当局にとってはあまり公開したくないかもしれない非公式の情報入手や対応の遅さも含めて、事実は事実としてわかりやすい提示をすることはその後の信頼回復のためにも極めて重要である。

また各国の担当部局が作成したQ&Aは、事件による影響の大きさの違いを反映して項目や説明のしかたが異なる。これは今後日本で同様の事件が起こった際の参考になるだろう(表3)。

卵のフィプロニル汚染が米国や日本で問題にならなかったのは鶏の飼育方法の違いが大きな要因であろう。欧州では動物の福祉の観点から鶏を狭いケージに閉じこめるのは良くないこととされ、広い小屋で自由に動き回れるように、あるいは戸外での放し飼いが要求されている。そのような環境ではワクモの感染拡大を管理するのは困難である。オーガニック認証されるためには食用動物に動物用医薬品を使わないことが要求されていることもあり、「秘密のハーブ」が魅力的に見えたのだろう。なお欧州では有機認証されるためには鶏が戸外に出られることが必要とされているが、トリインフルエンザが発生すると戸外に出すことはできない。「有機」の要求することが必ずしも安全性確保のためにならないという大きな矛盾がある。韓国でのフィプロニルの違法使用も「有機」認証農場でおこなっているため政府が監督責任を問われている。消費者には食品の由来につい

て、メリットやデメリットも含めて正確な情報を提供すべきだろう。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 畝山智香子 安全な食べものってなんだろう - 食品のリスクを考える -、環境と健康、30(3), 188-196 (2017)

2) 畝山智香子 リスクアナリシスで考える食の安全、バイオサイエンスとインダストリー、76(1), 69-73(2018)

3) 登田美桜、畝山智香子、「食品安全情報(化学物質)」から最近のトピックスについて、衛研報告 135, 31-38 (2017)

2. 学会発表

なし

G. 知的財産権の出願，登録状況

なし

H. 健康危機情報

なし

表1 2017年に公表されたMOEのリスト

物質	MOE	条件	機関、年度	POD
アクリルアミド	59-120	1.5-3才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	動物実験のBMDL ₁₀ 0.17mg/kg 体重/日(1)
アクリルアミド	65-120	4-6才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
アクリルアミド	77-160	7-10才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
アクリルアミド	110-230	11-18才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
アクリルアミド	160-300	19+才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
アクリルアミド	150-310	1.5-3才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	動物実験のBMDL ₁₀ 0.43mg/kg 体重/日(非がん)(2)
アクリルアミド	170-310	4-6才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
アクリルアミド	200-390	7-10才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
アクリルアミド	290-570	11-18才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
アクリルアミド	390-770	19+才、平均-97.5パーセントイル	FSA,2017	同上
鉛	1.5-0.9	18~69才の成人、中央値-97.5パーセントイル	RIVM, 2017	ヒト疫学データのBMDL ₀₁ 0.63 µg/kg 体重/日(慢性腎疾患)(3)
鉛	3.7-2.1	18~69才の成人、中央値-97.5パーセントイル	RIVM, 2017	ヒト疫学データのBMDL ₀₁ 1.5 µg/kg 体重/日(心臓血管系影響)
鉛	0.57-0.38	2~6才の子ども、中央値-97.5パーセントイル	RIVM, 2017	ヒト疫学データのBMDL ₀₁ 0.5 µg/kg 体重/日(発達神経毒性)
鉛	0.66-0.38	7才の子ども、中央値-97.5パーセントイル	RIVM, 2017	同上
鉛	1.3-0.71	出産可能年齢の女性、中央値-97.5パーセントイル	RIVM, 2017	同上
ピロリジジナルカロイド	>1,000,000-5,537	乳児平均 min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	雌ラットのレデリン投与による肝血管肉腫のBMDL ₁₀ である237 µg/kg 体重/日(4)

ピロリジジンアルカロイド	>1,000,000-4,897	幼児平均 min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	338,571-6,910	その他子ども平均 min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	790,000-9,080	青少年平均 min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	1,185,000-8,229	成人平均 min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	79,000-5,940	高齢者平均 min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	60,769-5,670	超高齢者平均 min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	>1,000,000-1,280	乳児 95 パーセントイル min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	>1,000,000-1,107	幼児 95 パーセントイル min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	71,818-1,887	その他子ども 95 パーセントイル min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	296,250-2,492	青少年 95 パーセントイル min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	215,455-1,975	成人 95 パーセントイル min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	15,490-1,922	高齢者 95 パーセントイル min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
ピロリジジンアルカロイド	14,906-1,863	超高齢者 95 パーセントイル min LB-max UB (注)	EFSA, 2017	同上
タキシフォリンに富むカラマツ抽出物の新規食品としての使用	1000 程度	全ての集団で 95 パーセントイル	EFSA, 2017	亜慢性毒性試験の最高投与量 1,500 mg/kg bw (有害影響なし)(5)(6)
タキシフォリンに富むカラマツ抽出物の新規食品としての使用	660	成人	EFSA, 2017	同上
タキシフォリンに富むカラマツ抽出物の新規食品としての使用	460	子ども 97.5 パーセントイル	EFSA, 2017	同上

フラン	65-459	平均暴露、乳児	EFSA, 2017	非がん影響：ラット2年試験の胆管繊維症のBMDL10である0.064 mg/kg bw/d(7)
フラン	35-238	95パーセントイル暴露、乳児	EFSA, 2017	同上
フラン	99-292	平均暴露、幼児	EFSA, 2017	同上
フラン	60-189	95パーセントイル暴露、幼児	EFSA, 2017	同上
フラン	124-338	平均暴露、その他の子ども	EFSA, 2017	同上
フラン	75-222	95パーセントイル暴露、その他の子ども	EFSA, 2017	同上
フラン	207-584	平均暴露、青少年	EFSA, 2017	同上
フラン	111-338	95パーセントイル暴露、青少年	EFSA, 2017	同上
フラン	119-584	平均暴露、成人	EFSA, 2017	同上
フラン	53-321	95パーセントイル暴露、成人	EFSA, 2017	同上
フラン	105-536	平均暴露、高齢者	EFSA, 2017	同上
フラン	51-268	95パーセントイル暴露、高齢者	EFSA, 2017	同上
フラン	91-495	平均暴露、超高齢者	EFSA, 2017	同上
フラン	67-238	95パーセントイル暴露、超高齢者	EFSA, 2017	同上
フラン	1328-9388	平均暴露、乳児	EFSA, 2017	がん影響：雌マウス肝細胞腺腫とがんのBMDL10である1.31 mg/kg bw/d
フラン	821-4868	95パーセントイル暴露、乳児	EFSA, 2017	同上
フラン	2022-5974	平均暴露、幼児	EFSA, 2017	同上
フラン	1369-3866	95パーセントイル暴露、幼児	EFSA, 2017	同上
フラン	2527-6917	平均暴露、その他の子ども	EFSA, 2017	同上
フラン	1752-4532	95パーセントイル暴露、その他の子ども	EFSA, 2017	同上
フラン	4240-11948	平均暴露、青少年	EFSA, 2017	同上
フラン	2629-6917	95パーセントイル暴露、青少年	EFSA, 2017	同上

フラン	2434-11948	平均暴露、成人	EFSA, 2017	同上
フラン	1114-6571	95パーセント イル暴露、成人	EFSA, 2017	同上
フラン	2155-10952	平均暴露、高齢者	EFSA, 2017	同上
フラン	1051-5476	95パーセント イル暴露、高齢者	EFSA, 2017	同上
フラン	1752-10110	平均暴露、超高 齢者	EFSA, 2017	同上
フラン	1429-4868	95パーセント イル暴露、超高 齢者	EFSA, 2017	同上
ニトロソアミン	10000 以上	ADI 量を摂取し た場合の亜硝酸 由来内因性ニト ロソアミン	EFSA, 2017	BMDL10 for NDMA is 0.027 mg/kg bw per day(8)
ニトロソアミン	10000 より小さい	肉製品由来の外 来ニトロソアミ ン	EFSA, 2017	
コンニャクグルコ マンナン、キサ ンタンガム、 アルギン酸ナ トリウムから なる新規食品	12	平均	EFSA, 2017	亜慢性毒性試験 の無毒性量 1.8 g/kg 体重/日(9)
コンニャクグルコ マンナン、キサ ンタンガム、 アルギン酸ナ トリウムから なる新規食品	6	95パーセント イル	EFSA, 2017	同上
新規食品ヒドロ キシチロソール	100	3-9オオの 子ども	EFSA, 2017	亜慢性毒性試験 の無毒性量 50 mg/kg 体重/日 (10)
新規食品ヒドロ キシチロソール	200 以上	生年、成人	EFSA, 2017	同上

EFSA：欧州食品安全機関

FSA：英国食品基準庁

RIVM：オランダ国立公衆健康環境研究所

BMDL：ベンチマーク用量 95%信頼下限値

BMDL10は腫瘍発生が10%増加するBMDL

(LB-UB) Lower bound-Upper bound

評価書のURL:

(1) <https://www.food.gov.uk/sites/default/files/fsis-2014-tds-acrylamide.pdf>

(2) <https://www.food.gov.uk/sites/default/files/fsis-2014-tds-acrylamide.pdf>

(3) http://www.rivm.nl/en/Documents_and_publications/Scientific/Reports/2017/mei/Dietary_exposure_to_1

ead_in_the_Netherlands:VOCVvIXIQiyq51xjeC8OTA

- (4) <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2017.4908/full>
- (5) <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/5059>
- (6) <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4682>
- (7) <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/5005>
- (8) <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4786>
- (9) <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4776>
- (10) <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4728>

表 3. FAQ 比較

国		オランダ	ベルギー	ドイツ	英国	
特徴		主な問題発生国		問題の第一発見国	汚染卵を多く輸入していた国	影響の少ない国
発表機関		RIVM	NVWA	AFSCA	BfR	FSA
発表日		2017.8.7	2017.8.11	8月末(英語版)	2017.8.9	2017.8.17
項目	小項目					
フィプロニルとは何か？						
	フィプロニルのハザード					
	短期暴露					
	長期暴露					
どうして卵にフィプロニルが入った？						
国はどう対応した？						
	どんな基準を用いて					
	何故回収しているのかどの卵を					
食べた場合、健康へのリスクは？						
	リスクとなる量					
妊婦など脆弱集団の健康リスクは？						
卵を食べることに 関する助言						
	回収対象でない卵					
	自分で育てた鶏の卵					
卵を使った製品						
鶏肉は？						
その他		リスク評価機関なのでリスクについて詳細に説明。管理は NVWA		リコールと販売停止の違いについて説明	リスク評価機関なのでリスクについて詳細に説明	リスクはなく消費者が特にすることはないことを簡潔に説明

RIVM

RIVM

フィプロニルについての Q&A

Questions and answers about fipronil

7-Aug-17

http://www.rivm.nl/en/Topics/F/Fipronil_in_eggs/Questions_and_answers_about_fipronil

卵のフィプロニルのリスクはどのように決められたのか？

動物実験に基づき、それ以下では健康に害とならないフィプロニルの閾値が決められた。フィプロニルには2つの健康閾値が定められた：一つは急性あるいは短期暴露の値で、一つは長期暴露（一生涯）の値である。これらの閾値は体重の kg 当たりの量で表わされる。卵に見つかったフィプロニルの量に基づき、これらの健康閾値を超過しているかどうかを計算することができる。

卵のフィプロニルによる健康リスクはある？

フィプロニルで汚染された卵の摂取により現在の暴露から急性健康影響は予期されない。栄養センターが推奨する卵の数と検出された最も高濃度のフィプロニル含有量とを組み合わせると、短期暴露した閾値をわずかに超過するだろう。これは子供の場合で、体重が軽いいため体重 kg 当たりのフィプロニルの濃度が比較的高くなるためである。

閾値が超過した場合、これが続くことを防ぐために対策がとられる (NVWA のコード付きリストと NVWA の活動参照)、だが、そのことは自動的に健康に有害影響があることを意味するわけではない。動物実験のデータを人に適用し安全性を守るため、大きなマージンが使用された。フィプロニルを意図的に使用して中毒になったヒトが含まれる研究から、かなり多量の場合にのみ急性中毒症状が観察されることが分かっている。多量での急性症状は、吐き気、腹痛、頭痛である。基本的にこれらの症状は素早く消える。

ヒトがフィプロニルを含む卵を長期間食べたときに被るリスクについて正確に発表することはできない。そのため、ヒトがこれらの卵を食べた期間の長さや、加工された卵を含む他の製品に含まれるフィプロニルなど、より多くの情報が必要である。

子供たちへの特別な助言は？

予防対策として NVWA はしばらくの間 NVWA のホームページ上で発表されたコードを持つ卵を子供たちに食べさせないよう親たちに助言する。

RIVM は卵の調査を行う予定がある？

いいえ。RIVM は専門知識を提供し、この専門知識で NVWA を支援する。RIVM は健康へのフィプロニルの影響についての一般的な情報を提供する。

よくゆでたり調理したりすれば卵を食べられる？

いいえ。洗う、ゆでる、調理するなどの標準的な調理方法では卵からフィプロニルを取り除くことはない。

これらの卵はいつ出回っていたのか？

この質問に答える適切な団体は NVWA である。

鶏肉を食べるのは安全？

はい、鶏肉を食べることは可能。産卵鶏が消費されても、それはほとんどチキンフィレやチキンレッグとしてではない。ほとんどの製品はこの肉を少量含んでいる。これはこれらの製品が食べられる際のフィプロニルの暴露はおそらくきわめて小さいことを意味する。

卵は多くの製品に加工されている。どのような企業が、どの製品に、どのくらいの期間行っている？

この質問に答える適切な団体は NVWA である。

製品 (マヨネーズなど) に加工される卵については？これらにはどのくらいのフィプロニルがある？これらの製品を食べても安全か？

この質問に答える適切な団体は NVWA である。

卵農家産の卵は食べられる (お店の卵の代わりに)？

この質問に答える適切な団体は NVWA である。

私は数か月間妊婦で、フィプロニルを含む卵をここ 2~3 週間以上食べていたかもしれない。このことが私の胎児に影響する可能性はある？

最新のデータに基づき、胎児への健康損害は予期されていない。だから妊婦や胎児への余剰リスクはない。私は妊婦です。ここ 2~3 週間以上で私は数個の卵を食べました。このことは胎児を害している可能性がありますか？

フィプロニルの生殖や胎児への有害影響は知られていない。さらに、卵による現在の暴露はとても低いので、数個の卵を摂取した場合でも、一般的に健康影響は予期されない。だから妊婦や胎児への余剰リスクはない。私は妊婦です。先週私はコード 40155 の卵を一個食べました。私と胎児に害はありますか？

フィプロニルの生殖や胎児への有害影響は知られていない。さらに、数個の卵を摂取したとしても卵による現在の暴露は一般に有害影響がないことが予期されている。だから妊婦や胎児への余剰リスクはない。

健康センター、GP 診療所、あるいは RIVM にフィプロニルが原因の病気がすでに報告されていますか？

いいえ、ここ数日国立中毒症状センターへの、健康センターや GPs からのフィプロニルに汚染された可能性がある卵を食べたことが原因での病気や症状についての相談はない。

環境影響の可能性は？

RIVM は現在、最初に公衆衛生に関する全ての影響を記載している。特定の環境影響も調べる予定である。

卵のコードの XXs が意味するものは？

この問題に応える適切な団体は NVWA である。

わかっている急性フィプロニル中毒の症状はありますか、その場合、それは何ですか？

ヒトの中毒のいくつかの急性事例は科学的文献に記載されている。中毒は特に、故意の過量摂取の結果である。現れた症状は吐き気、嘔吐、腹痛、めまい、てんかん発作である。多くの場合、症状は自然に消える。フィプロニルへの長期暴露が腎臓、肝臓、甲状腺を害する原因となりうるということが動物実験から分かっている。ヒトでのこの種の傷害についての、またこの傷害の深刻さについての情報がありますか？

フィプロニルに慢性的に接触しているフィプロニル製造業者の従業員での研究から甲状腺機能検査の異常は増えていないことが示された。

NVWA

産卵鶏の卵のフィプロニルについての消費者向け Q & A

Questions and answers for consumers about fipronil in eggs from laying hens

11-08-2017

<https://english.nvwa.nl/topics/fipronil-in-eggs/questions-and-answers-for-consumers-about-fipronil-in-eggs-from-laying-hens>

フィプロニルとは何？

フィプロニルはノミ、ダニ、シラミ用の動物用医薬品である。フィプロニルは鶏のような食用動物に使用することは認められていない。

WHO はフィプロニルをヒトに対して「中程度の毒性」と分類している。大量では腎臓、肝臓、甲状腺に傷害を与える。

卵のどの部分にフィプロニル汚染がある？

ほとんどのフィプロニル（総量の 90%以上）は卵黄に発見される、なぜならこの物質は脂肪に溶けやすいので。

フィプロニル暴露はどのように健康に影響する？

フィプロニルは発がん性ではなく生殖や胎児に有害影響は知られていない。

意図的大量使用のような記述されている僅かなヒトでの中毒例では、吐き気、嘔吐、腹痛、めまい、てんかん発作などが生じる可能性がある。これらの影響は時間とともにおさまる。

長期暴露では、蓄積するので健康影響の出るリスクは大きくなる。妊娠女性や胎児が一般人よりリスクが大きいということはない。

このトピックスについてのさらなる情報は RIVM のウェブサイトから提供されるだろう

鶏やヒトがフィプロニルを分解したり排泄したりできるか？

できる。フィプロニルはヒトでも鶏でも分解される。フィプロニルとその代謝物は身体からゆっくり排泄される。

鶏の場合、このプロセスは一部は卵に物質が渡されることでおこる - つまり鶏の身体からは離れる

フィプロニルを含む卵を成分として使用した製品についてはどうか？これらは公衆衛生上の脅威になるか？

NVWA は事業者による過剰量のフィプロニルを含む卵を成分として使用した製品のリコールを監視している。我々は情報を提供することで彼らの支援に最善を尽くしている。

さらに NVWA は既に販売されている製品の検体を採取している。これまでのところ、卵を含む製品に検出されたフィプロニルの濃度は公衆衛生にとって危険とはみなされていない。

例えばフィプロニルが検出されたビスケット、マヨネーズ、卵サラダを典型的な量摂取しても健康へのリスクはほとんどない。

実際発見された量で計算すると、健康へのリスクとならない量で何倍もたくさん食べられる

私は番号のないあるいはスタンプが読めない卵を持っている。これはどんな可能性があり私はどうすべき？

法により卵のコードは卵に印刷しなければならず、全ての卵にコードがなければならぬ。この方法が守られていることを確保する責任は企業にある。卵のロットやパックを監査した場合には最大 20%までのスタンプが読めないのは認められる。NVWA はコードがないあるいは読めない卵について情報を提供することができない。

フィプロニル事件に関しては、予防対策としてあなたはその卵を単純に捨てることができる。もしどの卵にもスタンプのない卵の箱を発見したら、それを購入したところに報告するのが重要である。あるいは NVWA に苦情通報することもできる

茹でたり揚げたりすると卵はより安全になる？

ノー。洗ったり茹でたり調理したりといった標準的方法では卵のフィプロニルを除去できない。フィプロニルが使われた農場の鶏の卵は殻を剥いたり茹でたりしてもフィプロニルを含む。

移動停止農場のリストは公開されている？

移動停止農場リストは公開されておらず公開予定もない。しかしながら NVWA はフィプロニル濃度の高い卵の ID コードは発表している。そのリストは継続的に更新している。

どの種類の卵にフィプロニルが含まれる？

フィプロニルが使われた産卵鶏農場の全ての卵（オーガニックや放し飼いを含む）にフィプロニルが含まれる可能性がある

何故オーガニック卵にフィプロニルが含まれるのか？

ワクモ治療のために問題の家禽サービス会社を使っていた一部のオーガニック養鶏場からの出荷も停止されている。ワクモは鶏小屋の隅や裂け目に隠れて夜になると這いだして鶏の血を吸う。その結果鶏は睡眠不足になり小さな傷がたくさんできる。

鶏小屋はこのワクモ対策として殺虫剤を散布されていた。特定の家禽サービス企業がこの目的で禁止薬物のフィプロニルを使っていた。

オーガニック製品の監視は Skal が行っている。消費者への情報提供は Bionext が調整している。

NVWA 続き

卵のフィプロニルの健康閾値は？

>0.72 mg/kg：健康への悪影響の可能性がある。NVWA は 2-NL-4015502 のコードの卵には公衆衛生警告を発表している。これらの卵は店舗から排除され販売されないだろう。NVWA は消費者にこの卵は食べないで捨てるよう助言している。

>0.06 mg/kg：子どもが長期間食べると悪影響のある可能性がある。これらの卵は店舗から排除され販売されないだろう。NVWA は予防的措置として子どもは食べないように助言する卵のコード番号について別のリストを発表している。

>0.005 mg/kg：公衆衛生上のリスクはない。これらの卵は店舗から排除され販売されないだろう。NVWA は消費者への情報提供のために卵のコードを発表している。公衆衛生上のリスクはないため、食べないように薦める理由はない。

卵と卵を成分として含む製品のフィプロニル基準は？

農業に関する規制 (Regulation (EC) No. 396/2005)ではフィプロニルの MRL は卵について 0.005 mg/kg と設定されている。この基準は製品の基準である。

これより高濃度のフィプロニルを含む卵と卵を成分として含む製品は取引されてはならず従ってリコールされる

他国の卵についてはどうすべき？

養鶏場でフィプロニルが使用された他の加盟国の当局も同様の対策を行っている。NVWA はサプライチェーンの監視を続け対策が十分かどうかを決める。このようなサプライチェーンの監視対象には他国産卵も含まれる。どうして NVWA はこのような事態がおこるのを許し、率直な情報を消費者に伝えるのにこんなに長い時間がかかったのか？

食品飲料企業が安全な食品を販売する責任がある。NVWA の仕事はその活動を監視することである。

フィプロニルは養鶏場で使用することが禁止されている殺虫剤である。しかし家禽業界ではワクモ対策としてこの物質が使われていたことが発覚した。

NVWA は農場でフィプロニルが発見された、あるいは食品や飲料にフィプロニルが存在することが確認された場合にのみ対応できる。

違法行為の調査、この場合は家禽へのフィプロニルの使用、は時間がかかる。食品や飲料にフィプロニルを検出するのは実験室や NVWA での時間のかかる調査研究である。

またフィプロニルの由来やその対策については経緯表参照。

卵のフィプロニルについて NVWA はどのくらい前から知っていた？

NVWA には毎年食品への疑いに関する情報が数百件寄せられる。2016 年 11 月に匿名のニュースソースからワクモ感染対策のために養鶏場でフィプロニルが違法に使われているという情報が NVWA に寄せられた。

その時には食品安全上の緊急リスクがあるという根拠はなかった。卵からフィプロニルが検出されたという根拠もなかった。

2017 年 6 月 19 日にベルギーとの非公式チャンネルでベルギーの卵からフィプロニルを検出したという特定の情報を受け取った。

汚染された鶏はどうなる？

汚染された鶏はフードチェーンには入らない。屠殺されたら、養鶏場はその屠体の廃棄について許可を得なければならない。Rendac レンダリング工場に運ばれる。さらなる情報は Rendac のウェブサイトで。

鶏肉は食べても安全？

イエス。ブロイラーの鶏肉は現時点ではフィプロニルの問題はない、なぜならこれらの肉は産卵鶏由来ではなく肉用鶏由来だからである。スーパーマーケットの鶏肉は(フィレやドラム)ほぼ完全に肉用に育てられた鶏である。消費者が食べる鶏肉のうち産卵鶏は 1%以下である。

フィプロニルが検出されているのは一部の産卵鶏農場のみである(約 15%)。つまり多くの養鶏場の産卵鶏にはフィプロニルはない。

通常、産卵鶏は卵を産まなくなると屠殺される。屠殺された産卵鶏は時々丸ごとスープ用に販売されるが、多くの産卵鶏の肉は複合製品用に小さな断片に加工される

卵を産まなくなつてフィプロニルとの接触があった産卵鶏はフィプロニルを含むかどうか調べられている。特定農場の動物が食用になるかどうかは個々に判断される。この調査は現在進行中である。

NVWA は今何故鶏肉も検査しているのか？

確実性を期すため、NVWA は少数の産卵鶏とブロイラーを両方飼っている複合家禽農場の肉も調べている。問題の家禽サービス会社はワクモのための処理はこれらの農場の産卵鶏に対して行っている

予防的措置として産卵鶏の卵がフィプロニルを含む可能性があるかあるいは問題の企業と関係した農場からの移動は停止している。

こうした複合養鶏場の肉用鶏小屋が問題の家禽サービス企業により寄生虫のための処理をされている可能性はほとんどない

しかしながら肉用鶏の移動停止を解除する前にこうした動物にフィプロニルが存在するかどうかを最初に調べなければならない

何故肉用鶏はワクモにほとんど影響されないのか

肉用鶏は肉になる前に通常 6 週間(雛鶏)か 10 週間(ブロイラー)生きる。それから小屋をきれいにする。常にきれいにしていること、小屋の種類、期間が短いことのおかげでワクモが住み着くチャンスがほとんど無い。

そのため肉用鶏業界はワクモには比較的困っていない

NVWA はどうして食品が販売される前に検査しないのか？

安全な食品を販売するのは食品や飲料企業の責任である。

NVWA の仕事はその活動を監視することだが、市場にある全ての製品を検査するのは不可能である。例えばオランダ市場には毎日数百万個の卵は販売される

AFSCA (Agence fédérale pour la sécurité de la chaîne alimentaire)
(FASFC : Federal agency for the Safety of the Food chain)

卵のフィプロニル

Fipronil in eggs

<http://www.afsca.be/businesssectors/foodstuffs/incidents/fipronil/>

消費者向け FAQ

1. フィプロニルとは？

フィプロニルはシラミ、ダニ、家畜の無脊椎動物寄生虫を駆除する際に用いる殺虫剤である。この物質は農薬として食品チェーンに許可されている。

2. なぜ今フィプロニルに問題があるのか？

フィプロニルは食品チェーン用の動物への使用は許可されていない殺虫剤である。そのためフードチェーンでの影響と公衆衛生の影響は十分立証されていない。司法省と緊密に協力し、FASFC の調査は産卵鶏の赤いダニを駆除する際の家畜分野でのフィプロニルの使用を明らかにした。この状況においてこの製品の使用は許可されていないため、この物質の定期的な調査は行われていなかった。

3. どのような基準が用いられた？

卵には最初の制限値 0.005 mg/kg が決められている。これはいわゆる MRL(最大残留基準)である。フィプロニルは家禽に許可されていないため、これは卵の市場からの撤退の基準値である。欧州リスク評価は濃度が 0.009 mg/kg 体重を超過すると健康リスクの可能性があると示している。この濃度と欧州の消費パターンを基にして、卵のリスク値 0.73 mg/kg が決定された。このためこの値を超えるフィプロニルを含む卵は消費者から回収されることになる。

4. それで卵が現在消費者から回収されている理由は？

初めに行われていた分析の一部には、予想されていたよりずっと大きい測定の不確実性があったようだ。言い換えると、分析結果の信頼性に疑いが生じている。その結果予防原則が適用され、問題となっている卵を消費者から回収した方が良いとされた。これらの卵を決して食べないよう助言された。

5. どのような種類の卵のバッチが回収されることになった？

以下のバッチナンバーのついた卵のバッチである：ホームページ上の資料参照。数字は卵に書かれている。BE から始まる最初の 4 桁は生産者を特定している。回収されるコードのついた卵は食品店に返却できる。卵に数字が記載されていない場合は、卵を購入した店に連絡すること。食品店がその卵の生産者を調べられる。店に返却された卵は破棄される。

オランダ産の卵はコードに NL の文字がある。nVWA のホームページ上のコードを確認してほしい。

<https://www.nvwa.nl/onderwerpen/biociden/fipronil-in-eieren/eicodelijst>

6. それ以外の卵を食べるのは安全？

はい。ベルギーの全ての疑われた家禽企業はブロックされ、検査され、サンプルが取られた。分析結果が適合した後でしかその会社の製品は販売されない。現在販売されている卵は消費者に安全である。

7. 自分の鶏の卵を食べるのは安全？

はい。普通のルートで購入した認可製品で鶏の赤いダニを退治しているのなら、問題ない。それらの製品にフィプロニルは含まれていない。

8. 調理された卵製品は安全？

卵を調理した食品は希釈効果で測定値がより低くなるため、安全である。

9. 卵にだけ問題があって家禽肉に問題がないのはなぜ？

ブロイラーはかなり若い年齢で屠殺されるため赤いダニが問題とされず、ブロイラー部門ではフィプロニルが使用された兆候はない。これは FASFC が実施した分析で確認された。

10. フィプロニルに関する健康問題は？

フィプロニルは腎臓、肝臓、甲状腺に有害である。発がん性物質ではなく、胎児の発育に有害影響はない。純品によるまれな中毒事例では、吐き気、腹痛、めまいの症状が出ることがある。現在卵で見られる濃度はこれらの症状を引き起こすには低すぎる。

11. 市場からの撤退と製品回収の違いは？

食品企業は規格に合った製品、すなわち法の要求を満たす製品だけを販売できる。販売される製品が基準に適していない、すなわち法の要求を満たしていないとわかった時にはいつでも、食品企業管理者はすぐに対応策を取らなければならない。

取らなければならない手段は製品の性質や違反が立証されたフードチェーンの段階による。

- ・違反が法の要求を満たさない基本的な食品(例えば卵)に関する場合、その製品はブロックされなければならない(もう使用できない)。食品企業が問題の製品を購入していた場合には、FASFC は責任を負う卸売業者から情報を提供されなければならない。このようにして FASFC は卸売企業を調査して市場からの撤退を行うことができる。関連した食品企業は消費者にも通知しなければならない。

- ・ビスケットや卵を含む他の製品などの加工製品も同様である。製品は製造工場に残されていたなら製造業者は製品をブロックし、FASFC に通知しなければならない。製造業者はすぐに製品を回収し、その製品をもつ販売できないことを事業の顧客に通知しなければならない。

注意：その製品が公衆衛生を脅かすことが想定される理由がある場合、消費者にはすぐに通知されなければならない！

AFSCA 続き

手短かに言えば、3つの手段がある：

1. 製品のブロック：特定の店舗(企業の店内)で製品を留め、使用しない、消費者に提供できない。これは具体的にはその製品をもう販売しないことを意味する。2. 市場からの撤退 Market withdrawal：関連製品を卸売りや小売業の棚から引き揚げなければならない(製品リコールはしない)。3. 製品が公衆衛生の脅威となる場合はリコール recall：消費者にその製品を消費したり使用したりしないよう促し、それらを店舗に返却させる。

その製品を販売する人や企業(製造業者、輸入者、小売業者、卸売業者など)は消費者に情報提供する責任がある。

この目的で、彼らはベルギーの報道機関に情報を提供する報道発表を作成しなければならない。そうしなければ、FASFCが報道発表を作成・公表し、違反企業に警告を与えたり調書(PV)を出したりする。FASFCは消費者に情報提供するためにホームページ上で回収に関する報道発表も公開する。この報道発表はFASFCホームページ上の「消費者」「製品回収」(このページはドイツ語とフランス語でのみ入手可能)で見ることができる。

汚染された卵と卵を含む加工品については？

フィプロニル量がMRLsを超過することが分かった全ての卵と卵を含む加工品は陳列棚から引き揚げ破棄される！

卵

汚染卵が見つかった産卵鶏農場は直ちにブロックされた。農場に残った卵は破棄された。これらの企業はすぐに顧客に通知された。

卵加工工場や包装施設なども、順番にそれぞれの顧客に通知した。ブロックされた産卵鶏の全ての卵は市場から回収され、フードチェーンの下流の段階で破棄された。これは関連した卵はもはや加工されず陳列棚に届かないことを意味している。

すでに店に到着していた卵は陳列棚から取り除かれ破棄された。

たった一つのバッチコードにだけリコールが求められた：3BE3114。この産卵鶏農場の卵のフィプロニル量は欧州参照値を超えていることが分かった。この特別な場合には、それゆえ消費者への情報提供が必要である。この情報は報道発表とソーシャルメディアによって広められた。

フィプロニルが見つかったほかの卵は健康リスクとならない。検出されたフィプロニル量は欧州参照値をかなり下回ったままだった。これらの卵の製品回収(リコール)は計画されなかったが、市場から回収された。

加工製品

ブロックされた産卵鶏農場由来の卵を既に製品に使用している加工施設は調査を実施するよう求められた。違反した全ての製品は市場から撤退されなければならない。

これらの企業は消費者に情報を提供することが法律で求められていて、順番に陳列棚から加工製品を引き揚げなければならない(市場撤退)。

フィプロニル量が欧州参照値を超過した場合、すなわち公衆衛生が傷つけられる場合にだけリコールが必要とされる。

注意：今日まで欧州参照値を超えるフィプロニル量は見つかっていない。今までのところ製品リコールは必要なかった。リコールの場合には、すぐにFASFCが消費者に情報提供するために報道発表を出すだろう！

BfR FAQs

PDF ファイル | 37.4 KB

<http://www.bfr.bund.de/cm/349/frequently-asked-questions-about-fipronil-levels-in-foods-of-animal-origin.pdf>

フィプロニルとは？

フィプロニルはノミ、シラミ、大型ダニ、ゴキブリ、小型ダニなどの昆虫を退治するのにつかわれる広域殺虫剤である。食品生産動物への使用は認められていない。

フィプロニルが持つヒトの健康への基本的な影響は？

フィプロニルは経口や皮膚からの摂取あるいは吸入すると動物実験では急性毒性がある。この物質は皮膚や目の刺激性はなく、皮膚のアレルギー反応を引き起こさない。フィプロニルはラット、マウス、イヌ、ウサギの実験で神経系への毒性影響があったが、これらの影響は大人の動物では可逆的だった。用量によっては、ラットの母親がフィプロニルを摂取した後にその子供で神経毒性が観察された。肝臓への毒性影響もラットとマウスで観察された。入手可能な最新の科学的知見によると、フィプロニルは変異原性や発がん性には分類されていない。

健康のガイドライン値(急性参照用量)を超えずにヒトが食べられる卵の数は？

例として、ベルギーで(ドイツではない)今日までに測定された最高量、卵 1 kg あたり 1.2 mg のフィプロニルを用いて、単に数学的には、体重 16.5 kg の子供は 1.7 個の卵を(それぞれ一つ 70g の重さ)、体重 65 kg の成人は一日に 7 個の卵を、急性参照用量(ARfD)として表される健康ガイドライン値を超えずに食べることができる(一度だけで、あるいは 24 時間以内)。推定される最大摂取量が ARfD 以下である限り健康ハザードは起こりそうもない。従って、およそ 1 歳に相当する体重 10 kg の子供は、急性参照用量(ARfD)で表される健康ガイドライン値を超えずに 1 日に 1 個の卵を食べることができる。

ARfD の超過は自動的に確実に健康リスクがあることを意味するわけではなく、最新の入手可能な知見によると、汚染された鶏卵を食べた後に消費者に健康リスクとなる可能性があるということのみを示している。明らかな健康を害する結果が見られない動物実験での最大量とヒトの急性参照用量の間の安全係数はフィプロニルでは 100 である。これはヒトに置き換える際に適切な安全マージンをもうけるために、動物実験で健康障害の結果が何も出なかった最大用量を 100 で割ったことを意味している。健康ガイドライン値には妊娠している母親や老人などの脆弱な集団も考慮されている。

フィプロニルはどのような基準で評価されている？

鶏卵と鶏肉で測定されたフィプロニル量の健康リスク評価は急性参照用量(ARfD)を利用して行われた。フィプロニルの ARfD はラットでの発達神経毒性試験から安全係数 100 を用いて導出された。EU の農薬有効物質検査で ARfD 値 0.009 mg/kg 体重が設定された。ARfD は消費者に認識できるリスクがなく一回の食事あるいは一日のうちに摂取できる体重 kg 当たりの物質質量として定義される。

急性参照用量(ARfD)を超えるとどうなる？

ARfD の超過は自動的に確実に健康リスクがあることを意味するわけではなく、最新の入手可能な知見によると、単に汚染された鶏卵を食べた後に消費者の健康リスクが起こりうることを示している。明らかな健康を害する結果が見つからない動物実験の最大量と急性参照用量の間の安全係数はフィプロニルでは 100 である。

フィプロニル量増加が見つかった卵及び/または家禽肉の摂取に関連する健康リスクは？

現在入手可能な情報とドイツの摂取データ(国家栄養研究?)に基づき、子供を含む調査した消費者グループに急性参照用量(ARfD)を超過する結果はなかった。基準として欧州摂取データ(EFSA PRIMo, Ver. 2)が使用されたとしても、ARfD は成人でも超過していない。

子供の欧州摂取データに基づき、鶏卵には 1.6 倍 ARfD が超過する結果となった。だが、これはベルギーで測定された最大値(卵の 1.2 mg/kg)の場合にのみあてはまる。現在 BfR に入手できる他の全ての分析結果は ARfD を超過する結果とはなっていない。

一般的卵摂取への助言は？

ドイツ栄養学会(DGE)は加工された卵を含み、一週間に卵最大 3 個を推奨する。これらは成人への方針値である。

<http://www.dge.de/ernaehrungspraxis/vollwertige-ernaehrung/ernaehrungskreis/>

加工されると汚染された卵のフィプロニルの濃度は変わる？

最新の入手可能な知見レベルによると、フィプロニルはゆでたり揚げたり(最大 120 °C で 20 分間)では低下しない。このため、現在のところ加工された卵には加工されていない卵と同じフィプロニル量が仮定されている。

卵は数多くの食品生産に使用されている。これらの食品の卵の割合は様々である。卵を加えて作る食品ではフィプロニル濃度が薄まるのが想定されるだろう。

急性参照用量超過とならない卵のフィプロニル量はどれくらいか？

最悪事例として欧州 Primo 暴露モデルを用いて、最新の入手可能な情報によると、ARfD が超過しない、消費者グループの誰も急性健康リスクがない鶏卵の最大フィプロニル濃度は 0.72 mg/kg(フィプロニルとフィプロニルとして計算されたスルホン代謝物の合計)と見なした。

卵と鶏肉のフィプロニルに適用する最大残留基準は？

最大残留基準 0.005 mg/kg がフィプロニルに適用される(フィプロニルとそのスルホン代謝物の合計)。これは分析上の検出限界である。最大残留基準を超えると食品は販売できない。

最大残留基準を超えるとどうなる？

フィプロニル量が適用できる EU 最大残留基準を超えると食品は販売できない。

検査中に量が超過していることが立証されると、その製品は市場から取り除かれる。

短期間の超過は、問題となる食品の摂取が健康リスクとなることを自動的に意味するわけではない。

FSA

卵のフィプロニル事件についての Q&A

Q&A on Fipronil in eggs incident

<https://www.food.gov.uk/sites/default/files/qafipronilineggs.pdf>

フィプロニルとは？

フィプロニルは広範囲に使用される殺虫剤でダニ駆除剤である(昆虫やダニを殺傷するための)。犬や猫などのペットのノミ、シラミ、大型ダニ、ゴキブリ、小型ダニのような昆虫を退治するための動物用医薬品の使用が EU で認可されている。食品生産動物(家畜)への使用は認められていない。フィプロニルはゴキブリ、アリ、シロアリに対する殺虫剤として使用される殺生物剤としても認可されている。食品が調理される表面や食品生産動物への使用は認められていない。フィプロニルは各種土壌昆虫を管理するための農薬の有効成分としても使用されている；その使用は温室に蒔く種の処理に制限されている。

どうして卵にフィプロニルが入った？

卵のフィプロニル残留物の存在についての最新状況は、オランダの農場で食品生産動物(鶏)の寄生虫を退治するために化学物質が違法に使用されたことによると考えられている。違法行為によりこれらの動物から生産された卵と鶏肉(産卵が終わった鶏の肉)にフィプロニルが検出された。加盟国当局はこの問題を調査し、多くの逮捕者が出た。

FSA と FSS は影響を受けた農場から英国に入って来た卵についてどう対応した？

影響を受けた加盟国当局は関係した農場から他の加盟国への輸出を止めた。いくつかの卵はすでに関係した農場から英国に入っていた。私達はフィプロニルの存在が全ての卵のバッチに確認されていなかったため「関係した農場」という表現を使用しているが、加盟国の当局はそれらの農場で認可されていないフィプロニルが使用されていたのではないかと疑っている。

FSA と FSS は関係した農場からの卵を含む製品を確認するために企業や貿易会社と共に作業し、販売中の製品を回収して、生産履歴管理調査を行っている。

FSA と FSS は欧州委員会と共に作業し、他の加盟国の調査で明らかになった追加情報を更新している。調査は続いており、FSA と FSS は更新情報を提供し続ける予定である。

これらの卵やこれらの卵を含む製品を食べた場合、健康へのリスクは？

FSA のリスク評価に基づき、公衆衛生リスクは極めて低い。

影響を受けた卵の数は毎年英国で消費される卵の数パーセントのほんの一部に相当する。これらの卵のサンドイッチやサラダなどの加工製品の成分としての使用方法を考えると、ヒトの健康リスクはありそうもない。

消費者が懸念する必要はない。卵や卵を含む製品を避けたり、卵や卵を含む製品を食べたり調理したりする方法を変えたりする必要はないと私達は助言する。

妊婦など傷つきやすい集団の健康に影響を与える食品中のフィプロニルのリスクは？

FSA のリスク評価は妊婦、子供、健康脆弱集団を考慮に入れていて、安全上の懸念は確認されていない。

欧州の調査中に見つかった卵で検出された最大量のフィプロニルを含むことを想定しても、ヒトのフィプロニル摂取は、妊婦を含むすべての人口集団を保護する国際的に同意した安全量内にとどまる。

妊娠している消費者が懸念する必要はない。卵や卵を含む製品を避けたり、卵や卵を含む製品を消費する方法を変えたりする必要はないと助言する。

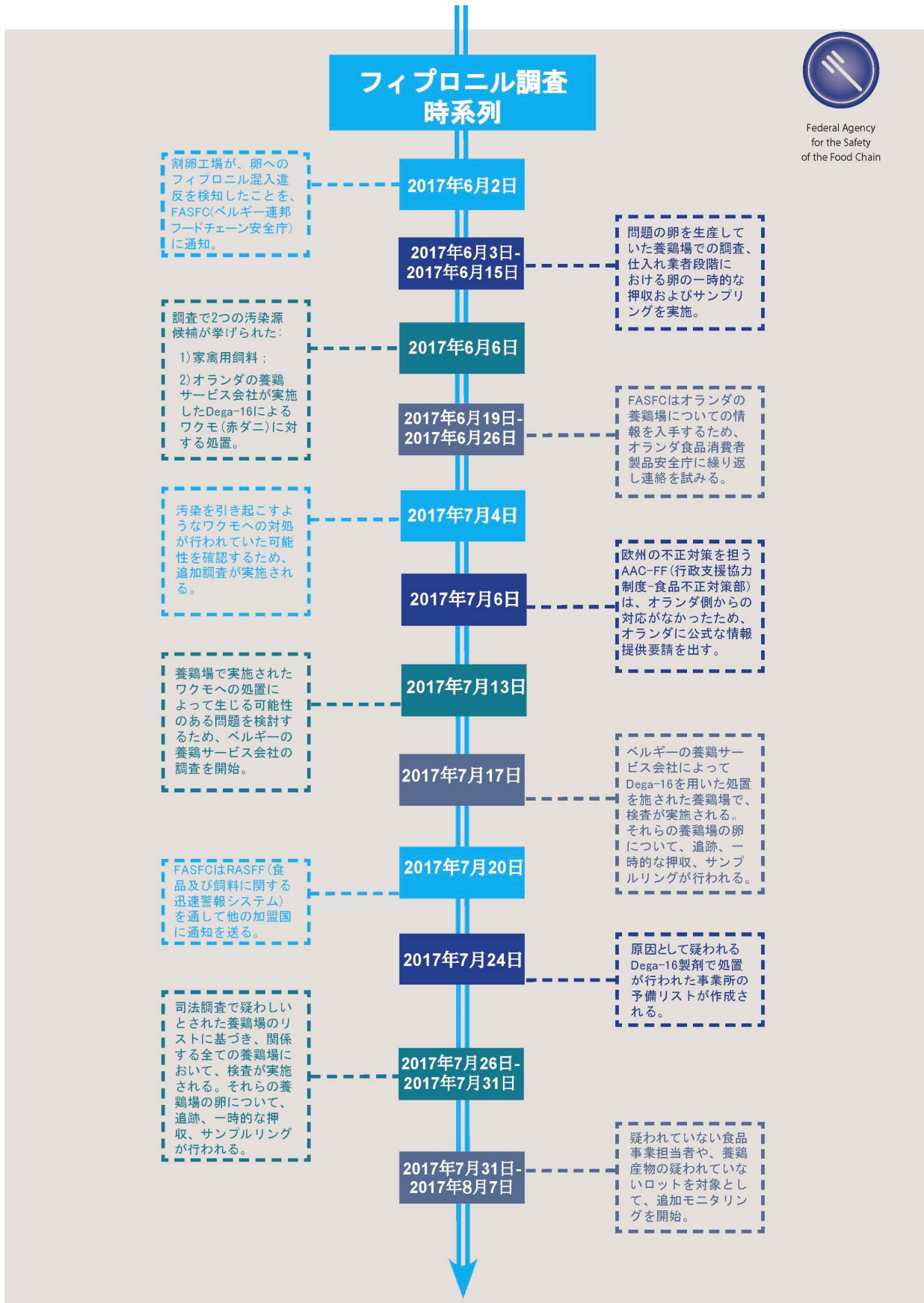
卵を食べたり調理したりすることに関する助言は？

入手可能な証拠に基づき、卵や卵を含む製品を避けたり、卵を摂取したり調理したりする方法を変える必要はない。

鶏肉は影響を受けている？

ベルギーとオランダの卵と鶏肉の両方に関係した農場が制限されていることは承知している。今日までベルギーの鶏肉検査でフィプロニルは検出されていない。私達の調査は緊急課題として続き、この検査計画にしっかり従って関係した農場からのニワトリや鶏肉が英国に販売されたかどうかについて情報収集している。今日まで英国に入ってきた鶏肉に懸念は確認されていない。

図 1 AFSCA による時系列の図



参考資料1(欧州)

(古いニュースほど後ろ)

フィプロニル危機：卵の毒物検査結果は間違っている可能性がある、と分析が言う

Fipronil crisis: Egg poison test results may have been wrong, analysis says
16 November 2017

https://www.farminguk.com/news/Fipronil-crisis-Egg-poison-test-results-may-have-been-wrong-analysis-says_47922.html

フィプロニルの検査を行った分析機関のパフォーマンスを評価した欧州委員会の報告書によると一部の検査結果は間違っていたかもしれない。検査機関の94%は評価に合格したが6つの検査機関は失格で、1つの検査機関のフィプロニル検出結果は間違いであろう。問題の検査機関の名前は公表されていない
この報告はJRCによる習熟度テストの結果。

RASFF

ポーランド産チルド卵混合液にフィプロニル(0.023 mg/kg)、

フィプロニル汚染卵 - 食品業界は十分な卵が入手できない

Eggs contaminated with fipronil – the food industry can't get enough eggs
Saturday, 21 October 2017

<http://www.brusselstimes.com/belgium/9399/eggs-contaminated-with-fipronil-the-food-industry-can-t-get-enough-eggs>

ベルギーの消費者はまもなくラザニアやクロワッサンにもっとお金を払わなければならないようになるだろう

フィプロニルスキャンダルでベルギーは卵が十分ではなく卵の値段がスキャンダル以降2倍になった

堆肥中フィプロニルの環境リスク：土壌への堆肥使用のリスク評価

Environmental risks of fipronil in manure: Risk assessment of manure application on soil
17-10-2017

http://www.rivm.nl/en/Documents_and_publications/Scientific/Reports/2017/oktober/Environmental_risks_of_fipronil_in_manure_Risk_assessment_of_manure_application_on_soil

オランダで違法に家禽ワクモ治療に使われたフィプロニルは土壌や地表水中の無脊椎動物に低濃度でも毒性がある。従って汚染鶏糞を介して環境に入ることを予防することが重要である。環境的には汚染鶏糞は焼却処理するのがベストである。フィプロニルは焼却で完全に壊れる。コンポストや堆肥消化のような他のプロセスでは分解しない。分解速度が遅いので一時保管は解決法にならない。

極めて低濃度のフィプロニルを含む鶏糞を土壌に散布してもほとんどの場合環境基準を超えることはないだろう。しかしオランダの土壌規制における有機肥料の認可では、規制値の目的は「無視できるリスク」を超えることではない。RIVMは無視できるリスク濃度を超える可能性を排除できない。

フィプロニル汚染のあった農場の堆肥を処理することの経済的帰結については評価していない。この研究結果は意志決定の基礎として経済省に利用されるだろう

・ドイツのベーカリー製品にフィプロニルが見つかって卵スキャンダルは続く

Egg scandal continues with fipronil found in German bakery products

By Gill Hyslop 16-Oct-2017

<https://www.bakeryandsnacks.com/Article/2017/10/16/Egg-scandal-continues-with-Fipronil-found-in-German-bakery-products>

ドイツの地元紙が、当局がペストリーやリキュールなどへの殺虫剤の広がりを隠そうとしている、と主張してフィプロニルスキャンダル再燃

規制値を超える値がベーカリーや卵サラダや卵リキュールからも検出されていると匿名の告発者が新聞にリンクしたと報道されている。消費者団体が政府を批判し、ドイツ連邦農業省は我々の取材に答えない

・卵業界はフィプロニルスキャンダルを受けて認可殺虫剤リストを作る

Egg industry draws up list of approved pesticides following fipronil scandal

9 October 2017

https://www.farminguk.com/news/Egg-industry-draws-up-list-of-approved-pesticides-following-fipronil-scandal_47596.html

英国卵産業界協会(BEIC)は現在見直しをしている新しいライオンコードの一部として認可殺虫剤リストを検討している。オランダのフィプロニルスキャンダルを受けてのもの。英国の生産者に問題はないが、使用しているものをもっと厳密に管理したい。オランダの養鶏業者はスーパーや食品企業から損害賠償請求をされると言われて経済的破綻に直面している。

英国の業界主導者はリスクを避けるために英国産を買うようにと繰り返し呼びかけている

フィプロニル事件：ブリュッセルで上層部によるフォローアップ会議開催

Fipronil incident: a high-level meeting on the follow-up to the Fipronil incident was held in Brussels.

26 September 2017

https://ec.europa.eu/food/safety/rasff/fipronil-incident_en

以下のリンクから、この会議に関する主要な文書のいくつかを閲覧できる。

・ Press Release: Commission and Member States agree on concrete measures against food fraud:

http://europa.eu/rapid/press-release_STATEMENT-17-3486_en.htm

(報道発表: EC 議会および加盟国は食品不正に確固とした対策を取ることで一致)

19の対策を講じることで一致した。具体的には以下のリンクの文書にまとめられている。

Conclusions: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/rasff_fipronil-incident_conclusions_201709.pdf

(結論)

- 1) 加盟国や EC 議会が行った、現在行っている、これから行う活動について、全て詳細を調査し意見交換ができるようにする。
- 2) 鶏卵および鶏肉における違法な薬物使用を検出するための EU 規模の共同監査計画が、即座の実施に向けて最終段階にあることを確認
- 3) 加盟国と EC 議会は今回の経験から得られた教訓について意見交換し、こうした事件を防ぎ、なるべく早く検出し、対応策を改善するために系統的な立案・行動を取ることで一致。
- 4) EC 議会は食品や飼料の事件に対する対処計画を管理するために招集され、EU レベルでの協調の必要性が持ち上がった時などに、役割を早期に調整することに注意を払う。
- 5) リスクに関する情報伝達が上流に上がるように加盟国と EC 議会との連携を改善し、情報が一般大衆に均一的に即時に伝わるようにする。
- 6) EU レベルの現在行われている残留化合物のモニタリングの適用を強化し、化学物質の不法使用の検出を早め、加盟国が遅滞なく緊急のリスクに対応できるようにする。
- 7) 加盟国は、食品事業者や関係団体に対し、既存の自主モニタリング体制を改善するように働きかける。
- 8) EC 議会と加盟国は、汚染や残留物の事件が広がりを見せたり化学物質によるリスクが発生したりした場合には、統一した協動的な管理体制を確保するために尽力する。
- 9) このようなリスクに迅速かつ確実に対応するため、EC 議会と加盟国は、危機準備および危機管理のための適切な要員を配備する。
- 10) 通常のリスク評価を迅速に行う手順をまとめる。必要に応じ、欧州食品安全機関(EFSA: European Food Safety Authority)に迅速リスク評価を依頼する。
- 11) 食品及び飼料に関する迅速警報システム(RASFF: Rapid Alert System for Food and Feed)と、行政間の支援と協力(AAC: Administrative Assistance and Cooperation)システムとを利用した場合に生じるギャップをなくし、それらの能力を最大にすることも優先事項である。これらの2つのシステムを統合した枠組みが考えられる。
- 12) 効率的かつ迅速な情報交換を図るため、RASFF や AAC に対して各加盟国が持つ窓口を1つにした情報網も可能ではないかと考えられる。
- 13) 『食品安全係官』を置くことも考えられる。EU の食品不正ネットワーク内での不正疑惑の情報交換が、これらの係官により内密に行われることになる。
- 14) RASFF や AAC を活用することは、依然として加盟国の優先義務である。これらのシステムが機能するために、EU が協働する段階の端緒を効率的かつタイムリーに検出することについて、フィードバックが必要である。それらは最終的に明確なガイドラインへと反映されることになる。
- 15) RASFF や AAC の協調および加盟国間の協調や情報伝達等については、植物、動物、食品および飼料に関する常設委員会の作業部会でさらに議論される。議論の内容は、獣医局長や医務局長の会議および食品安全局の局長会議で最終案にまとめられる。
- 16) これらの方策実現に係る行程や技術的問題解決については、EU 連合理事会議長国のエストニアが開催する会議で議論される。この会議は、食品および植物の健康における情報システムやデジタルツールの役割に関するもので、2017年10月26日にブリュッセルで開催される。
- 17) 情報伝達網や警告システムがどこで改善することができるかを検討する過程において、EC 議会は、10月に開始が予定されている4つの事実調査任務からの新しい情報も関連があれば組み入れる予定である。
- 18) 加盟各国およびEUのレベルで、教育や訓練など、能力を高める活動を行い、ネットワーク機能の改善や監査につなげる。多分野にまたがる性質のものであることおよび事件や危機の事例から学んだ教訓を考慮に入れて行われる。
- 19) 対策は、EU レベルでは司法官憲と公衆衛生局との間で、EC 議会レベルでは、欧州司法機構(EUROJUST: European Judicial Co-operation Unit)、欧州刑事警察機構(EUROPOL: European Police Office)および RASFF-AAC-

不正食品ネットワークの間で、刑事訴追に至る可能性がある事案を埋もれさせない必要性に対応し、情報伝達を速やかにすることに関して講じられるものである。

・ Video: Press point by Commissioner Vytenis Andriukaitis following the meeting:

<https://ec.europa.eu/avservices/video/player.cfm?ref=I144012>

(動画: 保健・食品安全総局長 Vytenis Andriukaitis が会議を司る)

・ Opening speech by Commissioner Andriukaitis:

https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/rasff_fipronil-incident_speech_20170926.pdf

(保健・食品安全総局長 Vytenis Andriukaitis による開会挨拶)

フィプロニル：システムへの衝撃

Fipronil: a shock to the system

Keller and Heckman LLP

September 28 2017

<https://www.lexology.com/library/detail.aspx?g=4317057f-9b59-4e81-86db-97b9788ba51e>

フィプロニル卵スキャンダルで、EU 加盟国は情報の流れをできるだけ早く効率的にするよう食品安全オフィサーネットワークを設立することに合意した。国際法律事務所 Keller & Heckman の Katia Merten-Lentz がフィプロニルスキャンダルを振り返る。

2017年7月のこの偽装の発見以降、24のEU加盟国が影響を受け、ブラジルや米国などにも汚染卵製品が到着した。バイオサイドや動物用医薬品として認可されているフィプロニルは、食品生産用動物には使用が認められていない。それなのにオランダの Chickfriend はフィプロニルを製品に使っていた。この会社は殺菌剤をはベルギー北部の Poultry-Vision から購入した。

ベルギーの民間ラボがクライアントから依頼されたマルチ残留農薬研究の一環として、偶然卵のフィプロニルが発見された。そしてベルギーが RASFF に通知した最初の国になった。

通知の後、多数のEU加盟国の市場から大量の卵及び卵製品が回収された。

特に大きな影響を受けたのはドイツである。ドイツ Lower Saxony の農務大臣 Christian Meyer によると、ドイツには 2800 万個の問題の卵が輸入されていた。英国への影響は比較的軽く、FSA は約 70 万個の汚染卵が輸入されたとしている。

健康リスクは低い

フィプロニルのヒトへの毒性は WHO によると「中程度」であり、腎臓や甲状腺に影響する可能性がある。

概ね国の当局は、検出されたフィプロニルの濃度と摂取習慣から健康リスクは極めて低いとしている。しかし純粋な表示偽装だった「ウマ肉」スキャンダルとは違って、この事例では健康リスクは存在する。実際加盟国により健康リスク評価の結果は違い、一部の国ではこのスキャンダルの対策として他の国ほど厳しい対策を採用していない。

貿易への影響

経済的影響は相当なものになる可能性がある、特に詐欺に影響された大規模卵輸出国では。オランダは EU 最大の卵輸出国の一つであるため、オランダの家禽農家は大きな影響を受けた。卵を自給できない国では供給不足がおこるだろう。また英国 Lion Egg 加工業のような企業は食品製造業者に卵の供給源を再検討するよう要請していて追加の貿易上の問題になる可能性がある。

失敗から学ぶ

EU は危機に揺さぶられ続けてきたが教訓を学ぶこともしてきた。ウマ肉スキャンダルによる嵐はトレーサビリティ規則の強化につながった。卵スキャンダルは EU の警告システムが正確で迅速な回収を可能にしたことから今やより効果的になっている。しかしながら欧州議員の中にはこのシステムの有効性に疑問を抱き、徹底の見直しを要求している。オランダ当局が 2016 年 11 月に養鶏場でのフィプロニル使用について警告を受け取ったにもかかわらず、警報が通知されたのは 7 月だからだ。

従って加盟国が今回各国一人の食品安全オフィサーネットワークの設立に合意したのは、情報の流れをできるだけ早く効率的にすることを確保するには良いことである。

フィプロニル事件のフォローアップに関する閣僚会議の結論

Conclusions from the Ministerial Conference on the follow up of the fipronil incident

Brussels, 26 September 2017

https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/rasff_fipronil-incident_conclusions_201709.pdf

19 項目

これを伝えるニュース

加盟国はそれぞれ「食品安全担当官」を

Member States could each get 'food safety officer'

By Joe Whitworth 26-Sep-2017

<http://www.foodqualitynews.com/Regulation-and-safety/RASFF-and-AAC-systems-under-scrutiny-following-fipronil>
フィプロニルスキャンダルの後、加盟国と欧州委員会はたくさんの強化対策に合意した、その中に各国に「食品安全オフィサー」を設置することが含まれる
コミッショナーはこの事件は食品安全上の問題ではなく犯罪的詐欺であることを強調した。
合意された対策には RASFF と AAC システムのギャップを埋めることも含まれる

卵のフィプロニル

Fipronil in eieren

http://www.rivm.nl/Onderwerpen/F/Fipronil_in_eieren

オランダ語のページでリスク評価について更新

<http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=40f1c98f-9cf0-4129-8b41-558b72c8ce0a&type=pdf&disposition=inline>

卵のフィプロニル情報更新

Update on Fipronil in eggs

21 September 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16553/update-on-fipronil-in-eggs>

引き続きフィプロニルに影響を受けたオランダとベルギーの農場からの卵を追跡している。

前回の更新情報以来、以下のリストの 1 商品（ワッフル）が追加回収された。

回収商品リスト

<https://www.food.gov.uk/sites/default/files/listofproductswithdrawn21092017.pdf>

フィプロニルを含む 215000 個の卵が Plovdiv で見つかった

215,000 Eggs Containing Fipronil Were Found in Plovdiv

September 19, 2017, Tuesday

<http://www.novinite.com/articles/183389/215%2C000+Eggs+Containing+Fipronil+Were+Found+in+Plovdiv>

フィプロニルを含む 215000 個の卵が Plovdiv（ブルガリア）の倉庫や店舗で見つかった、と地域の食品安全担当部長、Kamen Yankov が発表。卵は押収して破棄されている。取引業者は知らなかったため罪に問われな
いが生産者は罰せられる

・RASFF には約 600 のフィプロニル警告 - Andriukaitis

Almost 600 fipronil alerts in RASFF – Andriukaitis

15-Sep-2017

<http://www.foodqualitynews.com/Regulation-and-safety/Andriukaitis-and-MEPs-on-fipronil-in-eggs-and-meat-crisis>

健康食品安全欧州コミッショナーによると最初にフィプロニルの通知があったから RASFF には約 600 のフォ
ローアップ警告が出された

卵のフィプロニル情報更新

Update on Fipronil in eggs

14 September 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16526/update-on-fipronil-in-eggs>

引き続きフィプロニルに影響を受けたオランダとベルギーの農場からの卵を追跡している。

前回の更新情報以来、以下のリストの 4 商品（店舗用ワッフル、ケータリング用プロフィットロール）が追加
回収された。

回収商品リスト

https://www.food.gov.uk/sites/default/files/listofproductswithdrawn_1.pdf

フィプロニル事件はオランダの家畜業界に 6600 万ユーロ以上のコスト

Fipronil saga cost Dutch poultry industry over €66m

Sep 12, 2017

<http://www.poultryworld.net/Health/Articles/2017/9/Fipronil-saga-cost-Dutch-poultry-industry-by-at-over-66m-182711E/>

スーパーマーケットチェーンが農家に苦情を申し立てると言っているのが最終的経済損失はもっと増えるだ
らう。一部の農家は破産するだろう。

オランダ家畜団体の Eric Hubers 会長はこのような事態は全く予想していなかったという。

彼は昨年 11 月に内部告発があったのに速やかに対応しなかったベルギーとオランダの当局を批判している。
Hubers 会長は国際メディアの注目の高さに驚いたという。農家は悪くないという。オランダ当局は補償する

計画はない。

(Chick Friend が「オーガニックで使える秘密の成分だから大丈夫だ」と言ったので農家は悪くないという主張が納得されるわけないでしょうに。効果があったので約 20%に相当する 200 以上のオランダの農家で使った、とのこと。)

・2 回目のフィプロニル検査で陽性だったため 3 つの卵農場は閉鎖されたまま

Three egg farms to remain closed after testing positive in second fipronil test

Paul Cocks

11 September 2017,

http://www.maltatoday.com.mt/news/national/80403/three_egg_farms_to_remain_closed_after_testing_positive_in_second_fipronil_test#.WbjXydOQxaQ

先週卵から微量のフィプロニルが検出されて閉鎖された 5 つの農場のうち 3 つは二回目でも陽性だったため閉鎖されたまま。マルタ。

卵のフィプロニル更新

Update on Fipronil in eggs

7 September 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16486/update-on-fipronil-in-eggs>

先の更新から追加で 26 製品が回収された。ケーキミックスや液状卵製品を含む。

リスト

<https://www.food.gov.uk/sites/default/files/productswithdrawnrevised070920172.pdf>

フィプロニルによる鶏卵汚染事件およびそれが食品供給網に及ぼす影響について：更新

01-09-2017 - 11:26

Fipronil egg contamination scandal and consequences for the food chain: update

<http://www.europarl.europa.eu/committees/en/agri/home.html>

フィプロニルによる鶏卵汚染事件およびそれが食品供給網に及ぼす影響について：近況報告

欧州委員会 保健・食品安全総局(Direction Générale Santé et sécurité alimentaire: DG SANTE)の代表は、欧州議会 農業・農村開発委員会(Committee on Agriculture and Rural Development: AGRI Committee)に対し、フィプロニルが EU に加盟している数カ国の採卵鶏農場で違法に使用されていた事件の状況、およびこの不正が EU 全体の食品供給網に与えている影響について、先週の木曜日(2017.8.31)の午前に行われた会合の場で、最新情報を提示した。EU 加盟国の多くは、鶏卵および鶏卵を含む加工品を市場から引き上げることを余儀なくされている。AGRI Committee のメンバーは、現況についておよび農業分野に及ぶと予測される影響についてのさらなる情報を、意欲的に求めていた

卵のフィプロニル更新

Update on Fipronil in eggs

31 August 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16469/update-on-fipronil-in-eggs>

先の更新以降、8 つの追加の製品が回収された。全てケータリングに使われていたケーキミックス。製品は問題の卵が最終製品の 15%以上の場合に販売から排除されなければならない。食品事業者はこのことを守るか、成分が EU の最大残留基準を守っていることを示さなければならない。

公衆衛生上のリスクとなる可能性はほとんど無いままである。

予防的措置として英国産卵のフィプロニル検査も実施されていてこれまでのところ全て問題はない。

・5 つの地元農家のパックした卵に微量のフィプロニル：健康への悪影響は予想されない

Eggs packed at five local farms had low traces of Fipronil; no negative health effects expected

Thursday, 31 August 2017,

<http://www.independent.com.mt/articles/2017-08-31/local-news/Eggs-packed-at-five-local-farms-had-low-traces-of-Fipronil-no-negative-health-effects-expected-6736178501>

マルタの 5 つの農家の卵が極微量のフィプロニルを含んでいた、と保健省で記者会見があった。

説明によると、8月7日にランダムサンプリングを決定し、8月16-18日に卵のサンプリングを行った。その時点でマルタには汚染卵を輸入したり関係のある農場があるという情報はなかった。輸入6国産14の20検体をとった。マルタには検査能力がないので卵は分析のためドイツに送られ8月30日に結果が知らされた。20検体中8検体からフィプロニルが検出された。地元産6イタリアからの輸入2であった。濃度は0.024-0.21mg/kgで、RfD0.72mg/kgを考えるとヒト健康への悪影響はないだろう。

欧州の共通アプローチでは、マルタのような0.72mg/kg以下の場合には農家は販売をブロックされ卵は破棄される。0.005mg/kg以下にならないと販売を再開できない。

また農場でフィプロニルが使われたという根拠はない。保健当局は他の 31 農場の卵を調べる

・汚染卵スキャンダルはくすぶり続ける、ルーマニアの卵からフィプロニル検出

Contaminated egg scandal rumbles on, fipronil found in Romanian eggs

August 31, 2017

<http://www.dutchnews.nl/news/archives/2017/08/contaminated-egg-scandal-rumbles-on-fipronil-found-in-romanian-eggs/>

欧州委員会の広報担当が、欧州議会の農業委員会で木曜日に EU 内外 22 ヶ国で汚染卵が見つかったという。シラミ駆除のためのフィプロニルの使用は、思っていたより広範であることが明らかになった。イタリアではルーマニアから送られた卵に過去最高の 1.2 mg/kg のフィプロニルが検出された。オランダの汚染は Chickfriend という小さい会社由来である。そのオーナーは起訴に直面している。NOS 放送局によると Chickfriend のベルギーの供給業者はシラミ駆除用オイルをルーマニアの企業から購入した。オランダの家畜農家は NOS に「ルーマニアが汚染源であるようだ」と語った。

・汚染卵スキャンダルの背景にある詐欺は 2016 年に始まった：EU

Fraud behind tainted-eggs scandal began in 2016: EU

August 31, 2017

<https://medicalxpress.com/news/2017-08-fraud-tainted-eggs-scandal-began-eu.html>

EU が木曜日に、何百万もの卵のフィプロニル汚染を引き起こした詐欺は 2016 年 9 月に始まり、現在 34 ヶ国に影響している、という。

欧州委員会の食品安全部長 Sabine Juelicher が言う。EU 加盟 28 ヶ国中 22 ヶ国の卵に殺虫剤が発見され、プラス欧州ではスイス、ノルウェー、リヒテンシュタイン。欧州以外では香港、ロシア、サウジアラビア、イラクを含む 9 ヶ国でも検出されている

・フィプロニル危機：何故我々はこの有毒物質を使い続けなければならないのか？

Fipronil crisis: Why should we keep on using these toxic substances?

<http://www.euractiv.com/section/agriculture-food/opinion/fipronil-crisis-why-should-we-keep-on-using-these-toxic-substances/>

農薬反対団体の Martin Dermine が EU に農業モデルを変更するよう主張（一つの畑に作物を一種類植える、一種類の動物を飼う、のを止めると。）

AFSCA (Agence fédérale pour la sécurité de la chaîne alimentaire)

(FASFC : Federal agency for the Safety of the Food chain)

卵のフィプロニル

Fipronil in eggs

<http://www.afsca.be/businesssectors/foodstuffs/incidents/fipronil/>

消費者向け FAQ

(FAQ の項目へ)

卵のフィプロニル

Fipronil in eggs

<http://www.afsca.be/businesssectors/foodstuffs/incidents/fipronil/>

英語版

フィプロニルスキャンダル後の卵の販売回復

Egg sales recover following fipronil scandal

August 28, 2017

<http://www.dutchnews.nl/news/archives/2017/08/egg-sales-recover-following-fipronil-scandal/>

オランダの卵販売は 2 週間のスランプを経て通常通りに戻った。

しかし大部分を占める輸出はまだ戻っていない。特に輸出の 80% を占めるドイツで主要チェーン店がオランダ産卵の販売を中止しているため。

・殺虫剤が入手可能なことが卵汚染の原因

Availability of insecticide may be cause of egg contamination

2017/08/26

<http://focustaiwan.tw/news/asoc/201708260013.aspx>

殺虫剤が簡単に入手できることと一部の農家が殺虫剤の使用について誤解していることが最近の汚染の背景

にあるかもしれないと土曜日に当局が述べた。

・イタリア警察がフィプロニル汚染卵 9 万個以上を押収

The Italian Police Seized over 90,000 Eggs Infected with Fipronil

August 24, 2017, Thursday

<http://www.novinite.com/articles/182611/The+Italian+Police+Seized+over+90%2C000+Eggs+Infected+with+Fipronil>
ドイツ通信社 (DPA) がイタリアでフィプロニル汚染卵 9 万個以上が警察に押収されたと報道した。アドリア海沿岸の Ancona 近くの生産者で約 6000 個、ローマの北 Viterbo で動物飼料用 32000 個を含む 85000 個が見つかった。警察の捜査は月曜日にイタリアの保健大臣が卵 114 検体を調べたら 2 検体が殺虫剤陽性だったと発表したことに続いて行われた。水曜日の記者会見で警察は原因を調査中であると言った。

(RASFF 参照)

・中国は卵の生産者のフィプロニル殺虫剤使用をチェックする

China says will check egg producers for use of fipronil insecticide

August 25, 2017

<https://www.reuters.com/article/us-europe-egg-china-idUSKCN1B50BX>

中国当局が金曜日にスポット検査を行うと言った

フィプロニルで汚染された食品の長期摂取が引き起こす健康リスク評価の改訂

Updated assessment of the health risks posed by longer-term consumption of foods contaminated with fipronil

Updated BfR Communication No. 023/2017 of 21 August 2017

<http://www.bfr.bund.de/cm/349/updated-assessment-of-the-health-risks-posed-by-longer-term-consumption-of-foods-contaminated-with-fipronil.pdf>

ドイツ連邦リスク評価研究所(BfR)は現在入手できる情報から、フィプロニルを含む製品の違法利用はどうか長期間行われていたのではないかと考えている。このためリスク評価の際にはフィプロニルで汚染された食品の長期摂取を十分考慮しなければならない。

平均一日摂取量はこの改訂された推定量で決定した。消費者へのリスク推定は複数のかなり保守的に推定された入手可能なデータを基にして作られるため、予想される実際の消費者暴露はここで推定された暴露量を相当下回るだろう。

ドイツおよび欧州の消費者データ(NVS II Model と EFSA PRIMo (Ver.2))を基にして、加工食品を含むフィプロニルで汚染された鶏卵や鶏肉の摂取から、観察したどの消費者グループでも ADI 値(0.0002 mg/kg 体重/日)を超過しなかった。現在のフィプロニルの知見で、ドイツ人の摂取データから子供と成人にそれぞれ ADI の利用率 39% と 12% が推定された。様々な欧州の消費者グループに最大 40% の ADI 利用率が設定された。

ADI は許容一日摂取量の略で、認識できる健康リスクなく消費者が生涯毎日摂取できる物質量を示している。フィプロニルで汚染された鶏卵と鶏肉や、それらで作られる加工食品の摂取が引き起こす消費者リスクの改訂した推定量に生涯にわたる許容一日摂取量の超過は示されないため、健康ハザードはありそうもない。

長期摂取量の推定

長期摂取を評価するために、データは統計的記述について評価された：

フィプロニルの知見が局所的であるため、BfR には実際の販売状況とそれによる平均量を反映した卵の代表的なデータは得られていない。このため、長期摂取を計算するには影響を受けた企業で測定されたデータや公的監視データを利用した。長期暴露に関しては、何週間も何か月もフィプロニルで汚染された卵だけを食べることは全くありそうもないため、このモデルはかなり保守的な推定を用いている。

鶏卵のフィプロニルに関するドイツの改訂データベースは産地国ごとの計算を行うのに十分である。だが 2017 年 8 月 11 日の最初の予備評価との比較可能性と、ドイツとオランダの卵が同時に販売されていたことを考慮して、全てのデータが再び考慮された。

NEDI 手順では長期摂取量の計算には通常全食品の平均量が使用されるべきである。あるいは、影響を受けた企業周辺のこれらの企業由来の卵を食べた可能性のある消費者に特に注目して、卵の平均一日汚染量の保守的推定量の基本として 3/4(75 パーセント)が使用された。

鶏肉のフィプロニル量

BfR の現在の認識では、フィプロニルを含む製品はもっぱら産卵用の動物(若いめんどりと産卵鳥)の小屋に違法に使用された。鶏肉の大部分を占めるブロイラーは BfR の認識ではフィプロニルに暴露されていない。

2017 年 8 月 17 日の朝現在、BfR は公的監視による鶏肉のフィプロニル量の代表的ではないいくつかの分析結果を持っていた。データセットには Lower Saxony 州の 5 業種、Mecklenburg-Western Pomerania 州の 1、小売業者からの 2 つのサンプル由来の鶏肉の 36 測定値が含まれる。産卵鳥の筋肉(ゆでた鶏)と 6 羽の若いめんどりが主に分析された。量は 36 サンプル中の 17 で最大残留量(0.005 mg/kg)を超えていた。

産卵鳥は鶏肉の主な供給源ではないが、それらは産卵期末にヒトの食品として使用される可能性がある(例えばゆでた鶏として)。ブロイラーと産卵鳥の肉の消費を区別するデータがないため、平均一日フィプロニル摂取を計算するときに産卵鳥の肉だけが消費されたと想定された。若いめんどりと産卵鳥のフィプロニル量を同等に扱ったが、若いめんどりに最高量が検出していて、通常その年齢ではヒトの摂取には使用されない。鶏肉の実際の日摂取量に関して、これらの推定量は明らかに過大評価である。鶏卵同様鶏肉のフィプロニル量を決めるときには、影響を受けた企業近辺の消費者は多量暴露した消費者グループだと考えられる。測定値の数が少なく、測定された最大フィプロニル量の影響が大きいため、平均値(0.0181 mg/kg)が 3/4 パーセンタイル(0.0125 mg/kg)以上であるが平均一日摂取量の計算には保守的に基本として使用された。

他の食品源

フィプロニルは EU で農薬、殺虫剤、動物用医薬品に使用される活性物質として使用されているので、背景汚染の可能性も原則として考えられている。食品中の残留農薬への消費者暴露を測定するために BfR が開発した無作為抽出概念における、フィプロニル(フィプロニルとフィプロニルスルホンの合計として測定された)の 2009 年から 2014 年までのドイツ食品監視データに基づき、ADI 値の利用率はドイツ人で 0.1% 未満だった。これらのデータから、通常の販売状態では食品にフィプロニルはほとんど検出されないことが示されている。検査期間内に検査された合計 14,000 サンプル以上で、たった一つのサンプルだけが分析検出限界を超えていた。現況を鑑み、食品からのフィプロニルの平均一日摂取量の評価には、鶏卵と鶏肉、それらの加工食品から摂取できるフィプロニルだけが関係している。

消費者の長期摂取量の計算

ここで説明されたパラメーターに基づき、以下の長期摂取量はドイツと欧州の消費者についてのものである。他の食品からのフィプロニル汚染はほとんどないので、計算は鶏卵と鶏肉のみである。ドイツの NVS II 摂取モデルに基づき、フィプロニルで汚染された鶏卵と鶏肉の摂取を通じた検討されたどの消費者グループでも ADI 値(0.0002 mg/kg 体重/日)を超過しなかった。ドイツの消費者グループで一日平均最大フィプロニル摂取量は、ADI 値を最大 39% 利用して、2-4 歳の子供だと確認された。EFSA PRIMo model (Ver.2)に基づき、フィプロニルで汚染された鶏卵と鶏肉の摂取による検討されたどの消費者グループでも ADI 値は超過しなかった。欧州の一日平均最大フィプロニル摂取量の消費者グループは ADI 値を最大 40% 利用する英国の乳児だと確認された。

卵のフィプロニルについて更新

Update on Fipronil in eggs

24 August 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16463/update-on-fipronil-in-eggs>

我々はフィプロニルを含む可能性のある卵の追跡を継続している。本日ケータリング店に販売された 6 つの製品を追加して回収製品リストを更新した。

FSA とスコットランド食品基準局は全ての入手可能な情報を収集しどの製品を回収するのか明確にするために企業と会合している。問題の卵が製品の 15% 以上の量なら製品は回収される。食品事業者はこれに従わなければならない、あるいは使用した卵成分が EU の最大基準に従っていることを示さなければならない。このバランスのとれたアプローチが、人々が信頼できる食品を購入していることを確保し続け、食品企業は要求事項を満たさない製品の回収に集中する。

これらが公衆衛生上に何らかのリスクとなることは極めてありそうにないが、フィプロニルは食品産生動物に使用することが認められていないので我々は問題の食品の追跡を継続し、基準値を超えた製品が販売されないよう確保する。

我々が同定した卵は英国で毎年消費されている卵のほんの僅かの割合であることに変わりはない。あなたが卵を買ったり消費したりすることを変える必要はない；我々は健康リスクは全く心配していない。

我々が発見した卵は加工食品に使われている；英国で販売されている生鮮卵は影響がないままである。英国で食べられている卵の 85% は国産である。予防的措置として英国産の卵もフィプロニルの検査をされているが、最初の検査結果は全て問題ない。

調査は継続中で、定期的に更新情報を発表する。

リスト

<https://www.food.gov.uk/sites/default/files/listproductswithdrawnrevised24082017.pdf>

企業は卵と卵製品を追跡する努力を積極的に行う

Companies taking active efforts to trace eggs and egg products

18.8.2017

<https://www.evira.fi/en/foodstuff/current-issues/2017/yriytykset-aktiivisia-kananmunien-ja-munavalmisteiden-jaljittamisessa/>

フィンランドの食品部門も、卵を含む製品や卵調理品、その製品の原料、必要に応じて保管検体の出所を調査する努力を積極的に行っている。フィンランドでは、保管されている全卵粉末の1ロットにフィプロニルが含まれていることが分かった。このロットはデンマークから輸入され、その製品の原料は中央ヨーロッパ産だった。この製品は食品に使用されておらず、企業はその製品の使用をすぐさま禁止した。フィンランド食品安全局 Evira は欧州の状況も監視し続ける。

数か国の食品企業は、オランダ、ベルギー、ドイツの卵にフィプロニルが検出された後、卵、卵を含む製品、卵製品の出所を積極的に追跡している。フィプロニルは生産動物への使用は認可されていない。企業は分析用のサンプルも採取している。欧州委員会が設定した限度値を超える濃度の製品は市販から回収している。フィプロニルが使用された農場では営業を停止し、これらの農場からこれ以上卵が市場に届くことはない。フィンランド食品安全局 Evira は、卵、卵を含む製品、卵製品の安全性を確認できるように企業と管理当局向けのガイドラインを編集した。これらのガイドラインは、各種卵製品への欧州委員会のフィプロニル限度値の適用についてより詳細な情報を提供する。ある会社に社内管理で限度値を超える製品が見つかったら、その製品は破棄あるいは返却される。

「食品を輸入、生産、加工、製造、流通する管理者は、その製品が安全で規制上の要求に従っていることを確かめる責任がある。社内管理は企業の日々の操業の一部であり、関連する要求はフィプロニルだけでなく全ての食品ハザードに適用される」と Evira の食品安全部門の責任者である Leena Räsänen 博士は再確認した。フィンランドで市販されているほとんどすべての卵は国産である。Evira は管理プログラムに従って定期的にフィンランドの卵の残留物管理を行っている。Evira は卵のフィプロニルを検査する能力もあり、それは管理計画に加えられることになっている。

ドイツで行われた科学的リスク評価によると、この事件に関連して卵で測定されたフィプロニルの最大濃度は子供に健康有害影響を引き起こす恐れがある。

「卵や卵製品が例えばビスケットの材料として使用されると、その製品の卵の割合は小さい。現在入手可能な全てのデータから、気にせずにその製品を食べられることが示されている」と Räsänen 博士は結論した。

・卵騒動はオランダの家禽農家に 3300 万ユーロのコスト

Egg Scare Costs Dutch Poultry Farmers 33 Million Euros

August 24, 2017

<http://www.ndtv.com/world-news/egg-scare-costs-dutch-poultry-farmers-33-million-euros-1741302>

卵のフィプロニルによる国際騒動は欧州 18 ヶ国と香港にまで拡大した

政府による予備的推定では少なくとも 3300 万ユーロ (3900 万ドル) のコストだろう。1600 万ユーロがその後の出荷停止によるもので 1700 万ユーロがフィプロニル汚染を農場から排除するための対策にかかる費用、と保健大臣 Edith Schippers と経済副大臣 Martijn van Dam が議会への文書で述べている

・汚染卵が農場で見つかった

Tainted eggs found at farms

Wed, Aug 23, 2017

<http://www.taipetimes.com/News/front/archives/2017/08/23/2003677007>

彰化郡の三つの家禽農場でフィプロニル汚染卵が見つかった、と農業評議会が昨日述べた。約 86200 個の卵が市場に入った。

FDA は先週金曜日に異なる小売店の 10 の卵を調べたがフィプロニルは検出されなかったと言った。しかしその 2 日後、文政、國賀、連成の農場の卵に殺虫剤を検出した。それぞれ 153 ppb、22 ppb、5 ppb。これらは日曜日に検査した 45 検体中の 3 つである。

委員会は国内 2000 農場の卵の検査を予定していて本日中に完了する予定である

中国国民党 (KMT, 野党) 幹部は政府が対応が「遅く」「混乱している」と言う。4 月に卵にダイオキシンが検出された後、KMT の蔣萬安は FDA と行政院農業委員會動物防疫檢疫局に食品汚染への対応にコミュニケーションを改善するよう指示したが無視したという。両機関は現在お互いを非難しあっている。蔡英文政権は食品安全を確保すると約束したが国家予算のたった 0.1% しか「食品安全」に支出していないと与党を批判する。

・さらなる EU 食品汚染騒動：今度はチキンにフィプロニルが検出された

More EU food contamination scare: Now CHICKENS found containing fipronil

Tue, Aug 22, 2017

<http://www.express.co.uk/news/world/844431/Chicken-food-scare-fipronil-poultry-Poland-eggs-European-Commission>

ポーランドでドイツ産鶏肉約 5000 羽にフィプロニル汚染あるいは汚染の可能性

・スイスの卵にフィプロニルはない

スイス BVL

Kein Fipronil in Schweizer Eiern

Bern, 21.08.2017

<https://www.blv.admin.ch/blv/de/home/dokumentation/nsb-news-list.msg-id-67795.html>

ドイツ語

フィプロニル汚染卵

DGCCRF

Contamination d'œufs par du fipronil : une première liste de produits retirés du marché publiée - 18/08/2017

<https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/contamination-doeufs-par-fipronil-premiere-liste-produits-retires-marche-publiee>

フランス語

リスト掲載 (添付ファイル)

https://www.economie.gouv.fr/files/files/directions_services/dgccrf/actualites/170817_retrait_fipronil.pdf

・農業省はフランスで販売された殺虫剤汚染製品の最初のリストを発表

Ministry of Agriculture releases first list of products tainted with the insecticide that have been sold in France

<https://www.connexionfrance.com/French-news/List-of-fipronil-tainted-products-published>

このリストには 17 種類のオランダ産包装済みワッフル (ゴーフル) からなる。フィプロニルは MRL を超過していたが検出された量は消費者の健康にリスクとはならない、と農業省は言う

・卵危機：フィプロニルの痕跡は 2016 年の卵にみつかると

Egg crisis: Fipronil traces found in eggs from 2016

2017年8月18日

<https://www.euractiv.com/section/agriculture-food/news/egg-crisis-fipronil-traces-found-in-eggs-from-2016/>

8月17日木曜日、ベルギー当局が 2016年9月の日付の卵からフィプロニル汚染を発見したと、ベルギー食品安全保証機関の長が議会で発表した。

Herman Diricks 長官はベルギーの卵加工工場の過去の卵の検体を分析したと説明した。2016年9月から保存していた 14 検体のうち 1 つから痕跡程度のフィプロニルが検出された。0,005mg/kg 以下であった。2016年10月から12月の検体からは見つからなかった。

2017年1月以降は検出率が上がっているようだった。2017年1月から5月までは 35 検体中 10 でフィプロニルが見つかった。いずれも閾値以下の痕跡程度だった。

危機は 8月に拡大し現在は欧州 18ヶ国と香港とレバノンを含む。

ベルギーとオランダの企業が違法殺菌製品 DEGA-16 を、「ナチュラル」として家禽農場に販売または使用したことで捜査されている

卵のフィプロニル更新

Update on Fipronil in eggs

17 August 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16442/update-on-fipronil-in-eggs>

我々はフィプロニルを含む可能性のある卵製品の追跡のための緊急対応を継続している。ほとんどの場合、同定された製品は期限を過ぎているが、残っているものは直ちに回収されている。本日まだ消費期限内の 14 の追加製品を含む回収リストを更新した。これらの製品の多くは食品製造業者やケータリング販売店に出荷されている。

公衆衛生にリスクとなる可能性はありそうにないままである。

回収製品リスト

<https://www.food.gov.uk/sites/default/files/productswithdrawn17082017.pdf>

(殺菌卵液、卵白、卵黄といった製品)

・卵のフィプロニル事件についての Q&A

Q&A on Fipronil in eggs incident

<https://www.food.gov.uk/sites/default/files/qafipronilineggs.pdf>

(FAQ 参照)

フィプロニルで汚染された卵の摂取に関する健康リスク評価

Health risk assessment concerning the consumption of eggs contaminated with fipronil

17/08/2017

<https://www.anses.fr/en/content/health-risk-assessment-concerning-consumption-eggs-contaminated-fipronil>

ANSES は本日ベルギーとオランダの農場で不正に使用された殺虫剤及びダニ駆除剤の有効成分フィプロニルで汚染された卵の摂取に関する健康リスク評価の結果を発表した。フィプロニルの毒性に関する入手可能なデータと、ベルギーとオランダの農場で現在観察されたフィプロニルの濃度を踏まえ、またフランス人の摂取習慣を考慮して、健康影響の発生リスクはかなり低いと思われる。

7月20日にベルギー当局は欧州委員会に、ベルギーとオランダの農場由来の卵と産卵鳥の肉にフィプロニルが検出されたと伝えた。これらのフィプロニル残留物の存在は家禽の赤いシラミを処理するためにフィプロニルを不正に使用したことに関連している。フィプロニルはペットの動物用医薬品の駆虫薬として認可されているが、製品摂取を目的とした家畜動物の治療には認可されていない。

これに関して ANSES は 2017 年 8 月 7 日に、フィプロニルで汚染された可能性のある消費目的の卵の摂取によるヒトの健康へのリスクを科学的及び技術的に支援するための農業・健康・消費者問題省からの正式要請を受けた。

フィプロニルの毒性

フィプロニルは中程度の毒性がある。フィプロニルを含む製剤への急性暴露を受けたヒトで観察される影響は一般的に軽度である。

摂取した時に生じる恐れのある影響は、フィプロニルの作用機序と実験データを考慮すると、神経毒性影響と、特に痙攣である。だがこの種の影響は、トキシコビジランスミッションの枠組みでフランスの中毒対策センターが記録しているフィプロニルを基にした製品を直接誤飲したケースでは観察されていない。国際的な文献で確認された数少ない痙攣の観察結果は、この種の製品を多量に摂取したことに関連している。急性参照用量の約 10 倍の用量では、子供を含み主に消化器症状で、軽度で回復する症状だけである。

フィプロニルへの繰り返し暴露は憂慮すべき影響はなく、軽い局所兆候だけを示している。

汚染された卵の摂取に関する健康リスク評価

国家食品摂取研究の枠組みで ANSES が集めたデータに基づいて、リスク評価では急性リスク無しに一回に摂取できる卵の最大量を確認した。この評価は様々な年齢で行い、欧州で最近報告された汚染された卵のフィプロニルの最大濃度に基づく (1.2 mg/kg 卵)。これを基本として、消費できる卵の最大数は 1 日当たり 1 (1~3 歳の子供には) ~ 10 個(成人には)とさまざまである。

平均体重(kg) 最大濃度(mg/kg 卵) 卵の数

成人 70 1,2 ≤ 10

11 歳 ~ 17 歳の子供 54 1,2 ≤ 8

3 歳 ~ 10 歳の子供 25 1,2 ≤ 3

3 歳の子供 14.5 1,2 ≤ 2

1 歳 ~ 3 歳の子供 12.4 1,2 ≤ 1

Nombre d'œufs pouvant être consommés pour que l'exposition reste inférieure à la valeur toxicologique de référence aiguë (ARfD de 0,009 mg/kg pc)

(表の説明はフランス語のまま)

慢性リスクの定量評価は行わなかったが、卵と家禽肉への最大残留基準(MRLs)は既に存在する。これらの値に従うことで懸念される物質への繰り返し摂取が引き起こすリスクを防ぐだろう。

フィプロニルによる鶏肉の汚染が今までのところ報告されていないため、この評価は汚染された卵の摂取にのみ関係している。だが、ANSES はこの可能性を調査している。処理された産卵鳥の筋肉について欧州レベルで分析が行われていて結果は以下のようなものである。分析されたサンプルに観察されたフィプロニルの最大濃度は 0.175 mg/kg 筋肉だった。これらの知見を考慮して、この肉が摂取された場合、急性毒性参照用量を超えるためには成人では一回で汚染された家禽肉数キロを食べなければならない(子供は 1 キロ食べなければならない)。

結論として、ANSES に確認された汚染された卵や鶏肉の最大摂取量が超過する場合にはリスクを除外できない。だが、汚染された製品に現在観察されているフィプロニルの濃度に照らして、そしてこの物質のハザードの特性を考慮して、健康影響の発生リスクはかなり低いと思われる。

ANSES の助言

ANSES は最初に最大残留基準(MRL)を超えるフィプロニル濃度の製品を販売してはならず、市場から回収すべきだと繰り返ししている。

汚染された卵や卵製品を含む可能性のある調理食品のフィプロニルの汚染濃度に対策をする場合には、これらの食品の卵や卵製品の希釈要因を考慮して結果を MRL と比較する必要があるだろう。

汚染された、あるいは汚染されている可能性のある家禽、卵、卵製品を排除する必要がある場合には、実施

される工程がフードチェーンの二次汚染をおこさないよう保証する必要がある。

フィプロニル汚染食品のより長期摂取による健康リスクの初期予備的評価

Initial preliminary assessment of the health risks posed by longer-term consumption of foods contaminated with fipronil
BfR Communication No. 021/2017 of 11 August 2017

<http://www.bfr.bund.de/cm/349/initial-preliminary-assessment-of-the-health-risk-posed-by-longer-term-consumption-of-foods-contaminated-with-fipronil.pdf>

現在入手可能な情報に基づき、BfRはフィプロニルの違法使用が相当期間行われていたとみなしている。このためリスクを評価するにはより長期のフィプロニル汚染食品摂取について検討する必要がある。

初期予備的推定では平均一日摂取量を決めた。多数の非常に保守的な仮定に基づき消費者のリスクを推定したため、実際の消費者リスクはここで推定されたものより相当低いだらう。

ドイツと欧州の摂取量データ(NVS II ModelとEFSA PRIMo(Ver.2))に基づき、フィプロニルを含む鶏卵や鶏肉、それらを使って作った加工食品を含む、を摂取することによるADIの(0.0002 mg/kg 体重/日)を超えることはない。現在のフィプロニルの知見からはドイツ集団では子どもと成人でそれぞれADIの76%と24%、欧州グループでは最大74%である。

ADIは消費者が毎日一生涯に渡って何ら認識可能な健康リスクがなく摂取できる量である

EUからの輸入卵販売保留

Imported EU eggs withheld from sale

August 14, 2017

http://www.news.gov.hk/en/categories/health/html/2017/08/20170814_223042.shtml

食品安全センターは消費の安全が検査で確認されるまでヨーロッパから輸入した卵の販売を保留にする。オランダの卵に殺虫剤のフィプロニルが検出されたためである

・EUの規制機関でも食品スキャンダルを根絶できない

Even EU Regulators Can't Stamp Out Food Scandals

by Therese Raphael 2017年8月17日

<https://www.bloomberg.com/view/articles/2017-08-17/even-eu-regulators-can-t-stamp-out-food-scandals>

メラミン入り中国産ペットフード、ダイオキシン汚染のあるベルギー産豚肉や牛肉、そしてウマ肉入りビーフバーガーを覚えている？今回はオランダの卵。

繰り返す食品スキャンダルは、公衆衛生上の脅威とはならなくても気味が悪い。今回の卵の件は世界中で最も細かく規制を行っているEUですら食品供給を守るのに苦闘するという不安な教訓を示す。

詐欺師は殺虫剤が入っていることを鶏農家に隠して先週二人の男性が逮捕されオランダとベルギーの会社が捜査中である。

フィプロニルは中程度の有害性で、成人が病気になるには大量の卵を食べなければならないだろう。しかし欧州は農場から食卓までの保護にプライドを持っているので、これがビッグニュースである。

(中略)

否定、批判、そして対応の遅れはいつものことである。

ある意味米国は今回はラッキーだった。問題の赤いダニは「放し飼い」の養鶏で大きな問題になる。米国では放し飼いの卵は13%程度しかない。さらに多くの欧州の養鶏場は独立系で清掃や殺菌を外部に委託しているが米国では大規模総合生産者が全てを自前で行っている。

米国の生産者はこれまでずっと米国産家禽製品は欧州の食卓にふさわしくないとわれてきたので欧州での卵のリコールにまんざらでもない気持ちを抱くアメリカ人もいるだろう。米国は世界第二位の家禽製品輸出国である。

米国の大規模生産システムではフィプロニルタイプの詐欺は起こる可能性が低い。しかし小規模養鶏業者はフィプロニル製品を使っているという話が多い(米国でも違法)。多くは趣味で鶏を飼っている人たちであるが一部は誰かのオムレツになるだろう。どのくらいの量かはわからない。

欧州では欧州委員会が調査を約束している。コミュニケーションの改善が図られるだろう。しかし食品偽装や詐欺は昔からある。今日の国際供給網を考えると、どんなに規制を厳しくしてもリスクはゼロにはならないだろう。

・汚染卵スキャンダルがドイツで政治紛争に

Tainted egg scandal sparks political row in Germany

2017年8月17日

<https://www.euractiv.com/section/agriculture-food/news/tainted-egg-scandal-sparks-political-row-in-germany/>

ベルリンが合計1070万個の卵と言う一方でLower Saxony州の農業大臣は3500万個の汚染卵がこの州だけでオランダから入ったという。緑の党の州知事Christian Meyerはベルリンを問題を過小評価していると非難する。国レベルでは保守CSU党のChristian Schmidt農業大臣がMeyerの主張を否定し、9月の国の選挙と10月

の州の選挙を控えて政治問題にしていると批判した。「消費者の恐怖を選挙キャンペーンに使うべきではない」

・女王の供給者が有毒卵スキャンダルに：食品監視機関から液状製品の回収を命じられた 5 社のうちの一つ
Supplier to the Queen is caught in toxic egg scandal: Firm is one of five forced to withdraw liquid products by food watchdog

<http://www.dailymail.co.uk/news/article-4801070/Supplier-Queen-caught-toxic-egg-scandal.html>

Foodspeed 社が液状卵製品を FSA により回収を求められた。この会社がバッキンガム宮殿に製品を提供している御用達だった。

・ヨーロッパにフィプロニル汚染卵スキャンダルへの専門家の反応

SMC UK

expert reaction to fipronil-contaminated egg scandal in Europe

August 17, 2017

<http://www.sciencemediacentre.org/expert-reaction-to-fipronil-contaminated-egg-scandal-in-europe-3/>

Queen 's University Belfast 食品安全部長 Chris Elliott 教授

フィプロニルスキャンダルは欧州だけでなく世界の多くの部分へ拡大しつつづけている。英国の新しい回収製品リストは、FSA がオランダ当局から受け取った新しい情報に基づくものだろう。これらの製品は食品安全上のリスクがではなく、回収は EU の法に違反しているためである。このスキャンダルは、今日の食品サプライチェーンの複雑さにより、汚染成分の含まれる食品の追跡がいかに難しいかというもう一つの事例だろう。

Imperial College London 生化学薬理学教授 Alan Boobis 教授

英国の加工食品の一部からフィプロニルが検出された。しかし見つかった最大のものでも、卵を含む製品をたくさん食べている人でも EFSA の許容濃度を超えない。たとえ何千倍量を食べても長期影響はない。EFSA と FSA は事態を慎重に監視している。英国市場に到達した卵製品に見つかった汚染の程度から、消費者が心配する理由はない。

Lancaster 大学環境化学准教授 Crispin Halsall 博士

大局的にみると、市販のみ取り製品を使っている犬の飼い主のほうが卵含有製品消費者よりフィプロニルに暴露されているだろう - 特に予防的対策に従わず製品使用後に手を洗わない場合には。

フィプロニル卵スキャンダル：二人の男性がオランダの裁判に直面

Fipronil egg scandal: Two men face Dutch court

15.08.2017

<http://www.dw.com/en/fipronil-egg-scandal-two-men-face-dutch-court/a-40103950>

秘密のレシピのハーブ殺虫剤は大量の禁止物質フィプロニルを含んでいたとされる。これを販売していた二人の管理者が拘留されて取り調べされる

欧州を巻き込んだ汚染卵スキャンダルの首謀者とされる二人はオランダで火曜日に裁判所に出廷した。オランダのメディアによると 31 歳の Martin van de B と 24 歳の Mathijs I.J. である。オランダの Zwolle 市の Overijssel 地方裁判所の非公開聴聞に出廷した。裁判所の声明によると、検察は殺菌会社 Chickfriend のマネージャーの二人がオランダの家畜農場でフィプロニルを使ったことを疑っている。彼らはこの殺生物剤が禁止されていることを知っていたが使ったことで公衆衛生を脅かした疑い。彼らは木曜日に逮捕された。さらなる調査のために拘留される。

このスキャンダルは韓国を含め 17 ヶ国に拡大した。(韓国は別件のような・・・)

Chickfriend は農家に対して彼らの秘密のレシピで鶏のダニを 8 か月で退治できると約束したとされる。しかし彼らの秘密のハーブ Dega 16 は禁止されているフィプロニルを大量に含んでいたとされる。フィプロニルの入手先はベルギーの Poultry Vision という会社で、この会社はルーマニアの化学会社からそれを入手したという。

さらにスキャンダルを確実にしたのはオランダ当局が 2016 年 11 月にはこれを知っていたのに欧州当局に伝えなかったという

・検査されたベルギーの鶏肉に禁止殺虫剤は検出されていない

No Belgian chicken meat has tested positive for banned insecticide

By Oscar Rousseau 15-Aug-2017

<http://www.globalmeatnews.com/Industry-Markets/No-Belgian-chicken-meat-has-tested-positive-for-fipronil>

FASFC の広報官は鶏肉にはフィプロニルは検出されていないという

卵を含む食品のフィプロニル：最大耐容一日摂取量の推定

Fipronil in foods containing eggs: Estimations of maximum tolerable daily consumption

BfR Communication No. 019/2017 of 10 August 2017

<http://www.bfr.bund.de/cm/349/fipronil-in-foods-containing-eggs-estimations-of-maximum-tolerable-daily-consumption.pdf>

BfR はドイツにおける卵を含む食品中フィプロニルの限られたデータに基づき健康リスク評価を準備した。卵は多くの食品に使用され、食品により割合は異なる。一般的に卵に別のものを加えた食品のフィプロニル濃度は希釈される。

BfR は卵を含む食品のフィプロニル濃度の測定値をまだ入手していない。このため各種暴露シナリオでのモデル計算をした

背景

- ・これまでのところ卵のフィプロニルで最も高濃度なのはベルギーの 1.2mg
- ・ARfD を超過しない卵の濃度としては 0.72 mg/kg 卵
- ・ドイツでの卵の最大濃度は 0.45 mg/kg 卵

計算結果は表で提示

[BfR]動物由来食品のフィプロニル量についての FAQ

Frequently asked questions about fipronil levels in foods of animal origin

Updated BfR FAQ of 9 August 2017

http://www.bfr.bund.de/en/frequently_asked_questions_about_fipronil_levels_in_foods_of_animal_origin-201492.html

ドイツ連邦リスク評価研究所(BfR)は、ベルギーの卵と鶏肉に検出されたフィプロニル量増加に関する食品及び飼料に関する緊急警告システム (RASFF) の通知に基づいたリスク評価を作成した。

(<http://www.bfr.bund.de/cm/349/health-assessment-of-individual-measurements-of-fipronil-levels-detected-in-foods-of-animal-origin-in-belgium.pdf> PDF-File (85.4 KB)).

これを背景として、ドイツ連邦リスク評価研究所はこの話題に関する主要な Q&A を編集した。

FAQS

PDF ファイル | 37.4 KB

<http://www.bfr.bund.de/cm/349/frequently-asked-questions-about-fipronil-levels-in-foods-of-animal-origin.pdf>

(FAQ 参照)

・専門家：オランダのケチが卵騒動を引き起こした

Experts: Netherland's frugal ways caused egg scare

<https://www.dailysabah.com/business/2017/08/15/experts-netherlands-frugal-ways-caused-egg-scare>

オランダの食品監視機関は何年も人員を削減され、政治家が公衆安全より経済を優先させてきたことが EU の卵汚染スキャンダルの原因であろう

オランダの食品監視機関 NVWA は今週、昨年 11 月に鶏小屋でフィプロニルが使われているという匿名の告発を受け取ったことを認めたが、職務怠慢は否定した。オランダのジャーナリストでフードライターの Marcel van Silfhout は「その情報と、フィプロニルが卵と鶏を汚染したことに関係はないという主張にはびっくりする」と AFP に語った。van Silfhout は 2014 年に食品安全と NVWA についての批判的な本を書いていて、NVWA がその時すぐに対応していれば最近のオランダ食品業界の困難は避けられた、という。

ユトレヒト大学リスク評価科学研究所の上級毒性学者 Martin van den Berg 教授は、「この分野の専門家がいてフィプロニルの影響を理解できれば、対応は違っただろう」という。

しかし告発を受けて相談した NVWA は「フィプロニルが卵や鶏に入ると考える理由はない」と結論した。

van Silfhout は「何故警鐘が鳴らなかったのか理解できない」という。

現在の問題の多くは 2003 年以降の NVWA の一連の予算と人員削減による専門能力の消失に遡ることができる。2003 年に食品安全だけではなく製品一般安全性を扱う NVWA はフルタイム職員が 3700 人だったがその後 10 年間で 2200 人に減らされた。現在約 2600 人に少し戻ったが多くは専門家ではない。

(人数の感覚がわからないけれど日本はそもそも足りないのに減らしているよ)

・アフリカに輸出されたベルギーの鶏が禁止殺虫剤の検査をされる

Belgian chicken meat exported to Africa is tested for banned insecticide

Monday 14 August 2017 12.51 BST

<https://www.theguardian.com/world/2017/aug/14/chicken-meat-exported-africa-belgium-tested-insecticide-fipronil>

ベルギーからアフリカに送られた肉に汚染があるのではないかとのおそれから産卵鶏の屠体のフィプロニルが調べられている。卵を産み終わった廃鶏の肉は地元市場では意味のある量売られていないが、冷凍されてアフリカに、特にかつてベルギーの植民地だったコンゴに輸出されている。来月屠殺されて輸出される予定だった鶏は既にフィプロニル処理されたことがわかっている。既に発送された肉の残った検体がベルギーの検査室で調べられている。

一部の家禽農場でのフィプロニルの違法使用への EU 対策に関する情報通知

Information note on EU measures concerning the illegal use of fipronil on some poultry farms (10 August 2017)

11/08/2017

http://ec.europa.eu/newsroom/sante/newsletter-specific-archive-issue.cfm?newsletter_service_id=327&lang=default

欧州委員会は 2017 年 7 月 20 日に RASFF により主に産卵鶏家禽農場でのワクモ(*Dermanyssus gallinae*)対策として処理会社が違法な処置をしたことを知った。直ちに事態のコントロールのための対応をとり、現場調査は継続している。

違法処置には EU で全ての食品生産用動物への使用が禁止されているフィプロニルが含まれていた。関連農場は主にオランダとベルギーにあるがドイツの 4 農場とフランスの 1 農場も関係する。2017 年 1 月以降に問題の処理会社が処置を行った全ての農場は直ちに当局によりブロックされ、これらの農場由来の卵や鶏肉は最早 EU 市場にはなく、EU 以外の国に輸出されてもいない。司法調査が行われている。

問題の農場の卵や鶏肉の公式検体はフィプロニルの検査を行っている。

問題の農場はこれらの農場由来の卵や鶏肉が EU の規制に完全に従うことが確認された場合にのみブロックが解除されるだろう。既に販売されていた卵や鶏肉はリコールされている。

加工食品に関しては、EU の事業者には成分や原料が EU 規制に従っているものであることを確保する法的義務があるため、事業主は使用した卵や鶏肉がフィプロニル規制に従っていることを確認しなければならない。加盟国の当局は調査を継続中で、欧州委員会は新しい情報が入手できたら情報を更新する。

注: EU のフィプロニルの MRL(フィプロニルとそのスルホン代謝物の合計)は卵と鶏肉の両方で 0.005 mg/kg (分析の下限)

[ProMED]フィプロニル汚染 卓上卵 (第 3 報): ヨーロッパ、アジア (香港)

Fipronil contamination - table eggs (03): Europe, Asia (Hong Kong)

2017-08-13

<http://www.promedmail.org/post/5247343>

Date: Fri 11 Aug 2017 09:08PM Source: Channel NewsAsia [edited]

殺虫剤汚染卵スキャンダルは EU 15 ケ国とスイス、香港に拡大し欧州委員会は特別会合を呼びかける。2017 年 9 月 6 日に「お互いを非難し合う」ことを止めさせるために EU 中の大臣や食品安全主任が会合する予定。欧州全体で数百万個の卵が回収され何十もの家禽農場が閉鎖された。この問題がベルギー、オランダ、ドイツの喧嘩になり、欧州健康食品安全コミッショナー Vytenis Andriukaitis が非難合戦は無意味で止めさせたい、と言う。「そうではなく、必要な教訓を学び前進するために協力しなければならない」

EC 広報担当 Mina Andreeva は、9 月の会議は「危機会議ではない」という。

EU はヒト健康に脅威とはならないと強調するが WHO は大量に食べると腎臓や肝臓や甲状腺に有害である可能性があるという。

ブリュッセルは EU 15 ケ国(ベルギー、オランダ、ドイツ、フランス、スウェーデン、英国、オーストリア、アイルランド、イタリア、ルクセンブルグ、ポーランド、ルーマニア、スロバキア、スロベニア、デンマーク)とスイスが影響を受けているという。またアジアでは最初の国として香港がオランダから汚染卵を輸入している。

緊急の食品安全問題を扱いながら、EU は卵騒動を鎮める方法も探っている。

今週初めベルギーはオランダが 2016 年 11 月からフィプロニルが卵にあるのを知っていながら通知しなかったと非難した。オランダの保健大臣 Edith Schippers は 8 月 10 日に政府が「間違いを犯した」と認めながらも隠蔽は否定した。「我々は 2016 年 11 月にオランダの鶏小屋にフィプロニルが検出されているという報告を知っていたが、その時は卵にフィプロニル検出されているという根拠はなかった」という。

別にオランダの告発者が当局に、スキャンダルの中心となっている Chickfriend が鶏のシラミを処理するのに違法にフィプロニルを使っていると言っていた。「私が匿名の告発者だ」と NPO 公共放送の Nick Hermens が言う。

ベルギーの会社 Poultry Vision が Chickfriend に問題の化合物を供給したと言われている。オランダとベルギーの捜査官は協力して 8 月 10 日にいくつかの施設を強制捜査し Chickfriend の 2 人を逮捕した。

しかしベルギー自身、6 月に卵のフィプロニルを知っていたが犯罪捜査のために約 2 か月秘密にしていたことを認めざるを得なくなった。

毎日新たな汚染卵がみついている。

デンマークは 8 月 11 日に 2 トンのフィプロニル汚染卵を見つけたという。これで汚染卵は合計 22 トンになった。主にベルギーでみついている。

ポーランドはドイツから輸入された約 4 万個を発見したという。フランスは 4 月以降約 25 万個の汚染卵をベルギーとオランダから輸入しているが、フランス人の食習慣を考えると消費者のリスクは極めて低いという。この食品騒動は 2013 年のウマ肉スキャンダル以降最大のものの一つである。

以前のスキャンダルとしては 1999 年のベルギーで始まった卵のダイオキシン汚染、1986-1998 年の英国に端を発する狂牛病騒動などがある。

・フィプロニル汚染 卓上卵（第2報）フランス、オランダ、ベルギードイツ、リコール
Fipronil contamination - table eggs: (02) France, Netherlands, Belgium, Germany, recall
2017-08-11

<http://www.promedmail.org/post/5242442>

Date: Wed 9 Aug 2017 16:35 CEST Source: Ouest-France [in French trans. Corr.SB, edited]
Pas-de-Calais 県が産卵鶏農場でフィプロニルの存在を確認。フランスの農場では初。

[FSA]卵のフィプロニル更新

Update on Fipronil in eggs

10 August 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16427/update-on-fipronil-in-eggs-10-august>

欧州のフィプロニル事件の調査は継続中である。我々は問題の農場産の卵が先に同定したより多く英国に入っていたことを確認した。これらの卵が公衆衛生上のリスクになる可能性は極めて低い（very unlikely）がフィプロニルは食品生産用動物に使用することは認められていないので消費者保護確保のために緊急対応している。

問題の製品は卵が成分として使われた加工食品で、多くはサンドイッチの具やその他チルド食品に使われた。一部の欧州の国ではフィプロニル含有卵が生鮮卵として販売されていたが、英国ではそのようなことはない。関係する卵の多くは問題の農場由来ではない他の卵と混合されているためフィプロニルは非常に薄められている。英国に入った卵は先に信じた 21000 より多い 70 万近くだが、これは英国で毎年消費されている卵の 0.007% に相当するため公衆衛生上のリスクとなる可能性は極めて低い。

これらの卵で作られた製品の一部は消費期限が短く既に摂取されただろうが一部はまだ期限前である。これらは現在回収されている。製品リストを添付した。調査が進めばリストは更新されるだろう。

これらの製品の回収は食品安全上の懸念ではなく、フィプロニルが食品生産用動物に使用することは認められていないという事実による

製品リスト

https://www.food.gov.uk/sites/default/files/listofproductswithdrawn_0.pdf

（サラダやサンドイッチ、マヨネーズ。フリーレンジ（放し飼い）卵が売りの製品が半分くらい）

フィプロニルを含む卵が EU 15 ヶ国と香港で見つかった

Eggs containing fipronil found in 15 EU countries and Hong Kong

11 August 2017

<http://www.bbc.com/news/world-europe-40896899>

・ヨーロッパのフィプロニル汚染卵スキャンダルへの専門家の反応

expert reaction to fipronil-contaminated egg scandal in Europe

August 10, 2017

<http://www.sciencemediacentre.org/expert-reaction-to-fipronil-contaminated-egg-scandal-in-europe-2/>

Queen's University Belfast 食品安全部長 Chris Elliott 教授

フィプロニルスキャンダルが拡大している - 影響された農場や鶏の群れ、国が増えている。さらに明らかになるだろう。英国の家畜業界は何も悪いことをしていないが影響は大きくなっている。欧州から汚染卵が 70 万個輸入されていたために予防的対策としてたくさんの食品がリコールされている。より多くの情報が FSA に伝えられればリコールが拡大する可能性がある。汚染製品を摂取したことによる食品関連疾患の可能性は極めて低い。

Imperial College London 生化学薬理学教授 Alan Boobis 教授

英国の加工食品の一部からフィプロニルが検出されている。しかしながら最も高濃度でも、1日に卵を 1-2 個食べることで EFSA の許容する量を超えることはない。汚染卵から摂取可能な最大量の 1 万倍を意図的に摂取しても長期影響はない。EFSA と FSA は事態を注意深く見守っている。発見された汚染の程度と英国市場に入った卵の数から、消費者が心配する理由はない。

Elliott Review の専門家と食品基準コンサルタント Michael Walker 博士

ゆで卵を使ったサンドイッチなどの一部の製品を回収する、消費者を守るための FSA の予防的対策と企業の責任ある対応を歓迎する。私のリスク評価者への質問は、広く焼き菓子などに使われている液卵が関係ないということはどうやって確認した？そして問題を同定するのに十分な検査は行った？

ドイツでの最初のフィプロニル分析結果の健康評価

Health assessment of the first analysis results on fipronil levels in foods in Germany

Updated Communication No. 017/2017 of 8 August 2017

<http://www.bfr.bund.de/cm/349/health-assessment-of-the-first-analysis-results-on-fipronil-levels-in-foods-in-germany.pdf>

2017年7月30日にBfRはベルギーがRASFFに通知した値に基づいてリスク評価を行ったが、新たにドイツでの公式分析結果が得られたので評価した。ドイツでの検査結果は鶏卵のフィプロニルは最大0.45 mg/kgで、子どもを含む消費者への急性健康リスクはありそうにない。

ARfDを超過しない卵のフィプロニル濃度は0.72 mg/kgである。0.45 mg/kgは最大でもARfDの62%である。

・汚染卵：オランダが警告しなかった、とベルギーが言う

Contaminated eggs: Netherlands failed to sound alarm, says Belgium

Daniel Boffey in Brussels

Wednesday 9 August 2017

<https://www.theguardian.com/world/2017/aug/09/contaminated-eggs-netherlands-failed-to-sound-alarm-says-belgium>

ベルギーが、昨年11月に卵の有害殺虫剤汚染を発見していたのに警告しなかったとオランダ当局を非難し、欧州の最新の食品スキャンダルが深まった。

ベルギー農業大臣 Denis Ducarme が議会のヒヤリングで、彼の部署の職員が「2016年11月末にオランダの卵にフィプロニルが入っていることを観察した」と報告するオランダの内部文書を入手したと語った。

「世界最大の卵の輸出国のひとつであるオランダのような国がこの種の情報を開示しないのは問題だ」と

Ducarme は言う。大臣はこの根拠は公式チャンネルを通してではなく「偶然」手に入った示唆する。

殺虫剤スキャンダルが明るみに出たのは8月1日で、オランダ当局は卵の回収を命じ、一時的に180近くの農場を閉鎖した。それからベルギーとドイツで何百万個もの卵が回収された。

英国、フランス、スウェーデン、スイスの食品安全機関は卵の産地のチェックを要請した。肉用チキンも検査されている。何百万羽の雌鳥が屠殺されている。

オランダの会社 ChickFriend とベルギーの会社 Poultry-Vision が捜査されている。

ドイツがベルギーに対して6月から汚染を知っていたという話への回答を求めたときから非難合戦の様相を呈している。しかしベルギーの大臣は、最近大臣になったばかりだが、ヒヤリングの際にその質問に答えるのはオランダだと主張して抗弁した。

Ducarme はオランダ当局に説明を求める文書を書いたという。6月の知見の報告が遅くなったのは、その量がEUの閾値よりはるかに低かったからだという。また犯罪捜査も行っていると付け加えた。

オランダの食品と製品の監視機関である NVWA は、禁止薬物が使われているという警告を11月に受け取ったことは認めたが、食品に汚染があるのを知っていて隠したという主張は否定した。「2016年11月に卵のフィプロニルについて知っていたという主張は事実ではない」と NVWA の Rob van Lint はいう。

NVWA は赤いシラミ対策として鶏小屋の清掃にフィプロニルが使われたという匿名の告発を受け取った。「その当時、食品に急性の危険性があるのかどうかはわからなかった」

ドイツ農業省の広報担当 Carsten Reymann は、オランダが11月に汚染を知っていたという主張についてはコメントできないという。「必要なのは明確にすること。この物質が、いつ、どこで使われたのか、そして卵に何がおこったのかを知る必要がある」

Ducarme はまた先月汚染卵が見つかったから食品安全管理は強化したという。ベルギーでこれまで調べたほぼ全ての卵に極微量の殺虫剤が検出されている。

EU の Vytenis Andriukaitis 健康コミッショナーは、将来の協力体制を改善するという。「加盟国間の協力と透明性拡大のためにあらゆる努力をする」とツイートしている。

・ドイツ農務大臣：卵スキャンダルは「犯罪」

German agriculture minister: Eggs scandal is a 'criminal' case

<http://www.euractiv.com/section/agriculture-food/news/german-agriculture-minister-eggs-scandal-is-a-criminal-case/>

8月8日、ドイツの農業大臣が数百万個の卵の有害殺虫剤汚染は「犯罪」だという

フィプロニルはペットのノミやダニ用によく使われる殺虫剤だが食品用には禁止されている。ドイツのテレビARDに対して Christian Schmidt は明確に犯罪だと語ったが詳細は明らかにしなかった。ドイツとベルギー当局は殺虫剤の由来はオランダの洗浄製品供給会社だとしている。

ベルギーは6月から知っていたのにそれを発表しなかったことで非難されている。詐欺で捜査中のため詳細は語らない。

汚染の可能性のある卵はスウェーデン、スイス、フランス、英国に出荷されている。

一方オランダメディアは鶏肉に注目している。Chickfriend は洗浄剤を産卵鶏の小屋でしか使っていないという

・卵のフィプロニルの RASFF 通知

Notification details - 2017.1065

fipronil (between 0.0031 and 1.2 mg/kg - ppm) in eggs

https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/?event=notificationDetail&NOTIF_REFERENCE=2017.1065
フォローアップ情報が追加されている（現時点で 83 件）

・ヨーロッパのフィプロニル汚染卵スキャンダルへの専門家の反応

SMC UK

expert reaction to fipronil-contaminated egg scandal in Europe
August 8, 2017

<http://www.sciencemediacentre.org/expert-reaction-to-fipronil-contaminated-egg-scandal-in-europe/>

フィプロニル汚染卵が少数英国に届いていたというニュースへの専門家の反応

Queen's University Belfast 食品安全教授 Chris Elliott 教授

これがヒト健康へ何らかの影響を与えるという根拠はない。

これは食品偽装の可能性があるという示唆されていて、欧州全体で警察が捜査に関係している。規模が拡大して
いてスキャンダルが終わるまでもっと多くの国が関わる可能性がある。

史上最大の卵リコールになる可能性がある。

入手可能な情報からは英国に入った商品の量は最小限であるが、スキャンダルが拡大してさらなる情報によ
り変わる可能性がある。

問題の化合物の誤用は非常に組織的で、広範に調整され相当な期間行われていたようである。フィプロニル
は広域スペクトル殺虫剤である。これは食用動物に使ってはならないという欧州全域での規制がある。

オランダの卵のフィプロニル関連

・卵のフィプロニル

RIVM

Fipronil in eggs

http://www.rivm.nl/en/Topics/F/Fipronil_in_eggs

背景情報を提供

フィプロニルについて

健康影響

今回の問題と対策については NVWA に

Fipronil in eieren van leghennen

<https://www.nvwa.nl/onderwerpen/biociden/fipronil-in-eieren>

オランダ語

・ベルギーの動物由来食品に検出された個々のフィプロニルの健康評価

BfR

Health assessment of individual measurements of fipronil levels detected in foods of animal origin in Belgium

BfR Opinion No. 016/2017 of 30 July 2017

<http://www.bfr.bund.de/cm/349/health-assessment-of-individual-measurements-of-fipronil-levels-detected-in-foods-of-animal-origin-in-belgium.pdf>

フィプロニルはノミ、シラミ、ダニ、ゴキブリ、その他昆虫対策用に使われる広域殺虫剤である。

ベルギーで卵と卵製品に高濃度のフィプロニルが検出されたという RASFF 通知をもとに BfR は推定した。鶏
卵では 0.0031 から 1.2 mg per kg、鶏肉で 0.0015 から 0.0156 mg per kg が報告されている。また EFSA の 2006 年
2 月 7 日の一般的リスク評価にも基づいて推定した。

ARfD はラットの発達毒性に基づき 0.009 mg per kg bw と導出されている。フィプロニルについて、最高濃度
の 1.2mg/kg 卵を最悪シナリオとして用いると、子どもで ARfD が超過する。このことは子どもが鶏卵を食べ
ると確実に健康リスクになると意味ではなく、一定の安全性マージンのもとで健康リスクとなる可能性があ
ることを示す。

・卵のフィプロニルについて更新

FSA

Update on Fipronil in eggs

7 August 2017

<https://www.food.gov.uk/news-updates/news/2017/16423/update-on-fipronil-in-eggs>

オランダで鶏農場で不適切に洗浄用品に使われたフィプロニルに関する懸念が生じたことを受けて、我々は
問題の農場からごく少数の卵が英国に販売されたことを同定した。フィプロニルは食用動物の周辺用の殺虫
剤や動物用医薬品としての使用は認められていない。

問題の卵の数は非常に少なく、公衆衛生上のリスクは極めて低い。しかし我々は英国での販売先を緊急に調

査している。英国の卵にフィプロニル汚染があるという根拠はなく英国で消費される卵の 85%は国産である。問題の卵は毎年輸入される卵の約 0.0001%である。
人々が卵や卵を含む食品の食べ方を変える必要はない。

・フィプロニル汚染ーテーブルエッグ：オランダ、ベルギー、ドイツ、リコール
ProMED-mail

Fipronil contamination - table eggs: Netherlands, Belgium, Germany, recall
2017-08-06

<http://www.promedmail.org/post/5230542>

[1]Date: Fri 4 Aug 2017, 4:08 PM Source: Times of Malta, Reuters report [edited]

卵の殺虫剤汚染騒動が拡大したため、ディスカウントスーパーマーケットチェーン Aldi がドイツの 4000 店舗以上で全ての卵を予防対策として回収すると 8 月 4 日に発表。ベルギーとオランダで先月（2017 年 7 月）痕跡程度の殺虫剤フィプロニルが卵から発見され、オランダで一部の養鶏場が閉鎖されスーパーマーケットが卵の販売を中断した。

フィプロニルは WHO によると中程度の毒性で高用量では吐き気やめまい、非常に大量だと腎臓や肝臓、リンパ組織に障害を与える。

調査官はこの化合物が小屋の掃除に使う Dega 16 というダニ駆除用界面活性剤の汚染物質として卵に入ったのではないかと疑っている。ベルギーとオランダで犯罪捜査が行われている。オランダは米国に次ぐ世界第二位の農業輸出国で年に約 50 億個の卵をドイツに売っている。この洗剤はドイツ北部の Lower Saxony 州にも販売されていてそこからの卵も国中に販売されている。

オランダ食品安全監視機関 NVWA は今週、特定のシリアル番号で識別できる限定的種類の卵のみがリスクとなると言った。しかしながら約 180 のオランダの家禽企業が一時的に閉鎖され、一部の会社は群れを処分している。

ドイツの REWE や Penny などの多くのスーパーマーケットチェーンがオランダ産卵の販売を中止している。産地にかかわらず卵全部の販売中止にしたのは Aldi が最初である。

（略）

ベルギーとオランダの検察は Dega 16 を製品に加えたと思われる家禽サービス業者を捜査しているが詳細は不明。

[2]Date: Fri 4 Aug 2017 Source: EurActiv, Agence France-Presse (AFP) [edited]

オランダとドイツのスーパーマーケットが大量の卵を棚から下ろしている。損害は既に数百万ユーロに達し、議員や農家はオランダの食品安全当局を非難している。NVWA は今週このスキャンダルを公表し警鐘を鳴らした。NVWA は検出されたフィプロニルの濃度は高く、それを食べることは重大な公衆衛生上の危険であると強調した。さらにこれらの卵を買った人は食わずに捨てると助言した。

騒動によりオランダの家禽業界は何百万ユーロもの損失に直面している。

欧州委員会は卵問題を承知していると言い、緊密に事態を監視しているという。「問題の農場は同定され、卵の販売は阻止され、汚染卵は追跡され回収されていて事態はコントロール下にある」

問題の物質は鶏のイヤな寄生虫である red lice（赤いシラミ？）を処理するために呼ばれたオランダの業者 Chickfriend が養鶏場に持ち込んだと信じられている。この業者はベルギーから購入した殺虫剤を使ったという。そして現在オランダの業者が有毒殺虫剤の混入に気がついていたのかどうかを調べられている。一方でブリーダーは Chickfriend が彼らを騙したと信じている。

ドイツ農業大臣はドイツ各州の担当者と危機電話会議を行った。ベルギーの連邦食品チェーン安全機関（AFSCA）も検察と協力して調査を開始した。一部の卵からフィプロニルを検出したがヒト健康には脅威とされない量であるという。

オランダの家禽業にとっては 2016 年 11 月に高病原性インフルエンザで 19 万羽のアヒルを処分したばかりで一部は破産の危機に直面しているという。一方で NVWA の対応のまずさが非難されている。報道によると NVWA は最初公衆衛生上に問題はないと言っていたが、その後一部の卵に警告をだし、そして検査の最終結果が出るまで卵を食べるなど言うに至った。

・フィプロニル

AFSCA

Fipronil - Les résultats connus jusqu'au jour d'aujourd'hui 07.08.2017 confirment qu'il n'y a actuellement pas de danger pour la santé publique (07/08/2017)

07.08.2017 <http://www.afsca.be/communiquésdepresse/2017/2017-08-07.asp>

フランス語

Fipronil dans les œufs (05/08/2017)

<http://www.afsca.be/communiquésdepresse/2017/2017-08-05.asp>

Fipronil dans les œufs (03/08/2017)

<http://www.afsca.be/communiquésdepresse/2017/2017-08-03.asp>

Fipronil dans les œufs

<http://www.afsca.be/nosaliments/oeufs/fipronil/>

・オランダの殺虫剤汚染による卵リコールが世界にひろがる

Food safety news

Dutch egg recall for insecticide contamination spans the globe

By News Desk | August 8, 2017

フィプロニルと洗剤および殺菌剤 “ Dega 16 ” を混ぜて鶏周辺に使うオランダの養鶏業者の行いが 2010 年以降で世界最大の殻付き卵のリコールにつながった。

最初にフィプロニル汚染のある卵が報告されたのは 7 月 20 日、ベルギーの食品安全当局による。2 日後、その汚染卵がオランダで見つかった。それから数日遅れてオランダの卵生産者は数百万個のフィプロニル汚染卵がドイツに輸出されたことを知らされた。三カ国で数百万個の卵がリコールされたが正確な数はわからない。

世界中の他の国がオランダの卵スキャンダルを警戒している。

英国は FSA が「ごく少数の卵が英国で販売された」と報告している。

アジアでは香港食品安全センターがオランダの卵を使わないように警告し小売業者に販売停止を命令した。

香港で検出された卵のフィプロニル濃度は 0.064 および 0.055ppm で香港の最大基準 0.02ppm より高い。

フィプロニルはオランダの 180 養鶏場を閉鎖する十分な量検出された。他に 59 のオランダの農場が子どもへの健康警告を必要とする量検出された。このリコールは欧州の卵一個一個に番号をつける要求により援助されている。

ドイツの担当者はオランダが生産者の名前や関与する番号を公表するのが遅かったことに怒っている。

正確な数は不明だが、リコールされた卵は 2010 年に米国でサルモネラ汚染関連で 5 億 5000 万個の卵がリコールされて以降最大のものである。

参考資料2(韓国)

採卵鶏農家の卵の検査結果を受けて不適合卵を回収・廃棄

2017-12-15 農畜水産物安全課

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=39912>

政府は卵の安全性確保のため、採卵鶏農家に対する持続的な点検と検査によって危害要因を管理しており、不適合時には該当卵を回収・廃棄措置している。

産卵鶏農家に対する点検と検査過程で江原道鉄原郡および華川郡の農家で生産された卵で、殺虫剤は検出されなかったが、代謝産物であるフィプロニルスルホンが検出(0.1~0.2mg/kg)され、不適合判定が下された。

不適合農家で保持されていた卵あるいは流通中の卵は、自治体と共同で全量回収 廃棄措置を行い、追跡調査などを通じて流通を遮断している。

当該農家については出荷を中止させ、3回連続の検査など強化された規制検査を適用する一方、農薬不法使用が確認されれば制裁措置とする。

検査において殺虫剤は検出されずに代謝産物であるフィプロニルスルホンが検出されたことから、これまでの農家に対する指導・点検を通じて殺虫剤の不法使用は減ったが、過去に使用したフィプロニルがフィプロニルスルホンに転換されてニワトリが暴露されたと推定される。

政府はフィプロニルスルホンが採卵鶏農家で検出され続けるのを断ち切るため、フィプロニルスルホンが検出された農家を中心に、フィプロニルスルホン除去のためのモデル事業を推進中である。

これに先立って、農林畜産検疫本部、農業振興庁(畜産科学院、農業科学院)などの専門家によるオランダ現地事例調査*(11月25~30日)と専門家協議会(12月8日)を実施した。

* (例)苛性ソーダと過酸化水素(H₂O₂)を活用した畜舎内のフィプロニルスルホン除去方式

モデル事業を経て、来年から希望する採卵鶏農家に対し、防除事業の一つとしてフィプロニルスルホン除去事業を推進する計画である。

政府は不適合農家の卵を購入した消費者に、該当卵を販売または仕入先に返品するよう要請している。

卵加工品の回収，検査不適合による措置のお知らせ

2017-12-22 農畜水産物安全課

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=399889>

- 1,427カ所を点検、食品衛生法違反の49カ所を摘発 -

政府は、卵の安全性確保のために、採卵鶏農家のみならず流通段階でも持続的な点検と検査を通じて危害要因を管理しており、不適合時には、該当卵および該当卵を原料として使用した加工品を回収・廃棄する措置を行っている。

卵加工品製造業社であるヌルプルン営農組合法人(全羅北道鎮安郡)が製造・販売した”麦飯石焼き卵(分類:卵加熱成型製品)”製品でフィプロニルスルホンが検出(0.06 mg/kg)され、不適合判定されたことを明らかにした。

回収対象は、流通期限が2018年1月15日までの”麦飯石焼き卵”製品である。

また、ヌルプルン営農組合法人に卵を供給した不適合農家で保持されていたあるいは流通中の卵は、自治体と共同で全量回収・廃棄措置を施し、追跡調査などを通じて流通を遮断している。

当該農家については、出荷を中止して3回連続の検査など、強化された規制検査を適用する一方、農薬不法使用が確認されれば制裁措置とする。

検査において殺虫剤は検出されずに代謝産物であるフィプロニルスルホンが検出されたことから、これまでの農家に対する指導・点検を通じて殺虫剤の不法使用は減ったが、過去に使用したフィプロニルがフィプロニルスルホンに転換されてニワトリが暴露されたと推定される。

政府はフィプロニルスルホンが採卵鶏農家で検出され続けるのを断ち切るため、フィプロニルスルホン除去方法を確立して、フィプロニルスルホンが検出された農家を中心に来年1月から除去事業を推進する計画である。

これに先立って、農林畜産検疫本部、農業振興庁(畜産科学院、農業科学院)などの専門家によるオランダ現地事例調査*(11月25~30日)と専門家協議会(12月8日)を実施した。

* (例)苛性ソーダと過酸化水素(H₂O₂)を活用した畜舎内のフィプロニルスルホン除去方式

モデル事業を経て、来年から希望する採卵鶏農家に対し、防除事業の一つとしてフィプロニルスルホン除去事業を推進する計画である。

政府は不適合農家の卵を購入した消費者に、該当卵を販売または仕入先に返品するよう要請している。

不適合製品および不適合卵の関連情報は、食薬処のウェブサイト(www.mfds.go.kr)と食品安全国のウェブサイト(foodsafetykorea.go.kr)に、国民が検索しやすいように公開している。

採卵鶏農家の検査における不適合発生については、農林畜産食品部のウェブサイトに内訳を掲示している。

市販流通卵の検査項目の拡大適用に伴う回収・検査結果等(2次)

2017-11-14 農畜水産物安全課

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=2&seq=39478>

卵の安全管理のため、10月10日から殺虫剤の検査項目を拡大した。
今回、80件の検査結果を公表。4農家(忠清南道3カ所、全羅北道1カ所)の卵でフィプロニル代謝産物(フィプロニルスルホン)が基準を超過して検出(0.03~0.26 mg/kg)された。当該農場の卵は回収・廃棄措置。
卵のフィプロニル(フィプロニルスルホン込み)残留許容基準は0.02 mg/kg。
11月8日に449件については検査結果を公表済み。今回はその時検査が完了していなかった80件について公表。
また、採卵鶏農家の抜き打ち検査で、京畿道安城市の採卵鶏農場(スンエ農場、1万5千羽飼育)が保管していた卵でフィプロニルスルホンが基準値を超過(0.03mg/kg)して検出され、該当卵を全量廃棄した。
該当の農家の採卵鶏は、ヒヨコで購入してから11月8日に初めて卵を生産したものであり、市中に流通した卵は無い。
政府は採卵鶏が過去にフィプロニルに暴露された結果、フィプロニルの代謝産物が卵に移行されたと推定しており、現在原因を調査中である。

農家の管理のため、殺虫剤に関連した農家の指導・広報および抜き打ち検査を今後も継続して行く。
採卵鶏農家の卵検査の結果、不適合な卵の回収・廃棄
2017-11-22 農畜水産物安全課

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=2&seq=39511>

10月から卵における殺虫剤の検査項目を27種類から33種類に増やし、採卵鶏農家の検査を実施中。
4農家(忠清南道2カ所、慶尚北道2カ所)で生産された卵において、殺虫剤は検出されなかったが、フィプロニルの代謝産物(フィプロニルスルホン)が検出(0.03~0.11mg/kg)され、不適合判定*となった。
卵のフィプロニル(代謝産物であるフィプロニルスルホン込み)残留許容基準: 0.02mg/kg
不適合4個農家で保管及び流通中である卵は自治体と合同で全量回収 廃棄措置して追跡調査などを通じて流通を遮断している。

- また、該当の農家に対しては出荷を中止して3回連続の検査など強化された規制検査を適用することはもちろん、疫学調査を通じて検出原因の把握に努め、農薬不法使用が確認された農家*は制裁措置とする。
11.20日現在で、告発措置の農家は9件、過料処分の農家は14件となっている

政府は産卵鶏農家に対する管理を強化するために不定期検査を優先順位*を決めて以前不適合であった農家から実施しており、これを通じて危害要因を管理して行く計画である。

* 以前不適合農家、点検時異常農家、その他の農家の順で検査

同時に、農家の管理のため、広げられた検査項目33種およびその登録農薬商品名を自治体や生産者団体などに提供して、殺虫剤に関連した農家の指導・広報を今後も持続強化する計画である。

今回の検査結果を見ると、フィプロニルの不法使用は減ったが、過去に使ったフィプロニルがフィプロニルスルホンに転換されてニワトリが暴露されたと推定され、原因調査中である。

専門家協議会(11月15日)では、多くの可能性があるが、一部の農家の畜舎環境にフィプロニルスルホンが長期間残留し、それにニワトリが持続的に暴露され、卵で検出された可能性が高いと推定された。

これを受けて政府は生産者団体と協力し、採卵鶏農場の畜舎環境でフィプロニルスルホンが残留しないようにこれを除去する方案*を農家の検査と並行して推進することにした。

(例)ソーダと過酸化水素(H₂O₂)を活用して畜舎内のフィプロニルスルホンを除去する方式がオランダで模範的に採用されている

政府は殺虫剤使用の原因になるワクモの防除策を改善するため、家禽農家ダニ管理マニュアルを作成して配布し(11月)、ダニ防除のための共同防除モデル事業('18年)、新薬の登録・開発('18年)など、ワクモ防除方策も支障なく推進する計画である。

採卵鶏農家の卵検査の結果、不適合な卵の回収・廃棄

2017-11-24 農畜水産物安全課

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=2&seq=39619>

政府は10月から殺虫剤検査項目を拡大(27種類 33種類)して、採卵鶏農家の検査を持続的に実施し、汚染要因を規制している。

採卵鶏農家の検査中、京畿道抱川市および忠清南道天安市の農家で生産された卵において、殺虫剤は検出されなかったが、フィプロニルの代謝産物(フィプロニルスルホン)が検出(0.1~0.12mg/kg)され、不適合判定が下された。

不適合農家で保管している卵および流通中の卵は、自治体と共同で全量回収 廃棄し、追跡調査などを通じて流通を遮断している。

当該農家については、出荷を中止し3回連続の検査など強化された規制検査を適用する一方、農薬の不法使用が確認されれば制裁措置を講ずることになる。

今回不適合であった農家においても、過去に使用したフィプロニルがフィプロニルスルホンに転換され、それにニワトリが暴露されたことが推定され、原因を調査中である。

市中流通卵、検査項目拡大適用で収去、検査結果

2017-11-08 農畜産物安全課

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&seq=39438>

韓国政府は、8月の殺虫剤卵事件をきっかけに、卵の安全管理強化のため、10月10日から殺虫剤検査項目を拡大(27種 33種)*し、この拡大した検査項目を適用して、自治体と合同で伝統市場、オンラインショッピングモールなど脆弱地帯を流通する卵について収去 検査を実施中である。

*検査項目: 既存27種に6種を追加して計33種に拡大。特に既存27種中フィプロニルなど2種の殺虫剤に対しては家畜の代謝過程で発生する代謝物質(ピプロニルスルホンなど)も検査するように検査方法改善

市中流通卵449件については検査において殺虫剤は検出されていないが、8件の農家(全北4ヶ所、全南1ヶ所、慶北3ヶ所)で生産された卵でフィプロニルの代謝産物(フィプロニルスルホン)が検出*(0.03~0.28mg/kg)され、不適合と判定された。

*卵のフィプロニル(代謝産物であるフィプロニルスルホンを含む)の残留許容基準: 0.02mg/kg * 11.8 現在449件中80件は検査中である

特に今回の検査は、去る8月の殺虫剤卵事件をきっかけに国民の健康および安全のために細かい卵安全管理が必要だとみて既存検査法を国際基準などで補完したことにより、検査項目拡大と共に家畜の体内代謝過程を経て生成される代謝産物(フィプロニルスルホンなど)も初めて検査項目に追加して実施したことに意義がある。

今回の検査結果で、フィプロニルの元化合物無しで代謝産物だけ検出されたことを見ると、これまでの農家に対する指導・検査を通じてフィプロニルの不法使用は減ったが、過去フィプロニルに暴露された結果フィプロニルの代謝産物が卵に移行したことが推定され、現在原因調査中である。

一方、これまで得られた評価資料を総合的に検討してみれば、検出されたフィプロニルスルホンの最大含量として0.28 mg/kgを仮定した場合、それは健康に危害を起す程度ではない。

・台北がフィプロニルのため37800の卵をリコール

Taipei orders recall of 37,800 eggs for fipronil

Tue, Sep 19, 2017

<http://www.taipetimes.com/News/front/archives/2017/09/19/2003678717>

台北保健省が台北の卸売業者が販売していた鶏の卵にフィプロニル汚染があるため37800個の卵をリコールしたと昨日言った。先月国内でいくつかのフィプロニル汚染事例が報告されたため台北保健省が独自に検査していた。41農場由来の45の無作為抽出卵のうち、台南の振崑畜牧場が永吉産卸売りに販売した卵に10ppbのフィプロニルが検出された。

殺虫剤検出の卵の回収・廃棄などのフォローアップ通知

農畜水産物安全課 2017-09-04

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=38647&sitecode=1&cmd=v>

韓国政府は、産卵鶏農場卵の全数検査結果に対する補完および流通卵の綿密な安全管理のために、自治体と合同で、従来型の市場やオンラインショッピングモールなどの保護対象分野における流通卵の回収検査を実施しており、その過程でキムオクスン農場(慶尚南道梁山市に所在)が生産・販売した卵(卵殻コード: '15058')でピフェントリン(基準: 0.01mg/kg)が超過検出(0.24mg/kg)され、該当製品を回収措置すると表明した。

また、セイル農場(慶尚北道金泉に所在)が生産・販売した「あきれるほど生鮮な卵(卵殻コード: '14セイル)」と表示された卵も、フィプロニルが検出(0.01mg/kg)されたため、回収措置とする。

卵の検査項目の拡大を通じた安全管理強化

農畜水産物安全課 2017-09-07

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=38693&sitecode=1&cmd=v>

韓国政府は、このたびの殺虫剤汚染卵事件をきっかけに、国民の健康および安全のために、綿密な鶏卵安全管理方策が必要であると考え、今後殺虫剤検査項目をさらに拡大し、生産、出荷および流過程での殺虫剤などの検査をより徹底的に実施することにした。* 国務調整室 農食品部 食薬庁関係次官会議(9.5)

まず、卵における殺虫剤試験法に関連して、フィプロニルなど2種については、家畜の代謝過程で発生する物質(代謝産物)も検査項目に追加して、10月から産卵鶏農場および流通段階において行う検査を強化する。

現行試験法は今年4月に確立されたもので、フィプロニルについては日本の事例を参考にして代謝産物は含まれなかったが、最近ヨーロッパでフィプロニル問題が大きくなり、国際食品規格委員会(CODEX)およびEUのようにその代謝産物まで検査するのが必要であると判断し、代謝産物も検査項目に含むこととした。現在検査対象の27種の農薬成分中4種類で代謝産物が生成されるが、このうち2種類はもう検査項目に含まれており、残り2種(フィプロニルとイミダクロプリド)について代謝産物が含まれるように試験法を改善する。

韓国政府は、9月中にフィプロニル代謝産物などを対象として含むより強化された試験法を確立した後、標準試薬の確保、関係者教育などの必要な準備を全て完了して、10月からは新しい試験法を適用し、卵の生産および流過程を徹底的に点検して行く計画である。来年上半年期までに、卵生産農家の生産および出荷段階における随時検査、抜き打ち検査、試料採取方式改善などを通じて不適合卵が初めから市場に出ることないように汚染源を封じ込めるのに力を注いで行く計画である。殺虫剤が検出された農家に対しては、原因究明など現場調査を強化する。

(RASFF 参照)

・中国は卵の生産者のフィプロニル殺虫剤使用をチェックする

China says will check egg producers for use of fipronil insecticide

August 25, 2017

<https://www.reuters.com/article/us-europe-egg-china-idUSKCN1B50BX>

中国当局が金曜日にスポット検査を行うと言った

釈明資料 (JTBC「オランダの冷凍卵白...通常の微生物の残留調査だけし殺虫剤成分の検査はしなかった」報道に関連)

輸入流通安全課 2017-08-19

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=676&seq=38458>

食品医薬品安全処は現在国内流通中のオランダ産冷凍卵白は殺虫剤成分のフィプロニル検査を実施して合格した製品だけが流通していることをお知らせする。

最近オランダの卵から「フィプロニル」が検出されたという海外情報によって8月8日付で国内に流通中のすべてのオランダ産冷凍卵白について暫定流通販売中止して、回収検査の結果すべての製品で不検出と確認されて流通を再開した。

また、輸入通関段階で海外から入って来るすべての国の卵と冷凍卵白に対してフィプロニルを含む農薬成分27種の検査を実施している。

フィプロニル

・殺虫剤検出の卵関連の追跡調査及び危害評価結果の発表

農畜水産物安全課 2017-08-15

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=2&seq=38393&sitecode=1&cmd=v>

不適合農場2箇所(販売卵、暫定流通・販売中断及び回収・検査)

全国6地方庁及び17自治体人力総動員

食品医薬品安全処は最近国内エコ産卵鶏農場でフィプロニルなど殺虫剤成分が検出(‘17.8.14.)された事実と関連して、農食品部が通知した該当農場2箇所を卵を販売した卵収集商などで保管・販売中である卵を暫定流通・販売中断措置して関連卵を回収・検査中であると発表した。

* 殺虫剤検出農場2箇所:京畿南楊州、フィプロニル検出、京畿光州、ピフェントリン検出(注・農場名あり)

今回の検査は卵農場でフィプロニルなど殺虫剤成分が検出されたという農食品部の検査結果により、これを含む計27項目の農薬残留基準を検査して、不適合の場合全量回収及び廃棄措置する計画である。

また、食薬処はこの日(8.15)全国6地方庁及び17自治体の人力を総動員して大型スーパー、コンビニなどに納品する国内卵収集業者が保管・販売中である卵を対象に迅速回収・検査中である。

同時に、パン類など卵を主原料に使う大型フランチャイズ及び学校給食所などで使用保管中である卵に対しても検査のために回収中で最大限早いうちに安全可否を点検する。

食薬処は農食品部と緊密に協調して殺虫剤不法使用可否取り締まりを強化すると同時に生産段階安全性確保のための回収・検査及び生産者殺虫剤不法使用禁止教育など改善対策を集中推進する計画である。

・国内卵安全管理対策の推進状況(17日05時基準累計)

農畜水産物安全課 2017-08-17

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=2&seq=38428&sitecode=1&cmd=v>

1239農家中876農家検査完了、32農家不適合

農林畜産食品部(以下農食品部)と食品医薬品安全処(食薬処)は産卵鶏農場全数検査に関連し、8.17日05時基準、検査対象1,239農家中876農家の検査を完了して、32農家が不適合判定を受けたと発表した。

適合判定を受けた844農家は全体卵供給物量の86.4%に該当し、市中流通を許容した。

不適合判定農家は新規28農家込み計32農家で、該当の農家物量は全量回収廃棄措置を推進している。

8.17日05時まで不適合32農家中フィプロニル(6農家)、ピフェントリンなどその他農薬基準超過など26農家

検査完了農家(876)中エコ無抗生剤認証基準に不十分な農家は計63農家で、不適合農家は28農家、エコ認証基準だけ違反した農家は35農家である。

不適合判定を受けた28農家の卵は回収廃棄措置中である。

一般許容基準以内で検出されてエコ基準にだけ違反している35農家はエコ認証表示除去などを通じて一般製品として流通可能である。

食薬処は全国の大型スーパー、収集販売業者、集団給食所などで流通販売中である卵 162 個を回収して検査中であり、検査を完了した 113 個(8.16, 21 時基準)中既に発表した 2 個以外に追加的な不適合はなかった。

農食品部と食薬処など関係機関は今日(17 日)05 時基準産卵鶏農場全数調査で適合判定を受けた 844 農家の供給物量(86.4%)が市中に流通するようにして、今日中に全数調査も完了する計画である。

食薬処で推進中の流通段階卵回収・検査は 8.18 日まで推進される予定である。

・国内産卵殺虫剤検査の結果及び安全管理の強化法案

農畜水産物安全課 2017-08-18

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=38453&sitecode=1&cmd=v>

全国 1,239 産卵鶏農場検査完了、49 農場不適合

政府は今日今回の国内産卵殺虫剤検出(8.14)と関連して国内産卵鶏農場に対する全数検査結果を発表し、今後の国内で流通する卵の安全性強化のために関係省庁合同で安全管理強化方を推進する計画であると発表した。

(産卵鶏農場全数検査結果)

政府は 8 月 15 日 0 時から全国のすべての産卵鶏農場の卵出荷を中止させて、産卵鶏農場について全数検査を 8 月 15 日開始して 8 月 18 日 09 時に完了した。

計 1,239 農場を検査した結果 1,190 農場が適合、49 農場が不適合と判定された。

不適合 49 農場は一般農場(全体 556)18、エコ農場(全体 683)31 である

不適合 49 農場から検出された殺虫剤成分はフィプロニル(8 農場)、ピフェントリン(37)、フルフェノクスロン(2)、エトキサゾール(1)、ピリダベン(1)など 5 成分と確認された。

* フィプロニルが検出された 8 農場は基準値未満も回収・廃棄

* エコ認証農家(683)中 37 農家はエコ認証基準だけ違反で、一般食用卵の許容基準値以内なので関連法によってエコ認証表示を除去して、一般卵として流通を許容

上記産卵鶏農場全数検査結果と関連して、一部農場試料回収過程で問題が提起されたため検査に問題があると判断した 121 農場を再調査して 2 農場から殺虫剤が追加検出された。

全国の収集販売業者、集団給食所などで流通販売中の卵 291 件を回収して検査を完了して、不適合 2 件外に追加 1 件が確認された。

* ピフェントリンが検出されて不適合判定された 2 件回収・廃棄完了、追加確認 1 件(卵)は回収・廃棄進行中

* 食薬処は不適合卵の殺虫剤に対する健康評価と専門家諮問会議を 8.18 日開催して検討結果を早速な期日内に発表予定

(フォローアップ措置状況及び計画)

政府は適合判定を受けた 1,190 農場の卵(全体供給物量の 95.7%)は直ちに市中流通を許容した。

不適合農場の卵に対しては全量回収及び廃棄措置して、今後 2 週間隔で追加検査を実施

不適合農場主に対しては畜産物衛生管理法など関連法令によって違反事項に対しては厳重に措置する計画である。

* 畜産物の基準・規格違反時 3 年以下の懲役または 5 千万ウォン以下の罰金

* 有毒 有害物質が入っていたり懸念がある畜産物を販売する場合 10 年以下の懲役または 1 億ウォン以下の罰金

政府は関係機関合同特別点検班(51 班 153 人、3 人 1 グループ)を構成して今日(8.18)から不適合判定を受けた 49 農家について汚染卵の回収及び廃棄状況などを直接点検中である。

* 農林畜産食品部、農林畜産検疫本部、農産物品質管理院、自治体など

政府は不適合 49 農家から出荷された卵は販売業者により回収するようにして、スーパーなど販売店、飲食店、集団給食所、製造加工業者に不適合農家出荷卵関連情報を提供して不適合判定卵の流通を遮断するようにした。

また、不適合と判定された 49 農場で出荷された産卵鶏から生産した鶏肉及びその加工食品について追加で回収して検査する計画である。

卵関連情報は国民が分かりやすいように食薬処ホームページ、食品安全情報提供サイト(foodsafetykorea.go.kr)及びモバイルアプリなどを通じて公開している。同時に、ポータル検索ウィンドウなどを通じて殺虫剤卵検索が可能になるように提供されている。

(卵安全管理強化)

政府は国内及び収入卵の安全性確保のために全般的な制度改善を推進する計画である。

第一、安全な卵を生産するために生産者の責任を強化する。

これまで畜産農家が使用基準に違反して使っても処罰規定が不十分で、今後の実効性ある制裁ができる方策を用意する計画である。

また、農家意識向上のために産卵鶏衛生安全マニュアル製作配布及び農家教育を強化する。

生産段階での安全性強化のために殺虫剤及び抗生剤など動物薬品管理強化、動物用医薬外品流通販売記録管

理義務化、エコダニ薬剤開発普及、残留農薬検査システム改善、不適合卵事後管理強化などを推進する卵に対する履歴追跡管理システムも早期導入を推進する。

二番目、流通・販売段階での安全性管理を強化する。

過去に不適合の履歴がある農家と大型マート、飲食店及び学校給食所、製造会社に卵を納品する販売業者について定期的な検査を実施して、不適合業者と農家に対しては関連情報(生産者など)を公開するなど特別管理する予定である。

三番目、消費者が安心して購入することができるように国内産卵の産卵日を表示するようにする。

一方、ヨーロッパを含んだ海外から輸入される卵などの安全性を確保するために通関及び流通段階で徹底的な安全性検査を推進している。

通関段階で、フィプロニルを含む殺虫剤 27 種を精密検査して安全が確認された製品だけ輸入・流通を許容している

輸入後流通中の卵及び冷凍卵白に対しても回収検査を実施して不適合時回収・廃棄などの措置をしている。

(エコ動物福祉など制度改善)

政府は今回卵殺虫剤検出事態再発防止のために卵安全管理強化外に先進国型エコ動物福祉農場拡大、エコ認証制度改善など制度改善対策もすみやかに用意する計画である。

ケージ飼育または小屋飼育など農場飼育環境表示制度導入、動物福祉畜産拡大など産卵鶏農場の畜舎環境を改善

エコ認証制度は国民から信頼されるようにエコ認証機関責任強化、認証機関管理監督強化など制度改善を推進。

(関係機関協力強化)

政府は卵安全管理強化などのために農食品部と食薬処など関係機関間協力をもっと強化することにした。

省庁間生産及び流通段階での畜産物情報共有体系確立のために協議体構築など生産と安全分野に対する相互認識を高めることができるように制度改善を推進する。

また国務大臣を中心に協議体を構成して省庁間意見調停、追加的の制度改善、協業のための事項に対する調整などコントロールタワー機能も強化する計画である。

政府は今回卵殺虫剤事態で国民の皆さんに心配をおかけしたことに対してもう一度深くお詫びして、今回調査結果を土台に事後管理などフォローアップ措置を行い安全で信頼できる食品が国民に供給されるように最善を尽くすと発表した

・市道副知事の会議開催、補完調査の実施などフォローアップ措置

農畜水産物安全課 2017-08-19

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=38459&sitecode=1&cmd=v>

国産卵殺虫剤検査によるフォローアップ措置の強力推進のために農林畜産食品部と食品医薬品安全処は共同で市道副知事会議を緊急開催して次のような措置をすることにした。

? 不適合農場(49 箇所)に保管中の卵の全量廃棄措置と関連して市 道知事は管轄地域該当農場に対する監督を徹底的にして、適合するまで一日単位で生産される卵について検査を実施し安全性が確認された後に流通を許容することにした。

? 自治体の一般農場全数検査で食薬処が指定した殺虫剤(27 種)のうち一部項目が漏れたことと関連して、ヨーロッパで問題になったフィプロニルと最も検出頻度が高かったピフェントリンは検査対象に含まれているため安全性に大きい問題はないと判断されるが、国民の不安感を勘案して補完調査を実施することにした。

* 全検出件数 49 件中フィプロニルとピフェントリンが 45 件であること

全農薬に対する検査が行われた慶北などを除いた 420 農場について補完調査実施

自治体ごとに不足している標準試薬は農産物品質管理院と標準試薬を備えている自治体から譲り受けて調査に使用

? 不適合農場(49 箇所)の産卵鶏を屠畜場に出荷する場合、出荷前に該当農場単位で精密検査を実施して合格した場合に限って流通を許容して国民の不適合産卵鶏の市場流通への懸念を払拭。

今回殺虫剤卵と無関係な鶏肉用肉鶏は農薬など残留物質を検査して適合したものだけが市中に流通するように管理している。

? 現在食薬処で流通卵に対する追跡調査を実施しているので食薬処の要請がある場合積極的に協力してくれるよう要請し、食薬処が差し押えた卵が流通しないように徹底的に管理するよう要請した。

一緒に、該当の市・道でも独自に飲食店、小規模販売店、集団給食所などで不適合卵を販売 使用しないように管理を要請した。

・一部の殺虫剤成分の市道追加補完検査の進行事項

農畜水産物安全課 2017-08-20

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=38462&sitecode=1&cmd=v>

政府は最近殺虫剤卵関連全数検査(8.15~18, 09時)過程で一部検査項目が漏れた全国 420 農家について、8.19 日から脱落部分に対する追加補完検査を実施している
8.20 日 09 時基準、194 農家(全体の 46%)に対する検査が完了して、194 農家は不適合事例がなかった

政府は今回追加補完検査は早ければ、明日(8.21)午前中で完了できると予想している
・国産卵の安全性確保のための後続措置積極的に推進

農畜水産物安全課 2017-08-20

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=38463&sitecode=1&cmd=v>

政府は 8 月 14 日卵殺虫剤検出事態と関連して国内で生産・流通している卵と鶏肉の安全性確保のために次のようにフォローアップ措置を推進している。

<1>追加補完検査

政府は 8 月 18 日産卵鶏農場全数検査を完了したが検査中一部検査項目が漏れた 420 農場について補完検査を実施している。

8 月 20 日午前 9 時現在検査を完了した 194 農場(46%)に不適合はなく、8 月 21 日午前中に検査が完了する予定である。

<2>不適合 49 農場から流通した物量追跡調査

政府は 49 不適合農場から出荷された卵を流通させた 1 3 次販売業者 1,031 箇所を 8 月 15 日から追跡調査中であり、

8 月 20 日午前現在まで 1,026 箇所(99.5%)で保管中の卵を皆差し押え、廃棄した。

現在までの調査の結果、2 食品製造業社に加工食品原料として不適合農場の卵が納品されたことを確認し、その卵を原料に加工した製品全量を差し押え、廃棄した。

* モーニングパンなど 32 製品 203kg、釜山、燻製卵 21,060 個、忠北

まだ調査が完了しない 2 次販売業者 5 箇所とこれと関連する 3 次販売業者に対する追跡調査が進行中

今日(8 月 20 日)中に不適合農場から出荷された卵を流通させた販売業者全体に対する調査と回収・廃棄などの措置を完了する予定である。

<3>不適合農場主に対する厳正な処罰

政府は不適合農場に対しては畜産物衛生管理法など関連法令によって違反事項がある場合嚴重に措置する計画である。

* 畜産物衛生管理法 - 有毒 有害物質が入っていたり懸念がある畜産物を販売する場合 10 年以下の懲役または 1 億ウォン以下の罰金(第 45 条第 1 項)、畜産物の基準・規格違反時 3 年以下の懲役または 5 千万ウォン以下の罰金(第 45 条第 4 項)

<4>卵生産 流通関連制度改善

生産から流通 販売段階まで卵履歴追跡制を取り入れて残留農薬検出など問題発生時逆追跡など迅速な対応体系を構築する

- 卵の表面(卵殻)表示を消費者が容易にわかるようにして生産年月日まで表示するようにする計画である。

農場から出荷するすべての卵は卵流通センター(GP)を通じて収集 販売されるように義務化して、卵流通センターを卵安全性検査の拠点として活用する方を推進する。

<5>発表間違い被害農家救済

政府が発表した不適合産卵鶏農場に間違って含まれて被害をうけた適合農場(9 か所)に対しては被害が具体的に特定されれば救済する方法を模索する。

政府はフォローアップ措置推進とともに全数検査でわかった問題点を徹底的に把握して制度改善を推進する一方、エコ認証、農薬管理など畜産物安全管理システムと畜産業の構造的な問題に対する根本的な対策を用意することにした。

・殺虫剤検出の卵関連の追跡調査及び評価結果の発表

殺虫剤卵緊急対応本部総括対応チーム 2017-08-21

<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=675&pageNo=1&seq=38471&sitecode=1&cmd=v>

産卵鶏農場全数検査結果及びフォローアップ措置

- 全数検査及び追加補完調査の結果計 52 農場不適合
- 不適合農場の卵は直ちに出荷中止、全量廃棄など措置

49 不適合農家卵追跡調査など措置事項

- 不適合農家卵が供給された 1,617 収集・販売業者などを調査
- 不適合卵 451 万個差し押え及び農家に返品された 243 万個廃棄
- 大型食品製造業社及び学校給食所などには納品されていない

リスク評価結果

- 殺虫剤 5 種検出された卵のリスク評価の結果健康リスクの増加はない
- 殺虫剤 5 種を食べ物から取っても一月程度過ぎれば体外に排出

- フィプロニルは 2.6 個、ピフェントリンは 36.8 個毎日一生食べても大きな問題ない
- 今後措置計画
- 食用卵選別包装業者 (GP)を通じた収集販売義務化
- 卵殻表示一本化及び生産年月日表示

・汚染卵が農場で見つかった

Tainted eggs found at farms

Wed, Aug 23, 2017

<http://www.taipeitimes.com/News/front/archives/2017/08/23/2003677007>

彰化郡の三つの家禽農場でフィプロニル汚染卵が見つかった、と農業評議会が昨日述べた。約 86200 個の卵が市場に入った。

FDA は先週金曜日に異なる小売店の 10 の卵を調べたがフィプロニルは検出されなかったと言った。しかしその 2 日後、文政、國賀、連成の農場の卵に殺虫剤を検出した。それぞれ 153 ppb、22 ppb、5 ppb。これらは日曜日に検査した 45 検体中の 3 つである。

委員会は国内 2000 農場の卵の検査を予定して本日中に完了する予定である

中国国民党 (KMT, 野党) 幹部は政府が対応が「遅く」「混乱している」と言う。4 月に卵にダイオキシンが検出された後、KMT の蔣萬安は FDA と行政院農業委員會動植物防疫檢疫局に食品汚染への対応にコミュニケーションを改善するよう指示したが無視したという。両機関は現在お互いを非難しあっている。蔡英文政権は食品安全を確保すると約束したが国家予算のたった 0.1% しか「食品安全」に支出していないと与党を批判する。

・台湾の卵に過剰量のフィプロニルが見つかった：公式

Excessive amounts of Fipronil found in Taiwan eggs: official

2017/08/22

<http://focustaiwan.tw/news/asoc/201708220005.aspx>

台湾の農場で生産された卵から過剰量の痕跡程度のフィプロニルが見つかった、と火曜日に農業委員会副部長陳吉仲が言った

・韓国は汚染卵後畜産業界を改革

Korea to reform livestock industry following tainted eggs

Updated : Aug 20, 2017 By Jung Min-kyung

<http://www.koreaherald.com/view.php?ud=20170820000227>

韓国の汚染卵危機によりこの国の「工業的農業」システムの抜本的改革が要求されている。

Moon Jae-in 大統領が土曜日に韓国の畜産業界の問題を洗い出すことを命令した。

Lee Nak-yon 首相は政府は直ちに信頼を取り戻さなければならないと言った

農業省と食品医薬品安全処の二つの所管で管理されているシステムに批判があり、全体を監視する単一の機関を作るよう求める声がある。またオーガニック卵からも殺虫剤が見つかったことがさらに消費者を不安にしている。

一方ソウル国立大学の Kim Ju-han 教授らが東アジア人は遺伝的にフィプロニルによる毒性影響を 10 倍以上受けやすいと主張している

・韓国の小売業者が一部の卵からフィプロニルが検出されて卵の販売を中止

Korean retailers stop egg sales after fipronil found in some eggs

Updated : Aug 15, 2017

<http://www.koreaherald.com/view.php?ud=20170815000109>

韓国の主要小売り及びコンビニチェーンが、政府から殺虫剤汚染卵について警告されたため火曜日に全国での卵の販売を中止することを決めた。E-mart, Homeplus および Lotte Mart, CU を含む。

農業食料地方省が京畿道南楊州市にある農場がフィプロニル汚染卵を出荷していたことを発見した。直ちに少なくとも 3000 羽の鶏の全ての卵の出荷を停止した。現在全国の卵農場を調べている。

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
（H28-食品-指定-010）
平成29年度研究分担報告書

研究分担課題：リスクを考慮した摂取量推定手法開発

研究分担者 穂山浩 国立医薬品食品衛生研究所 食品部

要旨 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各年代別（小児、学童、青年）の摂取量を推定した。小児（1～6歳）、学童（7-14歳）及び青年（15-19歳）の中央値は0.15 pg TEQ/kg/day、0.19 pg TEQ/kg/day 及び 0.11 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。

協力研究者

国立医薬品食品衛生研究所食品部：松田りえ子、堤智昭、原朋子、小堀さとみ

A. 研究目的

現在までに厚生労働科学研究により蓄積された魚介類のダイオキシン類濃度データと、食品摂取頻度・摂取量調査の特別集計データを利用して、さらに具体的食品摂取量を用い精密化したモンテカルロシミュレーション法による確率論的摂取量推定を実施することを目的とした。モンテカルロ法とは、積分のような数値計算やシミュレーションを、乱数を用いて行う方法である。非常に多数の試行から買いを得られるのが利点である。摂取量推定にあたっては、本年は小児（1～6歳）、学童（7-14歳）、青年（15-19歳）の年代集団別の魚介類からのダイオキシン類摂取量を推定した。

B. 研究方法

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。

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。

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標準体重(小児 16.0 kg、学童 36.5 kg、青年 56.5 kg)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 20000 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

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。小児(1~6 歳)、学童(7-14 歳)及び青年(15-19 歳)の魚介類からのダイオキシン類予測一日摂取量のグラフを図 1~図 4 に示した。ND=0 とし、全年齢層の日本人平均体重は 55.1kg、日本人小児の平均体重は 16.0 kg、学童の平均体重は 36.5 kg、青年の平均体重は 56.5 kg として摂取量を算出した。横軸は摂取量、縦軸は頻度を示している。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。

小児層の中央値は 0.16 pg TEQ/kg/day、95% タイル値は 7.48 pg TEQ/kg/day であった。学童層の中央値は 0.19 pg TEQ/kg/day、95% タイル値は 4.85 pg TEQ/kg/day であった。青年層の中央値は 0.10 pg TEQ/kg/day、95% タイル値

は 3.47 pg TEQ/kg/day であった。

青年層を除く小児層、学童層のダイオキシン摂取量 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

小児層、学童層の 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量や摂取頻度が高いと、TDI を超えてしまうことから、食品の摂取量や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

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。小児層の中央値は 0.16 pg TEQ/kg/day、学童層の中央値は 0.19 pg TEQ/kg/day 及び青年層の中央値は 0.10 pg TEQ/kg/day であった。すべての年齢層の摂取量推定の中央値は、TDI を下回っていた。

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。

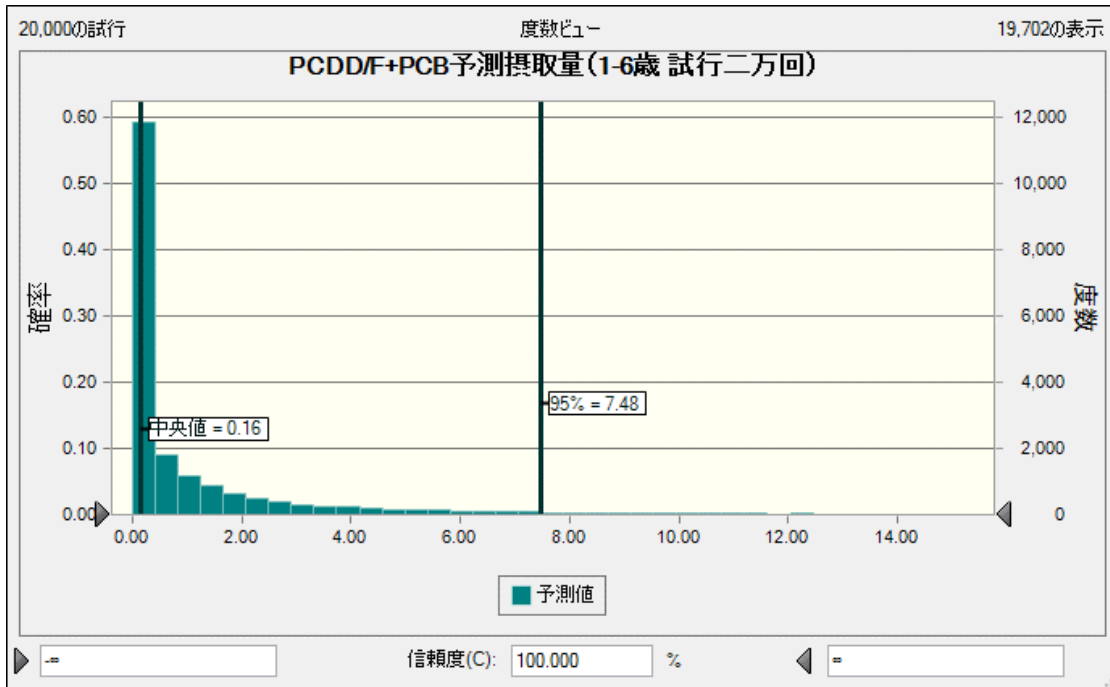


図1 魚介類からのダイオキシン類予測摂取量(小児)

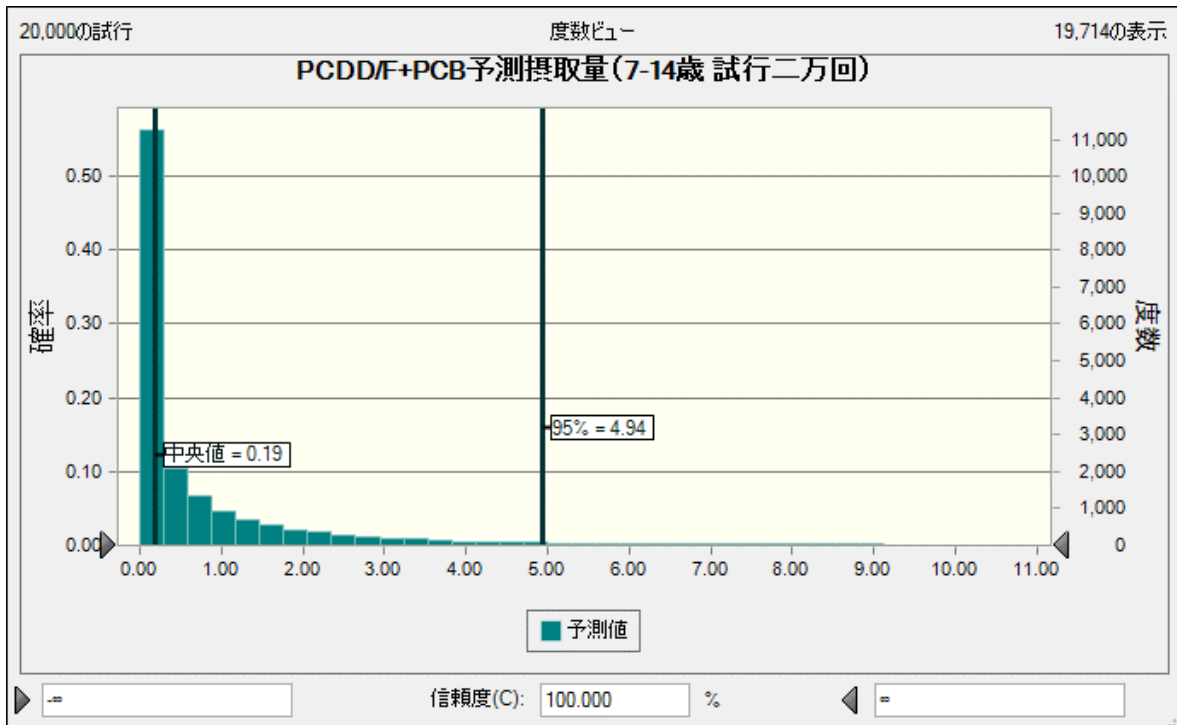


図2 魚介類からのダイオキシン類予測摂取量(学童)

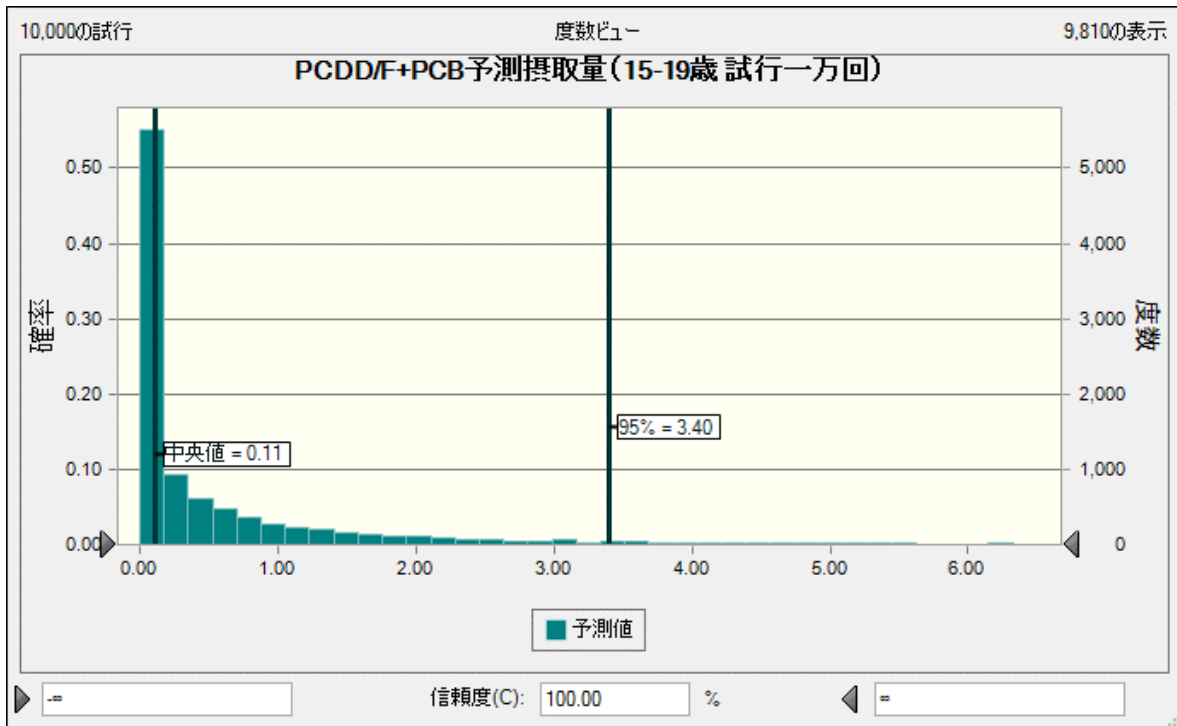


図3 魚介類からのダイオキシン類予測摂取量（青年）

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
Tsutsumi T, Takatsuki S, Teshima R, Matsuda R, Watanabe T, Akiyama H.	Dioxin concentrations in dietary supplements containing animal oil on the Japanese market between 2007 and 2014.	Chemosphere	191	514-519	2018
Tsutsumi T, Matsuda R, Yanagi T, Iizuka S, Isagawa S, Takatsuki S, Watanabe T, Teshima R, Akiyama H.	Dietary intake of dioxins in Japan in 2016 with time trends since 1998.	Food Additives & Contaminants: Part A			(in press)
Yasutake D, Hori T, Sato T, Watanabe T.	Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Flame Retardants in Japan, FY 2016.	Organohalogen Compounds		79	2017
安武大輔	食品中のハロゲン系難燃剤の分析法と摂取量について	食品衛生学雑誌	58	J147-J152	2017
Ae R, Nakamura Y, Tada H, Kono Y, Matsui E, Itabashi K, Ogasawara M, Sasahara T, Matsubara Y, Kojo T, Kotani K, Makino N, Aoyama Y, Sano T, Kosami K, Yamashita M, Oka A.	An 18-year follow-up survey of dioxin levels in human milk in Japan.	J. Epidemiol	In press		2018
Shimoda K, Mimaki M, Fujino S, Takeuchi M, Hino R, Uozaki H, Hayashi M, Oka A, Mizuguchi M.	Brain edema with clasmatodendrosis complicating ataxia telangiectasia.	Brain Dev.	39(7)	629-632	2017
Takeuchi M, Inuzuka R, Hayashi T, Shindo T, Hirata Y, Shimizu N, Inatomi J, Yokoyama Y, Namai Y, Oda Y, Takamizawa M, Kagawa J, Harita Y, Oka A	Novel Risk Assessment Tool for Immunoglobulin Resistance in Kawasaki Disease: Application Using a Random Forest Classifier.	Pediatr Infect Dis J.	36(9)	821-826	2017

Fujii T, Oka A, Morio ka I, Moriuchi H, Ko yano S, Yamada H, S aito S, Sameshima H, Nagamatsu T, Tsuchid a S, Inoue N.	Newborn Congenital Cytomegalovirus S creening Based on Clinical Manifestatio ns and Evaluation o f DNA-based Assay s for In Vitro Diag nostics.	Pediatr Infect Dis J.	36(10)	942-946	2017
Inoue T, Nakamura A, Fuke T, Yamazawa K, Sano S, Matsubara K, Mizuno S, Matsukura Y, Harashima C, Hasegawa T, Nakajima H, Tsumura K, Kizaki Z, Oka A, Ogata T, Fukami M, Kagami M.	Genetic heterogeneity of patients with suspected Silver-Russell syndrome: genome-wide copy number analysis in 82 patients without imprinting defects.	Clin Epigenetics.	15	52	2017
Udagawa T, Jo T, Yanagihara T, Shimizu A, Mitsui J, Tsuji S, Morishita S, Onai R, Miura K, Kanda S, Kajiho Y, Tsurumi H, Oka A, Hattori M, Harita Y.	Altered expression of Crb2 in podocytes expands a variation of CRB2 mutations in steroid-resistant nephrotic syndrome.	Pediatr Nephrol.	32(5)	801-809	2017
Tamura M, Ishizawa M, Isojima T, Özen S, Oka A, Makishima M, Kitanaka S.	Functional analyses of a novel missense and other mutations of the vitamin D receptor in association with alopecia.	Sci Rep.	7(1)	5102	2017
Kuroda Y, Mizuno Y, Mimaki M, Oka A, Sato Y, Ogawa S, Kurosawa K.	Two patients with 19p13.2 deletion (Malan syndrome) involving NFIX and CACNA1A with overgrowth, developmental delay, and epilepsy.	Clin Dysmorphol.	26(4)	224-227	2017
Inoue T, Nakamura A, Matsubara K, Nyuzuki H, Nagasaki K, Oka A, Fukami M, Kagami M.	Continuous hypomet hylation of the KC NQ1OT1:TSS-DMR in mono chorionic t wins discordant for Beckwith-Wiedeman n syndrome.	Am J Med Genet A	173(10)	2847-2850	2017

畝山智香子	安全な食べものってなんだろう - 食品のリスクを考える -	環境と健康	30	188-196	2017
Seki M, Kimura S, Isoe T, Yoshida K, Ueno H, Nakajima-Takagi Y, Wang C, Lin L, Kon A, Suzuki H, Shiozawa Y, Kataoka K, Fujii Y, Shiraishi Y, Chiba K, Tanaka H, Shimamura T, Masuda K, Kawamoto H, Ohki K, Kato M, Arakawa Y, Koh K, Hanada R, Moritake H, Akiyama M, Kobayashi R, Deguchi T, Hashii Y, Imamura T, Sato A, Kiyokawa N, Oka A, Hayashi Y, Takagi M, Manabe A, Ohara A, Horibe K, Sanada M, Iwama A, Mano H, Miyano S, Ogawa S, Takita J.	Recurrent S P11 (PU.1) fusions in high-risk pediatric T cell acute lymphoblastic leukemia.	Nat Genet.	49(8)	1274-1281	2017
畝山智香子	リスクアナリシスで考える食の安全	バイオサイエンスとインダストリー	76	69-73	2018
登田美桜, 畝山智香子	「食品安全情報(化学物質)」から最近のトピックスについて	衛研報告	135	31-38	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
上田淳司	香川県における日常食中の有害元素摂取量の動向について(平成25~27年)	香川県環境保健研究センター所報	16	56-73	2017
戸渡寛法, 宮崎悦子, 中牟田啓子, 赤木浩一, 片岡洋平, 渡邊敬浩	海産物中の有機ヒ素分析法開発	福岡市保健環境研究所報	42	112-116	2017

