

有機塩素化合物等による食品汚染の研究 (第11報) 香川県における日常食品中の汚染物一日摂取量 (1985~1997)

西岡 千鶴・吉田 明美・藤田 久雄・毛利 孝明・黒田 弘之

Studies on Foods contamination by Organic Chlorinated Chemicals (partXI)
Daily Intake of Foods Contamination from Daily Foods in Kagawa Prefecture (1985~1997)

Chizuru NISIOKA, Akemi YOSIDA, Hisao FUJITA, Takaaki MOURI and Hiroyuki KURODA

I 緒 言

「日常食品中の汚染物摂取量調査研究」(Total Diet Study)は1978年より行われているが、本県も1985年より本研究に参加している。香川県民が食品を通じて人体に取り込む農薬、PCB、金属等の一日摂取量調査を継続的に行っており、その結果の一部はこれまでも報告して来ている¹⁾。現在は新潟、千葉、横浜、山梨、名古屋、大阪、滋賀、山口、香川、沖縄の10地域において調査が実施されている。今回、1985年より1997年までの有機化学物質の調査結果をまとめたので報告する。

II 実験方法

1. 試料

各年度の国民栄養調査の四国地区の調査要領により85種の食品種を対象とし、マーケットバスケット方式により行った。食品の選定は各食品種をできる限り複数とし、日常生活上摂取頻度が高いものを選び、各年度7月に高松市内において買い上げた。これらの食品をIからXIVの食品群に分別し、調理した後均一に混合し、冷凍保存したものを分析試料とした。

表1 採取食品名と一日摂取量の一例 (1997年度)

群	食品群名	主な食品	一日摂取量(g)
I群	米, 米加工品	米, 米加工品	192.9
II群	穀類, 種実類, 芋類	大麦, 小麦, パン類, 麺類, その他穀類, 種実類, 甘藷, 馬鈴薯, その他芋類	152.4
III群	砂糖, 菓子類	砂糖, ジャム, 飴, 煎餅, カステラ, ケーキ, ビスケット, その他菓子類	32.0
IV群	油脂類	バター, マーガリン, 植物油, 動物性油脂, マヨネーズ類	17.7
V群	豆類	味噌, 豆腐, 豆腐加工品, 大豆, その他豆類	62.7
VI群	果実類	柑橘類, りんご, バナナ, イチゴ, その他果実, 果汁	112.9
VII群	緑黄色野菜類	人参, ほうれん草, ピーマン, トマト, その他緑黄色野菜	80.3
VIII群	その他の野菜, 茸類, 海藻類	大根, 玉ねぎ, キャベツ, キュウリ, 白菜, その他野菜, 葉類, 漬け物, たくあん, 茸, 海藻	159.1
IX群	調味, 嗜好飲料類	醤油, ソース, 塩, その他調味料, 日本酒, ビール, 洋酒, その他嗜好飲料	139.9
X群	魚介類	鮭, 鱒, 鯖類, 鯛, 鰈, 鰯, その他生魚, 烏賊, 鮪, 蟹, 貝類, 魚(塩蔵, 干し)魚介(缶詰, 詰り製品), 佃煮, 魚肉ハム, ソーセージ	91.8
XI群	肉, 卵類	肉(牛, 豚, 鶏)その他肉, ハム, ソーセージ, 卵類	119.1
XII群	乳類	牛乳, チーズ, その他乳製品,	125.8
XIII群	加工食品, その他食品	その他食品 (カレールー, ハヤシルー)	5.6
XIV群	飲料水	水道水	600

2. 分析方法

試験溶液の調製, 定量方法, 分析機器については図1~3のとおりである。

1) 低脂肪性食品 (I, II, VI~IX, XV)

試料 (I, II, VI~IX: 100g; XIV: 1000ml)
 ← アセトン+n-ヘキサン抽出 (100ml+150ml, 1回)
 — ホモジナイズ 5min
 — 遠心分離 (3000rpm, 10min)
 ← n-ヘキサン抽出 (150ml, 1回)
 — ホモジナイズ 5min
 — 遠心分離 (3000rpm, 10min)
 n-ヘキサン層
 ← 2%NaCl洗浄 (600ml, 1回)

2) 高脂肪性食品 (III~V, XIII)

試料 (III, V, X~XIII: 100g; VI: 10g)
 ← アセトン+n-ヘキサン抽出 (100ml+150ml, 1回)
 — ホモジナイズ 5min
 ← n-ヘキサン抽出 (150ml, 1回)
 — ホモジナイズ 5min
 n-ヘキサン層
 — 2%NaCl洗浄 (600ml, 1回)
 脱水
 — 無水硫酸ナトリウム
 ロータリーエバポレーター濃縮
 脱脂 油脂量測定
 脂肪 (3g)
 n-ヘキサン15mlで溶解
 ← n-ヘキサン飽和アセトリル抽出 (30ml, 2回)
 — 振とう 5min
 アセトリル層
 ← 2%NaCl (300ml, 1回) に加え,
 ← n-ヘキサン抽出 (100ml, 2回)
 — 振とう 5min
 n-ヘキサン層
 — 水洗 (100ml 1回)

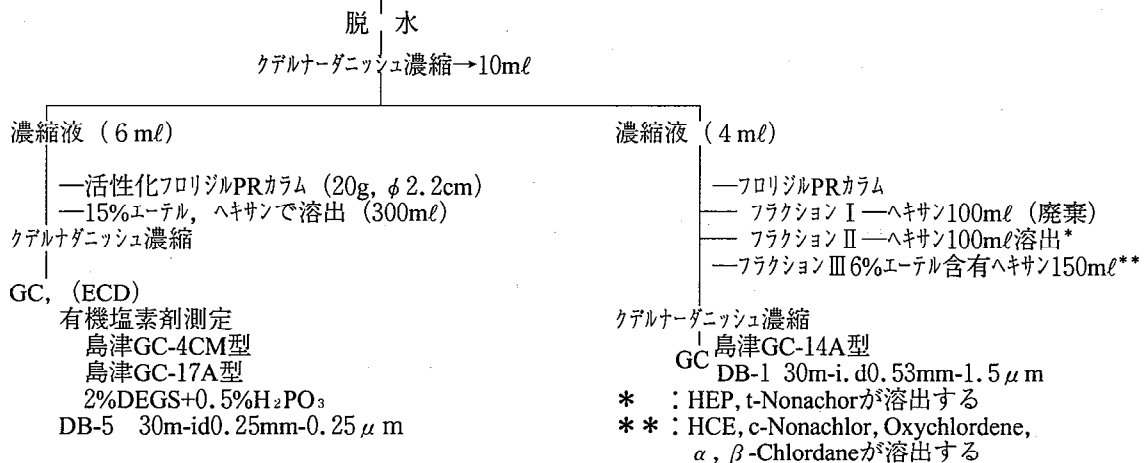


図1 有機塩素系農薬分析方法

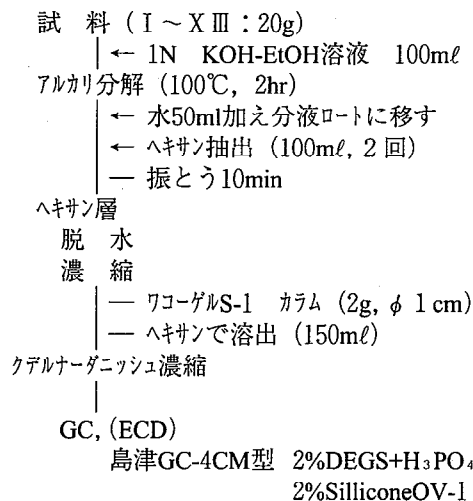


図2 PCB分析方法

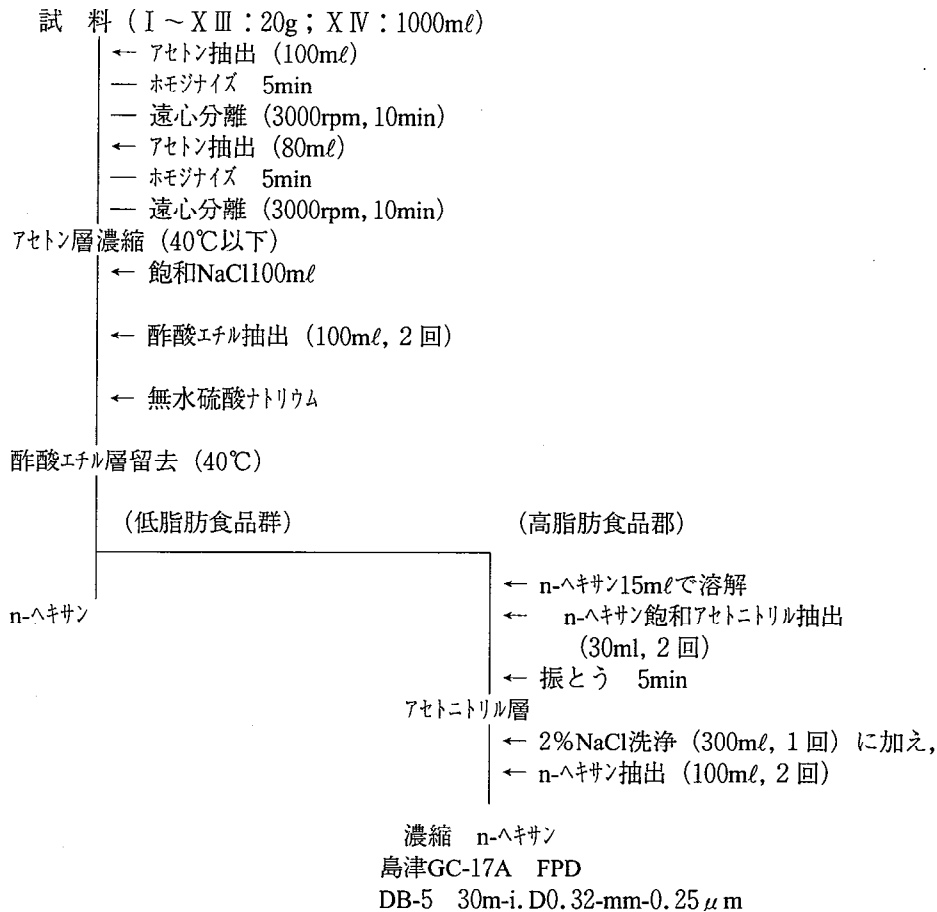


図3 有機リン系農薬分析方法

表2 香川県におけるクロルデン摂取量経年変化 (1985~1997年)

年	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
α-chlordane	0.093	0.246	0.298	0.293	0.164	0.101	0.059	0.091	0.033	0.051	0.017	0.033	0.034
γ-chlordane	0.066	0.061	0	0.093	0.082	0.043	0	0	0	0.051	0	0	0
oxychlordane	0	0.092	0.089	0.053	0.061	0	0	0	0	0	0	0	0
cis-nonachlor	0.042	0.2	0.075	0.173	0.041	0.086	0.044	0.061	0	0	0.034	0.049	0.025
trans-nonachlor	0.233	0.4	0.596	0.507	0.24	0.115	0.103	0.137	0.033	0.085	0.034	0.115	0.051
total-chlorden	0.434	0.999	1.058	1.119	0.58	0.345	0.205	0.289	0.066	0.188	0.084	0.198	0.11
全国の平均				0.97	0.68	0.5	0.5	0.41	0.21	0.299	0.241	0.15	0.12

(μg/man/day)

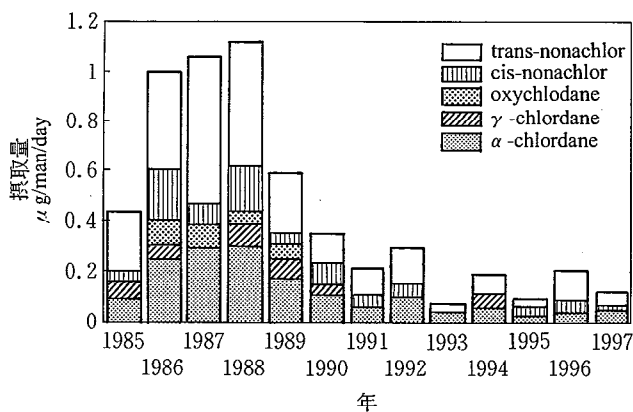


図4 香川県におけるクロルデン摂取量経年変化

III 結果及び考察

1985年から1997年までの13年間マーケットバスケット方式により日常摂取される有機化学物質の一日摂取量の調査を行った。有機塩素化合物、有機リン化合物等の一日摂取量の経年変化を図4~12及び表2~8に示した。

1. 有機塩素化合物

(1) HCH類

香川県における総HCHの一日摂取量は1985年1 μgであったが年々減少し、1997年は0.11 μgと約1/10に減少した。日常食中の汚染物摂取量研究班による全国平均値は1985年1.2 μg、1997年0.12 μgであり、ほぼ同じ摂取量である。HCHの異性体の比率は1985年から数年間は

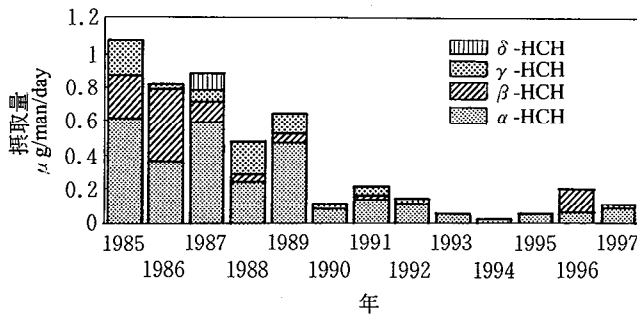


図5 香川県におけるHCH摂取量経年変化

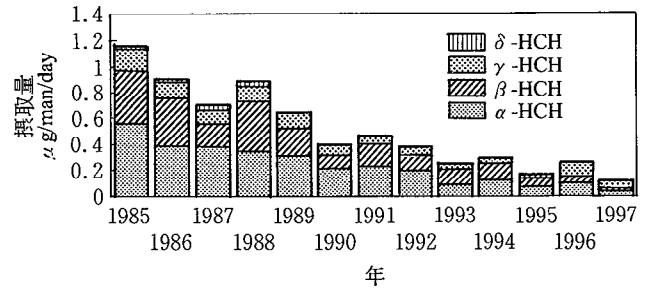


図6 全国におけるHCH摂取量経年変化

表3 香川県におけるHCH食品群別摂取量

	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	TOTAL
1985年	0	0.083	0.039	0.024	0.023	0	0.059	0	0	0.472	0.146	0.188	0.004	0	1.038
1986年	0	0	0.042	0.018	0.064	0	0.05	0	0	0.338	0.097	0.198	0	0	0.807
1987年	0.086	0.032	0.04	0	0	0.015	0.017	0	0	0.447	0.131	0.105	0.004	0	0.877
1988年	0	0	0.065	0	0.079	0	0	0	0	0.24	0.014	0.073	0.004	0	0.475
1989年	0.156	0	0.086	0	0.035	0	0	0	0	0.163	0.053	0.092	0.033	0	0.636
1990年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.101	0	0	0.003	0	0.104
1991年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.161	0	0.046	0.001	0	0.21
1992年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.137	0	0	0	0	0.14
1993年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0.05
1994年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021	0	0.021
1995年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.034	0.015	0	0.008	0	0.057
1996年	0	0	0.009	0	0	0	0	0	0	0.181	0	0	0.004	0	0.19
1997年	0	0	0	0	0	0	0	0.042	0	0.059	0	0	0.006	0	0.11
平均	0.019	0.009	0.022	0.003	0.015	0.001	0.010	0.003	0.000	0.183	0.035	0.054	0.007	0.000	0.363

(μg/man/day)

表4 全国におけるHCH食品群別摂取量

	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	TOTAL
1985年	0.004	0.13	0.02	0.035	0.098	0.12	0.053	0.09	0.0023	0.41	0.12	0.14	0.046	0	1.2
1986年	0	0.0557	0.0451	0.0145	0.0893	0	0.0362	0.0782	0	0.2819	0.1392	0.1353	0.0247	0	0.89
1987年	0.0096	0.024	0.032	0.037	0.1	0.007	0.13	0.025	0.0099	0.19	0.1	0.08	0.04	0	0.67
1988年	0.21	0.071	0.031	0.0054	0.039	0.011	0.029	0.0056	0.0063	0.2379	0.096	0.051	0.041	0	0.88
1989年	0.046	0.085	0.028	0.013	0.073	0.0066	0.019	0.0056	0.0019	0.23	0.066	0.047	0.015	0	0.64
1990年	0.026	0.034	0.014	0.018	0.015	0.0025	0.015	0.02	0	0.11	0.04	0.028	0.048	0	0.37
1991年	0.011	0.052	0.0085	0.0136	0.014	0.0087	0.028	0.066	0.0042	0.138	0.067	0.042	0.013	0	0.47
1992年	0.013	0.019	0.0085	0.0019	0.013	0.0017	0.0091	0.026	0.0091	0.139	0.022	0.047	0.058	0	0.37
1993年	0	0.005	0.0022	0.0076	0.0044	0.0004	0.0058	0.018	0.02	0.099	0.022	0.023	0.015	0	0.22
1994年	0.0068	0.0017	0.0023	0.0019	0.0082	0.0047	0.0053	0.019	0.003	0.106	0.021	0.094	0.016	0	0.29
1995年	0.0066	0	0.0069	0.0079	0.002	0.00082	0.0073	0.0021	0.016	0.064	0.03	0.013	0.013	0	0.17
1996年	0	0	0.0071	0.0058	0.0007	0.0004	0.0039	0	0	0.18	0.036	0.0028	0.023	0	0.26
1997年	0	0	0.01	0.00039	0	0	0.0018	0	0	0.028	0.0066	0.0006	0.023	0	0.12
平均	0.026	0.037	0.017	0.012	0.035	0.013	0.017	0.027	0.006	0.170	0.059	0.054	0.029	0.000	0.504

(μg/man/day)

α, β, γ-HCHが検出されていたが、それ以降はα-HCHの検出率が高く、摂取量の8割以上を占めている。表3に香川県における総HCHの各食品群ごとの摂取量を示しているが主な寄与群は10群(魚介類)であり、ついで12群(乳類)、11群(肉、卵類)であった。これは全国の傾向と同じであった。

(2) DDT類

香川県における総DDTの一日摂取量は1985年2.5μgであったが年による変動はあるものの1997年は0.377μgと約1/6に減少している。研究班による全国平均値は

1985年1.5μg、1997年0.48μgと1/3に減少しており、香川県における減少率が高いようである。

異性体の割合ではpp'-DDTの摂取量に占める割合は年により大きく差があるが、pp'-DDEは常に6割以上を占めている。又、op'-DDTは1989年以降検出されていない。研究班における全国平均はpp'-DDTは2割前後、pp'-DDEは6割前後を占めており香川県の傾向とは少し異なるようである。食品群別の摂取量は香川県では10群(魚介類)が80%、ついで11群(肉、卵類)10%、12群(乳類)8%が主な寄与群となっており、他の食品群からは

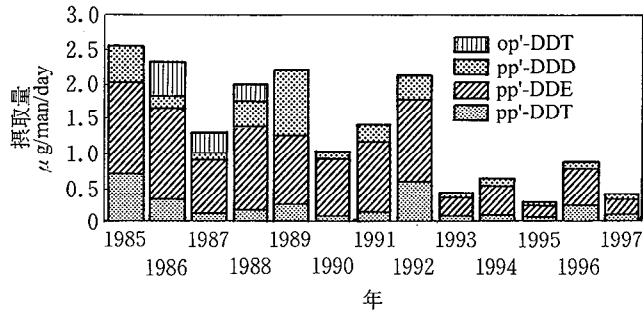


図7 香川県におけるDDT摂取量経年変化

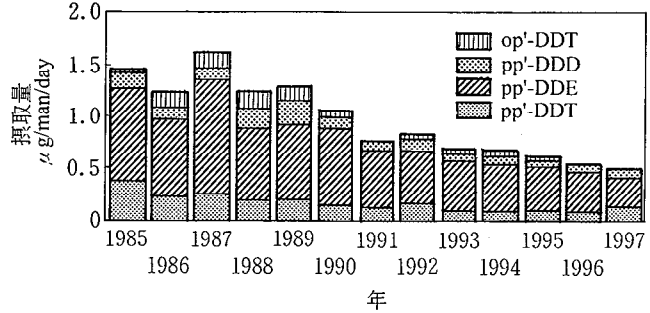


図8 全国におけるDDT摂取量経年変化

表5 香川県におけるDDT食品群別摂取量

	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	TOTAL
1985年	0	0.041	0.066	0.016	0	0.054	0	0	0	1.889	0.213	0.214	0.028	0	2.503
1986年	0	0	0.028	0.022	0	0	0	0	0	1.798	0.276	0.154	0.001	0	2.279
1987年	0	0	0.03	0	0	0	0.075	0	0.015	0.923	0.102	0.151	0.003	0	1.299
1988年	0	0	0.009	0	0	0	0.008	0	0	1.825	0.082	0.073	0.004	0	2.001
1989年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.147	0	0.058	0	0	2.205
1990年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.761	0.114	0.139	0	0	1.014
1991年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.217	0.045	0.139	0	0	1.4
1992年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.249	0.775	0.09	0	0	2.1
1993年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.415	0	0	0	0	0.42
1994年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.444	0.048	0.112	0.006	0	0.61
1995年	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.168	0.062	0.035	0.003	0	0.268
1996年	0	0	0.009	0	0	0	0	0	0	0.808	0.045	0	0	0	0.86
1997年	0	0	0	0	0	0	0.008	0	0	0.178	0	0.189	0.003	0	0.38
平均	0.000	0.003	0.011	0.003	0.000	0.004	0.007	0.000	0.001	1.063	0.136	0.104	0.004	0.000	1.334

(μg/man/day)

表6 全国におけるDDT食品群別摂取量

	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	9群	10群	11群	12群	13群	14群	TOTAL
1985年	0	0.016	0.014	0.019	0.0036	0.0069	0.017	0.021	0	1.1	0.22	0.089	0.0088	0	1.5
1986年	0	0.0067	0.0108	0.0076	0	0	0.05	0.0082	0	0.9098	0.128	0.0556	0.0044	0	1.2
1987年	0	0	0.011	0.0041	0.0011	0.0011	0.045	0.016	0.0017	1.4	0.095	0.085	0.0074	0	1.7
1988年	0.057	0.02	0.0092	0.0077	0.0036	0.0031	0.049	0.0099	0	0.89	0.13	0.071	0.016	0	1.3
1989年	0	0.0069	0.0057	0.0043	0.0084	0.011	0.024	0	0	0.99	0.1	0.1	0.034	0	1.3
1990年	0.0053	0.0026	0.0049	0.0033	0	0.0021	0.023	0	0	0.84	0.12	0.056	0.0061	0	1.1
1991年	0	0.0077	0.0037	0.00021	0	0.00014	0.02	0.0053	0	0.6	0.075	0.065	0.0026	0	0.78
1992年	0.053	0.001	0.0053	0.00021	0.0013	0	0.0012	0	0.0009	0.49	0.14	0.077	0.016	0	0.79
1993年	0.012	0.019	0.0027	0.0007	0	0	0.0062	0.003	0.0051	0.49	0.072	0.076	0.0023	0	0.69
1994年	0	0.006	0.0025	0.0027	0	0	0.0057	0.066	0	0.45	0.065	0.099	0.003	0	0.7
1995年	0	0.00073	0.0013	0.0014	0.0038	0.0011	0.0029	0.0018	0	0.52	0.044	0.048	0.0043	0	0.62
1996年	0	0.0011	0.0029	0.0007	0.0024	0.0005	0.0015	0.0051	0	0.43	0.06	0.037	0.0011	0	0.54
1997年	0.01	0	0.0015	0	0.0012	0	0.008	0	0	0.37	0.039	0.056	0.0013	0	0.48
平均	0.011	0.007	0.006	0.004	0.002	0.002	0.020	0.010	0.001	0.729	0.099	0.070	0.008	0.000	0.977

(μg/man/day)

ほとんど検出されていない。全国においては主に寄与している群は10, 11, 12群であるが他の群からも数パーセントづつ検出されている。

(3) デイルドリン、ヘプタクロル（ヘプタクロルエポキシド）ヘキサクロルベンゼン類

デイルドリンについては1986年の摂取量3.4 μgを除いては0~0.34 μgの摂取量であった。1986年の寄与食品群は1群（米、米加工品）8群（その他の野菜、海藻類）39%、11群（肉、卵類）12群（乳類）、4%、13群（加工食品）2.6%と多岐の食品群にわたり検出された

が、その他の年は8群、10群から検出された年が多い。

全国の状況はデイルドリン、HCB、HCEともに1985年から減少しているが、近年は横ばい状態である。本県では、1988年よりHCB・HCEは検出されていない。デイルドリンのADIは5 μg/day/50kgであり、1986年以外の年は充分安全な摂取量であった。

(4) PCB

PCBの1日摂取量は1985年2.1 μgであったが、本県では年による変動が大きい。1997年は今までで一番低い摂取量0.745 μgであった。変動が大きいのは購入した魚介

表7 香川県におけるPCB, ディルドリン等経年変化

年	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
dieldrin	0.31	3.4	0.34	0.24	0	0	0	0	0.066	0.151	0	0.141	0.042
ヘブタクロルエホキト	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCB	0.056	0.17	0.117	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PCB	2.1	3.8	2.8	7.34	4.4	3.7	5	2.3	1.328	1.365	1.175	2.802	0.745

($\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$)

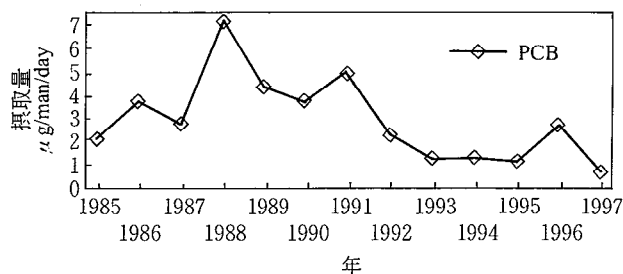


図9 香川県におけるPCB摂取量経年変化

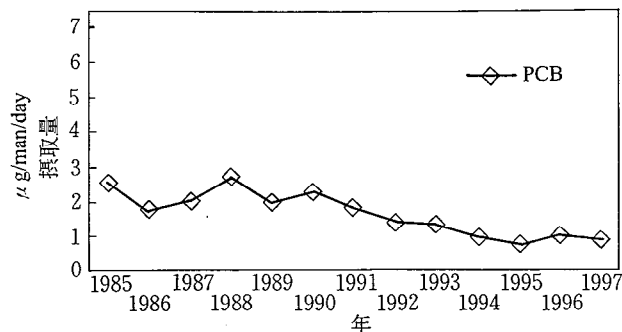


図10 全国におけるPCB摂取量経年変化

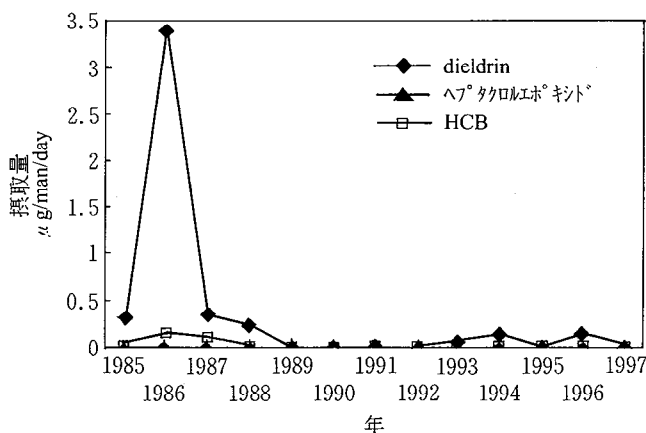


図11 香川県におけるディルドリン, HCB, HCE摂取量経年変化

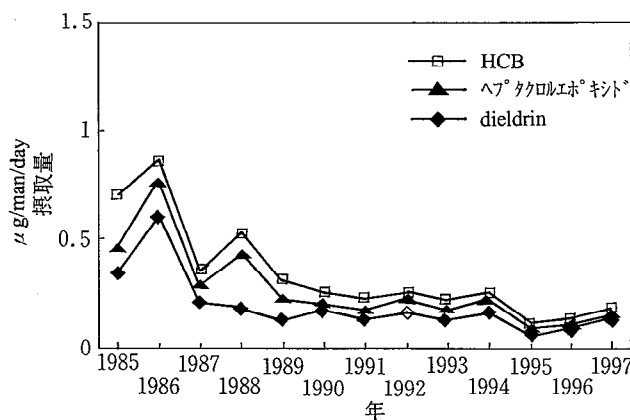


図12 全国におけるディルドリン, HCB, HCE摂取量経年変化

表8 全国のPCB, ディルドリン等経年変化

年	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
dieldrin	0.34	0.61	0.2	0.18	0.12	0.17	0.13	0.16	0.12	0.16	0.052	0.1	0.14
ヘブタクロルエホキト	0.13	0.16	0.083	0.25	0.1	0.031	0.04	0.065	0.051	0.065	0.036	0.009	0.013
HCB	0.23	0.096	0.065	0.1	0.081	0.05	0.052	0.027	0.046	0.028	0.025	0.019	0.026
PCB	2.6	1.8	2	2.7	1.8	2.2	1.7	1.3	1.3	0.9	0.72	1	0.9

($\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$)

類によるようで、その年の摂取量が大きく変わるようである。たとえば1996年の場合であるがこの中で摂取量が高くなる可能性がある魚種としてボラが考えられる。wholebaseで考えると、このボラが0.5ppmの濃度だったとすると分別したボラの調理後重量は42.9g、10群の調理後重量1648gであるので0.013ppmを示すこととなり、1996年度0.017ppm (1995年度0.007ppm) を検出している。一つの魚種が0.5ppm以上であればこのように摂取量が増加することが分かる。

寄与食品群は90%が10群 (魚介類) であり、その他11群 (肉, 卵類) である。1992年以降は10群からのみ検出されている。研究班による全国の摂取量の平均は徐々にではあるが低下しており、本県の傾向とは異なっている。

PCBのADIは250 $\mu\text{g}/\text{day}/50\text{kg}$ であり、1985~1997年の最大の摂取量であった1988年7.34 μg の場合でもADIの1/34であった。

(5) クロルデン類

クロルデンは1986年9月に特定化学物質に制定されて

おり、現在では使用されていないが、総クロルデンはこの13年間1.1~0.066 μg の範囲で摂取されている。しかし、年による変動はあるが減少傾向にある。1988年から1997年までの香川県における摂取量の平均は0.318 μg 全国における平均は0.408 μg であり香川県における摂取量は全国の約8割程度であった。1990年付近まではcis-chlordane, γ -chlordane, trans-nonachlor, cis-nonachlor, oxychlordaneの異性体が検出されており、それ以降は γ -chlordane, oxychlordaneはほとんど検出されていない。総クロルデンに対するtrans-nonachlorの割合は1985年以来ほぼ5割を占めていた。寄与食品群は10群（魚介類）である。

クロルデンのADIは25 $\mu\text{g/day/50kg}$ であり、1985年から1997年の摂取量の平均は0.437 μg でADIの約1/57であり、安全な量であると言える。

(6) 有機リン化合物

本県で有機リンが検出された年度はマラチオンが1987年0.71 μg 、1988年1.25 μg 、1996年0.83 μg 摂取されている。これらはすべて2群（その他の穀類、芋類）からであった。また、MEPについては1987年に0.80 μg 、（2, 13群から）EPNは1986年10.1 μg 、1987年5.0 μg 、1997年5.3 μg 摂取されているがこれらは7群（緑黄色野菜）からである。その他のリン剤では1993年8群からホサロンを4.5 μg 、1994年3群からクロルピリホスメチル

を0.69 μg 摂取している。原因食品の究明は行っていないがマラチオン、スミチオン、クロルピリホスメチルは輸入小麦に由来すると考えられる²⁾。マラチオンのADIは1000 $\mu\text{g/day/50kg}$ 、MEPのADIは250 $\mu\text{g/day/50kg}$ であり、摂取量はこれらの値と比較して問題にならない量といえる。しかし、輸入食品は増加する一途であり、農薬基準も拡大され他の有機リン剤も検出される可能性は高い。

IV 結 論

1. 1985~1997年の13年間マーケットバスケット方式により日常摂取される食品を通じて人体に取り込まれる有機汚染物質の一日摂取量の推定を行った。これらの物質の摂取量はほとんどのものが減少傾向にあった。
2. ADIの定まっている総DDT、ディルドリン、PCB、クロルデン、有機リン剤ではすべてADIを大きく下回っており安全なレベルと言える。しかし、環境中には合成化学物質があふれており、なお調査研究してしていく必要があると考えられる。

文 献

- 1) 西岡千鶴, 三好益美, 毛利孝明, 黒田弘之: 有機塩素化合物等による食品汚染の研究 (第10報), 香川県衛生研究所報, 20, 98~106 (1992)
- 2) 河村葉子, 武田明治等: 小麦粉中の有機リン農薬について, 食衛誌, 21, 70~74, 1980