

千葉県内産食品の総合汚染調査

吉岡 康*, 本田 久義*, 宮本 文夫*, 山崎 晴美*, 加藤 嘉久*, 佐伯 政信*

I 緒 言

著者らは1975年4月から、千葉県で生産される食品の、環境汚染物質による汚染の状況を把握する目的で、重金属7種類、残留農薬14種類、フタル酸エステル2種類およびPCBを指標として、採取時における食品ごとの、上記指標物質の含有量について、実態調査を行っている。

前報¹⁾では、1975年4月から1976年1月までに生産された、アサリ、生乳、鶏卵、鯉について調査した。

今回は、穀類、野菜類など8品目について調査した。

また、前報で調査した4品目についても、あらたに採取し、2年間の推移をみたので、あわせて報告する。

II 実験方法

1. 試料の採取

試料は出荷量および出荷時期をもとに²⁾、品目および採取時期を決定し、生産者または採取者から直接入手した。

試料の採取および搬入時における汚染をさけるため、特にフタル酸エステル(以下PAE)については、合成樹脂製品を使用しないよう、採取びんおよび搬入時の包装に注意を払った。

今回調査を行った、品目、検体数および採取時期を表1に示す。

表1 品目、検体数および採取時期

品 目	検 体 数	採 取 年 月
ト マ ト	5	51.7
キ ユ ウ リ	5	51.7
ナ ス	10	51.8
玄 米	10	51.11
白 菜	5	51.11
人 参	5	52.1
小 松 菜	5	52.1
落 花 生	5	52.1
ア サ リ	12	52.3
コ タ マ 貝	3	52.3
鯉	5	52.6
鶏 卵	5	52.6
生 乳	10	52.9

2. 調査項目

(1) 残留農薬

①有機塩素系農薬

総BHC, 総DDT, デイルドリン, アルドリン, エンドリン, ヘプタクロールエポキシド, ジコホール。

②有機リン系農薬

ダイアジノン, フェニトロチオン, マラチオン, E P N, ジメトエート, フェンチオン。

(2) PCB

(3) フタル酸エステル (PAE)

フタル酸ジブチル (DBP)。

フタル酸ジオクチル (DOP)。

(4) 重金属

総水銀 (T-Hg), カドミウム (Cd), 鉛 (Pb), ヒ素 (As), 銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), 総クロム (T-Cr)。

3. 分析方法

(1) 有機塩素系農薬, 有機リン系農薬, PCBおよび重金属については、前報¹⁾に準じて行った。

(2) PAE

①試薬

a. n-ヘキサン: 特級品をウイドマー精留装置で2回蒸留し、ガスクロマトグラフィー(以下GC)によりPAEの妨害ピークをチェックしたもの。

b. アセトニトリル: 残留農薬試験用。

c. 蒸留水³⁾: 水道水を全ガラス製蒸留器で2回蒸留し上記n-ヘキサンで洗浄したもの。

d. 濃硫酸: 精密分析用。

e. 無水硫酸ナトリウム: 特級品を700℃20時間加熱後、デシケータ中で放冷したもの。

f. フロリジル: フロリジン社製, 60~100メッシュを700℃で20時間加熱し、デシケータ中で放冷後ただちに上記蒸留水を加えて、5.5~6.0%に含水したもの。

②前処理: 試料20g または脂肪として2g 以下相当量をホモジナイズした後、残留農薬検査法⁴⁻⁵⁾に準じてn-ヘキサンで抽出し、脱水後10mlに濃縮する。

③分離: 斉藤ら⁶⁾の硫酸抽出法を準用した。すなわち、上記n-ヘキサン抽出液をn-ヘキサン飽和アセ

* 千葉県衛生研究所
(1978年2月18日受理)

トニトリルそれぞれ50mlずつで2回、*n*-ヘキサン・アセトニトリル分配を行う。得られたアセトニトリル層に蒸留水3mlを滴下し、約5分間静置後、アセトニトリル層を5%硫酸ナトリウム溶液200ml中に混和し、*n*-ヘキサンそれぞれ100mlずつで2回振とう抽出する。*n*-ヘキサン層を脱水後、5mlまで濃縮する。

これに濃硫酸1mlを加え1分間激しく振とうし、1分間静置後*n*-ヘキサン層を除去する。濃硫酸層はさらに*n*-ヘキサン3mlずつで2回同様に洗った後、5%硫酸ナトリウム溶液30ml中に移し、*n*-ヘキサン10mlずつで2回振とう抽出する。この*n*-ヘキサン抽出液を、5%硫酸ナトリウム溶液で洗浄し、脱水する。

④精製：フロリジル1gを、*n*-ヘキサンを用い、湿式法でカラム管（内径1cm、長さ30cmガラスコック付）に充てんし、上記*n*-ヘキサン抽出液を注ぎ入れる。これを*n*-ヘキサン50mlおよび*n*-ヘキサン・アセトニトリル混液（100：0.5）50mlで溶出させ、*n*-ヘキサン・アセトニトリル画分を1～3mlに濃縮し、電子捕獲型検出器付ガスクロ（ECD-GC）を用いて測定する。

⑤測定および定量

定量は波高法で行った。GCの装置および条件は次のとおりである。

- a. 装置：島津GC-5A, GC-4CM（ECD⁶³Ni付）
 - b. カラム：ガラスカラム管、内径3mm×長さ1.5m
 - c. 充てん剤
2%DEGS+0.5%リン酸（担体：ガスクロムQ, 60～80メッシュ）。2%OV-17（担体：クロモソルブW（AW）80～100メッシュ）
 - d. 温度：試料注入口および検出器250℃、カラム恒温槽185～220℃
 - e. キャリヤーガス：高純度窒素40～60ml/分
 - f. 感度： 10^2 MΩ×4～ 32×10^{-2} V
- PAEの分析にあたっては、必ず2個以上の全行程ブランクテストを行い、ブランク値の2倍以上検出した場合に数値化した。

Ⅲ 実験結果および考察

残留農薬、PCB、PAEの分析結果を表2に、重金属類の分析結果を表3にしめす。

表中の上段は算術平均値、中段は検出範囲、下段左は標準偏差、カッコ内は検出数をそれぞれあらわす。

1. 今回あらたに調査した品目について

トマトでは、ヒ素を1検体から0.14ppm、ダイアジノン

を1検体からこん跡と、それぞれ検出した。しかし、そのほかの分析項目では検出率が0%か、又は100%にいられており、他の品目と比較して、含有物質のパターンに特色がみられた。

キュウリからは、ヘプタクロールエポキシド、およびエンドリンをそれぞれ3検体から検出したのをはじめ、ヒ素を2検体から、また総BHCおよびDBPをそれぞれ1検体ずつから検出した。他の果菜類と比較すると、有機塩素剤の残留が認められた。

ナスについては鉛が検出数および検出量ともトマト、キュウリより低い値をしめしている。またDOPを2検体から検出し、検出量は0.16ppmおよびこん跡であった。

白菜をみると、エンドリンを1検体から0.023ppm検出し、DBPもこん跡ながら1検体から検出した。又、白菜からは、果菜類から検出しなかった総クロムを、こん跡ではあったが3検体から検出した。

小松菜と人参は検出数および検出物質において類似性がみられた。すなわち、白菜や果菜類では検出しなかった総水銀、総BHC、ディルドリンを検出し、検出量は総水銀が小松菜0.003ppm、人参0.002ppm、総BHCが小松菜で0.005ppm、人参で0.004ppm、ディルドリンでは、0.001ppm、0.006ppmと小松菜、人参からそれぞれ検出した。また総クロムは、小松菜が0.18ppm、人参が0.005ppmであった。

玄米では、総水銀を0.001ppm、総BHCを0.006ppm検出した。また銅や亜鉛と比較して、カドミウムの検出量のバラツキの大きいのが認められた。このことから、今後カドミウム含有量の推移をみていく必要がある。鉛および総クロムは、それぞれ2検体ずつから検出した。

落花生では、全検体から総BHCを0.006ppm、ディルドリンを0.015ppm、検出した。また4検体からは、ヘプタクロールエポキシドも検出した。

今回あらたに調査した品目では、総DDT、アルドリン、フェニトロチオン、マラチオン、EPN、ジメトエート、フェンチオンおよびPCBは、いずれも不検出であった。

2. 経年推移をみた品目について

アサリについては、今回調査するにあたって、外房産のコタマ貝を、内房産のアサリの対照として用いた。両者の比較を試みたところ、次のことがわかった。すなわち、アサリからは総BHC、ディルドリンを全検体からそれぞれ検出したが、コタマ貝では不検出であった。一方、コタマ貝からはDBPを2検体から検出したが、アサリからは不検出であった。また鉛に着目すると、コタ

マ貝では不検出であったが、アサリでは7検体から検出した。この7検体について採取地区別にみると、1地区1検体と、検体数が少ないが、アサリの採取地区と鉛含有量の間に次の様な関係がみられた。すなわち同一地区で採取した検体では、岸寄り(0.63ppm)が沖合(0.14ppm)よりも鉛含有量が大きく、かつ、内湾地区と外洋寄り地区とを比較すると、前者は0.14ppm、後者では不検出であった。

アサリの経年推移をみると、2年間で、総水銀が0.01ppmから0.007ppm、カドミウムが0.07ppmから0.04ppm、鉛が0.07ppmから0.02ppm、総クロムが0.4ppmから0.23ppm、総BHCが0.002ppmからこん跡、デイルドリンが0.002ppmからこん跡、PCBが、0.04ppmから0.01ppmへと、いずれも全検体から検出してはいるが、その含有量に減少傾向がみられる。またヒ素は2.55ppmから2.50ppm、銅が1.65ppmから1.39ppm、亜鉛で17.5ppmから19.7ppmへと、ヒ素、銅、亜鉛では経年変化がみられなかった。これらは全検体から検出し、ばらつきも比較的小さい。

したがって今後の推移を見て、同様な傾向をしめた場合には、いわゆる重金属バックグラウンド値として推定してもよいのではないと思われる。

生乳では2年前の調査で、ヒ素を0.04ppm、総クロムを0.60ppm、それぞれ検出したが、今回の調査ではいずれも不検出であった。しかし総BHCは0.001ppmから0.002ppm、ヘプタクロールエポキシドはこん跡からこん跡、デイルドリンは0.001ppmから0.001ppmと、横ばいであった。重金属の減少と比較すると、低レベルではあるが、これら有機塩素系農薬の残留が認められた。

鶏卵については、前回の調査で、カドミウムを0.028ppm、鉛を0.081ppm、ジコホールを0.001ppm、DBPをこん跡と、それぞれ検出したが、今回はいずれも不検出であった。

また、総BHCでは0.006ppmから0.003ppm、総DDTは0.072ppmから0.013ppm、PCBは0.032ppmから0.004ppmへと減少している。しかし、総水銀では0.014ppmから0.015ppmと横ばいをしめし、ヒ素では不検出から0.12ppmと低レベルではあるが増加の傾向をしめた。

銅は、0.81ppmから0.47ppm、亜鉛は14.2ppmから7.11ppmへと半減している。したがって、総水銀、ヒ素、銅、亜鉛などは、今後の推移をみていく必要があろう。

鯉は、前回の調査で、カドミウムを0.01ppm、鉛を0.23ppm、ヒ素を0.39ppm、総クロムを0.1ppmと、それぞれ検出したが、今回はいずれも不検出であった。またPCBも0.03ppmから、不検出を含み平均で0.003ppmへと大幅に減少している。しかし、総水銀が0.027ppmから0.058ppm、

総BHCが0.004ppmから0.007ppm、デイルドリンが0.001ppmから同じく0.001ppmへと、低レベルながら増加または横ばいの傾向をしめしている。総水銀、総BHC、デイルドリンの残留が、ここでもみられる。

経年推移をみた品目においては、アルドリン、ダイアジノン、フェニトロチオン、マラチオン、EPN、ジメトエート、フェンチオン、およびDOPは、いずれも不検出であった。

IV 結 び

各種食品における環境汚染物質のバックグラウンドを知ることは、食品衛生の立場から、汚染食品の排除や汚染源の追求、および汚染物質の人体摂取量の算出などの基礎資料となること、また食品を環境指標としてとらえた場合に、食品中の含有量から、汚染物質の消長を把握することができることなどから、きわめて重要なことである。以上の目的をふまえて、千葉県内産食品における環境汚染指標物質24種類の含有量の測定を行い、食品ごとの検出パターンを調査した。

今後検討すべき点としては次のことがあげられる。

1. 調査対象とする食品の選択にあたっては、品種による特異性、すなわち汚染物質の選択的な取り込みにも着目し、測定データを食品群などに体系化していく必要があろう。
2. 重金属については、総水銀、ヒ素、鉛のような人為的汚染が含有量に関連している物質では、汚染によらない自然含有量の把握がより的確に行なえるようにサンプリングの方法を検討する必要がある。
3. PCB、有機塩素系農薬など、現在使用が禁止されている物質については、経年推移をさらに観察し、その残留性を把握する必要がある。
4. 現在も使用されている、有機リン系農薬などの物質は、今後も定期的に検査を行ってゆく必要がある。

終りにあたり、試料の採取および搬入にご協力いただいた、県衛生部衛生指導課ならびに各保健所の方々に感謝いたします。

V 文 献

- 1) 本田久義、他：県内産食品の総合汚染調査第1報、千葉衛研年報、24号、36-39、1975
- 2) 千葉県企画部統計課：農業センサス結果概要、1975
- 3) 塚原真理子、安田敏子：合成樹脂容器中のフタル酸エステルについて、千葉衛研年報、22号、70-73、1973
- 4) 厚生省環境衛生局監修：食品衛生検査指針I、294

- 326, 日本食品衛生協会 (東京), 1973
 522 - 524, A. O. A. C., Washington, DC, 1975
 5) Assoc. Offic. Anal. Chem., : *Official Method of Analysis of the A. O. A. C.*, 12th Ed.,
 6) 齊藤行生, 他: 食品中のフタル酸エステル類の分析, 食衛誌, 17巻 (2号), 170 - 175, 1976

表2 残留農薬, PCB, PAEの分析結果

算術平均値
検出範囲
標準偏差 (検出数)

(湿重量当り単位: ppm)

品名	採取年月	件数	T - B H C	T - D D T	ディルドリン	エンドリン	ヘプタクロール エポキシド	P C B	D B P
トマト	51.7	5	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —
キュウリ	51.7	5	0.001 0.006~nd 0.002 (1)	nd nd —	nd nd —	nd tr~nd —(3)	0.002 0.006~nd 0.002 (3)	nd nd —	nd tr~nd —(1)
ナス	51.8	10	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —
白菜	51.11	5	nd nd —	nd nd —	nd nd —	0.004 0.023~nd 0.01 (1)	nd nd —	nd nd —	nd tr~nd —(1)
小松菜	52.1	5	0.005 0.014~0.001 0.005 (5)	nd nd —	0.001 0.004~nd 0.002 (2)	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —
人参	52.1	5	0.004 0.022~0.001 0.007 (5)	nd nd —	0.006 0.014~nd 0.006 (3)	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —
玄米	51.11	10	0.006 0.025~nd 0.009 (9)	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	0.03 0.3~nd 0.09(1)
落花生	52.1	5	0.006 0.007~0.001 0.005 (5)	nd nd —	0.015 0.038~0.002 0.016 (5)	nd nd —	0.001 0.003~nd 0.001 (4)	nd nd —	nd nd —
鶏卵	52.6	5	0.003 0.011~nd 0.004 (4)	0.013 0.020~0.007 0.006 (5)	0.001 0.002~nd 0.0008(4)	0.0002 0.001~nd 0.0004(1)	0.0002 0.001~nd 0.0004(1)	0.004 0.005~0.003 0.007 (5)	nd tr~nd — (1)
鯉	52.6	5	0.007 0.016~0.001 0.005 (5)	0.007 0.015~0.003 0.004 (5)	0.0016 0.003~0.001 0.0008(5)	nd nd —	0.0004 0.002~nd 0.0008(1)	0.003 0.007~nd 0.002 (4)	nd nd —
アサリ	52.3	12	tr 0.003~tr —(12)	nd nd —	tr tr —(12)	nd nd —	nd nd —	0.10 0.015~0.006 0.003 (12)	nd nd —
コタマ貝	52.3	3	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	nd nd —	0.008 0.010~0.008 0.001 (3)	tr 0.12~nd —(2)
生乳	52.9	10	0.002 0.008~0.001 0.002 (10)	0.0026 0.026~nd —(1)	0.001 0.005~nd 0.001 (9)	nd nd —	tr 0.001~nd —(3)	0.001 0.003~tr 0.0007(10)	nd nd —

tr: 残留農薬...0.001ppm未満

PAE.....0.1ppm未満 (落花生 0.5 ppm 未満)

PCB.....0.001ppm未満

nd: 不検出

○フェニトロチオン, マラチオン, EPN, ジメトエート, フェンチオン, アルドリンについては, すべて不検出であった。

○ダイアジノン はトマト 1 検体から tr, DOP はナス 2 検体から, 0.16ppm, tr を検出した他はすべて不検出であった。

表3 重金属の分析結果

算術平均値
検出範囲
標準偏差(検出数)

(湿重量当り単位:ppm)

品名	採取年月	件数	T-Hg	Cd	Pb	As	Cu	Zn	T-Cr
トマト	51.7	5	nd	0.02	0.08	0.03	0.48	1.52	nd
			nd	0.03~0.01	0.12~0.06	0.14~nd	0.72~0.23	2.09~1.20	nd
			—	0.007(5)	0.02(5)	0.02(1)	0.19(5)	0.40(5)	—
キヌウリ	51.7	5	nd	0.01	0.07	0.03	0.49	2.18	nd
			nd	0.017~tr	0.13~tr	0.10~nd	0.60~0.18	2.57~1.64	nd
			—	0.005(5)	0.04(5)	0.03(2)	0.17(5)	0.45(5)	—
ナス	51.8	10	nd	0.03	0.008	nd	0.67	1.20	nd
			nd	0.04~0.01	0.04~nd	nd	0.83~0.27	1.55~1.02	nd
			—	0.008(10)	0.01(2)	—	0.16(10)	0.17(2)	—
白菜	51.11	5	nd	0.01	0.01	nd	0.29	2.21	tr
			nd	0.01~tr	0.03~nd	nd	0.33~0.27	3.04~1.95	tr~nd
			—	0.004(5)	0.01(3)	—	0.03(5)	0.54(5)	—(3)
小松菜	52.1	5	0.0036	0.06	0.19	nd	1.86	7.24	0.18
			0.005~0.003	0.14~0.03	0.25~0.10	nd	2.61~1.33	9.74~5.87	0.41~nd
			0.0008(5)	0.04(5)	0.05(5)	—	0.49(5)	1.77(5)	0.16(4)
人参	52.1	5	0.002	0.03	0.03	nd	0.58	2.17	0.05
			0.004~0.001	0.06~0.02	0.05~nd	nd	0.64~0.53	2.20~1.85	0.12~nd
			0.001(5)	0.02(5)	0.02(4)	—	0.04(5)	0.22(5)	0.05(4)
玄米	51.11	10	0.001	0.07	0.03	0.02	2.73	20.2	nd
			0.002~nd	0.19~tr	0.19~nd	0.2~nd	3.88~1.73	22.8~18.8	tr~nd
			0.0007(8)	0.06(10)	0.07(2)	0.06(1)	0.71(10)	1.21(10)	—(2)
落花生	52.1	5	nd	0.09	0.12	nd	6.05	11.3	nd
			nd	0.15~0.08	0.40~nd	nd	6.45~5.21	13.3~9.3	nd
			—	0.05(5)	0.18(2)	—	0.49(5)	1.4(5)	—
鶏卵	52.6	5	0.015	nd	nd	0.12	0.47	7.11	nd
			0.028~0.008	nd	nd	0.5~nd	0.71~0.28	9.99~4.40	nd
			0.007(5)	—	—	0.21(2)	0.20(5)	2.28(5)	—
鯉	52.6	5	0.058	nd	nd	nd	0.42	6.66	nd
			0.093~0.015	nd	nd	nd	0.67~0.32	7.55~4.86	nd
			0.037(5)	—	—	—	0.13(5)	1.07(5)	—
アサリ	52.3	12	0.007	0.04	0.20	2.5	1.39	19.7	0.23
			0.010~0.006	0.07~0.02	0.68~nd	3.7~1.8	1.55~1.26	22.3~16.5	0.55~nd
			0.001(12)	0.01(12)	0.26(7)	0.5(12)	0.09(12)	1.97(12)	0.19(8)
コタマ貝	52.3	3	0.010	0.13	nd	1.1	2.92	11.2	0.47
			0.013~0.008	0.23~0.04	nd	1.7~0.8	3.42~2.19	12.2~10.3	1.26~nd
			0.002(3)	0.09(3)	—	0.5(3)	0.64(3)	0.87(3)	0.69(2)
生乳	52.9	10	nd	nd	nd	nd	0.03	3.40	nd
			nd	nd	nd	nd	0.05~0.01	4.61~1.84	nd
			—	—	—	—	0.01(10)	0.79(10)	—

tr: T-Hg...0.001ppm未満 Cd...0.01ppm未満 Pb...0.05ppm未満 As...0.1ppm未満 T-Cr...0.01ppm未満
 nd: 不検出