

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

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

研究分担者 堤 智昭

令和4年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

- (1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究
(1-1) トータルダイエツト試料の分析による塩素化ダイオキシン類摂取量推定

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

マーケットバスケット方式によるトータルダイエツト(TD)試料を用いて、ダイオキシン類(PCDD/PCDFs及びCo-PCBs)の国民平均一日摂取量を推定した。国民健康・栄養調査による地域別の国民平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、飲料水を含め14群から成るTD試料を全国7地区8機関で調製した。過去の調査からダイオキシン類摂取量に占める割合の高い食品群である10群(魚介類)及び11群(肉・卵類)については、各機関がそれぞれ各3セットの試料を調製し、その他の食品群は各1セットの試料を調製した。10及び11群については試料毎にダイオキシン類を分析し、その他の群は全地区の試料を混合して分析し、ダイオキシン類の一日摂取量を推定した。その結果、体重(50 kgと仮定)あたりのダイオキシン類の全国平均摂取量は0.42(範囲:0.13~0.96) pg TEQ/kg bw/dayと推定された。10群(魚介類)からのダイオキシン類摂取量が全体の9割近くを占めていた。摂取量推定値の平均は、日本の耐容一日摂取量(4 pg TEQ/kg bw/day)の約10%であった。摂取量推定値の最大は0.96 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2.3倍となり、耐容一日摂取量の24%程度に相当した。また、同一機関であっても推定されるダイオキシン類摂取量に1.2~3.8倍の開きがあり、10群及び11群に含まれている食品のダイオキシン類濃度が摂取量に大きな影響を与えていた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天齊、足立利華、鍋師裕美

推定するため、本年度も昨年度に引き続き全国7地区8機関において日本人の平均的な食品摂取に従ったTD試料を調製し、試料中のダイオキシン類を分析し、一日摂取量を推定した。

A. 研究目的

トータルダイエツト(TD)試料を用いたダイオキシン類の摂取量調査は、平成9年から厚生科学研究(現在は厚生労働科学研究)費補助金により、毎年実施されており、国民のダイオキシン類摂取量とその経年推移に関する知見が得られている。最新の国民平均のダイオキシン類摂取量を

B. 研究方法

1. 試料

国民平均のダイオキシン類摂取量を推定するためのTD試料は、全国7地区の8機関で調製した。厚生労働省が実施した平成29年(2017年)~令和元年(2019年)の国民健康・栄養調査

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

14食品群の内訳は、次のとおりである。

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

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

2. 分析対象項目及び目標とした検出下限値

分析対象項目は、WHOが毒性係数(TEF)を定めたPCDDs 7種、PCDFs 10種及びCo-PCBs 12種の計29種とした。ダイオキシン類各異性体

の目標とした検出下限値(LOD)は以下のとおりである。

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

3. 分析方法

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

ン)¹⁾に準じた

3-1. 試験溶液の調製

3-1-1. 3群, 4群, 9~13群

均一化した試料 50 g(4群は 10 g)をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク(¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg(OCDD/OCDF は 80 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng)を加えた後、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液を 200 mL 加え室温で約 16 時間放置した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、メタノール 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン層を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 150 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルカラムをヘキサン 200 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 200 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 150 mL で洗浄後、2%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL でモノオルト PCBs 分画を溶出した。次いで、60%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 200 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画を溶出した。モノオルト PCBs 分画は溶媒を留去し、シリンジスパイク 500 μL(¹³C 標識体 2.5 ng)を添加し高分解能 GC/MS に供した。PCDD/PCDFs 及びノンオルト PCBs 分画は溶媒を留去した後、活性炭分散シリカゲルリバーカラムに注入し、10 分程度放置した。25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 80 mL でカラムを洗浄後、カラムを反転させ、トルエン 80 mL で PCDD/PCDFs 及びノンオ

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

3-1-2. 1群, 2群, 5~8群

均一化した試料 50 g をナスフラスコに量りとり、クリーンアップスパイク(¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg(OCDD/OCDF は 80 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng)を加えた後、アセトン 150 mL、ヘキサン 150 mL を加え 1 時間振とう抽出をした。抽出溶液を吸引ろ過し、残渣にアセトン 50 mL、ヘキサン 50 mL を加え 15 分間振とうし、同様の操作を行なった。抽出液を分液ロートに合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 150 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液を 3-1-1 で記述したように多層シリカゲルカラム、アルミナカラム、及び活性炭分散シリカゲルリバーカラムにより精製後、シリンジスパイクを添加し高分解能 GC/MS に供した。

3-1-3. 14群

試料 5 L を 1.25 L ずつ分液ロートに量りとり、各分液ロートにジクロロメタン 150 mL を加え 15 分間振とう抽出をした。ジクロロメタン層を分取し、水層にジクロロメタン 150 mL を加え同様の操作を行った。ジクロロメタン層を合わせ、クリーンアップスパイク(¹³C 標識した PCDD/PCDFs 各 40 pg(OCDD/OCDF は 80 pg)、ノンオルト PCBs 各 100 pg、モノオルト PCBs 各 2.5 ng)を加えた後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。その後、溶媒を留去し、200 mL のヘキサンに溶解し分液ロートに移した。ヘキサン溶液の入った分液ロート

に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液を 3-1-1 で記述したように多層シリカゲルカラム、アルミナカラム、及び活性炭分散シリカゲルリバーサカラムにより精製後、シリンジスパイクを添加し高分解能 GC/MS に供した。

3-2. 高分解能 GC/MS 測定

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

1) GC 条件

① 2,3,7,8 - TCDD、1,2,3,7,8 - PeCDD、1,2,3,7,8 - PeCDF、1,2,3,4,7,8 - HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF

カラム:DB-5ms (内径 0.32 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:1.5 μL

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

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.8 mL/分)

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

カラム:DB-17(内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:250°C

注入量:2.0 μL

昇温条件:130°C(2分保持)-30°C/分-200°C-3

°C/分-280°C(30分保持)

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.5 mL/分)

③Co-PCBs

カラム:HT8(内径 0.22 mm×50 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式:スプリットレス

注入口温度:260°C

注入量:1.5 μL

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

キャリアーガス:ヘリウム (流速:1.2 mL/分)

2) MS 条件

MS 導入部温度:280°C

イオン源温度:280°C

イオン化法:EI ポジティブ

イオン化電圧:38 eV

イオン化電流:600 μA

加速電圧:~10.0 kV

分解能:10,000 以上

モニターイオン:ガイドライン¹⁾に準じた。

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

C. 研究結果及び考察

7地区の8機関において調製したTD試料を分析し、ダイオキシン類摂取量及び各群からの摂取割合を算出した。表1～3には、ND=0の場合のPCDD/PCDFs、Co-PCBs及び両者を合計したダイオキシン類の一日摂取量を示した。また、10及び11群は機関毎に3試料からの分析値が得られるので、表1～3では10及び11群の各群からのダイオキシン類摂取量の最小値の組み合わせを#1、中央値の組み合わせを#2、最大値の組み合わせを#3と示した。従って、PCDD/PCDFs及びCo-PCBs摂取量の最小値、中央値、最大値と#1、#2、#3とは必ずしも一致しない。

1. PCDD/PCDFs 摂取量

PCDD/PCDFsの一日摂取量は、平均7.46(範囲:1.43～30.90)pg TEQ/person/dayと推定された。これを、日本人の平均体重を50kgとして、体重(kg)あたりの一日摂取量に換算すると、平均0.15(範囲:0.03～0.62)pg TEQ/kg bw/dayとなった(表1)。昨年度は平均0.14(範囲:0.05～0.33)pg TEQ/kg bw/dayであり³⁾、今年度と昨年度の平均値はほぼ同じ値であった。最大の摂取量となったTD試料は、東北地区で作製した11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)60.5%、11群(肉・卵類)35.7%であり、これら2群で全体の96.2%と大部分を占めた。

2. Co-PCBs 摂取量

Co-PCBsの一日摂取量は、平均13.30(範囲:4.93～20.83)pg TEQ/person/dayと推定された。体重あたりの摂取量は平均0.27(範囲:0.10～0.42)pg TEQ/kg bw/dayであった(表2)。昨年度は平均0.30(範囲:0.08～0.86)pg TEQ/kg bw/dayであり³⁾、今年度の平均値は若干低い値であった。また、最大の摂取量となったTD試料は、中国・四国地区で作製した10群試料(#3)であった。Co-PCBs摂取量(全国平均値)に占める

割合が高い食品群は、10群(魚介類)98.7%、11群(肉・卵類)1.2%であり、これら2群で全体の99.9%と大部分を占めた。

3. ダイオキシン類摂取量

PCDD/PCDFsとCo-PCBsを合わせたダイオキシン類の一日摂取量は、平均20.76(範囲6.58～47.77)pg TEQ/person/dayと推定された。体重あたりの摂取量は平均0.42(範囲:0.13～0.96)pg TEQ/kg bw/dayであった(表3)。平均値は日本のダイオキシン類のTDI(4pg TEQ/kg bw/day)の約10%であり、最大値はTDIの24%程度に相当した。昨年度は平均0.44(範囲:0.15～1.19)pg TEQ/kg bw/dayであり³⁾、今年度の平均値は昨年度の平均値を僅かであるが下回った。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10群(魚介類)85.0%、11群(肉・卵類)13.6%であり、これら2つの食品群で全体の98.6%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、64%であった。一昨年度及び昨年度における割合は共に67%及び69%であり、ほぼ7割を推移している。

本研究では、ダイオキシン類摂取量に占める割合が大きい10群及び11群の試料を各機関で各3セット調製し、ダイオキシン類摂取量の最小値、中央値及び最大値を求めている。今年度は、同一機関であっても、推定されるダイオキシン類摂取量の最小値と最大値には1.2～3.8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1.6～8.2倍であり³⁾、今年度の最小値と最大値の開きは昨年度と比べ小さかった。3セットの試料は、同一機関(地域)において、種類、産地、メーカー等が異なる食品を使用して調製していることから、10群及び11群に含まれる食品のダイオキシン類濃度は広い範囲に分布していることが推察された。1セットのTD試料に含めることが可能な食品の数は限られているため、本研究のように10群や11群の試料数を多くして広範囲な食品を含めることが、信頼性

の高いダイオキシン類摂取量の平均値の推定には有用であると考えられる。

4. ダイオキシン類摂取量の経年変化

平成 10(1998)年度以降の調査で得られたダイオキシン類摂取量(全国平均値)の経年変化を図 1 に示した。全食品群からの合計値の他、ダイオキシン類摂取量に大きな割合を占めた 10 群と 11 群からの摂取量についてもあわせて示した。昨年度までの摂取量は、令和 3 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書³⁾から引用した。ダイオキシン類摂取量の合計値は、1998 年度以降、若干の増減はあるものの緩やかな減少傾向を示している。本年度(2022 年度)の全国平均値は 0.42 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 24%程度であった。同様に、10 群からの摂取量も、調査期間内で緩やかな減少を示していた。一方、11 群からの摂取量は、2006 年度までに大きく減少し、その後は低い値でほぼ一定となっていた。このように、ダイオキシン類摂取量の減少には、2006 年度までは 10 群と 11 群からの摂取量の減少が寄与していたが、2006 年度以降は、主として 10 群からの摂取量の減少が寄与していた。

日本では Co-PCBs を含む PCB 製品の使用が 1972 年に禁止されている。また、PCDD/PCDFs を不純物として含むことが知られている農薬(クロロニトロフェン及びペンタクロロフェノール)の農薬登録が 1970 年代に失効している。さらには、1999 年に制定されたダイオキシン類対策特別措置法により、焼却施設等からのダイオキシン類の排出が大幅に抑制されている。ダイオキシン類摂取量の低下についてはこれらの行政施策の効果が窺われた。また、10 群の食品摂取量は近年ゆるやかな減少を示しており、今年度の 10 群の食品摂取量は 1998 年と比較して約 65%に減少していた。食生活の多様化に伴う

魚介類摂取量の減少も部分的にダイオキシン類摂取量の減少に寄与していると考えられた。

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⁴⁾されており、本調査結果と近い値であった。ダイオキシン類摂取量の推定には、分析法の LOD、LOD の取り扱い、また対象とした年齢層などの違いが影響するため、各国のダイオキシン類摂取量を単純に比較することは難しい。これらの点に留意する必要があるが、本調査のダイオキシン類摂取量は諸外国で報告⁵⁻¹¹⁾されているダイオキシン類摂取量と比較し、特に高いことはなかった。

D. 結論

全国 7 地区 8 機関で調製した TD 試料の分析結果より、ダイオキシン類の国民平均一日摂取量は 0.42 pg TEQ/kg bw/day と推定された。行政施策の効果等によりダイオキシン類の摂取量は徐々に減少しており、1998 年の摂取量と比較すると 24%程度に減少している。現在の摂取量の平均値は TDI の 10%程度であり、TDI を十分に下回っている状態である。しかし、ダイオキシン類は有害物質の中では TDI 等の健康影響に基づく指標値に占める割合が比較的高い方である。また、ダイオキシン類は環境残留性や生物難分解が極めて高いことを考えると、長期的なリスク管理が望ましい。今後もダイオキシン類摂取量調査を継続し、ダイオキシン類摂取量の動向を調査していく必要がある。

E. 参考文献

1) 食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガ

- イドライン、食安監発第 0228003(平成 20 年 2 月 28 日)
- 2) 平成 28 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」分担研究報告書(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
 - 3) 令和 3 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)
 - 4) 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/shokuhin/kekka.files/2shokuji.pdf
 - 5) Barone G, Storelli A, Busco A, Mallamaci R, Storelli MM: Polychlorinated dioxins, furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in food from Italy: Estimates of dietary intake and assessment. *J Food Sci.* 2021;86:4741-4753.
 - 6) Windal I, Vandevijvere S, Maleki M, Gosciny S, Vinkx C, Focant J, Eppe G, Hanot V, Van Loco J: Dietary intake of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs of the Belgian population. *Chemosphere*, 2010;79:334-340.
 - 7) 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.
 - 8) Wong WWK, Yip YC, Choi KK, Ho YY, Xiao Y: Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs of Hong Kong adults: results of the first Hong Kong Total Diet Study. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013;30:2152-2158.
 - 9) Zhang L, Yin S, Wang X, Li J, Zhao Y, Li X, Shen H, Wu Y: Assessment of dietary intake of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from the Chinese Total Diet Study in 2011. *Chemosphere*, 2015;137:178-184.
 - 10) Bramwell L, Mortimer D, Rose M, Fernandes A, Harrad S, Pless-Mulloli T: UK dietary exposure to PCDD/Fs, PCBs, PBDD/Fs, PBBs and PBDEs: comparison of results from 24-h duplicate diets and total diet studies. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2017: 34:65-77.
 - 11) Food Standards Australia New Zealand. (2020) The 26th Australian total diet study. <https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/26th%20ATDS%20report.pdf>

F.研究業績

1. 論文発表

- 1) 堤 智昭:食品からの残留性有機汚染物質(ダイオキシン類およびポリ塩化ビフェニル)の摂取量の推定(総説). *FOODS & FOOD INGREDIENTS JOURNAL OF JAPAN*, 2023;228:3-12.

2. 学会発表

- 1) 高附 巧、張 天齊、前田朋美、足立利華、河野洋一、小杉正樹、柳 俊彦、鍋師裕美、堤 智昭:トータルダイエツト試料によるダイオキシン類の摂取量推定(令和 3 年度), 第 59 回全国衛生化学技術協議会年会 (2022.10).

【謝辞】

TD 試料の調製にご協力いただいた研究機関
の諸氏に感謝いたします。

表1 令和4年度トータルダイエツト試料(1~14群)からのダイオキシン(PCDDs+PCDFs)1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区		
							I			II								
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02		
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
4群(油脂類)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
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)	0.14			0.14			0.14			0.14			0.14			0.14		
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)	2.99	5.67	6.80	3.15	3.25	8.38	4.12	3.91	4.33	3.60	3.06	6.66	1.32	1.11	6.66	6.90	7.05	5.57
11群(肉類・卵類)	0.05	0.13	0.19	13.66	16.36	22.23	0.00	0.59	2.32	0.10	0.23	1.06	0.04	0.04	0.05	0.04	1.23	1.89
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03		
13群(調味料)	0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			0.04		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	3.33	6.08	7.27	17.10	19.89	30.90	4.40	4.78	6.93	3.98	3.58	8.00	1.65	1.43	6.99	7.23	8.57	7.74
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.07	0.12	0.15	0.34	0.40	0.62	0.09	0.10	0.14	0.08	0.07	0.16	0.03	0.03	0.14	0.14	0.17	0.15

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	0.29
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.39
4群(油脂類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.13
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.03
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.14			0.14			0.14	0.00	1.92
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)	3.01	4.65	4.80	2.60	3.27	5.44	4.51	1.91	60.51
11群(肉類・卵類)	0.01	0.00	0.08	0.17	0.45	2.96	2.66	5.90	35.69
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.44
13群(調味料)	0.04			0.04			0.04	0.00	0.59
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	3.30	4.94	5.16	3.05	4.01	8.68	7.46	6.57	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.07	0.10	0.10	0.06	0.08	0.17	0.15	0.13	

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

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

表2 令和4年度トータルダイエツト試料(1~14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)

食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						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、海草類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
10群(魚介類)	11.67	14.45	18.72	8.68	9.65	16.83	11.36	13.09	13.89	9.47	10.34	17.06	4.91	7.05	18.05	16.47	18.87	20.61
11群(肉類・卵類)	0.02	0.02	0.07	0.04	1.63	0.04	0.01	1.62	0.04	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.05
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	11.70	14.48	18.80	8.74	11.28	16.88	11.37	14.72	13.94	9.50	10.37	17.09	4.93	7.08	18.08	16.51	18.90	20.67
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.23	0.29	0.38	0.17	0.23	0.34	0.23	0.29	0.28	0.19	0.21	0.34	0.10	0.14	0.36	0.33	0.38	0.41

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	0.00
8群(他の野菜類、キノコ類、海草類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群(魚介類)	7.04	15.79	20.80	6.76	10.42	13.19	13.13	4.67	98.74
11群(肉類・卵類)	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.01	0.16	0.45	1.20
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.04
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	7.07	15.83	20.83	6.79	10.48	13.21	13.30	4.64	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.14	0.32	0.42	0.14	0.21	0.26	0.27	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4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)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01		
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)	0.14			0.14			0.14			0.14			0.14			0.14		
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)	14.67	20.13	25.52	11.83	12.90	25.21	15.47	16.99	18.22	13.07	13.40	23.72	6.23	8.16	24.72	23.38	25.93	26.18
11群(肉類・卵類)	0.07	0.14	0.26	13.71	17.98	22.27	0.01	2.22	2.35	0.11	0.25	1.08	0.06	0.06	0.06	0.08	1.25	1.94
12群(乳・乳製品)	0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			0.04		
13群(調味料)	0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			0.04		
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00		
総摂取量(pgTEQ/day)	15.03	20.56	26.07	25.83	31.17	47.77	15.78	19.50	20.87	13.47	13.94	25.09	6.58	8.51	25.07	23.74	27.47	28.41
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.30	0.41	0.52	0.52	0.62	0.96	0.32	0.39	0.42	0.27	0.28	0.50	0.13	0.17	0.50	0.47	0.55	0.57

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
1群(米、米加工品)	0.00			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	0.11
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03	0.00	0.15
4群(油脂類)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.05
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.01
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.14			0.14			0.14	0.00	0.69
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)	10.06	20.44	25.60	9.36	13.69	18.62	17.65	6.36	85.00
11群(肉類・卵類)	0.03	0.03	0.10	0.19	0.50	2.97	2.82	6.05	13.59
12群(乳・乳製品)	0.04			0.04			0.04	0.00	0.18
13群(調味料)	0.04			0.04			0.04	0.00	0.21
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	10.38	20.77	25.99	9.85	14.49	21.88	20.76	8.96	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.21	0.42	0.52	0.20	0.29	0.44	0.42	0.18	

* 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 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)	2021年度(令和3年度)	0.42	1歳以上	ND=0	本研究
日本(東京都)	2020年度(令和2年度)	0.40	1歳以上	ND=0	4)
イタリア	2019年度	0.35(男)、0.38(女)**	18-64.9歳	ND=0	5)
ベルギー	2008年	0.61	15歳以上	ND=LOD/2	6)
スペイン	2008年	0.60	成人	ND=LOD/2	7)
中国	2010-2011年	0.73 ***	20-84歳	ND=LOD/2	8)
	2011年	0.59	18-45歳	ND=0	9)
イギリス	2011-2012年	0.52	19歳以上	ND=LOD	10)
オーストラリア	2017-2018年	0.21	2歳以上	ND=0	11)

* 検出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。

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

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

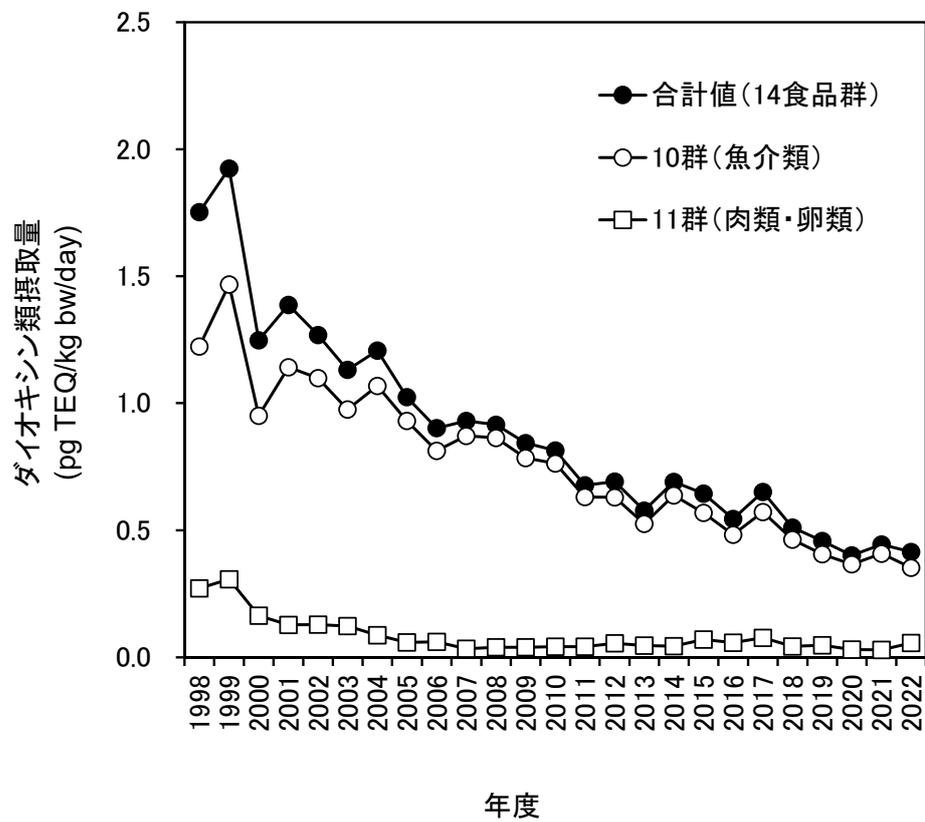


図1 ダイオキシン類摂取量（全国平均値）の経年変化

Ⅱ. 分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-2) トータルダイエツト試料の分析による PCBs 摂取量推定

研究分担者 堤 智昭

令和4年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

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

2022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、330 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)あたりでは6.6 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定一日摂取許容量の0.1%程度であった。また、推定された摂取量は、より厳しいWHOの国際簡潔評価文書の耐容一日摂取量(TDI)と比較しても低い値であったが、WHOのTDIの33%程度に相当した。さらに、リスク評価の為の情報不足している非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の摂取量についても推定した。NDL-PCBsの全国平均摂取量は305 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106 ng/person/dayと推定された。NDL-PCBsについてはTDIが定まっていないため、代表的なNDL-PCBs異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてばく露マージンを計算した。その結果、これらの異性体に対するばく露マージンは7,874~563,669と十分に大きかった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天齊、鍋師裕美

北海道立衛生研究所

青柳直樹、市橋大山

新潟県保健環境科学研究所

吉崎 麻友子

横浜市衛生研究所

堀 里実、高橋京子、森田昌弘

名古屋市衛生研究所

宮崎仁志、高木恭子

和歌山県環境衛生研究センター

新宅沙織

香川県環境保健研究センター

安永 恵、荻田 幸

沖縄県衛生環境研究所

仲眞弘樹、大城聡子

福岡県保健環境研究所

飛石和大、佐藤 環、古谷貴志、吉富秀亮、

堀 就英

A. 研究目的

我が国では、通知「食品中に残留する PCB の規制について」¹⁾の中で、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)の一日摂取許容量(ADI)が暫定値とし

て示されている。トータルダイエツト(TD)試料を用いたPCBsの摂取量調査は、1977年から毎年実施されており、国民のPCBs摂取量とその経年推移に関する知見が得られている。最新の国民平均のPCBs摂取量を推定するため、本年度も昨年度に引き続き、全国10地域において日本人の平均的な食品摂取に基づいたTD試料を調製し、試料中のPCBsを分析し、一日摂取量を推定した。TD試料の調製には、地方自治体所管の衛生研究所等にご協力を頂いた。

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

B. 研究方法

1. TD 試料

国民平均のPCBs摂取量を推定するためのTD試料は、全国10地域の衛生研究所等で調製した。厚生労働省が実施した平成29年～令和元年(2017～2019年)の国民健康・栄養調査の地域別食品摂取量(1歳以上)を項目ごとに平均し、各食品の地域別摂取量とした。各地の小

売店から食品を購入し、地域別食品摂取量に基づいて、それらの食品を計量し、食品によっては調理した後、食品群(計13食品群)ごとに混合均一化したものを試料とした。過去の研究からPCBs摂取量に占める割合の高い食品群は、10群(魚介類)と11群(肉類、卵類)であることが判明しているため、これら二つの食品群を分析対象とした。作製した試料は、分析に供すまで-20℃で保存した。

2. PCBs 分析

2-1. 試薬

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりTPCB-LCS-A500を購入した。シリンジスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりTPCB-IS-A-STKを購入した。検量線用PCBs標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンよりTPCB-CVS-Aを購入した。209異性体確認用標準溶液は、M-1668A-1-0.01X、M-1668A-2-0.01X、M-1668A-3-0.01X、M-1668A-4-0.01X、M-1668A-5-0.01X(富士フイルム和光純薬工業株式会社)を等容量混合したものを使用した。

アセトン(ダイオキシン類分析用)、エタノール(ダイオキシン類分析用)、ジクロロメタン(ダイオキシン類分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、無水硫酸ナトリウム(PCB分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。ノナン(ダイオキシン類分析用)、濃硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。水は、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15mm、長さ9.5cmのカラムに無水硫酸ナトリウム2g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル3.0g、シリカゲル0.9g、及び無水硫酸ナトリウム2g順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径15mm、長さ30cmのカラムに無水

硫酸ナトリウム 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、トレジャンサイエンティフィック製の HT8-PCB を使用した。

2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

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

2-3. 試験溶液の調製

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

2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

GC カラム : HT8-PCB (トレジャン サイエティフィック) 内径 0.25 mm \times 60 m

注入方式 : スプリットレス

注入口温度 : 280°C

注入量 : 2.0 μ L

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

キャリアーガス : ヘリウム (流速 : 1.0 mL/分)

MS 導入部温度 : 300°C

イオン源温度 : 290°C

イオン化法 : EI ポジティブ

イオン化電圧 : 38 eV

イオン化電流 : 600 μ A

加速電圧 : \sim 10.0 kV

分解能 : 10,000 以上

モニターイオン :

一塩化ビフェニル モノクロロビフェニル (MoCBs)

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

二塩化ビフェニル ジクロロビフェニル (DiCBs)

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

三塩化ビフェニル トリクロロビフェニル (TrCBs)

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

四塩化ビフェニル テトラクロロビフェニル (TeCBs)

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

五塩化ビフェニル ペンタクロロビフェニル (PeCBs)

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

六塩化ビフェニル ヘキサクロロビフェニル (HxCBs)

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

七塩化ビフェニル ヘプタクロロビフェニル (HpCBs)

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

八塩化ビフェニル オクタクロロビフェニル (OcCBs)

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

九塩化ビフェニル ノナクロロビフェニル (NoCBs)

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

十塩化ビフェニル デカクロロビフェニル (DeCB)

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

13 C₁₂ 標識 MoCBs

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

13 C₁₂ 標識 DiCBs

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

13 C₁₂ 標識 TrCBs

定量用イオン:m/z 268.0016, 確認イオン:m/z 269.9986
¹³ C ₁₂ 標識 TeCBs
定量用イオン:m/z 301.9626, 確認イオン:m/z 303.9597
¹³ C ₁₂ 標識 PeCBs
定量用イオン:m/z 335.9237, 確認イオン:m/z 337.9207
¹³ C ₁₂ 標識 HxCBs
定量用イオン:m/z 371.8817, 確認イオン:m/z 373.8788
¹³ C ₁₂ 標識 HpCBs
定量用イオン:m/z 405.8428, 確認イオン:m/z 407.8398
¹³ C ₁₂ 標識 OcCBs
定量用イオン:m/z 439.8038, 確認イオン:m/z 441.8008
¹³ C ₁₂ 標識 NoCBs
定量用イオン:m/z 473.7648, 確認イオン:m/z 475.7619
¹³ C ₁₂ 標識 DeCB
定量用イオン:m/z 509.7229, 確認イオン:m/z 511.7199

2-5. 検量線の作成

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

2-6. 検出下限値及び定量下限値

最低濃度の検量線作成用標準液を5倍に希釈した標準溶液をGC/MSにより分析し、S/N=3に相当する濃度を検出下限値（LOD）、S/N=10に相当する濃度を定量下限値（LOQ）として求めた。標準溶液に含まれていないPCBs異性体については、同一塩素数に含まれるPCBs異性

体の平均のS/Nを使用してLOD及びLOQを求めた。また、操作ブランク試験を5回行い、ブランクが認められる分析対象物については、ブランクの標準偏差の3倍をLOD、10倍をLOQとして求めた。S/Nから算出した値と比較し、大きい方をLOD、又はLOQとした。本分析法の各PCBs異性体のLODとLOQを表1に示した。

2-7. 試験溶液の測定

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

2-8. 分析対象としたPCBs異性体

総PCBsは、全PCBs異性体（209異性体）の合計値とした。

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

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

2-9. PCBs摂取量の推定

TD試料における分析対象物の濃度に、各食

品群の食品摂取量を乗じてPCBs 摂取量を推定した。TD 試料においてLOD 未満の異性体濃度はゼロ(ND=0)として計算した。平成 25 年度より高分解能 GC/MS による PCBs 分析を実施することで、LOD を十分に低く設定できているため、仮に LOD 未満の濃度で極微量に含まれる PCBs 異性体が存在していても、推定される摂取量に与える影響はごく僅かである。今年度の PCBs 摂取量についても、ND となった異性体に LOD の 1/2 の異性体濃度をあてはめて全国平均値を推定しても、ND=0 として計算した全国平均値と 1%未満の差しか生じなかった。

C. 研究結果及び考察

1) PCBs 摂取量の推定

全 10 地域で調製した 10 群及び 11 群の分析結果から推定した PCBs 摂取量を表 2 及び表 3 に示した。表には各地域における同族体ごとの PCBs 摂取量と、それらの合計となる総 PCBs 摂取量を示した。10 群からの総 PCBs 摂取量は 129~654 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 318 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 5.3~23 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 12 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 320 ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 16 ng/person/day であった²⁾。昨年度と比較すると、今年度の 10 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値は同程度であったが、11 群の総 PCBs 摂取量はやや低い値であった。今年度は 10 群については地域 H、11 群については地域 G 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、いずれも約 0.7 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。地域 A では、低塩素 PCBs(1 塩素~3 塩素)の割合が他の地域よりも高く、30%以上を占めていた。低塩素 PCBs は KC-300 や排ガスなどで割合が高い PCBs であり、これらの汚染の関与が疑われた。また、地域 G では 7 塩素以上の割合が他の地域よりも顕著に高く、KC-600 の同族体割合に似ていた。KC-600 は過去に塗料の添加剤などに使用されていたことから、これらによる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 140~664 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 330 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 336 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 ADI(5 µg/kg bw/day) が示されている。本研究で推定された総 PCBs 摂取量の全国平均値は 330 ng/person/day であり、体重(50 kg と仮定)あたりでは 6.6 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 ADI の僅か 0.1%程度であった。一見すると総 PCBs の摂取量は十分に小さいと考えられるが、暫定 ADI は 1972 年に示されたものであり、その導出の根拠となった長期毒性研究は非常に古い時代のものである。より新しい毒性の知見を踏まえた TDI 等の健康影響に基づく指標値と比較することも必要と考えられる。2003 年に WHO で PCBs に関する国際簡潔評価文書 No.55 (CICAD: Concise International Chemical Assessment Document)³⁾が作成された。この中で PCBs の混合物について TDI として 0.02 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 33%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。2021 年度までの調査結果は、昨年度の本事業の報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究」²⁾から引用した。総 PCBs 摂取量は 1990 年代前半までに急激に減少しているが、それ以降の減少傾向は鈍化している。行政指導により 1972 年に PCBs 製品の製造・使用が中止となり、1973 年には PCBs は化審法により特定化学物質(現在の第一種特定化学物質)に指定された。1990 年代前半までの急激な摂取量の低下はこれらの行政施策の効果が反映されているものと考えられる。本年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は、調査開始以来、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

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 119~615 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 294 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 4.8~21 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 11 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、129~624 ng/person/day の範囲で推定さ

れ、全国平均値は 305 ng/person/day(体重 50 kg で除した場合、6.1 ng/kg bw/day)であった。10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 330 ng/person/day であることから、NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の 92%程度を占めていた。この傾向は昨年度の調査結果²⁾と同様であった。

NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6PCBs の 10 群からの摂取量は 42~213 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 102 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 2.1~8.4 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 4.0 ng/person/day であった。また、10 群と 11 群からの摂取量を合計した 6PCBs 摂取量は、46~216 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 106 ng/person/day(体重 50 kg で除した場合、2.1 ng/kg bw/day)であった。

NDL-PCBs については TDI 等の健康影響に基づく指標値が定まっていないため、代表的な NDL-PCBs 異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いて、ばく露マージンを計算した。ばく露マージンの計算は、各異性体の最小毒性量(minimal effect dose)^{5, 6)}を、各異性体の摂取量(全国平均値)で除した。各異性体のばく露マージンは 7,874~563,669 であった(表 6)。NDL-PCBs は非遺伝毒性発がん物質と考えられるため、一般的にはばく露マージンが 100 以上であれば健康への懸念が低くリスク管理の優先度が低いと考えられる。いずれの異性体のばく露マージンも 100 を大きく上回っていた。

3) 国内外の PCBs 摂取量調査との比較

日本と主な諸外国で実施された PCBs 摂取量調査の結果を表 7 に示した。日本国内では本調査の他に、東京都が実施している PCBs 摂取量調査の報告がある。東京都の 2021 年の PCBs 摂取量は 3.9 ng/kg bw/day と報告⁷⁾されており、本調査より低い値であった。また、本研究の結果は、主な諸外国で報告されている PCBs 摂取量⁸⁾

~¹²⁾の範囲内であり、特に高いことはなかった。

また、表 8 には NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6PCBs の摂取量について、日本と主な諸外国の調査結果を示した。日本の調査結果については、本調査の結果を示した。日本の 6PCBs 摂取量は 2.1 ng/kg bw/day であり、諸外国で報告されている 6PCBs 摂取量^{6, 13~17)}の範囲内であった。

D. 結論

全国 10 地区で調製した TD 試料(10 群及び 11 群)による PCBs の摂取量調査を実施した結果、総 PCBs 一日摂取量の全国平均値は 330 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 6.6 ng/kg bw/day と推定され、この値は日本の暫定 ADI の僅か 0.1%程度であった。また、推定された摂取量はより厳しい WHO の国際簡潔評価文書の TDI と比較しても低い値であったが、TDI の 33%となった。NDL-PCBs の一日摂取量の全国平均値は 305 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 106 ng/person/day と推定された。代表的な NDL-PCBs 異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてばく露マージンを計算した結果、これらの異性体に対するばく露マージンは 7,874~563,669 と十分に大きかった。

E. 参考文献

- 1) 厚生省環境衛生局長通知“食品中に残留する PCB の規制について”昭和 47 年 8 月 24 日、環食第 442 号(1972)
- 2) 令和 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 等の摂取量推定及び汚染

実態の把握に関する研究)

- 3) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 4) 令和 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(食品の有害元素の摂取量推定に関する研究)
- 5) WHO 2016. Safety evaluation of certain food additives and contaminants, supplement 1: non-dioxin-like polychlorinated biphenyls, prepared by the eightieth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (WHO food additives series; 71-S1). Geneva: World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/246225>.
- 6) Food Standards Australia New Zealand. (2020) The 26th Australian total diet study. <https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/26th%20ATDS%20report.pdf>
- 7) 東京都福祉保健局健康安全部環境保健衛生課, 令和 3 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/3shokuji.pdf
- 8) Voorspoels S, Covaci A, Neels H. : Dietary PCB intake in Belgium, Environ. Toxicol. Pharmacol. 25, 179-182 (2008)
- 9) Schecter A, Colacino J, Haffner D, Patel K, Opel M, Pöpke O, Birnbaum L. : Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide

- contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA, *Environ. Health Perspect.* 118, 796–802 (2010)
- 10) Fromberg A, Granby K, Højgård A, Fagt S, Larsen JC. : Estimation of dietary intake of PCB and organochlorine pesticides for children and adults, *Food Chem.* 125, 1179–1187 (2011)
- 11) Törnkvist A, Glynn A, Aune M, Darnerud PO, Ankarberg EH. : PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005–levels and dietary intake estimations, *Chemosphere.* 83, 193–199 (2011)
- 12) Shin ES, Nguyen KH, Kim J, Kim CI, Chang, YS. : Progressive risk assessment of polychlorinated biphenyls through a Total Diet Study in the Korean population, *Environ. Pollut.* 207, 403–412 (2015)
- 13) Fattore E, Fanelli R, Dellatte E, Turrini A, di Domenico A. : Assessment of the dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Italian general population, *Chemosphere.* 73, S278–S283 (2008)
- 14) Sirot V, Tard A, Venisseau A, Brosseau A, Marchand P, Le Bizec B, Leblanc JC. : Dietary exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls of the French population: Results of the second French Total Diet Study, *Chemosphere.* 88, 492–500 (2012)
- 15) Cimenci O, Vandevijvere S, Gosciny S, Van Den Bergh MA, Hanot V, Vinkx C, Bolle F, Van Loco J. : Dietary exposure of the Belgian adult population to non-dioxin-like PCBs, *Food Chem. Toxicol.* 59, 670–679 (2013)
- 16) Mihats D, Moche W, Prean M, Rauscher-Gabernig E. : Dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of different population groups in Austria, *Chemosphere.* 126, 53–59 (2015)
- 17) Chung SWC, Lau JSY, Chu JYK.: Dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Hong Kong adult population from a total diet study, *Food Addit. Contam. Part A.* 35, 519–528 (2018)

F.研究業績

1. 論文発表

1) 堤 智昭:食品からの残留性有機汚染物質(ダイオキシン類およびポリ塩化ビフェニル)の摂取量の推定(総説). *FOODS & FOOD INGREDIENTS JOURNAL OF JAPAN*, 2023:228:3–12.

2. 学会発表

1) 張天齊、高附巧、足立利華、前田朋美、飛石和大、佐藤環、堀就英、鍋師裕美、堤智昭: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, 第59回全国衛生化学技術協議会年会 (2022.10).

表1 本分析法の検出下限値及び定量下限値

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

表 2 10 群からの PCBs 摂取量

PCBs 同族体	地域										平均値
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
MoCBs	0.16	0.14	0.14	0.11	0.070	0.69	0.17	0.10	0.17	0.13	0.19
DiCBs	2.4	1.9	1.5	1.5	0.93	3.4	2.1	1.8	1.5	1.9	1.9
TrCBs	25	13	6.9	11	5.9	21	11	13	8.5	12	13
TeCBs	76	35	26	35	20	83	40	69	28	56	47
PeCBs	124	54	53	60	37	165	81	148	50	105	88
HxCBs	117	61	65	75	46	223	103	264	66	136	116
HpCBs	34	22	22	25	16	76	36	130	26	46	43
OcCBs	4.8	4.8	4.0	5.7	2.9	16	6.1	25	4.9	9.4	8.4
NoCBs	0.55	0.66	0.52	0.64	0.40	2.0	0.80	2.1	0.61	0.89	0.92
DeCB	0.31	0.27	0.32	0.24	0.24	1.1	0.42	0.67	0.29	0.39	0.42
総PCBs	384	193	180	214	129	592	279	654	185	368	318

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	0.027	0.047	0.017	0	0	0	0	0.062	0.16	0	0.031
DiCBs	0.67	0.47	0.47	0.025	0.30	1.2	0.28	0.39	0.42	0.33	0.46
TrCBs	3.7	1.1	0.43	0.23	0.34	0.53	0.15	0.18	0.46	0.16	0.73
TeCBs	3.5	1.7	1.4	0.72	1.7	1.5	0.93	1.0	0.89	0.54	1.4
PeCBs	2.3	3.2	3.2	1.3	2.8	2.2	3.1	2.2	1.5	1.1	2.3
HxCBs	2.8	6.0	5.7	2.1	3.6	3.8	7.1	3.6	2.4	2.6	4.0
HpCBs	1.2	3.0	2.2	0.79	1.5	1.8	7.5	1.6	0.98	1.2	2.2
OcCBs	0.28	0.72	0.51	0.16	0.33	0.44	3.7	0.36	0.24	0.26	0.70
NoCBs	0.043	0.11	0.072	0.026	0.050	0.068	0.30	0.049	0.027	0.041	0.079
DeCB	0.010	0.046	0.048	0.015	0.019	0.025	0.052	0.032	0.026	0.015	0.029
総PCBs	15	16	14	5.3	11	12	23	9.5	7.1	6.4	12

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	0.19	0.16	0.11	0.070	0.69	0.17	0.16	0.33	0.13	0.22
DiCBs	3.1	2.4	2.0	1.5	1.2	4.7	2.4	2.2	1.9	2.2	2.4
TrCBs	29	14	7.4	11	6.2	22	11	13	8.9	13	13
TeCBs	80	37	28	36	22	85	41	70	29	56	48
PeCBs	126	57	56	61	39	168	84	150	51	106	90
HxCBs	119	67	71	77	49	227	110	268	68	138	119
HpCBs	35	25	24	26	18	77	44	132	27	47	46
OcCBs	5.1	5.6	4.5	5.9	3.2	17	9.8	25	5.1	9.7	9.1
NoCBs	0.59	0.76	0.59	0.67	0.45	2.1	1.1	2.2	0.63	0.93	1.0
DeCB	0.32	0.32	0.37	0.25	0.26	1.1	0.47	0.70	0.31	0.40	0.45
総PCBs	399	209	194	219	140	604	303	664	192	374	330

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

食品群	PCBs	地域										平均値
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
10群	6PCBs	115	62	58	74	42	196	90	213	60	114	102
	NDL-PCBs	352	179	164	197	119	544	256	615	171	342	294
11群	6PCBs	3.9	5.6	5.0	2.1	3.7	3.6	8.4	3.4	2.3	2.5	4.0
	NDL-PCBs	14	15	12	4.8	10	11	21	8.8	6.3	5.8	11
10群と11群 の合計	6PCBs	119	67	63	76	46	199	98	216	62	116	106
	NDL-PCBs	366	193	177	202	129	554	277	624	177	348	305

表 6 主要な NDL-PCBs 異性体のばく露マージン

NDL-PCBs	最小毒性量* ($\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日)	一日摂取量 (ng/kg 体重/日)	ばく露マージン (MOE)
PCB 28	2.8	0.086	32,723
PCB 52	107	0.19	563,669
PCB 128	4.2	0.050	83,782
PCB 153	7.0	0.89	7,874
PCB 180	107	0.21	504,285

*参考文献5, 6

表 7 日本と主な諸外国における食品からの PCBs 摂取量

国	調査時期*	対象年齢	PCBs平均摂取量 ng/kg bw/day (ng/day)	検出 (定量) 下限値 の取り扱い	測定対象	参考文献
日本 (全国)	2022年度 (令和4年度)	1歳以上	6.6 (330)	<LOD=0	209異性体	本研究
日本 (東京都)	2021年度 (令和3年度)	1歳以上	3.9 (190)	<LOQ=0	- **	7)
ベルギー	2005年	-	- (404) - (535)	<LOQ=0 <LOQ=LOQ	23異性体	8)
アメリカ	2009年	-	- (33)	<LOD=0	7異性体	9)
デンマーク	1998-2003年	4-14歳 15-75歳	24.9 (-) 12.6 (-)	<LOD=1/3LOD	10異性体	10)
スウェーデン	2005年	17-79歳	4.9 (362)	<LOQ=1/2LOQ	28異性体	11)
韓国	2008-2011年	19歳以上	3.94 (-)	-	62異性体	12)

*食品試料を集めた時期

**未掲載

表 8 日本と主な諸外国における食品からの 6PCBs 摂取量

国	調査時期*	対象年齢	6指標異性体の平均摂取量 ng/kg bw/day	検出 (定量) 下限値 の取り扱い	参考文献
日本	2022年度 (令和4年度)	1歳以上	2.1	<LOD=0	本研究
イタリア	1994-1996年	0.5-6歳 7-12歳 13-94歳	24.6 16.1 10.9	<LOQ=LOQ	13)
フランス	2005年、2007年	3-17歳 18-79歳	3.77 2.71	<LOD (LOQ)=1/2LOD (LOQ)	14)
ベルギー	2008年	15歳以上	5.33	<LOQ=0	15)
オーストリア	2006-2011年	6-15歳 19-65歳女性 19-65歳男性	3.37 3.19 2.64	-**	16)
香港	2010-2011年	20-84歳	0.68 1.38	<LOD=0 <LOD=LOD	17)
オーストラリア	2017-2018年	2歳以上	0.1 8 16	<LOR=0 <LOR=1/2LOR <LOR=LOR	6)

*食品試料を集めた時期

**未掲載

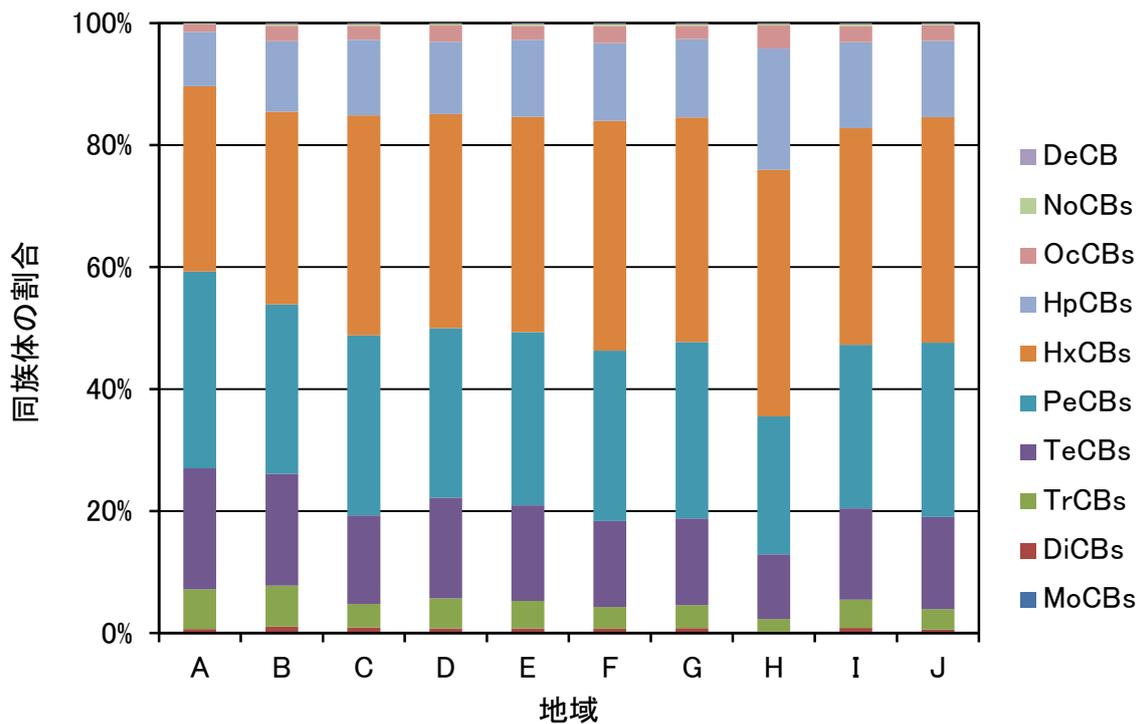


図1 10群からのPCBs摂取量におけるPCBs同族体の割合

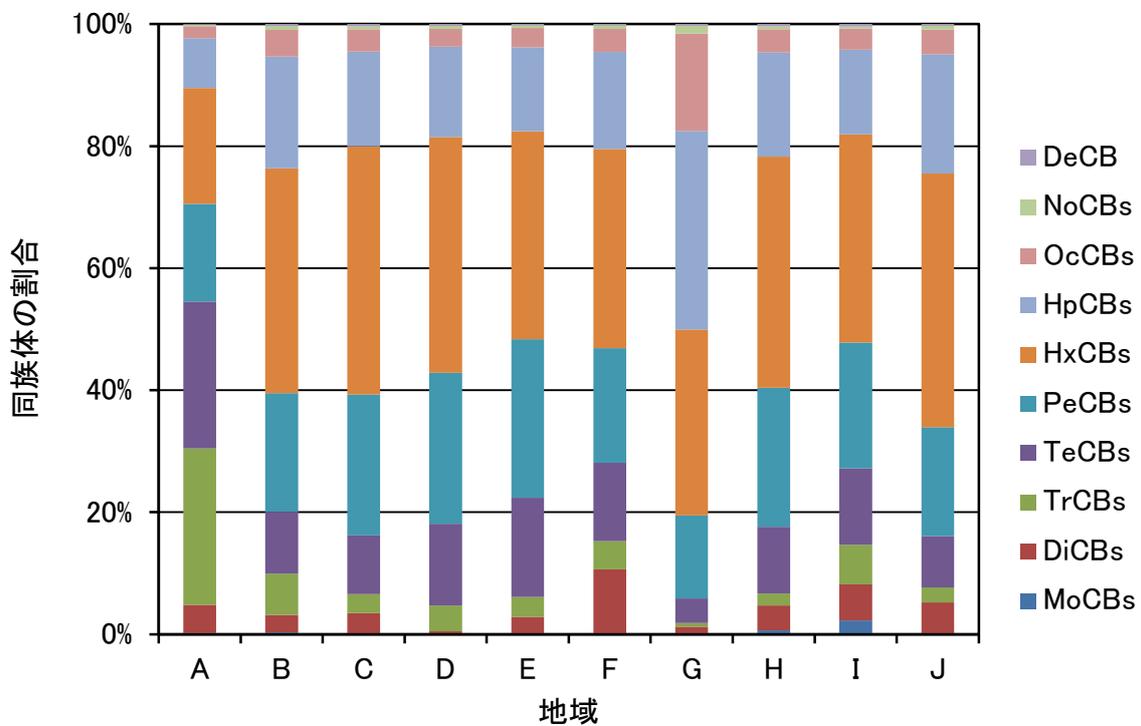


図2 11群からのPCBs摂取量におけるPCBs同族体の割合

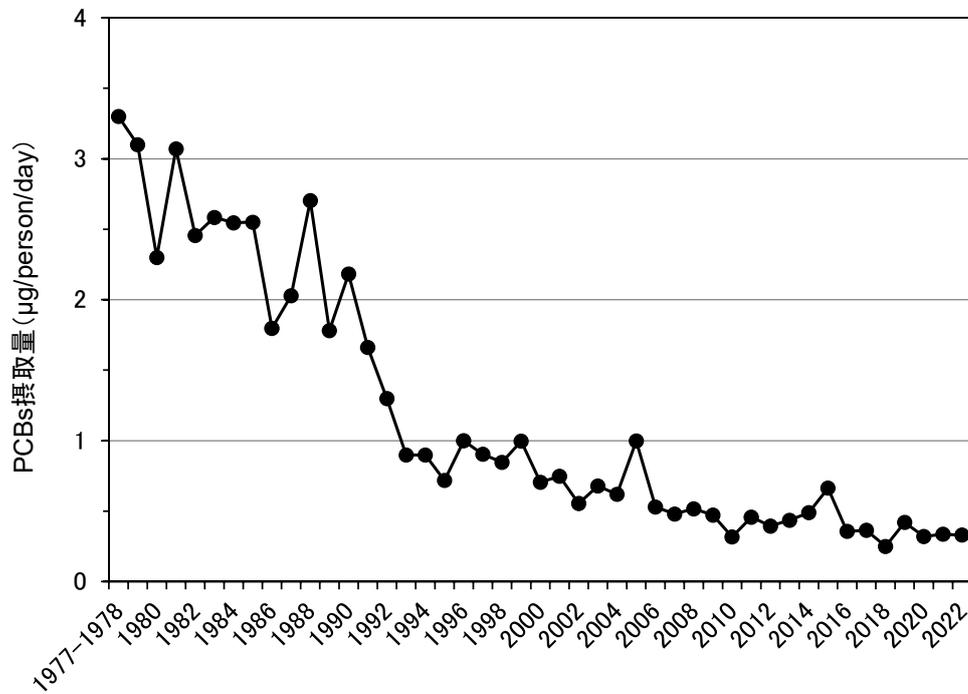


図3 総 PCBs 摂取量の経年変化(1977~2022)

Ⅱ. 分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-3) トータルダイエツト試料を分析するための有機フッ素化合物分析
法の検討

研究分担者 堤 智昭

令和4年度厚生労働行政推進調査事業補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

- (1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究
(1-3) トータルダイエツト試料を分析するための有機フッ素化合物分析法の検討

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

本研究では、有機フッ素化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)を対象とし、食品からのヒト曝露に関する研究を進めている。これまでの研究において、トータルダイエツト(TD)試料のLC-MS/MS分析を検討した結果、いくつかの問題点が明らかになった。そこで、本年度は、それらの問題点を解決し、新たなPFAS分析法の開発を実施した。まず、LC-MS/MS装置上のバックグラウンドの削減と移動相の最適化(1-Methyl piperidine添加)を検討した。つぎに、PFAS一斉分析における卵、肉類などからのPFOS疑似ピークの完全分離を達成した。そのうえで、LC-MS/MS分析では中鎖PFAS(C₆~C₉)を対象とした分析法を検討した結果、試料あたりの定量下限値は0.05~0.1 ng/gであった。キャベツ、卵黄、牛肉試料を用いて添加回収試験を行った結果、内標準法を用いた場合のPFASの回収率は72.3~99.9%であった。本分析法により関西地区のトータルダイエツト試料(飲料水を除く13食品群)を分析した結果、暫定的な結果ではあるが、6群からはPFHxAが、10群からはPFOSがLOQ以上の濃度で検出された。その他、複数の食品群からPFHxA, PFOA, PFNAがtraceレベルで検出された。

研究協力者

井之上 浩一 立命館大学大学院薬学研究科教授
真宮 彩乃 立命館大学大学院薬学研究科薬科学専攻修士課程
長友 涼介 立命館大学大学院薬学研究科薬学専攻博士課程
布目 真梨 立命館大学薬学部助教

化剤、調理用器具のコーティング剤など、幅広い製品に利用されている。その一方で、難分解性や高蓄積性、ヒトへの毒性などが報告され、国際的にPFAS汚染が注目されている。これまで、PFASのトータルダイエツト(TD)試料を分析するためのLC-MS/MS法を検討してきた。そのなかで、いくつかの問題点が明きからになった。そこで、本年度は、それらの問題点を解決するため、基礎的な検討を実施した。特に、LC-MS/MS移動相条件、PFOS誤検出リスクの排除、代表的な食品試料を用いた添加回収実験を行った。

A. 研究目的

有機フッ素化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)は複数のフッ素原子を持つ人工的な有機化合物の総称である。そのため、撥水・撥油性、熱・化学的安定性などの独特な性質を持つことから、容器包装材や界面活性剤、泡消

また、FDAよりFoods Program Compendium of Analytical Laboratory Methods: Chemical Analytical Manual(CAM)が公表され、LC-MS/MS分析が推奨されている¹⁾。それらを参考(Method title: Determination of 16 Per and Polyfluoroalkyl

Substances (PFAS) in Processed Food using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry)として分析条件を検証することとした。

B. 研究方法

標準品:今回、分析対象としたPFASの名称、略称、分子式、分子量及び内標準物質を表1に示す。また、構造式を図1に示す。

試薬:本実験に用いた試薬は、アセトニトリル(富士フィルム和光純薬社製)、酢酸アンモニウム(富士フィルム和光純薬社製)、メタノール(富士フィルム和光純薬社製)、アンモニア水(シグマアルドリッチ社製)、酢酸(富士フィルム和光純薬社製)、トリエチルアミン(富士フィルム和光純薬社製)である。
標準溶液の調製方法:本標準品はメタノールを用いて、1000 µg/mL(ppm)の標準原液に調製した。検量線用標準溶液は、各標準原液からメタノールで希釈し、100 ng/mLの混合液を調製した。その後、本溶液を段階的に希釈し、検量線用標準溶液を調製した。

遠心分離機:日立社製 CF15RN

ホモジナイザー:KINEMATICA社製 ポリトンホモジナイザーPT10-35GT

加熱濃縮装置:ジーエルサイエンス社製 リアクティブアップ,リアクティブサーモ

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

LC装置:Waters社製 Acquity H Class

MS装置:Waters社製 Xevo TQD

Capillary voltage 2.0 kV

Extractor voltage 3 V

RF lens voltage 2.5 V

Source temperature 150°C

Desolvation temperature 400°C

Cone/desolvation gas flows 50/800 L/hr

MS/daughter scan ranges m/z 50-1200

Cone voltage 15-50 V

Collision energy 15-50 eV

イオン化モード:ESI ネガティブモード

分離カラム:Accura Triart C18(2.1×150 mm, 1.9 µm, YMC社製)

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

移動相:A 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液, B 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有アセトニトリル (A/B=70/30(0 min)→20/80(20 min)→2/98(20.1-25 min)→70/30(25.1-30 min))

流速:0.2 mL/min

注入量:10 µL

前処理法:食品試料5gにアセトニトリル20mLを加えホモジナイズ抽出を行った後、遠心分離を行い、上清を回収した。再度アセトニトリル10mLを用いて抽出を行い、遠心分離後に上清を回収した。回収した抽出液を、エバポレーターを用いて減圧濃縮を行い、3~5 mLに濃縮した。これを酢酸緩衝液(精製水100 mL当たり酢酸アンモニウム20 mg及び酢酸100 µL)で10 mLに定容した後、遠心分離を行い、上清を回収した(抽出液)。次に固相抽出カラム(InertSep WAX FF(6 mL/150 mg))を用いて精製を行った。まず0.5%トリエチルアミン含有メタノール5 mL,メタノール5 mL,酢酸緩衝液5 mLを用いてコンディショニングを行った。続いて抽出液10 mLを通液し、酢酸緩衝液5 mLと精製水5 mLを用いて洗浄した。乾燥後、0.5%トリエチルアミン含有メタノール3 mLで溶出し試験管に回収した。最後に窒素気流下で溶媒を留去し、5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液・アセトニトリル(7:3)に再溶解を行って分析した。(図2)

C. 研究結果及び考察

C.1. Delay カラムによる移動相由来 PFNA のバックグラウンド低減

PFASは移動相溶媒や装置の配管などからの汚染が指摘されてきた。そこで実験環境からの汚染の低減を目的として、バックグラウンドの評価を行った。実験器具にはPFASの汚染源となりうるフッ素加工の素材は極力使用を避け、実験器具は使用前にメタノールで洗浄を行った。また、移動相からのPFNAの汚染の有無を確認したところ、PFNAのバックグラウンドピークが検出された。そのため、本研究では活性炭を充填しているDelayカラム²⁾(Delay Column for PFAS, 3.0×30 mm, ジーエルサイエンス社製)を用いて、移動相由来PFNAのバ

ックグラウンド低減を図った。結果を図3に示す。この結果より、PFNAの汚染が低減されており、Delayカラム使用の妥当性が示された。

C.2. 感度の向上を目指したイオンペア剤(1-methyl piperidine(1-MP))の使用検討

PFAS測定において、感度の向上を目的として1-MPの使用が報告されている³⁻⁵⁾。1-MPはイオンペア剤として、負電荷を保護し、疎水性相互作用を示す。また、シリカ表面の負電荷に吸着することで、残存シラノールを不活性化させる。本研究においても、移動相に1-MPを添加することで、PFASの感度向上を試みた。移動相(A相)を5 mmol/L 酢酸アンモニウム及び5 mmol/L 1-MP水溶液とし、PFASの感度を比較した。結果として、1-MPによる感度の顕著な変化は観測されなかった(図4)。また、1-MPは水溶液中でpH 12を示すため、pHが高くなることによるカラムの劣化が懸念される。そのため本研究では1-MPは使用せず検討を進めることとした。

C.3. 胆汁酸によるPFOS誤検出リスク検討

昨年度までに、予備的なTD試料のLC-MS/MS分析を行ったところ、10群(魚介類)及び11群(肉・卵類)において、 m/z 499→80のクロマトグラム上に未知ピーク(保持時間13.6分)が検出された(図5)。本ピークはPFOSと同一のクロマトグラム上に観測され、保持時間が近接しているため、誤検出のリスクが考えられた。そこで、未知ピークの同定及び分離を目的として検討を行った。既報⁵⁾を参考にすると、胆汁酸の1種であるタウロケノデオキシコール酸(TCDCA)がPFOSと同じ m/z 499→80を示すことが報告されている。そのため、本研究においてもTCDCAを含めた6種類の胆汁酸を対象として、スペクトル解析を行った。構造式を図6に示す。その結果、胆汁酸の中でも、TCDCA、タウロデオキシコール酸(TDCA)及びタウロウルソデオキシコール酸(TUDCA)の3種類の胆汁酸において m/z 499→80を示すことが判明した(図7)。そこで、PFOS、TCDCA、TDCA及びTUDCAの4種類の混合溶液を測定して、SRMクロマトグラムを取得した(図8)。また、PFOS(直鎖のL-PFOS)と3種類の胆汁酸(TCDCA、TDCA、TUDCA)との分離

度はそれぞれ1.48、3.01、9.53であり、PFOSと胆汁酸の完全分離の必要性があると考えられた。そこで本研究では、PFOSと3種類の胆汁酸の完全分離を目指し、カラム及び移動相の検討を行った。カラムとして用いたのは、TSKgel ODS-100V(2.0×150 mm, 3 µm, 東ソー社製)、TSKgel ODS-100Z(2.0×150 mm, 3 µm, 東ソー社製)、InertSustain PFP(2.1×150 mm, 3 µm, GLサイエンス社製)、Accura Triart C18(2.1×150 mm, 1.9 µm, YMC社製)、Atlantis T3(2.1×150 mm, 3 µm, Waters社製)、ACQUITY BEH C18(2.1×150 mm, 1.7 µm, Waters社製)、InertSustainSwift C18(2.1×150 mm, 3 µm, GLサイエンス社製)、Inertsil ODS-HL HP(2.1×150 mm, 3 µm, GLサイエンス社製)の8種類を用いた。また、移動相は有機溶媒として、5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有メタノールあるいは5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有アセトニトリルの2種類を検討した。A相はともに5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とした。結果を図9に示す。ODSカラムを用いると良好なピーク形状が得られた。また、メタノールよりもアセトニトリルにおいて胆汁酸との分離が良好であった。PFPカラムにおいても胆汁酸とPFOSの分離が可能であったが、他のカラムと比較してPFOSの保持が弱かった。

次に、移動相を5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有メタノールあるいは5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有アセトニトリルとした測定条件の下、卵黄試料を用いてPFOS誤検出の可能性をそれぞれ検討した。ブランク試料(卵黄)、PFOS標準品添加試料、胆汁酸標準品添加試料の測定結果を図10に示した。この結果から、移動相溶媒に5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有メタノールを用いると、卵黄由来のピークがPFOSのピークと近接して検出された。一方で移動相を5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有アセトニトリルに変更すると、それらのピークが大幅に改善された。また、胆汁酸標準品の添加試料の結果から、卵黄中の未知ピークがTCDCAと同じ保持時間を示した。卵黄中の未知ピークはTCDCAであると推定され、PFOSを同定する際に支障となる可能性が示唆された。本研究においては、胆汁酸によるPFOSの誤検出を回避するべく、移動相に用いる有機溶媒としてアセトニトリルが妥

当であると結論付けた。

本研究の妥当性を評価するべく、PFAS 研究で用いられている分析条件⁶⁾の一例を参考として、再現実験を行った。分析条件として、カラムは ACQUITY BEH C18 (2.1×50 mm, 1.7 μm)、移動相は A 相に 20 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液、B 相にメタノールを使用しており、流速は 0.4 mL/min、分析時間は 6 分である。本条件のもと PFOS 及び TCDCA の標準品を単品でそれぞれ LC-MS/MS に注入した(図 11)。この結果から PFOS と TCDCA のピークが同じ保持時間に検出されており、TCDCA による PFOS 誤検出の可能性があると推察された。

近年ヒトの血液中から PFOS が検出されたことが報告された⁷⁾。実際に、標準血清を用いた測定を行ったので図 12 に示す。PFOS が検出された一方で、胆汁酸(TDCA, TCDCA)も検出された。このように、移動相溶媒にメタノールを用いた PFAS の食品分析及び生体試料分析には、胆汁酸による、PFOS の誤検出を考慮する必要がある。特に、卵黄や、肉などの動物性の食品及び生体試料には胆汁酸が含まれているため、PFOS と胆汁酸との十分な分離が推奨される。また、モニタリングイオンを m/z 499→80 から、 m/z 499→99 に変更することで、質量電荷比による分離も考慮したが、PFOS の定量限界値を引き上げる結果となったため不採用とした。

C.4. 食品中前処理方法の検討

昨年度の報告では、牛肉、キャベツ、マグロ、ぶりにおける添加回収試験を行った。従来報告した前処理方法では、絶対検量線法における PFAS の回収率が 4.2～99.7%と低回収率を示すことがあった(図 13)。これらの結果を踏まえて、今年度は低回収率である原因の特定及び回収率の向上を目指した前処理方法の検討を行った。まず、固相抽出カラムとして Oasis WAX と InertSep WAX FF の精製効率及び回収率の比較検討を行った。牛肉試料において回収率に顕著な差は認められなかったが、InertSep WAX FF の方が、精製効果が優れていたため、固相抽出カラムとして用いることとした(図 14)。また、溶出溶媒としてアセトニトリルあるいはメタノール、添加する塩基としてアンモニアあ

るいはトリエチルアミンの比較検討を行った。まず溶出溶媒として 0.5%トリエチルアミン含有メタノールと 0.5%トリエチルアミン含有アセトニトリルの比較を行った(図 15)。次に、添加する塩基として 0.5%アンモニアと 0.5%トリエチルアミンの比較を行った(図 16)。また、トリエチルアミンの含有量(0.1%, 0.5%, 1.0%, 5.0%)の比較を行い、0.5%以上では回収率の向上が見られなかったため、含有濃度は 0.5%とした(図 17)。結果より、溶出溶媒はメタノールを使用し、添加する塩基としては 0.5%トリエチルアミンを選択した。固相抽出段階における回収率は 80%以上と良好な結果が得られた。次に、実試料として、牛肉に標溶液を添加し、絶対検量線法による回収率を算出した(図 18)。その結果、PFOS、F-53B など 6 種の PFAS の回収率が 30%以下であった。この結果から、低回収率である原因は食品中における油脂成分である可能性が考えられた。そこで、抽出溶媒をメタノールからアセトニトリルに変更して、添加回収試験を行った。結果を図 19 に示す。アセトニトリルで抽出することで、回収率が向上した。検証実験として、多くの油脂成分を抽出可能と考えられるメタノール/ヘキサン(50/50, V/V)による抽出も行い、同様に添加回収試験を行った(図 19)。PFAS の回収率は、アセトニトリル>メタノール>メタノール/ヘキサンの順に低下した。この結果は、食品中の油脂成分が PFAS と固相抽出カラムの相互作用に影響を与えた結果であると推察される。本分析法で用いている固相抽出カラムは弱陰イオン交換カラムであり、油脂成分によるマトリックスによって、PFAS と固相抽出カラムとの相互作用が弱まることが予想される。しかしながら、この仮説の実証は行っておらず、さらなる検討が望まれる。

本前処理法を用いて、キャベツ、卵黄、牛肉における PFAS の添加回収試験を実施した。結果を図 20 に示す。検討した全ての食品試料において、絶対検量線法で 81.1～127.2%、内標準法で 72.3～99.9%と良好な回収率を示した。

C.5. 食品中の PFAS モニタリング

C.4.で検討した前処理方法を用いて、令和 3 年度に調製した関西地区の TD 試料(1 群～13 群)の PFAS 分析を行った。分析対象化合物は、炭素鎖 C₆-C₉ の PFAS(末端基:-SO₃H 及び-COOH)

及び PFAS 代替化合物を加えた 15 種類とした(表 1)。また、本分析法の LOQ は 0.05~0.1 ng/g とした。TD 試料中の PFAS 分析を行ったところ、6 群からは PFHxA が、10 群からは PFOS が LOQ 以上の濃度で検出された(表 2)。検出された試料の代表的な SRM クロマトグラムを図 21 に示す。また、LOQ 未満であるが、trace レベル(0.025~0.05 ng/g 程度)で検出される PFAS もあった。なお、今回は TD 試料を用いた PFAS の添加回収試験等を実施していないため、表 2 の分析結果は暫定値となることに留意が必要である。

D. 結論

昨年度は TD 試料を予備的に分析し、夾雑物質による PFOS 誤検出のリスクが示唆された。そこで本年度は胆汁酸による PFOS 誤検出のリスクの回避と、新たに構築した LC-MS/MS による食品の前処理法を用いて TD 試料を分析した。

食品分析において、卵黄から胆汁酸の検出が確認された。特に、移動相にメタノールを用いた分析条件の場合、TCDCA のピークは PFOS のピークと保持時間が近接しており、モニタリングイオンも同じであるため、PFOS の誤検出を招く可能性が示唆された。実際に移動相にメタノールを使用している先行研究を参考にして、PFAS 測定を行ったところ、PFOS と TCDCA は同じ保持時間を示し、誤検出を招くと結論付けられた。また、ヒトの血液中からの PFOS 検出においても胆汁酸による誤検出が懸念されることが判明した。

新たに構築した分析法を用いて TD 試料を分析した。分析対象化合物は C₆~C₉ の中鎖 PFAS15 種とし、LOQ を 0.05~0.1 ng/g として分析した。6 群からは PFHxA が、10 群からは PFOS が LOQ 以上の濃度で検出された。その他、複数の食品群から PFHxA, PFOA, PFNA が trace レベルで検出された。

E. 参考文献

1) FDA, Foods Program Compendium of Analytical Laboratory Methods: Chemical Analytical Manual (CAM) :

<https://www.fda.gov/media/131510/download> (2021)

2) Mottaleb M.A., Ding Q.X., Pennell K.G., Haynes E.N., Morris A.J. Direct injection analysis of per and polyfluoroalkyl substances in surface and drinking water by sample filtration and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 1653, 462426. (2021)

3) Shahid U., Tomas A., Urs B., Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water. *J. Chromatogr. A* 1218, 6388–6395(2011)

4) Taylor R.B., Sapozhnikova Y. Comparison and validation of the QuEChERSEER mega-method for determination of per- and polyfluoroalkyl substances in foods by liquid chromatography with high-resolution and triple quadrupole mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 1230, 340400. (2022)

5) Genualdi S., Beekman J., Carlos K., Fisher C.M., Young W., DeJager L., Begley T. Analysis of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) in processed foods from FDA's Total Diet Study. *Anal. Bioanal. Chem.* 414, 1189–1199. (2022)

6) Tresa G., Federico S., Elisa G., Elisa Z., Marco Z., Giampiero P. Perfluoroalkyl contaminants in eggs from backyard chickens reared in Italy. *Food Chem.* 362, 130178. (2021)

7) Kotlarz N., McCord J., Collier D., Lea C.S., Strynar M., Lindstrom A.B., Wilkie A.A., Islam J.Y., Matney K., Tarte P., Polera M.E., Burdette K., DeWitt J., May K., Smart R.C., Knappe D.R.U., Hoppin J.A. Measurement of Novel, Drinking Water-Associated PFAS in Blood from Adults and Children in Wilmington, North Carolina. *Environ. Health Perspect.* 128, 77005. (2020)

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

真宮彩乃, 長友涼介, 堤 智昭, 井之上浩一:
LC-MS/MS を用いた食品中有機フッ素化合物の
高精度分析法の開発 食品内在性の胆汁酸による
PFOS 偽陽性リスクの検討 日本薬学会第 143 年
会(札幌), 2023 年 3 月

G. 知的財産権の出願, 登録状況
なし

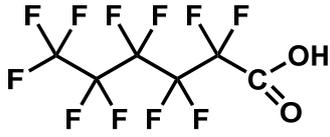
H. 健康危機情報
なし

表 1. 分析対象化合物

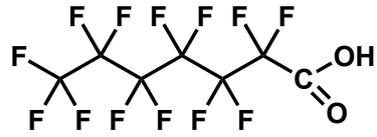
名称	略称	分子式	M.W.	内標準物質
パーフルオロヘキサン酸	PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH	314	¹³ C ₅ PFHxA
パーフルオロヘプタン酸	PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	364	¹³ C ₅ PFHxA
パーフルオロオクタン酸	PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	414	¹³ C ₆ PFOA
パーフルオロ-3-メチルヘプタン酸	P3MHpA	C ₅ (CF ₃)F ₁₀ C ₂ F ₄ COOH	414	¹³ C ₆ PFOA
ヘプタデカフルオロノナン酸	PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	464	¹³ C ₆ PFOA
パーフルオロ-7-メチルオクタン酸	ipPFNA	C ₇ (CF ₃)F ₁₄ COOH	464	¹³ C ₆ PFOA
パーフルオロヘキサンスルホン酸	PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	400	¹³ C ₃ PFHxS
パーフルオロヘプタンスルホン酸	PFHpS	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	450	¹³ C ₃ PFHxS
パーフルオロオクタンスルホン酸	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	500	¹³ C ₈ PFOS
パーフルオロノナンスルホン酸	PFNS	C ₉ F ₁₉ SO ₃ H	550	¹³ C ₈ PFOS
パーフルオロ-7-メチルオクタンスルホン酸	ipPFNS	C ₈ (CF ₃)F ₁₆ SO ₃ H	550	¹³ C ₈ PFOS
2,3,3,3-テトラフルオロ-2-(1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロポキシ)プロピオン酸	GenX	C ₅ F ₁₁ OCO ₂ H	330	¹³ C ₈ PFOS
ドデカフルオロ-3H-4,8-ジオキサノナン酸ナトリウム	ADONA	C ₆ F ₁₂ O ₂ HCO ₂ Na	400	¹³ C ₅ PFHxA
2-[(6-クロロ-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロヘキシル)オキシル]-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、カリウム塩	F-53B	C ₈ ClF ₁₆ OSO ₃ K	571	¹³ C ₅ PFHxA
8-クロロパーフルオロ-1-オクタンスルホン酸ナトリウム	8Cl-PFOS	CClF ₂ (CF ₂) ₇ SO ₃ Na	539	¹³ C ₈ PFOS

表 2. TD 試料（関西地区）の PFAS 含有量調査結果（暫定値）

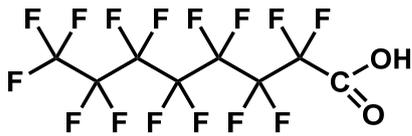
	LOQ (ng/g)	LOD (ng/g)	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群
PFHxA	0.05	0.025	N.D.	LOQ >	N.D.	N.D.	N.D.	0.058	LOQ >	LOQ >	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	LOQ >
PFHpA	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PFOA	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	LOQ >	N.D.	N.D.	N.D.
P3MHpA	0.075	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PFNA	0.075	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	LOQ >	N.D.	N.D.	N.D.
ipPFNA	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PFHxS	0.075	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PFHpS	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PFOS	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.78	N.D.	N.D.	N.D.
PFNS	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ipPFNS	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
GenX	0.1	0.075	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ADONA	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
F-53B	0.05	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8Cl-PFOS	0.075	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.



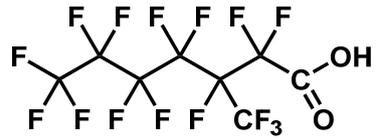
PFHxA (C₆)
Perfluorohexanoic acid



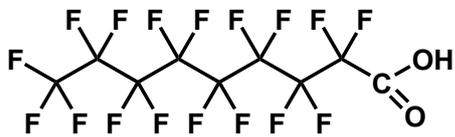
PFHpA (C₇)
Perfluoroheptanoic acid



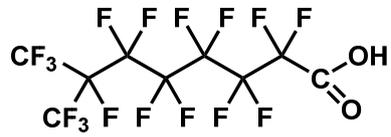
PFOA (C₈)
Perfluorooctanoic acid



P3MHPA (C₈)
Perfluoro-3-methylheptanoic acid

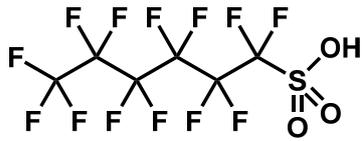


PFNA (C₉)
Perfluorononanoic acid

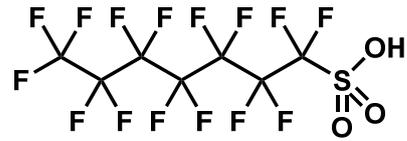


ipPFNA (C₉)
Perfluoro-7-methyloctanoic acid

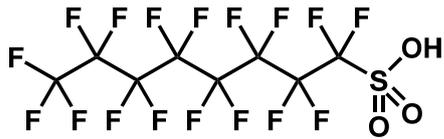
図 1-1. PFAS の構造式 (末端基: -COOH)



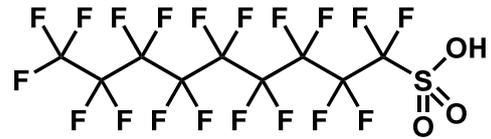
PFHxS (C₆)
Perfluorohexanesulfonate



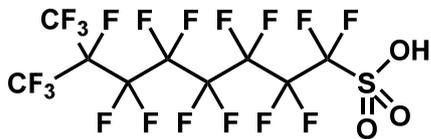
PFHpS (C₇)
Perfluoroheptanesulfonate



PFOS (C₈)
Perfluorooctanesulfonate

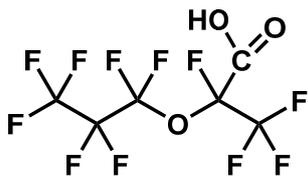


PFNS (C₉)
Perfluorononanesulfonate



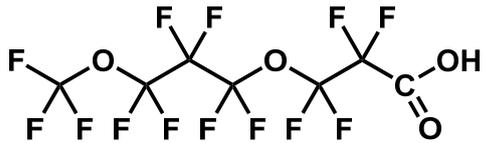
ipPFNS (C₉)
Perfluoro-7-methyloctanesulfonate

図 1-2. PFAS の構造式 (末端基: -SO₃H)



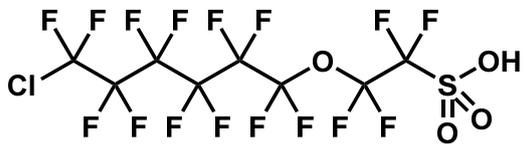
GenX (C₆)

Tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoic acid (HFPO-DA)



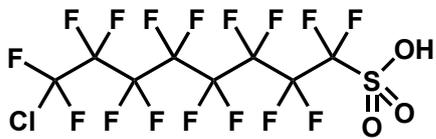
ADONA (C₇)

Dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate



F-53B (C₈)

9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate (9Cl-PF3ONS)



8Cl-PFOS (C₈)

8-chloroperfluoro-1-octanesulfonate

図 1-3. PFAS の構造式 (代替化合物)

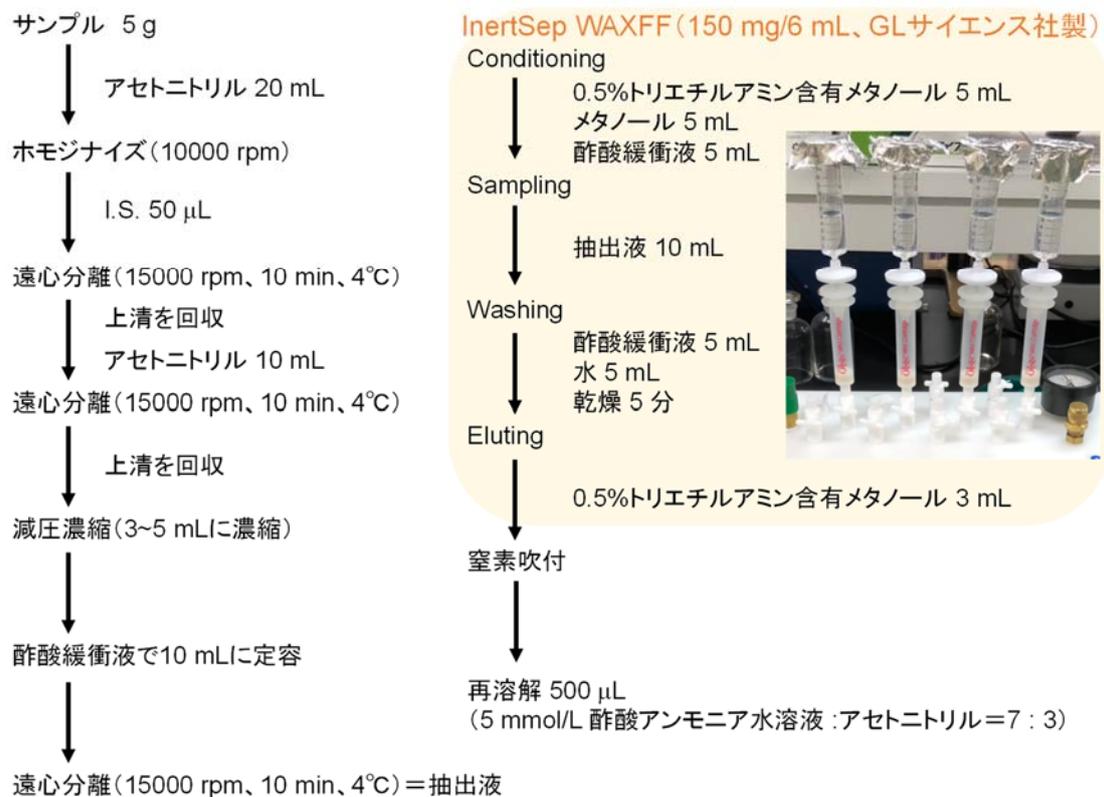


図 2. 食品試料の前処理方法

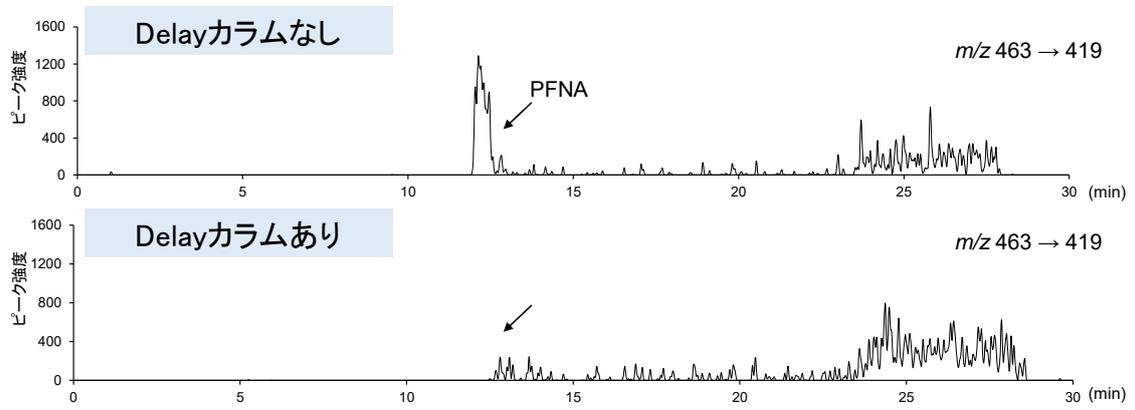


図 3. Delay カラムの有無によるバックグラウンド評価

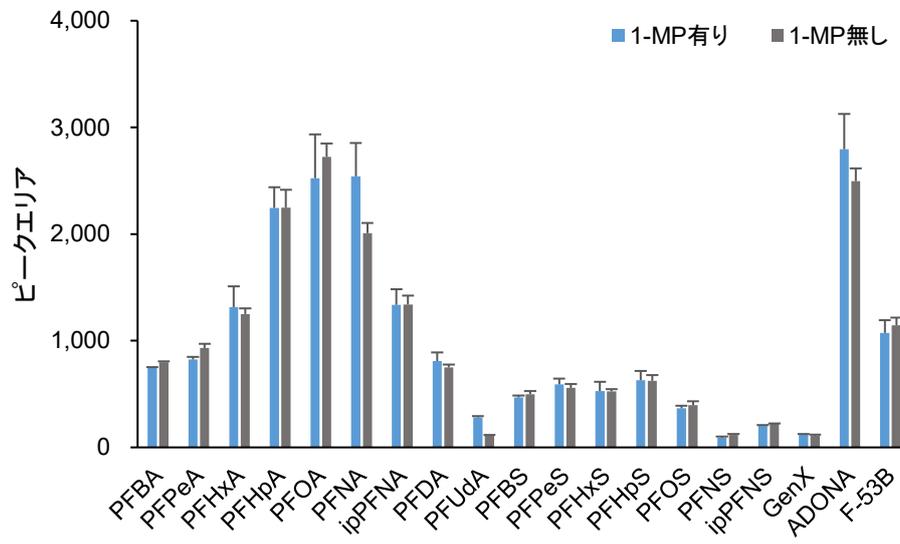


図 4. 1-MP の使用検討結果 (n=3)

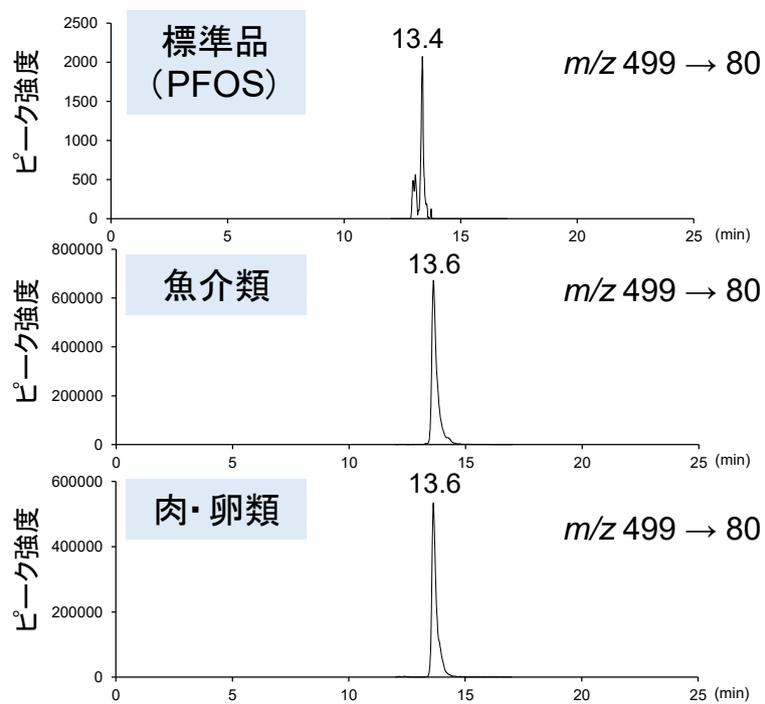
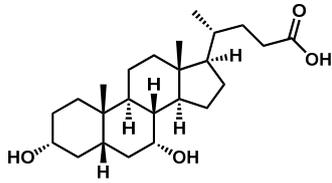
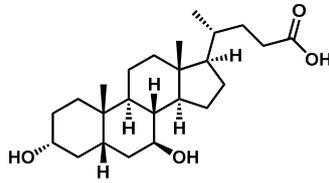


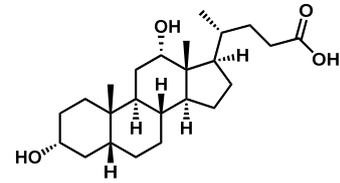
図 5. TD 試料におけるクロマトグラム (m/z 499 \rightarrow 80)



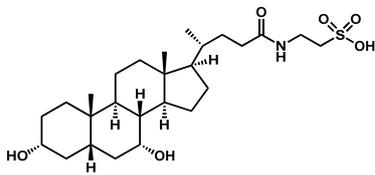
Chenodeoxycholic Acid
(CDCA)
M.W. 393



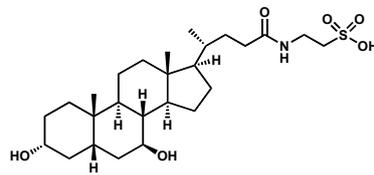
Ursodeoxycholic Acid
(UDCA)
M.W. 393



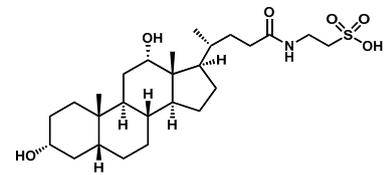
Deoxycholic Acid
(DCA)
M.W. 393



Taurochenodeoxycholic Acid
(TCDCA)
M.W. 500



Tauroursodeoxycholic Acid
(TUDCA)
M.W. 500



Taurodeoxycholic Acid
(TDCA)
M.W. 500

図 6. 胆汁酸 6 種の構造式

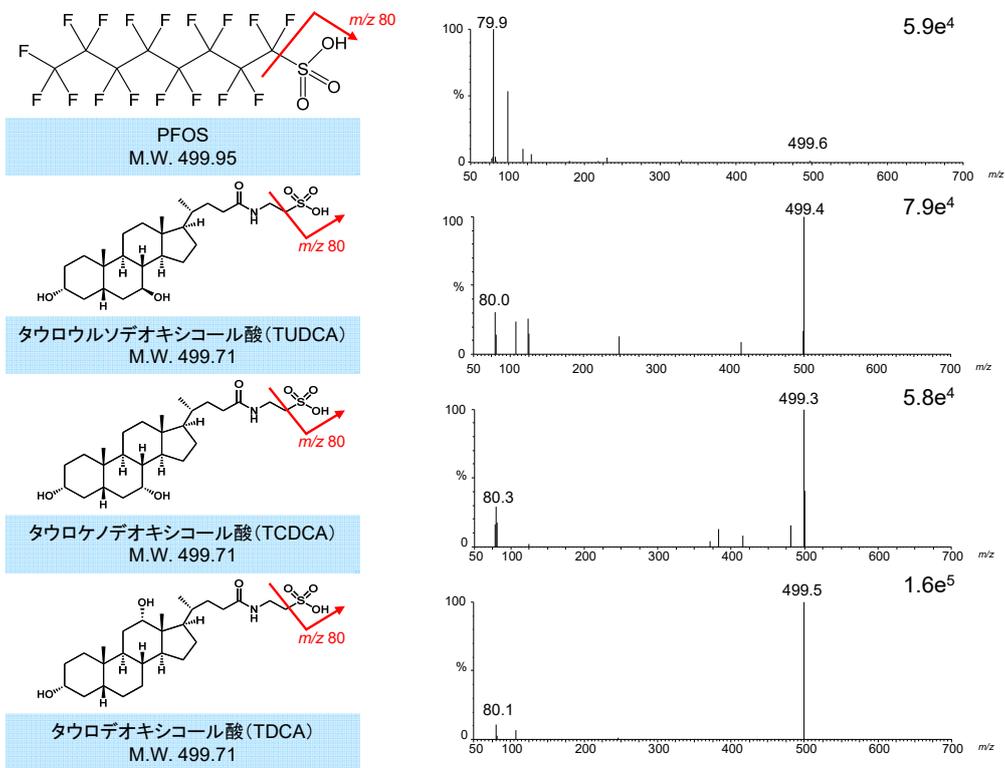


図 7. PFOS, TCDCA, TDCA 及び TUDCA における MS/MS スペクトル

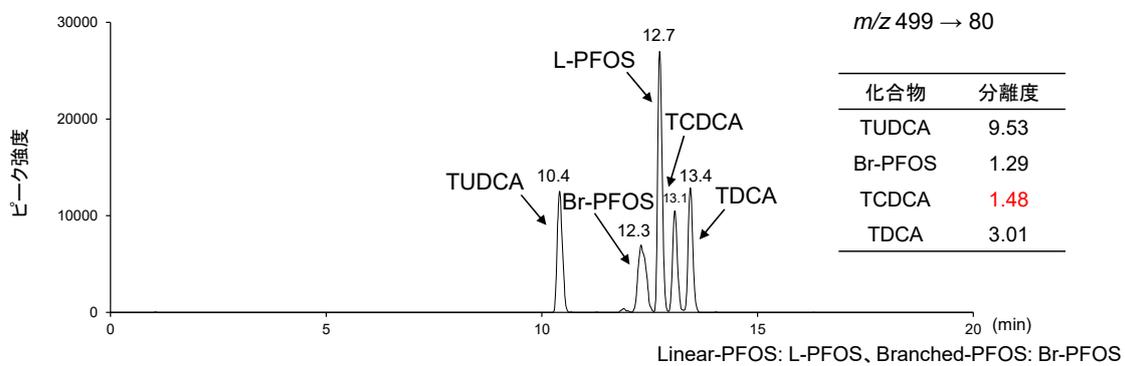


図 8. PFOS, TCDCA, TDCA 及び TUDCA 混合溶液における SRM クロマトグラム

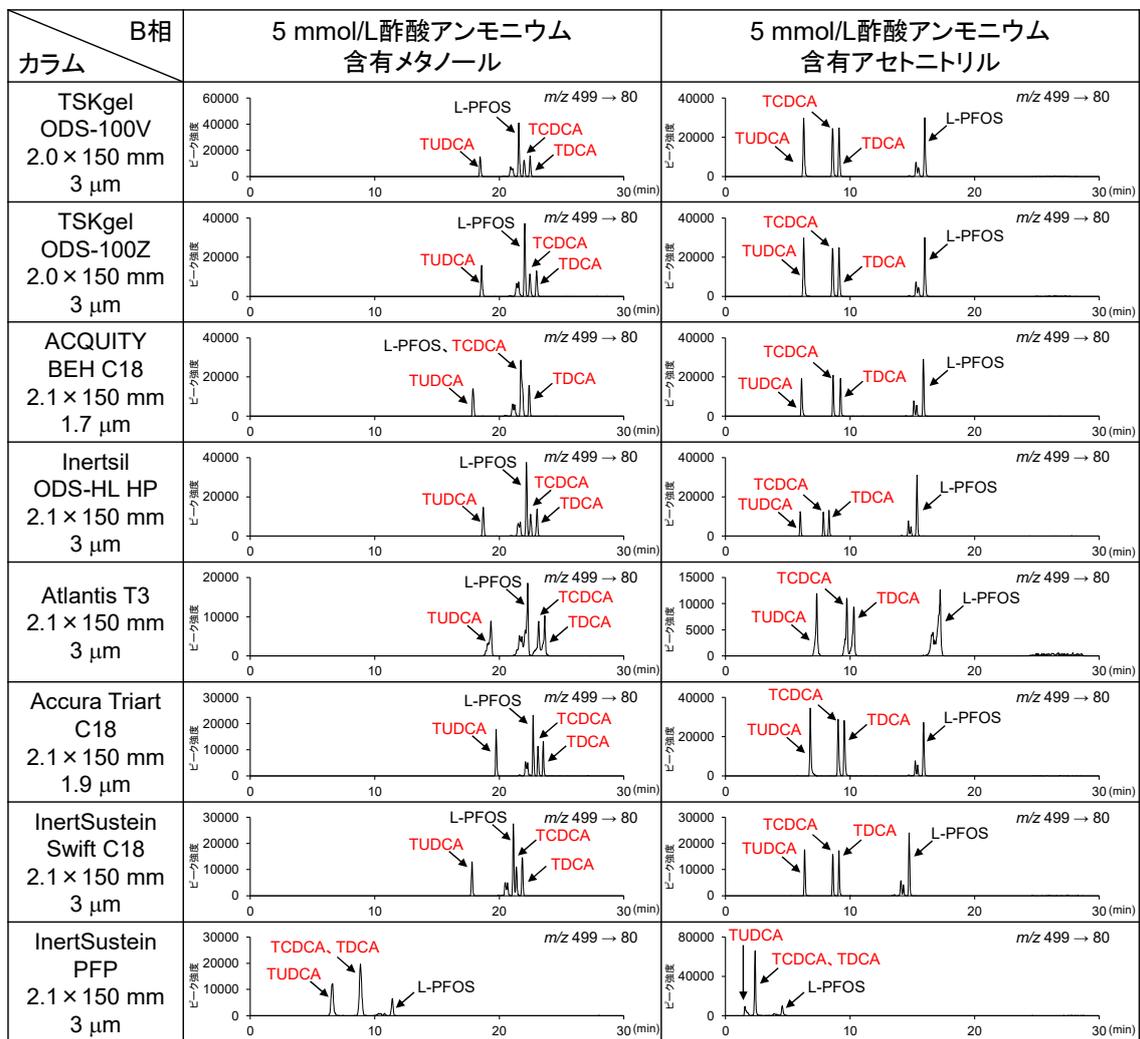


図 9. カラム及び移動相溶媒の比較検討結果

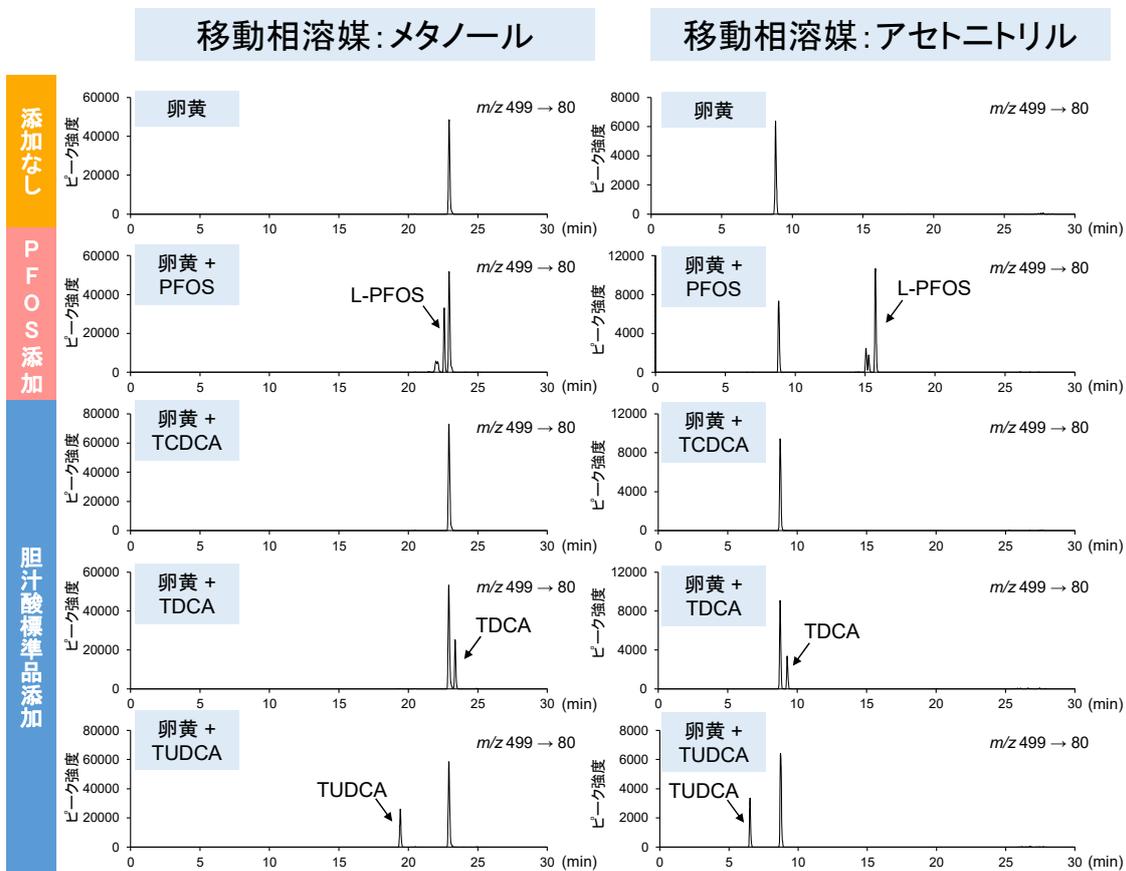


図 10. 卵黄試料におけるメタノール及びアセトニトリル条件下での PFOS 誤検出の検討

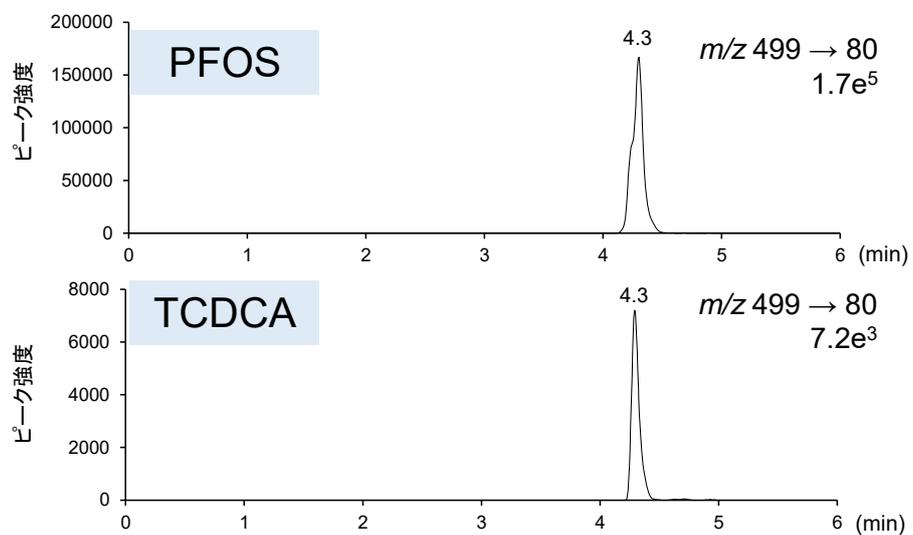


図 11. 先行研究の再現実験における PFOS 及び TCDCA の SRM クロマトグラム

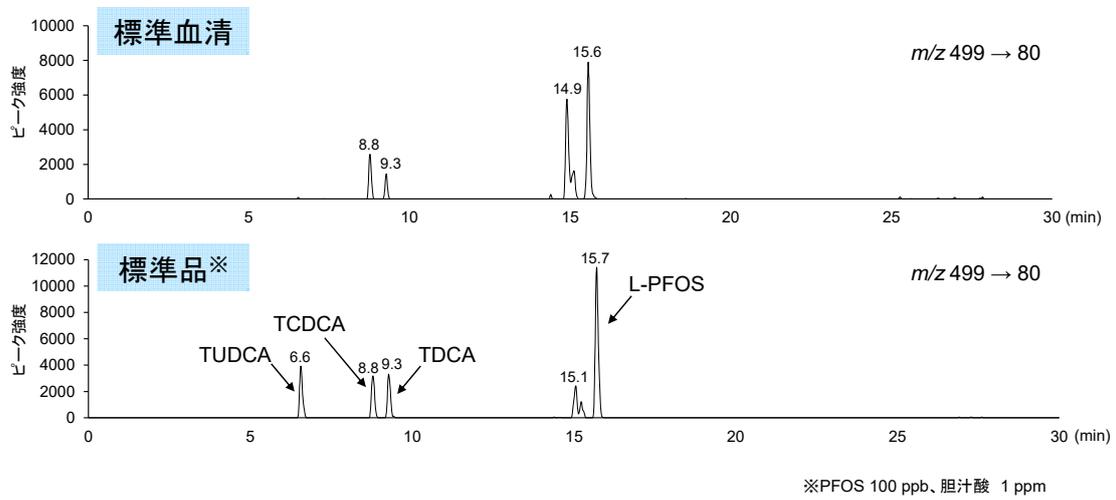


図 12. 標準血清における PFOS の SRM クロマトグラム

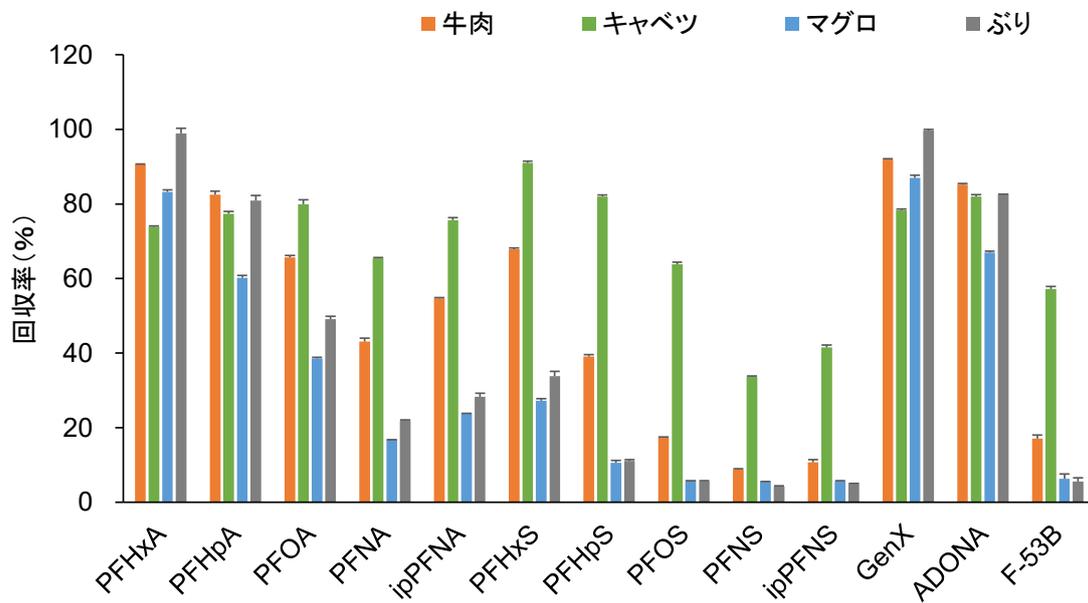


図 13. 従来の前処理法を用いた添加回収試験の結果（絶対検量線法，n=3）

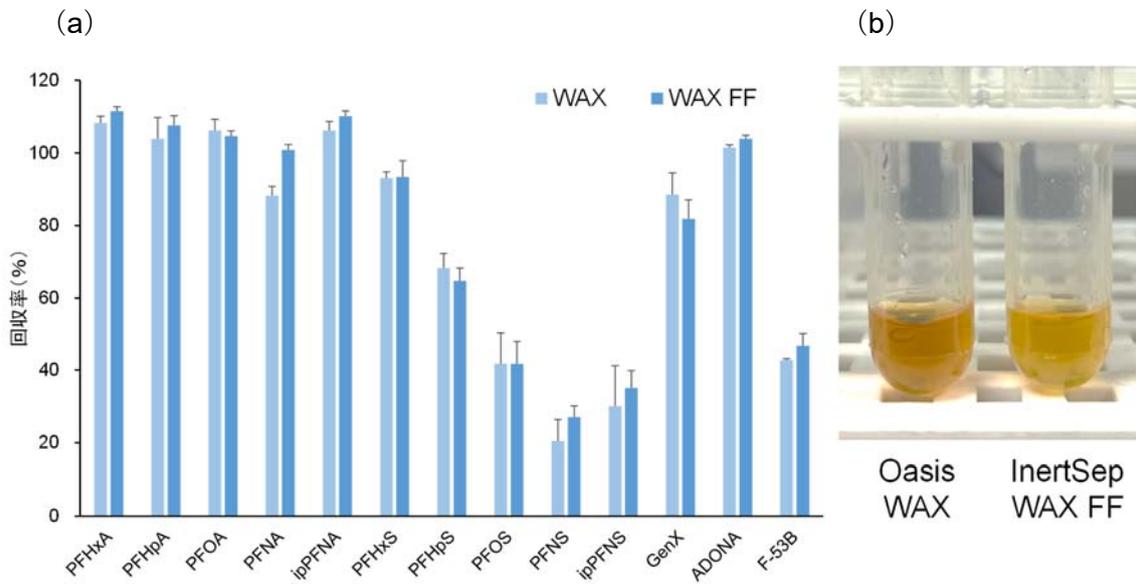


図 14. 牛肉試料を用いた固相抽出カラム (Oasis WAX 及び InertSep WAX FF) の比較検討

(a) 回収率 (n=3)

(b) 精製後の牛肉試料溶液

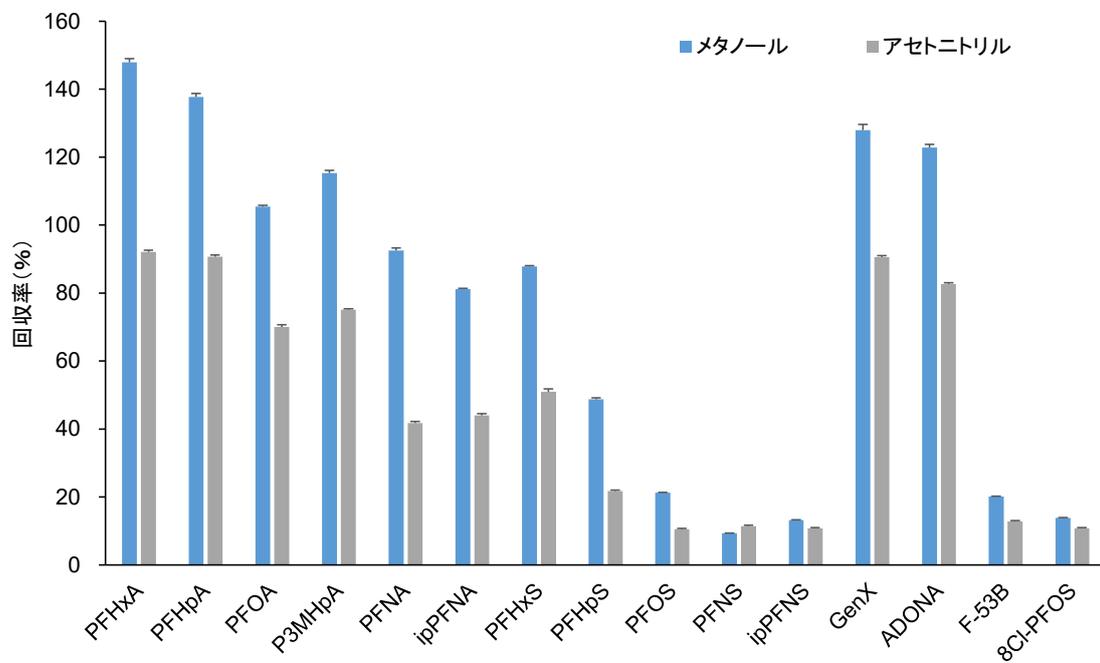


図 15. 固相抽出過程における溶出溶媒の比較検討
(固相カラム : InertSep WAX FF, n=3)

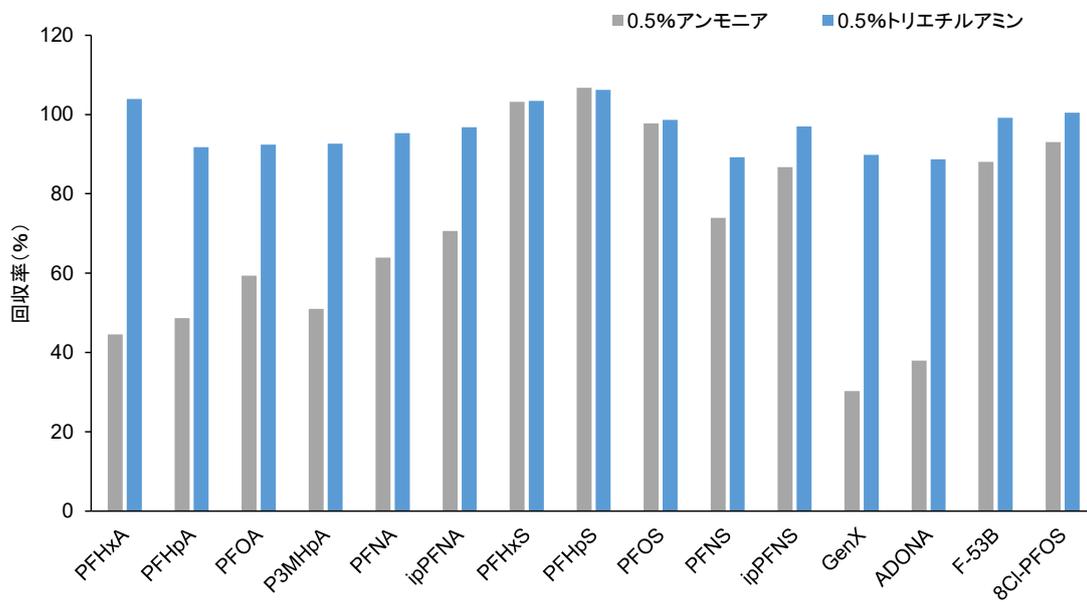


図 16. 固相抽出過程における溶出溶媒の添加塩基の比較検討
(0.5%アンモニア及び0.5%トリエチルアミン, n=1)

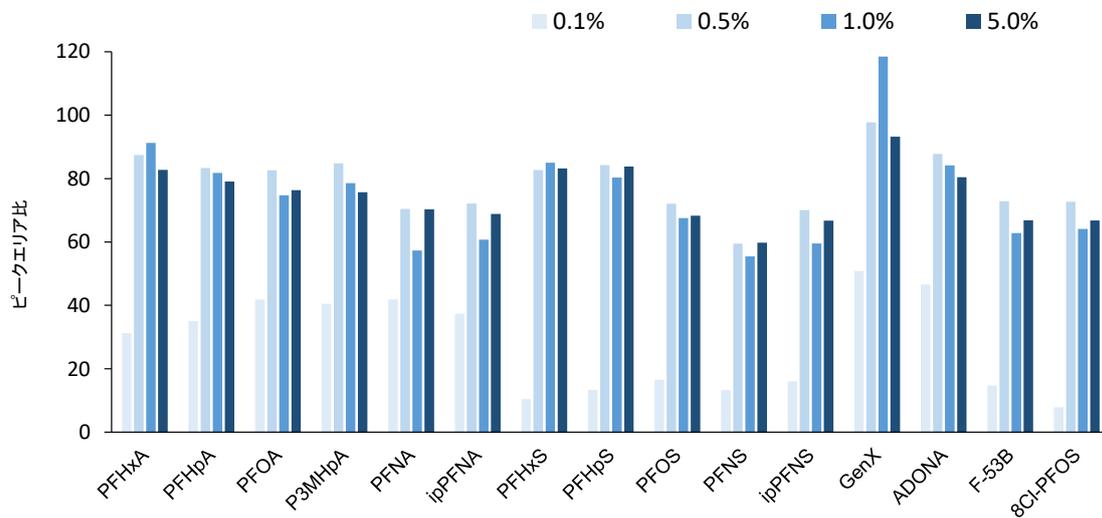


図 17. 固相抽出過程の溶出溶媒におけるトリエチルアミンの含有量比較結果 (n=1)

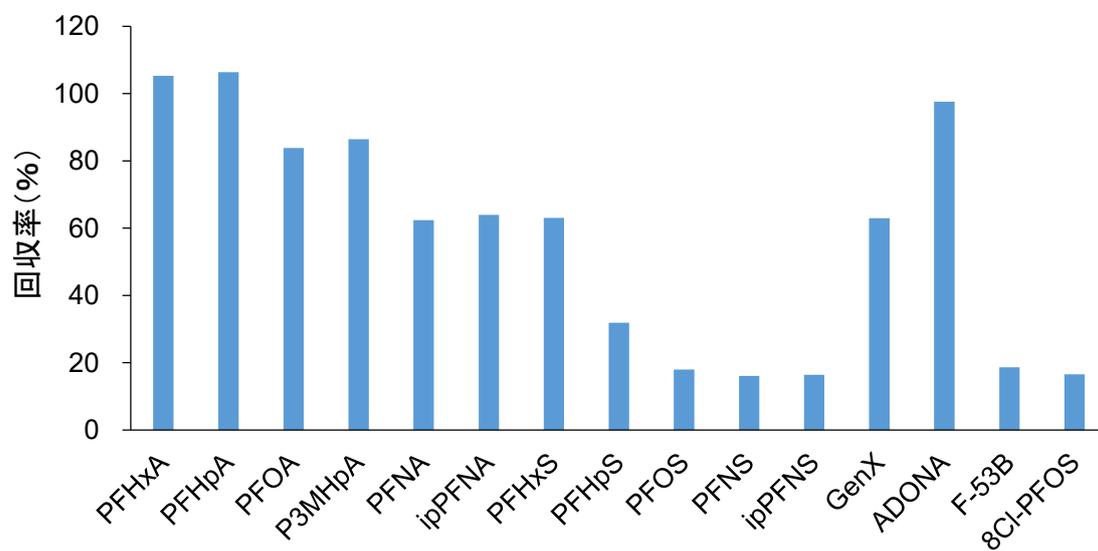


図 18. 牛肉試料を用いた添加回収試験 (n=1)

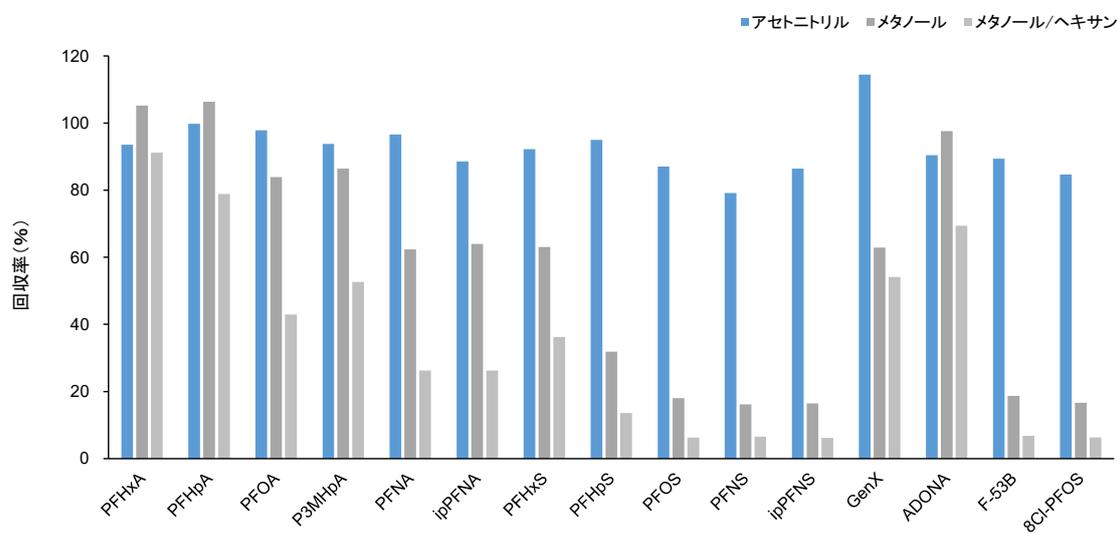


図 19. 抽出溶媒の比較検討結果 (n=1)

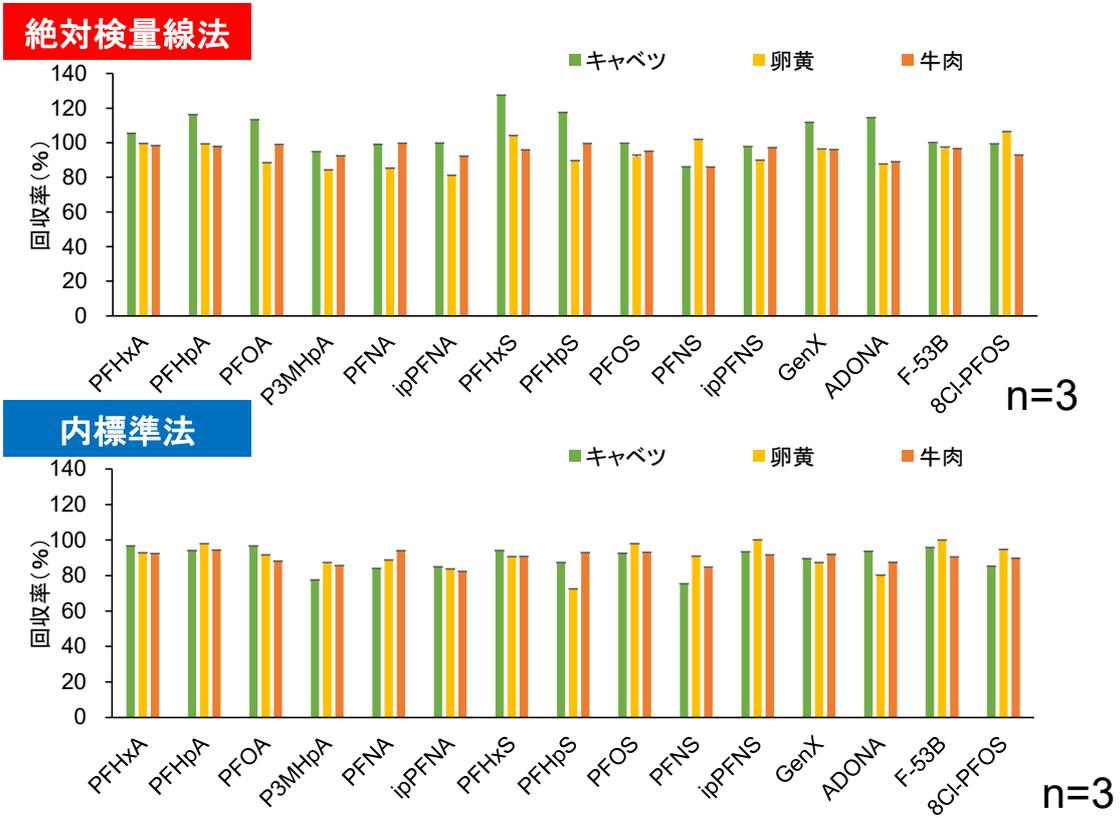


図 20. 食品試料を用いた添加回収試験の結果

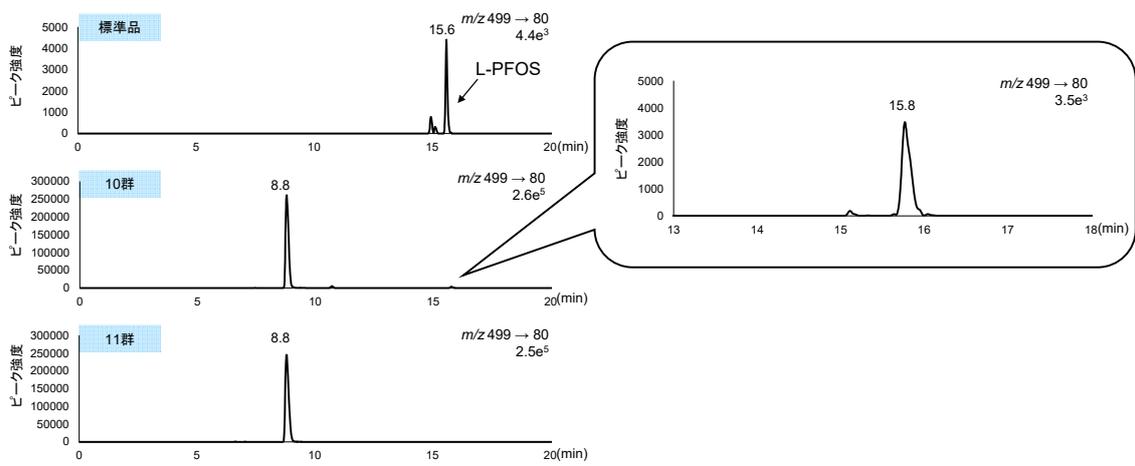


図 21. 10 群 (魚介類), 11 群 (肉・卵類) におけるクロマトグラム (m/z 499→80)

Ⅱ. 分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-4) 乳幼児の一食分試料の作製

研究分担者 堤 智昭

令和4年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

(1)食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究 (1-4)乳幼児の一食分試料の作製

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

乳幼児は有害化学物質の影響を受けやすいと考えられることから、食品を介したダイオキシン類やポリ塩化ビフェニル等の摂取量を推定することはリスク評価の観点から重要である。本研究では乳幼児におけるダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルの摂取量を推定するため、乳幼児が食する一食分試料を作製した。自治体のホームページで公開されている乳幼児の給食献立を参考に、乳児用と幼児用の一食分試料(昼食)を各32食分作製した。作製した一食分試料は、乳児では「ミルク」、「主食・汁物」及び「それ以外のおかず」の3つに、幼児では「主食・汁物」及び「それ以外のおかず」の2つに分けてそれぞれホモジナイズし、分析用試料とした。乳児の一食分喫食量は302.5～396.2 gの範囲であり、平均値は349.8 g、中央値は351.3 gであった。幼児では、274.5～400.7 gの範囲であり、平均値は326.8 g、中央値は325.5 gであった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

五十嵐敦子、前田朋美、高附 巧、鍋師裕美

的な一日摂取量となる。しかし、乳幼児のように有害物質の影響を受けやすいと考えられる集団については、食品の摂取状況が国民平均とは大きく乖離するため、上述した TD 試料を用いた調査では乳幼児における摂取量を推定するのは困難である。

本研究では保育園給食の献立を参考に乳幼児が食する一食分試料(昼食)を作製し、ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルの摂取量を推定するための試料とした。

A. 研究目的

食事を介した有害物質の摂取量を推定することは、人の健康リスクの評価やリスク管理の必要性の検討に重要な情報を与える。本分担研究の他の研究課題ではマーケットバスケット方式により調製したトータルダイエツ(TD)試料を分析することで、ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニル等の摂取量推定を継続して実施している。

通常、TD 試料は、国民健康・栄養調査で得られた食品小分類の一日摂取量の平均値に基づいて作製される。従って、この様に作製されたTD 試料を用いた有害物質の摂取量は国民の平均

B. 研究方法

乳児用の一食分試料は、自治体Aのホームページに公開されている乳児用の給食献立(9～11か月;離乳中期)を参考に作製した。幼児用の一食分試料は、自治体Bのホームページに公開さ

れている幼児用の給食献立(1~2歳)を参考に作製した。一食分試料は全て昼食試料であり、乳児用と幼児用について各32食分を作製した。調理は、給食献立とともに公開されているレシピに準じて行ったが、レシピの記載がない場合は、一般的な離乳食のレシピや類似献立のレシピ(離乳食用の料理本やインターネット上に公開されている乳幼児用料理のレシピ)を参考にした。乳児及び幼児の一食分試料の献立の一覧を表1に示す。なお、調査全体として乳幼児が一年を通じて喫食する様々な食品が含まれるよう、異なる季節の給食献立を選択した。作製した一食分試料は、乳児では「ミルク」、「主食・汁物」及び「それ以外のおかず」の3つに、幼児では「主食・汁物」及び「それ以外のおかず」の2つに分けてそれぞれホモジナイズし、分析用試料とした。なお、ミルクについては代表的な4製品(乳児用調製粉乳)を選択し、1製品につき8食分の昼食試料に割り当てた。そのため、ミルクの分析試料は4試料とし、各製品の分析結果をその製品を用いた献立中のダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルの濃度として使用することとした。各試料は、分析に供するまで-30℃で保管した。

C. 研究結果及び考察

乳児用及び幼児用の一食分喫食量(昼食)の統計量を表2にまとめた。乳児の一食分喫食量は302.5~396.2gの範囲であり、平均値は349.8g、中央値は351.3gであった。幼児では、274.5~400.7gの範囲であり、平均値は326.8g、中央値は325.5gであった。一食分喫食量の中央値や平均値は、乳児の方が幼児よりも多い結果となったが、これは乳児では昼食に必ずミルクが一定量提供されているためであると考えられた。乳児用と幼児用の一食分試料の例を図1に示した。乳児の昼食は煮る、茹でる調理が中心であり、水分量が多い献立であった。また、使用食材についても脂質の多い肉や魚類の使用はほとんどなかった。一方、幼児の昼食は焼く、揚げる、

炒める等、乳児より多様な調理法が用いられており、使用食材もバラエティーに富んでいた。例えば魚を用いた献立において、乳児の使用食材はタラ、タイ、カレイ等の白身魚のみであったが、幼児の使用食材はサケ、ブリ、メカジキ、サワラ、カレイ、シラス等、多様な魚種が使用されていた。このように、乳児と幼児では調理法や使用食材が大きく異なるため、一食分試料に含まれるダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルの濃度等が異なる可能性が考えられた。そのため、離乳食とミルクを中心とした食事を摂取する乳児と幼児食を中心に摂取する幼児については、分けて摂取量推定をすることが、各年齢区分におけるダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルの摂取量の把握には有用であると考えられた。

今後は本研究課題で作製した乳幼児の一食分試料中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルを分析して摂取量を推定する予定である。

D. 結論

自治体のホームページで公開されている乳幼児の給食献立を参考に、乳児用と幼児用の一食分試料(昼食)を各32食分作製した。作製した一食分試料は、乳児では「ミルク」、「主食・汁物」及び「それ以外のおかず」の3つに、幼児では「主食・汁物」及び「それ以外のおかず」の2つに分けてそれぞれホモジナイズし、分析用試料とした。乳児の一食分喫食量は302.5~396.2gの範囲であり、中央値は351.3gであった。幼児では、274.5~400.7gの範囲であり、中央値は325.5gであった。

E. 参考文献

なし

F. 研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表1 乳幼児用一食分試料(昼食)の献立一覧

No	乳児用一食分試料	幼児用一食分試料
	昼食	昼食
1	5倍がゆ 味噌スープ 魚のほぐし煮 カボチャサラダ ミルク	味噌煮込みうどん 魚のもみじ焼 ほうれん草ときのこのソテー ミカン
2	5倍がゆ 味噌スープ 牛肉のトマト煮 大根の煮付け ミルク	ごはん 中華風スープ レバーの芝麻揚げ 野菜スティック 味噌マヨネーズ添え リンゴ
3	5倍がゆ じゃがいもスープ 豚肉と野菜のみそ煮 ひじきの煮付け ミルク	カレーライス 彩り野菜のピクルス風
4	5倍がゆ 味噌スープ 高野と野菜煮 キャベツの煮付け ミルク	ごはん 味噌汁(里芋・油揚げ・ワカメ) そぼろ卵焼き しょうゆフレンチ リンゴ
5	5倍がゆ 味噌スープ 豚ミンチと野菜のくずとじ あえもの ミルク	ごはん 味噌汁(コーン・白菜) 魚の重ね煮 豆腐の和え物 スイカ
6	5倍がゆ キャベツスープ ゆで大根のミートソースかけ みそポテト ミルク	ごはん 味噌汁(里芋・長ネギ) 豆腐のつくね焼 煮びたし スイカ
7	5倍がゆ 味噌スープ 鶏のつくね煮 ひじきのサラダ ミルク	ごはん 味噌汁(切干大根・小松菜) 大豆とごぼうの落とし揚げ ブロッコリーのおかか和え
8	5倍がゆ 味噌スープ 魚のパビヨット 酢の物 ミルク	ロールパン コーンスープ ほうれん草のグラタン 白菜サラダ
9	5倍がゆ 味噌スープ 魚のほぐし煮 千切り煮付け ミルク	パン 豆乳コーンスープ 生揚げのピザ風 切干大根の和え物
10	5倍がゆ チンゲン菜スープ 豆腐の味噌煮 ひじきの煮付け ミルク	ごはん 味噌汁(油揚げ・白菜) 魚の西京焼き 凍り豆腐と青菜の胡麻和え オレンジ
11	5倍がゆ 味噌スープ 鶏ミンチと野菜のくずとじ キャベツの胡麻和え ミルク	ごはん 味噌汁(絹豆腐・ほうれん草) ツナ入り卵焼き もやしの三倍酢 煮豆 スイカ
12	5倍がゆ みそスープ 牛ミンチと野菜の炒め煮 酢の物 ミルク	ごはん 味噌汁(大根・小松菜) カレーコロッケ 酢の物
13	5倍がゆ わかめスープ 豚肉と野菜のみそ煮 酢の物 ミルク	ロールパン コーン入り野菜スープ 魚のグラタン サワークラウト オレンジ
14	5倍がゆ 味噌スープ 牛ミンチと野菜の炒め煮 カボチャのバター煮 ミルク	ごはん 味噌汁(生揚げ・ほうれん草) だし巻き卵 甘酢和え メロン
15	5倍がゆ 味噌スープ 魚のほぐし煮 和え物 ミルク	ごはん 味噌汁(切干大根・小松菜) ニラレバ炒め ポテトサラダ メロン
16	5倍がゆ わかめスープ 木の葉焼き ブロッコリーのかつお和え ミルク	ごはん 味噌汁(絹豆腐・なめこ) アスパラガスのかき揚げ キュウリのおかか和え オレンジ

No	乳児用一食分試料	幼児用一食分試料
	昼食	昼食
17	5倍がゆ わかめスープ 豚肉と野菜のみそ煮 和え物 ミルク	ごはん 清汁(麩・ほうれん草) シューマイ 中華サラダ ミカン
18	5倍がゆ 味噌スープ 魚のほぐし煮 胡麻和え ミルク	ごはん 味噌汁(じゃが芋・長ネギ) 五目豆 ほうれん草の海苔和え ミカン
19	5倍がゆ 味噌スープ 鶏のつくね煮 ひじきの三杯酢 ミルク	ロールパン 豆腐スープ 青菜とチーズのオムレツ カレーポテト リンゴ
20	5倍がゆ 味噌スープ 豆腐のくず煮 キュウリの胡麻和え ミルク	ごはん 豆乳味噌汁(じゃが芋・玉ねぎ) 魚のフライ 甘酢和え
21	5倍がゆ わかめスープ 牛肉と野菜のみそ煮 キャベツの煮付け ミルク	ごはん 味噌汁(かぼちゃ・玉ねぎ) 豆腐のミートローフ おかひじきのサラダ
22	5倍がゆ 味噌スープ 鶏のつくね煮 大根サラダ ミルク	ごはん 味噌汁(生揚げ・もやし) しらす入り卵焼き インゲンのきんぴら スイカ
23	5倍がゆ 味噌スープ 魚のほぐし煮 カボチャのコロコロ煮 ミルク	ごはん 雷汁 魚の胡麻味噌焼き ひじきの炒り煮
24	5倍がゆ キャベツスープ 豚ミンチと野菜の炒め煮 みそポテト ミルク	かけうどん 納豆の天ぷら 酢の物 甘夏柑
25	5倍がゆ 味噌スープ 鶏肉のトマト煮 春雨の酢の物 ミルク	ごはん 清汁(絹豆腐・長ネギ) 鶏のバンバンジー焼き 切干大根のカレー炒め メロン
26	5倍がゆ キャベツスープ 豆腐の味噌煮 酢の物 ミルク	冷やし味噌うどん かき揚げ 甘酢和え ナシ
27	5倍がゆ 味噌スープ 魚と野菜のくず煮 和え物 ミルク	ごはん 冷や汁風 レバーの焼肉 和風スバゲティサラダ メロン
28	5倍がゆ 味噌スープ ジャガイモのミートソースかけ アップルキャロット ミルク	ごはん 味噌汁(エノキ・キャベツ) 魚の味噌煮 ひじきの胡麻和え トマト
29	5倍がゆ 味噌スープ 豚ミンチと野菜のくずとじ 酢の物 ミルク	ごはん 味噌汁(油揚げ・トウガン) 魚のマリネ ほうれん草のおひたし リンゴ
30	5倍がゆ 味噌スープ 豆腐と野菜煮 和え物 ミルク	ごはん 味噌汁(麩・長ネギ) 豚肉の照り焼き のっぺ ナシ
31	5倍がゆ 味噌スープ 鶏ミンチと野菜のくずとじ 胡麻和え ミルク	ジャムサンド 豆乳コーンスープ キノコのキッシュ 野菜スティック リンゴ
32	5倍がゆ キャベツスープ 魚と野菜のみそ煮 ひじきの三杯酢 ミルク	ごはん 味噌汁(かぼちゃ・玉ねぎ) 豆腐ハンバーグ インゲンの胡麻和え トマト

表 2 一食分喫食量の統計量

	乳児用(g)	幼児用(g)
	昼食*	昼食
最小値	302.5	274.5
5%タイル値	304.8	280.2
25%タイル値	342.6	303.8
中央値	351.3	325.5
75%タイル値	359.4	351.0
95%タイル値	379.0	384.1
最大値	396.2	400.7
平均値	349.8	326.8
標準偏差	18.0	30.6

*乳児用の昼食にはミルクを含む

乳児用一食分試料
昼食-1



幼児用一食分試料
昼食-1



図1 乳児用と幼児用の一食分試料の例