

令和5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

その手法開発のための研究

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

堤 智昭

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 食品部

鈴木美成

東京大学医学部附属病院総合周産期母子医療センター

鹿嶋晃平

国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部

畝山智香子

令和6年(2024年)5月

目次

I. 総括研究報告書

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のための研究 1

堤 智昭

II. 分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質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

(1-1) 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 32

(1-2) トータルダイエツト試料の分析によるポリ塩化ビフェニル摂取量推定 44

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討 58

(1-3-2) トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及びその摂取量推定 . . 75

(1-4) 乳幼児の一食分試料の作製 89

(2) 食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究 110

鈴木美成

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

堤 智昭

(3-1) GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討 158

| | |
|-----------------------------------------------|-----|
| (3-2) LC-MS/MS による食品中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討 | 208 |
| (3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討 | 232 |
| (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 | 254 |
| 鹿嶋 晃平 | |
| (5) 国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害物質の調査に関する研究 | 261 |
| 畝山智香子 | |
| Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表 | 281 |

I. 総括研究報告書

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
その手法開発のための研究

研究代表者 堤 智昭

令和5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)
総括研究報告書

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
その手法開発のための研究

研究代表者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

本研究では、食品を介した有害化学物質(ダイオキシン類等の残留性有機汚染物質や有害元素等)の摂取量を適時かつ継続的に調査すること目的として研究を実施した。

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-1) 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

今年度に作製したマーケットバスケット(MB)方式によるトータルダイエツト(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。全国7地区8機関で調製したTD試料を分析した結果、ダイオキシン類の全国平均摂取量は0.40 pg TEQ/kg bw/dayと推定された。この値は、日本の耐容一日摂取量(TDI: 4 pg TEQ/kg bw/day)の約10%であった。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。ダイオキシン摂取量は本研究で調査を開始した1998年度以降、緩やかな減少傾向を示している。本年度のダイオキシン類摂取量の平均値は1998年の平均値と比較すると23%程度であった。

(1-2) トータルダイエツト試料の分析によるポリ塩化ビフェニル摂取量推定

今年度に作製した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。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)のみを対象にPCBs異性体分析を実施した。全国10地域で調製したTD試料を分析した結果、総PCBsの全国平均摂取量は、5.4 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定一日摂取許容量の0.1%程度であった。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結果、NDL-PCBsの全国平均摂取量は5.0 ng/kg bw/dayと推定された。NDL-PCBsについてはTDI等が定まっていないため、代表的なNDL-PCBs異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いて暴露マージン(MOE)を計算した結果、これらの異性体に対するMOEは9,889~647,223と十分に大きかった。

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討

食品中の有機フッ素化合物(PFAS)分析法の基礎検討を行った。認証標試料(魚試料)をLC-MS/MSを用いて分析した結果、中鎖PFASの分析値はいずれも付与値の95%信頼区間内に収まった。また、食品4種を用いた添加回収試験を実施した結果、中鎖PFASについて70~120%の回収率が得られ、相対標準偏差は15%以内と良好であった。さらに、長鎖PFASの分析条件を検討し、課題の抽出を試みた。

(1-3-2) トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及びその摂取量推定

昨年度と今年度に作製した2地域(関西及び関東地区)のTD試料におけるパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、パーフルオロオクタ酸(PFOA)、パーフルオロヘキサンスルホン酸

(PFHxS)及びパーフルオロノナン酸(PFNA)の含有量をLC-MS/MSにより分析し、各分子種の国民平均一日摂取量を推定した。体重(50 kgと仮定)あたりの一日摂取量(Lower-bound~Upper-bound)は、PFOSでは0.40~3.3 ng/kg bw/day、PFOAでは0.049~1.3 ng/kg bw/day、PFHxSでは0.025~0.38 ng/kg bw/day、PFNAでは0.097~1.4 ng/kg bw/dayの範囲で推定された。PFOS及びPFOAの摂取量推定値は、食品安全委員会が示したTDI(20 ng/kg bw/day)の2.0~16%及び0.24~6.6%に相当した。

(1-4) 乳幼児の一食分試料を用いたポリ塩化ビフェニル摂取量調査

一食分試料のPCBs分析を実施し、その分析結果に基づき乳幼児の昼食におけるPCBs摂取量を推定した。一食分試料からの総PCBs摂取量の平均値(範囲)は、乳児で17 ng/食(4.1~226 ng/食)、幼児で99 ng/食(6.9~1,422 ng/食)であった。幼児の一食分試料の平均値は乳児と比較すると6倍程度高かった。乳児の体重を8.64 kg、幼児の体重を10.1 kgと仮定した場合、一食分試料からの総PCBs摂取量(平均値)の日本の暫定一日摂取許容量に占める割合は0.2%以下であった。NDL-PCBsの摂取量の平均値(範囲)は、乳児で16 ng/食(3.9~206 ng/食)、幼児で92 ng/食(6.7~1,314 ng/食)であった。代表的なNDL-PCBs異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてMOEを計算した結果、一食分試料からの各異性体の摂取量(平均値)に対するMOEは、乳児で35,727~2,000,875、幼児で5,594~416,273であり、リスク管理の優先度の目安となる100よりも十分に大きい値であった。

(2) 食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

今年度に作製したMB方式により調製したTD試料の分析を通じ、ヒ素[総ヒ素および無機ヒ素(iAs)を含むヒ素化学種]、カドミウム、水銀[総水銀及びメチル水銀(Me-Hg)]、鉛を含む41元素および5化学種の全国・全年齢層における平均ばく露量(推定一日ばく露量)を推定し、各元素類のばく露量及び、各元素類のばく露に寄与する食品群について解析した。また、耐用摂取量等のHealth Based Guideline Value(HBGV)が設定されている元素類については、必要に応じて一日当たりの値に換算した後、推定一日ばく露量とHBGVの比(ハザード比、HQ)を求めた。その結果、HQはiAs(1.07-1.50)、Ni(0.14-1.02)、Cd(0.29-0.81)、Mo(0.67)、Mn(0.51)、Me-Hg(0.27-0.41)、Ba(0.04-0.39)、Al(0.17-0.36)、B(0.12-0.25)の順で高い値を示した。また、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ばく露量の経年変化の情報を更新した。さらに、健康リスクの高いiAsについてより詳細な検討を行えるよう、簡易分析法を用いて精白米中iAs濃度の地域差についても検討した。また、幼児を対象とした鉛の確率論的ばく露評価を行うとともに、喫食量算出法の違いがばく露量推定に与える影響について検討した。

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-1) GC-MS/MSを用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

GC-MS/MSの測定条件を改良した上で、畜水産物を対象にGC-MS/MSを用いたダイオキシン類分析法の性能評価を実施した。ブリ、牛肉、及び鶏卵を用いてGC-MS/MSと高分解能GC/MSによるダイオキシン類の分析結果を比較した。GC-MS/MSの各異性体濃度の平均値は高分解能GC/MSに対して、ブリで94~111%、牛肉で93~107%、及び鶏卵で91~109%であり良く一致していた。さらに、認証標準試料(キングサーモン)を分析した結果、定量下限値以上となった異性体は認証値(又は参考値)の平均値±2SDの範囲内であり、良好な結果であった。ただし、検討した分析条件ではマトリックスが多いと思われる食品試料を測定した後に大幅な感度低下が観察されることがあった。

(3-2) LC-MS/MS による食品中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討

食品中のベンゾトリアゾール類(BT)の分析法を開発し実態調査や TD 試料の分析を行うことを目的として、LC-MS/MS を用いて食品中の BT を分析するための前処理法について検討した。BT を試料からメタノールで抽出し、塩化ナトリウム溶液及びヘキサンを加えて、有機層に転溶した後、5%含水シリカゲルカラム及びフロリジルミニカラムで精製した。検討した前処理法により、魚試料 4 食品を対象とした添加回収試験を実施した結果、9 種の BT で良好な真度(76.8%~114.0%)と併行精度(<12%)が認められた。検討した何れの試料においても S/N は 10 以上であったことから、本法における定量限界値は 0.4 ng/g と設定した。

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

食品中のリン酸エステル系難燃剤(OPFRs)の摂取量推定に必要な分析法の開発を検討した。APGC-MS/MS を用いて 18 種の OPFRs を一斉に定量可能な測定方法を検討した結果、昨年度に検討した LC-MS/MS の方が測定感度に優れていた。LC-MS/MS 測定の前処理として、アセトニトリル抽出・塩析法およびゲル浸透クロマトグラフィー精製法について検討した。TD 試料(7 群(緑黄色野菜)、10 群(魚介類)、13 群(調味料類))を対象に OPFRs の添加回収試験を行った結果、10 群における 4 種の OPFRs を除いて 50%以上の回収率が得られた。回収率が低かった OPFRs については、LC-MS/MS 測定時に試料マトリックスの影響を受けていると考えられたため、食品群によっては更なる精製を考慮する必要がある。

(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

初産婦の出産後 1 か月の母乳中のダイオキシン類濃度を調査した。今年度に入手した母乳のダイオキシン類濃度は 5.95 ± 2.05 pg TEQ/g fat (平均±標準偏差)であった。平均値の経緯をみると長期的に認められている漸減傾向が継続しているが、昨年度との比較では、ほぼ横ばいしないし極わずかに上昇していたが、統計学的有意差は認めなかった。ダイオキシン類対策が進んだ中で、母乳中のダイオキシン類濃度が今後さらに低下するかどうか引き続き調査を継続する必要がある。1 歳児を対象に調査を行った結果、現在の濃度レベルでの母乳中ダイオキシン類では、生後の児の発育発達への明らかな影響は認められなかった。

(5) 国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害物質の調査に関する研究

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 MOE に関する情報を継続的に収集した。また近年、世界中で PFAS についての評価や対策にいくつか重要な進展があり、その状況をまとめた。

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食品部

鈴木美成

東京大学医学部附属病院総合周産期母子医療

センター

鹿嶋晃平

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

畝山 智香子

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天齊、足立利華、五十嵐 敦子、
鍋師裕美、山崎由貴、高橋未来、柏原奈央、
北山育子、中村公亮、登田美桜

北海道立衛生研究所

青柳直樹、市橋大山

新潟県保健環境科学研究所

吉崎 麻友子

埼玉県衛生研究所

中代 智菜美、今井浩一

横浜市衛生研究所

高橋京子、石井敬子、森田昌弘

名古屋市衛生研究所

宮崎仁志、高木恭子、勝原美紀

和歌山県環境衛生研究センター

新宅沙織

香川県環境保健研究センター

安永 恵、櫻井 麻里南

沖縄県衛生環境研究所

當間一晃、喜屋武 千早

福岡県保健環境研究所

佐藤 環、飛石和大、古閑豊和、新谷依子、
中村麻子、堀 就英

立命館大学大学院薬学研究科

井之上 浩一、真宮彩乃、

立命館大学薬学部薬学科

高山卓大、加藤彩花

埼玉県立小児医療センター

岡 明

医療法人成和会山口病院

山口 暁

A. 研究目的

有害物質の摂取量調査の結果は、リスク管理のための行政施策の策定やその効果の検証に科学的な知見を与えることから、極めて重要となる。本研究では、一般的にリスク管理が難しいとされる食品に非意図的に含まれてくる有害物質

を対象として、トータルダイエツト(TD)調査等の摂取量調査を適時又は継続的に実施することを目的とした。食品からの摂取量調査の対象物質としては、ダイオキシン対策推進基本指針によりダイオキシン類暴露状況の調査が求められているダイオキシン類の他、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)、有機フッ素化合物(PFAS)、有害元素類等とした。近年、社会的関心が高まっているPFASについては、分析法を開発した上で摂取量推定を開始した。ダイオキシン類については乳児にとって主要な食品となる母乳からの摂取量と、その経年変化についても調査した。また、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)や化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)の規制対象であるものの、食品からの摂取量の情報が乏しい有害物質であるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(BT)及びリン酸エステル系難燃剤(OPFRs)については、摂取量推定に必要な分析法を検討した。さらに、リスク管理の優先順位付けに必要な各種有害物質の暴露マージン(MOE)についての情報を世界の食品安全担当機関等より収集し整理した。以上の研究を遂行するため下記(1)~(5)の分担課題を実施した。

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-1)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

(1-2)トータルダイエツト試料の分析によるポリ塩化ビフェニル摂取量推定

(1-3)トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1)食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討

(1-3-2)トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及びその摂取量推定

(1-4)乳幼児の一食分試料を用いたポリ塩化ビフェニル摂取量調査

(2) 食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-1) GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

(3-2) LC-MS/MS による食品中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

(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

(5) 国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害物質の調査に関する研究

B. 研究方法

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-1) 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

TD 試料

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 2017 年～2019 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。さらに第 14 群として飲料水を試料とした。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。

ダイオキシン類の分析

「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」(以下、ガイドライン)に従ってダイオキシン類を分析し、一日摂取量を推定した。

ダイオキシン類摂取量の推定

TD 試料におけるダイオキシン類の毒性等量 (TEQ) 濃度に、各食品群の食品摂取量を乗じてダイオキシン類の一日摂取量を推定した。TEQ の算出には 2005 年に定められた毒性等価係数 (TEF) を使用し、分析値が検出下限値 (LOD) 未満の場合は 0 として計算した。

(1-2) トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

TD 試料

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 2017 年～2019 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(計 13 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。

10 群及び 11 群の前処理

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を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を加え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、水及びヘキサンを加え、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を加えて緩やかに揺り動かす、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

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、溶媒を留去し少量のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサンで洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサンで溶出した。溶出液は溶媒を留去し、少量のヘキサンに溶解した。アルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサンで洗浄後、20% (v/v)ジクロロメタン含有ヘキサンで溶出した。溶媒を留去し、シリジスパイクを加え、GC/MS 試験溶液とした。

PCBs の測定

高分解能 GC/MS を使用して下記の条件で測定した。

GC カラム:HT8-PCB(トレイジャン サイエントフィック) 内径 0.25 mm×60 m

注入方式:スプリットレス

注入口温度:280°C

注入量:2.0 µL

昇温条件:100°C(1分保持)-20°C/分-180°C-2°C/分-260°C-5°C/分-300°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°C

イオン源温度:290°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 µA

加速電圧:~10.0 kV

分解能:10,000 以上

測定モード:SIM

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 の一日摂取量を推定した。推定にあたっては、分析値が LOD 未満の場合は0として計算した。

(1-3) トータルダイエット試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基

礎検討

試験溶液の調製

食品試料 5 g をアセトニトリル 20 mL を用いてホモジナイズ抽出を行った。添加回収試験の際には、試料に標準品混合溶液と内部標準物質 (¹³C 標識体) を添加した。その後、4°C、15,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、上清を回収した。さらに、残留物にアセトニトリル 10 mL を加えて同様にホモジナイズ抽出と遠心分離を行い、上清を回収した。回収した上清を、ロータリーエバポレーターを用いて約 3 mL に減圧濃縮した。この濃縮した溶液を酢酸緩衝液で約 10 mL に希釈したものを抽出液とした。次に、固相抽出カラム InertSep WAX FF (150 mg/6 mL, GL サイエンス社製) を用いて、試料の精製や濃縮を行った。まず、0.5% トリエチルアミン含有メタノール 5 mL、メタノール 5 mL、酢酸緩衝液 5 mL を通液し、コンディショニングを行った。さらに、食品の抽出液約 10 mL を通液した。通液後、酢酸緩衝液 5 mL と水 5 mL を用いて洗浄を行い、5 分間カラムを乾燥させた。その後、0.5% トリエチルアミン含有メタノール 3 mL を通して溶出し、ポリプロピレン製の試験管に回収した。この抽出液を、窒素吹付機を用いて濃縮乾固し、500 µL の 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル (70/30, v/v) によって再溶解した。この溶液 10 µL を LC-MS/MS に注入した。

LC-MS/MS 測定条件

LC 装置:Waters 社製 Acquity H Class

MS 装置:Waters 社製 Xevo TQD

Capillary voltage 2.0 kV

Extractor voltage 3 V

RF lens voltage 2.5 V

Source temperature 150 °C

Desolvation temperature 400 °C

MS mode MRM mode

Cone/desolvation gas flows 50/800 L/hr

Cone voltage 15-50 V

Collision energy 15-50 eV

イオン化モード:ESI ネガティブモード

分離カラム: 中鎖 PFAS (C6~C9) 対象, Accura Triart C18 (2.1×150 mm, 1.9 μm, YMC 社製) 及び長鎖 PFAS (C ≥ 10) 対象, InertSustainSwift C8 (2.1×100 mm, 1.9 μm, GL Sciences 社製)

Delay カラム: Delay Column for PFAS (3.0×30 mm, ジーエルサイエンス社製)

移動相: A 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液, B 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有アセトニトリル

中鎖 PFAS のグラジエントプログラム: A/B=70/30 (0 min) → 20/80 (20 min) → 2/98 (20.1-25 min) → 70/30 (25.1-30 min)

長鎖 PFAS のグラジエントプログラム: A/B=50/50 (0 min) → 15/85 (13 min) → 2/98 (13.1-17 min) → 50/50 (17.1-20 min)

流速: 0.2 mL/min

注入量: 10 μL

測定モード: SRM

(1-3-2)トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及びその摂取量推定

TD 試料

2022 年度及び 2023 年度において、関東及び関西の 2 地域で購入した食品試料を用いて調製した。厚生労働省が実施した 2017~2019 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。各地域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 (計 13 食品群) ごとに混合均一化したものを試料とした。さらに飲料水 (水道水) を加えて計 14 食品群とした。

試験溶液の調製

均一化した試料 5.0 g を 100 mL ポリプロピレンチューブに量りとり、内部標準物質として各分子種の ¹³C 標識体を 10 ng/mL の濃度で含む混合標準溶液 0.1 mL を加えた。次いで、3 群及び 13 群の試料については、水 5 mL も加えた。試料

にアセトニトリル 20 mL を加え、ポリトロンを用いて 1 分間ホモジナイズした後、0°C、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行った。得られた上清をナスフラスコに移した後、残渣にアセトニトリル 10 mL 及びステンレスボール 1 個を加え、振とう機を用いて 5 分間振とうした。0°C、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行った後、得られた上清を合わせ、40°C で 10 mL 以下まで減圧濃縮した。これに 20 mM 酢酸緩衝液 (pH5.2) 15 mL を加えたものを抽出液とした。

WAX カラムに 2% (v/v) アンモニア水含有メタノール 10 mL、メタノール 10 mL 及び 20 mM 酢酸緩衝液 (pH5.2) 10 mL を順次注入し、コンディショニング及び平衡化を行った。このカラムに抽出液を全量負荷し、25 mL 酢酸アンモニウム水溶液 10 mL 及びメタノール 15 mL で洗浄した後、2% (v/v) アンモニア水含有メタノール 4 mL で溶出した。窒素気流により溶媒を留去し、メタノール 0.5 mL で再溶解した後、0.22 μm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした。2023 年度関西の 10 群試料における PFOS の分析では、ろ液をメタノールで 5 倍希釈したものを試験溶液とした。

LC-MS/MS 測定条件

測定条件の詳細は本年度の分担研究報告書「食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究」(トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及びその摂取量推定) に示した。

PFAS 摂取量の推定

TD 試料における各分子種の濃度に各食品群の食品摂取量を乗じ、PFOS、PFAS、PFHxS 及び PFNA の摂取量を推定した。なお、14 群 (飲料水) の摂取量は 250 g/day とした。推定にあたっては、定量下限値 (LOQ) 未満の分析値を 0 として扱う場合 (Lower-bound, LB) 及び LOQ 未満の分析値を LOQ として扱う場合 (Upper-bound, UB) の両方で摂取量を算出した。体重あたりの摂取量は、体重を 50 kg として仮定して算出した。

(1-4) 乳幼児の一食分試料を用いたポリ塩化ビフェニル摂取量調査

一食分試料

昨年度に作製した幼児(9~11ヶ月想定、32試料)及び乳児(1~2歳想定、32試料)の一食分試料を分析した。幼児の一食分試料は、各試料について“主食・汁物”、“その他”、及び“ミルク”の3つに分けて均一化した後、各々をPCBs分析に供した。ただし、ミルクについては主な4つの製造会社の調製粉乳を各々の製品に記載の調製方法に従い調製した後、PCBs分析に供した。幼児の一食分試料は、各試料について“主食・汁物”及び“その他”の2つに分けて均一化した後、各々をPCBs分析に供した。

”主食・汁物”の前処理

均一化した試料 50 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイクを加えた後、アセトン及びヘキサンを加え、栓をして振とうした。この溶液をガラスフィルタで濾過をした。残渣にアセトン及びヘキサンを加え、再度、振とうした。この溶液を同様に濾過して、先の濾過液と合わせた。濾過液に2%塩化ナトリウム溶液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。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去した後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を加えスターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液漏斗に移した後、水及びヘキサンを加え振とう抽出した。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で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し少量のヘキサンに溶解した。このヘキサン溶液を分液漏斗に移し、ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド(DMSO)を加え振とう抽出した。静置後、DMSO

層を分取し、ヘキサン層にDMSOを加え同様の操作を3回行った。DMSO抽出液を合わせ水及びヘキサンを加え、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、水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。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し少量のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサンで洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサンで溶出した。溶出液は溶媒を留去し、少量のヘキサンに溶解した。アルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサンで洗浄後、20% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサンで溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイクを加え、GC/MS試験溶液とした。

”その他”の前処理

均一化した試料 50 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイクを加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を加えスターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液漏斗に移した後、水及びヘキサンを加え、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、溶媒を留去し少量のヘキサンに溶解した。このヘキサン溶液を分液漏斗に移し、DMSOを加え振とう抽出した。以降の多層シリカゲル及びアルミナカラムによる精製操作は”主食・汁物”の前処理と同様に実施した。

”ミルク”の前処理

均一化した試料 50 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイクを加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を加えスターラーで攪拌した。以降の抽出及び精製操作は「(1-2)トータ

ルダイエット試料の分析によるポリ塩化ビフェニル摂取量推定」と同様に前処理を行った。

PCBsの測定

測定条件の詳細は、「(1-2)トータルダイエット試料の分析によるポリ塩化ビフェニル摂取量推定」に示した。

(2)食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

ICP-MSによる元素分析

多元素分析は、分析用試料 0.50 g を石英製分解容器に量りとり、硝酸 5 mL 及び過酸化水素水 2 mL を加えた。水 5 mL 及び過酸化水素水 2 mL を加えた TFM 製分解容器に前述の石英製分解容器を入れ、マイクロ波分解装置により分解した。マイクロ波分解は次の条件で行った。70°C: 2 分間→50°C: 3 分間→8.3°C/分: 18 分間→200°C: 10 分間。

分解後の溶液に、混合内部標準溶液 0.5 mL を添加後、水で 50 mL に定容した。定容後の溶液を測定溶液として ICP-MS により測定した。ただし、14 群の試料に対しては、試料 40 mL に対し硝酸 5 mL、過酸化水素 2 mL を添加し、50 mL に定容したものを ICP-MS 用の分析試料とした。

ヒ素の化学形態別分析

試料 2.0 g を量り取り、0.3 mol/L 硝酸溶液 5 mL を加え、100°C で 2 時間静置した。なお、30 分おきによく振り混ぜた。2600×g で 10 分間遠心分離後、水層を 20 mL メスフラスコに移した。残渣に水 5.0 mL を加え、手でよく振とうした後、同様に遠心分離後、水層を上記のメスフラスコに合わせた。同様の操作を計 2 回行った。メスフラスコにメチルオレンジ溶液を 100 µL 加え、5%アンモニア水で約 pH 2.7 (溶液の色が薄い赤色～オレンジ)に調整した後、20 mL に定容した。この溶液を孔径 0.45 µm の PTFE フィルターでろ過したものを、測定溶液とした。

測定試料 10 µL を HPLC カラムに抽入し、ヒ素の化学種別分析を行った。定量対象とした As 化学種は、無機ヒ素 [iAs (As(III)と As(V)の合計)、

モノメチルアルソン酸 (MMAs)、ジメチルアルシン酸 (DMAs)、およびアルセノベタイン (AsB) とした。得られた As ピーク面積値の濃度に対する一次回帰式を最小二乗法により求め、検量線を作成した。内部標準として移動相に添加した Te の信号を解析し、Te の信号強度の変動が認められた場合には、As/Te 比を用いて同様に定量を行った。

総水銀の分析

総水銀 (Hg) は総水銀計を用いて測定を行った。標準溶液及び水銀濃度が 0.01 mg/kg 未満の試料の測定には低濃度用の吸光セル、水銀濃度が 0.01 mg/kg 以上の試料の測定には高濃度用の吸光セルを用いた。サンプルポートは、5 mol/L 硝酸溶液に 12 時間以上浸け置きした後、水でよくすすぎ、使用する直前に 750°C で 3 時間加熱した。冷却後、総水銀計により 850°C で 4 分間再加熱したものを使用した。添加剤 B は使用する直前に 750°C で 5 時間加熱したものを、4 群の T-Hg 測定の際に添加した。標準原液を適宜量りとり、100 mg/L L-システイン溶液で希釈し、検量線用標準溶液とした。

メチル水銀の分析

試料 2.0 g を量り取り、10% TMAH 溶液 5 mL を加え、80°C で 2 時間静置した。なお、30 分おきによく振り混ぜた。2,600×g で 10 分間遠心分離後、上澄みを 20 mL メスフラスコに移した。塩酸を用いて pH 2.3 に調整した後、20 mL に定容した。この溶液を孔径 0.45 µm の PTFE フィルターでろ過したものを、測定溶液とした。

1 群の場合には、試料 2.0 g に対して人口唾液 (1.667 mg/mL NaCl, 0.5 mg/mL NaSCN, 1.833 mg/mL Na₂SO₄, 0.5 mg/ml NaHCO₃, 1.5 mg/mL KCl, 2.0 mg/mL KH₂PO₄, CaCl₂·H₂O, 0.833 mg/mL α-アミラーゼ, 0.333mg/mL 尿酸, 0.033 mg/mL 尿素, 2.5 mg/mL ムチン) を 3 mL 添加し、37°C で 15 分静置した後、25% TMAH を 2 mL 添加し 80° C で 2 時間静置した。以降の操作は、上記と同様に行った。

統計解析

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

LOQ未満の結果を含むデータの取扱いに関しては、LOQ未満となったデータは0(ND=0)と1/2LOQ(ND=0.5LOQ)の代入法両方で算出することを基本とした。

元素類ばく露量は、TD試料中化学物質濃度に食品消費量を乗じて推定した。この推定値は地域別の全年齢層平均ばく露量(地域別ばく露量)に相当する。地域別ばく露量を平均した値を全国・全年齢層平均ばく露量(推定一日ばく露量)とした。

各種元素類のばく露量推定値やばく露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。

幼児(1-6歳)を対象とした鉛の確率論的ばく露評価に用いる体重当たり喫食量の解析には2017年から2019年に行われた国民健康・栄養調査の体重当たり喫食量データを、濃度データには2022-2023年度の本研究班の成果を用いた。LOQ未満の値には、0-LOQ間の累積分布関数を用いたベイズ推定により、二次元モンテカルロシミュレーション(2D-MCS)を行った。

喫食量算出法の違いがばく露量推定に与える影響については、2017年から2019年に行われた国民健康・栄養調査のデータを用いて、体重当たり喫食量を用いた。

(3)有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-1)GC-MS/MSを用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

試験溶液の調整

試料(50g(認証標準試料は約4g))をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイクを加えた後、

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た後、活性炭分散シリカゲルリバーサカラムに注入し、30分程度放置した。ヘキサン40 mLでカラムを洗浄後、25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン60 mLでモノオルト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サカラムに注入し、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40 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、シリジンスパイクを添加しGC-MS/MSに供した。

GC-MS/MSによるダイオキシン類の測定

1)GC条件

① 2,3,7,8 - TeCDD、1,2,3,7,8 - PeCDD、

1,2,3,7,8 - PeCDF、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 -
TeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDF、1,2,3,6,7,8 -
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-5ms UI(内径 0.25 mm×60 m、膜厚
0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:2 μL

昇温条件:120°C(2分保持)-30°C/分-240°C(5分
保持)-0.7°C/分-254°C-8°C/分-310°C(4分保
持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.2 mL/分)

②2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF

カラム:RH-12ms(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:2 μL

昇温条件:130°C(1分保持)-15°C/分-210°C-
3°C/分-310°C(11分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.0 mL/分)

③Co-PCBs

カラム:RH-12ms(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:1 μL

昇温条件:130°C(1分保持)-15°C/分-200°C-1
°C/分-220°C-2°C/分-250°C-3°C/分-270°C-15
°C/分-310°C(5分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.0 mL/分)

2)MS/MS条件

イオン化法:EI;イオン化電圧:50 eV;エミッ
ション電流:20 μA;イオン源温度:320°C;測
定モード:SRM

**(3-2)LC-MS/MSによる食品中のベンゾトリアゾ
ール系紫外線吸収剤の分析法の検討
標準物質**

UV-P、UV-PS、UV-9、UV-234、UV-320、UV-
327、UV-328及びUV-329:AccuStandard製
UV-090、UV-350及びUV-360:Toronto
Research Chemicals製

UV-326:富士フィルム和光純薬製

UV-928:BLD pharm製

UV-P d_3 及びUV-326 d_3 :林純薬工業製

UV-PS d_4 、UV-234 d_4 、UV-320 d_4 、UV-327 d_3 、

UV-328 d_4 、UV-329 d_4 、UV-350 d_4 及びUV-928
 d_4 :ASCA GmbH製

UV-360以外の標準原液:各標準品20 mgを精
秤し、アセトンで溶解して1000 mg/L溶液を調製
した。

UV-360標準原液:標準品20 mgを精秤し、アセ
トンで溶解して100 mg/L溶液を調製し
た。

安定同位体標識化合物標準原液:各標準品2.5
~5 mgを精秤し、アセトンで溶解して500 mg/L
溶液を調製した。

検量線用混合標準溶液:各標準原液をメタノー
ルで適宜希釈し、0.02~1 μg/Lの混合溶液を調
製した。この溶液には、定容前に内標準物質とし
て安定同位体標識化合物を0.4 μg/Lとなるよう
に添加して調製した。

添加回収試験用混合標準溶液:各標準原液をメ
タノールで適宜希釈して、2 μg/L混合溶液を調
製した。この溶液には、定容前に安定同位体標
識化合物を20 μg/Lとなるように添加して調製し
た。

試験溶液の調製

均一化した試料を量り採り、メタノール30 mL
を加えてホモジナイズした後、遠心分離して上清
を分取した。残留物にメタノール30 mLを加えて
同様に操作し、得られた上清を合わせ、メタノー
ルを加えて正確に100 mLとした。この溶液から
正確に20 mLを採り、溶媒を除去した。これにヘ
キサン30 mL及び2 w/v%塩化ナトリウム溶液
100 mLを加えて振とう抽出した後、ヘキサン層を
分取した。残留物にヘキサン30 mLを加えて同
様に操作し、ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナト

リウムを加えて脱水し、ろ別した後、約 1 mL まで濃縮した。ここにヘキサン 1 mL を加えて溶解した(①)。

5%含水シリカゲル 5 g に無水硫酸ナトリウム 1 g を積層したカラムに、ヘキサン 40 mL を注入し、流出液は捨てた。これに、①を注入した後、10 vol%酢酸エチル含有ヘキサン 100 mL で溶出させた。負荷液及び溶出液を合わせて約 1 mL まで濃縮し、ここにヘキサン 1 mL を加えて溶解した(②)。

InertSep FL-PR(2 g/12 mL) にヘキサン 10 mL を注入し、流出液は捨てた。このカラム②を注入し、負荷液を捨てた後、5 vol%酢酸エチル含有ヘキサン 25 mL で溶出させた。溶出液の溶媒を除去した後、メタノールで正確に 10 mL にして LC-MS/MS により測定した。

LC-MS/MS による BT の測定

LC 装置: Waters 製 ACQUITY Premier

分離カラム: UHPLC PEEK Column InertSustain C18(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μm、GL Sciences 製)

移動相: A 蒸留水、B メタノール、C 5 mM ギ酸アンモニウム溶液 (A/B/C = 9/90/1 (0-27.0 min) → 0/99/1 (27.1-60.0 min) → 9/90/1 (60.1-67 min))

流速: 0.2 mL/min

注入量: 5 μL

MS 装置: Waters 製 Xevo TQ-XS

キャピラリー電圧: 3.0 kV

イオン源温度: 3.0 kV

イオン源温度: 150°C

脱溶媒温度: 500°C

コーンガス: N₂ 150 L/hr

脱溶媒ガス: N₂ 1000 L/hr

コリジョンガス: Ar 0.15 mL/min

コーン電圧: 30~40 V

コリジョンエネルギー: 15~30 eV

イオン化モード: ESI ポジティブモード

測定モード: SRM

添加回収試験 (0.4 ng/g)

魚試料(マグロ、タラ、アジ及びサバ)の筋肉部を採取した後、細切均一化し各 5.0 g を秤取した。ここに添加回収試験用混合標準溶液 1 mL を添加して 30 分間室温で放置した後、試験溶液を調製し、内部標準法による 5 併行の添加回収試験を実施した。

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

標準物質

分析対象とした OPFRs の標準溶液は、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリブチル(TBP)、リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル) (TCPP)、リン酸トリフェニル(TPhP)、リン酸トリプロピル(TPrP)、リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPHP)、リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)、リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)、リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)、リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPHP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)、リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)、リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPHP)、リン酸トリス(3-イソプロピルフェニル) (T3iPPHP)、リン酸トリス(4-イソプロピルフェニル) (T4iPPHP)、リン酸トリス(2,3-ジブチロプロピル) (TDBPP)の非標識(ネイティブ体) 18 種類を(株)ウエルントラボラトリージャパンより購入した。

クリーンアップスパイク標準溶液は、リン酸トリエチル-d₁₅ (TEP-d₁₅)、リン酸トリブチル-d₂₇ (TBP-d₂₇)、リン酸トリス(2-クロロエチル)-d₁₂ (TCEP-d₁₂)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-d₁₅ (TDCPP-d₁₅)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)-¹³C₂ (TBEP-¹³C₂)、リン酸トリフェニル-¹³C₁₈ (TPhP-¹³C₁₈)、リン酸トリプロピル-d₂₁ (TPrP-d₂₁)を(株)ウエルントラボラトリージャパンより、リン酸トリス(4-イソプロピルフェニル) -¹³C₁₈ (T4iPPHP-¹³C₁₈)の安定同位体ラベル化体 8 種類を Cambridge Isotope Laboratories, Inc.より購入した。

シリジスパイク標準溶液は、安定同位体ラベル化体であるリン酸トリフェニル-d₁₅ (TPhP-d₁₅)を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。

ゲル浸透クロマトグラフィー精製条件の検討

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)の装置構成、使用条件等は、分担研究報告書「有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究」(食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討)に示した。

試料は、TD 試料のうち、色素、タンパク質や油脂類等を比較的多く含む7群(緑黄色野菜)、10群(魚介類)、13群(調味料類)とした。試料約10gをPP製の50mL遠心チューブに量り採り、アセトニトリル20mLを加えてホモジナイズ(10,000rpm,2分間)した。1gの塩化ナトリウムおよび4gの硫酸ナトリウム(無水)を加えて塩析、脱水を行った後、遠心分離した(4,000rpm,10min)。上澄み液を回収し、約1mLまで濃縮後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をGPCの移動相と同じ組成の溶液10mLに溶解し、遠心分離(4,000rpm,10分間)して得られた上澄み液を抽出液とした。また、GPC精製における回収率を評価するため、ネイティブ体のOPFRs標準物質(T3iPPhP及びT4iPPhPを除く16種類)各90ngを抽出液9mLに溶解し、その内の2mLをサンプルループ方式にてGPC装置に注入した。注入後9分から2分間隔で21分まで分取して画分1~6を得た。各画分にクリーンアップスパイクを各20ng添加後、窒素気流下で溶媒を除去しメタノール1mLに溶解したものをLC-MS/MS測定溶液とした。また、標準溶液の分画についても併行して実施した。

添加回収試験

TD 試料のうち、7群(緑黄色野菜)、10群(魚介類)、13群(調味料類)とした。試料約10gをポリプロピレン製の50mL遠心チューブに量り採り、ネイティブ体のOPFRs標準物質を各200ng、クリーンアップスパイクを各50ng添加した後、アセトニトリル20mLを加えてホモジナイズ(10,000

rpm,2分間)した。1gの塩化ナトリウムおよび4gの硫酸ナトリウム(無水)を加えて塩析および脱水を行った後、遠心分離した(4,000rpm,10min)。上澄み液を回収し、約1mLまで濃縮後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をアセトン/シクロヘキサン(2:8)混液10mLに溶解し、遠心分離(4,000rpm,10分間)して得られた上澄み液を抽出液とした。抽出液2mLをサンプルループ方式にてGPC装置に注入した。注入後9~21分を分取して濃縮・乾固後、シリジスパイク10ngを添加して、メタノールで10mLに定容したものをLC-MS/MS測定溶液とした。添加回収試験は2併行(13群は1併行)で行った。また、OPFRsを添加していないブランク試料および操作ブランク試料についても併行して調製した。

APGC-MS/MS測定条件及びLC-MS/MS測定条件

測定条件の詳細は本年度の分担研究報告書「有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究」(食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討)に示した。

(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

母乳試料

2023年度に初産婦より、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。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できるように計画してした。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、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、喫煙歴や児の出生時の体格、1か月時の発育状況などの調査用紙への記入を求めた。本年度は、医療法人成和会山口病院にて計20人から参加同意を得、そのうち19名から母乳の提供を受け、1名除外(出生後に先天性心疾患の存在が判明)の後、18名について解析を行なった。

ダイオキシン類分析

ダイオキシン類として、PCDDs7種類、

PCDFs10種類、Co-PCBs12種類と、母乳中の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。脂肪 1g 当たりの毒性等価量(脂肪重量換算)を pg TEQ/g fat として表記した。実測濃度が LOQs 未満のダイオキシン類は LOQs の 1/2 の濃度として計算した。

母乳中ダイオキシン類の発育発達への影響

1 歳時に郵送にて質問紙票を送付して下記の点について郵送にて回答を依頼した。

・これまでににかかった病気

・1 歳までの発育・発達

運動発達(出来るようになった月例)

首のすわり、寝返り、お座り、つかまり立ち、伝い歩き、一人歩き(2~3 歩)

精神発達(出来るようになった月例)

禁止の理解:「いけません」というと、ちょっと手を引っ込める。

動作の理解:「バイバイ」や「さよなら」に反応する。

指示の理解:「おいで」「ちょうだい」「ねんね」などを 1 つだけでも理解できる。

発語:食物のことを「マンマ」という(他の有意義語でも良い)。

動作模倣:ブラシ、鉛筆などを使うまねをする。

母乳中ダイオキシン類濃度と発育や集団の特徴の前年度の比較に関しては、Man-Whitney-U 検定、カイ2乗検定、t 検定を用いて行なった。統計ソフトは R (R 4.2.2)を使用した。

(5) 国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害物質の調査に関する研究

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になった文献や報道についても可能であれば情報収集した。MOE については評価書から抜き出した数値を表にまとめた。PFAS については時系列を年表にした。なお収集期間は前回報告の 2023 年 4 月以降 2024 年 3 月までである。

C. 結果及び考察

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-1) 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

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 20.15(範囲 5.80~39.74) pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.40(範囲:0.12~0.79) pg TEQ/kg bw/day であった。平均値は日本のダイオキシン類の TDI (4 pg TEQ/kg bw/day) の約 10%であり、最大値は TDI の 20%程度に相当した。昨年度は平均 0.42(範囲:0.13~0.96) pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値は昨年度の平均値を僅かであるが下回った。

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)90.4%、11 群(肉・卵類)8.4%であり、これら 2 つの食品群で全体の 98.8%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 69%及び 64%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量に占める割合が大きい 10 群及び 11 群の試料を各機関で各 3 セット調製し、ダイオキシン類摂取量の最小値、中央値及び最大値を求めている。今年度は、同一機関であっても、推定されるダイオキシン類摂取量の最小値と最大値には 1.2~3.1 倍の開きがあった。3 セットの試料は、同一機関(地域)において、種類、産地、メーカー等が異なる食品を使用して調製していることから、10 群及び 11 群に含まれる食品のダイオキシン類濃度は広い範囲に分布していることが推察された。1 セットの TD 試料に含めることが可能な食品の数は限られているため、本研究のように 10 群や 11 群の

試料数を多くして広範囲な食品を含めることが、信頼性の高いダイオキシン類摂取量の平均値の推定には有用であると考えられる。

ダイオキシン類摂取量の経年変化

平成 10(1998)年度以降の調査で得られたダイオキシン類摂取量(全国平均値)の経年変化を解析した。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。ダイオキシン類摂取量の合計値は、1998 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(2023 年度)の全国平均値は 0.40 pg TEQ/kg bw/day であり、1998 年度以降の調査結果の中で 2 番目に低い値であった。また、調査開始時の 1998 年度の摂取量は 1.75 pg TEQ/kg bw/day であり、これと比較すると本年度の平均値は 23%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、2006 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、2006 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、2006 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。

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、1999 年に制定されたダイオキシン類対策特別措置法により、焼却施設等からのダイオキシン類の排出が大幅に抑制されている。ダイオキシン類摂取量の低下についてはこれらの行政施策の効果が窺われた。また、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 1998 年と比較して約 65%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。

国内外のダイオキシン類摂取量調査との比較

過去 15 年間に実施された日本と主な諸外国の TD 調査の結果を比較した。日本国内では本調査の他に、東京都が実施しているダイオキシン類摂取量調査の報告がある。東京都の令和 4 年度(2022 年度)のダイオキシン類摂取量は 0.44 pg TEQ/kg bw/day と報告されており、本調査結果と近い値であった。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、本調査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と比較し、特に高いことはなかった。

(1-2)トータルダイエツト試料の分析によるポリ塩化ビフェニル摂取量推定

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。10 群からの総 PCBs 摂取量は 86~396 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 256 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 5.9~27 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 13 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 318 ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 12 ng/person/day であった。昨年度と比較すると、今年度の 10 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値はやや低かったが、11 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値は同程度であった。今年度は 10 群については地域 D、11 群については地域 H で総 PCBs 摂取量の最大値が推定され、昨年度の最大値と比較すると、10 群では約 0.6 倍、11 群では約 1.2 倍であった。

10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量は 98~402 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 270 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 330

ng/person/day であり、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度と比較してやや低い値であった。現在、日本では PCBs に暫定一日摂取許容量(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 270 ng/person/day であり、体重(50 kg と仮定)あたりでは 5.4 ng/kg bw/day であった。この値は暫定一日許容量の僅か 0.1%程度であった。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、暫定一日許容量は 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 等の健康影響に基づく指標値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 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 27%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留意が必要である。

本年度までの総 PCBs 摂取量の全国平均値の経年推移を解析した。総 PCBs 摂取量は 1990 年代前半までに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 年代前半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 摂取量の全国平均値は、調査開始以来、2 番目に低い値であった。調査開始時の総 PCBs 摂取量と比較すると、

本年度の総 PCBs 摂取量は 1/12 程度であった。

非ダイオキシン様 PCBs (NDL-PCBs) 摂取量の推定

各地域の TD 試料の分析結果より NDL-PCBs 摂取量を推定した。また、NDL-PCBs 摂取量の指標異性体として欧州等で使用されている 6 PCBs の摂取量についてもあわせて推定した。10 群からの NDL-PCBs 摂取量は 79 ~ 363 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 236 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 5.3 ~ 24 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 12 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、90 ~ 369 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 248 ng/person/day (体重 50 kg で除した場合、5.0 ng/kg bw/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 270 ng/person/day であることから、NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の 92%程度を占めていた。この傾向は昨年度の調査結果と同様であった。

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 27 ~ 122 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 83 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 2.1 ~ 10 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 5.0 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、32 ~ 124 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 88 ng/person/day (体重 50 kg で除した場合、1.8 ng/kg bw/day) であった。

NDL-PCBs については TDI 等の健康影響に基づく指標値が定まっていないため、代表的な NDL-PCBs 異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180) の毒性データを用いて、MOE を計算した。MOE の計算は、各異性体の最小毒性量(minimal effect dose)を、各異性体の摂取量(全国平均値)で除した。各異性体の MOE は 9,889 ~ 647,223 であった。NDL-PCBs は非遺伝毒性発

がん物質と考えられるため、一般的には MOE が 100 以上であれば健康への懸念が低リスク管理の優先度が低いと考えられる。いずれの異性体の MOE も 100 を大きく上回っていた。

国内外の PCBs 摂取量調査との比較

日本と主な諸外国で実施された PCBs 摂取量調査の結果をまとめた。日本国内では本調査の他に、東京都が実施している PCBs 摂取量調査の報告がある。東京都の 2022 年の PCBs 摂取量は 7.7 ng/kg bw/day と報告されており、本調査の結果はやや低い値であった。諸外国の調査結果と比較すると、本研究の結果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 6PCBs 摂取量は 1.8 ng/kg bw/day であり、諸外国で報告されている 6PCBs 摂取量の範囲内であった。

(1-3) トータルダイエツ試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討

認証標準試料の分析結果

本認証標準試料には 21 種類の PFAS (C4~C18) が含まれるため、全種をモニターの対象とした。また、内部標準物質には安定同位体標識化合物である 13 種の混合溶液を使用した。本分析法は中鎖 PFAS を主な分析対象としているため、長鎖 PFAS の内、4 種 (PFTeDA、PFHxDA、PFODA、PFDoS) に関しては分析カラムの洗浄時に溶出し、かつイオン強度が低い傾向となった。認証標準試料(魚試料)を分析した結果、中鎖 PFAS (PFHxS、PFOS 及び PFNA) の分析値は、いずれも付与値(参考値/認証値)とは大きな乖離はなく、95%信頼区間内に収まっていた。長鎖 PFAS は 5 種の内 4 種については同様の結果を得たが、PFTrDA については 95%信頼区間の下限を下回る値となった。本認証標準試料で

は一部の PFAS のみにしか参考値/認証値が付与されていないことから、食品試料を用いて添加回収試験を実施し、更なる分析法性の性能評価を実施した。

添加回収試験の結果

食品試料としてキャベツ及び牛肉を用いて添加回収試験を実施した。PFAS の添加濃度は 1 及び 10 ng/g とした。内部標準法により各分析対象物質の回収率を求めた。短鎖及び中鎖 PFAS (C \leq 9) の回収率は 70~120%であった。また、いずれも相対標準偏差(RSD) 15%以内のばらつきに収まった。一方で、長鎖 PFAS (C \geq 10) については、9 種の内、3 種で良好な回収率が認められたが、安定同位体標識された内部標準物質が、分析対象物質と対応していない PFAS では回収率が低く、さらに検量線の回帰直線の決定係数が 0.99 を下回るものが多く存在した。長鎖 PFAS は短鎖及び中鎖 PFAS と比較してイオン強度が低いものが多く、これに伴って検量線用標準溶液の測定が正常に行えていない可能性が示唆された。また、短鎖 PFAS は、回収率は良好であったが、LC の保持が弱いものがいくつか存在しており、他の食品に適用した場合の夾雑成分による影響が懸念された。

次に、本年度は中鎖 PFAS の分析性能に重点を置き、4 種の食品(キャベツ、牛肉、鯛、及び鶏卵)を用いて追加の添加回収試験($n=3$)を実施した。PFAS の添加濃度は 0.1 及び 1 ng/g とした。内部標準法により各分析対象物質の回収率を求めた。中鎖 PFAS の全 8 種において、4 種全ての食品で回収率 70~120%と良好な結果が得られた。また、いずれも RSD 15%以内のばらつきに収まった。なお、鶏卵試料の分析においては、昨年度報告した通り、PFOS の MRM クロマトグラム上にタウロコール酸のピークが認められたが、本化合物の溶出時間から 5 分以上離れた状態で PFOS の定量が可能であった。その他の PFAS に関しては、いずれも MRM クロマトグラム上に明確な夾雑ピークは認められなかった。以上から、本法は中鎖 PFAS 8 種を精確に分析できるものと

判断した。

長鎖 PFAS の測定条件の検討

同一の LC-MS/MS 測定条件では、長鎖 PFAS は保持が強すぎるため、分析が困難な可能性が示唆された。そこで、より適切な長鎖 PFAS の測定条件の設定を目的として、分析カラムや溶出条件を検討した。オクタデシルシリル基修飾型の C18 カラムでは洗浄工程前での溶出が難しいと考えられたため、オクチルシリル基修飾型の逆相 C8 カラムの適用を考えた。本測定条件において、検量線用標準溶液を測定し、回帰直線を作成した。全ての長鎖 PFAS をグラジエントプログラムのカラム洗浄工程前に溶出することができた。また、9 種の内、8 種において決定係数が 0.99 を上回る良好な直線性(絶対検量線)を得たが、最長鎖の PFODA(C18)に関しては、回帰値との偏差が大きかった。従って、内部標準物質による補正は必須のものと考えられた。今回使用した内部標準物質では、長鎖 PFAS 9 種の内、対応する内部標準物質は 4 種に限られており、根本的な問題の解決には、追加の内部標準物質の使用が必要と考えられる。一方で、これらの内標準物質は市販されていないため、今後はこれらの内標準物質の供給を課題として、アプローチしていく必要がある。最後に牛肉試料を用い、中鎖 PFAS の前処理工程を適用し、上記で設定した長鎖 PFAS の測定条件にて添加回収試験を行った。内標準法により求めた回収率は、PFDA、PFDoA 及び PFTeDA については、いずれも回収率は 93 ~ 112% と良好であった。一方で、PFTrDA、PFHxDA、PFODA、PFDS 及び PFDoS に関しては、多くのもので回収率が低かった(<70%)。これら 5 種については対応する内部標準物質がない PFAS であり、代替とした内部標準物質での補正では限界がある可能性が示唆された。特に PFODA については回収率が著しく悪く、前処理工程も含めた抜本的な再検討が必要と考えられた。

(1-3-2) トータルダイエット試料中の有機フッ素

化合物の分析及びその摂取量推定

分析法の妥当性評価

・定量下限値の推定

本分析法における各分子種の LOQ は、TD 試料中の濃度として、PFOS 及び PFHxS については 0.005 ng/g、PFOA については 0.010 ng/g、PFNA については 0.015 ng/g と推定された。なお、PFOA 及び PFNA については、操作ブランクにおいて S/N \geq 3 のピークが認められたことから、操作ブランクが不検出となった PFOS 及び PFHxS と比べ高い LOQ となった。

・添加回収試験

各群の TD 試料における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の添加回収試験を実施した。得られたデータについて、EU の「Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed」及びアメリカ食品医薬品局 (FDA) の「Guidelines for the Validation of Chemical Methods in Food, Feed, Cosmetics, and Veterinary Products」に従い、検量線の直線性、真度、併行精度、IS の回収率及びイオン比を評価した。なお、イオン比は、試料における定量イオンの面積値に対する定性イオンの面積値の比について、理論値(各濃度の検量線作成用標準溶液における定量イオンの面積値に対する定性イオンの面積値の比の平均値)に対する割合として示した。PFOS の定量イオンにおいては、8 群で LOQ を大きく上回る夾雑物由来の高いベースラインが認められた。また、PFHxS の定量イオンにおいては、10 群において LOQ と同程度の強度を示す高いベースラインが認められた。これらのことから、8 群の PFOS 及び 10 群の PFHxS については、定性イオンを用いて定量を行った。

得られた検量線において、各検量液の面積比を回帰式により逆算して求めた濃度の理論値からの偏差は 93 ~ 108% と目標値を満たす値を示し、良好な直線性が認められた。いずれの分子種及び食品群についても、真度は 83 ~ 110%、併

行精度は7%以内、IS回収率は54～116%を示し、目標値を満たした。各分子種のイオン比は、概ね全ての群でガイドラインの目標値を満たす値を示した。前述の通り、8群におけるPFOSの定量イオンには夾雑物由来の高いベースラインが認められ、PFOSのピークが検出できなかったことから、イオン比を算出できなかった。したがって、8群におけるPFOSについては、その分析値を参考値として扱う必要があると考えられた。

・魚標準物質の分析

魚標準物質を分析した結果、PFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAのいずれについても、分析値は拡張不確かさ(包含係数 $k = 2$)の範囲内に収まった。添加回収試験の結果及び標準試料の分析結果から、ごく一部の分析値は参考値扱いとなるものの、本分析法によりTD試料中の各PFAS分子種を精確に分析することが可能と考えられた。

PFAS摂取量の推定

2022年度及び2023年度に調製した2地域のTD試料を分析し、各群試料におけるPFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAの含有量を求めた。添加回収試験と同様に、8群におけるPFOS及び10群におけるPFHxSについては、定性イオンを用いて定量を行った。なお、本研究では検出下限値の推定は行わなかったことから、実際にはピークが認められなかった試料についてもLOQ未満として示した。IS回収率はいずれの分子種及び食品群においても38～113%を示し、目標値を満たした。また、LOQ以上の分析値を示した試料において、各分子種のイオン比は概ね目標値を満たした。ただし、10群のPFHxSについては、一部の試料においてイオン比の目標値を満たさなかったほか、8群のPFHxSについては定性イオンが検出されずイオン比を算出不能であったことから、これらの分析値は参考値として示した。

次いで、TD試料の分析結果より、PFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAの摂取量を推定した。各分子種の摂取量(LB～UB)は、PFOSは20～

163 ng/day、PFOAは2.4～66 ng/day、PFHxSは1.3～19 ng/day、PFNAは4.8～71 ng/dayの範囲と推定された。また、日本人の平均体重を50 kgと仮定して体重あたりの摂取量に換算すると、PFOSは0.40～3.3 ng/kg bw/day、PFOAは0.049～1.3 ng/kg bw/day、PFHxSは0.025～0.38 ng/kg bw/day、PFNAは0.097～1.4 ng/kg bw/dayの範囲と推定された。本研究において推定されたPFOS及びPFOAの摂取量は、食品健康影響の指標値として示されたTDI(20 ng/kg bw/day)の2.0～16%及び0.24～6.6%に相当し、TDIを下回っていた。今年度は関東及び関西の2地域のトータルダイエツト試料により摂取量を推定したが、今後は他の地域の試料についても分析を行い、推定摂取量の全国平均値を算出する予定である。

PFOS、PFOA、PFHxS及びPFNA総摂取量に対する各食品群の寄与率を計算した。LBを用いた場合の10群の寄与率はPFOSで86～99%、PFOAで72～100%、PFNAで100%を示し、これらの分子種については10群が主な摂取源であることが示された。また、8群のPFHxSには定性イオンが検出されず、当該分析値は参考値であることをふまえると、PFHxSについても10群が主な摂取源であることが示唆されたが、PFHxSの摂取源については、より高感度なLC-MS/MSの使用や精製の追加等による分析法の改良を行い、より精確な分析値をもって考察する必要があると考えられた。

国内外のPFAS摂取量調査との比較

日本国内における先行調査としては、農林水産省が平成24～26年度(2012～2014年度)に行ったマーケットバスケット方式によるトータルダイエツトスタディが挙げられる。この調査においては、体重あたりの平均摂取量はPFOSにおいて0.60～1.1 ng/kg bw/day(LB～UB)、PFOAにおいて0.066～0.75 ng/kg bw/day(LB～UB)と推定されており、本研究の2022年度関東・関西及び2023年度関東の試料から推定された摂取量は、いずれも農林水産省が示したUB未満の値

を示した。一方、本研究の 2023 年度関西の試料から推定された PFOS 及び PFOA の摂取量は、農林水産省が UB を用いて推定した摂取量に対して高値を示し、前述の通り、当該試料には PFAS を高濃度に含有する食品が偶発的に含まれたことが示唆された。また、農林水産省の調査において、LB を用いた場合の魚介類の寄与率は PFOS では 97.3%、PFOA では 89.7%と高値を示し、本研究で認められた傾向とよく一致した。

本研究から推定された摂取量を諸外国で実施された調査結果と比較する際は、調査によって対象分子種や摂取量推定手法が異なることに留意する必要がある。既に報告されている値のうち、本研究と比較可能と考えられるのは、EU 及びオーストラリアで行われた調査である。EU の調査では、各分子種の推定摂取量が対象集団ごとに詳細に報告されており、例えば成人(18 歳以上 65 歳未満)の平均摂取量群における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の総摂取量は、LB において 0.55~1.34 ng/kg bw/day、UB において 13.54~21.97 ng/kg bw/day と推定されている。また、UB を用いて推定された 4 分子種の総摂取量の最小値は、高齢者(65 歳以上 75 歳未満)における 11.51 ng/kg bw/day と報告されている。オーストラリアの調査では、2 歳以上における PFOS の平均摂取量は 0.011~1.7 ng/kg bw/day (LB~UB)と推定されている。これらの報告と本研究の推定結果を比較すると、本研究において推定された 4 分子種の総摂取量は(0.62~6.4 ng/kg bw/day, LB~UB)は、EU における UB の最小値より低値であった。また、本研究の 2022 年度関東・関西及び 2023 年度関東の試料から推定された PFOS 及び PFOA 摂取量は、オーストラリアの調査で推定された摂取量の範囲内であった。これらのことから、現時点では我が国における PFAS の摂取量について、諸外国に比較して著しく高値を示す可能性は低いと考えられた。

(1-4) 乳幼児の一食分試料を用いたポリ塩化ビフェニル摂取量調査

一食分試料からの総 PCBs 摂取量

乳児及び幼児の一食分試料(昼食、各 32 試料)からの総 PCBs 摂取量のヒストグラムを作成すると、総 PCBs 摂取量が高い方に裾を引いた分布となった。両者のヒストグラムを比較すると、乳児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量は、幼児と比較すると低い方に分布していた。乳児の一食分試料では水分含量が多い献立である 5 倍がゆや汁物、並びにミルクを含むために、一食分試料からの PCBs 摂取量が全体的に低くなったものと考えられた。また、一食あたりの総 PCBs 摂取量が 100 ng/食を超えた試料が乳児では 1 試料のみであったが、幼児では 5 試料あった。これらの試料はいずれも魚が食材に含まれていた。一食分試料における各食品区分の総 PCBs 摂取量に占める割合をみると、総 PCBs 摂取量が 100 ng/食を超えた上記の一食分試料については、いずれも魚の食材が含まれる“その他”からの総 PCBs 摂取量が多く、全体に占める割合が極めて高くなっていた(97%以上)。特に幼児では脂肪含量が比較的高い魚(ブリ、サバ、ムキガレイ等)を食材に使用していることから一食あたりの総 PCBs 摂取量が高くなったと考えられた。

一食分試料からの PCBs 摂取量の統計量を計算した。乳児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量は、平均値が 17 ng/食、中央値が 6.5 ng/食、範囲が 4.1~226 ng/食であった。幼児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量は、平均値が 99 ng/食、中央値が 14 ng/食、範囲が 6.9~1,422 ng/食であった。幼児の総 PCBs 摂取量の平均値は乳児と比較すると 6 倍程度高かった。体重あたりの摂取量については、乳児の平均体重は 8.64 kg)、幼児の平均体重は 10.1 kg を用いて算出した。一食あたりの総 PCBs 摂取量の平均値は、乳児で 2.0 ng/kg bw/食、幼児で 9.8 ng/kg bw/食となり、日本の暫定一日摂取許容量(5 µg/kg bw/day)に占める割合は 0.2%以下であった。今回は昼食のみを調査対象としていることから、朝食や夕食を含めた一日あたりの摂取量を推定することは難しいものの、今回の一食分試料を一日

3 回喫食したと仮定した場合の総 PCBs 摂取量 (平均値) についても日本の暫定一日摂取許容量に占める割合は十分に低くなる。また、参考としてより保守的な値ではあるが、WHO の TDI (0.02 µg/kg bw/day) と比較すると、総 PCBs 摂取量の乳児の平均値は約 10%、幼児の平均値は約 50% に相当した。幼児では昼食一食だけで WHO TDI の約半分を占めた。WHO TDI については過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に留意が必要であるが、PCBs 摂取量をより低減する観点からも、特定の種類や産地の食品を過度に摂取するのではなく、多様な食品を含むバランスの良い食生活を送ることが重要であると考えられる。

一食分試料からの NDL-PCBs 摂取量

リスク評価のための情報が不足している NDL-PCBs、並びに NDL-PCBs の指標異性体とされる 6PCBs の摂取量についても推定した。乳児の一食分試料からの NDL-PCBs 摂取量は、平均値が 16 ng/食、中央値が 6.1 ng/食、範囲が 3.9~206 ng/食であった。幼児の一食分試料からの NDL-PCBs 摂取量は、平均値が 92 ng/食、中央値が 14 ng/食、範囲が 6.7~1,314 ng/食であった。また、乳児の一食分試料からの 6PCBs 摂取量は、平均値が 4.8 ng/食、中央値が 1.1 ng/食、範囲が 0.58~79 ng/食であった。幼児の一食分試料からの 6PCBs 摂取量は、平均値が 30 ng/食、中央値が 2.9 ng/食、範囲が 0.95~466 ng/食であった。現在、NDL-PCBs について TDI 等の健康影響に基づく指標値が定まっていないため、代表的な NDL-PCBs 異性体 (PCB 28, 52, 128, 153, 180) の毒性データを用いて、MOE を計算した。MOE の計算は、各異性体の最小毒性量 (minimal effect dose) を、各異性体の摂取量の平均値で除した。各異性体の MOE は乳児で 35,727~2,000,875、幼児で 5,594~416,273 であった。NDL-PCBs は非遺伝毒性発がん物質と考えられるため、一般的には MOE が 100 以上であれば健康への懸念が低くリスク管理の優先度が低いと考えられることから、MOE は十分に大きか

った。また、上述したように今回は昼食のみを調査対象としていることに留意が必要であるが、今回の一食分試料を一日 3 回喫食したと仮定しても、各異性体の MOE は 1,800 以上となり、100 を下回ることはなかった。

(2) 食品の有害元素の摂取量推定に関する研究

各元素類の全国・全年齢層平均ばく露量の推定

本年度に調製した全 14 群の TD 試料の分析を通じ、各元素類のばく露量を推定した。一斉分析法の対象となる 41 元素 (B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Hg, Pb, U) について 10 地域の平均値として推定一日ばく露量を算出した。また、ヒ素の化学種別の推定一日ばく露量の平均値、地域ブロックごとの 1 群、10 群、および 11 群からの MeHg ばく露量を算出した。V, Cr, Ge, Sn、希土類元素、Pb 以外の元素では地域ブロック間の変動は小さかった。

食品群ごとの寄与率

As のばく露量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群で 51.6%、次いで 8 群で 38.4% と大きかった。10 群の魚介類においては、ヒ素は毒性の低い AsB として存在していた。一方で、iAs では 1 群の寄与率は 72.1%、8 群の寄与率は 11.0% であった。Cd のばく露量における寄与率は、これまでの報告と同様に、1 群で 27.8%、次いで 8 群の 19.8% と大きかった。Hg のばく露量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群の魚介類で多く 91.7% であった。10 群では 79.6% が毒性の高いメチル水銀として存在していた。Pb のばく露量における寄与率は、8 群で最も高く 23.8%、次いで 9 群で 18.5% であった。

Health-Based Guideline Value との比較

各元素の Health-Based Guideline Value (HBGV) を種々の公的機関のデータベースから参照し、推定した一日ばく露量と比較からハザー

ド比 (HQ) を算出した。

HQ が最も高かったのは iAs であり、最大で 1.07 - 1.50 であった。一方で、JECFA が導出した BMDL_{0.5} (3.0 µg/kg/day) との比較は MOE として評価したところ、MOE は 9.3 となった。不確実係数としては、個人差として 10、ばく露量推定の不確実性として 4 を用いたところ、推定した MOE は不確実係数積 (UFs) よりも小さい値となった。EPA が導出した皮膚がんに対する Oral Slope Factor (1.5 per mg/kg-day) をもちいて、日本人の推定発がんリスクを求めたところ 4.8×10^{-4} であった。一般的に許容される発がんリスクの 10^{-5} と比較すると 48 倍高い値であった。国立がん研究センターが公開しているがん統計によると、2021 年における皮膚がんの罹患率は 20.0/10 万と報告されている。皮膚がんの原因には様々な要因が考えられているが、最も大きい要因は紫外線による影響とされている。これらの点を踏まえると、推定された iAs ばく露による発がんリスクは、過大な見積もりとなっている可能性がある。現在のところ、食品安全委員会では HBGV を設定するためには、国内のばく露実態及び食事由来のヒ素ばく露を明らかにした上でばく露量を評価する必要があるとしている。iAs の食事性ばく露による健康リスクが高い可能性があるものの正確な評価については、iAs ばく露量だけでなく栄養状態と代謝酵素に係る遺伝的変異を踏まえた疫学調査が必要と考えられる。

2 番目に HQ が最も高かったのは Ni であり、その値は 0.14 - 1.02 であった。Ni の推定一日ばく露量における各食品群からの寄与率は、5 群 (28.0%) で最も高く、次いで 1 群 (13.7%) で高かった。EPA が 1991 年に導出した RfD は、食品安全委員会が 2012 年に導出した TDI や EFSA が 2015 年に導出した TDI よりも 5 倍以上高い値となっており、このような HQ が広い結果となった。

3 番目に HQ が最も高かったのは Cd であり、その値は 0.29 - 0.81 であった。EFSA が 2011 年に導出した TWI は、食品安全委員会が 2008 年に導出した TWI や WHO/JECFA が 2013 年

に導出した PTMI よりも保守的な値となっており、このような HQ が広い結果となった。

毒性の高い元素である MeHg の HQ は 0.27 - 0.41 の範囲であり、今後とも食品を介したばく露量の変動に注視する必要があると考えられた。

Pb に関しては、BMDL と比較するため、MOE による検討を行った。ただし、本研究で推定したばく露量は成人も含めたものであるため、幼児に特有の影響である発達神経毒性についての解析は、摂取カロリーを基に 0.688 倍 (1 - 6 歳: 1,047 kcal, 1 歳以上: 1,522 kcal) し、1 - 6 歳のばく露量を推定して算出した。その結果、MOE は 2.5 - 19.2 の範囲内であった。EFSA の評価書では、鉛ばく露の MOE が 1 でも健康リスクはほとんどないと考えられている。これらのことから、平均的なばく露量としての健康リスクは小さいと考えられた。

経年変動

As の推定一日ばく露量は、調査開始以降減少傾向にあったが、2007 年以降増加傾向に転じていた。国民健康・栄養調査のデータベースと比較すると As の寄与率が高い 10 群の喫食量は減少していて、8 群に含まれる海藻類の喫食量はほぼ一定の量を示している。これらのことから、食品中の As 濃度が増加している可能性がある。ばく露量だけでなく、食品中濃度および変動を与える要因について注視する必要があるだろう。

毒性の高い iAs については、2014 年からのデータしか無く中長期での変動傾向を判断するのは難しいが、2014 年度以降における変動をふまえてその傾向を判断すると、ほぼ一定のばく露量で推移しているといえた。時系列解析を行うだけの十分なデータ数をそろえるためにも、継続的な調査が必要だろう。

Cd は 1977 年の調査開始以来、ばく露量は減少してきており、2013 年以降はばく露量のバラツキが小さくなってきた。1977 年のばく露量と比較すると半分以下まで減少していた。

Hg の推定一日ばく露量は 1977 - 1978 年を除くと 5-12 µg/person/day の間を推移していたが、

時系列解析の結果、少しずつ減少している傾向にあることが示された。

Pb の推定一日ばく露量は 1977 年の調査以降継続して減少傾向にある。2023 年の推定一日ばく露量はこれまでの調査における最小値を更新し、1977 年の 5%以下まで減少していた。

簡易分析法を用いた精米中無機ヒ素濃度の実態調査

iAs の簡易分析法として、Huang et al. (2015, DOI: 10.1039/c5ay01434d) の報告を参考に昨年度開発した簡易分析法を用いて精米中の無機ヒ素濃度の実態評価を行った。簡易分析法を用いて推定された iAs/総ヒ素の割合は $66.3 \pm 8.8\%$ であり、既報の値と一致していたことから、妥当な分析結果であると考えられた。

精白米試料を分析したところ、東海、四国、近畿 I 地域ブロックで iAs 濃度が高い傾向にあった。一方で、生産量の多い、北海道、東北、北陸地方ブロック産の精白米中 iAs 濃度は平均的な濃度であった。最大濃度であった東海地方ブロック産の精白米中 iAs 濃度は、最小濃度であった南九州地方ブロックの 2.2 倍であった。調査を行っている有害元素の中で、iAs のリスクは最も高いことを踏まえると、地域ブロック毎にばく露評価を行う必要性があると考えられた。

幼児を対象とした鉛の確率論的ばく露評価

健康リスクの高い幼児を対象として確率論的なばく露量推定を行った。対象とした有害元素は、幼児に特有の健康影響（発達神経毒性）が認められる Pb とした。

一日推定ばく露量の平均値は $0.188 \pm 0.028 \mu\text{g}/\text{kg-bw}/\text{day}$ と推定された。ND に 0 あるいは LOQ 代入し、摂取カロリーで補正した推定ばく露量は、 0.173 及び $0.222 \mu\text{g}/\text{kg-bw}/\text{day}$ であり、2D-MCS で推定した平均値はこれらの範囲内であった。2D-MCS を用いて推定した Pb ばく露量の 5、25、50、75、及び 95 パーセンタイル値は、それぞれ 0.076 、 0.118 、 0.160 、 0.220 、 $0.374 \mu\text{g}/\text{kg-bw}/\text{day}$ であった。

2D-MCS の結果、MOE の平均値は $3.43 \pm$

0.32 と推定された。ND に 0 あるいは LOQ 代入し、摂取カロリーで補正して推定した MOE は、 2.9 及び 2.3 であり、2D-MCS による推定結果の方が大きな値となった。また、2D-MCS を用いて推定した MOE の 5、25、50、75 及び 95 パーセンタイル値は、それぞれ 1.34 、 2.28 、 3.13 、 4.24 、 6.56 であった。また、MOE が安全係数積である 1 を下回る確率は $1.9 \pm 2.2\%$ と推定された。

喫食量算出法の違いがばく露量推定に与える影響

全国民の平均的なばく露量を求めるという目的からすると、国民健康・栄養調査の標本の年齢・地域構成が、国民の年齢・地域構成と齟齬が無ければ、年齢層や地域によって体重当たりの喫食量が異なる点は問題とならない。そこで、国民健康・栄養調査の標本（2017 - 2019 年の総和）と人口推計（e-Stat のデータを利用、2017 - 2019 年の平均値）のデータを比較したところ、国民健康・栄養調査の標本が必ずしも年齢構成と人口分布を反映しているとは言えなかった。この点を踏まえると、全国民を対象とした平均的なばく露量を精緻に推定するには、年齢構成や地域別人口による重み付けを行う必要があると考えられた。

そこで、体重当たり喫食量 (r , g/kg-bw) について、算出方法の違いの影響を検討するために、以下の 2 種類の重み付け法について検討した。なお、ここでは地域ブロック別に算出せず全地域としての値を求めた。

1 つ目の重み付けの方法として、年齢構成による重み付けした体重当たり喫食量 $r_{\text{all}}^{\text{W1}}$ を次のように算出した。

$$r_{\text{all}}^{\text{W1}} = \sum_{i=1}^k \omega_i r_i,$$

ここで、 ω_i は年齢層 i の重み付け係数を、 r_i は年齢層 i の体重当たり喫食量 (g/kg-bw) を示す。年齢層は 1 - 6、7 - 19、20 - 59、60 - 79、 ≥ 80 歳とした。なお、都道府県別の人口推計は

5 歳階級毎の値が提供されているのみである。そこで、2017 - 2019 年における人口推計の平均値を用い、各階級の値を 5 等分し各年齢の人口推計として算出した次の値を用いた： $\omega_1=0.0473$ 、 $\omega_2=0.1149$ 、 $\omega_3=0.4952$ 、 $\omega_4=0.2554$ 、 $\omega_5=0.0872$ 。

2 つ目の重み付け法として、多くの HBGV が「毎日一生涯にわたって摂取しても健康に悪影響がないと判断される量」であることを考慮して、各年齢層でのばく露期間を考慮した体重当たり喫食量 $r_{\text{all}}^{\text{w}2}$ を次のように算出した。

$$r_{\text{all}}^{\text{w}2} = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^k d_i r_i,$$

ここで、 D は生涯のばく露期間を示し 1 - 80 歳の 79 年とした。 d_i は年齢層 i におけるばく露期間 (年) を示し、 d_1 : 6、 d_2 : 13、 d_3 : 40、 d_4 : 20、 d_5 : 0 とした。この重み付け法では、 d_i/D が重み付け係数に相当する。

標本平均である重み付けなしの値と比較すると、重み付け法 1 では体重当たり喫食量が 0.81 - 0.95 倍と小さく見積られるのに対して、重み付け法 2 では体重当たり喫食量が 0.94 - 1.16 倍に見積られた。重み付け法 1 と 2 では、ばく露評価の目的が異なるため、本研究班におけるばく露評価の目的について整理する必要があると考えられた。

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-1) GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

GC-MS/MS 測定条件の改良

TEF を有する 29 種のダイオキシン類を良好に分離する必要があることから、液相の種類が異なる 2 種類の GC カラム (DB-5ms UI 及び RH-12ms) を用いている。DB-5ms UI による PCDD/PCDFs 測定を行う際に、昨年度の昇温条件では、TEF を有する PCDD/PCDFs とその他の PCDD/PCDFs との分離が悪く、正確に定量で

きない可能性が考えられた。そこで、分離の改善を目指して DB-5ms UI の昇温条件を検討した。136 種の PCDD/PCDFs を含む標準溶液を使用して検討を行った結果、今年度に検討した昇温条件では分離の改善が認められたことから、昇温条件を変更した。

また、食品試料ではマトリックスが多く含まれるためイオン源が汚れ、感度低下を招くことが懸念された。イオン源の汚れによる感度の低下を緩和することを期待して、昨年度の測定条件からエミッション電流及びイオン源温度等を変更した。昨年度はエミッション電流を 50 μA としたが、20 μA でも感度の大幅な低下が認められなかったことから、本年度はエミッション電流を 20 μA に変更した。さらに、イオン源温度をより高温とするため、300°C から 320°C に変更した。

上記の GC-MS/MS 測定条件の変更に伴い、PCDD/PCDFs の S/N が若干悪くなった。検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液の最低濃度を 0.01 ng/mL とすると、やや感度が不足してピーク形状が悪化する可能性があったことから、最低濃度を 0.02 ng/mL に変更した。

ダイオキシン類分析の LODs 及び LOQs

最も濃度が低い検量線用標準溶液の繰り返し測定 (10 回) の標準偏差より LODs 及び LOQs を推定した。試料測定時 (50 g 使用時) の PCDD/PCDFs の LODs は 0.001~0.013 pg/g、LOQs は 0.003~0.043 pg/g であった。Co-PCBs の LODs は 0.002~0.11 pg/g、LOQs は 0.006~0.4 pg/g であった。操作ブランクが認められた異性体は、OCDD、PCB 77 及び PCB 118 であったが、操作ブランク値の標準偏差より推定した LODs 及び LOQs は、検量線用標準液の繰り返し測定の標準偏差より推定した LODs 及び LOQs よりも小さい値となった。ガイドラインでは、LODs や操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、目標検出下限が示されている。GC-MS/MS 分析の試料測定時の LODs を目標検出下限と比較すると、全てのダイオキシン類において目標検出下限を満たしていた。また LOQs に

についても目標検出下限を満たしており、本分析法はガイドラインに示された目標検出下限までのダイオキシン類を定量できると考えられた。

畜水産物における GC-MS/MS と高分解能 GC/MS のダイオキシン類分析値の比較

ブリ、牛肉、及び鶏卵試料を用いて GC-MS/MS と高分解能 GC/MS(従来法)によるダイオキシン類の分析値を比較した。各食品試料についてそれぞれ 5 試行の分析を行い、平均濃度と相対標準偏差(RSD)について比較した。GC-MS/MS の各異性体濃度の平均値は、高分解能 GC/MS に対して、ブリで 94~111%、牛肉で 93~107%、及び鶏卵で 91~109%であり良く一致していた。また、RSD もブリで 16.1%以内、牛肉で 8.4%以内、鶏卵で 8.2%以内であり、高分解能 GC/MS (ブリで 20.6%以内、牛肉で 18.4%以内、鶏卵で 9.7%以内)と比較して顕著に大きな値となることはなかった。

認証標準試料の分析

GC-MS/MS を用いたダイオキシン類分析の信頼性を検証するため、ダイオキシン類濃度が付与されている認証標準試料(WMF-01)を分析した。GC-MS/MS 分析を 2 試行で実施した結果、認証値が付与されているダイオキシン類については、全て LOQs 以上の分析値が得られ、認証値の平均値 \pm 2SD の範囲内であった。また、LOQs 以上となったその他のダイオキシン類の分析値についても、参考値の平均値 \pm 2SD の範囲内であった。

性能評価時における GC-MS/MS 分析の問題点

GC-MS/MS によるダイオキシン類分析の性能評価は良好であったものの、検討した分析条件ではマトリックスが多いと思われる食品試料を測定した後に大幅な感度低下が観察されることがあった。特に DB-5ms UI カラムでは食品試料を測定後に、PCDD/PCDFs のイオン強度が半分以下に低下する現象が生じた。イオン源の洗浄を行うとイオン強度が回復することから、恐らくマトリックスによるイオン源の汚れのためイオン強度が低下したものと考えられた。今回、予めイオン

源の汚れを緩和することを期待して、エミッション電流とイオン源温度を変更したものの、イオン強度の低下を防ぐことができなかった。今後はイオン源の汚れによるイオン強度の大幅な低下を回避するために、より S/N の良い GC カラムを使用して試験溶液の注入量を可能な限り少なくしたり、場合によっては追加の精製方法を検討したりする等の必要があると考えられる。

(3-2)LC-MS/MS による食品中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討

標準溶液及びマグロ試料を用いて、13 種の BT を分析対象として抽出溶媒、有機溶媒への転溶及びカラム精製について最適化条件を検討した。BT を試料からメタノールで抽出し、塩化ナトリウム溶液及びヘキサンを加えて、有機層に転溶した後、5%含水シリカゲルカラム及びフロリジルミニカラムで精製した。検討した前処理法により、魚試料 4 食品(マグロ、タラ、アジ及びサバ)に定量限界値濃度(0.4 ng/g)の BT を添加して、5 併行の添加回収試験を実施した。

選択性

ブランク試料において UV-P、UV-326、UV328、UV-329 及び UV360 については、同一保持時間に定量限界値濃度に相当するピーク強度の 1/10 以上のピークが検出された。これらは定性イオン/定量イオンの強度比が標準物質とほぼ一致したことから(80%~120%)、当該 BT がブランク試料に含まれていたものであり、妨害ピークではないと判断した。その他の BT については、同一保持時間にピークが認められても、定量限界値濃度に相当するピーク強度の 1/10 未満であったことから、今回の定量限界値濃度における定量への影響は少なく、選択性に問題はないと考えた。

真度、併行精度及び LOQ

UV-P、UV-326 及び UV-329 はブランク試料において添加量 0.4 ng/g の半値以上の定量値を示した。これらは、添加試料の定量値からブランク試料の定量値を差し引いて真度を評価する

ことが困難であった。この点に関しては、今後、UV-P、UV-326 及び UV-329 の含有が問題とならないブランク試料を入手して、添加回収試験を実施する予定である。また、UV-360 については、ブランク試料の定量値は添加量 0.4 ng/g を下回っていたものの、良好な真度及び併行精度が得られず、今後の検討課題である。

UV-P、UV-326、UV-329 及び UV-360 以外の 9 種の BT について、検討した 4 種類の魚試料における真度 ($n = 5$) は、76.8%~114.0%、併行精度は 0.7%~12.0% の良好な結果が得られた。分析対象と同じ安定同位体標識化合物により補正を行った BT については、比較的良好な真度を示した (UV-PS: 105.5%~114.0%、UV-234: 96.9%~110.9%、UV-320: 94.7%~101.6%、UV-327: 90.5%~101.5%、UV-328: 94.9%~100.7%、UV-350: 95.3%~104.3%、UV-928: 87.4%~97.3%)。一方、分析対象と異なる安定同位体標識化合物により補正を行った UV-9 及び UV-090 の真度は、それぞれ 82.8%~100.9% 及び 76.8%~89.7% であり、真度がやや低下した。入手可能ならば分析対象と同じ安定同位体標識化合物を用いて補正した方が良いと考えられた。また、安定同位体標識化合物の回収率は、71.5%~85.9% であった。

9 種の BT については、LOQ 濃度の添加回収試験において良好な結果が得られ、かつ、何れの試料においてもピークの S/N は 10 以上であった。したがって、本法における定量限界値は 9 種の BT について、0.4 ng/g と設定が可能であった。

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

APGC-MS/MS 測定条件の検討

APGC は、LC-MS のイオン化法である大気圧化学イオン化法を応用したものであり、GC/MS の EI 法と比べてフラグメンテーションが少ないことから高感度な測定が期待できる。さらに、キャリアガスに窒素を用いても感度低下を引き起こさな

いとされている。そこで、キャリアガスとして窒素を用いた条件を検討した。スキャンモードにて各 OPFRs 標準溶液を測定し、MS スペクトルの情報を基に適切なプリカーサーイオン ($[M]^+$ または $[M+H]^+$) を選択した。ドライ雰囲気下においても、 $[M+H]^+$ が $[M]^+$ より高い感度で観測された化合物があったため、OPFRs の中にはウェット雰囲気下による測定が適している化合物もあると考えられた。

各 OPFRs について、イオン生成に最適なコーン電圧を 5~60V の範囲で検討した。また、プロダクトイオンの生成に最適なコリジョンエネルギーを 5~60 eV の範囲で検討した。各プレカーサーイオンに対するプロダクトイオンスキャンを行い、最適な SRM トランジション及びコリジョンエネルギーを設定した。TPhP、T3iPPhP、T4iPPhP は 0.01~50 ng/mL の範囲で、T35DMPPhP は 0.02~50 ng/mL の範囲で ToTP、TmTP、TpTP、EHDPPhP 及び T2iPPhP は 0.1~50 ng/mL の範囲で、TEP、TCPP、TPrP、TDCPP、TBP は 0.5~50 ng/mL の範囲で、TCEP 及び TEHP は 1~50 ng/mL の範囲で直線性が確認できた。なお、これらの検量線の最低濃度のピーク強度は全て $S/N \geq 10$ であった。一方で、TBEP および TDBPP については感度が不足しており、検討した範囲では検量線を作成できなかった。現状では、殆どの OPFRs について、昨年度に検討した LC-MS/MS 法が測定感度に優れていた。従って、以降の検討では、LC-MS/MS 法により定量を行うこととした。

GPC 精製条件の検討

GPC 精製における、OPFRs の画分ごとの回収率を検討した。最も溶出が早かったのは TEHP (9~13 分)、最も溶出が遅かったのは TCEP および TPhP (17~21 分) であった。OPFRs を一斉に分析するためには、注入後 9~21 分の分取が適切であると考えられた。OPFRs の総回収率は標準溶液: 91.1~125.5%、7 群: 62.6~115.4%、10 群: 75.8~113.6%、13 群: 73.8~134.1% であり、概ね良好な回収率であった。脂質や色素の除去の

指標となるフルバリネートは画分 2 に溶出されるため、画分 1 には、除去できなかつた脂質や色素が含まれると予測される。このことから、測定時の試料マトリックスの影響について確認する必要がある。

添加回収試験結果

回収率は絶対検量線法により算出した。定量に用いた検量線の決定係数は 0.998~1.000 の範囲であり、良好な直線性が得られた。OPFRs の回収率は 7 群:77.5~110.9%、10 群:40.4~94.4%、13 群:51.6~90.3%であり、10 群の一部の OPFRs を除いて 50%以上の回収率が得られた。10 群においては TCEP、TDCPP、TDBPP および TEHP の回収率が 50%未満であった。また、クリーンアップスパイクの回収率は、7 群:62.3~91.5%、10 群:43.0~112.0%、13 群:43~90.1%であった。「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」を適用した場合、目標値(40~120%)を満足した。

試料マトリックスの測定値への影響

溶媒標準溶液のピーク面積に対するマトリックス標準溶液のピーク面積の割合を算出し、試料マトリックスの測定値への影響を検討した。各 OPFRs に対する試料マトリックスの測定値への影響(ピーク面積比)は、7 群:0.81~1.07、10 群:0.36~0.87、13 群:0.58~1.06 であった。7 群では全ての OPFRs、13 群でも殆どの OPFRs のピーク面積比が 0.8~1.2 の範囲に収まり、測定時の試料マトリックスの影響は殆どないと考えられた。一方、10 群においてはピーク面積比が 0.8 未満の OPFRs が多く、測定時に試料マトリックスの影響(イオン化抑制)をうけていることが分かった。添加回収試験における回収率を求めたピーク面積比で除して補正した回収率は、7 群:88.9~112.9%、10 群:89.1~116.0%、13 群:79.8~95.3%であり、良好な回収率となった。このことから、一部の OPFRs において低回収率となった原因は、抽出および精製時の損失ではなく、測定時に試料マトリックスの影響を受けていたと考えられ、食品群によっては更なる精製を考慮する必

要がある。

(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

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 PCDDs7 種類、PCDFs10 種類、Co-PCBs12 種類を測定した。ダイオキシン類濃度の平均±標準偏差は 5.954±2.048 pg TEQ/g fat(中央値 6.085、範囲 3.129~12.427)であった。厚生労働科学研究として Co-PCBs12 種類を含めて測定を開始した 1998 年度からの傾向として、2013 年度まではダイオキシン類濃度の漸減傾向が認められ、その後 2017 年度までは横ばいを示したが、2018 年度以降は漸減傾向が認められた。環境中のダイオキシン類汚染が改善しており、2013 年から 2017 年にかけては既に基本的に下げ止まってプラトーに達している可能性も考えられるが、2018 年以降、漸減傾向と判断された。母乳中に排泄されるダイオキシン類量がさらに漸減するかどうかは今後の傾向を見る必要がある。

母乳中ダイオキシン類の発育発達への影響

1 歳時の質問紙票の回答は 20 名中 16 名から回答を得られた。ここ数年サンプル数が少ない年が続いているため、2019 年度と 2020 年度を合わせた集団(n=16)と 2021 年度と 2022 年度を合わせた集団(n=25)で、発達評価結果の比較を行ったが統計学的に有意な変化は見られなかった。そもそものサンプル数が限られているため、引き続き注視していく必要がある。発達評価結果の推移や、母乳中のダイオキシン類による影響のうち、濃度と児の身体発育や発達との関連に関しては、今後症例数を蓄積して 2021 年度報告と同様に統計学的評価を行なっていきたいが、現状では 2021 年度の時点の評価を変える必要はないものと判断している。

(5) 国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害物質の調査に関する研究

MOEについては2022年の更新分を非がん影響および遺伝毒性に分けてまとめた。新たに評価されたのは非がん影響については鉛、各種PCB、ミネラルオイル飽和炭化水素(MOSH)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)類で、遺伝毒性(安全な量が設定できない)影響についてはニトロソアミン類(代表としてN-ニトロソジメチルアミンNDNAと10種類の発がん性ニトロソアミン類の合計)、ミネラルオイル芳香族炭化水素(MOAH)、無機ヒ素である。ここ数年EFSAの評価が更新されるたびにHBGVがより小さくなり、「安全上の懸念となる」と結論されるものが増加していたが、2023年度は食品中のニトロソアミン、多環芳香族炭化水素、無機ヒ素が懸念すべき汚染物質としてさらに小さいMOEと評価された。特に注目すべきは無機ヒ素で、2009年にEFSAは無機ヒ素の指標としてBMDL01を0.3から8µg/kg bw per dayの間としていたものを、疫学研究を根拠にBMDL05 0.06 µg iAs/kg bw per dayと大幅に引き下げた。その結果これまでもリスク管理の優先順位は高かった無機ヒ素のリスクがさらに大きなものと見なされた。無機ヒ素の評価を伝えるEFSAのウェブページでは、ごはんの写真を掲載し、コメは要注意であると伝えているようである。EFSAは今後さらに有機ヒ素の評価を行う予定だと発表しているため、無機ヒ素のリスクに有機ヒ素のリスクを上乗せした状態でコメのリスクについて何かを発表すると予想される。昨年度の報告でも無機ヒ素のリスク評価に注目すべき旨記載したが、今後さらに重要となるだろう。

PFASについての動向を年表にまとめた。この1年で特筆すべきことは日本の食品安全委員会と環境省の動きがあったことで、食品安全委員会の食品健康影響調査が意見募集を経て最終化された後に基準値設定などの対応が予想される。海外では英国COTがEFSAのPFAS評価には合意しないことを公式に発表したことと、IARCモノグラフがPFOSをヒトに対して発がん性がある可能性がある(グループ2B)に新たに分類し、PFOAをヒトに対して発がん性がある(グループ

1)に分類を更新したことがあげられる。IARCモノグラフによる発がんハザード分類はここしばらく多くのリスク評価機関によるリスク評価と整合性がないうことからあまり重視されなくなっている。今回のPFOAとPFOSのグループ分類の根拠はこれまでの発がん性の考え方をさらに大きく逸脱したもので、リスク評価の参考にはできない。

PFASの利用は食品分野のみならず広く産業分野全体にわたるため、PFASの法的定義や規制方針については世界中で議論が継続している。今後も注視していく必要があるだろう。

D. 結論

(1-1)全国7地区8機関で調製したTD試料の分析結果より、ダイオキシン類の国民平均一日摂取量は0.40 pg TEQ/kg bw/dayと推定された。行政施策の効果等によりダイオキシン類の摂取量は徐々に減少しており、1998年の摂取量と比較すると23%程度に減少している。現在の摂取量の平均値はTDIの10%程度であり、TDIを十分に下回っている状態である。しかし、ダイオキシン類は有害物質の中ではTDI等の健康影響に基づく指標値に占める割合が比較的高い方である。また、ダイオキシン類は環境残留性や生物難分解が極めて高いことを考えると、長期的なリスク管理が望ましい。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調査していく必要がある。

(1-2)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の国民平均一日摂取量は270 ng/person/dayと推定された。体重あたりでは5.4 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定一日摂取許容量の僅か0.1%程度であった。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27%となった。NDL-PCBsの一日摂取量の全国平均値は248 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 88 ng/person/day と推定された。代表的な NDL-PCBs 異性体 (PCB 28, 52, 128, 153, 180) の毒性データを用いて MOE を計算した結果、これらの異性体に対する MOE は 9,889 ~ 647,223 と十分に大きかった。

(1-3-1) 食品中の PFAS 分析法の予備的な性能評価を実施した。認証標準試料を本法により分析した結果、付与値が示されている PFAS の内、長鎖 PFAS の 1 種を除き正確な定量が可能と考えられた。また、添加回収試験より、本法は少なくとも中鎖 PFAS ($6 \leq C \leq 9$) については精確に分析できると考えられたが、長鎖 PFAS ($C \geq 10$) については低回収率あるいは検量線の直線性に問題がある可能性が示唆された。次に長鎖 PFAS の測定条件の検討を行った。C8 カラムの適用により、長鎖 PFAS のより適切な LC 保持が可能となったものの、上記の問題が解決できない長鎖 PFAS が認められた。

(1-3-2) 2022 及び 2023 年度に調製した 2 地域の TD 試料を分析し、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の摂取量 (LB~UB) を推定した結果、PFOS は 0.40~3.3 ng/kg bw/day、PFOA は 0.049~1.3 ng/kg bw/day、PFHxS は 0.025~0.38 ng/kg bw/day、PFNA は 0.097~1.4 ng/kg bw/day の範囲で推定された。推定された PFOS 及び PFOA の摂取量は TDI の 2.0~16% 及び 0.24~6.6% に相当し、その値は食品安全委員会から示された TDI を下回っていた。

(1-4) 一食分試料の PCBs 分析結果に基づき、乳幼児の昼食からの PCBs 摂取量を推定した。一食分試料からの総 PCBs 摂取量の平均値は乳児で 17 ng/食、幼児で 99 ng/食であった。幼児の一食分試料の平均値は乳児と比較すると 6 倍程度高かった。一食分試料からの総 PCBs 摂取量 (平均値) の日本の暫定一日摂取許容量に占める割合は 0.2% 以下と僅かであった。参考としてより保守的な WHO TDI と比較した場合は、乳児の平均値は約 10%、幼児の平均値は約 50% に相当した。NDL-PCBs の摂取量の平均値は、乳児で 16 ng/食、幼児で 92 ng/食であった。代表的

な NDL-PCBs 異性体の毒性データを用いて MOE を計算した結果、一食分試料からの各異性体の摂取量 (平均値) に対する MOE は、乳児で 35,727~2,000,875、幼児で 5,594~416,273 と十分に大きかった。

(2) 全国 10 地域で TD 試料を調製し、食品を介した元素類のばく露量評価を行った。HBGV と比較したところ、HQ は iAs (1.07-1.50)、Ni (0.14-1.02)、Cd (0.29-0.81)、Mo (0.67)、Mn (0.51)、Me-Hg (0.27-0.41)、Ba (0.04-0.39)、Al (0.17-0.36)、B (0.12-0.25) の順で高い値を示した。一方で、Pb の MOE (2.5-19.2) は不確実係数積 (1) よりも大きく健康リスクは小さいと考えられた。Pb による幼児の発達神経毒性に関する健康リスクを詳細に評価するため確率論的ばく露量推定を行ったところ、MOE の平均値は 3.43 ± 0.32 と推定された。iAs の簡易分析法を用いて精白米試料を分析したところ、地域ブロック間で 2.2 倍の濃度差が認められたことから、地域ブロック毎にばく露評価を行う必要があると考えられた。喫食量の算出方法の違いによって、現行の方法とは喫食量に 0.81 - 1.16 倍の違いが生じた。重み付け法 1 と 2 では、ばく露評価の目的が異なるため、本研究班におけるばく露評価の目的について整理する必要があると考えられた。

(3-1) 昨年度の GC-MS/MS 測定条件を改良した上で、GC-MS/MS による食品中のダイオキシン類分析の性能評価を実施した。推定した LOQs (50 g 試料を使用時) はガイドラインで示されている目標検出下限を満たしていた。ブリ、牛肉、及び鶏卵を用いて GC-MS/MS と高分解能 GC/MS によるダイオキシン類の分析結果を比較した結果、両者の分析値は良く一致した。また、認証標準試料を GC-MS/MS により分析した結果、LOQs 以上となった異性体は認証値 (又は参考値) の平均値 $\pm 2SD$ の範囲内であった。GC-MS/MS によるダイオキシン類の分析性能は良好であったものの、検討した分析条件ではマトリックスが多いと思われる食品試料を測定した後に大幅な感度低下が観察されることがあった。今後は

この問題を解決するための検討を行う予定である。

(3-2) 魚試料中の BT 分析法として、BT を試料からメタノールで抽出し、ヘキサンと 2 w/v%塩化ナトリウム溶液を加え、ヘキサン転溶した後、5%含水シリカゲルカラムとフロリジルミニカラムで精製し、LC-MS/MS で定量及び確認する方法を開発した。その結果、13 種のうち 9 種の BT について、定量限界値濃度 (0.4 ng/g) での添加回収試験における真度は 76.8%~114.0%、併行精度 (RSD%) は 0.7%~12.0%であった。定量限界値濃度での添加回収試験のクロマトグラムより算出した S/N は、検討した何れの試料においても S/N ≥ 10 を満たしていた。安定同位体標識化合物を用いた内部標準法により補正することで、良好な真度が認められたことから、本法による分析は可能であると考えられた。

(3-3) OPFRs 18 種について、APGC-MS/MS 法の測定条件を検討した。検量線は TBEP および TDBPP を除く 16 種類について 1~50 ng/mL の範囲で直線性が確認できた。しかし、現状では LC-MS/MS 法が測定感度に優れており、微量分析に適していると考えられた。LC-MS/MS を用いた食品中の OPFRs の一斉分析が可能な前処理方法として、アセトニトリル抽出・塩析法および GPC 精製法について検討した。TD 試料 (7 群、10 群、13 群) における OPFRs の回収率は 7 群: 77.5~110.9%、10 群: 40.4~94.4%、13 群: 51.6~90.3%であり、10 群の TCEP、TDCPP、TDBPP および TEHP を除いて 50%以上の回収率が得られた。回収率が低かった OPFRs については、LC-MS/MS 測定時に試料マトリックスの影響を受けていると考えられたため、食品群によっては更なる精製を考慮する必要がある。引き続き精製方法を検討した上で、OPFRs の一斉分析の構築を目指す。

(4) 2023 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、昨年と同様に低値を示した。母乳中のダイオキシン類濃度は、調査開始時からの長期間的に見ると漸減傾向が続いて

いるが、2021 年度から 2023 年度にかけてはほぼ横ばい、ないしは極わずかに上昇していたが、統計学的な有意差は認めなかった。今後母乳中に排泄されるダイオキシン類量がさらに漸減するかどうかは今後の傾向を見る必要がある。現在の濃度レベルでの母乳中ダイオキシン類では、生後の児の発育発達への明らかな影響は認められなかった。

(5) MOE については 2022 年の更新分を非がん影響および遺伝毒性に分けてまとめた。特に注目すべきは無機ヒ素で、EFSA は疫学研究を根拠に無機ヒ素の毒性の指標値を大幅に引き下げた。その結果これまでもリスク管理の優先順位は高かった無機ヒ素のリスクがさらに大きなものと見なされた。PFAS についての動向を年表にまとめた。この 1 年で特筆すべきことは日本の食品安全委員会と環境省の動きがあったことで、食品安全委員会の食品健康影響調査が意見募集を経て最終化された後に基準値設定などの対応が予想される。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Sato T, Tobiishi K, Hori T, Tsutsumi T, Akiyama H, Matsui T : Simultaneous determination of hexabromocyclododecanes, Polybrominated diphenyl ethers, and dechlorane-related compounds in boxed sushi meals using a developed analytical method. Food Science and Technology Research, 2023;29(4): 347-356.
- 2) 登田美桜、市川範夫、井上依子、河恵子、春田一絵、與那覇ひとみ、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—令和4年度(2022)、衛研報告、141,

53-60 (2023)

- 3) 登田美桜、市川範夫、井上依子、河恵子、春田一絵、與那覇ひとみ、畝山智香子、2003~2022 年度の 20 年間に「食品安全情報」で紹介した化学物質のトピックス、衛研報告、141, 15-32 (2023)
- 4) 畝山智香子、レギュラトリーサイエンス教材ポイントシリーズ 総論 4. 食品、PHARM TECH JAPAN, 40(2) 11-12 (2024)
- 5) Zhang TQ, Takatsuki S, Sato T, Tobiishi K, Hori T, Nabeshi H, Tsutsumi T : Polychlorinated Biphenyl Concentrations and Estimated Intakes in Fish Oil Supplements on the Japanese Market. J. Food Prot., 2024:87:100235.

2. 学会発表

- 1) 飛石和大、佐藤 環、堀 就英、堤 智昭:魚介類を主菜とする市販の調理済み食品(弁当類)中のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs), 第 31 回環境化学討論会(2023.5).
- 2) 加藤紫花, 真宮彩乃, 長友涼介, 高山卓大, 堤 智昭, 井之上浩一:有機フッ素化合物の摂取量推定のための LC-MS/MS 分析法の検討, 第 73 回日本薬学会関西支部総会・大会 (2023.10).
- 3) 鈴木美成, 高橋未来, 近藤 翠, 張本雅恵, 穂山 浩, 堤 智昭: 食品に含まれる銀ナノ粒子の実態と曝露量推定,メタロミクス研究会 (2023.10).
- 4) 堤 智昭, 足立利華, 張 天齊, 高附 巧, 鍋師裕美: GC-MS/MS を用いた魚中のダイオキシン類分析の検討,第 119 回日本食品衛生学会学術講演会 (2023.10).
- 5) 佐藤 環、飛石和大、堀 就英、堤 智昭:食品中のリン酸エステル系難燃剤の一斉分析法の検討, 第 119 回日本食品衛生学会学術講演会 (2023.10).
- 6) 飛石和大、佐藤 環、堀 就英、堤 智昭:魚

介類を主菜とする市販の調理済み食品(弁当類)中のハロゲン系難燃剤, 第 49 回九州衛生環境技術協議会 (2023.10).

G. 知的財産権の出願、登録

なし

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-1) 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ソ類

摂取量推定

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

(1)食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-1)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推定した。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0.40(範囲:0.12~0.79) 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9割程度を占めていた。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10%であった。摂取量推定値の最大は0.79 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2倍となり、耐容一日摂取量の20%程度に相当した。また、同一機関であっても推定されるダイオキシン類摂取量に1.2~3.1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

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天齊、足立利華、鍋師裕美

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。最新の国民平均のダイオキシン類摂取量を

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29年(2017年)~令和元年(2019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PCDDs 7種、PCDFs 10種及びCo-PCBs 12種の計29種とした。ダイオキシン類各異性体

の目標とした検出下限値(LOD)は以下のとおりである。

| | 検出下限値 | | |
|-----------------------------|-----------|--------|--------|
| | 1-3,5-13群 | 4群 | 14群 |
| PCDDs | (pg/g) | (pg/g) | (pg/L) |
| 2,3,7,8-TCDD | 0.01 | 0.05 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.01 | 0.05 | 0.1 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD | 0.05 | 0.2 | 0.5 |
| PCDFs | | | |
| 2,3,7,8-TCDF | 0.01 | 0.05 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.01 | 0.05 | 0.1 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.01 | 0.05 | 0.1 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF | 0.05 | 0.2 | 0.5 |
| Co-PCBs | | | |
| 3,3',4,4'-TCB(#77) | 0.1 | 0.5 | 1 |
| 3,4,4',5-TCB(#81) | 0.1 | 0.5 | 1 |
| 3,3',4,4',5-PeCB(#126) | 0.1 | 0.5 | 1 |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) | 0.1 | 0.5 | 1 |
| 2,3,3',4,4'-PeCB(#105) | 1 | 5 | 10 |
| 2,3,4,4',5-PeCB(#114) | 1 | 5 | 10 |
| 2,3',4,4',5-PeCB(#118) | 1 | 5 | 10 |
| 2',3,4,4',5-PeCB(#123) | 1 | 5 | 10 |
| 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156) | 1 | 5 | 10 |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) | 1 | 5 | 10 |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) | 1 | 5 | 10 |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) | 1 | 5 | 10 |

3. 分析方法

ダイオキシン類の分析法は、「食品中のダイオキシン類測定方法ガイドライン」(以下、ガイドライ

ン)¹⁾に準じた

3-1. 試験溶液の調製

3-1-1. 3群, 4群, 9~13群

均一化した試料 50 g (4群は 10 g) をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク (¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg (OCDD/OCDF は 80 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。ヘキサン層を合わせ、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ロート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。多層シリカゲルカラムをヘキサン 200 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 200 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 150 mL で洗浄後、2% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500 μL (¹³C 標識体 2.5 ng) を添加し高分解能 GC/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに注入し、10 分程度放置した。25% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオ

ルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20 μL (PCDD/PCDFs 用 ¹³C 標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用 ¹³C 標識体 100 pg) を添加し高分解能 GC/MS に供した。

3-1-2. 1群, 2群, 5~8群

均一化した試料 50 g をナスフラスコに量りとり、クリーンアップスパイク (¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg (OCDD/OCDF は 80 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、アセトン 150 mL、ヘキサン 150 mL を加え 1 時間振とう抽出をした。抽出溶液を吸引ろ過し、残渣にアセトン 50 mL、ヘキサン 50 mL を加え 15 分間振とうし、同様の操作を行なった。抽出液を分液ロートに合わせ、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ロート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。この溶液を 3-1-1 で記述したように多層シリカゲルカラム、アルミナカラム、及び活性炭分散シリカゲルリバーカラムにより精製後、シリジンスパイクを添加し高分解能 GC/MS に供した。

3-1-3. 14群

試料 5 L を 1.25 L ずつ分液ロートに量りとり、各分液ロートにジクロロメタン 150 mL を加え 15 分間振とう抽出をした。ジクロロメタン層を分取し、水層にジクロロメタン 150 mL を加え同様の操作を行った。ジクロロメタン層を合わせ、クリーンアップスパイク (¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg (OCDD/OCDF は 80 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、無水硫酸ナトリウムで脱水した。その後、溶媒を留去し、200 mL のヘキサンに溶解し分液ロートに移した。ヘキサン溶液の入った分液ロート

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。この溶液を 3-1-1 で記述したように多層シリカゲルカラム、アルミナカラム、及び活性炭分散シリカゲルリバーサカラムにより精製後、シリンジスパイクを添加し高分解能 GC/MS に供した。

3-2. 高分解能 GC/MS 測定

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

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 (内径 0.32 mm × 60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 250°C

注入量: 1.5 μL

昇温条件: 130°C(2 分保持)-30°C/分-200°C-5°C/分-220°C(16 分保持)-6°C/分-300°C(10 分保持)

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.8 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 μm)

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 250°C

注入量: 2.0 μL

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 (内径 0.22 mm × 50 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 260°C

注入量: 1.5 μL

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

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.2 mL/分)

2) MS 条件

MS 導入部温度: 280°C

イオン源温度: 280°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 μA

加速電圧: ~10.0 kV

分解能: 10,000 以上

モニターイオン: ガイドライン¹⁾に準じた。

4. ダイオキシン類摂取量の推定

TD 試料におけるダイオキシン類の毒性等量 (TEQ) 濃度に、各食品群の食品摂取量を乗じてダイオキシン類の一日摂取量を推定した。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。過去の報告書²⁾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一日摂取量を示した。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6.57(範囲:1.05～12.00)pg TEQ/person/dayと推定された。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0.13(範囲:0.02～0.24)pg TEQ/kg bw/dayとなった(表1)。昨年度は平均0.15(範囲:0.03～0.62)pg TEQ/kg bw/dayであり³⁾、今年度の平均値は若干低い値であった。最大の摂取量となったTD試料は、北海道地区で作製した10群試料(#2)であった。PCDD/PCDFs摂取量(全国平均値)に占める割合が高い食品群は、10群(魚介類)76.0%、11群(肉・卵類)20.9%であり、これら2群で全体の96.9%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13.59(範囲:4.75～29.59)pg TEQ/person/dayと推定された。体重あたりの摂取量は平均0.27(範囲:0.10～0.59)pg TEQ/kg bw/dayであった(表2)。昨年度は平均0.27(範囲:0.10～0.42)pg TEQ/kg bw/dayであり³⁾、今年度と昨年度の平均値はほぼ同じ値であった。また、最大の摂取量となったTD試料は、北海道地区で作製した10群試料

(#3)であった。Co-PCBs摂取量(全国平均値)に占める割合が高い食品群は、10群(魚介類)97.4%、11群(肉・卵類)2.3%であり、これら2群で全体の99.7%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20.15(範囲5.80～39.74)pg TEQ/person/dayと推定された。体重あたりの摂取量は平均0.40(範囲:0.12～0.79)pg TEQ/kg bw/dayであった(表3)。平均値は日本のダイオキシン類のTDI(4pg TEQ/kg bw/day)の約10%であり、最大値はTDIの20%程度に相当した。昨年度は平均0.42(範囲:0.13～0.96)pg TEQ/kg bw/dayであり³⁾、今年度の平均値は昨年度の平均値を僅かであるが下回った。

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)90.4%、11群(肉・卵類)8.4%であり、これら2つの食品群で全体の98.8%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69%及び64%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量に占める割合が大きい10群及び11群の試料を各機関で各3セット調製し、ダイオキシン類摂取量の最小値、中央値及び最大値を求めている。今年度は、同一機関であっても、推定されるダイオキシン類摂取量の最小値と最大値には1.2～3.1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1.2～3.8倍であり³⁾、今年度の最小値と最大値の開きは昨年度と比べやや小さかった。3セットの試料は、同一機関(地域)において、種類、産地、メーカー等が異なる食品を使用して調製していることから、10群及び11群に含まれる食品のダイオキシン類濃度は広い範囲に分布していることが推察された。1セットのTD試料に含めることが可能な食品の数は限られているため、本研究のように10群や11群の試料

数を多くして広範囲な食品を含めることが、信頼性の高いダイオキシン類摂取量の平均値の推定には有用であると考えられる。

4. ダイオキシン類摂取量の経年変化

平成 10(1998)年度以降の調査で得られたダイオキシン類摂取量(全国平均値)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。昨年度までの摂取量は、令和 4 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書³⁾から引用した。ダイオキシン類摂取量の合計値は、1998 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(2023 年度)の全国平均値は 0.40 pg TEQ/kg bw/day であり、1998 年度以降の調査結果の中で 2 番目に低い値であった。また、調査開始時の 1998 年度の摂取量は 1.75 pg TEQ/kg bw/day であり、これと比較すると本年度の平均値は 23%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、2006 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、2006 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、2006 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。

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、1999 年に制定されたダイオキシン類対策特別措置法により、焼却施設等からのダイオキシン類の排出が大幅に抑制されている。ダイオキシン類摂取量の低下についてはこれらの行政施策の効果が窺われた。また、10 群の食品消費量は近年ゆるやかな減少を示しており、今年度の 10 群の食品消費量は 1998 年と比較して

約 65%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. 国内外のダイオキシン類摂取量調査との比較

過去 15 年間に実施された日本と主な諸外国の TD 調査の結果を表 4 に示した。日本国内では本調査の他に、東京都が実施しているダイオキシン類摂取量調査の報告がある。東京都の令和 4 年度(2022 年度)のダイオキシン類摂取量は 0.44 pg TEQ/kg bw/day と報告⁴⁾されており、本調査結果と近い値であった。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、本調査のダイオキシン類摂取量は諸外国で報告⁵⁻¹¹⁾されているダイオキシン類摂取量と比較し、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 試料の分析結果より、ダイオキシン類の国民平均一日摂取量は 0.40 pg TEQ/kg bw/day と推定された。行政施策の効果等によりダイオキシン類の摂取量は徐々に減少しており、1998 年の摂取量と比較すると 23%程度に減少している。現在の摂取量の平均値は TDI の 10%程度であり、TDI を十分に下回っている状態である。しかし、ダイオキシン類は有害物質の中では TDI 等の健康影響に基づく指標値に占める割合が比較的高い方である。また、ダイオキシン類は環境残留性や生物難分解が極めて高いことを考えると、長期的なリスク管理が望ましい。今後もダイオキシン類摂取量調査を継続し、ダイオキシン類摂取量の動向を調査していく必要がある。

E. 参考文献

- 1) 食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン、食安監発第 0228003(平成 20 年 2 月 28 日)
- 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) 令和 4 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のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 4) 東京都福祉保健局健康安全部環境保健衛生課, 令和 4 年度 食事由来の化学物質等摂取量推計調査, https://www.hokeniryo.metro.tokyo.lg.jp/kankyokankyo_eisei/senmoniinkai/kankyouenmoniinkai/r5_kagakubunkakai.files/02_r5siryou1.pdf.pdf
- 5) Barone G, Storelli A, Busco A, Mallamaci R, Storelli MM: Polychlorinated dioxins, furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in food from Italy: Estimates of dietary intake and assessment. J Food Sci. 2021;86:4741-4753.
- 6) 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.
- 7) Lacomba I, Socas-Hernández C, López A, Pardo O, Yusà V, Isabel Beser Y, Marín S, Villalba P, Coscollà C: Levels, patterns and risk assessment of PCDD/Fs and dl-PCBs through dietary exposure in the Valencian Region (Spain). Food Research International, 2024;176: 113839.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) Food Standards Australia New Zealand. (2020) The 26th Australian total diet study. <https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/26th%20ATDS%20report.pdf>

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

【謝辞】

TD 試料の調製にご協力いただいた研究機関の諸氏に感謝いたします。

表1 令和5年度トータルダイエツト試料(1~14群)からのダイオキシン(PCDDs+PCDFs)1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

| 食品群 | 北海道地区 | | | 東北地区 | | | 関東地区 | | | | | | 中部地区 | | | 関西地区 | | |
|----------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| | | | | | | | 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) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | |
| 8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類) | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | |
| 9群(酒類、嗜好飲料) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | |
| | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 |
| 10群(魚介類) | 9.95 | 10.44 | 9.38 | 3.99 | 4.63 | 5.46 | 2.58 | 3.33 | 7.10 | 4.80 | 4.50 | 4.89 | 0.84 | 0.99 | 3.25 | 2.42 | 7.75 | 6.42 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.05 | 0.12 | 0.55 | 2.36 | 3.48 | 3.26 | 0.05 | 0.14 | 2.21 | 0.06 | 0.07 | 0.29 | 0.01 | 0.06 | 0.19 | 0.65 | 3.41 | 5.05 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | |
| 13群(調味料) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | |
| 14群(飲料水) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | |
| 総摂取量(pgTEQ/day) | 10.21 | 10.76 | 10.15 | 6.55 | 8.31 | 8.93 | 2.84 | 3.68 | 9.51 | 5.07 | 4.77 | 5.39 | 1.05 | 1.25 | 3.64 | 3.27 | 11.37 | 11.68 |
| 摂取量(pgTEQ/kg bw/day) | 0.20 | 0.22 | 0.20 | 0.13 | 0.17 | 0.18 | 0.06 | 0.07 | 0.19 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.07 | 0.23 | 0.23 |

| 食品群 | 中国・四国地区 | | | 九州地区 | | | 平均摂取量 | 標準偏差 | 比率(%) |
|----------------------|---------|------|------|------|-------|-------|-------|------|--------|
| 1群(米、米加工品) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 2群(米以外の穀類、種実類、いも類) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | 0.00 | 0.30 |
| 3群(砂糖類、菓子類) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | 0.00 | 0.42 |
| 4群(油脂類) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | 0.00 | 0.37 |
| 5群(豆・豆加工品) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.05 |
| 6群(果実、果汁) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | 0.00 | 0.36 |
| 8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類) | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | 0.00 | 0.66 |
| 9群(酒類、嗜好飲料) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | | | |
| 10群(魚介類) | 3.12 | 3.47 | 4.71 | 3.98 | 7.03 | 4.80 | 4.99 | 2.57 | 76.02 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.01 | 0.08 | 0.13 | 0.63 | 4.77 | 5.25 | 1.37 | 1.83 | 20.85 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | 0.00 | 0.50 |
| 13群(調味料) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | 0.00 | 0.48 |
| 14群(飲料水) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 総摂取量(pgTEQ/day) | 3.34 | 3.76 | 5.04 | 4.82 | 12.00 | 10.26 | 6.57 | 3.52 | 100.00 |
| 摂取量(pgTEQ/kg bw/day) | 0.07 | 0.08 | 0.10 | 0.10 | 0.24 | 0.21 | 0.13 | 0.07 | |

* 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 令和5年度トータルダイエツ試料(1~14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

| 食品群 | 北海道地区 | | | 東北地区 | | | 関東地区 | | | | | | 中部地区 | | | 関西地区 | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
| | | | | | | | I | | | II | | | | | | | | |
| 1群(米、米加工品) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | |
| 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、海草類) | 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 | | |
| | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 |
| 10群(魚介類) | 17.49 | 20.86 | 29.54 | 12.84 | 15.69 | 16.88 | 7.95 | 8.71 | 13.51 | 10.23 | 13.72 | 13.43 | 4.68 | 5.00 | 12.39 | 5.77 | 12.04 | 16.59 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 1.59 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.01 | | | 0.01 | | | 0.01 | | | 0.01 | | | 0.01 | | | 0.01 | | |
| 13群(調味料) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | |
| 14群(飲料水) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | |
| 総摂取量(pgTEQ/day) | 17.57 | 20.92 | 29.59 | 12.91 | 15.76 | 18.50 | 8.02 | 8.77 | 13.58 | 10.27 | 13.78 | 13.48 | 4.75 | 5.05 | 12.45 | 5.84 | 12.11 | 16.66 |
| 摂取量(pgTEQ/kg bw/day) | 0.35 | 0.42 | 0.59 | 0.26 | 0.32 | 0.37 | 0.16 | 0.18 | 0.27 | 0.21 | 0.28 | 0.27 | 0.10 | 0.10 | 0.25 | 0.12 | 0.24 | 0.33 |

| 食品群 | 中国・四国地区 | | | 九州地区 | | | 平均摂取量 | 標準偏差 | 比率(%) |
|----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| 1群(米、米加工品) | 0.03 | | | 0.00 | | | 0.03 | 0.01 | 0.20 |
| 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 | 0.02 |
| 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、海草類) | 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 |
| | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | | | |
| 10群(魚介類) | 8.69 | 13.19 | 16.71 | 9.47 | 14.63 | 17.54 | 13.23 | 5.50 | 97.39 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 1.97 | 1.99 | 1.54 | 0.32 | 0.67 | 2.32 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.01 | | | 0.01 | | | 0.01 | 0.00 | 0.04 |
| 13群(調味料) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 14群(飲料水) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 総摂取量(pgTEQ/day) | 8.74 | 13.27 | 16.76 | 11.48 | 16.66 | 19.12 | 13.59 | 5.60 | 100.00 |
| 摂取量(pgTEQ/kg bw/day) | 0.17 | 0.27 | 0.34 | 0.23 | 0.33 | 0.38 | 0.27 | 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3 令和5年度トータルダイエツト試料(1~14群)からのダイオキシン類1日摂取量(ND=0)

| 食品群 | (pgTEQ/day) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
| | 北海道地区 | | | 東北地区 | | | 関東地区 | | | | | | 中部地区 | | | 関西地区 | | |
| | | | | | | | I | | | II | | | | | | | | |
| 1群(米、米加工品) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | |
| 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) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | | |
| 8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類) | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | |
| 9群(酒類、嗜好飲料) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | |
| | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 |
| 10群(魚介類) | 27.44 | 31.30 | 38.92 | 16.82 | 20.32 | 22.34 | 10.53 | 12.04 | 20.61 | 15.03 | 18.22 | 18.33 | 5.53 | 5.98 | 15.64 | 8.18 | 19.79 | 23.01 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.09 | 0.13 | 0.57 | 2.39 | 3.51 | 4.84 | 0.08 | 0.17 | 2.24 | 0.07 | 0.09 | 0.31 | 0.03 | 0.07 | 0.20 | 0.69 | 3.45 | 5.08 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | | |
| 13群(調味料) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | | |
| 14群(飲料水) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | | |
| 総摂取量(pgTEQ/day) | 27.77 | 31.68 | 39.74 | 19.46 | 24.07 | 27.43 | 10.86 | 12.45 | 23.09 | 15.34 | 18.55 | 18.88 | 5.80 | 6.29 | 16.09 | 9.12 | 23.48 | 28.34 |
| 摂取量(pgTEQ/kg bw/day) | 0.56 | 0.63 | 0.79 | 0.39 | 0.48 | 0.55 | 0.22 | 0.25 | 0.46 | 0.31 | 0.37 | 0.38 | 0.12 | 0.13 | 0.32 | 0.18 | 0.47 | 0.57 |

| 食品群 | 中国・四国地区 | | | 九州地区 | | | 平均摂取量 | 標準偏差 | 比率(%) |
|----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| 1群(米、米加工品) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | 0.00 | 0.15 |
| 2群(米以外の穀類、種実類、いも類) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | 0.00 | 0.10 |
| 3群(砂糖類、菓子類) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | 0.00 | 0.15 |
| 4群(油脂類) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | 0.00 | 0.12 |
| 5群(豆・豆加工品) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.02 |
| 6群(果実、果汁) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.02 | | | 0.02 | | | 0.02 | 0.00 | 0.12 |
| 8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類) | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | 0.00 | 0.22 |
| 9群(酒類、嗜好飲料) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | | | |
| 10群(魚介類) | 11.81 | 16.66 | 21.41 | 13.45 | 21.66 | 22.34 | 18.22 | 7.72 | 90.42 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.03 | 0.12 | 0.14 | 2.60 | 6.76 | 6.80 | 1.68 | 2.24 | 8.36 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.04 | | | 0.04 | | | 0.04 | 0.00 | 0.19 |
| 13群(調味料) | 0.03 | | | 0.03 | | | 0.03 | 0.00 | 0.15 |
| 14群(飲料水) | 0.00 | | | 0.00 | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 総摂取量(pgTEQ/day) | 12.08 | 17.03 | 21.80 | 16.29 | 28.67 | 29.38 | 20.15 | 8.57 | 100.00 |
| 摂取量(pgTEQ/kg bw/day) | 0.24 | 0.34 | 0.44 | 0.33 | 0.57 | 0.59 | 0.40 | 0.17 | |

* 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 調査によ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(全国) | 2023年度(令和5年度) | 0.40 | 1歳以上 | ND=0 | 本研究 |
| 日本(東京都) | 2022年度(令和4年度) | 0.44 | 1歳以上 | ND=0 | 4) |
| イタリア | 2019年度 | 0.35(男)、0.38(女)** | 18-64.9歳 | ND=0 | 5) |
| ベルギー | 2008年 | 0.61 | 15歳以上 | ND=LOD/2 | 6) |
| スペイン | 2010-2011年 | 0.24 ** 0.16 ** | 6-15歳 >15歳 | ND=0 ND=0 | 7) |
| 中国 | 2010-2011年 | 0.73 *** | 20-84歳 | ND=LOD/2 | 8) |
| | 2011年 | 0.59 | 18-45歳 | ND=0 | 9) |
| イギリス | 2011-2012年 | 0.52 | 19歳以上 | ND=LOD | 10) |
| オーストラリア | 2017-2018年 | 0.21 | 2歳以上 | ND=0 | 11) |

* 検出(定量)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(定量)下限値の1/2を当てはめた場合はND=LOD/2、検出(定量)下限値を当てはめた場合はND=LODと示した。

** 原著では一週間あたりのDXNs摂取量が示されていたため、7日で除した値を一日摂取量として示した。

*** 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。

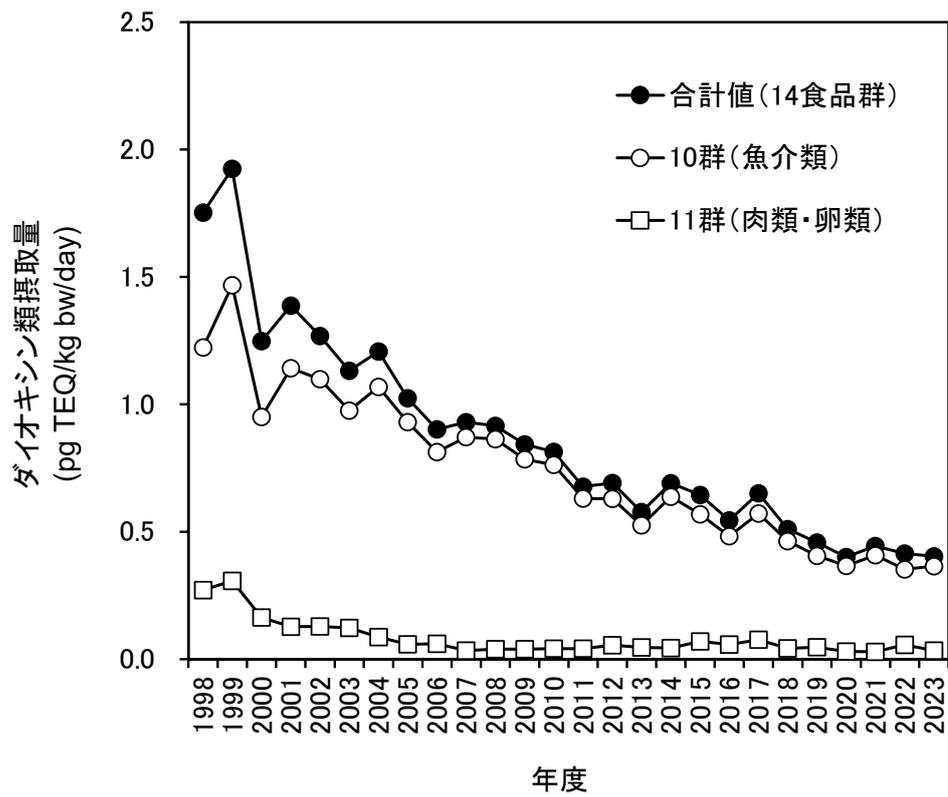


図1 ダイオキシン類摂取量（全国平均値）の経年変化

Ⅱ. 分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び
汚染実態の把握に関する研究

(1-2) トータルダイエツト試料の分析によるポリ塩化ビフェニル
摂取量推定

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

- (1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究
(1-2) トータルダイエツト試料の分析によるポリ塩化ビフェニル摂取量推定

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

2023年度に作製した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)のみを対象に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、270 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)あたりでは5.4 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定一日摂取許容量の0.1%程度であった。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耐容一日摂取量(TDI)と比較しても低い値であったが、WHOのTDIの27%程度に相当した。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248 ng/person/day(体重50 kgで除した場合、5.0 ng/kg bw/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88 ng/person/day(体重50 kgで除した場合、1.8 ng/kg bw/day)と推定された。NDL-PCBsについてはTDIが定まっていないため、代表的なNDL-PCBs異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてばく露マージンを計算した。その結果、これらの異性体に対するばく露マージンは9,889~647,223と十分に大きかった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天齊、鍋師裕美

北海道立衛生研究所

青柳直樹、市橋大山

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

高橋京子、石井敬子、森田昌弘

名古屋市衛生研究所

宮崎仁志、高木恭子、勝原美紀

和歌山県環境衛生研究センター

新宅沙織

香川県環境保健研究センター

安永 恵、櫻井 麻里南

沖縄県衛生環境研究所

當間一晃、喜屋武千早

福岡県保健環境研究所

新谷依子、中村麻子、堀 就英

A. 研究目的

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

(PCBs)の一日摂取許容量(ADI)が暫定値として示されている。トータルダイエツ(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耐容一日摂取量(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29年~令和元年(2017~2019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(計13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。作製した試料は、分析に供すまで-20℃で保存した。

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(富士フイルム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)、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)、濃硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。水は、Milli-Q IQ7005環境分析タイプから採取した超純水をヘキサンで洗浄し使用した。

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 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、トレイジャンサイエンティフィック製の HT8-PCB を使用した。

2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

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

2-3. 試験溶液の調製

均一化した試料 20 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2% 塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロート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。ヘキサン層を水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリジンスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

GC カラム : HT8-PCB (トレイジャンサイエン

ティフィック) 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 μ 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 : 290 $^{\circ}$ 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 μ A

加速電圧 : \sim 10.0 kV

分解能 : 10,000 以上

モニターイオン :

一塩化ビフェニル モノクロロビフェニル (MoCBs)

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

二塩化ビフェニル ジクロロビフェニル (DiCBs)

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

三塩化ビフェニル トリクロロビフェニル (TrCBs)

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

四塩化ビフェニル テトラクロロビフェニル (TeCBs)

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

五塩化ビフェニル ペンタクロロビフェニル (PeCBs)

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

六塩化ビフェニル ヘキサクロロビフェニル (HxCBs)

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

七塩化ビフェニル ヘプタクロロビフェニル (HpCBs)

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

八塩化ビフェニル オクタクロロビフェニル (OcCBs)

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

九塩化ビフェニル ノナクロロビフェニル (NoCBs)

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

十塩化ビフェニル デカクロロビフェニル (DeCB)

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

13 C₁₂ 標識 MoCBs

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

13 C₁₂ 標識 DiCBs

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

¹³C₁₂ 標識 TrCBs

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

¹³C₁₂ 標識 TeCBs

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

¹³C₁₂ 標識 PeCBs

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

¹³C₁₂ 標識 HxCBs

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

¹³C₁₂ 標識 HpCBs

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

¹³C₁₂ 標識 OcCBs

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

¹³C₁₂ 標識 NoCBs

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

¹³C₁₂ 標識 DeCB

定量用イオン: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_{SS}）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_{SS}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_{SS}を求めた。これらの値が、検量線作成時のRRF及びRRF_{SS}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_{SS}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（197異性体）の合計値とした。

6PCBsはPCB 28, 52, 101, 138, 153, 180の合計値とした。なお、PCB 52はPCB 69とGCカラムでのピーク分離が不十分であった。PCB 69はカネクロール中での存在量が極めて微量であるため、実質上はゼロとみなせると考えられたことから、本研究ではPCB 52のピークとして取り扱った。

2-9. PCBs 摂取量の推定

TD 試料における分析対象物の濃度に、各食品群の食品摂取量を乗じて PCBs 摂取量を推定した。TD 試料において LOD 未満の異性体濃度はゼロ (ND=0) として計算した。平成 25 年度より高分解能 GC/MS による PCBs 分析を実施することで、LOD を十分に低く設定できているため、仮に LOD 未満の濃度で極微量に含まれる PCBs 異性体が存在していても、推定される摂取量に与える影響はごく僅かである。今年度の PCBs 摂取量についても、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全国平均値を推定しても、ND=0 として計算した全国平均値と 1%未満の差しか生じなかった。

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 86 ~ 396 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 256 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 5.9 ~ 27 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 13 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 318 ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 12 ng/person/day であった²⁾。昨年度と比較すると、今年度の 10 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値はやや低かったが、11 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値は同程度であった。今年度は 10 群については地域 D、11 群については地域 H で総 PCBs 摂取量の最大値が推定され、昨年度の最大値と比較すると、10 群では約 0.6 倍、11 群では約 1.2 倍であった。

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 90% 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、地域によって同族体ごとの割合に違いが認められた。地域 A と B では、低塩素 PCBs (1 塩素 ~ 3 塩素) の割合が他の地域よりも高く、12% 以上を占めていた。低塩素 PCBs は KC-300 や排ガスなどで割合が高い PCBs であり、これらの汚染の関与が疑われた。地域 A については昨年及び一昨年ともに低塩素 PCBs の占める割合が他の地域よりも顕著に高いことから、地域 A のトータルダイエツト試料の作製に用いた食品の中に恒常的に低塩素 PCBs の割合が高い食品が含まれることが疑われた。

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 98 ~ 402 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 270 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 330 ng/person/day であり²⁾、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度と比較してやや低い値であった。現在、日本では PCBs に暫定 ADI (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 270 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 5.4 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 ADI の僅か 0.1% 程度であった。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 ADI 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 等の健康影響に基づく指標値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)³⁾ 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 $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ 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 27%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⁴⁾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留意が必要である。

本年度までの総 PCBs 摂取量の全国平均値の経年推移を、図 3 に示した。2022 年度までの調査結果は、昨年度の本事業の報告書「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のための研究」²⁾から引用した。総 PCBs 摂取量は 1990 年代前半までに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 年代前半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 摂取量の全国平均値は、調査開始以来、2 番目に低い値であった。調査開始時の総 PCBs 摂取量と比較すると、本年度の総 PCBs 摂取量は 1/12 程度であった。

2) NDL-PCBs 摂取量の推定

各地域の TD 試料の分析結果より推定した 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欧州等で使用されている 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 79~363 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ の範囲で推定され、全国平均値は 236 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 5.3~24 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ の範囲で推定され、全国平均値は 12 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ 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、90~369 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ の範囲で推定され、全国平均値は 248 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ (体重 50 kg で除した場合、5.0 $\text{ng}/\text{kg bw}/\text{day}$)であった。10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 270 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ であることから、NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の 92%程度を占めていた。この傾向は昨年度の調査結果²⁾と同様であった。

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 27~122 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ の範囲で推定され、全国平均値は 83 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ であった。11 群からの摂取量は 2.1~10 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ の範囲で推定され、全国平均値は 5.0 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ 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、32~124 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ の範囲で推定され、全国平均値は 88 $\text{ng}/\text{person}/\text{day}$ (体重 50 kg で除した場合、1.8 $\text{ng}/\text{kg bw}/\text{day}$)であった。

NDL-PCBs については TDI 等の健康影響に基づく指標値が定まっていないため、代表的な NDL-PCBs 異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いて、ばく露マージンを計算した。ばく露マージンの計算は、各異性体の最小毒性量(minimal effect dose)^{5, 6)}を、各異性体の摂取量(全国平均値)で除した。各異性体のばく露マージンは 9,889~647,223 であった(表 6)。NDL-PCBs は非遺伝毒性発がん物質と考えられるため、一般的にはばく露マージンが 100 以上であれば健康への懸念が低くリスク管理の優先度が低いと考えられる。いずれの異性体のばく露マージンも 100 を大きく上回っていた。

3) 国内外の PCBs 摂取量調査との比較

日本と主な諸外国で実施された PCBs 摂取量調査の結果を表 7 に示した。日本国内では本調査の他に、東京都が実施している PCBs 摂取量調査の報告がある。東京都における 2022 年度の PCBs 摂取量は 7.7 $\text{ng}/\text{kg bw}/\text{day}$ と報告⁷⁾さ

れており、本調査の結果はやや低い値であった。また、本研究の結果は、主な諸外国で報告されている PCBs 摂取量^{8~12)}の範囲内であり、特に高いことはなかった。

また、表 8 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、本調査の結果を示した。日本の 6PCBs 摂取量は 1.8 ng/kg bw/day であり、諸外国で報告されている 6PCBs 摂取量^{6, 13~17)}の範囲内であった。

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 270 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 5.4 ng/kg bw/day と推定され、この値は日本の暫定 ADI の僅か 0.1%程度であった。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 27%となった。NDL-PCBs の一日摂取量の全国平均値は 248 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 88 ng/person/day と推定された。代表的な NDL-PCBs 異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてばく露マージンを計算した結果、これらの異性体に対するばく露マージンは 9,889~647,223 と十分に大きかった。

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) 令和 4 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のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)

- 3) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 4) 令和 4 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のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 5) WHO 2016. Safety evaluation of certain food additives and contaminants, supplement 1: non-dioxin-like polychlorinated biphenyls, prepared by the eightieth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (WHO food additives series; 71-S1). Geneva: World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/246225>.
- 6) Food Standards Australia New Zealand. (2020) The 26th Australian total diet study. <https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/26th%20ATDS%20report.pdf>
- 7) 東京都保健医療局健康安全部環境保健衛生課, 令和4年度 食事由来の化学物質等摂取量推計調査, https://www.hokeniryō.metro.tokyo.lg.jp/kankyo/kankyo_eisei/senmoniinkai/kankyousenmoniinkai/r5_kagakubunkakai.files/02_r5siryōu1.pdf
- 8) Voorspoels S, Covaci A, Neels H. : Dietary PCB intake in Belgium, Environ. Toxicol.

- Pharmacol. 25, 179–182 (2008)
- 9) 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)
 - 10) 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)
 - 11) 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)
 - 12) 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)
 - 13) 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)
 - 14) 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)
 - 15) Cimenci O, Vandevijvere S, Gosciny S, Van Den Bergh MA, Hanot V, Vinkx C, Bolle F, Van Locu J. : Dietary exposure of the Belgian adult population to non-dioxin-like PCBs, *Food Chem. Toxicol.* 59, 670–679 (2013)
 - 16) 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)
 - 17) Chung SWC, Lau JSY, Chu JYK.: Dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Hong Kong adult population from a total diet study, *Food Addit. Contam. Part A.* 35, 519–528 (2018)

F.研究業績

1. 論文発表

- 1) Zhang TQ, Takatsuki S, Sato T, Tobiishi K, Hori T, Nabeshi H, Tsutsumi T: Polychlorinated Biphenyl Concentrations and Estimated Intakes in Fish Oil Supplements on the Japanese Market. *J. Food Prot.*, 2024;87:100235.

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 |
|------|-----------------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|-----------|
| MoCB | #1 | 0.00015 | 0.00050 | HxCB | #128 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #2 | 0.00010 | 0.00034 | | #129 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #3 | 0.00011 | 0.00038 | | #130 | 0.00002 | 0.00008 |
| DiCB | #4 | 0.00044 | 0.00146 | | #131 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #6 | 0.00006 | 0.00020 | | #133 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #7 | 0.00002 | 0.00006 | | #134 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #8/#5 | 0.00048 | 0.00160 | | #135 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #9 | 0.00002 | 0.00006 | | #136 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #10 | 0.00002 | 0.00005 | | #137 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #11 | 0.00103 | 0.00342 | | #138 | 0.00011 | 0.00038 |
| | #13/#12 | 0.00002 | 0.00006 | | #140 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #14 | 0.00002 | 0.00006 | | #141 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #15 | 0.00014 | 0.00048 | | #142 | 0.00002 | 0.00008 |
| TrCB | #16 | 0.00010 | 0.00034 | | #143 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #17 | 0.00016 | 0.00052 | | #144 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #18 | 0.00052 | 0.00175 | | #145 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #19 | 0.00003 | 0.00011 | | #146/#132 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #20/#33 | 0.00033 | 0.00111 | | #147 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #21 | 0.00003 | 0.00011 | | #148 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #22 | 0.00015 | 0.00050 | | #149/#139 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #23 | 0.00003 | 0.00011 | | #150 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #24 | 0.00003 | 0.00011 | | #151 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #25 | 0.00003 | 0.00011 | | #152 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #26 | 0.00007 | 0.00024 | | #153 | 0.00007 | 0.00025 |
| | #27 | 0.00003 | 0.00011 | | #154 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #28 | 0.00039 | 0.00128 | | #155 | 0.00001 | 0.00005 |
| | #29 | 0.00003 | 0.00011 | | #156 | 0.00002 | 0.00007 |
| | #30 | 0.00003 | 0.00011 | | #157 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #31 | 0.00031 | 0.00105 | | #158 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #32 | 0.00014 | 0.00047 | | #159 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #34 | 0.00003 | 0.00011 | | #160 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #35 | 0.00004 | 0.00012 | | #161 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #36 | 0.00003 | 0.00011 | | #162 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #37 | 0.00015 | 0.00051 | | #164/#163 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #38 | 0.00004 | 0.00013 | | #165 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #39 | 0.00003 | 0.00011 | | #166 | 0.00002 | 0.00008 |
| TrCB | #40 | 0.00002 | 0.00006 | | #167 | 0.00002 | 0.00007 |
| | #41 | 0.00002 | 0.00006 | | #168 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #42 | 0.00002 | 0.00006 | | #169 | 0.00003 | 0.00010 |
| | #43/#49 | 0.00012 | 0.00040 | HpCB | #170 | 0.00006 | 0.00019 |
| | #44 | 0.00011 | 0.00038 | | #171 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #45 | 0.00002 | 0.00006 | | #172 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #46 | 0.00002 | 0.00006 | | #173 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #50 | 0.00002 | 0.00006 | | #174 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #51 | 0.00002 | 0.00006 | | #175 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #52/#69 | 0.00026 | 0.00086 | | #176 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #53 | 0.00002 | 0.00006 | | #177 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #54 | 0.00001 | 0.00004 | | #178 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #55 | 0.00002 | 0.00006 | | #179 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #56 | 0.00007 | 0.00024 | | #180 | 0.00005 | 0.00018 |
| | #57 | 0.00001 | 0.00004 | | #181 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #59 | 0.00002 | 0.00006 | | #182/#187 | 0.00005 | 0.00017 |
| | #60 | 0.00005 | 0.00015 | | #183 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #61 | 0.00002 | 0.00006 | | #184 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #62 | 0.00002 | 0.00006 | | #185 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #63/#58 | 0.00002 | 0.00006 | | #186 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #64 | 0.00006 | 0.00021 | | #188 | 0.00004 | 0.00012 |
| | #65/#75/#48/#47 | 0.00027 | 0.00090 | | #189 | 0.00004 | 0.00015 |
| | #67 | 0.00002 | 0.00006 | | #190 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #68 | 0.00002 | 0.00006 | | #191 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #70 | 0.00009 | 0.00030 | | #192 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #72/#71 | 0.00002 | 0.00006 | | #193 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #73 | 0.00002 | 0.00006 | OcCB | #194 | 0.00004 | 0.00012 |
| | #74 | 0.00007 | 0.00023 | | #195 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #76 | 0.00002 | 0.00006 | | #196 | 0.00002 | 0.00005 |
| | #77 | 0.00004 | 0.00013 | | #197 | 0.00002 | 0.00005 |
| | #78 | 0.00002 | 0.00006 | | #198 | 0.00002 | 0.00005 |
| | #79 | 0.00002 | 0.00007 | | #199 | 0.00002 | 0.00005 |
| | #80/#66 | 0.00018 | 0.00059 | | #200 | 0.00002 | 0.00005 |
| | #81 | 0.00002 | 0.00007 | | #201 | 0.00002 | 0.00005 |
| PeCB | #82 | 0.00002 | 0.00006 | | #202 | 0.00001 | 0.00003 |
| | #83 | 0.00002 | 0.00006 | | #203 | 0.00001 | 0.00005 |
| | #84/#92 | 0.00002 | 0.00006 | | #204 | 0.00002 | 0.00005 |
| | #85 | 0.00002 | 0.00006 | | #205 | 0.00001 | 0.00005 |
| | #86/#117/#97 | 0.00002 | 0.00006 | NoCB | #206 | 0.00002 | 0.00008 |
| | #87/#115 | 0.00004 | 0.00012 | | #207 | 0.00002 | 0.00007 |
| | #88 | 0.00002 | 0.00006 | | #208 | 0.00002 | 0.00007 |
| | #89 | 0.00002 | 0.00006 | DeCB | #209 | 0.00005 | 0.00016 |
| | #90 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #91 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #94 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #96 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #98/#95 | 0.00004 | 0.00013 | | | | |
| | #99 | 0.00004 | 0.00014 | | | | |
| | #100 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #101 | 0.00003 | 0.00010 | | | | |
| | #102/#93 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #103 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #104 | 0.00002 | 0.00008 | | | | |
| | #105 | 0.00008 | 0.00028 | | | | |
| | #106 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #108 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #109/#107 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #110/#120 | 0.00010 | 0.00034 | | | | |
| | #111 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #112/#119 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #113 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #114 | 0.00004 | 0.00014 | | | | |
| | #118 | 0.00013 | 0.00044 | | | | |
| | #121 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #122 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #123 | 0.00004 | 0.00012 | | | | |
| | #124 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #125/#116 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |
| | #126 | 0.00004 | 0.00015 | | | | |
| | #127 | 0.00002 | 0.00006 | | | | |

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 | 0.16 | 0.16 | 0.074 | 0.082 | 0.074 | 0.78 | 0.077 | 0.071 | 0.077 | 0.13 | 0.17 |
| DiCBs | 1.4 | 1.8 | 0.97 | 1.1 | 0.93 | 5.7 | 1.1 | 0.95 | 1.1 | 4.3 | 1.9 |
| TrCBs | 17 | 11 | 4.7 | 15 | 7.3 | 10 | 8.2 | 5.7 | 7.0 | 6.8 | 9.3 |
| TeCBs | 61 | 45 | 15 | 81 | 29 | 49 | 37 | 32 | 19 | 27 | 39 |
| PeCBs | 102 | 88 | 25 | 132 | 46 | 107 | 80 | 77 | 37 | 53 | 75 |
| HxCBs | 113 | 97 | 29 | 122 | 54 | 118 | 123 | 133 | 52 | 83 | 92 |
| HpCBs | 31 | 37 | 10 | 41 | 19 | 42 | 45 | 54 | 20 | 35 | 33 |
| OcCBs | 4.1 | 4.4 | 1.4 | 4.4 | 2.7 | 4.7 | 6.8 | 7.9 | 3.8 | 4.9 | 4.5 |
| NoCBs | 0.44 | 0.63 | 0.20 | 0.47 | 0.33 | 0.78 | 0.85 | 0.83 | 0.69 | 0.42 | 0.56 |
| DeCB | 0.27 | 0 | 0.12 | 0.20 | 0.17 | 0.45 | 0.38 | 0.44 | 0.28 | 0.17 | 0.25 |
| 総PCBs | 330 | 284 | 86 | 396 | 159 | 338 | 302 | 312 | 142 | 214 | 256 |

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 | 0.023 | 0 | 0 | 0.017 | 0 | 0 | 0 | 0.060 | 0 | 0.010 |
| DiCBs | 0.093 | 0.38 | 0.34 | 0.014 | 0.037 | 0.22 | 0.022 | 0.24 | 0.18 | 0.53 | 0.21 |
| TrCBs | 0.93 | 1.3 | 0.20 | 0.056 | 0.13 | 0.33 | 0.082 | 0.37 | 0.30 | 0.11 | 0.38 |
| TeCBs | 1.1 | 2.0 | 0.78 | 0.41 | 0.79 | 1.9 | 0.79 | 2.1 | 1.3 | 0.43 | 1.2 |
| PeCBs | 1.4 | 2.8 | 2.4 | 1.4 | 2.3 | 5.6 | 2.8 | 5.8 | 3.6 | 1.5 | 3.0 |
| HxCBs | 1.9 | 4.8 | 5.3 | 2.6 | 4.2 | 11 | 5.6 | 12 | 6.3 | 3.6 | 5.7 |
| HpCBs | 0.68 | 2.2 | 2.4 | 1.2 | 2.0 | 5.1 | 2.1 | 5.4 | 2.7 | 1.5 | 2.5 |
| OcCBs | 0.10 | 0.46 | 0.50 | 0.23 | 0.30 | 0.79 | 0.36 | 0.96 | 0.40 | 0.27 | 0.44 |
| NoCBs | 0.014 | 0.062 | 0.088 | 0.040 | 0.041 | 0.12 | 0.053 | 0.13 | 0.074 | 0.043 | 0.066 |
| DeCB | 0 | 0.034 | 0.032 | 0.011 | 0.016 | 0.069 | 0.020 | 0.069 | 0.035 | 0.015 | 0.030 |
| 総PCBs | 6.2 | 14 | 12 | 5.9 | 9.8 | 25 | 12 | 27 | 15 | 7.9 | 13 |

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 | 0.16 | 0.19 | 0.074 | 0.082 | 0.091 | 0.78 | 0.077 | 0.071 | 0.14 | 0.13 | 0.18 |
| DiCBs | 1.5 | 2.1 | 1.3 | 1.1 | 0.96 | 5.9 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 4.8 | 2.1 |
| TrCBs | 18 | 13 | 4.9 | 15 | 7.4 | 10 | 8.3 | 6.1 | 7.3 | 7.0 | 9.6 |
| TeCBs | 62 | 47 | 16 | 81 | 30 | 51 | 38 | 34 | 21 | 27 | 41 |
| PeCBs | 103 | 90 | 27 | 133 | 48 | 113 | 83 | 83 | 41 | 54 | 78 |
| HxCBs | 115 | 102 | 34 | 124 | 58 | 129 | 128 | 145 | 58 | 87 | 98 |
| HpCBs | 31 | 39 | 12 | 42 | 21 | 47 | 47 | 59 | 23 | 36 | 36 |
| OcCBs | 4.2 | 4.8 | 1.9 | 4.6 | 3.0 | 5.5 | 7.1 | 8.9 | 4.2 | 5.1 | 4.9 |
| NoCBs | 0.45 | 0.69 | 0.29 | 0.51 | 0.37 | 0.90 | 0.91 | 0.96 | 0.77 | 0.46 | 0.63 |
| DeCB | 0.27 | 0.034 | 0.15 | 0.21 | 0.19 | 0.52 | 0.40 | 0.51 | 0.31 | 0.18 | 0.28 |
| 総PCBs | 336 | 298 | 98 | 402 | 169 | 363 | 314 | 339 | 157 | 222 | 270 |

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

| 食品群 | PCBs | (ng/person/day) | | | | | | | | | | 平均値 |
|---------|----------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 地域 | | | | | | | | | | |
| | | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | |
| 10群 | 6PCBs | 103 | 90 | 27 | 122 | 50 | 111 | 106 | 105 | 48 | 69 | 83 |
| | NDL-PCBs | 302 | 260 | 79 | 363 | 147 | 309 | 277 | 290 | 131 | 198 | 236 |
| 11群 | 6PCBs | 2.1 | 4.6 | 4.9 | 2.3 | 3.8 | 9 | 4.8 | 10 | 5.8 | 3.1 | 5.0 |
| | NDL-PCBs | 5.6 | 13 | 11 | 5.3 | 8.9 | 22 | 11 | 24 | 13 | 7.1 | 12 |
| 10群と11群 | 6PCBs | 105 | 95 | 32 | 124 | 54 | 120 | 111 | 115 | 54 | 72 | 88 |
| の合計 | NDL-PCBs | 308 | 273 | 90 | 369 | 156 | 331 | 288 | 314 | 144 | 206 | 248 |

表 6 主要な NDL-PCBs 異性体のばく露マージン

| NDL-PCBs | 最小毒性量* ($\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日) | 一日摂取量 (ng/kg体重/日) | ばく露マージン (MOE) |
|----------|-------------------------------------------|----------------------|------------------|
| PCB 28 | 2.8 | 0.065 | 43,054 |
| PCB 52 | 107 | 0.17 | 647,223 |
| PCB 128 | 4.2 | 0.041 | 103,687 |
| PCB 153 | 7.0 | 0.71 | 9,889 |
| PCB 180 | 107 | 0.18 | 607,120 |

*参考文献5, 6

表 7 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（全国） | 2023年度（令和5年度） | 1歳以上 | 5.4 (270) | <LOD=0 | 209異性体 | 本研究 |
| 日本（東京都） | 2022年度（令和4年度） | 1歳以上 | 7.7 (385) | <LOQ=0 | - ** | 7) |
| ベルギー | 2005年 | - | - (404) - (535) | <LOQ=0 <LOQ=LOQ | 23異性体 | 8) |
| アメリカ | 2009年 | - | - (33) | <LOD=0 | 7異性体 | 9) |
| デンマーク | 1998-2003年 | 4-14歳 15-75歳 | 24.9 (-) 12.6 (-) | <LOD=1/3LOD | 10異性体 | 10) |
| スウェーデン | 2005年 | 17-79歳 | 4.9 (362) | <LOQ=1/2LOQ | 28異性体 | 11) |
| 韓国 | 2008-2011年 | 19歳以上 | 3.94 (-) | - | 62異性体 | 12) |

*食品試料を集めた時期

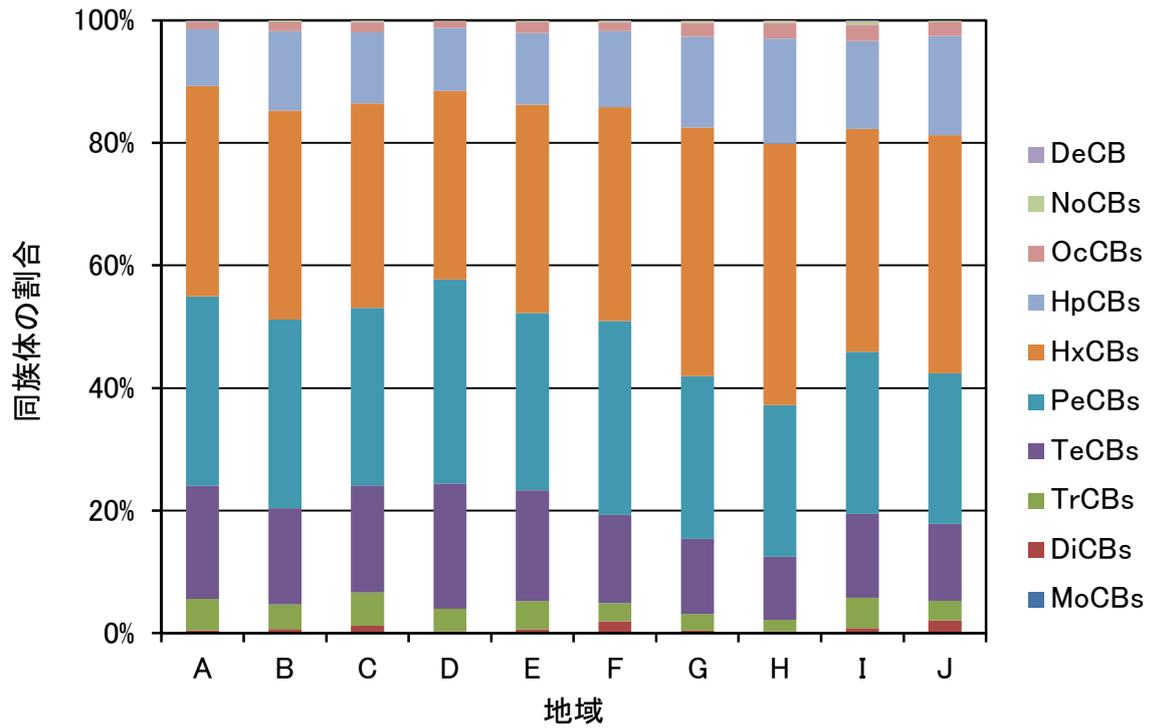
**未掲載

表 8 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 | 2023年度（令和5年度） | 1歳以上 | 1.8 | <LOD=0 | 本研究 |
| イタリア | 1994-1996年 | 0.5-6歳 7-12歳 13-94歳 | 24.6 16.1 10.9 | <LOQ=LOQ | 13) |
| フランス | 2005年、2007年 | 3-17歳 18-79歳 | 3.77 2.71 | <LOD (LOQ)=1/2LOD (LOQ) | 14) |
| ベルギー | 2008年 | 15歳以上 | 5.33 | <LOQ=0 | 15) |
| オーストリア | 2006-2011年 | 6-15歳 19-65歳女性 19-65歳男性 | 3.37 3.19 2.64 | -** | 16) |
| 香港 | 2010-2011年 | 20-84歳 | 0.68 1.38 | <LOD=0 <LOD=LOD | 17) |
| オーストラリア | 2017-2018年 | 2歳以上 | 0.1 8 16 | <LOR=0 <LOR=1/2LOR <LOR=LOR | 6) |

*食品試料を集めた時期

**未掲載



1 10 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

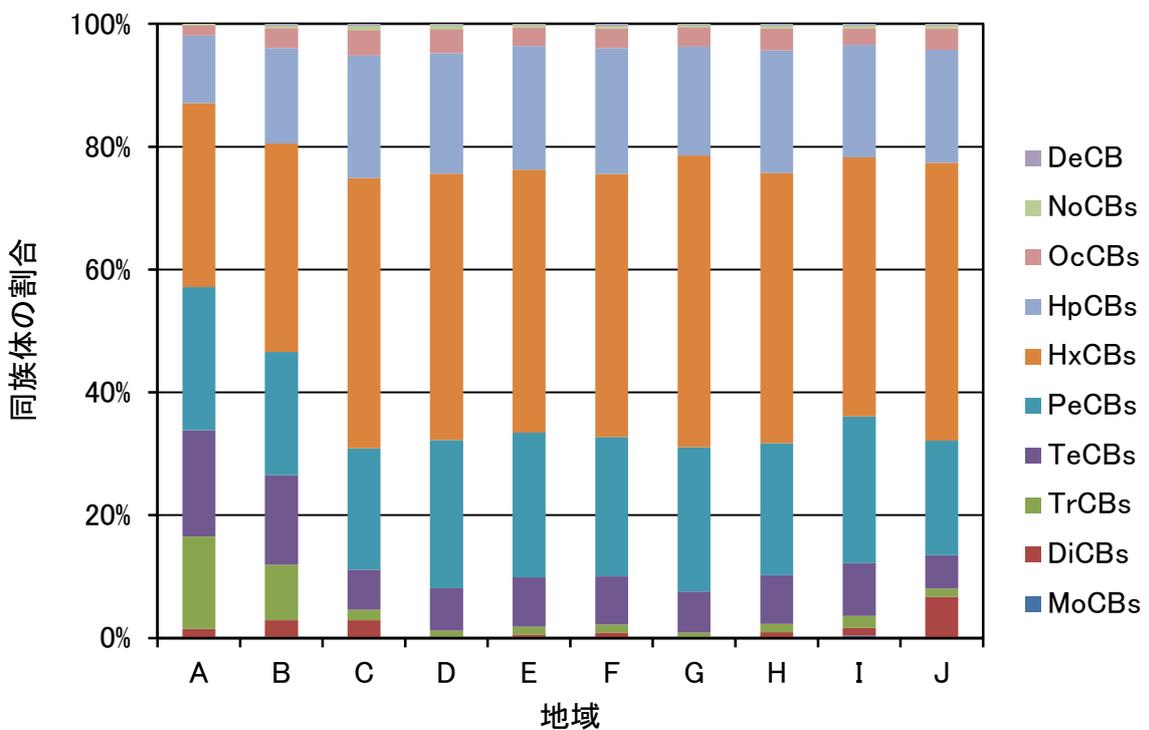


図 2 11 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

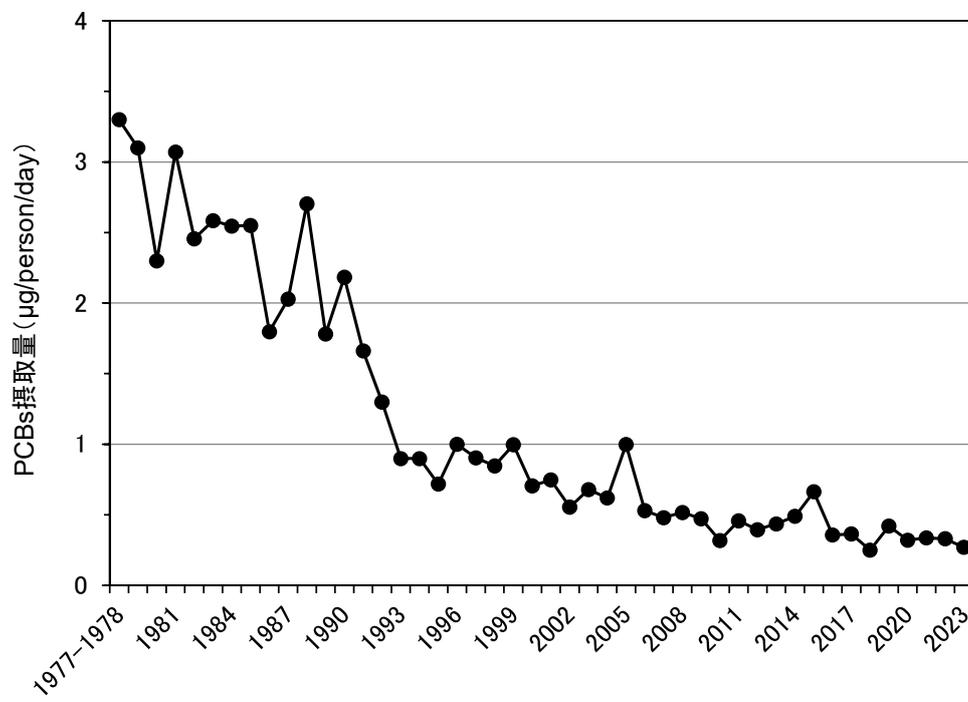


図3 総 PCBs 摂取量の経年変化(1977～2023 年)

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討

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

本研究では、有機フッ素化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)を対象とし、食品からのヒト曝露に関する研究を進めている。これまでの研究において、トータルダイエツト(TD)試料を念頭のおいたLC-MS/MS分析を検討し、問題点(LC-MS/MS装置上のバックグラウンド、PFOS疑似ピーク)を解決した分析法を提案した。その上で、LC-MS/MS分析では、PFASを短鎖、中鎖、長鎖の3グループに分け、まず中鎖PFAS(C6~C9)を対象とした分析法を提案するに至った。本年度の研究では、TD試料を用いたPFASの摂取量調査の実施に向け、本法の予備的な性能評価を実施した。本法により認証標試料(魚試料)の分析を実施した結果、中鎖PFASの分析値はいずれも付与値の95%信頼区間内に収まった。また、食品4種を用いた添加回収試験($n=3$)を実施した結果、0.1及び1 ng/gの添加濃度で、中鎖PFASについて70~120%の回収率が得られ、相対標準偏差は15%以内と良好であった。さらに、長鎖PFASの分析条件を検討し、課題の抽出を試みた。

研究協力者

井之上 浩一 立命館大学大学院薬学研究科
教授
高山 卓大 立命館大学薬学部薬学科
助教
真宮 彩乃 立命館大学大学院薬学研究科
薬科学専攻修士課程
加藤 紫花 立命館大学薬学部薬学科

質を持つことから、容器包装材や界面活性剤、泡消化剤、調理用器具のコーティング剤など、幅広い製品に利用されている。その一方で、難分解性や高蓄積性、ヒトへの毒性の報告もあり、飲料水や食品からのヒト曝露に関して、国際的に厳密な規制が設定されてきている^{1~3)}。また、本邦においても、食品安全委員会において食品健康影響評価書(案)がとりまとめられ、これまで以上に慎重な議論が求められている⁴⁾。本分担研究では、PFASの摂取量調査を目的として、トータルダイエツト(TD)試料を分析するためのLC-MS/MS法の基礎検討を実施してきた⁵⁾。そのなかで、PFASを短鎖、中鎖、長鎖の3グループに分けて、それぞれに適切な分析法を開発することが望ましいと考えた。本年度は、主として中鎖

A. 研究目的

有機フッ素化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)は複数のフッ素原子を持つ人工的な有機化合物の総称である。そのため、撥水・撥油性、熱・化学的安定性などの独特な性

PFAS を対象とした分析法の予備的な性能評価を実施した。具体的には、認証標準試料(魚試料)及び市販食品での添加回収試験を実施した。続いて、中鎖 PFAS(炭素数 C6~C9)を対象として、4種の食品試料を用いた2濃度での添加回収試験を実施し、より詳細な検証を行った。さらに、ここまでの検討から、同一測定条件での長鎖 PFAS(C \geq 10)の分析は困難と考えられたため、長鎖 PFAS に適した分析条件設定と、添加回収率試験に基づく分析法の性能評価を実施した。

B. 研究方法

1. 試薬及び使用器具

標準品混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより PFAC-MXC を購入した。内標準物質(I.S.)混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより MPFAC-C-ES を購入した。それぞれに含有される PFAS の名称を表 1 に、分析対象物質の構造式を図 1 にまとめた。本実験に用いた試薬は、アセトニトリル(富士フィルム和光純薬社製)、酢酸アンモニウム(富士フィルム和光純薬社製)、メタノール(富士フィルム和光純薬社製)、酢酸(富士フィルム和光純薬社製)、トリエチルアミン(富士フィルム和光純薬社製)とした。PFAS の認証標準試料として IRMM-427(魚試料)を入手した。超純水は Milli-Q EQ7000 system(Merck 社製)にて精製したものを試験に用いた。酢酸緩衝液としては、2.6 mmol/L の酢酸アンモニウムと酢酸を用い、pH を 3.8 とした緩衝液を用いた。

遠心分離機: 日立社製 CF15RN

ホモジナイザー: KINEMATICA 社製 ポリトロン
ホモジナイザー PT10-35GT

加熱濃縮装置: ジーエルサイエンス社製 リアクティバップ, リアクティサーモ

固相抽出カラム: ジーエルサイエンス社製 InertSep WAX FF (150 mg/6 mL)

標準溶液の調製方法: 標準品混合溶液は開封後、適宜分注して-80°Cにて保管した。I.S.混合溶液に関しても同様に、開封後、適宜分注して-80°Cにて保管した。検量線用標準溶液は、標準品混合溶液をメタノールで段階希釈した溶液と I.S.混合溶液のメタノール希釈液を混合後、溶媒を除去し、残留物を 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル(70/30, v/v)に再溶解して調製した。PFAS 濃度は 0.25~100 ng/mL(I.S.濃度は全て 10 ng/mL)になるように調製した。また、添加回収率試験用の標準品混合溶液として、メタノールを用いて同様に希釈した 1, 10 及び 100 ng/mL の PFAS 溶液を調製した。試料に添加する I.S.混合溶液として、メタノールを用いて希釈した 100 ng/mL の I.S.溶液を調製した。

2. 測定機器及び条件

LC 装置: Waters 社製 Acquity H Class

MS 装置: Waters 社製 Xevo TQD

Capillary voltage 2.0 kV

Extractor voltage 3 V

RF lens voltage 2.5 V

Source temperature 150°C

Desolvation temperature 400°C

MS mode MRM mode

Cone/desolvation gas flows 50/800 L/hr

Cone voltage 15-50 V

Collision energy 15-50 eV

イオン化モード: ESI ネガティブモード

分離カラム: 中鎖 PFAS 対象, Accura Triart C18 (2.1 \times 150 mm, 1.9 μ m, YMC 社製) 及び長鎖 PFAS 対象, InertSustainSwift C8 (2.1 \times 100 mm, 1.9 μ m, GL Sciences 社製)

Delay カラム: Delay Column for PFAS (3.0 \times 30 mm, ジーエルサイエンス社製)

移動相: A 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液, B 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有アセトニトリル

中鎖 PFAS のグラジエントプログラム: A/B=70/30 (0 min) \rightarrow 20/80 (20 min) \rightarrow 2/98 (20.1-25 min) \rightarrow 70/30 (25.1-30 min)

長鎖 PFAS のグラジエントプログラム:A/B=50/50
(0 min)→15/85 (13 min)→2/98 (13.1-17 min)
→50/50 (17.1-20 min)

流速:0.2 mL/min

注入量:10 μ L

表 1 に分析対象物質のトランジションと対応する内標準物質を示した. I.S.が対応していない分析対象物質に関しては, 保持時間が近い I.S.を代替として設定した.

3. 試験溶液の調製

試料溶液の調製は, 図 2 に簡潔なフローチャートとして示した. 食品試料 5 g をアセトニトリル 20 mL を用いてホモジナイズ抽出を行った. 添加回収試験の際には, このタイミングで標準品混合溶液と I.S.混合溶液を添加した. その後, 4°C, 15,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い, 上清を回収した. さらに, 残留物にアセトニトリル 10 mL を加えて同様にホモジナイズ抽出と遠心分離を行い, 上清を回収した. 回収した上清を, ロータリーエバポレーターを用いて約 3 mL に減圧濃縮した. この濃縮した溶液を酢酸緩衝液で約 10 mL に希釈したものを抽出液とした. 次に, 固相抽出カラム InertSep WAX FF (150 mg/6 mL, GLサイエンス社製)を用いて, 試料の精製や濃縮を行った. まず, 0.5%トリエチルアミン含有メタノール 5 mL, メタノール 5 mL, 酢酸緩衝液 5 mL を通液し, コンディショニングを行った. さらに, 食品の抽出液約 10 mL を通液した. 通液後, 酢酸緩衝液 5 mL と水 5 mL を用いて洗浄を行い, 5 分間カラムを乾燥させた. その後, 0.5%トリエチルアミン含有メタノール 3 mL を通して溶出し, ポリプロピレン製の試験管に回収した. この抽出液を, 窒素吹付機を用いて濃縮乾固し, 500 μ L の 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル (70/30, v/v)によって再溶解した. この溶液 10 μ L を LC-MS/MS に注入した.

C. 研究結果及び考察

1) 認証標準試料の分析結果

図 3 には標準品混合溶液の分析を行った際に得られた MRM クロマトグラムを示した. 本品には 21 種類の PFAS (C4~C18)が含まれるため, 全種をモニターの対象とした. また, I.S.には安定同位体標識化合物である 13 種の混合溶液を使用した. 本法は中鎖 PFAS を主な分析対象としているため, 長鎖 PFAS の内, 4 種 (PFTeDA, PFHxDA, PFODA, PFDoS)に関しては分析カラムの洗浄時に溶出し, かつイオン強度が低い傾向となった. 本法により認証標準試料(魚試料)を分析した. 表 2 に PFAS の分析結果と認証標準試料の付与値(参考値/認証値)を示した. 中鎖 PFAS (PFHxS, PFOS 及び PFNA)の分析値は, いずれも付与値とは大きな乖離はなく, 95%信頼区間内に収まっていた. 長鎖 PFAS は 5 種の内 4 種については同様の結果を得たが, PFTrDA については 95%信頼区間の下限を下回る値となった. 本認証標準試料では一部の PFAS のみにしか参考値/認証値が付与されていないことから, 食品試料を用いて添加回収試験を実施し, 更なる分析法性の性能評価を実施した.

2) 添加回収試験の結果(21 種 PFAS 対象)

食品試料としてキャベツ及び牛肉を関西地区の食料店から入手し, 添加回収試験に使用した. PFAS の添加濃度は 1 及び 10 ng/g とした. 表 3 には内標準法により求めた各分析対象物質の回収率をまとめた. 短鎖及び中鎖 PFAS (C \leq 9)の回収率は 70~120%であった. また, いずれも相対標準偏差(RSD)15%以内のばらつきに収まった. 一方で, 長鎖 PFAS については, 9 種の内, 3 種で良好な回収率が認められたが, 安定同位体標識された I.S.が, 分析対象物質と対応していない PFAS では回収率が低く, さらに検量線の回帰直線の決定係数が 0.99 を下回るものが多く存在した. 長鎖 PFAS は図 3 に示した通り, 短鎖と中鎖 PFAS と比較してイオン強度が低いものが多く, これに伴って検量線用標準溶液の測

定が正常に行えていない可能性が示唆された。また、短鎖 PFAS は、回収率は良好であったが、LC の保持が弱いものいくつか存在しており、他の食品に適用した場合の夾雑成分による影響が懸念された。以上から本年度は、中鎖 PFAS の分析性能に重点をおき、4 種の食品を用いて追加の添加回収試験を実施することとした。また、今回の LC-MS/MS 装置は Waters 社製 Acquity H Class/Xevo TQD と汎用機種である。そのため、更なる高感度を求める場合、Negative mode で高い感度が得られる装置が必要と考えられる。

3) 添加回収試験の結果(中鎖 PFAS 対象)

食品試料としてキャベツ、牛肉、鯛、及び鶏卵に関西地区の食料品店から入手し、添加回収試験に使用した。PFAS の添加濃度は 0.1 及び 1 ng/g とした。表 4 には内標準法により求めた各分析対象物質における回収率をまとめた。中鎖 PFAS の全 8 種において、4 種全ての食品で回収率 70~120%と良好な結果が得られた。また、いずれも RSD 15%以内のばらつきに収まった。なお、鶏卵試料の分析においては、昨年度報告した通り、PFOS の MRM クロマトグラム上にタウロコール酸のピークが認められたが、本化合物の溶出時間から 5 分以上離れた状態で PFOS の定量が可能であった(図 4)。その他の PFAS に関しては、いずれも MRM クロマトグラム上に明確な夾雑ピークは認められなかった。以上から、本法は中鎖 PFAS 8 種を精確に分析できるものと判断した。

4) 長鎖 PFAS の測定条件検討

1)~3)の結果から、同一の LC-MS/MS 測定条件では、長鎖 PFAS は保持が強すぎるため、分析が困難な可能性が示唆された。そこで、より適切な長鎖 PFAS の測定条件の設定を目的として、分析カラムや溶出条件の検討を行った。図 3 に示す通り、オクタデシルシリル基修飾型の C18 カラムでは、洗浄工程前での溶出が難しいと考えられたため、オクチルシリル基修飾型の逆相

C8 カラムの適用を考えた。図 5 には長鎖 PFAS 9 種の C8 カラムにおける MRM クロマトグラムを示した。また、本測定条件において、検量線用標準溶液を測定し、回帰直線を作成した結果を図 6 に示した。全ての長鎖 PFAS をグラジエントプログラムのカラム洗浄工程前に溶出することができた。また、9 種の内、8 種において決定係数が 0.99 を上回る良好な直線性(絶対検量線)を得たが、最長鎖の PFODA(C18)に関しては、回帰値との偏差が大きかった。従って、I.S.による補正は必須のものと考えられた。I.S.混合溶液には、長鎖 PFAS 9 種の内、対応する I.S.は 4 種に限られており、根本的な問題の解決には、追加の I.S.の使用が必要と考えられる。一方で、これらの I.S.は市販されていないため、今後はこれらの I.S.の供給を課題として、アプローチしていく必要がある。最後に牛肉試料を用い、中鎖 PFAS の前処理工程を適用し、上記で設定した長鎖 PFAS の測定条件にて添加回収試験を行った。内標準法により求めた回収率の結果を表 5 に示した。PFDA, PFDoA 及び PFTeDA については、いずれも回収率は 93~112%と良好であった。一方で、PFTriDA, PFHxDA, PFODA, PFDS 及び PFDoS に関しては、多くのもので回収率が低かった(<70%)。これら 5 種については対応する I.S.がない PFAS であり、代替とした I.S.での補正では限界がある可能性が示唆された。特に PFODA については回収率が著しく悪く、前処理工程(図 2)における抜本的な再検討(固相抽出カートリッジ、溶出溶媒など)が必要と考えられた。

D. 結論

TD 試料を用いた PFAS の摂取量調査のため、昨年度に開発した分析法の予備的な性能評価を実施した。認証標準試料を本法により分析した結果、付与値が示されている PFAS の内、長鎖 PFAS の 1 種を除き正確な定量が可能と考えられた。また、添加回収試験より、本法は少なくとも中鎖 PFAS ($6 \leq C \leq 9$)については精確に分析でき

ると考えられたが、長鎖 PFAS (C \geq 10) については低回収率あるいは検量線の直線性に問題がある可能性が示唆された。次に長鎖 PFAS の定量は困難であると判断したため、測定条件の検討を行った。C8 カラムの適用により、長鎖 PFAS のより適切な LC 保持が可能となったものの、上記の問題が解決できない長鎖 PFAS が認められたことから、以下の課題が明確となった。

・対応する I.S. が市販されていない長鎖 PFAS については、対応する I.S. を準備することが望ましい。

・PFODA 等の長鎖 PFAS については、抜本的な前処理工程を見直す必要がある。

R6 年度は上記の課題に対してアプローチし、長鎖 PFAS を精確に定量可能な分析法の開発を試みる。

E. 参考文献

- 1) 環境省(2020年):水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について。
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/114042.pdf>
- 2) European Food Safety Authority (2020), Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food.
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2020.6223>.
- 3) United States Environmental Protection Agency (2022), EPA Announces New Drinking Water Health Advisories for PFAS Chemicals, \$1 Billion in Bipartisan Infrastructure Law Funding to Strengthen Health Protections.
<https://www.epa.gov/newsreleases/epa-announces-new-drinking-water-health-advisories-pfas-chemicals-1-billion-bipartisan>
- 4) 食品安全委員会(2023年):第7回有機フッ

素化合物(PFASワーキンググループ), PFAS リスク評価書(案)
<https://www.fsc.go.jp/fscis/meetingMaterial/show/kai20240126so1>

- 5) 令和5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のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)

F. 研究業績

1. 論文発表

1) Takayama T, Shnigu A, Nagatomo R, Tsutsumi T, Inoue K : Countermeasure for interfered monitoring ion of PFOS from intrinsic food samples based on strategic LC-MS/MS analysis of per- and polyfluoroalkyl substances. Submitted

2. 学会発表

1) 加藤紫花, 真宮彩乃, 長友涼介, 高山卓大, 堤智昭, 井之上浩一:有機フッ素化合物の摂取量推定のための LC-MS/MS 分析法の検討, 第73回日本薬学会関西支部総会・大会(2023.10).

表 1. 分析对象化合物

| Analytes of PFAS (Abbreviation) | Monitoring ions of analytes | Cone voltage (V) /Collision energy (eV) | I.S. | Monitoring ions of I.S. |
|----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Perfluorobutanoic acid (PFBA) | 213 > 169 | 20/10 | ¹³ C ₄ -PFBA | 217 > 172 |
| Perfluoropentanoic acid (PFPeA) | 263 > 219 | 20/10 | ¹³ C ₅ -PFPeA | 268 > 232 |
| Perfluorohexanoic acid (PFHxA) | 313 > 269 | 20/10 | ¹³ C ₅ -PFHxA | 318 > 273 |
| Perfluoroheptanoic acid (PFHpA) | 363 > 319 | 20/10 | ¹³ C ₄ -PFHpA | 367 > 322 |
| Perfluorooctanoic acid (PFOA) | 413 > 369 | 20/10 | ¹³ C ₈ -PFOA | 421 > 376 |
| Perfluorononanoic acid (PFNA) | 463 > 419 | 25/10 | ¹³ C ₉ -PFNA | 472 > 427 |
| Perfluorodecanoic acid (PFDA) | 513 > 469 | 25/10 | ¹³ C ₆ -PFDA | 519 > 474 |
| Perfluoroundecanoic acid (PFUdA) | 563 > 519 | 25/10 | ¹³ C ₇ -PFUdA | 570 > 525 |
| Perfluorododecanoic acid (PFDoA) | 613 > 569 | 25/10 | ¹³ C ₂ -PFDoA | 615 > 570 |
| Perfluorotridecanoic acid (PFTrDA) | 663 > 619 | 25/10 | ¹³ C ₁₂ -PFDoA | 615 > 570 |
| Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA) | 713 > 669 | 25/10 | ¹³ C ₂ -PFTeDA | 715 > 670 |
| Perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA) | 813 > 769 | 25/10 | ¹³ C ₂ -PFTeDA | 715 > 670 |
| Perfluorooctadecanoic acid (PFODA) | 913 > 869 | 25/10 | ¹³ C ₂ -PFTeDA | 715 > 670 |
| Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) | 299 > 80 | 55/30 | ¹³ C ₃ -PFBS | 302 > 80 |
| Perfluoropentanesulfonic acid (PFPeS) | 349 > 80 | 55/35 | ¹³ C ₃ -PFBS | 302 > 80 |
| Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS) | 399 > 80 | 60/40 | ¹³ C ₃ -PFHxS | 402 > 80 |
| Perfluoroheptanesulfonic acid (PFHpS) | 449 > 80 | 65/45 | ¹³ C ₉ -PFNA | 472 > 427 |
| Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) | 499 > 80 | 65/50 | ¹³ C ₈ -PFOS | 507 > 80 |
| Perfluorononanesulfonic acid (PFNS) | 549 > 80 | 60/50 | ¹³ C ₇ -PFUdA | 570 > 525 |
| Perfluorodecanesulfonic acid (PFDS) | 599 > 80 | 65/50 | ¹³ C ₈ -PFOS | 507 > 80 |
| Perfluorododecanesulfonic acid (PFDoS) | 699 > 80 | 50/60 | ¹³ C ₈ -PFOS | 507 > 80 |

表 2. 認証標準試料（魚試料, IRMM-427）の分析結果

| PFAS series | Reference value (ng/g) | 95% confidential interval (ng/g) | Actual value (ng/g) |
|-------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| PFNA** | 0.09 | 0.05 | 0.096 |
| PFDA* | 1.28 | 0.17 | 1.13 |
| PFUdA* | 0.74 | 0.2 | 0.682 |
| PFDoA* | 0.97 | 0.21 | 0.833 |
| PFTTrDA** | 0.62 | 0.29 | 0.240 |
| PFTeDA** | 0.45 | 0.3 | 0.375 |
| PFHxS** | 0.09 | 0.05 | 0.0760 |
| PFOS* | 16 | 1.7 | 16.9 |

The symbols * indicates certified species as well as the symbol ** indicates indicative species

表 3. PFAS21 種の添加回収試験の結果

| Food | 1.00 ng/g | PFBA | PFPeA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUdA | PFDoA | PFTRDA | PFTeDA | PFHxDA | PFODA |
|-----------|--------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| Vegetable | Average | 0.946 | 0.918 | 0.840 | 0.877 | 0.823 | 0.916 | 0.812 | 0.840 | 0.820 | - | - | - | - |
| | Recovery (%) | 94.6 | 91.8 | 84.0 | 87.7 | 82.3 | 91.6 | 81.2 | 84.0 | 82.0 | - | - | - | - |
| | RSD (%) | 0.2 | 0.8 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | - | - | - | - |
| Meet | Average | 1.01 | 0.0947 | 0.884 | 0.903 | 0.853 | 0.894 | 0.859 | 0.842 | 0.726 | - | - | - | - |
| | Recovery (%) | 101 | 9.47 | 88.4 | 90.3 | 85.3 | 89.4 | 85.9 | 84.2 | 72.6 | - | - | - | - |
| | RSD (%) | 0.7 | 4.2 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.6 | 0.7 | 0.5 | 2.3 | - | - | - | - |
| Food | 10.0 ng/g | PFBA | PFPeA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUdA | PFDoA | PFTRDA | PFTeDA | PFHxDA | PFODA |
| Vegetable | Average | 9.19 | 9.05 | 9.16 | 9.27 | 9.5 | 9.06 | 8.95 | 9.04 | 8.82 | - | - | - | - |
| | Recovery (%) | 91.9 | 90.5 | 91.6 | 92.7 | 95 | 90.6 | 89.5 | 90.4 | 88.2 | - | - | - | - |
| | RSD (%) | 0.2 | 1.6 | 1.3 | 2.8 | 0.8 | 4.0 | 1.7 | 0.6 | 0.8 | - | - | - | - |
| Meet | Average | 9.51 | 9.66 | 9.49 | 9.65 | 9.57 | 9.41 | 9.37 | 9.08 | 9.58 | - | - | - | - |
| | Recovery (%) | 95.1 | 96.6 | 94.9 | 96.5 | 95.7 | 94.1 | 93.7 | 90.8 | 95.8 | - | - | - | - |
| | RSD (%) | 1.6 | 1.0 | 5.3 | 2.7 | 4.3 | 1.5 | 3.7 | 2.8 | 9.9 | - | - | - | - |
| Food | 1.00 ng/g | PFBS | PFPeS | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFNS | PFDS | PFDoS | | | | | |
| Vegetable | Average | 0.813 | 0.862 | 0.828 | 0.969 | 0.835 | 0.841 | 0.579 | - | | | | | |
| | Recovery (%) | 81.3 | 86.2 | 82.8 | 96.9 | 83.5 | 84.1 | 57.9 | - | | | | | |
| | RSD (%) | 1.2 | 0.9 | 0.3 | 0.6 | 0.3 | 0.6 | 2.4 | - | | | | | |
| Meet | Average | 0.829 | 1.03 | 0.845 | 0.953 | 0.888 | 1.09 | 0.246 | - | | | | | |
| | Recovery (%) | 82.9 | 103 | 84.5 | 95.3 | 88.8 | 109 | 24.6 | - | | | | | |
| | RSD (%) | 0.8 | 2.0 | 0.3 | 1.0 | 0.5 | 0.9 | 5.4 | - | | | | | |
| Food | 10.0 ng/g | PFBS | PFPeS | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFNS | PFDS | PFDoS | | | | | |
| Vegetable | Average | 9.44 | 10.1 | 9.29 | 9.26 | 8.54 | 8.92 | 7.48 | - | | | | | |
| | Recovery (%) | 94.4 | 101 | 92.9 | 92.6 | 85.4 | 89.2 | 74.8 | - | | | | | |
| | RSD (%) | 5.0 | 2.3 | 2.4 | 5.7 | 0.7 | 6.8 | 16.4 | - | | | | | |
| Meet | Average | 10.4 | 10.8 | 9.18 | 9.9 | 8.67 | 11.3 | 2.58 | - | | | | | |
| | Recovery (%) | 104 | 108 | 91.8 | 99 | 86.7 | 113 | 25.8 | - | | | | | |
| | RSD (%) | 5.9 | 3.7 | 0.9 | 11.3 | 1.8 | 14.8 | 36.2 | - | | | | | |

The symbols "-" means that had not been evaluated due to inferior of linearities.

表 4. 中鎖 PFAS8 種の添加回収試験の結果

| Food | 0.100 ng/g | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFNS |
|-----------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Vegetable | Average | 0.0944 | 0.102 | 0.0992 | 0.0978 | 0.0951 | 0.0963 | 0.0985 | 0.0971 |
| | Recovery (%) | 94.4 | 102.3 | 99.2 | 97.8 | 95.1 | 96.3 | 98.5 | 97.1 |
| | RSD | 5.8 | 2.0 | 2.3 | 5.5 | 14.6 | 12.5 | 8.6 | 4.0 |
| Meat | Average | 0.100 | 0.0924 | 0.102 | 0.0982 | 0.0968 | 0.0987 | 0.102 | 0.105 |
| | Recovery (%) | 100.1 | 92.4 | 102.2 | 98.2 | 96.8 | 98.7 | 102.1 | 104.7 |
| | RSD | 6.8 | 4.8 | 3.7 | 5.1 | 5.6 | 12.3 | 8.6 | 6.9 |
| Fish | Average | 0.0987 | 0.0946 | 0.105 | 0.102 | 0.104 | 0.0935 | 0.0961 | 0.0808 |
| | Recovery (%) | 98.7 | 94.6 | 105.3 | 101.6 | 103.7 | 93.5 | 96.1 | 80.8 |
| | RSD | 6.2 | 1.6 | 3.6 | 3.1 | 3.4 | 11.4 | 9.8 | 8.2 |
| Egg | Average | 0.0846 | 0.0896 | 0.0980 | 0.0855 | 0.103 | 0.0916 | 0.0992 | 0.0953 |
| | Recovery (%) | 84.6 | 89.6 | 98.0 | 85.5 | 102.7 | 91.6 | 99.2 | 95.3 |
| | RSD | 4.8 | 2.0 | 1.8 | 5.0 | 4.0 | 6.8 | 2.3 | 2.9 |
| Food | 1.00 ng/g | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFNS |
| Vegetable | Average | 0.965 | 0.949 | 1.01 | 0.980 | 1.01 | 0.944 | 0.978 | 1.17 |
| | Recovery (%) | 96.5 | 94.9 | 100.7 | 98.0 | 101.2 | 94.4 | 97.8 | 117.3 |
| | RSD | 3.3 | 4.8 | 3.4 | 2.0 | 3.9 | 6.0 | 7.4 | 3.9 |
| Meat | Average | 0.975 | 0.982 | 1.03 | 0.960 | 0.987 | 0.952 | 0.935 | 0.957 |
| | Recovery (%) | 97.5 | 98.2 | 103.4 | 96.0 | 98.7 | 95.2 | 93.5 | 95.7 |
| | RSD | 0.4 | 3.6 | 3.5 | 2.1 | 1.0 | 9.3 | 9.8 | 12.1 |
| Fish | Average | 0.966 | 0.962 | 1.01 | 0.980 | 1.01 | 0.827 | 0.978 | 1.01 |
| | Recovery (%) | 96.6 | 96.2 | 100.7 | 98.0 | 101.2 | 82.7 | 97.8 | 101.5 |
| | RSD | 3.2 | 2.6 | 3.4 | 2.0 | 3.9 | 7.7 | 7.4 | 7.3 |
| Egg | Average | 0.959 | 0.931 | 0.990 | 0.999 | 0.937 | 0.840 | 1.01 | 1.04 |
| | Recovery (%) | 95.9 | 93.1 | 99.0 | 99.9 | 93.7 | 84.0 | 100.9 | 103.7 |
| | RSD | 0.4 | 0.7 | 1.7 | 4.6 | 4.1 | 4.8 | 4.4 | 3.4 |

表 5. 長鎖 PFAS9 種の添加回収試験の結果
 (上：末端基：-COOH, 下：末端基：-SO₃H)

| Meet | | PFDA | PFUdA | PFDoA | PFTRDA | PFTeDA | PFHxDA | PFODA |
|------------|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| 0.100 ng/g | Average | 0.111 | 0.127 | 0.112 | 0.089 | 0.093 | 0.036 | 0.017 |
| | Recovery (%) | 111.2 | 126.8 | 111.8 | 89.1 | 92.8 | 35.6 | 17.3 |
| | RSD (%) | 5.2 | 9.8 | 7.3 | 21.7 | 15.9 | 14.3 | 90.1 |
| 1.00 ng/g | Average | 1.00 | 1.01 | 0.99 | 0.83 | 1.01 | 0.58 | 0.08 |
| | Recovery (%) | 100.2 | 101.4 | 99.0 | 82.8 | 100.8 | 57.9 | 8.1 |
| | RSD (%) | 5.8 | 2.1 | 5.9 | 4.9 | 5.4 | 14.9 | 16.2 |

| Meet | | PFDS | PFDoS |
|------------|--------------|-------|-------|
| 0.100 ng/g | Average | 0.077 | 0.067 |
| | Recovery (%) | 77.3 | 66.8 |
| | RSD (%) | 13.4 | 6.0 |
| 1.00 ng/g | Average | 0.67 | 0.84 |
| | Recovery (%) | 67.4 | 83.6 |
| | RSD (%) | 3.8 | 10.9 |

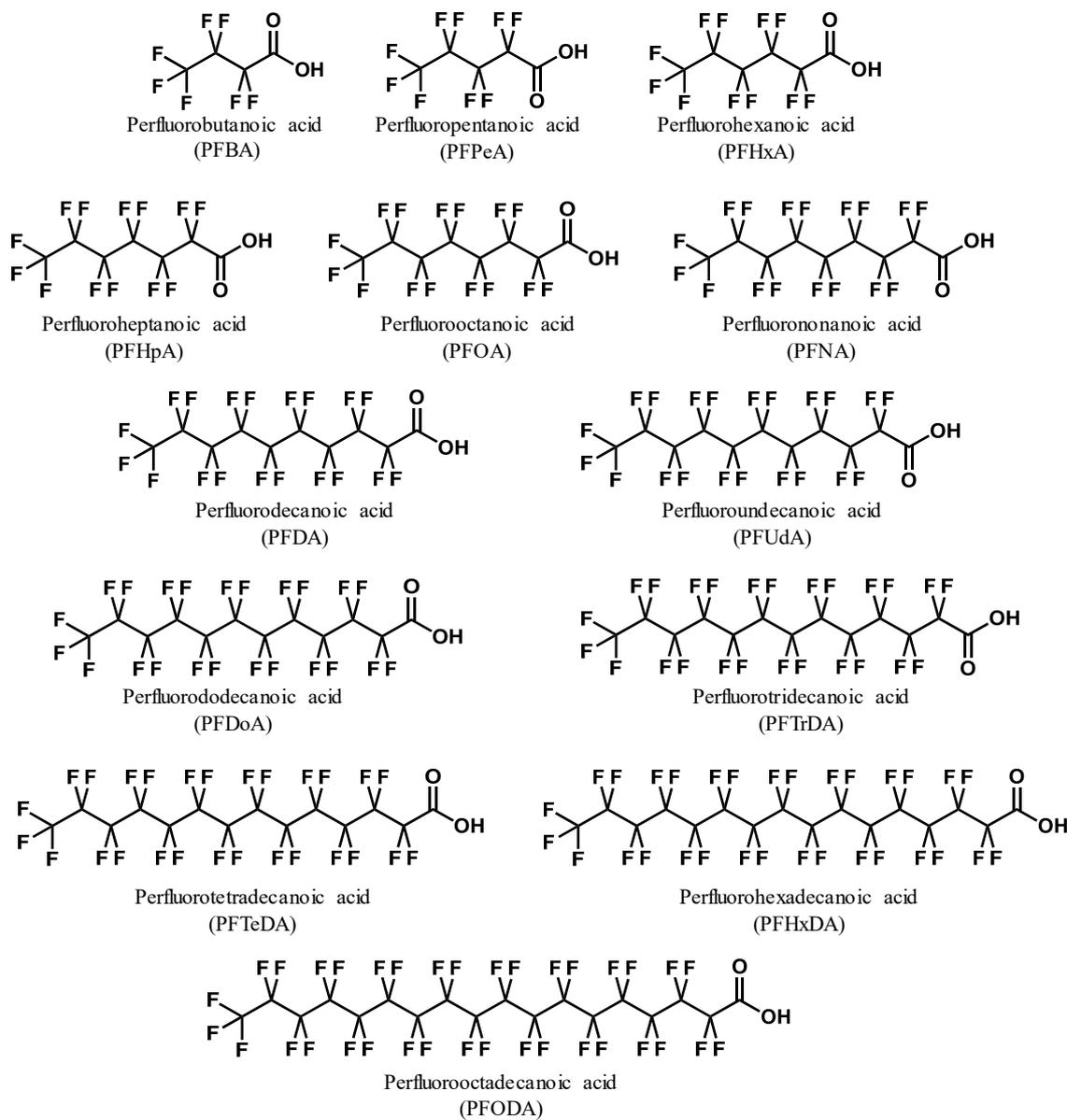


図 1-1. PFAS の構造式 (末端基 : -COOH)

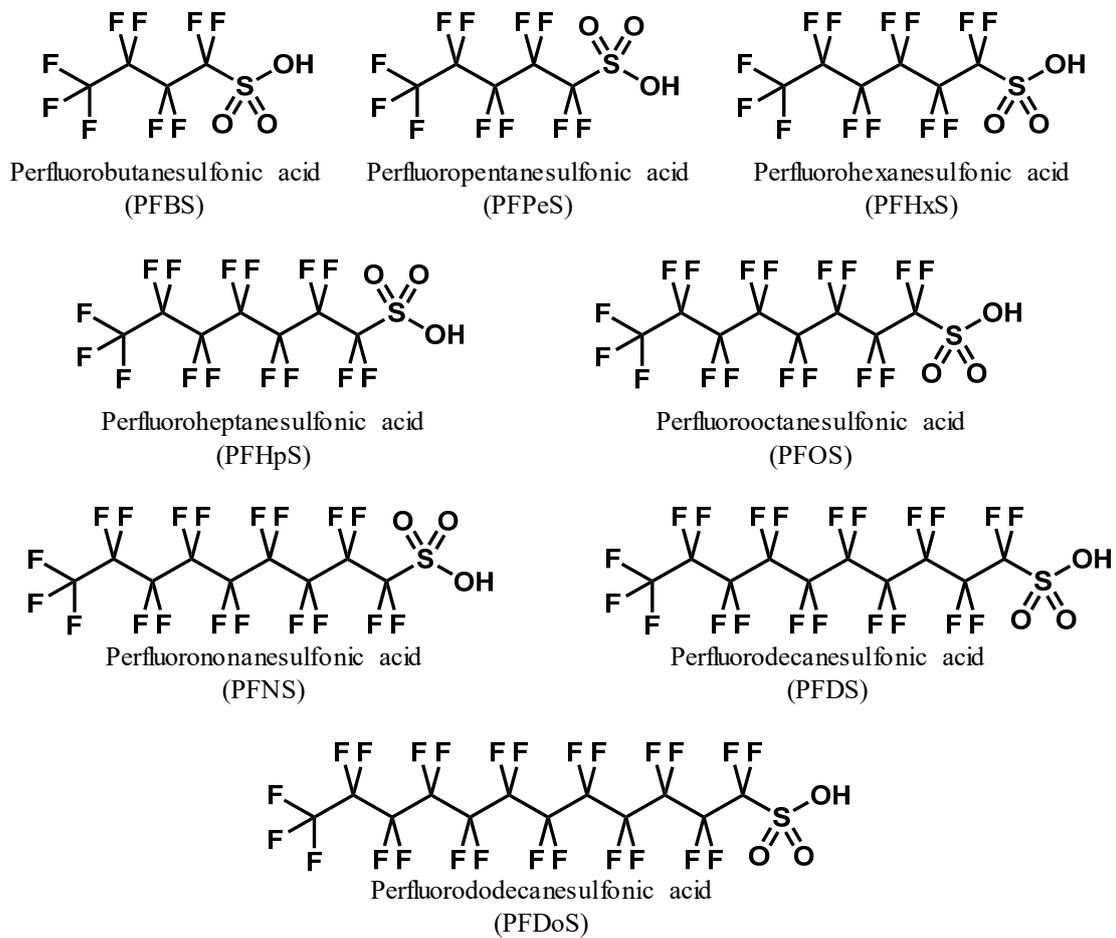


図 1-2. PFAS の構造式 (末端基: $-\text{SO}_3\text{H}$)

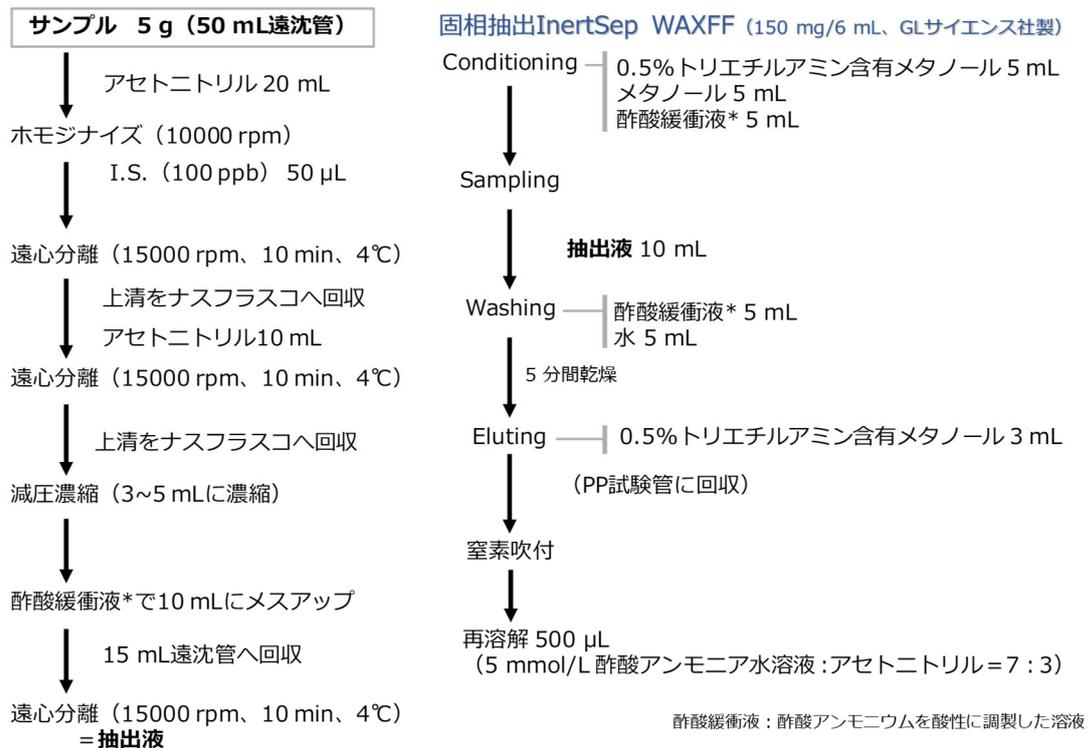


図 2. 前処理のフローチャート

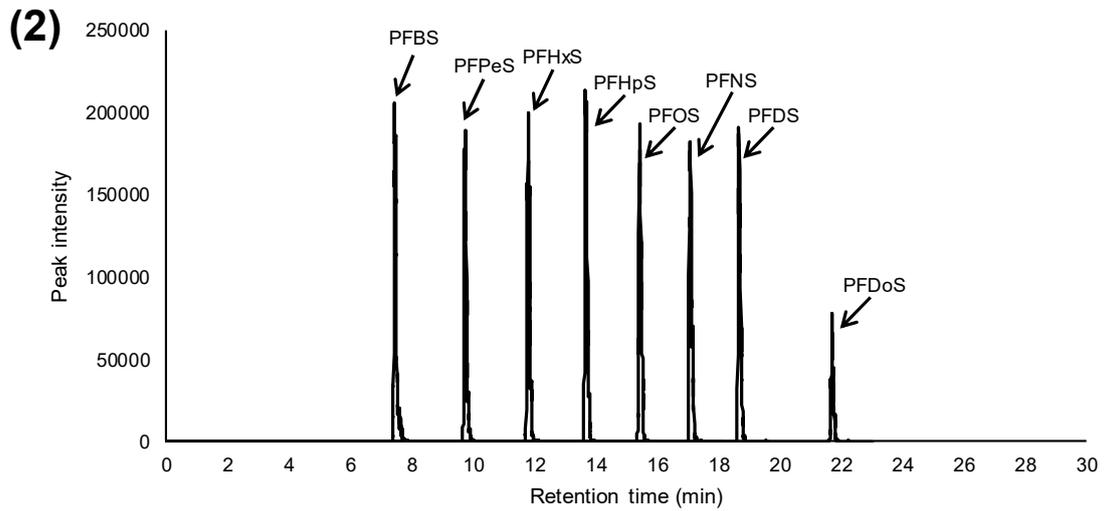
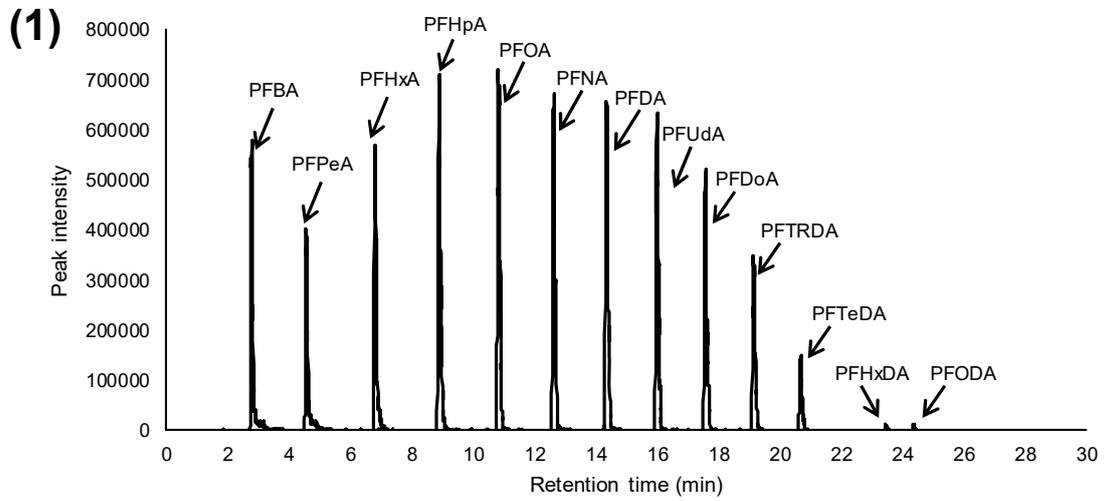
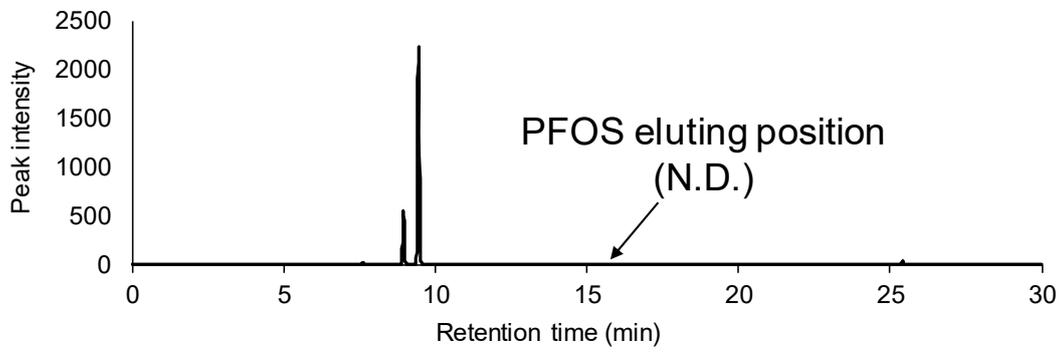


図 3. PFAS の MRM クロマトグラム

(1) 末端基 : -COOH

(2) 末端基 : -SO₃H

(1)



(2)

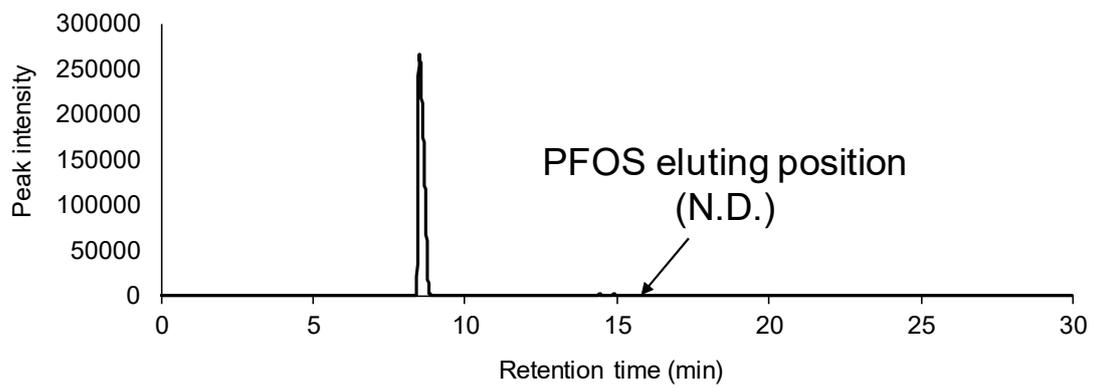


図 4. PFOS と同 MRM トランジションを有する夾雑成分との分離

(1) 牛肉試料の MRM クロマトグラム

(2) 鶏卵試料の MRM クロマトグラム

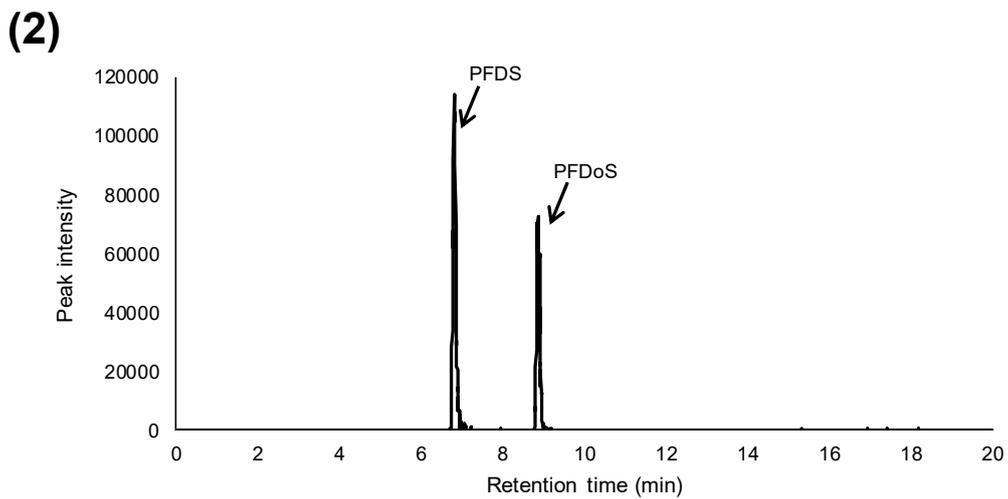
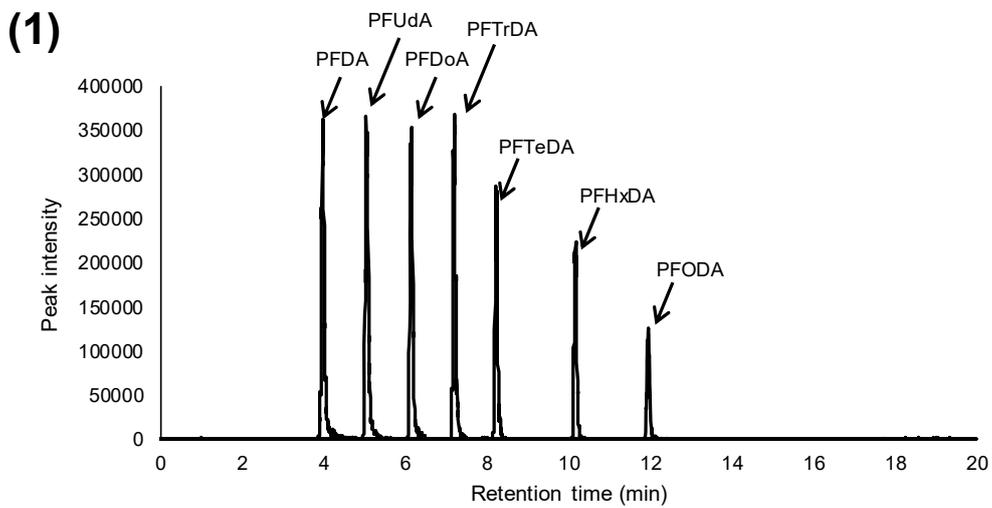


図 5. 長鎖 PFAS の MRM クロマトグラム

(1) 末端基：-COOH

(2) 末端基：-SO₃H

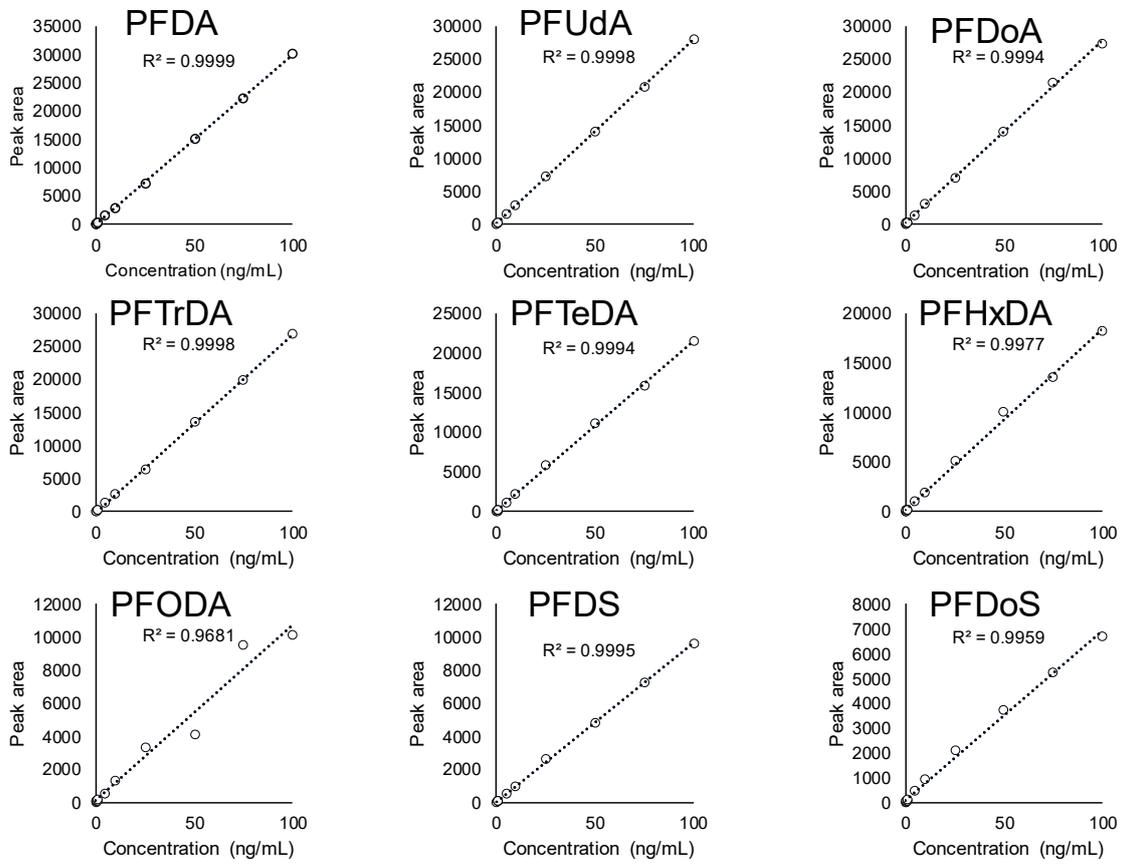


図 6. 長鎖 PFAS の検量線

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-2) トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及び

その摂取量推定

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

- (1)食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究
(1-3)トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定
(1-3-2)トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及びその摂取量推定

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

2022年度及び2023年度にマーケットバスケット方式により調製したトータルダイエツト(TD)試料を用いて、有機フッ素化合物(PFAS)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、2地域(関東及び関西)のTD試料を調製した。得られたTD試料におけるパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、パーフルオロオクタン酸(PFOA)、パーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)及びパーフルオロノナン酸(PFNA)の含有量をLC-MS/MSにより分析し、各分子種の一日本摂取量を推定した。その結果、体重(50 kgと仮定)あたりの一日本摂取量(Lower-bound~Upper-bound)は、PFOSでは0.40~3.3 ng/kg bw/day、PFOAでは0.049~1.3 ng/kg bw/day、PFHxSでは0.025~0.38 ng/kg bw/day、PFNAでは0.097~1.4 ng/kg bw/dayの範囲と推定された。PFOS及びPFOAの推定摂取量は、食品安全委員会が食品健康影響の指標値として示した耐容一日摂取量(20 ng/kg bw/day)の2.0~16%及び0.24~6.6%に相当した。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

山崎由貴、高橋未来、柏原奈央、北山育子、
鈴木美成、中村公亮

立命館大学大学院薬学研究科

井之上 浩一、高山卓大

PFAS の一種であるパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びパーフルオロオクタン酸(PFOA)及びパーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)については、その物理的・化学的安定性ゆえに、難分解性、高蓄積性及びヒトや高次捕食動物への長期毒性が懸念されている。PFOSの最大の製造業者である米国3M社が2000年に自主的なPFOS生産停止の発表を行ったことを契機に、¹⁾ 諸外国や国際機関におけるPFASのリスク評価が進められている。

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)においては、2009年にPFOS及びその塩が附属書B(制限)に、2019年にPFOAとその塩及びPFOA関連物質が、2022年にPFHxSとその塩及びPFHxS関連物質が附属

A. 研究目的

有機フッ素化合物(パー及びポリフルオロアルキル物質、PFAS)は、いずれの分子種も安定した炭素-フッ素(C-F)結合を持ち、撥水性・撥油性や物理的・化学的安定性を有することから、溶剤、界面活性剤、表面処理剤、イオン交換膜、潤滑剤、泡消火薬剤、フッ素ポリマー加工助剤等の幅広い用途で使用されてきた。しかし、

書 A(廃絶)に追加され、国際的に協調して製造及び使用の廃絶・制限、排出の削減等に取り組んでいる。我が国においても、POPs 条約への追加を受け、PFOS、PFOA 及び PFHxS がそれぞれ 2010 年、2021 年及び 2023 年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)に基づく第一種特定化学物質に指定され、その製造及び輸入が原則禁止されている。

2024 年 2 月には、食品安全委員会より「有機フッ素化合物(PFAS)に係る食品健康影響評価」評価書(案)が公表され、現時点の科学的知見に基づいた耐容一日摂取量(TDI)として、PFOS については 20 ng/kg bw/day、PFOA については 20 ng/kg bw/day の値が示された。²⁾ これらの背景から、日本国内においても食事由来の PFAS 摂取量を推定し、そのリスク管理の必要性を検討することが強く求められている。しかし、PFAS 摂取量推定に関する過去の調査報告は限られており、^{3,4)} 十分な知見が得られていない。本分担研究では、PFAS のリスク管理の検討に資する情報を提供するため、トータルダイエット試料中の PFAS 含有量を分析し、我が国における最新の PFAS 摂取量を推定した。

B. 研究方法

1. TD 試料

PFAS 摂取量を推定するための TD 試料は、次のように調製した。厚生労働省が実施した平成 29 年～令和元年(2017～2019 年)の国民健康・栄養調査の地域別食品摂取量(1 歳以上)を小分類ごとに平均し、各食品小分類の地域別摂取量とした。本分担研究課題では、東京都、神奈川県、千葉県、埼玉県を関東、大阪府、京都府、兵庫県を関西とし、その地域別摂取量を用いた。令和 4 年度及び 5 年度(2022 年度及び 2023 年度)において、関東及び関西の 2 地域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食品を計量し、食品によっては調理した後、食品群(計 13 食品群)ごとに混合均一化したものを試料とした。さらに飲料水(水道水)の群を加え

て計 14 食品群とした。調製した試料は、分析に供すまで -20°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
- 2 群:穀類・芋類・種実類
- 3 群:砂糖類・菓子類
- 4 群:油脂類
- 5 群:豆類
- 6 群:果実類
- 7 群:緑黄色野菜
- 8 群:その他の野菜類・きのこ類・海藻類
- 9 群:嗜好飲料
- 10 群:魚介類
- 11 群:肉類・卵類
- 12 群:乳・乳製品
- 13 群:調味料類
- 14 群:飲料水

2. 分析対象項目

分析対象とする PFAS 分子種は、食品安全委員会が TDI を示した PFOS 及び PFOA に加え、PFOS 及び PFOA とともに化審法に基づく第一種特定化学物質として指定されている PFHxS、及び EU において上記の 3 分子種との合計値として耐容週間摂取量が定められているパーフルオロノナン酸(PFNA)⁵⁾を含めた計 4 種とした。なお、PFAS には直鎖型及び分岐鎖型の複数の異性体が存在することが知られているが、今年度は直鎖型のみを分析対象とした。

3. 分析

3-1. 試薬

PFAS 混合標準溶液は(株)ウェリントラボラトリージャパンより MPFAC-C-ES を購入した。内部標準物質(IS)混合標準溶液は(株)ウェリントラボラトリージャパンより PFAC-MXC を購入した。

アセトニトリル(LC/MS 用)、メタノール(LC/MS 用)、アンモニア水(28.0～30.0%、特級)、1mol/L 酢酸アンモニウム溶液(高速液体クロマトグラフィ

一用)及び蒸留水(LC/MS 用)は関東化学(株)より購入した。酢酸(LC/MS 用)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。

抽出用のステンレスボール(直径 9.5 mm)は Cole-Parmer 社より購入した。逆相-弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム(WAX カラム、Strata-XL-AW、100 µm、500 mg/6 mL)は Phenomenex 社より購入した。ポリエーテルスルホン(PES)シリンジフィルター(孔径 0.2 µm、フィルター径 4 mm)は Agilent Technologies 社より購入した。PFAS 魚標準物質(TBK011RM)は fapas[®]より購入した。

3-2. 機器

LC: ACQUITY UPLC CLASS-I (Waters 製)

MS: AB SCIEX Triple Quad 5500 System (SCIEX 製)

3-3. 試験溶液の調製

均一化した試料 5.0 g を 100 mL ポリプロピレンチューブに量りとり、各分子種の ¹³C 標識体を 10 ng/mL の濃度で含む IS 混合標準溶液 0.1 mL を加えた(試料中濃度として 0.2 ng/g を添加)。次いで、3 群及び 13 群の試料については、水 5 mL も加えた。試料にアセトニトリル 20 mL を加え、ポリトロン(Model PT3100D、KINEMATICA 製)を用いて 1 分間ホモジナイズした後、0°C、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行った。得られた上清をナスフラスコに移した後、残渣にアセトニトリル 10 mL 及びステンレスボール 1 個を加え、振とう機(エルビス EL 型、スギヤマゲン製)を用いて 5 分間振とうした。0°C、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行った後、得られた上清を合わせ、40°C で 10 mL 以下まで減圧濃縮した。これに 20 mM 酢酸緩衝液(pH5.2) 15 mL を加えたものを抽出液とした。

WAX カラムに 2%(v/v)アンモニア水含有メタノール 10 mL、メタノール 10 mL 及び 20 mM 酢酸緩衝液(pH5.2) 10 mL を順次注入し、コンディショニング及び平衡化を行った。このカラムに抽出

液を全量負荷し、25 mL 酢酸アンモニウム水溶液 10 mL 及びメタノール 15 mL で洗浄した後、2%(v/v)アンモニア水含有メタノール 4 mL で溶出した。窒素気流により溶媒を留去し、メタノール 0.5 mL で再溶解した後、0.22 µm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした。2023 年度関西の 10 群試料における PFOS の分析では、ろ液をメタノールで 5 倍希釈したものを試験溶液とした。

3-4. LC-MS/MS 測定条件

LC 分析カラム: Accura Triart C18 (YMC 製)、粒子径 1.9 µm、内径 2.1 mm、長さ 150 mm

ガードカートリッジカラム: Triart C18 (YMC 製)、粒子径 1.9 µm、細孔径 12 mm、内径 2.1 mm、長さ 5 mm

ディレイカラム: Delay column for PFAS (ジーエルサイエンス製)、内径 3.0 mm、長さ 30 mm

溶離液 A: 2.5 mM 酢酸アンモニウム水溶液

溶離液 B: アセトニトリル

流速: 0.25 mL/分

グラジエント条件: 30%B (0.0-0.5 分) → 30-95%B の直線グラジエント (0.5-15.5 分) → 95%B (15.5-21.5 分)

イオン化モード: ESI ネガティブ

カーテンガス: 30 psi

イオンスプレー電圧: -1500 V

ヒーター温度: 400°C

コリジョンガス: 10 (窒素)

ネブライザーガス: 30 psi

ターボガス: 80 psi

モニターイオン: 表 1 に示した通り

注入量: 2 µL

3-5. 検量線の作成

内部標準法により検量線を作成した。各分子種の濃度が 0.05、0.1、0.25、0.5、1、2、4、5、7.5 及び 10 ng/mL となるように、メタノールを用いて検量線作成用標準溶液(10点)を調製した。IS の濃度はいずれも 2 ng/mL とした。各標準溶液に対して 1 回測定を実施し、各分子種と対応する IS

の面積比を算出した上で検量線を作成した。全ての分子種について、検量線の重み付けには $1/x^2$ を用いた。

3-6. 試験溶液の測定

操作ブランクにおいて $S/N \geq 3$ のピークが認められた場合には、試料及び添加試料における各分子種的面積値から操作ブランクにおける面積値を差し引いた上で定量を行った。

3-7. 分析法の妥当性評価

3-7-1. 定量下限値の推定

最低濃度の検量線作成用標準溶液 (0.05 ng/mL) 及び操作ブランクを LC-MS/MS により分析し、操作ブランクの寄与が 30% 以下⁶⁾ かつ $S/N \geq 10$ に相当する濃度を定量下限値 (LOQ) として求めた。

3-7-2. 添加回収試験

各群の TD 試料を対象食品として、試料に PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA を添加し、5 併行、試行回数 1 回の添加回収試験を実施した。2022 年度及び 2023 年度に調製した 2 地域の各群の TD 試料のうち、各分子種の含有量が最も低値を示した試料をブランク試料として試験に供した。添加濃度は、試料中に LOQ 以上の含有が認められた 10 群及び 11 群においては最大含有量の約 3 倍相当の濃度 (試料中濃度として 1.0 及び 0.040 ng/g)、その他の群においては分析対象分子種のうち最大の LOQ を示した PFNA の LOQ 相当濃度 (試料中濃度として 0.015 ng/g) とした。添加用の PFAS 混合標準溶液はいずれもメタノールで調製し、その添加量は 0.1 mL とした。

3-7-3. 魚標準物質の分析

入手した魚標準物質について、10 群の TD 試料と同様の手順に従い試験溶液を調製した。フィルターろ過後のろ液は、メタノールで 2 倍希釈した上で LC-MS/MS 測定に供した。

4. PFAS 摂取量の推定

TD 試料における各分子種の濃度に各食品群の食品摂取量を乗じ、PFOS、PFAS、PFHxS 及び PFNA の摂取量を推定した。なお、14 群 (飲料水) の摂取量は 250 g/day とした。推定にあたっては、LOQ 未満の分析値を 0 として扱う場合 (Lower-bound, LB) 及び LOQ 未満の分析値を LOQ として扱う場合 (Upper-bound, UB) の両方で摂取量を算出した。体重あたりの摂取量は、体重を 50 kg として仮定して算出した。

C. 研究結果及び考察

1. 分析法の妥当性評価

1-1. 定量下限値の推定

本分析法における各分子種の LOQ は、TD 試料中の濃度として、PFOS 及び PFHxS については 0.005 ng/g、PFOA については 0.010 ng/g、PFNA については 0.015 ng/g と推定された。なお、PFOA 及び PFNA については、操作ブランクにおいて $S/N \geq 3$ のピークが認められたことから、操作ブランクが不検出となった PFOS 及び PFHxS と比べ高い LOQ となった。

1-2. 添加回収試験

各群の TD 試料における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の添加回収試験を実施した。得られたデータについて、EU の「Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed」⁶⁾ 及びアメリカ食品医薬品局 (FDA) の「Guidelines for the Validation of Chemical Methods in Food, Feed, Cosmetics, and Veterinary Products」⁷⁾ に従い、検量線の直線性、真度、併行精度、IS の回収率及びイオン比を評価した。各項目の目標値を表 2 に示した。なお、イオン比は、試料における定量イオンの面積値に対する定性イオンの面積値の比について、理論値 (各濃度の検量線作成用標準溶液における定量イオンの面積値に対する定

性イオンの面積値の比の平均値)に対する割合として示した。PFOS の定量イオンにおいては、8 群で LOQ を大きく上回る夾雑物由来の高いベースラインが認められた。また、PFHxS の定量イオンにおいては、10 群において LOQ と同程度の強度を示す高いベースラインが認められた。これらのことから、8 群の PFOS 及び 10 群の PFHxS については、定性イオンを用いて定量を行った。

得られた検量線において、各検量液の面積比を回帰式により逆算して求めた濃度の理論値からの偏差は 93~108%と表 2 の目標値を満たす値を示し、良好な直線性が認められた。添加回収試験において得られた真度、併行精度、IS 回収率及びイオン比を表 3 に示した。いずれの分子種及び食品群についても、真度は 83~110%、併行精度は 7%以内、IS 回収率は 54~116%を示し、表 2 の目標値を満たした。各分子種のイオン比は、概ね全ての群でガイドラインの目標値を満たす値を示した。前述の通り、8 群における PFOS の定量イオンには夾雑物由来の高いベースラインが認められ、PFOS のピークが検出できなかったためことから、イオン比を算出できなかった。したがって、8 群における PFOS については、その分析値を参考値として扱う必要があると考えられた。

1-3. 魚標準物質の分析

魚標準物質の分析結果を表 4 に示した。PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA のいずれについても、分析値は拡張不確かさ(包含係数 $k = 2$) の範囲内に収まった。また、IS 回収率は 80~97%を示し、表 2 の目標値を満たした。C-1-2 に示した添加回収試験の結果及び魚標準物質の分析結果から、ごく一部の分析値は参考値扱いとなるものの、本分析法により TD 試料中の各 PFAS 分子種を精確に分析することが可能と考えられた。

2. PFAS 摂取量の推定

2022 年度及び 2023 年度に調製した 2 地域の TD 試料を分析し、各群試料における PFOS、

PFOA、PFHxS 及び PFNA の含有量を求めた(表 5)。添加回収試験と同様に、8 群における PFOS 及び 10 群における PFHxS については、定性イオンを用いて定量を行った。なお、本研究では検出下限値の推定は行わなかったことから、実際にはピークが認められなかった試料についても LOQ 未満として示した。IS 回収率はいずれの分子種及び食品群においても 38~113%を示し、表 2 の目標値を満たした。また、LOQ 以上の分析値を示した試料において、各分子種のイオン比は概ね表 2 の目標値を満たした。ただし、10 群の PFHxS については、一部の試料においてイオン比の目標値を満たさなかったほか、8 群の PFHxS については定性イオンが検出されずイオン比を算出不能であったことから、これらの分析値は参考値として示した。

次いで、表 5 に示した分析結果より、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の摂取量を推定した(表 6)。各分子種の摂取量(LB~UB)は、PFOS は 20~163 ng/day、PFOA は 2.4~66 ng/day、PFHxS は 1.3~19 ng/day、PFNA は 4.8~71 ng/day の範囲と推定された。また、日本人の平均体重を 50 kg と仮定して体重あたりの摂取量に換算すると、PFOS は 0.40~3.3 ng/kg bw/day、PFOA は 0.049~1.3 ng/kg bw/day、PFHxS は 0.025~0.38 ng/kg bw/day、PFNA は 0.097~1.4 ng/kg bw/day の範囲と推定された。本研究において推定された PFOS 及び PFOA の摂取量は、食品健康影響の指標値として示された TDI(20 ng/kg bw/day)²⁾ の 2.0~16%及び 0.24~6.6%に相当し、TDI を下回っていた。今年度は関東及び関西の 2 地域のトータルダイエツト試料により摂取量を推定したが、今後は他の地域の試料についても分析を行い、推定摂取量の全国平均値を算出する予定である。

PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 総摂取量に対する各食品群の寄与率を表 7 に示した。LB を用いた場合の 10 群の寄与率は PFOS で 86~99%、PFOA で 72~100%、PFNA で 100%を示し、これらの分子種については 10 群が主な摂取源

であることが示された。また、8 群の PFHxS には定性イオンが検出されず、当該分析値は参考値であることをふまえると、PFHxS についても 10 群が主な摂取源であることが示唆されたが、PFHxS の摂取源については、より高感度な LC-MS/MS の使用や精製の追加等による分析法の改良を行い、より精確な分析値をもって考察する必要があると考えられた。

10 群のうち、2023 年度の関西の試料においては、いずれの分子種の含有量も他の試料に比較して高値を示した。最も含有量が高かった PFOS について、日本国内の調査結果とその含有量を比較した。農林水産省が令和 3 年度及び 4 年度(2021 年度及び 2022 年度)に行った国内周辺水域で生産・水揚げされた水産物中に含まれる PFAS 含有量調査結果⁸⁾において、PFOS 含有量の平均値は 0.468 ng/g(LB)及び 0.469 ng/g(UB)、最大値は 2.7 ng/g と報告されている。本研究の 2022 年度関東・関西及び 2023 年度関東の 10 群試料における PFOS 含有量は、農林水産省の調査結果の平均値と比較して 0.7 倍程度と類似した値を示すことから、これらの試料における PFOS 含有量は妥当な値と考えられた。一方、2023 年度関西の 10 群試料は他の地域・年度に比較して高い値を示したものの、その PFOS 含有量(2.4 ng/g)は農林水産省による調査結果の最大値(2.7 ng/g)と同程度であったことから、2023 年度関西の試料に含まれる PFOS は、通常あり得ないほどの高濃度ではないと考えられた。したがって、2023 年度関西の 10 群試料には、PFAS を高濃度に含有する魚介類あるいはその加工品が偶発的に含まれたことが疑われた。より正確な摂取量推定を行うためには、ダイオキシン類の摂取量調査等と同様に主な摂取源となる食品群について複数セットの試料を調製し、その平均値として摂取量を推定する手法が有効かもしれない。また、EU においては、PFAS 含有量が魚種によって異なることも報告されており、⁹⁾ 我が国に流通している魚介類についても、PFAS を多く含有する魚種やその分布等について詳細を検

討する必要があると考えられた。

PFAS には直鎖型及び分岐鎖型の複数の異性体が存在することが知られているが、今年度は分析法の妥当性が確認された直鎖型のみを分析対象として摂取量推定を行った。しかし、LOQ 以上の分析値を示した一部の試料においては、分岐鎖型異性体と思われるピークの存在が少ないながら確認できたことから(data not shown)、より安全側に立ち、分岐鎖型異性体も含めた摂取量を推定する必要があると考えられた。分岐鎖型異性体の標準品は非常に高価、かつ異性体の種類も多いことから、多くの研究では直鎖型と分岐鎖型の感度が同等と仮定し、直鎖型の検量線を用いて分岐鎖型を定量した上で、直鎖型及び分岐鎖型の合算値として分析値を報告している。一方で、PFOS 及び PFOA については、モニターイオンによって分岐鎖型/直鎖型の強度比が異なることが報告されており、¹⁰⁾ 過度に保守的な推定結果とならないよう、TD 試料においてどのモニターイオンを採用するべきか検討を行う必要がある。

3. 国内外の PFAS 摂取量調査との比較

日本国内における先行調査としては、農林水産省が平成 24~26 年度(2012~2014 年度)に行ったマーケットバスケット方式によるトータルダイエツトスタディが挙げられる。⁴⁾ この調査においては、体重あたりの平均摂取量は PFOS において 0.60~1.1 ng/kg bw/day(LB~UB)、PFOA において 0.066~0.75 ng/kg bw/day(LB~UB)と推定されており、本研究の 2022 年度関東・関西及び 2023 年度関東の試料から推定された摂取量は、いずれも農林水産省が示した UB 未満の値を示した。一方、本研究の 2023 年度関西の試料から推定された PFOS 及び PFOA の摂取量は、農林水産省が UB を用いて推定した摂取量に対して高値を示し、前述の通り、当該試料には PFAS を高濃度に含有する食品が偶発的に含まれたことが示唆された。また、農林水産省の調査において、LB を用いた場合の魚介類の寄与率

は PFOS では 97.3%、PFOA では 89.7%と高値を示し、本研究で認められた傾向とよく一致した。

本研究から推定された摂取量を諸外国で実施された調査結果と比較する際は、調査によって対象分子種や摂取量推定手法が異なることに留意する必要がある。既に報告されている値のうち、本研究と比較可能と考えられるのは、EU⁹⁾及びオーストラリア¹¹⁾で行われた調査である。EUの調査⁹⁾では、各分子種の推定摂取量が対象集団ごとに詳細に報告されており、例えば成人(18歳以上 65歳未満)の平均摂取量群におけるPFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAの総摂取量は、LBにおいて0.55~1.34 ng/kg bw/day、UBにおいて13.54~21.97 ng/kg bw/dayと推定されている。また、UBを用いて推定された4分子種の総摂取量の最小値は、高齢者(65歳以上 75歳未満)における11.51 ng/kg bw/dayと報告されている。オーストラリアの調査¹¹⁾では、2歳以上におけるPFOSの平均摂取量は0.011~1.7 ng/kg bw/day(LB~UB)と推定されている。これらの報告と本研究の推定結果を比較すると、本研究において推定された4分子種の総摂取量(0.62~6.4 ng/kg bw/day, LB~UB)は、EUにおけるUBの最小値より低値であった。また、本研究の2022年度関東・関西及び2023年度関東の試料から推定されたPFOS及びPFOA摂取量は、オーストラリアの調査で推定された摂取量の範囲内であった。これらのことから、現時点では我が国におけるPFASの摂取量について、諸外国に比較して著しく高値を示す可能性は低いと考えられた。

D. 結論

2022及び2023年度に調製した2地域のTD試料を分析し、PFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAの摂取量を推定した結果、各分子種の摂取量(LB~UB)は、PFOSは20~163 ng/day、PFOAは2.4~66 ng/day、PFHxSは1.3~19 ng/day、PFNAは4.8~71 ng/dayの範囲と推定された。体重あたりに換算すると、PFOSは0.40

~3.3 ng/kg bw/day、PFOAは0.049~1.3 ng/kg bw/day、PFHxSは0.025~0.38 ng/kg bw/day、PFNAは0.097~1.4 ng/kg bw/dayの範囲と推定された。推定されたPFOS及びPFOAの摂取量はTDIの2.0~16%及び0.24~6.6%に相当し、その値は食品安全委員会から示されたTDIを下回っていた。

E. 参考文献

- 1) U.S. Environmental Protection Agency (EPA). EPA and 3M ANNOUNCE PHASE OUT OF PFOS. https://www.epa.gov/archive/epapages/newsroom_archive/newsreleases/33aa946e6cb11f35852568e1005246b4.html
- 2) 食品安全委員会 有機フッ素化合物(PFAS)ワーキンググループ、有機フッ素化合物(PFAS)に係る食品健康影響評価 評価書(案)(2024)
- 3) 環境省、平成 23 年度 ダイオキシン類をはじめとする化学物質の人への曝露量モニタリング調査結果について(2012)
- 4) 農林水産省、食品安全に関するリスクプロファイルシート(化学物質) パーフルオロアルキル化合物(2023)
- 5) The European Commission (EC), COMMISSION REGULATION (EU) 2022/2388 of 7 December 2022 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of perfluoroalkyl substances in certain foodstuffs (2022)
- 6) European Union Reference Laboratory for halogenated POPs in Feed and Food, Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed. Version 1.2 (2022)
- 7) U.S. Food and Drug Administration (FDA), Guidelines for the Validation of Chemical Methods in Food, Feed, Cosmetics, and

Veterinary Products. 3rd Edition (2019)

- 8) 農林水産省、令和3～4年度水産物中のパーフルオロアルキル化合物の実態調査結果 (2023)
- 9) European Food Safety Authority (EFSA). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food 2020. 18(9):6223 (2020)
- 10) Pim de Voogt, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 208, Perfluorinated alkylated substances. p. 130, Springer (2010)
- 11) Food Standards Australia New Zealand (FSANZ). 27th Australian Total Diet Study, Per- and poly-fluoroalkyl substances (2021)

F. 研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表 1 LC-MS/MS 分析に用いたモニターイオン

| 分子種 | 定量イオン | | | | | | 定性イオン | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|------|-----|------|-----|------------------------|-----------------------|------|-----|------|-----|
| | プリカーサー イオン (m/z) | プロダクト イオン (m/z) | DP | EP | CE | CXP | プリカーサー イオン (m/z) | プロダクト イオン (m/z) | DP | EP | CE | CXP |
| PFOS | 498.8 | 80.0 | -135 | -10 | -114 | -11 | 498.8 | 98.9 | -135 | -10 | -98 | -11 |
| PFOA | 412.9 | 368.8 | -60 | -10 | -14 | -31 | 412.9 | 168.9 | -60 | -10 | -24 | -15 |
| PFHxS | 398.9 | 80.0 | -45 | -10 | -90 | -7 | 398.9 | 98.9 | -45 | -10 | -42 | -9 |
| PFNA | 462.8 | 418.8 | -55 | -10 | -16 | -33 | 462.8 | 218.8 | -55 | -10 | -24 | -19 |
| ¹³ C ₈ -PFOS | 506.8 | 80.0 | -175 | -10 | -124 | -9 | 506.8 | 98.9 | -175 | -10 | -104 | -13 |
| ¹³ C ₈ -PFOA | 421.0 | 375.8 | -70 | -10 | -14 | -31 | 421.0 | 171.9 | -70 | -10 | -24 | -15 |
| ¹³ C ₃ -PFHxS | 402.0 | 98.9 | -45 | -10 | -42 | -9 | 402.0 | 79.9 | -75 | -10 | -90 | -9 |
| ¹³ C ₉ -PFNA | 471.9 | 426.8 | -45 | -10 | -16 | -33 | 471.9 | 222.8 | -45 | -10 | -24 | -19 |

表 2 分析法の妥当性評価における各項目の目標値

| 項目 | 目標値 | 参照したガイドライン |
|-------|---------------------------------|----------------------------------------|
| 直線性 | 各濃度の面積比から逆算した濃度の理論濃度からの偏差 ≤ 20% | EU ⁶⁾ |
| 真度 | 65~135% | EU ⁶⁾ , Monitoring purposes |
| 併行精度 | ≤ 22% | FDA ⁷⁾ |
| IS回収率 | 30~140% | EU ⁶⁾ |
| イオン比 | 70~130% | EU ⁶⁾ |

表 3 添加回収試験結果

| PFOS | | | | | |
|----------------------|----------------|-----------|----------------|--------------|-------------|
| 食品群 | 添加濃度 (ng/g) | 真度 (%) | 併行精度 (%RSD) | IS回収率 (%) | イオン比 (%) |
| 1群(米) | 0.015 | 99 | 1.3 | 85 | 104 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.015 | 95 | 2.1 | 100 | 102 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.015 | 102 | 2.8 | 113 | 97 |
| 4群(油脂類) | 0.015 | 97 | 3.1 | 110 | 104 |
| 5群(豆類) | 0.015 | 97 | 1.7 | 83 | 102 |
| 6群(果実類) | 0.015 | 94 | 2.5 | 87 | 100 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.015 | 99 | 1.1 | 101 | 101 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.015 | (97) | (2.4) | 109 | N/C |
| 9群(嗜好飲料) | 0.015 | 98 | 2.6 | 95 | 104 |
| 10群(魚介類) | 1 | 94 | 0.8 | 102 | 98 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.04 | 98 | 3.4 | 112 | 97 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.015 | 96 | 3.5 | 101 | 101 |
| 13群(調味料類) | 0.015 | 107 | 1.3 | 90 | 95 |
| 14群(飲料水) | 0.015 | 99 | 2.4 | 111 | 101 |

| PFOA | | | | | |
|----------------------|----------------|-----------|----------------|--------------|-------------|
| 食品群 | 添加濃度 (ng/g) | 真度 (%) | 併行精度 (%RSD) | IS回収率 (%) | イオン比 (%) |
| 1群(米) | 0.015 | 95 | 1.8 | 58 | 102 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.015 | 95 | 3.6 | 89 | 101 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.015 | 89 | 2.7 | 94 | 99 |
| 4群(油脂類) | 0.015 | 90 | 3.1 | 98 | 118 |
| 5群(豆類) | 0.015 | 86 | 2.6 | 58 | 97 |
| 6群(果実類) | 0.015 | 93 | 3.7 | 80 | 96 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.015 | 91 | 2.7 | 92 | 99 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.015 | 87 | 3.2 | 99 | 99 |
| 9群(嗜好飲料) | 0.015 | 91 | 2.2 | 92 | 101 |
| 10群(魚介類) | 1 | 97 | 1.2 | 88 | 99 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.04 | 93 | 2.5 | 96 | 101 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.015 | 92 | 3.4 | 91 | 101 |
| 13群(調味料類) | 0.015 | 86 | 5.5 | 73 | 100 |
| 14群(飲料水) | 0.015 | 100 | 3.4 | 54 | 101 |

| PFHxS | | | | | |
|----------------------|----------------|-----------|----------------|--------------|-------------|
| 食品群 | 添加濃度 (ng/g) | 真度 (%) | 併行精度 (%RSD) | IS回収率 (%) | イオン比 (%) |
| 1群(米) | 0.015 | 99 | 3.4 | 102 | 99 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.015 | 90 | 3.7 | 108 | 103 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.015 | 98 | 1.0 | 116 | 101 |
| 4群(油脂類) | 0.015 | 95 | 2.8 | 114 | 99 |
| 5群(豆類) | 0.015 | 99 | 3.3 | 95 | 101 |
| 6群(果実類) | 0.015 | 95 | 2.8 | 90 | 95 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.015 | 99 | 3.2 | 96 | 104 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.015 | 110 | 3.2 | 111 | 86 |
| 9群(嗜好飲料) | 0.015 | 97 | 3.3 | 94 | 94 |
| 10群(魚介類) | 1 | 97 | 3.1 | 104 | 103 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.04 | 96 | 2.7 | 112 | 99 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.015 | 92 | 4.6 | 105 | 110 |
| 13群(調味料類) | 0.015 | 99 | 5.8 | 98 | 103 |
| 14群(飲料水) | 0.015 | 98 | 3.1 | 104 | 102 |

| PFNA | | | | | |
|----------------------|----------------|-----------|----------------|--------------|-------------|
| 食品群 | 添加濃度 (ng/g) | 真度 (%) | 併行精度 (%RSD) | IS回収率 (%) | イオン比 (%) |
| 1群(米) | 0.015 | 94 | 4.9 | 57 | 104 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.015 | 91 | 5.2 | 92 | 109 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.015 | 97 | 1.9 | 95 | 102 |
| 4群(油脂類) | 0.015 | 83 | 6.4 | 104 | 104 |
| 5群(豆類) | 0.015 | 85 | 5.7 | 93 | 105 |
| 6群(果実類) | 0.015 | 95 | 1.3 | 79 | 102 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.015 | 92 | 3.6 | 102 | 102 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.015 | 83 | 5.2 | 108 | 109 |
| 9群(嗜好飲料) | 0.015 | 96 | 1.4 | 86 | 102 |
| 10群(魚介類) | 1 | 99 | 1.8 | 94 | 102 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.04 | 94 | 3.2 | 102 | 104 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.015 | 94 | 2.1 | 89 | 104 |
| 13群(調味料類) | 0.015 | 87 | 1.5 | 88 | 105 |
| 14群(飲料水) | 0.015 | 97 | 6.9 | 60 | 97 |

(): 参考値

N/C, not calculable: 定性イオン不検出のため、イオン比算出不能

表 4 魚標準物質の分析結果

| 分子種 | 参照値 (ng/g) | 拡張不確かさU (包含係数k = 2) (ng/g) | 分析値 (ng/g) | |
|----------|---------------|----------------------------------|------------|-------|
| | | | 1st | 2nd |
| 直鎖型PFOS | 0.748 | ± 0.045 | 0.785 | 0.757 |
| PFOA | 0.477 | ± 0.035 | 0.457 | 0.444 |
| 直鎖型PFHxS | 0.408 | ± 0.027 | 0.433 | 0.417 |
| PFNA | 0.270 | ± 0.043 | 0.246 | 0.249 |

表 5 TD 試料における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 分析結果

| 食品群 | 含有量 (ng/g) | | | | イオン比 (%) | | | |
|----------------------|------------|-------|--------|-------|----------|-----|--------|-----|
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 3群(砂糖類・菓子類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 4群(油脂類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 5群(豆類) | < LOQ | 0.011 | < LOQ | 0.006 | N/A | 106 | N/A | 112 |
| 6群(果実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 7群(緑黄色野菜) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 9群(嗜好飲料) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 10群(魚介類) | 0.306 | 0.328 | 0.300 | 2.444 | 93 | 87 | 93 | 86 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.025 | 0.015 | 0.016 | 0.011 | 91 | 96 | 90 | 94 |
| 12群(乳・乳製品) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 13群(調味料類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 14群(飲料水) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |

| 食品群 | 含有量 (ng/g) | | | | イオン比 (%) | | | |
|----------------------|------------|-------|--------|-------|----------|-----|--------|-----|
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 3群(砂糖類・菓子類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 4群(油脂類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 5群(豆類) | < LOQ | 0.021 | < LOQ | 0.012 | N/A | 101 | N/A | 94 |
| 6群(果実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 7群(緑黄色野菜) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 0.021 | N/A | N/A | N/A | 95 |
| 9群(嗜好飲料) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 10群(魚介類) | 0.075 | 0.054 | 0.040 | 0.692 | 98 | 97 | 98 | 100 |
| 11群(肉類・卵類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 12群(乳・乳製品) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 13群(調味料類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 14群(飲料水) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |

| 食品群 | 含有量 (ng/g) | | | | イオン比 (%) | | | |
|----------------------|------------|---------|---------|---------|----------|-----|--------|-----|
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 3群(砂糖類・菓子類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 4群(油脂類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 5群(豆類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 6群(果実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 7群(緑黄色野菜) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | (0.006) | (0.005) | (0.010) | (0.012) | N/C | N/C | N/C | N/C |
| 9群(嗜好飲料) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 10群(魚介類) | (0.011) | (0.007) | (0.010) | 0.114 | 152 | 179 | 145 | 106 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.007 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | 128 | N/A | N/A | N/A |
| 12群(乳・乳製品) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 13群(調味料類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 14群(飲料水) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |

| 食品群 | 含有量 (ng/g) | | | | イオン比 (%) | | | |
|----------------------|------------|-------|--------|-------|----------|-----|--------|-----|
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 3群(砂糖類・菓子類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 4群(油脂類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 5群(豆類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 6群(果実類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 7群(緑黄色野菜) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 9群(嗜好飲料) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 10群(魚介類) | 0.081 | 0.087 | 0.100 | 0.627 | 102 | 105 | 105 | 107 |
| 11群(肉類・卵類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 12群(乳・乳製品) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 13群(調味料類) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 14群(飲料水) | < LOQ | < LOQ | < LOQ | < LOQ | N/A | N/A | N/A | N/A |

(): 参考値

N/A, not applicable: 分析値がLOQ未満を示したため、イオン比算出の対象外

N/C, not calculable: 定性イオン不検出のため、イオン比算出不能

表 6 トータルダイエツト試料からの PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 摂取量

| PFOS (ng/day) | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------|-------|--------|--------|------------------|-------|--------|--------|--|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | |
| 1群(米) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.43 | 1.46 | 1.43 | 1.46 | |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.89 | 0.89 | 0.88 | 0.90 | |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | |
| 4群(油脂類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | |
| 5群(豆類) | 0.00 | 0.69 | 0.00 | 0.37 | 0.31 | 0.69 | 0.30 | 0.37 | |
| 6群(果実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.52 | 0.47 | 0.52 | 0.47 | |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.48 | 0.43 | 0.47 | 0.43 | |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.91 | 0.81 | 0.92 | 0.81 | |
| 9群(嗜好飲料) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.12 | 3.32 | 3.12 | 3.32 | |
| 10群(魚介類) | 18.30 | 20.12 | 18.09 | 151.50 | 18.30 | 20.12 | 18.09 | 151.50 | |
| 11群(肉類・卵類) | 3.05 | 1.94 | 1.98 | 1.43 | 3.05 | 1.94 | 1.98 | 1.43 | |
| 12群(乳・乳製品) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.71 | 0.65 | 0.71 | 0.65 | |
| 13群(調味料類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.37 | 0.34 | 0.37 | 0.34 | |
| 14群(飲料水) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | |
| 総摂取量 | 21 | 23 | 20 | 153 | 32 | 33 | 30 | 163 | |
| 体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day) | 0.43 | 0.45 | 0.40 | 3.1 | 0.63 | 0.65 | 0.61 | 3.3 | |

| PFOA (ng/day) | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------|-------|--------|-------|------------------|------|--------|-------|--|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | |
| 1群(米) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.86 | 2.92 | 2.86 | 2.92 | |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.77 | 1.77 | 1.76 | 1.79 | |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.35 | 0.34 | 0.35 | 0.34 | |
| 4群(油脂類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.11 | |
| 5群(豆類) | 0.00 | 1.28 | 0.00 | 0.75 | 0.61 | 1.28 | 0.61 | 0.75 | |
| 6群(果実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.03 | 0.95 | 1.03 | 0.95 | |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.95 | 0.85 | 0.95 | 0.85 | |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.37 | 1.81 | 1.61 | 1.84 | 3.37 | |
| 9群(嗜好飲料) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 6.23 | 6.65 | 6.23 | 6.65 | |
| 10群(魚介類) | 4.51 | 3.31 | 2.43 | 42.90 | 4.51 | 3.31 | 2.43 | 42.90 | |
| 11群(肉類・卵類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.22 | 1.26 | 1.21 | 1.31 | |
| 12群(乳・乳製品) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.41 | 1.30 | 1.41 | 1.30 | |
| 13群(調味料類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.73 | 0.68 | 0.73 | 0.68 | |
| 14群(飲料水) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | |
| 総摂取量 | 4.5 | 4.6 | 2.4 | 47 | 26 | 26 | 24 | 66 | |
| 体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day) | 0.090 | 0.092 | 0.049 | 0.94 | 0.52 | 0.51 | 0.48 | 1.3 | |

| PFHxS (ng/day) | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------|-------|--------|------|------------------|------|--------|------|--|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | |
| 1群(米) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.43 | 1.46 | 1.43 | 1.46 | |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.89 | 0.89 | 0.88 | 0.90 | |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | |
| 4群(油脂類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | |
| 5群(豆類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.31 | 0.31 | 0.30 | 0.31 | |
| 6群(果実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.52 | 0.47 | 0.52 | 0.47 | |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.48 | 0.43 | 0.47 | 0.43 | |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 1.01 | 0.85 | 1.77 | 2.00 | 1.01 | 0.85 | 1.77 | 2.00 | |
| 9群(嗜好飲料) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.12 | 3.32 | 3.12 | 3.32 | |
| 10群(魚介類) | 0.66 | 0.43 | 0.59 | 7.07 | 0.66 | 0.43 | 0.59 | 7.07 | |
| 11群(肉類・卵類) | 0.92 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.92 | 0.63 | 0.61 | 0.66 | |
| 12群(乳・乳製品) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.71 | 0.65 | 0.71 | 0.65 | |
| 13群(調味料類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.37 | 0.34 | 0.37 | 0.34 | |
| 14群(飲料水) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | |
| 総摂取量 | 2.6 | 1.3 | 2.4 | 9.1 | 12 | 11 | 12 | 19 | |
| 体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day) | 0.052 | 0.025 | 0.047 | 0.18 | 0.24 | 0.23 | 0.24 | 0.38 | |

| PFNA (ng/day) | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------|------|--------|-------|------------------|------|--------|-------|--|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | |
| 1群(米) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 4.29 | 4.38 | 4.29 | 4.38 | |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.66 | 2.66 | 2.64 | 2.69 | |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.52 | 0.51 | 0.52 | 0.51 | |
| 4群(油脂類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.17 | 0.18 | 0.17 | |
| 5群(豆類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.92 | 0.93 | 0.91 | 0.92 | |
| 6群(果実類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.55 | 1.42 | 1.55 | 1.42 | |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.43 | 1.28 | 1.42 | 1.28 | |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.72 | 2.42 | 2.76 | 2.43 | |
| 9群(嗜好飲料) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 9.35 | 9.97 | 9.35 | 9.97 | |
| 10群(魚介類) | 4.84 | 5.34 | 6.00 | 38.87 | 4.84 | 5.34 | 6.00 | 38.87 | |
| 11群(肉類・卵類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.84 | 1.90 | 1.82 | 1.97 | |
| 12群(乳・乳製品) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.12 | 1.95 | 2.12 | 1.95 | |
| 13群(調味料類) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.10 | 1.03 | 1.10 | 1.03 | |
| 14群(飲料水) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.75 | 3.75 | 3.75 | 3.75 | |
| 総摂取量 | 4.8 | 5.3 | 6.0 | 39 | 37 | 38 | 38 | 71 | |
| 体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day) | 0.097 | 0.11 | 0.12 | 0.78 | 0.75 | 0.75 | 0.77 | 1.4 | |

表 7 PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 総摂取量に対する各食品群の寄与率

| PFOS | | | | | | | | |
|----------------------|----------------|-------|--------|-------|------------------|-------|--------|-------|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.5 | 4.5 | 4.7 | 0.9 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.8 | 2.7 | 2.9 | 0.6 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.1 |
| 4群(油脂類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.0 |
| 5群(豆類) | 0.0 | 3.0 | 0.0 | 0.2 | 1.0 | 2.1 | 1.0 | 0.2 |
| 6群(果実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.6 | 1.5 | 1.7 | 0.3 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 1.3 | 1.6 | 0.3 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.9 | 2.5 | 3.0 | 0.5 |
| 9群(嗜好飲料) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 9.9 | 10.2 | 10.3 | 2.0 |
| 10群(魚介類) | 85.7 | 88.5 | 90.1 | 98.8 | 58.0 | 61.7 | 59.8 | 92.9 |
| 11群(肉類・卵類) | 14.3 | 8.5 | 9.9 | 0.9 | 9.7 | 5.9 | 6.6 | 0.9 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.2 | 2.0 | 2.3 | 0.4 |
| 13群(調味料類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.2 | 1.1 | 1.2 | 0.2 |
| 14群(飲料水) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.0 | 3.8 | 4.1 | 0.8 |
| 合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

| PFOA | | | | | | | | |
|----------------------|----------------|-------|--------|-------|------------------|-------|--------|-------|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 10.9 | 11.4 | 11.9 | 4.4 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 6.8 | 6.9 | 7.3 | 2.7 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.3 | 1.3 | 1.4 | 0.5 |
| 4群(油脂類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.2 |
| 5群(豆類) | 0.0 | 27.9 | 0.0 | 1.6 | 2.3 | 5.0 | 2.5 | 1.1 |
| 6群(果実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3.9 | 3.7 | 4.3 | 1.4 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3.7 | 3.3 | 3.9 | 1.3 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 7.2 | 6.9 | 6.3 | 7.6 | 5.1 |
| 9群(嗜好飲料) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 23.8 | 26.0 | 25.9 | 10.0 |
| 10群(魚介類) | 100.0 | 72.1 | 100.0 | 91.2 | 17.3 | 13.0 | 10.1 | 64.6 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.7 | 5.0 | 5.1 | 2.0 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5.4 | 5.1 | 5.9 | 2.0 |
| 13群(調味料類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.8 | 2.7 | 3.1 | 1.0 |
| 14群(飲料水) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 9.6 | 9.8 | 10.4 | 3.8 |
| 合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

| PFHxS | | | | | | | | |
|----------------------|----------------|-------|--------|-------|------------------|-------|--------|-------|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 12.0 | 13.0 | 11.7 | 7.6 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 7.5 | 7.9 | 7.2 | 4.7 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 0.9 |
| 4群(油脂類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.3 |
| 5群(豆類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.6 | 2.8 | 2.5 | 1.6 |
| 6群(果実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.3 | 4.2 | 4.2 | 2.5 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.0 | 3.8 | 3.9 | 2.2 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 39.0 | 66.4 | 74.9 | 22.1 | 8.5 | 7.5 | 14.4 | 10.5 |
| 9群(嗜好飲料) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 26.2 | 29.5 | 25.4 | 17.4 |
| 10群(魚介類) | 25.5 | 33.6 | 25.1 | 77.9 | 5.5 | 3.8 | 4.8 | 37.0 |
| 11群(肉類・卵類) | 35.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 7.7 | 5.6 | 5.0 | 3.4 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 6.0 | 5.8 | 5.8 | 3.4 |
| 13群(調味料類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3.1 | 3.0 | 3.0 | 1.8 |
| 14群(飲料水) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 10.5 | 11.1 | 10.2 | 6.6 |
| 合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

| PFNA | | | | | | | | |
|----------------------|----------------|-------|--------|-------|------------------|-------|--------|-------|
| 食品群 | LB (< LOQ = 0) | | | | UB (< LOQ = LOQ) | | | |
| | 2022年度 | | 2023年度 | | 2022年度 | | 2023年度 | |
| | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 | 関東 | 関西 |
| 1群(米) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 11.5 | 11.6 | 11.2 | 6.1 |
| 2群(穀類・芋類・種実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 7.1 | 7.0 | 6.9 | 3.8 |
| 3群(砂糖類・菓子類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.4 | 1.3 | 1.4 | 0.7 |
| 4群(油脂類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.2 |
| 5群(豆類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.5 | 2.5 | 2.4 | 1.3 |
| 6群(果実類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.1 | 3.8 | 4.0 | 2.0 |
| 7群(緑黄色野菜) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3.8 | 3.4 | 3.7 | 1.8 |
| 8群(その他の野菜類・きのこ類・海藻類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 7.3 | 6.4 | 7.2 | 3.4 |
| 9群(嗜好飲料) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 25.1 | 26.4 | 24.3 | 14.0 |
| 10群(魚介類) | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 13.0 | 14.2 | 15.6 | 54.5 |
| 11群(肉類・卵類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.9 | 5.0 | 4.7 | 2.8 |
| 12群(乳・乳製品) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5.7 | 5.2 | 5.5 | 2.7 |
| 13群(調味料類) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3.0 | 2.7 | 2.9 | 1.4 |
| 14群(飲料水) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 10.1 | 9.9 | 9.8 | 5.3 |
| 合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Ⅱ. 分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-4) 乳幼児の一食分試料を用いた PCBs 摂取量調査

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

- (1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究
(1-4) 乳幼児の一食分試料を用いたポリ塩化ビフェニル摂取量調査

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

乳幼児は有害化学物質の影響を受けやすいと考えられることから、乳幼児期における食品を介した有害物質の摂取量を調査することは重要である。昨年度は乳幼児におけるダイオキシン類やPCBsの摂取量を調査するため、乳幼児が食する一食分試料(乳児と幼児の昼食、各32試料)を作製した。今年度は作製した一食分試料のPCBs分析を実施し、その分析結果に基づき乳幼児の昼食におけるPCBs摂取量を推定した。一食分試料からの総PCBs摂取量の平均値(範囲)は、乳児で17 ng/食(4.1~226 ng/食)、幼児で99 ng/食(6.9~1,422 ng/食)であった。幼児の一食分試料の平均値は乳児と比較すると6倍程度高かった。幼児では脂肪含量が比較的高い魚を使用した一食分試料が多かったため、総PCBs摂取量が高くなったと考えられた。乳児の体重を8.64 kg、幼児の体重を10.1 kgと仮定した場合、一食分試料からの総PCBs摂取量(平均値)の日本の暫定一日摂取許容量に占める割合は0.2%以下であった。参考としてより保守的なWHOの耐容一日摂取量(TDI)と比較した場合は、乳児の平均値は約10%、幼児の平均値は約50%に相当した。また、リスク評価のための情報が不足している非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の摂取量の平均値(範囲)は、乳児で16 ng/食(3.9~206 ng/食)、幼児で92 ng/食(6.7~1,314 ng/食)であった。NDL-PCBsについてはTDIが定まっていないため、代表的なNDL-PCBs異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてばく露マージンを計算した。その結果、一食分試料からの各異性体の摂取量(平均値)に対するばく露マージンは、乳児で35,727~2,000,875、幼児で5,594~416,273であり、リスク管理の優先度の目安となる100よりも十分に大きい値であった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天斉、五十嵐敦子、鍋師裕美

他の研究課題ではマーケットバスケット方式により調製したトータルダイエツト(TD)試料を分析することで、ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニル(PCBs)等の摂取量推定を継続して実施している。通常、TD試料は、国民健康・栄養調査で得られた食品小分類の一日摂取量(1歳以上の全年齢層)の平均値に基づいて作製される。従って、この様に作製されたTD試料を用いた有害物質の摂取量は国民の平均的な一日摂取量とな

A. 研究目的

食事を介した有害物質の摂取量を推定することは、人の健康リスクの評価やリスク管理の必要性の検討に重要な情報を与える。本分担研究の

る。しかし、乳幼児のように有害物質の影響を受けやすいと考えられる集団については、食品の摂取状況が全年齢層とは大きく異なるため、上述した TD 試料を用いた調査では乳幼児における摂取量を推定するのは困難と考えられる。

本研究では、保育園給食の献立を参考に乳幼児が食する一食分試料(昼食)を作製し、ダイオキシン類や PCBs の摂取量を推定するための試料とした。昨年度は乳幼児の一食分試料を作製した¹⁾。今年度はこれらの一食分試料の PCBs 分析を実施し、その分析結果に基づき乳幼児の昼食における PCBs 摂取量を推定した。

B. 研究方法

1. 一食分試料

昨年度に作製した幼児(9~11 ヶ月想定、32 試料)及び乳児(1~2 歳想定、32 試料)の一食分試料の詳細を表 1 及び表 2 に示した。幼児の一食分試料は、各試料について“主食・汁物”(表 1 の食品区分 A)、“その他”(表 1 の食品区分 B)、及び“ミルク”(表 1 の食品区分 C)の 3 つに分けて均一化した後、各々を PCBs 分析に供した。ただし、ミルクについては主な 4 つの製造会社の調製粉乳を各々の製品に記載の調製方法に従い調製した後、PCBs 分析に供した。幼児の一食分試料は、各試料について“主食・汁物”(表 2 の食品区分 A)及び“その他”(表 2 の食品区分 B)の 2 つに分けて均一化した後、各々を PCBs 分析に供した。全ての試料は分析に供すまで-30°Cで保存した。

2. PCBs 分析

2-1. 試薬

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより TPCB-LCS-A500 を購入した。シリジン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(富士フイルム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)、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)、濃硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。水は、Milli-Q IQ7005 環境分析タイプから採取した超純水をヘキサンで洗浄し使用した。

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、トレイジャンサイエンティフィック製の HT8-PCB を使用した。

2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

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

2-3. 試験溶液の調製

2-3-1. “主食・汁物”の試料

均一化した試料(各食品区分)50 g を 500 mL ナス型フラスコに量りとり、クリーンアップスパイク 40 µL を加えた後、アセトン 150 mL、ヘキサン 150 mL を加え、栓をして 1 時間振とうした。この溶液をガラスフィルタ(予めヘキサン洗浄水及びアセトンで洗浄)をつけた桐山ロートをを用い減圧濾過をした。残渣にアセトン 50 mL、ヘキサン 50

mL を加え、再度、15 分間振とうした。この溶液を同様に桐山ロートで減圧濾過をして、先の濾過液と合わせた。濾過液を分液ロートに移した後、2%塩化ナトリウム溶液 200 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。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ナス型フラスコに移した。溶媒を留去した後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 200 mL 加え栓をして室温で 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漏斗に移した後、水 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 200 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。このヘキサン溶液を分液ロートに移し、ヘキサンで容器を数度洗い分液ロートに合わせ 15 mL とし、ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド (DMSO) 40 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、DMSO 層を分取し、ヘキサン層に DMSO 40 mL を加え同様の操作を 3 回行った。DMSO 抽出液を合わせ水 160 mL、ヘキサン 60 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 60 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、水 50 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。ヘキサン層を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 140 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-3-2. ”その他”の試料

均一化した試料(各食品区分)50 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 250 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 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 200 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。このヘキサン溶液を分液ロートに移し、ヘキサンで容器を数度洗い分液ロートに合わせ 15 mL とし、ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド (DMSO) 40 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、DMSO 層を分取し、ヘキサン層に DMSO 40 mL を加え同様の操作を 3 回行った。DMSO 抽出液を合わせ水 160 mL、ヘキサン 60 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 60 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、水 50 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。ヘキサン層を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 140 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-3-3. ”ミルク”の試料

均一化した試料(各食品区分) 50 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 250 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 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 200 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 140 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

GC カラム: HT8-PCB (トレイジャンサイエンティフィック) 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°C
注入量: 3.0 μ L
昇温条件: 100°C (1 分保持) - 20°C/分 - 180°C - 2°C/分 - 260°C - 5°C/分 - 300°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°C

イオン源温度: 290°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 μ A

加速電圧: \sim 10.0 kV

分解能: 10,000 以上

モニターイオン:

一塩化ビフェニル モノクロロビフェニル (MoCBs)

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

二塩化ビフェニル ジクロロビフェニル (DiCBs)

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

三塩化ビフェニル トリクロロビフェニル (TriCBs)

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

四塩化ビフェニル テトラクロロビフェニル (TeCBs)

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

五塩化ビフェニル ペンタクロロビフェニル (PeCBs)

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

六塩化ビフェニル ヘキサクロロビフェニル (HxCBs)

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

七塩化ビフェニル ヘプタクロロビフェニル (HpCBs)

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

八塩化ビフェニル オクタクロロビフェニル (OcCBs)

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

九塩化ビフェニル ノナクロロビフェニル (NoCBs)

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

十塩化ビフェニル デカクロロビフェニル (DeCB)

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 MoCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 DiCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 TriCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 TeCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 PeCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 HxCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 HpCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 OcCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 NoCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 DeCB

定量用イオン: 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ジスパイクの相対感度係数(RRFss)を算出した。検量線作成用標準液に含まれる分析対象物質の内、同一の化学構造のクリーンアップスパイクがない分析対象物質については、同一塩素数に含まれるクリーンアップスパイクの平均の面積値を使用して RRF を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF 及び RRFss の変動係数は 15%以内を目標とした。

2-6. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線作成用標準液を10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3に示した。

2-7. 試験溶液の測定

試験溶液の測定開始時には3濃度の検量線作成用標準液を測定して、RRF 及び RRFss を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRFss と比較し、 $\pm 15\%$ 以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRFss を用いて、試験溶液に含まれる各 PCBs を定量した。試験溶液より得られた分析対象物質のシグナルが検量線作成用標準液の範囲外となった場合は、外挿により定量値を算出した。操作ブランク値が認められた PCBs 異性体は、操作ブランク値を差し引いた。なお、検量線作成用標準液に含まれない PCBs 異性体の溶出位置は、209 全異性体を含む PCBs 標準溶液を使用して決定した。

2-8. 分析対象とした PCBs 異性体

総 PCBs は、全 PCBs 異性体(209 異性体)の合計値とした。

NDL-PCBs は Co-PCBs である 12 異性体以外の PCBs 異性体(197 異性体)の合計値とした。

6PCBs は PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 の合計値とした。なお、PCB 52 は PCB 69 と GC カラムでのピーク分離が不十分であった。PCB 69 はカネクロール中での存在量が極めて微量であるため、実質上はゼロとみなせると考えられたことから、本研究では PCB 52 のピークとして取り扱った。

2-9. PCBs 摂取量の推定

一食分試料における各食品区分の分析対象物の濃度に、各食品区分の食品重量を乗じて PCBs 摂取量を計算した。ただし、乳児の一食分試料のミルクについては、作製に使用する調製粉乳の PCBs 含有濃度は、製造工程を考慮すると狭い範囲であると予測された。そこで、主な4つの製造会社の調製粉乳より調製したミルクを分析し、それらの PCBs 濃度の平均値と一食分のミルクの食品重量(80.0 g)を乗じた値をミルクからの PCBs 摂取量とし、全ての乳児の一食分試料に

適用した。従って、乳児の各一食分試料のミルクからの PCBs 摂取量は同一の値となる。なお、試料中の濃度が LOD 未満の異性体をゼロ (ND=0) として計算した場合と、LOD 未満の異性体に LOD をあてはめて計算した場合の各一食分試料からの総 PCBs 摂取量は最大でも 10%程度の差しか生じなかった。そこで本研究では、ND=0 として各一食分試料からの PCBs 摂取量を計算した。

C. 研究結果及び考察

1) 一食分試料からの総 PCBs 摂取量

乳児及び幼児の一食分試料(昼食、各 32 試料)からの PCBs 摂取量の詳細については、付表 1 及び付表 2 に示した。総 PCBs 摂取量のヒストグラムを図 1 に示した。いずれのヒストグラムも総 PCBs 摂取量が高い方に裾を引いた分布となった。両者のヒストグラムを比較すると、乳児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量は、幼児と比較すると低い方に分布していた。乳児の一食分試料では水分含量が多い献立である5倍がゆや汁物、並びにミルクを含むために、一食分試料からの PCBs 摂取量が全体的に低くなったものと考えられた。また、一食あたりの総 PCBs 摂取量が 100 ng/食を超えた試料が乳児では 1 試料 (No.18) のみであったが、幼児では 5 試料 (No. 5, No.10, No.20, No.28, No.29) あった。これらの試料はいずれも魚が食材に含まれていた。図 2 には一食分試料における各食品区分の総 PCBs 摂取量に占める割合を示した。総 PCBs 摂取量が 100 ng/食を超えた上記の一食分試料については、いずれも魚の食材が含まれる“その他”からの総 PCBs 摂取量が多く、全体に占める割合が極めて高くなっていた (97%以上)。乳児の No.18 はメカジキ、幼児の No.5 はブリ、No.10 はサワラ、No.20 はムキガレイ、No.28 はサバ、No.29 はサケが含まれており、これらの食材の総 PCBs 濃度が比較的高かったことが推察される。特に幼児では脂肪含量が比較的高いブリ、サバ、ムキガレイ等を食

材に使用していることから一食あたりの総 PCBs 摂取量が高くなったと考えられた。

一食分試料からの PCBs 摂取量の統計量を表 4 に示した。乳児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量は、平均値が 17 ng/食、中央値が 6.5 ng/食、範囲が 4.1~226 ng/食であった。幼児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量は、平均値が 99 ng/食、中央値が 14 ng/食、範囲が 6.9~1,422 ng/食であった。幼児の総 PCBs 摂取量の平均値は乳児と比較すると 6 倍程度高かった。体重あたりの摂取量については、平成 22 年乳幼児身体発育調査(厚生労働省)²⁾を参考に、乳児については 10~11 ヶ月男女の平均体重 (8.64 kg)、幼児については 1 歳 6~7 ヶ月男女の平均体重 (10.1 kg) を用いて算出した。一食あたりの総 PCBs 摂取量の平均値は、乳児で 2.0 ng/kg bw/食、幼児で 9.8 ng/kg bw/食となり、日本の暫定一日摂取許容量 (5 µg/kg bw/day)³⁾ に占める割合は 0.2% 以下であった。今回は昼食のみを調査対象としていることから、朝食や夕食を含めた一日あたりの摂取量を推定することは難しいものの、今回の一食分試料を一日 3 回喫食したと仮定した場合の総 PCBs 摂取量 (平均値) についても日本の暫定一日摂取許容量に占める割合は十分に低くなる。また、参考としてより保守的な値ではあるが、WHO の耐容一日摂取量 (TDI: 0.02 µg/kg bw/day)⁴⁾ と比較すると、総 PCBs 摂取量の乳児の平均値は約 10%、幼児の平均値は約 50% に相当した。幼児では昼食一食だけで WHO TDI の約半分を占めた。WHO TDI については過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に留意が必要であるが、PCBs 摂取量をより低減する観点からも、特定の種類や産地の食品を過度に摂取するのではなく、多様な食品を含むバランスの良い食生活を送ることが重要であると考えられる。

2) 一食分試料からの NDL-PCBs 摂取量

リスク評価のための情報が不足している NDL-PCBs、並びに NDL-PCBs の指標異性体とされる

6PCBs の摂取量の統計量を表 4 に示した。乳児の一食分試料からの NDL-PCBs 摂取量は、平均値が 16 ng/食、中央値が 6.1 ng/食、範囲が 3.9～206 ng/食であった。幼児の一食分試料からの NDL-PCBs 摂取量は、平均値が 92 ng/食、中央値が 14 ng/食、範囲が 6.7～1,314 ng/食であった。また、乳児の一食分試料からの 6PCBs 摂取量は、平均値が 4.8 ng/食、中央値が 1.1 ng/食、範囲が 0.58～79 ng/食であった。幼児の一食分試料からの 6PCBs 摂取量は、平均値が 30 ng/食、中央値が 2.9 ng/食、範囲が 0.95～466 ng/食であった。現在、NDL-PCBs について TDI 等の健康影響に基づく指標値が定まっていないため、代表的な NDL-PCBs 異性体 (PCB 28, 52, 128, 153, 180) の毒性データを用いて、ばく露マージンを計算した。ばく露マージンの計算は、各異性体の最小毒性量 (minimal effect dose)^{5, 6)} を、各異性体の摂取量の平均値で除した。各異性体のばく露マージンは乳児で 35,727～2,000,875、幼児で 5,594～416,273 であった (表 5)。NDL-PCBs は非遺伝毒性発がん物質と考えられるため、一般的にはばく露マージンが 100 以上であれば健康への懸念が低くリスク管理の優先度が低いと考えられることから、マージンは十分に大きかった。また、上述したように今回は昼食のみを調査対象としていることに留意が必要であるが、今回の一食分試料を一日 3 回喫食したと仮定しても、各異性体のばく露マージンは 1,800 以上となり、100 を下回ることはなかった。

D. 結論

一食分試料の PCBs 分析結果に基づき、乳幼児の昼食からの PCBs 摂取量を推定した。一食分試料からの総 PCBs 摂取量の平均値は乳児で 17 ng/食、幼児で 99 ng/食であった。幼児の一食分試料の平均値は乳児と比較すると 6 倍程度高かった。一食分試料からの総 PCBs 摂取量 (平均値) の日本の暫定一日摂取許容量に占める割合は 0.2% 以下と僅かであった。参考としてより保

守的な WHO TDI と比較した場合は、乳児の平均値は約 10%、幼児の平均値は約 50% に相当した。NDL-PCBs の摂取量の平均値は、乳児で 16 ng/食、幼児で 92 ng/食であった。代表的な NDL-PCBs 異性体の毒性データを用いてばく露マージンを計算した結果、一食分試料からの各異性体の摂取量 (平均値) に対するばく露マージンは、乳児で 35,727～2,000,875、幼児で 5,594～416,273 と十分に大きかった。

E. 参考文献

- 1) 令和 4 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のための研究」分担研究報告書 (食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 2) 厚生労働省雇用均等・児童家庭局 平成 22 年乳幼児身体発育調査報告書 平成 23 年 10 月
- 3) 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)
- 4) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 5) WHO 2016. Safety evaluation of certain food additives and contaminants, supplement 1: non-dioxin-like polychlorinated biphenyls, prepared by the eightieth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (WHO food additives series; 71-S1). Geneva: World Health Organization. <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/246225/9789241661713-eng.pdf?sequence=1>
- 6) Food Standards Australia New Zealand.

(2020) The 26th Australian total diet study.
<https://www.foodstandards.gov.au/sites/default/files/2023-11/26th-ATDS.pdf>

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表1 乳児の一食分試料(昼食)の詳細

| No. | 献立名 | 使用食材 | 調理後の食品重量(g/食) | 食品区分 |
|-----|---------------|--------------------------------------|---------------|------|
| 1 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 84.6 | A |
| | みそスープ | ふ、野菜スープ、みそ | 118.3 | |
| | 魚のほぐし煮 | 白身魚(真だら)、玉ねぎ、にんじん、砂糖、醤油、野菜スープ、昆布 | 50.9 | B |
| | かぼちゃサラダ | かぼちゃ、玉ねぎ、きゅうり、砂糖、酢 | 25.7 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 2 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | みそスープ | 玉ねぎ、野菜スープ、みそ | 102.9 | |
| | 牛肉のトマト煮 | 牛ミンチ、玉ねぎ、トマト、野菜スープ、醤油 | 45.8 | B |
| | 大根の煮付け | だいこん、にんじん、野菜スープ、砂糖、醤油 | 41.0 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 3 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | ジャガイモスープ | じゃがいも、野菜スープ、醤油 | 104.2 | |
| | 豚肉と野菜のみそ煮 | 豚ミンチ、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、みそ | 52.8 | B |
| | ひじきの煮付け | ひじき、にんじん、野菜スープ、砂糖、醤油 | 46.6 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 4 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | みそスープ | 干しわかめ、野菜スープ、みそ | 103.0 | |
| | 高野と野菜煮 | 高野豆腐、豚ミンチ(豚赤身使用)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、醤油 | 59.6 | B |
| | キャベツの煮付け | キャベツ、野菜スープ、醤油 | 28.7 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 5 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | みそスープ | はくさい、野菜スープ、みそ | 106.9 | |
| | 豚ミンチと野菜のくずとじ | 豚ミンチ(豚赤身使用)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、醤油、片栗粉 | 59.2 | B |
| | あえもの | ほうれん草、にんじん、砂糖、醤油 | 17.8 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 6 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 80.3 | A |
| | キャベツスープ | キャベツ、野菜スープ、醤油 | 105.1 | |
| | ゆで大根のミートソースかけ | 大根、にんじん、とりミンチ(ムネ肉使用)、野菜スープ、醤油、砂糖、片栗粉 | 46.2 | B |
| | みそポテト | じゃがいも、みそ、野菜スープ | 41.5 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 7 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 80.3 | A |
| | みそスープ | 豆腐(木綿使用)、野菜スープ、みそ | 99.9 | |
| | とりのつくね煮 | とりミンチ(ムネ肉使用)、玉ねぎ、片栗粉、野菜スープ、砂糖、醤油 | 57.7 | B |
| | ひじきのサラダ | ひじき、きゅうり、トマト、砂糖、酢 | 32.8 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 8 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 80.3 | A |
| | みそスープ | キャベツ、野菜スープ、みそ | 97.5 | |
| | 魚のパピヨット | 白身魚(まだら)、玉ねぎ、トマト | 27.2 | B |
| | 酢の物 | きゅうり、にんじん、砂糖、酢 | 17.5 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 9 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 80.3 | A |
| | みそスープ | かぼちゃ、野菜スープ、みそ | 111.5 | |
| | 魚のほぐし煮 | 白身魚(真鯛)、玉ねぎ、にんじん、砂糖、醤油、野菜スープ | 54.7 | B |
| | 千切り煮付け | 千切り大根(切干だいこん)、にんじん、野菜スープ、砂糖、醤油 | 30.5 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 10 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 83.1 | A |
| | チンゲン菜スープ | チンゲンサイ、野菜スープ、醤油 | 100.2 | |
| | 豆腐のみそ煮 | 豆腐(絹使用)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、砂糖、みそ、片栗粉 | 94.0 | B |
| | ひじきの煮付け | ひじき、にんじん、野菜スープ、砂糖、醤油 | 38.9 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |
| 11 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 83.1 | A |
| | みそスープ | 玉ねぎ、野菜スープ、みそ | 111.6 | |
| | とりミンチと野菜のくずとじ | とりミンチ(ムネ肉)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、醤油、片栗粉 | 63.5 | B |
| | きゃべつのごまあえ | キャベツ、にんじん、すりごま、醤油 | 19.8 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | |

表1 乳児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

| No. | 献立名 | 使用食材 | 調理後の食品重量(g/食) | 食品区分 |
|-----|--------------|----------------------------------|---------------|------|
| 12 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 83.1 | A |
| | みそスープ | 豆腐(絹使用)、野菜スープ、みそ | 105.5 | |
| | 牛ミンチと野菜の炒め煮 | 牛ミンチ、玉ねぎ、にんじん、なたね油、野菜スープ、醤油 | 45.3 | B |
| | すのもの | きゅうり、にんじん、砂糖、酢 | 19.5 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 13 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 83.1 | A |
| | わかめスープ | 干しわかめ、野菜スープ、醤油 | 98.4 | |
| | 豚肉と野菜のみそ煮 | 豚ミンチ、キャベツ、にんじん、野菜スープ、みそ | 57.7 | B |
| | すのもの | きゅうり、にんじん、砂糖、酢 | 17.1 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 14 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 83.1 | A |
| | みそスープ | 干しわかめ、野菜スープ、みそ | 98.5 | |
| | 牛ミンチと野菜の炒め煮 | 牛ミンチ、玉ねぎ、にんじん、なたね油、野菜スープ、醤油 | 55.5 | B |
| | かぼちゃのバター煮 | かぼちゃ、野菜スープ、バター | 31.2 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 15 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 83.1 | A |
| | みそスープ | 豆腐、野菜スープ、みそ | 110.1 | |
| | 魚ほぐし煮 | 白身魚(あぶらかれい)、玉ねぎ、にんじん、砂糖、醤油、野菜スープ | 56.0 | B |
| | あえもの | チンゲンサイ、にんじん、砂糖、醤油 | 20.8 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 16 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 83.1 | A |
| | わかめスープ | 干しわかめ、野菜スープ、醤油 | 99.9 | |
| | 木の葉焼き | じゃがいも、とりミンチ(むね肉)、玉ねぎ、片栗粉、なたね油 | 31.4 | B |
| | ブロッコリーのかつおあえ | ブロッコリー、かつお節、砂糖、醤油 | 21.9 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 17 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.6 | A |
| | わかめスープ | 干しわかめ、野菜スープ、醤油 | 78.9 | |
| | 豚肉と野菜のみそ煮 | 豚ミンチ、はくさい、にんじん、野菜スープ、みそ | 48.6 | B |
| | あえもの | ほうれん草、にんじん、砂糖、醤油 | 15.9 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 18 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.6 | A |
| | みそスープ | かぼちゃ、野菜スープ、みそ | 104.0 | |
| | 魚のほぐし煮 | 白身魚(めかじき)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、砂糖、醤油 | 58.6 | B |
| | ごまあえ | チンゲン菜、にんじん、すりごま、醤油 | 15.4 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 19 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.6 | A |
| | みそスープ | 玉ねぎ、野菜スープ、みそ | 107.8 | |
| | とりのつくね煮 | とりミンチ(ムネ肉)、玉ねぎ、かたくり粉、野菜スープ、砂糖、醤油 | 63.4 | B |
| | ひじき三杯酢 | ひじき、きゅうり、にんじん、醤油、砂糖、酢 | 28.6 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 20 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 81.7 | A |
| | みそスープ | 玉ねぎ、野菜スープ、みそ | 105.2 | |
| | 豆腐のくず煮 | 豆腐、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、砂糖、醤油、片栗粉 | 82.5 | B |
| | きゅうりのごまあえ | きゅうり、にんじん、すりごま、醤油 | 17.1 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 21 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 81.7 | A |
| | わかめスープ | 干しわかめ、野菜スープ、醤油 | 91.5 | |
| | 牛肉と野菜のみそ煮 | 牛ミンチ、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、みそ | 55.7 | B |
| | キャベツの煮つけ | キャベツ、野菜スープ、醤油 | 32.1 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 22 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 81.7 | A |
| | みそスープ | キャベツ、野菜スープ、みそ | 109.4 | |
| | とりのつくね煮 | とりミンチ(ムネ肉)、玉ねぎ、片栗粉、野菜スープ、砂糖、醤油 | 54.9 | B |
| | 大根サラダ | 大根、きゅうり、にんじん、砂糖、酢 | 22.8 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |

表1 乳児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

| No. | 献立名 | 使用食材 | 調理後の食品重量(g/食) | 食品区分 |
|-----|----------------|------------------------------------|---------------|------|
| 23 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 81.7 | A |
| | みそスープ | 干しわかめ、野菜スープ、みそ | 100.8 | |
| | 魚のほぐし煮 | 白身魚(まだら)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、砂糖、醤油 | 52.1 | B |
| | かぼちゃのコロコロ煮 | かぼちゃ、野菜スープ | 39.7 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 24 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 81.7 | A |
| | キャベツスープ | キャベツ、野菜スープ、醤油 | 108.1 | |
| | 豚ミンチと野菜の炒め煮 | 豚ミンチ、玉ねぎ、にんじん、なたね油、野菜スープ、醤油 | 52.5 | B |
| | みそポテト | じゃがいも、野菜スープ、みそ | 36.6 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 25 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | みそスープ | キャベツ、野菜スープ、みそ | 101.6 | |
| | とり肉のトマト煮 | とりミンチ(ムネ肉)、玉ねぎ、トマト、野菜スープ、醤油 | 47.5 | B |
| | 春雨の酢の物 | 春雨、にんじん、きゅうり、砂糖、酢 | 34.2 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 26 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | きゃべつスープ | キャベツ、野菜スープ、醤油 | 102.9 | |
| | 豆腐のみそ煮 | 豆腐(絹豆腐)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、砂糖、みそ、片栗粉 | 82.3 | B |
| | すのもの | きゅうり、にんじん、砂糖、酢 | 17.6 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 27 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | みそスープ | 豆腐(絹豆腐)、野菜スープ、みそ | 105.5 | |
| | 魚と野菜のくず煮 | 白身魚(まだら)、にんじん、はくさい、野菜スープ、砂糖、醤油、片栗粉 | 59.2 | B |
| | あえもの | ほうれん草、にんじん、砂糖、醤油 | 16.4 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 28 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 82.2 | A |
| | みそスープ | キャベツ、野菜スープ、みそ | 106.1 | |
| | じゃがいものミートソースかけ | じゃがいも、玉ねぎ、牛ミンチ、野菜スープ、砂糖、醤油、片栗粉 | 56.2 | B |
| | アップルキャロット | にんじん、りんご、野菜スープ、砂糖 | 34.1 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 29 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 86.3 | A |
| | みそスープ | キャベツ、野菜スープ、みそ | 105.7 | |
| | 豚ミンチと野菜のくずとじ | 豚ミンチ、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、醤油、片栗粉 | 65.9 | B |
| | すのもの | きゅうり、にんじん、砂糖、酢 | 18.6 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 30 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 86.3 | A |
| | みそスープ | キャベツ、野菜スープ、みそ | 100.7 | |
| | 豆腐と野菜煮 | 豆腐(絹豆腐)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、醤油 | 88.5 | B |
| | あえもの | ほうれん草、にんじん、砂糖、醤油 | 14.2 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 31 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 86.3 | A |
| | みそスープ | ダイコン、野菜スープ、みそ | 107.6 | |
| | とりミンチと野菜のくずとじ | 鶏ミンチ(ムネ肉)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、醤油、片栗粉 | 66.2 | B |
| | ごまあえ | チンゲンサイ、ニンジン、すりごま、醤油 | 22.3 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |
| 32 | 5倍がゆ | 精白米、水 | 86.3 | A |
| | きゃべつスープ | キャベツ、野菜スープ、醤油 | 106.0 | |
| | 魚と野菜のみそ煮 | 白身魚(あぶらかれい)、玉ねぎ、にんじん、野菜スープ、みそ | 50.5 | B |
| | ひじきの三杯酢 | ひじき、きゅうり、にんじん、醤油、砂糖、酢 | 26.7 | |
| | ミルク | 調製粉乳、湯 | 80.0 | C |

表2 幼児の一食分試料(昼食)の詳細

| No. | 献立名 | 使用食材 | 調理後の食品重量(g/食) | 食品区分 |
|-----|-------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------|------|
| 1 | 味噌煮込みうどん | 乾麺、豚もも肉、にんじん、玉ねぎ、生椎茸、だし汁、みりん、味噌 | 209.1 | A |
| | 魚のもみじ焼 | 生鮭、塩、小麦粉、なたね油、にんじん、マヨネーズ、醤油 | 39.1 | B |
| | ほうれん草ときのこのソテー | ほうれん草、しめじ、なたね油、塩、こしょう | 31.9 | |
| | ミカン | ミカン | 35.0 | |
| 2 | ごはん | 胚芽精米 | 81.0 | A |
| | 中華風スープ | 木綿豆腐、卵、生わかめ、水、コンソメ、塩、こしょう | 153.5 | A |
| | レバーの芝麻揚げ | 豚レバー、酒、ごま油、ニンニク、生姜汁、片栗粉、なたね油、白ごま、ごま油、酒、砂糖、醤油、だし汁 | 29.3 | B |
| | 野菜スティック 味噌マヨネーズ添え | きゅうり、にんじん、マヨネーズ、みそ | 24.5 | |
| | りんご | りんご | 35.0 | |
| | ごはん | 胚芽精米 | 82.6 | A |
| 3 | カレー | 豚もも肉、にんじん、玉ねぎ、じゃがいも、なたね油、バター、小麦粉、カレー粉、水、コンソメ、ケチャップ、中濃ソース、塩、スキムミルク | 154.5 | B |
| | 彩り野菜のピクルス風 | ブロッコリー、にんじん、ホールコーン缶、砂糖、酢 | 65.9 | |
| | | ごはん | 胚芽精米 | 86.1 |
| 4 | 味噌汁(里芋・油揚げ・ワカメ) | 里芋、油揚げ、生わかめ、だし汁、みそ | 145.5 | A |
| | そぼろ卵焼き | 卵、スキムミルク、水、鶏ひき肉、酒、塩、なたね油 | 49.6 | B |
| | 醤油フレンチ | キャベツ、きゅうり、セロリ、なたね油、酢、醤油 | 36.9 | |
| | りんご | りんご | 35.0 | |
| | | ごはん | 胚芽精米 | 82.6 |
| 5 | 味噌汁(コーン・白菜) | ホールコーン缶、白菜、だし汁、みそ | 143.0 | A |
| | 魚の重ね煮 | ぶり、だいこん、だし汁、砂糖、酒、醤油 | 63.0 | B |
| | 豆腐の和え物 | ほうれん草、にんじん、綿豆腐、醤油、花かつお | 51.6 | |
| | スイカ | スイカ | 35.0 | |
| | | ごはん | 胚芽精米 | 82.6 |
| 6 | 味噌汁(里芋・長ねぎ) | 里芋、長ねぎ、だし汁、みそ | 153.2 | A |
| | 豆腐のつくね焼 | もめん豆腐、鶏ひき肉、にんじん、玉ねぎ、干しひじき、なたね油、パン粉、砂糖、醤油、塩、砂糖 | 46.7 | B |
| | 煮びたし | 小松菜、白菜、エリンギ、みりん、醤油、なたね油 | 39.6 | |
| | スイカ | スイカ | 35.0 | |
| | | ごはん | 胚芽精米 | 82.6 |
| 7 | 味噌汁(切干大根・小松菜) | 切干大根、小松菜、だし汁、みそ | 141.2 | A |
| | 大豆とごぼうの落とし揚げ | ごぼう、にんじん、水煮大豆、小麦粉、鶏ひき肉、塩、醤油、酒、水、なたね油 | 37.7 | B |
| | ブロッコリーのおかか和え | ブロッコリー、花かつお、醤油 | 50.5 | |
| 8 | ロールパン | バターロール | 27.0 | A |
| | コーンスープ | クリームコーン缶、長ねぎ、卵、水、コンソメ、片栗粉、塩・コンショウ | 145.3 | |
| | ほうれん草のグラタン | ほうれん草、鶏もも肉、マカロニ、玉ねぎ、なたね油、塩、こしょう、バター、小麦粉、スキムミルク、水、コンソメ、粉チーズ | 83.9 | B |
| | 白菜サラダ | 白菜、りんご、レーズン、なたね油、酢、塩、こしょう | 35.4 | |
| 9 | パン | 食パン | 32.1 | A |
| | 豆乳コーンスープ | クリームコーン缶、玉ねぎ、パセリ、豆乳、水、コンソメ、片栗粉、塩、こしょう | 153.5 | |
| | 生揚げのピザ風 | 生揚げ、玉ねぎ、ピーマン、生しいたけ、ベーコン、なたね油、塩コショウ、ケチャップ、ピザ用チーズ | 57.5 | B |
| | 切干大根の和え物 | 切干だいこん、にんじん、きゅうり、もやし、さやいんげん、酢、砂糖、醤油 | 40.1 | |
| 10 | ごはん | 胚芽精米 | 81.0 | A |
| | 味噌汁(油揚げ・白菜) | 油揚げ、白菜、だし汁、みそ | 143.3 | A |
| | 魚の西京焼き | さわら、生姜汁、醤油、白みそ、砂糖、みりん、なたね油 | 35.6 | B |
| | 凍り豆腐と青菜の胡麻和え | 凍り豆腐、だし汁、塩、みりん、ほうれん草、にんじん、プロセスチーズ、白胡麻、砂糖、醤油 | 41.9 | |
| | オレンジ | オレンジ | 35.0 | |
| | ごはん | 胚芽精米 | 86.1 | A |
| 11 | 味噌汁(絹豆腐・ほうれん草) | 絹豆腐、ほうれん草、だし汁、みそ | 141.1 | A |
| | ツナ入り卵焼き | 卵、玉ねぎ、まぐろ油漬缶、砂糖、塩、みりん、だし汁、なたね油 | 60.1 | B |
| | もやしの三杯酢 | もやし、きゅうり、にんじん、砂糖、酢、醤油 | 21.5 | |
| | 煮豆 | 大正金時豆、砂糖、塩 | 11.1 | |
| | スイカ | スイカ | 35.0 | |

表2 幼児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

| No. | 献立名 | 使用食材 | 調理後の食品重量(g/食) | 食品区分 |
|-----|-----------------|---------------------------------------------------------------|---------------|------|
| 12 | ごはん | 胚芽精米 | 86.1 | A |
| | 味噌汁(大根・小松菜) | だいこん、小松菜、だし汁、みそ | 117.6 | |
| | カレーコロッケ | マッシュポテトフレーク、スキムミルク、水、豚ひき肉、玉ねぎ、にんじん、なたね油、塩、こしょう、カレー粉、小麦粉、卵、パン粉 | 66.4 | B |
| | 酢の物 | きゅうり、生わかめ、しらす干し、砂糖、酢、塩 | 22.8 | |
| 13 | ロールパン | ロールパン | 28.2 | A |
| | コーン入り野菜スープ | にんじん、玉ねぎ、ホールコーン缶、水、コンソメ、塩、こしょう | 148.4 | |
| | 魚のグラタン | めかじき、塩、こしょう、玉ねぎ、なたね油、カレー粉、じゃが芋、マヨネーズ、パン粉、パセリ | 59.6 | B |
| | サワークラフト | キャベツ、にんじん、砂糖、酢、塩 | 44.6 | |
| | オレンジ | オレンジ | 35.0 | |
| 14 | ごはん | 胚芽精米 | 86.1 | A |
| | 味噌汁(生揚げ・ほうれん草) | 生揚げ、ほうれん草、だし汁、みそ | 141.6 | |
| | だし巻卵 | 卵、だし汁、塩、醤油、砂糖、なたね油 | 54.8 | B |
| | 甘酢和え | トマト、きゅうり、生わかめ、しらす干し、砂糖、酢、塩 | 52.5 | |
| | メロン | メロン | 35.0 | |
| 15 | ごはん | 胚芽精米 | 81.0 | A |
| | 味噌汁(切干大根・小松菜) | 切干だいこん(水戻し後)、小松菜、だし汁、みそ | 176.7 | |
| | にらレバ炒め | 豚レバー、醤油、酒、生姜汁、にんじん、にら、もやし、なたね油、砂糖、醤油、オイスターソース、片栗粉 | 42.8 | B |
| | ポテトサラダ | じゃがいも、にんじん、きゅうり、まぐろ油漬缶、マヨネーズ、塩、こしょう | 65.2 | |
| | メロン | メロン | 35.0 | |
| 16 | ごはん | 胚芽精米 | 80.0 | A |
| | 味噌汁(絹豆腐・なめこ) | 豆腐、なめこ、だし汁、みそ | 137.2 | |
| | アスパラガスのかき揚げ | にんじん、玉ねぎ、アスパラガス、豚もも肉、小麦粉、白胡麻、水、塩、なたね油 | 37.9 | B |
| | きゅうりのおかか和え | きゅうり、ホールコーン缶、花かつお、醤油 | 20.5 | |
| | オレンジ | オレンジ | 34.4 | |
| 17 | ごはん | 胚芽精米 | 84.6 | A |
| | 清汁(麩・ほうれん草) | 麩、ほうれん草、だし汁、塩、醤油 | 144.5 | |
| | シューマイ | 豚ひき肉、玉ねぎ、なたね油、塩、こしょう、醤油、しょうが汁、水、片栗粉、冷凍グリーンピース | 41.2 | B |
| | 中華サラダ | だいこん、にんじん、きゅうり、もやし、砂糖、酢、醤油、ごま油、白ごま | 36.8 | |
| | みかん | みかん | 35.0 | |
| 18 | ごはん | 胚芽精米 | 84.6 | A |
| | 味噌汁(じゃが芋・長ネギ) | じゃがいも、長ねぎ、だし汁、みそ | 143.1 | |
| | 五目豆 | 大豆水煮、鶏もも肉(皮なし)、にんじん、ごぼう、油揚げ、だし汁、砂糖、塩、醤油 | 53.2 | B |
| | ほうれん草の海苔和え | ほうれん草、もやし、焼きのり、醤油 | 28.8 | |
| | みかん | みかん | 35.0 | |
| 19 | ロールパン | バターロール | 28.8 | A |
| | 豆腐スープ | 木綿豆腐、小松菜、水、コンソメ、塩、こしょう | 156.3 | |
| | 青菜とチーズのオムレツ | 卵、粉チーズ、鶏ひき肉、玉ねぎ、ほうれん草、塩、こしょう、なたね油 | 49.9 | B |
| | カレーポテト | じゃがいも、にんじん、冷凍グリーンピース、なたね油、カレー粉、塩 | 39.5 | |
| | りんご | りんご | 35.0 | |
| 20 | ごはん | 胚芽精米 | 84.6 | A |
| | 豆乳味噌汁(じゃが芋・玉ねぎ) | じゃがいも、玉ねぎ、だし汁、豆乳、みそ | 137.7 | |
| | 魚のフライ | むきがれい(あぶらかれい)、塩、こしょう、小麦粉、水、パン粉、なたね油 | 34.9 | B |
| | 甘酢和え | きゅうり、ホールコーン缶、白ごま、酢、砂糖、醤油 | 26.8 | |
| 21 | ごはん | 胚芽精米 | 84.6 | A |
| | 味噌汁(かぼちゃ・玉ねぎ) | かぼちゃ、玉ねぎ、だし汁、みそ | 154.3 | |
| | 豆腐のミートローフ | 木綿豆腐、豚ひき肉、玉ねぎ、なたね油、オートミール、塩、こしょう、ケチャップ | 52.4 | B |
| | おかひじきのサラダ | おかひじき、きゅうり、ホールコーン缶、砂糖、なたね油、酢、醤油、塩 | 37.6 | |
| 22 | ごはん | 胚芽精米 | 82.7 | A |
| | 味噌汁(生揚げ・もやし) | 生揚げ、もやし、だし汁、みそ | 149.8 | |
| | しらす入り卵焼き | 卵、玉ねぎ、なたね油、しらす干し、だし汁、青のり、塩、こしょう | 49.2 | B |
| | いんげんのきんぴら | さやいんげん、人参、しらす干し、胡麻油、酒、砂糖、醤油、塩 | 28.0 | |
| | すいか | すいか | 35.0 | |

表2 幼児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

| No. | 献立名 | 使用食材 | 調理後の食品重量(g/食) | 食品区分 |
|-----|-----------------|-----------------------------------------------------------|---------------|------|
| 23 | ごはん | 胚芽精米 | 82.7 | A |
| | 雷汁 | 木綿豆腐、かぶ、かぶ(葉)、なたね油、だし汁、みそ | 158.9 | |
| | 魚の胡麻味噌焼き | めかじき、味噌、砂糖、みりん、醤油、白ごま、なたね油 | 31.7 | B |
| | ひじきの炒り煮 | 干しひじき、にんじん、なたね油、油揚げ、大豆水煮、だし汁、砂糖、醤油、さやえんどう | 35.7 | |
| 24 | かけうどん | 乾麺、豚もも肉、にんじん、長ねぎ、小松菜、麩、砂糖、醤油、だし汁、みりん、塩 | 240.1 | A |
| | 納豆の天ぷら | 納豆、醤油、にら、にんじん、玉ねぎ、小女子、小麦粉、ベーキングパウダー、白ごま、水、なたね油 | 34.7 | B |
| | 酢の物 | きゅうり、生わかめ、みかん缶、砂糖、酢、塩 | 31.4 | |
| | オレンジ | オレンジ | 35.0 | |
| 25 | ごはん | 胚芽精米 | 85.9 | A |
| | 清汁(絹豆腐・長ネギ) | 絹豆腐、長ねぎ、だし汁、塩、醤油 | 149.6 | |
| | 鶏のバンバンジー焼き | 鶏もも肉、生姜汁、白ごま(すりごま使用)、酢、醤油、砂糖、なたね油 | 37.4 | B |
| | 切干大根のカレー炒め | 切干だいこん、ピーマン、にんじん、もやし、なたね油、砂糖、醤油、塩、カレー粉 | 19.7 | |
| | メロン | メロン | 35.0 | |
| 26 | 冷やし味噌うどん | 乾めん、鶏もも肉(皮なし)、油揚げ、長ねぎ、だし汁、みりん、みそ、ほうれん草 | 212.5 | A |
| | かき揚げ | にんじん、玉ねぎ、さつまいも、豚もも肉(薄切り)、卵、塩、小麦粉、白ごま(いりごま)、水、なたね油 | 42.4 | B |
| | 甘酢和え | トマト、きゅうり、生わかめ、しらす干し、砂糖、酢、塩 | 42.5 | |
| | 梨 | 梨 | 35.0 | |
| 27 | ごはん | 胚芽精米 | 85.9 | A |
| | 冷や汁風 | 絹豆腐、キュウリ、白胡麻、だし汁、味噌 | 155 | |
| | レバーの焼肉 | 豚レバー、しょうが汁、玉ねぎ、ニンニク、砂糖、醤油、みりん、なたね油 | 37.6 | B |
| | 和風スパゲティサラダ | スパゲティ、キャベツ、きゅうり、にんじん、酢、砂糖、みそ、ごま油 | 49.6 | |
| | メロン | メロン | 35.0 | |
| 28 | ごはん | 胚芽精米 | 85.9 | A |
| | 味噌汁(えのきたけ・キャベツ) | えのきたけ、キャベツ、だし汁、みそ | 142.9 | |
| | 魚の味噌煮 | 鯖、だし汁、赤みそ、砂糖、酒、しょうが汁、醤油 | 46.8 | B |
| | ひじきの胡麻和え | もやし、にんじん、ほうれん草、干しひじき、醤油、白ごま、砂糖、醤油 | 33.7 | |
| | トマト | トマト | 35.0 | |
| 29 | ごはん | 胚芽精米 | 85.9 | A |
| | 味噌汁(油揚げ・トウガン) | 油揚げ、トウガン、だし汁、みそ | 125.3 | |
| | 魚のマリネ | 生鮭、塩、小麦粉、揚げ油、玉ねぎ、にんじん、パセリ、なたね油、酢、塩、砂糖 | 45.4 | B |
| | ほうれん草のおひたし | ほうれん草、もやし、醤油、花かつお | 20.3 | |
| | りんご | りんご | 35.0 | |
| 30 | ごはん | 胚芽精米 | 85.9 | A |
| | 味噌汁(麩・長ネギ) | 麩、長ねぎ、だし汁、みそ | 137.9 | |
| | 豚肉の照り焼き | 豚もも肉、砂糖、醤油、みりん、小麦粉、なたね油 | 34.8 | B |
| | のっぺ | 里芋、にんじん、ゆでたけのこ、鶏もも肉(皮なし)、しらたき、干椎茸、油揚げ、かまぼこ、だし汁、醤油、みりん、酒、塩 | 64.4 | |
| 31 | 梨 | 梨 | 35.0 | A |
| | ジャムサンド | 食パン、イチゴジャム | 35.7 | |
| | 豆乳コーンスープ | クリームコーン缶、玉ねぎ、パセリ、豆乳、水、コンソメ、片栗粉、塩、こしょう | 139.4 | |
| | キノコのキッシュ | じゃがいも、エリンギ、玉ねぎ、ロースハム、なたね油、塩、こしょう、ピザ用チーズ、卵、牛乳 | 61.7 | |
| | 野菜スティック | きゅうり、にんじん | 24.5 | |
| 32 | りんご | りんご | 35.0 | B |
| | ごはん | 胚芽精米 | 85.9 | |
| | 味噌汁(かぼちゃ・玉ねぎ) | カボチャ、玉ねぎ、だし汁、みそ | 146.8 | |
| | 豆腐ハンバーグ | 木綿豆腐、豚ひき肉、にんじん、長ねぎ、なたね油、パン粉、塩、小麦粉、だし汁、砂糖、醤油 | 57.3 | |
| | インゲンの胡麻和え | サヤインゲン、にんじん、白ごま(すりごま)、砂糖、醤油 | 31.3 | |
| トマト | トマト | 35.0 | A | |

表 3 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 | 0.0000034 | 0.000011 | HxCBs | #128 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #2 | 0.0000037 | 0.000012 | | #129 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #3 | 0.0000041 | 0.000014 | | #130 | 0.0000074 | 0.000025 |
| DiCBs | #4 | 0.0000097 | 0.000032 | | #131 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #6 | 0.0000089 | 0.000030 | | #133 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #7 | 0.0000089 | 0.000030 | | #134 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #8/#5 | 0.0000083 | 0.000028 | | #135 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #9 | 0.0000089 | 0.000030 | | #136 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #10 | 0.0000066 | 0.000022 | | #137 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #11 | 0.000011 | 0.000035 | | #138 | 0.0000090 | 0.000030 |
| | #13/#12 | 0.000010 | 0.000034 | | #140 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #14 | 0.0000089 | 0.000030 | | #141 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #15 | 0.0000098 | 0.000033 | | #142 | 0.0000074 | 0.000025 |
| TrCBs | #16 | 0.000012 | 0.000039 | | #143 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #17 | 0.000012 | 0.000039 | | #144 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #18 | 0.000012 | 0.000040 | | #145 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #19 | 0.000014 | 0.000047 | | #146/#132 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #20/#33 | 0.000010 | 0.000034 | | #147 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #21 | 0.000012 | 0.000039 | | #148 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #22 | 0.000012 | 0.000039 | | #149/#139 | 0.0000081 | 0.000027 |
| | #23 | 0.000012 | 0.000039 | | #150 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #24 | 0.000012 | 0.000039 | | #151 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #25 | 0.000012 | 0.000039 | | #152 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #26 | 0.000012 | 0.000039 | | #153 | 0.0000092 | 0.000031 |
| | #27 | 0.000012 | 0.000039 | | #154 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #28 | 0.000010 | 0.000033 | | #155 | 0.0000045 | 0.000015 |
| | #29 | 0.000012 | 0.000039 | | #156 | 0.0000086 | 0.000029 |
| | #30 | 0.000012 | 0.000039 | | #157 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #31 | 0.0000094 | 0.000031 | | #158 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #32 | 0.000012 | 0.000039 | | #159 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #34 | 0.000012 | 0.000039 | | #160 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #35 | 0.000013 | 0.000042 | | #161 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #36 | 0.000012 | 0.000039 | | #162 | 0.0000075 | 0.000025 |
| | #37 | 0.000013 | 0.000045 | | #164/#163 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #38 | 0.000015 | 0.000051 | | #165 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #39 | 0.000012 | 0.000039 | | #166 | 0.0000074 | 0.000025 |
| TeCBs | #40 | 0.0000063 | 0.000021 | | #167 | 0.0000076 | 0.000025 |
| | #41 | 0.0000063 | 0.000021 | | #168 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #42 | 0.0000063 | 0.000021 | | #169 | 0.0000074 | 0.000025 |
| | #43/#49 | 0.0000059 | 0.000020 | HpCBs | #170 | 0.000023 | 0.000075 |
| | #44 | 0.0000075 | 0.000025 | | #171 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #45 | 0.0000063 | 0.000021 | | #172 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #46 | 0.0000063 | 0.000021 | | #173 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #50 | 0.0000063 | 0.000021 | | #174 | 0.000026 | 0.000085 |
| | #51 | 0.0000063 | 0.000021 | | #175 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #52/#69 | 0.0000083 | 0.000028 | | #176 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #53 | 0.0000063 | 0.000021 | | #177 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #54 | 0.0000046 | 0.000015 | | #178 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #55 | 0.0000063 | 0.000021 | | #179 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #56 | 0.0000063 | 0.000021 | | #180 | 0.000016 | 0.000055 |
| | #57 | 0.0000063 | 0.000021 | | #181 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #59 | 0.0000063 | 0.000021 | | #182/#187 | 0.000017 | 0.000056 |
| | #60 | 0.0000063 | 0.000021 | | #183 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #61 | 0.0000063 | 0.000021 | | #184 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #62 | 0.0000063 | 0.000021 | | #185 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #63/#58 | 0.0000063 | 0.000021 | | #186 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #64 | 0.0000063 | 0.000021 | | #188 | 0.000011 | 0.000036 |
| | #65/#75/#48/#47 | 0.0000073 | 0.000024 | | #189 | 0.000013 | 0.000044 |
| | #67 | 0.0000063 | 0.000021 | | #190 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #68 | 0.0000063 | 0.000021 | | #191 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #70 | 0.0000054 | 0.000018 | | #192 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #72/#71 | 0.0000063 | 0.000021 | | #193 | 0.000016 | 0.000054 |
| | #73 | 0.0000063 | 0.000021 | OcCBs | #194 | 0.000010 | 0.000033 |
| | #74 | 0.0000052 | 0.000017 | | #195 | 0.0000084 | 0.000028 |
| | #76 | 0.0000063 | 0.000021 | | #196 | 0.0000079 | 0.000026 |
| | #77 | 0.000011 | 0.000035 | | #197 | 0.0000079 | 0.000026 |
| | #78 | 0.0000062 | 0.000021 | | #198 | 0.0000079 | 0.000026 |
| | #79 | 0.0000075 | 0.000025 | | #199 | 0.0000098 | 0.000033 |
| | #80/#66 | 0.0000051 | 0.000017 | | #200 | 0.0000079 | 0.000026 |
| | #81 | 0.0000066 | 0.000022 | | #201 | 0.0000079 | 0.000026 |
| PeCBs | #82 | 0.000011 | 0.000037 | | #202 | 0.0000058 | 0.000019 |
| | #83 | 0.000011 | 0.000037 | | #203 | 0.0000070 | 0.000023 |
| | #84/#92 | 0.000011 | 0.000037 | | #204 | 0.0000079 | 0.000026 |
| | #85 | 0.000011 | 0.000037 | | #205 | 0.0000060 | 0.000020 |
| | #86/#117/#97 | 0.000011 | 0.000037 | NoCBs | #206 | 0.000012 | 0.000039 |
| | #87/#115 | 0.000011 | 0.000037 | | #207 | 0.0000096 | 0.000032 |
| | #88 | 0.000011 | 0.000037 | | #208 | 0.0000082 | 0.000027 |
| | #89 | 0.000011 | 0.000037 | DeCB | #209 | 0.0000086 | 0.000029 |
| | #90 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #91 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #94 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #96 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #98/#95 | 0.000011 | 0.000038 | | | | |
| | #99 | 0.000011 | 0.000035 | | | | |
| | #100 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #101 | 0.000012 | 0.000040 | | | | |
| | #102/#93 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #103 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #104 | 0.0000093 | 0.000031 | | | | |
| | #105 | 0.000012 | 0.000040 | | | | |
| | #106 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #108 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #109/#107 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #110/#120 | 0.000012 | 0.000039 | | | | |
| | #111 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #112/#119 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #113 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #114 | 0.000012 | 0.000040 | | | | |
| | #118 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #121 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #122 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #123 | 0.000010 | 0.000033 | | | | |
| | #124 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #125/#116 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #126 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |
| | #127 | 0.000011 | 0.000037 | | | | |

表 4 一食分試料からの PCBs 摂取量の統計量

| | | 乳児 (n = 32) | | | | 幼児 (n = 32) | | | |
|----------|------------|-------------|---------|--------|-------|-------------|---------|--------|-------|
| | | 平均値 | 最小値 | 中央値 | 最大値 | 平均値 | 最小値 | 中央値 | 最大値 |
| 総PCBs | ng/食 | 17 | 4.1 | 6.5 | 226 | 99 | 6.9 | 14 | 1,422 |
| | (ng/kg/食)* | (2.0) | (0.47) | (0.75) | (26) | (9.8) | (0.68) | (1.4) | (141) |
| NDL-PCBs | ng/食 | 16 | 3.9 | 6.1 | 206 | 92 | 6.7 | 14 | 1,314 |
| | (ng/kg/食) | (1.8) | (0.45) | (0.70) | (24) | (9.1) | (0.67) | (1.3) | (130) |
| 6PCBs | ng/食 | 4.8 | 0.58 | 1.1 | 79 | 30 | 0.95 | 2.9 | 466 |
| | (ng/kg/食) | (0.55) | (0.067) | (0.13) | (9.2) | (3.0) | (0.094) | (0.29) | (46) |

* ()内は体重あたりの摂取量を示す。平成22年乳幼児身体発育調査(厚生労働省)を参考に、乳児については10~11か月男女の平均体重(8.64 kg)、幼児については1歳6~7か月男女の平均体重(10.1 kg)を用いた。

表 5 主要な NDL-PCBs 異性体のばく露マージン

a) 乳児の一食分試料

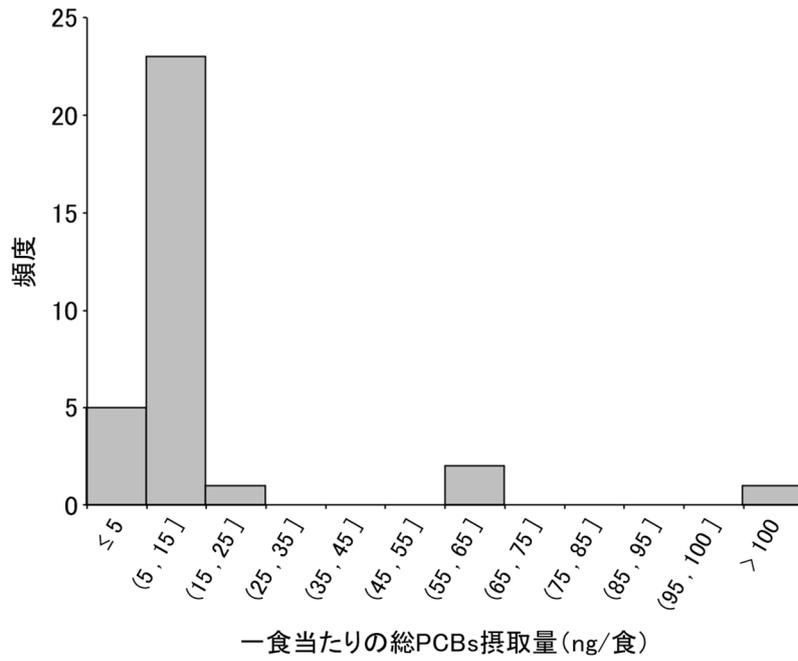
| NDL-PCBs | 最小毒性量* (mg/kg体重/日) | 摂取量の平均値 (ng/kg体重/食) | ばく露マージン |
|----------|-----------------------|------------------------|-----------|
| PCB 28 | 2.8 | 0.042 | 66,967 |
| PCB 52 | 107 | 0.054 | 1,984,830 |
| PCB 128 | 4.2 | 0.011 | 368,448 |
| PCB 153 | 7.0 | 0.20 | 35,727 |
| PCB 180 | 107 | 0.053 | 2,000,875 |

*参考文献5, 6

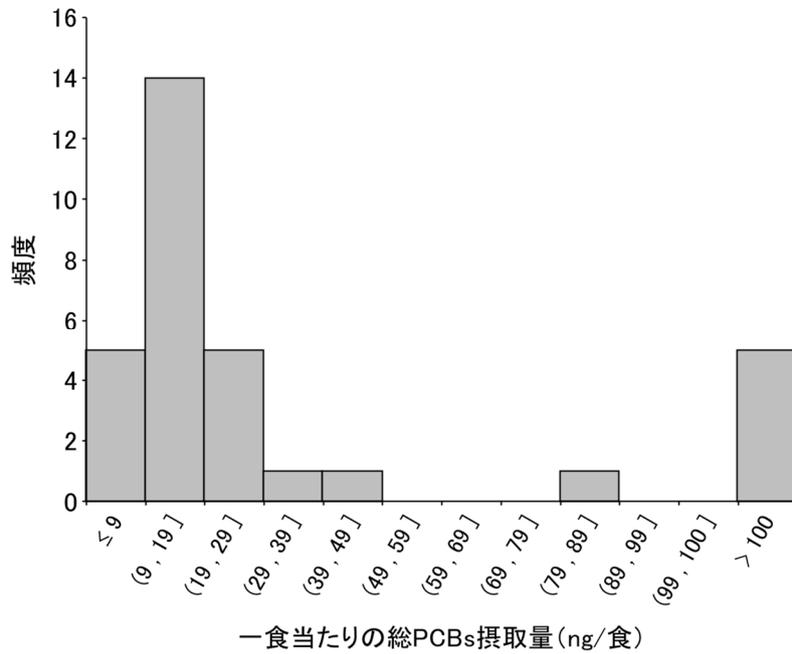
b) 幼児の一食分試料

| NDL-PCBs | 最小毒性量* (mg/kg体重/日) | 摂取量の平均値 (ng/kg体重/食) | ばく露マージン |
|----------|-----------------------|------------------------|---------|
| PCB 28 | 2.8 | 0.12 | 22,910 |
| PCB 52 | 107 | 0.26 | 416,273 |
| PCB 128 | 4.2 | 0.065 | 64,367 |
| PCB 153 | 7.0 | 1.3 | 5,594 |
| PCB 180 | 107 | 0.35 | 302,940 |

*参考文献5, 6

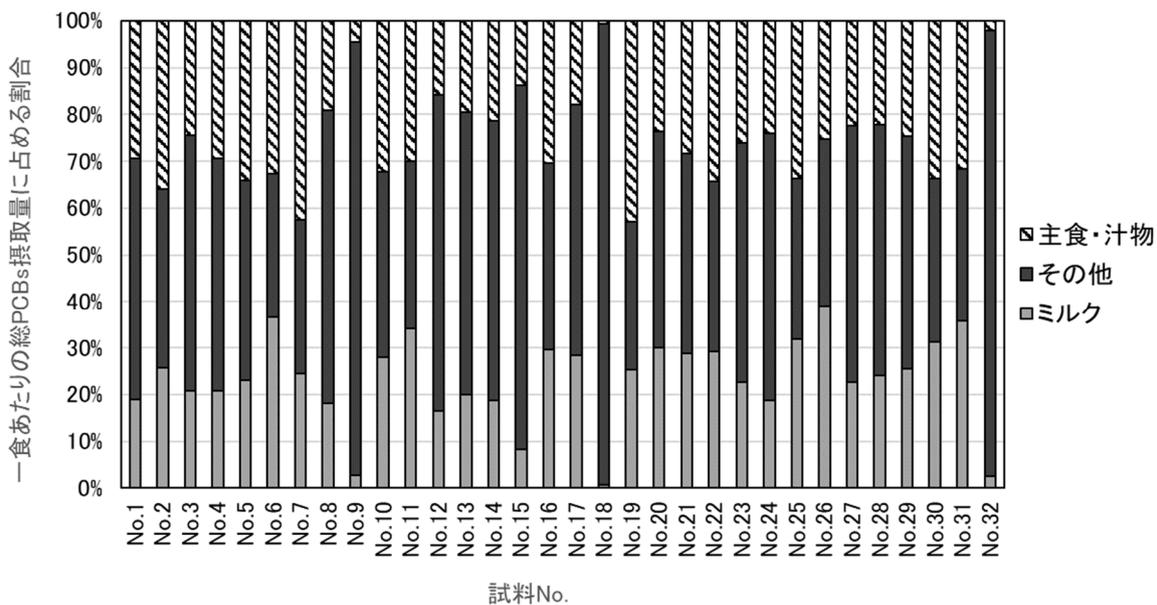


(a) 乳児の一食分試料

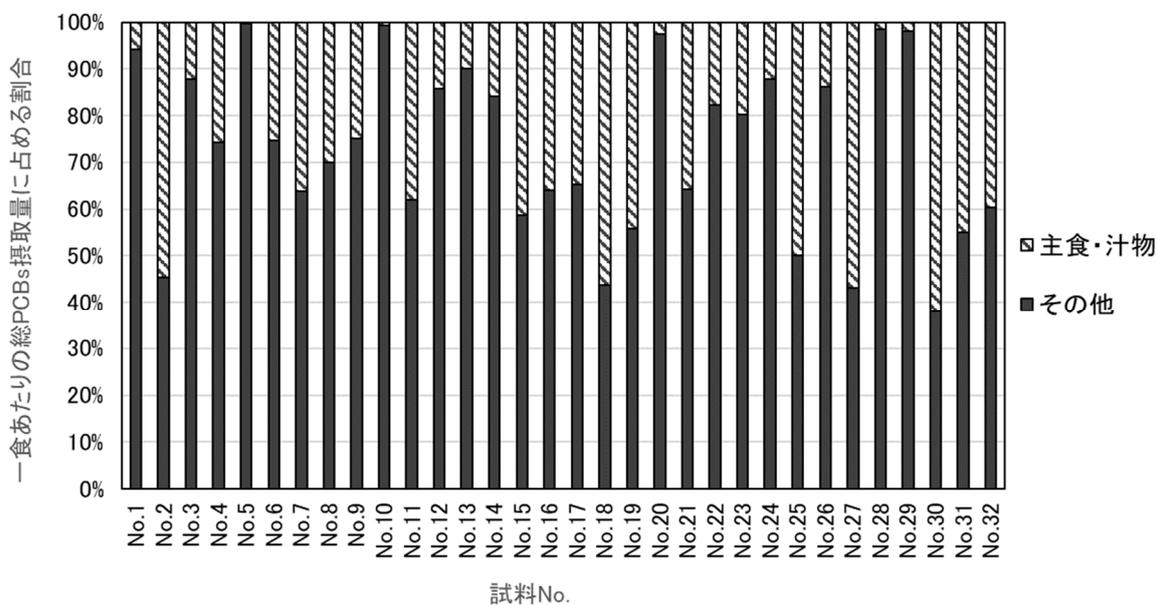


(b) 幼児の一食分試料

図1 乳幼児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量 (ヒストグラム)



(a) 乳児の一食分試料



(b) 幼児の一食分試料

図2 一食あたりの総 PCBs 摂取量に占める各食品区分の割合

付表1 乳児の一食分試料(昼食)からのPCBs摂取量 (ng/食)

| No. | MoCBs | DiCBs | TrCBs | TeCBs | PeCBs | HxCBs | HpCBs | OcCBs | NoCBs | DeCB | 6PCBs | NDL-PCBs | 総PCBs |
|-----|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|----------|---------|
| 1 | 0.276 | 1.190 | 1.364 | 1.604 | 1.912 | 1.541 | 0.346 | 0.075 | 0.015 | 0.022 | 1.877 | 7.748 | 8.345 |
| 2 | 0.339 | 1.578 | 1.546 | 1.443 | 0.713 | 0.423 | 0.093 | 0.021 | 0.005 | 0.007 | 0.804 | 5.971 | 6.168 |
| 3 | 0.367 | 1.897 | 1.679 | 1.521 | 0.913 | 0.869 | 0.292 | 0.056 | 0.009 | 0.016 | 1.191 | 7.401 | 7.618 |
| 4 | 0.286 | 1.728 | 1.964 | 1.793 | 0.904 | 0.647 | 0.192 | 0.044 | 0.007 | 0.015 | 1.147 | 7.335 | 7.580 |
| 5 | 0.350 | 1.328 | 1.308 | 1.214 | 1.010 | 1.126 | 0.391 | 0.089 | 0.012 | 0.016 | 1.326 | 6.544 | 6.846 |
| 6 | 0.232 | 1.010 | 1.051 | 0.908 | 0.530 | 0.411 | 0.121 | 0.032 | 0.004 | 0.011 | 0.665 | 4.110 | 4.311 |
| 7 | 0.280 | 1.206 | 1.245 | 1.274 | 1.209 | 0.970 | 0.200 | 0.041 | 0.007 | 0.008 | 1.211 | 6.009 | 6.440 |
| 8 | 0.233 | 1.116 | 1.148 | 1.651 | 2.041 | 1.826 | 0.524 | 0.106 | 0.020 | 0.027 | 2.081 | 8.074 | 8.691 |
| 9 | 0.318 | 1.923 | 4.829 | 8.517 | 13.724 | 20.382 | 7.920 | 1.351 | 0.180 | 0.061 | 19.513 | 54.942 | 59.205 |
| 10 | 0.333 | 1.517 | 1.334 | 1.103 | 0.675 | 0.517 | 0.129 | 0.031 | 0.004 | 0.008 | 0.811 | 5.497 | 5.652 |
| 11 | 0.270 | 1.165 | 1.068 | 0.919 | 0.584 | 0.447 | 0.119 | 0.033 | 0.005 | 0.013 | 0.739 | 4.445 | 4.624 |
| 12 | 0.487 | 2.627 | 1.757 | 1.820 | 1.360 | 1.082 | 0.305 | 0.077 | 0.018 | 0.022 | 1.453 | 9.121 | 9.554 |
| 13 | 0.421 | 1.833 | 1.483 | 1.647 | 0.963 | 1.069 | 0.397 | 0.088 | 0.014 | 0.013 | 1.351 | 7.658 | 7.927 |
| 14 | 0.420 | 2.616 | 1.725 | 1.661 | 0.972 | 0.724 | 0.203 | 0.041 | 0.011 | 0.018 | 1.090 | 8.065 | 8.390 |
| 15 | 0.408 | 1.543 | 2.468 | 3.889 | 4.882 | 4.267 | 1.183 | 0.188 | 0.030 | 0.022 | 5.088 | 17.483 | 18.881 |
| 16 | 0.402 | 1.347 | 1.301 | 1.058 | 0.571 | 0.482 | 0.139 | 0.031 | 0.005 | 0.010 | 0.768 | 5.149 | 5.346 |
| 17 | 0.226 | 1.199 | 1.175 | 1.155 | 0.807 | 0.739 | 0.221 | 0.045 | 0.008 | 0.008 | 0.993 | 5.367 | 5.584 |
| 18 | 0.233 | 1.091 | 4.058 | 23.525 | 66.826 | 90.213 | 33.170 | 5.277 | 1.095 | 0.794 | 79.232 | 206.445 | 226.283 |
| 19 | 0.318 | 1.294 | 1.609 | 1.357 | 0.930 | 0.560 | 0.140 | 0.028 | 0.004 | 0.013 | 0.908 | 6.003 | 6.253 |
| 20 | 0.265 | 1.268 | 1.463 | 1.194 | 0.604 | 0.356 | 0.065 | 0.023 | 0.004 | 0.010 | 0.741 | 5.102 | 5.252 |
| 21 | 0.356 | 1.202 | 1.277 | 1.267 | 0.756 | 0.465 | 0.109 | 0.029 | 0.006 | 0.013 | 0.780 | 5.272 | 5.481 |
| 22 | 0.363 | 1.102 | 1.253 | 1.168 | 0.945 | 0.441 | 0.088 | 0.027 | 0.004 | 0.012 | 0.731 | 4.996 | 5.402 |
| 23 | 0.324 | 1.132 | 1.423 | 1.526 | 1.264 | 0.996 | 0.257 | 0.058 | 0.012 | 0.020 | 1.336 | 6.643 | 7.012 |
| 24 | 0.397 | 1.637 | 1.739 | 1.954 | 1.202 | 1.084 | 0.312 | 0.061 | 0.011 | 0.017 | 1.491 | 8.108 | 8.414 |
| 25 | 0.345 | 1.149 | 1.305 | 1.099 | 0.561 | 0.375 | 0.092 | 0.024 | 0.004 | 0.007 | 0.694 | 4.805 | 4.961 |
| 26 | 0.213 | 0.917 | 1.108 | 0.913 | 0.493 | 0.303 | 0.068 | 0.021 | 0.004 | 0.010 | 0.580 | 3.914 | 4.050 |
| 27 | 0.336 | 1.013 | 1.109 | 1.435 | 1.454 | 1.224 | 0.327 | 0.067 | 0.015 | 0.021 | 1.454 | 6.599 | 7.001 |
| 28 | 0.355 | 1.186 | 1.241 | 1.237 | 1.007 | 0.991 | 0.430 | 0.118 | 0.014 | 0.012 | 1.324 | 6.153 | 6.592 |
| 29 | 0.282 | 1.253 | 1.246 | 1.226 | 0.891 | 0.880 | 0.251 | 0.060 | 0.010 | 0.074 | 1.141 | 5.947 | 6.174 |
| 30 | 0.288 | 1.176 | 1.247 | 1.107 | 0.672 | 0.410 | 0.085 | 0.032 | 0.004 | 0.041 | 0.706 | 4.901 | 5.063 |
| 31 | 0.256 | 0.979 | 1.047 | 0.879 | 0.563 | 0.446 | 0.118 | 0.032 | 0.004 | 0.097 | 0.665 | 4.260 | 4.421 |
| 32 | 0.264 | 1.279 | 4.828 | 11.893 | 19.556 | 18.363 | 5.159 | 0.829 | 0.142 | 0.111 | 19.525 | 56.862 | 62.424 |

付表2 幼児の一食分試料(昼食)からのPCBs摂取量 (ng/食)

| No. | MoCBs | DiCBs | TriCBs | TeCBs | PeCBs | HxCBs | HpCBs | OcCBs | NoCBs | DeCB | 6PCBs | NDL-PCBs | 総PCBs |
|-----|-------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|-------|-------|---------|----------|----------|
| 1 | 0.396 | 2.617 | 4.869 | 12.760 | 20.206 | 26.295 | 10.944 | 2.223 | 0.360 | 0.160 | 24.006 | 74.867 | 80.830 |
| 2 | 0.324 | 2.712 | 1.603 | 1.593 | 1.107 | 0.818 | 0.187 | 0.041 | 0.004 | 0.012 | 1.204 | 8.119 | 8.402 |
| 3 | 0.546 | 3.787 | 2.833 | 3.785 | 1.869 | 1.192 | 0.328 | 0.066 | 0.006 | 0.012 | 1.942 | 13.935 | 14.425 |
| 4 | 0.538 | 3.073 | 2.644 | 2.389 | 1.730 | 2.484 | 0.869 | 0.161 | 0.025 | 0.018 | 2.915 | 13.085 | 13.931 |
| 5 | 0.659 | 5.280 | 35.700 | 166.129 | 362.846 | 556.982 | 245.790 | 40.634 | 5.351 | 2.192 | 466.257 | 1313.914 | 1421.563 |
| 6 | 0.466 | 2.830 | 2.900 | 3.006 | 1.337 | 1.153 | 0.365 | 0.049 | 0.007 | 0.013 | 1.851 | 11.693 | 12.126 |
| 7 | 0.511 | 2.364 | 1.792 | 1.925 | 0.814 | 0.662 | 0.298 | 0.058 | 0.007 | 0.008 | 1.067 | 8.139 | 8.439 |
| 8 | 0.354 | 2.657 | 2.182 | 4.316 | 1.601 | 1.254 | 0.286 | 0.080 | 0.014 | 0.014 | 1.800 | 12.232 | 12.757 |
| 9 | 0.450 | 2.619 | 1.859 | 2.697 | 2.371 | 4.508 | 1.494 | 0.239 | 0.019 | 0.023 | 4.840 | 14.886 | 16.279 |
| 10 | 0.438 | 2.722 | 17.226 | 111.805 | 177.882 | 186.813 | 70.941 | 16.039 | 2.637 | 1.235 | 170.271 | 549.272 | 587.738 |
| 11 | 0.381 | 2.858 | 2.412 | 2.431 | 1.619 | 2.563 | 1.133 | 0.149 | 0.029 | 0.030 | 2.961 | 12.840 | 13.606 |
| 12 | 0.652 | 2.815 | 3.083 | 5.207 | 5.382 | 5.872 | 2.060 | 0.269 | 0.022 | 0.016 | 5.543 | 24.243 | 25.379 |
| 13 | 0.451 | 2.529 | 2.289 | 4.320 | 6.444 | 8.420 | 3.865 | 0.276 | 0.030 | 0.018 | 9.211 | 26.725 | 28.643 |
| 14 | 0.406 | 4.409 | 4.226 | 7.388 | 7.857 | 9.056 | 3.000 | 0.440 | 0.043 | 0.031 | 8.685 | 34.661 | 36.856 |
| 15 | 0.381 | 2.348 | 1.938 | 2.156 | 1.426 | 0.978 | 0.237 | 0.039 | 0.003 | 0.012 | 1.457 | 9.213 | 9.519 |
| 16 | 0.421 | 2.008 | 1.548 | 1.444 | 0.757 | 0.552 | 0.160 | 0.016 | 0.001 | 0.009 | 0.951 | 6.720 | 6.916 |
| 17 | 0.411 | 2.244 | 2.121 | 2.073 | 1.345 | 1.341 | 0.418 | 0.105 | 0.017 | 0.012 | 1.848 | 9.709 | 10.086 |
| 18 | 0.451 | 1.945 | 1.741 | 1.677 | 0.927 | 0.491 | 0.074 | 0.012 | 0.002 | 0.000 | 0.951 | 7.118 | 7.318 |
| 19 | 0.435 | 1.957 | 1.926 | 2.078 | 1.414 | 1.012 | 0.274 | 0.053 | 0.006 | 0.014 | 1.481 | 8.718 | 9.168 |
| 20 | 0.521 | 2.485 | 10.553 | 32.167 | 63.779 | 75.318 | 18.672 | 2.766 | 0.370 | 0.239 | 81.154 | 182.753 | 206.871 |
| 21 | 0.800 | 4.016 | 3.475 | 3.088 | 2.076 | 1.578 | 0.415 | 0.055 | 0.005 | 0.006 | 2.351 | 15.076 | 15.514 |
| 22 | 0.636 | 2.811 | 3.019 | 4.094 | 4.570 | 6.272 | 2.562 | 0.369 | 0.027 | 0.017 | 5.642 | 23.280 | 24.378 |
| 23 | 0.650 | 2.832 | 2.394 | 3.020 | 4.825 | 9.662 | 4.412 | 0.594 | 0.067 | 0.025 | 9.053 | 26.771 | 28.481 |
| 24 | 0.665 | 2.751 | 4.071 | 9.419 | 11.249 | 13.544 | 3.836 | 0.439 | 0.030 | 0.022 | 12.253 | 43.263 | 46.025 |
| 25 | 0.315 | 2.419 | 1.583 | 2.546 | 1.191 | 0.836 | 0.192 | 0.034 | 0.004 | 0.008 | 2.143 | 8.824 | 9.128 |
| 26 | 0.393 | 2.023 | 2.274 | 4.126 | 5.844 | 7.378 | 2.579 | 0.389 | 0.038 | 0.025 | 7.052 | 23.256 | 25.069 |
| 27 | 0.360 | 2.539 | 1.904 | 2.980 | 1.229 | 0.549 | 0.093 | 0.015 | 0.000 | 0.008 | 2.061 | 9.457 | 9.676 |
| 28 | 0.662 | 6.438 | 11.145 | 28.440 | 47.492 | 99.888 | 62.407 | 10.696 | 0.689 | 0.233 | 76.262 | 255.578 | 268.091 |
| 29 | 0.506 | 3.940 | 9.155 | 29.217 | 53.601 | 67.631 | 25.291 | 3.993 | 0.468 | 0.179 | 62.294 | 178.054 | 193.982 |
| 30 | 0.277 | 2.414 | 1.496 | 1.211 | 0.923 | 0.745 | 0.214 | 0.038 | 0.008 | 0.009 | 1.108 | 7.115 | 7.335 |
| 31 | 0.353 | 2.022 | 1.571 | 1.844 | 1.764 | 2.666 | 0.941 | 0.131 | 0.009 | 0.015 | 3.050 | 10.400 | 11.317 |
| 32 | 0.319 | 3.778 | 3.148 | 2.368 | 1.319 | 1.123 | 0.296 | 0.120 | 0.009 | 0.015 | 1.871 | 12.159 | 12.494 |

Ⅱ. 分担研究報告書

(2) 食品に含まれる有害元素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 鈴木美成

令和5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のための研究

分担研究報告書

(2) 食品に含まれる有害元素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 鈴木美成 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

本研究では、2023年にマーケットバスケット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、ヒ素 [総ヒ素及び無機ヒ素 (iAs) を含むヒ素化学種]、カドミウム、水銀 [総水銀及びメチル水銀 (Me-Hg)]、鉛を含む41元素及び5化学種の全国・全年齢層における平均ばく露量 (推定一日ばく露量) を推定した。その結果、不検出値に定量下限値の半値を代入して算出した各元素類の推定一日ばく露量は、B: 1332 µg/person/day、Al: 2850 µg/person/day、V: 13.9 µg/person/day、Cr: 71.6 µg/person/day、Mn: 3904 µg/person/day、Co: 9.56 µg/person/day、Ni: 158 µg/person/day、As: 237 µg/person/day、iAs: 17.7 µg/person/day、Se: 90.7 µg/person/day、Mo: 183 µg/person/day、Cd: 15.9 µg/person/day、Sn: 271 µg/person/day、Sb: 1.41 µg/person/day、Ba: 429 µg/person/day、Hg: 5.41 µg/person/day、Me-Hg: 4.23 µg/person/day、Pb: 4.29 µg/person/day、U: 1.43 µg/person/day 等であった。

各元素類のばく露量及び、各元素類のばく露に寄与する食品群について解析した。また、耐用摂取量等の Health-based guideline value (HBGV) が設定されている元素類については、必要に応じて一日当たりの値に換算した後、推定一日ばく露量と HBGV の比 (ハザード比、HQ) を求めた。その結果、HQ は iAs (1.07 – 1.50)、Ni (0.14 – 1.02)、Cd (0.29 – 0.81)、Mo (0.67)、Mn (0.51)、Me-Hg (0.27 – 0.41)、Ba (0.04 – 0.39)、Al (0.17 – 0.36)、B (0.12 – 0.25) の順で高い値を示した。さらに、Pb、Cd、As、Hg については、1977年以後に推定されたばく露量の経年変化の情報を更新した。また、健康リスクの高い iAs についてより詳細な検討を行えるよう、簡易分析法を用いて精米中 iAs の地域差についても検討した。

研究協力者

北海道立衛生研究所

青柳 直樹、市橋 大山

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

高橋 京子、石井 敬子、森田 昌弘

名古屋市衛生研究所

宮崎 仁志、高木 恭子、勝原 美紀

和歌山県環境衛生研究センター

新宅 沙織

香川県環境保健研究センター
福岡県保健環境研究所
沖縄県衛生環境研究所
国立医薬品食品衛生研究所食品部

安永 恵、櫻井 麻里南
新谷 依子、中村 麻子、堀 就英
當間 一晃、喜屋武 千早
高橋 未来

A. 研究目的

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

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

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

誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）法は、高いイオン化効率・広いダイナミックレンジ・多元素分析の適用性といった理由から、様々な試料中で 30 元素以上の網羅的分析の結果が報告されている。そこで本研究では、有害物質として知られるヒ素 [総ヒ素 (As) 並びに無機ヒ素

(iAs) を含むヒ素化合物]、カドミウム (Cd)、水銀 [総水銀 (Hg) 及びメチル水銀 (Me-Hg)]、鉛 (Pb) だけでなく、ICP-MS の特性を活かした網羅的分析を行った。

マーケットバスケット方式によるトータルダイエット (TD) 試料の分析により、日常的な食事を通じた国民平均の一日ばく露量を推定した。本研究に用いた TD 試料は、全国 10 地域の地方衛生研究所等により調製された。TD 試料中の各種元素類の分析は国立医薬品食品衛生研究所において実施した。

地方自治体所管の衛生研究所等に毎年ご協力を受けながら、元素類のばく露評価を継続している。本報告書では、上記元素類の全国・全年齢層における平均ばく露量の推定を目的に、2023 年に実施した TD 研究の成果を報告する。さらに、1977 年以後に継続して推定している As、Cd、Hg、及び Pb のばく露量については、情報を更新し報告する。

B. 研究方法

1. TD 試料の調製

2017 年から 2019 年に行われた国民健康・栄養調査のデータ 22,742 件 (2017 年: 8027 件、2018 年: 7895 件、2019 年: 6820 件) のうち、喫食量のデータがあった 19,753 件を TD 試料作製のために解析した。各地域ブロック (北海道: 北海道、東北: 青森

県、岩手県、秋田県、宮城県、山形県、福島県、関東 I: 埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、関東 II: 茨城県、栃木県、群馬県、山梨県、長野県、北陸: 新潟県、富山県、石川県、福井県、東海: 岐阜県、愛知県、三重県、静岡県、近畿 I: 京都府、大阪府、兵庫県、近畿 II: 奈良県、和歌山県、滋賀県、中国: 鳥取県、島根県、岡山県、広島県、山口県、四国: 徳島県、香川県、愛媛県、高知県、北九州: 福岡県、佐賀県、長崎県、大分県、南九州: 熊本県、宮崎県、鹿児島県、沖縄県) における各食品小分類の一日当たりの喫食量の算術平均値を算出した (Table 1)。なお、集計及び解析は独自に行ったものであり、公表数と一致しない場合がある。

日本人の日常的な食事 (日常食) からの各元素類ばく露量を推定するため、日常食のモデルとなる TD 試料をマーケットバスケット方式により調製した。混合・均質化の際に組み合わせる食品の小分類に応じて、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。また、各食品群の喫食量が地域ブロック間で差があるとはいえなかった ($p=0.922$, χ^2 -test)。

全国 10 地域における TD 試料の調製は、地方衛生研究所等で 2023 年 5 月から 10 月までの間に調製された。小売店から食品を購入し、該当地域における一日当たりの喫食量に従って秤量し、茹でる、焼く等の一般的な調理を行ってから、混合・均質化する

ことで TD 試料を調製した。分析に必要な均質性を確保する目的から、調製時に試料に加水される場合があるが、その量は、元素濃度を算出する過程において考慮した。また、14 群の喫食量は 250 g/day とした。

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。全ての化学分析は、国立医薬品食品衛生研究所で実施した。

2. 試薬

超純水は Milli Q Element A10 (メルク社製) により製造したもの (比抵抗: >18.2 $M\Omega \cdot cm$, TOC: <3 ppb) を使用した。硝酸 (1.42 Ultrapur-100)、過酸化水素水 (Ultrapure)、アセトン (残留農薬・PCB 分析用)、トルエン (残留農薬・PCB 分析用)、臭化カリウム (鹿特級)、硫酸銅(II) (鹿特級)、ひ素標準液 (As 100)、及び 25%アンモニア水 (有害金属測定用) は関東化学株式会社から購入したものを使用した。L-システイン塩酸塩一水和物 (特級)、25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH; 精密分析用)、1-ブタンスルホン酸ナトリウム、マロン酸 (特級)、メタノール (液体クロマトグラフィー用)、メチルオレンジ (特級) は富士フィルム和光純薬社製のものを使用した。

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

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

ヒ素の化学形態別分析には、亜ひ酸 [As(III); 原子吸光分析用、関東化学社製]、ひ酸 [As(V); NMIJ CRM 7912-a]、モノメチルアルソン酸 (MMAs; Tri Chemical Laboratories Inc.)、ジメチルアルシン酸 (DMAs; NMIJ CRM 7913-a、AIST NMIJ)、アルセノベタイン (AsB; NMIJ CRM 7901-a、AIST NMIJ) を、メチル水銀の分析には塩化メチル水銀 (ジーエルサイエンス社製) を用いた。

人口唾液には、富士フィルム和光純薬社製の α アミラーゼ (生化学用)、ムチン (ブタ胃由来)、尿酸 (99%)、塩化ナトリウム (残留農薬・PCB 試験用)、チオシアン酸ナトリウム (試薬特級)、リン酸二水素カリウム (試薬特級)、炭酸水素ナトリウム (食品添加物)、塩化カリウム (試薬特級)、塩化カルシウム二水和物 (試薬特級)、硫酸ナトリウム (残留農薬・PCB 試験用)、関東化学社製の尿素 (特級) を用いた。

3. 分析機器

元素分析には ICP-MS (iCAPQ、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を用いた。ICP-MS 分析の前処理に使用するマイクロ波分解装置は、ETHOS-One 及び ETHOS-TC (ともにマイルストーンゼネラル社製) を用いた。ヒ素及び水銀の化学形態別分析には、HPLC (Prominence、島津製作所社製) と ICP-MS (iCAPRQ、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を接続したハイフネーションシステムを採用した。T-

Hg の分析には総水銀計 (MA-3000、日本インスツルメンツ社) を用いた。

4. ICP-MS による元素分析

多元素分析は、分析用試料 0.50 g を石英製分解容器に量りとり、硝酸 5 mL 及び過酸化水素水 2 mL を加えた。水 5 mL 及び過酸化水素水 2 mL を加えた TFM 製分解容器に前述の石英製分解容器を入れ、マイクロ波分解装置により分解した。マイクロ波分解は次の条件で行った。70°C: 2 分間 → 50°C: 3 分間 → 8.3°C/分: 18 分間 → 200°C: 10 分間。分解容器を開封し希釈する操作は HEPA フィルター搭載のクリーンブース [集塵効率 (0.3 μm 粒子): 99.97% 以上] 内で行った。

分解後の溶液に、混合内部標準溶液 0.5 mL を添加後、水で 50 mL に定容した。定容後の溶液を測定溶液として ICP-MS により測定した。

ただし、14 群の試料に対しては、試料 40 mL に対し硝酸 5 mL、過酸化水素 2 mL を添加し、50 mL に定容したものを ICP-MS 用の分析試料とした。ICP-MS の装置条件は Table 2 に示すとおりである。なお、ICP-MS 測定に係る非金属性の容器・器具は約 3 mol/L の硝酸に 3 日以上浸漬させた後、超純水でよく濯ぎ、HEPA フィルター搭載のクリーンブース [集塵効率 (0.3 μm 粒子): 99.97% 以上] 内で乾燥させたものを用いた。

また、希土類元素によるヒ素へのスペクトル干渉は、以下で示した数値補正法を用いた補正を行った。

$$I_c^{75\text{As}} = I_m^{75\text{As}} - \alpha I_m^{150\text{Nd}} - \beta I_m^{150\text{Sm}}$$

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

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

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

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

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

5. ヒ素の化学形態別分析

試料 2.0 g を量り取り、0.3 mol/L 硝酸溶液 5 mL を加え、100°C で 2 時間静置した。なお、30 分おきによく振り混ぜた。2,600 g で 10 分間遠心分離後、水層を 20 mL メスフラスコに移した。残渣に水 5.0 mL を加え、手でよく振とうした後、同様に遠心分離後、水層を上記のメスフラスコに合わせた。同様の操作を計 2 回行った。メスフラスコにメチルオレンジ溶液を 100 μL 加え、5%アンモニア水で約 pH 2.7 (溶液の色が薄い赤色 - オレンジ) に調整した後、20 mL に定容した。この溶液を孔径 0.45 μm の PTFE フィルターでろ過したものを、測定溶液とした。

測定試料 10 μL を HPLC カラムに抽入し、

Table 3 に示した条件にてヒ素の化学種別分析を行った。定量対象とした As 化学種は、無機ヒ素 [iAs; As(III)と As(V)の合計]、MMAs、DMAs、及び AsB とした。得られた As ピーク面積値の濃度に対する一次回帰式を最小二乗法により求め、検量線を作成した。内部標準として移動相に添加した Te の信号を解析し、Te の信号強度の変動が認められた場合には、As/Te 比を用いて同様に定量を行った。

6. 総水銀の分析

総水銀 (Hg) は総水銀計を用いて Table 4 の条件で測定を行った。標準溶液及び水銀濃度が 0.01 mg/kg 未満の試料の測定には低濃度用の吸光セル、水銀濃度が 0.01 mg/kg 以上の試料の測定には高濃度用の吸光セルを用いた。

サンプルボートは、5 mol/L 硝酸溶液に 12 時間以上浸け置きした後、水でよくすすぎ、使用する直前に 750°C で 3 時間加熱した。冷却後、総水銀計により 850°C で 4 分間再加熱したものを使用した。添加剤 B は使用する直前に 750°C で 5 時間加熱したものを、4 群の T-Hg 測定の際に添加した。標準原液を適宜量りとり、100 mg/L L-システイン溶液で希釈し、検量線用標準溶液とした。

7. メチル水銀の分析

試料 2.0 g を量り取り、10% (v/v) TMAH 溶液 5 mL を加え、80°C で 2 時間加熱した。なお、30 分おきによく振り混ぜた。2,600 g で 10 分間遠心分離後、上澄みを 20 mL メスフラスコに移した。塩酸を用いて pH 2.3 に調整した後、20 mL に定容した。この溶液を孔径 0.45 μm の PTFE フィルターでろ過したも

のを、測定溶液とした。

1 群の場合には、試料 2.0 g に対して人口唾液 (1.667 mg/mL NaCl、0.5 mg/mL NaSCN、1.833 mg/mL Na₂SO₄、0.5 mg/mL NaHCO₃、1.5 mg/mL KCl、2.0 mg/mL KH₂PO₄、CaCl₂·H₂O、0.833 mg/mL α-アミラーゼ、0.333 mg/mL 尿酸、0.033 mg/mL 尿素、2.5 mg/mL ムチン) を 3 mL 添加し、37°C で 15 分静置した後、25% (v/v) TMAH を 2 mL 添加し 80°C で 2 時間静置した。以降の操作は、上記と同様に行った。

測定溶液は Table 5 に示した装置条件で分析した。

8. 体重当たり喫食量の解析

体重当たり喫食量の解析には 2017 年から 2019 年に行われた国民健康・栄養調査のデータを用いた。喫食量のデータがあった国民健康・栄養調査のデータ 19,753 件のうち、体重のデータと紐づけられたものは 15,809 件であり、喫食量の算出方法がばく露量推定に与える影響の解析に用いた。さらに、15,809 件の内、1 - 6 歳のデータ 801 件は、確率論的ばく露量推定に用いた。

国民健康・栄養調査の標本が、国民全体の年齢構成及び人口分布とどれほど一致しているのか検討するために、e-Stat (<https://www.e-stat.go.jp>) で公開されている人口推計の「第9表 都道府県 年齢(5歳階級)、男女別人口(各年 10月1日現在)」の総人口(補間補正人口)について、2017年から2019年の平均値を算出し比較した。なお、集計及び解析は独自に行ったものであり、公表数と一致しない場合がある。

9. 統計解析

空試験を 3 回以上行い、空試験の信号強度の標準偏差を 10 倍した値を検量線の傾きで除した値を定量下限値 (LOQ) とした。HPLC-ICP-MS 分析においては、検量線最下点のピーク範囲における空試験の信号を積分した値を利用し、信号強度が低い場合にはポアソン分布に近似していると仮定して、ピーク面積値 (単位: カウント) の 2 乗根を標準偏差として LOQ を算出した。

LOQ 未満の結果を含むデータの取扱いに関しては、LB 法 (LOQ 未満となったデータに 0 を代入する) と MB 法 (LOQ 未満となったデータに LOQ の半値を代入する) の両方で算出することを基本とした。

元素類のばく露量は、食品群毎に TD 試料中元素濃度に食品喫食量を乗じたものの総和として推定した。この推定値は地域別の全年齢層平均ばく露量 (地域別ばく露量) に相当する。地域別ばく露量を平均した値を全国・全年齢層平均ばく露量 (推定一日ばく露量) とした。

各種元素類ばく露量推定値やばく露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。

確率論的ばく露評価として、幼児 (1 - 6 歳) を対象とした鉛のばく露量分布を推定した。濃度データには 2022 - 2023 年に行った本研究班の成果を、体重当たり喫食量には 2017 年から 2019 年に行われた国民健康・栄養調査のデータの内 1 - 6 歳の 801 件を用いた。確率的プログラミング言語 Stan を用いてベイズ推定を行うことで、確率密度分布のパラメーター推定を行った。食品中の化学物質濃度は正の実数で

あると考えられるため、対数正規分布・ガンマ分布・ワイブル分布を仮定した統計モデルを検討した。一方で、体重当たりの喫食量は非負値の実数であると考えられる。また、国民健康栄養調査のデータを解析したところ、全ての食品群において 0 を含むデータが確認された。以上のことから、非負値の確率密度分布として、Tweedie 分布、ゼロ過剰対数正規 (ZILN) 分布及びゼロ過剰ガンマ (ZIG) 分布を検討した。

不検出例を含むデータの場合には、不検出例に確率密度関数 $f(Y|\theta)$ に代わって下限値 (LB) – 上限値 (UB) 間の累積分布関数 $F(\text{LB}, \text{UB}|\theta)$ を用いることで、以下のように尤度を算出できる。

$$L(Y|\theta) = \prod_{i=1}^{N_{\text{obs}}} f(Y_i|\theta) \times \prod_{j=1}^{N_{\text{cen}}} F(\text{LB}_j, \text{UB}_j|\theta)$$

ここで、 N_{obs} は定量できたサンプルサイズを、 N_{cen} は定量下限値未満のサンプルサイズを示す。

BE 法で得られる事後予測分布 $f_{\text{post}}(\theta|Y)$ は、ベイズの定理を用いて以下のようにあらわすことができる。

$$f_{\text{post}}(\theta|Y) = \frac{L(Y|\theta)f_{\text{pri}}(\theta)}{f_{\text{obs}}(Y)},$$

ここで、 $f_{\text{pri}}(\theta)$ は事前分布を、 $f_{\text{obs}}(Y)$ は観測値 Y の確率密度分布を示す。観測値 Y は観測後には変化しないため、定数とみなせるので、

$$f_{\text{post}}(\theta|Y) \propto L(Y|\theta)f_{\text{pri}}(\theta)$$

と簡略化することができる。つまり、ベイズ推定は尤度を事前知識に基づいて重み付けしたものであると解釈できる。

喫食量に関するベイズ推定においては、

サンプルサイズが充分なため、無情報事前分布として $U(-\infty, \infty)$ の一様分布を用いた。濃度のベイズ推定においては、理論平均値と理論標準偏差の事前分布に、2019 – 2021 年に行った研究で得られた推定分布の理論平均値と理論標準偏差の事後分布の平均値 ($\hat{\mu}_{\text{pre}}$) と標準偏差 ($\hat{\sigma}_{\text{pre}}$) を、以下の確率密度関数であらわされるコーシー分布のパラメーター $[(y_0, \gamma) = (\hat{\mu}_{\text{pre}}, \hat{\sigma}_{\text{pre}})]$ に用いた。

$$f(Y|y_0, \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(Y - y_0)^2 + \gamma^2}$$

モデル選択は広く使える情報量基準 (WAIC) を用いて、WAIC が小さいモデルを採用した。

以上の解析は、R (4.1.0) と R のパッケージ cmdstanr (ver. 0.5.3)、loo (ver. 2.6.0) を用いた。

C. D. 結果及び考察

1. 各元素類の全国・全年齢層平均ばく露量の推定

2023 年に調製した全 14 群の TD 試料の分析を通じ、各元素類のばく露量を推定した。一斉分析法の対象となる 41 元素 (B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Hg, Pb, U) について 10 地域の平均値として算出した推定一日ばく露量を Table 6 に示す。また、ヒ素の化学種別の推定一日ばく露量の平均値は Table 7 に示す。Table 8 には、1 群、10 群、及び 11 群の MeHg ばく露量、MeHg 割合を示す。また、全元素のばく露量分布を Fig. 1 に示す。

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

これまでの調査においては、Al、Sn、Sb、Pb、U のばく露量に地域間の変動が大きいことが報告されている。とくに Sn については、缶詰食品の利用やタケノコが含まれているかばく露量が大きく変動していた。

2. 食品群ごとの寄与率

各元素及びヒ素化学種の食品群ごとの平均寄与率を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。ここでは、ND となった測定結果には便宜的に LOQ の半値を代入して算出した。多くの元素において、これまでの調査と同様の傾向を示した。毒性の高い、As、Cd、Hg、Pb についてその傾向を以下にまとめた。

As のばく露量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群で 51.6%、次いで 8 群で 38.4%と大きかった。10 群の魚介類においては、ヒ素は毒性の低い AsB として存在していた (Table 7)。8 群では、AsB よりも遅い保持時間に大きな As の信号が検出され、アルセノシュガーであると考えられた。

一方で、iAs はコメや海藻の中でもヒジキには無機ヒ素が多く含まれており、そのリスクが懸念されている。2023 年の調査においても、1 群の寄与率は 72.1%、8 群の寄与率は 11.0%であった。

Cd のばく露量における寄与率は、これまでの報告と同様に、1 群で 27.8%、次いで 8 群の 19.8%と大きかった。

Hg のばく露量における寄与率は、これ

までの報告と同様に、10 群の魚介類で多く 91.7%であった。10 群では 79.6%が毒性の高いメチル水銀として存在していた (Table 8)。

Pb のばく露量における寄与率は、8 群で最も高く 23.8%、次いで 9 群で 18.5%であり、As・Cd・Hg と比較すると特定の食品群からの寄与率が低かった。9 群では ND となった試料も多かったが、喫食量が大きいためこのような結果になったと考えられた。また、8 群の寄与率の標準偏差は 10.8 であり、寄与率が高い食品群を特定することは出来なかった。

2019 年度の調査から追加した元素である Ti、Ge、Rb、Sr、Zr、Cs、希土類元素、W について、その特徴を以下にまとめる。Ti は 1 群の寄与率が 21.5%と高かった。Ge は 1 群からの寄与が 30.7%と最も高かった。Rb (24.1%) 及び Cs (24.0%) は 11 群の寄与が最も高かった。Sr は 8 群からの寄与が 41.1%と最も高かった。本研究で測定しているのは安定同位体の Sr と Cs であるが、放射性同位体の Sr と Cs の参考にはなると考えられる。Zr (23.5%) は 11 群の寄与が最も高かった。W (41.7%) は 9 群での寄与が最も高かった。希土類元素は、元素によって多少異なるが、8 群で 32.2 – 49.7%と最も寄与率が高く、ついで 10 群 (8.50 – 11.9%) と 2 群 (8.77 – 14.2%) で高い傾向にあった。概して 8 群では重希土で、10 群では軽希土で寄与率が高くなる傾向にあった。

3. Health-Based Guideline Value との比較

各元素の Health-Based Guideline Value (HBGV) を種々の公的機関のデータベー

スから参照し、推定した一日ばく露量と比較からハザード比 (HQ) を算出した (Table 9)。

HQ が最も高かったのは iAs であり、最大で 1.07 – 1.50 であった。ここで、iAs の HBGV については、アメリカ合衆国環境保護庁 (US EPA) が 1999 年に評価した経口ばく露による心臓血管、皮膚障害の RfD と、EFSA が 2005 年に評価した暫定耐用週刊摂取量 (TWI) と比較した。一方で、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) は BMDL_{0.5} として 3.0 µg/kg/day を導出した。BMDL との比較はばく露マージン (MOE) として評価したところ、MOE は 9.3 となった。不確実係数としては、個人差として 10、ばく露量推定の不確実性として 4 を用いたところ、推定した MOE は不確実係数積 (UFs) よりも小さい値となった。EPA が導出した皮膚がんに対する Oral Slope Factor (1.5 per mg/kg-day) を用いて、日本人の推定過剰発がんリスクを求めたところ 4.8×10^{-4} であった。この値は過剰発がんリスクの実質安全量である 10^{-5} と比較すると 48 倍高い値であった。国立がん研究センターが公開しているがん統計 (https://ganjoho.jp/reg_stat/index.html) によると、2021 年における皮膚がんの罹患率は 20.0/10 万、死亡率は 1.4/10 万と報告されている。寿命を 80 年とすると、推定された過剰発がんリスクは $6.0 \times 10^{-5} \text{ year}^{-1}$ となり、皮膚がんの罹患率の 30% が iAs ばく露による影響と試算された。皮膚がんの原因には様々な要因が考えられているが、最も大きい要因は紫外線による影響とされている。これらの点を踏まえると、推定された

iAs ばく露による発がんリスクは、過大な見積もりとなっている可能性がある。現在のところ、食品安全委員会では HBGV を設定するためには、国内のばく露実態及び食事由来のヒ素ばく露を明らかにした上でばく露量を評価する必要があるとしている。また、ヒ素の毒性を修飾する因子として、代謝酵素活性や栄養状態の影響なども示唆されている。以上の点からも、iAs の食事性ばく露による健康リスクが高い可能性があるものの正確な評価については、iAs ばく露量だけでなく栄養状態と代謝酵素に係る遺伝的変異を踏まえた疫学調査が必要と考えられる。

2 番目に HQ が最も高かったのは Ni であり、その値は 0.14 – 1.02 であった。Ni の推定一日ばく露量における各食品群からの寄与率は、5 群 (28.0%) で最も高く、次いで 1 群 (13.7%) で高かった。EPA が 1991 年に導出した RfD は、食品安全委員会が 2012 年に導出した TDI や EFSA が 2015 年に導出した TDI よりも 5 倍以上高い値となっており、このような HQ が広い結果となった。

3 番目に HQ が最も高かったのは Cd であり、その値は 0.29 – 0.81 であった。EFSA が 2011 年に導出した TWI は、食品安全委員会が 2008 年に導出した TWI や WHO/JECFA が 2013 年に導出した PTMI よりも保守的な値となっており、このような HQ が広い結果となった。

毒性の高い元素である MeHg の HQ は 0.27 – 0.41 の範囲であり、今後とも食品を介したばく露量の変動に注視する必要があると考えられた。

一方で、Pb に関しては、BMDL と比較

するため、MOE による検討を行った。ただし、本研究で推定したばく露量は成人も含めたものであるため、幼児に特有の影響である発達神経毒性についての解析は、摂取カロリーを基に 0.688 倍 (1 - 6 歳: 1047 kcal, 1 歳以上: 1522 kcal) し、1 - 6 歳のばく露量を推定して算出した。その結果、MOE は 2.5 - 19.2 の範囲内であった。EFSA の評価書では、鉛ばく露の MOE が 1 でも健康リスクはほとんどないと考えられている。これらのことから、平均的なばく露量としての健康リスクは小さいと考えられた。

4. 微量ミネラルの摂取量

本研究で測定している一部の元素は、必須な微量ミネラルでもある。そこで、日本人の食事摂取基準 (2020 年版) との比較を行った (Table 10)。比較を行った元素の推定摂取量は、推定平均必要量あるいは推奨量を超えており、耐用上限値未満であった。この結果は、平均的には無機栄養は過不足なく摂取されていると考えられた。しかしながら、推定摂取量と推定平均必要量と近いあるいは推奨量に満たない元素として Fe 及び Zn が挙げられた。これらの元素については、寄与率の大きい食品群 (11 群) の喫食量が少ない場合は必要量に満たない可能性がある。性別ごとの摂取量や摂取量分布の評価が今後必要だと考えられた。

5. 経年変動

1977 年より継続的に行ってきた As、Cd、Hg、Pb の推定一日ばく露量の経年変動を Fig. 4 に示す。2018 年以前の調査結果は、厚生労働科学研究費補助事業の研究報

告書より引用した。

2013 年以前の調査では ND となったデータに 0 と 1/2LOQ (あるいは 1/2LOD) を代入した平均値が報告されていた。一方で、2013 - 2018 年の報告では ND となったデータには 0 を代入した値のみが報告されている。そのため、経年変動の解析においては、ND=0 を代入した値を用いた。ここでは、トレンドに関して変化点も踏まえて解析するために、prophet (ver. 1.0) パッケージを用いた解析を行った。なお、ばく露量は正の実数であると考えられるため、対数変換した値を解析に用いた。

As の推定一日ばく露量は、調査開始以降減少傾向にあったが、2007 年以降増加傾向に転じていた。国民健康・栄養調査のデータベースと比較すると As の寄与率が高い 10 群の喫食量は減少していて、8 群に含まれる海藻類の喫食量はほぼ一定の量を示している。これらのことから、食品中の As 濃度が増加している可能性がある。ばく露量だけでなく、食品中濃度及び変動を与える要因について注視する必要があるだろう。

毒性の高い iAs については、2014 年からのデータしか無く中長期での変動傾向を判断するのは難しいが、2014 年度以降における変動をふまえてその傾向を判断すると、ほぼ一定のばく露量で推移しているといえた (Fig. 5)。時系列解析を行うだけの十分なデータ数をそろえるためにも、継続的な調査が必要だろう。

Cd は 1977 年の調査開始以来ばく露量は減少してきており、2013 年以降はばく露量のばらつきが小さくなってきた。1977 年のばく露量と比較すると半分以下まで減少

していた。コメ中 Cd の基準値は、1970 年以降 1.0 mg/kg 未満とされていた。また、その当時は Cd 濃度 0.4 mg/kg を超えるコメが生産される地域は、何らかの Cd による環境汚染があると考えられていた。このような背景を受け、2010 年 4 月に食品衛生法に基づく Cd の規格基準を「玄米及び精米で 0.4 mg/kg 以下」に改正し、2011 年 2 月末日に施行した。2012 年以前は、不規則にばく露量が高くなる年が 5-10 年に 1 度の頻度で観測されていたが、施工後の 2012 年以降はばく露量の変動が抑えられている。この結果は、何らかの要因で環境中の Cd 濃度が増加しコメに移行するといった突発的な汚染を、食品衛生法の改正によりコントロールできていることを示唆するものと考えられた。

Hg の推定一日ばく露量は 1977-1978 年を除くと 5-12 $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ の間を推移していたが、時系列解析の結果、少しずつ減少している傾向にあることが示された。2023 年における Hg の推定一日ばく露量は 1977-1978 年の半分以下であった。国民健康・栄養調査の結果より、魚介類の喫食量は 1997 年以降年々減少し、2019 年の魚介類の喫食量は 1997 年の 0.65 倍であった。Hg の推定一日ばく露量の 2019 年/1997 年比は 0.57 であり、喫食量の変化よりもわずかに減少率が大きかった。これらの結果から、魚介類の喫食量の減少が主な要因であると考えられたものの、他の要因もあると考えられた。厚生労働省は 2010 年に妊婦への魚介類のばく露と水銀に関する注意事項及び Q&A を更新し、特に水銀含有量の高い魚介類を偏って多量に食べることに警鐘を鳴らした。2011 年から

2019 年にかけてまぐろ、かじき類 (4.5 → 3.8 g/day) 及びたい、かれい類 (5.8 → 4.5 g/day) の喫食量が減少しているのに対して、さけ・ますの喫食量は増加 (3.9 → 5.4 g/day) していた。2010 年以降の国民健康・栄養調査の各食品小分類のデータが TD 試料の調製に反映されているのは、2016 年以降の調査であることを踏まえると、各機関におけるリスクコミュニケーションが上手くいって高濃度 Hg を含有する魚種の喫食機会が低減されていることが、喫食量よりも Hg の減少率がわずかに大きいことの要因になった可能性が考えられた。

Pb はこれまで様々な目的で使用されてきて、日本においても 1960 年代までは鉛化合物を添加した有鉛ガソリンを使用していた。また工場等からの排気ガスに鉛が含まれていたことから、大気中の鉛濃度が高い状態であったと報告されている。Pb の推定一日ばく露量は 1977 年の調査以降継続して減少傾向にある。Pb の推定一日ばく露量における 1977-1982 年における急激な減少には 1975 年の有鉛ガソリンの使用禁止が寄与しており、1996 年以降の緩やかな減少は焼却施設に設置されている排ガス除去装置の改善による廃棄物処理施設からの環境への排出量が減少したことが要因であると考えられる。これらの要因により、2023 年の推定一日ばく露量はこれまでの調査における最小値を更新し、1977 年の 5%以下まで減少していた。

6. 簡易分析法を用いた精米中無機ヒ素濃度の実態調査

令和 4 年の各都道府県における水陸稲の収穫量 (主食用) を基に、50 検体分を

案分し各都道府県産の精白米試料を購入した。50 検体に含まれなかった都道府県産の精白米試料を 1 試料ずつ追加し、計 63 の精白米試料を収集した。精白米は電動コーヒーミル (M150F、OYUNKEY) にて粉碎し、粉末化した試料を 500 μm のステンレス製篩にかけたものを試料とした。

iAs の簡易析法として、Huang *et al.* (2015、DOI: 10.1039/c5ay01434d) の報告を参考に昨年度開発した簡易分析法 (Fig. 6) を用いて精米中の無機ヒ素濃度の実態評価を行った。

簡易分析法を用いて推定された iAs/総ヒ素の割合は $66.3 \pm 8.8\%$ であり、Nishikawa *et al.* (2010、DOI: 10.3358/shokueishi.51.178) の報告値 (59–120%) 及び Narukawa *et al.* (2012、DOI: 10.1021/jf204240p) の報告値 ($70.6 \pm 7.4\%$) と同程度の値を示した。以上の点から、我々の結果は妥当な値であると考えられた。各地域ブロック別の平均濃度のコロプレス図を Fig. 7 に示す。東海、四国、近畿 I 地域ブロックは iAs 濃度が高い傾向にあった。一方で、生産量の多い、北海道、東北、北陸地方ブロック産の精白米中 iAs 濃度は平均的な濃度であった。最大濃度であった東海地方ブロック産の精白米中 iAs 濃度は、最小濃度であった南九州地方ブロックの 2.2 倍であった。調査を行っている有害元素の中で、iAs のリスクは最も高いことを踏まえると、地域ブロック毎にばく露評価を行う必要があると考えられた。

7. 幼児を対象とした鉛の確率論的ばく露評価

ここでは、健康リスクの高い幼児を対象

として確率論的ばく露量推定を行った。対象とした有害元素は、幼児に特有の健康影響 (発達神経毒性) が認められる Pb とした。

体重当たり喫食量分布の推定結果を Table 11 に示す。各食品群の喫食量の確率密度分布は、8 つの食品群で Tweedie 分布が、4 つの食品群で ZIG 分布が、1 つの食品群で ZILN 分布が最も適していると判断できた。これまでの確率論的ばく露量推定において、喫食量分布がゼロ過剰となる確率密度分布はほとんど利用されてこなかったが、生成した乱数のヒストグラムは国民健康・栄養調査のデータとよく似た形状を示していた。この結果は、喫食量に関する確率密度分布が適切に推定できたことを示している。

各食品群の Pb 濃度分布の推定結果を Table 12 に示す。各食品群の Pb 濃度の確率密度分布は、10 の食品群で対数正規分布が、2 つの食品群でガンマ分布が、2 つの食品群でワイブル分布が最も適していると判断できた。

幼児を対象とした Pb のばく露量分布の推定結果を Table 13 及び Fig. 8A に示す。一日推定ばく露量の平均値は $0.188 \pm 0.028 \mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{day}$ と推定された。ND に 0 あるいは LOQ 代入し、摂取カロリーで補正した推定ばく露量は、0.173 及び 0.222 $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{day}$ であり、2D-MCS で推定した平均値はこれらの範囲内であった。2D-MCS を用いて推定した Pb ばく露量の 5、25、50、75、及び 95 パーセンタイル値は、それぞれ 0.076、0.118、0.160、0.220、0.374 $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{day}$ であった。

2D-MCS の結果、MOE の平均値は 3.43

± 0.32 と推定された (Fig. 8 B)。ND に 0 あるいは LOQ 代入し、摂取カロリーで補正して推定した MOE は、2.9 及び 2.3 であり、2D-MCS による推定結果の方が大きな値となった。また、2D-MCS を用いて推定した MOE の 5、25、50、75 及び 95 パーセントイル値は、それぞれ 1.34、2.28、3.13、4.24、6.56 であった。また、MOE が安全係数積である 1 を下回る確率は $1.9 \pm 2.2\%$ と推定された。

寄与率が最も高かったのは 8 群 (21.80%) であり、ついで 2 群 (11.25%) の順であった。しかしながら、いずれの食品群においても寄与率の不確かさが大きく、主要な Pb のばく露源となる食品 (群) を特定するには至らなかった。

8. 喫食量算出法の違いがばく露量推定に与える影響

本研究では、「7. 幼児を対象とした鉛の確率論的ばく露評価」を除いて、地域別のばく露量を $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ の単位で算出した後に平均値を算出し、平均体重で除した値を HBGV 等と比較を行った。この計算方法の代わりに、体重当たり喫食量を用いる方法もある。

一般的に、体重当たりの喫食量は低年齢層で大きな値となるため、平均体重で除した場合は低年齢層においては過小評価となる可能性がある。そこで、年齢層別 (1 - 6、7 - 19、20 - 59、60 - 79、 ≥ 80 歳) の体重当たり喫食量の平均値を Table 14 に、年齢別の体重当たり喫食量のボックスプロットを Fig. 9 に示す。全般的に、年齢増加するにつれて 15 - 20 歳まで体重当たり喫食量が減少する傾向があった。その後、多

くの食品群では平均値はほとんど一定の値を示したが、6 群及び 10 群は 50 歳前後から体重当たり喫食量が増加する傾向にあった。

全国民の平均的なばく露量を求めるという目的からすると、国民健康・栄養調査の標本の年齢・地域構成が、国民の年齢・地域構成と齟齬が無ければ、年齢層や地域によって体重当たりの喫食量が異なる点は問題とならない。そこで、国民健康・栄養調査の標本 (2017 - 2019 年の総和) と人口推計 (e-Stat のデータを利用、2017 - 2019 年の平均値) について、人口ピラミッドを比較した結果を Fig. 10 に示す。人口推計の結果と比較すると、国民健康・栄養調査の標本は、20 - 34 歳の割合が少なく、65 - 79 歳の割合が多くなっている。また、40 代に対する 1 - 14 歳の割合が 0.94 と人口推計の値 (0.82) よりも多かった。

国民健康・栄養調査の標本 (2017 - 2019 年の総和) と人口推計 (2017 - 2019 年の平均値) について、各都道府県における標本数あるいは人口をコロプレス図で比較した (Fig. 11)。人口推計と比較すると、国民健康・栄養調査の標本は、神奈川県、埼玉県、愛知県、岐阜県、大阪府、兵庫県 の比重が大きかった。そのため、上記の都道府県が含まれる、関東 I、東海、近畿 I の地域ブロックでばく露量が大きかった場合には、全国の平均値としては過大評価となる可能性がある。

以上、国民健康・栄養調査の標本が必ずしも年齢構成と人口分布を反映しているとは言えない点を踏まえると、全国民を対象とした平均的なばく露量を精緻に推定するには、年齢構成や地域別人口による

重み付けを行う必要があると考えられた。

そこで、体重当たり喫食量 (r , g/kg-bw) について、算出方法の違いの影響を検討するために、以下の 2 種類の重み付け法について検討した。なお、ここでは地域ブロック別に算出せず全地域としての値を求めた。

1 つ目の重み付けの方法として、年齢構成による重み付けした体重当たり喫食量 $r_{\text{all}}^{\text{w1}}$ を次のように算出した。

$$r_{\text{all}}^{\text{w1}} = \sum_{i=1}^k \omega_i r_i,$$

ここで、 ω_i は年齢層 i の重み付け係数を、 r_i は年齢層 i の体重当たり喫食量 (g/kg-bw) を示す。なお、都道府県別の人口推計は 5 歳階級毎の値が提供されているのみである。そこで、2017 - 2019 年における人口推計の平均値を用い、各階級の値を 5 等分し各年齢の人口推計として算出した次の値を用いた: $\omega_1 = 0.0473$ 、 $\omega_2 = 0.1149$ 、 $\omega_3 = 0.4952$ 、 $\omega_4 = 0.2554$ 、 $\omega_5 = 0.0872$ 。

2 つ目の重み付け法として、多くの HBGV が「毎日一生涯にわたって摂取しても健康に悪影響がないと判断される量」であることを考慮して、各年齢層でのばく露期間を考慮した体重当たり喫食量 $r_{\text{all}}^{\text{w2}}$ を次のように算出した。

$$r_{\text{all}}^{\text{w2}} = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^k d_i r_i,$$

ここで、 D は生涯のばく露期間を示し 1 - 80 歳の 79 年とした。 d_i は年齢層 i におけるばく露期間 (年) を示し、 d_1 : 6、 d_2 : 13、 d_3 : 40、 d_4 : 20、 d_5 : 0 とした。この重み付け法では、 d_i/D が重み付け係数に相当す

る。

体重当たり喫食量の値について、算出方法による違いを比較した結果を Table 15 に示す。標本平均である重み付けなしの値と比較すると、重み付け法 1 では体重当たり喫食量が 0.81 - 0.95 倍と小さく見積もられるのに対して、重み付け法 2 では体重当たり喫食量が 0.94 - 1.16 倍に見積もられた。

重み付け法 1 では、年齢層別の人口推計の値が必要となり、国民健康・栄養調査の集計を行う度に算出し直す必要がある。また、公開されている 5 歳階級での年齢別人口推計データを用いる際に、1 歳階級での補正人口をどのように算出するかという問題が生じる。重み付け法 2 は、重み付け法 1 のような問題は生じないが、生涯ばく露期間を 80 年とするのでよいかどうかは議論が必要であろう。

重み付け法 1 と 2 では、ばく露評価の目的が異なるため、本研究班におけるばく露評価の目的について整理する必要があると考えられた。

E. 結論

全国 10 地域よりマーケットバスケット方式により TD 試料を調製し、食品を介した元素類のばく露量推定を行った。HBGV と比較したところ、HQ は iAs (1.07 - 1.50)、Ni (0.14 - 1.02)、Cd (0.29 - 0.81)、Mo (0.67)、Mn (0.51)、Me-Hg (0.27 - 0.41)、Ba (0.04 - 0.39)、Al (0.17 - 0.36)、B (0.12 - 0.25) の順で高い値を示した。一方で、Pb の MOE (2.5 - 19.2) は不確実係数積 (1) よりも大きく健康リスクは小さいと考えられたものの、幼児への発達神経毒

性に関する健康リスクを評価するには確率論的なアプローチを用いたばく露量分布が必要であると考えられた。そこで、幼児(1-6歳)の体重当たり喫食量のデータを用いて確率論的なばく露評価を行ったところ、発達神経毒性に対する MOE の平均値は 3.43 と推定された。

必須元素である微量ミネラルの推定ばく露量は、推定平均必要量あるいは推奨量を超えており、耐用上限値未満であった。しかしながら、推定ばく露量と推定平均必要量と近いあるいは推奨量に満たない元素として Fe 及び Zn が挙げられた。これらの元素については、喫食量が少ない場合は必要量に満たない可能性がある。性別ごとのばく露量やばく露量分布の評価が今後必要だと考えられた。

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

簡易分析法を用いた精白米中 iAs 濃度を調査した結果、地域ブロックの平均値は最大と最小で 2.2 倍の差が認められた。調査を行っている有害元素の中で、iAs のリスクは最も高いことを踏まえると、地域ブロック毎にばく露評価を行う必要があると考えられた。

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

鈴木 美成, 高橋 未来, 近藤 翠, 張本 雅恵, 穠山 浩, 堤 智昭, 食品に含まれる銀ナノ粒子の実態と曝露量推定, メタロミクス研究会 (2023.10).

Table 1 2017-2019 年 国民健康・栄養調査 喫食量の地域別集計結果 (平均値、単位: g/day)

| 食品群 | 小分類 | 北海道 | 東北 | 関東I | 関東II | 北陸 | 東海 | 近畿I | 近畿II | 中国 | 四国 | 北九州 | 南九州 | |
|------------|--------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1 群 | 米 | 290.9 | 331.1 | 281.9 | 307.8 | 331.5 | 301.3 | 287.6 | 311.1 | 307.8 | 314.9 | 312.2 | 316.0 | |
| | 米加工品 | 4.2 | 2.8 | 4.1 | 3.7 | 5.0 | 4.1 | 4.3 | 4.3 | 3.7 | 4.1 | 3.9 | 3.4 | |
| | 小麦粉類 | 3.3 | 2.8 | 3.6 | 3.8 | 2.9 | 3.6 | 4.9 | 3.6 | 4.2 | 5.2 | 4.2 | 4.0 | |
| | パン類(菓子パンを除く) | 34.7 | 21.4 | 36.5 | 30.0 | 29.2 | 36.5 | 43.7 | 41.5 | 37.1 | 34.3 | 33.1 | 28.9 | |
| | 菓子パン類 | 4.1 | 5.5 | 3.9 | 4.6 | 4.3 | 4.1 | 5.4 | 6.1 | 5.0 | 5.7 | 6.4 | 4.9 | |
| | うどん、中華めん類 | 34.8 | 41.7 | 36.5 | 38.5 | 33.5 | 32.9 | 38.9 | 40.9 | 39.1 | 42.5 | 30.1 | 26.2 | |
| | 即席中華めん | 6.2 | 5.6 | 4.7 | 4.7 | 3.4 | 4.0 | 4.0 | 3.2 | 4.4 | 4.2 | 6.8 | 3.2 | |
| | パスタ | 11.1 | 10.1 | 13.1 | 8.9 | 8.1 | 12.1 | 8.0 | 4.8 | 9.8 | 8.2 | 7.8 | 13.0 | |
| | その他の小麦加工品 | 3.5 | 5.6 | 7.0 | 6.5 | 4.3 | 6.0 | 5.1 | 5.2 | 5.5 | 5.6 | 5.4 | 4.1 | |
| | 2 群 | そば・加工品 | 12.6 | 5.2 | 8.3 | 7.5 | 5.3 | 4.8 | 4.6 | 3.1 | 3.1 | 5.3 | 2.5 | 3.9 |
| | | とうもろこし・加工品 | 1.1 | 0.58 | 1.6 | 1.2 | 0.82 | 1.1 | 1.0 | 0.89 | 1.3 | 0.89 | 0.99 | 0.42 |
| | | その他の穀類 | 3.6 | 2.2 | 3.0 | 3.1 | 1.7 | 3.3 | 3.0 | 1.9 | 1.8 | 2.5 | 4.0 | 4.2 |
| さつまいも・加工品 | | 3.7 | 6.2 | 7.1 | 7.2 | 7.4 | 7.6 | 5.5 | 5.8 | 10.0 | 10.7 | 8.2 | 5.7 | |
| じゃがいも・加工品) | | 28.0 | 23.0 | 25.2 | 21.9 | 29.1 | 22.3 | 25.7 | 30.3 | 25.2 | 25.7 | 21.0 | 20.2 | |
| その他のいも・加工品 | | 11.8 | 22.4 | 13.4 | 17.8 | 27.6 | 19.8 | 15.3 | 17.6 | 16.9 | 16.6 | 16.5 | 18.5 | |
| でんぶん・加工品 | | 1.6 | 2.3 | 2.2 | 1.7 | 3.5 | 2.4 | 4.2 | 2.7 | 2.4 | 3.1 | 2.5 | 2.4 | |
| 種実類 | | 2.1 | 1.9 | 3.0 | 2.4 | 2.1 | 2.9 | 2.3 | 3.1 | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.5 | |
| 3 群 | 砂糖・甘味料類 | 6.2 | 5.3 | 6.2 | 6.0 | 6.0 | 7.1 | 6.6 | 7.0 | 7.2 | 7.6 | 6.6 | 7.3 | |
| | 和菓子類 | 9.3 | 10.5 | 11.4 | 8.7 | 11.3 | 11.0 | 10.3 | 10.2 | 11.0 | 12.2 | 9.3 | 9.1 | |
| | ケーキ・ペストリー類 | 6.1 | 5.4 | 6.4 | 4.7 | 4.5 | 7.4 | 7.4 | 8.8 | 5.5 | 6.4 | 6.1 | 2.9 | |
| | ビスケット類 | 1.6 | 1.5 | 1.8 | 1.7 | 2.2 | 2.0 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 2.2 | 1.9 | 2.0 | |
| | キャンデー類 | 0.25 | 0.23 | 0.51 | 0.31 | 0.29 | 0.34 | 0.55 | 0.21 | 0.50 | 0.51 | 0.69 | 0.31 | |
| | その他の菓子類 | 7.4 | 6.0 | 8.5 | 7.3 | 7.1 | 7.9 | 7.2 | 8.0 | 6.1 | 6.7 | 6.4 | 5.8 | |
| 4 郡 | バター | 1.4 | 0.67 | 1.3 | 0.80 | 0.77 | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 0.95 | 0.92 | 0.79 | 0.84 | |
| | マーガリン | 0.68 | 0.80 | 1.1 | 1.1 | 0.84 | 1.1 | 1.3 | 1.1 | 1.3 | 1.3 | 0.96 | 0.74 | |
| | 植物性油脂 | 8.2 | 8.2 | 9.4 | 9.8 | 8.8 | 8.5 | 8.5 | 8.3 | 8.5 | 8.6 | 8.6 | 9.9 | |
| | 動物性油脂 | 0.20 | 0.12 | 0.22 | 0.25 | 0.07 | 0.21 | 0.15 | 0.22 | 0.12 | 0.17 | 0.15 | 0.12 | |
| | その他の油脂) | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | |
| 5 群 | 大豆(全粒)・加工品 | 1.3 | 1.1 | 1.7 | 1.5 | 2.1 | 2.2 | 1.5 | 1.8 | 1.8 | 2.1 | 1.5 | 2.3 | |
| | 豆腐 | 32.4 | 40.9 | 33.1 | 32.5 | 34.0 | 32.3 | 33.5 | 33.8 | 32.6 | 45.1 | 32.5 | 42.2 | |
| | 油揚げ類 | 4.3 | 5.8 | 6.0 | 6.0 | 9.8 | 7.4 | 8.7 | 9.2 | 6.6 | 8.9 | 7.5 | 7.2 | |
| | 納豆 | 11.7 | 13.9 | 10.4 | 12.2 | 9.2 | 7.3 | 6.5 | 6.3 | 6.6 | 5.1 | 8.3 | 10.7 | |
| | その他の大豆加工品 | 8.6 | 7.7 | 9.2 | 7.9 | 5.8 | 8.6 | 8.7 | 6.2 | 6.8 | 6.5 | 9.6 | 8.9 | |
| | その他の豆・加工品 | 0.70 | 0.60 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.2 | 1.3 | 0.94 | 1.6 | 2.0 | 0.95 | 2.3 | |
| 6 群 | いちご | 0.61 | 0.16 | 0.21 | 0.21 | 0.02 | 0.15 | 0.10 | 0.07 | 0.15 | 0.06 | 0.10 | 0.12 | |
| | 柑橘類 | 17.3 | 14.1 | 19.5 | 17.4 | 19.2 | 19.1 | 19.1 | 26.9 | 23.6 | 33.0 | 23.8 | 27.9 | |
| | バナナ | 16.6 | 11.7 | 16.5 | 13.5 | 12.2 | 17.3 | 18.1 | 16.1 | 16.0 | 14.9 | 16.2 | 13.2 | |
| | りんご | 20.7 | 31.3 | 20.0 | 26.8 | 16.4 | 17.2 | 15.7 | 12.5 | 15.5 | 19.3 | 11.4 | 13.8 | |
| | その他の生果 | 35.2 | 34.7 | 33.0 | 35.4 | 55.6 | 32.3 | 31.0 | 31.5 | 35.1 | 32.4 | 24.8 | 27.3 | |
| | ジャム | 1.4 | 1.1 | 1.5 | 1.4 | 0.92 | 1.5 | 1.3 | 1.8 | 1.4 | 1.2 | 0.81 | 0.69 | |
| | 果汁・果汁飲料 | 8.0 | 8.3 | 12.3 | 10.3 | 8.0 | 8.1 | 9.3 | 14.2 | 7.0 | 9.2 | 8.5 | 9.5 | |

Table 1 つづき

| 食品群 | 小分類 | 北海道 | 東北 | 関東I | 関東II | 北陸 | 東海 | 近畿I | 近畿II | 中国 | 四国 | 北九州 | 南九州 |
|------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 7 群 | トマト | 18.7 | 12.7 | 21.4 | 17.2 | 15.5 | 17.4 | 15.7 | 14.1 | 11.5 | 16.0 | 14.2 | 17.3 |
| | にんじん | 18.0 | 20.7 | 19.9 | 20.1 | 22.3 | 19.4 | 19.6 | 18.4 | 20.7 | 18.9 | 18.4 | 19.7 |
| | ほうれん草) | 6.8 | 13.9 | 9.0 | 8.9 | 9.9 | 7.8 | 8.1 | 9.6 | 12.2 | 11.8 | 8.8 | 6.5 |
| | ピーマン | 5.4 | 4.0 | 4.8 | 4.2 | 4.3 | 3.7 | 3.9 | 2.6 | 6.2 | 3.7 | 5.2 | 5.2 |
| | その他の緑黄色野菜 | 25.8 | 36.3 | 32.3 | 32.4 | 36.7 | 28.1 | 32.5 | 31.0 | 35.7 | 37.8 | 30.1 | 36.7 |
| | 野菜ジュース | 12.1 | 10.0 | 16.6 | 12.0 | 9.7 | 12.6 | 13.6 | 13.2 | 12.8 | 10.4 | 10.6 | 11.9 |
| 8 群 | キャベツ | 30.2 | 31.7 | 30.7 | 32.6 | 31.9 | 28.5 | 27.1 | 25.8 | 27.8 | 32.5 | 28.7 | 36.4 |
| | きゅうり | 8.1 | 7.0 | 10.0 | 9.0 | 8.7 | 7.8 | 7.4 | 6.4 | 7.8 | 9.6 | 8.6 | 12.5 |
| | 大根 | 25.0 | 34.8 | 24.1 | 30.8 | 44.8 | 26.0 | 26.2 | 27.9 | 27.8 | 26.0 | 23.2 | 26.8 |
| | たまねぎ | 35.8 | 29.4 | 33.4 | 31.2 | 32.1 | 33.6 | 35.1 | 34.8 | 39.0 | 34.8 | 37.3 | 30.6 |
| | はくさい | 18.8 | 23.7 | 19.8 | 20.8 | 24.2 | 20.3 | 23.5 | 25.4 | 25.1 | 30.8 | 24.3 | 24.0 |
| | その他の淡色野菜 | 45.2 | 51.5 | 50.5 | 46.9 | 53.1 | 42.5 | 37.5 | 33.5 | 39.4 | 38.3 | 41.3 | 47.3 |
| | 葉類漬け物 | 2.2 | 3.6 | 3.0 | 3.8 | 2.8 | 2.3 | 2.3 | 3.5 | 2.7 | 2.0 | 2.5 | 1.8 |
| | たくあん・その他の漬け物 | 6.1 | 6.9 | 7.3 | 5.9 | 6.6 | 5.2 | 4.1 | 5.0 | 4.3 | 4.4 | 3.6 | 4.1 |
| | きのこ類 | 13.2 | 19.6 | 15.2 | 16.3 | 16.3 | 16.1 | 15.1 | 14.6 | 17.1 | 17.2 | 16.0 | 22.0 |
| | 海藻類 | 6.8 | 9.7 | 10.4 | 9.8 | 9.4 | 9.6 | 8.4 | 7.8 | 9.6 | 9.5 | 8.5 | 9.9 |
| 9 群 | 日本酒 | 9.5 | 11.4 | 7.6 | 9.5 | 12.3 | 7.5 | 6.2 | 8.0 | 9.0 | 4.7 | 6.9 | 3.2 |
| | ビール | 63.1 | 59.6 | 60.1 | 54.7 | 71.6 | 51.7 | 75.1 | 55.7 | 54.7 | 50.9 | 58.8 | 65.4 |
| | 洋酒・その他 | 33.3 | 35.3 | 38.4 | 37.4 | 34.2 | 28.2 | 29.6 | 26.2 | 30.3 | 27.3 | 34.5 | 50.2 |
| | 茶 | 177.8 | 167.7 | 254.5 | 253.8 | 197.8 | 300.5 | 221.8 | 224.3 | 211.7 | 280.0 | 258.8 | 306.7 |
| | コーヒー・ココア | 140.2 | 132.7 | 133.9 | 134.4 | 137.9 | 138.6 | 150.4 | 147.6 | 163.3 | 146.2 | 134.3 | 123.4 |
| | その他の嗜好飲料 | 102.4 | 84.5 | 128.5 | 123.5 | 114.2 | 155.8 | 181.5 | 104.9 | 179.1 | 136.4 | 172.2 | 107.3 |
| 10 群 | あじ、いわし類 | 6.8 | 9.4 | 7.8 | 5.5 | 8.3 | 8.0 | 9.0 | 12.9 | 9.1 | 8.5 | 12.0 | 12.6 |
| | さけ、ます | 6.7 | 8.7 | 5.2 | 4.2 | 6.3 | 4.2 | 4.7 | 4.7 | 3.4 | 3.2 | 3.8 | 4.5 |
| | たい、かれい類 | 5.3 | 4.1 | 3.8 | 2.5 | 5.8 | 3.8 | 5.5 | 6.2 | 4.5 | 5.8 | 4.7 | 4.0 |
| | まぐろ、かじき類 | 3.2 | 4.3 | 5.4 | 4.3 | 1.4 | 4.5 | 2.3 | 1.9 | 1.6 | 3.2 | 1.5 | 2.5 |
| | その他の生魚 | 5.0 | 6.6 | 5.0 | 3.5 | 9.4 | 6.6 | 7.6 | 7.3 | 9.0 | 11.6 | 7.0 | 9.3 |
| | 貝類 | 2.9 | 3.0 | 3.2 | 2.1 | 2.9 | 2.3 | 2.2 | 3.0 | 1.3 | 0.60 | 1.2 | 1.9 |
| | いか、たこ類 | 1.8 | 3.7 | 2.7 | 3.6 | 3.5 | 2.6 | 3.1 | 2.6 | 3.8 | 2.5 | 2.8 | 2.2 |
| | えび、かに類 | 1.9 | 2.9 | 3.4 | 2.9 | 5.3 | 3.9 | 4.2 | 4.5 | 4.6 | 3.6 | 3.2 | 3.1 |
| | 魚介(塩蔵、生干し、乾物) | 20.8 | 18.3 | 15.8 | 18.5 | 13.9 | 11.1 | 12.4 | 15.9 | 13.2 | 10.4 | 10.3 | 13.3 |
| | 魚介(缶詰) | 5.1 | 4.2 | 3.1 | 4.4 | 3.7 | 3.0 | 3.0 | 2.1 | 2.2 | 1.9 | 2.7 | 5.5 |
| | 魚介(佃煮) | 0.26 | 0.27 | 0.20 | 0.18 | 0.08 | 0.16 | 0.22 | 0.22 | 0.10 | 0.16 | 0.12 | 0.12 |
| | 魚介(練り製品) | 6.5 | 8.3 | 7.0 | 7.8 | 12.2 | 8.9 | 11.3 | 9.4 | 9.5 | 8.8 | 7.8 | 7.6 |
| | 魚肉ハム、ソーセージ | 1.32 | 1.09 | 0.62 | 0.32 | 0.77 | 0.83 | 0.48 | 0.15 | 1.13 | 0.23 | 1.03 | 1.06 |
| 11 群 | 牛肉 | 9.4 | 11.6 | 14.3 | 9.7 | 6.7 | 15.7 | 21.7 | 21.5 | 17.4 | 21.6 | 15.2 | 11.9 |
| | 豚肉 | 45.0 | 42.4 | 44.1 | 44.9 | 37.8 | 40.1 | 38.2 | 33.9 | 35.9 | 30.9 | 37.5 | 41.7 |
| | ハム、ソーセージ類 | 15.3 | 12.6 | 13.6 | 14.2 | 13.2 | 14.1 | 12.5 | 13.9 | 11.2 | 11.7 | 12.3 | 13.0 |
| | その他の畜肉 | 2.66 | 0.00 | 0.30 | 0.34 | 0.10 | 0.36 | 0.36 | 0.00 | 0.72 | 0.21 | 0.03 | 0.32 |
| | 鶏肉 | 24.2 | 23.1 | 31.0 | 30.2 | 30.1 | 30.5 | 34.1 | 38.0 | 32.9 | 28.8 | 37.5 | 37.8 |
| | その他の鳥肉) | 0.03 | 0.07 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.16 | 0.19 | 0.15 | 0.11 | 0.00 | 0.33 |

Table 1 つづき

| 食品群 | 小分類 | 北海道 | 東北 | 関東I | 関東II | 北陸 | 東海 | 近畿I | 近畿II | 中国 | 四国 | 北九州 | 南九州 |
|------|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 11 群 | 肉類(内臓) | 0.40 | 1.4 | 1.3 | 1.1 | 1.1 | 2.4 | 1.6 | 0.80 | 1.2 | 0.78 | 2.4 | 1.8 |
| | 鯨肉 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.08 | 0.13 | 0.12 | 0.00 | 0.06 | 0.00 |
| | その他の肉・加工品) | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 卵類 | 41.4 | 39.0 | 36.3 | 35.0 | 38.4 | 39.9 | 44.0 | 41.9 | 42.3 | 42.3 | 40.7 | 42.6 |
| 12 群 | 牛乳 | 85.5 | 73.6 | 85.8 | 84.6 | 74.9 | 83.6 | 82.3 | 81.5 | 81.5 | 81.3 | 78.0 | 80.2 |
| | チーズ | 4.2 | 2.2 | 4.8 | 3.4 | 3.2 | 4.0 | 3.6 | 3.2 | 3.0 | 2.4 | 3.1 | 3.2 |
| | 発酵乳・乳酸菌飲料 | 36.2 | 36.0 | 41.9 | 37.2 | 31.5 | 41.8 | 36.2 | 36.2 | 37.6 | 38.3 | 29.2 | 34.6 |
| | その他の乳製品 | 9.0 | 8.6 | 8.9 | 9.4 | 7.1 | 8.8 | 8.2 | 11.0 | 7.8 | 8.4 | 8.8 | 7.2 |
| | その他の乳類 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.87 | 1.28 | 0.00 | 0.12 |
| 13 群 | ソース | 1.2 | 1.5 | 1.9 | 1.6 | 1.7 | 2.0 | 2.3 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 1.8 | 1.3 |
| | しょうゆ | 10.5 | 10.7 | 11.3 | 12.1 | 12.5 | 11.8 | 11.7 | 13.0 | 12.9 | 12.9 | 12.3 | 13.6 |
| | 塩 | 1.2 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.3 |
| | マヨネーズ | 3.4 | 3.8 | 3.3 | 3.2 | 4.4 | 3.1 | 3.5 | 3.5 | 3.1 | 2.9 | 3.2 | 3.3 |
| | 味噌 | 10.7 | 13.6 | 10.0 | 9.8 | 11.6 | 10.2 | 8.9 | 8.1 | 8.7 | 8.4 | 9.4 | 12.2 |
| | その他の調味料 | 41.9 | 42.3 | 45.1 | 35.5 | 42.9 | 41.8 | 40.5 | 46.1 | 42.2 | 36.0 | 37.2 | 40.4 |
| | 香辛料・その他 | 0.35 | 0.28 | 0.50 | 0.58 | 0.35 | 0.44 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.26 | 0.31 | 0.38 |

Table 2 ICP-MS の分析条件

| 項目 | 設定 |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| RF power | 1550 W |
| 冷却ガス流量 | 14.0 L/min |
| ネブライザーガス流量 | 1.065 L/min |
| 補助ガス流量 | 0.8 L/min |
| ネブライザー | PFA 同軸型 |
| スプレーチャンバー | サイクロン型 |
| サンプリング深さ | 5.00 mm |
| セルガス流量 | He: 4.2 mL/min (Se 以外)、H ₂ : 4.0 mL/min (Se) |
| 積分時間 | 0.1 s |
| 掃引数 | 10 回 |
| 繰り返し回数 | 3 回 |
| 内部標準 | Be ($m/z=11 - 27$)、Y ($m/z=47 - 95$ 、ただし、As と Se には Te を内部標準とした)、In ($m/z=111 - 175$)、Tl ($m/z=208 - 238$) |
| 測定質量電荷比 | ¹¹ B、 ²⁷ Al、 ⁴⁷ Ti、 ⁵¹ V、 ⁵² Cr、 ⁵⁵ Mn、 ⁵⁷ Fe、 ⁵⁹ Co、 ⁶⁰ Ni、 ⁶⁵ Cu、 ⁶⁶ Zn、 ⁷³ Ge、 ⁷⁵ As、 ⁷⁸ Se、 ⁸⁵ Rb、 ⁸⁸ Sr、 ⁹⁰ Zr、 ⁹⁵ Mo、 ¹¹¹ Cd、 ¹¹⁸ Sn、 ¹²¹ Sb、 ¹³³ Cs、 ¹³⁷ Ba、 ¹³⁹ La、 ¹⁴⁰ Ce、 ¹⁴¹ Pr、 ¹⁴⁶ Nd、 ¹⁴⁷ Sm、 ¹⁵³ Eu、 ¹⁵⁷ Gd、 ¹⁵⁹ Tb、 ¹⁶³ Dy、 ¹⁶⁵ Ho、 ¹⁶⁶ Er、 ¹⁶⁹ Tm、 ¹⁷² Yb、 ¹⁷⁵ Lu、 ¹⁸² W、 ²⁰⁸ Pb、 ²³⁸ U |

Table 3 ヒ素化学種分析の HPLC-ICP-MS 分析条件

| 項目 | 設定 |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| HPLC | |
| カラム | L-column2 (内径 4.6 mm、長さ 25 cm、粒子径 3 μ m) |
| カラム温度 | 25°C |
| 移動相 | 0.05% (v/v) メタノール、12 mM 1-ブタンスルホン酸ナトリウム、4 mM マロン酸、1 mM TMAH 溶液、10 ng/g Te (pH 2.7) |
| グラジエント条件 | Isocratic |
| 流速 | 0.75 mL/min |
| 注入量 | 10 μ L |
| オートサンプラー温度 | 4°C |
| ICP-MS | |
| RF power | 1550 W |
| 冷却ガス流量 | 14.0 L/min |
| ネブライザーガス流量 | 1.12 L/min |
| 補助ガス流量 | 0.8 L/min |
| ネブライザー | PFA 同軸型 |
| スプレーチャンバー | サイクロン型 |
| セルガス流量 | He: 4.85 mL/min |
| 積分時間 | 0.05 s |
| 掃引数 | 1 回 |
| 繰り返し回数 | 1 回 |
| 測定質量電荷比 | ^{75}As 、 ^{125}Te |

Table 4 水銀分析計の加熱条件

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

Table 5 水銀化学種分析の HPLC-ICP-MS 分析条件

| 項目 | 設定 |
|---------------|---------------------------------------------------|
| HPLC | |
| カラム | CAPCELL Pak ADME (内径 4.6 mm、長さ 25 cm、粒子径 3 μm) |
| カラム温度 | 25°C |
| 移動相 | 5% (v/v) メタノール、0.5 g/L L-システイン、1 ng/g Tl (pH 2.3) |
| グラジエント条件 | Isocratic |
| 流速 | 0.75 mL/min |
| 注入量 | 10 (10 群)、100 (1 群及び 11 群) μL |
| オートサンプラー温度 | 4°C |
| ICP-MS | |
| RF power | 1550 W |
| 冷却ガス流量 | 14.0 L/min |
| ネブライザーガス流量 | 1.12 L/min |
| 補助ガス流量 | 0.8 L/min |
| ネブライザー | PFA 同軸型 |
| スプレーチャンバー | サイクロン型 |
| セルガス流量 | He: 4.85 mL/min |
| 積分時間 | 0.10 s |
| 掃引数 | 1 回 |
| 繰り返し回数 | 1 回 |
| 測定質量電荷比 | ²⁰¹ Hg、 ²⁰⁵ Tl |

Table 6 2023 年に実施したトータルダイエツト研究により推定した元素類の一日ばく露量の平均値 (μg/person/day)

| 食品群 | B | | Al | | Ti | | V | | Cr | | Mn | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 81.0 | 81.0 | 49.5 | 84.9 | 27.0 | 27.6 | 0.48 | 0.52 | 7.6 | 14.8 | 1003 | 1003 |
| 2 群 | 99.8 | 99.8 | 362 | 362 | 16.8 | 16.8 | 0.69 | 0.69 | 0.00 | 4.81 | 456 | 456 |
| 3 群 | 26.5 | 26.5 | 49.7 | 49.7 | 2.97 | 2.97 | 0.20 | 0.20 | 0.46 | 1.27 | 78.2 | 78.2 |
| 4 群 | 0.07 | 0.26 | 0.87 | 4.43 | 0.34 | 0.48 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.10 | 0.09 | 0.10 |
| 5 群 | 233 | 233 | 64.7 | 69.1 | 6.88 | 6.88 | 0.34 | 0.34 | 1.87 | 2.23 | 510 | 510 |
| 6 群 | 191 | 191 | 21.9 | 51.0 | 3.07 | 4.79 | 0.11 | 0.15 | 0.40 | 1.27 | 221 | 221 |
| 7 群 | 108 | 108 | 136 | 136 | 6.72 | 6.72 | 0.36 | 0.36 | 1.93 | 2.90 | 214 | 214 |
| 8 群 | 224 | 224 | 335 | 335 | 13.2 | 13.2 | 6.60 | 6.60 | 4.27 | 5.78 | 499 | 499 |
| 9 群 | 168 | 168 | 970 | 970 | 7.82 | 10.3 | 2.09 | 2.09 | 0.00 | 8.96 | 564 | 564 |
| 10 群 | 40.6 | 40.6 | 442 | 442 | 17.2 | 17.2 | 1.56 | 1.56 | 9.17 | 9.44 | 34.8 | 34.8 |
| 11 群 | 25.7 | 25.7 | 141 | 143 | 4.65 | 4.85 | 0.13 | 0.14 | 7.11 | 7.47 | 37.4 | 37.4 |
| 12 群 | 34.8 | 34.8 | 20.7 | 37.7 | 0.00 | 1.43 | 0.03 | 0.06 | 2.59 | 3.55 | 5.47 | 5.47 |
| 13 群 | 94.7 | 95 | 157 | 157 | 5.72 | 5.80 | 0.72 | 0.72 | 8.68 | 8.93 | 282 | 282 |
| 14 群 | 5.87 | 5.9 | 7.20 | 7.22 | 0.00 | 0.02 | 0.44 | 0.44 | 0.00 | 0.07 | 0.05 | 0.05 |
| 合計 | 1332 | 1332 | 2758 | 2850 | 112 | 119 | 13.7 | 13.9 | 44.1 | 71.6 | 3904 | 3904 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 6 つづき

| 食品群 | Fe | | Co | | Ni | | Cu | | Zn | | Ge | |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 146 | 183 | 0.47 | 0.47 | 21.1 | 21.1 | 279 | 279 | 1984 | 1984 | 0.23 | 0.23 |
| 2 群 | 793 | 793 | 1.67 | 1.67 | 13.0 | 13.0 | 146 | 146 | 633 | 633 | 0.05 | 0.05 |
| 3 群 | 245 | 245 | 0.53 | 0.53 | 6.32 | 6.32 | 42.0 | 42.0 | 169 | 169 | 0.01 | 0.02 |
| 4 群 | 0.00 | 2.03 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.83 | 2.22 | 0.00 | 0.00 |
| 5 群 | 1195 | 1195 | 0.99 | 0.99 | 44.8 | 44.8 | 170 | 170 | 644 | 644 | 0.05 | 0.05 |
| 6 群 | 180 | 180 | 0.38 | 0.38 | 7.04 | 7.04 | 69.2 | 69.2 | 111 | 111 | 0.01 | 0.02 |
| 7 群 | 490 | 490 | 0.81 | 0.81 | 6.95 | 7.41 | 64.6 | 64.6 | 361 | 361 | 0.04 | 0.04 |
| 8 群 | 1194 | 1194 | 1.54 | 1.54 | 18.2 | 18.2 | 112 | 112 | 594 | 594 | 0.13 | 0.13 |
| 9 群 | 138 | 243 | 1.29 | 1.29 | 11.6 | 18.0 | 38.3 | 38.8 | 180 | 180 | 0.05 | 0.07 |
| 10 群 | 748 | 748 | 0.61 | 0.61 | 2.70 | 2.70 | 78.8 | 78.8 | 826 | 826 | 0.05 | 0.05 |
| 11 群 | 2053 | 2053 | 0.25 | 0.25 | 1.68 | 1.71 | 109 | 109 | 3183 | 3183 | 0.04 | 0.05 |
| 12 群 | 37.46 | 49.6 | 0.09 | 0.09 | 0.77 | 0.88 | 6.15 | 6.15 | 572 | 572 | 0.00 | 0.02 |
| 13 群 | 626 | 626 | 0.92 | 0.92 | 16.0 | 16.0 | 45.6 | 45.6 | 300 | 300 | 0.02 | 0.03 |
| 14 群 | 0.87 | 1.11 | 0.00 | 0.00 | 0.35 | 0.36 | 2.58 | 2.58 | 2.21 | 2.22 | 0.01 | 0.01 |
| 合計 | 7846 | 8003 | 9.55 | 9.56 | 151 | 158 | 1163 | 1164 | 9559 | 9560 | 0.69 | 0.76 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 6 つづき

| 食品群 | As | | Se | | Rb | | Sr | | Zr | | Mo | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 15.8 | 15.8 | 3.95 | 3.95 | 177 | 177 | 25.6 | 25.6 | 0.15 | 0.27 | 82.7 | 82.7 |
| 2 群 | 0.71 | 0.76 | 11.7 | 11.7 | 144 | 144 | 133 | 133 | 0.41 | 0.41 | 12.0 | 12.0 |
| 3 群 | 0.23 | 0.23 | 1.11 | 1.11 | 57.1 | 57.1 | 27.6 | 27.6 | 0.10 | 0.10 | 3.20 | 3.20 |
| 4 群 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.08 | 0.46 | 0.46 | 0.20 | 0.20 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.04 |
| 5 群 | 0.27 | 0.27 | 1.78 | 1.78 | 123 | 123 | 107 | 107 | 0.07 | 0.07 | 36.2 | 36.2 |
| 6 群 | 0.33 | 0.34 | 0.25 | 0.25 | 157 | 157 | 58.4 | 58.4 | 0.03 | 0.06 | 1.81 | 1.81 |
| 7 群 | 0.12 | 0.12 | 0.24 | 0.26 | 208 | 208 | 92.1 | 92.1 | 0.21 | 0.22 | 5.08 | 5.08 |
| 8 群 | 104 | 104 | 1.29 | 1.29 | 271 | 271 | 876 | 876 | 0.32 | 0.34 | 11.2 | 11.2 |
| 9 群 | 0.21 | 0.33 | 0.45 | 0.90 | 259 | 259 | 60.5 | 60.5 | 0.28 | 0.45 | 1.65 | 1.68 |
| 10 群 | 112 | 112 | 34.4 | 34.4 | 46.3 | 46.3 | 424 | 424 | 0.11 | 0.18 | 1.18 | 1.18 |
| 11 群 | 0.69 | 0.69 | 28.5 | 28.5 | 575 | 575 | 35.8 | 35.8 | 1.12 | 1.20 | 6.93 | 6.93 |
| 12 群 | 0.00 | 0.06 | 3.07 | 3.07 | 266 | 266 | 54.0 | 54.0 | 0.85 | 0.90 | 4.85 | 4.85 |
| 13 群 | 1.99 | 1.99 | 3.42 | 3.42 | 100 | 100 | 129 | 129 | 0.03 | 0.11 | 16.0 | 16.0 |
| 14 群 | 0.11 | 0.11 | 0.03 | 0.03 | 0.66 | 0.66 | 16.7 | 16.7 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.15 |
| 合計 | 237 | 237 | 90.2 | 90.7 | 2384 | 2384 | 2041 | 2041 | 3.69 | 4.34 | 183 | 183 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 6 つづき

| 食品群 | Cd | | Sn | | Sb | | Cs | | Ba | | La | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 4.22 | 4.22 | 0.00 | 0.53 | 0.00 | 0.25 | 0.28 | 0.28 | 8.98 | 9.35 | 0.00 | 0.01 |
| 2 群 | 1.89 | 1.89 | 0.63 | 0.72 | 0.07 | 0.18 | 0.40 | 0.40 | 102 | 102 | 0.17 | 0.17 |
| 3 群 | 0.52 | 0.52 | 0.10 | 0.12 | 0.05 | 0.07 | 0.14 | 0.14 | 14.7 | 14.7 | 0.03 | 0.03 |
| 4 群 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.25 | 0.00 | 0.00 |
| 5 群 | 1.02 | 1.02 | 0.27 | 0.28 | 0.00 | 0.04 | 0.38 | 0.38 | 53.8 | 53.8 | 0.11 | 0.11 |
| 6 群 | 0.08 | 0.08 | 95.3 | 95.3 | 0.01 | 0.08 | 0.59 | 0.59 | 28.9 | 28.9 | 0.12 | 0.12 |
| 7 群 | 1.29 | 1.29 | 2.10 | 2.21 | 0.04 | 0.04 | 0.47 | 0.47 | 42.2 | 42.2 | 0.19 | 0.19 |
| 8 群 | 2.90 | 2.90 | 169 | 169 | 0.08 | 0.08 | 0.70 | 0.70 | 80.8 | 80.8 | 1.04 | 1.04 |
| 9 群 | 0.08 | 0.12 | 0.00 | 0.78 | 0.28 | 0.31 | 1.07 | 1.07 | 18.4 | 18.4 | 0.09 | 0.10 |
| 10 群 | 3.18 | 3.18 | 0.42 | 0.42 | 0.07 | 0.09 | 1.05 | 1.05 | 8.29 | 8.29 | 0.16 | 0.16 |
| 11 群 | 0.05 | 0.05 | 0.78 | 0.90 | 0.00 | 0.09 | 1.99 | 1.99 | 23.5 | 23.5 | 0.01 | 0.01 |
| 12 群 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.07 | 0.76 | 0.76 | 9.15 | 9.15 | 0.00 | 0.01 |
| 13 群 | 0.56 | 0.56 | 0.32 | 0.34 | 0.04 | 0.07 | 0.31 | 0.31 | 35.7 | 35.7 | 0.07 | 0.07 |
| 14 群 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.14 | 0.14 | 2.19 | 2.19 | 0.00 | 0.00 |
| 合計 | 15.8 | 15.9 | 269 | 271 | 0.68 | 1.41 | 8.29 | 8.29 | 429 | 429 | 2.00 | 2.01 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 6 つづき

| 食品群 | Ce | | Pr | | Nd | | Sm | | Eu | | Gd | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.000 | 0.001 | 0.00 | 0.00 |
| 2 群 | 0.21 | 0.21 | 0.03 | 0.03 | 0.12 | 0.12 | 0.03 | 0.03 | 0.006 | 0.006 | 0.03 | 0.03 |
| 3 群 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.001 | 0.001 | 0.01 | 0.01 |
| 4 群 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 5 群 | 0.09 | 0.09 | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.003 | 0.003 | 0.02 | 0.02 |
| 6 群 | 0.04 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.001 | 0.001 | 0.01 | 0.01 |
| 7 群 | 0.15 | 0.15 | 0.03 | 0.03 | 0.09 | 0.09 | 0.02 | 0.02 | 0.004 | 0.004 | 0.02 | 0.02 |
| 8 群 | 0.80 | 0.80 | 0.16 | 0.16 | 0.61 | 0.61 | 0.15 | 0.15 | 0.040 | 0.040 | 0.22 | 0.22 |
| 9 群 | 0.09 | 0.13 | 0.04 | 0.04 | 0.10 | 0.11 | 0.01 | 0.01 | 0.003 | 0.003 | 0.01 | 0.01 |
| 10 群 | 0.35 | 0.35 | 0.03 | 0.03 | 0.11 | 0.11 | 0.02 | 0.02 | 0.005 | 0.005 | 0.03 | 0.03 |
| 11 群 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.001 | 0.00 | 0.00 |
| 12 群 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.001 | 0.00 | 0.00 |
| 13 群 | 0.11 | 0.11 | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.003 | 0.003 | 0.02 | 0.02 |
| 14 群 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 合計 | 1.92 | 2.00 | 0.33 | 0.33 | 1.24 | 1.28 | 0.27 | 0.29 | 0.068 | 0.071 | 0.35 | 0.36 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 6 つづき

| 食品群 | Tb | | Dy | | Ho | | Er | | Tm | | Yb | |
|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 0.000 | 0.001 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.001 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 2 群 | 0.004 | 0.004 | 0.03 | 0.03 | 0.006 | 0.006 | 0.02 | 0.02 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.01 |
| 3 群 | 0.001 | 0.001 | 0.00 | 0.00 | 0.001 | 0.001 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 4 群 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 5 群 | 0.003 | 0.003 | 0.02 | 0.02 | 0.004 | 0.004 | 0.01 | 0.01 | 0.001 | 0.001 | 0.01 | 0.01 |
| 6 群 | 0.001 | 0.001 | 0.00 | 0.00 | 0.001 | 0.001 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 7 群 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.01 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.01 | 0.001 | 0.001 | 0.00 | 0.00 |
| 8 群 | 0.032 | 0.032 | 0.20 | 0.20 | 0.039 | 0.039 | 0.11 | 0.11 | 0.014 | 0.014 | 0.09 | 0.09 |
| 9 群 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.01 | 0.002 | 0.003 | 0.01 | 0.01 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.01 |
| 10 群 | 0.004 | 0.004 | 0.02 | 0.02 | 0.006 | 0.006 | 0.02 | 0.02 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.01 |
| 11 群 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 12 群 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 13 群 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.01 | 0.003 | 0.003 | 0.01 | 0.01 | 0.001 | 0.001 | 0.01 | 0.01 |
| 14 群 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 |
| 合計 | 0.051 | 0.053 | 0.32 | 0.32 | 0.065 | 0.066 | 0.18 | 0.18 | 0.024 | 0.025 | 0.14 | 0.15 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 6 つづき

| 食品群 | Lu | | W | | Hg | | Pb | | U | |
|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 0.000 | 0.001 | 0.04 | 0.13 | 0.26 | 0.26 | 0.06 | 0.27 | 0.00 | 0.00 |
| 2 群 | 0.002 | 0.002 | 0.06 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.47 | 0.47 | 0.05 | 0.05 |
| 3 群 | 0.000 | 0.000 | 0.24 | 0.24 | 0.01 | 0.01 | 0.13 | 0.14 | 0.01 | 0.01 |
| 4 群 | 0.000 | 0.000 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| 5 群 | 0.001 | 0.001 | 0.05 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.29 | 0.30 | 0.03 | 0.03 |
| 6 群 | 0.000 | 0.000 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.10 | 0.00 | 0.00 |
| 7 群 | 0.001 | 0.001 | 0.00 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.25 | 0.25 | 0.02 | 0.02 |
| 8 群 | 0.014 | 0.014 | 0.00 | 0.15 | 0.05 | 0.05 | 1.01 | 1.01 | 0.96 | 0.96 |
| 9 群 | 0.002 | 0.002 | 0.74 | 1.11 | 0.00 | 0.02 | 0.82 | 0.86 | 0.01 | 0.02 |
| 10 群 | 0.002 | 0.002 | 0.01 | 0.03 | 4.88 | 4.88 | 0.36 | 0.36 | 0.25 | 0.25 |
| 11 群 | 0.000 | 0.001 | 0.01 | 0.04 | 0.15 | 0.15 | 0.00 | 0.11 | 0.04 | 0.04 |
| 12 群 | 0.000 | 0.000 | 0.04 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.13 | 0.01 | 0.01 |
| 13 群 | 0.001 | 0.001 | 0.06 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.20 | 0.20 | 0.03 | 0.03 |
| 14 群 | 0.000 | 0.000 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.08 | 0.08 | 0.00 | 0.00 |
| 合計 | 0.023 | 0.026 | 1.29 | 2.08 | 5.38 | 5.41 | 3.77 | 4.29 | 1.41 | 1.43 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 7 2023 年に実施したトータルダイエツ研究により推定したヒ素化学種の一曰ばく露量の平均値 ($\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ as As)

| 食品群 | iAs | | MMAs | | DMAs | | AsB | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | LB 法 | MB 法 |
| 1 群 | 12.6 | 12.6 | 0.00 | 0.02 | 3.18 | 3.18 | 0.00 | 0.04 |
| 2 群 | 0.58 | 0.63 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.00 | 0.02 |
| 3 群 | 0.16 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.01 |
| 4 群 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 5 群 | 0.15 | 0.16 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 |
| 6 群 | 0.25 | 0.28 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 |
| 7 群 | 0.07 | 0.10 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 |
| 8 群 | 2.15 | 2.17 | 0.17 | 0.18 | 2.76 | 2.76 | 0.50 | 0.51 |
| 9 群 | 0.11 | 0.37 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.05 |
| 10 群 | 0.40 | 0.44 | 0.77 | 0.77 | 1.23 | 1.23 | 69.4 | 69.4 |
| 11 群 | 0.02 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 0.05 | 0.06 | 0.49 | 0.49 |
| 12 群 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.02 |
| 13 群 | 0.49 | 0.49 | 0.00 | 0.01 | 0.12 | 0.12 | 1.03 | 1.03 |
| 14 群 | 0.05 | 0.07 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| 合計 | 17.0 | 17.7 | 0.96 | 1.13 | 7.41 | 7.53 | 71.4 | 71.6 |

LB 法: 不検出となった値に 0 を代入して算出した。

MB 法: 不検出となった値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 8 メチル水銀の推定一日ばく露量と総水銀に対するメチル水銀の割合*

| 食品群 | Me-Hg ($\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ as Hg) | Me-Hg の割合 (%) |
|-----------|----------------------------------------------------------|------------------|
| 1 群 | 0.22 | 83.3 |
| 10 群 | 3.87 | 79.6 |
| 11 群 | 0.13 | 87.2 |
| 1+10+11 群 | 4.23 | — |

* 調査した全ての試料から Me-Hg は検出された。

Table 9 2023 年に実施したトータルダイエツト研究により推定した一日ばく露量の平均値と健康リスク評価

| 元素 | HBGV ^a (μg/kg/day) | POD ^b (μg/kg/day) | 出典及び参照値 | 推定ばく露量 ^c (μg/kg/day) | ハザード比 (HQ) | ばく露マージン (MOE) |
|-----|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------|
| B | 96 – 200 | | US EPA (2004)、RfD (Oral): 200 μg/kg/day (発達) 食品安全委員会 (2012)、TDI (Oral): 96 μg/kg/day | 24.2 | 0.12 – 0.25 | – |
| Al | 143 – 300 | | EFSA (2008)、TWI (Oral): 1000 μg/kg/week 食品安全委員会 (2017)、TWI (Oral): 2100 μg/kg/week | 51.8 | 0.17 – 0.36 | – |
| V | 9 | | US EPA (1988)、RfD (Oral): 9 μg/kg/day (5 価、毛髪中システインの減少) | 0.25 | 0.03 | – |
| Mn | 140 | | US EPA (1995)、RfD (Oral): 140 μg/kg/day (中枢神経系への影響) | 71.0 | 0.51 | – |
| Ni | 2.8 – 20 | | US EPA (1991)、RfD (Oral): 20 μg/kg/day (体重及び組織重量の減少) 食品安全委員会 (2012)、TDI (Oral): 4.0 μg/kg/day (皮膚炎) EFSA (2015) TDI (Oral): 2.8 μg/kg/day | 2.87 | 0.14 – 1.02 | – |
| iAs | 0.21 – 0.30 | 3.0 | US EPA (1991)、RfD (Oral): 0.3 μg/kg/day (心臓血管、皮膚) EFSA (2005)、TWI(暫定): 1.5 μg/kg/week JECFA (2011)、BMDL _{0.5} : 3.0 μg/kg/day (ヒト肺癌) | 0.32 | 1.07 – 1.50 | 9.3 [UFs ^d =40] |
| Se | 4.0 – 5.0 | | US EPA (1991)、RfD (Oral): 5.0 μg/kg/day (神経系、血液系、皮膚) 食品安全委員会 (2012)、TDI (Oral): 4.0 μg/kg/day | 1.65 | 0.33 – 0.41 | – |
| Mo | 5.0 | | US EPA (1992)、RfD (Oral): 5.0 μg/kg/day (膀胱) | 3.33 | 0.67 | – |
| Cd | 0.36 – 1.0 | | US EPA (1988)、RfD (Oral): 1.0 μg/kg/day (食品)、1.0 μg/kg/day (水) (顕著なタンパク尿) 食品安全委員会 (2024)、TWI (Oral): 7.0 μg/kg/week EFSA (2011)、TWI (Oral): 2.5 μg/kg/week WHO/JECFA (2013)、PTMI: 25 μg/kg/month | 0.29 | 0.29 – 0.81 | – |

a: Health-based guideline value、b: Point of departure、c: ND=0.5LOQ を代入し、体重を 55 kg として算出した、d: 安全係数積、e: 1 群、10 群、及び 11 群のみの総和から算出した。

Table 9 つづき

| 元素 | HBGV ^a (µg/kg/day) | POD ^b (µg/kg/day) | 出典及び参照値 | 推定ばく露量 ^c (µg/kg/day) | ハザード比 (HQ) | ばく露マージン (MOE) |
|------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| Sn | 2000 | | WHO/JECFA (1988)、PTWI: 14000 µg/kg/week | 4.93 | 2.5×10^{-5} | — |
| Sb | 0.4 – 6 | | US EPA (1987)、RfD (Oral): 0.4 µg/kg/day (血液系、Other) EFSA (2004) TDI (Oral): 6 µg/kg/day (3 価) | 0.026 | 0.005 – 0.064 | — |
| Ba | 20 – 200 | | US EPA (2005)、RfD (Oral): 200 µg/kg/day (腎毒性) 食品安全委員会 (2012)、TDI (Oral): 20 µg/kg/day (高血圧、心臓病、腎臓病) | 7.80 | 0.04 – 0.39 | — |
| Hg | 0.57 | | WHO/JECFA (2011)、PTWI: 4 µg/kg/week EFSA (2012)、TWI (Oral): 1.3 µg/kg/week | 0.098 | 0.17 | — |
| MeHg | 0.19 – 0.29 | | WHO/JECFA (2007)、PTWI: 1.6 µg/kg bw/week 食品安全委員会 (2005)、TWI (Oral): 2.0 µg/kg bw/week | 0.077 ^e | 0.27 – 0.41 | — |
| Pb | — | 0.5 – 1.5 | EFSA (2010)、BMDL ₀₁ : 0.50 µg/kg/day (発達神経毒性)、BMDL ₀₁ : 1.50 µg/kg/day (血圧への影響)、BMDL ₁₀ : 0.63 µg/kg/day (慢性腎臓病) | 0.078 (0.197) ^f | — | 2.5 – 19.2 [UFs ^d = 1] |
| U | 0.2 – 3.0 | | US EPA (1989)、RfD (Oral): 3.0 µg/kg bw/day (膀胱、その他) EFSA Contam (2009)、TDI (暫定): 0.6 µg/kg bw/day 食品安全委員会 (2012) TDI: 0.2 µg/kg bw/day | 0.03 | 0.01 – 0.13 | — |

a: Health-based guideline value、b: Point of departure、c: ND=0.5LOQを代入し、体重を55 kgとして算出した、d: 安全係数積、e: 1群、10群、及び11群のみの総和から算出した、f: 幼児 (1-6歳) の推定ばく露量。摂取カロリーを基に0.688倍した。体重は15 kgとして算出した。

Table 10 微量ミネラルの推定摂取量と日本人の食事摂取基準 (2020 年版)^a との比較

| 元素 | 推定摂取量 ($\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$) | 推定平均必要量 ^b ($\mu\text{g}/\text{day}$) | 推奨量 ^b ($\mu\text{g}/\text{day}$) | 耐用上限値 ^b ($\mu\text{g}/\text{day}$) |
|----|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Cr | 71.6 | — | 10 ^c (18 歳以上) | 500 (18 歳以上) |
| Mn | 3904 | — | 1500 – 4000 ^c | 11000 (18 歳以上) |
| Fe | 8003 | 3000 – 8000 | 4500 – 12000 | 20000 – 50000 |
| Cu | 1164 | 200 – 700 | 300 – 900 | 7000 (18 歳以上) |
| Zn | 9560 | 2000 – 10000 | 3000 – 12000 | 30000 – 45000 (18 歳以上) |
| Se | 90.7 | 10 – 30 | 10 – 35 | 100 – 450 |
| Mo | 183 | 10 – 25 | 10 – 30 | 500 – 600 (18 歳以上) |

a: 「日本人の食事摂取基準 (2020 年版)」策定検討会報告書より引用

b: 性別及び年齢等により必要量は異なり、1 歳以上を対象としてその範囲を記載している。妊婦及び授乳婦に対する付加量は含まない。

c: 目安量

Table 11 幼児 (1 – 6 歳) の体重当たり喫食量 (g/kg) に関する確率密度分布のパラメーターに関するベイズ推定の結果

| Food Group | Distribution | Parameter 1 ^a | Parameter 2 ^b | Parameter 3 ^c | Estimated theoretical mean | Estimated theoretical SD ^d |
|------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 1 | Tweedie | 13.2 ± 0.2 | 1.79 ± 0.18 | 1.23 ± 0.04 | 13.2 ± 0.2 | 6.50 ± 0.17 |
| 2 | Tweedie | 7.04 ± 0.18 | 1.14 ± 0.08 | 1.56 ± 0.04 | 7.04 ± 0.18 | 4.88 ± 0.15 |
| 3 | ZIG | 0.923 ± 0.009 | 0.894 ± 0.042 | 0.417 ± 0.025 | 1.98 ± 0.08 | 2.24 ± 0.10 |
| 4 | ZIG | 0.919 ± 0.010 | 1.55 ± 0.08 | 3.44 ± 0.20 | 0.414 ± 0.013 | 0.366 ± 0.014 |
| 5 | ZIG | 0.740 ± 0.015 | 1.16 ± 0.06 | 0.389 ± 0.026 | 2.21 ± 0.10 | 2.57 ± 0.12 |
| 6 | Tweedie | 6.37 ± 0.24 | 3.15 ± 0.12 | 1.45 ± 0.02 | 6.37 ± 0.24 | 6.79 ± 0.25 |
| 7 | ZIG | 0.938 ± 0.008 | 1.32 ± 0.06 | 0.327 ± 0.018 | 3.78 ± 0.12 | 3.52 ± 0.13 |
| 8 | Tweedie | 6.53 ± 0.16 | 1.13 ± 0.07 | 1.53 ± 0.03 | 6.53 ± 0.16 | 4.45 ± 0.13 |
| 9 | Tweedie | 16.0 ± 0.6 | 3.71 ± 0.16 | 1.58 ± 0.02 | 16.0 ± 0.6 | 17.2 ± 0.7 |
| 10 | Tweedie | 1.95 ± 0.09 | 2.06 ± 0.08 | 1.53 ± 0.02 | 1.95 ± 0.09 | 2.39 ± 0.10 |
| 11 | Tweedie | 5.32 ± 0.12 | 1.17 ± 0.07 | 1.37 ± 0.04 | 5.32 ± 0.12 | 3.41 ± 0.10 |
| 12 | Tweedie | 13.6 ± 0.4 | 3.30 ± 0.16 | 1.49 ± 0.02 | 13.6 ± 0.4 | 12.6 ± 0.4 |
| 13 | ZILN | 0.998 ± 0.002 | 1.17 ± 0.05 | 2.26 ± 0.05 | 2.46 ± 0.08 | 2.40 ± 0.14 |

a: Parameter 1 は、Tweedie 分布の μ 、ZILN 分布と ZIG 分布の p を示す。

b: Parameter 2 は、Tweedie 分布の ϕ 、ZILN の e^μ 、ZIG 分布の α を示す。

c: Parameter 3 は、Tweedie 分布の θ 、ZILN 分布の e^σ 、ZIG 分布の β を示す。

d: standard deviation

Table 12 Pb 濃度 (ng/g) に関する確率密度分布のパラメーターに関するベイズ推定の結果

| Food Group | Distribution | Parameter 1 ^a | Parameter 2 ^b | Estimated theoretical mean | Estimated theoretical SD ^c |
|------------|--------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 1 | Weibull | 2.09 ± 0.98 | 0.961 ± 0.274 | 0.894 ± 0.222 | 0.557 ± 0.567 |
| 2 | Gamma | 8.67 ± 2.43 | 3.43 ± 1.00 | 2.54 ± 0.20 | 0.892 ± 0.154 |
| 3 | Lognormal | 2.05 ± 0.58 | 3.83 ± 1.08 | 5.06 ± 1.65 | 13.0 ± 8.3 |
| 4 | Weibull | 3.47 ± 1.74 | 0.944 ± 0.195 | 0.861 ± 0.173 | 0.324 ± 0.164 |
| 5 | Lognormal | 3.06 ± 0.51 | 2.72 ± 0.42 | 5.04 ± 0.88 | 6.79 ± 2.41 |
| 6 | Gamma | 1.89 ± 0.71 | 1.20 ± 0.48 | 1.63 ± 0.32 | 1.26 ± 0.38 |
| 7 | Lognormal | 2.48 ± 0.42 | 2.53 ± 0.43 | 3.83 ± 0.73 | 4.63 ± 1.96 |
| 8 | Lognormal | 4.95 ± 0.58 | 2.01 ± 0.26 | 6.34 ± 0.88 | 5.10 ± 1.76 |
| 9 | Lognormal | 0.734 ± 0.196 | 2.56 ± 0.44 | 1.13 ± 0.27 | 1.37 ± 0.59 |
| 10 | Lognormal | 5.41 ± 0.95 | 2.04 ± 0.35 | 7.10 ± 1.88 | 6.15 ± 3.92 |
| 11 | Lognormal | 0.531 ± 0.270 | 5.70 ± 2.28 | 2.47 ± 1.67 | 16.5 ± 18.4 |
| 12 | Lognormal | 0.276 ± 0.177 | 5.29 ± 1.59 | 0.942 ± 0.394 | 3.88 ± 2.76 |
| 13 | Lognormal | 3.60 ± 0.48 | 1.97 ± 0.17 | 4.53 ± 0.59 | 3.47 ± 0.74 |
| 14 | Lognormal | 0.214 ± 0.044 | 2.96 ± 0.51 | 0.386 ± 0.091 | 0.604 ± 0.272 |

a: Parameter 1 は、対数正規分布の e^μ 、ガンマ分布の α 、ワイブル分布の m を示す。

b: パラメーター2 は、対数正規分布の e^σ 、ガンマ分布の β 、ワイブル分布の η を示す。

c: standard deviation

Table 13 二次元モンテカルロシミュレーションを用いた幼児 (1-6 歳) の推定 Pb ばく露量 ($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{day}$) 分布

| Food Group | Mean ^a | Standard deviation ^a | 5 th percentile | 25 th percentile | 50 th percentile | 75 th percentile | 95 th percentile | Contribution ratio (%) ^a |
|------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0.012 ± 0.004 | 0.010 ± 0.013 | 0.001 | 0.004 | 0.009 | 0.016 | 0.031 | 7.53 ± 7.02 |
| 2 | 0.018 ± 0.002 | 0.014 ± 0.003 | 0.002 | 0.007 | 0.014 | 0.024 | 0.046 | 11.25 ± 9.37 |
| 3 | 0.010 ± 0.006 | 0.025 ± 0.027 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.007 | 0.039 | 4.75 ± 9.24 |
| 4 | 0.000 ± 0.000 | 0.000 ± 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.24 ± 0.31 |
| 5 | 0.011 ± 0.005 | 0.023 ± 0.018 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.011 | 0.047 | 5.81 ± 9.88 |
| 6 | 0.010 ± 0.003 | 0.016 ± 0.007 | 0.000 | 0.001 | 0.005 | 0.013 | 0.041 | 6.11 ± 8.63 |
| 7 | 0.014 ± 0.005 | 0.024 ± 0.017 | 0.000 | 0.002 | 0.006 | 0.016 | 0.054 | 7.88 ± 10.47 |
| 8 | 0.042 ± 0.009 | 0.047 ± 0.024 | 0.003 | 0.012 | 0.027 | 0.052 | 0.129 | 21.80 ± 17.10 |
| 9 | 0.018 ± 0.007 | 0.032 ± 0.021 | 0.000 | 0.001 | 0.006 | 0.019 | 0.071 | 9.04 ± 12.49 |
| 10 | 0.014 ± 0.005 | 0.023 ± 0.015 | 0.000 | 0.000 | 0.005 | 0.016 | 0.054 | 7.43 ± 10.72 |
| 11 | 0.013 ± 0.016 | 0.041 ± 0.088 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.007 | 0.041 | 4.95 ± 10.25 |
| 12 | 0.013 ± 0.003 | 0.037 ± 0.080 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.008 | 0.049 | 5.32 ± 10.69 |
| 13 | 0.011 ± 0.003 | 0.015 ± 0.007 | 0.001 | 0.003 | 0.006 | 0.013 | 0.037 | 6.74 ± 7.93 |
| 14 | 0.002 ± 0.001 | 0.002 ± 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.006 | 1.16 ± 1.91 |
| Total | 0.188 ± 0.028 | 0.121 ± 0.076 | 0.076 | 0.118 | 0.160 | 0.220 | 0.374 | - |

a: 二次元モンテカルロシミュレーションに用いた 2000 個のパラメーターセットにおける推定の不確かさ

Table 14 年齢層別体重当たり喫食量 (g/kg-bw) の平均値

| Food Group | All | 1 – 6 years old | 7 – 19 years old | 20 – 59 years old | 60 – 79 years old | ≥80 years old |
|------------|--------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|---------------|
| 1 | 5.936 | 13.18 | 9.079 | 5.216 | 4.858 | 5.806 |
| 2 | 3.232 | 7.034 | 4.089 | 2.753 | 3.080 | 2.824 |
| 3 | 0.7019 | 1.982 | 1.151 | 0.5360 | 0.5933 | 0.6379 |
| 4 | 0.2146 | 0.4139 | 0.2850 | 0.2052 | 0.1887 | 0.1627 |
| 5 | 1.228 | 2.203 | 1.329 | 0.965 | 1.343 | 1.276 |
| 6 | 2.161 | 6.354 | 2.159 | 1.063 | 2.616 | 2.947 |
| 7 | 1.916 | 3.786 | 2.027 | 1.509 | 2.052 | 2.016 |
| 8 | 3.926 | 6.527 | 4.816 | 3.178 | 4.092 | 4.132 |
| 9 | 11.93 | 15.96 | 9.50 | 11.59 | 12.50 | 11.59 |
| 10 | 1.233 | 1.942 | 1.200 | 0.914 | 1.449 | 1.447 |
| 11 | 2.701 | 5.311 | 4.038 | 2.607 | 2.224 | 1.970 |
| 12 | 3.190 | 13.548 | 7.492 | 1.712 | 2.281 | 2.622 |
| 13 | 1.351 | 2.395 | 1.578 | 1.195 | 1.331 | 1.266 |

Table 15 体重当たり喫食量 (g/kg-bw) の算出方法による差異

| Food group | 重み付けなし ^a | 重み付け法 1 ^b | 重み付け法 2 ^c |
|------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 5.936 | 5.490 | 6.366 |
| 2 | 3.232 | 2.952 | 3.381 |
| 3 | 0.7019 | 0.6429 | 0.7615 |
| 4 | 0.2146 | 0.2021 | 0.2300 |
| 5 | 1.228 | 1.077 | 1.214 |
| 6 | 2.161 | 1.743 | 2.038 |
| 7 | 1.916 | 1.683 | 1.904 |
| 8 | 3.926 | 3.481 | 3.933 |
| 9 | 11.93 | 10.78 | 11.81 |
| 10 | 1.233 | 1.052 | 1.175 |
| 11 | 2.701 | 2.574 | 2.951 |
| 12 | 3.190 | 2.932 | 3.706 |
| 13 | 1.351 | 1.226 | 1.384 |

a: 標本 (≥1 歳) の算術平均値

b: 年齢層別の人口推計による重み付け平均値で、重み付け係数は次の値を用いた。1-6 歳: 0.0473、7-19 歳: 0.1149、20-59 歳: 0.4952、60-79 歳: 0.2554、≥80 歳: 0.0872

c: ばく露期間による重み付け平均値で、重み付け係数は次の値を用いた。1-6 歳: 0.0795、7-19 歳: 0.1646、20-59 歳: 0.5063、60-79 歳: 0.2532、≥80 歳: 0

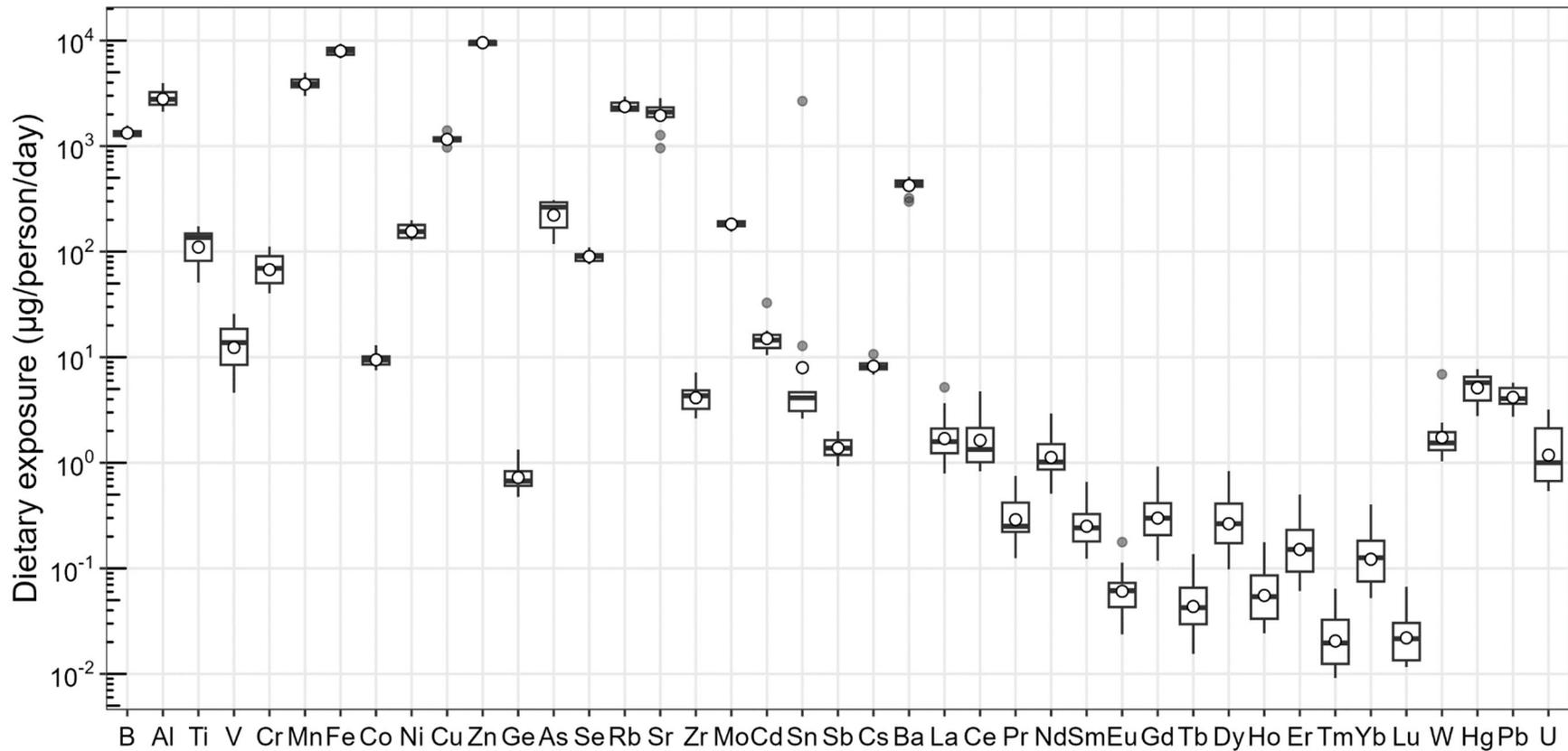


Fig. 1 2023 年に 10 地域の TD 試料から推定した元素類の推定一日ばく露量
 ND となった測定結果には LOQ の半値を代入した。白丸: 幾何平均値; 横線: 中央値; 箱: 四分位範囲; ひげ: [第 1 四分位点-1.5×四分位、第 3 四分位点+1.5×四分位] 範囲内の最大/最小値; 灰色丸: 外れ値

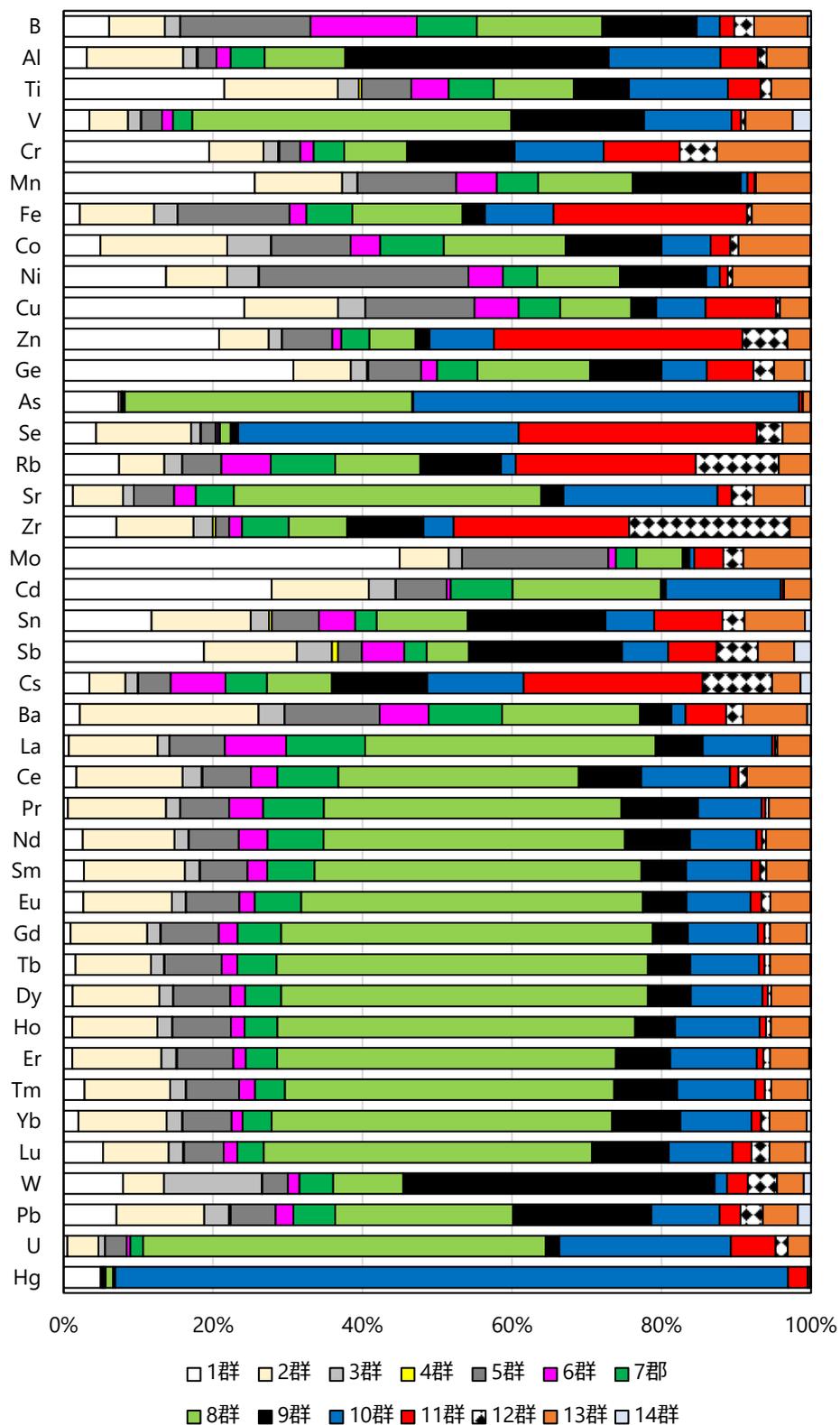


Fig. 2 2023 年に行った TD 研究における有害元素ばく露量の各食品群の平均寄与率 ND となった測定結果には LOQ の半値を代入して算出した。

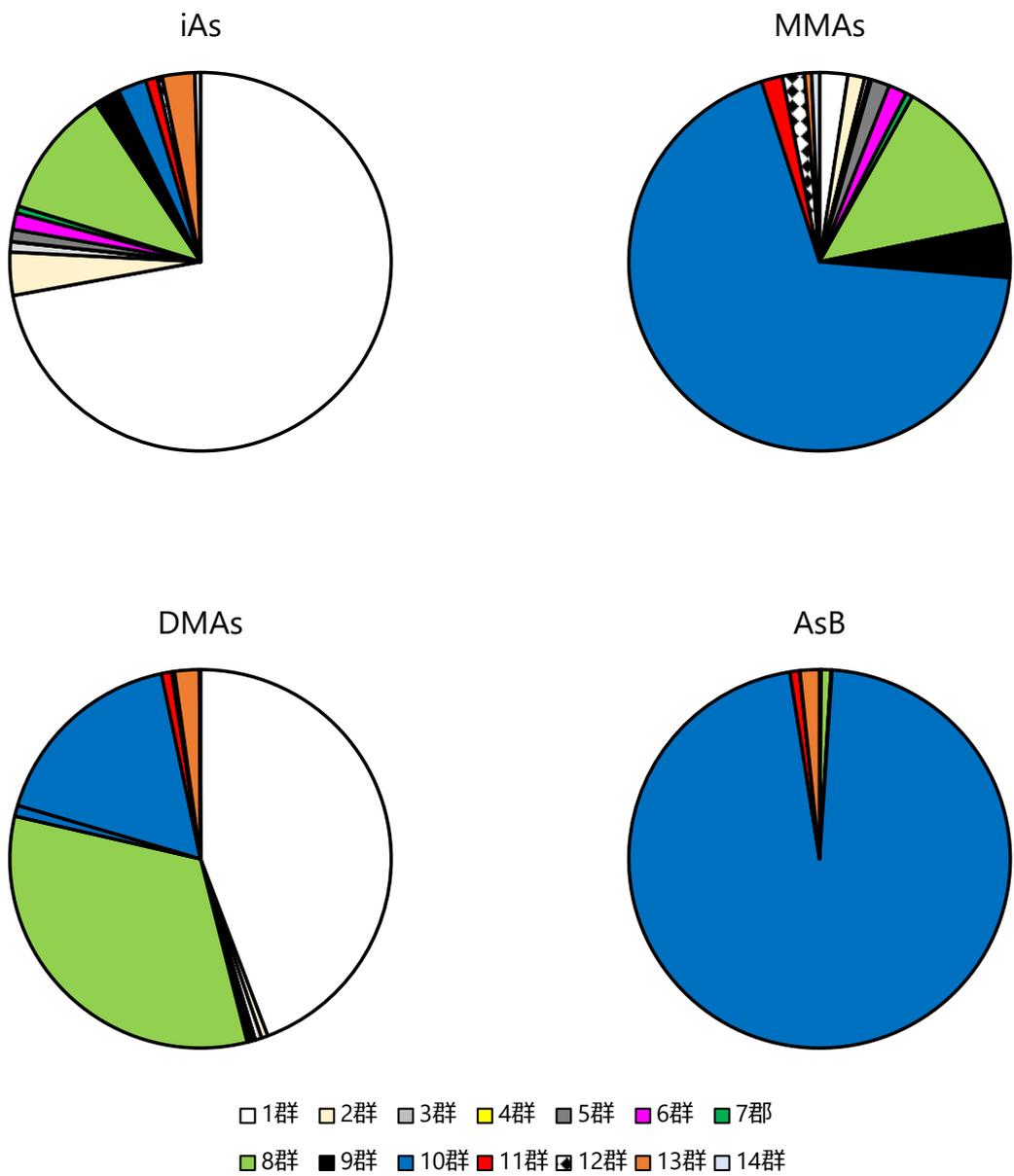


Fig. 3 As 化学種のばく露量における各食品群の寄与率
 ND となった測定結果には LOQ の半値を代入した。

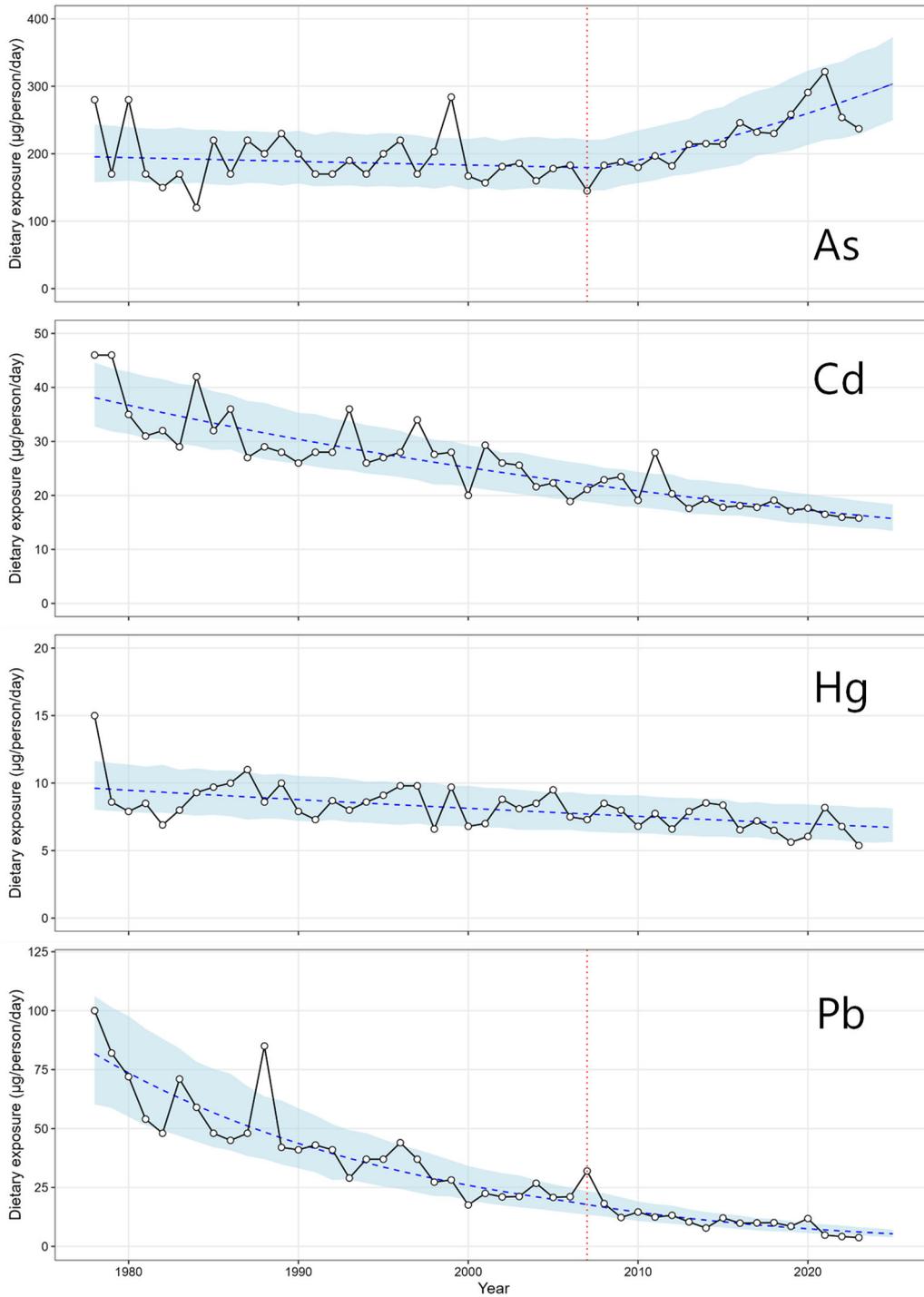


Fig. 4 As、Cd、Hg、Pb の推定一日ばく露量の経年変動

1978年のデータは1977-1978年に行ったデータ。NDとなったデータには0を代入し平均値を算出した。青破線はトレンドを、水色のエリアは80%予測区間を、赤点線は変化点を示す。

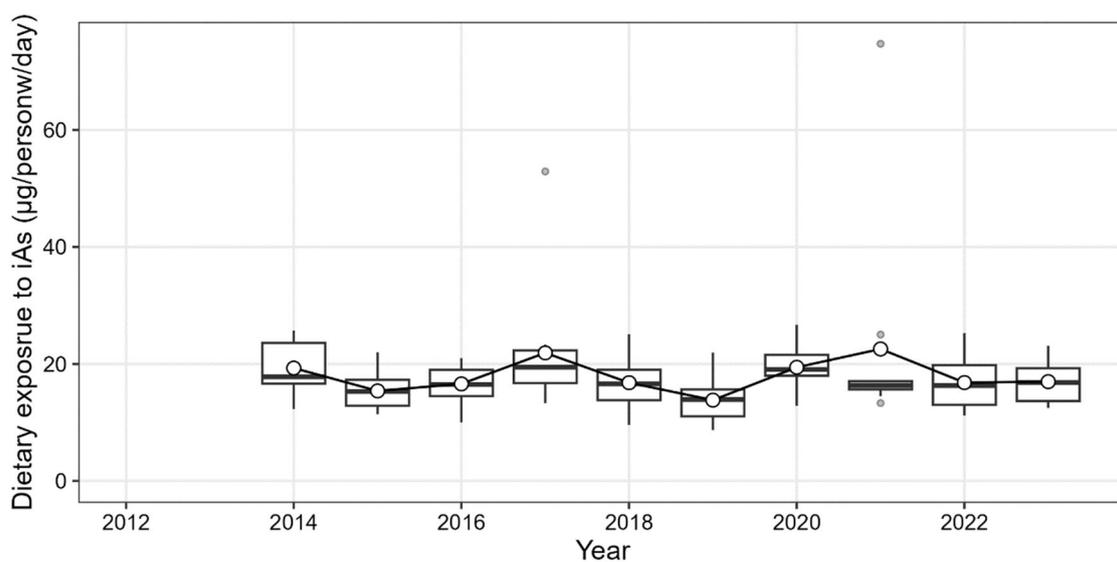


Fig. 5 iAs のばく露量の経年変動

NDとなったデータには0を代入し算出した。白丸: 平均値; 横線: 中央値; 箱: 四分位範囲; ひげ: [第1四分位点-1.5×四分位、第3四分位点+1.5×四分位]範囲内の最大/最小値 ; 灰色丸: 外れ値

秤量

↓ 試料: 1.0 g

抽出

- ↓ 分析用試料 1.0 g を量りとり、10 mL ガラス製ネジ口試験管に入れる
- ↓ 0.3 mol/L HNO₃ を 2 mL 添加し、ボルテックスミキサーで攪拌する
- ↓ 試験管を 100°C で 2 時間加熱後 (30 分毎にボルテックスミキサーで攪拌)、室温で放冷
- ↓ 超純水 5 mL を加え、ボルテックスミキサーで攪拌した後、遠心分離 (3500 rpm、10 min) で得られた上清を 20 mL メスフラスコに分取。この操作を計 3 回行う
- ↓ 超純水で 20 mL に定容
- ↓ 定容後の溶液 2 mL に対し、濃塩酸 15.3 mL を添加し、0.2% (w/v) となるようチオ尿素を添加、攪拌後 20 分静置 (①)

固相抽出

- ↓ SupelcleanTMENVITTM-Chrom P SPE チューブ (250 mg、volume 3 mL、Supelco) をメタノール 3 mL、超純水 3 mL、10 mol/L HCl 2 mL でコンディショニング (流速: ca. 0.6 mL/min)
- ↓ ①を全量負荷 (流速: ca. 0.6 mL/min)
- ↓ 10 mol/L HCl 2 mL で洗浄 (流速: ca. 0.6 mL/min)
- ↓ 乾燥 (10 min)
- ↓ 超純水 2 mL で溶出 (流速: ca. 0.6 mL/min)
- ↓ 内標準物質として In を添加し、超純水で 20 mL に定容

iCP-MS

- As(III)標準溶液をもちいて、0.7% (v/v) HCl、0.3 mol/L HNO₃ を含む検量線溶液を 10 点 (0.025 – 5.0 ng/mL) 作成
- KED モードで定量分析

Fig. 6 無機ヒ素の簡易分析法のフロー

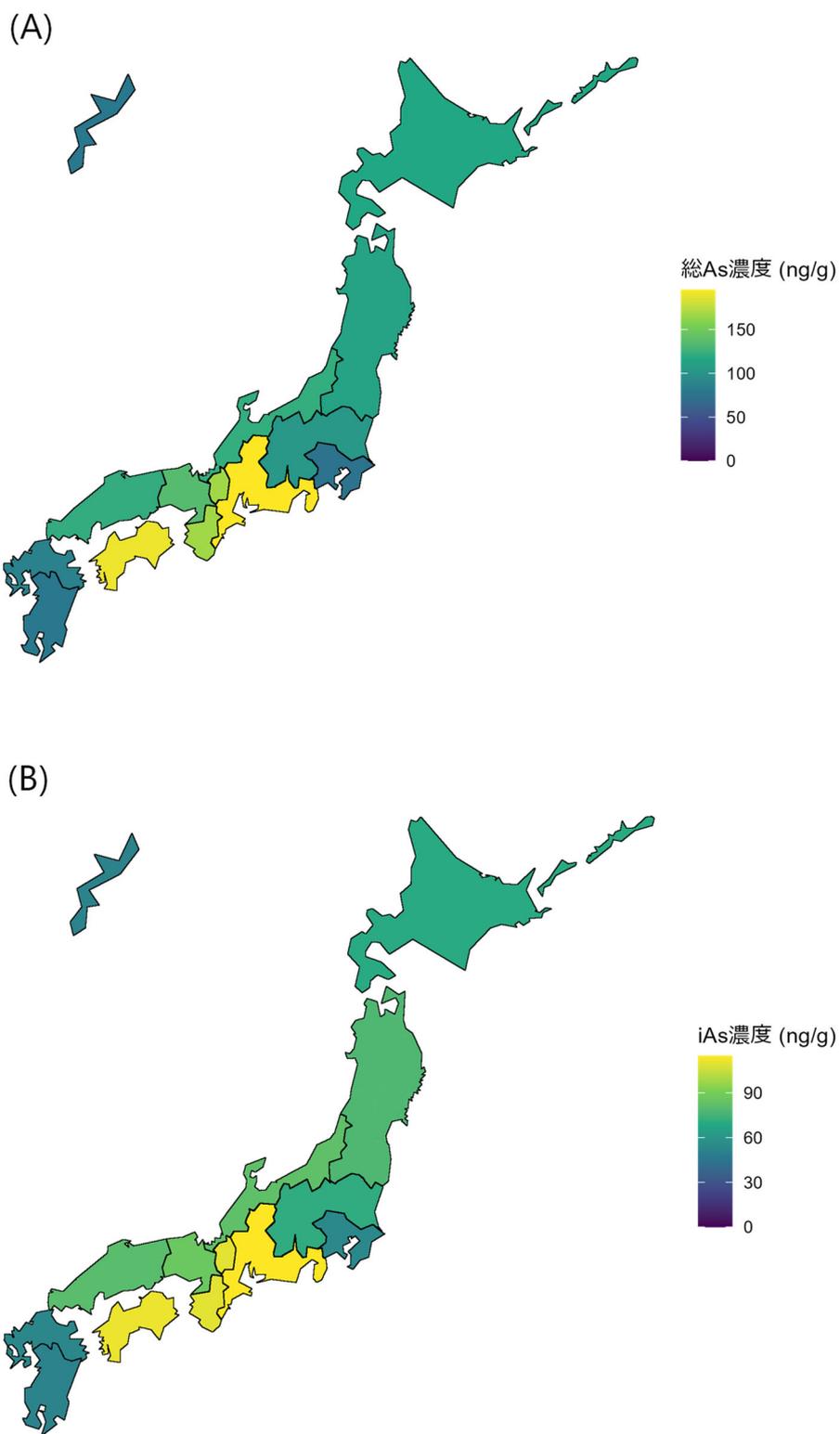


Fig. 7 地域ブロック産精白米に含まれる平均総ヒ素 (A) 及び無機ヒ素 (B) 濃度

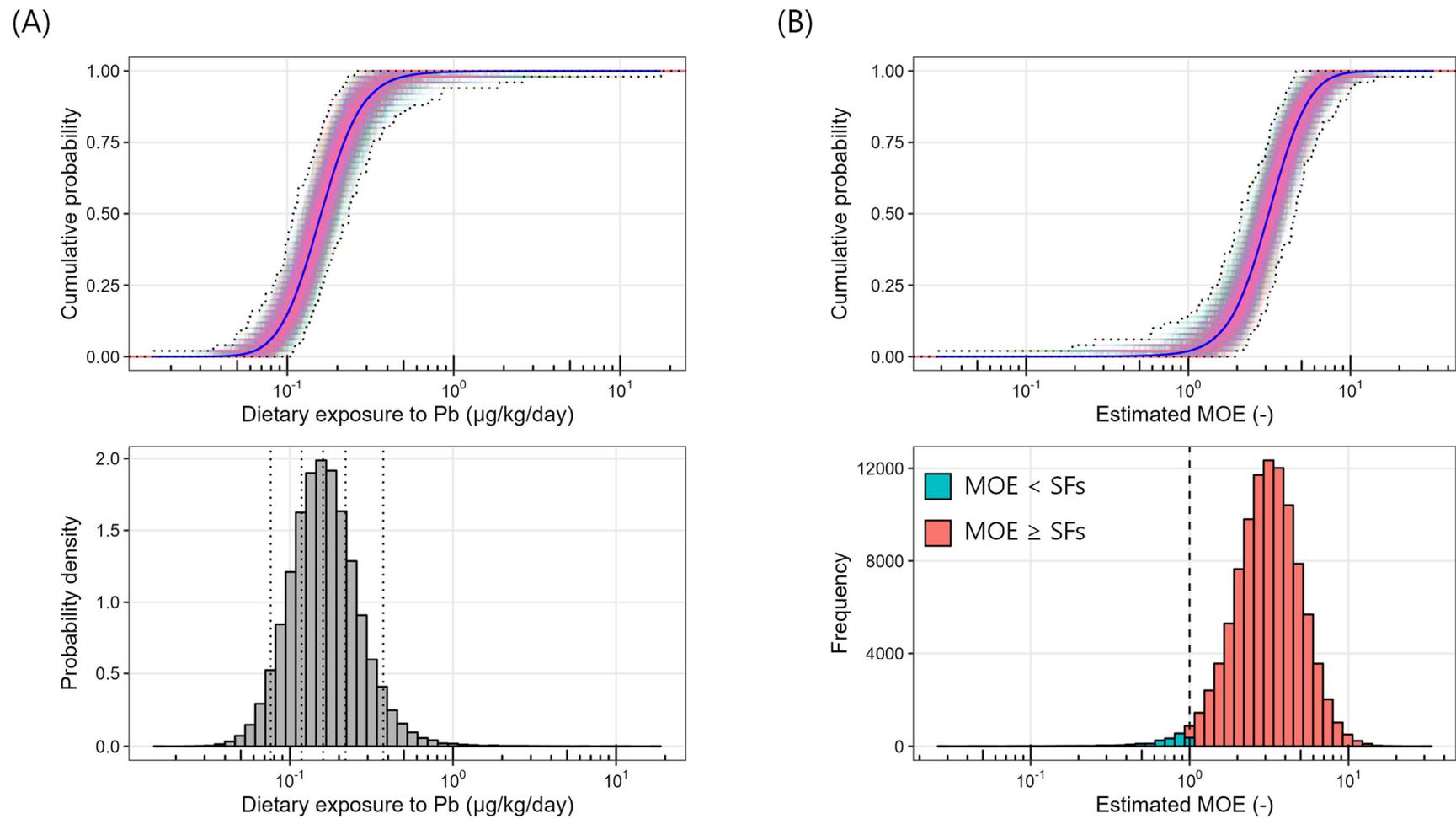


Fig. 8 幼児 (1 – 6 歳) に対する鉛のばく露量分布 (A) 及びばく露マージン分布 (B)。上段は経験的累積分布関数 (eCDF) を下段はヒストグラムを示す。上段の青線はアンサンブルシミュレーションから取得された eCDF を、他の色の線は 2000 個のパラメーターから取得された eCDF を、点線の領域はアンサンブル eCDF の最も広い範囲である確率ボックスを示す。

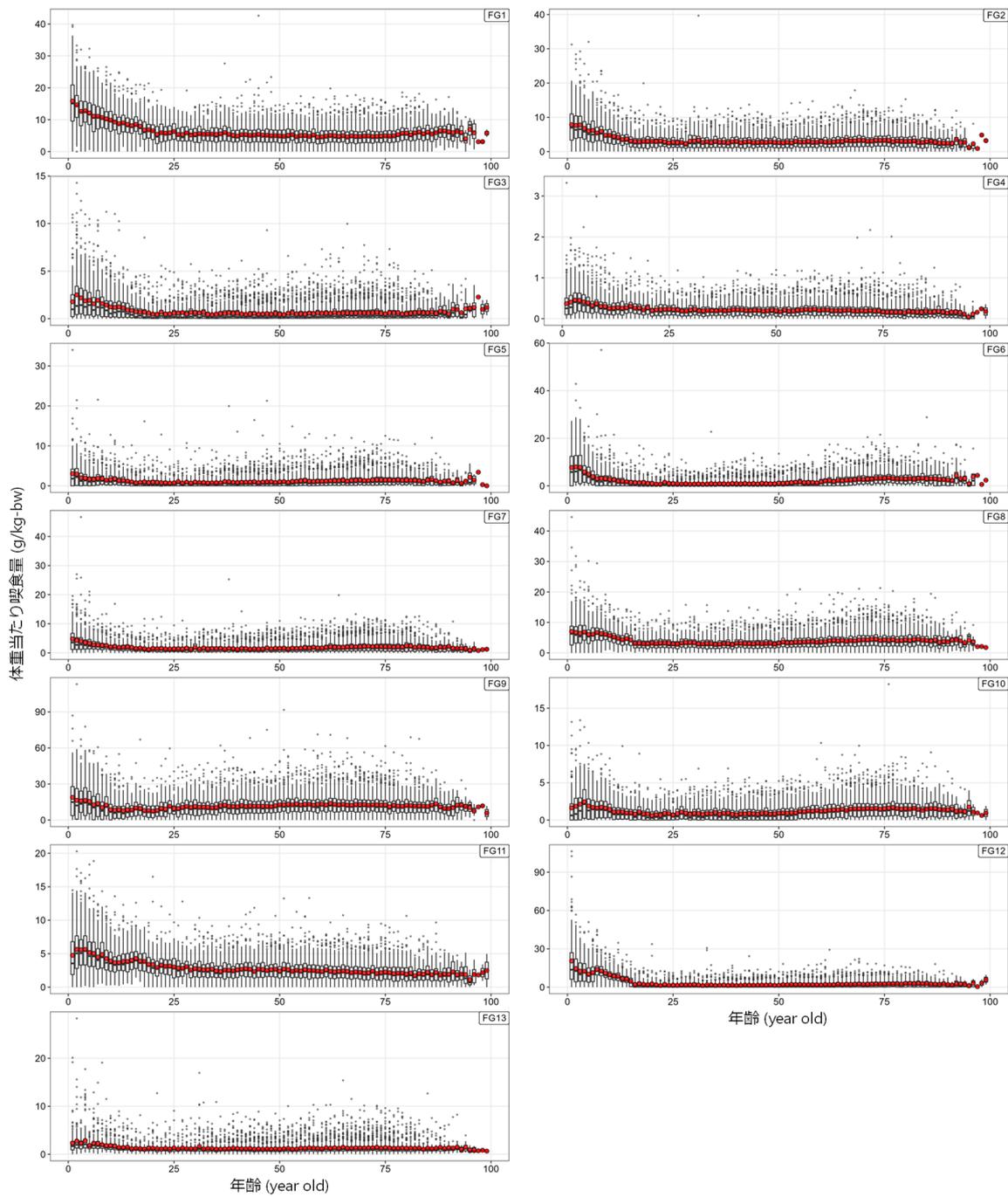
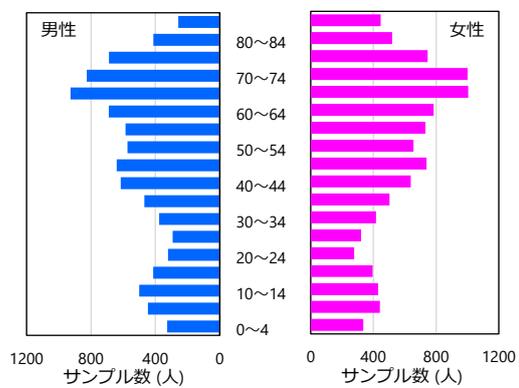


Fig. 9 各食品群の体重当たり喫食量の年齢による変化

2017~2019年の国民健康・栄養調査
(喫食量のデータがあるものの総和)



2017~2019年の人口推計
(e-Statのデータを利用、平均値)

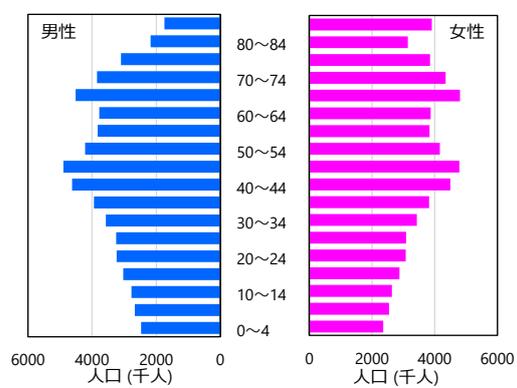
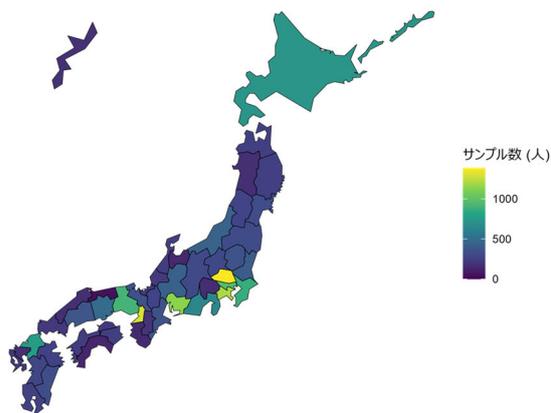


Fig. 10 国民健康・栄養調査と人口推計データにおける人口ピラミッドの比較

*国民健康・栄養調査は1歳以上が対象である

2017~2019年の国民健康・栄養調査
(喫食量のデータがあるものの総和)



2017~2019年の人口推計
(e-Statのデータを利用、平均値)

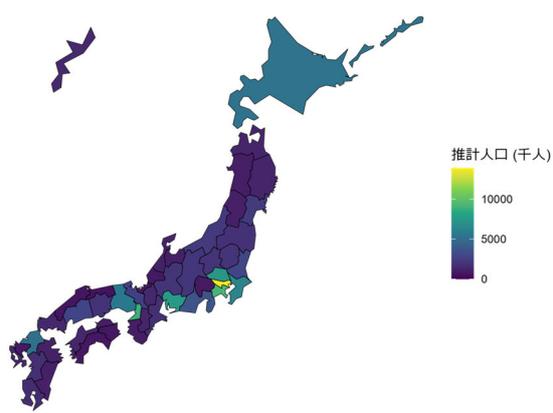


Fig. 11 国民健康・栄養調査と人口推計データにおける人口分布の比較

Ⅱ. 分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-1) GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

- (3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究
(3-1) GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

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を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討として、本年度はGC-MS/MSの測定条件を改良した上で、食品中のダイオキシン類分析の性能評価を実施した。イオン源の汚れによる感度の低下を緩和することを期待して、昨年度のGC-MS/MS測定条件からエミッション電流及びイオン源温度等を変更した。また、ダイオキシン類異性体を良好に分離できるように、DB-5ms UIカラムについては昇温条件についても変更した。変更した測定条件により検量線用標準溶液を測定した結果、相対感度係数(RRF)の変動係数は10%以下であり、良好な結果であった。また、最低濃度の検量線用標準溶液を繰り返し測定して、試料測定時(50 g使用時)のダイオキシン類の定量下限値(LOQs)を推定した。推定したLOQsは「食品中のダイオキシン類測定方法暫定ガイドライン」で示されている目標検出下限を満たしていた。次にブリ、牛肉、及び鶏卵を用いてGC-MS/MSと高分解能GC/MSによるダイオキシン類の分析結果を比較した。GC-MS/MSの各異性体濃度の平均値は高分解能GC/MSに対して、ブリで94~111%、牛肉で93~107%、及び鶏卵で91~109%であり良く一致していた。さらに、認証標準試料(キングサーモン)を分析した結果、LOQs以上となった異性体は認証値(又は参考値)の平均値±2SDの範囲内であった。

以上のようにGC-MS/MSによるダイオキシン類の分析性能は良好であったものの、検討した分析条件ではマトリックスが多いと思われる食品試料を測定した後に大幅な感度低下が観察されることがあった。今後はこの問題を解決するための検討を行う予定である。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

足立利華、高附 巧、張 天斉、鍋師裕美

A. 研究目的

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

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

使用が認められている²⁾。また、最近では GC-MS/MS の高感度化が進んでおり、食品中のダイオキシン類分析への利用が進みつつある^{3,4)}。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限られている。特に畜水産物はダイオキシン類摂取量に占める割合が大きいことから⁵⁾、これらの食品を対象に GC-MS/MS を用いた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。昨年度は、GC-MS/MS を用いた魚中のダイオキシン類の分析条件を検討した。そこで本年度は、GC-MS/MS の測定条件を改良した上で、魚、牛肉、及び鶏卵を対象にダイオキシン類分析の性能評価を実施した。

B. 研究方法

1. 試薬及び器具

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、ノンオルト PCB 混合溶液、及びモノオルト PCB 混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりそれぞれ NK-ST-B4、NK-LCS-AD、NK-SS-F、MBP-MXF [1:100]、及び MBP-MXK [1:10] を購入した。検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液は (株)ウェリントンラボラトリージャパンより FDU-CS1～CS5 を購入した。最低濃度の検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液は、NK-ST-B4、NK-LCS-AD、NK-SS-F より調製した。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 PCB-A5-CSL、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)、トルエン(ダイオキシン

類分析用)、無水硫酸ナトリウム(PCB 分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。ノナン(ダイオキシン類分析用)、硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。ヘキサン洗浄水は、ミリポア Milli-Q Integral 10 環境分析タイプから採取した超純水をヘキサンで洗浄し使用した。

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スカラムは関東化学(株)より購入した。

GC キャピラリーカラムは、DB-5ms UI(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)をアジレント・テクノロジー株式会社より、RH-12ms(内径 0.25 mm×60 m)を INVENTX 社より購入した。

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. 機器

- ・ホモジナイザー:レッチェ社製 GM200
- ・GC-MS/MS:TSQ 9000 トリプル四重極 GC-MS/MS システム(Thermo Scientific 社製) with advanced electron ionization (AEI) source
- ・高分解能 GC/MS: 7890B (Agilent Technologies)/MStation JMS-800D UltraFOCUS 日本電子(株)社製

3. GC-MS/MS によるダイオキシン類分析

3-1. 試験溶液の調製

試料(50 g(認証標準試料は約 4 g))をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク(¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg(OCDD/F は 80 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た後、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに注入し、30 分程度放置した。ヘキサン 40 mL でカラムを洗浄後、25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 60 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 500 μ L (13 C 標識体 2.5 ng) を添加し GC-MS/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに注入し、10 分程度放置した。25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 40 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20 μ L (PCDD/PCDFs 用 13 C 標識体 40 pg、ノンオルト

PCB 用 13 C 標識体 100 pg)を添加し GC-MS/MS に供した。

3-2. GC-MS/MS 測定条件

1)GC 条件

① 2,3,7,8 - TeCDD、1,2,3,7,8 - PeCDD、1,2,3,7,8 - PeCDF、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 - TeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDF、1,2,3,6,7,8 - 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-5ms UI(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25 μ m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:2 μ L

昇温条件:120°C(2分保持)-30°C/分-240°C(5分保持)-0.7°C/分-254°C-8°C/分-310°C(4分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.2 mL/分)

②2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF

カラム:RH-12ms(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:2 μ L

昇温条件:130°C(1分保持)-15°C/分-210°C-3°C/分-310°C(11分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.0 mL/分)

③Co-PCBs

カラム:RH-12ms(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:1 μ L

昇温条件:130°C(1分保持)-15°C/分-200°C-1°C/分-220°C-2°C/分-250°C-3°C/分-270°C-15°C/分-310°C(5分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.0 mL/分)

2)MS/MS 条件

イオン化法：EI；イオン化電圧：50 eV；エミッション電流：20 μ A；イオン源温度：320°C；測定モード：SRM

設定した PCDD/PCDFs 測定及び Co-PCBs 測定の SRM 条件を表 1 に示した。

3-3. 検量線の作成

相対感度係数法により検量線を作成した。検量線用標準溶液(6 濃度)に対して 3 回測定を実施し、計 18 点の測定データを得た。検量線用標準溶液の組成と濃度を表 2 に示した。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数(RRF)、及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシリンジスパイクの相対感度係数(RRF_{ss})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_{ss} の変動係数は 20%以内を目標とした。

3-4. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線用標準溶液を GC-MS/MS により繰り返し測定(10 回)し、測定値の標準偏差(σ)を求め、3 σ を検出下限値(LOD)、10 σ を定量下限値(LOQ)とした。また、操作ブランク試験を 6 回行い、ブランクが認められたダイオキシン類については、ブランクの標準偏差の 3 倍を LOD、10 倍を LOQ として求めた。繰り返し測定から求めた値と比較し、大きい方を本分析法の LOD、又は LOQ とした。

3-5. 試験溶液の測定

試験溶液の測定開始時には 3 濃度の検量線用標準溶液を測定して、RRF 及び RRF_{ss} を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRF_{ss} と比較し、RRF については \pm 10%以内、RRF_{ss} については \pm 20%以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRF_{ss} を用いて、試験溶液に含まれるダイオキシン類を定量した。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用標準溶液の面積比の範

囲外となった場合は、外挿により定量値を算出した。

4. 高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析

前処理と高分解能 GC/MS 測定条件は、「(1-1)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」に従った。

C. 研究結果及び考察

1. GC-MS/MS 測定条件の改良

毒性等価係数(TEF)を有する 29 種のダイオキシン類を良好に分離する必要があることから、液相の種類が異なる 2 種類の GC カラム(DB-5ms UI 及び RH-12ms)を用いている。DB-5ms UI による PCDD/PCDFs 測定を行う際に、昨年度の昇温条件では、TEF を有する PCDD/PCDFs とその他の PCDD/PCDFs との分離が悪く、正確に定量できない懸念があった。そこで、分離の改善を目指して DB-5ms UI の昇温条件を検討した。136 種の PCDD/PCDFs を含む標準溶液を使用して検討を行った結果、昨年度の昇温条件(昇温条件 1)では TEF を有する 2,3,7,8-TeCDD 及び 2,3,7,8-TeCDF(図 1 の矢印のピーク)の分離が良好ではなかった。新しく検討した昇温条件(昇温条件 2)では分離の改善が認められたことから、本年度は DB-5ms UI の昇温条件を昇温条件 2 とした。

また、食品試料ではマトリックスが多く含まれるためイオン源が汚れ、感度低下を招くことが懸念された。イオン源の汚れによる感度の低下を緩和することを期待して、昨年度の測定条件からエミッション電流及びイオン源温度等を変更した。昨年度はエミッション電流を 50 μ A としたが、20 μ A でも感度の大幅な低下が認められなかったことから、本年度はエミッション電流を 20 μ A に変更した。さらに、イオン源温度をより高温とするため、300°Cから 320°Cに変更した。

上記の GC-MS/MS 測定条件の変更に伴い、PCDD/PCDFs の S/Nが若干悪くなった。検量線

用 PCDD/PCDFs 標準溶液の最低濃度を 0.01 ng/mL とすると、やや感度が不足してピーク形状が悪化する可能性があったことから、最低濃度を 0.02 ng/mL に変更した。

2. GC-MS/MS 分析法の性能評価

改良した測定条件を反映した GC-MS/MS 分析法の性能評価を以下の通り実施した。

2-1. 検量線の作成 (RRF 及び RRF_{ss} の算出)

検量線用標準溶液 (6 濃度) を測定し RRF 及び RRF_{ss} を求めた (表 3)。PCDD/PCDFs の RRF は 0.653~1.145 (変動係数は 2.5~6.3%)、RRF_{ss} は 0.396~2.420 (変動係数は 3.3~14.7%) であった。Co-PCBs の RRF は 0.913~1.016 (変動係数は 1.7~4.9%)、RRF_{ss} は 0.46~0.835 (変動係数は 2.0~6.9%) であった。ガイドラインでは検量線作成時の RRF の変動係数は 10% 以内が目標とされている。今回得られた RRF の変動係数は 6.3% 以下であることから、ガイドラインの目標値を満たしていた。

2-2. ダイオキシン類分析の LODs 及び LOQs

最も濃度が低い検量線用標準溶液 (Conc.1) の繰り返し測定 (10 回) の標準偏差より推定した GC-MS/MS 分析の試料測定時 (50 g 使用時) の LODs 及び LOQs を表 4 に示した。操作ブランクが認められた異性体は、OCDD、PCB 77 及び PCB 118 であったが、操作ブランク値の標準偏差より推定した LODs 及び LOQs は、検量線用標準液の繰り返し測定の標準偏差より推定した LODs 及び LOQs よりも小さい値となった。従って全てのダイオキシン類異性体の LODs 及び LOQs は検量線用標準液の繰り返し測定の標準偏差より推定した値となった。PCDD/PCDFs の LODs は 0.001~0.013 pg/g、LOQs は 0.003~0.043 pg/g であった。Co-PCBs の LODs は 0.002~0.11 pg/g、LOQs は 0.006~0.4 pg/g であった。SRM クロマトグラム (定量イオン) の一例を図 2 及び図 3 に示した。

ガイドラインでは、LODs や操作ブランク値等

の許容性を判断する基準として、目標検出下限が示されている。GC-MS/MS 分析の試料測定時の LODs を目標検出下限と比較すると、全てのダイオキシン類において目標検出下限を満たしていた。また LOQs についても目標検出下限を満たしており、本分析法はガイドラインに示された目標検出下限までのダイオキシン類を定量できると考えられた。

2-3. 畜水産物における GC-MS/MS と高分解能 GC/MS のダイオキシン類分析値の比較

ブリ、牛肉、及び鶏卵試料を用いて GC-MS/MS と高分解能 GC/MS (従来法) によるダイオキシン類の分析値を比較した (表 5、表 6、及び表 7)。各食品試料についてそれぞれ 5 試行の分析を行い、平均濃度と相対標準偏差 (RSD) について比較した。

GC-MS/MS の各異性体濃度の平均値は、高分解能 GC/MS に対して、ブリで 94~111%、牛肉で 93~107%、及び鶏卵で 91~109% であり良く一致していた。また、RSD もブリで 16.1% 以内、牛肉で 8.4% 以内、鶏卵で 8.2% 以内であり、高分解能 GC/MS (ブリで 20.6% 以内、牛肉で 18.4% 以内、鶏卵で 9.7% 以内) と比較して大きな値となることはなかった。各食品の SRM クロマトグラム (定量イオン) の一例を図 4、図 5、図 6、図 7、図 8 及び図 9 に示した。ブリと鶏卵では PCB 123 等、牛肉では 2,3,7,8-TeCDF 等の近傍に分析対象物以外のピークが認められ注意が必要であったものの、これらのダイオキシン類の定量は可能であった。LOQs 以上となった各ダイオキシン類の定量イオンと定性イオンのピーク面積比は検量線用標準溶液のピーク面積比の ±25% 以内であった。

2-4. 認証標準試料の分析

GC-MS/MS を用いたダイオキシン類分析の信頼性を検証するため、ダイオキシン類濃度が付与されている認証標準試料 (WMF-01) を分析した (表 8)。GC-MS/MS 分析を 2 試行で実施した

結果、認証値が付与されているダイオキシン類については、全て LOQs 以上の分析値が得られ、認証値の平均値 \pm 2SD の範囲内であった。また、LOQs 以上となったその他のダイオキシン類の分析値についても、参考値の平均値 \pm 2SD の範囲内であった。GC-MS/MS 分析の SRM クロマトグラムに分析対象となるダイオキシン類の定量を妨害する夾雑ピークは認められず(データ未掲載)、LOQs 以上となった各ダイオキシン類の定量イオンと定性イオンのピーク面積比は検量線用標準溶液のピーク面積比の \pm 25%以内であった。以上の結果より、GC-MS/MS 分析により得られたダイオキシン類分析値の信頼性は高いことが示唆された。

3. 性能評価時における GC-MS/MS 分析の問題点

GC-MS/MS によるダイオキシン類分析の性能評価は良好であったものの、検討した分析条件ではマトリックスが多いと思われる食品試料を測定した後に大幅な感度低下が観察されることがあった。特に DB-5ms UI カラムでは食品試料を測定後に、PCDD/PCDFs のイオン強度が半分以下に低下する現象が生じた。イオン源の洗浄を行うとイオン強度が回復することから、恐らくマトリックスによるイオン源の汚れのためイオン強度が低下したものと考えられた。今回、予めイオン源の汚れを緩和することを期待して、エミッション電流とイオン源温度を変更したものの、イオン強度の低下を防ぐことができなかった。今後はイオン源の汚れによるイオン強度の大幅な低下を回避するために、より *S/N* の良い GC カラムを使用して試験溶液の注入量を可能な限り少なくしたり、場合によっては追加の精製方法を検討したりする等の必要があると考えられる。

D. 結論

昨年度の GC-MS/MS 測定条件を改良した上で、GC-MS/MS による食品中のダイオキシン類

分析の性能評価を実施した。推定した LOQs (50 g 試料を使用時)はガイドラインで示されている目標検出下限を満たしていた。ブリ、牛肉、及び鶏卵を用いて GC-MS/MS と高分解能 GC/MS によるダイオキシン類の分析結果を比較した結果、両者の分析値は良く一致した。また、認証標準試料を GC-MS/MS により分析した結果、LOQs 以上となった異性体は認証値(又は参考値)の平均値 \pm 2SD の範囲内であった。以上のように GC-MS/MS によるダイオキシン類の分析性能は良好であったものの、検討した分析条件ではマトリックスが多いと思われる食品試料を測定した後に大幅な感度低下が観察されることがあった。今後はこの問題を解決するための検討を行う予定である。

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) Franchina FA, Lazzari E, Scholl G, Focant J-F. : Assessment of a New GC-MS/MS System for the Confirmatory Measurement of PCDD/Fs and (N)DL-PCBs in Food under EU Regulation. *Foods*, 8(8), 302 (2019)
- 4) Lyu B, Zhang X, Li J, Zhang L, Zhong, Y, Wu Y. : Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in food samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) and comparison with gas chromatography-high

resolution mass spectrometry (GC-HRMS).
Journal of Food Composition and Analysis,
115, 104947 (2023)

- 5) 令和 4 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のための研究」分担研究報告書(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、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)

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 堤 智昭, 足立利華, 張 天齊, 高附 巧, 鍋師裕美: GC-MS/MSを用いた魚中のダイオキシン類分析の検討. 第119回日本食品衛生学会学術講演会 (2023.10).

表1 ダイオキシン類測定のためのSRM条件

表1-1) PCDD/PCDFs

| 化合物 | | 定量イオン | | | 定性イオン | | | |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|----|
| | | Precursor ion (m/z) | Product ion (m/z) | Collision energy (V) | Precursor ion (m/z) | Product ion (m/z) | Collision energy (V) | |
| 分析対象物質 | PCDDs | 2,3,7,8-TeCDD | 319.9 | 256.9 | 15 | 321.9 | 258.9 | 15 |
| | | 1,2,3,7,8-PeCDD | 355.9 | 292.9 | 15 | 353.9 | 290.9 | 15 |
| | | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 389.8 | 326.9 | 15 | 391.8 | 328.8 | 15 |
| | | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | | | | | | |
| | | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | | | | | | |
| | | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 423.8 | 360.8 | 15 | 425.8 | 362.8 | 15 |
| | OCDD | 457.7 | 394.8 | 15 | 459.7 | 396.8 | 15 | |
| | PCDFs | 2,3,7,8-TeCDF | 303.9 | 240.9 | 25 | 305.9 | 242.9 | 25 |
| | | 1,2,3,7,8-PeCDF | 339.9 | 276.9 | 25 | 337.9 | 274.9 | 25 |
| | | 2,3,4,7,8-PeCDF | | | | | | |
| | | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | | | | | | |
| | | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 373.8 (371.8) ¹⁾ | 310.9 (308.9) | 25 | 375.8 (373.8) | 312.9 (310.9) | 25 |
| | | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | | | | | | |
| | | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 407.8 | 344.8 | 25 | 409.8 | 346.8 | 25 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | | | | | | | | |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | | | | | | | | |
| OCDF | 441.7 | 378.8 | 25 | 443.7 | 380.8 | 25 | | |
| 内標準物質 (クリーンアップ スパイク) | PCDDs | ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD | 331.9 | 268.0 | 15 | 333.9 | 270.0 | 15 |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD | 367.9 | 303.9 | 15 | 365.9 | 301.9 | 15 |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD | 401.9 | 337.9 | 15 | 403.9 | 339.9 | 15 |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 435.8 | 371.8 | 15 | 437.8 | 373.8 | 15 |
| | ¹³ C ₁₂ -OCDD | 469.8 | 405.8 | 15 | 471.8 | 407.8 | 15 | |
| | PCDFs | ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF | 315.9 | 252.0 | 25 | 317.9 | 254.0 | 25 |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF | 351.9 | 287.9 | 25 | 349.9 | 285.8 | 25 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF | 385.9 | 321.9 | 25 | 387.9 | 323.9 | 25 |
| | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF | 419.8 | 355.9 | 25 | 421.8 | 357.9 | 25 |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | | | | | | | | |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | | | | | | | | |
| ¹³ C ₁₂ -OCDF | 453.8 | 389.8 | 25 | 455.8 | 391.8 | 25 | | |
| 内標準物質 (シリジンスパイク) | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD | 331.9 | 268.0 | 15 | 333.9 | 270.0 | 15 |

1) RH-12ms測定時のモニターイオン

表1-2) Co-PCBs

| 化合物 | | | 定量イオン | | | 定性イオン | | |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | | | Precursor ion (<i>m/z</i>) | Product ion (<i>m/z</i>) | Collision energy (eV) | Precursor ion (<i>m/z</i>) | Product ion (<i>m/z</i>) | Collision energy (eV) |
| 分析対象物質 | ノンオルト PCBs | 3,3',4,4'-TCB (#77) | 289.9 | 219.9 | 22 | 291.9 | 221.9 | 22 |
| | | 3,4,4',5'-TCB (#81) | | | | | | |
| | | 3,3',4,4',5'-PeCB (#126) | | | | | | |
| | | 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169) | | | | | | |
| | モノオルト PCBs | 2,3,3',4,4'-PeCB (#105) | 323.9 | 253.9 | 22 | 325.9 | 255.9 | 22 |
| | | 2,3,4,4',5'-PeCB (#114) | | | | | | |
| | | 2,3',4,4',5'-PeCB (#118) | | | | | | |
| | | 2',3,4,4',5'-PeCB (#123) | | | | | | |
| | | 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156) | | | | | | |
| | | 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157) | | | | | | |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167) | | | | | | | | |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) | 393.9 | 323.9 | 28 | 391.9 | 321.9 | 28 | | |
| 内標準物質 (クリーンアップ スパイク) | ノンオルト PCBs | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TCB (#77) | 301.9 | 231.9 | 22 | 303.9 | 233.9 | 22 |
| | | ¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TCB (#81) | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB (#126) | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169) | | | | | | |
| | モノオルト PCBs | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (#105) | 335.9 | 265.9 | 22 | 337.9 | 267.9 | 22 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB (#114) | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB (#118) | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB (#123) | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156) | | | | | | |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157) | | | | | | |
| ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167) | 371.9 | 301.9 | 25 | 369.9 | 299.9 | 25 | | |
| ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) | 405.9 | 335.9 | 28 | 403.9 | 333.9 | 28 | | |
| 内標準物質 (シンジススパイク) | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,5'-TCB (#79) | 301.9 | 231.9 | 22 | 303.9 | 233.9 | 22 | |

表 2 検量線用標準溶液の組成と濃度

表2-1) PCDD/PCDFs

| 化合物 | | 濃度 (ng/mL) | | | | | | | |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------|--------|--------|-----|---|
| | | Conc.1 | Conc.2 | Conc.3 | Conc.4 | Conc.5 | Conc.6 | | |
| 分析対象物質 | PCDDs | 2,3,7,8-TeCDD | 0.02 | 0.05 | 0.2 | 1 | 5 | 25 | |
| | | 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.02 | 0.05 | 0.2 | 1 | 5 | 25 | |
| | | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | OCDD | 0.1 | 0.25 | 1 | 5 | 25 | 125 | |
| | PCDFs | 2,3,7,8-TeCDF | 0.02 | 0.05 | 0.2 | 1 | 5 | 25 | |
| | | 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.02 | 0.05 | 0.2 | 1 | 5 | 25 | |
| | | 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.02 | 0.05 | 0.2 | 1 | 5 | 25 | |
| | | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.04 | 0.1 | 0.4 | 2 | 10 | 50 | |
| | | OCDF | 0.1 | 0.25 | 1 | 5 | 25 | 125 | |
| | | 内標準物質 (クリーンアップ スパイク) | PCDDs | ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD | 2 | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD | 2 | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD | 2 | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD | 2 | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 2 | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| ¹³ C ₁₂ -OCDD | 4 | | | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| PCDFs | ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ¹³ C ₁₂ -OCDF | | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| | 内標準物質 (シリジンスパイク) | | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

表2-2) Co-PCBs

| 化合物 | | 濃度 (ng/mL) | | | | | | |
|----------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|
| | | Conc.1 | Conc.2 | Conc.3 | Conc.4 | Conc.5 | Conc.6 | |
| 分析対象物質 | ノンオルト PCBs | 3,3',4,4'-TeCB (#77) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 3,4,4',5'-TeCB (#81) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 3,3',4,4',5'-PeCB (#126) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | モノオルト PCBs | 2,3,3',4,4'-PeCB (#105) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 2,3,4,4',5'-PeCB (#114) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 2,3',4,4',5'-PeCB (#118) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 2',3,4,4',5'-PeCB (#123) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| | | 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) | 0.05 | 0.2 | 1 | 10 | 50 | 200 |
| 内標準物質 (クリーンアップ スパイク) | ノンオルト PCBs | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB (#77) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB (#81) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB (#126) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | モノオルト PCBs | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (#105) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB (#114) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB (#118) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB (#123) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 内標準物質 (シリジンスパイク) | | ¹³ C ₁₂ -3,3',4,5'-TeCB (#79) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

表3 検量線用標準溶液のRRF及びRRF_{ss}

表3-1) PCDD/PCDFs

| PCDD/PCDFs | | RRF 平均値 | RRF変動係数 (%) | RRF _{ss} 平均値 | RRF _{ss} 変動係数 (%) |
|------------|---------------------------------|------------|----------------|--------------------------|-------------------------------|
| PCDDs | 2,3,7,8-TeCDD | 0.973 | 5.3 | 1.633 | 3.3 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | 1.027 | 6.3 | 1.185 | 5.4 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.909 | 3.0 | 1.012 | 7.9 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.925 | 3.6 | 1.067 | 7.3 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.992 | 3.9 | 1.024 | 8.6 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 1.077 | 3.6 | 0.967 | 11.8 |
| | OCDD | 1.145 | 6.3 | 0.396 | 13.8 |
| PCDFs | 2,3,7,8-TeCDF | 0.955 | 3.9 | 2.420 | 4.0 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | 1.071 | 3.5 | 1.825 | 5.5 |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF ¹⁾ | 1.024 | 2.5 | 1.727 | 3.5 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 1.136 | 3.3 | 1.320 | 6.9 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 1.058 | 3.0 | 1.415 | 7.0 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF ¹⁾ | 0.653 | 3.6 | 1.104 | 7.2 |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 1.028 | 2.8 | 1.449 | 7.5 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 1.091 | 3.3 | 1.443 | 8.2 |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 1.047 | 6.1 | 1.269 | 11.7 |
| | OCDF | 1.054 | 3.1 | 0.646 | 14.7 |

1) RH-12ms測定データ

表3-2) Co-PCBs

| Co-PCBs | | RRF 平均値 | RRF変動係数 (%) | RRF _{ss} 平均値 | RRF _{ss} 変動係数 (%) |
|---------------|-----------------------------|------------|----------------|--------------------------|-------------------------------|
| ノンオルト PCBs | 3,3',4,4'-TeCB(#77) | 1.012 | 2.7 | 0.792 | 2.5 |
| | 3,4,4',5'-TeCB(#81) | 0.981 | 2.1 | 0.835 | 2.3 |
| | 3,3',4,4',5'-PeCB(#126) | 0.968 | 3.0 | 0.563 | 4.6 |
| | 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) | 0.996 | 4.9 | 0.491 | 6.9 |
| モノオルト PCBs | 2,3,3',4,4'-PeCB(#105) | 0.922 | 3.1 | 0.620 | 2.7 |
| | 2,3,4,4',5'-PeCB(#114) | 0.913 | 3.1 | 0.625 | 2.0 |
| | 2,3',4,4',5'-PeCB(#118) | 0.937 | 2.5 | 0.617 | 2.8 |
| | 2',3,4,4',5'-PeCB(#123) | 0.914 | 1.7 | 0.618 | 2.6 |
| | 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) | 0.948 | 3.6 | 0.519 | 2.0 |
| | 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) | 0.973 | 3.3 | 0.539 | 2.4 |
| | 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) | 1.016 | 3.1 | 0.516 | 2.2 |
| | 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) | 0.996 | 3.3 | 0.460 | 4.1 |

表 4 試料測定時の LODs 及び LOQs

表4-1) PCDD/PCDFs

| PCDD/PCDFs | | LODs ¹⁾ (pg/g) | LOQs ¹⁾ (pg/g) | 目標検出下限 ²⁾ (pg/g) |
|------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| PCDDs | 2,3,7,8-TeCDD | 0.002 | 0.006 | 0.01 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.003 | 0.009 | 0.01 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.005 | 0.016 | 0.02 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.005 | 0.015 | 0.02 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.004 | 0.013 | 0.02 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.005 | 0.015 | 0.02 |
| | OCDD | 0.013 | 0.043 | 0.05 |
| PCDFs | 2,3,7,8-TeCDF | 0.002 | 0.005 | 0.01 |
| | 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.001 | 0.003 | 0.01 |
| | 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.003 | 0.008 | 0.01 |
| | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.004 | 0.012 | 0.02 |
| | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.003 | 0.008 | 0.02 |
| | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.004 | 0.013 | 0.02 |
| | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.003 | 0.009 | 0.02 |
| | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.003 | 0.010 | 0.02 |
| | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.004 | 0.013 | 0.02 |
| | OCDF | 0.009 | 0.030 | 0.05 |

1)食品試料50 g使用時

2)食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン(平成20年2月)

表4-2) Co-PCBs

| Co-PCBs | | LODs ¹⁾ (pg/g) | LOQs ¹⁾ (pg/g) | 目標検出下限 ²⁾ (pg/g) |
|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| ノンオルト PCBs | 3,3',4,4'-TeCB(#77) | 0.003 | 0.010 | 0.1 |
| | 3,4,4',5'-TeCB(#81) | 0.002 | 0.006 | 0.1 |
| | 3,3',4,4',5'-PeCB(#126) | 0.003 | 0.010 | 0.1 |
| | 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) | 0.003 | 0.011 | 0.1 |
| モノオルト PCBs | 2,3,3',4,4'-PeCB(#105) | 0.08 | 0.25 | 1 |
| | 2,3,4,4',5'-PeCB(#114) | 0.10 | 0.32 | 1 |
| | 2,3',4,4',5'-PeCB(#118) | 0.08 | 0.27 | 1 |
| | 2',3,4,4',5'-PeCB(#123) | 0.05 | 0.17 | 1 |
| | 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) | 0.11 | 0.38 | 1 |
| | 2,3,3',4,4',5',5'-HxCB(#157) | 0.06 | 0.19 | 1 |
| | 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) | 0.07 | 0.23 | 1 |
| | 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) | 0.06 | 0.20 | 1 |

1)食品試料50 g使用時

2)食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン(平成20年2月)

表 5 GC-MS/MS と高分解能 GC/MS のダイオキシン類分析値の比較(ブリ)

| ダイオキシン類 | ブリ (n = 5) | | | | | 比率, % (A/B) |
|-----------|------------------------|------------------|---------------|----------------|------|----------------|
| | GC-MS/MS(A) | | 高分解能GC/MS(B) | | | |
| | Mean±SD, pg/g | RSD, % | Mean±SD, pg/g | RSD, % | | |
| PCDDs | 2378-TeCDD | 0.17 ± 0.0051 | 3.0 | 0.15 ± 0.012 | 7.8 | 111 |
| | 12378-PeCDD | 0.39 ± 0.016 | 4.1 | 0.38 ± 0.022 | 5.8 | 104 |
| | 123478-HxCDD | 0.056 ± 0.0050 | 9.1 | 0.055 ± 0.0024 | 4.4 | 102 |
| | 123678-HxCDD | 0.12 ± 0.0052 | 4.2 | 0.13 ± 0.0040 | 3.2 | 98 |
| | 123789-HxCDD | 0.030 ± 0.0026 | 8.4 | 0.032 ± 0.0054 | 16.7 | 94 |
| | 1234678-HpCDD | 0.085 ± 0.0076 | 8.9 | 0.078 ± 0.0051 | 6.5 | 110 |
| | OCDD | 0.21 ± 0.018 | 8.3 | 0.22 ± 0.015 | 6.7 | 98 |
| PCDFs | 2378-TeCDF | 2.9 ± 0.084 | 2.9 | 2.7 ± 0.038 | 1.4 | 109 |
| | 12378-PeCDF | 0.44 ± 0.011 | 2.4 | 0.43 ± 0.020 | 4.6 | 101 |
| | 23478-PeCDF | 1.1 ± 0.017 | 1.5 | 1.1 ± 0.043 | 3.9 | 100 |
| | 123478-HxCDF | 0.11 ± 0.0052 | 4.6 | 0.11 ± 0.0081 | 7.3 | 102 |
| | 123678-HxCDF | 0.074 ± 0.0061 | 8.2 | 0.068 ± 0.0087 | 12.9 | 109 |
| | 123789-HxCDF | nd ¹⁾ | - | nd | - | - |
| | 234678-HxCDF | 0.071 ± 0.0060 | 8.5 | 0.068 ± 0.0025 | 3.6 | 104 |
| | 1234678-HpCDF | 0.020 ± 0.0033 | 16.1 | 0.020 ± 0.0041 | 20.6 | 103 |
| | 1234789-HpCDF | tr ²⁾ | - | tr | - | - |
| | OCDF | nd | - | nd | - | - |
| ハノオルトPCBs | 33'44'-TeCB (#77) | 86 ± 1.7 | 1.9 | 80 ± 1.0 | 1.3 | 107 |
| | 344'5'-TeCB (#81) | 5.3 ± 0.10 | 1.8 | 5.5 ± 0.16 | 2.9 | 96 |
| | 33'44'5'-PeCB (#126) | 36 ± 0.27 | 0.8 | 35 ± 1.2 | 3.4 | 101 |
| | 33'44'55'-HxCB (#169) | 6.0 ± 0.050 | 0.8 | 5.9 ± 0.23 | 3.8 | 102 |
| モノオルトPCBs | 233'44'-PeCB (#105) | 1113 ± 17 | 1.5 | 1069 ± 26 | 2.5 | 104 |
| | 2344'5'-PeCB (#114) | 85 ± 1.8 | 2.2 | 78 ± 1.5 | 1.9 | 109 |
| | 23'44'5'-PeCB (#118) | 4191 ± 99 | 2.4 | 3932 ± 35 | 0.9 | 107 |
| | 2'344'5'-PeCB (#123) | 74 ± 3.1 | 4.2 | 74 ± 1.2 | 1.6 | 100 |
| | 233'44'5'-HxCB (#156) | 516 ± 5.6 | 1.1 | 515 ± 12 | 2.4 | 100 |
| | 233'44'5'-HxCB (#157) | 145 ± 3.2 | 2.2 | 136 ± 5.0 | 3.7 | 106 |
| | 23'44'55'-HxCB (#167) | 341 ± 5.0 | 1.5 | 339 ± 7.7 | 2.3 | 101 |
| | 233'44'55'-HpCB (#189) | 85 ± 1.9 | 2.3 | 83 ± 2.4 | 2.9 | 102 |

1) nd: not detected

2) tr: trace (LOD ≤ tr < LOQ)

表 6 GC-MS/MS と高分解能 GC/MS のダイオキシン類分析値の比較(牛肉)

| ダイオキシン類 | 牛肉 (n = 5) | | | | | 比率, % (A/B) |
|----------|------------------------|------------------|-----------------|----------------|------|----------------|
| | GC-MS/MS (A) | | 高分解能GC/MS (B) | | | |
| | Mean ± SD, pg/g | RSD, % | Mean ± SD, pg/g | RSD, % | | |
| PCDDs | 2378-TeCDD | 0.033 ± 0.0028 | 8.4 | 0.033 ± 0.0060 | 18.4 | 103 |
| | 12378-PeCDD | 0.30 ± 0.0069 | 2.2 | 0.30 ± 0.041 | 13.8 | 103 |
| | 123478-HxCDD | 0.40 ± 0.014 | 3.6 | 0.40 ± 0.0092 | 2.3 | 100 |
| | 123678-HxCDD | 1.4 ± 0.074 | 5.2 | 1.3 ± 0.055 | 4.1 | 107 |
| | 123789-HxCDD | 0.52 ± 0.014 | 2.7 | 0.52 ± 0.026 | 4.9 | 100 |
| | 1234678-HpCDD | 6.7 ± 0.14 | 2.1 | 6.7 ± 0.25 | 3.7 | 99 |
| | OCDD | 34 ± 1.2 | 3.7 | 36 ± 1.3 | 3.6 | 94 |
| PCDFs | 2378-TeCDF | tr ¹⁾ | - | tr | - | - |
| | 12378-PeCDF | nd ²⁾ | - | nd | - | - |
| | 23478-PeCDF | 0.12 ± 0.0036 | 3.0 | 0.12 ± 0.0064 | 5.6 | 103 |
| | 123478-HxCDF | 0.50 ± 0.023 | 4.7 | 0.47 ± 0.0063 | 1.3 | 106 |
| | 123678-HxCDF | 0.21 ± 0.010 | 4.8 | 0.20 ± 0.0093 | 4.7 | 105 |
| | 123789-HxCDF | nd | - | nd | - | - |
| | 234678-HxCDF | 0.28 ± 0.018 | 6.5 | 0.26 ± 0.012 | 4.5 | 106 |
| | 1234678-HpCDF | 0.93 ± 0.013 | 1.4 | 0.94 ± 0.032 | 3.4 | 99 |
| | 1234789-HpCDF | 0.11 ± 0.0050 | 4.6 | 0.10 ± 0.0056 | 5.4 | 105 |
| OCDF | 0.20 ± 0.011 | 5.5 | 0.19 ± 0.010 | 5.3 | 105 | |
| ハノルトPCBs | 33'44'-TeCB (#77) | 0.20 ± 0.014 | 7.4 | 0.19 ± 0.0068 | 3.6 | 103 |
| | 344'5'-TeCB (#81) | 0.054 ± 0.0046 | 8.5 | tr | - | - |
| | 33'44'5'-PeCB (#126) | 1.1 ± 0.013 | 1.2 | 1.1 ± 0.021 | 1.9 | 103 |
| | 33'44'55'-HxCB (#169) | 0.12 ± 0.0058 | 4.8 | 0.13 ± 0.0089 | 6.8 | 92 |
| モノルトPCBs | 233'44'-PeCB (#105) | 141 ± 2.4 | 1.7 | 134 ± 2.5 | 1.9 | 105 |
| | 2344'5'-PeCB (#114) | 38 ± 0.96 | 2.5 | 36 ± 0.80 | 2.2 | 106 |
| | 23'44'5'-PeCB (#118) | 1386 ± 28 | 2.0 | 1318 ± 31 | 2.3 | 105 |
| | 2'344'5'-PeCB (#123) | 15 ± 0.17 | 1.1 | 14 ± 0.74 | 5.2 | 107 |
| | 233'44'5'-HxCB (#156) | 220 ± 1.5 | 0.7 | 226 ± 4.7 | 2.1 | 97 |
| | 233'44'5'-HxCB (#157) | 49 ± 0.96 | 1.9 | 48 ± 1.1 | 2.2 | 102 |
| | 23'44'55'-HxCB (#167) | 68 ± 0.89 | 1.3 | 70 ± 1.1 | 1.6 | 96 |
| | 233'44'55'-HpCB (#189) | 11 ± 0.20 | 1.9 | 11 ± 0.60 | 5.6 | 98 |

1) tr: trace (LOD ≤ tr < LOQ)

2) nd: not detected

表 7 GC-MS/MS と高分解能 GC/MS のダイオキシン類分析値の比較 (鶏卵)

| ダイオキシン類 | | 鶏卵 (n = 5) | | | | 比率, % (A/B) |
|-----------|------------------------|------------------|--------|-----------------|--------|----------------|
| | | GC-MS/MS (A) | | 高分解能GC/MS (B) | | |
| | | Mean ± SD, pg/g | RSD, % | Mean ± SD, pg/g | RSD, % | |
| PCDDs | 2378-TeCDD | 0.069 ± 0.0027 | 3.9 | 0.065 ± 0.0045 | 6.9 | 106 |
| | 12378-PeCDD | 0.56 ± 0.027 | 4.9 | 0.54 ± 0.016 | 3.0 | 104 |
| | 123478-HxCDD | 0.70 ± 0.057 | 8.2 | 0.67 ± 0.013 | 1.9 | 104 |
| | 123678-HxCDD | 1.9 ± 0.080 | 4.1 | 2.0 ± 0.072 | 3.6 | 98 |
| | 123789-HxCDD | 0.85 ± 0.051 | 5.9 | 0.89 ± 0.019 | 2.2 | 95 |
| | 1234678-HpCDD | 10 ± 0.44 | 4.5 | 10 ± 0.19 | 1.9 | 98 |
| | OCDD | 86 ± 1.5 | 1.7 | 94 ± 3.0 | 3.2 | 91 |
| PCDFs | 2378-TeCDF | 0.14 ± 0.0064 | 4.4 | 0.14 ± 0.0050 | 3.7 | 106 |
| | 12378-PeCDF | 0.080 ± 0.0023 | 2.8 | 0.078 ± 0.0067 | 8.6 | 102 |
| | 23478-PeCDF | 0.15 ± 0.0046 | 3.0 | 0.15 ± 0.0059 | 4.1 | 104 |
| | 123478-HxCDF | 0.19 ± 0.0046 | 2.4 | 0.19 ± 0.011 | 5.8 | 101 |
| | 123678-HxCDF | 0.10 ± 0.0048 | 5.0 | 0.10 ± 0.010 | 9.7 | 96 |
| | 123789-HxCDF | tr ¹⁾ | - | tr | - | - |
| | 234678-HxCDF | 0.10 ± 0.0051 | 4.9 | 0.10 ± 0.0032 | 3.3 | 103 |
| | 1234678-HpCDF | 0.36 ± 0.0089 | 2.5 | 0.37 ± 0.014 | 3.7 | 98 |
| | 1234789-HpCDF | 0.086 ± 0.0037 | 4.4 | 0.080 ± 0.0028 | 3.6 | 107 |
| | OCDF | 0.64 ± 0.019 | 3.0 | 0.64 ± 0.015 | 2.4 | 100 |
| ハノオルトPCBs | 33'44'-TeCB (#77) | 2.6 ± 0.056 | 2.1 | 2.5 ± 0.051 | 2.1 | 106 |
| | 344'5'-TeCB (#81) | 0.28 ± 0.0034 | 1.2 | 0.27 ± 0.0076 | 2.8 | 104 |
| | 33'44'5'-PeCB (#126) | 1.9 ± 0.030 | 1.6 | 1.9 ± 0.017 | 0.9 | 102 |
| | 33'44'55'-HxCB (#169) | 0.66 ± 0.0086 | 1.3 | 0.67 ± 0.0080 | 1.2 | 99 |
| モノオルトPCBs | 233'44'-PeCB (#105) | 35 ± 0.33 | 0.9 | 35 ± 0.81 | 2.3 | 102 |
| | 2344'5'-PeCB (#114) | 3.5 ± 0.058 | 1.7 | 3.2 ± 0.10 | 3.1 | 109 |
| | 23'44'5'-PeCB (#118) | 109 ± 1.8 | 1.6 | 104 ± 1.5 | 1.5 | 105 |
| | 2'344'5'-PeCB (#123) | 2.6 ± 0.059 | 2.3 | 2.7 ± 0.12 | 4.3 | 97 |
| | 233'44'5'-HxCB (#156) | 17 ± 0.19 | 1.1 | 17 ± 0.66 | 3.8 | 98 |
| | 233'44'5'-HxCB (#157) | 5.2 ± 0.064 | 1.2 | 5.0 ± 0.24 | 4.7 | 104 |
| | 23'44'55'-HxCB (#167) | 11 ± 0.14 | 1.3 | 11 ± 0.67 | 6.3 | 98 |
| | 233'44'55'-HpCB (#189) | 3.1 ± 0.088 | 2.8 | 3.1 ± 0.29 | 9.1 | 100 |

1) tr: trace (LOD ≤ tr < LOQ)

表 8 認証標準試料(WMF-01)の分析結果

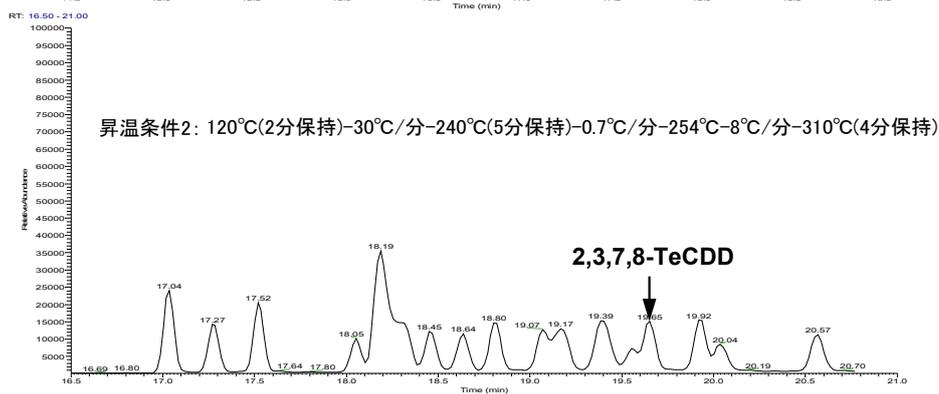
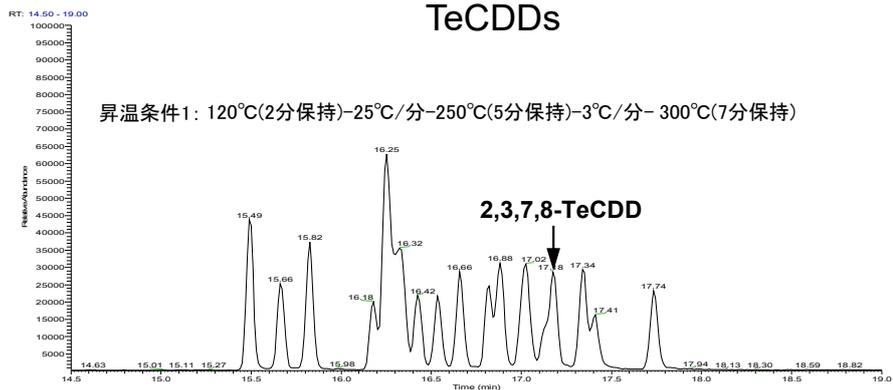
| ダイオキシン類 | 認証値(参考値) pg/g | GC-MS/MS, pg/g | |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------|---------|
| | | 1st | 2nd |
| 2,3,7,8-TeCDD | 13.1 ± 4.4 | 13.0 | 12.8 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 2.72 ± 1.3 | 2.46 | 2.63 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.22 * ¹⁾ ± 0.3 | (0.14) ²⁾ | (0.11) |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.88 ± 0.4 | 0.86 | 0.92 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.27 * ± 0.4 | (0.10) | (0.09) |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.59 * ± 0.7 | 0.20 | (0.17) |
| OCDD | 3.91 * ± 6.2 | 0.76 | 0.66 |
| 2,3,7,8-TeCDF | 13.1 ± 4.9 | 13.9 | 14.7 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 1.53 * ± 1.4 | 0.97 | 1.00 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 7.15 ± 2.2 | 6.52 | 6.77 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.86 * ± 1.0 | 0.42 | 0.48 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.51 * ± 0.7 | 0.27 | 0.26 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.25 * ± 0.4 | - ³⁾ | - |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.68 * ± 1.2 | 0.19 | 0.21 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 1.01 * ± 1.9 | 0.17 | 0.13 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.30 * ± 0.5 | - | - |
| OCDF | 1.38 * ± 2.1 | - | - |
| 3,3',4,4'-TeCB(#77) | 2,233 ± 720 | 2,170 | 2,169 |
| 3,4,4',5'-TeCB(#81) | 201 ± 58 | 198 | 199 |
| 3,3',4,4',5'-PeCB(#126) | 739 ± 260 | 735 | 779 |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) | 76 ± 30 | 72 | 73 |
| 2,3,3',4,4'-PeCB(#105) | 49,050 ± 14,200 | 59,932 | 58,244 |
| 2,3,4,4',5'-PeCB(#114) | 3,523 ± 1,670 | 3,978 | 3,891 |
| 2,3',4,4',5'-PeCB(#118) | 130,100 ± 32,500 | 139,371 | 140,213 |
| 2',3,4,4',5'-PeCB(#123) | 4,233 ± 2,620 | 4,307 | 4,497 |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) | 14,890 ± 5,020 | 16,480 | 16,135 |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) | 3,488 ± 870 | 4,290 | 4,092 |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) | 9,750 ± 3,090 | 11,310 | 10,977 |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) | 2,016 ± 611 | 2,244 | 2,224 |

1) * は参考値

2) LODs以上LOQs未満

3) LODs未満

TeCDDs



TeCDFs

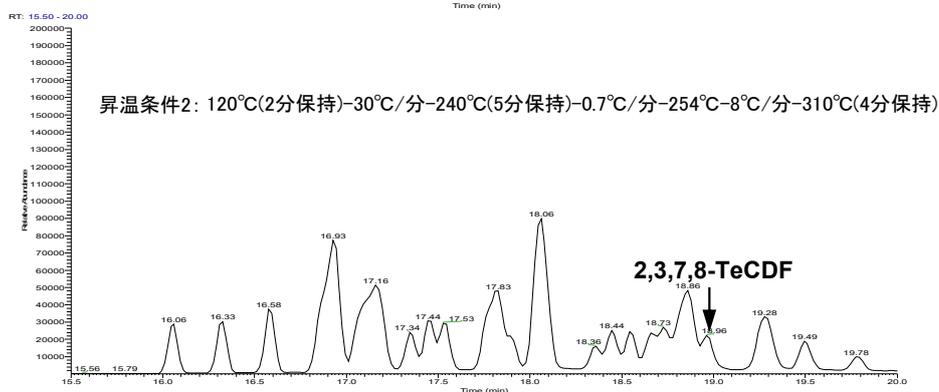
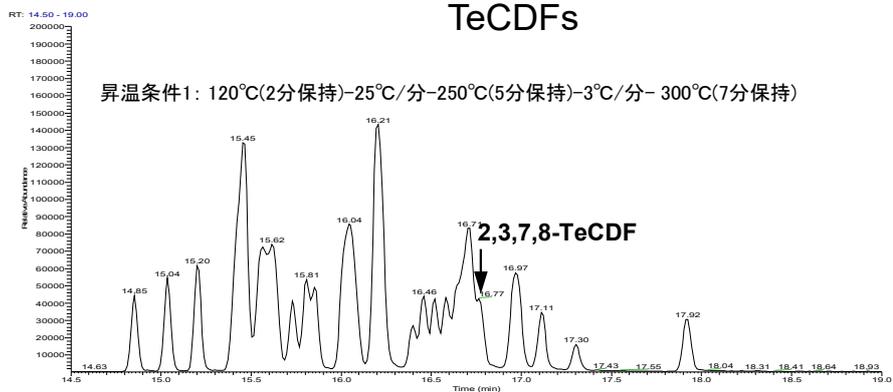


図 1 DB-5ms UI における昇温条件の検討 (TeCDDs/TeCDFs)

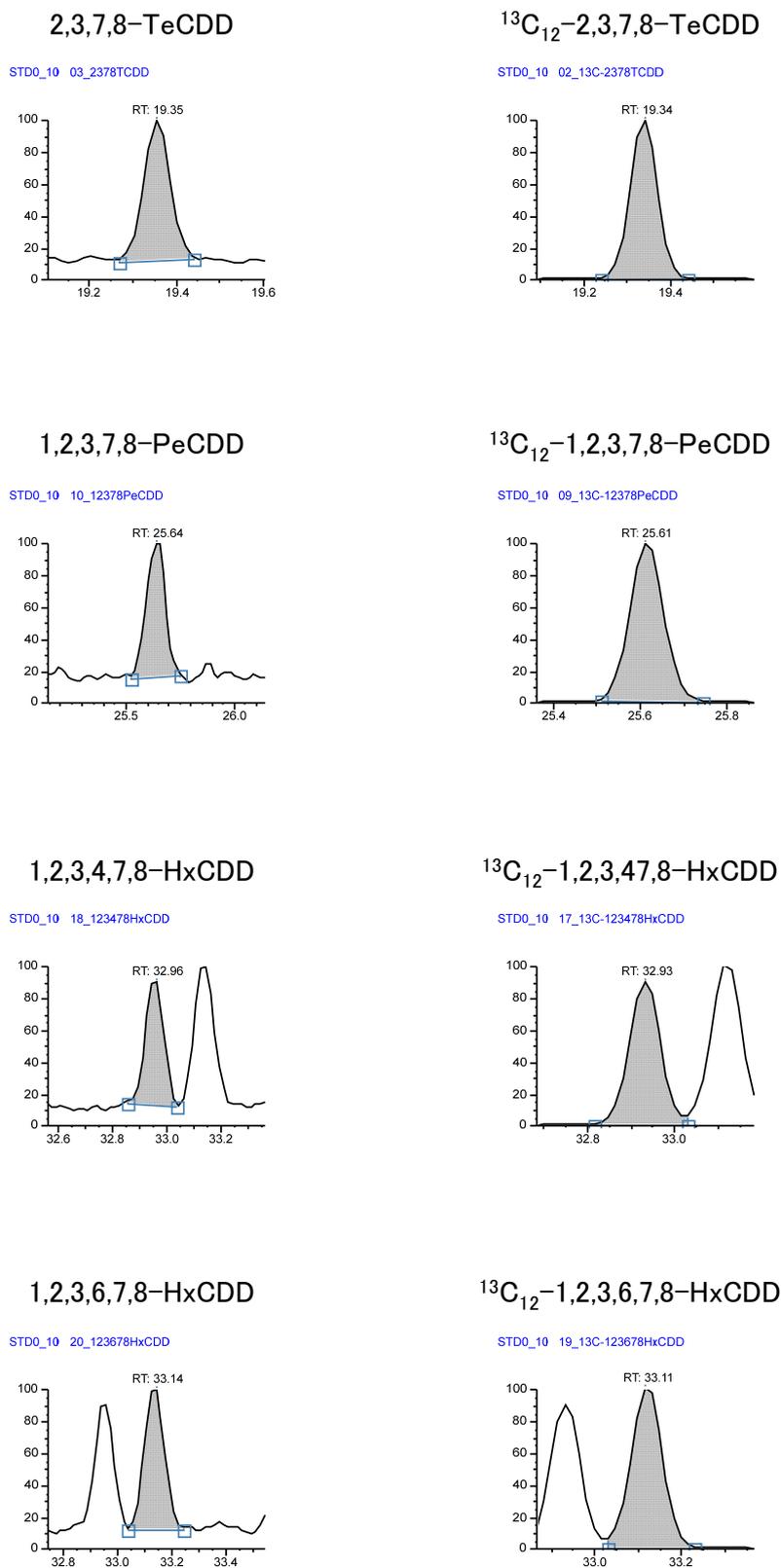


図 2 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs)

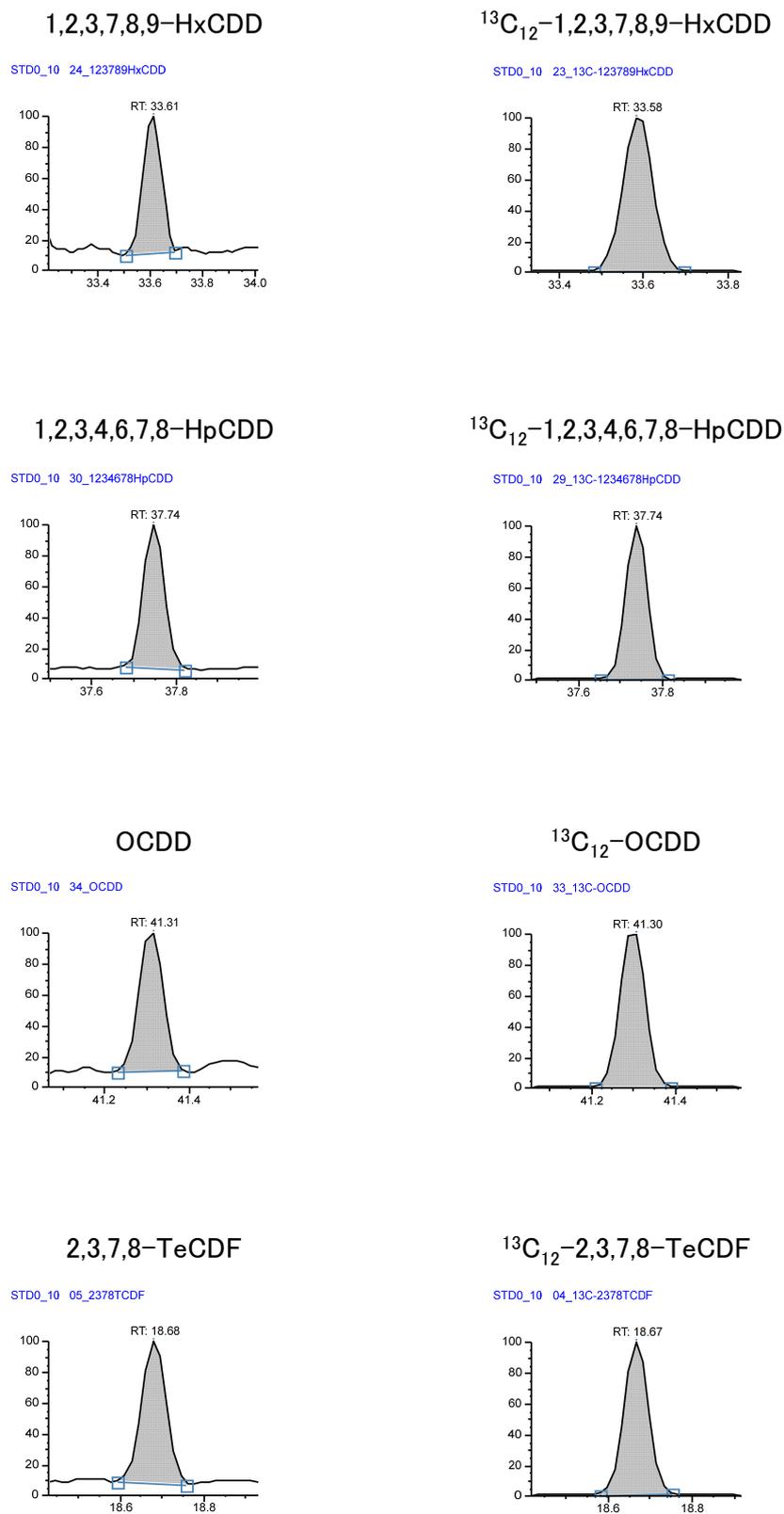
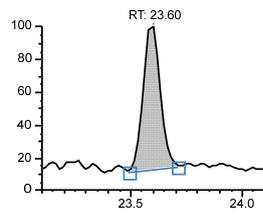


図 2 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

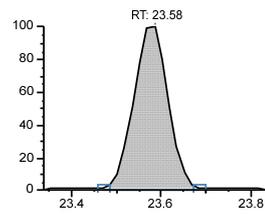
1,2,3,7,8-PeCDF

STD0_10_08_12378PeCDF



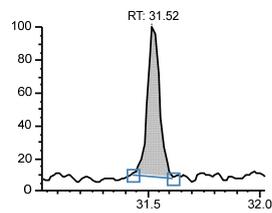
¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PeCDF

STD0_10_07_13C-12378PeCDF



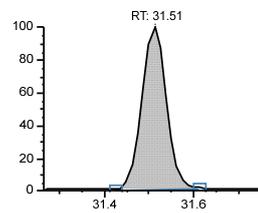
2,3,4,7,8-PeCDF

PCDD_F_STD0_007_12_23478PeCDF



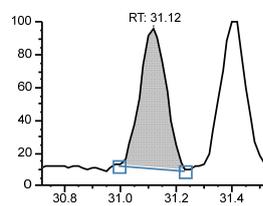
¹³C₁₂-2,3,4,7,8-PeCDF

PCDD_F_STD0_007_11_13C-23478PeCDF



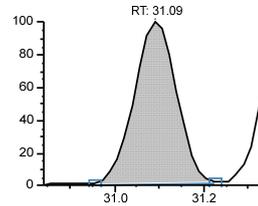
1,2,3,4,7,8-HxCDF

STD0_10_14_123478HxCDF



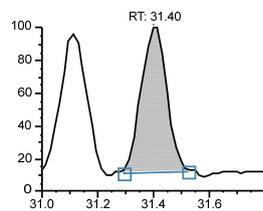
¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HxCDF

STD0_10_13_13C-123478HxCDF



1,2,3,6,7,8-HxCDF

STD0_10_16_123678HxCDF



¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDF

STD0_10_15_13C-123678HxCDF

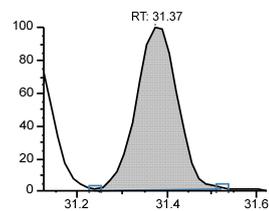
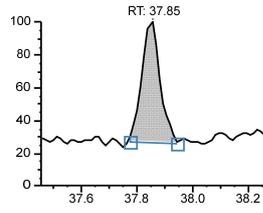


図 2 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

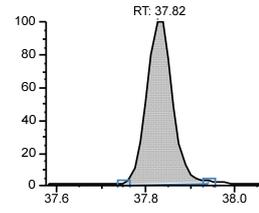
1,2,3,7,8,9-HxCDF

PCDD_F_STD0_007 26_123789HxCDF



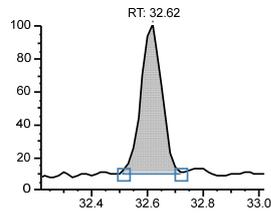
¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDF

PCDD_F_STD0_007 25_13C-123789HxCDF



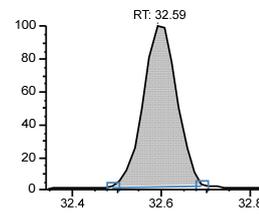
2,3,4,6,7,8-HxCDF

STD0_10 22_234678HxCDF



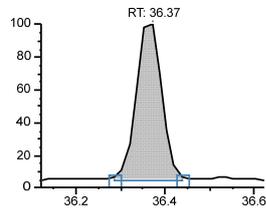
¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-HxCDF

STD0_10 21_13C-234678HxCDF



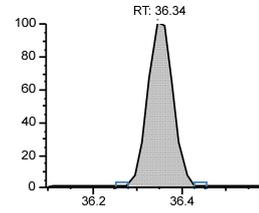
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

STD0_10 28_1234678HpCDF



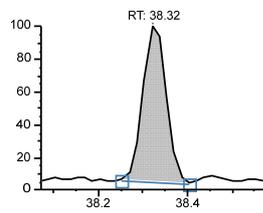
¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

STD0_10 27_13C-1234678HpCDF



1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

STD0_10 32_1234789HpCDF



¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

STD0_10 31_13C-1234789HpCDF

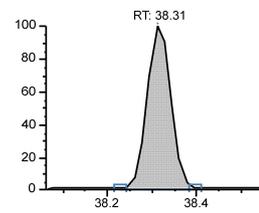


図 2 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

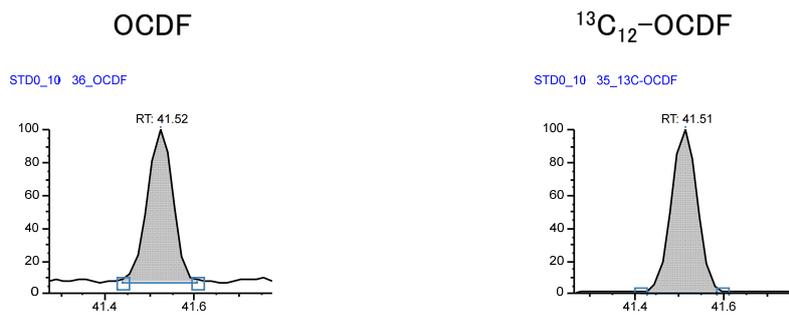


図 2 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

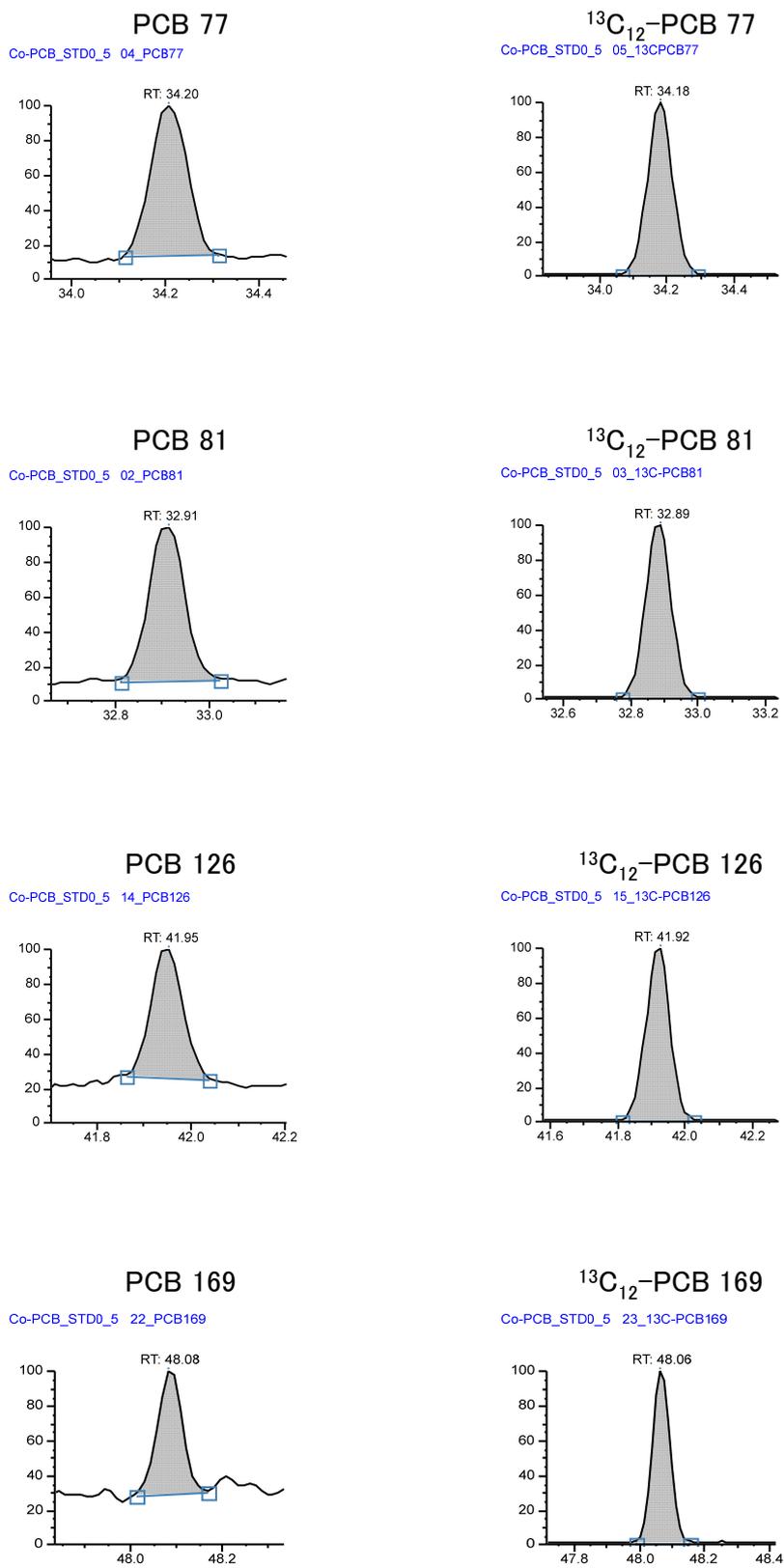


図 3 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (Co-PCBs)

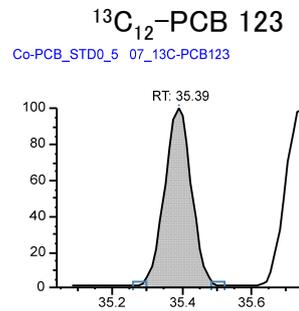
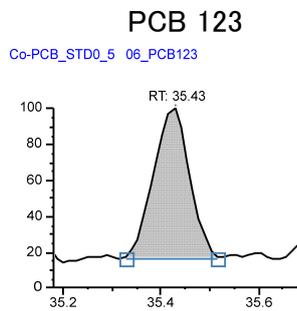
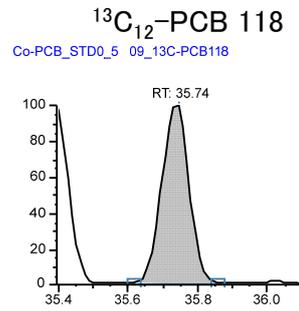
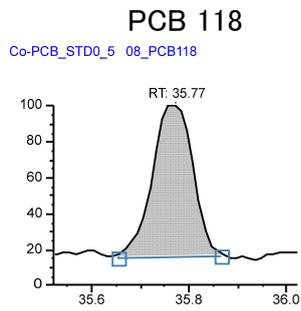
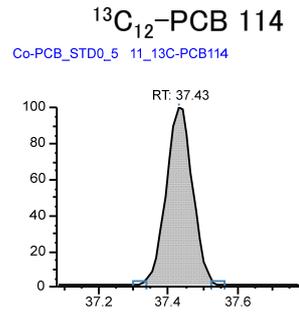
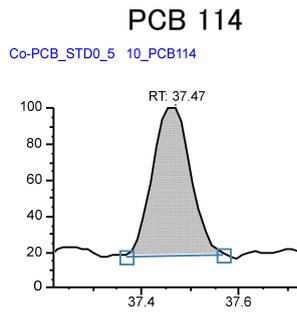
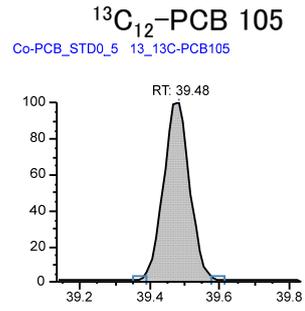
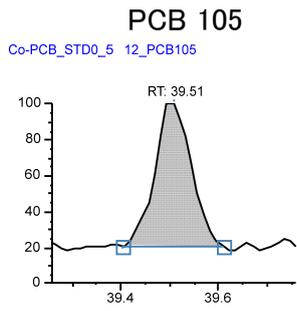


図 3 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

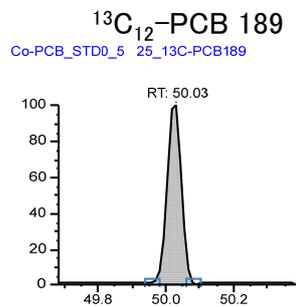
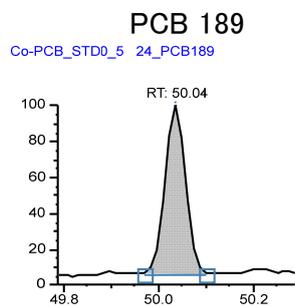
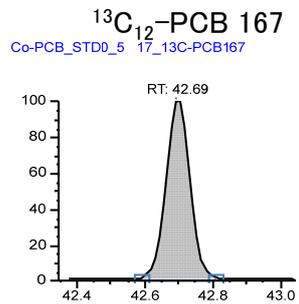
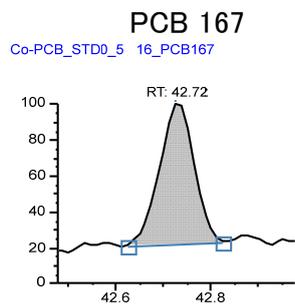
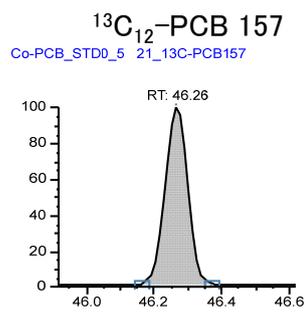
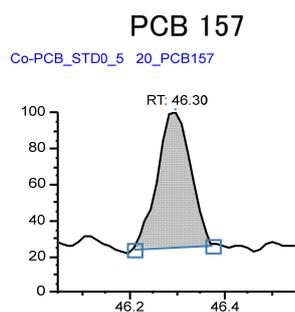
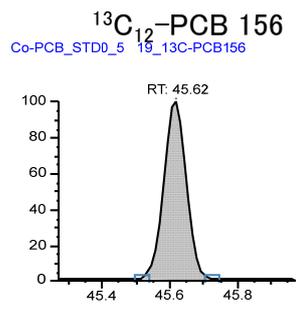
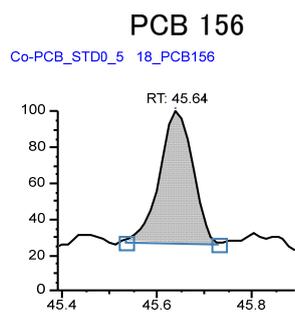
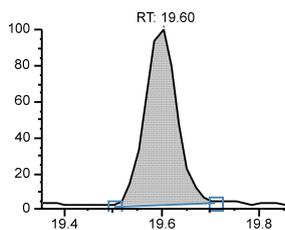
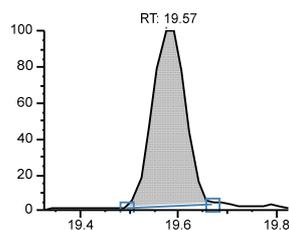


図 3 検量線用標準溶液 (Conc.1) の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

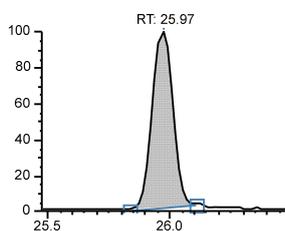
2,3,7,8-TeCDD
60%_Fish_4_03_2378TCDD



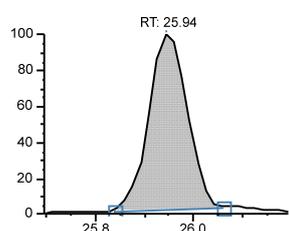
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD
60%_Fish_4_02_13C-2378TCDD



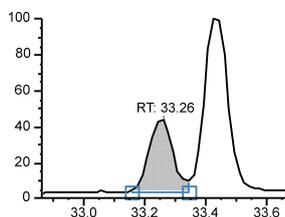
1,2,3,7,8-PeCDD
60%_Fish_4_10_12378PeCDD



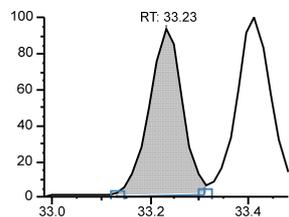
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD
60%_Fish_4_09_13C-12378PeCDD



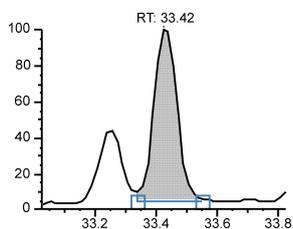
1,2,3,4,7,8-HxCDD
60%_Fish_4_18_123478HxCDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD
60%_Fish_4_17_13C-123478HxCDD



1,2,3,6,7,8-HxCDD
60%_Fish_4_20_123678HxCDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD
60%_Fish_4_19_13C-123678HxCDD

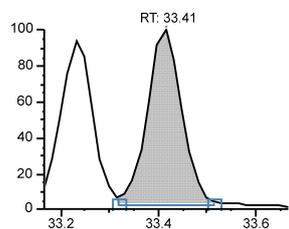
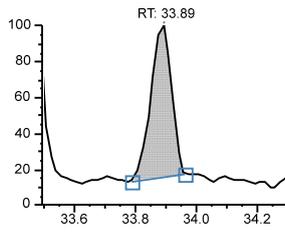
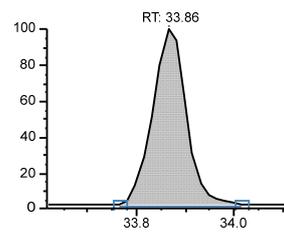


図 4 プリの SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs)

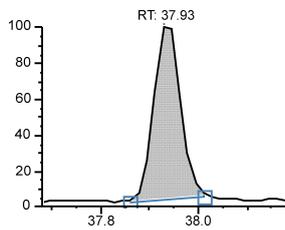
1,2,3,7,8,9-HxCDD
60%_Fish_4 24_123789HxCDD



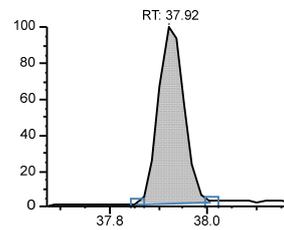
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
60%_Fish_4 23_13C-123789HxCDD



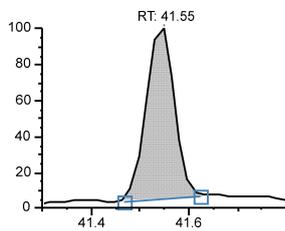
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
60%_Fish_4 30_1234678HpCDD



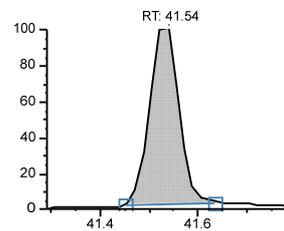
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
60%_Fish_4 29_13C-1234678HpCDD



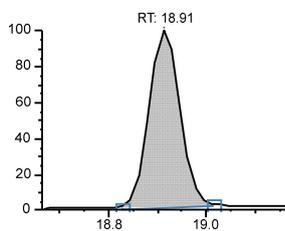
OCDD
60%_Fish_4 34_OCDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
60%_Fish_4 33_13C-OCDD



2,3,7,8-TeCDF
60%_Fish_4 05_2378TCDF



$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF
60%_Fish_4 04_13C-2378TCDF

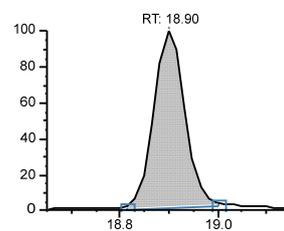
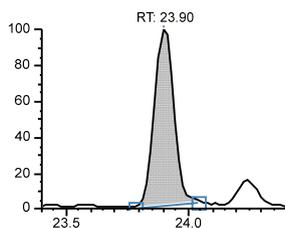
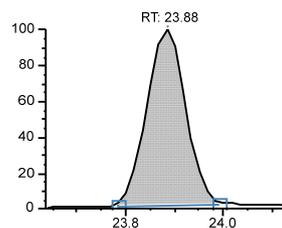


図 4 ブリの SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

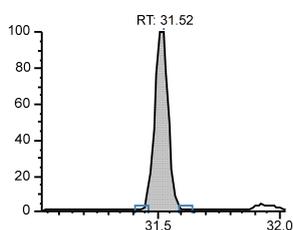
1,2,3,7,8-PeCDF
60%_Fish_4_08_12378PeCDF



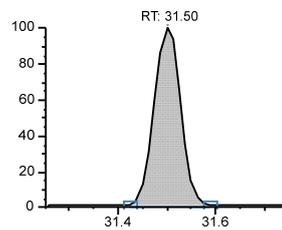
¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PeCDF
60%_Fish_4_07_13C-12378PeCDF



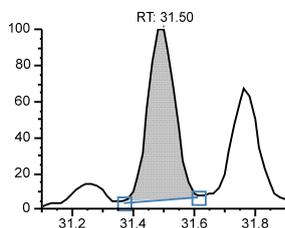
2,3,4,7,8-PeCDF
60%_Fish_4_12_23478PeCDF



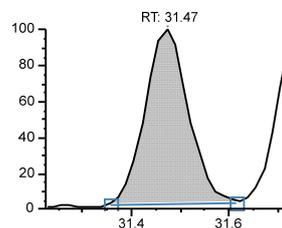
¹³C₁₂-2,3,4,7,8-PeCDF
60%_Fish_4_11_13C-23478PeCDF



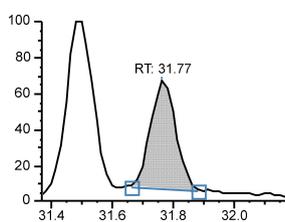
1,2,3,4,7,8-HxCDF
60%_Fish_4_14_123478HxCDF



¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HxCDF
60%_Fish_4_13_13C-123478HxCDF



1,2,3,6,7,8-HxCDF
60%_Fish_4_16_123678HxCDF



¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDF
60%_Fish_4_15_13C-123678HxCDF

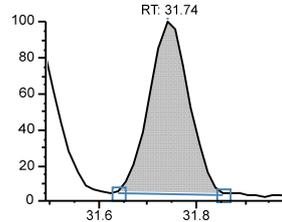
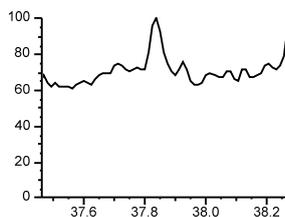
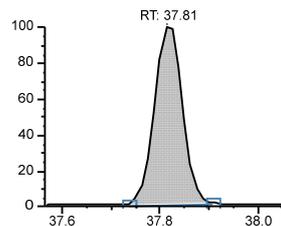


図 4 ブリの SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

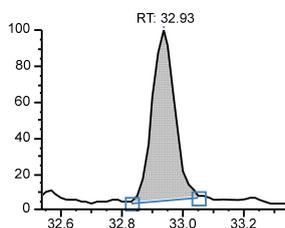
1,2,3,7,8,9-HxCDF
60%_Fish_4 26_123789HxCDF



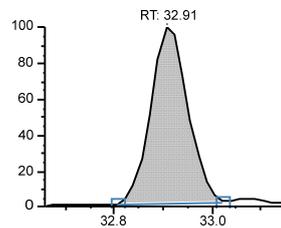
¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDF
60%_Fish_4 25_13C-123789HxCDF



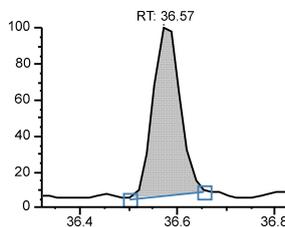
2,3,4,6,7,8-HxCDF
60%_Fish_4 22_234678HxCDF



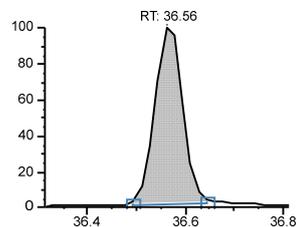
¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-HxCDF
60%_Fish_4 21_13C-234678HxCDF



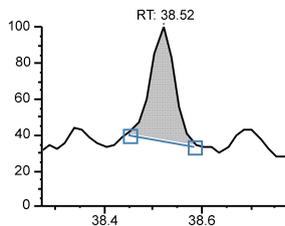
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
60%_Fish_4 28_1234678HpCDF



¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
60%_Fish_4 27_13C-1234678HpCDF



1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
60%_Fish_4 32_1234789HpCDF



¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
60%_Fish_4 31_13C-1234789HpCDF

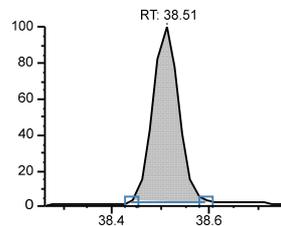


図 4 ブリの SRM クロマトグラム (PCDD/PCDFs) (つづき)

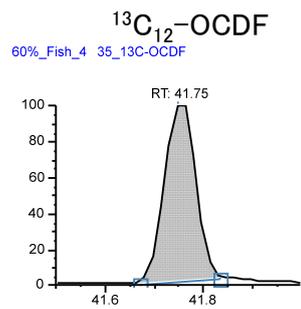
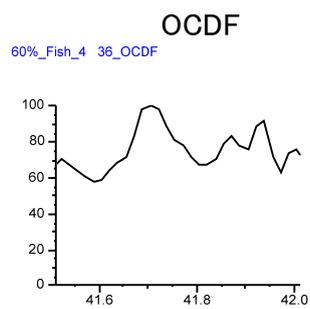


図 4 ブリの SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

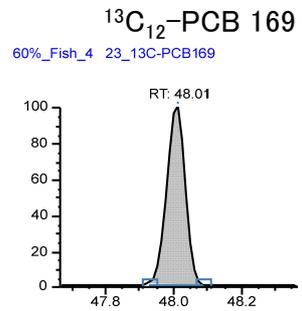
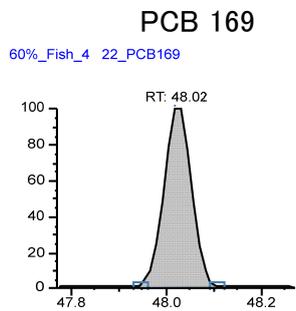
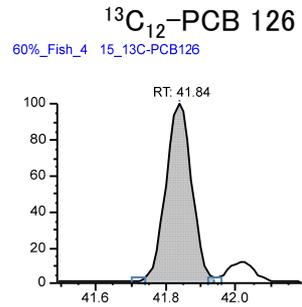
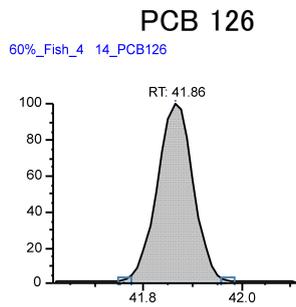
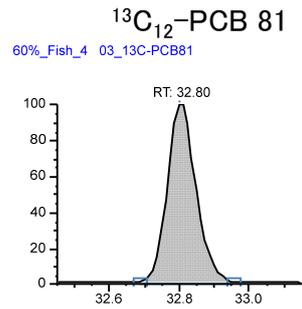
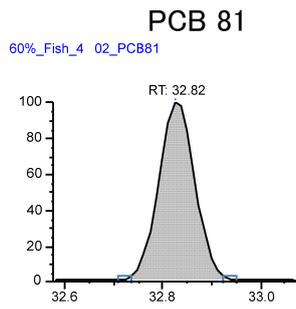
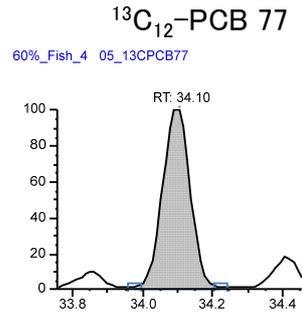
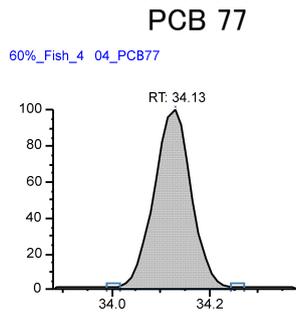


図 5 ブリの SRM クロマトグラム (Co-PCBs)

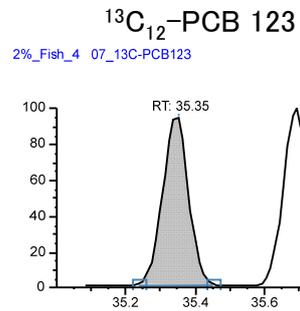
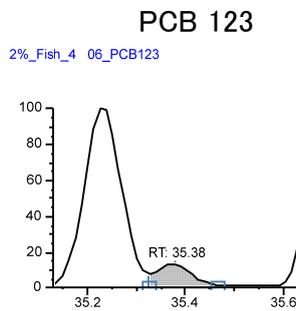
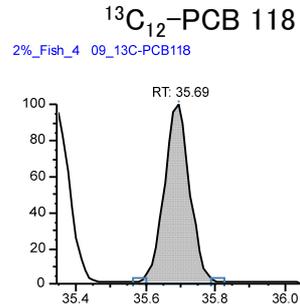
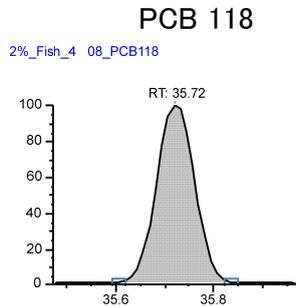
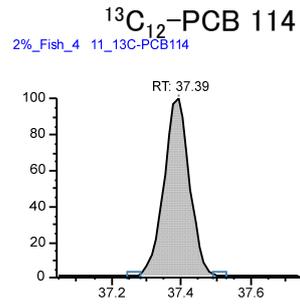
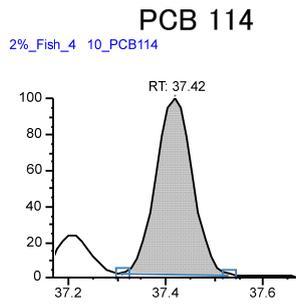
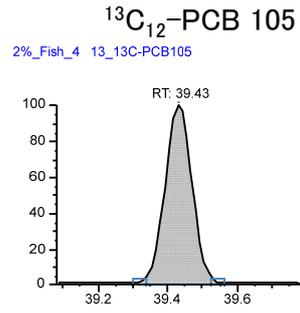
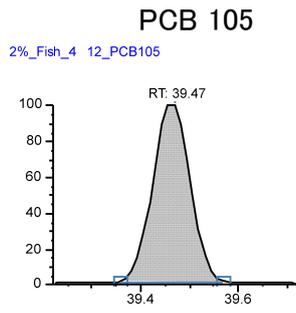


図 5 ブリの SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

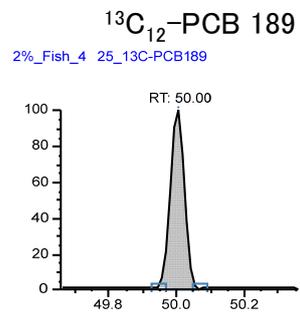
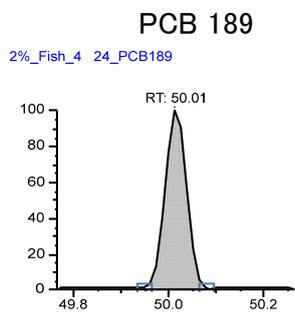
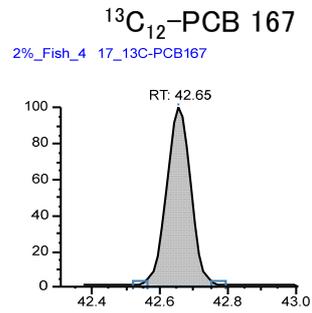
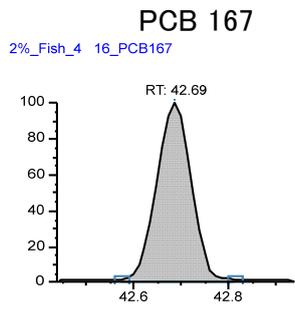
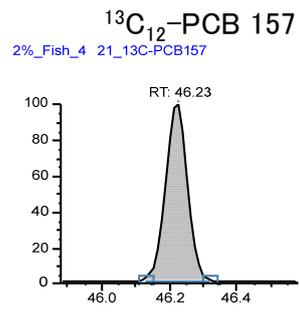
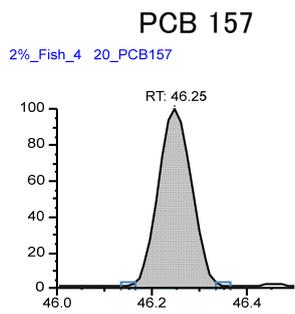
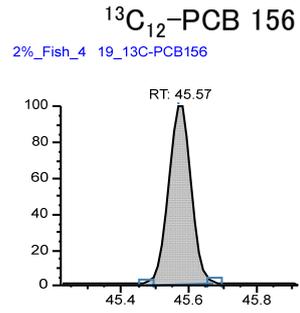
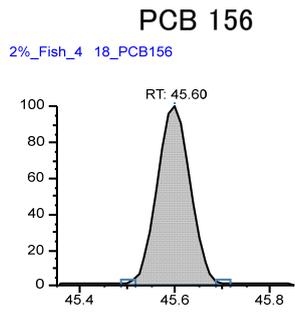
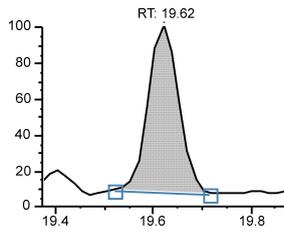
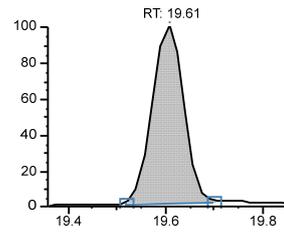


図 5 ブリの SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

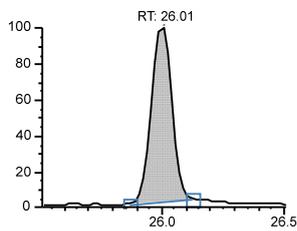
2,3,7,8-TeCDD
60%_Beef_2_03_2378TCDD



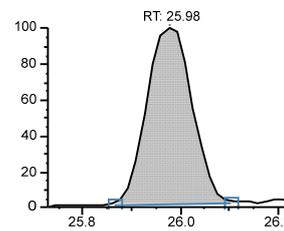
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD
60%_Beef_2_02_13C-2378TCDD



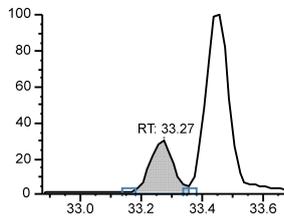
1,2,3,7,8-PeCDD
60%_Beef_2_10_12378PeCDD



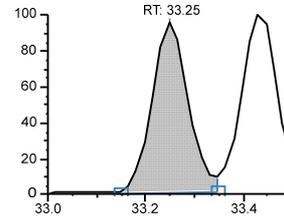
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD
60%_Beef_2_09_13C-12378PeCDD



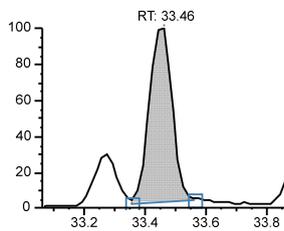
1,2,3,4,7,8-HxCDD
60%_Beef_2_18_123478HxCDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD
60%_Beef_2_17_13C-123478HxCDD



1,2,3,6,7,8-HxCDD
60%_Beef_2_20_123678HxCDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD
60%_Beef_2_19_13C-123678HxCDD

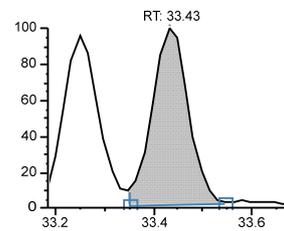
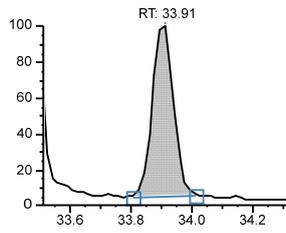
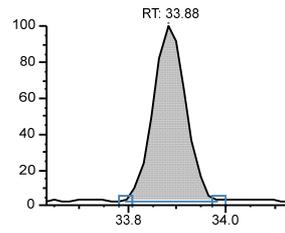


図 6 牛肉の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs)

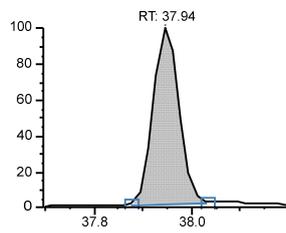
1,2,3,7,8,9-HxCDD
60%_Beef_2 24_123789HxCDD



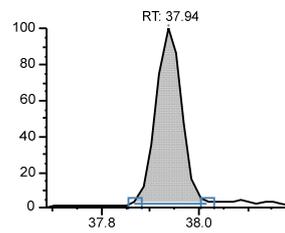
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
60%_Beef_2 23_13C-123789HxCDD



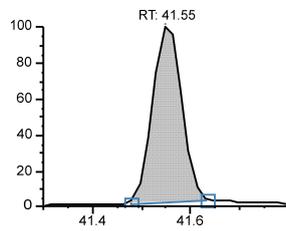
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
60%_Beef_2 30_1234678HpCDD



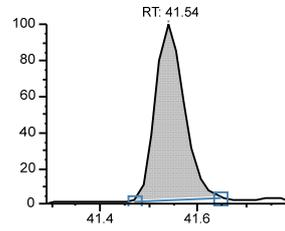
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
60%_Beef_2 29_13C-1234678HpCDD



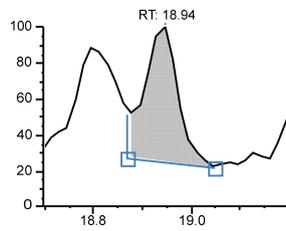
OCDD
60%_Beef_2 34_OCDD



$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
60%_Beef_2 33_13C-OCDD



2,3,7,8-TeCDF
60%_Beef_2 05_2378TCDF



$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF
60%_Beef_2 04_13C-2378TCDF

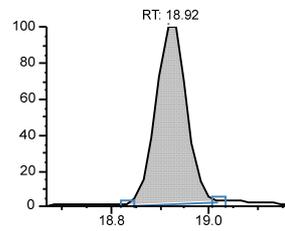
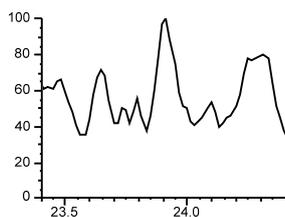
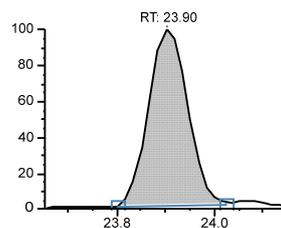


図 6 牛肉の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

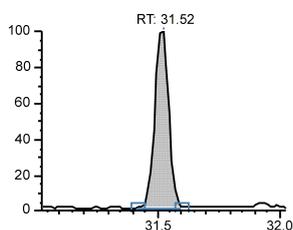
1,2,3,7,8-PeCDF
60%_Beef_2_08_12378PeCDF



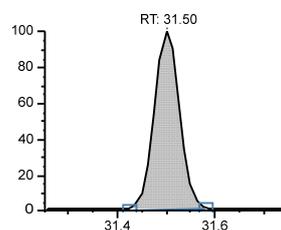
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF
60%_Beef_2_07_13C-12378PeCDF



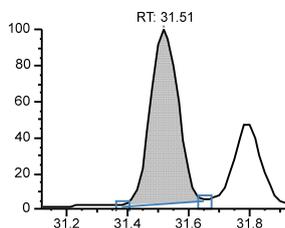
2,3,4,7,8-PeCDF
60%_Beef_2_12_23478PeCDF



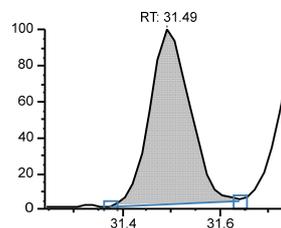
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF
60%_Beef_2_11_13C-23478PeCDF



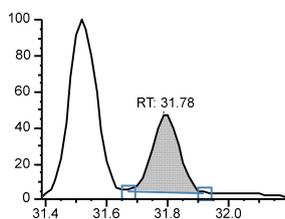
1,2,3,4,7,8-HxCDF
60%_Beef_2_14_123478HxCDF



$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF
60%_Beef_2_13_13C-123478HxCDF



1,2,3,6,7,8-HxCDF
60%_Beef_2_16_123678HxCDF



$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF
60%_Beef_2_15_13C-123678HxCDF

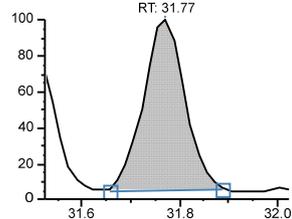


図 6 牛肉の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

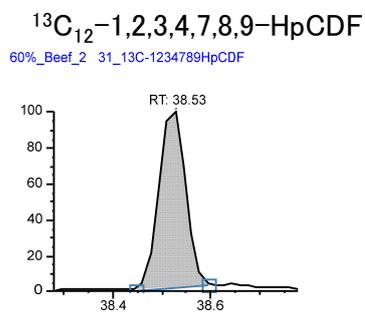
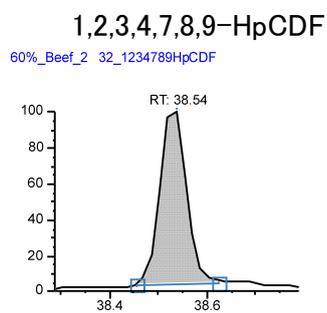
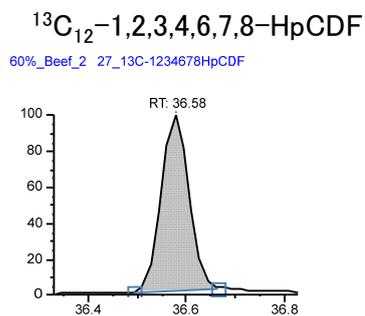
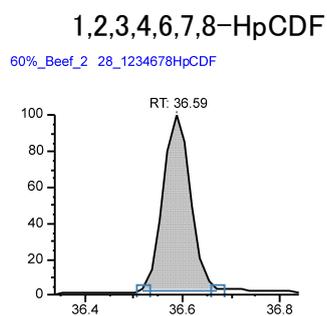
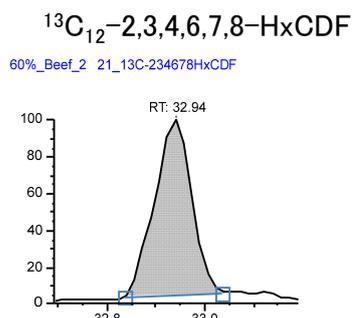
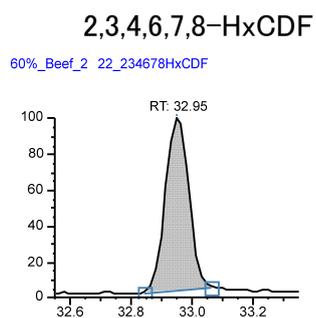
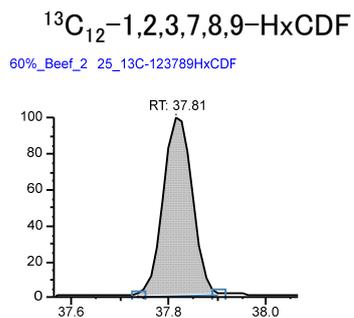
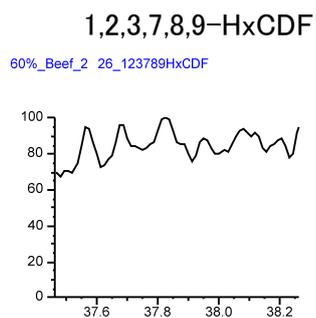


図 6 牛肉の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

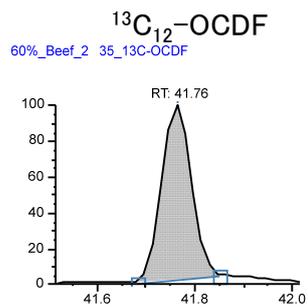
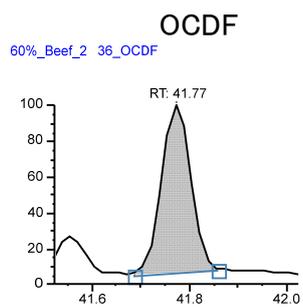


図 6 牛肉の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

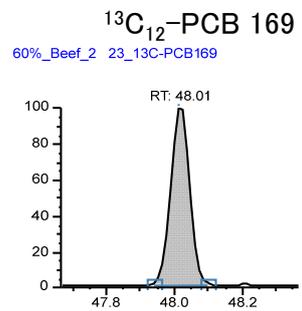
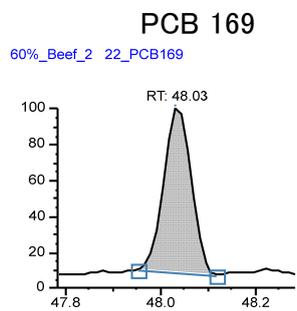
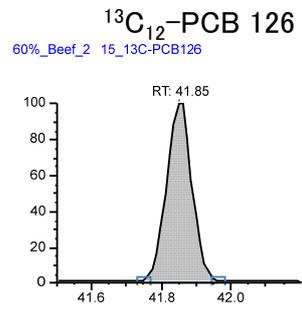
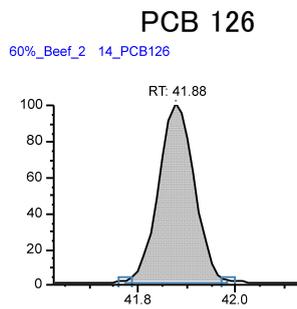
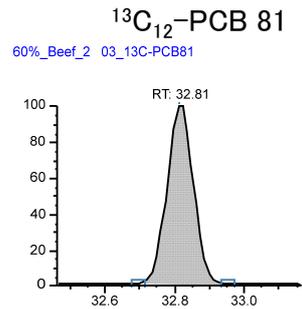
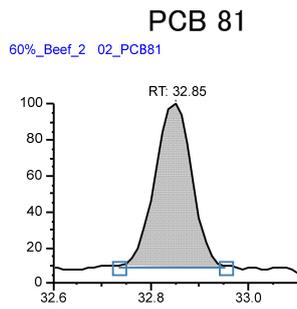
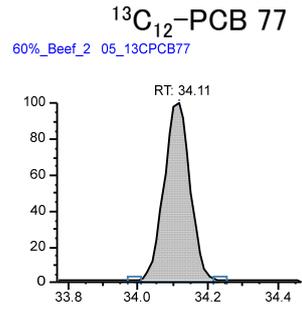
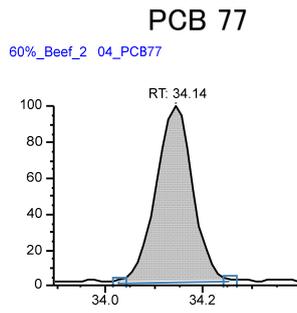


図 7 牛肉の SRM クロマトグラム (Co-PCBs)

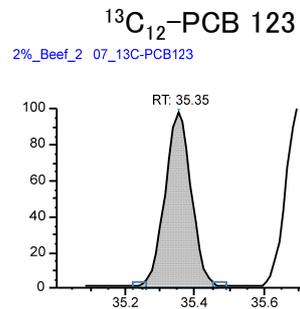
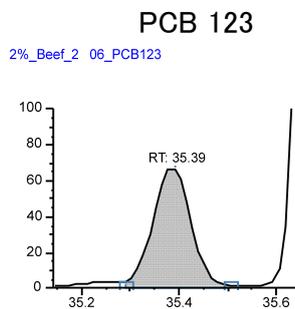
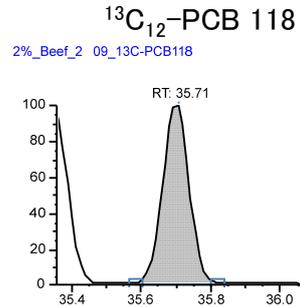
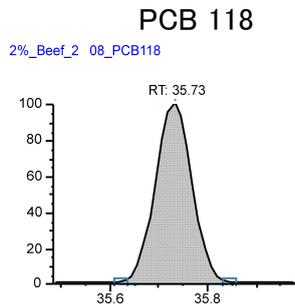
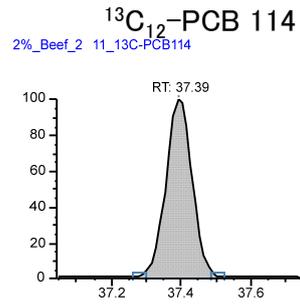
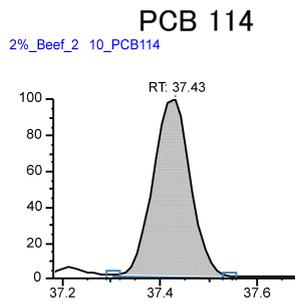
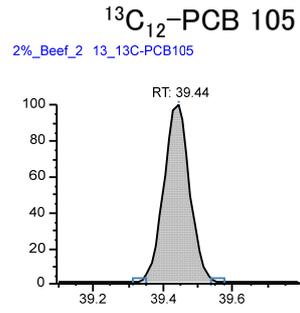
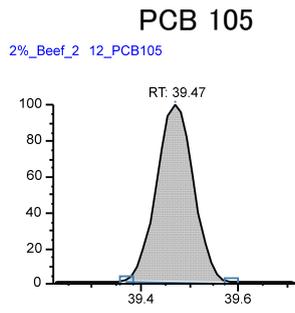


図 7 牛肉の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

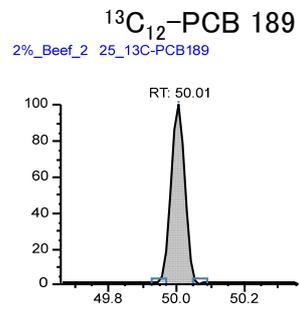
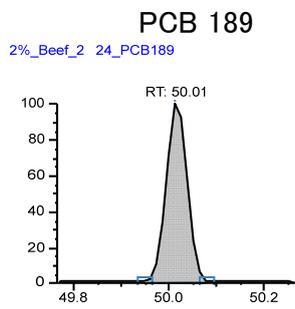
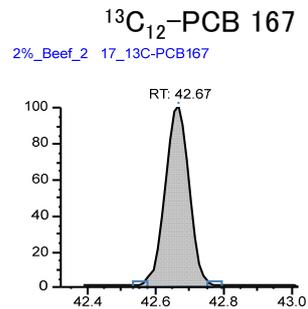
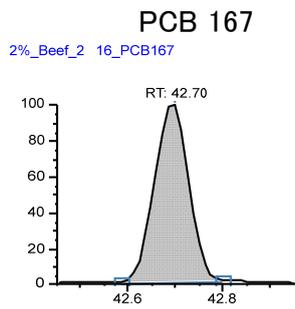
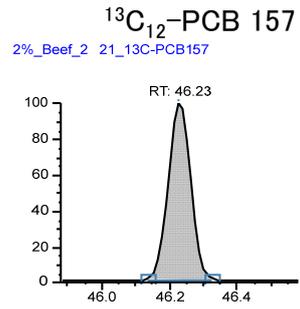
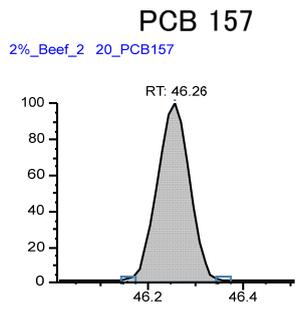
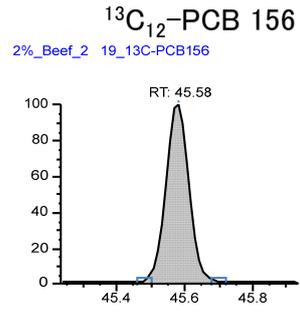
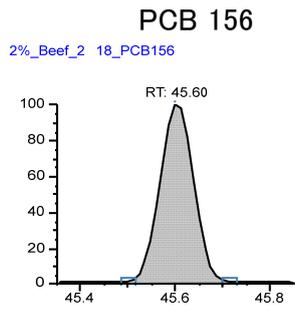


図 7 牛肉の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

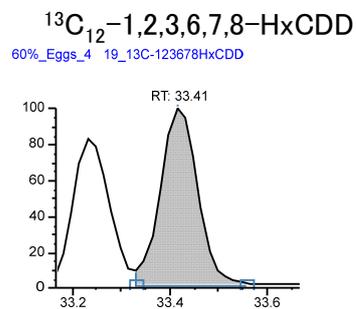
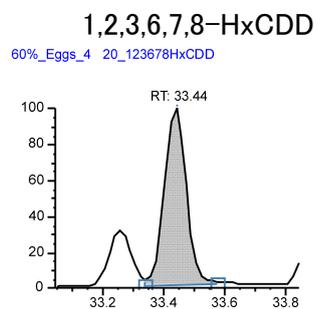
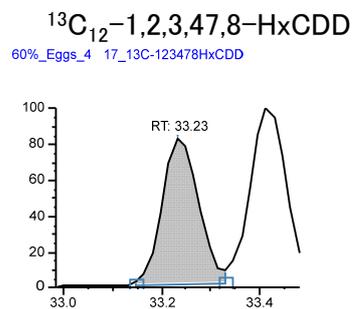
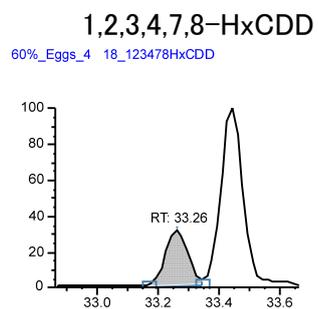
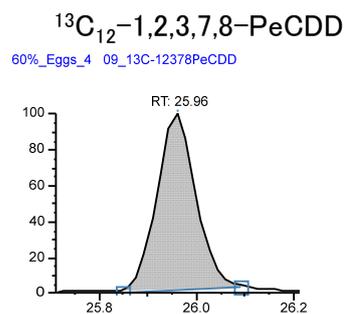
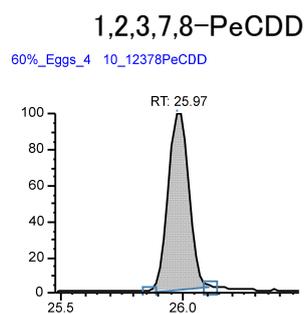
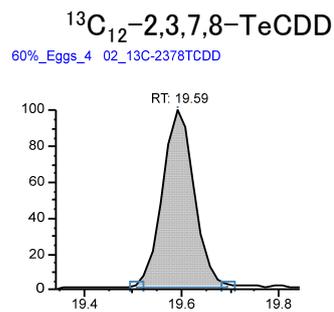
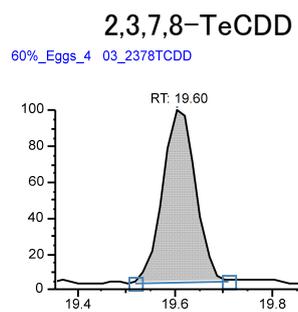
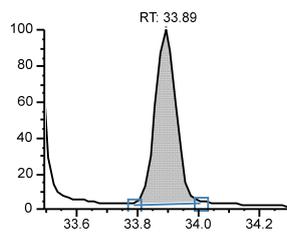
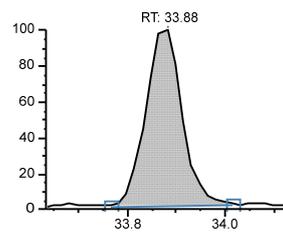


図 8 鶏卵の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs)

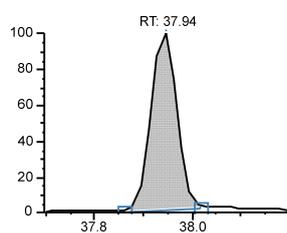
1,2,3,7,8,9-HxCDD
60%_Eggs_4_24_123789HxCDD



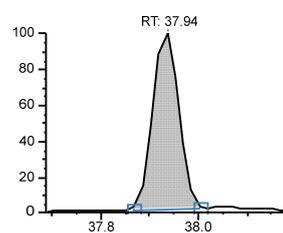
¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDD
60%_Eggs_4_23_13C-123789HxCDD



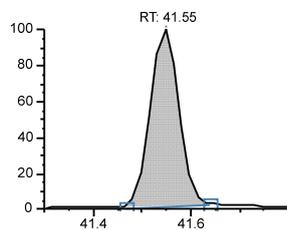
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
60%_Eggs_4_30_1234678HpCDD



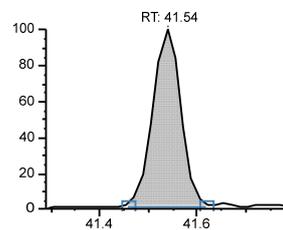
¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
60%_Eggs_4_29_13C-1234678HpCDD



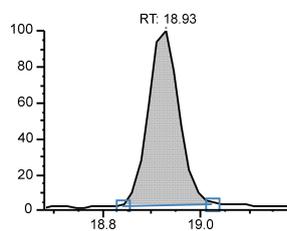
OCDD
60%_Eggs_4_34_OCDD



¹³C₁₂-OCDD
60%_Eggs_4_33_13C-OCDD



2,3,7,8-TeCDF
60%_Eggs_4_05_2378TeCDF



¹³C₁₂-2,3,7,8-TeCDF
60%_Eggs_4_04_13C-2378TeCDF

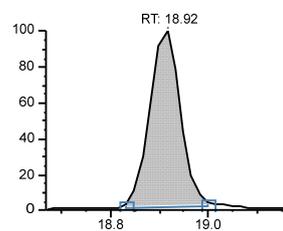


図 8 鶏卵の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

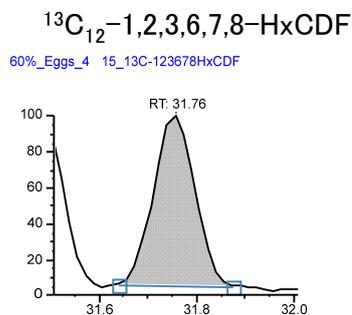
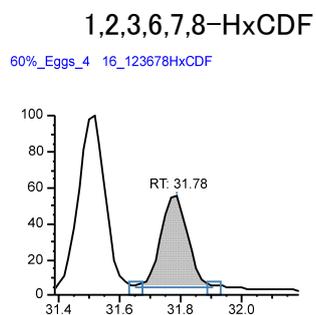
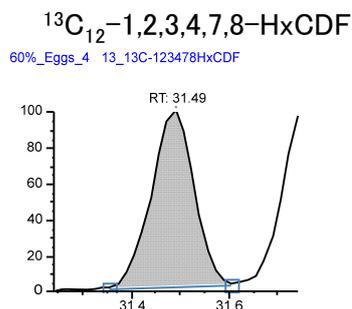
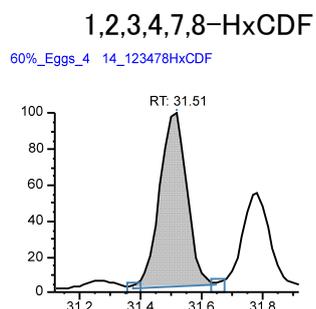
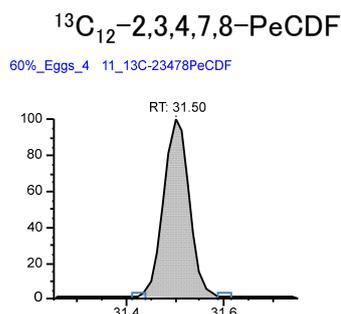
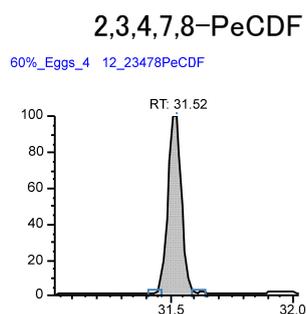
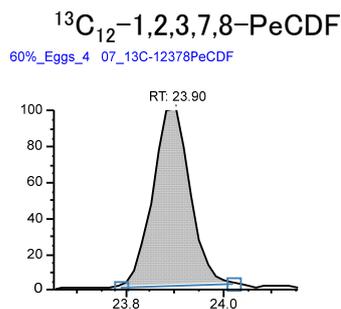
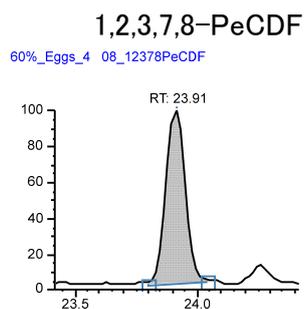
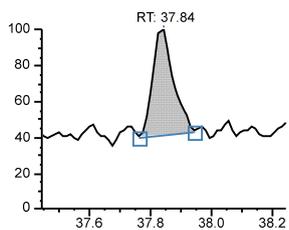


図 8 鶏卵の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

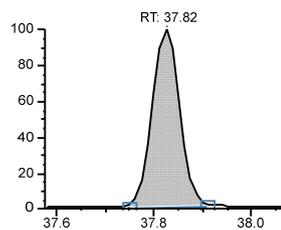
1,2,3,7,8,9-HxCDF

60%_Eggs_4 26_123789HxCDF



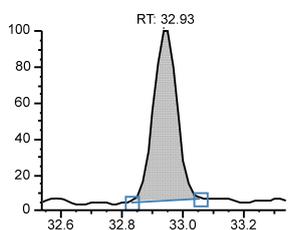
¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDF

60%_Eggs_4 25_13C-123789HxCDF



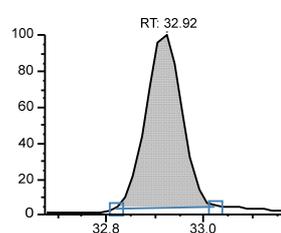
2,3,4,6,7,8-HxCDF

60%_Eggs_4 22_234678HxCDF



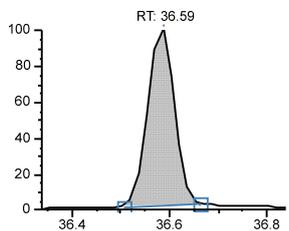
¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-HxCDF

60%_Eggs_4 21_13C-234678HxCDF



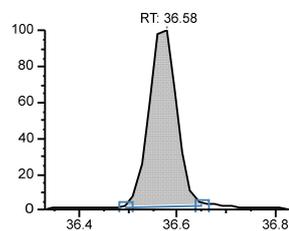
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

60%_Eggs_4 28_1234678HpCDF



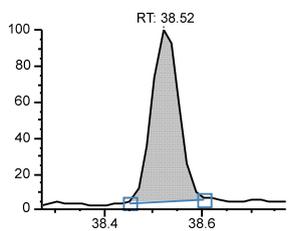
¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF

60%_Eggs_4 27_13C-1234678HpCDF



1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

60%_Eggs_4 32_1234789HpCDF



¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

60%_Eggs_4 31_13C-1234789HpCDF

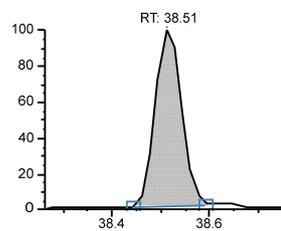


図 8 鶏卵の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

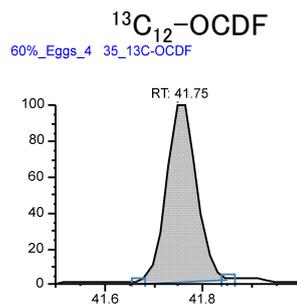
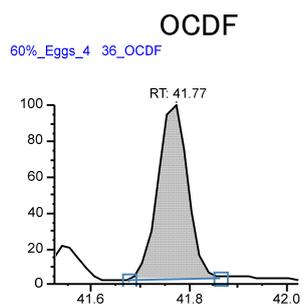


図 8 鶏卵の SRM クロマトグラム(PCDD/PCDFs) (つづき)

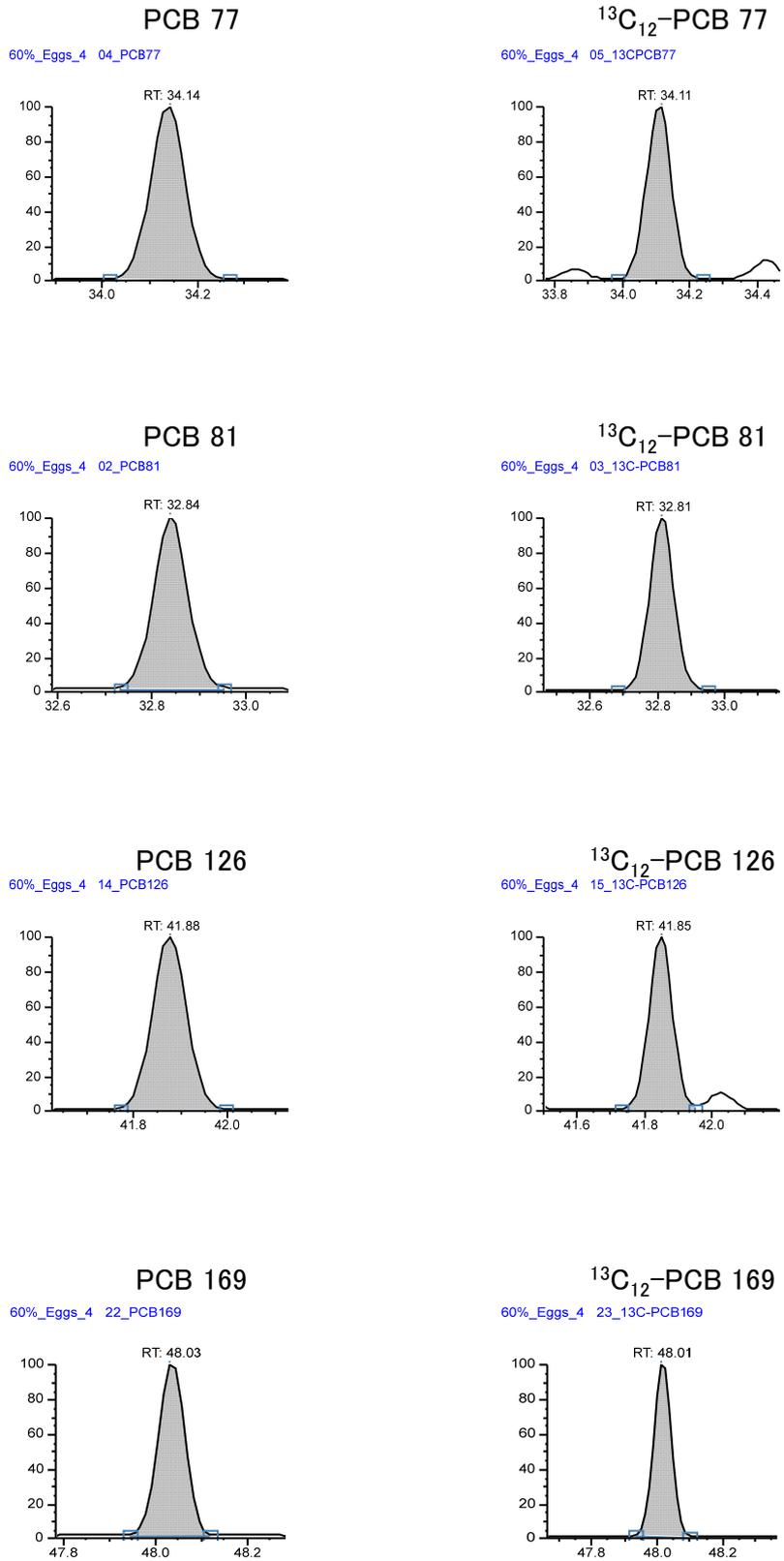


図 9 鶏卵の SRM クロマトグラム (Co-PCBs)

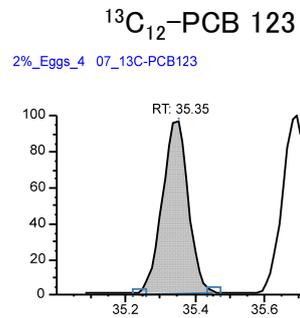
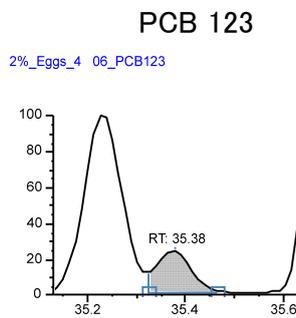
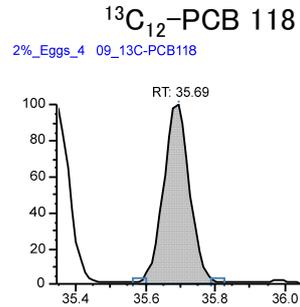
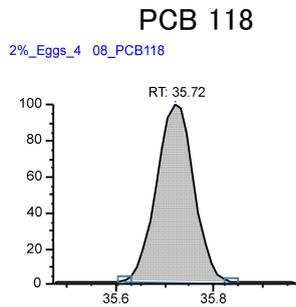
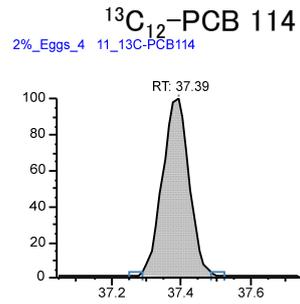
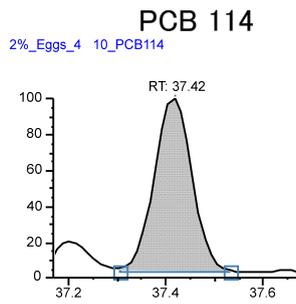
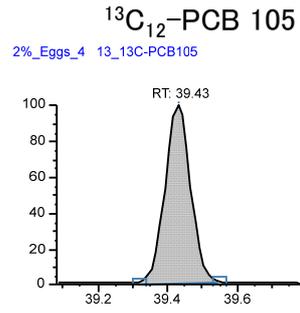
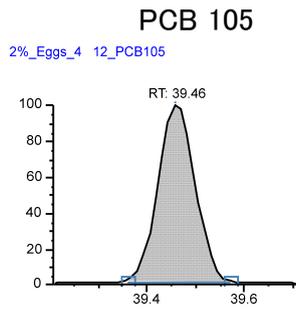


図 9 鶏卵の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

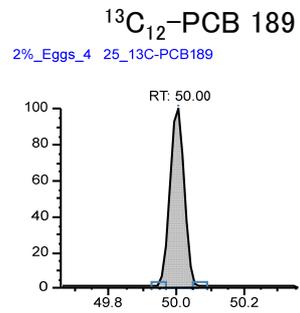
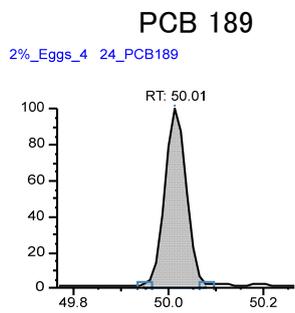
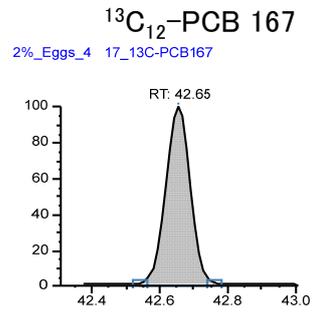
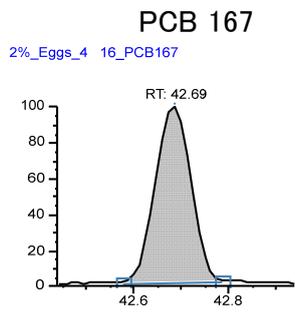
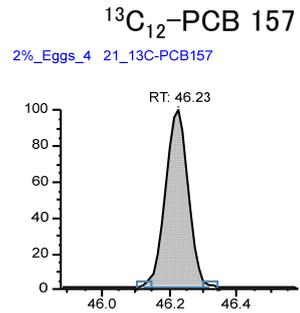
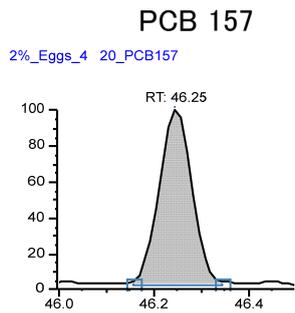
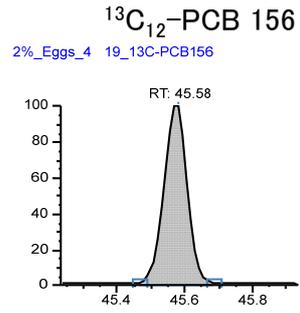
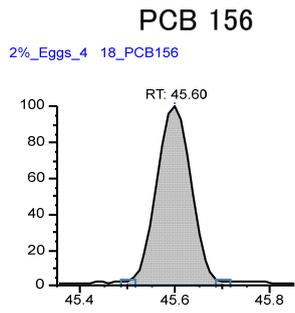


図 9 鶏卵の SRM クロマトグラム (Co-PCBs) (つづき)

Ⅱ．分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-2) LC-MS/MS による食品中のベンゾトリアゾール系

紫外線吸収剤の分析法の検討

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-2) LC-MS/MSによる食品中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討

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

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(BT)は、難分解性及び蓄積性を有し、毒性が懸念されている。わが国では、化審法の第1種特定化学物質や監視化学物質に指定されているBTもある。また、国際条約(POPs条約)の規制対象物質への追加が採択されたBTもあり、わが国においても、規制の対象となる予定である。そこで、本研究では、食品中のBTのリスク管理の必要性を検討することを目的として、食品中のBTの汚染実態や摂取量推定に必要な分析法の開発を進めている。前年度は、LC-MS/MSを用いたBT分析法の測定条件及び測定感度について検討した。本年度は、LC-MS/MSを用いたBT分析法の前処理法を検討し、魚試料を対象とした添加回収試験を実施した。試料はメタノールで抽出し、*n*-ヘキサンと2 w/v%塩化ナトリウム溶液を加えて液-液分配した後、5%含水シリカゲルカラムとフロリジルミニカラムで精製した。測定条件として分析カラムにODSカラムを、移動相に蒸留水、メタノール及び5 mMギ酸アンモニウム溶液を用いたステップワイズ法で、イオン化はESIのポジティブモードを用いた。検討した前処理法を用いて魚試料4食品を対象とした添加回収試験を行った結果、9種のBTで良好な真度(76.8%~114.0%)と併行精度(<12%)が認められた。また、本法による試料中の定量限界値は0.4 ng/gであった。

研究協力者

埼玉県衛生研究所

中代智菜美、今井 浩一

A. 研究目的

紫外線吸収剤は、紫外線による劣化を防ぐ目的として塗料やプラスチック製品等に使用されている。特に、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(BT)は、紫外線吸収能力が優れており、世界的に広く使用されている。

わが国では、2007年に2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール(UV-320)が難分解性、高蓄積性及び長期毒性があるとして、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1種特定化学物質に指定され、その製造、輸入及び使用が原則禁止されている¹⁾。また、2004年には2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール(UV-327)、2006年には2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(ブタン-2-イル)-4-*tert*-ブチルフェノール(UV350)が同法の監視化学物質に指定され、製造、輸入数量及び用途を毎年届け出る義務が生じている²⁾。さらに、2023年5月には2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-*tert*-ペンチルフェノール(UV-328)が生物や環境に悪影響を与える懸念

があるとして、国際条約 (POPs 条約) の規制対象物質への追加が採択された³⁾。同年 11 月には製品等に含有される UV-328 の日本国民の健康影響に関するリスク評価の結果が報告され⁴⁾、今後、わが国においても、規制の対象となる予定である⁵⁾。UV-320、UV-327、UV-350 及び UV-328 以外の BT は、これら 4 化合物に類似した化学構造を有するにもかかわらず、使用や製造に関しての規制はない。

UV-320 は難分解性かつ高蓄積性であるほか、PPAR α シグナルを介して肝毒性を誘発することが報告されている⁶⁾。未規制の BT についても、類似した物理化学的な性質を有し、同様の毒性を持つ可能性があり、河川水、海水や食品、特に魚介類の汚染が懸念されている。さらに、ヒト母乳中から BT を検出したという報告もあり^{7)・8)}、食品からの暴露も懸念されるが、BT によるヒトへの健康影響評価や汚染実態についての詳細は、まだ解明されていない。

有害物質の摂取量低減の施策等によるリスク管理を検討するためには、実態調査や摂取量推定は欠かせない。河川水及び底質の BT 汚染実態については多数報告されているが^{9)~14)}、魚介類の BT 汚染実態については報告が少ない^{15)~19)}。また、これらの報告では、UV-320、UV-327 及び UV-328 を主として 4 化合物程度を分析対象としている場合が多く、多数ある BT を網羅していない。

本研究では魚介類等の食品中の BT のリスク管理の必要性を検討することを目的として、魚介類を対象とした LC-MS/MS を用いた BT 分析法について検討する。本年度は LC-MS/MS 測定のための前処理法として液-液分配や固相抽出カラムによる精製を検討し、魚試料を対象とした添加回収試験を実施した。

B. 研究方法

1. 分析対象化合物

本検討では、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチルフェノール (UV-P)、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-ブチルフェノール (UV-PS)、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(プロパ-2-エン-1-イル)フェノール (UV-9)、2-[3-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]エチル 2-メチルプロパ-2-エノアート (UV-090)、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(2-フェニルプロパン-2-イル)フェノール (UV-234)、UV-320、2-(tert-ブチル)-4-メチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール (UV-326)、UV-327、UV-328、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール (UV-329)、UV-350、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-{[3-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-2-ヒドロキシ-5-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル]メチル}-4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェノール (UV-360) 及び 2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(2-フェニルプロパン-2-イル)-4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェノール (UV-928) の全 13 化合物 (図 1) を分析対象とした。

2. 試薬

1) 標準品

UV-P: 純度 100.0% (AccuStandard 製)

UV-PS: 純度 100.0% (AccuStandard 製)

UV-9: 純度 100.0% (AccuStandard 製)

UV-090: 純度 99.79% (Toronto Research Chemicals 製)

UV-234: 純度 99.9% (AccuStandard 製)

UV-320: 純度 100.0% (AccuStandard 製)

UV-326: 純度 100.0% (富士フィルム和光純薬製)

UV-327: 純度 100.0% (AccuStandard 製)

UV-328: 純度 98.0% (AccuStandard 製)

UV-329:純度 98.0%(AccuStandard 製)
UV-350:純度 97.52%(Toronto Research Chemicals 製)
UV-360:純度 98%(Toronto Research Chemicals 製)
UV-928:純度 98%(BLD pharm 製)
UV-P d_3 :純度 99.6%(林純薬工業製)
UV-PS d_4 :純度 99.7%(ASCA GmbH 製)
UV-234 d_4 :純度 99.7%(ASCA GmbH 製)
UV-320 d_4 :純度 99.8%(ASCA GmbH 製)
UV-326 d_3 :純度 98.9%(林純薬工業製)
UV-327 d_3 :純度 99.8%(ASCA GmbH 製)
UV-328 d_4 :純度 99.8%(ASCA GmbH 製)
UV-329 d_4 :純度 98.0%(ASCA GmbH 製)
UV-350 d_4 :純度 99.4%(ASCA GmbH 製)
UV-928 d_4 :純度 98.9%(ASCA GmbH 製)

2) その他試薬

アセトン:残留農薬試験・PCB 試験用(関東化学製)

n-ヘキサン:残留農薬試験・PCB 試験用(関東化学製)

酢酸エチル:残留農薬試験・PCB 試験用(関東化学製)

塩化ナトリウム:試薬特級(富士フィルム和光純薬製)

5%含水シリカゲル:環境分析用(富士フィルム和光純薬製)

フロリジルミニカラム:InertSep FL-PR 2g/12 mL(GL Sciences 製)

メタノール:HPLC 用(関東化学製)

蒸留水:HPLC 用(関東化学製)

ギ酸アンモニウム:特級(富士フィルム和光純薬製)

3. 標準原液・標準溶液の調製

UV-360 以外の標準原液:各標準品 20 mg を精秤し、アセトンで溶解して 1000 mg/L 溶液を調製した。

UV-360 標準原液:標準品 20 mg を精秤し、アセトンで溶解して 100 mg/L 溶液を調製した。

安定同位体標識化合物標準原液:各標準品 2.5~5 mg を精秤し、アセトンで溶解して 500 mg/L 溶液を調製した。

検量線用混合標準溶液:各標準原液をメタノールで適宜希釈し、0.02~1 $\mu\text{g/L}$ の混合標準溶液を調製した。この混合標準溶液には、定容前に内標準物質として安定同位体標識化合物を 0.4 $\mu\text{g/L}$ となるように添加して調製した。

添加用混合標準溶液:各標準原液をメタノールで適宜希釈して、20 $\mu\text{g/L}$ 混合標準溶液を調製した。

添加回収試験用混合標準溶液:各標準原液をメタノールで適宜希釈して、2 $\mu\text{g/L}$ 混合標準溶液を調製した。この混合標準溶液には、定容前に内標準物質として安定同位体標識化合物を 20 $\mu\text{g/L}$ となるように添加して調製した。

4. 試料

魚試料(マグロ、タラ、アジ及びサバ)は、関東地区のスーパーマーケットで購入した。試料は筋肉部を採取した後、細切均一化した。

5. 機器

LC:ACQUITY Premier(Waters 製)

MS/MS:Xevo TQ-XS(Waters 製)

データ処理:MassLynx Ver.4.1(Waters 製)

6. LC-MS/MS 測定

1) LC 条件

① 標準溶液を用いた検討

カラム:InertSustain C18(GL Sciences 製)

(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μm)

移動相流速:0.2 mL/min

注入量: 5 μ L

カラム温度: 40°C

移動相:

A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

| 時間(分) | A (%) | B (%) | C (%) |
|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 10 | 89 | 1 |
| 27.5 | 10 | 89 | 1 |
| 27.6 | 0 | 99 | 1 |
| 58.0 | 0 | 99 | 1 |
| 58.1 | 10 | 89 | 1 |
| 65.0 | 10 | 89 | 1 |

測定時間: 65 分

② 魚試料を用いた検討

カラム: UHPLC PEEK Column InertSustain C18 (GL Sciences 製)

(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μ m)

移動相流速: 0.2 mL/min

注入量: 5 μ L

カラム温度: 40°C

移動相:

A 液: 蒸留水

B 液: メタノール

C 液: 5 mM ギ酸アンモニウム溶液

| 時間(分) | A (%) | B (%) | C (%) |
|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 9 | 90 | 1 |
| 27.0 | 9 | 90 | 1 |
| 27.1 | 0 | 99 | 1 |
| 60.0 | 0 | 99 | 1 |
| 60.1 | 9 | 90 | 1 |
| 67.0 | 9 | 90 | 1 |

測定時間: 67 分

2) MS 条件

測定モード: 選択反応モニタリング (SRM)

イオン化法: ESI(+)

キャピラリー電圧: 3.0 kV

イオン源温度: 150°C

脱溶媒温度: 500°C

コーンガス: 窒素 150 L/hr

脱溶媒ガス: 窒素 1000 L/hr

コリジョンガス: アルゴン 0.15 mL/min

定量イオン及び定性イオン:

UV-P: m/z 226 \rightarrow 120 [30 V/15 eV]

m/z 226 \rightarrow 107 [30 V/20 eV]

UV-PS: m/z 268 \rightarrow 212 [40 V/20 eV]

m/z 268 \rightarrow 57 [40 V/25 eV]

UV-9: m/z 266 \rightarrow 119 [40 V/20 eV]

m/z 266 \rightarrow 91 [40 V/30 eV]

UV-090: m/z 324 \rightarrow 238 [30 V/15 eV]

m/z 324 \rightarrow 91 [30 V/30 eV]

UV-234: m/z 448 \rightarrow 119 [40 V/30 eV]

m/z 448 \rightarrow 370 [40 V/20 eV]

UV-320: m/z 324 \rightarrow 268 [30 V/20 eV]

m/z 324 \rightarrow 212 [30 V/25 eV]

UV-326: m/z 316 \rightarrow 260 [30 V/20 eV]

m/z 318 \rightarrow 262 [30 V/20 eV]

UV-327: m/z 358 \rightarrow 302 [40 V/20 eV]

m/z 360 \rightarrow 304 [40 V/20 eV]

UV-328: m/z 352 \rightarrow 282 [30 V/20 eV]

m/z 352 \rightarrow 71 [30 V/25 eV]

UV-329: m/z 324 \rightarrow 212 [30 V/25 eV]

m/z 324 \rightarrow 57 [30 V/25 eV]

UV-350: m/z 324 \rightarrow 268 [30 V/20 eV]

m/z 324 \rightarrow 212 [30 V/25 eV]

UV-360: m/z 659 \rightarrow 336 [30 V/20 eV]

m/z 659 \rightarrow 224 [30 V/30 eV]

UV-928: m/z 442 \rightarrow 364 [30 V/25 eV]

m/z 442 \rightarrow 252 [30 V/30 eV]

UV-P d_3 : m/z 229 \rightarrow 120 [30 V/15 eV]

m/z 229 \rightarrow 110 [30 V/20 eV]

UV-PS d_4 : m/z 272 \rightarrow 216 [40 V/20 eV]

m/z 272→57 [40 V/25 eV]
UV-234 d_4 : m/z 452→374 [40 V/20 eV]
 m/z 452→119 [40 V/30 eV]
UV-320 d_4 : m/z 328→272 [30 V/20 eV]
 m/z 328→216 [30 V/25 eV]
UV-326 d_3 : m/z 319→263 [30 V/20 eV]
 m/z 321→265 [30 V/20 eV]
UV-327 d_3 : m/z 361→305 [40 V/20 eV]
 m/z 363→307 [40 V/20 eV]
UV-328 d_4 : m/z 356→286 [30 V/20 eV]
 m/z 356→71 [30 V/25 eV]
UV-329 d_4 : m/z 328→216 [30 V/25 eV]
 m/z 328→57 [30 V/25 eV]
UV-350 d_4 : m/z 328→272 [30 V/20 eV]
 m/z 328→216 [30 V/25 eV]
UV-928 d_4 : m/z 446→368 [30 V/25 eV]
 m/z 446→256 [30 V/30 eV]
上段: 定量イオン 下段: 定性イオン
[コーン電圧/コリジョンエネルギー]

7. 検量線及び定量

検量線用混合標準系列は BT の濃度が 0.02、0.04、0.2、0.4、1 $\mu\text{g/L}$ 、安定同位体標識化合物の濃度がそれぞれ 0.4 $\mu\text{g/L}$ となるように標準原液をメタノールで希釈して調製した。試験溶液調製法の検討では絶対検量線法により BT を定量した。添加回収試験では、安定同位体標識化合物を用いた内部標準法により BT を定量した。

8. 試験溶液の調製

1) 抽出

均一化した試料 5.0 g をポリプロピレン製遠心管に量り採り、メタノール 30 mL を加えてホモジナイズした後、毎分 3,500 回転で 5 分間遠心分離し、上清を分取した。残留物にメタノール 30 mL を加えて同様に操作し、得られた上清を合わせ、メタノールを加えて正確に 100 mL とした。この溶液から正確に

20 mL を採り、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。これに *n*-ヘキサン 30 mL 及び 2 w/v% 塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて振とう抽出した後、*n*-ヘキサン層を分取した。残留物に *n*-ヘキサン 30 mL を加えて同様に操作し、*n*-ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウム 2 g を加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した後、40°C 以下で約 1 mL まで濃縮した。この残留物に *n*-ヘキサン 1 mL を加えて溶解した。

2) 精製

① 5% 含水シリカゲルカラム

コック付きの長さ 30 cm、内径 10 mm のガラスカラムに 5% 含水シリカゲル 5 g を *n*-ヘキサンを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウム 1 g を積層した。このカラムに、*n*-ヘキサン 40 mL を注入し、流出液は捨てた。これに、1) で得られた溶液を注入した後、10 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 mL で溶出させた。負荷液及び溶出液を合わせて 40°C 以下で約 1 mL まで濃縮した。この残留物に *n*-ヘキサン 1 mL を加えて溶解した。

② フロリジルミニカラム

InertSep FL-PR (2 g/12 mL) に *n*-ヘキサン 10 mL を注入し、流出液は捨てた。このカラムに 2) ① で得られた溶液を注入し、負荷液を捨てた後、5 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 25 mL で溶出させた。溶出液を 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した後、メタノールで正確に 10 mL にして試験溶液とした。

9. 添加回収試験

添加回収試験用混合標準溶液を魚試料 (マグロ、タラ、アジ及びサバ: 各 5.0 g) に添加し、B. 研究方法の 8. 試験溶液の調製 (図 2) に従って添加回収試験を実施した。

BT の添加濃度は、定量限界値濃度 (0.4 ng/g) とした。これに伴い、安定同位体標識化合物についても、それぞれ 4 ng/g となるように添加した。真度は安定同位体標識化合物で補正後の定量値から算出した。なお、安定同位体標識化合物を入手できなかった UV-9、UV-090 及び UV-360 については、各保持時間や Log Pow が近似している UV-PS、UV-P 及び UV-328 でそれぞれ補正した。安定同位体標識化合物の回収率は、添加回収試験溶液と添加相当濃度の溶媒希釈標準溶液のレスポンス比により算出した。ブランク試料から BT が定量された場合は、添加試料から定量値を差し引いて真度を求めた。

C. 研究結果及び考察

1. 標準溶液を用いた試験溶液調製法の検討

はじめに、標準溶液を用いて前処理法について検討した。なお、本検討は絶対検量線法により実施した。

1) 抽出条件の検討

魚類試料を対象とした BT 分析法の抽出では、アセトン及び *n*-ヘキサン混液を用いた高速溶媒抽出 (ASE)¹⁸⁾、エタノールを用いた加熱流下式高速抽出¹⁹⁾、ジクロロメタン及びアセトン混液を用いたソックスレー抽出による方法^{15)、16)}及びアセトンを用いたホモジナイズ抽出による方法¹⁷⁾の報告がある。本研究ではこのうち、簡便かつ迅速な方法であるホモジナイズ抽出による方法を検討した。分析対象とした 13 種の BT は、Log Pow = 4.30 (UV-P) ~ 14.35 (UV-360) の脂溶性の高い物質であるため、抽出溶媒にはアセトンを採用し、30 mL で 2 回抽出することとした。

2) 有機溶媒への転溶条件の検討

BT 抽出液から有機溶媒への転溶条件としては、*n*-ヘキサンと塩化ナトリウム溶液との液-液分配を用いた報告がある^{17)、18)}。そこで、本検討では有機溶媒に転溶する際の塩化ナトリウム溶液の添加量、添加濃度及び転溶に用いる有機溶媒について BT 混合標準溶液を用いて検討した。

① 塩化ナトリウム溶液の添加量

はじめに、塩化ナトリウム溶液の添加量について検討した。アセトン 60 mL に 100 µg/L 混合標準溶液を 0.1 mL 添加し、2 w/v% 塩化ナトリウム溶液 (300 mL、100 mL 又は 60 mL) を加え、*n*-ヘキサン 30 mL で 3 回振とう抽出し、回収率を比較した (表 1)。その結果、2 w/v% 塩化ナトリウム溶液の添加量によらず、良好な回収率 (300 mL:72.3% ~ 110.1%、100 mL:78.5% ~ 104.2%、60 mL:80.2% ~ 129.0%) が得られた。そこで、塩化ナトリウム溶液の添加量は、60 mL を採用した。

② 塩化ナトリウム溶液の添加濃度

次に、塩化ナトリウム溶液の添加濃度について検討した。アセトン 60 mL に 100 µg/L 混合標準溶液を 0.1 mL 添加し、0 w/v%、1 w/v%、2 w/v%、5 w/v% 又は 10 w/v% の各濃度の塩化ナトリウム溶液 60 mL を加え、*n*-ヘキサン 30 mL で 3 回振とう抽出し、回収率を比較した (表 2)。その結果、2 w/v% 又は 5 w/v% 塩化ナトリウム溶液を用いた場合に良好な回収率 (2 w/v% : 79.1% ~ 126.0%、5 w/v% : 72.3% ~ 106.7%) が認められた。5 w/v% 塩化ナトリウム溶液と比較して、2 w/v% 塩化ナトリウム溶液の方がより回収率が高い化合物が多かったため、塩化ナトリウム溶液の添加濃度は 2w/v% を採用した。

③ 転溶に用いる有機溶媒

最後に、転溶に用いる有機溶媒について *n*-ヘキサンと酢酸エチルを用いて検討した。アセトン 60 mL に 100 µg/L 混合標準溶液を 0.1 mL 添加し、2 w/v% 塩化ナトリウム溶液 60 mL を加え、*n*-ヘキサン又は酢酸エチル 30 mL で 3 回振とう抽出し、回収率を比較した(表 3)。*n*-ヘキサンでは、良好な回収率が認められた(80.2%~129.0%)。一方で、酢酸エチルでは一部の BT において回収が得られなかった(1.4%~114.2%)。また、*n*-ヘキサン転溶時の転溶回数における BT の回収率について検討した結果、UV-P 及び UV-360 以外の BT については、転溶操作を 1 回実施することで概ね 100% 回収されたものの、2 回目でも少なからず回収されている BT が複数あった(図 3)。したがって、転溶に用いる有機溶媒には *n*-ヘキサンを採用し、*n*-ヘキサンによる転溶操作は 2 回とした。

3) カラムによる精製の検討

食品中の BT 分析法のカラム精製法として、シリカゲル^{15)~18)}、フロリジル^{8), 18)}、HLB⁸⁾ 及び NH₂¹⁹⁾などを用いた報告がある。本検討では、西野らの報告¹⁸⁾にあるシリカゲル及びフロリジルを用いた精製について検討した。

① 5%含水シリカゲルカラム

シリカゲルカラムからの BT の溶出パターンを確認するため、標準溶液を用いて検討した。10 µg/L 混合標準溶液 1 mL を乾固し、*n*-ヘキサン 2 mL に溶解して、無水硫酸ナトリウムを積層したシリカゲルカラムに負荷した。*n*-ヘキサン、5 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン又は 10 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン各 200 mL で溶出させ、シリカゲル

カラムからの溶出状況を比較した(表 4)。その結果、10 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンで溶出した場合、UV-P (179.7%)、UV-090 (47.3%) 及び UV-329 (177.0%) 以外の BT において、良好な回収率(90.8%~121.5%)が得られた。5 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンで溶出した場合についても、同等の回収が認められたが、様々な魚種への適用を考慮し、シリカゲルカラムからの溶出液は 10 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンを用いることとした。UV-P や UV-329 において回収率が 170% を超えてしまったが、操作ブランクから UV-P や UV-329 のピークは確認されておらず、その詳細については不明である。

また、シリカゲルカラムから 10 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 mL で 2 回溶出させ、その溶出状況を確認した。その結果、UV-P、UV-090 及び UV-329 以外の BT において、初めの 100 mL の溶出で概ね 100% 回収され、次の 100 mL 中に BT はほとんど検出されなかった(図 4)。

カラムによる精製において、より精製効果を得るため、シリカゲルカラムの洗浄操作について検討した。しかしながら、UV-090、UV-234、UV-326、UV-350 及び UV-360 において負荷液に 5%~10% 程度の溶出が確認された(12.2%、4.6%、5.1%、5.3% 及び 14.6%)。そこで、洗浄操作は行わずに溶出することとした。

以上の結果より、シリカゲルカラムによる精製では、負荷液として *n*-ヘキサン、溶出液として 10 vol% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 mL を採用し、負荷液と溶出液を採取することとした。

② フロリジルミニカラム

フロリジルミニカラムからの BT の溶出パターンを確認するため、過去の報告¹⁸⁾を参考

に標準溶液を用いて検討した。100 µg/L 混合標準溶液 0.25 mL を乾固し、*n*-ヘキサン 2 mL に溶解して、フロリジルミニカラムに負荷した。負荷液を捨てた後、*n*-ヘキサン又は 5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン各 35 mL で溶出させ、溶出状況を確認した(表 5)。その結果、*n*-ヘキサンによる溶出では 6 化合物に限り、良好な回収が得られた(76.1%~93.6%)。一方、5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンでは全ての化合物で良好な回収(74.7%~105.8%) が確認された。さらに、5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンの溶出液量について検討したところ、25 mL の溶出液量で良好な回収(74.3%以上) が得られることを確認した(図 5)。

次に、フロリジルミニカラムにおける洗浄操作について検討した。その結果、負荷液中に化合物の流出は認められなかった。しかし、負荷後 *n*-ヘキサン 5 mL でフロリジルミニカラムを洗浄したところ UV-320、UV-326、UV-327 及び UV-328 の 20%~50% が溶出した。そこで、*n*-ヘキサンによる洗浄操作は行わずに溶出することとした。

以上の結果より、フロリジルミニカラムによる精製では、負荷液に *n*-ヘキサン、溶出液に 5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 25 mL を採用し、溶出液を採取することとした。

2. マグロ試料を用いた試験溶液調製法の検討

標準溶液を用いて検討した前処理条件が試料マトリックス存在下においても適用可能か、マグロ試料を用いて検討した。なお、試料マトリックス由来の夾雑成分による影響を考慮し、本検討における分析カラムはメタルフリーPEEK カラムを用いた。なお、メタルフリーPEEK カラムの使用により、UV-360 の保持時間の延長が認められたことから、移動相条件を若干変更して検討を実施した。

なお、本検討は絶対検量線法により実施した。

1) 抽出条件の検討

標準溶液を用いた試験溶液調製法に従って、マグロ試料をアセトンで抽出し、*n*-ヘキサンへ転溶した後、シリカゲルカラム及びフロリジルミニカラムで精製したところ、試験溶液中に油分と疑われるメタノールに難溶性の物質が認められ、分析機器の感度低下を生じた。そこで、抽出溶媒をメタノールに変更し、抽出液を定容した後、試料 1.0 g 相当について同様に操作を行ったところ、試験溶液中の油分の残存はほとんど確認されず、分析機器の感度低下は認められなくなった。したがって、抽出溶媒をメタノールに変更して検討した。

2) 有機溶媒への転溶条件の検討

標準溶液を用いて検討した *n*-ヘキサンによる転溶条件が試料マトリックス存在下においても適用可能か、マグロ試料を用いて検討した。なお、食品中の BT 抽出液から有機溶媒への転溶条件としては、*n*-ヘキサンと塩化ナトリウム溶液 300mL との液-液分配を用いた報告^{17),18)}がある。そこで、塩化ナトリウム溶液 300 mL を用いて塩化ナトリウム溶液の添加濃度及び *n*-ヘキサンでの転溶回数を検討し、最後に塩化ナトリウム溶液の添加量を検討した。

① 塩化ナトリウム溶液の添加濃度

マグロ試料 5.0 g をメタノールで抽出し、定容した後、試料 1.0 g 相当の抽出液の溶媒を除去した。残留物に *n*-ヘキサン 30 mL を加えた後、20 µg/L 添加用混合標準溶液 0.2 mL を添加した。これに 2 w/v% 又は 5 w/v% 塩化ナトリウム溶液各 300 mL を加えて、*n*-ヘキサン 30 mL で 2 回振とう抽出

した。*n*-ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムにより脱水し、濃縮後にシリカゲルカラム及びフロリジルミニカラムで精製して回収率を比較した(表 6)。その結果、2 w/v%と 5 w/v%塩化ナトリウム溶液の回収率に大きな差は無かった(2 w/v%: 67.5%~102.3%、5 w/v%: 66.6%~108.3%)。過去の報告¹⁷⁾も考慮し、塩化ナトリウム溶液の添加濃度は 2 w/v%を採用した。

② *n*-ヘキサンによる転溶回数

同様に、試料 1.0 g 相当のメタノール抽出液の溶媒を除去した後、*n*-ヘキサン 30 mL に溶解し、20 µg/L 添加用混合標準溶液 0.2 mL を添加した。これに 2 w/v%塩化ナトリウム溶液 300 mL を加えて *n*-ヘキサン 30 mL で 1~3 回振とう抽出を行った。*n*-ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムにより脱水し、濃縮後にシリカゲルカラム及びフロリジルミニカラムで精製して回収率を比較した(表 7)。その結果、*n*-ヘキサン転溶操作 2 回で良好な回収が得られた(71.0%~104.7%)。したがって、*n*-ヘキサンによる転溶操作は 2 回を採用した。

③ 塩化ナトリウム溶液の添加量

同様に、試料 1.0 g 相当のメタノール抽出液の溶媒を除去した後、*n*-ヘキサン 30 mL に溶解し、20 µg/L 添加用混合標準溶液 0.2 mL を添加した。これに 2 w/v%塩化ナトリウム溶液(300 mL、100 mL 又は 60 mL)を加えて、2 回振とう抽出した。*n*-ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムにより脱水し、濃縮後にシリカゲルカラム及びフロリジルミニカラムで精製して回収率を比較した(表 8)。その結果、何れの 2 w/v%塩化ナトリウム溶液の添加量でも概ね良好な回収が得られた(300 mL:67.6%~95.5%、100 mL:83.2%~100.4%、60 mL: 78.8%~

106.0%)。しかしながら、2 w/v%塩化ナトリウム溶液 60 mL の添加では、若干のエマルジョンが認められたことから、2 w/v%塩化ナトリウム溶液の添加量は 100 mL を採用した。

3) カラムによる精製の検討

① 5%含水シリカゲルカラム

マグロ試料 5.0 g をメタノールで抽出し、試料 1.0 g 相当について *n*-ヘキサン転溶を行い、約 1 mL に減圧濃縮した。残留物に *n*-ヘキサン 1 mL 及び 20 µg/L 添加用混合標準溶液 0.2 mL を添加した。これをシリカゲルカラム及びフロリジルミニカラムで精製したところ、良好な回収率(82.6%~105.0%)が得られた(表 9)。シリカゲルカラムによる精製で 10 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 mL で溶出した後、さらに 10 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 50 mL で追加溶出したところ、何れの BT も溶出は確認されなかった。そこで、シリカゲルカラムによる精製の溶出液には、10 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 mL を採用した。

② フロリジルミニカラム

マグロ試料 5.0 g をメタノールで抽出し、試料 1.0 g 相当について *n*-ヘキサン転溶及びシリカゲルカラムによる精製を行い、約 1 mL に減圧濃縮した。残留物に *n*-ヘキサン 1 mL 及び 20 µg/L 添加用混合標準溶液 0.2 mL を添加した。これをフロリジルミニカラムで精製したところ、良好な回収率(83.7%~120.1%)が得られた(表 10)。

フロリジルミニカラムによる精製で 5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 25 mL で溶出した後、さらに 5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 10 mL で追加溶出したところ、何れの BT も溶出は認められなかった。そこで、フロリジルミニカラムによる精製の溶出液には、5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 25 mL を

採用した。

3. 添加回収試験

マグロ、タラ、アジ及びサバの 4 試料を用いて、実験 B. 研究方法の 8. 試験溶液の調製に従って添加回収試験(定量限界値濃度:0.4 ng/g)を実施した。なお、添加回収試験については、試料マトリックスによる影響を考慮して入手可能であった 10 種の安定同位体標識化合物を用いた内部標準法により実施した。安定同位体標識化合物を入手できなかった UV-9、UV-090 及び UV-360 については、UV-PS、UV-P 及び UV-328 でそれぞれ補正した。

添加回収試験における回収率 100%相当の溶媒標準溶液、マグロ試料のブランク試料及び添加試料の代表的なクロマトグラムを図 6-1 及び図 6-2 に示した。

今回の検討で用いた検量線(0.02、0.04、0.2、0.4、1 µg/L)の範囲において、内部標準法により作成した検量線の相関係数は、検討した何れの試料においても 0.995 以上であった(相関係数 $r = 0.997 \sim 1.000$)。

1) 選択性

ブランク試料において UV-P、UV-326、UV328、UV-329 及び UV360 については、同一保持時間に定量限界値濃度に相当するピーク強度の 1/10 以上のピークが検出された。これらは定性イオン/定量イオンの強度比が標準物質とほぼ一致したことから(80%~120%)、当該 BT がブランク試料に含まれていたものであり、妨害ピークではないと判断した。その他の BT については、同一保持時間にピークが認められても、定量限界値濃度に相当するピーク強度の 1/10 未満であったことから、今回の定量限界値濃度における定量への影響は少なく、選択

性に問題はないと考えた。

2) 真度、併行精度及び定量限界値

試料に BT が定量限界値濃度(0.4 ng/g)となるように添加回収試験用混合標準溶液を添加し、30 分間室温で放置した後、試験溶液を調製し、内部標準法による 5 併行の添加回収試験を実施した(表 11)。

UV-P 及び UV-326 は、ブランク試料において添加量 0.4 ng/g 以上、UV-329 は添加量 0.4 ng/g の半値以上の定量値を示した。これらは、添加試料の定量値からブランク試料の定量値を差し引いて真度を評価することが困難であった。この点に関しては、今後、UV-P、UV-326 及び UV-329 の含有が問題とならないブランク試料を入手して、添加回収試験を実施する予定である。また、UV-360 については、ブランク試料の定量値は添加量 0.4 ng/g を下回っていたものの、良好な真度及び併行精度が得られず、今後の検討課題である。

UV-P、UV-326、UV-329 及び UV-360 以外の 9 種の BT について、検討した 4 種類の魚試料における真度($n = 5$)は、76.8%~114.0%、併行精度は 0.7%~12.0%の良好な結果が得られた。分析対象と同じ安定同位体標識化合物により補正を行った BT については、比較的良好な真度を示した(UV-PS : 105.5% ~ 114.0%、UV-234 : 96.9% ~ 110.9%、UV-320 : 94.7% ~ 101.6%、UV-327 : 90.5% ~ 101.5%、UV-328 : 94.9% ~ 100.7%、UV-350 : 95.3% ~ 104.3%、UV-928 : 87.4% ~ 97.3%)。一方、分析対象と異なる安定同位体標識化合物により補正を行った UV-9 及び UV-090 の真度は、それぞれ 82.8%~100.9%及び 76.8%~89.7%であり、真度がやや低下した。入手可能ならば分析対象と同じ安定同位体標識化合物を用いて補正した方が良

いと考えられた。また、安定同位体標識化合物の回収率は、71.5%~85.9%であった(表 12)。

9 種の BT については、定量限界値濃度の添加回収試験において良好な結果が得られ、かつ、何れの試料においてもピークの S/N は 10 以上であった。したがって、本法における定量限界値は 9 種の BT について、0.4 ng/g と設定が可能であった。

D. 結論

魚試料中の BT 分析法として、BT を試料からメタノールで抽出し、*n*-ヘキサンと 2 w/v%塩化ナトリウム溶液を加え、*n*-ヘキサン転溶した後、シリカゲルカラムとフロリジルミニカラムで精製し、LC-MS/MS で定量及び確認する方法を開発した。

その結果、13 種のうち 9 種の BT について、定量限界値濃度 (0.4 ng/g) での添加回収試験における真度は 76.8%~114.0%、併行精度 (RSD%) は 0.7%~12.0%であった。定量限界値濃度での添加回収試験のクロマトグラムより算出した S/N は、検討した何れの試料においても S/N ≥ 10 を満たしていた。安定同位体標識化合物を用いた内部標準法により補正することで、良好な真度が認められたことから、本法による分析は可能であると考えられた。

E. 参考文献

- 1) 経済産業省 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 第 1 種特定化学物質一覧
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/specified/class1specified_chemicals_list_20240201.pdf
- 2) 経済産業省 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 監視化学物

質一覧

- https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/ippantou/monitoring_chemicals_list.pdf
- 3) Stockholm Convention Eleventh meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention
<https://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP11/tabid/9310/Default.aspx>
 - 4) 独立行政法人製品評価技術基盤機構ほか 製品含有化学物質のリスク評価 UV-328
<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001168233.pdf>
 - 5) 経済産業省 ストックホルム条約第 11 回締約国会議で新たに廃絶対象とされた物質を 化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定することについて
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/oshirase_230810.pdf
 - 6) M. Hirata-Koizumi *et al.*: Transcriptome analyses demonstrate that Peroxisome Proliferator-Activated Receptor α (PPAR α) activity of an ultraviolet absorber, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*tert*-butylphenyl) benzotriazole, as possible mechanism of their toxicity and the gender differences. *The Journal of Toxicological Sciences*, **41**, 693-700, 2016
 - 7) 中尾晃幸: 科学研究費助成事業 2021 年度研究成果報告書 母乳摂取量から推定するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤による乳児へのリスク評価
 - 8) 中尾晃幸ほか: 母乳に含まれるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の解析とその汚染原調査. 第 2 回環境化学物質 3

- 学会合同大会要旨, P-128, 2023
- 9) 吉識亮介 ほか:兵庫県内の河川および大気中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の汚染実態について. *環境化学*, **31**, 30-39, 2021
- 10) 西野貴裕 ほか:国内における化審法関連物質(ヘキサブROMシクロドデカン及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)の共同実態調査【国立環境研究所II型共同研究「国内における化審法関連物質の排出源および動態の解明」を通じて】. *環境化学*, **28**, 69-76, 2018
- 11) 木村久美子,西野貴裕:ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の分析法の検討, *第24回環境化学討論会要旨*, P-070, 2015
- 12) 栗原正憲,中田利明,飯村晃:手賀沼における底質中 HBCD 及び BUVs の鉛直分布調査. *第25回環境化学討論会要旨*, P-045, 2016
- 13) 津田泰三 ほか:GC/MS による水試料中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の定量法検討. *第2回環境化学討論会要旨*, P-126, 2017
- 14) 中尾晃幸 ほか:工業用紫外線吸収剤であるベンゾトリアゾール化合物による環境汚染実態について. *第27回環境化学討論会要旨*, 1B-08, 2018
- 15) 山口貴弘 ほか:魚介類中ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の汚染実態調査について. *大阪府立公衛研所報*, **52**, 35-40, 2014
- 16) H. Nakata, S. Murata and J. Filatreau: Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environmental Science & Technology*, **43**, 6920-6926, 2009
- 17) 津田泰三 ほか:GC/MS/MS による生物試料中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の定量法検討. *第25回環境化学討論会要旨*, P-115, 2016
- 18) 西野貴裕:環境研究総合推進費 終了研究成果報告書 5-1954 (II-2) 国内水環境における生活由来物質の蓄積実態解明、底生生物に対するリスクの評価
- 19) 堤智昭:厚生労働科学研究補助金(食の安心・安全確保推進研究事業)平成21年度分担研究報告書 (2-4) 食品中ベンゾトリアゾール類の迅速測定法の開発

F. 研究業績

1. 論文発表
特になし
2. 学会発表
特になし

表 1 *n*-ヘキサン転溶時の 2 w/v%塩化ナトリウム溶液の添加量による BT の回収率 (%)

| 標準溶液 | 2 w/v%塩化ナトリウム溶液 添加量 | | |
|--------|---------------------|--------|-------|
| | 300 mL | 100 mL | 60 mL |
| UV-P | 72.3 | 88.0 | 80.2 |
| UV-PS | 98.9 | 102.7 | 106.8 |
| UV-9 | 100.8 | 98.7 | 104.5 |
| UV-090 | 98.6 | 99.0 | 104.8 |
| UV-234 | 90.9 | 99.0 | 105.1 |
| UV-320 | 96.2 | 99.1 | 103.8 |
| UV-326 | 96.3 | 95.0 | 98.2 |
| UV-327 | 97.7 | 95.7 | 102.7 |
| UV-328 | 93.9 | 98.3 | 103.8 |
| UV-329 | 110.1 | 104.2 | 129.0 |
| UV-350 | 96.9 | 99.8 | 104.7 |
| UV-360 | 73.3 | 78.5 | 80.8 |
| UV-928 | 93.3 | 101.5 | 109.8 |

(*n* = 3)

表 2 *n*-ヘキサン転溶時の塩化ナトリウム溶液の添加濃度による BT の回収率 (%)

| 標準溶液 | 塩化ナトリウム溶液 60 mL の添加濃度 | | | | |
|--------|-----------------------|--------|--------|--------|---------|
| | 0 w/v% | 1 w/v% | 2 w/v% | 5 w/v% | 10 w/v% |
| UV-P | 84.7 | 73.0 | 79.1 | 72.3 | 63.9 |
| UV-PS | 93.9 | 92.9 | 94.5 | 92.6 | 95.2 |
| UV-9 | 94.0 | 91.3 | 94.6 | 87.3 | 91.0 |
| UV-090 | 95.8 | 97.8 | 95.9 | 91.6 | 97.8 |
| UV-234 | 91.2 | 89.5 | 93.5 | 96.9 | 103.8 |
| UV-320 | 98.1 | 97.2 | 98.5 | 92.2 | 94.7 |
| UV-326 | 96.2 | 96.4 | 97.2 | 87.8 | 92.9 |
| UV-327 | 95.0 | 95.0 | 99.3 | 92.0 | 98.3 |
| UV-328 | 98.5 | 98.0 | 100.3 | 92.0 | 98.0 |
| UV-329 | 133.2 | 140.8 | 126.0 | 106.7 | 113.7 |
| UV-350 | 97.8 | 99.8 | 98.9 | 92.8 | 97.9 |
| UV-360 | 29.7 | 13.5 | 80.9 | 76.3 | 69.0 |
| UV-928 | 95.8 | 92.8 | 96.4 | 94.1 | 100.5 |

(*n* = 2)

表 3 転溶溶媒による BT の回収率 (%)

| 標準溶液 | 有機溶媒 30mL × 3回 | |
|--------|----------------|-------|
| | <i>n</i> -ヘキサン | 酢酸エチル |
| UV-P | 80.2 | 1.4 |
| UV-PS | 106.8 | 4.6 |
| UV-9 | 104.5 | 10.1 |
| UV-090 | 104.8 | 88.5 |
| UV-234 | 105.1 | 107.6 |
| UV-320 | 103.8 | 39.0 |
| UV-326 | 98.2 | 50.7 |
| UV-327 | 102.7 | 71.9 |
| UV-328 | 103.8 | 72.8 |
| UV-329 | 129.0 | 65.4 |
| UV-350 | 104.7 | 43.8 |
| UV-360 | 80.7 | 114.2 |
| UV-928 | 109.8 | 111.2 |

(*n* = 3)

表 4 5%含水シリカゲルカラムからの BT 溶出率 (%)

| 標準溶液 | <i>n</i> -ヘキサン中の酢酸エチル含有率 | | |
|--------|--------------------------|--------|---------|
| | 0 vol% | 5 vol% | 10 vol% |
| UV-P | 7.5 | 171.3 | 179.7 |
| UV-PS | 0.0 | 99.0 | 103.3 |
| UV-9 | 0.0 | 104.5 | 108.3 |
| UV-090 | 0.0 | 58.4 | 47.3 |
| UV-234 | 8.9 | 113.6 | 115.0 |
| UV-320 | 63.4 | 88.6 | 90.8 |
| UV-326 | 84.1 | 104.1 | 121.5 |
| UV-327 | 80.7 | 93.2 | 99.4 |
| UV-328 | 72.6 | 94.5 | 96.6 |
| UV-329 | 33.6 | 199.4 | 177.0 |
| UV-350 | 34.0 | 92.4 | 92.2 |
| UV-360 | 0.0 | 93.5 | 90.5 |
| UV-928 | 0.0 | 102.7 | 99.6 |

(*n* = 2)

表 5 フロリジルミニカラムからの BT 溶出率 (%)

| 標準溶液 | <i>n</i> -ヘキサン中の | |
|--------|------------------|--------|
| | 酢酸エチル含有率 | |
| | 0 vol% | 5 vol% |
| UV-P | 5.5 | 105.8 |
| UV-PS | 0.0 | 82.9 |
| UV-9 | 33.5 | 74.7 |
| UV-090 | 0.0 | 77.2 |
| UV-234 | 5.5 | 94.3 |
| UV-320 | 93.6 | 103.0 |
| UV-326 | 91.7 | 98.8 |
| UV-327 | 93.2 | 102.9 |
| UV-328 | 92.7 | 103.1 |
| UV-329 | 0.0 | 93.3 |
| UV-350 | 80.0 | 92.5 |
| UV-360 | 0.0 | 105.8 |
| UV-928 | 76.1 | 102.1 |

(*n* = 1)

表 6 *n*-ヘキサン転溶時の塩化ナトリウム溶液の添加濃度による BT の回収率 (%)

| マグロ 試料 | 塩化ナトリウム溶液 60 mL 添加濃度 | |
|-----------|-------------------------|--------|
| | 2 w/v% | 5 w/v% |
| | UV-P | 85.9 |
| UV-PS | 86.2 | 86.5 |
| UV-9 | 81.7 | 83.0 |
| UV-090 | 67.5 | 66.6 |
| UV-234 | 86.8 | 85.8 |
| UV-320 | 83.4 | 84.1 |
| UV-326 | 83.7 | 86.3 |
| UV-327 | 85.0 | 83.0 |
| UV-328 | 88.1 | 86.3 |
| UV-329 | 102.3 | 92.3 |
| UV-350 | 81.1 | 80.4 |
| UV-360 | 82.9 | 108.3 |
| UV-928 | 82.5 | 76.5 |

(*n* = 1)

表 7 *n*-ヘキサン転溶時の転溶回数による BT の回収率 (%)

| マグロ 試料 | 転溶回数 | | |
|-----------|------|-------|-------|
| | 1 回 | 2 回 | 3 回 |
| UV-P | 84.0 | 92.8 | 88.0 |
| UV-PS | 83.7 | 93.6 | 89.1 |
| UV-9 | 84.7 | 97.8 | 92.6 |
| UV-090 | 65.5 | 71.0 | 63.6 |
| UV-234 | 84.9 | 94.5 | 88.8 |
| UV-320 | 85.0 | 96.2 | 93.1 |
| UV-326 | 81.8 | 96.2 | 100.4 |
| UV-327 | 99.9 | 100.7 | 102.1 |
| UV-328 | 85.2 | 96.3 | 93.5 |
| UV-329 | 87.7 | 104.7 | 93.3 |
| UV-350 | 81.4 | 91.7 | 88.5 |
| UV-360 | 80.0 | 93.6 | 100.8 |
| UV-928 | 80.5 | 88.6 | 79.0 |

(*n* = 1)

表 8 *n*-ヘキサン転溶時の 2 w/v%塩化ナトリウム溶液の添加量による BT の回収率 (%)

| マグロ 試料 | 2 w/v%塩化ナトリウム溶液の添加量 | | |
|-----------|---------------------|--------|-------|
| | 300 mL | 100 mL | 60 mL |
| UV-P | 91.5 | 94.0 | 95.4 |
| UV-PS | 87.9 | 94.0 | 92.1 |
| UV-9 | 89.7 | 97.1 | 95.5 |
| UV-090 | 67.6 | 83.2 | 78.8 |
| UV-234 | 92.4 | 96.0 | 96.8 |
| UV-320 | 90.5 | 97.6 | 94.9 |
| UV-326 | 81.8 | 88.0 | 95.5 |
| UV-327 | 87.4 | 96.9 | 94.7 |
| UV-328 | 93.5 | 96.8 | 95.8 |
| UV-329 | 95.5 | 100.4 | 106.0 |
| UV-350 | 85.0 | 92.5 | 89.8 |
| UV-360 | 81.5 | 99.2 | 100.7 |
| UV-928 | 86.8 | 91.4 | 82.5 |

(*n* = 1)

表 9 5%含水シリカゲルカラムからの BT の溶出率 (%)

| マグロ試料 | 溶出率 (%) |
|--------|------------|
| UV-P | 96.6 |
| UV-PS | 98.1 |
| UV-9 | 100.9 |
| UV-090 | 82.6 |
| UV-234 | 101.0 |
| UV-320 | 96.9 |
| UV-326 | 102.7 |
| UV-327 | 100.5 |
| UV-328 | 104.6 |
| UV-329 | 105.0 |
| UV-350 | 94.2 |
| UV-360 | 88.3 |
| UV-928 | 91.7 |

(n = 1)

表 10 フロリジルミニカラムからの BT の溶出率 (%)

| マグロ試料 | 溶出率 (%) |
|--------|------------|
| UV-P | 98.5 |
| UV-PS | 98.8 |
| UV-9 | 103.2 |
| UV-090 | 93.6 |
| UV-234 | 99.1 |
| UV-320 | 97.7 |
| UV-326 | 89.9 |
| UV-327 | 105.5 |
| UV-328 | 105.6 |
| UV-329 | 113.3 |
| UV-350 | 96.0 |
| UV-360 | 120.1 |
| UV-928 | 83.7 |

(n = 1)

表 11 添加回収試験

| BT | マグロ | | タラ | | アジ | | サバ | |
|--------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| | 真度 (%) | RSD (%) | 真度 (%) | RSD (%) | 真度 (%) | RSD (%) | 真度 (%) | RSD (%) |
| UV-P | 108.0 | 102.2 | 79.0 | 94.9 | 91.5 | 122.7 | 34.2 | 193.9 |
| UV-PS | 105.5 | 4.0 | 114.0 | 2.8 | 108.0 | 8.7 | 112.7 | 5.1 |
| UV-9 | 98.8 | 3.9 | 100.9 | 4.3 | 82.8 | 2.2 | 89.7 | 1.4 |
| UV-090 | 78.1 | 11.2 | 89.7 | 7.9 | 76.8 | 12.0 | 88.5 | 6.9 |
| UV-234 | 96.9 | 6.6 | 102.2 | 1.2 | 110.9 | 5.9 | 97.6 | 5.4 |
| UV-320 | 94.7 | 6.9 | 99.6 | 2.0 | 97.5 | 3.3 | 101.6 | 4.3 |
| UV-326 | 120.7 | 23.2 | 77.2 | 248.0 | 67.5 | 62.0 | 58.1 | 107.9 |
| UV-327 | 93.6 | 10.5 | 92.0 | 10.6 | 90.5 | 8.4 | 101.5 | 2.9 |
| UV-328 | 95.1 | 4.7 | 100.7 | 1.6 | 98.1 | 9.8 | 94.9 | 2.9 |
| UV-329 | 102.7 | 17.2 | 78.0 | 16.3 | 151.0 | 14.5 | 101.9 | 30.2 |
| UV-350 | 95.3 | 4.4 | 104.3 | 0.7 | 98.7 | 4.1 | 101.6 | 4.9 |
| UV-360 | 176.4 | 15.1 | 173.9 | 45.4 | 73.3 | 34.5 | 51.3 | 48.4 |
| UV-928 | 87.4 | 11.1 | 96.5 | 1.2 | 93.8 | 2.3 | 97.3 | 2.5 |

添加濃度: 0.4 ng/g (n = 5)

表 12 添加回収試験(安定同位体標識化合物の回収率)

| BT <i>d</i> | マグロ | | タラ | | アジ | | サバ | |
|------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| | 真度 (%) | RSD (%) | 真度 (%) | RSD (%) | 真度 (%) | RSD (%) | 真度 (%) | RSD (%) |
| UV-P <i>d</i> ₃ | 80.8 | 5.7 | 83.6 | 2.4 | 85.7 | 3.7 | 82.1 | 6.1 |
| UV-PS <i>d</i> ₄ | 80.0 | 5.3 | 84.0 | 1.5 | 84.9 | 1.9 | 81.9 | 5.4 |
| UV-234 <i>d</i> ₄ | 83.0 | 7.3 | 85.6 | 2.6 | 77.9 | 3.1 | 85.9 | 7.8 |
| UV-320 <i>d</i> ₄ | 80.5 | 5.8 | 85.9 | 1.3 | 81.7 | 2.8 | 83.1 | 4.5 |
| UV-326 <i>d</i> ₃ | 73.8 | 5.0 | 79.2 | 3.1 | 73.6 | 3.2 | 74.3 | 5.0 |
| UV-327 <i>d</i> ₃ | 75.1 | 5.7 | 79.0 | 1.6 | 71.5 | 1.0 | 74.0 | 6.4 |
| UV-328 <i>d</i> ₄ | 79.7 | 6.7 | 84.8 | 2.5 | 77.2 | 8.4 | 79.2 | 3.2 |
| UV-329 <i>d</i> ₄ | 81.0 | 6.3 | 83.3 | 4.2 | 80.9 | 4.7 | 82.1 | 5.9 |
| UV-350 <i>d</i> ₄ | 80.6 | 5.5 | 85.5 | 1.2 | 82.3 | 3.0 | 83.2 | 5.0 |
| UV-928 <i>d</i> ₄ | 82.7 | 7.9 | 84.9 | 5.3 | 84.7 | 4.5 | 73.2 | 8.5 |

添加濃度: 4 ng/g (n = 5)

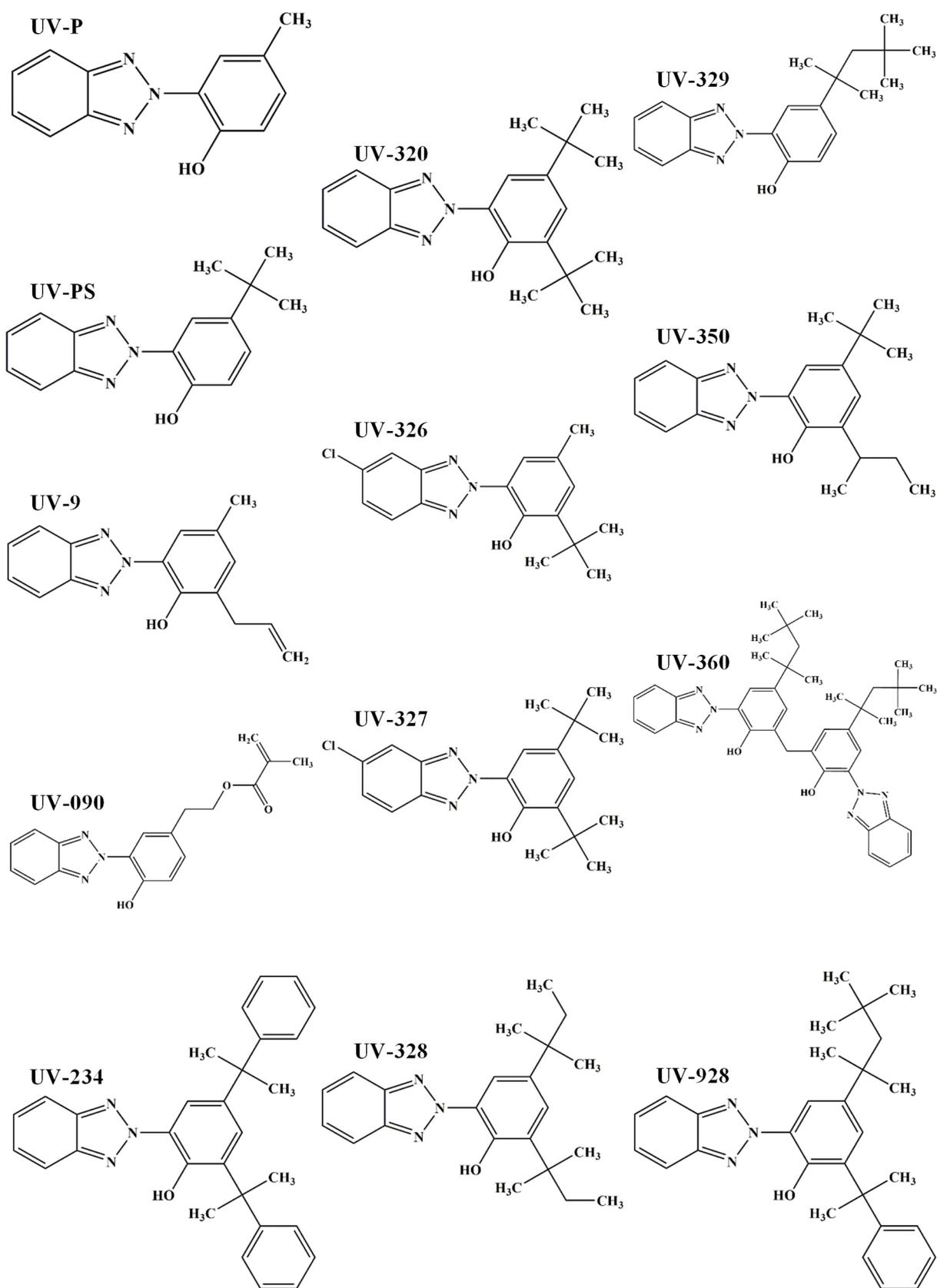


図 1 分析対象とした BT の構造式

秤取

- ↓ 魚試料(マグロ、アジ、サバ及びタラ) : 5.0 g
- ↓ 内標準物質添加

メタノール抽出

- ↓ メタノール 30 mL を加えてホモジナイズ
- ↓ 毎分 3,500 回転、5 分間遠心分離
- ↓ 上清を採取
- ↓ 残留物にメタノール 30 mL を加えてホモジナイズ
- ↓ 毎分 3,500 回転、5 分間遠心分離
- ↓ 上清を合わせてメタノールで 100 mL に定容
- ↓ 抽出液 20 mL (試料 1.0 g 相当) を採り、減圧濃縮して溶媒除去

***n*-ヘキサン転溶**

- ↓ 2 w/v%塩化ナトリウム溶液 100 mL 及び *n*-ヘキサン 30 mL を添加
- ↓ 振とう 5 分間
- ↓ *n*-ヘキサン層を採取
- ↓ 水層に *n*-ヘキサン 30 mL を加えて、同様に操作
- ↓ *n*-ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水
- ↓ 減圧濃縮(約 1 mL)し、*n*-ヘキサン 1 mL を加えて溶解・・・①

シリカゲル精製

- ↓ 5%含水シリカゲル 5 g に無水硫酸ナトリウム 1 g を積層
- ↓ *n*-ヘキサン 40 mL でコンディショニング
- ↓ ①を注入(負荷液を採取)
- ↓ 10 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 mL で溶出
- ↓ 負荷液及び溶出液を採取
- ↓ 減圧濃縮(約 1 mL)し、*n*-ヘキサン 1 mL を加えて溶解・・・②

InertSep FL-PR (2 g/12 mL)

- ↓ *n*-ヘキサン 10 mL でコンディショニング
- ↓ ②を注入(負荷液は捨てる)
- ↓ 5 vol%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 25 mL で溶出
- ↓ 溶出液を減圧濃縮し、溶媒除去
- ↓ メタノールを加えて正確に 10 mL とする

試験溶液



LC-MS/MS

図 2 試験溶液の調製方法(分析法フローチャート)

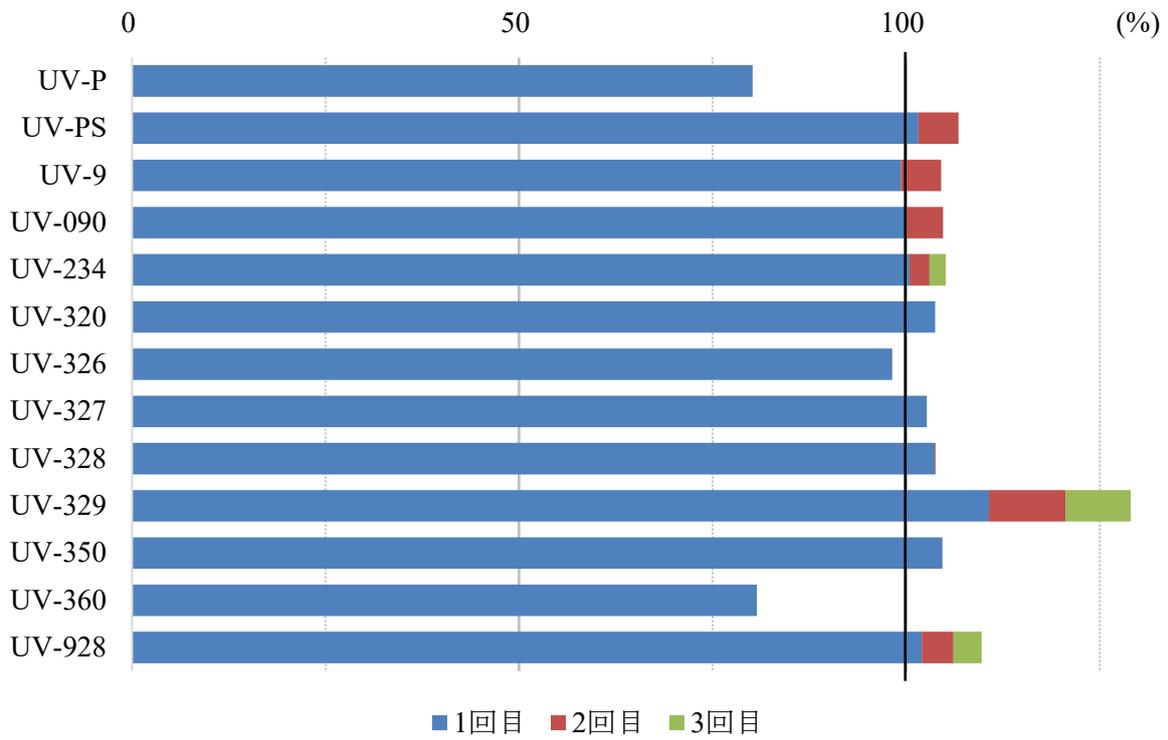


図 3 *n*-ヘキサン転溶時の転溶回数による BT の回収率 (%)

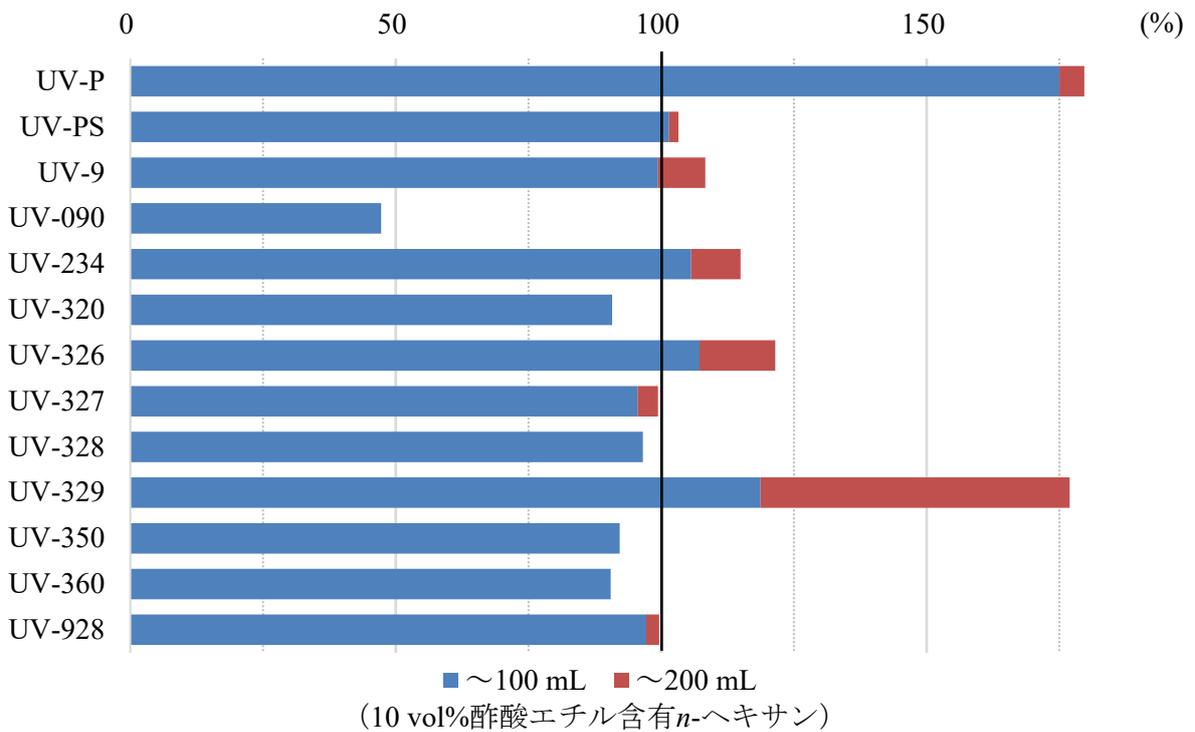


図 4 5%含水シリカゲルカラムからの BT 溶出率 (%)

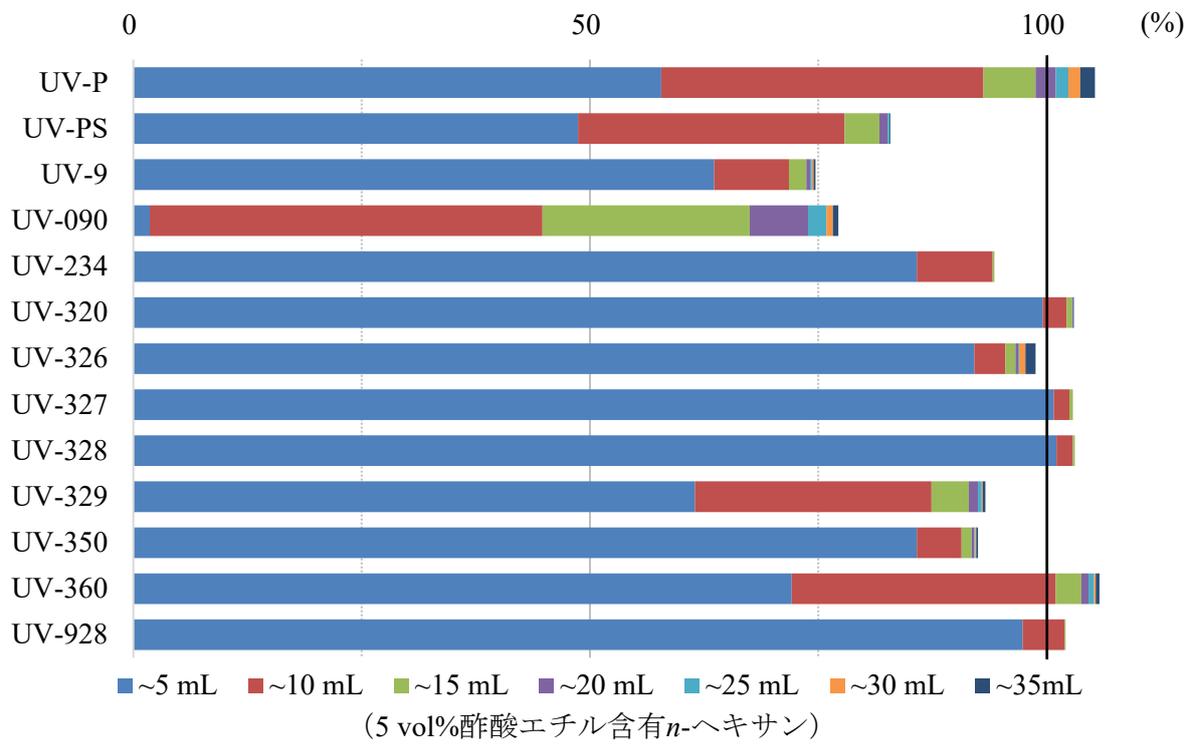


図 5 フロリジルミニカラムからの BT 溶出率 (%)

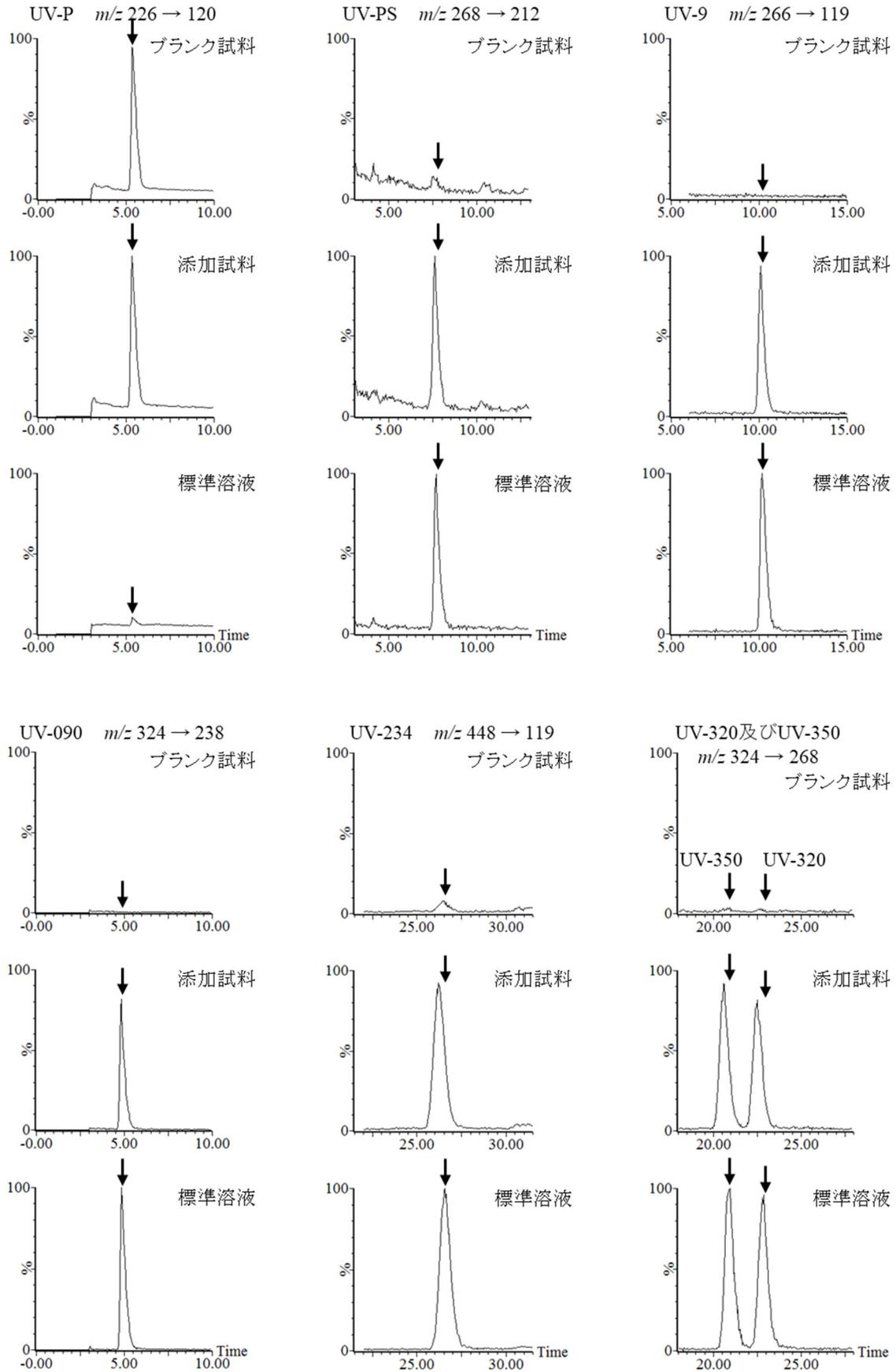


図 6-1 マグロの SRM クロマトグラム

添加濃度: 0.4 ng/g (試験溶液中濃度 0.04 $\mu\text{g/L}$)

標準溶液: 0.04 $\mu\text{g/L}$

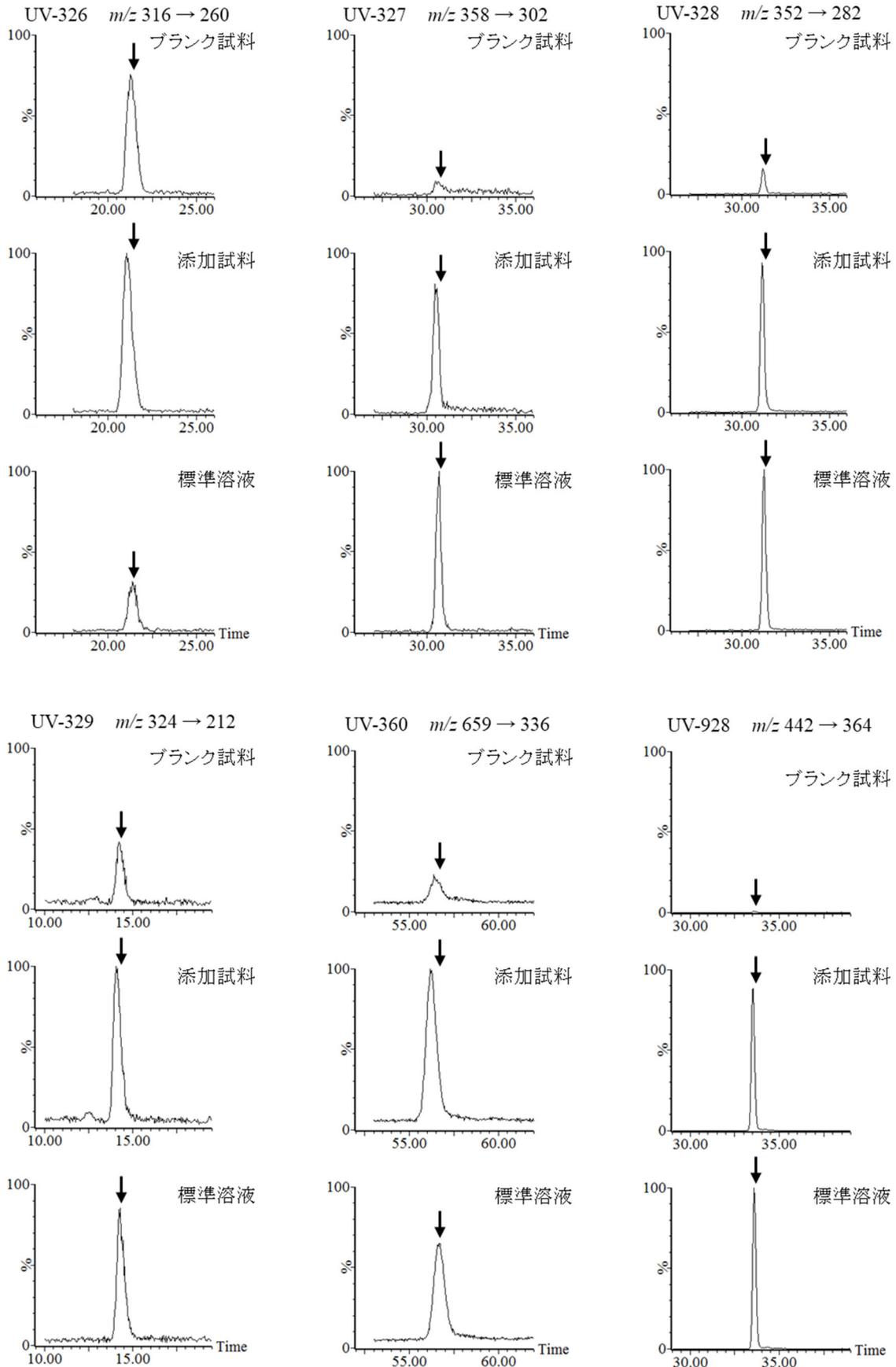


図 6-2 マグロの SRM クロマトグラム

添加濃度: 0.4 ng/g (試験溶液中濃度 0.04 $\mu\text{g/L}$) 標準溶液: 0.04 $\mu\text{g/L}$

Ⅱ. 分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

研究分担者 堤 智昭

令和5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のための研究

分担研究報告書

(3) 有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究

(3-3) 食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討

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

本研究では食品中のリン酸エステル系難燃剤の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的とした。まず、大気圧ガスクロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計(APGC-MS/MS)を用いて18種類のリン酸エステル系難燃剤を一斉に定量可能な測定方法を検討した。また、食品中のリン酸エステル系難燃剤の一斉分析が可能な前処理方法の検討を行った。

18種類のリン酸エステル系難燃剤について、APGC-MS/MS法の測定条件を検討した。リン酸エステル系難燃剤のうちリン酸トリス(2-ブトキシエチル)およびリン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)を除く16種類については、1~50 ng/mLの範囲で検量線の直線性が確認できた。現状では、令和4年度に検討したLC-MS/MS法が測定感度に優れており、微量分析に適していると考えられた。

また、食品中のリン酸エステル系難燃剤の一斉分析が可能な前処理方法として、アセトニトリル抽出・塩析法およびゲル浸透クロマトグラフィー精製法について検討を行った。試料は、過去に福岡県で調製したトータルダイエット試料のうち、7群(緑黄色野菜)、10群(魚介類)、13群(調味料類)とした。リン酸エステル系難燃剤の添加回収率は7群:77.5~110.9%、10群:40.4~94.4%、13群:51.6~90.3%であり、10群におけるリン酸トリス(2-クロロエチル)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-ブロピル)、リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)およびリン酸トリス(2-エチルヘキシル)を除いて50%以上の回収率が得られた。回収率が低かったリン酸エステル系難燃剤については、測定時の試料マトリックスの影響を受けていると考えられたため、食品群によっては更なる精製を考慮する必要がある。引き続き精製方法を検討した上で、リン酸エステル系難燃剤の一斉分析法の構築を目指す。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

佐藤 環、飛石和大、古閑豊和、堀 就英

がある。このうちハロゲン系難燃剤は低コスト及び難燃効果に優れることから、プラスチック製品の添加剤として幅広く使用されてきた。

一方、ハロゲン系難燃剤の一部には、環境中での残留性、生物濃縮性、ヒトを含む生物への毒性、長距離移動性が懸念されているため、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)、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)で規制の対象となっている。

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おり、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

現在では、ハロゲン系難燃剤に対する使用規制により、様々な難燃剤が代替利用されるようになった。中でも、塩素や臭素を含有しない分子構造を持ち、焼却処分における有害なダイオキシン類の発生リスクを低減した難燃剤が選定されるようになっており、その選択肢としてリン酸エステル系難燃剤 (Organo Phosphate Flame Retardants; OPFRs) が挙げられる¹⁾。

OPFRs の多くは、リン酸 ($O=P(OH)_3$) が持つ 3 個の水素の全ておよび一部が有機基で置き換わった構造であり、その難燃化機構は加熱分解によりリン酸が生成しそのリン酸の還元作用によって樹脂の炭化を促進させると同時に、リン酸は脱水縮合反応によりポリメタリン酸を生成する²⁾。これら使用量は、2011 年において約 50 万トン、2015 年には約 68 万トンと報告されている³⁾。OPFRs は、空気⁴⁾、ハウスダスト⁵⁾、河川水^{6),7)}、海水^{8),9)}、土壌¹⁰⁾、堆積物⁴⁾など様々な環境中からの検出事例が報告されている。また、食品中においては、室内空気から精白米への OPFRs 汚染¹¹⁾や母乳からの OPFRs の検出¹²⁾が報告されており、環境から食品への移行が懸念される。一部の OPFRs には神経毒性、発がん性や遺伝毒性が疑われている^{13),14)}ことから、食事を介した OPFRs の健康への影響を評価することは極めて重要である。

上記の現況を踏まえ、本研究では、食品中の OPFRs の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的とした。令和 4 年度は、GC-MS/MS および LC-MS/MS を用いて、OPFRs を一斉に定量可能な測定方法を検討した。その結果、検討した機器における測定感度は LC-MS/MS 法が勝るが、ピーク分離に関しては GC-MS/MS 法が優れていた。OPFRs の測定方法としては、LC-MS/MS 法により定量を行うことを基本とし、高濃度で検出された場合に異性体分離に関して疑義が生じた際には GC-MS/MS 法を併用して確認する必要があると考えられた。また、将来的には、GC-MS/MS 法の高分離能と大気圧イオン化法の高感度を特徴に併せ持つ大気圧ガ

スクロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計 (APGC-MS/MS) を用いた測定法の適用も考慮する必要があると結論付けた¹⁵⁾。

そこで、本年度の研究では、APGC-MS/MS 法による OPFRs の一斉分析法を検討した。また、食品中の OPFRs を一斉に分析可能な前処理方法として、アセトニトリル抽出・塩析法およびゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography; GPC) 精製法について検討を行った。

B. 研究方法

1. 試薬及び器具

1.1 標準物質

分析対象とした OPFRs の標準溶液は、リン酸トリエチル (TEP)、リン酸トリブチル (TBP)、リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCPP)、リン酸トリフェニル (TPhP)、リン酸トリプロピル (TPPrP)、リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル (EHDPPhP)、リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)、リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)、リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)、リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPhP)、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP)、リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)、リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)、リン酸トリス(3-イソプロピルフェニル) (T3iPPhP)、リン酸トリス(4-イソプロピルフェニル) (T4iPPhP)、リン酸トリス(2,3-ジブromoプロピル) (TDBPP) の非標識 (ネイティブ体) 18 種類を (株) ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。以上の物質について化学式や物性等の情報を表 1 にまとめた。

クリーンアップスパイク標準溶液は、リン酸トリエチル- d_{15} (TEP- d_{15})、リン酸トリブチル- d_{27} (TBP- d_{27})、リン酸トリス(2-クロロエチル)- d_{12} (TCEP- d_{12})、リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)- d_{15} (TDCPP- d_{15})、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)- $^{13}C_2$ (TBEP- $^{13}C_2$)、リン酸トリフェニル

$-^{13}\text{C}_{18}$ (TPhP- $^{13}\text{C}_{18}$)、リン酸トリプロピル- d_{21} (TPPrP- d_{21})を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより、リン酸トリス(4-イソプロピルフェニル) $-^{13}\text{C}_{18}$ (T4iPPPhP- $^{13}\text{C}_{18}$)の安定同位体ラベル化体8種類を Cambridge Isotope Laboratories, Inc.より購入した。

シリンジスパイク標準溶液は、安定同位体ラベル化体であるリン酸トリフェニル- d_{15} (TPhP- d_{15})を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。

1.2 試薬及び器具

アセトニトリル(残留農薬・PCB 試験用)、アセトニトリル(LC/MS 分析用)、アセトン(ダイオキシン類分析用)、塩化ナトリウム(残留農薬・PCB 試験用)、シクロヘキサン(残留農薬・PCB 試験用)、蒸留水(LC/MS 分析用)、ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、メタノール(LC/MS 分析用)は関東化学(株)より購入した。硫酸マグネシウム(無水)(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。

GC キャピラリーカラムは、Rxi-5Sil MS を Restek(株)より購入した。

LC カラムは、Acquity BEH C18 を日本ウォーターズ(株)より購入した。

2. 機器

大気圧ガスクロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計(APGC-MS/MS)は、アジレント社製の Agilent 8890 GC system および日本ウォーターズ(株)社製の APGC Xevo TQ-XS を使用した。

液体クロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計(LC-MS/MS)は、日本ウォーターズ(株)社製の Acquity UPLC H-Class Plus Binary/Xevo TQ-XS を使用した。

3. 試験溶液の調製

3.1 ゲル浸透クロマトグラフィー精製条件の検討

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)の装置構

成、使用条件等は以下の通りであった。ポンプおよびデガッサーは、島津製作所製の LC-20AD および DGU-20A を使用した。UV 検出器は島津製作所製の SPD-20A を使用し、254 nm の吸光度をモニターした。カラムオーブンは GLサイエンス社製の CO 903 を使用し、カラム温度を 40°C に設定した。カラムは、昭和電工社製の CLNpak EV-G AC + EV-2000 AC を使用し、移動相としてアセトン/シクロヘキサン(2:8)を用いて、流速を 5 mL/min に設定した¹⁶⁾。

試料は、平成 30 年度に福岡県で調製したトータルダイエット(TD)試料のうち、色素、タンパク質や油脂類等を比較的多く含む 7 群(緑黄色野菜)、10 群(魚介類)、13 群(調味料類)とした。既報^{17), 18)}を参考に、抽出液を調製した。試料約 10 g を PP 製の 50 mL 遠心チューブに量り採り、アセトニトリル 20 mL を加えてホモジナイズ($10,000\text{ rpm}$, 2 分間)した。 1 g の塩化ナトリウムおよび 4 g の硫酸ナトリウム(無水)を加えて塩析、脱水を行った後、遠心分離した($4,000\text{ rpm}$, 10 min)。上澄み液を回収し、約 1 mL まで濃縮後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物を GPC の移動相と同じ組成の溶液 10 mL に溶解し、遠心分離($4,000\text{ rpm}$, 10 分間)して得られた上澄み液を抽出液とした。また、GPC 精製における回収率を評価するため、ネイティブ体の OPFRs 標準物質(T3iPPPhP 及び T4iPPPhP を除く 16 種類)各 90 ng を抽出液 9 mL に溶解し、その内の 2 mL をサンプルループ方式にて GPC 装置に注入した。注入後 9 分から 2 分間隔で 21 分まで分取して画分 1~6 を得た。各画分にクリーンアップスパイクを各 20 ng 添加後、窒素気流下で溶媒を除去しメタノール 1 mL に溶解したものを LC-MS/MS 測定溶液とした。また、標準溶液の画分についても併行して実施した。

3.2 添加回収試験

試料は、平成 30 年度に福岡県で調製した TD 試料のうち、7 群(緑黄色野菜)、10 群(魚介類)、13 群(調味料類)とした。試料約 10 g を PP

製の 50 mL 遠心チューブに量り採り、ネイティブ体の OPFRs 標準物質を各 200 ng、クリーンアップスパイクを各 50 ng 添加した後、アセトニトリル 20 mL を加えてホモジナイズ(10,000 rpm, 2 分間)した。1 g の塩化ナトリウムおよび 4 g の硫酸ナトリウム(無水)を加えて塩析および脱水を行った後、遠心分離した(4,000 rpm, 10min)。上澄み液を回収し、約 1 mL まで濃縮後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をアセトン/シクロヘキサン(2:8)混液 10 mL に溶解し、遠心分離(4,000 rpm, 10 分間)して得られた上澄み液を抽出液とした。抽出液 2 mL をサンプルループ方式にて GPC 装置に注入した。注入後 9~21 分を分取して濃縮・乾固後、シリンジスパイク 10 ng を添加して、メタノールで 10 mL に定容したものを LC-MS/MS 測定溶液とした。添加回収試験は 2 併行(13 群は 1 併行)で行った。また、OPFRs を添加していないブランク試料および操作ブランク試料についても併行して調製した。

3.3 試料マトリックス標準溶液の調製

試料は、平成 30 年度に福岡県で調製した TD 試料のうち、7 群(緑黄色野菜)、10 群(魚介類)、13 群(調味料類)とした。ネイティブ体の OPFRs 標準溶液およびクリーンアップスパイクの添加を行わずに、3.2 と同様の操作で試験溶液を調製した。ネイティブ体の OPFRs 標準物質各 8 ng を試験溶液 2 mL に溶解して試料マトリックス標準溶液を調製した。

4. OPFRs の測定

4.1 APGC-MS/MS 測定

4.1.1 APGC-MS/MS 用検量線の作成

購入した各標準溶液からヘキサンにて 0.5 mg/L 標準溶液を調製し、APGC-MS/MS の分析条件の検討に供した。また、18 種の OPFRs ネイティブ体および 9 種の OPFRs 安定同位体ラベル化体について、それぞれ混合標準溶液(トルエン溶液)を調製した。ネイティブ体とラベル化体の混合標準液を用いヘキサンにて順次希釈して

0.01~50 ng/mL の範囲で 12 点の検量線用混合標準液を調製し APGC-MS/MS にて測定を行った。なお、ラベル化体は、1 ng/mL となるように検量線用混合標準溶液に加えた。

4.1.2 APGC-MS/MS 測定条件

表 2-1 に示す測定条件及び表 2-2 に示す SRM 条件で測定した。

4.2 LC-MS/MS 測定

4.2.1 LC-MS/MS 用検量線の作成

18 種の OPFRs ネイティブ体および 9 種の OPFRs 安定同位体ラベル化体について、それぞれ混合標準溶液(アセトニトリル溶液)を調製した。ネイティブ体とラベル化体の混合標準液を用いメタノールにて順次希釈して 0.05~10 ng/mL の範囲で 8 点の検量線用混合標準液を調製し LC-MS/MS にて測定を行った。なお、ラベル化体は、1 ng/mL となるように検量線用混合標準溶液に加えた。

4.2.2 LC-MS/MS 測定条件

表 3-1 に示す測定条件¹⁵⁾及び表 3-2 に示す SRM 条件で測定した。

C. 研究結果及び考察

1) APGC-MS/MS 測定条件の検討

APGC は、LC-MS のイオン化法である大気圧化学イオン化法を応用したものであり、GC/MS の EI 法と比べてフラグメンテーションが少ないことから高感度な測定が期待できる。さらに、キャリアガスに窒素を用いても感度低下を引き起こさないとされている。^{19)、20)}そこで、キャリアガスとして窒素を用いた条件を検討した。令和 4 年度に検討した GC-MS/MS の測定条件¹⁵⁾をオンラインソフトウェア EZGC Method Translator(Restek 社製)を用いて、同等の線速度および分離度になるように変換した。また、APGC ではイオン化を行うチャンバー内をドライ雰囲気にするかウェット雰囲気にするかによって生成する主なイオンが異なる

(電荷移動反応またはプロトン移動反応)¹⁹⁾。本研究では、ドライ雰囲気下を選択し検討を行った。

スキャンモードにて各 OPFRs 標準溶液を測定し、MS スペクトルの情報を基に適切なプリカーサーイオン ($[M]^+$ または $[M+H]^+$) を選択した。ドライ雰囲気下においても、 $[M+H]^+$ が $[M]^+$ より高い感度で観測された化合物があったため、OPFRs の中にはウェット雰囲気下による測定が適している化合物もあると考えられた。

各 OPFRs について、イオン生成に最適なコーン電圧を 5~60V の範囲で検討した。また、プロダクトイオンの生成に最適なコリジョンエネルギーを 5~60 eV の範囲で検討した。各プレカーサーイオンに対するプロダクトイオンスキャンを行い、最適な SRM トランジション及びコリジョンエネルギーを設定した。最適化した SRM 条件を表 2-2 に示した。各定量イオンの SRM クロマトグラムは図 1-1~1-18 に示した。分析対象とした OPFRs 18 種について、ピーク形状および分離に関して問題無く測定できた。また、内部標準法により作成した検量線の範囲及び決定係数を表 2-2 に示した。TPhP、T3iPPhP、T4iPPhP は 0.01~50 ng/mL の範囲で、T35DMPPhP は 0.02~50 ng/mL の範囲で ToTP、TmTP、TpTP、EHDPPhP 及び T2iPPhP は 0.1~50 ng/mL の範囲で、TEP、TCPP、TPrP、TDCPP、TBP は 0.5~50 ng/mL の範囲で、TCEP 及び TEHP は 1~50 ng/mL の範囲で直線性が確認できた。なお、これらの検量線の最低濃度のピーク強度は全て $S/N \geq 10$ であった。一方で、TBEP および TDBPP については感度が不足しており、検討した範囲では検量線を作成できなかった。現状では、殆どの OPFRs について、LC-MS/MS 法¹⁵⁾ が測定感度に優れていた。従って、以降の検討では、LC-MS/MS 法により定量を行うこととした。

2) GPC 精製条件の検討

GPC 精製における、OPFRs の画分ごとの回収率を表 4 に示した。最も溶出が早かったのは

TEHP (9~13 分)、最も溶出が遅かったのは TCEP および TPhP (17~21 分) であった。OPFRs を一斉に分析するためには、注入後 9~21 分の分取が適切であると考えられた。

OPFRs の総回収率は標準溶液: 91.1~125.5%、7 群: 62.6~115.4%、10 群: 75.8~113.6%、13 群: 73.8~134.1% であり、概ね良好な回収率であった。脂質や色素の除去の指標となるフルバリネートは画分 2 に溶出されるため、画分 1 には、除去できなかった脂質や色素が含まれると予測される。このことから、測定時の試料マトリックスの影響について確認する必要がある。

3) ブランク試験

操作ブランク試料を 3 併行で調製し、測定して得られたピーク面積値を表 5 に示した。TEP、TCEP、TCPP、TPhP、TBP、TBEP、TEHP が検出された。また、LC-MS/MS 測定溶液の調製に使用したメタノールを測定したところ、操作ブランク試料と同程度のピーク面積の TEHP が検出された。TEHP が操作ブランク試料から検出された原因は、LC-MS/MS 測定溶液の調製に用いたメタノール、あるいは LC-MS/MS システム由来によるものと考えられた。

4) 添加回収試験結果

添加回収試験の結果を表 6 に示した。回収率は絶対検量線法により算出した。定量に用いた検量線の決定係数は 0.998~1.000 の範囲であり、良好な直線性が得られた。OPFRs の回収率は 7 群: 77.5~110.9%、10 群: 40.4~94.4%、13 群: 51.6~90.3% であり、10 群の一部の OPFRs を除いて 50%以上の回収率が得られた。10 群においては TCEP、TDCPP、TDBPP および TEHP の回収率が 50%未満であった。また、クリーンアップスパイクの回収率は、7 群: 62.3~91.5%、10 群: 43.0~112.0%、13 群: 43~90.1% であった。「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」²¹⁾を適用した場合、目標値 (40~120%) を満足した。

5) 試料マトリックスの測定値への影響

溶媒標準溶液のピーク面積に対するマトリックス標準溶液のピーク面積の割合を算出し、試料マトリックスの測定値への影響を検討した(表6)。各 OPFRs に対する試料マトリックスの測定値への影響(ピーク面積比)は、7 群:0.81~1.07、10 群:0.36~0.87、13 群:0.58~1.06 であった。7 群では全ての OPFRs、13 群でも殆どの OPFRs のピーク面積比が 0.8~1.2 の範囲に収まり、測定時の試料マトリックスの影響は殆どないと考えられた。一方、10 群においてはピーク面積比が 0.8 未満の OPFRs が多く、測定時に試料マトリックスの影響(イオン化抑制²²⁾)をうけていることが分かった。4) で算出した添加回収率を求めたピーク面積比で除して補正した回収率は、7 群:88.9~112.9%、10 群:89.1~116.0%、13 群:79.8~95.3%であり、良好な回収率となった。このことから、一部の OPFRs において低回収率となった原因は、抽出および精製時の損失ではなく、測定時に試料マトリックスの影響を受けていたと考えられ、食品群によっては更なる精製を考慮する必要がある。

D. 結論

本研究では食品中の OPFRs の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的とした。まず、APGC-MS/MSを用いて OPFRs を一斉に分析可能な方法を検討した。また、食品中の OPFRs の一斉分析が可能な前処理方法の検討を行った。

OPFRs 18 種について、APGC-MS/MS法の測定条件を検討した。検量線は TBEP および TDBPP を除く 16 種類について 1~50 ng/mL の範囲で直線性が確認できた。現状では、LC-MS/MS法が測定感度に優れており、微量分析に適していると考えられた。

また、食品中の OPFRs の一斉分析が可能な前処理方法として、アセトニトリル抽出・塩析法および GPC 精製法について検討を行った。TD 試料(7 群、10 群、13 群)における OPFRs の回

収率は 7 群:77.5~110.9%、10 群:40.4~94.4%、13 群:51.6~90.3%であり、10 群の TCEP、TDCPP、TDBPP および TEHP を除いて 50%以上の回収率が得られた。回収率が低かった OPFRs については、測定時の試料マトリックスの影響を受けていると考えられたため、食品群によっては更なる精製を考慮する必要がある。引き続き精製方法を検討した上で、OPFRs の一斉分析の構築を目指す。

E. 参考文献

- 1) 松神秀徳、戸館侑孝、Sicco H. BRANDSMA、Pim E.G. LEONARDS、滝上英孝、リン酸エステル系難燃剤の定量分析法の開発と国際相互検定研究による検証．環境化学(2014)24(2),41-49.
- 2) 西澤仁．難燃剤・難燃化材料の最前線．(2015)p83.
- 3) Hou, R., Xu, Y., Wang, Z., Review of OPFRs in animals and humans: absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research. Chemosphere (2016) 153, 78-90.
- 4) van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. Chemosphere (2012) 88, 1119-1153.
- 5) He C., Zheng J., Qiao L., Chen S., Yang J., Yuan J., Yang Z., Mai B., Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of southern China and implications for human exposure. Chemosphere (2015) 133, 47-52.
- 6) 山崎隆博、吉川昌範．福井県内の河川におけるリン酸エステル系難燃剤の実態について．福井県衛生環境研究センター年報(2017) 16, 57-59.
- 7) 宮尻久美、坂 雅宏．リン酸エステル系難燃剤分析法の精度と京都府南部河川水を試料とした本法の適用結果について．京都府

- 保環研年報 (2019) 64, 24-29.
- 8) Chen, M.Q., Gan, Z.W., Qu, B., Chen, S.B., Dai, Y.Y., Bao, X.M., Temporal and seasonal variation and ecological risk evaluation of flame retardants in seawater and sediments from Bohai Bay near Tianjin, China during 2014 to 2017. *Mar. Pollut. Bull.* (2019) 146, 874-883.
- 9) Zheng, H.Y., Cai, M.H., Yang, C., Gao, Y., Chen, Z.Y., Liu, Y.G., Terrigenous export and ocean currents' diffusion of organophosphorus flame retardants along China's adjacent seas. *Environ. Pollut.* (2022) 299, 118873.
- 10) Wang, Y., Sun, H.W., Zhu, H.K., Yao, Y.M., Chen, H., Ren, C., Wu, F.C., Kannan, K., Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants (OPFRs) in soil and outdoor settled dust from a multi-waste recycling area in China. *Sci. Total Environ.* (2018) 625, 1056-1064.
- 11) 渡邊美咲、野口実華子、橋本多美子、吉田精作. 室内における有機リン系難燃剤の精白米への吸着. *食品衛生学雑誌* (2019) 60, 159-167.
- 12) Kim J.-W., Isobe T., Muto M., Tue N.M., Katsura K., Malarvannan G., Sudaryanto A., Chang K.-H., Prudente M., Viet P.H., Takahashi S., Tanabe S., Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries. *Chemosphere*(2014) 116, 91-97.
- 13) Maddela N.R., Venkateswarlu K., Megharaj M., Tris (2-chloroethyl) phosphate, a pervasive flame retardant: critical perspective on its emissions into the environment and human toxicity. *Environ Sci Process Impacts* (2020) 22(9), 1809-1827.
- 14) Wang C., Chen H., Li H., Yu J., Wang X., Liu Y., Review of emerging contaminant tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate: Environmental occurrence, exposure, and risks to organisms and human health. *Environment International* (2020) 143, 105946.
- 15) 令和 4 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のための研究」分担研究報告書(有害物質の摂取量推定に必要な分析法の開発に関する研究)
- 16) 食安発第 0124001 号「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」(平成 17 年 1 月 24 日)
- 17) 高取 聡、山本遥菜、福井直樹、山口聡子、北川陽子、柿本 葉、小阪田正和、起橋雅浩、梶村計志、尾花裕孝. LC-MS/MS を用いた迅速な野菜類および果実類中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価. *食品衛生学雑誌* (2013) 54, 237-249.
- 18) Han L., Sapozhnikova Y., Nuñez A., Analysis and Occurrence of Organophosphate Esters in Meats and Fish Consumed in the United States. *J Agric Food Chem.* (2019) 67(46), 12652-12662.
- 19) 佐藤信武, 生方正章, 岩崎了教, 蕪澤崇, 工藤寿治, 杉立久仁代. 質量分析における新しいイオン化技術. *日本農薬学会誌* (2016) 41(2),223-235.
- 20) 古閑豊和, 高橋浩司. 窒素キャリアガスを用いた大気圧ガスクロマトグラフィータンデム質量分析法による水質汚濁に係る環境基準の付表 6 シマジン及びチオベンカルブの測定法検討. *環境化学*(2023)33,74-82.
- 21) 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.
- 22) 望月直樹. 食の安全における LC-MS/MS 分析の問題点. *薬学雑誌*(2011)131(7),

F.研究業績

1. 論文発表

- 1) Sato T, Tobiishi K, Hori T, Tsutsumi T, Akiyama H, Matsui T : Simultaneous determination of hexabromocyclododecanes, Polybrominated diphenyl ethers, and dechlorane-related compounds in boxed sushi meals using a developed analytical method. Food Science and Technology Research, 2023;29(4): 347-356.

2. 学会発表

- 1) 飛石和大、佐藤 環、堀 就英、堤 智昭: 魚介類を主菜とする市販の調理済み食品(弁当類)中のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs), 第31回環境化学討論会(2023.5).
- 2) 佐藤 環、飛石和大、堀 就英、堤 智昭: 食品中のリン酸エステル系難燃剤の一斉分析法の検討, 第119回日本食品衛生学会学術講演会(2023.10)
- 3) 飛石和大、佐藤 環、堀 就英、堤 智昭: 魚介類を主菜とする市販の調理済み食品(弁当類)中のハロゲン系難燃剤, 第49回九州衛生環境技術協議会(2023.10).

表 1 分析対象とした OPFRs

| Compound name | Abbreviation | CAS RN | Formula | Log Pow | Monoisotopic mass |
|---------------------------------------|--------------|------------|-----------------------------------------------------------------|---------|-------------------|
| Triethyl phosphate | TEP | 78-40-0 | C ₆ H ₁₅ O ₄ P | 0.80 | 182.0708 |
| Tripropyl phosphate | TPrP | 513-08-6 | C ₉ H ₂₁ O ₄ P | 1.87 | 224.1178 |
| Tributyl phosphate | TBP | 126-73-8 | C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P | 4.00 | 266.1647 |
| Tris(2-chloroethyl) phosphate | TCEP | 115-96-8 | C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P | 1.44 | 283.9539 |
| Tris(1-chloro-2-propanyl) phosphate | TCPP | 13674-84-5 | C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P | 2.59 | 326.0008 |
| Triphenyl phosphate | TPhP | 115-86-6 | C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P | 4.59 | 326.0708 |
| 2-ethylhexyl diphenyl phosphate | EHDPhP | 1241-94-7 | C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P | 5.73 | 362.1647 |
| Tris(2-methylphenyl) phosphate | ToTP | 78-30-8 | | 5.11 | |
| Tris(3-methylphenyl) phosphate | TmTP | 563-04-2 | C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P | 6.34 | 368.1177 |
| Tris(4-methylphenyl) phosphate | TpTP | 78-32-0 | | 6.34 | |
| Tris(2-butoxyethyl)phosphate | TBEP | 78-51-3 | C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P | 3.75 | 398.4718 |
| Tris(3,5-dimethylphenyl)phosphate | T35DMPhP | 25155-23-1 | C ₂₄ H ₂₇ O ₄ P | 7.98 | 410.1647 |
| Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate | TDCPP | 13674-87-8 | C ₉ H ₁₅ Cl ₆ O ₄ P | 3.65 | 427.8839 |
| Tris(2-ethylhexyl)phosphate | TEHP | 78-42-2 | C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P | 9.49 | 434.3525 |
| Tris(2-isopropylphenyl)phosphate | T2iPPhP | 64532-95-2 | | 9.07 | |
| Tris(3-isopropylphenyl)phosphate | T3iPPhP | 72668-27-0 | C ₂₇ H ₃₃ O ₄ P | 8.30 | 452.2116 |
| Tris(4-isopropylphenyl)phosphate | T4iPPhP | 26967-76-0 | | 7.40 | |
| Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate | TDBPP | 126-72-7 | C ₉ H ₁₅ Br ₆ O ₄ P | 4.29 | 691.5807 |

表 2-1 APGC-MS/MS 測定条件

| GC conditions | |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| GC | Agilent 8890 |
| Column type | Rxi-5Sil MS (Restek, 0.18mm×20m, 0.18 μm) |
| Injection | Splitless |
| Injection volume | 1 μL |
| Injector temperature | 280 °C |
| Carrier gas (Flow rate) | N ₂ (0.3375 mL/min) |
| Oven temperature program | 50°C (1.29 min)–7.77°C/min –280°C (10.3 min) |
| MS conditions | |
| MS | Waters Xevo TQ XS |
| Ionization mode | APCI-positive |
| Scan type | Scan / SRM |
| Corona current | 2 μA |
| Interface temperature | 280°C |
| Source temperature | 150°C |

表 2-2 MS/MS 条件 (APGC-MS/MS) 及び検量線の範囲

| Compound | Retention time (min) | Precursor ion | Cone Voltage (V) | Transition m/z | Collision energy (eV) | Surrogate | Standard curve range (ng/mL) | R ² |
|-----------------------------------------|----------------------|--------------------|------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------|----------------|
| TEP | 10.7 | [M] ⁺ | 30 | 182>155 182>99 | 20 10 | TEP-d ₁₅ | 0.5-50 | 0.984 |
| TCEP | 21.0 | [M+H] ⁺ | 30 | 285>223 285>99 | 20 10 | TCEP-d ₁₂ | 1-50 | 0.992 |
| TCPP | 21.5 | [M+H] ⁺ | 30 | 327>251 327>99 | 20 10 | TPrP-d ₂₁ | 0.5-50 | 0.983 |
| TPrP | 15.3 | [M+H] ⁺ | 10 | 225>141 225>99 | 30 10 | TPrP-d ₂₁ | 0.5-50 | 0.991 |
| TDCPP | 27.8 | [M+H] ⁺ | 30 | 431>99 431>321 | 20 10 | TDCPP-d ₁₅ | 0.5-50 | 0.932 |
| TPhP | 28.7 | [M] ⁺ | 5 | 326>215 326>168 | 40 30 | TPhP- ¹³ C ₁₈ | 0.01-50 | 0.996 |
| TDBPP | 36.8 | [M+H] ⁺ | 30 | 698.5>99 698.5>299 | 30 20 | TBP-d ₂₇ | 20-50 | - |
| TBP | 19.4 | [M+H] ⁺ | 20 | 267>155 267>99 | 20 10 | TBP-d ₂₇ | 0.5-50 | 0.992 |
| TBEP | 28.6 | [M+H] ⁺ | 5 | 399.5>199 399.5>225 | 20 10 | TBEP- ¹³ C ₆ | 50 | - |
| ToTP | 30.5 | [M] ⁺ | 40 | 368>165 368>181 | 40 20 | TBEP- ¹³ C ₆ | 0.1-50 | 0.970 |
| TmTP | 31.1 | [M] ⁺ | 20 | 368>165 368>243 | 40 30 | TBEP- ¹³ C ₆ | 0.1-50 | 0.990 |
| TpTP | 32.1 | [M] ⁺ | 20 | 368>165 368>243 | 40 30 | TBEP- ¹³ C ₆ | 0.1-50 | 0.992 |
| EHDPhP | 28.9 | [M] ⁺ | 20 | 362>251 362>153 | 30 20 | TBEP- ¹³ C ₆ | 0.1-50 | 0.994 |
| T35DMPPhP | 33.6 | [M] ⁺ | 50 | 410>193 410>178 | 50 30 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ | 0.02-50 | 0.996 |
| T2iPPPhP | 32.3 | [M] ⁺ | 40 | 452>410 452>118 | 20 20 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ | 0.1-50 | 0.964 |
| T3iPPPhP | 35.4 | [M] ⁺ | 30 | 452>118 452>251 | 20 30 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ | 0.01-50 | 0.995 |
| T4iPPPhP | 39.4 | [M] ⁺ | 10 | 452>437 452>395 | 30 20 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ | 0.01-50 | 0.998 |
| TEHP | 29.2 | [M+H] ⁺ | 5 | 435>99 435>323 | 20 5 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ | 1-50 | 0.990 |
| TEP-d ₁₅ | 10.5 | [M] ⁺ | 40 | 197>103 197>167 | 20 10 | | | |
| TCEP-d ₁₂ | 20.9 | [M+H] ⁺ | 30 | 297>167 297>195 | 20 10 | | | |
| TPrP-d ₂₁ | 15.0 | [M+H] ⁺ | 5 | 246>102 246>198 | 20 10 | | | |
| TDCPP-d ₁₅ | 27.7 | [M+H] ⁺ | 40 | 446>102 446>332 | 30 10 | | | |
| TPhP- ¹³ C ₁₈ | 28.7 | [M] ⁺ | 40 | 344>227 344>245 | 20 20 | | | |
| TBP-d ₂₇ | 19.1 | [M+H] ⁺ | 30 | 294>102 294>166 | 20 10 | | | |
| TBEP- ¹³ C ₆ | 28.6 | [M+H] ⁺ | 30 | 405>201 405>303 | 20 10 | | | |
| T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ | 39.4 | [M] ⁺ | 5 | 470>413 470>455 | 30 20 | | | |
| TPhP-d ₁₅ | 28.6 | [M] ⁺ | 10 | 341>176 341>223 | 40 30 | | | |

表 3-1 LC-MS/MS 測定条件

| LC conditions | |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| LC | Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary |
| Column | Waters Acquity UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm) |
| Column temperature | 40 °C |
| Injection volume | 2 μL |
| Mobile phase | A: Water B: Methanol A/B : 35/65 – 24 min – 0/100 (2 min) – 0.1 min – 35/65 (8.9 min) |
| Flow rate | 0.2 mL/min |
| MS condition | |
| MS | Waters Xevo TQ-XS |
| Ionization mode | ESI-Positive |
| Scan type | SRM |
| Desolvation temperature | 400 °C |
| Capillary voltage | 3.0 kV |

表 3-2 MS/MS 条件 (LC-MS/MS)

| Compound | Retention time (min) | Cone Voltage (V) | | Transition <i>m/z</i> | Collision energy (eV) | Surrogate |
|-----------------------------------------|----------------------|------------------|--------------------|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|
| TEP | 1.7 | 16 | [M+H] ⁺ | 183.2>127.0 183.2>98.9, 183.2>155.0 | 12 16, 8 | TEP-d ₁₅ |
| TCEP | 1.9 | 32 | [M+H] ⁺ | 285.0>98.9 285.0>160.8, 285.0>222.9 | 24 18, 14 | TCEP-d ₁₂ |
| TCPP | 3.4 | 4 | [M+H] ⁺ | 327.0>98.9 327.0>174.9, 327.0>80.8 | 24 14, 58 | TPrP-d ₂₁ |
| TPrP | 3.4 | 22 | [M+H] ⁺ | 225.3>98.9 225.3>140.9, 225.3>183.0 | 18 10, 8 | TPrP-d ₂₁ |
| TDCPP | 5.7 | 40 | [M+H] ⁺ | 431.0>99.0 431.0>209.1, 431.0>321.1 | 26 14, 12 | TDCPP-d ₁₅ |
| TPhP | 5.8 | 36 | [M+H] ⁺ | 327.0>152.0 327.0>251.0, 327.0>214.9 | 32 28, 26 | TPhP- ¹³ C ₁₈ |
| TDBPP | 6.9 | 50 | [M+H] ⁺ | 698.5>99.0 698.5>299.0, 698.5>200.9 | 34 20, 38 | TBP-d ₂₇ |
| TBP | 7.8 | 30 | [M+H] ⁺ | 267.1>98.8 267.1>154.9, 267.1>211.0 | 18 10, 8 | TBP-d ₂₇ |
| TBEP | 8.9 | 34 | [M+H] ⁺ | 399.3>199.0 399.3>142.9, 399.3>82.9 | 16 18, 18 | TBEP- ¹³ C ₆ |
| ToTP | 10.4 | 46 | [M+H] ⁺ | 369.2>165.0 369.2>90.9, 369.2>166.0 | 44 34, 44 | TBEP- ¹³ C ₆ |
| TmTP | 10.9 | 24 | [M+H] ⁺ | 369.2>165.1 369.2>90.9, 369.2>243.0 | 42 34, 28 | TBEP- ¹³ C ₆ |
| TpTP | 11.0 | 70 | [M+H] ⁺ | 369.2>165.0 369.2>90.9, 369.2>243.0 | 44 42, 28 | TBEP- ¹³ C ₆ |
| EHDPhP | 12.5 | 22 | [M+H] ⁺ | 363.2>251.0 363.2>152.8, 363.2>214.9 | 14 32, 34 | TBEP- ¹³ C ₆ |
| T35DMPPhP | 15.8 | 76 | [M+H] ⁺ | 411.3>194.0 411.3>179.0, 411.3>105.0 | 28 40, 34 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ |
| T2iPPPhP | 16.5 | 54 | [M+H] ⁺ | 453.2>327.1 453.2>369.3, 453.2>411.3 | 28 20, 16 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ |
| T3iPPPhP | 17.7 | 70 | [M+H] ⁺ | 453.2>327.1 453.2>369.3, 453.2>411.3 | 34 26, 22 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ |
| T4iPPPhP | 18.1 | 76 | [M+H] ⁺ | 453.2>327.1 453.2>369.3, 453.2>411.3 | 32 26, 22 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ |
| TEHP | 22.2 | 26 | [M+H] ⁺ | 435.4>98.8 435.4>71.0, 435.4>211.0 | 12 12, 8 | T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ |
| TEP-d ₁₅ | 1.7 | 26 | [M+H] ⁺ | 198.2>102.0 198.2>134.1 | 16 12 | |
| TCEP-d ₁₂ | 1.9 | 32 | [M+H] ⁺ | 297.1>102.0 297.1>130.1 | 30 14 | |
| TPrP-d ₂₁ | 3.3 | 22 | [M+H] ⁺ | 246.3>102.0 246.3>150.1 | 18 12 | |
| TDCPP-d ₁₅ | 5.6 | 40 | [M+H] ⁺ | 446.1>102.0 446.1>332.2 | 24 12 | |
| TPhP- ¹³ C ₁₈ | 5.8 | 5 | [M+H] ⁺ | 345.2>164.2 345.2>227.2 | 44 26 | |
| TBP-d ₂₇ | 7.5 | 26 | [M+H] ⁺ | 294.4>102.0 294.4>230.4 | 20 10 | |
| TBEP- ¹³ C ₆ | 8.9 | 48 | [M+H] ⁺ | 405.4>303.3 405.4>201.1 | 12 16 | |
| T4iPPPhP- ¹³ C ₁₈ | 5.6 | 44 | [M+H] ⁺ | 342.2>81.9 342.2>175.9 | 40 38 | |
| TPhP-d ₁₅ | 5.6 | 44 | [M+H] ⁺ | 342.2>81.9 342.2>175.9 | 40 38 | |

表 4 GPC 精製における OPFRs の画分ごとの回収率

| Standard | Group 7 (%) | | | | | | |
|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Compound | Fraction1 | Fraction2 | Fraction3 | Fraction4 | Fraction5 | Fraction6 | Total |
| TEP | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 65.9 | 23.9 | 0.5 | 91.3 |
| TCEP | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 2.4 | 92.2 | 1.7 | 98.8 |
| TPrP | 0.0 | 0.0 | 102.3 | 11.1 | 0.0 | 0.0 | 113.5 |
| TCPP | 4.9 | 5.4 | 57.8 | 47.8 | 5.3 | 4.3 | 125.5 |
| TDCPP | 0.9 | 0.5 | 101.1 | 2.6 | 0.3 | 0.3 | 105.6 |
| TPhP | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 2.7 | 94.4 | 1.8 | 100.2 |
| TDBPP | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 87.5 | 9.9 | 0.0 | 97.7 |
| TBP | 0.8 | 18.3 | 84.8 | 0.6 | 0.8 | 0.7 | 105.9 |
| TBEP | 0.1 | 96.5 | 3.5 | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 101.2 |
| ToTP | 0.0 | 0.0 | 1.3 | 97.0 | 2.4 | 0.0 | 100.6 |
| TmTP | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 92.3 | 3.6 | 0.0 | 96.2 |
| TpTP | 0.0 | 0.0 | 2.6 | 88.8 | 1.7 | 0.0 | 93.1 |
| EHDPhP | 0.0 | 1.0 | 94.8 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 96.2 |
| T35DMPPhP | 0.0 | 0.0 | 57.2 | 33.8 | 0.1 | 0.0 | 91.1 |
| T2iPPPhP | 0.0 | 52.3 | 42.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 94.9 |
| TEHP | 47.7 | 51.6 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 99.6 |

| Standard | Group 10 (%) | | | | | | |
|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Compound | Fraction1 | Fraction2 | Fraction3 | Fraction4 | Fraction5 | Fraction6 | Total |
| TEP | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 1.3 | 75.0 | 2.3 | 79.6 |
| TCEP | 0.9 | 0.8 | 1.0 | 0.8 | 24.9 | 71.6 | 100.1 |
| TPrP | 0.0 | 0.0 | 12.6 | 92.1 | 0.2 | 0.0 | 104.9 |
| TCPP | 3.3 | 4.2 | 5.3 | 93.5 | 4.8 | 4.3 | 115.4 |
| TDCPP | 0.5 | 0.5 | 49.2 | 40.6 | 0.6 | 0.6 | 92.0 |
| TPhP | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 20.2 | 81.6 | 103.4 |
| TDBPP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 22.4 | 62.2 | 2.2 | 86.7 |
| TBP | 0.7 | 1.7 | 98.3 | 0.9 | 0.7 | 0.6 | 103.0 |
| TBEP | 0.3 | 57.6 | 41.7 | 0.3 | 0.6 | 0.4 | 100.9 |
| ToTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 34.3 | 61.2 | 0.5 | 96.1 |
| TmTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 16.6 | 75.7 | 1.4 | 93.6 |
| TpTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 36.6 | 56.6 | 0.6 | 93.8 |
| EHDPhP | 0.0 | 0.0 | 44.1 | 18.6 | 0.0 | 0.0 | 62.6 |
| T35DMPPhP | 0.0 | 0.0 | 3.4 | 77.5 | 12.5 | 0.1 | 93.5 |
| T2iPPPhP | 0.0 | 17.3 | 68.9 | 1.9 | 0.0 | 0.0 | 88.2 |
| TEHP | 25.5 | 74.5 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 100.3 |

| Standard | Group 13 (%) | | | | | | |
|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Compound | Fraction1 | Fraction2 | Fraction3 | Fraction4 | Fraction5 | Fraction6 | Total |
| TEP | 0.9 | 0.6 | 0.6 | 1.5 | 96.0 | 1.9 | 101.6 |
| TCEP | 0.0 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 32.3 | 71.9 | 104.8 |
| TPrP | 0.0 | 0.0 | 11.6 | 98.7 | 0.2 | 0.0 | 110.5 |
| TCPP | 2.1 | 2.1 | 2.4 | 74.0 | 4.1 | 2.4 | 87.1 |
| TDCPP | 0.2 | 0.4 | 58.1 | 42.8 | 0.2 | 0.3 | 102.0 |
| TPhP | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 21.6 | 75.7 | 98.3 |
| TDBPP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 16.4 | 57.4 | 2.0 | 75.8 |
| TBP | 0.9 | 3.9 | 106.8 | 1.1 | 0.5 | 0.4 | 113.6 |
| TBEP | 0.5 | 66.1 | 34.1 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 101.0 |
| ToTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 33.1 | 62.6 | 0.6 | 96.4 |
| TmTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 13.3 | 85.1 | 1.4 | 99.7 |
| TpTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 35.6 | 56.2 | 0.7 | 92.6 |
| EHDPhP | 0.0 | 0.0 | 64.7 | 19.1 | 0.0 | 0.0 | 83.8 |
| T35DMPPhP | 0.0 | 0.0 | 4.0 | 77.5 | 12.5 | 0.1 | 94.1 |
| T2iPPPhP | 0.0 | 22.6 | 80.1 | 1.9 | 0.0 | 0.0 | 104.7 |
| TEHP | 10.1 | 66.3 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 76.9 |

| Standard | Group 13 (%) | | | | | | |
|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Compound | Fraction1 | Fraction2 | Fraction3 | Fraction4 | Fraction5 | Fraction6 | Total |
| TEP | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 1.0 | 79.6 | 1.8 | 84.4 |
| TCEP | 0.5 | 0.9 | 0.3 | 1.3 | 36.6 | 94.4 | 134.1 |
| TPrP | 0.0 | 0.0 | 15.4 | 89.7 | 0.2 | 0.0 | 105.2 |
| TCPP | 7.4 | 9.9 | 5.8 | 97.1 | 8.0 | 5.2 | 133.4 |
| TDCPP | 0.4 | 0.6 | 59.5 | 42.7 | 0.9 | 0.8 | 104.9 |
| TPhP | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.8 | 22.0 | 75.6 | 100.0 |
| TDBPP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 24.1 | 68.3 | 1.6 | 94.1 |
| TBP | 0.7 | 2.0 | 101.2 | 0.9 | 0.9 | 0.6 | 106.1 |
| TBEP | 0.2 | 63.1 | 36.8 | 0.8 | 0.3 | 0.3 | 101.6 |
| ToTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 34.6 | 57.0 | 0.7 | 92.4 |
| TmTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 14.3 | 74.6 | 1.8 | 90.8 |
| TpTP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 37.8 | 59.4 | 0.8 | 98.0 |
| EHDPhP | 0.0 | 0.0 | 55.2 | 18.6 | 0.0 | 0.0 | 73.8 |
| T35DMPPhP | 0.0 | 0.0 | 4.9 | 71.4 | 10.1 | 0.1 | 86.4 |
| T2iPPPhP | 0.0 | 15.7 | 79.7 | 1.6 | 0.0 | 0.0 | 97.0 |
| TEHP | 9.5 | 77.7 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 87.6 |

表 5 操作ブランク試料および溶媒におけるピーク面積 (n=3)

| Compound | BL1 | BL2 | BL3 | MeOH1 | MeOH2 | MeOH3 | Standard |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| TEP | 6672 | 18561 | 14370 | - | - | - | 1183404 |
| TCEP | 13982 | 17724 | 9714 | - | - | - | 289408 |
| TPrP | - | - | - | - | - | - | 2179682 |
| TCPP | 333833 | 246978 | 260919 | - | - | - | 809510 |
| TDCPP | - | - | - | - | - | - | 301701 |
| TPP | 19302 | 22736 | 16035 | - | - | - | 441942 |
| TDBPP | - | - | - | - | - | - | 103767 |
| TBP | 87120 | 80840 | 52045 | - | - | - | 2206774 |
| TBEP | 22703 | 22439 | 10369 | - | - | - | 465002 |
| TOTP | - | - | - | - | - | - | 361034 |
| TMTP | - | - | - | - | - | - | 363402 |
| TPTP | - | - | - | - | - | - | 522601 |
| EHDP | - | - | - | - | - | - | 293552 |
| T35DMPP | - | - | - | - | - | - | 389212 |
| T2iPPP | - | - | - | - | - | - | 1120876 |
| T3iPPP | - | - | - | - | - | - | 854668 |
| T4iPPP | - | - | - | - | - | - | 849043 |
| TEHP | 116341 | 123332 | 123573 | 114177 | 113046 | 120279 | 933194 |

Standard: 1 ng/mL

表 6 添加回収試験結果及び試料マトリックスの測定値への影響

| Compound | Group7 | | | Group10 | | | Group13 | |
|-----------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| | Recovery1 | Recovery2 | Matrix Effect | Recovery1 | Recovery2 | Matrix Effect | Recovery1 | Matrix Effect |
| TEP | 77.6 | 77.5 | 0.87 | 58.6 | 59.5 | 0.58 | 66.1 | 0.83 |
| TCEP | 88.8 | 84.8 | 0.84 | 40.7 | 40.4 | 0.36 | 51.6 | 0.58 |
| TPrP | 101.2 | 96.5 | 0.96 | 86.9 | 85.8 | 0.81 | 85.2 | 0.98 |
| TCPP | 107.2 | 103.8 | 1.00 | 79.9 | 79.3 | 0.74 | 90.0 | 1.06 |
| TDCPP | 96.8 | 89.4 | 0.87 | 46.3 | 45.4 | 0.41 | 79.3 | 0.87 |
| TPhP | 108.0 | 103.4 | 1.02 | 83.7 | 82.6 | 0.76 | 88.2 | 0.97 |
| TDBPP | 91.7 | 88.3 | 0.81 | 44.6 | 44.2 | 0.41 | 65.1 | 0.72 |
| TBP | 105.4 | 100.8 | 0.98 | 88.4 | 88.7 | 0.81 | 85.0 | 0.95 |
| TBEP | 110.9 | 105.0 | 0.98 | 94.4 | 90.9 | 0.87 | 88.2 | 1.00 |
| ToTP | 108.8 | 102.2 | 1.01 | 79.3 | 77.9 | 0.77 | 83.3 | 0.92 |
| TmTP | 110.0 | 96.8 | 1.07 | 78.4 | 79.5 | 0.81 | 90.3 | 0.95 |
| TpTP | 105.8 | 103.8 | 1.03 | 93.7 | 82.7 | 0.81 | 78.4 | 0.97 |
| EHDPhP | 100.0 | 96.3 | 0.95 | 75.7 | 73.7 | 0.72 | 78.8 | 0.92 |
| T35DMPPhP | 107.4 | 103.1 | 0.99 | 72.3 | 70.2 | 0.71 | 83.7 | 0.96 |
| T2iPPhP | 102.5 | 96.2 | 0.93 | 64.2 | 63.0 | 0.62 | 76.1 | 0.89 |
| T3iPPhP | 108.6 | 101.5 | 0.98 | 66.9 | 65.6 | 0.65 | 83.0 | 0.95 |
| T4iPPhP | 107.4 | 99.9 | 1.01 | 54.8 | 53.9 | 0.54 | 79.7 | 0.93 |
| TEHP | 101.6 | 102.1 | 0.99 | 46.4 | 42.0 | 0.47 | 81.4 | 1.01 |

Recovery: (%)

Matrix effect: Matrix standard peak area/Standard peak area

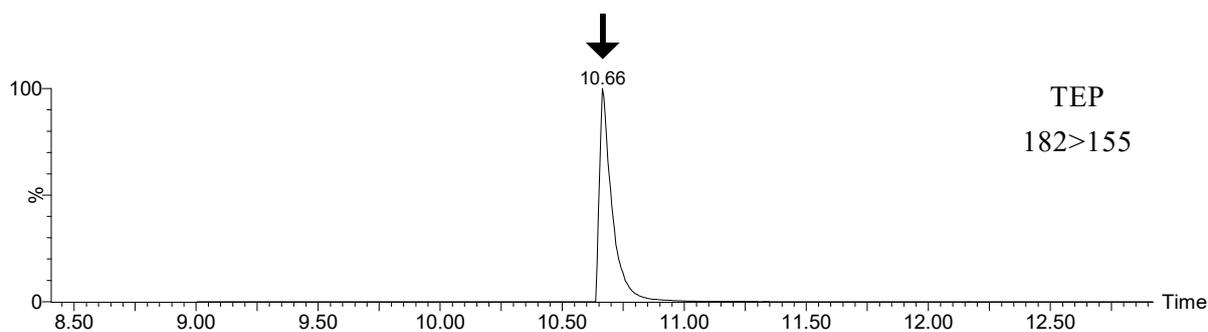


図 1-1 リン酸トリエチル(TEP)の SRM クロマトグラム (APGC-MS/MS、50 ng/mL)

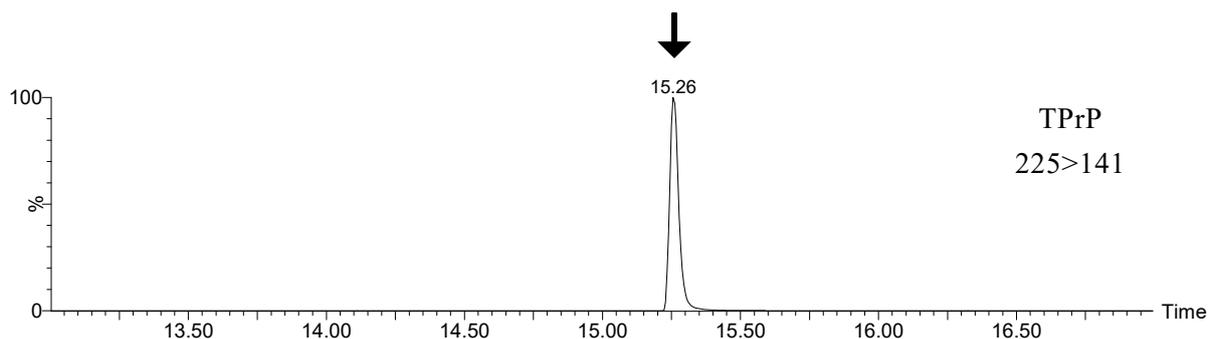


図 1-2 リン酸トリプロピル(TPrP)の SRM クロマトグラム (APGC-MS/MS、50 ng/mL)

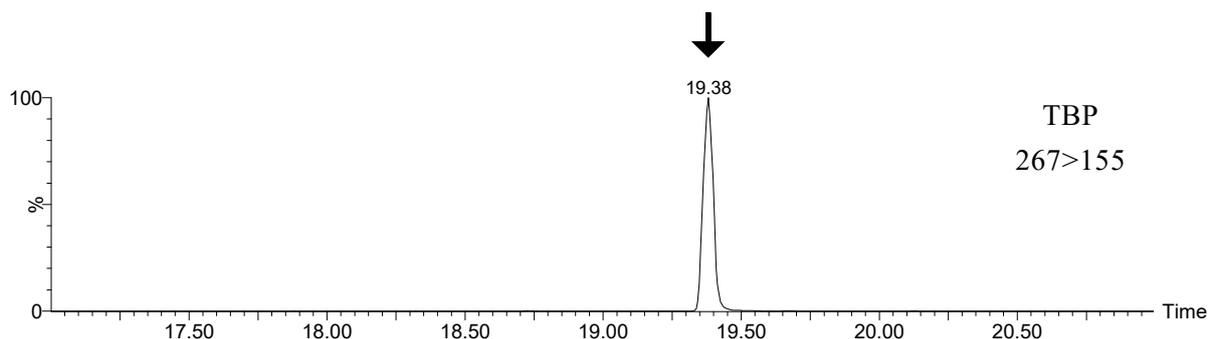


図 1-3 リン酸トリブチル(TBP)の SRM クロマトグラム (APGC-MS/MS、50 ng/mL)

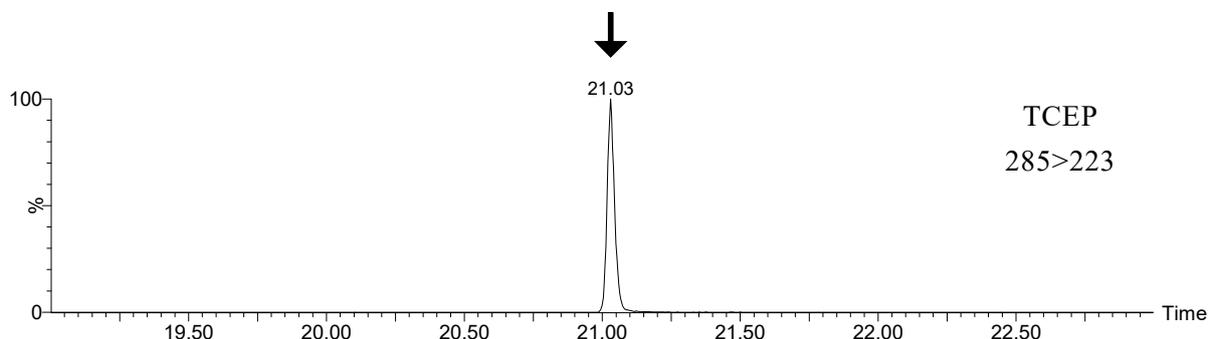


図 1-4 リン酸トリス(2-クロロエチル) (TCEP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

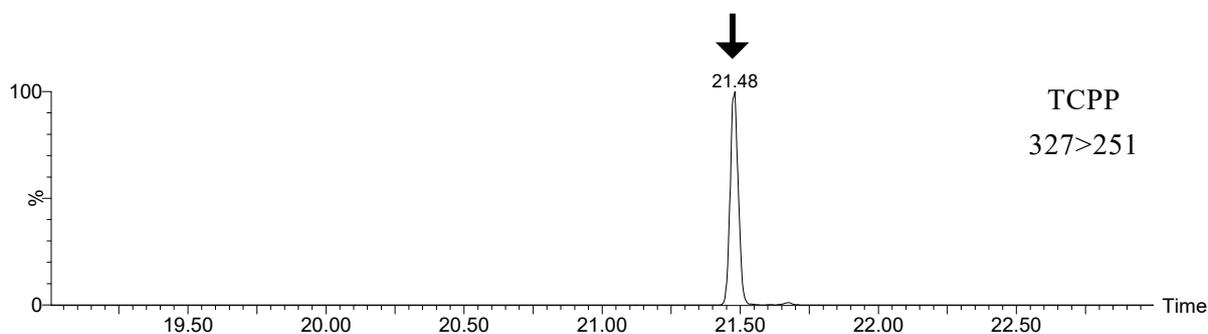


図 1-5 リン酸トリス(1-クロロ-2-プロパニル) (TCP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS, 50 ng/mL)

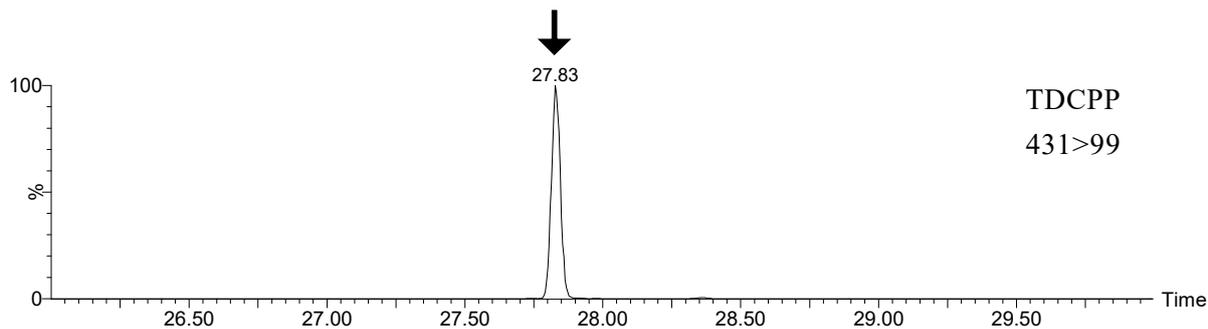


図 1-6 リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS, 50 ng/mL)

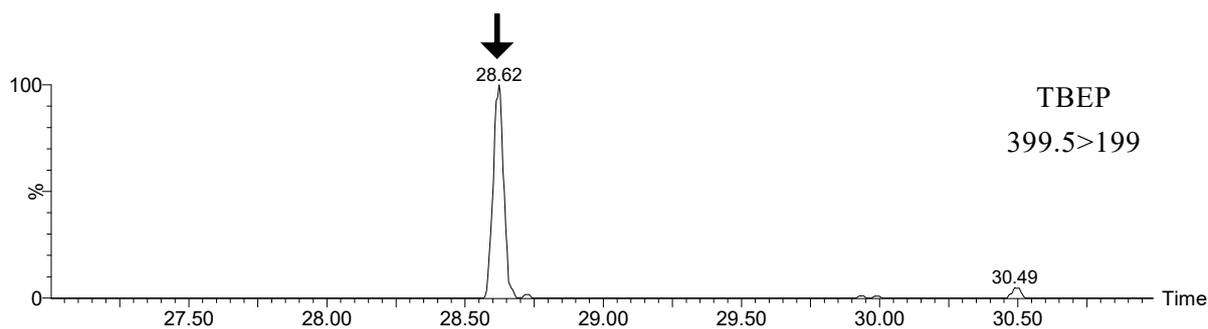


図 1-7 リン酸トリス(2-ブトキシエチル) (TBEP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS, 50 ng/mL)

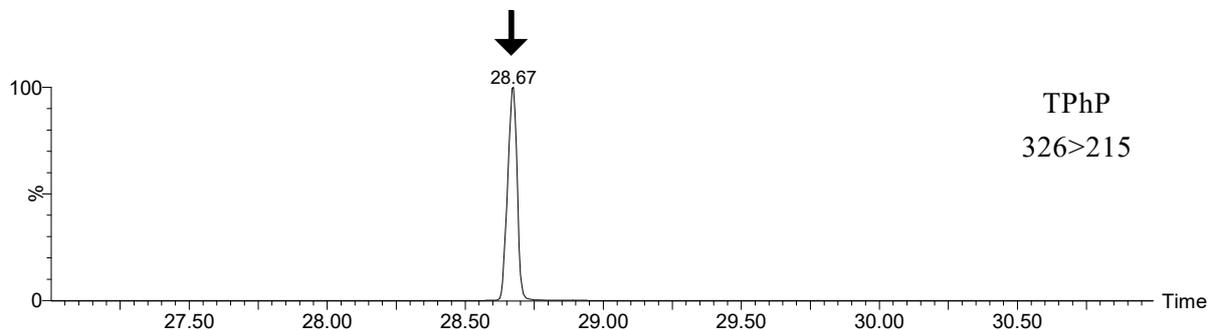


図 1-8 リン酸トリフェニル(TPhP)の SRM クロマトグラム (APGC-MS/MS, 50 ng/mL)

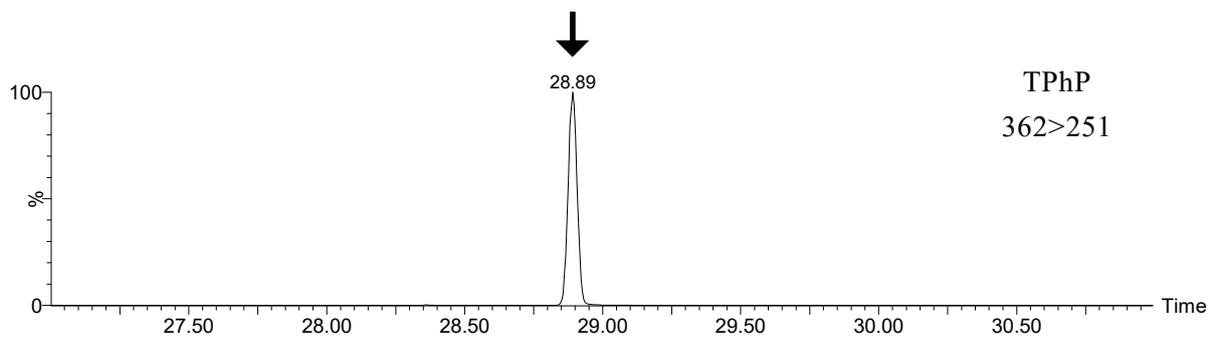


図 1-9 リン酸 2-エチルヘキシルジフェニル(EHDPhP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

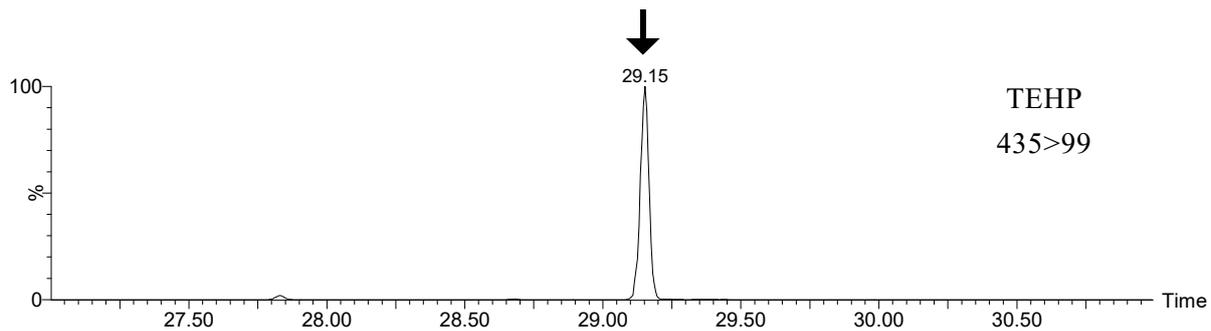


図 1-10 リン酸トリス(2-エチルヘキシル) (TEHP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

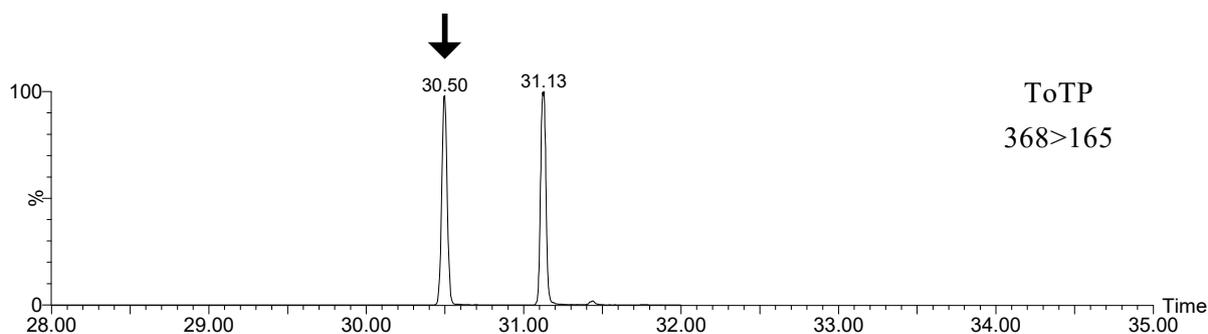


図 1-11 リン酸トリス(2-メチルフェニル) (ToTP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

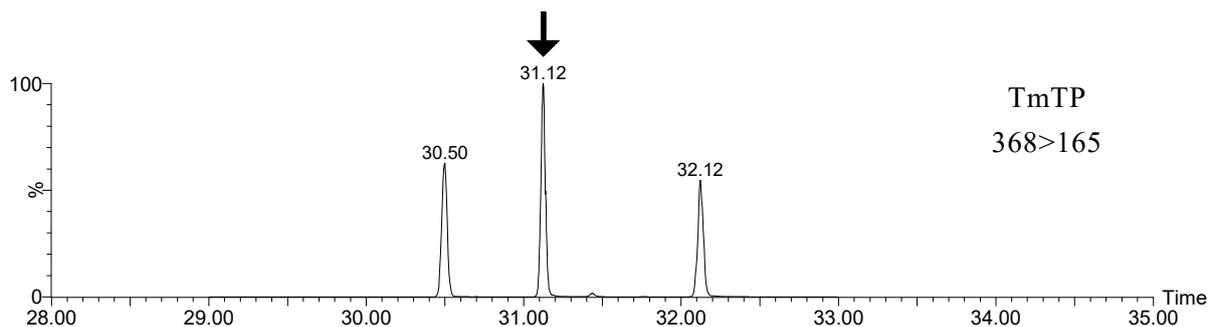


図 1-12 リン酸トリス(3-メチルフェニル) (TmTP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

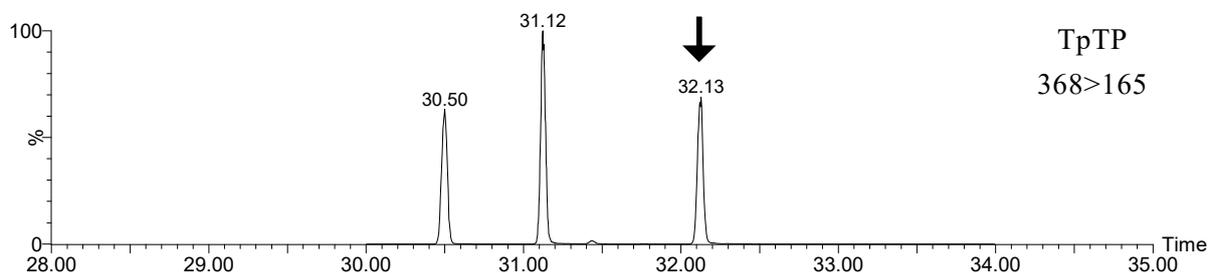


図 1-13 リン酸トリス(4-メチルフェニル) (TpTP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

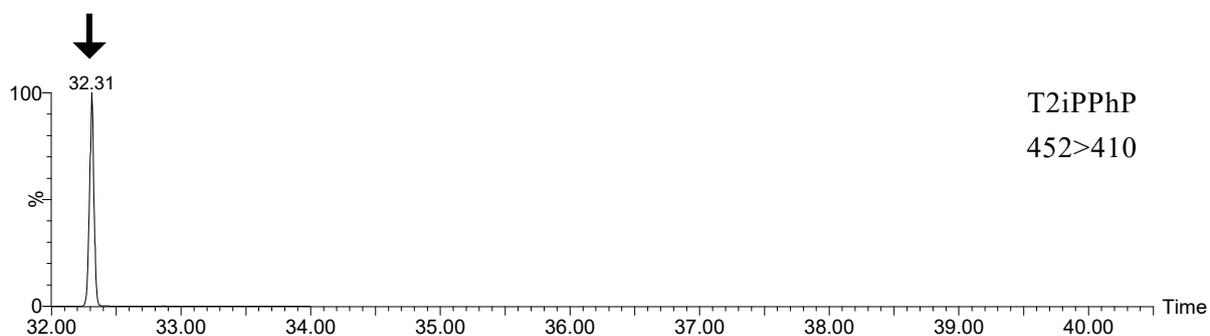


図 1-14 リン酸トリス(2-イソプロピルフェニル) (T2iPPhP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

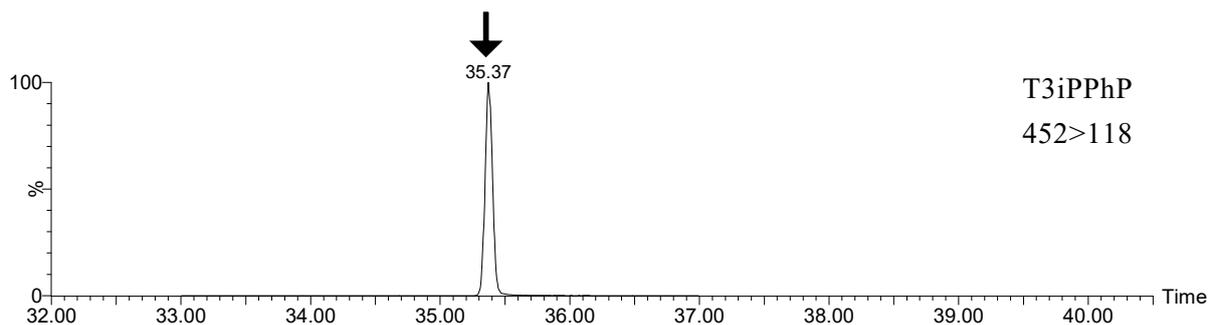


図 1-15 リン酸トリス(3-イソプロピルフェニル) (T3iPPhP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

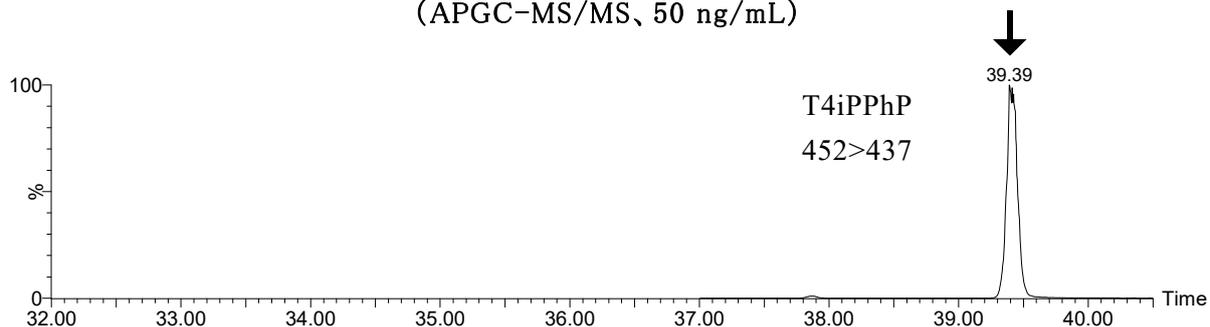


図 1-16 リン酸トリス(4-イソプロピルフェニル) (T4iPPhP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

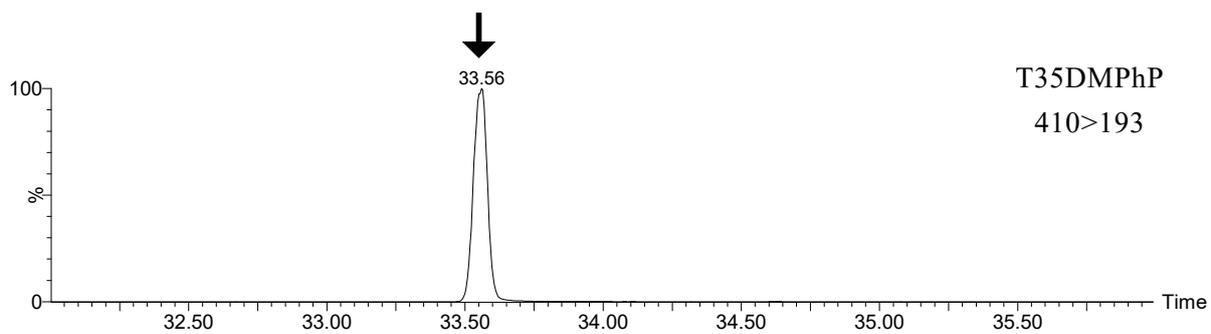


図 1-17 リン酸トリス(3,5-ジメチルフェニル) (T35DMPhP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

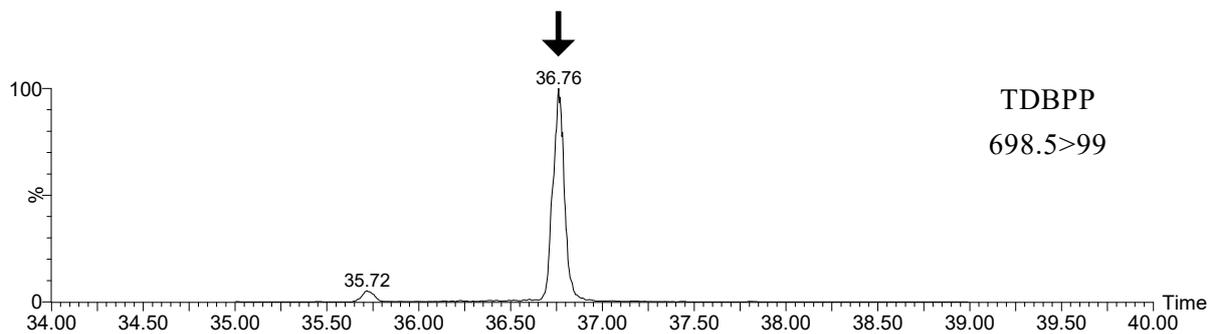


図 1-18 リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル) (TDBPP)の SRM クロマトグラム
(APGC-MS/MS、50 ng/mL)

Ⅱ．分担研究報告書

(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

研究分担者 鹿嶋晃平

令和5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のための研究

分担研究報告書

(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

研究分担者 鹿嶋 晃平 東京大学医学部附属病院総合周産期母子医療センター

研究要旨

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。科学的には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、周産期のダイオキシン類曝露とその後の発達への影響が注目されてきており、母乳中のダイオキシン類濃度に注意する必要がある。1997年度より厚生労働科学研究班では継続的に母乳中のダイオキシン類濃度を測定するとともに、児の健康発達への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年代と比較し著明に改善していることが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）の約10倍の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類濃度(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 5.95 ± 2.05 pg-TEQ/g-fat(平均±標準偏差)であった。平均値の経緯をみると長期的に認められている漸減傾向が継続しているが、2022年度との比較では、ほぼ横ばいないし極わずかに上昇していたが、統計学的有意差は認めなかった。ダイオキシン類対策が進んだ中で、母乳中のダイオキシン類濃度が今後さらに低下するかどうか引き続き調査を継続する必要がある。

研究協力者

埼玉県立小児医療センター病院長

岡 明

医療法人成和会山口病院院長

山口 暁

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」を作成し、2019年にさらに改訂して、母乳育児が安心して行える環境作りを推進している。

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

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類のよう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。ベトナムの汚染地域でのコホート調査では、周産期のダイオキシン類汚染が、その後の言語発達などの影響があることが示されており、乳児期のダイオキシン曝露には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、人体で代謝されにくいことから、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中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類は、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になっており、第二子以降は有意に低濃度となることが示されている。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類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類分泌量が長期間におよぶ母体中のダイオキシン類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類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摂取したダイオキシン類の総量を評価する指標ともいうことができる。

本研究班による母乳中のダイオキシン類濃度の測定は、1997年(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25年間継続して母乳でのダイオキシン類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ダイオキシン類測定を含めると1973年(昭和48年)から49年間に渡るデータを得ている。こうした研究により安全性を評価するとともに、環境中ダイオキシン類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類対策として1999年(平成11年)に成立したダイオキシン類対策特別措置法の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類の量を計算すると、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類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類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なっている。

このように本研究は、母乳育児を推進する立場で、母乳中のダイオキシン類濃度を測定し、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。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でき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、喫煙歴や児の出生時の体格、1か月時の発育状況などの調査用紙への記入を求めた。本年度は、医療法人成和会山口病院にて計20人から参加同意を得、そのうち19名から母乳の提供を受け、1名除外(出生後に先天性心疾患の存在が判明)の後、18名について解析を行った。

(2) ダイオキシン類として、PCDDs7種類、PCDFs10種類、Co-PCBs12種類と、母乳中の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。ダイオキシン類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)をpg-TEQ/g-fatとして表記した。PCDDs(7種)+PCDFs(10種)+Co-PCBs(12種)をダイオキシン類濃度と定義した。母乳中のダイオキシン類は同一施設の高分解能GC/MSで測定し、脂肪1g当たりの毒性等価量で示した。実測濃度が定量下限値未満のダイオキシン類は定量下限値の1/2の濃度として計算した。

(3) 1歳時に郵送にて質問紙票を送付して下記の点について郵送にて回答を依頼した。

・これまでにかかった病気

・1歳までの発育・発達

運動発達(出来るようになった月例)

首のすわり、寝返り、お座り、つかまり立ち、伝い歩き、一人歩き(2~3歩)

精神発達(出来るようになった月例)

禁止の理解:「いけません」というと、ちょっと手を引っ込める。

動作の理解:「バイバイ」や「さよなら」に反応する。

指示の理解:「おいで」「ちょうだい」「ねんね」などを1つだけでも理解できる。

発語:食物のことを「マンマ」という(他の有意義語でも良い)。

動作模倣:ブラシ、鉛筆などを使うまねをする。

(4) 母乳中ダイオキシン類濃度と発育や集団の

特徴の前年度の比較に関しては、Man-Whitney-U検定、カイ2乗検定、t検定を用いて行なった。統計ソフトはR(R4.2.2)を使用した。

(倫理面への配慮)調査研究は東京大学医学部附属病院、埼玉県立小児医療センター、医療法人成和会山口病院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PCDDs7種類、PCDFs10種類、Co-PCBs12種類について測定をした(表1)。2006年の毒性等価係数によるダイオキシン類濃度の平均±標準偏差は 5.954 ± 2.048 pg-TEQ/g-fat(中央値6.085、範囲3.129~12.427)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-PCBs12種類を含めて測定を開始した1998年度からの傾向として、2013年度までは漸減傾向が認められ、その後2017年度までは横ばいを示したが、2018年度以降は漸減傾向が認められた(表2、図1)。しかしながら、2021年度以降は再度横ばいの傾向に転じている。

(3) 1歳時の質問紙票の回答は20名中16名から回答を得られた。ここ数年サンプル数が少ない年が続いているため、2019年度と2020年度を合わせた集団(n=16)と2021年度と2022年度を合わせた集団(n=25)で、比較を行ったが統計学的に有意な変化は見られなかった。

(4) 令和3(2021)年度と令和4(2022)年度の母乳中ダイオキシン類濃度および集団の性質の比較を表3に行なった。母乳中ダイオキシン類濃度および集団の性質に関して、2022年度と2023

年度の間には大きな違いは認めなかった。

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行なった。時期を揃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類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揃えて測定を行った。

全体の毒性等価量の傾向としては、1997 年度の調査開始以来、2013 年度まで認められていた長期漸減傾向は、2013 年度以降は明らかではなくなっていた。2023 年度の平均値は令和 2022 年度に比べほぼ横ばい、ないしは極わずかに上昇を認めたが、統計上はこの 2 年の間には有意差はなく、これまでの測定の中で 3 番目に低い 5.95 pg-TEQ/g-fat であった(表 2)。環境中のダイオキシン類汚染が改善しており、2013 年から 2017 年にかけては既に基本的に下げ止まってプラトーに達している可能性も考えられるが、2018 年以降、漸減傾向と判断された。今後母乳中に排泄されるダイオキシン類量がさらに漸減するかどうかは今後の傾向を見る必要がある。

2019～2020 年度と 2021～2022 年度の発達評価結果の比較では、統計学的に有意な変化はみられなかったが、そもそものサンプル数が限られているため、引き続き注視していく必要がある。発達評価結果の推移や、母乳中のダイオキシン類による影響のうち、濃度と児の身体発育や発達との関連に関しては、今後症例数を蓄積して 2021 年度報告と同様に統計学的評価を行なっていきたいが、現状では 2021 年度の時点の評価を変える必要はないものと判断している。

E. 結論

2023 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、昨年と同様に低値を示した。母乳中のダイオキシン類濃度は、調査開始時からの長期間的に見ると漸減傾向が続いているが、2021 年度から 2023 年度にかけてはほぼ横ばい、ないしは極わずかに上昇していたが、統計学的な有意差は認めなかった。今後母乳中に排泄されるダイオキシン類量がさらに漸減するかどうかは今後の傾向を見る必要がある。

現在の濃度レベルでの母乳中ダイオキシン類では、生後の児の発育発達への明らかな影響は認められなかった。

E. 研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 母乳中ダイオキシン類濃度 (2023 年度)

| ダイオキシン類 (pg-TEQ/g fat) | 平均 | 標準偏差 | 中央値 | 最大 | 最小 |
|---------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| PCDDs-TEQ | 2.529 | 0.775 | 2.561 | 4.630 | 1.438 |
| PCDFs-TEQ | 1.264 | 0.484 | 1.239 | 2.529 | 0.602 |
| PCDDs/PCDFs-TEQ | 3.793 | 1.213 | 3.854 | 7.158 | 2.039 |
| Non-ortho PCBs-TEQ | 2.023 | 0.889 | 2.074 | 4.957 | 1.029 |
| Mono-ortho PCBs-TEQ | 0.138 | 0.056 | 0.144 | 0.312 | 0.061 |
| Coplanar PCBs-TEQ | 2.161 | 0.943 | 2.208 | 5.269 | 1.090 |
| Total-TEQ | 5.954 | 2.048 | 6.085 | 12.427 | 3.129 |

表2 2013年度から2023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 | 2013 年度 | 2014 年度 | 2015 年度 | 2016 年度 | 2017 年度 | 2018 年度 | 2019 年度 | 2020 年度 | 2021 年度 | 2022 年度 | 2023 年度 |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| PCDDs-TEQ | 3.00 | 3.06 | 4.45 | 3.40 | 3.85 | 3.49 | 2.74 | 3.05 | 2.34 | 2.37 | 2.53 |
| PCDFs-TEQ | 1.86 | 2.18 | 2.09 | 1.63 | 1.93 | 1.77 | 1.48 | 1.43 | 1.10 | 1.16 | 1.26 |
| Coplanar PCBs-TEQ | 2.43 | 2.98 | 3.24 | 2.96 | 3.48 | 2.84 | 2.65 | 2.63 | 2.15 | 2.12 | 2.16 |
| Total | 7.30 | 8.22 | 9.78 | 8.00 | 9.27 | 8.10 | 6.87 | 7.11 | 5.60 | 5.65 | 5.95 |

図1 1998年度から2023年度の母乳中のダイオキシン類濃度の年度別変化

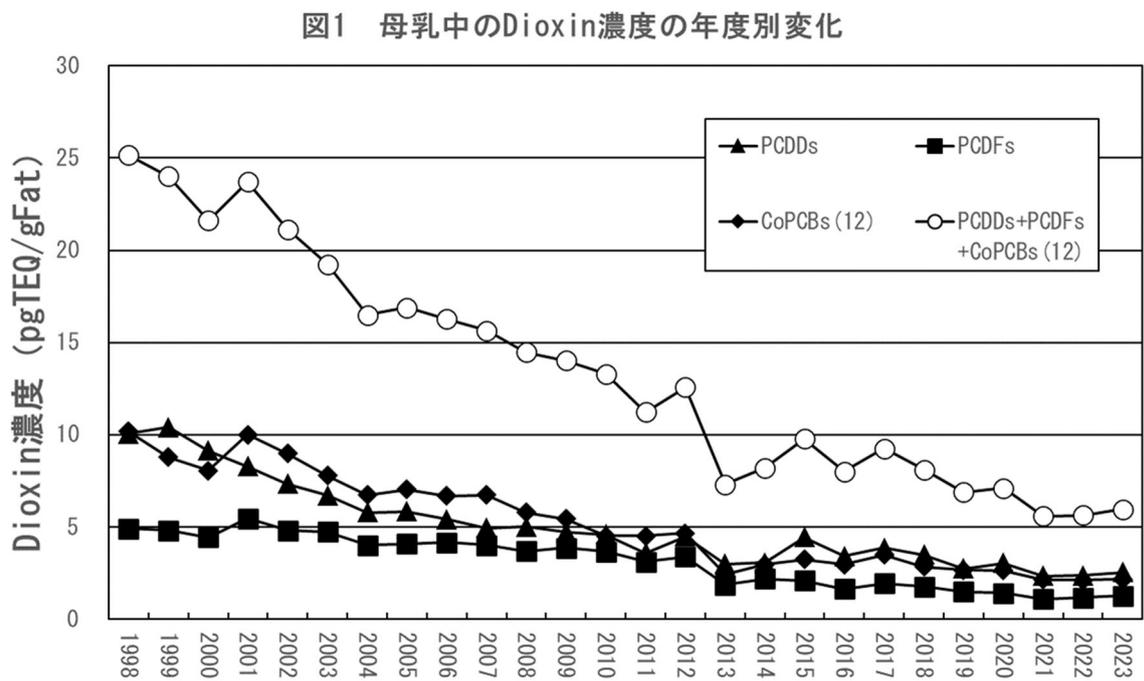


表 3 2022 年度と 2023 年度の母乳中ダイオキシン類濃度と集団の性質の比較

| | 2022 年度 (n = 20) | 2023 年度 (n = 18) | p-value |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| PCDDs+PCDFs+Co-PCBs (pg-TEQ/g fat) | 5.41 (5.65) IQR (4.59, 6.31) | 6.09 (5.95) IQR (4.88, 6.58) | 0.41(*) |
| PCDDs | 2.25 (2.37) IQR (1.90, 2.65) | 2.56 (2.527) IQR (1.92, 2.74) | 0.47(*) |
| PCDFs | 1.10 (1.16) IQR (0.92, 1.23) | 1.24 (1.26) IQR (0.95, 1.39) | 0.35(*) |
| Co-PCBs | 1.95 (2.12) IQR (1.47, 2.49) | 2.21 (2.16) IQR (1.53, 2.42) | 0.85(*) |
| 脂肪濃度 (%) | 2.93 (3.53) IQR (2.41, 4.38) | 3.71 (3.64) IQR (2.42, 4.44) | 0.55(*) |
| 乳児性別 (男児) | 7 (35) | 9 (50) | 0.54(**) |
| 在胎期間 (日) | 280.0 (278.7) IQR (271.8, 283.2) | 279.5 (278.8) IQR (273.0, 284.8) | 0.84(*) (0.96: ***) |
| 出生体重 (g) | 2918 (2921) IQR (2741, 3095) | 3222 (3142) IQR (2801, 3452) | 0.068(*) |
| 出生時頭囲 (cm) | 33.8 (33.4) IQR (32.5, 34.1) | 33.3 (33.5) IQR (32.5, 34.8) | 0.95(*) (0.73: ***) |
| 母体年齢 (歳) | 30 (30.2) IQR (27, 32) | 30.5 (31.2) IQR (28, 33) | 0.52(*) (0.44: ***) |
| 喫煙歴あり | 2 (10) | 4 (22.2) | 0.56(**) |

※妊娠中の喫煙は、報告なし

連続変数の代表値は中央値 (平均値)、二値変数の場合は実数 (頻度(%))で表記。

*Man-Whitney-U 検定, **カイ二乗検定, ***t 検定

Ⅱ．分担研究報告書

- (5) 国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害物質の
調査に関する研究

研究分担者 畝山智香子

令和5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のための研究

分担研究報告書

（5）国際動向を踏まえた摂取量推定すべき有害物質の調査に関する研究

研究分担者 畝山智香子

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

研究要旨

食品中にはしばしば環境や食品そのものに由来する有害化学物質が含まれるが、その実態やリスクの大きさについては必ずしも十分な情報があるわけではない。国民の健康保護のためには食品の安全性確保は重要課題であるが、全てのリスクを知ることや全てに対応することは不可能である。そこでリスクの大きさに基づいた、リスク管理の優先順位付けが必要になる。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。また近年世界中でパーおよびポリフルオロアルキル化合物（PFAS）についての評価や対策にいくつか重要な進展があり、その状況をまとめた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

登田 美桜

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。MOEについては評価書から抜き出した数値を表にまとめた。PFASについては時系列を年表にした。なお収集期間は前回報告の2023年4月以降2024年3月までである。

C. D. 結果及び考察

MOEについては2022年の更新分を表1（非がん影響）および2（遺伝毒性）に示した。新たに評価されたのは非がん影響については鉛、各種ポリ塩化ビフェニル（PCB）、ミネラルオイル飽和炭化水素（MOSH）、ポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE）類で、遺伝毒性（安全な量が設定できない）影響についてはニトロソアミン類（代表としてN-ニトロソジメチルアミンNDNAと10種類の発がん性ニトロソアミン類の合計）、ミネラルオイル芳香族炭化水素（MOAH）、無機ヒ素である。ここ数年EFSAの評価が更新されるたびにHBGVがより小さくなり、「安全上の懸念となる」と結論されるものが増加していたが、2023年度は食品中のニトロソアミン、多環芳香族炭化水素、無機ヒ素が懸念すべき汚染物質としてさらに小さいMOEと評価された。特に注目すべきは無機ヒ素で、2009年にEFSAは無機ヒ素の指標としてBMDL01を0.3から8 µg/kg bw per dayの間としていたものを、疫学研究を根拠にBMDL05 0.06 µg iAs/kg bw per dayと大幅に引き下げた。その結果これまでもリスク管理の優先順位は高かった無機ヒ素のリスクがさらに大きなものと見なされた。無機ヒ素の評価を伝えるEFSAのウェブページでは、ごはんの写真を掲載し、コメは要注意であると伝えているようである。EFSAは今後さらに有機ヒ素の評価を行う予定だと発表しているため、無機ヒ素のリスクに有機ヒ素のリスクを上乗せした状態でコメのリスクについて何かを発表すると予想される。昨年

度の報告でも無機ヒ素のリスク評価に注目すべき旨記載したが、今後さらに重要となるだろう。

PFAS についての動向は資料の年表（表 3）にまとめた。この 1 年で特筆すべきことは日本の食品安全委員会と環境省の動きがあったことで、食品安全委員会の食品健康影響調査が意見募集を経て最終化された後に基準値設定などの対応が予想される。海外では英国 COT が EFSA の PFAS 評価には合意しないことを公式に発表したことと IARC モノグラフが PFOS をヒトに対して発がん性がある可能性がある（グループ 2B）に新たに分類し PFOA をヒトに対して発がん性がある（グループ 1）に分類を更新したことがあげられる。IARC モノグラフによる発がんハザード分類はここしばらく多くのリスク評価機関によるリスク評価と整合性がないことからあまり重視されなくなってきた。今回の PFOA と PFOS のグループ分類の根拠はこれまでの発がん性の考え方をさらに大きく逸脱したもの（注）で、リスク評価の参考にはできない。

PFAS の利用は食品分野のみならず広く産業分野全体にわたるため、PFAS の法的定義や規制方針については世界中で議論が継続している。今後も注視していく必要があるだろう。

注：Martyn T Smith et al., Environ Health Perspect. 2016 Jun; 124(6): 713–721 による 1) 求電子剤として作用する；2) 遺伝毒性；3) DNA 修復に影響あるいはゲノム不安定性誘発；4) エピジェネティック変化；5) 酸化ストレス；6) 慢性炎症；7) 免疫抑制；8) 受容体を介する反応に影響；9) 不死化；10) 細胞の増殖、細胞死、栄養供給に影響、が全て発がん物質の特徴であ

るとされた。これまで発がん物質の特徴は主に遺伝毒性があるかないかを重点的に評価してきた。

E. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 登田美桜、市川範夫、井上依子、河恵子、春田一絵、與那覇ひとみ、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—令和 4 年度（2022）、衛研報告、141, 53-60 (2023)
- 2) 登田美桜、市川範夫、井上依子、河恵子、春田一絵、與那覇ひとみ、畝山智香子、2003～2022 年度の 20 年間に「食品安全情報」で紹介した化学物質のトピックス、衛研報告、141, 15-32 (2023)
- 3) 畝山智香子、レギュラトリーサイエンス教材ポイントシリーズ 総論 4.食品、PHARM TECH JAPAN, 40(2) 11-12 (2024)

資料 (次ページから)

表 1:MOE 更新 2023 非がん影響

表 2 MOE 更新 2023 遺伝毒性

表 3 PFAS 年表 2023

表 1:MOE 更新 2022 非がん影響

| 物質 | MOE | 条件 | 機関、年度 | POD |
|----------------------------------------------------------|--------|---------|------------|----------------------------|
| PCB28 | 14,424 | 1-2 才 | MFDS, 2023 | NOAEL 36 μ g/kg bw/day |
| PCB28 | 17,141 | 3-6 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB28 | 24,475 | 7-12 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB28 | 34,630 | 13-19 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB28 | 37,460 | 20 才以上 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB28 | 33,529 | 成人男性 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB28 | 39,119 | 成人女性 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB153 | 19,268 | 1-2 才 | MFDS, 2023 | NOAEL 100 mg/kg bw |
| PCB153 | 24,191 | 3-6 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB153 | 38,676 | 7-12 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB153 | 67,386 | 13-19 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB153 | 52,749 | 20 才以上 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB153 | 51,722 | 成人男性 | MFDS, 2023 | 同上 |
| PCB153 | 51,983 | 成人女性 | MFDS, 2023 | 同上 |
| NDL-PCBs 6 種 (PCB-28、-52、 -153、-180、-101、 -138) | 4,227 | 1-2 才 | MFDS, 2023 | 34 μ g/kg bw/day |
| NDL-PCBs 6 種 (同上) | 5,260 | 3-6 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| NDL-PCBs 6 種 | 7,741 | 7-12 才 | MFDS, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|-----------------------------|-------------|---------------|------------|------------------------------------------------------------|
| (同上) | | | | |
| NDL-PCBs 6 種 (同上) | 12,148 | 13-19 才 | MFDS, 2023 | 同上 |
| NDL-PCBs 6 種 (同上) | 11,631 | 20 才以上 | MFDS, 2023 | 同上 |
| NDL-PCBs 6 種 (同上) | 10,676 | 成人男性 | MFDS, 2023 | 同上 |
| NDL-PCBs 6 種 (同上) | 11,986 | 成人女性 | MFDS, 2023 | 同上 |
| ミネラルオイル飽 和炭化水素 (MOSH) | 1873-9077 | 乳児平均最大-最小 | EFSA, 2023 | F344 ラットで調べた最高用量で ある NOAEL 236 mg/kg bw/ day(有害影響なし) |
| MOSH | 2269-5488 | 幼児平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 3420-6941 | その他子ども平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 5244-13882 | 青少年平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 8429-26222 | 成人平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 9440-26222 | 高齢者平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 8741-26222 | 超高齢者平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 8741-23600 | 妊娠女性平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 8429-16857 | 授乳中女性平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 13111-19667 | ベジタリアン平均最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 1113-4370 | 乳児 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 1341-3371 | 幼児 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|-------|------------|---------------------|------------|-------------------------------------|
| MOSH | 1983-4069 | その他子ども 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 2914-7152 | 青少年 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 4816-11800 | 成人 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 4917-14750 | 高齢者 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 4720-14750 | 超高齢者 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 8429-11800 | 妊娠女性 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 4720-9440 | 授乳中女性 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOSH | 6211-8741 | ベジタリアン 95th 最大-最小 | EFSA, 2023 | 同上 |
| PBDEs | 4-971 | 乳児平均最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | MOET (複合 MOE、個別の同族体の MOE の和、目安は 25) |
| PBDEs | 2-101 | 幼児平均最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 2-101 | その他子ども平均最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 5-124 | 青少年平均最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 8-219 | 成人平均最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 9-194 | 高齢者平均最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 8-205 | 超高齢者平均最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 4-1421 | 乳児平均最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 2-128 | 幼児平均最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 3-120 | その他子ども平均最大-最小 | EFSA, 2024 | 同上 |

| | | | | |
|-------|------------|---------------------|------------|----|
| | | Tier2 | | |
| PBDEs | 6-156 | 青少年平均最大－最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 9-260 | 成人平均最大－最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 10-269 | 高齢者平均最大－最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 9-264 | 超高齢者平均最大－最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 5-2060 | 乳児平均最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 2-224 | 幼児平均最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 3-176 | その他子ども平均最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 7-257 | 青少年平均最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 10-418 | 成人平均最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 11-423 | 高齢者平均最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 10-427 | 超高齢者平均最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1161-73046 | 乳児平均最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 495-5489 | 幼児平均最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 630-5494 | その他子ども平均最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1221-7636 | 青少年平均最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1765-12261 | 成人平均最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1706-10516 | 高齢者平均最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1586-11896 | 超高齢者平均最大－最小 | EFSA, 2024 | 同上 |

| | | | | |
|-------|--------|-------------------------|------------|----|
| | | Tier4 | | |
| PBDEs | 1-838 | 乳児 95th 最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1-38 | 幼児 95th 最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1-36 | その他子ども 95th 最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 3-59 | 青少年 95th 最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 4-89 | 成人 95th 最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 3-83 | 高齢者 95th 最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 4-89 | 超高齢者 95th 最大-最小 Tier1 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1-1349 | 乳児 95th 最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1-43 | 幼児 95th 最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1-41 | その他子ども 95th 最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 3-66 | 青少年 95th 最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 4-104 | 成人 95th 最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 4-99 | 高齢者 95th 最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 4-110 | 超高齢者 95th 最大-最小 Tier2 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1-1990 | 乳児 95th 最大-最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 1-78 | 幼児 95th 最大-最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 2-68 | その他子ども 95th 最大-最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |

| | | | | |
|-------|-----------|-------------------------|------------|----|
| PBDEs | 3-116 | 青少年 95th 最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 5-168 | 成人 95th 最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 4-158 | 高齢者 95th 最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 5-172 | 超高齢者 95th 最大－最小 Tier3 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 381-68557 | 乳児 95th 最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 225-1783 | 幼児 95th 最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 285-1491 | その他子ども 95th 最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 585-3137 | 青少年 95th 最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 674-3844 | 成人 95th 最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 649-3701 | 高齢者 95th 最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |
| PBDEs | 803-3842 | 超高齢者 95th 最大－最小 Tier4 | EFSA, 2024 | 同上 |

出典

MFDS 2023:https://www.nifds.go.kr/brd/m_271/view.do?seq=12568

EFSA, 2023 <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/8215>

EFSA:2024 <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/8497>

表 2 :MOE 更新 2022 遺伝毒性

| 物質 | MOE | 条件 | 機関、年度 | POD |
|------|------------|--------------------------|------------|------------------------------------------------------------|
| NDMA | 744-9049 | 乳児 P95 最大－最 小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | NDEA の雌ラット肝腫瘍の BMDL10 10 μ g/kg bw/day を全ての Nas に適用 |
| NDMA | 471-30000 | 幼児 P95 最大－最 小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 669-36000 | 子ども P95 最大－ 最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 842-29000 | 青少年 P95 最大－ 最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 1217-11000 | 成人 P95 最大－最 小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 1299-14000 | 高齢者 P95 最大－ 最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 811-49000 | 超高齢者 P95 最大 －最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 500-3263 | 乳児 P95 最大－最 小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 356-1809 | 幼児 P95 最大－最 小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 437-1809 | 子ども P95 最大－ 最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|------|---------------|------------------------------------------|------------|----|
| NDMA | 616-2543 | 青少年 P95 最大－ 最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 947-2530 | 成人 P95 最大－最 小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 1008-3139 | 高齢者 P95 最大－ 最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 756-3122 | 超高齢者 P95 最大 －最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 3089-72000000 | 乳児平均最大－最 小シナリオ 1(調理 した肉と魚含まな い) | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 1940-130000 | 幼児平均最大－最 小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 2064-150000 | 子ども平均最大－ 最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 2582-110000 | 青少年平均最大－ 最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 4085-45000 | 成人平均最大－最 小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 4900-67000 | 高齢者平均最大－ 最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 4058-120000 | 超高齢者平均最大 | EFSA, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|------------------------|------------|----------------------------|------------|----|
| | | ー最小シナリオ 1 | | |
| NDMA | 1539-16000 | 乳児平均最大ー最小シナリオ 2(調理した肉と魚含む) | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 754-4767 | 幼児平均最大ー最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 959-4405 | 子ども平均最大ー最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 1376-7599 | 青少年平均最大ー最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 2193-6642 | 成人平均最大ー最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 2282-7111 | 高齢者平均最大ー最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| NDMA | 2178-7846 | 超高齢者平均最大ー最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(10 の発がん性 NA の合計) | 183-376 | 乳児 P95 最大ー最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 215-1523 | 幼児 P95 最大ー最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 238-3242 | 子ども P95 最大ー最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 331-2290 | 青少年 P95 最大ー | EFSA, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|-----------|-------------|----------------------|------------|----|
| | | 最小シナリオ 1 | | |
| TCNAs(同上) | 256-2089 | 成人 P95 最大－最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 326-2727 | 高齢者 P95 最大－最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 452-3337 | 超高齢者 P95 最大－最小シナリオ 1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 51-320 | 乳児 P95 最大－最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 48-166 | 幼児 P95 最大－最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 61-171 | 子ども P95 最大－最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 89-250 | 青少年 P95 最大－最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 114-269 | 成人 P95 最大－最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 163-314 | 高齢者 P95 最大－最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 171-322 | 超高齢者 P95 最大－最小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 1092-950000 | 乳児平均最大－最小シナリオ 1(調理 | EFSA, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|-----------|------------|---------------------------|------------|----|
| | | した肉と魚含まない) | | |
| TCNAs(同上) | 581-6481 | 幼児平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 644-15000 | 子ども平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 874-7169 | 青少年平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 825-5616 | 成人平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 1089-8732 | 高齢者平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 1056-10000 | 超高齢者平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 169-1479 | 乳児平均最大－最小シナリオ2(調理した肉と魚含む) | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 107-476 | 幼児平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 131-439 | 子ども平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 195-765 | 青少年平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|----------------------|-------------|------------------------|------------|---------------------------|
| TCNAs(同上) | 268-733 | 成人平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 341-836 | 高齢者平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| TCNAs(同上) | 306-914 | 超高齢者平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| ミネラルオイル芳香族炭化水素(MOAH) | 158-4900 | 乳幼児子ども平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | PAH8 の 0.49mg/kg bw/d を代用 |
| MOAH | 1581-49000 | 乳幼児子ども平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOAH | 83-1633 | 乳幼児子ども 95th 最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOAH | 830-16333 | 乳幼児子ども 95th 最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOAH | 490-12250 | 成人平均最大－最小シナリオ1 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOAH | 4900-122500 | 成人平均最大－最小シナリオ2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| MOAH | 288-4900 | 成人 95th 最大－最小 | EFSA, 2023 | 同上 |

| | | | | |
|------|------------|-------------------------|------------|----------------------------------------------------|
| | | 小シナリオ 1 | | |
| MOAH | 2882-49000 | 成人 95th 最大-最 小シナリオ 2 | EFSA, 2023 | 同上 |
| 無機ヒ素 | 0.4-2 | 成人平均 | EFSA, 2024 | 米国の扁平細胞皮膚がんの症例対照研究のBMDL05である0.06 μ g/kg bw/day |
| 無機ヒ素 | 0.2-0.9 | 成人 95th | EFSA, 2024 | 同上 |

注：

ニトロソアミン

シナリオ 1：調理した肉と魚含まない

シナリオ 2：調理した肉と魚含む

MOAH

シナリオ 1：MOAH 画分中 10%が三環以上

シナリオ 2：MOAH 画分中 1%が三環以上

出典：

EFSA, 2023 <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/7884>

EFSA, 2023 <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/8215>

EFSA, 2024 <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/8488>

表 3 : PFAS 年表 2023 年分

| 年 | 米国 | 欧州 | その他 | 日本 | 注 |
|------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2023.02.27 | | | | 食品安全委員会 PFAS ワーキンググループ第一回会合 | 以下 https://www.fsc.go.jp/senmon/sonota/pfas.html |
| 2023.03.14 | EPA,飲料水中の PFOA と PFOS の基準 4 ppt(ng/L)を提案、総 PFAS は Hazard Index 1.0 | | | | https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas |
| 2023.3.28 | | | | 環境省、第二回 PFAS に対する総合戦略検討専門家会議 | 以下 https://www.env.go.jp/water/pfas/pfas.html |
| 2023.05.31 | FDA PFAS について更新。TDS のデータから、健康上の懸念となる可能性は低いと結論 | | | | https://www.fda.gov/food/cfsan-constituent-updates/fda-update-pfas-activities |
| 2023.06.15 | | | | 環境省、第三回 PFAS に対する総合戦略検討専門家会議 | |
| 2023.06.29 | | COT,PFAS ポジションペーパー、EFSA の TWI に同意しない | | | https://cot.food.gov.uk/Interim%20Position%20Paper%20on%20Per-%20and%20Polyfluoroalkyl%20Substances |
| 2023.07.06 | | RIVM,オランダ人の PFAS 摂取推定 | | | https://www.rivm.nl/en/news/new- |

| | | |
|------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 更新、TWI は 4.4 ng/kg bw/week を使用して超過 | study-confirms-people-in-netherlands-are-ingesting-too-much-levels-of-pfas |
| 2023.07.07 | SFA(シンガポール) PFAS について解説、JECFA での評価をもとに国際基準を設定するよう Codex に要請したと説明 | https://www.sfa.gov.sg/food-information/risk-at-a-glance/forever-chemicals-in-food |
| 2023.07.12 | BfR PFAS FAQ 更新 | https://www.bfr.bund.de/en/here_to_stay_per_and_polyfluoroalkyl_substances_pfas_in_food_and_in_the_environment-244188.html |
| 2023.07.25 | 環境省、第四回 PFAS に対する総合戦略検討専門家会議 | |
| 2023.09.18 | VKM PFAS ウェビナー | https://vkm.no/english/news/vknews/recordedwebinaronpfasavailability.5.7854162818a17750c1c51e90.html |
| 2023.09.28 | EPA、PFAS データ報告規則最終化 | https://www.epa.gov/newsreleases/epa-finalizes-rule-require-reporting-pfas-data-better-protect-communities-forever |
| 2023.12.01 | IARC モノグラフ PFOA グループ 1PFOS グループ 2B と分類更新 | https://www.iarc.who.int/news-events/iarc-monographs-evaluate-the-c |

| | | |
|------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | arcinogenicity-of-perfluorooctanoic-acid-pfoa-and-perfluorooctanesulfonic-acid-pfos/ |
| 2023.12.20 | RIVM,オランダの海の泡の PFAS 濃度報告 | https://www.rivm.nl/en/news/pfas-in-sea-foam-along-dutch-coast |
| 2024.01.18 | CDC,ATSDR PFAS 医師向け情報更新 | https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/resources/pfas-information-for-clinicians.html |
| 2024.01.30 | NZ EPA 化粧品への PFAS 禁止 | https://www.epa.govt.nz/news-and-alerts/latest-news/epa-bans-forever-chemicals-in-cosmetic-products/ |
| 2024.02.07 | 食品安全委員会、PFAS の食品健康影響評価に係る審議結果（案）について意見情報募集 | https://www.fsc.go.jp/iken-bosyu/p_c1_pfas_pfas_060207.html |
| 2024.02.28 | FDA,食品包装に使用される PFAS の販売を終了 | https://www.fda.gov/news-events/press-announcements/fda-industry-actions-end-sales-pfas-used-us-food-packaging |

Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

| | 発表者氏名 | 論文タイトル | 発表誌名 | 巻号 | ページ | 出版年 |
|---|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----|---------|------|
| 1 | Sato T, Tobiishi K, Hori T, Tsutsumi T, Akiyama H, Matsui T | Simultaneous determination of hexabromocyclododecanes, Polybrominated diphenyl ethers, and dechlorane-related compounds in boxed sushi meals using a developed analytical method | Food Science and Technology Research | 29 | 347-356 | 2023 |
| 2 | 登田美桜、市川範夫、井上依子、河恵子、春田一絵、與那覇ひとみ、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ー令和4年度(2022)ー | 国立医薬品食品衛生研究所報告 | 141 | 53-60 | 2023 |
| 3 | 登田美桜、市川範夫、井上依子、河恵子、春田一絵、與那覇ひとみ、畝山智香子 | 2003～2022年度の20年間に「食品安全情報」で紹介した化学物質のトピックス | 国立医薬品食品衛生研究所報告 | 141 | 15-32 | 2023 |
| 4 | 畝山智香子 | レギュラトリーサイエンス教材ポイントシリーズ 総論 4.食品 | PHARM TECH JAPAN | 40 | 11-12 | 2024 |
| 5 | Zhang TQ, Takatsuki S, Sato T, Tobiishi K, Hori T, Nabeshi H, Tsutsumi T | Polychlorinated Biphenyl Concentrations and Estimated Intakes in Fish Oil Supplements on the Japanese Market | J. Food Prot. | 87 | 100235 | 2024 |

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職名 所長

氏名 本間 正充

次の職員の令和5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のための研究
3. 研究者名 (所属部署・職名) 食品部・部長
(氏名・フリガナ) 堤 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) |
| 人を対象とする生命科学・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"/> |
| 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"/> |
| 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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職 名 所長

氏 名 本間 正充

次の職員の令和5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のための研究

3. 研究者名 (所属部署・職名) 食品部 ・ 第四室長

(氏名・フリガナ) 鈴木 美成 ・ スズキ ヨシナリ

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) |
| 人を対象とする生命科学・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"/> |
| 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"/> |
| 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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職 名 所長

氏 名 本間 正充

次の職員の令和5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のための研究

3. 研究者名 (所属部署・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) |
| 人を対象とする生命科学・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"/> |
| 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"/> |
| 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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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

機関名 国立大学法人東京大学

所属研究機関長 職名 学長

氏名 藤井 輝夫

次の職員の令和5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のための研究
3. 研究者名 (所属部署・職名) 医学部附属病院・講師
(氏名・フリガナ) 鹿嶋 晃平・カシマ コウヘイ

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) |
| 人を対象とする生命科学・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"/> | 東京大学大学院医学系研究科・ 医学部倫理委員会 倫理委員会 B | <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"/> |
| 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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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。