

Ⅱ．分担研究報告書

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

(1-1) トータルダイエツト試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取
量推定

研究分担者 堤 智昭

令和3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) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-1) トータルダイエツト試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取量推定

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

マーケットバスケット方式によるトータルダイエツト(TD)試料を用いて、ダイオキシン類(PCDD/PCDFs及びCo-PCBs)の国民平均一日摂取量を推定した。国民健康・栄養調査による地域別の国民平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、飲料水を含め14群から成るTD試料を全国7地区8機関で調製した。過去の調査からダイオキシン類摂取量に占める割合の高い食品群である10群(魚介類)及び11群(肉・卵類)については、各機関がそれぞれ各3セットの試料を調製し、その他の食品群は各1セットの試料を調製した。10及び11群については試料毎にダイオキシン類を分析し、その他の群は全地区の試料を混合して分析し、ダイオキシン類の一日摂取量を推定した。その結果、体重(50 kgと仮定)あたりのダイオキシン類の全国平均摂取量は0.44(範囲:0.15~1.19) pg TEQ/kg bw/dayと推定された。10群(魚介類)からのダイオキシン類摂取量が全体の約9割を占めていた。摂取量推定値の平均は、日本の耐容一日摂取量(4 pg TEQ/kg bw/day)の約11%であった。摂取量推定値の最大は1.19 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2.7倍となり、耐容一日摂取量の30%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1.6~8.2倍の開きがあり、10群及び11群に含まれている食品のダイオキシン類濃度が摂取量に大きな影響を与えていた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、前田朋美、足立利華、鍋師裕美

(一財)日本食品分析センター

河野洋一、小杉正樹、柳俊彦

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

A. 研究目的

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

B. 研究方法

1. 試料

国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するためのTD試料は、全国7地区の8機関で調製

した。厚生労働省が実施した平成 26 年～平成 28 年の国民健康・栄養調査の地域別食品摂取量(1 歳以上)を項目ごとに平均し、各食品の地域別摂取量とした。食品は 14 群に大別して試料を調製した。各機関はそれぞれ約 120 品目の食品を購入し、地域別食品摂取量に基づいて、それらの食品を計量し、食品によっては調理した後、食品群ごとに混合均一化したものを試料とした。作製した TD 試料は、分析に供すまで-20℃で保存した。

14 食品群の内訳は、次のとおりである。

- 1 群: 米、米加工品
- 2 群: 米以外の穀類、種実類、いも類
- 3 群: 砂糖類、菓子類
- 4 群: 油脂類
- 5 群: 豆類、豆加工品
- 6 群: 果実、果汁
- 7 群: 緑黄色野菜
- 8 群: 他の野菜類、キノコ類、海草類
- 9 群: 酒類、嗜好飲料
- 10 群: 魚介類
- 11 群: 肉類、卵類
- 12 群: 乳、乳製品
- 13 群: 調味料
- 14 群: 飲料水

1～9 群、及び 12～14 群は、各機関で 1 セットの試料を調製した。10 及び 11 群はダイオキシン類の主要な摂取源であるため、8 機関が各群 3 セットずつ調製した。これら 3 セットの試料調製では、魚種、産地、メーカー等が異なる食品を含めた。各機関で 3 セットずつ調製した 10 及び 11 群の試料はそれぞれの試料を分析に供した。一方、1～9 群及び 12～14 群は、各機関の食品摂取量に応じた割合で混合した共通試料とし、分析に供した。

2. 分析対象項目及び目標とした検出下限値

分析対象項目は、WHO が毒性係数(TEF)を

定めた PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種とした。ダイオキシン類各異性体の目標とした検出下限値(LOD)は以下のとおりである。

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

3. 分析方法

ダイオキシン類の分析法は、「食品中のダイオ

キシソ類測定方法ガイドライン」(厚生労働省、平成 20 年 2 月)¹⁾に準じた。10 群と 11 群の詳細な分析条件は既報²⁾に従った。その他の食品群の詳細な分析条件は平成 29 年度の報告書³⁾に従った。

4. 分析結果の表記

調査結果は、一日摂取量を体重あたりの毒性等量(pg TEQ/kg bw/day)で示した。TEQ の算出には 2005 年に定められた TEF を使用し、分析値が LOD 未満の異性体濃度をゼロとして計算(以下、ND=0 と略す)した。Global Environment Monitoring System(GEMS)では、分析値が LOD 未満となった場合は ND=LOD/2 として摂取量を推定する方法も示されているが、これは ND となった試料が全分析試料の 60%以下であることが適用の条件になっている。過去の報告書⁴⁾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ソ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、ダイオキシソ類摂取量及び各群からの摂取割合を算出した。表 1~3 には、ND=0 の場合の PCDD/PCDFs、Co-PCBs 及び両者を合計したダイオキシソ類の一日摂取量を示した。また、10 及び 11 群は機関毎に 3 試料からの分析値が得られるので、表 1~3 では 10 及び 11 群の各群からのダイオキシソ類摂取量の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3 と示した。従って、PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs 摂取量の最小値、中央値、最大値と#1、#2、#3 とは必ずしも一致しない。

1. PCDD/PCDFs 摂取量

PCDD/PCDFs の一日摂取量は、平均 6.98(範囲:2.44~16.69)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 0.14(範囲:0.05~0.33) pg TEQ/kg bw/day となった(表 1)。昨年度は平均 0.13(範囲:0.02~0.40) pg TEQ/kg bw/day であり⁵⁾、今年度と昨年度の平均値はほぼ同じ値であった。最大の摂取量となった TD 試料は、北海道地区で作製した 10 群試料(#3)であった。PCDD/PCDFs 摂取量(全国平均値)に占める割合が高い食品群は、10 群(魚介類)78.8%、11 群(肉・卵類)16.6%であり、これら 2 群で全体の 95.4%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 15.22(範囲:4.21~43.01)pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.30(範囲:0.08~0.86)pg TEQ/kg bw/day であった(表 2)。昨年度は平均 0.27(範囲:0.09~0.51)pg TEQ/kg bw/day であり⁵⁾、今年度の平均値は昨年度と比べ一割ほど高い値であった。また、最大の摂取量となった TD 試料は、北海道地区で作製した 10 群試料(#3)であり、PCDD/PCDFs 摂取量が最大であった試料と同一であった。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)98.0%、11 群(肉・卵類)1.8%であり、これら 2 群で全体の 99.8%と大部分を占めた。

3. ダイオキシソ類摂取量

PCDD/PCDFs と Co-PCBs を合わせたダイオキシソ類の一日摂取量は、平均 22.20(範囲:7.32~59.69)pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.44(範囲:0.15~1.19)pg TEQ/kg bw/day であった(表 3)。平均値は日本のダイオキシソ類の TDI(4 pg TEQ/kg bw/day)の約 11%であり、最大値は TDI の 30%程度に相当した。昨年度は平均 0.40(範囲:0.11~

0.91) pg TEQ/kg bw/day であり⁵⁾、今年度の平均値は昨年度より1割ほど高い値であった。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10群(魚介類)91.9%、11群(肉・卵類)6.5%であり、これら2つの食品群で全体の98.4%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、69%であった。一昨年度及び昨年度における割合は共に67%であり⁵⁾、ほぼ7割を推移している。

本研究では、ダイオキシン類摂取量に占める割合が大きい10群及び11群の試料を各機関で各3セット調製し、ダイオキシン類摂取量の最小値、中央値及び最大値を求めている。今年度は、同一機関であっても、推定されるダイオキシン類摂取量の最小値と最大値には1.6～8.2倍の開きがあった。昨年度は同一機関における最小値と最大値の開きは1.5～3.2倍であり⁵⁾、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広範囲な食品を含めることが、信頼性の高いダイオキシン類摂取量の平均値の推定には有用であると考えられる。

4. ダイオキシン類摂取量の経年変化

平成10(1998)年度以降の調査で得られたダイオキシン類摂取量(全国平均値)の経年変化を図1に示した。全食品群からの合計値の他、ダイオキシン類摂取量に大きな割合を占めた10群と11群からの摂取量についてもあわせて示した。昨年度までの摂取量は、令和2年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書⁵⁾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(2021年度)の全国平均値は0.44 pg TEQ/kg bw/day であり、1998年度以降の調査結果の中で2番目に低い値であった。また、調査開始時の1998年度の摂取量は1.75 pg TEQ/kg bw/day であり、これと比較すると本年度の平均値は25%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。

ダイオキシン類摂取量はTD試料中のダイオキシン類濃度と各食品群の食品摂取量を乗じて求められる。ダイオキシン類摂取量が減少した要因について考察するため、ダイオキシン類摂取量に占める割合が大きい10群及び11群のダイオキシン類濃度の平均値の経年変化を図2に示した。10群及び11群のダイオキシン類濃度は、図1で示したダイオキシン類摂取量とよく似た減少傾向を示していた。日本ではCo-PCBsを含むPCB製品の使用が1972年に禁止されている。また、PCDD/PCDFsを不純物として含むことが知られている農薬(クロロニトロフェン及びペンタクロロフェノール)の農薬登録が1970年代に失効している。さらには、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、各年の調査で用いた10群と11群の一日あたりの食品摂取量(g/day)を図3に示した。11群の食品摂取量は調査開始時の1998年度からほぼ横ばいで推移しているが、10群の食品摂取量は近年ゆるやかな減少を示しており、今年度の10群の食品摂取量は1998年と比較して約70%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 10 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 2 年度(2020 年度)のダイオキシン類摂取量は 0.40 pg TEQ/kg bw/day と報告⁶⁾されており、本調査結果と近い値であった。ダイオキシン類摂取量の推定には、分析法の LOD、LOD の取り扱い、また対象とした年齢層などの違いが影響するため、各国のダイオキシン類摂取量を単純に比較することは難しい。これらの点に留意する必要があるが、本調査のダイオキシン類摂取量は諸外国で報告⁷⁻¹²⁾されているダイオキシン類摂取量と比較し、特に高いことはなかった。

D. 結論

全国 7 地区 8 機関で調製した TD 試料の分析結果より、ダイオキシン類の国民平均一日摂取量は 0.44 pg TEQ/kg bw/day と推定された。ダイオキシン摂取量は行政施策の効果などもあり経年的な減少傾向が示されている。しかし、依然として TDI の 11%程度を占めており、この値は有機塩素系農薬等のその他の多くの有害化学物質と比較すると比較的高い値である。今後もダイオキシン摂取量調査を継続し、ダイオキシン類摂取量の動向を調査していく必要がある。

E. 参考文献

- 1) 食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン、食安監発第 0228003(平成 20 年 2 月 28 日)
- 2) Tsutsumi T, Amakura Y, Sasaki K, Toyoda M, Maitani T: Evaluation of an aqueous KOH digestion followed by hexane extraction for analysis of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs

in retailed fish. Anal. Bioanal. Chem., 2003;375:792-798.

- 3) 平成 29 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」分担研究報告書(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) 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)
- 5) 令和 2 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究」分担研究報告書(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 6) 東京都福祉保健局健康安全部環境保健衛生、令和 2 年度 食事由来の化学物質等摂取量推計調査, https://www.fukushihoken.metro.tokyo.lg.jp/kankyo/kankyo_eisei/kagakutaisaku/shokuhin/kekka.files/2shokuji.pdf
- 7) Windal I, Vandevijvere S, Maleki M, Goscinnny 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) Perelló G, Gómez-Catalán J, Castell V, Llobet JM, Domingo JL: Assessment of the temporal trend of the dietary exposure to PCDD/Fs and PCBs in Catalonia, over Spain: Health risks. Food Chem. Toxicol., 2012;50:399-408.
- 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>
- の諸氏に感謝いたします。

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) Okamoto Y, Tsutsumi T, Takatsuki S, Maeda T, Adachi R, Akiyama H: Dietary intake of dioxins by the Japanese population in a total diet study (1998-2020). 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2021.11)

【謝辞】

TD 試料の調製にご協力いただいた研究機関

表1 令和3年度トータルダイエツト試料(1～14群)からのダイオキシソ(PCDDs+PCDFs)1日摂取量(ND=0)

食品群	(pgTEQ/day)																	
	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区		
							I			II								
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
4群(油脂類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.06			0.06			0.06			0.06			0.06			0.06		
8群(他の野菜類、キノコ類、海草類)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
10群(魚介類)	2.74	3.61	15.51	6.75	8.33	9.76	3.34	5.57	7.76	2.96	2.83	5.30	2.11	2.14	4.41	2.94	3.84	9.48
11群(肉類・卵類)	0.06	0.22	0.86	0.07	4.27	5.80	0.03	0.66	2.27	0.01	0.04	3.37	0.01	0.05	0.55	0.06	0.95	0.39
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
13群(調味料)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	3.11	4.15	16.69	7.14	12.92	15.89	3.70	6.56	10.35	3.29	3.19	8.99	2.44	2.51	5.28	3.31	5.12	10.19
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.06	0.08	0.33	0.14	0.26	0.32	0.07	0.13	0.21	0.07	0.06	0.18	0.05	0.05	0.11	0.07	0.10	0.20

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.28
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.46
4群(油脂類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.42
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.05
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.06			0.06			0.06	0.00	0.89
8群(他の野菜類、キノコ類、海草類)	0.07			0.07			0.07	0.00	1.06
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群(魚介類)	3.81	4.55	5.08	3.95	6.94	8.31	5.50	3.15	78.81
11群(肉類・卵類)	0.08	0.06	0.50	0.78	2.33	4.39	1.16	1.67	16.60
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.41
13群(調味料)	0.07			0.07			0.07	0.00	1.01
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	4.20	4.93	5.90	5.05	9.59	13.02	6.98	4.26	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.08	0.10	0.12	0.10	0.19	0.26	0.14	0.09	

* 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ソ類(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3年度トータルダイエツ試料(1～14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)																			
食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区			
							I			II									
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
3群(砂糖類、菓子類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
9群(酒類、嗜好飲料)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	
10群(魚介類)	4.16	9.16	42.91	14.37	17.27	31.28	9.47	15.44	20.80	7.37	9.25	10.98	6.15	6.50	9.23	7.27	18.37	19.61	
11群(肉類・卵類)	0.02	0.04	0.07	0.01	0.37	0.03	0.03	0.05	0.09	0.01	0.01	0.71	0.05	0.02	0.08	0.02	0.04	3.06	
12群(乳・乳製品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
総摂取量(pgTEQ/day)	4.21	9.23	43.01	14.41	17.67	31.34	9.53	15.51	20.92	7.40	9.29	11.71	6.23	6.54	9.34	7.32	18.44	22.70	
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.08	0.18	0.86	0.29	0.35	0.63	0.19	0.31	0.42	0.15	0.19	0.23	0.12	0.13	0.19	0.15	0.37	0.45	

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
3群(砂糖類、菓子類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.02
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.02
8群(他の野菜類、キノコ類、海草類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
9群(酒類、嗜好飲料)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.13
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群(魚介類)	10.83	13.60	17.53	11.07	15.94	29.23	14.91	9.07	97.96
11群(肉類・卵類)	0.01	0.05	0.02	0.03	0.01	1.93	0.28	0.72	1.85
12群(乳・乳製品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.03
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	10.88	13.68	17.58	11.12	15.98	31.19	15.22	9.30	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.22	0.27	0.35	0.22	0.32	0.62	0.30	0.19	

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

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

表3 令和3年度トータルダイエツ試料(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、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
4群(油脂類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
7群(緑黄色野菜)	0.06			0.06			0.06			0.06			0.06			0.06			
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			
9群(酒類、嗜好飲料)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	
10群(魚介類)	6.89	12.77	58.42	21.12	25.60	41.05	12.82	21.01	28.56	10.33	12.08	16.27	8.26	8.64	13.63	10.21	22.21	29.09	
11群(肉類・卵類)	0.08	0.26	0.93	0.08	4.64	5.83	0.06	0.71	2.36	0.01	0.05	4.08	0.06	0.07	0.63	0.07	0.99	3.45	
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
13群(調味料)	0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			0.07			
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
総摂取量(pgTEQ/day)	7.32	13.38	59.69	21.55	30.59	47.23	13.23	22.07	31.27	10.69	12.49	20.70	8.67	9.05	14.62	10.63	23.56	32.89	
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.15	0.27	1.19	0.43	0.61	0.94	0.26	0.44	0.63	0.21	0.25	0.41	0.17	0.18	0.29	0.21	0.47	0.66	

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.09
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.16
4群(油脂類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.13
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.02
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.06			0.06			0.06	0.00	0.29
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.07			0.07			0.07	0.00	0.33
9群(酒類、嗜好飲料)	0.02			0.02			0.02	0.00	0.09
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群(魚介類)	14.64	18.16	22.61	15.02	22.88	37.53	20.41	12.05	91.94
11群(肉類・卵類)	0.09	0.10	0.52	0.81	2.35	6.32	1.44	1.97	6.49
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.15
13群(調味料)	0.07			0.07			0.07	0.00	0.32
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	15.08	18.61	23.48	16.18	25.57	44.20	22.20	13.28	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.30	0.37	0.47	0.32	0.51	0.88	0.44	0.27	

* 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)	2020年度(令和2年度)	0.44	1歳以上	ND=0	本研究 6)
日本(東京都)	2020年度(令和2年度)	0.40	1歳以上	ND=0	
ベルギー	2008年	0.61	15歳以上	ND=LOD/2	7)
スペイン	2008年	0.60	成人	ND=LOD/2	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)

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

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

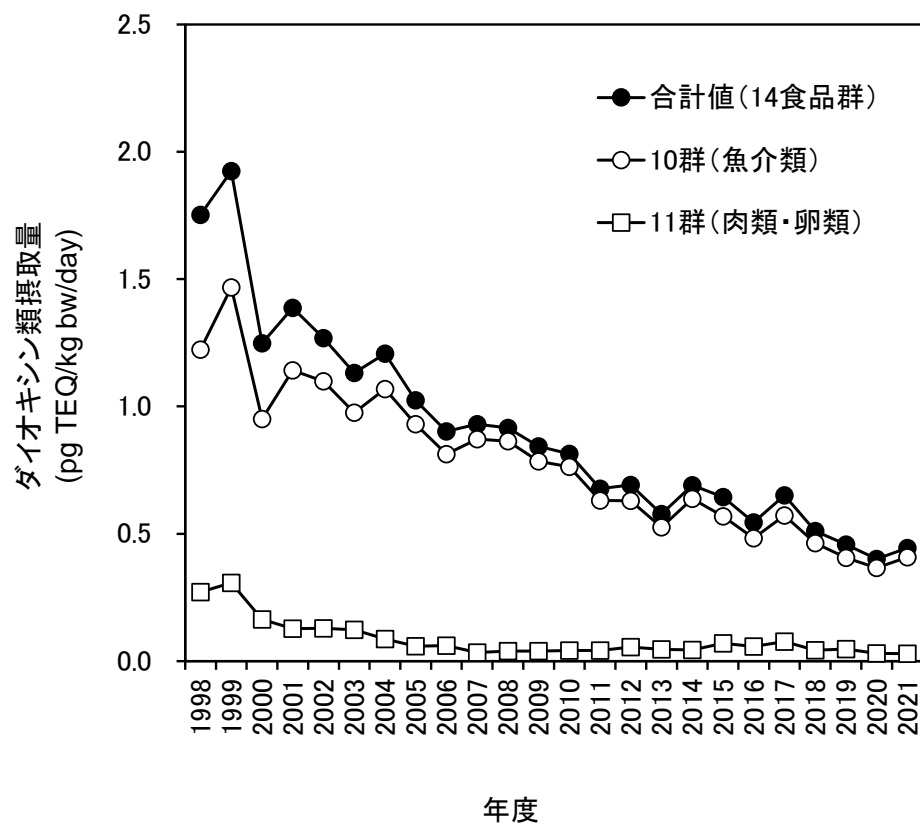


図1 ダイオキシン類摂取量（全国平均値）の経年変化

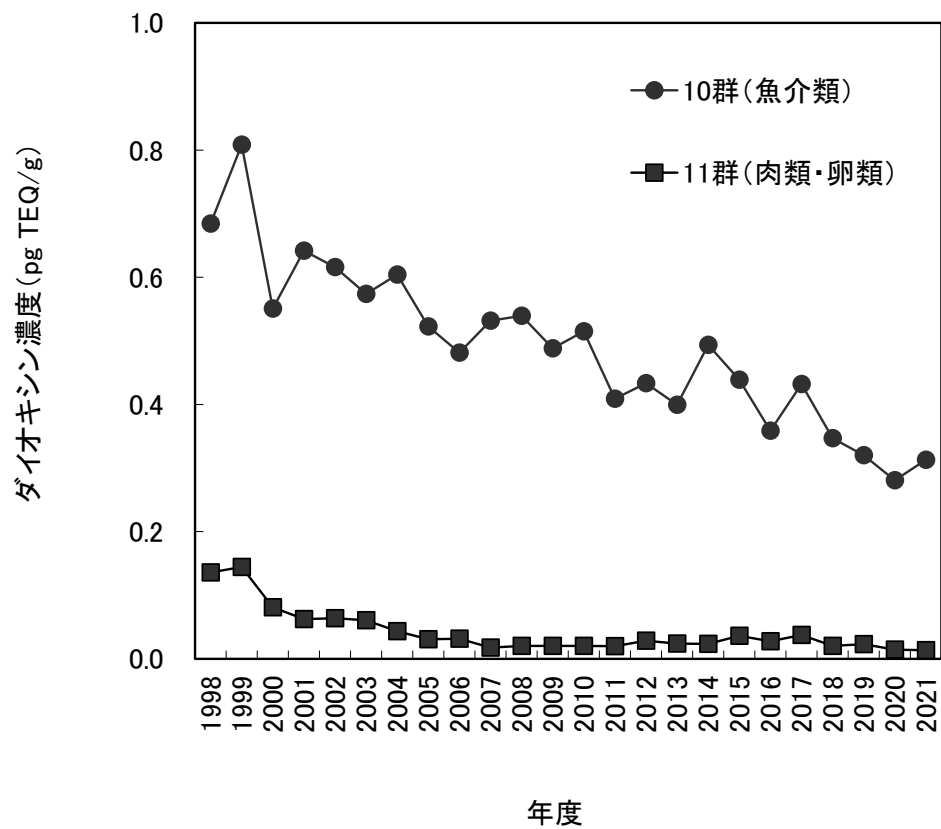


図 2 10 群及び 11 群のダイオキシン類濃度（平均値）の経年変化

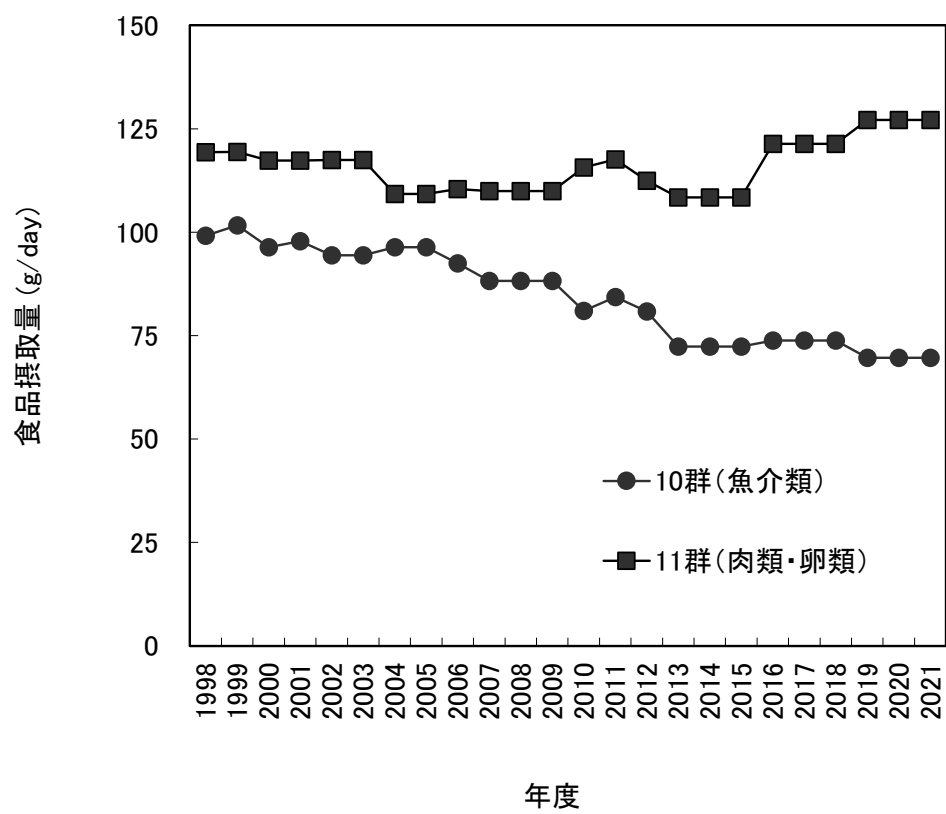


図 3 10 群及び 11 群の食品摂取量の経年変化

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚

染実態の把握に関する研究

(1-2) リスクを考慮した摂取量推定手法開発

研究分担者 堤 智昭

令和3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) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-2) リスクを考慮した摂取量推定手法開発

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

ダイオキシン類の摂取量の精密化のために、個人の食品摂取量のデータと魚介類中のダイオキシン類濃度を用いて、ベイズ推定を用いたパラメーター自体を分布として推定することで、2次元モンテカルロシミュレーション(2D-MCS)を行った。年齢別(1-6歳、7-14歳、15-19歳、20歳以上)に対するダイオキシン類摂取量を推定した。魚介類を介したダイオキシン類摂取量を13の小分類からの総和として算出した2D-MCSによるダイオキシン類摂取量の平均値は、1-6歳: 1.79 pg TEQ/kg/day、7-14歳: 1.28 pg TEQ/kg/day、15-19歳: 0.91 pg TEQ/kg/day、 ≥ 20 歳: 1.27 pg TEQ/kg/dayと推定された。またTDI(4 pg TEQ/kg/day)を超過する確率は、1-6歳で10.0%、7-14歳で6.7%、15-19歳で4.2%、 ≥ 20 歳で6.5%であった。15-19歳よりも20歳以上でTDIを超過する確率が高かった要因は、魚介類の喫食頻度が15-19歳では76%であったのに対して、20歳以上では85%と喫食頻度が高いためと考えられた。脂肪含量が高い魚介類の摂取量や摂取頻度が高いと、TDIを超えてしまうことから、食品の摂取量や摂取頻度のバランスを心掛けることがリスク低減化に重要と考えられた。

協力研究者

星薬科大学薬学部

穂山 浩

国立医薬品食品衛生研究所

鈴木美成

推定等の利点がある。これは、トータルダイエットスタディー等の分析値に基づく決定論的な摂取量評価とは異なる利点である。乱数を生成することで数値シミュレーションを行うモンテカルロシミュレーション(MCS)は、確率論的摂取量推定において有用な計算方法である。しかしながら、MCSに用いるパラメーターをどのように設定するかの問題が生じる。標本誤差やパラメーター推定の不確かさも含めて評価するために、ベイズ推定を用いることでパラメーター自体を分布として推定することで、二次元MCS(2D-MCS)を行った。今年度は小児(1~6歳)、学童(7~14歳)、青年(15~19歳)、成人(20歳以上)の4区分の年齢に関する

A. 研究目的

現在までに蓄積された魚介類のダイオキシン類濃度データと、食品摂取頻度・摂取量調査の特別集計データを利用して、魚介類からのダイオキシン類の確率論的摂取量推定を実施した。媒体中の濃度と媒体摂取量をそれぞれ確率密度分布として扱うことによる確率論的な摂取量評価は、摂取量を分布として評価できるため、不確かさ評価・任意のパーセンタイル値の

るダイオキシン類摂取量の推定を行った。

B. 研究方法

魚介類摂取量の算出

平成 22 年度 受託事業（厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課）食品摂取頻度・摂取量調査の特別集計業務報告書（平成 23 年 1 月 28 日）の食品摂取量データの個別データを用いた。本データの個別データは小児（1～6 歳）227 人、学童（7～14 歳）381 人、青年（15～19 歳）288 人、成人（20 歳以上）3614 人の、最大 12 日（連続しない 3 日×4 季節）のもので、このうち、体重の記録のなかったデータ（青年 3 件、成人 27 件）を除く、小児 1619 件、学童 3419 件、青年 2539 件、成人 32787 件を使用した。淡水魚、海水魚、缶詰等の魚 278 項目を魚介類 13 区分に分類し、それぞれの摂取量を算出した。魚介類の 13 区分は、あじ・いわし、さけ・ます、たい・かれい類、まぐろ・かじき類、その他の生魚、貝類、いか・たこ類、えび・かに類、魚介（塩蔵、生干し、乾物）、魚介（缶詰）、魚介（佃煮）、魚介（練り製品）、魚肉ハム・ソーセージとした。

魚介類中のダイオキシン類濃度

魚介類中のダイオキシン類濃度は、厚生労働省科学研究（平成 10～26 年度）の調査結果（鮮魚 454、魚介類（軟体・甲殻・貝類）及びそれらの加工品 384 試料）を使用した。TEF は WHO2005 年の値を用い、測定結果が検出下限値未満（ND）となった場合に 0 としたデータを使用した。

ダイオキシン類濃度の確率密度分布の推定には、正の実数をとる対数正規分布、ガンマ分布、ワイブル分布を仮定したモデルを用いた。ダイオキシン類濃度は PCDD、PCDF、DL-PCB とそれらの異性体の総和を用いた。必ずしも全ての測定対象物質が検出できているわけではないため、ND のデータがある場合については、下限値-上限値間の累積確率を用いて推定を行った。一方で、体重当たりの喫食量にはすべての

小分類において 0 を含んでいたことから、ゼロ過剰を表現できる確率分布として、ゼロ過剰対数正規分布（ZILN）、ゼロ過剰ガンマ分布（ZIG）、Tweedie 分布を仮定したモデルについて検討した。

対数正規分布・ガンマ分布・ワイブル分布の確率密度関数はそれぞれ以下の式で示される。対数正規分布：

$$f(Y|\mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{Y} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\log Y - \mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

ガンマ分布：

$$f(Y|\alpha, \beta) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} Y^{\alpha-1} e^{-\beta Y}$$

ワイブル分布：

$$f(Y|m, \eta) = \frac{m}{\eta} \left(\frac{Y}{\eta}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{Y}{\eta}\right)^m\right]$$

体重当たりの喫食量は非負値の連続変数であるため、対数正規分布を仮定してシミュレーションを行うことがこれまで多かった。しかしながら、すべての食品群には 0 を含むレコードが存在していたため、対数正規分布は妥当な確率密度分布であるとはいえない。そこで、0 過剰を表現できる確率密度分布である Tweedie 分布、zero-inflated gamma 分布、zero-inflated lognormal 分布を検討した。Tweedie 分布は以下の式で示すように、 $Y=0$ の場合は確率 $e^{-\lambda}$ で生成され、 $Y>0$ の場合は複合ポアソン-ガンマ分布 (compound Poisson-gamma distribution) から生成される。

$$\begin{cases} e^{-\lambda} & \text{if } Y = 0 \\ \begin{cases} M \sim \text{Poisson}(\lambda) \\ X_m \sim \text{Gamma}(\alpha, \beta) \end{cases} & \text{if } Y > 0 \\ Y = \sum_{m=1}^M X_m \end{cases}$$

ここで、 λ はポアソン分布のパラメーター、 α はガンマ分布の形状パラメーター shape を、 β はガンマ分布の比率パラメーター rate を示す。つまり、喫食回数 M がポアソン分布に従い、1 回の喫食量 X_m がガンマ分布に従い、その総和として Tweedie 分布となると解釈できる。R

の tweedie パッケージ (ver. 2.3.2) を使う場合は、Tweedie 分布のパラメーターは μ 、 ϕ 、 θ で指定しており、 $\mu > 0$ 、 $\phi > 0$ 、 $1 < \theta < 2$ を満たす。Tweedie 分布の平均値の理論値は μ 、分散の理論値は $\phi\mu^\theta$ になる。ここで、 μ 、 ϕ 、 θ と λ 、 α 、 β の間には以下のような関係がある。

$$\begin{cases} \lambda = \frac{1}{\phi} \frac{\mu^{(2-\theta)}}{2-\theta} \\ \alpha = \frac{2-\theta}{\theta-1} \\ \beta = \frac{1}{\phi} \frac{\mu^{(1-\theta)}}{\theta-1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mu = \lambda \frac{\alpha}{\beta} \\ \phi = \frac{\lambda^{(1-\theta)} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2-\theta}}{2-\theta} \\ \theta = \frac{\alpha+2}{\alpha+1} \end{cases}$$

Tweedie 分布は 0 にマスを持つ確率分布であるため、タバコ消費の解析や保険数理などの応用分野でもニーズが高く利用されている。Zero-inflated モデルは、 $(1-p)$ の確率で 0、 p の確率である確率密度分布に従うモデルであり、ポアソン分布と組み合わせた zero-inflated Poisson 分布は来店回数の来客数のモデルに使用される。喫食量は 0 以上の連続変数であるので、対数正規分布あるいはガンマ分布と組み合わせた、zero-inflated lognormal (ZILN) 分布と zero-inflated gamma (ZIG) 分布への適合を検討した。

ダイオキシン濃度は必ずしもすべての異性体が検出されるわけではないので、本研究で使用している総ダイオキシン濃度には下限値と上限値がある。このような不検出例を含むデータの場合には、不検出例に確率密度関数 $f(Y|\theta)$ に代わって下限値 (L) - 上限値 (U) 間の累積確率関数 $F(L, U|\theta)$ を用いることで、以下のように尤度 $L(Y|\theta)$ を算出できる。

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

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

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

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

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

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

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

ダイオキシン濃度のベイズ推定においては、形状パラメーターの事前分布には、以下の確率密度関数であらわされるコーシー分布を用いた。

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

対数正規分布を仮定した場合には $(y_0, \gamma) = (3, 1)$ を使い、ガンマ分布及びワイブル分布には $(y_0, \gamma) = (1, 1)$ をコーシー分布のパラメーターに用いた。パラメーターから変換した理論平均値の事前分布には、不検出例に定量下限値の半値を代入して求めた平均値 $\hat{\mu}^{\text{RL}/2}$ を用いて、 $N(\hat{\mu}^{\text{RL}/2}, \hat{\mu}^{\text{RL}/2})$ の正規分布を採用した。

体重当たりの喫食量に関するベイズ推定においては、サンプルサイズが十分なため、無情報事前分布として $(-\infty, \infty)$ の一様分布を用いた。

ベイズ推定は、R のパッケージである rstan (ver. 2.21.2) を用いた。WAIC が最も低いモデル

を最適なものとして採用した。

C. 研究結果及び考察

ベイズ推定で得られた各魚介類サブグループのダイオキシン濃度に関する事後予測分布を Table 1 に示す。事後予測分布の平均値として算出した形状パラメーターは次の通りであった； e^{σ} : 3.3 ± 0.6 、 α : (1.7, 8.2)、 m : 3.8。ほとんどのグループで得られた結果は、設定した事前分布との乖離は小さかったことから、事前分布の設定は適切であったと判断できた。事前分布との乖離が大きかった練り製品と魚肉ソーセージは、L と U の分布がほとんど重なっていない。このようなデータの場合は、パラメーターが収束せず、妥当な推定が行えなかった可能性がある。

多くの小分類においてダイオキシン類濃度は対数正規分布への適合が最も良いと判断できた。対数正規分布以外の分布への適合度が高かった、練り製品・魚肉ソーセージについては、分布の相対標準偏差が 40%未満であった。これらのグループは、試料自体が均質化されていることから、他の小分類のグループと比較して相対標準偏差が小さくなった可能性も考えられた。

体重当たりの喫食量に関する事後予測分布の結果を Table 2～5 に示す。ZILN 分布が 33 グループで、ZIG 分布が 10 グループで、Tweedie 分布が 9 グループで適していると判断された。

ベイズ推定で得られた事後予測分布から 2000 個のモンテカルロサンプルを得たのちに、各事後予測分布の組み合わせから 50 個の乱数を発生させ、計 10 万個の乱数を生成した。推定結果を Table 6～9 に示す。また、得られた分布のヒストグラム/確率質量を Fig. 1～4 に示す。

魚介類を介したダイオキシン類摂取量を 13 の小分類からの総和として算出した 2D-MCS によるダイオキシン類摂取量の平均値は、1-6 歳：1.79 pg TEQ/kg/day、7-14 歳：1.28 pg TEQ/kg/day、15-19 歳：0.91 pg TEQ/kg/day、 \geq

20 歳：1.27 pg TEQ/kg/day であった。TDI (4 pg TEQ/kg/day) を超過する確率は以下の通りであった；1-6 歳：10.0%、7-14 歳：6.7%、15-19 歳：4.2%、 \geq 20 歳：6.5%。15-19 歳よりも 20 歳以上で TDI を超過する確率が高かった要因は、魚介類の喫食頻度が 15-19 歳では 76%であったのに対して、20 歳以上では 85%と喫食頻度が高いためと考えられた。

なお、本研究で推定したダイオキシン類摂取量については、次の点から過大推定されている可能性に留意が必要である。本研究では全て未調理の魚介類のダイオキシン類濃度データをシミュレーションに使用している。調理によりダイオキシン類濃度が減少することが知られていることから、魚介類中のダイオキシン類濃度が実際の喫食状態よりも高くなっている可能性が考えられる。また、ダイオキシン類摂取量は経年的に減少していることがトータルダイエット調査より明らかになっている。今回のシミュレーションに使用した魚介類のダイオキシン類濃度データには過去のデータも含まれていることから、摂取量推定値を大きくした可能性も考えられる。

D. 結論

魚介類を介したダイオキシン類摂取量を 13 の小分類からの総和として算出した 2D-MCS によるダイオキシン類摂取量の平均値は、1-6 歳：1.79 pg TEQ/kg/day、7-14 歳：1.28 pg TEQ/kg/day、15-19 歳：0.91 pg TEQ/kg/day、 \geq 20 歳：1.27 pg TEQ/kg/day であった。また 95%タイルは 1-6 歳：7.28 pg TEQ/kg/day、7-14 歳：5.05 pg TEQ/kg/day、15-19 歳：3.49 pg TEQ/kg/day、 \geq 20 歳：4.90 pg TEQ/kg/day であった。また TDI (4 pg/kg/day) を超過する確率は以下の通りであった；1-6 歳：10.0%、7-14 歳：6.7%、15-19 歳：4.2%、 \geq 20 歳：6.5%。15-19 歳よりも 20 歳以上で TDI を超過する確率が高かった要因は、魚介類の喫食頻度が 15-19 歳では 76%であったのに対し

て、20 歳以上では 85%と喫食頻度が高いためと考えられた。脂肪含量が高い魚介類の摂取量や摂取頻度が高いと、TDI を超えてしまうことから、食品の摂取量や摂取頻度のバランスを心掛けることがリスク低減化に重要と考えられた。

E. 研究業績

1. 論文発表

特になし。

2. 学会発表

特になし。

F. 知的財産権の出願、登録状況

特になし。

G. 健康危機情報

特になし。

Ⅱ．分担研究報告書

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

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

研究分担者 堤 智昭

令和3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) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

2021年度に作製したマーケットバスケット方式によるトータルダイエツト(TD)試料を用いて、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)の国民平均一日摂取量を推定した。国民健康・栄養調査による地域別の平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、TD試料を全国10地域で調製した。過去の研究からPCBs摂取量に占める割合の高い食品群である10群(魚介類)と11群(肉類、卵類)のみを対象にPCBs異性体分析を実施した。その結果、総PCBsの全国平均摂取量は、336 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)あたりでは6.7 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定耐容一日摂取量(TDI)の0.1%程度であった。また、推定された摂取量は、より厳しいWHOの国際簡潔評価文書のTDIと比較しても低い値であったが、WHOのTDIの34%程度に相当した。さらに、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。NDL-PCBsの全国平均摂取量は307 ng/person/day、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6異性体の全国平均摂取量は113 ng/person/dayと推定された。

また、2019年度に作製したTD試料を用いて、食品全体(飲料水を除く)のPCBs摂取量において10群と11群が主要な摂取源であるかを検証した。食品全体からの総PCBs摂取量、NDL-PCBs摂取量、及び6異性体摂取量における10群と11群の合計値が占める割合は、いずれにおいても約9割であり、これら2つの食品群からの摂取量で食品全体からのPCBs摂取量をほぼ説明できることが確認できた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、前田朋美、足立利華、鍋師裕美

北海道立衛生研究所

青柳直樹、市橋大山

新潟県保健環境科学研究所

雅楽川憲子

横浜市衛生研究所

越智直樹、堀里実、五十嵐悠

名古屋市衛生研究所

宮崎仁志、高木恭子

滋賀県衛生科学センター

三田村徳子、佐野政文、小林博美

香川県環境保健研究センター

安永 恵、荻田 幸

沖縄県衛生環境研究所

大城聡子、當間一晃

福岡県保健環境研究所

飛石和大、佐藤 環、新谷依子、古谷貴志、

A. 研究目的

我が国では、通知「食品中に残留する PCB の規制について」¹⁾の中で、ポリ塩化ビフェニル (PCBs) の耐容一日摂取量 (TDI) が暫定値として示されている。トータルダイエツト (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 と呼ばれる) と非ダイオキシン様 PCBs (NDL-PCBs) の二つに分類される。そのため、欧州では、Co-PCBs と NDL-PCBs に分けてリスク管理を行っている。Co-PCBs の 12 異性体についてはポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン/ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDD/PCDFs) と共にダイオキシン類に分類されることが一般であり、我が国でも Co-PCBs を含めてダイオキシン類の TDI が定まっている。一方、NDL-PCBs の TDI は定まっておらず、JECFA 等でリスク評価のための情報を収集することが推奨されている。本分担研究ではリスク評価に資する情報を提供するため、平成 28 年度より NDL-PCBs の摂取量についても推定している。また、NDL-PCBs の指標異性体として欧州等で使用されている 6 種の PCBs (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) (以下、6PCBs) の合計値についてもあわせて摂取量を推定した。

さらに今年度は、食品全体 (飲料水を除く) の PCBs 摂取量において、10 群と 11 群が主要な摂取源であるかを検証した。平成 25 (2013) 年度以降の PCBs 摂取量調査では、過去の研究結果か

ら PCBs 摂取量に占める割合の高い食品群は 10 群 (魚介類) と 11 群 (肉類、卵類) であることが判明していたため、これら 2 つの食品群のみを摂取量調査の対象としてきた。しかし、食品摂取パターンや食品中の PCBs 濃度は年月と共に変化していくと考えられることから、定期的に 10 群と 11 群以外の食品群からの摂取量についても把握しておくことが望ましい。そこで、2019 年度に作製した TD 試料について、分析対象外であった 10 群と 11 群以外の食品群 (14 群の飲料水を除く) を全て分析し、食品全体からの PCBs 摂取量に占める 10 群と 11 群の摂取量割合を調査した。

B. 研究方法

1. TD 試料

国民平均の PCBs 摂取量を推定するための TD 試料は、全国 10 地域の衛生研究所等で調製した。厚生労働省が実施した平成 26 年～平成 28 年の国民健康・栄養調査の地域別食品摂取量 (1 歳以上) を項目ごとに平均し、各食品の地域別摂取量とした。各地の小売店から食品を購入し、地域別食品摂取量に基づいて、それらの食品を計量し、食品によっては調理した後、食品群 (計 13 食品群) ごとに混合均一化したものを試料とした。作製した TD 試料は、分析に供すまで -20℃ で保存した。

13 食品群の内訳は、次のとおりである。

- 1 群: 米、米加工品
- 2 群: 米以外の穀類、種実類、いも類
- 3 群: 砂糖類、菓子類
- 4 群: 油脂類
- 5 群: 豆類、豆加工品
- 6 群: 果実、果汁
- 7 群: 緑黄色野菜
- 8 群: 他の野菜類、キノコ類、海草類
- 9 群: 酒類、嗜好飲料
- 10 群: 魚介類
- 11 群: 肉類、卵類

12 群:乳、乳製品

13 群:調味料

2021 年度に作製した TD 試料については、10 群と 11 群のみを分析とした。2019 年度に作製した TD 試料については、1～9 群及び 12 及び 13 群を分析した。10 群と 11 群以外の各食品群については、各地域の食品摂取量に応じた割合で混合した共通試料(コンポジット試料)とし、分析に供した。

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)、ジメチルスルホキシド(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、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 9.5 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 3.0 g、シリカゲル 0.9 g、及び無水硫酸ナトリウム 2 g 順次充填)は、ジ

ーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。

GC キャピラリーカラムは、関東化学(株)社製の HT8-PCB を使用した。

2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

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

2-3. 試験溶液の調製

2-3-1. 1 群、2 群、及び 5 群

均一化した試料 20 g をナスフラスコに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、アセトン 100 mL、ヘキサン 100 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 30 mL、ヘキサン 30 mL を加え 15 分間振とうし、同様の操作を行い抽出液を分液ロートに合わせた。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。無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去したのち 1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層を水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去しヘキサン 15 mL に溶解し分液ロートに移した。ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド 40 mL を加え 10 分間振とう抽出した。

静置後、ジメチルスルホキシド層を分取し、ヘキサン層にヘキサン飽和ジメチルスルホキシド 40 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ジメチルスルホキシド層に水 120 mL、ヘキサン 60 mL を加え 10 分間振とう抽出を行った。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 60 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、水 50 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。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、ヘキサン 100 mL で洗浄した多層シリカゲルに注入し、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。さらにこの溶液を、ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-3-2. 3 群、4 群、6 群～9 群、12 群、及び 13 群

均一化した試料 20 g (4 群は 5 g) をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2% 塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層を水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去しヘキサン 15 mL に溶解し分液ロートに移した。ヘキサ

ン飽和ジメチルスルホキシド 40 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ジメチルスルホキシド層を分取し、ヘキサン層にヘキサン飽和ジメチルスルホキシド 40 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ジメチルスルホキシド層に水 120 mL、ヘキサン 60 mL を加え 10 分間振とう抽出を行った。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 60 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、水 50 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。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 2-3-1. と同様に多層シリカゲル及びアルミナカラムで精製後、溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-3-3. 10 群及び 11 群

均一化した試料 20 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2% 塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層を水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。

この溶液を 2-3-1. と同様に多層シリカゲル及びアルミナカラムで精製後、溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

GC カラム：HT8-PCB（トレイジャン サイエ
ンティフィック） 内径 0.25 mm×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：300℃

イオン化法：EI ポジティブ

イオン化電圧：38 eV

イオン化電流：600 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

¹³C₁₂ 標識 MoCBs

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

¹³C₁₂ 標識 DiCBs

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

¹³C₁₂ 標識 TrCBs

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

¹³C₁₂ 標識 TeCBs

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

¹³C₁₂ 標識 PeCBs

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

¹³C₁₂ 標識 HxCBs

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

¹³C₁₂ 標識 HpCBs

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

¹³C₁₂ 標識 OcCBs

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

¹³C₁₂ 標識 NoCBs

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

¹³C₁₂ 標識 DeCB

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

2-5. 検量線の作成

相対感度係数法により検量線を作成した。
検量線作成用標準液（6 点）に対して 3 回測
定を実施し、計 18 点の測定データを得た。各
測定データについて、各分析対象物質とそれ
に対応するクリーンアップスパイクとの相対
感度係数（RRF）、及びクリーンアップスパイ
クとそれに対応するシリンジスパイクの相対
感度係数（RRFss）を算出した。検量線作成用
標準液に含まれる分析対象物質の内、同一の
化学構造のクリーンアップスパイクがない分
析対象物質については、同一塩素数に含まれ
るクリーンアップスパイクの平均の面積値を
使用して RRF を算出した。検量線作成時の測
定データにおける RRF 及び RRFss の変動係数
は 15%以内を目標とした。

2-6. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線作成用標準液を 5 倍に希
釈した標準溶液を GC/MS により分析し、S/N=3
に相当する濃度を検出下限値（LOD）、S/N=10

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

2-7. 試験溶液の測定

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

2-8. 分析対象とした PCBs 異性体

総 PCBs は、全 PCBs 異性体 (209 異性体) の合計値とした。

NDL-PCBs は Co-PCBs である 12 異性体以外の PCBs 異性体 (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。2021 年度に作製した TD 試料 (10 群及び 11 群) については、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、10 群と 11 群については多くの PCBs 異性体が LOD 以上となる。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。実際に今年度の 10 群と 11 群からの 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 ($ND=1/2LOD$) 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。

一方、10 群と 11 群以外の TD 試料については、LOD 未満となる PCBs 異性体が多くなることが予想された。食品群によっては、LOD 未満の濃度で含まれる PCBs 異性体を無視できない場合も考えられたため、2019 年度に作製した TD 試料については、 $ND=1/2LOD$ とした場合についても参考値として摂取量を推定した。

C. 研究結果及び考察

1) PCBs 摂取量の推定 (2021 年度)

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 $102 \sim 993$ ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 320 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は $6.6 \sim 32$ ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 16 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 300

ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 21 ng/person/day であった²⁾。昨年度と比較すると、今年度の 10 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値はやや高い値であったが、11 群の総 PCBs 摂取量はやや低い値であった。今年度は 10 群については地域 A、11 群については地域 B 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、それぞれ約 1.9 倍及び約 0.8 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 89% 以上を占めていた。カネクロール(KC)の中でも、KC-400、KC-500、KC-600 の同族体割合は 4 塩素～7 塩素化 PCBs が主体であり、10 群の同族体割合はこれらの混合物の同族体割合とよく似ていた。一方、11 群については、地域によって同族体ごとの割合に違いが認められた。特に地域 A と F においては、低塩素 PCBs (1 塩素～3 塩素) の割合が他の地域よりも高く、30% 以上を占めていた。低塩素 PCBs は KC300 や排ガスなどで割合が高い PCBs であり、これらの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 117～1014 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 336 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 321 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大きな変化はなかった。現在、日本では PCBs に暫定 TDI (5 µg/kg bw/day) が示されている。本研究で推定された総 PCBs 摂取量の全国平均値は 336 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 6.7 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 TDI の僅か 0.1% 程度であった。一見すると総 PCBs の摂取量は十分に小さいと考えられるが、暫定 TDI は 1972 年に示されたものであり、その

導出の根拠となった長期毒性研究は非常に古い時代のものである。より新しい毒性の知見を踏まえた TDI と比較することも必要と考えられる。2003 年に WHO で PCBs に関する国際簡潔評価文書 No.55 (CICAD: Concise International Chemical Assessment Document)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 34% に相当した。この値はカドミウムなどの有害元素の摂取量の TDI に対する割合⁴⁾に近い。ただし、本評価文書の TDI の導出の根拠になった毒性研究では、人の健康への重要性が明確になっていない免疫毒性学的影響が毒性の指標となっている。また、PCBs に感受性の高いアカゲザルを使用していることもあり、過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に留意が必要である。

本年度までの総 PCBs 摂取量の全国平均値の経年推移を、図 3 に示した。2020 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に関する研究」²⁾ から引用した。総 PCBs 摂取量は 1990 年代前半までに急激に減少しているが、それ以降の減少傾向は鈍化している。行政指導により 1972 年に PCBs 製品の製造・使用が中止となり、1973 年には PCBs は化審法により特定化学物質 (現在の第一種特定化学物質) に指定された。1990 年代前半までの急激な摂取量の低下はこれらの行政施策の効果が反映されているものと考えられる。本年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は、調査開始以来、4 番目に低い値であった。調査開始時の総 PCBs 摂取量と比較すると、本年度の総 PCBs 摂取量は 1/10 程度であった。

2) NDL-PCBs 摂取量の推定 (2021 年度)

各地域の TD 試料の分析結果より推定した NDL-PCBs 摂取量を表 5 に示した。また、NDL-PCBs 摂取量の指標異性体として欧州等

で使用されている 6 PCBs の摂取量についてもあわせて表 5 に示した。10 群からの NDL-PCBs 摂取量は 94～885 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 292 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 6.0～29 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 15 ng/person/day であった。また、10 群と 11 群からの摂取量を合計した NDL-PCBs 摂取量は、106～906 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 307 ng/person/day であった。10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 336 ng/person/day であることから、NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の 91%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 32～361 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 108 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 2.4～12 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 5.4 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、37～366 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 113 ng/person/day であった。

EFSA では、欧州における食品のモニタリング調査結果をもとに、6PCBs は NDL-PCBs の約 50%を占めると報告している。しかし、本研究結果では、6PCBs の検出率が 100%であるにもかかわらず、NDL-PCBs に対する割合は 10 群で 34～41%、11 群で 22～47%であり、昨年度の調査結果²⁾と同様に 50%を下回っていた。指標異性体の NDL-PCBs に対する割合については汚染源となる PCBs 製品における PCBs 組成の違いや、生物体内における代謝の影響などが影響すると考えられるため、引き続き検証が必要と考えられる。

3) 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 6 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。東京都の 2020 年度の PCBs 摂取量は 6.8 ng/kg bw/day と報告⁵⁾されており、本調査結果とほぼ同じ値であった。また、これら日本の調査結果は、主な諸外国で報告されている PCBs 摂取量^{6～10)}の範囲内であり、特に高いことはなかった。

また、表 7 には NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6PCBs の摂取量について、日本と主な諸外国の調査結果を示した。日本の調査結果については、本調査の結果を示した。日本の 6PCBs 摂取量は体重 (50 kg と仮定) あたりでは、2.3 ng/kg bw/day であり、諸外国で報告されている 6PCBs 摂取量^{11～16)}の範囲内であった。

4) 食品全体からの PCBs 摂取量に占める 10 群と 11 群の摂取量割合の調査 (2019 年度)

2019 年度に作製した TD 試料を用いて、食品全体 (飲料水を除く) からの PCBs 摂取量において 10 群と 11 群が主要な摂取源であるかを検証した。各食品群の分析結果から推定した PCBs 摂取量 (ND=0 及び ND=1/2LOD) を、表 8 及び表 9 に示した。1～9 群、12 群、及び 13 群については、全地域のコンポジット試料の分析結果から推定した PCBs 摂取量を示した。10 群と 11 群については、令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書¹⁷⁾より全国平均値を引用した。各食品群の総 PCBs 摂取量、NDL-PCBs 摂取量、及び 6PCBs 摂取量の ND=1/2LOD の値は、ND=0 の値と比較すると 1.0～3.8 倍となった。倍率が最大となった食品群は 9 群であった。9 群は ND となった PCBs 異性体が多く、かつ食品摂取量も多いことから、ND=0 と ND=1/2LOD で推定した摂取量に大きな違いが生じたと考えられた。一方、その他の食品群では倍率は 1.4 倍以下であり、1～13 群を合計した総 PCBs 摂取量、NDL-PCBs 摂取量、及び 6PCBs 摂取量に関しては ND=0 と ND=1/2LOD の推定値に殆ど差がなかった。そ

のため、以降については ND=0 で推定した摂取量について議論した。

表 10 には、食品全体からの PCBs 摂取量に占める各食品群の割合を示した。総 PCBs 摂取量、NDL-PCBs 摂取量、及び 6PCBs 摂取量のいずれにおいても 10 群の占める割合が最も高く、次いで 11 群の占める割合が高かった。総 PCBs 摂取量、NDL-PCBs 摂取量、及び 6PCBs 摂取量における 10 群と 11 群の合計値が占める割合は、それぞれ 88.0%、87.7%、及び 92.8%であった。これら 2 つの食品群からの摂取量で食品全体からの PCBs 摂取量をほぼ説明できることが確認できた。

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 336 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 6.7 ng/kg bw/day と推定され、この値は日本の暫定 TDI の僅か 0.1%程度であった。また、推定された摂取量はより厳しい WHO の国際簡潔評価文書の TDI と比較しても低い値であったが、TDI の 34%となった。NDL-PCBs の一日摂取量の全国平均値は 307 ng/person/day と推定され、その指標異性体である 6PCBs 摂取量の全国平均値は 113 ng/person/day と推定された。

また、食品全体からの 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)であり、これら 2 つの食品群からの摂取量で食品全体からの PCBs 摂取量をほぼ説明できることが確認できた。

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 2 年度厚生労働行政推進調査事業費

補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」分担研究報告書(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)

- 3) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 4) 平成 30 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」分担研究報告書(食品の有害元素、ハロゲン難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 5) 東京都福祉保健局健康安全部環境保健衛生課, 令和 2 年度 食事由来の化学物質等摂取量推計調査, https://www.fukushihoken.metro.tokyo.lg.jp/kankyo/kankyo_eisei/kagakutaisaku/shokuhi/kekka.files/2shokuji.pdf
- 6) Voorspoels S, Covaci A, Neels H. : Dietary PCB intake in Belgium, Environ. Toxicol. Pharmacol. 25, 179–182 (2008)
- 7) Schecter A, Colacino J, Haffner D, Patel K, Opel M, Pöpke O, Birnbaum L. : Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA, Environ. Health Perspect. 118, 796–802 (2010)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) 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)
 - 11) 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)
 - 12) 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)
 - 13) Cimenci O, Vandevijvere S, Goscinnny 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)
 - 14) 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)
 - 15) 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)
 - 16) Food Standards Australia New Zealand. (2020) The 26th Australian total diet study.

<https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/26th%20ATDS%20report.pdf>

- 17) 令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」分担研究報告書(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)

F.研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 本分析法の検出下限値及び定量下限値 *

PCBs	LOD, ng/g	LOQ, ng/g	PCBs	LOD, ng/g	LOQ, ng/g
MoCBs #1	0.00015 (0.00060)	0.00050 (0.0020)	HxCBs #128	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#2	0.00010 (0.00040)	0.00034 (0.0013)	#129	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#3	0.00011 (0.00046)	0.00038 (0.0015)	#130	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
DiCBs #4	0.00044 (0.00175)	0.00146 (0.0058)	#131	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#6	0.00006 (0.00024)	0.00020 (0.0008)	#133	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#7	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#134	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#8/#5	0.00048 (0.00191)	0.00160 (0.0064)	#135	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#9	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#136	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#10	0.00002 (0.00006)	0.00005 (0.0002)	#137	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#11	0.00103 (0.00410)	0.00342 (0.0137)	#138	0.00011 (0.00046)	0.00038 (0.00153)
#13/#12	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#140	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#14	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#141	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
TrCBs #15	0.00014 (0.00058)	0.00048 (0.0019)	#142	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#16	0.00010 (0.00041)	0.00034 (0.0014)	#143	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#17	0.00016 (0.00063)	0.00052 (0.0021)	#144	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#18	0.00052 (0.00210)	0.00175 (0.0070)	#145	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#19	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#146/#132	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#20/#33	0.00033 (0.00133)	0.00111 (0.0044)	#147	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#21	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#148	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#22	0.00015 (0.00061)	0.00050 (0.0020)	#149/#139	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#23	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#150	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#24	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#151	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#25	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#152	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#26	0.00007 (0.00029)	0.00024 (0.0010)	#153	0.00007 (0.00029)	0.00025 (0.00098)
#27	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#154	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#28	0.00039 (0.00154)	0.00128 (0.0051)	#155	0.00001 (0.00006)	0.00005 (0.00020)
#29	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#156	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.00029)
#30	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#157	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#31	0.00031 (0.00125)	0.00105 (0.0042)	#158	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#32	0.00014 (0.00056)	0.00047 (0.0019)	#159	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#34	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#160	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#35	0.00004 (0.00014)	0.00012 (0.0005)	#161	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#36	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#162	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#37	0.00015 (0.00061)	0.00051 (0.0020)	#164/#163	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#38	0.00004 (0.00015)	0.00013 (0.0005)	#165	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
TeCBs #39	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)	#166	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#40	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#167	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.00030)
#41	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#168	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
#42	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#169	0.00003 (0.00012)	0.00010 (0.00040)
#43/#49	0.00012 (0.00048)	0.00040 (0.0016)	HpCBs #170	0.00006 (0.00023)	0.00019 (0.00076)
#44	0.00011 (0.00046)	0.00038 (0.0015)	#171	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#45	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#172	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#46	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#173	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#50	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#174	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00064)
#51	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#175	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#52/#69	0.00026 (0.00104)	0.00086 (0.0035)	#176	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#53	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#177	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#54	0.00001 (0.00005)	0.00004 (0.0002)	#178	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#55	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#179	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#56	0.00007 (0.00029)	0.00024 (0.0010)	#180	0.00005 (0.00021)	0.00018 (0.00071)
#57	0.00001 (0.00005)	0.00004 (0.0002)	#181	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#59	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#182/#187	0.00005 (0.00021)	0.00017 (0.00070)
#60	0.00005 (0.00018)	0.00015 (0.0006)	#183	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#61	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#184	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#62	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#185	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#63/#58	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#186	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#64	0.00006 (0.00025)	0.00021 (0.0008)	#188	0.00004 (0.00015)	0.00012 (0.00050)
#65/#75/#48/#47	0.00027 (0.00108)	0.00090 (0.0036)	#189	0.00004 (0.00018)	0.00015 (0.00058)
#67	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#190	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#68	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#191	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#70	0.00009 (0.00036)	0.00030 (0.0012)	#192	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#72/#71	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#193	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
#73	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	OcCBs #194	0.00004 (0.00015)	0.00012 (0.00050)
#74	0.00007 (0.00027)	0.00023 (0.0009)	#195	0.00002 (0.00009)	0.00008 (0.00031)
#76	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#196	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
#77	0.00004 (0.00016)	0.00013 (0.0005)	#197	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
#78	0.00002 (0.00008)	0.00006 (0.0003)	#198	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
#79	0.00002 (0.00008)	0.00007 (0.0003)	#199	0.00002 (0.00006)	0.00005 (0.00021)
#80/#66	0.00018 (0.00071)	0.00059 (0.0024)	#200	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
#81	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.0003)	#201	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
#82	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#202	0.00001 (0.00004)	0.00003 (0.00013)
#83	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#203	0.00001 (0.00006)	0.00005 (0.00019)
PeCBs #84/#92	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#204	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
#85	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#205	0.00001 (0.00006)	0.00005 (0.00019)
#86/#117/#97	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	NoCBs #206	0.00002 (0.00009)	0.00008 (0.00032)
#87/#115	0.00004 (0.00015)	0.00012 (0.0005)	#207	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.00029)
#88	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	#208	0.00002 (0.00008)	0.00007 (0.00026)
#89	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	DeCB #209	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00062)
#90	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#91	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#94	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#96	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#98/#95	0.00004 (0.00016)	0.00013 (0.0005)			
#99	0.00004 (0.00016)	0.00014 (0.0005)			
#100	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#101	0.00003 (0.00013)	0.00010 (0.0004)			
#102/#93	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#103	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#104	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.0003)			
#105	0.00008 (0.00033)	0.00028 (0.0011)			
#106	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#108	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#109/#107	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#110/#120	0.00010 (0.00040)	0.00034 (0.0013)			
#111	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#112/#119	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#113	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#114	0.00004 (0.00017)	0.00014 (0.0006)			
#118	0.00013 (0.00053)	0.00044 (0.0018)			
#121	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#122	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#123	0.00004 (0.00014)	0.00012 (0.0005)			
#124	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#125/#116	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			
#126	0.00004 (0.00018)	0.00015 (0.0006)			
#127	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)			

*()内は4群のLODs及びLOQs

表 2 10 群からの PCBs 摂取量

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.13	0.19	0.049	0	0.074	0.24	0.093	0.23	0.29	0.12	0.14
DiCBs	2.9	2.0	0.70	0.098	1.0	5.4	1.5	3.3	1.2	1.4	1.9
TrCBs	37	9.4	3.7	5.2	4.8	30	9.5	15	8.6	8.8	13
TeCBs	162	35	17	22	15	74	41	58	31	26	48
PeCBs	343	67	39	40	29	108	90	112	62	52	94
HxCBs	359	84	50	52	37	136	125	162	75	96	118
HpCBs	77	29	15	21	13	47	45	62	27	44	38
OcCBs	9.6	4.1	2.3	3.0	1.9	6.6	7.3	9.5	4.2	6.7	5.5
NoCBs	1.1	0.58	0.45	0.45	0.32	0.95	2.2	1.1	0.66	0.68	0.85
DeCB	0.45	0.28	0.30	0.26	0.16	0.46	0.97	0.51	0.43	0.37	0.42
総PCBs	993	232	128	145	102	410	322	424	209	236	320

表 3 11 群からの PCBs 摂取量

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.059	0.15	0.015	0.036	0.029	0.20	0.013	0.11	0.22	0.063	0.090
DiCBs	1.4	0.44	0.20	0.72	0.39	1.2	0.25	0.30	0.29	0.77	0.60
TrCBs	8.1	0.52	0.099	0.51	0.21	5.6	0.23	0.15	0.35	0.14	1.6
TeCBs	6.5	2.9	0.71	1.1	1.2	6.1	0.79	0.75	1.0	0.82	2.2
PeCBs	2.3	7.5	2.1	3.0	3.2	3.6	1.4	1.7	1.9	3.4	3.0
HxCBs	1.9	14	4.5	5.8	5.9	4.4	2.5	3.2	3.5	10	5.6
HpCBs	0.64	5.6	1.6	2.1	2.9	1.8	1.1	1.4	1.2	4.9	2.3
OcCBs	0.15	0.81	0.35	0.34	0.54	0.27	0.25	0.27	0.27	0.82	0.41
NoCBs	0.025	0.14	0.078	0.056	0.082	0.037	0.041	0.052	0.058	0.17	0.074
DeCB	0.013	0.076	0.037	0.033	0.044	0.012	0.016	0.042	0.023	0.10	0.040
総PCBs	21	32	9.7	14	14	23	6.6	8.0	8.9	21	16

表 4 10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.19	0.34	0.064	0.036	0.10	0.45	0.11	0.34	0.51	0.18	0.23
DiCBs	4.3	2.4	0.90	0.82	1.4	6.5	1.7	3.6	1.5	2.2	2.5
TrCBs	45	9.9	3.8	5.7	5.0	36	9.8	15	8.9	9.0	15
TeCBs	169	38	17	23	17	80	42	58	32	27	50
PeCBs	346	74	41	43	33	112	91	114	64	55	97
HxCBs	361	98	54	58	43	141	127	165	78	106	123
HpCBs	77	35	17	24	16	49	46	64	28	49	40
OcCBs	9.7	4.9	2.6	3.3	2.4	6.9	7.5	9.7	4.5	7.6	5.9
NoCBs	1.1	0.73	0.53	0.51	0.40	0.99	2.2	1.2	0.72	0.85	0.92
DeCB	0.46	0.36	0.34	0.29	0.21	0.47	0.98	0.55	0.45	0.47	0.46
総PCBs	1014	264	138	159	117	433	329	432	218	258	336

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	361	80	42	48	32	129	106	136	65	79	108
	NDL-PCBs	885	213	116	133	94	381	295	393	191	222	292
11群	6PCBs	4.5	12	4.0	5.3	4.9	5.8	2.4	3.0	3.2	8.9	5.4
	NDL-PCBs	20	29	8.6	12	13	22	6.0	7.3	7.8	19	15
10群と11群	6PCBs	366	91	46	53	37	134	109	139	68	87	113
の合計	NDL-PCBs	906	242	124	146	106	403	301	400	199	241	307

表 6 日本と主な諸外国における食品からの PCBs 摂取量

国	調査時期*	対象年齢	PCBs 平均摂取量 ng/kg bw/day (ng/day)	検出 (定量) 下限値 の取り扱い	測定対象	参考文献
日本 (全国)	2021 年度 (令和 3 年度)	1 歳以上	6.7 (336)	<LOD=0	209 異性体	本研究
日本 (東京都)	2020 年度 (令和 2 年度)	1 歳以上	6.8 (340)	<LOQ=0	— **	5)
ベルギー	2005 年	—	— (404) — (535)	<LOQ=0 <LOQ=LOQ	23 異性体	6)
アメリカ	2009 年	—	— (33)	<LOD=0	7 異性体	7)
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	8)
スウェーデン	2005 年	17-79 歳	4.9 (362)	<LOQ=1/2LOQ	28 異性体	9)
韓国	2008-2011 年	19 歳以上	3.94 (—)	—	62 異性体	10)

*食品試料を集めた時期

**未掲載

表 7 日本と主な諸外国における食品からの 6PCBs 摂取量

国	調査時期*	対象年齢	6 指標異性体の平均摂取量 ng/kg bw/day	検出 (定量) 下限値 の取り扱い	参考文献
日本	2021 年度 (令和 3 年度)	1 歳以上	2.3	<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	11)
フランス	2005 年、2007 年	3-17 歳 18-79 歳	3.77 2.71	<LOD (LOQ)=1/2LOD (LOQ)	12)
ベルギー	2008 年	15 歳以上	5.33	<LOQ=0	13)
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	—**	14)
香港	2010-2011 年	20-84 歳	0.68 1.38	<LOD=0 <LOD=LOD	15)
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	16)

*食品試料を集めた時期

**未掲載

表 8 各食品群からの PCBs 摂取量 (2019 年度作製試料、ND=0)

(ng/person/day)														
PCBs	食品群													合計
同族体	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	
MoCBs	0.36	0.27	0.088	0.14	0.11	0.083	0.12	0.28	0.50	0.21	0.15	0.17	0.18	2.7
DiCBs	1.7	1.9	0.46	0.24	0.49	0.26	0.49	1.8	0.047	3.2	0.79	0.26	0.53	12
TrCBs	2.1	2.3	0.77	0.21	0.58	0.063	0.60	1.8	0.039	29	3.4	0.12	0.25	41
TeCBs	6.0	2.9	1.1	0.50	0.84	0.38	0.74	2.2	0.17	78	3.9	0.78	0.44	98
PeCBs	3.7	2.5	0.77	0.54	0.76	0.31	0.85	2.4	0.45	106	5.6	0.60	0.48	125
HxCBs	0.69	1.7	0.73	0.30	0.35	0.12	0.50	1.4	0.067	127	8.4	0.60	0.41	142
HpCBs	0	0.46	0.26	0.074	0.037	0.024	0.088	0.24	0	43	3.4	0.20	0.15	48
OcCBs	0	0.061	0.039	0.011	0.0024	0	0.0051	0.0046	0	6.7	0.65	0.039	0.027	7.6
NoCBs	0	0	0.0051	0.0020	0	0	0	0	0	0.93	0.094	0	0.0040	1.0
DeCB	0	0	0.0039	0.0026	0	0	0	0	0	0.46	0.045	0	0.0067	0.52
総PCBs	14	12	4.3	2.0	3.2	1.2	3.4	10	1.3	394	26	2.8	2.5	478
6PCBs	2.3	2.2	0.93	0.37	0.52	0.14	0.56	1.7	0.12	119	8.2	0.68	0.46	137
NDL-PCBs	14	12	4.0	1.9	3.0	1.2	3.2	9.7	1.3	365	24	2.5	2.4	444

*令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書¹⁷⁾より引用

表 9 各食品群からの PCBs 摂取量 (2019 年度作製試料、ND=1/2LOD)

(ng/person/day)														
PCBs	食品群													合計
同族体	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	
MoCBs	0.36	0.27	0.088	0.14	0.11	0.083	0.12	0.28	0.53	0.21	0.15	0.17	0.18	2.7
DiCBs	1.9	2.0	0.47	0.26	0.50	0.32	0.52	1.9	0.76	3.2	0.85	0.33	0.57	14
TrCBs	2.3	2.4	0.77	0.24	0.59	0.18	0.62	1.8	0.92	29	3.5	0.25	0.30	42
TeCBs	6.0	2.9	1.1	0.50	0.84	0.39	0.75	2.2	0.67	78	3.9	0.80	0.45	98
PeCBs	3.8	2.5	0.77	0.55	0.77	0.34	0.87	2.4	0.71	106	5.6	0.63	0.50	125
HxCBs	0.84	1.7	0.74	0.31	0.37	0.16	0.52	1.5	0.40	127	8.5	0.64	0.44	143
HpCBs	0.24	0.54	0.26	0.089	0.064	0.076	0.13	0.31	0.36	43	3.4	0.26	0.18	49
OcCBs	0.046	0.079	0.040	0.013	0.0085	0.011	0.013	0.023	0.068	6.7	0.65	0.047	0.032	7.8
NoCBs	0.014	0.0074	0.0051	0.0029	0.0020	0.0033	0.0030	0.0060	0.021	0.93	0.095	0.0042	0.0059	1.1
DeCB	0.010	0.0053	0.0039	0.0026	0.0015	0.0024	0.0021	0.0043	0.015	0.46	0.045	0.0030	0.0067	0.56
総PCBs	15	12	4.3	2.1	3.3	1.6	3.5	10	4.5	394	27	3.1	2.7	484
6PCBs	2.6	2.5	1.1	0.46	0.61	0.19	0.68	1.9	0.45	119	8.2	0.87	0.53	139
NDL-PCBs	15	12	4.1	2.0	3.1	1.5	3.3	9.9	4.3	365	24	2.9	2.5	450

*令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書¹⁷⁾より引用

表 10 食品全体からの PCBs 摂取量 (ND=0) に対する各食品群の占める割合 (%)

	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	
6PCBs	1.6	1.6	0.7	0.3	0.4	0.1	0.4	1.2	0.1	86.8	6.0	0.5	0.3	
NDL-PCBs	3.1	2.6	0.9	0.4	0.7	0.3	0.7	2.2	0.3	82.3	5.4	0.6	0.5	
総PCBs	3.0	2.5	0.9	0.4	0.7	0.3	0.7	2.1	0.3	82.5	5.5	0.6	0.5	

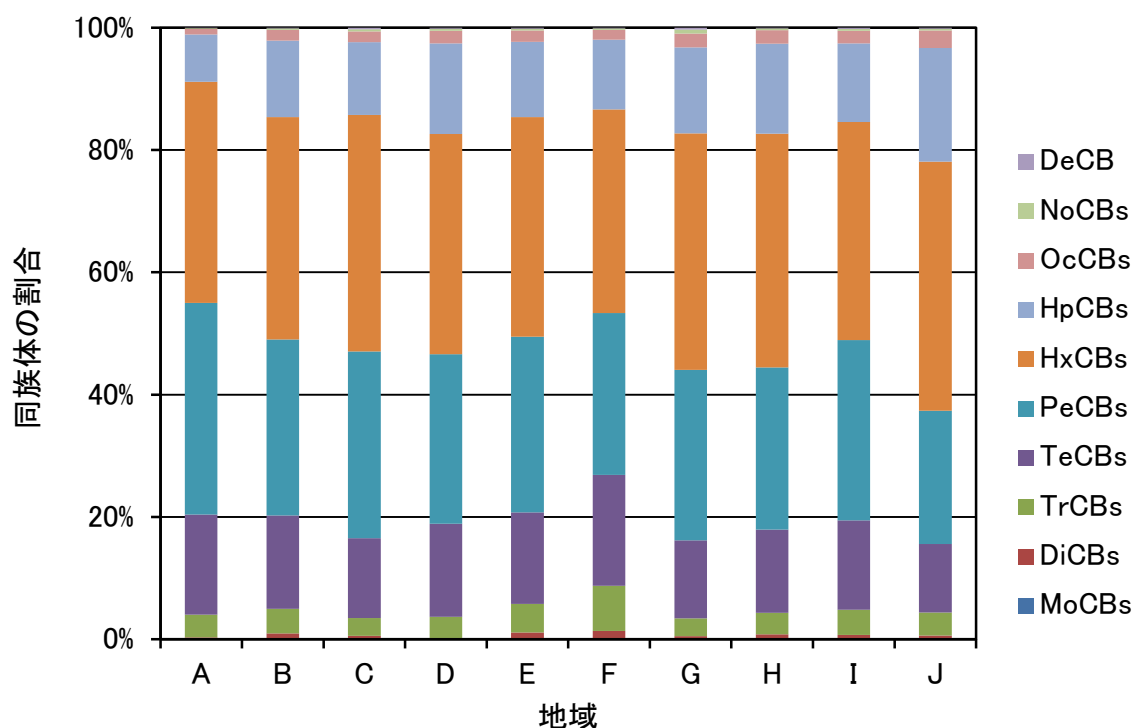


図 1 10 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

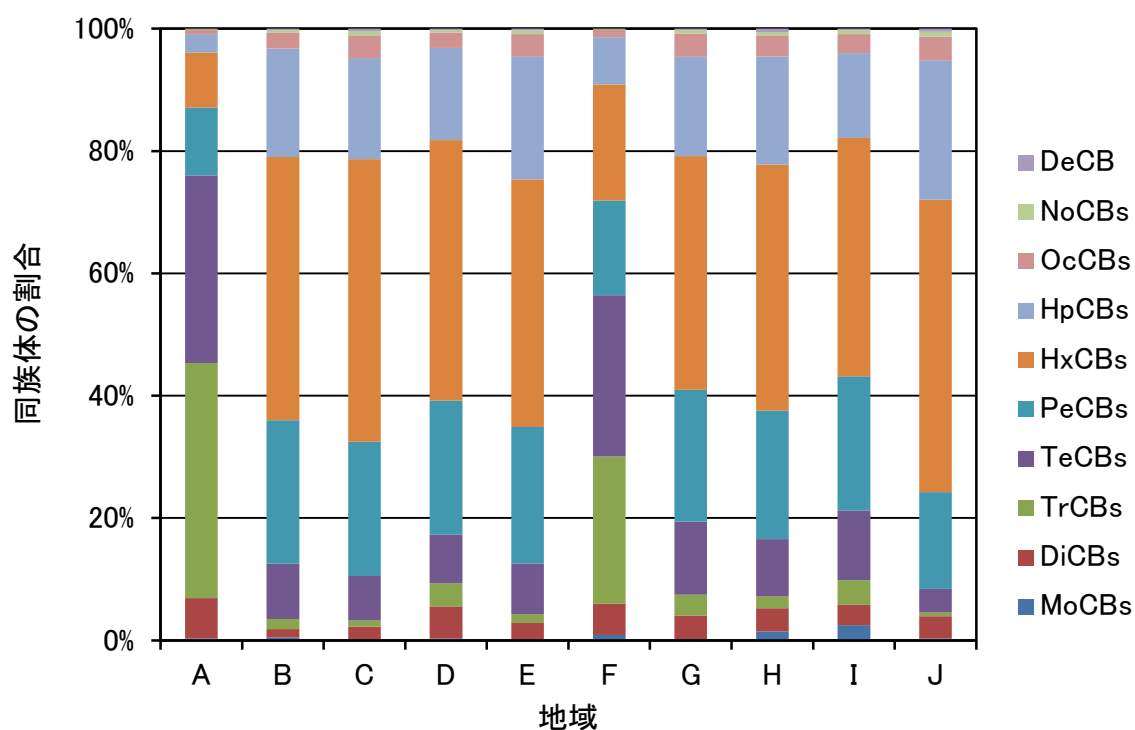


図 2 11 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

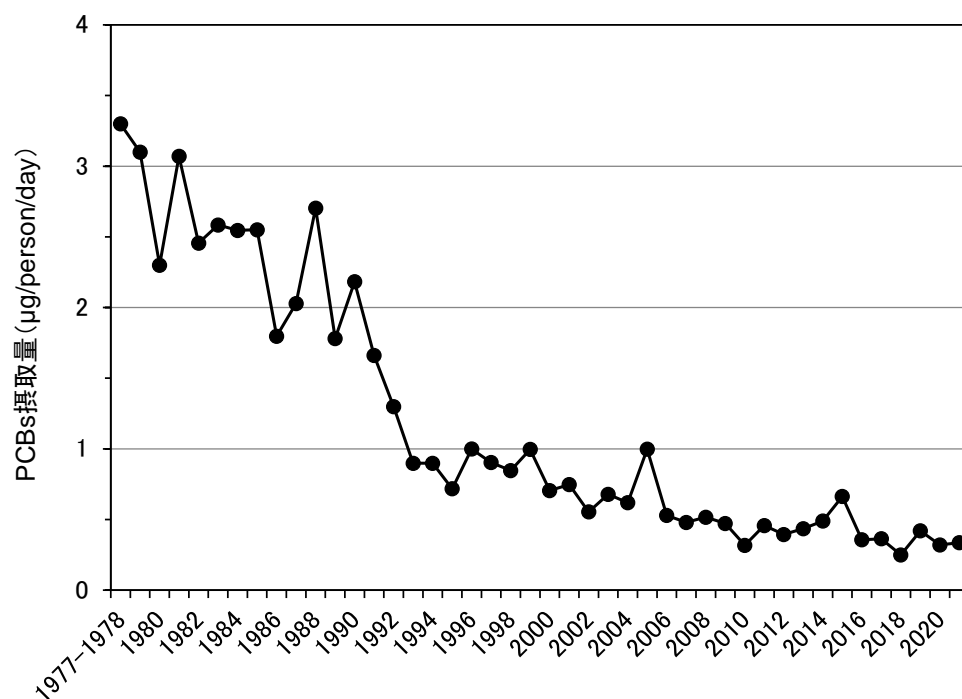


図3 総 PCBs 摂取量の経年変化 (1977～2021)

Ⅱ．分担研究報告書

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

(1-4) 魚介類を主菜とする一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする健康食品からの PCBs の摂取量調査

研究分担者 堤 智昭

令和3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) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-4) 魚介類を主菜とする一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする健康食品からのポリ塩化ビフェニルの摂取量調査

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

国内で市販されている一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする健康食品からのポリ塩化ビフェニル(PCBs)摂取量の調査を目的とした。本年度は、1) 令和元年度に魚介類部分からのPCBs摂取量を調査した弁当類について、魚介類以外の食品からのPCBs摂取量の調査、2) 魚油を原料とする健康食品からのPCBs摂取量の調査、を実施した。

1) については、ウナギ、サケ、サバ、サンマ、及び白身魚フライを主菜とする弁当(計25試料)の内容物の内、魚介類以外の食品(以下、その他の部分)を均一化して分析試料とした。弁当一食あたりのその他の部分からの総PCBs摂取量は、平均値が17.5 ng/食、中央値が14.9 ng/食、範囲が5.8～61.4 ng/食であった。令和元年度に実施した同一の弁当の魚介類部分と合計した一食あたりの総PCBs摂取量は、平均値が341 ng/食、中央値が227 ng/食、範囲が16～1,827 ng/食であった。白身魚フライの弁当を除き、総PCBs摂取量に占めるその他の部分の割合は、魚介類部分と比較すると総じて低かった。一食あたりの総PCBs摂取量の最大値は、日本の暫定耐容一日摂取量(TDI)の0.73%程度であった。一方、参考としてより厳しいWHOのTDIと比較すると、サバを主菜とする弁当2試料からの総PCBs摂取量がWHOのTDIを超過(116%及び183%)していた。また、リスク評価のための情報が不足している非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の摂取量は、総PCBs摂取量の9割程度を占めていた。

2) については、魚油(精製魚油や鮫肝油)を原料とする健康食品計37試料を分析し、各試料からのPCBsの一日摂取量を算出した。総PCBsの一日摂取量は平均値が3.9 ng/day、中央値が0.44 ng/day、範囲が0.039～51 ng/dayであった。一日摂取量の最大値は、日本の暫定TDIの約0.02%(WHO TDIの約5%)であった。また、NDL-PCBsの摂取量は、総PCBs摂取量の9割以上を占めていた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

足立利華、前田朋美、高附 巧、鍋師裕美

福岡県保健環境研究所

飛石和大、佐藤 環、堀 就英

A. 研究目的

人が暴露するポリ塩化ビフェニル(PCBs)の主

要な経路は食品摂取である。日本では特に魚介類からの摂取量が多いことが、マーケットバスケット方式のトータルダイエツ(TD)試料による推定により明らかになっている。しかし、TD 試料による調査では国民健康・栄養調査の食品喫食量の平均に基づいた摂取量推定となっていることから、個人の嗜好を反映した摂取量の把握が困難である。近年、弁当などの調理済みの食品を食する「中食」と呼ばれる食事形態が増加している。しかし、これらの弁当からの PCBs 摂取量に関する情報は見当たらない。そこで本研究では、令和元年度より魚介類を主食材とした市販の弁当からの PCBs 摂取量の調査してき^{1, 2)}。令和元年度に、ウナギ、サケ、サバ、サンマ、及び白身魚フライを各々主菜とする弁当(以下、ウナギ弁当、サケ弁当、サバ弁当、サンマ弁当、及び白身魚フライ弁当とする)を対象に調査したが、弁当の内容物の内、魚介類以外の食品(以下、その他の部分)からの PCBs 摂取量の調査は実施していなかった。また、近年では健康志向の高まりに伴い健康食品の利用が増加している。魚油を原料とする健康食品については、PCBs は脂溶性で生物濃縮性が高いことから、PCBs 摂取量が高くなることが懸念された。そこで本年度は、1) 令和元年度に魚介類部分からの PCBs 摂取量を調査した弁当類について、その他の部分からの PCBs 摂取量の調査、2) 魚油を原料とする健康食品からの PCBs 摂取量の調査、を実施した。

なお、本研究では全ての PCBs 異性体(209 異性体)の合計となる総 PCBs の他、JECFA 等でリスク評価のための情報を収集することが推奨されている非ダイオキシン様 PCBs (NDL-PCBs)、及び NDL-PCBs の指標異性体として欧州等³⁾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調査した。

B. 研究方法

1. 試料

弁当試料については、2019 年 9-10 月に国内のスーパーマーケット及び商業施設で魚介類を主菜とする弁当類(5 種 25 試料)を購入して調査試料とした。各弁当について 3~4 個を購入し、弁当の内容物を魚介類部分とその他の部分に分け、各々をフードプロセッサーやハンドミキサーを使用して均一化した。試料の詳細を表 1 に示した。試料は-20℃の冷凍庫で保管し、分析時に解凍して使用した。本年度は、その他の部分を均一化した試料を分析した。

健康食品については、2021 年 7-9 月に国内のドラッグストア及びインターネット(A~AA の 27 販売者等)で魚油を原料とする健康食品の計 37 試料(精製魚油 32 試料、鮫肝油 5 試料)を購入して調査試料とした。試料の詳細を表 2 に示した。

2. PCBs 分析

2-1. 試薬、試液及び器具

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントシ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)ウェリントシ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)ウェリントシ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(旧和光純薬工業株式会社、現富士フイルム和光純薬(株))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。ジメチルスルホキシド(ダイオキシン類分析用)、ノナン(ダイオキシン類分析用)、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、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 9.5 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 3.0 g、シリカゲル 0.9 g、及び無水硫酸ナトリウム 2 g 順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。

GC キャピラリーカラムは、トレイジャンサイエンティフィック社製の HT8-PCB を使用した。

2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

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

2-3. 試験溶液の調製

2-3-1. 弁当試料(その他の部分)

均一化した試料 20 g を 500 mL ナス型フラスコに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、アセトン 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え、栓をして 1 時間振とうした。この溶液をガラスフィルタ(予めヘキサン洗浄水及びアセトンで洗浄)をつけた桐山ロートを用い減圧濾過をした。残渣にアセトン 30 mL、ヘキサン 30 mL を加え、再度、15 分間振とうした。この溶液を同様に桐山ロートで減圧濾過をして、先の濾過液と合わせた。濾過液を分液ロートに移した後、2%塩化ナトリウム溶液 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。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ナス型フラスコに移した。溶媒を留去した後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え栓をして室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液漏斗に移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽

出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層を水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。このヘキサン溶液を分液ロートに移し、ヘキサンで容器を数度洗い分液ロートに合わせ 15 mL とし、ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド(DMSO) 40 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、DMSO 層を分取し、ヘキサン層に DMSO 40 mL を加え同様の操作を 2 回行った。DMSO 抽出液を合わせ水 120 mL、ヘキサン 60 mL を加え、10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 60 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、水 50 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20% (v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリジススパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-3-2. 健康食品

試料 5g(被包材含む)をビーカーに量りとり、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 1 時間、スターラーで攪拌した。クリーンアップスパイク 40 μ L を加え、15 時間攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行っ

た。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層を水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液を、2-3-1 で記述したように、多層シリカゲルカラム及びアルミナカラムで精製した。溶出液の溶媒を留去し、ヘキサン 15 mL に溶解後、2-3-1 で記述したように、ヘキサン飽和 DMSO で抽出後、ヘキサンに転溶した。ヘキサン層を水洗し、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、2-3-1 で記述したように、多層シリカゲルカラムで精製後、溶媒を留去し、シリジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

GC カラム:HT8-PCB(トレイジャンサイエンティフィック) 内径 0.25 mm \times 60 m

注入方式:スプリットレス

注入口温度:280 $^{\circ}$ C

注入量:2.0 μ L

昇温条件:100 $^{\circ}$ C(1 分保持)-20 $^{\circ}$ C/分-180 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/分-260 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/分-300 $^{\circ}$ C(22 分保持)

キャリアーガス:ヘリウム(流速:1.0 mL/分)

MS 導入部温度:300 $^{\circ}$ C

イオン源温度:300 $^{\circ}$ C

イオン化法:EI ポジティブ

イオン化電圧:38 eV

イオン化電流:600 μ A

加速電圧:~10.0 kV

分解能:10,000 以上

モニターイオン:

一塩化ビフェニル 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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 MoCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 DiCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 TrCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 TeCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 PeCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 HxCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 HpCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 OcCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 NoCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 DeCB

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

2-5. 検量線の作成

相対感度係数法により検量線を作成した。検

量線作成用標準液(6点)に対して3回測定を実施し、計18点の測定データを得た。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数(RRF)、及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシレンジスパイクの相対感度係数(RRF_{ss})を算出した。検量線作成用標準液に含まれる分析対象物質の内、同一の化学構造のクリーンアップスパイクがない分析対象物質については、同一塩素数に含まれるクリーンアップスパイクの平均の面積値を使用して RRF を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF 及び RRF_{ss} の変動係数は15%以内を目標とした。

2-6. 検出下限値及び定量下限値

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

3. PCBs 摂取量

弁当類については、各試料における分析対象物の濃度に各試料の一食分の食品重量を乗じて、一食当たりの PCBs 摂取量を算出した。健康食品については、各試料における分析対象物質の濃度に各試料に表示されている一日の摂取目安量に乗じて、一日当たりの PCBs 摂取量を算出した。体重当たりの摂取量は、日本人の平均体重を50 kgとして計算した。

試料中の濃度が LOD 未満の異性体はゼロ(ND=0)として計算した。総 PCBs は、全 PCBs 異

性体(209 異性体)の合計値とした。NDL-PCBs はコプラナー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ため、本研究では PCB 52 のピークとして取り扱った。

C. 研究結果及び考察

1) 弁当試料からの PCBs 摂取量

各弁当のその他の部分からの一食あたりの総 PCBs 摂取量を図1に示した。その他の部分からの総 PCBs 摂取量は、平均値が17.5 ng/食、中央値が14.9 ng/食、範囲が5.8~61.4 ng/食であった。サバ弁当の No.4 及び No.5 でやや高い値が得られたものの、最大値と最小値の比は10倍程度であった。令和元年度に報告¹⁾した同一の弁当試料の魚介類部分からの総 PCBs 摂取量の最大値と最小値の比は300倍程度であったことから、その他の部分からの総 PCBs 摂取量は比較的狭い範囲に収まっていた。その他の部分については飯が大部分を占めており、飯の PCBs 濃度が魚介類ほど広い範囲に分布していないことが要因として考えられた。図2には、弁当全体からの総 PCBs 摂取量に占めるその他の部分と魚介類部分の割合を示した。白身魚フライ弁当を除き、弁当全体からの総 PCBs 摂取量に占めるその他の部分の割合は総じて低かった。

弁当全体からの PCBs 摂取量の統計量を表4に示した。各弁当試料の魚介類部分、その他の部分、及び全体からの PCBs 摂取量の詳細については付表1、付表2、及び付表3に示した。弁当全体からの一食あたりの総 PCBs 摂取量は、ウナギ弁当で平均値が326 ng/食、中央値が244 ng/食、範囲が130~731 ng/食、サケ弁当で平均値が122 ng/食、中央値が82 ng/食、範囲が71~238 ng/食、サバ弁当で平均値が1,013 ng/

食、中央値が955 ng/食、範囲が464～1,827 ng/食、サンマ弁当で平均値が198 ng/食、中央値が228 ng/食、範囲が85～252 ng/食、白身魚フライ弁当で平均値が44 ng/食、中央値が26 ng/食、範囲が16～128 ng/食であった。総 PCBs 摂取量の散布図を図3に示した。弁当の種類毎の調査数が5と少ないことに留意する必要があるが、弁当一食あたりの総 PCBs 摂取量は、主菜とする魚介類の種類により大きな違いが認められた。中央値で比較した場合、総 PCBs 摂取量の中央値が最大であったサバ弁当と、最小であった白身魚フライ弁当では37倍もの差があった。

現在、日本ではPCBsに暫定耐容一日摂取量(TDI)(5 µg/kg bw/day)が示されている⁴⁾。弁当全体の内、総 PCBs 摂取量が最も高かったサバ弁当(No.2)でも暫定 TDI の僅か0.73%であった。暫定 TDI を指標にした場合は、総 PCBs 摂取量によるヒトの健康リスクは小さいと判断できる。しかし、暫定 TDI は1972年に示されたものであり、その導出の根拠となった長期毒性研究は非常に古い時代のものである。より新しい毒性の知見を踏まえた TDI と比較することも必要と考えられる。2003年にWHOでPCBsに関する国際簡潔評価文書 No.55 (CICAD: Concise International Chemical Assessment Document)⁵⁾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WHO TDIと比較すると、各種弁当の総 PCBs 摂取量の平均値はWHO TDIの4～101%、中央値はWHO TDIの3～96%であった。個々の弁当試料についてみた場合は、サバ弁当2試料(No.1、No.2)の一食当たりの総 PCBs 摂取量がWHO TDIを超過(116%及び183%)していた。WHO TDIについては過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に留意が必要であるが、PCBs 摂取量をより低減する観点からも、特定の種類や製造会社の食品を過度に摂取するのではなく、多様な食品を含むバランスの良い食生活を送ることが重要であると考えられる。

リスク評価のための情報が不足している NDL-

PCB 摂取量、及び NDL-PCBs の指標異性体として使用されている6PCBsの摂取量についても弁当全体からの摂取量を算出した。これらの摂取量の統計量についても併せて表4に示した。

弁当全体からの一食当たりのNDL-PCBs摂取量は、ウナギ弁当で平均値が297 ng/食、中央値が225 ng/食、範囲が120～662 ng/食、サケ弁当で平均値が113 ng/食、中央値が76 ng/食、範囲が67～221 ng/食、サバ弁当で平均値が938 ng/食、中央値が882 ng/食、範囲が431～1,698 ng/食、サンマ弁当で平均値が187 ng/食、中央値が215 ng/食、範囲が80～239 ng/食、白身魚フライ弁当で平均値が41 ng/食、中央値が24 ng/食、範囲が15～118 ng/食であった。弁当全体からの総 PCBs 摂取量に占めるNDL-PCBsの割合は、調査した25試料で90～95%であった。

弁当全体からの一食当たりの6PCBs摂取量は、ウナギ弁当で平均値が113 ng/食、中央値が86 ng/食、範囲が46～260 ng/食、サケ弁当で平均値が37 ng/食、中央値25 ng/食、範囲が22～70 ng/食、サバ弁当で平均値が344 ng/食、中央値が305 ng/食、範囲が145～608 ng/食、サンマ弁当で平均値が53 ng/食、中央値62 ng/食、範囲が23～66 ng/食、白身魚フライ弁当で平均値が12 ng/食、中央値が5.5 ng/食、範囲が3.0～39 ng/食であった。弁当全体からのNDL-PCBs摂取量に占める6PCBs摂取量の割合は、調査した25試料で20～41%であった。

現在、NDL-PCBsについてはリスク評価のための毒性試験データなどの情報が不足しており、TDIは設定されていない。そのため、今回得られたNDL-PCBs摂取量とTDIの比較はできなかった。

2)健康食品からのPCBs摂取量

健康食品37試料からのPCBsの一日摂取量を図4に示した。今回調査した魚油を原料とする健康食品については、鮫肝油を使用している表示がある試料(以下、鮫肝油)と、その他の魚油を

使用していると考えられる試料(以下、その他の魚油)に大別できた。各試料における同族体毎の摂取量の詳細は付表4に示した。また、調査した健康食品からのPCBsの一日摂取量の統計量を表5に示した。全試料からの総PCBsの一日摂取量は、平均値が3.9 ng/day、中央値が0.44 ng/day、範囲が0.039~51 ng/dayであった。NDL-PCBsの一日摂取量は、平均値が3.8 ng/day、中央値が0.42 ng/day、範囲が0.039~51 ng/dayであった。6PCBsの一日摂取量は、平均値が1.6 ng/day、中央値が0.11 ng/day、範囲が0.0041~22 ng/dayであった。総PCBsの一日摂取量が最も高かった試料はNo.35であり、試料には鮫肝油を使用している表示があった。総PCBsの一日摂取量は51 ng/dayと算出され、体重(50 kgと仮定)あたりの総PCBs摂取量は1.0 ng/kg/dayであった。日本のPCBsの暫定TDIと比較すると、この値は僅か0.02%程度であった。また、参考としてより厳しいWHOのTDIと比較すると、5%程度に相当した。今年度のトータルダイエツト調査によると、一般的な食事からの総PCBsの全国平均値は、6.7 ng/kg bw/dayと推定されている⁶⁾。全国平均値とNo.35からの総PCBsの摂取量を合計した場合でも、日本の暫定TDIの0.15%程度、WHOのTDIの39%程度であり、TDIを下回っていた。

鮫肝油試料の調査数は5と少ないことに留意する必要があるものの、鮫肝油試料からのPCBs摂取量は、その他の魚油試料と比較すると概して高い値であった(図4、表5)。鮫肝油については鮫が食物連鎖の上位に位置することや、肝臓にはPCBs等の残留性有機汚染物質(POPs)が蓄積しやすいことから、PCBs摂取量が高くなった可能性が考えられた。鮫肝油を使用した健康食品ではPCBsの摂取量が比較的高くなることが報告⁷⁾されており、本研究の結果とよく一致していた。

今回調査した魚油を原料とする健康食品から摂取されるPCBsによる人の健康リスクは低いと考えられた。しかし、魚油の精製方法は製品によ

り様々であり、精製方法によっては魚油に含まれるPCBs等のPOPsが十分に除去できない場合も考えられる。過去にはある販売者の健康食品からTDIを超過するダイオキシン類が検出された事例もあることから、種々の製品について調査を継続していくことが望ましい。

D. 結論

ウナギ、サケ、サバ、サンマ、及び白身魚フライを主菜とする弁当(計25試料)の内容物の内、その他の部分からのPCBs摂取量を調査した。令和元年度に実施した同一の弁当の魚介類部分と合計した一食あたりの総PCBs摂取量を算出した結果、白身魚フライの弁当を除き、総PCBs摂取量に占めるその他の部分の割合は、魚介類部分と比較すると総じて低かった。一食あたりの総PCBs摂取量の最大値は、日本の暫定耐容一日摂取量(TDI)の0.73%程度であった。一方、参考としてより厳しいWHOのTDIと比較すると、サバを主菜とする弁当2試料からの総PCBs摂取量がWHOのTDIを超過(116%及び183%)していた。

国内で流通している魚油を原料とする健康食品(計37試料)を対象にPCBs摂取量を調査した。総PCBsの一日摂取量は、日本の暫定TDI及びWHOのTDIを十分に下回っていた。鮫肝油を使用した試料からのPCBs摂取量は、その他の魚油を使用した試料と比較すると概して高い値であった。

E. 参考文献

- 1) 令和元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(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)

- 2) 令和 2 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(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 3) European Food Safety Authority (EFSA), Results of the monitoring of non dioxin-like PCBs in food and feed, EFSA J, 8, 1701-1736 (2010).
- 4) 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)
- 5) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 6) 令和 3 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(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 7) Matsuo Y, Nakai K, Sakuma I, Akutsu K, Tatsuta N, Ishiyama M, Higuchi T, Ryuda N, Ueno D: Estimation of Polychlorinated Biphenyls Intake through Fish Oil-Derived Dietary Supplements and Prescription Drugs in the Japanese Population. J. Food Qual. Hazards Control, 2019;6:146-152.

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表 1 購入した一食分試料(弁当類)の概要

弁当の種類 ¹⁾	No.	購入店	主な内容物		一食分重量 (g) ²⁾	
			魚介類部分	その他の部分	魚介類部分	その他の部分
ウナギ弁当	1	b	ウナギ蒲焼き	ご飯、蒲焼のたれ、奈良漬、玉子焼き	62	229
	2	e	ウナギ蒲焼き	ご飯、牛肉	84	348
	3	h	ウナギ蒲焼き	ご飯、蒲焼のたれ	124	277
	4	k	ウナギ蒲焼き	ご飯、蒲焼のたれ	124	239
	5	l	ウナギ蒲焼き	ご飯、奈良漬	83	267
サケ弁当	1	a	焼きサケ	ご飯、大根煮、がんも煮、玉子焼、しいたけ煮、人参煮	63	247
	2	c	焼きサケ、おかか	ご飯、きんぴらごぼう、酢漬、のり	83	241
	3	f	焼きサケ	ご飯、鶏唐揚げ、コロケ、錦糸卵、大根酢漬	34	267
	4	i	焼きサケ、エビフライ	ご飯、すき焼き(牛肉)、玉子焼、煮物(ニンジン、タケノコ、こんにゃく)	71	384
	5	l	焼きサケ、ちくわ磯辺揚げ、明太子	ご飯、玉子焼、鶏の七味焼き、きんぴらごぼう、のり	81	319
サバ弁当	1	d	煮サバ	ご飯、筑前煮(レンコン、ニンジン、しいたけ)、漬物、烏団子	73	286
	2	c	焼きサバ	ご飯、玉子焼、きんぴらごぼう、大根酢漬、しいたけ、ニンジン、ゴボウ、こんにゃく	107	242
	3	f	焼きサバ、エビかき揚げ	ご飯、鶏唐揚げ、筑前煮(レンコン、サトイモ、ニンジン、こんにゃく)、玉子焼	53	335
	4	g	焼きサバ	ご飯、ごま入りひじき煮調味梅漬あえ	48	186
	5	i	焼きサバ	ご飯、鶏唐揚げ、ポテトサラダ、大根酢漬	99	320
サンマ弁当	1	a	サンマ蒲焼き	ご飯、玉子焼、小松菜あえ、ごま、ネギ、のり	82	232
	2	b	味付サンマ	ご飯、甘醤油たれ、玉子焼、大根酢漬、ネギ、ごま	35	222
	3	b	サンマフライ、ちくわ天、明太子	ご飯、玉子焼、タルタルソース、きんぴらごぼう、のり	142	282
	4	f	焼きサンマ	ご飯、玉子焼、しいたけ	80	304
	5	i	焼きサンマ	ご飯、照り焼きチキン、煮物(ニンジン、タケノコ、こんにゃく)、大根おろし	71	390
白身魚フライ弁当	1	a	白身フライ、ちくわ磯辺揚げ、おかか	ご飯、鶏唐揚げ、玉子焼、きんぴらごぼう、タルタルソース、味付高菜、のり	69	223
	2	b	白身フライ、ちくわ磯辺揚げ	ご飯、ハンバーグ、野菜コロケ、茹玉子、鶏唐揚げ、タルタルソース、きんぴらごぼう、漬物、昆布佃煮、のり	62	306
	3	c	白身フライ(タラ)、ちくわ天、おかか	ご飯、大根酢漬、きんぴらごぼう、のり	98	228
	4	f	白身フライ(タラ)	ご飯、鶏唐揚げ、タルタルソース、錦糸卵、大根酢漬、のり	46	274
	5	i	白身フライ(ホキ)、おかか	ご飯、メンチカツ(鶏)、鶏唐揚げ、きんぴらごぼう、のり	54	393

1) 主菜となる魚介類に基づき分類

2) 3~4個の平均値

表 2 購入した健康食品の概要

No.	名称	販売者等	一日摂取目安量 ¹⁾ (mg)
1	DHA含有精製魚油加工食品	A	1320
2	EPA含有精製魚油加工食品	A	3648
3	EPA・DHA含有精製魚油配合食品	B	2025
4	EPA・DHA含有精製魚油・ α -リノレン酸含有シソ油配合食品	B	3060
5	DHA含有精製魚油加工食品	C	2020
6	EPA含有精製魚油加工食品	C	1299
7	精製魚油加工食品	D	1760
8	精製魚油加工食品	D	2300
9	EPA含有精製魚油加工食品	E	1610
10	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	F	3066
11	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	G	2700
12	DHA含有精製魚油加工食品	H	2212
13	EPA・DHA含有食品	I	4080
14	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	J	3840
15	ドコサヘキサエン酸加工食品	K	2940
16	EPA含有精製魚油含有食品	L	4248
17	EPA含有精製魚油加工食品	M	2170
18	DHA、EPA含有加工食品	N	2040
19	DHA・EPA含有食品	O	1800
20	DHA含有精製魚油加工食品	O	3570
21	DHA含有加工食品	P	1200
22	EPA含有加工食品	P	1605
23	精製魚油含有食品	Q	2700
24	DHA含有精製魚油加工食品	R	1365
25	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	R	2275
26	DHA含有精製魚油加工食品	S	2200
27	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	T	1656
28	精製魚油加工食品	U	2400
29	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	V	2700
30	精製魚油加工食品	W	3150
31	EPA・DHA含有精製魚油加工食品	X	1680
32	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	Y	6600
33	スクアレン加工食品	D	2200
34	深海鮫精製肝油加工食品	F	2640
35	スクワレン加工食品	G	2700
36	深海鮫精製肝臓エキス食品	Z	2736
37	鮫肝油精製油含有食品	AA	1842

1) 各試料に表示されている一日摂取目安量(粒数など)を重量に換算

表 3 本分析法の検出下限値及び定量下限値

PCBs		LOD, ng/g	LOQ, ng/g	PCBs		LOD, ng/g	LOQ, ng/g
MoCBs	#1	0.00015 (0.00060)	0.00050 (0.0020)	HxCBs	#128	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#2	0.00010 (0.00040)	0.00034 (0.0013)		#129	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#3	0.00011 (0.00046)	0.00038 (0.0015)		#130	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
DiCBs	#4	0.00044 (0.00175)	0.00146 (0.0058)		#131	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#6	0.00006 (0.00024)	0.00020 (0.0008)		#133	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#7	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#134	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#8/#5	0.00048 (0.00191)	0.00160 (0.0064)		#135	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#9	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#136	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#10	0.00002 (0.00006)	0.00005 (0.0002)		#137	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#11	0.00103 (0.00410)	0.00342 (0.0137)		#138	0.00011 (0.00046)	0.00038 (0.00153)
	#13/#12	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#140	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#14	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#141	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
TrCBs	#15	0.00014 (0.00058)	0.00048 (0.0019)		#142	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#16	0.00010 (0.00041)	0.00034 (0.0014)		#143	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#17	0.00016 (0.00063)	0.00052 (0.0021)		#144	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#18	0.00052 (0.00210)	0.00175 (0.0070)		#145	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#19	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#146/#132	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#20/#33	0.00033 (0.00133)	0.00111 (0.0044)		#147	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#21	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#148	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#22	0.00015 (0.00061)	0.00050 (0.0020)		#149/#139	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#23	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#150	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#24	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#151	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#25	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#152	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#26	0.00007 (0.00029)	0.00024 (0.0010)		#153	0.00007 (0.00029)	0.00025 (0.00098)
	#27	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#154	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#28	0.00039 (0.00154)	0.00128 (0.0051)		#155	0.00001 (0.00006)	0.00005 (0.00020)
	#29	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#156	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.00029)
	#30	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#157	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#31	0.00031 (0.00125)	0.00105 (0.0042)		#158	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#32	0.00014 (0.00056)	0.00047 (0.0019)		#159	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#34	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#160	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#35	0.00004 (0.00014)	0.00012 (0.0005)		#161	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#36	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#162	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#37	0.00015 (0.00061)	0.00051 (0.0020)		#164/#163	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#38	0.00004 (0.00015)	0.00013 (0.0005)		#165	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#39	0.00003 (0.00013)	0.00011 (0.0004)		#166	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
TeCBs	#40	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#167	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.00030)
	#41	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#168	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.00032)
	#42	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#169	0.00003 (0.00012)	0.00010 (0.00040)
	#43/#49	0.00012 (0.00048)	0.00040 (0.0016)	HpCBs	#170	0.00006 (0.00023)	0.00019 (0.00076)
	#44	0.00011 (0.00046)	0.00038 (0.0015)		#171	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#45	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#172	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#46	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#173	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#50	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#174	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00064)
	#51	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#175	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#52/#69	0.00026 (0.00104)	0.00086 (0.0035)		#176	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#53	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#177	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#54	0.00001 (0.00005)	0.00004 (0.0002)		#178	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#55	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#179	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#56	0.00007 (0.00029)	0.00024 (0.0010)		#180	0.00005 (0.00021)	0.00018 (0.00071)
	#57	0.00001 (0.00005)	0.00004 (0.0002)		#181	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#59	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#182/#187	0.00005 (0.00021)	0.00017 (0.00070)
	#60	0.00005 (0.00018)	0.00015 (0.0006)		#183	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#61	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#184	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#62	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#185	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#63/#58	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#186	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#64	0.00006 (0.00025)	0.00021 (0.0008)		#188	0.00004 (0.00015)	0.00012 (0.00050)
	#65/#75/#48/#47	0.00027 (0.00108)	0.00090 (0.0036)		#189	0.00004 (0.00018)	0.00015 (0.00058)
	#67	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#190	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#68	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#191	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#70	0.00009 (0.00036)	0.00030 (0.0012)		#192	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#72/#71	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#193	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00065)
	#73	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	OcCBs	#194	0.00004 (0.00015)	0.00012 (0.00050)
	#74	0.00007 (0.00027)	0.00023 (0.0009)		#195	0.00002 (0.00009)	0.00008 (0.00031)
	#76	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#196	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
		#77	0.00004 (0.00016)		0.00013 (0.0005)	#197	0.00002 (0.00007)
#78		0.00002 (0.00008)	0.00006 (0.0003)		#198	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
#79		0.00002 (0.00008)	0.00007 (0.0003)		#199	0.00002 (0.00006)	0.00005 (0.00021)
	#80/#66	0.00018 (0.00071)	0.00059 (0.0024)		#200	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
	#81	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.0003)		#201	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
	#82	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#202	0.00001 (0.00004)	0.00003 (0.00013)
PeCBs	#83	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#203	0.00001 (0.00006)	0.00005 (0.00019)
	#84/#92	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#204	0.00002 (0.00007)	0.00005 (0.00022)
	#85	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#205	0.00001 (0.00006)	0.00005 (0.00019)
	#86/#117/#97	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	NoCBs	#206	0.00002 (0.00009)	0.00008 (0.00032)
	#87/#115	0.00004 (0.00015)	0.00012 (0.0005)		#207	0.00002 (0.00009)	0.00007 (0.00029)
	#88	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)		#208	0.00002 (0.00008)	0.00007 (0.00026)
#89	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	DeCB		#209	0.00005 (0.00019)	0.00016 (0.00062)
	#90	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)	*()内は健康食品分析時のLODs及びLOQs			
	#91	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#94	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#96	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#98/#95	0.00004 (0.00016)	0.00013 (0.0005)				
	#99	0.00004 (0.00016)	0.00014 (0.0005)				
	#100	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#101	0.00003 (0.00013)	0.00010 (0.0004)				
	#102/#93	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#103	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#104	0.00002 (0.00010)	0.00008 (0.0003)				
	#105	0.00008 (0.00033)	0.00028 (0.0011)				
	#106	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#108	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#109/#107	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#110/#120	0.00010 (0.00040)	0.00034 (0.0013)				
	#111	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#112/#119	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#113	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#114	0.00004 (0.00017)	0.00014 (0.0006)				
	#118	0.00013 (0.00053)	0.00044 (0.0018)				
	#121	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#122	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#123	0.00004 (0.00014)	0.00012 (0.0005)				
	#124	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#125/#116	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				
	#126	0.00004 (0.00018)	0.00015 (0.0006)				
	#127	0.00002 (0.00007)	0.00006 (0.0002)				

*()内は健康食品分析時のLODs及びLOQs

表 4 弁当試料(全体)からの PCBs 摂取量の統計量

試料(試料数)		PCBs摂取量 (ng/食) ¹⁾			
		平均値	最小値	中央値	最大値
ウナギ弁当 (5)	総PCBs	326	130	244	731
	NDL-PCBs	297	120	225	662
	6PCBs	113	46	86	260
サケ弁当 (5)	総PCBs	122	71	82	238
	NDL-PCBs	113	67	76	221
	6PCBs	37	22	25	70
サバ弁当 (5)	総PCBs	1,013	464	955	1,827
	NDL-PCBs	938	431	882	1,698
	6PCBs	344	145	305	608
サンマ弁当 (5)	総PCBs	198	85	228	252
	NDL-PCBs	187	80	215	239
	6PCBs	53	23	62	66
白身魚フライ弁当 (5)	総PCBs	44	16	26	128
	NDL-PCBs	41	15	24	118
	6PCBs	12	3.0	5.5	39
全ての弁当 (25)	総PCBs	341	16	227	1,827
	NDL-PCBs	315	15	208	1,698
	6PCBs	112	3.0	61.5	608

1) ND=0として計算

表 5 健康食品からの PCBs 摂取量の統計量

試料(試料数)		PCBs一日摂取量 (ng/day) ¹⁾			
		平均値	最小値	中央値	最大値
鮫肝油(5)	総PCBs	24	4.8	14	51
	NDL-PCBs	23	4.5	13	51
	6PCBs	10	1.7	5.7	22
その他(32)	総PCBs	0.82	0.039	0.34	11
	NDL-PCBs	0.77	0.039	0.32	11
	6PCBs	0.28	0.0041	0.10	4.4
全試料(37)	総PCBs	3.9	0.039	0.44	51
	NDL-PCBs	3.8	0.039	0.42	51
	6PCBs	1.6	0.0041	0.11	22

1) ND=0として計算

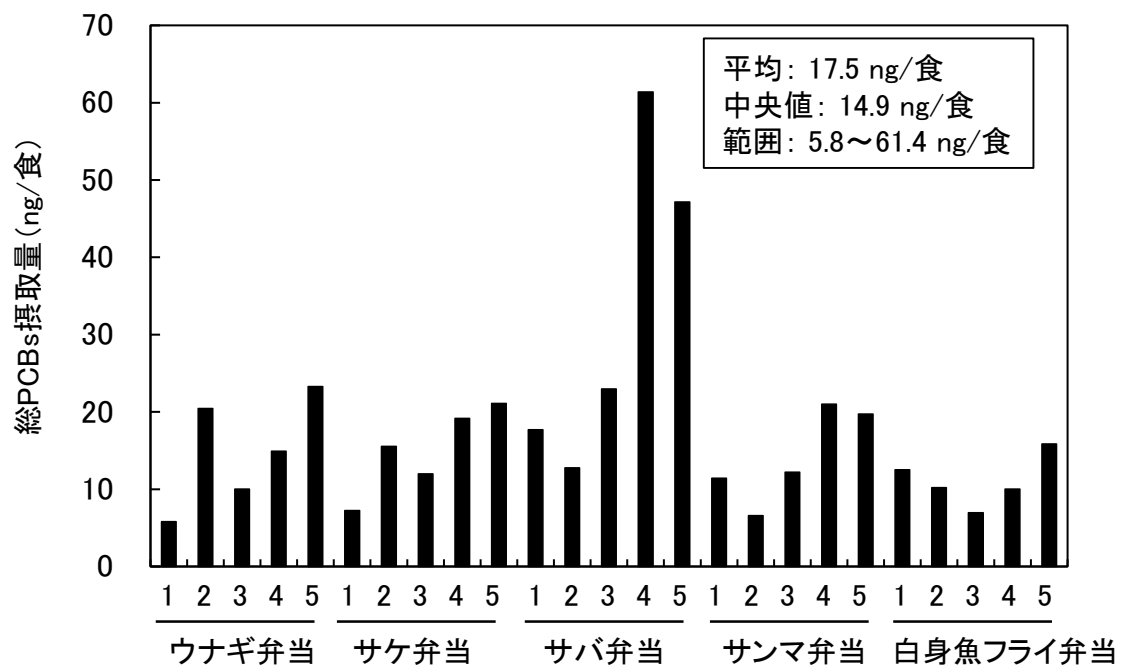


図 1 弁当試料（その他の部分）からの総 PCBs 摂取量

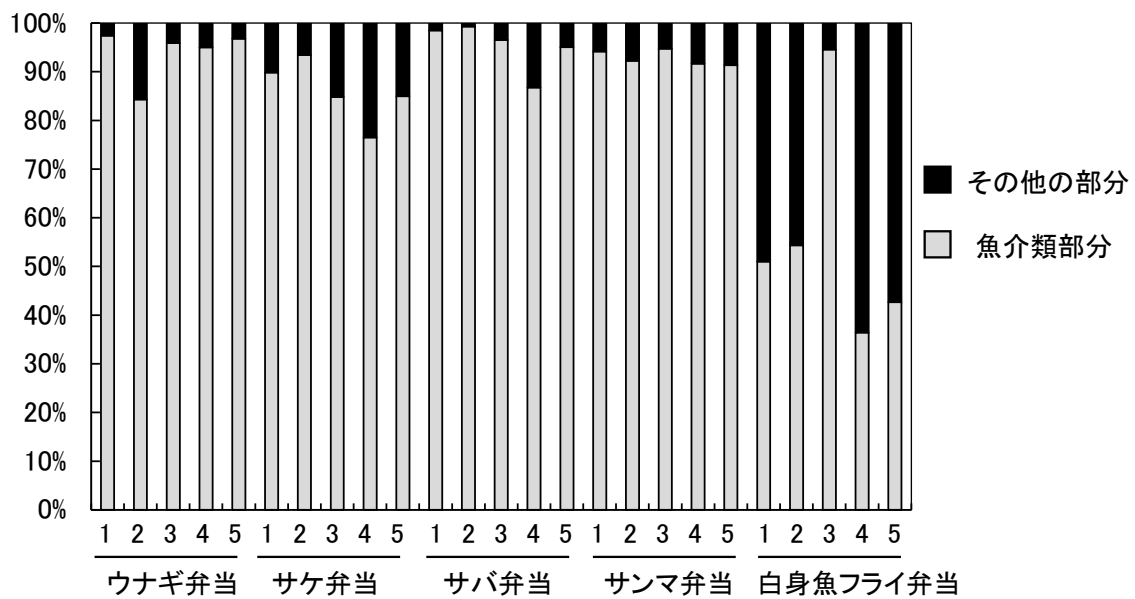


図 2 弁当全体からの総 PCBs 摂取量に占めるその他の部分の割合

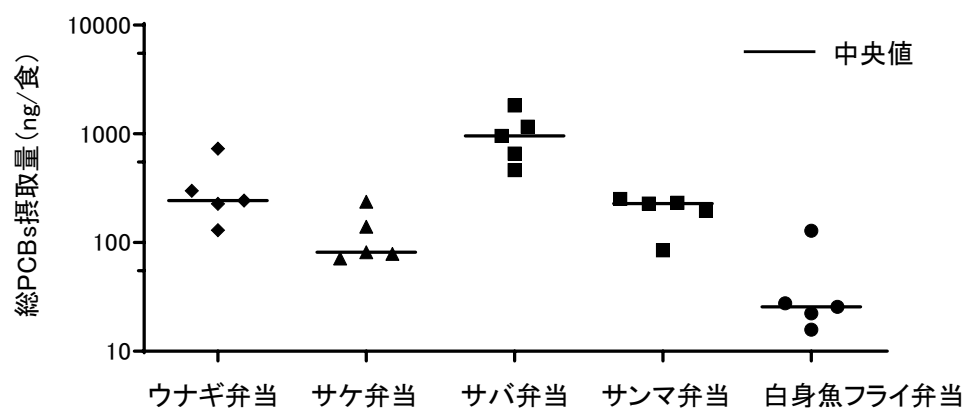


図 3 弁当全体からの総 PCBs 摂取量の散布図

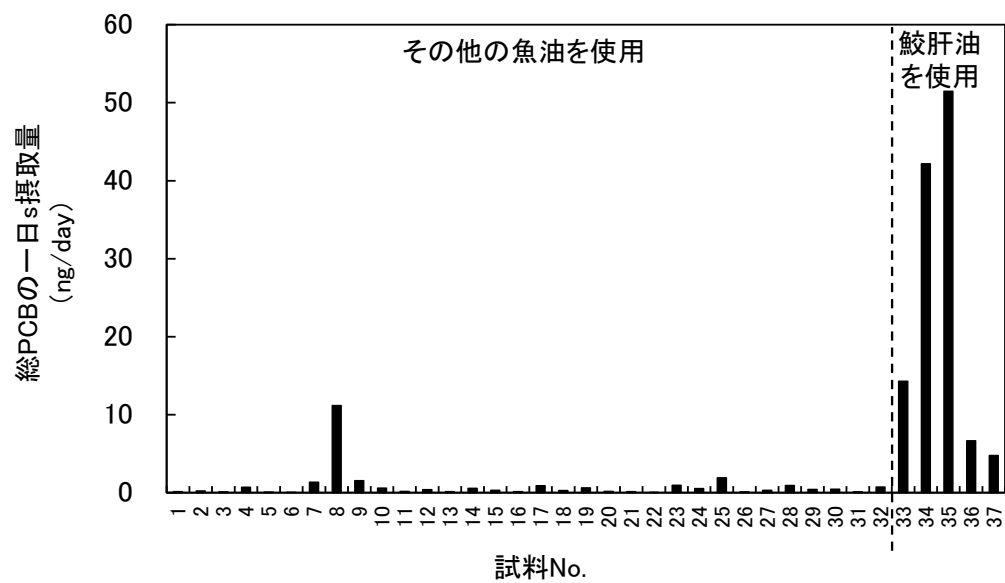


図 4 健康食品からの総 PCBs 摂取量

付表 1 弁当試料(魚介類部分)からの PCBs 摂取量¹⁾

													(ng/食)	
弁当の種類 ²⁾	No.	MoCBs	DiCBs	TrCBs	TeCBs	PeCBs	HxCBs	HpCBs	OcCBs	NoCBs	DeCB	総PCBs	6PCBs ³⁾	NDL-PCBs
ウナギ弁当	1	0.71	14.93	11.50	29.39	53.01	79.16	27.30	3.90	0.46	0.47	220.83	74.86	202.12
	2	0.48	1.09	4.14	15.04	27.85	42.51	15.86	2.26	0.24	0.17	109.64	39.14	101.61
	3	0.45	1.07	6.52	30.26	64.07	87.98	33.71	4.44	0.66	4.76	233.92	84.07	215.87
	4	1.01	17.76	18.24	54.63	86.29	81.75	20.81	2.89	0.62	0.45	284.43	94.67	255.42
	5	1.39	2.14	28.55	110.81	214.33	255.93	81.47	10.99	1.50	0.75	707.87	253.71	640.18
サケ弁当	1	0.24	1.99	3.69	9.74	15.94	21.94	8.81	1.47	0.17	0.06	64.07	20.14	59.86
	2	0.51	2.17	21.38	55.75	73.93	55.53	11.83	1.25	0.17	0.08	222.60	66.69	206.18
	3	0.06	0.29	1.74	9.65	18.77	24.69	9.57	1.61	0.28	0.12	66.77	23.30	61.84
	4	6.43	2.37	3.24	7.27	14.11	20.08	7.66	1.05	0.13	0.04	62.39	18.36	58.45
	5	0.40	2.81	8.05	20.71	34.36	38.10	12.76	1.73	0.19	0.13	119.24	40.85	110.40
サバ弁当	1	0.52	3.12	28.79	103.56	282.71	531.11	169.00	21.74	2.19	1.13	1143.86	436.33	1055.72
	2	0.85	4.10	47.53	213.32	475.34	748.78	289.64	31.64	2.24	0.59	1814.03	604.29	1685.74
	3	0.15	2.73	21.79	69.91	172.31	267.63	88.33	9.65	1.06	0.51	634.08	216.06	583.90
	4	0.22	1.75	17.41	62.13	119.12	149.90	47.33	4.36	0.33	0.12	402.68	126.03	374.38
	5	0.36	4.21	40.76	143.80	274.09	343.20	91.57	8.86	1.11	0.38	908.34	291.89	837.72
サンマ弁当	1	0.39	4.31	27.31	50.63	53.98	38.31	7.89	0.79	0.11	0.06	183.78	49.73	173.18
	2	0.17	1.57	9.45	20.00	24.79	18.08	3.91	0.39	0.06	0.04	78.45	21.75	73.49
	3	0.27	3.61	27.69	55.01	67.29	51.18	13.04	1.58	0.25	0.16	220.06	63.31	205.85
	4	0.46	5.28	39.28	64.03	67.16	44.20	9.65	0.77	0.11	0.05	231.00	58.99	218.53
	5	8.18	5.91	35.78	51.39	56.42	40.55	8.89	0.80	0.13	0.07	208.11	58.45	195.59
白身魚フライ弁当	1	0.64	1.76	1.20	2.29	3.00	2.87	1.02	0.18	0.04	0.03	13.03	3.26	12.20
	2	0.25	1.24	1.13	2.49	3.13	2.95	0.78	0.13	0.03	0.01	12.13	3.41	11.35
	3	0.48	1.37	4.29	16.58	36.67	45.05	14.66	1.85	0.22	0.11	121.29	37.84	111.33
	4	0.08	1.07	0.73	1.24	1.44	0.96	0.18	0.02	0.01	0.00	5.74	1.41	5.40
	5	0.18	0.40	0.46	1.20	2.79	4.60	1.91	0.24	0.04	0.01	11.81	3.93	10.87

1) ND=0として計算(令和元年度の報告書より引用)

2) 主菜となる魚介類に基づき分類

3) PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180の合計値

付表2 弁当試料(その他の部分)からの PCBs 摂取量¹⁾

(ng/食)														
弁当の種類 ²⁾	No.	MoCBs	DiCBs	TrCBs	TeCBs	PeCBs	HxCBs	HpCBs	OcCBs	NoCBs	DeCB	総PCBs	6PCBs ³⁾	NDL-PCBs
ウナギ弁当	1	0.64	0.83	0.75	1.17	1.02	1.02	0.32	0.06	0.00	0.00	5.82	1.11	5.55
	2	0.77	1.63	1.49	2.57	4.56	6.39	2.17	0.63	0.17	0.06	20.43	6.42	18.11
	3	0.19	1.98	1.44	1.81	1.96	1.95	0.56	0.05	0.00	0.08	10.03	2.17	9.53
	4	0.27	2.83	2.39	3.24	2.99	2.52	0.55	0.11	0.02	0.00	14.93	3.28	13.90
	5	0.56	1.99	2.93	4.46	5.51	5.84	1.67	0.29	0.04	0.00	23.29	6.35	21.66
サケ弁当	1	0.34	1.51	0.86	1.53	1.43	1.17	0.34	0.06	0.00	0.00	7.23	1.37	6.95
	2	0.40	0.86	1.72	3.90	4.51	3.37	0.74	0.07	0.00	0.00	15.55	3.81	14.58
	3	0.17	2.26	2.33	2.86	2.05	1.69	0.47	0.11	0.00	0.02	11.98	2.13	11.49
	4	0.48	5.41	2.33	2.31	2.92	4.11	1.17	0.30	0.09	0.03	19.16	4.59	17.62
	5	0.40	2.59	2.38	3.35	4.34	5.55	2.07	0.37	0.04	0.00	21.09	5.53	19.84
サバ弁当	1	0.45	2.04	1.18	2.60	3.76	5.64	1.81	0.19	0.02	0.02	17.71	4.70	16.67
	2	0.42	1.31	1.31	2.21	2.70	3.54	1.13	0.16	0.00	0.00	12.78	3.25	12.02
	3	0.63	3.63	2.32	3.36	4.62	6.24	1.90	0.26	0.00	0.00	22.97	5.48	21.76
	4	0.39	1.31	3.16	10.28	17.86	21.56	6.10	0.68	0.06	0.00	61.40	18.86	57.03
	5	0.25	4.01	3.62	7.94	12.83	14.46	3.61	0.38	0.06	0.00	47.15	12.80	43.84
サンマ弁当	1	0.27	1.60	1.38	2.67	2.45	2.18	0.76	0.12	0.00	0.00	11.44	2.58	10.83
	2	0.33	0.80	0.94	1.50	1.27	1.31	0.38	0.08	0.00	0.00	6.59	1.56	6.23
	3	0.57	1.77	1.45	2.09	2.05	2.85	1.15	0.24	0.04	0.00	12.20	3.00	11.42
	4	1.46	3.71	3.26	4.37	4.15	3.17	0.81	0.07	0.00	0.00	21.00	4.01	20.01
	5	2.10	4.31	2.99	4.03	3.56	2.22	0.49	0.00	0.00	0.02	19.72	3.07	19.07
白身魚フライ 弁当	1	0.46	5.11	1.62	2.22	1.42	1.17	0.46	0.07	0.00	0.00	12.53	1.54	12.20
	2	0.39	2.33	0.94	2.13	1.80	1.92	0.59	0.10	0.00	0.00	10.20	2.11	9.74
	3	0.66	1.16	1.33	1.65	1.22	0.80	0.14	0.02	0.00	0.00	6.97	1.06	6.75
	4	0.21	2.28	2.09	2.48	1.44	1.13	0.33	0.04	0.01	0.00	10.02	1.60	9.63
	5	1.22	4.24	2.78	3.39	2.05	1.58	0.52	0.08	0.01	0.00	15.86	2.73	15.45

1) ND=0として計算

2) 主菜となる魚介類に基づき分類

3) PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180の合計値

付表 3 弁当試料(全体)からの PCBs 摂取量¹⁾

(ng/食)														
弁当の種類 ²⁾	No.	MoCBs	DiCBs	TrCBs	TeCBs	PeCBs	HxCBs	HpCBs	OcCBs	NoCBs	DeCB	総PCBs	6PCBs ³⁾	NDL-PCBs
ウナギ弁当	1	1.36	15.76	12.25	30.56	54.03	80.18	27.62	3.96	0.46	0.47 ²⁾	226.64	75.97	207.67
	2	1.24	2.71	5.64	17.61	32.41	48.90	18.03	2.89	0.41	0.23	130.07	45.55	119.72
	3	0.65	3.05	7.95	32.06	66.03	89.93	34.27	4.50	0.66	4.84	243.95	86.24	225.39
	4	1.28	20.59	20.64	57.87	89.28	84.27	21.36	3.00	0.64	0.45	299.36	97.95	269.32
	5	1.95	4.13	31.48	115.26	219.85	261.78	83.14	11.28	1.54	0.75	731.16	260.06	661.83
サケ弁当	1	0.58	3.50	4.56	11.27	17.36	23.11	9.14	1.53	0.17	0.06	71.30	21.51	66.82
	2	0.90	3.03	23.10	59.64	78.44	58.90	12.58	1.31	0.17	0.08	238.15	70.50	220.76
	3	0.23	2.55	4.07	12.52	20.82	26.38	10.04	1.72	0.28	0.14	78.75	25.43	73.32
	4	6.91	7.78	5.57	9.58	17.04	24.19	8.83	1.35	0.21	0.07	81.54	22.95	76.07
	5	0.80	5.40	10.43	24.06	38.70	43.65	14.83	2.10	0.23	0.13	140.33	46.38	130.24
サバ弁当	1	0.96	5.16	29.97	106.16	286.48	536.75	170.81	21.93	2.21	1.15	1161.57	441.03	1072.39
	2	1.27	5.41	48.84	215.53	478.04	752.33	290.77	31.80	2.24	0.59	1826.81	607.54	1697.76
	3	0.78	6.37	24.12	73.27	176.93	273.87	90.23	9.91	1.06	0.51	657.05	221.54	605.65
	4	0.61	3.06	20.57	72.41	136.98	171.45	53.44	5.04	0.38	0.12	464.08	144.89	431.41
	5	0.61	8.22	44.38	151.74	286.92	357.65	95.18	9.24	1.16	0.38	955.49	304.69	881.56
サンマ弁当	1	0.65	5.92	28.69	53.30	56.43	40.49	8.65	0.91	0.11	0.06	195.22	52.31	184.01
	2	0.50	2.36	10.38	21.50	26.06	19.39	4.28	0.47	0.06	0.04	85.04	23.31	79.72
	3	0.84	5.38	29.14	57.10	69.33	54.03	14.19	1.82	0.29	0.16	232.27	66.30	217.27
	4	1.93	8.99	42.54	68.40	71.31	47.38	10.46	0.84	0.11	0.05	252.00	63.00	238.55
	5	10.29	10.22	38.77	55.42	59.98	42.76	9.38	0.80	0.13	0.09	227.83	61.52	214.66
白身魚フライ 弁当	1	1.10	6.88	2.82	4.51	4.42	4.04	1.47	0.25	0.04	0.03	25.56	4.80	24.40
	2	0.64	3.57	2.07	4.62	4.93	4.88	1.36	0.23	0.03	0.01	22.33	5.51	21.09
	3	1.13	2.53	5.62	18.24	37.89	45.84	14.80	1.87	0.22	0.11	128.26	38.90	118.07
	4	0.29	3.35	2.82	3.72	2.88	2.09	0.52	0.07	0.02	0.00	15.76	3.01	15.03
	5	1.39	4.64	3.24	4.58	4.84	6.17	2.44	0.32	0.05	0.01	27.67	6.66	26.33

1) ND=0として計算

2) 主菜となる魚介類に基づき分類

3) PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180の合計値

付表 4 健康食品からの PCBs 摂取量 ¹⁾

(ng/day)														
No.		MoCBs	DiCBs	TrCBs	TeCBs	PeCBs	HxCBs	HpCBs	OcCBs	NoCBs	DeCB	総PCBs	6PCBs ²⁾	NDL-PCBs
1	DHA含有精製魚油加工食品	0.003	0.011	0.001	0.006	0.015	0.034	0.036	0.012	0.004	0.002	0.124	0.038	0.116
2	EPA含有精製魚油加工食品	0.005	0.020	0.006	0.043	0.059	0.049	0.024	0.008	0.002	0.001	0.217	0.048	0.202
3	EPA・DHA含有精製魚油配合食品	0.002	0.019	0.001	0.014	0.015	0.026	0.025	0.011	0.004	0.004	0.121	0.030	0.114
4	EPA・DHA含有精製魚油・ α -リノレン酸含有シソ油配合食品	0.017	0.227	0.100	0.105	0.094	0.086	0.044	0.010	0.003	0.001	0.689	0.106	0.667
5	DHA含有精製魚油加工食品	0.002	0.014	0.001	0.007	0.008	0.010	0.016	0.008	0.004	0.006	0.076	0.014	0.072
6	EPA含有精製魚油加工食品	0.003	0.010	0.001	0.005	0.007	0.007	0.006	0.002	0.000	0.000	0.042	0.009	0.040
7	精製魚油加工食品	0.002	0.151	0.004	0.026	0.117	0.589	0.358	0.071	0.011	0.003	1.332	0.594	1.286
8	精製魚油加工食品	0.000	0.027	0.049	0.346	1.444	5.200	3.324	0.718	0.056	0.012	11.176	4.350	10.598
9	EPA含有精製魚油加工食品	0.011	0.016	0.002	0.027	0.149	0.693	0.530	0.095	0.008	0.009	1.540	0.673	1.471
10	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	0.005	0.025	0.010	0.054	0.096	0.189	0.138	0.041	0.011	0.008	0.577	0.185	0.540
11	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	0.005	0.021	0.006	0.034	0.041	0.036	0.020	0.007	0.004	0.002	0.176	0.040	0.166
12	DHA含有精製魚油加工食品	0.004	0.025	0.007	0.039	0.053	0.066	0.106	0.052	0.016	0.010	0.377	0.099	0.357
13	EPA・DHA含有食品	0.007	0.037	0.003	0.027	0.027	0.018	0.006	0.004	0.001	0.000	0.129	0.018	0.123
14	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	0.005	0.050	0.003	0.034	0.081	0.217	0.125	0.026	0.004	0.002	0.546	0.183	0.513
15	ドコサヘキサエン酸加工食品	0.004	0.029	0.002	0.021	0.051	0.099	0.064	0.019	0.006	0.005	0.300	0.088	0.280
16	EPA含有精製魚油含有食品	0.011	0.036	0.002	0.026	0.030	0.022	0.007	0.001	0.001	0.000	0.137	0.023	0.130
17	EPA含有精製魚油加工食品	0.004	0.033	0.023	0.095	0.182	0.310	0.172	0.056	0.009	0.003	0.888	0.287	0.828
18	DHA、EPA含有加工食品	0.003	0.019	0.001	0.009	0.019	0.048	0.091	0.059	0.012	0.003	0.265	0.070	0.256
19	DHA・EPA含有食品	0.002	0.045	0.033	0.035	0.072	0.193	0.163	0.063	0.011	0.004	0.621	0.192	0.583
20	DHA含有精製魚油加工食品	0.000	0.002	0.002	0.011	0.025	0.053	0.034	0.015	0.006	0.004	0.151	0.045	0.140
21	DHA含有加工食品	0.001	0.029	0.018	0.016	0.013	0.025	0.024	0.008	0.003	0.001	0.138	0.034	0.133
22	EPA含有加工食品	0.002	0.018	0.001	0.006	0.008	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039	0.004	0.039
23	精製魚油含有食品	0.003	0.042	0.009	0.024	0.029	0.129	0.372	0.299	0.050	0.005	0.961	0.243	0.939
24	DHA含有精製魚油加工食品	0.002	0.020	0.009	0.029	0.080	0.212	0.136	0.033	0.008	0.005	0.533	0.185	0.496
25	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	0.001	0.045	0.017	0.058	0.275	0.833	0.527	0.118	0.022	0.012	1.908	0.710	1.763

1) ND=0として計算

2) PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180の合計値

付表 4 健康食品からの PCBs 摂取量¹⁾ (つづき)

														(ng/day)
No.		MoCBs	DiCBs	TrCBs	TeCBs	PeCBs	HxCBs	HpCBs	OcCBs	NoCBs	DeCB	総PCBs	6PCBs ²⁾	NDL-PCBs
26	DHA含有精製魚油加工食品	0.002	0.032	0.001	0.012	0.017	0.025	0.015	0.004	0.002	0.001	0.111	0.021	0.103
27	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	0.000	0.009	0.001	0.007	0.042	0.132	0.087	0.024	0.005	0.003	0.310	0.109	0.289
28	精製魚油加工食品	0.066	0.211	0.029	0.062	0.074	0.147	0.188	0.115	0.021	0.002	0.915	0.195	0.883
29	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	0.000	0.003	0.001	0.013	0.045	0.155	0.138	0.046	0.008	0.003	0.413	0.138	0.395
30	精製魚油加工食品	0.002	0.078	0.021	0.040	0.031	0.053	0.121	0.064	0.019	0.013	0.442	0.102	0.424
31	EPA・DHA含有精製魚油加工食品	0.002	0.046	0.013	0.017	0.009	0.011	0.012	0.004	0.001	0.000	0.113	0.018	0.111
32	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	0.000	0.102	0.037	0.058	0.069	0.175	0.167	0.093	0.017	0.007	0.725	0.193	0.698
33	スクアレン加工食品	0.003	0.005	0.002	0.235	1.337	4.983	5.378	1.838	0.398	0.113	14.293	5.656	13.361
34	深海鮫精製肝油加工食品	0.006	0.034	0.044	0.472	3.084	20.277	13.993	3.646	0.561	0.067	42.183	19.071	41.641
35	スクワレン加工食品	0.004	0.031	0.046	0.467	3.688	23.993	17.794	4.657	0.691	0.090	51.461	22.174	50.897
36	深海鮫精製肝臓エキス食品	0.001	0.043	0.015	0.091	0.196	1.195	2.895	1.687	0.461	0.075	6.660	2.179	6.337
37	鮫肝油精製油含有食品	0.001	0.024	0.004	0.050	0.156	0.938	2.234	1.056	0.236	0.073	4.772	1.703	4.521

1) ND=0として計算

2) PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180の合計値

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-5) 魚介類を主菜とする一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする

健康食品からのハロゲン系難燃剤の摂取量調査

研究分担者 堤 智昭

令和3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) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-5) 魚介類を主菜とする一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする健康食品からのハロゲン系難燃剤の摂取量調査

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

本研究は、国内で購入した一食分試料(弁当類)及び健康食品の分析を通じて、塩素系難燃剤であるデクロラン類及び臭素系難燃剤であるヘキサブromシクロデカン(HBCDs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の摂取量調査を目的とした。デクロラン類は Dechlorane 602、Dechlorane 603、Dechlorane 604、Dechlorane Plus (*syn*-, *anti*-)、Chlordene Plus 及び Dechlorane の 7 種類、HBCDs は α 、 β 及び γ の 3 種類、PBDEs は 3~10 臭素化体の 35 種類を調査対象とした。一食分試料(弁当類)として、主菜に魚介類(ウナギ、サケ、サバ、サンマ、白身フライ)を含む弁当類各 5 種の合計 25 種類の製品を購入した。また、健康食品として、魚油(精製魚油や鮫肝油)を原料とする健康食品計 37 製品を購入した。それぞれ、一食(一日)分の重量から、ハロゲン系難燃剤の一食(一日)当たりの摂取量を求めた。

弁当類について、HBCDs の一食当たりの摂取量は、平均値が 18 ng/食、中央値が 13 ng/食、範囲が 0~82 ng/食であった。デクロラン類の一食当たりの摂取量は、平均値が 2 ng/食、中央値が 2 ng/食、範囲が 0~7 ng/食であった。PBDEs の一食当たりの摂取量は、平均値が 20 ng/食、中央値が 7 ng/食、範囲が 0~132 ng/食であった。一食あたりの摂取量を各々の有害性評価値または参照用量(RfD)と比較したところ、HBCDs の摂取量は最大 0.003%、Dechlorane の摂取量は最大で 0.07%、PBDEs の摂取量は最大 5.3%であった。

健康食品について、HBCDs の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.8 ng/day、中央値が 0.4 ng/day、範囲が 0~3.3 ng/day であった。デクロラン類の一食当たりの摂取量は、平均値が 0.3 ng/day、中央値が 0 ng/day、範囲が 0~3.3 ng/day であった。PBDEs の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.6 ng/day、中央値が 0 ng/day、範囲が 0~6 ng/day であった。一日あたりの摂取量を各々の有害性評価値または参照用量(RfD)と比較したところ、HBCDs の摂取量は最大 0.0001%、Dechlorane の摂取量は最大で 0.03%、PBDEs の摂取量は最大 0.2%であった。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

飛石和大、佐藤 環、堀 就英

A. 研究目的

難燃剤は、プラスチック、ゴム、繊維等の高分子有機材料に添加され広く使用されている。難燃剤には、ハロゲン系やリン系などの有機系難燃剤及び金属水酸化物やアンチモン系などの無機系難燃剤があり、このうちハロゲン系難燃剤は低コスト及び難燃効果に優れることから、プラスチック製品の添加剤として幅広く使用されている。一方、ハロゲン系難燃剤の一部には残留性が高く、環境汚染物質として規制されているものが含まれている。

ハロゲン系難燃剤の中で臭素系難燃剤に属する六臭素化ビフェニル(HxBBs)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の一部及びヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)は、環境中の残留性、生物濃縮性、ヒトを含む生物への毒性、長距離移動性が懸念されている。これらの化合物は、国内では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)の第一種特定化学物質に指定され、国際的には「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs 条約)の附属書 A による規制対象として、製造、使用、輸出入が原則禁止されている(図 1-1 及び 1-2)。また、マーケットバスケット(MB)方式で調製した トータルダイエット(TD) 試料の分析を通じたこれまでの摂取量推定の結果から、臭素系難燃剤は主に 10 群(魚介類)試料から検出されることが示されている¹⁾²⁾。

一方、塩素系難燃剤の Mirex(別名 Dechlorane、以下 Dechlorane とする)は、国内での使用実績はないが、国外では農薬やプラスチックの難燃剤として使用されており、すでに化審法及び POPs 条約により規制されている。アメリカで 1978 年に製造が禁止された Dechlorane の代替品として、Dechlorane Plus (DP)、Dechlorane 602 (Dec 602)、Dechlorane 603 (Dec 603) 及び Dechlorane 604 (Dec 604) や、Dechlorane の類縁化合物である Chlordene Plus (CP)が知られており、デクロラン類と総称する(図 1-3)。Dechlorane Plus には *syn* 体と *anti* 体の 2 種異性体(*syn*-DP 及び *anti*-DP)が存在する(なお本研究では、*syn*-DP、*anti*-DP の各異性体を意図した場合はDPsとして表記し、製品を意図した場合はDPと表記する。)

DP は、40 年以上前から市場に流通している塩素系難燃剤であり、電気機器の配線、電力ケーブルやワイヤーの被覆、コンピューターコネクター類、樹脂製の屋根材料等の用途に使用されている³⁾⁴⁾。DP はアメリカの OxyChem 社と中国の Anpon 社によって生産されており、DP の生産量は 4,500 t 以上と推定されているが⁵⁾⁶⁾、DP の生産量や使用量に関する最近の情報は限られている。Dec 602、Dec 603、Dec 604 及び CP の生産量や使用状況についても詳細は不明であるが、国内外において様々な環境媒体からこれらのデクロラン類が検出されている⁷⁾⁸⁾⁹⁾。しかし、食品の汚染実態や経口摂取量の報告は少ない。DP に関しては少ない事例ではあるが、Kakimoto 等により、国内の魚介類の汚染実態調査や日

本人の摂取量推定の結果が報告されている^{10) 11)}。この報告を除くと、国内における魚介類の塩素系難燃剤による汚染状況について、特にデクロラン類を網羅的に調査した結果はほとんど報告されていなかった。

このような背景から、2013 年の厚生労働科学研究において国内で購入した魚介類試料中の DPs 分析を行った^{12) 13)}。また 2014-2015 年は対象化合物を拡大し、北部九州地域で調製したトータルダイエット(TD)試料中のデクロラン類の分析を行い、一日摂取量の推定を試行した^{14) 15) 16)}。さらに 2016-2019 年の 3 年間にわたり、全国で調製された TD 試料の分析を通じ、デクロラン類による汚染実態の把握を試みるとともに平均摂取量の推定を行ったところである¹⁷⁾。

上記の調査結果から、ハロゲン系難燃剤は魚介類からの摂取量が比較的多いと考えられた。一方、TD 試料による調査では国民健康・栄養調査の食品消費量の平均に基づいた摂取量推定となっていることから、個人の嗜好を反映した摂取量は把握できない。近年、調理加工済みの「中食」の利用や、健康志向の高まりに伴い「健康食品」の利用が増加している。そこで本研究では、魚介類を主菜とした一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とした健康食品からのハロゲン系難燃剤の摂取量調査を行った。

B. 研究方法

1. 試料・試薬等

1-1. 試料

(1) 魚介類を主菜とした弁当類

2019 年 9-10 月に国内のスーパーマーケット及び商業施設(a~l の 12 施設)で魚介類を主菜とする弁当類を購入して調査試料とした。なお、購入した弁当類は本分担研究報告書(3-1. 魚介類を主菜とする一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする健康食品からのポリ塩化ビフェニルの摂取量調査)で調査した弁当類と同一である。

弁当類の主菜の内訳は、ウナギ、サケ、サバ、サンマ、白身フライであって、一食分として販売されていた各 5 種類、合計 25 の商品を購入した。一商品につき同一のものを 3~4 個購入し試料とした。一食分試料(弁当類)の内訳及び脂肪重量を表 1-1 に示した。

弁当の内容物を、魚介類部分とそれ以外(米飯等、以下、その他部分)に分け、各々をフードプロセッサーやハンドミキサーを使用して均一化した。使用した食品については、可食部のみを対象とし均一化した。均一化の際に加水は行わなかった。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) 魚油を原料とする健康食品

2021 年 7-9 月に国内のドラッグストア及びインターネット(A~AA の 27 販売者など)で魚油を原料とする健康食品の計 37 製品(精製魚油 32 製品、鮫精製肝油 5 製品)を購入して調査試料とした。なお、購入した健康食品は本分担研究報告書(3-1. 魚介類を主菜とする一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする健康食品からのポリ塩化ビフェニルの摂取量調査)で調査した製品と同一である。健康食品の内訳及び脂肪重量を表 1-2 に示した。

1-2. 標準物質

Dechlorane (ネイティブ体と $^{13}\text{C}_{10}$ -ラベル体) 及び Dec 602 ($^{13}\text{C}_{10}$ -ラベル体)の各標準溶液は Cambridge Isotope 社製を、CP 及び DPs の各種標準溶液は Wellington Laboratories 社製を、Dec 602、Dec 603 及び Dec 604 の各標準物質は Santa Cruz 社製を使用した。これらをノナンで適宜希釈・混合し分析に用いた。シリンジスパイクには Wellington Laboratories 社製の $^{13}\text{C}_{12}$ -PentaCB 111 を使用した。

PBDEs の測定では、Wellington Laboratories 社製 PBDEs 混合標準液 BFR-CVS、およびクリーンアップスパイクとして BFR-LCS を用いた。また、シリンジスパイクとして BFR-ISS を用いた。

HBCDs の測定では、Wellington Laboratories 社製 α -、 β -、 γ -HBCD 標準品、およびクリーンアップスパイクとして $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化 α -、 β -、 γ -HBCD を用いた。また、シリンジスパイクとして、 γ -HBCD- d_{18} を用いた。各異性体をアセトニトリルで適宜希釈・混合して分析に用いた。

1-3. 試薬及び器材

アセトン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ジクロロメタン、ノナン、エタノール、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム(無水)、蒸留水(ヘキサン洗浄品)は関東化学社製のダイオキシン類分析用又は残留農薬・PCB 試験用を用いた。LC/MS 用のアセトニトリル及び蒸留水は関東化学社製を用いた。フルバリネート標準品は富士フイルム和光純薬社製の残留農薬試験用を、44%硫酸シリカゲルはダイオキ

シン類分析用をそれぞれ用いた。酢酸アンモニウムは富士フイルム和光純薬社製の HPLC 用を、硫酸及び塩酸は有害金属測定用を使用した。珪藻土はバイオタージジャパン社製の ISOLUTE HM-N を用いた。ガラス器具類は予めアセトン、ヘキサンですすいで洗浄し、十分に乾燥させたものを使用した。

2. 機器及び使用条件

2-1. 高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計 (HRGC/HRMS)

HRGC/HRMS は Thermo Fisher Scientific 社製の TRACE 1310/Double Focusing Sector Mass Spectrometerを使用した。表 2-1 に示す条件でデクロラン類を、表 2-2 に示す条件で PBDEs を測定した。

2-2. 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)

LC-MS/MS は Waters 社製の Acquity UPLC H-Class Plus Binary/Xevo TQ-XS を用いた。表 2-3 に示す条件で HBCDs を測定した。

2-3. 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出(ASE)には Thermo Fisher Scientific 社製の ASE-350 を使用した。抽出条件は下記の通りとした。

セル温度:100℃、セル圧力:1500 psi、加熱時間:5 分、静置時間:10 分、抽出サイクル数:2、抽出溶媒:ジクロロメタン/ヘキサン(1:3)

2-4. ゲル浸透クロマトグラフ

ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) の装置構成、使用条件等は下記の通りであった。

ポンプおよびデガッサーは、島津製作所製の LC-10ADVP および DGU-12A を使用した。PDA 検出器は GL サイエンス社製の GL-7452 を使用し、210 nm の吸光度をモニターした。カラムオーブンは GL サイエンス社製の CO 705 を使用し、カラム温度を 40℃ に設定した。カラムは、昭和電工社製の CLNpak EV-G AC + EV-2000 AC を使用し、移動相としてアセトン/シクロヘキサン (3:7) を用いて、流速を 5 mL/min に設定した。各試料は移動相と同じ組成の溶液 5 mL に定容し、その内の 2 mL をサンプルループ方式にて GPC 装置に注入した。

3. 実験操作

弁当類中のハロゲン系難燃剤の分析フローを図 2-1、健康食品中の分析フローを図 2-2 に示した。両者は試料の特性上、抽出方法が異なり、弁当類の抽出には凍結乾燥-高速溶媒抽出を用い、健康食品の抽出には、塩酸分解-液・液抽出を行った。抽出液の定容後の操作は同一である。

(1) 魚介類を主菜とした弁当類の抽出操作

弁当類は、魚介類部分及びその他部分、それぞれ約 10 g をビーカーに精秤し、珪藻土 10 g とよく混合した後、凍結乾燥を行った。凍結乾燥した試料を珪藻土と共に ASE 抽出用セル (99 mL) に充填し、高速溶媒抽出を行った。抽出液を濃縮した後、ジクロロメタン 5 mL を加え、ヘキサンで 20 mL に定容し試料

液を調製した。

(2) 魚油を原料とする健康食品の抽出操作

健康食品 (被包材含む) は、それぞれ約 1 g をビーカーに精秤し、蒸留水 55 mL および濃塩酸 5 mL を加え、45℃ に加温しながら被包材が溶解するまで超音波 (180 W) で分解した。分解物を 300 mL 分液ロートに移し、蒸留水 40 mL、エタノール 50 mL、ヘキサン 60 mL、ジクロロメタン 20 mL、塩化ナトリウム 20 g を加えて 5 分間振とう抽出を行った。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムにて脱水、濃縮後、ジクロロメタン 5 mL を加え、ヘキサンで 20 mL に定容し試料液を調製した。

(3) 試料中の脂肪含量の測定

20 mL に定容した抽出液を一部分取し、濃縮乾固して得られた残渣の重量から脂肪含量 (w/w, %) を求めた。健康食品についても弁当類と同様に脂肪含量 (w/w, %) を求めた。

(4) 試料の精製

試料液 5 mL を分取し、クリーンアップスパイク ($^{13}\text{C}_{10}$ -Dechlorane、 $^{13}\text{C}_{10}$ -Dec 602、 $^{13}\text{C}_{10}$ -anti-DP、 $^{13}\text{C}_{10}$ -syn-DP、BFR-LCS を各 250 pg 相当、 α -, β -, γ - $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCD を各 5000 pg 相当) を添加した後、硫酸処理を行った。

続いて、GPC 装置を用いて精製を行った。ハロゲン系難燃剤の溶出画分として指標物質フルバリネート溶出後 20 分 (注入後 12 分~32 分) を分取した。得られた画分を減圧濃縮して、*n*-ヘキサン 1 mL に転溶した後、44% 硫酸シリカゲルカラムに負荷し、30% ジクロロメタン/*n*-ヘキサン 8 mL で溶出した。溶出液を窒素気流下で濃縮乾固し、0.1 mL アセトニトリル溶液

(シリンジスパイクとして、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PentaCB 111、BFR-ISS を各 100 pg、 γ -HBCD- d_{18} を 2000 pg 含む)としたものを測定試料とした。

C. 研究結果及び考察

1. 試料の脂肪含量

弁当類について、魚介類部分 25 検体の脂肪含量は平均 18% (10~28%)、その他部分は平均 1.9% (0.1~5.1%) となった(表 1-1)。

健康食品 37 検体の脂肪含量は平均 67% (58~74%) であった(表 1-2)。

2. 健康食品中のハロゲン系難燃剤の分析法

本年度、健康食品中のハロゲン系難燃剤の分析のために新たに抽出法の検討を行った。健康食品は被包材(ゼラチン等)を有するため、主としてこれらを分解するために塩酸分解して抽出した。蒸留水にクリーンアップスパイクとしてラベル化された HBCD、デクロラン類及び PBDEs を添加し、対応するシリンジスパイクを用いて回収率の評価を行った。

抽出液を定容し、分取する際にクリーンアップスパイクを添加することとしたため、回収率の評価は、塩酸分解・抽出～定容間と定容～測定間の 2 工程で行った。

その結果、抽出～定容間の回収率の平均は、HBCDs で 114 %、デクロラン類で 96 %、PBDEs で 99 % であった。また、定容～測定間の回収率の平均は、HBCDs で 99 %、デクロラン類で 83 %、PBDEs で 85 % と良好であった。

健康食品中のハロゲン系難燃剤を図 2-2 に従い分析した。HBCDs の LC-MS/MS 測定クロマトグラムを図 3-1 及び図 3-2 に示した。妨

害ピークは認められず、良好に異性体分離したクロマトグラムが得られた。また、デクロラン類の HRGC/HRMS 測定クロマトグラムを図 4-1 及び図 4-2 に、PBDEs の HRGC/HRMS 測定クロマトグラムを図 5-1～図 5-6 に示した。これらのクロマトグラム上に妨害物の影響は認められず、デクロラン類及び PBDEs のピーク形状も良好であった。

3. 一食分試料(弁当類)の魚介類部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

一食分試料(弁当類の魚介類部分) 25 検体のハロゲン系難燃剤の分析結果(湿重量当たり濃度)を表 3-1 に示した。なお、各分析対象物の検出下限値は、標準品のクロマトグラムの S/N=3 に相当する濃度から換算した。

HBCDs の試料中合計濃度の範囲は、白身フライの ND(<10) から、ウナギの 1308 pg/g であった。異性体別にみると、 α -HBCD が ND(<10)~1240 pg/g (20 試料から検出)、 β -HBCD が ND(<10)~45 pg/g (6 試料から検出)、 γ -HBCD が ND(<10)~498 pg/g (11 試料から検出) であった。全体的に α 体の検出頻度、濃度がともに高く、これは過去の測定事例と同様の傾向であった。他方、サケの一部試料(試料 No.9 及び 10)において、 γ -HBCD が α -HBCD よりも高濃度に検出される異なった傾向も認められた。

デクロラン類の試料中合計濃度の範囲は、サケの ND(<1) から、ウナギの 73 pg/g であった。このうち、Dechlorane は検出頻度(23 試料から検出) 及び濃度が共に高く、白身フライの一部試料(試料 No.22 及び 24)を除き、合計値

に対して占める割合が最も高かった(63～100%)。

PBDEs の試料中同族体合計濃度の範囲は、白身フライの ND(<10)から、サバの 895 pg/g であった。異性体別に見ると、TriBDE-17(6 試料から検出、以下検出した試料数のみ表記)、TriBDE-28(15 試料)、TetraBDE-49(18 試料)、TetraBDE-47(24 試料)、TetraBDE-66(5 試料)、PentaBDE-100(15 試料)、PentaBDE-119(4 試料)、PentaBDE-99(6 試料)、HexaBDE-154(9 試料)、HexaBDE-153(5 試料)、DecaBDE-209(7 試料)が検出された。また、DecaBDE-209、TetraBDE-47 及び TetraBDE-49 に関しては、比較的高い濃度で検出される試料が認められた。魚中の TetraBDE-47 については、検出頻度及び濃度が高く、主要な異性体であることが報告されており¹¹⁾、本研究においても同様の傾向が認められた。また、7～8 臭素化体はほとんどの試料で ND であった。

ハロゲン系難燃剤の濃度を弁当の種類ごとに比べると、白身フライにおける濃度はいずれのハロゲン系難燃剤においても比較的に低値であった。

4. 一食分試料(弁当類)のその他部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

一食分試料(弁当類のその他部分)25 検体のハロゲン系難燃剤の分析結果(湿重量当たり濃度)を表 3-2 に示した。

HBCDs の分析の結果、 α -、 β -、 γ - HBCD のいずれも ND(<10 pg/g)であった。これは過去に実施した MB 方式を用いた摂取量

調査において、HBCDs が 10 群(魚介類)のみから検出されている結果²⁾と一致した。

デクロラン類は 3 試料から検出され、濃度は ND(<1)～3 pg/g (合計値)であった。白身フライ弁当 1 試料から *anti*-DP、サバ弁当 1 試料から Dec604、サケ弁当 1 試料から Dechlorane がそれぞれ検出され、異性体の検出の傾向は把握できなかった。これは、その他部分の構成が弁当ごとに異なり、多様であるためと考えられた。

PBDEs は 5 試料から検出され、濃度は ND(<1～10)～299 pg/g であった。検出された異性体は DecaBDE-209 のみであった(13～299 pg/g)。サンマ弁当 1 試料(No.19)の DecaBDE-209 濃度が他と比較すると突出して高かった。

今回対象とした弁当類において、弁当のその他部分からハロゲン系難燃剤が検出される割合は、概して低いことが分かった。

5. 健康食品のハロゲン系難燃剤濃度

健康食品 37 検体のハロゲン系難燃剤の分析結果を表 3-3 に示した。

HBCDs の試料中濃度は ND(<100)～1299 pg/g (合計値)であった。異性体別にみると、 α -HBCD が ND(<100)～1198 pg/g(22 試料から検出)、 β -HBCD は全ての試料で ND(<100)、 γ -HBCD が 101 pg/g(1 試料から検出)であった。全体的に α 体の検出頻度、濃度がともに高かった。

デクロラン類濃度は、ND(<10)～1229 pg/g (合計値)であった。デクロラン類のうち、Dechlorane 及び *anti*-DP の検出頻度が高か

った。また、鮫肝油(試料 No. 33~37)において Dechlorane と Dechlorane 602 が比較的高濃度で検出された。

PBDEs は 17 試料から検出された(ND(<100)~2049 pg/g)。PBDEs の異性体の中で、DecaBDE-209 が検出頻度・濃度ともに最も高かった。

6. 一食分試料(弁当類)におけるハロゲン系難燃剤の摂取量

一食分の重量(表 1-1)をもとに算出した一食当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量を表 4-1 に示した。また、一食当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量(魚介類部分とその他部分の合計)の統計量について、弁当の種類別にまとめたものを表 4-2、全てをまとめたものを表 4-3 に示した。なお、ND となったハロゲン系難燃剤については、ゼロとして摂取量を算出した。

弁当類一食当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量は、ほとんどの試料において魚介類部分からの摂取量割合が大きかったが、PBDEs 摂取量が最大であったサンマ弁当(No.19)においては、その他部分からの摂取量割合が大きかった。当該試料では、その他部分における PBDEs 濃度が比較的高く、かつ一食分重量が魚介類部分より大きいことから、その他部分からの摂取量割合が大きくなった。

弁当の種類別においては、個々の弁当によって摂取量に大きな違いが認められたものの、中央値で比較した場合、サバ弁当の PBDEs 摂取量、ウナギ弁当とサンマ弁当の HBCDs 摂取量が比較的高値であった。他方、

白身魚フライ弁当は総じて摂取量が低い傾向であった。

HBCDs の一食当たりの摂取量は、平均値が 18 ng/食、中央値が 13 ng/食、範囲が 0~82 ng/食であった。有害性評価値(無毒性量 10.2 mg/kg/day を不確実係数 200 で除した値)¹⁸⁾と比較を行ったところ、この値に対する HBCDs の一食当たりの摂取量は体重 50 kg の人で最大 0.003%であった。一食当たりの摂取量が最も高かった弁当を、仮に一日に 3 食喫食しても有害性評価値に対する割合は僅か 0.01%であった。

デクロラン類の一食当たりの摂取量は、平均値が 2 ng/食、中央値が 2 ng/食、範囲が 0~7 ng/食であった。デクロラン類の摂取量への寄与が最も高かった Dechlorane の参照用量(RfD、0.0002 mg/kg/day)¹⁹⁾と比較したところ、RfD に対するデクロラン類の一食当たりの摂取量は、体重 50 kg の人で最大 0.07%であった。一食当たりの摂取量が最も高かった弁当を、仮に一日に 3 食喫食しても RfD に対する割合は僅か 0.2%であった。

PBDEs の一食当たりの摂取量は、平均値が 20 ng/食、中央値が 7 ng/食、範囲が 0~132 ng/食であった。PBDEs についても HBCDs と同様に有害性評価値(DecaBDE-209 の最小毒性量 0.05 mg/kg/day を不確実係数 1000 で除した値)²⁰⁾と比較を行ったところ、この値に対する PBDEs の一日摂取量は体重 50 kg の人で最大 5.3%であった。一食当たりの摂取量が最も高かった弁当を、仮に一日に 3 食喫食した場合、有害性評価値に対する割合は 15.8%であった。

以上の結果から、魚介類を主菜とする弁当類から摂取するハロゲン系難燃剤による人の健康リスクは低いと考えられる。

7.健康食品におけるハロゲン系難燃剤の摂取量

健康食品の一日摂取重量(表 1-2)をもとに算出した、一日当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量を表 5-1 に示した。また、一日当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量の統計量を表 5-2 に示した。なお、ND となったハロゲン系難燃剤については、ゼロとして摂取量を算出した。

HBCDs の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.8 ng/day、中央値が 0.4 ng/day、範囲が 0~3.3 ng/day であった。有害性評価値(無毒性量 10.2 mg/kg/day を不確実係数 200 で除した値)¹⁸⁾と比較を行ったところ、この値に対する HBCDs の一日当たりの摂取量は体重 50kg の人で最大 0.0001% であった。

デクロラン類の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.3 ng/day、中央値が 0 ng/day、範囲が 0~3.3 ng/day であった。デクロラン類の摂取量への寄与が最も高かった Dechlorane の参照用量(RfD、0.0002 mg/kg/day)¹⁹⁾と比較したところ、RfD に対するデクロラン類の一日当たりの摂取量は、体重 50kg の人で最大 0.03% であった。

PBDEs の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.6 ng/day、中央値が 0 ng/day、範囲が 0~6 ng/day であった。PBDEs についても HBCDs と同様に有害性評価値(DecaBDE-209 の最小毒性量 0.05 mg/kg/day を不確実係数 1000 で除した値)²⁰⁾

と比較を行ったところ、この値に対する PBDEs の一日摂取量は体重 50kg の人で最大 0.2% であった。

以上の結果から、魚油を原料とする健康食品から摂取するハロゲン系難燃剤による人の健康リスクは低いと考えられる。

D. 結論

一食分試料(弁当類)及び魚油を原料とする健康食品の分析を通じて、ハロゲン系難燃剤であるデクロラン類、HBCDs 及び PBDEs の摂取量調査を行った。

一食分試料について、HBCDs の一食当たりの摂取量は、平均値が 18 ng/食、中央値が 13 ng/食、範囲が 0~82 ng/食であった。デクロラン類の一食当たりの摂取量は、平均値が 2 ng/食、中央値が 2 ng/食、範囲が 0~7 ng/食であった。PBDEs の一食当たりの摂取量は、平均値が 20 ng/食、中央値が 7 ng/食、範囲が 0~132 ng/食であった。

健康食品について、HBCDs の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.8 ng/day、中央値が 0.4 ng/day、範囲が 0~3.3 ng/day であった。デクロラン類の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.3 ng/day、中央値が 0 ng/day、範囲が 0~3.3 ng/day であった。PBDEs の一日当たりの摂取量は、平均値が 0.6 ng/day、中央値が 0 ng/day、範囲が 0~6 ng/day であった。

以上の結果から、魚介類を主菜とする弁当類や魚油を原料とする健康食品から摂取するハロゲン系難燃剤による人の健康リスクは低いと考えられる。

E. 参考文献

- 1) 平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金
食品の安心・安全確保推進研究事業「食品
中臭素化ダイオキシン及びその関連化合物
質の汚染実態の解明に関する研究」研究分
担報告書.
- 2) 平成 22 年度厚生労働科学研究費補助金
食品の安心・安全確保推進研究事業「食品
を介したダイオキシン類等有害物質摂取量
の評価とその手法開発に関する研究」研究
分担報告書.
- 3) Betts K.S., A new flame retardant in the air.
Environ. Sci. Technol. (2006) 40,
1090-1091.
- 4) Feo M. L., Baron E., Eljarrat E., Barcelo
D., Dechlorane Plus and related compounds
in aquatic and terrestrial biota: a review.
Bioanal. Chem. (2012) 404, 2525-2737.
- 5) Yu Z., Lu S., Gao S., Wang J., Li H., Zeng
X., Dheng G. and Fu J., Levels and isomer
profiles of Dechlorane Plus in the surface
soils from e-waste recycling areas and
industrial areas in South China. Environ.
Pollut. (2010) 158, 2920-2925.
- 6) Ren N., Sverko E.D., Li Y.F., Zhang Z.,
Harner T., Wang D., Wan X. and MacCarty
B.E., Levels and isomer profiles of
Dechlorane Plus in Chinese air. Environ. Sci.
Technol. (2008) 42, 6476-6480.
- 7) Hoh E., Zhu L. and Hites R.A.,
Dechlorane Plus, a Chlorinated flame
retardant in the Great Lakes. Environ. Sci.
Technol. (2006) 40, 1184-1189.
- 8) Sverko E., Tomy G.T., Reiner E.J., Li
Y.-f., MacCarty B.E., Arnot J.A., Law R.J.
and Hites R.A., Dechlorane Plus and related
compounds in the environment: A review.
Environ. Sci. Technol. (2011) 45,
5088-5098.
- 9) 先山孝則、中野武 高分解能 GC/MS 法を
用いる環境中の塩素系難燃剤 Dechlorane
Plus の分析. 分析化学 (2012) 60, 745-754.
- 10) Kakimoto K., Nagayashi H., Yoshida J.,
Akutsu Y., Konishi Y., Toriba A.,
Hayakawa K., Detection of Dechlorane Plus
and brominated flame retardants in marketed
fish in Japan., Chemosphere (2012) 89,
416-419.
- 11) Kakimoto K., Nagayashi H., Takagi S.,
Akutsu Y., Konishi Y., Kajimura K.,
Hayakawa K., Toriba A., Inhalation and
dietary exposure to Dechlorane Plus and
polybrominated diphenyl ethers in Osaka,
Japan., Ecotoxicology and Environmental
Safety (2014) 99, 69-73.
- 12) Hori T., Miyawaki T., Takahashi K.,
Yasutake D., Yamamoto T., Kajiwara J.,
Watanabe T., Concentration of Dechlorane
Plus in fish samples collected in Kyushu
district, western Japan., Organohalogen
Compounds (2014) 76, 900-903.
- 13) 平成 25 年度厚生労働科学研究費補助金
食品の安全確保推進研究事業「食品を介し
たダイオキシン類等有害物質摂取量の評価
とその手法開発に関する研究 ハロゲン系難
燃剤の食品汚染度実態調査」研究分担報告

書.

14) Takahashi K., Yasutake D., Hori T., Kogiso, T., Watanabe T., Investigation of dietary exposure to Dechlorane Plus and related compounds in Kyushu district, Japan. Organohalogen Compounds (2016) 78, 1191-1195.

15) 平成26年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.

16) 平成27年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 食品における有機臭素系化合物の汚染調査」研究分担報告書.

17) 平成30年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究 ハロゲン系難燃剤の摂取量推定及び食品汚染実態の把握に関する研究」研究分担報告書.

18) 製品含有化学物質のリスク評価 ヘキサブロモシクロドデカン(平成25年10月)、独立行政法人 製品評価技術基盤機構, <https://www.nite.go.jp/data/000010128.pdf> (2022年3月9日閲覧)

19) Integrated Risk Information System (IRIS) Chemical Assessment Summary Mirex;

CASRN 2385-85-5, U.S. Environmental Protection Agency National Center for Environmental Assessment,

https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0251_summary.pdf

(2022年3月9日閲覧)

20) 製品含有化学物質のリスク評価 デカブロモジフェニルエーテル(平成29年9月)、独立行政法人製品評価技術基盤機構, <https://www.nite.go.jp/chem/risk/products/risk-decabde.pdf> (2022年3月9日閲覧)

F. 研究発表

1. 論文発表

1. Sato T, Tobiishi K, Hori T, Tsutsumi T, Matsui T, Akiyama H: Exposure to hexabromocyclododecanes from boxed sushi, Organohalogen Compounds, 2021 (in press).
2. Tobiishi K, Sato T, Hori T, Tsutsumi T, Akiyama H: Exposure to polybrominated diphenyl ethers through boxed sushi, Organohalogen Compounds, 2021 (in press).

2. 学会発表

1. 飛石 和大, 佐藤 環, 堀 就英, 堤 智昭, 穂山 浩, 食品中のハロゲン系難燃剤の一斉分析法の検討: 第29回環境化学討論会(豊中市, WEBハイブリッド開催), 2021年6月1~3日.
2. Sato T, Tobiishi K, Hori T, Tsutsumi T, Matsui T, Akiyama H: Exposure to

- hexabromocyclododecanes from boxed sushi, 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2021), Tianjin, China & Web, 8-11 November 2021.
3. Tobiiishi K, Sato T, Hori T, Tsutsumi T, Akiyama H: Exposure to polybrominated diphenyl ethers through boxed sushi, 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2021), Tianjin, China & Web, 8-11 November 2021.
4. 佐藤 環, 飛石和大, 堀 就英, 松井利郎, 堤 智昭, 穂山 浩: 市販の調理済み食品(寿司弁当類)からの塩素系難燃剤デクロラン類の摂取量調査, 第 117 回食品衛生学会学術講演会(WEB 開催), 2021 年 10 月 26~11 月 9 日.

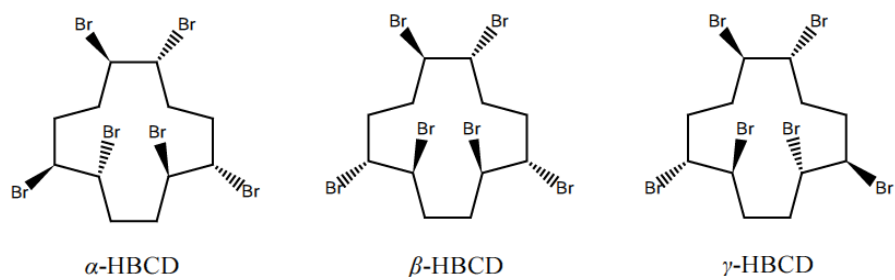


図 1-1 ヘキサブロモシクロデカン(HBCDs)の化学構造

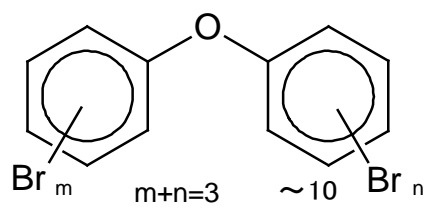
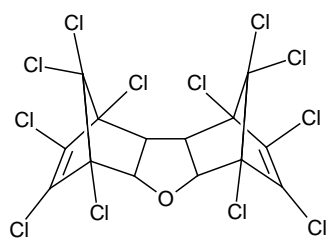
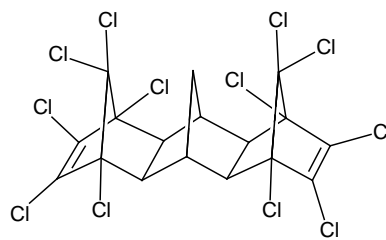


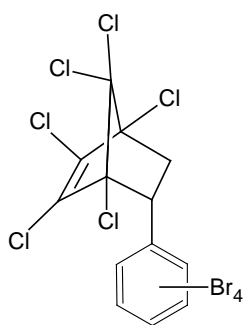
図 1-2 ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の化学構造



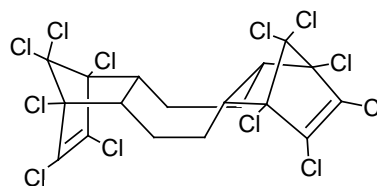
Dechlorane 602



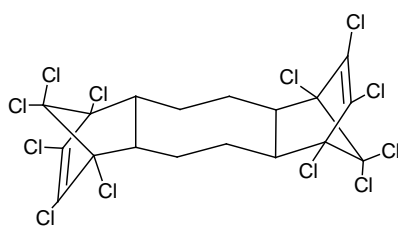
Dechlorane 603



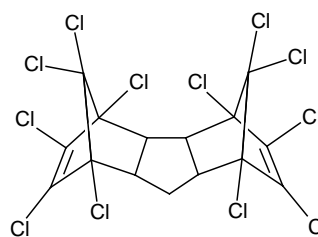
Dechlorane 604



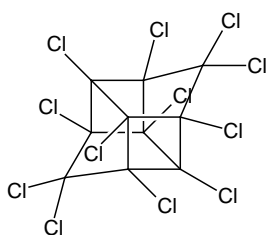
syn-Dechlorane Plus



anti-Dechlorane Plus



Chlordene Plus



Dechlorane (Mirex)

図 1-3 デクロラン類の化学構造

表 1-1 一食分試料(弁当類)の内訳及び脂肪重量

弁当の種類 ¹⁾	No.	魚介類を使った食品	一食分重量 (g) ²⁾		脂肪重量(%)		購入店
			魚介類使用	その他	魚介類使用	その他	
ウナギ弁当	1	ウナギ蒲焼き	62	229	21.7	0.2	b
	2	ウナギ蒲焼き	84	348	24.9	5.1	e
	3	ウナギ蒲焼き	124	277	15.4	0.1	h
	4	ウナギ蒲焼き	124	239	15.3	0.2	k
	5	ウナギ蒲焼き	83	267	20.1	0.1	l
サケ弁当	6	焼きサケ	63	247	22.0	1.0	a
	7	焼きサケ、おかか	83	241	9.7	0.3	c
	8	焼きサケ	34	267	11.2	2.5	f
	9	焼きサケ、エビフライ	71	384	13.0	4.2	i
	10	焼きサケ、ちくわ磯辺揚げ、明太子	81	319	11.3	2.2	l
サバ弁当	11	煮サバ	73	286	24.9	0.9	d
	12	焼きサバ	107	242	19.8	0.4	c
	13	焼きサバ、エビかき揚げ	53	335	28.2	2.6	f
	14	焼きサバ	48	186	23.3	1.2	g
	15	焼きサバ	99	320	23.0	1.7	j
サンマ弁当	16	サンマ蒲焼き	82	232	21.4	1.5	a
	17	味付サンマ	35	222	16.1	0.4	b
	18	サンマフライ、ちくわ天、明太子	142	282	16.7	3.5	b
	19	焼きサンマ	80	304	26.0	1.9	f
	20	焼きサンマ	71	390	17.7	1.4	i
白身魚フライ弁当	21	白身フライ、ちくわ磯辺揚げ、おかか	69	223	16.7	3.0	a
	22	白身フライ、ちくわ磯辺揚げ	62	306	13.4	4.7	b
	23	白身フライ(タラ)、ちくわ天、おかか	98	228	10.8	0.3	c
	24	白身フライ(タラ)	46	274	16.9	2.9	f
	25	白身フライ(ホキ)、おかか	54	393	20.8	4.6	i

1) 主菜となる魚介類に基づき分類

2) 3～4個の平均値

表 1-2 魚油を原料とする健康食品の内訳及び脂肪重量

試料 No.	名称	販売者 など	一日摂取 重量(mg)*	脂肪重量 (%)
1	DHA含有精製魚油加工食品	A	1320	66.5
2	EPA含有精製魚油加工食品	A	3648	71.8
3	EPA・DHA含有精製魚油配合食品	B	2025	60.5
4	EPA・DHA含有精製魚油・ α -リノレン酸含有シソ油配合食品	B	3060	57.7
5	DHA含有精製魚油加工食品	C	2020	64.7
6	EPA含有精製魚油加工食品	C	1299	66.9
7	精製魚油加工食品	D	1760	64.2
8	精製魚油加工食品	D	2300	62.3
9	EPA含有精製魚油加工食品	E	1610	71.2
10	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	F	3066	72.4
11	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	G	2700	73.8
12	DHA含有精製魚油加工食品	H	2212	68.2
13	EPA・DHA含有食品	I	4080	67.2
14	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	J	3840	71.1
15	ドコサヘキサエン酸加工食品	K	2940	66.8
16	EPA含有精製魚油含有食品	L	4248	65.7
17	EPA含有精製魚油加工食品	M	2170	66.5
18	DHA、EPA含有加工食品	N	2040	63.6
19	DHA・EPA含有食品	O	1800	68.0
20	DHA含有精製魚油加工食品	O	3570	69.3
21	DHA含有加工食品	P	1200	73.3
22	EPA含有加工食品	P	1605	73.2
23	精製魚油含有食品	Q	2700	62.8
24	DHA含有精製魚油加工食品	R	1365	67.0
25	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	R	2275	66.1
26	DHA含有精製魚油加工食品	S	2200	66.4
27	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	T	1656	59.9
28	精製魚油加工食品	U	2400	64.0
29	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	V	2700	63.1
30	精製魚油加工食品	W	3150	61.5
31	EPA・DHA含有精製魚油加工食品	X	1680	63.3
32	DHA・EPA含有精製魚油加工食品	Y	6600	66.3
33	スクアレン加工食品	D	2200	69.2
34	深海鮫精製肝油加工食品	F	2640	71.0
35	スクワレン加工食品	G	2700	72.3
36	深海鮫精製肝臓エキス食品	Z	2736	67.1
37	鮫肝油精製油含有食品	AA	1842	71.7

* 表示されている一日に摂取する量の目安(粒数表示を重量に換算)

表 2-1 HRGC/HRMS によるデクロラン類の分析条件

GC conditions	
GC	Thermo Fisher Scientific TRACE 1310
Column type	Rtx-1614 (Restek, 0.25mm×15m, 0.1 μm)
Injection	Splitless
Injection volume	1 μL
Injector temperature	280 °C
Carrier gas (Flow rate)	He (1.0 mL/min)
Oven temperature program	120 °C (1 min) – 20 °C/min – 210 °C – 10 °C/min – 300 °C (8.5 min)
MS conditions	
MS	Thermo Fisher Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer
Ionization mode	EI positive
Electron energy	45 eV
Source temperature	280 °C
Resolution	10,000
Target masses	
Dechlorane, Dec 602, DPs, CP	271.8102, 273.8072
Dec 603	262.8570, 264.8540
Dec 604	419.7006, 417.7026
¹³ C ₁₀ -Dechlorane, Dec 602, DPs	276.8269
¹³ C ₁₂ -PentaCB 111	337.9207

表 2-2 HRGC/HRMS による PBDEs の分析条件

GC conditions		
GC	Thermo Fisher Scientific TRACE 1310	
Column type	Rtx-1614 (Restek, 0.25mm×15m, 0.1 μm)	
Injection	Splitless	
Injection volume	1 μL	
Injector temperature	280 °C	
Carrier gas (Flow rate)	He (1.0 mL/min)	
Oven temperature program	120 °C (1 min) – 20 °C/min – 210 °C - 10 °C/min - 300 °C (8.5 min)	
MS conditions		
MS	Thermo Fisher Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer	
Ionization mode	EI positive	
Electron energy	45 eV	
Source temperature	280 °C	
Resolution	10,000	
Target masses		
TriBDE	405.8027, 407.8006	
TetraBDE	485.7111, 483.7132	
PentaBDE	563.6216, 565.6196	
HexaBDE	483.6955, 485.6934	[M-2Br] ⁺
HeptaBDE	561.6060, 563.6039	[M-2Br] ⁺
OctaBDE	641.5145, 643.5124	[M-2Br] ⁺
NonaBDE	719.4250, 721.4230	[M-2Br] ⁺
DecaBDE	799.3335, 797.3355	[M-2Br] ⁺
¹³ C ₁₂ -TriBDE	417.8429	
¹³ C ₁₂ -TetraBDE	497.7514	
¹³ C ₁₂ -PentaBDE	575.6619	
¹³ C ₁₂ -HexaBDE	495.7357	[M-2Br] ⁺
¹³ C ₁₂ -HeptaBDE	573.6462	[M-2Br] ⁺
¹³ C ₁₂ -OctaBDE	653.5547	[M-2Br] ⁺
¹³ C ₁₂ -NonaBDE	731.4652	[M-2Br] ⁺
¹³ C ₁₂ -DecaBDE	811.3737	[M-2Br] ⁺

表 2-3 LC-MS/MS による HBCDs の分析条件

LC conditions	
LC	Waters Acquity UPLC H-Class Plus Binary
Column	Waters Acquity UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm)
Column temperature	40 °C
Injection volume	2 μL
Mobile phase	A: 2mM Ammonium acetate aqueous solution B: Acetonitrile
	0 min A:B = 45:55
	0 → 8 min A: 45 → 5, B: 55 → 95, linear gradient
	8 → 14 min A:B = 5:95
	14 → 15 min A: 5 → 45, B: 95 → 55, linear gradient
	15 → 20 min A:B = 45:55
Flow rate	0.2 mL/min
MS condition	
MS	Waters Xevo TQ-XS
Ionization mode	ESI-Negative
Scan type	SRM
Desolvation temperature	400 °C
Capillary voltage	1.0 kV
Cone voltage	20 V
Collision energy	10 eV
SRM transition	
HBCD	638.6 > 78.9 (quantifier ion), 640.6 > 78.9 (qualifier ion)
¹³ C ₁₂ -HBCD	650.7 > 78.9 (quantifier ion), 652.7 > 78.9 (qualifier ion)
HBCD- <i>d</i> ₁₈	658.7 > 78.9

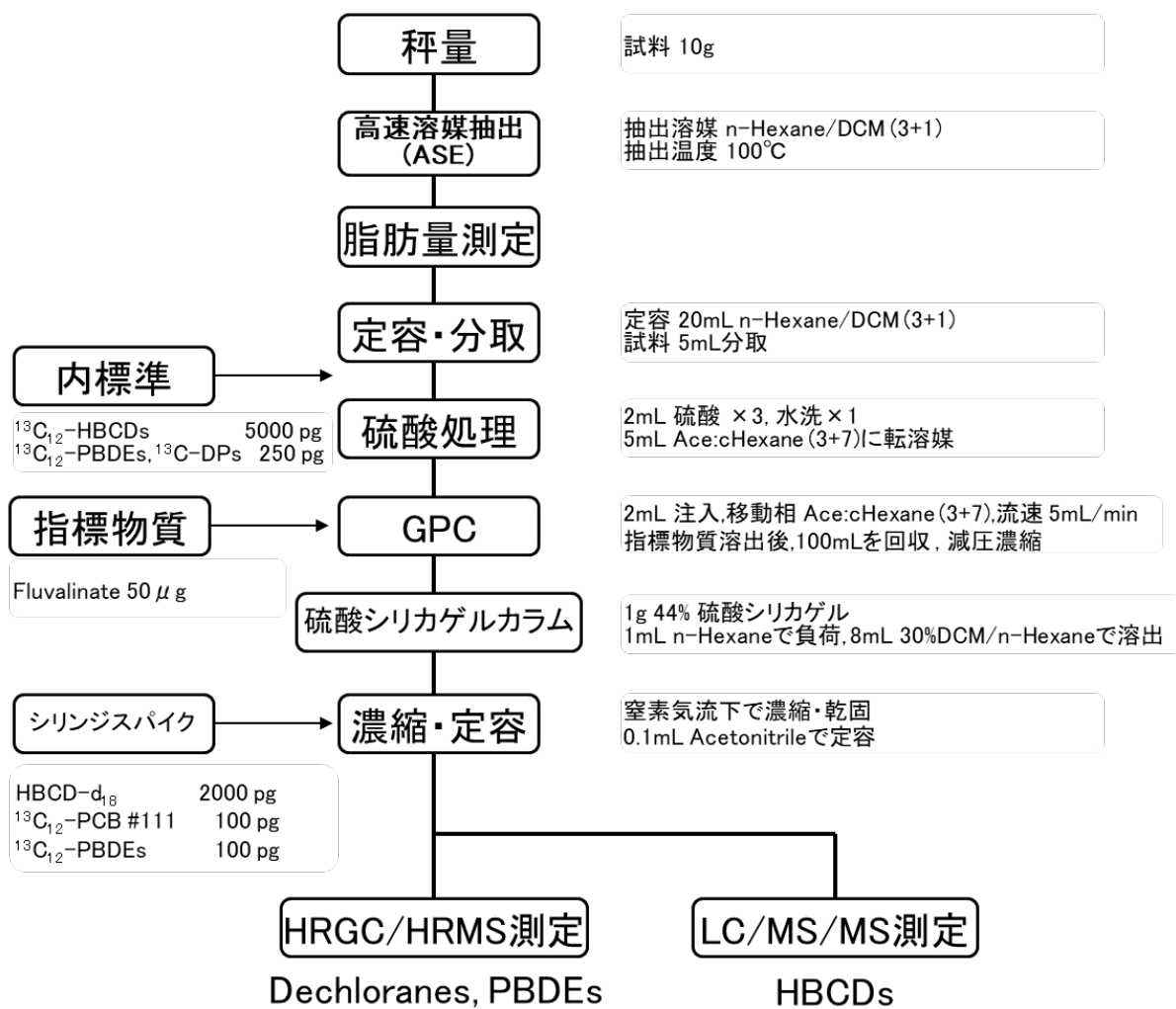


図 2-1 弁当類中のハロゲン系難燃剤の分析フロー

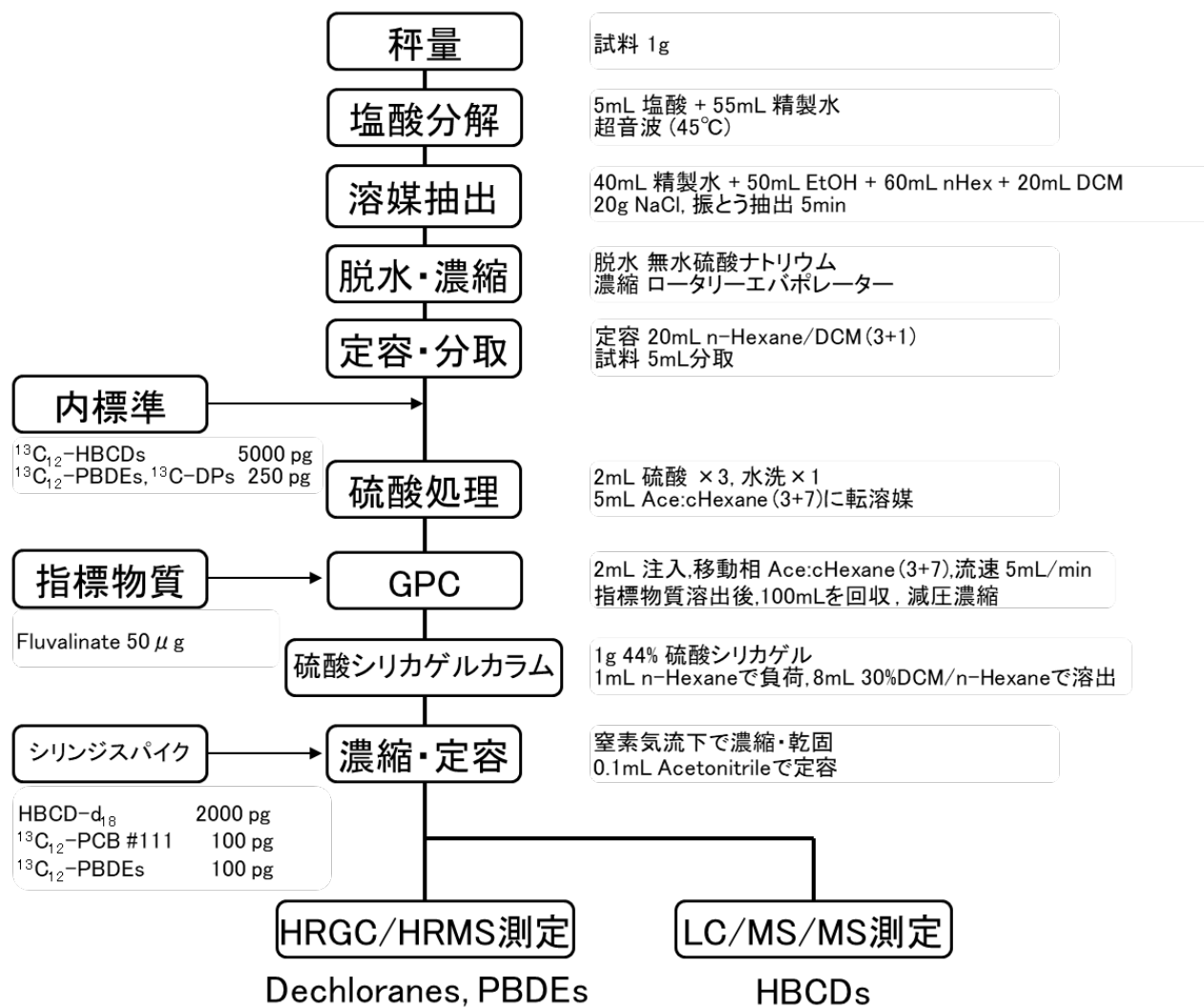


図 2-2 健康食品中のハロゲン系難燃剤の分析フロー

Std 20(20) ng/mL

20210210_29

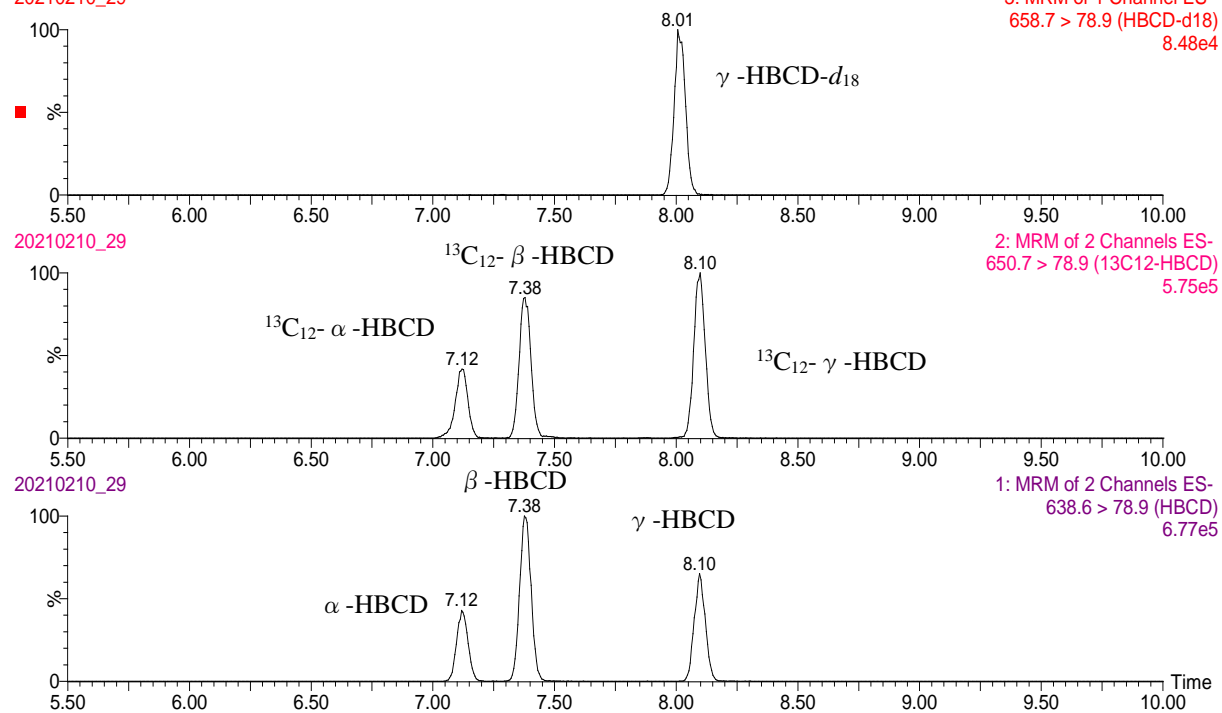
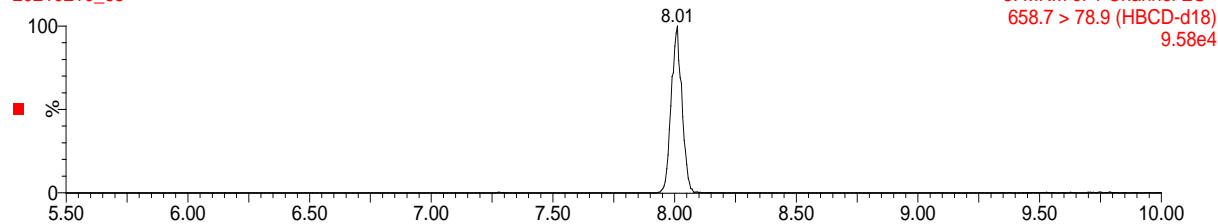


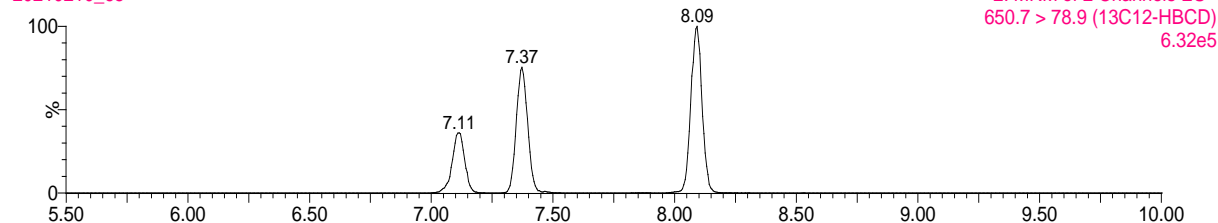
図 3-1 HBCDs の LC-MS/MS 測定クロマトグラム(標準溶液)

2019_13_Fish

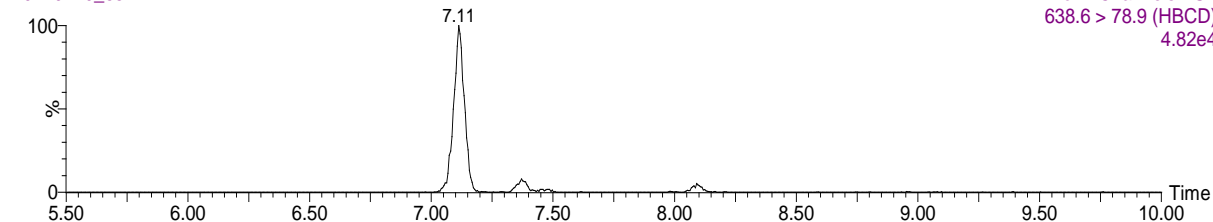
20210210_65



20210210_65

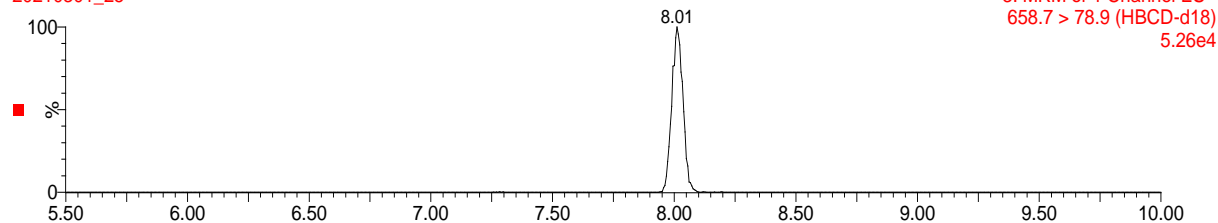


20210210_65

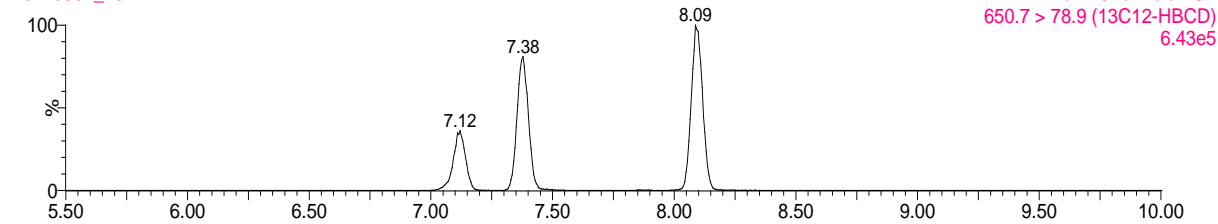


2021_36

20210301_25



20210301_25



20210301_25

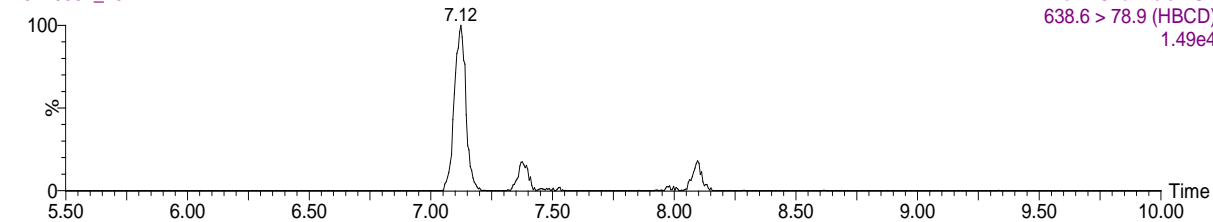


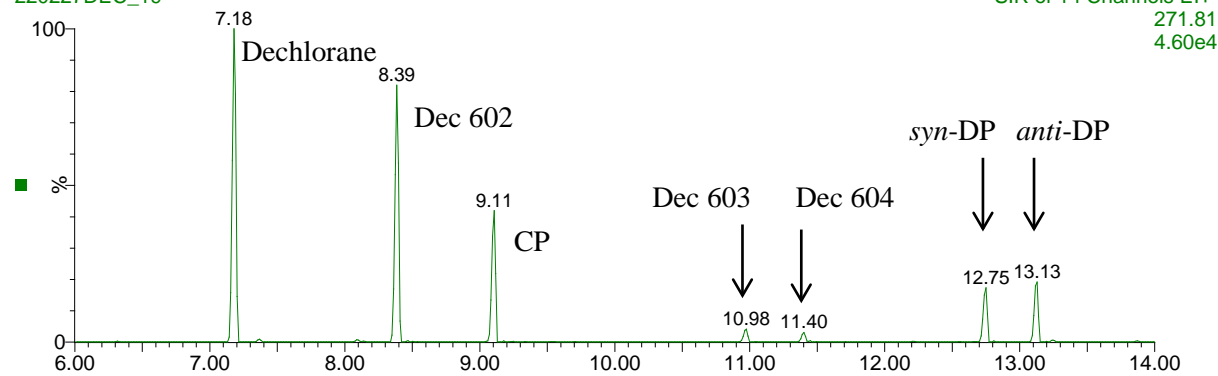
図 3-2 HBCDs の LC-MS/MS 測定クロマトグラム

(上段: 弁当類試料(魚介類部分) No.19、下段: 健康食品試料 No.25)

Std 0.5(0.5) ng/mL / Dechloranes

220227DEC_19

SIR of 14 Channels EI+
271.81
4.60e4



220227DEC_19

SIR of 14 Channels EI+
276.827
4.37e4

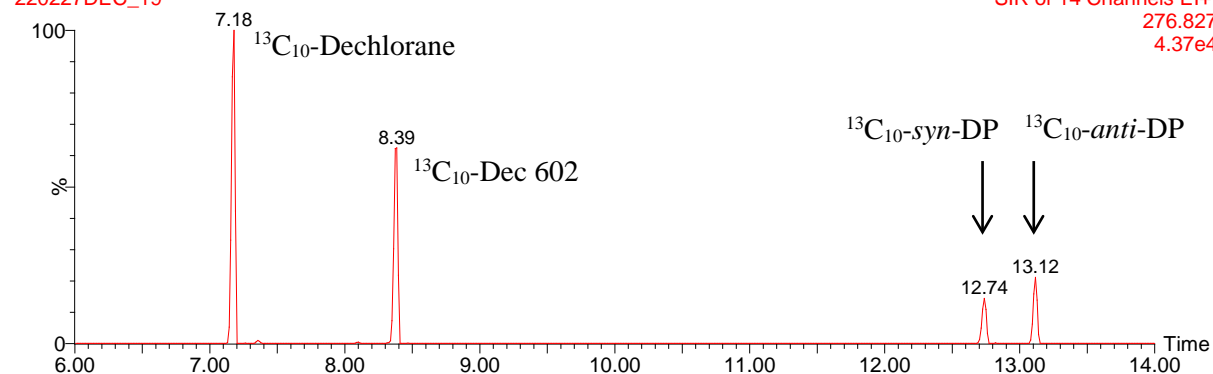
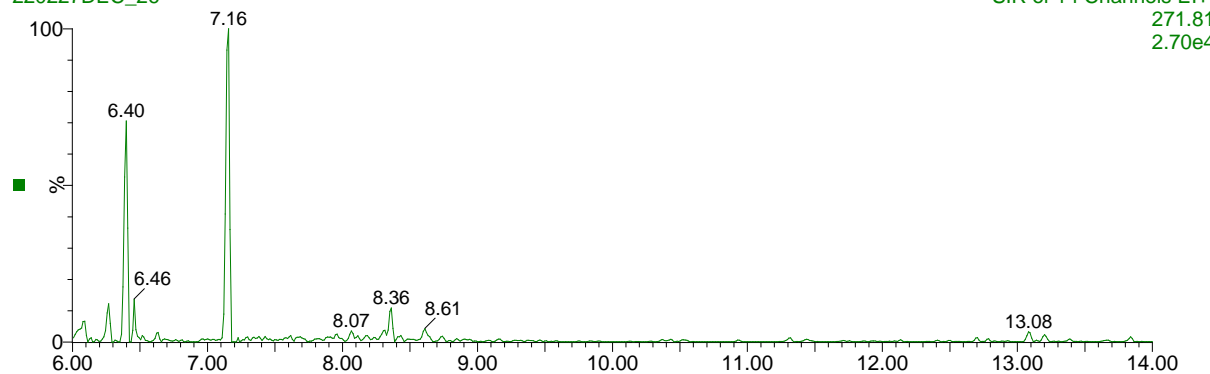


図 4-1 デクロラン類の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム(標準溶液)

19-12 Fish / Dechloranes

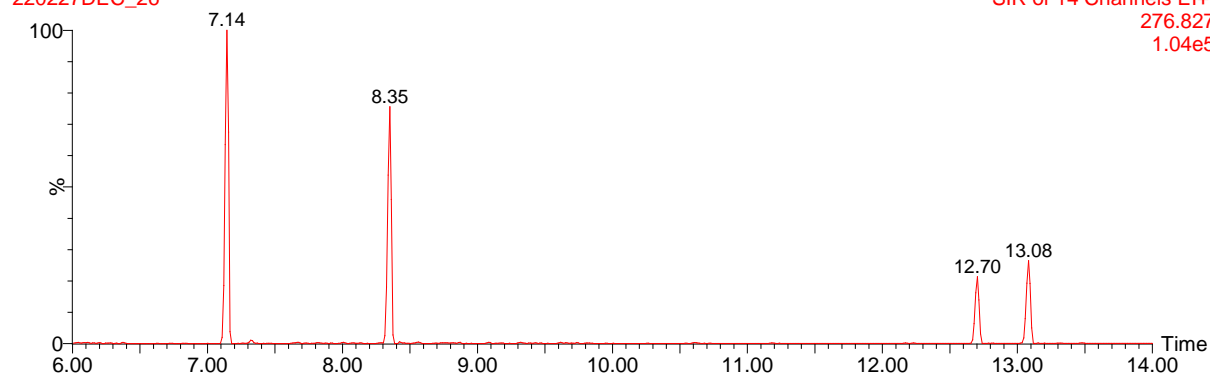
220227DEC_26

SIR of 14 Channels EI+
271.81
2.70e4



220227DEC_26

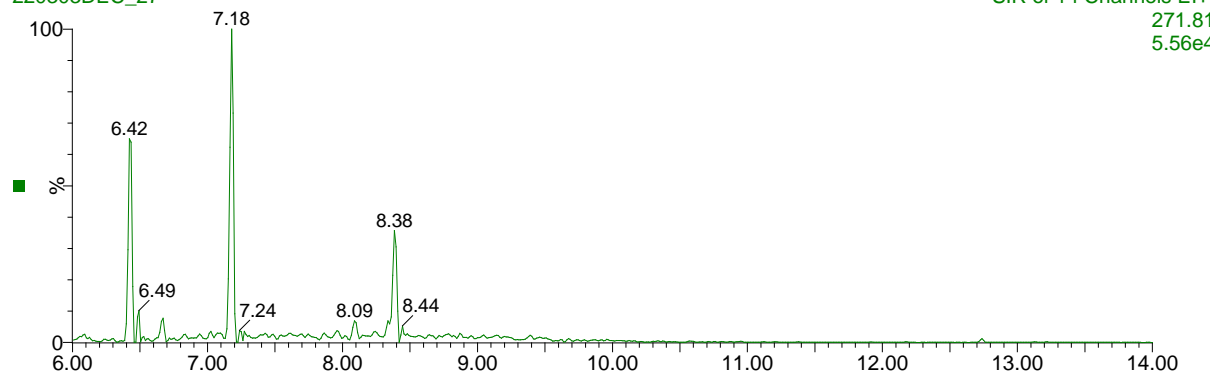
SIR of 14 Channels EI+
276.827
1.04e5



21-08 Supplement / Dechloranes

220303DEC_27

SIR of 14 Channels EI+
271.81
5.56e4



220303DEC_27

SIR of 14 Channels EI+
276.827
6.51e4

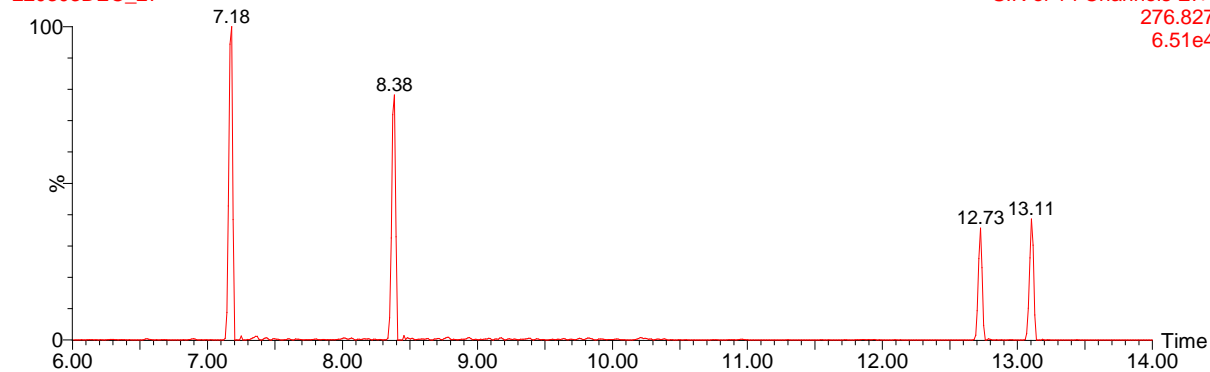
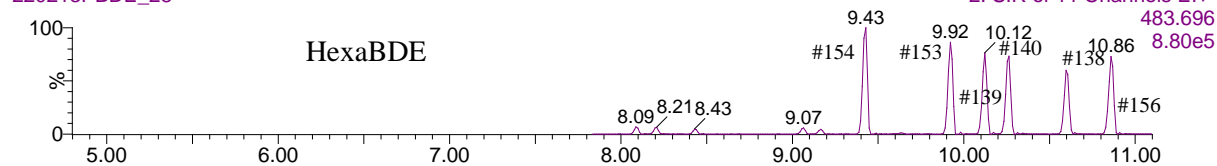


図 4-2 デクロラン類の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

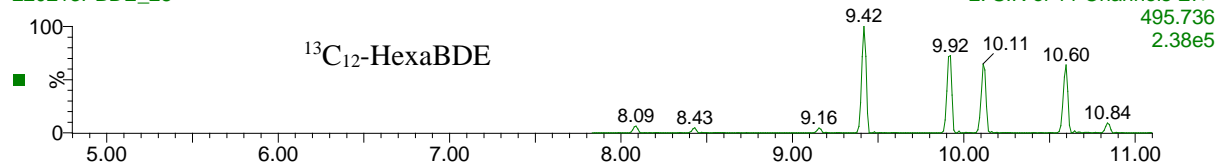
(上段: 弁当類試料(魚介類部分) No.13、下段: 健康食品試料 No.35)

BFR CS5 / PBDEs

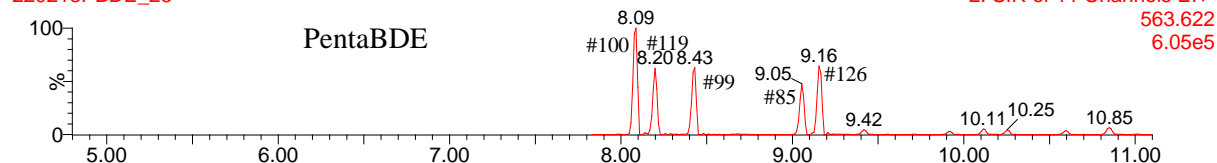
220213PBDE_28



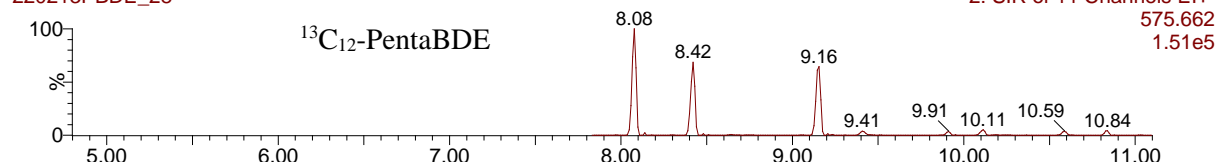
220213PBDE_28



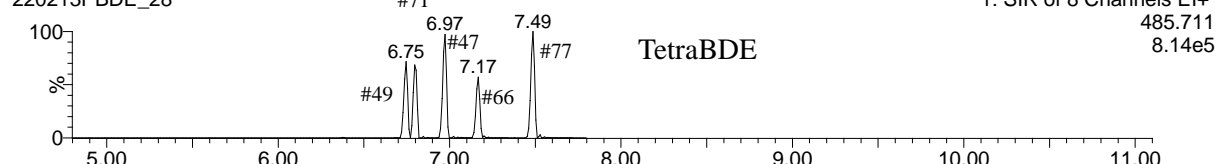
220213PBDE_28



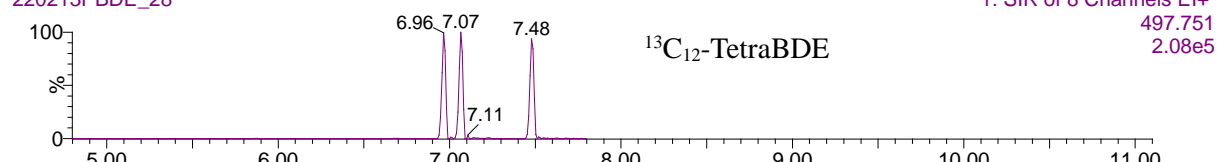
220213PBDE_28



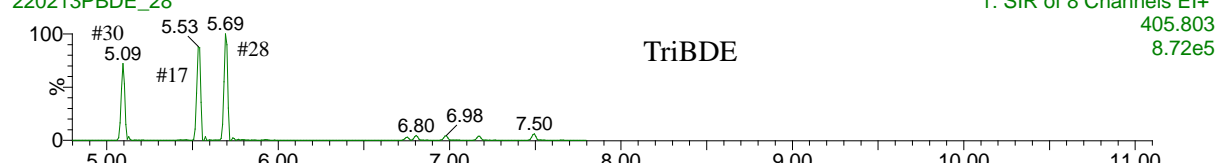
220213PBDE_28



220213PBDE_28



220213PBDE_28



220213PBDE_28

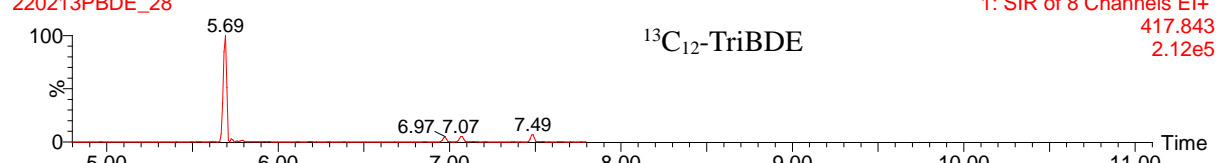


図 5-1 Tri-HexaBDEs標準溶液の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

BFR CS5 / PBDEs

220213PBDE_28

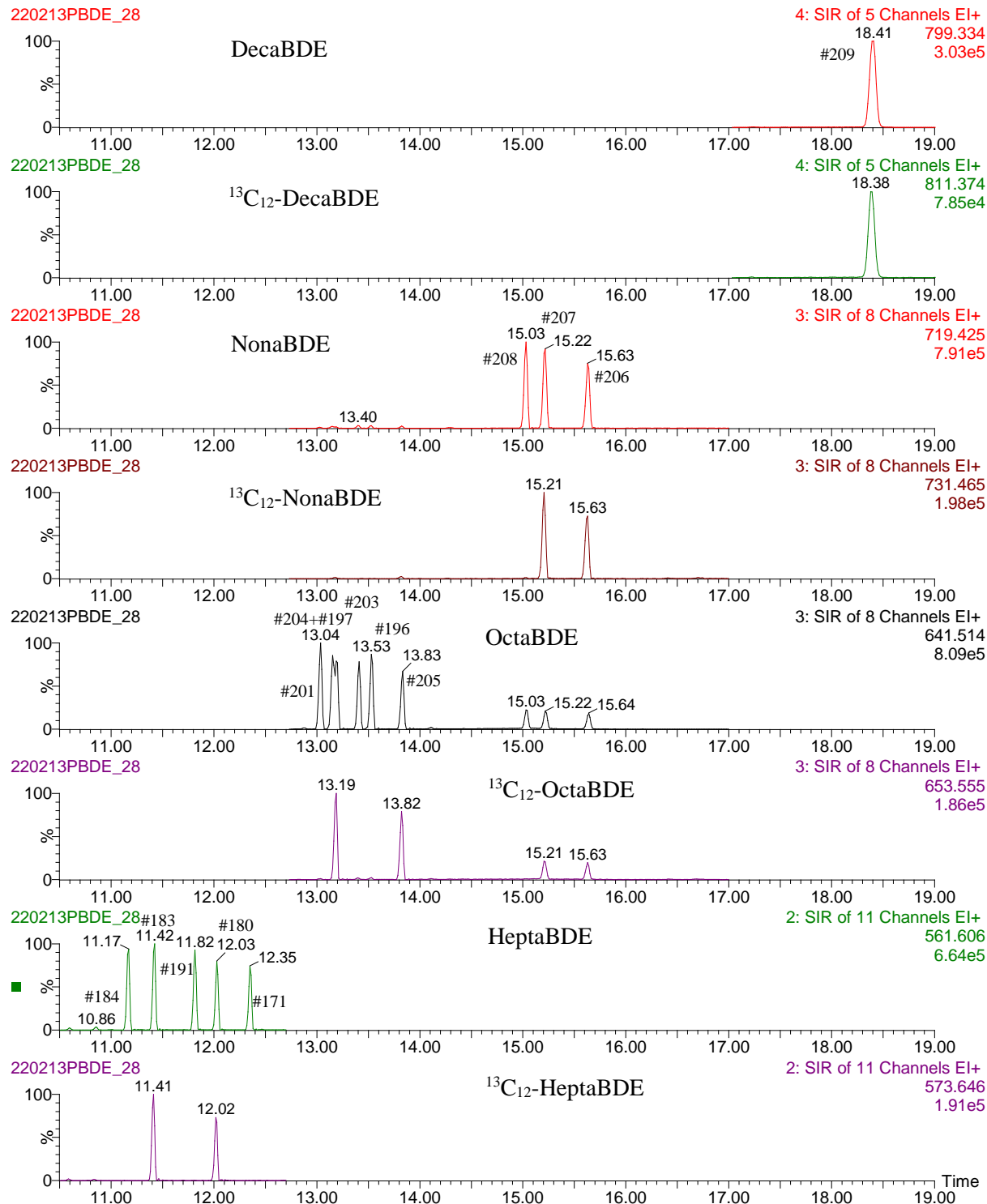
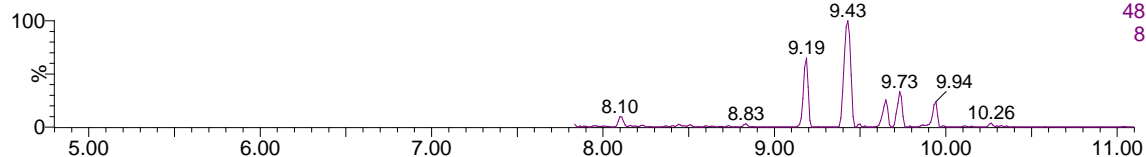


図 5-2 Hepta-DecaBDEs 標準溶液の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

19-12 Fish / PBDEs

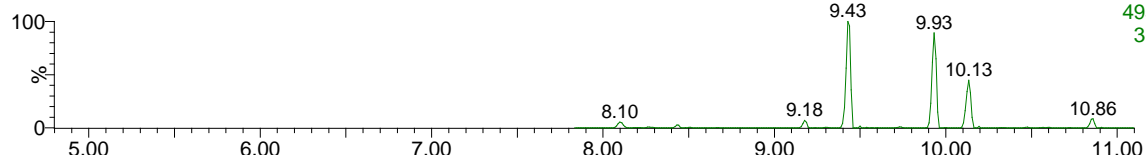
220213PBDE_23

2: SIR of 11 Channels EI+
483.696
8.50e3



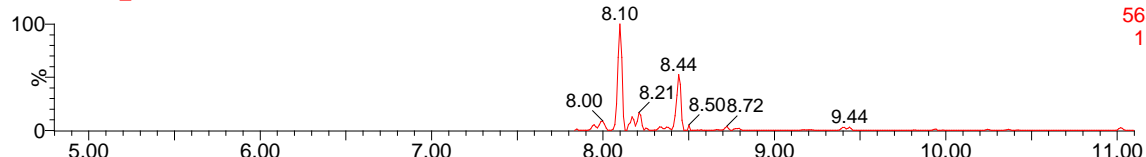
220213PBDE_23

2: SIR of 11 Channels EI+
495.736
3.89e4



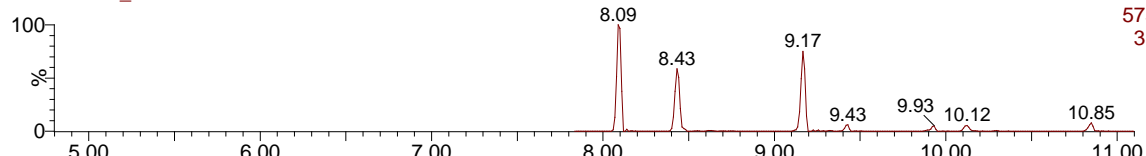
220213PBDE_23

2: SIR of 11 Channels EI+
563.622
1.01e4



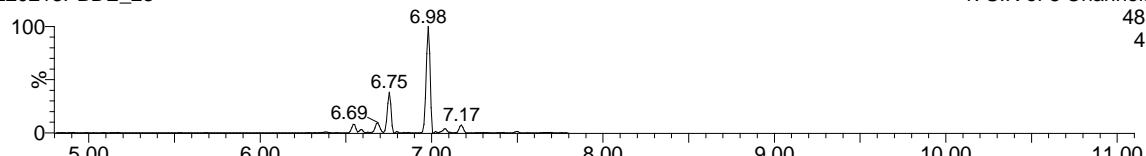
220213PBDE_23

2: SIR of 11 Channels EI+
575.662
3.13e4



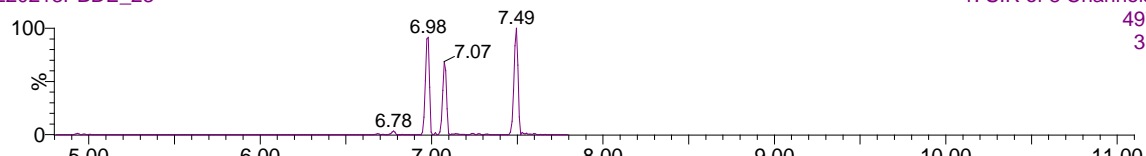
220213PBDE_23

1: SIR of 8 Channels EI+
485.711
4.68e4



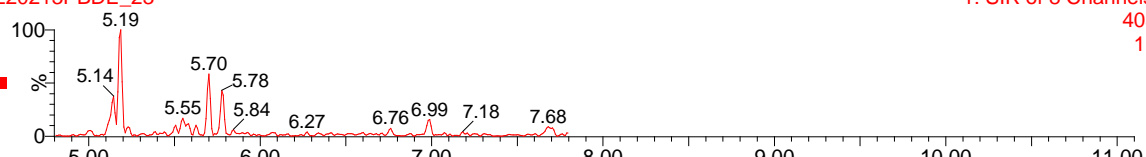
220213PBDE_23

1: SIR of 8 Channels EI+
497.751
3.93e4



220213PBDE_23

1: SIR of 8 Channels EI+
405.803
1.19e4



220213PBDE_23

1: SIR of 8 Channels EI+
417.843
3.32e4

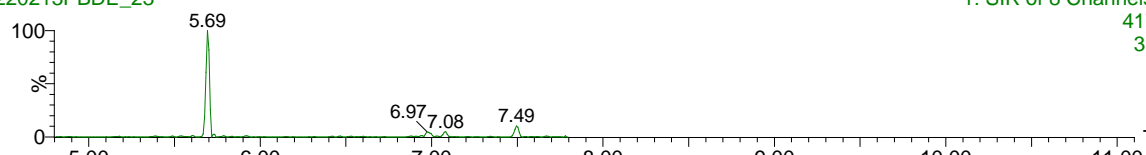
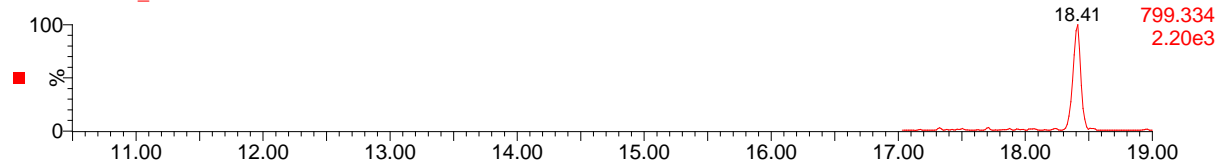


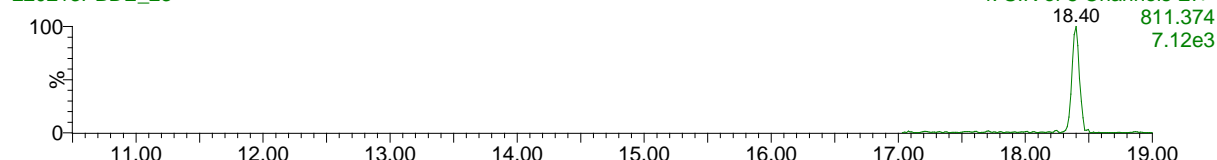
図 5-3 弁当類試料(魚介類部分) No.13 における Tri-HexaBDEs の
HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

19-12 Fish / PBDEs

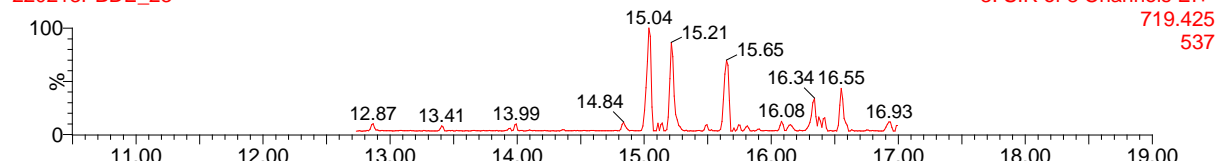
220213PBDE_23



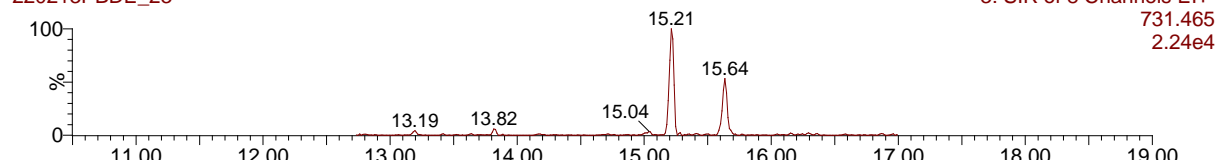
220213PBDE_23



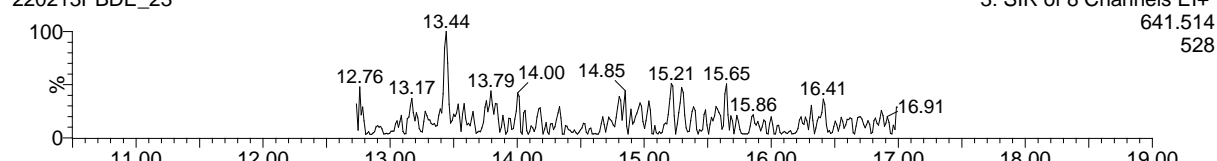
220213PBDE_23



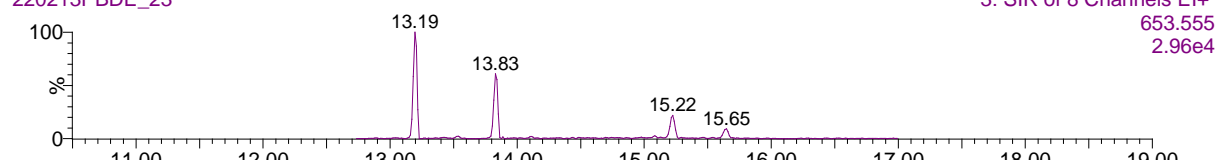
220213PBDE_23



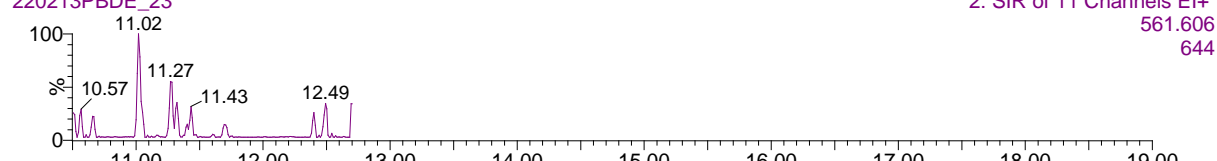
220213PBDE_23



220213PBDE_23



220213PBDE_23



220213PBDE_23

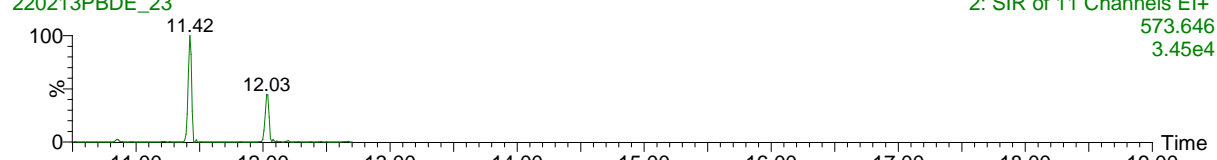
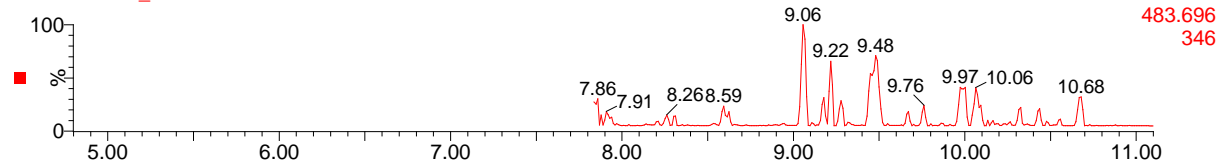


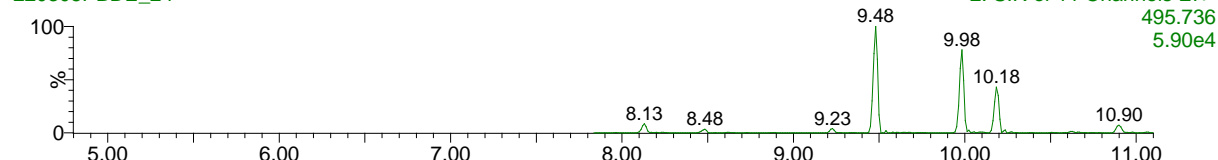
図 5-4 弁当類試料(魚介類部分) No.13 における Hepta-DecaBDEs の
HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

21-08 / PBDE

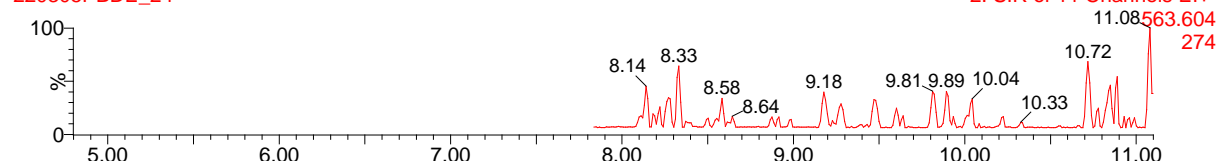
220305PBDE_24



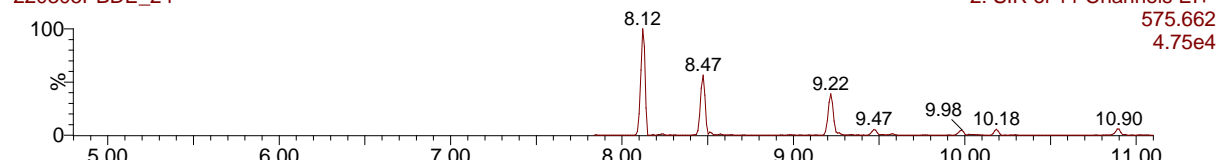
220305PBDE_24



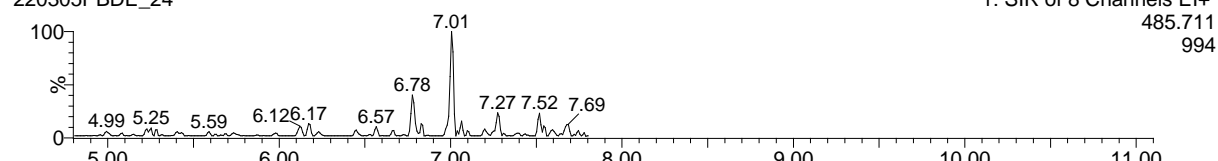
220305PBDE_24



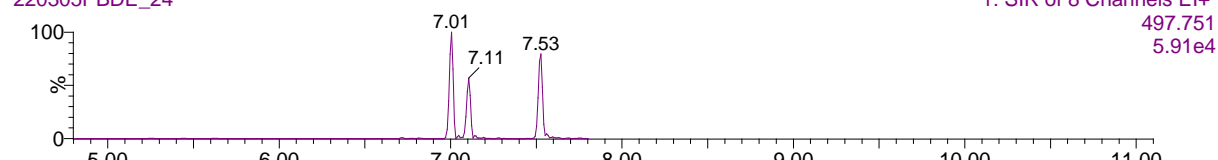
220305PBDE_24



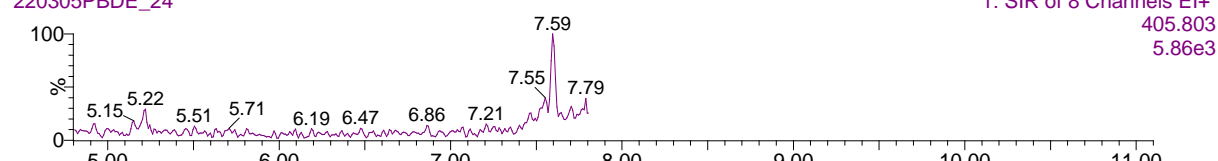
220305PBDE_24



220305PBDE_24



220305PBDE_24



220305PBDE_24

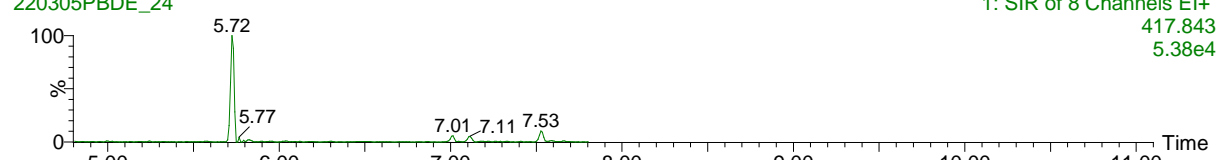
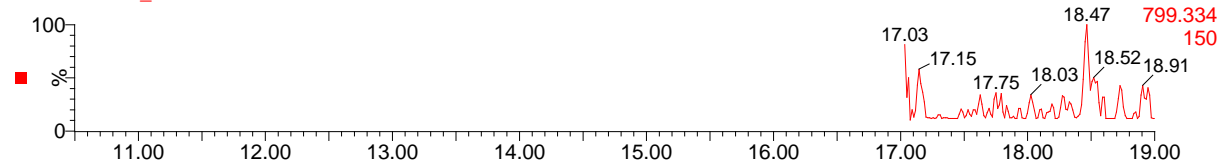


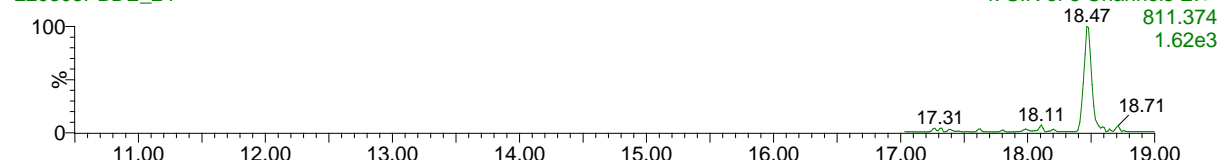
図 5-5 健康食品試料 No. 35 における Tri-HexaBDEs の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

21-08 / PBDE

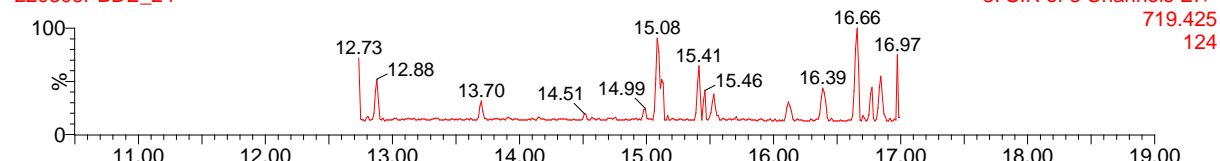
220305PBDE_24



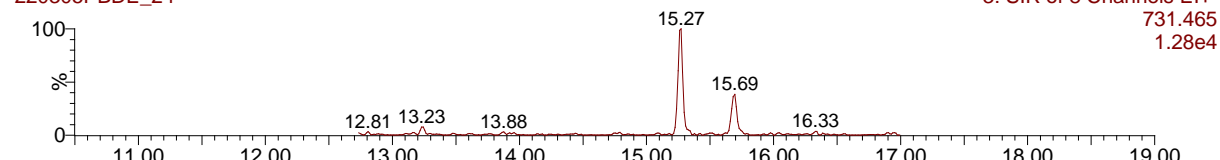
220305PBDE_24



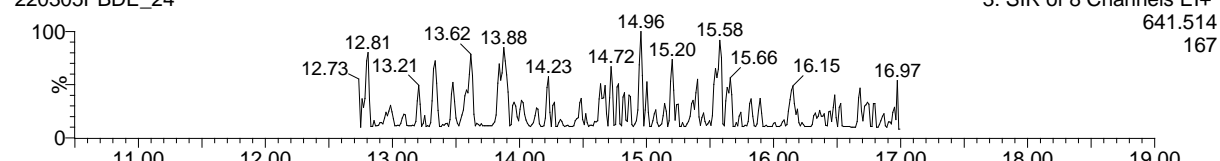
220305PBDE_24



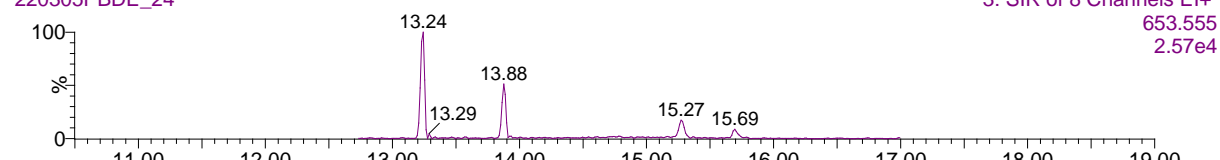
220305PBDE_24



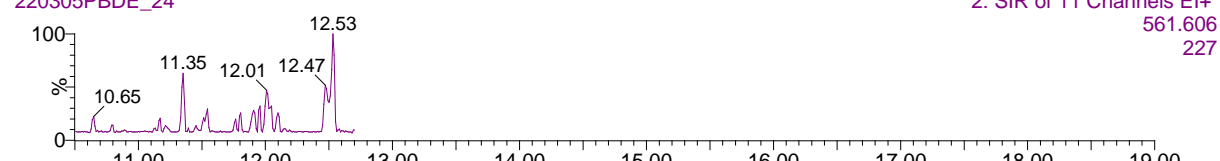
220305PBDE_24



220305PBDE_24



220305PBDE_24



220305PBDE_24

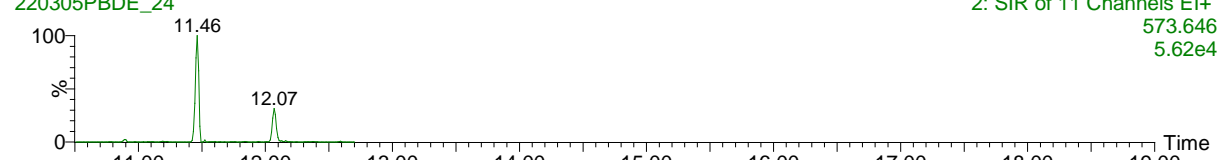


図 5-6 健康食品試料 No.35 における Hepta-DecaBDEs の HRGC/HRMS 測定クロマトグラム

表 3-1 一食分試料(弁当類)の魚介類部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

	(pg/g)																								
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
α -HBCD	1240	174	158	73	529	56	258	76	65	130	176	215	164	143	130	300	320	158	337	345	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
β -HBCD	45	12	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	17	45	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	11	< 10	< 10	< 10	13	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
γ -HBCD	23	33	23	< 10	11	17	< 10	21	170	498	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	11	< 10	< 10	< 10	12	< 10	< 10	< 10	17	< 10
total	1308	219	181	73	540	73	258	97	252	673	176	215	164	143	130	322	320	158	337	370	0	0	0	17	0
Dechlorane602	1	< 1	2	15	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3	3	3	2	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3
Dechlorane603	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Dechlorane604	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
syn-DP	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	1	< 1
anti-DP	< 1	1	< 1	3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	1	3	2	1	< 1	5	2	< 1	6	< 1	22	3	3	< 1
Chlordene Plus	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Dechlorane (Mirex)	45	12	25	30	71	8	30	< 1	4	8	47	51	26	26	18	16	22	10	20	18	1	1	7	< 1	46
total	46	13	27	48	73	8	30	0	4	8	52	55	32	30	22	16	27	12	20	26	1	23	10	4	49
TriBDE-30	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TriBDE-17	< 1	< 1	< 1	5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	6	< 1	8	5	< 1	< 1	< 1	< 1	2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TriBDE-28	5	3	< 1	6	6	1	3	< 1	< 1	< 1	19	26	18	16	15	4	4	2	5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
TetraBDE-49	20	11	15	10	33	5	7	9	< 2	2	103	95	121	72	82	16	10	< 2	14	12	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
TetraBDE-71	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
TetraBDE-47	109	54	65	53	120	42	20	47	14	22	287	252	253	187	206	20	21	11	21	20	2	< 2	17	2	7
TetraBDE-66	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	29	29	30	18	22	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
TetraBDE-77	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-100	17	10	12	36	22	6	< 2	14	< 2	< 2	67	55	52	46	47	< 2	< 2	< 2	< 2	7	< 2	< 2	< 2	2	4
PentaBDE-119	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	14	13	11	4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-99	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	3	< 2	< 2	< 2	< 2	67	42	45	28	39	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-85	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
PentaBDE-126	< 2	< 2	< 2	7	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-154	8	5	19	< 2	28	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	56	50	56	33	52	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-153	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	11	8	8	3	8	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-139	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-140	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-138	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HexaBDE-156/169	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
HeptaBDE-184	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-183	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-191	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-180	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
HeptaBDE-171	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-201	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-204/197	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-203	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-196	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
OctaBDE-205	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
NonaBDE-208	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	34	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NonaBDE-207	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	51	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
NonaBDE-206	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	32	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	21	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
DecaBDE-209	< 10	< 10	19	< 10	< 10	< 10	< 10	705	< 10	< 10	< 10	< 10	293	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	443	< 10	124	< 10	12	33
total	159	83	130	117	209	57	30	892	14	24	659	570	895	412	471	40	35	13	506	41	126	0	29	37	11

表 3-2 一食分試料(弁当類)のその他部分におけるハロゲン系難燃剤濃度

[illegible]

表 3-3 健康食品中のハロゲン系難燃剤濃度

	(pg/g)																			
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
α -HBCD	649	244	692	304	132	< 100	146	< 100	432	704	361	< 100	< 100	< 100	< 100	1064	< 100	331	530	301
β -HBCD	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
γ -HBCD	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
total	649	244	692	304	132	0	146	0	432	704	361	0	0	0	1064	0	331	530	301	
Dechlorane602	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Dechlorane603	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Dechlorane604	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
syn-DP	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	16	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
anti-DP	< 10	20	26	< 10	12	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	21	< 10	< 10	10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Chlordene Plus	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Dechlorane (Mirex)	10	< 10	< 10	< 10	11	< 10	11	12	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
total	10	20	26	0	23	0	11	12	0	0	37	0	0	10	0	0	0	0	0	0
TriBDE-30	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
TriBDE-17	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
TriBDE-28	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
TetraBDE-49	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
TetraBDE-71	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
TetraBDE-47	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
TetraBDE-66	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
TetraBDE-77	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
PentaBDE-100	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
PentaBDE-119	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
PentaBDE-99	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
PentaBDE-85	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
PentaBDE-126	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
HexaBDE-154	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	38	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
HexaBDE-153	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
HexaBDE-139	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
HexaBDE-140	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
HexaBDE-138	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
HexaBDE-156/169	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
HeptaBDE-184	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
HeptaBDE-183	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
HeptaBDE-191	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
HeptaBDE-180	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
HeptaBDE-171	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
OctaBDE-201	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
OctaBDE-204/197	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
OctaBDE-203	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
OctaBDE-196	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
OctaBDE-205	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
NonaBDE-208	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
NonaBDE-207	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
NonaBDE-206	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
DecaBDE-209	< 100	208	836	580	< 100	< 100	< 100	< 100	253	< 100	422	1083	< 100	< 100	< 100	2049	< 100	< 100	327	< 100
total	0	208	836	580	0	0	0	253	0	422	1083	38	0	0	2049	0	0	327	0	0

表 3-3 健康食品中のハロゲン系難燃剤濃度 (つづき)

	(pg/g)																		
No.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	
α -HBCD	916	743	< 100	< 100	876	1198	167	705	180	1065	< 100	< 100	493	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	
β -HBCD	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	
γ -HBCD	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	101	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	
total	916	743	0	0	876	1299	167	705	180	1065	0	0	493	0	0	0	0	0	
Dechlorane602	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	132	298	329	198	114	
Dechlorane603	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
Dechlorane604	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
syn-DP	< 10	< 10	< 10	13	11	< 10	< 10	< 10	< 10	12	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
anti-DP	< 10	< 10	< 10	12	< 10	17	< 10	< 10	15	12	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	15	
Chlordene Plus	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
Dechlorane (Mirex)	< 10	< 10	< 10	< 10	18	45	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	624	677	900	134	479	
total	0	0	0	25	29	62	0	0	15	24	0	0	0	756	975	1229	332	608	
TriBDE-30	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
TriBDE-17	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
TriBDE-28	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
TetraBDE-49	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
TetraBDE-71	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
TetraBDE-47	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	68	< 20	< 20	< 20	92	
TetraBDE-66	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
TetraBDE-77	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
PentaBDE-100	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	79	
PentaBDE-119	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
PentaBDE-99	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
PentaBDE-85	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
PentaBDE-126	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
HexaBDE-154	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	25	< 20	< 20	89	< 20	< 20	< 20	< 20	
HexaBDE-153	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
HexaBDE-139	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
HexaBDE-140	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
HexaBDE-138	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
HexaBDE-156/169	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
HeptaBDE-184	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
HeptaBDE-183	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
HeptaBDE-191	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
HeptaBDE-180	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
HeptaBDE-171	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
OctaBDE-201	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
OctaBDE-204/197	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
OctaBDE-203	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
OctaBDE-196	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
OctaBDE-205	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40	
NonaBDE-208	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	
NonaBDE-207	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	
NonaBDE-206	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	
DecaBDE-209	389	427	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	537	< 100	< 100	389	< 100	< 100	262	< 100	
total	389	427	0	0	0	0	0	0	0	537	25	0	389	157	0	262	0	171	

表 4-1 一食分試料（弁当類）からのハロゲン系難燃剤の摂取量

No.	HBCDs			デクロラン類			PBDEs		
	魚介類 部分	その他	合計	魚介類 部分	その他	合計	魚介類 部分	その他	合計
1	82	0	82	3	0	3	10	3	13
2	18	0	18	1	0	1	7	0	7
3	22	0	22	3	0	3	16	0	16
4	9	0	9	6	0	6	14	0	14
5	45	0	45	6	0	6	17	0	17
6	5	0	5	1	0	1	4	0	4
7	21	0	21	2	0	2	2	0	2
8	3	0	3	0	0	0	30	0	30
9	18	0	18	0	0	1	1	0	1
10	55	0	55	1	0	1	2	0	2
11	13	0	13	4	0	4	48	0	48
12	23	0	23	6	1	7	61	0	61
13	9	0	9	2	0	2	48	6	53
14	7	0	7	1	0	1	20	0	20
15	13	0	13	2	0	2	47	0	47
16	27	0	27	1	0	1	3	0	3
17	11	0	11	1	0	1	1	0	1
18	22	0	22	2	0	2	2	0	2
19	27	0	27	2	0	2	41	91	132
20	26	0	26	2	0	2	3	0	3
21	0	0	0	0	0	0	9	7	16
22	0	0	0	1	0	1	0	0	0
23	0	0	0	1	0	1	3	4	7
24	1	0	1	0	0	0	2	0	2
25	0	0	0	3	0	3	1	0	1

* 不検出となったハロゲン系難燃剤については、ゼロとして摂取量を算出した。

表 4-2 弁当の種類別ハロゲン系難燃剤の摂取量の統計量

		(ng/meal)		
		HBCDs	デクロラン類	PBDEs
ウナギ弁当	平均値	35	4	14
	最小値	9	1	7
	中央値	22	3	14
	最大値	82	6	17
サケ弁当	平均値	20	1	8
	最小値	3	0	1
	中央値	18	1	2
	最大値	55	2	30
サバ弁当	平均値	13	3	46
	最小値	7	1	20
	中央値	13	2	48
	最大値	23	7	61
サンマ弁当	平均値	23	1	28
	最小値	11	1	1
	中央値	26	2	3
	最大値	27	2	132
白身魚フライ弁当	平均値	0	1	5
	最小値	0	0	0
	中央値	0	1	2
	最大値	1	3	16

表 4-3 一食分試料(弁当類)からのハロゲン系難燃剤の摂取量の統計量

			(ng/meal)
	HBCDs	デクロラン類	PBDEs
平均値	18	2	20
最小値	0	0	0
中央値	13	2	7
最大値	82	7	132

表 5-1 健康食品からのハロゲン系難燃剤の摂取量

試料No.	HBCDs	デクロラン類	(ng/day)
			PBDEs
1	0.9	0.0	0.0
2	0.9	0.1	0.8
3	1.4	0.1	1.7
4	0.9	0.0	1.8
5	0.3	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0
7	0.3	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.6
9	0.7	0.0	0.0
10	2.2	0.0	1.3
11	1.0	0.1	2.9
12	0.0	0.0	0.1
13	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0
15	3.1	0.0	6.0
16	0.0	0.0	0.0
17	0.7	0.0	0.0
18	1.1	0.0	0.7
19	0.5	0.0	0.0
20	3.3	0.0	1.4
21	0.9	0.0	0.5
22	0.0	0.0	0.0
23	0.0	0.1	0.0
24	1.2	0.0	0.0
25	3.0	0.1	0.0
26	0.4	0.0	0.0
27	1.2	0.0	0.0
28	0.4	0.0	0.0
29	2.9	0.1	1.4
30	0.0	0.0	0.1
31	0.0	0.0	0.0
32	3.3	0.0	2.6
33	0.0	1.7	0.3
34	0.0	2.6	0.0
35	0.0	3.3	0.7
36	0.0	0.9	0.0
37	0.0	1.1	0.3

* 不検出となったハロゲン系難燃剤については、ゼロとして摂取量を算出した。

表 5-2 健康食品からのハロゲン系難燃剤の摂取量の統計量

	(ng/day)		
	HBCDs	デクロラン類	PBDEs
平均値	0.8	0.3	0.6
最小値	0	0	0
中央値	0.4	0	0
最大値	3.3	3.3	6.0

Ⅱ．分担研究報告書

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

(1-6) 自動前処理装置を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

研究分担者 堤 智昭

令和3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) 食品の塩素化ダイオキシン類、PCB、難燃剤等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究

(1-6) 自動前処理装置を用いた食品中のダイオキシン類分析の検討

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

食品中のダイオキシン類分析の迅速化・省力化を目的として、本年度は自動前処理装置の肉類及び卵類への適用性を検討した。牛肉及び鶏卵試料のアルカリ分解抽出液を硫酸処理し、自動前処理装置により精製した。ダイオキシン類の各異性体濃度を、自動前処理装置を用いた精製法と従来法（オープンカラム精製）とで比較した。自動前処理装置の各異性体濃度の平均値は、従来法に対して牛肉で90～112%、鶏卵で88～108%であり良く一致していた。さらに、種々の牛肉及び鶏卵（計5試料）を用いて自動前処理装置と従来法における異性体濃度の比較（各 $n = 1$ ）を行った。自動前処理装置の異性体濃度は、殆どの異性体について従来法の $\pm 20\%$ 以内となった。また、これらの試料の毒性当量濃度についても比較した結果、自動前処理装置の各試料の毒性当量濃度は従来法に対して91～103%であった。次に、牛肉及び鶏卵を用いてダイオキシン類の添加回収試験を実施した結果、各異性体濃度における真度は牛肉で88～104%、鶏卵で90～105%、併行精度は牛肉で1.1～7.2%、鶏卵で0.6～5.2%と良好であった。さらに、標準試料（鶏卵の凍結乾燥品）を分析した結果、検出された異性体は全て参照値の範囲内（付与値 $\pm 2SD$ ）であった。以上の結果から、自動前処理装置は肉類及び卵類のダイオキシン類分析の迅速化・省力化に有効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、高附 巧

愛媛大学

川嶋文人

三浦工業株式会社

山本一樹、上田祐子

類)に由来することが明らかになっている¹⁾。そのため、これらの食品中のDXNs濃度を把握することは、リスク評価の観点から重要である。魚介類、肉類・卵類等の動物性食品を対象としたDXNs分析では、試料由来の種々の夾雑物を分解、除去するため、アルカリ分解・溶媒抽出後にオープンカラムクロマトグラフィーによる精製が一般に行われる。しかし、種々のカラム充填剤を使用して精製することから精製工程は多段階にわたり、かつ手作業により行われることから、DXNs分析に時間と労力を要することが課題となっている。また、カラムサイズが比較的大きいことか

A. 研究目的

トータルダイエット調査によるダイオキシン類(DXNs)の摂取量推定結果では、DXNs 摂取量の約99%が10群(魚介類)及び11群(肉類・卵

ら、使用する溶媒量が多く、環境や実験従事者へ与える負担も大きい。

近年開発された自動前処理装置(GO-EHT、三浦工業株式会社)は、専用の精製カラムを用いて試料溶液を自動で精製する。所要時間は約1.5時間であり、従来の手作業によるオープンカラム精製(以下、従来法)と比べると大幅な所要時間の短縮が可能である。また、従来法と比べ小型の精製カラムを用いることから、使用する溶媒量も従来法の1/10程度に削減できる。本自動前処理装置はヨーロッパを中心に食品試料への適用が行われているものの、本装置のDXNs分析の性能評価データは非常に限られている。

本研究では食品中のDXNs分析の迅速化・省力化を目的として、本自動前処理装置を使用したDXNs分析法について検討する。令和元年度及び令和2年度に魚試料を対象に自動前処理装置の適用性を検討した結果、一部のDXNs異性体(1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF)に夾雑物の影響が認められたため、ノンオルトPCBs及びPCDD/Fs分画は、自動前処理装置による精製を2回行うことにした²⁾。その結果、魚中のDXNsを良好に分析することが可能であった。本年度は魚以外の動物性食品として肉類及び卵類について自動前処理装置の適用性を検討した。

B. 研究方法

1. 試料

肉類として牛肉を使用した。牛肉は関東地方の小売店で購入し、可食部をホモジナイザーで均一化し分析に供した。卵類として鶏卵を使用した。鶏卵は関東地方の小売店、及びインターネットを介して購入した。可食部をホモジナイザーで均一化した後、使用するまで-20℃で冷凍保存した。

標準試料として EDF-5491(鶏卵の凍結乾燥物)を Cambridge Isotope Laboratories, Inc.より

購入した。

2. 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/PCDFs 混合溶液、ノンオルト PCB 混合溶液、及びモノオルト PCB 混合溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりそれぞれ NK-ST-B4、BP-CP81、及び BP-MO を購入した。検量線用 PCDD/PCDFs 標準溶液は(株)ウェリントンラボラトリージャパンより FDU-CS1～CS5 を購入した。検量線用 Co-PCBs 標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより FAT-CS1～CS5 を購入した。

アセトン(DXNs 分析用)、メタノール(DXNs 分析用)、ジクロロメタン(DXNs 分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(DXNs 分析用)、トルエン(DXNs 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(DXNs 分析用)、硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フィルム和光純薬(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カラムは関東化学(株)より購入した。自動前処理装置用に使用する精製カラム(標準タイプ 20 φ)は三浦工業株式会社より購入した。精

製カラムとして、10%硝酸銀シリカゲルカラム、44%硫酸シリカゲルカラム、炭素系カラム、及びアルミナカラムが含まれている。

GC キャピラリーカラムは、DB-5ms、DB-17 をアジレント・テクノロジー株式会社より、HT8 をSGE ジャパン(現トレイジャンサイエンティフィック ジャパン)より購入した。

3. 機器

ホモジナイザー: レッチェ社製 GM200

自動前処理装置: (GO-EHT、三浦工業株式会社)

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

4. 試験溶液の調製

4.1 アルカリ分解・溶媒抽出

均一化した試料 40 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/PCDFs 各 40 pg (OCDD/OCDF は 80 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng) を加えた後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液を 200 mL 加え室温で約 16 時間放置した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、メタノール 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン層を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 150 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。得られたヘキサン層を抽出液とした。

4.2 オープンカラムによる精製(従来法)

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 180～200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500 μL (^{13}C 標識体 2.5 ng) を添加し高分解能 GC/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに注入し、10 分程度放置した。25% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20 μL (PCDD/PCDFs 用 ^{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。

4.3 自動前処理装置(GO-EHT)による精製

ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を約 25 mL 加え、緩やかに振とうし、1 晩放置した。鶏卵では、翌日、硫酸層を除去し、再度、濃硫酸 (25 mL 程度) を加え緩やかに振とうし、1 時間程度静置後、硫酸層を除去した。この操作を 2 回繰り返した。牛肉では、翌日、硫酸層を除去し、再度、濃硫酸 (25 mL 程度) を加え緩やかに振とうし、更に 1 晩放置した。翌日、硫酸層を除去し、再度、濃硫酸 (25 mL 程度) を加え緩やかに振とうし、1 時間程度静置後、硫酸層を除去した。この操作を再度繰り返した。その後、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した。溶媒を留去し 1 mL 程度に濃縮した後、自動前処理装置に装着した精製カラム(標準タイプ 20 ϕ) に負荷した。精製カラムは上から順に、硝酸銀シリカゲルカラム、

硫酸シリカゲルカラム、炭素系カラム、及びアルミナカラムを連結させた。ヘキサン 90 mL をカラムに通液後、逆方向からトルエンを送液した。アルミナカラムからトルエン約 1.0 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。炭素系カラムからトルエン約 1.2 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリンジスパイク 500 μ L (^{13}C 標識体 2.5 ng) を添加し高分解能 GC/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去後、シリンジスパイク 20 μ L (PCDD/PCDFs 用 ^{13}C 標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用 ^{13}C 標識体 100 pg) を添加し高分解能 GC/MS に供した。

5. 高分解能 GC/MS 測定

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 \times 60 m、膜厚 0.25 μ m)

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

注入量: 1.5 μ L

昇温条件: 130 $^{\circ}\text{C}$ (2 分保持)-30 $^{\circ}\text{C}$ /分-200 $^{\circ}\text{C}$ -5 $^{\circ}\text{C}$ /分-220 $^{\circ}\text{C}$ (16 分保持)-6 $^{\circ}\text{C}$ /分-300 $^{\circ}\text{C}$ (10 分保持)

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.8 mL/分)

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

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

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

注入量: 2.0 μ L

昇温条件: 130 $^{\circ}\text{C}$ (2 分保持)-30 $^{\circ}\text{C}$ /分-200 $^{\circ}\text{C}$ -3 $^{\circ}\text{C}$ /分-280 $^{\circ}\text{C}$ (30 分保持)

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.5 mL/分)

③ Co-PCBs

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

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 260 $^{\circ}\text{C}$

注入量: 1.5 μ L

昇温条件: 130 $^{\circ}\text{C}$ (1 分保持)-15 $^{\circ}\text{C}$ /分-220 $^{\circ}\text{C}$ (5 分保持)-2 $^{\circ}\text{C}$ /分-300 $^{\circ}\text{C}$ (1 分保持)

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.2 mL/分)

2) MS 条件

MS 導入部温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

イオン源温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

イオン化法: EI ポジティブ

イオン化電圧: 38 eV

イオン化電流: 600 μ A

加速電圧: \sim 10.0 kV

分解能: 10,000 以上

モニターイオン: 食品中の DXNs 分析の暫定ガイドライン³⁾(以下、ガイドライン)に従った。

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高分解能 GC/MS により測定し、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。また、操作ブランク試験を 6 回行い、ブランクが認められる DXNs 異性体については、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。

C. 研究結果及び考察

1) 自動前処理装置におけるノンオルト PCBs 及び PCDD/PCDFs 分画の精製回数の検討

昨年度に検討した魚試料のノンオルト PCBs

及び PCDD/PCDFs 分画については、一部の DXNs 異性体 (1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF) に夾雑物の影響が認められたため、自動前処理装置による精製を2回行う必要があった²⁾。そこで、今年度に検討する食品の中で、夾雑物を多く含むと考えられた鶏卵を用いて、当該分画の精製回数と夾雑物の影響について検討した。

鶏卵を自動前処理装置により1回及び2回精製した当該分画の SIM クロマトグラム (PeCDFs 及び HxCDFs) を、従来法の SIM クロマトグラムと併せて図 1 に示した。PeCDFs の SIM クロマトグラムを比較すると、2 回精製の方が 1 回精製より夾雑物のピークが少なくなり、従来法の SIM クロマトグラムにより近いものとなった。しかし、1 回精製の SIM クロマトグラムでも、魚試料で夾雑物の影響が認められた 1,2,3,7,8-PeCDF 及び 1,2,3,4,7,8-HxCDF (図中の矢印) に対する妨害ピークは殆ど認められなかった。また、表 1 には各精製方法における DXNs の分析結果を示した。自動前処理装置で 1 回精製した各異性体の濃度は、2 回精製及び従来法と顕著な違いは認められなかった。魚試料で夾雑物の影響が認められた 1,2,3,7,8-PeCDF 及び 1,2,3,4,7,8-HxCDF についても、良く一致した濃度が得られていた。また、自動前処理装置で 2 回精製した場合は、クリーンアップスパイク (CS) の回収率の低下が顕著であった。以上の結果から、肉類及び卵類については、ノンオルト PCBs 及び PCDD/PCDFs 分画の精製回数は 1 回が適切であると判断した。

2) 自動前処理装置と従来法の DXNs 異性体濃度の比較

自動前処理装置と従来法により牛肉と鶏卵 (各 $n=5$) を分析し、DXNs の各異性体濃度を比較した (表 2)。自動前処理装置の各異性体濃度の平均値は、従来法に対して牛肉で 90~112%、鶏卵で 88~108% であり良く一致していた。また、RSD (%) も牛肉で 16% 以内、鶏卵で 9% 以内であ

り、従来法 (牛肉で 23% 以内、鶏卵で 12% 以内) と比較して顕著に大きな値となることはなかった。

CS の回収率を図 2 に示した。自動前処理装置の CS の回収率は、牛肉で 46~113%、鶏卵で 41~112% あり、ガイドラインの許容範囲 (40~120%) に収まった。従来法の CS の回収率は、牛肉で 45~100%、鶏卵で 54~119% であり、鶏卵における自動前処理装置の CS の回収率は従来法よりも低値となることが多かった。

牛肉と鶏卵について、自動前処理装置と従来法の SIM クロマトグラムの一例を図 3 及び図 4 に示した。牛肉については、自動前処理装置と従来法の SIM クロマトグラムには大きな違いは認められなかった。一方、鶏卵については、自動前処理装置の PCDFs (特に PeCDFs 及び HxCDFs) の SIM クロマトグラムには、従来法では認められない夾雑物のピークが多数認められた。PCDFs が含まれる分画については、従来法と比較すると夾雑物の含有が多いと考えられた。今回使用した鶏卵には平飼いの表示があった。平飼いの鶏卵については DXNs やその他の環境汚染物質の濃度が高くなる報告がある⁴⁻⁶⁾。観察された夾雑物のピークは DXNs の定量に影響することはなかったものの、鶏の飼育環境 (平飼いなど) によっては鶏卵に環境汚染物質等に由来すると考えられる夾雑物が多く含まれる場合が想定されるため、これらの夾雑物の影響に注意を払う必要がある。また、これらの夾雑物については明らかではないが、本多らはポリ塩素化ジフェニルエーテルが PCDFs の SIM クロマトグラム上で妨害となることを報告している⁷⁾。ポリ塩素化ジフェニルエーテルは環境試料中に広く存在することから、今回認められた夾雑物ピークの原因として有力である。

3) 自動前処理装置の適用性の検証

自動前処理装置の適用性を検証するため、種々の牛肉及び鶏卵 (計 5 試料、各 $n=1$) を分析し、従来法の DXNs の異性体濃度と比較した (表 3)。自動前処理装置の異性体濃度は、殆どの

異性体について従来法の $\pm 20\%$ 以内に収まっており、概してよく一致していた。また、図5には、5試料のCSの回収率を示した。自動前処理装置のCSの回収率は54~108%であり、ガイドラインの許容範囲(40~120%)に収まった。従来法のCSの回収率(57~119%)と比較すると、自動前処理装置のCSの回収率は全体的にやや低値であった。

自動前処理装置と従来法のSIMクロマトグラム(PeCDFs)を図6に示した。鶏卵#2を除き、自動前処理装置と従来法のSIMクロマトグラムに大きな違いは無かった。鶏卵#2では自動前処理装置のSIMクロマトグラムに、従来法では認められない夾雑物のピークが多く認められた。鶏卵#2は平飼いの表示があり、前述したとおり、環境汚染物質等の影響が考えられた。定量するDXNs 異性体に大きな影響はなかったものの、夾雑物の影響については引き続き注意が必要であると考えられる。

DXNs 全体のリスク評価やリスク管理のためには、毒性当量濃度が用いられる。自動前処理装置と従来法により分析した5試料の毒性当量濃度を比較した(図7)。自動前処理装置の各試料の毒性当量濃度は、従来法に対して91~103%であり、非常に良く一致していた。

4) DXNs の添加回収試験

自動前処理装置を用いたDXNsの分析性能(真度、及び併行精度)を添加回収試験により評価した。牛肉及び鶏卵に既知濃度(0.1~20 pg/g)の各異性体を添加し、5併行で分析した際の真度及び併行精度を表4に示した。牛肉における真度は88~104%、併行精度は7.2%以下、鶏卵における真度は90~105%、併行精度は5.2%以下であり、分析対象となる全ての異性体について良好な結果であった。

5) 標準試料のDXNs 分析

DXNs 濃度が参照値として付与されている標準試料(EDF-5491、鶏卵の凍結乾燥品)を自動前

処理装置で分析した結果を表5に示した。2試行で分析をした結果、参照値を有する異性体については、全ての異性体でLODs以上の値が得られ、参照値の範囲内(付与値 $\pm 2SD$)であった。これらの結果から、自動前処理装置を用いたDXNs 分析により得られた分析結果の信頼性が確認できた。

D. 結論

自動前処理装置の肉類及び卵類へのDXNs 分析の適用性を検討した。昨年度に検討した魚試料では、夾雑物の影響のため、ノンオルトPCBs 及びPCDD/PCDFs 分画を自動前処理装置により2回精製する必要があったが、肉類及び卵類については1回精製で分析上の問題はなかった。牛肉及び鶏卵を用いた従来法との比較試験、添加回収試験、及び標準試料の分析から、自動前処理装置を用いたDXNs 分析の信頼性は高いと考えられた。自動前処理装置を用いた精製は、所要時間が80分程度、溶媒使用量も少量(ヘキサン約115 mL、トルエン約16 mL)であり、従来法と比較すると迅速かつ必要な溶媒量は格段に少ないことから、肉類及び卵類のDXNs 分析の迅速化・省力化に有用であると考えられる。

E. 参考文献

- 1) Tsutsumi T, Matsuda R, Yanagi T, Iizuka S, Isagawa S, Takatsuki S, Watanabe T, Teshima R, Akiyama H. : Dietary intake of dioxins in Japan in 2016 with time trends since 1998. Food Additives & Contaminants: Part A, 35, 1553-1564 (2018)
- 2) 令和2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(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 3) 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
- 4) Schoeters G, Hoogenboom LA. Contamination of free-range chicken eggs with dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls. *Molecular Nutrition & Food Research*, 50 (2006) 904-914.
- 5) Van Overmeire, I, Pussemier L, Hanot V, De Temmerman L, Hoenig M, Goeyens L. Chemical contamination in eggs of free-range hens in Belgium. *Food Addit Contam.*, 23 (2006) 1109-1122.
- 6) Sørensen S, Krüger L, Bossi R, Tl C, Kh L. Dioxins and PCBs in hen eggs from conventional and free-range farms from the Danish control program in 2012-13. *Organohalogen Compd.* 76 (2014) 3-6.
- 7) 本多 隆, 植野康成, 馬場強三, 益田 宣: ダイオキシン類分析における妨害物質であるポリ塩素化ジフェニルエーテル類の除去方法の検討. 長崎県衛生公害研究所報 50, 10-17 (2004)
- Akiyama H: Determination of dioxins in fish samples using an automatic sample preparation system. 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2021.11)

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、川嶋文人、山本一樹、上田祐子、岡本悠佑、高附 巧、穂山 浩:自動前処理装置を用いた魚中のダイオキシン類分析の検討, 第29回環境化学討論会 (2021.6).
- 2) Tsutsumi T, Adachi R, Kawashima A, Yamamoto K, Ueda Y, Okamoto Y, Takatsuki S,

表 1 各精製方法における鶏卵の DXNs 分析値

DXNs		DXNs (pg/g)		
		自動前処理装置		従来法
		精製回数1回	精製回数2回	
PCDDs	2378-TeCDD	0.049	0.050	0.041
	12378-PeCDD	0.47	0.54	0.48
	123478-HxCDD	0.71	0.72	0.73
	123678-HxCDD	2.0	1.9	2.0
	123789-HxCDD	0.93	0.89	0.98
	1234678-HpCDD	11	10	11
	OCDD	87	97	91
PCDFs	2378-TeCDF	0.12	0.13	0.12
	12378-PeCDF	0.076	0.073	0.071
	23478-PeCDF	0.12	0.14	0.13
	123478-HxCDF	0.19	0.20	0.20
	123678-HxCDF	0.090	0.095	0.10
	123789-HxCDF	0.015	0.010	0.016
	234678-HxCDF	0.11	0.12	0.10
	1234678-HpCDF	0.41	0.38	0.40
	1234789-HpCDF	0.10	0.10	0.10
	OCDF	0.70	0.69	0.73
ノンオールPCBs	33'44'-TeCB (#77)	1.9	2.0	2.0
	344'5'-TeCB (#81)	0.23	0.21	0.22
	33'44'5'-PeCB (#126)	1.5	1.5	1.7
	33'44'55'-HxCB (#169)	0.55	0.59	0.56
モノオールPCBs	233'44'-PeCB (#105)	31	28	29
	2344'5'-PeCB (#114)	2.7	2.8	2.7
	23'44'5'-PeCB (#118)	85	84	87
	2'344'5'-PeCB (#123)	2.2	2.3	2.1
	233'44'5'-HxCB (#156)	13	13	14
	233'44'5'-HxCB (#157)	4.0	4.0	3.9
	23'44'55'-HxCB (#167)	8.8	8.7	8.7
	233'44'55'-HpCB (#189)	2.8	3.2	3.5

表 2 牛肉と鶏卵における自動前処理装置と従来法の DXNs 異性体濃度の比較

DXNs		牛肉 (<i>n</i> = 5)						鶏卵 (<i>n</i> = 5)					
		LOQ	自動前処理装置 (A)		従来法 (B)		比率, %	LOQ	自動前処理装置 (A)		従来法 (B)		比率, %
		pg/g	Mean±SD, pg/g	RSD, %	Mean±SD, pg/g	RSD, %	(A/B)	pg/g	Mean±SD, pg/g	RSD, %	Mean±SD, pg/g	RSD, %	(A/B)
PCDDs	2378-TeCDD	0.0031	0.020 ± 0.002	9.3	0.020 ± 0.001	7.2	100	0.0031	0.054 ± 0.002	4.5	0.052 ± 0.001	2.6	104
	12378-PeCDD	0.0089	0.056 ± 0.006	11	0.056 ± 0.006	10	100	0.0089	0.53 ± 0.034	6.4	0.54 ± 0.038	7.1	98
	123478-HxCDD	0.022	0.047 ± 0.004	8.5	0.052 ± 0.003	4.9	90	0.022	0.75 ± 0.032	4.3	0.71 ± 0.031	4.4	105
	123678-HxCDD	0.023	0.12 ± 0.004	3.5	0.12 ± 0.009	7.3	102	0.023	2.0 ± 0.079	3.9	2.0 ± 0.067	3.4	102
	123789-HxCDD	0.015	0.045 ± 0.003	6.1	0.046 ± 0.003	5.8	99	0.015	0.89 ± 0.035	4.0	0.86 ± 0.015	1.8	103
	1234678-HpCDD	0.013	0.38 ± 0.015	3.9	0.38 ± 0.013	3.4	100	0.013	12 ± 0.395	3.4	11 ± 0.203	1.8	104
	OCDD	0.0092	1.4 ± 0.032	2.2	1.4 ± 0.037	2.6	102	0.0092	92 ± 3.456	3.8	89 ± 2.833	3.2	102
PCDFs	2378-TeCDF	0.0064	0.015 ± 0.001	8.5	0.013 ± 0.001	9.3	112	0.0064	0.13 ± 0.004	3.1	0.12 ± 0.005	4.4	108
	12378-PeCDF	0.0027	0.0090 ± 0.001	14	0.010 ± 0.002	23	90	0.0027	0.076 ± 0.004	5.0	0.073 ± 0.005	6.8	105
	23478-PeCDF	0.0027	0.18 ± 0.005	2.6	0.17 ± 0.006	3.6	102	0.0027	0.13 ± 0.008	5.8	0.13 ± 0.002	1.4	105
	123478-HxCDF	0.0037	0.17 ± 0.010	5.7	0.17 ± 0.006	3.8	101	0.0037	0.21 ± 0.011	5.4	0.19 ± 0.007	3.5	106
	123678-HxCDF	0.0049	0.15 ± 0.007	4.7	0.15 ± 0.004	3.0	98	0.0049	0.11 ± 0.005	4.5	0.10 ± 0.004	4.3	107
	123789-HxCDF	0.0093	ND ¹⁾	–	ND	–	–	0.0093	0.010 ± 0.001	7.9	0.012 ± 0.001	12	88
	234678-HxCDF	0.024	0.11 ± 0.006	5.7	0.11 ± 0.002	2.0	101	0.024	0.12 ± 0.005	4.5	0.11 ± 0.006	4.9	104
	1234678-HpCDF	0.012	0.18 ± 0.008	4.6	0.18 ± 0.010	5.7	100	0.012	0.40 ± 0.010	2.6	0.40 ± 0.014	3.5	100
	1234789-HpCDF	0.015	0.020 ± 0.003	14	0.021 ± 0.001	6.4	97	0.015	0.087 ± 0.006	7.3	0.088 ± 0.005	5.2	99
	OCDF	0.026	0.037 ± 0.002	5.2	0.036 ± 0.003	7.3	102	0.026	0.67 ± 0.017	2.6	0.65 ± 0.028	4.3	102
ハノホルトPCBs	33'44'-TeCB (#77)	0.046	0.28 ± 0.01	3.3	0.29 ± 0.03	9.4	97	0.046	2.0 ± 0.03	1.7	2.0 ± 0.04	1.9	101
	344'5'-TeCB (#81)	0.034	0.17 ± 0.004	2.1	0.18 ± 0.02	11	98	0.034	0.22 ± 0.01	4.8	0.22 ± 0.01	2.8	98
	33'44'5'-PeCB (#126)	0.010	0.64 ± 0.01	1.2	0.65 ± 0.03	4.4	99	0.010	1.5 ± 0.03	1.9	1.5 ± 0.03	2.0	102
	33'44'55'-HxCB (#169)	0.030	0.17 ± 0.01	4.0	0.18 ± 0.03	15	95	0.030	0.57 ± 0.01	1.2	0.56 ± 0.02	4.2	101
モノホルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	0.22	4.7 ± 0.17	3.7	4.5 ± 0.30	6.5	103	0.22	28 ± 1.12	4.0	27 ± 0.86	3.1	102
	2344'5'-PeCB (#114)	0.26	0.76 ± 0.10	13	0.71 ± 0.06	9.1	108	0.26	2.7 ± 0.16	5.7	2.7 ± 0.15	5.6	103
	23'44'5'-PeCB (#118)	0.31	15 ± 0.56	3.6	15 ± 0.62	4.3	105	0.31	83 ± 1.62	2.0	85 ± 2.34	2.8	98
	2'344'5'-PeCB (#123)	0.26	0.47 ± 0.08	16	0.51 ± 0.03	6.7	93	0.26	2.2 ± 0.04	1.8	2.3 ± 0.13	5.7	96
	233'44'5'-HxCB (#156)	0.58	1.8 ± 0.17	9.7	1.7 ± 0.08	4.7	103	0.58	14 ± 0.61	4.5	14 ± 0.82	5.9	99
	233'44'5'-HxCB (#157)	0.55	Tr ²⁾	–	Tr	–	–	0.55	3.9 ± 0.28	7.0	3.9 ± 0.16	4.1	100
	23'44'55'-HxCB (#167)	0.60	0.88 ± 0.09	11	0.82 ± 0.08	9.3	107	0.60	8.9 ± 0.29	3.3	8.8 ± 0.48	5.4	101
	233'44'55'-HpCB (#189)	0.69	Tr	–	Tr	–	–	0.69	2.8 ± 0.24	8.5	3.1 ± 0.17	5.4	90

1)ND: not detected

2)Tr: trace (LOD ≤ tr < LOQ)

表 3 種々の牛肉及び鶏卵における自動前処理装置と従来法の DXNs 異性体濃度の比較

DXNs		LOQ pg/g	DXNs (pg/g)														
			牛肉 #1(モモ、脂肪含量8.7%)			牛肉 #2(バラ、脂肪含量65%)			牛肉 #3(バラ、脂肪含量26%)			鶏卵 #1(脂肪含量10%)			鶏卵 #2(平飼い、脂肪含量9%)		
			自動前処理装置 (A)	従来法 (B)	比率, % (A/B)	自動前処理装置 (A)	従来法 (B)	比率, % (A/B)	自動前処理装置 (A)	従来法 (B)	比率, % (A/B)	自動前処理装置 (A)	従来法 (B)	比率, % (A/B)	自動前処理装置 (A)	従来法 (B)	比率, % (A/B)
PCDDs	2378-TeCDD	0.0031	0.0044	0.0054	81	0.086	0.086	100	0.0055	0.0047	116	ND	ND	-	0.024	0.026	95
	12378-PeCDD	0.0089	0.026	0.030	85	0.90	0.84	107	0.027	0.030	90	ND	Tr	-	0.092	0.10	96
	123478-HxCDD	0.022	Tr	Tr	-	1.2	1.2	103	0.038	0.045	83	ND	ND	-	0.031	0.028	109
	123678-HxCDD	0.023	0.055	0.058	94	3.5	3.5	99	0.40	0.39	102	ND	ND	-	0.22	0.21	105
	123789-HxCDD	0.015	0.018	0.019	92	1.6	1.6	97	0.033	0.030	110	ND	ND	-	0.055	0.060	91
	1234678-HpCDD	0.013	0.15	0.18	86	21	20	102	0.81	0.82	99	0.045	0.045	100	0.18	0.18	103
	OCDD	0.0092	0.65	0.70	93	108	101	107	1.6	1.7	96	1.0	1.1	94	0.90	0.90	100
PCDFs	2378-TeCDF	0.0064	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	0.011	0.012	89	0.092	0.10	96
	12378-PeCDF	0.0027	Tr	Tr	-	0.0056	0.0048	116	ND	ND	-	0.0039	0.0046	84	0.041	0.037	109
	23478-PeCDF	0.0027	0.025	0.024	105	0.17	0.18	94	0.065	0.069	94	0.0058	0.0070	83	0.092	0.085	108
	123478-HxCDF	0.0037	0.025	0.027	92	1.3	1.3	101	0.089	0.089	100	0.0087	0.0080	109	0.027	0.029	95
	123678-HxCDF	0.0049	0.021	0.024	87	0.50	0.50	99	0.027	0.026	103	Tr	Tr	-	0.021	0.025	83
	123789-HxCDF	0.0093	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	Tr	-	ND	ND	-
	234678-HxCDF	0.024	0.043	0.035	121	0.76	0.75	102	0.033	0.036	93	ND	ND	-	0.031	0.030	103
	1234678-HpCDF	0.012	0.040	0.039	104	2.8	2.9	97	0.076	0.086	89	Tr	Tr	-	0.027	0.024	111
	1234789-HpCDF	0.015	ND	ND	-	0.33	0.33	99	ND	ND	-	ND	ND	-	Tr	Tr	-
ノンオルトPCBs	OCDF	0.026	ND	ND	-	0.58	0.57	103	ND	ND	-	ND	ND	-	Tr	Tr	-
	33'44'-TeCB (#77)	0.046	0.064	0.069	93	0.059	0.052	114	Tr	Tr	-	0.25	0.20	121	1.7	1.7	100
	344'5-TeCB (#81)	0.034	Tr	Tr	-	Tr	Tr	-	Tr	Tr	-	Tr	Tr	-	0.19	0.18	103
	33'44'5-PeCB (#126)	0.010	0.10	0.11	91	0.26	0.28	94	1.7	1.7	101	0.044	0.036	120	1.2	1.2	104
	33'44'55'-HxCB (#169)	0.030	Tr	Tr	-	0.14	0.15	98	0.12	0.13	94	0.043	0.047	93	0.43	0.41	104
モノオルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	0.22	0.86	1.0	91	3.3	3.1	104	273	248	110	1.1	1.3	91	24	25	94
	2344'5-PeCB (#114)	0.26	ND	ND	-	0.39	0.47	82	70	70	101	Tr	Tr	-	2.2	2.5	87
	23'44'5-PeCB (#118)	0.31	3.2	3.0	105	14	14	104	2719	2635	103	5.1	4.9	105	82	88	94
	2'344'5-PeCB (#123)	0.26	ND	ND	-	Tr	Tr	-	29	27	109	Tr	Tr	-	1.8	2.0	93
	233'44'5-HxCB (#156)	0.58	Tr	Tr	-	1.7	1.5	115	430	410	105	0.67	0.70	96	12	13	96
	233'44'5'-HxCB (#157)	0.55	ND	ND	-	Tr	Tr	-	90	91	99	ND	ND	-	3.7	3.6	103
	23'44'55'-HxCB (#167)	0.60	ND	ND	-	0.81	0.68	118	135	136	100	Tr	Tr	-	8.3	7.7	108
233'44'55'-HpCB (#189)	0.69	ND	ND	-	Tr	Tr	-	20	20	101	ND	ND	-	2.4	2.3	103	

1)ND: not detected

2)Tr: trace (LOD \leq tr<LOQ)

表 4 牛肉及び鶏卵を用いた添加回収試験結果

DXNs		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
		pg/g	%	RSD, %	pg/g	%	RSD, %
PCDDs	2378-TCDD	0.1	96	7.2	0.1	94	4.0
	12378-PeCDD	0.1	93	3.7	0.1	94	4.1
	123478-HxCDD	0.2	99	2.1	0.2	102	3.5
	123678-HxCDD	0.2	104	3.7	0.2	98	3.2
	123789-HxCDD	0.2	99	3.8	0.2	104	3.9
	1234678-HpCDD	0.2	99	2.7	0.2	101	4.7
	OCDD	0.5	98	4.8	0.5	100	3.3
PCDFs	2378-TCDF	0.1	98	5.0	0.1	99	2.2
	12378-PeCDF	0.1	102	3.5	0.1	105	5.2
	23478-PeCDF	0.1	95	3.8	0.1	93	3.6
	123478-HxCDF	0.2	102	3.0	0.2	101	1.5
	123678-HxCDF	0.2	97	2.8	0.2	93	3.9
	123789-HxCDF	0.2	98	3.1	0.2	99	2.0
	234678-HxCDF	0.2	101	3.8	0.2	103	2.3
	1234678-HpCDF	0.2	99	4.4	0.2	99	1.8
	1234789-HpCDF	0.2	93	3.4	0.2	98	3.9
	OCDF	0.5	99	2.9	0.5	103	4.1
ノンオルト PCBs	33'44'-TCB (#77)	1	95	4.2	1	94	4.3
	344'5'-TCB (#81)	1	104	2.6	1	101	4.3
	33'44'5'-PeCB (#126)	1	98	1.8	1	99	2.2
	33'44'55'-HxCB (#169)	1	88	1.5	1	90	3.1
モノオルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	20	98	2.1	20	100	3.1
	2344'5'-PeCB (#114)	20	94	2.4	20	96	2.5
	23'44'5'-PeCB (#118)	20	94	2.3	20	97	3.5
	2'344'5'-PeCB (#123)	20	99	1.1	20	98	0.6
	233'44'5'-HxCB (#156)	20	101	3.4	20	98	2.5
	233'44'5'-HxCB (#157)	20	96	2.4	20	96	3.2
	23'44'55'-HxCB (#167)	20	93	1.9	20	91	1.5
	233'44'55'-HpCB (#189)	20	98	3.5	20	100	1.7

表 5 自動前処理装置を用いた標準試料 (EDF-5491) の分析結果

DXNs		DXNs (pg/g)		
		参照値 ¹⁾	自動前処理装置	
			1st	2nd
PCDDs	2378-TCDD	0.21 ± 0.54	0.047	0.040
	12378-PeCDD	0.34 ± 0.46	0.18	0.19
	123478-HxCDD	0.16 ± 0.18	(0.13) ²⁾	0.17
	123678-HxCDD	0.75 ± 1.88	0.37	0.35
	123789-HxCDD	0.34 ± 1.14	(0.036)	0.15
	1234678-HpCDD	1.21 ± 3.88	0.34	0.31
	OCDD	2.08 ± 2.44	0.93	1.00
PCDFs	2378-TCDF	0.47 ± 0.66	0.24	0.26
	12378-PeCDF	0.35 ± 0.34	0.18	0.19
	23478-PeCDF	0.56 ± 0.54	0.41	0.38
	123478-HxCDF	0.40 ± 0.32	0.25	0.27
	123678-HxCDF	1.98 ± 11.08	0.23	0.23
	123789-HxCDF	— ³⁾	ND ⁴⁾	ND
	234678-HxCDF	0.40 ± 0.52	0.24	0.21
	1234678-HpCDF	1.42 ± 6.90	0.11	0.13
	1234789-HpCDF	—	ND	ND
	OCDF	—	ND	ND
ノンオルト PCBs	33'44'-TCB (#77)	13.88 ± 16.12	9.2	8.8
	344'5'-TCB (#81)	1.20 ± 1.34	0.79	0.68
	33'44'5'-PeCB (#126)	6.62 ± 5.92	4.5	4.5
	33'44'55'-HxCB (#169)	4.30 ± 17.28	0.85	0.73
モノオルトPCBs	233'44'-PeCB (#105)	183.90 ± 165.76	161	164
	2344'5'-PeCB (#114)	10.67 ± 10.10	8.1	9.2
	2'3'44'5'-PeCB (#118)	510.66 ± 486.62	410	431
	2'344'5'-PeCB (#123)	9.74 ± 15.42	6.8	6.6
	233'44'5'-HxCB (#156)	109.00 ± 98.52	80	88
	233'44'5'-HxCB (#157)	24.49 ± 35.46	14	15
	2'3'44'55'-HxCB (#167)	50.38 ± 46.64	41	42
	233'44'55'-HpCB (#189)	15.29 ± 12.98	13	13

1)付与値の±2SD

2)()の数字はLOD以上であるがLOQ未満

3)ー: 参照値なし

4)ND: not detected

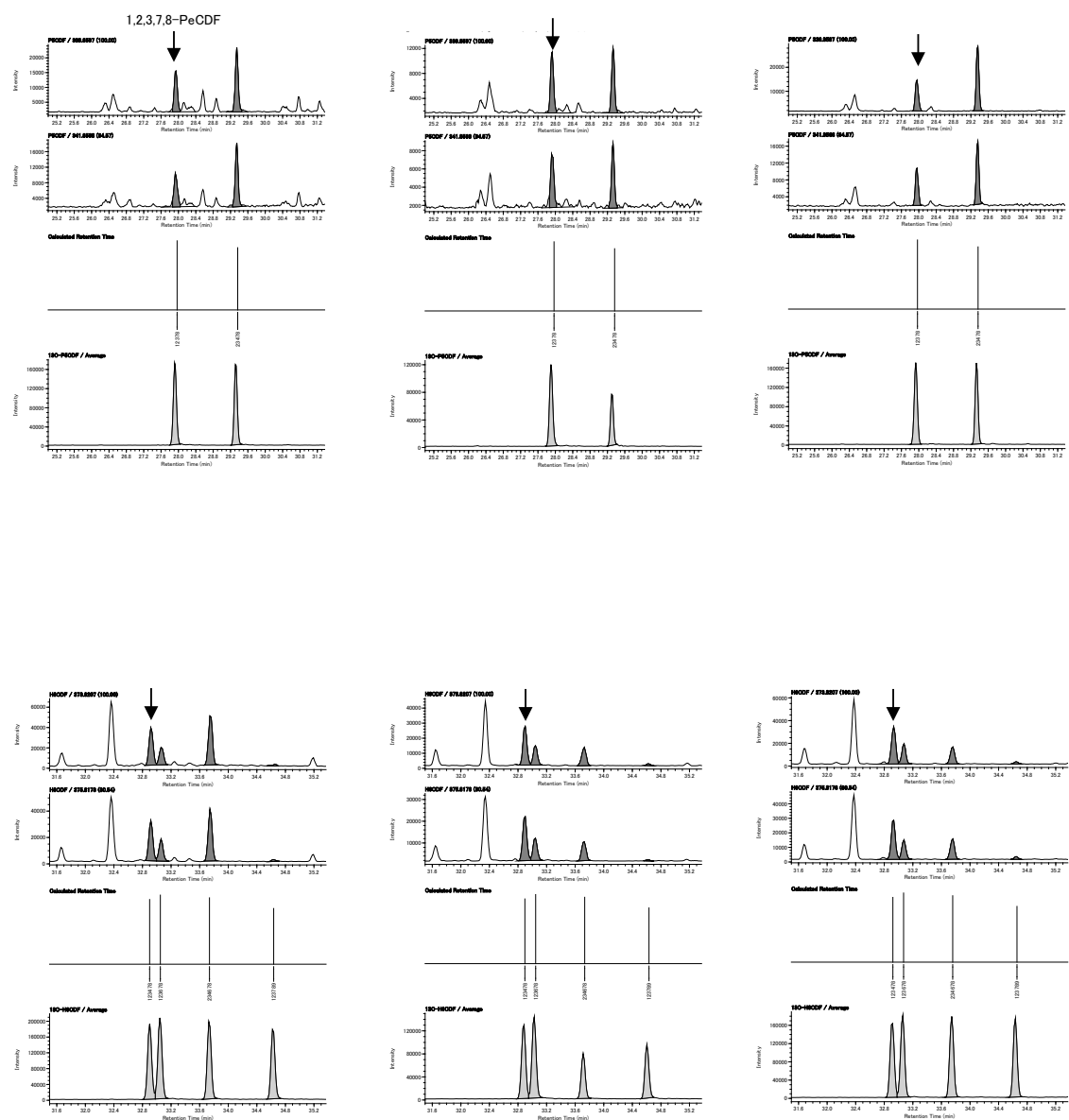


図 1 各精製方法における SIM クロマトグラム(鶏卵)

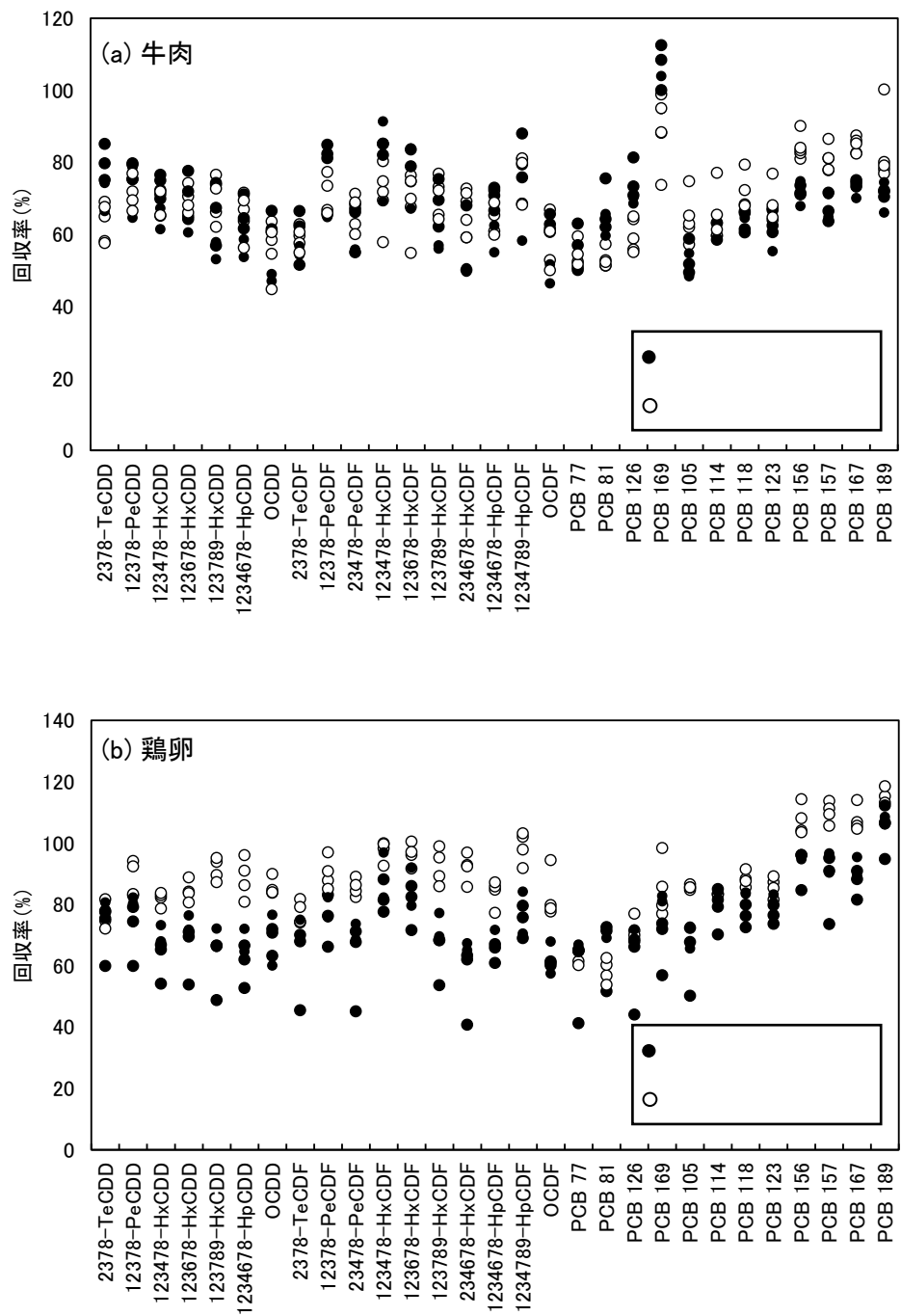


図 2 牛肉及び鶏卵分析時(各 $n = 5$)のクリーンアップスパイク回収率

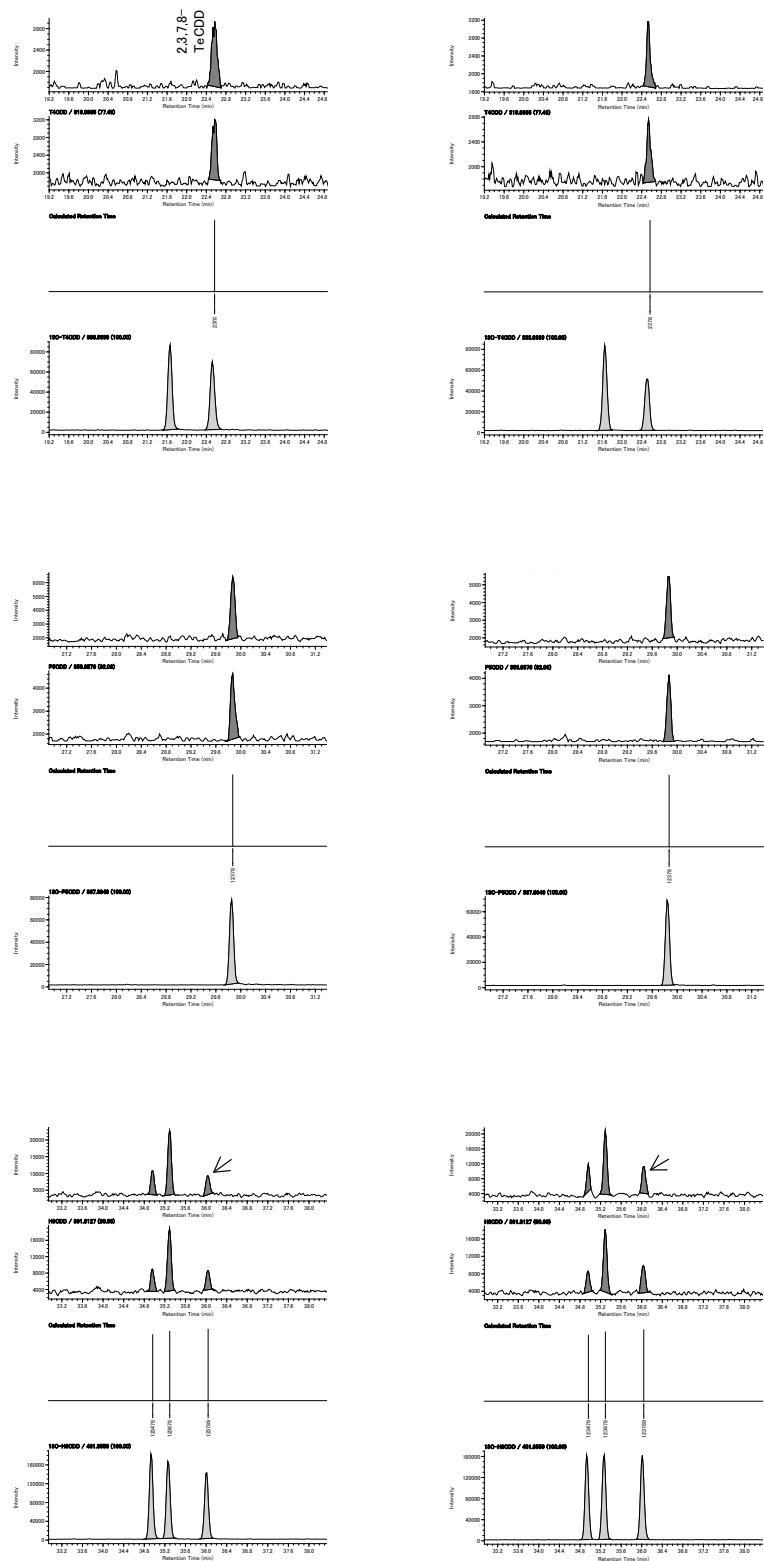


図 3 牛肉の SIM クロマトグラムの一例

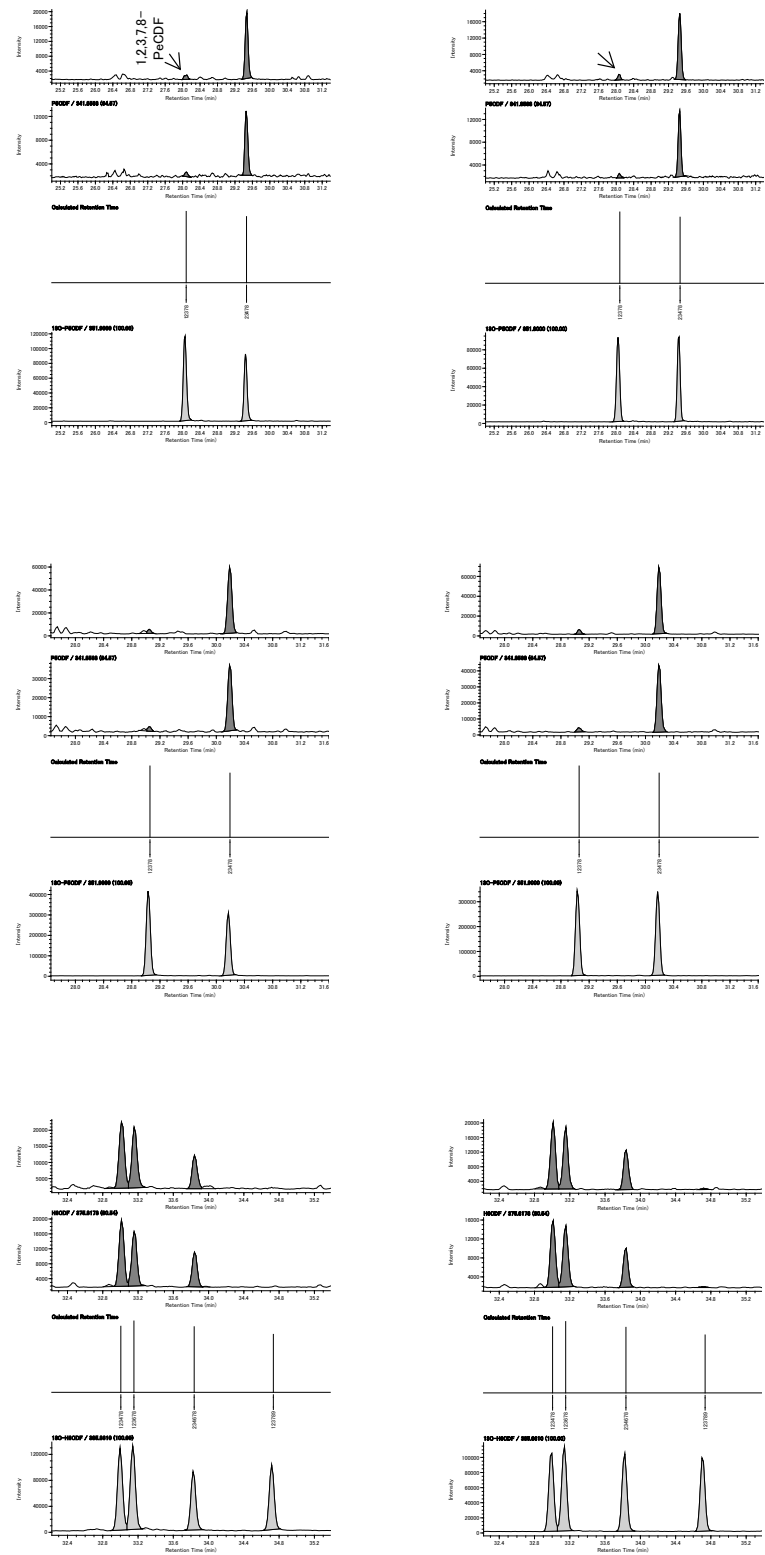


図 3 牛肉の SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

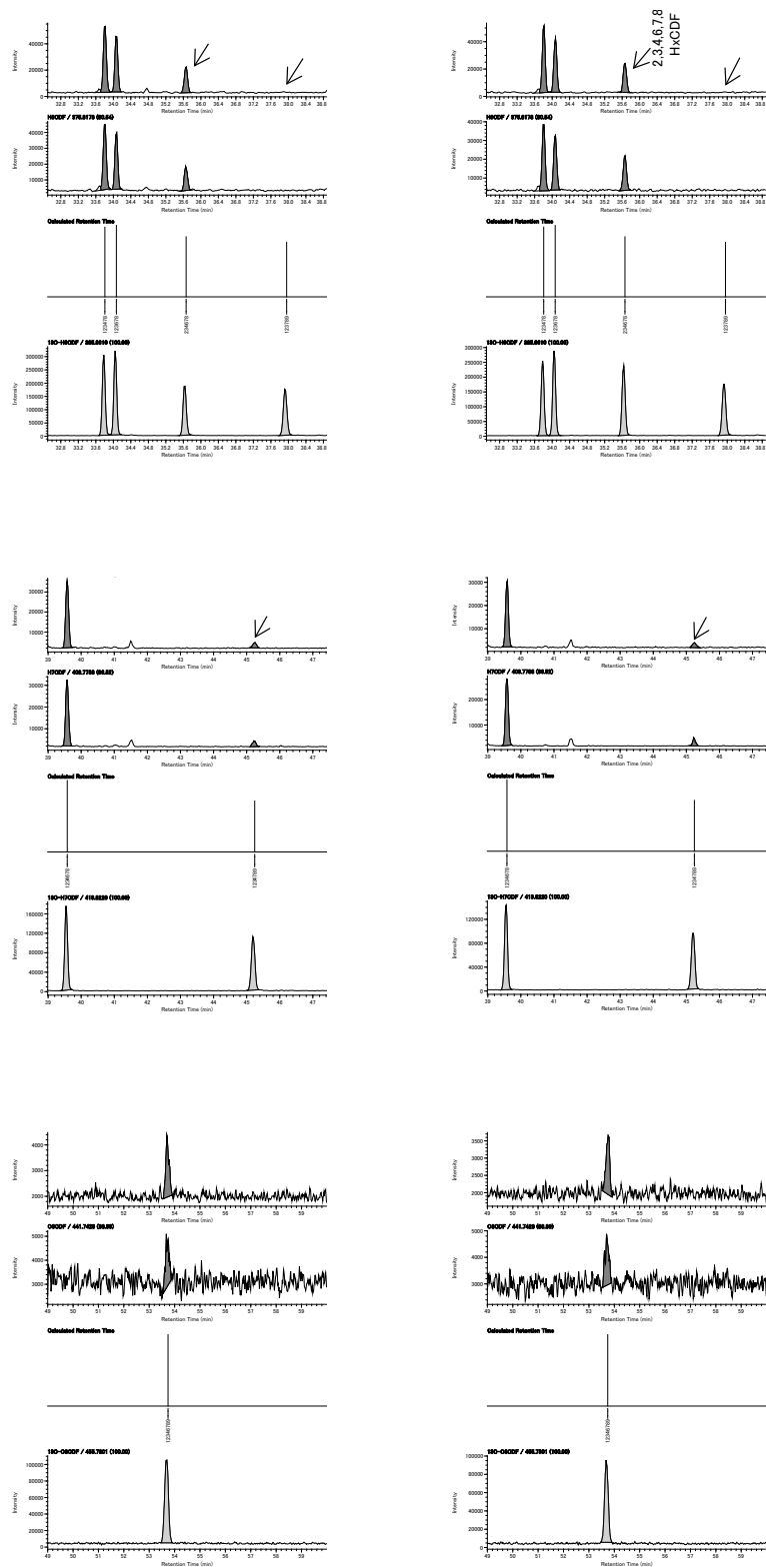


図 3 牛肉の SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

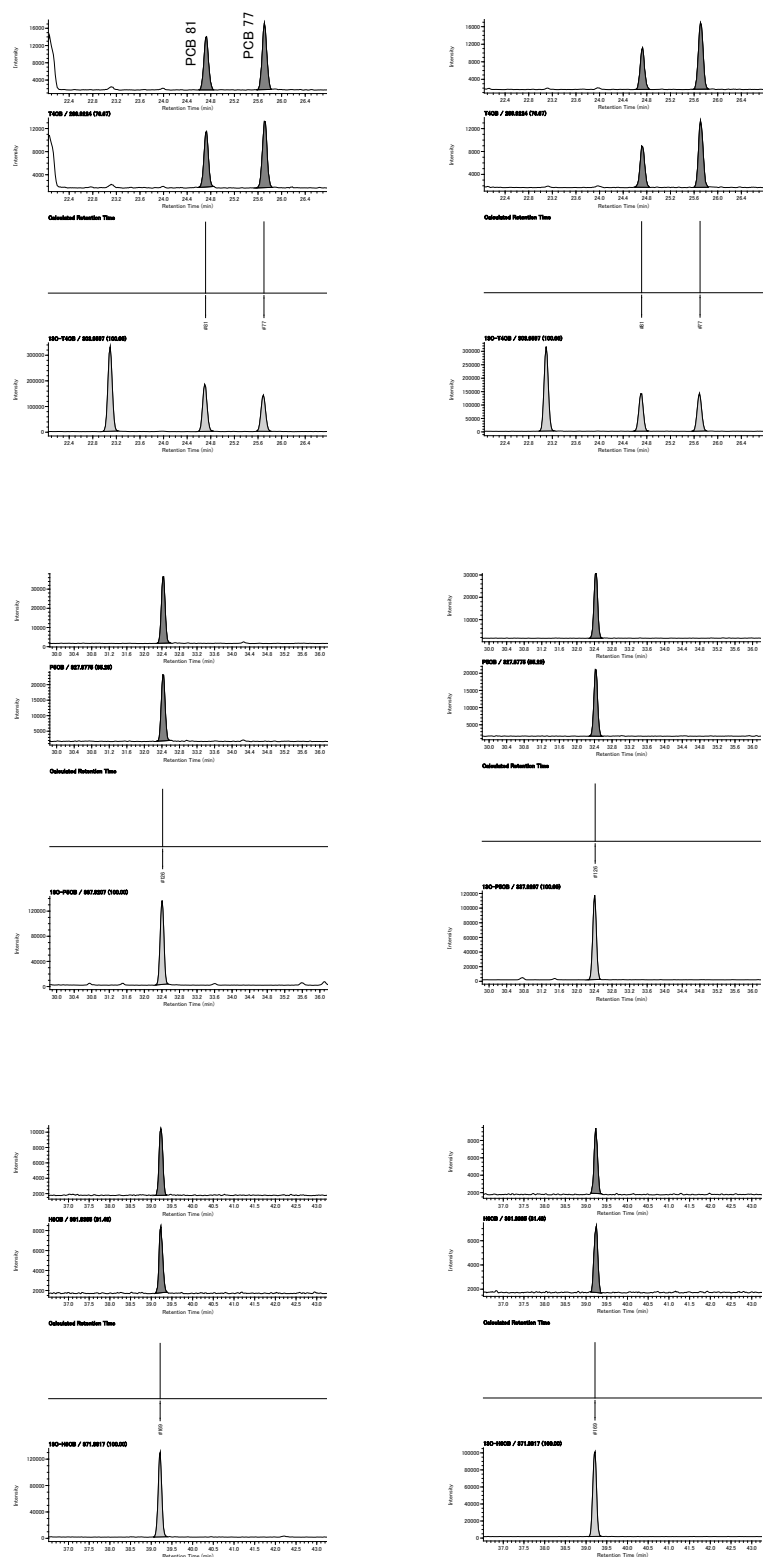


図 3 牛肉の SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

自動前処理装

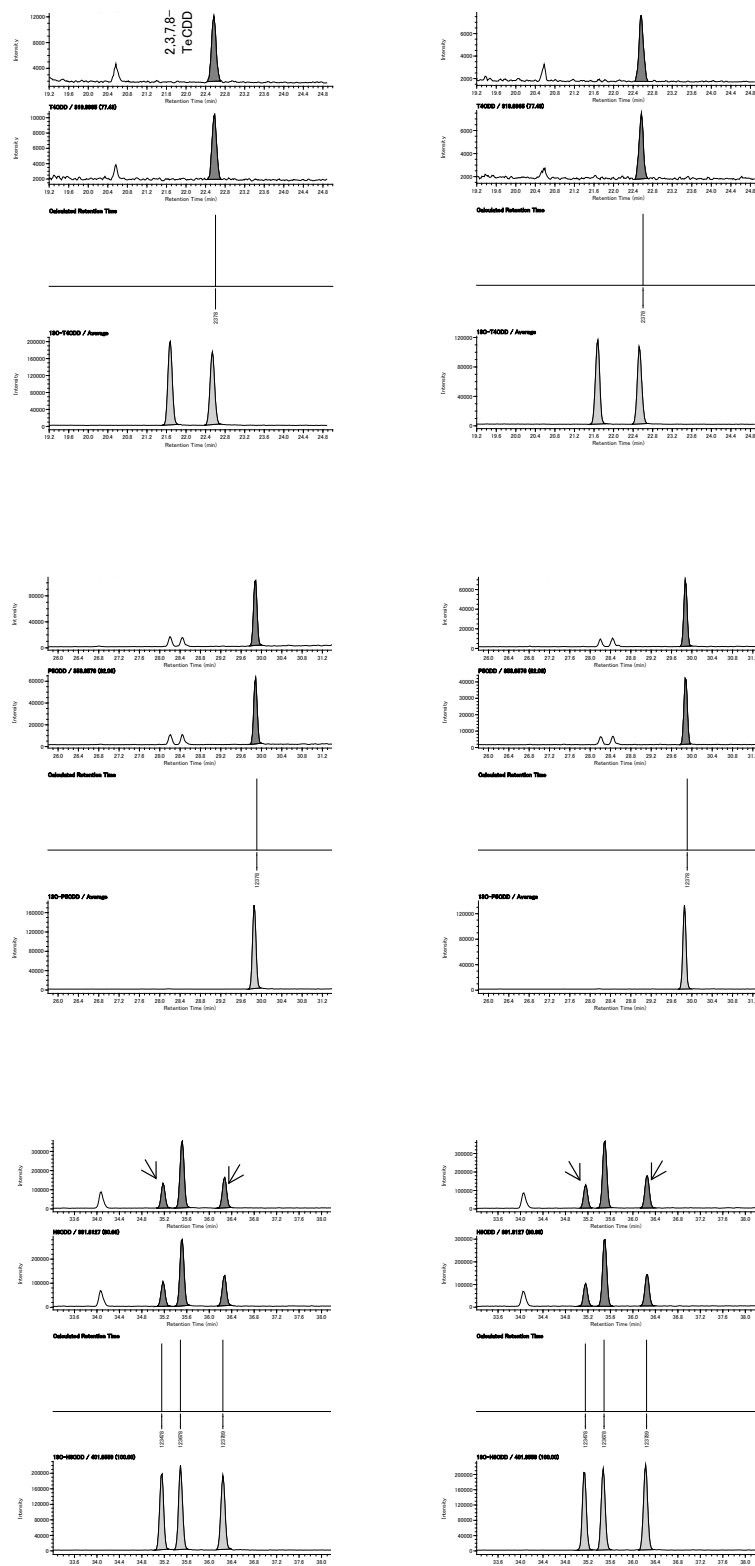


図 4 鶏卵の SIM クロマトグラムの一例

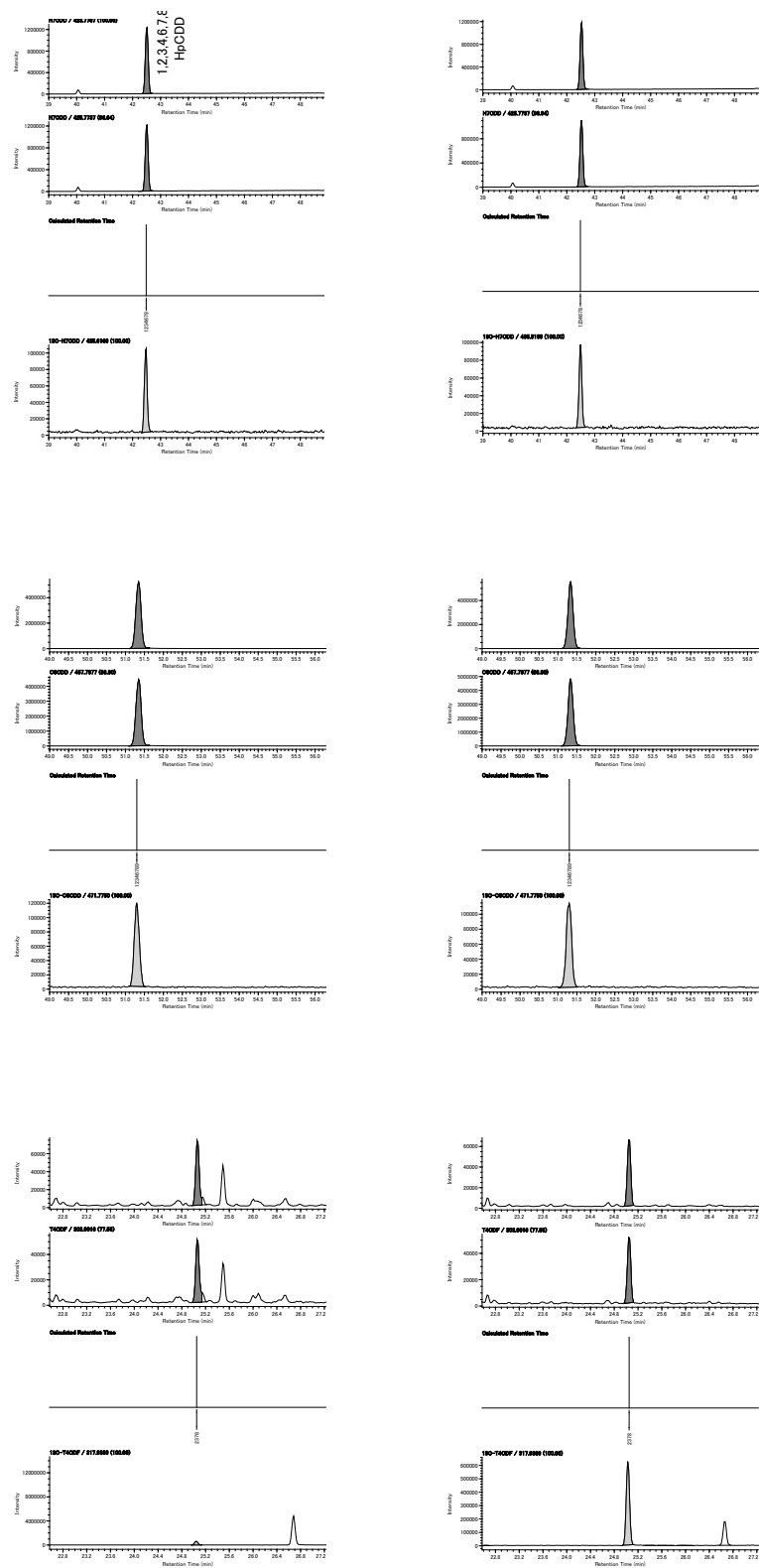
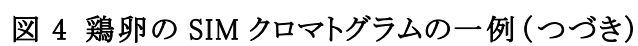


図 4 鶏卵の SIM クロマトグラムの一例 (つづき)



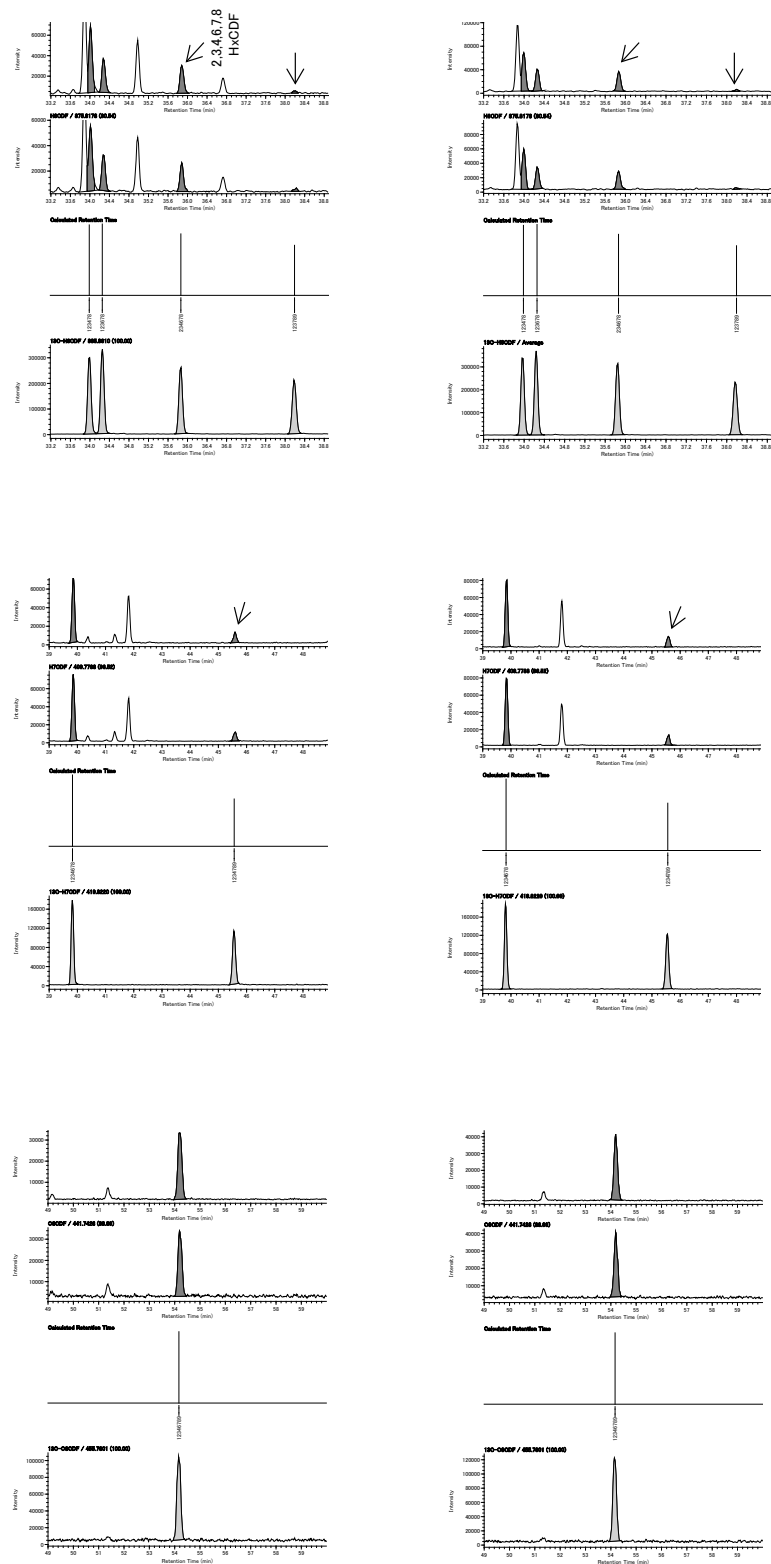


図 4 鶏卵の SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

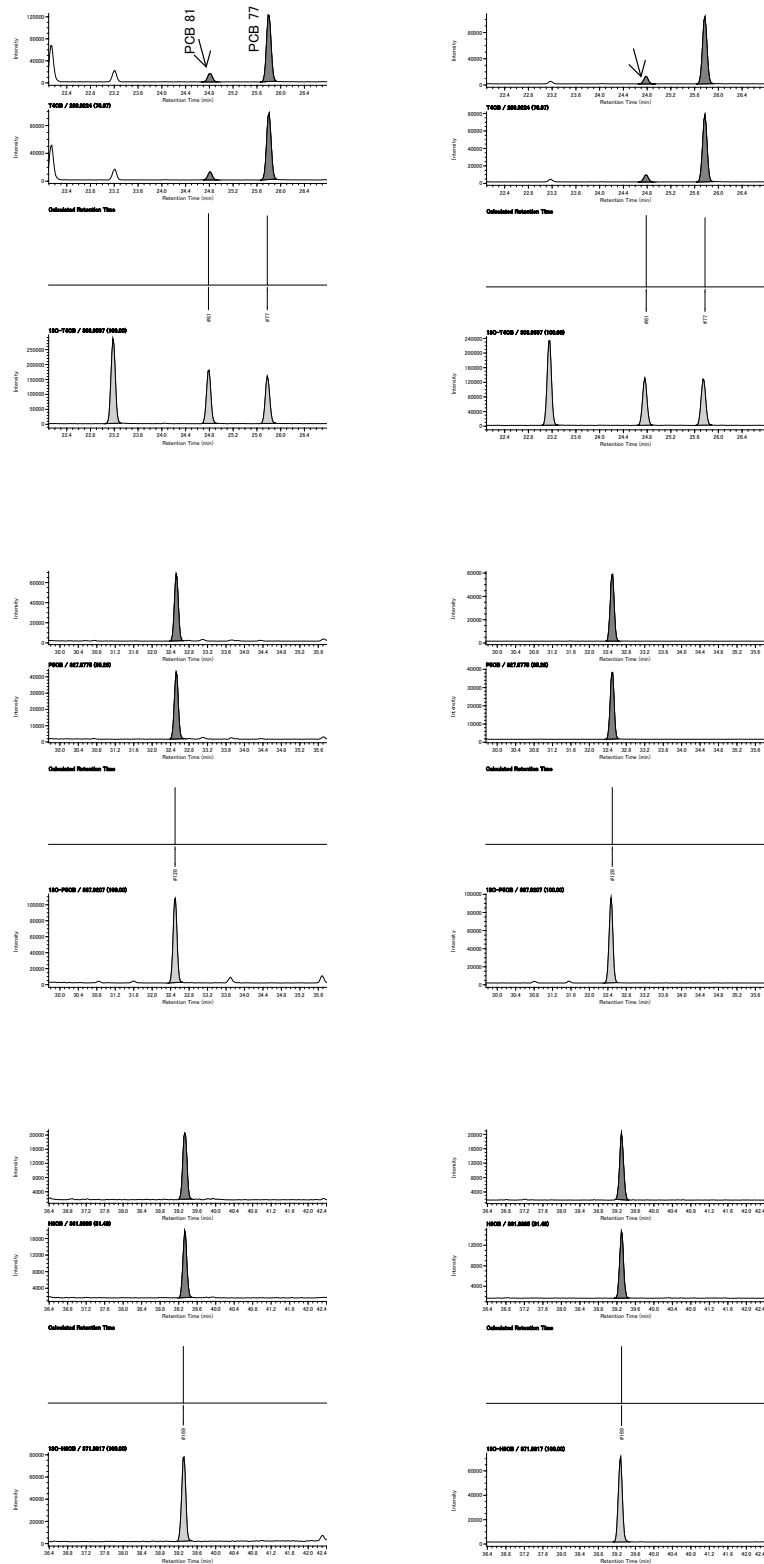


図 4 鶏卵の SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

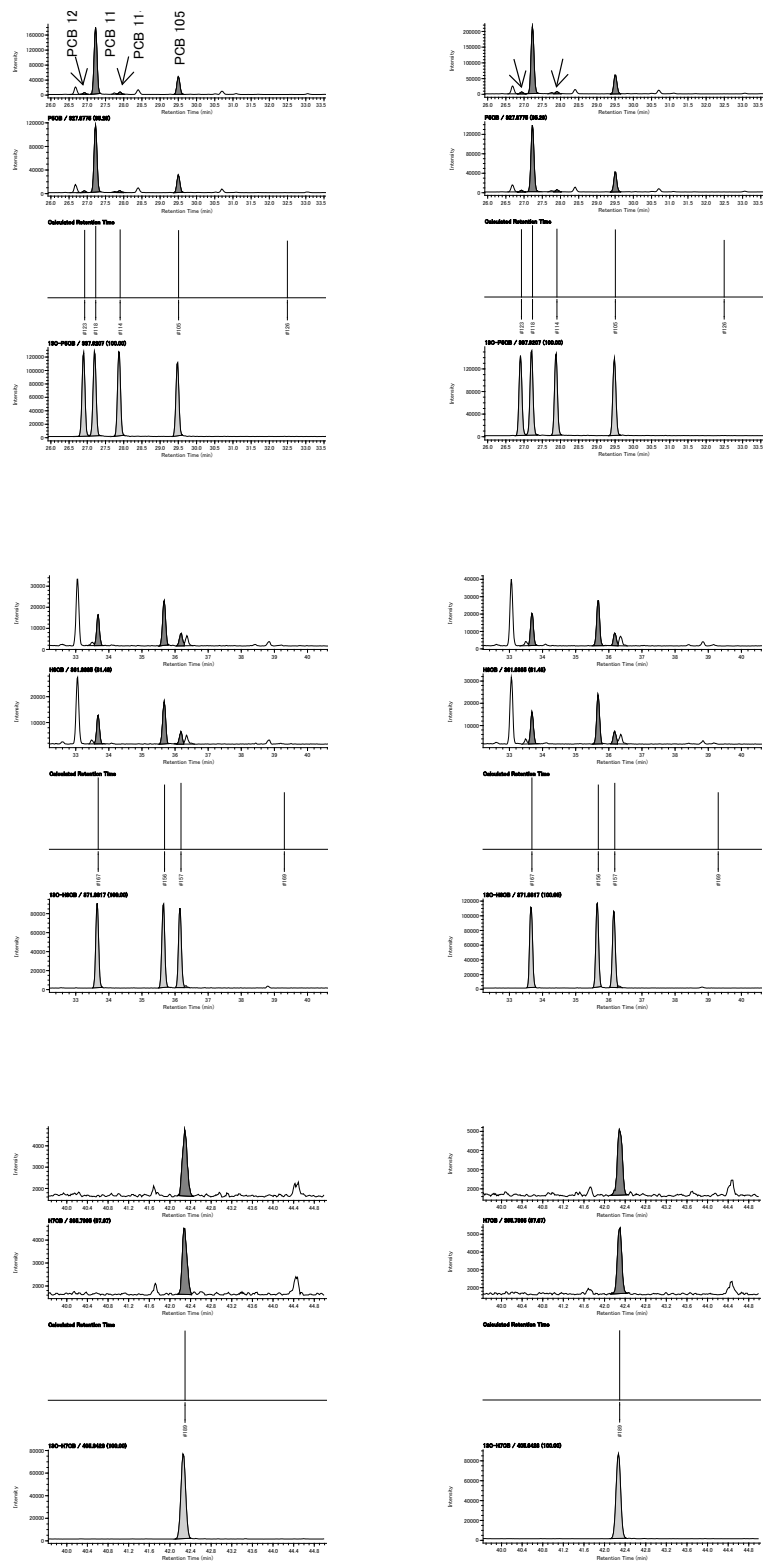


図 4 鶏卵の SIM クロマトグラムの一例 (つづき)

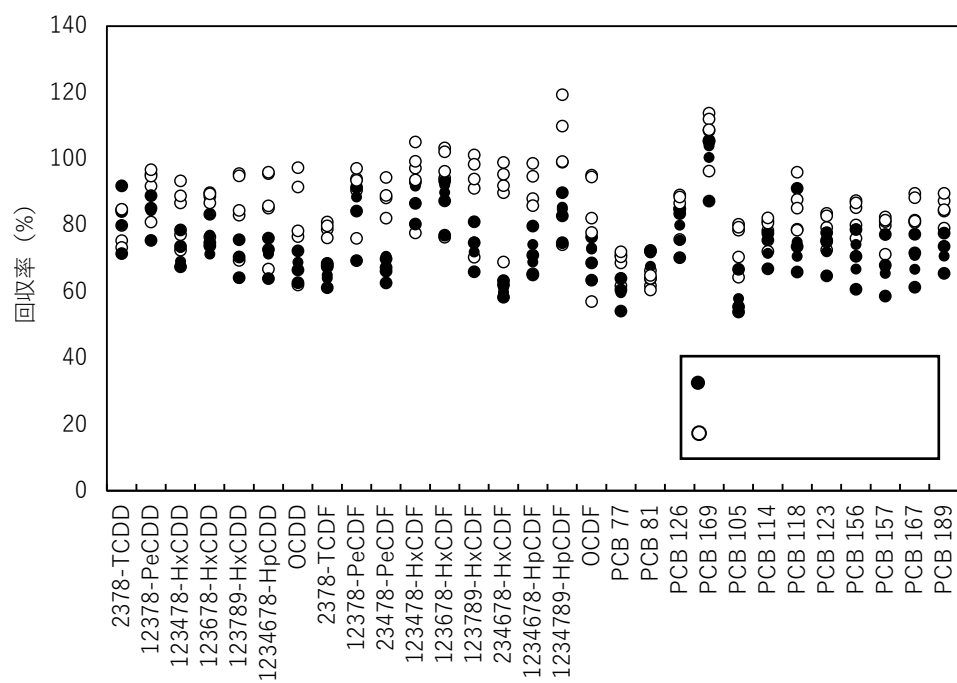


図 5 牛肉及び鶏卵(計 5 試料)分析時のクリーンアップスパイク回収率

従米法

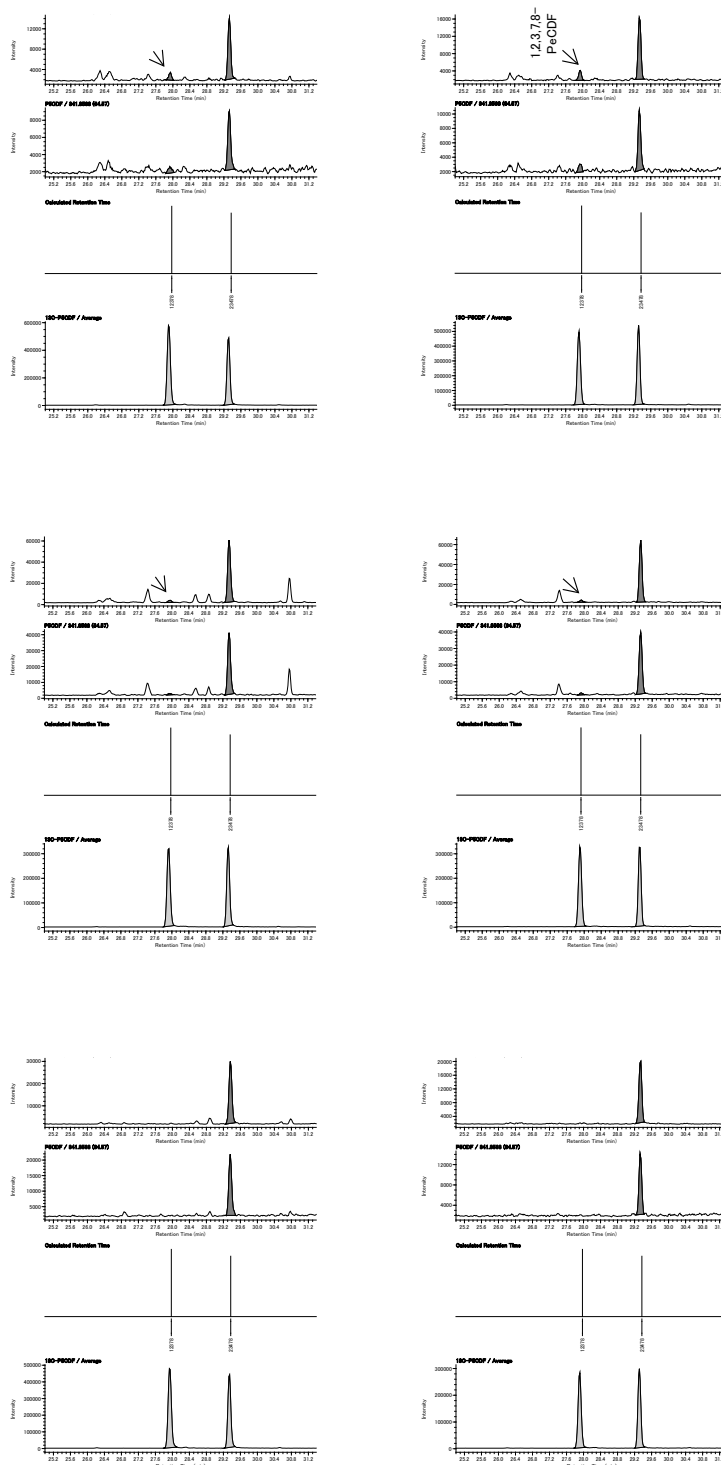


図 6 牛肉及び鶏卵 (計 5 試料) 分析時の SIM クロマトグラム (PeCDFs (DB-5ms))

従来法

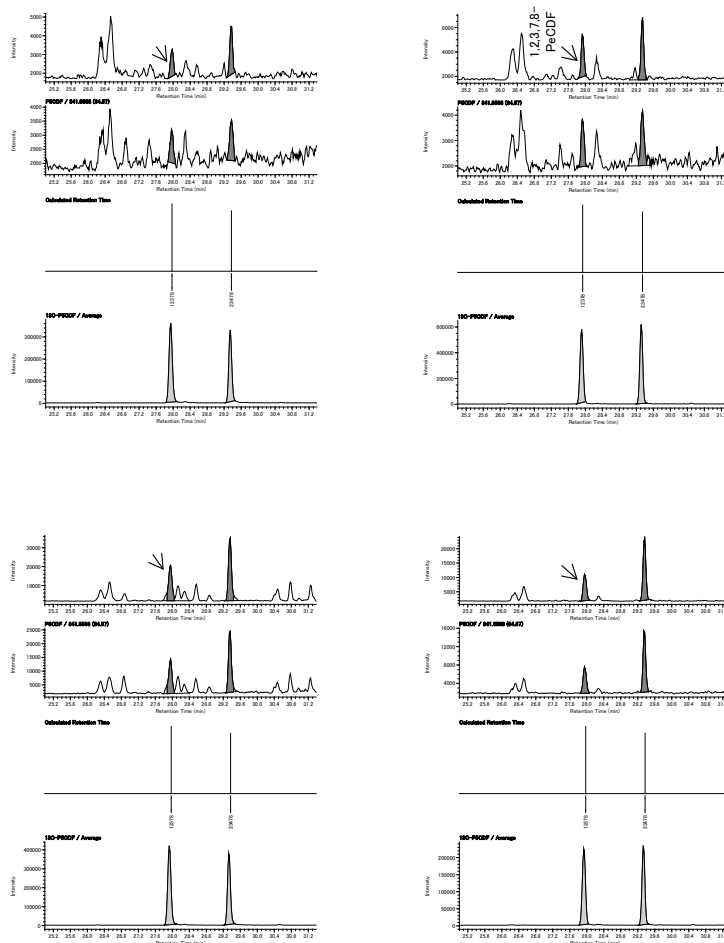


図 6 牛肉及び鶏卵(計 5 試料)分析時の SIM クロマトグラム(PeCDFs (DB-5ms))

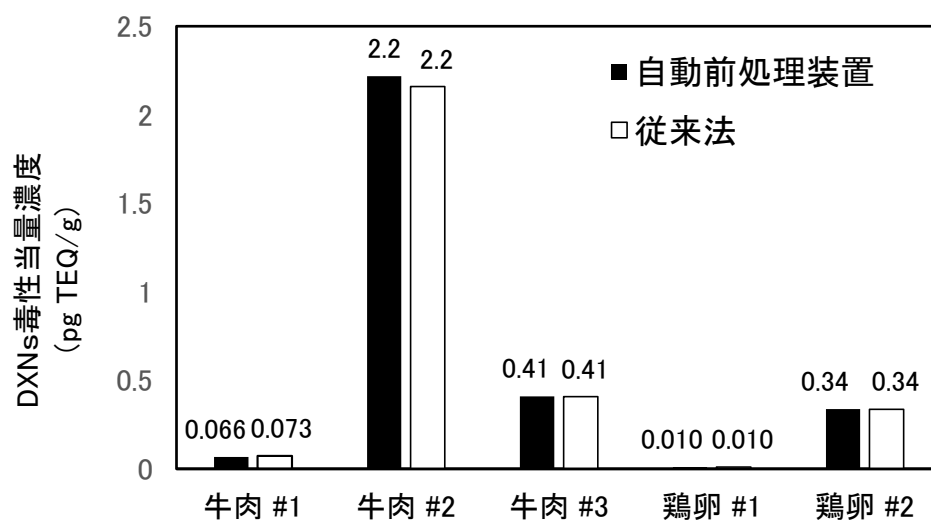


図 7 牛肉及び鶏卵(計 5 試料)における毒性当量濃度の比較