

## 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

令和元年度～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**

本研究では、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。令和元年度から令和3年度の全国平均摂取量は0.40～0.46 pg TEQ/kg bw/dayと推定された。日本のダイオキシン類の耐容一日摂取量(TDI)に占める割合は10～11%であった。特に10群からの摂取量が大きく、全体の9割程度を占めた。ダイオキシン類摂取量はここ20年間で緩やかな減少傾向を示しており、ダイオキシン類摂取量が最も低かった令和2年の全国平均値は、平成10年度の全国平均値の10%程度であった。

**A. 研究目的**

人が暴露する塩素化ダイオキシン類(以下、ダイオキシン類)の殆どは食品からの摂取による。ダイオキシン類による健康影響のリスク管理のためには、食品から人がどの程度のダイオキシン類を摂取しているか把握することが重要である。推定したダイオキシン類摂取量は耐容一日摂取量(TDI)等と比較してリスク評価を行い、推定した摂取量がTDIに近ければ健康への影響を考慮すべきと評価される。また、ダイオキシン類摂取量を継続して調査する事で、規制等の行政施策の必要性や、さらには施策の効果の検証に活用が期待できる。我々は国民平均のダイオキシン類摂取量の経年変化を把握するため、トータ

ルダイエツト(TD)試料を用いたダイオキシン類摂取量の調査を平成9年から実施してきた。引き続き国民平均のダイオキシン類摂取量を推定し、その動向を把握するため令和元年度から令和3年度も日本人の平均的な食品摂取に従ったTD試料を分析し、ダイオキシン類摂取量を推定した。

**B. 研究方法**

**1. 試料**

国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するためのTD試料は、全国7地区の8機関で調製した。厚生労働省が実施した平成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
<b>PCDDs</b>	(pg/g)	(pg/g)	(pg/L)
2,3,7,8-TCDD	0.01	0.05	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.01	0.05	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.05	0.2	0.5
<b>PCDFs</b>			
2,3,7,8-TCDF	0.01	0.05	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.01	0.05	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.02	0.1	0.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.02	0.1	0.2
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.05	0.2	0.5
<b>Co-PCBs</b>			
3,3',4,4'-TCB(#77)	0.1	0.5	1
3,4,4',5-TCB(#81)	0.1	0.5	1
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.1	0.5	1
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.1	0.5	1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1	5	10
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	1	5	10
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	1	5	10
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	1	5	10
2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	1	5	10
2,3,3',4,4',5',5'-HxCB(#157)	1	5	10
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	1	5	10
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	1	5	10

### 3. 分析方法

ダイオキシン類の分析法は、「食品中のダイオキシン類測定方法ガイドライン」(厚生労働省、平成 20 年 2 月)に従った。

### 4. ダイオキシン類摂取量の推定

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。過去の報告書で示したとおり、10 群と 11 群以外では異性体の検出率は極めて低くなる。このようなことから、ND=LOD/2 により推定したダイオキシン類摂取量の信頼性は低く、摂取量を著しく過大評価する可能性が高いため、ND=0 として摂取量を推定した結果のみを示した。

### C. 研究結果及び考察

国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するため、全国 7 地区の 8 機関でトータルダイエツト試料を調製し、ダイオキシン類を分析した。令和元年度、令和 2 年度、及び令和 3 年度のダイオキシン類一日摂取量の平均値はそれぞれ 0.46、0.40、及び 0.44 pg TEQ/kg bw/day と推定された。日本における耐容一日摂取量(TDI)である 4 pg TEQ/kg bw/day の 10~11%に相当した。また調査した 3 年間で最大となった摂取量は、1.19 pgTEQ/kg bw/day(令和 3 年度の最大値)であり、TDI の約 30%であった。ダイオキシン類摂取量に占める Co-PCBs の割合は 64~69%であり、3 年間を通してほぼ一定であった。ダイオキシン類摂取量に占める割合が高い食品群は、10 群(魚介類)と 11 群(肉類・卵類)であり、これら 2 つの

群で全体のほとんどを占めた。特に 10 群からの摂取量は大きく、全体の 9 割程度を占めていた。過去のトータルダイエツト調査でも同様の結果が得られている。

ダイオキシン類摂取量の平均値は、平成 10 年度以降、若干の増減はあるものの緩やかな減少傾向を示していた。令和 2 年度の平均値は 0.40 pg TEQ/kg bw/day であり、平成 10 年度以降の調査結果の中で最も低い値であった。また、調査開始時の平成 10 年度の摂取量は 1.75 pg TEQ/kg bw/day であり、この値と比較すると令和 2 年度の平均値は 10%程度であった。ダイオキシン類摂取量の減少には、平成 18 年度までは 10 群と 11 群からの摂取量の減少が寄与していたが、平成 18 年度以降は、主として 10 群からの摂取量の減少が寄与していた。

ダイオキシン類摂取量は TD 試料中のダイオキシン類濃度と各食品群の食品摂取量を乗じて求められる。ダイオキシン類摂取量が減少した要因について考察するため、ダイオキシン類摂取量に占める割合が大きい 10 群及び 11 群の試料中のダイオキシン類濃度の経年変化を調べた。10 群及び 11 群のダイオキシン類濃度の平均値は、ダイオキシン類摂取量とよく似た減少傾向を示していた。日本では Co-PCBs を含む PCB 製品の使用が 1972 年に禁止されている。また、PCDD/PCDFs を不純物として含むことが知られている農薬(クロロニトロフェン及びペンタクロロフェノール)の農薬登録が 1970 年代に失効している。さらには、平成 11 年に制定されたダイオキシン類対策特別措置法により、焼却施設等からのダイオキシン類の排出が大幅に抑制されている。10 群及び 11 群のダイオキシン類濃度の低下についてはこれらの行政施策の効果が窺われた。また、各年の調査で用いた 10 群と 11 群の食品摂取量の経年変化をみると、11 群の食品摂取量は調査開始時の平成 10 年度からほぼ横ばいで推移しているが、10 群の食品摂取量は近年ゆるやかな減少を示しており、令和 3 年度の 10 群の食品摂取量は平成 10 年度と比較して

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。

本研究の調査結果と、過去 10 年間に主な諸外国で実施されたダイオキシン類摂取量調査の結果を比較した。ダイオキシン類摂取量の推定には、分析法の LOD、LOD の取り扱い、また対象とした年齢層などの違いが影響するため、各国のダイオキシン類摂取量を単純に比較することは難しい。これらの点に留意する必要があるが、日本のダイオキシン類摂取量(令和元年度～令和 3 年度)は諸外国で報告されているダイオキシン類摂取量の範囲内であり、特に高いことはなかった。

#### D. 結論

全国 7 地区 8 機関で調製した TD 試料によるダイオキシン類の摂取量調査を実施した結果、令和元年度から令和 3 年度の国民平均の一日摂取量は 0.40～0.46 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唆されている。しかし、依然として TDI の 10～11%を占めており、この値は有機塩素系農薬等のその他の多くの有害化学物質と比較すると高い値である。今後もダイオキシン摂取量調査を継続し、ダイオキシン類摂取量の動向を注意深く観察していく必要がある。

#### E. 研究業績

##### 1. 論文発表

- 1) 堤 智昭:高分解能 GC/MS による食品中のダイオキシン類分析と摂取量推定(総説). 食品・食品添加物研究誌, 2019:224:144-152.
- 2) Tsutsumi T, Adachi R, Matsuda R, Watanabe T, Teshima R, Akiyama H: Concentrations of Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons in Smoked Foods in Japan. J. Food Prot., 2020:83:692-701.

##### 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)

## 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

令和元年度～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%、 $\geq$ 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

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・任意のパーセントイル値の推定等の利点がある。これは、トータルダイエツ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

**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

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。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。

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推定した。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;  $e^{\sigma}$  :  $3.3 \pm 0.6$ 、 $\alpha$ : (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かった。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した。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。

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 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。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

令和元年度～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**

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)であることが判明していたことから、これらの食品群を分析対象とした。令和元年度から令和3年度の総PCBsの全国平均摂取量は6.4～8.4 ng/kg bw/dayと推定された。これらの値は日本の暫定の耐容一日摂取量(TDI)の0.2%以下であった。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32～42%となった。さらに、リスク評価の為の情報不足している非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の摂取量についても推定した。NDL-PCBsの全国平均摂取量は5.9～7.8 ng/kg bw/day、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6異性体の全国平均摂取量は2.0～2.5 ng/kg bw/dayと推定された。

また、令和元年度に作製した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。

**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」の中で、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)のTDIが暫定値として示されている。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、国民平均の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摂取量を推定し、その動向を把握するため、令和元年度から令和

3年度においても、日本人の平均的な食品摂取に従ったTD試料を分析し、PCBsの一日摂取量を推定した。

またPCBsはその毒性学的性質からダイオキシン様PCBs(Co-PCBsとも呼ばれる)と非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の二つに分類される。そのため、欧州では、Co-PCBsとNDL-PCBsに分けてリスク管理を行っている。Co-PCBsの12異性体については

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。本研究ではリスク評価に資する情報を提供するため、NDL-PCBs の摂取量についても推定した。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。

過去の研究から PCBs 摂取量に占める割合の高い食品群は、10 群(魚介類)と 11 群(肉類、卵類)であることが判明しているため、これら二つの食品群については毎年度(令和元年度～令和 3 年度)、分析対象とした。さらに、令和元年度に作製した TD 試料については、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. 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 $-20^{\circ}\text{C}$ 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、海藻類
- 9 群: 酒類、嗜好飲料
- 10 群: 魚介類
- 11 群: 肉類、卵類
- 12 群: 乳、乳製品
- 13 群: 調味料

## 2. 分析方法

### 2-1. 試験溶液の調製

#### 2-1-1. 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  $\mu\text{L}$  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  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

#### 2-1-2. 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  $\mu$ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2% 塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液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 2-1-1. 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  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

#### 2-1-3. 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  $\mu$ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2% 塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液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 2-1-1. 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  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

## 2-2. 測定条件

高分解能 GC/MS による測定は、以下の条件で行った。

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

注入方式：スプリットレス

注入口温度：280°C

注入量：2.0 µL

昇温条件：100°C (1 分保持)-20°C/分-180°C-2  
°C/分-260°C-5°C/分- 300°C (22 分保持)

キャリアーガス：ヘリウム（流速：1.0 mL/  
分）

MS 導入部温度：300°C

イオン源温度：300°C

イオン化法：EI ポジティブ

イオン化電圧：38 eV

イオン化電流：600 µA

加速電圧：～10.0 kV

分解能：10,000 以上

測定モード：SIM モード

## 3. 分析対象項目及び検出下限値

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。

各 PCBs 異性体の LOD は 0.01～4.1 pg/g で  
あった。

## 4. PCBs 摂取量の推定

TD 試料における分析対象物の濃度に、各食  
品群の食品摂取量を乗じて PCBs 摂取量を推定  
した。TD 試料において LOD 未満の異性体濃度  
はゼロ (ND=0) として計算した。高分解能  
GC/MS による PCBs 分析を実施することで、  
LOD を十分に低く設定できているため、仮に  
LOD 未満の濃度で極微量に含まれる PCBs 異  
性体が存在していても、推定される摂取量に与  
える影響はごく僅かであった。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 継続的な PCBs 摂取量の推定

国民平均の PCBs 摂取量を継続して推定する  
ため、全国 10 地域で TD 試料を調製し、PCBs  
を分析した。TD 試料は 10 群及び 11 群を分析  
対象とし、PCBs 摂取量を推定した。令和元年度、  
令和 2 年度、及び令和 3 年度の PCBs 摂取量の  
平均値は、それぞれ 8.4、6.4、及び 6.7 ng/kg  
bw/day と推定された。10 群からの摂取量が合計  
値の 93～95% を占めていた。日本では PCBs に  
暫定 TDI (5 µg/kg bw/day) が示されている。これ  
らの摂取量は暫定 TDI の僅か 0.2% 以下であった。  
一見すると総 PCBs の摂取量は暫定 TDI と比較  
して十分に小さいと考えられるが、暫定 TDI は  
1972 年に示されたものであり、その導出の根拠  
となった長期毒性研究は非常に古い時代のも  
のである。より新しい毒性の知見を踏まえた TDI と  
比較することも必要と考えられる。2003 年に  
WHO で PCBs に関する国際簡潔評価文書  
No.55 (CICAD: Concise International Chemical  
Assessment Document) が作成された。この中で  
PCBs の混合物について TDI として 0.02 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 32～42% に相  
当した。この値はカドミウムなどの有害元素の摂  
取量の TDI に対する割合に近い。ただし、本評  
価文書の TDI の導出の根拠になった毒性研究  
では、人の健康への重要性が明確になっていな  
い免疫毒性学的影響が毒性の指標となっている。

また、PCBsに感受性の高いアカゲザルを使用していることもあり、過度の安全を見込んだTDIとなっている可能性に注意が必要である。また、令和元年度、令和2年度、及び令和3年度のNDL-PCBsの全国平均摂取量は、それぞれ7.8、5.9、及び6.1 ng/kg bw/day、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6異性体の全国平均摂取量は、それぞれ2.5、2.0、及び2.3 ng/kg bw/dayと推定された。

1977年以降の総PCBs摂取量の平均値の経年変化を見ると、総PCBs摂取量は1990年頃までは急激に減少しているが、それ以降の減少傾向は鈍化している。行政指導により1972年にPCBs製品の製造・使用が中止となり、1973年にはPCBsは化審法により特定化学物質(現在の第一種特定化学物質)に指定された。1990年頃までの急激な摂取量の低下はこれらの行政施策の効果が反映されているものと考えられる。今回の3年間の調査で総PCBs摂取量(全国平均値)が最も低かったのは令和2年度であった。この値は、調査開始時と比較すると、1/8程度であった。

本研究の調査結果と、主な諸外国で実施されたPCBs摂取量調査の結果を比較した。日本の総PCBs摂取量(令和元年度～令和3年度)は、主な諸外国で報告されているPCBs摂取量の範囲内であり、特に高いことはなかった。また、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6PCBsの摂取量については、日本の6PCBs摂取量(令和元年度～令和3年度)は諸外国で報告されている6PCBs摂取量よりも低い値であった。

## 2. 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

令和元年度に作製した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。10群と11群からのPCBs摂取量については全国平均値を用いた。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摂取量を用いた。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、令和元年度から令和3年度の国民平均の一日摂取量は6.4～8.4 ng/kg bw/dayと推定された。これらの値は日本の暫定TDIの僅か0.2%以下であった。また、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32%～42%に相当した。その他、令和元年度から令和3年度のNDL-PCBsの平均摂取量は5.9～7.8 ng/kg bw/day、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6異性体の平均摂取量は2.0～2.5 ng/kg bw/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. 研究業績

1. 論文発表  
なし

2. 学会発表

- 1) Tsutsumi T, Imamura M, Takatsuki S, Maeda T, Akiyama H: Dietary intake of PCBs by the Japanese population in a total

diet study during 2016-2018. 39th  
International Symposium on Halogenated  
Persistent Organic Pollutants (2019.8)

- 2) 堤 智昭, 高附 巧, 今村正隆, 前田朋美,  
穉山浩:マーケットバスケット方式によるポリ  
塩化ビフェニルの摂取量調査  
(2016-2018), 日本食品化学学会 第26回  
総会・学術大会 (2020.8).



## 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

令和元年度～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**

本研究では、1)魚介類を含む一食分試料(弁当類)からのポリ塩化ビフェニル(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)魚介類を含む一食分試料からのPCBs摂取量を調査するため、①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(各5試料、計25試料)、並びに②生食用魚介類を含む寿司・海鮮丼類(計25試料)を対象に調査した。弁当の内容物を、魚介類部分とその他の部分(主に米飯等)に分け、各々を均一化して分析試料とした。①については、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の弁当一食あたりの総PCBs摂取量は、平均値が931 ng/食、中央値が343 ng/食、範囲が37～9,320 ng/食であった。全ての弁当試料において魚介類部分に由来する総PCBs摂取量が多く、弁当全体に占める割合は85～99%であった。一食あたりの総PCBs摂取量の最大値は、日本の暫定TDIの3.7%であった。参考としてWHOのTDIと比較すると、6試料の総PCBs摂取量がWHO TDIを超過していた。NDL-PCBs摂取量は、総PCBs摂取量の9割以上を占めていた。

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。

**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ット(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、魚介類を主食材とした市販の弁当からの PCBs 摂取量を調査した。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、魚介類を主菜とする弁当)(各5試料、計25試料)、並びに生食用魚介類を含む寿司・海鮮丼類(計25試料)を対象に調査した。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。これらの健康食品からの PCBs 摂取量についても併せて調査した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

2019年9月～2020年9月にかけて国内のスーパーマーケット及び商業施設でウナギ、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)(各5試料、計25試料)、並びに生食用魚介類を含む寿司・海鮮丼類(計25試料)を購入した。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(主として米飯等)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。魚介類を使った食品の均一化では、あらかじめ骨などを除去して可食部のみを対象とした。

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(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。

### 2. 分析機器

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

### 3. 分析方法

#### 3-1. 試験溶液の調製

##### 1) 魚介類を主菜とする弁当(魚介類部分)

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

## 2) 寿司・海鮮丼類(魚介類部分)

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

## 3) 魚介類を主菜とする弁当、及び寿司・海鮮丼類(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  $\mu$ 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 のヘキサンの溶解した。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、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 のヘキサンの溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL

で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

#### 4) 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  $\mu$ 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。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。溶出液の溶媒を留去し、ヘキサン 15 mL に溶解後、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。この溶液を、前述したように、多層シリカゲルカラムで精製後、溶媒を留去し、シリンジスパイク 100  $\mu$ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

#### 3-2. 高分解能 GC/MS 測定条件

高分解能 GC/MS による測定は、以下の条件で行った。

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

注入方式：スプリットレス

注入口温度：280°C

注入量：2.0  $\mu$ L

昇温条件：100°C (1 分保持)-20°C/分-180°C-2  
°C/分-260°C-5°C/分- 300°C (22 分保持)

キャリアーガス：ヘリウム (流速：1.0 mL/  
分)

MS 導入部温度：300°C

イオン源温度：300°C

イオン化法：EI ポジティブ

イオン化電圧：38 eV

イオン化電流：600  $\mu$ A

加速電圧：~10.0 kV

分解能：10,000 以上

測定モード：SIM モード

#### 3.3 PCBs 摂取量の算出

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。試料中の濃度が検出下限値未満の異性体はゼロとして計算した。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。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 魚介類を主菜とする弁当からの PCBs 摂取量

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。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) ( $5 \mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ ) が示されている。弁当全体の内、総 PCBs 摂取量が最も高かったサバ弁当でも暫定 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) が作成された。この中で PCBs の混合物について TDI として  $0.02 \mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$  が提案されている。この 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 の摂取量についても弁当全体からの摂取量を算出した。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。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. 寿司・海鮮丼類からの PCBs 摂取量

寿司・海鮮丼類 (計 25 試料) の弁当全体からの一食あたりの総 PCBs 摂取量は、平均値が 931 ng/食、中央値が 343 ng/食、範囲が 37~9,320 ng/食であった。各弁当試料とも魚介類部分からの総 PCBs 摂取量が多く、弁当全体に占める割合は 85~95%であった。

体重 50 kg と仮定した場合、総 PCBs 摂取量の平均値は暫定 TDI の 0.4%、中央値は暫定 TDI の 0.1%、最大値は暫定 TDI の 3.7%であっ

た。日本の暫定 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出来る。一方、参考としてより厳しい WHO の TDI と比較すると、総 PCBs 摂取量の平均値は WHO TDI の 93%、中央値は WHO TDI の 34% であった。個々の弁当についてみた場合は、6 試料の一食当たりの総 PCBs 摂取量が WHO TDI を超過していた。最も総 PCBs 摂取量が高かった試料は WHO TDI の約 9 倍であった。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。

また、弁当全体からの一食あたりの NDL-PCBs 摂取量は、平均値が 861 ng/食、中央値が 317 ng/食、範囲が 35~8,592 ng/食であった。弁当全体からの NDL-PCBs 摂取量の総 PCBs 摂取量に対する割合は、調査した 25 試料で 91~97% であった。NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の殆どを占めていた。

### 3. 健康食品からの PCBs 摂取量

今回調査した魚油を原料とする健康食品(計 37 試料)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。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。また、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。総 PCBs の一日摂取量が最も高かった試料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。令和 3 年度のトータルダイエット調査によると、一般的な食事からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は、6.7 ng/kg bw/day と推定されている。全国平均値と健康食品からの総 PCBs 摂取量の最大値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。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

魚介類を主菜とする弁当全体からの一食当たりの総 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。寿司・海鮮丼類の弁当全体からの一食当たりの総 PCBs 摂取量は、平均値が 931 ng/食、中央値が 343 ng/食、範囲が 37~9,320 ng/食であった。最大となった総 PCBs 摂取量でも、日本の暫定 TDI の僅か 3.7% であった。一方、参考としてより厳しい WHO TDI と比較すると、調査した全試料の内、8 試料からの一食当たりの総 PCBs

摂取量が WHO TDI を超過していた。

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. 研究業績

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

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

(1-5) 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

令和元年度～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**

本研究では、1)魚介類を含む一食分試料(弁当類)からのハロゲン系難燃剤の摂取量調査、2)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、を実施した。

1)魚介類を含む一食分試料からのハロゲン系難燃剤の摂取量を調査するため、①魚介類を主菜とした弁当類(ウナギ、サケ、サバ、サンマ、自身フライを各々主菜とするもの)を各5種類、②生食用魚介を含む海鮮丼や寿司類を25種類、を購入した。①の弁当類について、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と比較したところ、HBCDsの摂取量は最大0.003%、デクロラン類の摂取量は最大0.07%、PBDEsの摂取量は最大5.3%であった。②の寿司・海鮮丼類について、HBCDsの一食当たりの摂取量は、平均値が34 ng/食、中央値が22 ng/食、範囲が2～190 ng/食、デクロラン類の一食当たりの摂取量は、平均値が8 ng/食、中央値が6 ng/食、範囲が1～35 ng/食、PBDEsの一食当たりの摂取量は、平均値が39 ng/食、中央値が23 ng/食、範囲が2～288 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と比較したところ、HBCDsの摂取量は最大0.008%、デクロラン類の摂取量は最大0.35%、PBDEsの摂取量は最大11.5%であった。

2)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を調査するため、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)を購入して摂取量を調査した。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。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。一日当たりの摂取量を各々の有害性評価値と比較したところ、HBCDsの摂取量は最大0.0001%、デクロラン類の摂取量は最大0.03%、PBDEsの摂取量は最大0.2%であった。

## A. 研究目的

ハロゲン系難燃剤は低コスト、堅牢性及び難燃効果の高さから、プラスチック製品の難燃剤として幅広く使用されている。一方、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。

臭素系難燃剤のポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)やヘキサブロモシクロドデカン(HBCDs)、また、塩素系難燃剤の Mirex (Dechlorane) は、環境中での残留性、生物濃縮性、ヒトを含む生物への毒性、長距離移動性が懸念されている。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)、国際的には「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs 条約)により規制されている。

これまでの調査結果から、ハロゲン系難燃剤は魚介類からの摂取量が比較的多いことが明らかとなっているが、トータルダイエツト(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。そこで本研究では、魚介類を含む一食分試料からのハロゲン系難燃剤の摂取量調査を行った。HBCDsは $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ の3種類、デクロラン類は Dechlorane 602、Dechlorane 603、Dechlorane 604、Dechlorane Plus (DP) (*syn*-、*anti*-)、Chlordene Plus (CP) 及び Dechlorane の7種類、PBDEsは3~10臭素化体の35種類を調査対象とした。調査対象とした一食分試料は、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、魚介類を主菜とする弁当)(各5試料、計25試料)、並びに生食用魚介類を含む寿司・海鮮丼類(計25試料)を対象に調査した。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、ハロゲン系難燃の脂溶性で生物濃縮性が高いことから、これらの摂取量が高くなることが懸念された。これらの健康食品からのハロゲン系

難燃剤の摂取量についても併せて調査した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

2019年9~2020年9月にかけて国内のスーパーマーケット及び商業施設でウナギ、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)(各5試料)、並びに生食用魚介類を含む寿司・海鮮丼類(計25試料)を購入した。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(主として米飯等)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。魚介類を使った食品の均一化では、あらかじめ骨などを除去して可食部のみを対象とした。

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(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。

なお、一食分試料や健康食品は、本分担研究報告書(4.魚介類を含む一食分試料及び魚油を原料とする健康食品からのPCBsの摂取量調査)で調査した試料と同一である。

### 2. 分析機器

デクロラン類およびPBDEsの測定に高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計(HRGC/HRMS)のTRACE 1310 / Double Focusing Sector Mass Spectrometer (Thermo Fisher Scientific 社製)を使用した。

HBCDsの測定に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)のAcquity UPLC H-Class Plus Binary / Xevo TQ-XS (Waters 社製)を使用した。

試料の抽出に高速溶媒抽出装置(ASE)のASE-350 (Thermo Fisher Scientific 社製)を使

用した。

一食分試料の精製にゲル浸透クロマトグラフ (GPC) を使用した。ポンプおよびデガッサーは LC-10ADVP および DGU-12A (島津製作所製)、PDA 検出器は GL-7452 (GL サイエンス社製)、カラムオーブン は CO 705 (GL サイエンス社製)、カラムは CLNpak EV-G AC + EV-2000 AC (昭和電工社製) を使用した。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、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. 分析方法

#### 3.1. 試験液の調製

##### 1) 魚介類を主菜とする弁当、及び寿司・海鮮丼類

一食分試料は、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、*n*-ヘキサンで 20 mL に定容し抽出液を調製した。20 mL に定容した抽出液を一部分取り、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。

抽出液 5 mL を分取し、クリーンアップスパイク ( $^{13}\text{C}_{10}$ -Dechlorane、 $^{13}\text{C}_{10}$ -Dechlorane 602、 $^{13}\text{C}_{10}$ -*anti*-DP、 $^{13}\text{C}_{10}$ -*syn*-DP、BFR-LCS を各 250 pg 相当、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ - $^{13}\text{C}_{12}$ -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面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、 $\gamma$ -HBCD-*d*<sub>18</sub> を 2000 pg 含む) としたものを測定試料とした。

#### 2) 健康食品

健康食品中の分析は、試料の特性上、一食分試料の抽出方法と異なり、塩酸分解液・液抽出を行った。抽出液の定容後の精製および定量操作は一食分試料と同一である。

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°C 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、*n*-ヘキサン 60 mL、ジクロロメタン 20 mL、塩化ナトリウム 20g 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、*n*-ヘキサンで 20 mL に定容し抽出液を調製した。

#### 3.2. ハロゲン系難燃剤摂取量の算出

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、一食当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量を算出した。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、一日当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量を算出した。試料中の濃度が検出下限値未満の化合物はゼロとして計算した。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。

### C. 研究結果及び考察

#### 1. 魚介類を主菜とした弁当類からのハロゲン系難燃剤摂取量

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) 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)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)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)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。

## 2. 寿司・海鮮丼類からのハロゲン系難燃剤摂取量

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)を算出した。HBCDs の一食当たりの摂取量は、平均値が 34 ng/食、中央値が 22 ng/食、範囲が 2~190 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)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 0.008 %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 0.022%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 8 ng/食、中央値が 6 ng/食、範囲が 1~35 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)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 0.35%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 1.1%であった。

PBDEs の一食当たりの摂取量は、平均値が 39 ng/食、中央値が 23 ng/食、範囲が 2~288 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)と比較を行ったところ、この値に対する PBDEs の一食当たりの摂取量は体重 50 kg の人で最大 11.5%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 34.5%であった。

以上の結果から、生食用魚介を含む海鮮丼や寿司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。

### 3. 健康食品からのハロゲン系難燃剤摂取量

HBCDs の健康食品試料中濃度は ND(<100) ~1299 pg/g(合計値)であった。異性体別にみると、 $\alpha$ -HBCD が ND(<100)~1198 pg/g(22 試料から検出)、 $\beta$ -HBCD は全ての試料で ND(<100)、 $\gamma$ -HBCD が 101 pg/g(1 試料から検出)であった。全体的に  $\alpha$  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。

健康食品の一日摂取重量をもとに、ND となったハロゲン系難燃剤についてはゼロとして、一日当たりのハロゲン系難燃剤の摂取量を算出した。

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)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)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)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

魚介類を主菜とした弁当類については、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。

寿司・海鮮丼類については、HBCDs の一食当たりの摂取量は平均値が 34 ng/食、中央値が 22 ng/食、範囲が 2~190 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 8 ng/食、中央値が 6 ng/食、範囲が 1~35 ng/食であった。PBDEs の一食当たりの摂取量は、平均値が 39 ng/食、中央値が 23 ng/食、範囲が 2~288 ng/食であった。

魚油を原料とする健康食品については、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。

一食分試料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 HBCDs、デクロラン類及び PBDEs の摂取量調査を行った結果、これらの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た。

## E. 研究業績

### 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 (2021.6)
- 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 (2021.11)
- 3) Tobiishi 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 (2021.11)
- 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

## 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



令和元年度～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、自動前処理装置の魚、牛肉、及び鶏卵への適用性を検討した。これらの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。魚試料では一部のダイオキシン類異性体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回行った。自動前処理装置の各異性体濃度の平均値(各 $n = 5$ )は、従来法(オープンカラム精製)に対して、スズキで90～107%、ボラで97～111%、牛肉で90～112%、鶏卵で88～108%であり良く一致していた。種々の魚、牛肉、及び鶏卵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91～105%であった。次に、ヒラメ、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、各異性体における真度はヒラメで90～106%、牛肉で88～104%、鶏卵で90～105%、併行精度はヒラメで0.9～5.7%、牛肉で1.1～7.2%、鶏卵で0.6～5.2%と良好であった。さらに、認証標準試料(キングサーモン)及び標準試料(鶏卵)を分析した結果、検出された異性体は全て認証値又は参照値の許容範囲内であった。以上の結果から、自動前処理装置は魚、牛肉及び鶏卵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。

**A. 研究目的**

トータルダイエツト調査によるダイオキシン類の摂取量推定結果では、ダイオキシン類摂取量の約99%が10群(魚介類)及び11群(肉類・卵類)に由来することが明らかになっている。そのため、これらの食品中のダイオキシン類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ダイオキシン類分析では、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、ダイオキシン類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。従来法と比べると大幅な所要時間の短縮が可能であり、使用する溶媒量も従来法の1/10程度に削減できる。そこで本研究では、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、本自動前処理装置を使用したダイオキシン類分析法について検討した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

魚、牛肉、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分析に供した。スズキとボラについては、凍結乾燥したものを使用した。認証標準試料として WMF-01 (キングサーモン切り身の凍結乾燥品) を購入した。標準試料として EDF-5491 (鶏卵の凍結乾燥品) を購入した。

### 2. 分析機器

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

### 3. 分析方法

#### 3.1 アルカリ分解・溶媒抽出

均一化した試料 40 g (凍結乾燥品の場合は湿重量 40g 相当) をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク ( $^{13}\text{C}$  標識した PCDD/PCDFs 各 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。

#### 3.2 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 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリジンスパイク 500  $\mu\text{L}$  ( $^{13}\text{C}$  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サカラムに注入し、10 分程度放置した。25% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。溶媒を留去後、シリジンスパイク 20  $\mu\text{L}$  (PCDD/PCDFs 用  $^{13}\text{C}$  標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用  $^{13}\text{C}$  標識体 100 pg) を添加し高分解能 GC/MS に供した。

#### 3.3 自動前処理装置(GO-EHT)による精製

##### 3.3.1 魚試料

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、静置後、硫酸層を除去した。同様の操作を 3 回繰り返した。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 μL (<sup>13</sup>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 分画については再度、自動前処理装置による精製を行った。当該分画にデカン 200 μL をキーパーとして添加した後、溶媒を留去した。少量のヘキサンを添加し、溶媒を留去する操作を 3 回繰り返した後、ヘキサン 1-2 mL を加え、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。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。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。溶媒を留去後、シリンジスパイク 20 μL (PCDD/PCDFs 用 <sup>13</sup>C 標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用 <sup>13</sup>C 標識体 100 pg) を添加し高分解能 GC/MS に供した。

### 3.3.2 牛肉及び卵試料

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。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 μL (<sup>13</sup>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 μL (PCDD/PCDFs 用 <sup>13</sup>C 標識体 40 pg、ノンオルト PCB 用 <sup>13</sup>C 標識体 100 pg) を添加し高分解能 GC/MS に供した。

### 3.4 高分解能 GC/MS 測定

「食品中のダイオキシン類測定方法ガイドライン」(厚生労働省、平成 20 年 2 月)に従った。

## 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

自動前処理装置を用いて魚試料を分析した結果、一部のダイオキシン類異性体に夾雑物の影響が認められた。スズキとボラの両方において、自動前処理装置による 1 回精製では対象となる 1,2,3,7,8-PeCDF のピークに夾雑物のピークが重なったが、2 回精製することで夾雑物のピークの重なりは認められなくなった。また、1,2,3,4,7,8-HxCDF の分析値についても、自動前処理装置による 1 回精製では従来法と比較すると 2 倍前後の高値が得られたが、2 回精製することで従来法の分析値に近い値となった。以上の結果から、魚試料についてはノンオルト PCBs

及びPCDD/PCDFs分画を自動前処理装置により2回精製すれば、夾雑物の影響を受けることなくダイオキシン類分析が可能であると考えられた。一方、肉類と卵類の内、夾雑物を多く含むと考えられた鶏卵を用いて自動前処理装置の精製回数を検討した結果、上記のような影響は認められず、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ダイオキシン類異性体濃度の比較

自動前処理装置と従来法によりスズキ、ボラ、牛肉、及び鶏卵(各  $n = 5$ )を分析し、ダイオキシン類の各異性体濃度を比較した。自動前処理装置の各異性体濃度の平均値は、従来法に対してスズキで90~107%、ボラで97~111%、牛肉で90~112%、鶏卵で88~108%であり良く一致していた。また、RSDもスズキで12%以内、ブリで12%以内、牛肉で16%以内、鶏卵で9%以内であり、従来法(スズキで9.3%以内、ボラで16%以内、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。

自動前処理装置のクリーンアップスパイク(CS)の回収率は、スズキで43~100%、ボラで43~93%あり、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(スズキで59~113%、ボラで52~103%、牛肉で45~100%、鶏卵で54~119%)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となった。

自動前処理装置と従来法のSIMクロマトグラムを比較すると、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。一方で、スズキ、ボラ、及び鶏卵の自動前処理装置のPCDFs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を含む分画については、従来法と比較すると夾雑物の含有が多いと考えられた。

また、夾雑物の含有量は食品の種類や生育環境などに影響をうけるものと考えられた。今回観察された夾雑物のピークはダイオキシン類の定量に影響することはなかったものの、汚染の著しい地域で育った魚や、鶏の飼育環境によっては夾雑物が多くなると考えられるため、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。また、これらの夾雑物については明らかではないが、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が報告されている。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、種々の魚5試料、牛肉3試料、及び鶏卵2試料(各  $n = 1$ )を分析し、従来法のダイオキシン類の異性体濃度と比較した。自動前処理装置の異性体濃度は、従来法に対して±20%以内となる場合が殆どであり、概してよく一致していた。CSの回収率は全ての試料でガイドラインの許容範囲(40~120%)に収まったものの、自動前処理装置のCS回収率は従来法と比較すると全体的に低く、一部の試料では許容範囲の下限值付近となるため注意を要した。

ダイオキシン類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試料の毒性当量濃度を比較した。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91~105%であり、非常に良く一致していた。

## 4) ダイオキシン類の添加回収試験

自動前処理装置を用いたDNXs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。ヒラメ、牛肉、及び鶏卵に既知濃度(0.1~200 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評価した。ヒラメ

における真度は 90～106%、併行精度は 5.7%以下、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) 認証標準試料及び標準試料の分析

ダイオキシン類濃度が付与されている認証標準試料(WMF-01)及び標準試料(EDF-5491、鶏卵の凍結乾燥品)を自動前処理装置で分析した。検出された異性体は全て認証値又は参照値の許容範囲内(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ダイオキシン類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

自動前処理装置の魚、牛肉及び鶏卵へのDNXs分析の適用性を検討した。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、牛肉及び鶏卵については1回精製で分析上の問題は無かった。魚、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、及び認証標準試料(あるいは標準試料)の分析から、自動前処理装置を用いたダイオキシン類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4時間以下で、溶媒使用量も少量であり、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、魚、牛肉及び鶏卵のダイオキシン類分析の迅速化・省力化に有用であると考えられる。

#### E. 研究業績

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

- 1) Tsutsumi T, Adachi R, Imamura M, Takatsuki S, Akiyama H: Determination of dioxin concentrations in fish by gas chromatography tandem mass spectrometry. 9th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (2019.11)
- 2) 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、穠山浩: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).
- 3) Tsutsumi T, Adachi R, Kawashima A, Yamamoto K, Ueda Y, Okamoto Y, Takatsuki S, Akiyama H: Determination of dioxins in fish samples using an automatic sample preparation system. 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2021.11)