

厚生労働科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)
分担研究報告書

ダイオキシン類等の有害化学物質による食品汚染実態の把握に関する研究
(1)食品からの塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の摂取量調査
(1-3)有機フッ素化合物のトータルダイエツト調査

分担研究者 米谷民雄 国立医薬品食品衛生研究所 食品部長

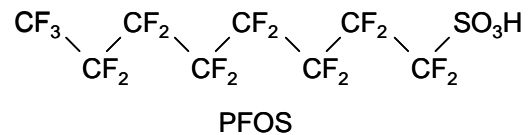
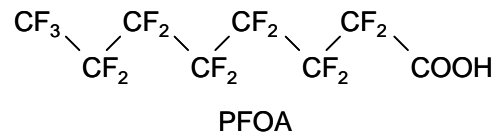
研究要旨

マーケットバスケット方式によるトータルダイエツト調査(TDS)試料を用いて、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)、及びペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の国民平均1日摂取量を求めた。国民(健康)栄養調査の地域別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TDS試料を全国2地区で調製した。PFOA及びPFOSの分析にはLC/MS/MSを使用し、内標準法により定量した。その結果、魚介類(10群)にPFOSが、飲料水(14群)にPFOA及びPFOSが検出された。その他の食品群ではPFOA及びPFOSは未検出(ND)であった。ほとんどの食品群がNDであるため正確な摂取量を把握するのは困難であるが、ND=0として計算した場合の平均1日摂取量は、PFOAで0.06 ng/kgbw/day、PFOSで0.98 ng/kgbw/dayであった。また、NDに検出下限値の1/2の値を用いた場合の摂取量は、PFOAで11.5 ng/kgbw/day、PFOSで12.1 ng/kgbw/dayであった。

研究協力者

(財)日本食品分析センター
丹野憲二、野村孝一、柳 俊彦、河野洋一、
福沢栄太
国立医薬品食品衛生研究所
松田りえ子、堤 智昭

し、国民平均の1日摂取量を求めた。分析対象物であるPFOA及びPFOSの構造を下記に示す。



A. 研究目的

ペルフルオロオクタン酸(PFOA)、ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)に代表される有機フッ素化合物は、フッ素樹脂、撥水剤などの製造に広く使用されてきた。これらの物質は難分解性で蓄積性が高いため、食事を介して人に暴露する危険性が懸念されている。現在までに、一部の魚介類を中心に汚染調査が行われているが、日本における平均的な食事からの摂取量データは殆どない。そこで、本研究では全国2地区(2機関)で調製したトータルダイエツト調査(TDS)試料についてPFOA及びPFOSを分析

B. 研究方法

1. 試料

TDS試料は、全国2地区の2機関で調製した。各機関でそれぞれ約120品目の食品を購入したのち、厚生労働省の平成14年度国民栄養調査並びに平成15、16年度国民健康・栄養調査の地域別国民平均食品摂取量表に基づいて、それらの食品を計量し、食品によっては調理し

た後、13 群に大別して、混合均一化したものを試料とした。分析に供すまで-20℃で保存した。なお、各食品群はテフロンが使用されていない容器(ポリエチレン、ガラス製)に保存した。

13 食品群の内訳は、次のとおりである。

- 第 1 群: 米, 米加工品
- 第 2 群: 米以外の穀類, 種実類, いも類
- 第 3 群: 砂糖類, 菓子類
- 第 4 群: 油脂類
- 第 5 群: 豆類, 豆加工品
- 第 6 群: 果実, 果汁
- 第 7 群: 緑黄色野菜
- 第 8 群: 他の野菜類, キノコ類, 海藻類
- 第 9 群: 酒類, 嗜好飲料
- 第 10 群: 魚介類
- 第 11 群: 肉類, 卵類
- 第 12 群: 乳, 乳製品
- 第 13 群: 調味料
- 第 14 群として飲料水を加えている。

2. 試験項目及び検出限界

試験項目は PFOA、及び PFOS の計 2 種である。各化合物の検出限界は次のとおりである。

	検出限界		
	1-3, 5-13 群 (ng/g)	4 群 (ng/g)	14 群 (ng/L)
PFOA	0.5	1	0.5
PFOS	0.5	1	0.5

3. 試験方法

1 から 13 群については 5 g(4 群のみ 2 g)を秤量後、クリーンアップスパイクとして ¹³C-PFOA/PFOS(10 ng)を添加した。2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液(10 ml)を加え、90℃に加熱し 3 時間、アルカリ分解を行った。0.2 mol/l 炭酸緩衝液(pH10)(20 ml)、0.1 mol/l テトラブチルアンモニウム塩(pH10)(5 ml)、及びメチルターシャリーブチルエーテル(30 ml)を加え、振とう抽出(30 min)した。遠心分離後、上層を採取し、下層にメチルターシャリーブチルエーテル(20 ml)を加え振とう抽出後、遠心分離し上層を採取した。上層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。減圧濃縮後、ヘキサンに再溶解しケ

ムエルトカラム(10 ml)に負荷した。5 min 間放置後、吸引によりヘキサンを除去し、5%含水アセトニトリル(40 ml)で PFOA/PFOS を溶出させた。減圧濃縮後、メタノール(1 ml)に再溶解し、試験溶液とした。

14 群については 0.2 から 1 L を採取し、pH を 6 から 7 であることを確認後、¹³C-PFOA/PFOS(1 ng)を添加した。メタノール(5 ml)及び蒸留水(5 ml)でコンディショニングした Sep-Pak Vac PS2 カラム(500 mg)に試料を通水後、カラムを脱水し、メタノール(4 ml)で PFOA/PFOS を溶出させた。減圧濃縮後、メタノール(0.1 ml)に再溶解し試験溶液とした。

試験溶液(10 μl)を LC/MS/MS により分析した。LC/MS/MS の分析条件は下記の通りである。

LC/MS/MS条件		
HPLC条件		
機種	Alliance2795 (Waters)	
カラム	10及び11群: Atlantis dC18(15 cm×2.1 mm, 3 μm) その他の群: Mightysil RP-18MS(15 cm×2.0 mm, 5 μm)	
移動相	A: 蒸留水 B: 100 mM 酢酸アンモニウム水溶液 C: メタノール A:B:C = 45:5:60 A:B:C = 0:5:95(0-5 min) A:B:C = 45:5:60(5-10 min)	
注入量	10 μL	
流速	0.2 ml/min	
カラムオープン温度	40℃	
MS条件		
装置	Quattro premier XE (Waters)	
イオン化法	ESI ネガティブモード	
測定モード	MRM	
キャピラリー電圧	3 kV	
温度	イオン源温度	110℃
	デソルベーション温度	450℃
流量	コーンガス流量	N ₂ , 50 L/hr
	デソルベーションガス流量	N ₂ , 800 L/hr
コーン電圧	for PFOS	55 V
	for PFOA	25 V
コリジョンエネルギー	for PFOS	45 eV
	for PFOA	15 eV
モニターイオン	定量(m/z)	確認(m/z)
	PFOS	499 → 80 499 → 99
	PFOA	413 → 369 413 → 169
	¹³ C-PFOS	503 → 80 503 → 99
	¹³ C-PFOA	417 → 372 417 → 169

*なお、本条件は使用した装置固有のものである。

PFOA 及び PFOS は内標準法により定量した。クリーンアップスパイクの回収率は 43.2～102%であった。

C. 研究結果及び考察

全国2カ所(関東及び関西地区)において調製した TDS 試料を分析し、PFOA 及び PFOS の摂取量を算出した。表 1 には各地区で調製した TDS 試料(14 群)の PFOA 及び PFOS 分析結果を示した。両地区ともほとんどの食品群で未検出であったが、PFOA が 14 群(飲料水)、PFOS が 10 群(魚介類)及び 14 群(飲料水)で検出された。10 群で検出された PFOS は、検出下限値をやや上回る程度の濃度であった。

表 2 には、PFOA 及び PFOS の一日摂取量を算出した。なお、分析値が検出下限以下の場合にはゼロとして計算した(以下、ND=0 と略す)。調査した2地区の摂取量に大きな差はなく、平均値は PFOA で 2.9 ng/day、PFOS で 49.1 ng/day であった。体重(kg)あたりの 1 日摂取量に換算すると、平均値は PFOA で 0.06 ng/kgbw/day、PFOS で 0.98 ng/kgbw/day であった。PFOS の摂取量は PFOA と比較し、約 17 倍高い値であったが、これは PFOS が両地区の 10 群において僅かに検出されたためである。なお、ほとんどの食品群で PFOA 及び PFOS が未検出であるため、ND=0 で計算した摂取量は大幅に過小評価されている可能性が高い。

表 3 には一日摂取量の参考値として、分析値が検出下限以下の場合に検出限界の 1/2 を当てはめて計算した(以下、ND=LOD/2 と略す)。2地区の平均値は PFOA で 577.4 ng/day (11.5 ng/kgbw/day)、PFOS で 603.6 ng/day (12.1 ng/kgbw/day) であった。ND=LOD/2 の場合は、1 群(米、米加工品)及び 9 群(酒類、嗜好飲料)からの摂取量が高くなった。これらの食品群では PFOA 及び PFOS は検出されなかったが、食品群の摂取量が多いため、ND=LOD/2 として計算した場合に摂取量が多くなった。

本研究で得られた結果を、諸外国の調査結果と比較した。イギリスで行われた TDS では一日摂取量として、PFOA について 100 ng/kgbw/day、PFOS については 70 ng/kgbw/day の値が報告

されている¹⁾。これらの摂取量は ND=LOD とした場合の値であり、さらに検出下限値も異なるため比較には注意が必要であるが、本研究で得られた摂取量(ND=LOD/2)は、PFOA で約6分の1、PFOS で約 8 分の 1 の値であった。イギリスの調査でも多くの食品群で PFOA 及び PFOS は未検出であった。

カナダの TDS では一日摂取量として、PFOA で 70 ng/day、PFOS で 110 ng/day の値が報告されている(いずれも ND=0 の場合)²⁾。本研究の得られた摂取量(ND=0)は、PFOA で約 10 分の 1、PFOS で約半分の値であった。

また、スペインで行われた摂取量調査では、PFOS の一日摂取量として 62.5 ng/day (ND=0) 及び 74.2 ng/day (ND=LOD/2) が報告されている³⁾。本研究で得られた PFOS の摂取量は、ND=0 の場合は同程度、ND=LOD/2 の場合は約 10 倍高い値であった。スペインの調査では PFOS の食品中の検出下限が 0.014～0.654 ng/g であり、本研究の検出下限よりも高いため、魚介類を中心に多くの食品で PFOS が検出されている。

現在、PFOA 及び PFOS については食品中の残留基準や耐容一日摂取量が設定されていない。そこで、毒性試験データから本研究で得られた 1 日摂取量のリスク評価を試みた。種々の毒性試験データを基に、健康リスクの初期評価として経口暴露では PFOA 及び PFOS 共に 0.03 mg/kg/day が無毒性量等として提案されている^{4,5)}。本研究で得られた ND=0 の場合の摂取量は過小評価されている可能性が高いため、ここでは ND=LOD/2 の場合の摂取量を用いてリスク評価を試みた。ND=LOD/2 の場合は、一日摂取量は PFOA で 11.5 ng/kgbw/day、PFOS では 12.1 ng/kgbw/day であった。これらの値と比較すると無毒性量等は PFOA で 2.6×10^3 、PFOS で 2.5×10^3 倍大きい値であった。これらの結果より、平均的な食生活をする限り、PFOA 及び PFOS による健康影響が生じるとは考えにくい。

本化合物は肝臓及び血液に蓄積される傾向がある。魚、牛、鶏等の肝臓について本化合物が高濃度に検出されている報告がある^{6,7)}。これらの知見から、一部の食品(肝臓や肝臓を含む食品等)では本化合物に高濃度に汚染されて可

能性が高い。また、本化合物は撥油加工の紙製食品容器などに使われる場合があり、ファーストフードなどでは特に容器包装からの汚染が懸念されている。しかしながら、日本ではこれらの食品の汚染実態調が不足しており、今後、調査を実施することが望ましい。

D. 結論

全国2地区2機関で調製したTDS試料によるPFOA/PFOSの摂取量調査を実施した結果、ND=0の場合の平均1日摂取量はPFOAで0.06 ng/kgbw/day、PFOSで0.98 ng/kgbw/dayであった。ND=LOD/2の場合は、PFOAで11.5 ng/kgbw/day、PFOSで12.1 ng/kgbw/dayであった。毒性試験データから考察すると、平均的な食生活をしている場合、健康影響が生じる可能性は低いと考えられた。

E. 参考文献

- 1) U.K. Food Standards Agency. Fluorinated Chemicals: U.K. Dietary Intakes. Food Survey Information Sheet 11/06 (2006); <http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsisbranch2006/fsis1106>.
- 2) Tittlemier SA, Pepper K, Seymour C, Moisey J, Bronson R, Cao XL, Dabeka RW. Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat, fish, fast foods, and food items prepared in their packaging. *J Agric Food Chem.*, 55 (2007) 3203-3210.
- 3) Ericson I, Martí-Cid R, Nadal M, Van Bavel B, Lindström G, Domingo JL. Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) market. *J Agric Food Chem.*, 56

(2008) 1787-1794.

- 4) 環境省環境保健部環境リスク評価室:化学物質の環境リスク評価 第6巻 [18]ペルフルオロオクタン酸及びその塩(平成20年5月). <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/index.html>
- 5) 環境省環境保健部環境リスク評価室:化学物質の環境リスク評価 第6巻 [19]ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩(平成20年5月). <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/index.html>
- 6) Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, Hanari N, Yamashita N. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ Sci Technol.* 37 (2003) 2634-2639
- 7) Guruge K, Manage PM, Miyazaki S, Yamanaka N, Taniyasu S, Hanari N, Yamashita N. Species-specific accumulation of perfluorinated compounds in farm animals from Japan. *Organohalogen Compounds* 67 (2005) 823-826.

F. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

【謝辞】

TDS試料の調製にご協力いただいた2地区2研究機関及び国民栄養調査並びに国民健康・栄養調査結果の特別集計にご協力いただいた独立行政法人国立健康・栄養研究所の諸氏に感謝いたします。

表1 トータルダイエツト試料の有機フッ素化合物(PFOA/PFOS)分析結果

食品群	試料中の 検出下限	関東地区		関西地区	
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
1群(米、米加工品)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2群(米以外の穀類、種実類、芋類)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3群(砂糖類、菓子類)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4群(油脂類)	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
5群(豆類、豆加工品)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6群(果実、果汁)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7群(緑黄色野菜)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8群(他の野菜類、キノコ類、海草類)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9群(酒類、嗜好飲料)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10群(魚介類)	0.5	N.D.	0.6	N.D.	0.6
11群(肉類、卵類)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12群(乳、乳製品)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13群(調味料)	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
14群(飲料水)	0.5	4.3	8	19	2.1

単位:1~13群はng/g、14群はng/L

表2 トータルダイエイト試料からの有機フッ素化合物 (PFOA/PFOS) 1日摂取量(ND=0)

食品群	関東地区			関西地区			平均		
	PFOA	PFOS	PFOA+PFOS	PFOA	PFOS	PFOA+PFOS	PFOA	PFOS	PFOA+PFOS
	1群(米、米加工品)	0	0	0	0	0	0	0	0
2群(米以外の穀類、種実類、芋類)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3群(砂糖類、菓子類)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4群(油脂類)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5群(豆類、豆加工品)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6群(果実、果汁)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7群(緑黄色野菜)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9群(酒類、嗜好飲料)	0	48.4	48.4	0	47.2	47.2	0	47.8	47.8
10群(魚介類)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11群(肉類、卵類)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12群(乳、乳製品)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13群(調味料)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14群(飲料水)	1.1	2.0	3.1	4.8	0.5	5.3	2.9	1.3	4.2
Total(ng/day)	1.1	50.4	51.5	4.8	47.7	52.4	2.9	49.1	52.0
ng/kgbw/day	0.02	1.01	1.03	0.10	0.95	1.05	0.06	0.98	1.04

単位: ng

表3 トータルダイエイト試料からの有機フッ素化合物(PFOA/PFOS)1日摂取量(ND=L0D/2)

食品群	関東地区				関西地区				平均	
	PFOA	PFOS	PFOA+PFOS	PFOA	PFOS	PFOA+PFOS	PFOA	PFOS	PFOA+PFOS	PFOA+PFOS
	1群(米、米加工品)	95.7	95.7	191.4	145.3	145.3	290.5	120.5	120.5	241.0
2群(米以外の穀類、種実類、芋類)	57.1	57.1	114.2	73.9	73.9	147.9	65.5	65.5	131.0	
3群(砂糖類、菓子類)	9.0	9.0	18.1	18.2	18.2	36.3	13.6	13.6	27.2	
4群(油脂類)	5.5	5.5	11.0	5.3	5.3	10.6	5.4	5.4	10.8	
5群(豆類、豆加工品)	14.9	14.9	29.8	25.3	25.3	50.5	20.1	20.1	40.2	
6群(果実、果汁)	31.4	31.4	62.7	30.2	30.2	60.4	30.8	30.8	61.6	
7群(緑黄色野菜)	23.9	23.9	47.8	20.6	20.6	41.2	22.2	22.2	44.5	
8群(他の野菜類、キノコ類、海藻類)	52.6	52.6	105.1	43.0	43.0	85.9	47.8	47.8	95.5	
9群(酒類、嗜好飲料)	135.2	135.2	270.4	154.1	154.1	308.2	144.6	144.6	289.3	
10群(魚介類)	20.2	48.4	68.6	19.7	47.2	66.8	19.9	47.8	67.7	
11群(肉類、卵類)	25.6	25.6	51.2	25.7	25.7	51.3	25.6	25.6	51.2	
12群(乳、乳製品)	34.4	34.4	68.9	35.7	35.7	71.5	35.1	35.1	70.2	
13群(調味料)	23.6	23.6	47.3	23.2	23.2	46.5	23.4	23.4	46.9	
14群(飲料水)	1.1	2.0	3.1	4.8	0.5	5.3	2.9	1.3	4.2	
Total(ng/day)	530.1	559.2	1089.3	624.7	648.0	1272.7	577.4	603.6	1181.0	
ng/kgbw/day	10.6	11.2	21.8	12.5	13.0	25.5	11.5	12.1	23.6	

単位: ng