

# 有機塩素化合物等による食品汚染の研究 (第9報) 香川県における日常食品中の汚染物質摂取量調査について

西岡 千鶴・石川 英樹・毛利 孝明・黒田 弘之

## I 緒 言

FAO/WHOが中心となり進めている食品中の汚染物質実態調査計画に基づき、我国でも国立衛生試験所が中心となり日常食品を通じて体内に取り込まれる重金属、PCB、農薬等汚染物質の摂取量の年次推移、地域特性、季節変化、摂取経路の推定を目的とした「日常食品中の汚染物質調査」がマーケットバスケット方式により、昭和52年度より実施されている。香川県も昭和60年にこの計画に参加し、日常食品中の農薬、PCB等の摂取量について調査解析し、若干の知見を得たので報告する。

## II 実験方法

### 1. 試薬、装置

#### 1) 試薬

有機溶媒、無水硫酸ナトリウムは和光純薬製残留農薬分析用のものをその他は和光純薬製の試薬を用いた。

#### 2) 装置

島津ガスクロマトグラフ 4BM (ECD), 4CM (FPD)

### 2. 分析方法

#### 1) 試料の調整

昭和58年度厚生省の国民栄養調査成績表の四国地方における食品群別摂取量調査に基づき、高松市内のスーパーマーケット等で89食品を購入しこれらを表1に示すよ

うに14群に分け当所で調理後、ミキサーで混合したものを試料とした。

#### 2) 残留農薬、クロルデン類の分析

分析方法を図1、図2に示した。低脂肪性食品、高脂肪性食品ともに試料から脂肪分を抽出し、高脂肪性食品については油脂量測定後、アセトニトリル分配を行い、カラムクロマトグラフィー等でクリーンアップし、ECD-GC、FPD-GCにより測定した。

#### 3) PCBの分析

分析方法を図3に示した。検体をアルカリ分解後、有機溶媒で抽出し、クリーンアップ後、ECD-GCにより測定した。

## III 結果及び考察

表2に各種化合物の一日許容摂取量(ADI)を、表3に香川県における食品群別分析結果及び摂取量を、図4にHCH、DDT関連化合物構成割合、表5、図6に香川県の汚染物質摂取量食品群別寄与率を示した。

### 1. 有機塩素系農薬及び PCB

一日許容摂取量(ADI)は表2に示したとおりで体重50 kgあたり  $r$ -HCH 500 $\mu$ g, T-DDT 250 $\mu$ g, Dieldrin 5 $\mu$ g, HCB 30 $\mu$ gであり、本県の摂取量は  $r$ -HCH 0.2 $\mu$ g, T-DDT 25 $\mu$ g, Dieldrin 0.31 $\mu$ g, HCB 0.06 $\mu$ g, PCB 2.1 $\mu$ g であるので比べるとそれぞれ  $\frac{1}{2,500}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,

表1. 食品群別試料調製量

群	食品名	試料重量(g)	何日分	調理後重量(g)
I	米, 米加工品	440.2	2	1.122.3 + 水 600 = 1.722.3
II	米以外の穀類, いも類	1.484	10	1.484 + 水 1.650 = 3.134
III	砂糖類, 菓子類	960	30	960 + 水 400 = 1.360
IV	油脂類	745	50	
V	豆類	1.248	20	
VI	果実類	1.632	10	
VII	緑黄色野菜	1.356	20	1.270.6 + 水 400 = 1.670.6
VIII	その他の野菜, 海藻類	1.648	10	1.159.3 + 水 400 = 1.559.3
IX	調味, し好飲料	1.347	10	
X	魚介類	1.045	10	816.7 + 水 600 = 1.416.7
XI	肉類, 卵類	1.042	10	976.9 + 水 400 = 1.376.9
XII	乳類	1.101	10	
XIII	加工食品, その他の食品	1.380	100	1.376.1 + 水 50 = 1.426.1
XIV	飲料水			高松市上水道, 摂取量 600 ml / 日

1) 低脂肪性食品 (Na I, II, VI~K: 100 g)  
(Na XIV: 1,000 mL)

2) 高脂肪性食品 (Na IV: 10 g Na III, V, X~XIII: 100 g)

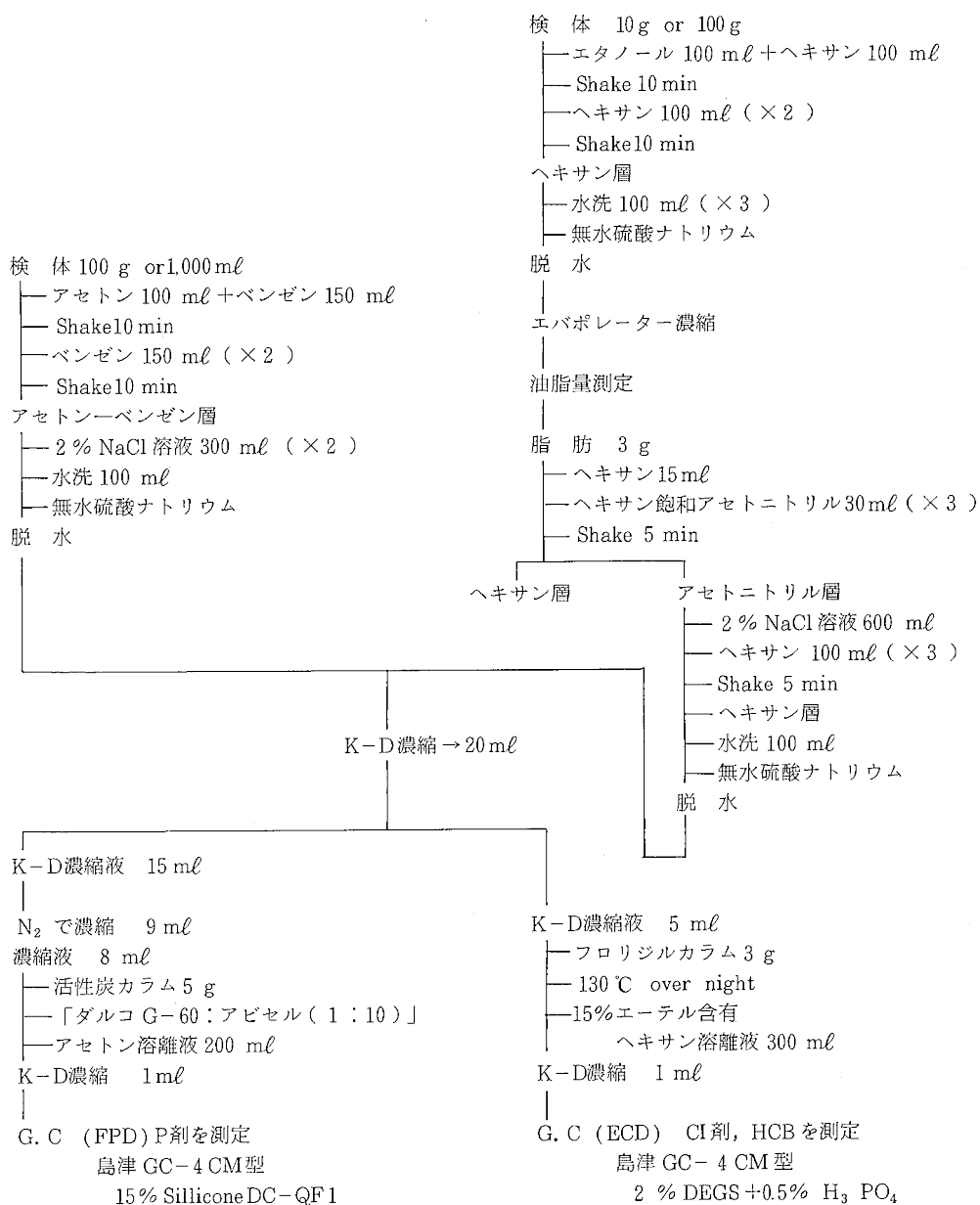
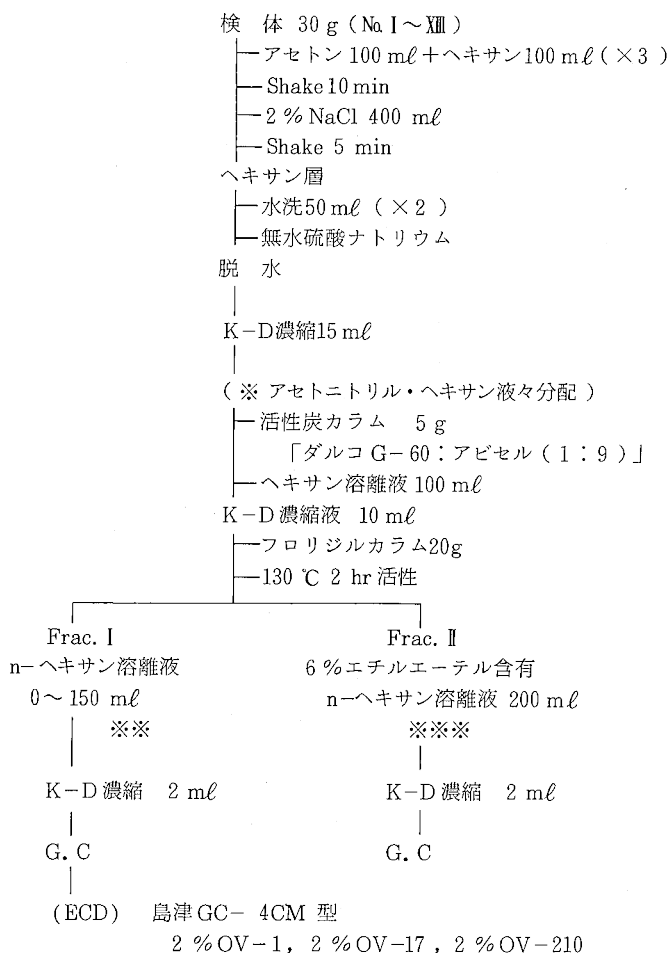
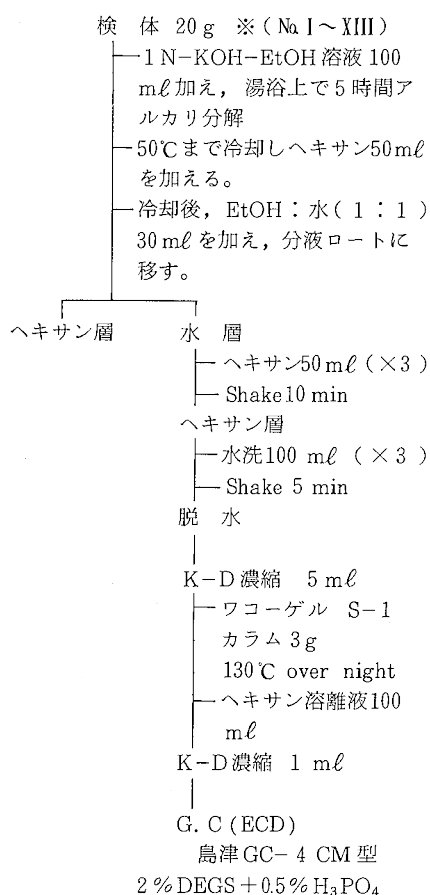


図 1. 残留農薬の分析方法



- ※ K-D濃縮液を15 ml にメスアップし、アセトニトリル・ヘキサン液々分配 (1. 残留農薬分析法 2) 高脂肪性食品参照) を行い、最終10 ml にメスアップする。
- ※※ HEP, t-Nonachlor が溶出する。
- ※※※ HCE, c-Nonachlor, Oxychlordane, α-Chlordane, r-Chlordane が溶出する。

図 2. クロルデンの分析方法



※ No. XIV

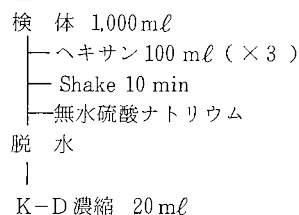


図 3. PCBの分析方法

$\frac{1}{16}, \frac{1}{500}, \frac{1}{120}$  でたいへん少ない量であった。

総 HCH の香川県の一 日 摂 取 量 は  $1.0\mu\text{g}$  であり 全 国 平 均 の  $1.2\mu\text{g}$  より 若 干 低 い 値 で あ っ た 。 図 4 に 示 す よ う に 総 HCH 中 に 占 め る 異 性 体 の 割 合 は  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  が それ ぞ れ 57%, 24%, 19%, 0% であり、全 国 平 均 に お け る 構 成 割 合 48%, 32%, 8%, 15% と 比 べ、本 県 で は 残 留 性 の 高 い  $\beta$ -HCH の 全 体 に 占 め る 割 合 が 全 国 平 均 より 25% ほど 低 か っ た 。

総 DDT の一 日 摂 取 量 は 香 川 県 で は  $2.5\mu\text{g}$  であり、全 国 平 均  $1.5\mu\text{g}$  より 可 成 り 高 い 値 を 示 し て い る 。 DDT の 異

表 2. 各種化合物の一 日 許 容 摂 取 量 (ADI)

	$\mu\text{g}/50\text{kg}$	$\text{mg}/\text{kg}$
$\gamma$ -HCH	500	0.01
DDT	250	0.005
Dieldrin	5	0.0001
HCB	30	0.0006
PCB	250	0.005
Malathion	1,000	0.02
MEP	250	0.005
Diazinon	100	0.002

表 3. 香川県における日常食品中汚染物分析結果及び摂 取 量

上段 : ppm on whole basis\* 下段 : daily intake,  $\mu\text{g}$

FC NO	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	Total	全国平均
Fat %	78.0	18	5.0	94.3	42	85.4	95.3	94.1	89.6	3.0	10.3	3.6	4.0			
Moist %	78.0	82.0	41.2	5.9	76.6	85.4	95.3	94.1	89.6	80.9	76.0	87.8	72.0			
$\alpha$ -HCH	ND	0.0001	0.0003	0.0015	ND	ND	0.0001	ND	ND	0.0026	0.0005	0.0007	0.0002	ND	0.58	
		0.041	0.017	0.024			0.007			0.361	0.067	0.088	0.002		0.61	
$\beta$ -HCH	ND	0.0001	0.0002	ND	0.0001	ND	0.0005	ND	ND	0.0004	0.0001	0.0008	0.0001	ND	0.38	
		0.041	0.011		0.008		0.033			0.056	0.013	0.1	0.001		0.26	
$\gamma$ -HCH	ND	ND	0.0002	ND	0.0002	ND	0.0003	ND	ND	0.0006	0.0005	ND	ND	ND		
			0.011		0.015		0.02			0.083	0.067				0.20	0.18
$\delta$ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.018
T-HCH	ND	0.0002	0.0007	0.0015	0.0003	ND	0.0009	ND	ND	0.0034	0.0011	0.0015	0.0003	ND		
		0.083	0.039	0.024	0.023		0.059			0.472	0.146	0.188	0.004		1.0	1.2
pp'-DDT	ND	0.0001	0.0003	ND	ND	0.0002	ND	ND	ND	0.0040	0.0004	0.0001	0.0003	ND		
		0.041	0.017			0.036				0.556	0.053	0.013	0.004		0.72	0.39
pp'-DDE	ND	ND	0.0006	0.0010	ND	0.0001	ND	ND	ND	0.0064	0.0012	0.0012	0.0019	ND		
			0.033	0.016		0.018				0.889	0.160	0.151	0.023		1.3	0.88
pp'-DDD	ND	ND	0.0003	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0032	ND	0.0006	0.0001	ND		
			0.017							0.444		0.075	0.001		0.54	0.17
op'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.024
T-DDT	ND	0.0001	0.0012	0.0010	ND	0.0003	ND	ND	ND	0.0136	0.0016	0.0017	0.0023	ND		
		0.041	0.066	0.016		0.054				1.889	0.213	0.214	0.028		2.5	1.5
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	0.0015	ND	ND	ND	ND	0.0014	ND	ND	ND	ND		
					0.113					0.194					0.31	0.34
HCB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0004	ND	ND	ND	ND		
										0.056					0.06	0.23
PCB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.014	0.001	ND	ND	ND		
										1.94	0.13				2.1	2.6

\*最終分析試料における濃度

Aldrin, Endrin, DDVP, Diazinon, Fenthion, Dimethoate, PAP, Malathion, Sumithion, Parathion, EPN (ND)

表 4. 全国の汚染物摂 取 量 食 品 群 別 寄 与 率

汚 染 物	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
T-HCH	0.3	10.8	1.7	2.9	8.2	10.0	4.4	7.5	0.2	34.2	10.0	11.7	3.8	0
T-DDT	0	1.1	0.9	1.3	0.2	0.5	1.1	1.4	0	73.3	14.7	5.9	0.6	0
Dieldrin	0	4.7	0.6	0.2	7.4	15.6	4.1	6.5	0	35.3	5.3	18.8	0.4	0
PCB	3.6	0	0.2	0.4	0.3	0.6	0.6	2.3	0	80.8	7.7	1.5	0.1	0
Marathion	0	81.8	11.3	0	0	2.7	0	0	0	0	0	0	0	0
MEP	0	84.9	5.8	0	0	0	6.8	0	0	0	0	2.6	0	0

(単位 : %)

表 5. 香川県の汚染物摂取量食品群別寄与率

汚染物	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
T-HCH	0	8.3	3.9	2.4	2.3	0	5.9	0	0	47.2	14.6	18.8	0.4	0
TDDT	0	1.6	2.6	0.6	0	2.2	0	0	0	75.6	8.5	8.6	1.1	0
Dieldrin	0	0	0	0	36.5	0	0	0	0	62.3	0	0	0	0
PCB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92.4	6.2	0	0	0

(単位：%)

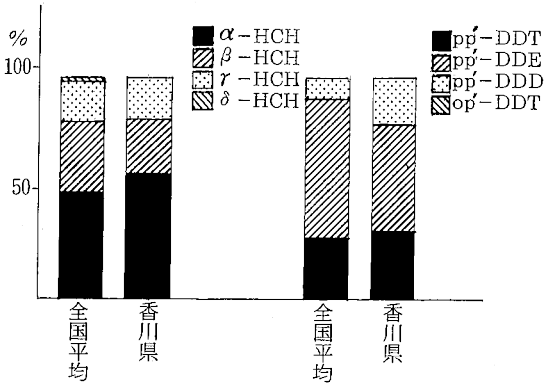


図 4. HCH, DDT 関連化合物構成割合

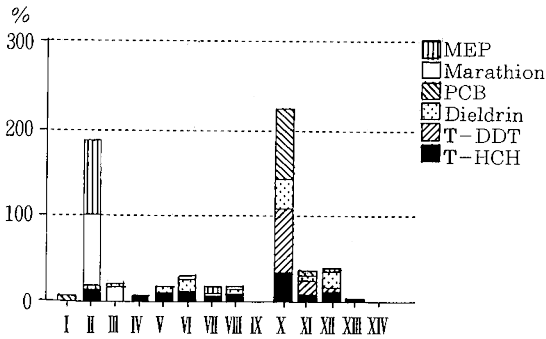


図 5. 全国の汚染物食品群別寄与率

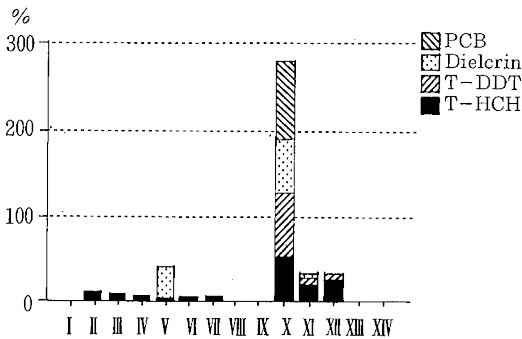


図 6. 香川県の汚染物食品群別寄与率

性体の構成割合を図 4 に示したが全国平均値とよく似ていて pp'-DDT 3 割弱, pp'-DDE 5 割弱であった。図 6 からわかるように総 HCH, 総 DDT が検出される寄与率の高い食品群は動物性食品である X 群魚介類, XI 群肉, 卵類, XII 群乳類でありこれら 3 群で総 HCH は 80.6 %, 総 DDT は 92.6 % を占めている。全国の平均では総 HCH 56 %, 総 DDT 94 % で総 HCH に対する寄与率は V ~ VIII 群の豆類, 果実, 野菜も高くこれら植物性食品からの摂取も 30 % ほどあり香川県の V ~ VIII 群 8.2 % と大きく摂取傾向が異っていた。

PCB においては香川県の一日摂取量 2.1  $\mu\text{g}$  であり全国の平均値 2.6  $\mu\text{g}$  とよく似ていた。食品群別寄与率は本県では動物性食品の X, XI 群で占めており特に X 群の魚介類が 92.4 % を占めている。全国的には X, XI, XII の 3 群で 88.5 % を占めており X 群魚介類の寄与率は 80.8 % であった。日本人の食生活から考えて PCB の人体汚染経路は 90 % ほどが魚介類による<sup>1)</sup>とされており、この調査でもその傾向ははっきりあらわれている。

## 2. 有機リン系農薬

本県では今年度は有機リン剤 (DDVP, ダイアジノン, フェンチオン, ジメトエート, フェントエート, マラチオン, スミチオン, パラチオン, EPN) を検出しなかった。図 5 を見てわかるように本来検出されると考えられる野菜, 果物群 VI ~ VIII 群にはほとんど有機リン剤を検出していないのに II, III 群 (雑穀, いも類, 菓子類) においてマラチオン, スミチオンを検出している。これらは輸入小麦に起因する<sup>2)</sup>と考えられている。本県では今年度は II, III 群に有機リン剤を検出していないが小麦の輸入は年々増加しており検出する可能性はある。

## 3. クロルデン類

クロルデンは防蟻剤として特に西日本で多量に使用されている殺虫剤であり、最近環境汚染物質として注目されている。表 6 に県別 X 群 (魚介類) 中のクロルデン摂取量を示した。県によっては数群にクロルデンを検出しているが検出率の高い X 群魚介類について  $\gamma$ -chlordane, cis-chlordane, oxychlordane, trans-nonachlor,

表 6. 県別魚介類中のクロルデン摂取量

	$\gamma$ -chlordan	cis-chlordan	trans-nonachlor	cis-nonachlor	oxy-chlordan	total
technical chlordan	40 %	30 %	21.4 %	8.6 %		100 %
香川県	0.042 (11.2 %)	0.083 (22.1 %)	0.208 (55.8 %)	0.042 (11.2 %)	—	0.375 (100 %)
横浜市	0.14 (26.9 %)	0.085 (16.3 %)	0.18 (34.5 %)	0.042 (8.1 %)	0.074 (14.2 %)	0.521 (100 %)
和歌山県	0.107 (14.9 %)	0.291 (40.4 %)	0.276 (38.3 %)	—	0.046 (6.4 %)	0.720 (100 %)
宮城県	0.022 (7.5 %)	0.11 (37.4 %)	0.14 (47.6 %)	0.022 (7.5 %)	—	0.294 (100 %)

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

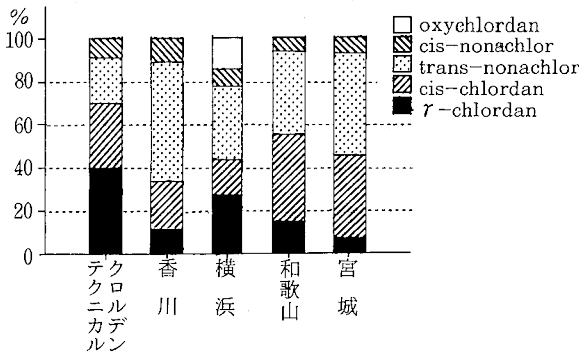


図 7. 県別 X 群 (魚介類) 中のクロルデン構成割合

cis-nonachlor の構成割合を調べてみた。この構成割合を図 7 に示した。

このクロルデンは PCB 汚染などと同様に魚介類などから食事を通して人間へ汚染されていると予測されているが実際に使用されているクロルデン (technical chlordan) は数十成分からなる混合物であり汚染は正確に把握できない。この中で比較的含量の多い  $\gamma$ -chlordan, cis-chlordan, trans-nonachlor, cis-nonachlor の 4 種類について technical chlordan の割合を調べるとそれぞれ 40%, 30%, 21.4%, 8.6% であった。摂取された魚介類の 4 県の平均は  $\gamma$ -chlordan 15.1%, cis-chlordan 29.1%, trans-nonachlor 44.0%, cis-nonachlor 6.7% であり構成割合はかなり異なっていることがわかる。河川水, 海水, 海水性貝類, 淡水魚, 海水魚の順に technical chlordan の構成割合と異なるとい

われており、魚介類ではクロルデンの取り込みや代謝による差、クロルデン化合物の残留性の差により異ってくるのではないかと考えられている<sup>3)</sup> X 群魚介類は海水魚の割合が多く、technical chlordan の構成と大きく違っていると思われる。

以上これらの結果は本県の昭和 60 年度測定結果であり試料の採取法, 時期, 調理方法等に左右されやすいので今後ともこれらの点に配慮して継続して調査していきたい。

#### IV 結 論

香川県における日常食品中の汚染物摂取量を Total Diet Study の一環としておこない次のことが判明した。

1. 香川県における汚染物の摂取量は人体一日許容摂取量 (ADI) と比べて少なく安全な量と言える。
2. 有機塩素系農薬, PCB は動物性食品特に X 群の魚介類に多く含まれていた。有機リン系農薬 9 種類については本県では検出しなかった。
3. クロルデンは主として X 群魚介類より検出されているが technical chlordan の構成割合とは異なっていた。

#### V 文 献

- 1) 近寅彦: PCB による人の健康に及ぼす影響, 食品衛生研究, 23, 515~538, 1973.
- 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
- 3) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄: 海水, 河川水及び魚介類中の残留クロルデン類の成分パターン, 食衛誌, 27, 49~58, 1986