

原著論文

陰膳方式による食事経由のダイオキシン類摂取量調査

堀 就英, 芦塚由紀, 飛石和夫, 中川礼子, 飯田隆雄

福岡県内に在住する4名の成人から連続7日間の陰膳食事試料の提供を受け, ダイオキシン類29異性体の分析を行い, ダイオキシン類摂取量を算出した. 検出下限値未満の異性体について, それらの摂取量をゼロと仮定した場合, 4名のダイオキシン類平均摂取量は体重1kg あたり0.87~1.41ピコグラムであった. また, 4名のうち2名について求めたダイオキシン類の日々の変動は, それぞれ体重1kg あたり0.34~3.76ピコグラム及び0.18~2.36ピコグラムであった. ダイオキシン類平均摂取量はいずれも耐容1日摂取量(4ピコグラム)を下回り, また日々の摂取量をみても耐容1日摂取量を上回る例は認められなかった. ダイオキシン類摂取量の日々の変動は主として魚の摂食に起因することが示唆された.

[キーワード : ダイオキシン, PCB, 食品, 摂取量]

1 はじめに

ダイオキシンのヒトへの曝露源の主要なものは日常の食事である. 従って食品のダイオキシン類汚染度は健康リスク評価に直結する重要な指標である. ダイオキシン類の健康リスクは, 食事経由のダイオキシン類摂取量を求め, 耐容1日摂取量(TDI)値と比較することで実質的評価が可能である.

以前に, 我々はトータルダイエット方式により食事経由のダイオキシン類摂取量を調べた¹⁾. トータルダイエット方式により求められる摂取量は, 当該地域の食品摂取状況に基づく平均摂取量であって, 個人の嗜好や食習慣の偏りは反映されない. 従って食事経由のダイオキシン類摂取状況を詳細に調べるために, 実際的な摂取状況を別途把握し, 平均摂取量との比較・検証を行う必要がある. 本調査研究では, 個人の嗜好等を反映した実際的なダイオキシン類摂取量を調べるために, 陰膳食事試料中のダイオキシン類分析を行い, 健康リスク評価を行った. トータルダイエット方式による調査結果との比較のほか, 摂取量の日々の変動やそれらの食事内容との関連性について考察した.

2 調査方法

2・1 試薬等

アセトン, エタノール, ジクロロメタン, トルエン, n-ヘキサンはダイオキシン分析用(関東化学(株)製)を, 無水硫酸ナトリウムは関東化学(株)製のPCB

・残留農薬分析用を, 硝酸銀シリカゲルは和光純薬(株)製のダイオキシン分析用を, 水酸化カリウム, n-ノナンは和光純薬(株)製特級をそれぞれ用いた. 活性炭(ナカライテスク(株)製)はトルエンで約30時間還流洗浄し, 無水硫酸ナトリウムに対して0.1%(w/w)になるように混合して用いた. 蒸留水はn-ヘキサンで洗浄して用いた.

2・2 食事試料の採取及び調製

平成12年9月~12月に, 福岡県内に在住する4名の健康な成人の連続7日間の陰膳食事試料を採取し, 食事は一日ごとにまとめて均一化し試料とした. 提供者A及びBの2名については, 各試料を個別に抽出して分析し, 日々の摂取量と7日間の平均を求めた. 残りの2名(C及びD)については, 食事の重量比に従って試料の一部ずつを採り, 7日間の混合試料とし, 平均摂取量を求めた. 提供者には7日間の献立や食材名, 摂食量等についてアンケート調査を実施した.

2・3 食事試料中のダイオキシン類の分析

食事試料の分析方法を図1に示した. ダイオキシン類の摂取量算出値は, 検出下限未満(ND)となる化合物が多いほど不確かとなり, ND値の取り扱い方による変動も大きくなる. 陰膳試料中のダイオキシン異性体の大部分を検出するためには, 従来の個別食品分析の場合よりも10倍程度下の検出下限が達成されなければならず, 自ずと5~10倍の抽出試料量が必要と考えられた. そこで, 食事試料の提供者には, あらかじめ

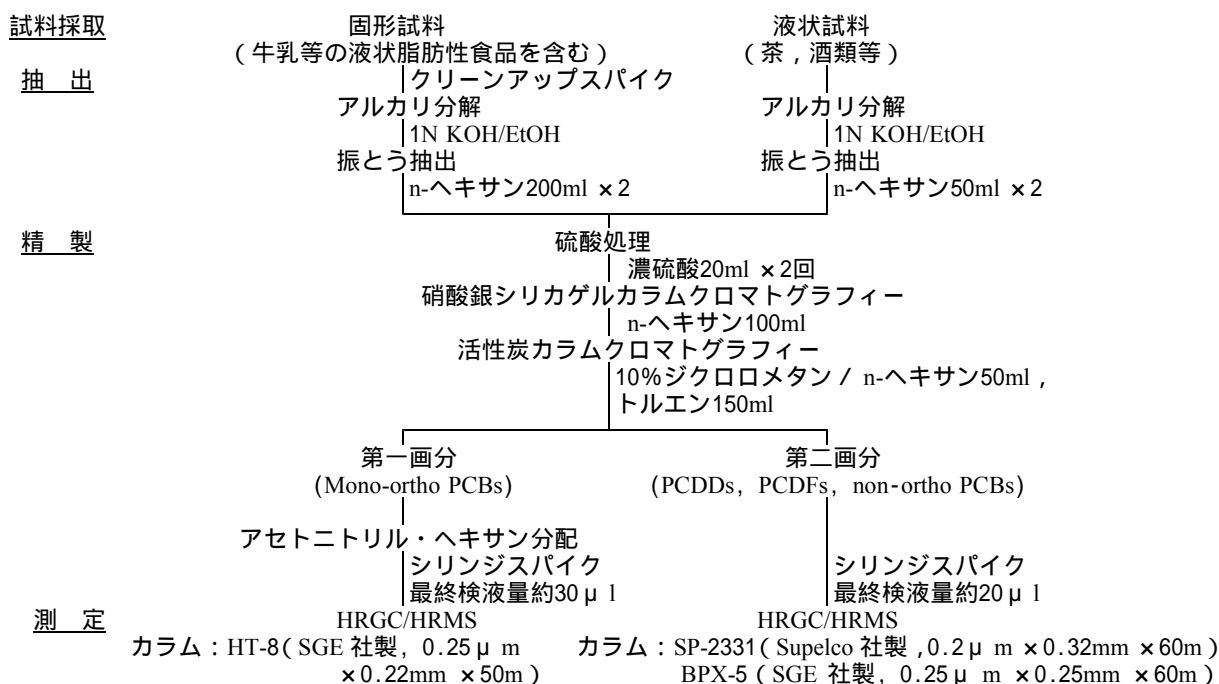


図1 陰膳食事試料(1日分)中のダイオキシン類分析フロー

試料を固形物(牛乳等の脂肪性食品を含む)と液状物(お茶やその他の飲料)に分けて採取するよう依頼し、実験室で固形物と液状物を別々に抽出した後これらを合わせ、食事試料約500gに相当する抽出液を得た。クリーンアップスパイクには測定対象物質に各々対応した29種の¹³Cラベル化体を使用した。

本研究では、食品試料中のダイオキシン類分析時に顕著な妨害成分(脂肪族炭化水素類)を効果的に取り除くための前処理法として、「アセトニトリル・ヘキサン分配」を採用した。本法を種々の個別食品試料に適用した場合の精製効果、定量性、回収率等はすでに検討され、平成11年に厚生省食品衛生調査会・精度管理分科会が作成した「食品中のダイオキシン類及びピコプラナー PCBs の測定方法暫定ガイドライン」(以下「ガイドライン」)の条件を満たすことが報告されている²⁾。今回、本方法を陰膳食事試料の精製に適用したところ、良好なクロマトグラムが得られ、また操作全体の回収率は40~120%の範囲内であった。

分析には HRGC/HRMS (GC: HP6890, MS: Micromass Autospec ULTIMA) を用い、分解能を10000以上に設定した。検出下限値は「ガイドライン」記載の方法に基づき算出した。

求めた食事試料中ダイオキシン類濃度に、食事重量を乗じてダイオキシン類の1日摂取量を算出した。摂取

量は2,3,7,8-TeCDD 毒性等価係数 (WHO-TEF, 1998年)を用いて毒性等量 (TEQ) に換算して示した (表1)³⁾。

3 結果及び考察

3・1 ダイオキシン類の平均摂取量及び摂取傾向

表1に陰膳提供者4名のダイオキシン類摂取状況をまとめた。本調査では4~7塩化 PCDD/DF 及びノンオルト PCB において通常の10倍程度下の検出下限値が得られたが、その他の化合物についてはブランクの寄与もあり達成が困難であった。

検出下限値未満の各異性体の濃度をゼロと仮定して摂取量を算出した場合 (ND=0), 4名のダイオキシン類平均摂取量は体重あたり0.87~1.41pgTEQ/kg 体重/日の範囲であり、耐容1日摂取量 (4 pgTEQ/kg 体重/日) を下回っていた。また、このことは我々が平成10年にトータルダイエット方式で推定した九州地区における平均摂取量 (2.67pgTEQ/kg 体重/日、但し平均体重を50kg と仮定) より低い数値であった。一方、ND に検出下限値の1/2の値を当てはめた場合 (ND=LOD/2) の摂取量は、ND=0の摂取量に対して、提供者 A で8.4%、B で14%、C で5.6%、D で6.7%の増加にそれぞれ留まっていた。

ダイオキシン類の摂取状況において、最も毒性的寄

表1 陰膳方式による食事経由のダイオキシン類摂取量調査結果*

(単位: pgTEQ/日)

化合物名	TEF	検出 下限値 (pg/g)	陰膳提供者(性別/年齢/体重(kg))			
			A	B	C	D
			男/32/84.5	女/52/55.5	男/52/56.0	女/52/55.7
2,3,7,8-TetraCDD	1	0.001	4.49	1.98	3.36	2.78
1,2,3,7,8-PentaCDD	1	0.001	12.21	8.72	27.18	10.91
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.1	0.002	0.30	1.66	0.53	0.51
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.1	0.002	1.13	1.37	1.18	1.03
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.1	0.002	0.44	0.42	0.77	0.46
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.01	0.002	0.37	0.76	0.32	0.42
OctaCDD	0.0001	0.05	0.03	0.04	0.02	0.03

2,3,7,8-TetraCDF	0.1	0.001	5.50	1.33	1.38	1.50
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05	0.001	0.77	0.67	0.45	0.42
2,3,4,7,8-PentaCDF	0.5	0.001	19.12	6.71	8.46	8.14
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1	0.002	0.74	0.72	1.21	1.09
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.002	0.79	0.70	1.16	0.74
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1	0.002	0	0.04	0	0
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.002	0.83	0.37	0.86	0.64
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01	0.002	0.12	0.20	0.11	0.13
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01	0.002	0	0.01	0	0
OctaCDF	0.0001	0.05	0	0	0	0

3,4,4',5'-TetraCB (#81)	0.0001	0.01	0.02	0.02	0.004	0.004
3,3',4,4'-TetraCB (#77)	0.0001	0.01	0.13	0.07	0.04	0.07
3,3',4,4',5'-PentaCB (#126)	0.1	0.01	59.12	17.91	19.56	25.40
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (#169)	0.01	0.01	1.39	0.47	0.48	0.65
2,3,3',4,4'-PentaCB (#105)	0.0001	1	1.74	0.67	1.00	0.93
2,3,4,4',5'-PentaCB (#114)	0.0005	1	0.63	0.22	0.56	0.51
2,3',4,4',5'-PentaCB (#118)	0.0001	1	5.28	1.95	2.98	2.57
2',3,4,4',5'-PentaCB (#123)	0.0001	1	0.10	0.04	0.09	0.06
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#156)	0.0005	1	3.14	1.12	1.93	1.56
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#157)	0.0005	1	0.85	0.30	0.51	0.39
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (#167)	0.00001	1	0.05	0.01	0.09	0.06
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (#189)	0.0001	1	0.06	0.02	0.05	0.04

Total Dioxins (pgTEQ/日)			119.35	48.51	74.28	61.07
Total Dioxins (pgTEQ/kg 体重/日)			1.41	0.87	1.33	1.10

Total Dioxins (ND=LOD/2, pgTEQ/日)			129.40	55.47	78.45	65.13
食事重量 (g/日)			2152.8	1555.8	2412.3	1987.4

*ND = 0として計算.

与の高いのは,3名(A,B,D)において3,3',4,4',5-penta CB (PCB#126) であって,この傾向はトータルダイエット方式による結果と一致していた.一方,提供者Cにおいては1,2,3,7,8-pentaCDDの寄与が最も大きくなっていた.このことを反映して,総摂取量における同

族体別の寄与を比較した場合,提供者A,B,DにおいてはコプラナーPCBが優位であるのに対し,提供者CではPCDDとなっていた(図2b).

このような摂取状況の相違に関して,回収したアンケート内容から1週間の食事内容との関連を調べた.

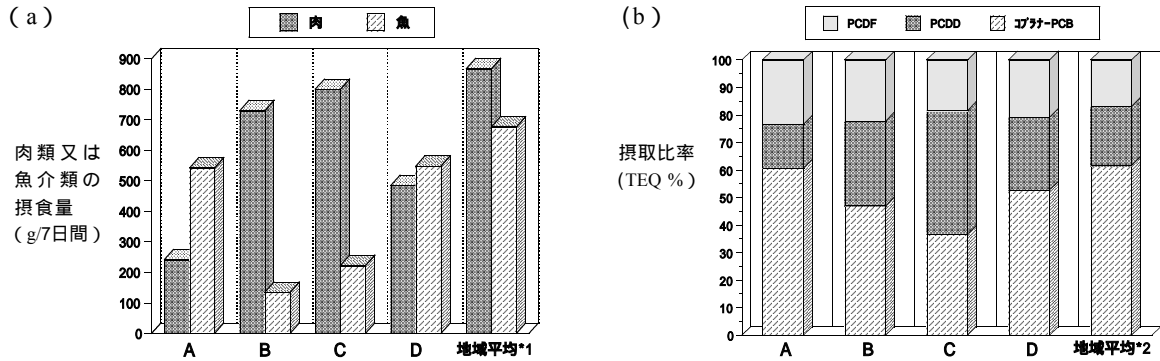


図2 陰膳提供者の食事内容及びダイオキシン類摂取状況.(a)各提供者の肉類及び魚介類の摂食量(b)各提供者の同族体別摂取傾向.

*1:平成10年度国民栄養調査成績における統計量(北部九州). *2:トータルダイエット方式による算出値¹⁾.

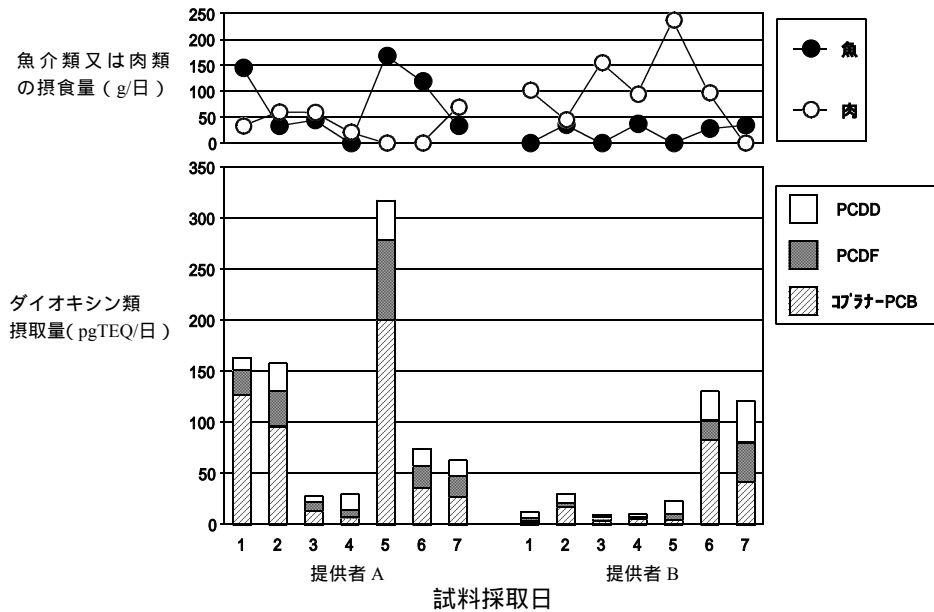


図3 陰膳提供者2名におけるダイオキシン類摂取量の日々の変動 (ND=0)。

ここでは、1週間に摂食した肉及び魚の量（調理重量）と PCDD、PCDF 及びコプラナー PCB 各摂取量の全体に占める割合を対比させた。その結果、魚に対して肉の摂食量の多い人（B 及び C）では、PCDD の寄与が高くなる傾向が認められた（図2a 及び b）。

このような PCDD の寄与率と肉の摂食量との関連を、我が国における個別食品の汚染傾向から考察した。すなわち、国内における個別食品の汚染実態調査結果⁴⁾から肉と魚の分析データを抽出し、検出濃度を平均して同族体別の汚染傾向を比較した。まず魚介類（例数 17）では、コプラナー PCB が全体濃度の約70%を占め、PCDD の寄与は15%程度と相対的に低くなっていた。これに対して肉類、特に豚肉（例数14）と鶏肉（例数 20）ではコプラナー PCB の寄与は約40%と低くなり、逆に PCDD の含量は約40%と高くなっていた。一方、今回のアンケート調査から、提供者 C が7日間に摂食した肉類の殆どは鶏肉であることが判明し、ダイオキシン類の摂取傾向は個別食品の汚染実態を反映していた。

3・2 ダイオキシン類摂取量の日間変動

提供者2名について求めた7日間のダイオキシン類摂取量の変動を図3に示した。

ND=0と仮定した場合、提供者 A のダイオキシン類摂取量の変動は、28.3～317.6pgTEQ/日であり、これを体重1kg あたりに換算すると0.34～3.76pgTEQ/日（平均1.41pgTEQ/日）となった。提供者 B では9.9～130.8pgTEQ の範囲であり、これは体重1kg あたり0.18～2.36pgTEQ/日（平均0.87pgTEQ/日）に相当し

表2 ダイオキシン類摂取量における各同族体の変動*

	提供者 A	提供者 B
PCDD	6.0	15.1
PCDF	11.3	19.7
コプラナー PCB	28.2	26.6

*最小値に対する最大値の比で示した。

た。

一方、ND=L0D/2と仮定したときの摂取量は、提供者 A で36.7～326.8pgTEQ/日（体重1kg あたり0.43～3.87pgTEQ/日、平均1.53pgTEQ/日）、提供者 B では18.0～132.4pgTEQ/日（体重1kg あたり0.32～2.38pgTEQ/日、平均1.00pgTEQ/日）と算出された。

各提供者のダイオキシン類総摂取量は日々変動し、その最小値と最大値には10倍程度の差があったが、日々の摂取量が耐容1日摂取量を超えた例は認められなかった。また、日々の変動を同族体の寄与からみると、コプラナー PCB の摂取量の変動が PCDD や PCDF に比べて明らかに大きいこと（表 2）、コプラナー PCB の変動が日々の摂取量全体に大きく影響していた点も両提供者に共通していた。

次に、2名のダイオキシン類摂取状況と魚介類及び肉類の摂食量との関連について考察した。サンプリング期間中、肉類よりも魚介類を多く摂食していた提供者 A では、ダイオキシン類摂取量の変動状況と魚介類の摂食量との間に、関連を認めることができた。一方、魚介類よりも肉類を多く摂食した提供者 B においても、肉よりもむしろ魚の摂食量との関連がうかがわれた（図2a 及び図3）。このことから、ダイオキシン摂取

量の主たる変動要因が「魚介類の摂食」にあり、肉類摂取量が多い場合でも魚介類の摂取の影響が大きいことが示唆された。特に魚介類を全く摂取しなかった日（提供者Aの4日目及びBの1,3及び5日目）のダイオキシン類摂取量は、9.9～30.3pgTEQ/日と明らかに低いものであった。一般に魚介類中のダイオキシン類濃度は他の食品種に比べて高く、特にコプラナーPCBの含有率が高いことが知られている。これらの要素がダイオキシン類摂取量の変動に色濃く反映されたものと考えられる。

4 まとめ

4名の成人より提供された陰膳食事試料中のダイオキシン類の同定・定量を行うことにより、食事経路のダイオキシン類摂取量を調べた。ND=0と仮定した場合の摂取量は体重1kgあたり0.87～1.41pgTEQ/日であった。

トータルダイエット方式によるダイオキシン類摂取量調査例では、九州地区で2.67pgTEQ/kg体重/日¹⁾、厚生労働省研究班の全国調査で0.84～2.01pgTEQ/日（平成12年度）が得られている⁵⁾。今回の陰膳方式の結果と過去のトータルダイエット方式の結果とを比較した場合、異性体別または同族体別の摂取状況において若干の相違も認められたが、平均摂取量が耐容1日摂取量（体重1kgあたり4pgTEQ/日）を下回る点で双方の結果は一致していた。

現在のところ、ダイオキシン類の食事経路の平均摂取量は耐容1日摂取量を下回っており、概ね世界保健機関（WHO）が提唱している将来目標値（1ピコグラム）付近にあると推察される。今後、食品中のダイオ

キシン類、特に魚介類中のPCB残留度に関して低減が図られることで、その人体負荷量の軽減に大きく寄与できるものと考えられる。

文献

- 1) T. Hori, T. Iida, T. Matsueda, M. Nakamura, H. Hirakawa, K. Kataoka and M. Toyoda : Investigation of Dietary Exposure to PCDDs, PCDFs, and Dioxin-like PCBs in Kyushu district, Japan. *Organohalogen Compounds*, 44, 145-148, 1999.
- 2) Y. Ashizuka, T. Hori, S. Takenaka, K. Tobiishi, R. Nakagawa and T. Iida : Improvement of the Methods for Analyzing Mono-ortho PCBs in Food. *Organohalogen Compounds*, 50, 146-149, 2001.
- 3) M. Van den Berg, L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunstrom, P. Cook, M. Feeley, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, T. Kubiak, J.C. Larsen, F.X.R. van Leeuwen, A.K.D. Liem, C. Nolt, R. E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Warn and T. Zacharewski : Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspec.* 106, 775-792, 1998.
- 4) 平成10年度厚生科学研究「食品中のダイオキシン類汚染実態調査研究」研究報告書。
- 5) 平成12年度厚生科学研究「ダイオキシン類の食品経路総摂取量調査研究」研究報告書。

Investigation of Dietary Intake of Dioxins - Estimation by Duplicate Diet Study -

Tsuguhide HORI, Yuki ASHIZUKA, Kazuhiro TOBIISHI, Reiko NAKAGAWA and Takao IIDA

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

To investigate actual daily intake of dioxins, a duplicate diet study (DDS) was performed in Fukuoka prefecture, Japan. We present here the results from diet samples collected from four adult volunteers (A, B, C and D) over seven successive days. The non-detect congeners were principally dealt with their intake as zero (ND = 0) in order to coordinate the data with our previous results from a total diet study (TDS). Replacement by half of the LOD (ND = LOD/2) was also evaluated for reference. As a result, the average total intakes of dioxins based on each volunteer's body weight were 0.87-1.41 pgTEQ/kg body weight/day, which were lower than the mean dietary intake estimated by our previous TDS at 2.67 pg TEQ/kg body weight/day for a 50 kg adult. Relatively high TEQ contribution of PCDDs observed in volunteer B and C

was associated with their high consumption of meat. It is worth noting that dioxin-like PCBs had larger daily variations than either PCDDs or PCDFs. These daily intake variations of dioxin-like PCBs greatly affected the daily overall dioxin-intake values of the volunteers. Moreover, there was a slight correspondence between the daily intake of dioxins and that of fish for volunteer A, who consumed more fish than meat during the week. Even in volunteer B who consumed more meat than fish during the week, the daily intake of dioxins seemed to depend on the amount of fish consumption rather than that of meat. In view of these findings, it is suggested that the daily variation of overall dioxin-intake values depends mainly on fish intake.

[Key words; Dioxins, PCBs, Food, Dietary intake]