1 週間分のモデル献立による PCB 及び残留 農薬 1 日摂取量調査

(平成 2 年 4 月 20 日受理)

吉田 精作^{*1} 小中 晴雄^{*2} 西宗 高弘^{*1}

Levels of Pesticide Residues and PCB in Diet by Model Menu Study during a One-week Period

Seisaku YOSHIDA^{*1}, Haruo KONAKA^{*2} and Takahiro NISHIMUNE^{*1}

(^{*1}Osaka Prefectural Institute of Public Health:1-3-69, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka, Japan; ^{*2}Osaka Polytechnic College: 1778, Inaba-cho, Kishiwada, Osaka, Japan)

Daily intakes of PCB, organochlorine pesticides and organophosphorus pesticides were determined from seven typical menus of the Kansai district which were experimentally prepared on the basis of the recommended necessary nutritional intake for Japanese. Samples were analyzed by using a hand-made mini-column for clean-up and capillary column-GC. The numbers of samples in which each pesticide was detected were as follows: HCH isomers, 7; DDT compounds, 7; PCB, 7; dieldrin, 1; diazinon, 5; MEP, 4; malathion, 4 out of 7 in each case. Endrin, heptachlor epoxide, captan, captafol, chlorbenzilate, chlorpyrifos, PAP, MPP, parathion, prothiofos, EPN and phosalone were below the detection limits. The average daily intakes of HCH isomers, DDT compounds, dieldrin, PCB, diazinon, MEP, and malathion were 0.95 μg , 2.09 μg , 0.33 μg , 0.47 μg , 0.82 μg , 1.67 μg and 1.59 μg , respectively. On the whole, daily intakes of these environmental contaminants were at trace levels, but it remains necessary to measure levels these contaminants in the diet for a long period of time.

(Received April 20, 1990)

Key words: モデル献立 model menu; PCB PCB; 残留農薬 pesticide residues; 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides; 有機リン系農薬 organophosphorus pesticides

環境汚染物質や栄養素 1 日摂取量の実測調査法には、トータルダイエツト法や陰膳法があり、大阪府においてもこれらの方法により栄養素^{1), 2)}や PCB・残留農薬^{3)~7)}の 1 日摂取量を適宜報告してきた。これらの調査方法において、トータルダイエツトスタディーでは平均的摂取レベルは得られるものの最大値や日ごとの摂取頻度は明らかではない。また、陰膳法は実際の摂取量を把握する良い方法であるが、例数が少ないとデータに偏りが見ら

れる場合がある。しかし、例数を多く得るために 1 週間にわたるような長期間の試料採取は困難である。そこでこれらの欠点を補うべく、栄養所要量を参考に作成した 1 週間分のモデル献立について、現在各種栄養素や環境汚染物質の摂取量調査を試みている⁸⁾。また、摂取品目が少なく栄養学的に偏りのある食事よりも、多品目の食品を摂取し栄養素摂取バランスのよい食事の方が、生体の異物に対する抵抗性を形成するに良いことは当然として、さらに各種汚染物質のリスクを多品目摂取により分散させ減少させることができることも考えられる。このような理想的献立による環境汚染物質摂取量の測定はこ

^{*1} 大阪府立公衆衛生研究所: 大阪市東成区中道 1-3-69

^{*2} 大阪職業訓練短期大学校: 大阪府岸和田市稲葉町 1778

Table 1. Experimental Menus for Seven Days

Date	Menu
1	Pizza-toast, milk tea, salad, <i>hiyashi-somen</i> , <i>nabesigi</i> (<i>nasu</i> , pimento, beef), rice, <i>yakiniku</i> , egg soup, grapes, melon
2	Rice, <i>tamagoyaki</i> , miso soup, salad, <i>nimono</i> (soybeans, <i>hijiki</i>), spaghetti meatsauce, milk, chicken saute, pumpkin soup, kiwifruit
3	Toast, saute, milk, <i>oyako donburi</i> , <i>sumashijiru</i> (<i>asari</i>), rice, <i>tempura</i> (<i>hamo</i>), grapes, peach
4	Rice, <i>shishyamo</i> , yogurt, <i>yakisoba</i> , salad, milk, grilled pork, sweet potato, <i>aemono</i> (<i>nasu</i>), banana
5	Toast, bacon egg, salad, milk, <i>chahan</i> , <i>chirashizushi</i> (<i>anago</i>), grilled <i>hamo</i> , orange, peach
6	Rice, salted salmon, yogurt, milk, <i>hiyashi-chuka</i> , <i>sashimi</i> (tuna), <i>chawanmushi</i> , boiled pumpkin
7	Roll bread, ham egg, milk coffee, curry rice (beef), salad, tofu, <i>aji</i> deep fried, grapes, melon

Fig. 1. Hand-made minicolumn for the purification of PCB and pesticide residues

れまで行われていない。

ここではモデル献立について、分析する人の健康を考えた手製ミニカラムによる省資源・省時間クリーン・アップ法を用い、キャピラリーカラムガスクロマトグラフィーで定量した有機塩素系農薬、有機リン系農薬及びPCBの摂取量レベルについて述べる。

実験方法

1. 試料

モデル献立は第三次改定日本人の栄養所要量⁹⁾を参考に(献立の栄養素摂取量計算値は栄養所要量を満たしている)した。また、厚生省の健康づくりのための食生活指針¹⁰⁾における「1日30食品を目標」とすることを考慮して作成した。モデル献立は関東風と関西風の2種類であるが、今回分析したのは関西風献立でありその概要をTable 1に示した。献立は男性用と女性用の両方あり、その献立内容は同じであるが摂取量において女性用では主に主食(パン、ご飯、麺)が約2割少かった。摂取量は男性用では2,350~3,000 gの範囲で平均値2,721 g、

女性用では1,850~2,500 gの範囲で平均値2,271 gであった。

2. 試薬

アセトン、ヘキサン、ジエチルエーテル、アセトニトリル及び無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製残留農薬分析用を用いた。脱脂用のフロリジルPRは和光純薬工業(株)製を、カラムクリーンアップ用のフロリジルは片山化学工業(株)を使用した。活性炭は和光純薬工業(株)製ダルコG60を、微結晶セルロースは旭化成(株)製アビセル(カラム用)を用いた。

ミニカラムはパストールピペットの先端をカットし、石英ウールを詰め、各種カラム用担体を充てんしてFig. 1のように作製した。活性炭ミニカラムは活性炭-アビセル(1:9)を0.5 g充てんし、フロリジルミニカラムは130°で3時間以上活性化したフロリジルを1 g充てんした。

3. GC条件

有機塩素系農薬 HP-5790A (⁶³Ni-ECD), メチルシリコンフェーズドシリカキャピラリーカラム (DB-1, 30 m × 0.25 mm i.d., 膜厚0.25 μm); 注入口温度: 220°; 検出器温度: 320°; カラム温度: 80°~300° (4.8°/min 昇温); キャリヤーガス: Ar/CH₄ (容積比 95/5, 線速度: 18 cm/sec); メイクアップガス: N₂ (60 ml/min)

PCB Varian- 2100 (⁶³Ni-ECD), 2% OV-1 (Gas Chrom Q 100/120), 1.8 m × 2 mm i.d. ガラスカラム; 注入口温度: 210°; 検出器温度: 230°; カラム温度: 190°; キャリヤーガス: N₂ (30 ml/min)

有機リン系農薬 HP-5710A (NPD), 50% フェニルメチルシリコンフェーズドシリカキャピラリーカラム (DB-17, 30 m × 0.32 mm i.d., 膜厚0.25 μm); 注入口温度: 200°; 検出器温度: 250°; カラム温度: 120°~280° (4°/min 昇温); キャリヤーガス: He (線速度: 25 cm/sec); メイクアップガス: He (40 ml/min)

4. 抽出及び脱脂操作

抽出 モデル献立による陰膳は、まず家庭用ミキサーで均質化した。その試料60 gを500 mlのステンレス製遠心管に入れ、ヘキサン80 mlとアセトン50 mlを加

Table 2. Daily Intake of Pesticide Residues and PCB from Individual Menus ($\mu\text{g/day}$)

Date	Sex	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Dieldrin	PCB	Diazinon	MEP	Malathion
1	M	0.07	0.25	ND	ND	0.21	ND	0.31	ND	0.09	0.97	3.66	2.86
2	M	0.20	0.43	0.10	ND	0.41	0.13	0.13	ND	0.09	ND	ND	ND
3	M	0.30	0.80	0.12	ND	2.35	1.41	1.54	ND	0.55	0.35	1.79	2.68
4	M	0.25	0.52	ND	ND	0.65	ND	ND	ND	0.25	0.92	ND	ND
5	M	0.19	0.46	0.07	ND	1.11	0.57	0.49	ND	1.62	2.80	4.56	3.45
6	M	0.25	0.58	ND	ND	0.92	ND	0.27	1.36	0.22	ND	ND	ND
7	M	0.73	0.90	0.53	0.13	2.24	0.49	2.31	ND	0.75	0.87	2.83	3.03
1	F	0.05	0.20	ND	ND	0.25	ND	ND	ND	ND	0.62	2.20	2.16
2	F	0.17	0.31	0.07	ND	0.31	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND
3	F	0.33	0.70	0.12	ND	2.28	1.40	1.47	ND	0.51	0.41	1.71	2.44
4	F	0.31	0.42	ND	ND	0.63	ND	ND	ND	0.27	0.81	ND	ND
5	F	0.26	0.72	0.14	ND	1.21	0.68	0.51	ND	1.26	2.76	3.66	2.57
6	F	0.35	0.58	ND	ND	0.93	0.14	0.45	2.03	0.25	ND	ND	ND
7	F	0.40	0.56	0.14	0.08	1.40	0.39	1.39	ND	0.64	0.61	2.34	2.46

ND: not detected

Table 3. Average Daily Intake of Pesticide Residues and PCB in Male and in Female Menus ($\mu\text{g/day}$)

Sex	N	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Dieldrin	PCB	Diazinon	MEP	Malathion
Mean M	7	0.28	0.56	0.13	0.04	1.13	0.39	0.69	0.28	0.51	0.87	1.88	1.76
S. D.		0.21	0.22	0.18	0.04	0.85	0.50	0.89	0.48	0.55	0.93	1.86	1.57
Mean F	7	0.27	0.50	0.08	0.03	1.00	0.39	0.57	0.38	0.43	0.77	1.46	1.42
S. D.		0.12	0.20	0.06	0.02	0.71	0.50	0.62	0.73	0.43	0.92	1.40	1.24

えた後、ポリトンにより約2分間さらに細かく均質化した。6,000回転で10分間遠心分離後、有機溶媒層を分液漏斗に移し、残留物にさらにヘキサン80mlとアセトン25mlを加え同様の操作を繰り返した後、有機溶媒層を合わせ2%塩化ナトリウム溶液50~100mlで3回水洗し、アセトンを除去した。ヘキサン層は無水硫酸ナトリウムで脱水し、約5mlに濃縮し抽出液とした。

脱脂 抽出液をクロマトカラム(22mm i.d., 30cm)に詰めたフロリジル(20g, 130°で3時間活性化)上に滴下し、窒素気流下でヘキサンを除去後30%含水アセトニトリル100mlで溶出した。溶出液に2%塩化ナトリウム溶液500mlとヘキサン150mlを加えて振とうすることによりPCBや農薬をヘキサン層へ転溶した。ヘキサン層は2%塩化ナトリウム溶液100mlで3回水洗し、脱水後濃縮した。このヘキサン層を脱脂抽出液とした。その半量を有機塩素系農薬とPCBの分析に、半量を有機リン系農薬の分析に使用した。

5. 手製ミニカラムによる精製

有機塩素系農薬 脱脂抽出液を0.5mlに濃縮し、活性炭ミニカラムにのせ、75%ジエチルエーテル-ヘキサン10mlで溶出した。この溶出液を濃縮しエーテルを完

全に留去した後0.5mlにしてフロリジルミニカラムで精製した。まずCI-1画分(HCH異性体、DDT化合物、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロルエポキシド)を10%ジエチルエーテル-ヘキサン12mlで溶出後、アセトン-ジエチルエーテル-ヘキサン(1:1:8)8mlでCI-2画分(キャブタン、クロルベンジレート、カプタホール)を溶出した。CI-1画分はドリリン剤とヘプタクロルエポキシドを測定後、発煙硫酸処理によりさらに精製しHCH異性体とDDT化合物を定量した。

PCB PCBはCI-1画分を再度フロリジルミニカラムに供し、ヘキサン5mlで溶出した。PCBはGCの保持時間がDDEよりも大きい成分について鶴川らの数値化法¹¹⁾により定量した。

有機リン系農薬 脱脂抽出液を約0.5mlに濃縮し、活性炭ミニカラムにのせ、アセトン10mlでダイアジノン、クロルピリホス、マラチオン、フェントエート、フェンチオン、フェニトロチオン(MEP)、パラチオン、プロチオホスを溶出後ベンゼン5mlでEPNとホサロンを溶出した。

6. 検出限界と分析項目

検出限界値はGCにおける定量限界値と摂取総量を考

Table 4. Levels of PCB and Pesticide Residues in Model Menu Study, Duplicate Portion Study and Total Diet Study ($\mu\text{g/day}$)

	Model menu study* ¹ mean (max.)	Dupl. port. study* ² mean (max.)	Total diet study		ADI* ⁵ FAO/WHO
			Osaka* ³	FDA* ⁴	
Σ -HCH	0.95 (2.29)	2.45 (20.5)	0.41	0.53	600 (γ -HCH)
Σ -DDT	2.09 (5.30)	3.32 (36.0)	2.45	1.97	1200
Dieldrin	0.33 (2.03)	0.08 (0.73)	0.09	0.41	6
PCB	0.47 (1.62)	0.73 (4.13)	2.62	0.03	300 (Japan)
Diazinon	0.82 (2.80)	ND	ND	0.53	120
MEP	1.67 (4.56)	0.47 (3.89)	1.17	0.03	180
Malathion	1.59 (3.45)	0.88 (7.72)	1.04	4.37	1200

*¹ Male and female, N=14*² Female (N=42), ref. 7 and not reported*³ 1985~1987, ref. 2*⁴ 1982~1984, 25~30-year, male, /60 kg body weight, ref. 14*⁵ /60 kg body weight

えあわせて設定した検出可能な最少摂取量である。各表中 N. D. は検出限界値未満を表す。検出限界は以下のとおり。0.05 $\mu\text{g/day}$ (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, PCB), 0.1 $\mu\text{g/day}$ (*p*, *p'*-DDE, *p*, *p'*-DDD, *p*, *p'*-DDT), 0.2 $\mu\text{g/day}$ (ディルドリン, エンドリン, ダイアジノン, クロルピリホス, マラチオン, フェントエート, フェンチオン, フェントロチオン, パラチオン, プロチオホス, EPN, ホサロン)。

結果及び考察

残留農薬や PCB を分析するときの精製段階において、ミニカラムを用いることの利点は使用する有機溶媒がカラム 1 本当たり 10 ml 前後と少ないため分析時間と分析コストの省略に有利であると共に、実験者の有機溶媒への暴露時間が短く、健康のためにも良いことである。手製ミニカラムは市販のセップパックなどと比較し、コストが約 1/10 と安価である。また、使用する各種のカラムをすぐに調製できるので便利である。著者らは、この手製ミニカラムによるクリーンアップを既に野菜、果物の残留農薬分析に適用している*³。

モデル献立陰膳中の PCB、残留農薬の検出結果を Table 2 に示した。分析した項目のうち、Table 2 に掲載していないものはすべて検出限界未満であった。Table 3 に男性用、女性用献立での平均値、標準偏差を示した。平均値算出において N. D. は検出限界値の半分量を用いた。全 14 例平均では総 HCH 摂取量は 0.95 $\mu\text{g/day}$ 、総 DDT 摂取量は 2.09 $\mu\text{g/day}$ 、ディルドリン摂取量は 0.33 $\mu\text{g/day}$ 、PCB 摂取量は 0.47 $\mu\text{g/day}$ 、ダイアジノン摂取量は 0.82 $\mu\text{g/day}$ 、フェントロチオン摂取量は 1.67 $\mu\text{g/day}$ 、マラチオン摂取量は 1.59

$\mu\text{g/day}$ であった。

HCH 異性体、DDT 化合物、PCB の検出頻度は高く、汚染が継続していることが分かった。これらの摂取源は主に海産物¹²⁾であると考えられるが、HCH は肉・卵類、乳類、油脂類からも検出²⁾されており、低いレベルで広く汚染していることが示されている。今回の調査では既に報告した幼児の陰膳⁵⁾における 100 μg 以上の総 DDT 摂取量（汚染源はさわらと考えられた）というような極端に高い値は検出されなかったが、DDT、PCB においては魚介類（あさり、はも、あなご、あじ）を摂取した日の摂取量が他の日より 1 桁高い値であった。ディルドリンは 1 献立のみから検出された。その汚染源はこれまでの分析事例^{2), 13)}から乳類あるいは野菜・果物類とも考えられたが限定はできなかった。

有機リン系農薬ではダイアジノン、フェントロチオン、マラチオンが検出された。フェントロチオン、マラチオンは朝食がパン食のときに検出されており、既に報告⁶⁾したようにパン（小麦粉）における汚染を明確に示した。その摂取量は陰膳法による前回の結果とほぼ同じであった⁶⁾。また、パン摂取量が約 2 割少ない女性用献立においてフェントロチオン、マラチオン摂取量が男性用献立より少なくなっていた。ダイアジノンの検出例はこれまで著者らが行ったトータルダイエツトスタディーや陰膳調査においては認められなかったが、今回高い頻度で検出された。ダイアジノンは野菜・果物の残留農薬検査では検出率が高い方¹³⁾であり、FDA におけるトータルダイエツトスタディー¹⁴⁾においても検出頻度は最も高い部類である。今回の献立に使用した野菜に汚染があったものと考えられた。

また、今回の測定で得られた PCB や残留農薬の汚染レベルは、これまでの大阪における陰膳法による報告^{5)~7)}やトータルダイエツト法による報告^{3), 4)}と同じレ

*³ 小西良昌, 吉田精作, 中村彰夫: 第 23 回全国衛生化学技術協議会年会講演集 p. 70~71 (1986).

ベルであった (Table 4).

この結果からは多品目摂取の理想的献立において汚染物質摂取量が減少するかどうかは明らかににはならなかった。また、汚染物質のリスクを分散させ低下させ得るかどうかについても議論の余地を残した。ただし、PCB や DDT のように日本における汚染源がほとんど魚介類である場合には、さわりによる高濃度汚染^{6), 7), 8)}が見つかることもあり、同じ種類の魚のみを食べることなくできるだけ多種類の魚を食べることが好ましい。また、漁村においても魚以外のタンパク源も積極的に摂取することがリスクを減じるために有効と考える。また、これらの値は FDA が行ったトータルダイエツスタディーによる米国での摂取量¹⁴⁾とほぼ同じレベルであり、少し異なる点は日本では PCB と MEP の摂取量が米国より多い傾向にあることであった (Table 4)。今回の結果を FAO/WHO の 1 日許容摂取量 ADI (単位は $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日とする。γ-HCH: 10; 総 DDT: 20; ディルドリン: 0.1; PCB: 5 (日本の暫定値); ダイアジノン: 2; フェニトロチオン: 3; マラチオン: 20) と比較すると約 1/10 ~ 1/100 以下のレベルであった。ただし、レベルは低い。汚染は継続しており、世界的にみると多種類の農薬がまだ大量に使用されていることや輸入品の増加が見込まれることなどを考え合わせると、日本においてこれまでに使用されていない新しい農薬の汚染も考えられ、トータルダイエツスタディー、陰膳などいろいろな方法で汚染物質測定のを機会を増やして監視を続けることが必要である。また、これら汚染物質を摂取せざるをえない状況下において、いかにそれらの毒性発現を抑制するかを考えると、偏食により生じる単一汚染物質の高濃度摂取の可能性を少なくし、今回作成したモデル献立で「1 日 30 品目の摂取」を目指したように多品目の食品摂取により、できる限りの汚染物質リスクの低下をこころがけること、そして、バランスのとれた食事により栄養状態のよい生体を維持し、xenobiotics に対する生体の抵

抗性を高め、その毒性発現抑制、発ガン予防を心がけることが必要であろう。

謝 辞

モデル献立を調製し分与して戴きました帝国女子大学 浅野真智子助教授及び大阪医科大学 美濃 真教授に深謝いたします。

文 献

- 1) 吉田精作, 池辺克彦, 田中涼一: 栄食誌. **39**, 15~21 (1986).
- 2) 吉田精作, 池辺克彦: 同上, **41**, 315~319 (1988).
- 3) Matsumoto. H., Murakami. Y., Kuwabara. K., Tanaka. R., Kashimoto. T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **38**, 954~958 (1987).
- 4) 松本比佐志, 村上保行, 桑原克義, 尾花裕孝, 稲田千明, 西宗高弘, 田中涼一: 大阪府立公衛研所報食品衛生編, **19**, 31~37 (1988).
- 5) 吉田精作, 小西良昌, 中村彰夫, 田中涼一: 栄食誌. **39**, 95~99 (1986).
- 6) 小西良昌, 吉田精作: 同上, **40**, 375~380 (1987).
- 7) 田口修三, 薬師寺積, 小西良昌, 西宗高弘, 田中涼一: 食衛誌. **30**, 526~533 (1989).
- 8) 池辺克彦, 西宗高弘, 田中涼一: 同上, **31**, 280~284 (1990).
- 9) 厚生省保健医療局健康増進栄養課 (編): 第三次改定日本人の栄養所要量, 第一出版 (東京).
- 10) 厚生省保健医療局健康増進栄養課 (編): 健康づくりのための食生活指針, 第一出版 (東京).
- 11) 鶴川昌弘, 中村彰夫, 榎本 隆: 食衛誌. **14**, 415~423 (1973).
- 12) 桑原克義, 松本比佐志, 村上保行, 西宗高弘, 末木賢二, 田中涼一, 榎本 隆: 食衛誌. **30**, 359~366 (1989).
- 13) 小西良昌, 吉田精作, 今井田雅示: 大阪府立公衛研所報食品衛生編, **18**, 63~68 (1987).
- 14) Gunderson, E. L.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **71**, 1,200~1,209 (1988).