

東京都民の食品からのダイオキシン類一日摂取量調査

牛尾 房雄¹⁾, 菊谷 典久¹⁾, 齊東 由紀¹⁾, 中川 順一²⁾,
井口 正雄¹⁾, 門間 公夫¹⁾, 松島 陽子¹⁾, 植田 忠彦¹⁾

Dietary Daily Intake of Dioxins (PCDDs/DFs, Co-PCBs) by Total Diet Studies in Metropolitan Tokyo Area

Fusao USHIO, Norihisa KIKUTANI, Yuki SAITOH, Jun-ichi NAKAGAWA,
Masao IGUCHI, Kimio MONMA, Yohko MATSUSHIMA, Tadahiko UETA

Studies on the dietary intake of dioxins (PCDDs/DFs + Co-planar PCBs) through foods in the Tokyo metropolitan area were carried out from 1999 to 2001, by the total diet-market basket method on the basis of food classification and the data on food consumption in the Tokyo region obtained from the Japan Nutrition Survey. The daily intake of dioxins was 109.2 pgTEQ/day in 1999, 93.3 pgTEQ/day in 2000 and 62.4 pgTEQ/day in 2001. On counting the daily intake per 1kg of body weight on 50kg as adult average body, the daily intake was 2.18, 1.87 and 1.25 pgTEQ/kg/day respectively, and these amounts were less than the tolerable daily intake (TDI) of 4 pgTEQ/kg/day for dioxins established in Japan. More than 90 percent of the daily intake of total dioxins was taken through following food groups; fish and shellfish, meat and eggs, milk and dairy products. In particular, the dioxins taken daily through the fish and shellfish group accounted for more than 50% of total dioxins. Also, these studies clearly showed a decreasing trend in dioxin intake through food during the study period; in particular the daily intake of PCDDs and Co-planar PCBs decreased by approximately 40% between 1999 and 2001.

Keywords: ダイオキシン類 dioxins, ポリ塩化-*p*-ジオキシン PCDDs, ポリ塩化ジベンゾフラン PCDFs, コプラナー PCBs Co-PCBs, 一日摂取量 dietary daily intake, トータルダイエツト調査 total diet study

はじめに

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(以下 PCDDs), ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs), コプラナーPCBs(Co-PCBs)などダイオキシン類の主要な発生源は燃焼系発生源と非燃焼系発生源に大別される。燃焼系発生源では一般廃棄物, 産業廃棄物等の焼却施設からの排出ガス, 焼却灰などがあり, 非燃焼系発生源としては, 過去に使用されたPCB製品中に, またPCP, CNP等塩素化フェノール除草剤の不純物として存在し, 環境中に放出されたことが明らかになっている。さらに製鋼業, アルミニウム合金製造業, 製紙・パルプ工業などは産業系発生源として疑われている。

環境に放出されたダイオキシン類の人体への汚染経路は大気, 土壌, 水, そして食品が想定され, 平成9年に環境庁ダイオキシンリスク評価研究会では, それまでのダイオキシン類モニタリングの調査結果より人体曝露量を推定している¹⁾。大都市地域の一般生活環境下における人の体重1kg当たりのPCDDs, PCDFsの摂取量は大気から0.18 pgTEQ/kg/day, 水では0.001 pgTEQ/kg/day, 土壌は0.084 pgTEQ/kg/day, そして食品からは0.26~3.26 pgTEQ/kg/day, PCDDs, PCDFsの総摂取量としては0.52~3.53 pgTEQ/kg/dayと推定され, 少なくともその50%以上が食品に由来すること

が示唆されている。

この推定値において, 食品からの曝露量推定の基礎資料の一つとなったものが1991年のマーケットバスケット法によるトータルダイエツト調査を用いた宮田, 高山らの報告である²⁾。また現在国(厚生労働省)において全国規模で行われているCo-PCBsを含めたダイオキシン類摂取量調査においても, マーケットバスケット法によるトータルダイエツト調査が行われている³⁻⁵⁾。

マーケットバスケット法によるトータルダイエツト調査はダイオキシン等の環境汚染物質のみならず, 食品添加物, 栄養成分等の一日摂取量を推測する調査でもしばしば用いられている。この方法は, 我が国では厚生労働省が毎年約5000世帯, 15000人を対象に調査を行っている「国民栄養調査」⁶⁾のヒト一人が一日に摂取する食品量として表記されている「食品群別摂取量表」に基づくものである。東京都においては, 国民栄養調査の東京都における集計結果として取りまとめた『東京都民の栄養状況』が毎年報告されている⁷⁻⁹⁾。我々は都民の食品からのPCDDs, PCDFs, およびCo-PCBs等のダイオキシン類摂取状況を把握することを目的とし, 平成11年(1999)よりこの『東京都民の栄養状況』に基づいたマーケットバスケット法により食品からのダイ

* 東京都立衛生研究所生活科学部栄養研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科

オキシン類（以下 ダイオキシンと略す）の一日摂取量を求めるトータルダイエット調査を行い、若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料 マーケットバスケット法によるトータルダイエット試料は、1999年(以下 '99年)、2000年('00年)、2001年('01年)それぞれの「東京都民の栄養状況」における「食品群別に見た摂取量」⁷⁻⁹⁾に基づき調製した。Table 1に各食品群の一日摂取量を示す。

すなわち'99年、'00年、'01年のいずれの年も4月から5月にかけて都内のスーパーマーケット、小売店より約90種類の食品、180~230品目を購入し、1群 米・米加工品、2群 米以外の穀類・種実類・芋類、3群 砂糖・菓子類、4群 油脂類、5群 豆・豆加工品、6群 果実類、7群 緑黄色野菜、8群 その他の野菜・茸類・海藻類、9群 調味料・嗜好品、10群 魚介類、11群 肉類・卵類、12群 乳・乳製品、13群 その他の食品（カレー、シチュー等）の13群に分別した。各食品はその可食部について実際の食形態に従い、米は炊飯し、それ以外の食品はそのまま用いるか、または茹でる、焼く等の調理を行った後、混合、均質化して分析試料とし、分析までは-40℃で保存した。なお現在までにダイオキシン汚染レベルの比較的高いことが報告されている食品^{3-5,10,11)}、例えば魚介類、肉類、乳類、ホウレンソウなど一部の葉菜類等については、一つの食品に付き3~5品目の品目を購入して試料とした。複数の品目を採取することにより、より平均的で代表性を高めた試料を作成することが可能と考えられた。

またこれら食品群と共に、飲料水についても分析を行った。飲料水は世田谷区、足立区、武蔵野市の一般家庭水道水を採取した。30分以上の放水を行った後、密封ステンレス容器に採取し、分析まで4℃で保存した。

2. 試薬および標準物質 測定対象とした2,3,7,8位塩素化-PCDDs 7種、2,3,7,8位塩素化-PCDFs 10種、ノンオルソ

Co-PCBsおよびモノオルソ Co-PCBs 12種の標準物質、並びにクリーンアップスパイクとして内標準物質で使用したこれらダイオキシン類の¹³C₁₂標識体、さらにシリンジスパイクで使用した¹³C₁₂-1,2,3,4-Tetra CDD, ¹³C₁₂-2,2',4,5,5'-PentaCBはいずれもWellington Laboratories 社製のものをを用いた。

アセトン、*n*-ヘキサン、トルエン、ジクロロメタンは和光純薬社製あるいは関東化学社製のダイオキシン分析用を用い、メチルアルコール、エチルアルコールは和光純薬社製ダイオキシン分析用を使用した。また無水硫酸ナトリウムは和光純薬社製PCB、フタル酸エステル分析用、水酸化カリウムはナカライテスク社製半導体用を用いた。さらにシリカゲルはMerck社製Kieselgel 60を購入し、メチルアルコール、アセトンおよび*n*-ヘキサンの順次洗浄した後、130℃で活性化して用いた。2%水酸化カリウム含有シリカゲル、22%硫酸含有シリカゲル、44%硫酸含有シリカゲル、10%硝酸銀含有シリカゲル、活性炭埋蔵シリカゲルは和光純薬社製を使用し、アルミナはICN社製Alumina B-Super ダイオキシン分析用を用いた。

3. 内標準溶液の調整 測定対象とした全てのPCDDs、PCDFsおよびCo-PCBsの¹³C₁₂標識体を内標準物質として用い、トルエンにより¹³C₁₂-PCDDs/DFs、¹³C₁₂-Co-PCBsそれぞれの濃度を1 ng/mL(但し、Octa CDD/DFは2 ng/mL)、10 ng/mLに調整した。魚介類以外の食品群では、この調整した内標準溶液を、クリーンアップスパイクとして¹³C₁₂-PCDDs/DFs、¹³C₁₂-Co-PCBsいずれも100 μL加えた。Co-PCBsが高濃度で検出されると予測される魚介類については、¹³C₁₂-PCDDs/DFsは同じく100 μLとしたが、¹³C₁₂-Co-PCBsは200 μLを添加した。

またシリンジスパイクとしては、¹³C₁₂-1,2,3,4-Tetra CDDおよび¹³C₁₂-2,2',4,5,5'-Penta CBを用い、トルエンによりそれぞれ10 ng/mL、100 ng/mLの濃度に調整し、その溶液10 μLを添加した。魚介類では¹³C₁₂-2,2',4,5,5'-Penta CB溶液について20 μLを加えた。

4. GC-MS検量線用標準溶液の調整 PCDDs/DFsでは、内標準

Table 1. Per Capita Daily Intake of 14 Food Groups in Tokyo Metropolitan Area Obtained by the Japanese Nutrition Survey Carried out by the Minister of Health and Welfare (g/day)

No. of Food group	Food groups	Year		
		1999	2000	2001
I	Rice and rice products	145	154	141
II	Cereals, seeds and potatoes	178	186	172
III	Sugars and confectioneries	35	35	33
IV	Fats and oils	23	18	20
V	Pulses	67	71	60
VI	Fruits	123	136	120
VII	Green vegetables	113	100	108
VIII	Other vegetables, mushrooms and seaweeds	201	194	188
IX	Seasoning and beverages	183	165	207
X	Fish and shellfish	95	100	84
X I	Meat and eggs	123	118	124
X II	Milk and dairy products	163	162	164
X III	Other foods (prepared foods)	5	5	2
X IV	Drinking water	600	600	600

物質としての $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/DFsの濃度を2 ng/mL (Octa CDD/DFは4 ng/mL)とし、PCDDs/DFs濃度を0.02~20 ng/mL (Octa CDD/DFは0.04~40 ng/mL)まで5段階に調整し、標準溶液とした。一方、Co-PCBsでは $^{13}\text{C}_{12}$ -Co-PCBs濃度を20 ng/mLとし、Co-PCBs濃度を0.5~100 ng/mLまで5段階に調整した。

5. 分析方法 分析方法は'98年厚生省発表の「食品中のダイオキシン類およびコプラナーPCB分析暫定マニュアル」¹²⁾に準拠して行った。

1) 米・米加工品、米以外の穀類・種実類・芋類、砂糖・菓子類、果実類、緑黄色野菜、その他の野菜・茸類・海藻類、調味料・嗜好品 フローシートをFig.1に示す。均一化した分析試料400~500 gを採取し、次の手順で抽出、精製を行った。すなわち、(1) クリーンアップスパイクを添加、アセトン・*n*-ヘキサン(1:1)による抽出、(2) 濃縮した後、1 mol/L水酸化カリウム・エチルアルコールによる加水分解、*n*-ヘキサンによる抽出、(3) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル 0.9 g, 2%水酸化カリウム含有シリカゲル 3 g, シリカゲル 0.9 g, 44%硫酸含有シリカゲル 4.5 g, 22%硫酸含有シリカゲル 6 g, シリカゲル 0.9 g, 10%硝酸銀含有シリカゲル 3 g, 無水硫酸ナトリウム 6 gを順次積層して充填、*n*-ヘキサン140 mLで溶出)、(4) アルミナカラムクロマトグラフィー(Alumina B-Super 15 g, 無水硫酸ナトリウム 5 gを積層充填、2 vol%ジクロロメタン・*n*-ヘキサン200 mLによりモノオルソ Co-PCBsを60 vol%ジクロロメタン・*n*-ヘキサン260 mLでノンオルソ Co-PCBsおよびPCDDs/DFsを溶出)、(5) さらに60 vol%ジクロロメタン・*n*-ヘキサフラクションは濃縮後、活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィー(活性炭埋蔵シリカゲルカラム 1g, 無水硫酸ナトリウム 5gを充填、トルエン260 mLによりノンオルソ Co-PCBsおよびPCDDs/DFsを溶出)を行った。(6) 2 vol%ジクロロメタン・*n*-ヘキサフラクションおよびトルエンフラクションそれぞれ300 μL 以下まで濃縮した後、ガスクロマトグラフオートサンブラ用バイアルに移し、モノオルソ Co-PCBs画分はシリンジスパイクとして $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,5,5'-Penta CBを、ノンオルソCo-PCBsおよびPCDDs/DFs画分には $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,5,5'-Penta CBおよび $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-Tetra CDDを加え、緩やかな窒素気流下で30~50 μL まで濃縮してGC-MS分析供試液とした。

2) 油脂類、豆・豆加工品、魚介類、乳・乳製品、肉・卵類、その他の食品 これらの食品群については、まず直接アルカリ分解を行った。すなわち均質な試料300~400 gを採取し、クリーンアップスパイク($^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/DFs, $^{13}\text{C}_{12}$ -Co-PCBs)を添加した後、1 mol/L KOH-エチルアルコール(1200~1800 mL)による加水分解、*n*-ヘキサン(900~1200 mL)による3回抽出を行った。*n*-ヘキサン抽出液は濃縮した後、以下1)と同様にして多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー アルミナカラムクロマトグラフィー 活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィーを行い、GC-MS分析供試液の調製を行った。

3) 飲料水 試料として28 Lを用い、クリーンアップスパイ

クを添加した後、ジクロロメタンによる抽出(試料1Lに対し、100 mLのジクロロメタンでの2回繰り返し抽出)を行った。ジクロロメタン抽出液は濃縮した後、*n*-ヘキサンに転溶し、以下1)と同様に3段階のカラムクロマトグラフィーを行い、GC-MS分析供試液の調製を行った。

なお油脂類、乳・乳製品、肉・卵類、さらに緑黄色野菜、その他の野菜・茸類・海藻類など脂質または色素含量の多い試料については、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを2~3回繰り返し行い、精製した。

6. GC-MS測定条件 SIM法により行った。測定条件をTable 2に示す。

7. 定量 上記検量線用の各標準溶液を1 μL , 3回繰り返しGC-MSに注入し、各PCDDs, PCDFs, Co-PCBsについて「食品中のダイオキシン類およびコプラナーPCB分析暫定マニュアル」¹²⁾等で定法として設定されている質量数でSIMクロマトグラフィーを行った。得られたSIMクロマトグラム上の内標準物質 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/DFs, $^{13}\text{C}_{12}$ -Co-PCBsのピーク面積に対するPCDDs/DFs, Co-PCBsのピーク面積比とその濃度比より検量線を作成した。試料溶液についても、同様にしてピーク面積比を求め、検量線より各PCDDs/DFs, Co-PCBsの定量値(pg/g)を算出した。さらに最も強い毒性の2,3,7,8-Tetra CDDを基準とした相対毒性強度値である毒性等価係数(TEF: Toxic Equivalence Factor)を乗じ、その総和であるTEQ値(Toxic Equivalent: 2,3,7,8-Tetra CDD毒性等量)として測定値を表した。なお毒性等価係数は1998年WHOが設定した数値を用い¹³⁾, Table 5に示した。

14群(飲料水)以外の食品群の検出限界は、PCDDs/DFsでは4~7塩化物が0.01 pg/g, 8塩化物は0.02 pg/g, Co-PCBsは0.01 pg/gであった。14群では、PCDDs/DFsは4~7塩化物が0.0001 pg/mL, 8塩化物は0.0002 pg/mL, Co-PCBsでは0.0001 pg/mLであった。

実験結果

Table 3, 4に結果を示す。

1) ダイオキシン一日摂取量 '99年におけるダイオキシン一日総摂取量は109.2 pgTEQ/day, '00年, '01年におけるそれはそれぞれ93.3 pgTEQ/day, 62.4 pgTEQ/dayであり、平均体重50kgとした場合の体重1kg当たりのダイオキシン一日摂取量は, '99年が2.18 pgTEQ/kg/day, '00年は1.87 pgTEQ/kg/day, '01年では1.25 pgTEQ/kg/dayであった。いずれの年度のダイオキシン一日摂取量も、現在我が国で設定されているダイオキシンの耐容一日摂取量(Tolerable Daily Intake: TDI) 4 pgTEQ/kg/day¹⁴⁾を下回り、その1/3~1/2に相当していた。また本調査では、ダイオキシン一日摂取量はこの3年間に年ごとに減少傾向を示し、'01年は'99年に比較し約40%低い数値であり、特にPCDDs, Co-PCBsの摂取量において顕著な減少が認められた。

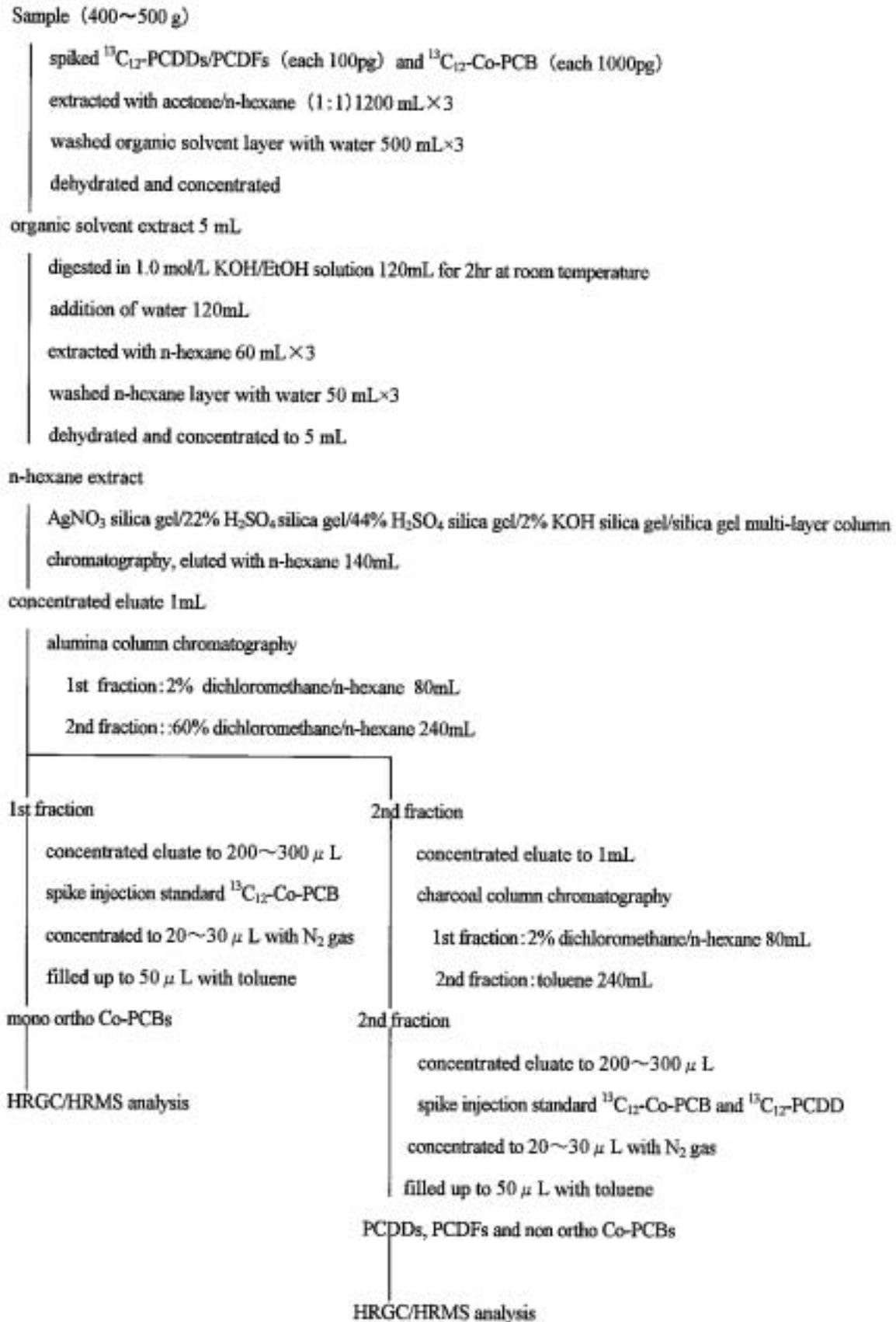


Fig.1. Purification Method of PCDD/DF and Co-PCB Residues in the following food groups; rice and rice products, cereals, seeds and potatoes, sugars and confectioneries, fruits, green vegetables, other vegetables, mushrooms and seaweeds, seasoning and beverages

Table 2. GC/MS Condition for the Analysis of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs

GC	
Apparatus: HP-6890	
Column: DB-5MS, 0.25 mm × 30m, 0.25µm	
Column Temperature: 100°C(1min hold) → 20°C/min → 200°C(1min hold) → 5°C/min → 270°C(29min hold) for analysis of Hexa CDD/CDF, Hepta CDD/CDF and Co-PCBs	
Column: SP-2331, 0.25 mm × 60m, 0.22µm	
Column Temperature: 100°C(1.5min hold) → 20°C/min → 180°C(1min hold) → 3°C/min → 255°C(28min hold) for analysis of Tetra CDD/CDF, Penta CDD/CDF	
Injection: 1µL/Splitless, purge off/2min	
MS	
Apparatus: Micromass Auto Spec Ultima	
Ionization: EI positive mode	
Ion current: 500µA	
Ion voltage: 35eV	
SEM: 1.3kv	
Mass resolution: 10000	

Table 3. Dietary Daily Intakes of Dioxins as TEQs from 14 Groups of Food in Tokyo Metropolitan Area from 1999 to 2001

No. of Food group	Food groups	1999		2000		2001	
		pg TEQ/day	Ratio to total intake(%)	pg TEQ/day	Ratio to total intake(%)	pg TEQ/day	Ratio to total intake(%)
I	Rice and rice products	0.56	0.51	0.05	0.05	0.77	1.23
II	Cereals, seeds and potatoes	0.91	0.83	0.68	0.73	0.34	0.54
III	Sugars and confectioneries	0.57	0.52	1.22	1.31	0.81	1.30
IV	Fats and oils	0.51	0.47	0.27	0.29	0.48	0.77
V	Pulses	0.01	0.01	0.008	0.09	0.081	0.13
VI	Fruits	0.15	0.14	0.02	0.02	0.004	0.006
VII	Green vegetables	3.03	2.77	1.55	1.66	2.12	3.39
VIII	Other vegetables, mushrooms and seaweeds	0.68	0.62	1.05	1.13	0.27	0.43
IX	Seasoning and beverages	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02
X	Fish and shellfish	84.31	77.21	68.60	73.53	33.48	53.66
X I	Meat and eggs	9.32	8.53	12.15	13.02	19.33	30.98
X II	Milk and dairy products	8.81	8.07	7.18	7.70	4.43	7.10
X III	Other foods (prepared foods)	0.32	0.29	0.50	0.53	0.23	0.37
X IV	Drinking water	0	0	0.001	0.02	0.0002	0.0004
Total intake (pg TEQ/day)		109.2		93.3		62.4	
Total intake (pg TEQ/kg/day)		2.18		1.87		1.25	

Table 4. Dietary Daily Intakes of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs as TEQs from 14 Groups of Foods in Tokyo Metropolitan Area from 1999 to 2001 (pg TEQ/day)

No. of Food group	Food groups	1999			2000			2001		
		PCDDs	PCDFs	Co-PCBs	PCDDs	PCDFs	Co-PCBs	PCDDs	PCDFs	Co-PCBs
I	Rice and rice products	0	0	0.56	0.001	0.04	0.01	0.07	0.69	0.01
II	Cereals, seeds and potatoes	0.30	0.24	0.37	0.10	0.02	0.56	0.02	0.23	0.09
III	Sugars and confectioneries	0.14	0.08	0.36	0.10	0.41	0.72	0.10	0.04	0.67
IV	Fats and oils	0.22	0.07	0.22	0.12	0.13	0.02	0.15	0.09	0.24
V	Pulses	0.01	0	0	0.0007	0	0.08	0.008	0	0.07
VI	Fruits	0	0	0.15	0.01	0	0.003	0.0004	0	0.004
VII	Green vegetables	0.27	2.42	0.35	0.13	1.12	0.30	0.05	1.83	0.24
VIII	Other vegetables, mushrooms and seaweeds	0.06	0.40	0.22	0.06	0.78	0.21	0.04	0.02	0.21
IX	Seasoning and beverages	0	0	0.02	0.03	0	0.0009	0.001	0	0.009
X	Fish and shellfish	14.58	16.07	53.67	9.31	12.28	47.01	4.05	6.62	22.81
X I	Meat and eggs	1.03	4.75	3.54	3.98	3.29	4.87	2.94	5.52	10.87
X II	Milk and dairy products	0.90	4.42	3.49	2.19	2.45	2.54	0.21	2.31	1.91
X III	Other foods (prepared foods)	0.12	0.15	0.060	0.26	0.16	0.075	0.14	0.06	0.03
X IV	Drinking water	0	0	0	0.00002	0	0.001	0.00002	0	0.0002
Total intake (pg TEQ/day)		17.63	28.60	63.01	16.29	20.67	56.30	7.78	17.41	37.17

各食品群別に見ると、いずれの年度においても魚介類より摂取するダイオキシン量が最も多く、'99年、'00年、'01年それぞれの数値は84.3 pgTEQ, 68.6 pgTEQ, 33.5 pgTEQを示し、'99年、'00年では総ダイオキシン摂取量の75%以上、'01年では減少したが、それでも約54%を占めた。次いで肉・卵類、乳・乳製品が高い数値を示し、肉・卵類ではほぼ10~20 pgTEQ、乳・乳製品は4~9 pgTEQであり、それぞれ総摂取量の10~30%、7~8%を示した。各年度ともこの3食品群より90%以上のダイオキシンが摂取されていた。この3群以外に3年間とも1 pgTEQ以上を示した食品は緑黄色野菜群であり、1.5~3 pgTEQであった。なお、'00年、'01年と続くダイオキシン一日摂取量の減少には、魚介類からの摂取量の減少が大きく寄与していることが認められた。

また摂取されるダイオキシンはいずれの年度もPCDDs/DFsとCo-PCBsの比率はほぼ4:6を示し、この傾向はダイオキシン総摂取量の50%以上を構成する魚介類のPCDDs/DFsとCo-PCBsの比率(3:7~4:6)を反映したものであると判断された。なお緑黄色野菜群ではPCDFsが70~80%を示し、他の食品群には見られない特徴的なダイオキシンのパターンを示した。

2) PCDDs, PCDFs, Co-PCBsの各異性体 各食品群に検出されたPCDDs, PCDFs, Co-PCBsは、'99年~'01年いずれでもほぼ同じ異性体パターンを示していた。Table 5に'01年の各食品群の分析試料中PCDDs, PCDFs, Co-PCBs濃度を示す。

PCDDsでは1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, OctaCDDなどの高塩素化CDDが多くの食品群に認められ、特にOctaCDDはほとんど全ての食品群に検出された。一方毒性が強い

2,3,7,8-Tetra CDD, 1,2,3,7,8-Penta CDDが共に検出された食品群は魚介類のみであった。なお、1,2,3,7,8-Penta CDDは肉・卵類、その他の食品類においても検出された。PCDFsは上記した如く緑黄色野菜、さらに魚介類、肉・卵類に見られ、2,3,7,8-Tetra CDF, 1,2,3,7,8-Penta CDF, 2,3,4,7,8-Penta CDF, 各種Hexa CDFが低濃度ではあるが、検出された。Co-PCBsは飲料水を除き、ほとんどの食品群において4塩化物から6塩化物まで各種Co-PCBsが検出され、特に2,3',4,4',5-Penta CB, 2,3,3',4,4'-Penta CBが高値で認められた。

考 察

Toyodaは、1977年、'82、'88、'92、'95、'98年の関西地区のトータルダイエツト保存試料を用いて、ダイオキシン類を測定し、ダイオキシン一日摂取量の経時変化を検討した¹³⁾。その結果、'77年に比較し'98年のダイオキシン濃度は、PCDDsでは80%強、PCDFsおよびCo-PCBsは60%、そして総ダイオキシンとしては70%減少し、経時的に減衰傾向を認めたことを報告している。

1999年から3年間の我々の調査においても、ダイオキシン一日摂取量は'99年が2.18 pgTEQ/kg/day、'00年は1.87 pgTEQ/kg/day、'01年では1.25 pgTEQ/kg/dayと年ごとに減少し、その減衰傾向が示された。

厚生労働省は、マーケットバスケット法によるダイオキシンのトータルダイエツト調査について、1997年、'98年は全国7地区10地点、'99年、2000年は7地区16地点と全国を対象とした一日摂取量のモニタリングを実施している³⁻⁵⁾。

Table 5. Concentration of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in 14 Food Groups of Total Diet Study Samples in 2001 (pg/g on Wet Weight Basis)

	TEF	Number of food groups													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
2,3,7,8-Tetra CDD	1.0000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8-Penta CDD	1.0000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	0.02	N.D.	0.05	N.D.
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	0.1000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.03	N.D.
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	0.1000	N.D.	N.D.	0.01	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.04	0.01	0.10	N.D.
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	0.1000	N.D.	N.D.	0.01	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.01	N.D.	0.10	N.D.
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	0.0100	0.02	0.01	0.06	0.42	0.01	N.D.	0.04	0.02	N.D.	0.03	0.22	0.03	0.55	N.D.
Octa CDD	0.0001	0.03	N.D.	1.4	N.D.	0.23	0.03	0.84	0.17	0.04	0.13	1.7	0.06	2.1	0.0001
2,3,7,8-Tetra CDF	0.1000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.12	0.03	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8-Penta CDF	0.0500	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.04	0.02	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8-Penta CDF	0.5000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	0.13	0.07	0.02	0.04	N.D.
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	0.1000	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.04	0.01	0.04	N.D.
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	0.1000	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.06	0.04	0.01	0.04	N.D.
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	0.1000	0.01	N.D.	0.01	0.01	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	0.05	0.01	0.03	N.D.
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	0.1000	0.01	0.01	N.D.	0.01	N.D.	0.01	N.D.	N.D.						
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	0.0100	N.D.	0.01	0.02	0.06	N.D.	N.D.	0.02	0.01	N.D.	0.01	0.11	0.01	0.05	N.D.
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	0.0100	N.D.	N.D.	N.D.	0.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.01	N.D.	N.D.
Octa CDF	0.0001	N.D.	N.D.	0.03	0.12	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	0.05	N.D.	0.03	N.D.
3,3',4,4'-Tetra CB	0.0001	0.01	0.06	0.38	0.25	0.04	0.02	0.10	0.08	0.01	5.5	1.2	0.03	0.18	0.0001
3,4,4',5-Tetra CB	0.0001	N.D.	0.01	0.03	0.03	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	0.41	0.11	0.01	0.02	N.D.
2,3,4,4',5-Penta CB	0.0001	0.03	0.14	1.2	0.83	0.10	0.01	0.14	0.12	0.02	44	8.3	0.23	0.21	N.D.
2,3',4,4',5-Penta CB	0.0001	0.18	1.7	18	14	0.84	0.06	1.0	0.84	0.11	234	75	6.9	6.3	N.D.
2,3,4,4',5-Penta CB	0.0005	N.D.	0.07	0.45	0.41	0.03	0.01	0.08	0.05	N.D.	6.4	2.0	0.21	0.26	N.D.
2,3,7,4,4',5-Penta CB	0.0001	0.09	0.49	5.2	4.4	0.24	0.01	0.42	0.23	0.05	76	23	1.7	2.3	0.0001
3,7',4,4',5-Penta CB	0.1000	N.D.	N.D.	0.16	0.09	0.01	N.D.	0.02	0.01	N.D.	2.4	0.83	0.10	0.12	N.D.
2,3',4,4',5,5'-Hexa CB	0.00001	0.02	0.14	1.3	0.80	0.06	0.02	0.12	0.03	N.D.	38	5.2	0.29	1.3	N.D.
2,3,7,4,4',5'-Hexa CB	0.0005	0.02	0.25	2.5	1.7	0.09	0.03	0.11	0.05	0.02	23	11	0.74	1.9	N.D.
2,3,7,4,4',5'-Hexa CB	0.0005	N.D.	0.04	0.20	0.38	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	6.6	2.6	0.16	0.55	N.D.
3,7',4,4',5,5'-Hexa CB	0.0100	N.D.	N.D.	0.05	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.54	0.32	0.02	0.10	N.D.
2,3,7,4,4',5,5'-Hepta CB	0.0001	N.D.	N.D.	0.22	0.18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.0	1.4	0.12	0.44	N.D.
Wet weight of sample(g) *		345	206	33	26	82	120	181	181	313	78	104	164	2	600

* Weight of the food groups blended foods, cooked and prepared in typical forms for consumption.

その結果、ダイオキシン一日摂取量の全国平均値は、'97年では2.41 pgTEQ/kg/day, '98年, '99年, '00年はそれぞれ2.00 pgTEQ/kg/day, 2.25 pgTEQ/kg/day, 1.45 pgTEQ/kg/dayを示し, '97年から'99年までは2 pgTEQ/kg/day以上の数値であったものの, '00年は1.5 pgTEQ/kg/day以下となり, 減少傾向が示されていた。関東地区3地点の平均値を見ても, 全国平均値と同様の傾向を示し, '99年までは2~3 pgTEQ/kg/day, '00年は1.5 pgTEQ/kg/dayとなっていた。また各年の個々の摂取量を見ると, '97年は10地点中8地点において2 pgTEQ/kg/day以上を認め, '98年, '99年では全調査地点の約8割が1.5 pgTEQ/kg/day以上を示し, '98年は2 pgTEQ/kg/day以上が10地点中5地点, 1.5~2 pgTEQ/kg/dayは3地点, '99年は2 pgTEQ/kg/day以上が16地点中4地点, 1.5~2 pgTEQ/kg/dayは8地点であった。それに対し'00年では, 2 pgTEQ/kg/day以上は16地点中2地点, 1.5~2 pgTEQ/kg/dayが4地点に収まり, 1.5 pgTEQ/kg/day未満は16地点の6割以上に当たる10地点で見られ, その内3地点において1 pgTEQ/kg/day未満を示していた。この調査において, ダイオキシン一日摂取量はその平均値の減少のみならず, 各摂取量を見ても経年的にその数値の大勢が2 pgTEQ/kg/day前後から1~1.5 pgTEQ/kg/dayへ移行しており, 減衰傾向にあることが認められた。なおダイオキシン総摂取量に対する各食品群の寄与については, 国の調査でも魚介類, 肉・卵類, 乳・乳製品でダイオキシン総摂取量の約90%を占め, また魚介類では少なくとも50%以上の寄与率を示し, ダイオキシン摂取パターンは本調査と一致していた。

以上のように本調査および厚生労働省の調査結果より, 現在の平均的なダイオキシン一日摂取量は1~1.5 pgTEQ/kg/dayの範囲にあると推定され, また経時的に減衰傾向であると判断された。さらにそのダイオキシン一日摂取量の50%以上は魚介類から摂取されることから, 我が国の食生活におけるダイオキシン摂取は魚介類に依ることが大きく, 食する魚類の種類, 摂取量に影響されることを窺わせた。

厚生労働省のダイオキシンモニタリング調査では, 一日摂取量調査と共に各種の穀類, 野菜類, 肉類, 魚介類などについて個別の食品の調査も行っている³⁻⁵⁾。それによると, 穀類, 野菜類中のダイオキシン濃度はハウレンソウ, 小松菜等の葉菜類において0.1~0.2 pgTEQ/gが散見された以外は不検出が0.01 pgTEQ/g以下, 牛肉, 豚肉, 鶏肉等肉類の平均濃度は0.5 pgTEQ/g以下であった。一方, 魚類ではカツオ, ヒラメ, サケ, タイにおいて1 pgTEQ/g以上のダイオキシン濃度が見られ, またアジ, アナゴ, キス, イワシ, サバ, ブリでは2 pgTEQ/g 以上の数値も認められた。魚介類のモニタリングは農林水産省でも実施されており^{14, 15)}, アジ, イワシ, マグロ等について2 pgTEQ/g 以上の数値が見られている。この種の調査では, 分析例数に限りがあり, しかもいずれの魚種でも個体差が大きいことは考慮すべきであるが, これらの魚を通常の分量, つまり90~100 gを食すれば約200 pgTEQのダイオキシンを摂取することになり,

時には耐容一日摂取量4 pgTEQ/kg/dayを超える可能性も考えられる。魚類には循環器系疾患の予防効果が云われている不飽和脂肪酸が多く含まれ栄養学的評価が高く, その点からも魚類は重要な食材である。特にアジ, アナゴ, キス, イワシ, サバ, ブリ, マグロなどは日本人に広く好まれ, 日本人が食することが多い食材と思われる。しかし上記の如くこれらの魚種でも個体差があり, 常にダイオキシン濃度レベルが高いわけではない。また仮に高レベルのダイオキシンを含む魚類を食しダイオキシン摂取量が高くなっても, いわゆるバランスの良い食生活を心懸ければ一時的なこととなり, 一週間あるいは一ヶ月単位ではそのダイオキシンの平均摂取量は1~1.5 pgTEQ/day/kgに収まるものと推測される。ちなみに本調査の魚介類にはアジ, アナゴ, イワシ, サバ, ブリ, マグロ等を選択したが, ダイオキシン量は35~85 pgTEQ, その平均値は約60 pgTEQであった。

現在, 我が国で採用している耐容一日摂取量は, 1998年WHO-IPCS (欧州地域事務局/国際化学物質安全性計画)の提言を基に設定したものである¹⁶⁾。WHO-IPCSは, 体内蓄積性が高く, 毒性発現に大きな種差を有するダイオキシンについては薬物動態学的見地より体内負荷量に着目するのが適当であるとし, 2,3,7,8-Tetra CDDについて認められたサルにおける子宮内膜症, 精神・神経発達障害およびラットの経胎盤, 経母乳曝露による仔動物の生殖器官発達異常, 免疫抑制を根拠に毒性発現最小体内負荷量を算出した。それを基に耐容一日摂取量を1~4 pgTEQ/kg/dayとし, 4 pgTEQ/kg/dayは当面の最大耐容摂取量, 究極的には1 pgTEQ/kg/day未満となるよう努めるべきであるとしている。以後WHO-IPCSの勧告を基礎とし, 2,3,7,8-Tetra CDDの胎仔・仔動物への生殖・発生毒性, 免疫毒性等を示した新たな実験結果を検討に加えて様々な勧告がなされている。2001年にはJECFA (FAO/WHO食品添加物合同専門家委員会)が, 2,3,7,8-Tetra CDDが長期の生体内半減期を有することおよび摂取される食品の種類によりダイオキシン摂取量は日々変動することを考慮して, 耐容月間摂取量(TMDI) 70 pgTEQ/kg/monthを勧告した¹⁷⁾。また同年EC Scientific Committee(欧州共同体食品科学委員会)が耐容週間摂取量(TWI)として14 pgTEQ/kg/week¹⁸⁻²⁰⁾を, さらにUK-Food Standards Agency (英国食品基準局)は2 pgTEQ/kg/day²¹⁾を勧告している。我が国でも現在の一日耐容摂取量を4 pgTEQ/kg/dayと設定しているものの, WHO-IPCSをはじめJECFA, EC Scientific Committee等の勧告を考慮し, 次期検討時には1~2 pgTEQ/kg/dayを一日耐容摂取量とすることも予測される。'01年度の一般生活環境における東京都民の平均的なダイオキシン推定曝露量は, 食品, 水, 大気, 土壌からはそれぞれ1.25, 0.00053, 0.058, 0.015 pgTEQ/kg/dayを示し²²⁾, 総ダイオキシン曝露量の約94%は食品による曝露であった。'99年²³⁾, '00年²⁴⁾においても同様に95%前後が食事からの摂取であり, ダイオキシン曝露量による人体影響を考える際, やはり食品からの曝露が最も重要である。現在のダイオキシン平均摂取量は1.5

pgTEQ/kg/day前後と推測されるが、魚介類摂取のあり方では2 pgTEQ/kg/day以上となり、耐容一日摂取量を超す可能性も考えられる。またWHO-IPCSの勧告では、ダイオキシン摂取量は1 pgTEQ/kg/day未満に抑えるよう努力すべきとされている。現在我が国では耐容一日摂取量を4 pgTEQ/kg/dayとしているが、最小毒性発現負荷量を再検討すべき新たな毒性知見が得られることとなれば、耐容一日摂取量は1~2 pgTEQ/kg/dayと下げられる可能性もある。これらを踏まえると、一層のダイオキシン発生源対策を行うと共に人体曝露量が今後どのような推移を辿るのか、さらに継続的な追跡調査は必要とされる。

ま と め

一般都民の食品からのダイオキシン類の一日摂取量を把握することを目的とし、国民栄養調査の東京都地区をまとめた「東京都民の栄養状況」に基づいたマーケットバスケット方式によるトータルダイエット調査を行った。その結果、1999年、2000年、2001年それぞれの総ダイオキシン摂取量は109.2, 93.3, 62.4 pgTEQ/day、体重50kgと仮定すると1kgあたりでは2.18, 1.87, 1.25 pgTEQ/kg/day となり、我が国のダイオキシンの耐用一日摂取量 4 pgTEQ/kg/day の1/2~1/3に相当する数値であった。これらダイオキシン摂取量の内、魚介類、肉・卵類、乳・乳製品の3食品群でその摂取量の約90%以上を占め、特に魚介類からの摂取が約50~70%を示した。また、この3年間で経時的にダイオキシン摂取量は減少傾向を示し、特にPCDDs、Co-PCBsの摂取量は1999年のそれに比較し2001年では約40%の減少が認められた。

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、有益な御助言を頂いた健康局地域保健部環境保健課 根岸潤 氏に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 環境庁ダイオキシンリスク評価研究会監修:ダイオキシンのリスク評価, 7-9,中央法規出版, 東京, 1997.
- 2) 高山幸司, 宮田秀明, 櫻本 隆, 他:食衛誌, 32, 525-531, 1991.
- 3) 平成10年度食品からのダイオキシン一日摂取量等の調査結果について(平成11年9月6日) 厚生省生活衛生局.
- 4) 平成11年度食品からのダイオキシン一日摂取量等の調査結果について(平成12年11月28日) 厚生省生活衛生局.
- 5) 平成12年度食品からのダイオキシン一日摂取量等の調査結果について(平成13年12月5日) 厚生労働省医薬品食品保健部.
- 6) 健康・栄養情報研究会編:国民栄養の現状 平成11年国民栄養調査結果, 第一出版, 2001.
- 7) 東京都衛生局健康推進部健康推進課編:東京都民の栄養状況(平成10年国民栄養調査成績), 1999, 東京都, 東京.
- 8) 東京都衛生局健康推進部健康推進課編:東京都民の栄養状況(平成11年国民栄養調査成績), 2000, 東京都, 東京.
- 9) 東京都衛生局健康推進部健康推進課編:東京都民の栄養状況(平成12年国民栄養調査成績), 2001, 東京都, 東京.
- 10) 平成11年魚介類中のダイオキシンの実態調査結果について(平成12年10月) 水産庁資源生産推進部.
- 11) 平成12年魚介類中のダイオキシンの実態調査結果について(平成14年2月) 水産庁資源生産推進部.
- 12) 食品中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法暫定ガイドライン(平成11年10月) 厚生省生活衛生局.
- 13) Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., et al.: *Environ. Health Perspect.*, 106, 775-792, 1998.
- 14) ダイオキシンの耐用一日摂取量について(平成11年6月21日) 中央環境審議会環境保健部会, 生活環境審議会, 食品衛生調査会.
- 15) Toyoda M., Uchibe H., Yanagi T., et al.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 40, 494-499, 1999.
- 16) ダイオキシンの健康影響評価に関するワーキンググループ報告書(平成14年6月26日) 厚生労働省ダイオキシンの健康影響評価に関するワーキンググループ.
- 17) WHO-IPCS, Executive summary for assessment of the health risk of dioxins, reevaluation of tolerable daily intake(TDI), 1998.
- 18) JECFA, Summary of the fifty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Rome, 5-14, 2001.
- 19) EC Scientific Committee(SCF), Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxin and dioxin-like PCBs. 2000.
- 20) EC Scientific Committee(SCF), Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxin and dioxin-like PCBs in food-update based on new scientific information available since the adoption of the SCF opinion of 22nd November 2001.
- 21) UK Food Standards Agency, Statements on the tolerable daily intake for dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls. Committee on toxicity of chemicals in food, consumer products and the environment. 2001.
- 22) 平成13年度 一般的な生活環境からのダイオキシン類曝露状況の推定結果(平成14年7月) 東京都衛生局.
- 23) 平成11年度 一般的な生活環境からのダイオキシン類曝露状況の推定結果(平成12年7月) 東京都衛生局.
- 24) 平成12年度 一般的な生活環境からのダイオキシン類曝露状況の推定結果(平成13年8月) 東京都衛生局