

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

(1-2) 塩素化ダイオキシン類及び有機フッ素化合物の個別食品汚染調査

研究分担者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所 食品部長

研究要旨

魚介類(12 試料)、食肉(9 試料)、乳製品(3 試料)、油脂(9 試料)、アザラシ・魚油および卵黄を使用した健康食品(10 製品)について、PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種のダイオキシン類濃度を調査した。また、魚介類(30 試料)、ファーストフード(13 試料)およびポップコーン(3 試料)中の有機フッ素化合物濃度(PFOA 及び PFOS)を調査した。魚介類中のダイオキシン濃度は 0.031~1.6 pg TEQ/g の範囲にあり、肉類は 0~0.90 pg TEQ/g、乳製品は 0.000060~0.00023 pg TEQ/g、油脂は 0~0.071 pg TEQ/g であり、いずれも健康危害が懸念されるレベルではなかった。魚油およびアザラシ油を使用した健康食品では、0.0011~0.11 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出された。卵黄を原材料とする健康食品には、0.0028~0.37 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出された。

有機フッ素化合物濃度を調査した結果、魚介類 30 試料中 7 試料から PFOS が検出された。PFOA が検出された試料はなかった。ファーストフードおよびポップコーンからは PFOS、PFOA 共に検出されなかった。

魚介類多食集団と考えられる女性の食品摂取量、ならびにハイリスク集団と考えられる小児(10 歳児童)の食品摂取量と、平成 10~19 年度に厚生労働省で行われた個別食品中のダイオキシン濃度調査結果を使用して、モンテカルロシミュレーションを行い、ダイオキシン類の摂取量分布を推定した。平均値および 97.5 パーセンタイル値は、耐容一日摂取量を下回った。

研究協力者

(財)日本食品分析センター

野村孝一、中村宗知、柳俊彦、河野洋一、
福沢栄太、宮脇栄子

国立医薬品食品衛生研究所 堤 智昭

横浜国立大学 大学院環境情報研究院

中井 里史

自治医科大学 地域医療学センター環境医

学部 香山 不二雄

A. 研究目的

トータルダイエット(TD)試料によるダイオキシ

ン類の摂取量推定結果では、ダイオキシン類摂取量の約 99%が魚介類、肉・卵類、乳製品類に由来している。そこで、これら摂取への寄与が大きい食品のダイオキシン類汚染実態を把握し、個人別暴露量を正確に評価するためのデータ蓄積を目的に、鮮魚、肉、卵、乳製品および食用油中のダイオキシン類の汚染調査を実施した。また、脂溶性の高いダイオキシン類は脂肪濃度の高い組織に多く含まれると予想されることから、魚油あるいは魚類を多食するアザラシの油および卵黄を使用した健康食品中の、ダイオキシン類の濃度調査を実施

した。

パーフルオロオクタン酸(PFOA)、パー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。平成 19 年度の本研究で TD 試料を用いた有機フッ素化合物の摂取量推定を実施し、PFOA は 11.5 ng/kg・bw/day、PFOS は 12.1 ng/kg・bw/day(いずれも ND に検出下限値の 1/2 の値を用いた)と推定された。また、平成 20 年度には、有機フッ素化合物が蓄積しやすいとされる肝臓を材料とする食品における、PFOA 及び PFOS の実態調査を実施した。調査の結果、蟹みそ、牛肝臓および鶏肝臓からは比較的高頻度でこれらの化合物が検出された。本年度は魚介類、および容器からの有機フッ素化合物の移行が懸念されるファーストフード類とポップコーンについて有機フッ素化合物濃度実態調査を実施した。

また、魚介類多食集団と考えられる漁協女性の食品摂取量、ならびにハイリスク集団と考えられる小児(10 歳児童)の食品摂取量と、平成 10~19 年度に厚生労働省で行われた個別食品中のダイオキシン濃度調査結果を使用して、モンテカルロシミュレーションを行い、ダイオキシン類の摂取量分布を推定した。

B. 研究方法

1. 試料

ダイオキシン類

調査対象食品は、魚介類(12 試料)、食肉(9 試料)、乳製品(3 試料)、油脂(9 試料)、アザラシ・魚油及び卵黄を使用した健康食品(10 製品)とした。なお、健康食品についてはカプセルも含めて分析に供した。

有機フッ素化合物

イカおよび甲殻類を含む魚介類(30 試料)、

ハンバーガー・フライドポテト・ピザ等のファーストフード類(13 製品)、ポップコーン(3 製品)を試料とした。電子レンジにより調理が必要な食品については、製品に記載されている調理法に従い調理した後、試料とした。

2. 分析項目及び検出限界

ダイオキシン類

WHO が毒性等価係数(TEF)を定めた下記の PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種を分析対象とした。

()内の数字は検出限界(pg/g)を示す。但し、健康食品は分析に使用する試料量を少なくしたため検出下限が異なる(4,5 塩素化 PCDD/Fs: 0.05、6,7 塩素化 PCDD/Fs:0.1、8 塩素化 PCDD/Fs:0.2、ノンオルト PCBs: 0.5、モノオルト PCBs:5)。

PCDDs

- 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD (0.01)
- 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 (0.02)
- 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD (0.05)

PCDFs

- 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF (0.01)
- 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 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 (0.02)
- 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF (0.05)

Co-PCBs

- 3,3',4,4'-TCB(#77), 3,4,4',5-TCB(#81), 3,3',4,4',5-PeCB(#126), 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) (0.1)
- 2,3,3',4,4'-PeCB(#105), 2,3,4,4',5-PeCB(#114), 2,3',4,4',5-PeCB(#118), 2',3,4,4',5-PeCB(#123), 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156), 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157), 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167), 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) (1)

有機フッ素化合物

試験項目は PFOA、及び PFOS の計 2 種と

した。各化合物の検出限界は 0.2 ng/g であった。

3. 分析方法

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

有機フッ素化合物の分析方法を以下に示す。

試料 2～5 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 M 水酸化ナトリウム水溶液(10 ml)を加え、90℃に加温し 1 時間、アルカリ分解を行った。0.1 M テトラブチルアンモニウム塩(pH10)(1 ml)、及びメチルターシャリーブチルエーテル(15 ml)を加え、振とう抽出(10 min)した。静置後、上層を採取し、再度、下層にメチルターシャリーブチルエーテル(15 ml)を加え振とう抽出した。静置後に上層を採取し最初の上層と合わせた後、無水硫酸ナトリウムにより脱水した。減圧濃縮後、ヘキサン(4 ml)に再溶解しケムエルトカラム(10 ml)に負荷した。10 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(70 ml)で PFOA/PFOS を溶出させた。減圧濃縮後、メタノール(2 ml)に再溶解し、ぎ酸1滴(50 µl 程度)を加え酸性にし、OASIS WAX カラム(150 mg)に負荷した。カラムはコンディショニングとして、1%濃アンモニア水/メタノール混液(25%アンモニア水:メタノール=1:99、4 ml)、メタノール(4 ml)、精製水(4 ml)で順次洗浄した。試料負荷後、試料容器はメタノール(2 ml)及び精製水(4 ml)で洗い込んだ。精製水(4 ml)、さらにメタノール(15 ml)で洗浄後、1%濃アンモニア水/メタノール(2 ml)で溶出した。窒素気流下で溶媒を蒸発させ、30%含水アセトニトリル(1 ml)に溶解し試験溶液とした。試験溶液(5 µl)を LC/MS/MS により分析した。内標準法により定量し、クリーンアップスパイクの回収率は 41～120%であった。LC/MS/MS 条件を表1に示

す。

4. 分析結果の表記

測定結果は湿重量あたりの毒性等量(pg TEQ/g)で示した。ダイオキシン類の毒性等量の計算には、TEF(WHO 2005)¹⁾を用いた。検出限界以下の異性体濃度はゼロとして計算した。

5. モンテカルロシミュレーション方法

1) 食品摂取量

魚介類多食者であると考えられる漁協の女性を対象として実施した食事摂取等調査のデータを用い、食品群別に摂取者割合並びに摂取量分布に関するデータを得た²⁾。佐々木ら³⁾により開発された自記式食事歴法質問票(DHQ)に、過去1ヶ月の食事について代表的な食品 147 品目の摂取量と摂取頻度を記入してもらい、一ヶ月間の食品摂取量を一日あたりに換算して、そのまま長期の摂取量として用い暴露量を推計した。

また小児の暴露量は、10 歳の小学生を対象として DHQ 調査票を用いて実施したデータを使用した²⁾。

食品中のダイオキシン類(PCDDs+PCDFs、Co-PCBs)濃度は、平成 10～19 年度に厚生労働省で行われた個別食品汚染調査結果⁴⁻⁷⁾を用いた。PCDDs+PCDFs と Co-PCBs をあわせた総ダイオキシン類濃度を WHO-TEF(2005)を用いて TEQ 換算した濃度を使用した。また濃度が検出限界以下となった場合は 0 として計算した。

ダイオキシン濃度測定データがある農水産物と摂取量データが 1 対 1 の対応がついていないものについては、関連する農水産物の濃度をプールして用いた。

解析は体重 1kg 当たり 1 日の摂取量への換算値を用いた。

2) 推計方法

ダイオキシン類摂取量の分布推計および要

因の検討は Crystal Ball 7 英語版((株)構造計画研究所)を用い、モンテカルロシミュレーション法により行った。

食品毎の摂取の有無については 0 と 1 の二値分布を仮定し、食品摂取量の理論分布には対数正規分布を仮定した。各食品(群)間で食品摂取量に絶対値 0.4 以上の順位相関がみとめられる場合は考慮した。ダイオキシン類濃度分布は、5 試料以上から濃度データが得られている場合はその平均値並びに標準偏差から決定した。試料数が 5 未満の場合は分布を仮定せず濃度の中央値を使用した。摂取量の推計は、それぞれの食品群別の摂取量分布とそれらの食品群に農水産物中のダイオキシン類濃度分布に従う乱数を発生させ、それぞれを掛け合わせることで行った。シミュレーションはハイパーキュービック方により実施し、10 万回と繰り返すことによって、ダイオキシン類摂取量分布を推計した(図 1)。

魚介類多食者と考えられる成人女性の検討では、全年齢層をまとめた場合、および年齢層ごとに区切って計算をおこなった。

C. 研究結果及び考察

1. 個別食品のダイオキシン類汚染調査結果

魚介類(4 種、12 試料)、食肉(3 種、9 試料)、牛乳(3 試料)、バター(3 試料)、食用油(2 種、6 試料)および健康食品(10 製品)の分析結果を表 2 に示し、食品毎にまとめた結果を表 3 に示した。

魚介類中のダイオキシン類濃度はアジが 0.25~0.49 pg TEQ/g、サバが 0.67~1.6 pg TEQ/g、アナゴが 0.48~1.1 pg TEQ/g、カニが 0.031~0.041 pg TEQ/g であった。平成 19 年度および 20 年度の調査結果を合わせると、ブリおよびマグロのような比較的大型の魚ではダイオキシン類濃度が平均 3 pg TEQ/g で、タイ、サンマ、カツオ、サバ、アジ、アナゴのような中型の魚類では 1 pg TEQ/g 付近の濃度で

あり、カニおよびイカは 0.1 pg TEQ/g 以下で、大きさあるいは種類による濃度の差が認められた。

また、肉類中のダイオキシン類濃度は牛肉で 0.18~0.90 pg TEQ/g、豚肉は 0~0.00053 pg TEQ/g、鶏肉は 0.0018~0.051 pg TEQ/g であり、牛肉を除いては魚類より低いレベルであった。牛肉の結果はかなり高く魚類と同程度であったが、昨年度の牛肉中のダイオキシン類濃度は 0.00023~0.015 pg TEQ/g で本年度の鶏肉と同等のレベルであった。これらの結果から、肉類中のダイオキシン類濃度の分布は広い範囲にわたっていると考えられる。この原因としては肥育時の飼料中のダイオキシン濃度の影響がある。また、ダイオキシン類は脂肪組織に蓄積することから、分析に供した試料中の脂質量も結果に影響する。今回の試料中の脂質量は牛肉が 20.4~43.9%、豚肉が 16.1~36.0%であり、牛肉の脂質量が比較的高かったことも、高いダイオキシン類濃度の一因となった可能性がある。

牛乳中のダイオキシン類濃度は 0.000060~0.00023 pg TEQ/g であったが、バターは 0.016~0.071 pg TEQ/g となった。バター中のダイオキシン類濃度は、昨年度調査したチーズ類と同程度であった。植物油を原料とする食用油中のダイオキシン類濃度は、0~0.028 pg TEQ/g の範囲にあり、製品によって濃度に差が見られた。

魚介類ではダイオキシン類濃度によらず、Co-PCBs 類濃度が PCDD/Fs 濃度よりも高い結果であったが、肉類では両者がほぼ等しくなった豚肉 2 を除き、PCDD/Fs の方が高濃度となった。PCDD/Fs と Co-PCBs 濃度の比率は魚介ではあまり変わらないが、肉類では、Co-PCBs が全体の 1%以下の試料から 50%程度の試料もあり、環境・飼料等の多くの要因がダイオキシン類濃度に影響していると考えられる。乳製品においても、肉類と同様に PCDD/Fs と Co-PCBs 濃度に一定の関係は

認められなかった。植物油では全試料で、PCDD/Fs が主であり Co-PCBs は非常に低濃度であった。

魚油および魚を主食とするアザラシの油を原料とした健康食品では、0.0011～0.11 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出された。昨年度の鮫肝油製品には、5.5 あるいは 1.2 pgTEQ/g という高濃度のダイオキシン類を含む食品が認められたが、本年度は比較的低濃度の結果となった。卵黄を原材料とする健康食品には、0.0028～0.37 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出されたが、健康食品 7 以外は 0.01 pg TEQ/g 以下であった。魚油およびアザラシ油を原料とする健康食品では、Co-PCBs 濃度が PCDD/Fs 濃度よりも 10 倍以上高いが、卵黄を原料とする健康食品ではその大小関係は一定しておらず、Co-PCBs 濃度の方が低い試料も見られた。

2. 食品中の有機フッ素化合物汚染調査結果

食品試料 46 種類の分析結果を表4に示した。PFOA は全ての試料において検出されなかった。PFOS はマグロ 2 試料、ブリ 3 試料、カニ 2 試料から検出され、検出レベルは 0.3～2.1 ng/g であった。

ファーストフードおよびポップコーンは、容器包装からの有機フッ素化合物の移行が予想されるため調査対象としたが、全ての試料で有機フッ素化合物は検出されなかった。平成 19 年度の研究結果からは、通常の食事からの PFOA 及び PFOS の摂取量は小さく、健康被害の可能性は低いと考えられた。これに加えてファーストフード中の濃度も検出限界以下であったことから、通常の食事にファーストフードが加わったとしても、一日摂取量が極度に大きくなる可能性は低く、食品を介した有機フッ素化合物による健康危害の可能性は低いと考えられる。

3. モンテカルロシミュレーションによる摂取量

推定

モンテカルロシミュレーションによるダイオキシン類摂取量推計結果を図 2、および表 5 に示した。

魚介類多食者と考えられる成人女性全体のダイオキシン類推定摂取量の平均は 1.14 pg TEQ/kg・bw/day であり、小児も同様に 1.14 pg TEQ/kg・bw/day であった。ただし成人女性の 97.5 パーセンタイル値は 3.39 pg TEQ/kg・bw/day であるのに比較して、小児の 97.5 パーセンタイル値は 2.44 pg TEQ/kg・bw/day となり、摂取量分布の範囲は小児において小さかった。成人、小児ともに、97.5 パーセンタイル値はダイオキシン類の耐容一日摂取量(TDI) 値である 4 pg TEQ/kg・bw/day を下回っていた。

平成 20 年度に行われた国民全体を想定して実施したシミュレーション結果の平均値 (1.13 pg TEQ/kg・bw/day)⁷⁾と今回の結果に大きな違いは認められなかった。また、本年度のトータルダイエット(TD)試料によるダイオキシン類摂取量推定値 (0.84 pg TEQ/kg・bw/day)と比較すると、シミュレーション結果の平均値はやや高い値となった。シミュレーションに使用した濃度データが平成 10 年～19 年に測定した値であり、現在より高濃度であることによる可能性がある。

本研究で用いた成人 DHQ 調査の年齢別対象者数は、20 歳代 8 名、30 歳代 7 名、40 歳代 17 名、50 歳代 45 名、60 歳代 58 名、70 歳代 61 名、その他 7 名である。年齢層が上がるにつれ対象者数が多くなる傾向が認められるが、20 歳代と 30 歳代をまとめたうえで年齢層ごとに検討した結果を表5にあわせて示した。平均値ベースでは、20～39 歳は 0.83 pg TEQ/kg・bw/day、40～49 歳は 0.94 pg TEQ/kg・bw/day、50～59 歳は 1.12 pg TEQ/kg・bw/day、60～69 歳は 1.08 pg TEQ/kg・bw/day、70～79 歳は 1.17 pg TEQ/kg・bw/day と推定され、年齢層が上昇するにつれ推定摂取量が増加する傾向が認

められた。表6に合計推定平均摂取量に対する各食品群の寄与を示すが、成人全体での魚介類の寄与は 74%を示しているが、若年層では 66%程度であり、年齢が上昇するにつれ魚介類の寄与が上昇していた。

D. 結論

1. ダイオキシン類濃度の調査対象としたアジ、サバ、アナゴ、カニ中のダイオキシン濃度は 0.031~1.6 pg TEQ/g の範囲にあり、肉類は 0~0.90 pg TEQ/g、牛乳およびバターは 0.000060~0.071 pg TEQ/g、食用油は 0~0.028 pg TEQ/g であり、いずれも健康危害が懸念されるレベルではなかった。
2. 魚油およびアザラシ油を使用した健康食品では、0.0011~0.11 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出された。卵黄を原材料とする健康食品には、0.0028~0.37 pg TEQ/g のダイオキシン類が検出された。
3. 食品試料 46 種類中の有機フッ素化合物濃度を調査した。魚介類 30 試料中 7 試料から PFOS が検出された。PFOA が検出された試料はなかった。ファーストフードおよびポップコーンからは PFOA、PFOS 共に検出されなかった。
4. 魚介類を多食していると考えられる漁協の女性、およびハイリスク集団として考えられる小児を対象として実施した DHQ 調査と、厚生労働科学研究費補助金研究で実施した塩素化ダイオキシン類汚染データを使用して、総ダイオキシン類摂取量を求めるための確率論的曝露評価を実施した。魚介類多食女性全体および小児で推定されたダイオキシン類推定摂取量の平均は 1.14 pg TEQ/kg・bw/day であり、97.5 パーセンタイル値は魚介類多食女性全体が 3.39 pg TEQ/kg・bw/day、小児では 2.44 pg TEQ/kg・bw/day となり、ダイオキシン類の TDI 値である 4 pg TEQ/kg・bw/day を下回っていた。

E. 参考文献

- 1) Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. Toxicol Sci. 63 (2006) 223-241.
- 2) 平成 19 年度厚生労働科学研究費補助金研究報告書:「重金属を含む食品の安全性に関する研究」
- 3) 佐々木敏, 柳堀朗子:「自記式食事歴法質問票を用いた簡単な個別栄養指導が栄養素摂取量の改善に及ぼす効果・一地域における軽症高コレステロール血症者を対象とした健康教室の例」、栄養学雑誌、56、327-37、1998.
- 4) 平成 10~12 年度厚生科学研究補助金総合研究報告書:「ダイオキシン類の食品経由総摂取量調査研究」
- 5) 平成 13~15 年度厚生労働科学研究補助金総合研究報告書:「ダイオキシンの汚染実態把握及び摂取低減化に関する研究」
- 6) 平成 16~18 年度厚生労働科学研究補助金総合研究報告書:「ダイオキシン類による食品汚染実態の把握に関する研究」
- 7) 平成 19~20 年度厚生労働科学研究補助金研究報告書:「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」

F. 研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
堤 智昭, 福沢栄太, 野村孝一, 柳 俊彦, 河野洋一, 米谷民雄, 渡邊敬浩, 松田りえ子:食

品からの有機フッ素化合物(PFOA、PFOS)の
摂取量調査, 第46回全国衛生化学技術協議
会年会(2009.11).