

<volume,page no.>

44,1-5

<section>

Human Exposure - Background Contamination

<English title>

DIOXINS AND DIOXIN-LIKE PCBs IN FOODSTUFFS. LEVELS AND TRENDS

<Japanese title>

食品中のダイオキシン類及びダイオキシン類様 PCB 濃度と傾向

<authors>

A.K. Djien Liem

<key words>

PCDDs , PCDFs , PCBs , 食物 , 取込み

<captions>

表 1 カナダ、ドイツ、オランダにおける一般公衆の PCDD/PCDF への 1 日総曝露量における、環境、食物及び非食物の推定された寄与率

曝露経路（空気土壌、食物、非食物）毎に、カナダ、ドイツ、オランダでの曝露量（pg/日）と寄与率（%）

表 2 多数の研究者の報告による、食品中の PCDDs、PCDFs 及び non-ortho PCBs（pgTEQ/脂肪 g）の濃度範囲

食品グループ毎（19 種）に、PCDDs 及び PCDFs（pgTEQ/脂肪 g）、Non-ortho PCB（pgTEQ/脂肪 g）を表示

<summary>

食物中のダイオキシン類濃度に関する研究を概説した。脂肪ベースでは、大半の食品が<1 から 20pgTEQ/g 脂肪*の範囲であった。総重量当たりでは、総 TEQ 濃度は、概して 5pgTEQ/g 湿重量であった。高い濃度は特定の動物の脂肪で、特に魚類（脂肪ベース）や馬で認められている。ここ数年、少なくとも数カ国の工業国の中では一般公衆の曝露は減少しているという証拠が増えている。カナダ、ドイツ、オランダ、英国のように、80 年代後半からダイオキシン排出量の削減対策を実施している国々での調査によると、食品や母乳中のダイオキシン類は明らかに減少している。そして、その結果として、過去 7 年間で、食事由来の摂取量が 2 分の 1 まで顕著に減少した。

<translation>

はじめに

人間は、バックグラウンド（環境）、事故及び職業による汚染を通じて、ポリ塩素化ジベンゾパラジオキシン（PCDDs）、ジベンゾフラン（PCDFs）、ビフェニル（PCBs）に曝露されているものと思われる。

一般公衆にとって、ダイオキシン及び PCB に曝露する経路は食品である。人間の曝露の 90%以上が日常食を通じて行われていると推定され、そして普通は、動物性食品がその主要因となっている（表 1）。多様な発生源（例：廃棄物焼却炉、化学物質製造、金属産業）から排出され、それが農地に降下し、引き続き、特に脂肪に付随して食物連鎖の中で濃縮されることにより、主として食品が汚染される。他の汚染源としては、牛、鶏、養殖魚用

の汚染された飼料，下水汚泥の不適切な施用，牧草地の氾濫，廃棄物流出，食品加工の特定の方式が含まれるであろう．

表 1

カナダ，ドイツ，オランダにおける一般公衆の PCDD/PCDF への 1 日総曝露量における，環境，食物及び非食物の推定された寄与率

曝露経路 カナダ (pg/日)(%) ドイツ (pg/日)(%) オランダ (pg/日)(%)

空気及び土壌 5.1 (3.5) 4.5 (3.2) 3.2 (2.5)

食物 139.7 (96.1) 131.2 (93.7) 110.2 (86.6)

非食物 0.3 (0.2) 5.0 (3.6) 9.1 (7.1)

合計 145 140 127

一般公衆の中で，ある特定の集団は，独特な摂取習慣の結果として，より高い量のダイオキシンや PCB に曝露されているものと思われる（例：授乳中の幼児，汚染地域での多量魚食者）．母乳養育中の乳幼児の高い曝露量は世界中で懸念され，多くの国で母乳中のダイオキシン類の存在量を評価する研究がなされた．

最近数十年で，ダイオキシン類に対する人間の過剰な曝露を引き起こした事故のいくつかが報告されている．よく知られた事例は，セベソでの現地住民の曝露や電子機器に充填された PCB の火災である．事故で汚染された食品に起因した高濃度曝露もある．よく知られた事例として，油症（日本），Yu-Cheng（台湾）食中毒のような，食油の汚染である．2,3,7,8-TCDD や類縁化合物が非意図的に生成するような場所での就労，例えば，廃棄物焼却や農薬または化学物質の製造などもまた付加的に人間の曝露を引き起こすであろう．

この論文では，食品中の PCDDs や PCDFs 及びダイオキシン様 PCB の濃度に関して，今までに得られている情報を概説する．詳細についてはシンポジウムで提示する予定である．

表 2

多数の研究者の報告による，食品中の PCDDs ,PCDFs 及び non-ortho PCBs (pgTEQ/脂肪 g) の濃度範囲

食品グループ PCDDs 及び PCDFs (pgTEQ/脂肪 g) Non-ortho PCB (pgTEQ/脂肪 g)

乳製品 0.2-4.3 0.5-1.8

牛乳 (a) 0.6-70

牛脂肪 0.3-7.2 0.9&2.4

羊脂肪 1.2-1.8 2.0

豚脂肪 0.2-0.6 0.2

鶏肉 0.2-2.3 (<) 1.6

馬脂肪 14 25

肉製品 0.6-2.5 0.5&1.3

ナッツ類 0.2 0.05

卵 0.2-2.0 0.9&1.8

穀類 0.3-0.4 0.2-1.2

赤身魚 <21-49 20-160

淡水魚 0.8-46 2.9-540

脂っこい魚 6.8-34 11-160

狩猟鳥獣 17 17

野菜 0.1 (b) 0.015-0.4 (b)

植物性油脂類 0.02&0.03 0.01

魚油 (未精製) 0.1-80 0.5-12

魚油 (精製油) 0.1-1.8 0.3-3.4

(a) 1990 年から 1993 年にかけて都市部及び工業地域で採取された牛乳

(b) 湿重量ベ-ス

食品中のダイオキシン類の存在量

表 2 に、1997 年半ばまでに報告された濃度範囲を掲げた (38 の報文及びレビュー)。TEQ 値は、PCDDs 及び PCDFs の国際 TEF (NATO/CCMS, 1988) 及び Ahlborg らによる、ダイオキシン様 PCB の WHO-TEFs を用いて計算した。

脂肪ベ-スでは、大半の食品が<1 から 20pgTEQ/g 脂肪*の範囲であった。総重量当たりでは、総 TEQ 濃度は、概して 5pgTEQ/g 湿重量であった (不掲載)。高い濃度は特定の動物の脂肪で、特に魚類 (脂肪ベ-ス) や馬で認められている。予測されていたが、ある食品では、ダイオキシン類濃度に地理的な変動が認められた。発生源近傍では、濃度が、工業活動から離れた地点で認められたものよりも、10 倍も高い濃度に達している。

経時変化

ここ数年、少なくとも数カ国の工業国の中では一般公衆の曝露は減少しているという証拠が増えている。カナダでは、大半の食品のコンポジット試料は、1988 年と 1993 年の間で顕著な濃度変化を示さないが、全乳は 1988 年よりも 76 から 87%減少した。この減少は、ダイオキシンやフランの生成を最小にする漂白技術に起因するものであった。

インディアナポリスでの DIOXIN'97 シンポジウムで、Feurst と Wilmers は、魚の摂食を通じた曝露が低下したことにより、平均日常食中で急激に減少していると報告した。1991 年の魚類及び魚加工物は、乳製品、肉、肉製品それぞれと同様に、食品を通じた日常の PCDD/PCDF 摂取量のほぼ 30%を占めていたが、1995 年におけるその割合は 10%にすぎなかった。

オランダでは、1990 年から 1996 年の期間、一般公衆の平均日常食摂取において総量で 55%もの減少分は、食品消費量の変化 (約 15%) と、ダイオキシン類縁化合物の減少に起因するといえる。1978 年から 1994 年の期間に、1 日 TEQ 摂取総量 ↑ が体重 1kg 当たり 11.0 から 1.45pg に減少したことが、大人の群で認められた。これは、1978、1984/1985 及び 1994 年に採取された 2 連の日常食試料を最近分析した結果に基づいている。

イギリスで 1982 年から 1992 年の間に収集されたおよそ 20 食品群の全食調査 (TDS) 試料の分析結果が 1996 年に得られた。2000 人以上の成人に関する 7 日間の摂食記録に基づく、平均摂取量は、1982 年には 250pg I-TEQ/日、1992 年には 88pg I-TEQ/日、ダイオキシン様 PCB の平均摂取量は 2.7 と 0.9pg WHO-TEQ/kg・日であった。1982 年から 1992 年の

間では、TDS 試料の大半で定量されたダイオキシン類のほとんどで濃度が減少していた。パン、穀類、牛乳には小さいが明らかな濃度の増加が認められたが、これは、それぞれの試料の濃度に、最大の評価値を適用したことにある部分によっているものと考えられる。

*PCDDs、PCDFs と 3 つの non-ortho PCBs 77,126,169 の TEQ の合計

↑ PCDDs、PCDFs とダイオキシン様 PCBs (PCB 77 を除く全ての異性体) の TEQ

結論

PCDDs/PCDFs の濃度に関するデ-タベ-スは、ここ 10 年で広範に増大した。近年の総説によると、これらの化合物は、通常の食事に含まれる動物脂肪の全種類に存在し、一方で野菜や果物ではその濃度が通常はごくわずかである。残念ながら、PCDD/PCDF に比べると、ダイオキシン様 PCB の現在のデ-タベ-スは完成にはほど遠い。

カナダ、ドイツ、オランダ、英国のように、80 年代後半からダイオキシン排出量の削減対策を実施している国々での調査によると、食品や母乳中のダイオキシン類は明らかに減少している（本稿では未言及）。そして、その結果として、過去 7 年間で、食事由来の摂取量が 2 分の 1 まで顕著に減少した。

<translator>

小沢 慶一

<end>

<Vol,page No.>

44,5-9

<section>

Human Exposure - Background Contamination

<English title>

Background Contamination of Humans with Dioxins and Dioxin-like PCBs

<Japanese title>

ダイオキシン類及びダイオキシン様 PCB による人間のバックグラウンド汚染

<authors>

Olaf Paepke

<key words>

PCDDs , PCDFs , PCBs , 母乳 , 血液

<captions>

表 1 母乳中の I-TEQ 値 (ノルトライン - ヴェストファーレン州 1994 年) 及び乳幼児の 1 日摂取量 (Fuerst ら)

図 1 人間の血液中の PCDD/Fs の経年変化

横軸に年 (1986 年から 1999 年) , 縦軸に平均 I-TEQ 値 (pg/g 脂質) の棒グラフ . データは 1988 , 1989 , 1992 , 1993 , 1994 , 1996 , 1998 , 1999 のみ表示されている . 経年変化の傾向は減少傾向 .

<summary>

PCDD/Fs , CBs の人間のバックグラウンド値に関する研究をレビューした . 典型的な人体組織試料のパターンをみると , 濃度的に OCDD が支配的であった . 総 TEQ に対する様々な異性体の寄与率は , 母乳については , 2,3,4,7,8-PCDF , PCB126 及び PCB156 が特に重要であった . これら 3 異性体の総毒性に対する寄与率は 50% 以上である . PCDD/Fs , ノンオルト PCB (77 , 126 , 169) 及び他の PCB (105 , 118 , 156 , 157 , 167 , 180 , 189) の , 2,3,7,8-TCDD 毒性等量 (TEQs) に占める割合として , それぞれ 53% , 20% , 27% であった . 授乳されている乳幼児は , ダイオキシン類だけで , 1 日体重 1kg 当たり 77pgI-TEQ 摂取していることが示された . その結果 , 母乳を授乳されている赤ん坊のダイオキシン類の平均的日摂取量は , 成人のそれのおよそ 50 倍になる . 人体の血液中の経年変化は , 1980 年代の終わりと 1999 年の間に , I-TEQ 値で , 50 から 70% も減少した . 同様の結果は , オランダ , デンマーク , アメリカ合衆国 , 大英帝国でも観察されている . これらの結果から , 産業における排出の削減が , 顕著な効果を生じることが推察される .

<translation>

はじめに

ポリ塩素化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs) 及びポリ塩素化ジベンゾフラン (PCDFs) は , 様々な工業的及び熱的处理により生成する非意図的生成物であるが , ポリ塩素化ビフェニル (PCBs) は , ビフェニルを直接塩素化して商業的に生産した化合物である . 分子中の塩素の数と位置によって , PCDD/PCDF と PCB の最大数はそれぞれ 210 種と 209 種である .

ダイオキシン類は , 起源の古い環境試料から見つかっている . これらの化合物が初めて発

見されたのは、古代人の試料であった。全ての試料はきわめて低い濃度であることがわかった。塩素産業の始まりによって、コンスタンス湖の底泥コアについて Hagenmeier らが報告したように、これらの化合物は環境中に増大してきた。

環境試料とは対照的に、人間では PCDD/Fs や PCBs の限定された数しか見つかっていない。人間組織の初めての分析は、Baughman と Meselson (1973), Miyata ら (1977) 及び Langhorst と Shadoff (1980), ヨーロッパ産母乳試料中に 2,3,7,8 位塩素置換 PCDD/Fs のみを発見したことについて報告した Rappe ら (1984) によって行われた。その報告された数値から、一般公衆の PCDD/Fs のバックグランド汚染を明らかにする必要があるが示された。人間は、環境(バックグランド)や職業上の、又は事故による曝露により、PCDD/Fs に汚染されているものと思われる。本稿では、環境による曝露のみ言及している。

一般公衆にとって、食品が PCDD/Fs や PCB の曝露の主経路であると考えられている。通常、これら汚染物の総取り込み量は 95%以上が食料由来である。対照的に、他の経路による曝露、例えば、大気中の粒子状物質の吸入、汚染土壌の取り込み、皮膚吸収などによるものは通常、日摂取量の 10%未満である。人間は食物連鎖の最高端に位置するので、人間の体組織相対的に高い量の PCDD/Fs や PCB を含有することは明白になってきている。これら環境汚染物質の 3 種類は脂肪親和性であるので、動物性食品は特別重要である。ダイオキシン様 PCB に関する情報が少ないので、PCDD/Fs に重点が置かれることになる。

結果

0.5 から 3pgI-TEQ/kg 体重という、食物経由の取り込みは、成人の環境的もしくはバックグランドとしての汚染になる。人間のバックグランド汚染を把握するため、脂肪組織、母乳または血液を分析することが可能であろう。血液は人間から採取しやすく、そのため、得やすい組織が調査される。

血清と脂肪組織、全血と脂肪組織そして全血と母乳の間の、2,3,7,8-TCDD と他のダイオキシン類の相関関係は、Patterson ら、Schecter ら、そして Paeke によって実証された。比較対照したものの I-TEQ は非常に類似していたが、一方で 7,8 異性体は差異を示した。

典型的な人体組織試料のパターンをみると、濃度的に OCDD が支配的であった。総 TEQ に対する様々な異性体の寄与率は、Liem と Theelen が報告したように、母乳については、2,3,4,7,8-PCDF、PCB126 及び PCB156 が特に重要であった。これら 3 異性体の総毒性に対する寄与率は 50%以上である。同研究者によると、PCDD/Fs、ノンオルト PCB (77, 126, 169) 及び他の PCB (105, 118, 156, 157, 167, 180, 189) の、2,3,7,8-TCDD 毒性等量 (TEQs) に占める割合として、それぞれ 53%, 20%, 27%であった。

乳幼児にとっての母乳の重要性から、母乳に対して社会の関心が高い。1984 年に、スウェーデンとドイツで母乳の汚染バックグランドについて初めての測定結果が発表された。WHO は 1988 年及び 1993 年に世界規模で大がかりな測定のキャンペーンを行った。この調査結果はやがて示されることになっている。これまでに、ドイツでは、様々なグループによって 2000 以上の母乳が分析されている。表 1 に、Fuerst らの結果に基づき、母乳を授乳されている乳幼児の摂取状況を示した。

表 1 母乳中の I-TEQ 値（ノルトライン-ヴェストファーレン州 1994 年）及び乳幼児の 1 日摂取量（Fuerst ら）

母乳（n=50）			1 日摂取量（I-TEQ 値）					
pg/g 脂肪当たり			総 pg			pg/kg 体重・日		
中間	最小	最大	中間	最小	最大	中間	最小	最大
16.1	4.9	30.3	386	118	727	77	24	145
基礎量 体重（BW） 5kg								
母乳量 800ml								
脂肪含有量 3%								

この表の結果から，授乳されている乳幼児は，ダイオキシン類だけで，1 日体重 1kg 当たり 77pgI-TEQ 摂取していることが示された．その結果，母乳を授乳されている赤ん坊のダイオキシン類の平均的日摂取量は，成人のそれのおよそ 50 倍になる．

ほとんどのダイオキシン類は，人体では長い半減期を有することが認められている．2,3,7,8-TCDD の半減期は広範囲に研究されている．おおかたの研究では，TCDD の半減期はおよそ 7 年間としている．今回の会議において，Geusau らは，2,3,7,8-TCDD による中毒を受けた二人の女性のケースについて報告している．初めの測定では，中毒のおよそ 5 から 6 ヶ月後で，血液中の脂肪 1 g 当たり 144,000 と 25,000pg-2,3,7,8-TCDD という値が得られた．これらは成人で測定された最高値であった．両者の血液における半減期の研究は，曝露から 1 年のうちに，それぞれ 200 日と 230 日で結果を得た．

図 1 人間の血液中の PCDD/Fs の経年変化

横軸に年（1986 年から 1999 年），縦軸に平均 I-TEQ 値（pg/g 脂質）の棒グラフ．データは 1988, 1989, 1992, 1993, 1994, 1996, 1998, 1999 のみ表示されている．経年変化の傾向は減少傾向．

人体における PCDD/Fs の経年変化は，1992 年に初めて，Fuerst らによってドイツ人の母乳で観察された．図 1 に，Paeke らによって同様に調べられた，人体の血液中の経年変化を示した．1980 年代の終わりと 1999 年の間に，I-TEQ 値で，50 から 70%も減少した．同様の結果は，オランダ，デンマーク，アメリカ合衆国，大英帝国でも観察されている．これらの結果から，産業における排出の削減が，顕著な効果を生じることが推察される．PCDD/Fs の経年変化が減少傾向にあるにも関わらず，授乳期の赤ん坊に対する曝露は依然として懸念されることであり，環境中への PCDD/Fs の排出量を削減するための方策を講じなければならない所以である．

<translator>

小沢 慶一

<end>

<Vol,page No.>

44,9-12

<section>

Human Exposure - Background Contamination

<English title>

DIOXIN ARCHAEOLOGY - REVEALING OF POTENTIAL HUMAN EXPOSURES TO POLYCHLORINATED DIOXINS AND FURANS IN THE EARLY 40's

<Japanese title>

ダイオキシン考古学-40 年代前半におけるポリ塩素化ジオキシン及びフランへの人間の潜在暴露量を示す

<authors>

G. Lindstrom , B. van Bavel , H. Wingfors , L. Hardell , G. Sundstrom , A. Widell

<key words>

PCDD/Fs , PCBs , 血漿

<captions>

表 1 表 1 1944 年及び 1997 年における人間血漿のダイオキシン類濃度

PCDD 及び PCDF の濃度単位は ppt (pg/g 脂肪)

1997 年の対照試料は , 一人の典型的欧州人種個人

<summary>

1944 年に調整された一般成人の凍結乾燥した血漿を分析した結果 , I-TEQ , 脂肪ベースで 55ppt 毒性等量のダイオキシンを含有していた . これは , 今日の , アメリカやヨーロッパでの , 人間の血漿中のバックグランドレベルよりも明らかに高い濃度であった . また , PCDDs が優占するプロフィールから , 起こり得る曝露は , 今日とは異なることも示唆された . 1944 年の血漿試料は , HpCDDs と OCDD の 2 つが高いレベルである点で , 他の保存試料の 1933 年の都市下水道汚泥肥料と非常に類似している . このことから , その試料においては , 市販されたペンタクロロフェノールよりもむしろ様々な塩素化プロセスが , PCDDs の発生源になっていたものと思われた .

<translation>

はじめに

ポリ塩素化ジベンゾ-p-ジオキシンやジベンゾフランが , 人間の血漿中に , 40 年代から存在している理由はなんだろうか . 我々は , 1944 年に , ニューヨークのレデレ研究所で調整された , プールされた一般成人の血漿を凍結乾燥した保存試料を最近分析した . この単一試料は , I-TEQ で , 脂肪ベースで 55ppt 毒性等量のダイオキシンを含有していた . これは , 今日の , アメリカやヨーロッパでの , 人間の血漿中のバックグランドレベルよりも明らかに高い濃度である . ポリ塩素化ダイオキシンやフラン , PCDD/Fs , の人体組織中での存在は , 1980 年はじめに採取された試料に関する論文で初めて報告された . 人の血液 , 脂肪組織 , 母乳中の 2,3,7,8 位置換異性体ダイオキシンとフランの異性体分析は , 世界規模でいくつかの分析機関で 80 年代半ばから行われている . WHO は , 室外精度管理や野外調査を共同実施して , 分析方法と分析結果の高度な精度についてコンセンサスに導き , 相互比較を可能にしたという重要な役割を果たしている . そのおかげで , 代表的一般公衆

のバックグランド濃度はもちろんのこと、最新の典型的な"人間ダイオキシン汚染図"のようなものが、どんどん報告されているのである。人体組織中ダイオキシン類濃度の公衆のバックグランド値は、80年代前半にモニタリングを始めてからいくつかのヨーロッパ諸国では減少傾向にあり、いまでは、ヨーロッパにおいて、これまでに認められてきた最低のレベルまで低下している。報告されたダイオキシン類の人体への負荷量としての減少(最大で30-50%)は、ダイオキシン類の潜在的な供給源であった、クロロフェノールやPCBのような化学物質の使用を、制限してきたことに起因している。また、無制御の燃焼や塩素化のようにダイオキシン類を生成する工業的、技術的プロセスの改善や禁止措置も、排出量削減に効果をあげている。毒性の高い2,3,7,8-位塩素置換PCDDs/PCDFsの濃度の合計は、それらの毒性で重み付けされて、毒性等量(TEQs)としてダイオキシン類レベルを表すことに通常用いられている。ヨーロッパ及び米国でのダイオキシン類レベルに関して報告された、1996年から1997年の間の文献から見つけた10個の研究において、一般公衆の平均的レベルは、血中脂肪1グラム当たりのI-TEQピコグラムで表して、8.4-41pptの範囲であった。一般公衆における個体差は、異性体が異なることと同様に、毒性等量においても、年齢、食習慣、授乳期間のような因子と主に相関関係がある。

実験方法

我々が分析した、保存人間血漿製剤は、合衆国政府許可No17のもと、第二次大戦の末期にヨーロッパで使用するために、1944年に、Lederle Laboratory, NYで製造されたものである。その血漿は、凍結乾燥され、真空中で保存されてきて、そのことは、我々がガラス容器を開いたときに確認した。その凍結乾燥貯留血漿は、B型肝炎に感染していたため使用されなかったロットから得られたものであり、人間の血漿600ccに相当する量であった。血漿を水で元に戻した後、クリーンアップを行い、プラナーの画分を分析した。分析は、我々の分析室で、バリデイトされたWHOの手法を用いて、高分解能マスマススペクトロメトリ(R=10,000)のSIRにより2連で実施した。実験室ブランクと、1997年の対照バックグランド血漿試料も同時に分析した。ブランク試料は、検出下限(0.1-1ppt)を超えるネイティブピークを示さなかった。

結果及び考察

我々の唯一の結果を出す試料から、55ppt I-TEQが検出され、40年代においてダイオキシン類へ人間の曝露が顕著であったことが示された(表1)。また、PCDDsが優占するプロファイルから、起こり得る曝露は、今日とは異なることも示唆された。1944年の血漿試料は、HpCDDsとOCDDの2つが高いレベルである点で、他の保存試料の1933年の都市下水道汚泥肥料と非常に類似している。このことから、その試料においては、市販されたペンタクロロフェノールよりもむしろ様々な塩素化プロセスが、PCDDsの発生源になっていたものと思われた。

科学的に確認された訳ではないが、ダイオキシン類への人間の曝露は、第二次大戦後の問題の一つであると思われる。アメリカとヨーロッパにおける、堆積物中の沈積濃度の経時変化の研究から、濃度のピークは70年代早期に認められ、現在では1940年レベルにまで低下していることがわかっている。さらに、1945年の同族体のプロファイルに変化があり、PCDD優占から、PCDF優占に変化している。PCDD優占プロファイルは、塩素由来、PCDF優占プロファイルは熱処理由来で説明される。

ダイオキシン類の堆積は、当初、すでに 20 年代に増加を始めている。これは、塩素の生産と使用が増大してきたことと平行関係にある。20 世紀初頭に、無制限な塩素及び塩素化製品の使用により、人間が塩素化物に曝露していたことを、我々は過小評価してきたのかもしれない。

表 1 1944 年及び 1997 年における人間血漿のダイオキシン類濃度

PCDD 1944 1997

2378-TCDD 3.6 3.2

12378-PeCDD 16 17

123478-HxCDD 4.7 8.3

123678-HxCDD 99 45

123789-HxCDD 32 4.6

1234679-HpCDD 410 <4

1234678-HpCDD 310 15

OCDD 7,500 230

PCDF 1944 1997

2378-TCDF 3.7 <1.5

12378-PeCDF 2.4 <1.3

23478-PeCDF 24 21

123478-HxCDF 21 5.7

123678-HxCDF 22 6.6

234678-HxCDF 6.8 2.4

123789-HxCDF 2.2 3.3

1234678-HpCDF 120 6.6

1234789-HpCDF <1.5 <3.7

OCDF 3.9 <3.2

I-TEQ 合計 55 30

PCDD 及び PCDF の濃度単位は ppt (pg/g 脂肪)

1997 年の対照試料は、一人の典型的欧州人種個人

ここに提示された調査結果は、一般的な環境面での関心事であり、様々な特定の科学的観点からも非常に重要である。それらは、ダイオキシン類のパズルに、別のピースを加えるであろう。異性体特性の調査や環境試料中の PCDDs や PCDFs の定量は、測定方法として毒性等量を用いるよりも、曝露の起源をよりよく示すことに留意すべきであろう。そのために、人間の曝露に関する報告は、異性体を特定する仕方、データを提示するべきである。

<translator>

小沢 慶一

<end>

<Vol,page No.>

44,13-17

<section>

Human Exposure - Background Contamination

<English title>

PCDD/Fs in Venetian foods and a quantitative assessment of dietary intake

<Japanese title>

ベニスにおける食品中 PCDD/Fs と食品経路摂取量の定量的評価

<authors>

E. Zanotto, R.E. Alcock, S. Della Sala, F. D'Andrea, N. Green, K.C. Jones, A. Marcomini, A.J. Sweetman, J. Wood

<key words>

PCDD/Fs, PCBs, 食品, ベニス, 魚類

<captions>

表 1 アサリ, イガイ, ハゼ, ボラ, ケガニそれぞれにおける全重量における TEQ の平均値 (fgTEQ/g)

表 2 ベニス潟湖周辺地区の PCDD/F-TEQ 食品経路摂取量 (pgTEQ/日)

<summary>

ベニスで購入した, 動物性食品素材における PCDD/Fs 濃度調査, 潟湖で獲れた魚類や貝類の PCDD/Fs 濃度の詳細調査及び地元の食品摂取統計調査を行い, ベニス人の PCDD/Fs 曝露程度を推定した. 食品試料中の PCDD/Fs 濃度は一般的には非常に低く, いくつかの異性体は定量下限値であった. 全重量当たりでは, 総 TEQ 濃度が, 肉類 0.001-0.07pg/g, チーズ 0.04-1.05, 牛乳 1.5-9pg/l, バター 0.42-5.3pg/g であった. 分析した魚介類の中で, ケガニは PCDD/Fs を高濃度に含有し, 総 TEQ が 0.9 から 3.2pgTEQ/g であり, 平均は 1.7pgTEQ/g であった. 2,3,4,7,8-PeCDF と 2,3,7,8-TCDF の異性体が, この種の総 TEQ の大半を占めた. ベニス地方の公衆が 1 日に摂取する PCDD/F-TEQ の平均値は, 42pg/TEQ/日 (中央値 30, 範囲 15 から 128) と推定された. ベニス住民の食品経路の PCDD/Fs 曝露量は, 最近報告されたヨーロッパ諸国の数値 (25 から 140pgTEQ/日) の範囲の低い方に位置する.

<translation>

はじめに

人間が PCDD/Fs に曝露される主な経路は, 食料の摂取を通じてであり, 特に, 動物性脂肪は PCDD/Fs への曝露量全体の 90%以上を占める. 魚類は, 全 PCDD/Fs 曝露の 40%以上を成しており, 北欧の諸国では, 重大な有機汚染物質曝露源として, 排除されてきている. ベニス潟湖周辺地域は, ヨーロッパ中で, 平均よりも多く魚類を消費し, 公衆の特定の集団に対して, 魚類が PCDD/Fs 曝露を優占し得る地域の代表例でもある. この地域は工業活動の長い歴史を有し, 石油精製, 化学製品生産の工場がマルゲーラ港周辺に立地し, これらの特定の区域は, 堆積物中に, 高濃度の PCDD/Fs や広範囲の種類の難分解性有機化合物が存在することが知られている. この地域の食品中の PCDD/Fs, 特に地元で獲れる魚類, 貝類, 甲殻類中の濃度範囲について, 入手できる情報はほとんど無い. この研究の目

的は、このような関心に情報を提供することと、ヨーロッパの典型的な濃度レベルの状況中で、ベニスの公衆の PCDD/Fs の食品由来の摂取量を比較することである。この論文には、ベニスで購入した、広範囲の基本的な動物性食品素材における PCDD/Fs 濃度調査、潟湖で獲れた魚類や貝類の PCDD/Fs 濃度の詳細調査及び地元の食品摂取統計調査が盛り込まれており、ベニス人の PCDD/Fs 曝露の程度が推定されうる。さらに、それらは欧州諸国の最新の推定値と比較することができる。工場製品は、人間の日常食における PCDD/Fs 汚染の主要な起源ではないので、この調査では除外した。

実験方法

食料調査

1997 年 7 月 15 から 16 日にかけて、ベニスのほうぼうの小売店で、バター (n=3)、牛乳 (n=6)、チーズ (n=15)、牛肉 (n=3)、鶏肉 (n=3)、豚肉 (n=3) の一般的な銘柄のものを採取した。バターは 250g パックで採取し、肉類は 200-300g 試料で採取した。生産物は様々な欧州諸国から得られたもので、純粹にベニス産というよりも、ヨーロッパの買い物籠を代表するようなものである。それらを元のパッケージのまま購入し、ヘキサンで洗浄したアルミホイルで包んで保存した。搬送までの間、公衆衛生部 ASL12 で氷点下 20 度で、試料を直ちに凍結保存した。

食品消費調査

ISTAT 1994-96 のデータを、ベニス地方における食品消費統計量として用いた。ベニス住民による魚介類消費量の直接のデータが不足していたので、既存データの更新のために一つの調査を委託した。バターと脂肪の消費量推定調査は、AC Nielson によって行われた。

魚介類調査

1997 年 1 月から 1997 年 7 月にかけて、ASL12 がベニス潟から魚介類を捕獲した。試料は、工業用運河を除いた、潟湖の異なる地区（北部、中部、南部）から採取した。試料にはコードを付け、採取位置は GPS を用いて記録された。これにより、それらの位置は、底泥採取のために Consorzio Venezia Nuova が用いた個々の平方区位置に対応させることができる。ARPAV-PMP ベニス研究所で、全試料を慎重に処理し、ヘキサン洗浄ガラス容器に入れ、氷点下 20 度で保存した。試料は分析のためランカスター大学にドライアイスを入れて空輸された。Chelon labrosus (ボラ) は、3 つの試料において、標準サイズの魚 7 匹のうち 6 匹を占めるくらい獲れた。それらは、管理された養魚場からのみ採取された。Zosterisessor ophiocephalus (ハゼ) は、6 試料が、それぞれ 30 匹ずつ採取された。すべての魚類を、地元の食習慣を代表するようにホモジェネイトした。Tapes philippinarum (アサリ) の 23 試料と Mytilus galloprovincialis (イガイ) の 7 試料を潟湖から、それぞれ 2kg 以内で採取した。Tapes p. は、底泥が無くなるまで潟湖の水を入れたタンクで数時間保存した。Carcinus mediterraneus (ケガニ) 6 試料 (各 30 匹) も採取した。

分析

解凍した試料の一部分に $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化 PCDD/Fs (魚類と貝類の場合は $^{13}\text{C}_{12}$ ラベル化 PCB も) をスパイクし、アセトン、ヘキサン混合溶液で攪拌して抽出するか、硫酸ナトリウムですりつぶして DCM でソックスレ抽出した。脂肪含有量は、抽出液の一部について重量法により求めた。抽出液を硫酸処理、酸及びアルカリ処理シリカゲルによる吸着クロマトグラフィー、GPC によりクリーンアップを行った。キャピラリーカラムとして

HP5-MS 及び SP2331 を用いた HRGC/HRMS (HP6890/Micromass Autospec Ultima) により PCDD/Fs を定量した .

食品中の PCDD/Fs

食品試料中の PCDD/Fs 濃度は一般的には非常に低く , いくつかの異性体は定量下限値であった . 全重量当たりでは , 総 TEQ 濃度が , 肉類 0.001-0.07pg/g , チーズ 0.04-1.05 , 牛乳 1.5-9pg/l , バター 0.42-5.3pg/g であった . 3 つのモッツアレラチーズを分析した結果は , もっとも大きな濃度のばらつきが見られた . 1 つの試料は , 他の 2 つの試料 (0.05 , 0.07pg/g) よりも TEQ で一桁以上も大きかった (1.05pg/全重量 g) . この増加は , 単一の異性体 (2,3,7,8-PeCDF まま) が高濃度であったことが原因であった . 分析したバターの 3 試料については , 同様に大きな濃度のばらつきが見られ , 1 つの試料は , 全重量ベースで 5.46pg/gTEQ を含有していた . 再試験の結果 , この結果は確認された . この試料の高い濃度については調査中である .

分析した魚介類の中で , ケガニは PCDD/Fs を高濃度に含有し , 総 TEQ が 0.9 から 3.2pgTEQ/g であり , 平均は 1.7pgTEQ/g であった . 2,3,4,7,8-PeCDF と 2,3,7,8-TCDF の異性体は , この種の総 TEQ の大半を占めた . ベニス潟で捕獲された魚類は , イギリスの養殖場のブラウントラウトについての最近の調査 (MAFF1998) による PCDD/FsTEQ 濃度に類似していて , 平均が 0.24pgTEQ/g (範囲 0.06-0.67) であった . 軟体動物 (アサリとイガイ) 試料中の PCDD/Fs 濃度は 0.06-1.98pgTEQ/g であり , 平均は 0.29pgTEQ/g であった .

表 1 アサリ , イガイ , ハゼ , ボラ , ケガニそれぞれにおける全重量における TEQ の平均値 (fgTEQ/g)

TEQ (fg/g) , ボラ (n=3) , アサリ (n=7) , イガイ (n=23) , ボラ (n=6) , ケガニ (n=6)

2,3,7,8-TCDF,110,48,87,10,401

1,2,3,7,8-PeCDF,10,4.2,19,2.5,80

2,3,4,7,8-PeCDF,205,43,123,284,658

1,2,3,4,7,8-HxCDF,4.6,12,65,40,130

1,2,3,6,7,8-HxCDF,3.3,7.3,34,25,84

1,2,3,7,8,9-HxCDF,1.3,1.3,7.4,1.6,6.2

2,3,4,6,7,8-HxCDF,5.0,5.1,24,14,52

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF,0.2,5.0,22,2.1,14

1,2,3,4,7,8,9-HpCDF,0.1,0.2,2.6,0.3,2.0

OCDF,0.04,0.7,3.1,0.2,0.9

2,3,7,8-TCDD,80,10,21,56,114

1,2,3,7,8-PeCDF,38,4.8,16,48,106

1,2,3,4,7,8-HxCDD,1.0,1.1,3.4,2.6,10

1,2,3,6,7,8-HxCDD,1.7,1.4,4.4,8.9,16

1,2,3,7,8,9-HxCDD,0.8,1.0,3.0,4.0,2.8

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD,0.2,1.5,3.6,1.1,3.4

OCDD,0.1,0.6,1.4,0.3,1.3

PCDD/F TEQ (fg/g) , 461,147,440,502,1682

PCDD/F の食品経路摂取量の推定

化学的分析結果を摂取量計算の基礎データとして使用した。検出下限値未満の数値は、検出下限値の半値と仮定した。成人の消費者についてのみ計算を行った。卵のように、分析対象でなかった産物の PCDD/Fs 濃度は、最近の報告データを用いた。結果の概要を表 2 に示す。ベニス地方の公衆が 1 日に摂取する PCDD/F-TEQ の平均値は、42pg/TEQ/日（中央値 30、範囲 15 から 128）と推定された。ベニス住民の食品経由の PCDD/Fs 曝露量は、最近報告されたヨーロッパ諸国の数値（25 から 140pgTEQ/日）の範囲の低い方に位置する。例えば、ノルウェーでの PCDD/Fs の食品経由の曝露は、検出下限値未満を、ゼロとするか、検出下限値とするかによって、平均で 51 から 85pgTEQ/日になる（Becher ら,1998）。この地域は、魚類が食品中で高い割合を占めており、魚類が PCDD/F 取り込み量平均値の 25%から 40%を占めている。対照的に、環境中の PCDD/Fs 濃度が通常ヨーロッパよりもかなり低いニュージーランドでは、PCDD/Fs への食品経由曝露が、成人男性で約 15pg/TEQ/日と推定されている（Buckland ら,1998）。ベニス住民にとって、平均の魚介類消費が総 TEQ の 45%までを占めており、乳製品が PCDD/Fs への食品経由曝露の残りをほとんど占めている。

表 2 ベニス潟湖周辺地区の PCDD/F-TEQ 食品経由摂取量

PCDD/F 濃度 (fg/g), PCDD/F 取込量 (pgTEQ/日)

食品群, g/日, 最小, 最大, 平均, 中央値, 最小, 最大, 平均, 中央値

肉 (n=3), 48, 17, 28, 21, 19, 0.82, 1.4, 1.0, 0.9

鶏肉 (n=3), 32, 20, 74, 38, 21, 0.64, 2.4, 1.2, 0.7

他の肉類 (n=3), 28, 8, 28, 18, 18, 0.23, 0.8, 0.5, 0.5

シーフード (1016g/月)

軟体動物 (n=27), 15, 56, 1983, 294, 160, 0.8, 30, 4.4, 2.4

甲殻類 (n=6), 3, 904, 3211, 1682, 1555, 3.1, 11, 5.7, 5.3

魚類 (n=11), 16, 232, 816, 482, 455, 3.6, 13, 7.5, 7.1

牛乳 (n=6), 230ml, 1.5, 9, -, -, 0.35, 2.1, -, -

チーズ (n=15), 38, 48, 1049, 239, 198, 1.8, 40, 9.1, 7.5

バター (n=3), 5, 497, 5663, 2252, 796, 2.3, 26, 10, 3.6

卵, 10.0, 160, 220, 190, 190, 1.6, 2.2, 1.9, 1.9

合計 (pgTEQ/日), -, -, -, -, -, -, 15, 128, 42, 30

摂取量の推定値は、平均の消費量データに基づいていることに留意しなければならない。高濃度の PCDD/F を含んだ食品の高レベルの取込は、総 TEQ 摂取量に大きな影響を与えるであろう。食品由来摂取量の継続的な減少は、ヨーロッパにおいて、様々な環境媒体中の PCDD/F 濃度が減少しているという知見からすれば、特段驚くことではない。

<translator>

小沢 慶一

<end>

<Vol,page No.>

44,17-22

<section>

Human Exposure - Background Contamination

<English title>

PCDDs and PCDFs in the Serum of the Non-Occupationally Exposed New Zealand Population

<Japanese title>

職業的暴露を受けないニュージーランド公衆の血清中 PCDD 及び PCDF

<authors>

Michael N. Bates, Simon J. Buckland, Howard K. Ellis, Nick Garrett, Larry L. Needham, Donald G. Patterson Jr, Wayman Turner, David Russell, Noela Wilson, Ashley Duncan

<key words>

PCDD/Fs, ニュージーランド, 公衆, 血清

<captions>

図 1 年齢層別の居住地域による PCDDs 及び PCDFs の TEQ 値

縦軸；濃度 (pgTEQ/脂質 g), 横軸；年齢層 (年) 15-24, 25-34, 35-49, 50-64, 65 以上の区分 各データは地域毎の棒グラフ (ノースランド/オークランド, ワイカト/プレンティ湾, 北島のその他地域, 南島)

図 2 年齢別の性別及び人種による PCDDs 及び PCDFs の TEQ 値

縦軸；濃度 (pgTEQ/脂質 g), 横軸；年齢層 (年) 15-24, 25-34, 35-49, 50-64, 65 以上の区分 各データは性別及び人種毎の棒グラフ (男性マオリ人, 男性非マオリ人, 女性マオリ人, 女性非マオリ人)

<summary>

1995 年から, ニュージーランド環境省は, 広範囲な環境試料やニュージーランド公衆における有機塩素化物 (PCDDs, PCDFs, PCBs, 難分解性有機塩素系農薬, クロロフェノール) の濃度に関する調査に着手してきた. ニュージーランド公衆の代表的な成人血清試料中の PCDDs 及び PCDFs 濃度について測定結果を示した. OCDF を除いて, 頻度高く検出される異性体, 異性体の合計, そして TEQ 値として, 増大する PCDDs 及び PCDFs 濃度と加齢とは明らかに相関関係があった. 北部の 2 地域において PCDDs 及び PCDFs 濃度は, 2 つの南部地域よりもわずかに高い傾向にあった. これは, 北部がより人口密度が高く, 工業化が進んでいることを反映しているものと思われた. この研究結果から, ニュージーランド国民の PCDDs 及び PCDFs の人体負荷量 (血清中濃度で示されたものとして) は, 他国で報告された, 非職業的暴露を受けた標本の濃度よりも低いことが示された. ニュージーランド住民の血清中の PCDDs 及び PCDFs 濃度が低いことは, ニュージーランドの食品及び環境におけるこれらの比較的低い濃度と一致している.

<translation>

はじめに

1995 年から, ニュージーランド環境省は, 広範囲な環境試料やニュージーランド公衆における有機塩素化物 (PCDDs, PCDFs, PCBs, 難分解性有機塩素系農薬, クロロフェノール) の濃度に関する調査に着手してきた. これらの研究から得られた情報に基づき, こ

これらの化合物の環境的な許容基準に基づいたリスク開発に用いられた。生態系及び食品の有機塩素化合物については既に報告されていた。本論文では、ニュージーランド公衆の代表的な成人血清試料中の PCDDs 及び PCDFs 濃度について測定結果を示す。これは、そのような測定値を載せた最初の報告であり、おそらく、職業的暴露の無い公衆の代表的標本の人体負荷量の特徴を表した、唯一の研究であるものと思われる。この血清の研究について報告や、環境及び食品中の有機塩素系化合物に関する報告は、当省のウェブサイトで見ることが出来る。

方法

血清試料は、ニュージーランドの家庭に居住している、15 歳以上のニュージーランド人の代表的標本について行った横断的調査の一部として採取された。この横断的調査は、公衆の健康状態、食品や栄養の摂取、食習慣、身体測定及び有機塩素化合物の人体負荷量について情報を得るために行われたものである。サンプリングは、一次サンプリング単位 (PSUs) として知られる、メッシュ平方区からの無作為抽出に基づいており、全国を対象に、これらの PSU から若干の世帯が抽出された。次に、抽出された世帯から、無作為に、15 歳以上の成人 1 名を抽出した。

1996 年 12 月から 1997 年 11 月の間に、4,644 の調査対象が面接を受け、これらの中の 2,925 から、10ml ヴァキュエーター（訳者注：採血用機器の 1 ブランド名）分の血液を本研究用に採取した。血液試料を凝血し、遠心分離後血清を分離し、氷点下 70 度でバイアル中に保存した。

本調査の問診票には、PCDDs、PCDFs、PCB 又は有機塩素系殺虫剤に職業的な暴露があるかどうかに関して、いくつかの質問事項があった。これらの質問に、被験者が職業的にこれらの化合物に暴露していることを示唆する回答をした研究対象は、本調査対象から除外した。残りのバイアルを凍結し、ドライアイスに詰めて、アトランタの疾病予防センターに輸送し、PCDD、PCDF、PCB、残留難分解性有機塩素系農薬の濃度を分析した。

それぞれの血液試料から約 5ml の血清が得られた。しかしながら、血清中の PCDDs 及び PCDFs をするためには、約 50ml の試料量が適量である。そのため、血清試料を、ある社会成層の特性に従ってプールした。これらの基準は、居住地域（ノースランド/オークランド[北島北部]、プレンティ湾/ワイカト[北島中央部]、北島南部、南島）、性別（男性、女性）、年齢層（15-24, 25-34, 35-49, 50-64, ≥65 歳）、人種（マオリ人、非マオリ人）である。これにより 80 の部分母集団がこの研究のために得られた。アウトライヤー（例えば、問診票の回答で検出されなかった、職業的暴露を受けた標本を含むことによって）により結果が歪曲する可能性をより最小にするために、研究に適合した標本から、各部分母集団毎に最小 5 つの血清試料をプールすることとした。特定の部分母集団で、5 つの適合標本が得られないときには、血清試料をプールせず、この部分母集団の有機塩素系化合物のデータは取らなかった。各部分母集団の中では、最低でも 2ml 以上で、同量の血清を各適合標本からとった。

適合した標本（女性 800、男性 1034）1,834 の全ての血清標本を、残留有機塩素系化合物を分析する血清プールに供した。定義付けた 80 の部分母集団のうち、60 は少なくとも 5 つ以上の血清標本をプールしたもので、そのため分析結果が得られている。適合標本が 5 未満であった 20 の部分母集団については結果が得られなかった。プールした血清の

PCDDs 及び PCDFs 分析は、高分解能ガスクロマトグラフィー及び同位体希釈高分解能質量分析法によって行った。手法の詳細は他報のとおりである。

結果及び考察

分析した試料全ての 2,3,7,8 体-PCDD,PCDF の濃度と TEQ 濃度 (WHO の TEF 係数) を表 1 に示す。それぞれの年齢層の中央値は性別, 人種, 居住地域で重み付けされている。

図 1 年齢層別の居住地域による PCDDs 及び PCDFs の TEQ 値

縦軸;濃度 (pgTEQ/脂質 g), 横軸;年齢層 (年) 15-24, 25-34, 35-49, 50-64, 65 以上の区分 各データは地域毎の棒グラフ (ノースランド/オークランド, ワイカト/プレンティ湾, 北島のその他地域, 南島)

OCDF を除いて, 頻度高く検出される異性体, 異性体の合計, そして TEQ 値として, 増大する PCDDs 及び PCDFs 濃度と加齢とは明らかに相関関係がある。この相関関係は, 図 1 に示すように 4 地域全てにおいて認められた。概ね, 調査範囲における個々の異性体, または PCDDs 及び PCDFs の TEQ 値に大差はない。しかし, ほとんどの場合, 北部の 2 地域において PCDDs 及び PCDFs 濃度は, 2 つの南部地域よりもわずかに高い傾向にあった (図 1)。これは, 北部がより人口密度が高く, 工業化が進んでいることを反映しているものと思われた。男性と女性, マオリ人種と非マオリ人種の年齢別の TEQ 値を図 2 に示す。

図 2 年齢別の性別及び人種による PCDDs 及び PCDFs の TEQ 値

縦軸;濃度 (pgTEQ/脂質 g), 横軸;年齢層 (年) 15-24, 25-34, 35-49, 50-64, 65 以上の区分 各データは性別及び人種毎の棒グラフ (男性マオリ人, 男性非マオリ人, 女性マオリ人, 女性非マオリ人)

概ね, 性別及び人種と関連した変動はほとんど見られない。ここでもまた, 濃度と年齢の相関関係は明瞭であった。50-64 歳の女性マオリ人の濃度が, 他の年齢層の結果から大きく際だっていた。しかし, この女性マオリ人の結果は, たった 5 検体の血清試料のプールしたものの分析結果であり, そのため, この特定集団を完全に代表するとは言えないであろう。65 歳以上の年齢層のマオリ人の測定に用いた血清試料は不十分であった。この年齢層では, 非マオリ人女性が, 非マオリ人男性よりも明らかに高い TEQ 値を示した。これは女性の平均余命が男性よりも長く, この年齢層での女性の平均年齢が男性よりも高かったためと思われる。この研究結果から, ニュージーランド国民の PCDDs 及び PCDFs の人体負荷量 (血清中濃度で示されたものとして) は, 他国で報告された, 非職業的暴露を受けた標本の濃度よりも低いことが示された。例を挙げると, アメリカ合衆国公衆においては, 対照となる全血中の PCDDs 及び PCDFs 濃度が 15.1-58.0pgTEQ/g であると報告されている。ニュージーランド住民の血清中の PCDDs 及び PCDFs 濃度が低いことは, ニュージーランドの食品及び環境におけるこれらの比較的低い濃度と一致している。

<translator>

小沢 慶一

<end>