

**平成 30 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金  
食品の安全確保推進研究事業**

**食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の  
評価とその手法開発に関する研究**

**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

**堤 智昭**

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

**渡邊敬浩**

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

**畹山智香子**

**令和元年(2019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. 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究 堤 智昭 トータルダイエット試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取量推定 .....	29
トータルダイエット試料の分析による PCBs 摂取量推定 .....	43
GC-MS/MS を用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討 .....	57
2. 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 .....	71
デクロラン類摂取量の推定 .....	119
番	
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 .....	139
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 .....	155
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 .....	161

III. 研究成果の刊行に関する一覧表 .....	179
---------------------------	-----

## 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30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 穂山浩

研究要旨：マーケットバスケット方式によるトータルダイエツト（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。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0.51（範囲：0.25～1.13）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（TDI）である4 pg TEQ/kg bw/dayの約13%であった。摂取量推定値の最大は1.13 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2.2倍となり、耐容一日摂取量の28%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1.4～3.1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。マーケットバスケット（MB）方式による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。総PCBsの全国平均摂取量は、250 ng/person/dayと推定された。体重（50 kgと仮定）あたりでは5.0 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定TDIの0.1%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25%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229 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80 ng/person/dayと推定された。2018年にMB方式により調製した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）を推定した。その結果、各元素類の全国摂取量はホウ素：1474 µg/man/day、アルミニウム：2242 µg/man/day、ニッケル：138 µg/man/day、セレン：94.4 µg/man/day、カドミウム：19.1 µg/man/day、アンチモン：0.9 µg/man/day、バリウム：460 µg/man/day、ウラン：1.5 µg/man/day、鉛：10.1 µg/man/day、スズ：62.6 µg/man/day、クロム：25.7 µg/man/day、コバルト：9.7 µg/man/day、モリブデン：214 µg/man/dayと推定された。総ヒ素と無機ヒ素の全国摂取量は、それぞれ230 µg/man/day、16.8 µg/man/dayと推定された。総水銀とメチル水銀の全国摂取量は、それぞれ6.5 µg/man/day、5.8 µg/man/dayと推定された。対TDI比はニッケルの69%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。特定1地域の四季を通じて調製したTD試料の分析からは、各元素類の四季を通じた摂取量の変動と平均値が、全国10地域における摂取量の変動と平均値と大きく異なることが示された。2016年に全国10地域で調製した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地域分のTD試料の分析結果から、7種類のデクロラン類の平均摂取量は、7600 pg/man/day（最小摂取量：4900 pg/man/day、最大摂取量：9200 pg/man/day）と推定された。2016年から2018年の間に特定1地域で調製された3年間分のTD試料を分析した2018年度の研究の結果として、当該地域におけるデクロラン類の摂取量は2016年では7100 pg/man/day、2017年では5200 pg/man/day、2018年では4800 pg/man/dayと推定された。有機フッ素化合物（PFCs）を対象として、国際的および国内の情報をもとに、食品からのヒト曝露調査に関する調査研究を進めている。2018年度は、ストックホルム条約残留性有機汚染物質検討委員会第14回会合およびEuropean Food Safety AuthorityからPFCsに関連する報告がなされた。それらの報告を参考に、PFCsのトータルダイエツトスタディに基づく、その摂取量推定を再検討することとした。分析法には、LC-MS/MSを採用し、分析対象を15種類に絞り込んだ。目標とする定量値をCommission Recommendation 2010/161/ECの1 µg/kg以下が望ましいとの報告と本分析結果に基づくバックグラウンド値から試料量10 gから再溶解を0.5 mLとして、定量範囲を0.05～5 µg/kgとした。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。昨年度に魚中のダイオキシン類分析の選択性について検討した結果、GC-MS/MSではCo-PCBsである#123に妨害ピークの影響が認められた。本年度は妨害ピークの影響を回避するため、GC-MS/MSのCo-PCBs測定におけるGCカラムを変更した。昨年度に#123の実測濃度が高分解能GC/MSよりも高くなった魚2試料について、新しいCo-PCBs測定条件で測定した。GC-MS/MS分析で得られた#123を含む全てのCo-PCBsの実測濃度は、高分解能GC/MS分析の実測濃度の±20%以内に収まり、両者で良く一致していた。また、認証標準試料（キングサーモン切り身の凍結乾燥物）を分析した結果、Co-PCBsは全て認証値又は参考値の平均値±2SDの範囲内であった。ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料（7種、14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実測濃度を比較した。GC-MS/MS分析で定量下限値以上となった殆どのダイオキシン類異性体の実測濃

度は、高分解能GC/MS分析の実測濃度の±20%以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。また、PCDD/PCDFs及びCo-PCBsの毒性等量 (TEQ) 濃度についても比較した結果、GC-MS/MSで得られた各試料のTEQ濃度は高分解能GC/MSと比べ、PCDD/PCDFsで平均100% (範囲: 88~108%)、Co-PCBsで平均103% (範囲: 88~111%) であった。TEQ濃度についても両者で良く一致していた。GC-MS/MSによるダイオキシン類の分析は高分解能GC/MSと比較すると装置の感度は劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料については高分解能GC/MSと良く一致した分析値が得られた。平成9年度より厚生労働科学研究班では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。今年度も、乳児への栄養食品という観点でダイオキシン類汚染の状況の評価を行った。初産婦の出産後1か月の母乳中のダイオキシン濃度を測定した母乳中のダイオキシン濃度 (PCDDs+PCDFs+Co-PCBsの合計) は、WHO2006年の毒性等価係数を用いた毒性等価量の計算では平均8.10pg-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の間を推移しており、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。また2018年に欧州食品安全機関 (EFSA) がダイオキシンのTWIを再評価したが、その関連情報についてまとめた。

## 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  
今村正隆: 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安全情報部  
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  
吉崎麻友子: 新潟県保健環境科学研究所  
細貝恵深: 新潟県保健環境科学研究所  
石井敬子: 横浜市衛生研究所  
中島正博: 名古屋市衛生研究所  
加藤陽康: 名古屋市衛生研究所  
高木恭子: 名古屋市衛生研究所  
南真紀: 滋賀県衛生科学センター  
川端彰範: 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  
安永恵: 香川県環境保健研究センター  
豊田みちる: 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  
仲真弘樹: 沖縄県衛生環境研究所  
古謝あゆ子: 沖縄県衛生環境研究所  
大城聡子: 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  
宮崎悦子: 福岡市環境局保健環境研究所  
藤井優寿: 福岡市環境局保健環境研究所  
戸渡寛法: 福岡市環境局保健環境研究所  
赤木浩一: 福岡市水道局水道水質センター

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  
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  
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  
小杉正樹: (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

### 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

#### I-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 年～平成 25 年の国民健康・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 $-20^{\circ}\text{C}$ 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。

#### I-2. 分析対象項目及び目標とした検出限界値

分析対象項目は、WHO が毒性係数 (TEF) を定めた PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種とした。ダイオキシン類各異性体の検出下限値は、1～13 群については PCDD/PCDFs が  $0.01\sim 0.2\text{ pg/g}$ 、Co-PCBs が  $0.1\sim 5\text{ pg/g}$ 、14 群については PCDD/PCDFs が  $0.1\sim 0.5\text{ pg/L}$ 、Co-PCBs が  $1\sim 10\text{ pg/L}$  を目標とした。

#### I-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。

#### I-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 ( $\text{pg TEQ/kg bw/day}$ ) 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  $\text{ND}=\text{LOD}/2$  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、 $\text{ND}=\text{LOD}/2$  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

### II-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。

### II-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

MS: MStation JMS-800D UltraFOUCUS (日本電子(株)社製)

### II-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  $\mu$ 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

一塩素化ビフェニル モノクロロビフェニル(MoCBs)

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

二塩素化ビフェニルジクロロビフェニル(DiCBs)

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

三塩素化ビフェニルトリクロロビフェニル(TrCBs)

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

四塩素化ビフェニルテトラクロロビフェニル(TeCBs)

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

五塩素化ビフェニルペンタクロロビフェニル(PeCBs)

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

六塩素化ビフェニルヘキサクロロビフェニル(HxCBs)

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

七塩素化ビフェニルヘプタクロロビフェニル(HpCBs)

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

八塩素化ビフェニルオクタクロロビフェニル(OcCBs)

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

九塩素化ビフェニルノナクロロビフェニル(NoCBs)

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

十塩素化ビフェニルデカクロロビフェニル(DeCB)

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 MoCB

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 DiCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 TrCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 TeCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 PeCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 HxCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 HpCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 OcCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 NoCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 DeCB

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

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  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

#### II-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 $^{\circ}$ C

注入量: 2.0  $\mu$ L

昇温条件: 100 $^{\circ}$ C (1 分保持)-20 $^{\circ}$ C/分-180 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/分-260 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/分-300 $^{\circ}$ C (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 $^{\circ}$ C

イオン源温度: 300 $^{\circ}$ C

イオン化法: EI ポジティブ

イオン化電圧: 38 eV

イオン化電流: 600  $\mu$ A

加速電圧:  $\sim$ 10.0 kV

分解能: 10,000 以上

モニターイオン:

#### II-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 (RRF<sub>SS</sub>) 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 RRF<sub>SS</sub> の変動係数は 15%以内を目標とした。

#### II-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。

#### II-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 RRF<sub>SS</sub> を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRF<sub>SS</sub> 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 RRF<sub>SS</sub> 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。

#### II-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。

#### II-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。

### III. 元素類摂取量推定

#### III-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、地域による食品消費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 2018 年 5 月から 10 月までの間に調製された。各地域の研究協力者は、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。

特定の 1 地域(東京)における各元素摂取量の季節変動を検討するための TD 試料も、上記と同様に、2016 年の 3 月、8 月、10 月、12 月に調製した。ただし、四季を通じて変わりなく消費されると考えられた米・米加工品といった食品は、基本的にその季節にしか市場流通せずよって消費量が季節によって異なると考えられた食品の元素類摂取量への影響をより明確にするために、可能な範囲で同一の製品を選び試料調製に用いた。

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。

#### III-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)。

#### III-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)を乗じて元素類摂取量を推定した。

2013 年~2018 年の 6 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。特定1地域における元素類摂取量の季節による変動と季節を通じた平均値を明らかにし、全国10地域において推定された摂取量の変動と平均と比較し考察した。

## IV. デクロラン類摂取量推定

### IV-1. 試料・試薬等

#### IV-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、特定1地域で2016年から2018年までの各年でMB方式により調製されたTD試料を用いた。

#### IV-1-2. 標準物質

Dechlorane(ネイティブ体と<sup>13</sup>C-ラベル体)及びDec 602(<sup>13</sup>C-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<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,2',3,4,4',5,5'-heptabromodiphenylether (<sup>13</sup>C-PBDE180)を使用した。

#### IV-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。硫酸は富士フィルム和光純薬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Merck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。

### IV-2. 機器及び使用条件

#### IV-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製A 7890をMS

はWaters製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。

#### IV-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

#### IV-3. 実験操作

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、ダイオキシンフリーオーブンで450℃、4時間加熱処理した。TD試料(4群(油脂類)を除く)約10gをビーカーに精秤し、凍結乾燥後、ガラスビーズを加えて混合し、クリーンアップスパイク(<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-Dechlorane、<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-Dec 602、<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-*syn*-DP及び<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-*anti*-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、フロリジルカラムで精製し、精製液を2 mLに定容した。DPs測定のために精製液1 mLを分取、濃縮し、測定バイアルに移し、シリンジスパイク(<sup>13</sup>C-PBDE180を125 pg相当)を添加した。ノナンで全量を約25 μLとしたものを測定溶液とし、このうち1 μLをHRGC/HRMSに注入して測定した。

DPs以外のデクロラン類を測定するために、精製液1 mL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<sup>21)</sup>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(<sup>13</sup>C-PBDE180を125 pg相当)を添加した。ノナンで全量を約25 μLとしたものを測定溶液とし、このうち1 μL

を 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-PCB 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 (Agilent Technologies) 社製 7890A/7000B

HRGC/MS: 7890B (Agilent Technologies) /MStation JMS-800D UltraFOUCUS 日本電子(株)社製

### 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

試験溶液の調製方法は昨年度の報告書に従った。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 ( $^{13}\text{C}$  標識した PCDD/PCDFs 各 100 pg (OCDD/OCDF 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  $\mu$ 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  $\mu$ L ( $^{13}$ 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

①2,3,7,8-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×60 m、膜厚 0.25  $\mu$ m)

注入方式：スプリットレス

注入口温度：250°C

注入量：3.0  $\mu$ L

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

キャリアーガス：ヘリウム (流速: 1.2 mL/分)

②1,2,3,4,7,8-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  $\mu$ m)

注入方式：スプリットレス

注入口温度：250°C

注入量：3.0  $\mu$ L

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

キャリアーガス：ヘリウム (流速: 1.5 mL/分)

##### ③Co-PCBs

カラム：HT8-PCB (内径 0.25 mm×60 m)

注入方式：スプリットレス

注入口温度：260°C

注入量：3.0  $\mu$ L

昇温条件：130°C(1分保持)-20°C/分-200°C-1.5°C/分-230°C-5°C/分-240°C/分-8°C/分-300°C(10分保持)

キャリアーガス：ヘリウム (流速: 1.6 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°C；イオン

源温度：280°C；四重極温度：150°C；測

定モード：MRM

PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs 測定の MRM 条件は昨年度の報告書に従った。

#### 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は昨年度の報告書に従った。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。

#### 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 ( $\sigma$ ) を求め、 $3\sigma$  を LOD、 $10\sigma$  を 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。今年度は Co-PCBs 測定の GC カラムを変更したため Co-PCBs の LOD 及び LOQ が昨年度より変更した。

#### 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 RRF<sub>ss</sub> を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRF<sub>ss</sub> と比較し、RRF については±10%以内、RRF<sub>ss</sub> 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 RRF<sub>ss</sub> 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. HRGC/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。ガイドラインに示されている目標検出下限値を LOD とした。GC-MS/MS 分析と同じ前処理を行い HRGC/MS 測定に供した。GC 条件については昨年度の報告書に従った。

### VI. 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、PFDaA、PFTTrDA、PFTeDA、PFHxS、PFOS、PFBS、PFHpS、ipPFNS、PFDS、PFDoS、NaDONA、F-53、ipPFNA は標準原液からメタノールを用いて、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<sup>®</sup> PFC-II (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<sup>®</sup> PFC-II 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。

## Ⅶ. 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

### Ⅶ-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した(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た。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た。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21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。

### Ⅶ-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。

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。

## Ⅷ. 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。

### C. 研究結果

#### I. 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8.31(範囲:3.23~28.60)pg TEQ/person/dayであった。これを、日本人の平均体重を50kgとして、体重(kg)あたりの一日摂取量に換算すると、平均0.17(範囲:0.06~0.57)pg TEQ/kg bw/dayとなった。昨年度は平均0.21(範囲:0.06~1.04)pg TEQ/kg bw/dayであり、今年度の平均値は

やや低い値であった。また、今年度の最大値は昨年度と比較すると約半分であった。最大値は東北地区で作製した10群試料(#3)であった。PCDD/PCDFs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10群(魚介類)80.1%、11群(肉・卵類)17.4%であり、これら2群で全体の97.5%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17.21(範囲:8.39~32.08) pg TEQ/person/day であり、体重あたりの摂取量は平均0.34(範囲:0.17~0.64) pg TEQ/kg bw/day であった。昨年度は平均0.44(範囲:0.15~0.94) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや低い値であった。また、最大値は関西地区で作製した10群試料(#3)であった。今年度の最大値は昨年度と比較すると3割ほど低い値であった。Co-PCBs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10群(魚介類)96.1%、11群(肉・卵類)3.90%であり、これら2群で全体の99.9%と大部分を占めた。

### I-3. ダイオキシン類摂取量

PCDD/PCDFs と Co-PCBs を合わせたダイオキシン類の一日摂取量は、平均25.52(範囲:12.53~56.65) pg TEQ/person/day であり、体重あたりの摂取量は平均0.51(範囲:0.25~1.13) pg TEQ/kg bw/day であった。平均値は日本のTDI(4 pg TEQ/kg bw/day)の13%程度であり、最大値はTDIの28%程度に相当した。昨年度は平均0.65(範囲:0.21~1.77) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値は昨年度より2割ほど低い値であった。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10群(魚介類)90.9%、11群(肉・卵類)8.3%であり、これら2群で全体の99.1%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。一昨年度及び昨年度における割合は共に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1.4~3.1倍の開きがあった。昨年度は同一機関における最小値と最大値の開きは1.2~6.9倍であり、今年度は最小値と最大値の開きが昨年度と比べ小さかった。

## II. トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

### II-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摂取量をまとめた。10群からの総PCBs摂取量は160~313 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は233 ng/person/day であった。また、11群からの総PCBs摂取量は5.5~41 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148~551 ng/person/day、11群からの総PCBs摂取量は6.9~29 ng/person/day の範囲であったことから、今年度は10群からの総PCBs摂取量の最大値が大きく低下していた。

また、10群については、TD試料を作製した地域によらず同族体の割合はよく似ていた。4塩素~7塩素のPCBsが主要であり、これらの合計で全体の88%以上を占めていた。カネクロール(KC)の中でも、KC-400、KC-500、KC-600の同族体割合は4塩素~7塩素化PCBsが主体であり、10群の同族体割合はこれらの混合物の同族体割合とよく似ていた。一方、11群については10群と比較すると、概して低塩素PCBs(1塩素~3塩素)の割合が高かった。また、TD試料によっても同族体の割合が大きく異なる場合が認められ、特にFの地域のTD試料では低塩素PCBsの割合が30%程度に達した。低塩素PCBsはKC300や排ガスなどで割合が高いPCBsであり、これらのPCBs汚染への関与が疑われた。

10群と11群からのPCBs摂取量の合計値をまとめた。総PCBs摂取量は169~349 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は250 ng/person/day であった。昨年度の総

PCBs 摂取量の全国平均値は 364 ng/person/day であり、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度と比較すると 3 割程度低い値であった。現在、日本では PCBs に暫定 TDI (5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw/day) が示されている。本研究で推定された総 PCBs 摂取量の全国平均値は 250 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 5.0 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 TDI の僅か 0.1% であった。一見すると総 PCBs の摂取量は十分に小さいと考えられるが、暫定 TDI は 1972 年に示されたものであり、その導出の根拠となった長期毒性研究は非常に古い時代のものである。より新しい毒性の知見を踏まえた TDI と比較することも必要と考えられる。2003 年に WHO で PCBs に関する国際簡潔評価文書 No.55 (CICAD : Concise International Chemical Assessment Document) が作成された。この中で PCBs の混合物について TDI として 0.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw/day が提案されている。この TDI と比較すると総 PCBs 摂取量の全国平均値は 25% 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 に対する割合に近い。ただし、本評価文書の TDI の導出の根拠になった毒性研究では、人の健康への重要性が明確になっていない免疫毒性学的影響が毒性の指標となっている。また、PCBs に感受性の高いアカゲザルを使用していることもあり、過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に注意が必要である。

本年度までの総 PCBs 摂取量の平均値の経年推移をまとめた。平成 29 (2017) 年度までの調査結果は、平成 29 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」から引用した。総 PCBs 摂取量は 1990 年頃までは急激に減少しているが、それ以降の減少傾向は鈍化している。行政指導により 1972 年に PCBs 製品の製造・使用が中止となり、1973 年には PCBs は化審法により特定化学物質(現在の第一種特定化学物質)に指定された。1990 年頃までの急激な摂取量の低下はこれらの行政施策の効果が反映されているものと考えられる。本年度の総 PCBs 摂取量は調査

開始以来、最も少ない摂取量を示した。調査開始時と比較すると、本年度の総 PCBs 摂取量は 1/13 程度であった。平成 28 年以降の総 PCBs 摂取量は暫定 TDI の 0.15% 以下を推移している。

## II-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 摂取量をまとめた。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まとめた。10 群からの NDL-PCBs 摂取量は 147~289 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 214 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 5.1~39 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、155~323 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 229 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 250 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 49~103 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 74 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 1.7~11 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 5.3 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、55~109 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 80 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 30~38%、11 群で 24~46% であり、一昨年度及び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。

### Ⅲ. 元素類摂取量推定

#### Ⅲ-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<sub>ave.</sub>)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を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

2018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。一斉分析法の対象は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)である。地域ごとに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:1248~1788 µg/man/day、Al:1470~3462 µg/man/day、Ni:93.3~177 µg/man/day、Se:80.8~109 µg/man/day、Cd:14.4~26.7 µg/man/day、Sb:0.3~2.0 µg/man/day、Ba:340~554 µg/man/day、Pb:2.6~27.6 µg/man/day、U:0.59~4.23 µg/man/day、total As:163~354 µg/man/day、iAs:9.6~25.1 µg/man/day、

Sn:1.1~543 µg/man/day、Cr:12.2~63.7 µg/man/day、Co:7.3~11.8 µg/man/day、Mo:185~278 µg/man/day、Hg:4.3~9.6 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<sub>ave.</sub>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。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<sub>ave.</sub>は、以下の通り推定された。B:1474 µg/man/day、Al:2242 µg/man/day、Ni:138 µg/man/day、Se:94.4 µg/man/day、Cd:19.1 µg/man/day、Sb:0.93 µg/man/day、Ba:460 µg/man/day、U:1.52 µg/man/day、total As:230 µg/man/day、iAs:16.8 µg/man/day、total Hg:6.5 µg/man/day、Pb:10.1 µg/man/day、Sn:62.6 µg/man/day、Cr:25.7 µg/man/day、Co:9.7 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。

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。2018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、3.5~9.2 µg/man/dayの範囲にあった。また、全国摂取量<sub>ave.</sub>は、5.8 µg/man/dayと推定された。

#### Ⅲ-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。

2018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考えられる。2018年の結果においても、これら元素に関しては、推定摂取量の最大値と最小値の比は最大でも1.6であった。2017年に推定されたクロムの地域別摂取量の最大値は最小値の約36倍の値となり、前年までに得られた推定値に比べ変動が大きかった。2018年の推定では、クロム地域別摂取量の最大値は最小値の約5倍の値となり、変動は小さくなっている。これまでに、一般に、ある特定の食品におけるクロム濃度が高いという情報は得られていない。一方で、2017年度報告書中においても言及したとおり、クロムはニッケル・クロム鋼として、フードプロセッサー等の刃の原料として用いられることのある元素である。そのため、本研究の手法として用いている試料調製法を原因としてクロム摂取量が不精確に推定され可能性がある。このことを防ぐために、TD試料の調製に用いる機器や器具からの汚染に引き続き注意する必要があるだろう。

2013年から摂取量推定を継続する中で、アルミニウム、アンチモン、スズ、鉛、ウランの地域別摂取量の変動が大きいことを明らかにしてきた。2018年の研究においては、これら元素のうちアルミニウムとアンチモンについては、過去に観察された変動に比べ変動が小さくなった。アルミニウムについては、2013年に観察された地域別摂取量の最大値と最小値の比は14を超えていた。一方2018年の推定では、その比は約2と大幅に小さくなっている。またアンチモンについては、2014年の最大値と最小値の比は100を超えていた。一方、2018年の推定では、その比は約6と大幅に小さくなっている。アルミニウムについては、一部の食品添

加物として使用される化学物質に含まれており、それを使用した食品をTD試料の調製に含めるか否かで、摂取量が大きく変わることは明らかである。2018年の研究において調製したTD試料には、上記の理由からアルミニウム濃度が他の食品に比べて明らかに高い食品が含まれなかったことにより、偶発的に、地域別摂取量の変動が小さくなったものと考えられることができる。アンチモンについては、過去の変動の原因として、TD試料を調製した環境(試料調製者が使用していた化粧品を含む)が推察されたが、明らかにはされていない。また、アルミニウムの様に、意図的に食品に添加されることも知られていない。そのため今後、摂取量がどの様に変動するかを予測することは難しい。ただし、摂取量の値が小さい、すなわち極低濃度の分析値に基づく摂取量であるために、分析の観点からは変動が大きくなりやすい元素であると考えerことは妥当であろう。

2018年の研究においても、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。2017年の解析では、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倍であった。この結果と比較すると、2018年の解析では、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480倍と11倍であり、変動が小さくなっている。2017年の推定において最大の鉛摂取量(48.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ )を与えた地域はFであり、2018年の推定においても同地域における鉛摂取量が最大(27.6  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ )となった。地域Fにおける鉛摂取量への寄与の大きかった食品群は、2017年の推定では2群、2018年の推定では1群であった。このように、鉛摂取量への寄与の大きい食品群が変化した理由は不明である。地域Fにおいて2018年に推定された鉛摂取量は、2017年に推定された摂取量の約1/2である。また後に示すとおり、鉛の全国摂取量<sub>ave.</sub>は、調査を開始した1977年以降2000年頃までに漸次的に減少し、2010年以降は一定の水準に下げ止まっている。摂取量の値の大きさ、その地域間並びに年間での変動、さらに中長期的な変動の傾向も合わせて考察すべきであるが、同

一地域での摂取量が2カ年連続して高値となった事実に着目しておくことは、リスクベースドシンキング上有益であろう。2018年の推定において、地域Fに次ぐ高値の摂取量が推定された地域はAであるが、寄与の大きい食品群は、地域Fと同じく1群であった。TD試料は、複数の食品を混合して調製されるため、摂取量への寄与を大きくした個々の食品を特定することはできない。しかし、上記の食品群に含まれる食品において鉛濃度が高くなる可能性のあることに留意する必要がある。

スズについては、その濃度が他に比較して突出して高い食品が存在し、その食品が偶発的にTD試料の調製に含められることがこれまでもあり、その場合に摂取量が高くなることを示してきた。この偶発的要因は、アルミニウムと共通のものであると考えられる。スズ摂取量への寄与が高い食品群は、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、2018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示した。なお、総ヒ素の摂取量の最大値は2013年から2017年にかけて漸次的に増加しているように見えたが、2017年度報告書において言及したとおり全国摂取量<sub>ave.</sub>にはその傾向が認められず、2018年の摂取量推定値の最大値は2014年の摂取量推定値の最大値と同水準となったため、やはり偶発的な観測の結果であると捉えるのが適切と考えられた。

これまでに推定されたどの元素類の摂取量からも、特定の地域と元素との組合せにおいて安定して大きくなるといった明確な特徴は認められていない。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<sub>ave.</sub>の6年間

(2013-2018年)の平均値は以下の通りである。B:1432 µg/man/day、Se:92 µg/man/day、Ba:456 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。昨年度報告書で報告した5年間(2013-2017年)の全国摂取量<sub>ave.</sub>の平均値は以下の通りであり、ほとんど変化が無いことが分かる。B:1424 µg/man/day、Se:91 µg/man/day、Ba:455 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。

その他の元素類の摂取量については、6年間分の全国摂取量<sub>ave.</sub>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:3048±3277 µg/man/day(108%)、Ni:145±39 µg/man/day (27%)、Cd:18±5 µg/man/day (28%)、Sb:1.2±1.6 µg/man/day (134%)、Pb:10±9 µg/man/day (89%)、U:1.2±0.6 µg/man/day (54%)、total As:225±74 µg/man/day (33%)、iAs:18±6 µg/man/day (35%)、Sn:142±309 µg/man/day (217%)、Cr:32±45 µg/man/day (138%)、Co:9.0±2.5 µg/man/day (28%)、total Hg:7.5±2.9 µg/man/day (38%)、MeHg:6.2±2.8 µg/man/day (45%)。これらの元素についても、2018年度の推定結果を加えて計算した結果、全国摂取量<sub>ave.</sub>平均値と標準偏差の変化はごくわずかであった。そのため、これまでに蓄積された結果によって、各元素の平均的な摂取量とどのくらい変動があるかの概要は十分に把握できていると考える。

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

### Ⅲ-4 各種元素類の摂取量に寄与する食品群

寄与率の変動を考察するために、2013年～2015年の3年間分の摂取量推定値に基づく平均的な食品群別寄与率と、2016年、2017年、そして2018年の各年の摂取量推定値に基づく食品群別寄与率とをあわせて示した。

これまでに明らかにしているとおおり、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の大きさを表す寄与率は、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～2018年各年度の解析結果がよく一致し、安定している。

本研究では、総ヒ素と無機ヒ素とを区別しそれぞれの摂取量を推定するとともに、上記の通りそれぞれの摂取量について、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を解析し安定していることを示してきた。一方で、総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量との間で比較を行うと、寄与のパターンと寄与率はともに大きく異なっている。特に顕著な違いを挙げれば、魚介類を含む10群は総ヒ素摂取量への寄与率が高い一方で、無機ヒ素摂取量への寄与が極めて小さい。総ヒ素とは、ヒ素について知られる有機並びに無機化合物の異なる化学形態を区別することなく、ヒ素として分析する場合の対象を意味する。これまでは、上記10群に観察された総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量への寄与への顕著な違いについて、魚介類には無機ヒ素以外の有機ヒ素化合物の形態で蓄積していることが原因であろうと推測してきた。この推測を確認し、魚介類に含まれるヒ素化合物の形態を明らかにする目的から、福岡市環境局保健環境研究所並びに福岡市水道局水道水質センターの研究協力者に有機ヒ素化合物を対象とした分析法開発と一部魚の実態調査を依頼した。その結果、モノメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸、トリメチルアルシンオキシド、テトラメチルアルソニウム、アルセノベタイン、アルセノコリンの計6種の有機ヒ素化合物を対象とした分析

法(LC-MS/MS法)が開発された。さらに、開発された分析法を用いて10種類計50試料の魚を対象に、有機ヒ素化合物濃度の実態が調査された。その結果、魚種により検出されるヒ素化合物の形態と、その濃度が総ヒ素濃度に占める割合が異なるものの、魚介類に含まれるヒ素の化学形態はアルセノベタインが主であることが明らかとなり、総ヒ素濃度との間に正の相関があることが示された(結果示さず)。

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、2017年あるいは2018年のパターンが少なからず変化している。このパターン変化の1つの要因として、各元素類の濃度の高い個別の食品を消費するか否かの偶発性、実験的にはTD試料の調製に含めるか否かの偶発性が考察される。スズ摂取量に対する寄与のパターンの変化は明確である。2013年～2015年の3年間分の寄与のパターンには、6群が大きく影響しているが、その後の2016年、2017年、2018年の寄与のパターンにその影響を確認することはできない。このことから、2016年以降のTDSで調製されたTD試料にはスズの濃度が高い缶詰フルーツが含まれなかったことが考えられる。逆に、2016年以降の寄与のパターンの類似性の高さからは、水煮の野菜を含む8群がスズ摂取量に安定して寄与していると言うこともできる。

2018年の鉛摂取量についてみると、2017年の摂取量において高かった2群の寄与率は減少し、1群の寄与率が高くなっている。これは先に考察したとおおり、2017年にある1地域において調製された2群のTD試料から観察された高い鉛濃度が2018年には観察されなくなり、2017年には観察されなかった1群における高い鉛濃度が2地域で調製されたTD試料から観察されたことに関連する結果である。2013年～2015年の3年間分の寄与のパターンとも合わせて考察すれば、鉛摂取量への寄与率は多くの食品群によって分割されており、特定の食品群ひいては特定の食品からの寄与が大きくなると明確に言うことが難しい。

### Ⅲ-5 元素類の全国・全年齢層平均摂取量の対

## TDI比

各元素の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、2017年、そして2018年の各年の摂取量推定値に基づく食品群別寄与率とをあわせて算出した。

これまでに明らかにしているとおおり、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の大きさを表す寄与率は、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～2018年各年度の解析結果がよく一致し、安定している。

本研究では、総ヒ素と無機ヒ素とを区別しそれぞれの摂取量を推定するとともに、上記の通りそれぞれの摂取量について、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を解析し安定していることを示してきた。一方で、総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量との間で比較を行うと、寄与のパターンと寄与率はともに大きく異なっている。特に顕著な違いを挙げれば、魚介類を含む10群は総ヒ素摂取量への寄与率が高い一方で、無機ヒ素摂取量への寄与が極めて小さい。総ヒ素とは、ヒ素について知られる有機並びに無機化合物の異なる化学形態を区別することなく、ヒ素として分析する場合の対象を意味する。これまでは、上記10群に観察された総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量への寄与への顕著な違いについて、魚介類には無機ヒ素以外の有機ヒ素化合物の形態で蓄積していることが原因であろうと推測してきた。この推測を確認し、魚介類に含まれるヒ素化合物の形態を明らかにする目的から、福岡市環境局保健環境研究所並びに福岡市水道局水道水質センターの研究協力者に有機ヒ素化合物を対象とした分析法開発と一部魚の実態調査を依頼した。その結果、モノメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸、トリメチルアルシンオキシド、テトラメチルアル

ソニウム、アルセノベタイン、アルセノコリンの計6種の有機ヒ素化合物を対象とした分析法(LC-MS/MS法)が開発された。さらに、開発された分析法を用いて10種類計50試料の魚を対象に、有機ヒ素化合物濃度の実態が調査された。その結果、魚種により検出されるヒ素化合物の形態と、その濃度が総ヒ素濃度に占める割合が異なるものの、魚介類に含まれるヒ素の化学形態はアルセノベタインが主であることが明らかとなり、総ヒ素濃度との間に正の相関があることが示された。

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、2017年あるいは2018年のパターンが少なからず変化している。このパターン変化の1つの要因として、各元素類の濃度の高い個別の食品を消費するか否かの偶発性、実験的にはTD試料の調製に含めるか否かの偶発性が考察される。スズ摂取量に対する寄与のパターンの変化は明確である。2013年～2015年の3年間分の寄与のパターンには、6群が大きく影響しているが、その後の2016年、2017年、2018年の寄与のパターンにその影響を確認することはできない。このことから、2016年以降のTDSで調製されたTD試料にはスズの濃度が高い缶詰フルーツが含まれなかったことが考えられる。逆に、2016年以降の寄与のパターンの類似性の高さからは、水煮の野菜を含む8群がスズ摂取量に安定して寄与していると言うこともできる。

2018年の鉛摂取量についてみると、2017年の摂取量において高かった2群の寄与率は減少し、1群の寄与率が高くなっている。これは先に考察したとおおり、2017年にある1地域において調製された2群のTD試料から観察された高い鉛濃度が2018年には観察されなくなり、2017年には観察されなかった1群における高い鉛濃度が2地域で調製されたTD試料から観察されたことに関連する結果である。2013年～2015年の3年間分の寄与のパターンとも合わせて考察すれば、鉛摂取量への寄与率は多くの食品群によって分割されており、特定の食品群からの寄与が大きくなると明確に示唆

することは困難である。

### III-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、2018年の結果を加えた全国摂取量<sub>ave.</sub>の経年変化を示した。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。

### III-7. 四季による各元素類摂取量の変動

我が国には四季があり、その季節にしか流通しない食品もある。これまでのTDSは全国規模で実施してきたものの、5月～10月を試料調製期間としているために、四季に応じた特徴をもって消費される食品の摂取量への影響は明確にされていなかった。そこで特定1地域において、3月、8月、10月、12月にTD試料を調製し、それを分析することで、各種元素類の摂取量の変動について検討した。各季節に推定されたホウ素、アルミニウム、ニッケル、セレン、カドミウム、アンチモン、バリウム、鉛、ウラン、総ヒ素、無機ヒ素、スズ、クロム、コバルト、モリブデン、総水銀摂取量を算出した。四季を通じて推定された各元素の摂取量は、以下の範囲にあった。B:1366～1550 µg/man/day、Al:1588～2578 µg/man/day、Ni:120～162 µg/man/day、Se:91.7～99.0 µg/man/day、Cd:14.7～22.9 µg/man/day、Sb:0.58～1.2 µg/man/day、Ba:415～541 µg/man/day、Pb:3.0～4.4 µg/man/day、U:0.74～2.5 µg/man/day、total As:251～316 µg/man/day、iAs:15.6～20.2 µg/man/day、Sn:0.30～3045 µg/man/day、Cr:9.9～20.7 µg/man/day、Co:8.4～9.7 µg/man/day、Mo:183～201 µg/man/day、Hg:4.1～6.8 µg/man/day。スズの摂取量は、最大値と最小値の比が1万以上となり、極めて広い範囲に推定されたが、これは3月に調製された8

群のTD試料にのみ、水煮の野菜(たけのこ)が含まれたことが原因と考えられる。

## IV. デクロラン類摂取量推定

### IV-1. TD 試料におけるデクロラン類濃度

2016年から2018年の間に特定1地域で調製されたTD試料を分析して得られた、各年のデクロラン類の濃度を化合物と食品群の組み合わせごとに示した。分析したTD試料のすべてを通じて、各化合物の濃度範囲は以下の通りであった。Dec 602:0.017～27 pg/g、Dec 603:ND～0.71 pg/g、Dec 604:ND(すべて未検出)、*syn*-DP:0.13～6.6 pg/g、*anti*-DP:0.57～20 pg/g、CP:ND～0.46 pg/g、Dechlorane:ND～3.3 pg/g。

Dec 602、*syn*-DP、*anti*-DP及びDechloraneは、ほぼ全てのTD試料から検出された。Dec 602の濃度は、他の食品群に比べ10群(魚介類)で高値であった。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、10群及び11群(肉類)以外の食品群からも比較的高い濃度で検出された。Dechloraneの検出頻度は比較的高かった。Dec 603が、脂肪量の少ない6群、7群、8群及び9群から検出されることはまれであった。Dec 604は全ての食品群から検出されなかった。CPの検出頻度は総じて低く、濃度も低かったが、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。

### IV-2. デクロラン類の摂取量推定

2016年から2018年の間に特定1地域で調製されたTD試料の分析結果に基づき推定された各年のデクロラン類各化合物の摂取量と、その総和として求めた総デクロラン類摂取量を求めた。なお、本研究では、各化合物の分析結果がNDの場合、摂取量はゼロとして推定した。当該地域における3年間の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 602:1100～2700 pg/man/day、Dec 603:130～400 pg/man/day、Dec 604:0 pg/man/day、*syn*-DP:860～1,200 pg/man/day、*anti*-DP:2100～2400 pg/man/day、CP:0～340 pg/man/day及びDechlorane:250～310 pg/man/day。上

記7種類の化合物について、各年の食品群別摂取量推定値をもとに、食品群別摂取量の平均値とその総和を求めた。各化合物の3年間の平均摂取量は、以下の通り推定された。Dec 602 : 1800 pg/man/day、Dec 603 : 240 pg/man/day、Dec 604 : 0 pg/man/day、*syn*-DP : 1000 pg/man/day、*anti*-DP : 2300 pg/man/day、CP : 130 pg/man/day 及び Dechlorane : 290 pg/man/day。また、総デクロラン類の3年間の平均摂取量は5700 pg/man/dayであった。

#### IV-3. 各化合物の摂取量に寄与する食品群

総摂取量に対する食品群別摂取量の寄与率(食品群別寄与率)をデクロラン類化合物ごとにあるいは総デクロラン類に対して求めた。寄与率の変動を考察するために、TD試料を調製した年ごとに、食品群別寄与率を示した。なお、Dec 604及びCPは検出頻度また濃度ともに低かったため、解析から除外した。デクロラン類に属する各化合物の物理化学的な性質は類似しているが、どの食品群が総摂取量に寄与するかには、化合物ごとに差異が認められた。

Dec 602は、全ての食品群から摂取されているが、3年間を通じた10群の平均寄与率が約70%をとり、魚介類が主たる摂取源であると示唆される。他の化合物と比較しても、摂取に対する10群の寄与率は、Dec 602において最大となった。このことは、Dec 602が海洋に拡散後、生物濃縮により魚介類に蓄積していることを示唆している。Dec 603、*syn*-DP及び*anti*-DPも全ての食品群から摂取されているが、各食品群の寄与のパターンは異なっている。Dec 603摂取量に大きく寄与する食品群は年ごとに変化した。Dec603摂取量に主として寄与する食品群は、2016年では1群(55%)、2017年では9群(70%)、2018年では2群(49%)であった。これは、Dec603摂取量が比較的少ないことから推測可能であるが、各食品群を構成する個別食品のDec603濃度のばらつきが大きいと考察される。*syn*-DPと*anti*-DPの摂取量には様々な食品群が寄与しかつ、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の主たる摂取源と考えられる魚介類における蓄積の他に、経路や

機構は不明であるがDPが様々な食品を汚染しており、食事を介して日常的に摂取されていることを示唆している。Dechloraneも全ての食品群から摂取されている。特に、3年間の平均寄与率が約70%を占めることから、Dec 602と同様に、生物濃縮による魚介類への蓄積を機構とし、10群が主たる摂取源になることが示唆された。デクロラン類各化合物の摂取に様々な食品(群)が寄与することを反映した結果として、総デクロラン類の摂取には全ての食品群が寄与し、特に10群(32%)、9群(16%)、1群(13%)および11群(9.2%)の寄与率が高くなった。

#### 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. GC-MS/MS の Co-PCBs 測定条件の検討

昨年度に魚中のダイオキシン類分析の選択性についてHRGC/MSと比較検討した結果、GC-MS/MSではCo-PCBsである#123が妨害ピークの影響により1.7倍ほど高い濃度となった。妨害ピークについて検討した結果、リテンションタイムが#123とほぼ同じである#184(7塩素化PCBs)の脱塩素化物の影響が示唆された。

HRGC/MSでは#123の溶出位置にピークは認められなかったが、GC-MS/MSでは#123の溶出位置に#184の脱塩素化物と考えられるピークが出現した。そこでCo-PCBs測定に使用するGCカラムをより分離能の優れたHT8-PCBsに変更した。#123に対する妨害ピークの影響を回避できるか確認するため、昨年度に#123の実測濃度がHRGC/MSよりも高くなった魚2試料(カンパチ及びブリ)を新しいCo-PCBs測定条件により測定した。#123を含む全てのCo-PCBsがHRGC/MS分析の実測濃度の±20%以内に収まり、良く一致した分析値が得られた。さらに、認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を分析した結果、Co-PCBsは全て認証値又は参考値の平均値±2SDの範囲内であった。以上の結果から、HT8-PCBsを用いたCo-PCBs測定により、全てのCo-PCBsを良好に分析することが可能であると考えられた。

##### V-2. 種々の魚試料における GC-MS/MS と

## HRGC/MSのダイオキシン類濃度の比較

ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料（7種計14試料）をGC-MS/MS並びにHRGC/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実測濃度を比較した。GC-MS/MSはHRGC/MSと比較してLODが高いため、汚染濃度が低いPCDD/PCDFsでLOD未満（表中ではNDと表示）となった異性体が多くなった。LOQ以上となった殆どの異性体について、GC-MS/MSで得られた実測濃度はHRGC/MSの実測濃度の±20%以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。

また、各試料のPCDD/PCDFs、Co-PCBs、及びそれらの合計の毒性等量（TEQ）濃度について比較した結果をまとめた。LOD未満となった異性体の実測濃度はゼロとしてTEQ濃度を算出した。GC-MS/MSで得られた各試料のTEQ濃度は、HRGC/MSと比べ、PCDD/PCDFsで平均100%（範囲：88～108%）、Co-PCBsで平均103%（範囲：88～111%）であった。また、PCDD/PCDFsとCo-PCBsの合計値で平均103%（範囲：90～110%）であった。TEQ濃度についても両者で良く一致していた。

## VI.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. 食品からのPFCs分析に関する方向性について

EFSAからの報告を含め、本研究方針を明確に示すこととする。EFSAからのPer-/Polyfluoroalkyl substancesは、C4～C16をPFOS及びPFOAを含め、ひとつの定義としている。POPRC14では、PFHxS（C6）に注目している事から、C4以上を対象とすることで妥当と考えられる。また、昨年度までの報告において、炭素鎖がC11以上となると、固相抽出カラムに吸着し、溶出が困難であった。また、C3以下では、逆にカラムへの吸着が難しく、試料添加のときに溶出してしまふことが確認された。以上より、本研究では、C4～C10を対象とすることとした。また、その他の化合物として、昨年度までに報告しているように今後注目される化合物を追加した。一部、標準品の入手が困難で

あったものを除外し、表1を最終的な目標と定めた。また、EFSAの報告書では、直鎖及び分岐鎖のPFOSやPFOAも生産され、環境やヒト曝露サンプルで検出されている事から注意が必要であると述べている。これについては、今後の検討とする。

### VI-2. LC-MS/MSによる分析法の検討

EFSAの報告においても、LC-MS/MSが一般的にPFCsに利用されており、食品や生体サンプルに応用できることが述べられている。そこで、本研究でも昨年度より検討しているLC-MS/MSを利用したPFCsの分析法を再評価することとした。Commission Recommendation 2010/161/ECにおいて、定量限界（LOQ）が1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  以下が望ましいと報告されている。つまり、食品試料を10gと設定した場合、10ng絶対量としてLOQを求めることになる。LC-MS/MSによる分析法開発としては、最大の最終溶液に調製する体積量は10mLとなる。しかし、更なる感度を求めるため、どの程度、濃縮できるのか、検討した。PFCsはオーバースプレッドの問題や吸着なども考えられるため、濃縮倍率を検討した。これらより、再溶解量を0.5mLとした。以上より、食品の目標LOQ（1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  以下）を達するためには、20ng/mL（ppb）を定量範囲内にする必要がある。

感度を求めるために、イオン化の最適化と分離条件を再検討した。いずれも、昨年までの報告を基盤とした。また、分離についても、昨年までの条件を修正した。クロマトグラムを示した。次に、検量線をLOQから100ppbの範囲で作成した。いずれも、対象とするPFCsは分析可能な条件を確定した。

### VI-3. 食品試料からの前処理の検討

昨年度の結果を踏まえ、和光純薬社製Presep PFC-IIを用いて、トータルダイエットスタディに基づく、食品試料のバックグラウンドデータを検討した。また、試料量から、今回は試料前処理としてはn=1、繰り返し測定n=3として、その平均値を示した。今回は、添加回収実験などを行っておらず、あくまでもバックグラウンドのデータとして求めた。その結果、数～数千pg/gレベルでバックグラウンドが検出された。つまり、

2010/161/EC で推奨する検出レベルでは、その殆どが LOQ 以下となることが分かった。次に、LC-MS/MS の LOQ は、0.005~0.39 ng/mL となり、十分に担保できると推定される。そこで、検量線の最低濃度を 1 ng/mL (LOQ×10) とし、100 ng/mL まで作成した場合、その定量範囲は、0.05~5 μg/kg となる。一部、PFOS で定量範囲を超える可能性が示唆されるが、殆どの化合物と食品群で定量範囲に入るものと思われる。また、食品群としては、4 群及び 7 群で多く検出されているが、今後の検討と考えられる。

## VII. 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

### VII-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

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 8.098±4.347pg-TEQ/g-fat (中央値 7.369、範囲 2.637~23.649) であった。

### VII-2 経年的な母乳中のダイオキシン類濃度の変化

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 28 年から 30 年度は、ほぼ横ばいで、明らかな傾向を示さなかった。

## VIII. 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 2018 年分を更新した。また国際的に注目されている化学物質の安全性関連情報として、カナダ政府が発表した鉛についての対策を記載した。さらに EFSA によるダイオキシンの TWI の再評価についての情報をま

とめた。

## 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 29 年度までの摂取量は、平成 29 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書<sup>1)</sup>から引用した。ダイオキシン類摂取量の合計値は、平成 10 年度以降、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。本年度の平均値は 0.51 pg TEQ/kg bw/day であり、平成 10 年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。また、調査開始時の平成 10 年度の摂取量は 1.75 pg TEQ/kg bw/day であり、これと比較すると今年度の平均値は 29%程度であった。同様に、10 群からの摂取量も、調査期間内で緩やかな減少を示していた。一方、11 群からの摂取量は、平成 18 年度までに大きく減少し、その後は低い値でほぼ一定となっていた。このように、ダイオキシン類摂取量の減少には、平成 18 年度までは 10 群と 11 群からの摂取量の減少が寄与していたが、平成 18 年度以降は、主として 10 群からの摂取量の減少が寄与していた。

ダイオキシン類摂取量は TD 試料中のダイオキシン類濃度と各食品群の食品摂取量を乗じて求められる。ダイオキシン類摂取量に占める割合が大きい 10 群及び 11 群のダイオキシン類濃度の平均値の経年変化では、10 群及び 11 群のダイオキシン類濃度はダイオキシン類摂取量とよく似た減少傾向を示していた。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。10 群及び 11 群のダイオキシン類濃度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、各年の調査で用いた 10 群と 11 群の一日あたりの食品摂取量 (g/day) では、11 群の食品摂取量は調査開始時の平成 10 年度からほぼ横



ばいで推移しているが、10 群の食品摂取量は近年ゆるやかな減少を示しており、今年度の10 群の食品摂取量は平成10年度と比較して約75%に減少していた。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。

#### I-5. 日本と諸外国におけるダイオキシン類摂取量の比較

日本と諸外国のダイオキシン類摂取量を比較するため、過去10年間に実施された主な諸外国のTD調査によるダイオキシン類一日摂取量をまとめた。ダイオキシン類摂取量の推定には、分析法のLOD、LODの取り扱い、また対象とした年齢層などの違いが影響するため、各国のダイオキシン類摂取量を単純に比較することは難しい。これらの点に留意する必要があるが、日本のダイオキシン類摂取量は諸外国で報告されているダイオキシン類摂取量の範囲内であり、特に高いことはなかった。

### II. トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

日本の調査結果については、本研究事業で実施した平成28年度～平成30年度の総PCBs摂取量の調査結果を示した。日本の総PCBs摂取量は、250～364 ng/person/dayであり、体重あたりでは5.0～7.3 ng/kg bw/dayであった。これらの摂取量は主な諸外国で報告されているPCBs摂取量の範囲内であり、特に高いことはなかった。

また、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6PCBsの摂取量について、日本と主な諸外国の調査結果をまとめた。日本の調査結果については、本研究事業で実施した平成28年度～平成30年度の6PCBs摂取量の調査結果を示した。日本の6PCBs摂取量は体重あたりでは、1.6～2.4 ng/kg bw/dayであった。これらの摂取量は諸外国で報告されている6PCBs摂取量よりも低い値であった。

### III. 元素類摂取量推定

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：11200 pg/man/day、ベルギー：4800 pg/man/day、スペイン：5370 pg/man/day。本研究において推定された全国平均DPs摂取量は *syn*-DP と *anti*-DP の摂取量の和として3300 pg/man/day、特定1地域における3年間の平均DPs摂取量は3300 pg/man/dayであり、韓国におけるDPs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考えられた。

これまでに私たちは、本研究の対象地域と同一の地域において、同じ方法を用いて、様々な臭素系難燃剤の摂取量を推定してきた。TD試料の調製や分析の年が異なるが、各臭素系難燃剤の摂取量は以下のように推定されている。HBCD：120000 pg/man/day、PBDEs：110000 pg/man/day、デカブロモジフェニルエタン(DBDPE)：560 pg/man/day、ヘキサブロモビフェニル(HxBBs)：240 pg/man/day。本研究により推定された総デクロラン類の平均摂取量は、上記のHBCDやPBDEsの摂取量よりも低く、HxBBsやDBDPEの摂取量よりも高かった。HBCDやPBDEsにはADIが設定されているが、上記の推定摂取量がそれらADIに占める割合は1%を大きく下回る。本研究により推定されたデクロラン類にはADIが設定されていない。しかし、少なくともHBCDやPBDEsのような、難燃剤として使用されるその他の化合物に比べ100倍程度高い毒性が示されない限り、現在の摂取量が健康に対する懸念材料になることはない。現在のデクロラン類摂取量が推定されたことは有益である。しかし、毒性に関する新たな知見が得られその必要性が明確にならない限り、TD試料を用いた平均的な摂取量推定の必要性は少ないと考える。一方で、デクロラン類の生産量や使用量が増加すれば、その物理化学的特性から食品を汚染する濃度が高くなる可能性も考えられる。今回の検討でデクロラン類は魚介類に頻度高く検出されたことから、魚介類を食材とした一食分試料を用いた摂取量調査の必要性が考えられた。

2016年に推定された対応する元素の地域別摂取量の変動を指標に、上記各元素摂取量の季節変動の大きさについて検討した。変動は

RSD%として表し、スズを除く元素類の比較結果を示した。いずれの元素類についても四季を通じた摂取量推定値の変動は、全国における摂取量の変動と同じかそれ以下の大きさであることが明らかとなった。他の元素類とは変動の大きさが大きく異なるためスズについても同様であった。季節による各元素の摂取量への影響をより明確に捉えるため、本TD試料の調製では、四季を通じて変わりなく消費される、米・米加工品といった食品は、可能な範囲で同一の製品を選び用いた。そのことが摂取量の変動を小さくした一因となることは考えられる。しかし、季節を要素とする変動が純粹に観察されており、その大きさは地域を要素とする変動と同等かそれ以下になると考察される。この考察からは、より大きな変動の要素を考慮し推定されている全国摂取量<sub>ave</sub>が、我が国における各元素類摂取量をより適切に代表する値であると言える。また、これまでの報告においても言及しているとおり、特定の地域における摂取量が常に高いあるいは低いという事実は確認されていないことから、TD試料の調製に含められる食品の多様性、すなわち国民が消費する食品の多様性を失わずに、全国摂取量<sub>ave</sub>が推定されていると捉える方が適切かも知れない。

推定した全元素について、2016年の全国摂取量<sub>ave</sub>に対する季節ごと摂取量の比を求めた。多くの元素について算出された比は1付近となり、季節による違いもわずかである。鉛とクロムの比は常に1を下回り、0.5付近となることがあった。またウランでは、季節による比の違いが大きく、3月の推定値に対する比は2.5程度となった。鉛とクロムに対し得られた結果は、指標とした2016年の全国摂取量<sub>ave</sub>が、偶発的に高めであったためにもたらされた可能性も考えられる。また、ウランについては季節変動が観察されている可能性もある。しかし全国規模の調査でも、ウランの摂取量推定値は小さく、かつ変動が大きいことが示されているため、現時点で季節変動であると判断することはできない。

#### IV. デクロラン類摂取量推定

本研究により推定された現時点の摂取量からは、健康への影響を懸念する蓋然性が低いが、デクロラン類が食事を介して日常的に摂取されていることが明らかとなった。デクロラン類が食品を汚染する経路や機構には不明な点が多いが、大気環境調査でもデクロラン類の検出が報告されており、特に都市部で高濃度となる傾向にあることから、デクロラン類の発生源は身の回りにあることが示唆されている。

#### 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

今回はダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料を用いて GC-MS/MS 分析の性能を評価した。GC-MS/MS は HRGC/MS と比べると装置の感度は劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料に限れば、ダイオキシン類分析の測定法として有効であると考えられた。

#### VI. 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 EFSA を含めて、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、LC-MS/MS による PFCs の分析法に関して、再評価を行った。今回、主課題としたのは、EFSA などで問題としている定量値及び分析対象物質の算定を行った。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ていたが、分析結果に基づく信頼性や EFSA などでの対象物質なども考慮して、15 種類の PFCs に絞った。いずれも、PFOS、PFOA 及び PFHxS も含まれ、十分な検討項目と考えられる。しかしながら、今回は、直鎖のみを対象としており、分岐鎖は今後の検討とする。定量値においては、Commission Recommendation 2010/161/EC が、LOQ を 1 µg/kg 以下が望ましいと報告している。その一方で、分析条件の最適化やトータルダイエットスタディに基づく、食品試料のバックグラウンドデータから、試料量 10 g に対して、定量範囲を 0.05

～5 µg/kg と設定した。

## VI. 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

今年度も引き続き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。時期をそろえる必要がある理由として、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し、脂肪中に含まれるダイオキシン量についても影響を受ける可能性があり、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、昨年よりもやや低い値であったが、過去5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、25～27年度では確認できなくなってきたが、28～30年度はほぼ横ばいと考えられた。これは環境内のダイオキシン汚染が改善し、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のかどうかについては、今後も調査を継続していくことが必要である。

## VIII. 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。鉛については従来から遺伝毒性発がん性ではないものの安全な量が設定できないとみなされて暴露マージンで評価されている。MOEの値は小さく、優先的に暴露量を削減すべきものである。そのため各国政府はこれまでも各種削減対策を行って来ていた。

### 2. 有害物質に関する最新情報について

最新の注目すべき動きとしてカナダ政府が水道水中の鉛について基準値を引き下げ、さらに個人向けに古い鉛の水道管についての啓発を行ったことが挙げられる。日本では現在食品安全委員会が鉛の食品健康影響評価を予定し

ている段階であり、厚生労働省においてもコーデックスで設定されている農産物中の鉛基準を採用してはいない。

さらに欧州食品安全機関(EFSA)がダイオキシンの再評価により TWI を改訂した。この評価については、EU加盟各国からの異論・疑問点とともに公表されており、これまであまりなかった状況になっている。ほぼ同時期に EFSA が公表した PFOS と PFOA の暫定的健康ベースのガイダンス値 (HBGV) についてはオランダ RIVM がプレスリリースで真っ向から反対意見を表明していることも併せて、EFSA の評価に対しては慎重な検討が必要だろう。その参考のために EFSA のダイオキシン評価に対して各国から寄せられた疑問や異論についても紹介した。なお英国については EU 離脱を決めてから EFSA でのプレゼンスにも影響があり、英国から寄せられた意見を EFSA は考慮していない。

PFOS と PFOA については EFSA の公表したものがまだ2部のうちの1部でしかないということと、米国 EPA が飲料水中最大汚染濃度 (MCL) を近々正式に設定すると発表しているので来年度以降に詳細情報の検討が必要であろう。

## 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0.51 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13%程度を占めており、この値は有機塩素系農薬等のその他の多くの有害化学物質と比較すると高い値である。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注意深く観察していく必要がある。

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、総PCBs一日摂取量の全国平均値は250 ng/person/dayと推定された。体重あたりでは5.0 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の

暫定 TDI の僅か 0.1%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 25%程度となった。NDL-PCBs の一日摂取量の全国平均値は 229 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 80 ng/person/day と推定された。

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、国民の関心が高い。日常的な食事から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、全国 10 地域、並びに特定 1 地域の複数年間あるいは四季を通じて調製した TD 試料の分析結果に基づき推定した。

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、15 種類の PFCs の一斉分析を提案する。  
・試料量 10 g に対して、定量範囲を 0.05~5  $\mu$ g/kg と設定する。Presep PFC-II を用いる前処理法について、バリデーションが求められる。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。

GC-MS/MS によるダイオキシン類の分析は HRGC/MS と比較すると装置の感度の面では劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料については HRGC/MS と良く一致した分析値が得られた。近年、より高感度な GC-MS/MS が各メーカーから発売されている。これらの GC-MS/MS を用いれば、HRGC/MS に近い感度が得られることから、ダイオキシン類分析における有力な選択肢の一つになり得ると考えられる。

平成 30 年度に提供を受けた初産婦の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。

鉛については従来から遺伝毒性発がん性ではないものの安全な量が設定できないとみなされて暴露マージンで評価されている。MOE の値は小さく、優先的に暴露量を削減すべきものである。

## G. 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.* 28, 300-306 (2018).
2. Isobe T, Seki M, Yoshida K, Sekiguchi M, Shiozawa Y, Shiraishi Y, Kimura S, Yoshida M, Inoue Y, Yokoyama A, Kakiuchi N, Suzuki H, Kataoka K, Sato Y, Kawai T, Chiba K, Tanaka H, Shimamura T, Kato M, Iguchi A, Hama A, Taguchi T, Akiyama M, Fujimura J, Inoue A, Ito T, Deguchi T, Kiyotani C, Iehara T, Hosoi H, Oka A, Sanada M, Tanaka Y, Hata K, Miyano S, Ogawa S, Takita J. Integrated Molecular Characterization of the Lethal Pediatric Cancer Pancreatoblastoma. *Cancer Res.* 78(4):865-876, 2018.
3. Shiozawa Y, Inuzuka R, Shindo T, Mafune R, Hayashi T, Hirata Y, Shimizu N, Inatomi J, Yokoyama Y, Namai Y, Oda Y, Takamizawa M, Harita Y, Kawahara T, Oka A. Effect of i.v. immunoglobulin in the first 4 days of illness in Kawasaki disease. *Pediatr Int.* 60(4):334-341, 2018.
4. Nakagama Y, Inuzuka R, Ichimura K, Hinata M, Takehara H, Takeda N, Kakiuchi S, Shiraga K, Asakai H, Shindo T, Hirata Y, Saitoh M, Oka A. Accelerated Cardiomyocyte Proliferation in the Heart of a Neonate With LEOPARD Syndrome-Associated Fatal Cardiomyopathy. *Circ Heart Fail.* 11(4):e004660,2018.

5. Suganuma E, Oka A, Sakata H, Adachi N, Asanuma S, Oguma E, Yamaguchi A, Furuichi M, Uejima Y, Sato S, Takano T, Kawano Y, Tanaka R, Arai T, Oh-Ishi T. 10-year follow-up of congenital cytomegalovirus infection complicated with severe neurological findings in infancy: a case report. *BMC Pediatr.* 2018 Nov 23;18(1):369.
  6. Inoue T, Yagasaki H, Nishioka J, Nakamura A, Matsubara K, Narumi S, Nakabayashi K, Yamazawa K, Fuke T, Oka A, Ogata T, Fukami M, Kagami M. Molecular and clinical analyses of two patients with UPD(16)mat detected by screening 94 patients with Silver-Russell syndrome phenotype of unknown aetiology. *J Med Genet.* 2018 Sep 21. pii: jmedgenet-2018-105463.
  7. Kimura S, Seki M, Yoshida K, Shiraishi Y, Akiyama M, Koh K, Imamura T, Manabe A, Hayashi Y, Kobayashi M, Oka A, Miyano S, Ogawa S, Takita J. NOTCH1 pathway activating mutations and clonal evolution in pediatric T-cell acute lymphoblastic leukemia (T-ALL). *Cancer Sci.* 2019 Feb;110(2):784-794.
  8. Akamatsu T, Sugiyama T, Aoki Y, Kawabata K, Shimizu M, Okazaki K, Kondo M, Takahashi K, Yokoyama Y, Takahashi N, Goto YI, Oka A, Itoh M. A Pilot Study of Soluble Form of LOX-1 as a Novel Biomarker for Neonatal Hypoxic-Ischemic Encephalopathy. *J Pediatr.* 2019 Mar;206:49-55.e3.
  9. 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*, 35,1553-1564 (2018).
  10. Yasutake D., Sato T., Hori T., Watanabe T., Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Plus and Related Compounds in Japanese National Survey. *Organohalogen Compounds*, 80, 92-96 (2018).
  11. 畝山 智香子,いわゆる「健康食品」について 薬剤師が知っておくべきこと,薬学雑誌,138(12),1509-1510,(2018)
  12. 登田 美桜, 畝山 智香子, 海外のいわゆる「健康食品」に関する状況について, 薬学雑誌,138(12), 1531-1536,(2018)
  13. 登田美桜、畝山智香子、「食品安全情報（化学物質）」のトピックスについて —平成29年度（2017）—, 国立医薬品食品衛生研究所報告,136, 70-75（2018）
- ## 2. 学会発表
1. Yasutake D., Sato T., Hori T., Watanabe T., Estimation of Dietary Intake of Dechlorane Plus and Related Compounds in Japanese National Survey. 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2018.8).
  2. 安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬浩 トータルダイエット試料によるデクロランプラス類の摂取量推定（全国調査）第27回環境化学討論会(2018.5)
  3. 安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬浩 マーケットバスケット方式によるポリ臭素化ジフェニルエーテルの摂取量推定 第55回全国衛生化学技術協議会 (2018. 11).
  4. Imamura M, Takatsuki S, Tsutsumi T, Maeda T, Akiyama H: Estimation dioxin intakes from commercial baby foods in Japan. 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2018.8)
  5. 今村正隆, 堤 智昭, 高附 巧, 前田 朋美, 伊佐川聡, 柳 俊彦, 飯塚誠一郎, 穂山浩: マーケットバスケット方式によるダイオキシン類の一日摂取量調査, 第55回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11).
- ## H. 知的財産権の出願, 登録状況
- なし
- ## I. 健康危機情報
- なし



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 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、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。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0.51(範囲:0.25~1.13) 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13%であった。摂取量推定値の最大は1.13 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2.2倍となり、耐容一日摂取量の28%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1.4~3.1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、小杉正樹  
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。最新の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、一日摂取量を推定した。

**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年～平成25年の国民健康・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
<b>PCDDs</b>	(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
<b>PCDFs</b>			
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
<b>Co-PCBs</b>			
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。詳細な分析条件については昨年度の報告書<sup>1)</sup>に記載した。

### 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1~3には、ND=0の場合のPCDD/PCDFs、Co-PCBs及び両者を合計したダイオキシン類の値を示した。また、10及び11群は機関毎に3試料からの分析値が得られるので、表1~3では10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8.31(範囲:3.23~28.60)pg TEQ/person/dayであった。これを、日本人の平均体重を50kgとして、体重(kg)あたりの一日摂取量に換算すると、平均0.17(範囲:0.06~0.57)pg TEQ/kg bw/dayとなった(表1)。昨年度は平均0.21(範囲:0.06~1.04)pg TEQ/kg bw/dayであり<sup>1)</sup>、今年度の平均値はやや低い値であった。また、今年度の最大値は昨年度と比較すると約半分であった。最大値は東北地区で作製した10群試料(#3)であった。PCDD/PCDFs摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10群(魚介類)80.1%、11群(肉・卵類)17.4%であり、これら2群で全体の97.5%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17.21(範囲:8.39~32.08)pg TEQ/person/dayであり、体重あたりの摂取量は平均0.34(範囲:0.17~0.64)pg TEQ/kg bw/dayであった(表2)。昨年度は平均0.44(範囲:0.15~0.94)pg TEQ/kg bw/dayであり<sup>1)</sup>、今年度の平均値はやや低い値であった。また、最大値は関西地区で作製した10群試料(#3)であった。今年度の最大値は昨年度と比較すると3割ほど低い値であった。Co-PCBs摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10群(魚介類)96.1%、11群(肉・卵類)3.90%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25.52(範囲:12.53~56.65)pg TEQ/person/dayであり、体重あたりの摂取量は平均0.51(範囲:0.25~1.13)pg TEQ/kg bw/dayであった(表3)。平均値は日本のTDI(4pg TEQ/kg bw/day)の13%程度であり、最大値はTDIの28%程度に相当した。昨年度は平均0.65(範囲:0.21~1.77)pg TEQ/kg bw/dayであり<sup>1)</sup>、今年度の平均値は昨年度より2

割ほど低い値であった。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群(魚介類)90.9%、11 群(肉・卵類)8.3%であり、これら2群で全体の99.1%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。一昨年度及び昨年度における割合は共に67%であり<sup>1, 2)</sup>、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1.4~3.1倍の開きがあった。昨年度は同一機関における最小値と最大値の開きは1.2~6.9倍であり<sup>1)</sup>、今年度は最小値と最大値の開きが昨年度と比べ小さかった。

#### 4. ダイオキシン類摂取量の経年変化

平成10年以降の調査で得られたダイオキシン類摂取量の平均値の経年変化を図1に示した。全食品群からの合計値の他、ダイオキシン類摂取量に大きな割合を占めた10群と11群からの摂取量についてもあわせて示した。平成29年度までの摂取量は、平成29年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書<sup>1)</sup>から引用した。ダイオキシン類摂取量の合計値は、平成10年度以降、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。本年度の平均値は0.51 pg TEQ/kg bw/dayであり、平成10年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。また、調査開始時の平成10年度の摂取量は1.75 pg TEQ/kg bw/dayであり、これと比較すると今年度の平均値は29%程度であった。同様に、10群からの摂取量も、調査期間内で緩やかな減少を示していた。一方、11群からの摂取量は、平成18年度までに大きく減少し、その後は低い値でほぼ一定となっていた。このように、ダイオキシン類

摂取量の減少には、平成18年度までは10群と11群からの摂取量の減少が寄与していたが、平成18年度以降は、主として10群からの摂取量の減少が寄与していた。

ダイオキシン類摂取量はTD試料中のダイオキシン類濃度と各食品群の食品摂取量を乗じて求められる。ダイオキシン類摂取量が減少した要因について考察するため、ダイオキシン類摂取量に占める割合が大きい10群及び11群のダイオキシン類濃度の平均値の経年変化を図2に示した。10群及び11群のダイオキシン類濃度は図1で示したダイオキシン類摂取量とよく似た減少傾向を示していた。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。10群及び11群のダイオキシン類濃度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、各年の調査で用いた10群と11群の一日あたりの食品摂取量(g/day)を図3に示した。11群の食品摂取量は調査開始時の平成10年度からほぼ横ばいで推移しているが、10群の食品摂取量は近年ゆるやかな減少を示しており、今年度の10群の食品摂取量は平成10年度と比較して約75%に減少していた。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。

#### 5. 日本と諸外国におけるダイオキシン類摂取量の比較

日本と諸外国のダイオキシン類摂取量を比較するため、過去10年間に実施された主な諸外国のTD調査によるダイオキシン類一日摂取量を表4に示した。ダイオキシン類摂取量の推定には、分析法のLOD、LODの取り扱い、また対

象とした年齢層などの違いが影響するため、各国のダイオキシン類摂取量を単純に比較することは難しい。これらの点に留意する必要があるが、日本のダイオキシン類摂取量は諸外国で報告されているダイオキシン類摂取量の範囲内であり、特に高いことはなかった。

#### 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0.51 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13%程度を占めており、この値は有機塩素系農薬等のその他の多くの有害化学物質と比較すると高い値である。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注意深く観察していく必要がある。

#### E. 参考文献

- 1) 平成 29 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)
- 2) 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)
- 3) Windal I, Vandevijvere S, Maleki M, Gosciny S, Vinkx C, Focant J, Eppe G, Hanot V, Van Loco J: Dietary intake of

PCDD/Fs and dioxin-like PCBs of the Belgian population. *Chemosphere*, 2010;79:334-340.

- 4) Perelló G, Gómez-Catalán J, Castell V, Llobet JM, Domingo JL: Assessment of the temporal trend of the dietary exposure to PCDD/Fs and PCBs in Catalonia, over Spain: Health risks. *Food Chem. Toxicol.*, 2012;50:399-408.
- 5) Wong WWK, Yip YC, Choi KK, Ho YY, Xiao Y: Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs of Hong Kong adults: results of the first Hong Kong Total Diet Study. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013;30:2152-2158.
- 6) Zhang L, Yin S, Wang X, Li J, Zhao Y, Li X, Shen H, Wu Y: Assessment of dietary intake of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from the Chinese Total Diet Study in 2011. *Chemosphere*, 2015;137:178-184.
- 7) Bramwell L, Mortimer D, Rose M, Fernandes A, Harrad S, Pless-Mulloli T: UK dietary exposure to PCDD/Fs, PCBs, PBDD/Fs, PBBs and PBDEs: comparison of results from 24-h duplicate diets and total diet studies. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2017; 34:65-77.

#### F. 研究業績

##### 1. 論文発表

- 1) 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*, 2018;35:1553-1564.

## 2. 学会発表

1) Imamura M, Takatsuki S, Tsutsumi T, Maeda T, Akiyama H: Estimation dioxin intakes from commercial baby foods in Japan. 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2018.8)

2) 今村正隆, 堤 智昭, 高附 巧, 前田 朋美, 伊佐川聡, 柳 俊彦, 飯塚誠一郎, 穠山浩: マーケットバスケット方式によるダイオキシン類の一日摂取量調査, 第55回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11).

### **【謝辞】**

TD 試料の調製にご協力いただいた研究機関の諸氏に感謝いたします。

表1 平成30年度トータルダイエイト(1~14群)からのダイオキシン(PCDDs+PCDFs)1日摂取量(ND=0)

食品群	(pgTEQ/dsv)																				
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区			関西地区								
	I			II			I			II			I			II					
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
3群(砂糖類、菓子類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
5群(豆・豆加工品)	0.00			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			0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.00			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)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	3.96	5.95	8.82	#1	#2	#3	5.99	5.04	18.77	#1	#2	#3	4.11	5.82	6.50	2.98	3.92	5.67	3.07	3.80	11.86
11群(肉類・卵類)	0.05	0.03	0.04	0.89	4.86	9.62	0.23	0.47	0.92	0.23	0.47	0.92	0.03	0.06	0.11	0.04	0.11	2.18	2.44	3.05	3.91
12群(乳・乳製品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
13群(調味料)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	4.21	6.19	9.06	6.48	10.11	28.60	6.88	12.19	12.85	4.35	6.08	6.81	3.23	4.23	8.05	5.72	7.06	15.97	5.72	7.06	15.97
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.08	0.12	0.18	0.13	0.20	0.57	0.14	0.24	0.26	0.09	0.12	0.14	0.06	0.08	0.16	0.11	0.14	0.32	0.11	0.14	0.32

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量			標準偏差			比率(%)		
	#1	#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		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.00		
3群(砂糖類、菓子類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.00		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02			0.02			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			0.00		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.07			0.07			0.07			0.07			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)	5.80	4.85	6.15	#1	#2	#3	3.90	6.21	7.42	6.66			3.62		
11群(肉類・卵類)	0.05	0.71	1.32	0.04	0.93	2.85	1.45			2.23			2.23		
12群(乳・乳製品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
13群(調味料)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.00		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	6.05	5.76	7.68	4.14	7.34	10.47	8.31			5.30			100.00		
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.12	0.12	0.15	0.08	0.15	0.21	0.17			0.11					

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

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

表2 平成30年度トータルダイエイト(1~14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=0)

食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区		
							I			II								
	#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)	9.96	12.18	18.43	11.81	13.18	26.86	13.49	24.31	28.01	14.75	14.38	19.42	10.91	12.72	12.65	10.88	13.57	29.99
11群(肉類・卵類)	0.02	0.05	1.78	0.05	1.40	1.19	0.02	0.06	2.37	0.01	0.01	2.13	0.03	0.05	0.06	1.60	1.14	2.08
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(µg TEQ/day)	9.99	12.23	20.22	11.87	14.59	28.05	13.52	24.38	30.39	14.76	14.40	21.56	10.95	12.77	12.71	12.49	14.72	32.08
摂取量(µg TEQ/kg bw/day)	0.20	0.24	0.40	0.24	0.29	0.56	0.27	0.49	0.61	0.30	0.29	0.43	0.22	0.26	0.25	0.25	0.29	0.64

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			0.00		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
10群(魚介類)	14.46	15.75	20.46	8.34	15.99	24.24	16.53			6.09			96.05		
11群(肉類・卵類)	0.03	0.05	0.07	0.04	1.83	0.02	0.67			0.87			3.90		
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01			0.00			0.04		
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(µg TEQ/day)	14.51	15.81	20.53	8.39	17.83	24.27	17.21			6.55			100.00		
摂取量(µg TEQ/kg bw/day)	0.29	0.32	0.41	0.17	0.36	0.49	0.34			0.13					

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

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

表3 平成30年度トータルダイアエット(1~14群)からのダイオキシン類1日摂取量(ND=0)

食品群	(pgTEQ/dsv)																	
	北海道地区			東北地区			関東地区			中部地区			関西地区					
	I			II			I			II			I			II		
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
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)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07		
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)	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
11群(肉類・卵類)	13.91	18.13	27.25	17.40	18.23	45.63	19.94	35.82	39.73	18.86	20.20	25.92	13.89	16.64	18.32	13.95	17.37	41.84
12群(乳・乳製品)	0.07	0.08	1.82	0.74	6.26	10.81	0.26	0.53	3.30	0.04	0.07	2.24	0.08	0.15	2.23	4.04	4.20	5.98
13群(調味料)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
14群(飲料水)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07		
総摂取量(pgTEQ/day)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	14.20	18.42	29.27	18.35	24.70	56.65	20.41	36.57	43.24	19.11	20.48	28.37	14.18	17.01	20.76	18.20	21.78	48.04
	0.28	0.37	0.59	0.37	0.49	1.13	0.41	0.73	0.86	0.38	0.41	0.57	0.28	0.34	0.42	0.36	0.44	0.96

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	#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		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.00			0.00		
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.00			0.00		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02			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			0.00		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.07			0.07			0.07			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)	20.26	20.60	26.61	12.24	22.20	31.66	23.19			9.34			90.87		
11群(肉類・卵類)	0.09	0.76	1.38	0.08	2.76	2.87	2.12			2.65			8.30		
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01			0.00			0.03		
13群(調味料)	0.07			0.07			0.07			0.00			0.26		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	20.56	21.58	28.21	12.53	25.17	34.74	25.52			11.13			100.00		
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.41	0.43	0.56	0.25	0.50	0.69	0.51			0.22					

\* 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 日本と主な諸外国の TD 調査におけるダイオキシン類摂取量推定値

国	調査時期*	ダイオキシン類平均摂取量 pg TEQ/kg bw/day	対象とした 年齢層	検出下限値 の取り扱い**	参考文献
日本	2016年(平成28年度)	0.54			2)
	2017年(平成29年度)	0.65	1歳以上	ND=0	1)
	2018年(平成30年度)	0.51			本研究
ベルギー	2008年	0.61	15歳以上	ND=LOD/2	3)
スペイン	2008年	0.60	成人	ND=LOD/2	4)
中国	2010-2011年	0.73 ***	20-84歳	ND=LOD/2	5)
	2011年	0.59	18-45歳	ND=0	6)
イギリス	2011-2012年	0.52	19歳以上	ND=LOD	7)

\* 食品試料を集めた時期

\*\* 検出下限値未満のダイオキシン類をゼロとして計算した場合はND=0、検出下限値の1/2を当てはめた場合はND=LOD/2、検出下限値を当てはめた場合はND=LODと示した。

\*\*\* 原著では一ヶ月あたりのDXNs摂取量が示されていたため、30日で除した値を一日摂取量として示した。



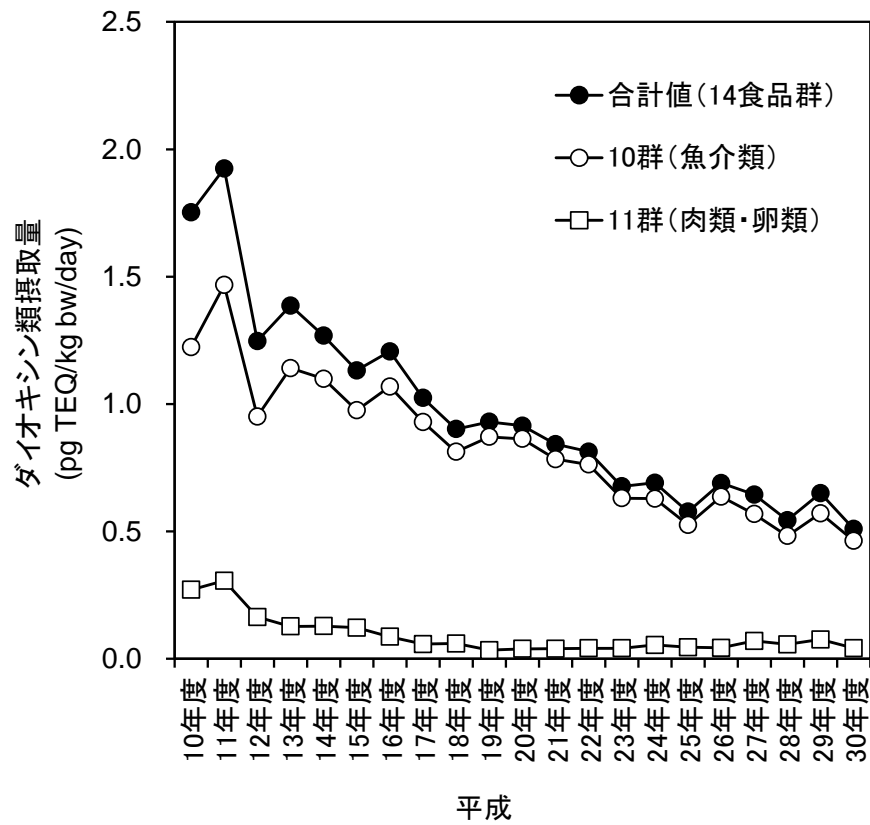


図1 ダイオキシン類摂取量(平均値)の経年変化

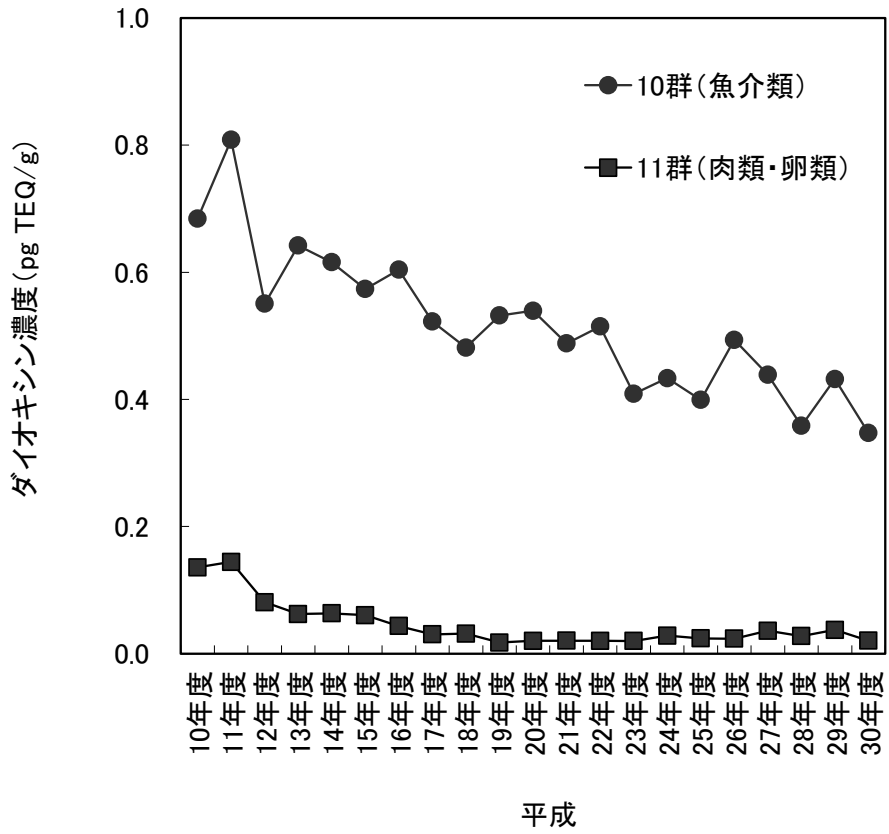


図 2 10 群及び 11 群のダイオキシン類濃度(平均値)の経年変化

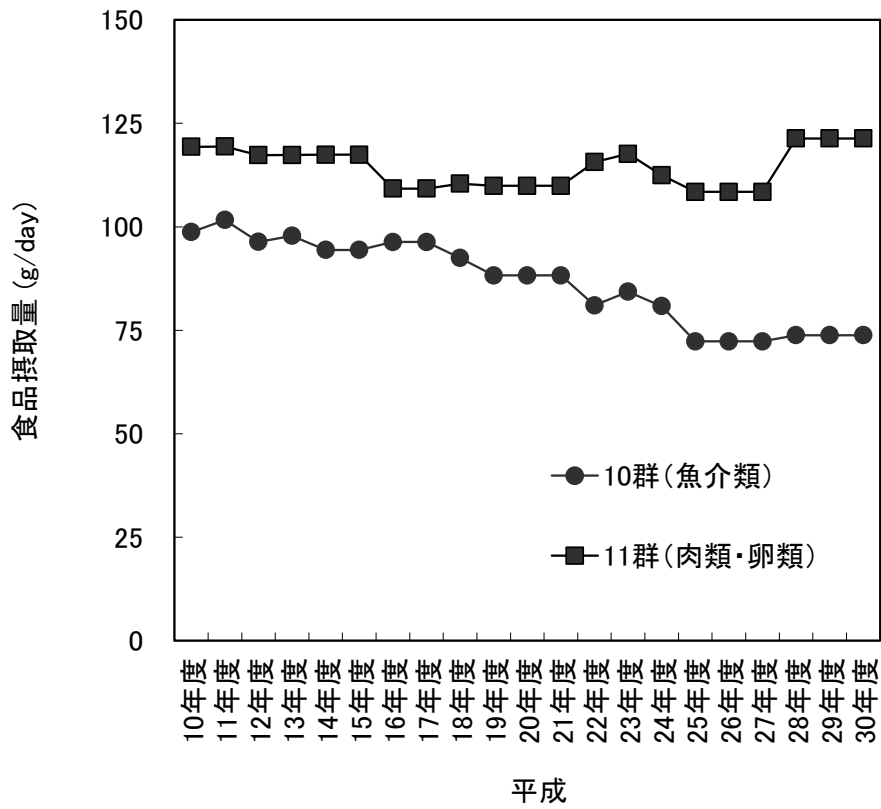


図3 10群及び11群の食品摂取量の経年変化



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、総PCBsの全国平均摂取量は、250 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)あたりでは5.0 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0.1%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25%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229 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80 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

吉崎麻友子、細貝恵深

横浜市衛生研究所

石井敬子

名古屋市衛生研究所

中島正博、加藤陽康、高木恭子

滋賀県衛生科学センター

南 真紀

香川県環境保健研究センター

安永 恵、豊田みちる

沖縄県衛生環境研究所

高嶺朝典、仲眞弘樹、古謝あゆ子、大城聡子、佐久川さつき

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」<sup>1)</sup>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。最新の国民平均の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、一日摂取量を推定した。TD試料の調製には、地方自治体所管の衛生研究所等にご協力を頂いた。

またPCBsはその毒性学的性質からダイオキシン様PCBs(Co-PCBsとも呼ばれる)と非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の二つに分類される。そのため、欧州では、Co-PCBsとNDL-PCBsに分けてリスク管理を行っている。Co-PCBsの12異性体についてはポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン/ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDD/PCDFs)と共にダイオキシン類に分類されることが一般であり、我が国でもCo-PCBsを含めてダイオキシン類のTDIが定まっている。一方、NDL-PCBsのTDIは定まっておらず、JECFA等でリスク評価のための情報を収集することが推奨されている。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年～平成25年の国民健康・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15mm、長さ9.5cmのカラムに無水硫酸ナトリウム2g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル3.0g、シリカゲル0.9g、及び無水硫酸ナトリウム2g順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径15mm、長さ30cmのカラムに無水硫酸ナトリウム2g、アルミナ15g、無水硫酸ナトリウム2gを順次充填し作製した。

GCキャピラリーカラムは、関東化学(株)社製のHT8-PCBを使用した。

## 2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)  
MS: MStation JMS-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  $\mu$ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

## 2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

カラム : HT8-PCB (関東化学(株)社製) 内径 0.25 mm  $\times$  60 m  
注入方式 : スプリットレス  
注入口温度 : 280 $^{\circ}$ C  
注入量 : 2.0  $\mu$ L  
昇温条件 : 100 $^{\circ}$ C (1 分保持)  $\rightarrow$  20 $^{\circ}$ C/分  $\rightarrow$  180 $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  2 $^{\circ}$ C/分  $\rightarrow$  260 $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  5 $^{\circ}$ C/分  $\rightarrow$  300 $^{\circ}$ C (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 $^{\circ}$ C

イオン源温度 : 300 $^{\circ}$ C

イオン化法 : EI ポジティブ

イオン化電圧 : 38 eV

イオン化電流 : 600  $\mu$ A

加速電圧 :  $\sim$ 10.0 kV

分解能 : 10,000 以上

モニターイオン :

一塩素化ビフェニル モノクロロビフェニル (MoCBs)

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

二塩素化ビフェニルジクロロビフェニル (DiCBs)

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

三塩素化ビフェニルトリクロロビフェニル (TrCBs)

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

四塩素化ビフェニルテトラクロロビフェニル (TeCBs)

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

五塩素化ビフェニルペンタクロロビフェニル (PeCBs)

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

六塩素化ビフェニルヘキサクロロビフェニル (HxCBs)

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

七塩素化ビフェニルヘプタクロロビフェニル (HpCBs)

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

八塩素化ビフェニルオクタクロロビフェニル (OcCBs)

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

九塩素化ビフェニルノナクロロビフェニル (NoCBs)

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

十塩素化ビフェニルデカクロロビフェニル (DeCB)

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 MoCB

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 DiCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 TrCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 TeCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 PeCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 HxCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 HpCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 OcCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 NoCBs

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

<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識 DeCB

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

## 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（RRF<sub>ss</sub>）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RRF<sub>ss</sub>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RRF<sub>ss</sub>を求めた。これらの値が、検量線作成時のRRF及びRRF<sub>ss</sub>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RRF<sub>ss</sub>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%程度の差しかなかった<sup>2)</sup>。

## 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 160～313 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 233 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 5.5～41 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 148～551 ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量は 6.9～29 ng/person/day の範囲であったことから<sup>3)</sup>、今年度は 10 群からの総 PCBs 摂取量の最大値が大きく低下していた。

また、10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量について、同族体毎の割合を図 1 と図 2 に示した。10 群については、TD 試料を作製した地域によらず同族体の割合はよく似ていた。4 塩素～7 塩素の PCBs が主要であり、これらの合計で全体の 88% 以上を占めていた。カネクロール(KC)の中でも、KC-400、KC-500、KC-600 の同族体割合は 4 塩素～7 塩素化 PCBs が主体であり、10 群の同族体割合はこれらの混合物の同族体割合とよく似ていた。一方、11 群については 10 群と比較すると、概して低塩素 PCBs (1 塩素～3 塩素) の割合が高かった。また、TD 試料によっても同族体の割合が大きく異なる場合が認められ、特に F の地域の TD 試料では低塩素 PCBs の割合が 30% 程度に達した。低塩素 PCBs は KC300 や排ガスなどで割合が高い PCBs であり、これらの PCBs 汚染への関与が疑われた。

10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値を表 4 に示した。総 PCBs 摂取量は 169～349 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値

は 250 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 364 ng/person/day であり<sup>3)</sup>、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度と比較すると 3 割程度低い値であった。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 250 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 5.0 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 TDI の僅か 0.1% であった。一見すると総 PCBs の摂取量は十分に小さいと考えられるが、暫定 TDI は 1972 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)<sup>4)</sup> が作成された。この中で PCBs の混合物について 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 25% 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<sup>5)</sup> に近い。ただし、本評価文書の TDI の導出の根拠になった毒性研究では、人の健康への重要性が明確になっていない免疫毒性学的影響が毒性の指標となっている。また、PCBs に感受性の高いアカゲザルを使用していることもあり、過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に注意が必要である。

本年度までの総 PCBs 摂取量の平均値の経年推移を、図 3 に示した。平成 29 (2017) 年度までの調査結果は、平成 29 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」<sup>3)</sup> から引用した。総 PCBs 摂取量は 1990 年頃までは急激に減少しているが、それ以降の減少傾向は鈍化している。行政指導により 1972 年に PCBs 製品の製造・使用が中止となり、1973 年には PCBs は化審法により特定化学物質 (現在の第一種特定化学物質) に指定され

た。1990年頃までの急激な摂取量の低下はこれらの行政施策の効果が反映されているものと考えられる。本年度の総 PCBs 摂取量は調査開始以来、最も少ない摂取量を示した。調査開始時と比較すると、本年度の総 PCBs 摂取量は 1/13 程度であった。平成 28 年以降の総 PCBs 摂取量は暫定 TDI の 0.15%以下を推移している。

## 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 摂取量の指標異性体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 147～289 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 214 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 5.1～39 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、155～323 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 229 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 250 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 49～103 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 74 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 1.7～11 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 5.3 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、55～109 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 80 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 30～38%、11 群で 24～46%であり、一昨年度及び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。

## 3) 諸外国の PCBs 摂取量との比較

日本と主な諸外国の食品からの PCBs 摂取量を表 6 に示した。日本の調査結果については、本研究事業で実施した平成 28 年度～平成 30 年度の総 PCBs 摂取量の調査結果を示した。日本の総 PCBs 摂取量は、250～364 ng/person/day であり、体重あたりでは 5.0～7.3 ng/kg bw/day であった。これらの摂取量は主な諸外国で報告されている PCBs 摂取量の範囲内であり、特に高いことはなかった。

また、表 7 には NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6PCBs の摂取量について、日本と主な諸外国の調査結果を示した。日本の調査結果については、本研究事業で実施した平成 28 年度～平成 30 年度の 6PCBs 摂取量の調査結果を示した。日本の 6PCBs 摂取量は体重あたりでは、1.6～2.4 ng/kg bw/day であった。これらの摂取量は諸外国で報告されている 6PCBs 摂取量よりも低い値であった。

## 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、総 PCBs 一日摂取量の全国平均値は 250 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 5.0 ng/kg bw/day と推定され、この値は日本の暫定 TDI の僅か 0.1%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 25%程度となった。NDL-PCBs の一日摂取量の全国平均値は 229 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 80 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 29 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)
- 4) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 5) 平成 29 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)
- 6) 平成 28 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)
- 7) Voorspoels S, Covaci A, Neels H. : Dietary PCB intake in Belgium, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 25, 179-182 (2008)
- 8) Schecter A, Colacino J, Haffner D, Patel K, Opel M, Pöpke O, Birnbaum L. : Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA, *Environ. Health Perspect.* 118, 796-802 (2010)
- 9) Fromberg A, Granby K, Højgård A, Fagt S, Larsen JC. : Estimation of dietary intake of PCB and organochlorine pesticides for children and adults, *Food Chem.* 125, 1179-1187 (2011)
- 10) Törnkvist A, Glynn A, Aune M, Darnerud PO, Ankarberg EH. : PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005—levels and dietary intake estimations, *Chemosphere.* 83, 193-199 (2011)
- 11) Shin ES, Nguyen KH, Kim J, Kim CI, Chang, YS. : Progressive risk assessment of polychlorinated biphenyls through a Total Diet Study in the Korean population, *Environ. Pollut.* 207, 403-412 (2015)
- 12) Fattore E, Fanelli R, Dellatte E, Turrini A, di Domenico A. : Assessment of the dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Italian general population, *Chemosphere.* 73, S278-S283 (2008)
- 13) Sirot V, Tard A, Venisseau A, Brosseau A, Marchand P, Le Bizec B, Leblanc JC. : Dietary exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls of the French population: Results of the second French Total Diet Study, *Chemosphere.* 88, 492-500 (2012)
- 14) Cimenci O, Vandevijvere S, Gosciny S, Van Den Bergh MA, Hanot V, Vinkx C, Bolle F, Van Loco J. : Dietary exposure of the Belgian adult population to non-dioxin-like PCBs, *Food Chem. Toxicol.* 59, 670-679 (2013)

- 15) Mihats D, Moche W, Prean M, Rauscher-Gabernig E. : Dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of different population groups in Austria, Chemosphere. 126, 53-59 (2015)

## 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		LOD, ng/g	LOQ, ng/g	PCBs		LOD, ng/g	LOQ, ng/g
MoCBs	#1	0.00003	0.00011	HxCBs	#128/#162	0.00011	0.00035
	#2	0.00001	0.00005		#129	0.00009	0.00029
	#3	0.00005	0.00018		#130	0.00009	0.00029
DiCBs	#4	0.00005	0.00017		#131/#133	0.00009	0.00029
	#6	0.00003	0.00009		#132/#161	0.00009	0.00029
	#7	0.00003	0.00009		#134	0.00009	0.00029
	#8/#5	0.00015	0.00051		#135	0.00009	0.00029
	#9	0.00003	0.00009		#136/#148	0.00009	0.00029
	#10	0.00002	0.00007		#137	0.00009	0.00029
	#11	0.00068	0.00228		#138	0.00011	0.00037
	#13/#12	0.00003	0.00009		#140	0.00009	0.00029
	#14	0.00003	0.00009		#141	0.00009	0.00029
TriCBs	#15	0.00006	0.00020		#142	0.00009	0.00029
	#16	0.00006	0.00021		#143	0.00009	0.00029
	#17	0.00010	0.00034		#144	0.00009	0.00029
	#18	0.00019	0.00062		#145	0.00009	0.00029
	#19	0.00006	0.00019		#146	0.00009	0.00029
	#20/#33	0.00022	0.00073		#147	0.00009	0.00029
	#21	0.00005	0.00016		#149/#139	0.00007	0.00025
	#22	0.00014	0.00047		#150	0.00009	0.00029
	#23	0.00005	0.00016		#151	0.00009	0.00029
	#24	0.00005	0.00016		#152	0.00009	0.00029
	#25	0.00005	0.00016		#153	0.00007	0.00023
	#26	0.00006	0.00021		#154	0.00009	0.00029
	#27	0.00005	0.00016		#155	0.00008	0.00026
	#28	0.00026	0.00086		#156	0.00010	0.00033
	#29	0.00005	0.00016		#157	0.00013	0.00042
	#30	0.00005	0.00016		#158	0.00009	0.00029
	#31	0.00021	0.00072		#159	0.00009	0.00029
	#32	0.00007	0.00023		#160	0.00009	0.00029
	#34	0.00005	0.00016		#164/#163	0.00009	0.00029
	#35	0.00007	0.00022		#165	0.00009	0.00029
	#36	0.00005	0.00016		#166	0.00009	0.00029
	#37	0.00005	0.00018		#167	0.00007	0.00022
	#38	0.00005	0.00016		#168	0.00009	0.00029
	#39	0.00005	0.00016		#169	0.00008	0.00026
TeCBs	#40/#57	0.00006	0.00019	HpCBs	#170	0.00011	0.00036
	#41	0.00007	0.00023		#171	0.00011	0.00038
	#42	0.00007	0.00023		#172	0.00011	0.00038
	#43/#49	0.00006	0.00019		#173	0.00011	0.00038
	#44	0.00012	0.00038		#174	0.00012	0.00040
	#45	0.00007	0.00023		#175	0.00011	0.00038
	#46	0.00007	0.00023		#176	0.00011	0.00038
	#48/#47	0.00013	0.00043		#177	0.00011	0.00038
	#50	0.00007	0.00023		#178	0.00011	0.00038
	#51	0.00007	0.00023		#179	0.00011	0.00038
	#52/#69	0.00007	0.00025		#180	0.00014	0.00045
	#53	0.00007	0.00023		#181	0.00011	0.00038
	#54	0.00006	0.00020		#182/#187	0.00014	0.00045
	#55	0.00007	0.00023		#183	0.00011	0.00038
	#56	0.00007	0.00023		#184	0.00011	0.00038
	#58	0.00007	0.00023		#185	0.00011	0.00038
	#59	0.00007	0.00023		#186	0.00011	0.00038
	#60	0.00007	0.00023		#188	0.00008	0.00025
	#61	0.00007	0.00023		#189	0.00012	0.00041
	#62	0.00007	0.00023		#190	0.00011	0.00038
	#63	0.00007	0.00023		#191	0.00011	0.00038
	#64/#72	0.00008	0.00027		#192	0.00011	0.00038
	#65/#75	0.00007	0.00023		#193	0.00011	0.00038
	#66	0.00013	0.00043	OcCBs	#194	0.00009	0.00030
	#67	0.00007	0.00023		#195	0.00020	0.00067
	#68	0.00007	0.00023		#196	0.00003	0.00010
	#70	0.00010	0.00034		#197	0.00003	0.00010
	#71	0.00007	0.00023		#198	0.00003	0.00010
	#73	0.00007	0.00023		#199	0.00011	0.00036
	#74	0.00009	0.00028		#200	0.00003	0.00010
	#76	0.00007	0.00023		#201	0.00003	0.00010
	#77	0.00008	0.00027		#202	0.00012	0.00040
	#78	0.00010	0.00033		#203	0.00014	0.00047
	#79	0.00006	0.00020		#204	0.00003	0.00010
	#80	0.00007	0.00023		#205	0.00011	0.00035
	#81	0.00008	0.00025	NoCBs	#206	0.00011	0.00036
PeCBs	#82	0.00013	0.00044		#207	0.00003	0.00010
	#83/#108	0.00013	0.00044		#208	0.00014	0.00048
	#84	0.00013	0.00044	DeCBs	#209	0.00021	0.00071
	#85	0.00013	0.00044				
	#86/#117/#97	0.00013	0.00044				
	#87/#115	0.00021	0.00069				
	#88	0.00013	0.00044				
	#89/#90	0.00013	0.00044				
	#91/#121	0.00013	0.00044				
	#92	0.00013	0.00044				
	#94	0.00013	0.00044				
	#96	0.00013	0.00044				
	#98/#95	0.00017	0.00057				
	#99	0.00012	0.00040				
	#100	0.00013	0.00044				
	#101	0.00015	0.00049				
	#102/#93	0.00013	0.00044				
	#103	0.00013	0.00044				
	#104	0.00008	0.00025				
	#105/#127	0.00010	0.00032				
	#106	0.00013	0.00044				
	#109/#107	0.00013	0.00044				
	#110	0.00016	0.00054				
	#111	0.00013	0.00044				
	#112/#119	0.00013	0.00044				
	#113	0.00013	0.00044				
	#114	0.00014	0.00047				
	#118	0.00011	0.00035				
	#120	0.00013	0.00044				
	#122	0.00013	0.00044				
	#123	0.00013	0.00042				
	#124	0.00013	0.00044				
	#125/#116	0.00013	0.00044				
	#126	0.00010	0.00032				

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	0.265	0.161	0.136	0.155	0.242	0.209	0.157	0.242	0.192	0.146	0.191
DiCBs	1.74	1.56	2.37	2.32	2.53	3.62	2.57	3.11	1.55	2.03	2.34
TrCBs	13.0	11.7	15.3	12.5	16.9	20.4	19.3	13.5	7.12	11.7	14.1
TeCBs	44.3	44.0	38.8	38.9	46.2	50.2	50.5	44.8	21.3	30.6	41.0
PeCBs	72.4	69.2	46.1	64.7	76.5	78.8	71.5	83.3	39.4	45.6	64.8
HxCBs	65.3	87.6	49.8	81.5	85.5	106	77.8	118	58.7	49.6	78.0
HpCBs	15.8	33.9	16.9	27.4	25.4	38.6	25.6	41.7	24.8	16.3	26.6
OcCBs	2.10	7.13	3.14	5.95	5.07	7.64	4.97	7.44	5.66	3.15	5.22
NoCBs	0.375	0.910	0.354	0.795	0.739	1.01	0.688	0.836	0.786	0.419	0.692
DeCB	0.304	0.519	0.182	0.508	0.550	0.633	0.400	0.411	0.499	0.266	0.427
総PCBs	216	257	173	235	260	308	253	313	160	160	233

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	0.162	0.120	0.178	0.142	0.148	0.109	0.176	0.123	0.312	0.116	0.159
DiCBs	0.728	1.06	0.687	0.530	0.617	2.33	0.517	0.611	0.714	0.502	0.830
TrCBs	1.26	1.56	0.743	0.491	0.839	10.4	0.756	1.02	0.964	1.54	1.95
TeCBs	1.49	1.82	1.56	0.76	2.18	13.6	1.51	1.94	1.09	1.47	2.74
PeCBs	1.53	2.31	5.01	1.28	4.53	7.20	3.49	3.96	1.58	1.31	3.22
HxCBs	2.10	3.69	11.7	1.57	4.91	5.16	7.00	7.29	2.86	2.57	4.88
HpCBs	0.717	1.24	5.02	0.533	1.79	1.79	3.09	2.99	0.965	0.947	1.91
OcCBs	0.132	0.275	1.07	0.115	0.445	0.407	0.906	0.717	0.233	0.191	0.449
NoCBs	0.0343	0.0332	0.174	0.0359	0.0632	0.0593	0.0877	0.0884	0.0525	0	0.0628
DeCB	0	0.0334	0.0878	0.0349	0.0373	0.0462	0.0564	0.109	0.0302	0.0390	0.0475
総PCBs	8.15	12.1	26.2	5.50	15.6	41.1	17.6	18.8	8.79	8.68	16.3

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	0.427	0.281	0.314	0.297	0.390	0.318	0.333	0.366	0.504	0.262	0.349
DiCBs	2.46	2.63	3.06	2.85	3.14	5.94	3.08	3.72	2.27	2.54	3.17
TrCBs	14.2	13.2	16.0	12.9	17.7	30.8	20.1	14.5	8.08	13.2	16.1
TeCBs	45.8	45.8	40.4	39.6	48.4	63.8	52.0	46.7	22.4	32.0	43.7
PeCBs	73.9	71.5	51.1	66.0	81.1	86.0	75.0	87.2	40.9	46.9	68.0
HxCBs	67.4	91.3	61.5	83.0	90.4	112	84.8	125	61.6	52.2	82.9
HpCBs	16.5	35.1	21.9	27.9	27.2	40.4	28.7	44.7	25.8	17.3	28.5
OcCBs	2.23	7.40	4.21	6.06	5.51	8.05	5.88	8.15	5.89	3.34	5.67
NoCBs	0.409	0.944	0.528	0.831	0.803	1.07	0.776	0.924	0.839	0.419	0.754
DeCB	0.304	0.552	0.270	0.543	0.587	0.679	0.456	0.520	0.529	0.305	0.475
総PCBs	224	269	199	240	275	349	271	332	169	169	250

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	66.2	82	48.7	78.3	86.2	96.3	77.3	103	55.6	51.2	74.4
	NDL-PCBs	196	236	161	215	237	284	233	289	147	147	214
11群	6PCBs	2.51	3.78	10.6	1.73	4.74	9.52	6.68	6.86	2.91	3.67	5.30
	NDL-PCBs	7.43	11.3	23.4	5.15	14.0	39.2	15.5	17.1	7.93	7.91	14.9
10群と11群	6PCBs	68.7	85.5	59.2	80.0	91.0	106	84.0	109	58.5	54.9	79.7
の合計	NDL-PCBs	203	248	184	220	251	323	248	307	155	155	229

表6 日本と主な諸外国における食品からのPCBs摂取量

国	調査時期*	対象年齢	PCBs平均摂取量 ng/kg bw/day (ng/day)	検出(定量)下限値 の取り扱い	測定対象	参考文献
日本	2016年度(平成28年度)		7.1 (357)			6)
	2017年度(平成29年度)	1歳以上	7.3 (364)	<LOD=0	209異性体	3)
	2018年度(平成30年度)		5.0 (250)			本研究
ベルギー	2005年	— **	— (404) — (535)	<LOQ=0 <LOQ=LOQ	23異性体	7)
アメリカ	2009年	—	— (33)	<LOD=0	7異性体	8)
デンマーク	1998-2003年	4-14歳	24.9 (—)	<LOD=1/3LOD	10異性体	9)
		15-75歳	12.6 (—)			
スウェーデン	2005年	17-79歳	4.9 (362)	<LOQ=1/2LOQ	28異性体	10)
韓国	2008-2011年	19歳以上	3.94 (—)	—	62異性体	11)

\*食品試料を集めた時期

\*\*未掲載

表7 日本と主な諸外国における食品からの6PCBs摂取量

国	調査時期*	対象年齢	6指標異性体の平均摂取量 ng/kg bw/day	検出(定量)下限値 の取り扱い	参考文献
日本	2016年度(平成28年度)		2.3		6)
	2017年度(平成29年度)	1歳以上	2.4	<LOD=0	3)
	2018年度(平成30年度)		1.6		本研究
イタリア	1994-1996年	0.5-6歳	24.6	<LOQ=LOQ	12)
		7-12歳	16.1		
		13-94歳	10.9		
フランス	2005年、2007年	3-17歳	3.77	<LOD(LOQ)=1/2LOD(LOQ)	13)
		18-79歳	2.71		
ベルギー	2008年	15歳以上	5.33	<LOQ=0	14)
オーストリア	2006-2011年	6-15歳	3.37	—**	15)
		19-65歳女性	3.19		
		19-65歳男性	2.64		

\*食品試料を集めた時期

\*\*未掲載

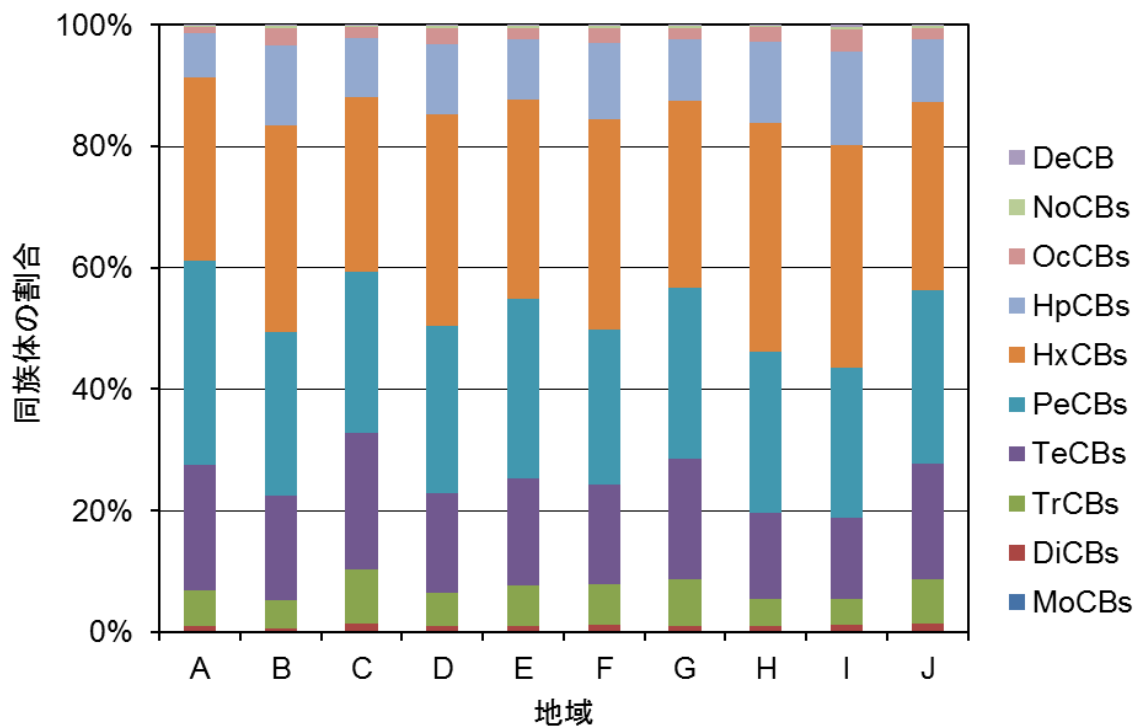


図1 10群からのPCBs摂取量におけるPCBs同族体の割合

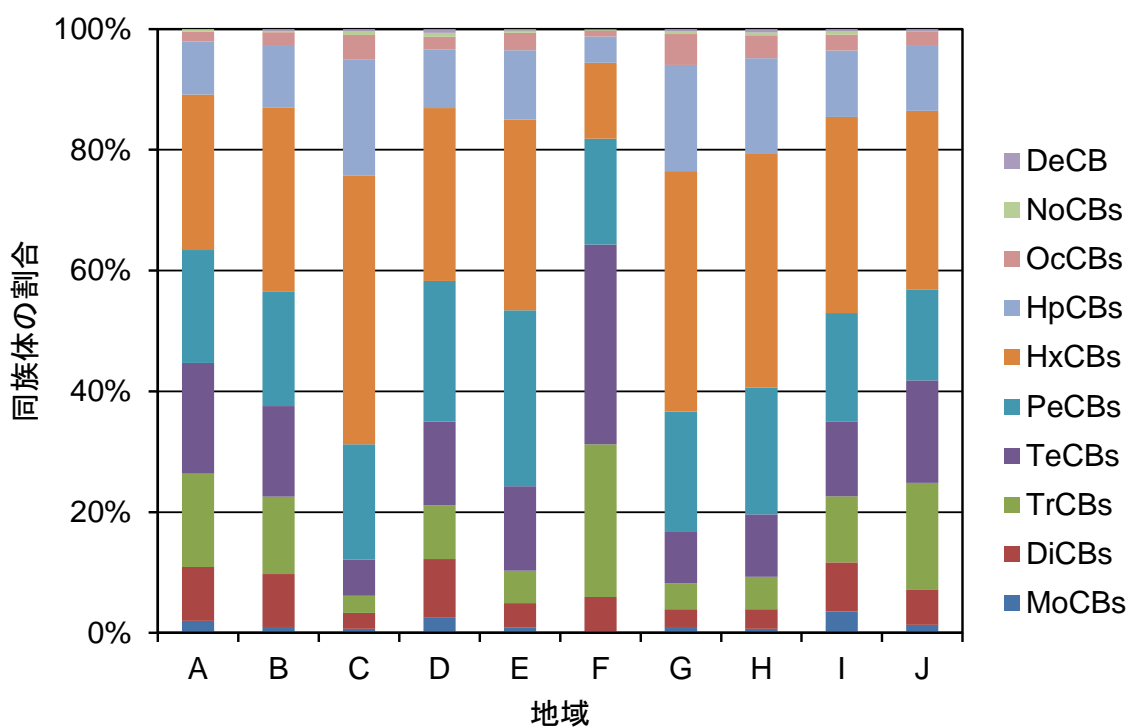


図2 11群からのPCBs摂取量におけるPCBs同族体の割合



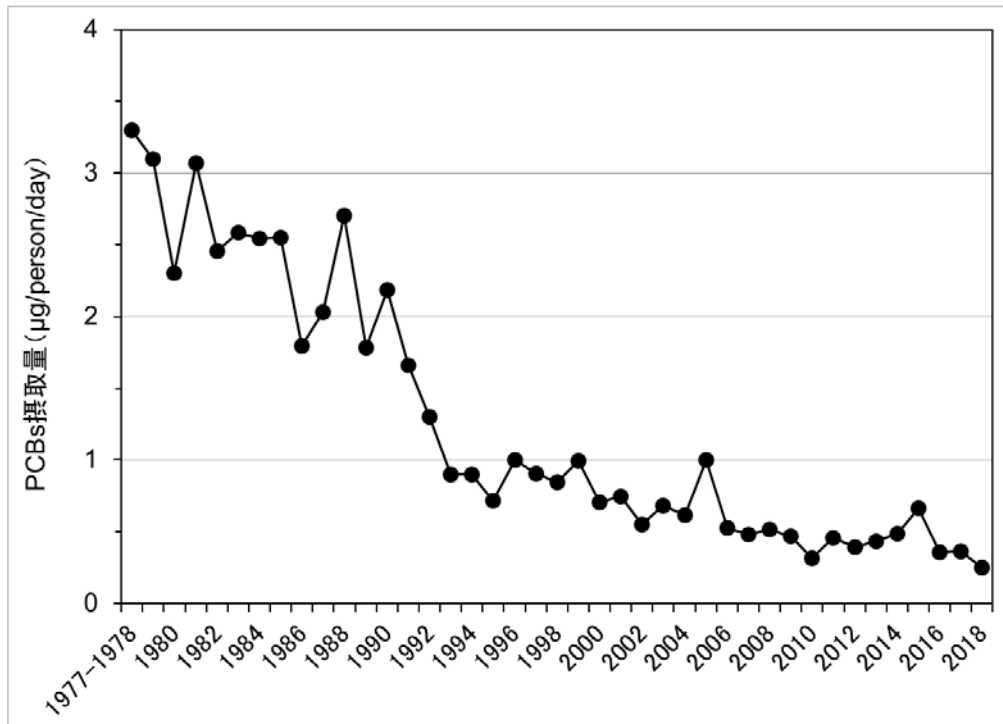


図3 総 PCBs 摂取量の経年変化(1977～2018)



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。昨年度に魚中のダイオキシン類分析の選択性について検討した結果、GC-MS/MSではCo-PCBsである#123に妨害ピークの影響が認められた。本年度は妨害ピークの影響を回避するため、GC-MS/MSのCo-PCBs測定におけるGCカラムを変更した。昨年度に#123の実測濃度が高分解能GC/MSよりも高くなった魚2試料について、新しいCo-PCBs測定条件で測定した。GC-MS/MS分析で得られた#123を含む全てのCo-PCBsの実測濃度は、高分解能GC/MS分析の実測濃度の±20%以内に収まり、両者で良く一致していた。また、認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を分析した結果、Co-PCBsは全て認証値又は参考値の平均値±2SDの範囲内であった。

次に、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料(7種、14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実測濃度を比較した。GC-MS/MS分析で定量下限値以上となった殆どのダイオキシン類異性体の実測濃度は、高分解能GC/MS分析の実測濃度の±20%以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。また、PCDD/PCDFs及びCo-PCBsの毒性等量(TEQ)濃度についても比較した結果、GC-MS/MSで得られた各試料のTEQ濃度は高分解能GC/MSと比べ、PCDD/PCDFsで平均100%(範囲:88~108%)、Co-PCBsで平均103%(範囲:88~111%)であった。TEQ濃度についても両者で良く一致していた。

GC-MS/MSによるダイオキシン類の分析は高分解能GC/MSと比較すると装置の感度は劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料については高分解能GC/MSと良く一致した分析値が得られた。

**研究協力者**

国立医薬品食品衛生研究所  
足立利華、高附 巧

であることから二重収束型の高分解能 GC/MS (以下、HRGC/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暫定ガイドライン<sup>1)</sup>にもその使用が記載されている。しかし、HRGC/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

**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

HRGC/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 HRGC/MS と共に、GC-MS/MS の使用が認められている<sup>2)</sup>。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。

そこで昨年度は GC-MS/MS を用いたダイオキシン類分析の予備検討として、GC-MS/MS 分析の検出下限値(LOD)及び定量下限値(LOQ)の推定、及び選択性について検討した。その結果、GC-MS/MS によるダイオキシン類分析は HRGC/MS と比較すると LOD 及び LOQ は劣るものの、殆ど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。本年度は全ての Co-PCBs が良好に分析できる Co-PCBs 測定条件を検討した。さらに、多数の魚試料を GC-MS/MS と HRGC/MS により分析し、分析結果を比較することで、GC-MS/MS 分析の性能を評価した。

## 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-PCB 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 (Agilent Technologies) 社製 7890A/7000B

HRGC/MS: 7890B (Agilent Technologies) /MStation JMS-800D UltraFOCUS 日本電子(株)社製

## 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

試験溶液の調製方法は昨年度の報告書<sup>3)</sup>に従った。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(<sup>13</sup>C 標識した PCDD/PCDFs 各 100 pg (OCDD/OCDF 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  $\mu$ L (<sup>13</sup>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  $\mu$ L (<sup>13</sup>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

① 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×60 m、膜厚 0.25  $\mu$ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:3.0  $\mu$ L

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

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.2 mL/分)

② 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  $\mu$ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:3.0  $\mu$ L

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

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.5 mL/分)

#### ③ Co-PCBs

カラム:HT8-PCB(内径 0.25 mm×60 m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:3.0  $\mu$ L

昇温条件:130°C(1分保持)-20°C/分-200°C-1.5°C/分-230°C-5°C/分-240°C/分-8°C/分-300°C(10分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.6 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°C; イオン源温度: 280°C; 四重極温度: 150°C; 測定モード: MRM

PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs 測定の MRM 条件は昨年度の報告書<sup>3)</sup>に従った。

### 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は昨年度の報告書<sup>3)</sup>に従った。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(RRF<sub>ss</sub>)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、RRF<sub>ss</sub> 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( $\sigma$ )を求め、 $3\sigma$ を LOD、 $10\sigma$ を LOQ とした。また、操作ブランク試験を6回を行い、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。本分析法の試料測定時(50g 使用時)の LOD 及び LOQ を表1に示した。今年度は Co-PCBs 測定の GC カラムを変更したため Co-PCBs の LOD 及び LOQ が昨年度より変更になっている。

### 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 RRF<sub>ss</sub>を求

めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRF<sub>ss</sub> と比較し、RRF については±10%以内、RRF<sub>ss</sub> 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 RRF<sub>ss</sub>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. HRGC/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<sup>1)</sup>に従った。ガイドラインに示されている目標検出下限値を LOD とした。GC-MS/MS 分析と同じ前処理を行い HRGC/MS 測定に供した。GC 条件については昨年度の報告書<sup>3)</sup>に従った。

## C. 研究結果及び考察

### 1. GC-MS/MS の Co-PCBs 測定条件の検討

昨年度に魚中のダイオキシン類分析の選択性について HRGC/MS と比較検討した結果、GC-MS/MS では Co-PCBs である #123 が妨害ピークの影響により 1.7 倍ほど高い濃度となった。妨害ピークについて検討した結果、リテンションタイムが #123 とほぼ同じである #184 (7 塩素化 PCBs) の脱塩素化物の影響が示唆された。図1には #184 を含むが #123 は含まない標準溶液を測定した際のクロマトグラムを示した。HRGC/MS では #123 の溶出位置にピークは認められなかったが、GC-MS/MS では #123 の溶出位置に #184 の脱塩素化物と考えられるピークが出現した。そこで Co-PCBs 測定に使用する GC カラムをより分離能の優れた HT8-PCBs に変更した。#123 に対する妨害ピークの影響を回避できるか確認するため、昨年度に #123 の実測濃度が HRGC/MS よりも高くなった魚2試料(カンパチ及びブリ)を新しい Co-PCBs 測定条件により測定した(表2)。#123 を含む全ての Co-PCBs が HRGC/MS 分析の実測

濃度の±20%以内に収まり、良く一致した分析値が得られた。さらに、認証標準試料(キングサーモン切り身の凍結乾燥物)を分析した結果、Co-PCBsは全て認証値又は参考値の平均値±2SDの範囲内であった(表3)。以上の結果から、HT8-PCBsを用いたCo-PCBs測定により、全てのCo-PCBsを良好に分析することが可能であると考えられた。

## 2. 種々の魚試料における GC-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類濃度の比較

ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料(7種計14試料)をGC-MS/MS並びにHRGC/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実測濃度を比較した(表4)。GC-MS/MSはHRGC/MSと比較してLODが高いため、汚染濃度が低いPCDD/PCDFsでLOD未満(表中ではNDと表示)となった異性体が多くなった。LOQ以上となった殆どの異性体について、GC-MS/MSで得られた実測濃度はHRGC/MSの実測濃度の±20%以内に収まり、両者の濃度は良く一致していた。

また、各試料のPCDD/PCDFs、Co-PCBs、及びそれらの合計の毒性等量(TEQ)濃度について比較した結果を表5に示した。LOD未満となった異性体の実測濃度はゼロとしてTEQ濃度を算出した。GC-MS/MSで得られた各試料のTEQ濃度は、HRGC/MSと比べ、PCDD/PCDFsで平均100%(範囲:88~108%)、Co-PCBsで平均103%(範囲:88~111%)であった。また、PCDD/PCDFsとCo-PCBsの合計値で平均103%(範囲:90~110%)であった。TEQ濃度についても両者で良く一致していた。

今回はダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料を用いてGC-MS/MS分析の性能を評価した。GC-MS/MSはHRGC/MSと比べると装置の感度は劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料に限れば、ダイオキシン類分析の測定法として有効であると考えられた。

## D. 結論

GC-MS/MSによるダイオキシン類の分析はHRGC/MSと比較すると装置の感度の面では劣るものの、ダイオキシン類濃度が比較的高い魚試料についてはHRGC/MSと良く一致した分析値が得られた。近年、より高感度なGC-MS/MSが各メーカーから発売されている。これらのGC-MS/MSを用いれば、HRGC/MSに近い感度が得られることから、ダイオキシン類分析における有力な選択肢の一つになり得ると考えられる。

## 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
- 3) 平成29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(GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の基礎検討)

## F. 研究業績

1. 論文発表  
なし
2. 学会発表  
なし

表1 GC-MS/MS分析における試料測定時のLOD及びLOQ(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 <sup>1)</sup> 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)	0.0088	0.029	0.1
3,4,4',5'-TCB(#81)	0.0092	0.031	0.1
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.012	0.038	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.012	0.040	0.1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.28	0.92	1
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.26	0.86	1
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.27	0.89	1
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.30	1.0	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.31	1.0	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.33	1.1	1
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.28	0.92	1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.36	1.2	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 2 GC-MS/MS と HRGC/MS の Co-PCBs 実測濃度の比較

ダイオキシン類	カンパチ, pg/g		比率% (A/B)	ブリ, pg/g		比率% (A/B)	
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)		GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)		
Co-PCBs	3,3',4,4'-TCB(#77)	33.9	35.4	96	55.3	53.0	104
	3,4,4',5'-TCB(#81)	2.8	2.7	103	3.5	3.6	98
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	13.1	12.5	104	25.4	24.8	102
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	2.5	2.3	106	4.7	4.0	117
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	447	421	106	680	657	103
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	35	35	102	60	60	99
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	1,562	1,383	113	2,593	2,627	99
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	28	29	95	46	47	98
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	148	167	89	309	313	99
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	41	43	96	77	80	96
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	86	97	89	204	204	100
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	21	20	104	51	46	111

表 3 認証標準試料(WMF-01)の GS-MS/MS 分析結果(Co-PCBs)

ダイオキシン類	分析結果	認証値(*参考値) <sup>1)</sup>	
	pg/g	pg/g	
Co-PCBs	3,3',4,4'-TCB(#77)	2,354	2,233 ± 720
	3,4,4',5'-TCB(#81)	218	201 ± 58
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	849	739 ± 260
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	81	76 ± 30
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	59,490	49,050 ± 14,200
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	3,784	3,523 ± 1,670
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	148,811	130,100 ± 32,500
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	4,389	4,233 ± 2,620 *
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	16,580	14,890 ± 5,020
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	4,230	3,488 ± 870
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	10,927	9,750 ± 3,090
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	2,215	2,016 ± 611

1) 認証値(\*は参考値)は平均値±2SDとして示した。

表 4 種々の魚試料における GS-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類実測濃度の比較

ダイオキシン類	アジ #1, pg/g		アジ #2, pg/g		アジ #3, pg/g		アジ #4, pg/g		アジ #5, pg/g		アジ #6, pg/g		アジ #7, pg/g		アジ #8, pg/g		アジ #9, pg/g		アジ #10, pg/g	
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)
	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%	(A/B)	比率%
2378-TCDD	(0.031) <sup>1)</sup>	0.033	0.073	0.061	119	0.062	0.072	0.072	0.072	86	0.072	0.077	0.072	0.077	90	0.072	0.077	0.072	0.077	93
12378-PeCDD	(0.048)	0.052	0.20	0.20	101	0.21	0.20	0.20	0.20	103	0.21	0.19	0.17	0.19	90	0.17	0.19	0.17	0.19	93
123478-HxCDD	ND <sup>3)</sup>	ND	ND	0.032	101	ND	0.031	0.031	0.031	103	ND	ND	ND	ND	90	ND	ND	ND	ND	93
123678-HxCDD	ND	0.021	(0.092)	0.081	-	(0.091)	0.10	0.10	0.10	-	(0.073)	0.057	(0.073)	0.057	-	(0.073)	0.057	(0.073)	0.057	-
123789-HxCDD	ND	ND	ND	ND	-	ND	0.022	0.022	0.022	-	ND	0.023	ND	0.023	-	ND	0.023	ND	0.023	-
1234678-HpCDD	ND	0.024	ND	ND	-	ND	0.043	0.043	0.043	-	(0.049)	0.040	(0.049)	0.040	-	(0.049)	0.040	(0.049)	0.040	-
OCDD	(0.083)	0.071	(0.075)	0.066	-	(0.097)	0.088	0.088	0.088	-	(0.13)	0.13	(0.13)	0.13	-	(0.13)	0.13	(0.13)	0.13	-
2378-TCDF	0.38	0.32	0.37	0.41	89	0.50	0.49	0.49	0.49	103	0.50	0.97	1.0	0.97	107	1.0	0.97	1.0	0.97	107
12378-PeCDF	0.068	0.058	0.12	0.13	91	0.15	0.14	0.14	0.14	107	0.14	0.16	0.14	0.16	91	0.14	0.16	0.14	0.16	91
23478-PeCDF	0.15	0.12	0.45	0.46	97	0.44	0.46	0.46	0.46	96	0.44	0.35	0.38	0.35	110	0.38	0.35	0.38	0.35	110
123478-HxCDF	ND	ND	(0.034)	0.038	-	(0.037)	0.027	0.027	0.027	-	(0.037)	0.027	ND	0.027	-	(0.037)	0.027	(0.037)	0.027	-
123678-HxCDF	ND	ND	(0.042)	0.039	-	(0.045)	0.031	0.031	0.031	-	(0.025)	0.032	(0.025)	0.032	-	(0.025)	0.032	(0.025)	0.032	-
123789-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
234678-HxCDF	ND	ND	(0.047)	0.042	-	(0.055)	0.026	0.026	0.026	-	(0.037)	0.023	(0.037)	0.023	-	(0.037)	0.023	(0.037)	0.023	-
1234678-HpCDF	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
1234789-HpCDF	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
OCDF	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
3,3',4,4'-TCB(#77)	19.8	17.6	43.1	41.8	103	33.9	35.4	35.4	35.4	96	43.1	41.8	43.1	103	41.8	41.8	43.1	41.8	103	103
3,4,4',5'-TCB(#81)	1.7	1.5	2.6	2.6	103	2.8	2.7	2.7	2.7	103	2.8	2.6	2.6	2.6	103	2.6	2.6	2.6	2.6	103
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	7.8	7.1	14.5	14.0	104	13.1	12.5	12.5	12.5	104	13.1	14.0	14.5	14.0	104	14.5	14.0	14.5	14.0	104
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	1.3	1.1	2.5	2.5	102	2.5	2.3	2.3	2.3	106	2.5	2.5	2.5	2.5	102	2.5	2.5	2.5	2.5	102
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	253	258	526	544	97	447	421	421	421	106	447	544	526	544	97	526	544	526	544	97
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	22	20	43	39	109	35	35	35	35	102	35	39	43	39	109	43	39	43	39	109
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	880	874	1,806	1,868	97	1,562	1,383	1,383	1,383	113	1,562	1,868	1,806	1,868	97	1,806	1,868	1,806	1,868	97
2,3,4,4',5'-PeCB(#123)	18	17	34	33	103	28	29	29	29	95	28	33	34	33	103	33	33	34	33	103
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	88	99	161	181	89	148	167	167	167	89	148	181	161	181	89	161	181	161	181	89
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	24	26	46	47	98	41	43	43	43	96	41	46	46	47	98	46	47	46	47	98
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	57	62	110	118	94	86	97	97	97	89	86	118	110	118	94	110	118	110	118	94
2,3,3',4,4',5,5'-HxCB(#189)	12	12	24	21	113	21	20	20	20	104	21	24	24	21	113	24	21	24	21	113

1) GC-MS/MSのLODs及びLOQsは表1に示した。( )はLODs以上LOQs未満の値を示した。  
 2) 両方でLOQs以上の分析値が得られなかったため未算出  
 3) LOD未満

表 4 種々の魚試料における GS-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類実測濃度の比較(つづき)

ダイオキシン類	サンプル #1, pg/g		サンプル #2, pg/g		サンプル #1, pg/g		サンプル #2, pg/g		比率%	(A/B)	比率%	サンプル #1, pg/g		サンプル #2, pg/g		比率%	(A/B)	比率%	(A/B)
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)				GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)				
2378-TCDD	0.077	0.070	0.077	0.070	(0.022)	0.020	0.12	0.12	97	102	102	0.15	0.15	0.15	0.15	102	102	102	102
12378-PeCDD	0.18	0.20	0.18	0.20	(0.070)	0.073	0.22	0.21	103	101	101	0.41	0.41	0.41	0.41	101	101	101	101
123478-HxCDD	ND <sup>3)</sup>	0.032	ND	ND	ND	ND	(0.048)	ND	-	-	-	(0.039)	0.049	(0.039)	0.049	-	-	-	-
123678-HxCDD	(0.060) <sup>1)</sup>	0.046	ND	0.029	ND	0.029	0.15	0.13	118	90	90	0.16	0.18	0.16	0.18	90	90	90	90
123789-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	ND	0.021	ND	0.021	-	-	-	-
1234678-HpCDD	ND	0.020	ND	ND	ND	ND	(0.067)	0.050	-	-	-	(0.048)	0.053	(0.048)	0.053	-	-	-	-
OCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(0.10)	0.070	-	-	-	(0.093)	0.10	(0.093)	0.10	-	-	-	-
2378-TCDF	1.5	1.5	1.5	1.5	0.32	0.33	0.62	0.64	98	103	103	1.5	1.4	1.5	1.4	103	103	103	103
12378-PeCDF	0.16	0.18	0.16	0.18	0.056	0.071	0.12	0.13	79	94	94	0.20	0.22	0.20	0.22	94	94	94	94
23478-PeCDF	0.73	0.75	0.73	0.75	0.33	0.31	0.56	0.48	117	109	109	0.98	0.89	0.98	0.89	109	109	109	109
123478-HxCDF	(0.028)	0.029	ND	ND	ND	ND	(0.039)	0.030	-	-	-	(0.038)	0.048	(0.038)	0.048	-	-	-	-
123678-HxCDF	(0.042)	0.034	ND	ND	ND	ND	(0.041)	0.060	-	-	-	(0.036)	0.039	(0.036)	0.039	-	-	-	-
123789-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
234678-HxCDF	(0.060)	0.046	ND	ND	ND	ND	(0.049)	0.080	-	-	-	(0.066)	0.063	(0.066)	0.063	-	-	-	-
1234678-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.13	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
1234789-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
OCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.060	-	-	-	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
3,3',4,4'-TCB(#77)	27.3	29.6	27.3	29.6	10.7	10.5	116.6	110.0	106	100	100	106.0	106.2	106.0	106.2	100	100	100	100
3,4,4',5'-TCB(#81)	4.0	3.9	4.0	3.9	0.9	0.9	5.3	5.2	102	102	102	4.0	3.9	4.0	3.9	102	102	102	102
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	13.4	13.1	13.4	13.1	6.9	6.5	22.6	20.0	113	100	100	29.7	29.6	29.7	29.6	100	100	100	100
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	2.1	2.3	2.1	2.3	1.4	1.4	2.2	1.9	115	94	94	5.3	5.6	5.3	5.6	94	94	94	94
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	360	383	360	383	119	121	2,935	3,109	94	101	101	1,443	1,425	1,443	1,425	101	101	101	101
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	30	32	30	32	9	9	188	216	87	98	98	72	73	72	73	98	98	98	98
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	1,135	1,180	1,135	1,180	389	402	10,101	10,672	95	99	99	6,336	6,425	6,336	6,425	99	99	99	99
2,3,4,4',5'-PeCB(#123)	23	23	23	23	8	8	180	184	98	121	121	111	92	111	92	121	121	121	121
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	95	99	95	99	48	50	687	804	85	87	87	605	698	605	698	87	87	87	87
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	29	28	29	28	15	15	174	175	99	93	93	165	178	165	178	93	93	93	93
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	59	63	59	63	32	33	353	409	86	92	92	416	451	416	451	92	92	92	92
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	12	12	12	12	9	9	44	43	104	109	109	119	109	119	109	109	109	109	109

1) GC-MS/MSのLODs及びLOQsは表1に示した。( )はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方でLOQs以上の分析値が得られなかったため未算出

3) LOD未満

表 4 種々の魚試料における GS-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類実測濃度の比較(つづき)

ダイオキシン類	タイ #1, pg/g		タイ #2, pg/g		比率%		比率%		比率%		比率%	
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)
2378-TCDD	(0.027) <sup>1)</sup>	0.027	(0.050)	0.035	-	-	0.091	0.088	103	103	0.071	0.076
12378-PeCDD	(0.052)	0.055	(0.092)	0.088	-	-	0.23	0.24	99	99	0.21	0.21
123478-HxCDD	ND <sup>3)</sup>	ND	ND	ND	-	-	ND	0.036	-	-	ND	0.031
123678-HxCDD	ND	ND	ND	0.032	-	-	(0.11)	0.086	-	-	(0.082)	0.055
123789-HxCDD	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	0.027	-	-	ND	ND
1234678-HpCDD	ND	0.023	(0.088)	0.035	-	-	(0.11)	0.10	-	-	(0.052)	0.048
OCDD	(0.059)	0.067	(0.072)	0.082	-	-	0.22	0.22	101	101	(0.093)	0.12
2378-TCDF	0.27	0.27	0.44	0.43	100	100	1.5	1.4	106	106	1.6	1.5
12378-PeCDF	0.044	0.057	0.089	0.086	76	76	0.26	0.29	90	90	0.24	0.25
23478-PeCDF	0.14	0.14	0.25	0.24	100	100	0.78	0.80	98	98	0.79	0.78
123478-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	(0.077)	0.076	-	-	(0.041)	0.047
123678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	(0.041)	0.048	-	-	(0.064)	0.046
123789-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
234678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	(0.045)	0.047	-	-	(0.055)	0.044
1234678-HpCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	0.021	-	-	ND	ND
1234789-HpCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
OCDF	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
3,3',4,4'-TCB(#77)	12.6	12.3	17.7	18.5	102	102	55.3	53.0	104	104	106.0	106.2
3,4,4',5'-TCB(#81)	1.0	1.1	1.7	1.6	92	92	3.5	3.6	98	98	4.0	3.9
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	5.8	5.8	7.8	7.5	100	100	25.4	24.8	102	102	29.7	29.6
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	1.0	1.0	1.5	1.4	107	107	4.7	4.0	117	117	5.3	5.6
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	163	160	193	201	102	102	680	657	103	103	1,443	1,425
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	13	14	19	18	94	94	60	60	99	99	72	73
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	550	558	713	671	99	99	2,593	2,627	99	99	6,336	6,425
2,3,4,4',5'-PeCB(#123)	10	12	14	15	89	89	46	47	98	98	111	92
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	60	65	70	74	93	93	309	313	99	99	605	698
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	17	18	22	22	94	94	77	80	96	96	165	178
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	39	45	44	48	87	87	204	204	100	100	416	451
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	9	9	13	12	100	100	51	46	111	111	119	109

1) GC-MS/MSのLODs及びLOQsは表1に示した。( )はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方でLOQs以上の分析値が得られなかったため未算出

3) LOD未満

表 4 種々の魚試料における GS-MS/MS と HRGC/MS のダイオキシン類実測濃度の比較(つづき)

ダイオキシン類	マグロ #1, pg/g		比率		マグロ #2, pg/g		比率	
	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)	GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	(A/B)	(A/B)
2378-TCDD	0.12	0.11	109		0.095	0.092	103	
12378-PeCDD	0.20	0.26	78		0.27	0.30	90	
123478-HxCDD	ND <sup>3)</sup>	0.024	- <sup>2)</sup>		ND	0.036	-	
123678-HxCDD	(0.065) <sup>1)</sup>	0.089	-		0.13	0.12	104	
123789-HxCDD	ND	0.021	-		ND	0.034	-	
1234678-HpCDD	ND	ND	-		ND	0.030	-	
OCDD	ND	ND	-		ND	ND	-	
2378-TCDF	1.6	2.0	84		2.2	2.3	97	
12378-PeCDF	0.18	0.21	88		0.22	0.24	91	
23478-PeCDF	0.53	0.55	96		0.73	0.72	101	
123478-HxCDF	(0.024)	0.032	-		(0.063)	0.064	-	
123678-HxCDF	(0.031)	0.036	-		(0.062)	0.070	-	
123789-HxCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
234678-HxCDF	(0.042)	0.040	-		(0.085)	0.077	-	
1234678-HpCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
1234789-HpCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
OCDF	ND	ND	-		ND	ND	-	
3,3',4,4'-TCB(#77)	68.5	71.2	96		73.6	82.0	90	
3,4,4',5'-TCB(#81)	3.9	3.5	111		3.8	4.4	86	
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	32.7	32.2	102		33.0	37.4	88	
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	7.2	6.7	107		6.2	7.7	80	
2,3,3',4,4',-PeCB(#105)	1,930	2,064	94		1,747	1,776	98	
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	119	125	95		79	98	81	
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	6,428	7,183	89		6,149	6,634	93	
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	101	93	109		78	65	120	
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	666	748	89		841	901	93	
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	189	197	96		229	237	96	
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	450	469	96		619	644	96	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	63	61	104		119	127	94	

1) GC-MS/MSのLODs及びLOQsは表1に示した。( )はLODs以上LOQs未満の値を示した。

2) 両方でLOQs以上の分析値が得られなかったため未算出

3) LOD未滿

表5 種々の魚試料におけるGS-MS/MSとHRGC/MSのTEQ濃度の比較

		GC-MS/MS(A)	HRGC/MS(B)	比率%
		pg TEQ/g	pg TEQ/g	(A/B)
アジ #1	PCDD/PCDFs	0.16	0.16	106
	Co-PCBs	0.87	0.78	111
	Total	1.03	0.94	110
アジ #2	PCDD/PCDFs	0.47	0.47	101
	Co-PCBs	0.63	0.59	105
	Total	1.10	1.06	103
カンパチ #1	PCDD/PCDFs	0.48	0.49	98
	Co-PCBs	1.46	1.39	105
	Total	1.94	1.88	103
カンパチ #2	PCDD/PCDFs	0.48	0.49	98
	Co-PCBs	1.62	1.56	103
	Total	2.10	2.06	102
サバ #1	PCDD/PCDFs	0.65	0.67	96
	Co-PCBs	1.46	1.44	101
	Total	2.11	2.12	100
サバ #2	PCDD/PCDFs	0.23	0.22	101
	Co-PCBs	0.75	0.71	106
	Total	0.98	0.93	105
スズキ #1	PCDD/PCDFs	0.60	0.57	105
	Co-PCBs	2.77	2.54	109
	Total	3.38	3.11	109
スズキ #2	PCDD/PCDFs	1.05	1.02	103
	Co-PCBs	3.42	3.42	100
	Total	4.46	4.44	101
タイ #1	PCDD/PCDFs	0.15	0.15	98
	Co-PCBs	0.63	0.64	100
	Total	0.78	0.79	100
タイ #2	PCDD/PCDFs	0.26	0.24	108
	Co-PCBs	0.86	0.82	105
	Total	1.13	1.07	105
ブリ #1	PCDD/PCDFs	0.75	0.75	100
	Co-PCBs	2.80	2.73	103
	Total	3.55	3.48	102
ブリ #2	PCDD/PCDFs	0.72	0.70	103
	Co-PCBs	2.14	1.95	110
	Total	2.86	2.64	108
マグロ #1	PCDD/PCDFs	0.67	0.76	88
	Co-PCBs	3.79	3.75	101
	Total	4.46	4.52	99
マグロ #2	PCDD/PCDFs	0.84	0.88	96
	Co-PCBs	3.79	4.30	88
	Total	4.64	5.18	90

\*LOD未満の濃度はゼロとしてTEQ濃度を算出

(a) GC-MS/MS

(b) HRGC/MS

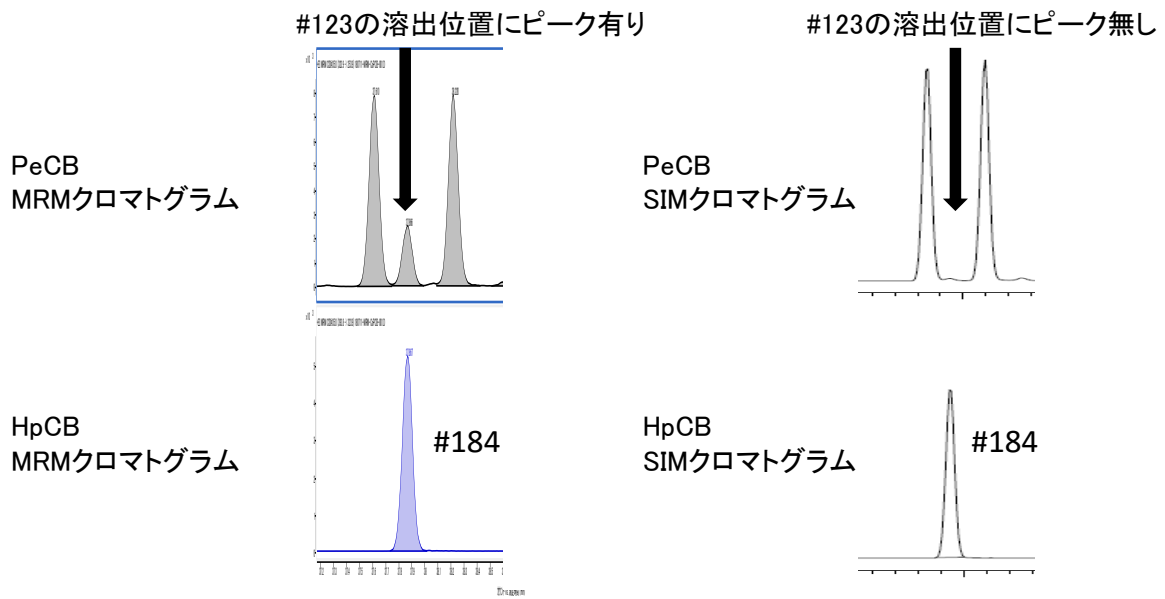


図 1 #184 が#123 のクロマトグラムへ与える影響





平成 30 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業  
食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と  
その手法開発に関する研究

研究分担報告書

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

研究分担者

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部 渡邊敬浩

研究要旨

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、日常的な食事から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、全国 10 地域、並びに特定 1 地域の複数年間あるいは四季を通じて調製した TD 試料の分析結果に基づき推定した。

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	吉崎麻友子
横浜市衛生研究所	石井敬子
名古屋市衛生研究所	中島正博、加藤陽康、高木恭子
滋賀県衛生科学センター	南真紀、川端彰範、小林博美
香川県環境保健研究センター	安永恵、豊田みちる
沖縄県衛生環境研究所	高嶺朝典、仲眞弘樹、古謝あゆ子、大城聡子、 佐久川さつき
福岡市環境局保健環境研究所	宮崎悦子、藤井優寿、戸渡寛法
福岡市水道局水道水質センター	赤木浩一
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できるように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。また、特定 1 地域を対象に 2016 年～2018 年の 3 年間、あるいは 1 年間の四季を通じて調製された。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、2018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:1474 µg/man/day、アルミニウム:2242 µg/man/day、ニッケル:138 µg/man/day、セレン:94.4 µg/man/day、カドミウム:19.1 µg/man/day、アンチモン:0.9 µg/man/day、バリウム:460 µg/man/day、ウラン:1.5 µg/man/day、鉛:10.1 µg/man/day、スズ:62.6 µg/man/day、クロム:25.7 µg/man/day、コバルト:9.7 µg/man/day、モリブデン:214 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 230 µg/man/day、16.8 µg/man/dayと推定された。総水銀とメチル水銀の全国摂取量 ave.は、それぞれ 6.5 µg/man/day、5.8 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 69%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。

特定1地域の四季を通じて調製した TD 試料の分析からは、各元素類の四季を通じた摂取量の変動と平均値が、全国10地域における摂取量の変動と平均値と大きく異なることが示された。

研究協力者 (元素類の分析)

国立医薬品食品衛生研究所食品部 片岡洋平、林恭子

## A. 研究目的

本研究では、マーケットバスケット(MB)方式によるトータルダイエツ

スタディー(TDS)の一環として、有害な鉛、カドミウム、ヒ素、水銀等の重金属類を含む17種の元素類の摂取量を継続して推定している。本TDSには、地方自治体所管の衛生研究所等に毎年ご協力をいただいている。

本報告書では、上記元素類の全国・全年齢層における平均摂取量(全国摂取量<sub>ave.</sub>)の推定を目的に、2018年に実施したTDSの成果を報告する。また、2013年~2018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。その他、特定の1地域における摂取量の季節変動についても検討したので、合わせて報告する。

## 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、地域による食品消費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2018年5月から10月までの間に調製された。各地域の研究協力者は、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・海藻類、9群:嗜好飲料、10群:魚介類、11群:肉・卵、12群:乳・乳製品、13群:調味料、14群:飲料水。

特定の1地域(東京)における各元素摂取量の季節変動を検討するためのTD試料も、上記と同様に、2016年の3月、8月、10月、12月に調製した。ただし、四季を通じて変わりなく消費されると考えられた米・米加工品といった食品は、基本的にその季節にしか市場流通せずよって消費量が季節によって異なると考えられた食品の元素類

摂取量への影響をより明確にするために、可能な範囲で同一の製品を選び試料調製に用いた。

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)を乗じて元素類摂取量を推定した。

2013年～2018年の6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。特定 1 地域における元素類摂取量の季節による変動と季節を通じた平均値を明らかにし、全国 10 地域において推定された摂取量の変動と平均と比較し考察した。

## C. D. 結果及び考察

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<sub>ave.</sub>)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を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. 各元素類の全国・全年齢層平均摂取量の推定 (2018年)

2018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。地域ごとに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:1248～1788  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Al:1470～3462  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ni:93.3～177  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Se:80.8～109  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cd:14.4～26.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sb:0.3～2.0  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ba:340～554  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Pb:2.6～27.6  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、U:0.59～4.23  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、total As:163～354  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、iAs:9.6～25.1  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sn:1.1～543  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cr:12.2～63.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Co:7.3～11.8  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Mo:185～278  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Hg:4.3～9.6  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 。

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<sub>ave.</sub>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<sub>ave.</sub>は、以下の通り推定された。B:1474  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Al:2242  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ni:138  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Se:94.4  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cd:19.1  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sb: 0.93  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ba:460  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、U: 1.52  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、total As:230  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、iAs:16.8  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、total Hg:6.5  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Pb:10.1  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sn:62.6  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cr:25.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Co: 9.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Mo:214  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 。

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。2018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、3.5～9.2  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ の範囲にあった。また、全国摂取量<sub>ave.</sub>は、5.8  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ と推定された(表3)。

## 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

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。

2018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。2018年の結果においても、これら元素に関しては、推定摂取量の最大値と最小値の比は最大でも1.6であった。2017年に推定されたクロムの地域別摂取量の最大値は最小値の約36倍の値となり、前年までに得られた推定値に比べ変動が大きかった。2018年の推定では、クロム地域別摂取量の最大値は最小値の約5倍の値となり、変動は小さく

なっている。これまでに、一般に、ある特定の食品におけるクロム濃度が高いという情報は得られていない。一方で、昨年度報告書中においても言及したとおり、クロムはニッケル・クロム鋼として、フードプロセッサー等の刃の原料として用いられることのある元素である。そのため、本研究の手法として用いている試料調製法を原因としてクロム摂取量が不精確に推定され可能性がある。このことを防ぐために、TD試料の調製に用いる機器や器具からの汚染に引き続き注意する必要があるだろう。

2013年から摂取量推定を継続する中で、アルミニウム、アンチモン、スズ、鉛、ウランの地域別摂取量の変動が大ききことを明らかにしてきた(図1-2)。2018年の研究においては、これら元素のうちアルミニウムとアンチモンについては、過去に観察された変動に比べ変動が小さくなった。アルミニウムについては、2013年に観察された地域別摂取量の最大値と最小値の比は14を超えていた。一方2018年の推定では、その比は約2と大幅に小さくなっている。またアンチモンについては、2014年の最大値と最小値の比は100を超えていた。一方、2018年の推定では、その比は約6と大幅に小さくなっている。アルミニウムについては、一部の食品添加物として使用される化学物質に含まれ

ており、それを使用した食品をTD試料の調製に含めるか否かで、摂取量が大きく変わることは明らかである。2018年の研究において調製したTD試料には、上記の理由からアルミニウム濃度が他の食品に比べて明らかに高い食品が含まれなかったことにより、偶発的に、地域別摂取量の変動が小さくなったものと考えることができる。アンチモンについては、過去の変動の原因として、TD試料を調製した環境(試料調製者が使用していた化粧品を含む)が推察されたが、明らかにはされていない。また、アルミニウムの様に、意図的に食品に添加されることも知られていない。そのため今後、摂取量がどの様に変動するかを予測することは難しい。ただし、摂取量の値が小さい、すなわち極低濃度の分析値に基づく摂取量であるために、分析の観点からは変動が大きくなりやすい元素であると考えことは妥当であろう。

2018年の研究においても、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。2017年の解析では、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倍であった。この結果と比較すると、2018年の解析では、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480倍と11倍であり、変動が小さくなっている。2017年の推定において最大の鉛

摂取量(48.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ )を与えた地域はFであり、2018年の推定においても同地域における鉛摂取量が最大(27.6  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ )となった。地域Fにおける鉛摂取量への寄与の大きかった食品群は、2017年の推定では2群、2018年の推定では1群であった。このように、鉛摂取量への寄与の大きい食品群が変化した理由は不明である。地域Fにおいて2018年に推定された鉛摂取量は、2017年に推定された摂取量の約1/2である。また後に示すとおり、鉛の全国摂取量<sub>ave.</sub>は、調査を開始した1977年以降2000年頃までに漸次的に減少し、2010年以降は一定の水準に下げ止まっている。摂取量の値の大きさ、その地域間並びに年間での変動、さらに中長期的な変動の傾向も合わせて考察すべきであるが、同一地域での摂取量が2カ年連続して高値となった事実に着目しておくことは、リスクベースドシンキング上有益であろう。2018年の推定において、地域Fに次ぐ高値の摂取量が推定された地域はAであるが、寄与の大きい食品群は、地域Fと同じく1群であった。TD試料は、複数の食品を混合して調製されるため、摂取量への寄与を大きくした個々の食品を特定することはできない。しかし、上記の食品群に含まれる食品において鉛濃度が高くなる可能性のあることに留意することもまた有益であろう。

スズについては、その濃度が他に比



較して突出して高い食品が存在し、その食品が偶発的にTD試料の調製に含まれることがこれまでもあり、その場合に摂取量が高くなることを示してきた。この偶発的要因は、アルミニウムと共通のものであると考えられる。スズ摂取量への寄与が高い食品群は、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、2018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2017年にかけて漸次的に増加しているように見えたが、昨年度報告書において言及したとおり全国摂取量<sub>ave.</sub>にはその傾向が認めらず、2018年の摂取量推定値の最大値は2014年の摂取量推定値の最大値と同水準となったため、やはり偶発的な観測の結果であると捉えるのが適切かと考える。

これまでに推定されたどの元素類の摂取量からも、特定の地域と元素との

組合せにおいて安定して大きくなるといった明確な特徴は認められていない。摂取量の地域間変動が特に小さい、ホウ素、セレン、バリウム、モリブデンの4つの元素の全国摂取量<sub>ave.</sub>の6年間(2013-2018年)の平均値は以下の通りである。B:1432 µg/man/day、Se:92 µg/man/day、Ba:456 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。昨年度報告書で報告した5年間(2013-2017年)の全国摂取量<sub>ave.</sub>の平均値は以下の通りであり、ほとんど変化が無いことが分かる。B:1424 µg/man/day、Se:91 µg/man/day、Ba:455 µg/man/day、Mo:214 µg/man/day。

その他の元素類の摂取量については、6年間分の全国摂取量<sub>ave.</sub>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:3048±3277 µg/man/day(108%)、Ni:145±39 µg/man/day (27%)、Cd:18±5 µg/man/day (28%)、Sb:1.2±1.6 µg/man/day (134%)、Pb:10±9 µg/man/day (89%)、U:1.2±0.6 µg/man/day (54%)、total As:225±74 µg/man/day (33%)、iAs:18±6 µg/man/day (35%)、Sn:142±309 µg/man/day (217%)、Cr:32±45 µg/man/day (138%)、Co:9.0±2.5 µg/man/day (28%)、total Hg:7.5±2.9 µg/man/day (38%)、MeHg:6.2±2.8 µg/man/day (45%)。これらの元素についても、2018年度の推定結果を加えて計算した結果、全国摂取量<sub>ave.</sub>平均値と標準偏差の変化はごくわ

ずかであった。そのため、これまでに蓄積された結果によって、各元素の平均的な摂取量とどのくらい変動があるかの概要は十分に把握できていると考える。

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

### 3. 各種元素類の摂取量に寄与する食品群

図2-1～図2-8には、各元素の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、2017年、そして2018年の各年の摂取量推定値に基づく食品群別寄与率とをあわせて示した。

これまでに明らかにしているとおおり、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の大きさを表す寄与率は、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～2018年各年度の解析結果がよく一致し、安定している。

本研究では、総ヒ素と無機ヒ素とを区別しそれぞれの摂取量を推定するとともに、上記の通りそれぞれの摂取量について、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を解析し安定していることを示してきた。一方で、総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量との間で比較を行うと、寄与のパターンと寄与率はともに大きく異なっている。特に顕著な違いを挙げれば、魚介類を含む10群は総ヒ素摂取量への寄与率が高い一方で、無機ヒ素摂取量への寄与が極めて小さい。総ヒ素とは、ヒ素について知られる有機並びに無機化合物の異なる化学形態を区別することなく、ヒ素として分析する場合の対象を意味する。これまでは、上記10群に

観察された総ヒ素摂取量と無機ヒ素摂取量への寄与への顕著な違いについて、魚介類には無機ヒ素以外の有機ヒ素化合物の形態で蓄積していることが原因であろうと推測してきた。この推測を確認し、魚介類に含まれるヒ素化合物の形態を明らかにする目的から、福岡市環境局保健環境研究所並びに福岡市水道局水道水質センターの研究協力者に有機ヒ素化合物を対象とした分析法開発と一部魚の実態調査を依頼した。その結果、モノメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸、トリメチルアルシンオキシド、テトラメチルアルソニウム、アルセノベタイン、アルセノコリンの計6種の有機ヒ素化合物を対象とした分析法(LC-MS/MS法)が開発された。さらに、開発された分析法を用いて10種類計50試料の魚を対象に、有機ヒ素化合物濃度の実態が調査された。その結果、魚種により検出されるヒ素化合物の形態と、その濃度が総ヒ素濃度に占める割合が異なるものの、魚介類に含まれるヒ素の化学形態はアルセノベタインが主であることが明らかとなり、総ヒ素濃度との間に正の相関があることが示された(結果示さず)。

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、2017年あるいは2018年のパターンが少なからず変化している。

このパターン変化の1つの要因として、各元素類の濃度の高い個別の食品を消費するか否かの偶発性、実験的にはTD試料の調製に含めるか否かの偶発性が考察される。スズ摂取量に対する寄与のパターンの変化は明確である。2013年～2015年の3年間分の寄与のパターンには、6群が大きく影響しているが、その後の2016年、2017年、2018年の寄与のパターンにその影響を確認することはできない。このことから、2016年以降のTDSで調製されたTD試料にはスズの濃度が高い缶詰フルーツが含まれなかったことが考えられる。逆に、2016年以降の寄与のパターンの類似性の高さからは、水煮の野菜を含む8群がスズ摂取量に安定して寄与していると言うこともできる。

2018年の鉛摂取量についてみると、2017年の摂取量において高かった2群の寄与率は減少し、1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、2017年にある1地域において調製された2群のTD試料から観察された高い鉛濃度が2018年には観察されなくなり、2017年には観察されなかった1群における高い鉛濃度が2地域で調製されたTD試料から観察されたことに関連する結果である。2013年～2015年の3年間分の寄与のパターンとも合わせて考察すれば、鉛摂取量への寄与率は多くの食品群によって分割されており、特定の

食品群ひいては特定の食品からの寄与が大きくなると明確に言うことが難しい。

#### 4. 元素類の全国・全年齢層平均摂取量の対TDI比

耐用摂取量の設定されている有害元素(ホウ素、アルミニウム、ニッケルセレン、カドミウム、アンチモン、バリウム、ウラン、メチル水銀)について、必要に応じ便宜的に耐容一日摂取量(TDI)を計算し、それに対して2018年に推定した全国摂取量<sub>ave.</sub>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<sub>ave.</sub>の対TDI比が69%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を注記しておく。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。この対TDI比の大きさ並びに順位は、昨年までの解析結果に一致している。アルミニウム摂取量の対TDI比は16%であり、2016年以降の解析結果と同水準となった。ウラン摂取量の対TDI比は約15%であり、この結果も2013年以降の解析結果とほぼ一致している。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、鉛摂取量は次に示すとおり一定の水準で推移している。アンチモン摂取量の対TDI比は、2013年以降、一致して0.5%を下回っている。

#### 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、2018年の結果を加えた全国摂取量<sub>ave.</sub>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。

#### 6. 四季による各元素類摂取量の変動

我が国には四季があり、その季節にしか流通しない食品もある。これまでのTDSは全国規模で実施してきたものの、5月～10月を試料調製期間としているために、四季に応じた特徴をもって消費される食品の摂取量への影響は明確にされていなかった。そこで特定1地域において、3月、8月、10月、12月にTD試料

を調製し、それを分析することで、各種元素類の摂取量の変動について検討した。各季節に推定されたホウ素、アルミニウム、ニッケル、セレン、カドミウム、アンチモン、バリウム、鉛、ウラン、総ヒ素、無機ヒ素、スズ、クロム、コバルト、モリブデン、総水銀摂取量を表5-1～表5-16に示した。四季を通じて推定された各元素の摂取量は、以下の範囲にあった。B:1366～1550  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Al:1588～2578  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ni:120～162  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Se:91.7～99.0  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cd:14.7～22.9  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sb:0.58～1.2  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Ba:415～541  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Pb:3.0～4.4  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、U:0.74～2.5  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、total As:251～316  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、iAs:15.6～20.2  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Sn:0.30～3045  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Cr:9.9～20.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Co:8.4～9.7  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Mo:183～201  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 、Hg:4.1～6.8  $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ 。スズの摂取量は、最大値と最小値の比が1万以上となり、極めて広い範囲に推定されたが、これは3月に調製された8群のTD試料にのみ、水煮の野菜(たけのこ)が含まれたことが原因と考えられる。

2016年に推定された対応する元素の地域別摂取量の変動を指標に、上記各元素摂取量の季節変動の大きさについて検討した。変動はRSD%として表し、スズを除く元素類の比較結果を図7-1に示した。いずれの元素類についても四

季を通じた摂取量推定値の変動は、全国における摂取量の変動と同じかそれ以下の大きさであることが明らかとなった。他の元素類とは変動の大きさが大きく異なるため図7-2に示したスズについても同様であった。季節による各元素の摂取量への影響をより明確に捉えるため、本TD試料の調製では、四季を通じて変わりなく消費される、米・米加工品といった食品は、可能な範囲で同一の製品を選び用いた。そのことが摂取量の変動を小さくした一因となることは考えられる。しかし、季節を要素とする変動が純粋に観察されており、その大きさは地域を要素とする変動と同等かそれ以下になると考察される。この考察からは、より大きな変動の要素を考慮し推定されている全国摂取量<sub>ave</sub>が、我が国における各元素類摂取量をより適切に代表する値であると言える。また、これまでの報告においても言及しているとおり、特定の地域における摂取量が常に高いあるいは低いという事実は確認されていないことから、TD試料の調製に含められる食品の多様性、すなわち国民が消費する食品の多様性を失わずに、全国摂取量<sub>ave</sub>が推定されていると捉える方が適切かも知れない。

図8には、推定した全元素について、2016年の全国摂取量<sub>ave</sub>に対する季節ごと摂取量の比を求め示した。多くの元

素について算出された比は1付近となり、季節による違いもわずかである。鉛とクロムの比は常に1を下回り、0.5付近となることがあった。またウランでは、季節による比の違いが大きく、3月の推定値に対する比は2.5程度となった。鉛とクロムに対し得られた結果は、指標とした2016年の全国摂取量<sub>ave</sub>が、偶発的に高めであったためにもたらされた可能性も考えられる。また、ウランについては季節変動が観察されている可能性もある。しかし全国規模の調査でも、ウランの摂取量推定値は小さく、かつ変動が大きいことが示されているため、現時点で季節変動であると判断することはできない。

#### **E. 研究発表**

特になし

TD試料(群)	地域																			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	67.9	67.5	42.3	36.3	40.1	46.9	48.8	55.8	55.5	70.5	67.9	67.5	42.3	36.3	40.1	46.9	48.8	55.8	55.5	70.5
2	114	94.3	121	96.9	82.2	94.0	90.2	85.2	91.3	88.5	114	94.3	121	96.9	82.2	94.0	90.2	85.2	91.3	88.5
3	40.1	25.2	30.1	27.4	30.5	38.8	33.4	44.8	27.8	52.8	40.1	25.2	30.1	27.4	30.5	38.8	33.4	44.8	27.8	52.8
4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4
5	218	212	264	196	196	173	165	193	168	219	218	212	264	196	196	173	165	193	168	219
6	188	279	206	123	218	236	163	219	159	224	188	279	206	123	218	236	163	219	159	224
7	156	158	176	184	139	166	178	221	159	164	156	158	176	184	139	166	178	221	159	164
8	279	399	271	304	213	253	239	561	232	285	279	399	271	304	213	253	239	561	232	285
9	142	152	185	226	109	146	142	170	132	36.3	142	152	185	226	109	146	142	170	132	36.3
10	34.2	36.8	49.3	24.1	31.9	31.0	35.6	35.1	24.9	43.7	34.2	36.8	49.3	24.1	31.9	31.0	35.6	35.1	24.9	43.7
11	16.1	15.7	10.2	13.1	10.1	19.3	13.4	8.6	10.4	8.1	16.1	15.7	10.2	13.1	10.1	19.3	13.4	8.6	10.4	8.1
12	26.8	25.9	23.4	32.4	24.2	21.1	21.0	22.5	20.1	19.3	26.8	25.9	23.4	32.4	24.2	21.1	21.0	22.5	20.1	19.3
13	164	187	240	194	186	178	178	166	156	203	164	187	240	194	186	178	178	166	156	203
14	90.3	13.8	2.7	5.2	3.3	2.4	4.9	5.3	12.6	4.2	90.3	13.8	2.7	5.2	3.3	2.4	4.9	5.3	12.6	4.2
総和	1537	1666	1621	1462	1284	1404	1313	1788	1248	1419	1537	1666	1621	1462	1284	1404	1313	1788	1248	1419

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	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	24.9	0.0	0.0	9.1	0.0	0.0	24.6	0.0	0.0	0.0	24.9	0.0	0.0	9.1	0.0	0.0	24.6	0.0	0.0	0.0
2	173	409	193	132	102	895	192	201	362	145	173	409	193	132	102	895	192	201	362	145
3	44.9	25.6	28.2	39.6	16.8	29.7	1098	46.4	364	59.3	44.9	25.6	28.2	39.6	16.8	29.7	1098	46.4	364	59.3
4	0.3	1.4	1.5	0.0	0.0	6.1	2.7	0.3	0.0	0.7	0.3	1.4	1.5	0.0	0.0	6.1	2.7	0.3	0.0	0.7
5	174	91.6	45.6	69.2	44.6	55.5	80.9	81.2	54.3	98.6	174	91.6	45.6	69.2	44.6	55.5	80.9	81.2	54.3	98.6
6	66.6	63.6	15.8	10.9	22.3	26.0	49.2	55.2	18.0	27.3	66.6	63.6	15.8	10.9	22.3	26.0	49.2	55.2	18.0	27.3
7	104	114	85.7	88.6	143	171	131	93.9	72.4	102	104	114	85.7	88.6	143	171	131	93.9	72.4	102
8	176	338	174	404	123	680	124	91.8	63.0	215	176	338	174	404	123	680	124	91.8	63.0	215
9	436	837	665	357	609	1027	796	1126	388	312	436	837	665	357	609	1027	796	1126	388	312
10	14.4	337	389	352	125	232	138	484	18.4	1169	14.4	337	389	352	125	232	138	484	18.4	1169
11	286	71.8	45.6	87.9	46.4	83.8	151	24.4	9.8	19.6	286	71.8	45.6	87.9	46.4	83.8	151	24.4	9.8	19.6
12	4.4	26.4	41.2	10.4	0.0	12.1	32.7	6.9	11.5	0.0	4.4	26.4	41.2	10.4	0.0	12.1	32.7	6.9	11.5	0.0
13	213	70.7	317	413	264	232	324	62.8	98.8	325	213	70.7	317	413	264	232	324	62.8	98.8	325
14	0.0	0.0	0.0	7.0	0.0	13.6	0.0	12.6	10.3	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	0.0	13.6	0.0	12.6	10.3	0.0
総和	1717	2387	2002	1981	1496	3462	3143	2287	1470	2472	1717	2387	2002	1981	1496	3462	3143	2287	1470	2472

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	17.4	33.4	23.6	39.7	31.0	50.2	26.5	24.4	16.4	41.5				
2	23.9	19.7	9.5	18.5	11.8	25.2	19.4	6.5	8.2	8.2				
3	1.4	5.0	6.4	6.7	4.6	6.3	8.5	5.1	7.9	10.9				
4	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.04	0.00	0.00	0.02				
5	56.1	8.9	8.6	9.8	6.5	9.3	12.4	6.9	12.8	21.2				
6	6.2	9.0	5.8	5.1	2.9	13.6	7.3	4.9	6.2	1.8				
7	13.4	7.0	2.6	8.4	5.8	4.1	17.8	3.0	4.0	3.1				
8	22.8	6.2	8.0	42.4	5.1	8.3	10.2	11.5	8.6	27.1				
9	7.6	25.5	7.5	15.7	11.5	32.8	13.0	16.7	9.6	7.9				
10	2.7	2.1	2.6	2.1	1.6	4.7	4.5	2.7	1.9	2.8				
11	4.1	1.5	0.79	1.4	0.90	2.0	0.96	1.0	0.61	0.48				
12	0.78	0.20	0.16	0.53	0.14	0.22	0.13	0.70	1.6	0.39				
13	15.9	29.4	22.5	18.8	27.8	19.8	20.4	18.5	15.5	30.9				
14	0.00	2.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	13.7				
総和	172	150	98	169	110	177	141	102	93.3	170				

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	4.1	4.5	3.7	3.6	2.6	5.9	2.0	1.8	3.3	2.3				
2	11.07	11.1	14.8	10.8	11.7	12.7	13.8	9.4	9.6	14.8				
3	1.6	1.2	2.0	1.1	1.2	1.4	1.6	1.5	1.3	1.6				
4	0.10	0.07	0.08	0.13	0.14	0.11	0.08	0.05	0.03	0.08				
5	0.30	2.9	0.83	2.9	1.8	4.2	3.0	2.7	4.9	3.8				
6	0.36	0.21	0.17	0.29	0.00	0.25	0.42	0.15	0.26	0.18				
7	0.23	0.13	0.27	0.15	0.22	0.68	0.29	0.26	0.18	0.26				
8	1.8	1.9	2.7	1.3	1.3	1.1	1.8	0.51	0.72	1.1				
9	1.0	1.1	1.0	0.00	0.91	0.72	0.74	2.2	2.0	1.1				
10	30.0	33.5	30.2	33.0	25.1	37.0	33.8	33.7	32.2	34.9				
11	33.1	29.0	31.5	33.2	27.5	23.4	38.3	24.1	30.4	35.0				
12	4.5	3.8	3.8	4.1	3.6	3.2	2.6	3.3	3.2	3.8				
13	3.0	3.8	7.3	9.1	4.7	5.0	10.2	3.6	2.2	3.9				
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
総和	91.2	93.2	98.4	99.7	80.8	95.8	109	83.3	90.2	103				

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	5.6	9.3	12.4	4.0	7.5	8.2	6.0	4.7	6.8	8.2				
2	1.8	2.0	2.3	2.9	2.1	2.4	2.3	1.9	2.1	1.7				
3	0.35	0.33	0.59	0.33	0.39	0.63	0.69	0.42	0.56	0.48				
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
5	1.1	0.79	1.4	0.72	0.70	1.0	0.85	0.75	0.81	0.53				
6	0.09	0.22	0.07	0.15	0.09	0.07	0.03	0.07	0.06	0.09				
7	0.76	1.4	2.0	1.1	1.9	2.4	1.9	2.2	1.5	3.3				
8	2.9	2.3	4.1	4.0	2.6	3.6	2.7	2.8	3.4	3.0				
9	0.01	0.81	0.04	0.05	0.04	0.06	0.02	0.12	0.02	0.02				
10	0.72	1.4	0.96	0.87	0.91	6.9	3.3	3.6	1.1	1.9				
11	0.09	0.08	0.05	0.06	0.06	0.21	0.07	0.03	0.01	0.05				
12	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00				
13	0.86	1.1	1.0	1.1	0.91	1.3	0.73	0.88	0.64	0.51				
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01				
総和	14.4	19.7	24.9	15.3	17.1	26.7	18.7	17.3	17.1	19.8				

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	0.129	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
2	0.082	0.053	0.130	0.242	0.000	0.092	0.092	0.069	0.065	0.062				
3	0.010	0.038	0.025	1.010	0.031	0.015	0.022	0.043	0.016	0.021				
4	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003				
5	0.016	0.017	0.015	0.074	0.000	0.015	0.013	0.014	0.024	0.000				
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.000	0.051	0.023	0.000				
7	0.040	0.023	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.031	0.000	0.000				
8	0.043	0.122	0.131	0.078	0.000	0.067	0.055	0.179	0.035	0.112				
9	0.000	0.763	0.149	0.261	0.138	0.275	0.188	0.000	0.312	0.121				
10	0.062	0.277	0.072	0.047	0.064	0.104	0.052	0.192	0.034	0.107				
11	0.036	0.112	0.028	0.048	0.033	0.028	0.666	0.127	0.023	0.000				
12	0.000	0.027	0.000	0.024	0.000	0.254	0.029	0.183	0.000	0.000				
13	0.053	0.083	0.089	0.069	0.089	0.089	0.095	0.085	0.060	0.098				
14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.101	0.000	0.000	0.000	0.065				
総和	0.3	1.5	0.7	2.0	0.4	1.1	1.2	1.0	0.6	0.6				

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)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	5.6	13.5	20.3	5.3	7.4	9.4	9.2	13.8	12.1	11.9
2	68.9	90.0	79.6	124	93.6	154	92.6	159	57.6	78.2
3	7.8	25.3	14.1	11.3	10.8	13.9	16.1	13.3	15.5	17.6
4	0.6	0.11	0.46	0.17	0.02	0.08	0.17	0.23	0.02	0.03
5	60.6	45.1	49.8	52.7	45.4	75.9	58.0	58.8	53.5	40.2
6	44.7	35.8	19.1	23.8	43.3	52.7	35.4	35.7	22.3	51.5
7	31.1	21.2	71.9	46.7	28.0	35.3	104	15.4	38.4	39.8
8	38.0	206	96.2	90.6	36.2	98.1	82.8	40.6	71.3	168
9	8.2	31.8	20.6	8.5	8.2	17.2	10.9	25.0	9.1	3.8
10	7.0	6.3	6.6	4.6	5.0	17.2	8.2	9.9	5.1	18.5
11	12.0	17.8	42.8	7.8	16.0	8.7	18.1	21.5	12.5	18.8
12	11.0	11.2	11.5	14.8	9.1	10.8	9.7	9.5	11.5	8.2
13	42.0	47.6	71.7	87.7	63.7	40.2	74.5	36.7	38.2	44.3
14	2.3	2.4	1.7	0.49	1.6	2.7	3.3	2.0	2.1	1.5
総和	340	554	506	478	368	537	523	441	349	502

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	10.4	0.54	0.35	1.2	0.00	11.1	0.12	0.00	0.00	0.00
2	2.4	0.53	0.65	1.2	0.36	6.2	0.26	0.44	0.32	0.37
3	0.15	0.11	0.05	0.36	0.06	0.16	0.52	0.19	0.07	0.11
4	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
5	0.42	0.38	0.14	0.54	0.14	0.43	0.32	0.22	0.25	0.25
6	0.52	0.20	0.06	0.8	0.10	1.5	0.05	0.08	0.07	0.04
7	2.0	0.36	0.22	1.3	0.15	0.28	0.20	0.24	0.08	0.24
8	6.3	1.2	2.8	2.8	0.39	1.6	0.59	0.76	0.51	2.0
9	0.47	1.0	0.80	2.0	0.56	0.28	0.56	0.66	4.2	0.51
10	1.1	0.55	0.35	0.49	0.39	0.82	0.33	1.5	0.23	1.4
11	0.73	0.14	0.00	0.18	0.06	0.22	0.09	0.09	0.00	0.00
12	0.31	0.07	0.00	0.40	0.00	4.7	0.00	0.00	0.04	0.11
13	0.99	0.29	0.50	1.1	0.37	0.26	0.69	0.18	0.20	0.15
14	0.00	1.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80
総和	25.7	6.5	5.9	12.4	2.6	27.6	3.7	4.4	6.0	6.0

µg/man/day

表 1-8 鉛の地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域										μg/man/day	
	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	0.000	0.000
2	0.024	0.024	0.058	0.026	0.018	0.055	0.056	0.052	0.064	0.030	0.030	0.064
3	0.005	0.007	0.005	0.006	0.004	0.006	0.003	0.005	0.004	0.006	0.006	0.004
4	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002
5	0.032	0.026	0.066	0.023	0.019	0.056	0.047	0.081	0.016	0.042	0.042	0.016
6	0.002	0.003	0.004	0.000	0.004	0.002	0.003	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000
7	0.051	0.009	0.005	0.096	0.055	0.023	0.008	0.006	0.007	0.058	0.058	0.007
8	1.567	0.407	3.842	1.405	0.432	0.683	1.522	0.474	0.200	0.594	0.594	0.200
9	0.018	0.080	0.028	0.010	0.021	0.019	0.046	0.036	0.013	0.000	0.000	0.013
10	0.086	0.176	0.155	0.131	0.135	0.501	0.152	0.237	0.151	0.222	0.222	0.151
11	0.049	0.016	0.030	0.028	0.026	0.026	0.017	0.009	0.071	0.005	0.005	0.071
12	0.012	0.028	0.003	0.007	0.000	0.005	0.023	0.004	0.045	0.003	0.003	0.045
13	0.015	0.031	0.032	0.049	0.031	0.020	0.032	0.016	0.021	0.034	0.034	0.021
14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
総和	1.86	0.81	4.23	1.78	0.75	1.40	1.91	0.92	0.59	1.00	1.00	0.59

表 1-9 ウランの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域										μg/man/day	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
1	8.7	12.9	15.2	9.4	12.3	11.7	17.9	16.5	16.4	17.2	17.2	16.4
2	0.41	0.37	1.6	0.37	0.40	1.8	0.50	1.9	1.1	0.47	0.47	1.1
3	0.08	0.54	0.11	0.72	0.25	0.46	0.10	0.16	0.15	0.47	0.47	0.15
4	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.10	0.10	0.04
5	0.13	0.20	0.23	0.70	0.17	0.61	0.22	0.13	0.16	0.14	0.14	0.16
6	0.04	0.17	0.25	0.12	0.21	0.08	0.07	0.31	0.08	0.06	0.06	0.08
7	0.16	0.15	0.11	0.14	0.10	0.13	0.08	0.26	0.08	0.16	0.16	0.08
8	28.6	24.7	165	63.3	60.7	47.9	107	99.2	9.5	120	120	9.5
9	0.39	0.74	0.14	0.37	0.42	0.35	0.35	0.41	0.48	0.29	0.29	0.48
10	118	192	163	116	136	110	97.9	82.4	142	183	183	142
11	0.34	0.81	0.27	0.28	0.62	1.2	2.0	1.0	0.23	0.48	0.48	1.0
12	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02	0.50	0.00	0.01	0.06	0.01	0.01	0.06
13	5.8	8.3	7.8	7.1	2.6	13.5	6.4	6.3	3.0	2.8	2.8	6.3
14	0.72	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	163	241	354	199	214	188	232	209	174	326	326	174

表 1-10 総ヒ素の地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	地域													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J				
1	6.6	12.8	12.5	8.3	10.2	11.6	18.4	14.4	15.3	14.0				
2	0.48	0.29	1.1	0.41	0.41	0.57	0.51	1.2	0.81	0.45				
3	0.04	0.33	0.06	0.40	0.16	0.26	0.03	0.08	0.28	0.08				
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
5	0.15	0.07	0.14	0.29	0.07	0.06	0.07	0.04	0.08	0.06				
6	0.05	0.11	0.18	0.06	0.15	0.07	0.06	0.24	0.06	0.00				
7	0.10	0.12	0.07	0.08	0.08	0.10	0.04	0.23	0.05	0.08				
8	0.59	0.50	2.0	2.7	0.42	2.1	1.2	2.1	0.63	9.6				
9	0.34	0.76	0.28	0.22	0.31	0.00	0.29	0.28	0.52	0.00				
10	0.04	0.11	0.05	0.07	0.08	0.08	0.06	0.13	0.04	0.41				
11	0.13	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.06				
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.06	0.00				
13	0.38	0.47	0.62	0.46	0.74	1.0	0.46	0.49	0.31	0.36				
14	0.68	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
総和	9.6	15.6	17.0	13.2	12.6	16.2	21.2	19.3	18.2	25.1				

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	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00				
2	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	1.0	0.00	0.00	0.00	0.54				
3	0.00	0.16	0.12	0.35	56.1	0.06	0.36	0.10	0.00	0.17				
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07				
5	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	4.8	0.00	0.00	0.00	0.00				
6	0.64	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
8	0.61	0.00	0.44	0.00	0.82	536	0.00	0.00	0.00	0.30				
9	0.00	0.00	0.00	1.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
10	4.7	0.18	0.12	0.72	0.82	0.51	0.40	0.35	0.24	0.28				
11	0.96	0.19	0.00	0.00	1.2	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00				
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
13	0.17	1.3	0.46	0.81	0.18	0.41	1.9	0.69	1.1	1.4				
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
総和	7.9	1.8	1.7	3.4	59.3	543	2.6	1.1	1.5	2.7				

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	0.63	8.2	0.33	42.2	0.24	2.3	0.34	0.37	0.34	0.28
2	4.6	2.8	2.0	3.1	5.2	3.6	4.2	1.7	2.2	3.7
3	0.50	1.1	1.0	1.6	0.95	1.2	1.0	1.5	2.7	2.6
4	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02
5	2.6	0.96	0.92	3.9	0.82	1.3	1.1	1.6	1.3	1.8
6	0.20	0.13	0.26	0.36	0.24	0.21	0.51	0.40	0.61	0.07
7	1.2	0.41	0.13	1.4	1.2	0.54	0.84	0.47	0.42	0.31
8	3.0	4.2	0.98	4.3	1.2	2.0	1.4	1.6	4.7	9.1
9	0.57	8.9	1.4	1.1	1.2	1.2	2.7	7.7	0.51	0.54
10	1.4	1.5	0.55	0.92	1.3	1.1	1.3	2.1	0.70	3.5
11	1.1	2.0	1.9	0.8	2.3	3.1	2.6	0.8	0.38	0.45
12	0.22	0.24	0.06	0.10	0.09	0.11	0.13	0.18	0.10	0.12
13	1.5	1.8	2.7	3.9	4.1	3.4	5.0	1.6	9.5	4.9
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	17.6	32.2	12.2	63.7	18.8	20.0	21.3	20.1	23.5	27.4

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	0.36	0.43	0.35	1.0	0.30	0.48	0.38	0.40	0.28	0.66
2	1.3	2.8	0.84	1.6	1.9	2.6	1.4	2.1	1.9	4.5
3	0.14	0.40	0.74	0.44	0.49	0.62	0.95	0.43	0.77	0.82
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	0.94	0.94	1.0	1.1	0.8	0.58	0.59	0.71	0.97	0.95
6	0.33	0.59	0.89	0.28	0.20	0.21	0.35	0.36	0.45	0.46
7	0.68	0.63	0.43	0.43	0.79	0.48	0.58	0.48	0.43	0.54
8	1.9	0.77	1.6	1.2	1.0	1.3	1.3	0.87	0.76	1.6
9	1.1	1.9	0.66	0.92	1.4	1.1	1.3	1.8	0.37	0.44
10	0.33	1.9	0.76	0.70	0.40	1.1	1.7	0.84	0.54	0.73
11	0.25	0.22	0.11	0.15	0.14	0.21	0.22	0.21	0.15	0.19
12	0.16	0.05	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05	0.06	0.08	0.04
13	0.70	1.1	1.4	1.5	1.2	1.3	2.4	1.4	0.61	0.67
14	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	8.2	11.8	8.9	9.3	8.7	10.0	11.2	9.8	7.3	11.6

μg/man/day

表 1-14 コバルトの地域・食品群別摂取量

TD試料(群)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	96.8	93.9	86.4	51.7	63.4	95.9	128	89.1	99.1	128
2	12.4	9.2	24.9	13.0	12.2	17.2	12.3	10.3	10.8	9.4
3	2.6	5.4	4.4	5.5	3.7	4.2	3.1	3.7	2.0	4.9
4	0.03	0.03	0.05	0.02	0.03	0.02	0.06	0.02	0.03	0.03
5	31.7	39.1	32.2	46.5	77.0	39.6	37.1	31.7	54.9	73.3
6	0.63	2.0	1.5	3.0	0.62	2.1	0.89	2.3	1.6	1.0
7	7.5	4.2	3.5	6.8	4.3	3.9	3.3	4.1	4.0	5.1
8	9.8	7.9	13.3	14.1	11.8	10.6	15.0	10.8	7.6	9.9
9	0.56	4.1	1.3	0.82	0.72	1.0	1.1	1.6	0.94	0.39
10	0.50	0.54	0.66	0.52	0.38	2.0	0.99	0.77	0.57	0.91
11	3.5	6.3	4.5	3.9	5.4	11.2	6.2	3.7	2.6	4.8
12	6.1	5.3	5.1	5.4	5.2	5.2	5.2	4.4	4.5	5.8
13	19.1	21.1	35.5	40.9	30.6	32.7	20.1	22.1	18.6	34.2
14	0.00	0.11	0.11	0.09	0.00	0.12	0.13	0.00	0.07	0.00
総和	191	199	213	192	216	226	234	185	207	278

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	0.24	0.32	0.24	0.15	0.21	0.32	0.18	0.61	0.75	0.80
2	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
3	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	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	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
7	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
8	0.02	0.01	0.05	0.04	0.02	0.06	0.03	0.05	0.02	0.04
9	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	4.5	6.1	3.9	9.2	8.3	6.7	6.2	5.8	4.5	3.8
11	0.06	0.13	0.05	0.05	0.08	0.05	0.14	0.10	0.03	0.08
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	0.02	0.04	0.01	0.09	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
総和	4.9	6.6	4.3	9.6	8.7	7.2	6.7	6.7	5.3	4.8

µg/man/day

表 1-16 総水銀の地域・食品群別摂取量

有害元素	摂取量 (µg/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	14群	
B	53.2	95.7	35.1	0.15	201	202	170	304	144	34.7	12.5	23.7	185	14.5	1474
Al	5.9	280	175	1.3	79.6	35.5	111	239	655	326	82.7	14.6	232	4.4	2242
Ni	30.4	15.1	6.3	0.01	15.2	6.3	6.9	15.0	14.8	2.8	1.4	0.48	22.0	1.6	138
Se	3.4	12.0	1.5	0.09	2.7	0.23	0.27	1.4	1.1	32.3	30.6	3.6	5.3	0.00	94.4
Cd	7.3	2.2	0.48	0.00	0.87	0.09	1.8	3.1	0.12	2.1	0.07	0.00	0.90	0.00	19.1
Sb	0.01	0.09	0.12	0.00	0.02	0.01	0.01	0.08	0.22	0.10	0.11	0.05	0.08	0.02	0.93
Ba	10.8	100	14.6	0.19	54.0	36.4	43.2	92.8	14.3	8.8	17.6	10.7	54.7	2.0	460
U	0.00	0.04	0.01	0.00	0.04	0.00	0.03	1.1	0.03	0.19	0.03	0.01	0.03	0.00	1.52

元素	摂取量 (µg/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	14群	
total As	13.8	0.88	0.30	0.05	0.27	0.14	0.14	72.6	0.39	134	0.73	0.07	6.4	0.08	230
iAs	12.4	0.63	0.17	0.00	0.10	0.10	0.10	2.2	0.30	0.11	0.07	0.02	0.53	0.08	16.8
total Hg	0.38	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	5.9	0.07	0.00	0.02	0.00	6.5
Pb	2.36	1.3	0.18	0.00	0.31	0.34	0.50	1.9	1.1	0.72	0.15	0.56	0.47	0.19	10.1
Sn	0.090	0.23	5.7	0.01	0.54	0.09	0.00	53.8	0.15	0.84	0.25	0.00	0.83	0.00	62.6
Cr	5.5	3.3	1.4	0.01	1.6	0.30	0.69	3.2	2.6	1.4	1.5	0.13	3.8	0.00	25.7
Co	0.46	2.1	0.58	0.00	0.86	0.41	0.55	1.2	1.1	0.90	0.18	0.06	1.2	0.00	9.7
Mo	93.2	13.2	4.0	0.03	46.3	1.6	4.7	11.1	1.2	0.79	5.2	5.2	27.5	0.06	214

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ぞれの総和；全国摂取量<sub>ave.</sub>)

TD試料(群)	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
10	4.3	6.0	3.7	9.2	8.2	6.5	5.9	5.9	4.4	3.5	5.8
11	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.09	0.00	0.00	0.0
総和	4.3	6.1	3.7	9.2	8.2	6.5	6.0	6.0	4.4	3.5	5.8

µg/man/day

表 3 10 群及び、11 群試料の分析値に基づくメチル水銀の全国・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<sub>ave.</sub>)

	TDI (µg/man/day)	摂取量 (µg/man/day)	対TDI比(%)
B	4800	1474	31
Al	14286	2242	16
Ni	200	138	69
Se	200	94	47
Cd	50	19	38
Sb	300	0.9	0.3
Ba	1000	460	46
U	10	1.5	15
MeHg	11.43	5.8	51
Pb	-	10.1	-
total As	-	230	-
iAs	-	17	-
total Hg	-	6.5	-
Sn	-	63	-
Cr	-	26	-
Co	-	9.7	-
Mo	-	214	-

表4 全国摂取量<sub>ave.</sub>の対TDI比 (2018年)



TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	73.4	56.5	43.6	47.1	55	13	24
2	101	117	105	95.2	104.5	9.2	8.8
3	26.4	27.4	27.2	30.8	28.0	2.0	7.0
4	0.095	0.466	0.333	0.363	0.31	0.16	50
5	222	212	216	215	216.3	4.6	2.1
6	160	159	175	217	178	27	15
7	178	226	165	170	185	28	15
8	144	259	233	228	216	50	23
9	140	153	137	146	144.2	7.1	4.9
10	46.9	45.9	40.7	44.4	44.5	2.7	6.1
11	11.3	12.0	11.7	11.6	11.64	0.31	2.7
12	28.6	33.0	22.7	26.2	28	4.3	16
13	217	243	239	227	231	12	5.3
14	16.9	5.4	12.8	6.9	10.5	5.4	51
総和	1366	1550	1430	1466	1453	77	5.3

表 5-1 1 地域におけるホウ素摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	8.7	0.00	8.6	0.00	4.3	5.0	115
2	88.5	133	94.1	128	111	23	21
3	27.6	26.7	29.2	27.7	27.8	1.0	3.7
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5	37.2	139	32.4	24.6	58	54	93
6	16.0	15.3	4.3	8.5	11.0	5.6	51
7	224	172	97.3	404	224	131	58
8	184	87.8	35.2	139	111	64	58
9	656	1286	638	612	798	326	41
10	234	81.6	187	190	173	65	37
11	66.2	94.8	87.8	62.8	78	16	20
12	27.2	99.7	22.8	25.7	44	37	85
13	401	442	352	388	396	37	9.4
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	1970	2578	1588	2011	2037	408.2	20

表 5-2 1 地域におけるアルミニウム摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	18.9	18.8	15.1	19.2	18.0	2.0	11
2	9.9	11.2	9.5	7.2	9.4	1.7	18
3	6.2	6.3	7.3	6.6	6.57	0.50	7.6
4	0.02	0.01	0.00	0.03	0.014	0.013	88
5	40.4	42.0	33.5	43.9	39.9	4.5	11
6	1.1	6.6	6.8	18.7	8.3	7.4	90
7	6.5	3.2	3.0	25.1	9	11	112
8	7.0	4.4	7.9	7.2	6.6	1.6	23
9	8.4	10.3	8.4	8.2	8.8	1.0	11
10	2.8	2.4	2.2	3.1	2.60	0.38	15
11	0.57	0.73	0.59	0.67	0.64	0.07	11
12	0.22	0.11	0.15	0.17	0.164	0.045	27
13	21.6	25.9	25.0	21.9	23.6	2.2	9.2
14	0.00	0.00	0.25	0.25	0.12	0.14	116
総和	123	132	120	162	134	19	14

表 5-3 1 地域におけるニッケル素摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	3.7	2.5	2.8	3.2	3.03	0.51	17
2	15.4	16.5	17.5	21.8	17.8	2.8	16
3	1.4	1.5	1.7	1.2	1.46	0.21	15
4	0.06	0.11	0.08	0.10	0.086	0.022	26
5	1.2	2.3	1.0	2.2	1.67	0.67	40
6	0.43	0.13	0.00	0.10	0.17	0.19	113
7	0.21	0.39	0.11	0.15	0.21	0.12	58
8	0.47	1.1	1.1	0.57	0.80	0.33	41
9	0.00	0.62	0.00	0.00	0.15	0.31	200
10	29.4	28.8	30.4	30.2	29.72	0.77	2.6
11	30.1	30.2	29.6	29.5	29.85	0.32	1.1
12	3.1	3.2	3.3	2.9	3.12	0.15	4.8
13	6.1	7.3	8.4	6.9	7.2	1.0	13
14	0.23	0.00	0.27	0.00	0.12	0.14	116
総和	91.7	94.6	96.3	99.0	95.4	3.1	3.2

表 5-4 1 地域におけるセレン素摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	9.9	12.4	8.8	5.5	9.2	2.9	31
2	2.4	2.4	2.5	2.6	2.46	0.10	4.0
3	0.38	0.49	0.37	0.42	0.41	0.06	14
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	200
5	1.1	0.87	0.71	0.84	0.89	0.18	20
6	0.14	0.09	0.06	0.10	0.099	0.031	31
7	1.9	1.6	0.97	0.72	1.30	0.55	42
8	2.4	3.3	2.8	2.5	2.76	0.43	15
9	0.03	0.00	0.03	0.02	0.020	0.014	73
10	1.0	0.74	3.2	0.91	1.5	1.2	79
11	0.08	0.04	0.11	0.11	0.086	0.033	38
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0008	0.0015	200
13	0.91	0.92	0.96	0.96	0.939	0.027	2.9
14	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	20.3	22.9	20.6	14.7	19.6	3.5	18

表 5-5 1 地域におけるカドミウム摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	0.06	0.10	0.06	0.07	0.073	0.017	23
2	0.08	0.11	0.08	0.08	0.086	0.019	22
3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.031	0.002	7.3
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
9	0.25	0.38	0.82	0.27	0.43	0.27	62
10	0.05	0.07	0.07	0.05	0.059	0.009	15
11	0.03	0.06	0.09	0.20	0.093	0.075	81
12	0.00	0.03	0.00	0.00	0.008	0.016	200
13	0.08	0.00	0.08	0.07	0.058	0.039	67
14	0.00	0.05	0.00	0.00	0.012	0.025	200
総和	0.58	0.84	1.2	0.77	0.85	0.27	32

表 5-6 1 地域におけるアンチモン摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	20.9	18.8	16.4	19.3	18.9	1.8	10
2	72.5	76.1	82.1	95.7	82	10	13
3	16.3	13.5	17.6	15.1	15.6	1.8	11
4	0.77	0.46	1.1	0.56	0.73	0.29	40
5	53.5	62.2	40.1	64.9	55	11	20
6	31.4	18.2	22.0	62.7	34	20	60
7	104	110	63.5	34.9	78	35	45
8	65.7	92.5	41.4	112	78	31	39
9	20.0	22.9	19.9	19.4	20.5	1.6	7.7
10	7.0	4.0	6.9	5.9	5.9	1.4	24
11	13.0	14.7	14.4	14.8	14.22	0.82	5.7
12	11.0	12.6	9.2	12.0	11.2	1.5	13
13	80.7	72.4	78.6	82.8	78.6	4.5	5.7
14	1.7	1.7	2.1	1.47	1.74	0.27	15
総和	499	520	415	541	494	55	11

表 5-7 1 地域におけるバリウム摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	0.19	0.14	0.23	0.12	0.167	0.048	29
2	0.28	0.77	0.30	0.31	0.42	0.24	57
3	0.06	0.05	0.06	0.06	0.0598	0.0048	8.1
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5	0.09	0.44	0.05	0.09	0.17	0.19	112
6	0.00	0.00	0.05	0.10	0.039	0.049	127
7	0.25	0.25	0.20	0.38	0.271	0.078	29
8	0.54	0.45	0.46	1.4	0.72	0.47	65
9	0.86	0.94	0.83	0.81	0.858	0.056	6.5
10	0.46	0.19	0.29	0.32	0.31	0.11	36
11	0.15	0.05	0.09	0.21	0.123	0.069	56
12	0.00	0.15	0.00	0.00	0.037	0.073	200
13	0.49	0.49	0.45	0.55	0.494	0.039	7.9
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	3.4	3.9	3.0	4.4	3.66	0.60	16

表 5-8 1 地域における鉛摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (μg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	
2	0.065	0.047	0.040	0.062	0.053	0.012	23
3	0.004	0.004	0.004	0.004	0.00	0.00	6.8
4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	
5	0.014	0.074	0.014	0.010	0.028	0.031	110
6	0.000	0.002	0.000	0.000	0.00	0.00	200
7	0.009	0.010	0.007	0.015	0.01	0.00	33
8	2.2	0.62	1.5	0.39	1.16	0.82	71
9	0.042	0.045	0.044	0.038	0.04	0.00	6.6
10	0.157	0.122	0.259	0.172	0.177	0.058	33
11	0.025	0.014	0.021	0.015	0.019	0.005	28
12	0.002	0.014	0.013	0.004	0.008	0.006	73
13	0.034	0.058	0.033	0.032	0.039	0.012	32
14	0.000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00	0.00	
総和	2.5	1.0	1.9	0.74	1.55	0.83	53

表 5-9 1 地域におけるウラン摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (μg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	14.4	15.5	15.7	10.9	14.1	2.2	16
2	1.3	0.95	0.51	1.2	1.00	0.36	36
3	0.07	0.14	0.13	0.07	0.102	0.038	37
4	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	135
5	0.17	0.22	0.24	0.21	0.210	0.030	14
6	0.28	0.13	0.20	0.05	0.16	0.10	60
7	0.09	0.10	0.07	0.10	0.088	0.016	18
8	136	132	108	116	123	13	11
9	0.12	0.20	0.17	0.13	0.156	0.038	24
10	129	157	118	152	139	19	14
11	0.38	1.0	0.33	0.32	0.51	0.34	67
12	0.00	0.05	0.00	0.00	0.011	0.023	200
13	6.4	8.5	7.6	6.6	7.3	0.98	13
14	0.05	0.09	0.04	0.00	0.045	0.037	80
総和	288	316	251	288	286	27	9.4

表 5-10 1 地域における総ヒ素摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	14.8	10.3	14.4	11.2	12.7	2.2	18
2	0.62	0.31	0.34	0.39	0.42	0.14	34
3	0.06	0.17	0.08	0.07	0.096	0.051	53
4	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	73
5	0.09	0.15	0.18	0.08	0.123	0.048	39
6	0.39	0.17	0.14	0.11	0.20	0.13	64
7	0.11	0.09	0.11	0.16	0.116	0.030	26
8	2.3	2.3	2.4	1.9	2.21	0.21	9.4
9	0.00	0.33	0.00	0.00	0.08	0.17	200
10	0.30	0.10	0.15	0.19	0.183	0.084	46
11	0.06	0.26	0.04	0.04	0.10	0.11	104
12	0.00	0.08	0.00	0.00	0.021	0.042	200
13	1.4	2.8	1.5	1.5	1.79	0.66	37
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	20.2	17.1	19.3	15.6	18.0	2.1	11

表 5-11 1 地域における無機ヒ素摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	0.99	0.00	0.00	0.00	0.25	0.49	200
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
3	0.00	0.00	0.00	0.06	0.015	0.029	200
4	0.12	0.00	0.00	0.00	0.029	0.059	200
5	0.00	0.25	0.00	0.00	0.06	0.13	200
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8	3044	0.00	0.00	0.00	761	1522	200
9	0.00	0.00	3.95	0.00	1.0	2.0	200
10	0.30	0.14	0.00	0.00	0.11	0.14	131
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
13	0.00	0.25	0.47	0.24	0.24	0.19	81
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	3045	0.64	4.4	0.30	763	1522	200

表 5-12 1 地域におけるスズ摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	0.24	0.31	0.30	0.15	0.249	0.071	28
2	1.7	3.0	1.4	1.6	1.90	0.72	38
3	1.1	1.3	1.5	1.2	1.27	0.17	13
4	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	26
5	0.78	2.1	0.82	0.70	1.09	0.65	60
6	0.13	0.37	0.23	0.23	0.24	0.10	43
7	0.29	0.60	0.24	0.64	0.44	0.21	47
8	0.92	0.82	0.46	0.37	0.64	0.27	41
9	0.59	2.2	0.44	0.59	0.96	0.83	87
10	0.75	0.74	0.59	1.3	0.84	0.30	36
11	1.7	6.1	1.4	1.5	2.7	2.3	87
12	0.18	0.22	0.10	0.10	0.152	0.060	40
13	2.7	2.9	2.5	2.7	2.73	0.18	6.6
14	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	11.0	20.7	9.9	11.1	13.2	5.0	38

表 5-13 1 地域におけるクロム摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	0.45	0.37	0.31	0.39	0.382	0.056	15
2	0.79	0.98	0.78	0.91	0.86	0.10	11
3	0.60	0.75	0.54	0.57	0.612	0.093	15
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	82
5	1.1	1.1	0.85	1.0	1.02	0.12	12
6	0.24	0.71	0.83	0.36	0.53	0.28	53
7	0.65	0.62	0.80	0.61	0.67	0.088	13
8	1.0	1.2	1.4	1.2	1.19	0.15	12
9	0.92	0.98	0.93	0.97	0.949	0.030	3.2
10	1.1	0.70	1.5	0.99	1.08	0.35	33
11	0.15	0.19	0.15	0.13	0.155	0.027	17
12	0.05	0.05	0.05	0.07	0.055	0.008	14
13	1.4	1.3	1.5	1.2	1.35	0.12	8.9
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
総和	8.4	9.0	9.7	8.4	8.85	0.60	6.8

表 5-14 1 地域におけるコバルト摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	95.6	62.0	79.8	64.5	75	16	21
2	14.3	13.1	12.6	14.6	13.63	0.93	6.8
3	2.5	4.7	4.4	2.8	3.6	1.1	30
4	0.00	0.06	0.02	0.02	0.025	0.026	103
5	35.4	36.0	31.5	31.8	33.7	2.3	7.0
6	0.91	1.5	0.83	2.1	1.34	0.59	44
7	4.2	4.0	3.8	5.3	4.32	0.64	15
8	5.8	11.3	11.6	9.2	9.5	2.7	28
9	1.4	1.2	4.0	1.3	2.0	1.3	68
10	0.95	0.80	0.56	0.93	0.81	0.18	22
11	4.9	7.8	4.4	3.8	5.2	1.8	34
12	5.1	5.4	4.6	5.4	5.11	0.37	7.1
13	30.2	37.5	37.9	41.6	36.8	4.8	13
14	0.21	0.15	0.22	0.12	0.175	0.048	28
総和	201	186	196	183	192	8.6	4.5

表 5-15 1 地域におけるモリブデン摂取量の季節変動

TD試料(群)	摂取量 (µg/man/day)				Average	SD	RSD%
	March	August	October	December			
1	0.16	0.27	0.27	0.30	0.249	0.062	25
2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	42
3	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	30
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	31
6	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	29
7	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02	0.01	42
8	0.03	0.04	0.03	0.10	0.05	0.03	64
9	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	200
10	4.8	3.9	3.6	6.2	4.6	1.2	25
11	0.09	0.50	0.18	0.14	0.23	0.19	81
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	200
13	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	4.8
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	200
総和	5.1	4.8	4.1	6.8	5.2	1.1	22

表 5-16 1 地域における総水銀摂取量の季節変動



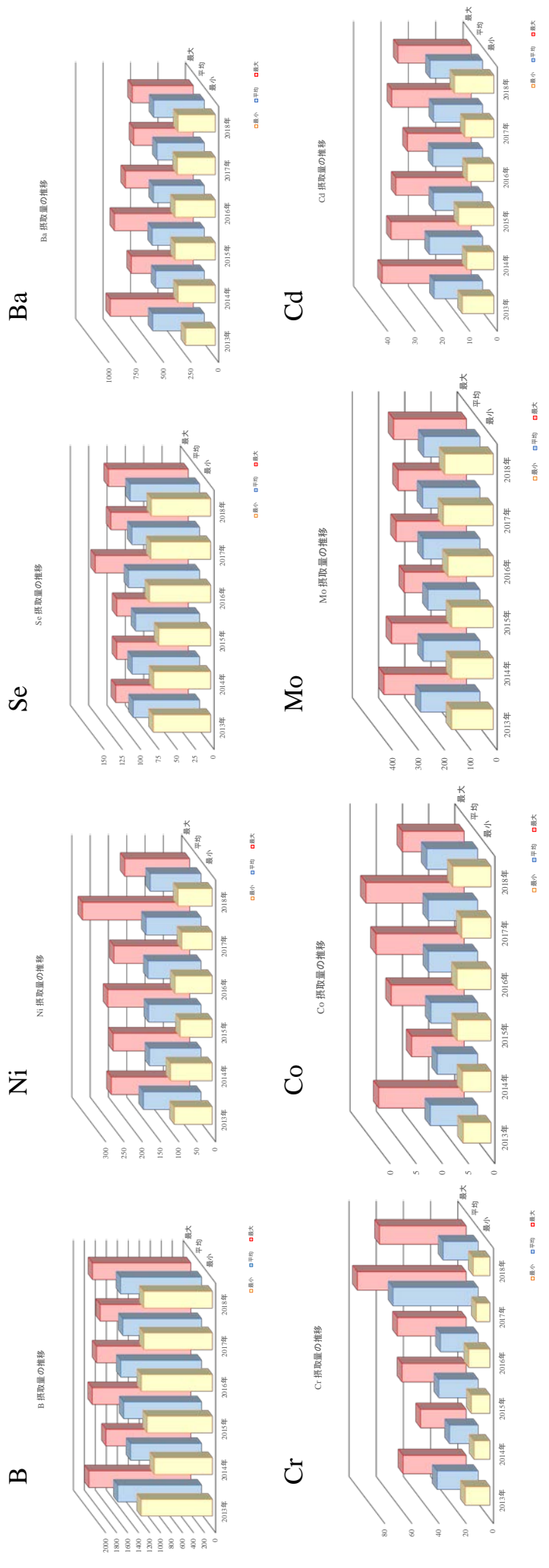


図 1-1 元素類摂取量の推移(2013-2018)―摂取量変動の小さな元素；ホウ素、ニッケル、セレン、バリウム、クロム、コバルト、モリブデン、カドミウム

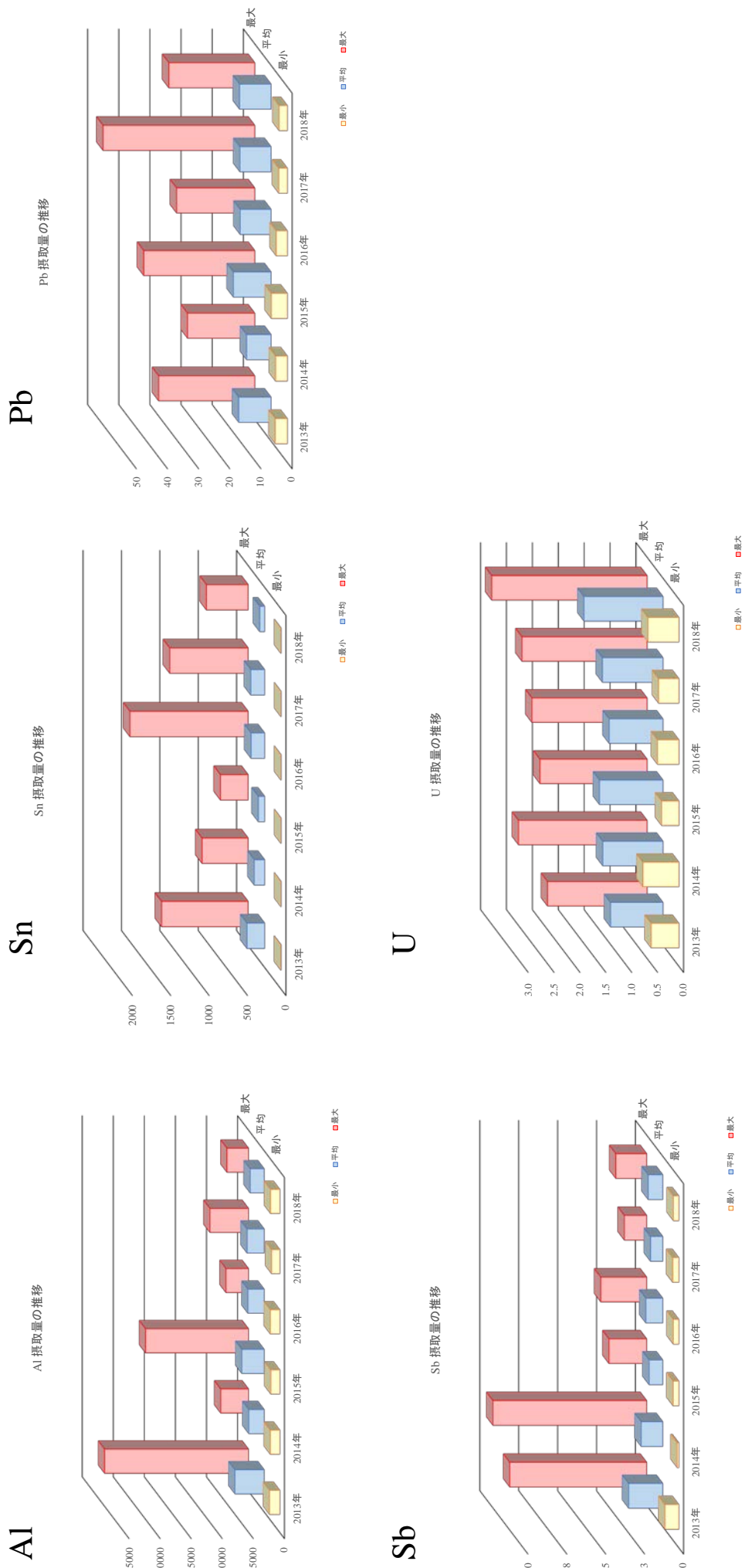


図 1-2 元素類摂取量の推移(2013-2018)摂取量変動の比較的大きな元素；アルミニウム、スズ、鉛、アンチモン、ウラン

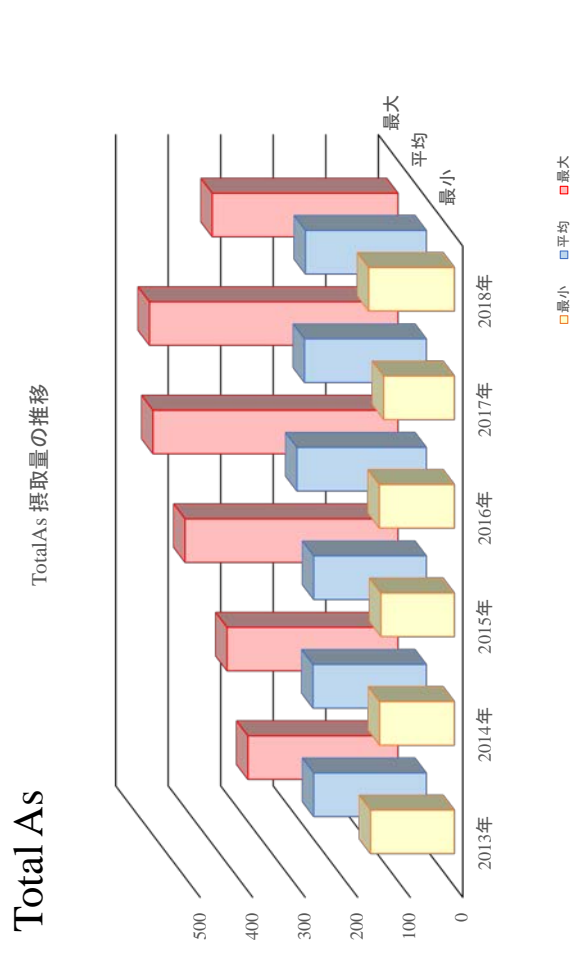
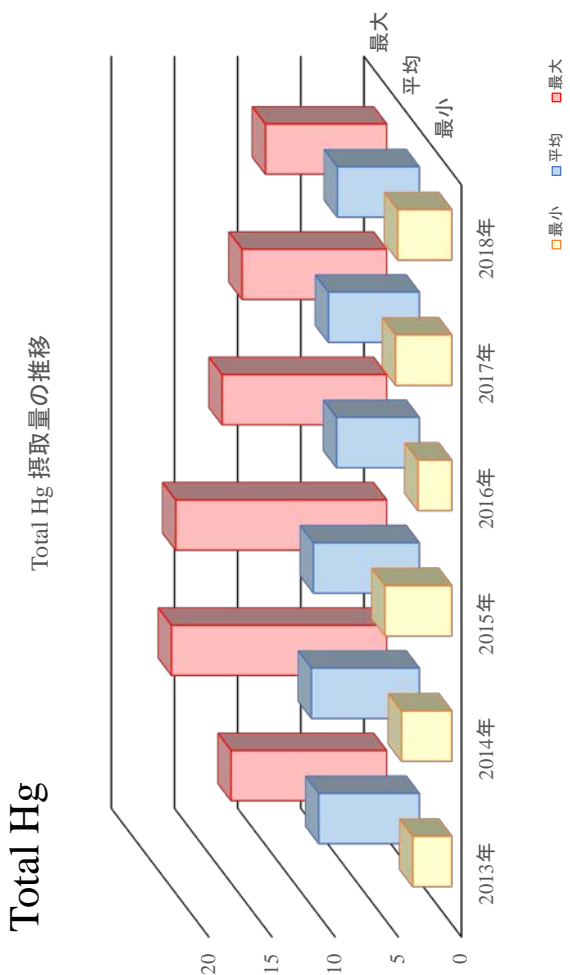
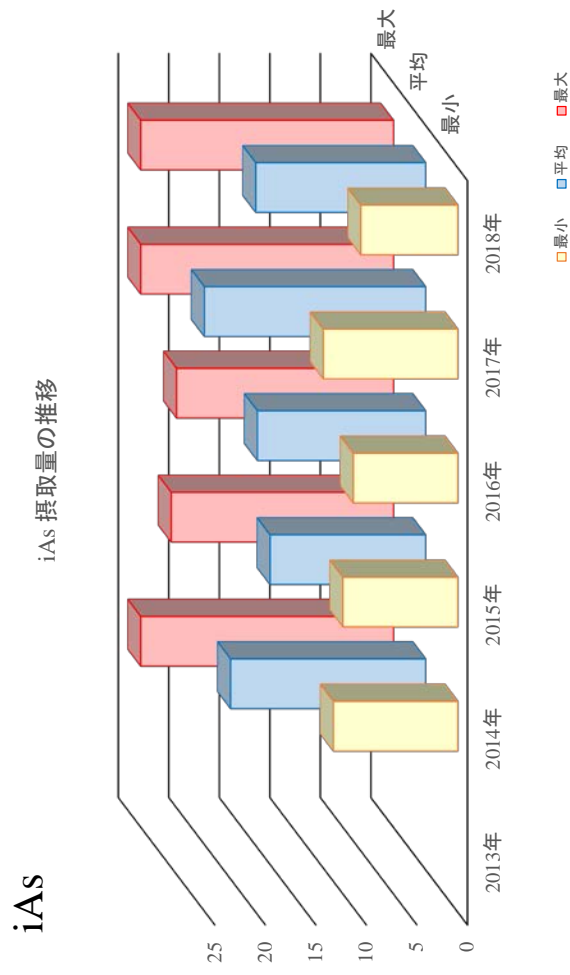
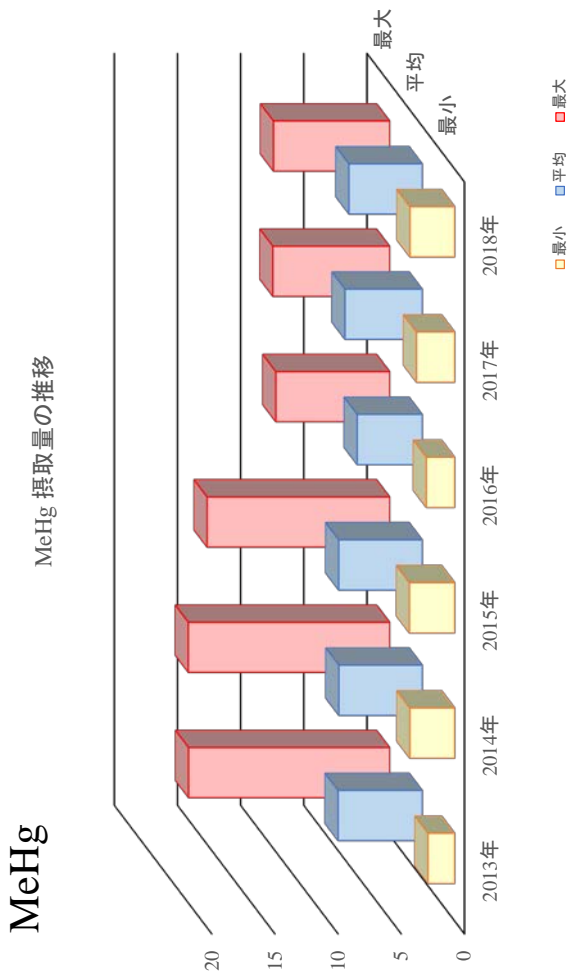


図 1-3 元素類摂取量の推移(2013-2018)－総水銀、メチル水銀、総ヒ素、無機ヒ素

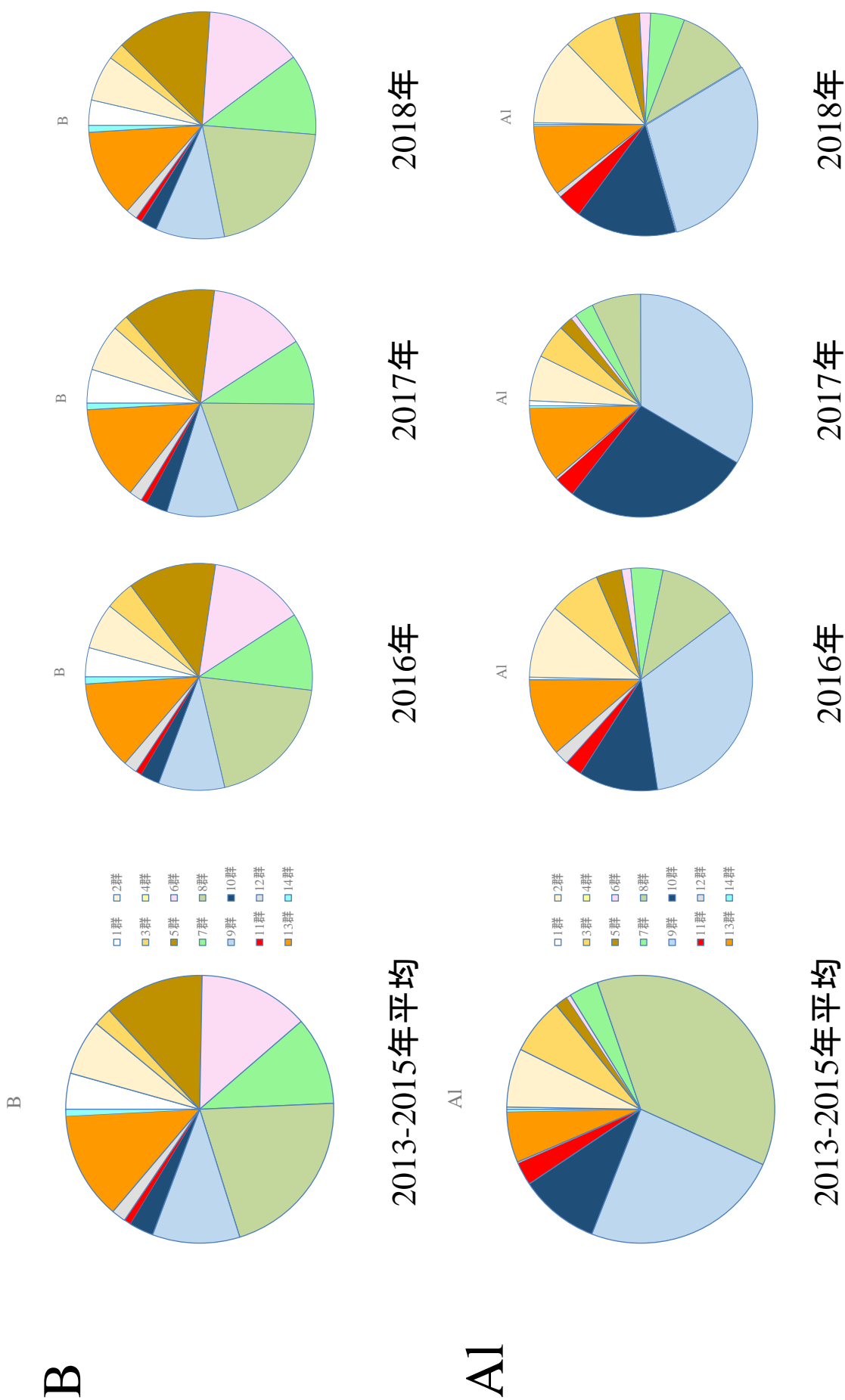


図 2-1 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率（ホウ素とアルミニウム）

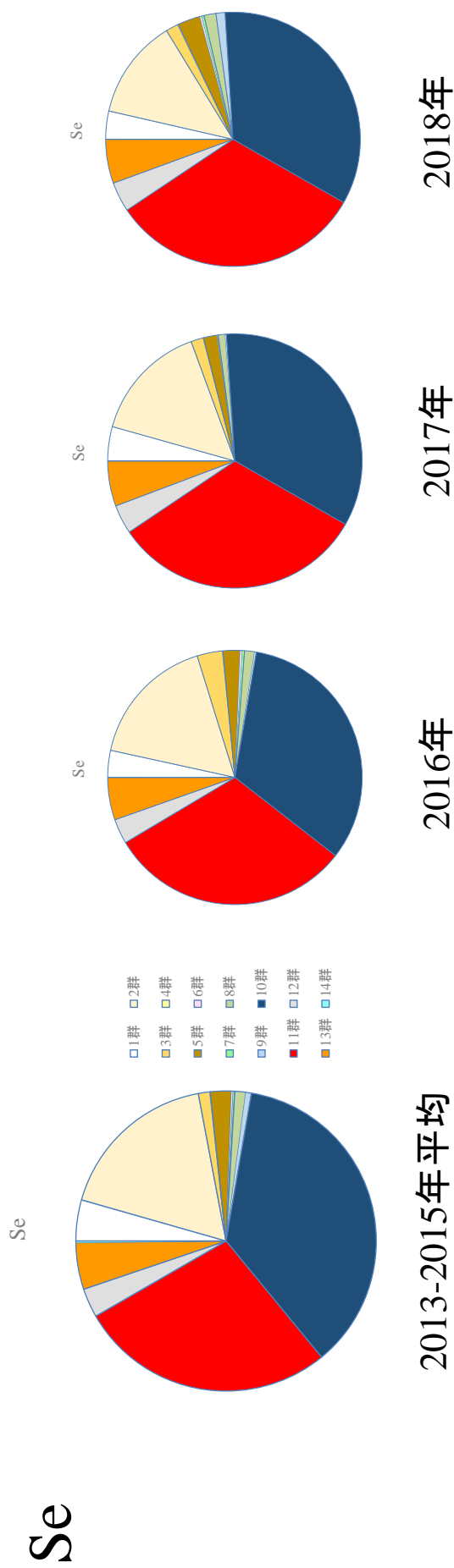
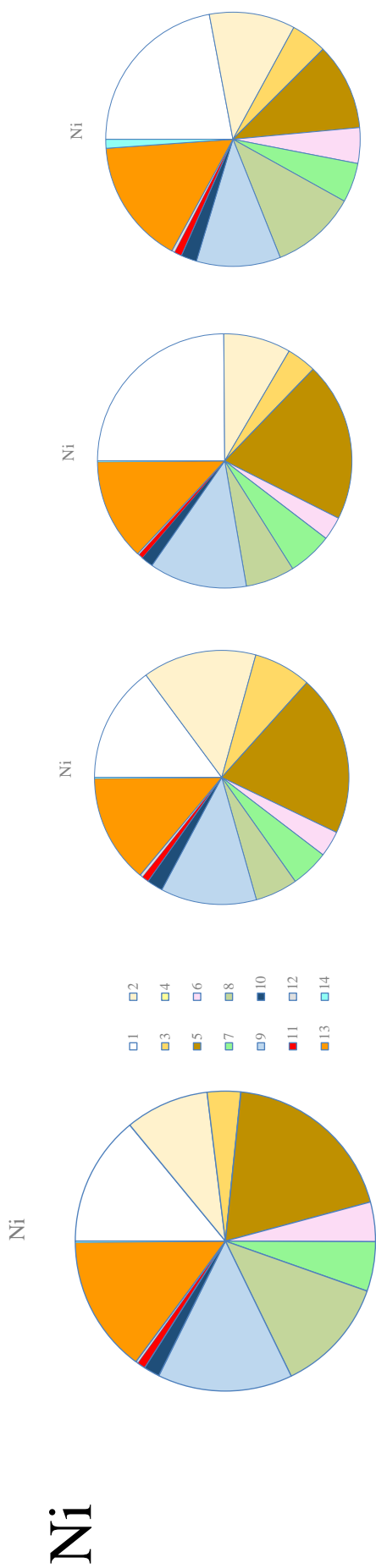
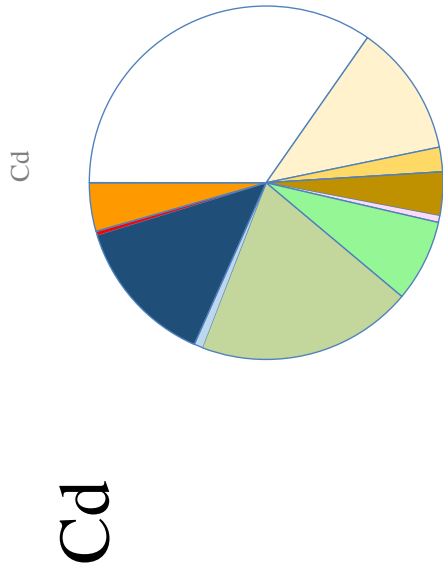
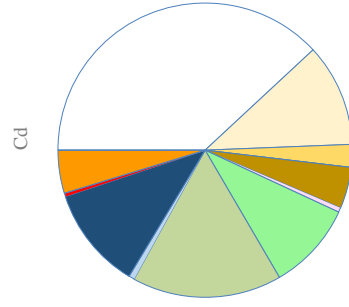
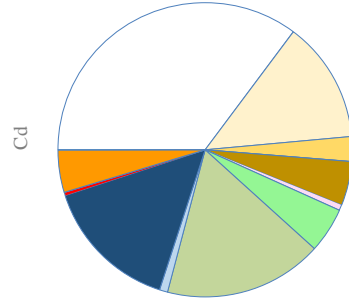
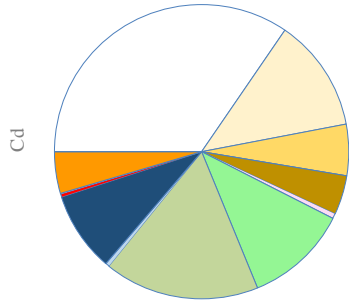


図 2-2 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率（ニッケルとセレン）



- 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

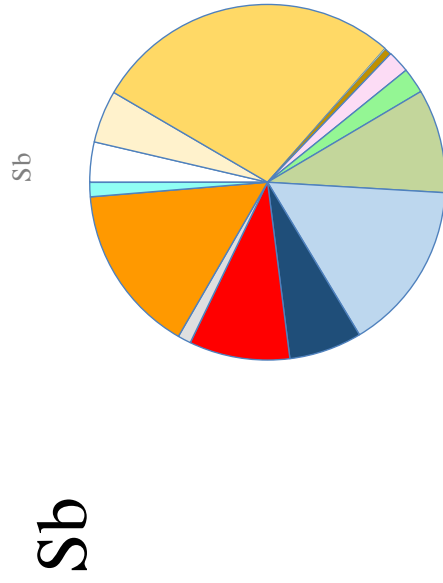


2013-2015年平均

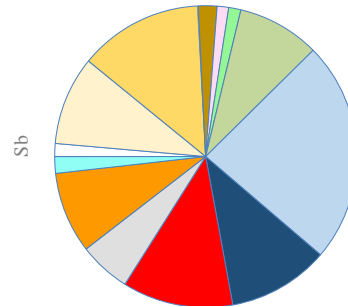
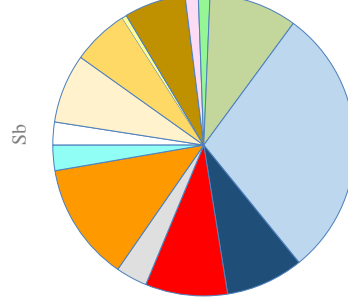
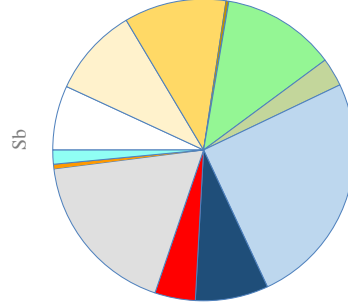
2016年

2017年

2018年



- 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



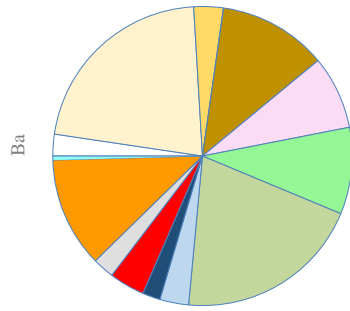
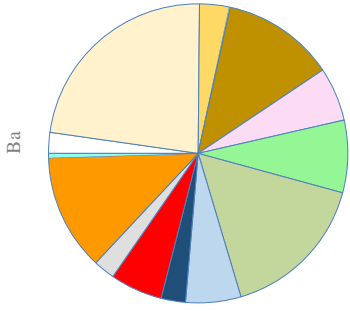
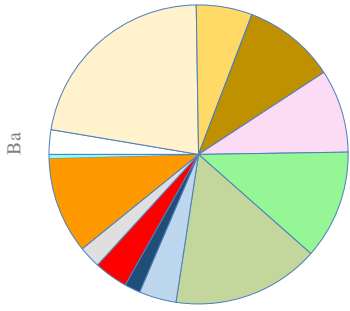
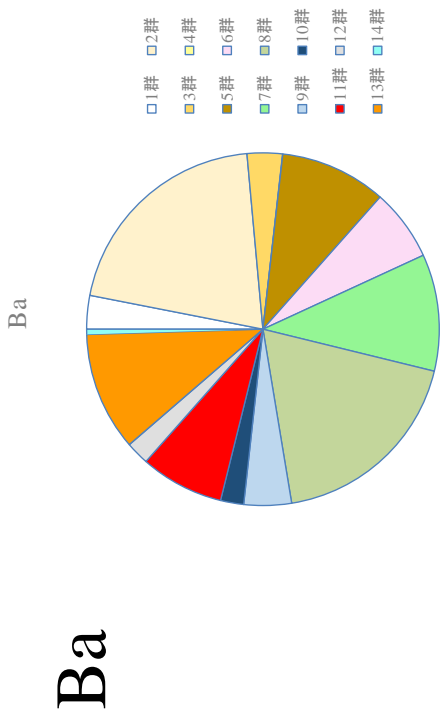
2013-2015年平均

2016年

2017年

2018年

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

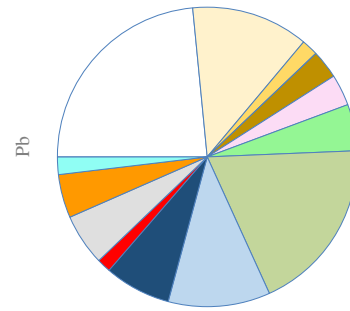
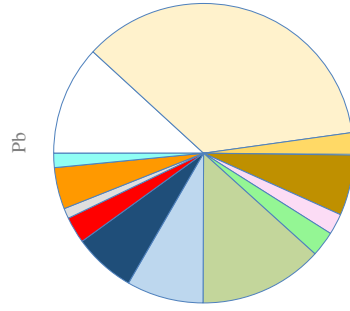
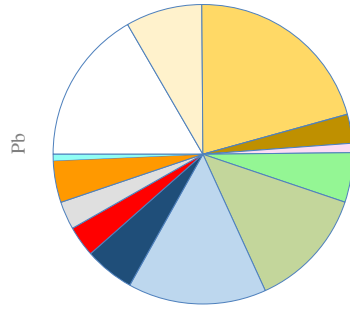
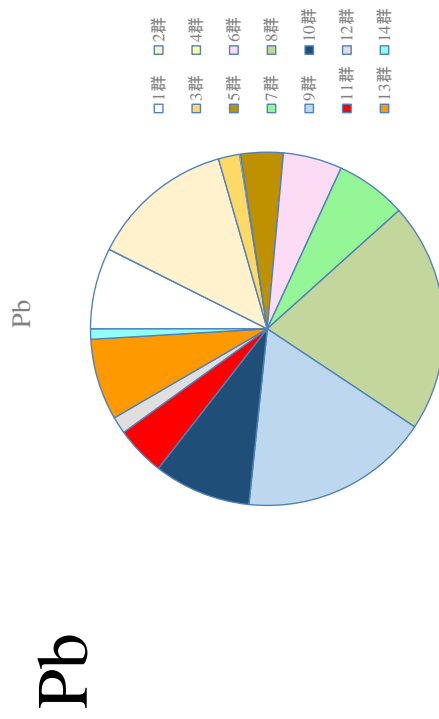


2013-2015年平均

2016年

2017年

2018年



2013-2015年平均

2016年

2017年

2018年

図 2-4 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率（バリウムと鉛）

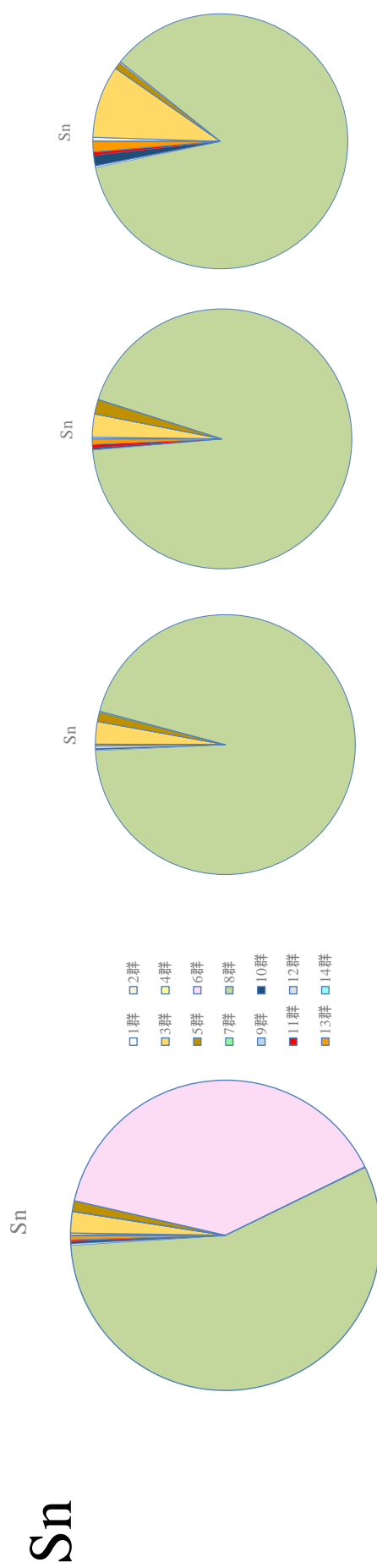
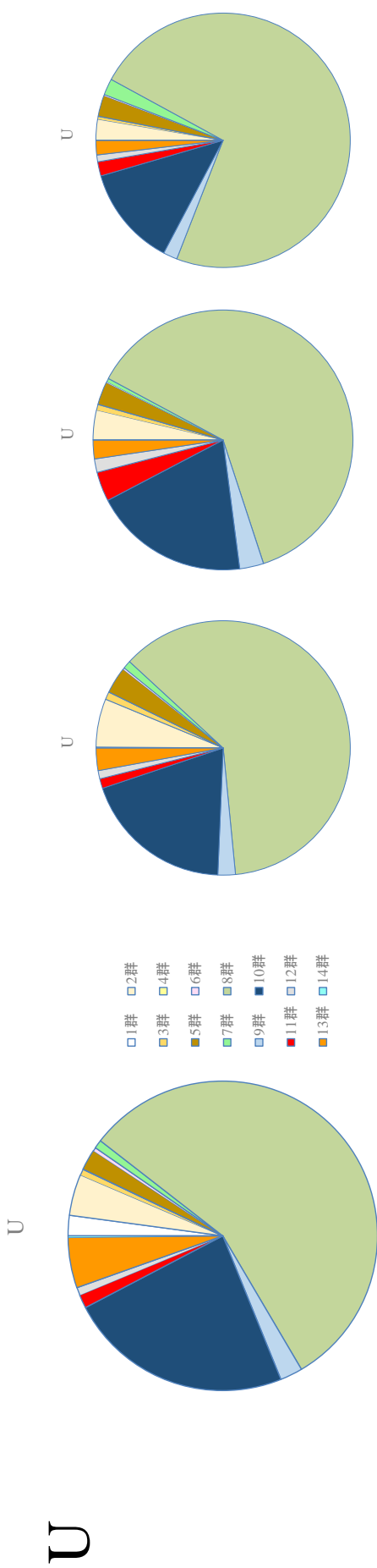
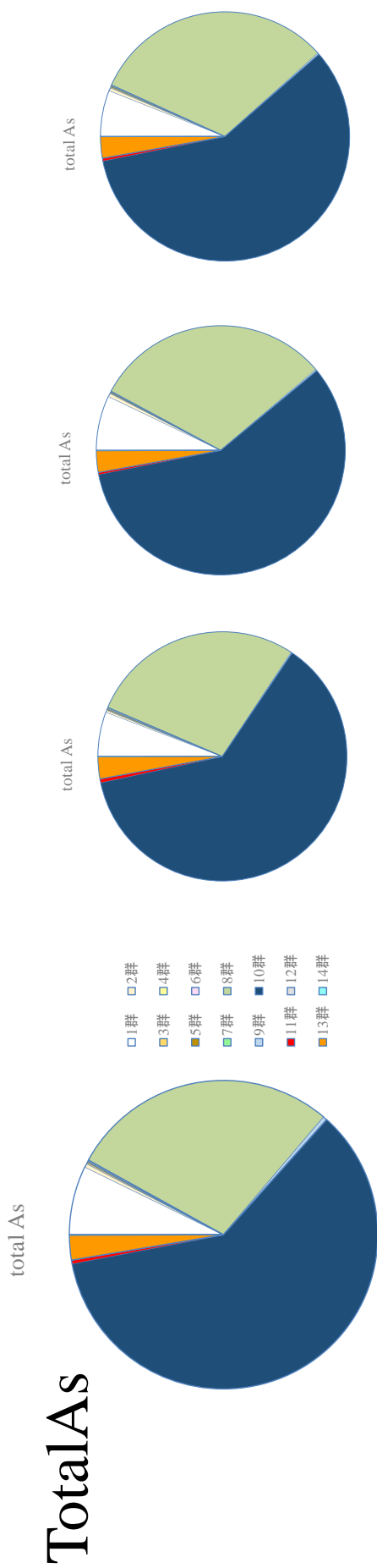
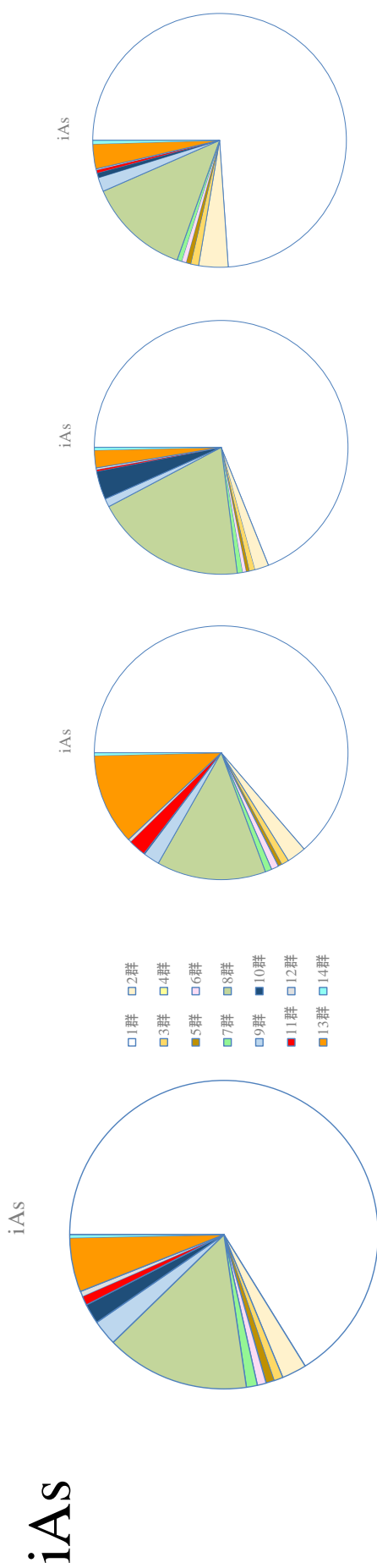


図 2-5 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (ウランとスズ)





2013-2015年平均      2016年      2017年      2018年



2013-2015年平均      2016年      2017年      2018年

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

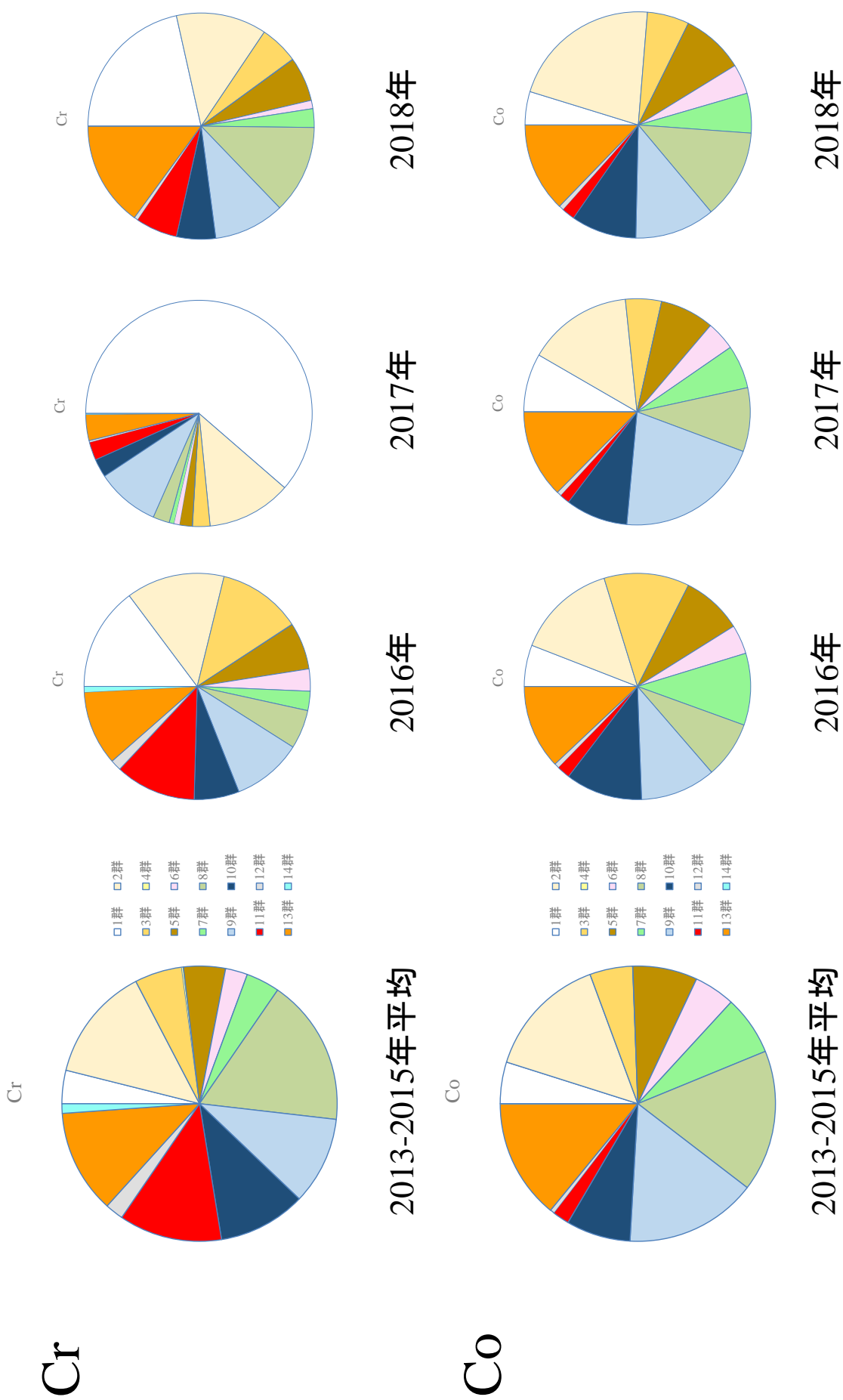
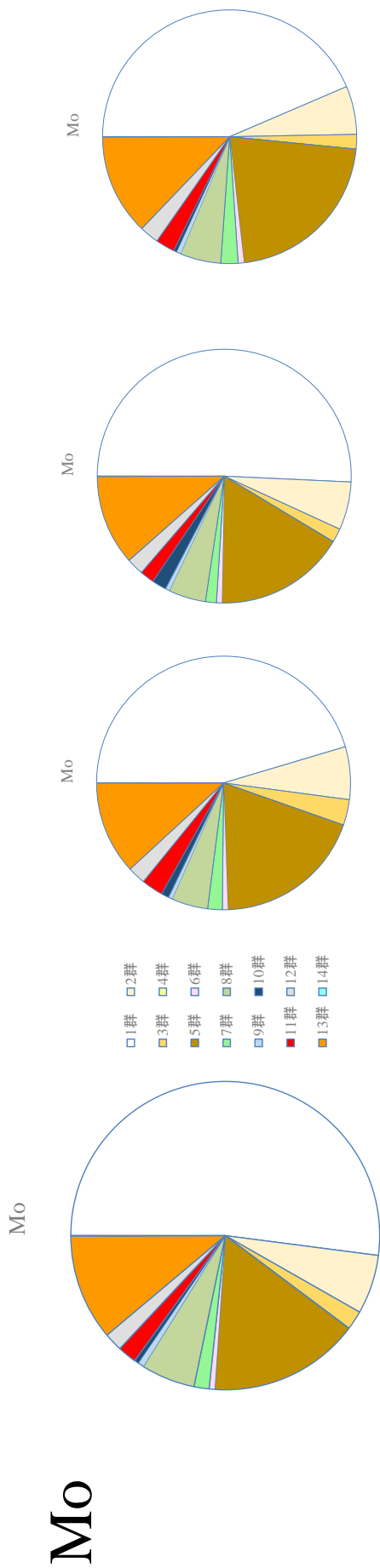


図 2-7 各元素の総摂取量に対する各群摂取量の寄与率 (クロムとコバルト)

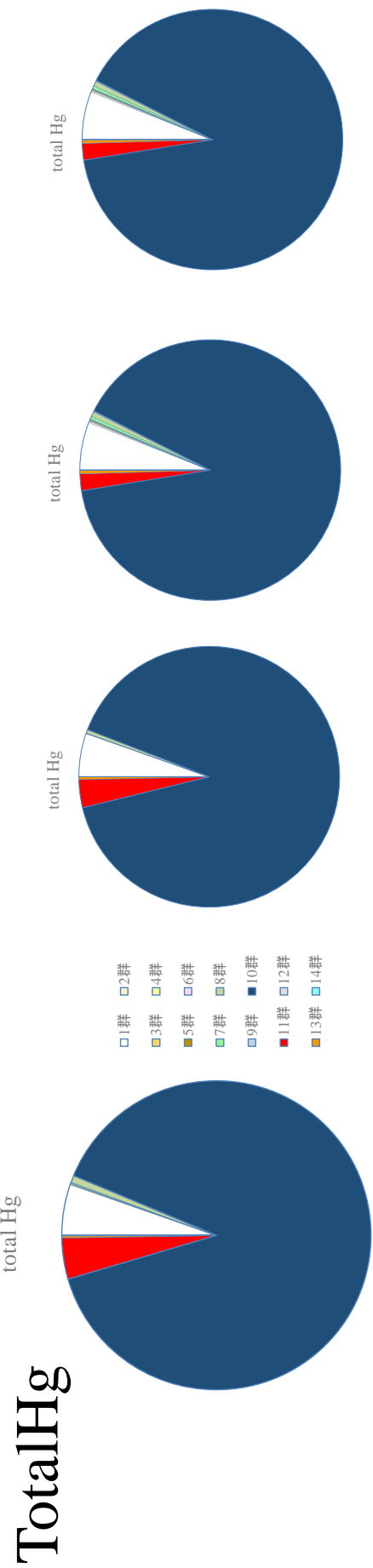


2018年

2017年

2016年

2013-2015年平均



2018年

2017年

2016年

2013-2015年平均

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

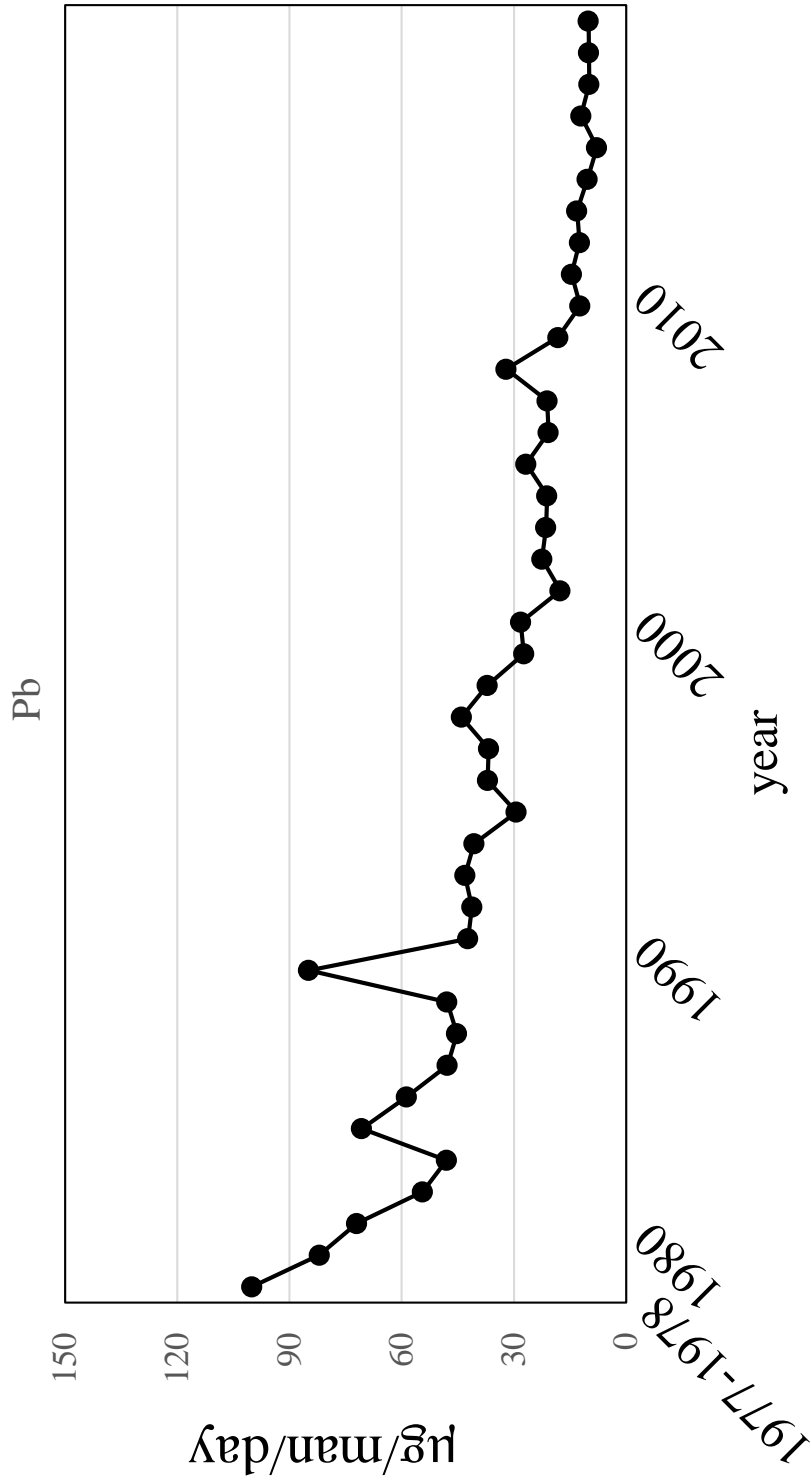


図3 鉛摂取量の経年変化 (1977-2018)

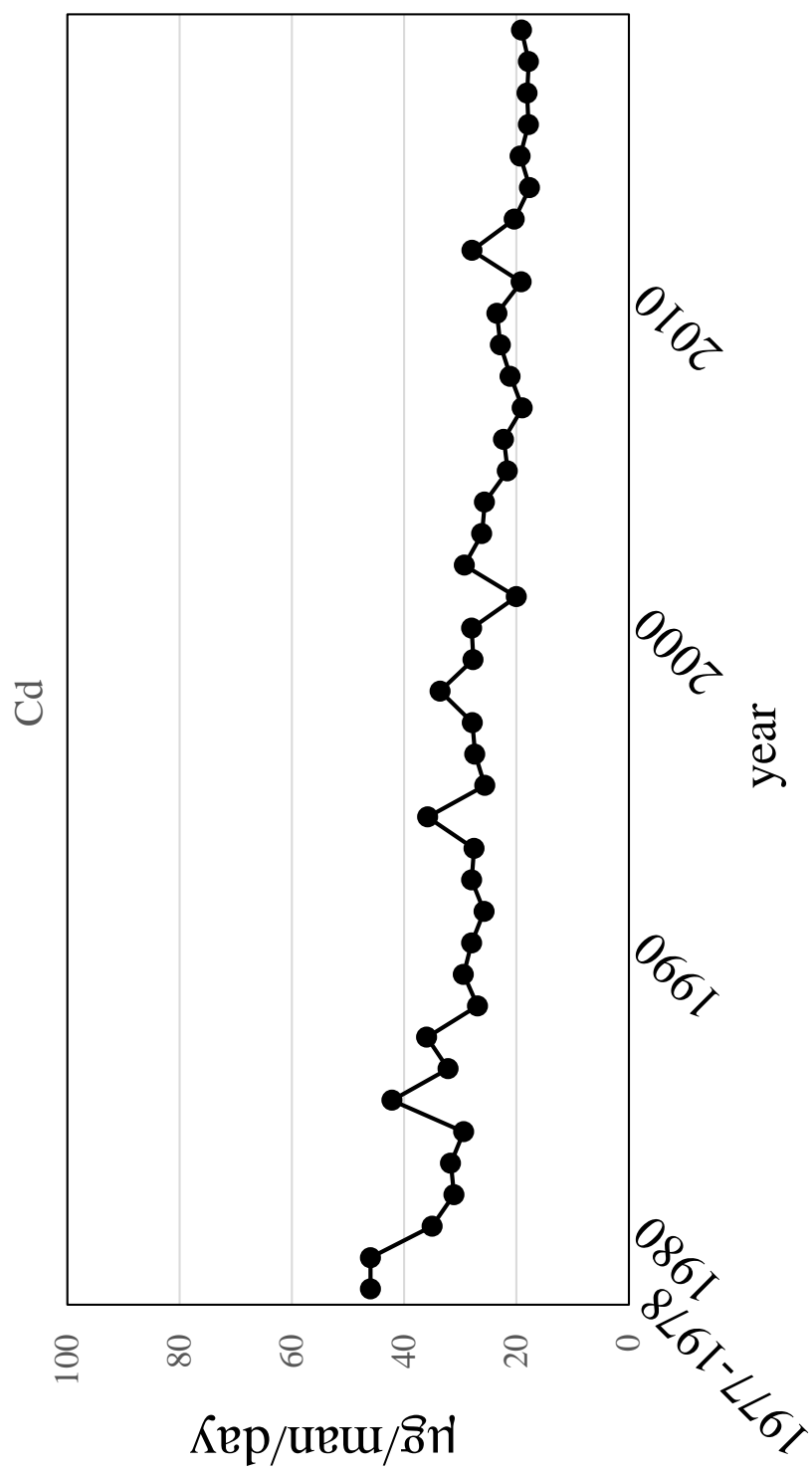


図4 カドミウム摂取量の経年変化 (1977-2018)

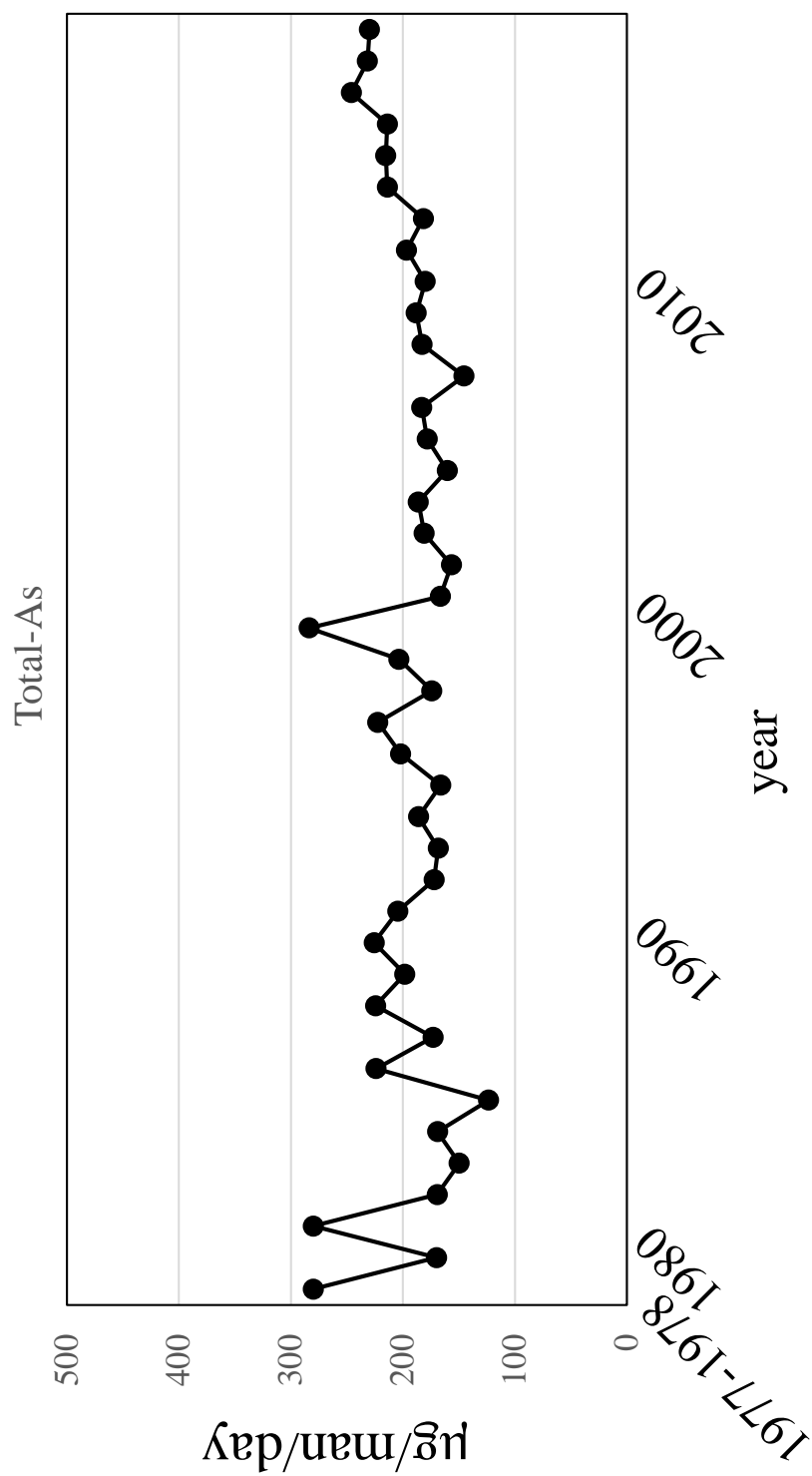


図5 総ヒ素摂取量の経年変化 (1977-2018)

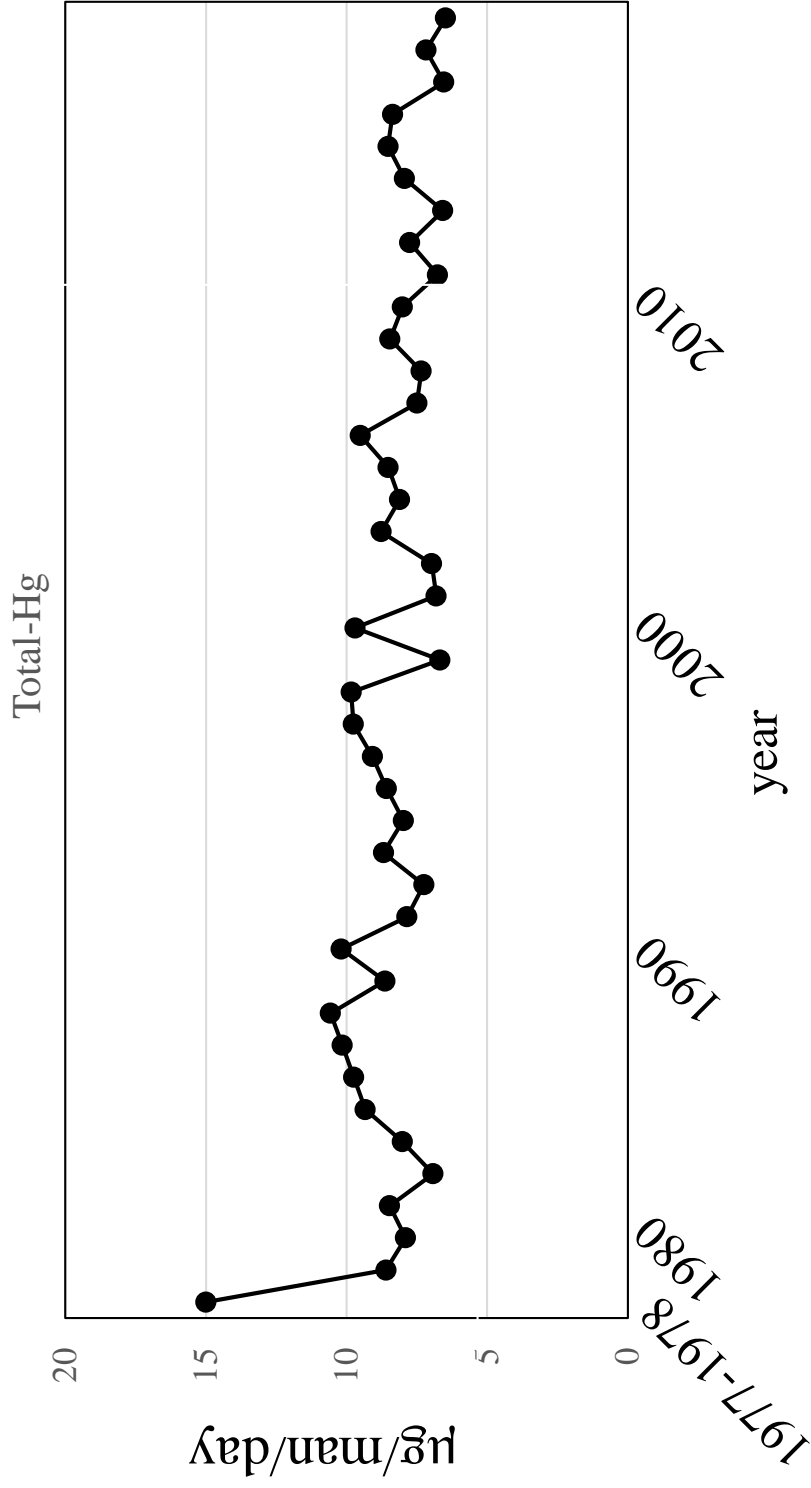


図 6 総水銀摂取量の経年変化 (1977-2018)

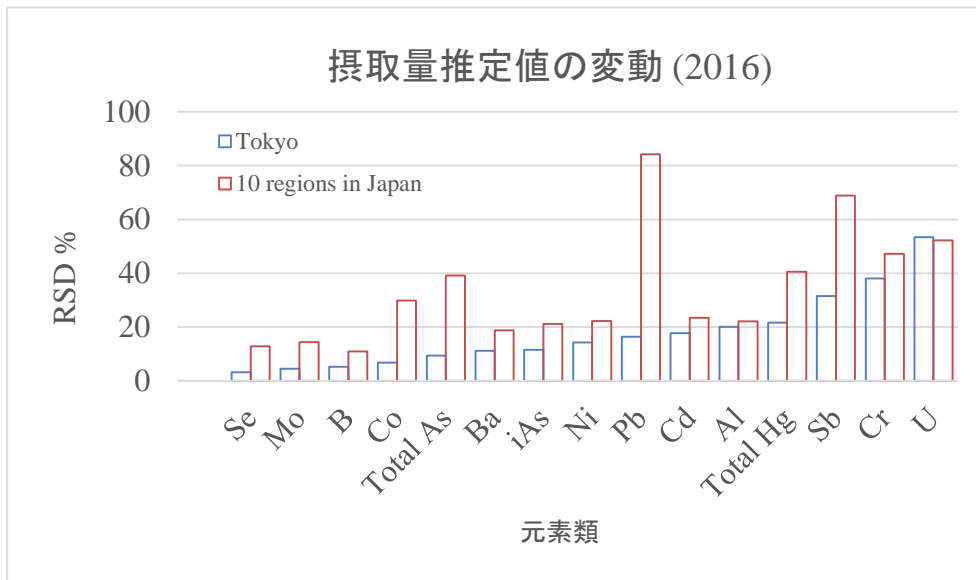


図 7-1 摂取量変動の大きさの比較(1 地域四季 vs 全国 10 地域 1 年間) (スズを除く)

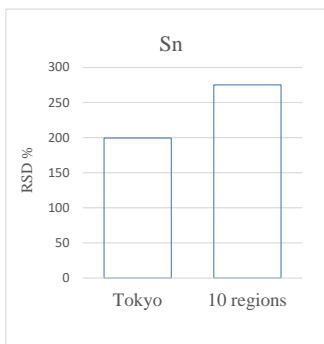


図 7-2 摂取量変動の大きさの比較(1 地域四季 vs 全国 10 地域 1 年間) (スズ)

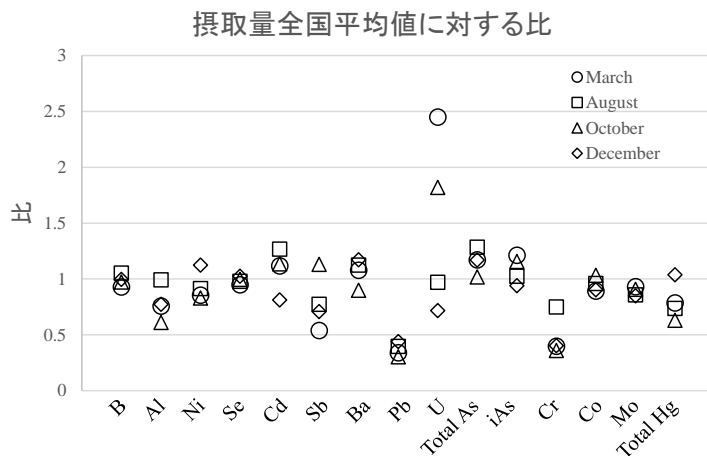


図 8 地域四季摂取量と全国平均摂取量との比較



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地域で調製したトータルダイエット(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する。また、2016年から2018年の間に特定1地域で調製した3年間分のTD試料の分析を通じ、デクロラン類の汚染実態と摂取量の変化を検証する。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。一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、昨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、7種類のデクロラン類の平均摂取量は、7600 pg/man/day(最小摂取量：4900 pg/man/day、最大摂取量：9200 pg/man/day)と推定された。2016年から2018年の間に特定1地域で調製された3年間分のTD試料を分析した今年度の研究の結果として、当該地域におけるデクロラン類の摂取量は2016年では7100 pg/man/day、2017年では5200 pg/man/day、2018年では4800 pg/man/dayと推定された。

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、様々な用途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<sup>1)2)</sup>。DP はアメリカの OxyChem 社と中国の Anpon 社によって生産されており、2010 年頃の生産量は 4500 t 以上と推定されている<sup>3)4)</sup>。しかし最近の生産量や使用量に関する情報はない。

Dec 602 は、DP の副生成物であり<sup>5)</sup>、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<sup>6)</sup>。Dec 603 は Aldrin 及び Dieldrin の不純物として検出されている<sup>7)</sup>。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<sup>8)</sup>や電気機器用のシリコングリース<sup>9)</sup>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<sup>7)</sup>。Dec 602、Dec 603、Dec 604 及び CP の生産量や使用状況に関する情報は無いが、国内外において様々な環境媒体からこれらのデクロラン類が検出されている<sup>10)11)12)</sup>。

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<sup>2)</sup>。なお、比較対象として 2,4,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin (TeCDD)の物理化学的性質を併せて示す<sup>13)</sup>。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-水分配比较高いため、環境中での残留性や生物濃縮性が示唆される。そのため、食品を汚染し、汚染した食品の消費を通じて摂取される可能性があるが、汚染実態や摂取量に関する報告は少ない。DP に関しては少ない事例ではあるが、Kakimoto 等により、国内の魚介類の汚染実態調査や日本人の摂取量推定の結果が報告されている<sup>14)15)</sup>。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<sup>16)17)</sup>。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<sup>18) 19) 20)</sup>。

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

## 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、特定 1 地域で 2016 年から 2018 年までの各年で MB 方式により調製された TD 試料を用いた。TD 試料の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 <sup>13</sup>C-ラベル

体)及び Dec 602(<sup>13</sup>C-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。シリジスパイクには Wellington Laboratories 製の <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,2',3,4,4',5,5'-heptabromodiphenylether (<sup>13</sup>C-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。硫酸は富士フイルム和光純薬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 Merck 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 製 A 7890 を MS は Waters 製 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°C、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、ダイオキシソフリーオーブンで 450 °C、4 時間加熱処理した。TD 試料(4群(油脂類)を除く) 約 10 g をビーカーに精秤し、凍結乾燥後、ガラスビーズを加えて混合し、クリーンアップスパイク ( $^{13}\text{C}_{10}$ -Dechlorane、 $^{13}\text{C}_{10}$ -Dec 602、 $^{13}\text{C}_{10}$ -*syn*-DP 及び  $^{13}\text{C}_{10}$ -*anti*-DP を各 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、フロリジルカラムで精製し、精製液を 2 mL に定容した。DPs 測定のために精製液 1 mL を分取、濃縮し、測定バイアルに移し、シリンジスパイク ( $^{13}\text{C}$ -PBDE180 を 125 pg 相当)を添加した。ノナンで全量を約 25  $\mu\text{L}$  としたものを測定溶液とし、このうち 1  $\mu\text{L}$  を HRGC/HRMS に注入して測定した。

DPs 以外のデクロラン類を測定するために、精製液 1 mL 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<sup>21)</sup>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 ( $^{13}\text{C}$ -PBDE180 を 125 pg 相当)を添加した。ノナンで全量を約 25  $\mu\text{L}$  としたものを測定溶液とし、このうち 1  $\mu\text{L}$  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。

## C. D. 研究結果及び考察

### 1. TD 試料におけるデクロラン類濃度

2016 年から 2018 年の間に特定 1 地域で調製された TD 試料を分析して得られた、各年のデクロラン類の濃度を化合物と食品群の組み合わせごとに示す(表 3-1～表 3-3)。分析した TD 試料のすべてを通じて、各化合物の濃度範囲は以下の通りであった。  
Dec 602 : 0.017 ~ 27 pg/g、Dec 603 : ND ~ 0.71 pg/g、Dec 604 : ND(すべて未検出)、*syn*-DP : 0.13 ~ 6.6 pg/g、*anti*-DP : 0.57 ~ 20 pg/g、CP : ND ~ 0.46 pg/g、Dechlorane : ND ~ 3.3 pg/g。

Dec 602、*syn*-DP、*anti*-DP 及び Dechlorane は、ほぼ全ての TD 試料から検出された。Dec 602 の濃度は、他の食品群に比べ 10 群(魚介類)で高値であった。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、10 群及び 11 群(肉類)以外の食品群からも比較的高い濃度で検出された。

Dechlorane の検出頻度は比較的高かった。Dec 603 が、脂肪量の少ない 6 群、7 群、8 群及び 9 群から検出されることはまれであった。Dec 604 は全ての食品群から検出されなかった。CP の検出頻度は総じて低く、濃度も低かったが、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。

## 2. デクロラン類の摂取量推定

2016 年から 2018 年の間に特定 1 地域で調製された TD 試料の分析結果に基づき推定された各年のデクロラン類各化合物の摂取量を表 4-1～表 4-7 に、その総和として求めた総デクロラン類摂取量を表 4-8 に示す。なお、本研究では、各化合物の分析結果が ND の場合、摂取量はゼロとして推定した。当該地域における 3 年間の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 : 1100 ~ 2700 pg/man/day、Dec 603 : 130 ~ 400 pg/man/day、Dec 604 : 0 pg/man/day、*syn*-DP : 860 ~ 1,200 pg/man/day、*anti*-DP : 2100 ~ 2400 pg/man/day、CP : 0 ~ 340 pg/man/day 及び Dechlorane : 250 ~ 310 pg/man/day。上記 7 種類の化合物について、各年の食品群別摂取量推定値をもとに、食品群別摂取量の平均値とその総和を求め、表 5 に示した。各化合物の 3 年間の平均摂取量は、以下の通り推定された。Dec 602 : 1800 pg/man/day、Dec 603 : 240 pg/man/day、Dec 604 : 0 pg/man/day、*syn*-DP : 1000 pg/man/day、*anti*-DP : 2300 pg/man/day、CP : 130

pg/man/day 及び Dechlorane : 290 pg/man/day。また、総デクロラン類の 3 年間の平均摂取量は 5700 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 : 11200 pg/man/day、ベルギー : 4800 pg/man/day、スペイン : 5370 pg/man/day。本研究において推定された全国平均 DPs 摂取量は *syn*-DP と *anti*-DP の摂取量の和として 3300 pg/man/day、特定 1 地域における 3 年間の平均 DPs 摂取量は 3300 pg/man/day であり、韓国における DPs 摂取量と比較すると 1/3 未満と低くなったが、ベルギーやスペインにおける摂取量と同水準にあると言えるだろう。

これまでに私たちは、本研究の対象地域と同一の地域において、同じ方法を用いて、様々な臭素系難燃剤の摂取量を推定してきた。TD 試料の調製や分析の年が異なるが、各臭素系難燃剤の摂取量は以下のように推定されている。HBCD : 120000 pg/man/day、PBDEs : 110000 pg/man/day、デカブロモジフェニルエタン(DBDPE) : 560 pg/man/day、ヘキサブロモビフェニル(HxBBs) : 240 pg/man/day。本研究により推定された総デクロラン類の平均摂取量は、上記の HBCD や PBDEs の摂取量よりも低く、HxBBs や DBDPE の摂取量よりも高かった。HBCD や PBDEs には ADI が設定されているが、上記の推定摂取量がそれら ADI に占める割合は 1% を大きく下回る。本研究により推定されたデクロラン類には ADI が設定されていない。しかし、少なくとも HBCD

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

### 3. 各化合物の摂取量に寄与する食品群

図3-1～図3-6には、総摂取量に対する食品群別摂取量の寄与率(食品群別寄与率)をデクロラン類化合物ごとにあるいは総デクロラン類に対して示した。寄与率の変動を考察するために、TD試料を調製した年ごとに、食品群別寄与率を示した。なお、Dec 604及びCPは検出頻度また濃度ともに低かったため、解析から除外した。デクロラン類に属する各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、化合物ごとに差異が認められた。

Dec 602は、全ての食品群から摂取されているが、3年間を通じた10群の平均寄与率が約70%をとり、魚介類が主たる摂取源であると言える。他の化合物と比較しても、摂取に対する10群の寄与率は、Dec 602にお

いて最大となった。このことは、Dec 602が海洋に拡散後、生物濃縮により魚介類に蓄積していることを示唆している。Dec 603、*syn-DP*及び*anti-DP*も全ての食品群から摂取されているが、各食品群の寄与のパターンは異なっている。Dec 603摂取量に大きく寄与する食品群は年ごとに変化した。Dec603摂取量に主として寄与する食品群は、2016年では1群(55%)、2017年では9群(70%)、2018年では2群(49%)であった。これは、Dec603摂取量が比較的少ないことから推測可能であるが、各食品群を構成する個別食品のDec603濃度のばらつきが大きいためと考察される。*syn-DP*と*anti-DP*の摂取量には様々な食品群が寄与しかつ、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3-3及び図3-4)。このことは、Dec 602の主たる摂取源と考えられる魚介類における蓄積の他に、経路や機構は不明であるがDPが様々な食品を汚染しており、食事を介して日常的に摂取されていることを示唆している。Dechloraneも全ての食品群から摂取されている。特に、3年間の平均寄与率が約70%を占めることから、Dec 602と同様に、生物濃縮による魚介類への蓄積を機構とし、10群が主たる摂取源になることが示唆された。デクロラン類各化合物の摂取に様々な食品(群)が寄与することを反映した結果として、総デクロラン類の摂取には全ての食品群が寄与し、特に10群(32%)、9群(16%)、1群(13%)および11群(9.2%)の寄与率が高くなった。

以上の結果から、本研究により推定された現時点の摂取量からは、健康への影響を

懸念する蓋然性が低いが、デクロラン類が食事を介して日常的に摂取されていることが明らかとなった。デクロラン類が食品を汚染する経路や機構には不明な点が多いが、大気環境調査でもデクロラン類の検出が報告されており、特に都市部で高濃度となる傾向にあることから、デクロラン類の発生源は身の回りにあることが示唆されている<sup>23) 24)</sup>。

#### 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., Alaei 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, 4<sup>th</sup>, 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<sup>®</sup>. 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., Kajiwara 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.



## F. 研究発表

### 1. 論文発表

1) Yasutake D., Sato T., Hori T., Watanabe T.,  
Estimation of Dietary Intake of Dechlorane  
Plus and Related Compounds in Japanese  
National Survey. *Organohalogen Compounds*  
(2018) 80, 92-96.

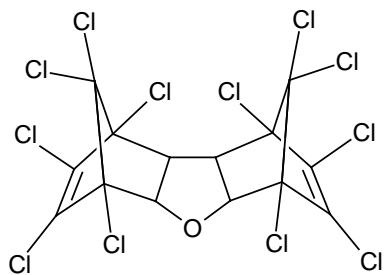
### 2. 学会発表

1) Yasutake D., Sato T., Hori T., Watanabe T.,  
Estimation of Dietary Intake of Dechlorane  
Plus and Related Compounds in Japanese  
National Survey. 38th International

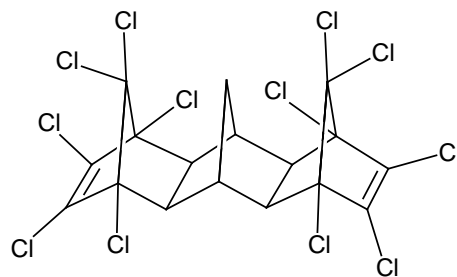
Symposium on Halogenated Persistent  
Organic Pollutants (2018.8).

2) 安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬  
浩 トータルダイエツト試料によるデク  
ロランプラス類の摂取量推定 (全国調査)  
第 27 回環境化学討論会(2018.5)

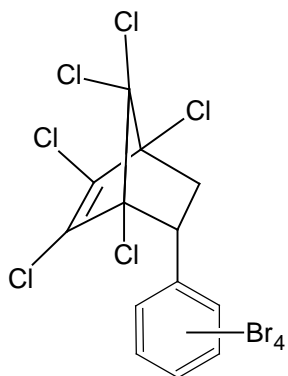
3) 安武大輔、佐藤 環、堀 就英、渡邊敬  
浩 マーケットバスケット方式によるポ  
リ臭素化ジフェニルエーテルの摂取量推  
定 第 55 回全国衛生化学技術協議会  
(2018. 11).



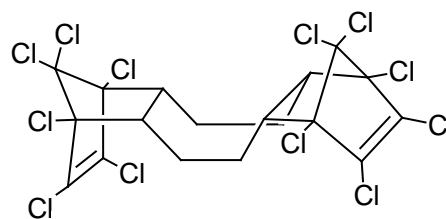
Dechlorane 602



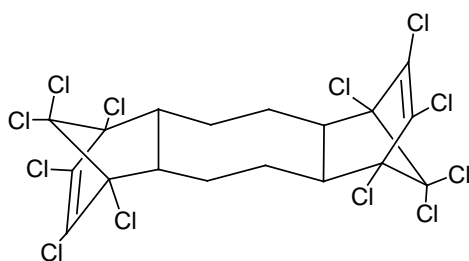
Dechlorane 603



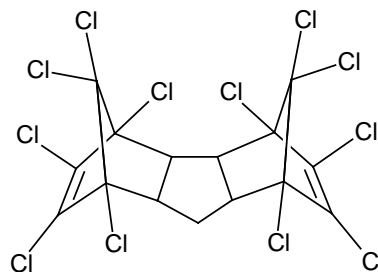
Dechlorane 604



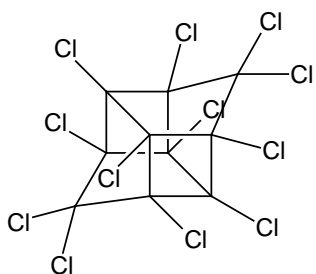
*syn*-Dechlorane Plus



*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 <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>12</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
分子量	653.7	613.6	637.7	692.5	545.55	321.97
融点 (°C)	206	325	198	203	485	305
蒸気圧 (Pa)	4.71×10 <sup>-7</sup>	5.53×10 <sup>-7</sup>	1.59×10 <sup>-7</sup>	8.47×10 <sup>-8</sup>	1.07×10 <sup>-4</sup>	2.0×10 <sup>-7</sup>
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°C
キャリアーガス(流量)	ヘリウム(1.0 mL/min)
オープン温度	120°C (1min保持) - 30°C/min - 240°C - 5°C/min - 275°C - 40°C/min - 320°C (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°C
分解能	10000以上
モニターイオン	
Dec 602、DP	
Dechlorane	271.8102(定量用)、273.8072(確認用)
Dec 603	262.8570(定量用)、264.8540(確認用)
Dec 604	419.7006(定量用)、417.7026(確認用)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Dechlorane、	276.8269
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Dec602、 <sup>13</sup> C <sub>10</sub> -DP	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',3,4,4',5,5'-HeptaBDE	415.9096(定量用)、413.8116(確認用)

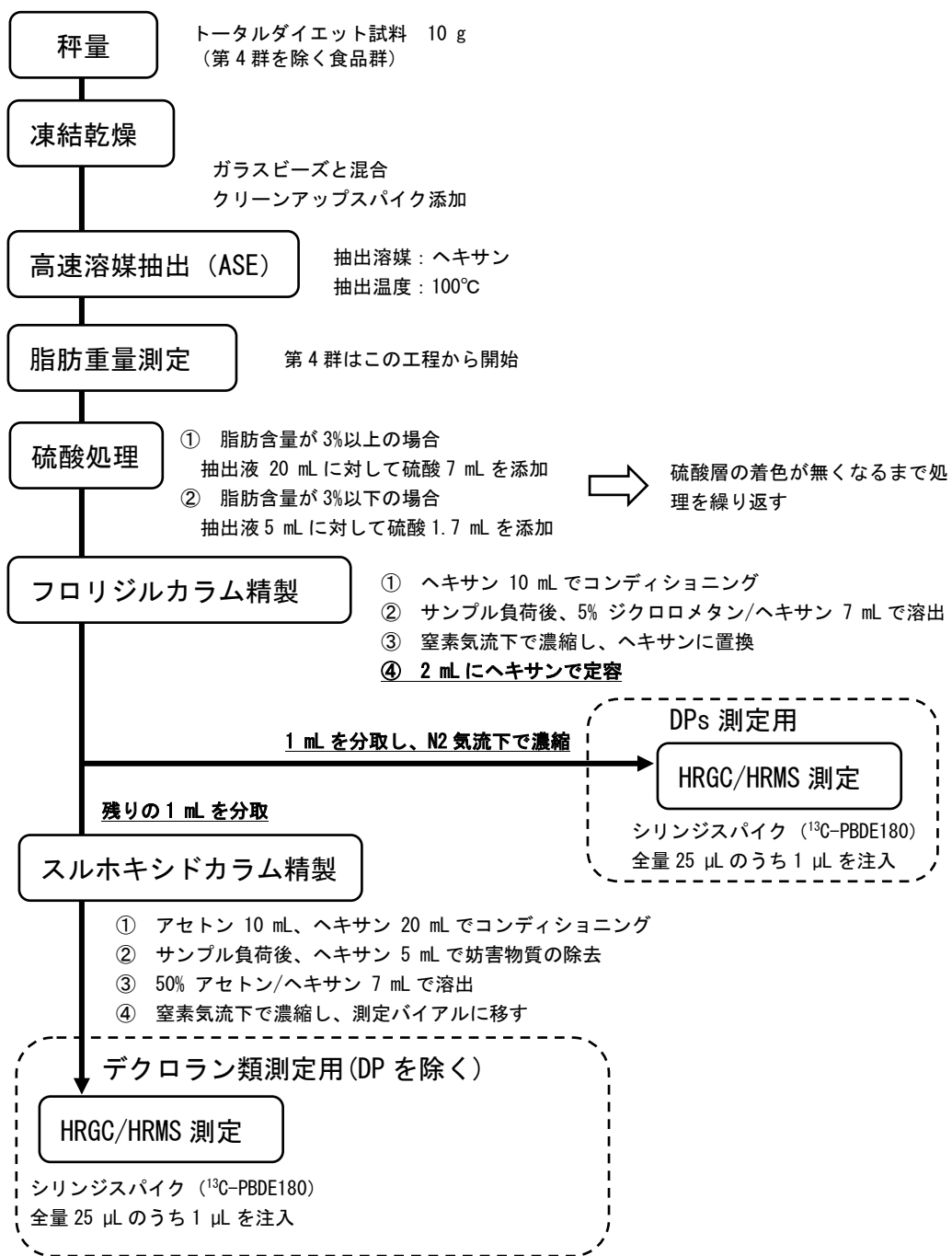


図2 デクロラン類の分析フロー

表 3-1 2016 年調製 TD 試料中のデクロロラン類濃度

化合物	濃度 (pg/g)												
	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	0.74	0.20	0.53	0.44	0.19	0.12	0.21	0.12	0.065	27	3.8	0.39	0.12
Dec603	0.48	0.050	0.26	ND	0.10	0.063	ND	ND	0.048	0.41	0.32	0.081	0.53
Dec604	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>syn</i> -DP	0.35	0.64	0.65	6.3	0.43	0.35	0.45	0.56	0.62	1.2	0.78	0.49	0.65
<i>anti</i> -DP	0.75	1.4	1.0	20	1.1	0.66	0.82	0.79	0.65	1.3	2.0	0.66	1.0
CP	ND	0.049	ND	ND	ND	0.033	ND	ND	0.46	0.21	ND	ND	ND
Decchlorane	0.040	0.034	0.087	0.33	0.024	0.020	0.064	0.027	0.017	2.4	0.41	0.047	0.61
Total	2.4	2.4	2.8	27	1.8	1.3	1.5	1.5	1.9	33	7.3	1.7	2.9

表 3-2 2017 年調製 TD 試料中のデクロロラン類濃度

化合物	濃度 (pg/g)												
	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	0.091	0.051	0.084	0.32	0.085	0.019	0.12	0.063	0.063	19	0.58	0.27	0.20
Dec603	ND	ND	0.062	0.25	0.081	ND	ND	ND	0.21	0.26	0.28	ND	0.029
Dec604	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>syn</i> -DP	0.55	0.52	0.98	6.6	0.44	0.29	0.33	0.26	0.22	1.8	0.73	0.68	0.21
<i>anti</i> -DP	1.1	1.3	1.7	15	1.2	0.75	0.57	1.0	0.70	2.0	2.6	1.5	0.90
CP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Decchlorane	ND	0.12	0.075	0.26	0.062	ND	0.054	0.015	0.011	3.3	0.23	0.11	0.029
Total	1.8	2.0	2.9	23	1.8	1.1	1.1	1.4	1.2	26	4.4	2.6	1.4

表 3-3 2018 年調製 TD 試料中のデクロラン類濃度

化合物	濃度 (pg/g)												
	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	0.044	0.086	0.075	0.25	0.058	0.27	0.021	0.024	0.017	14	0.38	0.083	0.067
Dec603	0.033	0.42	ND	0.71	ND	ND	ND	ND	ND	0.46	0.11	ND	0.020
Dec604	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<i>syn</i> -DP	0.31	0.51	0.32	5.4	0.41	0.26	2.6	0.14	0.13	1.7	0.48	0.19	0.60
<i>anti</i> -DP	1.1	1.1	1.2	13	1.1	0.79	2.3	0.72	0.72	4.0	2.2	1.0	1.5
CP	0.0058	0.031	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0095	0.37	0.067	0.027	ND
Dechlorane	0.020	0.058	0.028	0.46	0.034	ND	ND	ND	0.014	3.2	0.080	0.015	ND
Total	1.5	2.2	1.6	20	1.6	1.3	5.0	0.89	0.88	24	3.3	1.4	2.2

表 4-1 Dechlorane 602 の調査年・食品群別摂取量

Dec 602 調査年	濃度 (pg/man/day)													
	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	総和
2016年	330	38	19	4.2	13	12	17	23	44	1800	390	44	11	2700
2017年	31	8.3	2.7	3.0	5.7	1.8	9.5	12	43	1200	64	30	18	1500
2018年	15	13	2.4	2.4	3.8	26	1.7	4.3	12	930	44	9.4	5.9	1100

表 4-2 Dechlorane 603 の調査年・食品群別摂取量

Dec 603 調査年	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	総和
2016年	220	9.5	9.2	0	6.7	6.1	0	0	33	27	34	9.2	47	400
2017年	0	0	2.0	2.3	5.4	0	0	0	140	17	31	0	2.6	200
2018年	11	64	0	6.7	0	0	0	0	0	31	13	0	1.8	130

(pg/man/day)

表 4-3 Dechlorane 604 の調査年・食品群別摂取量

Dec 604 調査年	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	総和
2016年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2017年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2018年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(pg/man/day)

表 4-4 *syn*-Dechlorane Plus の調査年・食品群別摂取量

<i>syn</i> -DP 調査年	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	総和
2016年	160	120	23	60	29	34	37	100	420	76	80	55	58	1200
2017年	190	84	32	63	30	28	27	48	150	120	81	78	19	950
2018年	110	79	10	51	27	26	210	25	87	110	55	21	53	860

(pg/man/day)

表 4-5 *anti*-Dechlorane Plus の調査年・食品群別摂取量

<i>anti</i> -DP 調査年	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	総和
2016年	330	270	46	190	71	64	68	140	440	86	210	74	90	2100
2017年	390	210	55	140	77	73	46	190	480	130	280	170	80	2300
2018年	370	170	39	120	71	76	180	130	490	270	250	120	130	2400

(pg/man/day)

表 4-6 Chlordene Plus の調査年・食品群別摂取量

CP 調査年	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	総和
2016年	0	9.2	0	0	0	3.2	0	0	310	14	0	0	0	340
2017年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2018年	2.0	4.8	0	0	0	0	0	0	5.4	24	7.6	3.0	0	48

(pg/man/day)

表 4-7 Dechlorane の調査年・食品群別摂取量

Dechlorane 調査年	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	総和
2016年	18	6.3	3.1	3.1	1.6	1.9	5.3	5.0	12	160	42	5.3	54	310
2017年	0	20	2.4	2.5	4.1	0	4.4	2.8	7.7	220	25	12	2.6	300
2018年	7.0	9.0	0.92	4.4	2.2	0	0	0	9.2	210	9.1	1.6	0	250

(pg/man/day)



表 4-8 デクロラン類(7種類)の調査年・食品群別摂取量

Total 調査年	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	総和
2016年	1100	450	99	250	120	120	130	270	1300	2200	750	190	260	7100
2017年	610	320	95	210	120	100	87	250	820	1700	480	290	120	5200
2018年	510	340	53	190	100	130	390	160	600	1600	380	150	190	4800

(pg/man/day)

表 5 デクロラン類の3年間の平均摂取量 (食品群別摂取量の平均及びそれぞれの総和)

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	130	20	7.9	3.2	7.4	13	9.5	13	33	1300	170	28	11	1800
Dec603	76	24	3.7	3.0	4.0	2.0	0	0	58	25	26	3.1	17	240
Dec604	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
syn-DP	150	95	22	58	28	29	90	58	220	100	72	51	43	1000
anti-DP	360	220	47	150	73	71	98	150	470	160	250	120	100	2300
CP	0.66	4.7	0	0	0	1.1	0	0	110	13	2.5	1.0	0	130
Dechlorane	8.3	12	2.1	3.3	2.6	0.63	3.2	2.6	9.5	190	25	6.4	19	290
Total	720	370	82	220	120	120	200	230	890	1800	540	210	190	5700

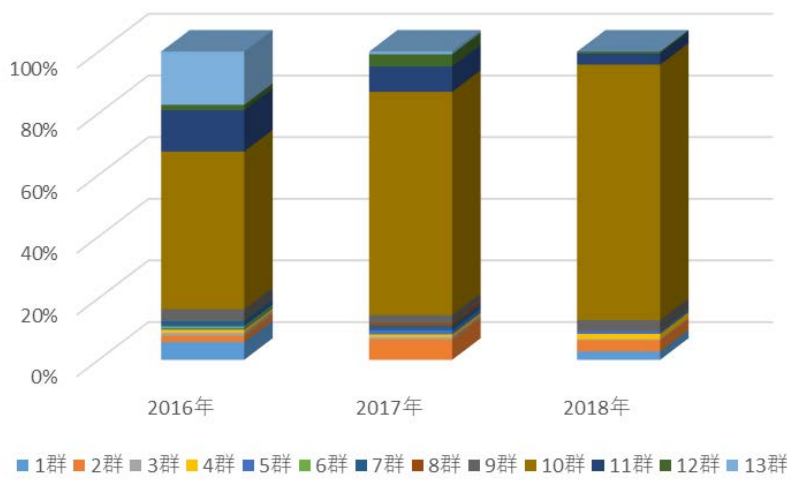


図 3-1 Dechlorane 602 の総摂取量に対する各食品群の摂取量寄与率

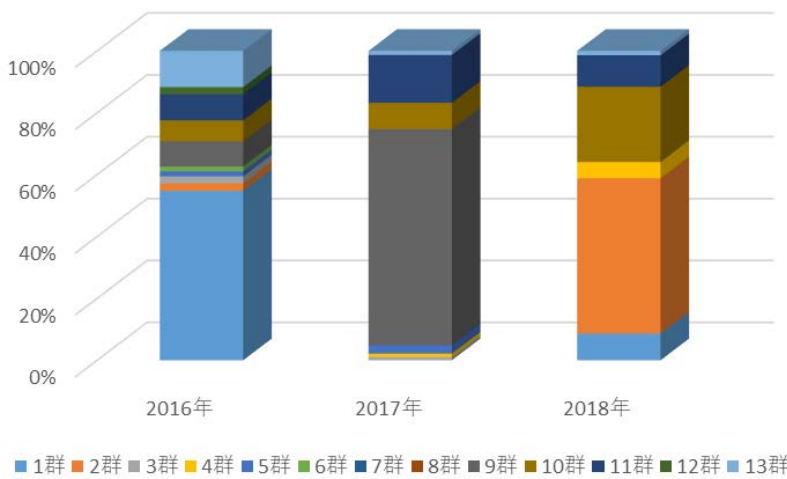


図 3-2 Dechlorane 603 の総摂取量に対する各食品群の摂取量寄与率

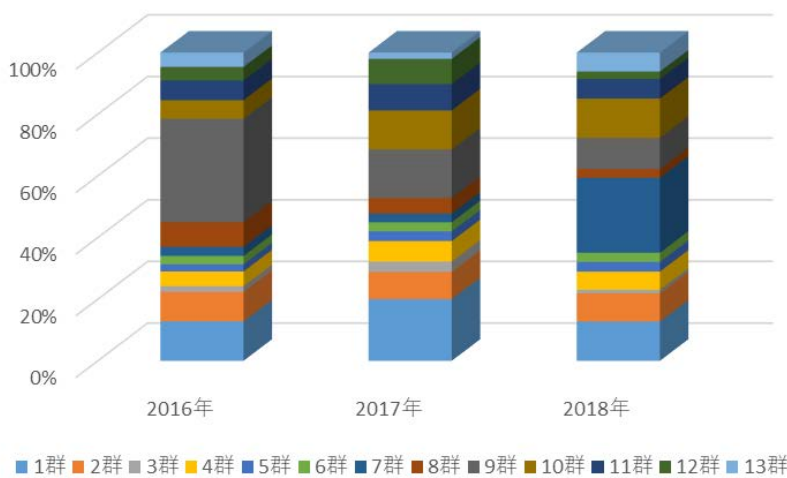


図 3-3 *syn*-Dechlorane Plus の総摂取量に対する各食品群の摂取量寄与率

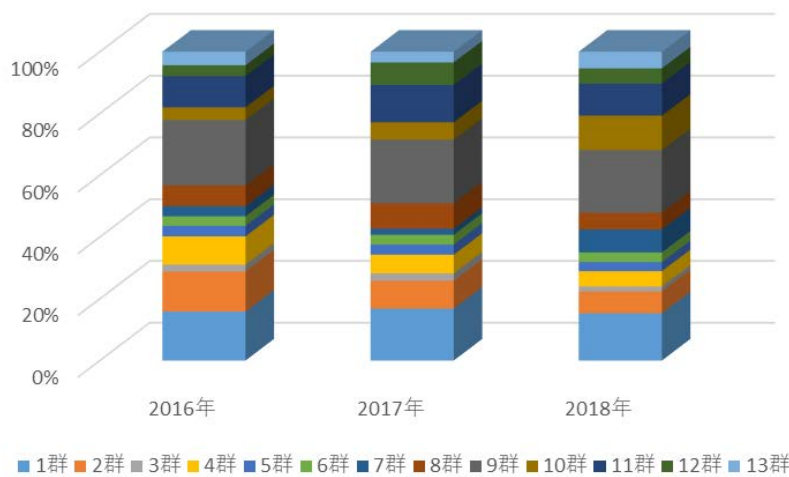


図 3-4 anti-Dechlorane Plus の総摂取量に対する各食品群の摂取量寄与率

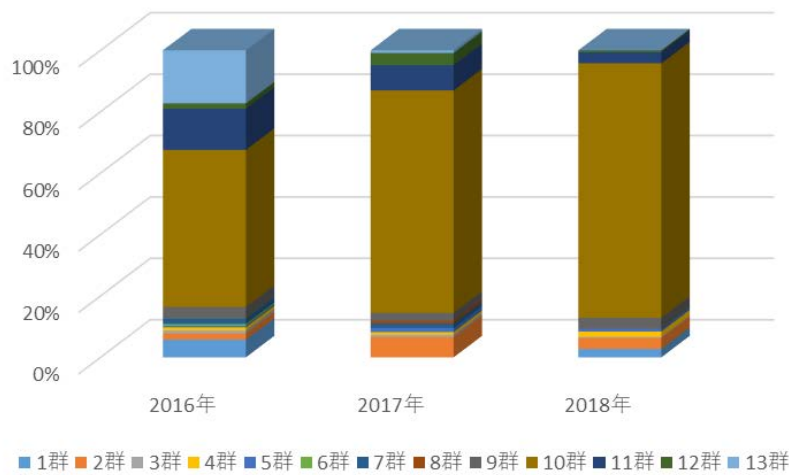


図 3-5 Dechlorane (Mirex)の総摂取量に対する各食品群の摂取量寄与率

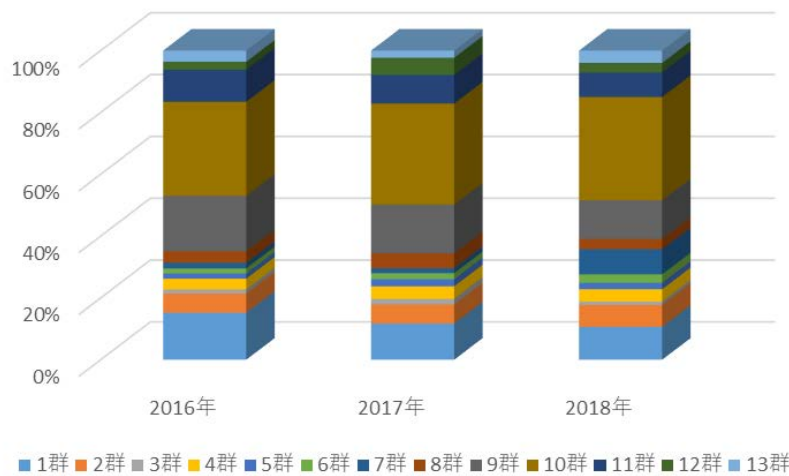


図 3-6 デクロラン類(7種類の合計)の総摂取量に対する各食品群の摂取量寄与率



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30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、有機フッ素化合物（PFCs）を対象として、国際的および国内の情報をもとに、食品からのヒト曝露調査に関する調査研究を進めている。2018年度は、ストックホルム条約残留性有機汚染物質検討委員会第14回会合およびEuropean Food Safety AuthorityからPFCsに関連する報告がなされた。それらの報告を参考に、本研究で進めていたPFCsのトータルダイエツトスタディに基づく、その摂取量推定を再検討することとした。分析法には、液体クロマトグラフィータンデム質量分析法（LC-MS/MS）を採用し、分析対象を15種類に絞り込んだ。また、目標とする定量値をCommission Recommendation 2010/161/ECの1 µg/kg以下が望ましいとの報告と本分析結果に基づくバックグラウンド値から試料量10 gから再溶解を0.5 mLとして、定量範囲を0.05～5 µg/kgとした。今後、本条件を基盤として、日本独自のトータルダイエツトスタディを進めることとする。

#### A. 研究目的

昨年度から継続している有機フッ素化合物（Perfluorocompounds: PFCs）に関する調査研究において、本報告書で国際的及び国内の食品ばく露を含めた現状を議論してきた。その一方で、具体的な国際的かつ国内の法的処置も進んでおり、現在では、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とその塩は、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）において、第4回締約国会議で当該条約の製造・使用を制限する措置を取るべき物質（附属書B）に追加することが決定され、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令の改正により平成21年10月に新たに第一種特定化学物質に指定されたPFOSについて、海外における基準値設定例等に関する追加情報を整理及び基準策定方針が行われた。一方、平成30年9月のストックホルム条約残留性有機汚染物質検討委員会第14回会

合（POPRC14）では、ペルフルオロオクタ酸（PFOA）とその塩及びPFOA関連物質について、条約上の廃絶対象物質（製造・使用・輸出入を禁止する措置を取るべき物質：附属書A）への追加が決定され、国内でも化審法において、今後、条約の義務を担保するための各種措置がとられると考えられる。また、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）とその塩及びPFHxS関連物質について、リスク管理に関する評価を検討する段階に進めることが決定された。今回のPOPRC14において、PFHxSが議論され、そのリスクプロファイルは残留性、濃縮性、長距離移動性及び毒性などから、高次捕食動物への生態影響に重大な悪影響をもたらす恐れがあるとの結論になった。2019年の会合において、さらにPFHxSの議論が進み、今後の規制対象となるため、本研究対象としても注目すべき化合物と考えられる。

食品からのヒト曝露評価については、European Food Safety Authority (EFSA)より2018年3月に報告がなされた<sup>1)</sup>。本報告では、主にPFOS及びPFOAであり、最終的な分析結果(PFOS n=10,191; PFOA n=9,828)に基づき(しかしながら分析結果に大きなバラツキもあり分析法としても不十分、insufficient sensitivityと示してある)、魚介類、肉類、卵類でPFOS曝露要因、牛乳、飲料水、魚でPFOA曝露要因と示している。また、ヒトにおける半減期は、PFOSで約5年、PFOAで約2~4年であり、血清コレステロール値などへ影響が懸念される。これら、血液中PFOS及びPFOAレベルをもとに、本報告ではTolerable weekly intake (TWI)をPFOSで13 ng/kg body weight (bw)/week、PFOAで6 ng/kg bw/weekとした。両化合物に対して、集団のかなりの割合が提案されたTWIを超過していると報告された。今後、このTWIについて、議論されるものと思われる。いずれにおいても、本研究プロジェクトについて、国内でも食品ばく露評価を示す必要があると考えられる。よって、本バックグラウンドをもとにPFCsの食品ばく露評価に基づく、国内基盤を構築する。

## 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、構造式は図1に示す。

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:本標準品はメタノールを用いて、1000 µg/mL (ppm)の標準原液に調製した。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<sup>®</sup> PFC-II (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)/メタノール(B)を使用し、本条件を表2に示す。

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

## C. 研究結果

### C.1. 食品からのPFCs分析に関する方向性について

今回、EFSAからの報告を含め、本研究方針を明確に示すこととする。EFSAからのPer-/Polyfluoroalkyl substancesは、C4~C16

を PFOS 及び PFOA を含め、ひとつの定義としている。POPRC14 では、PFHxS (C6) に注目していることから、C4 以上を対象とすることで妥当と考えられる。また、昨年度までの報告において、炭素鎖が C11 以上となると、固相抽出カラムに吸着し、溶出が困難であった。また、C3 以下では、逆にカラムへの吸着が難しく、試料添加のときに溶出してしまうことが確認された。以上より、本研究では、C4~C10 を対象とすることとした。また、その他の化合物として、昨年度までに報告しているように今後注目される化合物を追加した。一部、標準品の入手が困難であったものを除外し、表 1 を最終的な目標と定めた。また、EFSA の報告書では、直鎖及び分岐鎖の PFOS や PFOA も生産され、環境やヒト曝露サンプルで検出されていることから注意が必要であると述べている。これについては、今後の検討とする。

### C.3. LC-MS/MS による分析法の検討

EFSA の報告においても、LC-MS/MS が一般的に PFCs に利用されており、食品や生体サンプルに応用できることが述べられている。そこで、本研究でも昨年度より検討している LC-MS/MS を利用した PFCs の分析法を再評価することとした。Commission Recommendation 2010/161/EC において、定量限界 (LOQ) が  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下が望ましいと報告されている<sup>2)</sup>。つまり、食品試料を  $10 \text{ g}$  と設定した場合、 $10 \text{ ng}$  絶対量として LOQ を求めることになる。今回、LC-MS/MS による分析法開発としては、最大の最終溶液に調製する体積量は  $10 \text{ mL}$  となる。しかし、更なる感度を求めるため、どの程度、濃縮できるのか、検討した。PFCs はオーバーブランクの問題や吸着なども考えられるため<sup>3)</sup>、濃縮倍率を検討した結果、表 3 に示した。これらより、再溶解量を  $0.5 \text{ mL}$  とした。以上より、食品の目標 LOQ ( $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下) を達するためには、 $20 \text{ ng}/\text{mL}$  (ppb) を定量範

囲内にする必要がある。

次に、感度を求めるために、イオン化の最適化と分離条件を再検討した。今回対象とする PFCs のマススペクトルを図 2 に示す。いずれも、昨年までの報告を基盤として、表 1 を最適とした。また、分離についても、昨年までの条件を修正した。クロマトグラムを図 3 に示す。次に、検量線を LOQ から  $100 \text{ ppb}$  の範囲で作成した結果を図 4 に示す。いずれも、対象とする PFCs は分析可能な条件を確定した。

### C.2. 食品試料からの前処理の検討

昨年度の結果を踏まえ、和光純薬社製 Presep PFC-II を用いて、トータルダイエットスタディに基づく、食品試料のバックグラウンドデータを検討した。その際のプロトコルを図 5 に示す。また、試料量から、今回は試料前処理としては  $n=1$ 、繰り返し測定  $n=3$  として、その平均値を示した (図 6)。今回は、添加回収実験などを行っておらず、あくまでもバックグラウンドのデータとして求めた。その結果、数~数千  $\text{pg}/\text{g}$  レベルでバックグラウンドが検出された。つまり、2010/161/EC<sup>2)</sup> で推奨する検出レベルでは、その殆どが LOQ 以下となることが分かった。次に、LC-MS/MS の LOQ は、 $0.005 \sim 0.39 \text{ ng}/\text{mL}$  となり、十分に担保できると推定される。そこで、検量線の最低濃度を  $1 \text{ ng}/\text{mL}$  ( $\text{LOQ} \times 10$ ) として、 $100 \text{ ng}/\text{mL}$  まで作成した場合、その定量範囲は、 $0.05 \sim 5 \mu\text{g}/\text{kg}$  となる。一部、PFOS で定量範囲を超える可能性が示唆されるが、殆どの化合物と食品群で定量範囲に入るものと思われる。また、食品群としては、4 群及び 7 群で多く検出されているが、今後の検討と考えられる。

### 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 EFSA を含めて、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、LC-MS/MS による PFCs の分析法に関して、再評価を行った。今回、主課題としたのは、EFSA などで問題としている定量値及び分析対象物質の算定を行った。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ていたが、分析結果に基づく信頼性や EFSA などでの対象物質なども考慮して、15 種類の PFCs に絞った。いずれも、PFOS, PFOA 及び PFHxS も含まれ、十分な検討項目と考えられる。しかしながら、今回は、直鎖のみを対象としており、分岐鎖は今後の検討とする。定量値においては、Commission Recommendation 2010/161/EC が、LOQ を 1 µg/kg 以下が望ましいと報告している<sup>2)</sup>。その一方で、分析条件の最適化やトータルダイエツトスタディに基づく、食品試料のバックグラウンドデータから、試料量 10 g に対して、定量範囲を 0.05~5 µg/kg と設定した。

#### E. 結論

本検討より、下記のことを結論とする。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、15 種類の PFCs の一斉分析を提案する。
- ・ 試料量 10 g に対して、定量範囲を 0.05~5 µg/kg と設定する。
- ・ Presep PFC- II を用いる前処理法について、バリデーションが求められる。

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) EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. *EFSA Journal*. 16, 5194. (2018).
- 2) COMMISSION RECOMMENDATION of 17 March 2010 on the monitoring of perfluoroalkylated substances in food. *2010/161/EU*;  
<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:068:0022:0023:EN:PDF>
- 3) Jahnke, A., Berger, U., Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices—How do current methods perform? *J. Chromatogr. A* 1216, 410-421. (2009).



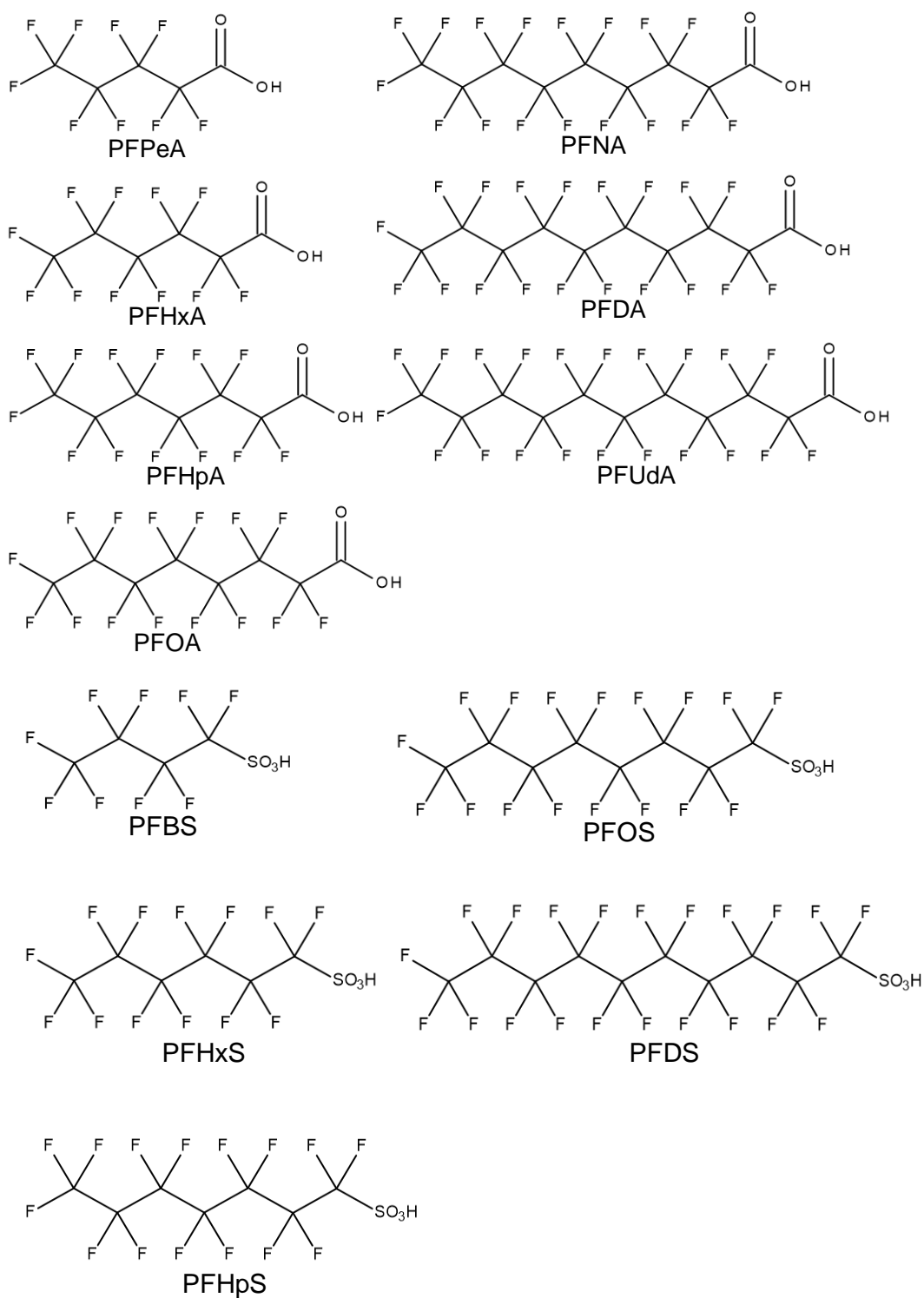


図 1. 分析対象の PFCs の構造式 (1)

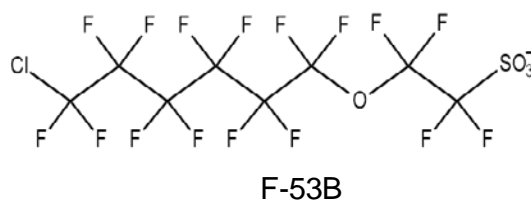
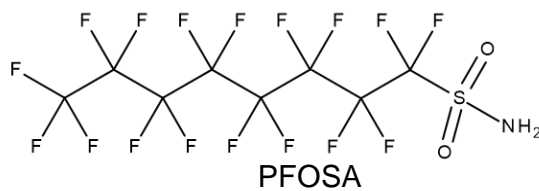
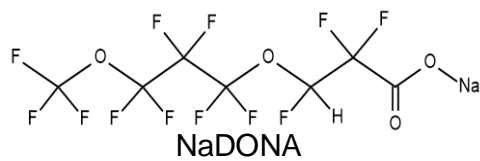


図 1. 分析対象の PFCs の構造式 (2)

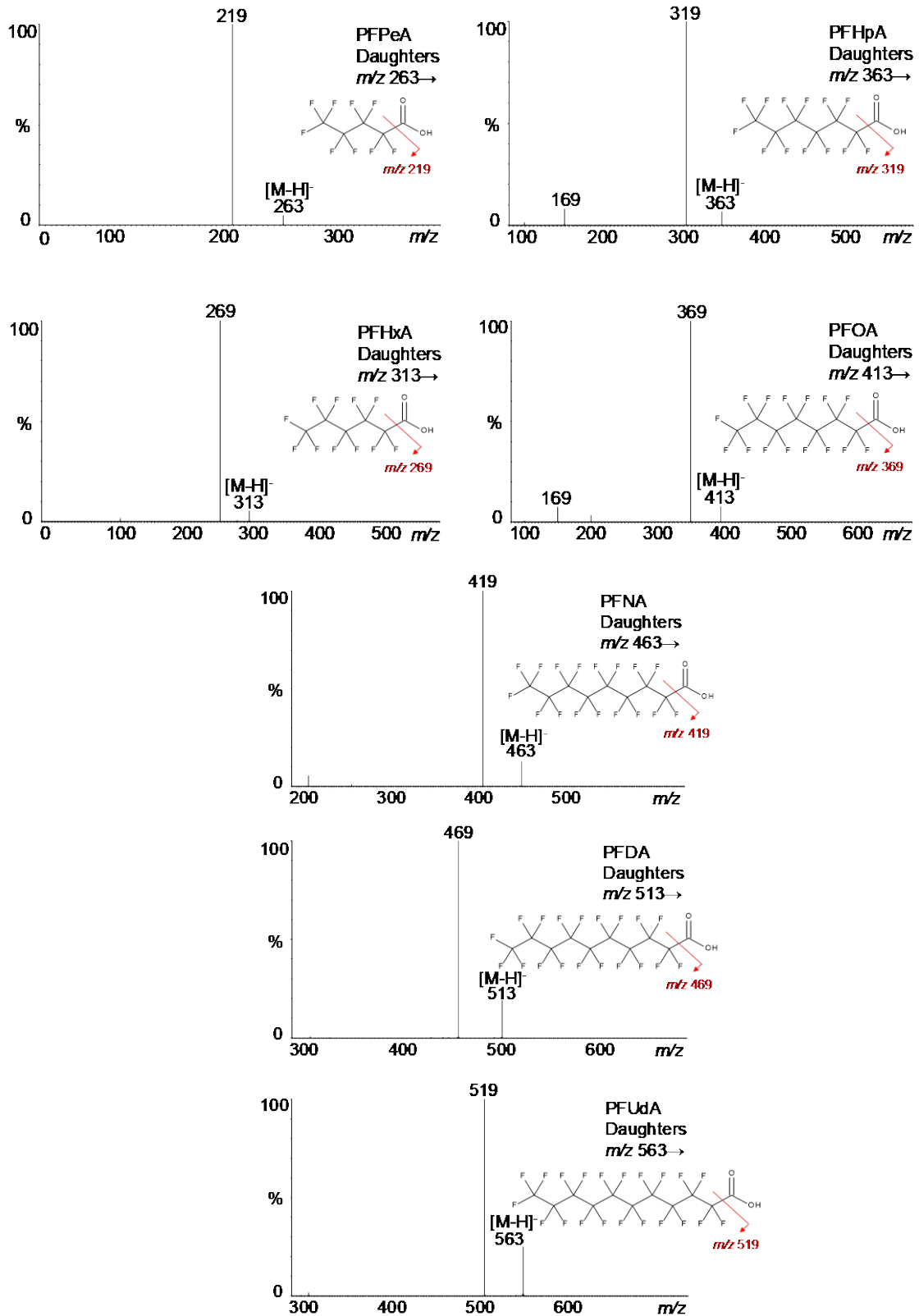


図 2. 分析対象 PFCs のマススペクトル (1)

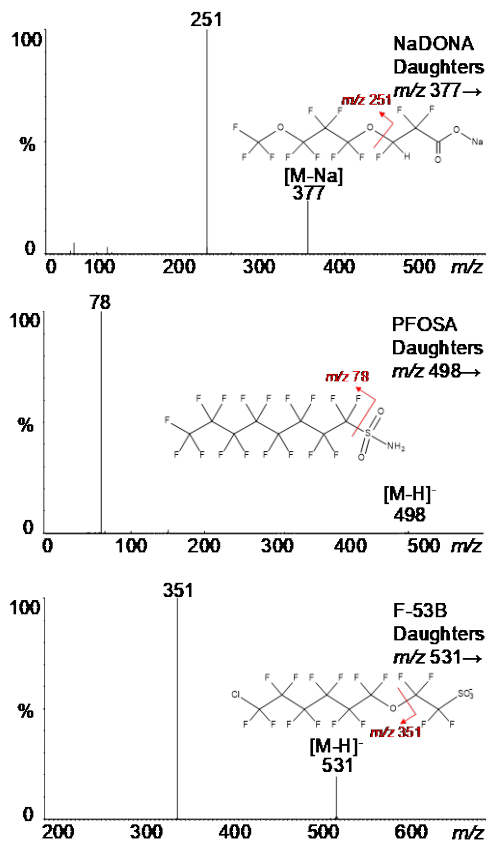
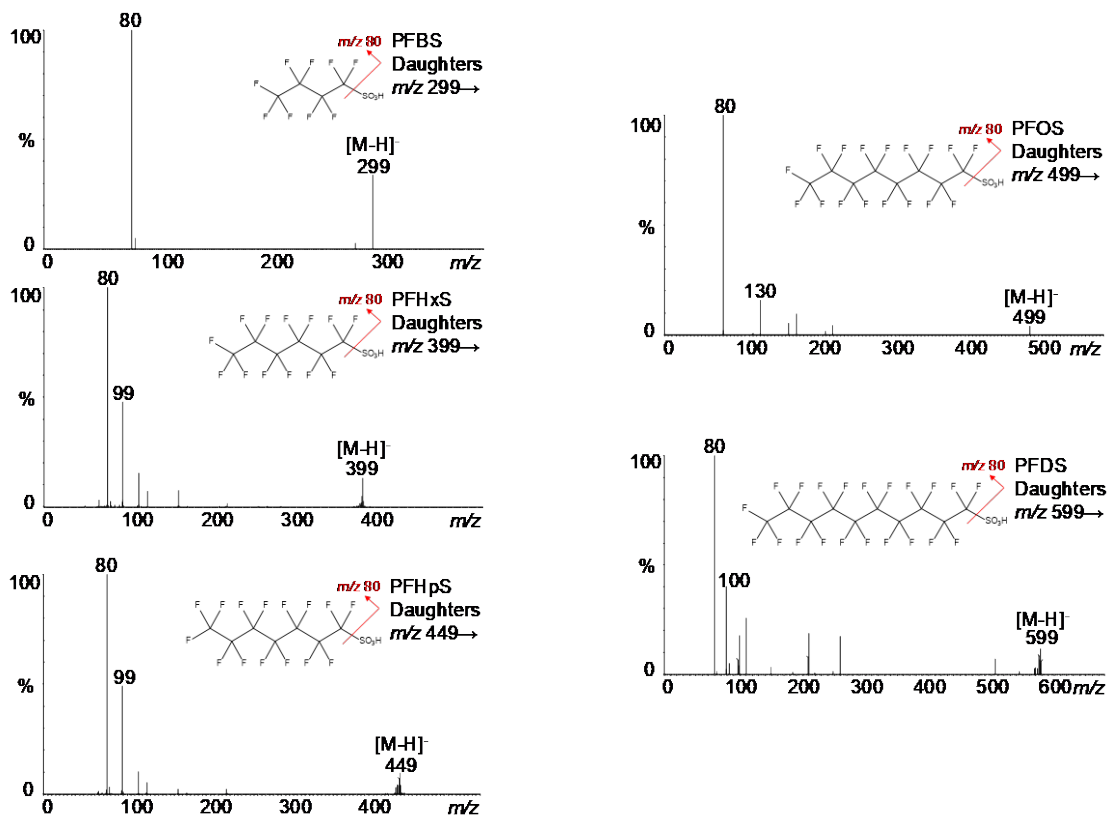


図 2. 分析対象 PFCs のマススペクトル (2)

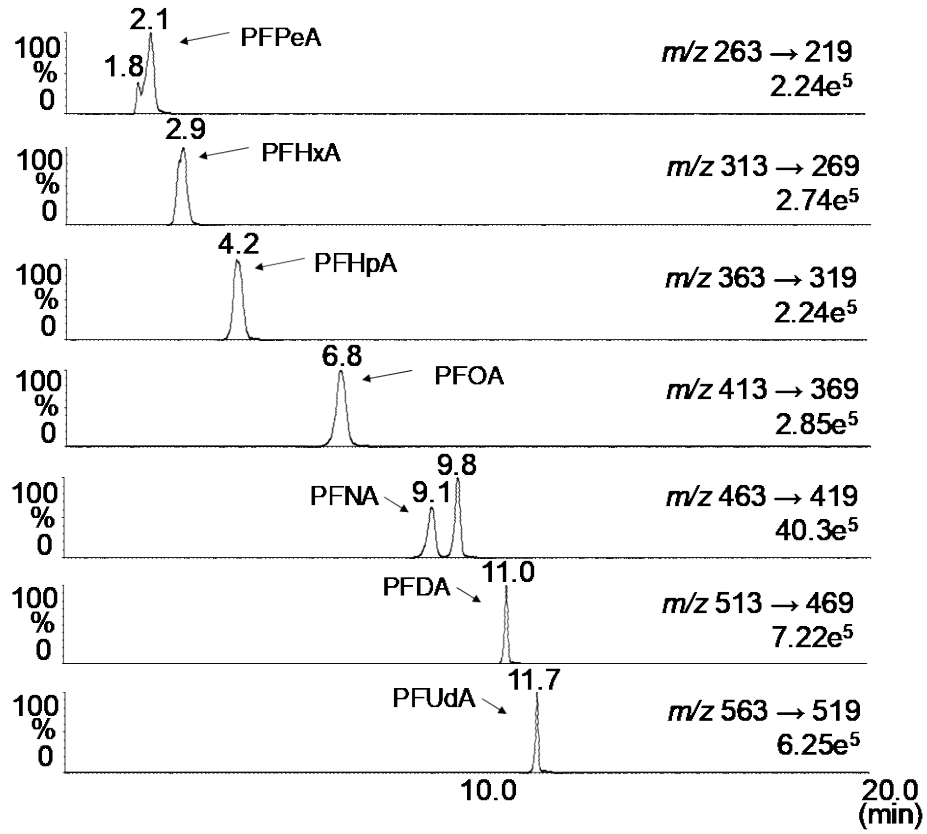


図 3. LC-MS/MS クロマトグラム (1)

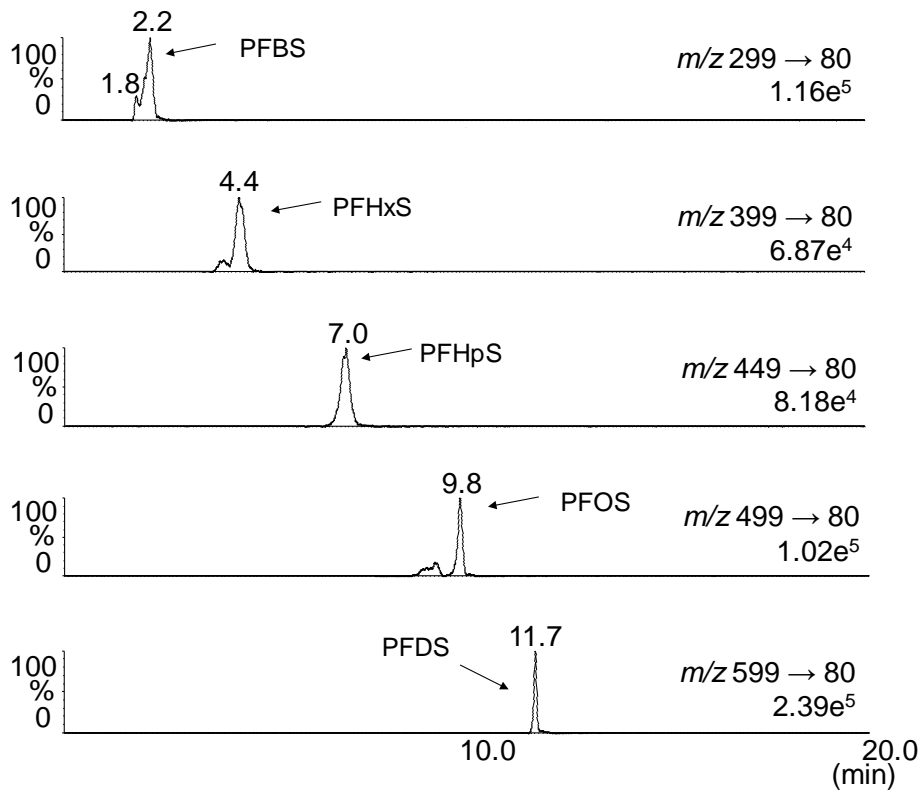


図 3. LC-MS/MS クロマトグラム (2)

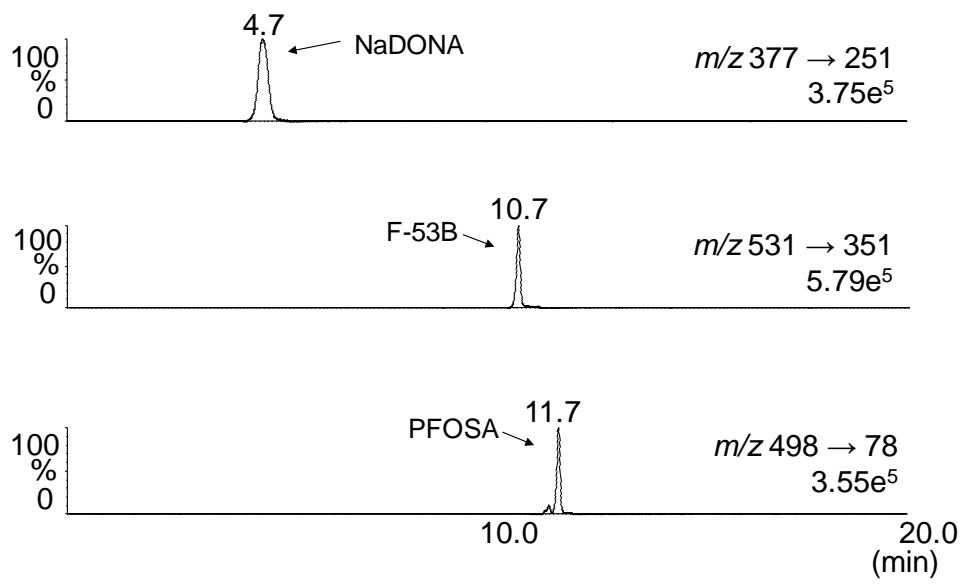


図 3. LC-MS/MS クロマトグラム (3)

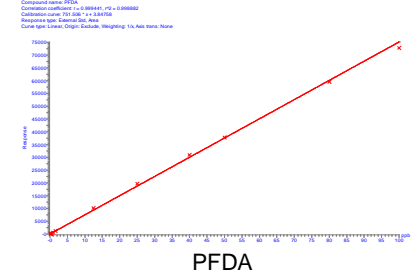
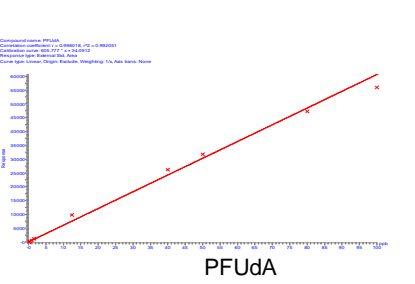
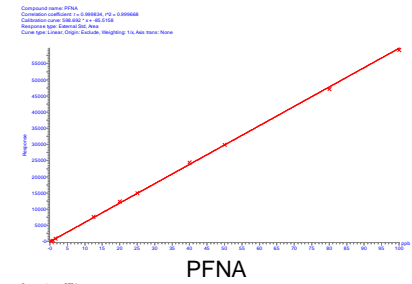
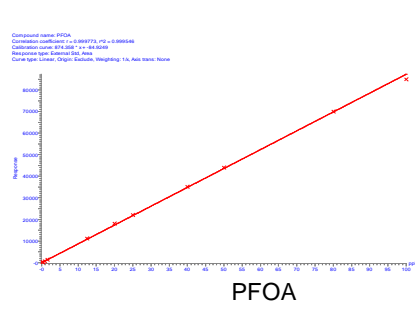
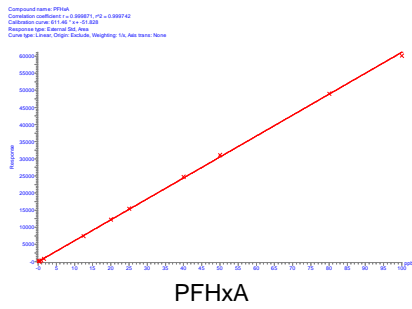
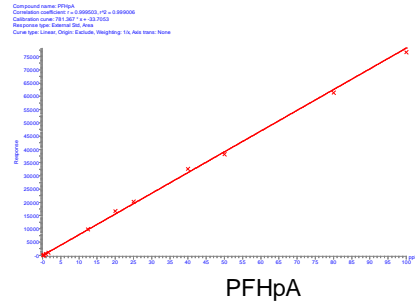
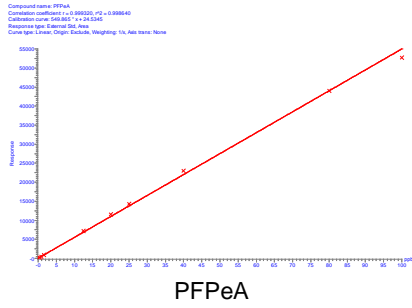
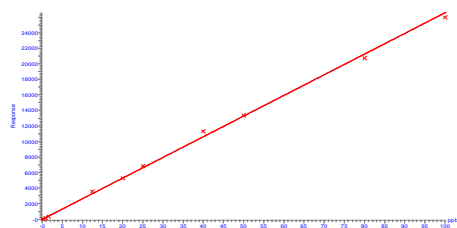


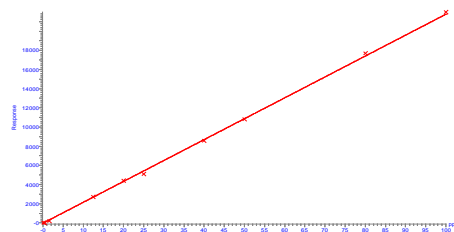
图 4. 検量線 (1)

Compound name: PFBS  
 Correlation coefficient: 0.99917,  $R^2 = 0.99834$   
 Calibration curve:  $262.025 \cdot x + 21.3852$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



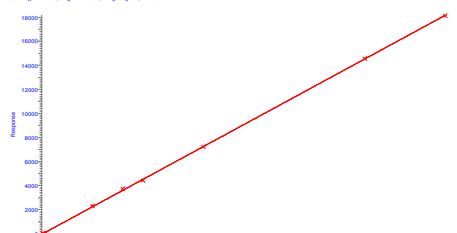
PFBS

Compound name: PFHxS  
 Correlation coefficient: 0.99979,  $R^2 = 0.99957$   
 Calibration curve:  $218 \cdot x + 39.2258$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



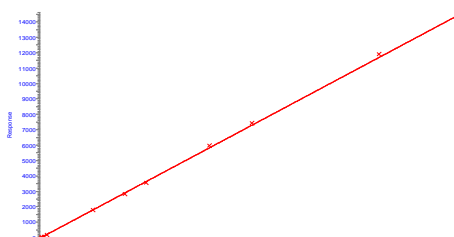
PFHxS

Compound name: PFHxS  
 Correlation coefficient: 0.99917,  $R^2 = 0.99834$   
 Calibration curve:  $182.018 \cdot x + 20.8503$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



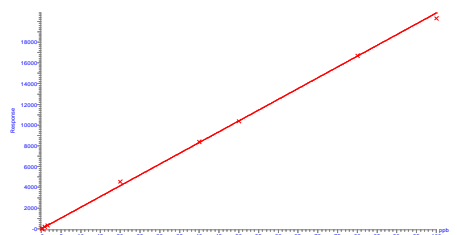
PFHxS

Compound name: PFOS  
 Correlation coefficient: 0.999563,  $R^2 = 0.999125$   
 Calibration curve:  $161.454 \cdot x + 27.73215$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



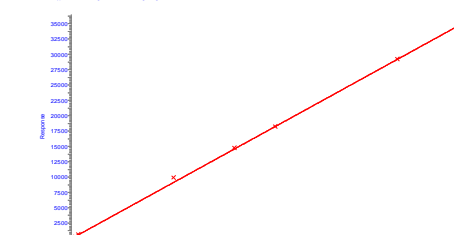
PFOS

Compound name: PFOS  
 Correlation coefficient: 0.999439,  $R^2 = 0.99879$   
 Calibration curve:  $208.232 \cdot x + 8.17988$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



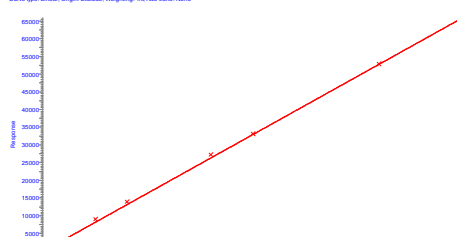
PFOS

Compound name: PFOSA  
 Correlation coefficient: 0.999263,  $R^2 = 0.999007$   
 Calibration curve:  $364.895 \cdot x + 3.82661$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



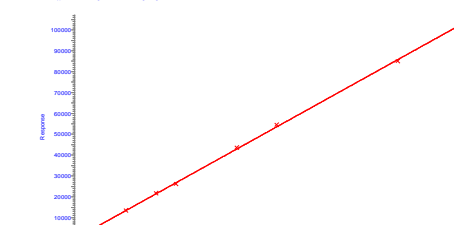
PFOSA

Compound name: F-53B  
 Correlation coefficient: 0.999276,  $R^2 = 0.998552$   
 Calibration curve:  $858.415 \cdot x + 27.1372$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



F-53B

Compound name: NaDONA  
 Correlation coefficient: 0.99976,  $R^2 = 0.99952$   
 Calibration curve:  $1023.02 \cdot x + 41.0213$   
 Response type: External Std. Area  
 Response type: External Std. Area  
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis name: None



NaDONA

図 4. 検量線 (2)



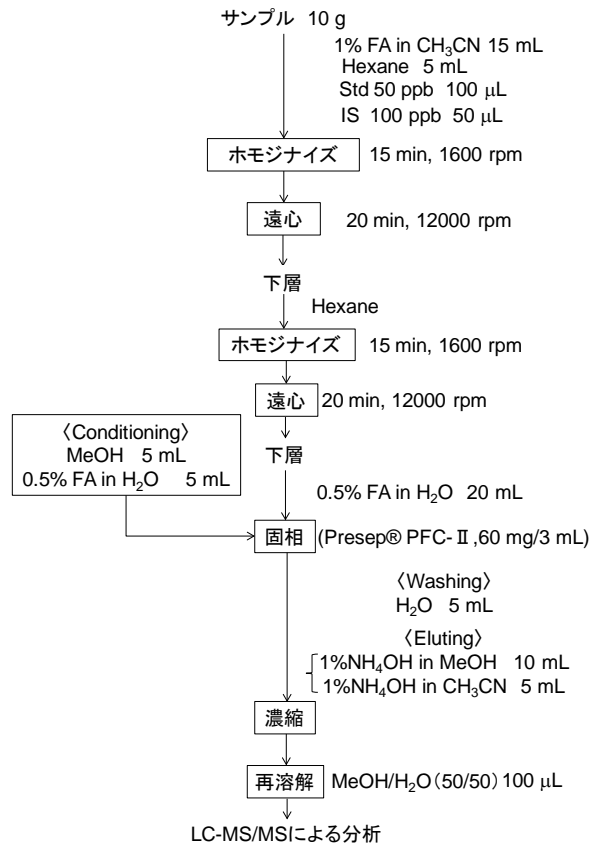


図 5. 前処理プロトコール

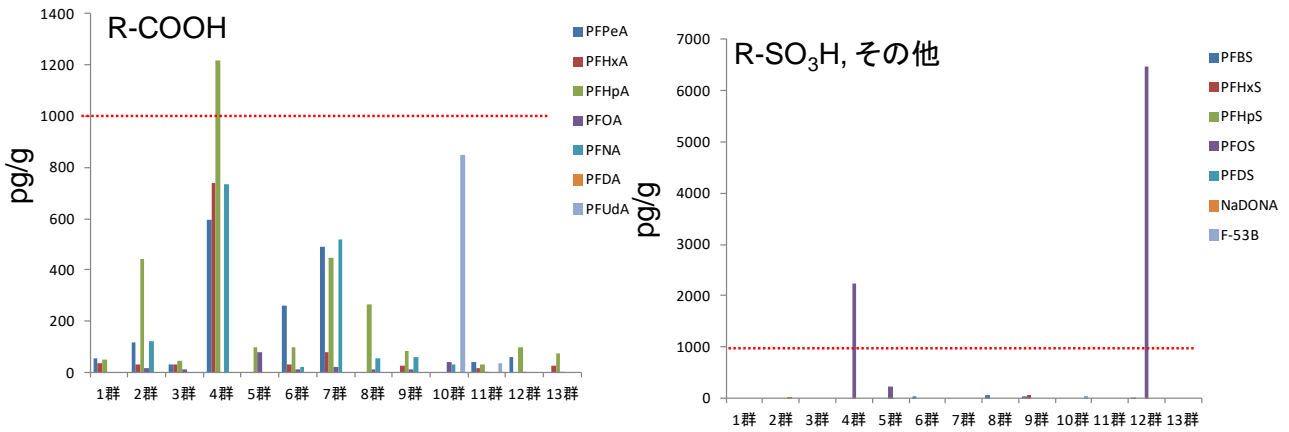


図 6. トータルダイエットスタディに基づく，食品試料のバックグラウンドデータ

表 1. 分析対象 PFCs とその条件

Analytes	M.W. (g/mol)	Precursor Quantitative		Cone voltage (V)	Collision energy (eV)	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	
		ion (m/z)	ion (m/z)					
-COOH	C <sub>4</sub> PFPeA	264	263	219	20	10	0.2	0.39
	C <sub>5</sub> PFHxA	314	313	269	20	10	0.1	0.2
	C <sub>6</sub> PFHpA	364	363	319	20	10	0.1	0.2
	C <sub>7</sub> PFOA	414	413	369	20	10	0.1	0.2
	C <sub>8</sub> PFNA	464	463	419	25	10	0.1	0.39
	C <sub>9</sub> PFDA	514	513	469	25	10	0.05	0.1
	C <sub>10</sub> PFUdA	564	563	519	25	10	0.1	0.2
-SO <sub>3</sub> H	C <sub>4</sub> PFBS	300	299	80	55	30	0.1	0.2
	C <sub>6</sub> PFHxS	400	399	80	60	40	0.2	0.39
	C <sub>7</sub> PFHpS	450	449	80	65	45	0.2	0.39
	C <sub>8</sub> PFOS	500	499	80	65	50	0.1	0.2
	C <sub>10</sub> PFDS	600	599	80	65	50	0.05	0.1
その他	C <sub>6</sub> NaDONA	400	377	251	25	10	0.025	0.05
	C <sub>8</sub> PFOSA	499	498	78	60	35	0.025	0.05
	C <sub>8</sub> F-53B	571	531	351	50	25	0.025	0.05

表 2. LC-MS/MS 分析条件

LC/MS装置	ACQUITY UPLC H-Class/Xevo TQD(Waters社製)
カラム	GLサイエンス社製 Inertsil C8-4HP (2.1×100 mm, 3 μm)
移動相 (グラジエント条件)	20 mM酢酸アンモニウム水溶液(A)/メタノール(B) (A/B: 45/55(0-3 min)→42/58(6 min)→10/90(11 min) →2/98(15-18 min)→45/55(18.1-20 min))
カラム温度	40°C
流速	0.2 mL/min
試料注入量	10 μL
分析モード	ESI ネガティブモード
キャピラリー電圧	2.0 kV
ソース温度	150°C
ディソルベーション温度	400°C

表 3. 再溶解における絶対回収率

平均絶対回収率 ± SD			
対象物質	1,000 μL	500 μL	100 μL
PFPeA	103.3±0.09	106.7±0.09	47.9±0.48
PFHxA	93.3±0.21	96.3±0.25	40.3±0.17
PFHpA	92±0	102±0.16	41.1±0.29
PFOA	93.3±0.09	100±0.37	39.3±0.17
PFNA	93.3±0.31	101±0.22	39.7±0.42
PFDA	101.3±0.05	101±0.14	36.5±0.25
PFUdA	130±0.37	117±0.29	38.2±0.14
PFBS	98±0	105.7±0.05	44.7±0.33
PFHxS	87.3±0.05	93.3±0.09	38.3±0.5
PFHpS	91.3±0.21	92.3±0.29	38.9±0.17
PFOS	84.7±0.12	94.7±0.6	38.1±0.66
PFDS	98±0.08	100.5±0.55	31.9±1.15
NaDONA	91.3±0.09	94.3±0.09	40.3±0.17
PFOSA	119.3±0.33	106.3±0.12	41.7±0.6
F-53B	102±0.14	102.3±0.12	28.5±8.54

n=3



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30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  
東京大学医学部附属病院小児科

要旨 ダイオキシン類は主に食物を介して摂取され、分解されることが少なく体内に蓄積される。これまでの厚生労働科学研究で、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、平成9年度より厚生労働科学研究班では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8.10pg-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の間を推移しており、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 研究協力者  
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

#### 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进行评估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进行评估するとともに、環境中ダイオキシンによる母体の汚染の動向をモニターすることが可能になっている。

昨年度までの研究結果では、母乳中のダイオキシン類の汚染は1970年代などに比して格段に改善傾向になり、現在も漸減傾向にあることが示されており、これはダイオキシン対策として平成11年のダイオキシン類対策特別措置法

環境以降の改善の施策として行われてきた効果が明確に出てきているものと考えられる。

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

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

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

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

## B. 研究方法

(1) 初産婦より、産後1か月の母乳の提供を受けダイオキシン類濃度を測定する(岡、金子、河野、)。生後1か月と採取条件を一定とし、経年的な母乳汚染の変化を判断出来るように計画している。母乳中ダイオキシン類レベルは、初産婦と経産婦でその分布が異なるため、本研究では原則として初産婦に限定している。母乳採取の際には、同時に母親の年齢、喫煙歴や児の発育状況などの調査用紙への記入を求めた。本年度は、東京大学医学部附属行院、自治医科

大学病院、国立病院機構長良医療センターにて計 21 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 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。

### C. 研究結果

(1) 初産婦の出産 1 か月後の母乳中のダイオキシン類濃度：ダイオキシン類として PCDD7 種類、PCDF10 種類、Co-PCB12 種類について測定をした (表 1)。2006 年の WHO の毒性等価係数による総ダイオキシン類量は、平均±標準偏差  $8.098 \pm 4.347$  pg-TEQ/g-fat (中央値 7.369、範囲 2.637~23.649) であった。

(2) 経年的な母乳中のダイオキシン類濃度の変化：厚生労働科学研究として Co-PCB12 種類を含めて測定を開始した平成 10 (1998) 年度からの傾向として、平成 25 (2013) 年度までは漸減傾向が認められ、その後平成 27 年度まではやや漸増傾向が認められた (図 1)。平成 28 年から 30 年度は、ほぼ横ばいで、明らかな傾向を示さなかった。

### D. 考察

今年度も引き続き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。時期をそろえる必要がある理由として、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し、脂肪中に含まれるダイオキシン量についても影響を受ける可能性があり、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、昨年よりもやや低い値であったが、過去 5 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、25~27 年度では確認できなくなってきていたが、28~30 年度はほぼ横ばいと考えられた (表 2)。これは環境内のダイオキシン汚染が改善し、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。

### E. 結論

平成 30 年度に提供を受けた初産婦の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.* 28(6);300-306,2018.
2. Isobe T, Seki M, Yoshida K, Sekiguchi M, Shiozawa Y, Shiraishi Y, Kimura S, Yoshida M,

- Inoue Y, Yokoyama A, Kakiuchi N, Suzuki H, Kataoka K, Sato Y, Kawai T, Chiba K, Tanaka H, Shimamura T, Kato M, Iguchi A, Hama A, Taguchi T, Akiyama M, Fujimura J, Inoue A, Ito T, Deguchi T, Kiyotani C, Iehara T, Hosoi H, Oka A, Sanada M, Tanaka Y, Hata K, Miyano S, Ogawa S, Takita J. Integrated Molecular Characterization of the Lethal Pediatric Cancer Pancreatoblastoma. *Cancer Res.* 78(4);865-876, 2018.
3. Shiozawa Y, Inuzuka R, Shindo T, Mafune R, Hayashi T, Hirata Y, Shimizu N, Inatomi J, Yokoyama Y, Namai Y, Oda Y, Takamizawa M, Harita Y, Kawahara T, Oka A. Effect of i.v. immunoglobulin in the first 4 days of illness in Kawasaki disease. *Pediatr Int.* 60(4);334-341, 2018.
  4. Nakagama Y, Inuzuka R, Ichimura K, Hinata M, Takehara H, Takeda N, Kakiuchi S, Shiraga K, Asakai H, Shindo T, Hirata Y, Saitoh M, Oka A. Accelerated Cardiomyocyte Proliferation in the Heart of a Neonate With LEOPARD Syndrome-Associated Fatal Cardiomyopathy. *Circ Heart Fail.* 11(4):e004660,2018.
  5. Suganuma E, Oka A, Sakata H, Adachi N, Asanuma S, Oguma E, Yamaguchi A, Furuichi M, Uejima Y, Sato S, Takano T, Kawano Y, Tanaka R, Arai T, Oh-Ishi T. 10-year follow-up of congenital cytomegalovirus infection complicated with severe neurological findings in infancy: a case report. *BMC Pediatr.* 2018 Nov 23;18(1):369.
  6. Inoue T, Yagasaki H, Nishioka J, Nakamura A, Matsubara K, Narumi S, Nakabayashi K, Yamazawa K, Fuke T, Oka A, Ogata T, Fukami M, Kagami M. Molecular and clinical analyses of two patients with UPD(16)mat detected by screening 94 patients with Silver-Russell syndrome phenotype of unknown aetiology. *J Med Genet.* 2018 Sep 21. pii: jmedgenet-2018-105463.
  7. Kimura S, Seki M, Yoshida K, Shiraishi Y, Akiyama M, Koh K, Imamura T, Manabe A, Hayashi Y, Kobayashi M, Oka A, Miyano S, Ogawa S, Takita J. NOTCH1 pathway activating mutations and clonal evolution in pediatric T-cell acute lymphoblastic leukemia (T-ALL). *Cancer Sci.* 2019 Feb;110(2):784-794.
  8. Akamatsu T, Sugiyama T, Aoki Y, Kawabata K, Shimizu M, Okazaki K, Kondo M, Takahashi K, Yokoyama Y, Takahashi N, Goto YI, Oka A, Itoh M. A Pilot Study of Soluble Form of LOX-1 as a Novel Biomarker for Neonatal Hypoxic-Ischemic Encephalopathy. *J Pediatr.* 2019 Mar;206:49-55.e3.
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。



(図表)

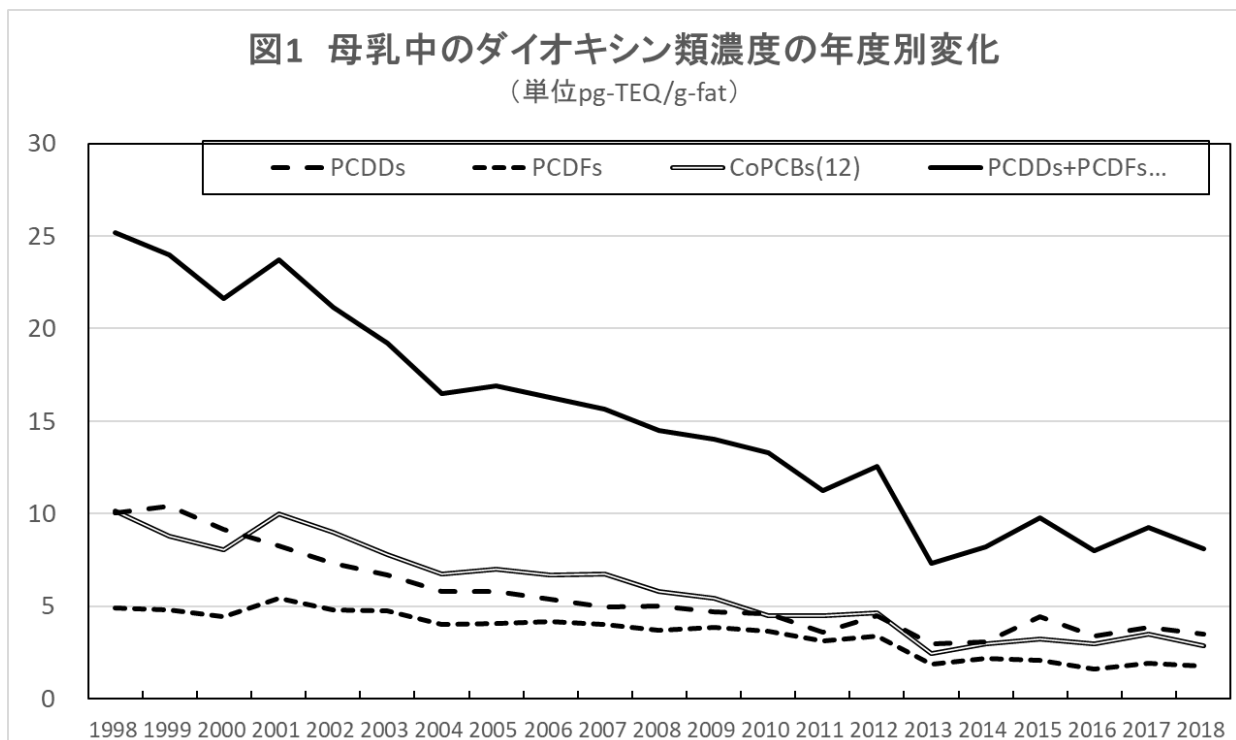
表1 母乳中ダイオキシン類濃度 (平成30 (2018) 年度)

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	3.485	2.022	3.319	11.043	1.168
PCDFs-TEQ	1.769	0.978	1.658	5.401	0.603
PCDDs/PCDFs-TEQ	5.254	2.984	4.994	16.445	1.810
Non-ortho PCBs-TEQ	2.651	1.427	2.569	6.710	0.746
Mono-ortho PCBs-TEQ	0.192	0.101	0.176	0.494	0.059
Coplanar PCBs-TEQ	2.844	1.524	2.739	7.204	0.805
Total-TEQ	8.098	4.347	7.369	23.649	2.637

表2 平成25 (2013) 年度から30 (2018) 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	30年度
PCDDs-TEQ	3.00	3.06	4.45	3.40	3.85	3.49
PCDFs-TEQ	1.86	2.18	2.09	1.63	1.93	1.77
Coplanar PCBs-TEQ	2.43	2.98	3.24	2.96	3.48	2.84
Total-TEQ	7.30	8.22	9.78	8.00	9.27	8.10

図1 1998年度から2018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30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2018年に欧州食品安全機関（EFSA）がダイオキシンのTWIを再評価したが、その関連情報についてまとめた。

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。また世界各国の食品安全関連機関によるダイオキシン類等有害物質に関する最新情報についても情報収集を行っている。

#### 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2018年の更新分を表1に示した。

また国際的に注目されている化学物質の安全性関連情報として、カナダ政府が発表した鉛についての対策を資料1に記載した。さらにEFSAによるダイオキシンのTWIの再評価についての情報を資料2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。鉛については従来から遺伝毒性発がん性ではないものの安全な量が設定できないとみなされて暴露マージンで評価されている。MOEの値は小さく、優先的に暴露量を削減すべきも

のである。そのため各国政府はこれまでも各種削減対策を行って来ていた。

## 2. 有害物質に関する最新情報について

最新の注目すべき動きとしてカナダ政府が水道水中の鉛について基準値を引き下げ、さらに個人向けに古い鉛の水道管についての啓発を行ったことが挙げられる。日本では現在食品安全委員会が鉛の食品健康影響評価を予定している段階であり、厚生労働省においてもコーデックスで設定されている農産物中の鉛基準を採用してはいない。

さらに欧州食品安全機関(EFSA)がダイオキシンの再評価により TWI を改訂した。この評価については、EU 加盟各国からの異論・疑問点とともに公表されており、これまであまりなかった状況になっている。ほぼ同時期に EFSA が公表した PFOS と PFOA の暫定的健康ベースのガイダンス値 (HBGV) についてはオランダ RIVM がプレスリリースで真っ向から反対意見を表明していることも併せて、EFSA の評価に対しては慎重な検討が必要だろう。その参考のために EFSA のダイオキシン評価に対して各国から寄せられた疑問や異論についても紹介した。なお英国については EU 離脱を決めてから EFSA でのプレゼンスにも影響があり、英国から寄せられた意見を EFSA は考慮していない。

PFOS と PFOA については EFSA の公表したものがまだ 2 部のうちの 1 部でしかないということと、米国 EPA が飲料水中最大汚染濃度

(MCL) を近々正式に設定すると発表しているため来年度以降に詳細情報の検討が必要であろう。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

1) 畝山 智香子,いわゆる「健康食品」について 薬剤師が知っておくべきこと,薬学雑誌,138(12), 1509-1510,(2018)

2) 登田 美桜, 畝山 智香子, 海外のいわゆる「健康食品」に関する状況について, 薬学雑誌,138(12), 1531-1536,(2018)

3) 登田美桜、畝山智香子、「食品安全情報（化学物質）」のトピックスについて —平成 29 年度（2017）—, 国立医薬品食品衛生研究所報告,136, 70-75 (2018)

### 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 2018年に公表されたMOEのリスト

物質	MOE	条件	機関、年度	POD
グリシドール	12,369	6-11 か月乳児	ACSA, 2018	雄ラットの腹膜中皮腫の T25 の 10.2 mg/kg bw per day (T25 なので MOE は BMDL10 の 2.5 倍の 2500 を目安とする)
グリシドール	14,261	12-35 か月	ACSA, 2018	同上
グリシドール	19,527	3-9 才の子ども	ACSA, 2018	同上
グリシドール	41,176	10-17 才	ACSA, 2018	同上
グリシドール	76,188	18-39 才	ACSA, 2018	同上
グリシドール	86,996	40-64 才	ACSA, 2018	同上
グリシドール	88,904	65-74 才	ACSA, 2018	同上
グリシドール	77,054	妊婦	ACSA, 2018	同上
鉛	5.9-14.7	0.5-3 才粉ミルク、平均-95 パーセントイル	BfR, 2018	ヒト疫学データの BMDL01 0.5 µg/kg 体重/日(発達神経毒性)
鉛	5.6-12.2	0.5-1 才粉ミルク	BfR, 2018	同上
鉛	6.5-25.0	1-3 才粉ミルク	BfR, 2018	同上
鉛	6.2-12.5	0.5-3 才調整済ミルク、平均-95 パーセントイル	BfR, 2018	同上
鉛	5.4-10.4	0.5-1 才調整済ミルク	BfR, 2018	同上
鉛	8.6-16.7	1-3 才調整済ミルク	BfR, 2018	同上
鉛	9.1-31.3	0.5-3 才粉末ベビーフード、平均-95 パーセントイル	BfR, 2018	同上
鉛	7.8-20.8	0.5-1 才粉末ベビーフード	BfR, 2018	同上
鉛	15.2-50.0	1-3 才粉末ベビーフード	BfR, 2018	同上
鉛	13.5-45.5	0.5-3 才そのまま食べられるベビーフード、平均-95 パーセントイル	BfR, 2018	同上
鉛	11.1-29.4	0.5-1 才そのまま食べられるベビーフード	BfR, 2018	同上
鉛	35.7-83.3	1-3 才そのまま食べられるベビーフード	BfR, 2018	同上
鉛	4.1-8.1	0.5-3 才ミルクとベビ	BfR, 2018	同上

		ーフード、平均-95 パーセントイル		
鉛	4.0-6.3	0.5-1 オミルクとベビ ーフード	BfR, 2018	同上
鉛	4.8-12.8	1-3 オミルクとベビ ーフード	BfR, 2018	同上
合成メチルオイ ゲノール	64,000	香料としての使用	FDA, 2018	NTP 試験での肝発が んの BMDL10 7.7mg/kg/d
ベンゾフェノン	2,100,000	香料としての使用	FDA, 2018	NTP 試験でのラットの 腫瘍頻度増加
ベンゾフェノン	4,700,000	香料としての使用	FDA, 2018	同上
ベンゾフェノン	5,600,000	香料としての使用	FDA, 2018	同上
ベンゾフェノン	20,000	ゴム調理器具への可 塑剤としての使用	FDA, 2018	同上
ベンゾフェノン	53,000	ゴム調理器具への可 塑剤としての使用	FDA, 2018	同上
ベンゾフェノン	47,000	ゴム調理器具への可 塑剤としての使用	FDA, 2018	同上
ミルセン	52,000	香料としての使用	FDA, 2018	NTP 試験での雄ラッ トの腎腫瘍の BMDL10 64mg/kg/d
プレゴン	1,700,000	香料としての使用	FDA, 2018	NTP 試験での雄マウ スの腫瘍頻度増加
ピリジン	370,000	香料としての使用	FDA, 2018	NTP 試験でのラッ トの腫瘍頻度増加 14mg/kg/d

ACSA : スペインカタルーニャ州食品安全機関

BfR : ドイツ連邦リスク評価研究所

FDA : 米食品医薬品局

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) [http://acsa.gencat.cat/web/.content/\\_Publicacions/Estudis\\_de\\_dieta\\_total/Contaminants\\_de\\_proces/3-MCPD-2-MCPD-esters-glicidilics/Definitivo\\_Estudio-Dieta-3-MCPD-\\_Octubre-2018-Cast.pdf](http://acsa.gencat.cat/web/.content/_Publicacions/Estudis_de_dieta_total/Contaminants_de_proces/3-MCPD-2-MCPD-esters-glicidilics/Definitivo_Estudio-Dieta-3-MCPD-_Octubre-2018-Cast.pdf)
- (2) <https://www.bfr.bund.de/cm/349/eu-maximum-levels-for-cadmium-in-food-for-infants-and-young-children-sufficient.pdf>
- (3) <https://www.federalregister.gov/documents/2018/10/09/2018-21807/food-additive-regulations-synthetic-flavoring-agents-and-adjuncts>

## 資料 1

### ヘルスカナダは飲料水中の鉛の新しいガイドラインを設定

Health Canada Sets New Guideline for Lead in Drinking Water

March 8, 2019

<https://www.canada.ca/en/health-canada/news/2019/03/health-canada-sets-new-guideline-for-lead-in-drinking-water-latest-in-series-of-government-actions-to-protect-canadians-from-exposure-to-lead.html>

ニュースリリース

#### 鉛暴露からカナダ人を守る政府の一連の措置、最新ニュース

カナダ政府は、全てのカナダ人の健康を守り、鉛を含む有害物質から環境を保護することを約束している。最新の科学に基づき、カナダ保健省は、州、準州及びその他の連邦機関と協力し、飲料水ガイドラインを更新して、1992年に設定された最大許容濃度 0.01 mg/L を 0.005 mg/L に引き下げた。

カナダ人における鉛濃度は過去 30 年で大きく減少している。これは、以下における鉛の使用制限を含むカナダ政府による鉛暴露を減らすための強力な措置のおかげである。

- 製錬所、製鉄所、製油所及び鉱業
- ガソリン
- 塗料、陶磁器、ガラス製品、やかん、コード付きウィンドウカバー、化粧品及び医薬品
- その他のナチュラルヘルス製品および消費者製品、特に子供向け

鉛濃度が大幅に削減されている一方で、この金属はいまだ我々を取り巻く世界で見つけることができる。鉛は通常、配水及び配管システムの部品から浸出して飲料水中に存在する。鉛は歴史的にサービスライン（家や仕事を道路の水道本管に接続するパイプ）と接続金具及びはんだで使用された。1975 年まで、鉛はカナダの National Plumbing Code に基づくパイプの許容材料であったため、より古い家や古い地域に存在する可能性が高い。鉛はこれらの配管システムの部品に長年使用されてきたため、カナダの飲料水システムには現在でもこれらの鉛成分の一部が残っている可能性がある。そのため、全ての管轄区域が飲料水中の鉛の最大濃度に関する新しいガイドラインに適合できるようになるまでには時間がかかると予想される。

カナダにおける全ての管轄区域は鉛への曝露を減らす必要性に同意している。カナダ保健省は、新しいガイドラインの実施について、州、準州及びその他の連邦機関を引き続き支援する。我々はまた、州、準州、およびカナダ先住民サービスを含むその他の連邦機関と協力し、飲料水における鉛濃度の健康影響について懸念する自治体及びカナダ人に正確で適切な情報を提供する。

#### カナダの飲料水水質に関するガイドライン：ガイドライン技術文書－鉛

Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Lead

<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-lead.html>

## 1.0 ガイドライン

飲料水中の総鉛の最大許容濃度（MAC: maximum acceptable concentration）は、水道で採取した水のサンプルに基づき、またサンプリングする建物の種類に適したプロトコルを使用した上で、0.005 mg/L（5 µg/L）となっている。飲料水中の鉛濃度を合理的に達成可能な限り低く（または ALARA）維持するため、あらゆる努力を惜しむべきではない。

## 2.0 エグゼクティブ・サマリー

鉛は通常、配水および配管システムの構成要素からの浸出の結果として飲料水中に存在し、特に攻撃性の（腐食性の）水で見られる。鉛は歴史的にサービスライン、はんだ及び接続金具で広く使用され、そのためより古い家や地域で飲料水中に存在する可能性が高い。

このガイドラインの技術文書は、飲料水中の鉛に関連して特定された全ての健康リスクを見直し評価する。文書はまた新しい研究とアプローチを評価し、適切な対策と分析技術の有用性と限界を考慮する。この文書に含まれる情報は、飲料水配水システムにおける腐食防止に関するガイダンスにある情報を補足するものである。

### 2.1 健康影響

無機鉛化合物は、実験動物での所見に基づき、おそらくヒトに対して発がん性ありと分類されている。しかしがんは、ヒトで懸念される主な健康影響ではない。

ヒトにおける鉛の毒性は、血中鉛濃度（BLL: blood lead levels）に基づき広く文書化されている。これまでに研究されてきた影響には、成人の血圧上昇および腎機能障害、並びに子供の認知および行動における有害影響が含まれる。今日までに観察された最も強い関連は、子供における BLL の増加と知能指数（IQ）スコアの減少との間にあり、これが懸念される重要な健康上のエンドポイントである。その濃度以下では有害な神経発達作用と関連しなくなるとする鉛の閾値は同定されていない。MAC（最大許容濃度）は子供の神経発達影響に関連する飲料水濃度を超えるため、飲料水中の鉛濃度は合理的に達成可能な限り低く（または ALARA）維持するために、あらゆる努力をするべきである。

### 2.2 暴露

鉛は自然に、またヒトの活動の結果として、環境中に一般に存在する。カナダ人は、水、食料、空気、土壌および消費者製品中に存在する少量の鉛に暴露されている。鉛は歴史的に飲料水の分配や配管システム、塗料やガソリンの添加剤として使用されてきた。ガソリンや塗料などの製品から鉛が大幅に減少したことは、平均的な成人集団にとって食料や飲料水がより重要な鉛暴露源になったことを意味する。有鉛ガソリンがまだ使用されている可能性がある競馬場や空港など、特定の汚染源の近くに居住する個人にとっては、吸入もまた重要な暴露源となり得る。

### 2.3 分析および対策

飲料水ガイドラインの確立には、汚染物質を測定する能力を考慮しなければならない。飲料水中の総鉛の分析にはいくつかの方法があり、MAC 以下の飲料水中の総鉛を確実に測定するための分析方法が利用可能である。

ガイドライン策定プロセスでは、MAC に適合するよう飲料水から汚染物質を除去する能力について



も考慮している。処理工場で鉛を効率的に除去する処理技術はあるが、地方自治体の処理だけでは水道水の鉛を MAC 以下の濃度へ減らすための有効な戦略ではないかもしれない。これは、配水および配管システムに鉛が含まれている可能性があるため、これらのシステムでの腐食により鉛は水中に浸出する可能性がある。したがって、地方自治体レベルで飲料水からの鉛への暴露を最小限に抑えるための最善の方法は、全サービスラインを廃棄し、配水および処理システムの腐食を抑制することである。

飲料水の鉛の主な発生源は配水および配管システムの部品からの浸出であるため、飲料水処理装置は、住居レベルでの飲料水からの鉛への暴露を減らすための効果的な選択肢である。ただし、フィルターは定期的に交換する必要があり、システムは継続的なメンテナンスを必要とするため、これらの使用を恒久的な解決策と見なすべきではない。

## 2.4 国際社会の判断

飲料水に関する諸外国や国際機関のガイドライン、基準、及び/又はガイダンスは、評価の時期、主要な研究の選択、異なる消費率、体重、配分係数の使用など、方針やアプローチの違いによって異なると考えられる。

さまざまな組織が飲料水中の鉛の値を設定している。US EPA は、飲料水中の鉛の最大汚染濃度を設定していないが、最大汚染濃度の目標値をゼロに設定し、処理に基づく鉛及び銅の規則（Lead and Copper Rule）の中でアクションレベルを 0.015 mg/L（15 µg/L）に設定している。ただし、この規則は現在見直し中である。WHO は 0.01 mg/L（10 µg/L）の暫定飲料水水質ガイドラインを設定し、EU 指令は 0.01 mg/L（10 µg/L）のパラメーター値を含み、そしてオーストラリア国立保健医療研究委員会は、飲料水中の鉛について 0.01 mg/L（10 µg/L）のガイドライン値を設定している。

### 飲料水：鉛についてどう思う？

Drinking water: what about lead?

<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/what-about-lead.html>

消費者向けの概要。

（注：リーフレット和訳添付）

## 資料 2

### EFSA プレスリリース

#### ダイオキシン類と関連の PCBs : 耐容摂取量改訂

Dioxins and related PCBs: tolerable intake level updated

20 November 2018

<https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/181120>

EFSA は、食品や飼料に低濃度で存在する環境汚染物質である、ダイオキシン類とダイオキシン様 PCBs への食事暴露は健康上の懸念であるという以前の評価の結論を確認した。欧州各国のデータから、全年齢集団で EFSA の新しい耐容摂取量の超過が示されている。

ダイオキシン類とダイオキシン様 PCBs は、何年もの間環境に残存し、フードチェーンではたいてい動物の脂肪組織に低濃度で蓄積する有毒な化学物質である。食品及び飼料中の存在は、公的機関と企業の努力のおかげでこの 30 年間で減少している。

EFSA のフードチェーンの汚染物質に関する専門家パネル(CONTAM)は、食品及び飼料中のこれらの物質によるヒトと動物の健康へのリスクに関する EFSA の最初の包括的レビューを完成した。欧州委員会は、さまざまな科学助言組織が設定した耐容摂取量の相違についての 2015 年のレビューを受けて、このリスク評価を EFSA に求めた。

#### 新しい耐容摂取量

リスク評価はヒトに見られる影響を考慮し、サポートの根拠として動物実験のデータを使用した。EFSA は、使用される方法やデータの理解を深めるために、欧州各国のパートナーと共に、ヒトの（「疫学的な」）研究の利用を含む科学的アプローチを議論した。

CONTAM パネルおよびダイオキシン類の作業グループの議長である Ron Hoogenboom 博士は、「パネルは食品中のダイオキシン類及びダイオキシン様 PCBs の新しい耐容週間摂取量[TWI]を 2 ピコグラム\*/kg 体重に設定した。減少の主な理由は、毒性に関する新しい疫学的データや動物データ、ヒトの体に時間をかけて存在する量を予測するためのより詳細なモデリング技術が入手可能になったからである。」と述べた。

この新しい TWI は 2001 年に欧州委員会の以前の食品科学委員会が設定した EU 耐容摂取量の 7 分の 1 である。

\*ピコグラムは 1 グラムの 1 兆分の 1（あるいは  $10^{-12}$ ）

#### 精子の質の低下

「この新しい TWI は精子の質についての影響に対して保護的で、これらの汚染物質はヒトの血液において最低量で健康への有害影響がみられる」と Hoogenboom 博士は付け加えた。この TWI は、男児の女児に対する出生比の低さ、新生児におけるより高濃度の甲状腺刺激ホルモン、及び歯のエナメル発達欠陥など、ヒトの被験者で観察された他の影響に対しても保護的である。

#### 全年齢の暴露が TWI 超過

欧州各国のほとんどの年齢集団の平均食事暴露に主に寄与しているのは、魚(特に脂肪分の多い

魚)、チーズ、家畜肉である。Hoogenboom 博士は、「平均及び高い暴露は、青年、成人、高齢者において新しい TWI の最大 5~15 倍である。幼児と 10 歳までの子供は、この TWI の同程度の範囲で超過している」と述べた。

#### パネルの助言

Hoogenboom 博士は述べた、「これらの超過は健康上の懸念であるが、最も有害なダイオキシン様 PCB の毒性が過大評価されている恐れがある。これら物質の毒性を算出する時には、「毒性等価係数」(TEFs)として知られる国際的に合意されている値を使用する。パネルは新しい科学的データを考慮してダイオキシン類とダイオキシン様 PCBs の TEFs をレビューすることを支持する。毒性が低いことが確認されると、消費者の懸念は減少するだろう」。

#### EFSA の意見へのフォローアップ

高水準の消費者保護を保証するために、EFSA の科学的助言を受けて、欧州委員会と EU 加盟国はリスク管理措置について意見を交わす予定である。

#### 追加情報

ダイオキシン類は熱や工業過程によって発生する望まれない副産物である。1980 年代に EU で禁止される前に、PCBs には多数の産業用途があった。ダイオキシン類と毒物学的性質を共有するため、12 種類の PCBs が「ダイオキシン様 PCBs」と呼ばれている。

\*ダイオキシン類及び PCBs の専用サイト

#### Dioxins and PCBs

<https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/dioxins-and-pcbs>

\*食品と飼料に存在する PCDD/Fs 及び DL-PCBs に関する EFSA 意見の説明会

Information Session on the EFSA Opinion on PCDD/Fs and DL-PCBs in food and feed

Parma, Italy, EFSA 13 November 2018

<https://www.efsa.europa.eu/en/events/event/181113>

#### 意見本文

**食品と飼料中にダイオキシン類及びダイオキシン様 PCB が存在することに関連する動物とヒト健康リスク**

Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin - like PCBs in feed and food

EFSA Journal 2018;16(11):5333 20 November 2018

<http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/5333>

欧州委員会が EFSA に食品と飼料中にダイオキシン類(PCDD/Fs)及びダイオキシン様 PCB (DL - PCBs) が存在することに関連する動物とヒト健康リスクについての科学的意見を求めた。実験動物と疫学研究のデータをレビューし、ヒトで観察された影響をもとにヒトのリスク評価をすることに決め、動物のデータはサポートとして扱うことにした。疫学研究として 2 件のセベソ事故後調査と 1 件のロシア子供調査のデータを用いて、重要な影響 (クリティカルエフェクト) を生前

生後暴露後の精子の質とした。重要研究の NOAEL は、9 才の時に採取した血中脂肪中 PCDD/F - TEQs に基づく 7.0 pg WHO2005 - TEQ/g fat だった。DL - PCBs の TEQs を含めると関連がなかった。EFSA は、長期的な蓄積であることから耐容週間摂取量 (TWI) を設定することとし、この NOAEL を TWI 導出のための参照値として使用した。トキシコキネティクスモデルを用いて、母乳からの暴露期間が 12 ヶ月の場合に、母乳由来の暴露と、離乳後の子供の暴露量が成人の 2 倍多いことを考慮した結果、NOAEL に達しないためには青少年と成人の毎日の暴露量が 0.25 pg TEQ/kg 体重/日以下、あるいは 1.75 pg TEQ/kg 体重/週以下であるべきと推定された。CONTAM パネルは、重要な血中濃度の推定などの不確実性を考慮して 1.75 を丸め、TWI を 2 pg TEQ/kg 体重/週とした。(訳注：モデルでは、9 才の時に血中脂肪中の濃度が 7.0 pg WHO2005 - TEQ/g fat になる条件として、母乳中濃度が 5.9 pg TEQ/g fat の状態で 1 年間授乳し、その時の母親の暴露量が 0.25 pg TEQ/kg 体重/日であり、離乳後に子供が毎日食品由来としてその母親より 2 倍多く摂取すると計算している)

欧州諸国の汚染実態と摂取量データから青少年、成人、高齢者、超高齢者の平均及び P95 総 TEQ 摂取量は 2.1 から 10.5、および 5.3 から 30.4 pg TEQ/kg 体重/週となり、相当な TWI 超過があることを示した。幼児や子どもは高齢集団より暴露量が多いがそれは TWI を導出する時に考慮されている。総 TEQ に比べて PCDD/F - TEQ のみだと平均及び P95 暴露量が平均して 2.4 および 2.7 倍低い。

PCDD/Fs 及び DL - PCBs は乳および卵へ移行し、脂肪組織と肝臓に蓄積する。移行速度と生物濃縮係数がさまざまな動物種について同定された。CONTAM パネルは、ミンク、鶏、いくつかの魚種を除き、ほとんどの家畜動物とペット動物について参照値を同定できなかった。同定できた種における飼料由来の推定暴露量はリスクとはならなかった。

## 関連資料

### 実験動物の PCDD/Fs 及び DL - PCBs の毒性に関する広範な文献調査、関連性の選択、研究のデータ抽出

Extensive Literature Search, Selection for Relevance and Data Extraction of Studies Related to the Toxicity of PCDD/Fs and DL - PCBs in Experimental Animals

20 November 2018

<https://www.efsa.europa.eu/en/supporting/pub/en-1137>

ポリ塩化ジベンゾジオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、ダイオキシン様ポリ塩化ビフェニル(DL - PCBs)は環境、食事、ヒトの組織の至る所に検出されている。CONTAM パネルは、食品と飼料中のダイオキシン類及びダイオキシン様 PCBs の存在に関連するヒトと動物の健康のリスクに関する科学的意見を欧州委員会から要請された。ヒトのリスク評価におけるハザード同定及び特徴付けの準備作業を支援するために、EFSA は、広範な文献調査(ELS)と、それに続く関連度評価やデータ抽出を wca environment Ltd に外部委託した。wca は EFSA の要求に従って、実

験動物における 17 の 2,3,7,8 - 置換ダイオキシン類(PCDDs)及びフラン類(PCDFs)と 12 の DL - PCBs の毒性に関連する研究を 2 つの検索データベース (PubMed、Thomson Innovation' s Web of Science : WoS) で検索した。広範な文献調査では Web of Science、PubMed でそれぞれ 4,544 件と 559 件が検索された。全部で 4,921 件が DistillerSR®に取り込まれた。関連する研究論文は 2 人の経験豊かな毒物学者によって選定された。定義に合った関連情報は、DistillerSR®データベースの 272 件の参考文献から抽出された。

## EFSA のダイオキシン評価に関する他機関等の意見

### Information Session on the EFSA Opinion on PCDD/Fs and DL-PCBs in food and feed

Parma, Italy, 13 November 2018

<https://www.efsa.europa.eu/en/events/event/181113>

から（英国からのコメントはイベント後締め切り過ぎてから提出されたと注がある）

主な批判への EFSA からの回答はイベント報告に記載されている

<https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/event/181113-report.pdf>

ポイントを抜粋

- ・ EFSA が欧州委員会から依頼されたことに魚の摂取のリスクーベネフィット評価は含まれない
- ・ ヒト暴露評価を確率論的なものではなく p95 を用いた決定論的アプローチで行った
- ・ 母乳中ダイオキシン濃度は過去十年間であまり変わらず下げ止まっているが 1980 年代よりは下がっている
- ・ 精子濃度がクリティカルエフェクトかどうか、8-9 才が適切な年齢かどうか疑問。さらにロシアのこの地域 Chapaevsk は他の有機塩素系農薬や鉛濃度も高い。133 人の少年という数が少ない。
- ・ 用量反応関連が急で高濃度で影響が無くなるのは信じがたい
- ・ セベソのコホートと影響が一致していない
- ・ TEF の値が、特に PCB-126 で過剰
- ・ 12 か月 5.9 pg/g fat の母乳を毎日 800mL 飲むという想定が非現実的

各国からの意見

- ・ BfR からは「精子の濃度」というパラメーターの頑健さに疑問が提示されている。そしてダイオキシンが精子の濃度を減らすなら、ダイオキシン暴露量が減っている世界中で精子濃度が増えてもいいが特にそのような報告はない、むしろ減っているという報告が多い
- ・ スペイン 魚を食べることの利益の評価を含めて消費者に助言すべき
- ・ フィンランド 母乳や食事からのダイオキシン摂取による人体への蓄積量は過剰推定。現実の測定値からは支持できない。TWI の引き下げで得られるベネフィットがあまりにも小さいが食生活への影響は大きい（バルト海のニシンが年に 3-4 回しか食べられない）
- ・ アイルランド モデルが複雑すぎて評価が難しい、疑問点が多く不確実性が相当ある
- ・ アイスランド TWI の引き下げは魚の摂取に負の影響があり評価が必要。
- ・ イタリア 根拠の不確実性を考えると欧州の異なる集団ごとに新しい TWI の採用によるリスクベネフィット解析が必要
- ・ オランダ 全体で 28 項目の質問
- ・ スウェーデン ロシアの研究で DL-PCBs が精子の質と関連がないのなら PCDD のみを対象にすべきなのではないか、何故総 TEQ なのか?総 TEQ を使うと精子との有意な関連はない。
- ・ 英国 COT の見解（以下）

情報量から考えて、ヒトと動物のリスク評価の背景にある論理と推論によって食品と飼料のリスク評価を統合するのは特に困難な課題である。

動物実験に関しては、先の評価で TWI を設定する根拠とされた Faqi らの観察に、最初の保留がある。この研究の結果 FSA が資金提供して Bell らが Faqi らと同じ動物の系統と同じ条件を使って実験を行ったが、同じ影響は再現できなかった。従って COT は観察された結果の食い違いの重み付けに関して議論されていないことに疑問がある。特に Faqi らの研究が、HBGV の根拠とされた、観察されたヒト研究における精子の質との関連の因果関係を正当化するものとして使われているので。

さらに COT は EFSA の意見で、セベソの事故研究とロシア子ども研究で因果関係があると考えられている乳児期/思春期前の TCDD 暴露と精子の質の低下の間の関連についてのエビデンス解析が欠けていることについても検討した。EFSA の意見では詳細な議論が無いため根拠の統合は堅牢ではない。

ロシア子ども研究では PCDD-TEQ と PCDF-TEQ の間には有意な関連が観察されているが DL-PCB-TEQ や Total -TEQ では有意な関連はないことについても検討した。COT はこれらの化合物の作用機序を考えるとこのことは驚くべきことであると考え。もしこれが正しいなら、TEF の改訂が必要である。そしてこの観察された関連をどう説明できるかについての議論もない。

COT は HBGV の設定のためのクリティカルエンドポイントの選択と、可能であればヒトデータを使うべきだということには合意するが、これがしっかりしたものだと結論できない。また HBGV の設定に使ったモデルにも合意する。設定された TWI については、COT はこれが全集団に適用できるかどうか疑問である。

最後に、現在の TEF の再評価推奨に関しては、そのようなことが行われても EFSA の意見の結果は変わらないだろうと COT は考える。





# 飲料水： 鉛についてどう思う？

## リスクおよび健康影響 の概要

鉛の健康影響は低濃度でも起こりうるため、出来る限り鉛への暴露を減らすことが大切です。



### 鉛への暴露で最も危険 にさらされるのは誰？

- ・ 発達中の脳を持つ、子供、乳児、および胎児が最もリスクが高いです。
- ・ 鉛暴露はすべての人の健康にとってリスクがあります。

### 鉛への暴露による健康影響 とは？

- ・ 知能指数(IQ)の低下を含む、子供の神経発達および行動に対する影響
- ・ 成人における血圧上昇および腎機能障害



どんな程度であっても、**鉛暴露**の低減は、健康への**悪影響**の**リスク**を減らします。

# 飲料水中の鉛の発生源は何だろう？

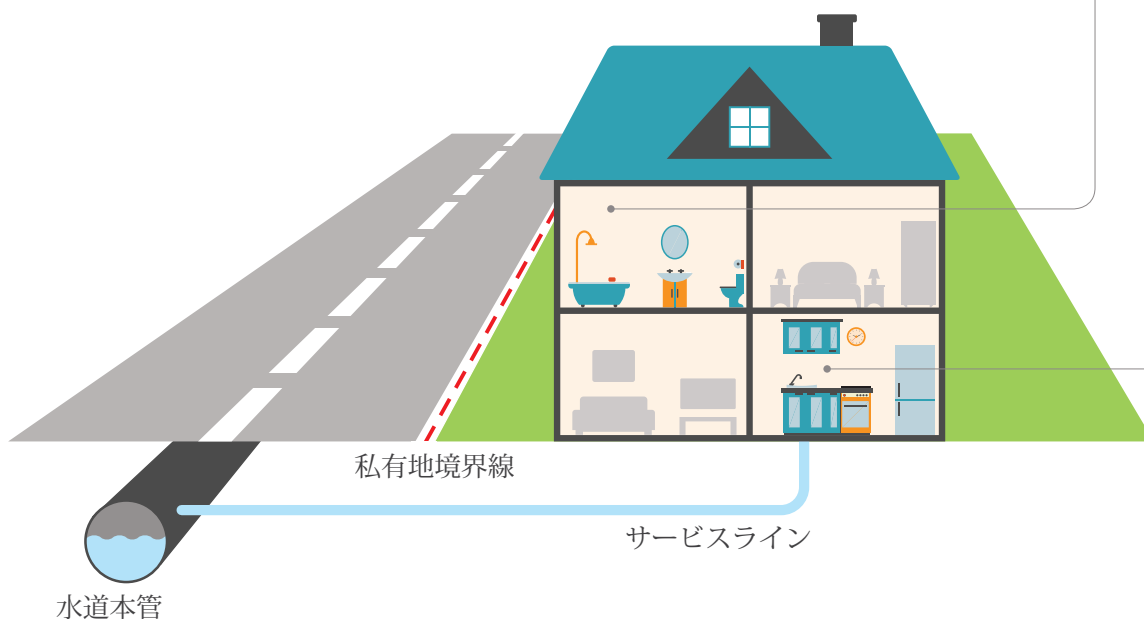
## 配管、配管材料または接続部品は鉛を含む可能性がある：

- 一部の住宅には鉛のサービスライン（家を道路の水道本管に接続するパイプ）があるかもしれません。1975年まで、鉛はカナダのNational Plumbing Codeに基づくパイプの許容材料でした。
- 真鍮の蛇口および接続金具は鉛を含むかもしれません。
- 一部の配管には鉛はんだが含まれていることがあります。National Plumbing Codeでは、1986年までははんだに鉛の使用を許可していました。

真鍮の蛇口



鉛はんだ



## どうやって鉛は飲料水に入り込むの？

- 水が配管内に数時間留まると、鉛が水の中に浸出する可能性があります。
- 遊離した鉛を含む微粒子が蛇口へ運ばれることもあります。

## 自分の家にサービスラインがあるかどうかを知るにはどうすればいい？

- お住いの自治体または水道事業者に相談してください。彼らはあなたの家の周りに鉛のサービスラインがあるかどうかを知っているでしょう。

またこんなことも可能です：

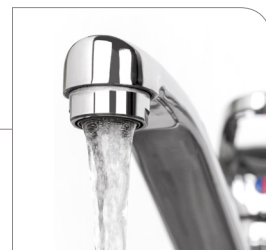
- 水道本管からあなたの家に水を引くパイプを探してください。鉛のサービスラインは灰色がかった黒い柔らかい金属で、ナイフで簡単にへこませたり削ったりできます。



# 飲み水からの鉛暴露を減らす ために出来ること

## 水を使う前に、パイプを洗い流す

- 水が数時間、パイプに入ったままではないですか？ 蛇口からの水を飲んだり、調理したりする前に、水が冷えるまで（約1分）蛇口から水を流してください。
- お湯は配管からの鉛や他の金属の浸出を増加させるため、飲んだり調理したりするには冷たい水道水のみを使用してください。



## 月に一度、蛇口を清掃する

- 毎月、蛇口のエアレーターやスクリーンを点検しましょう。
- 何か破片を見つけた時は、取り除いて下さい。これにより、鉛を含む可能性のある粒子が取り除かれるでしょう。その後は検査をより頻繁に行ってください。
- 破片がなければ、毎月の検査を継続してください。



## 真鍮の接続金具を交換する

- 真鍮の蛇口とバルブには鉛が含まれる可能性があります。こうした部品は低鉛含有量における規格に認定された接続部品と交換できます。



## 蛇口に取り付ける家庭用水フィルターは効果的に鉛を除去できる

- 一時的な解決策としてお勧めします。
- フィルターは適切に設置および維持しましょう。そうでなければ、効果のないものになっています。
- フィルターが機能していることを確認するために、取り付け前と使用中に鉛について水質検査をしましょう。



購入した機器が鉛除去に関するNSF国際規格に適合していることを確認してください。



## どうやって水を検査する？

- 地元の保健所に相談して、水質検査が行える認定試験所を探してもらいましょう。



## もしあなたの家にサービスラインがあったら

- 最も恒久的な解決策はそれを交換してもらうことです。
- ほとんどの地域で、自治体はサービスラインの一部についてのみ責任を負い、その他の部分についてはあなたが責任を負います。
- 鉛サービスラインを交換するためのプログラムや奨励がないか、自治体または水道事業者にお問い合わせしてみましょう。

## カナダ政府は鉛に対してどのような措置を取っている？

連邦規制とガイドラインは、以下の対象から鉛を削減または排除することに役立っています：

- 工場からの大気、水または土壌への鉛の排出
- 燃料、塗料、コーティング、消費者製品、玩具における鉛の使用
- 食品、飲料および農産物における鉛

カナダの飲料水品質に関するガイドライン ([www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/water-quality/drinking-water/canadian-drinking-water-guidelines.html](http://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/water-quality/drinking-water/canadian-drinking-water-guidelines.html)) は自治体および水道業者を助け、飲料水における鉛の発生を最小限に抑えるための技術的ガイダンスを提供する。



飲料水からの鉛暴露低減に関する詳細については次のURLを参照のこと：  
[www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/water-talk-minimizing-exposure-lead-drinking-water-distribution-systems.html](http://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/water-talk-minimizing-exposure-lead-drinking-water-distribution-systems.html)  
またはこちらに連絡：[hc.water-eau.sc@canada.ca](mailto:hc.water-eau.sc@canada.ca)

## 別紙4

## 研究成果の刊行に関する一覧表

## 書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
畝山 智香子	食品に含まれる有害物質と妊産婦・小児	日本小児栄養消化器肝臓学会	小児臨床栄養学 改訂第二版	診断と治療社	東京	2018	92

## 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
畝山智香子	いわゆる「健康食品」について薬剤師が知っておくべきこと	薬学雑誌	138(12)	1509-1510	2018
登田 美桜, 畝山 智香子	海外のいわゆる「健康食品」に関する状況について	薬学雑誌	138(12)	1531-1536	2018
登田 美桜, 畝山 智香子	「食品安全情報(化学物質)」のトピックスについて —平成29年度(2017) —	国立医薬品食品衛生研究所報告	136	70-75	2018
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.	28	300-306	2018
Isobe T, Seki M, Yoshida K, Sekiguchi M, Shiozawa Y, Shiraishi Y, Kimura S, Yoshida M, Inoue Y, Yokoyama A, Kakiuchi N, Suzuki H, Kataoka K, Sato Y, Kawai T, Chiba K, Tanaka H, Shimamura T, Kato M, Iguchi A, Hama A, Taguchi T, Akiyama M, Fujimura J, Inoue A, Ito T, Deguchi T, Kiyotani C, Iehara T, Hosoi H, Oka A, Sanada M, Tanaka Y, Hata K, Miyano S, Ogawa S, Takita J	Integrated Molecular Characterization of the Lethal Pediatric Cancer Pancreatoblastoma.	Cancer Res.	78	865-876	2018

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Shiozawa Y, Inuzuka R, Shindo T, Mafune R, Hayashi T, Hirata Y, Shimizu N, Inatomi J, Yokoyama Y, Namai Y, Oda Y, Takamizawa M, Harita Y, Kawahara T, Oka A.	Effect of i.v. immunoglobulin in the first 4 days of illness in Kawasaki disease.	Pediatr Int.	60	334-341	2018
Nakagama Y, Inuzuka R, Ichimura K, Hinata M, Takehara H, Takeda N, Kakiuchi S, Shiraga K, Asakai H, Shindo T, Hirata Y, Saitoh M, Oka A.	Accelerated Cardiac myocyte Proliferation in the Heart of a Neonate With LEOPARD Syndrome-Associated Fatal Cardiomyopathy.	Circ Heart Fail.	11	e004660	2018
Suganuma E, Oka A, Sakata H, Adachi N, Asanuma S, Ooguma E, Yamaguchi A, Furuchi M, Uejima Y, Sato S, Tanaka T, Kawano Y, Tanaka R, Arai T, Oh-Ishi T.	10-year follow-up of congenital cytomegalovirus infection complicated with severe neurological findings in infancy: a case report.	BMC Pediatr.	18	369	2018
Inoue T, Yagasaki H, Nishioka J, Nakamura A, Matsubara K, Narumi S, Nakabayashi K, Yamazawa K, Fuke T, Oka A, Ogata T, Fukami M, Kagami M.	Molecular and clinical analyses of two patients with UPD(16)mat detected by screening 94 patients with Silver-Russell syndrome phenotype of unknown aetiology.	J Med Genet.	21	105463	2018
Kimura S, Seki M, Yoshida K, Shiraishi Y, Akiyama M, Koh K, Imamura T, Manabe A, Hayashi Y, Kobayashi M, Oka A, Miyano S, Ogawa S, Takita J.	NOTCH1 pathway activating mutations and clonal evolution in pediatric T-cell acute lymphoblastic leukemia (T-ALL).	Cancer Sci.	110	784-794	2019
Akamatsu T, Sugiyama T, Aoki Y, Kawabata K, Shimizu M, Okazaki K, Kondo M, Takahashi K, Yokoyama Y, Takahashi N, Goto YI, Oka A, Itoh M.	A Pilot Study of Soluble Form of LIX-1 as a Novel Biomarker for Neonatal Hypoxic-Ischemic Encephalopathy.	J Pediatr.	206	49-55	2019

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, 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,	35	1553-1564	2018
Yasutake D., Sato T., Hori T., Watanabe T.,	Estimation of Dietary Intake of Dieldrin Plus and Related Compounds in Japanese National Survey.	Organohalogen Compounds	80	92-96	2018

平成31年3月28日

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴宏

次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業
- 2. 研究課題名 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. 研究者名 (所属部局・職名) 食品部・部長  
(氏名・フリガナ) 穂山 浩・アキヤマ ヒロシ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。



機関名 国立医薬品食品

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴宏

次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業

2. 研究課題名 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. 研究者名 (所属部局・職名) 食品部・第二室長

(氏名・フリガナ) 奥 智昭・ツツミ トモアキ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入(※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査(※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針(※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他(特記事項)

(※2) 未審査の場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月28日

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品食

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴宏

次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業
2. 研究課題名 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. 研究者名 (所属部局・職名) 安全情報部・第一室長  
(氏名・フリガナ) 渡邊敬浩 ・ワタナベタカヒロ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する口にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

厚生労働大臣 殿

機関名 立命館大学

所属研究機関長 職名 学長

氏名 仲谷 善雄

次の職員の平成30年度厚生労働行政推進調査事業費補助金の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反の管理については以下の通りです。

1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業2. 研究課題名 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. 研究者名 (所属部局・職名) 薬学部 薬学科・准教授(氏名・フリガナ) 井之上 浩一 ・ イノウエ コウイチ

## 4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

## 5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

## 6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成 31 年 4 月 5 日

厚生労働大臣 殿

機関名 東京大

所属研究機関長 職名 総長

氏名 五神

次の職員の平成 30 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業

2. 研究課題名 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. 研究者名 (所属部局・職名) 医学部附属病院・教授

(氏名・フリガナ) 岡 明・オカ アキラ

#### 4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	東京大学	<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

#### 5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

#### 6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

厚生労働大臣 殿

平成31年3月28日

機関名 国立医薬品食

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴宏

次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業
- 研究課題名 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
- 研究者名 (所属部局・職名) 安全情報部・部長  
(氏名・フリガナ) 畝山智香子 ・ウネヤマチカコ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。