

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

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

研究分担者 堤 智昭

令和5年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

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

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

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

マーケットバスケット方式によるトータルダイエツト(TD)試料を用いて、ダイオキシン類(PCDD/PCDFs及びCo-PCBs)の国民平均一日摂取量を推定した。国民健康・栄養調査による地域別の国民平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、飲料水を含め14群から成るTD試料を全国7地区8機関で調製した。過去の調査からダイオキシン類摂取量に占める割合の高い食品群である10群(魚介類)及び11群(肉・卵類)については、各機関がそれぞれ各3セットの試料を調製し、その他の食品群は各1セットの試料を調製した。10及び11群については試料毎にダイオキシン類を分析し、その他の群は全地区の試料を混合して分析し、ダイオキシン類の一日摂取量を推定した。その結果、体重(50 kgと仮定)あたりのダイオキシン類の全国平均摂取量は0.40(範囲:0.12~0.79) pg TEQ/kg bw/dayと推定された。10群(魚介類)からのダイオキシン類摂取量が全体の9割程度を占めていた。摂取量推定値の平均は、日本の耐容一日摂取量(4 pg TEQ/kg bw/day)の約10%であった。摂取量推定値の最大は0.79 pg TEQ/kg bw/dayであり、平均値の約2倍となり、耐容一日摂取量の20%程度に相当した。また、同一機関であっても推定されるダイオキシン類摂取量に1.2~3.1倍の開きがあり、10群及び11群に含まれている食品のダイオキシン類濃度が摂取量に大きな影響を与えていた。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天齊、足立利華、鍋師裕美

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

A. 研究目的

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

B. 研究方法

1. 試料

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

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

14 食品群の内訳は、次のとおりである。

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

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

2. 分析対象項目及び目標とした検出下限値

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

の目標とした検出下限値(LOD)は以下のとおりである。

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

3. 分析方法

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

ン)¹⁾に準じた

3-1. 試験溶液の調製

3-1-1. 3 群, 4 群, 9~13 群

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

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

3-1-2. 1 群, 2 群, 5~8 群

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

3-1-3. 14 群

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

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

3-2. 高分解能 GC/MS 測定

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

1) GC 条件

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

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

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 250℃

注入量: 1.5 μL

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

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.8 mL/分)

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

カラム: DB-17 (内径 0.25 mm×60 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 250℃

注入量: 2.0 μL

昇温条件: 130℃(2 分保持)-30℃/分-200℃-3

℃/分-280℃(30 分保持)

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.5 mL/分)

③ Co-PCBs

カラム: HT8 (内径 0.22 mm×50 m、膜厚 0.25 μm)

注入方式: スプリットレス

注入口温度: 260℃

注入量: 1.5 μL

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

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.2 mL/分)

2) MS 条件

MS 導入部温度: 280℃

イオン源温度: 280℃

イオン化法: EI ポジティブ

イオン化電圧: 38 eV

イオン化電流: 600 μA

加速電圧: ~10.0 kV

分解能: 10,000 以上

モニターイオン: ガイドライン¹⁾に準じた。

4. ダイオキシン類摂取量の推定

TD 試料におけるダイオキシン類の毒性等量 (TEQ) 濃度に、各食品群の食品摂取量を乗じてダイオキシン類の一日摂取量を推定した。TEQ の算出には 2005 年に定められた TEF を使用し、分析値が LOD 未満の異性体濃度をゼロとして計算 (以下、ND=0 と略す) した。Global Environment Monitoring System (GEMS) では、分析値が LOD 未満となった場合は ND=LOD/2 として摂取量を推定する方法も示されているが、これは ND となった試料が全分析試料の 60% 以下であることが適用の条件になっている。過去の報告書²⁾で示したとおり、10 群と 11 群以外では異性体の検出率は極めて低くなる。このようなことから、ND=LOD/2 により推定したダイオキシン類摂取量の信頼性は低く、摂取量を著しく過大評価する可能性が高いため、ND=0 として摂取量を推定した結果のみを示した。

C. 研究結果及び考察

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

1. PCDD/PCDFs 摂取量

PCDD/PCDFs の一日摂取量は、平均 6.57 (範囲:1.05～12.00) pg TEQ/person/day と推定された。これを、日本人の平均体重を 50 kg として、体重(kg)あたりの一日摂取量に換算すると、平均 0.13 (範囲:0.02～0.24) pg TEQ/kg bw/day となった(表 1)。昨年度は平均 0.15 (範囲:0.03～0.62) pg TEQ/kg bw/day であり³⁾、今年度の平均値は若干低い値であった。最大の摂取量となった TD 試料は、北海道地区で作製した 10 群試料(#2)であった。PCDD/PCDFs 摂取量(全国平均値)に占める割合が高い食品群は、10 群(魚介類)76.0%、11 群(肉・卵類)20.9%であり、これら 2 群で全体の 96.9%と大部分を占めた。

2. Co-PCBs 摂取量

Co-PCBs の一日摂取量は、平均 13.59 (範囲:4.75～29.59) pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.27 (範囲:0.10～0.59) pg TEQ/kg bw/day であった(表 2)。昨年度は平均 0.27 (範囲:0.10～0.42) pg TEQ/kg bw/day であり³⁾、今年度と昨年度の平均値はほぼ同じ値であった。また、最大の摂取量となった TD 試料は、北海道地区で作製した 10 群試料

(#3)であった。Co-PCBs 摂取量(全国平均値)に占める割合が高い食品群は、10 群(魚介類)97.4%、11 群(肉・卵類)2.3%であり、これら 2 群で全体の 99.7%と大部分を占めた。

3. ダイオキシン類摂取量

PCDD/PCDFs と Co-PCBs を合わせたダイオキシン類の一日摂取量は、平均 20.15 (範囲 5.80～39.74) pg TEQ/person/day と推定された。体重あたりの摂取量は平均 0.40 (範囲:0.12～0.79) pg TEQ/kg bw/day であった(表 3)。平均値は日本のダイオキシン類の TDI (4 pg TEQ/kg bw/day) の約 10%であり、最大値は TDI の 20%程度に相当した。昨年度は平均 0.42 (範囲:0.13～0.96) pg TEQ/kg bw/day であり³⁾、今年度の平均値は昨年度の平均値を僅かであるが下回った。

ダイオキシン類摂取量に対する寄与率が高い食品群は、10 群(魚介類)90.4%、11 群(肉・卵類)8.4%であり、これら 2 つの食品群で全体の 98.8%を占めた。この傾向は昨年度の調査と同様の傾向であった。また、ダイオキシン類摂取量に占める Co-PCBs の割合は、67%であった。一昨年度及び昨年度における割合は共に 69%及び 64%であり、ほぼ 7 割を推移している。

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

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

4. ダイオキシン類摂取量の経年変化

平成 10(1998)年度以降の調査で得られたダイオキシン類摂取量(全国平均値)の経年変化を図 1 に示した。全食品群からの合計値の他、ダイオキシン類摂取量に大きな割合を占めた 10 群と 11 群からの摂取量についてもあわせて示した。昨年度までの摂取量は、令和 4 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書³⁾から引用した。ダイオキシン類摂取量の合計値は、1998 年度以降、若干の増減はあるものの緩やかな減少傾向を示している。本年度(2023 年度)の全国平均値は 0.40 pg TEQ/kg bw/day であり、1998 年度以降の調査結果の中で 2 番目に低い値であった。また、調査開始時の 1998 年度の摂取量は 1.75 pg TEQ/kg bw/day であり、これと比較すると本年度の平均値は 23%程度であった。同様に、10 群からの摂取量も、調査期間内で緩やかな減少を示していた。一方、11 群からの摂取量は、2006 年度までに大きく減少し、その後は低い値でほぼ一定となっていた。このように、ダイオキシン類摂取量の減少には、2006 年度までは 10 群と 11 群からの摂取量の減少が寄与していたが、2006 年度以降は、主として 10 群からの摂取量の減少が寄与していた。

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

約 65%に減少していた。食生活の多様化に伴う魚介類摂取量の減少も部分的にダイオキシン類摂取量の減少に寄与していると考えられた。

5. 国内外のダイオキシン類摂取量調査との比較

過去 15 年間に実施された日本と主な諸外国の TD 調査の結果を表 4 に示した。日本国内では本調査の他に、東京都が実施しているダイオキシン類摂取量調査の報告がある。東京都の令和 4 年度(2022 年度)のダイオキシン類摂取量は 0.44 pg TEQ/kg bw/day と報告⁴⁾されており、本調査結果と近い値であった。ダイオキシン類摂取量の推定には、分析法の LOD、LOD の取り扱い、また対象とした年齢層などの違いが影響するため、各国のダイオキシン類摂取量を単純に比較することは難しい。これらの点に留意する必要があるが、本調査のダイオキシン類摂取量は諸外国で報告⁵⁻¹¹⁾されているダイオキシン類摂取量と比較し、特に高いことはなかった。

D. 結論

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

E. 参考文献

- 1) 食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン、食安監発第 0228003(平成 20 年 2 月 28 日)
- 2) 平成 28 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究」分担研究報告書(食品の塩素化ダイオキシン類、PCB 等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 3) 令和 4 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金研究報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 4) 東京都福祉保健局健康安全部環境保健衛生課, 令和 4 年度 食事由来の化学物質等摂取量推計調査, https://www.hokeniryo.metro.tokyo.lg.jp/kankyo/kankyo_eisei/senmoniinkai/kankyousenmoniinkai/r5_kagakubunkakai.files/02_r5siryoku1.pdf.pdf
- 5) Barone G, Storelli A, Busco A, Mallamaci R, Storelli MM: Polychlorinated dioxins, furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in food from Italy: Estimates of dietary intake and assessment. J Food Sci. 2021;86:4741-4753.
- 6) Windal I, Vandevijvere S, Maleki M, Gosciniy S, Vinkx C, Focant J, Eppe G, Hanot V, Van Loco J: Dietary intake of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs of the Belgian population. Chemosphere, 2010;79:334-340.
- 7) Lacomba I, Socas-Hernández C, López A, Pardo O, Yusà V, Isabel Beser Y, Marín S, Villalba P, Coscollà C: Levels, patterns and risk assessment of PCDD/Fs and dl-PCBs through dietary exposure in the Valencian Region (Spain). Food Research International, 2024;176: 113839.
- 8) Wong WWK, Yip YC, Choi KK, Ho YY, Xiao Y: Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs of Hong Kong adults: results of the first Hong Kong Total Diet Study. Food Additives & Contaminants: Part A, 2013;30:2152-2158.
- 9) Zhang L, Yin S, Wang X, Li J, Zhao Y, Li X, Shen H, Wu Y: Assessment of dietary intake of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from the Chinese Total Diet Study in 2011. Chemosphere, 2015;137:178-184.
- 10) Bramwell L, Mortimer D, Rose M, Fernandes A, Harrad S, Pless-Mulloli T: UK dietary exposure to PCDD/Fs, PCBs, PBDD/Fs, PBBs and PBDEs: comparison of results from 24-h duplicate diets and total diet studies. Food Additives & Contaminants: Part A, 2017: 34:65-77.
- 11) Food Standards Australia New Zealand. (2020) The 26th Australian total diet study. <https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/26th%20ATDS%20report.pdf>

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

【謝辞】

TD 試料の調製にご協力いただいた研究機関の諸氏に感謝いたします。

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

(pgTEQ/day)																			
食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区			
							I			II									
1群(米、米加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
7群(緑黄色野菜)	0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			0.02			
8群(他の野菜類、キノコ類、海草類)	0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	
10群(魚介類)	9.95	10.44	9.38	3.99	4.63	5.46	2.58	3.33	7.10	4.80	4.50	4.89	0.84	0.99	3.25	2.42	7.75	6.42	
11群(肉類・卵類)	0.05	0.12	0.55	2.36	3.48	3.26	0.05	0.14	2.21	0.06	0.07	0.29	0.01	0.06	0.19	0.65	3.41	5.05	
12群(乳・乳製品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
13群(調味料)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
総摂取量(pgTEQ/day)	10.21	10.76	10.15	6.55	8.31	8.93	2.84	3.68	9.51	5.07	4.77	5.39	1.05	1.25	3.64	3.27	11.37	11.68	
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.20	0.22	0.20	0.13	0.17	0.18	0.06	0.07	0.19	0.10	0.10	0.11	0.02	0.02	0.07	0.07	0.23	0.23	

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

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

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

表2 令和5年度トータルダイエツ試料(1～14群)からのCo-PCBs類1日摂取量(ND=0)

(pgTEQ/day)																			
食品群	北海道地区			東北地区			関東地区						中部地区			関西地区			
							I			II									
1群(米、米加工品)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
3群(砂糖類、菓子類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	
10群(魚介類)	17.49	20.86	29.54	12.84	15.69	16.88	7.95	8.71	13.51	10.23	13.72	13.43	4.68	5.00	12.39	5.77	12.04	16.59	
11群(肉類・卵類)	0.04	0.01	0.01	0.03	0.03	1.59	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.04	0.03	0.03	
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			0.01			
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
総摂取量(pgTEQ/day)	17.57	20.92	29.59	12.91	15.76	18.50	8.02	8.77	13.58	10.27	13.78	13.48	4.75	5.05	12.45	5.84	12.11	16.66	
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.35	0.42	0.59	0.26	0.32	0.37	0.16	0.18	0.27	0.21	0.28	0.27	0.10	0.10	0.25	0.12	0.24	0.33	

食品群	中国・四国地区			九州地区			平均摂取量	標準偏差	比率(%)
1群(米、米加工品)	0.03			0.00			0.03	0.01	0.20
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
3群(砂糖類、菓子類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.02
4群(油脂類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
7群(緑黄色野菜)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
	#1	#2	#3	#1	#2	#3			
10群(魚介類)	8.69	13.19	16.71	9.47	14.63	17.54	13.23	5.50	97.39
11群(肉類・卵類)	0.01	0.04	0.01	1.97	1.99	1.54	0.32	0.67	2.32
12群(乳・乳製品)	0.01			0.01			0.01	0.00	0.04
13群(調味料)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00	0.00	0.00
総摂取量(pgTEQ/day)	8.74	13.27	16.76	11.48	16.66	19.12	13.59	5.60	100.00
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.17	0.27	0.34	0.23	0.33	0.38	0.27	0.11	

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

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

表3 令和5年度トータルダイエツト試料(1～14群)からのダイオキシソ類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)	0.03			0.03			0.03				0.03			0.03			0.03		
2群(米以外の穀類、種実類、いも類)	0.02			0.02			0.02				0.02			0.02			0.02		
3群(砂糖類、菓子類)	0.03			0.03			0.03				0.03			0.03			0.03		
4群(油脂類)	0.02			0.02			0.02				0.02			0.02			0.02		
5群(豆・豆加工品)	0.00			0.00			0.00				0.00			0.00			0.00		
6群(果実、果汁)	0.00			0.00			0.00				0.00			0.00			0.00		
7群(緑黄色野菜)	0.02			0.02			0.02				0.02			0.02			0.02		
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0.04			0.04			0.04				0.04			0.04			0.04		
9群(酒類、嗜好飲料)	0.00			0.00			0.00				0.00			0.00			0.00		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	
10群(魚介類)	27.44	31.30	38.92	16.82	20.32	22.34	10.53	12.04	20.61	15.03	18.22	18.33	5.53	5.98	15.64	8.18	19.79	23.01	
11群(肉類・卵類)	0.09	0.13	0.57	2.39	3.51	4.84	0.08	0.17	2.24	0.07	0.09	0.31	0.03	0.07	0.20	0.69	3.45	5.08	
12群(乳・乳製品)	0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			0.04			
13群(調味料)	0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			0.03			
14群(飲料水)	0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			0.00			
総摂取量(pgTEQ/day)	27.77	31.68	39.74	19.46	24.07	27.43	10.86	12.45	23.09	15.34	18.55	18.88	5.80	6.29	16.09	9.12	23.48	28.34	
摂取量(pgTEQ/kg bw/day)	0.56	0.63	0.79	0.39	0.48	0.55	0.22	0.25	0.46	0.31	0.37	0.38	0.12	0.13	0.32	0.18	0.47	0.57	

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

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

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

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

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

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

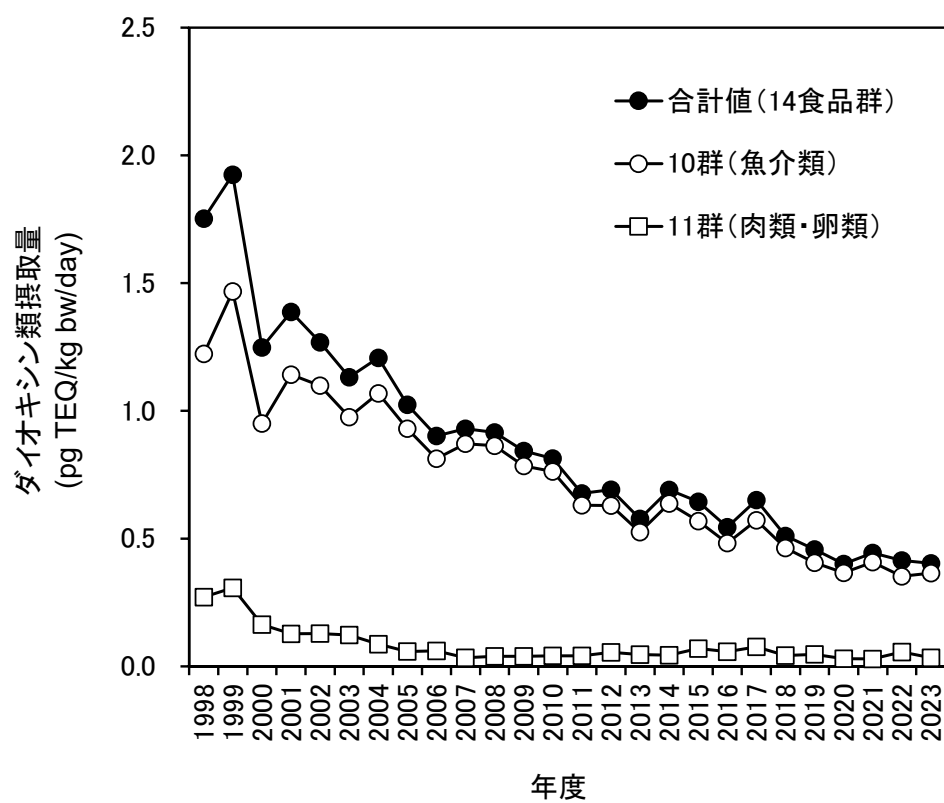


図 1 ダイオキシン類摂取量（全国平均値）の経年変化

Ⅱ．分担研究報告書

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

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

研究分担者 堤 智昭

令和5年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

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

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

2023年度に作製したマーケットバスケット方式によるトータルダイエツト(TD)試料を用いて、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)の国民平均一日摂取量を推定した。国民健康・栄養調査による地域別の平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、TD試料を全国10地域で調製した。過去の研究からPCBs摂取量に占める割合の高い食品群である10群(魚介類)と11群(肉類、卵類)のみを対象にPCBs異性体分析を実施した。その結果、総PCBsの全国平均摂取量は、270 ng/person/dayと推定された。体重(50 kgと仮定)あたりでは5.4 ng/kg bw/dayと推定され、この値は日本の暫定一日摂取許容量の0.1%程度であった。また、推定された摂取量は、より厳しいWHOの国際簡潔評価文書の耐容一日摂取量(TDI)と比較しても低い値であったが、WHOのTDIの27%程度に相当した。さらに、リスク評価の為の情報が不足している非ダイオキシン様PCBs(NDL-PCBs)の摂取量についても推定した。NDL-PCBsの全国平均摂取量は248 ng/person/day(体重50 kgで除した場合、5.0 ng/kg bw/day)、NDL-PCBsの指標異性体として用いられる6異性体の全国平均摂取量は88 ng/person/day(体重50 kgで除した場合、1.8 ng/kg bw/day)と推定された。NDL-PCBsについてはTDIが定まっていないため、代表的なNDL-PCBs異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてばく露マージンを計算した。その結果、これらの異性体に対するばく露マージンは9,889~647,223と十分に大きかった。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所
高附 巧、張 天齊、鍋師裕美
北海道立衛生研究所
青柳直樹、市橋大山
新潟県保健環境科学研究所
吉崎 麻友子
横浜市衛生研究所
高橋京子、石井敬子、森田昌弘
名古屋市衛生研究所
宮崎仁志、高木恭子、勝原美紀
和歌山県環境衛生研究センター

新宅沙織
香川県環境保健研究センター
安永 恵、櫻井 麻里南
沖縄県衛生環境研究所
當間一晃、喜屋武千早
福岡県保健環境研究所
新谷依子、中村麻子、堀 就英

A. 研究目的

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

(PCBs)の一日摂取許容量(ADI)が暫定値として示されている。トータルダイエツト(TD)試料を用いたPCBsの摂取量調査は、1977年から毎年実施されており、国民の PCBs 摂取量とその経年推移に関する知見が得られている。最新の国民平均の PCBs 摂取量を推定するため、本年度も昨年度に引き続き、全国 10 地域において日本人の平均的な食品摂取に基づいた TD 試料を調製し、試料中の PCBs を分析し、一日摂取量を推定した。TD 試料の調製には、地方自治体所管の衛生研究所等にご協力を頂いた。

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

B. 研究方法

1. TD 試料

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

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

2. PCBs 分析

2-1. 試薬

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

アセトン(ダイオキシン類分析用)、エタノール(ダイオキシン類分析用)、ジクロロメタン(ダイオキシン類分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、無水硫酸ナトリウム(PCB 分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。ノナン(ダイオキシン類分析用)、濃硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。水は、Milli-Q IQ7005 環境分析タイプから採取した超純水をヘキサンで洗浄し使用した。

多層シリカゲルカラム(内径 15 mm、長さ 9.5 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 3.0 g、シリカゲル 0.9 g、及び無水硫酸ナトリウム 2 g 順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカ

ラムは、内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。

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

2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

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

2-3. 試験溶液の調製

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

2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

GC カラム : HT8-PCB (トレイジャンサイエン

ティフィック) 内径 0.25 mm $\times$ 60 m

注入方式 : スプリットレス

注入口温度 : 280 $^{\circ}$ C

注入量 : 2.0 μ L

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

キャリアーガス : ヘリウム (流速 : 1.0 mL/分)

MS 導入部温度 : 300 $^{\circ}$ C

イオン源温度 : 290 $^{\circ}$ C

イオン化法 : EI ポジティブ

イオン化電圧 : 38 eV

イオン化電流 : 600 μ A

加速電圧 : $\sim$ 10.0 kV

分解能 : 10,000 以上

モニターイオン :

一塩化ビフェニル モノクロロビフェニル(MoCBs)

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

二塩化ビフェニル ジクロロビフェニル(DiCBs)

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

三塩化ビフェニル トリクロロビフェニル(TrCBs)

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

四塩化ビフェニル テトラクロロビフェニル(TeCBs)

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

五塩化ビフェニル ペンタクロロビフェニル(PeCBs)

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

六塩化ビフェニル ヘキサクロロビフェニル(HxCBs)

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

七塩化ビフェニル ヘプタクロロビフェニル(HpCBs)

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

八塩化ビフェニル オクタクロロビフェニル(OcCBs)

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

九塩化ビフェニル ノナクロロビフェニル(NoCBs)

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

十塩化ビフェニル デカクロロビフェニル(DeCB)

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 MoCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 DiCBs

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

¹³C₁₂ 標識 TrCBs

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

¹³C₁₂ 標識 TeCBs

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

¹³C₁₂ 標識 PeCBs

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

¹³C₁₂ 標識 HxCBs

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

¹³C₁₂ 標識 HpCBs

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

¹³C₁₂ 標識 OcCBs

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

¹³C₁₂ 標識 NoCBs

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

¹³C₁₂ 標識 DeCB

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

2-5. 検量線の作成

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

2-6. 検出下限値及び定量下限値

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

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

2-7. 試験溶液の測定

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

2-8. 分析対象とした PCBs 異性体

総 PCBs は、全 PCBs 異性体（209 異性体）の合計値とした。

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

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

2-9. PCBs 摂取量の推定

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

C. 研究結果及び考察

1) PCBs 摂取量の推定

全 10 地域で調製した 10 群及び 11 群の分析結果から推定した PCBs 摂取量を表 2 及び表 3 に示した。表には各地域における同族体ごとの PCBs 摂取量と、それらの合計となる総 PCBs 摂取量を示した。10 群からの総 PCBs 摂取量は 86 ~ 396 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 256 ng/person/day であった。また、11 群からの総 PCBs 摂取量は 5.9 ~ 27 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 13 ng/person/day であった。昨年度の 10 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 318 ng/person/day、11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 12 ng/person/day であった²⁾。昨年度と比較すると、今年度の 10 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値はやや低かったが、11 群の総 PCBs 摂取量の全国平均値は同程度であった。今年度は 10 群については地域 D、11 群については地域 H で総 PCBs 摂取量の最大値が推定され、昨年度の最大値と比較すると、10 群では約 0.6 倍、11 群では約 1.2 倍であった。

また、10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量について、同族体毎の割合を図 1 と図 2 に示した。10 群については、TD 試料を作製した地域によらず

同族体の割合はよく似ていた。4 塩素 ~ 7 塩素の PCBs が主要であり、これらの合計で全体の 90% 以上を占めていた。カネクロール (KC) の中でも、KC-400、KC-500、KC-600 の同族体割合は 4 塩素 ~ 7 塩素化 PCBs が主体であり、10 群の同族体割合はこれらの混合物の同族体割合とよく似ていた。一方、11 群については、地域によって同族体ごとの割合に違いが認められた。地域 A と B では、低塩素 PCBs (1 塩素 ~ 3 塩素) の割合が他の地域よりも高く、12% 以上を占めていた。低塩素 PCBs は KC-300 や排ガスなどで割合が高い PCBs であり、これらの汚染の関与が疑われた。地域 A については昨年及び一昨年ともに低塩素 PCBs の占める割合が他の地域よりも顕著に高いことから、地域 A のトータルダイエツト試料の作製に用いた食品の中に恒常的に低塩素 PCBs の割合が高い食品が含まれることが疑われた。

10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値を表 4 に示した。総 PCBs 摂取量は 98 ~ 402 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 270 ng/person/day であった。昨年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は 330 ng/person/day であり²⁾、今年度の総 PCBs 摂取量は昨年度と比較してやや低い値であった。現在、日本では PCBs に暫定 ADI (5 µg/kg bw/day) が示されている。本研究で推定された総 PCBs 摂取量の全国平均値は 270 ng/person/day であり、体重 (50 kg と仮定) あたりでは 5.4 ng/kg bw/day であった。この値は暫定 ADI の僅か 0.1% 程度であった。一見すると総 PCBs の摂取量は十分に小さいと考えられるが、暫定 ADI は 1972 年に示されたものであり、その導出の根拠となった長期毒性研究は非常に古い時代のものである。より新しい毒性の知見を踏まえた TDI 等の健康影響に基づく指標値と比較することも必要と考えられる。2003 年に WHO で PCBs に関する国際簡潔評価文書 No.55 (CICAD : Concise International Chemical Assessment Document)³⁾ が作成された。この中

で PCBs の混合物について TDI として 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg bw/day}$ が提案されている。この TDI と比較すると総 PCBs 摂取量の全国平均値は 27%に相当した。この値はカドミウムなどの有害元素の摂取量の TDI に対する割合⁴⁾に近い。ただし、本評価文書の TDI の導出の根拠になった毒性研究では、人の健康への重要性が明確になっていない免疫毒性学的影響が毒性の指標となっている。また、PCBs に感受性の高いアカゲザルを使用していることもあり、過度の安全を見込んだ TDI となっている可能性に留意が必要である。

本年度までの総 PCBs 摂取量の全国平均値の経年推移を、図 3 に示した。2022 年度までの調査結果は、昨年度の本事業の報告書「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究」²⁾から引用した。総 PCBs 摂取量は 1990 年代前半までに急激に減少しているが、それ以降の減少傾向は鈍化している。行政指導により 1972 年に PCBs 製品の製造・使用が中止となり、1973 年には PCBs は化審法により特定化学物質(現在の第一種特定化学物質)に指定された。1990 年代前半までの急激な摂取量の低下はこれらの行政施策の効果が反映されているものと考えられる。本年度の総 PCBs 摂取量の全国平均値は、調査開始以来、2 番目に低い値であった。調査開始時の総 PCBs 摂取量と比較すると、本年度の総 PCBs 摂取量は 1/12 程度であった。

2)NDL-PCBs 摂取量の推定

各地域の TD 試料の分析結果より推定した NDL-PCBs 摂取量を表 5 に示した。また、NDL-PCBs 摂取量の指標異性体として欧州等で使用されている 6 PCBs の摂取量についてもあわせて表 5 に示した。10 群からの NDL-PCBs 摂取量は 79~363 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 236 ng/person/day であった。11 群からの NDL-PCBs 摂取量は 5.3~24 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 12 ng/person/day であった。また、10 群と 11

群からの摂取量を合計した NDL-PCBs 摂取量は、90~369 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 248 ng/person/day (体重 50 kg で除した場合、5.0 ng/kg bw/day)であった。10 群と 11 群からの総 PCBs 摂取量の全国平均値は 270 ng/person/day であることから、NDL-PCBs は総 PCBs 摂取量の 92%程度を占めていた。この傾向は昨年度の調査結果²⁾と同様であった。

NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6PCBs の 10 群からの摂取量は 27~122 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 83 ng/person/day であった。11 群からの摂取量は 2.1~10 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 5.0 ng/person/day であった。また、10 群と 11 群からの摂取量を合計した 6PCBs 摂取量は、32~124 ng/person/day の範囲で推定され、全国平均値は 88 ng/person/day (体重 50 kg で除した場合、1.8 ng/kg bw/day)であった。

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

3)国内外の PCBs 摂取量調査との比較

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

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

また、表 8 には NDL-PCBs の指標異性体として用いられる 6PCBs の摂取量について、日本と主な諸外国の調査結果を示した。日本の調査結果については、本調査の結果を示した。日本の 6PCBs 摂取量は 1.8 ng/kg bw/day であり、諸外国で報告されている 6PCBs 摂取量^{6, 13~17)}の範囲内であった。

D. 結論

全国 10 地区で調製した TD 試料(10 群及び 11 群)による PCBs の摂取量調査を実施した結果、総 PCBs 一日摂取量の全国平均値は 270 ng/person/day と推定された。体重あたりでは 5.4 ng/kg bw/day と推定され、この値は日本の暫定 ADI の僅か 0.1%程度であった。また、推定された摂取量はより厳しい WHO の国際簡潔評価文書の TDI と比較しても低い値であったが、TDI の 27%となった。NDL-PCBs の一日摂取量の全国平均値は 248 ng/person/day と推定され、その指標異性体である 6PCBs 摂取量の全国平均値は 88 ng/person/day と推定された。代表的な NDL-PCBs 異性体(PCB 28, 52, 128, 153, 180)の毒性データを用いてばく露マージンを計算した結果、これらの異性体に対するばく露マージンは 9,889~647,223 と十分に大きかった。

E. 参考文献

- 1) 厚生省環境衛生局長通知“食品中に残留する PCB の規制について”昭和 47 年 8 月 24 日、環食第 442 号(1972)
- 2) 令和 4 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質

摂取量の評価とその手法開発のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)

- 3) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 4) 令和 4 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 5) WHO 2016. Safety evaluation of certain food additives and contaminants, supplement 1: non-dioxin-like polychlorinated biphenyls, prepared by the eightieth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (WHO food additives series; 71-S1). Geneva: World Health Organization.
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/246225>.
- 6) Food Standards Australia New Zealand. (2020) The 26th Australian total diet study. <https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/26th%20ATDS%20report.pdf>
- 7) 東京都保健医療局健康安全部環境保健衛生課, 令和4年度 食事由来の化学物質等摂取量推計調査, https://www.hokeniryo.metro.tokyo.lg.jp/kankyo/kankyo_eisei/senmoniinkai/kankyousenmoniinkai/r5_kagakubunkakai.files/02_r5siryoul.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, Brosseaud A, Marchand P, Le Bizec B, Leblanc JC. : Dietary exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls of the French population: Results of the second French Total Diet Study, Chemosphere. 88, 492–500 (2012)
 - 15) Cimenci O, Vandevijvere S, Goscinnny S, Van Den Bergh MA, Hanot V, Vinkx C, Bolle F, Van Loco J. : Dietary exposure of the Belgian adult population to non-dioxin-like PCBs, Food Chem. Toxicol. 59, 670–679 (2013)
 - 16) Mihats D, Moche W, Prean M, Rauscher-Gabernig E. : Dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of different population groups in Austria, Chemosphere. 126, 53–59 (2015)
 - 17) Chung SWC, Lau JSY, Chu JYK.: Dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Hong Kong adult population from a total diet study, Food Addit. Contam. Part A. 35, 519–528 (2018)

F.研究業績

1. 論文発表

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

2. 学会発表

なし

表1 本分析法の検出下限値及び定量下限値

PCBs		LOD, ng/g	LOQ, ng/g	PCBs		LOD, ng/g	LOQ, ng/g
MoCB	#1	0.00015	0.00050	HxCB	#128	0.00002	0.00008
	#2	0.00010	0.00034		#129	0.00002	0.00008
	#3	0.00011	0.00038		#130	0.00002	0.00008
DiCB	#4	0.00044	0.00146		#131	0.00002	0.00008
	#6	0.00006	0.00020		#133	0.00002	0.00008
	#7	0.00002	0.00006		#134	0.00002	0.00008
	#8/#5	0.00048	0.00160		#135	0.00002	0.00008
	#9	0.00002	0.00006		#136	0.00002	0.00008
	#10	0.00002	0.00005		#137	0.00002	0.00008
	#11	0.00103	0.00342		#138	0.00011	0.00038
	#13/#12	0.00002	0.00006		#140	0.00002	0.00008
	#14	0.00002	0.00006		#141	0.00002	0.00008
TrCB	#15	0.00014	0.00048		#142	0.00002	0.00008
	#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
	#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

(ng/person/day)										
PCBs	地域									
同族体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
MoCBs	0.16	0.16	0.074	0.082	0.074	0.78	0.077	0.071	0.077	0.13
DiCBs	1.4	1.8	0.97	1.1	0.93	5.7	1.1	0.95	1.1	4.3
TrCBs	17	11	4.7	15	7.3	10	8.2	5.7	7.0	6.8
TeCBs	61	45	15	81	29	49	37	32	19	27
PeCBs	102	88	25	132	46	107	80	77	37	53
HxCBs	113	97	29	122	54	118	123	133	52	83
HpCBs	31	37	10	41	19	42	45	54	20	35
OcCBs	4.1	4.4	1.4	4.4	2.7	4.7	6.8	7.9	3.8	4.9
NoCBs	0.44	0.63	0.20	0.47	0.33	0.78	0.85	0.83	0.69	0.42
DeCB	0.27	0	0.12	0.20	0.17	0.45	0.38	0.44	0.28	0.17
総PCBs	330	284	86	396	159	338	302	312	142	214

表 3 11 群からの PCBs 摂取量

(ng/person/day)										
PCBs	地域									
同族体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
MoCBs	0	0.023	0	0	0.017	0	0	0	0.060	0
DiCBs	0.093	0.38	0.34	0.014	0.037	0.22	0.022	0.24	0.18	0.53
TrCBs	0.93	1.3	0.20	0.056	0.13	0.33	0.082	0.37	0.30	0.11
TeCBs	1.1	2.0	0.78	0.41	0.79	1.9	0.79	2.1	1.3	0.43
PeCBs	1.4	2.8	2.4	1.4	2.3	5.6	2.8	5.8	3.6	1.5
HxCBs	1.9	4.8	5.3	2.6	4.2	11	5.6	12	6.3	3.6
HpCBs	0.68	2.2	2.4	1.2	2.0	5.1	2.1	5.4	2.7	1.5
OcCBs	0.10	0.46	0.50	0.23	0.30	0.79	0.36	0.96	0.40	0.27
NoCBs	0.014	0.062	0.088	0.040	0.041	0.12	0.053	0.13	0.074	0.043
DeCB	0	0.034	0.032	0.011	0.016	0.069	0.020	0.069	0.035	0.015
総PCBs	6.2	14	12	5.9	9.8	25	12	27	15	7.9

表 4 10 群と 11 群からの PCBs 摂取量の合計値

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

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

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

表 6 主要な NDL-PCBs 異性体のばく露マージン

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

*参考文献5, 6

表 7 日本と主な諸外国における食品からの PCBs 摂取量

国	調査時期*	対象年齢	PCBs平均摂取量 ng/kg bw/day (ng/day)	検出（定量）下限値 の取り扱い	測定対象	参考文献
日本（全国）	2023年度（令和5年度）	1歳以上	5.4（270）	<LOD=0	209異性体	本研究
日本（東京都）	2022年度（令和4年度）	1歳以上	7.7（385）	<LOQ=0	— **	7)
ベルギー	2005年	—	—（404） —（535）	<LOQ=0 <LOQ=LOQ	23異性体	8)
アメリカ	2009年	—	—（33）	<LOD=0	7異性体	9)
デンマーク	1998-2003年	4-14歳 15-75歳	24.9（—） 12.6（—）	<LOD=1/3LOD	10異性体	10)
スウェーデン	2005年	17-79歳	4.9（362）	<LOQ=1/2LOQ	28異性体	11)
韓国	2008-2011年	19歳以上	3.94（—）	—	62異性体	12)

*食品試料を集めた時期

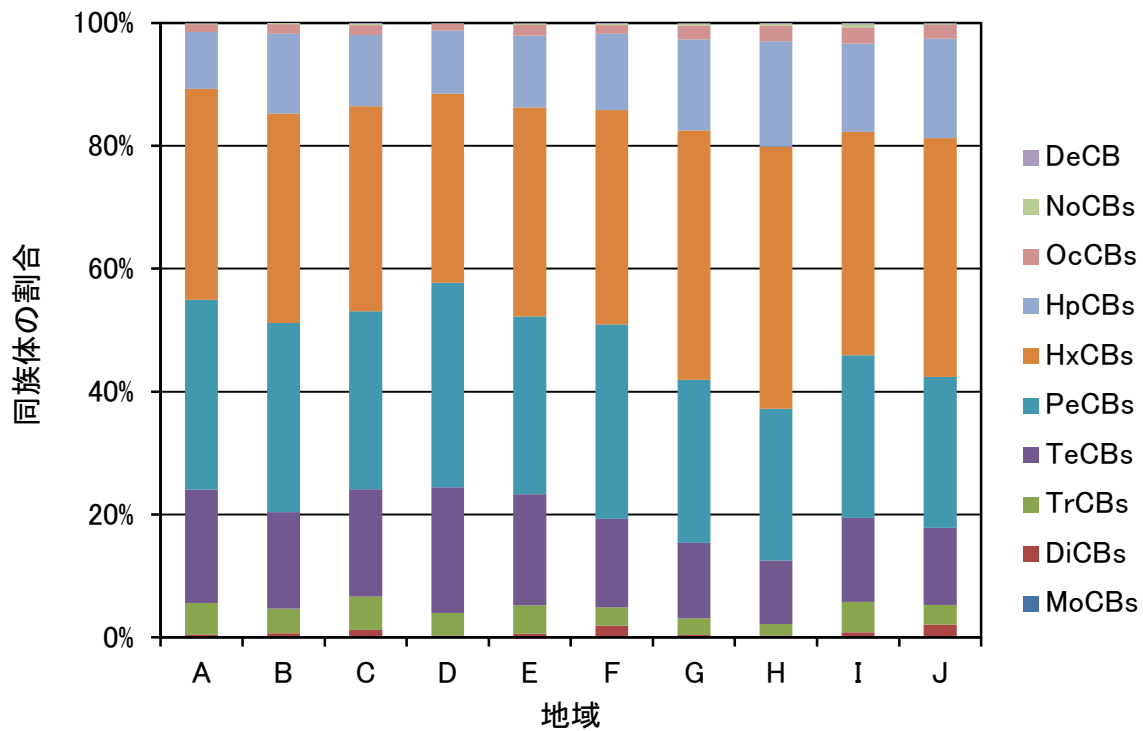
**未掲載

表 8 日本と主な諸外国における食品からの 6PCBs 摂取量

国	調査時期*	対象年齢	6指標異性体の平均摂取量 ng/kg bw/day	検出（定量）下限値 の取り扱い	参考文献
日本	2023年度（令和5年度）	1歳以上	1.8	<LOD=0	本研究
イタリア	1994-1996年	0.5-6歳 7-12歳 13-94歳	24.6 16.1 10.9	<LOQ=LOQ	13)
フランス	2005年、2007年	3-17歳 18-79歳	3.77 2.71	<LOD (LOQ) =1/2LOD (LOQ)	14)
ベルギー	2008年	15歳以上	5.33	<LOQ=0	15)
オーストリア	2006-2011年	6-15歳 19-65歳女性 19-65歳男性	3.37 3.19 2.64	—**	16)
香港	2010-2011年	20-84歳	0.68 1.38	<LOD=0 <LOD=LOD	17)
オーストラリア	2017-2018年	2歳以上	0.1 8 16	<LOR=0 <LOR=1/2LOR <LOR=LOR	6)

*食品試料を集めた時期

**未掲載



図

1 10 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

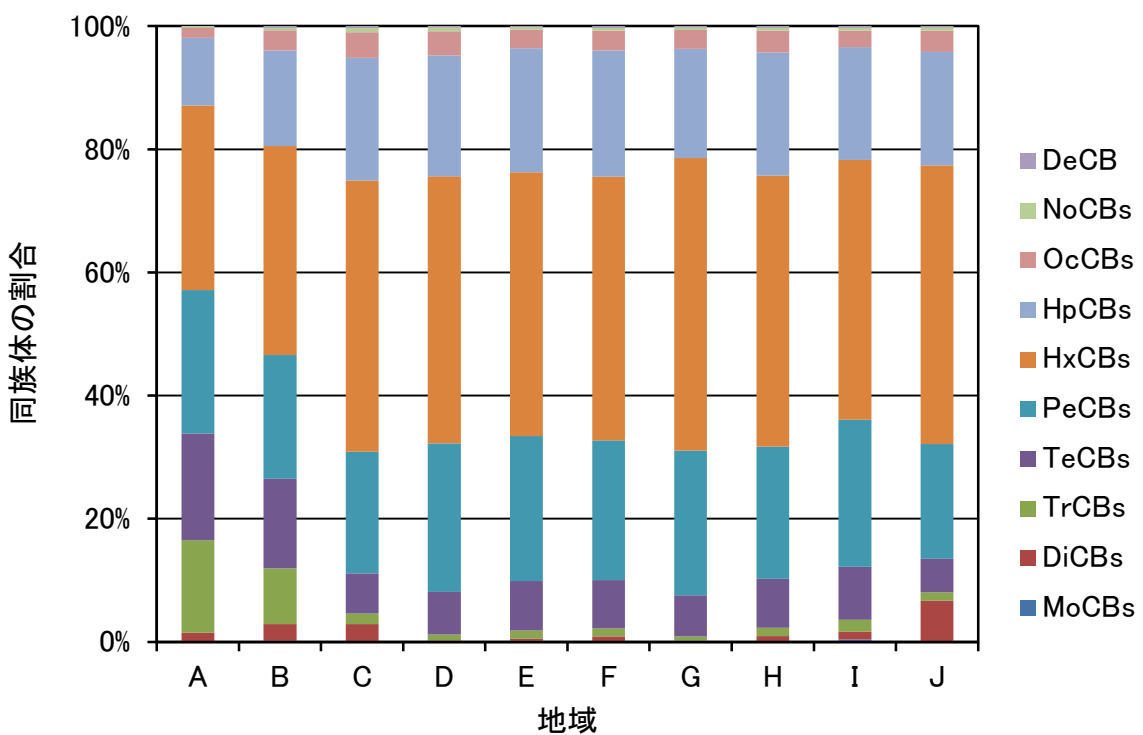


図 2 11 群からの PCBs 摂取量における PCBs 同族体の割合

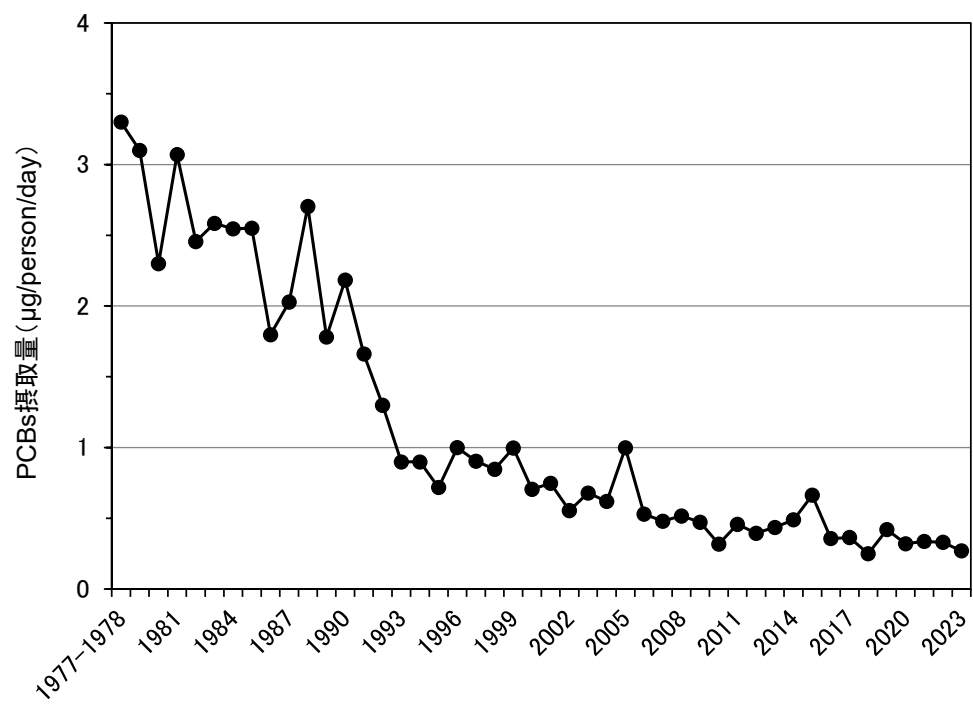


図3 総 PCBs 摂取量の経年変化(1977～2023 年)

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討

研究分担者 堤 智昭

令和5年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

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

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-1) 食品中の有機フッ素化合物分析法の基礎検討

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

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

研究協力者

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

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

A. 研究目的

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

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

B. 研究方法

1. 試薬及び使用器具

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

遠心分離機:日立社製 CF15RN

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

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

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

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

2. 測定機器及び条件

LC 装置:Waters 社製 Acquity H Class

MS 装置:Waters 社製 Xevo TQD

Capillary voltage 2.0 kV

Extractor voltage 3 V

RF lens voltage 2.5 V

Source temperature 150℃

Desolvation temperature 400℃

MS mode MRM mode

Cone/desolvation gas flows 50/800 L/hr

Cone voltage 15-50 V

Collision energy 15-50 eV

イオン化モード:ESI ネガティブモード

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

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

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

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

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

流速: 0.2 mL/min

注入量: 10 µL

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

3. 試験溶液の調製

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

C. 研究結果及び考察

1) 認証標準試料の分析結果

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

2) 添加回収試験の結果 (21 種 PFAS 対象)

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

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

3) 添加回収試験の結果(中鎖 PFAS 対象)

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

4) 長鎖 PFAS の測定条件検討

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

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

D. 結論

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

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

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

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

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

E. 参考文献

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

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

- 5) 令和5年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる有害元素等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)

F. 研究業績

1. 論文発表

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

2. 学会発表

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

表 1. 分析对象化合物

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

表 2. 認証標準試料（魚試料，IRMM-427）の分析結果

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

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

表 3. PFAS21 種の添加回収試験の結果

Food	1.00 ng/g	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDaA	PFTRDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA
Vegetable	Average	0.946	0.918	0.840	0.877	0.823	0.916	0.812	0.840	0.820	-	-	-	-
	Recovery (%)	94.6	91.8	84.0	87.7	82.3	91.6	81.2	84.0	82.0	-	-	-	-
	RSD (%)	0.2	0.8	0.3	0.3	0.5	0.1	0.2	0.4	0.3	-	-	-	-
Meet	Average	1.01	0.0947	0.884	0.903	0.853	0.894	0.859	0.842	0.726	-	-	-	-
	Recovery (%)	101	9.47	88.4	90.3	85.3	89.4	85.9	84.2	72.6	-	-	-	-
	RSD (%)	0.7	4.2	0.5	0.5	0.3	0.6	0.7	0.5	2.3	-	-	-	-
Food	10.0 ng/g	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDaA	PFTRDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA
Vegetable	Average	9.19	9.05	9.16	9.27	9.5	9.06	8.95	9.04	8.82	-	-	-	-
	Recovery (%)	91.9	90.5	91.6	92.7	95	90.6	89.5	90.4	88.2	-	-	-	-
	RSD (%)	0.2	1.6	1.3	2.8	0.8	4.0	1.7	0.6	0.8	-	-	-	-
Meet	Average	9.51	9.66	9.49	9.65	9.57	9.41	9.37	9.08	9.58	-	-	-	-
	Recovery (%)	95.1	96.6	94.9	96.5	95.7	94.1	93.7	90.8	95.8	-	-	-	-
	RSD (%)	1.6	1.0	5.3	2.7	4.3	1.5	3.7	2.8	9.9	-	-	-	-

Food	1.00 ng/g	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS	PFDS	PFDoS
Vegetable	Average	0.813	0.862	0.828	0.969	0.835	0.841	0.579	-
	Recovery (%)	81.3	86.2	82.8	96.9	83.5	84.1	57.9	-
	RSD (%)	1.2	0.9	0.3	0.6	0.3	0.6	2.4	-
Meet	Average	0.829	1.03	0.845	0.953	0.888	1.09	0.246	-
	Recovery (%)	82.9	103	84.5	95.3	88.8	109	24.6	-
	RSD (%)	0.8	2.0	0.3	1.0	0.5	0.9	5.4	-

Food	10.0 ng/g	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS	PFDS	PFDoS
Vegetable	Average	9.44	10.1	9.29	9.26	8.54	8.92	7.48	-
	Recovery (%)	94.4	101	92.9	92.6	85.4	89.2	74.8	-
	RSD (%)	5.0	2.3	2.4	5.7	0.7	6.8	16.4	-
Meet	Average	10.4	10.8	9.18	9.9	8.67	11.3	2.58	-
	Recovery (%)	104	108	91.8	99	86.7	113	25.8	-
	RSD (%)	5.9	3.7	0.9	11.3	1.8	14.8	36.2	-

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

表 4. 中鎖 PFAS8 種の添加回収試験の結果

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

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

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

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

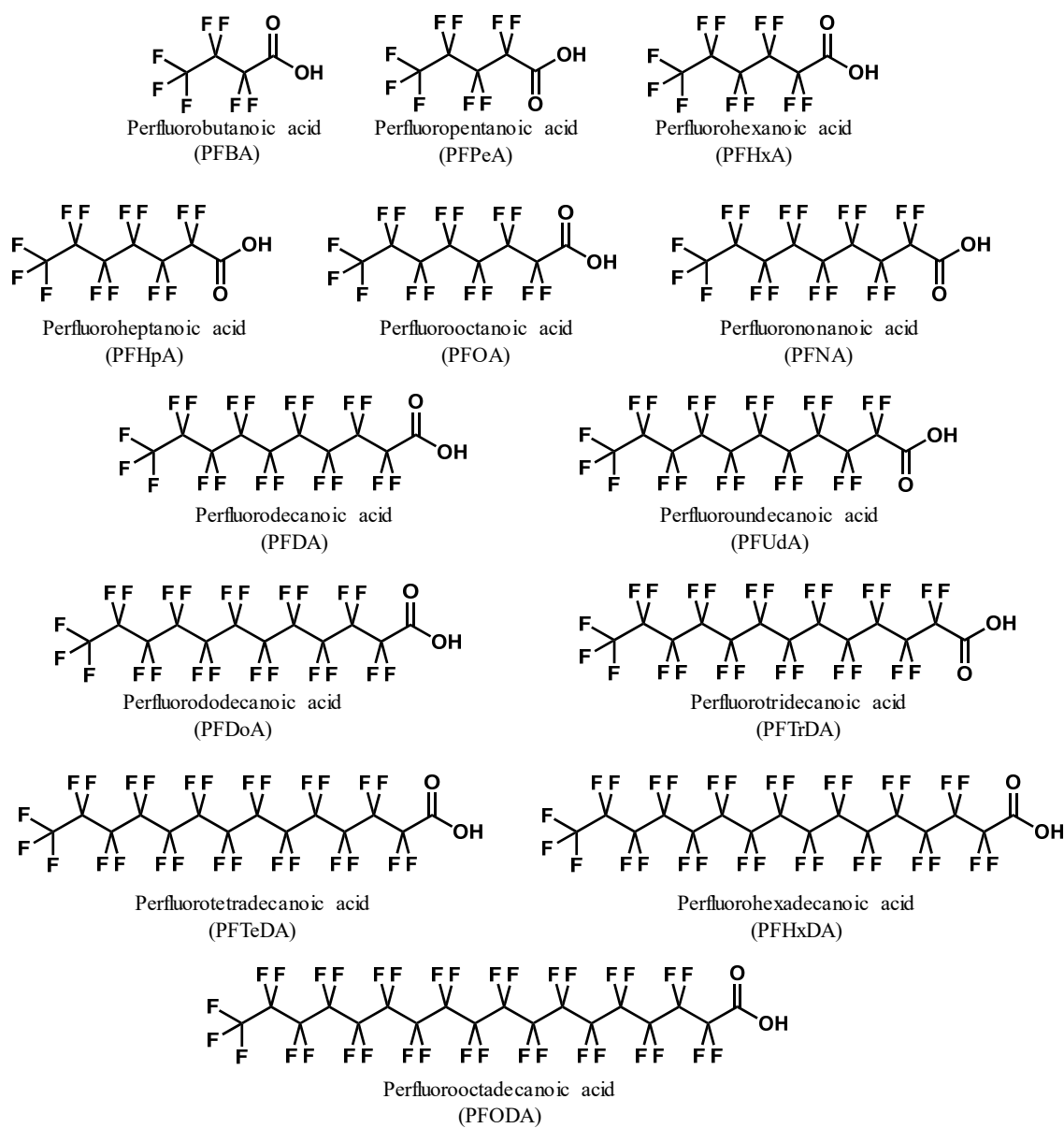


図 1-1. PFAS の構造式 (末端基: -COOH)

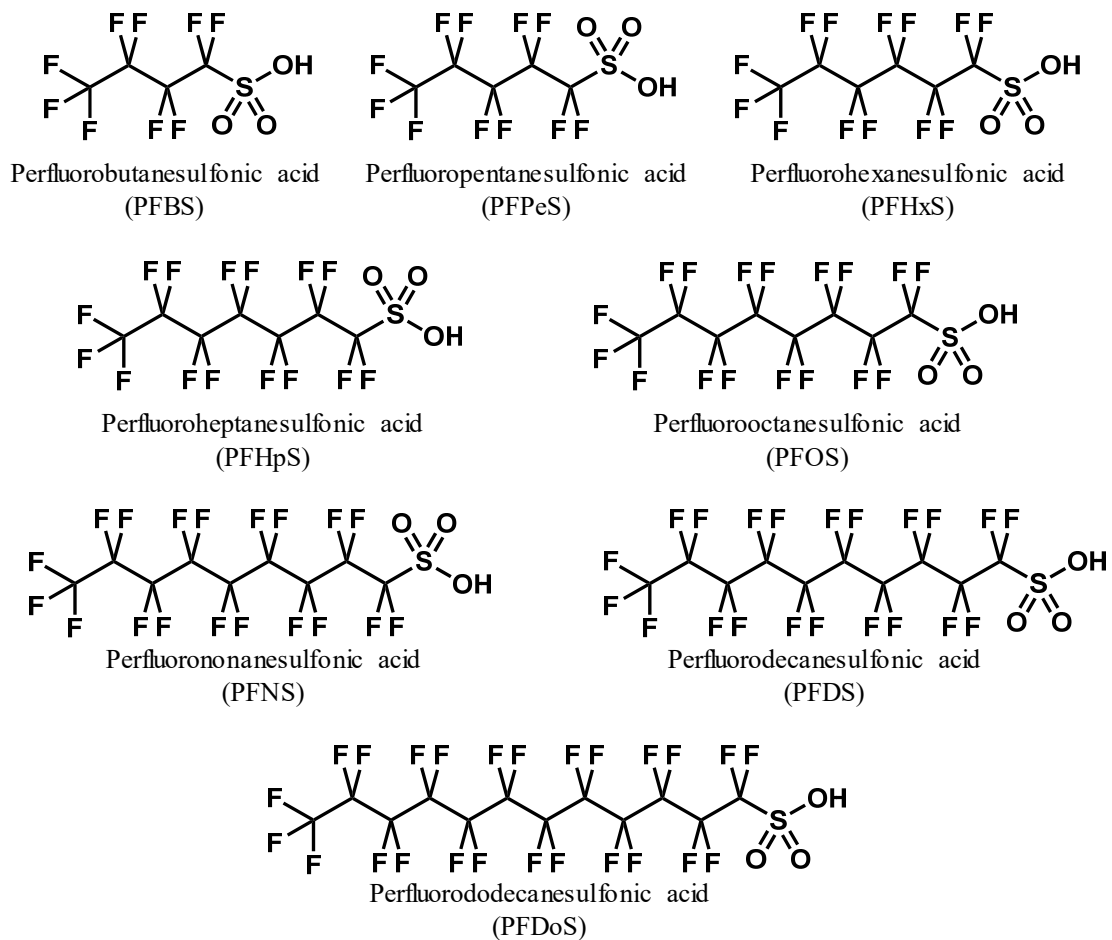


図 1-2. PFAS の構造式 (末端基: $-\text{SO}_3\text{H}$)

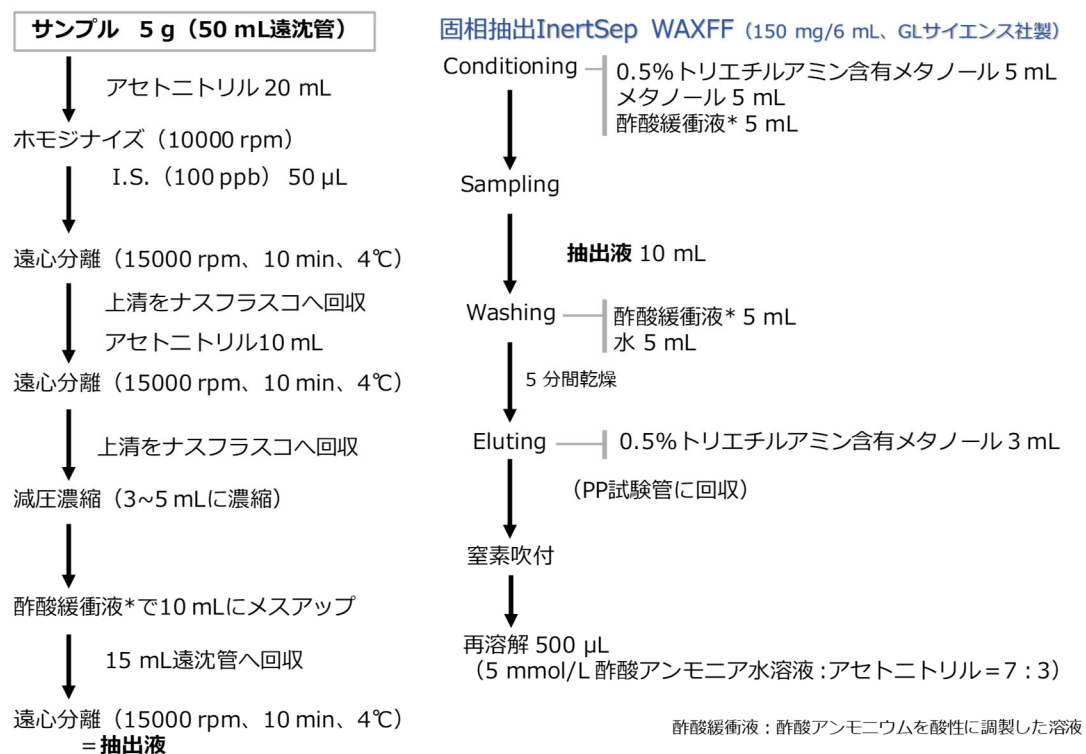


図 2. 前処理のフローチャート

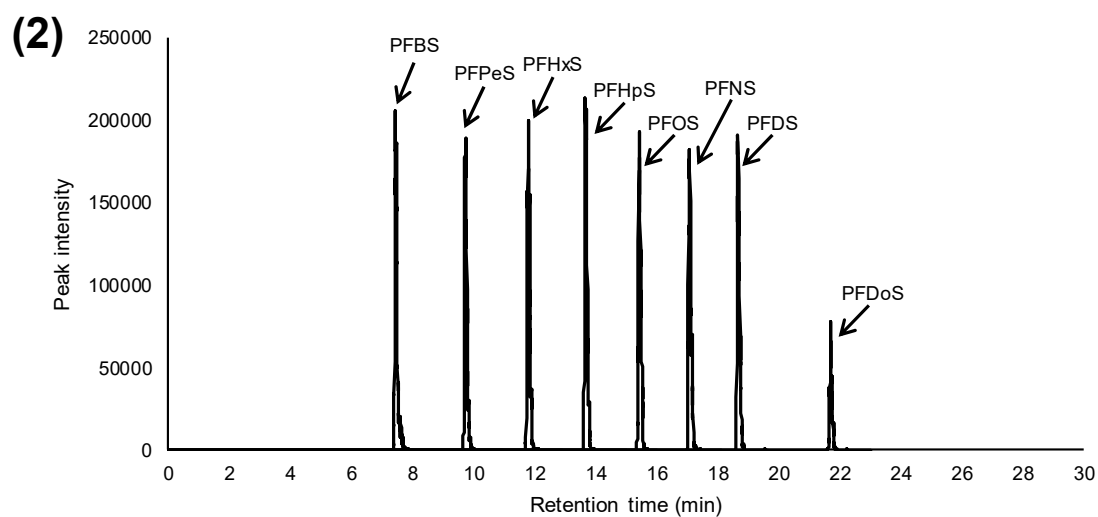
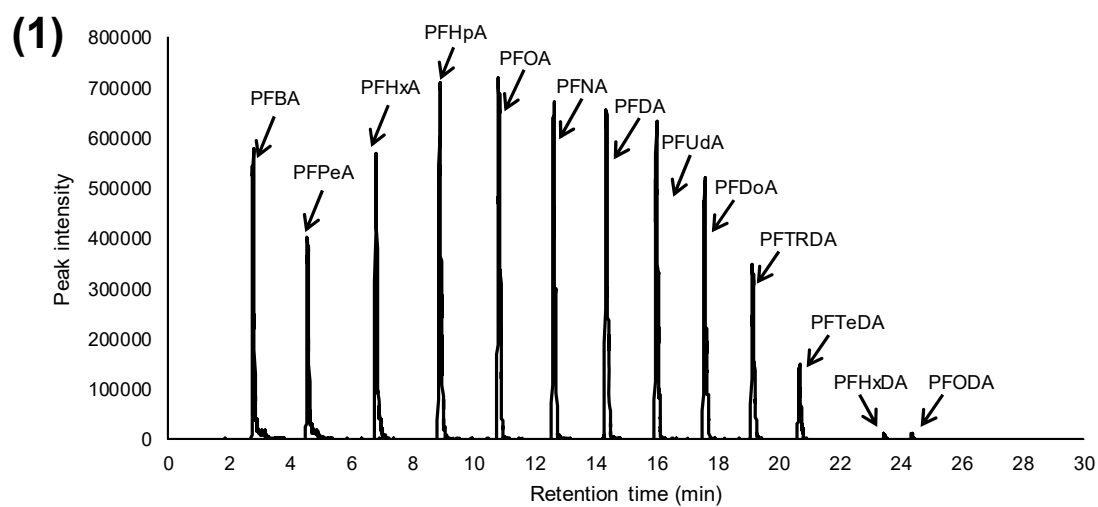
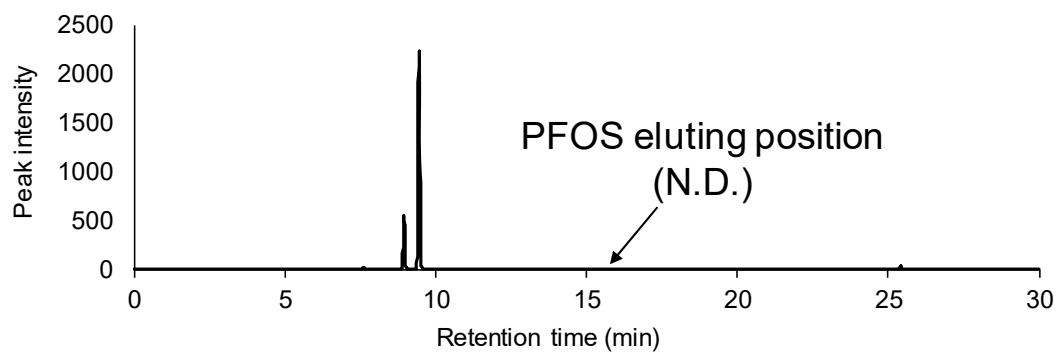


図 3. PFAS の MRM クロマトグラム

(1) 末端基：-COOH

(2) 末端基：-SO₃H

(1)



(2)

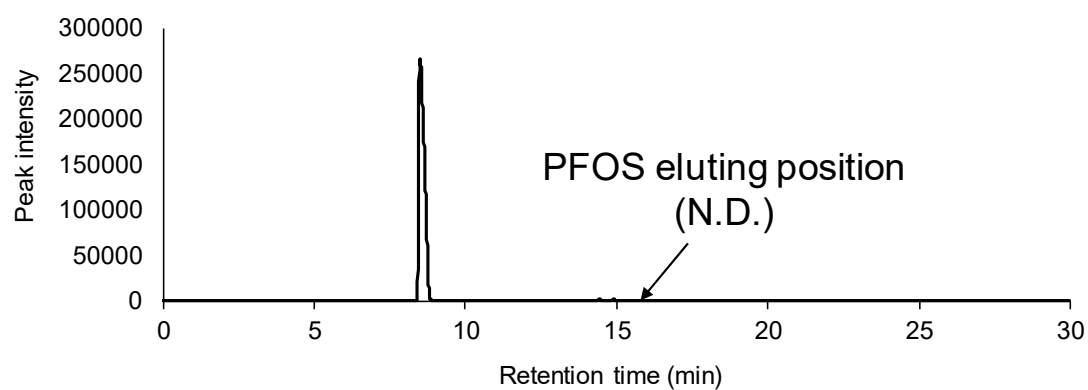


図 4. PFOS と同 MRM トランジションを有する夾雑成分との分離

(1) 牛肉試料の MRM クロマトグラム

(2) 鶏卵試料の MRM クロマトグラム

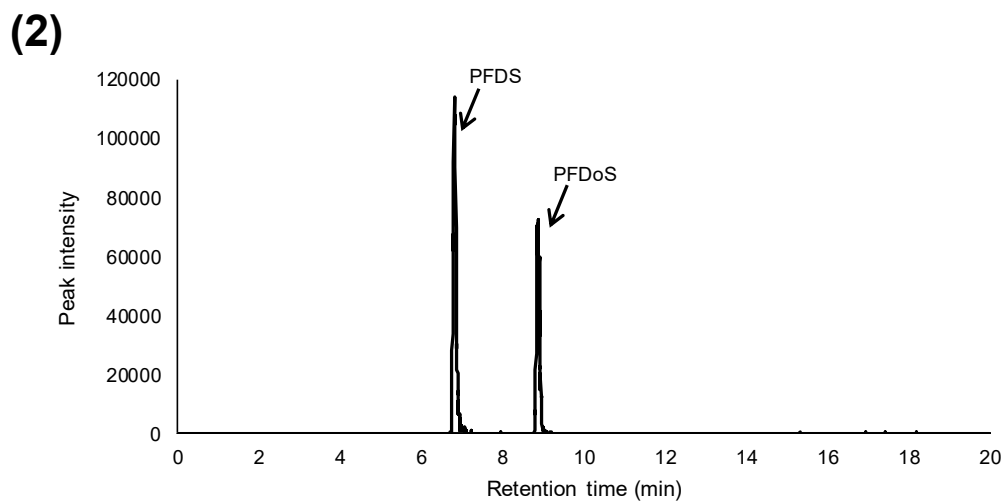
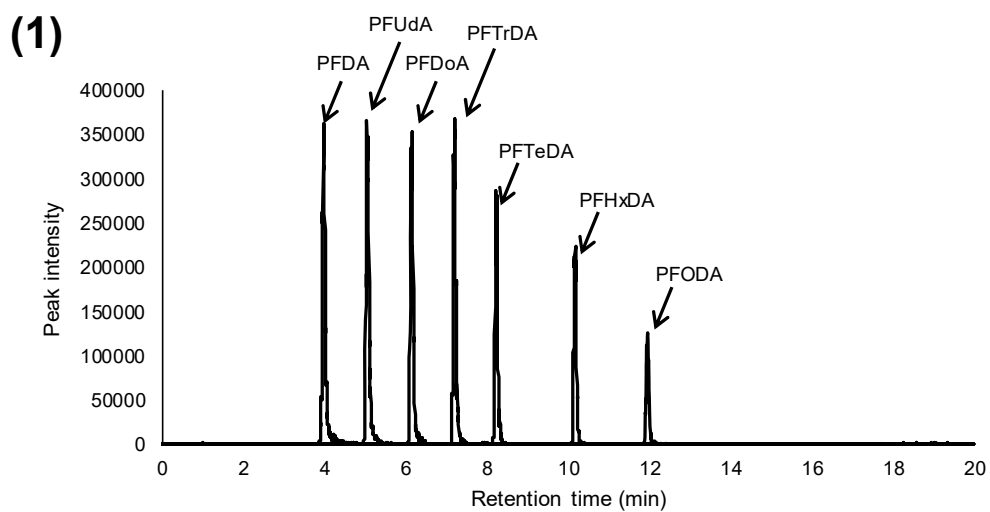


図 5. 長鎖 PFAS の MRM クロマトグラム

(1) 末端基：-COOH

(2) 末端基：-SO₃H

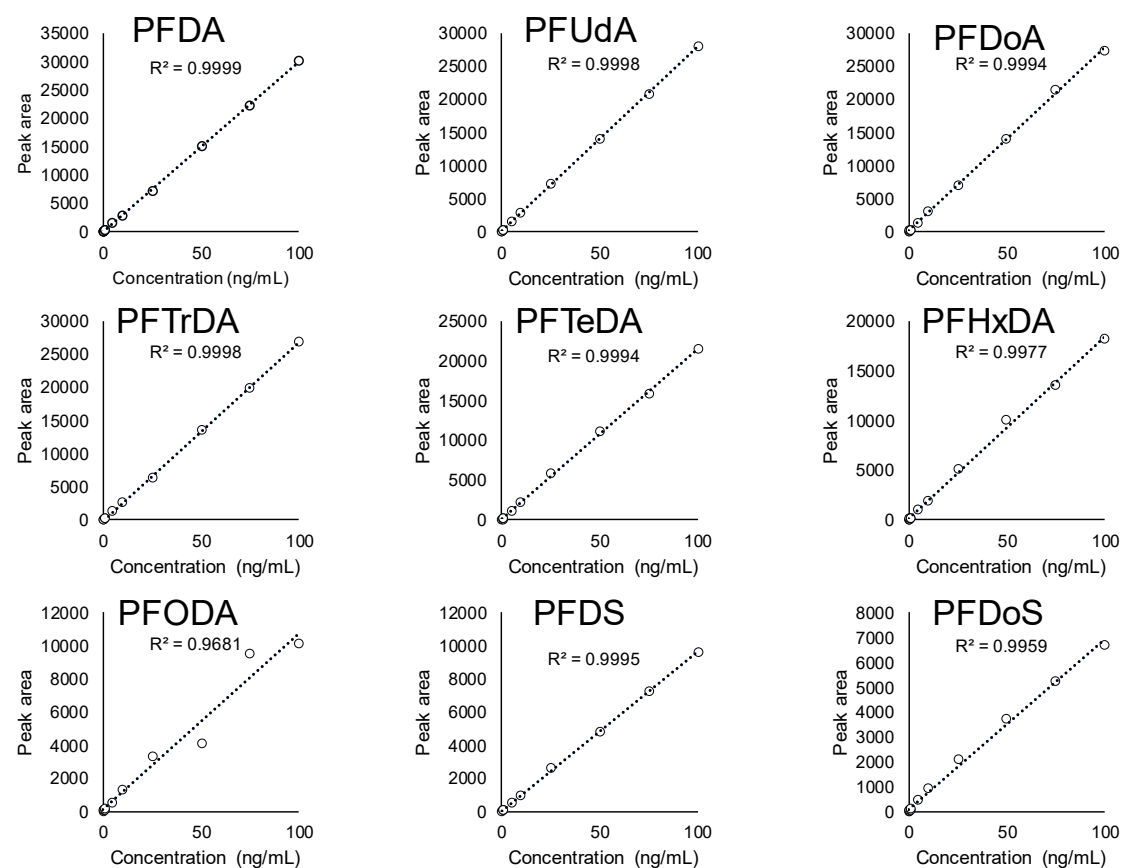


図 6. 長鎖 PFAS の検量線

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-3) トータルダイエツト試料の分析による有機フッ素化合物摂取量推定

(1-3-2) トータルダイエツト試料中の有機フッ素化合物の分析及び

その摂取量推定

研究分担者 堤 智昭

令和5年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

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

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

2022年度及び2023年度にマーケットバスケット方式により調製したトータルダイエツト(TD)試料を用いて、有機フッ素化合物(PFAS)の国民平均一日摂取量を推定した。国民健康・栄養調査による地域別の平均食品摂取量に基づいて食品を購入し、2地域(関東及び関西)のTD試料を調製した。得られたTD試料におけるパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、パーフルオロオクタン酸(PFOA)、パーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)及びパーフルオロノナン酸(PFNA)の含有量をLC-MS/MSにより分析し、各分子種の一日本摂取量を推定した。その結果、体重(50 kgと仮定)あたりの一日本摂取量(Lower-bound~Upper-bound)は、PFOSでは0.40~3.3 ng/kg bw/day、PFOAでは0.049~1.3 ng/kg bw/day、PFHxSでは0.025~0.38 ng/kg bw/day、PFNAでは0.097~1.4 ng/kg bw/dayの範囲と推定された。PFOS及びPFOAの推定摂取量は、食品安全委員会が食品健康影響の指標値として示した耐容一日本摂取量(20 ng/kg bw/day)の2.0~16%及び0.24~6.6%に相当した。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

山崎由貴、高橋未来、柏原奈央、北山育子、
鈴木美成、中村公亮

立命館大学大学院薬学研究科

井之上 浩一、高山卓大

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

A. 研究目的

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

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

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

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

B. 研究方法

1. TD 試料

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

て計 14 食品群とした。調製した試料は、分析に供すまで-20℃で保存した。

14 食品群の内訳は、次のとおりである。

- 1 群: 米
- 2 群: 穀類・芋類・種実類
- 3 群: 砂糖類・菓子類
- 4 群: 油脂類
- 5 群: 豆類
- 6 群: 果実類
- 7 群: 緑黄色野菜
- 8 群: その他の野菜類・きのこ類・海藻類
- 9 群: 嗜好飲料
- 10 群: 魚介類
- 11 群: 肉類・卵類
- 12 群: 乳・乳製品
- 13 群: 調味料類
- 14 群: 飲料水

2. 分析対象項目

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

3. 分析

3-1. 試薬

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

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

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

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

3-2. 機器

LC: ACQUITY UPLC CLASS-I (Waters 製)

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

3-3. 試験溶液の調製

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

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

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

3-4. LC-MS/MS 測定条件

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

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

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

溶離液 A: 2.5 mM 酢酸アンモニウム水溶液

溶離液 B: アセトニトリル

流速: 0.25 mL/分

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

イオン化モード: ESI ネガティブ

カーテンガス: 30 psi

イオンスプレー電圧: -1500 V

ヒーター温度: 400℃

コリジョンガス: 10(窒素)

ネブライザーガス: 30 psi

ターボガス: 80 psi

モニターイオン: 表 1 に示した通り

注入量: 2 µL

3-5. 検量線の作成

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

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

3-6. 試験溶液の測定

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

3-7. 分析法の妥当性評価

3-7-1. 定量下限値の推定

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

3-7-2. 添加回収試験

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

3-7-3. 魚標準物質の分析

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

4. PFAS 摂取量の推定

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

C. 研究結果及び考察

1. 分析法の妥当性評価

1-1. 定量下限値の推定

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

1-2. 添加回収試験

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

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

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

1-3. 魚標準物質の分析

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

2. PFAS 摂取量の推定

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

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

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

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

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

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

討する必要があると考えられた。

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

3. 国内外の PFAS 摂取量調査との比較

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

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

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

D. 結論

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

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

E. 参考文献

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

Veterinary Products. 3rd Edition (2019)

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

F. 研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表 1 LC-MS/MS 分析に用いたモニターイオン

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

表 2 分析法の妥当性評価における各項目の目標値

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

表 3 添加回収試験結果

PFOS

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

PFOA

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

PFHxS

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

PFNA

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

(): 参考値

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

表 4 魚標準物質の分析結果

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

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

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

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

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

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

(): 参考値

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

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

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

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

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

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

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

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

PFOS

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

PFOA

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

PFHxS

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

PFNA

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

Ⅱ．分担研究報告書

(1) 食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び

汚染実態の把握に関する研究

(1-4) 乳幼児の一食分試料を用いた PCBs 摂取量調査

研究分担者 堤 智昭

令和5年度厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究

分担研究報告書

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

研究分担者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

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

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所

高附 巧、張 天斉、五十嵐敦子、鍋師裕美

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

A. 研究目的

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

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

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

B. 研究方法

1. 一食分試料

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

2. PCBs 分析

2-1. 試薬

クリーンアップスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより TPCB-LCS-A500 を購入した。シリンジスパイク標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより TPCB-IS-A-STK を購入した。検量線用 PCBs 標準溶液は、(株)ウェリントンラボラトリージャパンより TPCB-

CVS-A を購入した。209 異性体確認用標準溶液は、M-1668A-1-0.01X、M-1668A-2-0.01X、M-1668A-3-0.01X、M-1668A-4-0.01X、M-1668A-5-0.01X(富士フイルム和光純薬工業株式会社)を等容量混合したものを使用した。

アセトン(ダイオキシン類分析用)、エタノール(ダイオキシン類分析用)、ジクロロメタン(ダイオキシン類分析用)、水酸化カリウム(特級)、ヘキサン(ダイオキシン類分析用)、無水硫酸ナトリウム(PCB 分析用)、アルミナは関東化学(株)より購入した。ノナン(ダイオキシン類分析用)、濃硫酸(特級)、塩化ナトリウム(特級)は富士フイルム和光純薬(株)より購入した。水は、Milli-Q IQ7005 環境分析タイプから採取した超純水をヘキサンで洗浄し使用した。

多層シリカゲルカラム(内径 15 mm、長さ 9.5 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 3.0 g、シリカゲル 0.9 g、及び無水硫酸ナトリウム 2 g 順次充填)は、ジーエルサイエンス(株)より購入した。アルミナカラムは、内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。

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

2-2. 機器

GC: 7890B GC System (Agilent Technologies)

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

2-3. 試験溶液の調製

2-3-1. “主食・汁物”の試料

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

mL を加え、再度、15 分間振とうした。この溶液を同様に桐山ロートで減圧濾過をして、先の濾過液と合わせた。濾過液を分液ロートに移した後、2%塩化ナトリウム溶液 200 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ナス型フラスコに移した。溶媒を留去した後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 200 mL 加え栓をして室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液漏斗に移した後、水 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 200 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。このヘキサン溶液を分液ロートに移し、ヘキサンで容器を数度洗い分液ロートに合わせ 15 mL とし、ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド(DMSO) 40 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、DMSO 層を分取し、ヘキサン層に DMSO 40 mL を加え同様の操作を 3 回行った。DMSO 抽出液を合わせ水 160 mL、ヘキサン 60 mL を加え、10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 60 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、水 50 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン

100 mL で洗浄後、20%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 140 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-3-2. ”その他”の試料

均一化した試料(各食品区分)50 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 250 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 200 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。このヘキサン溶液を分液ロートに移し、ヘキサンで容器を数度洗い分液ロートに合わせ 15 mL とし、ヘキサン飽和ジメチルスルホキシド(DMSO) 40 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、DMSO 層を分取し、ヘキサン層に DMSO 40 mL を加え同様の操作を 3 回行った。DMSO 抽出液を合わせ水 160 mL、ヘキサン 60 mL を加え、10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 60 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、水 50 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミ

ナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 140 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-3-3. ”ミルク”の試料

均一化した試料(各食品区分) 50 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 40 μ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を 250 mL 加え室温で 16 時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 150 mL、ヘキサン 100 mL を加え 10 分間振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 200 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液漏斗に濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。多層シリカゲルをヘキサン 100 mL で洗浄した後、試験溶液を注入し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。ヘキサンで湿式充填したアルミナカラムに試験溶液を注入し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20% (v/v) ジクロロメタン含有ヘキサン 140 mL で溶出した。溶媒を留去し、シリンジスパイク 100 μ L を加え、GC/MS 試験溶液とした。

2-4. 高分解能 GC/MS 測定条件

GC カラム: HT8-PCB (トレイジャンサイエンティフィック) 内径 0.25 mm $\times$ 60 m
注入方式: スプリットレス
注入口温度: 280°C
注入量: 3.0 μ L
昇温条件: 100°C (1 分保持) - 20°C/分 - 180°C - 2°C/分 - 260°C - 5°C/分 - 300°C (22 分保持)

キャリアーガス: ヘリウム (流速: 1.0 mL/分)

MS 導入部温度: 300°C

イオン源温度: 290°C

イオン化法: EI ポジティブ

イオン化電圧: 38 eV

イオン化電流: 600 μ A

加速電圧: $\sim$ 10.0 kV

分解能: 10,000 以上

モニターイオン:

一塩化ビフェニル モノクロロビフェニル (MoCBs)

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

二塩化ビフェニル ジクロロビフェニル (DiCBs)

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

三塩化ビフェニル トリクロロビフェニル (TrCBs)

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

四塩化ビフェニル テトラクロロビフェニル (TeCBs)

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

五塩化ビフェニル ペンタクロロビフェニル (PeCBs)

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

六塩化ビフェニル ヘキサクロロビフェニル (HxCBs)

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

七塩化ビフェニル ヘプタクロロビフェニル (HpCBs)

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

八塩化ビフェニル オクタクロロビフェニル (OcCBs)

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

九塩化ビフェニル ノナクロロビフェニル (NoCBs)

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

十塩化ビフェニル デカクロロビフェニル (DeCB)

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 MoCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 DiCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 TrCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 TeCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 PeCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 HxCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 HpCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 OcCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 NoCBs

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

$^{13}\text{C}_{12}$ 標識 DeCB

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

2-5. 検量線の作成

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

2-6. 検出下限値及び定量下限値

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

2-7. 試験溶液の測定

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

2-8. 分析対象とした PCBs 異性体

総 PCBs は、全 PCBs 異性体(209 異性体)の合計値とした。

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

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

2-9. PCBs 摂取量の推定

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

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

C. 研究結果及び考察

1) 一食分試料からの総 PCBs 摂取量

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

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

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

2) 一食分試料からの NDL-PCBs 摂取量

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

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

D. 結論

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

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

E. 参考文献

- 1) 令和 4 年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業「食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発のための研究」分担研究報告書(食品に含まれる残留性有機汚染物質等の摂取量推定及び汚染実態の把握に関する研究)
- 2) 厚生労働省雇用均等・児童家庭局 平成 22 年乳幼児身体発育調査報告書 平成 23 年 10 月
- 3) 厚生省環境衛生局長通知“食品中に残留する PCB の規制について”昭和 47 年 8 月 24 日,環食第 442 号(1972)
- 4) WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 55. Polychlorinated biphenyls: human health aspects.
- 5) WHO 2016. Safety evaluation of certain food additives and contaminants, supplement 1: non-dioxin-like polychlorinated biphenyls, prepared by the eightieth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). (WHO food additives series; 71-S1). Geneva: World Health Organization.
<https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/246225/9789241661713-eng.pdf?sequence=1>
- 6) Food Standards Australia New Zealand.

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

F.研究業績

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

表1 乳児の一食分試料(昼食)の詳細

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

表1 乳児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

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

表1 乳児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

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

表 2 幼児の一食分試料(昼食)の詳細

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

表2 幼児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

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

表 2 幼児の一食分試料(昼食)の詳細(つづき)

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

表 3 本分析法の検出下限値及び定量下限値

PCBs		LOD ng/g	LOQ ng/g	PCBs		LOD ng/g	LOQ ng/g
MoCBs	#1	0.0000034	0.000011	HxCBs	#128	0.0000074	0.000025
	#2	0.0000037	0.000012		#129	0.0000074	0.000025
	#3	0.0000041	0.000014		#130	0.0000074	0.000025
DiCBs	#4	0.0000097	0.000032		#131	0.0000074	0.000025
	#6	0.0000089	0.000030		#133	0.0000074	0.000025
	#7	0.0000089	0.000030		#134	0.0000074	0.000025
	#8/#5	0.0000083	0.000028		#135	0.0000074	0.000025
	#9	0.0000089	0.000030		#136	0.0000074	0.000025
	#10	0.0000066	0.000022		#137	0.0000074	0.000025
	#11	0.000011	0.000035		#138	0.0000090	0.000030
	#13/#12	0.000010	0.000034		#140	0.0000074	0.000025
	#14	0.0000089	0.000030		#141	0.0000074	0.000025
TrCBs	#15	0.0000098	0.000033		#142	0.0000074	0.000025
	#16	0.000012	0.000039		#143	0.0000074	0.000025
	#17	0.000012	0.000039		#144	0.0000074	0.000025
	#18	0.000012	0.000040		#145	0.0000074	0.000025
	#19	0.000014	0.000047		#146/#132	0.0000074	0.000025
	#20/#33	0.000010	0.000034		#147	0.0000074	0.000025
	#21	0.000012	0.000039		#148	0.0000074	0.000025
	#22	0.000012	0.000039		#149/#139	0.0000081	0.000027
	#23	0.000012	0.000039		#150	0.0000074	0.000025
	#24	0.000012	0.000039		#151	0.0000074	0.000025
	#25	0.000012	0.000039		#152	0.0000074	0.000025
	#26	0.000012	0.000039		#153	0.0000092	0.000031
	#27	0.000012	0.000039		#154	0.0000074	0.000025
	#28	0.000010	0.000033		#155	0.0000045	0.000015
	#29	0.000012	0.000039		#156	0.0000086	0.000029
	#30	0.000012	0.000039		#157	0.0000074	0.000025
	#31	0.0000094	0.000031		#158	0.0000074	0.000025
	#32	0.000012	0.000039		#159	0.0000074	0.000025
	#34	0.000012	0.000039		#160	0.0000074	0.000025
	#35	0.000013	0.000042		#161	0.0000074	0.000025
	#36	0.000012	0.000039		#162	0.0000075	0.000025
	#37	0.000013	0.000045		#164/#163	0.0000074	0.000025
	#38	0.000015	0.000051		#165	0.0000074	0.000025
	#39	0.000012	0.000039		#166	0.0000074	0.000025
TeCBs	#40	0.0000063	0.000021		#167	0.0000076	0.000025
	#41	0.0000063	0.000021		#168	0.0000074	0.000025
	#42	0.0000063	0.000021	HpCBs	#169	0.0000074	0.000025
	#43/#49	0.0000059	0.000020		#170	0.000023	0.000075
	#44	0.0000075	0.000025		#171	0.000016	0.000054
	#45	0.0000063	0.000021		#172	0.000016	0.000054
	#46	0.0000063	0.000021		#173	0.000016	0.000054
	#50	0.0000063	0.000021		#174	0.000028	0.000085
	#51	0.0000063	0.000021		#175	0.000016	0.000054
	#52/#69	0.0000083	0.000028		#176	0.000016	0.000054
	#53	0.0000063	0.000021		#177	0.000016	0.000054
	#54	0.0000046	0.000015		#178	0.000016	0.000054
	#55	0.0000063	0.000021		#179	0.000016	0.000054
	#56	0.0000063	0.000021		#180	0.000016	0.000055
	#57	0.0000063	0.000021		#181	0.000016	0.000054
	#59	0.0000063	0.000021		#182/#187	0.000017	0.000056
	#60	0.0000063	0.000021		#183	0.000016	0.000054
	#61	0.0000063	0.000021		#184	0.000016	0.000054
	#62	0.0000063	0.000021		#185	0.000016	0.000054
	#63/#58	0.0000063	0.000021		#186	0.000016	0.000054
	#64	0.0000063	0.000021		#188	0.000011	0.000036
	#65/#75/#48/#47	0.0000073	0.000024		#189	0.000013	0.000044
	#67	0.0000063	0.000021		#190	0.000016	0.000054
	#68	0.0000063	0.000021	OcCBs	#191	0.000016	0.000054
	#70	0.0000054	0.000018		#192	0.000016	0.000054
	#72/#71	0.0000063	0.000021		#193	0.000016	0.000054
	#73	0.0000063	0.000021		#194	0.000010	0.000033
	#74	0.0000052	0.000017		#195	0.0000084	0.000028
	#76	0.0000063	0.000021		#196	0.0000079	0.000026
	#77	0.000011	0.000035		#197	0.0000079	0.000026
	#78	0.0000062	0.000021		#198	0.0000079	0.000026
	#79	0.0000075	0.000025		#199	0.0000098	0.000033
	#80/#66	0.0000051	0.000017		#200	0.0000079	0.000026
	#81	0.0000066	0.000022		#201	0.0000079	0.000026
	#82	0.000011	0.000037		#202	0.0000058	0.000019
PeCBs	#83	0.000011	0.000037		#203	0.0000070	0.000023
	#84/#92	0.000011	0.000037		#204	0.0000079	0.000026
	#85	0.000011	0.000037	NoCBs	#205	0.0000060	0.000020
	#86/#117/#97	0.000011	0.000037		#206	0.000012	0.000039
	#87/#115	0.000011	0.000037		#207	0.0000096	0.000032
	#88	0.000011	0.000037	DeCB	#208	0.0000082	0.000027
	#89	0.000011	0.000037		#209	0.0000086	0.000029
	#90	0.000011	0.000037				
	#91	0.000011	0.000037				
	#94	0.000011	0.000037				
	#96	0.000011	0.000037				
	#98/#95	0.000011	0.000038				
	#99	0.000011	0.000035				
	#100	0.000011	0.000037				
	#101	0.000012	0.000040				
	#102/#93	0.000011	0.000037				
	#103	0.000011	0.000037				
	#104	0.0000093	0.000031				
	#105	0.000012	0.000040				
	#106	0.000011	0.000037				
	#108	0.000011	0.000037				
	#109/#107	0.000011	0.000037				
	#110/#120	0.000012	0.000039				
	#111	0.000011	0.000037				
	#112/#119	0.000011	0.000037				
	#113	0.000011	0.000037				
	#114	0.000012	0.000040				
	#118	0.000011	0.000037				
	#121	0.000011	0.000037				
	#122	0.000011	0.000037				
	#123	0.000010	0.000033				
	#124	0.000011	0.000037				
	#125/#116	0.000011	0.000037				
	#126	0.000011	0.000037				
	#127	0.000011	0.000037				

表 4 一食分試料からの PCBs 摂取量の統計量

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

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

表 5 主要な NDL-PCBs 異性体のばく露マージン

a) 乳児の一食分試料

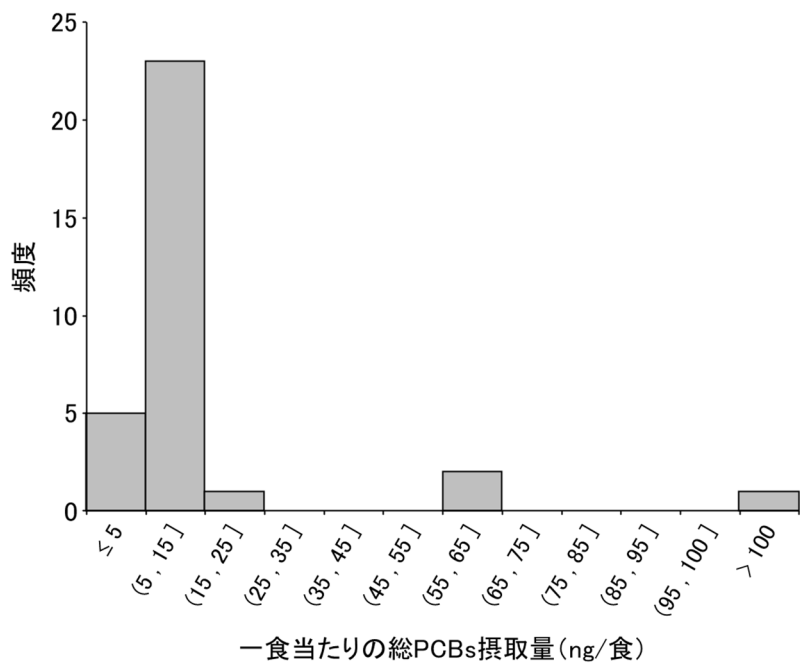
NDL-PCBs	最小毒性量* (mg/kg体重/日)	摂取量の平均値 (ng/kg体重/食)	ばく露マージン
PCB 28	2.8	0.042	66,967
PCB 52	107	0.054	1,984,830
PCB 128	4.2	0.011	368,448
PCB 153	7.0	0.20	35,727
PCB 180	107	0.053	2,000,875

*参考文献5, 6

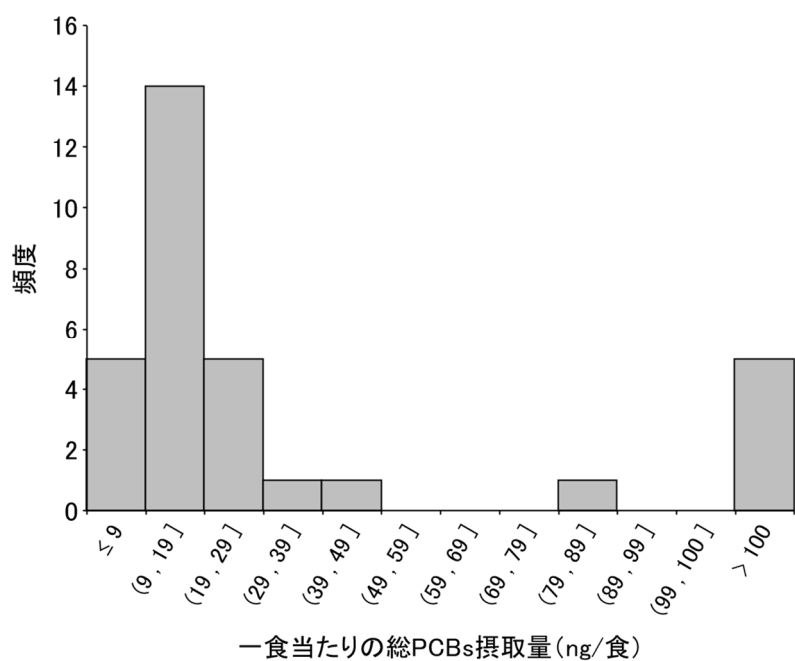
b) 幼児の一食分試料

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

*参考文献5, 6

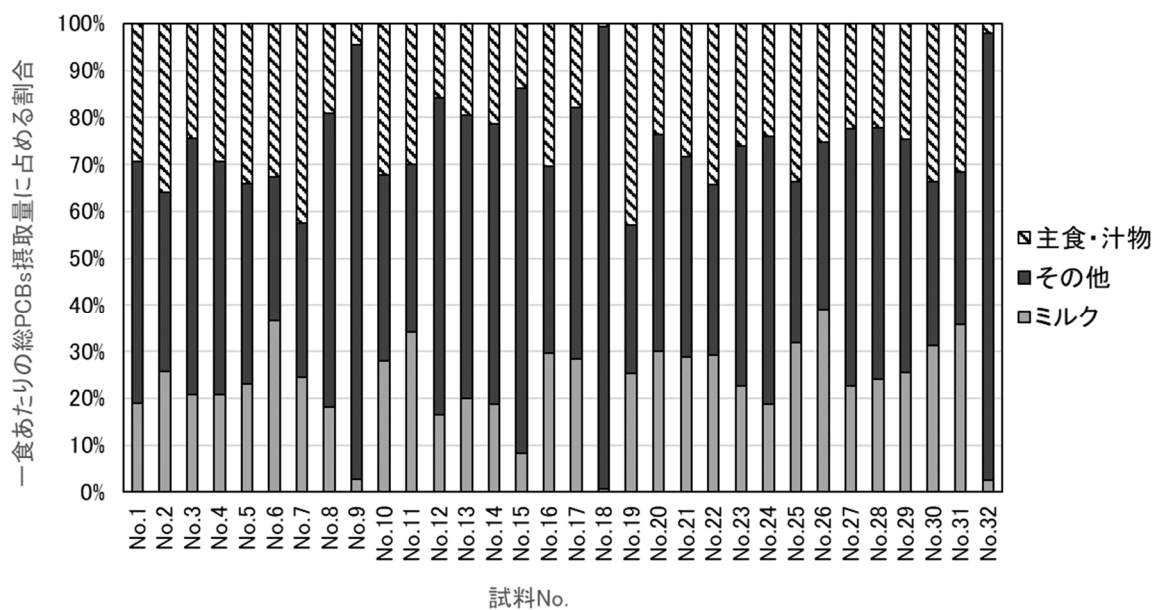


(a) 乳児の一食分試料

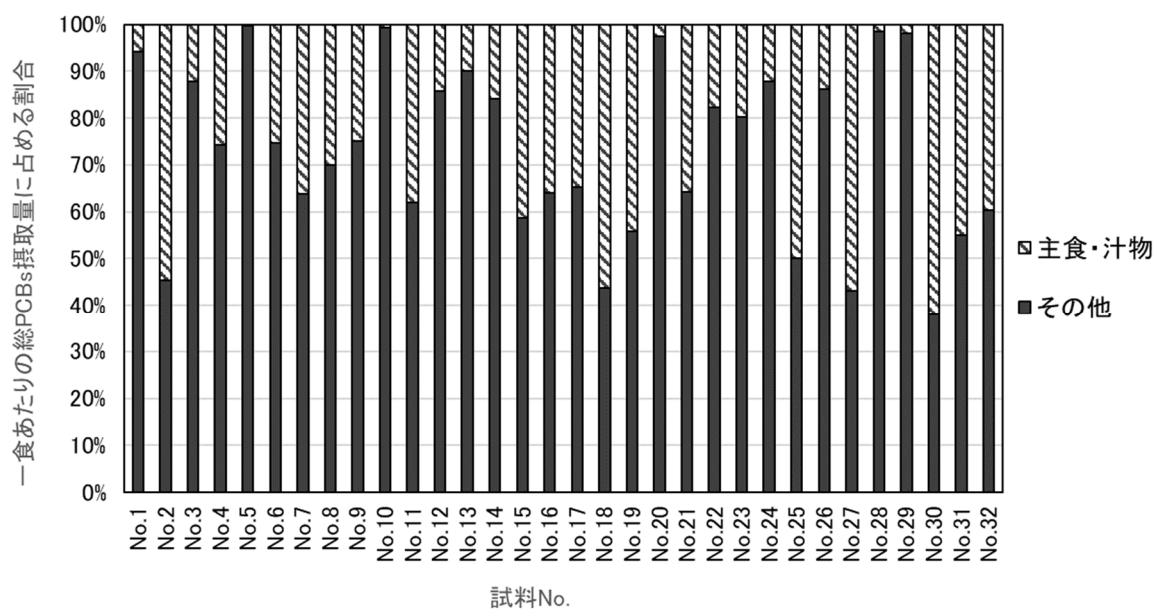


(b) 幼児の一食分試料

図 1 乳幼児の一食分試料からの総 PCBs 摂取量 (ヒストグラム)



(a) 乳児の一食分試料



(b) 幼児の一食分試料

図2 一食あたりの総 PCBs 摂取量に占める各食品区分の割合

付表1 乳児の一食分試料(母乳)からのPCBs摂取量 (ng/食)

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

付表2 幼児の一食分試料(昼食)からのPCBs摂取量

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