令和 7 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　武藤浩司

国立医薬品食品衛生研究所　安全情報部　登田美桜

令和 8 年(2026 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 ．．．．32

(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 ．．．．47

(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 ．．．．61

(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．．．114

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)APCI 法を用いた GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法の検討

．．．153

(3-2)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 ．．．212

(3-3)食品中のリン酸エステル系難燃剤の分析法の検討 ．．．．．．．．．266

(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. . . 319

武藤　浩司

(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 325

登田　美桜

Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表 351

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 7 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

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ット(TD)試料を用いて、ダイオキシン類(PCDD/Fs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0.37 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9%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9割程度を占めていた。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。今年度のダイオキシン類摂取量の平均値は、1998年度の平均値と比較すると21%程度であった。

(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

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、4.8 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が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 4.4 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 11,029～723,918 と十分に大きかった。

(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

今年度に MB 方式により調製した TD 試料を用いて、食品を通じた有機フッ素化合物(PFAS)の摂取量を推定した。6 地域の TD 試料に含まれるペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)、ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)及びペルフルオロノナン酸(PFNA)を分析し、各分子種の一日摂取量を推定した。その結果、体重あたりの平均一日摂取量(Lower-bound-Upper-bound)は、PFOS では 0.31-0.51 ng/kg bw/day、PFOA では 0.076-0.67 ng/kg bw/day、PFHxS では 0.0093-0.23 ng/kg bw/day、PFNA では 0.089-0.69 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 TDI(20 ng/kg bw/day)の 1.5-2.5%及び 0.38-3.4%に相当し、TDI を大きく下回っていた。

(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 42 元素および 5 化学種の全国・全年齢層における平均摂取量（推定一日摂取量）を推定し、各元素類の摂取量及び、各元素類の摂取に寄与する食品群について解析した。また、耐容摂取量等の Health Based Guidance 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、推定一日摂取量と HBGV の比（ハザード比、HQ) を求めた。その結果、HQ は iAs (6.11)、Cd (0.32-0.89)、Mo (0.83)、Ni (0.15-0.75)、Me-Hg (0.23-0.67)、Mn (0.55)、Se (0.42-0.52)、Ba (0.04-0.36)、Al (0.17-0.35) の順で高い値を示した。また、健康リスクの高い 1 歳未満の乳幼児のリスクを評価するため、乳幼児用調製乳の有害元素について調査を実施した。さらに、体重当たり消費量の考え方については数値シミュレーションを基に、障害調整生存年によりリスク評価については National Institute for Public Health and the Environment の報告書を基に課題を整理した。

(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)APCI法を用いたGC-MS/MSによる畜水産物中のダイオキシン類分析法の検討

APCI法を用いたGC-MS/MSによる畜産物中のダイオキシン類分析法を検討した。ボラ、牛肉、及び鶏卵を用いてGC-MS/MSと高分解能GC/MSによる分析結果を比較した。GC-MS/MSにより得られた各異性体濃度の平均値は、高分解能GC/MSの平均値に対して、ボラで90～110%、牛肉で91～110%、及び鶏卵で91～111%であり、両法の分析結果は良く一致した。また、マグロ、牛肉、および鶏卵を対象に添加回収試験を実施した結果、各異性体の真度は85～105%、併行精度は10%以下であり、良好な結果が得られた。さらに、ダイオキシン類の分析値が付与された認証標準試料及び品質管理試料を分析した結果、定量下限値（LOQ）以上となった異性体の分析値はすべて許容範囲内であった。本分析法は畜水産物中のダイオキシン類分析法として有用であると考えられた。

(3-2)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）の高感度分析が可能な分析法を検討し、TD 試料への適用性を検証した。新たに GC-（APCI）MS/MS 法及び LC-（APCI）MS/MS 法を検討し、従来法との測定感度を比較した。併せて、ケイソウ土カラムを用いた前処理方法について検討した。検討した分析法における LOQ の推定を行った結果、8 種の BT の LOQ は 0.05 ng/g と推定された。TD 試料（1 群～13 群）を対象とした添加回収試験を行った結果、4 群（油脂類）を除く食品群において、7 種の BT で良好な真度（70%～116%）及び併行精度（<14.4%）を示した。また、TD 試料中の BT 含量を測定したところ、7 群（緑黄色野菜類）において UV-328 (0.54 ng/g)、10 群（魚介類）において UV-327（0.05 ng/g）が検出された。

(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）18 種類の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的とした。OPFRs をアセトン：*n*-ヘキサン混液で抽出し、ゲル浸透クロマトグラフィーおよびミニカラム精製後、LC-MS/MS で測定する方法を構築した。TD-1～13 群試料における添加回収試験の結果、8 群の TEHP（66.8%、RSD:6.8%）を除き 70.2～119.9%（RSD：0.6～18.4%）であり、本法は TD 試料に概ね良好に適用可能であると考えられた。ただし、無添加試料から比較的高濃度で検出された一部 OPFRs については、添加濃度を引き上げた再評価が必要である。TD-14 群（飲料

水）では、固相抽出法が、実用に適した分析法であった。推定した検出下限値は、TD 調査において耐容一日摂取量（TDI）等との比較を行う上で、概ね適切な水準であると考えられた。TD 試料の分析では 4 種類の OPFRs が推定した検出下限を超えて検出された。

(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

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中のダイオキシン類濃度は 4.7±2.3 pg TEQ/g fat（平均±標準偏差）であった。母乳中のダイオキシン類濃度の平均値の推移をみると、1997 年度の調査開始以来、2013 年度まで漸減傾向が認められていたが、2013 年度以降はその傾向が必ずしも明確ではなかった。しかし 2023 年度以降は再び低下に転じており、本年度の平均値は、これまでの調査の中で最も低い値であった。母乳中のダイオキシン類濃度は、長期的にみると漸減傾向にあると考えられた。

(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

世界の食品安全担当機関が評価している各種食品汚染物質の暴露マージン（MOE）に関する情報を継続的に収集している。今年度はカナダ保健省によるオクラトキシン A、ドイツ連邦リスクアセスメント研究所による鉛、欧州食品安全機関（EFSA）によるレクチンに関する評価等を参考にした。また、リスク評価又はリスク管理が予定されている食品汚染物質、並びに近年世界中でパー及びポリフルオロアルキル化合物に関して、国際機関及び各国当局における今年度の動向を調査した。

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
武藤浩司
国立医薬品食品衛生研究所安全情報部
登田美桜

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所
張 天斉、足立利華、武村奈穂、鍋師裕美、北山育子、山﨑由貴、井上依子
北海道立衛生研究所
青柳直樹、市橋大山、吉田優也
新潟県保健環境科学研究所
五井千尋
埼玉県衛生研究所
久保菜穂子、今井浩一
横浜市衛生研究所
櫻井有里子、前川ゆずは、森田昌弘
名古屋市衛生研究所
野口昭一郎、高木恭子、宮崎仁志
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
大城聡子、古謝あゆ子、
福岡県保健環境研究所
佐藤 環、工藤愛透翔、飛石和大、中村麻子、新谷依子、堀 就英
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
国際医療福祉大学成田病院
鹿島晃平

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、トータルダイエット（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、新たな分析法を開発した上で摂取量を推定した。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、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）は、いずれも食品からの摂取量に関する情報が乏しい有害物質である。BTの一部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）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）の規制対象となっている。OPFRsについては近年、使用量の増加が指摘されており、一部は化学物質排出把握管理促進法に基づく管理対象とされていることから、これらの摂取量推定に必要となる分析法を検討した。さらに、リスク管理の優先順位付けに必要となる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）トータルダイエット試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取量推定

（1-2）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

（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

（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）APCI 法を用いた GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法の検討

（3-2）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

TD 試料

TD 試料は、地方衛生研究所等（全国 7 地区の 8 機関）で調製した。厚生労働省が実施した令和 4 年～令和 5 年（2022～2023 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 200 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）に準じてダイオキシン類を分析した。詳細は、本年度の分担研究報告書「(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」に示した。

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（2005 WHO-TEFs）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。また、最近公表された新しい TEFs（2022 WHO-TEFs）を用いた場合のダイオキシン類の一日摂取量も参考値として算出した。

(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

TD 試料

TD 試料は、全国 10 地域の地方衛生研究所等で調製した。厚生労働省が実施した令和 4 年～令和 5 年（2022～2023 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、必要に応じて食品を調理した後、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撹拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水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。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。

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 サイエンティフィック） 内径 0.25 mm×60 m
注入方式：スプリットレス
注入口温度：280℃
注入量：2.0 μL
昇温条件：100℃(1 分保持)-20℃/分-180℃-2℃/分-260℃-5℃/分- 300℃(22 分保持)
キャリアーガス：ヘリウム（流速: 1.0 mL/分）
MS 導入部温度：300℃
イオン源温度：290℃
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

TD 試料

TD 試料は、全国 6 地域の地方衛生研究所等において調製された。厚生労働省が実施した令和 4 年～5 年(2022～2023 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、地域別摂取量を算出した。小売店から食品を購入し、該当地域における一日あ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た上で混合及び均質化したものを TD 試料とした。TD 試料中の PFAS 分析は、いずれも国立医薬品食品衛生研究所において行った。

分析対象分子種

分析対象とする PFAS 分子種は、食品安全委員会が TDI を示したペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタン酸(PFOA)に加え、PFOS 及び PFOA とともに EU 及び EU 基準に整合した一部の周辺国で畜水産物における基準値が設定されているペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)及びペルフルオロノナン酸(PFNA)を含めた計 4 種とした。なお、PFAS には直鎖体及び複数の分岐鎖異性体が存在することが知られているが、本研究においては直鎖体のみを定量対象とした。

試験溶液の調製

試料に各分子種の安定同位体標識化合物(^{13}C 標識体)を IS として添加し、内部標準法により定量を行った。

1) 1-13 群

1-1) 抽出・塩析

均質化した試料 10.0 g を 100 mL ポリプロピレン(PP)チューブに量りとり、IS 混合標準溶液 0.5 mL を添加した。IS 混合標準溶液の濃度は、10 群では 2 ng/mL(試料中濃度として 0.1 ng/g)、10 群以外では 1 ng/mL(試料中濃度として 0.05 ng/g)とした。3 群及び 13 群の試料には、それぞれ水 7 mL 及び 5 mL を添加した。次いで、試料にアセトニトリル 25 mL を加え、ポリトロンホモジナイザーを用いて 1 分間ホモジナイズした後、4℃、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行った。得られた上清を 50 mL PP チューブに移した後、残渣にアセトニトリル 10 mL [3 群のみアセトニトリル/水(9:1, v/v)10 mL] 及びステンレスボール 1 個を加え、振とう機で 5 分間振とうした。4℃、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、アセトニトリルで 50 mL に定容した。

抽出液 10 mL(試料 2 g 相当)を新しい 50 mL PP チューブにとり、水 10 mL、ギ酸 150 µL 及び Supel QuE QuEChERS tube の内容物を加えた後、振とう機で 5 分間振とうした。4℃、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、得られた上清 (アセトニトリル層) を 15 mL PP チューブに移した。これに水 1 mL を加え、アセトニトリルで 10 mL に定容したものを負荷液①とした。

1-2) 精製(1-3 群、6 群、7 群及び 10-12 群)

Captiva EMR PFAS Food II カートリッジカラム(750 mg/6 mL)に酢酸/アセトニトリル/メタノール(1:50:50, v/v/v)5 mL を注入し、コンディショニングを行った。このカラムに負荷液①全量を負荷した後、負荷液の調製に用いた 15 mL PP チューブをギ酸/アセトニトリル/水(1.5:90:10, v/v/v)1 mL で洗浄し、この溶液を同カラムに注入した。吸引マニホールドを用いてカラムを 1 分間吸引し、カラム内に残存した溶液を完全に溶出させた。溶出液全量を 50 mL ナスフラスコにとり、アセトニトリル適量を加えながら 40℃で 0.5 mL 以下まで減圧濃縮した。窒素気流により溶媒を除去し、メタノール 0.5 mL を正確に加えて再溶解した後、0.22 µm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした(4 g 試料/mL 相当)。10 群においては、

試験溶液をメタノールで 10 倍希釈した溶液についても LC-MS/MS 測定に供した(0.4 g 試料/mL 相当)。

1-3) 精製(4 群、5 群、8 群、9 群及び 13 群)

Captiva EMR PFAS Food II カートリッジカラム(750 mg/6 mL)による精製は、1-3 群、6 群、7 群、10-12 群と同様の手順で行った。得られた溶出液から溶媒を除去し、メタノール 0.5 mL で再溶解した後、10 mM ギ酸アンモニウム溶液(pH 5) 4.5 mL を添加し、負荷液②とした。WAX カラム(Strata-XL-AW 100 µm Polymeric Weak Anion, 200 mg/6 mL)に 0.5%(v/v)濃アンモニア水含有メタノール 4 mL を注入してカラムを洗浄した後、メタノール 4 mL 及び 10 mM ギ酸アンモニウム溶液(pH 5)4 mL を順次注入し、同カラムのコンディショニング及び平衡化を行った。続いて、負荷液②全量をカラムに注入した。ナスフラスコを水 4 mL 及びメタノール 4 mL で洗浄し、この溶液をカラムに順次注入して洗浄した。ナスフラスコを 0.5%(v/v)濃アンモニア水含有メタノール 4 mL で洗浄し、この溶液をカラムに注入した。溶出液を PP 製試験管にとり、窒素ガスを緩やかに吹き付けて 60℃で加温しながら溶媒を除去した。メタノール 0.5 mL を正確に加えて再溶解した後、0.22 µm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした(4 g 試料/mL 相当)。

2) 14 群

試料 5.00 g を 15 mL PP チューブに量りとり、1.25 ng/mL IS 混合標準溶液 0.2 mL を添加した(試料中濃度として 0.05 ng/g)。WAX カラム(Strata-XL-AW 100 µm Polymeric Weak Anion, 200 mg/6 mL)に 0.3%(w/v)アンモニア含有メタノール 5 mL を注入してカラムを洗浄した後、メタノール 5 mL 及び水 5 mL を順次注入し、同カラムのコンディショニング及び平衡化を行った。続いて、IS を添加した試料全量をカラムに注入した。試料の量りとりに用いた PP チューブを水 5 mL 及びメタノール 3 mL で洗浄し、この溶液をカラムに順次注入した。吸引マニホールドを用いてカラムを 1 分間脱水した後、試料の量りとりに用いた PP チューブを 0.3%(w/v)アンモニア含有メタノール 4 mL で洗浄し、この溶液をカラムに注入した。溶出液を PP 製試験管にとり、窒素ガスを緩やかに吹き付けて 60℃で加温しながら溶媒を除去した。メタノール 1 mL を正確に加えて再溶解した後、0.22 µm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした(5 g 試料/mL 相当)。

LC-MS/MS 測定

LC-MS/MS 測定条件の詳細は、本年度の分担研究報告書「(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」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群の食品摂取量を乗じ、PFOS、PFOA、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。摂取量の推定にあたっては、定量下限値(LOQ)未満のデータに 0 を代入する場合(Lower-bound, LB)及び LOQ 未満のデータに LOQ を代入する場合(Upper-bound, UB)の両方で算出を行った。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。

分析法の妥当性確認

1) LOQ の推定

各分子種の LOQ は、European Union Reference Laboratory for halogenated POPs in Feed and Food (EURL-POPs)の Guidance document を参照した上で推定した。すなわち、操作ブランクの寄与が 30%以下かつ S/N ≥ 10 となる濃度を LOQ とした。

2) 添加回収試験

各群の TD 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。ブランク試料としては、これまでに調査した各群の TD 試料のうち、各分子種の濃度が相対的に低値を示し、かつ残余のある試料を試験に用いた。添加濃度は、10 群、11 群及び 14 群では各群において最大濃度を示した分子種の約 3 倍相当の濃度(10 群:0.6 ng/g、11 群

:0.025 ng/g、14 群:0.01 ng/g)とし、その他の食品群では 4 分子種の LOQ のうち最も高い濃度(0.015 ng/g)とした(PFOS 及び PFHxS はナトリウム塩としての濃度、PFOA 及び PFNA は酸としての濃度)。

3) 魚認証標準物質の分析

魚認証標準物質(IRMM-427)1.00 g を 100 mL PP チューブに量りとった。10 群の TD 試料と同様の手順で試験溶液を調製し、LC-MS/MS 測定を行った。

(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

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。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。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。

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℃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 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、全てヒ素としての濃度で示した。

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℃で 3 時間加熱した。冷却後、総水銀計により 850℃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℃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。100 mg/L L-システイン溶液は、L-システイン 100 mg を量り採り、水 800 mL 及び硝酸 2 mL を加え溶解後、水で 1,000 mL に定容して調製した。

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℃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。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。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 Na_2SO_4, 0.5 mg/ml $NaHCO_3$, 1.5 mg/mL KCl, 2.0 mg/mL KH_2PO_4, $CaCl_2 \cdot H_2O$, 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℃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。メチル水銀(MeHg) は水銀としての濃度で示した。

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。

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

体重当たり喫食量に関する検討

体重当たり食品消費量は、一般に「個人ごとの食品消費量を体重で除した値の平均値」として算出される。一方で、「食品消費量の平均値を体重の平均値で除した値」により近似的に評価される場合もある。しかしながら、比の平均と平均の比は数学的に一致するとは限らず、両者の差は体重及び食品消費量の分布形状や相関構造に依存する。

本研究では、この両者の差及びその決定要因を明確にすることを目的として、数値シミュレーション及びデルタ法による理論的近似による検討を実施した。

障害調整生存年に関する調査

障害調整生存年 (Disability-Adjusted Life Years, DALY) は、死亡及び疾病・障害による健康損失を統合した共通指標として、異なる健康影響を比較可能にする手段として注目されている。DALY は、WHO を中心とした国際的枠組みにおいて、感染症や環境要因による疾病負荷の評価に広く用いられてきた。食品由来リスクについても、微生物リスク評価や一部の化学物質評価においてDALYを用いた試算例が報告されている。DALY を用いることで、単なる「安全か否か」の判断にとどまらず、社会全体としてどの程度の健康損失が生じているかという観点から、リスク管理上の検討課題を整理できる可能性がある。しかし、食品由来化学物質を対象としたDALY 評価については、研究ごとに評価対象や手法が異なり、結果を政策判断に直接用いるための標準化された枠組みは確立されていないのが現状である。

Chen ら (DOI: 10.21945/RIVM-2024-0159) が公表した National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) の報告書は、単なる個別の事例分析や包括的レビューではなく、「食品由来化学物質の健康影響をDALYで比較評価することが、行政実務としてどこまで可能か」という点に焦点を当てている点に特徴がある。そのため、DALY を用いたリスク評価の枠組みの整理状況及び政策実務への適用可能性を検討する目的で、本報告書を調査対象として選定し、その内容を精査した。

(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)APCI 法を用いた GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法の検討

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(^{13}C標識したPCDD/Fs各 50 pg(OCDD/F は 100 pg)、ノンオルトPCBs 各 125 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/Fs 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スカラムに注入し、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、シリンジスパイク 500 μL(^{13}C 標識体 2.5 ng)を添加し GC-MS/MS に供した。PCDD/Fs 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スカラムに注入し、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/Fs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリンジスパイク 25 μL(PCDD/Fs 用 ^{13}C 標識体 50 pg、ノンオルト PCB 用 ^{13}C 標識体 125 pg)を添加し GC-MS/MS に供した。

<u>GC-(APCI)MS/MS 測定条件</u>

1)装置

GC-MS/MS:7890 (Agilent Technologies) /Xevo TQ-XS タンデム四重極質量分析計(Waters 社製) with APCI source

2)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:BPX-DXN(内径 0.25 mm×60 m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:280℃

注入量:0.5 μL

トランスファーライン温度: 320℃

昇温条件:140℃(1 分保持)-20℃/分-220℃-2℃/分-260℃(2.6 分保持) -5℃/分-292℃-1℃/分-293℃-15℃/分-320℃(7 分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.5 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:280℃

注入量:1 μL

トランスファーライン温度:320℃

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

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.3 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:280℃

注入量:0.5 μL

トランスファーライン温度:320℃

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

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.3 mL/分)

3)MS/MS 条件

イオン化法:APCI(+)

イオン源温度:150℃

コロナ電流:2 μA

コーンガス流量:280 L/h
AUX ガス流量:200 L/h
メイクアップガス流量:320 mL/min
コリジョンガス:アルゴン
測定モード:選択的反応モニタリング(SRM)

(3-2)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

試験溶液の調製

均一化した試料 5.0 g を遠心管に量り採り、安定同位体標識化合物がそれぞれ 2 ng/g となるように安定同位体標識化合物混合標準溶液を添加した。30 分間室温で放置したのち、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、溶媒を除去した。これにヘキサン 7 mL を加えて溶解した後、ケイソウ土カラムに負荷後、アセトニトリル 100 mL で溶出した。溶出液に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、溶媒を除去した。これにヘキサン 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 40mL 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(LC-(ESI 及び APCI)MS/MS 法)またはヘキサン(GC-(APCI)MS/MS 法)で正確に 5 mL にして試験溶液とした。

LC-MS/MS 測定条件及び GC-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「(3-2)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」に示した。

LOQ の推定

操作ブランク試料(5 併行)において、同一保持時間に LOQ の目標値(0.05 ng/g)に相当する標準溶液のピーク強度の 1/10 以上のピークが認められた BT については、操作ブランク試料の定量値の平均値及び標準偏差を求め、標準偏差の 10 倍以上を LOQ として求めた。これが目標値よりも小さい値の場合は目標値を LOQ として設定した。

添加回収試験 (0.05 ng/g)

TD 試料(1 群～13 群)各 5.0 g について内部標準法による添加回収試験(5 併行)を実施した。添加濃度は BT 濃度 0.05 ng/g(7 群の UV-328 のみ 0.5 ng/g)、安定同位体標識化合物濃度:2 ng/g とした。操作ブランク試料及び未添加試料から 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。

試料中の含量の分析

添加回収試験にて良好な結果が得られた BT について、TD 試料中の BT 含量を分析した。また、操作ブランク試料から BT が定量された場合は、TD 試料から定量値を差し引いて分析値とした。

(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-プロパニル) (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-ジブロモプロピル) (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。

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)-$^{13}C_6$ (TBEP-$^{13}C_6$)、リン酸トリフェニル-$^{13}C_{18}$ (TPhP-$^{13}C_{18}$)、リン酸トリプロピル-d_{21} (TPrP-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) -$^{13}C_{18}$ (T4iPPhP-$^{13}C_{18}$)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。リン酸トリス(2-エチルヘキシル)-d_{51} (TEHP-d_{51})標準品は林純薬工業株式会社より、リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)-d_{15} (TDBPP-d_{15})標準品はトロントリサーチケミカル社より購入した。

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。

試験溶液の調製

TD-1～13 群:試料約 10 g を量り採り、クリーンアップスパイクを各 50 ng 添加した後、アセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 50 mL を加えて 10,000 rpm で 2 分間ホモジナイズした。次いで、塩化ナトリウム 5 g を加えて 10,000 rpm で 1 分間ホモジナイズした後、3,000 rpm で 10 分間遠心分離を行った。上澄み液を回収し、残渣に約 20 mL のアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液を加えて、同様に 1 分間ホモジナイズした後、遠心分離(3,000 rpm、10 分間)を行った。得られた上澄み液を合わせ、アセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液で 100 mL に定容し、抽出液とした。抽出液 2 mL を分取し、無水硫酸ナトリウム 1.5 g を充填したパスツールピペットに通液した。さらにアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 2 mL で 3 回洗浄し、得られた溶液を窒素気流下で穏やかに溶媒除去した。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、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)試験溶液とした。

GPC 試験溶液 2 mL をサンプルループ方式により自動注入し、注入後 11～21 分の画分を分取した。これを減圧下で約 1 mL まで濃縮した後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 2 mL に溶解した。

InertSep PSA カラム(500 mg)にアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 10 mL を通液してコンディショニングを行い、流出液は廃棄した。次いで、前述の溶液をカラムに全量負荷し、アセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 1 mL でナスフラスコを洗浄しながらカラムに負荷する操作を 2 回繰り返した。さらに同混液 5 mL で溶出し、得られた全溶出液を窒素気流下で穏やかに濃縮して溶媒を除去した。残留物をシリンジスパイク・メタノール溶液(1 ng/mL) 0.2 mL に溶解し、これを試験溶液とした。

TD-14 群:試料 5 mL に、クリーンアップスパイクを各 25 ng 添加した後、InertSep Glass PLS-3 (200 mg)に 5 mL/min で通水した。約 5 mL の蒸留水で洗浄した後、5 分間、マニホールドにより吸引して乾燥した。アセトン 10 mL で溶出した後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をシリンジスパイク・メタノール溶液(1 ng/mL)1 mL に溶解し、これを試験溶液とした。

操作ブランク試験は、試料を用いずに試験溶液を調製した。

添加回収試験は試料採取後、ネイティブ体のOPFRs 標準物質を各 50 ng を添加した後、試験溶液を調製した。

LC-MS/MS 測定条件

LC：Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary

分離カラム:Waters Acquity UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)

移動相:A 蒸留水、B メタノール、A/B：35/65(20 min)－15 min－0/100 (6 min)－0.1 min－35/65 (3.9 min)

流速:0.2 mL/min

注入量:2 μL

MS 装置:Waters 製 Xevo TQ-XS

キャピラリー電圧:3.0 kV

脱溶媒温度:400℃

コーン電圧:4～76 V

コリジョンエネルギー:8～58 eV

イオン化モード:ESI ポジティブモード

測定モード:SRM

LOD

操作ブランクが認められた OPFRs については、操作ブランク(n=5)の標準偏差の 3 倍に相当する量を LOD として求めた。操作ブランクを認めない物質は近傍のノイズの(最大値－最小値)×(2/5)をノイズ幅(N)として、シグナル(S)を N で除した S/N が 3 以上となる量を求めた。

定量

OPFRs の定量は内部標準法により行った。

(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

2025 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た。母乳中ダイオキシン類レベルは、初産婦と経産婦でその分布が異なるため、本研究では原則として初産婦に限定している。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、その全例から母乳の提供を受けた。

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。ダイオキシン類の測定には高分解能 GC/MS を使用した。ダイオキシン類濃度の毒性等量は、2005 年の WHO の毒性等価係数を用いて、脂肪 1g 当たりの毒性等量(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。実測濃度が LOQ 未満のダイオキシン類は LOQ の 1/2 の濃度として計算した。

(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

暴露マージン(MOE)の情報収集

国際機関及び諸外国の食品安全担当機関やリスク評価担当機関が公表した、各種食品汚染物質のリスク評価書から抜き出した MOE の数値を表にまとめた。なお収集期間は先行課題終了後の 2025 年 4 月以降 2026 年 3 月までとした。

リスク評価又はリスク管理が予定されている食品汚染物質の情報収集

FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議(JECFA)、米国食品医薬品局(FDA)、欧州食品安全機関(EFSA)、英国食品基準庁(FSA)が、リスク評価(レビュー)又はリスク管理の対象として考えている食品汚染物質を調査し、比較した。なお 2026 年 2 月末時点で確認できる情報を対象にした。

PFAS 関連の情報収集

国際機関及び諸外国の食品安全担当機関やリ

スク評価担当機関による PFAS 関連の発表を調査し、その動向の時系列を年表にした。

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

ダイオキシン類摂取量

PCDD/Fs と Co-PCBs を合わせたダイオキシン類の一日摂取量は、平均 18.28(範囲:6.16～57.66)pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.37(範囲:0.12～1.15)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 9%であり、最大値は TDI の 29%程度に相当した。昨年度は平均 0.41(範囲:0.16～0.77)pg TEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値は昨年度と比較してわずかに低い値であった。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群(魚介類)88.1%、11 群(肉類・卵類)10.9%であり、これら 2 つの食品群で全体の 99.0%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、66%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 割で推移している。

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、同一機関で調製した試料であっても、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 1.6～4.5 倍の開きが認められた。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より広範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(2025 年度)の全国平均値は 0.37 pg TEQ/kg bw/day であり、1998 年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。また、調査開始時の 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 21%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/Fs 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。

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 6 年度(2024 年度)のダイオキシン類摂取量は 0.28 pg TEQ/kg bw/day と報告されており、本調査結果より低い値であった。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、特に高い値ではなかった。

新しい TEFs を使用したダイオキシン類摂取量との比較

最近公表された新しい TEFs(2022 WHO-TEFs)を用いて、平成 10(1998)年度以降のダイオキシン類摂取量(全国平均値)を再計算し、その結果を現行の TEFs を使用した場合と比較した。新しい TEFs で算出した摂取量は、いずれの年度においても現行の TEFs で算出した摂取量よりも小さくなり、平均すると 6 割程度の値となった。TD 試料中の TEQ 濃度に占める割合が高い異性体である PCB 126 については、新たな TEFs において現行の 1/2 となっていることから、このことが摂取量の減少に大きく影響したものと考えられる。

(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

PCBs 摂取量の推定

全 10 地域で調製した TD 試料(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 85～417 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 230 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 4.0～16 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 8.7 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 238 ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 13 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同程度であったが、11 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値はやや低かった。10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量は 91～421 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 238 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 250 ng/person/day であり、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度と比較して僅かに低い値であった。

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 238 ng/person/day であり、体重(50 kg と仮定)あたりでは 4.8 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。総 PCBs の摂取量は十分に低い水準にあると考えられるが、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 24%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十分に明確では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、最も低い値であった。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 1/14 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 79～383 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 212 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 3.7～14 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 7.8 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、84～387 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 220 ng/person/day(体重 50 kg で除した場合、4.4 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 238 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 28～114 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 75 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 1.4～5.7 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 3.0 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、31～145 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 78 ng/person/day (体重 50 kg で除した場合、1.6 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 11,029～723,918 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。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 2024 年の PCBs 摂取量は 11 ng/kg bw/day と報告されており、本調査の結果はこれより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、特に高い値ではなかった。また、NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6PCBs の摂取量についても、本調査の 6PCBs 摂取量は 1.6 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) トータルダイエット試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

分析法の妥当性確認

令和 5 年度に開発した TD 試料中の PFAS 分析法は、試験溶液の調製手順が煩雑であること、一部の試料において試験溶液が精製不足となること等の課題があった。そこで本年度は、より迅速かつ簡便で、試験溶液の精製度を高めた新

たなPFAS分析法を確立した。TD試料の分析に先立ち、本年度に開発した分析法の妥当性確認を行った。

新たに開発した分析法における各分子種のLOQは、1-13群ではPFOS及びPFHxSで0.005 ng/g、PFOA及びPFNAで0.015 ng/gと推定され、14群ではPFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAいずれについても0.005 ng/gと推定された(TD試料中の濃度は酸としての表記)。推定されたLOQは、令和5年度及び6年度に用いた分析法のLOQと概ね同等であった。各群のTD試料において、PFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAの添加回収試験を実施した結果、検量線の直線性、選択性、真度、併行精度、ISの回収率、イオン比及びnativeとISの保持時間比は概ね目標値を満たした。また、魚認証標準物質(IRMM-427)を分析したところ、いずれの分析日においても、認証値又は参考値が付与されている各PFAS分子種の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。以上の結果より、本分析法はTD試料中のPFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAを精確に定量可能であることが示された。

PFAS摂取量の推定

妥当性が確認された分析法を用いて、2025年度に調製された6地域のTD試料におけるPFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAを分析した。各地域のTD試料において、IS回収率及びイオン比は概ね目標値(30-140%及び± 30%)を満たした。また、nativeとISの保持時間比は、いずれの試料においても目標値を満たした。ただし、5群における PFOS、PFOA、PFHxS及び PFNA、地域Dの13群及び地域Eの6群におけるPFOAについてはIS回収率が30%を下回ったほか、地域B及びCの10群におけるPFHxSについてもイオン比が70%を下回った。したがって、これらの分析値については参考値として示した。

分析結果をもとに、PFOS、PFOA、PFHxS及びPFNAの摂取量を推定した。6地域の平均摂取量(LB-UB)は、PFOSは15-25 ng/day、PFOAは3.8-34 ng/day、PFHxSは0.47-11 ng/day、PFNAは4.4-35 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平均摂取量(LB-UB)に換算すると、PFOSは0.31-0.51 ng/kg bw/day、PFOAは0.076-0.67 ng/kg bw/day、PFHxSは0.0093-0.23 ng/kg bw/day、PFNAは0.089-0.69 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、食品健康影響評価において示されたTDI(20 ng/kg bw/day)の1.5-2.5%及び0.38-3.4%に相当し、TDIを大きく下回っていた。また、各分子種について、総摂取量に対する各食品群の寄与率を求めた。その結果、LB法を用いた場合の10群の寄与率はPFOSでは52-100%、PFOAでは75-100%、PFHxSでは100%(10群の寄与率が0%であった地域D及びPFHxSの濃度が全食品群でLOQ未満であった地域A及びFを除く)、PFNAでは100%を示し、いずれの分子種についても、10群が主な摂取源であることが示された。10群がPFAS各分子種の主な摂取源であることについては、令和5年度及び6年度の調査と同様の傾向であった。ただし、地域DのPFHxSについては、10群の寄与率が0%、11群の寄与率が100%となったことから、10群の濃度によっては11群も主な摂取源となり得ることが示唆された。

過去の国内調査及び各国調査とのPFAS摂取量の比較

本年度の調査では、2025年度に調製された6地域のTD試料を分析し、各分子種の平均摂取量の推定を初めて試みた。その結果、各分子種における体重あたりの平均摂取量(LB-UB)は、PFOSは0.31-0.51 ng/kg bw/day、PFOAは0.076-0.67 ng/kg bw/day、PFHxSは0.0093-0.23 ng/kg bw/day、PFNAは0.089-0.69 ng/kg bw/dayと推定された。このうちUBは、令和5年度及び6年度の調査結果と比較して低値を示した。これは、令和5年度及び6年度の調査結果が地域ごとの個別データに基づくLBの最小値及びUBの最大値を示したものであること(複数地域の平均摂取量ではない)、並びに本年度の

調査において 10 群で相対的に高濃度の PFAS を含む試料が認められなかったことに起因するものと思われる。令和 5 年度及び 6 年度の調査において 10 群で相対的に高濃度の PFAS が認められた地域・年を除き、各地域の個別摂取量を本年度と令和 5 年度及び 6 年度との間で比較したところ、その値は概ね同等であり、日本人における PFAS の摂取量は 2022 年度から 2025 年度の間に大きく変動していないものと考えられた。今後は調査対象地域数をさらに増やすことで、より信頼性の高い平均摂取量を推定するとともに、その経年変化等についても詳細な検討を行う予定である。

また、本研究により推定された摂取量について、諸外国の調査結果との比較も行った。EU の調査では、成人（18 歳以上 65 歳未満）の平均摂取量群における摂取量の中央値（LB-UB）は、PFOS は 0.58-4.47 ng/kg bw/day、PFOA は 0.18-4.18 ng/kg bw/day、PFHxS は 0.08-3.45 ng/kg bw/day、PFNA は 0.04-3.68 ng/kg bw/day と推定されている。また、オーストラリアの調査においては、2 歳以上における PFOS の平均摂取量（LB-UB）は 0.011-1.7 ng/kg bw/day 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、いずれの分子種についても、本研究において推定された平均摂取量の UB は EU 及びオーストラリアの UB に対して低値を示した。以上より、現時点では、我が国における PFAS の平均摂取量が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。

(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

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、42 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、Tl、Pb、U）および化学種（iAs, MMAs, DMAs, AsB, MeHg）について 10 地域の平均値として推定一日摂取量を算出した。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 の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群で 55.9%、次いで 8 群で 34.3%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 AB として存在していた一方で、iAs では 1 群の寄与率は 71.8%、8 群の寄与率は 10.3%であった。Cd の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、1 群で 35.8%、次いで 8 群の 20.0%と大きかった。Hg の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群の魚介類で多く 90.0%であった。10 群では 74.3%が毒性の高いメチル水銀として存在していた Pb の摂取量における寄与率は、8 群で最も高く 22.6%、次いで 1 群で 15.9%であった 2024 年度の調査から追加した元素である Tl は 8 群の寄与率が 30.3%と最も高かく、次いで 7 群で 23.0%であった。

Health-based guidance value との比較

各元素の Health-based guidance value (HBGV) を種々の公的機関のデータベースから参照し、推定した一日摂取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、6.11 であり、MOE は 0.16-0.82 であった。2024 年には欧州食品安全機関（EFSA）によりベンチマーク用量の 95%信頼区間下限値（反応率 0.5%）(BMDL0.5) が更新され、2025 年にはアメリカ合衆国環境保護庁（US EPA）による参照用量 (RfD) 及び FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議（JECFA）による BMDL0.5 の値が相次いで更新されたこともあり、HQ が最も高く見積もられた。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、国内の摂取実態及び食事由来のヒ素摂取を明らかにした上で摂取量を評価する必要があるとしている。iAs の食事性摂取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 摂取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 Cd であり、その値は 0.32-0.89 であった。欧州食品安全機関（EFSA）が導出した耐容週間摂取量（TWI）(2.5 µg/kg/week) と JECFA が導出した暫定耐容月間摂取量（PTMI）(25 µg/kg/month) は同じデータセットを用いたメタ解析によるが、両評価の間には方法論的な相違点がある。EFSA は $BMDL_5$ の 4 µg/g クレアチニンに対し、個体差を補う 3.9 の調整係数を適用し、1 µg/g クレアチニンを修正基準点とした。一方で、JECFA は個人の閾値が基準点の周囲に特定の分布で存在すると仮定し、確率論的手法を用いて 5.24 µg/g クレアチニンを基準点に採用した。このような方法論の相違から、EFSA の TWI は他の HBGV よりも低く見積もられたと推定された。

3 番目に HQ が最も高かったのは Mo であり、その値は 0.83 であった。US EPA が 1992 年に導出した RfD (5.0 µg/kg/day) は、尿酸値の上昇をエンドポイントとして横断的疫学研究から導出された値である。疫学調査の対象となった地域は、土壌と植物の Mo 含有量が高く、Cu の含有量が低いことという理由から選択された。Mo と Cu は拮抗作用があることが報告されており、日本人の平均的な Cu 摂取量からすると、安全側のリスク評価となっている可能性が示唆された。

毒性の高い元素である Me-Hg の HQ は 0.23-0.67 の範囲であり、今後とも食品を介した摂取量の変動に注視する必要があると考えられた。

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、本研究で推定した摂取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 歳の摂取量を推定して算出した。その結果、MOE は 2.1-16.0 の範囲内であった。EFSA の評価書では、鉛摂取の 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、平均的な摂取量としての健康リスクは小さいと考えられた。

2024 年度の調査から追加した Tl に関しては、US EPA により導出された HBGV は candidate RfD であったことから、MOE による検討を行った。POD として、毛包萎縮の NOAEL (40 µg/kg/day) および臨床所見の $BMDL_{10}$ (10 µg/kg/day) を用いたところ、MOE は 340-1,361 と推定された。UFs は 3,000 とされたことから、MOE は UFs よりも小さく、健康リスクが懸念された。ただし、UFs が大きいことを考慮する必要がある。

経年変動

As の推定一日摂取量は、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。摂取量だけでなく、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、ほぼ一定の摂取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、摂取量は減少してきており、2013 年以降は摂取量のばらつきが小さくなってきた。1977 年の摂取量と比較すると半分以下まで減少していた。

Hg の推定一日摂取量は 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 の推定一日摂取量は 1977 年の調査以降継続して減少傾向にある。2024 年の推定一日摂取量は 1977 年の 5%以下まで減少していた。

乳幼児用調製乳中の有害元素濃度

乳幼児用調製乳に含まれるAs, Cd, Hg, Pb濃度を日本ベビーフード協会の自主規格（VI版）と比較したところ、自主規格の濃度（As: ≤0.5 μg/g、Cd: ≤0.2 μg/g、Hg: ≤0.1 μg/g、Pb: ≤0.3 μg/g）を超過した製品はなかった。これらの結果から、本調査で対象とした乳幼児用調製乳は、重金属に関して同協会の自主規格に適合していることが確認された。

<u>体重当たり喫食量に関する検討</u>

変数XとYについて、正規分布を仮定して乱数を生成し、サンプルサイズの増加に伴うX/Yの平均値及びXの平均値とYの平均値の比がどのように推移するのかを数値シミュレーションを用いた評価した。なお、本検討では、XとYは独立である [相関係数 (ρ_{XY}) は0] とした。

変数 X と変数 Y に対して、関数 $g(X,Y) = X/Y$をそれぞれの平均値$(\mu_X,\ \mu_Y)$ の周りで 2 次までテイラー展開を行うと、デルタ法により次のように近似できる。

$$E\left(\frac{X}{Y}\right) \approx \frac{\mu_X}{\mu_Y} - \frac{\mathrm{Cov}(X,Y)}{{\mu_Y}^2} + \frac{\mu_X}{{\mu_Y}^3}\mathrm{Var}(Y)$$

なお、本近似は、X 及び Yの分散がそれぞれの平均値に比して十分に小さく、かつ $(\mu_X,\ \mu_Y)$ の近傍において関数 $g(X,Y)$ が 2 回連続微分可能である場合に妥当である。特に Yの平均値が 0 に近くないことが前提となる。

本研究においても、デルタ法による近似が成立するX~N(10,1)、Y~N(10,1)、ρ_{XY} = 0 における数値シミュレーションにおいては、$E(X/Y)$ の値はデルタ法による近似と良い一致を示した。一方で、デルタ法による近似が成立しないX~N(10,1)、Y~N(1,1)、ρ_{XY} = 0 における数値シミュレーションにおいては、X/Y の分布は強く歪み、デルタ法による 2 次近似の精度は著しく低下することが示された。

さらに、ρ_{XY}と変動係数 $(\mathrm{CV}_X$及び$\mathrm{CV}_Y)$ を用いると、上記の式は次のように整理できる。

$$E\left(\frac{X}{Y}\right) \approx \frac{\mu_X}{\mu_Y}\left(1 - \rho_{XY}\mathrm{CV}_X\mathrm{CV}_Y + {\mathrm{CV}_Y}^2\right)$$

つまり、デルタ法による近似が成立する条件下において、$\rho_{XY}\mathrm{CV}_X > \mathrm{CV}_Y$ の場合には$E(X/Y) < \mu_X/\mu_Y$となり、$\rho_{XY}\mathrm{CV}_X < \mathrm{CV}_Y$の場合には$E(X/Y) > \mu_X/\mu_Y$ となると予想される。

本研究では、X は食品消費量を Y は体重を想定している。体重は常に正であり、その平均値は 0 から十分離れているため、比関数 X/Y は展開点近傍で滑らかであり、デルタ法の前提条件は満たされる。

令和 5 年度の国民健康・栄養調査における 1 歳以上の男性・女性における体重の CV は 0.26 であるのに対して、喫食量の総量の CV は 0.36 であった (ただし、体重に関しては、妊婦は除外されている)。各食品群の CV は総量の CV よりも大きいと予想されることから、ほとんどの食品群において$\rho_{XY}\mathrm{CV}_X < \mathrm{CV}_Y$ が成り立つと予想される。つまり、体重当たり喫食量の平均値は喫食量の平均値を体重の平均値で除した値よりも大きくなることが予想される。

しかしながら、e-Stat で公表されているのは、食品消費量と体重の平均値・中央値・標準偏差であり、体重と食品消費量の相関係数については公表されていない。また、本研究の食品分類に従った各食品群の消費量についても、公表データからでは平均値以外の統計量を算出するのは難しい。したがって、個票データを用いて体重と食品消費量の関係を解析する必要がある。

<u>障害調整生存年に関する調査</u>

DALY は、早期死亡による損失年数（Years of life lost）と障害生存年数（Years lived with disability）の 2 つの部分で構成されており、死亡及び疾病による健康損失を統合的に評価できる指標である。YLL は死亡数と死亡時の平均残余余命の積として評価され、YLD は罹患数、罹患期間及び障害重み付けの積として評価される。これらは、健康アウトカムの重篤度やその持続期間を考慮した定量的比較を可能とする点で、HQ や MOE とは本質的に異なる利点を有する。そのため、異なる化学物質のリスクを横断的に比較し、リスク管理上の優先度を検討する上では、有用

なアプローチとなり得る。

しかしながら、化学物質リスク評価における DALY 算出方法については、用量反応関係の設定、罹患確率の推定方法、障害重みや罹患期間の取り扱いなどに関して、国際的に統一された計算枠組みが確立しているとは言い難い。また、既報の DALY 算出研究においては、計算過程や仮定条件が必ずしも十分に詳細に記載されておらず、第三者による再現が困難な場合も少なくない。

このような状況の中で、Chen ら（DOI: 10.21945/RIVM-2024-0159）が公表した National Institute for Public Health and the Environment（RIVM）の報告書は、単なる個別の事例分析や包括的レビューではなく、「食品由来化学物質の健康影響を DALY で比較評価することが、行政実務としてどこまで可能か」という点に焦点を当てている点に特徴がある。Chen らの報告書は、EU 域内における政策的議論と整合的な位置付けを有しており、DALY を用いたリスク評価の評価枠組みの整理状況や、政策実務への適用可能性を検討する上で、適切な調査対象であると判断し、その内容を精査することとした。

DALY の算出アプローチには、①特定の化学物質が唯一の原因である場合に使用されるカテゴリー帰属アプローチ、②集団寄与率を使用して全死因から化学物質の影響分を推定するトップダウンアプローチ、③ばく露量と用量反応関係から罹患率を積み上げるボトムアップアプローチがあるが、食品由来化学物質による疾病負担においてはボトムアップアプローチが推奨されるとしている。

報告書内では、罹患率ベースのボトムアップアプローチとして、次の 8 つのステップによる評価が提案されている; ①計画、②コンテキストの定義、③化学物質の選択、④健康アウトカムの選択、⑤データ準備、⑥罹患率と死亡率の推定、⑦後遺症の推定、⑧YLL 及び YLD の推定。このうち、データ準備においては、ばく露データ、用量反応関係、障害重み付け、罹患期間/余命のデータが必要となる。その他、年齢加重や割引などの社会的価値が使用されることもある。しかしながら、社会要因を導入すると、DALY の範囲が本来の目的を超えて拡大し、測定がより複雑になり、透明性が低下する可能性が指摘されている。現在は、2010 年に世界の疾病負担研究によって導入された簡略化された DALY の計算方法に従い、社会要因を除外することが推奨されている。

Chen らの報告書は、DALY を用いた比較評価がリスク管理上の検討に資する可能性を示している一方で、現時点では政策判断の唯一の根拠として用いることには慎重であるべきことも示唆している。その主な理由として、①ばく露データや疫学データが十分に整備されていない物質が多いこと、②低用量域の仮定や不確実性の扱いについて国際的な合意が十分に形成されていないこと、③DALY という単一指標による比較が、前提条件を十分に共有しないまま用いられた場合、過度な単純化や誤解を招くおそれがあること、が挙げられる。

一方で、将来的に DALY を用いた評価を管理や優先順位付けに活用するためには、主に以下の要素が必要であると記載されていた。

1）標準化されたアプローチの導入: 現状では研究ごとに計算方法が異なるため、結果の比較が困難である。研究者や評価者が同一の方法で DALY を計算できるように、標準的なステップバイステップの手法を確立・利用することが不可欠である。

2）手法のバリデーションと実践的なテスト: RIVM が提案しているような標準的な手法を、実際の現場や具体的な事例で検証し、テストすることが必要である。これにより、手法の有効性と実用性が担保される。

3）十分なデータの確保とインフラの整備: 計算の基礎となる、特定の化学物質と健康影響の因果関係を示す証拠、発症年齢、死亡年齢、疾患の持続期間などの疫学パラメータ、特定の集団における正確なばく露データの可用性を高め

る必要がある。

4) 専門知識を有する多角的なチームの編成: 評価を適切に実施するためには、疫学、公衆衛生、統計、モデリング、食品安全、リスク評価などの専門知識を持つ多角的なチームを編成することが推奨される。

5) 手法の調和 (ハーモナイゼーション): 化学物質の食品安全分野において DALY の推定を拡大し、異なる物質間の影響を比較可能にするためには、手法の調和が不可欠な要素である。

6) 不確実性の定量化と透明性の確保: エビデンスの堅牢性 (頑健性) を示しつつ正確な比較を行うには、データに伴う不確実性を特定するために確率論的な感度分析 (モンテカルロシミュレーション等) を用いて分析することが重要である。また、採用した仮定や計算プロセスについて透明性をもって報告することも求められる。

資料では、これらの課題に対処するための「次の一歩」として、「概念実証 (proof of concept) 研究」の実施を提案している。具体的には、提案された標準的アプローチを用いて、データが豊富な重金属 (Cd、Pb、As、Hg 等) の健康影響を比較・ランキングし、その有用性を実際に検証することを提案している。

(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) APCI 法を用いた GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法の検討

ダイオキシン類分析の LOD 及び LOQ の推定

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 LOD 及び LOQ を推定した。試料測定時(50 g 使用時)の PCDD/Fs の LOD は 0.001～0.004 pg/g、LOQ は 0.003～0.012 pg/g であった。Co-PCBs の LOD は 0.004～0.14 pg/g、LOQ は 0.015～0.46 pg/g であった。操作ブランクが認められた異性体は、PCB 77 及び PCB 118 であったが、操作ブランク値の標準偏差より推定した LOD 及び LOQ 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 LOD 及び LOQ よりも小さい値となった。本分析法の試料測定時の LOD をガイドラインの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 LOQ 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-(APCI)MS/MS と高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析値の比較

ボラ、牛肉、及び鶏卵試料を用いて GC-(APCI)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 併行の分析を行い、平均濃度と相対標準偏差(RSD)について比較した。GC-(APCI)MS/MS の各異性体濃度の平均値は、高分解能 GC/MS の平均値に対して、ボラで 91～110%、牛肉で 91～110%、及び鶏卵で 91～111%であり、両法の分析値は良く一致していた。また、RSD もボラで 9.6%以内、牛肉で 7.9%以内、鶏卵で 13.3%以内であり、高分解能 GC/MS における RSD(ボラで 17.2%以内、牛肉で 13.9%以内、鶏卵で 15.1%以内)と比較しても、大きな値とはならなかった。

畜水産物を対象としたダイオキシン類の添加回収試験

マグロ、牛肉、及び鶏卵試料にダイオキシン類を添加した試料を作製し、それらを用いてダイオキシン類の分析性能(真度及び併行精度)を評価した。既知濃度のダイオキシン類を添加し、5 併行で分析した際の真度及び併行精度を推定した。これらの 3 種の食品試料における PCDD/Fs の真度は 85～103%、併行精度は 9.6%以下であった。また、Co-PCBs の真度は 86～105%、併行精度は 7.1%以下であった。いずれも良好な真度と併行精度であった。

認証標準試料及び品質管理試料の分析

GC-(APCI)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:キ

ングサーモン切り身）及び品質管理試料（T06149QC：サケ切り身、T06133QC：タラ肝油、及び T06148QC：乳児用調製粉乳）を分析した。

認証標準試料を分析した結果、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LOQ以上の分析値が得られ、認証値の平均値±2SDの範囲内であった。LOQ 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±2SD の範囲内であった。また、品質管理試料を分析した結果、得られた分析値は各品質管理試料の添付書に示された z スコア評価において満足な結果（|z|≤2）とされる範囲内であった。以上の結果から、本分析法により得られた分析値の信頼性は高いものと考えられた。

(3-2) 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

試験溶液調製法の追加検討

昨年度の報告において、TD 試料（10 群）では試料溶液の調製中にエマルジョンが発生したことから、本研究では、ケイソウ土カラムを用いた精製方法について検討した。80 vol%アセトニトリル/ヘキサンによる脱水・抽出法とヘキサン/アセトニトリルによる脱脂・精製法を検討した。その結果、溶出液のBT回収率がより良好であり、ケイソウ土カラムからのコンタミネーションがなく、脱脂効果が期待できたことから、負荷液にヘキサン、溶出液にアセトニトリルを採用することとした。また、抽出溶媒について、GC-（APCI）MS/MS を用いた分析法における抽出溶媒をアセトンまたはメタノールで検討した結果、抽出溶媒による定量値の差異は認められなかった。しかしながら、LC-（ESI）MS/MS 法においては、ケイソウ土カラム精製した後、シリカゲルカラム及びフロリジルカラムによる精製を実施したところ、試験溶液にメタノールに難溶性の物質が生じた。そこで、LC-（ESI）MS/MS 法による分析は、抽出溶媒をメタノールとした。

分析法の比較

新たに検討した GC-（APCI）MS/MS 測定条件を用いて、0.01～1 μg/L の濃度範囲で内部標準法により検量線を作成したところ、UV-234 及び UV-360 を除く 11 種のBTにおいて、検量線の相関係数は 0.998～ 1.000 の良好な直線性を示した。また、LC-（APCI）MS/MS 測定条件を用いて、0.01 ～ 1 μg/L の濃度範囲で内部標準法により検量線を作成したところ、7 種のBT（UV-P、UV-9、UV-234、UV-327、UV-328、UV-350 及び UV-928）において、0.997～1.000 の良好な直線性を示した。

GC-（APCI）MS/MS 法、LC-（APCI）MS/MS 法及び LC-（ESI）MS/MS 法における 0.01 μg/L（LOQ の目標値相当濃度）のピーク面積値及び *S/N* を比較した。LC-（ESI）MS/MS 法で、標準溶液（0.01 μg/L）のピークにおける *S/N* が最も良好であったことから、本研究において以降のブランク試験、添加回収試験及び BT 含量の定量定量を行う検討にあっては、LC-（ESI）MS/MS 法を採用した。

ブランク試験及び LOQ

UV-PS、UV-9、UV-090、UV-320 及び UV-350 については、標準溶液と同一保持時間に定量を妨害するピークは認められなかったことから、LOQ は目標値である 0.05 ng/g とした。また、UV-327 及び UV-928 にあっては、操作ブランク試料において、標準溶液と同一保持時間に認められたピークの強度が標準溶液の 0.05 ng/g に相当するピーク強度の 1/10 未満であったことから、定量への影響は少ないと考えられたため、0.05 ng/g を LOQ とした。一方で、UV-P、UV-234、UV-326、UV-328、UV-329 及び UV-360 については、操作ブランク試料の定量値の平均値及び標準偏差を求め、標準偏差の 10 倍を LOQ と推定した。

添加回収試験

TD 試料（1 群～10 群）を用いた 5 併行の添加回収試験を実施した。1 群～3 群試料及び 5 群～13 群試料においては、概ね良好な真度（70%～116%）及び併行精度（0.3%～14.4%）が得られた。しかしながら、4 群試料については、良好な

真度及び併行精度が認められなかった。さらに、4 群試料については、安定同位体標識化合物の平均回収率についても 40%未満のものが多く確認された。この点に関しては、今後、試料量を減らすことでマトリックスによる影響の低減等の検討が必要であると考える。本検討においては、添加回収試験における安定同位体標識化合物の回収率が、40%未満となった BT については、参考値として扱うこととした。なお、添加回収試験のクロマトグラムより算出した *S/N*は、4 群試料を除いて検討した何れの試料においても *S/N* ≧10 を満たしていた。

TD 試料中の BT 含量の分析

添加回収試験にて良好な結果が得られた 7 種 BT について、添加回収試験と同一の試料を用いて、試料中の BT 含量を分析した。7 群試料から UV-328 が 0.54 ng/g、10 群試料から UV-327 が 0.05 ng/g 検出された。検出された各 BT のピークにける定量イオン/定性イオンの強度比は標準溶液と比較して、72%～95%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

添加回収試験

各食品群(1～13 群)における添加回収試験の結果、各 OPFRs の回収率は、8 群の TEHP(66.8%)を除き 70.2～119.9%の範囲にあり、RSD%は 0.6～18.4%であった。8 群の TEHP はやや低い回収率を示したものの、RSD%は 6.8%と良好であった。クリーンアップスパイクについては、TEHP-d_{51} および 9 群の TEP-d_{15} を除き 40.3～118.6%であり目標値(40～120%)の範囲内であった。TEHP-d_{51} は GPC 精製における損失の影響を受け低い回収率を示したが、補正後の TEHP の回収率は良好であり、クリーンアップスパイクとしての有用性が確認された。なお、今回、無添加試料から比較的高濃度で検出され、本試験で評価不能であった 7 種類の OPFRs については、添加濃度を引き上げて再評価を行う必要がある。

TD-14 群の分析法(固相抽出法)について、ミネラルウォーターを用いた添加回収試験により検討した。InertSep Glass PLS-3 を用いた固相抽出法における回収率は 91.3～112.4%(RSD は 0.8～5.2%)であり、良好な真度および精度が確認された。固相抽出法は有機溶媒の使用量が少なく、安全性および環境負荷の低減が期待できることに加え、操作が簡便であることから、より実用に適した方法であると考えられた。

LOD の推定

今回推定された OPFRs の LOD は、TD-1～13 群の分析法で 0.00804～63.2 ng/g、TD-14 群の分析法で 0.000120～0.0904 ng/mL であった。操作ブランク試験の結果 18 種類の OPFRs のうち、10 種類(TEP、TCEP、TCPP、TDCPP、TPhP、TBP、TBEP、EHDPhP、T2iPPhP および TEHP)が検出された。推定した OPFRs の LOD について、耐容一日摂取量(TDI)や暫定参照用量(p-RfD)と比較を行った。TDI 等が示されている OPFRs について、TD 調査において当該物質が LOD で含まれていると仮定し、摂取量を試算した。試算された摂取量は、TCEP で TDI の 11%に相当する量が認められたものの、全体として TDI 等を大きく下回った。以上のことから、少なくともこれらの OPFRs については、TD 調査において TDI 等との比較を行う上で、概ね適切な LOD であると考えられた。

TD 試料の分析

対象とした OPFRs の多くが検出下限未満であった。一方で、TEP が TD-5 群から、TDCPP が TD-3 群、TD-6 群、TD-7 群および TD-13 群から、EHDPhP が TD-4 群から、T4iPPhP が TD-3 群、TD-4 群および TD-13 群から検出された。TEP、TDCPP および EHDPhP は、様々な食品から検出されている事例や、食品包装材料の添加剤として使用されている報告がある。T4iPPhP は室内ダストや堆積物など環境試料から検出された報告があり、環境中に広く分布していることが示唆されている。以上のことから、OPFRs は食品包装材料や環境媒体を介して外部環境から食

品へ移行している可能性が示唆された。

(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

初産婦の出産1か月後の母乳中のダイオキシン類濃度を調査した結果、ダイオキシン類濃度は4.7±2.3 pg TEQ/g fat(平均±標準偏差)、中央値は 3.8 pg TEQ/g fat、範囲は 2.5～11 pg TEQ/g fat 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 年度からの推移を見ると、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 年度以降は再び漸減傾向が認められた。2021 年度以降は再度横ばいの傾向に転じたかに見えたが、2023 年度以降は Total 値では再び低下傾向が見られ、本年度の平均値はこれまでの調査の中で最も低い値であった。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引き続き経年的な推移を見る必要がある。

(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

<u>MOE の情報収集</u>

諸外国のリスク評価担当機関等が発表したMOE について情報収集した。今年度に新たに報告されたのは、カナダ保健省によるオクラトキシンA(OTA)、欧州食品安全機関(EFSA)によるレクチン、ドイツ連邦リスクアセスメント研究所(BfR)による鉛、韓国食品医薬品安全処(MFDS)によるビスフェノール S 及び F(BPS、BPF)の評価であった。

カナダ保健省によるOTA評価において、非発がん影響については、一生涯よりも短い期間(less-than-lifetime:特定の年齢時期)の食事ばく露を想定し、ブタ短期試験における腎毒性のBMDL10(0.9 μg/kg 体重/日)と、推定食事ばく露量の平均値、90 パーセンタイル値(p90)、95 パーセンタイル値(p95)に基づくMOE を年齢群別に算出した結果、165 から 1324 の範囲であった。一方、遺伝毒性の可能性を考慮しつつ一生涯の食事ばく露を想定した評価では、雄ラットの 2 年間経口投与試験における腎腫瘍のBMDL10(16.1 μg/kg 体重/日)と、一生涯の推定食事ばく露量(平均値、p90、p95)に基づくMOE を算出した結果、約 7,900 から 19,000 の範囲であった。これらの MOE の大きさから、一生涯よりも短い期間及び一生涯の食事ばく露ともに、ヒトの健康への影響に対する懸念は低いと結論していた。

OTAについては、現在、食品安全委員会が再評価を実施しており、2026 年 3 月 18 日時点の「オクラトキシン A(第 2 版)」(案)が公表されている。その評価案によると、OTA は DNA に間接的に作用する非遺伝毒性発がん物質であると結論し、非発がん影響の耐容一日摂取量(TDI)を 16 ng/kg 体重/日、発がん影響に関する TDI を 15 ng/kg 体重/日と提案している。その上で、日本人の食事ばく露量は高リスク消費者においても当該 TDI を下回り、日本人の健康に悪影響を及ぼす可能性は低いとする結論の案を提示している。健康リスクの大きさでは優先度は低いかもしれないが、OTA をはじめとするカビ毒については、気候等の影響を受けやすく汚染度の年変動が大きいことを考慮すると、汚染実態については継続的に調査することが重要であると考える。

EFSA のレクチンに関する評価は、最近、生のまま又は最小限の加熱調理しか行わない植物性の食事を選択する消費者が増えていることを受けて実施された。レクチンは、豆類をはじめ多くの植物に天然に存在する炭水化物結合性タンパク質である。生や加熱不十分な豆類を摂取すると、レクチンの作用により吐き気や嘔吐、腹痛、下痢といった消化器症状の急性の食中毒を生じるが、レクチンはタンパク質のため十分に加熱調理すれば不活化(変性)して安全に食すことができる。そのため EFSA は、十分に加熱調理されていない豆類を摂取した場合を想定し、不十分な加熱調理によりレクチンの 50%しか不活化されない状態で摂取するというシナリオを仮定した。そ

の結果、急性ばく露の MOE が 0.3 と小さく、健康への懸念が示された。

レクチンによる健康被害については、我が国では 2006 年に、テレビ番組で紹介された調理法(2～3 分煎って粉末にする)に従って調理した加熱不足の白インゲン豆の喫食による食中毒が全国で多数報告され、当時大きな問題となった。十分に加熱することで安全に食すことが出来ることから、リスク管理としては、その点を消費者に周知し注意喚起することが食中毒の発生防止につながるだろう。そのため、他の食品汚染物質とは異なり、特に摂取量を推定する必要はないと考えられる。

ドイツ BfR による鉛の食事ばく露に関する評価は、トータルダイエットスタディである BfR-MEAL スタディの一環で実施された。算出された MOE が小さい値であったことに対して、鉛による健康影響について EFSA(2010)による評価で MOE が 1を超える場合にはリスクは低いであろうと指摘していることが考慮された。その一方で、BfR は鉛のばく露については閾値を設定できないことからばく露量は可能な限り少なくする必要があるとしている。

韓国 MFDS の BPS 及び BPF の評価では、TDI を設定できるビスフェノール A(BPA)とともに、韓国人の食事ばく露についてヒトの健康へのリスクは低いと結論されている。BPA については食品安全委員会が令和 7 年にワーキンググループを設置して評価を開始しており、今後、日本人における食事ばく露による健康リスクについて検討される予定である。

リスク評価又はリスク管理が予定されている食品汚染物質の情報収集

近年、食品安全のリスクアナリシスにおける透明性確保及びインターネット環境の技術向上を受けて、諸外国の食品安全担当機関のホームページ上で以前よりもさまざまな情報が公開されるようになった。その一つにリスクアナリシス(リスク評価、リスク管理、リスクコミュニケーション)の手続きが進められている化学物質の情報公開がある。本研究課題では、食品汚染物質の国際基準を検討しているコーデックス食品汚染物質部会(第 18 回会合)が JECFA による評価を依頼するための優先順位リスト、米国 FDA 及び英国 FSA がリスク評価又はリスク管理の手続きを進めている食品汚染物質のリスト、EFSA が今後のリスク評価に向けて汚染実態データを募集している食品汚染物質のリストを調査した。

その結果、複数の機関で着目している物質は、ヒ素、カドミウム、鉛、PFAS、ダイオキシン及び PCB、T-2/HT-2 トキシンであった。その中でも、JECFA による評価を依頼するためのリストに掲載された食品汚染物質は、品目が限定されているものもあるが、国際規格に関連する可能性があることから特に重要であると考えられる。特に複数機関で収載された食品汚染物質は、我が国における汚染実態や摂取量のデータ取得を検討する際に参考となるため、今後も引き続きフォローしていくことが有用であろう。

PFAS 関連の情報収集

PFAS に関する国内外の動向を資料の年表にまとめた。この 1 年で特筆すべきことは、国内では、PFOS 及び PFOA について水道水の水質基準を新たに設定する省令の公布、及びミネラルウォーター類(殺菌・除菌有)中の PFOS 及び PFOA の規格基準の設定に関する告示である。ともに基準値は PFOS 及び PFOA の合算値として 0.00005 mg/L(50 ng/L)としており、2026 年 4 月 1 日より適用される。

また、農林水産省による令和6年度国産農畜水産物(14 品目)に含まれる PFAS の実態調査や試験研究の結果が発表され、当該品目の平均消費量に基づき試算される PFAS の総摂取量(総ばく露量)は TDI と比較して十分に少ないと発表されたことは注目すべきである。ただ、対象が 14 品目に限られていたことから、他の品目に関するさらなる調査が望まれている。

海外では、米国環境保護局(EPA)が、2024 年 4 月に発表した PFAS 第一種飲料水規制最終規則を見直す意向を 2025 年 5 月に示した。その内

容は、PFOA 及び PFOS の法的拘束力のある飲料水中の最大汚染レベル（Maximum Contaminant Levels：MCL）の遵守期限の延長（2029 年を 2031 年とする案）、PFHxS、PFNA、HFPO-DA（GenX 化合物）に関する規制の見直し、及び同 3 種の PFAS と PFBS の混合物に対して設定したハザード指数の取り消し/再検討であった。しかし、見直しの意向を示したものの、現時点でその後の進展は見られていない。

その他の重要度の高い事案として次がある。第 12 回ストックホルム条約締約国会議（COP12）において、長鎖ペルフルオロカルボン酸（LC-PFCA：炭素数 9～21）とその塩及び LC-PFCA 関連物質がストックホルム条約の附属書 A（廃絶対象物質：製造・使用、輸出入の原則禁止）に追加された。

EU の化学物質規則である REACH 規則の下で、すべての PFAS 及び用途を制限する規則の制定に向けた議論が進んでいる。これは 2023 年 1 月にオランダ、ドイツ、デンマーク、ノルウェー、スウェーデンの 5 カ国の当局から提案されたものである。その評価を欧州化学品庁（ECHA）が担当している。欧州化学品庁（ECHA）には、環境とヒトの健康に対するリスクを評価するリスク評価委員会（RAC）と、費用や社会経済的影響、代替品の入手可能性、技術的・経済的な実行可能性を評価する社会経済分析委員会（SEAC）の 2 の委員会がある。EU5 ヵ国の当局が作成した、REACH 規則のもと全ての PFAS に対する規制案の評価について、2026 年 3 月、RAC が意見書を採択し、SEAC が意見書案に合意した。今後、SEAC の意見書案に関する公開協議が行われ、寄せられた意見を検討のうえ、最終意見書を 2026 年末までに採択すると報告している。採択された RAC と SEAC の意見書は、ECHA の公式意見として欧州委員会（EC）へ提出される。その後、EC で 2 つの意見に基づいた規制案が提案され、EU 加盟国で構成される REACH 委員会において議論及び投票が行われる予定である。代替品の利用可能性や実行可能性の面から、当初よりも適用対象外の範囲が拡大しているものの、原則としては全ての PFAS 及び用途の禁止を目指す規則案である。規則の制定は 2027 年以降になるが、影響の範囲が非常に大きいと考えられることから、引き続き注視していく必要があるだろう。さらに、2025 年 3 月、カナダにおいても、フッ素ポリマーを除く PFAS について、カナダ環境保護法 1999(CEPA)の有害物質リスト Schedule 1, Part 2（禁止を含む汚染防止措置の優先対象となる）への追加について、段階的な措置が提案された。カナダの規制案は、化学的特性の異なるものとしてフッ素ポリマーは対象から除外しているものの、PFAS の使用を全面的に禁止する方針を掲げている点については EU の規制案に類似しており、EU の動向とともにカナダについても注視していくことが重要である。

国際的な動向として WHO が実施している PFAS リスク評価のためのイニシアティブ（2024-2027）の第 1 フェーズとしてランドスケープレビューが終了し、（報告書は 2026 年内発表予定）、優先される PFAS18 種と健康影響 6 分類が特定された。現在は第 2 フェーズとして、優先 PFAS18 種と健康影響 6 分類に関する根拠の体系的な収集及びレビュー、混合物のリスク評価のためのグループ化、単体/混合物の HBGV 導出の提案に向けた作業が行われている。最終段階となる第 3 フェーズでは、食品に含まれる PFAS のリスク評価に関する JECFA と WHO 飲料水水質ガイドラインに関する専門家会合が 2027 年に予定されている。

また、食品に含まれる PFAS について、2025 年 12 月 29 日に台湾の衛生福利部食品薬物管理署（台湾 FDA）が食品に含まれる PFAS に関する最大基準値（案）を発表した。食品に含まれる PFAS については、EU が 2022 年に特定の魚介類、畜産肉、卵に対して、PFOS、PFOA、PFNA、PFHxS、及びその合計の最大基準値を設定している（Commission Regulation (EU) 2022/2388）。台湾 FDA は、この EU の規則（品目及び最大基準値）を採用している。台湾の他に、スイスとトル

コもEUの最大基準値を採用している。2027年にJECFAによる食品に含まれるPFASの評価が予定されていることを考慮すると、今後、コーデックス食品汚染物質部会及び諸外国の食品安全担当機関において、食品に含まれるPFASがより注目を浴びることになると予想される。

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0.37 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21%程度に減少している。現在の摂取量の平均値はTDIの9%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把握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 一日摂取量の全国平均値は238 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 4.8 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保守的な 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の約24%となった。NDL-PCBsの一日摂取量の全国平均値は220 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78 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 11,029～723,918 と十分に大きかった。

(1-3) 6 地域において調製した TD 試料のうち、10 群(魚介類)、11 群(肉類・卵類)及び 14 群(飲料水)の試料を分析し、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の平均一日摂取量を推定した。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 0.30-0.33 ng/kg bw/day、PFOA は 0.076-0.14 ng/kg bw/day、PFHxSは0.0093-0.049 ng/kg bw/day、PFNAは0.089-0.16 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、食品健康影響評価において示されたTDIの1.5-1.6%及び0.38-0.69%に相当し、TDIを大きく下回っていた。

(2)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摂取量推定を行った。HBGVと比較したところ、HQはiAs (6.11)、Cd (0.32-0.89)、Mo (0.83)、Ni (0.15-0.75)、Me-Hg (0.23-0.67)、Mn (0.55)、Se (0.42-0.52)、Ba (0.04-0.36)、Al (0.17-0.35) の順で高い値を示した。一方で、PbのMOE(2.1-16.0) はUFs (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評価が必要であると考えられた。

必須元素である微量ミネラルの推定摂取量は、推定平均必要量あるいは推奨量を超えており、耐容上限値未満であった。しかし、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の喫食量が少ない場合は推奨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。

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。

乳幼児用調製乳中に含まれる有害元素濃度を調査した結果、日本ベビーフード協会の自主規格（VI 版)を超過しているものはなかった。

体重当たり喫食量の統計量を算出することを念頭に、比の平均値と平均値の比について数値シミュレーションから検討した。体重と消費量の相関関係によっては、比の平均値と平均値の比は一致するとは限らたないため、個票データを用いた解析を行う必要があると考えられた。

Chen らの報告書は、DALY に関する検討課題を整理する上での基礎資料として位置付けることができ、今後の検討に向けた出発点を提供するものといえた。

（3-1）ボラ、牛肉、及び鶏卵を用いて GC-(APCI)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、両法の分析値は良く一致した。また、マグロ、牛肉、及び鶏卵を対象にダイオキシン類の添加回収試験を実施した結果、良好な真度と併行精度が得られた。さらに、認証標準試料及び品質管理試料を分析した結果、LOQ 以上となった異性体の分析値はすべて許容範囲内であった。以上の結果から、本分析法は畜水産物中のダイオキシン類分析法として有用であると考えられた。

(3-2) TD 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、ケイソウ土カラムで脱脂した後、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 で定量する方法を検討した。GC-（APCI）MS/MS 法及び LC-（APCI）MS/MS 法による測定条件を検討し、LC-（ESI）MS/MS 法との測定感度を比較した結果、分析対象化合物数及び測定感度（*S/N*）が最も良好であった LC-(ESI) MS/MS 法を採用した。検討した分析法の適用性を検証するため、TD 試料（1 群～13 群）で添加回収試験を実施した。その結果、7 種の BT について、1 群～3 群試料及び 5～13 群試料においては、概ね良好な真度（70%～116%）及び併行精度（0.3%～14.4%）が得られた。本法を用いて TD 試料における BT 含量を分析した結果、7 群試料から UV-328 が 0.54 ng/g、10 群試料から UV-327 が 0.05 ng/g 検出された。

(3-3) 食品中の OPFRs18 種類の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的とし、OPFRs をアセトン：*n*-ヘキサン混液で抽出し、GPC およびエチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム精製後、LC-MS/MS で測定する方法を構築した。TD-1～13 群試料における添加回収試験の結果、8 群の TEHP（66.8%、RSD:6.8%）を除き 70.2～119.9%（RSD：0.6～18.4%）であり、本法は TD 試料に概ね良好に適用可能であると考えられた。ただし、無添加試料から比較的高濃度で検出された一部 OPFRs については、添加濃度を引き上げた再評価が必要である。TD-14 群では、*N* 含有メタクリレート・スチレン・ジビニルベンゼンポリマー固相を用いた固相抽出法が、溶媒使用量が少なく簡便であり、実用に適した分析法であった。推定した LOD は、TD 調査において TDI 等との比較を行う上で、概ね適切な水準であると考えられた。TD 試料の分析では 4 種類の OPFRs（TEP、TDCPP、EHDPhP および T4iPPhP）が推定した検出下限を超えて検出された。

(4) 2025 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、昨年度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的にみると漸減傾向が続いている。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、引き続き経年的な推移を見る必要がある。

(5) カナダ保健省によるオクラトキシン A、ドイツ BfR による鉛、EFSA によるレクチンに関する評価等を参考に MOE をまとめた。その中で、EFSA によるシナリオ評価でレクチンの急性ばく露について健康への影響に懸念が示されていた。しかし、適切に調理することで安全上の問題は生じないと考えられる。そのため我が国においてはレクチンについて消費者への周知及び注意喚起は必要であるが、摂取量の調査は必要ないと考えられる。BfR による鉛の評価では算出された MOE

からリスクは低いであろう結論されていたものの、鉛の摂取については閾値が設定できないことを考慮してばく露量を可能な限り少なくする必要性も指摘されていた。また、国際機関及び諸外国機関によるリスク評価又はリスク管理において、着目している機関が多い食品汚染物質として、ヒ素、カドミウム、鉛、PFAS、ダイオキシン及びPCB、T-2/HT-2トキシンが示された。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 堤 智昭: トータルダイエット調査による残留性有機汚染物質の摂取量推定:ダイオキシン類, ポリ塩化ビフェニル, 及び有機フッ素化合物. 食品衛生研究, 75:7-20 (2025).
2) Suzuki Y, Kitayama I, Harimoto M, Akiyama H, Tsutsumi T: Probabilistic estimation of the dietary exposure to Cadmium in Japan in 2019-2021 using two-dimensional Monte Carlo simulation after Bayesian handling of left-censored data. Food Chemistry Advances, 7:101013 (2025).
3) 山﨑由貴, 鈴木美成, 堤智昭: 有機フッ素化合物 (PFAS) とは～食品安全分野における動向～. 食と健康, 2:8-17 (2026).

2. 学会発表

1) Tsutsumi T, Suzuki Y: Overview of Total Diet Studies on Food Contaminants in Japan: Recent Findings and Time Trends. 1st Asia-Pacific Regional Workshop on Total Diet Studies (2025.6).
2) Suzuki Y: Sample analysis and validation of analytical methods Ⅰ, 1st Asia-Pacific Regional Workshop on Total Diet Studies, online (2025.6).
3) 堤 智昭, 足立利華, 張 天斉, 高附 巧, 鍋師裕美: GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法の性能評価. 第 4 回環境化学物質合同大会 (2025.7).
4) 鈴木美成, 北山育子, 張本雅恵, 穐山浩, 堤 智昭: 二次元モンテカルロシミュレーションを用いたカドミウムのばく露量推定. 第 4 回 環境化学物質合同大会 (2025.7).
5) 山﨑由貴: 有機フッ素化合物 (PFAS) とは～食品安全分野における国際動向～. 2025 年度食品安全研究センター (FSRC) 研究会総会・講演会 (2025.7).
6) 山﨑由貴, 髙橋未来, 北山育子, 鈴木美成, 柏原奈央, 中村公亮, 高山卓大, 井之上浩一, 堤 智昭: トータルダイエット試料中の有機フッ素化合物 (PFAS) の分析法開発と摂取量推定. 第 11 回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム (2025.9).
7) 山﨑由貴, 髙橋未来, 北山育子, 鈴木美成, 柏原奈央, 中村公亮, 高山卓大, 井之上浩一, 堤 智昭: 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 (PFAS) の摂取量推定. 日本食品衛生学会第 121 回学術講演会 (2025.10).
8) 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(3) -前処理法の改良と適用性の評価-. 日本食品衛生学会第 121 回学術講演会 (2025.10).
9) 張 天斉, 高附 巧、武村奈穂, 鍋師裕美, 堤 智昭: トータルダイエット試料によるダイオキシン類の摂取量推定(令和 6 年度). 第 62 回全国衛生化学技術協議会年会 (2025.11).
10) 山﨑由貴, 鈴木美成: 食品中の有機フッ素化合物 (PFAS) 分析～ミネラルウォーター類における PFAS の規格基準設定にあたり～. 令和 7 年度地方衛生研究所全国協議

会近畿支部理化学研修会 (2025.11).

11) 山﨑由貴, 鈴木美成: 有機フッ素化合物 (PFAS) とは～食品中に含まれる PFAS のリスク管理を中心として～. 令和7年度岐阜県食品衛生監視員等研修会 (2025.12).

12) 山﨑由貴, 鈴木美成, 堤 智昭: 食品由来の PFAS 摂取量の推定～リスク評価・リスク管理の国際動向をふまえて～. 日本食品衛生学会 中国・四国ブロックセミナー (2026.2).

13) 山﨑由貴: 食品中に含まれる有機フッ素化合物 (PFAS) のリスク管理. 日本薬学会第146年会 (2026.3).

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

研究分担者　堤　智昭

令和 7 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

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ット(TD)試料を用いて、ダイオキシン類(PCDD/Fs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、飲料水を含む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(肉類・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群及び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0.37(範囲:0.12～1.15) 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9%であった。摂取量推定値の最大値は1.15 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約3.2倍となり、耐容一日摂取量の29%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1.6～4.5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。

また、最近公表された新しいTEFs(2022 WHO-TEFs)を使用した場合のダイオキシン類の一日摂取量についても参考値として算出した。過去のダイオキシン類摂取量(全国平均値)を現行のTEFs(2005 WHO-TEFs)を使用した場合と比較すると、新しいTEFsを用いた場合の摂取量は、6割程度の値となった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

張 天斉、武村奈穂、足立利華、鍋師裕美

A. 研究目的

トータルダイエット(TD)試料を用いたダイオキシン類(PCDD/Fs 及び Co-PCBs)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。

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令和 4 年～令和 5 年(2022～2023 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 200 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:米類
2 群:米以外の穀類・いも類・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:緑黄色野菜類
8 群:その他の野菜類・きのこ類・海藻類
9 群:嗜好飲料類
10 群:魚介類
11 群:肉類・卵類
12 群:乳類
13 群:調味料類
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 群及び 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 が毒性等価係数(TEFs)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の測定方法暫定ガイドライン」(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(^{13}C 標識した PCDD/Fs 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/Fs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500 μL(^{13}C 標識体 2.5 ng)を添加し高分解能 GC/MS に供した。PCDD/Fs 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スカラムに注入し、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/Fs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリンジスパイク 20 μL(PCDD/Fs 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(^{13}C 標識した PCDD/Fs 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ス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。

3-1-3. 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/Fs 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ス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℃

注入量:1.5 μL

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

キャリアガス:ヘリウム (流速: 1.8 mL/分)

②1,2,3,4,7,8－HxCDD、1,2,3,6,7,8－HxCDD、1,2,3,7,8,9－HxCDD、1,2,3,4,6,7,8－HpCDD、OCDD、2,3,7,8－TCDF、2,3,4,7,8－PeCDF、1,2,3,7,8,9 － HxCDF 、2,3,4,6,7,8 － HxCDF 、1,2,3,4,6,7,8 － HpCDF 、1,2,3,4,7,8,9 － HpCDF、OCDF

カラム:DB-17(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250℃

注入量:2.0 μL

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

キャリアガス:ヘリウム (流速: 1.5 mL/分)

③Co-PCBs

カラム:HT8(内径 0.22 mm×50 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260℃

注入量:1.5 μL

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

キャリアガス:ヘリウム (流速: 1.2 mL/分)

2)MS 条件

MS 導入部温度 : 280℃

イオン源温度 : 280℃

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 TEFs(2005 WHO-TEFs)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。また、一部については、最近公表された新しい TEFs(2022 WHO-TEFs)[2]を用いた場合のダイオキシン類の一日摂取量も参考値として算出した。現行の TEFs と新しい TEFs を付表 1 に示した。

なお、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 [3]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/Fs、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 群及び 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/Fs 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/Fs 摂取量

PCDD/Fs の一日摂取量は、平均 6.19(範囲: 1.26～32.78)pg TEQ/person/day と推定された。これを、日本人の平均体重を 50 kg として、体重(kg)あたりの一日摂取量に換算すると、平均 0.12(範囲:0.03～0.66) pg TEQ/kg bw/day となった(表 1)。昨年度は平均 0.14(範囲:0.05～0.32) pg TEQ/kg bw/day であり [4]、今年度の平均値は昨年度と比較してわずかに低い値であったものの、大きな変化は認められなかった。最大の摂取量となった TD 試料は、九州地区で作製した 11 群試料(#3)であった。PCDD/Fs 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)71.3%、11 群(肉類・卵類)25.9%であり、これら 2 群で全体の 97.2%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 12.09(範囲: 4.90～24.88)pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.24(範囲:0.10～0.50)pg TEQ/kg bw/day であった(表 2)。昨年度は平均 0.26(範囲:0.11～0.55)pg TEQ/kg bw/day であり [4]、今年度の平均値は昨年度と比較してわずかに低い値であったものの、大きな変化は認められなかった。また、最大の摂取量となった TD 試料は、九州地区で作製した 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) 96.7%、11 群(肉類・卵類)3.2%であり、これら 2 群で全体の 99.9%と大部分を占めた。

3. ダイオキシン類摂取量

PCDD/Fs と Co-PCBs を合わせたダイオキシン類の一日摂取量は、平均 18.28(範囲:6.16～57.66)pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.37(範囲:0.12～1.15)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(4 pg TEQ/kg bw/day)の約 9%であり、最大値は TDI の 29%程度に相当した。昨年度は平均 0.41(範囲:0.16～0.77)pg TEQ/kg bw/day であり [4]、今年度の平均値は昨年度と比較してわずかに低い値であった。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群(魚介類)88.1%、11 群(肉類・卵類)10.9%であり、これら 2 つの食品群で全体の 99.0%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、66%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 割で推移している。

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、同一機関で調製した試料であっても、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 1.6～4.5 倍の開きが認められた。昨年度は同一機関における最小値と最大値の開きは 1.4～2.4 倍であり [4]、今年度の最小値と最大値の開きは昨年度と比べ大きかった。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より広範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 6 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書 [4]から引用した。ダイオキシン類摂取量の合計値は、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（2025 年度）の全国平均値は 0.37 pg TEQ/kg bw/day であり、1998 年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。また、調査開始時の 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 21%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/Fs 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 6 年度（2024 年度）のダイオキシン類摂取量は 0.28 pg TEQ/kg bw/day と報告 [5]されており、本調査結果より低い値であった。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、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 [6-12]されているダイオキシン類摂取量と比較し、特に高い値ではなかった。

6. 新しい TEFs を使用したダイオキシン類摂取量との比較

最近公表された新しい TEFs（2022 WHO-TEFs）を用いて、平成 10（1998）年度以降のダイオキシン類摂取量（全国平均値）を再計算し、その結果を現行の TEFs を使用した場合と比較した（表 5）。新しい TEFs で算出した摂取量は、いず

れの年度においても現行の TEFs で算出した摂取量よりも小さくなり、平均すると 6 割程度の値となった。TD 試料中の TEQ 濃度に占める割合が高い異性体である PCB 126 については、新たな TEFs において現行の 1/2 となっていることから、このことが摂取量の減少に大きく影響したものと考えられた。

D. 結論

全国 7 地区 8 機関で調製した TD 試料の分析結果より、ダイオキシン類の国民平均一日摂取量は 0.37 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 21%程度に減少している。現在の摂取量の平均値は TDI の 9%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蓄積性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把握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) DeVito M, Bokkers B, van Duursen M, van Ede K, Feeley M, Fernandes Gáspár E, Haws L, Kennedy S, Peterson R, Hoogenboom R, Nohara K, Petersen K, Rider C, Rose M, Safe S, Schrenk D, Wheeler M, Wikoff D, Zhao B, van den Berg M: The 2022 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for polychlorinated dioxins, dibenzofurans and biphenyls. Regulatory Toxicology and Pharmacology,2024:146:105525.
3) 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）
4) 令和 6 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）
5) 東京都保健医療局健康安全部環境保健衛生課, 令和 6 年度 食事由来の化学物質等摂取量推計調査, https://www.metro.tokyo.lg.jp/documents/d/tosei/20251223_19_01
6) 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.
7) Windal I, Vandevijvere S, Maleki M, Goscinny 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.
8) 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.
9) 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.
10) 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.
11) 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.
12) 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

1) 堤 智昭:トータルダイエット調査による残留性有機汚染物質の摂取量推定:ダイオキシン類, ポリ塩化ビフェニル, 及び有機フッ素化合物, 食品衛生研究, 2025:75:7-20.

2. 学会発表

1) Tsutsumi T, Suzuki Y: Overview of Total Diet Studies on Food Contaminants in Japan: Recent Findings and Time Trends. 1st Asia-Pacific Regional Workshop on Total Diet Studies (2025.6)
2) 張天斉, 高附巧、武村奈穂, 鍋師裕美, 堤智昭: トータルダイエット試料によるダイオキシン類の摂取量推定(令和6年度). 第62回全国衛生化学技術協議会年会(2025.11)

【謝辞】

TD 試料の調製にご協力いただいた研究機関の諸氏に感謝いたします。

表1　令和7年度トータルダイエット試料（1～14群）からのダイオキシン(PCDD/Fs)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 I			関東地区 II			中部地区			関西地区		
1群（米類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群（米以外の穀類・いも類・種実類）	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
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（豆類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
6群（果実類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
7群（緑黄色野菜類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
8群（その他の野菜類・きのこ類・海藻類）	0.05			0.05			0.05			0.05			0.05			0.05		
9群（嗜好飲料類）	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）	3.18	4.22	7.21	3.86	4.95	5.26	2.39	2.51	5.46	2.04	2.46	4.31	1.09	2.70	4.18	4.42	7.63	6.08
11群（肉類・卵類）	0.00	0.10	0.50	0.31	1.78	2.30	0.16	1.07	1.81	0.05	0.11	2.27	0.00	0.00	0.19	0.00	0.05	0.64
12群（乳類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
13群（調味料類）	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)	3.36	4.49	7.88	4.34	6.90	7.73	2.73	3.75	7.44	2.27	2.75	6.76	1.26	2.87	4.55	4.60	7.85	6.89
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.07	0.09	0.16	0.09	0.14	0.15	0.05	0.08	0.15	0.05	0.05	0.14	0.03	0.06	0.09	0.09	0.16	0.14

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（米類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群（米以外の穀類・いも類・種実類）	0.03			0.03			0.03	0.00	0.45
3群（砂糖類・菓子類）	0.03			0.03			0.03	0.00	0.56
4群（油脂類）	0.02			0.02			0.02	0.00	0.38
5群（豆類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.04
6群（果実類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群（緑黄色野菜類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.02
8群（その他の野菜類・きのこ類・海藻類）	0.05			0.05			0.05	0.00	0.86
9群（嗜好飲料類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群（魚介類）	3.98	4.33	9.03	3.82	3.04	7.75	4.41	1.99	71.32
11群（肉類・卵類）	0.16	0.17	1.27	0.07	0.55	24.86	1.60	5.01	25.87
12群（乳類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.04
13群（調味料類）	0.03			0.03			0.03	0.00	0.44
14群（飲料水）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	4.32	4.67	10.47	4.07	3.76	32.78	6.19	6.09	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.09	0.09	0.21	0.08	0.08	0.66	0.12	0.12	

＊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7年度トータルダイエット試料（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 I			関東地区 II			中部地区			関西地区		
1群（米類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群（米以外の穀類・いも類・種実類）	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（豆類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
6群（果実類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
7群（緑黄色野菜類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
8群（その他の野菜類・きのこ類・海藻類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
9群（嗜好飲料類）	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）	7.58	11.43	15.97	8.80	11.69	19.40	8.01	8.78	16.76	5.47	8.29	11.28	4.89	7.10	15.30	10.88	12.51	15.34
11群（肉類・卵類）	0.01	0.01	1.64	0.03	0.05	1.73	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	3.13
12群（乳類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
13群（調味料類）	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)	7.59	11.45	17.61	8.84	11.74	21.14	8.05	8.82	16.80	5.49	8.30	11.30	4.90	7.12	15.32	10.90	12.53	18.47
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.15	0.23	0.35	0.18	0.23	0.42	0.16	0.18	0.34	0.11	0.17	0.23	0.10	0.14	0.31	0.22	0.25	0.37

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（米類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群（米以外の穀類・いも類・種実類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
3群（砂糖類・菓子類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
4群（油脂類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
5群（豆類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
6群（果実類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群（緑黄色野菜類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
8群（その他の野菜類・きのこ類・海藻類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
9群（嗜好飲料類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群（魚介類）	8.40	12.86	18.79	8.75	9.93	22.60	11.70	4.61	96.74
11群（肉類・卵類）	0.03	0.04	0.03	0.01	0.12	2.27	0.39	0.86	3.20
12群（乳類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.04
13群（調味料類）	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)	8.44	12.90	18.83	8.76	10.05	24.88	12.09	5.19	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.17	0.26	0.38	0.18	0.20	0.50	0.24	0.10	

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

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

表3　令和7年度トータルダイエット試料（1～14群）からのダイオキシン類1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区		
							Ⅰ			Ⅱ								
1群（米類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群（米以外の穀類・いも類・種実類）	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
3群（砂糖類・菓子類）	0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			0.04		
4群（油脂類）	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
5群（豆類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
6群（果実類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
7群（緑黄色野菜類）	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
8群（その他の野菜類・きのこ類・海藻類）	0.05			0.05			0.05			0.05			0.05			0.05		
9群（嗜好飲料類）	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）	10.76	15.65	23.18	12.66	16.64	24.66	10.41	11.29	22.22	7.51	10.75	15.60	5.97	9.80	19.48	15.30	20.13	21.42
11群（肉類・卵類）	0.01	0.11	2.14	0.34	1.83	4.03	0.20	1.10	1.84	0.06	0.12	2.28	0.01	0.01	0.21	0.02	0.07	3.76
12群（乳類）	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
13群（調味料類）	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)	10.95	15.94	25.50	13.18	18.65	28.87	10.78	12.57	24.24	7.75	11.05	18.06	6.16	9.99	19.86	15.49	20.38	25.36
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.22	0.32	0.51	0.26	0.37	0.58	0.22	0.25	0.48	0.16	0.22	0.36	0.12	0.20	0.40	0.31	0.41	0.51

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（米類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群（米以外の穀類・いも類・種実類）	0.03			0.03			0.03	0.00	0.15
3群（砂糖類・菓子類）	0.04			0.04			0.04	0.00	0.20
4群（油脂類）	0.02			0.02			0.02	0.00	0.13
5群（豆類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
6群（果実類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群（緑黄色野菜類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
8群（その他の野菜類・きのこ類・海藻類）	0.05			0.05			0.05	0.00	0.29
9群（嗜好飲料類）	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群（魚介類）	12.38	17.19	27.82	12.57	12.96	30.35	16.11	6.38	88.14
11群（肉類・卵類）	0.19	0.20	1.30	0.08	0.67	27.13	1.99	5.48	10.88
12群（乳類）	0.01			0.01			0.01	0.00	0.04
13群（調味料類）	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)	12.76	17.57	29.30	12.83	13.81	57.66	18.28	10.57	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.26	0.35	0.59	0.26	0.28	1.15	0.37	0.21	

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

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

表 4 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）	2025年度（令和7年度）	0.37	1歳以上	ND=0	本研究
日本（東京都）	2024年度（令和6年度）	0.28	1歳以上	ND=0	5）
イタリア	2019年度	0.35(男)、0.38(女)**	18-64.9歳	ND=0	6）
ベルギー	2008年	0.61	15歳以上	ND=LOD/2	7）
スペイン	2010-2011年	0.24 ** 0.16 **	6-15歳 >15歳	ND=0 ND=0	8）
中国	2010-2011年	0.73 ***	20-84歳	ND=LOD/2	9）
	2011年	0.59	18-45歳	ND=0	10）
イギリス	2011-2012年	0.52	19歳以上	ND=LOD	11）
オーストラリア	2017-2018年	0.21	2歳以上	ND=0	12）

* 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。

表 5 新しい TEFs を使用したダイオキシン類摂取量（全国平均値）との比較

年度	ダイオキシン類摂取量 (pg TEQ/kg bw/day)	
	2005 WHO-TEFs	2022 WHO-TEFs
1998	1.8	1.1
1999	1.9	1.3
2000	1.2	0.88
2001	1.4	0.79
2002	1.3	0.73
2003	1.1	0.67
2004	1.2	0.71
2005	1.0	0.59
2006	0.90	0.52
2007	0.93	0.53
2008	0.92	0.52
2009	0.84	0.47
2010	0.81	0.46
2011	0.68	0.38
2012	0.69	0.40
2013	0.58	0.34
2014	0.69	0.41
2015	0.64	0.38
2016	0.54	0.33
2017	0.65	0.40
2018	0.51	0.30
2019	0.46	0.28
2020	0.40	0.24
2021	0.44	0.28
2022	0.42	0.27
2023	0.40	0.24
2024	0.41	0.25
2025	0.37	0.22

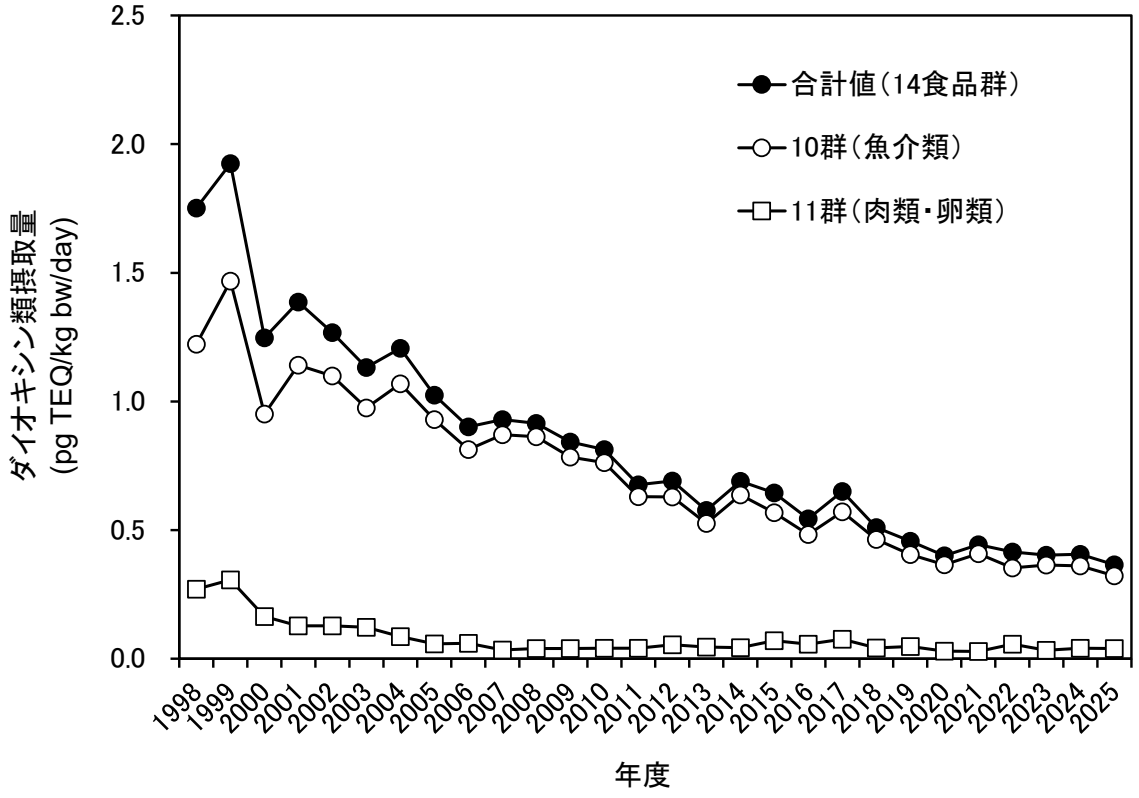


図 1 ダイオキシン類摂取量（全国平均値）の経年変化

付表 1 現行の TEFs と新しい TEFs

ダイオキシン類			2005 WHO-TEFs	2022 WHO-TEFs
PCDDs		2,3,7,8-TCDD	1	1
		1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.4
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.09
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.07
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.05
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.05
		1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0003	0.001
PCDFs		2,3,7,8-TCDF	0.1	0.07
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	0.01
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	0.1
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.3
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.09
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.2
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.02
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.1
		1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0003	0.002
Co-PCBs	ノンオルトPCBs	3,3',4,4'-TCB(#77)	0.0001	0.0003
		3,4,4',5-TCB(#81)	0.0003	0.006
		3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.1	0.05
		3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.03	0.005
	モノオルトPCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.00003	0.00003
		2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.00003	0.00003
		2,3',4,4',5-PeCB(#118)	0.00003	0.00003
		2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.00003	0.00003
		2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.00003	0.00003
		2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.00003	0.00003
		2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.00003	0.00003
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.00003	0.00003

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)トータルダイエッ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７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)トータルダイエッ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

2025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ット(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異性体の分析を実施した。その結果、総PCBsの全国平均摂取量は、238 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)あたりでは4.8 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、WHOの国際簡潔評価文書で提案された、より保守的な耐容一日摂取量(TDI)と比較しても低い値であったが、WHOのTDIの24%程度に相当した。さらに、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)の摂取量についても推定した。NDL-PCBsの全国平均摂取量は220 ng/person/day(体重50 kgで除した場合、4.4 ng/kg bw/day)、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6種の異性体の全国平均摂取量は78 ng/person/day(体重50 kgで除した場合、1.6 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11,029～723,918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
張 天斉、武村奈穂、鍋師裕美
北海道立衛生研究所
青柳直樹、市橋大山、吉田優也
新潟県保健環境科学研究所
五井千尋
横浜市衛生研究所
前川ゆずは、櫻井有里子、森田昌弘
名古屋市衛生研究所
野口昭一郎、高木恭子、宮﨑仁志
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
大城聡子、古謝あゆ子
福岡県保健環境研究所
中村麻子、新谷依子、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。トータルダイエット(TD)試料を用いたPCBsの摂取量調査は、1977年から毎年実施されており、国民の PCBs 摂取量とその経年推移に関する知見が得られている。最新の国民平均の PCBs 摂取量を推定するため、本年度も昨年度に引き続き、全国 10 地域において日本人の平均的な食品摂取に基づいた TD 試料を調製し、試料中の PCBs を分析し、一日摂取量を推定した。TD 試料の調製には、地方自治体所管の衛生研究所等にご協力を頂いた。

また PCBs はその毒性学的性質からダイオキシン様PCBs(Co-PCBsとも呼ばれる)と非ダイオキシン様 PCBs(NDL-PCBs)の二つに分類される。そのため、欧州では、Co-PCBs と NDL-PCBs に分けてリスク管理を行っている。Co-PCBsの12異性体についてはポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン/ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDD/Fs)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 等でより正確な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令和4年～令和5 年(2022～2023 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、必要に応じて食品を調理した後、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、分析に供するまで-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て使用した。

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 を順次充填)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、及び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 µL を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで撹拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液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、シリンジスパイク 100 µL 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×60 m
注入方式:スプリットレス
注入口温度:280℃
注入量:2.0 µL
昇温条件:100℃(1 分保持)-20℃/分-180℃-2℃/分-260℃-5℃/分- 300℃(22 分保持)
キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.0 mL/分)
MS 導入部温度:300℃
イオン源温度:290℃
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:

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

$^{13}C_{12}$ 標識 MoCBs
定量用イオン:*m/z* 200.0795, 確認イオン:*m/z* 202.0766

$^{13}C_{12}$ 標識 DiCBs
定量用イオン:*m/z* 234.0406, 確認イオン:*m/z* 236.0376

$^{13}C_{12}$ 標識 TrCBs

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

$^{13}C_{12}$標識 TeCBs

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

$^{13}C_{12}$標識 PeCBs

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

$^{13}C_{12}$標識 HxCBs

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

$^{13}C_{12}$標識 HpCBs

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

$^{13}C_{12}$標識 OcCBs

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

$^{13}C_{12}$標識 NoCBs

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

$^{13}C_{12}$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ンジスパイクの相対感度係数(RRFss)を算出した。検量線作成用標準液に含まれる分析対象物質の内、同一の化学構造のクリーンアップスパイクがない分析対象物質については、同一塩素数に含まれるクリーンアップスパイクの平均の面積値を使用して RRF を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF 及び RRFss の変動係数は 15%以内を目標とした。

2-6. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線作成用標準液を 5 倍に希釈した標準溶液を GC/MS により分析し、S/N=3 に相当する濃度を検出下限値(LOD)、S/N=10 に相当する濃度を定量下限値(LOQ)として求めた。標準溶液に含まれていない PCBs 異性体については、同一塩素数に含まれる PCBs 異性体の平均の S/N を使用して LOD 及び LOQ を求めた。また、操作ブランク試験を 5 回行い、ブランクが認められる分析対象物については、ブランクの標準偏差の 3 倍を LOD、10 倍を LOQ として求めた。S/N から算出した値と比較し、大きい方を LOD、又は LOQ とした。本分析法の各 PCBs 異性体の LOD と LOQ を表 1 に示した。

2-7. 試験溶液の測定

試験溶液の測定開始時には 3 濃度の検量線作成用標準液を測定して、RRF 及び RRFss を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRFss と比較し、±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

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 85～417 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 230 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 4.0 ～ 16 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 8.7 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 238 ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 13 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同程度であったが、11 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値はやや低かった。今年度は 10 群については地域 I、11 群については地域 F 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 群ではほぼ同程度、11 群では約 0.4 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。11 群についても、TD 試料を作製した地域によらず同族体の割合に顕著な違いは認められなかったが、10 群と比較すると低塩素 PCBs(1 塩素～3 塩素)の割合がやや高い地域があった(地域 A、地域 G、地域 I 等)。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。

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 91～421 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 238 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 250 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僅かに低い値であった。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 238 ng/person/day であり、体重(50 kg と仮定)あたりでは 4.8 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。総 PCBs の摂取量は十分に低い水準にあると考えられるが、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 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 24%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十分に明確では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。2024 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たが、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 が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、最も低い値であった。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 1/14 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 6PCBs 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 79～383 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 212 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 3.7～14 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 7.8 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、84～387 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 220 ng/person/day（体重 50 kg で除した場合、4.4 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 238 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 [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 28～144 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 75 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 1.4～5.7 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 3.0 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、31～145 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 78 ng/person/day（体重 50 kg で除した場合、1.6 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、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）で除して算出した。各異性体のばく露マージンは 11,029～723,918 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も低いと考えられる。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 2024 年度の PCBs 摂取量は 11 ng/kg bw/day と報告 [7)]されており、本調査の結果はこれと比べて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、特に高いものではなかった。

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 1.6 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 238 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 4.8 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保守的な 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 の約 24%となった。NDL-PCBs の一日摂取量の全国平均値は 220 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 78 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 11,029～723,918 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 6 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 6 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 6 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/documents/d/hokeniryo/6shokuji
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, Päpke 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, Brosseaud 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, Goscinny S, Van Den Bergh MA, Hanot V, Vinkx C, Bolle F, Van Loco J. : Dietary exposure of the Belgian adult population to non-dioxin-like PCBs, Food Chem. Toxicol. 59, 670-679 (2013)
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) 堤 智昭:トータルダイエット調査による残留性有機汚染物質の摂取量推定:ダイオキシン類, ポリ塩化ビフェニル, 及び有機フッ素化合物, 食品衛生研究, 2025:75:7-20.

2. 学会発表

1) Tsutsumi T, Suzuki Y: Overview of Total Diet Studies on Food Contaminants in Japan: Recent Findings and Time Trends. 1st Asia-Pacific Regional Workshop on Total Diet Studies (2025.6)

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
MoCB	#1	0.00015	0.00050
	#2	0.00010	0.00034
	#3	0.00011	0.00038
DiCB	#4	0.00044	0.00146
	#6	0.00006	0.00020
	#7	0.00002	0.00006
	#8/#5	0.00048	0.00160
	#9	0.00002	0.00006
	#10	0.00002	0.00005
	#11	0.00103	0.00342
	#13/#12	0.00002	0.00006
	#14	0.00002	0.00006
	#15	0.00014	0.00048
TrCB	#16	0.00010	0.00034
	#17	0.00016	0.00052
	#18	0.00052	0.00175
	#19	0.00003	0.00011
	#20/#33	0.00033	0.00111
	#21	0.00003	0.00011
	#22	0.00015	0.00050
	#23	0.00003	0.00011
	#24	0.00003	0.00011
	#25	0.00003	0.00011
	#26	0.00007	0.00024
	#27	0.00003	0.00011
	#28	0.00039	0.00128
	#29	0.00003	0.00011
	#30	0.00003	0.00011
	#31	0.00031	0.00105
	#32	0.00014	0.00047
	#34	0.00003	0.00011
	#35	0.00004	0.00012
	#36	0.00003	0.00011
	#37	0.00015	0.00051
	#38	0.00004	0.00013
	#39	0.00003	0.00011
TrCB	#40	0.00002	0.00006
	#41	0.00002	0.00006
	#42	0.00002	0.00006
	#43/#49	0.00012	0.00040
	#44	0.00011	0.00038
	#45	0.00002	0.00006
	#46	0.00002	0.00006
	#50	0.00002	0.00006
	#51	0.00002	0.00006
	#52/#69	0.00026	0.00086
	#53	0.00002	0.00006
	#54	0.00001	0.00004
	#55	0.00002	0.00006
	#56	0.00007	0.00024
	#57	0.00001	0.00004
	#59	0.00002	0.00006
	#60	0.00005	0.00015
	#61	0.00002	0.00006
	#62	0.00002	0.00006
	#63/#58	0.00002	0.00006
	#64	0.00006	0.00021
	#65/#75/#48/#47	0.00027	0.00090
	#67	0.00002	0.00006
	#68	0.00002	0.00006
	#70	0.00009	0.00030
	#72/#71	0.00002	0.00006
	#73	0.00002	0.00006
	#74	0.00007	0.00023
	#76	0.00002	0.00006
	#77	0.00004	0.00013
	#78	0.00002	0.00006
	#79	0.00002	0.00007
	#80/#66	0.00018	0.00059
	#81	0.00002	0.00007
PeCB	#82	0.00002	0.00006
	#83	0.00002	0.00006
	#84/#92	0.00002	0.00006
	#85	0.00002	0.00006
	#86/#117/#97	0.00002	0.00006
	#87/#115	0.00004	0.00012
	#88	0.00002	0.00006
	#89	0.00002	0.00006
	#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

PCBs		LOD, ng/g	LOQ, ng/g
HxCB	#128	0.00002	0.00008
	#129	0.00002	0.00008
	#130	0.00002	0.00008
	#131	0.00002	0.00008
	#133	0.00002	0.00008
	#134	0.00002	0.00008
	#135	0.00002	0.00008
	#136	0.00002	0.00008
	#137	0.00002	0.00008
	#138	0.00011	0.00038
	#140	0.00002	0.00008
	#141	0.00002	0.00008
	#142	0.00002	0.00008
	#143	0.00002	0.00008
	#144	0.00002	0.00008
	#145	0.00002	0.00008
	#146/#132	0.00002	0.00008
	#147	0.00002	0.00008
	#148	0.00002	0.00008
	#149/#139	0.00002	0.00008
	#150	0.00002	0.00008
	#151	0.00002	0.00008
	#152	0.00002	0.00008
	#153	0.00007	0.00025
	#154	0.00002	0.00008
	#155	0.00001	0.00005
	#156	0.00002	0.00007
	#157	0.00002	0.00008
	#158	0.00002	0.00008
	#159	0.00002	0.00008
	#160	0.00002	0.00008
	#161	0.00002	0.00008
	#162	0.00002	0.00008
	#164/#163	0.00002	0.00008
	#165	0.00002	0.00008
	#166	0.00002	0.00008
	#167	0.00002	0.00007
	#168	0.00002	0.00008
	#169	0.00003	0.00010
HpCB	#170	0.00006	0.00019
	#171	0.00005	0.00016
	#172	0.00005	0.00016
	#173	0.00005	0.00016
	#174	0.00005	0.00016
	#175	0.00005	0.00016
	#176	0.00005	0.00016
	#177	0.00005	0.00016
	#178	0.00005	0.00016
	#179	0.00005	0.00016
	#180	0.00005	0.00018
	#181	0.00005	0.00016
	#182/#187	0.00005	0.00017
	#183	0.00005	0.00016
	#184	0.00005	0.00016
	#185	0.00005	0.00016
	#186	0.00005	0.00016
	#188	0.00004	0.00012
	#189	0.00004	0.00015
	#190	0.00005	0.00016
	#191	0.00005	0.00016
	#192	0.00005	0.00016
	#193	0.00005	0.00016
OcCB	#194	0.00004	0.00012
	#195	0.00002	0.00008
	#196	0.00002	0.00005
	#197	0.00002	0.00005
	#198	0.00002	0.00005
	#199	0.00002	0.00005
	#200	0.00002	0.00005
	#201	0.00002	0.00005
	#202	0.00001	0.00003
	#203	0.00001	0.00005
	#204	0.00002	0.00005
	#205	0.00001	0.00005
NoCB	#206	0.00002	0.00008
	#207	0.00002	0.00007
	#208	0.00002	0.00007
DeCB	#209	0.00005	0.00016

表 2　10 群からの PCBs 摂取量

(ng/person/day)

PCBs	地域										平均値
同族体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.10	0.23	0.12	0.090	0.10	1.1	0.16	0.14	0.21	0.13	0.24
DiCBs	1.3	1.6	1.3	1.0	0.93	1.0	1.9	2.1	1.8	1.4	1.4
TrCBs	20	11	5.3	3.3	11	3.9	8.7	9.8	12	5.2	9.1
TeCBs	69	46	17	12	48	16	30	41	52	15	35
PeCBs	116	86	30	23	71	32	53	85	116	24	64
HxCBs	125	94	42	31	88	44	69	148	163	32	84
HpCBs	38	29	17	12	30	17	26	65	62	12	31
OcCBs	4.7	5.2	2.6	2.4	4.1	3.3	4.2	11	9.3	2.2	4.9
NoCBs	0.59	0.70	0.38	0.35	0.39	0.55	0.66	1.2	1.2	0.24	0.63
DeCB	0.31	0.35	0.25	0.27	0.20	0.37	0.39	0.59	0.58	0.10	0.34
総PCBs	375	275	116	85	254	120	194	365	417	93	230

表 3　11 群からの PCBs 摂取量

(ng/person/day)

PCBs	地域										平均値
同族体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0	0.090	0	0.019	0	0.079	0.19	0.025	0.23	0.095	0.072
DiCBs	0.25	0.49	0.26	0.0046	0.37	0.31	0.50	0.36	0.27	0.27	0.31
TrCBs	1.2	0.15	0.28	0.26	0.16	0.33	0.25	0.88	0.094	0.087	0.37
TeCBs	1.2	0.72	1.0	0.76	0.43	1.4	0.88	2.0	0.27	0.86	1.0
PeCBs	1.5	2.0	2.2	1.8	1.3	3.4	1.4	3.9	0.74	1.3	1.9
HxCBs	2.3	4.3	4.2	2.1	2.3	6.5	2.7	3.7	1.58	2.7	3.2
HpCBs	1.1	2.2	1.4	0.71	1.0	3.4	1.2	1.3	0.71	1.2	1.4
OcCBs	0.24	0.50	0.24	0.15	0.17	0.77	0.21	0.27	0.11	0.37	0.30
NoCBs	0.046	0.082	0.043	0.028	0.031	0.12	0.039	0.050	0.018	0.062	0.052
DeCB	0.021	0.037	0.028	0.010	0.010	0.074	0.018	0.030	0	0.023	0.025
総PCBs	7.8	11	10	5.8	5.8	16	7.4	13	4.0	6.9	8.7

表 4　10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値

(ng/person/day)

PCBs	地域										平均値
同族体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.10	0.32	0.12	0.11	0.10	1.2	0.34	0.17	0.43	0.22	0.31
DiCBs	1.6	2.1	1.6	1.0	1.3	1.3	2.5	2.4	2.0	1.7	1.8
TrCBs	21	12	5.6	3.6	11.6	4.3	9.0	11	12	5.3	9.4
TeCBs	71	46	18	13	49	18	31	43	53	16	36
PeCBs	118	88	33	25	72	35	55	89	117	26	66
HxCBs	127	98	46	33	90	51	72	152	164	35	87
HpCBs	39	32	19	13	31	21	27	67	62	14	32
OcCBs	4.9	5.7	2.8	2.5	4.3	4.1	4.4	11	9.4	2.6	5.2
NoCBs	0.64	0.78	0.42	0.38	0.42	0.67	0.70	1.3	1.2	0.30	0.68
DeCB	0.33	0.38	0.28	0.28	0.21	0.45	0.41	0.62	0.58	0.12	0.37
総PCBs	383	285	126	91	260	136	202	378	421	100	238

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

(ng/person/day)

食品群	PCBs	地域										平均値
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
10群	6PCBs	125	89	38	28	76	36	61	121	144	29	75
	NDL-PCBs	344	251	108	79	236	111	179	342	383	86	212
11群	6PCBs	2.5	3.9	3.7	2.1	2.0	5.7	2.5	4.0	1.4	2.4	3.0
	NDL-PCBs	7.1	10	8.6	5.2	5.2	14	6.7	11	3.7	6.3	7.8
10群と11群	6PCBs	127	93	41	31	78	42	64	125	145	32	78
の合計	NDL-PCBs	351	261	116	84	241	125	186	354	387	93	220

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* (μg/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	0.061	46,035
PCB 52	107	0.15	723,918
PCB 128	4.2	0.038	111,660
PCB 153	7.0	0.63	11,029
PCB 180	107	0.16	674,490

*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）	2025年度(令和7年度)	1歳以上	4.8（238）	<LOD=0	209異性体	本研究
日本（東京都）	2024年度(令和6年度)	1歳以上	11（550）	<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	2025年度(令和7年度)	1歳以上	1.6	<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

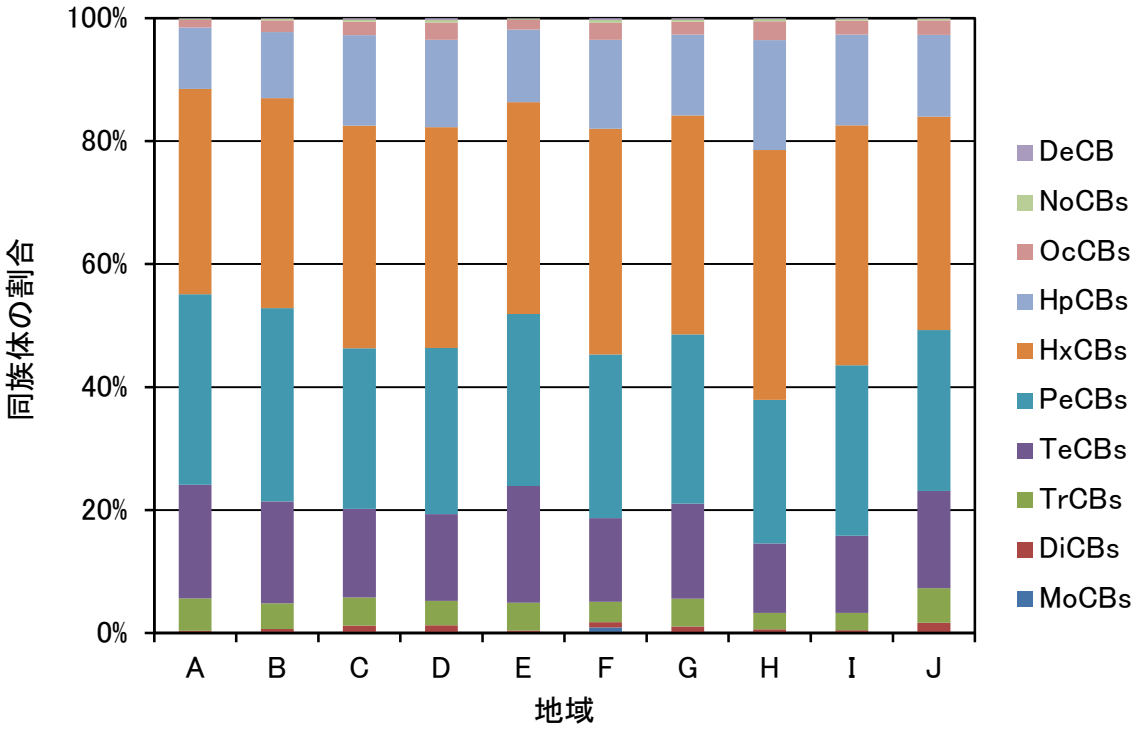


図 1　10 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

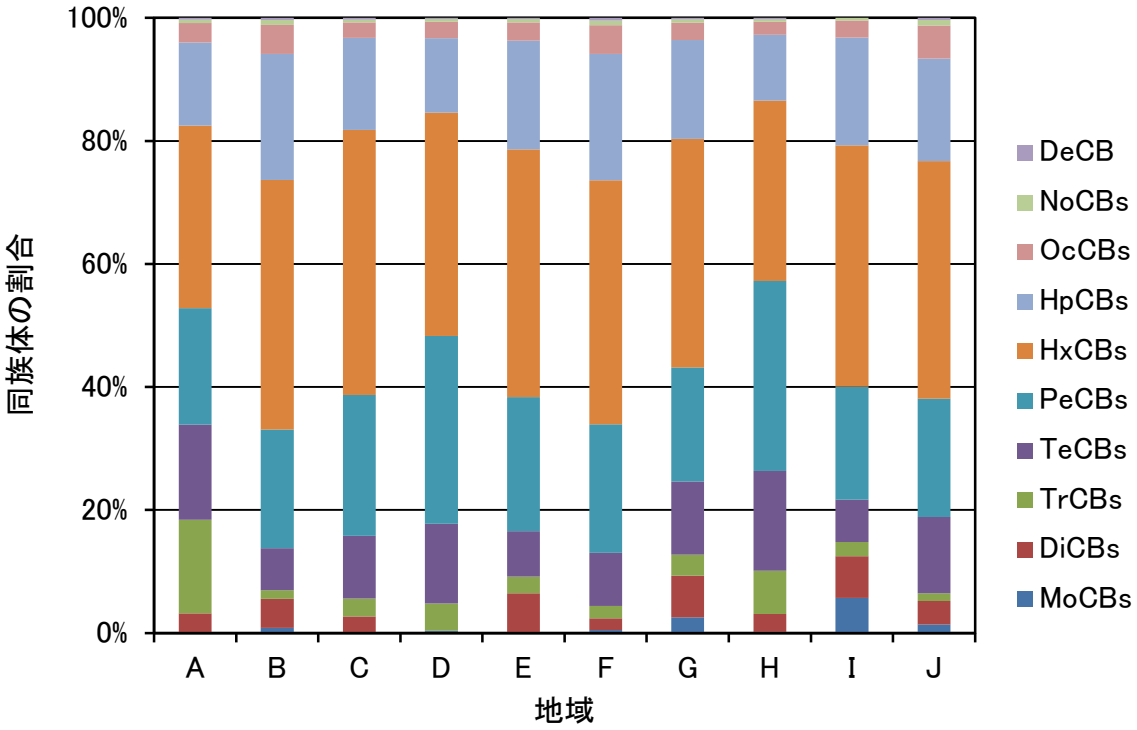


図 2　11 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

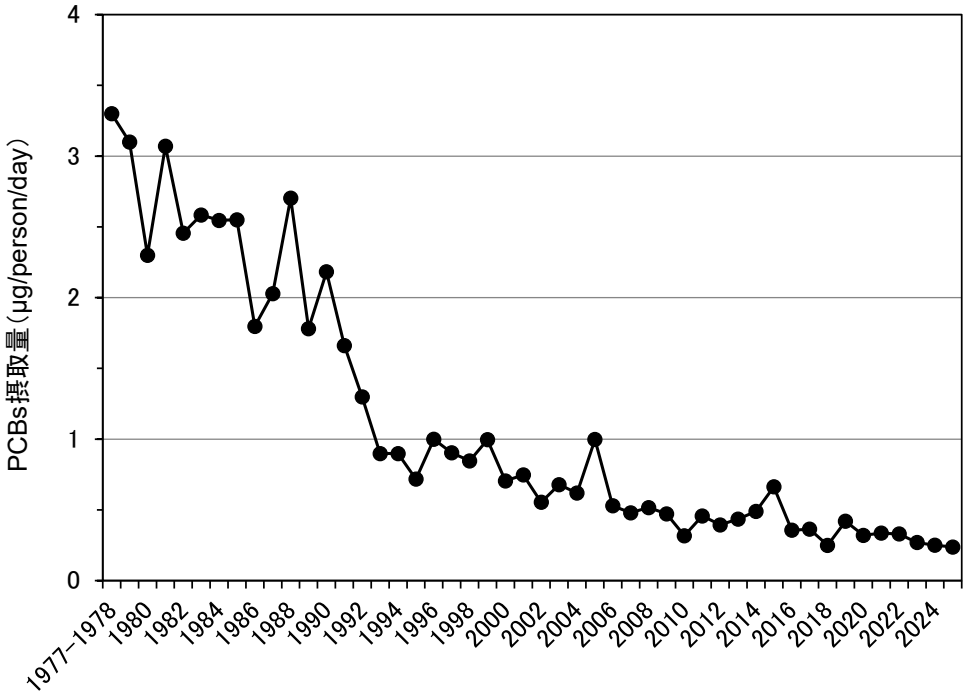


図3　総 PCBs 摂取量の経年変化（1977～2025 年度）

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)トータルダイエット試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

研究分担者　堤　智昭

令和 7 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)トータルダイエット試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

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

2025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ット (TD) 試料を用いて、食品を通じた有機フッ素化合物 (PFAS) の摂取量を推定した。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、6地域のTD試料を調製した。得られたTD試料に含まれるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) 及びペルフルオロノナン酸 (PFNA) をLC–MS/MSにより分析し、各分子種の一日摂取量を推定した。その結果、体重 (50 kgと仮定) あたりの平均一日摂取量 (Lower-bound–Upper-bound) は、PFOSでは0.31–0.51 ng/kg bw/day、PFOAでは0.076–0.67 ng/kg bw/day、PFHxSでは0.0093–0.23 ng/kg bw/day、PFNAでは0.089–0.69 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1.5–2.5%及び0.38–3.4%に相当し、TDIを大きく下回っていた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

山﨑由貴、北山育子、鈴木美成

A. 研究目的

有機フッ素化合物 (ペル及びポリフルオロアルキル物質、PFAS) は、構造中に強固な炭素–フッ素結合を有し、物理的・化学的に極めて安定な化合物群である。フッ素で覆われた炭素鎖の表面自由エネルギーが非常に低く、撥水性及び撥油性を有していることから、その開発以来、溶剤、界面活性剤、表面処理剤、泡消火薬剤、フッ素ポリマー加工助剤等の様々な用途で使用されてきた[1,2]。しかしながら、PFAS については、難分解性、生物蓄積性及び長距離移動性が指摘されている他、一部の分子種についてはヒトや高次捕食動物への長期毒性も懸念されている[3–6]。こうした問題を受け、2009 年にペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩及びペルフルオロオクタンスルホニルフルオリド (PFOSF) が、2019 年にペルフルオロオクタン酸 (PFOA) とその塩及び PFOA 関連物質が、2022 年にペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) とその塩及び PFHxS 関連物質が、2025 年に長鎖ペルフルオロカルボン酸 (PFCA、C_9–C_{21}) とその塩及び長鎖 PFCA 関連物質が「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約)」の附属書 A 又は B に追加され、その製造及び使用について国際的な管理が進められている[7]。我が国においても、POPs 条約に基づき「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」が改正され、これらの PFAS の製造、輸入及

び使用が制限されている[8]。また、2024 年 6 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」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 20 ng/kg bw/day、PFOA について 20 ng/kg bw/day の値が示された[9]。

PFAS のばく露経路としては食事、粉塵、水道水、食品包装、吸入ばく露、経皮ばく露等があるが、このうち最大のばく露要因は食事からの摂取、次いで水道水からの摂取であると考えられている[10]。水道水における PFOS 及び PFOA については、食品安全委員会が TDI を設定したこと、及び浄水における検出状況が分類見直しの要件を満たしたこと等を受け、水質基準が定められた (基準値:PFOS 及び PFOA の合算値として 0.00005 mg/L (50 ng/L)、2026 年 4 月 1 日施行)[11]。さらに、水道水に基準値が設定されたことに伴い、殺菌又は除菌を行うミネラルウォーターについても、PFOS 及び PFOA の成分規格が設定された (基準値:PFOS 及び PFOA の合算値として 0.00005 mg/L (50 ng/L)、2025 年 6 月 30 日施行)[12]。諸外国においても、飲料水中の PFAS について基準値やガイドライン値が設定されており、そのリスク管理が進められている。また、先に述べた通り、PFAS の最大のばく露要因は食事からの摂取であることから、食品中の PFAS についてもリスク管理を進める動きがある。こうした動向を受け、我が国においても、食品を通じた PFAS の摂取量を評価し、リスク管理の必要性について検討することが望まれている。しかしながら、日本人における PFAS の摂取量推定に関する調査報告は限られており、十分な知見が得られていない[13]。

これらを踏まえ、研究分担者らは令和 5 年度より、PFAS のリスク管理の検討に資する情報を提供するため、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ット (TD) 試料中の PFAS を分析し、日本人における最新の PFAS 摂取量を推定してきた[15,16]。2022 年度及び 2023 年度に調製した 4 地域の TD 試料を分析した結果、PFOS 及び PFOA の推定摂取量は TDI の 1.1–26%及び 0.13–6.6%に相当し、食品安全委員会から示された TDI を下回ることが示されている。本年度は、令和 7 年度 (2025 年度) に調製した 6 地域の TD 試料を分析し、PFOS、PFOA、PFHxS 及びペルフルオロノナン酸 (PFNA) 摂取量の推定を試みた。なお、これまでに開発した TD 試料中の PFAS 分析法は、試験溶液の調製手順が煩雑であること、一部の試料において試験溶液が精製不足となること等の課題があった。そこで本年度は、より迅速かつ簡便で、試験溶液の精製度を高めた新たな PFAS 分析法を開発した上で、各地域の TD 試料を分析した。

B. 研究方法

1. TD 試料

日本人の日常的な食事からの PFAS 摂取量を推定するため、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、下記の 14 群に分割して調製した。

1 群:米類
2 群:米以外の穀類・いも類・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:緑黄色野菜類
8 群:その他の野菜類・きのこ類・海藻類
9 群:嗜好飲料類
10 群:魚介類
11 群:肉類・卵類
12 群:乳類
13 群:調味料類
14 群:飲料水

TD 試料は、全国 6 地域の地方衛生研究所等において、令和 7 年 (2025 年) 7 月から 10 月ま

での間に調製された。厚生労働省が実施した令和 4 年～5 年 (2022～2023 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、地域別喫食量を算出した。小売店から食品を購入し、該当地域における一日あ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た上で混合及び均質化したものを TD 試料とした。各地域で調製した TD 試料は、プラスチック製バッグに入れ冷凍した上で国立医薬品食品衛生研究所に収集された。試料は、分析に供するまで−30°C で保存した。TD 試料中の PFAS 分析は、いずれも国立医薬品食品衛生研究所において行った。

2. 分析対象分子種

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 EU 及び EU 基準に整合した一部の周辺国で畜水産物における基準値が設定されている PFHxS 及び PFNA[16] を含めた計 4 種とした。なお、PFAS には直鎖体及び複数の分岐鎖異性体が存在することが知られているが、本研究においては直鎖体のみを定量対象とした。

3. 分析

3-1. 試薬

PFAS 混合標準溶液はウェリントンラボラトリージャパン社より PFAC-MXC を購入した。内部標準物質 (IS) 混合標準溶液はウェリントンラボラトリージャパン社より MPFAC-C-ES を購入した。分岐鎖異性体を含む各分子種の標準品は、ウェリントンラボラトリージャパン社より branched-PFOSK (br-PFOSK), br-PFOA, br-PFHxSK 及び br-PFNA を購入した。タウロウルソデオキシコール酸ナトリウム (TUDCA)、タウロケノデオキシコール酸ナトリウム (TCDCA) 及びタウロデオキシコール酸ナトリウム (TDCA) の標準品はメルク社より購入した。

アセトニトリル (LC/MS 用)、メタノール (LC/MS 用)、蒸留水 (LC/MS 用)、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (高速液体クロマトグラフィー用)、ギ酸 (> 98.0%、高速液体クロマトグラフィー用) 及び酢酸 (> 99.7%、高速液体クロマトグラフィー用) は関東化学社より購入した。アンモニア水 (25%, HPLC LiChropur) 、Supel QuE QuEChERS tube (硫酸マグネシウム 6 g 及び塩化ナトリウム 1.5 g) 及び魚認証標準物質 [IRMM-427, Pike-perch (PFASs in fish tissue)] はメルク社より購入した。

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。Captiva EMR PFAS Food II (750 mg/6 mL) カートリッジカラム及び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。逆相–弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム (Strata-XL-AW 100 μm Polymeric Weak Anion, 200 mg/6 mL) は Phenomenex 社より購入した。

3-2. 機器

ポリトロンホモジナイザー：PT3100D (KINEMATICA 製)

振とう機：ストロングシェーカーSR-2EW (TAITEC 製)

遠心分離機：5930 (KUBOTA 製)

吸引マニホールド：イナートセップ吸引マニホールドシステム (ジーエルサイエンス製)

液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC–MS/MS)：

LC：ACQUITY Premier (Waters 製)

MS：Xevo TQ Absolute (Waters 製)

データ取得ソフトウェア：MassLynx V4.2 (Waters 製)

データ処理ソフトウェア：TargetLynx XS V4.2 (Waters 製)

3-3. 試験溶液の調製

試料に各分子種の安定同位体標識化合物 (^{13}C 標識体) を IS として添加し、内部標準法

により定量を行った。

3-3-1. 1–13 群

抽出・塩析

均質化した試料 10.0 g を 100 mL ポリプロピレン (PP) チューブに量りとり、IS 混合標準溶液 0.5 mL を添加した。IS 混合標準溶液の濃度は、10 群では 2 ng/mL (試料中濃度として 0.1 ng/g)、10 群以外では 1 ng/mL (試料中濃度として 0.05 ng/g) とした。3 群及び 13 群の試料には、それぞれ水 7 mL 及び 5 mL を添加した。次いで、試料にアセトニトリル 25 mL を加え、ポリトロンホモジナイザーを用いて 1 分間ホモジナイズした後、4°C、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行った。得られた上清を 50 mL PP チューブに移した後、残渣にアセトニトリル 10 mL [3 群のみアセトニトリル/水 (9:1, v/v) 10 mL] 及びステンレスボール 1 個を加え、振とう機で 5 分間振とうした。4°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、アセトニトリルで 50 mL に定容した。

抽出液 10 mL (試料 2 g 相当) を新しい 50 mL PP チューブにとり、水 10 mL、ギ酸 150 µL 及び Supel QuE QuEChERS tube の内容物を加えた後、振とう機で 5 分間振とうした。4°C、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、得られた上清 (アセトニトリル層) を 15 mL PP チューブに移した。これに水 1 mL を加え、アセトニトリルで 10 mL に定容したものを負荷液①とした。

精製 (1–3 群、6 群、7 群及び 10–12 群)

Captiva EMR PFAS Food II カートリッジカラム (750 mg/6 mL) に酢酸/アセトニトリル/メタノール (1:50:50, v/v/v) 5 mL を注入し、コンディショニングを行った。このカラムに負荷液①全量を負荷した後、負荷液の調製に用いた 15 mL PP チューブをギ酸/アセトニトリル/水 (1.5:90:10, v/v/v) 1 mL で洗浄し、この溶液を同カラムに注入した。吸引マニホールドを用いてカラムを 1 分間吸引し、カラム内に残存した溶液を完全に溶出させた。溶出液全量を 50 mL ナスフラスコにとり、アセトニトリル適量を加えながら 40°C で 0.5 mL 以下まで減圧濃縮した。窒素気流により溶媒を除去し、メタノール 0.5 mL を正確に加えて再溶解した後、0.22 µm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした (4 g 試料/mL 相当)。10 群においては、試験溶液をメタノールで 10 倍希釈した溶液についても LC–MS/MS 測定に供した (0.4 g 試料/mL 相当)。

精製 (4 群、5 群、8 群、9 群及び 13 群)

Captiva EMR PFAS Food II カートリッジカラム (750 mg/6 mL) による精製は、1–3 群、6 群、7 群、10–12 群と同様の手順で行った。得られた溶出液から溶媒を除去し、メタノール 0.5 mL で再溶解した後、10 mM ギ酸アンモニウム溶液 (pH 5) 4.5 mL を添加し、負荷液②とした。WAX カラム (Strata-XL-AW 100 µm Polymeric Weak Anion, 200 mg/6 mL) に 0.5% (v/v) 濃アンモニア水含有メタノール 4 mL を注入してカラムを洗浄した後、メタノール 4 mL 及び 10 mM ギ酸アンモニウム溶液 (pH 5) 4 mL を順次注入し、同カラムのコンディショニング及び平衡化を行った。続いて、負荷液②全量をカラムに注入した。ナスフラスコを水 4 mL 及びメタノール 4 mL で洗浄し、この溶液をカラムに順次注入して洗浄した。ナスフラスコを 0.5% (v/v) 濃アンモニア水含有メタノール 4 mL で洗浄し、この溶液をカラムに注入した。溶出液を PP 製試験管にとり、窒素ガスを緩やかに吹き付けて 60°C で加温しながら溶媒を除去した。メタノール 0.5 mL を正確に加えて再溶解した後、0.22 µm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした (4 g 試料/mL 相当)。

3-3-2. 14 群

試料 5.00 g を 15 mL PP チューブに量りとり、1.25 ng/mL IS 混合標準溶液 0.2 mL を添加した (試料中濃度として 0.05 ng/g)。WAX カラム (Strata-XL-AW 100 µm Polymeric Weak Anion, 200 mg/6 mL) に 0.3% (w/v) アンモニア含有メタノール 5 mL を注入してカラムを洗浄した後、メタノール 5 mL 及び水 5 mL を順次注入し、同カラムのコンディショニング及び平衡化を行った。続いて、IS を添加した試料全量をカラムに注入した。試料の量りとりに用いた PP チューブを水 5

mL 及びメタノール 3 mL で洗浄し、この溶液をカラムに順次注入した。吸引マニホールドを用いてカラムを 1 分間脱水した後、試料の量りとりに用いた PP チューブを 0.3% (w/v) アンモニア含有メタノール 4 mL で洗浄し、この溶液をカラムに注入した。溶出液を PP 製試験管にとり、窒素ガスを緩やかに吹き付けて 60°C で加温しながら溶媒を除去した。メタノール 1 mL を正確に加えて再溶解した後、0.22 μm PES フィルターでろ過したろ液を試験溶液とした (5 g 試料/mL 相当)。

3-4. LC–MS/MS 測定

B.3-3 で得られた試験溶液を LC–MS/MS により測定した。本研究で用いた LC–MS/MS 測定条件を**表 1** に示した。食品群によっては、一部の分子種のクロマトグラムにおいて試料マトリックス由来の妨害ピークが認められたことから、分析する食品群に応じて移動相 B の組成を最適化した。

3-5. 検量線の作成

1–13 群においては各分子種の濃度が 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75 及び 1 ng/mL となるように、14 群においては各分子種の濃度が 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75 及び 1 ng/mL (PFOS 及び PFHxS はナトリウム塩としての濃度、PFOA 及び PFNA は酸としての濃度) となるように、メタノールを用いて検量線用標準溶液を調製した。検量線用標準溶液における IS の濃度は、10 群では 0.4 ng/mL、14 群では 0.25 ng/mL、10 群及び 14 群以外の食品群では 0.2 ng/mL ($^{13}C_8$-PFOS 及び $^{13}C_3$-PFHxS はナトリウム塩としての濃度、$^{13}C_8$-PFOA 及び $^{13}C_9$-PFNA は酸としての濃度) とした。これらの溶液を試験溶液と同様の条件で LC–MS/MS により測定し、各分子種と対応する IS との面積比を算出して検量線を作成した。いずれの分子種についても、検量線の重み付けには $1/x^2$ を用いた。

3-6. 操作ブランク

操作ブランクは、分析日ごとに設定した。1–13 群については、操作ブランクとして試料の代わりに市販の牛乳 0.50 g を量りとり、**B.3-3** と同様の方法で試験溶液を調製した。14 群については、試料の代わりに精製水 5.00 g を量りとり、**B.3-3** と同様の方法で試験溶液を調製した。操作ブランクにおいてシグナル対ノイズ比 (S/N) ≥ 3 のピークが認められた場合には、当該分子種について試料中濃度から操作ブランク中濃度を差し引いた値を用いて定量を行った。

3-7. 分析法の妥当性確認

3-7-1. 定量下限 (LOQ) の推定

各分子種の LOQ は、European Union Reference Laboratory for halogenated POPs in Feed and Food (EURL-POPs) の Guidance document[17] を参照した上で推定した。すなわち、操作ブランクの寄与が30%以下かつS/N≥10となる濃度を LOQ とした。

3-7-2. 添加回収試験

各群の TD 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。ブランク試料としては、これまでに調査した各群の TD 試料のうち、各分子種の濃度が相対的に低値を示し、かつ残余のある試料を試験に用いた。添加濃度は、10 群、11 群及び 14 群では各群において最大濃度を示した分子種の約 3 倍相当の濃度 (10 群:0.6 ng/g、11 群:0.025 ng/g、14 群:0.01 ng/g) とし、その他の食品群では 4 分子種の LOQ のうち最も高い濃度 (0.015 ng/g) とした (PFOS 及び PFHxS はナトリウム塩としての濃度、PFOA 及び PFNA は酸としての濃度)。

3-7-3. 魚認証標準物質の分析

魚認証標準物質 (IRMM-427) 1.00 g を 100 mL PP チューブに量りとった。10 群の TD 試料と同様の手順で試験溶液を調製し、LC–MS/MS 測定を行った。

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

の喫食量を乗じ、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の摂取量を推定した。なお、14 群 (飲料水) の喫食量は、いずれの地域においても 250 g/day とした。摂取量の推定にあたっては、LOQ 未満のデータに 0 を代入する場合 (Lower-bound, LB) 及び LOQ 未満のデータに LOQ を代入する場合 (Upper-bound, UB) の両方で算出を行った。体重あたりの摂取量は、体重を 50 kg と仮定して算出した。

C. 研究結果及び考察

1. 分析法の妥当性確認

本年度に新たに開発した TD 試料中の PFAS 分析法について、その妥当性を確認した。

1-1. LOQ の推定

新たに開発した分析法における各分子種の LOQ は、1–13 群では PFOS 及び PFHxS で 0.005 ng/g、PFOA 及び PFNA で 0.015 ng/g と推定され、14 群では PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA いずれについても 0.005 ng/g と推定された (TD 試料中の濃度は酸としての表記)。推定された LOQ は、令和 5 年度及び 6 年度に用いた分析法の LOQ と概ね同等であった。

1-2. 添加回収試験

各群の TD 試料において、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、EURL-POPs の Guidance document[17] 及び AOAC International の AOAC Standard Method Performance Requirements (SMPRs) 2023.003 に従い[18]、検量線の直線性、選択性、真度、併行精度、IS の回収率、イオン比及び native と IS の保持時間比を評価した。イオン比は確認イオン/定量イオンの面積比、native と IS の保持時間比は native/IS の保持時間比として算出し、いずれも理論値 (各濃度の検量線用標準溶液における当該比の平均値) に対する割合として示した。

得られた検量線について、各検量点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 9% 以内を示し、EURL-POPs Guidance document の目標値 (≤ 20%) を満たしたことから、検量線の直線性は良好であることが示された。各群のブランク試料及び添加試料における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA のクロマトグラムを**図 1–14** に示す。11 群及び 13 群の PFHxS については、ピークの付近にマトリックス由来と思われる夾雑成分が認められたが、定量に及ぼす影響は軽微であると考えられた。その他の食品群及び分子種については、定量を妨害するピークは認められず、選択性は良好であると考えられた。

添加回収試験における真度、併行精度、IS 回収率、イオン比及び native と IS の保持時間比を**表 2** に示す。いずれの分子種及び食品群についても、真度は 90–106%、併行精度は 9.1%RSD 以内、イオン比は 88–115%、保持時間比は 100%を示し、EURL-POPs Guidance document 及び AOAC International SMPR の目標値 (真度 65–135%又は 80–120%、併行精度 ≤20%RSD 又は ≤ 25%RSD、イオン比 ± 30%及び native と IS の保持時間比 ± 1%) を満たした。IS 回収率については、5 群以外の食品群では 42–102%と EURL-POPs Guidance document の目標値 (30–140%) を満たしたが、5 群では 14–32%と目標値を下回った。5 群の試験溶液を 10 倍希釈して再測定したところ、IS 回収率は 47–62%まで上昇したことから、5 群における IS の低回収率は主にマトリックス効果に起因するものと考えられた。ただし、5 群においても IS 回収率以外の評価項目は目標値を満たしていたことから、IS 回収率が低値を示す場合でも、各分子種の定量は可能であると考えられた。以上の結果より、5 群における分析値は参考値扱いとなるものの、本分析法は TD 試料中の各 PFAS 分子種を精確に定量可能であることが示された。

1-3. 魚認証標準物質の分析

魚認証標準物質 (IRMM-427) の分析結果を

表 3 に示す。いずれの分析日においても、認証値が付与されている直鎖 PFOS、ペルフルオロデカン酸 (PFDA)、ペルフルオロウンデカン酸 (PFUdA) 及びペルフルオロドデカン酸 (PFDoA)、並びに参考値が示されているペルフルオロトリデカン酸 (PFTrDA) 及びペルフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA) について、その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 84–102%、イオン比は 84–103%及び native と IS の保持時間比は 100%を示し、いずれも EURL-POPs Guidance document の目標値を満たした。以上の結果より、本分析法は魚試料中の直鎖 PFOS、PFDA、PFUdA、PFDoA、PFTrDA 及び PFTeDA を精確に定量可能であることが示された。

1-4. PFOS 及び胆汁酸の分離

肉、牛乳、卵等の動物性食品においては、TUDCA、TCDCA、TDCA 等の胆汁酸が含まれている。これらの胆汁酸は、PFOS のモニターイオンのうち定量イオン (*m/z* 499 > 80) において検出されることが知られている。そのため、胆汁酸が含まれる食品を分析する際には、PFOS とこれらの胆汁酸をクロマトグラム上で分離する、もしくはグラファイトカーボンミニカラムによる精製を行い、胆汁酸を除去することが求められている[18,19]。TD 試料についても、一部の食品群については胆汁酸が含まれると考えられることから、PFOS 及び各胆汁酸の標準溶液を LC–MS/MS で測定し、本研究で用いた LC–MS/MS 条件における両者の分離を検討した。**図 15** に示した通り、移動相 B をアセトニトリルとした場合、及び移動相 B をアセトニトリル/メタノール (1:1, v/v) とした場合のいずれにおいても、TUDCA、TCDCA 及び TDCA のピークは直鎖 PFOS のピークと完全に分離されていることが確認された。したがって、試料中に胆汁酸が含まれていた場合でも、胆汁酸を直鎖 PFOS と誤同定することはないと考えられた。

1-5. 直鎖体及び分岐鎖異性体の分離

PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の分岐鎖異性体を含む標準品を LC–MS/MS で測定し、本研究で用いた LC–MS/MS 条件における各分子種の直鎖体及び分岐鎖異性体の分離を検討した。**図 16** 及び **17** に示した通り、移動相 B をアセトニトリルとした場合、及び移動相 B をアセトニトリル/メタノール (1:1, v/v) とした場合のいずれにおいても、各分子種の直鎖体及び分岐鎖異性体のベースライン分離が達成されていることが確認された。

2. PFAS 摂取量の推定

C.1 において妥当性が確認された分析法を用いて、2025 年度に調製された 6 地域の TD 試料における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA を分析した。各群の TD 試料における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の濃度を**表 4** に示す。各分子種の濃度はいずれも酸として示した。なお、本研究では検出下限 (LOD) 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 未満としてデータを示した。各地域の TD 試料において、IS 回収率及びイオン比は概ね目標値 (30–140%及び ± 30%) を満たした (**表 5** 及び **6**)。また、native と IS の保持時間比は、いずれの試料においても目標値を満たした (**表 7**)。ただし、5 群における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA、地域 D の 13 群及び地域 E の 6 群における PFOA については IS 回収率が 30%を下回ったほか、地域 B 及び C の 10 群における PFHxS についてもイオン比が 70%を下回った。したがって、これらの分析値については参考値として示した。なお、添加回収試験と同様に、5 群試料の試験溶液を 10 倍希釈して再測定したところ、その IS 回収率は大きく上昇したことから (**表 5**)、5 群における IS の低回収率は主にマトリックス効果に起因するものと考えられた。

表 4 に示した通り、各地域の試料において、濃度が LOQ 以上であった食品群は、PFOS で 3 群、8 群、10 群、11 群及び 14 群、PFOA で 10 群

及び 14 群、PFHxS で 10 群及び 11 群、PFNA で 10 群であった。次いで、**表 4** に示した TD 試料中の各分子種の濃度より、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の摂取量を推定した (**表 8**)。6 地域の平均摂取量 (LB–UB) は、PFOS は 15–25 ng/day、PFOA は 3.8–34 ng/day、PFHxS は 0.47–11 ng/day、PFNA は 4.4–35 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平均摂取量 (LB–UB) に換算すると、PFOS は 0.31–0.51 ng/kg bw/day、PFOA は 0.076–0.67 ng/kg bw/day、PFHxS は 0.0093–0.23 ng/kg bw/day、PFNA は 0.089–0.69 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、食品健康影響評価において示された TDI (20 ng/kg bw/day)[9] の 1.5–2.5%及び 0.38–3.4%に相当し、TDI を大きく下回っていた。

PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の各 PFAS の総摂取量に対する各食品群の寄与率を**表 9** に示した。LB 法を用いた場合の 10 群の寄与率は、PFOS は 52–100%、PFOA は 75–100%、PFHxS は 100% (10 群の寄与率が 0%であった地域 D 及び PFHxS の濃度が全食品群で LOQ 未満であった地域 A 及び F を除く)、PFNA は 100%を示し、いずれの分子種についても、10 群が主な摂取源であることが示された。10 群が PFAS 各分子種の主な摂取源であることについては、令和 5 年度及び 6 年度の調査と同様の傾向であった[14,15]。ただし、地域 D の PFHxS については、10 群の寄与率が 0%、11 群の寄与率が 100%となったことから、10 群の濃度によっては 11 群も主な摂取源となり得ることが示唆された。

本年度に調査を行った 6 地域の 10 群試料の中には、令和 5 年度及び 6 年度の調査において確認されたような、相対的に高濃度の PFOS (最大 2.6 ng/g) を含む試料は認められなかった。したがって、令和 5 年度及び 6 年度の調査においてこのような PFOS 濃度が認められたのは、当該年度の報告書において考察した通り、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によるものと推察された。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であると考えられる。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[20]、我が国に流通している魚介類についても、PFAS を高濃度に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る。

PFAS には直鎖体及び複数の分岐鎖異性体が存在することが知られているが、今年度は前年度に引き続き、分析法の妥当性が確認された直鎖体のみを対象として摂取量推定を行った。一方、LOQ 以上の濃度を示した一部の試料においては、分岐鎖異性体と思われるピークの存在がわずかながら確認されたことから (data not shown)、より安全側に立ち、分岐鎖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。分岐鎖異性体の定量については、国際的に統一した方法が確立されておらず、用いる標準品やモニターイオン、定量方法等が異なる複数の手法が提唱されている[17,21–23]。推定結果が過度に過大評価又は過小評価とならないよう、分岐鎖異性体の定量にどのような手法を用いるかについて、十分に検討を行う必要がある。なお、先に述べた通り、動物性食品において PFOS を分析する際には、胆汁酸との干渉に注意を要する。本研究において用いた LC–MS/MS 条件のうち、移動相 B にアセトニトリル/メタノール (1:1, v/v) を用いた場合には、PFOS の一部の分岐鎖異性体 (保持時間 14.5 分前後) が TDCA と干渉する可能性がある (**図 15** 及び **17**)。本研究で用いた Captiva EMR PFAS Food II カートリッジカラムにはグラファイトカーボンが含まれており、一定量の胆汁酸は除去されているものと考えられるが、除去しきれずに残存した胆汁酸が PFOS の分岐鎖異性体に干渉する可能性は否定できない。この場合には、イオン比が PFOS 分岐鎖異性体の同定において重要な指標となるため、分岐鎖異

性体を含む標準品を用いてイオン比をあらかじめ把握しておくことが重要であると考えられる。

3. 過去の国内調査及び各国調査との PFAS 摂取量の比較

本年度の調査では、2025 年度に調製された 6 地域の TD 試料を分析し、各分子種の平均摂取量の推定を初めて試みた。その結果、各分子種における体重あたりの平均摂取量 (LB–UB) は、PFOS は 0.31–0.51 ng/kg bw/day、PFOA は 0.076–0.67 ng/kg bw/day、PFHxS は 0.0093–0.23 ng/kg bw/day、PFNA は 0.089–0.69 ng/kg bw/day と推定された (**表 8**)。このうち UB は、令和 5 年度及び 6 年度の調査結果[15,16]と比較して低値を示した。これは、令和 5 年度及び 6 年度の調査結果が地域ごとの個別データに基づく LB の最小値及び UB の最大値を示したものであること (複数地域の平均摂取量ではない)、並びに本年度の調査において 10 群で相対的に高濃度の PFAS を含む試料が認められなかったことに起因するものと思われる。令和 5 年度及び 6 年度の調査において 10 群で相対的に高濃度の PFAS が認められた地域・年を除き、各地域の個別摂取量を本年度と令和 5 年度及び 6 年度との間で比較したところ、その値は概ね同等であり、日本人における PFAS の摂取量は 2022 年度から 2025 年度の間に大きく変動していないものと考えられた。今後は調査対象地域数をさらに増やすことで、より信頼性の高い平均摂取量を推定するとともに、その経年変化等についても詳細な検討を行う予定である。

本研究で推定された摂取量を諸外国の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[20]及びオーストラリア[24]で行われた調査である。EU の調査においては、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摂取量の中央値 (LB–UB) は、PFOS は 0.58–4.47 ng/kg bw/day、PFOA は 0.18–4.18 ng/kg bw/day、PFHxS は 0.08–3.45 ng/kg bw/day、PFNA は 0.04–3.68 ng/kg bw/day と推定されている。また、オーストラリアの調査においては、2 歳以上における PFOS の平均摂取量 (LB–UB) は 0.011–1.7 ng/kg bw/day 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、いずれの分子種についても、本研究において推定された平均摂取量の UB は EU 及びオーストラリアの UB に対して低値を示した。以上より、現時点では、我が国における PFAS の平均摂取量が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。

世界保健機関 (WHO) は現在、PFAS のリスク評価を進めている。2026 年 2 月には、WHO が今後リスク評価を行う 18 種の PFAS 分子種及び 6 種の健康影響が公表された[25]。これら 18 種の分子種には、本研究で分析対象としている PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の他、PFTrDA、PFDoA、PFUdA、ペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA)、ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA)、PFTeDA、PFDA、ペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS)、ペルフルオロデカンスルホン酸 (PFDS)、ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS)、ヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマー酸 (HFPO-DA)、ペルフルオロブタン酸 (PFBA)、ペルフルオロペンタン酸 (PFPeA) 及びトリフルオロ酢酸 (TFA) が含まれる。これらの分子種については、今後のリスク評価の結果次第で Codex 規格が設定される可能性もあり、食品からの摂取量を把握しておくことが重要になると考えられる。魚認証標準物質の分析結果 (**表 3**) に示した通り、本年度に開発した新たな分析法は、今回分析対象とした 4 種以外の分子種についても良好な定量性を示す可能性が示唆されている。今後は、各群の TD 試料における分析法の妥当性を 4 種以外の分子種についても検討するとともに、より広範な分子種を対象とした摂取量推定を試みたい。

D. 結論

2025 年度に調製した 6 地域の TD 試料を分析し、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の平均摂取量を推定した。各分子種の平均摂取量 (LB–UB) は、PFOS は 15–25 ng/day、PFOA は 3.8–34 ng/day、PFHxS は 0.47–11 ng/day、PFNA は 4.4–35 ng/day の範囲と推定された。体重あたりに換算すると、PFOS は 0.31–0.51 ng/kg bw/day、PFOA は 0.076–0.67 ng/kg bw/day、PFHxS は 0.0093–0.23 ng/kg bw/day、PFNA は 0.089–0.69 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、食品健康影響評価において示された TDI の 1.5–2.5%及び 0.38–3.4%に相当し、TDI を大きく下回っていた。このことから、現時点では、PFOS 及び PFOA の健康リスクは低いと考えられた。

E. 参考文献

1) Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A. & van Leeuwen, S.P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag*, 7: 513–541.
2) Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). (2023). History and Use of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) found in the Environment.
3) United Nations Environment Programme (UNEP). (2006). Risk profile on perfluorooctane sulfonate (UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).
4) United Nations Environment Programme (UNEP). (2016). Risk profile for pentadecafluorooctanoic acid (PFOA, perfluorooctanoic acid), its salts and PFOA-related compounds (UNEP/POPS/POPRC.12/11/Add.2). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).
5) United Nations Environment Programme (UNEP). (2018). Risk profile on perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds (UNEP/POPS/POPRC.14/6/Add.1). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).
6) United Nations Environment Programme (UNEP). (2022). Risk profile for long-chain perfluorocarboxylic acids, their salts and related compounds (UNEP/POPS/POPRC.18/11/Add.4). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).
7) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). PFASs listed under the Stockholm Convention, Overview. https://www.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx (閲覧日:2026 年 4 月 23 日)
8) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (昭和 48 年法律第 117 号).
9) 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 (2024).
10) Sunderland, E. M., Hu, X. C., Dassuncao, C., Tokranov, A. K., Wagner, C. C., & Allen, J. G. (2019). A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 29(2):131–147.
11) 水質基準に関する省令の一部を改正する省令 (令和 7 年 6 月 30 日、環境省令第 19

号).
12) ミネラルウォーター類における PFAS (PFOS 及び PFOA) の成分規格の設定に関する食品、添加物等の規格基準の一部改正について (令和 7 年 6 月 30 日、消食基第 402 号、健生発 0630 第 5 号).
13) 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/ポリフルオロアルキル化合物 (2026).
14) 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, 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. https://mhlw-grants.niph.go.jp/system/files/report_pdf/202323037A-buntan1_0.pdf (閲覧日:2026 年 4 月 23 日)
15) 令和 6 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, 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. https://mhlw-grants.niph.go.jp/system/files/report_pdf/202423010A-buntan1_1.pdf (閲覧日:2026 年 4 月 23 日)
16) Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006. Official Journal of the European Union, L 119, 5 May 2023, pp. 1–103.
17) European Union Reference Laboratory for halogenated POPs in Feed and Food (EURL-POPs). (2024). Guidance Document on Analytical Parameters for the Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed. Version 2.0.
18) U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (2024). Method 1633, Revision A. Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS.
19) U.S. Food and Drug Administration (FDA). (2024). FDA Foods Program Compendium of Analytical Laboratory Methods: Chemical Analytical Manual (CAM). Method number: C-010.03. Determination of 30 Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS).
20) European Food Safety Authority (EFSA). (2020). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. 18(9):6223.
21) Sunkara, M., Peprah, E., Young, W., Popol, S., Santiago, M. M., Ng, B., Fisher, C. M., DeJager, L., & Genualdi, S. (2026). Validation of the U.S. Food and Drug Administration's Method for Detection of Per- and Polyfluoroalkyl Substances Analytes in Food and Feed: First Action 2025.06. J AOAC Int, qsag007.
22) 「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について」の一部改正について (令和 7 年 11 月 14 日、消食基第 566 号).
23) European Committee for Standardization (CEN). (2024). Water quality – Determination of selected per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water – Method using liquid chromatography/tandem-mass spectrometry (LC-MS/MS). EN 17892:2024.
24) Food Standards Australia New Zealand (FSANZ). (2021). 27th Australian Total Diet Study, Per- and poly-fluoroalkyl substances.
25) World Health Organization (WHO). Request for data on PFAS. 6 February 2026.

https://www.who.int/news-room/articles-detail/request-for-data-on-pfas (閲覧日:2026年4月23日)

F. 研究業績

1. 論文発表

総説・解説

1) 山﨑由貴, 鈴木美成, 堤智昭. 有機フッ素化合物 (PFAS) とは～食品安全分野における動向～. 食と健康, 2026 年 2 月号, pp. 8–17, 2026 年

2. 学会発表

講演・シンポジウム

1) 山﨑由貴. 有機フッ素化合物 (PFAS) とは～食品安全分野における国際動向～. 2025年度食品安全研究センター (FSRC) 研究会総会・講演会, 2025 年 7 月 11 日
2) 山﨑由貴, 鈴木美成. 食品中の有機フッ素化合物 (PFAS) 分析～ミネラルウォーター類における PFAS の規格基準設定にあたり～. 令和 7 年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部理化学研修会, 2025年11月14日
3) 山﨑由貴, 鈴木美成. 有機フッ素化合物 (PFAS) とは～食品中に含まれる PFAS のリスク管理を中心として～. 令和7年度岐阜県食品衛生監視員等研修会, 2025年12月16日
4) 山﨑由貴, 鈴木美成, 堤智昭. 食品由来の PFAS 摂取量の推定～リスク評価・リスク管理の国際動向をふまえて～. 日本食品衛生学会 中国・四国ブロックセミナー, 2026年2月 19 日
5) 山﨑由貴. 食品中に含まれる有機フッ素化合物 (PFAS) のリスク管理, 日本薬学会第146年会, 2026 年 3 月 28 日

一般発表

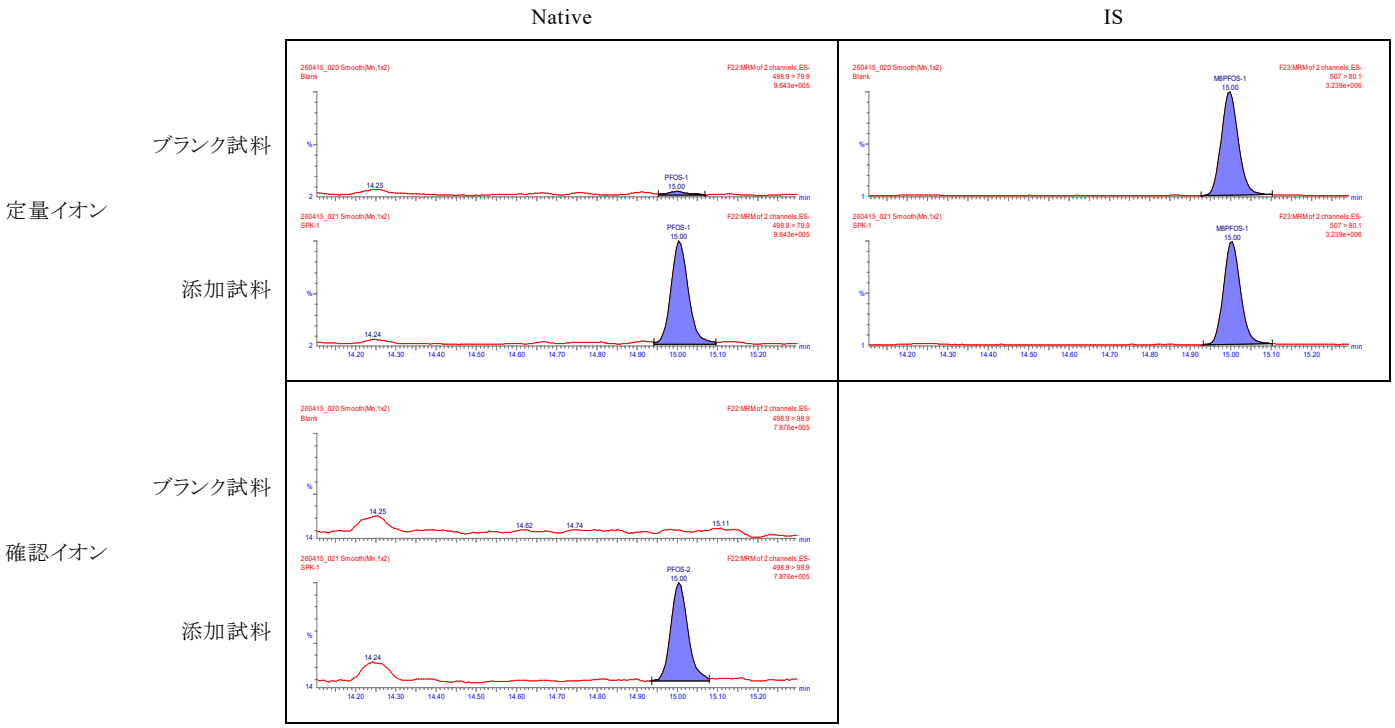
1) 山﨑由貴, 髙橋未来, 北山育子, 鈴木美成, 柏原奈央, 中村公亮, 高山卓大, 井之上浩一, 堤智昭. トータルダイエット試料中の有機フッ素化合物 (PFAS) の分析法開発と摂取量推定. 第11回次世代を担う若手のためのレギュラトリーサイエンスフォーラム, 2025 年 9 月 13 日
2) 山﨑由貴, 髙橋未来, 北山育子, 鈴木美成, 柏原奈央, 中村公亮, 高山卓大, 井之上浩一, 堤智昭. トータルダイエット試料の分析による有機フッ素化合物 (PFAS) の摂取量推定. 日本食品衛生学会第 121 回学術講演会, 2025 年 10 月 16 日 (若手優秀発表賞受賞)

表 1　本研究で用いた LC–MS/MS 条件

分析カラム	ACQUITY UPLC BEH C18、粒子径 1.7 µm、内径 2.1 mm、長さ 150 mm (Waters 製)				
ガードカートリッジカラム	ACQUITY UPLC BEH C18 VanGuard Pre-column、粒子径 1.7 µm、内径 2.1 mm、長さ 5 mm (Waters 製)				
ディレイカラム	Atlantis Premier BEH C18 AX Column、粒子径 5 µm、内径 2.1 mm、長さ 50 mm (Waters 製)				
移動相	A：2 mM 酢酸アンモニウム溶液 B：アセトニトリル (B1) 又はアセトニトリル/メタノール (1:1, v/v) (B2)				
	食品群	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA
	1 群	B2	B2	B2	B2
	2 群	B2	B2	B1	B2
	3 群	B2	B2	B2	B2
	4 群	B2	B2	B1	B2
	5 群	B2	B1	B1	B1
	6 群	B2	B2	B2	B2
	7 群	B2	B2	B2	B2
	8 群	B2	B2	B1	B2
	9 群	B2	B2	B2	B2
	10 群	B1	B1	B1	B1
	11 群	B2	B2	B2	B2
	12 群	B2	B2	B2	B2
	13 群	B2	B1	B1	B1
	14 群	B1	B1	B1	B1
流速	0.3 mL/分				
グラジエント条件	5%B (0.0–0.5 分) → 5-95%B の直線グラジエント (0.5–18.5 分) → 95%B (18.5–24.5 分)				
注入量	5 µL				
イオン化モード	ESI (−)				
MS パラメーター	キャピラリー電圧：−0.5 kV 脱溶媒ガス温度：500°C 脱溶媒ガス流量：1100 L/時間 コーンガス流量：150 L/時間 イオン源温度：150°C				

モニターイオン									
	分子種	定量イオン				確認イオン			
		プリカーサーイオン (*m/z*)	プロダクトイオン (*m/z*)	Cone (V)	Collision (eV)	プリカーサーイオン (*m/z*)	プロダクトイオン (*m/z*)	Cone (V)	Collision (eV)
	PFOS	499	80	5	42	499	99	5	38
	PFOA	413	369	7	10	413	169	7	18
	PFHxS	399	80	36	38	399	99	36	34
	PFNA	463	419	18	10	463	219	18	16
	$^{13}C_8$-PFOS	507	80	36	42	507	99	36	34
	$^{13}C_8$-PFOA	421	376	6	10	421	172	6	16
	$^{13}C_3$-PFHxS	402	99	13	30	402	80	13	34
	$^{13}C_9$-PFNA	472	427	7	10	472	223	7	18

PFOS



PFOA

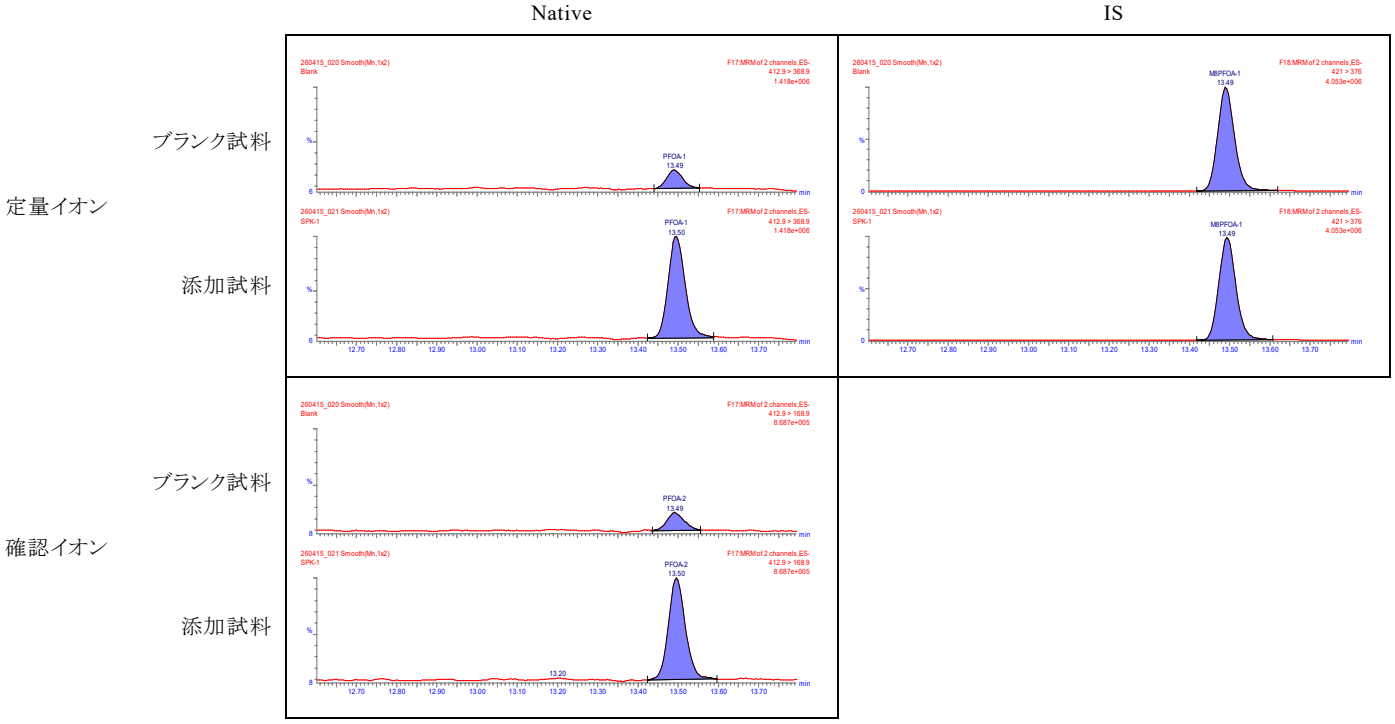
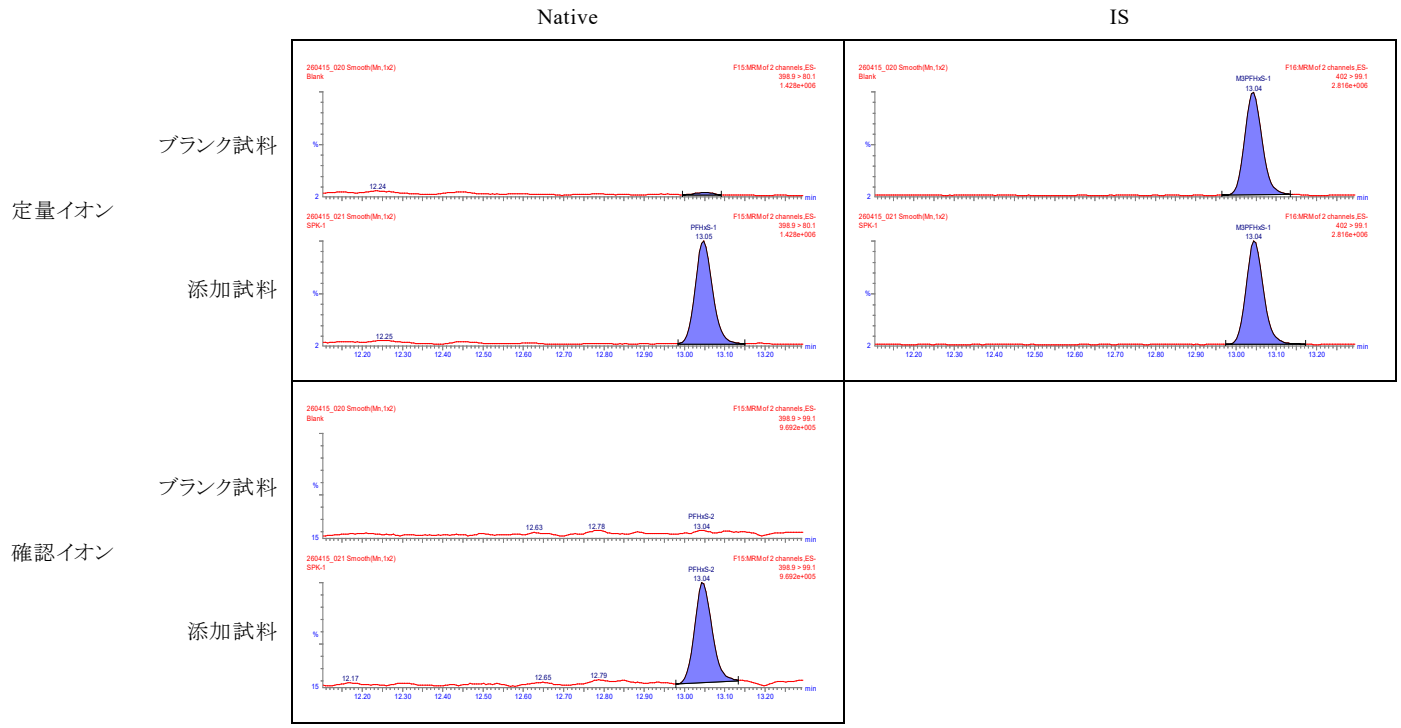


図 1　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (1 群)

PFHxS



PFNA

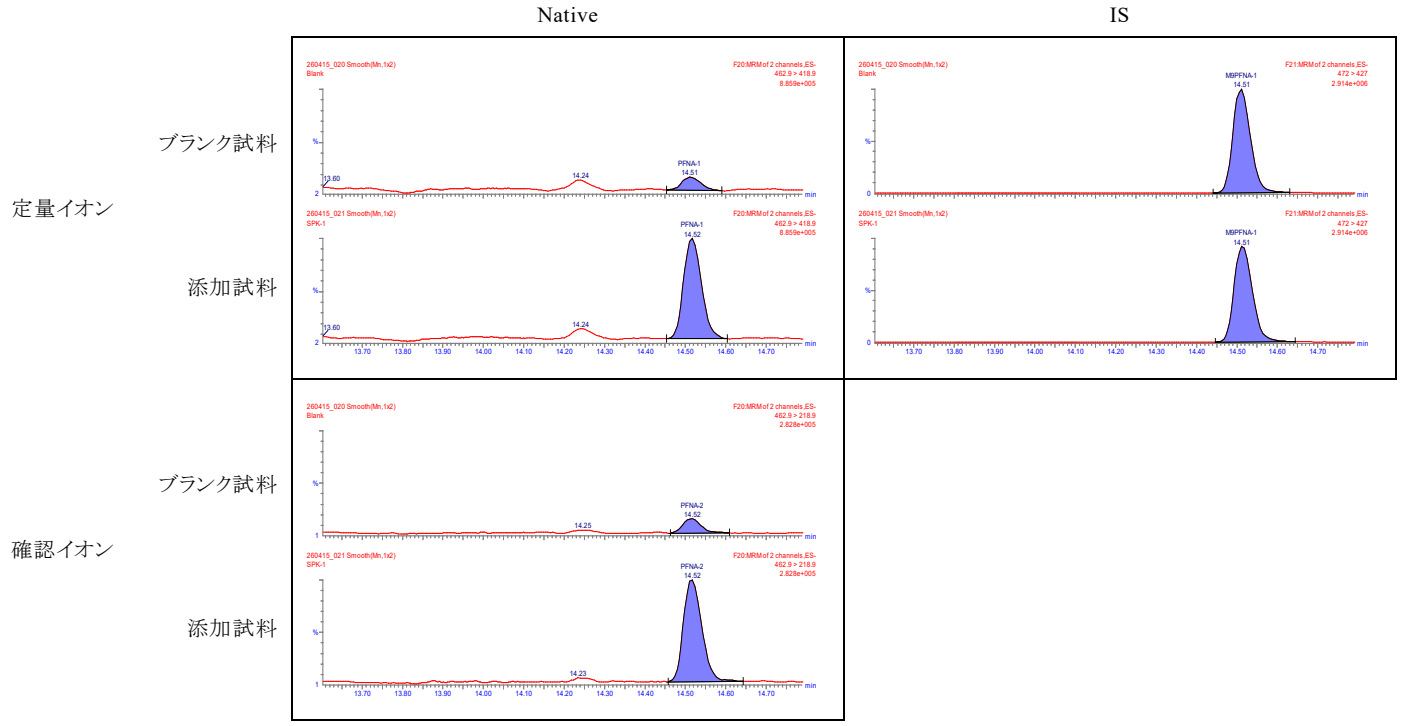
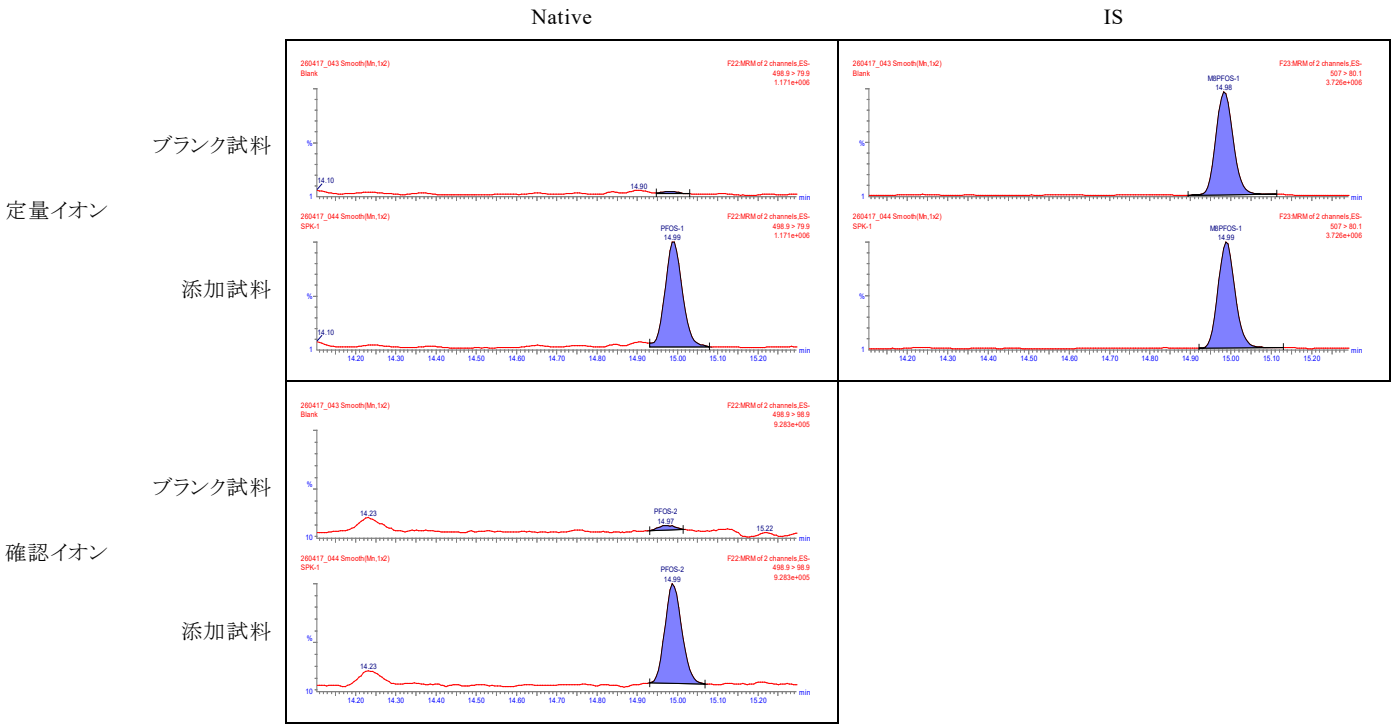


図 1 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (1 群)

PFOS



PFOA

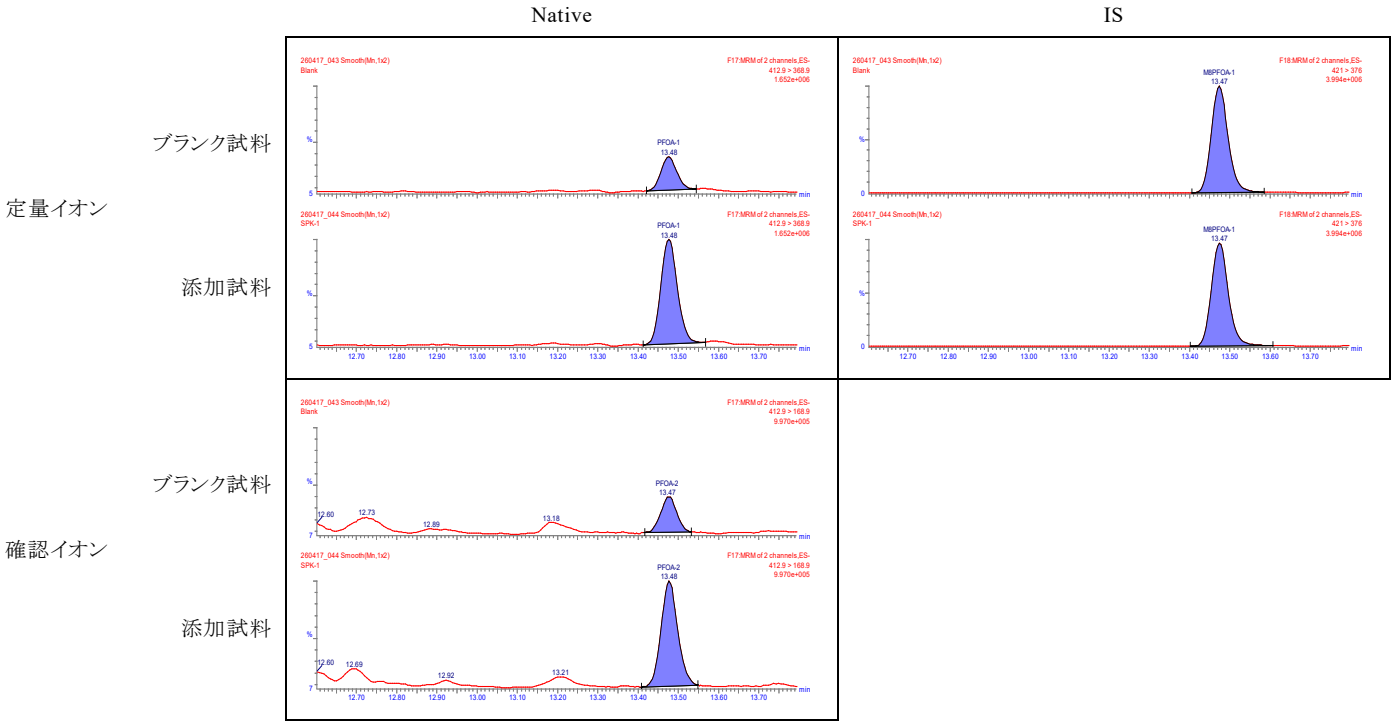
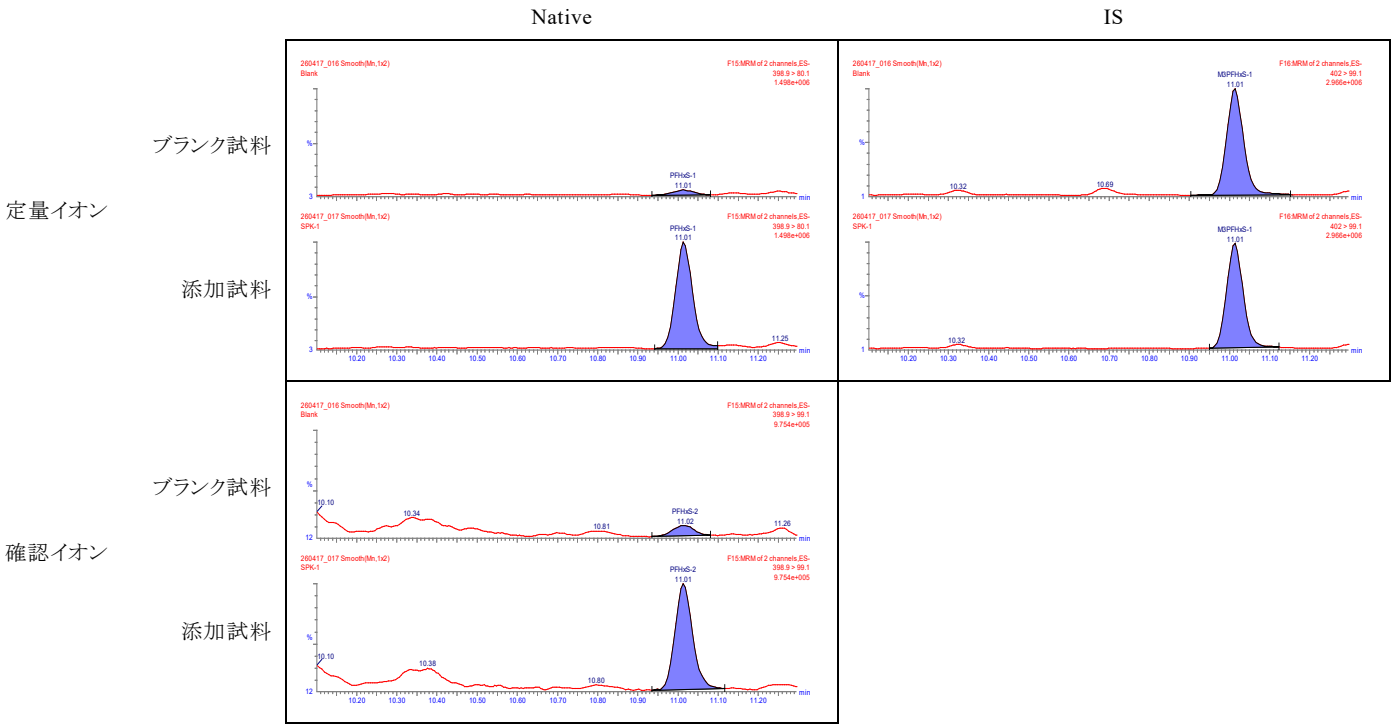


図 2　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (2 群)

PFHxS



PFNA

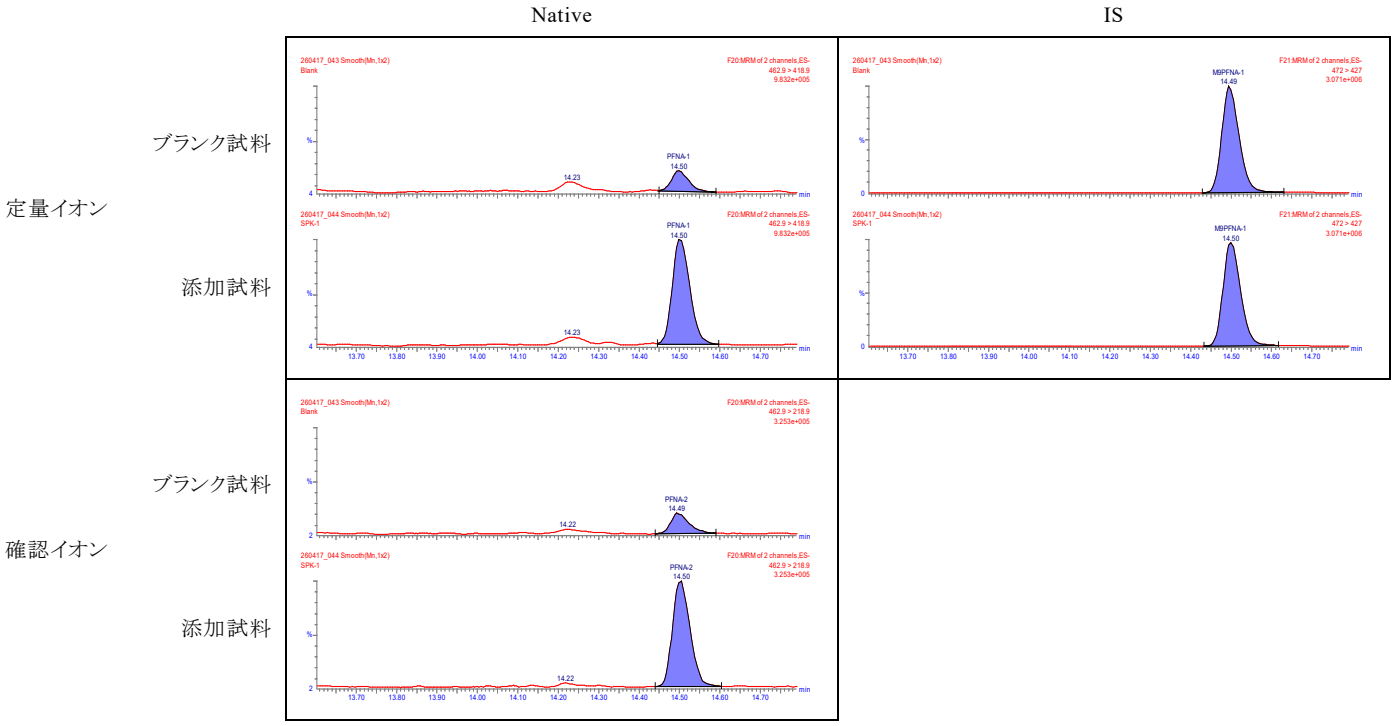
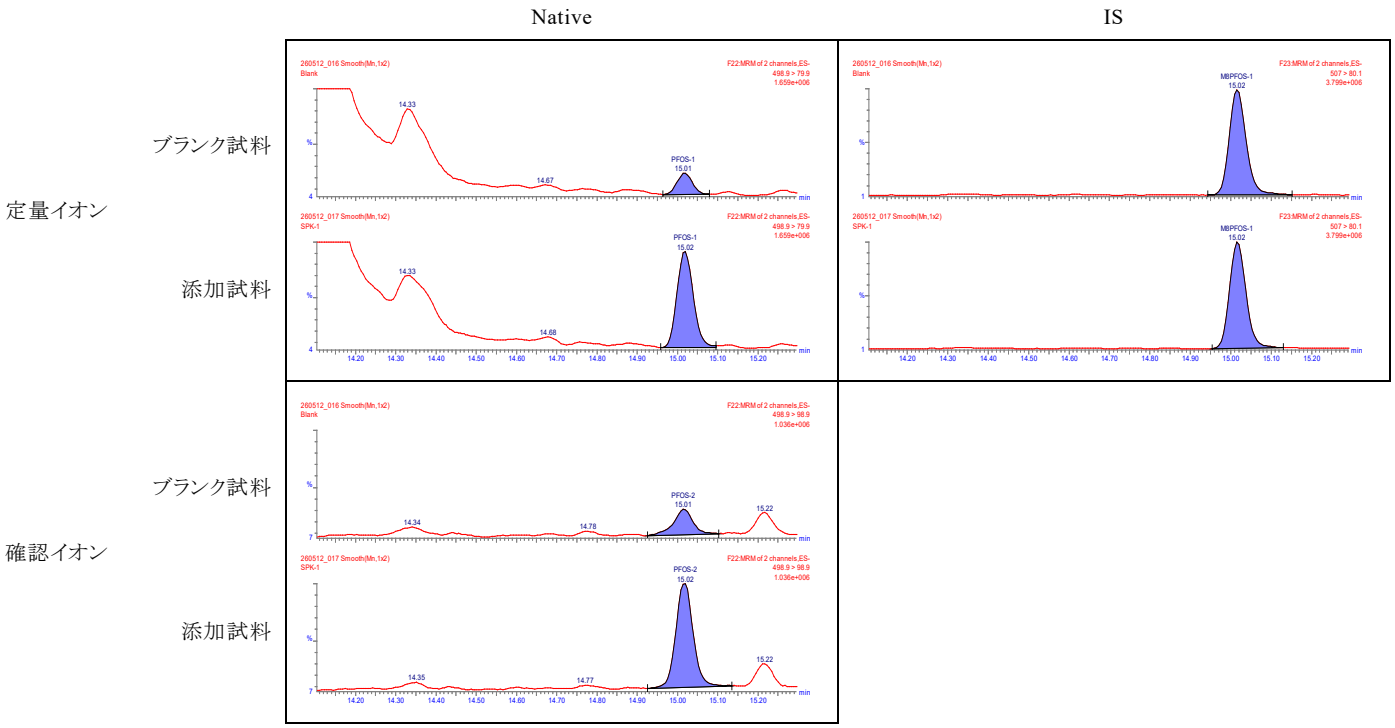


図 2 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (2 群)

PFOS



PFOA

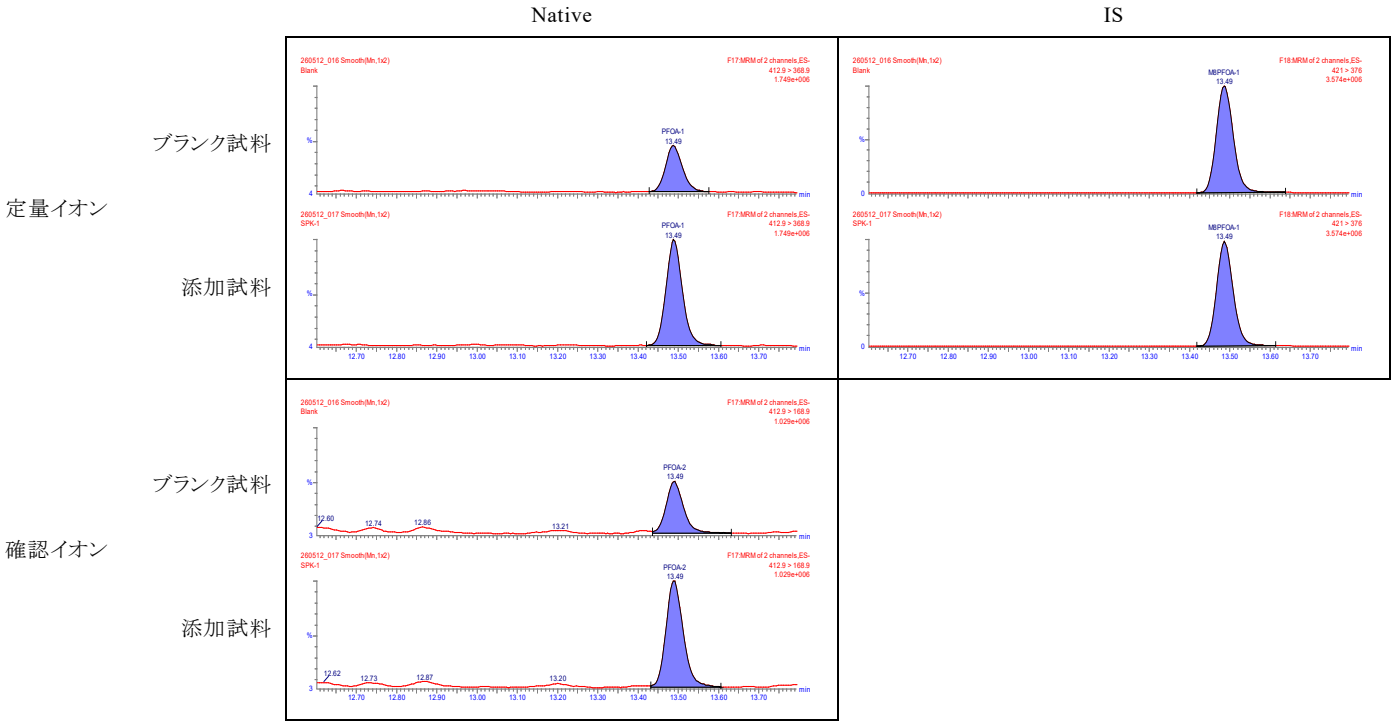
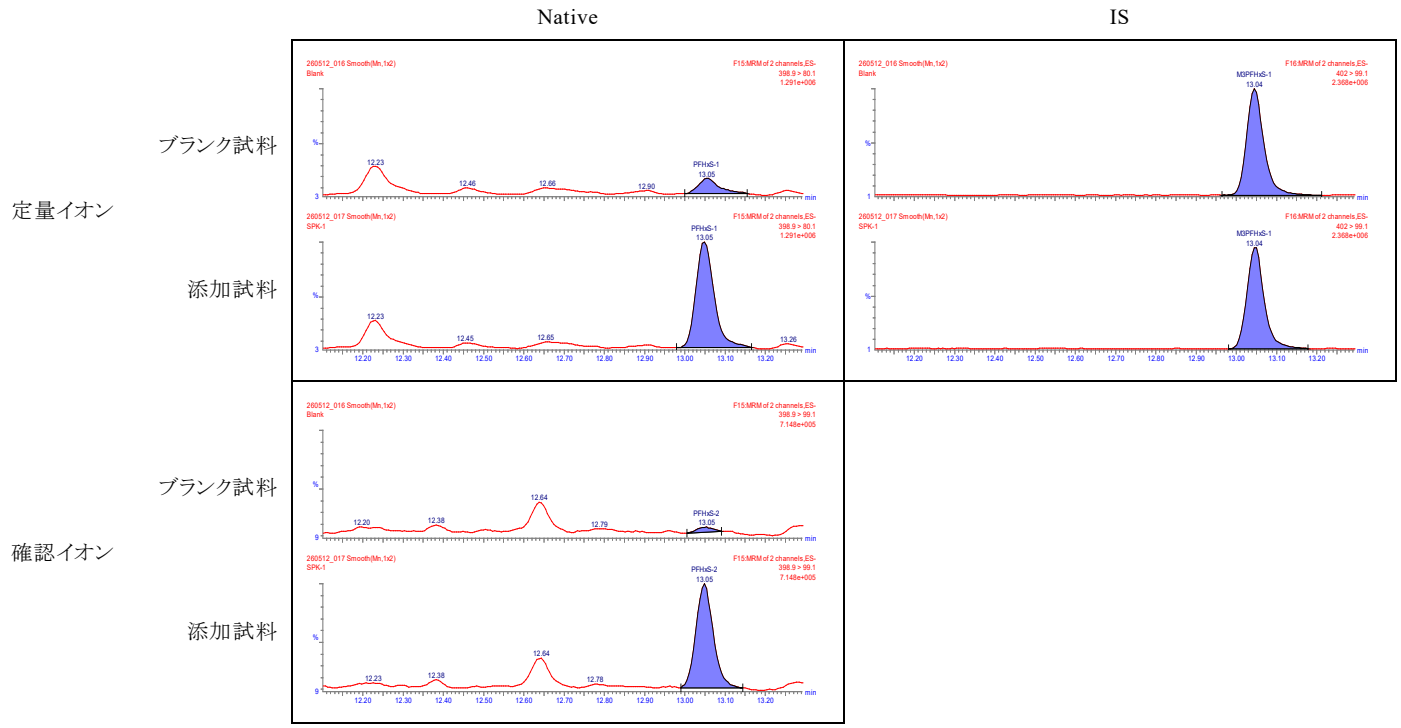


図 3　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (3 群)

PFHxS



PFNA

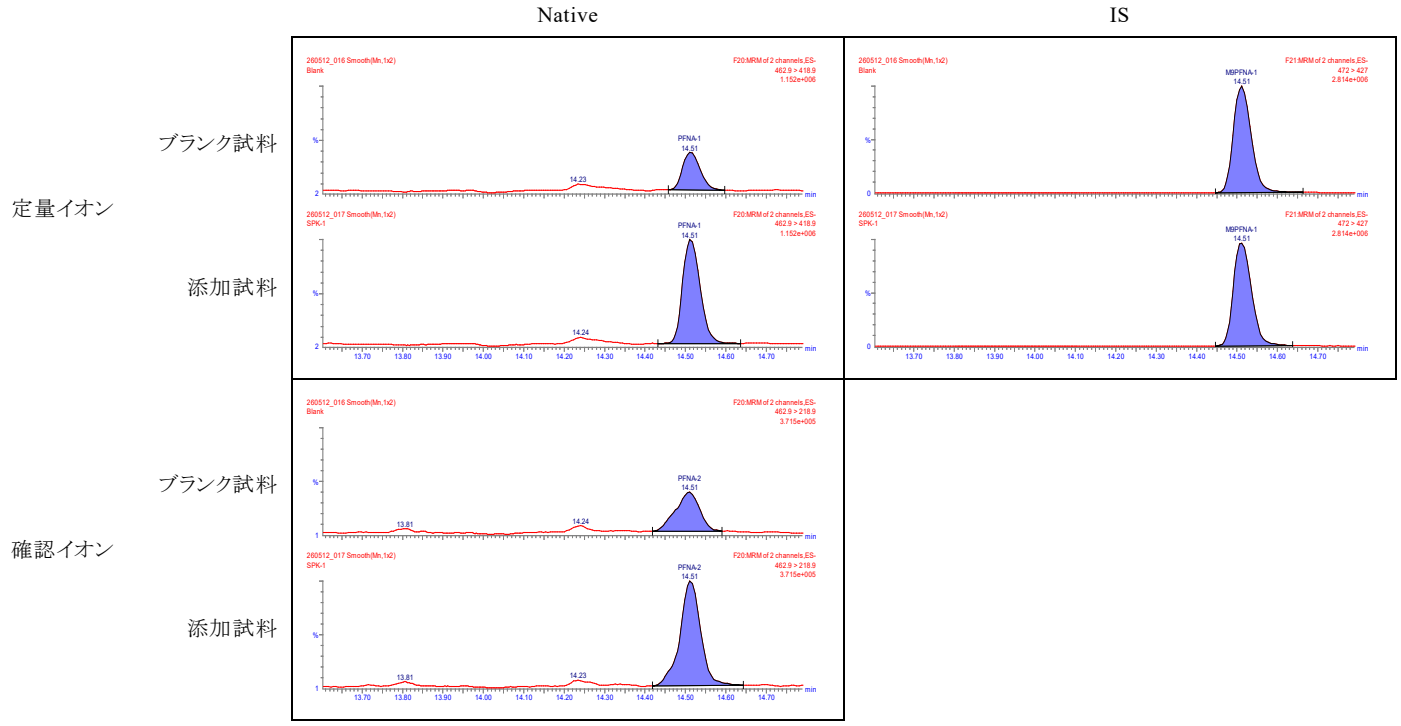
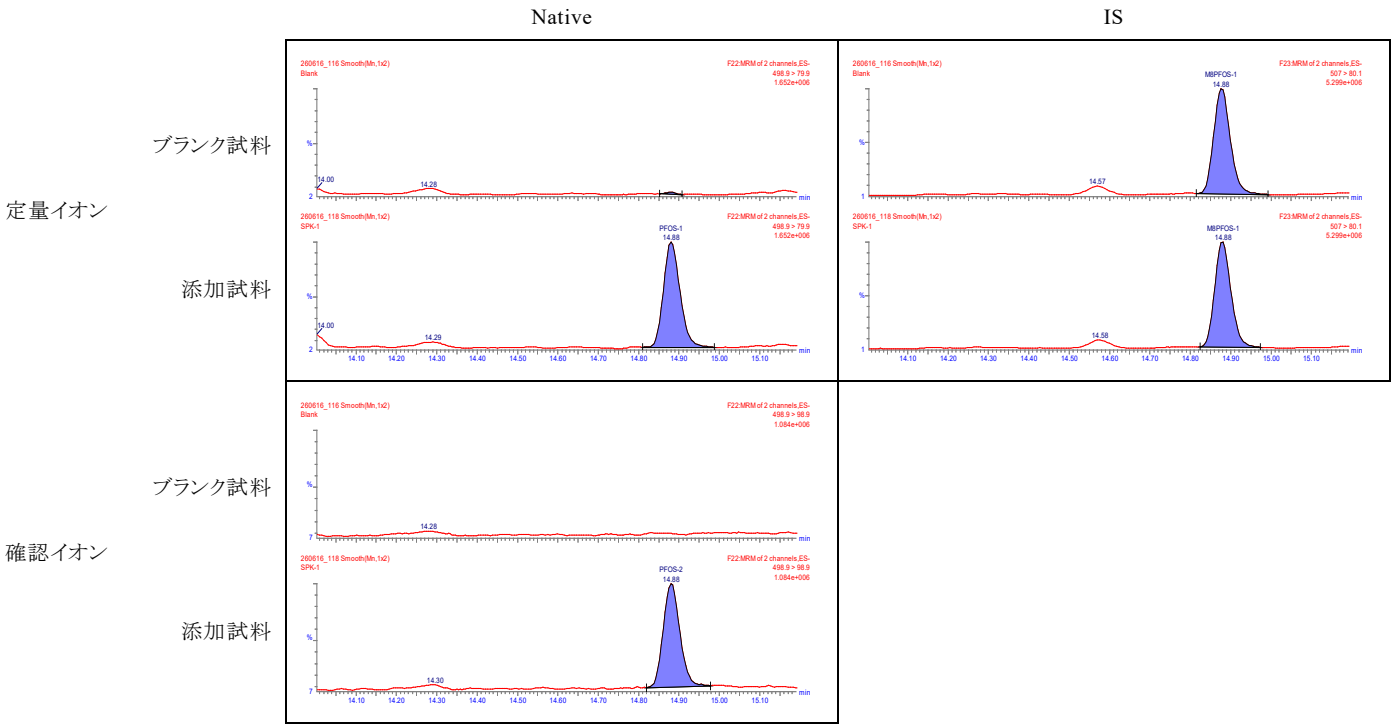


図 3 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (3 群)

PFOS



PFOA

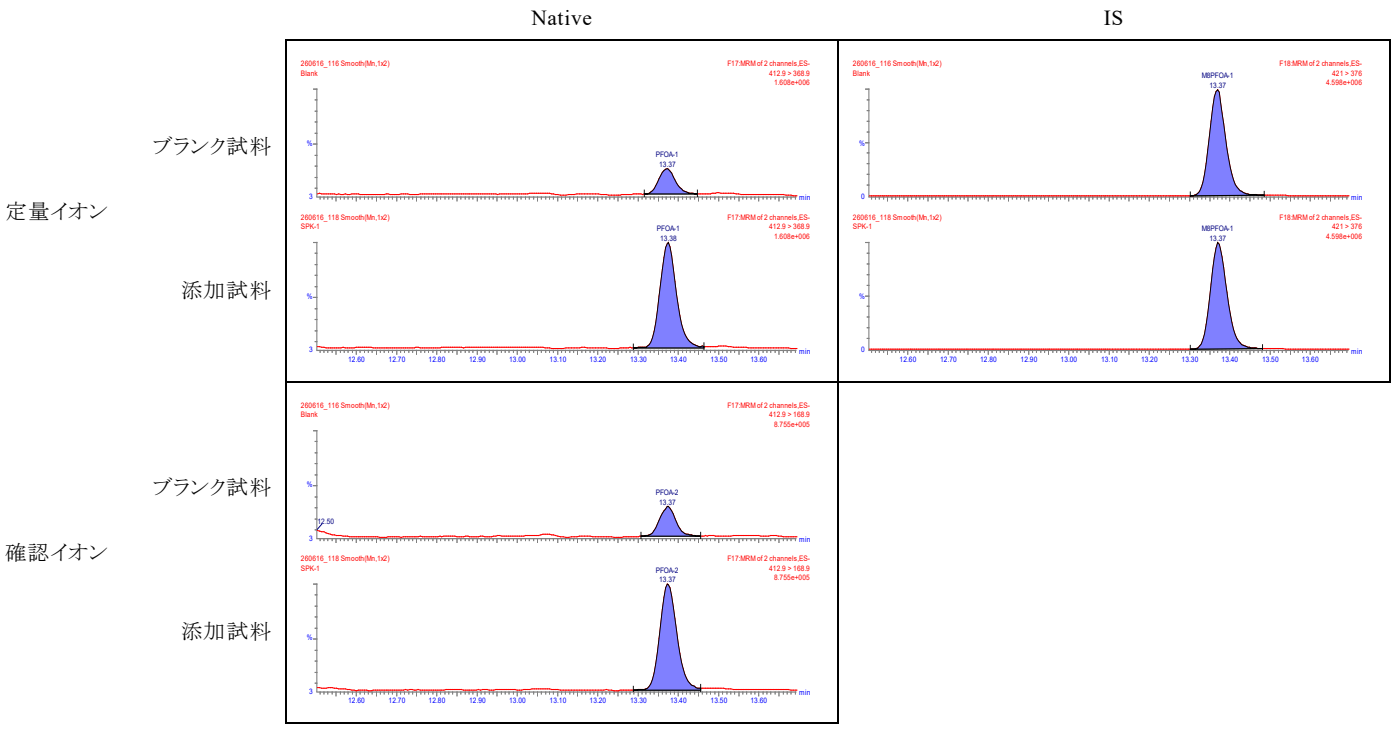
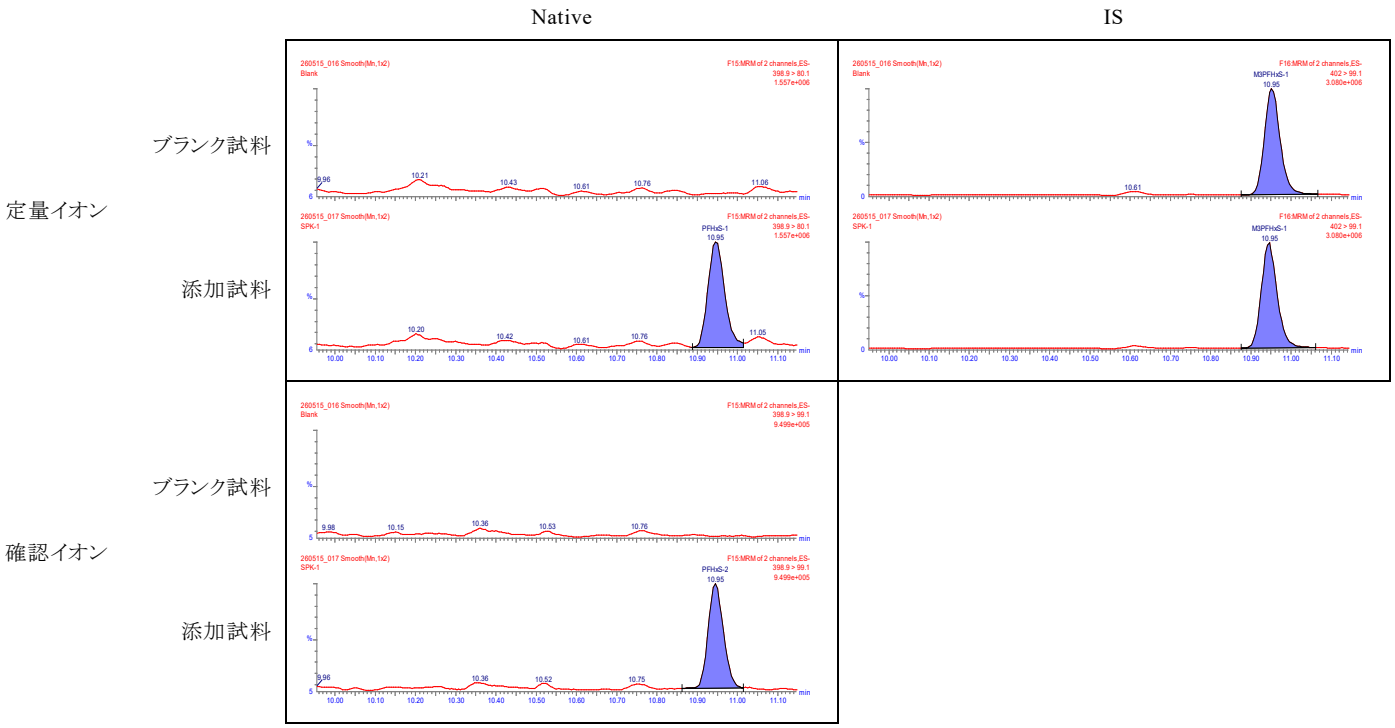


図 4　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (4 群)

PFHxS



PFNA

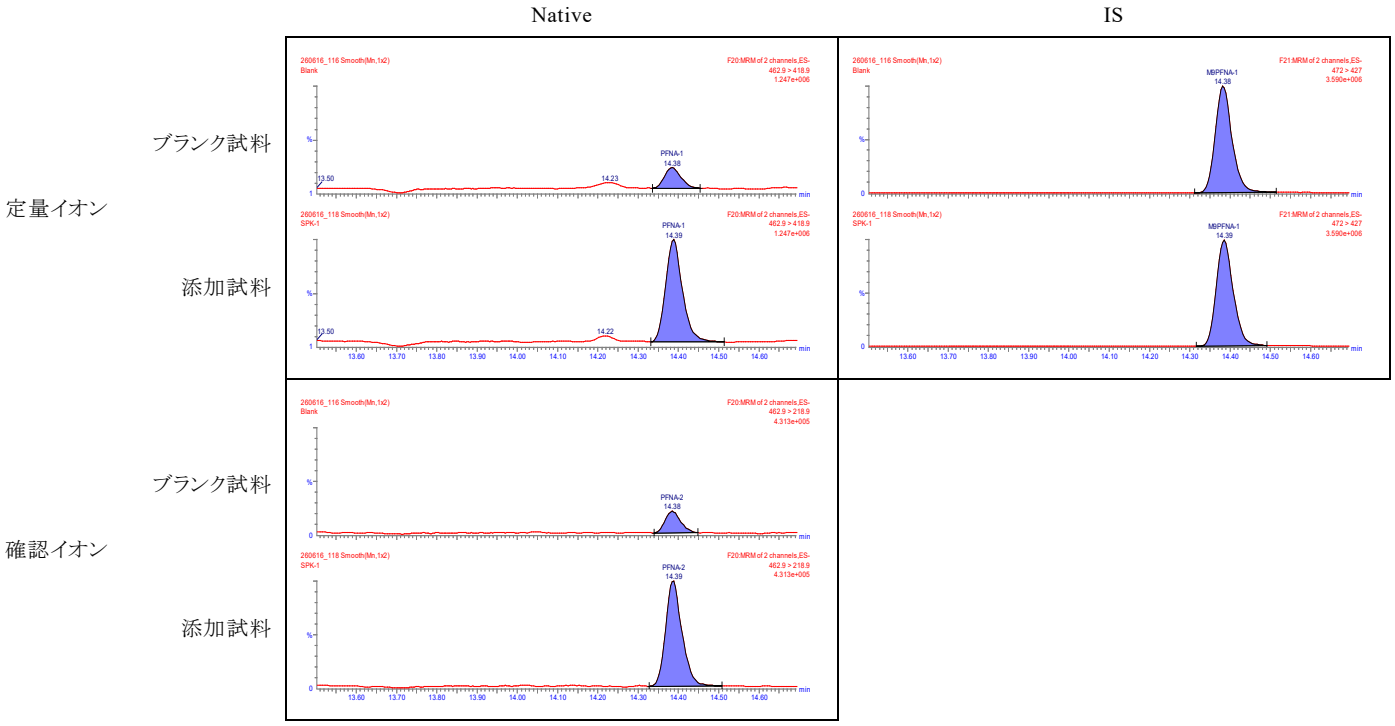
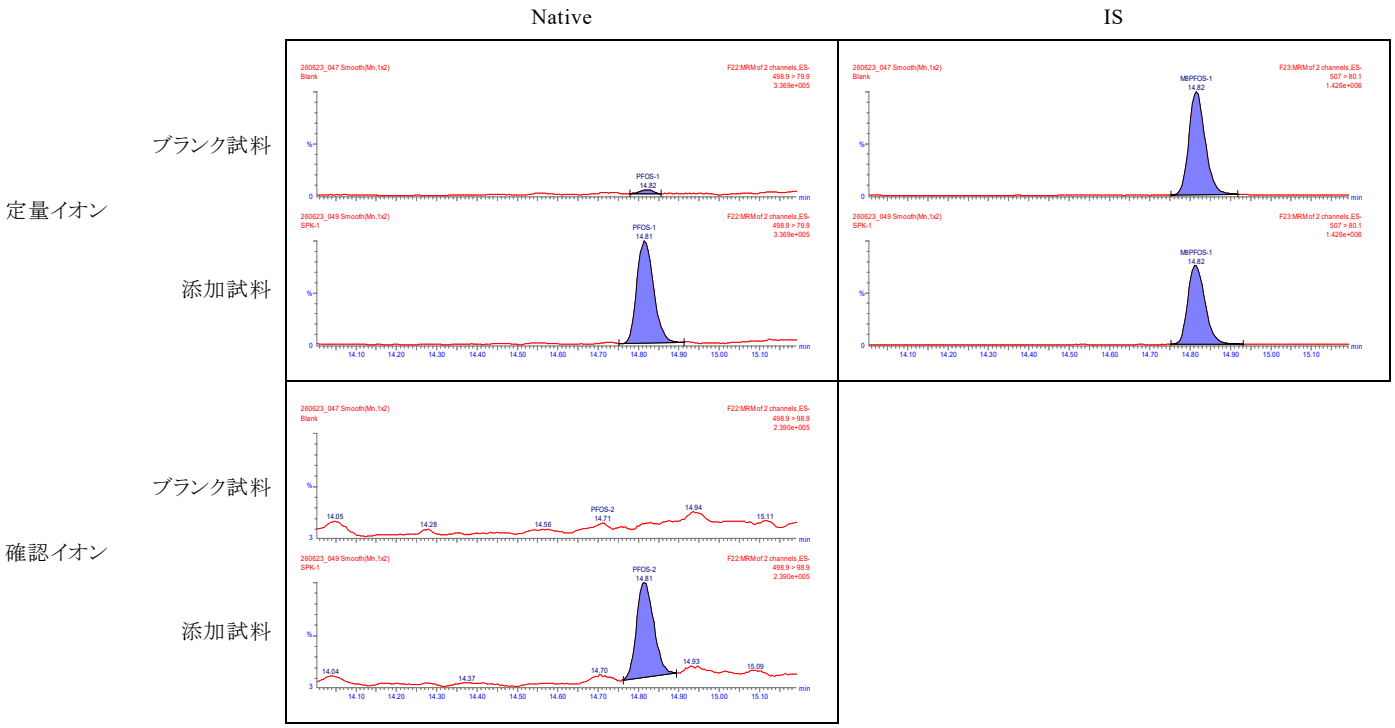


図 4 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (4 群)

PFOS



PFOA

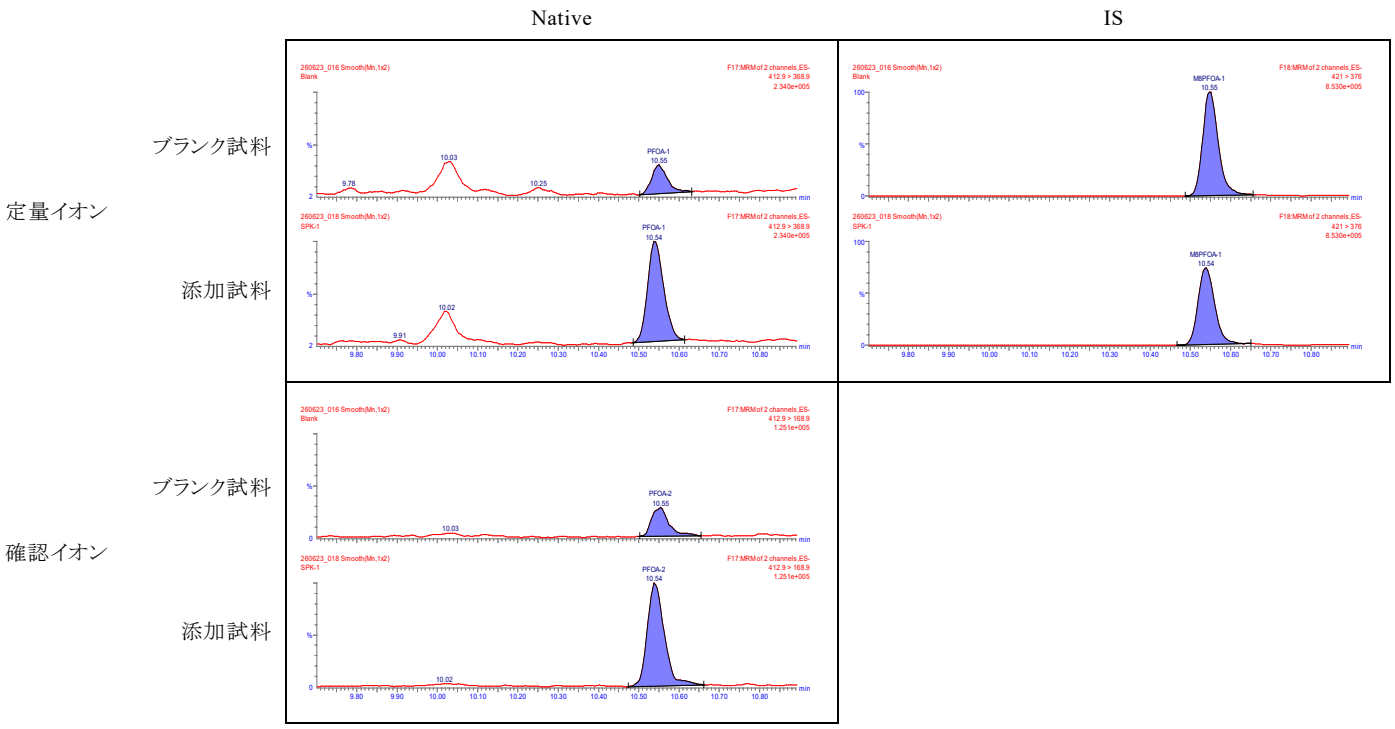
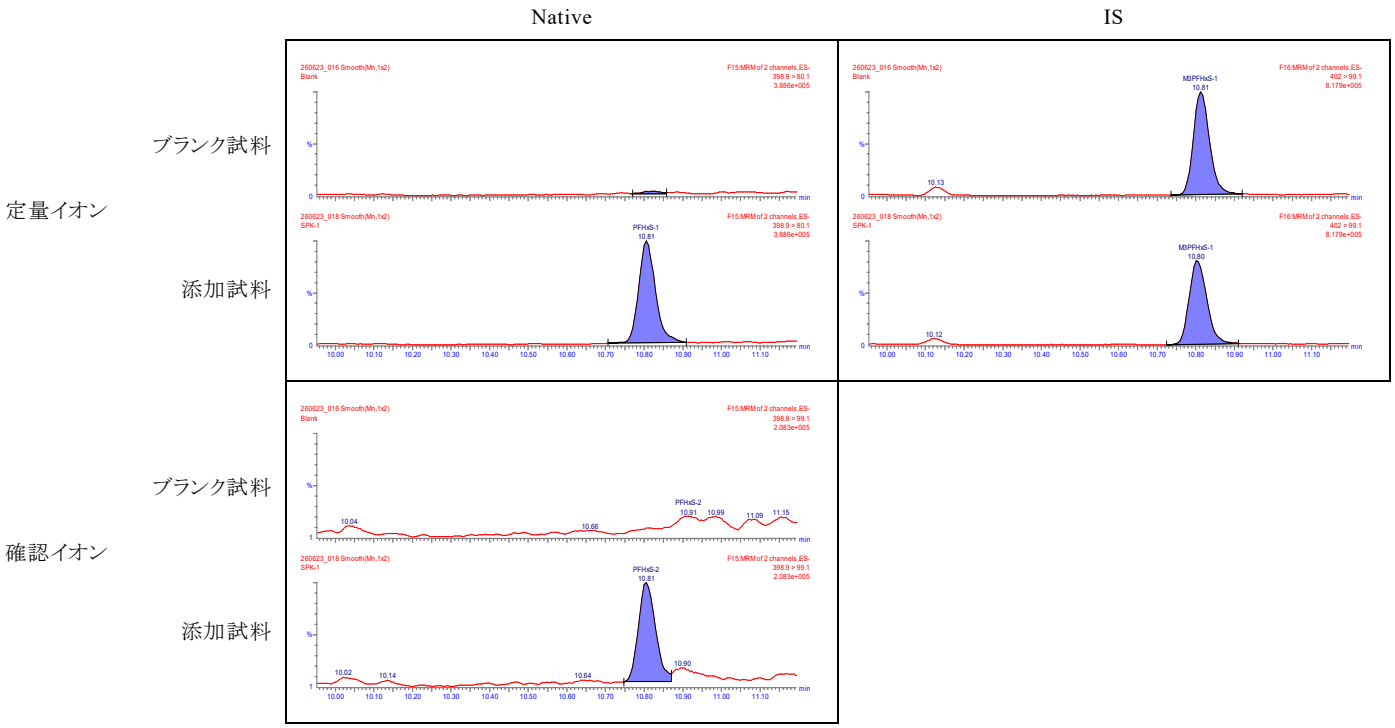


図 5　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (5 群)

PFHxS



PFNA

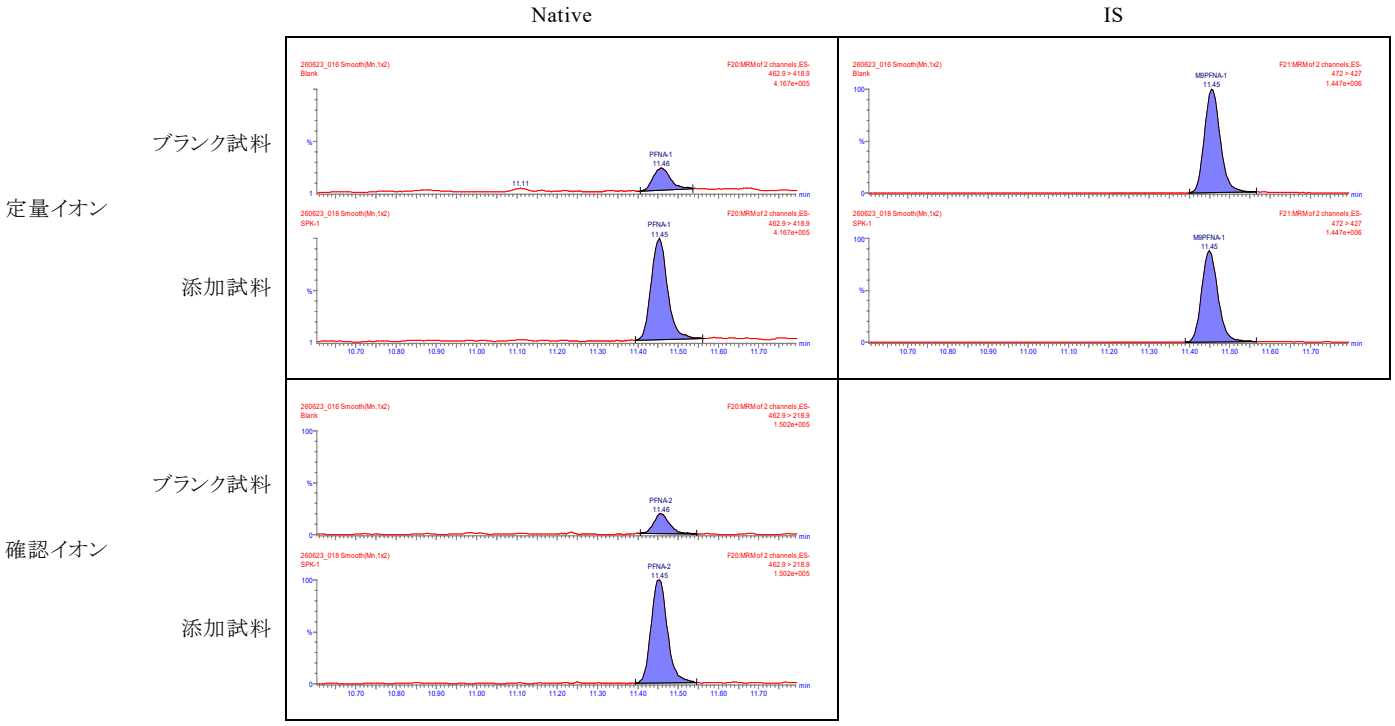
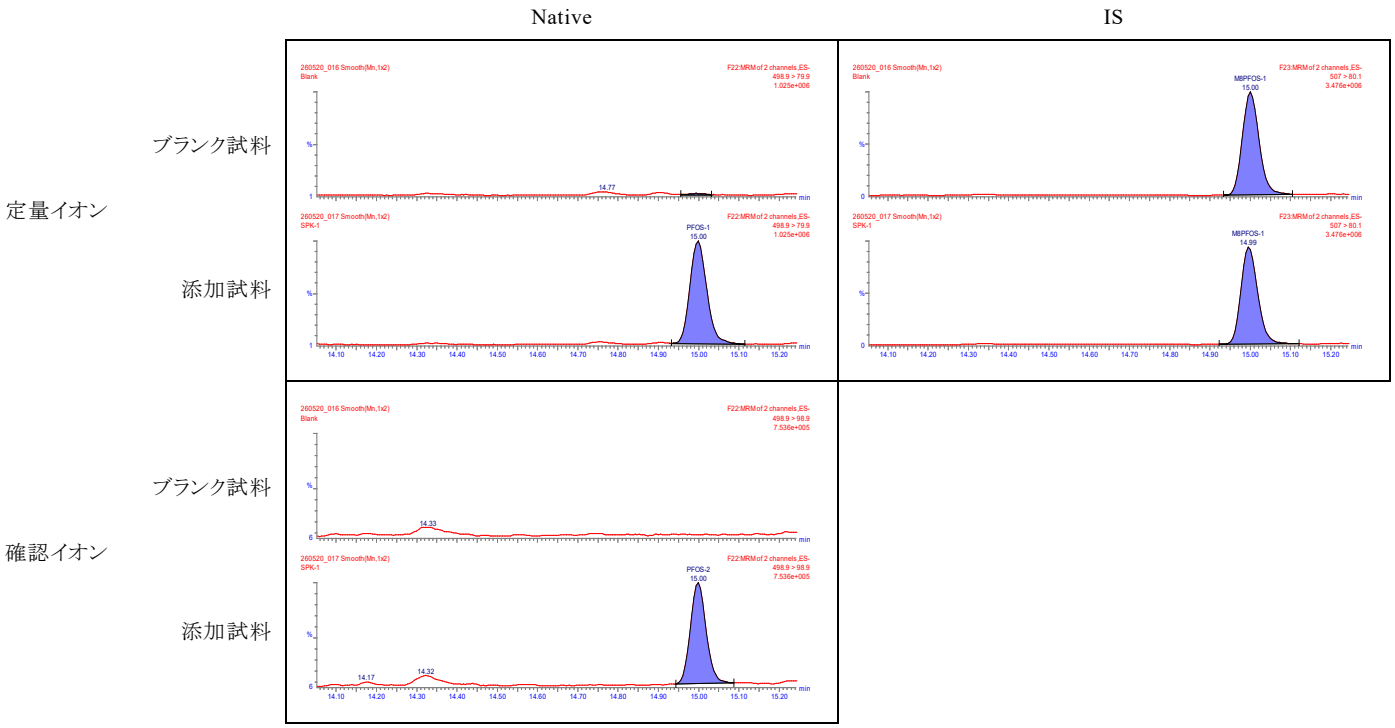


図 5 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (5 群)

PFOS



PFOA

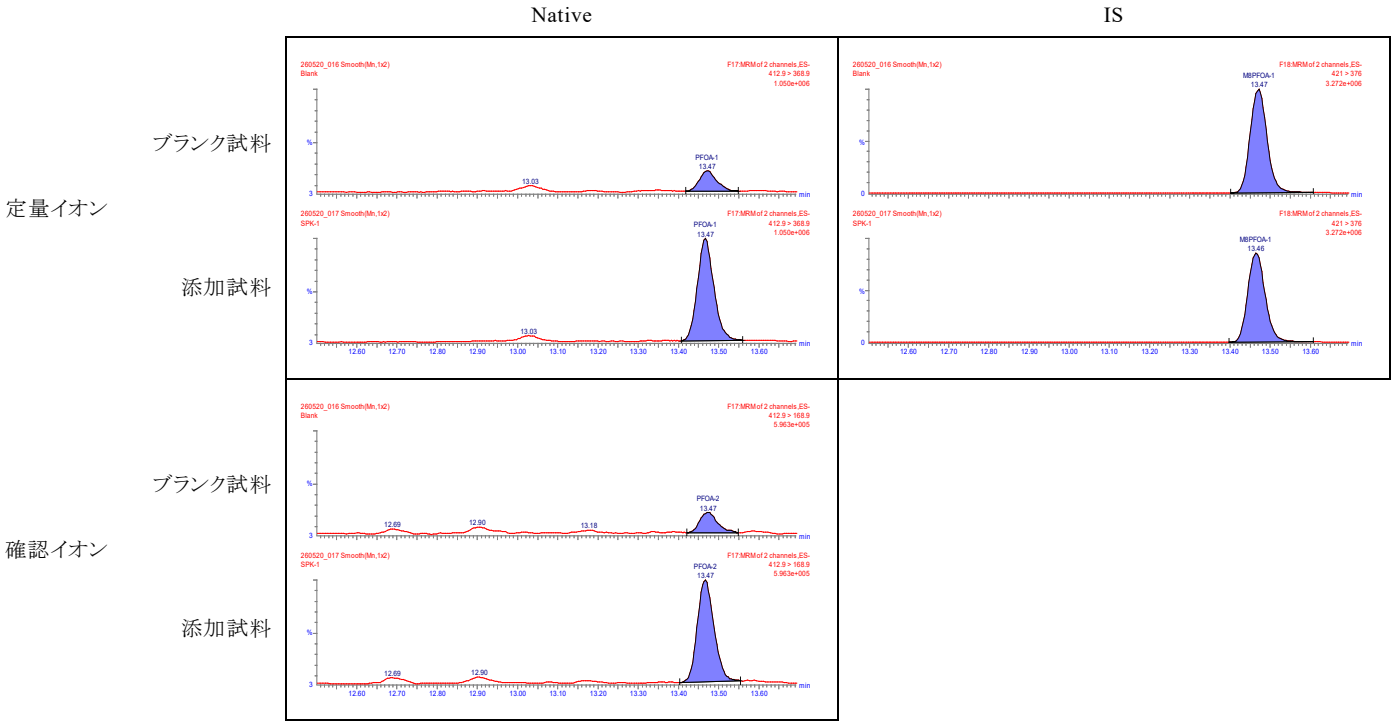
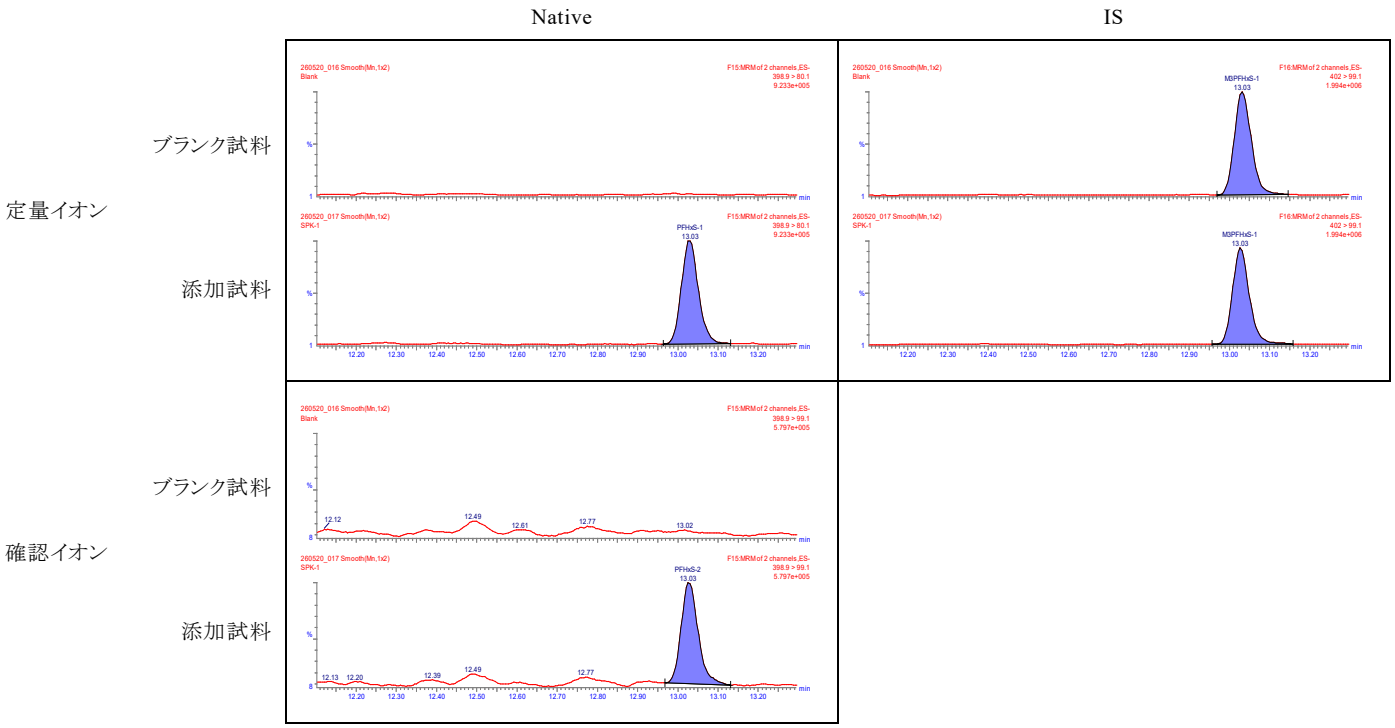


図 6　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (6 群)

PFHxS



PFNA

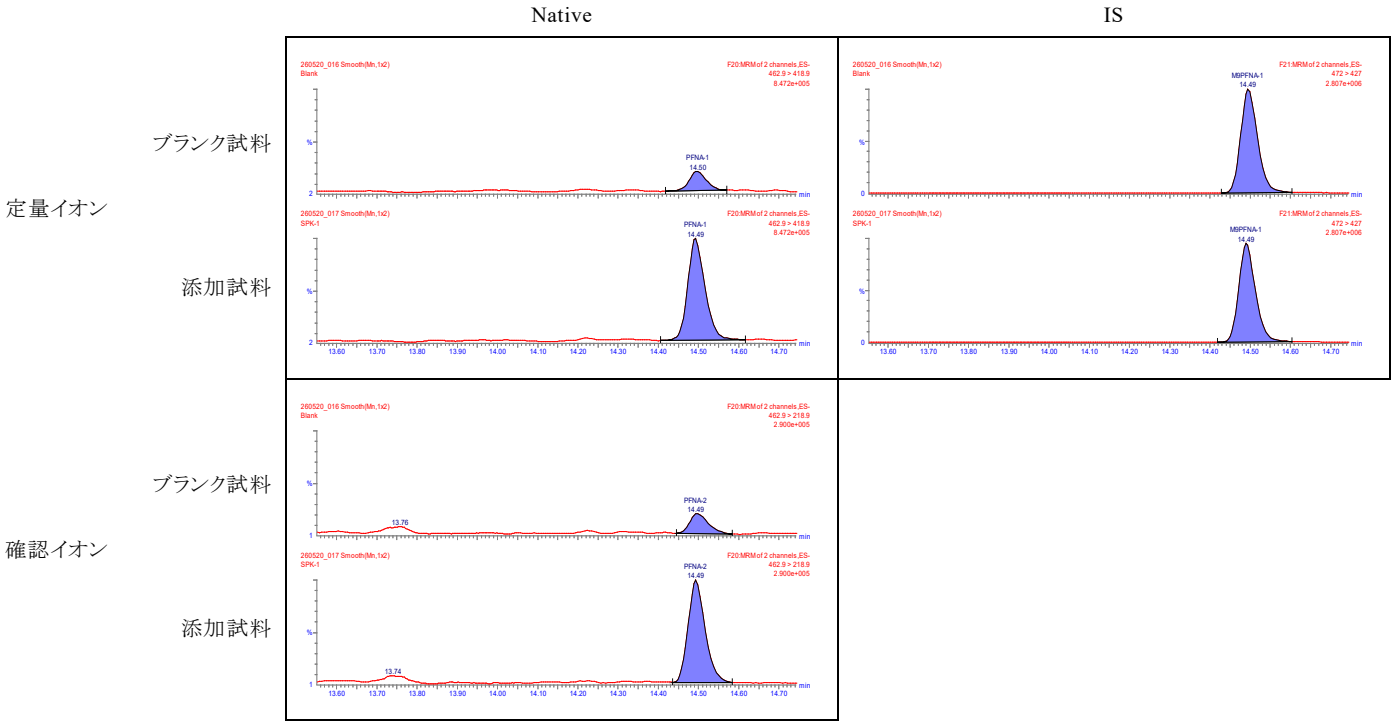
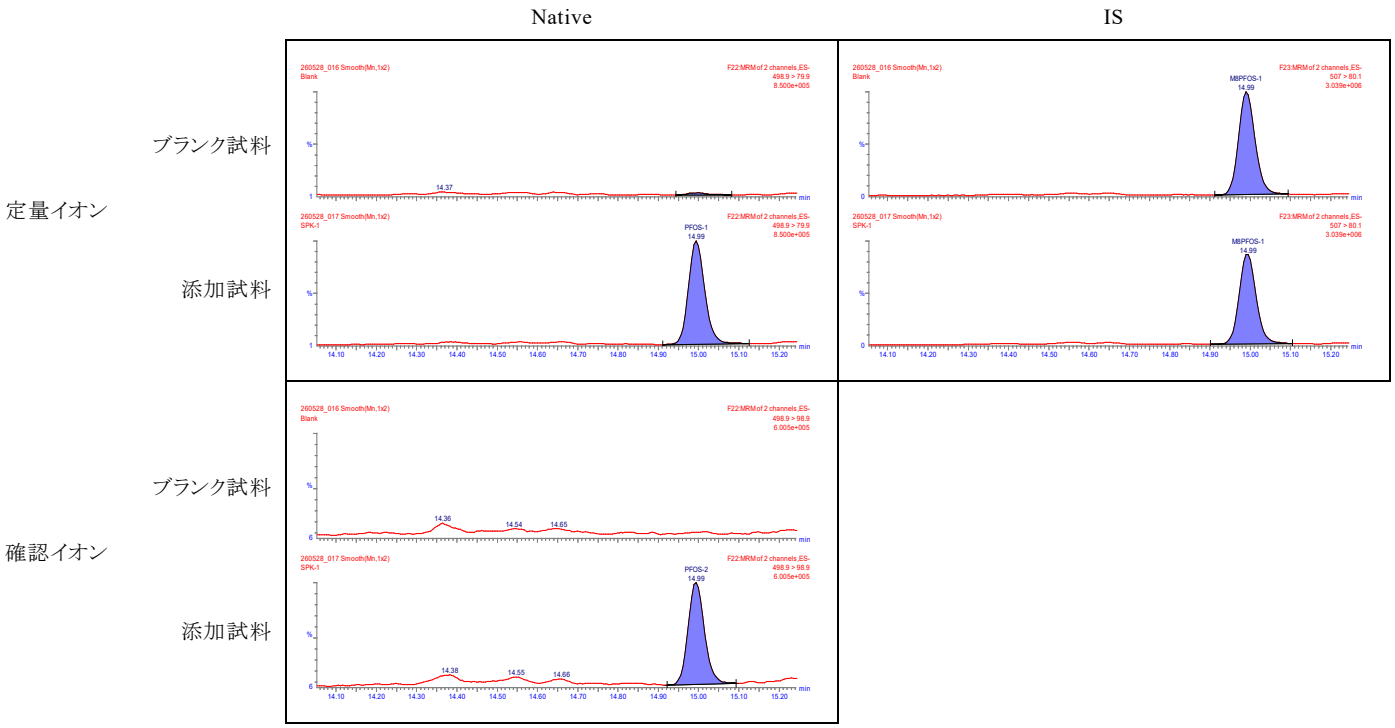


図 6 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (6 群)

PFOS



PFOA

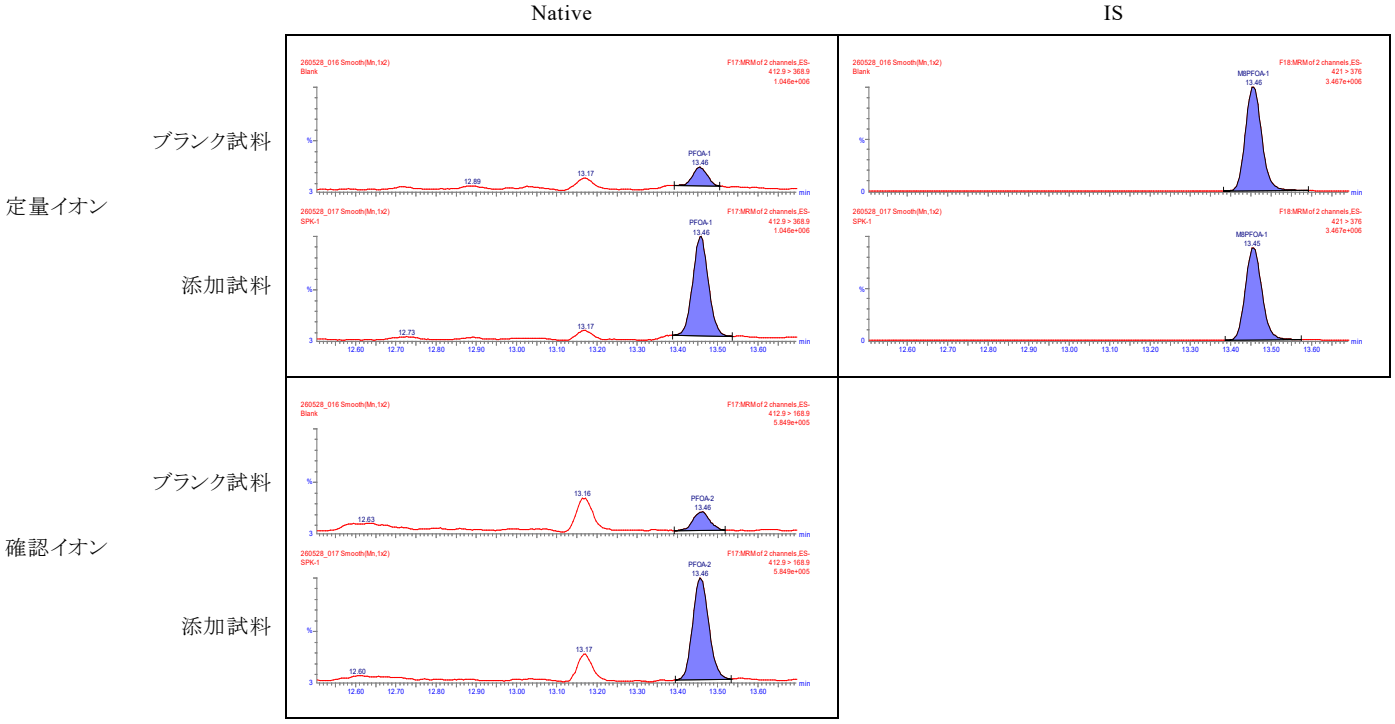
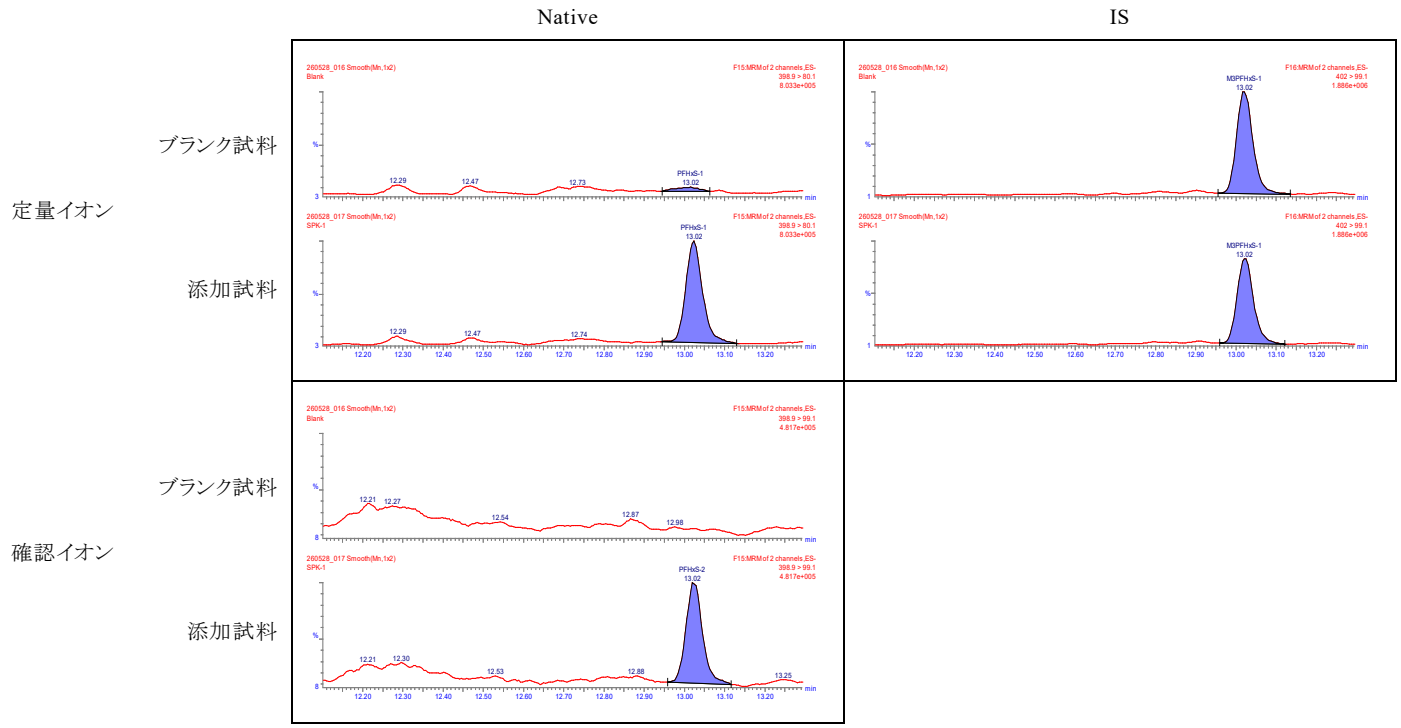


図 7　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (7 群)

PFHxS



PFNA

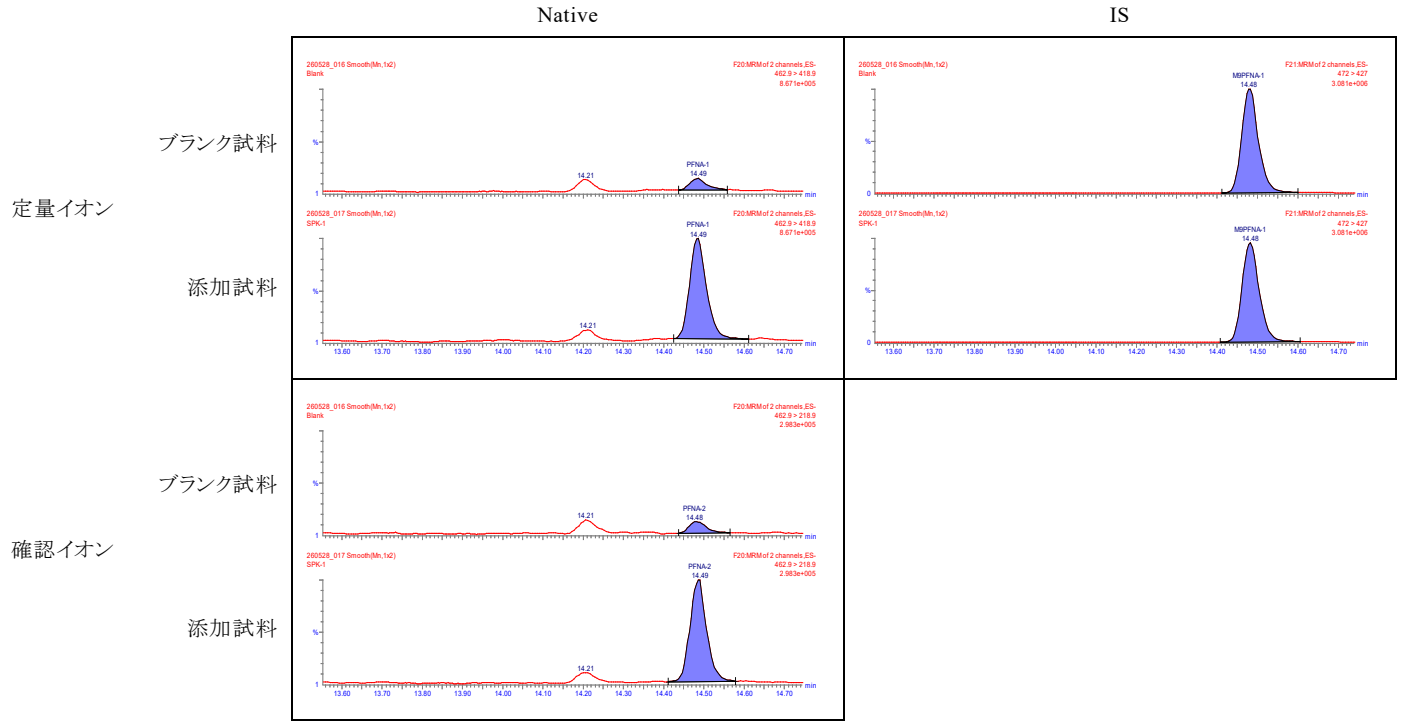
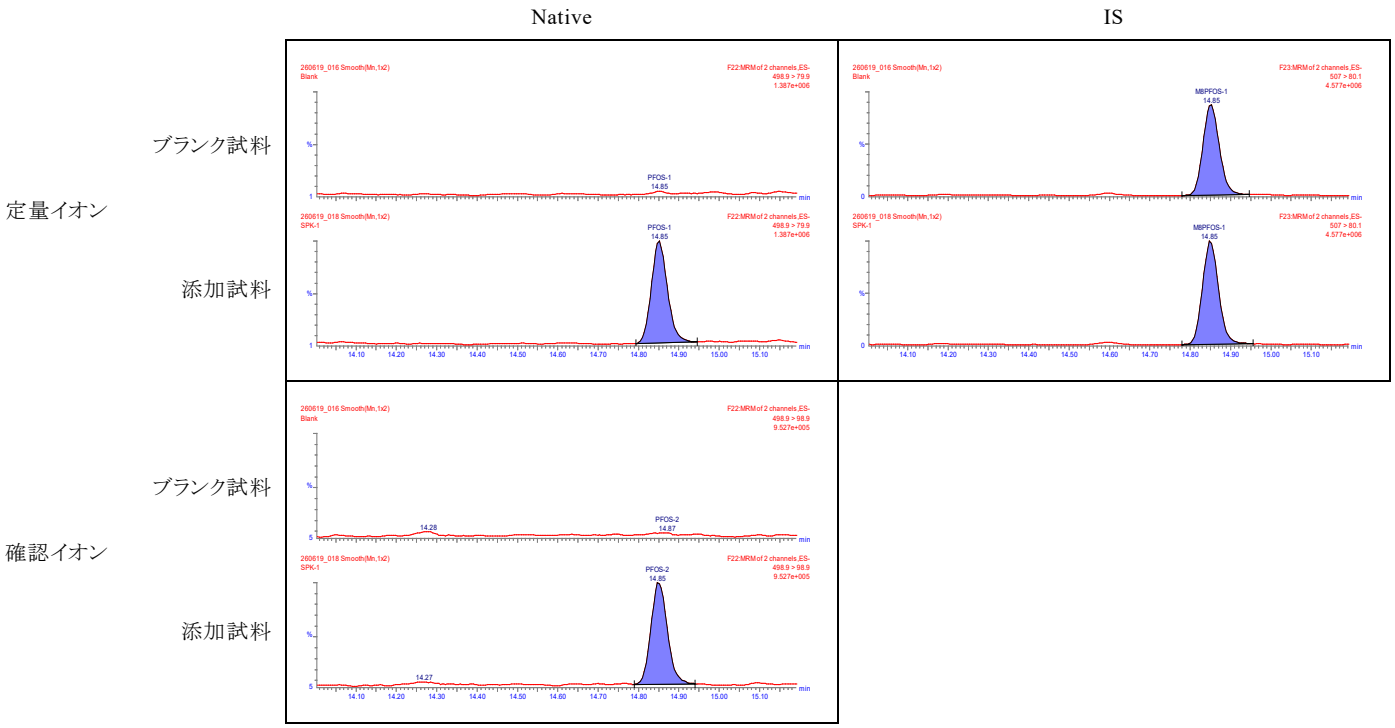


図 7 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (7群)

PFOS



PFOA

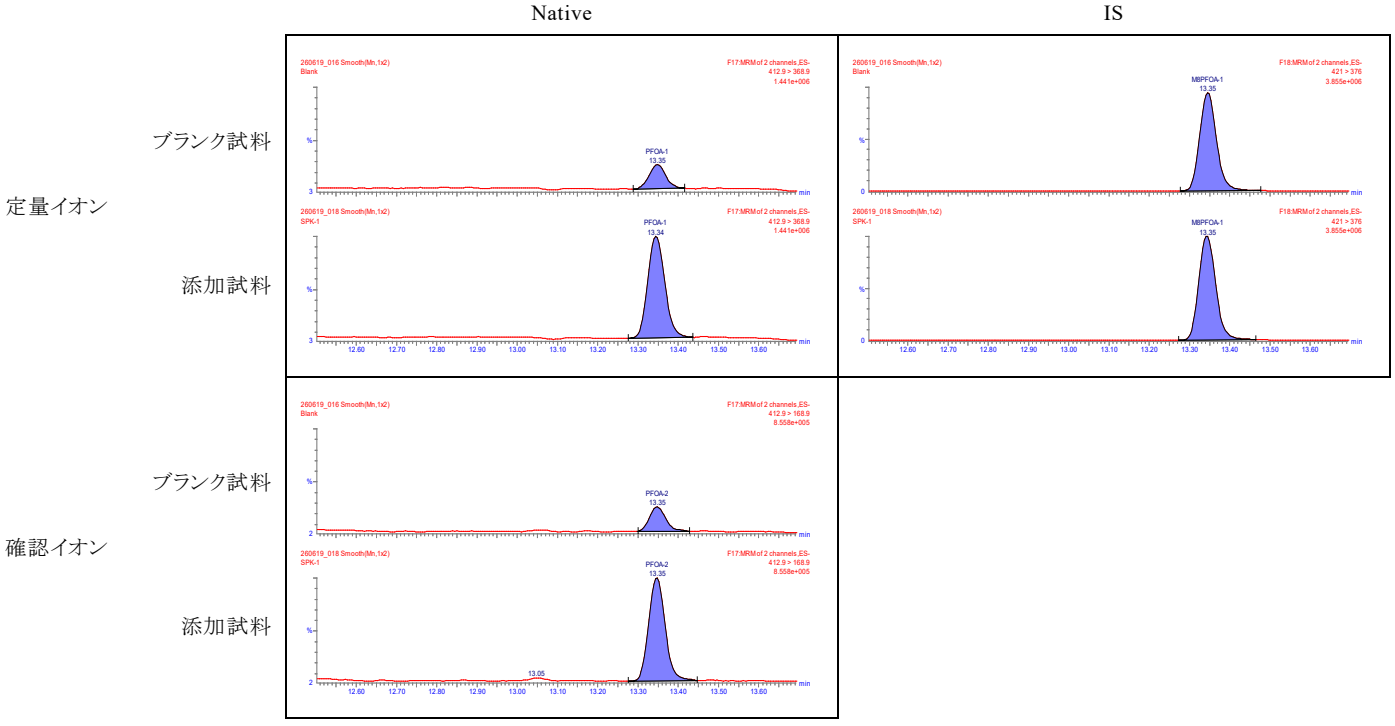
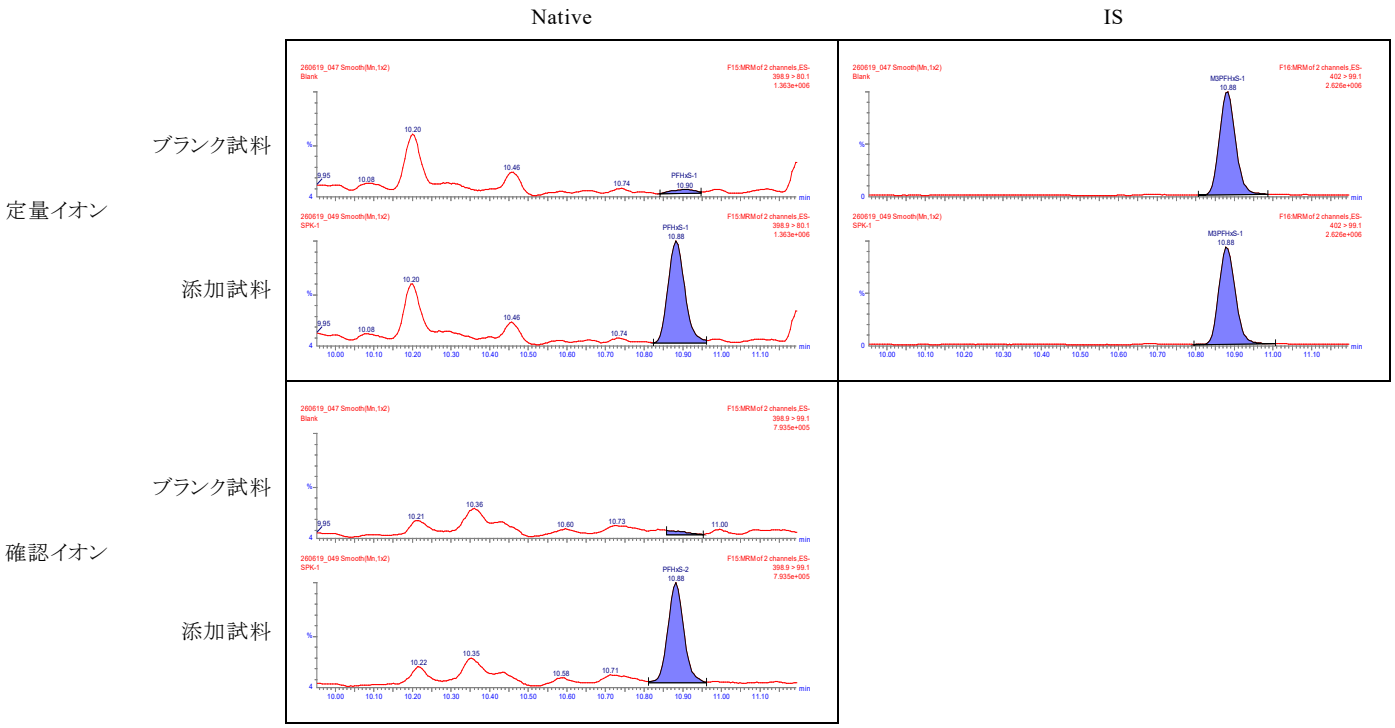


図 8　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (8 群)

PFHxS



PFNA

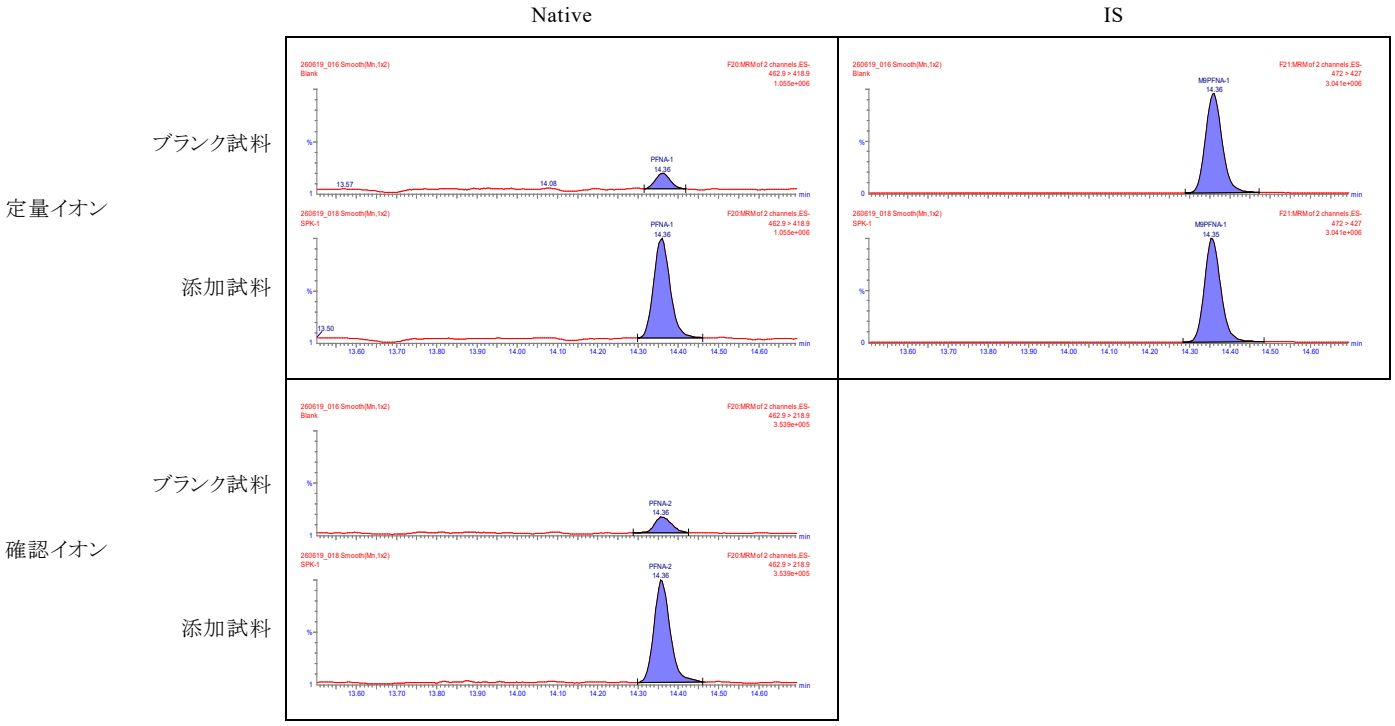
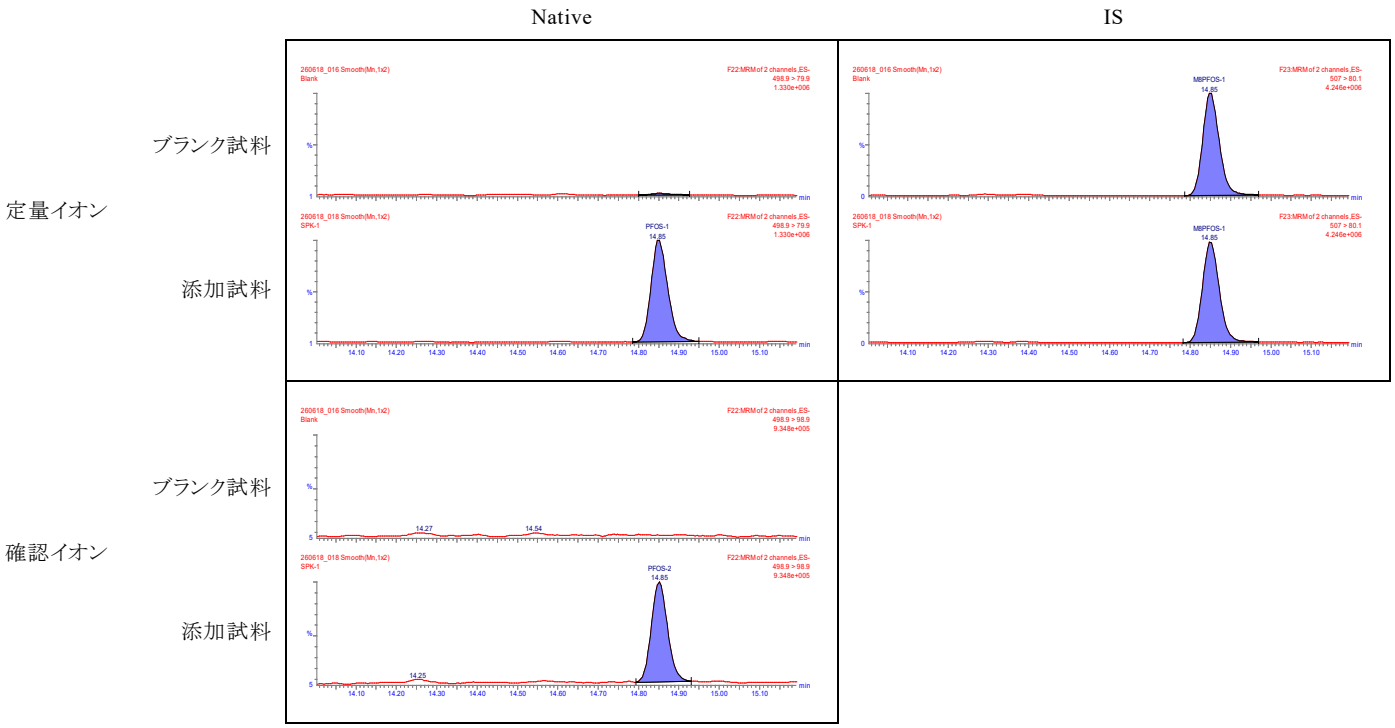


図 8 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (8 群)

PFOS



PFOA

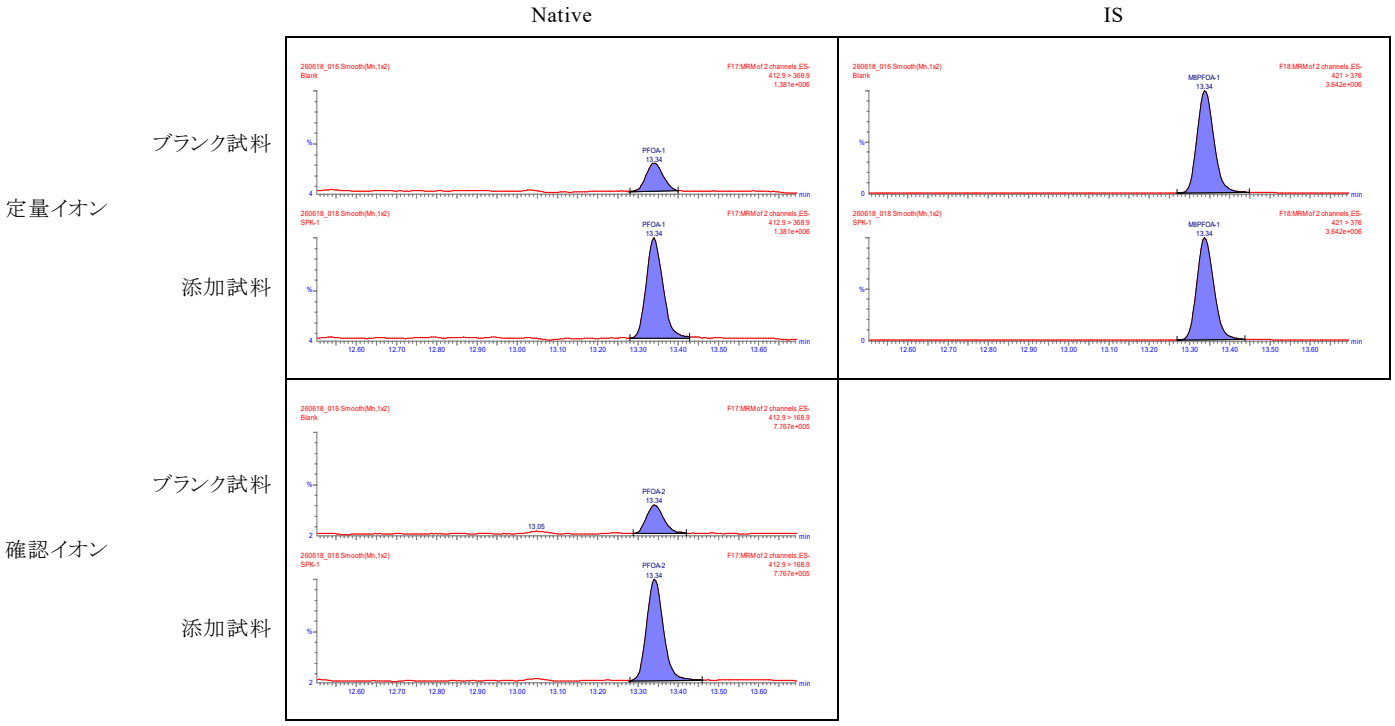
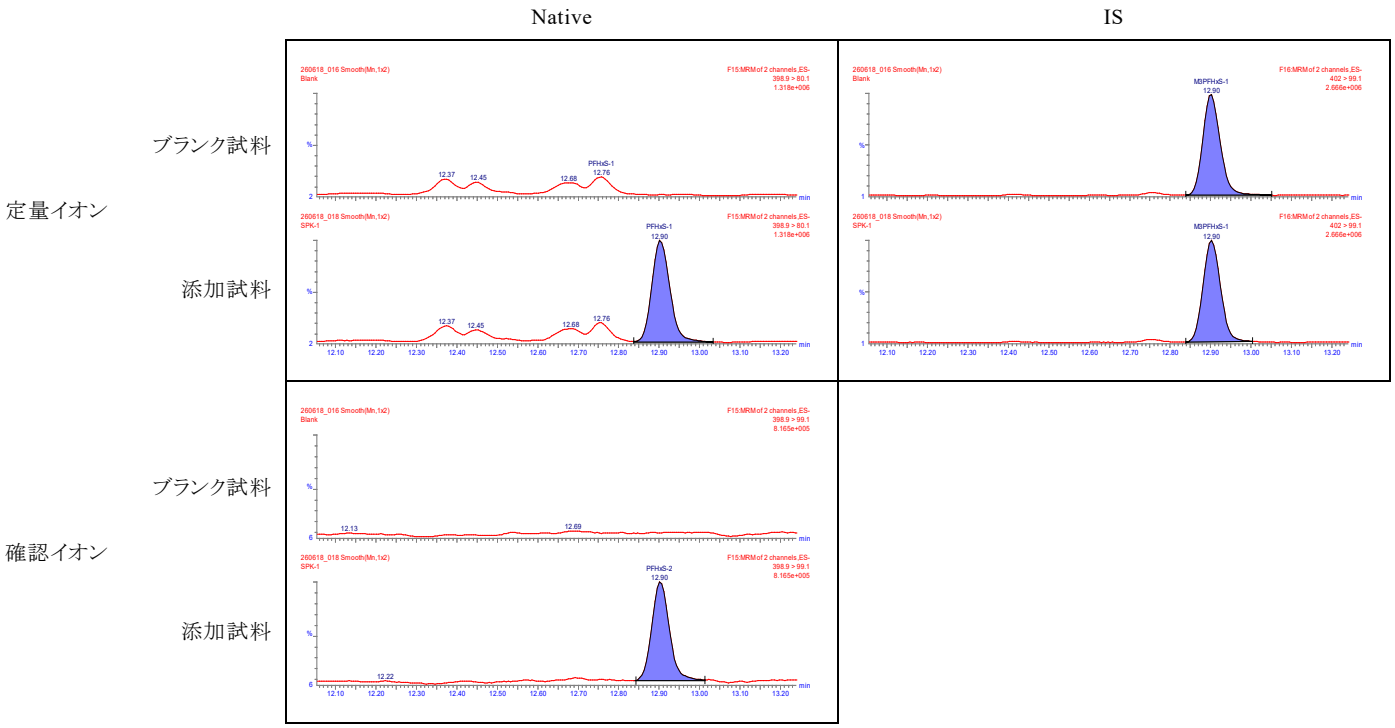


図 9　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (9 群)

PFHxS



PFNA

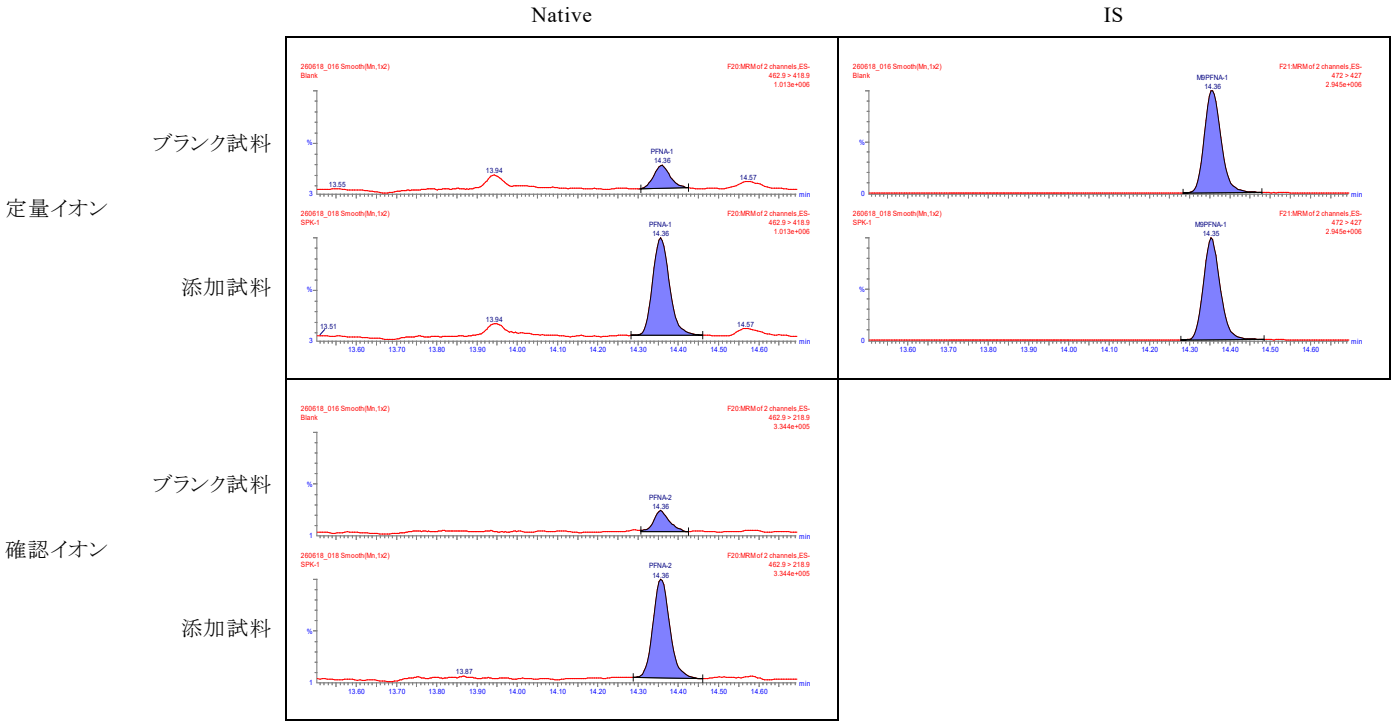
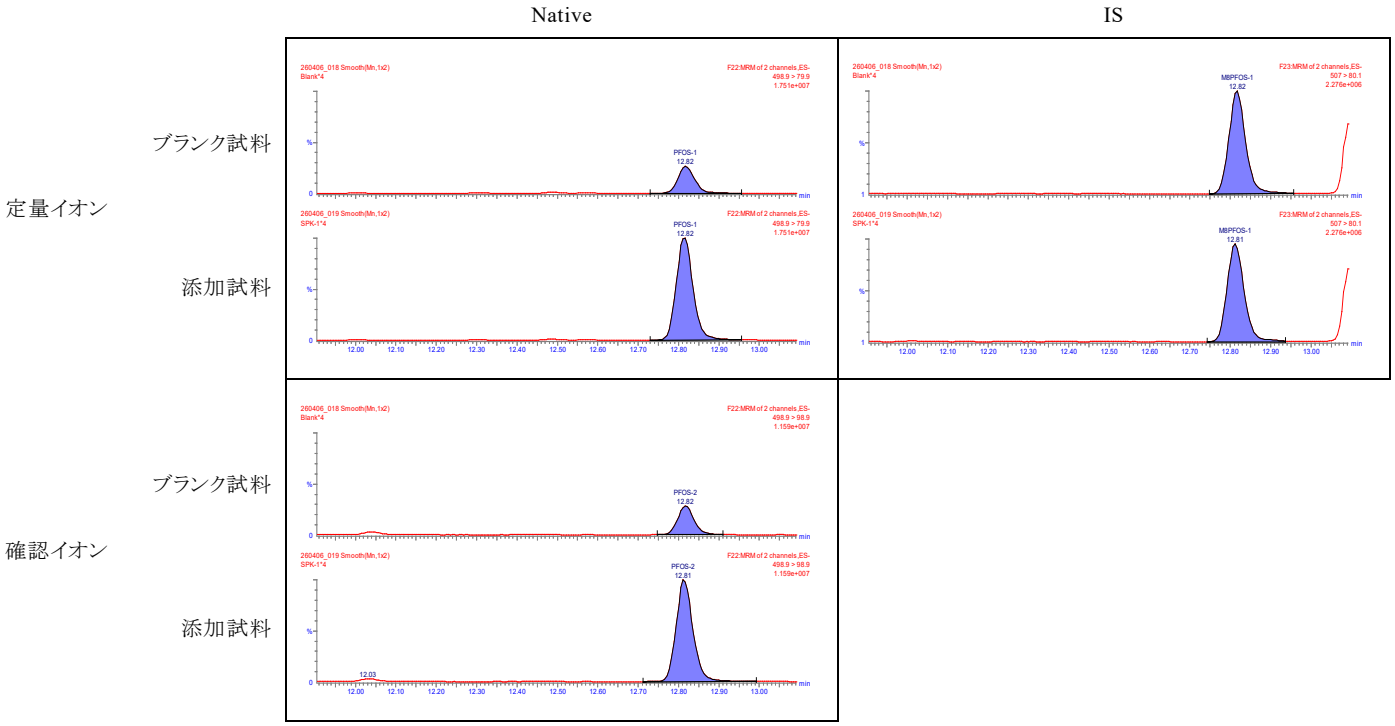


図 9 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (9 群)

PFOS



PFOA

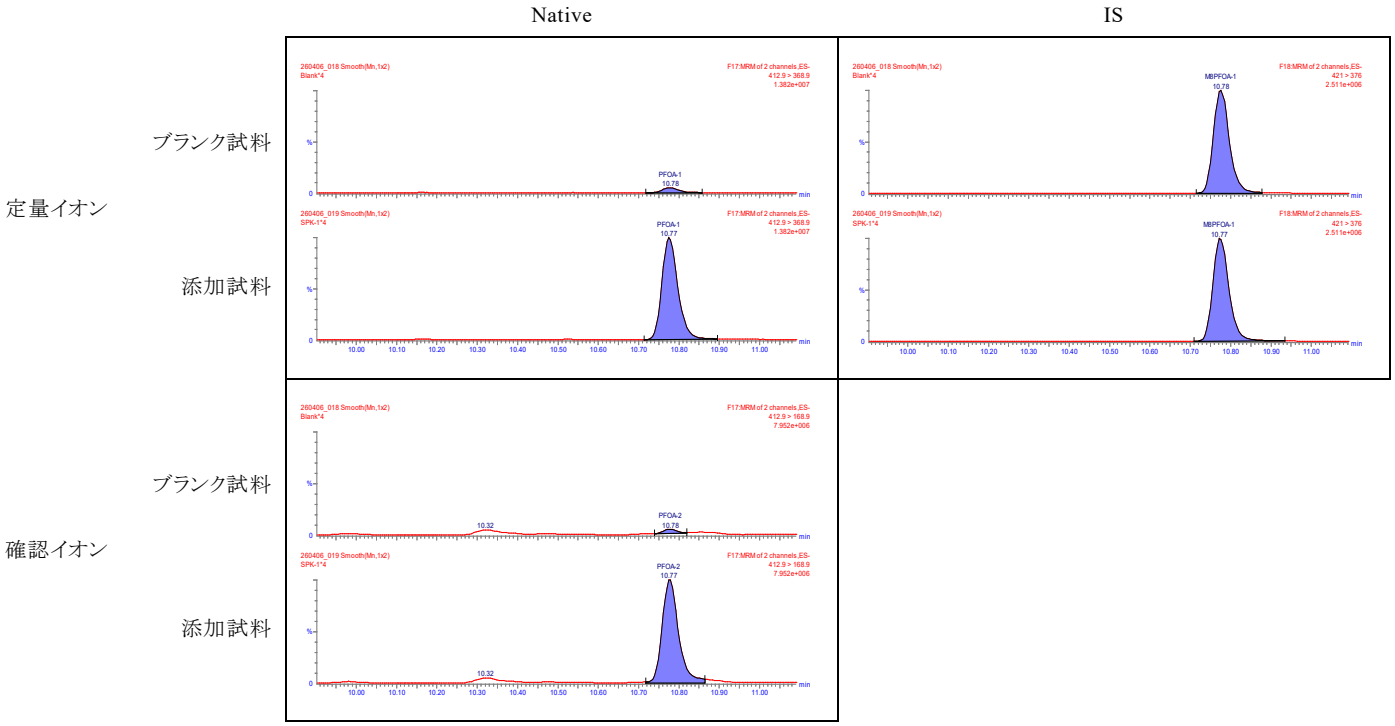
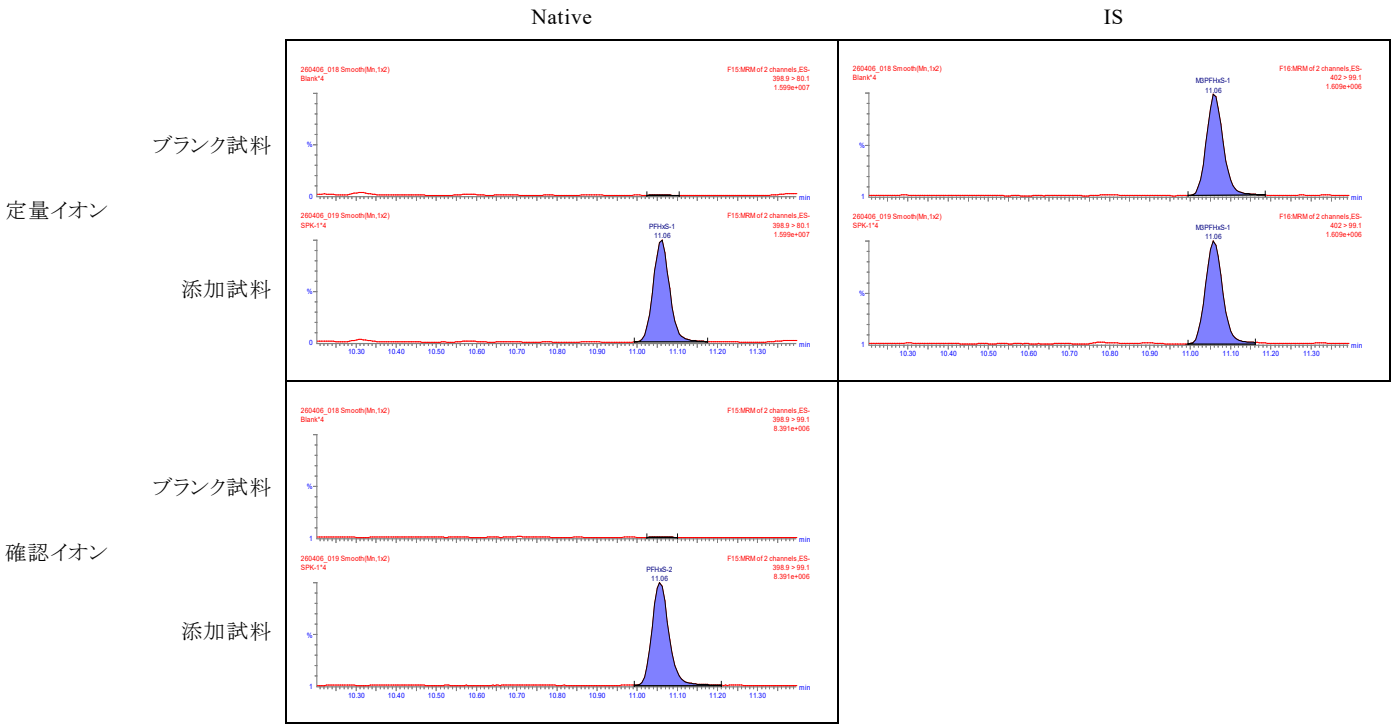


図 10　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (10 群)

PFHxS



PFNA

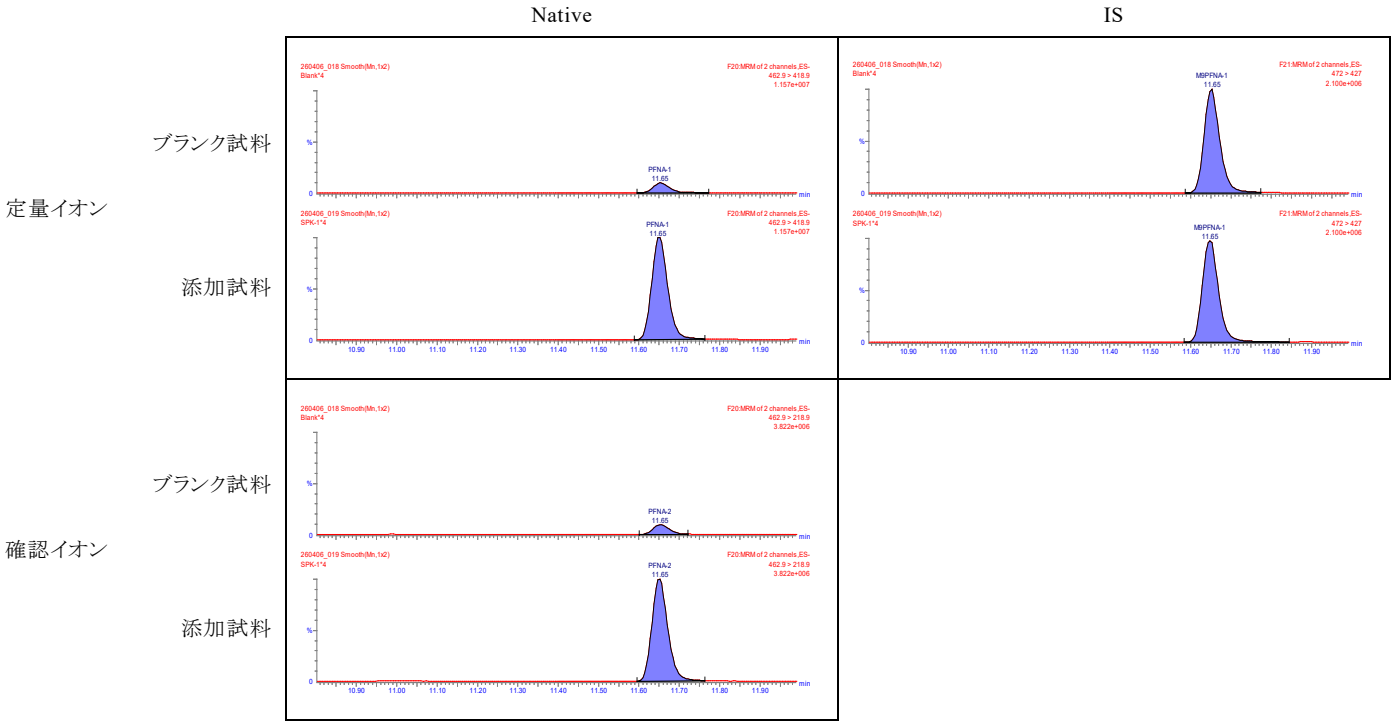
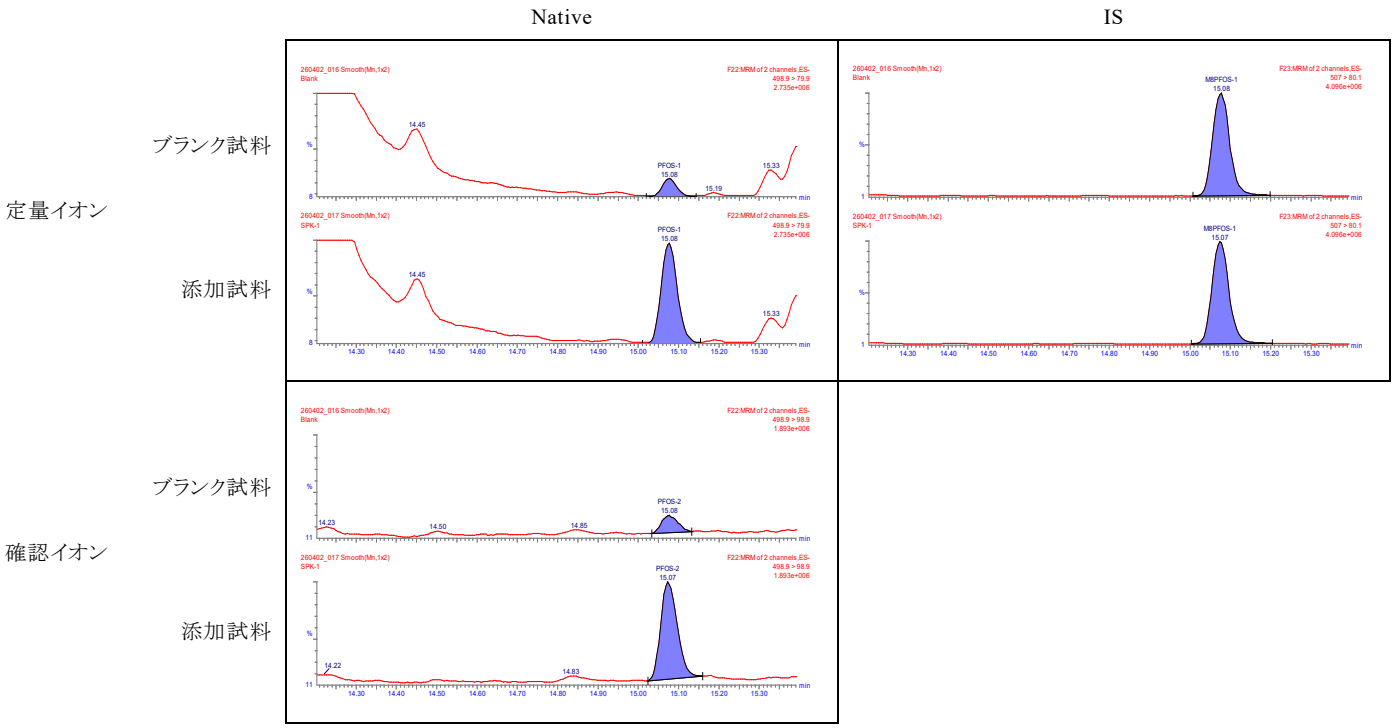


図 10 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (10 群)

PFOS



PFOA

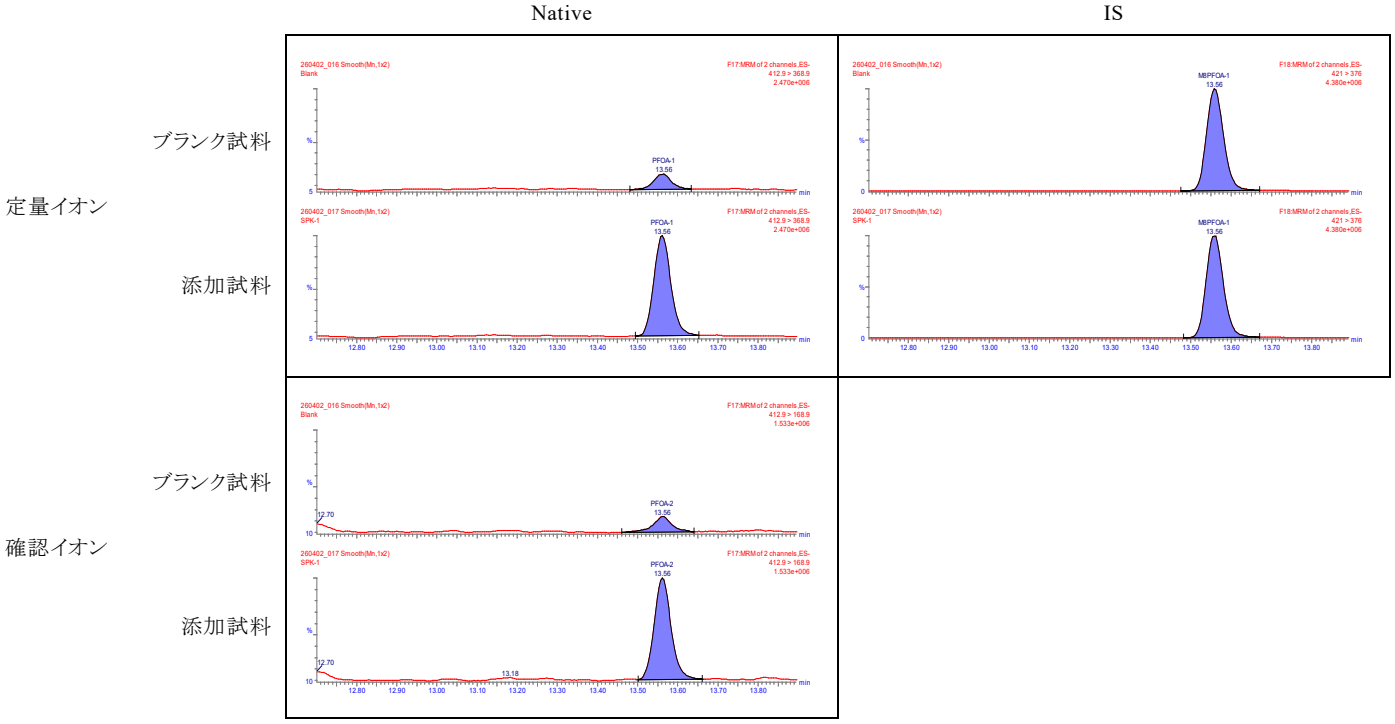
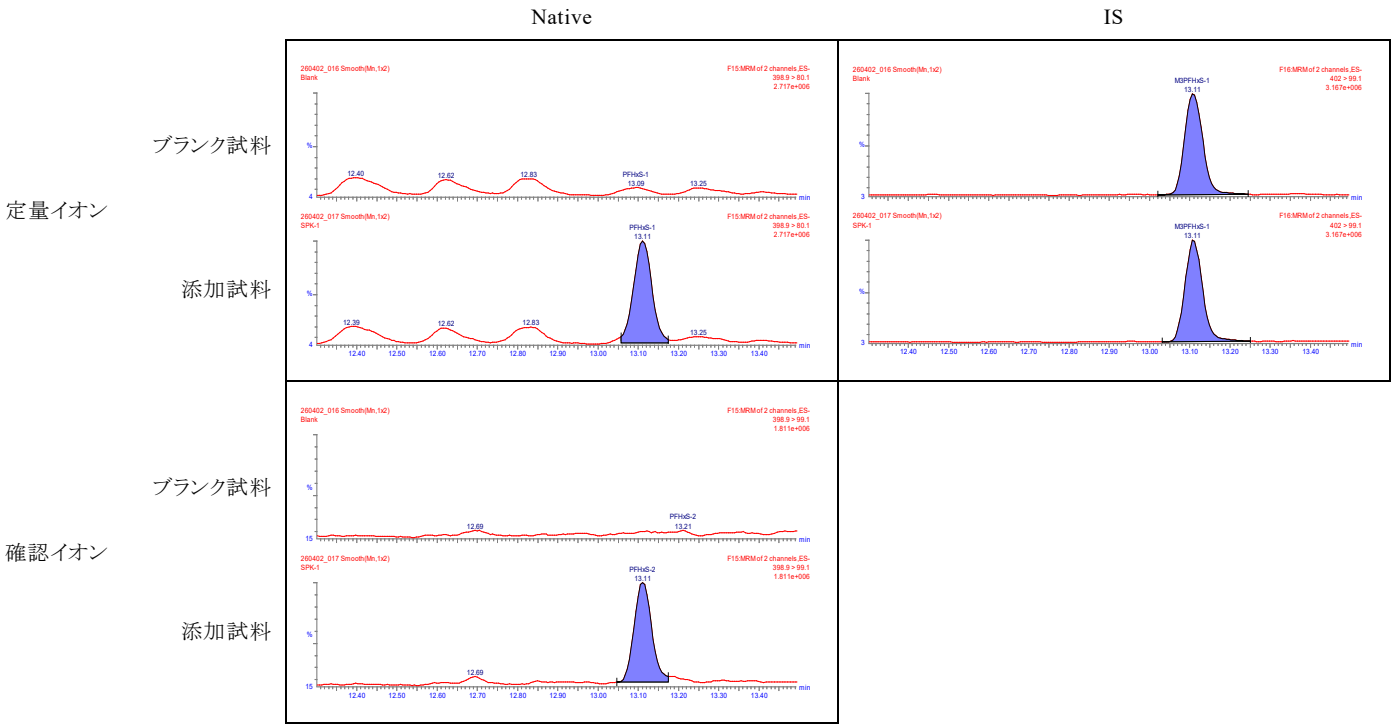


図 11　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (11 群)

PFHxS



PFNA

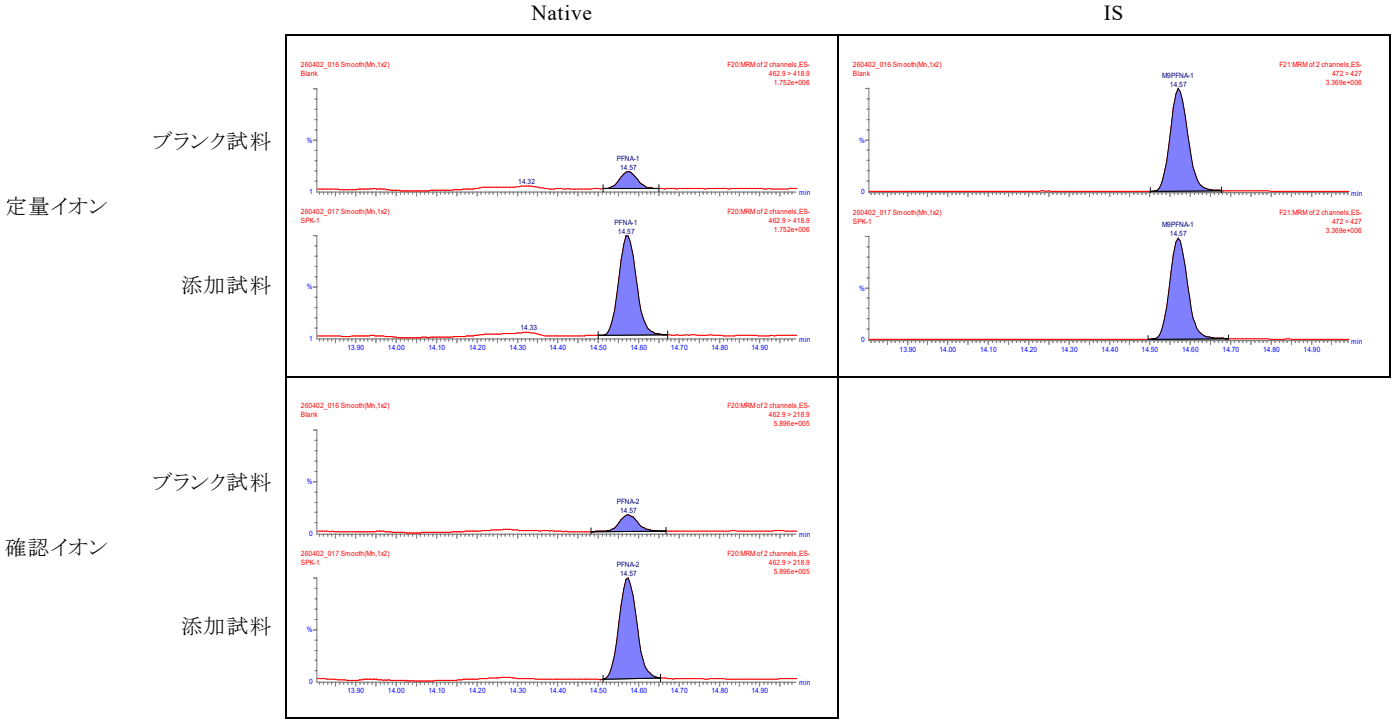
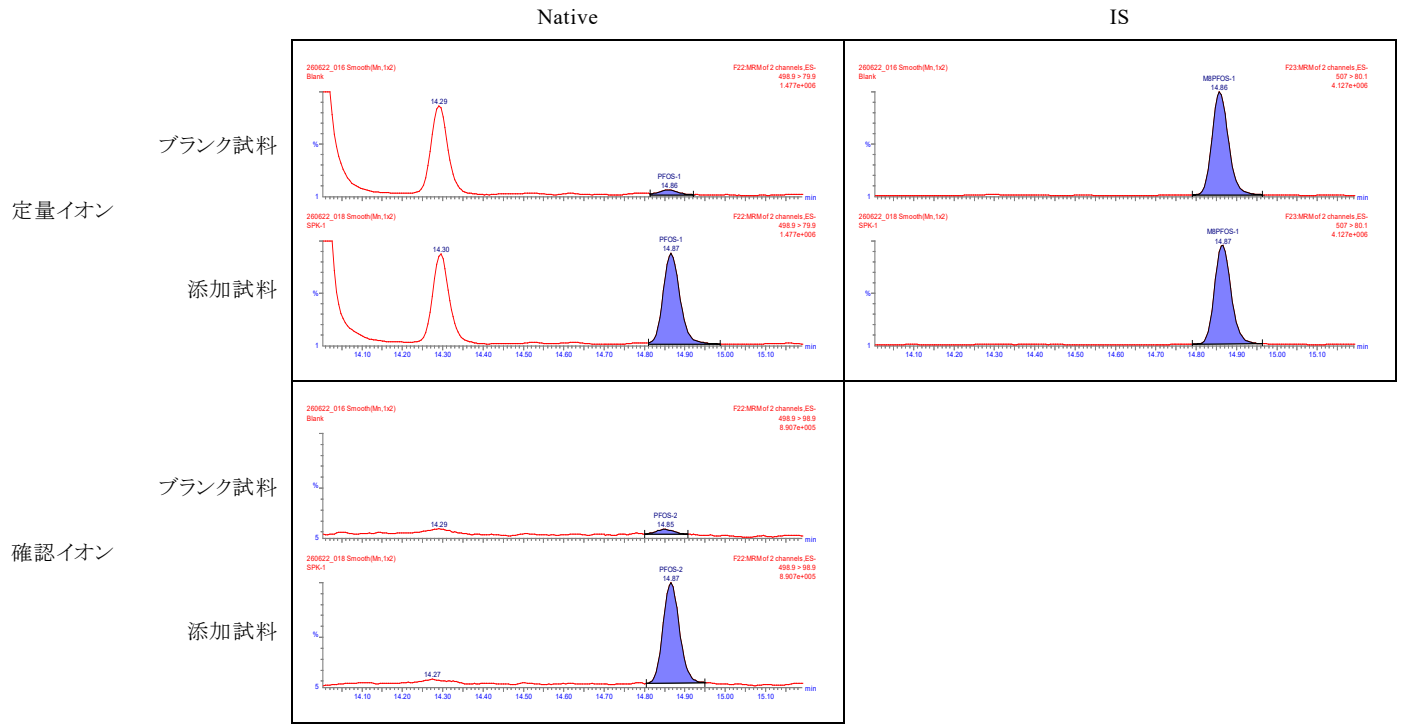


図 11 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (11 群)

PFOS



PFOA

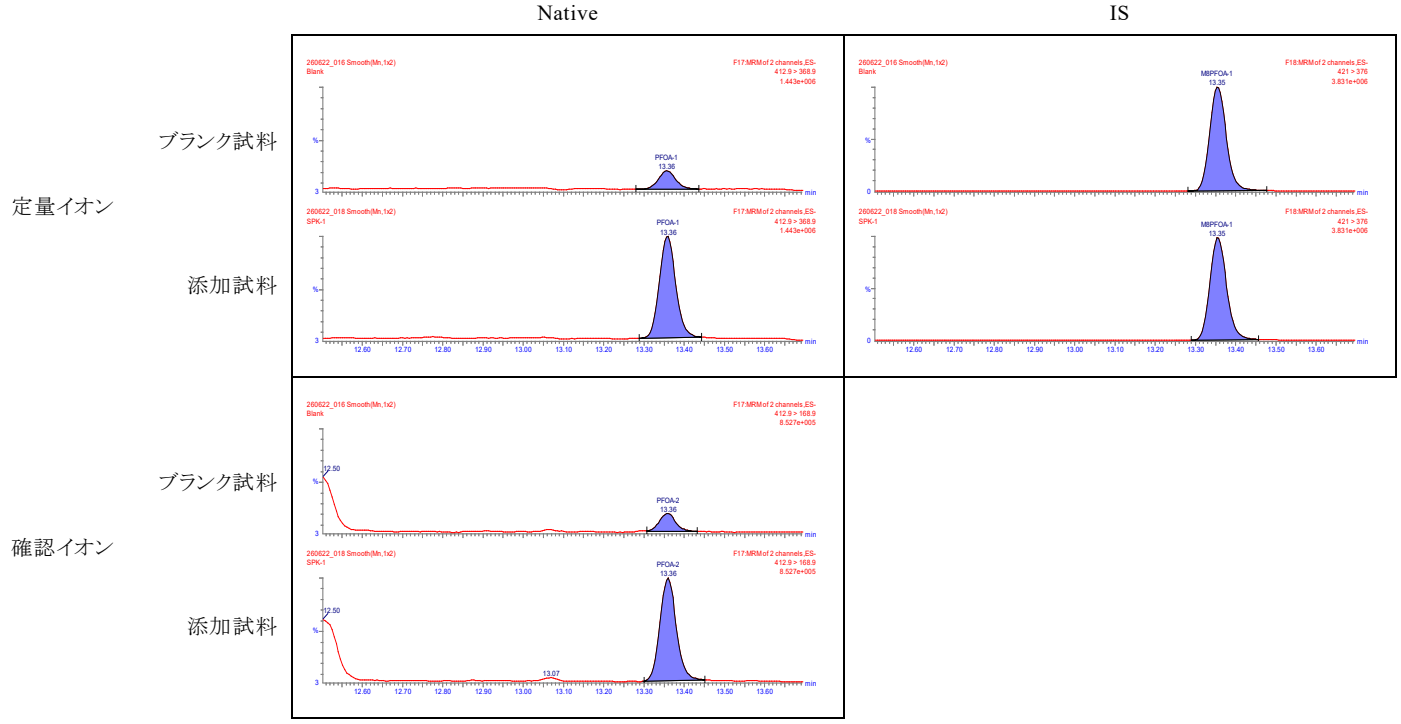
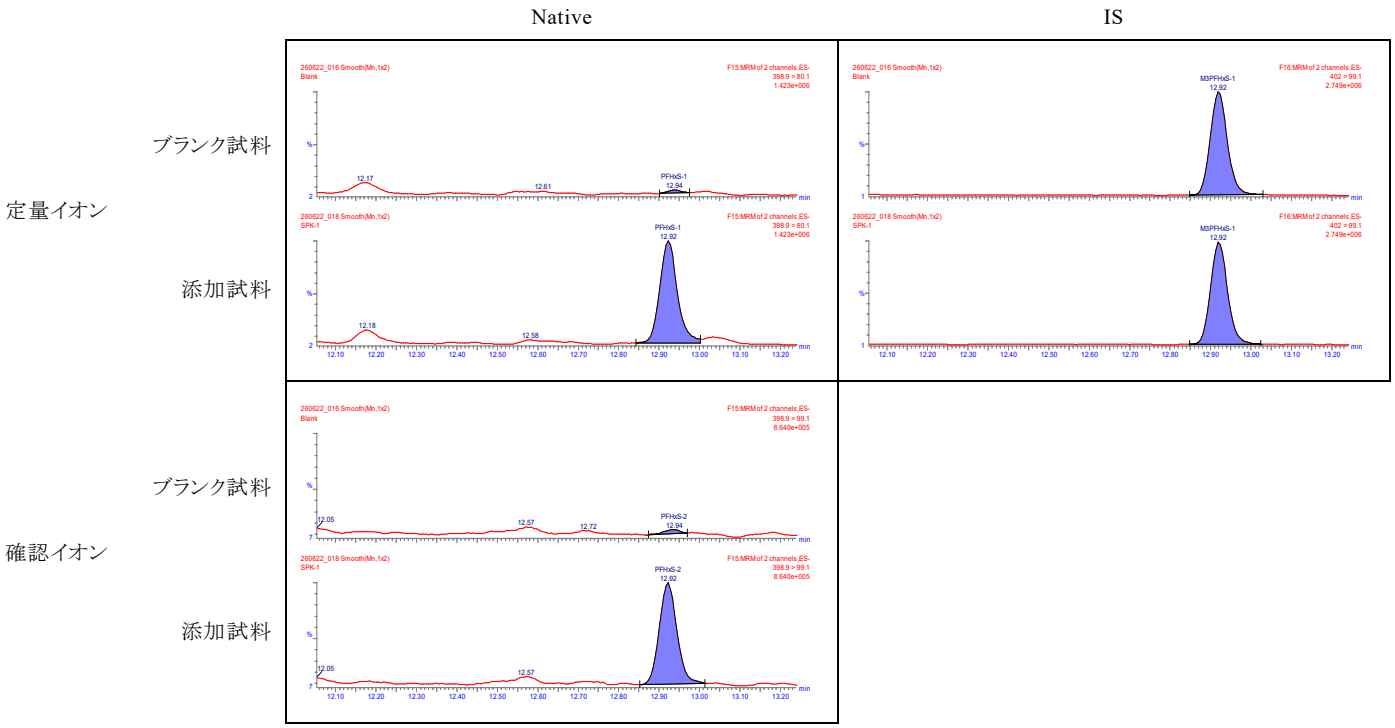


図 12　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (12 群)

PFHxS



PFNA

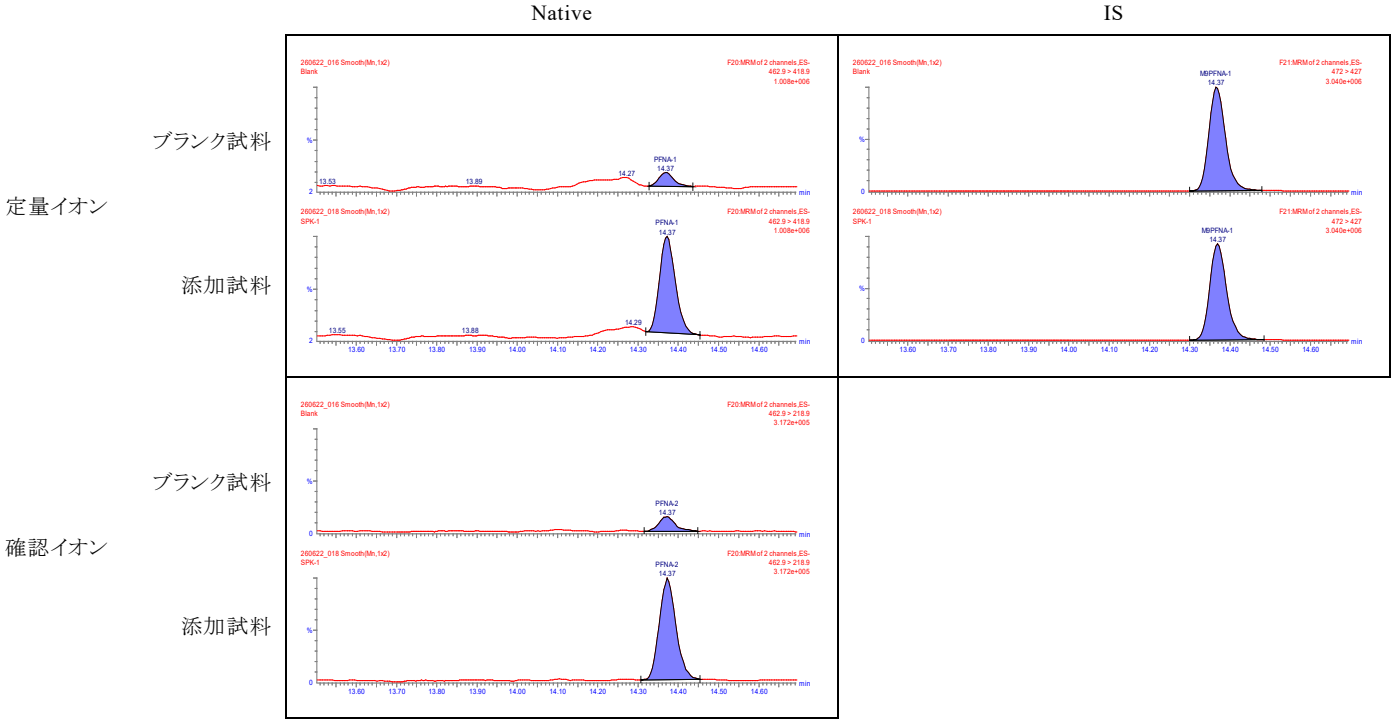
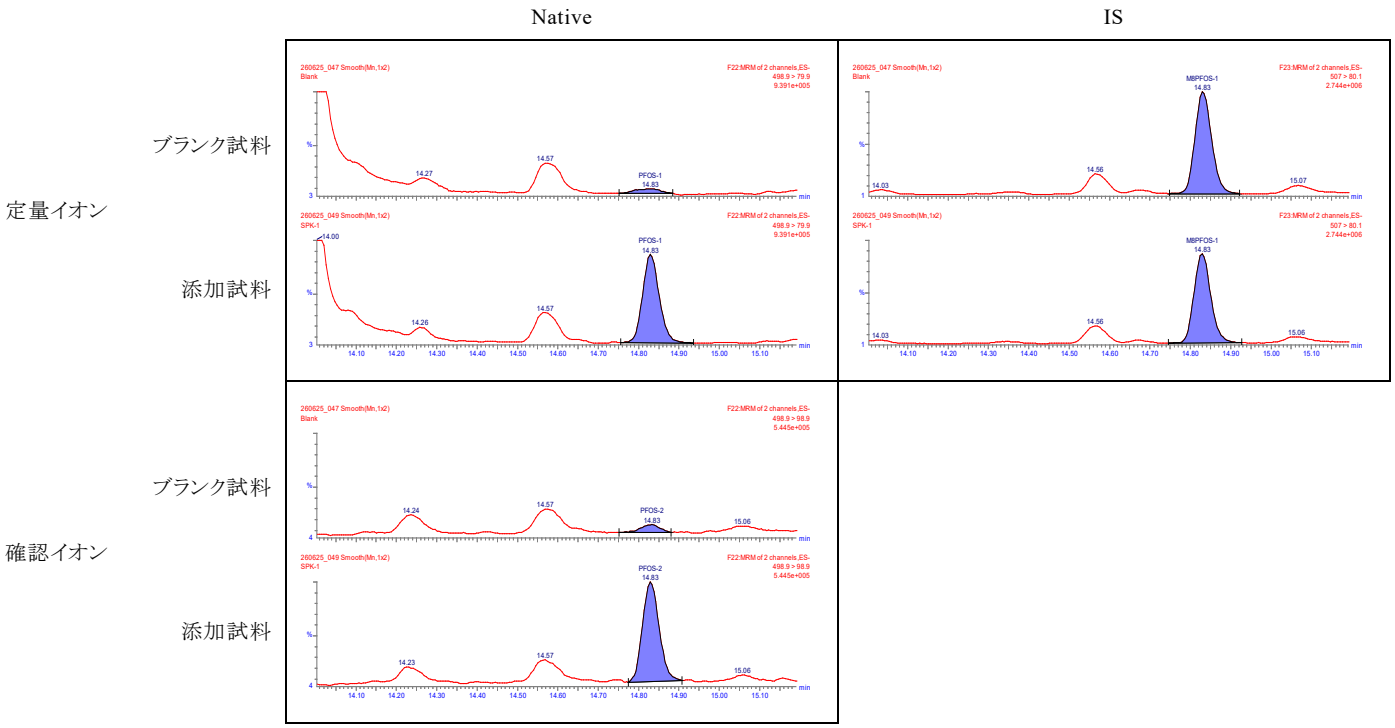


図 12 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (12 群)

PFOS



PFOA

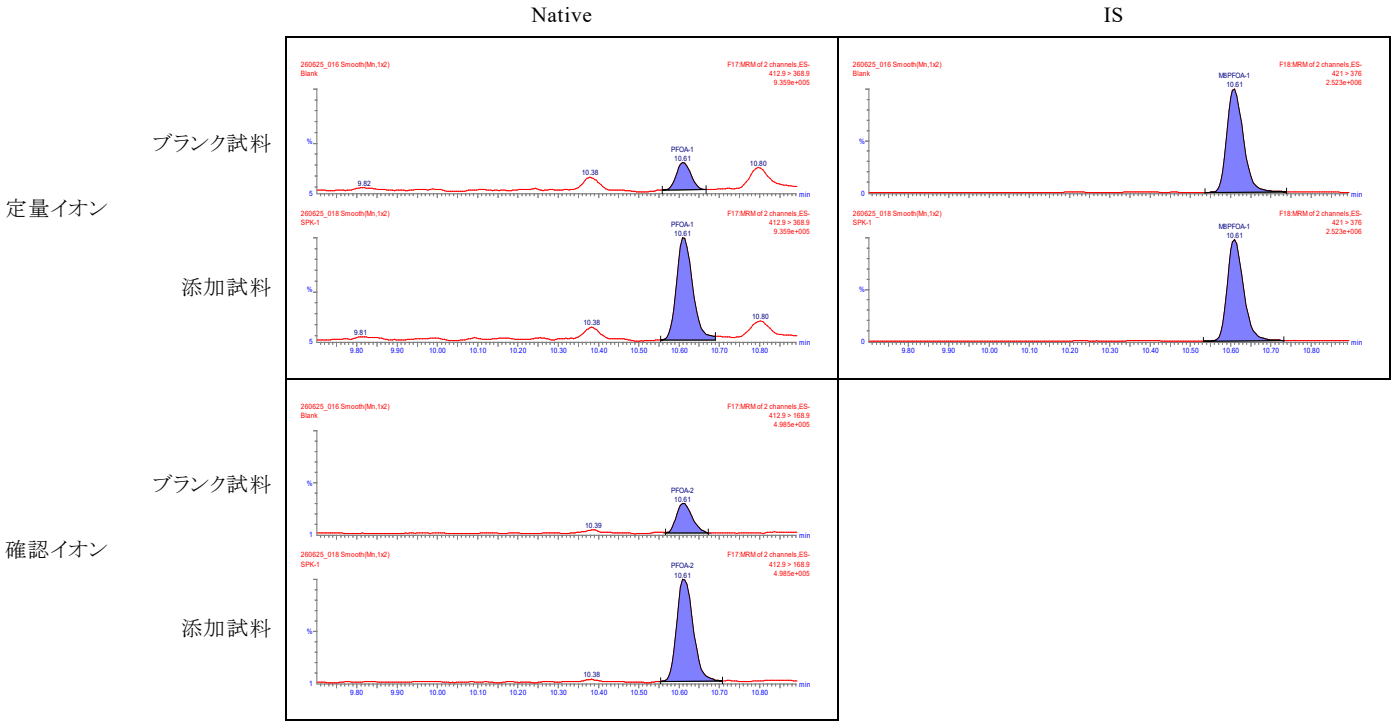
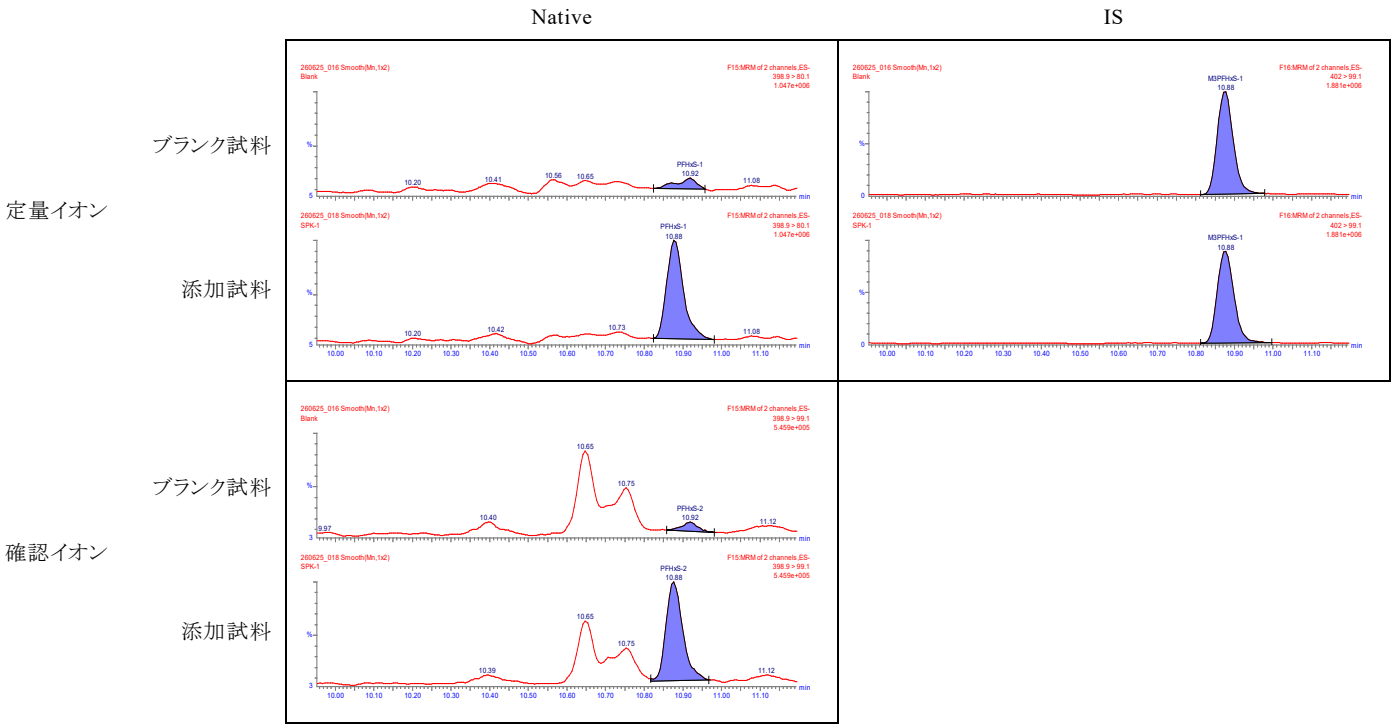


図 13　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (13 群)

PFHxS



PFNA

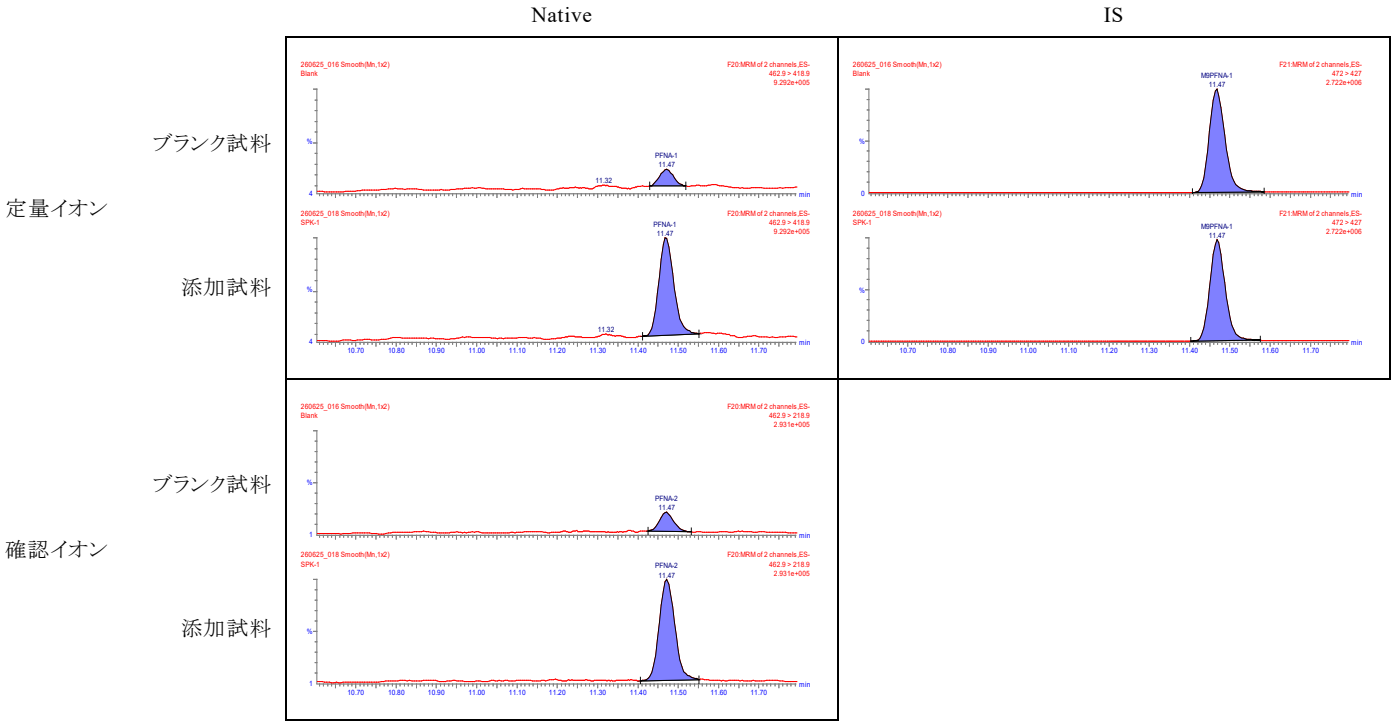
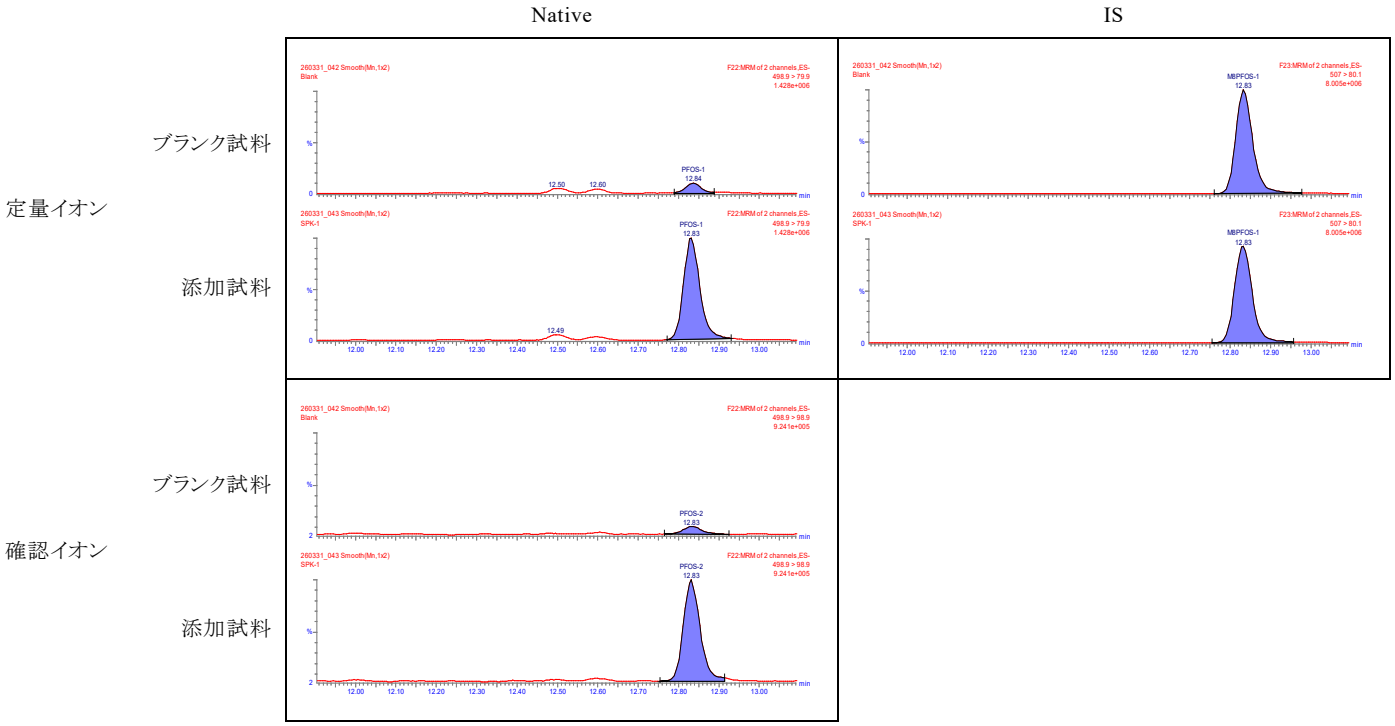


図 13 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (13 群)

PFOS



PFOA

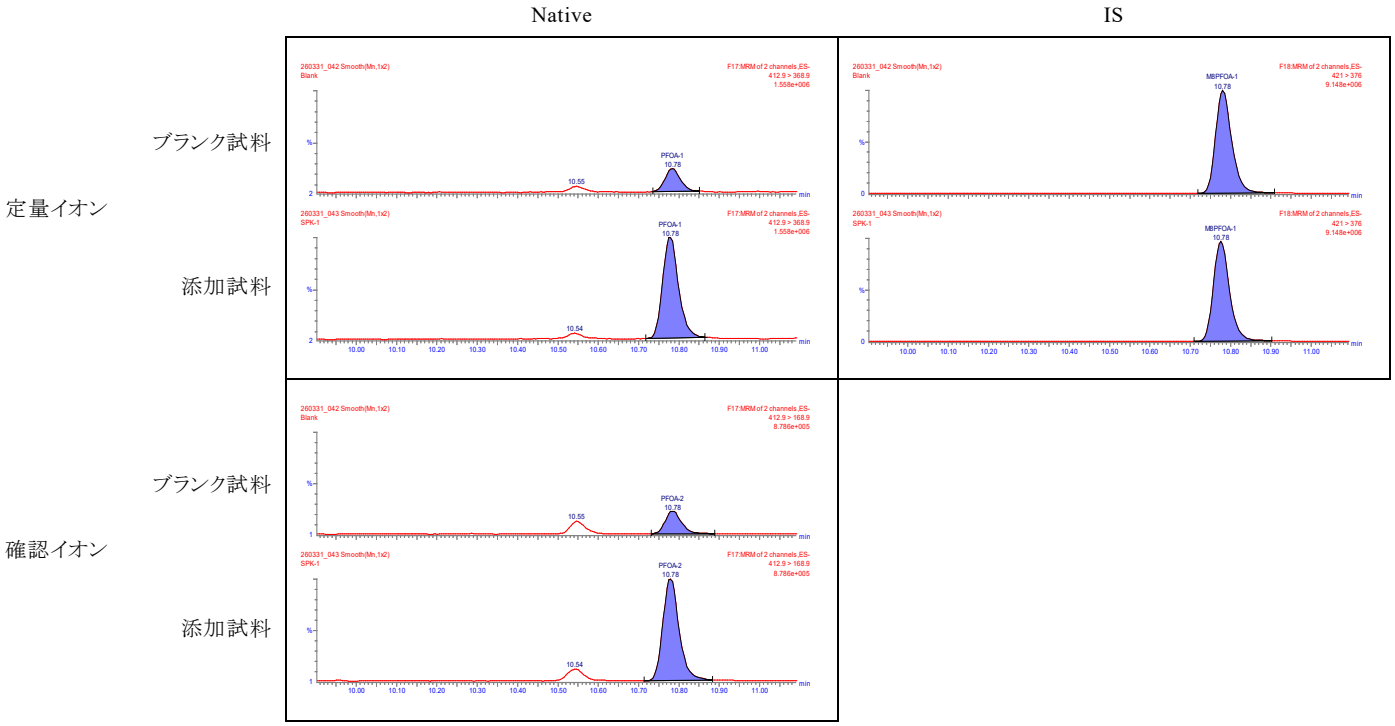
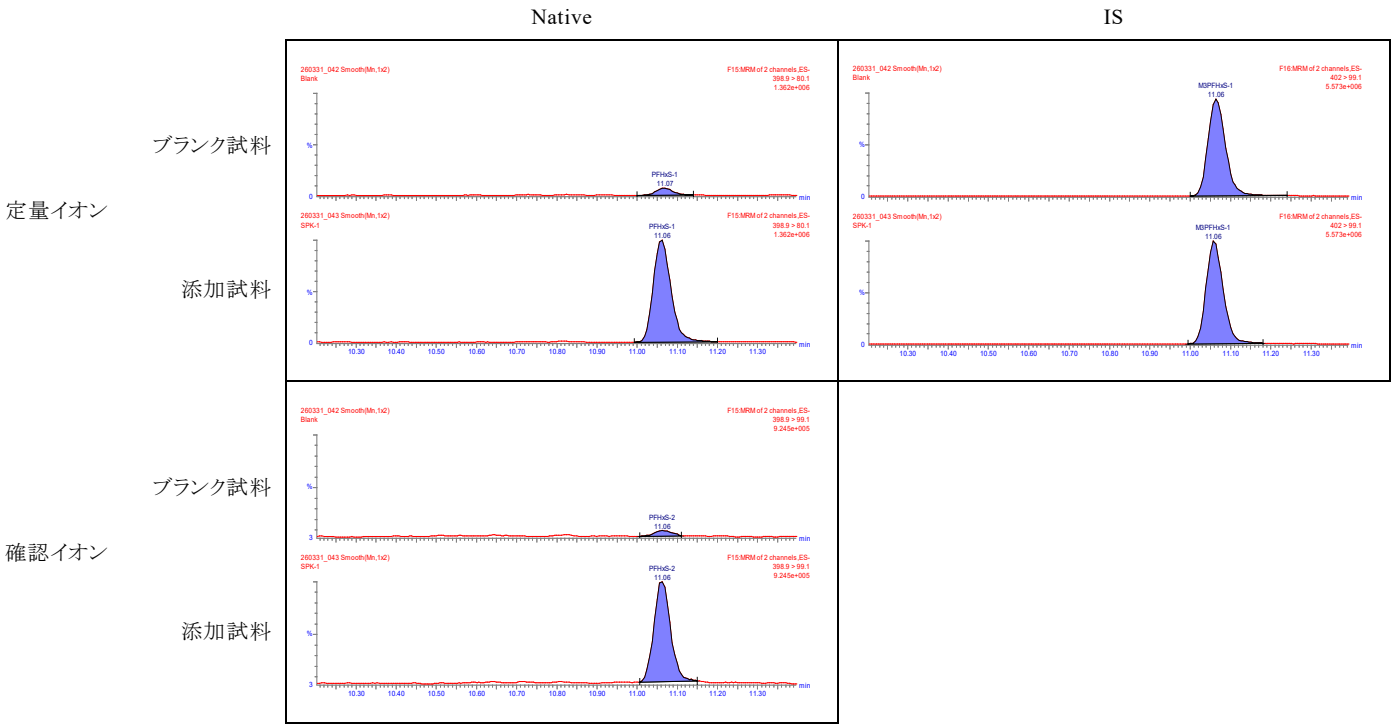


図 14　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (14 群)

PFHxS



PFNA

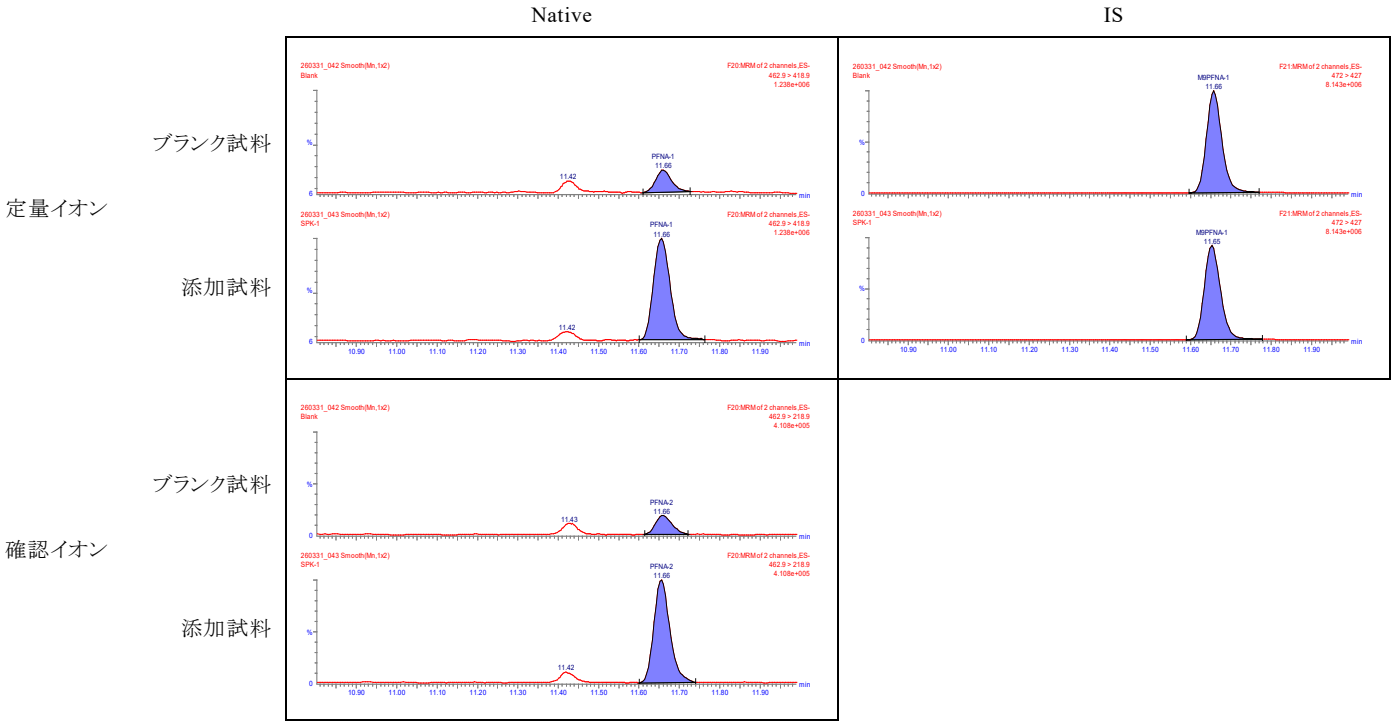


図 14 (続き)　添加回収試験のブランク試料及び添加試料における native 及び IS のクロマトグラム (14 群)

表 2 添加回収試験の結果

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 (%)	保持時間比 (%)
1 群 (米類)	0.015	94	1.6	75	94	100
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	0.015	100	0.7	76	98	100
3 群 (砂糖類・菓子類)	0.015	99	4.0	77	107	100
4 群 (油脂類)	0.015	101	2.1	93	94	100
5 群 (豆類)	0.015	97	2.9	27 [58]	96	100
6 群 (果実類)	0.015	100	0.5	69	96	100
7 群 (緑黄色野菜類)	0.015	99	0.6	53	101	100
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	0.015	99	2.2	85	101	100
9 群 (嗜好飲料類)	0.015	96	1.4	83	99	100
10 群 (魚介類)	0.6	101	1.2	84	101	100
11 群 (肉類・卵類)	0.025	98	3.3	86	98	100
12 群 (乳類)	0.015	99	2.1	87	98	100
13 群 (調味料類)	0.015	99	1.2	58	97	100
14 群 (飲料水)	0.01	101	1.2	84	101	100

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 (%)	保持時間比 (%)
1 群 (米類)	0.015	96	2.6	83	101	100
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	0.015	101	1.5	72	103	100
3 群 (砂糖類・菓子類)	0.015	96	1.6	68	108	100
4 群 (油脂類)	0.015	106	9.1	85	98	100
5 群 (豆類)	0.015	100	1.5	14 [47]	100	100
6 群 (果実類)	0.015	104	3.1	55	98	100
7 群 (緑黄色野菜類)	0.015	92	4.5	56	101	100
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	0.015	99	6.1	79	100	100
9 群 (嗜好飲料類)	0.015	96	5.3	72	99	100
10 群 (魚介類)	0.6	99	0.8	83	103	100
11 群 (肉類・卵類)	0.025	95	1.6	85	98	100
12 群 (乳類)	0.015	106	1.5	84	101	100
13 群 (調味料類)	0.015	101	1.8	47	109	100
14 群 (飲料水)	0.01	100	2.8	96	101	100

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 (%)	保持時間比 (%)
1 群 (米類)	0.015	95	1.3	90	100	100
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	0.015	98	2.1	86	105	100
3 群 (砂糖類・菓子類)	0.015	98	2.7	65	88	100
4 群 (油脂類)	0.015	101	2.3	91	97	100
5 群 (豆類)	0.015	99	3.2	26 [57]	103	100
6 群 (果実類)	0.015	98	1.2	52	102	100
7 群 (緑黄色野菜類)	0.015	96	2.6	42	101	100
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	0.015	100	2.5	74	97	100
9 群 (嗜好飲料類)	0.015	100	1.7	75	97	100
10 群 (魚介類)	0.6	100	1.6	83	98	100
11 群 (肉類・卵類)	0.025	104	3.6	93	92	100
12 群 (乳類)	0.015	99	0.9	88	100	100
13 群 (調味料類)	0.015	97	2.0	55	99	100
14 群 (飲料水)	0.01	97	5.4	102	102	100

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 (%)	保持時間比 (%)
1 群 (米類)	0.015	96	2.1	74	101	100
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	0.015	100	1.1	68	100	100
3 群 (砂糖類・菓子類)	0.015	96	2.8	72	115	100
4 群 (油脂類)	0.015	101	2.2	85	102	100
5 群 (豆類)	0.015	97	3.2	32 [62]	100	100
6 群 (果実類)	0.015	101	3.8	64	99	100
7 群 (緑黄色野菜類)	0.015	96	1.9	74	102	100
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	0.015	101	2.5	81	100	100
9 群 (嗜好飲料類)	0.015	90	4.6	77	100	100
10 群 (魚介類)	0.6	98	0.9	81	101	100
11 群 (肉類・卵類)	0.025	96	1.9	83	102	100
12 群 (乳類)	0.015	99	2.0	83	105	100
13 群 (調味料類)	0.015	96	1.6	59	102	100
14 群 (飲料水)	0.01	99	1.2	97	99	100

※ PFOS 及び PFHxS についてはナトリウム塩の濃度、PFOA 及び PFNA については塩としての濃度で表記

[ ]: 試験溶液を 10 倍希釈した場合の IS 回収率 (%)

表 3 魚認証標準物質 (IRMM-427) の分析結果

認証値が付与されている分子種

	認証値 (ng/g)	拡張不確かさ $k = 2$ (ng/g)	分析値 (ng/g)			IS 回収率 (%)			イオン比 (%)			保持時間比 (%)		
			1 日目	2 日目	3 日目	1 日目	2 日目	3 日目	1 日目	2 日目	3 日目	1 日目	2 日目	3 日目
直鎖 PFOS	16.0	1.7	16.1	15.9	15.9	90	91	88	90	91	88	100	100	100
PFDA	1.28	0.17	1.22	1.20	1.26	86	86	84	86	86	84	100	100	100
PFUdA	0.74	0.20	0.77	0.79	0.79	101	98	102	101	98	102	100	100	100
PFDoA	0.97	0.21	0.89	0.91	0.90	89	93	90	89	93	90	100	100	100

参考値が示されている分子種

	参考値 (ng/g)	拡張不確かさ $k = 2$ (ng/g)	分析値 (ng/g)			IS 回収率 (%)			イオン比 (%)			保持時間比 (%)		
			1 日目	2 日目	3 日目	1 日目	2 日目	3 日目	1 日目	2 日目	3 日目	1 日目	2 日目	3 日目
PFTrDA	0.62	0.29	0.58	0.59	0.61	99	97	94	97	101	100	100	100	100
PFTeDA	0.45	0.30	0.53	0.55	0.51	95	102	98	102	103	102	100	100	100

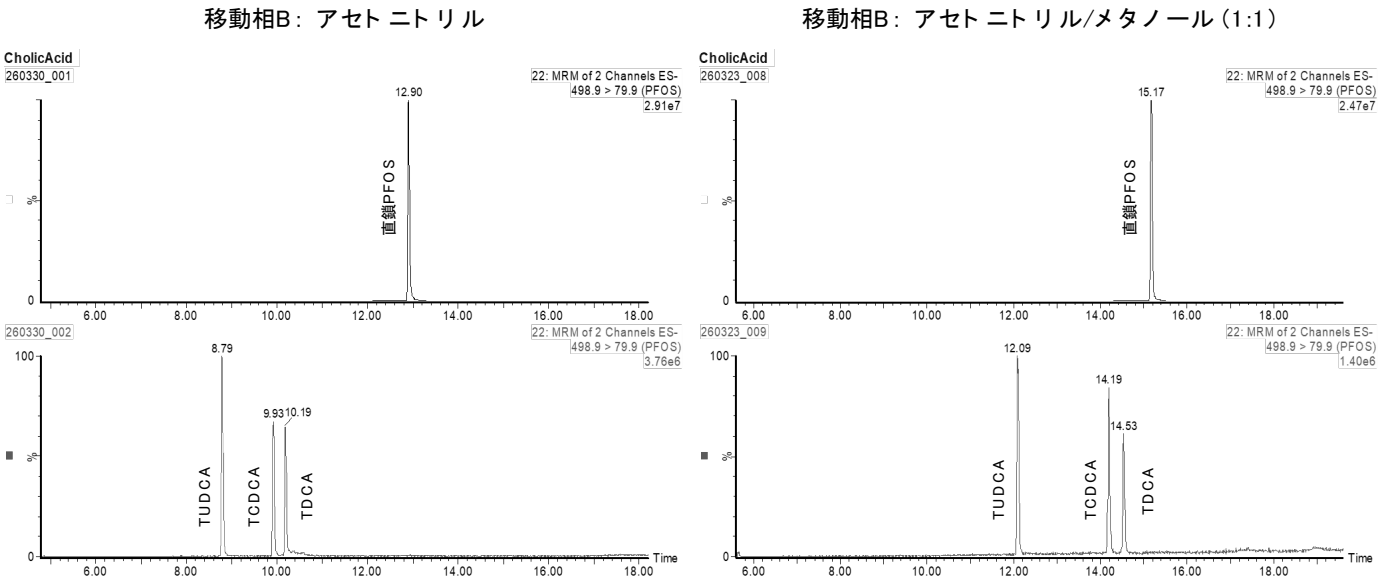


図 15 各移動相条件における直鎖 PFOS 及び胆汁酸塩の分離

モニターイオン: PFOS の定量イオン (*m/z* 498.9 > 79.9)

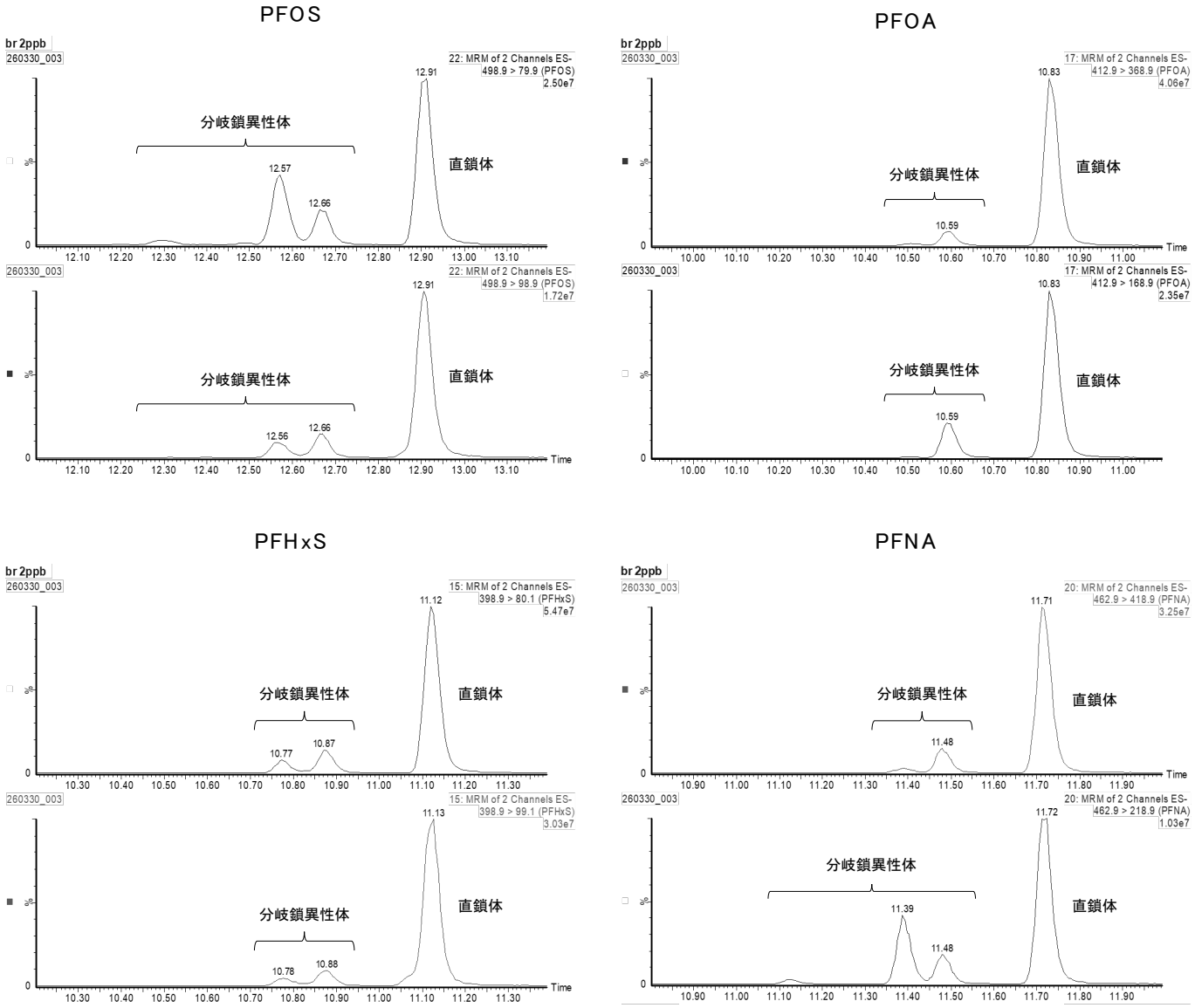


図 16　移動相 B にアセトニトリルを用いた場合の PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の直鎖体及び分岐鎖異性体の分離

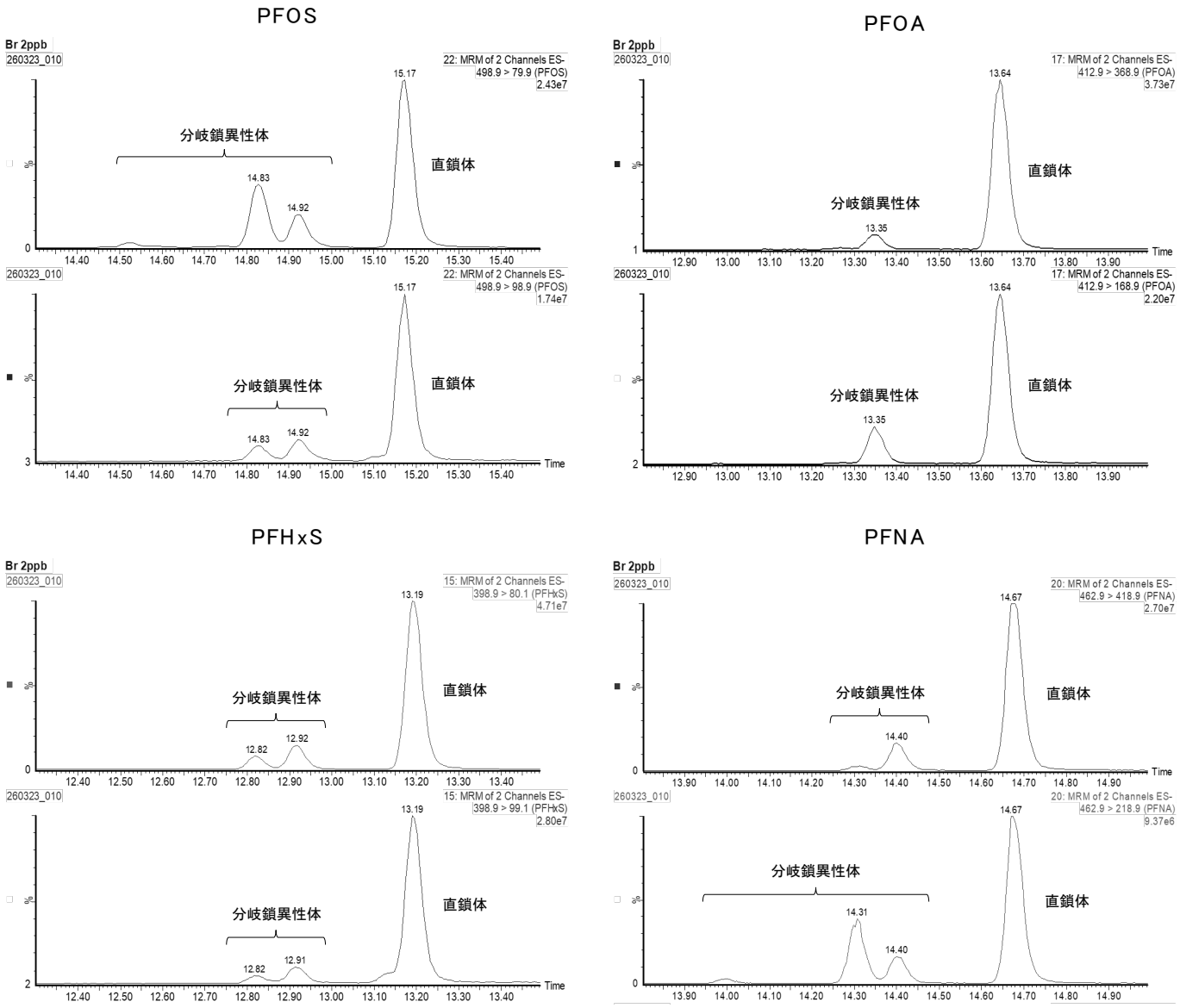


図 17　移動相 B にアセトニトリル/メタノール (1:1, v/v) を用いた場合の PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の直鎖体及び分岐鎖異性体の分離

表 4 各群の TD 試料における PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 濃度

PFOS

食品群	濃度 (ng/g)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3 群 (砂糖類・菓子類)	0.007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.015
4 群 (油脂類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5 群 (豆類)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)
6 群 (果実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
7 群 (緑黄色野菜類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.007	<LOQ	<LOQ
9 群 (嗜好飲料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10 群 (魚介類)	0.110	0.131	0.273	0.111	0.585	0.126
11 群 (肉類・卵類)	<LOQ	0.040	0.008	0.009	<LOQ	<LOQ
12 群 (乳類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13 群 (調味料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14 群 (飲料水)	<LOQ	0.010	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

PFOA

食品群	濃度 (ng/g)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3 群 (砂糖類・菓子類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4 群 (油脂類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5 群 (豆類)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)
6 群 (果実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	(<LOQ)	<LOQ
7 群 (緑黄色野菜類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9 群 (嗜好飲料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10 群 (魚介類)	0.018	0.045	0.078	0.046	0.134	0.018
11 群 (肉類・卵類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
12 群 (乳類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13 群 (調味料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	(<LOQ)	<LOQ	<LOQ
14 群 (飲料水)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.010	<LOQ

PFHxS

食品群	濃度 (ng/g)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3 群 (砂糖類・菓子類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4 群 (油脂類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5 群 (豆類)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)	(<LOQ)
6 群 (果実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
7 群 (緑黄色野菜類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9 群 (嗜好飲料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10 群 (魚介類)	<LOQ	(0.007)	(0.010)	<LOQ	0.016	<LOQ
11 群 (肉類・卵類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.006	<LOQ	<LOQ
12 群 (乳類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13 群 (調味料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14 群 (飲料水)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

PFNA

食品群	濃度 (ng/g)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3 群 (砂糖類・菓子類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4 群 (油脂類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5 群 (豆類)	<LOQ	(<LOQ)	(<LOQ)	<LOQ	<LOQ	(<LOQ)
6 群 (果実類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
7 群 (緑黄色野菜類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9 群 (嗜好飲料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10 群 (魚介類)	0.031	0.040	0.098	0.041	0.186	0.050
11 群 (肉類・卵類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
12 群 (乳類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13 群 (調味料類)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14 群 (飲料水)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

( ): IS 回収率又はイオン比の目標値を満たさなかったため，参考値

表 5 各群の TD 試料における IS 回収率

PFOS

食品群	IS 回収率 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	70	70	67	89	77	70
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	87	85	72	83	80	81
3 群 (砂糖類・菓子類)	80	69	69	72	76	76
4 群 (油脂類)	99	82	86	89	82	87
5 群 (豆類)	28 [70]	17 [61]	22 [55]	28 [61]	26 [62]	27 [64]
6 群 (果実類)	70	68	56	62	52	67
7 群 (緑黄色野菜類)	65	57	53	53	54	53
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	99	81	82	82	80	93
9 群 (嗜好飲料類)	70	65	72	65	67	70
10 群 (魚介類)	78	72	93	73	94	71
11 群 (肉類・卵類)	93	92	86	88	88	89
12 群 (乳類)	77	73	79	86	80	87
13 群 (調味料類)	63	62	55	46	60	69
14 群 (飲料水)	98	99	96	101	98	104

PFOA

食品群	IS 回収率 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	80	74	70	86	79	77
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	82	76	66	75	74	75
3 群 (砂糖類・菓子類)	71	57	61	63	69	65
4 群 (油脂類)	91	87	85	88	86	85
5 群 (豆類)	14 [59]	10 [49]	10 [54]	16 [63]	13 [57]	13 [66]
6 群 (果実類)	60	48	33	44	24	51
7 群 (緑黄色野菜類)	64	53	45	35	42	36
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	79	70	68	68	74	77
9 群 (嗜好飲料類)	54	41	52	43	44	51
10 群 (魚介類)	70	62	57	61	59	59
11 群 (肉類・卵類)	88	91	85	88	89	84
12 群 (乳類)	70	58	74	87	75	85
13 群 (調味料類)	59	54	56	25	31	42
14 群 (飲料水)	95	99	91	93	97	103

PFHxS

食品群	IS 回収率 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	87	81	77	91	84	87
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	94	87	79	88	85	87
3 群 (砂糖類・菓子類)	73	58	61	62	66	69
4 群 (油脂類)	92	92	89	88	87	90
5 群 (豆類)	25 [70]	20 [54]	20 [65]	27 [69]	25 [67]	22 [74]
6 群 (果実類)	58	57	48	53	45	60
7 群 (緑黄色野菜類)	53	51	43	38	40	38
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	95	88	82	79	84	87
9 群 (嗜好飲料類)	54	39	52	43	46	53
10 群 (魚介類)	78	72	67	74	69	69
11 群 (肉類・卵類)	90	95	86	95	91	84
12 群 (乳類)	72	58	76	89	75	87
13 群 (調味料類)	74	67	64	35	39	53
14 群 (飲料水)	95	99	98	96	98	108

PFNA

食品群	IS 回収率 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	71	66	65	83	73	67
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	80	76	61	73	70	70
3 群 (砂糖類・菓子類)	76	62	64	67	66	71
4 群 (油脂類)	89	86	85	89	83	87
5 群 (豆類)	33 [72]	26 [65]	27 [67]	33 [74]	32 [73]	29 [75]
6 群 (果実類)	70	65	54	59	51	61
7 群 (緑黄色野菜類)	82	76	74	68	77	72
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	87	84	77	72	79	81
9 群 (嗜好飲料類)	64	53	62	57	57	62
10 群 (魚介類)	73	68	63	64	65	62
11 群 (肉類・卵類)	85	87	81	86	84	81
12 群 (乳類)	73	65	77	83	77	85
13 群 (調味料類)	70	67	68	37	45	55
14 群 (飲料水)	95	98	94	92	99	104

[ ]: 試験溶液を 10 倍希釈した場合の IS 回収率 (%)

表 6 各群の TD 試料におけるイオン比

PFOS

食品群	イオン比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	122	N/A	N/A	N/A	N/A	95
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	98	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	100	99	97	99	103	100
11 群 (肉類・卵類)	N/A	91	95	95	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	116	N/A	N/A	N/A	N/A

PFOA

食品群	イオン比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	103	97	95	98	97	102
11 群 (肉類・卵類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	N/A	N/A	N/A	101	N/A

PFHxS

食品群	イオン比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	N/A	63	57	N/A	99	N/A
11 群 (肉類・卵類)	N/A	N/A	N/A	78	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

PFNA

食品群	イオン比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	98	104	100	101	102	98
11 群 (肉類・卵類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

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

表 7 各群の TD 試料における native 及び IS の保持時間比

PFOS

食品群	保持時間比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	100	N/A	N/A	N/A	N/A	100
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	100	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	100	100	100	100	100	100
11 群 (肉類・卵類)	N/A	100	100	100	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	100	N/A	N/A	N/A	N/A

PFOA

食品群	保持時間比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	100	100	100	100	100	100
11 群 (肉類・卵類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	N/A	N/A	N/A	100	N/A

PFHxS

食品群	保持時間比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	N/A	100	100	N/A	100	N/A
11 群 (肉類・卵類)	N/A	N/A	N/A	100	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

PFNA

食品群	保持時間比 (%)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群 (米類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2 群 (米以外の穀類・いも類・種実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3 群 (砂糖類・菓子類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4 群 (油脂類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5 群 (豆類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6 群 (果実類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7 群 (緑黄色野菜類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8 群 (その他の野菜類・きのこ類・海藻類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9 群 (嗜好飲料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10 群 (魚介類)	100	100	100	100	100	100
11 群 (肉類・卵類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
12 群 (乳類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13 群 (調味料類)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14 群 (飲料水)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

N/A, not applicable: 分析値が<LOQ を示したため, 保持時間比算出の対象外

表 8 PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 摂取量の推定結果

PFOS (ng/day)

食品群	LB (<LOQ = 0)							UB (<LOQ = LOQ)						
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均
1 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.48	1.66	1.38	2.00	1.41	1.91	
2 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.49	0.83	0.92	1.48	0.90	0.82	
3 群	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.60		0.29	0.16	0.17	0.22	0.17	0.60	
4 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	
5 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.29	0.31	0.27	0.29	0.27	0.29	
6 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.47	0.52	0.47	0.48	0.42	0.42	
7 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.39	0.41	0.44	0.45	0.42	0.41	
8 群	0.00	0.00	0.00	1.25	0.00	0.00		0.88	0.93	0.80	1.25	0.77	0.90	
9 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.17	2.48	2.93	3.05	3.13	3.31	
10 群	10.31	7.73	14.69	8.47	32.79	6.57		10.31	7.73	14.69	8.47	32.79	6.57	
11 群	0.00	4.50	0.92	1.40	0.00	0.00		0.80	4.50	0.92	1.40	0.63	0.79	
12 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.60	0.63	0.68	0.65	0.63	0.56	
13 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.30	0.33	0.32	0.32	0.30	0.32	
14 群	0.00	2.54	0.00	0.00	0.00	0.00		1.25	2.54	1.25	1.25	1.25	1.25	
総摂取量	11	15	16	11	33	7.2	15	22	23	25	21	43	18	25
体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day)	0.21	0.30	0.31	0.22	0.66	0.14	0.31	0.44	0.46	0.51	0.43	0.86	0.36	0.51

PFOA (ng/day)

食品群	LB (<LOQ = 0)							UB (<LOQ = LOQ)						
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均
1 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		7.43	4.98	4.13	5.99	4.22	5.72	
2 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		4.47	2.49	2.76	4.43	2.69	2.46	
3 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.60	0.48	0.50	0.66	0.52	0.62	
4 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	
5 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.87	0.93	0.82	0.86	0.81	0.86	
6 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.40	1.55	1.40	1.45	1.25	1.27	
7 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.16	1.22	1.32	1.34	1.26	1.23	
8 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.65	2.78	2.39	2.66	2.32	2.71	
9 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		6.51	7.45	8.78	9.15	9.39	9.94	
10 群	1.71	2.65	4.18	3.46	7.51	0.93		1.71	2.65	4.18	3.46	7.51	0.93	
11 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.39	1.69	1.80	2.35	1.89	2.36	
12 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.80	1.88	2.04	1.95	1.88	1.67	
13 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.91	0.98	0.95	0.97	0.90	0.95	
14 群	0.00	0.00	0.00	0.00	2.51	0.00		1.25	1.25	1.25	1.25	2.51	1.25	
総摂取量	1.7	2.7	4.3	3.5	10	0.93	3.8	33	30	33	37	37	32	34
体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day)	0.034	0.053	0.084	0.069	0.20	0.019	0.076	0.67	0.61	0.65	0.73	0.75	0.64	0.67

PFHxS (ng/day)

食品群	LB (<LOQ = 0)							UB (<LOQ = LOQ)						
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均
1 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.48	1.66	1.38	2.00	1.41	1.91	
2 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.49	0.83	0.92	1.48	0.90	0.82	
3 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.20	0.16	0.17	0.22	0.17	0.21	
4 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	
5 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.29	0.31	0.27	0.29	0.27	0.29	
6 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.47	0.52	0.47	0.48	0.42	0.42	
7 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.39	0.41	0.44	0.45	0.42	0.41	
8 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.88	0.93	0.80	0.89	0.77	0.90	
9 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.17	2.48	2.93	3.05	3.13	3.31	
10 群	0.00	0.39	0.53	0.00	0.88	0.00		0.47	0.39	0.53	0.38	0.88	0.26	
11 群	0.00	0.00	0.00	0.99	0.00	0.00		0.80	0.56	0.60	0.99	0.63	0.79	
12 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.60	0.63	0.68	0.65	0.63	0.56	
13 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.30	0.33	0.32	0.32	0.30	0.32	
14 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	
総摂取量	0.00	0.39	0.53	0.99	0.88	0.00	0.47	12	11	11	13	11	12	11
体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day)	0.000	0.0079	0.011	0.020	0.018	0.000	0.0093	0.24	0.21	0.22	0.25	0.23	0.23	0.23

表 8 (続き) PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 摂取量の推定結果

PFNA (ng/day)

食品群	LB (<LOQ = 0)							UB (<LOQ = LOQ)						
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	平均
1 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		7.43	4.98	4.13	5.99	4.22	5.72	
2 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		4.47	2.49	2.76	4.43	2.69	2.46	
3 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.60	0.48	0.50	0.66	0.52	0.62	
4 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	
5 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.87	0.93	0.82	0.86	0.81	0.86	
6 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.40	1.55	1.40	1.45	1.25	1.27	
7 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.16	1.22	1.32	1.34	1.26	1.23	
8 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.65	2.78	2.39	2.66	2.32	2.71	
9 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		6.51	7.45	8.78	9.15	9.39	9.94	
10 群	2.91	2.34	5.27	3.13	10.41	2.59		2.91	2.34	5.27	3.13	10.41	2.59	
11 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		2.39	1.69	1.80	2.35	1.89	2.36	
12 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.80	1.88	2.04	1.95	1.88	1.67	
13 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.91	0.98	0.95	0.97	0.90	0.95	
14 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	
総摂取量	2.9	2.3	5.3	3.1	10	2.6	4.4	35	30	34	36	39	34	35
体重あたりの総摂取量 (ng/kg bw/day)	0.058	0.047	0.11	0.063	0.21	0.052	0.089	0.69	0.60	0.67	0.73	0.78	0.68	0.69

表 9 PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の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)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.4	7.2	5.4	9.4	3.3	10.5
2 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.8	3.6	3.6	6.9	2.1	4.5
3 群	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0	8.4	1.3	0.7	0.7	1.0	0.4	3.3
4 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3
5 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	1.3	1.1	1.3	0.6	1.6
6 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	2.2	1.8	2.3	1.0	2.3
7 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	1.8	1.7	2.1	1.0	2.2
8 群	0.0	0.0	0.0	11.2	0.0	0.0	4.1	4.0	3.2	5.8	1.8	5.0
9 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	10.8	11.6	14.3	7.3	18.2
10 群	97.3	52.4	94.1	76.2	100.0	91.6	47.4	33.5	58.1	39.7	76.0	36.1
11 群	0.0	30.5	5.9	12.6	0.0	0.0	3.7	19.5	3.6	6.5	1.5	4.3
12 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	2.7	2.7	3.0	1.5	3.0
13 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	1.4	1.2	1.5	0.7	1.7
14 群	0.0	17.2	0.0	0.0	0.0	0.0	5.7	11.0	4.9	5.9	2.9	6.9
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	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)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	22.3	16.3	12.7	16.3	11.3	17.8
2 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.4	8.2	8.5	12.1	7.2	7.7
3 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	1.6	1.5	1.8	1.4	1.9
4 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6
5 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	3.1	2.5	2.3	2.2	2.7
6 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	5.1	4.3	4.0	3.3	3.9
7 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.5	4.0	4.1	3.7	3.4	3.8
8 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	9.1	7.3	7.3	6.2	8.4
9 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	19.5	24.4	27.0	24.9	25.2	30.9
10 群	100.0	100.0	100.0	100.0	74.9	100.0	5.1	8.7	12.9	9.4	20.1	2.9
11 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.2	5.5	5.5	6.4	5.1	7.4
12 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.4	6.2	6.3	5.3	5.0	5.2
13 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	3.2	2.9	2.7	2.4	3.0
14 群	0.0	0.0	0.0	0.0	25.1	0.0	3.8	4.1	3.8	3.4	6.7	3.9
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	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)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	20.9	15.8	12.7	16.0	12.5	16.6
2 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	12.6	7.9	8.5	11.8	8.0	7.1
3 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	1.7	1.5	1.6	1.8	1.5	1.8
4 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
5 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	2.5	3.0	2.5	2.3	2.4	2.5
6 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	3.9	4.9	4.3	3.9	3.7	3.7
7 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	3.3	3.9	4.1	3.6	3.7	3.6
8 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	7.5	8.8	7.4	7.1	6.9	7.9
9 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	18.3	23.7	27.1	24.4	27.9	28.8
10 群	N/A	100.0	100.0	0.0	100.0	N/A	4.0	3.7	4.9	3.0	7.9	2.3
11 群	N/A	0.0	0.0	100.0	0.0	N/A	6.7	5.4	5.6	7.9	5.6	6.9
12 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	5.1	6.0	6.3	5.2	5.6	4.8
13 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	2.6	3.1	2.9	2.6	2.7	2.8
14 群	N/A	0.0	0.0	0.0	0.0	N/A	10.6	11.9	11.6	10.0	11.1	10.9
合計	N/A	100.0	100.0	100.0	100.0	N/A	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

N/A, not applicable: 総摂取量が 0 のため寄与率算出の対象外

表 9 (続き)　PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の総摂取量に対する各食品群の寄与率

PFNA (%)

食品群	LB (<LOQ = 0)						UB (<LOQ = LOQ)					
	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F	地域 A	地域 B	地域 C	地域 D	地域 E	地域 F
1 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	21.5	16.5	12.3	16.5	10.8	16.9
2 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.0	8.2	8.2	12.2	6.9	7.3
3 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	1.6	1.5	1.8	1.3	1.8
4 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
5 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	3.1	2.4	2.4	2.1	2.5
6 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	5.1	4.2	4.0	3.2	3.7
7 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	4.0	3.9	3.7	3.2	3.6
8 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7	9.2	7.1	7.3	6.0	8.0
9 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.9	24.7	26.1	25.2	24.1	29.4
10 群	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	8.4	7.8	15.7	8.6	26.7	7.7
11 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	5.6	5.4	6.4	4.9	7.0
12 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2	6.2	6.1	5.4	4.8	4.9
13 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	3.2	2.8	2.7	2.3	2.8
14 群	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	4.1	3.7	3.4	3.2	3.7
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Ⅱ．分担研究報告書

⑵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 7 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、2025 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ット (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 42 元素及び 5 化学種の全国・全年齢層における平均摂取量 (推定一日摂取量) 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摂取量は、B: 1322 μg/person/day、Al: 2754 μg/person/day、V: 12.9 μg/person/day、Cr: 43.8 μg/person/day、Mn: 4230 μg/person/day、Co: 10.3 μg/person/day、Ni: 165 μg/person/day、As: 313 μg/person/day、iAs: 20.2 μg/person/day、Se: 115 μg/person/day、Mo: 229 μg/person/day 、Cd: 17.4 μg/person/day 、Sn: 635 μg/person/day 、Sb: 1.65 μg/person/day、Ba: 400 μg/person/day、Hg: 5.09 μg/person/day、Me-Hg: 3.69 μg/person/day、Tl: 1.62 μg/person/day、Pb: 5.75 μg/person/day、U: 2.40 μg/person/day であった。

各元素類の摂取量及び、各元素類の摂取に寄与する食品群について解析した。また、耐容摂取量等の Health-based guidance 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、推定一日摂取量と HBGV の比 (ハザード比、HQ) を求めた。その結果、HQ は iAs (6.11)、Cd (0.32 – 0.89)、Mo (0.83)、Ni (0.15 – 0.75)、Me-Hg (0.23 – 0.67)、Mn (0.55)、Se (0.42 – 0.52)、Ba (0.04 – 0.36)、Al (0.17 – 0.35) 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摂取量の経年変化の情報を更新した。また、健康リスクの高い 1 歳未満の乳幼児のリスクを評価するため、乳幼児用調製乳の有害元素について調査を実施した。さらに、体重当たり消費量の考え方については数値シミュレーションを基に、障害調整生存年によりリスク評価については National Institute for Public Health and the Environment の報告書を基に課題を整理した。

研究協力者

北海道立衛生研究所	青柳 直樹、市橋 大山、吉田 優也
新潟県保健環境科学研究所	五井千尋
横浜市衛生研究所	前川 ゆずは、櫻井 有里子、森田 昌弘
名古屋市衛生研究所	野口 昭一郎、高木 恭子、宮崎 仁志
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
福岡県保健環境研究所	中村 麻子、新谷 依子、堀 就英
沖縄県衛生環境研究所	大城 聡子
国立医薬品食品衛生研究所食品部	山﨑 由貴

A. 研究目的

有害物質摂取量の推定値は、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をするための重要な科学的根拠となる。

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

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

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法は、高いイオン化効率・広いダイナミックレンジ・多元素分析の適用性といった理由から、様々な試料中で 30 元素以上の網羅的分析の結果が報告されている。そこで本研究では、有害物質として知られるヒ素 [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摂取量を推定した。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、元素類の摂取量推定を継続している。本報告書では、上記元素類の全国・全年齢層における平均摂取量の推定を目的に、2025 年に実施した TD 研究の成果を報告する。さらに、1977 年より継続して推定している As、Cd、Hg、及び Pb の摂取量については、情報を更新し報告する。

B. 研究方法

1. TD 試料の調製

2022 年及び 2023 年に行われた国民健康・栄養調査について、e-Stat で公表された結果を 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)。

日本人の日常的な食事からの各元素類摂取量を推定するため、日常食のモデルとなる TD 試料を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: 米類、2 群: 米以外の穀類・いも類・種実類、3 群: 砂糖類・菓子類、4 群: 油脂類、5 群: 豆類、6: 果実類、7 群: 緑黄色野菜類、8 群: その他の野菜類・きのこ類・海草類、9 群: 嗜好飲料類、10 群: 魚介類、11 群: 肉類・卵類、12 群: 乳類、13 群: 調味料類、14 群: 飲料水。また、喫食量における各食品群の構成割合について、摂取量評価上許容可能な差として±10%の差を同等性の閾値と定義し、その差に対応する Aitchison 距離をシミュレーションにより算出した (δ = 0.46)。一部の組合せ (北海道–関東 II、北海道–北九州、北海道–南九州、東北–近畿 II、東北–北九州、東北–南九州) では閾値を上回る距離が観測されたものの、その他 90%以上の地域ブロック間距離はこれを下回っており、構成割合は実質的に同等であると判断された。

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 2025 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、プラスチック製バック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. 乳幼児用調製乳

1 歳未満の乳幼児を対象としたばく露量推定を目的として、インターネット等を介して乳幼児用調製乳を入手した。対象とした試料は、調製乳の対象者に 1 歳未満が含まれている製品とした。入手した 39 試料のうち、粉体の製品が 36 試料であり、液体の製品が 3 製品であった。また、牛由来の製品が 32 製品であり、山羊由来の製品が 7 であった。

3. 試薬

超純水は Milli Q Element A10 (メルク社製) により製造したもの (比抵抗: >18.2 MΩ・cm, TOC: <3 ppb) を使用した。硝酸 (1.42 Ultrapur-100) 、過酸化水素水 (Ultrapure)、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 Be, Y, In, Tl, Bi 標準溶液、Trace CERT) 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 (MMA、Tri Chemical Laboratories Inc.)、ジメチルアルシン酸(DMA、NMIJ CRM 7913-a、AIST NMIJ)、アルセノベタイン (AB、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。

人工唾液には、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。

4. 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。

5. ICP-MSによる元素分析

多元素分析は、分析用試料約 0.50 g を石英製分解容器に採取し、その重量を測定した。これに硝酸 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 tetrafluoromethoxyl-modified PTFE (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。

6. 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 カラムに注入し、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]、MMA、DMA、及び AB 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。全てのヒ素化学種濃度はヒ素としての濃度で示した。

7. 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℃で 3 時間加熱した。冷却後、総水銀計により 850℃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℃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。100 mg/L L-システイン溶液は、L-システイン 100 mg を量り採り、超純水 800 mL 及び硝酸 2 mL を加え溶解後、超純水で 1000 mL に定容して調製した。

8. 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。2600 × *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。残渣に超純水 5.0 mL を加え手で良く振とうした後、遠心分離で得た上澄みを上記のメスフラスコに合わせた。この操作を計 2 回行った。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 に対して人工唾液 (1.667 mg/mL NaCl、0.5 mg/mL NaSCN、1.833 mg/mL Na_2SO_4、0.5 mg/ml $NaHCO_3$、1.5 mg/mL KCl、2.0 mg/mL KH_2PO_4、0.5 mg/mL $CaCl_2 \cdot H_2O$、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、水銀としての濃度で示した。

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 未満となった値は ND (not detected) とし、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。

元素類の摂取量は、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摂取量 (地域別摂取量) に相当する。地域別摂取量を平均した値を全国・全年齢層平均摂取量 (推定一日摂取量) とした。各種元素類摂取量推定値や摂取量に寄与する食品群の変動を明らかにし、原因等について考察した。

10. 体重当たり喫食量に関する検討

本年度の TD 試料の調製は e-Stat で公表されているデータを使用したため、個人ごとの体重当たりの食品消費量を算出することが出来なかった。

体重当たり食品消費量は、一般に「個人ごとの食品消費量を体重で除した値の平均値」として算出される。一方で、「食品消費量の平均値を体重の平均値で除した値」により近似的に評価される場合もある。しかしながら、比の平均と平均の比は数学的に一致するとは限らず、両者の差は体重及び食品消費量の分布形状や相関構造に依存する。

本研究では、この両者の差及びその決定要因を明確にすることを目的として、数値シミュレーション及びデルタ法による理論的近似による検討を実施した。統計解析には R (4.4.2) を用いた。

11. 障害調整生存年に関する調査

障害調整生存年 (Disability-Adjusted Life Years, DALY) は、死亡及び疾病・障害による健康損失を統合した共通指標として、異なる健康影響を比較可能にする手段として注目されている。DALY は、WHO を中心とした国際的枠組みにおいて、感染症や環境要因による疾病負荷の評価に広く用いられてきた。食品由来リスクについても、微生物リスク評価や一部の化学物質評価において DALY を用いた試算例が報告されている。DALY を用いることで、単なる「安全か否か」の判断にとどまらず、社会全体としてどの程度の健康損失が生じているかという観点から、リスク管理上の検討課題を整理できる可能性がある。しかし、食品由来化学物質を対象とした DALY 評価については、研究ごとに評価対象や手法が異なり、結果を政策判断に直接用いるための標準化された枠組みは確立されていないのが現状である。

Chen ら (DOI: 10.21945/RIVM-2024-0159) が公表した National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) の報告書は、単なる個別の事例分析や包括的レビューではなく、「食品由来化学物質の健康影響を DALY で比較評価することが、行政実務としてどこまで可能か」という点に焦点を当てている点に特徴がある。そのため、DALY を用いたリスク評価の枠組みの整理状況及び政策実務への適用可能性を検討する目的で、本報告書を調査対象として選定し、その内容を精査した。

C. 結果及び考察

1. 各元素類の全国・全年齢層平均摂取量の推定

2025 年に調製した全 14 群の TD 試料の分析を通じ、各元素類の摂取量を推定した。一斉分析法の対象となる 42 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、Tl、Pb、U) について 10 地域の平均値として算出した推定一日摂取量を Table 6 に示す。また、ヒ素の化学種別の推定一日摂取量の平均値は Table 7 に示す。Table 8 には、1 群、10 群、及び 11 群の Me-Hg 摂取量、

Me-Hg 割合を示す。また、全元素の摂取量分布を Fig. 1 に示す。

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

これまでの調査においては、Al、Sn、Sb、Pb、U の摂取量に地域間の変動が大きいことが報告されている。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で摂取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 の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群で 55.9%、次いで 8 群で 34.3%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 AB として存在していた (Table 7)。8 群では、AB 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、コメや海藻の中でもヒジキには iAs が多く含まれており、そのリスクが懸念されている。2025 年の調査においても、1 群の寄与率は 71.8%、8 群の寄与率は 10.3%であった。

Cd の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、1 群で 35.8%、次いで 8 群の 20.0%と大きかった。

Hg の摂取量における寄与率は、これまでの報告と同様に、10 群の魚介類で多く 90.0%であった。10 群では 74.3%が毒性の高いメチル水銀として存在していた (Table 8)。

Pb の摂取量における寄与率は、8 群で最も高く 22.6%、次いで 1 群で 15.9%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。また、1 群及び 8 群の寄与率の標準偏差はそれぞれ 5.97 及び 7.32 であり、寄与率の変動が大きく、寄与率の高い食品群を特定することは困難であると判断された。

2024 年度の調査から追加した元素である Tl は 8 群の寄与率が 30.3%と最も高かく、次いで 7 群で 23.0%であった。

3. Health-based guidance value との比較

各元素の Health-based guidance value (HBGV) あるいは point of departure (POD) を種々の公的機関のデータベースから参照し、推定した一日摂取量との比較からハザード比 (HQ) あるいはばく露マージン (MOE) を算出した (Table 9)。MOE を用いた評価においては、比較する安全係数積 (UFs) についても評価資料から参照した。

HQ が最も高かったのは iAs であり、6.11 であり、MOE は 0.16 – 0.82 であった。2024 年には欧州食品安全機関 (EFSA) によりベンチマーク用量の 95%信頼区間下限値 (反応率 0.5%) ($BMDL_{0.5}$) が更新され、2025 年にはアメリカ合衆国環境保護庁 (US EPA) による参照用量 (RfD) 及び FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) による $BMDL_{0.5}$ の値が相次いで更新されたこともあり、HQ が最も高く見積もられた。

US EPA が導出した発がんスロープ係数 (皮膚がん: 1.76×10^{-2} per μg/kg-day、肺がん: 2.13×10^{-2} per μg/kg-day) を用いて、日本人の生涯過剰発がんリスクを推定した。その結果、皮膚がんの生涯過剰発がんリスクは 6.5×10^{-3} であり、肺がんでは 7.8 ×

10^{-3} 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} よりも高い値であった。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、皮膚がんの年間罹患率は 18.9/10 万、肺がんでは 99.7/10 万と報告されている。寿命を 80 年とすると、iAs 摂取による皮膚がん及び肺がんの年間過剰発がんリスクはそれぞれ 8.1×10^{-5} year^{-1} 及び 9.8×10^{-5} year^{-1} と推定され、皮膚がんの年間罹患率の 43%、肺がんの年間罹患率の 9.8% が iAs 摂取による影響と試算された。

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摂取量を明らかにした上で摂取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 摂取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 Cd であり、その値は 0.32 – 0.89 であった。欧州食品安全機関 (EFSA) が導出した耐容週間摂取量 (TWI) (2.5 µg/kg/week) と JECFA が導出した暫定耐容月間摂取量 (PTMI) (25 µg/kg/month) は同じデータセットを用いたメタ解析によるが、両評価の間には方法論的な相違点がある。EFSA は $BMDL_5$ の 4 µg/g クレアチニンに対し、個体差を補う 3.9 の調整係数を適用し、1 µg/g クレアチニンを修正基準点とした。一方で、JECFA は個人の閾値が基準点の周囲に特定の分布で存在すると仮定し、確率論的手法を用いて 5.24 µg/g クレアチニンを基準点に採用した。このような方法論の相違から、EFSA の TWI は他の HBGV よりも低く見積もられたと推定された。

3 番目に HQ が最も高かったのは Mo であり、その値は 0.83 であった。US EPA が 1992 年に導出した RfD (5.0 µg/kg/day) は、尿酸値の上昇をエンドポイントとして横断的疫学研究から導出された値である。疫学調査の対象となった地域は、土壌と植物の Mo 含有量が高く、Cu の含有量が低いことという理由から選択された。Mo と Cu は拮抗作用があることが報告されており、日本人の平均的な Cu 摂取量からすると、安全側のリスク評価となっている可能性が示唆された。

毒性の高い元素である Me-Hg の HQ は 0.23 – 0.67 の範囲であり、今後とも食品を介した摂取量の変動に注視する必要があると考えられた。

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、本研究で推定した摂取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 歳の摂取量を推定して算出した。その結果、MOE は 2.1 – 16.0 の範囲内であった。EFSA の評価書では、鉛摂取の 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とから、平均的な摂取量としての健康リスクは小さいと考えられた。

2024 年度の調査から追加した Tl に関しては、US EPA により導出された値は candidate RfD であったことから、MOE による検討を行った。POD として、毛包萎縮の NOAEL (40 µg/kg/day) 及び臨床所見の $BMDL_{10}$ (10 µg/kg/day) を用いたところ、MOE は 340 – 1361 と推定された。UFs は 3000 とされたことから、MOE は UFs よりも小さく、健康リスクが懸念された。ただし、

UFs が大きい点に留意する必要がある。

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 (2025 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、耐容上限量未満であった。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の喫食量が少ない場合は推奨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。

また、平均的な日本人の食事における Se の摂取量は、推定平均必要量を満たしており、通常は過不足のない水準にあると考えられる。一方で、Se は推定平均必要量と耐容上限量の差が比較的小さい栄養素であるため、サプリメント等からの追加摂取により耐容上限量を超過する可能性がある。

5. 経年変動

1977 年より継続的に行ってきた As、Cd、Hg、Pb の推定一日摂取量の経年変動を 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、摂取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 の推定一日摂取量は、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。摂取量だけでなく、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、ほぼ一定の摂取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揃えるためにも、継続的な調査が必要だろう。

Cd は 1977 年の調査開始以来摂取量は減少してきており、2013 年以降は摂取量のばらつきが小さくなってきた。1977 年の摂取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、不規則に摂取量が高くなる年が 5 – 10 年に 1 度の頻度で観測されていたが、施行後の 2012

年以降は摂取量の変動が抑えられている。この結果は、何らかの要因で環境中の Cd 濃度が増加しコメに移行するといった突発的な汚染を、食品衛生法の改正によりコントロールできていることを示唆するものと考えられた。

Hgの推定一日摂取量は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。2025 年における Hg の推定一日摂取量は 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、2023 年の魚介類の喫食量は 1997 年の 0.59 (58.4/98.2) 倍であった。Hg の推定一日摂取量の 2022 年/1997 年比は 0.54 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摂取と水銀に関する注意事項及び Q&A を更新し、特に水銀含有量の高い魚介類を偏って多量に食べることに警鐘を鳴らした。2011 年から 2023 年にかけてまぐろ、かじき類 (4.5 → 3.6 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 → 4.8 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一定の役割を果たし高濃度 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 の推定一日摂取量は 1977 年の調査以降継続して減少傾向にある。Pb の推定一日摂取量における 1977 – 1982 年における急激な減少には 1975 年の有鉛ガソリンの使用禁止が寄与しており、1996 年以降の緩やかな減少は焼却施設に設置されている排ガス除去装置の改善による廃棄物処理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、2025 年の推定一日摂取量は、1977 年の 5%以下まで減少していた。

6. 乳幼児用調製乳中の有害元素濃度

乳幼児用調製乳に含まれる As, Cd, Hg, Pb 濃度を Fig. 6 に示す。日本ベビーフード協会の自主規格 (VI 版) と比較したところ、自主規格の濃度 (As: ≤0.5 μg/g、Cd: ≤0.2 μg/g、Hg: ≤0.1 μg/g、Pb: ≤0.3 μg/g) を超過した製品はなかった。これらの結果から、本調査で対象とした乳幼児用調製乳は、重金属に関して同協会の自主規格に適合していることが確認された。

7. 体重当たり喫食量に関する検討

変数 X と Y について、正規分布を仮定して乱数を生成し、サンプルサイズの増加に伴う X/Y の平均値及び X の平均値と Y の平均値の比がどのように推移するのかを数値シミュレーションした (Fig. 7)。なお、本検討では、X と Y は独立である [相関係数 (ρ_{XY}) は 0] とした。

X~N(10,1)、Y~N(1,1)、$\rho_{XY} = 0$ においては、X/Y の分布は強く歪み、デルタ法による 2 次近似の精度は著しく低下することが示された。$E(X/Y)$ の値が安定しなかった

原因として、Y が 0 付近の値をとる乱数が一定確率で生成され、その結果として X/Y が極端に大きいあるいは小さな値をとったためと考えられた。X~N(10,1)、Y~N(10,1)、$\rho_{XY} = 0$ においては、$E(X/Y)$ の値は比較的早い段階で安定した。しかしながら、いずれのシミュレーション条件においても、$E(X)/E(Y)$ と $E(X/Y)$ の値には乖離があった。

変数 X と変数 Y に対して、関数 $g(X,Y) = X/Y$ をそれぞれの平均値 (μ_X, μ_Y) の周りで 2 次までテイラー展開を行うと、デルタ法により次のように近似できる。

$$E\left(\frac{X}{Y}\right) \approx \frac{\mu_X}{\mu_Y} - \frac{\mathrm{Cov}(X,Y)}{{\mu_Y}^2} + \frac{\mu_X}{{\mu_Y}^3}\mathrm{Var}(Y)$$

なお、本近似は、X 及び Y の分散がそれぞれの平均値に比して十分に小さく、かつ (μ_X, μ_Y) の近傍において関数 $g(X,Y)$ が 2 回連続微分可能である場合に妥当である。特に Y の平均値が 0 に近くないことが前提となる。

本研究においても、デルタ法による近似が成立する X~N(10,1)、Y~N(10,1)、$\rho_{XY} = 0$ における数値シミュレーションにおいては、$E(X/Y)$ の値はデルタ法による近似と良い一致を示した。一方で、デルタ法による近似が成立しない X~N(10,1)、Y~N(1,1)、$\rho_{XY} = 0$ における数値シミュレーションにおいては、X/Y の分布は強く歪み、デルタ法による 2 次近似の精度は著しく低下することが示された。

さらに、ρ_{XY} と変動係数 $(\mathrm{CV}_X$ 及び $\mathrm{CV}_Y)$ を用いると、上記の式は次のように整理できる。

$$E\left(\frac{X}{Y}\right) \approx \frac{\mu_X}{\mu_Y}\left(1 - \rho_{XY}\mathrm{CV}_X\mathrm{CV}_Y + {\mathrm{CV}_Y}^2\right)$$

つまり、デルタ法による近似が成立する条件下において、$\rho_{XY}\mathrm{CV}_X > \mathrm{CV}_Y$ の場合には $E(X/Y) < \mu_X/\mu_Y$ となり、$\rho_{XY}\mathrm{CV}_X < \mathrm{CV}_Y$ の場合には $E(X/Y) > \mu_X/\mu_Y$ となると予想される。

本研究では、X は食品消費量を Y は体重を想定している。体重は常に正であり、その平均値は 0 から十分離れているため、比関数 X/Y は展開点近傍で滑らかであり、デルタ法の前提条件は満たされる。

令和 5 年度の国民健康・栄養調査における 1 歳以上の男性・女性における体重の CV は 0.26 であるのに対して、喫食量の総量の CV は 0.36 であった (ただし、体重に関しては、妊婦は除外されている)。各食品群の CV は総量の CV よりも大きいと予想されることから、ほとんどの食品群において $\rho_{XY}\mathrm{CV}_X < \mathrm{CV}_Y$ が成り立つと予想される。つまり、体重当たり喫食量の平均値は喫食量の平均値を体重の平均値で除した値よりも大きくなることが予想される。

しかしながら、e-Stat で公表されているのは、食品消費量と体重の平均値・中央値・標準偏差であり、体重と食品消費量の相関係数については公表されていない。また、本研究の食品分類に従った各食品群の消費量についても、公表データからでは平均値以外の統計量を算出するのは難しい。したがって、個票データを用いて体重と食品消費量の関係を解析する必要がある。

9. 障害調整生存年に関する調査

本研究では、複数の有害元素を対象として、HQ あるいは MOE を用いたリスク評価を実施した。しかしながら、これらの指標は健康アウトカムの重篤度を直接的には反映していない。そのため、HQ または MOE の大小関係が、必ずしもリスク管理上の優先度と一致するとは限らない。

これに対し、DALY は、早期死亡による損失年数 (Years of life lost) と障害生存年数 (Years lived with disability) の 2 つの部分で構成されており、死亡及び疾病による健康損失を統合的に評価できる指

標である。YLL は死亡数と死亡時の平均残余余命の積として評価され、YLD は罹患数、罹患期間及び障害重み付けの積として評価される。これらは、健康アウトカムの重篤度やその持続期間を考慮した定量的比較を可能とする点で、HQ や MOE とは本質的に異なる利点を有する。そのため、異なる化学物質のリスクを横断的に比較し、リスク管理上の優先度を検討する上では、有用なアプローチとなり得る。

しかしながら、化学物質リスク評価における DALY 算出方法については、用量反応関係の設定、罹患確率の推定方法、障害重みや罹患期間の取り扱いなどに関して、国際的に統一された計算枠組みが確立しているとは言い難い。また、既報の DALY 算出研究においては、計算過程や仮定条件が必ずしも十分に詳細に記載されておらず、第三者による再現が困難な場合も少なくない。

このような状況の中で、Chen ら (DOI: 10.21945/RIVM-2024-0159) が公表した National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) の報告書は、単なる個別の事例分析や包括的レビューではなく、「食品由来化学物質の健康影響を DALY で比較評価することが、行政実務としてどこまで可能か」という点に焦点を当てている点に特徴がある。RIVM はオランダ政府の食品安全・公衆衛生政策を科学的に支援する公的研究機関であり、EFSA とも密接に連携して評価手法の検討に関与してきた実績を有することから、本報告書は EU 域内の政策的議論と整合的な位置付けを有している。このため、Chen らの報告書は、EU 域内における政策的議論と整合的な位置付けを有しており、DALY を用いたリスク評価の評価枠組みの整理状況や、政策実務への適用可能性を検討する上で、適切な調査対象であると判断し、その内容を精査することとした。

DALY の算出アプローチには、①特定の化学物質が唯一の原因である場合に使用されるカテゴリー帰属アプローチ、②集団寄与率を使用して全死因から化学物質の影響分を推定するトップダウンアプローチ、③ばく露量と用量反応関係から罹患率を積み上げるボトムアップアプローチがあるが、食品由来化学物質による疾病負担においてはボトムアップアプローチが推奨されるとしている。

報告書内では、罹患率ベースのボトムアップアプローチとして、次の 8 つのステップによる評価が提案されている; ①計画、②コンテキストの定義、③化学物質の選択、④健康アウトカムの選択、⑤データ準備、⑥罹患率と死亡率の推定、⑦後遺症の推定、⑧YLL 及び YLD の推定。このうち、データ準備においては、ばく露データ、用量反応関係、障害重み付け、罹患期間/余命のデータが必要となる。その他、年齢加重や割引などの社会的価値が使用されることもある。しかしながら、社会要因を導入すると、DALY の範囲が本来の目的を超えて拡大し、測定がより複雑になり、透明性が低下する可能性が指摘されている。現在は、2010 年に世界の疾病負担研究によって導入された簡略化された DALY の計算方法に従い、社会要因を除外することが推奨されている。

Chenらの報告書は、DALYを用いた比較評価がリスク管理上の検討に資する可能性を示している一方で、現時点では政策判断の唯一の根拠として用いることには慎重であるべきことも示唆している。その主な理由として、①ばく露データや疫学データが十分に整備されていない物質が多いこと、②低用量域の仮定や不確実性の扱いについて国際的な合意が十分に形成されていないこと、③DALY という単一指標による比較が、

前提条件を十分に共有しないまま用いられた場合、過度な単純化や誤解を招くおそれがあること、が挙げられる。

一方で、将来的にDALYを用いた評価を管理や優先順位付けに活用するためには、主に以下の要素が必要であると記載されていた。

1) 標準化されたアプローチの導入: 現状では研究ごとに計算方法が異なるため、結果の比較が困難である。研究者や評価者が同一の方法で DALY を計算できるように、標準的なステップバイステップの手法を確立・利用することが不可欠である。
2) 手法のバリデーションと実践的なテスト: RIVM が提案しているような標準的な手法を、実際の現場や具体的な事例で検証し、テストすることが必要である。これにより、手法の有効性と実用性が担保される。
3) 十分なデータの確保とインフラの整備: 計算の基礎となる、特定の化学物質と健康影響の因果関係を示す証拠、発症年齢、死亡年齢、疾患の持続期間などの疫学パラメータ、特定の集団における正確なばく露データの可用性を高める必要がある。
4) 専門知識を有する多角的なチームの編成: 評価を適切に実施するためには、疫学、公衆衛生、統計、モデリング、食品安全、リスク評価などの専門知識を持つ多角的なチームを編成することが推奨される。
5) 手法の調和 (ハーモナイゼーション): 化学物質の食品安全分野においてDALY の推定を拡大し、異なる物質間の影響を比較可能にするためには、手法の調和が不可欠な要素である。
6) 不確実性の定量化と透明性の確保: エビデンスの堅牢性 (頑健性) を示しつつ正確な比較を行うには、データに伴う不確実性を特定するために確率論的な感度分析 (モンテカルロシミュレーション等) を用いて分析することが重要である。また、採用した仮定や計算プロセスについて透明性をもって報告することも求められる。

資料では、これらの課題に対処するための「次の一歩」として、「概念実証 (proof of concept) 研究」の実施を提案している。具体的には、提案された標準的アプローチを用いて、データが豊富な重金属 (Cd、Pb、As、Hg 等) の健康影響を比較・ランキングし、その有用性を実際に検証することを提案している。

D. 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摂取量推定を行った。HBGV と比較したところ、HQ は iAs (6.11)、Cd (0.32 – 0.89)、Mo (0.83)、Ni (0.15 – 0.75)、Me-Hg (0.23 – 0.67)、Mn (0.55)、Se (0.42 – 0.52)、Ba (0.04 – 0.36)、Al (0.17 – 0.35) の順で高い値を示した。一方で、Pb の MOE (2.1 – 16.0) は UFs (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評価が必要であると考えられた。

必須元素である微量ミネラルの推定摂取量は、推定平均必要量あるいは推奨量を超えており、耐容上限量未満であった。しかし、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の喫食量が少ない場合は推奨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。

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。

乳幼児用調製乳中に含まれる有害元素濃度を調査した結果、日本ベビーフード協会の自主規格 (VI 版)を超過しているものはなかった。

体重当たり喫食量の統計量を算出することを念頭に、比の平均値と平均値の比について数値シミュレーションから検討した。体重と消費量の相関関係によっては、比の平均値と平均値の比は一致するとは限らたないため、個票データを用いた解析を行う必要があると考えられた。

Chenらの報告書は、DALY に関する検討課題を整理する上での基礎資料として位置付けることができ、今後の検討に向けた出発点を提供するものといえた。

E. 研究発表

1. 論文発表

Suzuki Y, Kitayama I, Harimoto M, Akiyama H, Tsutsumi T., Probabilistic estimation of the dietary exposure to Cadmium in Japan in 2019-2021 using two-dimensional Monte Carlo simulation after Bayesian handling of left-censored data. Food Chemistry Advances. 7:101013 (2025).

2. 学会発表

Suzuki Y, Sample analysis and validation of analytical methods Ⅰ, 1st Asia-Pacific Regional Workshop on Total Diet Studies, online, 2025 年 6 月 10 日.

鈴木美成, 北山育子, 張本雅恵, 穐山浩, 堤智昭, 二次元モンテカルロシミュレーションを用いたカドミウムのばく露量推定, 第 4 回 環境化学物質合同大会, 2025 年 7 月 15 日.

Table 1 2022-2023 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)

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	294.2	329.1	271.3	306.5	311.4	271.4	277.6	298.9	290.1	306.5	291.5	306.8
	米加工品	3.9	2.6	4.0	5.3	3.2	3.0	3.4	5.1	3.8	5.0	2.9	2.8
2 群	小麦粉類	3.8	3.5	3.4	3.5	4.8	3.7	5.8	5.1	5.3	4.8	4.1	4.0
	パン類(菓子パンを除く)	29.8	23.2	36.4	28.0	31.5	40.2	40.7	45.2	32.8	32.4	33.9	25.0
	菓子パン類	6.9	4.8	5.5	3.6	4.2	5.1	6.0	5.2	5.4	5.5	4.2	6.3
	うどん、中華めん類	29.3	38.6	40.2	40.8	33.8	43.9	40.5	32.1	36.1	39.6	37.7	30.1
	即席中華めん	5.2	6.7	5.1	5.9	3.8	4.5	5.0	6.8	4.9	6.2	6.2	6.7
	パスタ	14.8	10.7	15.4	9.1	8.4	12.6	7.6	6.9	11.8	9.3	8.5	10.1
	その他の小麦加工品	7.8	6.4	6.2	6.8	5.9	7.2	7.0	4.3	5.6	4.6	6.2	3.6
	そば・加工品	12.5	8.1	8.1	6.2	6.2	5.6	4.6	2.1	2.4	2.6	3.1	1.9
	とうもろこし・加工品	1.1	0.10	1.0	0.50	0.45	0.60	1.5	0.85	1.1	1.1	1.1	0.45
	その他の穀類	7.3	2.4	4.5	3.1	4.5	4.7	3.1	2.8	1.5	2.8	3.9	5.3
	さつまいも・加工品	8.3	7.1	8.4	7.9	6.7	7.4	6.4	6.2	10.0	8.7	12.3	8.6
	じゃがいも・加工品	21.1	24.3	22.6	23.9	24.0	20.5	23.8	32.0	18.1	19.0	20.1	19.3
	その他のいも・加工品	12.2	15.7	11.6	13.3	18.9	15.1	13.8	8.9	13.3	15.1	16.8	15.2
	でんぷん・加工品	2.4	3.4	2.7	2.6	3.3	2.9	3.4	3.0	1.6	3.4	3.5	2.9
	種実類	1.5	2.8	2.7	2.5	2.2	2.8	2.4	2.2	2.6	2.8	2.4	2.4
3 群	砂糖・甘味料類	5.9	5.0	6.3	6.4	5.6	5.9	6.7	5.8	6.4	7.6	6.6	7.1
	和菓子類	9.0	9.9	10.1	9.4	8.3	8.5	8.9	9.1	9.6	8.2	9.7	7.3
	ケーキ・ペストリー類	5.7	5.9	6.3	4.7	5.7	5.7	9.2	8.3	6.5	5.8	6.5	5.1
	ビスケット類	2.2	2.0	2.1	1.7	2.2	2.7	2.7	1.6	2.2	2.4	1.7	1.7
	キャンデー類	0.45	0.45	0.60	0.45	0.40	0.50	0.55	0.20	0.45	0.20	0.25	0.25
	その他の菓子類	6.7	8.5	8.1	6.5	7.6	8.3	6.4	9.7	6.8	6.8	6.1	5.9
4 郡	バター	1.6	0.75	1.3	1.2	1.0	1.3	1.1	1.7	1.0	1.2	1.2	0.85
	マーガリン	0.85	0.80	0.85	1.1	1.3	1.2	1.2	1.0	1.0	0.85	1.0	0.60
	植物性油脂	8.9	9.6	9.5	10.0	8.5	9.1	9.2	9.7	9.7	9.5	9.9	9.8
	動物性油脂	0.15	0.15	0.30	0.30	0.35	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20	0.10	0.15
	その他の油脂	0.00	0.05	0.00	0.10	0.00	0.05	0.05	0.00	0.00	0.10	0.05	0.00
5 群	大豆(全粒)・加工品	1.2	0.70	1.6	1.4	1.7	2.1	1.8	1.1	0.85	1.9	1.8	1.8
	豆腐	31.8	33.0	28.3	25.5	37.6	27.9	29.5	30.3	33.1	35.3	28.1	32.1
	油揚げ類	3.6	6.6	5.6	5.6	9.2	6.1	8.2	8.2	8.9	8.2	7.3	6.6
	納豆	11.5	13.8	10.3	11.5	10.1	8.6	7.2	6.0	6.3	5.1	8.2	7.9
	その他の大豆加工品	8.2	8.7	8.7	5.9	10.4	9.1	7.7	9.8	7.7	3.7	10.4	7.7
	その他の豆・加工品	1.6	0.80	1.1	1.2	1.6	1.5	1.0	0.70	1.2	1.8	1.5	1.1
6 群	いちご	0.90	0.05	0.25	0.10	0.00	0.20	0.20	0.05	0.15	0.50	0.15	0.15
	柑橘類	17.4	14.2	18.4	13.7	19.1	21.7	20.3	18.8	17.0	31.9	20.6	17.7
	バナナ	16.9	14.4	14.1	14.3	12.4	16.7	17.1	15.1	18.4	11.6	20.3	13.8
	りんご	19.3	23.8	17.3	25.9	17.8	17.9	12.2	8.6	13.7	9.9	9.9	10.1
	その他の生果	28.0	36.6	31.8	23.6	35.3	31.4	26.5	30.8	29.7	36.9	25.6	22.5
	ジャム	1.2	1.0	1.7	1.7	1.4	1.4	1.3	1.2	1.7	0.90	0.85	1.2
	果汁・果汁飲料	9.6	13.0	9.7	11.0	10.1	7.4	5.7	9.8	9.6	4.5	7.1	5.7

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	13.9	13.3	16.4	15.6	17.1	14.5	13.7	11.4	13.5	14.0	14.7	16.3
	にんじん	17.2	18.2	18.4	17.5	17.8	19.9	18.3	16.4	17.0	15.7	16.6	17.1
	ほうれん草)	13.5	14.5	9.6	14.4	7.6	7.5	9.5	7.8	10.4	8.1	9.5	9.4
	ピーマン	4.9	4.1	4.3	3.5	3.9	5.0	4.5	2.7	6.5	4.9	4.9	5.9
	その他の緑黄色野菜	23.2	33.6	35.2	35.2	34.9	30.9	33.4	32.8	33.1	35.8	31.3	33.1
	野菜ジュース	7.3	10.3	14.0	11.0	8.2	13.4	12.0	10.2	10.2	5.4	13.3	8.2
8 群	キャベツ	25.6	27.0	29.0	27.8	23.7	29.4	27.3	22.7	31.8	22.5	28.1	30.1
	きゅうり	8.2	7.2	10.0	9.5	7.4	9.0	8.0	4.8	9.2	10.8	8.5	11.4
	大根	26.6	32.7	21.0	25.6	35.8	20.7	21.9	21.4	23.2	24.4	20.0	22.7
	たまねぎ	33.8	27.3	30.4	32.5	29.5	34.2	34.1	33.2	32.3	26.9	32.4	36.0
	はくさい	12.7	25.8	16.1	19.7	18.5	19.5	24.5	20.8	17.7	22.4	26.8	17.9
	その他の淡色野菜	38.0	50.7	50.9	43.9	46.5	46.0	36.5	33.4	38.5	38.4	41.9	46.0
	葉類漬け物	2.4	3.4	2.8	3.6	3.1	1.8	2.0	2.2	2.1	1.3	3.4	1.3
	たくあん・その他の漬け物	4.7	5.6	5.6	4.8	4.9	4.5	4.0	4.1	3.6	3.9	4.7	3.8
	きのこ類	15.5	16.1	14.0	15.1	16.2	14.8	12.3	12.0	12.8	16.0	17.8	14.7
	海草類	6.8	12.4	10.0	8.7	8.9	8.4	8.8	8.5	7.2	10.3	9.4	10.5
9 群	日本酒	5.4	7.2	4.6	5.3	12.3	5.3	4.8	7.6	6.5	4.6	3.0	2.0
	ビール	58.5	67.2	51.9	48.1	49.1	43.9	53.1	53.0	67.0	72.5	48.4	69.6
	洋酒・その他	36.2	42.5	36.3	25.9	20.6	26.3	30.4	21.8	41.6	33.4	32.5	57.7
	茶	100.3	157.7	223.6	236.7	176.2	238.1	209.6	186.6	179.8	226.6	279.8	230.4
	コーヒー・ココア	125.0	143.9	124.7	131.4	141.6	137.6	149.8	138.6	149.1	130.1	142.2	130.0
	その他の嗜好飲料	108.5	78.4	144.4	163.9	104.5	158.8	178.2	152.8	187.9	167.1	156.7	143.6
10 群	あじ、いわし類	5.1	5.7	4.8	3.5	6.4	6.3	6.8	4.5	6.4	8.4	6.2	6.9
	さけ、ます	8.3	6.3	5.4	4.2	6.9	5.6	5.4	5.6	3.9	4.8	2.8	3.3
	たい、かれい類	7.1	5.9	3.8	2.8	4.0	2.2	5.1	4.8	5.3	7.4	5.6	5.4
	まぐろ、かじき類	2.4	3.2	4.5	4.0	1.1	4.7	2.8	1.6	1.0	1.0	2.1	3.6
	その他の生魚	5.5	4.7	4.9	6.3	6.9	5.7	8.4	6.3	5.9	7.3	8.4	7.9
	貝類	2.3	1.5	2.8	1.2	1.7	1.1	2.1	1.8	1.8	3.1	1.5	1.4
	いか、たこ類	1.9	3.2	2.6	2.3	1.6	2.8	2.5	4.7	3.7	4.2	2.9	2.5
	えび、かに類	3.2	3.5	3.0	2.5	5.1	4.0	3.7	4.5	3.1	4.2	2.5	3.2
	魚介(塩蔵、生干し、乾物)	18.0	16.0	14.9	14.8	14.1	11.5	10.4	13.3	10.6	10.0	12.4	12.4
	魚介(缶詰)	3.45	3.25	3.30	2.85	1.50	2.20	2.15	2.10	2.35	1.90	2.25	4.25
	魚介(佃煮)	0.00	0.10	0.15	0.50	0.15	0.50	0.10	0.15	0.05	0.20	0.05	0.05
	魚介(練り製品)	7.65	7.80	6.40	6.85	10.55	9.55	9.45	6.60	9.30	11.20	8.65	8.70
	魚肉ハム、ソーセージ	0.55	0.50	0.60	0.65	0.60	1.05	0.40	0.45	0.70	0.40	1.15	0.75
11 群	牛肉	10.6	7.5	13.7	9.4	9.5	14.5	21.7	19.1	21.6	18.5	15.5	16.4
	豚肉	43.7	42.9	46.4	48.7	36.9	44.7	36.0	38.4	32.9	31.2	41.3	36.8
	ハム、ソーセージ類	13.7	11.1	12.3	12.6	12.9	14.0	12.1	17.6	13.3	13.5	13.3	16.0
	その他の畜肉	1.1	0.00	0.40	0.10	0.60	0.00	0.10	0.30	0.55	0.00	4.0	0.35
	鶏肉	34.5	28.8	35.2	31.0	35.0	34.3	38.4	43.1	35.9	42.7	42.9	40.8
	その他の鳥肉)	0.15	0.05	0.25	0.00	0.25	0.05	0.30	0.00	0.15	0.75	0.15	0.05

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)	1.6	2.7	1.3	1.1	1.0	0.65	0.85	0.85	1.1	2.3	4.0	0.75
	鯨肉	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	その他の肉･加工品)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	卵類	44.3	41.2	38.6	36.4	46.9	41.0	45.5	42.4	45.9	45.3	44.1	42.1
12 群	牛乳	71.2	77.1	84.0	84.6	82.5	79.8	78.3	82.6	84.2	82.1	64.5	76.8
	チーズ	3.9	3.3	5.1	4.3	3.0	4.4	3.6	4.1	3.3	3.4	3.5	3.0
	発酵乳･乳酸菌飲料	36.2	36.8	38.3	39.2	31.5	38.5	33.9	31.4	35.0	34.5	35.9	32.6
	その他の乳製品	9.0	8.1	8.7	7.2	9.2	7.3	9.5	6.1	11.3	7.0	7.1	7.7
	その他の乳類	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13 群	ソース	1.8	1.5	1.8	2.2	1.5	1.7	2.3	1.4	2.4	1.2	1.6	1.4
	しょうゆ	11.3	10.6	10.7	10.6	10.1	10.1	12.0	10.7	10.8	13.2	10.9	11.7
	塩	1.0	1.2	1.3	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1
	マヨネーズ	2.7	3.0	3.5	4.2	3.5	3.9	3.1	3.3	3.2	3.4	3.5	3.4
	味噌	10.0	11.9	9.6	9.7	11.0	9.2	7.2	7.0	8.8	8.7	9.6	10.6
	その他の調味料	33.2	36.6	35.6	33.6	34.9	38.2	33.5	45.3	35.5	35.8	36.3	30.6
	香辛料･その他	1.6	2.7	1.3	1.1	1.0	0.65	0.85	0.85	1.1	2.3	4.0	0.75

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)、 In (m/z=111 – 175、ただし、As と Se には Te を内部標準とした)、Bi (m/z=182 – 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、^{205}Tl、^{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 μm)
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 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	0.05 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
パージ	-	-	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 2025 年に実施したトータルダイエット研究により推定した元素類の一日摂取量の平均値 (μg/person/day)

食品群	B		Al		Ti		V		Cr		Mn	
	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	101	101	0.0	43.8	2.52	4.18	0.39	0.61	1.34	4.70	1140	1140
2 群	142	142	316	316	12.3	12.3	0.96	0.96	4.05	5.42	566	566
3 群	29.3	29.3	74.3	74.3	3.20	3.20	0.30	0.30	2.84	2.88	89.3	89.3
4 群	0.00	1.08	0.00	0.54	0.00	0.11	0.00	0.00	0.03	0.15	0.04	0.08
5 群	139	139	89.0	89.0	5.49	5.49	0.32	0.32	3.22	3.53	472	472
6 群	156	156	41.2	42.2	0.73	1.44	0.06	0.08	0.00	1.24	300	300
7 群	117	117	127	127	83.7	83.7	0.19	0.21	0.55	1.41	217	217
8 群	241	241	751	751	15.4	15.4	3.56	3.56	0.92	2.83	485	485
9 群	177	177	716	716	3.81	21.2	2.15	2.15	5.73	5.79	495	495
10 群	45.2	45.2	306	306	9.49	9.5	1.36	1.36	1.67	2.15	46.6	46.6
11 群	33.8	33.8	112	116	10.2	10.2	0.07	0.17	3.04	3.68	43.0	43.0
12 群	35.9	35.9	0.0	18.0	0.00	4.66	0.04	0.07	0.00	3.91	4.35	4.35
13 群	96.3	96.3	146	147	7.07	8.05	1.15	1.15	5.17	6.01	372	372
14 群	6.53	6.53	5.98	6.03	0.00	0.11	0.42	0.42	0.00	0.08	0.07	0.08
合計	1321	1322	2685	2754	154	180	12.5	12.9	28.6	43.8	4230	4230

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に 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	279	284	0.22	0.45	24.6	24.6	352	352	2005	2005	0.29	0.29
2 群	1069	1069	1.68	1.73	16.8	16.8	181	181	711	711	0.07	0.07
3 群	378	378	0.62	0.62	4.56	4.69	39.7	39.7	143	143	0.02	0.02
4 群	0.24	0.98	0.00	0.02	0.00	0.12	0.16	0.16	0.67	1.22	0.00	0.00
5 群	1038	1038	0.84	0.84	37.9	37.9	142	142	543	543	0.05	0.05
6 群	159	159	0.26	0.38	2.68	3.13	63.7	63.7	93.6	93.6	0.01	0.01
7 群	395	395	0.74	0.74	7.48	7.63	71.3	71.3	330	330	0.03	0.03
8 群	1084	1084	1.29	1.29	11.7	12.8	122	122	525	525	0.09	0.09
9 群	929	980	1.84	1.84	12.1	19.4	52.1	53.9	20.7	96.9	0.17	0.19
10 群	544	544	0.86	0.86	1.21	1.64	91.5	91.5	651	651	0.04	0.04
11 群	1881	1881	0.20	0.27	1.92	4.15	110	110	2552	2552	0.08	0.08
12 群	123	123	0.04	0.09	0.00	2.07	13.0	13.0	589	589	0.02	0.02
13 群	793	793	1.13	1.13	19.7	19.7	62.8	62.8	355	355	0.05	0.05
14 群	2.00	2.14	0.01	0.01	10.3	10.3	3.74	3.74	3.78	4.00	0.01	0.01
合計	8674	8730	9.72	10.3	151	165	1305	1307	8524	8601	0.93	0.96

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に 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	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法
1 群	15.9	15.9	2.43	3.84	164	164	32.6	32.6	0.00	0.49	113	113
2 群	0.85	0.85	12.9	12.9	194	194	161	161	9.83	9.98	14.6	14.6
3 群	0.24	0.24	1.90	1.90	58.2	58.2	32.6	32.6	0.02	0.06	3.15	3.15
4 群	0.00	0.00	0.04	0.06	0.46	0.46	0.24	0.24	0.00	0.02	0.04	0.04
5 群	0.21	0.21	1.81	1.83	107	107	102	102	0.02	0.11	39.9	39.9
6 群	0.11	0.12	0.00	0.35	159	159	61.1	61.1	0.00	0.16	1.47	1.47
7 群	0.17	0.17	0.00	0.50	176	176	77.6	77.6	1.30	1.40	5.25	5.25
8 群	102	102	0.22	1.22	242	242	888	888	3.75	3.94	15.8	15.8
9 群	0.13	0.41	0.00	5.49	266	266	48.6	48.6	0.11	0.57	1.58	1.78
10 群	189	189	37.3	37.3	53.8	53.8	386	386	3.37	3.46	1.32	1.32
11 群	0.51	0.51	41.0	41.0	600	600	41.1	41.1	2.42	2.51	6.63	6.63
12 群	0.00	0.07	4.29	4.29	272	272	54.0	54.0	0.85	0.88	5.32	5.32
13 群	2.60	2.60	4.63	4.63	128	128	205	205	0.12	0.15	20.2	20.2
14 群	0.15	0.15	0.00	0.03	0.79	0.79	15.6	15.6	0.00	0.00	0.14	0.14
合計	312	313	106	115	2423	2423	2105	2105	21.8	23.7	229	229

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に 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	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法
1 群	6.56	6.56	0.00	0.24	0.00	0.37	0.59	0.59	9.53	9.81	0.00	0.01
2 群	2.11	2.11	0.76	0.83	0.08	0.12	0.71	0.71	91.4	91.4	0.22	0.22
3 群	0.41	0.41	0.07	0.08	0.01	0.04	0.16	0.16	12.6	12.6	0.05	0.05
4 群	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00
5 群	0.84	0.84	0.62	0.63	0.01	0.02	0.22	0.22	42.2	42.2	0.07	0.07
6 群	0.18	0.18	331	331	0.02	0.04	1.11	1.11	29.0	29.0	0.11	0.11
7 群	1.37	1.37	0.47	0.52	0.00	0.09	0.59	0.59	45.1	45.1	0.15	0.15
8 群	3.42	3.42	300	301	0.05	0.24	0.91	0.91	65.9	65.9	0.44	0.44
9 群	0.19	0.22	0.24	0.48	0.06	0.28	1.06	1.06	20.7	20.7	0.08	0.08
10 群	1.68	1.68	0.32	0.32	0.10	0.10	1.01	1.01	9.95	9.95	0.47	0.47
11 群	0.05	0.05	0.04	0.13	0.04	0.18	2.04	2.04	20.5	20.5	0.00	0.01
12 群	0.00	0.01	0.02	0.08	0.00	0.05	0.87	0.87	10.4	10.4	0.00	0.00
13 群	0.58	0.58	0.39	0.40	0.07	0.08	0.39	0.39	40.4	40.4	0.10	0.10
14 群	0.00	0.00	0.01	0.01	0.04	0.04	0.26	0.26	1.88	1.88	0.00	0.00
合計	17.4	17.4	634	635	0.48	1.65	9.92	9.92	400	400	1.69	1.72

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に 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	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法
1 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
2 群	0.24	0.24	0.04	0.04	0.14	0.14	0.03	0.03	0.011	0.011	0.03	0.03
3 群	0.13	0.13	0.01	0.01	0.04	0.04	0.01	0.01	0.002	0.002	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	0.07	0.07	0.01	0.01	0.91	0.91	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01	0.01
6 群	0.04	0.04	0.01	0.01	0.04	0.04	0.01	0.01	0.003	0.003	0.01	0.01
7 群	0.12	0.12	0.02	0.02	0.08	0.08	0.02	0.02	0.006	0.006	0.02	0.02
8 群	0.47	0.47	0.54	0.54	0.38	0.38	0.11	0.11	0.033	0.033	0.17	0.17
9 群	0.17	0.17	0.02	0.02	0.06	0.07	0.01	0.01	0.004	0.004	0.01	0.01
10 群	0.53	0.53	0.03	0.03	0.12	0.12	0.03	0.03	0.007	0.007	0.03	0.03
11 群	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.001	0.001	0.00	0.00
12 群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.001	0.001	0.00	0.00
13 群	0.18	0.18	0.02	0.02	0.09	0.09	0.02	0.02	0.006	0.006	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	1.96	1.98	0.70	0.71	1.86	1.89	0.23	0.24	0.079	0.081	0.31	0.32

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に 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	0.002	0.00	0.00	0.000	0.002	0.00	0.00	0.000	0.003	0.00	0.00
2 群	0.005	0.005	0.03	0.03	0.007	0.007	0.02	0.02	0.002	0.002	0.01	0.01
3 群	0.001	0.001	0.01	0.01	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	0.002	0.002	0.01	0.01	0.003	0.003	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	0.000	0.001	0.00	0.00
8 群	0.026	0.026	0.16	0.16	0.033	0.033	0.09	0.09	0.012	0.012	0.07	0.07
9 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
10 群	0.005	0.005	0.03	0.03	0.007	0.007	0.02	0.02	0.002	0.002	0.01	0.01
11 群	0.000	0.001	0.00	0.00	0.000	0.001	0.00	0.00	0.000	0.001	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	0.003	0.003	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	0.047	0.050	0.28	0.28	0.059	0.062	0.16	0.16	0.020	0.025	0.13	0.13

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 6 つづき

食品群	Lu		W		Hg		Tl		Pb		U	
	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	0.003	0.47	0.47	0.32	0.32	0.00	0.01	0.15	0.85	0.00	0.01
2 群	0.002	0.002	0.19	0.25	0.00	0.01	0.23	0.23	0.65	0.67	0.05	0.05
3 群	0.000	0.000	0.38	0.38	0.01	0.01	0.04	0.04	0.08	0.14	0.02	0.02
4 群	0.000	0.000	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
5 群	0.001	0.001	0.06	0.08	0.00	0.00	0.02	0.02	0.15	0.15	0.03	0.03
6 群	0.000	0.000	0.00	0.07	0.01	0.01	0.07	0.07	0.15	0.19	0.00	0.00
7 群	0.000	0.001	0.12	0.12	0.02	0.02	0.36	0.36	0.40	0.50	0.02	0.02
8 群	0.012	0.012	0.28	0.28	0.05	0.05	0.52	0.52	1.24	1.28	1.85	1.85
9 群	0.001	0.002	1.33	1.33	0.00	0.02	0.05	0.05	0.38	0.70	0.01	0.02
10 群	0.002	0.002	0.00	0.05	4.50	4.50	0.04	0.04	0.47	0.47	0.24	0.24
11 群	0.000	0.001	0.20	0.20	0.12	0.12	0.22	0.22	0.00	0.31	0.07	0.07
12 群	0.000	0.000	0.09	0.09	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.08	0.06	0.06
13 群	0.001	0.001	0.22	0.22	0.02	0.02	0.03	0.03	0.28	0.28	0.05	0.05
14 群	0.000	0.000	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.13	0.13	0.00	0.00
合計	0.020	0.025	3.36	3.56	5.06	5.09	1.61	1.62	4.08	5.75	2.38	2.40

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に LOQ の半値を代入して算出した。

Table 7 2025 年に実施したトータルダイエット研究により推定したヒ素化学種の一日摂取量の平均値 (μg/person/day as As)

食品群	iAs		MMA		DMA		AB	
	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法	LB 法	MB 法
1 群	14.4	14.4	0.00	0.02	3.56	3.56	0.00	0.02
2 群	0.72	0.77	0.00	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04
3 群	0.16	0.18	0.00	0.00	0.03	0.03	0.01	0.01
4 群	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5 群	0.12	0.15	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
6 群	0.09	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7 群	0.14	0.22	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
8 群	2.18	2.19	0.05	0.06	2.33	2.33	0.58	0.59
9 群	0.04	0.46	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.05
10 群	0.60	0.61	0.62	0.62	0.99	0.99	120	120
11 群	0.16	0.23	0.00	0.01	0.04	0.05	0.24	0.24
12 群	0.02	0.10	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
13 群	0.58	0.60	0.00	0.00	0.11	0.11	0.76	0.76
14 群	0.07	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
合計	19.3	20.2	0.67	0.81	7.09	7.17	122	122

LB 法: <LOQ の値に 0 を代入して算出した。

MB 法: <LOQ の値に 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摂取量と総水銀に対するメチル水銀の割合*

食品群	Me-Hg (μg/person/day as Hg)	Me-Hg の割合 (%)
1 群	0.25	79.9
10 群	3.34	74.3
11 群	0.09	77.2
1+10+11 群	3.69	−

* 調査した全ての試料から Me-Hg は検出された。

Table 9 2025 年に実施したトータルダイエット研究により推定した一日摂取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	推定摂取量 [c] (μg/kg/day)	ハザード比 (HQ)	ばく露マージン (MOE)
B	96 – 200		EFSA NDA (2004)、UL: 160μg/kg/day (ホウ酸とホウ酸塩に限る) US EPA (2004)、RfD: 200 μg/kg/day (発達) 食品安全委員会 (2012)、TDI: 96 μg/kg/day	24.0	0.12 – 0.25	–
Al	143 – 300		EFSA (2014)、TWI: 1000 μg/kg/week 食品安全委員会 (2017)、TWI: 2100 μg/kg/week	50.1	0.17 – 0.35	–
V	9		US EPA (1988)、RfD: 9 μg/kg/day (5 価、毛髪中システインの減少)	0.22[d]	0.03	–
Mn	140		US EPA (1995)、RfD: 140 μg/kg/day (中枢神経系への影響)	76.9	0.55	–
Ni	4.0 – 20		US EPA (1991)、RfD: 20 μg/kg/day (体重及び組織重量の減少) 食品安全委員会 (2012)、TDI: 4.0 μg/kg/day (皮膚炎) EFSA (2020) TDI: 13 μg/kg/day	3.00	0.15 – 0.75	–
iAs	0.06	0.06 – 0.3	EFSA (2024)、$BMDL_{0.5}$: 0.06 μg/kg/day US EPA (2025)、RfD: 0.060 μg/kg/day (2 型糖尿病、虚血性心疾患) JECFA (2025)、$BMDL_{0.5}$: 0.3 μg/kg/day (虚血性心疾患)	0.37	6.11	0.16 – 0.81 [UFs^d=10]
MMA	2.7	9700	EFSA CONTAM (2024)、$BMDL_{10}$: 9700 μg/kg/day (As として) JECFA (2025)、HBGV: 5 μg/kg/day	0.015	2.9×10^{-3}	6.6×10^5 [UFs^d=500]
DMA	3.3 – 11	600	US ATSDR (2007)、MRL: 20 μg/kg/day (DMA として) EFSA CONTAM (2024)、$BMDL_{10}$: 600 μg/kg/day (As として) JECFA (2025)、HBGV: 6 μg/kg/day	0.13	0.01 – 0.04	4600 [UFs^e=10000]
Se	4.0 – 5.0		US EPA (1991)、RfD: 5.0 μg/kg/day (神経系、血液系、皮膚) 食品安全委員会 (2012)、TDI: 4.0 μg/kg/day	2.10	0.42 – 0.52	–
Mo	5.0		US EPA (1992)、RfD: 5.0 μg/kg/day (尿酸値の上昇)	4.16	0.83	–
Cd	0.36 – 1.0		US EPA (1988)、RfD: 1.0 μg/kg/day (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: 2.5 μg/kg/week WHO/JECFA (2013)、PTMI: 25 μg/kg/month	0.32	0.32 – 0.89	–

a: Health-based guidance value、b: Point of departure、c: <LOQ の値に 0.5LOQ を代入し、体重を 55 kg として算出した、d: 安全係数積

Table 9 つづき

元素	HBGV [a] (μg/kg/day)	POD [b] (μg/kg/day)	出典及び参照値	推定摂取量 [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	11.5	5.8×10^{-3}	–
Sb	0.4 – 6		US EPA (1987)、RfD : 0.4 μg/kg/day (血液系) EFSA (2004) TDI: 6 μg/kg/day (3 価)	0.030	0.005 – 0.075	–
Ba	20 – 200		US EPA (2005)、RfD: 200 μg/kg/day (腎毒性) 食品安全委員会 (2012)、TDI: 20 μg/kg/day (高血圧、心臓病、腎臓病)	7.27	0.04 – 0.36	–
iHg	0.57		WHO/JECFA (2011)、PTWI: 4 μg/kg/week EFSA CONTAM (2012)、TWI: 4 μg/kg/week	0.025[e]	0.045	–
Me-Hg	0.1 – 0.29		US EPA (2001)、RfD: 0.1 μg/kg/day (発達神経心理学的障害) WHO/JECFA (2007)、PTWI: 1.6 μg/kg/week 食品安全委員会 (2005)、TWI (Oral): 2.0 μg/kg/week EFSA CONTAM (2012)、TWI : 1.3 μg/kg/week	0.067[f]	0.23 – 0.67	–
Tl	–	10 – 40	US EPA (2009)、$BMDL_{10}$: 10 μg/kg/day (臨床所見)、NOAEL: 40 μg/kg/day (毛包委縮)	0.029	–	340 – 1361 [UFs^d=3000]
Pb	–	0.5 – 1.5	EFSA (2010)、$BMDL_{01}$: 0.50 μg/kg/day (発達神経毒性)、$BMDL_{01}$: 1.5 μg/kg/day (血圧への影響)、$BMDL_{10}$: 0.63 μg/kg/day (慢性腎臓病)	0.094 (0.237)[g]	–	2.1 – 16.0 [UFs^d = 1]
U	0.2 – 3.0		US EPA (1989)、RfD (Oral): 3.0 μg/kg/day (初期の体重減少、中等度の腎毒性) EFSA CONTAM (2009)、TDI (暫定): 0.6 μg/kg/day 食品安全委員会 (2012) TDI: 0.2 μg/kg/day	0.044	0.01 – 0.22	–

a: Health-based guidance value、b: Point of departure、c: <LOQ の値に 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: 総水銀からメチル水銀の摂取量を差し引いて算出した、f: 1 群、10 群、及び 11 群のみの総和から算出した、g: 幼児 (1-6 歳) の推定摂取量。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 (2025 年版)[a] との比較

元素	推定摂取量 (μg/person/day)	推定平均必要量 [b] (μg/day)	推奨量 [b] (μg/day)	耐容上限量 [b] (μg/day)
Cr	43.8	−	10[c] (18 歳以上)	500 (18 歳以上)
Mn	4230	−	1500 – 3500[c]	11000 (18 歳以上)
Fe	8730	3000 – 9000	4000 – 12500	–
Cu	1310	200 – 800	300 – 900	7000 (18 歳以上)
Zn	8601	2000 – 8500	3000 – 10000	35000 – 45000 (18 歳以上)
Se	115	10 – 30	10 – 35	100 – 450
Mo	229	10 – 25	10 – 30	500 – 600 (18 歳以上)

a:「日本人の食事摂取基準 (2025 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、推奨量及び耐容上限量は異なり、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

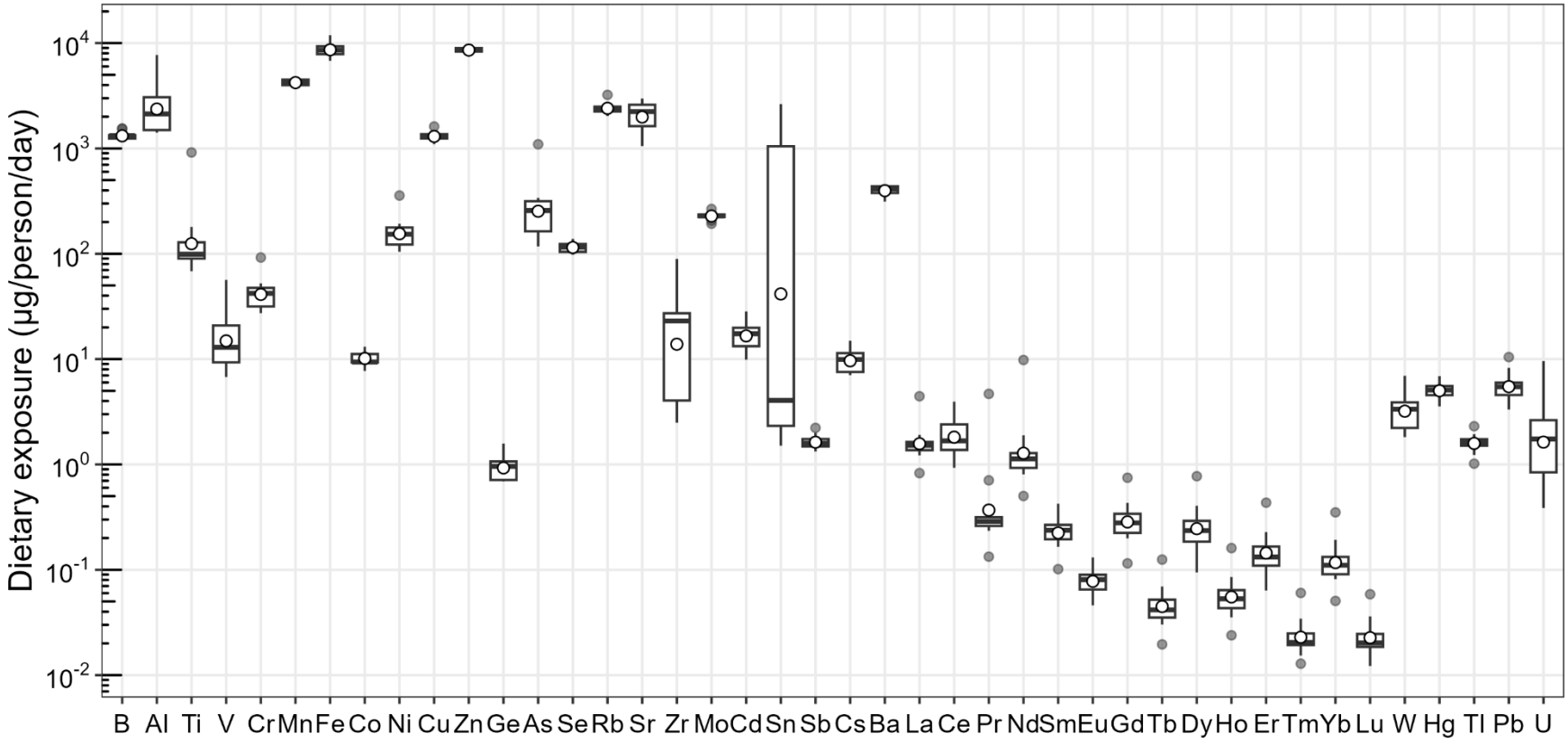


Fig. 1 2025 年に 10 地域の TD 試料から推定した元素類の推定一日摂取量

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

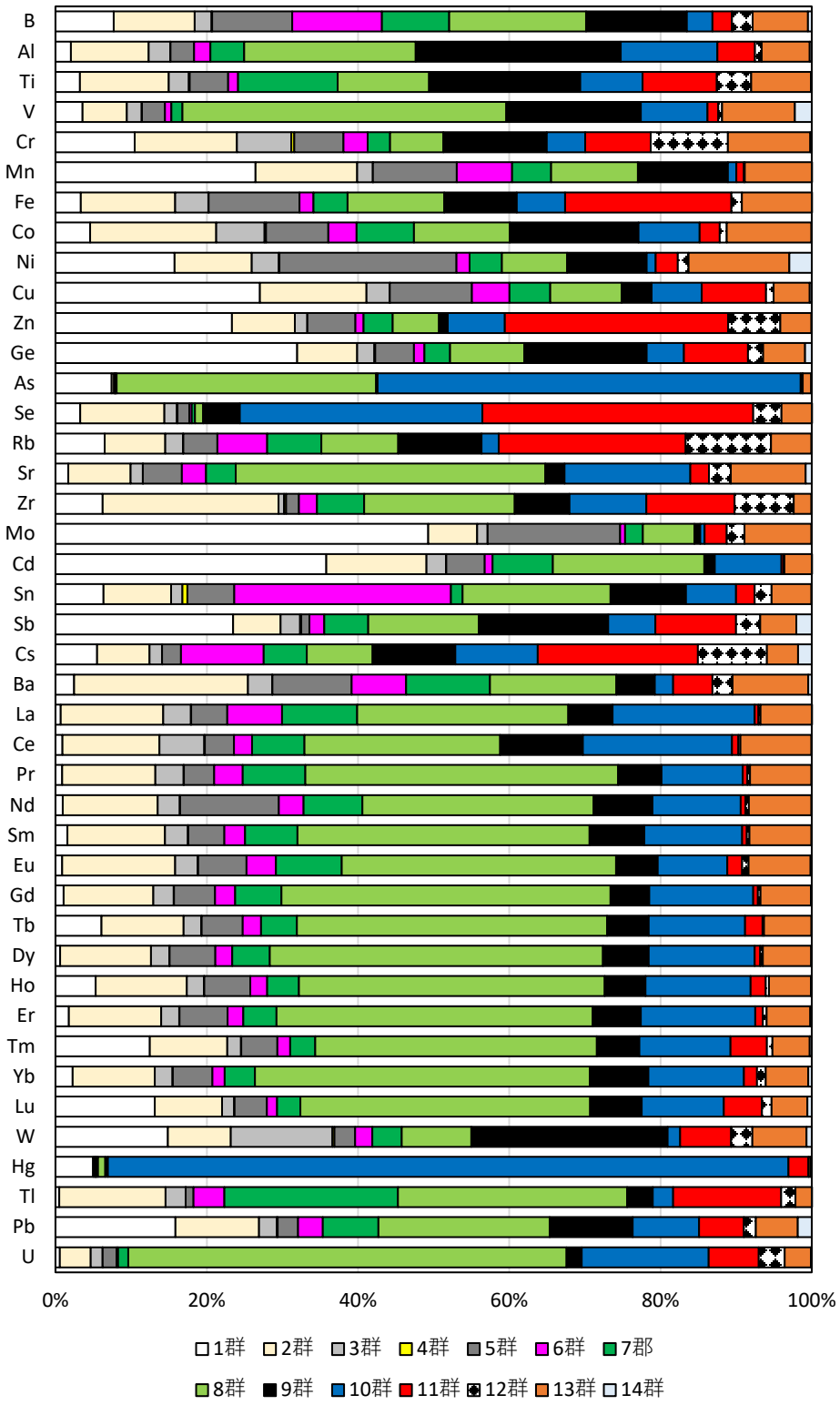


Fig. 2 2025 年に行った TD 研究における有害元素摂取量の各食品群の平均寄与率
ND となった測定結果には LOQ の半値を代入して算出した。

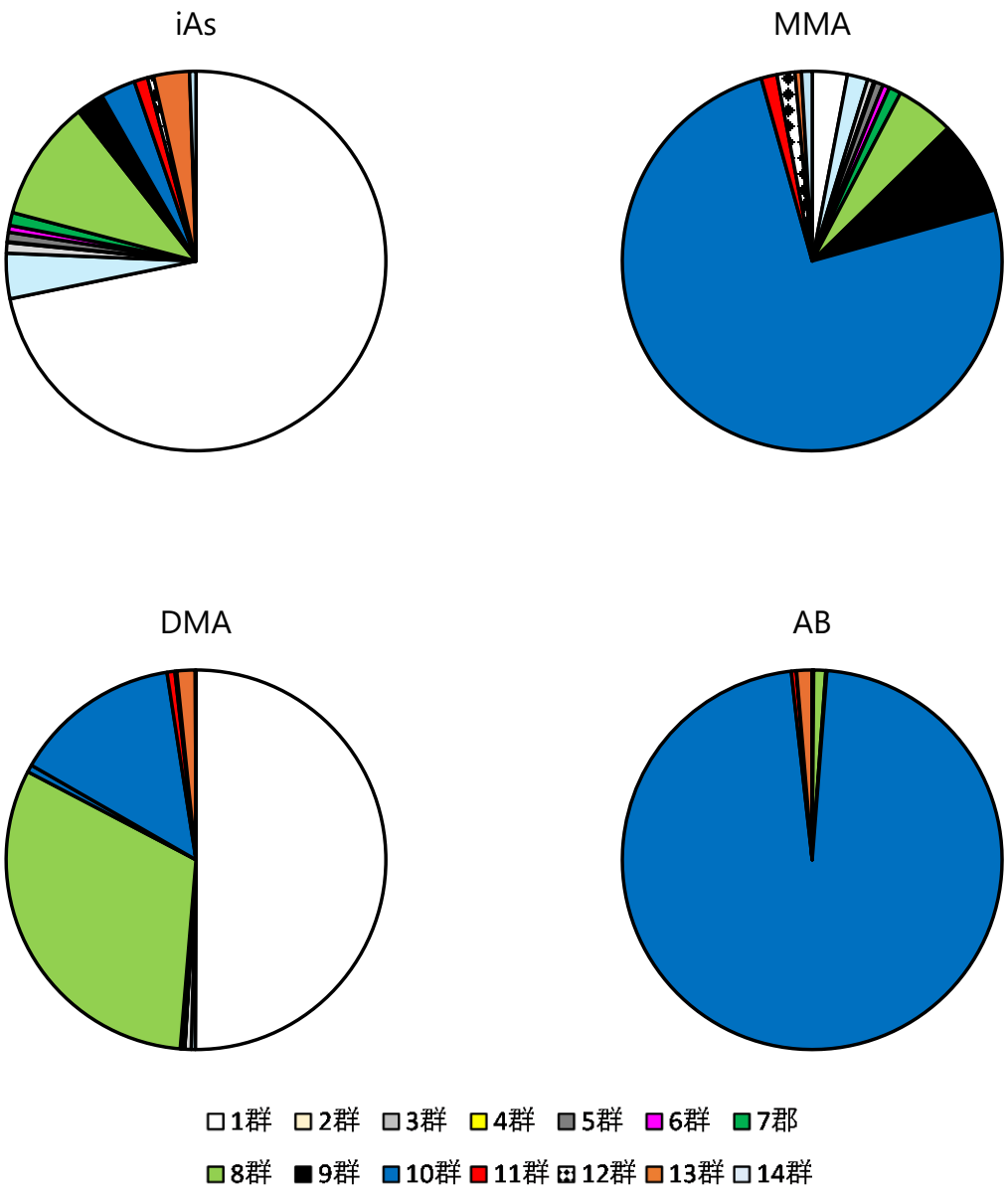


Fig. 3 2025 年に行った TD 研究における As 化学種の摂取量における各食品群の寄与率
ND となった測定結果には LOQ の半値を代入した。

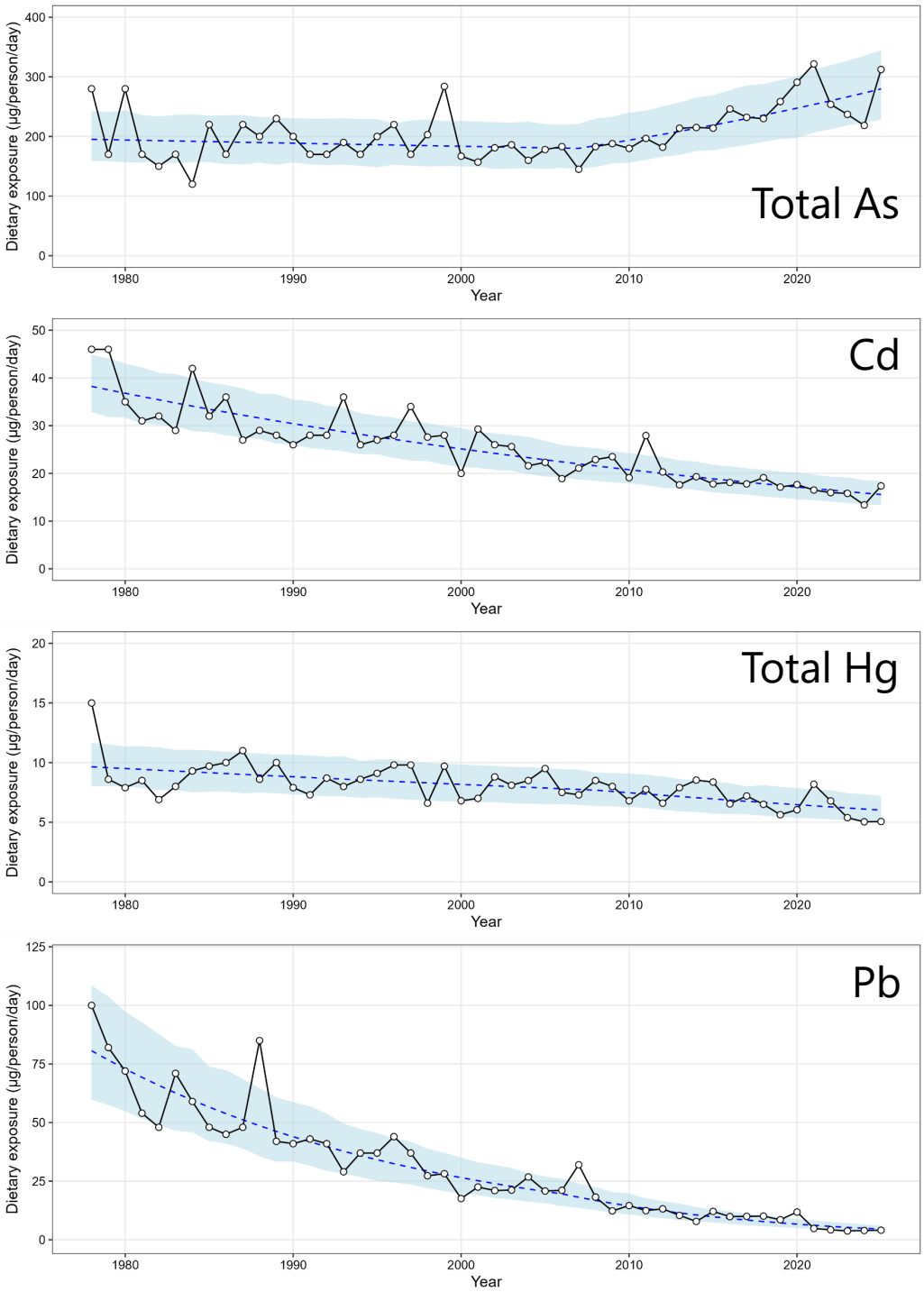


Fig. 4 As、Cd、Hg、Pb の推定一日摂取量の経年変動

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

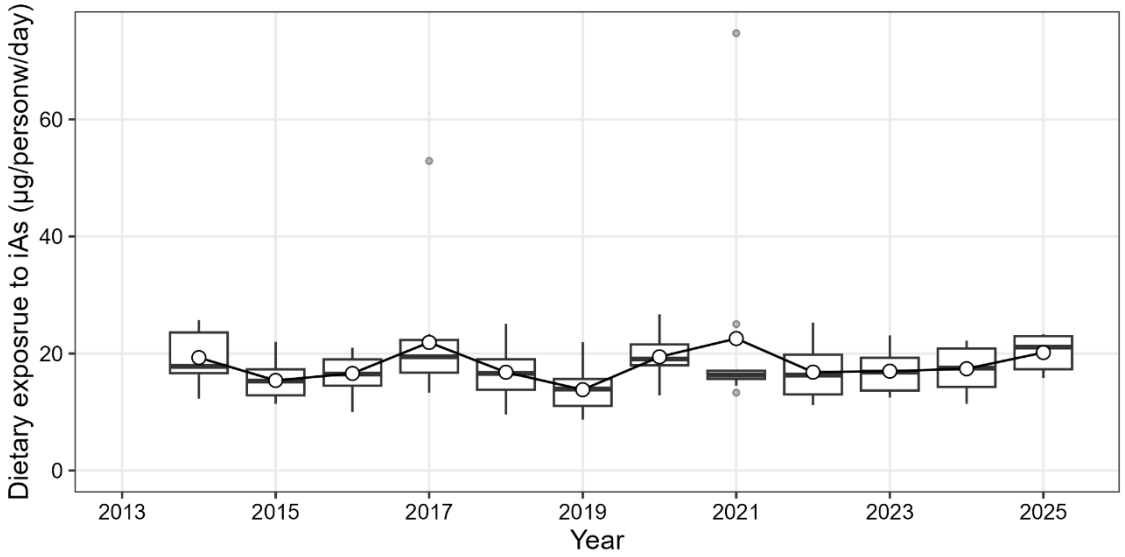


Fig. 5 iAs 摂取量の経年変動

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-1.5×四分位範囲、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

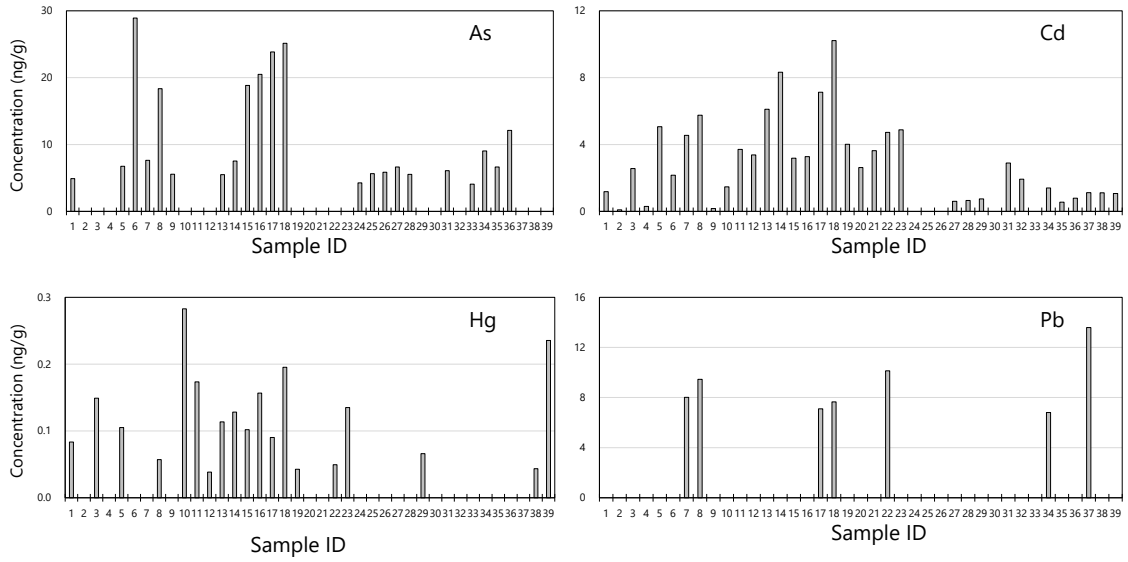


Fig. 6 乳幼児用調製乳に含まれる As, Cd, Hg, Pb 濃度
ND となったデータは便宜的に 0 とした。

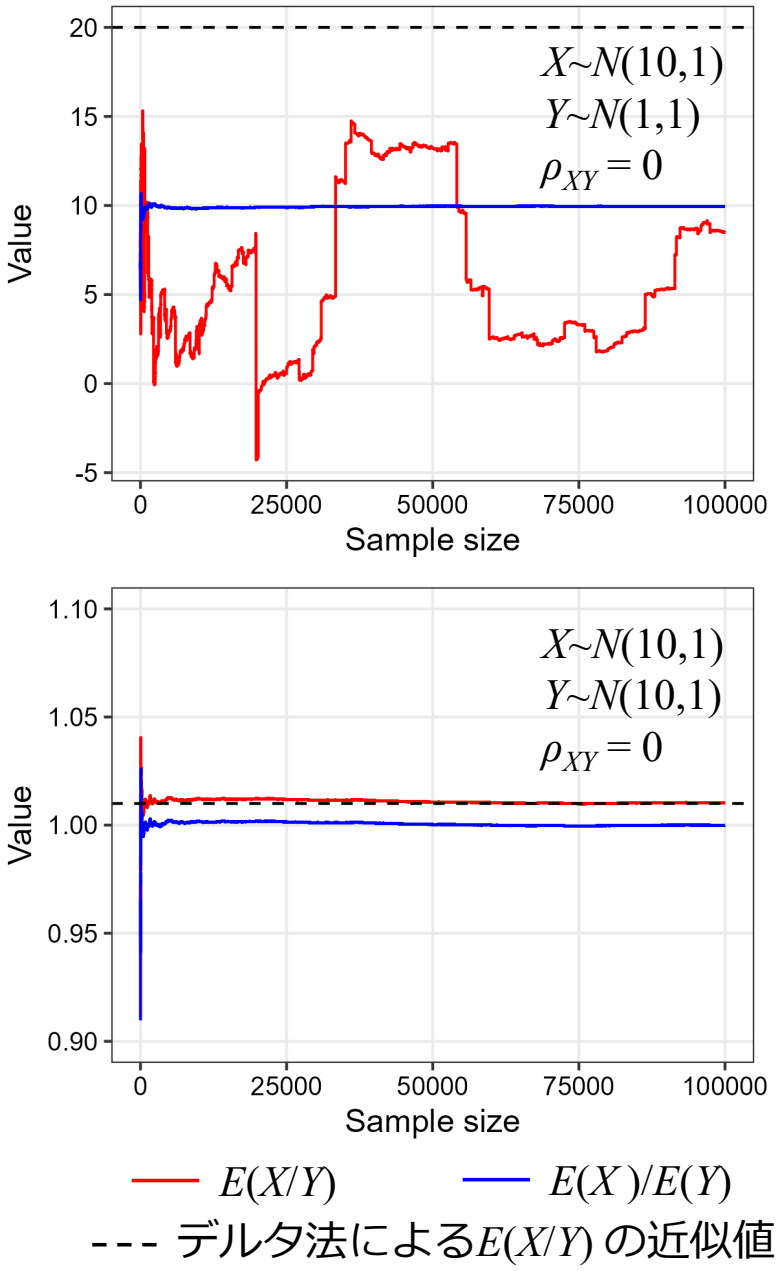


Fig. 7 比の平均値と平均値の比に関する数値シミュレーション

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)APCI 法を用いた GC-MS/MS による畜水産物中の ダイオキシン類分析法の検討

研究分担者　堤　智昭

令和 7 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)APCI 法を用いた GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法の検討

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

APCI法を用いたGC-MS/MSによる畜水産物中のダイオキシン類分析法を検討した。毒性等価係数を有するダイオキシン類異性体（17種のPCDD/Fs及び12種のCo-PCBs）を分析対象とし、測定条件を設定した。検量線作成用標準液を測定した結果、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、最低濃度の検量線作成用標準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（LOQ）を推定した。推定したLOQは「食品中のダイオキシン類の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。次にボラ、牛肉、及び鶏卵を用いてGC-MS/MSと高分解能GC/MSによる分析結果を比較した。GC-MS/MSにより得られた各異性体濃度の平均値は、高分解能GC/MSの平均値に対して、ボラで91～110%、牛肉で91～110%、及び鶏卵で91～111%であり、両法の分析結果は良く一致した。また、マグロ、牛肉、及び鶏卵を対象に添加回収試験を実施した結果、各異性体の真度は85～105%、併行精度は10%以下であり、良好な結果が得られた。さらに、ダイオキシン類の分析値が付与された認証標準試料及び品質管理試料を分析した結果、LOQ以上となった異性体の分析値はすべて許容範囲内であった。以上の結果から、本分析法は畜水産物中のダイオキシン類分析法として有用であると考えられた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

足立利華、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の測定方法暫定ガイドライン（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]。令和 4 年度から令和 6 年度にかけて、電子イオン

化(EI)法を用いた GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類の分析法を検討してきた[5-7]。近年、GC-MS/MS におけるイオン化法として、一般的な EI 法に加え、大気圧化学イオン化(APCI)法も用いられるようになってきた。APCI 法ではフラグメンテーションが起こりにくいため、感度や選択性の高い測定が可能と考えられている。食品中のダイオキシン類分析においても APCI 法を用いた GC-MS/MS の利用が報告[4, 8, 9]されているが、詳細な検討についての報告は限られている。そこで、昨年度は APCI 法を用いた GC-MS/MS(GC-(APCI)MS/MS)によるダイオキシン類測定条件の予備検討を実施した[7]。本年度は新たにダイオキシン類の測定条件を設定した上で、GC-(APCI)MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法を検討した。

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。シリンジスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより NK-SS-F 及び MBP-79-500 を購入した。PCDD/Fs 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/Fs 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/Fs 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、BPX-DXN(内径 0.25 mm×60 m)をトレイジャンサイエンティフィックジャパン株式会社(SGE)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品)を(株)ウェリントンラボラトリージャパンより購入した。品質管理試料(Quality control materials)として、T06148QC(乳児用調製粉乳)、T06149QC(サケ切り身の凍結乾燥品)、及び T06133QC(タラ肝油)を FERA Science Ltd.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 : 7890 (Agilent Technologies) /Xevo TQ-XS タンデム四重極質量分析計 (Waters 社製) with APCI source

3. GC-(APCI)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(^{13}C標識したPCDD/Fs各 50 pg(OCDD/F は 100 pg)、ノンオルトPCBs 各 125 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/Fs 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スカラムに注入し、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、シリンジスパイク 500 μL(^{13}C 標識体 2.5 ng)を添加し GC-MS/MS に供した。PCDD/Fs 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スカラムに注入し、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/Fs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリンジスパイク 25 μL(PCDD/Fs 用 ^{13}C 標識体 50 pg、ノンオルト PCB 用 ^{13}C 標識体 125 pg)を添加し GC-MS/MS に供した。

3-2. GC-(APCI)MS/MS 測定条件

【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:BPX-DXN(内径 0.25 mm×60 m)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:280℃

注入量:0.5 μL

トランスファーライン温度: 320℃

昇温条件:140℃(1 分保持)-20℃/分-220℃-2℃/分-260℃(2.6 分保持) -5℃/分-292℃-1℃/分-293℃-15℃/分-320℃(7 分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.5 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:280℃

注入量:1 μL

トランスファーライン温度:320℃

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

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.3 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:280℃

注入量:0.5 μL

トランスファーライン温度:320℃

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

キャリアーガス:ヘリウム (流速: 1.3 mL/分)

【MS/MS 条件】
イオン化法:APCI(+)
イオン源温度:150℃
コロナ電流:2 μA
コーンガス流量:280 L/h
AUX ガス流量:200 L/h
メイクアップガス流量:320 mL/min
コリジョンガス:アルゴン
測定モード:選択的反応モニタリング(SRM)
SRM 測定における各化合物の取り込み時間:
カラム:BPX-DXN(PCDD/Fs)
セグメント1(19 分-26 分):四塩化物
セグメント 2(26 分-31.5 分):五塩化物
セグメント 3(31.5 分-36.5 分):六塩化物
セグメント 4(36.5 分-40 分):七塩化物
セグメント 5(40 分-43.8 分):八塩化物
カラム:RH-12ms(PCDD/Fs)
セグメント1(22 分-28 分):四塩化物
セグメント 2(28 分-33.4 分):五塩化物
セグメント 3(33.4 分-38.3 分):六塩化物
セグメント 4(38.3 分-43.5 分):七塩化物
セグメント 5(43.5 分-48.5 分):八塩化物
カラム:RH-12ms(Co-PCBs)
セグメント1(25 分-52 分):四～七塩化物
ゲイン:PCDD/Fs 測定時 1
Co-PCBs 測定時 0.1

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(PCDD/Fs は5濃度、Co-PCBs は6濃度)に対して3回測定を実施し、PCDD/Fs では計 15 点、Co-PCBs では計 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 1 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(RRFss)を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF の変動係数は 10%以内、RRFss の変動係数は 20%以内を目標とした。

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-(APCI)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、3σを検出下限値(LOD)、10σを定量下限値(LOQ)とした。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 RRFss を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF 及び RRFss と比較し、RRF については±10%以内、RRFss については±20%以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRFss を用いて、試験溶液に含まれる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

前処理は、前述の「3-1. 試験溶液の調製」に従った。高分解能 GC/MS 測定条件は、本年度の分担報告書「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-(APCI)MS/MS 測定条件の検討

SRM 測定におけるモニターイオン及びコリジョンエネルギー(eV)(表 2)、及び使用した GC カラ

ムや昇温条件等については令和 6 年度の報告書[7]に従った。一方、APCI 法では高感度での測定が可能であったことから、BPX-DXNカラム及びRH-12msカラムを用いた測定では、注入量を0.5 μL に減じた。特に Co-PCBs については検量線用標準溶液の濃度が比較的高いことから、測定時のキャリーオーバーが問題となった。キャリーオーバーを低減するために、測定時における Co-PCBs の取り込み時間を変更するとともに、ゲインを 0.1 に変更した。

2. 検量線の作成(RRF 及び RRFss の算出)

検量線作成用標準液を測定しRRF及びRRFssを求めた(表 3)。PCDD/Fs の RRF は 0.858～1.094(変動係数は 2.9～8.6%)、RRFss は 0.387～1.259(変動係数は 4.9～9.5%)であった。Co-PCBs の RRF は 1.036～1.170(変動係数は 5.7～8.0%)、RRFss は 0.509～0.900(変動係数は 5.5～8.5%)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 8.6%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。

3. ダイオキシン類分析の LOD 及び LOQ の推定

最も濃度が低い検量線作成用標準液(Conc.1)の繰り返し測定(10 回)より推定した GC-(APCI)MS/MS 分析の試料測定時(50 g 使用時)の LOD 及び LOQ を表 4 に示した。操作ブランクが認められた異性体は、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 LOD 及び LOQ 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 LOD 及び LOQ 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 LOD 及び LOQ 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/Fs の LOD は 0.001～0.004 pg/g、LOQ は 0.003～0.012 pg/g であった。Co-PCBs の LOD は 0.004～0.14 pg/g、LOQ は 0.015～0.46 pg/g であった。SRM クロマトグラム(定量イオン)の一例を図 1 及び図 2 に示した。

本分析法の試料測定時の LOD をガイドラインの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 LOQ 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。

4. 畜水産物における GC-(APCI)MS/MS と高分解能 GC/MS によるダイオキシン類分析値の比較

ボラ、牛肉、及び鶏卵試料を用いて GC-(APCI)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 併行の分析を行い、平均濃度と相対標準偏差(RSD)について比較した。なお、ボラ及び鶏卵については令和 6 年度の報告書[7]で用いた試料と同一であるため、高分解能 GC/MS によるダイオキシン類の分析値は同報告書に記載された値を引用した。

GC-(APCI)MS/MS の各異性体濃度の平均値は、高分解能 GC/MS の平均値に対して、ボラで 91～110%、牛肉で 91～110%、及び鶏卵で 91～111%であり、両法の分析値は良く一致していた。また、RSD もボラで 9.6%以内、牛肉で 7.9%以内、鶏卵で 13.3%以内であり、高分解能 GC/MS における RSD(ボラで 17.2%以内、牛肉で 13.9%以内、鶏卵で 15.1%以内)と比較しても、大きな値とはならなかった。各食品の SRM クロマトグラム(定量イオン)の一例を図 3、図 4、図 5、図 6、図 7 及び図 8 に示した。いずれの食品試料においても、1,2,3,4,7,8-HxCDF や PCB 123 等の近傍に分析対象物質以外の比較的大きなピークが認められた。また、ボラにおいては、PCB 77 及び PCB 126 の内標準物質($^{13}C_{12}$-PCB 77 及び $^{13}C_{12}$-PCB 126)の近傍に分析対象物質以外のピークが接近して認められた。これらの異性体についてはピ

ークの同定に注意を要したが、定量は可能であった。LOQ 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概ね±25%以内であった。

5. 畜水産物を対象としたダイオキシン類の添加回収試験

マグロ、牛肉、及び鶏卵試料にダイオキシン類を添加した試料を作製し、それらを用いてダイオキシン類の分析性能(真度及び併行精度)を評価した。既知量のダイオキシン類を添加し、5 併行で分析した際の真度及び併行精度を表 8 に示した。なお、未添加試料に LOD を超えて検出されたダイオキシン類については、添加試料の分析値から未添加試料の分析値を差し引いた値を用いて、真度及び併行精度を推定した。これらの 3 種の食品試料における PCDD/Fs の真度は 85～103%、併行精度は 9.6%以下であった。また、Co-PCBs の真度は 86～105%、併行精度は 7.1%以下であった。いずれも良好な真度と併行精度であった。また、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なかった(データ未掲載)。

6. 認証標準試料及び品質管理試料の分析

GC-(APCI)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及び品質管理試料を分析した。

認証標準試料(WMF-01:キングサーモン切り身)を分析した結果を表 9 に示した。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 LOQ 以上の分析値が得られ、認証値の平均値±2SD の範囲内であった。また、LOQ 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±2SD の範囲内であった。なお、PCB 118 については、測定時のイオン強度が非常に高く、定量性に影響を及ぼす可能性があったことから、試料溶液を 10 倍希釈したうえで測定した。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(図 9 及び図 10)、LOQ 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概ね±25%以内であった。

品質管理試料(T06149QC:サケ切り身、T06133QC:タラ肝油、及び T06148QC:乳児用調製粉乳)を 2 併行分析した結果を表 10 に示した。いずれの品質管理試料においても、分析対象とした全てのダイオキシン類について LOQ 以上の分析値が得られた。得られた分析値は、各品質管理試料の添付書に示された z スコア評価において満足な結果(|z|≤2)とされる範囲内であった。また、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なかった(図 11、図 12、図 13、図 14、図 15 及び図 16)。以上の結果から、本分析法により得られた分析値の信頼性は高いものと考えられた。

D. 結論

ボラ、牛肉、及び鶏卵を用いて GC-(APCI)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、両法の分析値は良く一致した。また、マグロ、牛肉、及び鶏卵を対象にダイオキシン類の添加回収試験を実施した結果、良好な真度と併行精度が得られた。さらに、認証標準試料及び品質管理試料を分析した結果、LOQ 以上となった異性体の分析値はすべて許容範囲内であった。以上の結果から、本分析法は畜水産物中のダイオキシン類分析法として有用であると考えられた。

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(GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の研究)
6) 令和 5 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(GC-MS/MS を用いた食品中のダイオキシン類分析の研究)
7) 令和 6 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(GC-MS/MS による食品中のダイオキシン類分析の検討)
8) van Bavel B, Geng D, Cherta L, Nácher-Mestre J, Portolés T, Ábalos M, Sauló J, Abad E, Dunstan J, Jones R, Kotz A, Winterhalter H, Malisch R, Traag W, Hagberg J, Ericson Jogsten I, Beltran J, Hernández F. : Atmospheric-Pressure Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (APGC/MS/MS) an Alternative to High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS) for the Determination of Dioxins. Anal. Chem., 87, 9047-9053 (2015)
9) ten Dam G, Cabreira Pussente I, Scholl G, Eppe G, Schaechtele A, van Leeuwen S. : The performance of atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry compared to gas chromatography-high resolution mass spectrometry for the analysis of polychlorinated dioxins and polychlorinated biphenyls in food and feed samples. Journal of Chromatography A, 1477, 76-90 (2016)

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 天斉, 高附 巧, 鍋師裕美: GC-MS/MS による畜水産物中のダイオキシン類分析法の性能評価. 第 33 回環境化学討論会(2025.7).

表 1 検量線用標準溶液の組成と濃度

表1-1) PCDD/Fs

化合物			濃度 (ng/mL)				
			Conc.1	Conc.2	Conc.3	Conc.4	Conc.5
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.01	0.05	0.2	1	5
		1,2,3,7,8-PeCDD	0.01	0.05	0.2	1	5
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.4	2	10
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.4	2	10
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.1	0.4	2	10
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.02	0.1	0.4	2	10
		OCDD	0.05	0.25	1	5	25
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.01	0.05	0.2	1	5
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.2	1	5
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.2	1	5
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.4	2	10
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02	0.1	0.4	2	10
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.02	0.1	0.4	2	10
		OCDF	0.05	0.25	1	5	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	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-OCDD	4	4	4	4	4
	PCDFs	$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2	2	2	2	2
		$^{13}C_{12}$-OCDF	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

表1-2) 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 2 SRM 測定におけるモニターイオンとコリジョンエネルギー

表2-1）PCDD/Fs

化合物			定量イオン		定性イオン	
			SRM transition (*m/z*)	CE (eV)	SRM transition (*m/z*)	CE (eV)
分析対象物質	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	319.9 > 256.9	29	321.9 > 258.9	29
		1,2,3,7,8-PeCDD	355.9 > 292.9	31	353.9 > 290.9	31
		1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD	389.8 > 326.9	32	391.8 > 328.8	32
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423.8 > 360.8	32	425.8 > 362.8	32
		OCDD	457.7 > 394.8	32	459.7 > 396.8	32
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	303.9 > 240.9	37	305.9 > 242.9	37
		1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF	339.9 > 276.9	39	337.9 > 274.9	39
		1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF	373.8 > 310.9 (373.8 > 310.9)*	39	375.8 > 312.9 (371.8 > 308.9)	39
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407.8 > 344.8	39	409.8 > 346.8	39
		OCDF	441.7 > 378.8	40	443.7 > 380.8	40
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	29	333.9 > 270.0	29
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD	367.9 > 303.9	31	365.9 > 301.9	31
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD	401.9 > 337.9	32	403.9 > 339.9	32
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435.8 > 371.8	32	437.8 > 373.8	32
		$^{13}C_{12}$-OCDD	469.8 > 405.8	32	471.8 > 407.8	32
	PCDFs	$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDF	315.9 > 252.0	37	317.9 > 254.0	37
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF	351.9 > 287.9	39	349.9 > 285.9	39
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF $^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF	385.9 > 321.9	39	383.9 > 319.9	39
		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	419.8 > 355.9	39	421.8 > 357.9	39
		$^{13}C_{12}$-OCDF	453.8 > 389.8	40	455.8 > 391.8	40
内標準物質 （シリンジスパイク）		$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TeCDD	331.9 > 268.0	29	333.9 > 270.0	29

＊ RH-12ms測定時のモニターイオン

表2-2) Co-PCBs

化合物			定量イオン		定性イオン	
			SRM transition (*m/z*)	CE (eV)	SRM transition (*m/z*)	CE (eV)
分析対象物質	ノンオルトPCBs	3,3',4,4'-TCB (#77)	289.9 > 219.9	34	291.9 > 221.9	34
		3,4,4',5-TCB (#81)				
		3,3',4,4',5-PeCB (#126)	323.9 > 253.9	34	325.9 > 255.9	34
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	359.9 > 289.9	36	357.9 > 287.9	36
	モノオルトPCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	323.9 > 253.9	34	325.9 > 255.9	34
		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)	359.9 > 289.9	36	357.9 > 287.9	36
		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	39	395.8 > 325.9	39
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	34	303.9 > 233.9	34
		$^{13}C_{12}$-3,4,4',5-TCB (#81)				
		$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5-PeCB (#126)	335.9 > 265.9	34	337.9 > 267.9	34
		$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	371.9 > 301.9	36	369.9 > 299.9	36
	モノオルトPCBs	$^{13}C_{12}$-2,3,3'4,4'-PeCB (#105)	335.9 > 265.9	34	337.9 > 267.9	34
		$^{13}C_{12}$-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)	371.9 > 301.9	36	369.9 > 299.9	36
		$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)				
		$^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)				
		$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	405.9 > 335.9	39	407.8 > 337.9	39
内標準物質 (シリンジスパイク)		$^{13}C_{12}$-3,3',4,5'-TCB (#79)	301.9 > 231.9	34	303.9 > 233.9	34

表 3 検量線用標準溶液の RRF 及び RRFss

表3-1）PCDD/Fs

PCDD/Fs		RRF 平均値	RRF変動係数 (%)	RRFss 平均値	RRFss変動係数 (%)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.969	4.0	1.207	4.9
	1,2,3,7,8-PeCDD	1.000	3.6	1.182	6.2
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.858	7.4	1.080	6.3
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.890	4.7	1.103	7.7
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.898	5.8	1.022	6.8
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.094	3.2	0.698	6.1
	OCDD	1.008	3.1	0.427	5.8
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.981	7.3	1.259	9.5
	1,2,3,7,8-PeCDF	1.083	7.3	1.172	7.8
	2,3,4,7,8-PeCDF [1)]	1.059	2.9	1.108	7.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.014	7.8	0.997	8.9
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.971	6.0	1.036	8.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF [1)]	0.914	7.2	1.017	9.3
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.884	5.8	1.140	7.9
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.031	7.0	0.830	7.2
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.998	8.6	0.505	8.7
	OCDF	0.965	4.8	0.387	8.1

1) RH-12ms測定データ

表3-2) Co-PCBs

Co-PCBs		RRF 平均値	RRF変動係数 (%)	RRFss 平均値	RRFss変動係数 (%)
ノンオルトPCBs	3,3',4,4'-TeCB(#77)	1.170	5.7	0.872	6.8
	3,4,4',5-TeCB(#81)	1.112	7.3	0.900	6.9
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	1.110	7.8	0.612	8.5
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	1.085	6.6	0.547	6.7
モノオルトPCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1.073	5.9	0.706	7.4
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	1.072	7.3	0.671	6.7
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	1.113	6.2	0.659	5.8
	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	1.068	7.3	0.710	6.5
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	1.036	8.0	0.618	6.5
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	1.052	7.2	0.657	5.5
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	1.124	6.3	0.612	5.5
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	1.039	6.4	0.509	6.6

表 4 試料測定時の LOD 及び LOQ

表4-1）PCDD/Fs

PCDD/Fs		LOD[1)] (pg/g)	LOQ[1)] (pg/g)	目標検出下限[2)] (pg/g)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.001	0.004	0.01
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.001	0.005	0.01
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.002	0.007	0.02
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.002	0.006	0.02
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.002	0.006	0.02
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.002	0.007	0.02
	OCDD	0.004	0.012	0.05
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.001	0.004	0.01
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.001	0.004	0.01
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.001	0.003	0.01
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.003	0.008	0.02
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.002	0.006	0.02
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.002	0.007	0.02
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.002	0.006	0.02
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.002	0.005	0.02
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.002	0.006	0.02
	OCDF	0.003	0.011	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		LOD[1)] (pg/g)	LOQ[1)] (pg/g)	目標検出下限[2)] (pg/g)
ノンオルトPCBs	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.006	0.020	0.1
	3,4,4',5-TeCB(#81)	0.005	0.015	0.1
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.005	0.016	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.004	0.015	0.1
モノオルトPCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.14	0.46	1
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.09	0.31	1
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	0.11	0.35	1
	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.10	0.32	1
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.08	0.27	1
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.13	0.43	1
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.06	0.21	1
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.08	0.28	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-(APCI)MS/MS と高分解能 GC/MS のダイオキシン類分析値の比較(ボラ)

ダイオキシン類		ボラ（n = 5）				
		GC-(APCI)MS/MS(A)		高分解能GC/MS(B)		比率, %
		Mean±SD, pg/g	RSD, %	Mean±SD, pg/g	RSD, %	(A/B)
PCDDs	2378-TeCDD	0.27 ± 0.019	7.0	0.25 ± 0.023	9.2	107
	12378-PeCDD	0.43 ± 0.022	5.2	0.41 ± 0.022	5.4	107
	123478-HxCDD	0.084 ± 0.0047	5.6	0.093 ± 0.0087	9.4	91
	123678-HxCDD	0.21 ± 0.0068	3.3	0.21 ± 0.021	10.1	98
	123789-HxCDD	0.049 ± 0.0016	3.3	0.052 ± 0.0044	8.5	94
	1234678-HpCDD	0.15 ± 0.010	6.5	0.16 ± 0.018	11.3	98
	OCDD	0.24 ± 0.011	4.5	0.24 ± 0.016	6.9	100
PCDFs	2378-TeCDF	2.0 ± 0.13	6.4	1.9 ± 0.070	3.7	108
	12378-PeCDF	0.20 ± 0.010	5.0	0.19 ± 0.020	10.6	105
	23478-PeCDF	0.95 ± 0.050	5.3	0.86 ± 0.063	7.3	110
	123478-HxCDF	0.078 ± 0.0075	9.6	0.085 ± 0.015	17.2	92
	123678-HxCDF	0.072 ± 0.0030	4.2	0.069 ± 0.0080	11.7	105
	123789-HxCDF	nd [1)]	–	nd	–	–
	234678-HxCDF	0.12 ± 0.0076	6.4	0.11 ± 0.0088	7.9	107
	1234678-HpCDF	0.042 ± 0.0017	4.0	0.044 ± 0.0053	12.0	96
	1234789-HpCDF	nd	–	nd	–	–
	OCDF	tr [2)]	–	nd	–	–
ノンオルトPCBs	33'44'-TeCB (#77)	178 ± 10.1	5.7	172 ± 6.2	3.6	103
	344'5-TeCB (#81)	17 ± 0.65	3.9	16 ± 0.85	5.3	105
	33'44'5-PeCB (#126)	26 ± 0.92	3.5	25 ± 0.85	3.4	105
	33'44'55'-HxCB (#169)	1.8 ± 0.039	2.1	1.7 ± 0.10	6.0	109
モノオルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	2659 ± 64	2.4	2594 ± 89	3.4	103
	2344'5-PeCB (#114)	165 ± 7.6	4.6	168 ± 5.6	3.3	98
	23'44'5-PeCB (#118)	8548 ± 481	5.6	8451 ± 234	2.8	101
	2'344'5-PeCB (#123)	151 ± 6.1	4.1	151 ± 8.2	5.4	100
	233'44'5-HxCB (#156)	755 ± 27	3.6	764 ± 14	1.8	99
	233'44'5'-HxCB (#157)	178 ± 6.7	3.7	196 ± 7.1	3.6	91
	23'44'55'-HxCB (#167)	393 ± 22	5.5	397 ± 9.1	2.3	99
	233'44'55'-HpCB (#189)	57 ± 3.7	6.5	54 ± 1.7	3.2	104

1) nd: not detected
2) tr: trace (LOD≦tr＜LOQ)

表 6 GC-(APCI)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）				
		GC-(APCI)MS/MS（A）		高分解能GC/MS（B）		比率, %
		Mean±SD, pg/g	RSD, %	Mean±SD, pg/g	RSD, %	（A/B）
PCDDs	2378-TeCDD	0.048 ± 0.0025	5.1	0.044 ± 0.0043	9.9	110
	12378-PeCDD	0.42 ± 0.021	5.1	0.40 ± 0.0082	2.0	104
	123478-HxCDD	0.45 ± 0.017	3.8	0.43 ± 0.010	2.3	104
	123678-HxCDD	1.3 ± 0.042	3.3	1.3 ± 0.058	4.5	97
	123789-HxCDD	0.69 ± 0.029	4.3	0.69 ± 0.019	2.8	100
	1234678-HpCDD	8.0 ± 0.30	3.8	8.5 ± 0.25	2.9	94
	OCDD	41 ± 1.4	3.4	40 ± 1.2	2.9	101
PCDFs	2378-TeCDF	0.0071 ± 0.00025	3.6	0.0070 ± 0.00067	9.6	100
	12378-PeCDF	0.0078 ± 0.00056	7.2	0.0074 ± 0.0010	13.6	106
	23478-PeCDF	0.16 ± 0.0033	2.0	0.16 ± 0.0042	2.6	99
	123478-HxCDF	0.43 ± 0.016	3.8	0.45 ± 0.0089	2.0	95
	123678-HxCDF	0.28 ± 0.011	3.8	0.31 ± 0.0082	2.7	91
	123789-HxCDF	nd [1)]	–	nd	–	
	234678-HxCDF	0.41 ± 0.033	7.9	0.41 ± 0.027	6.5	102
	1234678-HpCDF	1.1 ± 0.066	6.2	1.1 ± 0.039	3.6	100
	1234789-HpCDF	0.12 ± 0.0084	6.8	0.12 ± 0.0077	6.7	108
	OCDF	0.27 ± 0.012	4.6	0.29 ± 0.0083	2.8	91
ノンオルトPCBs	33'44'-TeCB (#77)	0.18 ± 0.013	7.2	0.17 ± 0.0070	4.0	103
	344'5-TeCB (#81)	0.11 ± 0.0072	6.7	0.10 ± 0.010	9.9	103
	33'44'5-PeCB (#126)	0.67 ± 0.028	4.2	0.61 ± 0.028	4.5	109
	33'44'55'-HxCB (#169)	0.17 ± 0.0044	2.5	0.18 ± 0.012	6.7	94
モノオルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	11 ± 0.28	2.6	11 ± 0.40	3.7	101
	2344'5-PeCB (#114)	1.4 ± 0.060	4.3	1.4 ± 0.076	5.6	101
	23'44'5-PeCB (#118)	48 ± 1.7	3.5	46 ± 1.4	3.0	105
	2'344'5-PeCB (#123)	1.1 ± 0.015	1.4	1.0 ± 0.14	13.9	109
	233'44'5-HxCB (#156)	4.0 ± 0.19	4.8	3.9 ± 0.11	2.7	103
	233'44'5'-HxCB (#157)	1.2 ± 0.034	2.7	1.3 ± 0.13	10.2	98
	23'44'55'-HxCB (#167)	2.0 ± 0.065	3.3	2.0 ± 0.10	4.9	102
	233'44'55'-HpCB (#189)	0.54 ± 0.033	6.0	tr [2)]		

1) nd: not detected
2) tr: trace (LOD≦tr＜LOQ)

表 7 GC-(APCI)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)				
		GC-(APCI)MS/MS(A)		高分解能GC/MS(B)		比率, %
		Mean±SD, pg/g	RSD, %	Mean±SD, pg/g	RSD, %	(A/B)
PCDDs	2378-TeCDD	0.022 ± 0.0020	8.9	0.024 ± 0.0019	7.7	92
	12378-PeCDD	0.096 ± 0.0033	3.5	0.088 ± 0.0079	8.9	109
	123478-HxCDD	0.029 ± 0.0014	4.7	0.031 ± 0.0046	15.1	95
	123678-HxCDD	0.20 ± 0.012	5.8	0.22 ± 0.014	6.4	94
	123789-HxCDD	0.055 ± 0.0042	7.5	0.060 ± 0.0033	5.5	92
	1234678-HpCDD	0.17 ± 0.0073	4.3	0.18 ± 0.0067	3.7	95
	OCDD	0.93 ± 0.039	4.2	0.88 ± 0.020	2.2	105
PCDFs	2378-TeCDF	0.089 ± 0.0073	8.2	0.088 ± 0.0073	8.4	101
	12378-PeCDF	0.039 ± 0.0017	4.2	0.041 ± 0.0017	4.1	96
	23478-PeCDF	0.088 ± 0.0064	7.2	0.085 ± 0.0062	7.3	104
	123478-HxCDF	0.025 ± 0.0024	9.6	0.028 ± 0.0042	14.9	91
	123678-HxCDF	0.024 ± 0.0013	5.3	0.025 ± 0.0023	9.2	96
	123789-HxCDF	nd [1]	–	nd	–	–
	234678-HxCDF	0.026 ± 0.0023	8.9	0.028 ± 0.0023	8.1	92
	1234678-HpCDF	0.029 ± 0.0016	5.5	0.028 ± 0.0017	6.0	102
	1234789-HpCDF	tr [2]		tr	–	–
	OCDF	0.018 ± 0.0024	13.3	tr	–	–
ノンオルトPCBs	33'44'-TeCB (#77)	1.6 ± 0.11	6.5	1.7 ± 0.062	3.6	96
	344'5-TeCB (#81)	0.19 ± 0.0033	1.8	0.17 ± 0.013	7.7	110
	33'44'5-PeCB (#126)	1.3 ± 0.074	5.6	1.3 ± 0.065	5.2	105
	33'44'55'-HxCB (#169)	0.45 ± 0.011	2.6	0.42 ± 0.027	6.5	106
モノオルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	28 ± 1.2	4.4	25 ± 0.86	3.4	109
	2344'5-PeCB (#114)	2.4 ± 0.21	9.0	2.3 ± 0.14	6.2	104
	23'44'5-PeCB (#118)	88 ± 4.4	5.1	87 ± 3.3	3.9	101
	2'344'5-PeCB (#123)	1.9 ± 0.15	7.8	1.9 ± 0.15	7.9	101
	233'44'5-HxCB (#156)	12 ± 0.86	6.9	12 ± 0.52	4.5	107
	233'44'5'-HxCB (#157)	3.7 ± 0.34	9.2	3.3 ± 0.26	7.9	111
	23'44'55'-HxCB (#167)	7.9 ± 0.21	2.7	7.1 ± 0.34	4.8	111
	233'44'55'-HpCB (#189)	2.2 ± 0.091	4.2	2.1 ± 0.15	7.4	106

1) nd: not detected

2) tr: trace (LOD≦tr＜LOQ)

表 8 添加回収試験結果

ダイオキシン類		マグロ（n = 5）			牛肉（n = 5）			鶏卵（n = 5）		
		添加濃度	真度	併行精度	添加濃度	真度	併行精度	添加濃度	真度	併行精度
		pg/g	%	RSD, %	pg/g	%	RSD, %	pg/g	%	RSD, %
PCDDs	2378-TCDD	0.05	103	5.8	0.1	102	5.8	0.1	102	5.0
	12378-PeCDD	0.05	100	5.1	0.1	100	4.0	0.1	96	9.6
	123478-HxCDD	0.1	91	6.5	0.2	93	4.5	0.2	91	3.8
	123678-HxCDD	0.1	86	6.7	0.2	87	5.1	0.2	88	3.7
	123789-HxCDD	0.1	90	2.8	0.2	97	2.9	0.2	88	5.5
	1234678-HpCDD	0.1	96	7.0	0.2	96	4.8	0.2	96	3.2
	OCDD	0.25	93	4.7	0.5	99	5.2	0.5	97	2.7
PCDFs	2378-TCDF	0.05	103	4.3	0.1	99	3.9	0.1	100	4.6
	12378-PeCDF	0.05	102	6.2	0.1	100	3.2	0.1	98	3.7
	23478-PeCDF	0.05	97	3.1	0.1	95	2.4	0.1	96	3.3
	123478-HxCDF	0.1	85	4.5	0.2	85	3.9	0.2	85	4.6
	123678-HxCDF	0.1	88	3.9	0.2	87	5.0	0.2	88	6.0
	123789-HxCDF	0.1	94	4.0	0.2	95	3.5	0.2	96	2.6
	234678-HxCDF	0.1	102	4.7	0.2	102	7.4	0.2	102	2.6
	1234678-HpCDF	0.1	93	7.1	0.2	98	2.5	0.2	91	3.0
	1234789-HpCDF	0.1	98	5.3	0.2	93	7.1	0.2	97	4.8
	OCDF	0.25	97	4.0	0.5	95	5.0	0.5	95	5.4
ノンオルトPCBs	33'44'-TCB (#77)	0.5	90	7.1	1	90	3.7	1	105	4.2
	344'5-TCB (#81)	0.5	97	6.2	1	96	3.3	1	105	4.9
	33'44'5-PeCB (#126)	0.5	90	4.7	1	93	5.0	1	93	7.0
	33'44'55'-HxCB (#169)	0.5	86	3.3	1	89	3.7	1	87	4.7
モノオルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	10	95	2.7	20	94	3.2	20	102	4.9
	2344'5-PeCB (#114)	10	95	4.0	20	99	4.1	20	104	3.2
	23'44'5-PeCB (#118)	10	93	3.7	20	91	2.1	20	96	2.9
	2'344'5-PeCB (#123)	10	94	2.3	20	97	6.2	20	102	5.3
	233'44'5-HxCB (#156)	10	96	4.5	20	93	6.1	20	96	4.6
	233'44'5'-HxCB (#157)	10	95	4.4	20	96	5.8	20	100	4.7
	23'44'55'-HxCB (#167)	10	92	5.1	20	95	3.7	20	95	3.5
	233'44'55'-HpCB (#189)	10	94	4.2	20	96	2.4	20	96	5.9

表 9 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	分析値 pg/g
2,3,7,8-TeCDD	13.1 ± 4.4	14
1,2,3,7,8-PeCDD	2.72 ± 1.3	2.8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.22 *[1] ± 0.3	0.11
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.88 ± 0.4	0.90
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.27 * ± 0.4	0.082
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.59 * ± 0.7	0.21
OCDD	3.91 * ± 6.2	0.53
2,3,7,8-TeCDF	13.1 ± 4.9	14
1,2,3,7,8-PeCDF	1.53 * ± 1.4	1.0
2,3,4,7,8-PeCDF	7.15 ± 2.2	6.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.86 * ± 1.0	0.54
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.51 * ± 0.7	0.28
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.25 * ± 0.4	– [2]
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.68 * ± 1.2	0.22
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.01 * ± 1.9	0.12
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.30 * ± 0.5	–
OCDF	1.38 * ± 2.1	tr[3]
3,3',4,4'-TeCB(#77)	2,233 ± 720	2,096
3,4,4',5-TeCB(#81)	201 ± 58	180
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	739 ± 260	699
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	76 ± 30	70
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	49,050 ± 14,200	53,249
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	3,523 ± 1,670	3,628
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	130,100 ± 32,500	148,626
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	4,233 ± 2,620	4,257
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	14,890 ± 5,020	16,904
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	3,488 ± 870	4,334
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	9,750 ± 3,090	10,083
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	2,016 ± 611	2,079

1) * は参考値
2) LOD未満
3) tr: trace (LOD≦tr＜LOQ)

表 10 品質管理試料(T06149QC、T06133QC、T06148QC)の分析結果

ダイオキシン類	サケ切り身(T06149QC)				タラ肝油(T06133QC)				乳児用調製粉乳(T06148QC)			
	Assigned* value, pg/g	Range for z≤2* pg/g	分析値, pg/g 1st	2nd	Assigned* value, pg/g	Range for z≤2* pg/g	分析値, pg/g 1st	2nd	Assigned* value, pg/g	Range for z≤2* pg/g	分析値, pg/g 1st	2nd
2,3,7,8-TeCDD	1.08	0.61 – 1.56	1.22	1.23	0.262	0.147 – 0.377	0.290	0.277	0.170	0.095 – 0.245	0.207	0.194
1,2,3,7,8-PeCDD	0.547	0.307 – 0.788	0.498	0.500	0.133	0.074 – 0.192	0.124	0.113	0.0821	0.0459 – 0.1182	0.0811	0.0870
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.73	0.409 – 1.050	0.866	0.857	0.19	0.106 – 0.274	0.202	0.228	0.380	0.213 – 0.547	0.432	0.456
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.84	1.03 – 2.65	2.07	1.97	0.48	0.269 – 0.691	0.497	0.499	0.291	0.163 – 0.419	0.352	0.363
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.521	0.292 – 0.750	0.605	0.625	0.149	0.083 – 0.215	0.158	0.144	0.0912	0.0510 – 0.1313	0.1039	0.1034
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.764	0.428 – 1.100	0.659	0.703	0.216	0.121 – 0.311	0.166	0.170	0.150	0.084 – 0.216	0.155	0.149
OCDD	2.81	1.58 – 4.05	2.86	2.69	0.743	0.416 – 1.070	0.709	0.738	0.630	0.353 – 0.907	0.674	0.646
2,3,7,8-TeCDF	16	9.0 – 23.1	16.5	16.2	3.68	2.06 – 5.30	4.35	4.20	2.41	1.35 – 3.48	2.50	2.50
1,2,3,7,8-PeCDF	3.11	1.74 – 4.48	2.56	2.64	0.84	0.470 – 1.210	0.675	0.659	0.484	0.271 – 0.697	0.421	0.454
2,3,4,7,8-PeCDF	5.26	2.95 – 7.58	5.21	5.06	1.2	0.67 – 1.73	1.11	1.17	0.792	0.443 – 1.140	0.798	0.785
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.31	0.74 – 1.89	1.23	1.25	0.348	0.195 – 0.501	0.304	0.316	0.226	0.127 – 0.325	0.221	0.232
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.76	0.99 – 2.54	1.76	1.95	0.473	0.265 – 0.681	0.464	0.412	0.283	0.158 – 0.408	0.288	0.299
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.592	0.332 – 0.853	0.540	0.583	0.151	0.085 – 0.217	0.146	0.162	0.412	0.231 – 0.593	0.455	0.431
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.06	0.59 – 1.53	1.27	1.19	0.268	0.150 – 0.386	0.299	0.283	0.181	0.101 – 0.261	0.222	0.219
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.18	1.22 – 3.13	1.92	1.97	0.563	0.315 – 0.810	0.529	0.463	0.396	0.222 – 0.570	0.362	0.354
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.912	0.511 – 1.314	0.862	0.932	0.225	0.126 – 0.324	0.225	0.228	0.354	0.198 – 0.510	0.354	0.300
OCDF	9.16	5.13 – 13.19	8.08	8.79	2.26	1.27 – 3.25	2.34	2.30	1.60	0.90 – 2.30	1.69	1.66
3,3',4,4'-TeCB(#77)	114	64 – 164	126	125	46.2	25.8 – 66.5	50.8	49.5	1.78	0.99 – 2.56	1.44	1.39
3,4,4',5-TeCB(#81)	28.9	16.2 – 41.6	30.0	28.8	12.3	6.9 – 17.8	13.0	13.2	2.81	1.58 – 4.05	2.75	2.86
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	20.5	11.5 – 29.6	18.9	19.9	8.05	4.51 – 11.58	7.68	7.77	0.819	0.459 – 1.179	0.597	0.639
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	24.4	13.7 – 35.1	19.9	20.8	11.5	6.4 – 16.5	10.4	10.2	22.6	12.7 – 32.6	20.0	19.3
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1290	723 – 1860	1236	1327	924	517 – 1330	851	883	1110	621 – 1600	1199	1219
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	155	87 – 223	164	165	97.4	54.5 – 140.2	99.2	91.9	526	295 – 757	553	535
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	4010	2250 – 5780	3928	4313	2890	1620 – 4150	3079	2913	360	202 – 518	326	351
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	226	126 – 325	208	216	107	60 – 153	105	107	883	495 – 1270	915	963
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	1070	599 – 1540	1258	1165	754	422 – 1090	836	803	180	101 – 259	187	189
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	129	72 – 186	149	138	132	74 – 190	144	135	1470	822 – 2110	1660	1720
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	418	234 – 602	372	378	348	195 – 500	327	314	1210	676 – 1740	1153	1208
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	647	362 – 932	603	598	330	185 – 474	321	315	650	364 – 936	703	649

*: 各品質管理試料の添付書をもとに記載

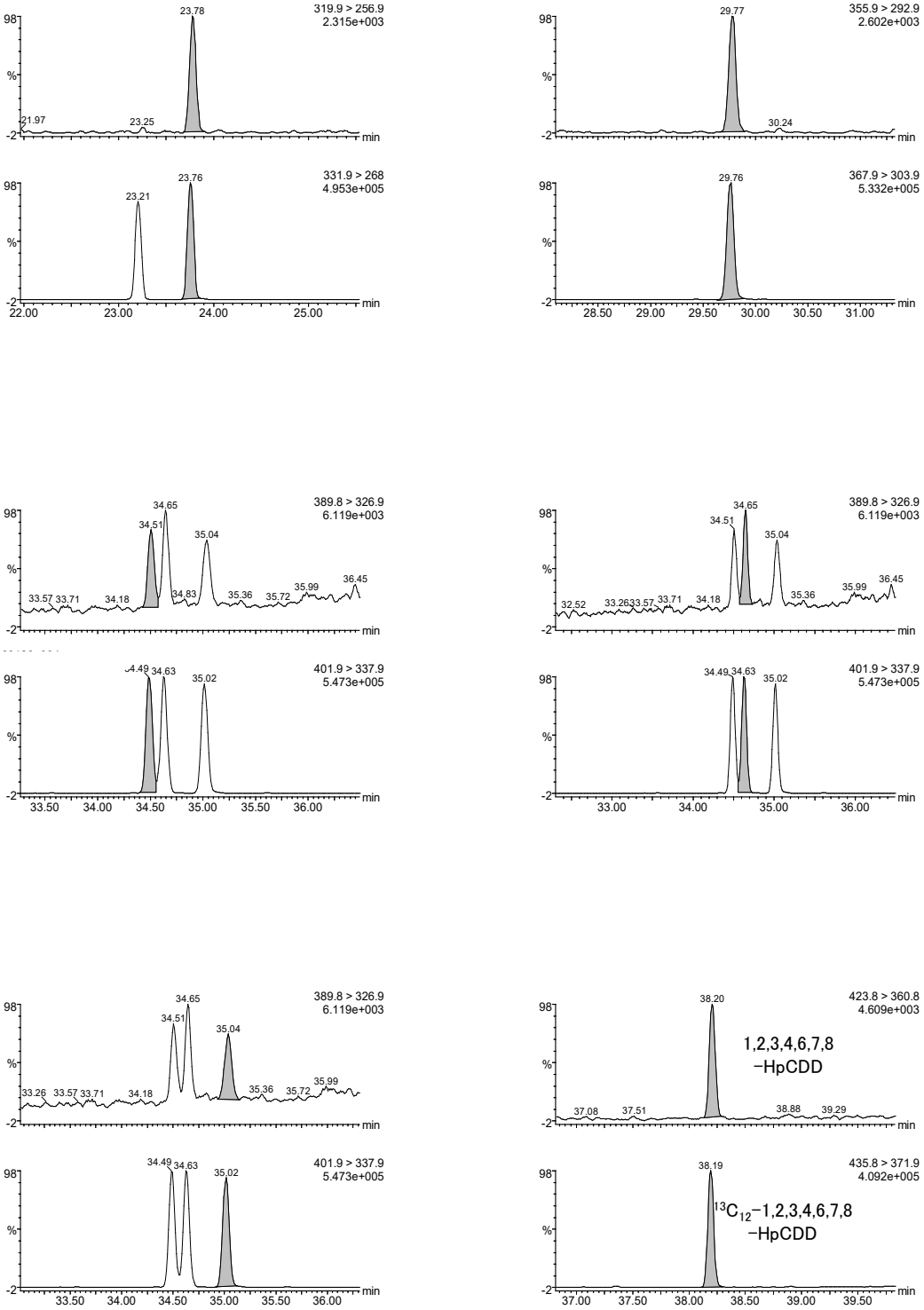


図 1　検量線用標準溶液（Conc.1）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

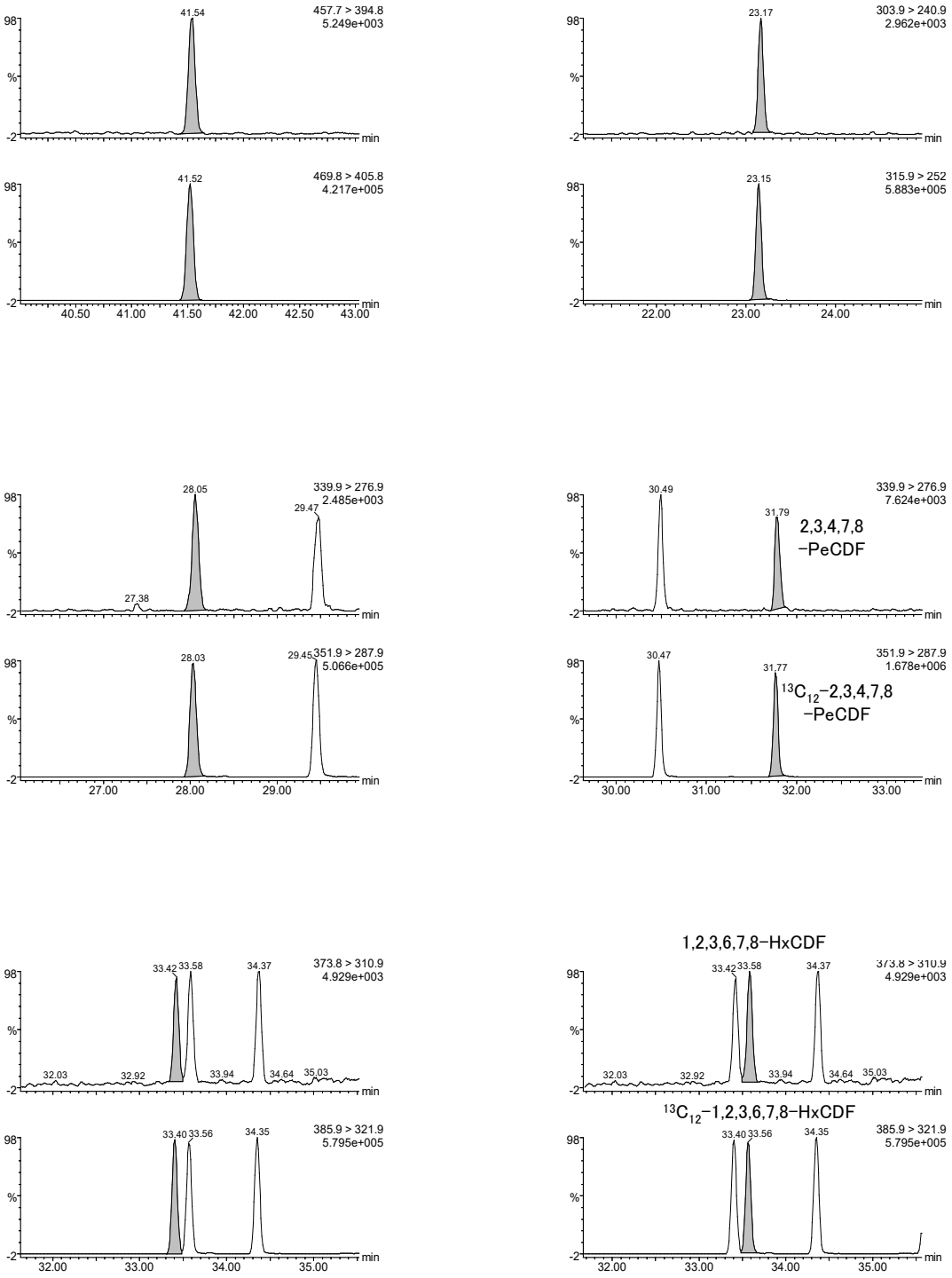


図 1 検量線用標準溶液（Conc.1）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

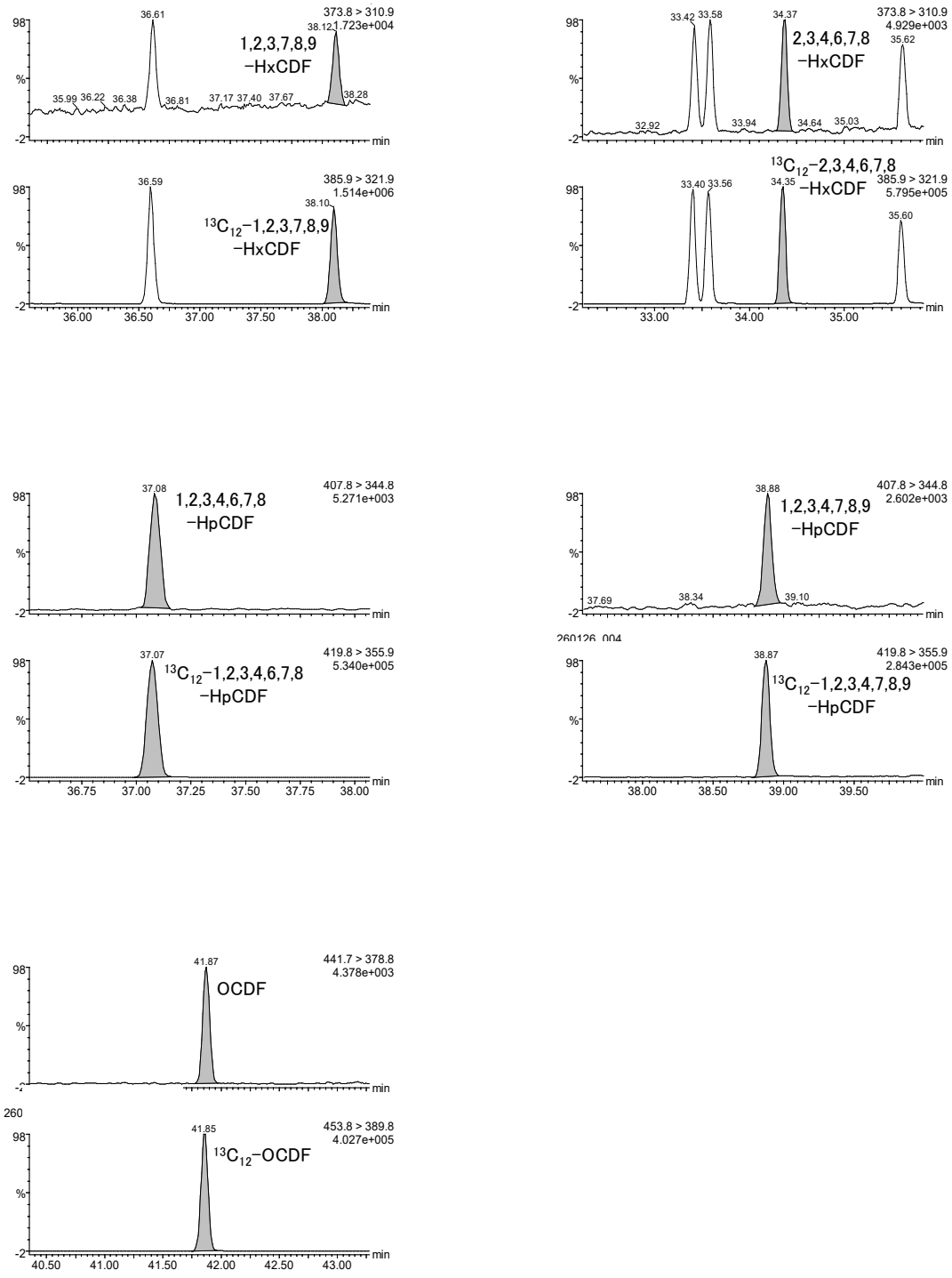


図 1　検量線用標準溶液（Conc.1）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

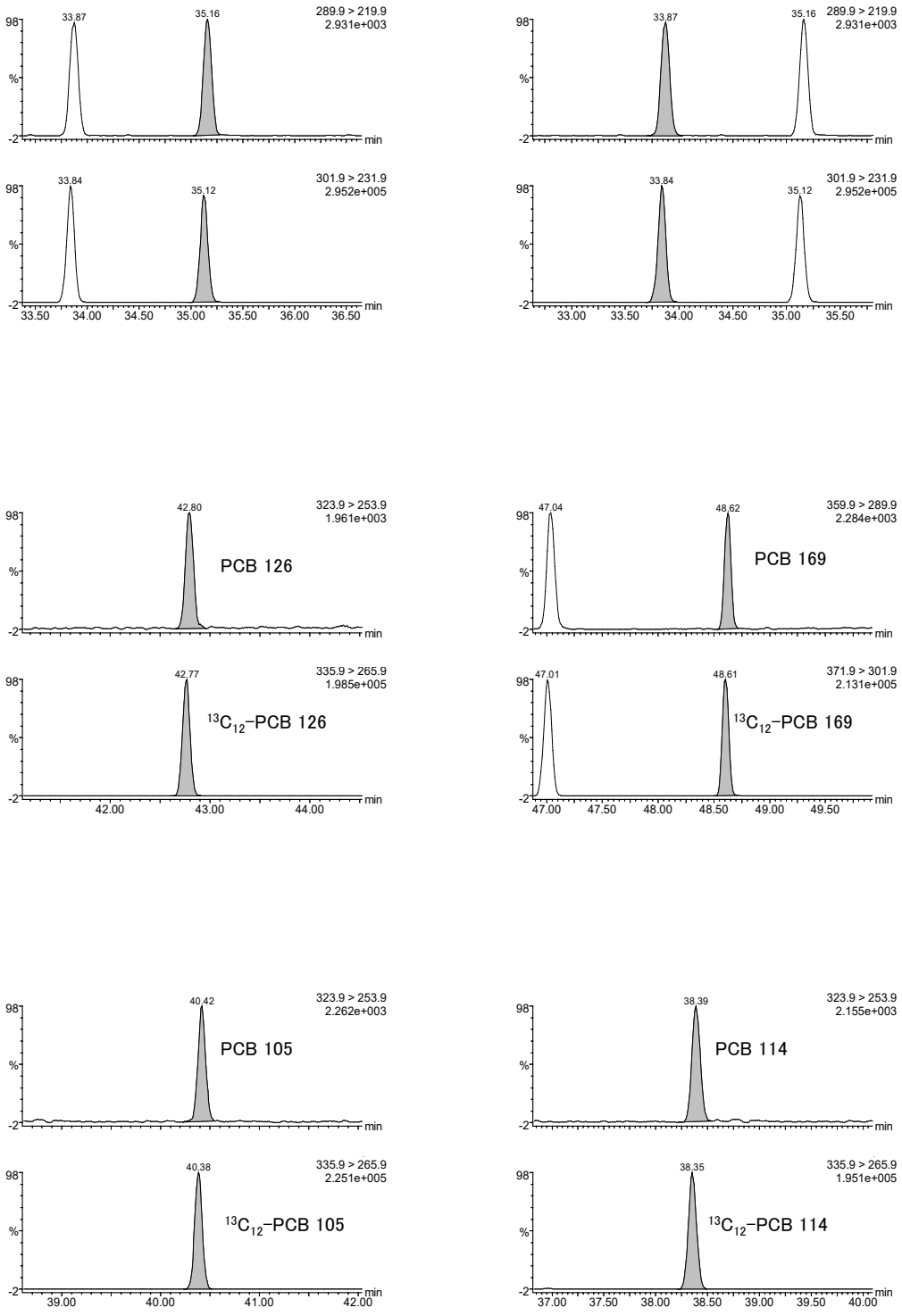


図 2 検量線用標準溶液（Conc.1）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）

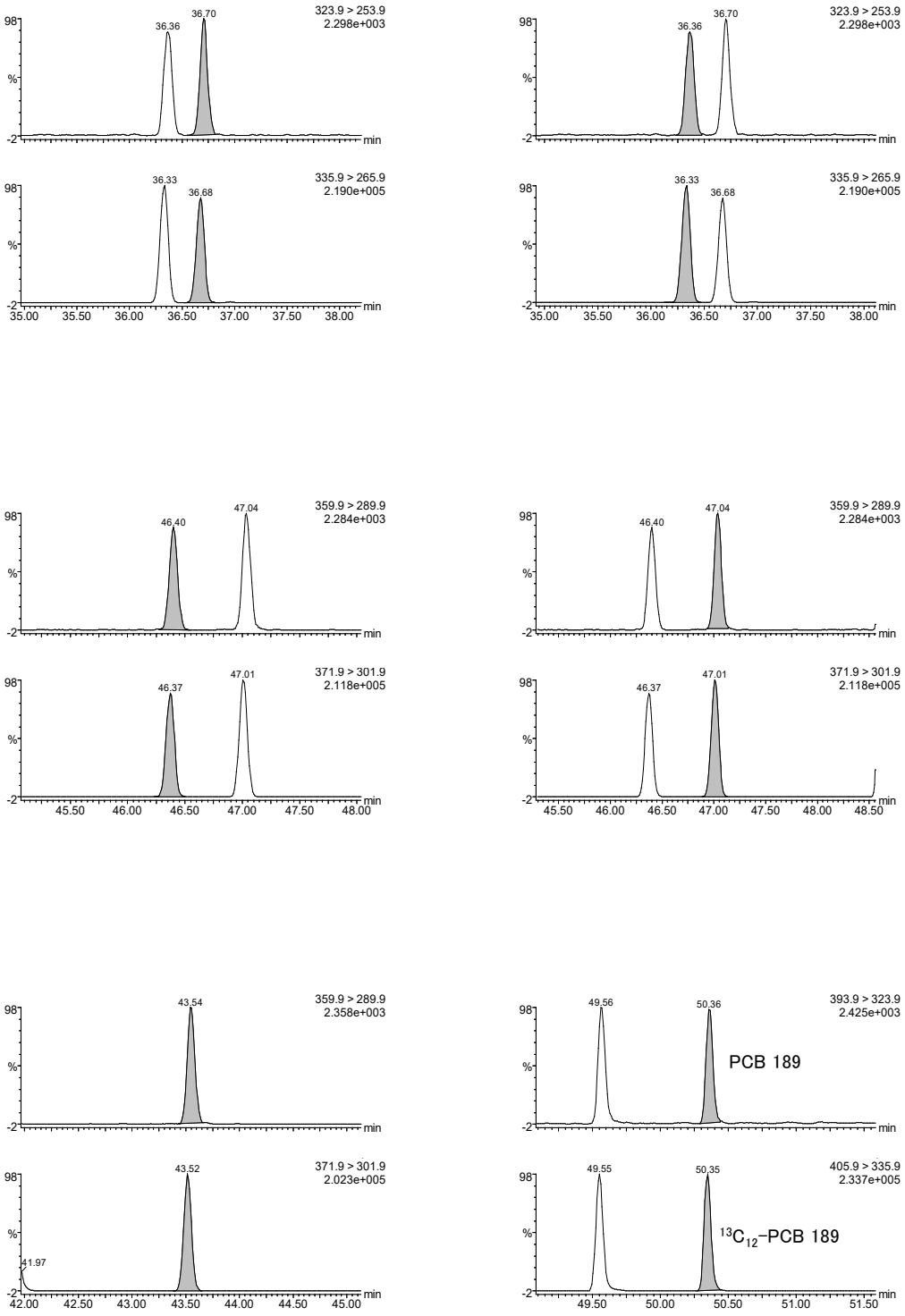


図 2 検量線用標準溶液（Conc.1）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

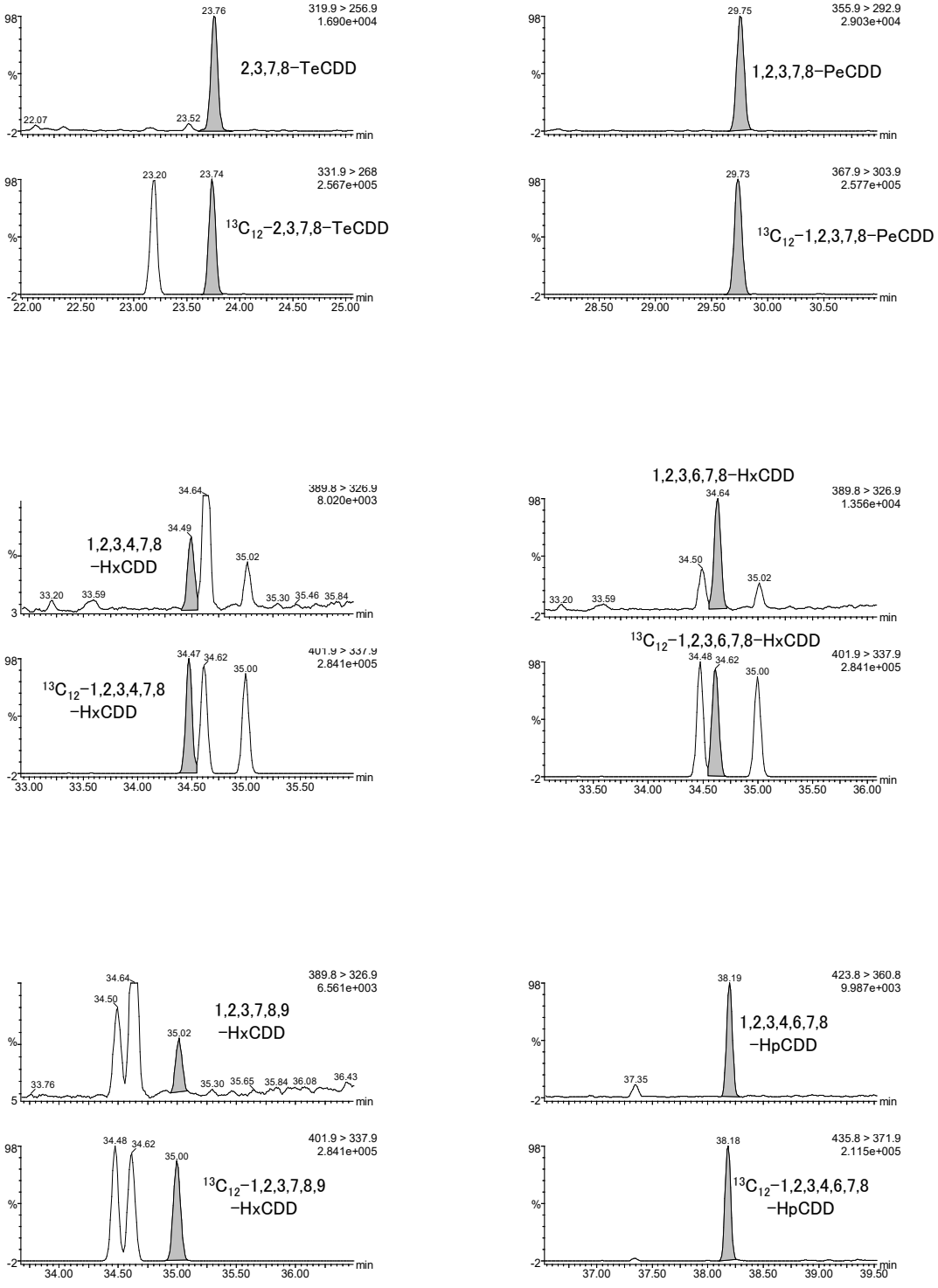


図 3 ボラの SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

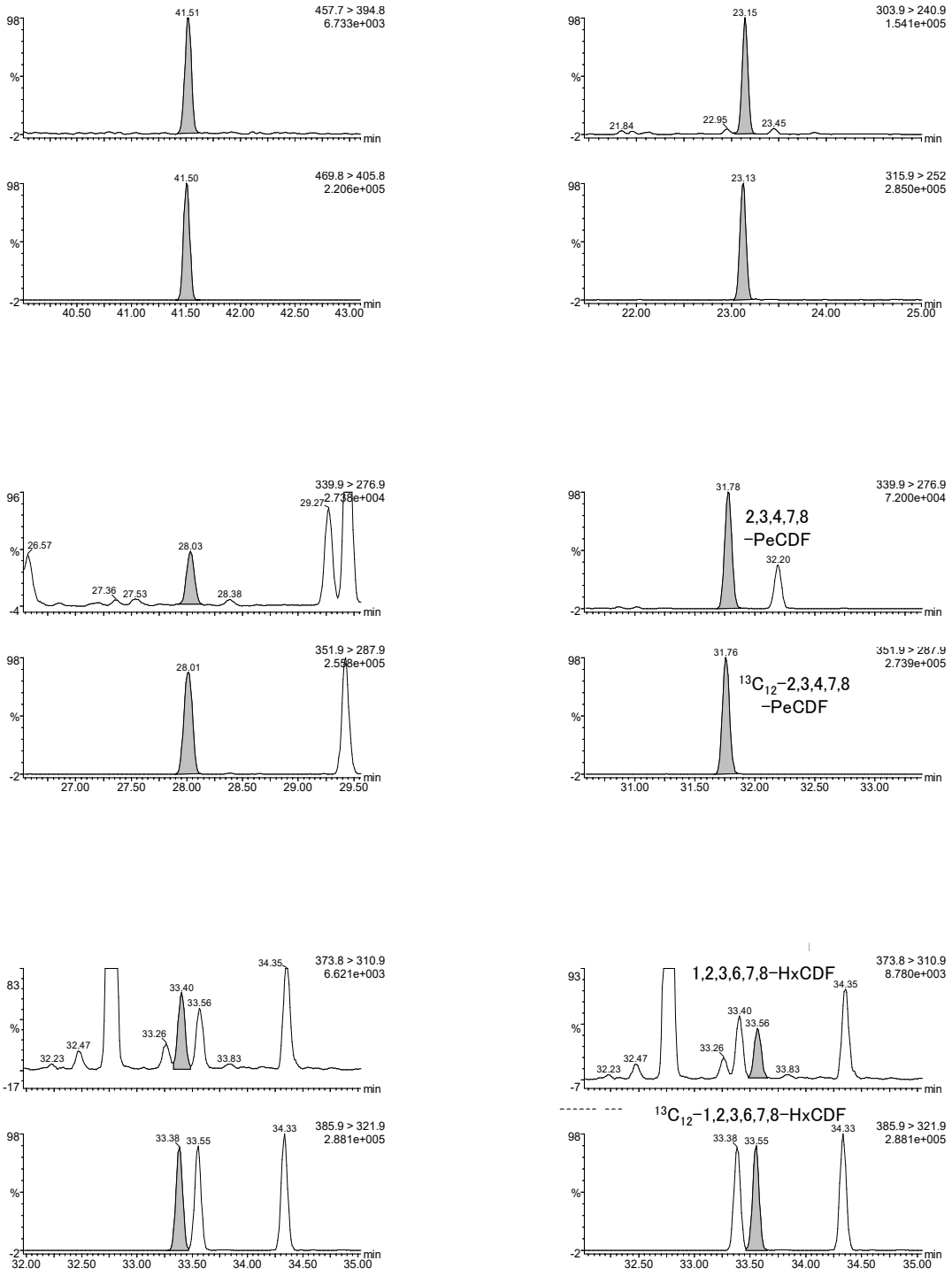


図 3 ボラの SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

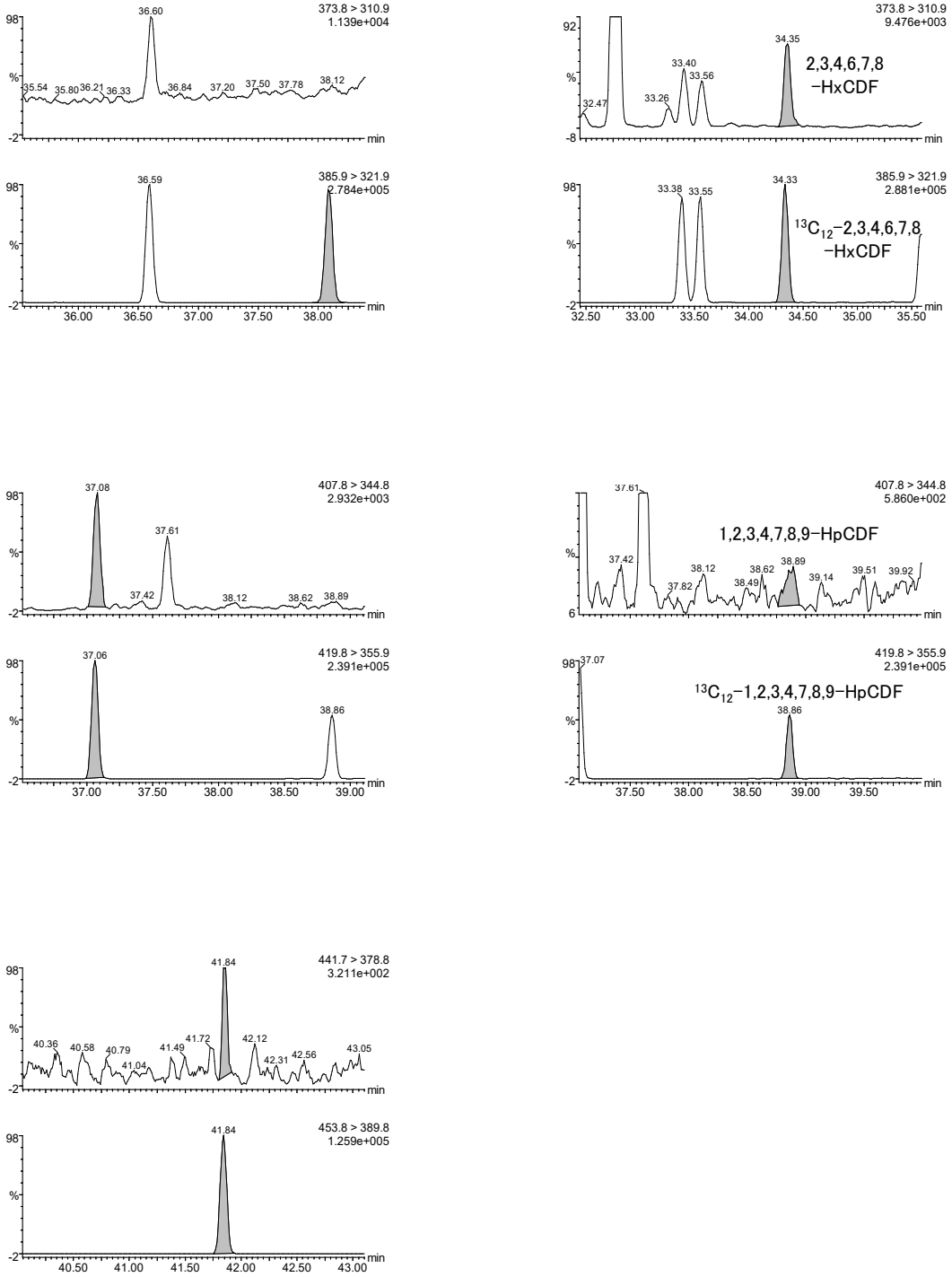


図 3 ボラの SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

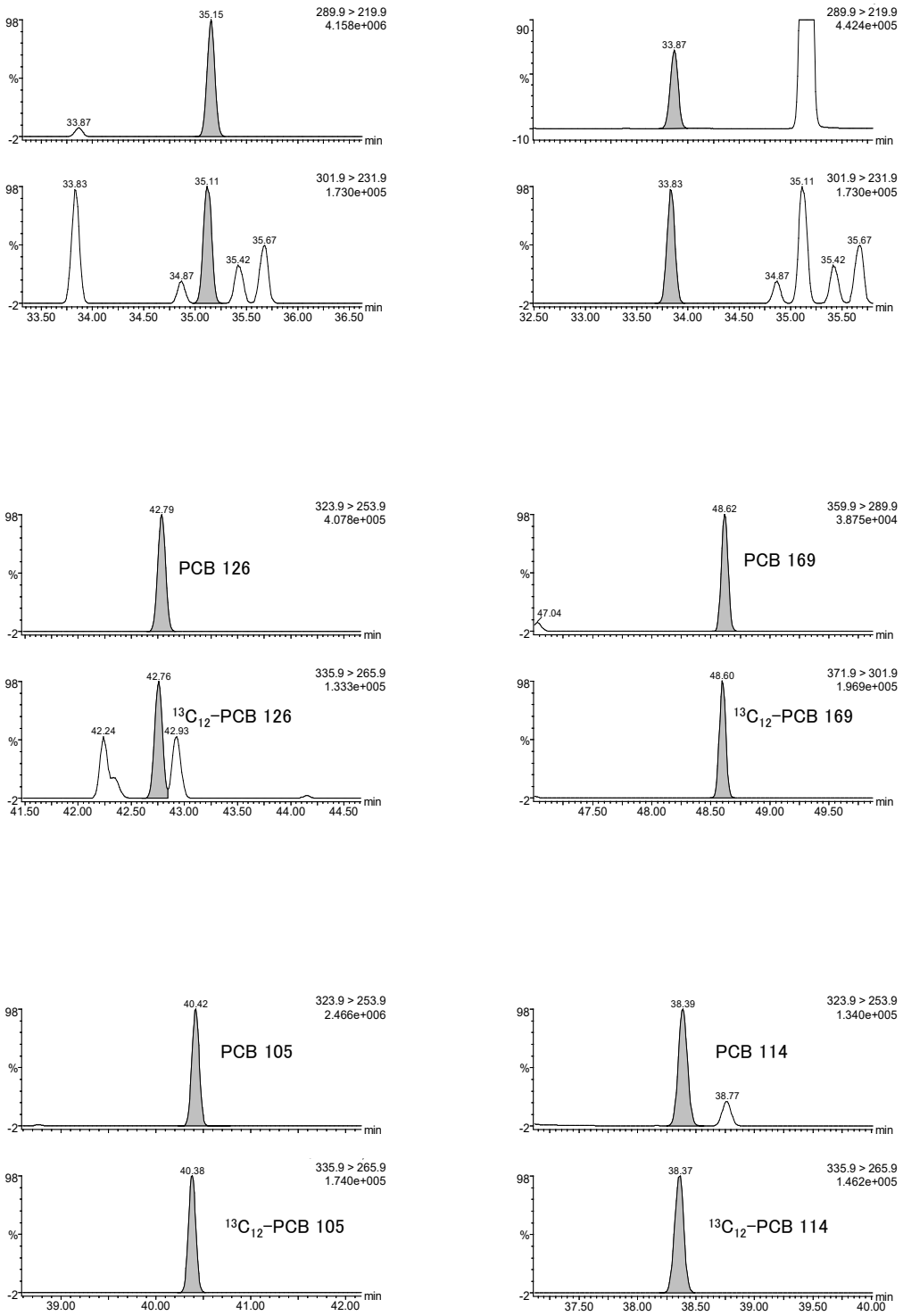


図 4 ボラの SRM クロマトグラム（Co-PCBs）

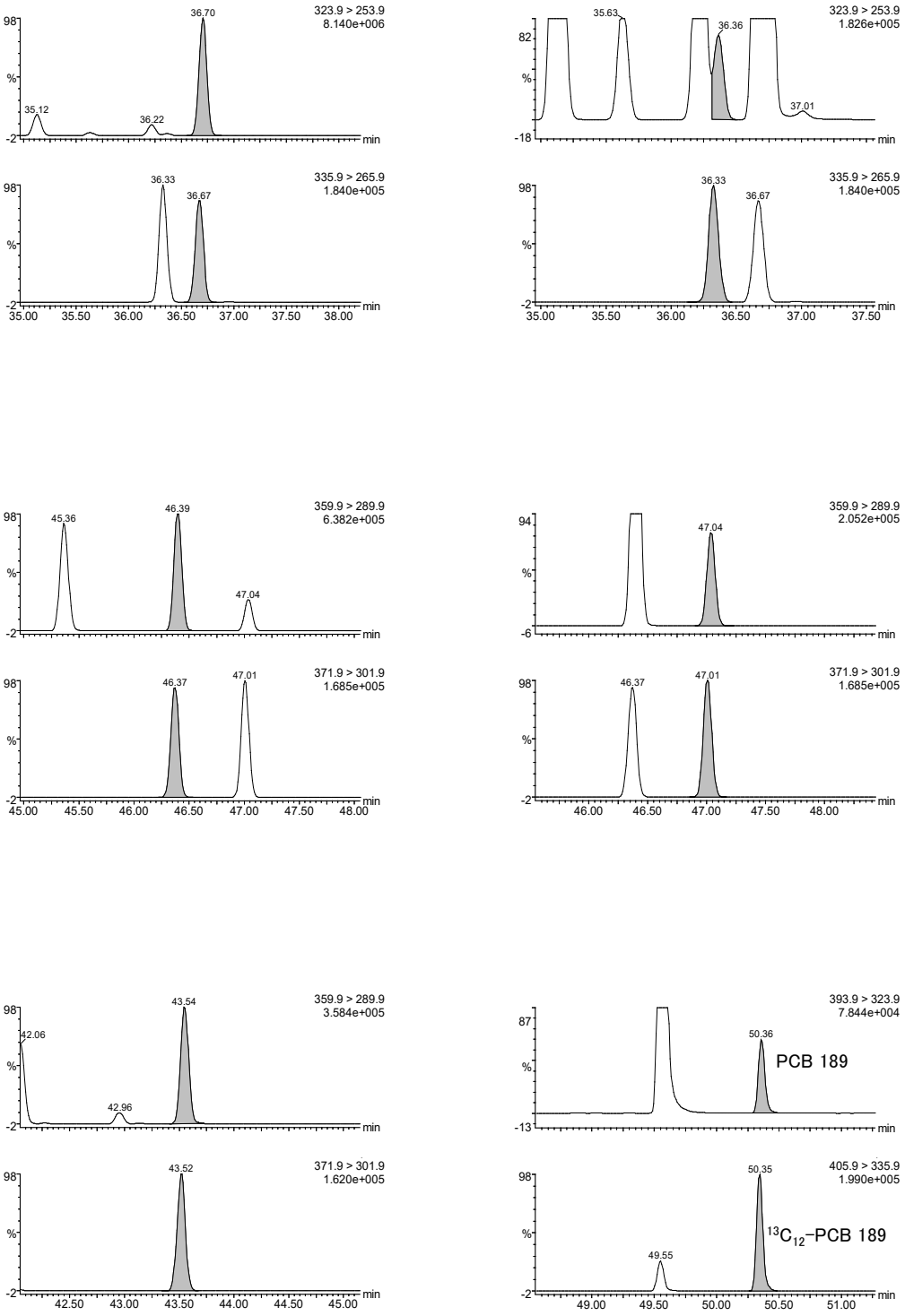


図 4 ボラの SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

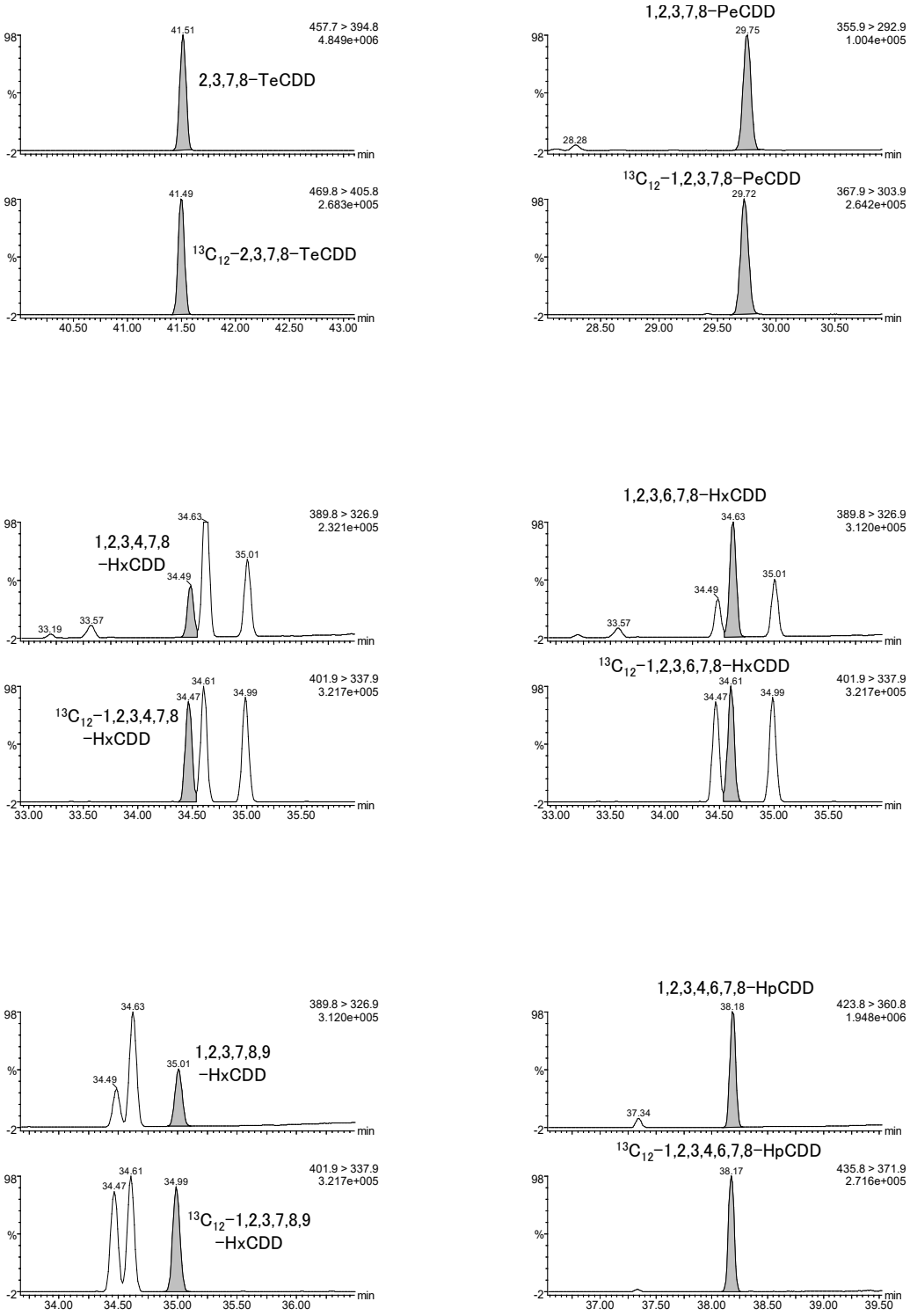


図 5 牛肉の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

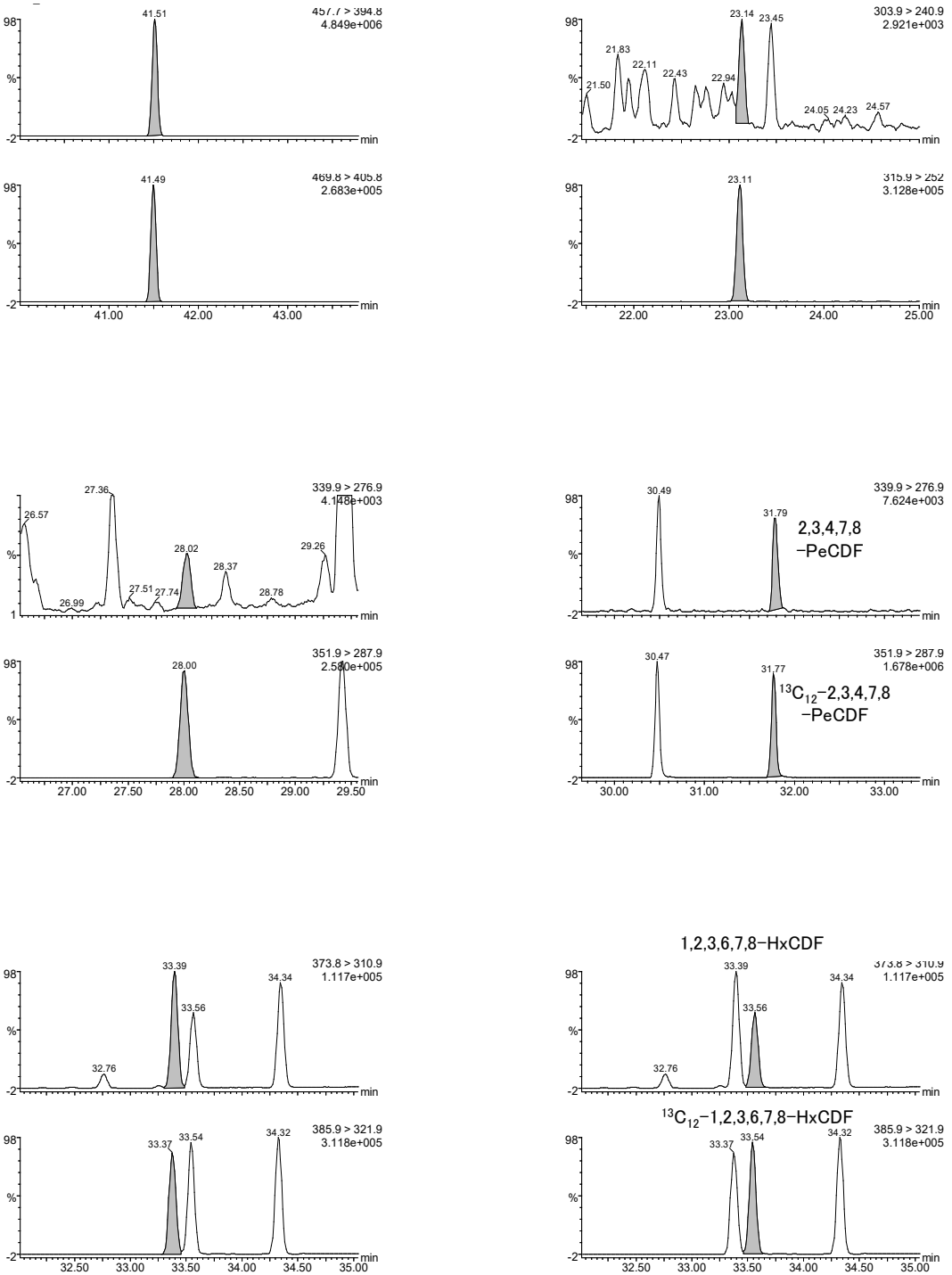


図 5 牛肉の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

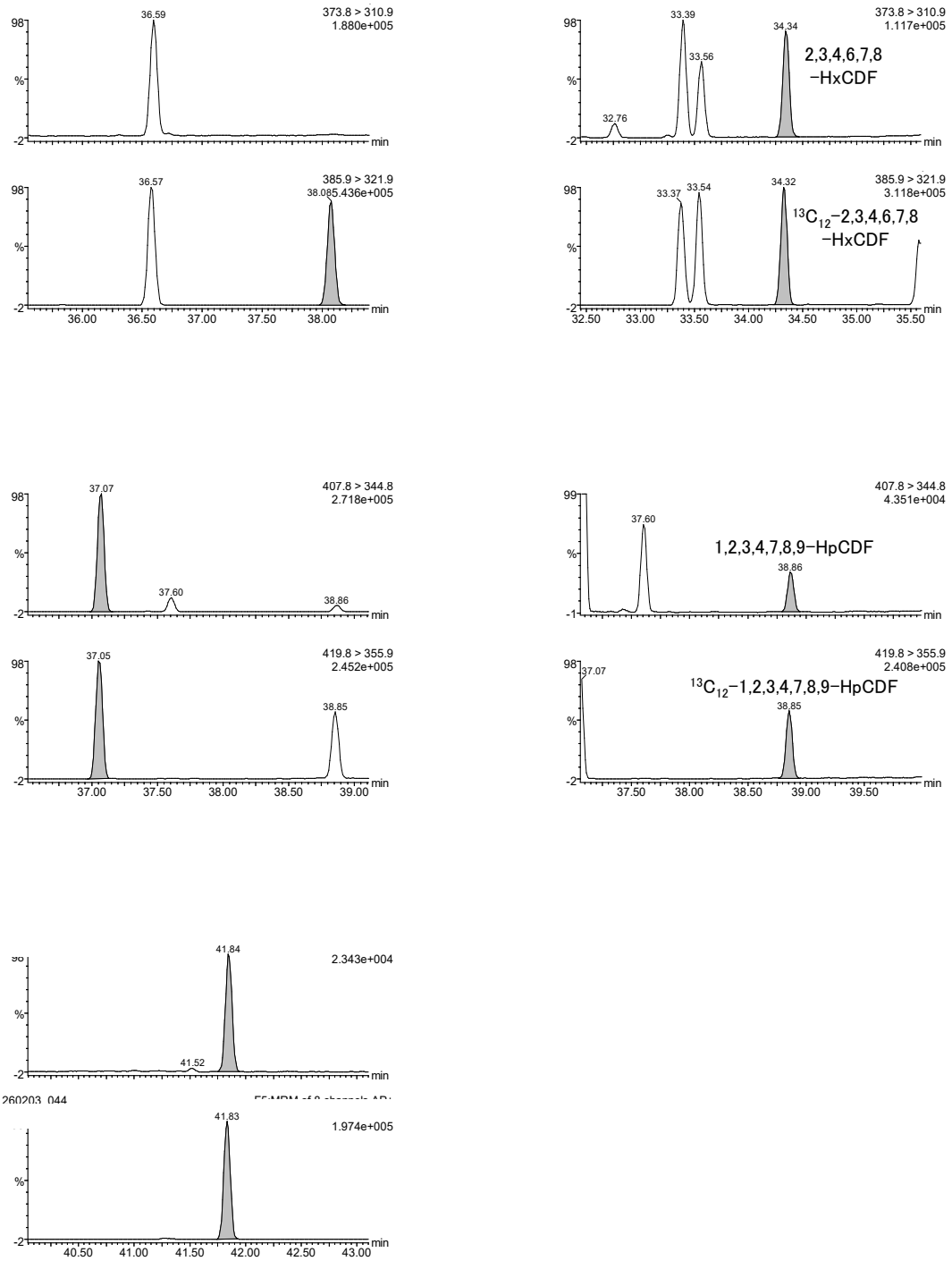


図 5 牛肉の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

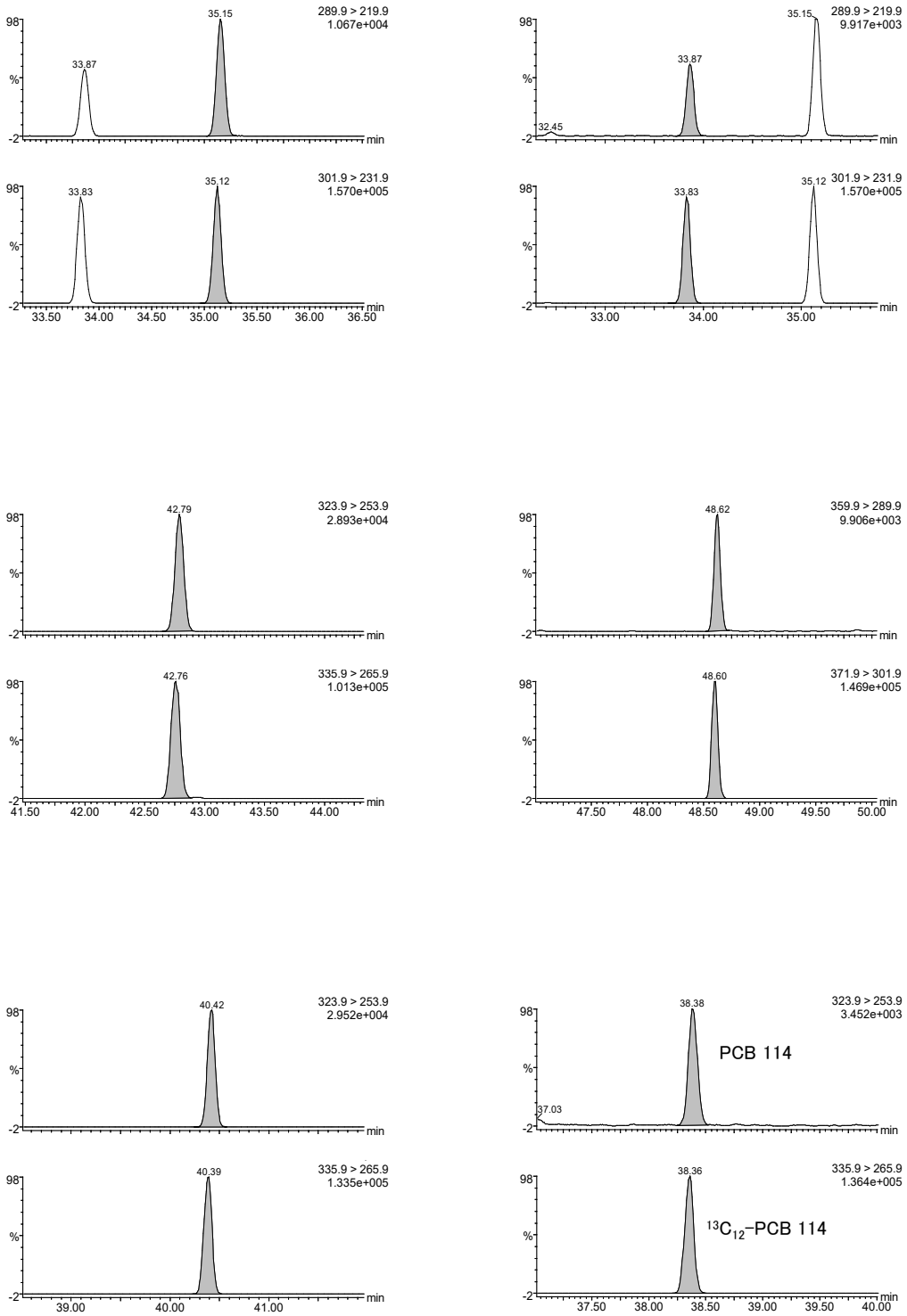


図 6 牛肉の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）

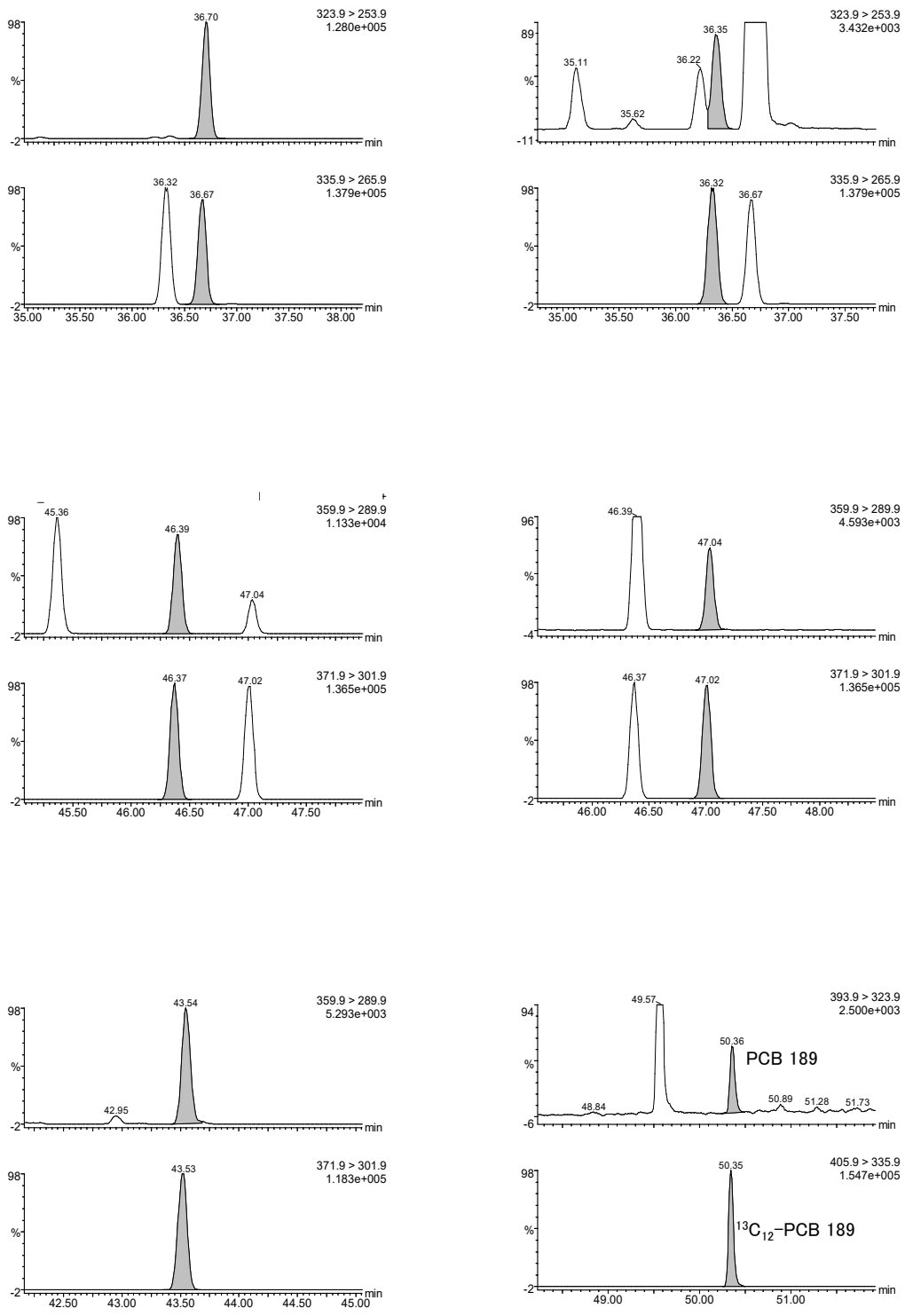


図 6 牛肉の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

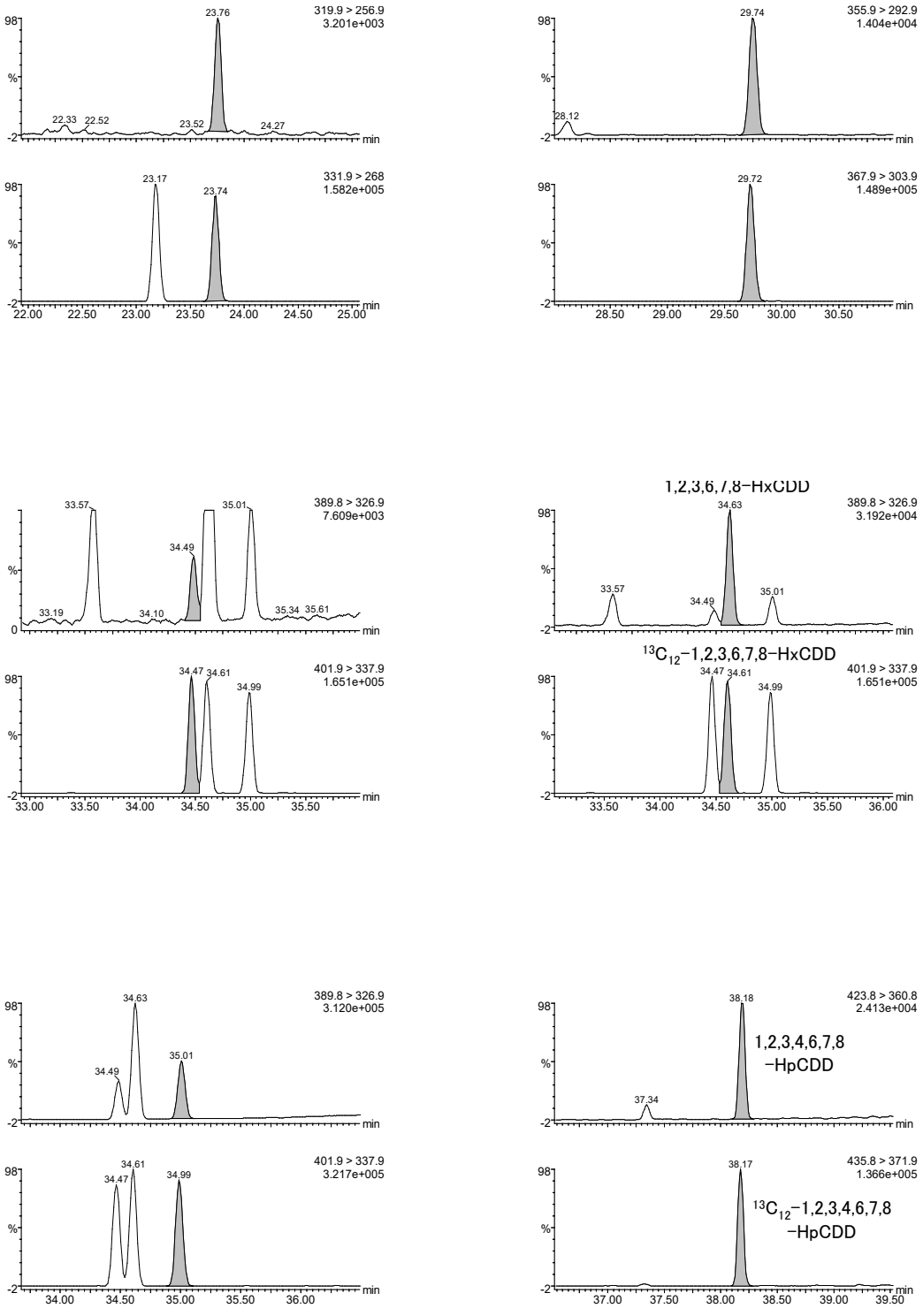


図 7 鶏卵の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

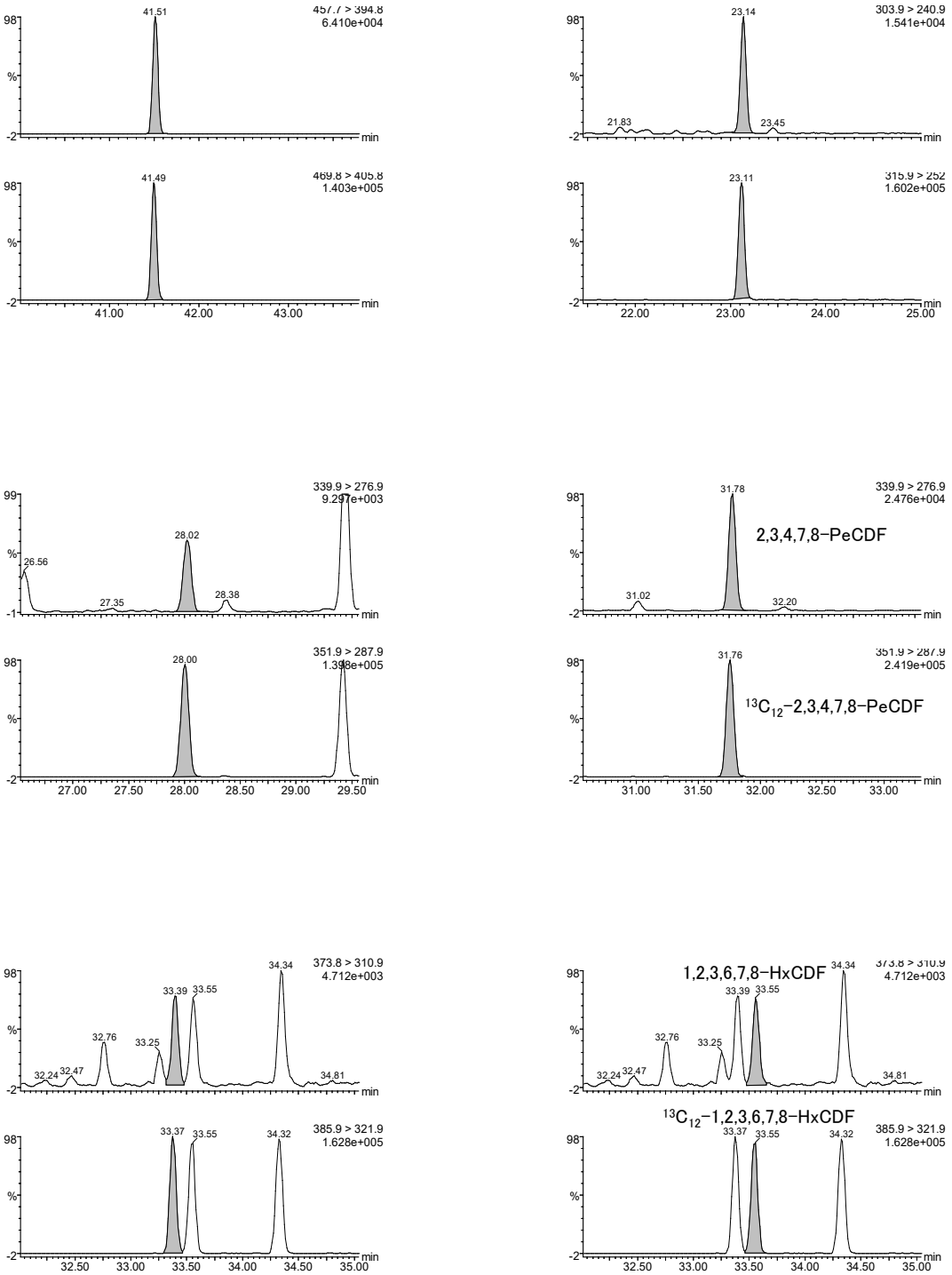


図 7 鶏卵の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

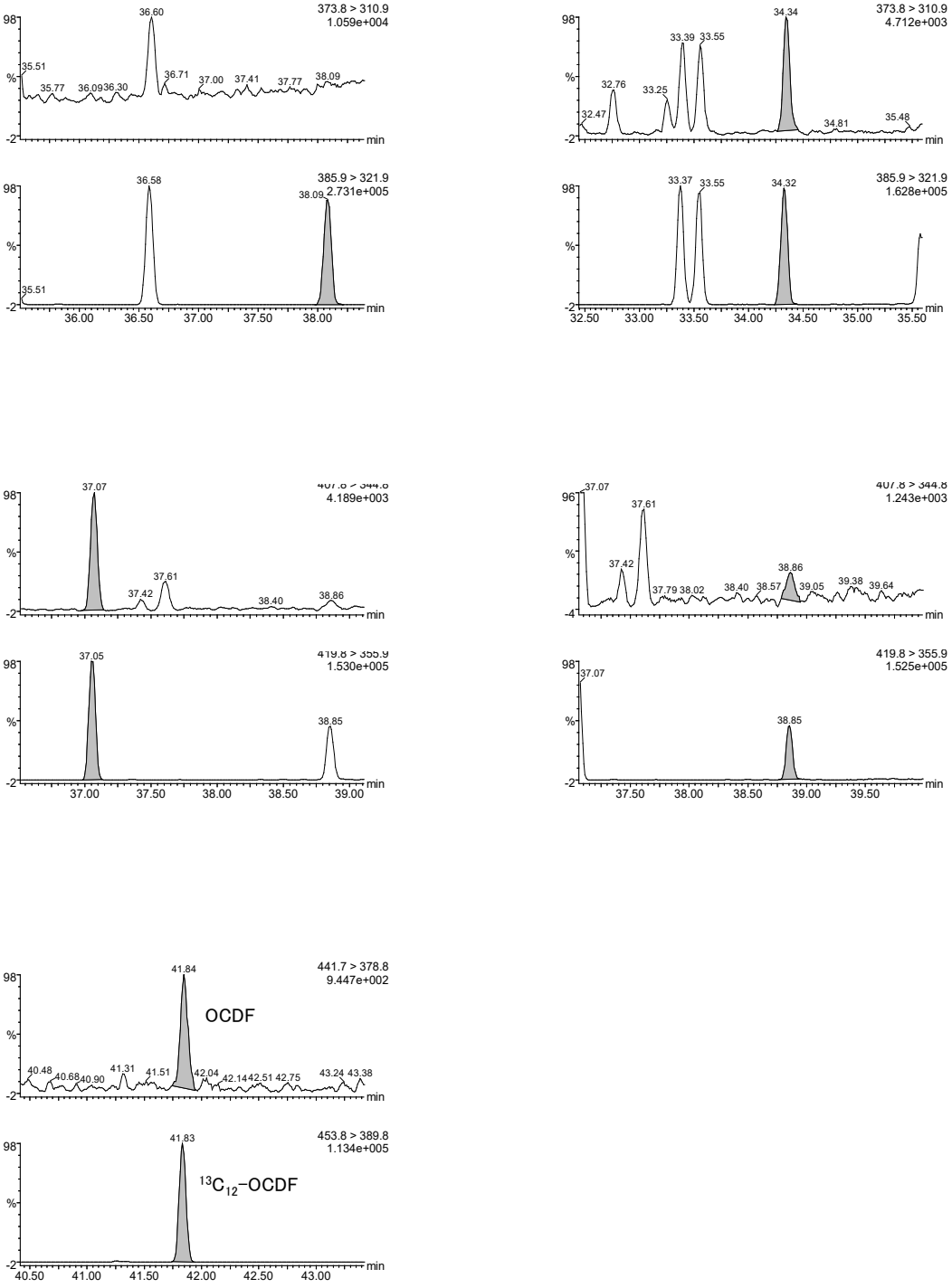


図 7 鶏卵の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

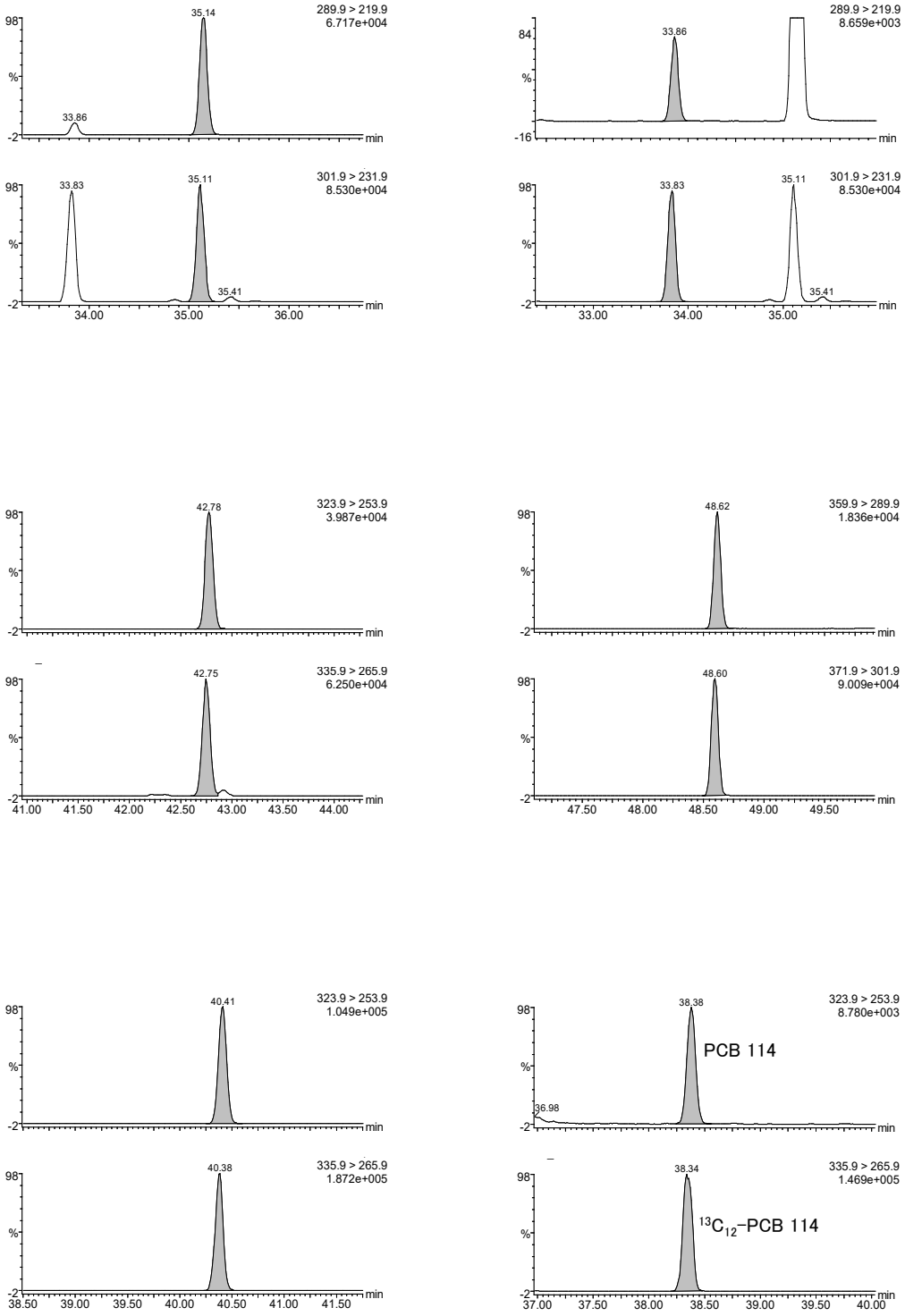


図 8 鶏卵の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）

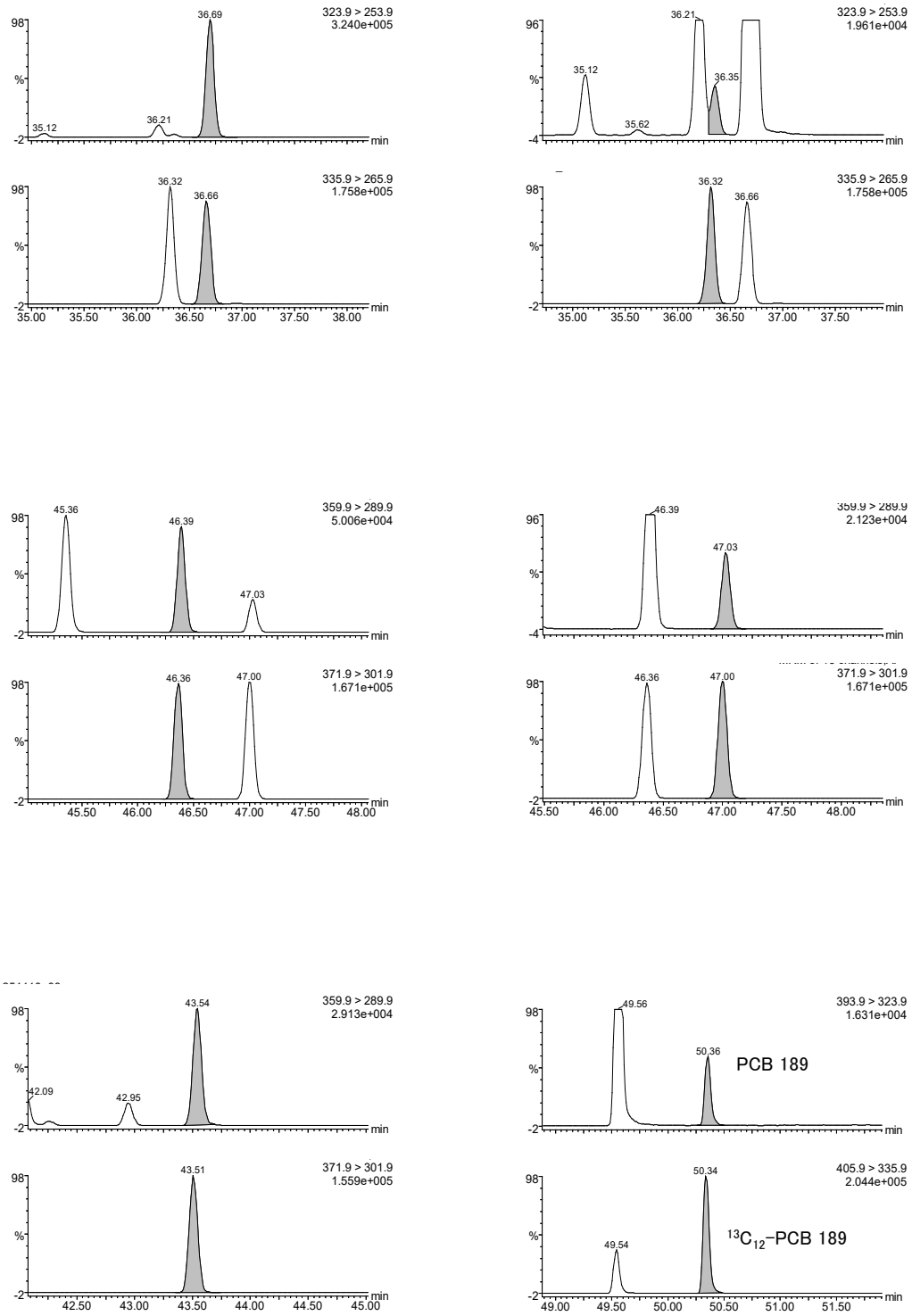


図 8 鶏卵の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

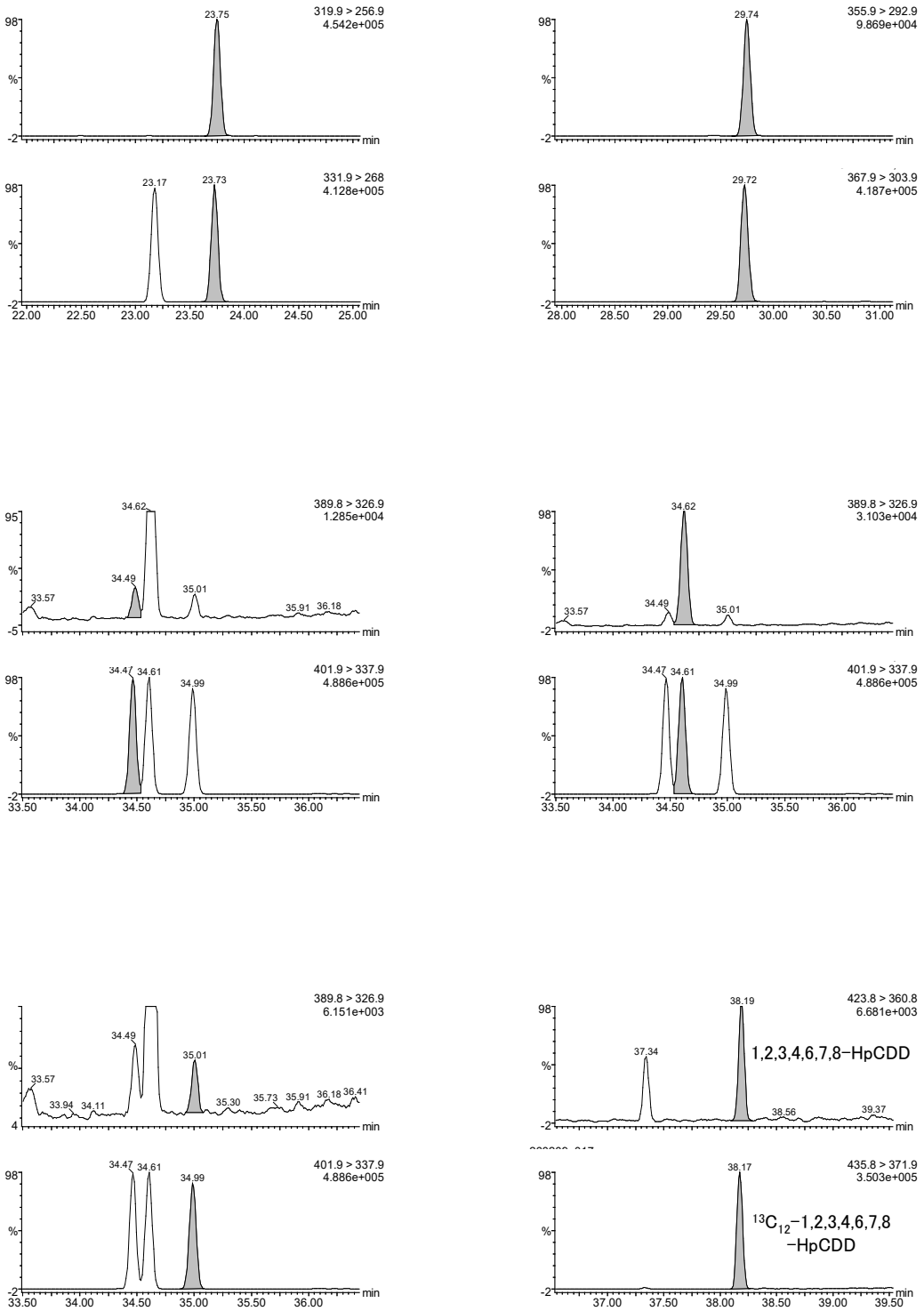


図 9 認証標準試料（WMF-01）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

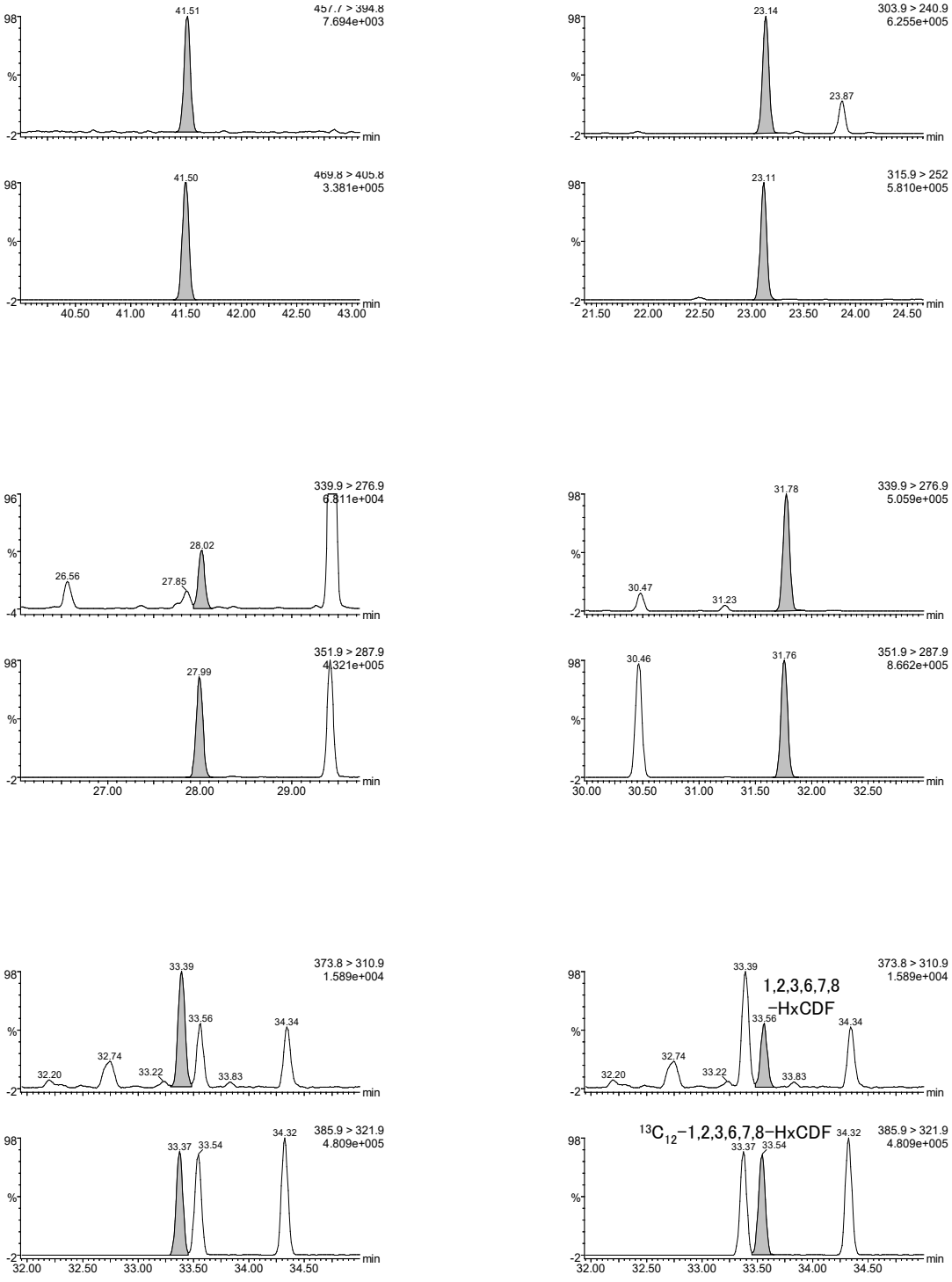


図 9 認証標準試料（WMF-01）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

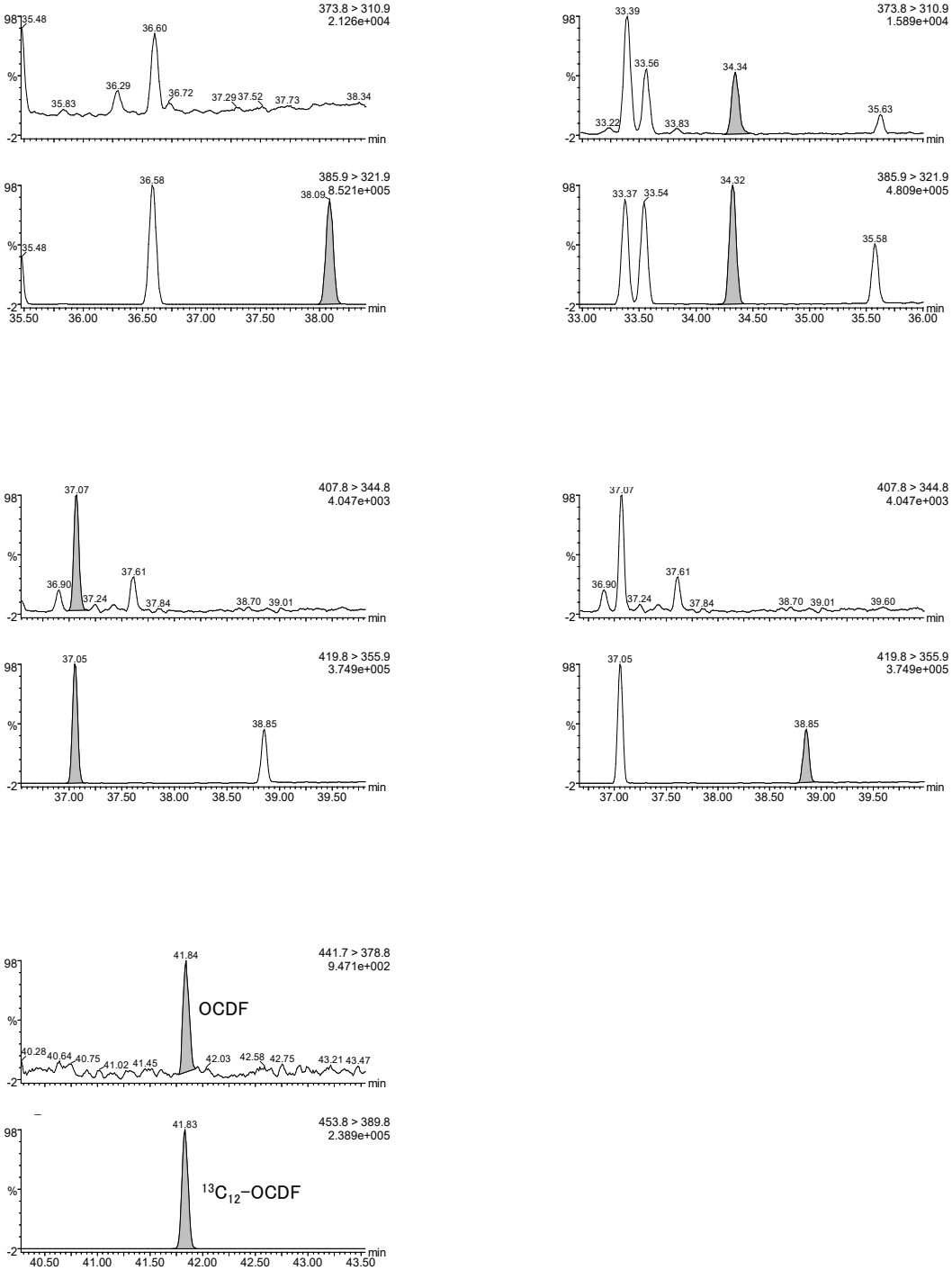


図 9 認証標準試料（WMF-01）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

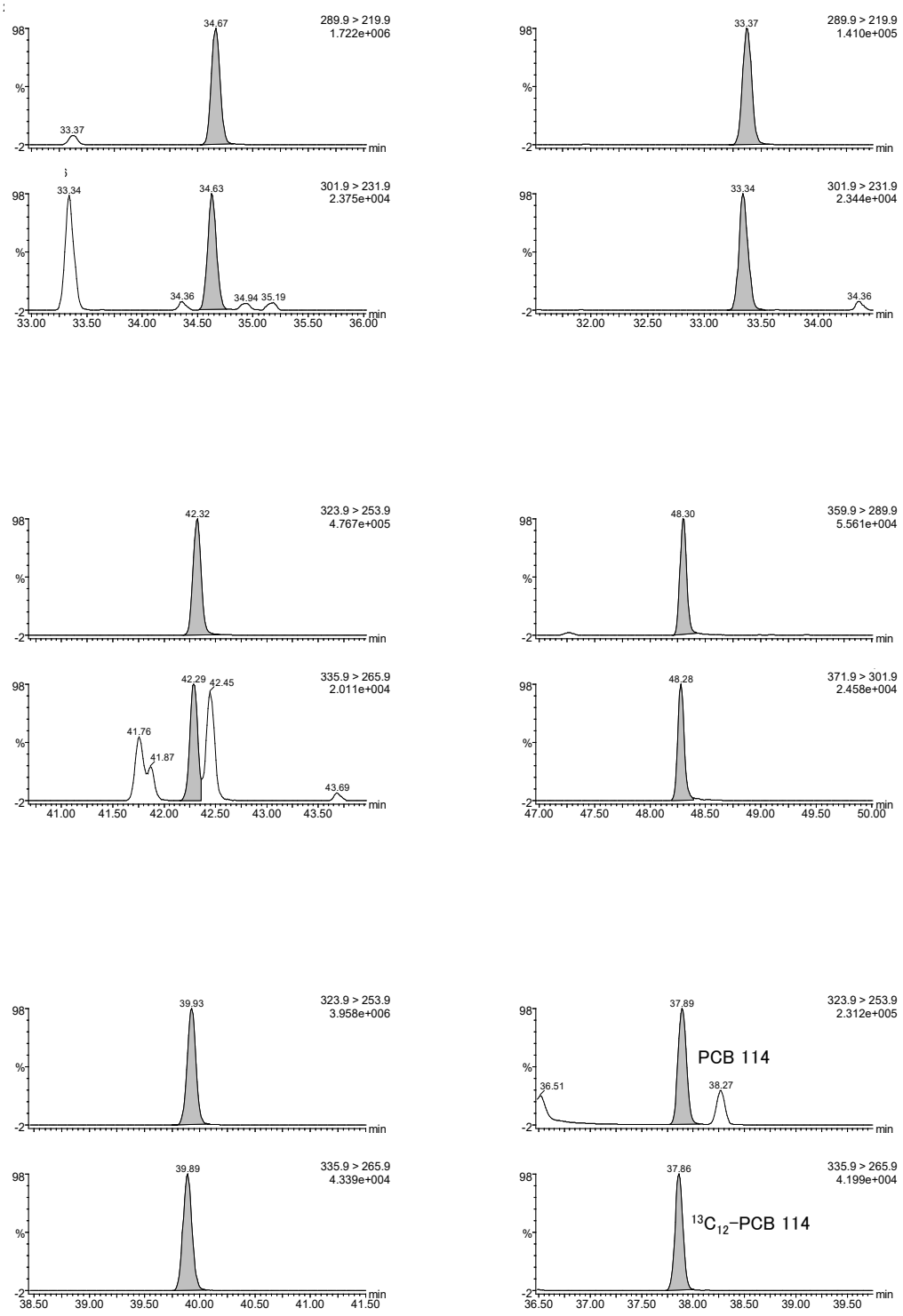
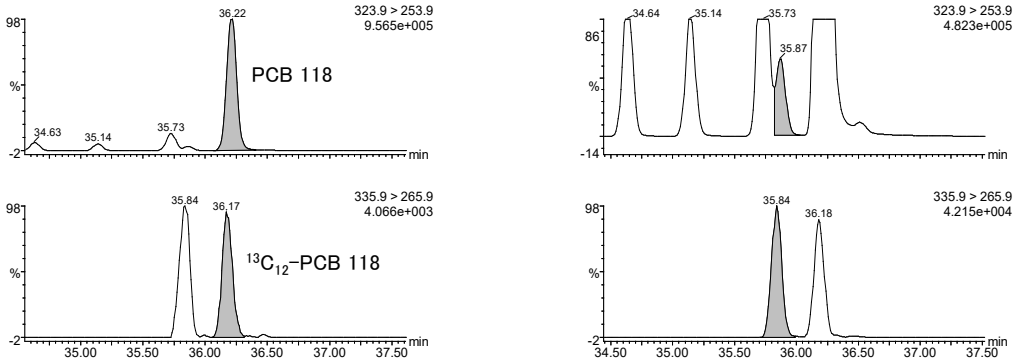
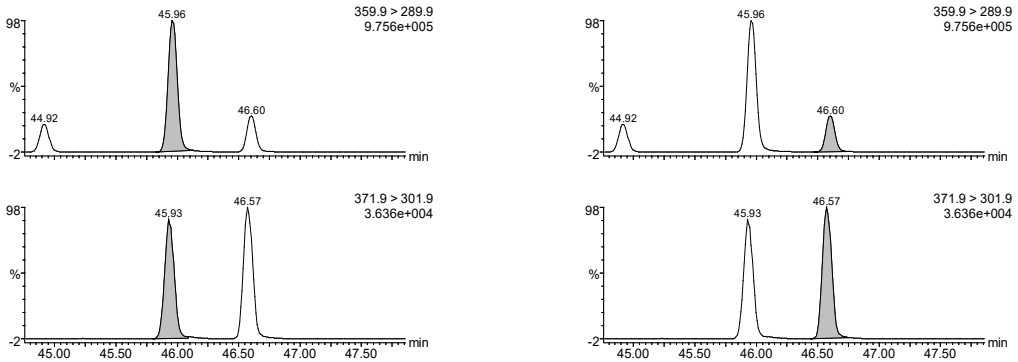


図 10 認証標準試料（WMF-01）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）



※試験溶液を10倍希釈した上で測定



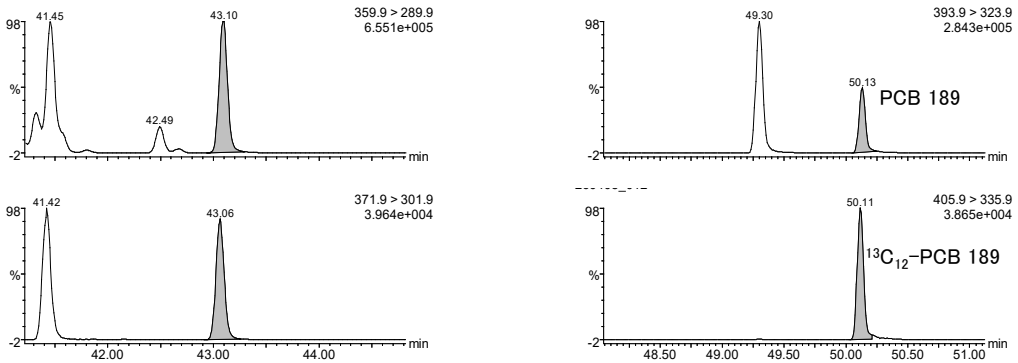


図 10 認証標準試料（WMF-01）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

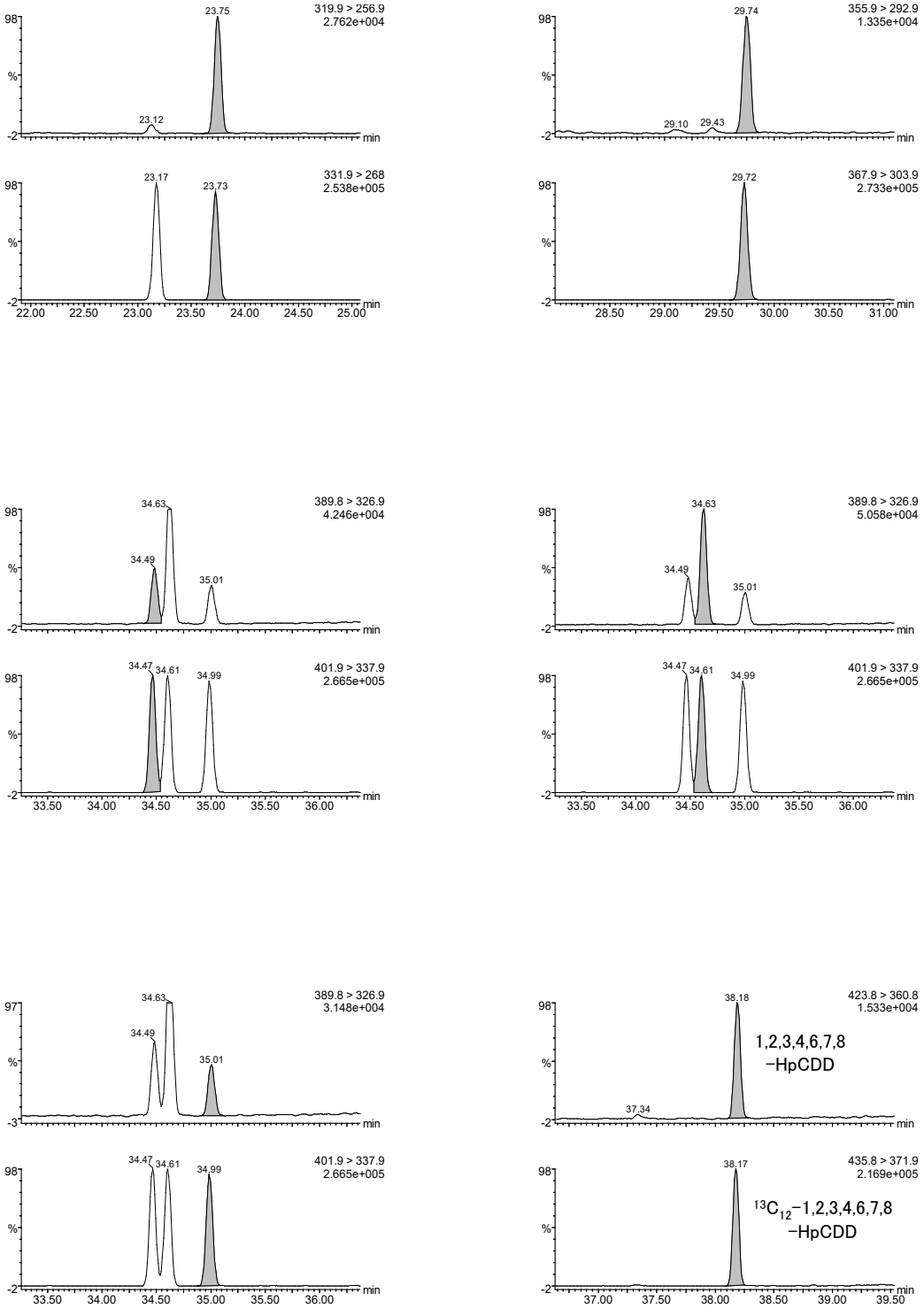


図 11 品質管理試料（T06149QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

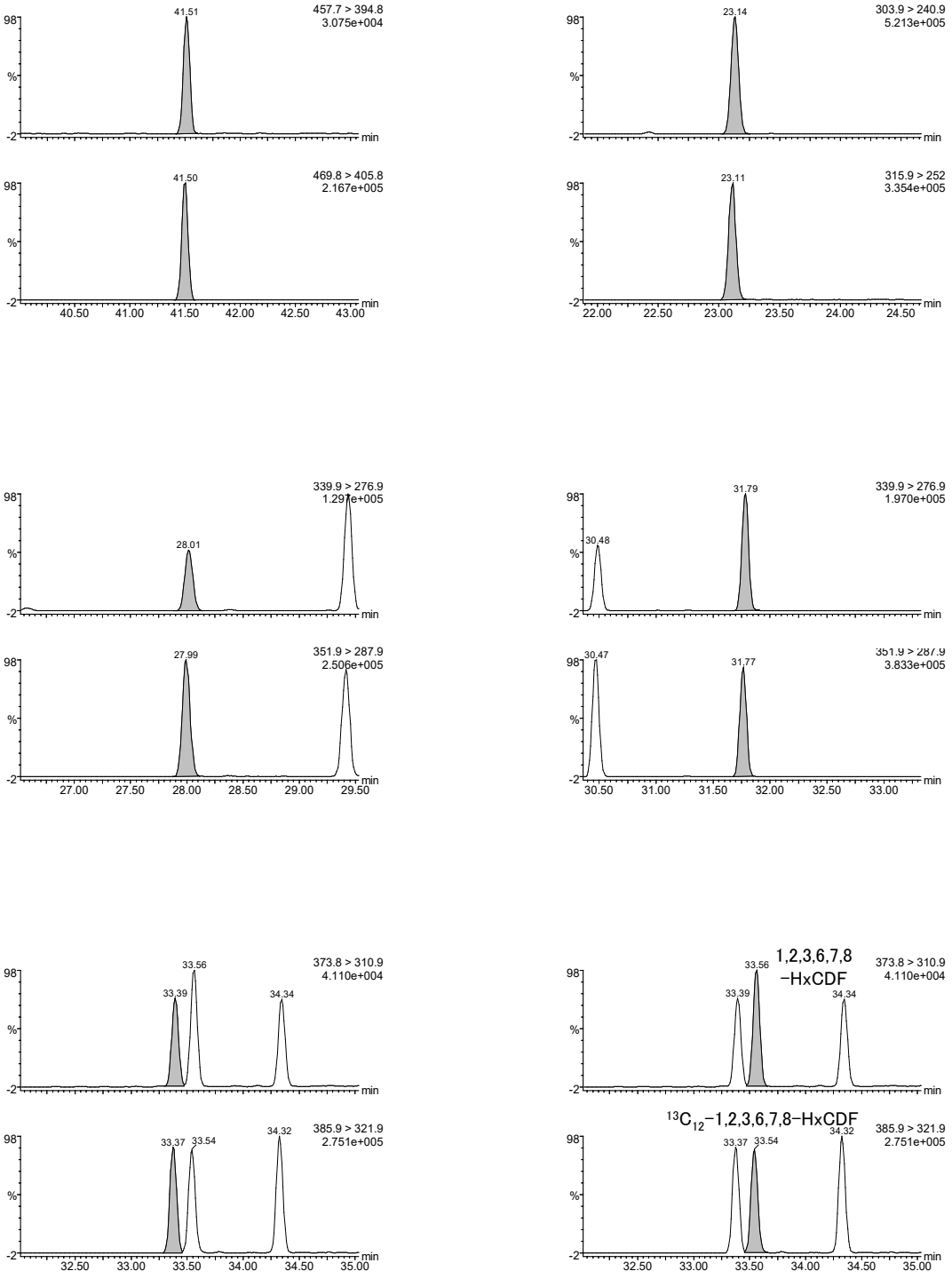


図 11 品質管理試料（T06149QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

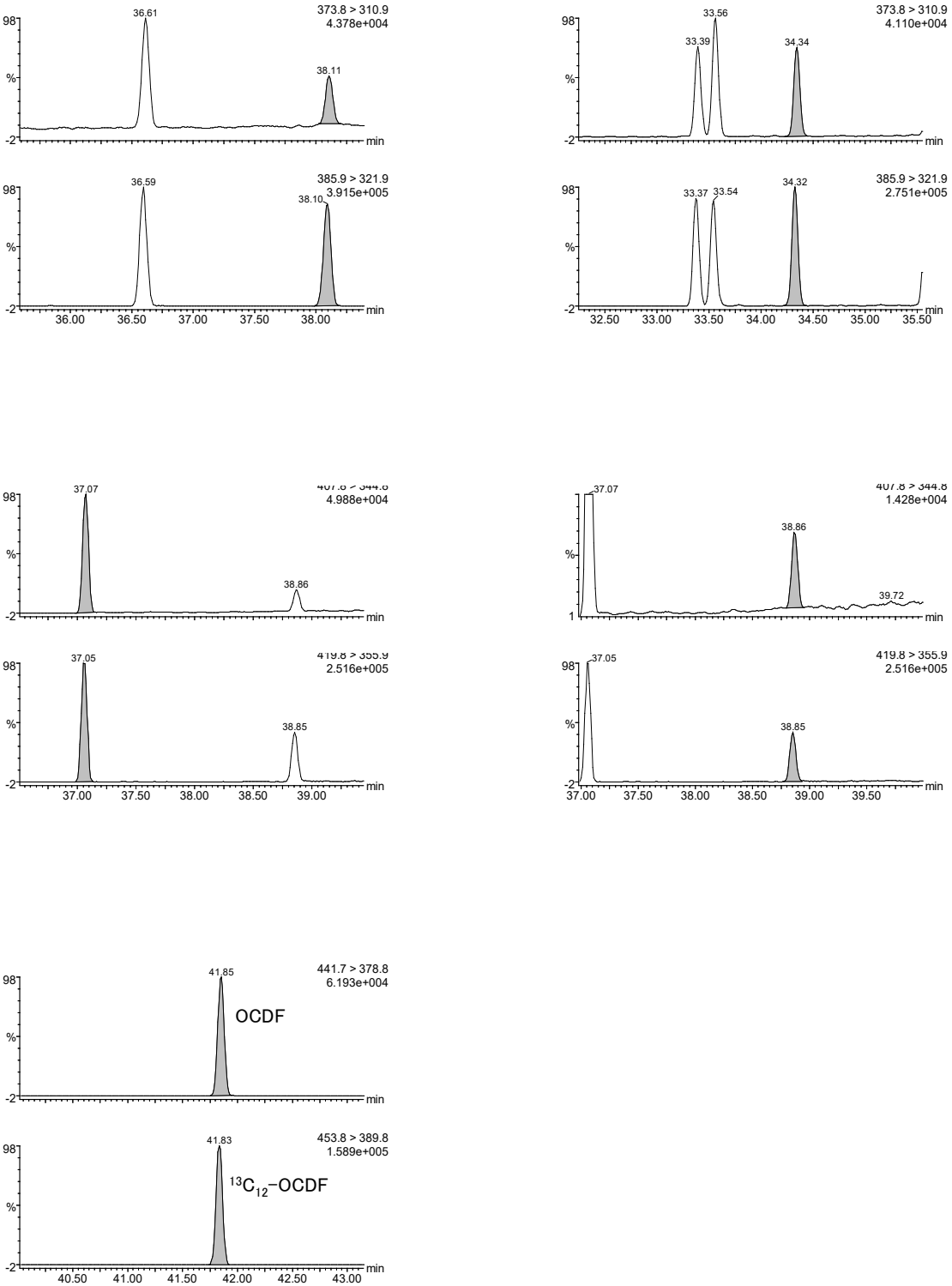


図 11 品質管理試料（T06149QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

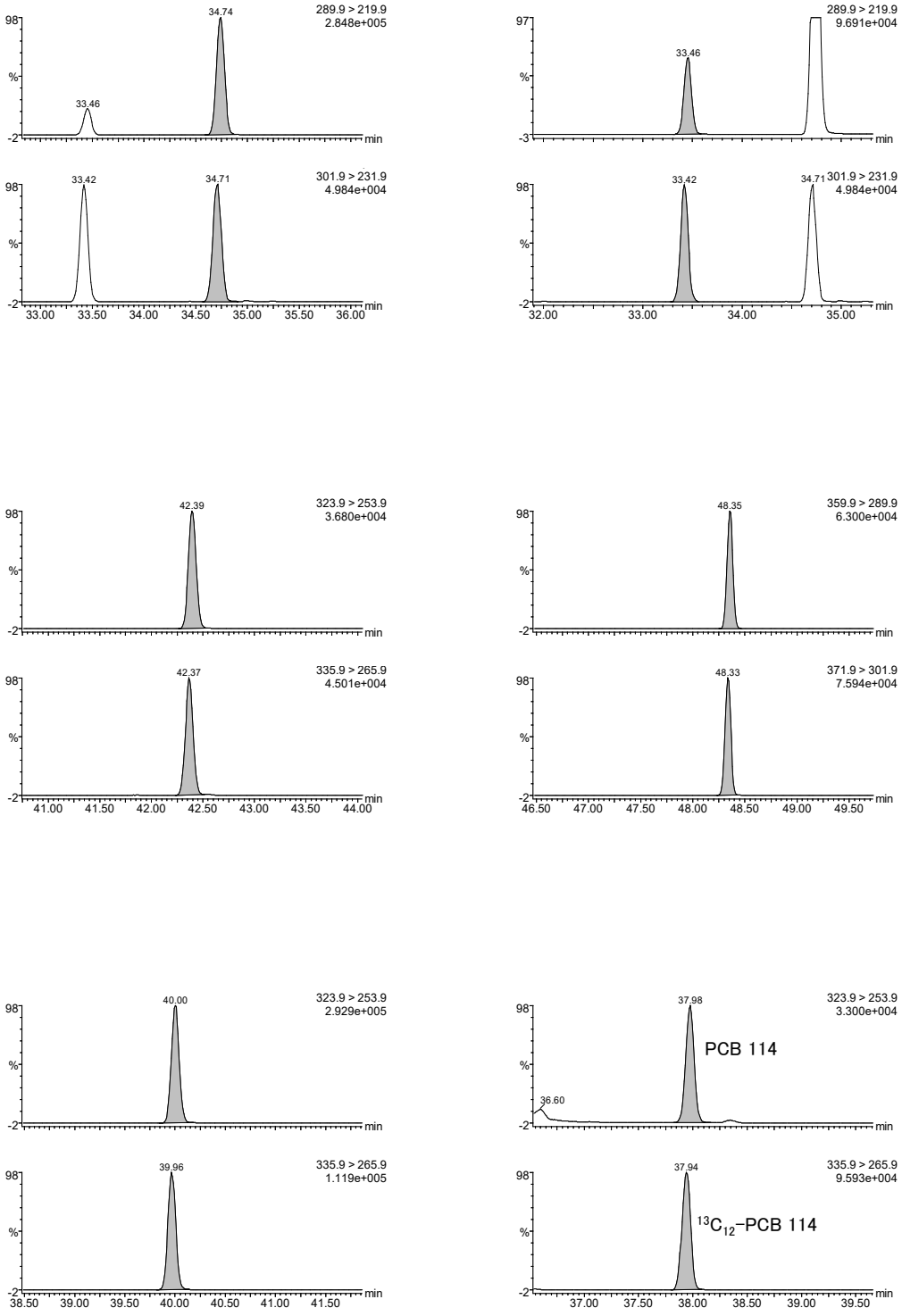


図 12 品質管理試料（T06149QC）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）

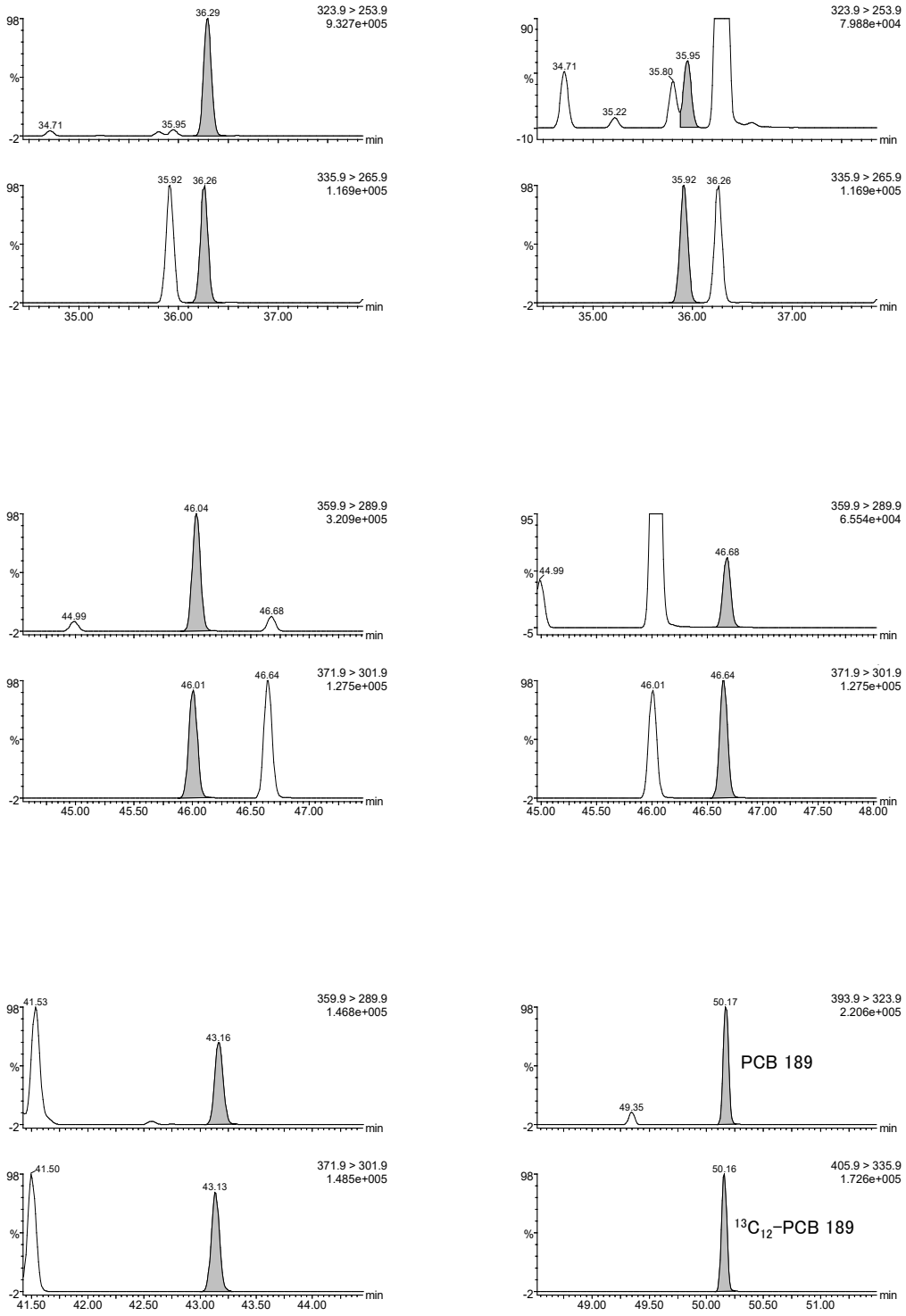


図 12 品質管理試料（T06149QC）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

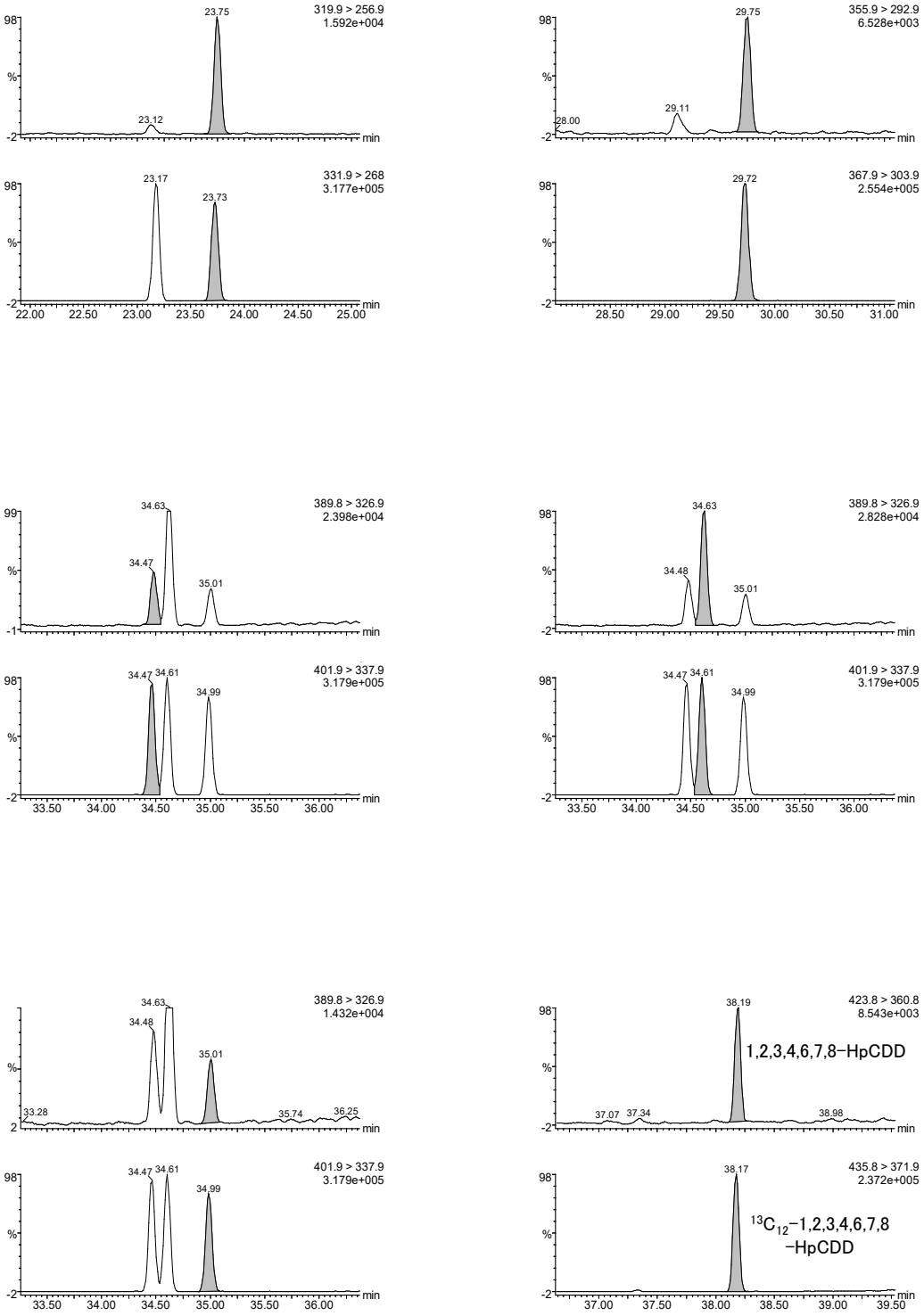


図 13 品質管理試料（T06133QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

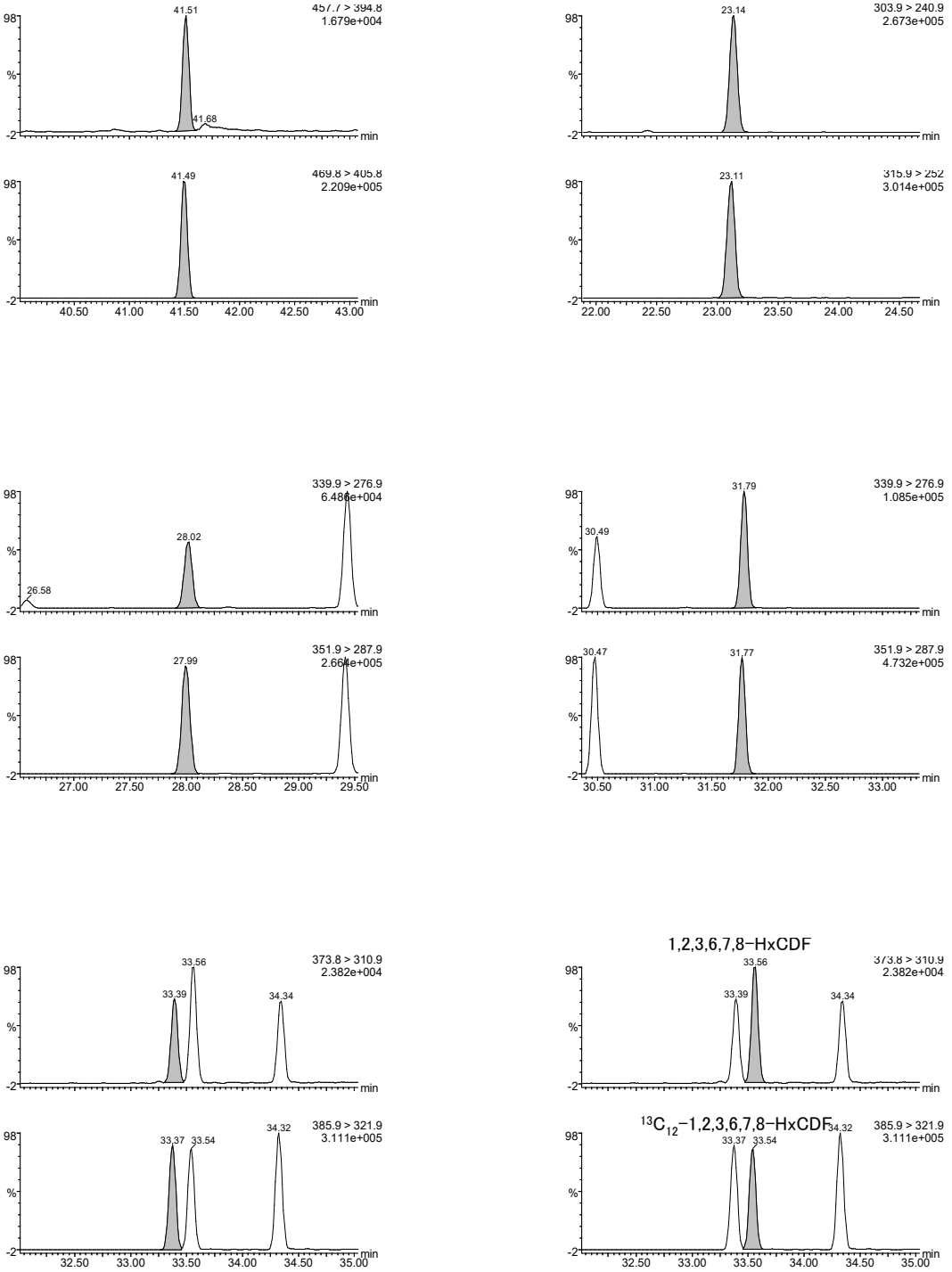


図 13 品質管理試料（T06133QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

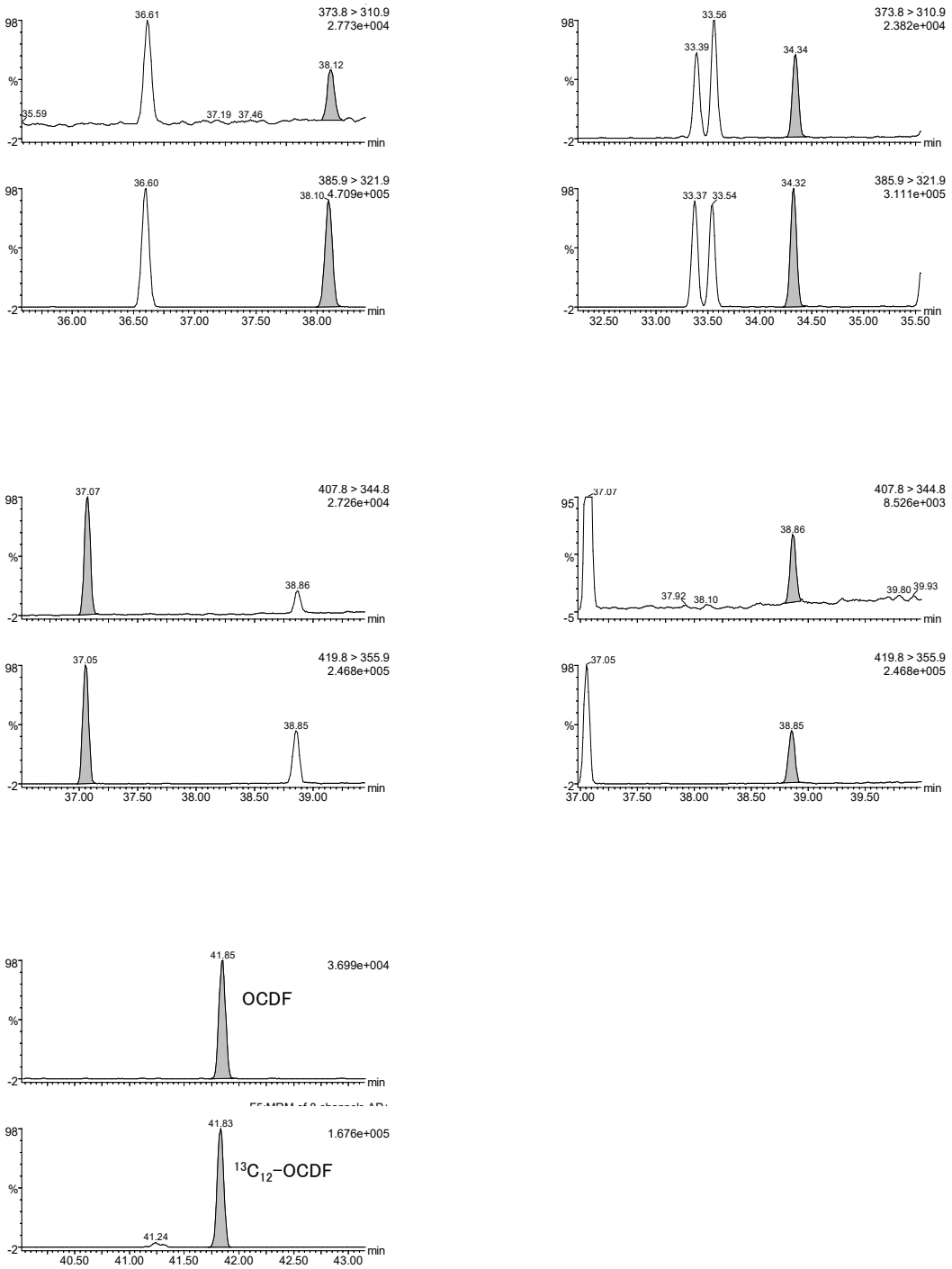


図 13 品質管理試料（T06133QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

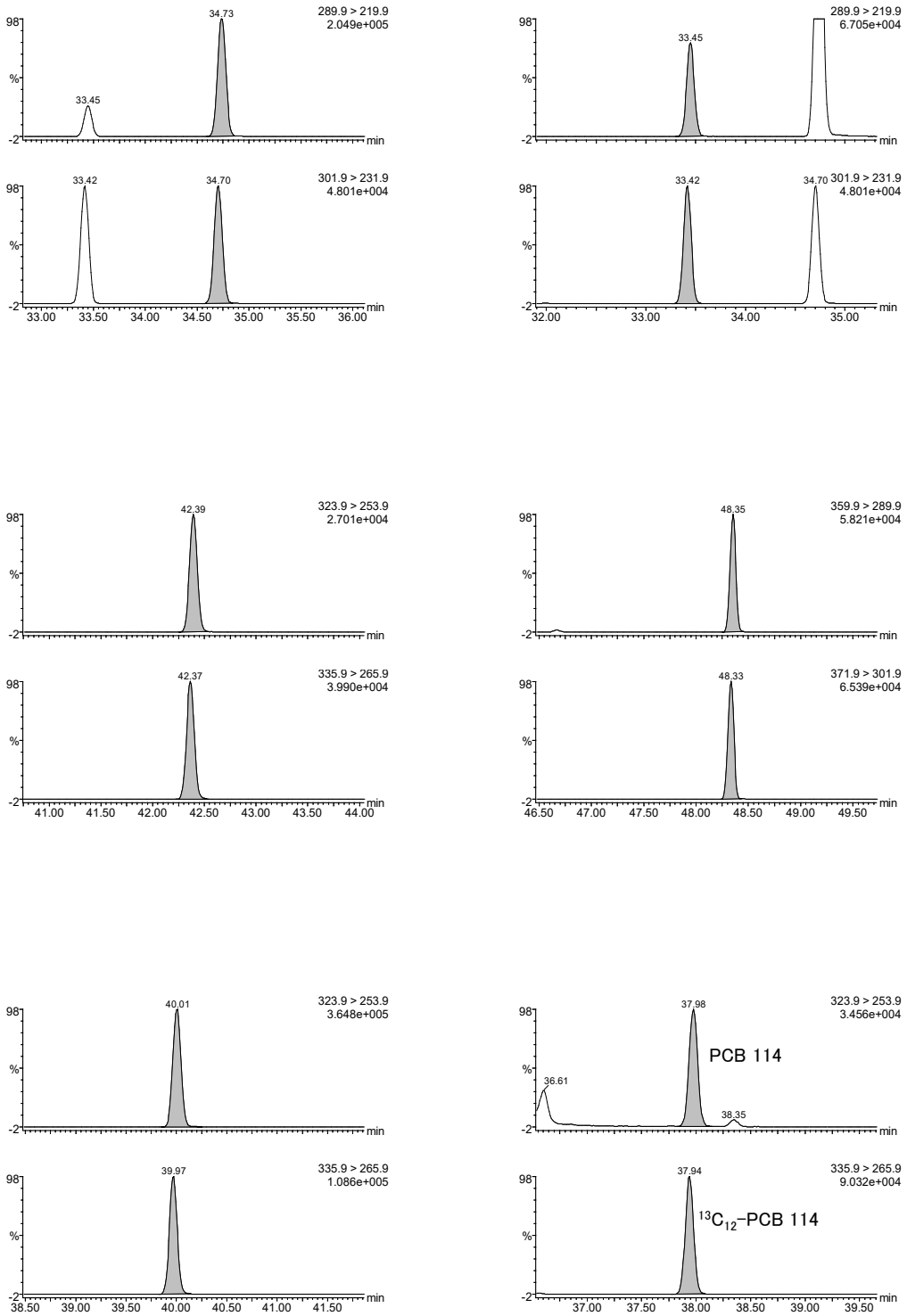


図 14 品質管理試料(T06133QC)の SRM クロマトグラム(Co-PCBs)

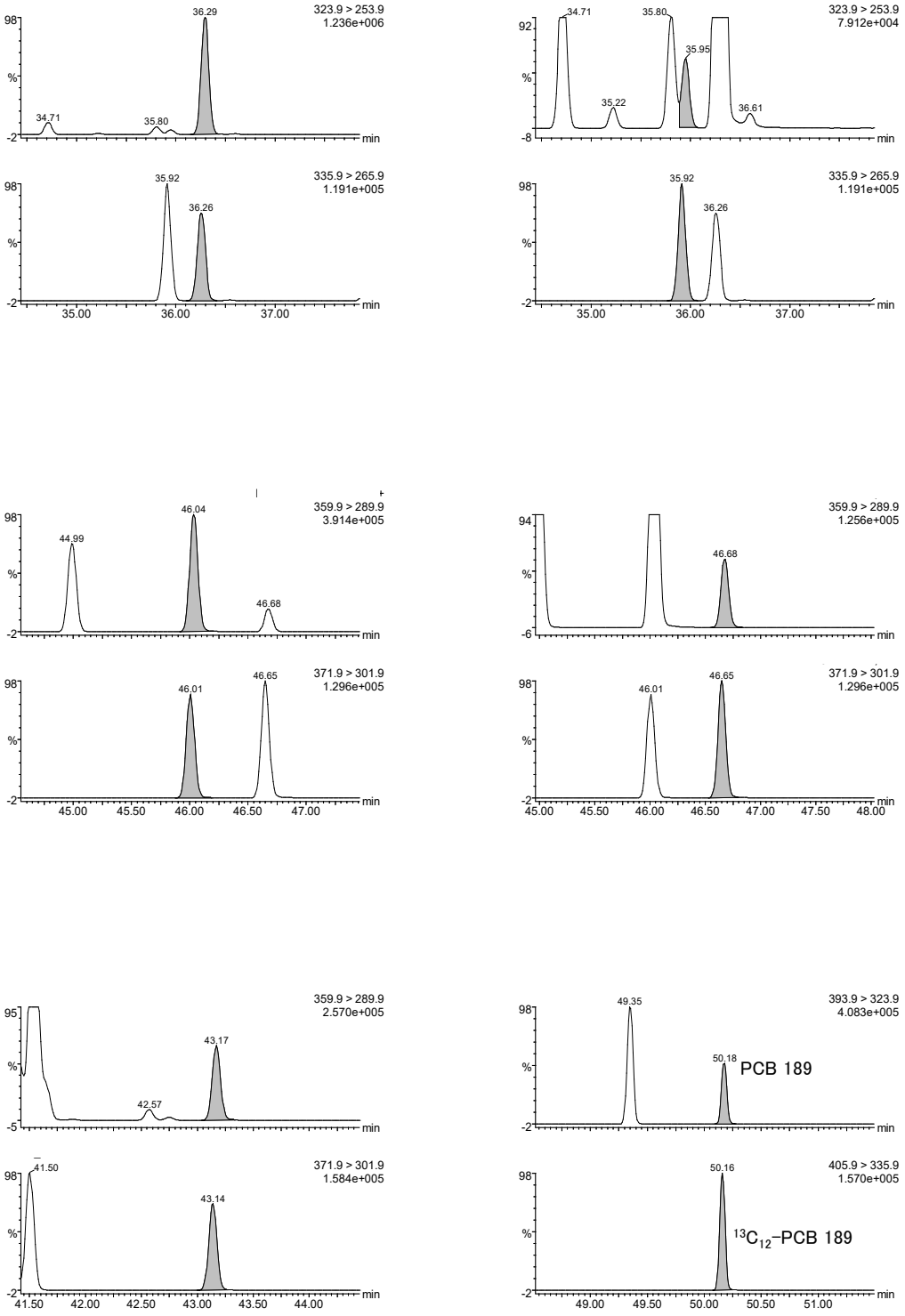


図 14 品質管理試料（T06133QC）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

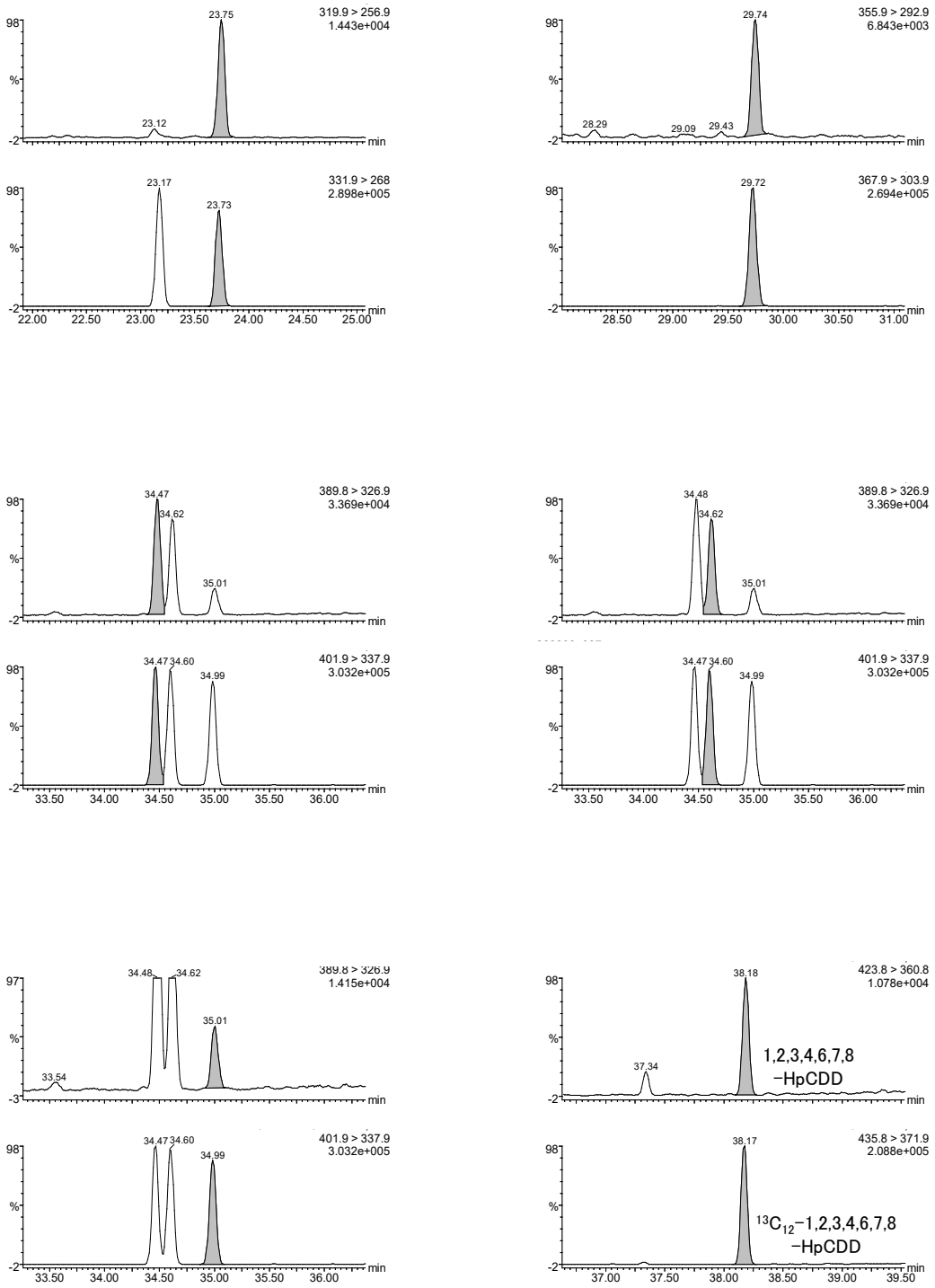


図 15 品質管理試料（T06148QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）

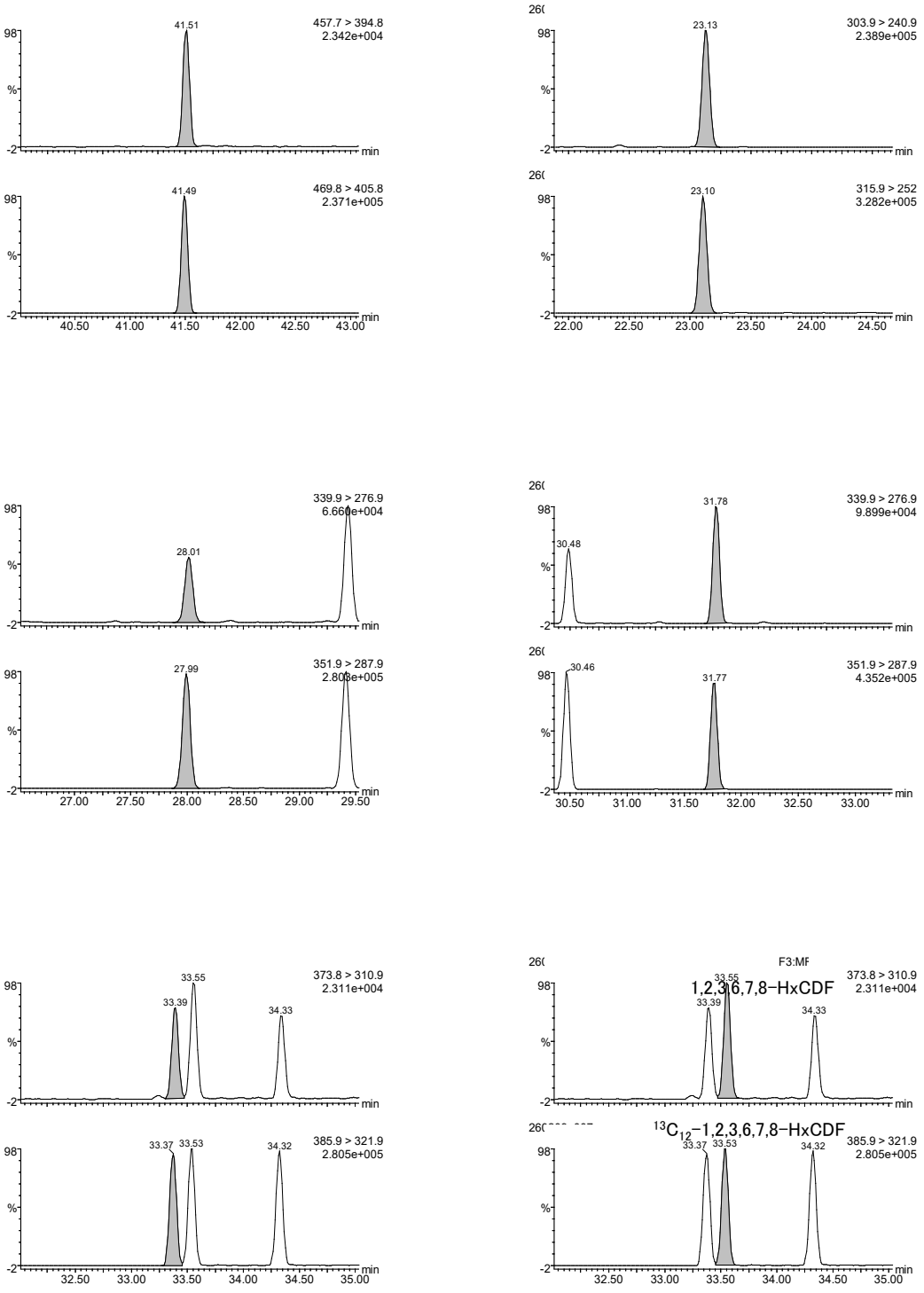


図 15 品質管理試料（T06148QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

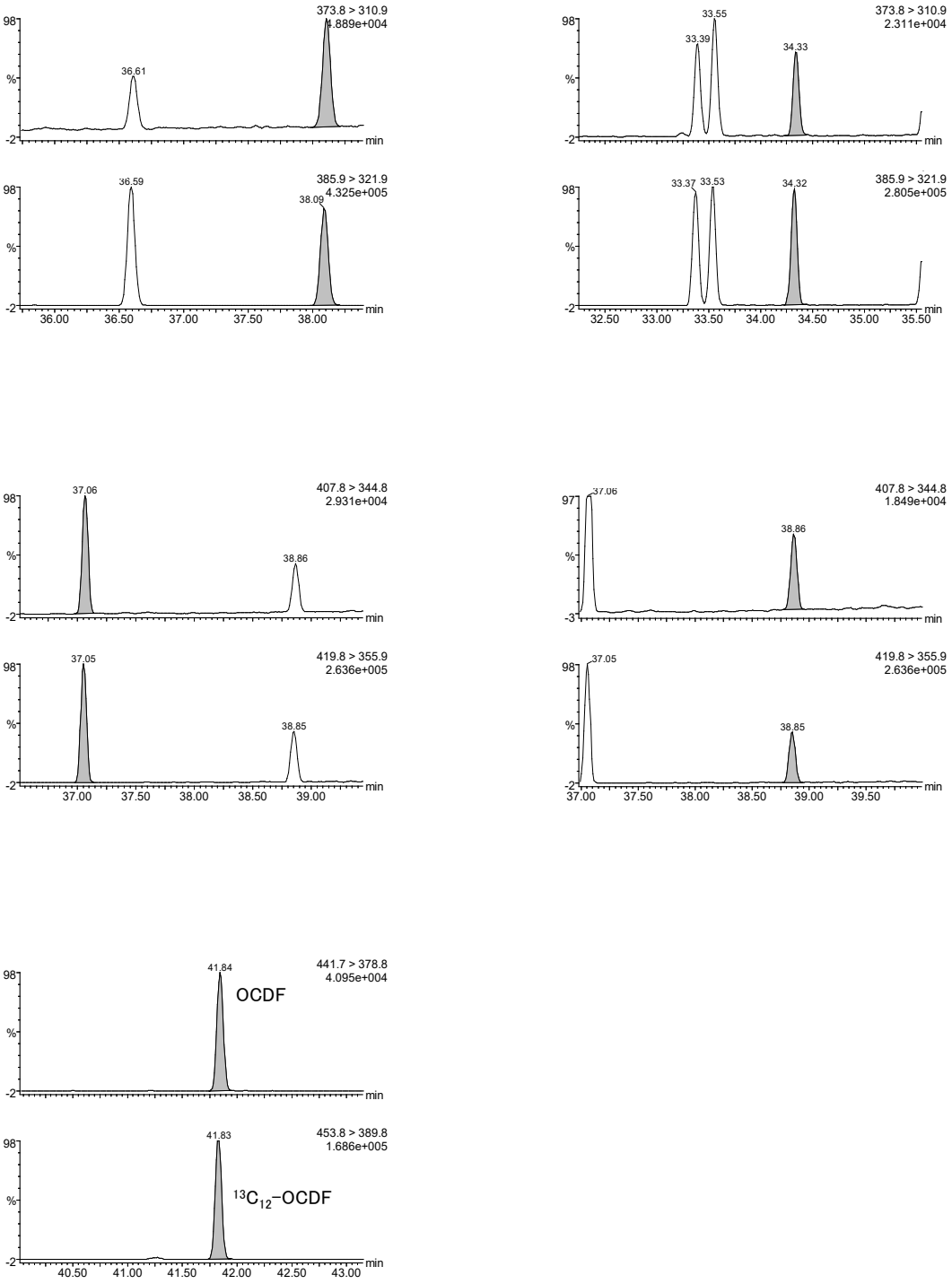


図 15 品質管理試料（T06148QC）の SRM クロマトグラム（PCDD/Fs）（つづき）

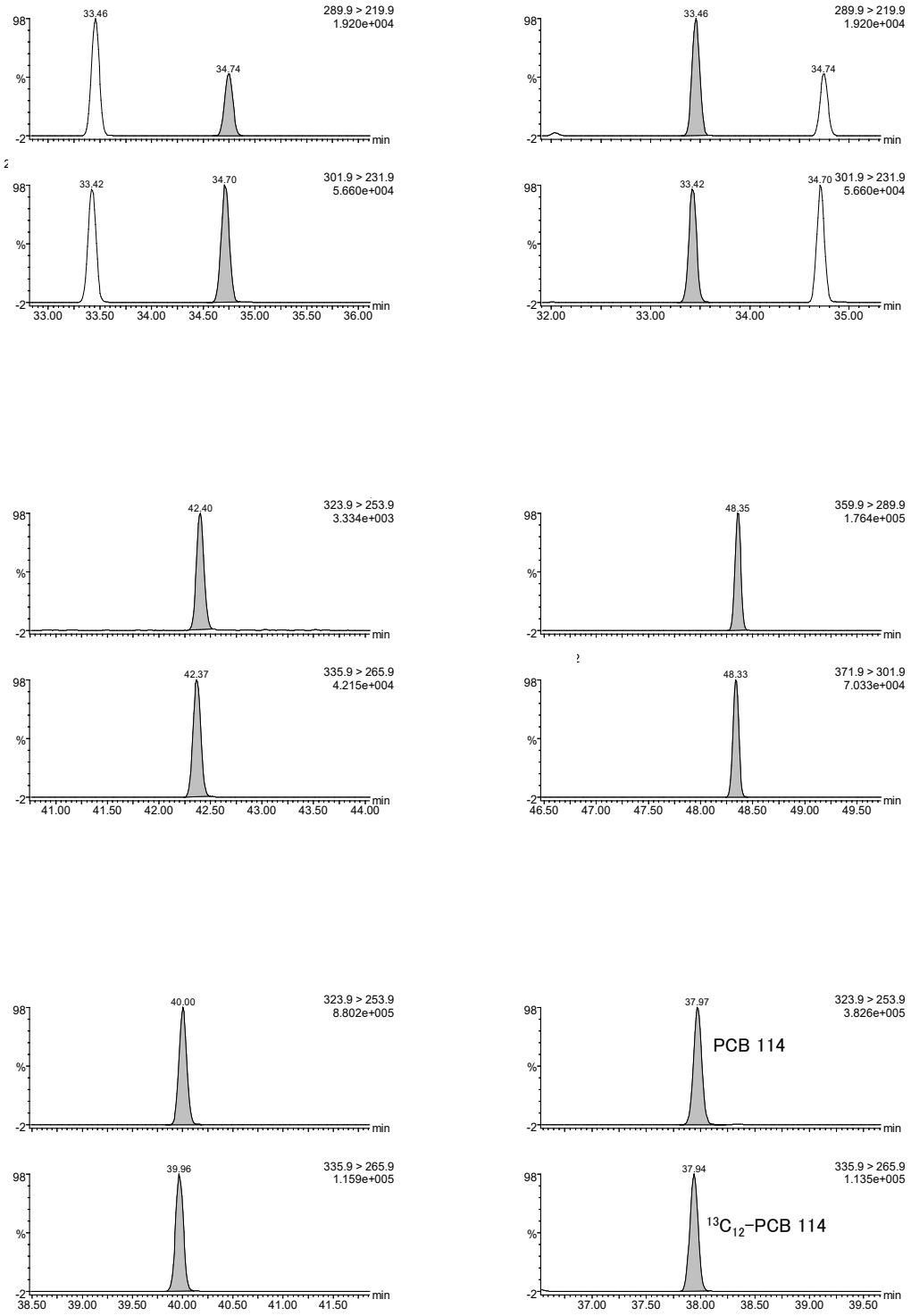


図 16 品質管理試料（T06148QC）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）

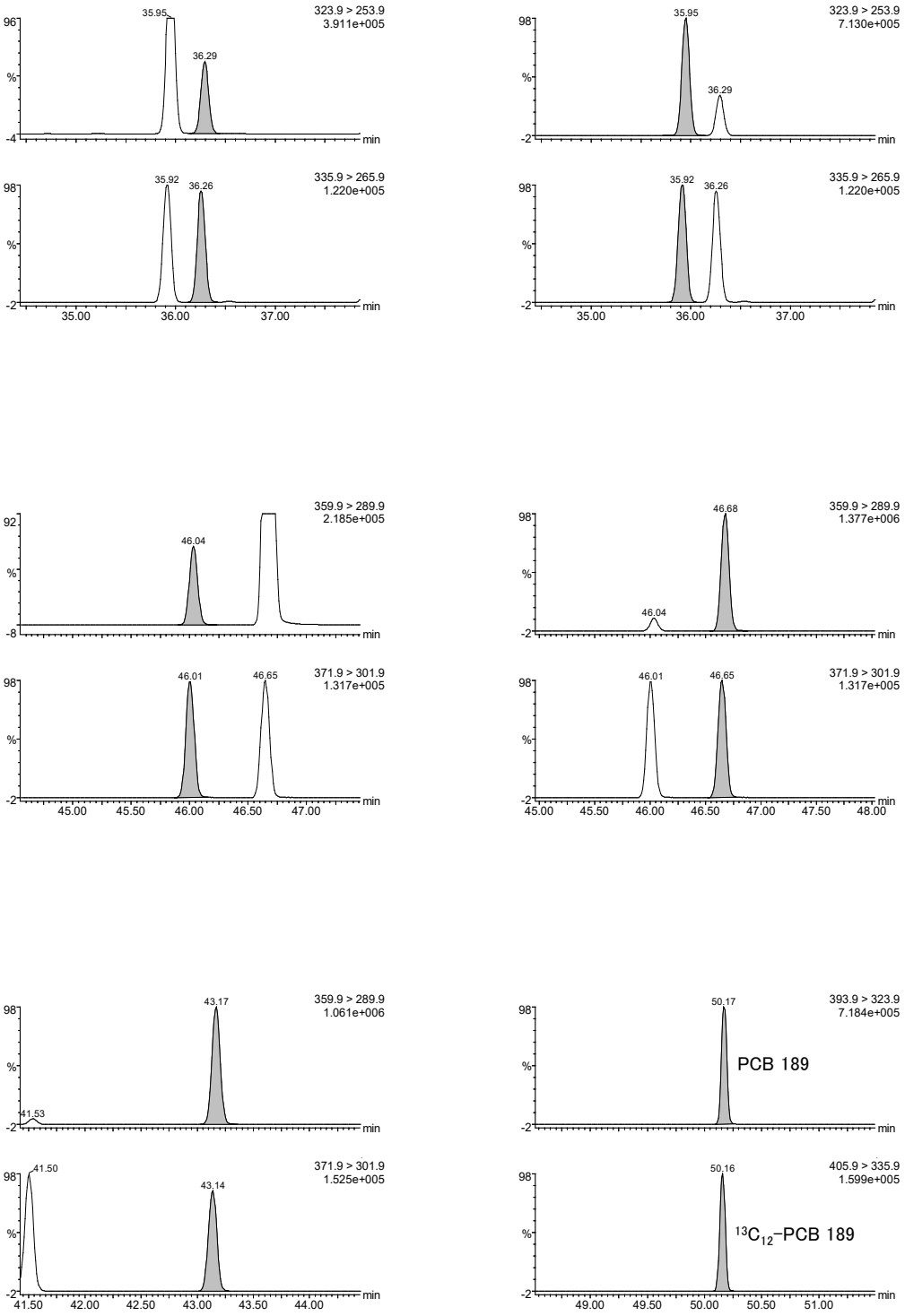


図 16 品質管理試料（T06148QC）の SRM クロマトグラム（Co-PCBs）（つづき）

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)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 7 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)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）の一部は、有毒性、難分解性、蓄積性及び長距離移動性を有し、健康への影響が懸念されている。近年、新たに国際条約（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、当該BTを第一種特定化学物質として指定する旨の政令が施行された。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となる分析法の開発を進めている。昨年度の研究において、検討した分析法を用いて魚介類試料及びトータルダイエット（TD）試料（10群）中のBT含量を測定したところ、定量下限値（0.4 ng/g）未満のBTが含有されている可能性が示唆された。そこで、本年度は、より高感度分析が可能な分析法の開発を目的として、新たにGC-（APCI）MS/MS法によるBT分析法を検討し、LC-（ESI及びAPCI）MS/MS法との測定感度を比較した。併せて、ケイソウ土カラムを用いた前処理方法について検討した。試料はメタノールで抽出し、ケイソウ土カラム、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。標準溶液（0.01 μg/L）の*S/N* が最も良好で、かつ、分析対象種の多かったLC-（ESI）MS/MS法を採用した。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を用いた。検討した分析法における定量下限値の推定を行った結果、8種のBTの定量下限値は0.05 ng/gと推定された。検討した分析法の性能を評価するため、TD試料（1群～13群）を対象とした添加回収試験を行った結果、4群を除く食品群において、7種のBTで良好な真度（70%～116%）及び併行精度（<14.4%）を示した。また、添加回収試験にて良好な結果が得られたBTについて、TD試料中の含量を分析したところ、7群試料においてUV-328（0.54 ng/g）、10群試料においてUV-327（0.05 ng/g）が検出された。その他、すべて定量下限値未満であった。

研究協力者

埼玉県衛生研究所

久保　菜穂子、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。

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[1]。わが国においても、2025 年 2 月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）において第一種特定化学物質として指定する旨の政令が施行された[2]。

わが国では UV-328 以外にも、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、化審法の第一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[3]。また、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）及び 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[4]。UV-328、UV-320、UV-327 及び UV-350 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、化審法上は使用や製造に関しての規制はない。

BT の毒性について、UV-320 が PPARα 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[5]。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[6,7]、食品中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[8]～[13]、魚介類の BT 汚染実態や食品中の BT 含有量については報告が少ない[14]～[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、トータルダイエット（TD）試料を対象とした BT 分析法について検討する。令和 4 年度から令和 6 年度の研究において、エレクトロスプレーイオン化（ESI）法を用いた LC-MS/MS（LC-（ESI）MS/MS）法による食品中の BT 分析法を検討してきた[20,21]。昨年度の報告では、魚介類試料や TD 試料（10 群）中の BT 含量を検討した。その結果、定量下限値未満の BT が含有されている可能性が示唆されており、摂取量調査を実施するにあたり、より高感度な分析法を開発が望まれた。近年、BT 分析においては、大気圧化学イオン化（APCI）法による分析が報告されている[22,23]。APCI 法はフラグメンテーションが起こりにくいため、感度や選択性の高い測定が可能であり、低極性の化合物の測定に適していると考えられている。そこで、本年度は APCI 法を用いた GC-MS/MS（GC-（APCI）MS/MS）法及び LC-MS/MS（LC-(APCI)MS/MS）法による BT 分析の測定条件を検討し、LC-（ESI）MS/MS 法との測定感度の比較を行った。併せて、前処理法についてもケイソウ土カラムによる精製について検討した。さらに、測定感度が最も良好であった LC-（ESI）MS/MS 法を用いて TD 試料を対象とした添加回収試験を実施し、分析法の性能を評価した。

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)
ケイソウ土カラム:InertSep K-solute Plus 10 mL(GL Sciences 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 2 g/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 mg～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、0.005 µg/L～1 µg/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 µg/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 µg/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、0.5 μg/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 μg/L となるように添加して調製した。
安定同位体標識化合物混合標準溶液:各安定同位体標識化合物標準原液をメタノールで適宜希釈して 20 μg/L 混合溶液を調製した。

4. 試料

TD 試料は、令和 7 年度において、埼玉県内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、13 食品群ごとに混合均一化したものを試料とした。13 食品群の内訳は、次のとおりである。

1 群:米類
2 群:米以外の穀類・いも類・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:緑黄色野菜類
8 群:その他の野菜類・きのこ類・海藻類
9 群:嗜好飲料類
10 群:魚介類
11 群:肉類・卵類
12 群:乳類
13 群:調味料類

魚介類試料(アジ及びカキ)は、関東地区のスーパーマーケットで購入した。アジは筋肉部を採取し、カキは軟組織を採取して細切均一化した。

5. 機器

LC:ACQUITY Premier(Waters 製)
GC:8890(Agilent Technologies 製)
MS/MS:Xevo TQ-XS(Waters 製)
データ処理:MassLynx Ver.4.2(Waters 製)

6. LC-MS/MS 測定

1) LC 条件

カラム:UHPLC PEEK Column 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 μL
カラム温度:40℃
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(ESI 法)

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℃
脱溶媒温度:500℃
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→120[30 V/15 eV]
m/z 226→107[30 V/20 eV]
UV-PS:*m/z* 268→212[40 V/20 eV]
m/z 268→57 [40 V/25 eV]
UV-9:*m/z* 266→119[40 V/20 eV]
m/z 266→91 [40 V/30 eV]
UV-090:*m/z* 324→238[30 V/15 eV]
m/z 324→91 [30 V/30 eV]
UV-234:*m/z* 448→119[40 V/30 eV]
m/z 448→370[40 V/20 eV]

UV-320:*m/z* 324→268[30 V/20 eV]
m/z 324→212[30 V/25 eV]
UV-326:*m/z* 316→260[30 V/20 eV]
m/z 318→262[30 V/20 eV]
UV-327:*m/z* 358→302[40 V/20 eV]
m/z 360→304[40 V/20 eV]
UV-328:*m/z* 352→282[30 V/20 eV]
m/z 352→71 [30 V/25 eV]
UV-329:*m/z* 324→212[30 V/25 eV]
m/z 324→57 [30 V/25 eV]
UV-350:*m/z* 324→268[30 V/20 eV]
m/z 324→212[30 V/25 eV]
UV-360:*m/z* 659→336[30 V/20 eV]
m/z 659→224[30 V/30 eV]
UV-928:*m/z* 442→364[30 V/25 eV]
m/z 442→252[30 V/30 eV]
UV-P d_3:*m/z* 229→120[30 V/15 eV]
m/z 229→110[30 V/20 eV]
UV-PS d_4:*m/z* 272→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]

3) MS 条件(APCI 法)

測定モード:選択反応モニタリング(SRM)
イオン化法:APCI(+)
コロナ電圧:0.3 kV
イオン源温度:150℃
APCI プローブ温度:480℃
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:ESI 法と同一

7. GC-MS/MS 測定

1) GC 条件

① UV-360 以外の化合物
カラム:DB-5MS(Agilent Technologies 製)
(内径 0.25 mm、長さ 30 m、 膜厚 0.25 μm)
キャリアーガス:窒素ガス(0.6615 mL/min)
注入量:1 μL
注入方式:スプリットレス
注入口温度:280℃
昇温条件:80℃(0.5 分保持)-45℃/分-300℃-35℃/分-320℃(15 分保持)
測定時間:21 分
② UV-360
カラム:DB-5MS (Agilent Technologies 製)
(内径 0.25 mm、長さ 30 m、 膜厚 0.25 μm)
キャリアーガス:窒素ガス(0.6615 mL/min)
注入量:1 μL
注入方式:スプリットレス
注入口温度:280℃
昇温条件:80℃(0.5 分保持)-30℃/分-310℃(120 分保持)
測定時間:128 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:APCI(+)
コロナ電流:1 μA
MS 導入部温度:300℃
イオン源温度:150℃
定量イオン及び定性イオン:
UV-P:*m/z* 225→154[30 V/20 eV]

m/z 225→196[30 V/18 eV]
UV-PS: *m/z* 267→252[10 V/16 eV]
m/z 267→133[10 V/26 eV]
UV-9: *m/z* 265→250[10 V/30 eV]
m/z 265→131[10 V/14 eV]
UV-090: *m/z* 237→180[20 V/20 eV]
m/z 237→78 [20 V/28 eV]
UV-234: *m/z* 447→432[30 V/14 eV]
m/z 447→342[39 V/14 eV]
UV-320: *m/z* 323→308[20 V/20 eV]
m/z 323→252[20 V/28 eV]
UV-326: *m/z* 315→300[30 V/16 eV]
m/z 315→272[30 V/20 eV]
UV-327: *m/z* 357→342[20 V/20 eV]
m/z 357→286[20 V/28 eV]
UV-328: *m/z* 351→322[10 V/16 eV]
m/z 351→252[10 V/28 eV]
UV-329: *m/z* 323→252[5 V/14 eV]
m/z 323→133[5 V/28 eV]
UV-350: *m/z* 324→308[30 V/16 eV]
m/z 324→294[30 V/16 eV]
UV-360: *m/z* 658→264[30 V/20 eV]
m/z 658→587[30 V/30 eV]
UV-928: *m/z* 441→370[10 V/18 eV]
m/z 441→292[10 V/34 eV]
UV-P d_3: *m/z* 228→154[30 V/20 eV]
m/z 228→199[30 V/18 eV]
UV-PS d_4: *m/z* 271→256[10 V/16 eV]
m/z 271→133[10 V/26 eV]
UV-234 d_4: *m/z* 451→436[30 V/14 eV]
m/z 451→346[30 V/14 eV]
UV-320 d_4: *m/z* 327→312[20 V/20 eV]
m/z 327→256[20 V/28 eV]
UV-326 d_3: *m/z* 318→303[30 V/16 eV]
m/z 318→275[30 V/20 eV]
UV-327 d_3: *m/z* 360→345[20 V/20 eV]
m/z 360→289[20 V/28 eV]
UV-328 d_4: *m/z* 355→328[10 V/16 eV]
m/z 355→256[10 V/28 eV]
UV-329 d_4: *m/z* 327→256[5 V/14 eV]
m/z 327→228[5 V/28 eV]
UV-350 d_4: *m/z* 328→312[30 V/16 eV]
m/z 328→298[30 V/16 eV]
UV-928 d_4: *m/z* 445→374[10 V/18 eV]
m/z 445→296[10 V/34 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]

8. 検量線及び定量

検量線用混合標準系列は BT の濃度が 0.005 μg/L、0.01 μg/L、0.04 μg/L、0.2 μg/L、0.4 μg/L 及び 1 μg/L、安定同位体標識化合物の濃度がそれぞれ 0.4 μg/L となるように標準原液をメタノール(LC-MS/MS 法)または *n*-ヘキサン(GC-(APCI)MS/MS 法)で希釈して調製した。安定同位体標識化合物を用いた内部標準法により検量線を作成した。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。作成した検量線の相関係数が、0.995 以上であることを確認し、試験溶液中の BT の定量を行った。

9. 試験溶液の調製

1) 抽出及び脱脂

均一化した試料 5.0 g を遠心管に量り採り、安定同位体標識化合物がそれぞれ 2 ng/g となるように安定同位体標識化合物混合標準溶液を添加した。30 分間室温で放置したのち、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℃以下で濃縮し、溶媒を除去した。これに *n*-ヘキサン 7 mL を加えて溶解した後、ケイソウ土カラムに負荷後、5 分間吸引乾燥した。アセトニトリル 100 mL で溶出し、溶出液に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℃以下で濃縮し、溶媒を除去した。これに*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

コック付きのガラスカラム(内径 10 mm、長さ300 mm)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 40mL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℃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℃以下で濃縮し、溶媒を除去した後、メタノール(LC-(ESI)MS/MS 法及びLC-(APCI)MS/MS 法)または*n*-ヘキサン(GC-(APCI)MS/MS法)で正確に5 mLにして試験溶液とした。

10. 定量下限値の推定

本研究においては、0.05 ng/g を定量下限値の目標値と設定した。操作ブランク試料を B. 研究方法の 9. 試験溶液の調製(図 2-1)に従って、5 併行で調製した。操作ブランク試料において、同一保持時間に定量下限値の目標値に相当する標準溶液のピーク強度の 1/10 以上のピークが認められた BT については、操作ブランク試料の定量値の平均値及び標準偏差を求め、標準偏差の 10 倍を定量下限値として求めた。これが目標値よりも小さい値の場合は目標値を定量下限値として設定した。

11. 添加回収試験

添加回収試験用混合標準溶液を試料に添加し、B. 研究方法の 9. 試験溶液の調製(図 2-1)に従って添加回収試験を実施した。BTの添加濃度は、定量下限値の目標値濃度(0.05 ng/g)とした。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標準溶液のレスポンス比により算出した。また、操作ブランク試料及び未添加試料から 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。

12. 試料中の BT 含量の測定

添加回収試験にて良好な結果が得られた BT について、添加回収試験を行った同一の TD 試料を用いて、試料中のBT含量を求めた。安定同位体標識化合物の回収率は、試料試験溶液と添加相当濃度の標準溶液のレスポンス比により算出した。また、操作ブランク試料からBTが定量された場合は、TD 試料から定量値を差し引いて定量値を求めた。

C. 研究結果及び考察

1. GC-(APCI)MS/MS 測定条件の検討

GC-(APCI)MS/MS では、キャリアーガスとして窒素ガスを用いた高感度分析が可能である[25]ため、キャリアーガスとして窒素ガスを、分析カラムの平均線速度が 20 cm/sec となるように設定した。また、イオン化を行うチャンバー内はドライ雰囲気環境下で検討を実施した。

スキャン測定で各標準溶液を測定し、プリカーサーイオンを検討した。その結果、$[M+H]^+$または$[M^{\cdot}]^+$のスペクトルが確認された。ただし、UV-090においては、$[M+H]^+$または$[M^{\cdot}]^+$のイオン強度が他のイオンよりも小さかったため、最適なコーン電圧下で最も強度の大きいイオンをプリカーサーイオンとした。次に、各プリカーサーイオンに対するプロダクトイオン測定を実施し、最も強度の大きいイオンを定量イオンに、次に強度の大きいイオンを定性イオンに採用し、最適なコリジョン電圧を5～50 Vの範囲で検討した。各定量イオンのSRM

クロマトグラムを図 3 に示した。

0.01～1 μg/L の濃度範囲で内部標準法により作成した検量線の相関係数は、UV-234 及び UV-360 を除いて 0.998～1.000 の良好な直線性を示した(図 4)。UV-234 及び UV-360 は分子量が大きい化合物であり、揮発しにくいことから、0.01 μg/L(定量下限値の目標値相当濃度)のピークの *S/N* が 10 未満であり、設定した濃度範囲の検量線を作成できなかった。UV-234 及び UV-360 以外の BT 標準溶液(0.01 μg/L)の各ピークはいずれも *S/N* ≧ 10 であった。

2. LC-(APCI)MS/MS 測定条件の検討

LC 条件は、これまで検討した ESI 法と同一条件とし、MS 条件の検討を実施した。

スキャン測定で各標準溶液を測定し、プリカーサーイオンを検討した。次に、各プリカーサーイオンに対するプロダクトイオンスキャン測定を実施し、最も強度の大きいイオンを定量イオンに、次に強度の大きいイオンを定性イオンに採用した。その結果、ESI 法の SRM 条件と一致したため、ESI 法と同一条件を採用した。また、プリカーサーイオンの生成に最適なコロナ電圧を 0.3～20 μA の範囲で検討した結果、UV-360 を除く 12 種の BT において強度が最も大きかった 0.3 μA を採用した(図 5)。各定量イオンの SRM クロマトグラムを図 6 に示した。ESI 法と比較し、注入量の違いはあるものの、APCI 法ではすべての BT において、標準溶液(0.01 μg/L)のピーク面積値が小さい結果となった(表 1)。

0.01～1 μg/L の濃度範囲で内部標準法により作成した検量線の相関係数は、UV-P、UV-9、UV-234、UV-327、UV-328、UV-350 及び UV-928 については、0.997～1.000 の良好な直線性を示した(図 7)。一方で、UV-PS、UV-090、UV-320、UV-326、UV-329 及び UV-360 では 0.01 μg/L(定量下限値の目標値相当濃度)のピークの *S/N* が 10 未満であり、設定した濃度範囲の検量線を作成できなかった。UV-P、UV-9、UV-234、UV-327、UV-328、UV-350 及び UV-928 の BT 標準溶液(0.01 μg/L)の各ピークはいずれも *S/N* ≧10 であった。

2. 試験溶液調製法の追加検討

1) 抽出溶媒の検討

過去の報告[29]において抽出溶媒を検討した際、分析対象の BT は脂溶性の高い物質であるため、抽出溶媒にはアセトンを検討した。しかしながら、魚介類試料をアセトンで抽出した場合、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ため、抽出溶媒をメタノールに変更した。

本研究では、GC-(APCI)MS/MS を用いた分析法を検討するにあたって、抽出溶媒としてアセトンを採用可能か否か、昨年度の検討において UV-328 が 0.6 ng/g 含有されているカキ試料[21]を用いて再度検討した。試料をアセトンにより抽出し、*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、*n*-ヘキサンに溶解し試験溶液とした。その結果、試験溶液には、難溶性の物質は認められなかった。この試験溶液を GC-(APCI)MS/MS を用いて分析したところ UV-328 が 0.6 ng/g 検出された(図 8)。同様に、アジ試料を用いて、抽出溶媒をアセトンまたはメタノールで抽出し、同様に調製し、最終溶媒を 2 mL とした試験溶液を GC-(APCI)MS/MS を用いて分析し、比較した。その結果、抽出溶媒による測定値の差異は認められなかった(表 2)。

2) ケイソウ土カラムの検討

昨年度の報告[21]において、TD 試料(10 群)では塩化ナトリウム水溶液を用いた *n*-ヘキサン転溶時にエマルジョンが発生し、有機層の分離が困難であった。そこで、本研究では、ケイソウ土カラムを用いた精製について検討した。一般的に、ケイソウ土カラムの使用法として、水系試料液/ヘキサンによる脱水・抽出やヘキサン/アセトニトリルによる脱脂・精製が知られている[26),27)]。すなわち、水系溶媒を負荷液とし、酢酸エチルやヘキサンを溶出液とすることで、水溶性成分を保持

し、脂溶性成分を抽出する脱水・抽出方法、または、ヘキサンを負荷液とし、アセトニトリルを溶出液とすることで、トリグリセライド等の脂肪を除去する脱脂・精製方法がある。

はじめに、ケイソウ土カラムからの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。1 μg/L 混合標準溶液 1 mL を乾固し、20 vol%、50 vol%、80 vol%アセトニトリル溶液 7 mL または、*n*-ヘキサン 7 mL に溶解して、ケイソウ土カラムに負荷した。ケイソウ土カラムを 5 分間吸引乾燥した後、各比率のアセトニトリル溶液で負荷したケイソウ土カラムは *n*-ヘキサン 100 mL で溶出した。一方、*n*-ヘキサンで負荷したケイソウ土カラムはアセトニトリル 100 mL で溶出させ、溶出状況を確認した(表 3 及び表 4)。なお、GC-(APCI)MS/MS 法による測定は、アセトニトリルによる溶出液の溶媒を 40℃以下で濃縮し、溶媒を除去した後、*n*-ヘキサンに溶解し、分析した。LC-(ESI)MS/MS 法による測定は、各溶出液の溶媒を 40℃以下で濃縮し、溶媒を除去した後、メタノールに溶解し、分析した。

n-ヘキサンによる溶出では、測定感度が不良であった UV-360 を除く 12 種を評価した。ケイソウ土カラムに 80 vol%アセトニトリル溶液 7 mL で負荷した後、*n*-ヘキサン 100 mL で溶出させた場合、UV-P 及び UV-326 を除く 10 種の BT については、良好な回収(79%～104%)が得られた(表 3)。一方、アセトニトリルによる溶出では UV-360 を除く 12 種の BT で良好な回収(73%～105%)が確認された(表 4)。*n*-ヘキサン溶出における UV-P 及び UV-326、アセトニトリル溶出における UV-360 については、溶出液から負荷量を大きく超えて検出されたことから、ケイソウ土カラム自体や操作中のコンタミネーションが疑われた。したがって、ケイソウ土カラムからのコンタミネーションがなく、脱脂効果が期待できることから、ケイソウ土カラムの負荷液に *n*-ヘキサン、溶出液にアセトニトリルを採用することとした。

また、アセトニトリルの溶出液量について検討したところ、95 mL の溶出液量で良好な回収(70%以上)が得られることを確認した(図 9)。

以上の結果より、ケイソウ土カラムによる精製は、負荷液に *n*-ヘキサン、溶出液にアセトニトリル 100 mL を採用することとした。

2. 試験溶液調製法の追加検討 1) 抽出溶媒の検討で GC-(APCI)MS/MS を用いた分析法において、抽出溶媒にはアセトンを採用した。しかしながら、LC-(ESI)MS/MS 法において、ケイソウ土カラム精製した後、シリカゲルカラム及びフロリジルカラムによる精製を実施したところ、試験溶液にメタノールに難溶性の物質が生じた。そこで、LC-(ESI)MS/MS 法による分析は、抽出溶媒をメタノールとした。

3. 分析法の比較

はじめに、標準溶液を用いて、GC-(APCI)MS/MS 法、LC-(APCI)MS/MS 法及び LC-(ESI)MS/MS 法の測定感度を比較した。各分析法における 0.01 μg/L(定量下限値の目標値相当濃度)のピーク面積値及び *S/N* を表 1 に示した。なお、注入量については、GC-(APCI)MS/MS 法では 1 μL、LC-MS/MS 法では 5 μL とした。ただし、GC-(APCI)MS/MS 法にあっては、GC カラム交換により、測定感度の低下が顕著にみられ、分析における再現性が懸念されたことから、注入量を増やした検討は実施しなかった。GC-(APCI)MS/MS 法、LC-(APCI)MS/MS 法と比較し、LC-(ESI)MS/MS 法では、標準溶液(0.01 μg/L)のピークにおける *S/N* が最も良好であった。

さらに、TD 試料(10 群)を B. 研究方法の 9. 試験溶液の調製(図 2-1、図 2-2)に従って調製した試験溶液をそれぞれの分析法で測定した。TD 試料(10 群)試験溶液の安定同位体標識化合物のピーク面積値について、標準溶液と比較したところ、LC-(ESI)MS/MS 法では 60%～ 85%であったのに対し、GC-(APCI)MS/MS 法では 23%～79%、LC-(APCI)MS/MS 法では 14%～47%と低い傾向であった(表 5)。また、LC-(APCI)MS/MS 法では、TD 試料(10 群)試験溶液の分

析後に標準溶液の分析を実施したところ、標準溶液の面積値の減少が顕著に認められた。そこで、各分析法における試料マトリックスによる測定値への影響について検討した。TD(10 群)試料試験溶液分析後の標準溶液のピーク面積値について、TD 試料(10 群)試験溶液分析前の標準溶液のピーク面積値と比較したところ、GC-(APCI)MS/MS 法では 77%～100%、LC-(ESI)MS/MS 法では 63%～120%であったのに対し、LC-(APCI)MS/MS 法では 22%～50%と低い値を示した(表 6)。今回の検討で用いた LC-(APCI)MS/MS 法の測定条件では、試料マトリックス中に含まれる夾雑物の蓄積等の影響によるイオン化抑制効果の可能性が示唆された。

これらの結果から、本研究において以降のブランク試験、添加回収試験及び BT 含量の定量定量を行う検討にあっては、分析対象化合物が最も多く、かつ標準溶液(0.01 μg/L)のピークにおける*S/N*が最も良好であったLC-(ESI)MS/MS 法を採用した。

4. ブランク試験及び定量下限値

操作ブランク試料を 5 併行で調製し、測定して得られたピーク面積値を表 7 に示した。UV-PS、UV-9、UV-090、UV-320 及び UV-350 については、標準溶液と同一保持時間に定量を妨害するピークは認められなかったことから、定量下限値は目標値である 0.05 ng/g とした。また、UV-327 及び UV-928 にあっては、操作ブランク試料において、標準溶液と同一保持時間に認められたピークの強度が標準溶液の 0.05 ng/g に相当するピーク強度の 1/10 未満であったことから、定量への影響は少ないと考えられたため、0.05 ng/g を定量下限値とした。一方で、UV-P、UV-234、UV-326、UV-328、UV-329 及び UV-360 については、ブランク試料において、0.05 ng/g に相当する標準溶液(0.01 μg/L)のピーク強度の 1/10 以上のピークが認められた。これらの BT については、操作ブランク試料の定量値の平均値及び標準偏差を求め、標準偏差の 10 倍以上を定量下限値と推定した。ただし、UV-328 にあっては、この値が 0.05 ng/g よりも小さかったため、0.05 ng/g を定量下限値として設定した。また、UV-P、UV-329 及び UV-360 にあっては、操作ブランクのばらつきが大きいことから、今回の分析においては、評価の対象外とした。

また、化審法第一種特定化学物質に指定されている UV-320 及び UV-328 については、耐容一日摂取量:TDI(UV-320)及び有害性評価値(UV-328)がそれぞれ示されている [29), 30)]。そこで、当該物質が定量下限値で含まれていると仮定したときの摂取量を推定した(表 8)。推定された摂取量は、それぞれの有害性評価値と比較して十分に低い値であった。推定に使用した一日摂取量は、厚生労働省が実施した令和 4 年～令和 5 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た各食品小分類の地域別摂取量を採用した(表 9)。

5. 添加回収試験

添加回収試験における回収率 100%相当の標準溶液、操作ブランク試料、TD 未添加試料及び TD 添加試料のクロマトグラムを図 10-1～図 10-13 に示した。ただし、7 群試料における UV-328 にあっては、未添加試料のピークが添加濃度の 10 倍程度の強度を示したため、添加濃度を 0.5 ng/g として添加回収試験を実施した。得られた標準溶液(0.2 μg/L)、操作ブランク試料、TD 未添加試料及び TD 添加試料のクロマトグラムを図 11 に示した。

UV-PS については、昨年度の報告において TD 試料(10 群)に分離困難な夾雑ピークが認められている。今回検討した 10 群以外の TD 試料においても同様に分離困難な、または、判別困難な夾雑ピークが確認されたため、UV-PS は評価の対象外とした。

また、UV-234 及び UV-326 については、添加濃度に比較して操作ブランクの面積値が大きいことから、今回の検討においては、評価の対象外とした。これらの点に関しては、今後、添加濃度

を増加して、添加回収試験を実施し、評価する必要がある。

TD 試料(6 群及び 13 群)において、UV-328 のピーク近傍に夾雑ピークが確認された。定量イオンは分離可能であったが、定性イオンにあっては、この夾雑ピークと同一保持時間にあるピークが大きく影響し、ピークが確認できなかった。そこで、6 群及び 13 群試料における UV-328 については、参考値として扱うこととした。

UV-P、UV-PS、UV234、UV-326、UV-329 及び UV-360 以外の 7 種の BT(UV-9、UV-090、UV-320、UV-327、UV-328、UV-350 及び UV-928)について、TD 試料(1 群～13 群)を用いた 5 併行の添加回収試験を実施した(表 10)。また、添加回収試験における安定同位体標識化合物の平均回収率を表 11 に示す。

1 群～3 群試料及び 5 群～13 群試料においては、概ね良好な真度(70%～116%)及び併行精度(0.3%～14.4%)が得られた。しかしながら、4 群試料については、良好な真度及び併行精度が得られなかった。さらに、4 群試料については、安定同位体標識化合物の平均回収率についても 40%未満のものが多く確認された。また、13 群試料については、真度及び併行精度は良好であったが、安定同位体標識化合物の平均回収率は、いずれも 40%未満と低い値を示していた。この点に関しては、試料中の油脂による影響が大きいと推察される。今後、試料量を減らすことでマトリックスによる影響の低減等の検討が必要であると考える。「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン[14)]」では内標準物質の回収率の下限値が 40%とされていることから、本検討においては安定同位体標識化合物の回収率が 40%未満となった BT については当該 TD 試料の分析値を参考値として扱うこととした。

なお、添加回収試験のクロマトグラムより算出した *S/N* は、4 群試料を除いて検討したいずれの試料においても *S/N* ≧10 を満たしていた。

6. TD 試料中の BT 含量の分析

添加回収試験にて良好な結果が得られた 7 種 BT について、添加回収試験と同一の試料を用いて、試料中の BT 含量の分析を行った(表 12)。各試料における安定同位体標識化合物の回収率を表 13 に示した。UV-234 及び UV-326 については、添加回収試験において添加濃度に比べて操作ブランクが大きく評価不能としたが、参考値として上記試料中の BT 含量を分析した。

6 群及び 13 群試料における UV-328 については、夾雑ピークの影響で評価不能であったため、分析結果を参考値として示した。さらに、添加回収試験において、良好な真度及び併行精度が得られなかった 4 群試料における BT(UV-9、UV-090、UV-320、UV-328、UV-350 及び UV-928)及び添加回収試験において、安定同位体標識化合物の回収率が、40%未満となり、参考値として扱った BT(3 群試料における UV-928、4 群試料における UV-327、5 群試料における UV-327 及び UV-928、10 群試料及び 11 群試料における UV-928、12 群試料における UV-328 及び UV-928 及び 13 群試料におけるすべての BT)については、分析結果を参考値として示した。

また、本分析において、安定同位体標識化合物の回収率が、40%未満となった BT についても同様に、分析結果を参考値として示した。

7 群試料から UV-328 が 0.54 ng/g、10 群試料から UV-327 が 0.05 ng/g 検出された(図 12-1)。また、参考値ではあるが、3 群試料から UV-327 が 0.06 ng/g、UV-328 が 0.12 ng/g 検出された(図 12-2)。検出された各 BT のピークにおける定量イオン/定性イオンの強度比は標準溶液と比較して、72%～95%であった。その他の試料については、いずれも定量下限値未満であった。

一方で、4 群試料における UV-234、UV-326 及び 5 群試料における UV-326 については、操作ブランクの 3 倍以上の明らかなピークを確認した(図 13)。これらの定量イオン/定性イオンの強度比は標準溶液と比較して、概ね 96%～99%であった。これらの試料中に BT が含まれている可能

性が示唆された。

D. 結論

TD 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、ケイソウ土カラムで脱脂した後、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 で定量する方法を検討した。分析法では、GC-(APCI)MS/MS 法及び LC-(APCI)MS/MS 法による BT 分析の測定条件を検討し、LC-(ESI)MS/MS 法との測定感度を比較した。その結果、分析対象化合物数及び測定感度(*S/N*)が最も良好であった LC-(ESI)MS/MS 法を採用した。

検討した分析法の適用性を検証するために、TD 試料(1 群～13 群)を用いて添加回収試験を実施した結果、13 種のうち 7 種の BT について、1 群～3 群試料及び 5 群～13 群試料においては、概ね良好な真度(70%～116%)及び併行精度(0.3%～14.4%)が得られた。一方で、4 群試料については、良好な結果が得られず、試料量の変更等の検討が必要であることが示唆された。また、UV-234 及び UV-326 については、添加濃度と比較して操作ブランクの面積値が大きかったことから、今後、適切な添加濃度に変更し、再度添加回収試験を実施することで、分析法の性能を評価することが可能であると考えられる。また、操作ブランクのばらつきが大きかった UV-P、UV-329 及び UV-360 については、引き続きコンタミネーションの要因を探り、低減させる方法を検討することが望ましい。

本法を用いて TD 試料における BT 含量の測定を行った結果、7 群試料から UV-328 が 0.54 ng/g、10 群試料から UV-327 が 0.05 ng/g 検出された。また、TD 試料中に複数の BT が極微量であるが含まれている可能性が示唆された。

E. 参考文献

1) 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
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施行令の一部を改正する政令」が閣議決定されました https://www.meti.go.jp/press/2024/12/20241213002/20241213002.html
3) 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/about/class1specified_chemicals_list_20250218r.pdf
4) 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
5) M. Hirata-Koizumi *et al.*:Transcriptome analyses demonstrate that Peroxisome Proliferator-Activated Receptor α (PPARα) 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
6) 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
7) 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
8) 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

9) 西野貴裕 ほか:国内における化審法関連物質(ヘキサブロモ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
10) 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
11) 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
12) 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
13) 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
14) 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
15) 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
16) 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
17) 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
18) 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
19) Adebayo J. Akinboye *et al.*: Development of an analytical method and risk characterization for benzotriazole ultraviolet stabilizers in various foods. Food Chemistry, Volume 482, 144081, 2025
20) 中代智菜美、今井浩一、堤 智昭:LC-MS/MS による魚試料中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の一斉分析法の検討. *第 120 回日本食品衛生学会学術講演会*, 2024
21) 令和 6 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)
22) 令和 6 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「化学物質リスク研究事業 室内空気汚染化学物質対策の推進に資する総合的研究」分担研究報告書(室内空気中化学物質の標準試験法の整備/室内環境中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の試験法開発および実態調査)
23) 山口夏純 ほか:LC-MS/MS を用いた生物試料中ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 UV-328 の分析法の検討. *第 4 回環境化学物質 3 学会合同大会要旨*, P-101, 2025
24) 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.
25) 佐藤信武 ほか:質量分析における新しいイオン化技術. *日本農薬学会誌* 41(2), 223-235. 2016
26) 上野英二:多孔性ケイソウ土カラムクロマトグラフィーの農薬残留分析への利用. *日本農*

薬学会誌, 35(1), 74-78, 2010
27) 飯島和昭 ほか:多孔性ケイソウ土とグラファイトカーボンブラック連結カラムによる残留農薬分析法. *日本農薬学会誌*, 31(2), 190-202, 2006
28) 小林麻紀 ほか:LC-MS/MS による畜水産物中のフルオピコリド分析法. *食品衛生学雑誌*, Vol.57 No.4, 89－95, 2016
29) 経済産業省 平成18年度第1回 化学物質審議会安全対策部会 資料 2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert ブチルフェノールについて, 2006
30) 独立行政法人製品評価技術基盤機構製品含有 化学物質のリスク評価 UV-328, 2023
31) 令和 6 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「化学物質リスク研究事業 室内空気汚染化学物質対策の推進に資する総合的研究」分担研究報告書(室内空気中化学物質の標準試験法の整備/室内環境中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の試験法開発および実態調査)
32) 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)

F. 研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表 1 各分析法における標準溶液(0.01 μg/L)のピーク面積値及び *S/N* の比較

分析法	GC-(APCI)MS/MS 法		LC-(APCI)MS/MS 法		LC-(ESI)MS/MS 法	
注入量	1 μL		5 μL		5 μL	
BT	面積値	*S/N*	面積値	*S/N*	面積値	*S/N*
UV-P	591	36	2588	37	6115	55
UV-PS	2364	108	236	3	4812	119
UV-9	1140	32	303	33	8915	39
UV-090	672	23	292	5	7887	30
UV-234	388	3	859	18	23209	129
UV-320	1544	74	＜100	＜3	7181	89
UV-326	773	12	＜100	＜3	1337	16
UV-327	1585	24	123	25	2323	34
UV-328	1733	60	524	44	7398	289
UV-329	940	38	＜100	＜3	2231	49
UV-350	744	25	3405	14	10150	255
UV-360	-	-	＜100	＜3	23547	3909
UV-928	1577	141	343	24	27169	1552

-:分析未実施

表 2 アジ試料におけるアセトン抽出及び
メタノール抽出による検出傾向

BT	アジ試料における BT 測定値(ng/g)	
	アセトン抽出	メタノール抽出
UV-P	39.0	42.6
UV-PS	ND	ND
UV-9	ND	ND
UV-090	0.1	0.1
UV-234	-	-
UV-320	0.0	0.0
UV-326	4.9	5.9
UV-327	0.3	0.3
UV-328	0.2	0.3
UV-329	4.8	5.4
UV-350	ND	ND
UV-360	-	-
UV-928	ND	ND

ND:0.02 ng/g 未満

-:検量線作成不能

分析機器:GC-(APCI)MS/MS

表 3 *n*-ヘキサン溶出時のケイソウ土カラムから BT の溶出率

BT	BT 溶出率(%)		
	負荷液のアセトニトリル比率		
	20 vol%	50 vol%	80 vol%
UV-P	454	548	608
UV-PS	91	81	93
UV-9	91	80	98
UV-090	92	94	96
UV-234	66	82	94
UV-320	78	92	96
UV-326	1668	1085	194
UV-327	76	84	99
UV-328	67	85	92
UV-329	174	101	79
UV-350	86	82	104
UV-360	-	-	-
UV-928	67	90	97

-:検量線作成不能

最終溶媒:*n*-ヘキサン 10 mL

分析機器:GC-(APCI)MS/MS

表 4　アセトニトリル溶出時のケイソウ土カラムから BT の溶出率

BT	BT 溶出率(%)
UV-P	104
UV-PS	84
UV-9	83
UV-090	73
UV-234	91
UV-320	90
UV-326	101
UV-327	93
UV-328	94
UV-329	105
UV-350	93
UV-360	313
UV-928	97

最終溶媒:メタノール　10 mL

分析機器:LC-(ESI)MS/MS

表 5 TD 試料(10 群)における安定同位体標識化合物の回収率

BT	安定同位体標識化合物のピーク面積値 TD 試料(10 群)試験溶液 / 検量線用標準溶液の平均値(%)		
	GC-(APCI)MS/MS	LC-(APCI)MS/MS	LC-(ESI)MS/MS
UV-Pd3	23	25	76
UV-PSd4	25	30	85
UV-234d4	79	47	69
UV-320d4	59	14	78
UV-326d3	57	43	63
UV-327d3	58	24	60
UV-328d4	52	29	70
UV-329d4	25	28	82
UV-350d4	59	47	73
UV-928d4	55	41	71

表 6　TD 試料(10 群)試験溶液分析前後における標準溶液の面積値の比

	標準溶液(1 μg/L)のピーク面積値 TD 試料(10 群)試験溶液分析後 / TD 試料(10 群)試験溶液分析前(%)		
	GC-(APCI)MS/MS	LC-(APCI)MS/MS	LC-(ESI)MS/MS
UV-P	100	34	94
UV-PS	98	27	120
UV-9	97	35	116
UV-090	94	30	110
UV-234	77	30	108
UV-320	92	26	116
UV-326	99	22	104
UV-327	88	23	98
UV-328	91	24	111
UV-329	100	25	113
UV-350	88	26	116
UV-360	-	50	90
UV-928	92	31	63

-:分析未実施

表 7　操作ブランク試料と標準のピーク面積値及び定量下限値

BT	ピーク面積値		定量下限値 (ng/g)
	標準溶液 (0.01 μg/L)	ブランクの平均値 (n=5)	
UV-P	6114.5	636399.6	17743.2
UV-PS	4584.7	-	0.05
UV-9	8153.9	-	0.05
UV-090	7886.5	-	0.05
UV-234	23209.3	59224.4	0.21
UV-320	6575.8	-	0.05
UV-326	1337.5	16398.6	0.63
UV-327	2323.5	228.7	0.05
UV-328	6409.0	1867.1	0.05
UV-329	2249.9	4791.1	15.1
UV-350	8736.5	-	0.05
UV-360	32930.1	30794.0	1.99
UV-928	27168.8	1185.9	0.05

-：S/N ＜ 10

表 8 定量下限値相当濃度における BT 摂取量の推定

BT	定量下限値 (ng/g)	一日摂取量 (g)	推定摂取量 (μg/day)	TDI 等
UV-320	0.05	2421.15	0.1211	耐容一日摂取量(TDI) 50 μg/day(体重 50kg)
UV-328	0.05	2421.15	0.1211	有害性評価値 1,000 μg/day(体重 50kg)

表 9　一日摂取量の内訳

	食品群	一日摂取量(g)
1 群	米類	275.30
2 群	米以外の穀類・いも類・種実類	173.80
3 群	砂糖類・菓子類	33.50
4 群	油脂類	11.95
5 群	豆類	55.60
6 群	果実類	93.25
7 群	緑黄色野菜類	97.90
8 群	その他の野菜類・きのこ類・海藻類	189.80
9 群	嗜好飲料類	585.50
10 群	魚介類	57.15
11 群	肉類・卵類	148.15
12 群	乳類	136.10
13 群	調味料類	63.15
14 群	飲料水	250.00
	Total	2421.15

表 10 添加回収試験(真度及び併行精度)

BT	真度(%)												
	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群
UV-9	88	109	103	<70	94	111	101	96	105	104	89	95	(106)
UV-090	78	76	86	<70	86	70	77	83	71	92	92	84	(87)
UV-320	112	97	98	<70	100	96	106	105	104	99	97	106	(110)
UV-327	98	104	102	(80)	(116)	101	107	97	111	90	105	104	(112)
UV-328	108	99	99	(<70)	103	(79)	110	103	100	90	101	(111)	(104)
UV-350	109	105	102	(<70)	104	108	106	107	105	102	106	111	(112)
UV-928	102	99	(105)	(<70)	(82)	108	100	100	102	(103)	(107)	(85)	(116)

( ):参考値

添加濃度:0.05 ng/g (7 群の UV-328 は 0.5 ng/g)

BT	併行精度(%RSD)												
	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群
UV-9	7.8	3.3	4.3	33.9	4.6	2.6	2.8	4.9	7.6	2.1	4.2	3.1	(5.8)
UV-090	3.9	5.1	7.2	12.1	3.2	6.3	5.6	2.4	2.4	5.7	7.7	4.7	(4.7)
UV-320	3.7	2.3	1.6	4.1	2.3	7.0	3.0	3.1	2.4	3.5	4.6	2.4	(6.2)
UV-327	7.0	4.1	1.6	(39.0)	(2.1)	5.9	2.8	6.1	2.0	4.8	5.3	6.7	(3.7)
UV-328	6.5	0.9	1.5	(156)	3.6	(4.3)	1.5	3.1	0.3	8.7	14.4	(2.5)	(12.6)
UV-350	5.9	3.4	3.8	(3.3)	1.9	2.0	6.8	5.0	1.6	4.4	3.5	2.2	(6.1)
UV-928	3.2	3.4	(7.0)	(46.4)	(13.2)	12.7	1.3	2.1	4.3	(2.0)	(2.7)	(1.9)	(7.4)

( ):参考値

添加濃度:0.05 ng/g (7 群の UV-328 は 0.5 ng/g)

表 11 添加回収試験(安定同位体標識化合物の平均回収率)

BT (安定同位体標識化合物)	安定同位体標識化合物の平均回収率(%)												
	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群
UV-9 (UV-P*d*3)	71	79	61	67	79	80	90	81	63	86	101	78	35
UV-090 (UV-PS*d*4)	71	75	65	68	80	74	83	81	63	78	89	77	36
UV-320 (UV-320*d*4)	80	76	60	43	65	82	87	88	74	79	71	69	37
UV-327 (UV-327*d*3)	76	68	50	26	23	78	86	83	70	63	56	56	32
UV-328 (UV-328*d*4)	74	62	48	11	44	58	82	81	70	51	60	31	25
UV-350 (UV-350*d*4)	75	75	57	39	64	81	85	82	70	77	72	65	37
UV-928 (UV-928*d*4)	59	65	19	3	38	60	86	65	68	31	36	16	28

__:40%未満

表 12 TD 試料中の BT 含量分析

BT	分析結果(ng/g)												
	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群
UV-9	ND	ND	ND	(ND)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(ND)
UV-090	ND	ND	ND	(ND)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(ND)
UV-234	(ND)	(ND)	(Tr)	(Tr*)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(Tr)
UV-320	ND	ND	ND	(Tr)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(ND)
UV-326	(ND)	(ND)	(ND)	(Tr*)	(Tr*)	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	(Tr)	(Tr)	(ND)	(Tr)
UV-327	ND	ND	(0.06)	(Tr)	(ND)	ND	ND	ND	ND	0.05	ND	ND	(ND)
UV-328	ND	ND	(0.12)	(Tr)	ND	(ND)	0.54	ND	ND	ND	ND	(ND)	(ND)
UV-350	ND	ND	ND	(Tr)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(ND)
UV-928	ND	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)	ND	ND	ND	ND	(ND)	(ND)	(ND)	(ND)

ND:定量下限値未満

(ND):定量下限値未満(参考値)

(Tr):操作ブランク以上のピーク検出(参考値)

(Tr*):操作ブランクの 3 倍以上のピーク検出(参考値)

表 13　TD 試料中の BT 含量分析(安定同位体標識化合物の回収率)

BT (安定同位体標識化合物)	安定同位体標識化合物の回収率(%)												
	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	13 群
UV-9 (UV-P*d*3)	75	95	48	76	79	79	92	79	63	83	103	86	43
UV-090 (UV-PS*d*4)	76	95	43	76	88	76	86	79	67	76	93	86	40
UV-234 (UV-234*d*4)	81	90	51	30	70	91	86	73	62	69	64	68	43
UV-320 (UV-320*d*4)	82	100	47	44	70	86	86	85	72	77	72	80	47
UV-326 (UV-326*d*3)	87	90	33	59	69	78	84	84	73	64	59	71	38
UV-327 (UV-327*d*3)	82	90	39	26	27	78	88	78	65	62	54	65	32
UV-328 (UV-328*d*4)	67	91	39	7	65	62	75	80	65	69	57	27	41
UV-350 (UV-350*d*4)	79	98	45	39	71	81	86	81	69	73	72	74	45
UV-928 (UV-928*d*4)	49	80	20	3	65	46	95	84	58	71	29	18	14

__:40%未満

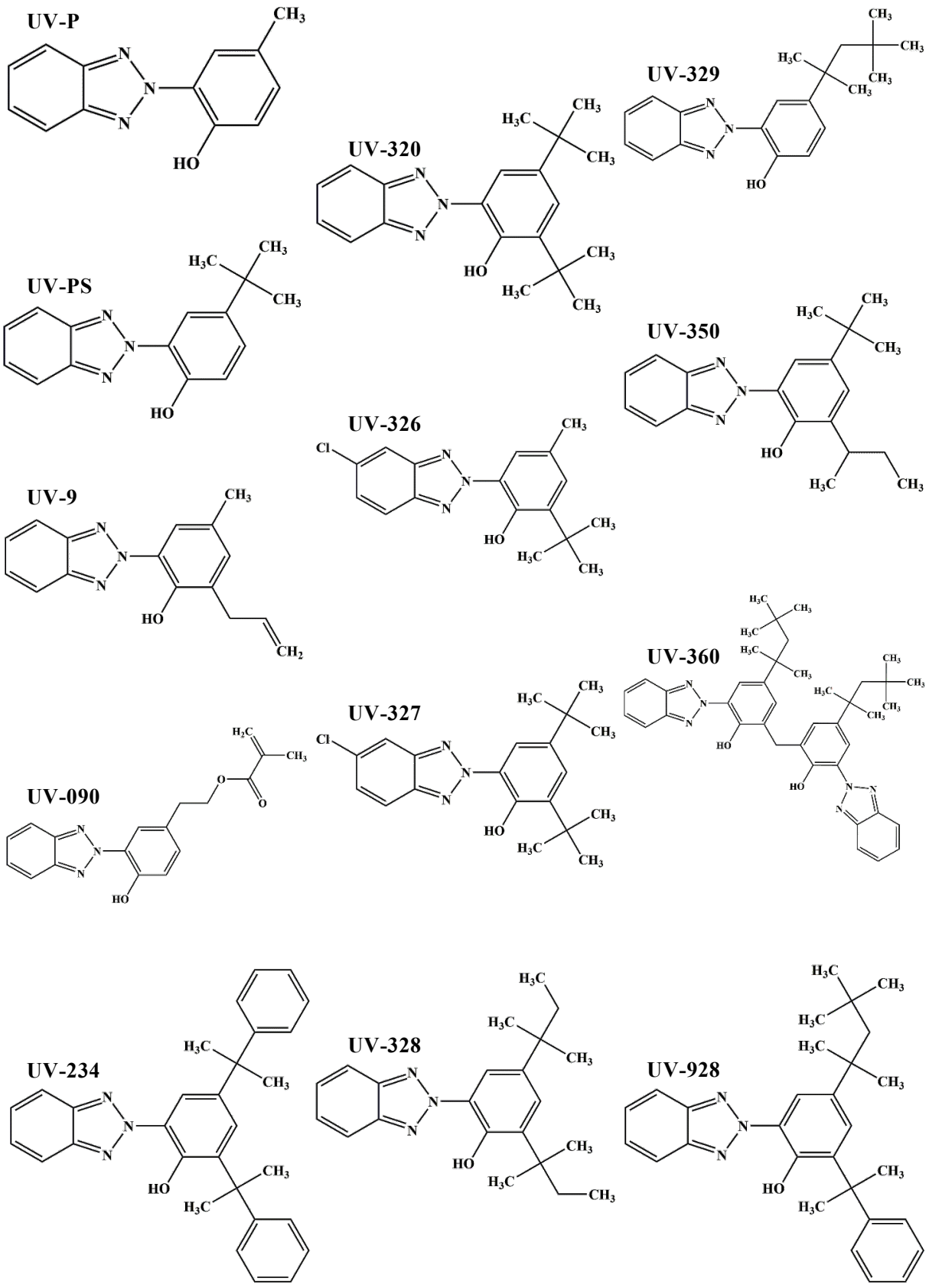


図 1　分析対象とした BT の構造式

秤　取

↓ 試料：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

ケイソウ土カラム

↓ *n*-ヘキサン 7 mL を加えて溶解し、全量負荷

↓ 吸引乾燥

↓ アセトニトリルを 100 mL で溶出

↓ 溶出液を無水硫酸ナトリウム 2 g で脱水・ろ過

↓ 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 5 mL とする

試験溶液

↓

LC-MS/MS

図 2-1　LC-MS/MS 試験溶液の調製方法（分析法フローチャート）

秤　取

↓ 試料：5.0 g

↓ 内標準物質添加

アセトン抽出

↓ アセトン 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

↓ 残留物にアセトン 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

↓ 上清を合わせてアセトンで 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

ケイソウ土カラム

↓ *n*-ヘキサン 7 mL を加えて溶解し、全量負荷

↓ 吸引乾燥

↓ アセトニトリルを 100 mL で溶出

↓ 溶出液を無水硫酸ナトリウム 2 g で脱水・ろ過

↓ 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

↓ *n*-ヘキサンを加えて正確に 5 mL とする

試験溶液

↓

GC-MS/MS

図 2-2　GC-（APCI）MS/MS 試験溶液の調製方法（分析法フローチャート）

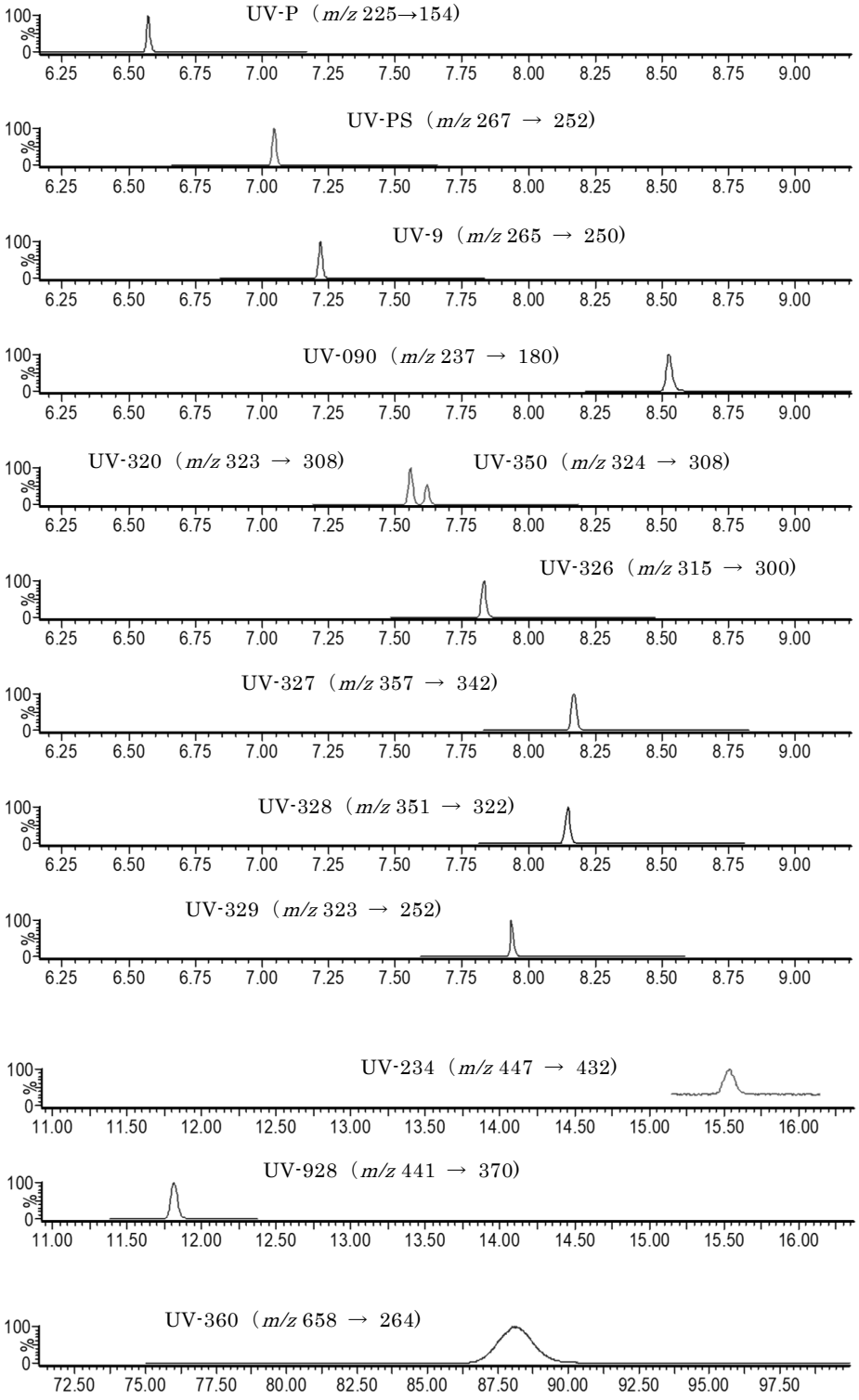


図 3　GC-(APCI)MS/MS 分析における BT 標準溶液の SRM クロマトグラム
（UV-360 以外の BT：1 μg/L、UV-360：100 μg/L）

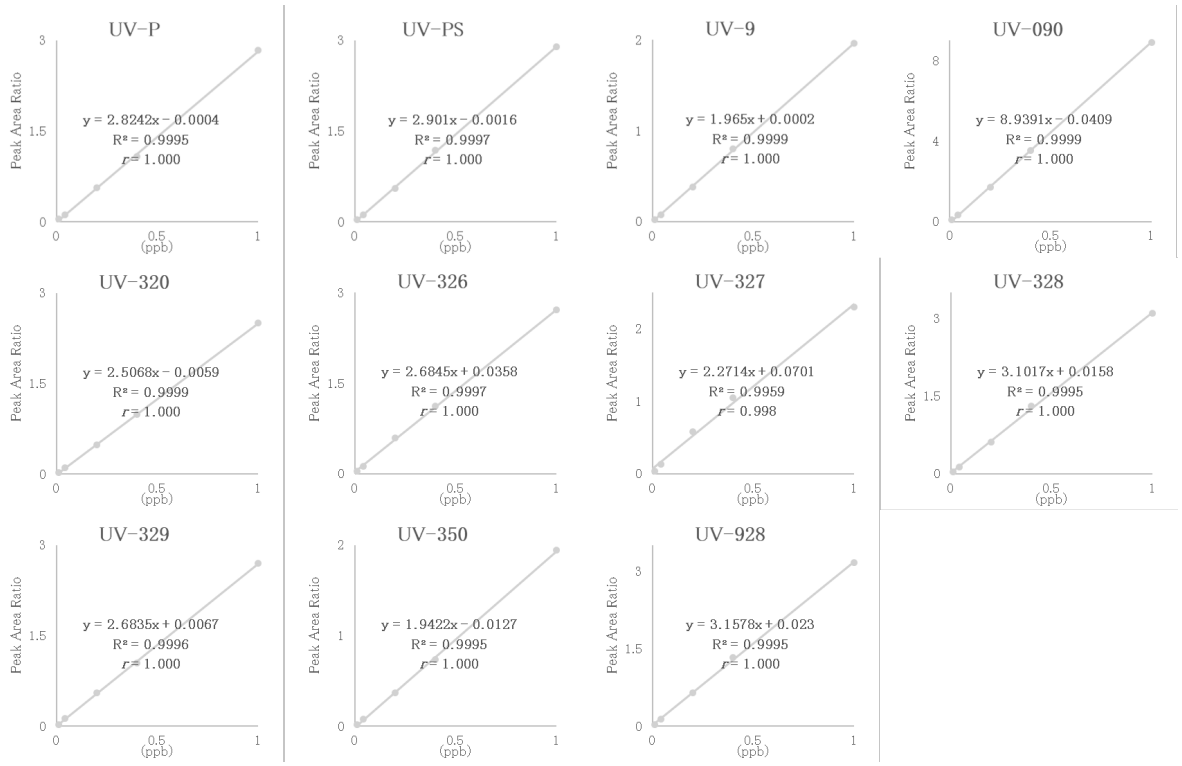


図 4　GC-(APCI)MS/MS 分析における検量線(濃度範囲:0.01～1 μg/L)

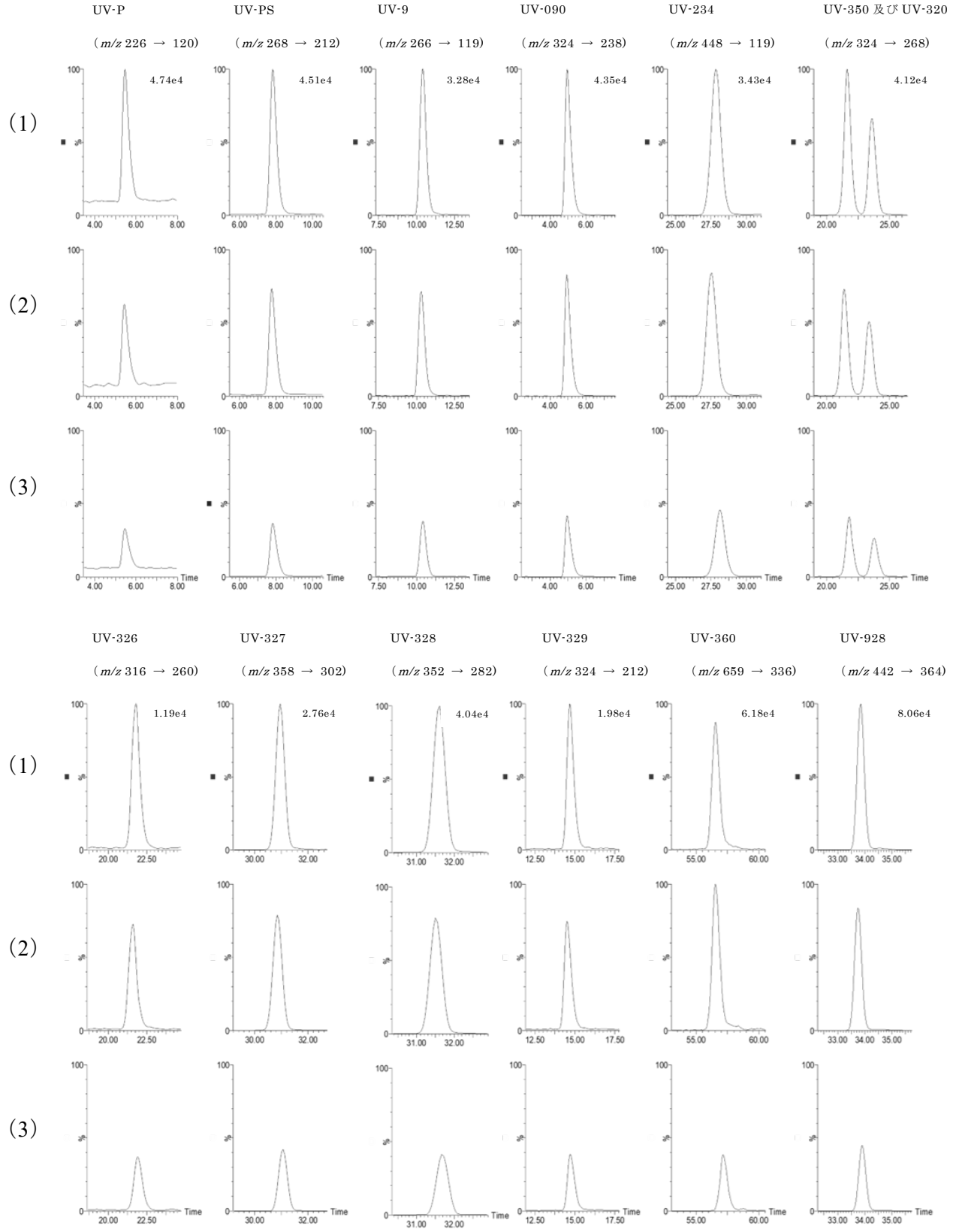


図 5 コロナ電圧条件の検討 標準溶液(各 1 µg/L)の SRM クロマトグラム

(1) 0.3 µA

(2) 3 µA

(3) 20 µA

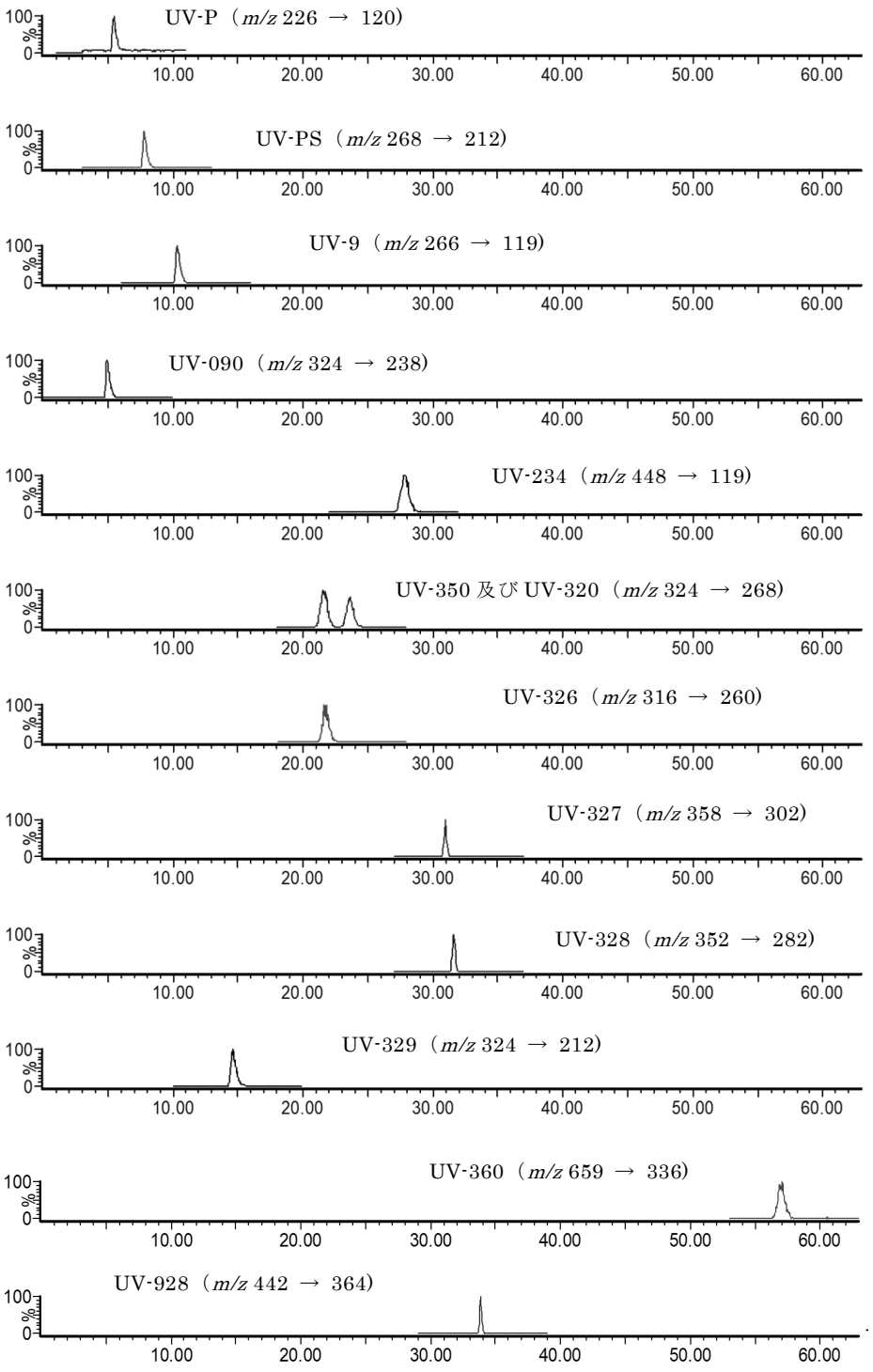


図 6　LC-(APCI)MS/MS 分析における BT 標準溶液(1 μg/L)の SRM クロマトグラム

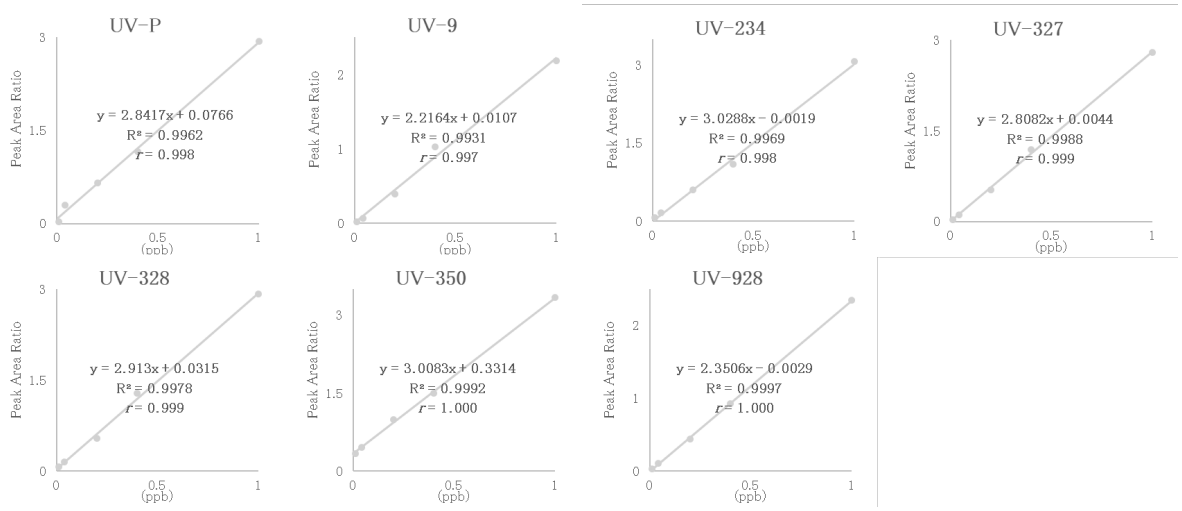


図 7　LC-(APCI)MS/MS 分析における検量線(濃度範囲:0.01～1 μg/L)

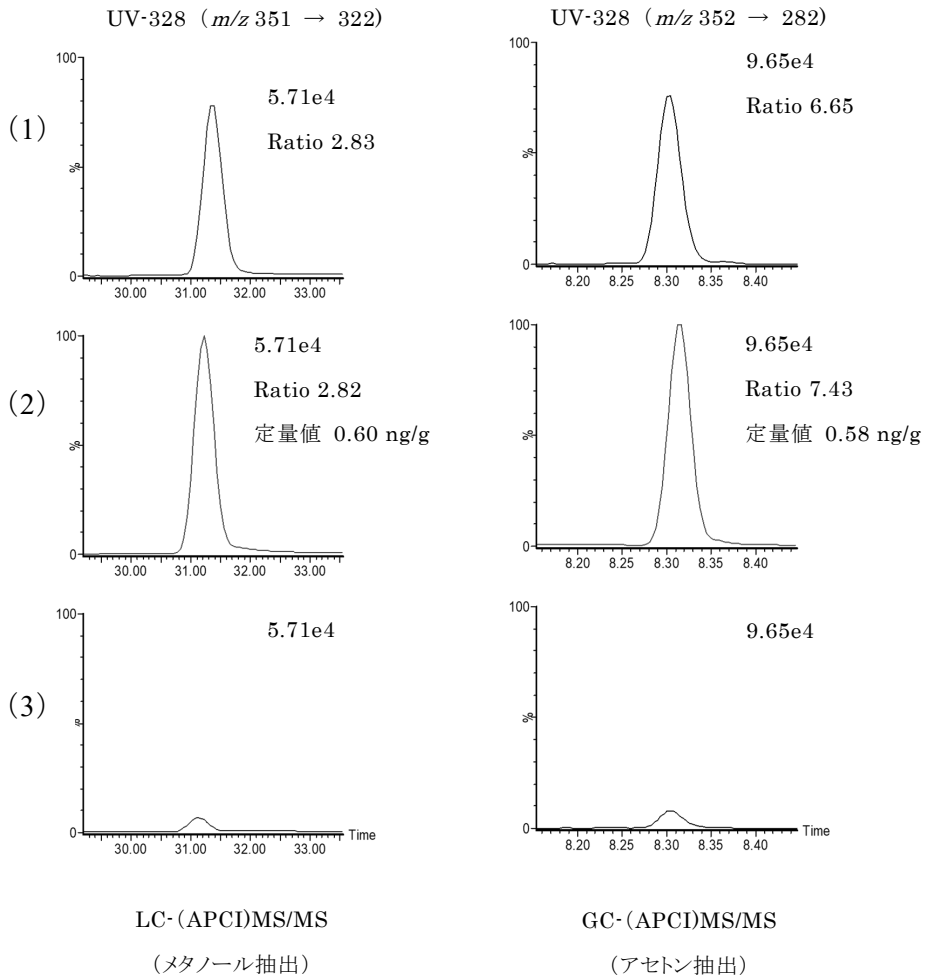


図 8　カキ試料における UV-328 の SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液（各 0.04 μg/L）

(2)　試料ブランク（カキ）

(3)　操作ブランク

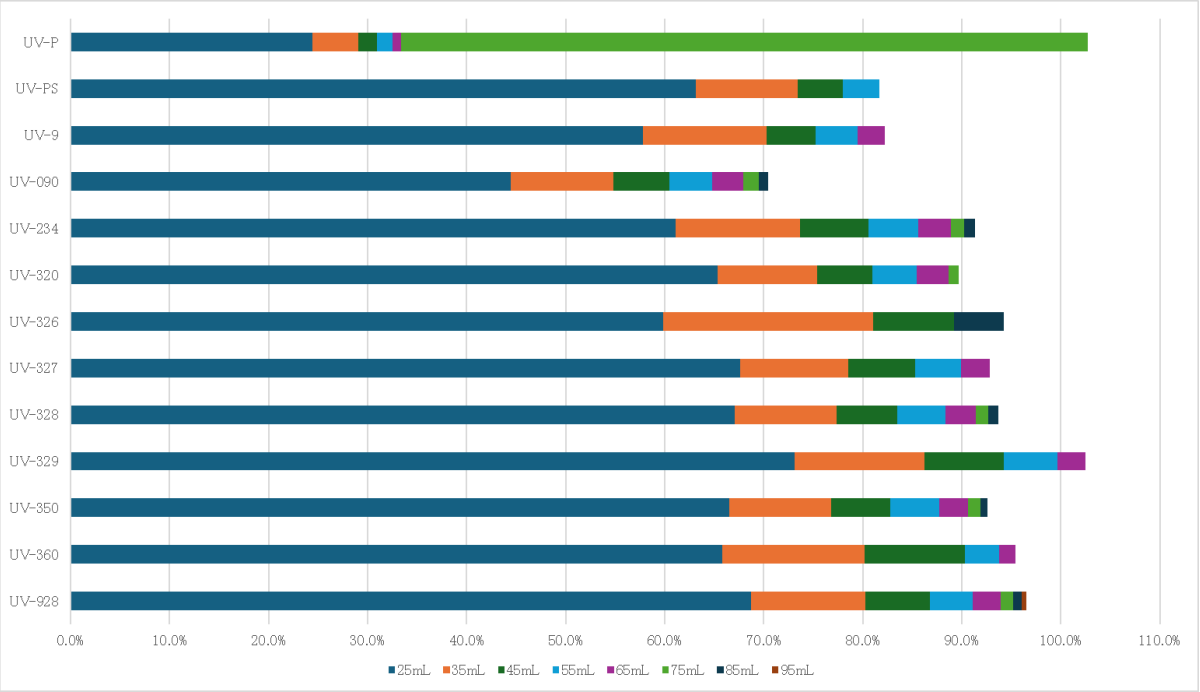


図 9　アセトニトリル溶出量によるケイソウ土カラムからの BT 溶出率（%）

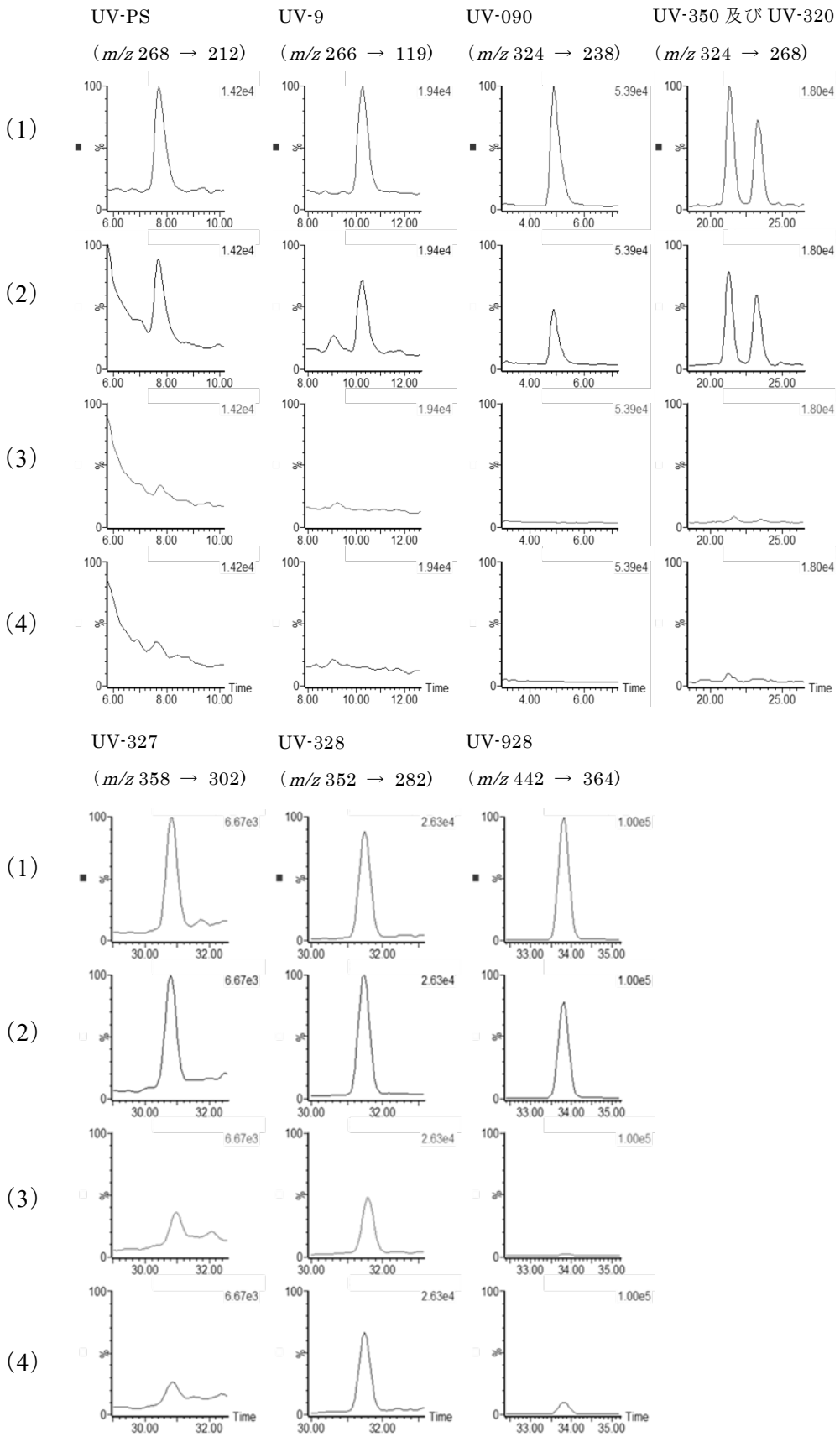


図 10-1　添加回収試験（1 群）における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液（各 0.01 μg/L）

(2)　TD 添加回収試料（0.05 ng/g）

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

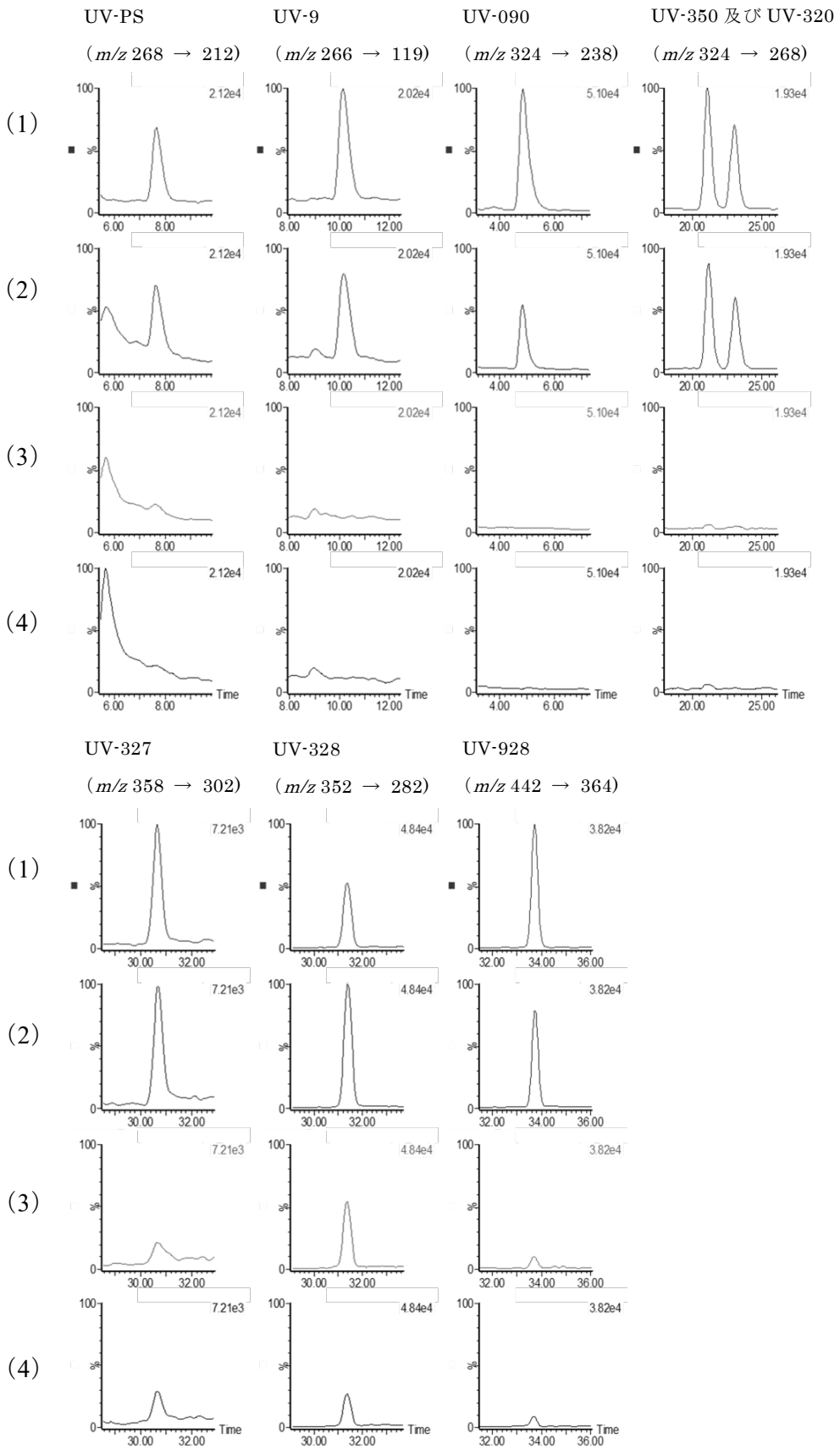


図 10-2　添加回収試験(2 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

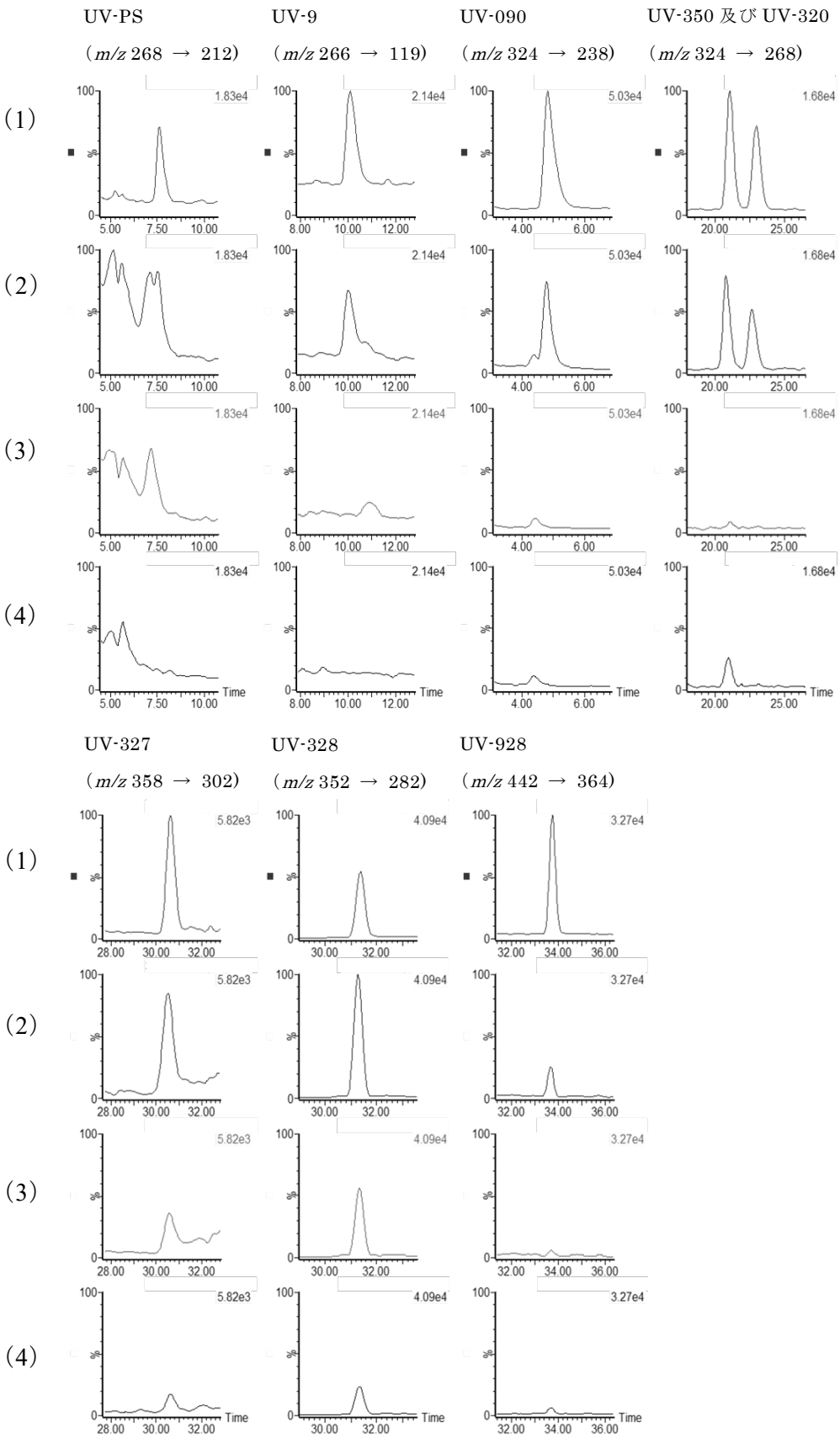


図 10-3　添加回収試験(3 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

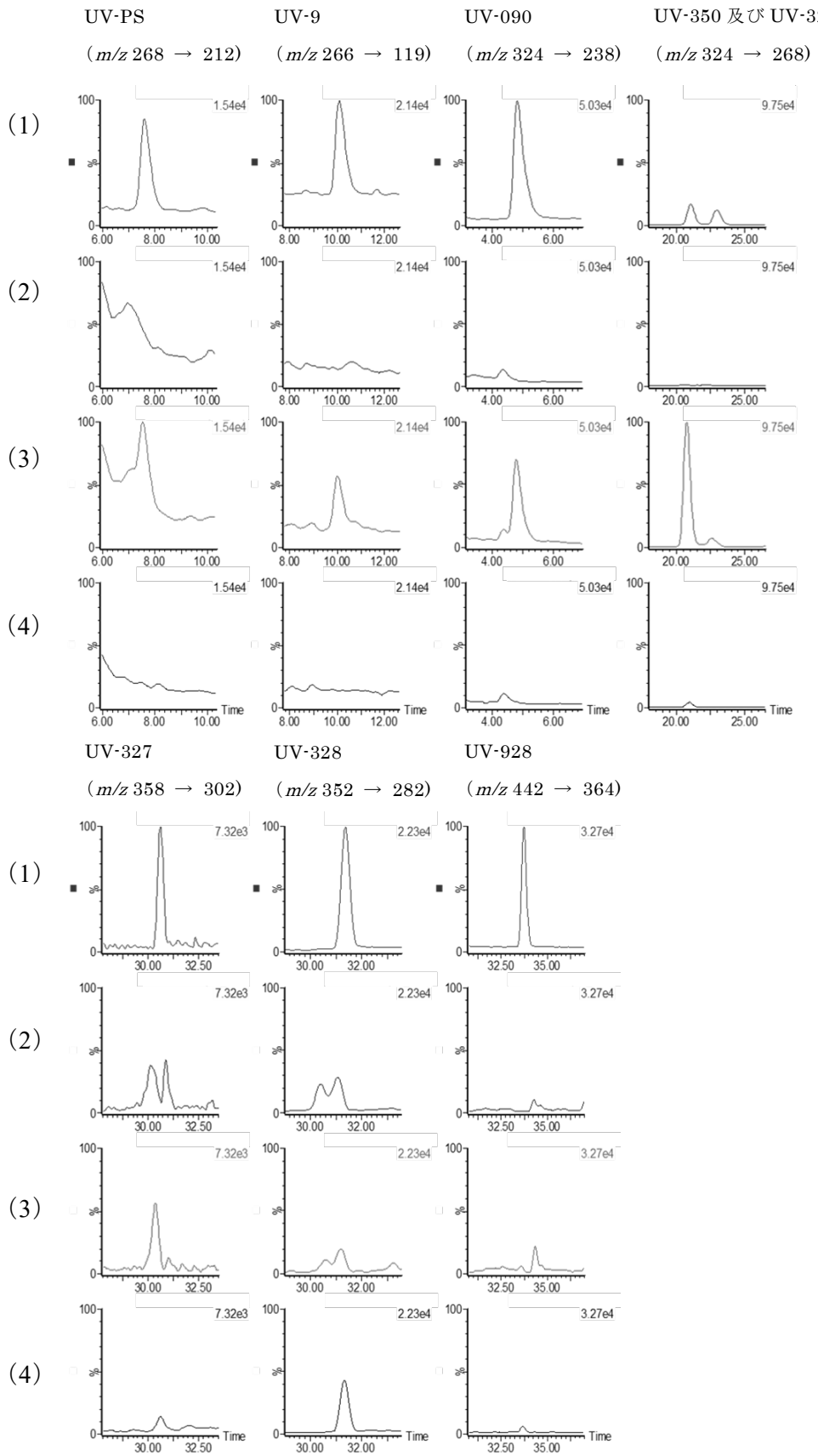


図 10-4　添加回収試験(4 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

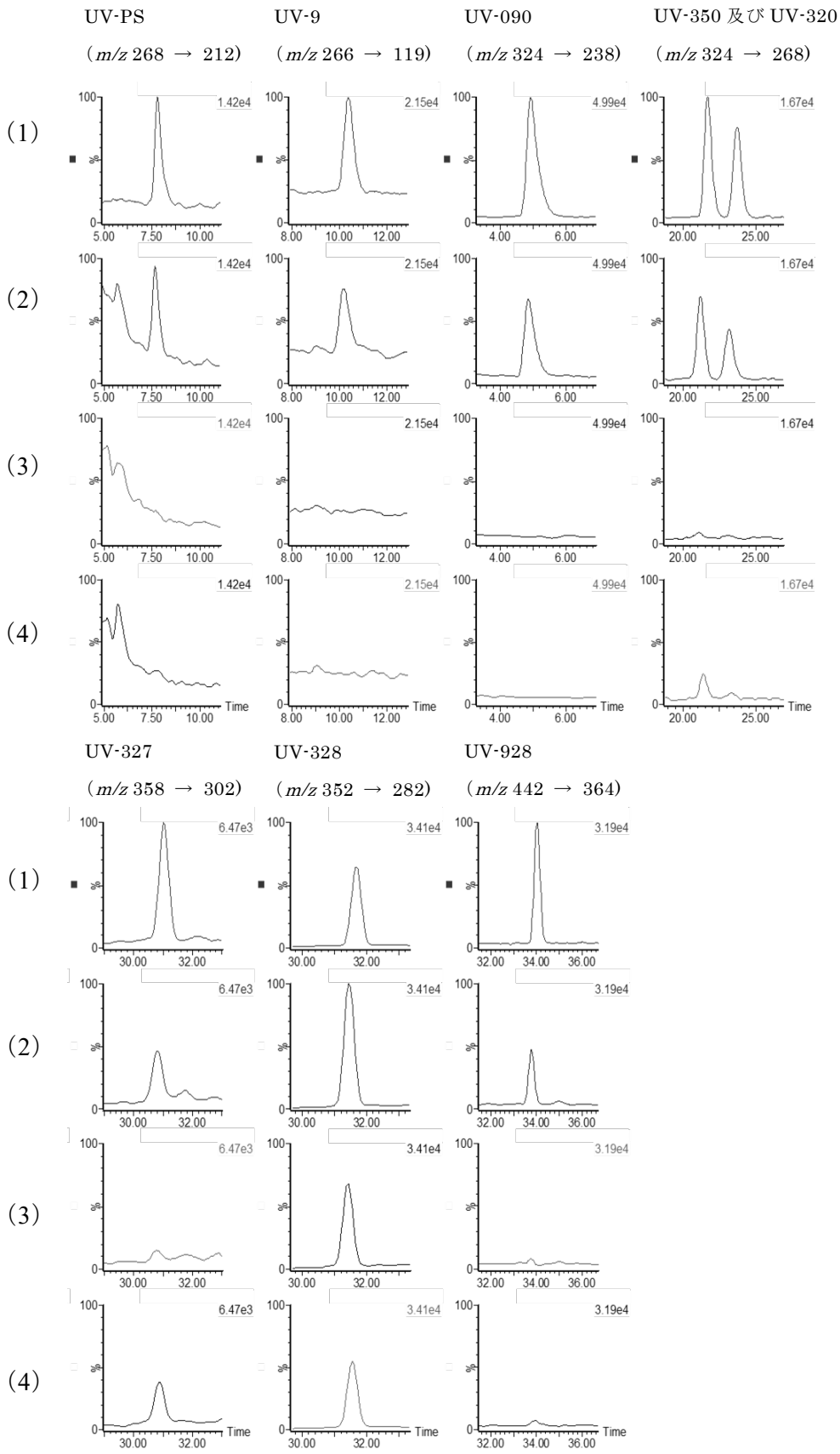


図 10-5　添加回収試験(5 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

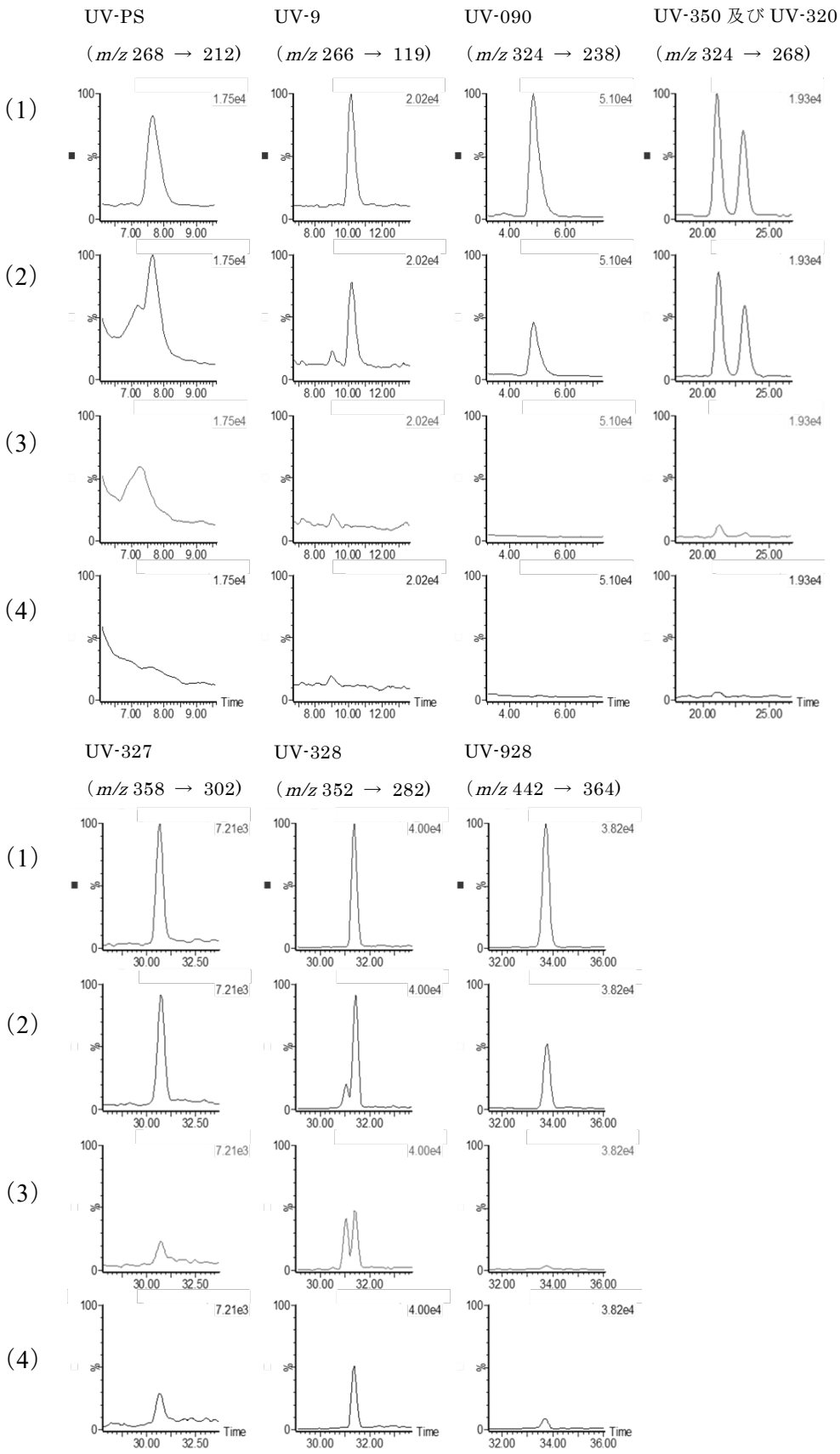


図 10-6　添加回収試験(6 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

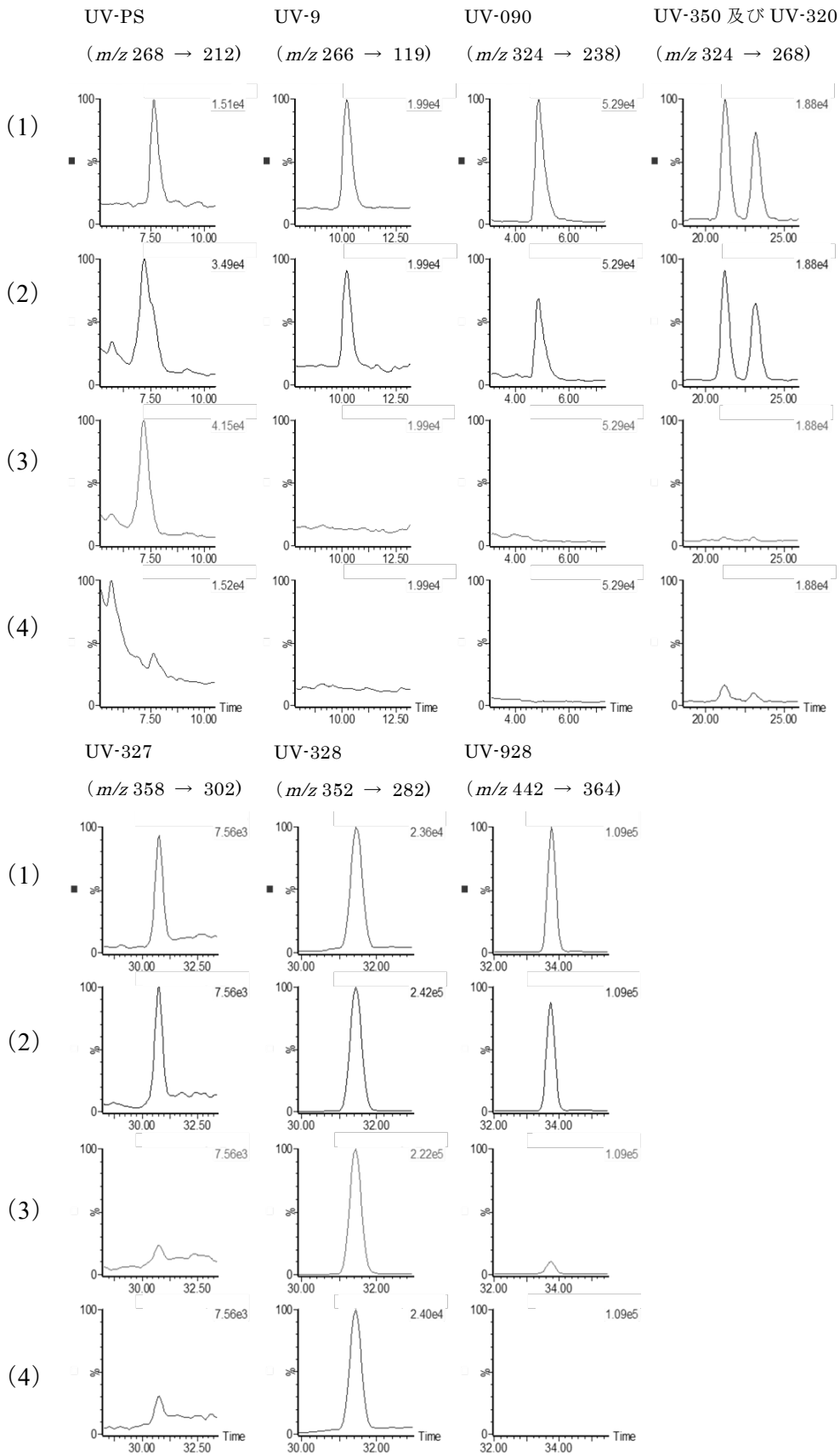


図 10-7　添加回収試験(7 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

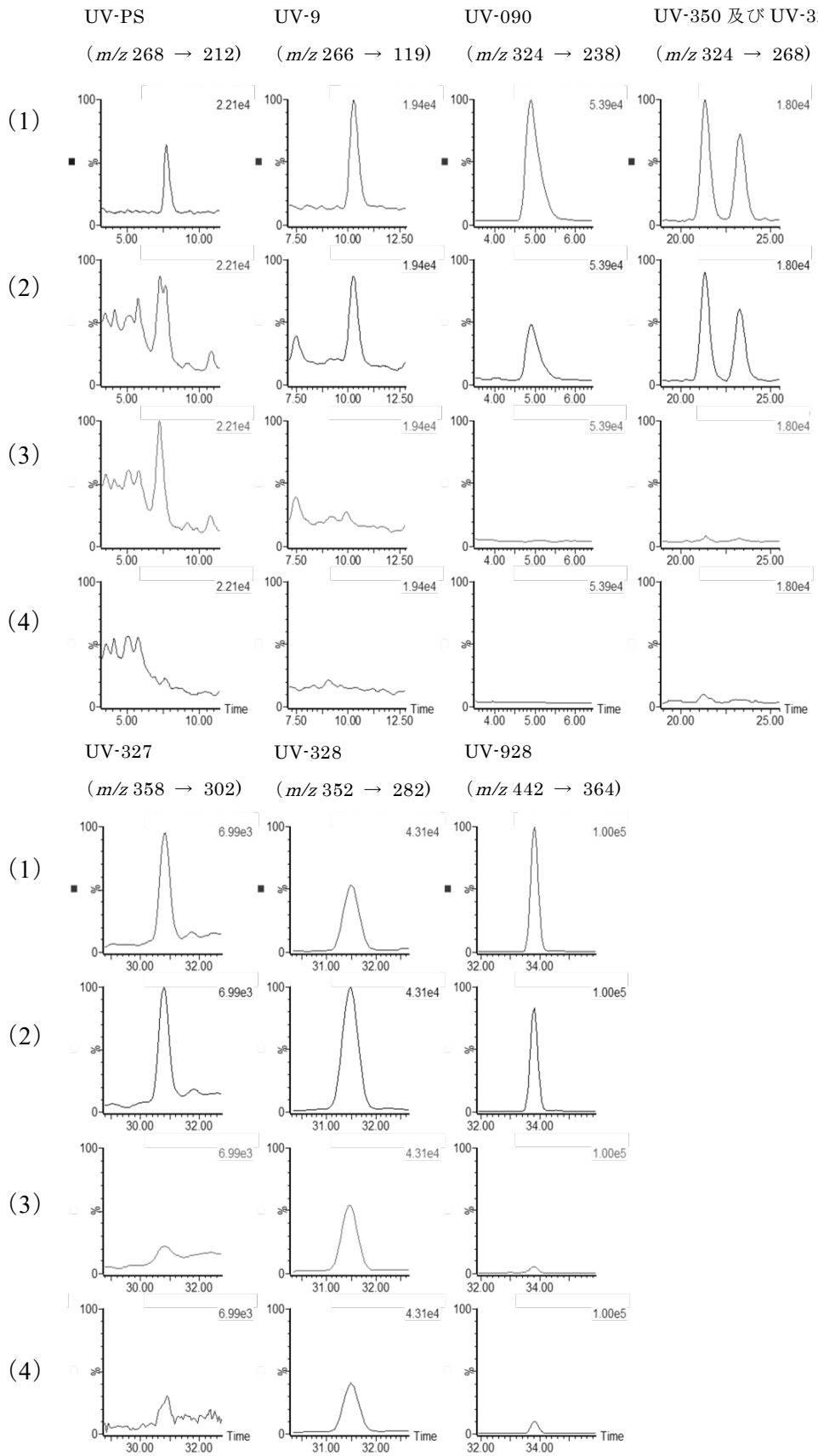


図 10-8　添加回収試験(8 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

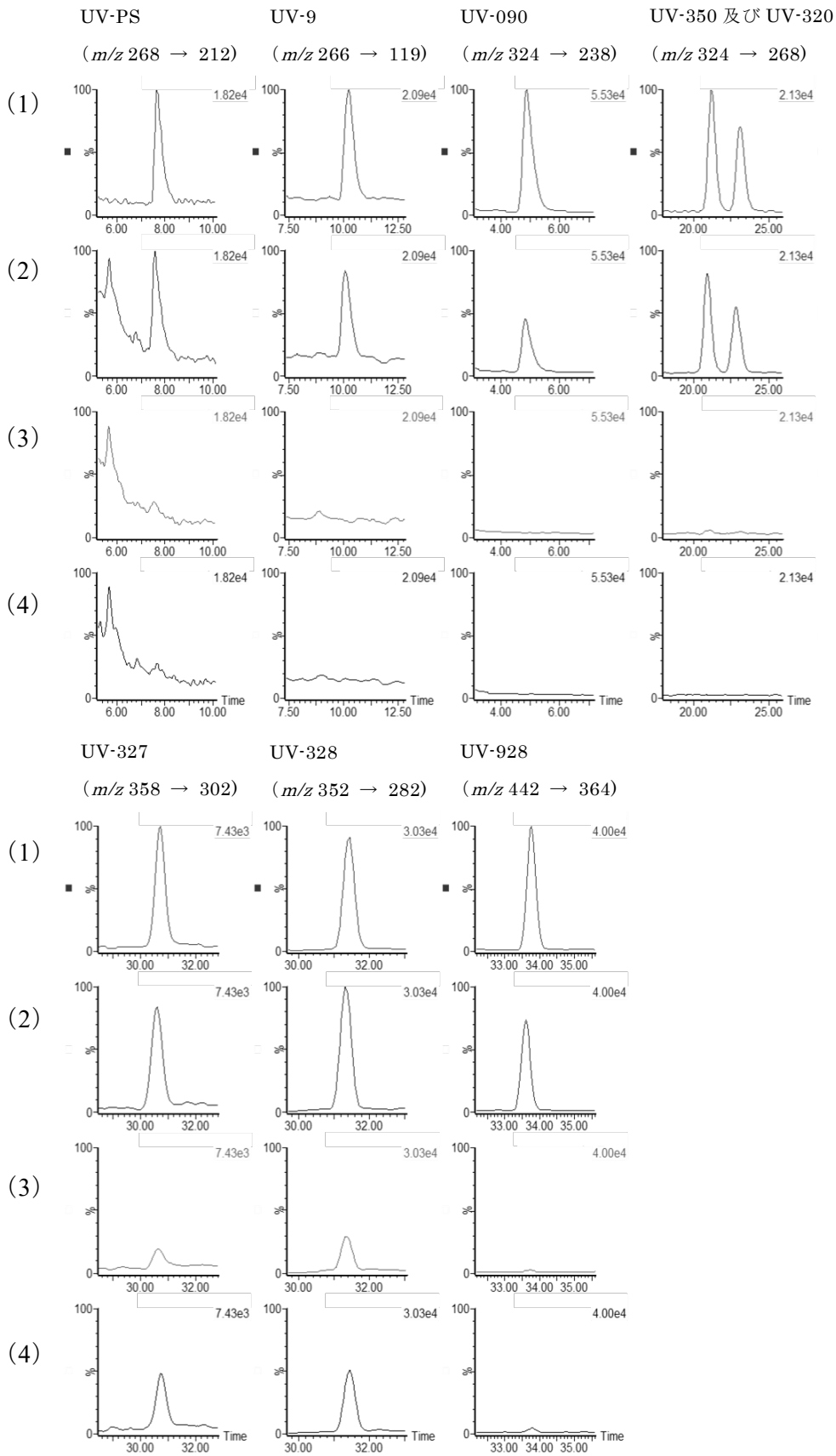


図 10-9　添加回収試験(9 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

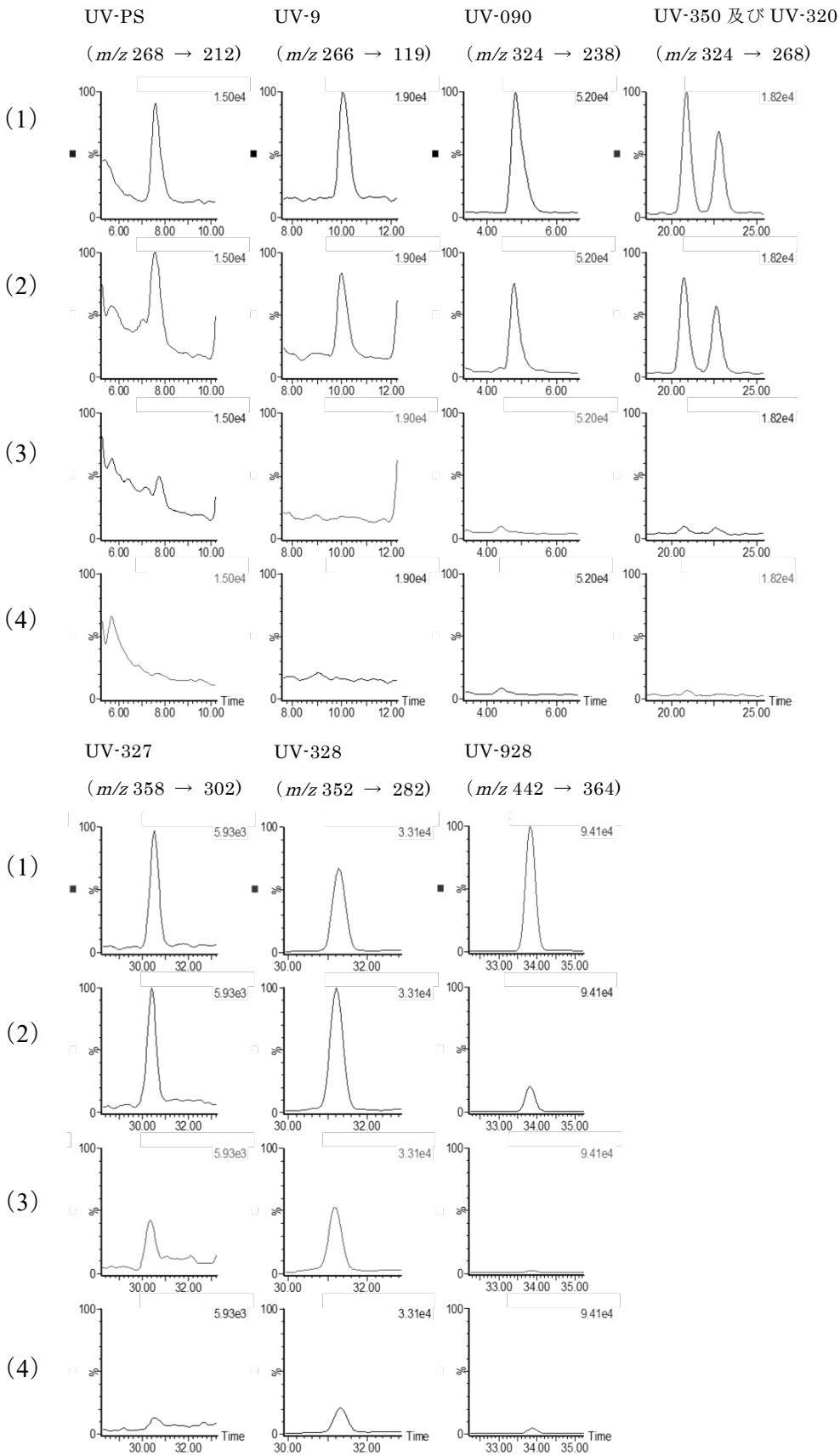


図 10-10　添加回収試験(10 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

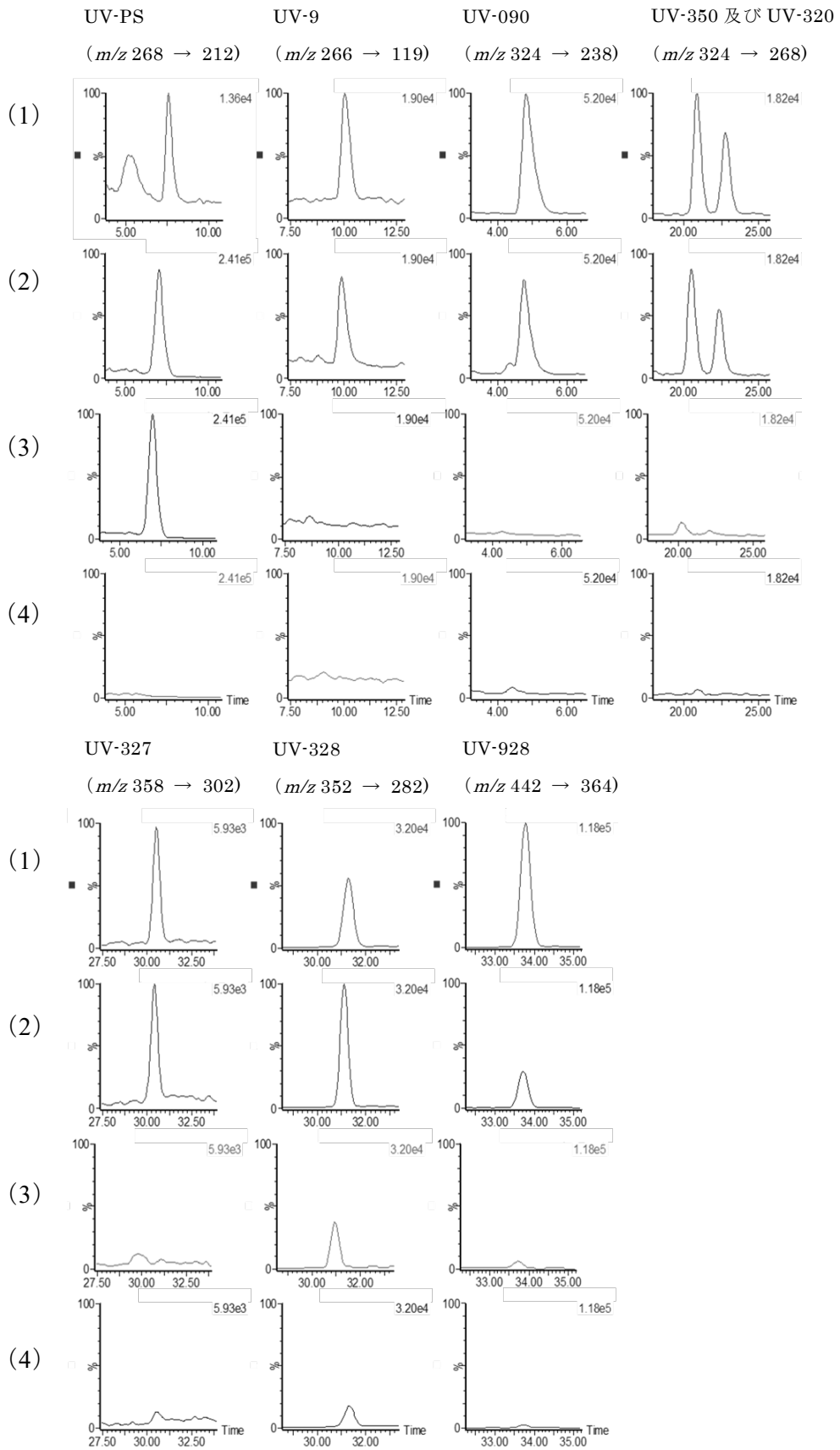


図 10-11　添加回収試験(11 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

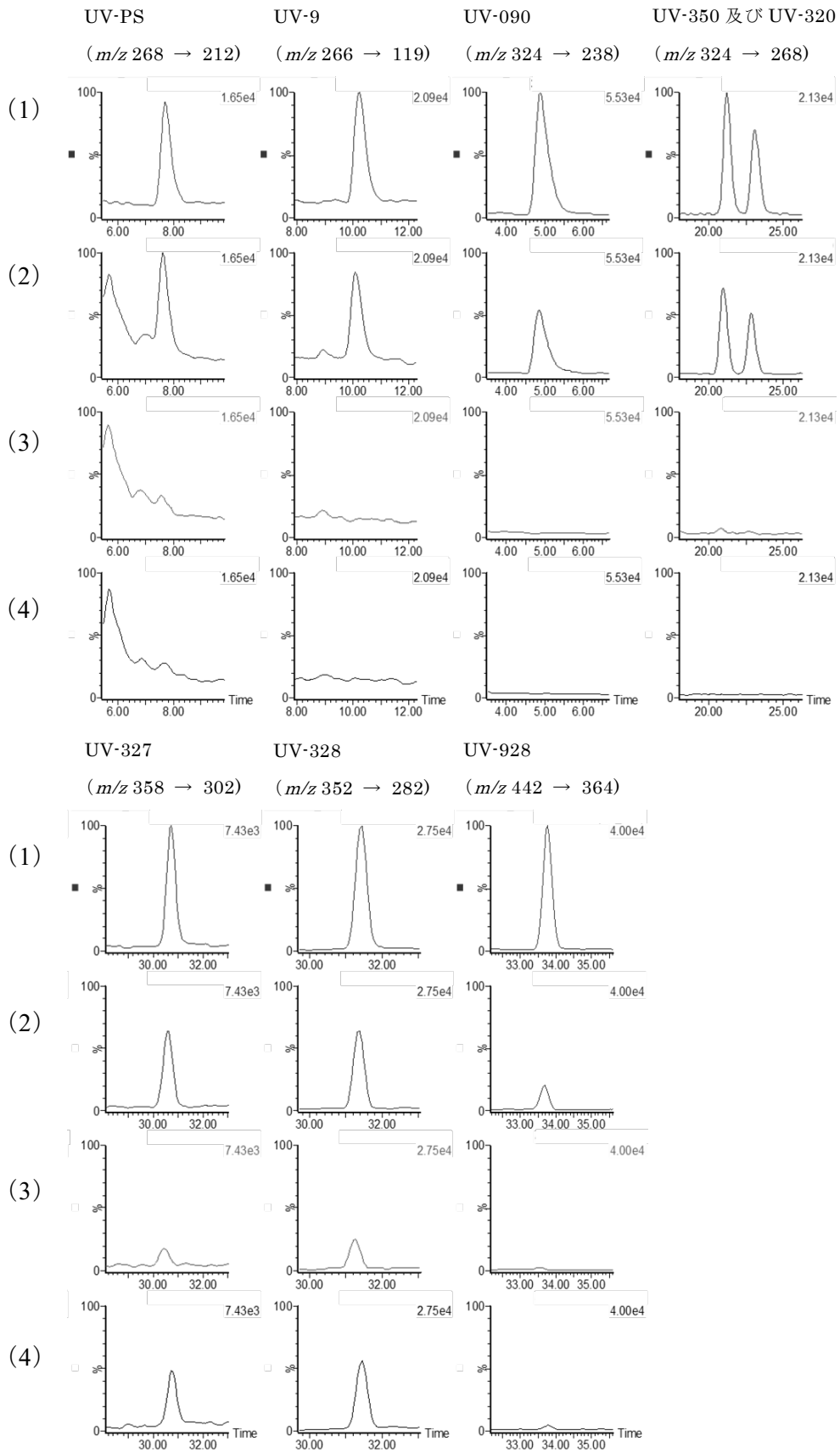


図 10-12　添加回収試験(12 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

(4)　操作ブランク

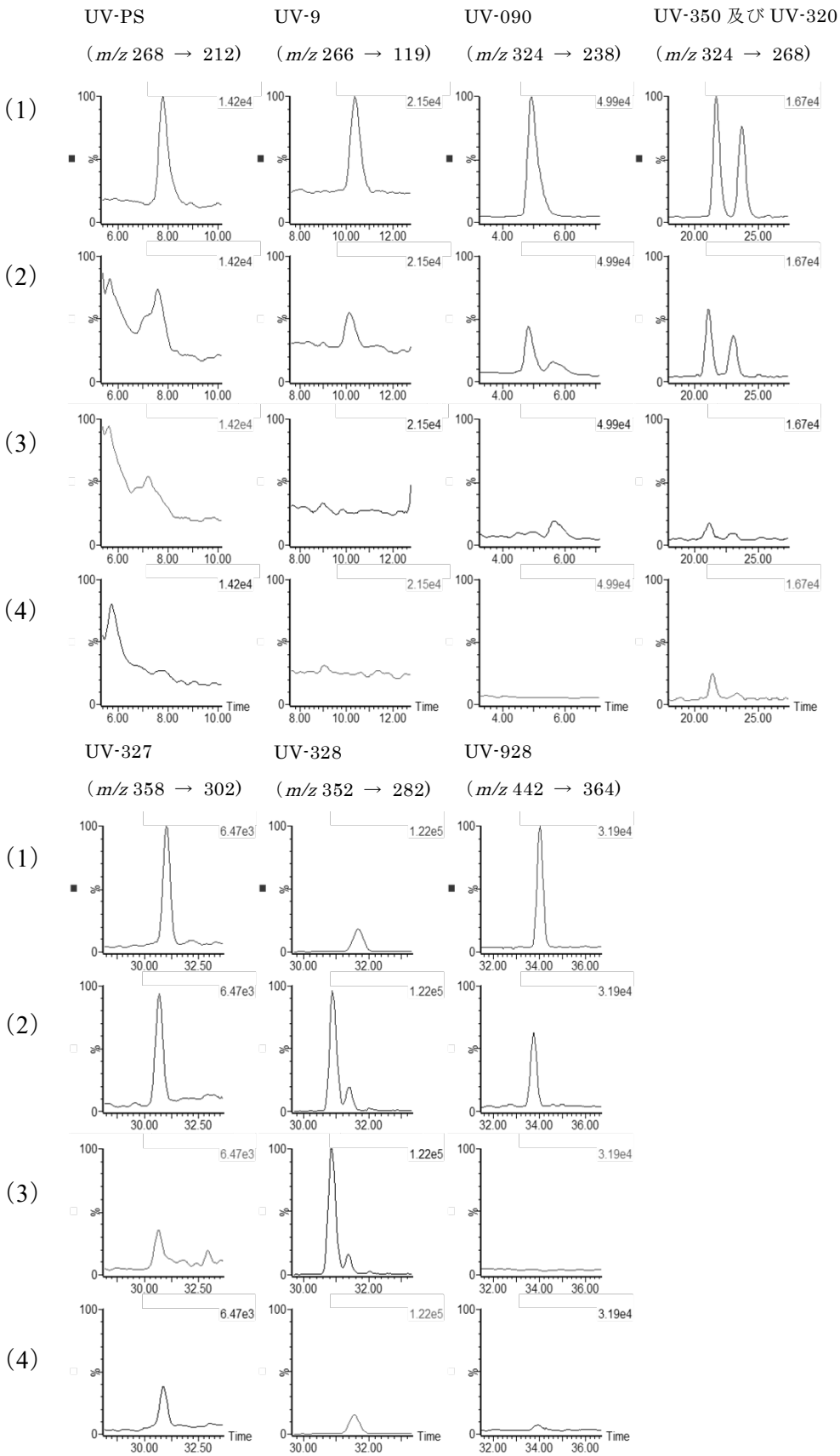


図 10-13　添加回収試験(13 群)における SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液(各 0.01 μg/L)

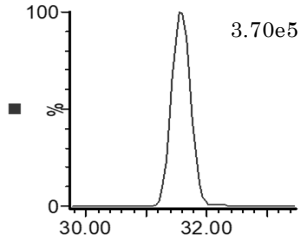
(2)　TD 添加回収試料(0.05 ng/g)

(3)　TD 未添加試料

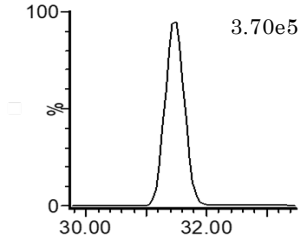
(4)　操作ブランク

UV-328（*m/z* 352 → 282）

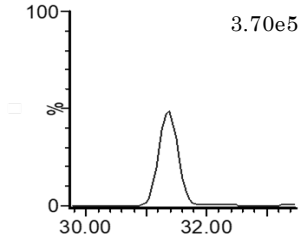
(1)



(2)



(3)



(4)

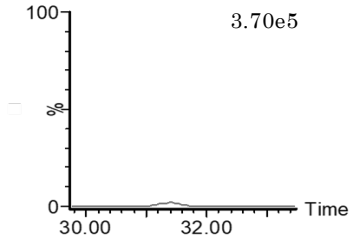


図 11　添加回収試験（7 群）における UV-328 の SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液（0.2 µg/L）
(2)　TD 添加回収試料（0.5 ng/g）
(3)　TD 未添加試料
(4)　操作ブランク

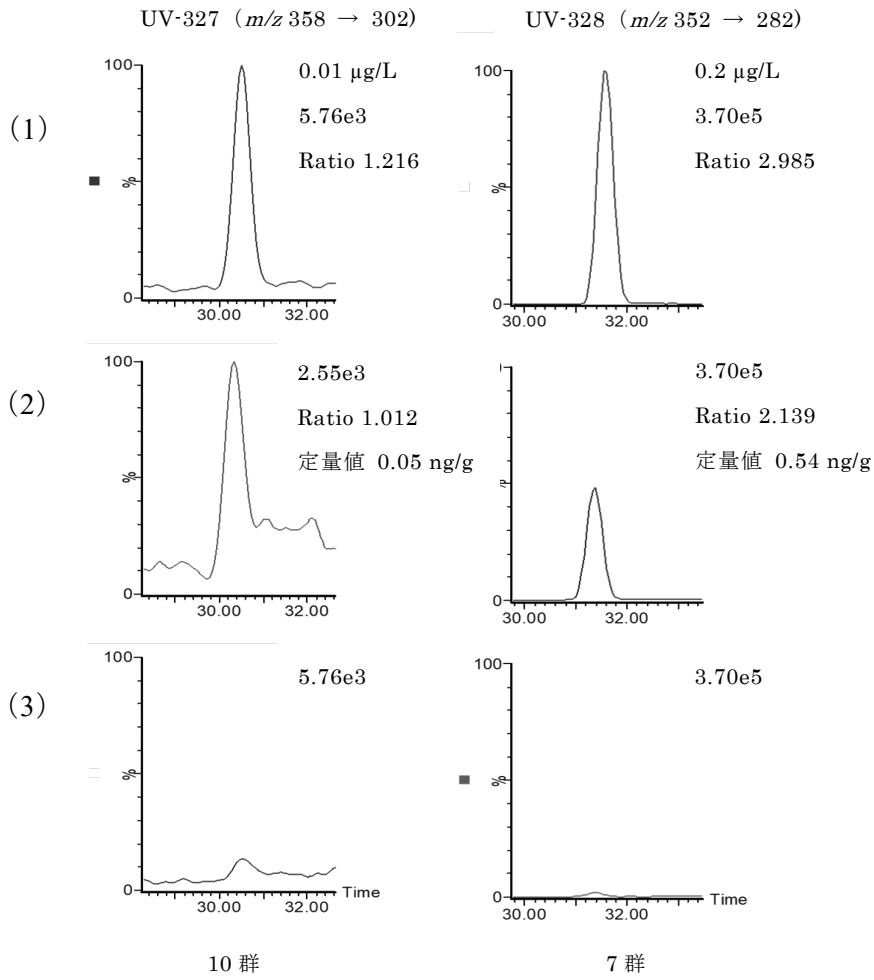


図 12-1 TD 試料の測定において検出となった UV-327（10 群）及び UV-328（7 群）の SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液
(2)　TD 試料
(3)　操作ブランク

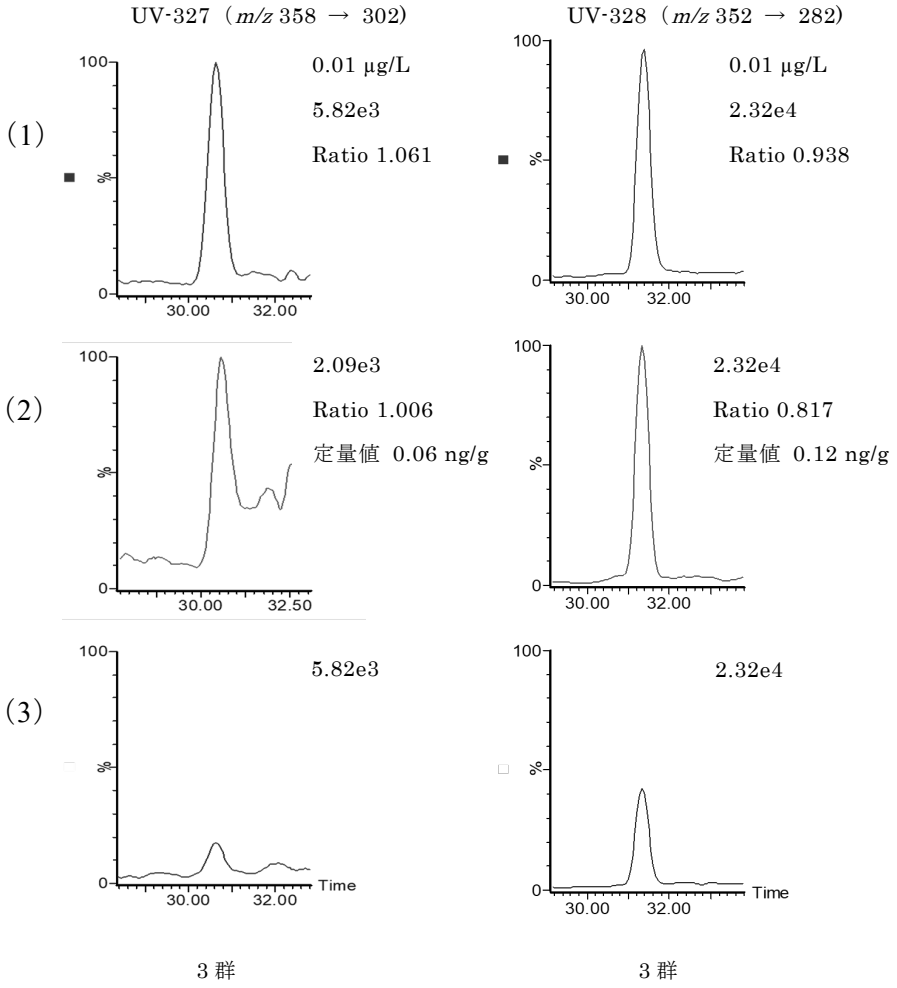


図 12-2 TD 試料の測定において検出（参考値）となった UV-327（3 群）及び UV-328（3 群）の SRM クロマトグラム

(1) 標準溶液

(2) TD 試料

(3) 操作ブランク

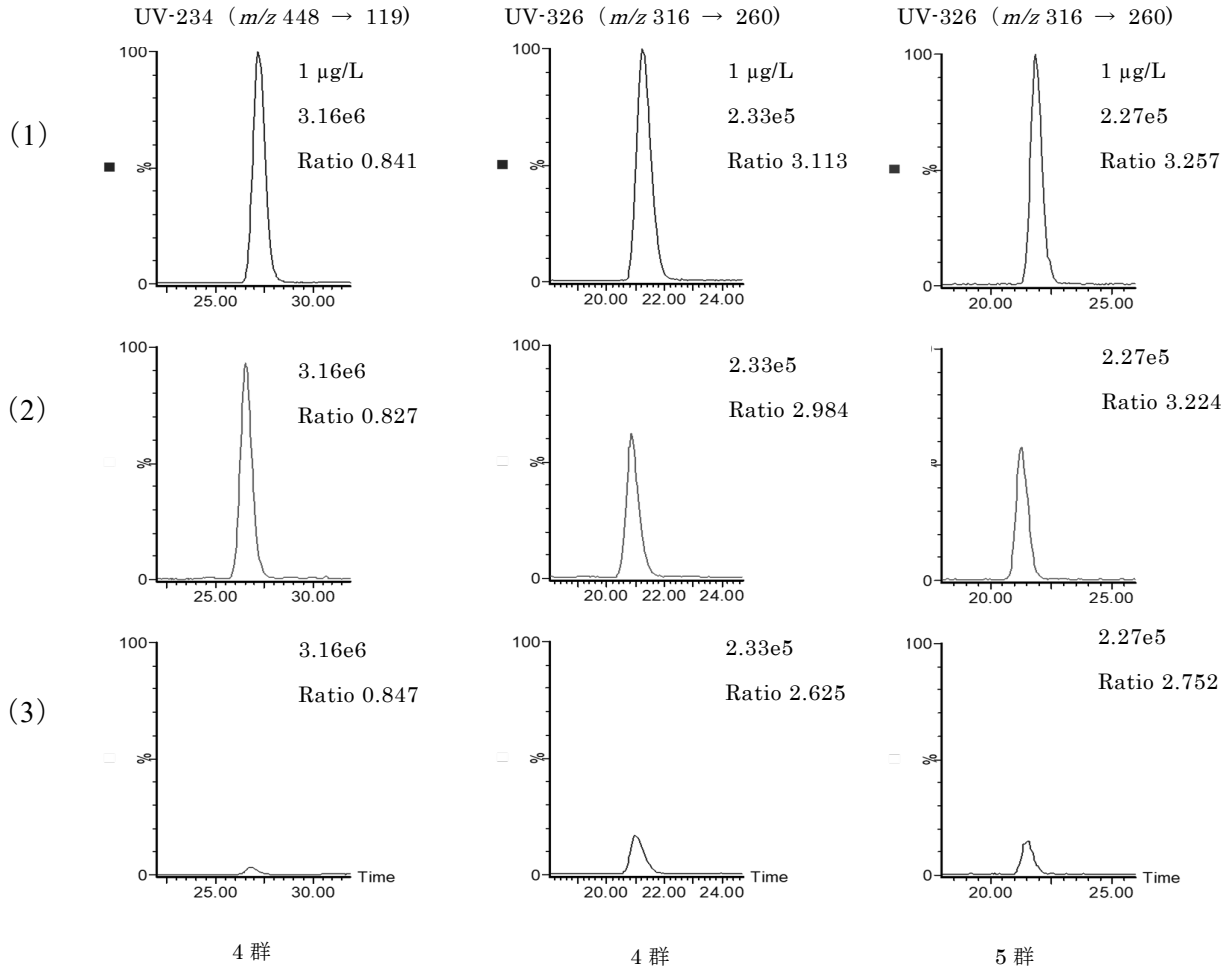


図 13　TD 試料における UV234（4 群）及び UV326（4 群及び 5 群）の SRM クロマトグラム

(1)　標準溶液

(2)　TD 試料

(3)　操作ブランク

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7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（OPFRs）の摂取量推定に必要な分析法の開発を目的とした。食品中の18種類のOPFRsの一斉分析法について、抽出および精製条件の最適化を行い、トータルダイエット（TD）試料への適用性を評価した。

まず、サーモンを用いて、アセトン：*n*-ヘキサン（1:1）混液を用いて食品試料からOPFRsを抽出し、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）およびエチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲルミニカラムにより精製後、LC-MS/MSにより測定する分析法を検討した。添加回収試験では、回収率が76.9～119.1%、相対標準偏差（RSD）が多くのOPFRsで10%未満（TEPのみ16.7%）と、良好な真度および精度が得られ、本法の有用性が確認された。

次に、TD-1～13群試料への適用性を評価するため、各群に対して添加回収試験を実施した。その結果、回収率は8群のTEHP（66.8%、RSD:6.8%）を除き70.2～119.9%（RSDは0.6～18.4%）であり、本法はTD試料に概ね良好に適用可能であると考えられた。ただし、無添加試料から高濃度で検出され、本試験では評価が困難であったOPFRsについては、添加濃度を引き上げた再評価が必要である。

ミネラルウォーターを用いてTD-14群の分析法を検討した。ジクロロメタンによる液液抽出法および*N*含有メタクリレート・スチレン・ジビニルベンゼンポリマー固相ミニカラムを用いた固相抽出法の分析性能を比較した結果、いずれの方法においても回収率および再現性は良好であった。固相抽出法は、有機溶媒の使用量が少なく操作も簡便であることから、より実用に適した分析法であると考えられた。

推定したOPFRsの検出下限値は、一部のOPFRsで操作ブランクの影響により高い値となったものの、TD調査において耐容一日摂取量（TDI）や暫定参照用量（p-RfD）との比較を行う上で、概ね適切な水準であると考えられた。

TD試料の分析では、4種類のOPFRs（TEP、TDCPP、EHDPhPおよびT4iPPhP）が検出下限値を超えて検出されたが、推定された摂取量はいずれもTDI等の値を下回っており、最大で11%であった。本研究の結果は一部地域の試料群に限定されており、特定の食品試料等に起因する可能性も考えられることから、今後さらなる調査が必要である。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

佐藤 環、工藤愛透翔、飛石和大、中村麻子、新谷依子、堀 就英

A. 研究目的

難燃剤は、製品を燃えにくくする目的で添加される化学物質であり、プラスチック、ゴム、繊維など幅広い用途に使用されている。難燃剤は有機系と無機系に大別され、有機系にはハロゲン系およびリン系、無機系には金属水酸化物やアンチモン系などが含まれる。特にハロゲン系難燃剤は低コストかつ高い難燃効果を有することから広く使用されてきたが、その一部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、および長距離移動性が問題視されている。このため、日本では「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）」により規制が進められている。これを受け、近年では代替難燃剤の利用が拡大している。中でも、塩素および臭素を含まないリン酸エステル系難燃剤（Organo Phosphate Flame Retardants; OPFRs）は、比較的低毒性で環境負荷が小さいことから選択肢の一つとして利用されるようになった [1]。一方で、難燃剤の難燃性能向上を目的として塩素や臭素を部分的に導入したハロゲン含有リン酸エステル系難燃剤も存在し、用途に応じて使い分けられている。

OPFRs は、空気 [2]、ハウスダスト [3]、河川水 [4),5]、海水 [6),7]、土壌 [8]、堆積物 [2]など多様な環境媒体から検出されている。さらに、室内環境から精白米への吸着 [9]や母乳からの検出 [10]も報告されており、環境から食品への移行が懸念されている。一部の OPFRs については神経毒性、発がん性および遺伝毒性が示唆されており [11),12]、食事を介した曝露評価の重要性が高まっている。

令和 3 年度から令和 6 年度にかけて、18 種類の OPFRs の一斉分析法の構築を目的として分析法の検討を行った。食品中 OPFRs の前処理法として、アセトニトリル抽出・塩析法、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）およびエチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム精製を組み合わせて前処理を行い、測定にLC-MS/MSを用いる手法を確立した [13),14),15]。しかし、マーケットバスケット方式による摂取量推定を行うには、多様な夾雑成分を含む食品への適用性が求められる。特に油脂含量の高い食品では、抽出溶媒の違いにより回収率が大きく変動する可能性があるため、分析法の適用範囲の検証が重要であると考えられた。

そこで本年度は、より幅広い物性の OPFRs に対応可能な抽出溶媒への変更および GPC 条件の最適化を行い、トータルダイエット（TD）試料に対する本分析法の適用性について検証するため、添加回収試験および検出下限値の評価を実施した。

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(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-ジブロモプロピル) (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)-$^{13}C_6$ (TBEP-$^{13}C_6$)、リン酸トリフェニル-$^{13}C_{18}$ (TPhP-$^{13}C_{18}$)、リン酸トリプロピル-d_{21} (TPrP-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) -$^{13}C_{18}$ (T4iPPhP-$^{13}C_{18}$)の安定同位体ラベル化体を Cambridge Isotope Laboratories, Inc.より購入した。

リン酸トリス(2-エチルヘキシル)-d_{51} (TEHP-d_{51})標準品は林純薬工業株式会社より、リン酸トリス(2,3-ジブロモプロピル)-d_{15} (TDBPP-d_{15})標準品はトロントリサーチケミカル社より購入した。各標準品はトルエンを用いて 100 μg/mL の標準溶液を調製した。

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。この標準溶液をメタノールで希釈しシリンジスパイク・メタノール溶液(1 ng/mL)を調製した。

アクリナトリン標準品(残留農薬試験用、99.1 %)は Dr- Ehrenstorfer 社から購入した。アクリナトリンは、GPC における脂質画分の溶出挙動確認の指標として用いた。

1-2. 試薬及び器具

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)、蒸留水(ヘキサン洗浄品、残留農薬・PCB 試験用)、*n*-ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、メタノール(LC/MS 分析用)、無水硫酸ナトリウム(残留農薬・PCB 試験用)は関東化学(株)より購入した。ジクロロメタン(ダイオキシン類分析用)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。

エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲルミニカラムは InertSep PSA(500 mg/6 mL) を、*N* 含有メタクリレート・スチレン・ジビニルベンゼンポリマー固相ミニカラムは InertSep GLASS PLS-3(200 mg/6 mL)をジーエルサイエンス(株)より購入した。

GPC 精製用の LC カラムは CLNpak EV-2000 AC、ガードカラムは CLNpak EV-G AC を昭和電工(株)より購入した。

分析用の LC カラムは、Acquity BEH C18(内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒子径 1.7 μm)を日本ウォーターズ(株)より購入した。

石英ウールは、東ソー(株)から購入した。

1-3. 試料

サーモン、ミネラルウォーターは福岡県内の小売店で購入した。サーモンは、ハンドブレンダー(MQ9145XS、ブラウン社製)を用いて細切均一化し、試料とした。なお、ミネラルウォーターは 14 群:飲料水の検討用試料として用いた。

令和6年度に調製したトータルダイエット(TD)試料は、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・栄養調査における地域別食品摂取量(1 歳以上)を項目ごとに平均し、各食品の地域別摂取量を算出したうえで作製した。福岡県の小売店から食品を購入し、北九州地域の摂取量に基づいて計量した。さらに、必要に応じて調理を行った後、食品群(全 13 食品群;1 群:米類、2 群:米以外の穀類・いも類・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:緑黄色野菜類、8 群:その他の野菜類・きのこ類・海藻類、9 群:嗜好飲料類、10 群:魚介類、11 群:肉類・卵類、12 群:乳類、13 群:調味料類)ごとに混合・均一化し、試料とした。

ミネラルウォーター(未開封)は常温で保管した。その他の試料は-20℃の冷凍庫で保管し、分析時に解凍して使用した。

2. 機器及び分析条件

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。OPFRs の LC-MS/MS 測定条件は表 2-1 に、SRM 条件は表 2-2 に示した。

ゲル浸透クロマトグラフは、島津製作所製の LC-20AD/SPD-20A を使用し、カラムオーブンはジーエルサイエンス社製の CO 903 を使用した。GPC 分析条件は表 3 に示した。

3. 試験溶液の調製

3-1. 試験溶液の調製(サーモン、TD-1～13 群)

試料約 10 g をガラス製遠沈管に正確に量り採り、クリーンアップスパイクを各 50 ng 添加した後、アセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 50 mL を加えて 10,000 rpm で 2 分間ホモジナイズした。次いで、塩化ナトリウム 5 g を加えて 10,000 rpm で 1 分間ホモジナイズした後、3,000 rpm で 10 分間遠心分離を行った。上澄み液を回収し、残渣に約 20 mL のアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液を加えて、同様に 1 分間ホモジナイズした後、遠心分離(3,000 rpm、10 分間)を行った。得られた上澄み液を合わせ、アセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液で 100 mL に定容し、抽出液とした。

抽出液 2 mL を分取し、無水硫酸ナトリウム 1.5 g を充填したパスツールピペットに通液した。さらにアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 2 mL で 3 回洗浄し、得られた溶液を窒素気流下で穏やかに溶媒除去した。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、GPC 試験溶液とした。

GPC 試験溶液 2 mL をサンプルループ方式により自動注入し、注入後 11～21 分の画分を分取した。これを減圧下で約 1 mL まで濃縮した後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 2 mL に溶解した。

InertSep PSA カラム(500 mg)にアセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 10 mL を通液してコンディショニングを行い、流出液は廃棄した。次いで、前述の溶液をカラムに全量負荷し、アセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液 1 mL でナスフラスコを洗浄しながらカラムに負荷する操作を 2 回繰り返した。さらに同混液 5 mL で溶出し、得られた全溶出液を窒素気流下で穏やかに濃縮して溶媒を除去した。残留物をシリンジスパイク・メタノール溶液(1 ng/mL) 0.2 mL に溶解し、これを試験溶液とした。

3-2. 試験溶液の調製(TD-14 群、液液抽出法)

試料としてミネラルウォーターを用いた。試料 10 mL に、クリーンアップスパイクを各 50 ng 添加した後、ジクロロメタン 20 mL を加えて 5 分間振とう抽出を行った。ジクロロメタン層は無水硫酸ナトリウム 3 g で脱水しながら回収した。同様の操作を繰り返し、得られたジクロロメタン層を合わせた。さらに、無水硫酸ナトリウムを約 10 mL のジクロロメタンで洗浄し、その洗液をジクロロメタン層に合わせた。得られた溶液を減圧下で約 1 mL まで濃縮し、ジクロロメタンで洗い込みながら 10 mL スピッツ管に移した後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をシリンジスパイク・メタノール溶液(1 ng/mL)2 mL に溶解し、これを試験溶液とした。

3-3. 試験溶液の調製(TD-14 群、固相抽出法)

試料としてミネラルウォーターを用いた。試料 5 mL に、クリーンアップスパイクを各 25 ng 添加した後、InertSep Glass PLS-3(200 mg)に 5 mL/min で通水した。約 5 mL の蒸留水で洗浄した後、5 分間、マニホールドにより吸引して乾燥した。アセトン 10 mL で溶出した後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をシリンジスパイク・メタノール溶液(1 ng/mL)1 mL に溶解し、これを試験溶液とした。

3-4. 操作ブランク試験

試料を用いずに、3-1、3-2 及び 3-3 に従って試験溶液を調製した。

3-5. 添加回収試験

サーモン:試料約 10 g を量り採り、OPFRs 標準物質を各 250 ng を添加した後、3-1 に従って

試験溶液を調製した。

TD-1～13 群：試料約 10 g を量り採り、OPFRs 標準物質を各 50 ng を添加した後、3-1 に従って試験溶液を調製した。

TD-14 群（液液抽出法）：試料 10 mL に OPFRs 標準物質を各 50 ng を添加した後、3-2 に従って試験溶液を調製した。

TD-14 群（固相抽出法）：試料 5 mL に OPFRs 標準物質を各 25 ng を添加した後、3-3 に従って試験溶液を調製した。

3-6. OPFRs の測定

18 種の OPFRs および 8 種のクリーンアップスパイクについて、それぞれ混合標準溶液（アセトニトリル溶液）を調製した。OPFRs とクリーンアップスパイクの混合標準液を用い、シリンジスパイク・メタノール溶液（1 ng/mL）にて順次希釈して 0.1～10 ng/mL（TD-14 群の検討では 0.5～50 ng/mL）の範囲で 7 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、クリーンアップスパイクは 1 ng/mL（TD-14 群の検討では 25 ng/mL）となるように検量線用混合標準溶液に加えた。

3-7. 検出下限値

操作ブランクが認められた OPFRs については、操作ブランク（n=5）の標準偏差の 3 倍に相当する量を検出下限値として求めた。操作ブランクを認めない物質は近傍のノイズの（最大値－最小値）×（2/5）をノイズ幅（N）として、シグナル（S）を N で除した S/N が 3 以上となる量を求めた。

3-8. 定量

定量は内部標準法により行った。対応する内部標準物質は表 2-2 に示した。

操作ブランクが認められた物質については、定量値から操作ブランク値を差し引いて試料中濃度を算出した。操作ブランク値を差し引いた結果、負値を示したものについては、検出下限値未満（<LOD）とした。

添加回収率は、無添加試料において検出が認められた場合、添加回収試料から無添加試料中の濃度を差し引いて算出した。なお、無添加試料中の濃度が添加量の約 20%以上検出される場合には、差し引きによる補正が困難であるため、評価不能とした。

C. 研究結果及び考察

1. GPC 精製における分取時間の検討

摂取量推定のために TD 試料を分析する際には、多様な夾雑成分を含む食品へ対応する必要がある。特に油脂を多く含む食品では、抽出溶媒の選択によって OPFRs の抽出効率が大きく変化する可能性があるため、分析法の適用性について十分な検証が求められる。

令和 6 年度までに検討した OPFRs の試験溶液調製法はアセトニトリルを用いた抽出法であるが、log Pow の大きい疎水性の OPFRs については抽出効率が低下する可能性が考えられた。

油脂を多く含む食品から幅広い物性の OPFRs を効率よく抽出するため、本研究ではアセトン：n-ヘキサン（1:1）混液を抽出溶媒として採用した。一方、この溶媒は他の溶媒と比較して、目的物質に加えて食品中の夾雑成分も同時に多く抽出する傾向があるため、精製工程の検討が必要となる。そこで、サーモン抽出液を用いて、GPC における脂質の溶出挙動を確認した。

アセトン：n-ヘキサン（1:1）混液により抽出したサーモン抽出液 20 mL（試料 2 g 相当）および 2 mL（試料 0.2 g 相当）を、それぞれアセトン：シクロヘキサン（2:8）混液 10 mL に転溶した溶液と、同溶媒で調製したアクリナトリン標準溶液（100 μg/mL）を GPC に注入したクロマトグラムを図 1 に示した。図に示すように、アクリナトリンの溶出直前である 9～11 分付近において大きなピークが観察され、脂質由来成分の溶出が示唆された。

また、昨年度の方法に従い、注入後 9～21 分の画分を分取し、InertSep PSA カラムによる精製後に溶媒を除去した後、残留物をメタノールに再溶解したところ、いずれの試料負荷量においても

不溶性成分が認められ、LC-MS/MS による測定は困難であると判断された。

これまでの検討から、分析対象物質の一つである TEHP の溶出は約 10～12 分であることが明らかとなっている。分取開始時間を 11 分以降とすることで夾雑成分の除去は可能と考えられるが、TEHP の回収率低下が懸念される。そこで、回収率の補正を目的として TEHP の安定同位体ラベル化体である TEHP-d_{51}をクリーンアップスパイクとして用いることとした。

TEHP-d_{51} の溶出挙動を確認するため、TEHP および TEHP-d_{51}を含む混合標準溶液を GPC に注入し、注入後 8～22 分の溶出液を 1 分間ごとに分画した。各画分は窒素気流下で濃縮し溶媒を除去した後、メタノール 1 mL に再溶解し、LC-MS/MS により測定した。得られた結果から各画分におけるピーク強度を評価した。図 2 に各画分における TEHP および TEHP-d_{51} のピーク強度（最大強度を 100%とした相対値）を示す。TEHP は 10～11 分の画分において最も高い溶出量を示した。11 分以降を分取する条件では TEHP の一部が前の画分に溶出し、回収率が低下する可能性が示唆された。一方で、図 2 に示すように、TEHP と TEHP-d_{51} は同様の溶出挙動を示したことから、内部標準法による定量が有効であることが確認された。また、分取時間を 11～21 分に変更して試験溶液を調製したところ、不溶性成分は認められなかった。

2. 添加回収試験

定量に用いた検量線の決定係数（R^2）は 0.990～0.999 の範囲にあり、良好な直線性が確認された。

各 OPFRs 標準溶液（5 ng/mL）における定量イオンの SRM クロマトグラムを図 3～図 16 の a)、サーモンの添加回収試料における各 OPFRs の定量イオンの SRM クロマトグラムを図 3～16 の b)に示した。妨害ピークはなく良好なクロマトグラムが得られた。

サーモンにおける OPFRs の添加回収試験の結果（n=5）を表 4 に示した。本分析法における OPFRs の回収率は 76.9～119.1%の範囲にあり、相対標準偏差（RSD%）も多くの化合物で 10%未満（TEP のみ 16.7%）と良好であったことから、真度および精度は概ね良好であると評価された。

クリーンアップスパイクについては、TEHP-d_{51} を除く化合物で 42.9～103.7%の回収率および 10.2%以下の良好な再現性が得られ、「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）[16]に示される目標値（40～120%）を満足した。

TEHP-d_{51} は GPC 精製における損失の影響を受け低い回収率を示したが、補正後の TEHP の回収率および精度は良好であったことから、本分析条件下においてクリーンアップスパイクとして有用であると考えられた。

表 5 に各食品群（1～13 群）における添加回収試験の結果（n=5）を示した。各 OPFRs の回収率は、8 群の TEHP（66.8%）を除き 70.2～119.9%の範囲にあり、RSD%は 0.6～18.4%であった。8 群の TEHP はやや低い回収率を示したものの、RSD%は 6.8%と良好であった。

クリーンアップスパイクについては、TEHP-d_{51} および 9 群の TEP-d_{15} を除き 40.3～118.6%でありガイドラインの目標値の範囲内であった。

TEP-d_{15} は 9 群を除いて 44.6～71.7%、TCEP-d_{12} は 40.3～73.6%の回収率を示し、目標値（40～120%）を満足しているが、他の化合物と比較してやや低い傾向が認められた。これは、TEP や TCEP が高極性の化合物であるため、抽出効率が相対的に低いことが考えられた。

また、TEHP-d_{51} は GPC 精製における損失の影響を受け低い回収率を示したが、補正後の TEHP の回収率はサーモンと同様に概ね良好であり、クリーンアップスパイクとしての有用性が確認された。

なお、今回、無添加試料から比較的高濃度で検出され、本試験で評価不能であった 7 種類の OPFRs（表 5 で N/A と表示）については、添加濃

度を引き上げて再評価を行う必要がある。

14 群の分析法（液液抽出法および固相抽出法）について、ミネラルウォーターを用いた添加回収試験により検討した。各抽出法における添加回収試験結果（n=5）を表 6 に示した。ジクロロメタンを用いた液液抽出法における回収率は 90.6～105.8%（RSD は 1.1～6.8%）であった。一方、InertSep Glass PLS-3 を用いた固相抽出法[17]における回収率は 91.3～112.4%（RSD は 0.8～5.2%）であった。いずれの分析法においても、良好な真度および精度が確認された。溶媒の種類や分析操作の工程を考慮すると、固相抽出法は有機溶媒の使用量が少なく、安全性および環境負荷の低減が期待できることに加え、操作が簡便であることから、より実用に適した方法であると考えられた。各 OPFRs 標準溶液（25 ng/mL）の定量イオンの SRM クロマトグラムを図 3～図 16 の d)、ミネラルウォーターの添加回収試料（固相抽出法）の各 OPFRs の定量イオンの SRM クロマトグラムを図 3～16 の e)に示した。妨害ピークは認められず良好なクロマトグラムが得られた。

3. 検出下限値

TD-1～13 群の分析について、操作ブランク試験溶液における定量イオンの SRM クロマトグラムを図 3～16 の c)に示した。TD-1～13 群の分析における操作ブランク試験溶液から TEP、TCEP、TCPP、TDCPP、TPhP、TBP、TBEP、EHDPhP、T2iPPhP および TEHP を検出した。

TD-14 群の分析（固相抽出法）について、操作ブランク試験溶液における定量イオンの SRM クロマトグラムを図 3～16 の f)に示した。TD-14 群の分析における操作ブランク試験溶液から、TEP、TCEP、TPhP、TBP、TBEP および T4iPPhP を検出した。

推定した OPFRs の検出下限値を表 7 に示した。TD-1～13 群の分析においては、操作ブランク値のばらつきが比較的大きい OPFRs が認められたため、これらの検出下限が高くなる傾向がみられた。

また、耐容一日摂取量（TDI）や暫定参照用量（p-RfD）が示されている OPFRs[18),19)]については、TD 調査において当該物質が検出下限値で含まれていると仮定し、摂取量を試算した（表 8）。試算された摂取量は、TCEP で TDI の 11%に相当する量が認められたものの、全体として TDI 等を大きく下回った。以上のことから、少なくともこれらの OPFRs については、TD 調査において TDI 等との比較を行う上で、概ね適切な検出下限値であると考えられた。

4. 試料の分析

TD-1 群～13 群、サーモン、ミネラルウォーターを分析した分析結果を表 9 に示した。

対象とした OPFRs の多くが検出下限未満（<LOD）であった。一方で、TEP が TD-5 群から、TDCPP が TD-3 群、TD-6 群、TD-7 群および TD-13 群から、EHDPhP が TD-4 群から、T4iPPhP が TD-3 群、TD-4 群および TD-13 群から検出された。TEP、TDCPP および EHDPhP は、様々な食品からの検出事例が報告されている[20)]。また、OPFRs は食品包装材料などに添加剤として使用されていることから、包装材から食品への移行が起こり得ることが指摘されている[21)]。

一方、T4iPPhP は室内ダストや堆積物などの環境試料から検出された報告があり、環境中に広く分布していることが示唆されている[22)]。

以上のことから、OPFRs は食品包装材料や環境媒体を介して外部環境から食品へ移行している可能性が示唆された。

また、今回分析した OPFRs 濃度を用いて、摂取量を試算した結果を表 10 に示した。検出下限値未満の OPFRs については検出下限値の当該物質が含まれているものと仮定して摂取量を試算した。また、添加回収試験で評価ができなかった OPFRs についても検出された場合はその値を用いて摂取量を試算した。その結果、摂取量は 16～125,784 ng/person/day（体重 50 kg で除した場合、0.0000003～0.003 mg/kg bw/day）と推

定された。TDI やp-RfD が示されている物質について比較を行ったところ最大で 11%となった。

本研究の結果は一部地域の試料群に限定されており、特定の食品等に起因する可能性も考えられることから、今後さらなる調査が必要である。

D. 結論

本研究では、食品中 OPFRs の一斉分析法について、抽出・精製法の最適化を行い、TD 試料への適用性を評価した。

アセトン:*n*-ヘキサン(1:1)混液を用いた抽出および GPC 精製における分取時間を 11～21 分とする条件により、不溶性成分が生じることなく、良好な試験溶液の調製が可能となった。

サーモンを用いた添加回収試験では回収率が 76.9～119.1％の範囲にあり、相対標準偏差(RSD%)も多くの化合物で 10%未満(TEP のみ 16.7%)と良好な真度および精度が得られ、本法の有用性が確認された。

TD 試料への適用性を評価するため、TD-1～13 群に対する添加回収試験を行ったところ、8 群の TEHP(66.8%)を除き 70.2～119.9%の範囲にあり、RSD%は 0.6～18.4%であり、本法は TD 試料に概ね良好に適用可能であると考えられた。ただし、無添加試料から比較的高濃度で検出され、本試験では評価が困難であった OPFRs については、添加濃度を引き上げた再評価が必要である。

ミネラルウォーターを用いて TD-14 群の分析法について、検討を行った。液液抽出法および固相抽出法の分析性能を比較した結果、いずれの方法においても回収率および再現性は良好であった。特に固相抽出法は、有機溶媒使用量が少なく操作も簡便であることから、より実用に適した前処理法であると考えられた。

推定した検出下限値は一部操作ブランクの影響により比較的高い OPFRs もあったものの、TD 調査において TDI との比較を行う上で、概ね適切な検出下限値であると考えられた。

TD 試料の分析では 4 種類の OPFRs が検出下限値を超えて検出された。TDI 等が示されている物質について、推定した摂取量と比較を行ったところ、いずれも TDI 等の値を下回っており、最大でも TDI 等の 11%であった。本研究の結果は一部の地域の試料群に限定されているため、特定の食品等に起因する可能性も考えられることから、今後さらなる調査が必要である。

E. 参考文献

1) 松神秀徳、戸舘侑孝、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) van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. Chemosphere (2012) 88, 1119-1153.

3) 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.

4) 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.

5) 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.

6) 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.

7) 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.

8) 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.

9)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.

10) 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. Chemophere(2014) 116, 91-97.

11) 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.

12) 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.

13) 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)

14) 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(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)

15) 令和 6 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) 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.

17) 加藤みか、西野貴裕、宮沢佳隆、飯田有香、東條俊樹、浅川大地、市原真紀子、大方正倫、松村千里、羽賀雄紀、吉識亮介、栫拓也、長谷川瞳、宮脇 崇、高橋浩司、片宗千春、高澤嘉一. リン酸エステル系難燃剤による国内水環境汚染の実態. 地球環境 (2022) 27(3), 243-252.

18) 日本難燃剤協会 リン部会「リン酸エステル系難燃剤・可塑剤のヒト健康リスク評価に関する報告書」、平成 18 年 3 月 6 日

19) U.S. Environmental Protection Agency, Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for Tris(2-ethylhexyl)phosphate (2002)

20) Juanhua Li, Luming Zhao, Robert J.Letcher, Yayun Zhang, Kang Jian, Jinhua Zhang, Guanyong Su, A review on organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in foodstuffs: Levels, distribution, human dietary exposure, and future directions. Environment International (2019) 127, 35-51.

21) Xiwei Chen, Xinhan Liang, Junyu Yang, Yinqian Yuan, Qinru Xiao, Zhanpeng Su, Yanhao Chen, Shaoyou Lu, Lei Wang, High-

resolution mass spectrometry-based screening and dietary intake assessment of organophosphate esters in foodstuffs from South China. Science of The Total Environment (2023) 905, 167169.
22) Ji Yang, Yiming Yao, Xiaoxiao Li, Ana He, Shijie Chen, Yulong Wang, Xiaoyu Dong, Hao Chen, Yu Wang, Hongwen Sun, Nontarget Identification of Novel Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Indoor Air and Dust from Multiple Microenvironments in China. Environmental Science & Technology (2024) 58(18), 7986-7997.

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

1) 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(3). 第 121 回日本食品衛生学会学術講演会 (2025.10)

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	$C_6H_{15}O_4P$	0.80	182.0708
Tripropyl phosphate	TPrP	513-08-6	$C_9H_{21}O_4P$	1.87	224.1178
Tributyl phosphate	TBP	126-73-8	$C_{12}H_{27}O_4P$	4.00	266.1647
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	115-96-8	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	1.44	283.9539
Tris(1-chloro-2-propanyl) phosphate	TCPP	13674-84-5	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	2.59	326.0008
Triphenyl phosphate	TPhP	115-86-6	$C_{18}H_{15}O_4P$	4.59	326.0708
2-ethylhexyl diphenyl phosphate	EHDPhP	1241-94-7	$C_{20}H_{27}O_4P$	5.73	362.1647
Tris(2-methylphenyl) phosphate	ToTP	78-30-8		5.11	
Tris(3-methylphenyl) phosphate	TmTP	563-04-2	$C_{21}H_{21}O_4P$	6.34	368.1177
Tris(4-methylphenyl) phosphate	TpTP	78-32-0		6.34	
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	TBEP	78-51-3	$C_{18}H_{39}O_7P$	3.75	398.4718
Tris(3,5-dimethylphenyl)phosphate	T35DMPhP	25155-23-1	$C_{24}H_{27}O_4P$	7.98	410.1647
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	TDCPP	13674-87-8	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$	3.65	427.8839
Tris(2-ethylhexyl)phosphate	TEHP	78-42-2	$C_{24}H_{51}O_4P$	9.49	434.3525
Tris(2-isopropylphenyl)phosphate	T2iPPhP	64532-95-2		9.07	
Tris(3-isopropylphenyl)phosphate	T3iPPhP	72668-27-0	$C_{27}H_{33}O_4P$	8.30	452.2116
Tris(4-isopropylphenyl)phosphate	T4iPPhP	26967-76-0		7.40	
Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate	TDBPP	126-72-7	$C_9H_{15}Br_6O_4P$	4.29	691.5807

表 2-1 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 ℃
Injection volume	2 μL
Mobile phase	A: Water B: Methanol A/B : 35/65（20 min）－15 min－0/100 (6 min)－0.1 min－35/65 (3.9 min)
Flow rate	0.2 mL/min
MS condition	
MS	Waters Xevo TQ-XS
Ionization mode	ESI-Positive
Scan type	SRM
Desolvation temperature	400 ℃
Capillary voltage	3.0 kV

表 2-2 SRM 条件(LC-MS/MS)

Target compounds	Retention time (min)	Cone Voltage (V)	Transition *m/z*	Collision energy (eV)	Surrogate
TEP	1.7	16	183.2>127.0 183.2>98.9 183.2>155.0	12 16 8	TEP-d_{15}
TCEP	1.9	32	285.0>98.9 285.0>160.8 285.0>222.9	24 18 14	TCEP-d_{12}
TCPP	3.6	4	327.0>98.9 327.0>174.9 327.0>80.8	24 14 58	TPrP-d_{21}
TPrP	3.6	22	225.3>98.9 225.3>140.9 225.3>183.0	18 10 8	TPrP-d_{21}
TDCPP	7.2	40	431.0>99.0 431.0>209.1 431.0>321.1	26 14 12	TDCPP-d_{15}
TPhP	7.5	36	327.0>152.0 327.0>251.0 327.0>214.9	32 28 26	TPhP-$^{13}C_{18}$
TDBPP	10.1	50	698.5>99.0 698.5>299.0 698.5>200.9	34 20 38	TDBPP-d_{15}
TBP	12.2	30	267.1>98.8 267.1>154.9 267.1>211.0	18 10 8	TBP-d_{27}
TBEP	17.1	34	399.3>199.0 399.3>142.9 399.3>82.9	16 18 18	TBEP-$^{13}C_6$
ToTP	24.2	46	369.2>165.0 369.2>90.9 369.2>166.0	44 34 44	TBEP-$^{13}C_6$
TmTP	25.4	24	369.2>165.1 369.2>90.9 369.2>243.0	42 34 28	TBEP-$^{13}C_6$
TpTP	25.8	70	369.2>165.0 369.2>90.9 369.2>243.0	44 42 28	TBEP-$^{13}C_6$
EHDPhP	28.1	22	363.2>251.0 363.2>152.8 363.2>214.9	14 32 34	TBEP-$^{13}C_6$
T35DMPhP	31.3	76	411.3>194.0 411.3>179.0 411.3>105.0	28 40 34	T4iPPhP-$^{13}C_{18}$
T2iPPhP	31.8	54	453.2>327.1 453.2>369.3 453.2>411.3	28 20 16	T4iPPhP-$^{13}C_{18}$
T3iPPhP	32.6	70	453.2>327.1 453.2>369.3 453.2>411.3	34 26 22	T4iPPhP-$^{13}C_{18}$
T4iPPhP	32.9	76	453.2>327.1 453.2>369.3 453.2>411.3	32 26 22	T4iPPhP-$^{13}C_{18}$
TEHP	35.2	26	435.4>98.8 435.4>71.0 435.4>211.0	12 12 8	TEHP-d_{51}

表 2-2 SRM 条件（LC-MS/MS）（つづき）

Labeled target compounds	Retention time (min)	Cone Voltage (V)	Transition *m/z*	Collision energy (eV)	
TEP-d_{15}	1.7	26	198.2>102.0 198.2>134.1	16 12	Cleanup spike
TCEP-d_{12}	1.8	32	297.1>102.0 297.1>130.1	30 14	Cleanup spike
TPrP-d_{21}	3.4	22	246.3>102.0 246.3>150.1	18 12	Cleanup spike
TDCPP-d_{15}	6.9	40	446.1>102.0 446.1>332.2	24 12	Cleanup spike
TPhP-$^{13}C_{18}$	7.5	5	345.2>164.2 345.2>227.2	44 26	Cleanup spike
TDBPP-d_{15}	10.0	48	713.6>101.7 713.6>305.6	28 18	Cleanup spike
TBP-d_{27}	11.3	26	294.4>102.0 294.4>230.4	20 10	Cleanup spike
TBEP-$^{13}C_6$	17.1	48	405.4>303.3 405.4>201.1	12 16	Cleanup spike
TEHP-d_{51}	35.1	22	486.4>101.9 486.4>358.2	26 16	Cleanup spike
TPhP-d_{15}	7.1	44	342.2>81.9 342.2>175.9	40 38	Syringe spike

表 3 GPC 条件

LC Pump	SHIMADZU LC-20AD
Degasser	SHIMADZU DGU-20A
Column	Shodex CLNpak EV-2000 AC (20.0×300 mm, 16 μm) + EV-G AC (20.0×100 mm, 16 μm)
Column temperature	40 °C
Injection volume	2 mL
Mobile phase	Acetone:Cyclohexane(2:8)
Flow rate	5 mL/min

表 4 サーモンにおける添加回収試験結果

Compound	Recovery (%)	RSD (%)
TEP	115.8	16.7
TCEP	77.9	7.5
TPrP	100.5	1.7
TCPP	99.1	7.3
TDCPP	95.2	5.0
TPhP	94.1	3.0
TDBPP	94.6	1.5
TBP	100.9	3.2
TBEP	83.4	6.3
ToTP	89.8	4.7
TmTP	89.3	1.9
TpTP	83.7	3.9
EHDPhP	84.2	3.1
T35DMPhP	119.1	6.6
T2iPPhP	109.3	7.6
T3iPPhP	76.9	9.6
T4iPPhP	95.9	3.0
TEHP	104.9	5.6
Surrogate	**Recovery (%)**	**RSD (%)**
TEP-d_{15}	67.4	4.6
TPrP-d_{21}	92.7	2.7
TCEP-d_{12}	63.4	5.3
TDCPP-d_{15}	92.2	1.8
$^{13}C_{18}$-TPhP	95.1	1.6
TDBPP-d_{15}	103.7	2.6
TBP-d_{27}	99.4	4.0
$^{13}C_{6}$-TBEP	97.6	3.6
$^{13}C_{18}$-T4iPPhP	42.9	10.2
TEHP-d_{51}	11.7	51.7

Spiked at 25 ng/g; surrogate standards were added at 5 ng/g (n = 5).

表 5 TD-1～TD-13 試料における添加回収試験結果

Compound	TD-1		TD-2		TD-3		TD-4		TD-5		TD-6		TD-7	
	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%
TEP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TCEP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPrP	105.5	0.7	104.2	5.0	104.8	2.7	99.0	3.3	109.0	2.0	106.4	2.8	104.7	2.5
TCPP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TDCPP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPhP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TDBPP	108.5	4.0	103.7	5.1	100.1	4.0	95.8	1.4	108.9	2.5	105.9	5.1	105.4	3.3
TBP	N/A	N/A	117.0	10.0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TBEP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
ToTP	102.4	5.5	98.4	1.8	71.0	3.8	94.5	4.4	91.7	2.2	95.5	3.8	96.3	2.2
TmTP	108.5	6.1	107.9	9.0	76.4	5.0	104.9	2.3	93.7	3.2	103.1	3.3	103.3	3.8
TpTP	97.5	6.3	90.7	10.6	72.0	3.5	75.8	3.8	99.6	4.2	91.7	3.9	104.0	6.7
EHDPhP	102.6	9.0	101.0	5.7	70.2	7.3	88.1	4.6	99.7	5.9	100.6	8.1	87.3	7.1
T35DMPhP	93.8	4.1	99.2	2.2	94.8	4.6	103.9	11.3	109.0	3.9	96.4	2.9	93.0	2.4
T2iPPhP	91.7	9.6	89.4	5.7	77.1	1.0	88.6	10.2	92.2	3.3	77.7	3.2	84.9	4.7
T3iPPhP	91.8	7.6	85.2	4.8	101.3	4.1	74.2	4.8	91.7	2.8	96.0	2.2	91.7	1.6
T4iPPhP	102.7	2.6	107.3	2.6	101.1	1.6	92.5	3.7	107.5	2.5	102.1	3.1	106.7	4.0
TEHP	74.3	18.4	104.3	9.9	109.8	5.5	78.0	12.8	73.6	16.5	76.3	12.2	96.7	4.2

Surrogate	TD-1		TD-2		TD-3		TD-4		TD-5		TD-6		TD-7	
	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%
TEP-d_{15}	44.6	14.7	55.5	12.0	53.8	6.2	65.7	3.4	52.9	9.6	49.8	11.6	61.8	8.7
TPrP-d_{21}	84.1	5.6	80.3	1.7	85.0	3.4	89.5	2.2	87.2	2.5	80.9	3.9	81.6	3.8
TCEP-d_{12}	40.3	31.1	73.6	7.3	65.2	6.9	54.4	4.0	49.6	3.0	49.4	19.0	70.0	8.8
TDCPP-d_{15}	82.7	4.7	90.8	4.1	88.8	2.2	94.0	2.4	85.4	1.1	90.9	4.1	90.7	2.2
$^{13}C_{18}$-TPhP	88.6	2.3	93.2	3.9	93.4	1.0	100.6	0.8	90.3	1.5	94.0	3.8	93.7	4.2
TDBPP-d_{15}	87.6	5.6	95.5	3.4	90.9	1.6	96.9	3.4	82.2	1.3	94.5	3.3	94.4	2.9
TBP-d_{27}	92.4	5.1	92.8	3.3	97.1	1.2	95.6	2.4	92.5	2.0	98.1	4.2	94.0	2.4
$^{13}C_6$-TBEP	92.8	5.8	95.5	4.8	116.4	3.3	91.4	1.4	91.4	2.8	102.0	6.4	98.6	2.9
$^{13}C_{18}$-T4iPPhP	95.9	3.6	87.7	5.2	70.9	1.6	60.2	10.5	59.4	2.4	94.4	5.0	90.8	4.8
TEHP-d_{51}	38.0	6.4	36.0	12.0	39.8	6.2	15.4	18.3	15.5	14.0	38.1	9.9	37.2	5.3

Spiked at 5 ng/g; surrogate standards were added at 5 ng/g (n = 5)

N/A: Detected at a relatively high concentration in the unspiked sample.

表 5 TD-1～TD-13 試料における添加回収試験結果（つづき）

Compound	TD-8		TD-9		TD-10		TD-11		TD-12		TD-13	
	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%
TEP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TCEP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TPrP	107.8	1.3	103.8	1.4	114.2	2.9	113.4	4.5	104.6	2.7	104.8	1.3
TCPP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TDCPP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	110.7	1.6	N/A	N/A	N/A	N/A
TPhP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TDBPP	110.3	1.4	102.5	3.1	106.3	3.9	105.9	2.1	104.4	4.3	118.2	2.8
TBP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
TBEP	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
ToTP	88.9	5.2	100.9	1.6	88.3	7.0	84.5	1.5	100.3	4.4	71.6	3.1
TmTP	93.9	4.9	118.8	0.8	95.7	7.0	95.6	3.1	119.9	9.1	72.5	16.9
TpTP	97.4	3.6	115.4	2.2	89.4	9.4	82.6	6.8	115.6	5.4	70.6	5.9
EHDPhP	94.5	2.5	94.8	5.7	75.6	9.2	72.7	1.6	93.1	8.5	71.1	8.1
T35DMPhP	117.9	4.2	102.1	4.8	109.4	6.2	118.6	2.3	109.4	2.5	90.9	3.1
T2iPPhP	89.0	5.3	97.3	4.0	102.3	3.7	118.3	0.8	87.2	4.4	72.4	2.1
T3iPPhP	83.7	8.3	98.4	4.3	102.5	4.5	108.9	4.8	90.5	2.9	100.8	3.5
T4iPPhP	105.4	3.7	103.1	2.8	103.9	1.6	106.5	3.8	104.7	5.8	101.9	2.1
TEHP	66.8	6.8	79.5	8.5	113.8	6.8	115.1	5.3	86.5	8.8	91.4	2.1

Surrogate	TD-8		TD-9		TD-10		TD-11		TD-12		TD-13	
	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)	RSD%
TEP-d_{15}	71.7	7.0	33.0	4.6	56.4	4.7	48.4	10.3	45.4	16.2	55.6	16.7
TPrP-d_{21}	94.9	3.9	71.3	5.2	79.2	1.6	83.1	2.8	80.3	2.1	84.5	4.2
TCEP-d_{12}	50.1	3.6	44.0	4.3	64.1	3.5	61.7	9.8	68.1	5.2	59.6	20.9
TDCPP-d_{15}	84.5	3.3	89.9	1.5	88.5	4.3	90.1	2.1	90.1	1.4	84.5	2.4
$^{13}C_{18}$-TPhP	93.2	2.8	96.0	0.6	90.3	3.1	89.5	2.1	92.8	0.9	93.1	3.0
TDBPP-d_{15}	83.8	4.1	93.8	2.6	94.9	5.6	94.1	3.1	90.8	2.1	74.9	2.7
TBP-d_{27}	99.0	3.1	92.6	1.9	94.7	5.4	93.6	2.0	93.7	3.1	96.0	1.4
$^{13}C_{6}$-TBEP	93.7	3.9	98.1	2.0	95.6	5.4	99.4	2.0	97.0	3.2	118.6	2.3
$^{13}C_{18}$-T4iPPhP	51.4	3.8	92.2	1.0	51.6	5.4	50.2	4.3	85.9	2.5	75.0	1.8
TEHP-d_{51}	11.1	11.5	39.1	2.2	27.5	11.9	21.9	6.3	33.0	5.1	48.8	3.0

Spiked at 5 ng/g; surrogate standards were added at 5 ng/g (n = 5)

N/A: Detected at a relatively high concentration in the unspiked sample.

表 6 TD-14 試料における添加回収試験結果

Compound	TD-14（LLE）		TD-14 （SPE）	
	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)%	RSD%
TEP	95.4	1.1	94.2	2.4
TCEP	92.6	6.8	91.4	2.2
TPrP	102.1	1.6	106.5	0.9
TCPP	99.4	1.9	112.4	3.7
TDCPP	99.8	1.4	104.5	2.3
TPhP	97.7	2.2	101.6	2.4
TDBPP	97.5	2.2	101.8	1.8
TBP	98.9	1.5	99.8	2.5
TBEP	99.6	1.4	102.3	2.5
T*o* TP	96.1	2.2	95.4	0.8
T*m* TP	91.8	2.5	92.0	2.7
T*p* TP	90.6	2.6	91.3	3.5
EHDPhP	93.4	3.0	91.4	1.4
T35DMPhP	96.7	1.1	102.1	2.5
T2iPPhP	100.9	1.2	104.4	1.9
T3iPPhP	100.9	3.6	102.7	5.2
T4iPPhP	101.8	4.6	104.6	3.6
TEHP	105.8	3.0	110.8	1.7
Surrogate	TD-14（LLE）		TD-14 （SPE）	
	Recovery (%)	RSD%	Recovery (%)%	RSD%
TEP-d_{15}	109.9	7.8	93.1	3.7
TPrP-d_{21}	104.7	1.6	82.4	2.2
TCEP-d_{12}	117.2	7.9	64.9	6.2
TDCPP-d_{15}	99.8	3.2	85.9	2.7
$^{13}C_{18}$-TPhP	101.8	2.6	94.0	2.9
TDBPP-d_{15}	95.3	2.5	90.9	1.9
TBP-d_{27}	102.8	2.4	89.6	2.8
$^{13}C_6$-TBEP	93.3	3.6	94.4	2.2
$^{13}C_{18}$-T4iPPhP	80.2	3.1	77.8	2.4
TEHP-d_{51}	82.2	4.6	80.1	3.8

Spiked at 5 ng/mL; surrogate standards were added at 5 ng/mL (n = 5)

LLE: Liquid-Liquid Extraction

SPE: Solid Phase Extraction

表 7 OPFRs の検出下限値

Compound	TD-1 to 13	TD-14(SPE)
TEP	18.7	0.0904
TCEP	61.8	0.0266
TPrP	0.0126	0.00284
TCPP	63.2	0.00541
TDCPP	3.92	0.0159
TPhP	9.32	0.0368
TDBPP	0.0591	0.00254
TBP	20.1	0.0130
TBEP	6.79	0.0245
ToTP	0.0594	0.00755
TmTP	0.0592	0.00620
TpTP	0.0657	0.00379
EHDPhP	1.30	0.00784
T35DMPhP	0.0116	0.000120
T2iPPhP	0.541	0.000557
T3iPPhP	0.00804	0.000613
T4iPPhP	0.0136	0.0244
TEHP	1.05	0.000465

ng/g(TD-14, ng/mL), calculated as the concentration in the sample

表 8 検出下限値相当濃度における OPFRs 摂取量の試算

Compounds	Intake*[1] (mg/kg bw/day)	TDI ratio (%)	TDI (mg/kg/day)
TEP	0.000746	0.075	1.000
TCEP	0.00246	11	0.022
TCPP	0.00252	7.0	0.036
TDCPP	0.000156	1.0	0.0153
TPhP	0.000371	0.23	0.161
TBP	0.000798	8.9	0.009
TBEP	0.000270	1.8	0.015
ToTP	0.00000240	0.048	0.005
TmTP	0.00000239	0.048	0.005
TpTP	0.00000264	0.053	0.005
TEHP	0.0000419	0.042	0.1[*2]

*1 Calculated based on body weight of 50 kg and daily intakes of 316.1 g (group1), 151.5 g (group2), 31.0 g (group3), 10.6 g (group4), 60.4 g (group5), 85.6 g (group6), 87.3 g (group7), 194.0 g (group8), 665.5 g (group9), 58.2 g (group10), 145.7 g (group11), 119.1 g (group12), 65.3 g (group13) and 250 g (group14)

*2 Provisional RfD

表 9 食品試料の分析結果

Compound	TD-1	TD-2	TD-3	TD-4	TD-5	TD-6	TD-7	TD-8	TD-9	TD-10	TD-11	TD-12	TD-13	salmon	mineral water
TEP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	24.8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TCEP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TPrP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TCPP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TDCPP	<LOD	<LOD	4.78	<LOD	<LOD	6.58	5.91	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4.55	<LOD	<LOD
TPhP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TDBPP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TBP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TBEP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ToTP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TmTP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TpTP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
EHDPhP	<LOD	<LOD	<LOD	1.39	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
T35DMPhP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
T2iPPhP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
T3iPPhP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
T4iPPhP	<LOD	<LOD	0.0190	0.0449	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.0139	<LOD	<LOD
TEHP	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

ng/g(mineral water: ng/mL), calculated as the concentration in the sample

表 10 推定摂取量の試算結果

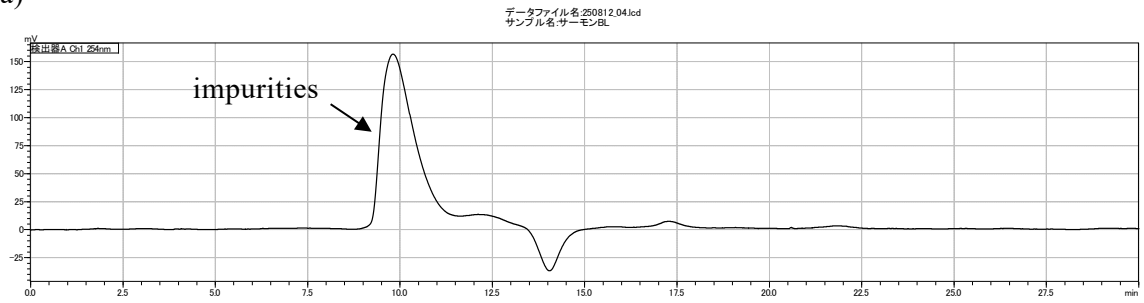
Compounds	Intake (ng/person/day)[*1]	Intake (mg/kg bw/day)[*2]	TDI ratio (%)
TEP	37659	0.0008	0.075
TCEP	122982	0.002	11
TPrP	26	0.0000005	-
TCPP	125784	0.003	7.0
TDCPP	8269	0.0002	1.1
TPhP	18554	0.0004	0.23
TDBPP	118	0.000002	-
TBP	39918	0.0008	8.9
TBEP	13522	0.0003	1.8
ToTP	120	0.000002	0.048
TmTP	119	0.000002	0.048
TpTP	132	0.000003	0.053
EHDPhP	2597	0.00005	-
T35DMPhP	23	0.0000005	-
T2iPPhP	1076	0.00002	-
T3iPPhP	16	0.0000003	-
T4iPPhP	34	0.0000007	-
TEHP	2095	0.00004	0.042[*3]

*1 Calculated based on daily intakes of
316.1 g (group1), 151.5 g (group2), 31.0 g (group3), 10.6 g (group4), 60.4 g (group5), 85.6 g (group6), 87.3 g (group7), 194.0 g (group8), 665.5 g (group9), 58.2 g (group10), 145.7 g (group11), 119.1 g (group12), 65.3 g (group13) and 250 g (group14)

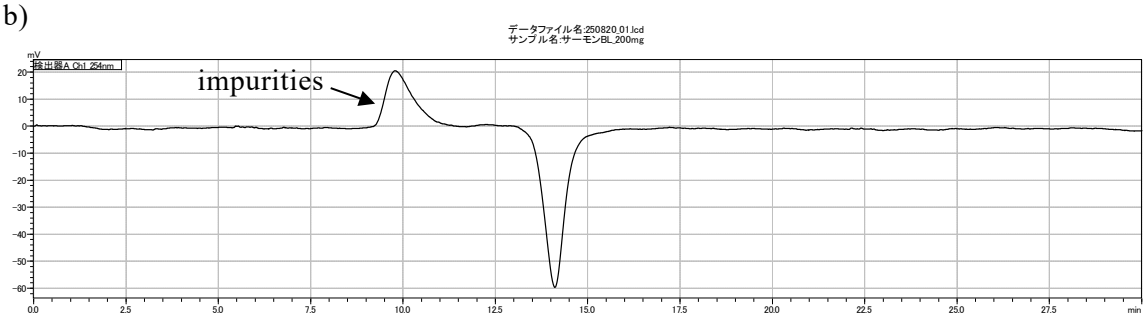
*2 Body weight of 50 kg

*3 Provisional RfD

a)



b)



c)

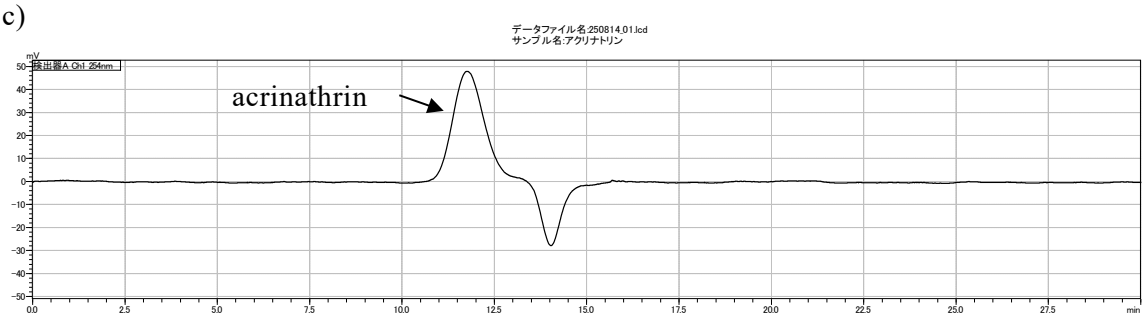


図 1　GPC 精製におけるクロマトグラム

a)サーモン抽出液　20 mL(試料 2 g 相当)

b)サーモン抽出液　2 mL(試料 0.2 g 相当)

c)アクリナトリン標準溶液(100　μg/mL)

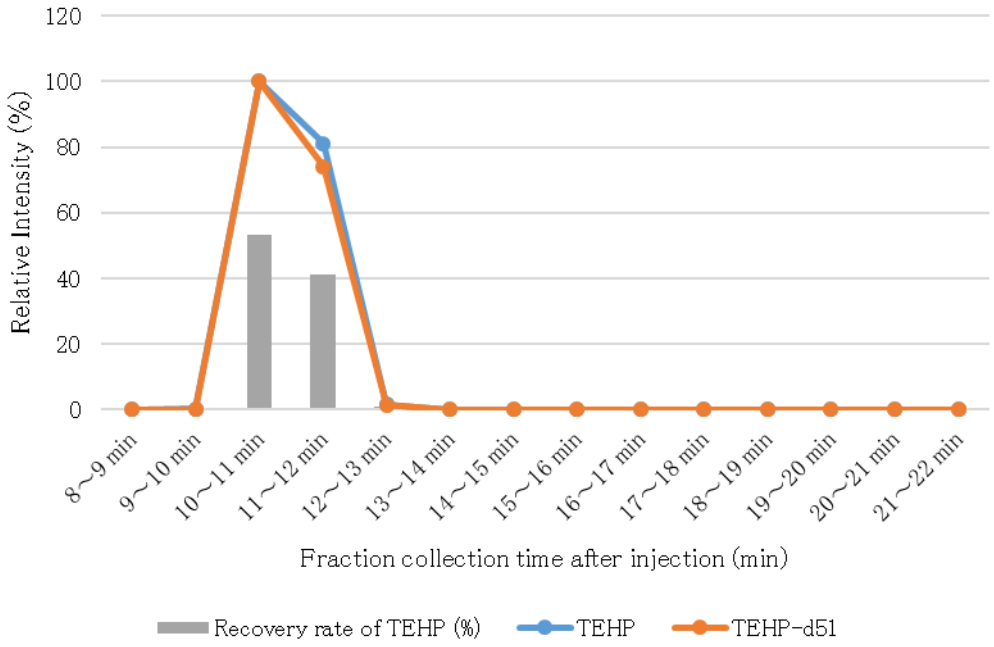


図 2 TEHP の溶出挙動

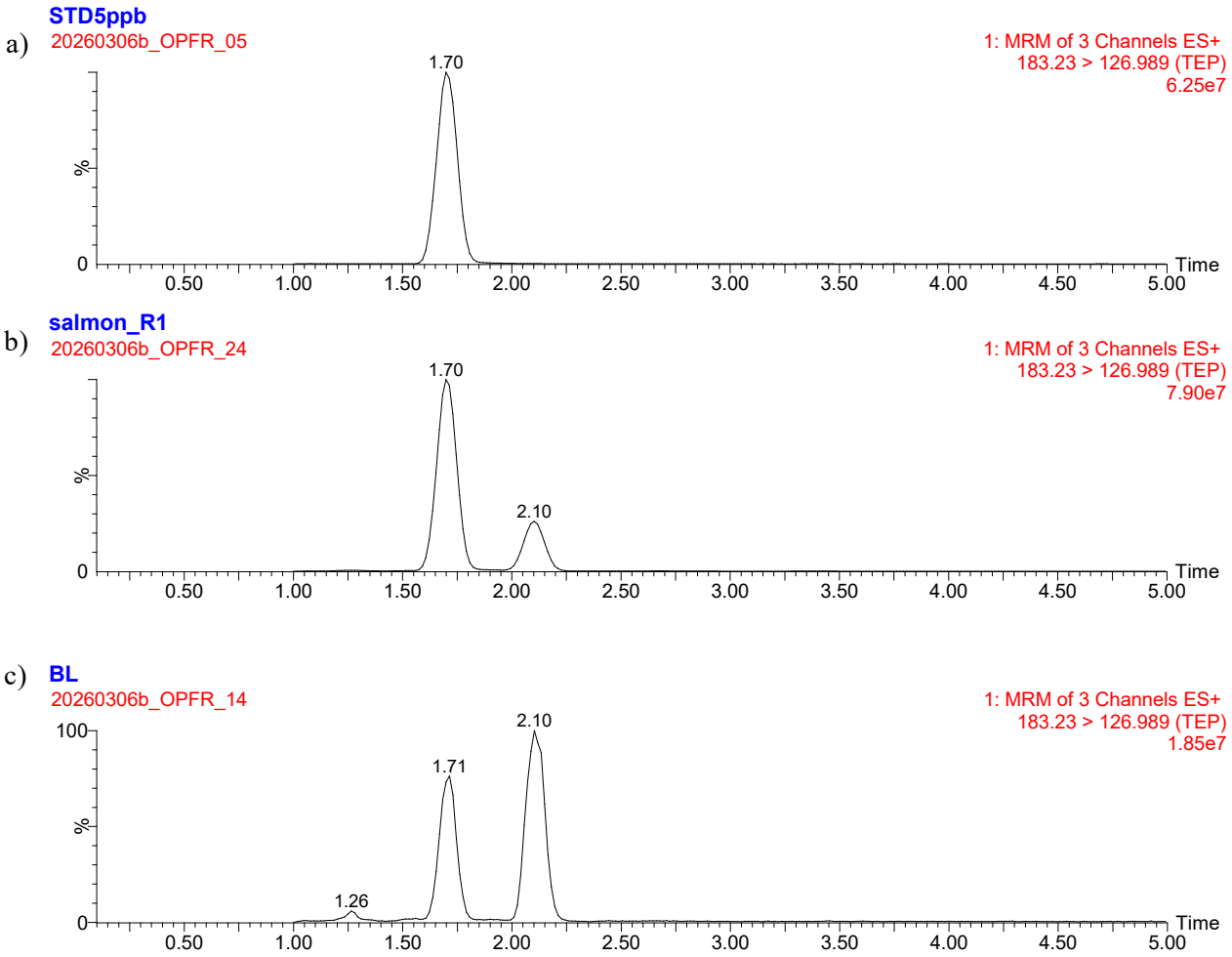


図 3 TEP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

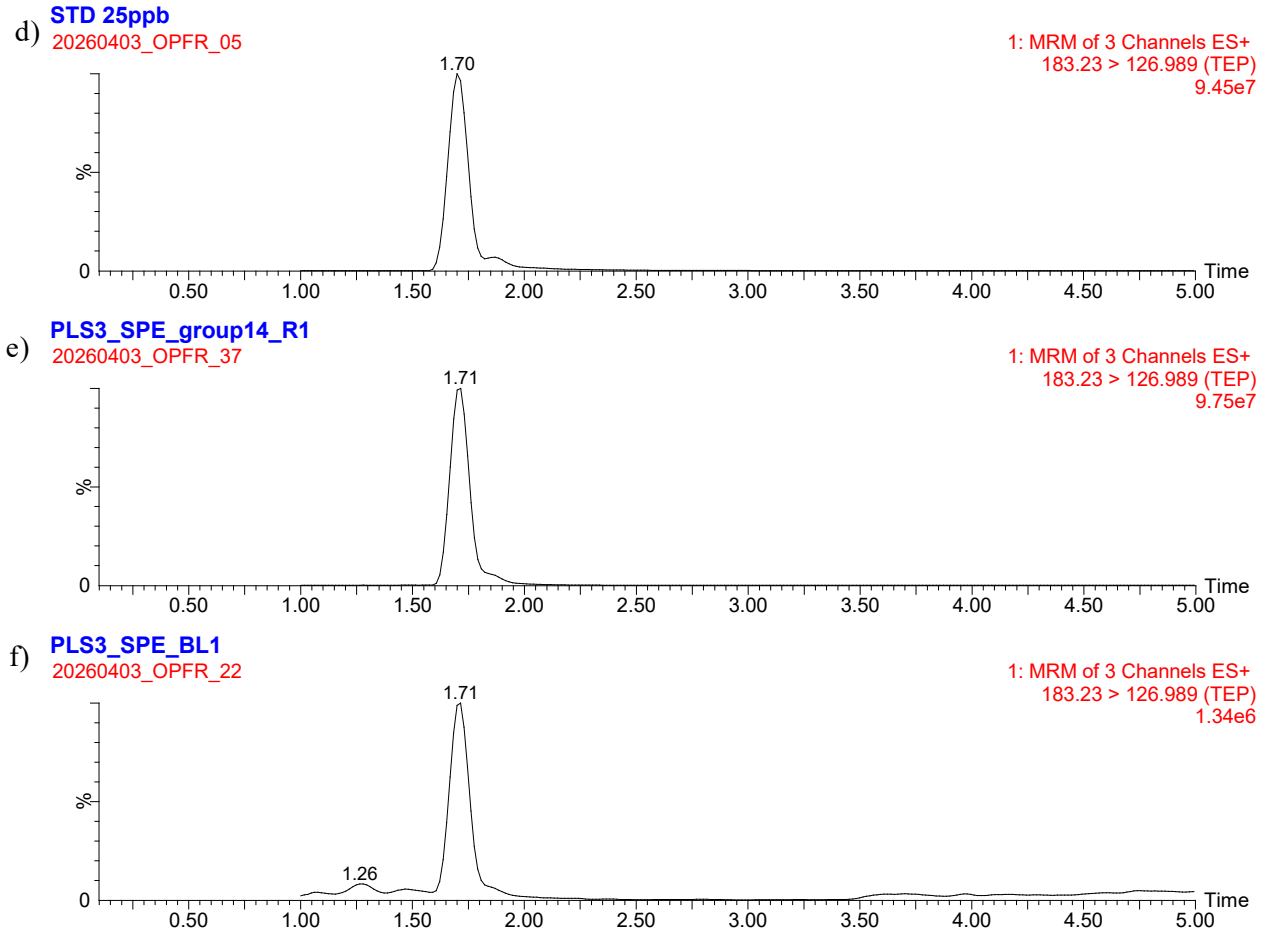


図 3 TEP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

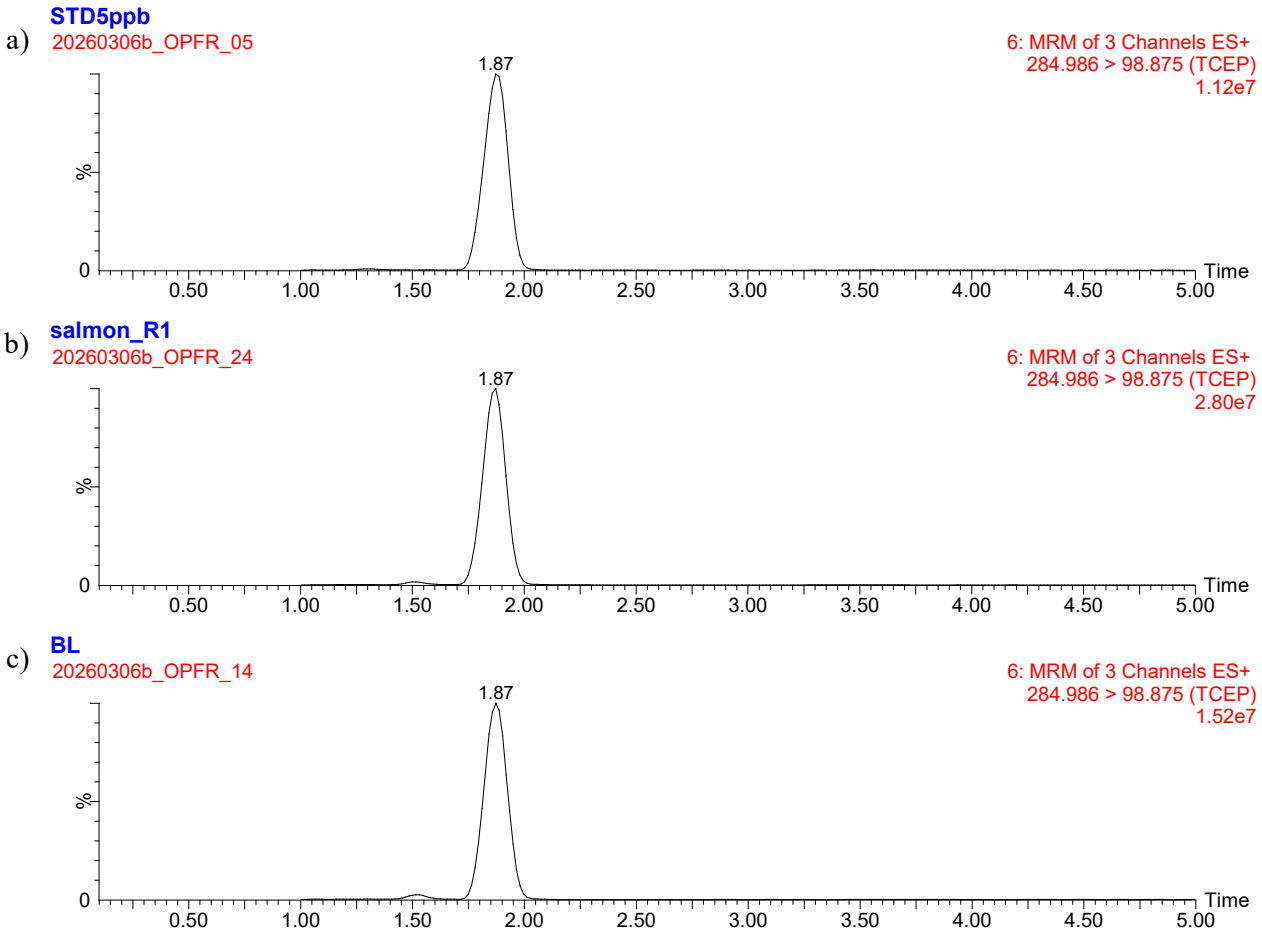


図 4 TCEP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

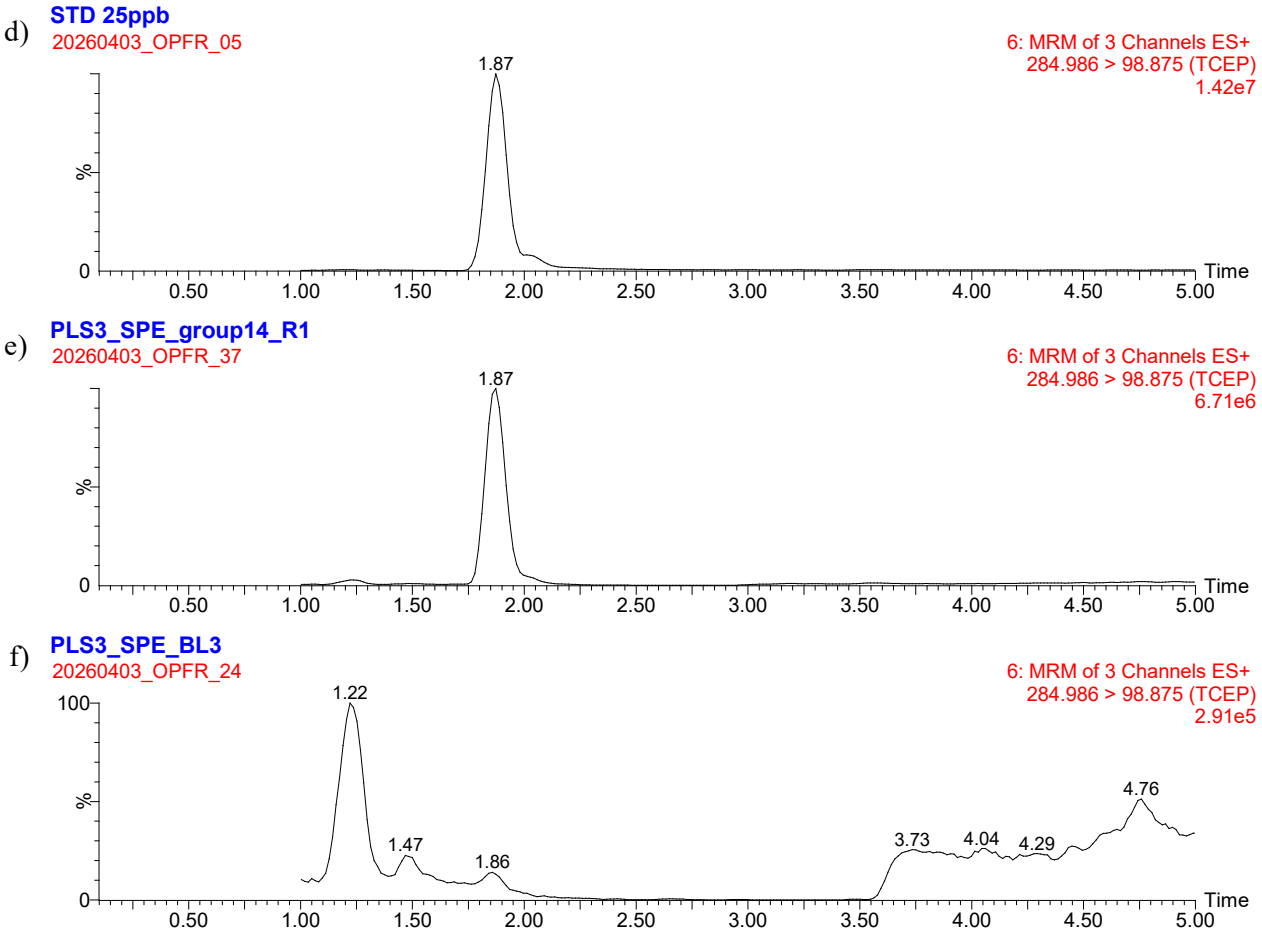


図 4 TCEP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

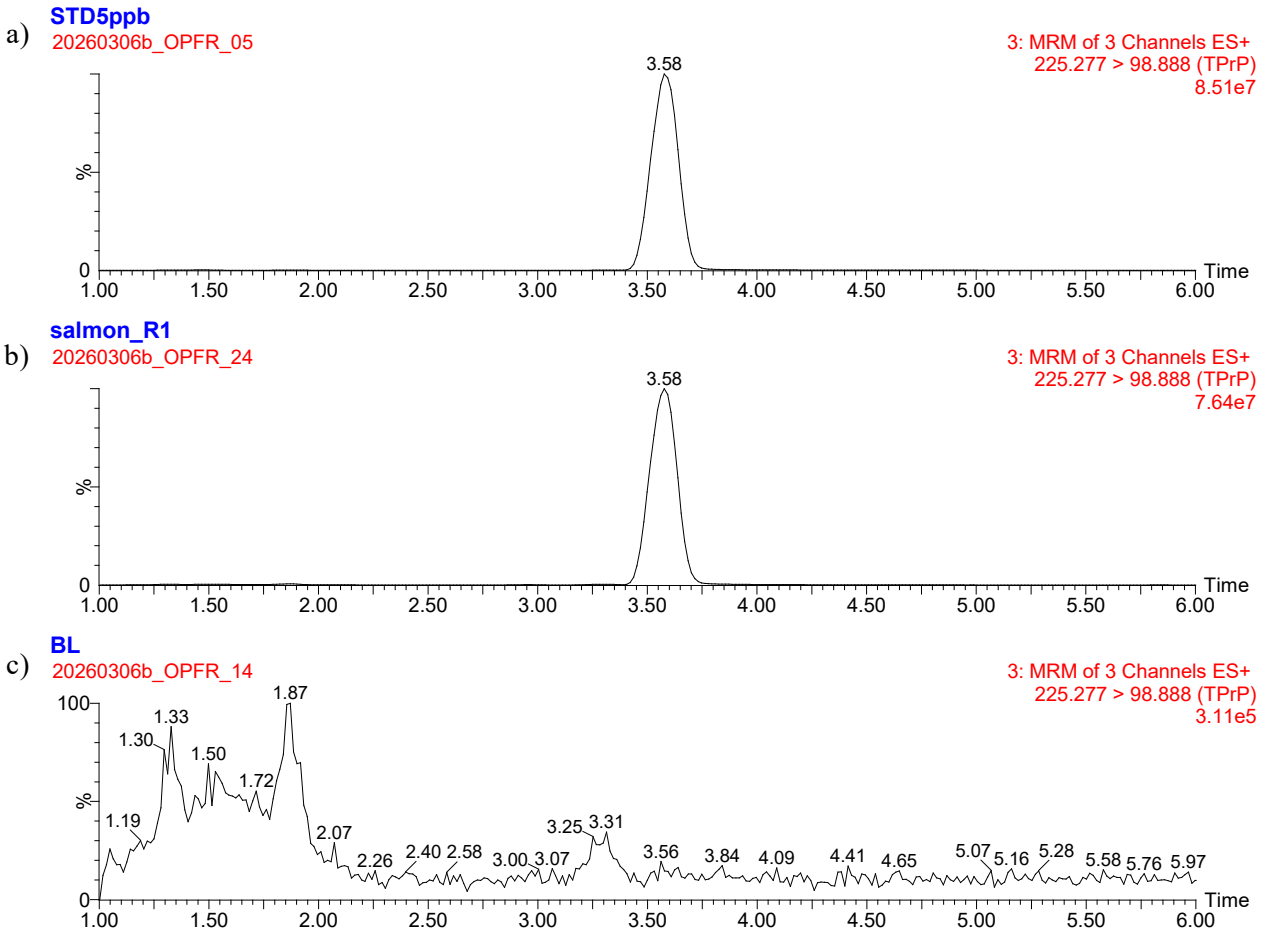


図 5 TPrP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

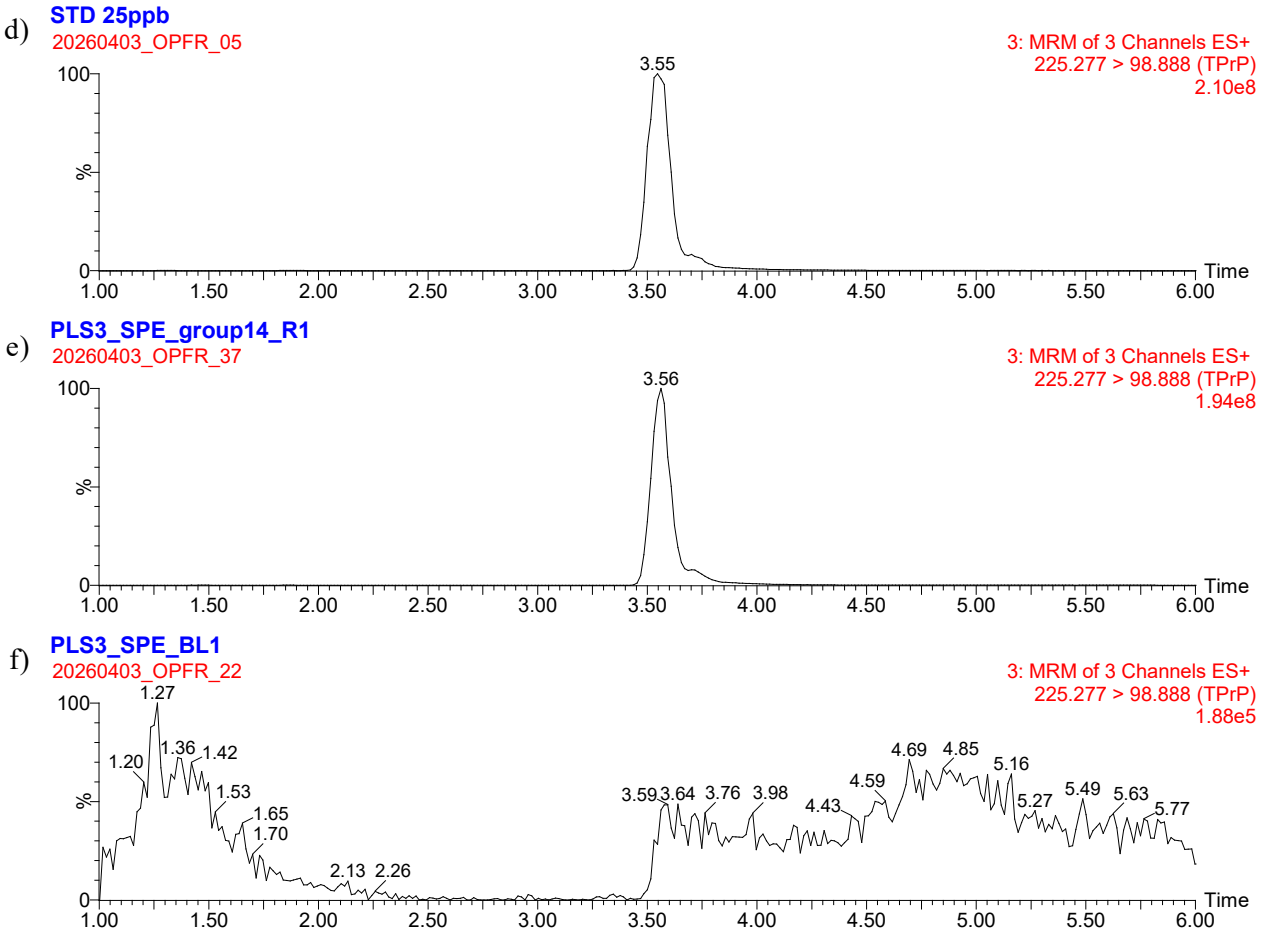


図 5 TPrP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

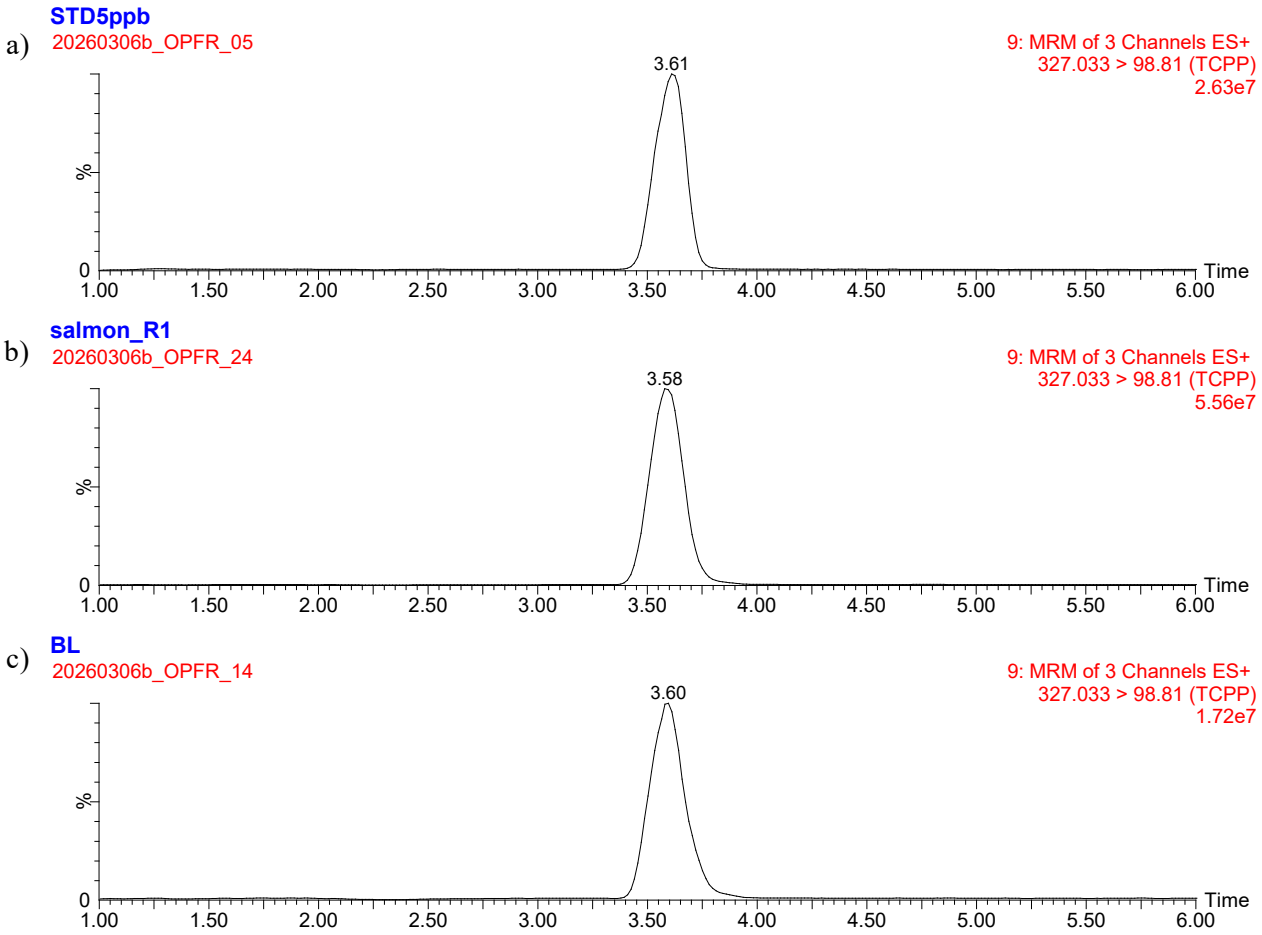


図 6 TCPP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

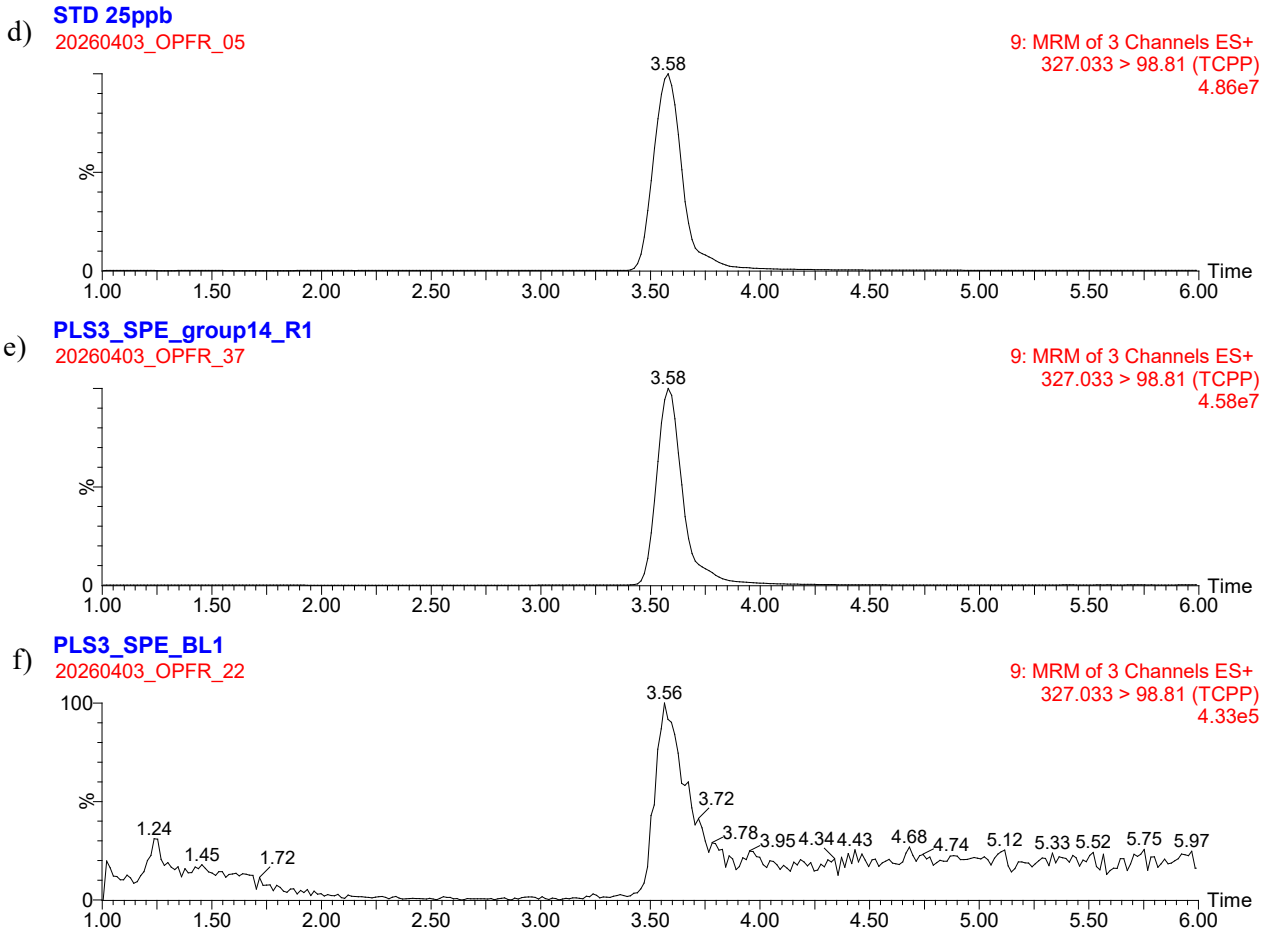


図 6 TCPP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

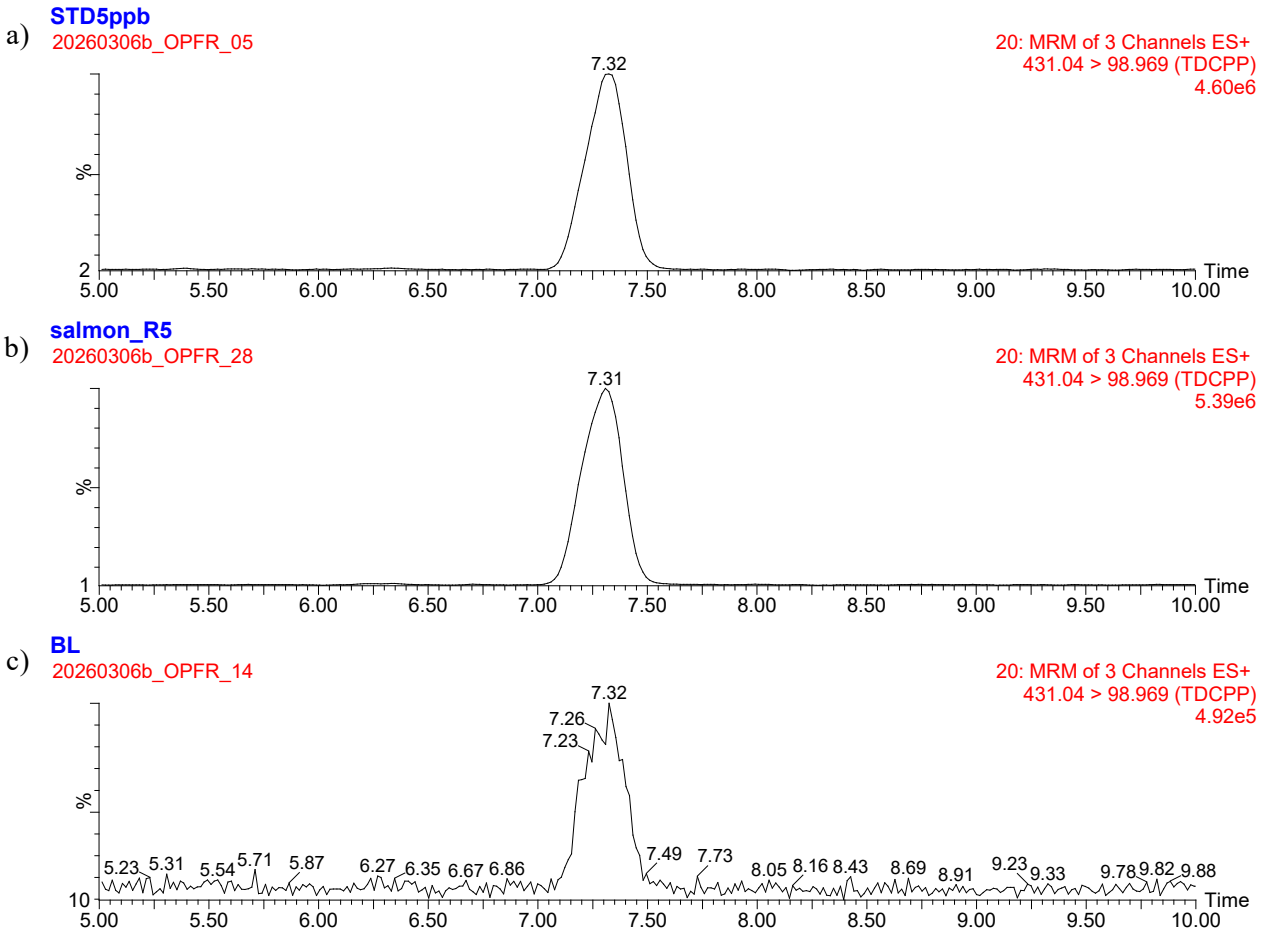


図 7 TDCPP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

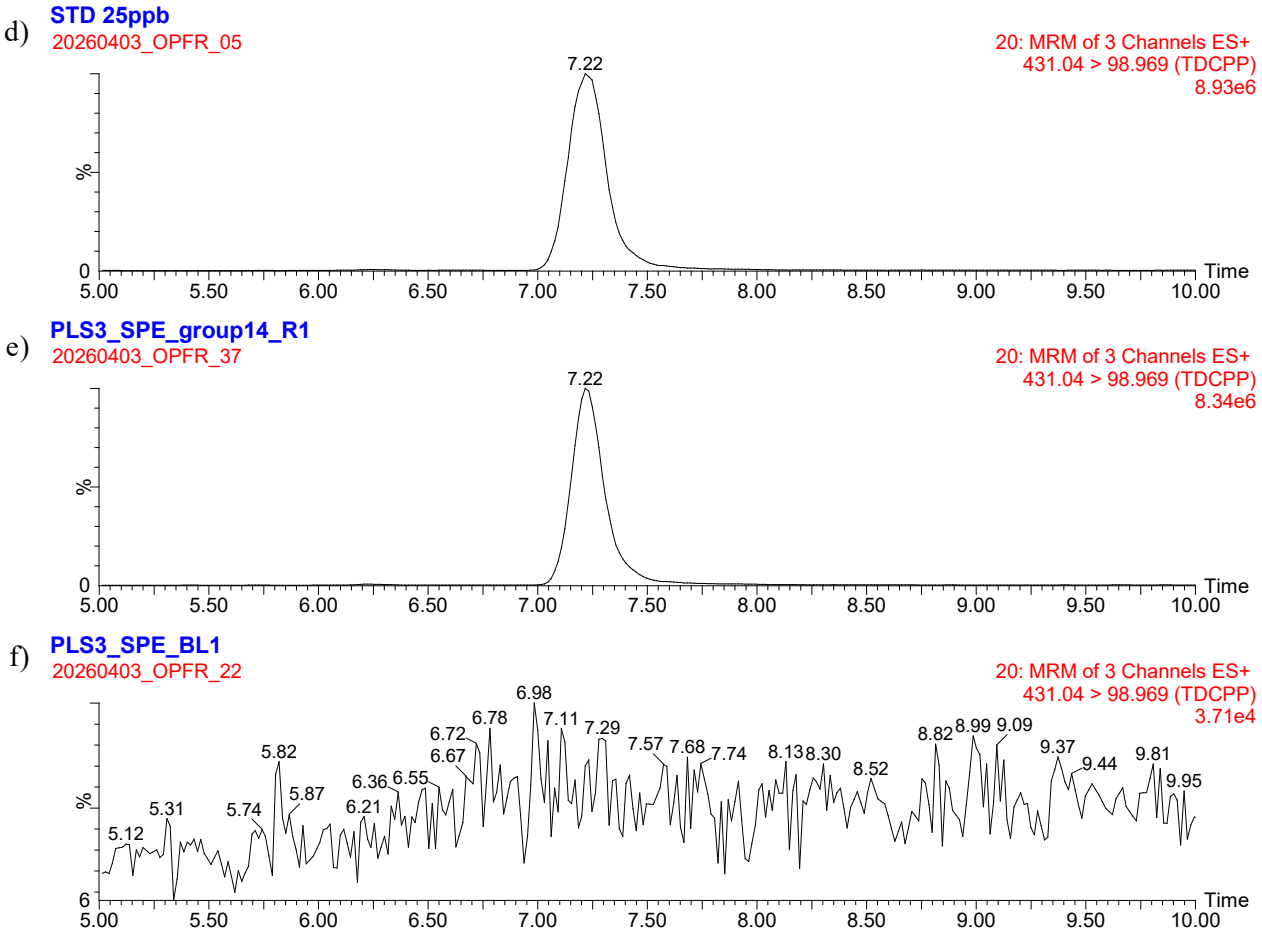


図 7 TDCPP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

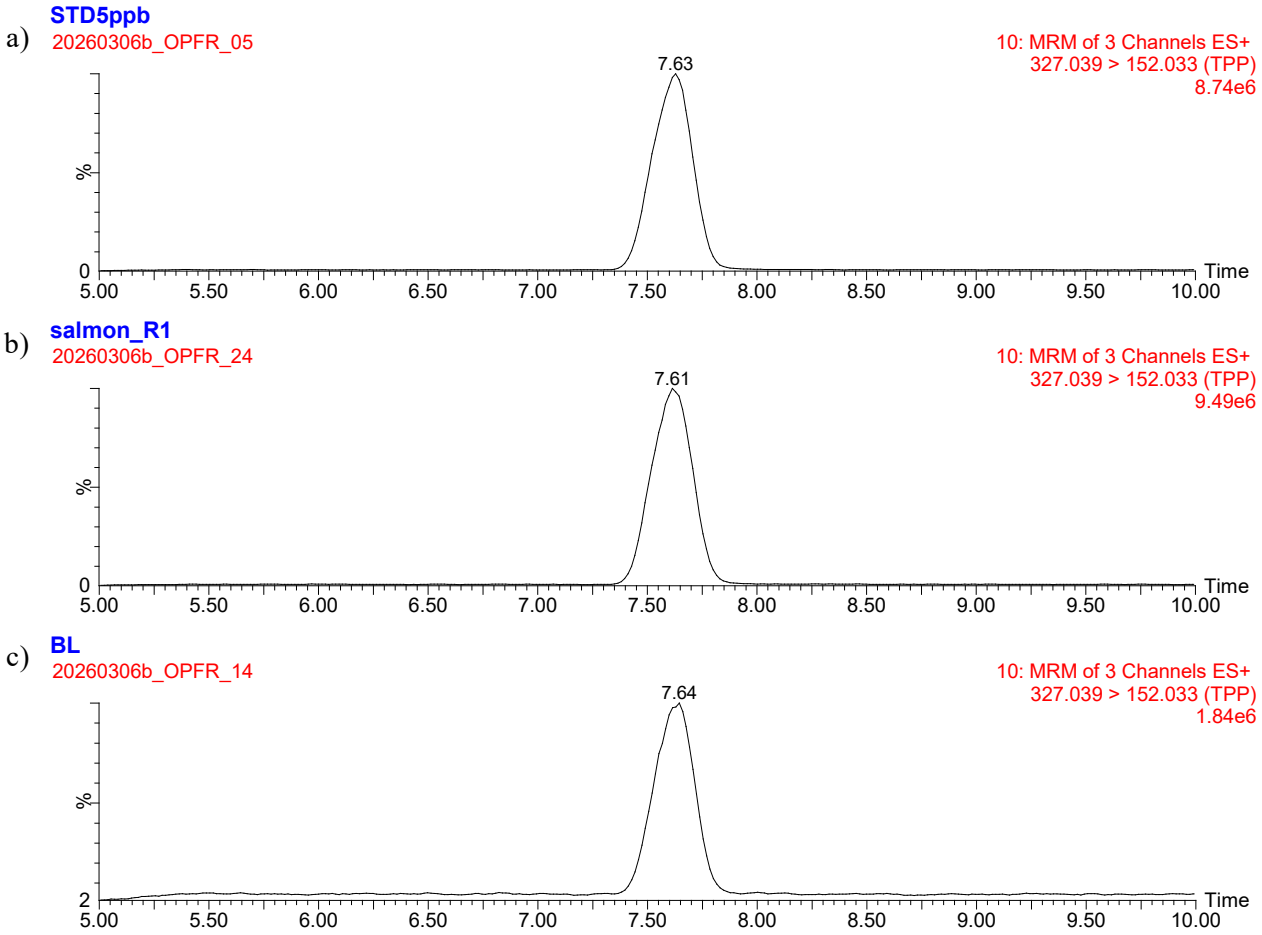


図 8 TPhP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

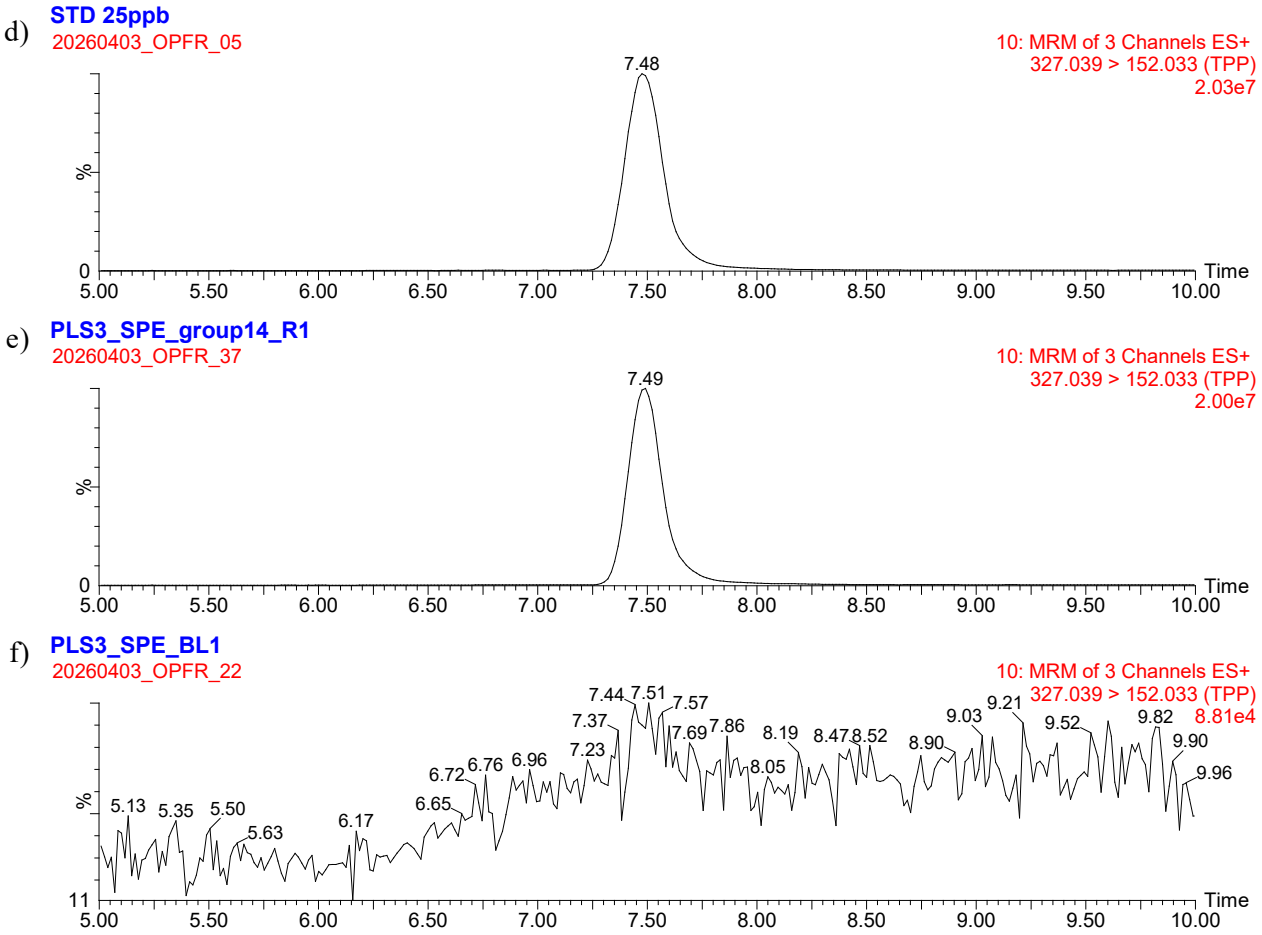


図 8 TPhP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

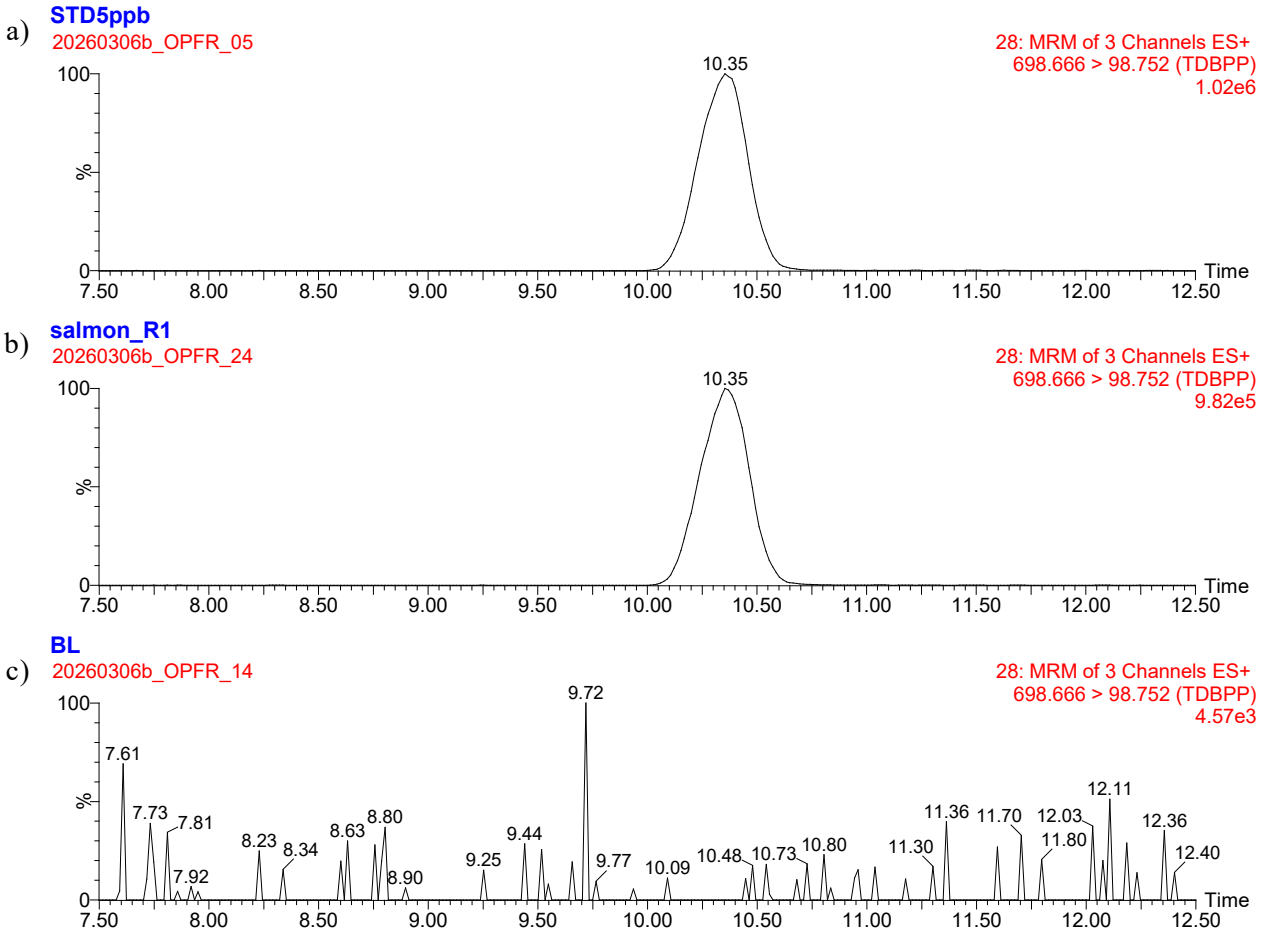


図 9 TDBPP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

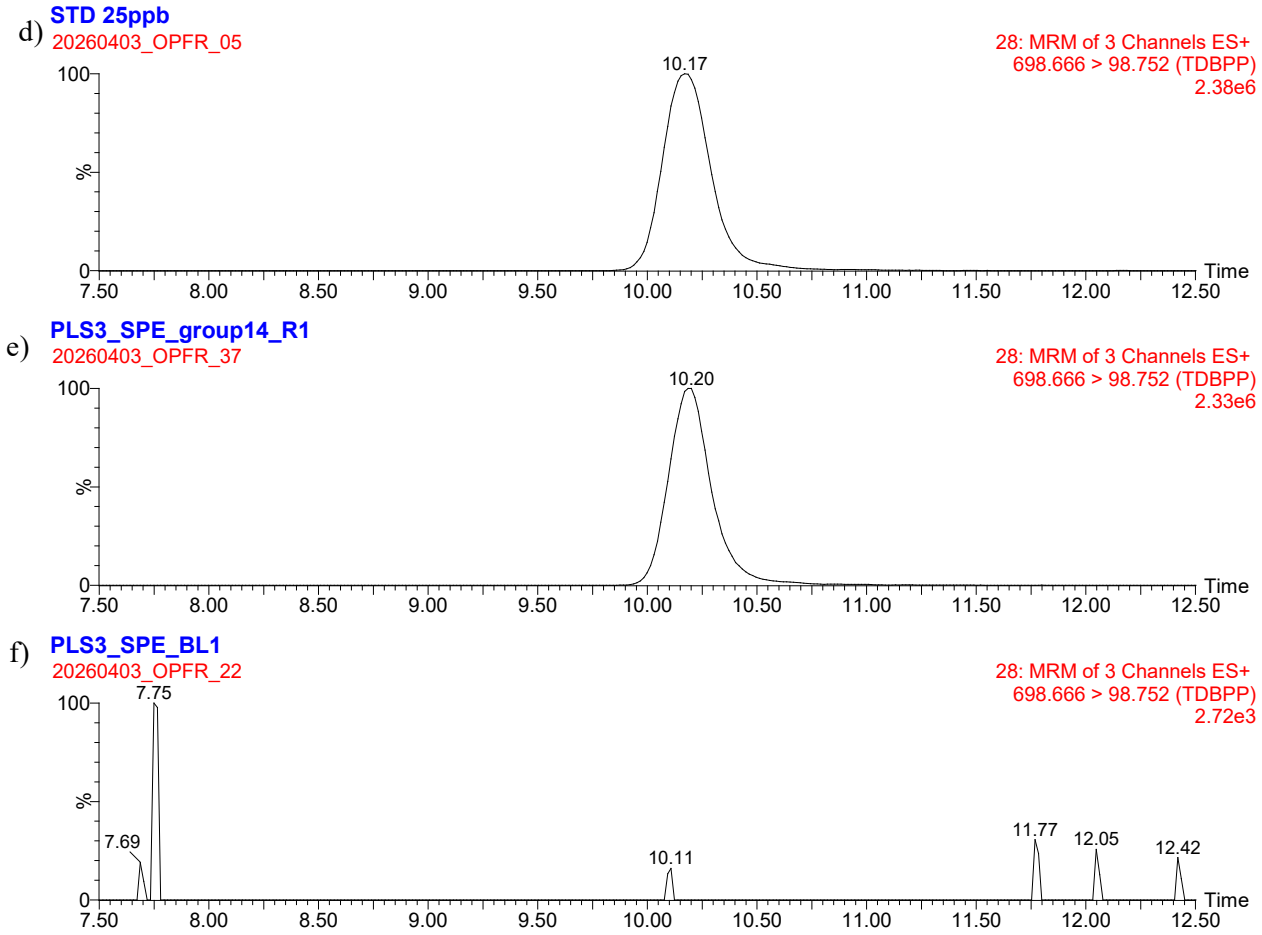


図 9 TDBPP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

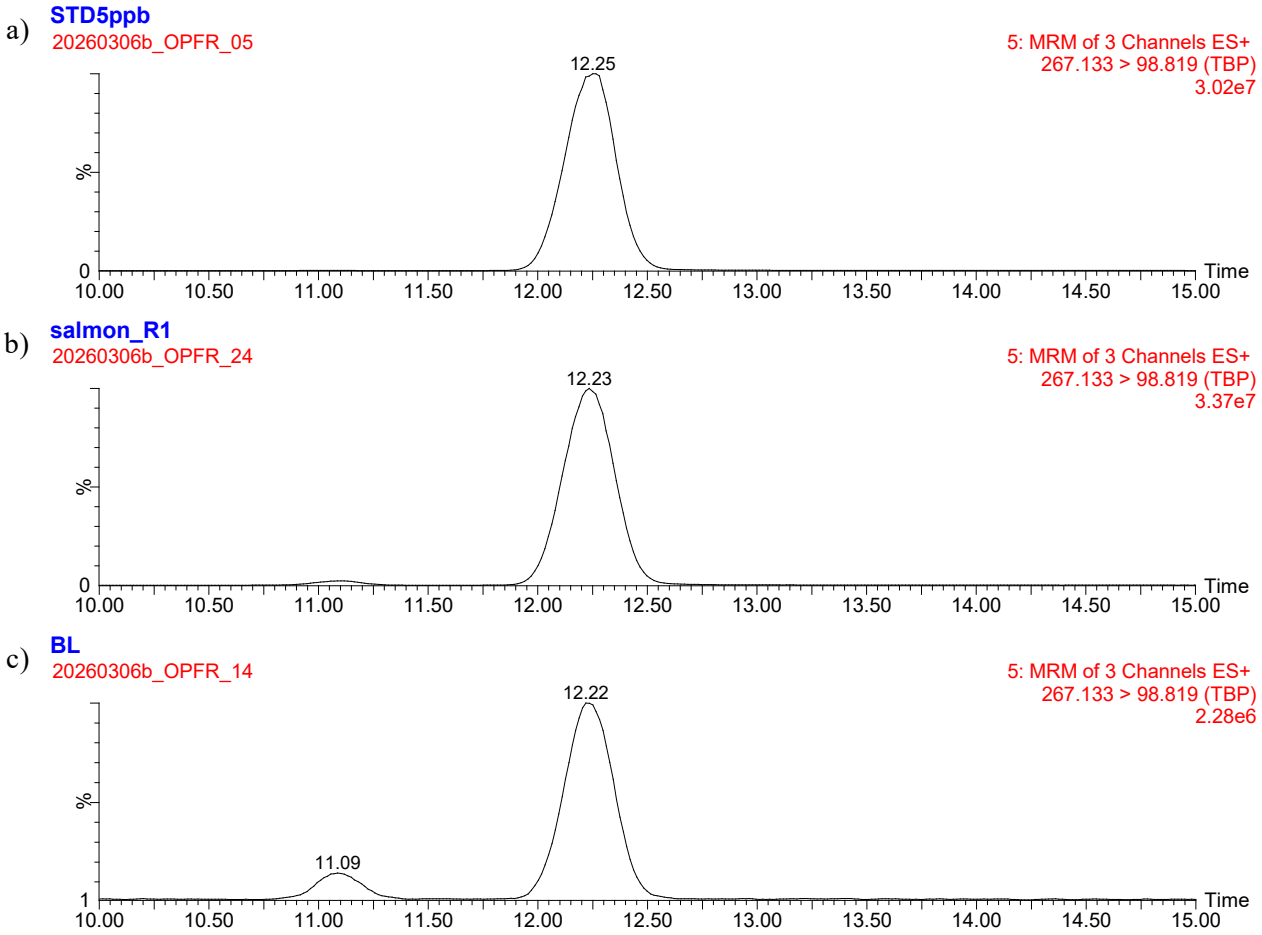


図 10 TBP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

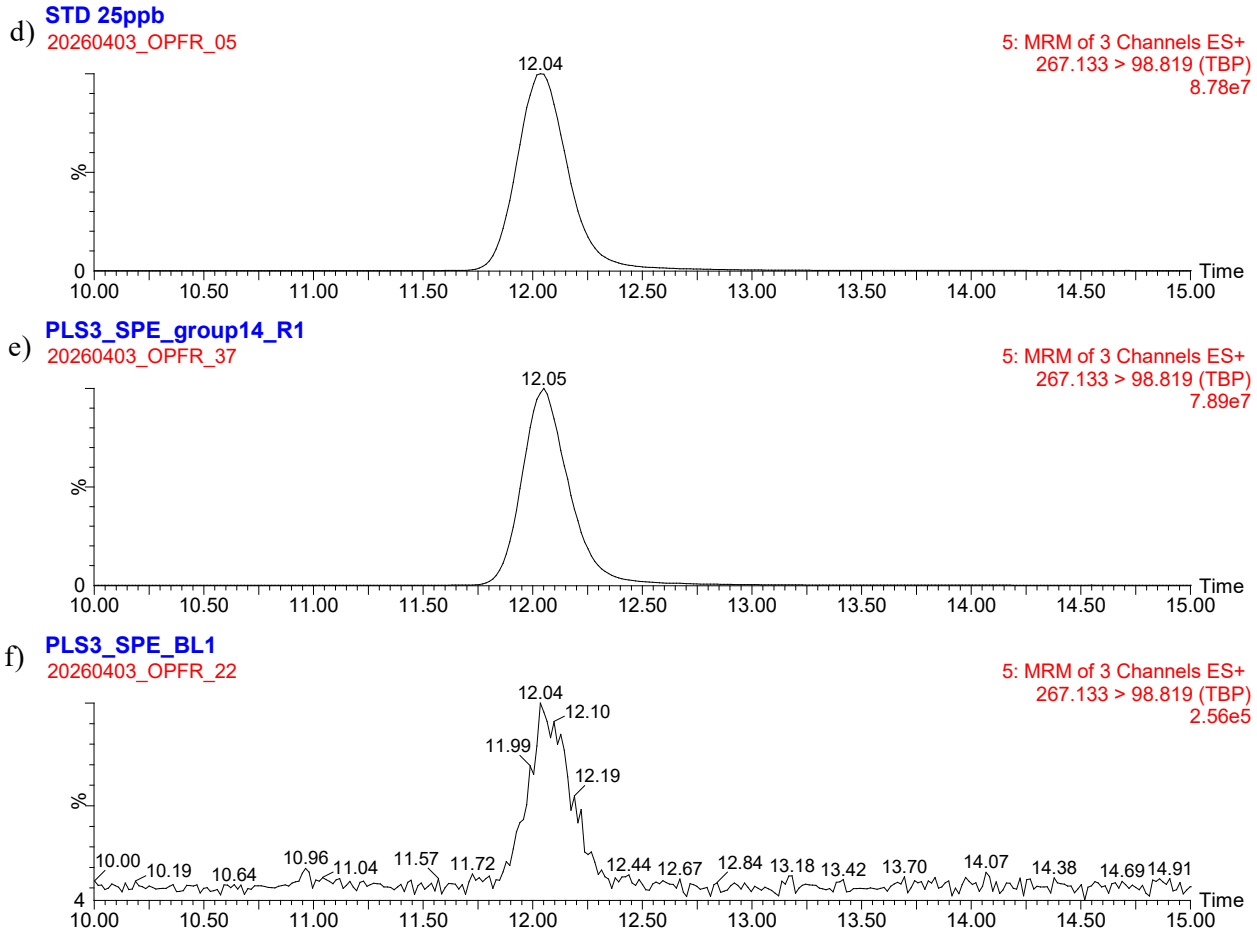


図 10 TBP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

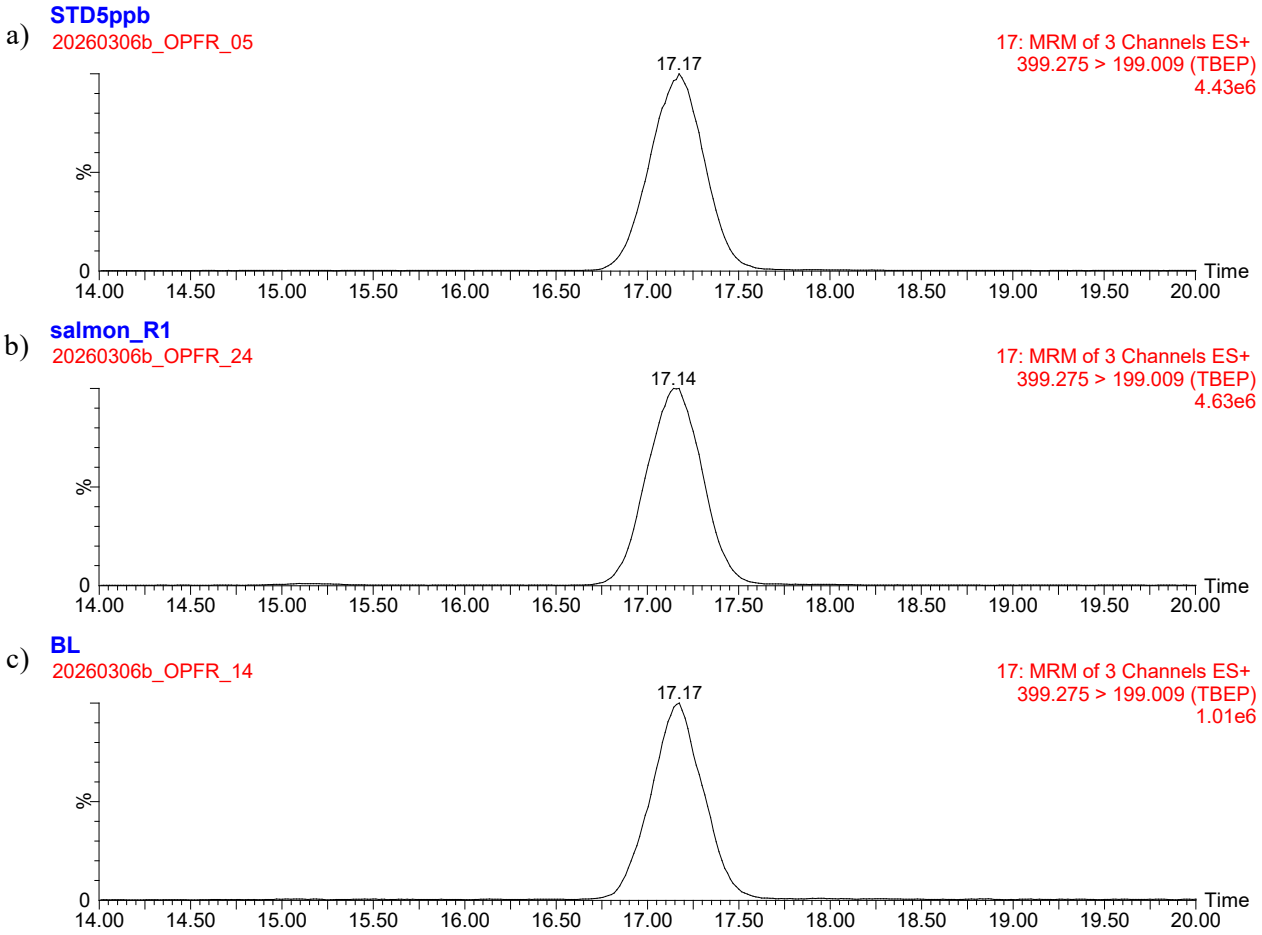


図 11 TBEP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

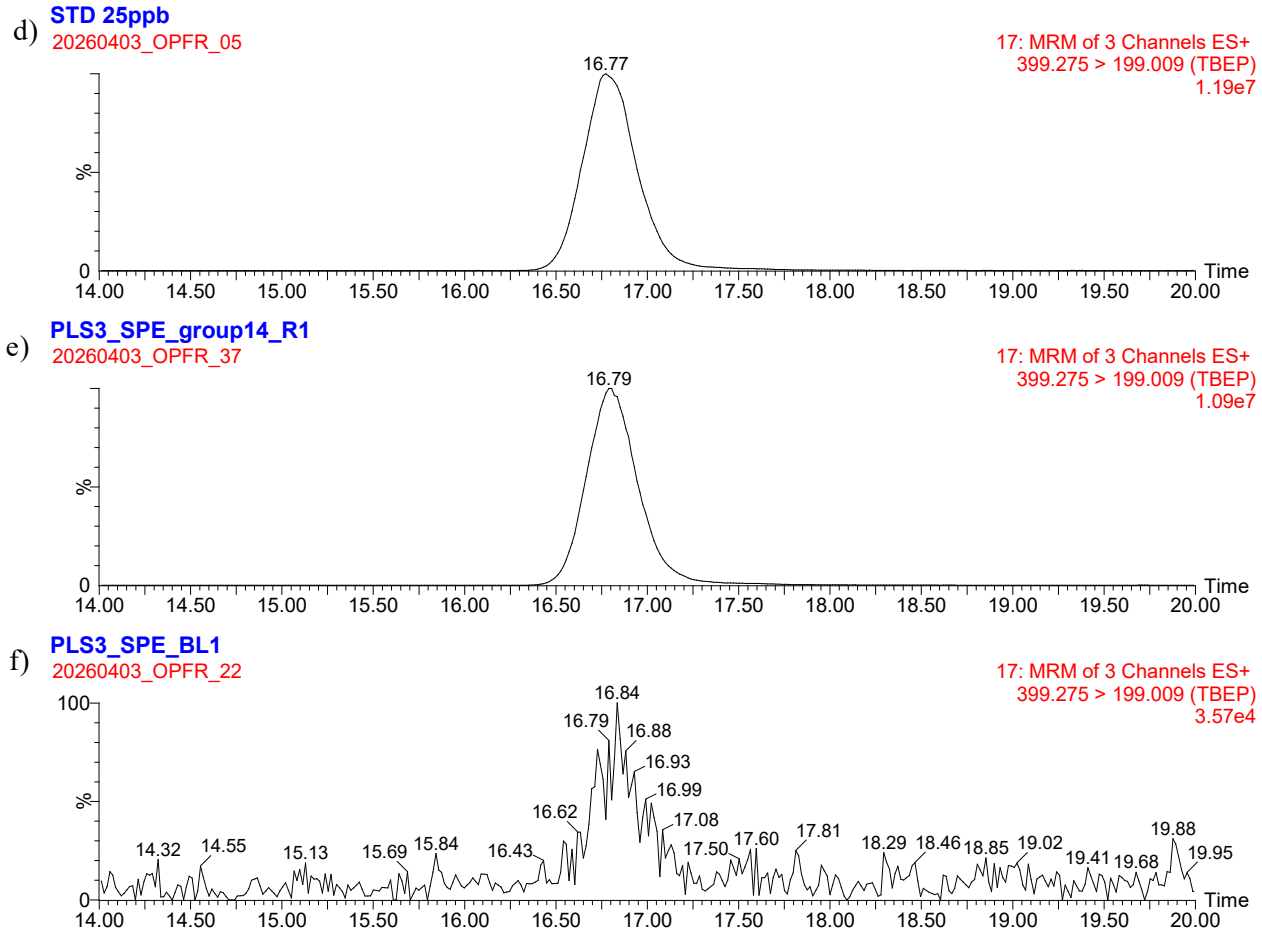


図 11 TBEP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

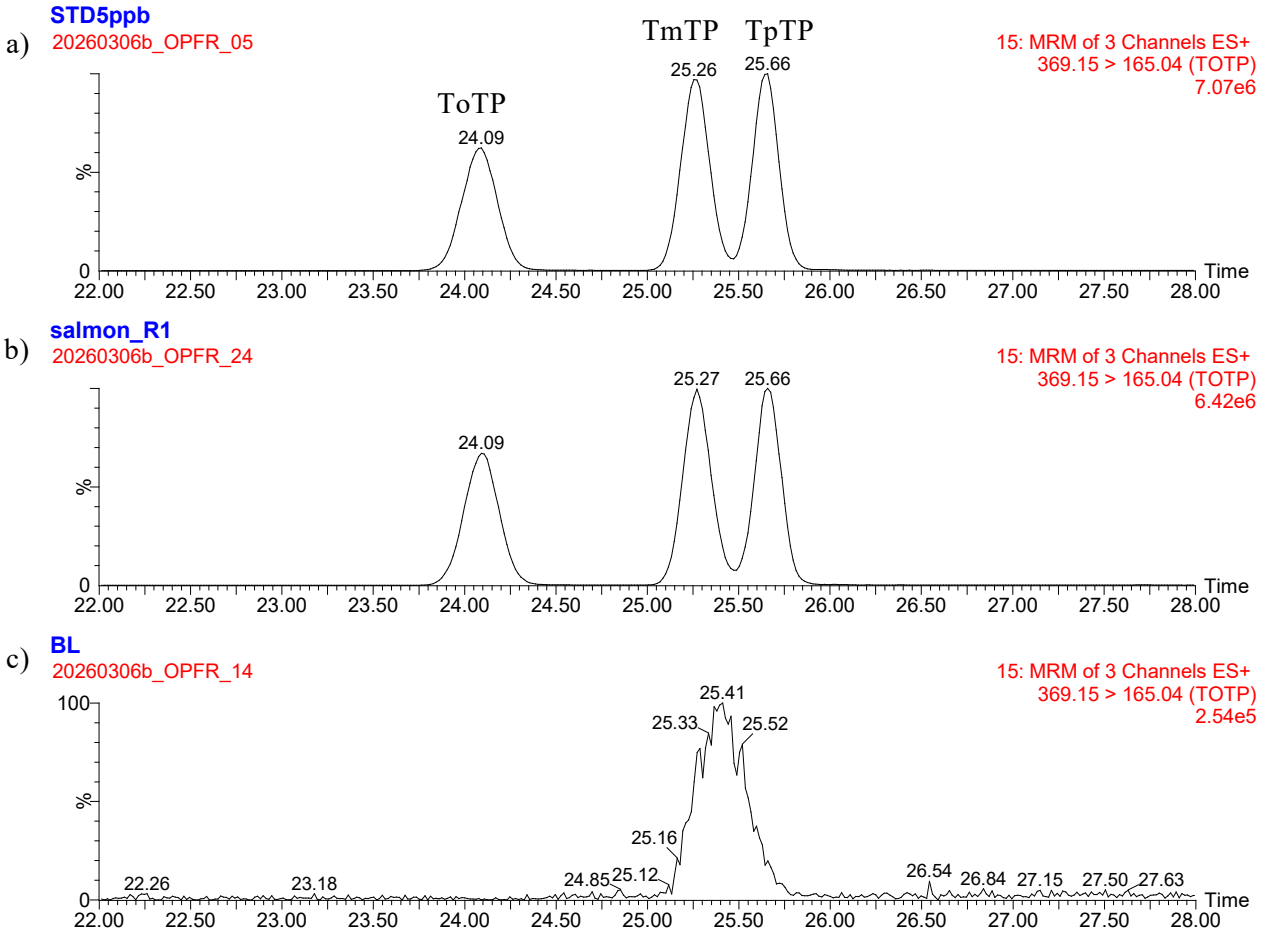


図 12 ToTP、TmTP、TpTP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

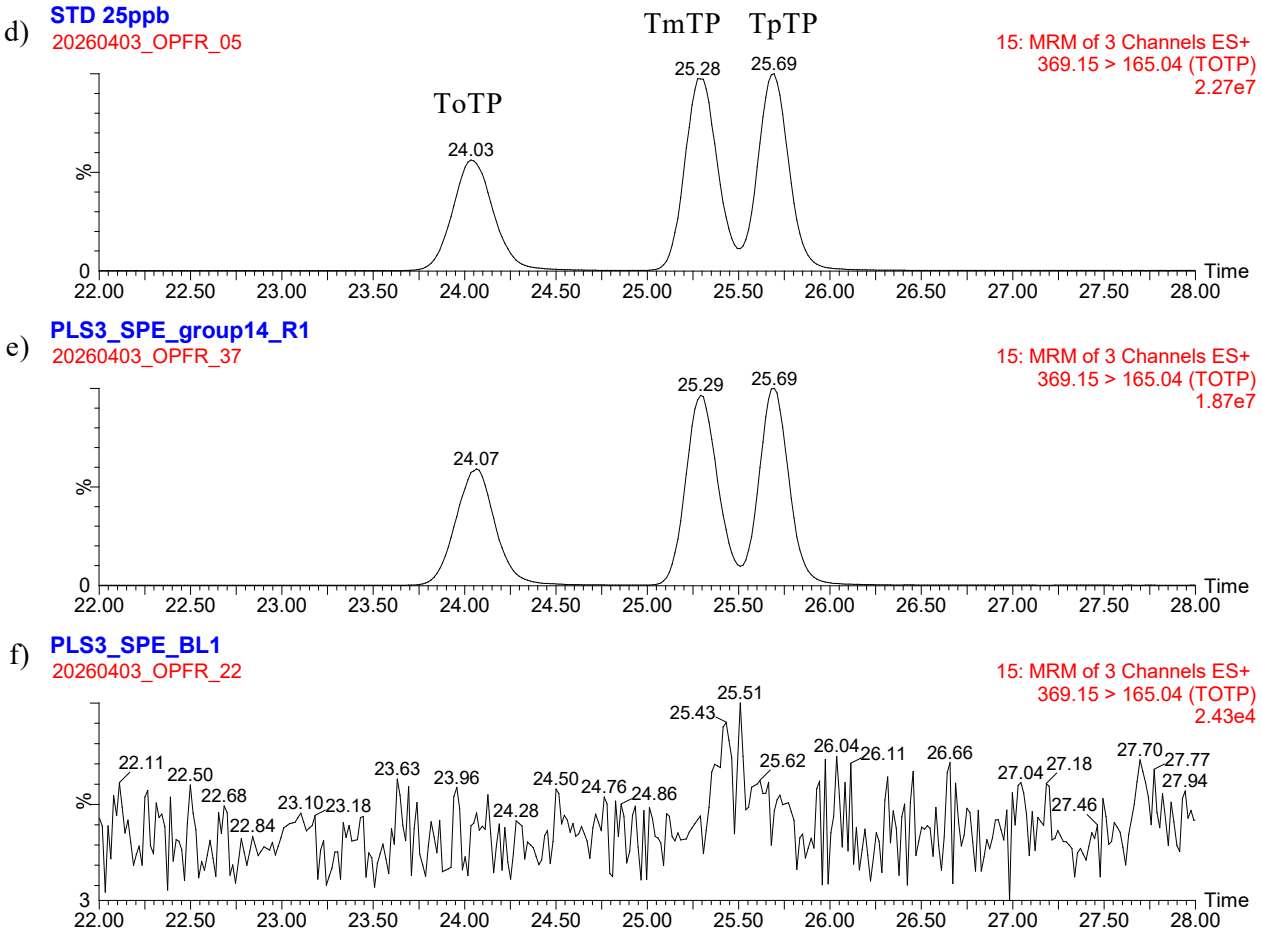


図 12 ToTP、TmTP、TpTP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

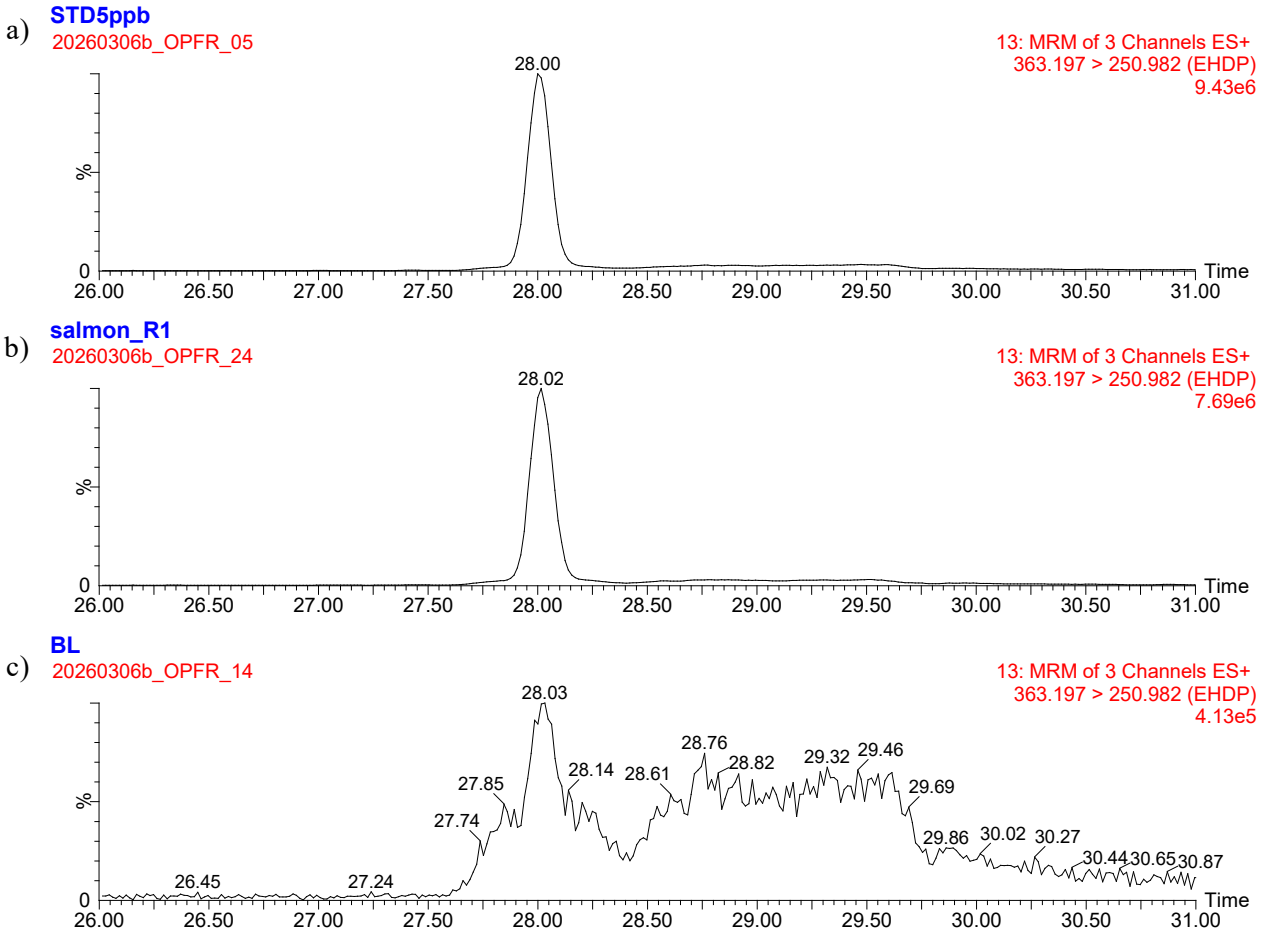


図 13 EHDPhP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

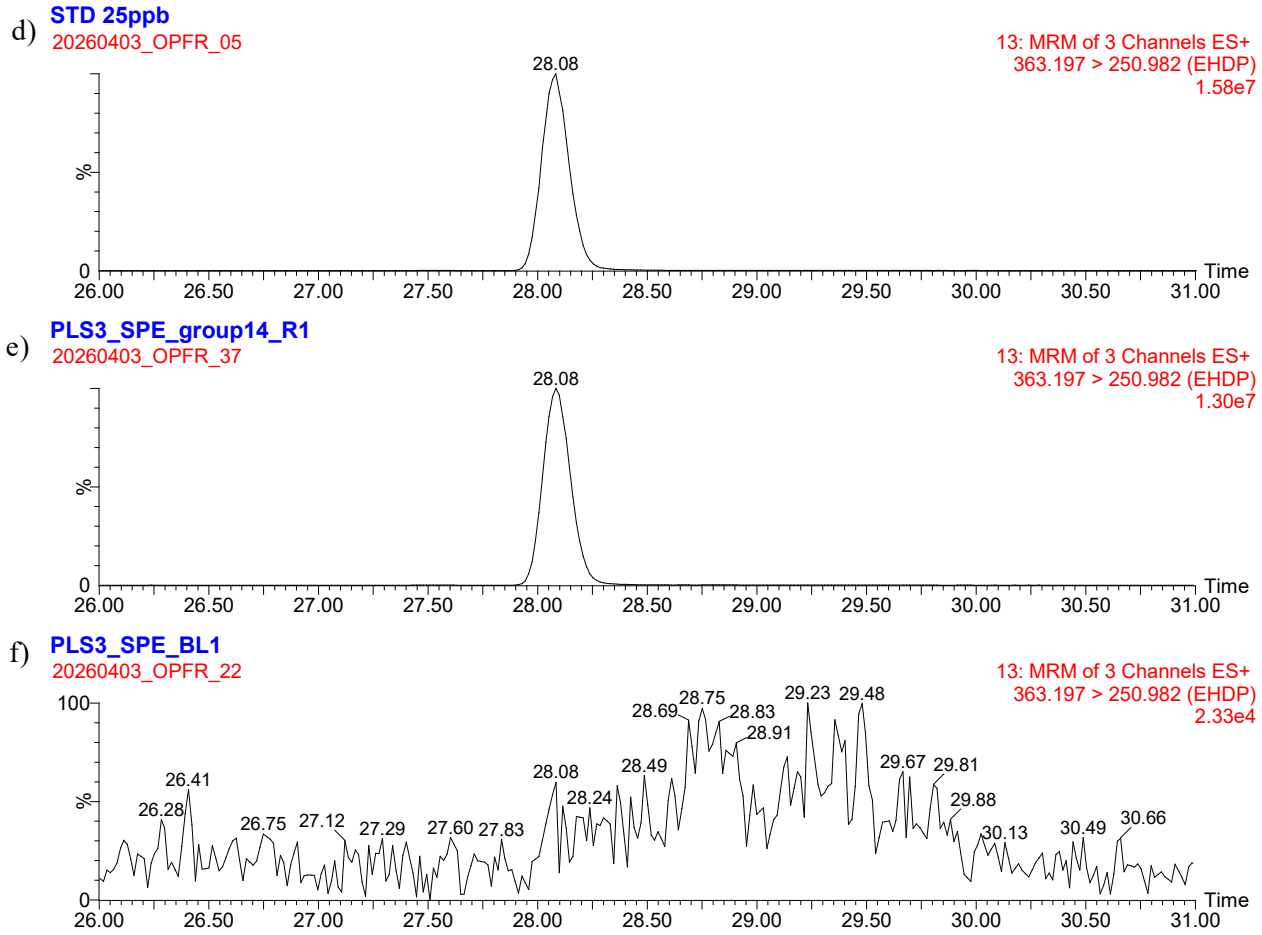


図 13 EHDPhP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

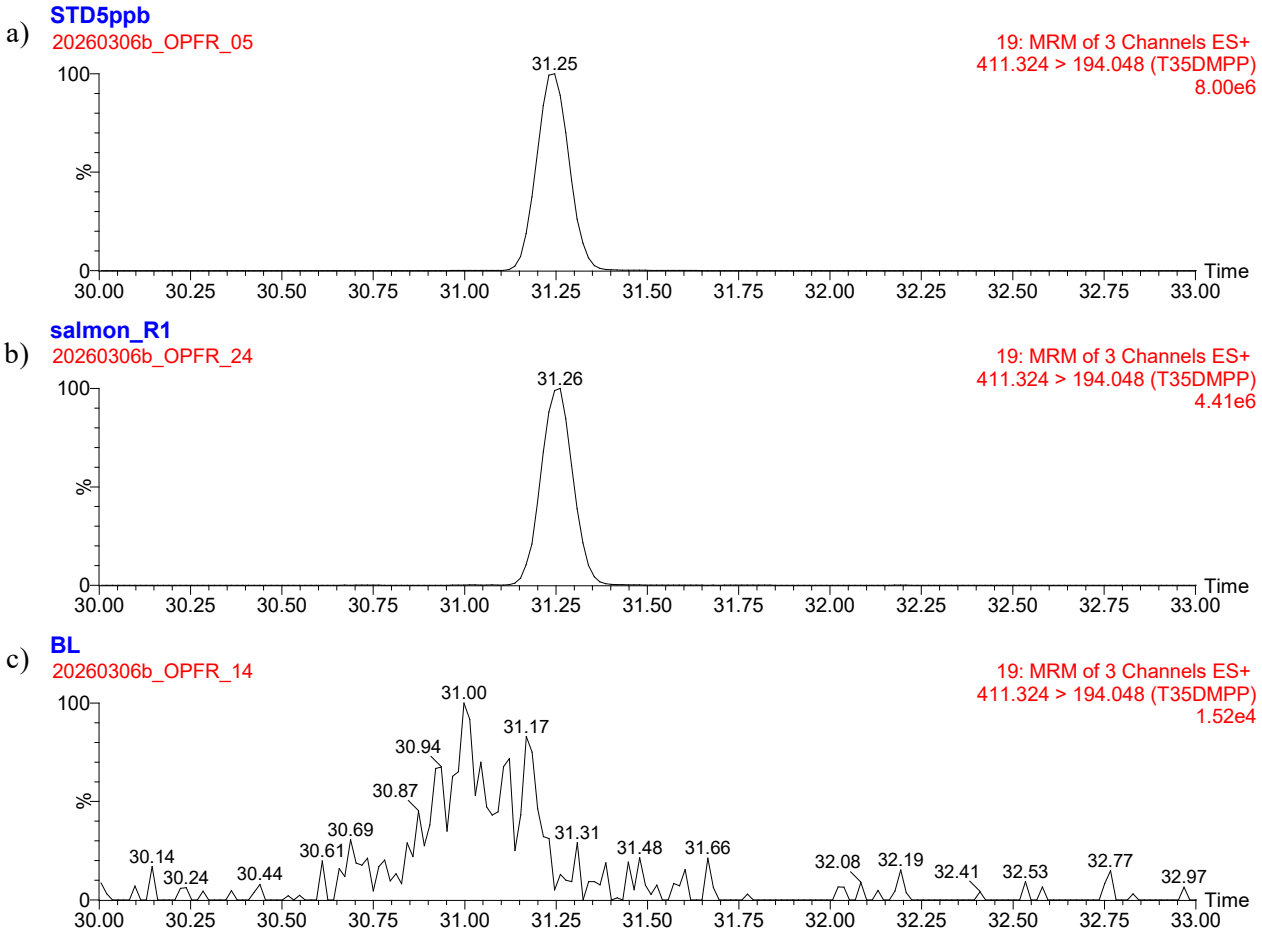


図 14 T35DMPhP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

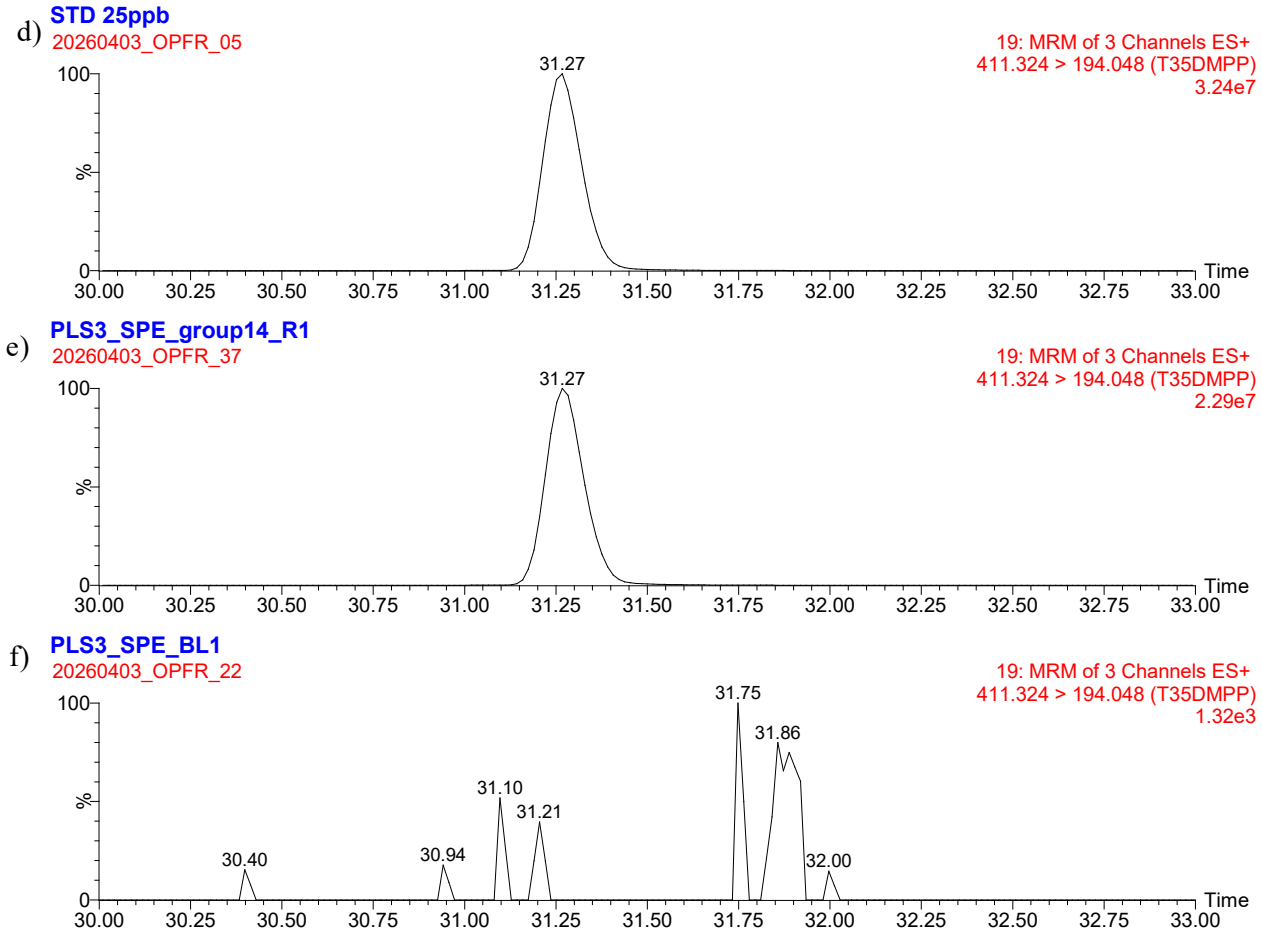


図 14 T35DMPhP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

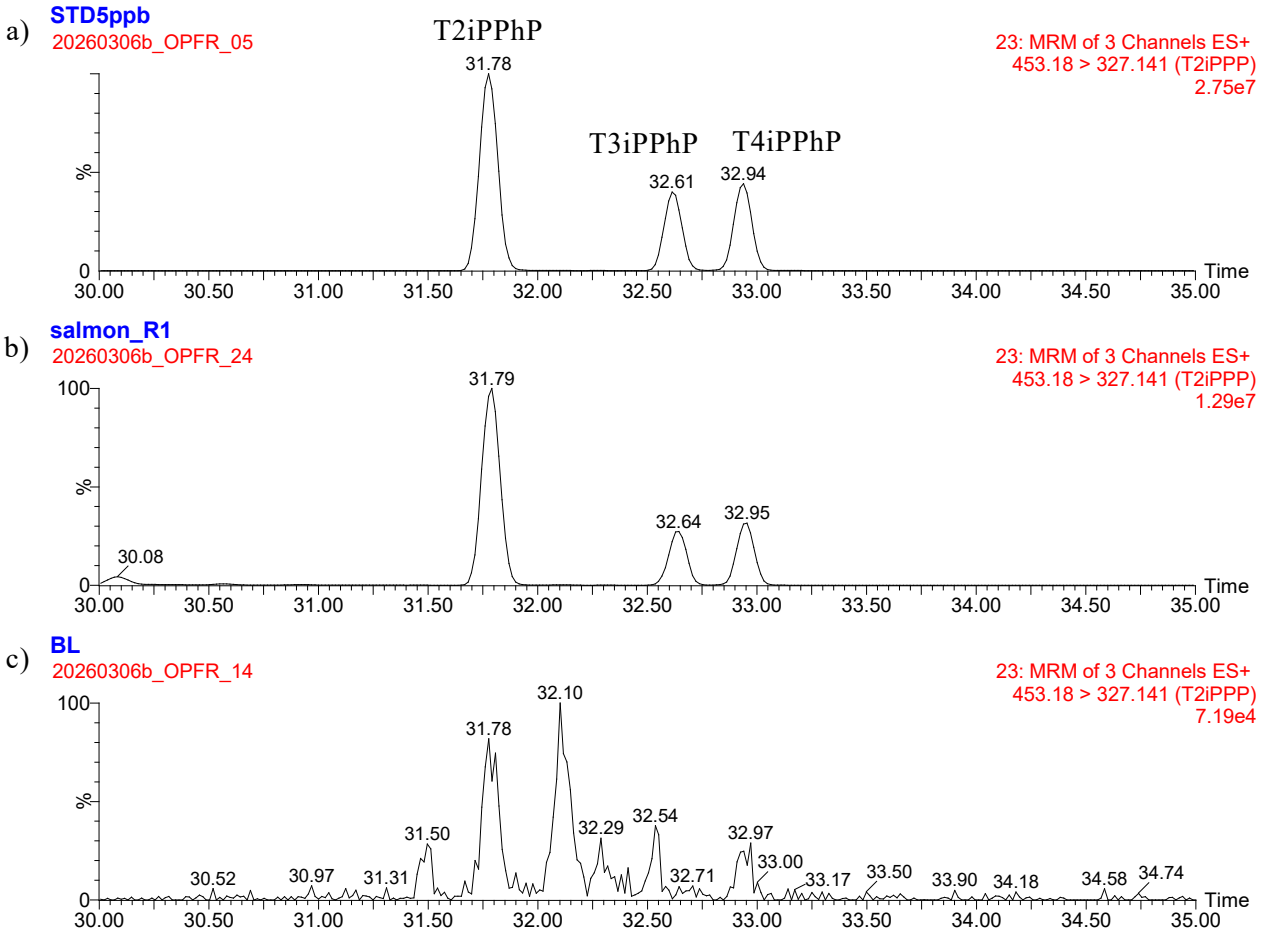


図 15 T2iPPhP、T3iPPhP、T4iPPhP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

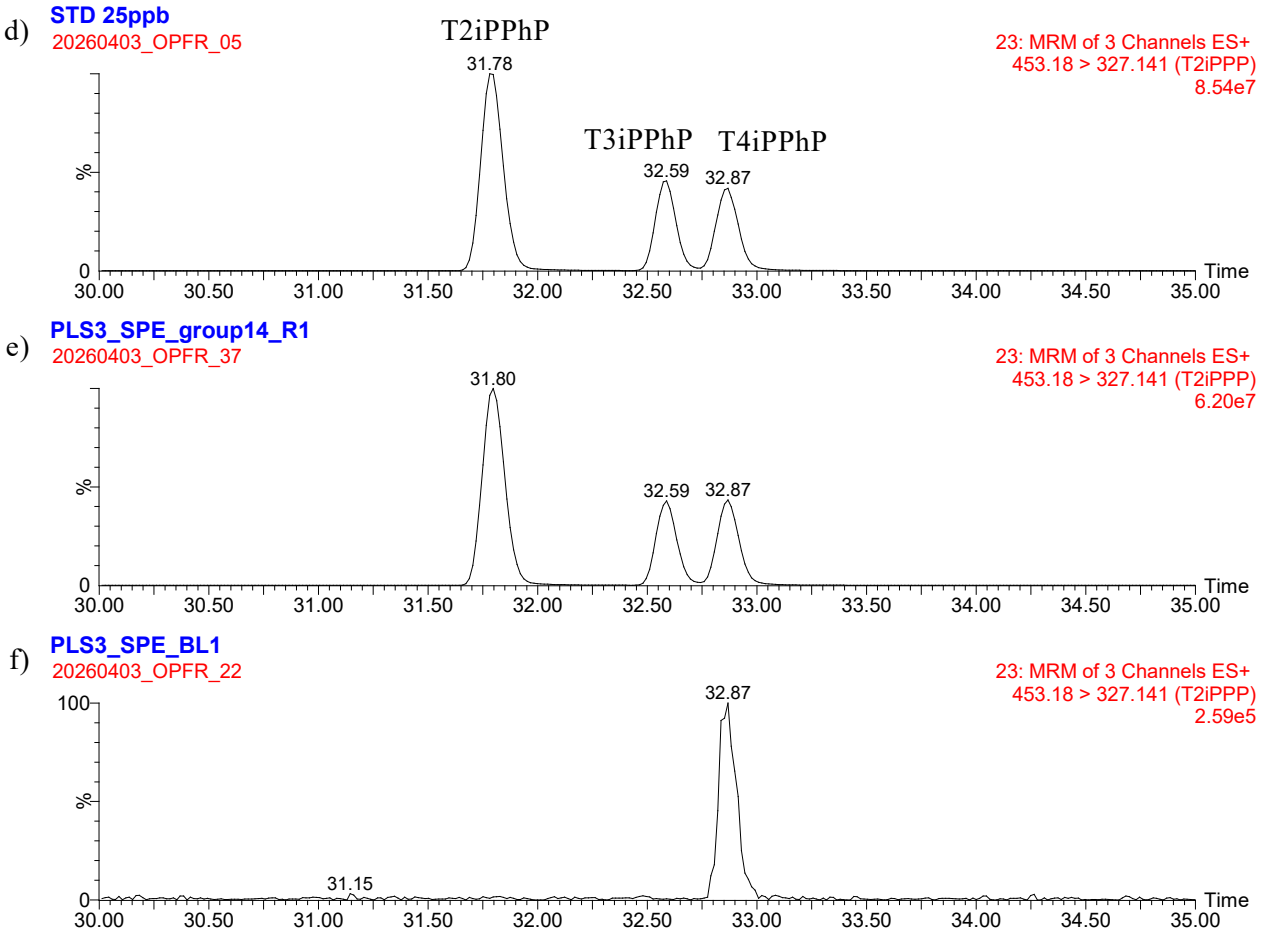


図 15 T2iPPhP、T3iPPhP、T4iPPhP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

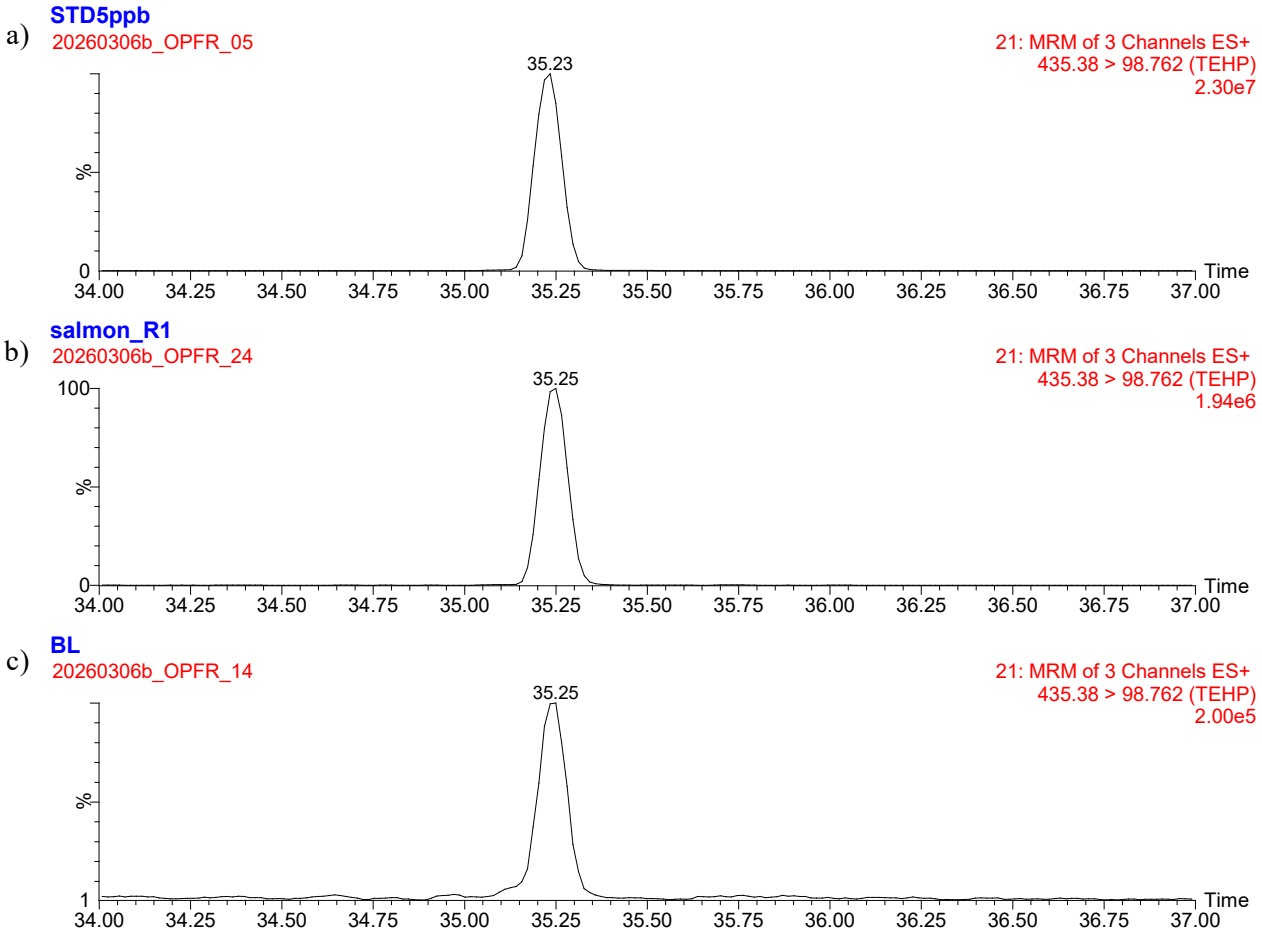


図 16 TEHP の SRM クロマトグラム

a)標準溶液（5 ng/mL）

b)添加回収試料（サーモン）

c)操作ブランク試料（サーモン、TD-1～13 群）

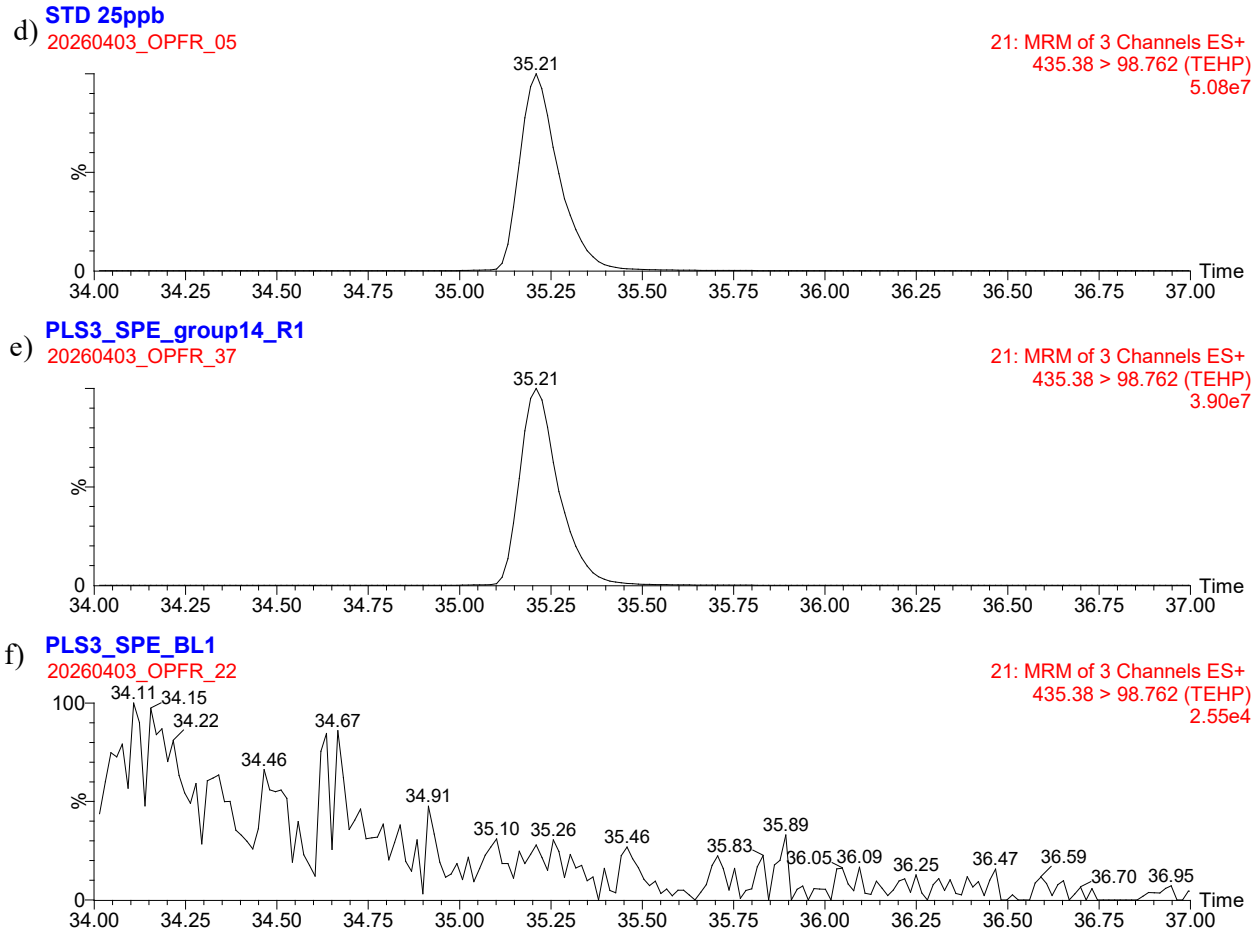


図 16 TEHP の SRM クロマトグラム（つづき）

d)標準溶液（25 ng/mL）

e)添加回収試料（ミネラルウォーター、固相抽出法）

f)操作ブランク試料（TD-14 群、固相抽出法）

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　武藤　浩司

令和 7 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　武藤 浩司　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、難分解性であることから体内に蓄積される。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容一日摂取量（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、WHO2005年の毒性等価係数を用いた毒性等量の計算では4.7±2.3 pg-TEQ/g-fat（平均値±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。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。今後も引き続き調査を継続して、ダイオキシン類濃度と身体発育や生後発達の間に本当に関連がないのか確認する必要がある。

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
国際医療福祉大学成田病院
　鹿島　晃平

A. 研究目的

乳児にとって母乳栄養は最適な栄養法であり、厚生労働省では長年にわたり行政として母乳栄養を推進してきている。母乳は栄養価や移行免疫の点で優れている上に、授乳による育児中の母親および児への心理面での効果も高いことなどがあげられている。国は「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。

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類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容一日摂取量(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きている。

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、その全例 20 例から母乳の提供を受けた。

(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量は、2005 年の WHO の毒性等価係数を用いた。脂肪 1g 当たりの毒性等量(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。

(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 PCDDs 7 種類、PCDFs 10 種類、Co-PCBs 12 種類について測定をした(表1)。2005 年の WHO の毒性等価係数による総ダイオキシン類濃度は、4.7 ±2.3 pg-TEQ/g-fat(平均±標準偏差)、中央値が 3.8、範囲が 2.5〜11 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)。2021 年度以降は再度横ばいの傾向に転じたかに見えたが、2023 年度以降は Total 値では再度低下傾向が見られ、本年度はこれまでで最低値であった。

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。しかし 2023 年度以降は低下に転じており、2025 年度の平均値ではこれまでの測定の中も最も低い 4.7 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 年にかけてはすでに基本的に下げ止まってプラトーに達している可能性も考えられるが、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。

E. 結論

2025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、昨年度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。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。

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

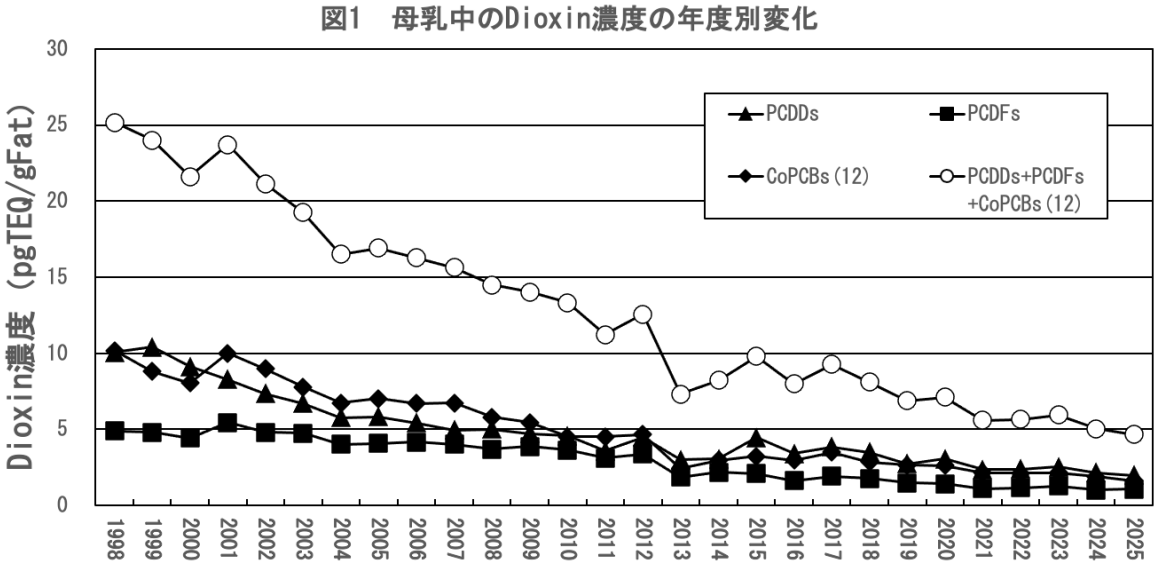
表1　母乳中ダイオキシン類濃度（2025 年度）

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	1.971	0.725	1.749	3.724	1.150
PCDFs-TEQ	1.061	0.377	0.915	2.130	0.624
PCDDs/PCDFs-TEQ	3.032	1.093	2.649	5.854	1.774
Non-ortho PCBs-TEQ	1.517	1.153	0.951	4.785	0.631
Mono-ortho PCBs-TEQ	0.115	0.076	0.092	0.343	0.041
Coplanar PCBs-TEQ	1.631	1.228	1.047	5.128	0.683
Total-TEQ	4.663	2.285	3.829	10.983	2.457

表 2　2014 年度から 2025 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 WHO2005 年の毒性等価係数を用いて毒性等量を計算。単位　pg-TEQ/g-fat）

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	2024 年度	2025 年度
PCDDs-TEQ	3.06	4.45	3.40	3.85	3.49	2.74	3.05	2.34	2.37	2.53	2.16	1.97
PCDFs-TEQ	2.18	2.09	1.63	1.93	1.77	1.48	1.43	1.10	1.16	1.26	1.01	1.06
Coplanar PCBs-TEQ	2.98	3.24	2.96	3.48	2.84	2.65	2.63	2.15	2.12	2.16	1.88	1.63
Total	8.22	9.78	8.00	9.27	8.10	6.87	7.11	5.60	5.65	5.95	5.04	4.66

図 1　1998 年度から 2025 年度の母乳中のダイオキシン類濃度の年度別変化



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　登田　美桜

令和 7 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　登田　美桜　国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

研究要旨

食品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食品汚染物質の暴露マージン（MOE）に関する情報を継続的に収集している。今年度はカナダ保健省によるオクラトキシンA、ドイツ連邦リスクアセスメント研究所による鉛、欧州食品安全機関（EFSA）によるレクチンに関する評価等を参考にした。また、リスク評価又はリスク管理が予定されている食品汚染物質、並びに近年世界中でパー及びポリフルオロアルキル化合物（PFAS）に関して、国際機関及び各国当局における今年度の動向を調査した。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所　井上依子

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（食品添加物や農薬）についてはほとんどの国で許認可制を導入しており、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食品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食品汚染物質の暴露マージン（MOE）に関する情報を先行課題「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（22KA2001）」から継続的に収集している。また、リスク評価（レビュー含む）又はリスク管理が予定されている食品汚染物質、並びに近年世界中で話題になっているパー及びポリフルオロアルキル化合物（PFAS）について、国際機関及び各国当局に関する動向を調査することとした。

B. 研究方法

1. 暴露マージン（MOE）の情報収集

国際機関及び諸外国の食品安全担当機関やリスク評価担当機関が公表した、各種食品汚染物

質のリスク評価書から抜き出した MOE の数値を表にまとめた。なお収集期間は先行課題終了後の 2025 年 4 月以降 2026 年 3 月までとした。

2. リスク評価又はリスク管理が予定されている食品汚染物質の情報収集

FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議（JECFA）、米国食品医薬品局（FDA）、欧州食品安全機関（EFSA）、英国食品基準庁（FSA）が、リスク評価（レビュー）又はリスク管理の対象として考えている食品汚染物質を調査し、比較した。なお 2026 年 2 月末時点で確認できる情報を対象にした。各機関の情報ソースの URL は表とともに記載した。

3. PFAS 関連の情報収集

国際機関及び諸外国の食品安全担当機関やリスク評価担当機関による PFAS 関連の発表を調査し、その動向の時系列を年表にした。各情報ソースの URL は表中に記載した。

C. 研究結果及び考察

1. 暴露マージン（MOE）の情報収集

諸外国のリスク評価担当機関等が発表した MOE について、今年度に確認できたものを表 1 に示した。新たに報告されたのは、カナダ保健省によるオクラトキシン A（OTA）、欧州食品安全機関（EFSA）によるレクチン、ドイツ連邦リスクアセスメント研究所（BfR）による鉛、韓国食品医薬品安全処（MFDS）によるビスフェノール S 及び F（BPS、BPF）の評価であった。

カナダ保健省による OTA 評価において、非発がん影響については、一生涯よりも短い期間（less-than-lifetime：特定の年齢時期）の食事ばく露を想定し、ブタ短期試験における腎毒性の $BMDL_{10}$（0.9 μg/kg 体重/日）と、推定食事ばく露量の平均値、90 パーセンタイル値（p90）、95 パーセンタイル値（p95）に基づく MOE を年齢群別に算出した結果、165 から 1324 の範囲であった（表 1）。一方、遺伝毒性の可能性を考慮しつつ一生涯の食事ばく露を想定した評価では、雄ラットの 2 年間経口投与試験における腎腫瘍の $BMDL_{10}$（16.1 μg/kg 体重/日）と、一生涯の推定食事ばく露量（平均値、p90、p95）に基づく MOE を算出した結果、約 7,900 から 19,000 の範囲であった（表 2）。これらの MOE の大きさから、一生涯よりも短い期間及び一生涯の食事ばく露ともに、ヒトの健康への影響に対する懸念は低いと結論していた。

OTA については、現在、内閣府食品安全委員会が再評価を実施しており、2026 年 3 月 18 日時点の「オクラトキシン A（第 2 版）」（案）が公表されている。その評価案によると、OTA は DNA に間接的に作用する非遺伝毒性発がん物質であると結論し、非発がん影響の耐容一日摂取量（TDI）を 16 ng/kg 体重/日、発がん影響に関する TDI を 15 ng/kg 体重/日と提案している。その上で、日本人の食事ばく露量は高リスク消費者においても当該 TDI を下回り、日本人の健康に悪影響を及ぼす可能性は低いとする結論の案を提示している。健康リスクの大きさでは優先度は低いかもしれないが、OTA をはじめとするカビ毒については、気候等の影響を受けやすく汚染度の年変動が大きいことを考慮すると、汚染実態については継続的に調査することが重要であると考える。

EFSA のレクチンに関する評価は、最近、生のまま又は最小限の加熱調理しか行わない植物性の食事を選択する消費者が増えていることを受けて実施された。レクチンは、豆類をはじめ多くの植物に天然に存在する炭水化物結合性タンパク質である。生や加熱不十分な豆類を摂取すると、レクチンの作用により吐き気や嘔吐、腹痛、下痢といった消化器症状の急性の食中毒を生じるが、レクチンはタンパク質のため十分に加熱調理すれば不活化（変性）して安全に食すことができる。そのため EFSA は、十分に加熱調理されていない豆類を摂取した場合を想定し、不十分な

加熱調理によりレクチンの 50%しか不活化されない状態で摂取するというシナリオを仮定した。その結果、急性ばく露のばく露マージン（MOE）が 0.3 と小さく、健康への懸念が示された。

レクチンによる健康被害については、我が国では 2006 年に、テレビ番組で紹介された調理法（2～3 分煎って粉末にする）に従って調理した加熱不足の白インゲン豆の喫食による食中毒が全国で多数報告され、当時大きな問題となった。十分に加熱することで安全に食すことが出来ることから、リスク管理としては、その点を消費者に周知し注意喚起することが食中毒の発生防止につながるだろう。そのため、他の食品汚染物質とは異なり、特に摂取量を推定する必要はないと考えられる。

ドイツ BfR による鉛の食事ばく露に関する評価は、トータルダイエットスタディである BfR-MEAL スタディ（Mahlzeiten für die Expositionsschätzung und Analytik von Lebensmitteln：食品のばく露評価及び分析のための食事）の一環で実施された。算出された MOE（表 1）が小さい値であったことに対して、鉛による健康影響について EFSA(2010)による評価で MOE が1を超える場合にはリスクは低いであろうと指摘していることが考慮された。その一方で、BfR は鉛のばく露については閾値を設定できないことからばく露量は可能な限り少なくする必要があるとしている。

韓国 MFDS のビスフェノール S と F（BPS、BPF）の評価では、TDI を設定できるビスフェノール A とともに、韓国人の食事ばく露についてヒトの健康へのリスクは低いと結論されている。BPA については内閣府食品安全委員会が令和 7 年にワーキンググループを設置して評価を開始しており、今後、日本人における食事ばく露による健康リスクについて検討される予定である。

2. リスク評価又はリスク管理が予定されている食品汚染物質の情報収集

近年、食品安全のリスクアナリシスにおける透明性確保及びインターネット環境の技術向上を受けて、諸外国の食品安全担当機関のホームページ上で以前よりもさまざまな情報が公開されるようになった。その一つにリスクアナリシス（リスク評価、リスク管理、リスクコミュニケーション）の手続きが進められている化学物質の情報公開がある。本研究課題では、食品汚染物質の国際基準を検討しているコーデックス食品汚染物質部会（第 18 回会合）が JECFA による評価を依頼するための優先順位リスト、米国 FDA 及び英国 FSA がリスク評価又はリスク管理の手続きを進めている食品汚染物質のリスト、EFSA が今後のリスク評価に向けて汚染実態データを募集している食品汚染物質のリストを調査し、表 2 にまとめた。

その結果、複数の機関で着目している物質は、ヒ素、カドミウム、鉛、PFAS、ダイオキシン及び PCB、T-2/HT-2 トキシンであった。その中でも、JECFA による評価を依頼するためのリストに掲載された食品汚染物質（表 2：CODEX）は、品目が限定されているものもあるが、国際規格に関連する可能性があることから特に重要であると考えられる。表2に収載された食品汚染物質（特に複数機関で〇が記入されているもの）は、我が国における汚染実態や摂取量のデータ取得を検討する際に参考となるため、今後も引き続きフォローしていくことが有用であろう。

3. PFAS 関連の情報収集

PFAS に関する国内外の動向を資料の年表（表 3）にまとめた。この 1 年で特筆すべきことは、国内では、PFOS 及び PFOA について水道水の水質基準を新たに設定する省令の公布、及びミネラルウォーター類（殺菌・除菌有）中の PFOS 及び PFOA の規格基準の設定に関する告示である。ともに基準値は PFOS 及び PFOA の合算値として 0.00005 mg/L（50 ng/L）としており、2026 年 4 月 1 日より適用される。

また、農林水産省による令和6年度国産農畜水産物（14 品目）に含まれる PFAS の実態調査や試験研究の結果が発表され、当該品目の平均消費量に基づき試算される PFAS の総摂取量

(総ばく露量)は TDI と比較して十分に少ないと発表されたことは注目すべきである。ただ、対象が 14 品目に限られていたことから、他の品目に関するさらなる調査が望まれている。

海外では、米国環境保護局(EPA)が、2024 年 4 月に発表した PFAS 第一種飲料水規制最終規則を見直す意向を 2025 年 5 月に示した。その内容は、PFOA 及び PFOS の法的拘束力のある飲料水中の最大汚染レベル(Maximum Contaminant Levels:MCL)の遵守期限の延長(2029 年を 2031 年とする案)、PFHxS、PFNA、HFPO-DA(GenX 化合物)に関する規制の見直し、及び同 3 種の PFAS と PFBS の混合物に対して設定したハザード指数の取り消し/再検討であった。しかし、見直しの意向を示したものの、現時点でその後の進展は見られていない。

その他の重要度の高い事案として次がある。

第 12 回ストックホルム条約締約国会議(COP12)において、長鎖ペルフルオロカルボン酸(LC-PFCA:炭素数 9～21)とその塩及び LC-PFCA 関連物質がストックホルム条約の附属書 A(廃絶対象物質:製造・使用、輸出入の原則禁止)に追加された。

EU の化学物質規則である REACH 規則の下で、すべての PFAS 及び用途を制限する規則の制定に向けた議論が進んでいる。これは 2023 年 1 月にオランダ、ドイツ、デンマーク、ノルウェー、スウェーデンの 5 カ国の当局から提案されたものである。その評価を欧州化学品庁(ECHA)が担当している。欧州化学品庁(ECHA)には、環境とヒトの健康に対するリスクを評価するリスク評価委員会(RAC)と、費用や社会経済的影響、代替品の入手可能性、技術的・経済的な実行可能性を評価する社会経済分析委員会(SEAC)の 2 の委員会がある。EU5 ヵ国の当局が作成した、REACH 規則のもと全ての PFAS に対する規制案の評価について、2026 年 3 月、RAC が意見書を採択し、SEAC が意見書案に合意した。今後、SEAC の意見書案に関する公開協議が行われ、寄せられた意見を検討のうえ、最終意見書を 2026 年末までに採択すると報告している。採択された RAC と SEAC の意見書は、ECHA の公式意見として欧州委員会(EC)へ提出される。その後、EC で 2 つの意見に基づいた規制案が提案され、EU 加盟国で構成される REACH 委員会において議論及び投票が行われる予定である。代替品の利用可能性や実行可能性の面から、当初よりも適用対象外の範囲が拡大しているものの、原則としては全ての PFAS 及び用途の禁止を目指す規則案である。規則の制定は 2027 年以降になるが、影響の範囲が非常に大きいと考えられることから、引き続き注視していく必要があるだろう。さらに、2025 年 3 月、カナダにおいても、フッ素ポリマーを除く PFAS について、カナダ環境保護法 1999(CEPA)の有害物質リスト Schedule 1, Part 2(禁止を含む汚染防止措置の優先対象となる)への追加について、次のような段階的な措置が提案された。

- フェーズ 1:現在規制されていない PFAS の泡消火剤への使用を禁止する。
- フェーズ 2:健康、安全、環境の保護にとって必要ではない PFAS の使用を禁止する。禁止する優先順位は、コストベネフィット、適切な代替品の利用可能性、その他の社会経済的な影響を考慮する。対象:化粧品、ナチュラルヘルス製品と非処方薬、食品包装材、食品添加物、紙皿・ボウル・カップなどの非工業用食品接触物質、消費者が利用できる塗料、コーティング剤、接着剤、シーラント、その他の建築資材、洗浄剤、ワックス、磨き剤などの消費者向け混合物、繊維製品(消防服などの個人用保護具を含む)、スキーワックス。
- フェーズ 3:使用を禁止する。現時点では利用可能な代替品がない PFAS の役割について、社会経済的な影響を考慮しつつ、さらなる評価を求める。対象:スプレーフォーム断熱材や冷凍機などのフッ素ガス用途、処方薬(ヒト用、動物用)、医療機器、工業用食品接触材料、鉱業や石油などの産業部門、

輸送および軍事用途

カナダの規制案は、化学的特性の異なるものとしてフッ素ポリマーは対象から除外しているものの、PFAS の使用を全面的に禁止する方針を掲げている点については EU の規制案に類似しており、EU の動向とともにカナダについても注視していくことが重要である。

国際的な動向として WHO が実施している PFAS リスク評価のためのイニシアティブ（2024-2027）の第 1 フェーズとしてランドスケープレビューが終了し、（報告書は 2026 年内発表予定）、優先される PFAS18 種と健康影響 6 分類が特定された。現在は第 2 フェーズとして、優先 PFAS18 種と健康影響 6 分類に関する根拠の体系的な収集及びレビュー、混合物のリスク評価のためのグループ化、単体/混合物の HBGV 導出の提案に向けた作業が行われている。最終段階となる第 3 フェーズでは、食品に含まれる PFAS のリスク評価に関する JECFA と WHO 飲料水水質ガイドラインに関する専門家会合が 2027 年に予定されている。

また、食品に含まれる PFAS について、2025 年 12 月 29 日に台湾の衛生福利部食品薬物管理署（Taiwan Food and Drug Administration）が食品に含まれる PFAS に関する最大基準値（案）を発表した。食品に含まれる PFAS については、EU が 2022 年に特定の魚介類、畜産肉、卵に対して、PFOS、PFOA、PFNA、PFHxS、及びその合計の最大基準値を設定している（Commission Regulation (EU) 2022/2388）。台湾 FDA は、この EU の規則（品目及び最大基準値）を採用している。台湾の他に、スイス [1)]とトルコ [2)]も EU の最大基準値を採用している。2027 年に JECFA による食品に含まれる PFAS の評価が予定されていることを考慮すると、今後、コーデックス食品汚染物質部会及び諸外国の食品安全担当機関において、食品に含まれる PFAS がより注目を浴びることになると予想される。

＜参考文献＞

1） 817.022.15 Ordonnance du DFI du 16 décembre 2016 sur les teneurs maximales en contaminants (Ordonnance sur les contaminants, OCont)
du 16 décembre 2016 (État le 25 février 2026)
https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/2017/156/fr

2） TÜRK GIDA KODEKSİ BULAŞANLAR YÖNETMELİĞİ
Resmî Gazete Tarihi: 05.11.2023 Resmî Gazete Sayısı: 32360
https://mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=40394&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5

D. 結論

今年度は、カナダ保健省によるオクラトキシン A、ドイツ連邦リスクアセスメント研究所による鉛、欧州食品安全機関（EFSA）によるレクチンに関する評価等を参考に MOE をまとめた。その中で、EFSA によるシナリオ評価でレクチンの急性ばく露について健康への影響に懸念が示されていた。しかし、適切に調理することで安全上の問題は生じないと考えられる。そのため我が国においてはレクチンについて消費者への周知及び注意喚起は必要であるが、摂取量の調査は必要ないと考えられる。ドイツ BfR による鉛の評価では算出された MOE からリスクは低いであろう結論されていたものの、その一方で、鉛の摂取については閾値が設定できないことを考慮してばく露量を可能な限り少なくする必要性も指摘されていたことから、本研究班の他の分担課題において引き続き我が国における鉛のばく露量を調査していくことが必要であろう。

また、国際機関及び諸外国機関によるリスク評価又はリスク管理において、着目している機関が多い食品汚染物質として、ヒ素、カドミウム、鉛、PFAS、ダイオキシン及び PCB、T-2/HT-2 トキシンが示された。これらの食品汚染物質については、今後も国際的な動向のフォローアップが必要

だと考えられる。

E.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表 1 MOE 更新 2025

物質	MOE	条件	機関、年度	POD
オクラトキシン A（OTA）	811-957	生涯未満ばく露シナリオ 0-6 か月（母乳）P95-平均	Canada, 2025	ブタの腎病変に基づく $BMDL_{10}$ 0.9 μg/kg 体重/日
OTA	165-529	生涯未満ばく露シナリオ 1 才未満（男女）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	226-608	生涯未満ばく露シナリオ 1-3 才（男女）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	241-446	生涯未満ばく露シナリオ 4-8 才（男女）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	314-647	生涯未満ばく露シナリオ 9-13 才（男）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	361-763	生涯未満ばく露シナリオ 9-13 才（女）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	425-882	生涯未満ばく露シナリオ 14-18 才（男）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	643-1,139	生涯未満ばく露シナリオ 14-18 才（女）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	511-1,011	生涯未満ばく露シナリオ 19-30 才（男）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	592-1,250	生涯未満ばく露シナリオ 19-30 才（女）P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	508-1,084	生涯未満ばく露シナリオ	Canada, 2025	同上

		31-50 才（男）P95‐平均		
OTA	621-1,324	生涯未満ばく露シナリオ 31-50 才（女）P95‐平均	Canada, 2025	同上
OTA	536-1,111	生涯未満ばく露シナリオ 51-70 才（男）P95‐平均	Canada, 2025	同上
OTA	577-1,286	生涯未満ばく露シナリオ 51-70 才（女）P95‐平均	Canada, 2025	同上
OTA	556-1,139	生涯未満ばく露シナリオ 71 才以上（男）P95‐平均	Canada, 2025	同上
OTA	7,892-16,598	生涯ばく露シナリオ 男性　P95-平均	Canada, 2025	雄ラットの腎腫瘍に基づく $BMDL_{10}$ 16.1 µg/kg bw per day
OTA	8,846-18,941	生涯ばく露シナリオ 女性　P95-平均	Canada, 2025	同上
OTA	570-1,233	生涯未満ばく露シナリオ 71 才以上（女）P95‐平均	Canada, 2025	同上
Phytohaemagglutinin (PHA)（#2）	0.3	その他の子供 P99、詳細（#3）	EFSA, 2025	ラットの小腸重量の増加に基づく $BMDL_{10}$ 22.9 mg/kg 体重/日
Lead（#4）	1.4-2.1	0.5＜1 才 P95 最大‐P50 最小	BfR, 2025	小児の発達神経毒性に関する $BMDL_{01}$ 0.5 µg/kg 体重/日
Lead	1.4-3.0	1＜3 才 P95 最大‐P50 最小	BfR, 2025	同上
Lead	1.7-3.7	3＜6 才 P95 最大‐P50 最小	BfR, 2025	同上
Lead	2.2-4.6	6＜10 才 P95 最大‐P50 最小	BfR, 2025	同上
Lead	2.7-6.1	10＜12 才 P95 最大‐P50 最小	BfR, 2025	同上

Lead	4.3-11.5	14＜19 才 P95 最大-P50 最小	BfR, 2025	成人の腎毒性に関する $BMDL_{10}$ 0.63 μg/kg 体重/日
Lead	4.3-11.3	19＜25 才 P95 最大-P50 最小	BfR, 2025	同上
Lead	4.1-10.6	25＜35 才 P95 最大-P50 最小	BfR, 2025	同上
Lead	3.9-10.2	35＜51 才 P95 最大-P50 最小	BfR, 2025	同上
Lead	3.8-10.1	51＜65 才 P95 最大-P50 最小	BfR, 2025	同上
Lead	4.4-10.4	＞65 才 P95 最大-P50 最小	BfR, 2025	同上
ビスフェノール S（BPS）#5	1,908,397	3 か月未満	MFDS, 2025	ラットの生殖発達毒性に基づく NOAEL 20 mg/kg 体重/日
BPS	2,509,410	3 か月～6 か月	MFDS, 2025	同上
BPS	3,629,764	6 か月～12 か月	MFDS, 2025	同上
BPS	65,831	1～2 才	MFDS, 2025	同上
BPS	55,001	3～6 才	MFDS, 2025	同上
BPS	66,881	7～12 才	MFDS, 2025	同上
BPS	79,249	13～18 才	MFDS, 2025	同上
BPS	103,258	19～64 才	MFDS, 2025	同上
BPS	228,728	64 才以上	MFDS, 2025	同上
BPS	113,921	19 才以上	MFDS, 2025	同上
BPS	116,428	成人（男性）	MFDS, 2025	同上
BPS	170,329	成人（女性）	MFDS, 2025	同上
BPS	106,758	全体	MFDS, 2025	同上
ビスフェノール F（BPF）#6	92,503	3 か月未満	MFDS, 2025	ビスフェノール A に対する HBGV 導出の最小 POD であるラットの生

				殖発達毒性に基づく $BMDL_{10}$ 1.53 mg/kg 体重/日
BPF	122,793	3 か月～6 か月	MFDS, 2025	同上
BPF	207,317	6 か月～12 か月	MFDS, 2025	同上
BPF	552,347	1～2 才	MFDS, 2025	同上
BPF	332,609	3～6 才	MFDS, 2025	同上
BPF	316,770	7～12 才	MFDS, 2025	同上
BPF	542,553	13～18 才	MFDS, 2025	同上
BPF	683,036	19～64 才	MFDS, 2025	同上
BPF	1,610,526	64 才以上	MFDS, 2025	同上
BPF	753,695	19 才以上	MFDS, 2025	同上
BPF	809,524	成人（男性）	MFDS, 2025	同上
BPF	1,026,846	成人（女性）	MFDS, 2025	同上
BPF	692,308	全体	MFDS, 2025	同上

#1 カナダ保健省による OTA のリスク評価について、具体的な MOE 指標値に関する言及はなかった。ただし、評価では「these MOEs are considered sufficiently large to account for uncertainties in the toxicological database.」としている。

#2 MOE 指標値：100

#3 摂取者のみ、摂取日のみの急性ばく露評価、乾燥リマ豆/豆類及び野菜類の食事（加工食品において、食品中豆類のレクチン活性の 50%が残存すると仮定）

#4 EFSA の指標値として、＞1 で「リスクは低い可能性が高い」

#5 MOE 指標値：1,000

#6 MOE 指標値：100

＜出典＞

- Canada, 2025：Ochratoxin A in foods: Health risk assessment and risk management approach
  https://www.canada.ca/en/health-canada/services/food-nutrition/food-safety/chemical-contaminants/natural-toxins/ochratoxin-a-risk-assessment-management-approach.html
- EFSA, 2025：Risks for human health related to the presence of plant lectins in food
  https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2026.9850
- BfR, 2025：Results of the BfR-MEAL study on lead in food recovered food groups substantially contributing to total intake in the German population
  https://www.bfr.bund.de/en/opinions/results-of-the-bfr-meal-study-on-lead-in-food-recovered-food-groups-substantially-contributing-to-total-intake-in-the-german-population/
- MFDS, 2025：2025 비스페놀류 3 종 통합위해성평가 보고서
  https://www.nifds.go.kr/brd/m_271/view.do?seq=12574&srchFr=&srchTo=&srchWord=&srchTp=&itm_seq_1=0&itm_seq_2=0&multi_itm_seq=0&company_cd=&company_nm=&page=1

表 2 リスク評価又はリスク管理が予定されている食品汚染物質

Chemical contaminants	化学汚染物質	CODEX	EFSA [1)]	FDA	FSA
Arsenic (inorganic and total)	ヒ素（無機ヒ素及び総ヒ素）	○	○	○	
Arsenic (organic)	有機ヒ素	○			
Cadmium	カドミウム	○ (マテ茶)	○	○	
Copper	銅		○ (2026)		
Lead	鉛	○ (マテ茶)	○	○	
Mercury (methyl mercury and total mercury)	水銀（メチル水銀及び総水銀）		○	○	
Aluminium	アルミニウム		○		
Inorganic tin	無機スズ		○		
Nickel	ニッケル		○		
Thallium	タリウム	○		○	
PFAS	パー及びポリフルオロアルキル化合物	○	○	○	○
Authorized food contact substances that contain Certain Short-Chain Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in food contact and paperboard Other names include: 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH)	特定の短鎖 PFAS を含む承認済み食品接触物質			○	
Authorized PFAS: Uses of other Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in food contact applications	承認 PFAS : 食品接触用途に使用されるその他の PFAS			○	

Brominated Flame Retardants	臭素系難燃剤		○		
Bromine and bromide ion	臭素及び臭化物イオン		○		
Chlorinated Paraffins	塩素化パラフィン		○		
Ethylene oxide (EtO) and 2-chloroethanol	エチレンオキシド及び 2-クロロエタノール	○			
Organophosphorus flame retardants[2)]	有機リン系難燃剤		○ (2026)		
Chlorate	塩素酸塩		○ (2026)		
Perchlorate	過塩素酸塩		○		
Fluoride	フッ素		○		
Nitrates and Nitrites	硝酸塩及び亜硝酸塩		○		
Melamine	メラミン		○ (2026)		
Ammelide	アンメリド		○ (2026)		
Ammeline	アンメリン		○ (2026)		
Cyanuric acid	シアヌル酸		○ (2026)		
N-nitrosamines	ニトロソアミン類		○		
Dioxins and PCBs	ダイオキシン及び PCB	○	○		○
Non dioxin-like PCBs	非ダイオキシン様 PCB		○		
Polychlorinated naphthalenes	ポリ塩化ナフタレン		○		
Aflatoxins (B1 in feed, B1, B2, G1 and G2 and Total in food, M1 in dairy)	アフラトキシン類		○		
Alternaria toxins (alternariol, alternariol monomethyl ether, tenuazonic acid, tentoxin)	アルテルナリア毒素		○		
Beauvericin	ビューベリシン		○		

Citrinin	シトリニン		○		○(母親の食事)
Deoxynivalenol (and acetylated derivatives and DON-3-glucoside)	デオキシニバレノール		○		
Diacetoxyscirpenol (DAS)	ジアセトキシスシルペノール		○		
Enniatins	エンニアチン		○		
Ergot alkaloids	麦角アルカロイド		○		
Ergot sclerotia	麦角菌核		○		
Fumonisins and modified forms	フモニシン		○		
Moniliformin	モニリホルミン		○		
Nivalenol and modified forms	ニバレノール		○		
Ochratoxin A	オクラトキシン A	○	○		
Patulin	パツリン		○		
Phomopsins	ホモプシン類		○ (2026)		
Sterigmatocystin	ステリグマトシスチン		○ (2026)		
T-2 and HT-2 and modified forms	T-2 及び HT-2		○	○	○
Zearalenone and modified forms	ゼアラレノン		○	○	
Cannabidiol (CBD)	カンナビジオール				○
d9-THC & d8-THC	デルタ 9-THC 及びデルタ 8-THC		○ (2026)		
Opium alkaloids	アヘンアルカロイド		○	○(ケシの種中)	
Capsaicinoids: Capsaicin, Dihydrocapsaicin, Nordihydrocapsaicin, Homocapsaicin,	カプサイシノイド		○ (2026)		

Homodihydrocapsaicin, Capsaicinoids total					
Erucic acid	エルカ酸		○		
Glucosinolates	グルコシノレート		○		
Glycoalkaloids	グリコアルカロイド		○ (2026)		
Grayanotoxins (GTX)	グラヤノトキシン		○		
green tea catechins	緑茶カテキン				○
Hydrocyanic acid	シアン化水素酸		○		
Isoflavones[3)]	イソフラボン		○ (2026)		
Pyrrolizidine alkaloids	ピロリジジンアルカロイド		○		
Quinolizidine alkaloids	キノリジジンアルカロイド		○		
Scopoletin in fermented noni juice	スコポレチン（発酵ノニジュース）	○			
Tropane alkaloids	トロパンアルカロイド		○		
Domoic acid (in scallops)	ドウモイ酸（ホタテガイ）		○ (2026)		
3-MCPD, 3-MCPD esters, 2-MCPD esters and glycidyl esters	クロロプロパノール類		○	○	
4-Methylimidazole (4-MEI)	4-メチルイミダゾール			○	
Acrylamide	アクリルアミド		○		
Benzene	ベンゼン		○		
Ethyl Carbamate	カルバミン酸エチル		○		
Furan, 2-methylfuran, 3-methylfuran, 2,5-dimethylfuran, 2-ethylfuran and 2-pentyfuran	フラン及びフラン化合物		○		
PAHs	多環芳香族炭化水素		○		

Bisphenol A (BPA)	ビスフェノール A			○	○
Fluorinated High-Density polyethylene (HDPE)	フッ素化高密度ポリエチレン			○	
Irgafos 168 (Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite)	亜リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)			○	
Phthalates Other names include: ortho-phthalates, plasticizers, and components of adhesives, resins, lubricants, and sealants	フタル酸エステル類			○	
Propylparaben	プロピルパラベン			○	

1) ○(2026)は、EFSA の 2026 年度の汚染実態データ募集の対象のうち、優先リスト（Priority list of chemical contaminants to support scientific opinions in progress）に掲載の化学物質

2) The full list of reportable terms for Organophosphorus flame retardants can be found in the attached excel file at the end of this call.

3) Isoflavones include: **Aglycones**: Daidzein (CAS 486668), Genistein (CAS 446720), Glycitein (CAS 40957833), Biochanin A (CAS 491805), Formononetin (CAS 485723), Prunetin (CAS 552590), Pratensein (CAS 2284313), Pseudobaptigenin (CAS 90299), Irilone (CAS 41653810), Calycosin (CAS 20575579), Orobol (CAS 480239) **Glycosides**: Daidzin (CAS 552669), Genistin (CAS 529599), Glycitin (CAS 40246104), Puerarin (CAS 3681990) **Metabolites**: Sequol (CAS 531953), Dihydrodaidzein (CAS 17238050), Odesmethylangolensin (CAS 21255696)

＜出典＞

・ CODEX：Report of the 18th Session of the Codex Committee on Contaminants in Food
https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-

proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FMeetings%252FCX-735-18%252FREPORT%252FFINAL%252520REPORT%252FREP25_CF18e.pdf

- EFSA： Annual call for continuous collection of chemical contaminants occurrence data in food and feed – 2026
  https://www.efsa.europa.eu/en/call/annual-call-continuous-collection-chemical-contaminants-occurrence-data-food-and-feed-2026
- FDA: List of Select Chemicals in the Food Supply Under FDA Review
  https://www.fda.gov/food/food-chemical-safety/list-select-chemicals-food-supply-under-fda-review
- FSA: Register of risk analysis issues
  https://www.food.gov.uk/about-us/risk-analysis/register-of-risk-analysis-issues

表 3 PFAS 年表 2025

年月日	米国	欧州	その他	日本	注
2025.02.14			IARC、PFOS 及び PFOA の発がん性評価に関するモノグラフ第 135 巻を発表、PFOS をグループ 2B、PFOA をグループ 1 に分類		https://publications.iarc.who.int/636
2025.02.18	FDA、アサリ食品の輸入警告 99-48（化学物質汚染による食品の物理的検査なしの即時留置）の対象に 8 企業を追加				https://www.fda.gov/food/hfp-constituent-updates/fda-adds-firms-import-alert-due-pfas-clams
2025.03.07		オランダ、血中 PFAS に関する初の全国調査の結果を発表、ほとんどのサンプルで血中 PFAS 濃度は EFSA の HBGV を超過			https://www.rivm.nl/en/news/first-nationwide-study-into-pfas-in-blood
2025.03.08			カナダ、PFAS 報告書及び PFAS リスク管理アプローチの最終版を官報に公開		https://canadagazette.gc.ca/rp-pr/p1/2025/2025-03-08/html/notice-avis-eng.html#nl3
2025.03.08			カナダ、フッ素ポリマーを除く一群の PFAS をカナダ環境保護法（CEPA）Schedule I Part 2 に追加する提案を官報に公開		https://gazette.gc.ca/rp-pr/p1/2025/2025-03-08/html/reg2-eng.html

2025.04.07		欧州 SCHEER、水枠組み指令の下での総 PFAS の環境品質基準案に関する最終意見を発表		https://health.ec.europa.eu/publications/scheer-scientific-opinion-draft-environmental-quality-standards-pfas-total-under-water-framework_en
2025.04.14	FDA、ボトル入り飲料水の PFAS 汚染実態調査の結果を公表、EPA が定めた最大汚染濃度（MCL）を超過した事例はなし			https://www.fda.gov/food/hfp-constituent-updates/fda-shares-testing-results-pfas-bottled-water
2025.04.15		オランダ RIVM が、オランダにおける自家製卵の摂取による PFAS のリスク評価を発表		https://www.rivm.nl/publicaties/risk-assessment-of-pfas-through-consumption-of-home-produced-eggs-in-netherlands
2025.04.28	EPA 長官、PFAS 対策に関する EPA の今後の取り組みの概要を発表			https://www.epa.gov/newsreleases/administrator-zeldin-announces-major-epa-actions-combat-pfas-contamination
2025.05.09			COP12、長鎖パーフルオロカルボン酸（LC-PFCAs）とその塩及び LC-PFCAs 関連物質の附属書 A への追加を決定	https://www.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP12/tabid/9744/Default.aspx

2025.05.12	EPA、TSCA 第 8 条に基づく PFAS の報告義務の開始を延期		https://www.epa.gov/chemicals-under-tsca/epa-extends-reporting-period-pfas-manufacturers
2025.05.14	EPA、第一種飲料水規制の PFOA 及び PFOS の MCL 遵守期限（2029 年）の延長、PFHxS、PFNA、HFPO-DA に関する規制の見直し、及び同 3 種の PFAS と PFBS の混合物に対して設定したハザード指数の取り消し/再検討の意向を示した		https://www.epa.gov/newsreleases/epa-announces-it-will-keep-maximum-contaminant-levels-pfoa-pfos
2025.05.27		オーストラリア、2022～24 年度国民健康測定調査（NHMS）で測定された血清中 PFAS 濃度の結果を公表、検査対象の 11 種類のうち、PFOS、PFHxS、PFOA が人口の 85%以上で検出	https://www.abs.gov.au/articles/per-and-polyfluoroalkyl-substances#key-findings
2025.06.25		オーストラリア、Australian Drinking Water Guidelines における PFAS（PFOA、PFOS、PFH x S、PFBS）の Health-based guideline values を改訂	https://www.nhmrc.gov.au/about-us/news-centre/updated-australian-drinking-water-guidelines

2025.06.30		消費者庁、ミネラルウォーター類（殺菌・除菌有）中の PFOS 及び PFOA の規格基準を PFOS 及び PFOA の和として 0.00005 mg/L（50 ng/L）以下とする、食品、添加物等の規格基準の一部の改正を告示、令和 8 年 3 月 31 日まで経過措置期間	https://www.caa.go.jp/policies/policy/standards_evaluation/food_pollution/pfas/assets/standards_cms105_250630_001.pdf
2025.06.30		環境省、PFOS 及び PFOA に関わる水道水の水質基準値を PFOS 及び PFOA の和として 0.00005 mg/L（50 ng/L）以下とする省令を公布、令和 8 年 4 月 1 日施行	https://www.env.go.jp/press/press_00075.html
2025.06.30		環境省、公共用水域・地下水における PFOS 及び PFOA に関する「指針値（暫定）」（PFOS 及び PFOA の合計値で 50 ng/L）を「指針値」とした	https://www.env.go.jp/press/press_00075.html
2025.07	オランダ RIVM が、WHO の PFAS リスク評価イニシアチブにおける RIVM サブタスクの報告書を発表		https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2025-0087.pdf

	・PFAS の健康影響に基づく指標値の導出を支援する体系的な根拠の収集と評価のためのプロトコル ・PFAS の経口暴露を評価するための混合物リスク評価アプローチ ・PFAS（単体および混合物）の健康影響に基づく指標値（HBGV）導出のための方法論		https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2025-0078.pdf https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2025-0079.pdf
2025.08.18	HSE、泡消火薬剤中の PFAS に関する評価及び制限に関する提案を公表し、意見募集を開始		https://consultations.hse.gov.uk/crd-reach/pfas-in-firefighting-foam-fff-restriction-proposal/
2025.08.20	ECHA、更新された PFAS 規制案（オランダ、ドイツ、デンマーク、スウェーデン、ノルウェーが共同で作成した PFAS の使用と生産の両方を禁止する規制案）を公表		https://echa.europa.eu/fr/-/echa-publishes-updated-pfas-restriction-proposal#msdynmkt_trackingcontext=305706c5-d6c8-49e7-afef-c8233e520200
2025.08.28		農水省、令和 6 年度に実施した国産農畜水産物 14 品目の PFOS 及び PFOA 濃度を使用してばく露評価を実施、平均/最大摂取量	https://www.maff.go.jp/j/press/syouan/seisaku/250828.html

			は十分に低い水準であり、通常の食生活において健康影響を懸念する状況にない	
2025.09.26			カナダ、PFAS リスク管理のフェーズ 1 として、現在規制されていない PFAS の泡消火剤への使用禁止の協議文書を公開	https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/canadian-environmental-protection-act-registry/publications/risk-management-pfas-phase1-firefighting-foams-afff.html
2025.10.03		欧州委員会、EU 全域で泡消火剤における PFAS の使用を制限する新たな措置を採択		https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_25_2286
2025.10.03			3 省（厚労省・経産省・環境省）合同審議会で「長鎖 PFCA 又はこれらの塩」を第一種特定化学物質に指定することが適当であると結論、意見募集を開始	https://public-comment.e-gov.go.jp/pcm/download?seqNo=000300392
2025.10.07	有害化学物質排出目録（TRI）に PFHxS-Na を追加 (最終規則は 2026.02.27 発表)			https://www.epa.gov/chemicals-under-tsca/epa-adds-additional-pfas-toxics-release-inventory
2025.10.23		フランス、PFAS のモニタリング範囲を拡大し、247 種類の		https://www.anses.fr/en/content/broadening-the-monitoring-of-PFAS

		PFAS を組み込む 3 つのモニタリング戦略を提案 ・継続的なモニタリング：国家モニタリング計画の一環として、最も懸念され繰り返 し検出される物質が対象 ・不定期の探索的モニタリング：現在スクリーニングされていない、又はスクリーニ ングが不十分な物質が対象 ・局所的なモニタリング：過去または現在の確認されているまたは疑わしい汚染源 に対応する物質が対象	
2025.11.10	EPA、TSCA 第 8 条に基づく PFAS の報告義務の改正案を発表、濃度 0.1%以下の混合物又は製品として製造又は輸入される PFAS が報告義務対象から免除		https://www.epa.gov/newsreleases/epa-proposes-changes-make-pfas-reporting-requirements-more-practical-and-0
2025.12.19	FDA、新たに 6 つの PFAS に関する TDS の結果を公開		https://www.fda.gov/food/hfp-constituent-updates/fda-releases-additional-pfas-results

2025.12.29		台湾、特定の魚介類、畜産肉、卵に対して、PFOS、PFOA、PFNA、PFHxS、及びその合計について最大基準値を設定する草案（EU の最大基準値に準ずる）を発表、意見募集を開始	https://www.fda.gov.tw/TC/newsContent.aspx?cid=3&id=31357
2025.12.31		カナダ、特定有害物質禁止規則 2025 を官報に公開、2026 年 6 月 30 日施行	https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/management-toxic-substances/prohibition-certain-toxic-substances-regulations-2025.html#s2
2026.01.12	欧州の新しい飲料水指令における PFAS 規制が施行		https://environment.ec.europa.eu/news/new-eu-rules-limit-pfas-drinking-water-2026-01-12_en
2026.02.06		WHO、PFAS リスク評価イニシアティブの第 2 フェーズとして、ランドスケープレビュー（報告書は 2026 年内発表予定）で特定された 18 種類の PFAS 及び 6 つの健康影響分野についてデータの募集を開始	https://www.who.int/news-room/articles-detail/request-for-data-on-pfas

2026.03.03	ECHA、リスク評価委員会がすべての PFAS に対する規制案に関する意見書を採択	https://echa.europa.eu/-/echa-s-risk-assessment-committee-adopts-its-opinion-on-pfas-restriction-proposal
2026.03.11	ECHA、社会経済分析委員会がすべての PFAS に対する規制案に関する意見書案に合意	https://www.echa.europa.eu/-/echa-s-socio-economic-analysis-committee-agrees-its-draft-opinion-on-pfas-restriction-proposal

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	堤 智昭	トータルダイエット調査による残留性有機汚染物質の摂取量推定:ダイオキシン類, ポリ塩化ビフェニル, 及び有機フッ素化合物	食品衛生研究	75	7-20	2025
2	Suzuki Y, Kitayama I, Harimoto M, Akiyama H, Tsutsumi T.	Probabilistic estimation of the dietary exposure to Cadmium in Japan in 2019-2021 using two-dimensional Monte Carlo simulation after Bayesian handling of left-censored data	Food Chemistry Advances	7	101013	2025
3	山﨑由貴, 鈴木美成, 堤智昭	有機フッ素化合物 (PFAS) とは～食品安全分野における動向～	食と健康	2	8-17	2026

令和８年３月３０日

厚生労働大臣
(~~国立医薬品食品衛生研究所長~~)　殿
(~~国立保健医療科学院長~~)

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　齋藤　嘉朗

次の職員の令和７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)	□　■	□		□
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	□　■	□		□
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	□　■	□		□
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：　　)	□　■	□		□

(※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 ■　未受講 □

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 ■　無 □(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 ■　無 □(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 ■　無 □(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 □　無 ■(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。

令和８年３月３０日

厚生労働大臣
(~~国立医薬品食品衛生研究所長~~)　殿
(~~国立保健医療科学院長~~)

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　齋藤　嘉朗

次の職員の令和７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)	□　■	□		□
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	□　■	□		□
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	□　■	□		□
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：　　)	□　■	□		□

(※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 ■　未受講 □

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 ■　無 □(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 ■　無 □(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 ■　無 □(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 □　無 ■(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。

令和８年２月２０日

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 7 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・助教

（氏名・フリガナ）　武藤　浩司（ムトウ　ヒロシ）

４．倫理審査の状況

	該当性の有無	左記で該当がある場合のみ記入（※1）		
	有　無	審査済み	審査した機関	未審査（※2）
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）	■　□	■	東京大学	□
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	□　■	□		□
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	□　■	□		□
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：　　）	□　■	□		□

（※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 ■　未受講 □

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 ■　無 □（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 ■　無 □（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 ■　無 □（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 □　無 ■（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。

令和８年３月３０日

厚生労働大臣
(~~国立医薬品食品衛生研究所長~~)　殿
(~~国立保健医療科学院長~~)

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　齋藤　嘉朗

次の職員の令和７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)　登田　美桜・トダ　ミオウ

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)	□　■	□		□
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	□　■	□		□
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	□　■	□		□
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：　　)	□　■	□		□

(※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 ■　未受講 □

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 ■　無 □(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 ■　無 □(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 ■　無 □(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 □　無 ■(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。