

残留性有機化学物質（POPs）による食品汚染実態と 摂取量把握に関する研究

研究期間（平成26年度～28年度）

安武大輔*、高橋浩司*、堀 就英*、新谷依子*、小木曾俊孝*、佐藤 環
堤 智昭**、渡邊敬浩**

要 旨

魚介類（20試料）中のヘキサブromクロドデカン（HBCD）の汚染調査を行い、汚染状況を把握した。平成24年度に調製された全国10地域および平成25年度に調製された全国11地域の10群（魚介類）のトータルダイエット試料（TD試料）中のHBCDの汚染状況を把握し、一日摂取量を推定した。また、食品中のデクロランプラス（DP）類の分析法の検討を行い、分析法を確立した。その分析法を用いて魚介類（20試料）中のDPおよびその類縁化合物（DP類）の汚染調査を行い、汚染状況を調査した。平成26および27年度に福岡県で調製されたTD試料中のDP類の汚染状況を調査し、一日平均摂取量を推定した。さらに、食品（魚類）中の水酸化PCB（OH-PCB）およびPCBの同時前処理法および機器分析法を検討し、分析法を確立した。その分析法を用いて魚類（40試料）中のOH-PCBおよびPCBを測定し、それらの蓄積量を把握した。

〔キーワード： 残留性有機化合物、HBCD、デクロランプラス、水酸化 PCB 〕

1 はじめに

消費者の食の安全に対する関心は年々高まっている。食に対する不安の一つに残留性有機化学物質がある。ダイオキシン類、PCB およびハロゲン系難燃剤等の一部は残留性、生物濃縮性、ヒトを含む生物への毒性が高く、長距離移動性にも懸念がある。これらの化合物は、国内では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」、いわゆる化審法の第一種特定化学物質に指定され、国際的には「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」、いわゆる POPs 条約の附属書 A による規制対象として、製造、使用、輸出入が原則禁止されている。すでに、これらの化合物は製造や使用が禁止されているが、残留性、生物蓄積性および長距離輸送性のため、環境中に広く分布、残留し、主に食品を介して人体へ入ると考えられる。食品の安全性を把握するためには、科学的な根拠となるデータが必要であるが、特に人体への影響が懸念されている化学物質については、適時かつ継続的な調査が必要である。本研究では、食品の安全・安心確保に貢献することを目的とし、残留性有機化学物質のうち、臭素系難燃剤であり、化審法および POPs 条約で規制されている HBCD 及び規制された難燃剤の代替品として使用が増

加している塩素系難燃剤である DP 類について分析法検討及び食品の汚染実態調査を行い、食品からの一日摂取量を推定した。

また、PCB はすでに規制されている化学物質であり、その代謝物の一つである OH-PCB は体内で酵素反応により PCB から生成される。OH-PCB の一部は PCB よりも高い毒性を持つことが示唆されており、¹⁾今回は、食事からの OH-PCB の摂取状況を把握するため、OH-PCB と PCB を対象に食品（魚類）の汚染実態を調査した。

2 研究方法

(1) 食品中の HBCD の汚染実態調査および摂取量推定

HBCD の汚染実態調査では平成 25 年度に福岡県内の食料品店で購入した生鮮魚介類 20 試料(主に九州地区を産地とする)を調査対象とした。各々の可食部を採取し、細切・均一化したものを分析に用いた。HBCD の摂取量推定では、平成 24 年度に本県を含む全国 10 機関で調製された 10 群（魚介類）の TD 試料および平成 25 年度に本県を含む全国 11 機関で調製された 10 群の TD 試料を分析に用いた。食品中の HBCD 分析では、ホモジナイズもしくは高速溶媒抽出（ASE）により抽出し、ゲル浸透クロマトグ

*福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野 3 9)

**国立医薬品食品衛生研究所 (〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1 - 1 8 - 1)

ラフィー（GPC）および硫酸シリカゲルカラムで精製し、液体クロマトグラフ質量分析装置（LC/MS）により測定を行った。

(2) 食品中の DP の汚染実態調査および摂取量推定

DP の汚染実態調査では、HBCD の実態調査と同じ魚介類 20 試料を用い、各々の可食部を採取し、細切・均一化したものの分析に用いた。DP の摂取量推定では、平成 26 年度および平成 27 年度に福岡県で調製された 1 から 13 群までの TD 試料（1 群：米およびその加工品、2 群：雑穀・芋、3 群：砂糖・菓子類、4 群：油脂類、5 群：豆およびその加工品、6 群：果実類、7 群：有色野菜、8 群：その他の野菜・海藻、9 群：嗜好飲料、10 群：魚介類、11 群：肉・卵、12 群：乳およびその加工品、13 群：調味料）を用いた。食品中の DP の測定では、ASE により抽出し、硫酸処理、フロリジルカラムおよびスルホキシドカラムで精製し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置（HRGC/HRMS）により測定を行った。

(3) 食品中の OH-PCB および PCB の汚染実態調査

OH-PCB および PCB の汚染実態調査では、平成 25 年度および平成 27 年度に福岡県内の食料品店で購入した生鮮魚類 40 試料（10 種類 4 試料）を調査対象とした。各々の可食部を採取し、細切・均一化したものを分析に用いた。食品中の OH-PCB および PCB の分析では、ASE により抽出し、フロリジルカラムにより OH-PCB 画分と PCB 画分に精製・分離した。OH-PCB 画分は誘導体化し、フロリジルカラムにより精製し、HRGC/HRMS により測定した。PCB 画分は硫酸処理、フロリジルカラムにより精製し、HRGC/HRMS により測定した。

3 結果及び考察

(1) 食品中の HBCD の汚染実態調査

HBCD は 20 試料すべてから検出され、その濃度範囲は 0.12～22 ng/g wet weight (ww)（平均 3.78 ng/g ww）であった（表 1）。異性体別では、 α 体は 20 試料全てから検出されたが、 β 体は 20 試料中 6 試料、 γ 体は 20 試料中 11 試料から検出され、濃度範囲は α 体が 0.12～16 ng/g ww、 β 体が ND～0.11 ng/g ww、 γ 体が 0.02～6.2 ng/g ww であり、異性体の濃度割合は α 体 > γ 体 > β 体であった。工業製品の HBCD では γ 体が多く存在することから、生物への蓄積性は α 体の方が高いことが示唆された。魚種別に見ると、マグロ及びブリで濃度が高い傾向が見られた。

(2) HBCD の一日摂取量

平成 24 年度に全国 10 機関および平成 25 年度に全国 11 機関で調製された 10 群の TD 試料から算出した HBCD の一日摂取量を表 2 に示す。なお、TD 試料は 13 の食品群に

分類されているが、HBCD は 10 群（魚介類）からのみ検出されるため、摂取量調査も 10 群のみを対象とした。平成 24 年度の一日摂取量は 14～87 ng/day（平均：49.7 ng/day）、平成 25 年度の一日摂取量は 11～190 ng/day（平均：66.3 ng/day）であった。HBCD の一日許容摂取量（ADI）は 1 mg/kg/day であり²⁾、今回の HBCD の全国的な摂取量調査結果は ADI と比べて人体に影響のないレベルであった。HBCD は POPs 条約や化審法により製造、使用などが原則禁止となったが、HBCD を含む製品が生活環境内に多く存在し、さらにそれらの廃棄処分が今後増加していくことから、食品の汚染実態や摂取量の今後の推移について注視する必要がある。

表 1 魚介類中の HBCD の汚染実態調査結果

No.	試料名	脂肪含量 (%)	HBCD (ng/g ww)			
			α -体	β -体	γ -体	Total
1	イワシ	1.3	0.33	ND	0.02	0.35
2	サバ①	3.8	0.6	0.01	0.06	0.67
3	サバ②	4.1	14	0.11	5.2	19
4	ブリ①	3.5	4.2	ND	0.02	4.2
5	ブリ②	11	3.5	0.02	0.15	3.7
6	ブリ③	1.7	2.9	0.01	0.15	3.1
7	スズキ①	0.54	0.22	ND	0.02	0.24
8	スズキ②	0.41	0.62	ND	0.04	0.66
9	タイ①	5	0.34	ND	ND	0.35
10	タイ②	0.96	0.13	ND	ND	0.13
11	マグロ①	18	16	0.1	6.2	22
12	マグロ②	2.8	3.3	0.02	1.1	4.4
13	アジ①	0.39	0.12	ND	ND	0.12
14	アジ②	0.11	0.2	ND	ND	0.2
15	アジ③	0.32	0.23	ND	ND	0.23
16	アジ④	1.4	0.7	ND	ND	0.7
17	タラ	0.078	0.18	ND	ND	0.18
18	タチウオ	2.9	0.21	ND	0.02	0.23
19	ヤズ	0.14	0.42	ND	ND	0.42
20	カンパチ	0.029	0.13	ND	ND	0.13
最小値			0.029	0.12	ND	0.12
最大値			18	16	0.11	6.2
平均値			2.79	2.31	0.0135	0.649

表 2 HBCD の一日平均摂取量の全国調査結果

NO	地域	平成26年度		平成27年度	
		一日摂取量 (ng/day)	体重あたり* 一日摂取量 (ng/kg/day)	一日摂取量 (ng/day)	体重あたり* 一日摂取量 (ng/kg/day)
1	A	66	1.3	80	1.6
2	B	50	0.99	28	0.57
3	C	52	1.6	65	1.3
4	D	67	1.3	160	3.1
5	E	59	1.2	68	1.4
6	F	33	0.66	16	0.32
7	G	14	0.28	190	3.9
8	H	23	0.45	43	0.86
9	I	87	1.7	22	0.44
10	J	18	0.36	46	0.93
11	K	-	-	11	0.23
最小値		14	0.28	11	0.23
最大値		87	1.7	190	3.9
平均値		49.7	0.996	66.3	1.33

*: 体重は 50 kg として計算した。

(3) 食品中の DP の分析法の検討および汚染実態調査

DP は *syn* 体と *anti* 体の 2 種類の光学異性体が存在している。また、DP 類の分析では、DP 以外に Mirex、Chlordene Plus (CP)、Dechlorane602 (Dec602)、Dechlorane603 (Dec603) および Dechlorane604 (Dec604) の類似体の測定

も行った。開発した分析法において、標準物質の測定もしくはブランク試験から求めた検出下限値は Mirex で 0.19 pg/g ww、CP で 0.08 pg/g ww、Dec602 で 1.4 pg/g ww、Dec603 で 0.82 pg/g ww、Dec604 で 0.11 pg/g ww、*syn*-DP で 0.66 pg/g ww および *anti*-DP で 1.9 pg/g ww であった。ただし、*syn*-DP および *anti*-DP はブランク値が大きく変動する可能性があるため注意が必要である。

魚介類 20 試料の分析を行った結果、20 試料中 17 試料から DP が検出された。全 20 試料中の濃度範囲は、*syn*-DP が ND~7.0 pg/g ww (平均: 2.17 pg/g ww)、*anti*-DP が ND~13 pg/g ww (平均: 3.71 pg/g ww) であり、*syn*-DP と *anti*-DP の合計濃度 (Total DP) の範囲は ND~20 pg/g ww (平均: 5.86 pg/g ww) であった (表 3)。*syn*-DP と *anti*-DP が共に検出された 15 試料について Total DP 濃度に対する *anti*-DP 濃度の比率 (f_{anti}) を算出したところ、 f_{anti} の範囲は 0.58~0.65 (平均: 0.625) であった。柿本らによる魚介類 12 試料における報告 (0.56~0.72、平均: 0.62) と近い値であった³⁾。また、国内の環境中において報告されている f_{anti} (沈降物: 0.81~0.85、土壌: 0.81、底質: 0.77~0.84 等) と比較して⁴⁾、食品中の f_{anti} が低い傾向にあった。これらの光学異性体は光分解性や生物蓄積性が異なり、 f_{anti} も変動すると報告されている^{5) 6)}。DP 製剤の f_{anti} は 0.60~0.80 と報告されており^{6) 7)}、本研究における魚介類の f_{anti} はその範囲内であったことから、光分解や生物濃縮の影響を受けていないと考えられる。

表 3 魚介類中の DP の汚染実態調査結果

No.	試料名	脂肪含量 (%)	濃度 (pg/g, 湿重量あたり)			f_{anti}
			<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	Total DP	
1	イワシ	1.3	3.6	5.6	9.2	0.61
2	サバ①	3.8	2.3	3.4	5.6	0.60
3	サバ②	4.1	ND	ND	ND	-
4	ブリ①	3.5	7.0	13	20	0.64
5	ブリ②	11	2.4	4.4	6.8	0.65
6	ブリ③	1.7	2.2	3.9	6.0	0.64
7	スズキ①	0.54	3.2	5.8	9.0	0.65
8	スズキ②	0.41	2.8	5.0	7.8	0.64
9	タイ①	5	ND	1.0	1.0	-
10	タイ②	0.96	1.5	2.7	4.2	0.65
11	マグロ①	18	6.9	9.4	16	0.58
12	マグロ②	2.8	2.6	4.6	7.2	0.64
13	アジ①	0.39	2.7	4.7	7.4	0.64
14	アジ②	0.11	1.2	1.8	3.0	0.59
15	アジ③	0.32	ND	ND	-	-
16	アジ④	1.4	1.4	2.7	4.1	0.65
17	タラ	0.078	ND	ND	-	-
18	タチウオ	2.9	1.8	2.5	4.3	0.59
19	ヤズ	0.14	1.8	2.7	4.5	0.60
20	カンパチ	0.029	ND	1.0	1.0	-
最小値		0.029	ND	ND	ND	0.58
最大値		18	7.0	13	20	0.65
平均値		2.79	2.17	3.71	5.86	0.625

(4) DP 類の一日摂取量

平成 26 年度および平成 27 年度の TD 試料中の DP 類を分

析し、一日摂取量を推定した (表 4)。なお、ブランク値は平成 26 年度では高く、平成 27 年度は低く、変動が大きいため、ブランク値を差し引いて摂取量を推定した。DP 類の一日摂取量は、各年度の Total DP ではそれぞれ 12 ng/day および 3.8 ng/day であり、柿本らの報告 (0.58 ng/day) と比べて高い値であった⁸⁾。各年度の Total DP+Dec602+Dec603 ではそれぞれ 18 ng/day および 24 ng/day であった。Mirex、Dec602、Dec603、*syn*-DP および *anti*-DP は 1 から 13 群までのほとんどの食品群から検出されたことから、これらの化合物は生活環境に広く分布していると考えられる。DP 類の一日平均摂取量は、HBCD の一日摂取量の全国調査結果の範囲内にあった。DP 類の毒性学的リスクは明確に評価されていないため、食品摂取による DP 類の健康影響は評価できない。DP 類の毒性は明確ではないが、蒸気圧、オクタノール-水分配等の物理化学的パラメータが規制対象である POPs 類に類似していることから、DP 類の摂取量の広域的な調査および経年調査を実施していく。

表 4 福岡県における DP 類の一日平均摂取量

	平成26年度		平成27年度	
	一日摂取量 (ng/day)	体重あたり* 一日摂取量 (ng/kg/day)	一日摂取量 (ng/day)	体重あたり* 一日摂取量 (ng/kg/day)
Mirex	未実施		1.1	0.023
CP	未実施		0.057	0.0011
Dec602	0.81	0.016	19	0.38
Dec603	5.3	0.11	0.92	0.018
Dec604	未実施		0.23	0.0045
<i>syn</i> -DP	0.8	0.016	1.3	0.025
<i>anti</i> -DP	11	0.22	2.5	0.05
ΣDP**	12	0.24	3.8	0.076
ΣDP+Dec602+Dec603	18	0.36	24	0.48
Total DP	-	-	25	0.51

*: 体重は50 kgとして計算、**: Σ DPは*syn*-DPと*anti*-DPの合計

(5) 魚類中の OH-PCB と PCB の同時分析法の開発およびそれらの汚染実態調査

魚類中の OH-PCB および PCB の同時分析法開発において抽出法および精製法を検討した。抽出では ASE とホモジナイズを、精製ではフロリジルカラム分画とアルカリ分配を比較した。その結果、クリーンアップスパイクの回収率から ASE-フロリジルカラム分画が有効であることが分かり、その方法を魚類中の OH-PCB および PCB の同時分析法に採用した。魚類 40 試料 (10 種類 4 試料) 中の OH-PCB および PCB を同時分析した結果の概要を表 5 に示す。魚類 40 試料の分析の結果、すべての試料から PCB が検出され、PCB 同族体の合計濃度 (Σ PCB) は 0.072~91 ng/g ww (平均: 14 ng/g ww) であった。また、OH-PCB もすべての試料から検出され、その同族体の合計濃度 (Σ OH-PCB) は 0.012~0.56 ng/g ww (平均: 0.098 ng/g ww)

であった。PCB の代謝物である OH-PCB は魚類でも存在しており、人体中の OH-PCB は体内の代謝以外に、魚類の喫食においても蓄積することが分かった。すべての試料において Σ OH-PCB/ Σ PCB は 0.00036~0.21 (平均: 0.032) であり、魚類では OH-PCB よりも PCB が多く蓄積していることが分かった。

表 5 魚類中の OH-PCB および PCB の汚染実態調査

	Fat content (%)	Σ OH-PCBs (ng/g ww)	Σ PCBs (ng/g ww)	Σ OH-PCBs / Σ PCBs
イワシ(n=4)	14	0.075	2.9	0.037
ブリ(n=4)	8.3	0.065	19	0.0047
サバ(n=4)	5.6	0.11	5.4	0.028
スズキ(n=4)	1.3	0.036	27	0.0066
タイ(n=4)	2.8	0.025	6.6	0.0068
大トロ(n=4)	26	0.38	60	0.0064
赤身(n=4)	2.5	0.083	6.3	0.013
アジ(n=4)	0.60	0.13	1.8	0.089
タラ(n=4)	0.23	0.016	0.16	0.12
タチウオ(n=4)	4.3	0.058	13	0.0046

4 まとめ

魚介類（20試料）中のHBCDの汚染調査を行い、汚染状況を把握した。また、平成24年度に調製された全国10地域および平成25年度に調製された全国11地域の10群（魚介類）のTD試料中のHBCDの汚染状況を把握し、一日摂取量を推定した。その結果、HBCDの全国的な一日摂取量はADIと比べて人体に影響のないレベルであった。

食品中のDP類の分析法の検討を行い、分析法を確立した。その分析法を用いて魚介類（20試料）中のDP類の汚染調査を行い、汚染状況を把握した。また、平成26および27年度に福岡県で調製されたTD試料中のDP類の汚染状況を把握し、一日平均摂取量を推定した。DP類は毒性に関するリスクが明確でないため、摂取量について健康影響に関するリスク評価はできなかったが、DP類の一日摂取量はHBCDと同様に低い値であった。今後、DP類の一日摂取量について広域的な調査および継続的な調査が必要である。

食品中のOH-PCBおよびPCBの同時前処理法および機器分析法を検討し、分析法を確立した。その分析法を用いて魚類（40試料）中のOH-PCBおよびPCBを測定し、それらの蓄積量を把握した。その結果、OH-PCBはPCBに比べ非常に低濃度であるが、魚類に蓄積していることが分かった。

5 行政的意義、貢献

臭素系難燃剤であるHBCDおよび塩素系難燃剤であるDP類の食品汚染による摂取量は、リスクレベルと比較すると極めて低いことが明らかとなり、これら化合物による食品汚染は現在のところ問題がないことを示すことができた。また、PCBの代謝物の一つであるOH-PCBは、食品

（魚類）中に存在することが確認できた。そのOH-PCB濃度は、蓄積しているPCBに比べ非常に少なかった。今回、調査対象とした化合物は、健康影響が懸念されており、本研究により食品を介したそれらの化合物の摂取量は健康に影響ないことが明らかとなった。今後、汚染事例等が発生した場合にも、今回確立した分析法により迅速で網羅的な調査が可能であり、健康被害の拡大防止や食品の安全・安心確保に寄与することができた。

文 献

- 1) William P. Flanagan, Ralph J. May: Metabolite detection as evidence for naturally occurring aerobic PCB biodegradation in Hudson River sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2207-2212, 1993.
- 2) 環境省: 残留性有機汚染物質 (POPs) パンフレット
- 3) Kakimoto K., Nagayoshi H., Yoshida J., Akutsu K., Konishi Y., Toriba A. and Hayakawa K. and: Detection of Dechlorane Plus and brominated flame retardants in marketed fish in Japan. *Chemosphere*, 89, 416-419, 2012.
- 4) 先山孝則、中野武: 高分解能 GC/MS 法を用いる環境中の塩素系難燃剤Dechlorane Plusの分析. 分析化学、60、745-754、2012.
- 5) Moller A., Xie Z., Sturm R. and Ebinghaus R.: Large-scale distribution of Dechlorane Plus (DP) in air and seawater from the Arctic to Antarctica. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8977-8982, 2010.
- 6) Wu J.-P., Zhang Y., Luo X.-J., Wang J., Chen S.-J., Guan Y.-T. and Mai B.-X.: Isomer-specific bioaccumulation and trophic transfer of Dechlorane Plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 606-611, 2010.
- 7) Hoh E., Zhu L. and Hites R.A.: Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1184-1189, 2006.
- 8) Kakimoto K., Nagayoshi H., Akutsu K., Yoshida J., Konishi Y., Kajimura K., Hayakawa K. and Toriba A.: Inhalation and dietary exposure to Dechlorane Plus and polybromodiphenyl diphenyl ether in Osaka, Japan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 99, 69-73, 2014.