

Report of Yamaguchi
Prefectural Research
Institute of Health
No. 5

山 口 県
衛 生 研 究 所 業 績 報 告
第 5 号

山口衛研業報

山口県衛生研究所

昭和 57 年 3 月

March, 1982

目 次

佐伯清子・熊谷 洋：	
山口県産野菜・果実等のヒ素および重金属(Cd, Pb, Cu, Zn)含量について……………	1
熊谷 洋・佐伯清子：	
山口県産米(玄米・精白米)中のヒ素および重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)含量 について—I 昭和47年度産米について……………	11
熊谷 洋・佐伯清子：	
山口県産米(玄米・精白米)中のヒ素および重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)含量 について—II 特にカドミウム含量について……………	19
熊谷 洋：	
山口県沿岸魚介類の重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)含量について……………	23
熊谷 洋：	
山口県沿岸魚介類のヒ素含量について……………	31
熊谷 洋・藤村暢男：	
錦川における2, 3の魚介類の重金属について 鉱滓流出事故に伴う影響 ……………	35
佐伯清子・熊谷 洋：	
清酒中サリチル酸の簡易定量法並びにその使用実態について……………	43
野村能子：	
山口県における一般人の血液中Polychlorinated biphenyls(PCBs)の態様 について —1973～5—……………	47
野村能子・遠藤隆二・内藤春生・田辺恒美：	
—職域における貧血検査 —検査項目および測定値の検討—……………	55

Table of Contents

Studies on Contents of Arsenic and Heavy Metals (Cd, Pb, Cu, Zn) of Vegetable Foods Cultivated in Yamaguchi PrefectureKIYOKO SAEKI and HIROSHI KUMAGAI	1
Studies on Contents of Arsenic and Heavy Metals (Cd · Zn · Cu · Pb) of Rice (Unpolished and Polished) Cultivated in Yamaguchi Prefecture—I Investigation of Rice Cultivated in 1972HIROSHI KUMAGAI and KIYOKO SAEKI	11
Studies on Contents of Arsenic and Heavy Metals (Cd · Zn · Cu · Pb) of Rice (Unpolished and Polished) Cultivated in Yamaguchi Prefecture—II Cadmium Content in RiceHIROSHI KUMAGAI and KIYOKO SAEKI	19
Studies on Contents of Heavy metals (Cd · Zn · Cu · Pb) of Coastal Fish and Shells in Yamaguchi PrefectureHIROSHI KUMAGAI	23
Studies on Arsenic Contents of Coastal Fish and Shells in Yamaguchi PrefectureHIROSHI KUMAGAI	31
Studies on Heavy Metals of Several Fish and Shells in the Nishiki River Influence of Effluent SlagHIROSHI KUMAGAI and NOBUO FUJIMURA	35
Simple Method for Determination of Salicylic Acid in Sake and Investigation of its Use on the MarketKIYOKO SAEKI and HIROSHI KUMAGAI	43
Behavior of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Blood about the Ordinary Persons in Yamaguchi Prefecture -1973~5-YOSHIKO NOMURA	47
An Anemic Survey on Staffs of the Yamaguchi Prefectural Government -Investigation of Clinical Chemistry-YOSHIKO NOMURA, and RYUJI ENDO, HARUMI NAITO, and TSUNEMI TANABE	55

(End)

山口県産野菜・果実等のヒ素および重金属 (Cd, Pb, Cu, Zn) 含量について*

山口県衛生研究所 (所 長: 田中 一成)
(化学部長: 藤村 暢男)

佐 伯 清 子・熊 谷 洋

Studies on Contents of Arsenic and Heavy Metals (Cd, Pb, Cu, Zn)
of Vegetable Foods Cultivated in Yamaguchi Prefecture

KIYOKO SAEKI and HIROSHI KUMAGAI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director: Dr. K. TANAKA)

1 緒 言

近年、カドミウムをはじめ重金属による食品汚染が社会問題の一つとして大きく取り上げられている。現在、食品中の金属については食品衛生法¹⁾で米のカドミウムをはじめ、野菜・果実等についてはヒ素および鉛の規制値を定めるなど種々の規制を行なっているが、これらの規制は対象品目も少なく金属種も限られているため十分とは言えない。そこで基礎資料となる一般食品の金属含量については国をはじめ各方面で明らかにされつつあるが、県下においては極めて乏しいため著者らは山口県産の食品についてその実態を把握するため、まず魚介類を対象とし、次に米についてもヒ素および重金属含量調査を行ってきた。本報では野菜・果実等約60種 300検体について調査し、個々の分析値は年報に報告してきたが、本報ではその結果をまとめて報告する。

2 実験方法

2-1 試料の採取

試料は図1に示す県下の各地で昭和47年5月～12月に栽培された日常食用に供される野菜・果実等59種 283検体(需要部分により大別して果実類10種46検体、果菜類12種55検体、葉菜類16種74検体、根菜類11種74検体、花菜類2種4検体、鱗茎菜類4種17検体、豆類3種12検体、雑1種1検体)で大部分は農家より直接入手したが、一部行政依頼のものも用いた。

2-2 分析方法

試料は食品衛生法¹⁾の果実・野菜及び茶の成分規格の試

図1 検体採取地略図

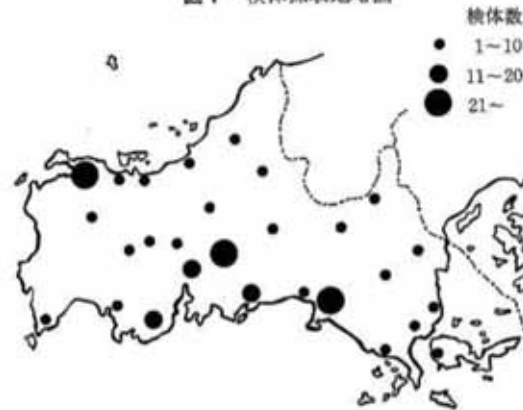
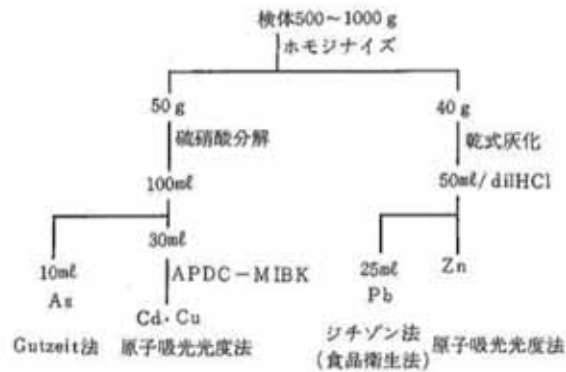


図2 検液調整並びに定量法



験法に準じ前処理した後、図2に示す方法により各金属含量を求めた。

* 本調査研究の要旨は日本食品衛生学会第25回学術講演会(1973年5月、於東京)において口演発表した。

3 実験結果および考察

3-1 日常食用に供される野菜・果実等についてヒ素、カドミウム、鉛、銅および亜鉛含量を求めた結果を需要部分に分けて表1に示す。表からわかるようにヒ素は著しく低値で全体の80%以上がNDであった。カドミ

ウムはND~1,332ppmで平均0.057ppmであり、鉛は0.02~5.30ppmで平均0.35ppmであった。また銅は0.06~11.87ppmで平均1.04ppmであり、亜鉛は0.2~49.2ppmで平均4.9ppmであった。各金属含量において全体的に高値のものをあげると表2に示すとおりで、ヒ素はれんこん

表1 野菜・果実等における各金属含量

(I) 果実類												
番号	品名	件数	As ₂ O ₃		Cd		Pb		Cu		Zn	
			範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均
1	いちじく	4		ND	0.004~0.013	0.009	0.25~0.70	0.41	0.29~0.46	0.36	1.7~2.4	2.2
2	かき	8		ND	ND~0.009	0.003	0.07~1.48	0.40	0.06~0.59	0.28	1.3~1.8	1.5
3	くり	5		ND	0.024~0.045	0.033	0.17~0.44	0.29	2.43~3.91	2.97	5.0~6.2	5.6
4	なし	5	ND~0.04	ND	0.007~0.062	0.029	0.07~0.76	0.27	0.57~0.80	0.66	1.5~1.8	1.7
5	なつみかん	3	ND~0.10	0.05		ND	0.07~0.23	0.16	0.42~0.48	0.45		0.7
6	なつめ	2		ND	0.019~0.039	0.029	0.36~0.66	0.51	0.47~1.52	1.00	2.5~3.8	3.1
7	ぶどう	3		ND		ND	0.25~0.32	0.28	0.57~0.70	0.61	0.3~2.3	1.5
8	みかん	12		ND		ND	0.10~1.46	0.40	0.13~0.49	0.30	0.5~1.0	0.6
9	もも	1		0.21		ND		0.35		0.33		1.3
10	りんご	3	ND~0.08	ND		ND	0.20~0.54	0.41	0.47~0.87	0.71	2.5~3.5	3.0
(II) 果菜類												
11	いちご	5	0.04~0.06	0.05	0.012~0.074	0.047	0.06~0.63	0.19	0.24~0.45	0.34	0.6~0.8	0.7
12	うり	1		ND		0.010		0.15		0.26		1.9
13	えだまめ	1		ND		0.028		0.28		1.63		1.9
14	オクラ	5	ND~0.15	ND	0.026~0.113	0.055	0.15~0.57	0.30	0.40~1.33	0.69	4.1~8.5	5.6
15	かぼちゃ	6	ND~0.10	ND	0.010~0.032	0.017	0.16~0.49	0.36	0.17~0.89	0.46	3.3~7.2	4.5
16	きゅうり	5	ND~0.06	ND	ND~0.024	0.009	0.24~0.55	0.36	0.26~0.44	0.35	1.5~3.0	2.4
17	ごがつさきげ	4		ND	0.009~0.015	0.011	0.10~0.41	0.21	0.93~1.32	1.04	7.0~13.0	9.6
18	すいか	3		ND	ND~0.009	0.004	0.18~0.25	0.20	0.14~0.32	0.23	1.3~2.1	1.6
19	つるなし いんげん豆	4		ND	0.004~0.013	0.008	0.13~0.22	0.17	0.36~0.52	0.45	3.5~6.7	4.8
20	トマト	5		ND	0.020~0.026	0.022	0.14~0.21	0.19	0.26~0.40	0.32	1.2~2.3	1.8
21	なす	10	ND~0.14	0.06	0.005~0.411	0.091	0.02~0.45	0.18	0.27~0.74	0.37	0.2~2.1	1.2
22	ピーマン	6	ND~0.07	ND	0.015~0.096	0.050	0.16~0.38	0.26	0.21~0.98	0.26	2.0~3.2	2.5
(III) 葉菜類												
23	イタリアン ブロッコリー	1		ND		0.031		0.54		0.74		7.1
24	かきちしゃ	5	ND~0.12	ND	0.023~0.378	0.128	0.40~0.96	0.66	0.39~0.89	0.64	1.6~3.8	2.3
25	きゃべつ	6		ND	ND~0.035	0.022	0.18~0.53	0.34	0.19~0.28	0.23	2.2~3.8	2.7
26	きょうな	3		ND	0.041~0.087	0.063	0.27~0.44	0.36	0.45~0.69	0.54	1.6~5.4	2.9
27	コンフリー	5	ND~0.24	0.05	0.010~0.079	0.051	0.26~1.61	0.79	1.16~2.10	1.54	4.1~8.9	6.7
28	サラダ菜	5	ND~0.04	ND	0.022~0.178	0.081	0.29~0.45	0.38	0.36~0.71	0.51	2.3~3.9	2.9
29	しゅんぎく	5	ND~0.06	0.04	0.018~0.127	0.050	0.39~0.68	0.51	0.64~1.06	0.91	2.1~4.0	2.9
30	たかな	6	ND~0.06	ND	0.031~0.090	0.058	0.22~1.79	0.71	0.45~2.62	0.91	2.3~4.8	3.3
31	たまちしゃ	2		ND	0.022~0.024	0.023	0.27~0.41	0.34	0.30~0.36	0.33	1.8~2.8	2.3

(0.08ppm) や、なす (0.06ppm) に高値でカドミウム、銅および亜鉛は黒豆および大豆に著しく高値であった。鉛はパセリ (1.05ppm) についてコンフリー (0.79ppm) およびたかな (0.71ppm) に高値であった。また個別に

高値のものをあげると表3に示すとおりである。ヒ素はコンフリー (0.24ppm) およびもも (0.21ppm) に高値のものがあり、カドミウム、銅および亜鉛は個別においても大豆および黒豆が高値であった。鉛はネギ (5.30p

番号	品名	件数	As ₂ O ₃		Cd		Pb		Cu		Zn	
			範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均
(Ⅲ) 葉菜類												
32	はくさい	11	ND~0.05	ND	0.008~0.074	0.033	0.10~0.37	0.23	0.20~0.56	0.36	1.5~3.6	2.5
33	はすいも	6		ND	ND~0.033	0.014	0.18~0.82	0.43	0.15~0.62	0.36	1.4~4.2	2.7
34	パセリ	4	ND~0.06	ND	0.021~0.096	0.055	0.39~2.24	1.05	0.50~1.33	0.81	4.8~6.8	5.4
35	ふき	1		ND		0.031		0.45		0.45		6.0
36	ふだんそう	5		ND	0.036~0.199	0.112	0.06~0.56	0.29	0.96~1.67	1.22	4.3~12.9	7.9
37	ほうれんそう	8	ND~0.06	ND	0.032~0.379	0.163	0.20~1.67	0.63	0.75~1.15	0.89	3.9~10.8	7.0
38	みつば	1		0.04		0.007		0.54		0.86		3.9
(Ⅳ) 根菜類												
39	かぶ	8	ND~0.06	ND	ND~0.031	0.019	0.21~0.44	0.30	0.15~2.20	0.57	0.9~3.3	1.8
40	ごぼう	10	ND~0.12	0.04	0.030~0.489	0.212	0.12~1.04	0.44	0.59~3.80	2.11	3.3~17.0	6.3
41	さつまいも	7		ND	0.009~0.023	0.013	0.13~0.41	0.25	0.75~1.10	0.98	1.7~3.6	2.6
42	さといも	7		ND	0.031~0.179	0.093	0.14~0.39	0.23	0.56~1.59	0.85	2.7~12.6	6.1
43	じゃがいも	10	ND~0.15	ND	0.007~0.074	0.041	0.14~0.40	0.27	0.67~1.39	0.93	2.0~4.2	3.2
44	しょうが	2	ND~0.10	0.05	0.024~0.025	0.025	0.15~0.38	0.27	0.33~0.53	0.43	2.4~3.6	3.0
45	だいこん	10	ND~0.09	ND	0.008~0.045	0.022	0.10~0.74	0.33	0.09~0.31	0.22	1.3~3.5	2.6
46	つくねいも	7		ND	0.014~0.116	0.048	0.14~0.25	0.20	0.42~1.98	1.05	2.5~9.2	5.0
47	ながいも	3	ND~0.04	ND	0.023~0.099	0.050	0.09~0.20	0.14	0.41~0.91	0.64	3.7~6.1	4.7
48	にんじん	5	ND~0.04	ND	0.042~0.400	0.155	0.20~0.66	0.38	0.26~0.77	0.44	1.6~8.2	3.8
49	れんこん	5	ND~0.16	0.08	0.006~0.048	0.020	0.17~0.36	0.28	0.34~1.93	1.17	3.0~4.9	3.8
(Ⅴ) 花菜類												
50	はなやさい	3		ND	0.012~0.031	0.024	0.12~0.25	0.18	0.33~0.45	0.37	3.4~4.3	3.9
51	みょうが	1		ND		0.006		0.22		0.39		4.8
(Ⅵ) 鱧茎菜類												
52	たまねぎ	9	ND~0.04	ND	0.014~0.099	0.045	0.08~0.82	0.33	0.22~0.36	0.28	1.6~3.9	2.8
53	にんにく	1		ND		0.022		0.06		0.71		5.6
54	葉ねぎ	6	ND~0.04	ND	0.017~0.052	0.031	0.30~5.30	1.18	0.32~0.48	0.41	1.5~4.5	2.8
55	らっきょう	1		ND		0.016		0.16		0.74		5.8
(Ⅶ) 豆類												
56	小豆	3		ND	0.053~0.130	0.101	0.12~0.84	0.39	3.82~8.35	6.37	25.4~38.4	30.3
57	黒豆	4		ND	0.165~1.332	0.478	0.20~0.42	0.27	8.78~10.67	9.85	37.7~43.9	41.4
58	大豆	5		ND	0.121~0.875	0.350	0.18~0.21	0.19	7.54~11.87	9.44	23.7~49.2	40.1
(Ⅷ) 雑												
59	とうもろこし	1		ND		0.014		0.47		0.60		5.1

ND…As₂O₃ : 0.03ppm 以下, Cd : 0.002ppm 以下.

単位ppm

表2 各金属含量において全体的に高値な品目

ヒ素	れんこん(0.08)なす(0.06)いちご(0.05) なつみかん(0.05)
カドミウム	黒豆(0.478)大豆(0.350)ごぼう(0.212) ほうれんそう(0.163)にんじん(0.155) かきちしゃ(0.128)ふだんそう(0.112) 小豆(0.101)
鉛	パセリ(1.05)コンフリー(0.79)たかな(0.71) かきちしゃ(0.66)ほうれんそう(0.63)
銅	黒豆(9.85)大豆(9.44)小豆(6.37) くり(2.97)ごぼう(2.11)コンフリー(1.54) ふだんそう(1.22)れんこん(1.17)
亜鉛	黒豆(41.4)大豆(40.1)小豆(30.3) ごがつきさげ(9.6)ふだんそう(7.9) ほうれんそう(7.0)コンフリー(6.7)

単位：ppm

表3 各金属含量において個別に高値な品目

ヒ素	コンフリー(0.24)もも(0.21)れんこん(0.16,0.14) じゃがいも(0.15)オクラ(0.15) なす(0.14,0.12)ごぼう(0.12) かきちしゃ(0.12)
カドミウム	黒豆(1.332)大豆(0.875,0.337) ごぼう(0.489,0.456)なす(0.411) にんじん(0.400)ほうれんそう(0.379) かきちしゃ(0.378)
鉛	ネギ(5.30)パセリ(2.24)たかな(1.79) ほうれんそう(1.67,1.07)コンフリー(1.61,1.41) 柿(1.48)みかん(1.46)ごぼう(1.04)
銅	大豆(11.87,10.04)黒豆(10.67,10.04) 小豆(8.35,6.95)ごぼう(3.80,3.02) くり(3.91,3.21)
亜鉛	大豆(49.2,48.4)黒豆(43.9,43.8) 小豆(38.4,27.2)ごぼう(17.0) ごがつきさげ(13.0)ふだんそう(12.9) さといも(12.6)

単位：ppm

表4 各類における各金属含量

	検体数	As ₂ O ₃		Cd		Pb		Cu		Zn	
		範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均
果実類	46	ND~0.21	ND	ND~0.062	0.010	0.07~1.48	0.31	0.06~3.91	0.72	0.3~5.9	1.8
果菜類	55	ND~0.15	ND	ND~0.411	0.032	0.02~0.63	0.23	0.14~1.63	0.50	0.2~13.0	3.1
葉菜類	74	ND~0.24	ND	ND~0.379	0.066	0.06~2.24	0.47	0.15~2.62	0.70	1.4~12.9	4.1
根菜類	74	ND~0.16	ND	ND~0.489	0.068	0.09~1.04	0.29	0.09~3.80	0.92	1.0~17.0	3.9
鱗茎菜類	17	ND~0.04	ND	0.014~0.099	0.037	0.06~5.30	0.61	0.22~0.74	0.38	1.6~5.8	3.1
花菜類	4		ND	0.006~0.031	0.019	0.12~0.25	0.19	0.33~0.45	0.38	3.4~4.8	4.1
豆類	12		ND	0.053~1.332	0.330	0.12~0.84	0.29	3.82~11.87	8.81	23.7~49.2	38.1

単位：ppm

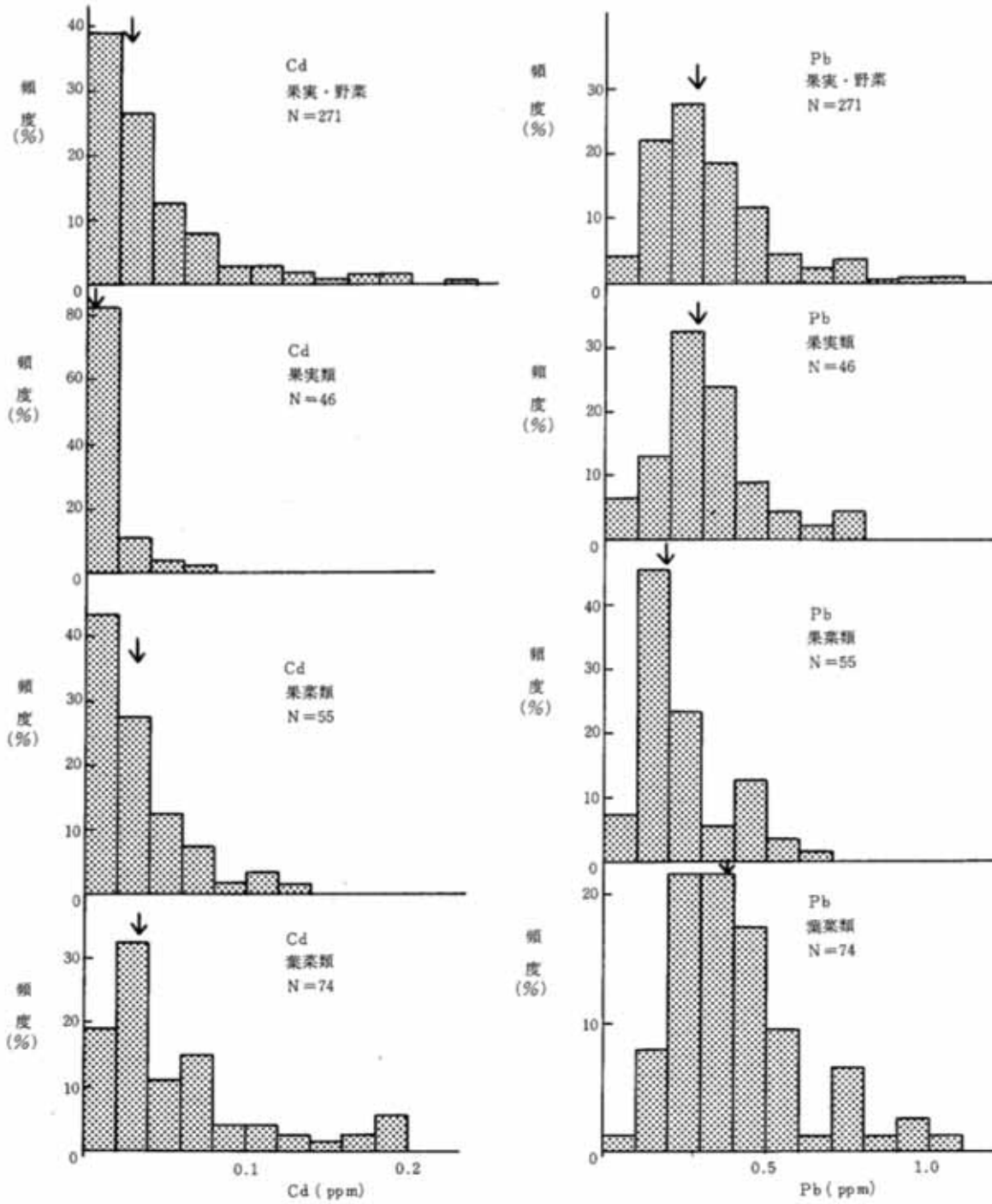
pm) およびパセリ(2.24ppm)に高値のものがあった。

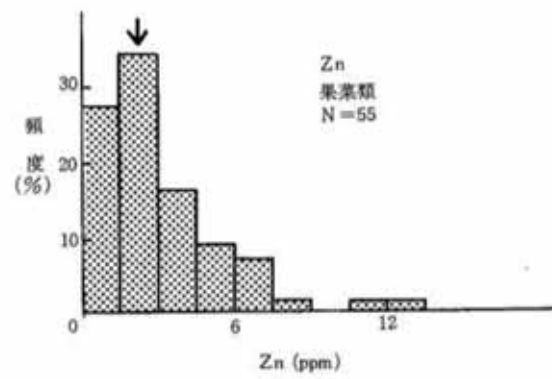
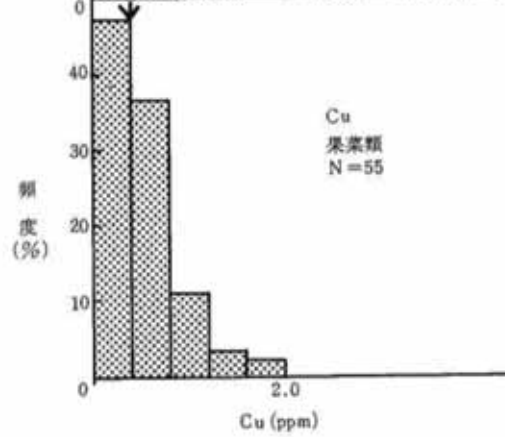
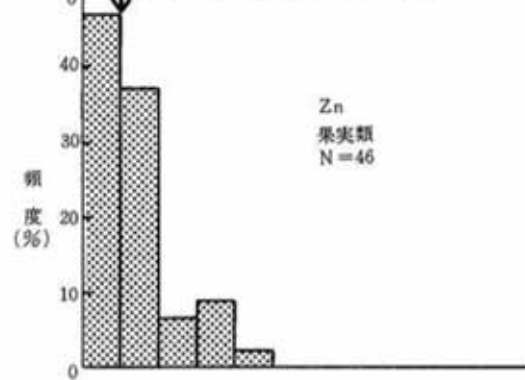
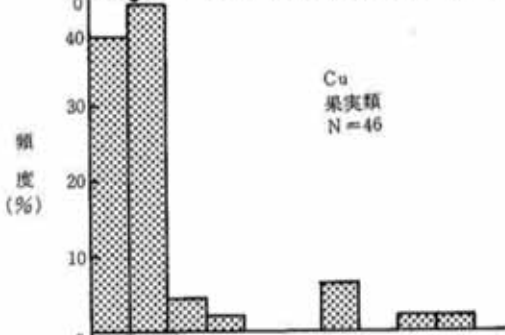
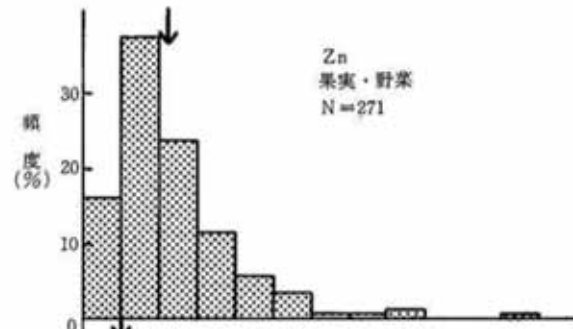
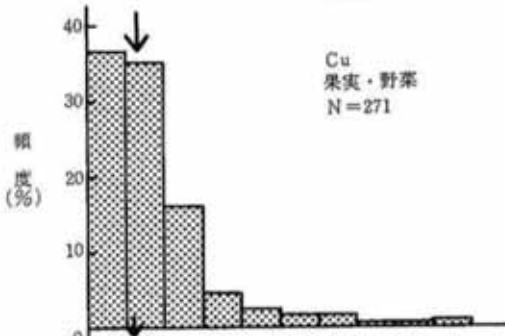
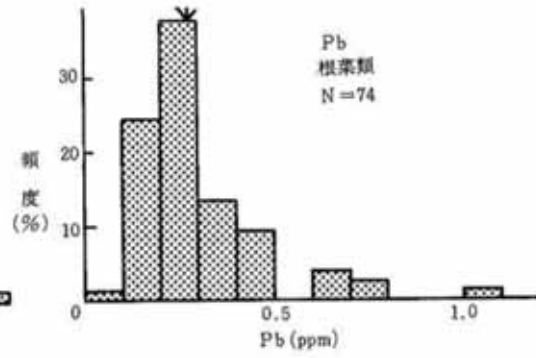
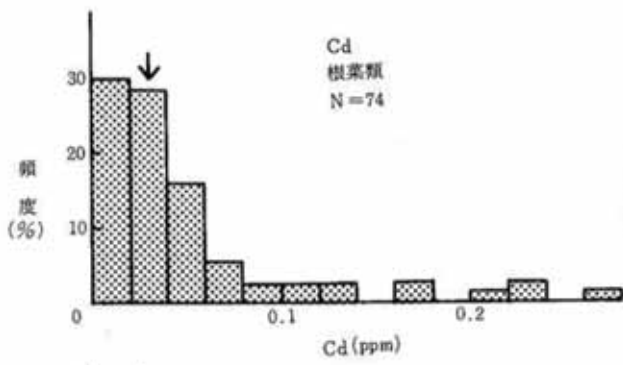
3-2 需要部分に分類し、まとめた結果を表4に示す。各金属含量において、まずヒ素はどの類においても低値であった。カドミウムは豆類(0.330ppm)に著しく高値で、ついで根菜類(0.068ppm)および葉菜類(0.066ppm)に若干高値で、果実類(0.010ppm)には低値であった。鉛は鱗茎菜類(0.61ppm)および葉菜類(0.47ppm)に高値で、他の類間にはあまり差がなかった。銅は豆類(8.81ppm)に著しく高値で他の類の約10倍の含

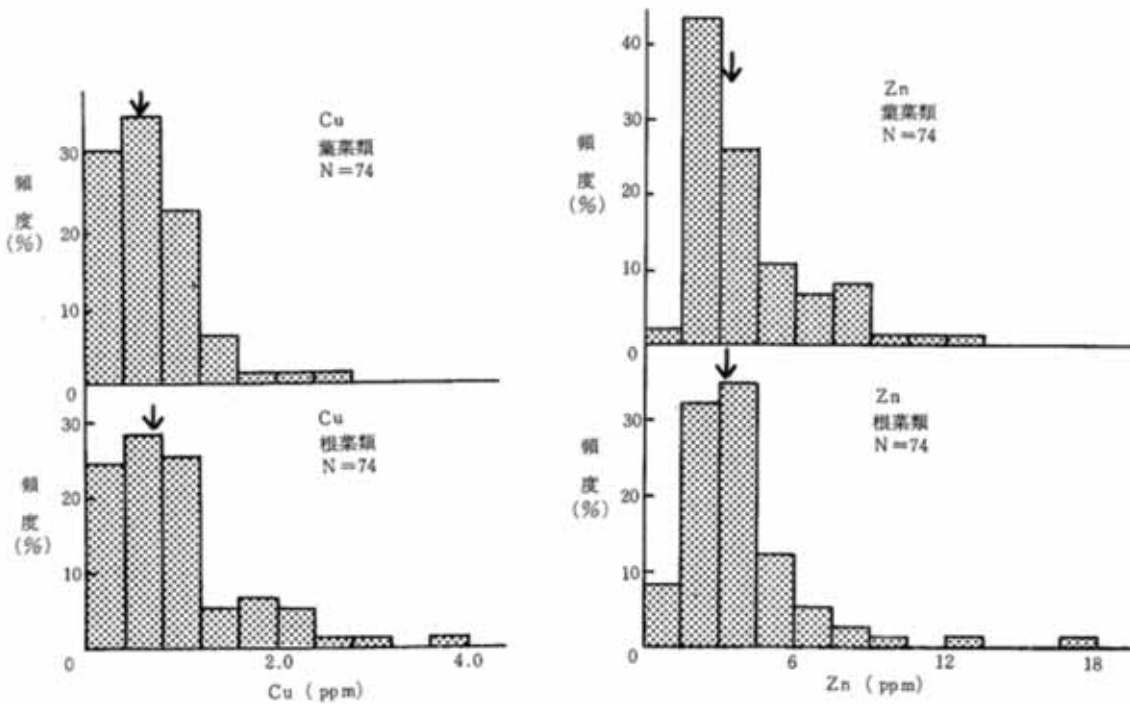
量であって鱗茎菜類(0.38ppm)、花菜類(0.38ppm)および果菜類(0.50ppm)には低値であった。亜鉛は豆類(38.1ppm)に著しく高値で他の類の約10倍の含量であって、果実類(1.8ppm)には低値であったが、他の類間にはあまり差がなかった。

3-3 需要部分に大別したもののうち検体数の多い果実類、果菜類、葉菜類、根菜類の4類および野菜・果実等全体について各々カドミウム、鉛、銅および亜鉛の含量分布をみた結果を図3に示す。なお豆類はカドミウ

図3 各類における重金属含量分布







注) ↓: 中央値

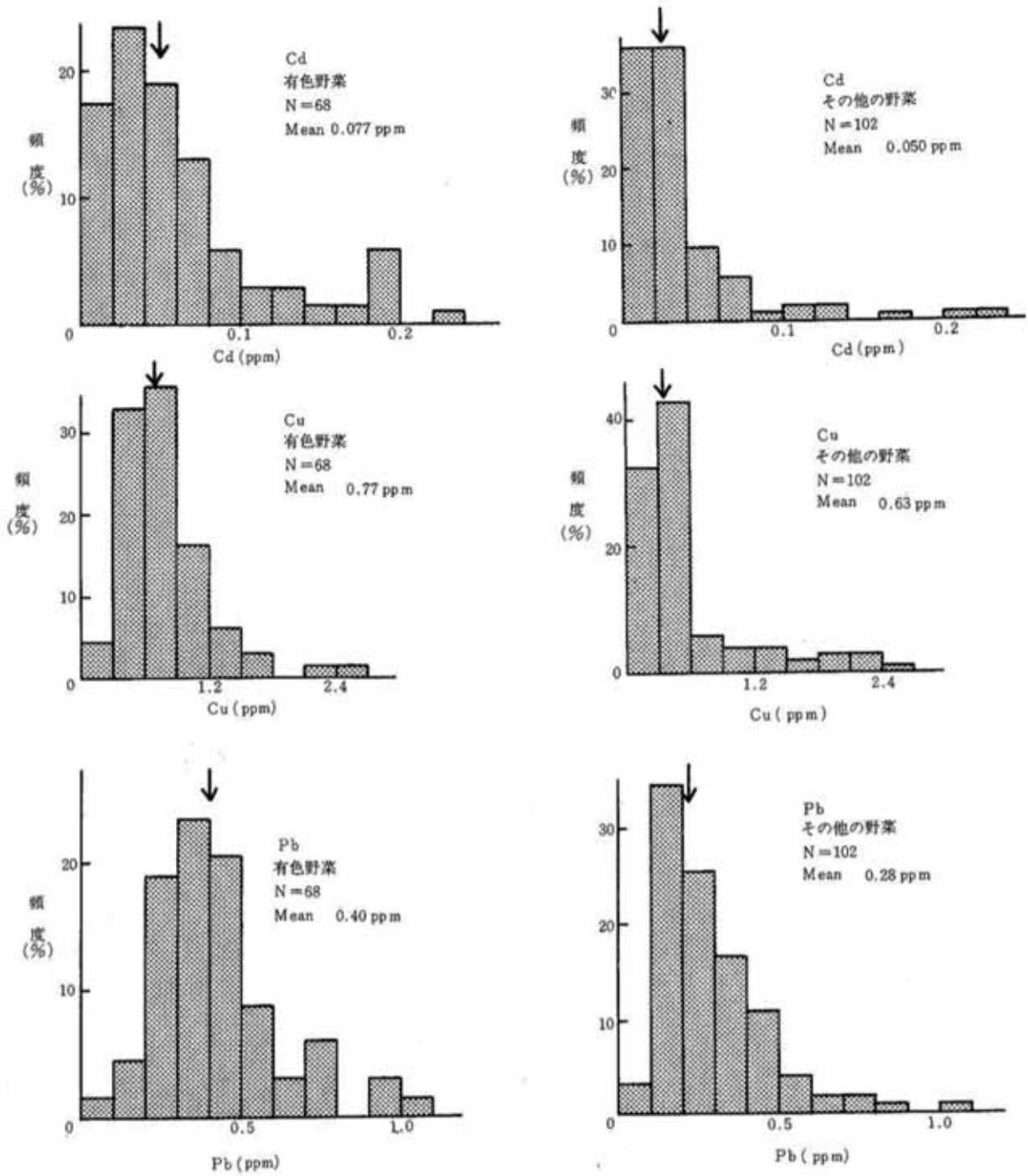
ム、銅および亜鉛含量が特異的に高値なため、野菜・果実全体の含量分布にいずれの金属とも加えなかった。各金属含量において、まずカドミウムは野菜・果実全体の中央値が0.026ppmであるのに果実類の中央値はNDと低値であった。ついで果菜類(0.020ppm)に低値であり、葉菜類(0.066ppm)および根菜類(0.068ppm)には若干高値であった。また、中央値は平均値より低く、平均値の44~62%の値を示した。また0.1ppmを越すものは全体の11%しかなく、果実類には全くなかった。鉛は全体の中央値が0.28ppmであるのに、葉菜類のそれは0.39ppmと高値であったが、果菜類(0.19ppm)は若干低値であった。また、中央値は平均値に近く、平均値の83~93%の値を示した。また0.6ppmを越すものは全体の11%で、果菜類には1検体しかなかった。銅は全体の中央値が0.49ppmであるのに根菜類および葉菜類のそれは、各々0.77ppmおよび0.60ppmと高値であったが、果菜類(0.40ppm)は低値であった。また各類の中央値は平均値の64~86%の値を示し、1.2ppmを越すものは全体の12%であった。亜鉛は全体の中央値が3.1ppmであるのに果実類のそれは1.5ppmと低値で、ついで果菜類(2.1ppm)

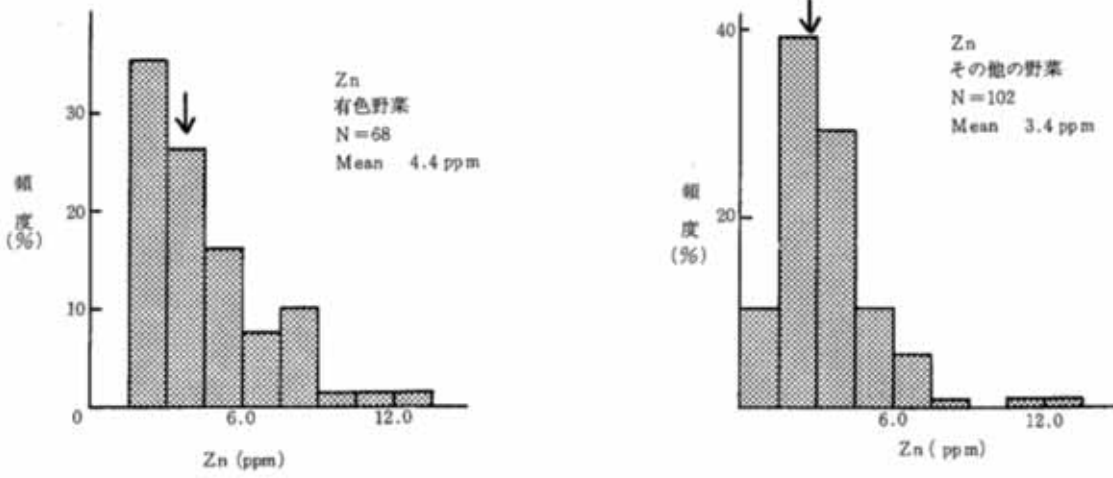
m)が低値であった。また各類の中央値は平均値の68~88%の値を示し、6ppmを越すものは全体の11%で、果実類には1検体しかなかった。

3-4 ホーレン草、ふだん草およびコンフリーに金属含量が高い傾向が認められたので、野菜類を日本食品標準成分表¹⁾に従い有色野菜とその他の野菜に大別し、カドミウム、鉛、銅および亜鉛の含量分布をみた結果を図4に示す。いずれの金属においても有色野菜にその含量が高値である傾向を示し、特に鉛および亜鉛においては統計的にも有意の差が認められた。この結果は石崎ら²⁾や田中ら³⁾の報告と一致している。

3-5 カドミウムは亜鉛と化学的性質が似ている上、自然界に広く亜鉛と混在しているため、野菜・果実等においてカドミウム含量と亜鉛含量に相関が推定される²⁾ので、検討した結果を図5に示す。図からわかるように、全体的に金属含量が高値である根菜類($r=0.552^{***}$)および葉菜類($r=0.436^{***}$)には高い相関が認められ、果実類($r=0.572^{**}$)にも相関が認められたが、果菜類($r=-0.133$)には相関が認められなかった。

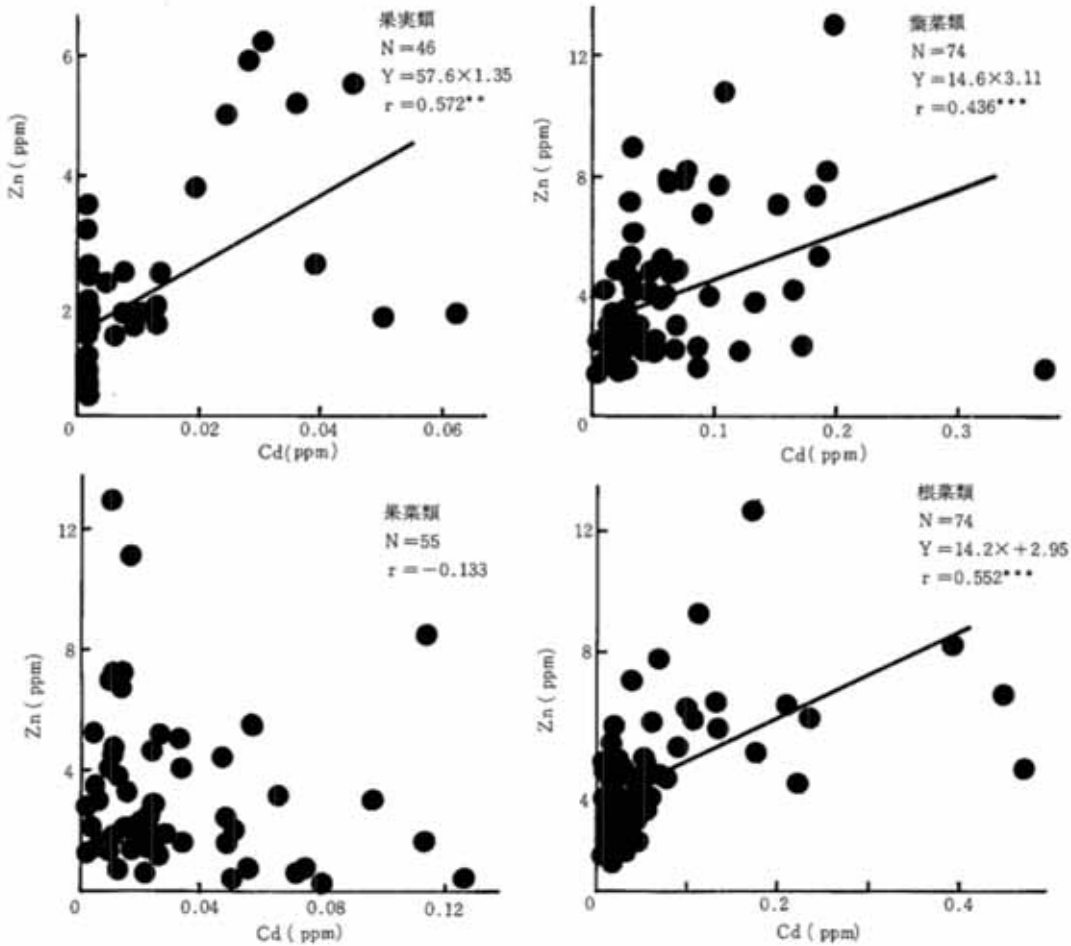
図4 有色野菜とその他の野菜における重金属含量分布





注) ↓ ; 中央値

図5 各類におけるCd含量とZn含量の関係



4 まとめ

1 日常食用に供されている野菜・果実等59種 283検体についてヒ素、カドミウム、鉛、銅および亜鉛含量を求めたところ、ヒ素は著しく低値で試料の80%以上がNDであり、カドミウムは平均0.057ppmであった。また鉛、銅および亜鉛の平均値は各々0.35ppm, 1.04ppmおよび4.9ppmであった。

2 需要部分に大別し、各金属含量を比較すると、カドミウム、銅および亜鉛は豆類に著しく高値であり、鉛は鱗茎菜類および葉菜類に高値であった。また大別したもののうち検体数の多い果実類、果菜類、葉菜類および根菜類の4類間で比較すると、カドミウムは果実類に著しく低値で、鉛は葉菜類に高値であった。また銅は果菜類に低値で、亜鉛は果実類に低値であった。

3 有色野菜とその他の野菜に大別し、各金属含量を比較すると、いずれの金属においても有色野菜に含量が高い傾向が認められ、特に鉛および亜鉛では統計的に有意の差が認められた。

4 カドミウムと亜鉛含量の相関性をみた結果、根菜類 ($r=0.552^{***}$)、葉菜類 ($r=0.436^{***}$) および果実類 ($r=0.572^{**}$) には相関が認められたが、果菜類 ($r=-0.133$) には認められなかった。

終りに当り本研究の機会を与えられ、かつご校閲を賜りました当研究所田中一成所長ならびに化学部藤村暢男部長に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 食品衛生小六法(1971) 新日本法規出版.
- 2) 石崎有信, 福島匡昭, 坂元倫子: 日衛誌, 25, 207 (1970).
- 3) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 国田信治: 食衛誌, 14, 196 (1973).
- 4) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 国田信治: 同上, 15, 313 (1974).
- 5) 雨宮 敬, 伊藤弘一, 山添律子, 原田裕文, 戸谷哲也: 東京衛研年報, 25, 127 (1974).
- 6) 石田立夫他: 岡山県衛研年報, 22, 46 (1975).
- 7) 熊谷 洋: 山口衛研業報, 5, 22 (1982).
- 8) 熊谷 洋: 同上, 5, 30 (1982).
- 9) 熊谷 洋・佐伯清子: 同上, 5, 11 (1982).
- 10) 佐伯清子, 熊谷 洋: 山口県衛生研究所年報, 15, 115 (1972).
- 11) 科学技術片資源調査会編: 三訂日本食品標準成分表 (1975).

山口県産米（玄米・精白米）中のヒ素および 重金属（Cd・Zn・Cu・Pb）含量について— I^{*} 昭和47年度産米について

山口県衛生研究所（所 長：田中 一成）
（化学部長：藤村 暢男）

熊 谷 洋・佐 伯 清 子
Studies on Contents of Arsenic and Heavy Metals (Cd・Zn・Cu・Pb)
of Rice (Unpolished and Polished) Cultivated
in Yamaguchi Prefecture — I

Investigation of Rice Cultivated in 1972

HIROSHI KUMAGAI and KIYOKO SAEKI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director: Dr. K. TANAKA)

1 緒 言

数年来、重金属による食品汚染が社会問題の一つとして大きく取り上げられている。現在、特に主食である米については食品衛生法¹⁾で玄米中カドミウムの規制値を1 ppm（精白米0.9ppm）以下と定めているが、同時に国は、0.4ppm以上についてはカドミウム環境汚染精密調査基準とし、流通機構に乗せないように指導している。また、国民の重要な蛋白源である魚介類（一部を除く）についても国は水銀（総水銀、メチル水銀）の暫定的規制値を定めているし、野菜・果実等についても農業由来のヒ素および鉛の規制値¹⁾を定めている。現在、重金属による食品汚染の実態は各方面で種々明らかにされつつある²⁻⁶⁾が、なお十分とは云えないし、県下におけるこれらの資料は極めて少ない。そこで著者らは昭和45年より県内産主要食品中のヒ素および重金属（Cd・Zn・Cu・Pb）含量の実態を把握するため、魚介類^{7,8)}および野菜・果実等⁹⁾について調査をすすめてきた。本報では、米（玄米・精白米）について農家の保有米を対象とし昭和47年度産米のヒ素および重金属（Cd・Zn・Cu・Pb）含量を調査したので報告する。

2 実験方法

2-1 試料

すべて昭和47年度産米であるが、玄米は図1に示すよ

うに県下全域の14市36町6村の計56市町村より1~10検体の計79検体を、精白米は9市26町3村の計38市町村より1~5検体の計52検体をいずれも非汚染地域と考えられる農家より直接保有米300gを入手した。なお、玄米と精白米の入手先は同一ではなくそれぞれ異なる。

2-2 分析方法

精白米と玄米は、いずれも入手した状態のまま分析に供した。

ヒ素（以下Asと略す）、カドミウム（以下Cdと略す）亜鉛（以下Znと略す）、銅（以下Cuと略す）および鉛（以下Pbと略す）の定量法は図2に示す通りで、Asはグートツァイト法で、Cd、Zn、Cu、Pbは原子吸光度計（日立207型）で測定した。

3 実験結果および考察

3-1 玄米中のヒ素および各重金属含量

用いた玄米79検体を市町村別に分けてそのヒ素および各重金属含量を表1に示した。各市町村より1~10検体入手したため、2検体以上のものはその平均値で示した。各金属ともその含量の高いもの、即ちAsは0.2ppm以上、Cdは0.2ppm以上、Znは30ppm以上、Cuは4ppm以上、Pbは0.4ppm以上のものにアンダーラインを引いた。玄米79検体中の各金属含量の最高値はAsで0.75ppm、Cd

* 本調査研究の要旨は、日本食品衛生学会第27回学術講演会（1974年5月、於東京）において口演発表した。

図1. 調査地域の略図

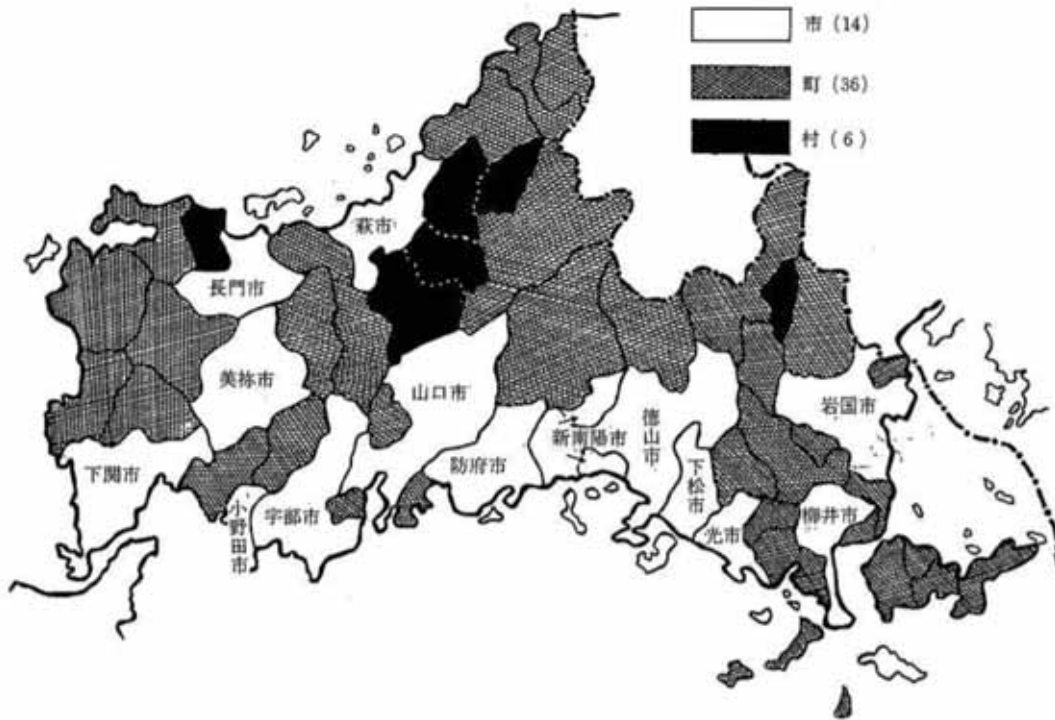


図2. 米中ヒ素および重金属 (Cd・Zn・Cu・Pb) 定量法



で0.488ppm, Zn で 35.6ppm, Cu で 4.98ppm, Pb で 0.70ppm であった。

3-2 玄米中のヒ素および各重金属含量ヒストグラム
玄米中のヒ素および各重金属含量のヒストグラムを図3に示した。As で 0.2ppm 以上のものは10検体の12.7%, Cd で 0.2ppm 以上のものは14検体の17.7%, Zn で

30ppm 以上のものは3検体の3.8%, Cu で 4ppm 以上のものは6検体の7.6%, Pbで0.4ppm 以上のものは2検体の2.5%であった。

3-3 市町村別玄米中のヒ素および各重金属含量
市町村における玄米中のヒ素および各重金属含量を個別にみたのが表1であるが、これを市町村の3者に大別

表1 玄米中のヒ素および重金属含量

市 (14市)						試料番号					
試料番号	As	Cd	Zn	Cu	Pb	試料番号	As	Cd	Zn	Cu	Pb
1	0.03ppm	0.120ppm	24.3ppm	2.91ppm	0.15ppm	15	0.06 ppm	0.015 ppm	24.2 ppm	3.46 ppm	0.18 ppm
2	0.10 *	0.074 *	23.1 *	2.48 *	0.37 *	16	0.09 *	0.136 *	19.8 *	2.88 *	0.16 *
3	0.11 *	0.029 *	18.8 *	2.22 *	0.34 *	17	0.17 *	0.105 *	25.1 *	2.84 *	0.33 *
4	0.15 *	0.056 *	18.0 *	1.90 *	0.17 *	18	ND *	0.098 *	20.8 *	3.31 *	0.15 *
5	0.08 *	0.197 *	22.5 *	2.17 *	0.24 *	19	0.06 *	0.052 *	24.0 *	4.12 *	0.23 *
6	0.09 *	0.187 *	22.2 *	3.29 *	0.36 *	20	0.06 *	0.085 *	20.3 *	3.17 *	0.13 *
7	0.05 *	0.212 *	24.2 *	3.40 *	0.13 *	21	0.04 *	0.010 *	17.5 *	1.32 *	0.17 *
8	0.12 *	0.119 *	24.8 *	3.64 *	0.20 *	22	0.03 *	0.079 *	22.0 *	3.07 *	0.29 *
9	0.07 *	0.067 *	20.1 *	2.15 *	0.18 *	23	0.03 *	0.037 *	19.8 *	2.56 *	0.16 *
10	0.02 *	0.485 *	32.7 *	4.45 *	0.16 *	24	0.08 *	0.020 *	19.9 *	1.51 *	0.16 *
11	0.05 *	0.207 *	19.8 *	4.04 *	0.22 *	25	0.07 *	0.030 *	20.5 *	3.26 *	0.21 *
12	0.07 *	0.053 *	24.9 *	1.85 *	0.25 *	26	0.04 *	0.031 *	16.7 *	2.08 *	0.21 *
13	0.12 *	0.029 *	16.4 *	2.12 *	0.24 *	27	0.06 *	0.023 *	14.7 *	1.60 *	0.21 *
14	0.09 *	0.193 *	20.9 *	3.15 *	0.16 *	28	0.41 *	0.025 *	18.5 *	2.69 *	0.22 *
町 (36町)						29	0.11 *	0.072 *	17.9 *	2.83 *	0.20 *
試料番号	As	Cd	Zn	Cu	Pb	30	0.08 *	0.014 *	14.0 *	1.93 *	0.19 *
1	0.06ppm	0.133ppm	17.2ppm	1.92ppm	0.23ppm	31	ND *	0.077 *	18.2 *	2.47 *	0.12 *
2	0.16 *	0.102 *	17.5 *	3.14 *	0.23 *	32	0.03 *	0.072 *	29.6 *	2.98 *	0.14 *
3	0.16 *	0.107 *	23.6 *	3.06 *	0.23 *	33	0.09 *	0.205 *	22.9 *	3.14 *	0.17 *
4	0.22 *	0.117 *	24.4 *	3.54 *	0.09 *	34	0.33 *	0.202 *	16.1 *	3.86 *	0.24 *
5	0.08 *	0.126 *	16.6 *	2.42 *	0.22 *	35	0.07 *	0.091 *	26.6 *	2.81 *	0.21 *
6	0.14 *	0.051 *	18.7 *	1.86 *	0.22 *	36	0.13 *	0.182 *	19.2 *	3.37 *	0.19 *
7	0.75 *	0.047 *	15.0 *	2.93 *	0.19 *	村 (6村)					
8	0.23 *	0.105 *	22.3 *	2.36 *	0.37 *	試料番号	As	Cd	Zn	Cu	Pb
9	0.20 *	0.133 *	23.0 *	4.98 *	0.18 *	1	0.20ppm	0.057ppm	19.1ppm	2.71ppm	0.22ppm
10	0.07 *	0.050 *	18.3 *	1.98 *	0.25 *	2	0.17 *	0.446 *	21.9 *	4.79 *	0.46 *
11	0.13 *	0.053 *	25.1 *	1.95 *	0.33 *	3	0.13 *	0.168 *	20.2 *	2.40 *	0.16 *
12	0.21 *	0.054 *	25.7 *	3.54 *	0.21 *	4	0.09 *	0.046 *	21.1 *	3.29 *	0.32 *
13	0.12 *	0.195 *	19.0 *	2.75 *	0.27 *	5	0.09 *	0.108 *	24.3 *	2.73 *	0.18 *
14	0.05 *	0.060 *	32.4 *	2.93 *	0.15 *	6	0.08 *	0.014 *	18.3 *	2.64 *	0.20 *

注) ND: 0.02ppm 以下。

し表2に示す。表2から分るように、市町村別ヒ素および各重金属含量には3者間に差はなかった。これは試料が非汚染地域産のものであるためと考える。

3-4 S町における玄米中のヒ素および各重金属含量調査途中、Cd 環境汚染精密調査基準の0.4ppmを越すものがS町より2検体見い出されたので、その町の地域

性あるいは同一町における各金属含量の変動をみるため、S町より10検体玄米を入手し、各金属含量を求めた結果を表3に示した。同一町の玄米においてもヒ素および各重金属含量にはかなり変動があり、特にCdにおいては顕著であることが分った。

3-5 玄米・精白米中のヒ素および各重金属含量

図3. 玄米中のヒ素および重金属含量ヒストグラム

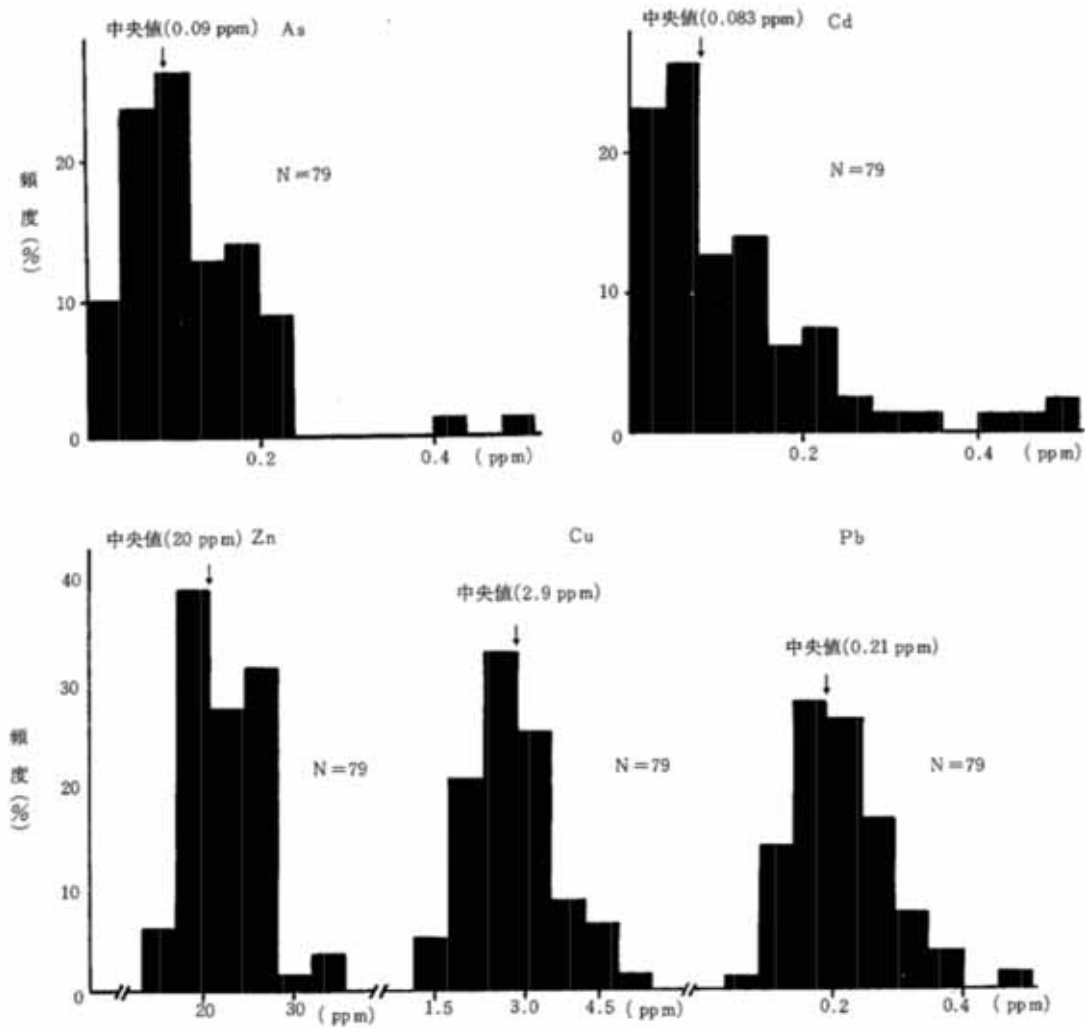


表2 市町村別玄米中のヒ素および重金属含量 単位(ppm)

	件数	As	Cd	Zn	Cu	Pb
市	25	0.02~0.22	0.016~0.485	16.2~32.7	1.27~4.50	0.11~0.70
		0.09	0.138	21.9	2.88	0.23
町	48	ND~0.75	0.010~0.488	13.8~35.6	1.32~4.98	0.09~0.37
		0.13	0.106	20.8	2.93	0.20
村	6	0.08~0.20	0.014~0.446	18.3~24.3	2.40~4.79	0.16~0.46
		0.13	0.140	20.8	3.09	0.26

注) 細字は範囲で太字は平均値, ND: 0.02ppm 以下.

玄米79検体、精白米52検体中のヒ素および各重金属含量を表4に示した。各金属含量において、玄米と精白米は同程度の含量値を示し、この結果は池辺ら¹⁰⁾が報告している正常玄米の結果とほぼ一致した。また、米については食品衛生法¹⁾でCdの規制が1ppm以下と規制されているが、今回の調査ではこれを越すものはみられなかった。これは非汚染地域を対象としたので当然の結果であるが、0.4ppmを越すものが玄米で4検体の5.1%、精白米で1検体の1.9%見いだされた。また0.2ppm以上のものが玄米で14検体の17.7%、精白米で7検体の13.5%見いだされた。このことは、特別汚染もない環境の中でもCd含量が0.4ppm前後の米が存在することを示していると考えられる。

3-6 玄米におけるCd含量とZn含量との関係

CdはZnと化学的性質が類似している上、自然界に広くZnと混在しているが、玄米における両者の関係をみたのが図4である。著者らは先にCdとZnに野菜・果実等の根菜類($r=0.55^{***}$)、葉菜類($r=0.44^{***}$)等におい

表3 S町における玄米中のヒ素および重金属含量

試料番号	As	Cd	Zn	Cu	Pb
1	0.19ppm	0.488ppm	13.8ppm	2.99ppm	0.25ppm
2	0.07 *	0.415 *	18.4 *	4.29 *	0.27 *
3	0.13 *	0.326 *	18.9 *	3.91 *	0.17 *
4	0.19 *	0.239 *	19.6 *	3.51 *	0.31 *
5	0.07 *	0.155 *	23.2 *	4.05 *	0.20 *
6	0.19 *	0.083 *	19.3 *	2.64 *	0.28 *
7	0.12 *	0.039 *	20.4 *	2.95 *	0.14 *
8	0.17 *	0.026 *	20.0 *	2.89 *	0.10 *
9	0.10 *	0.026 *	19.7 *	3.61 *	0.10 *
10	0.10 *	0.022 *	18.4 *	2.83 *	0.10 *
範囲	0.07~ 0.19ppm	0.022~ 0.488ppm	13.8~ 23.2ppm	2.64~ 4.29ppm	0.10~ 0.31ppm
平均	0.13ppm	0.182ppm	19.2ppm	3.37ppm	0.19ppm
変動係数	36.7%	96.5%	12.2%	32.6%	42.4%

表4 玄米・精白米中のヒ素および重金属含量

		単位[ppm]				
件数		As	Cd	Zn	Cu	Pb
玄米	79	ND~0.75	0.01~0.49	14~36	1.3~5.0	0.09~0.70
		0.12	0.12	21	2.9	0.22
精白米	52	ND~0.84	0.02~0.46	10~43	1.1~4.3	0.11~0.41
		0.11	0.11	17	2.6	0.21

注) 細字は範囲で太字は平均値, ND: 0.02ppm 以下。

て高い相関性を認めたが、玄米においてはCd含量に関係なくZn含量は20ppm前後で、両者に相関性は認められなかった。

3-7 県内産各種主要食品中のヒ素および各重金属含量

これまで著者らが調査した山口県産各種主要食品中のヒ素および各重金属含量を表5に示した。Asは魚介類に高値で陸上植物には極めて低値であった。Cdは米や豆および貝類や甲殻類に高値で魚類には低値であった。Znは豆や貝類に高値で、Cuは豆や甲殻類に高値であった。また、ZnおよびCuは魚類や野菜・果実等に低値であった。Pbは各食品とも大体同程度の含量を示した。

4 要約

山口県下全域の14市36町6村の計56市町村の非汚染地域と考えられる農家の昭和47年度産玄米(79検体)および精白米(52検体)についてヒ素および重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)含量を調査した。

- 1) 用いた玄米79検体中のヒ素および各重金属含量において、各金属含量の最高値はAsで0.75ppm、Cdで0.488ppm、Znで35.6ppm、Cuで4.98ppm、Pbで0.70ppmで、平均値はAsで0.12ppm、Cdで0.12ppm、Znで21ppm、Cuで2.9ppm、Pbで0.22ppmであった。
- 2) 玄米79検体中のヒ素および各重金属含量において、その中央値はAsで0.09ppm、Cdで0.083ppm、Znで

図4. 玄米におけるCd含量とZn含量との関係

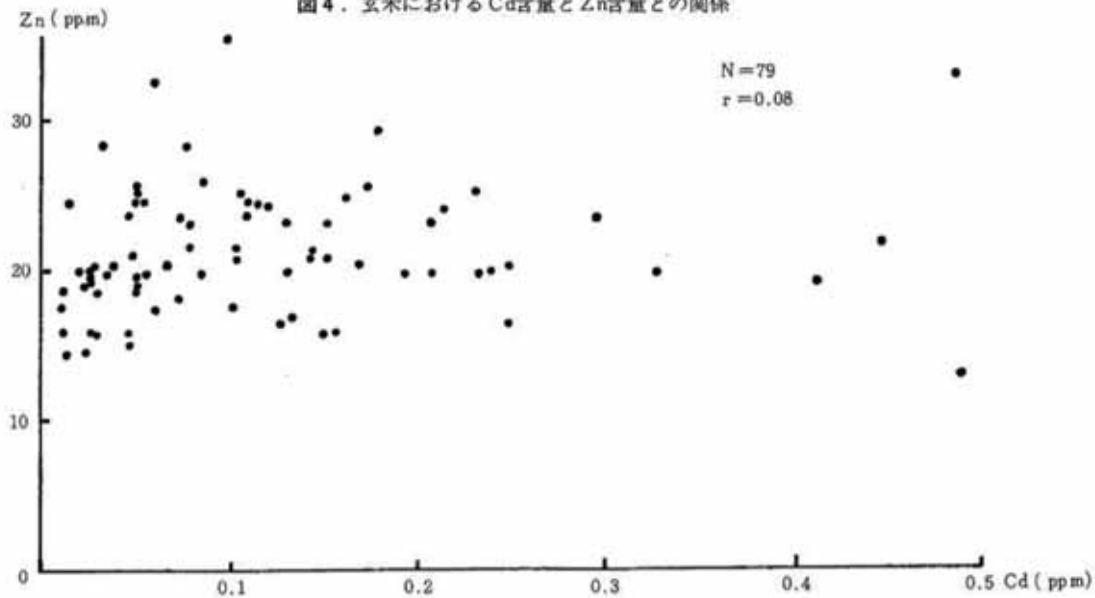


表5 県内産各種主要食品中のヒ素および重金属含量 単位 [ppm]

試料	As	Cd	Zn	Cu	Pb
玄米	ND~0.75	0.01~0.49	14~36	1.3~5.0	0.09~0.70
	0.12	0.12	21	2.9	0.22
精白米	ND~0.84	0.02~0.46	10~43	1.1~4.3	0.11~0.41
	0.11	0.11	17	2.6	0.21
豆類	ND	0.05~1.3	24~49	3.8~12	0.12~0.84
	ND	0.33	38	8.8	0.29
野菜・果実等	ND~0.24	ND~0.49	0.2~17	0.1~3.9	0.02~5.3
	0.02	0.048	3.4	0.70	0.35
魚類	ND~21	ND~0.037	1.7~28	0.09~1.9	0.03~2.4
	1.2	0.009	5.2	0.51	0.26
貝類	0.14~11	0.01~4.5	5.5~1400	0.19~10	0.05~1.6
	1.8	0.20	37	2.8	0.32
甲殻類	0.19~4.7	0.003~1.0	5.2~23	1.8~17	0.05~0.56
	1.5	0.16	12	6.0	0.18
頭足類	0.05~5.5	ND~0.10	4.6~17	1.4~6.4	0.05~1.2
	1.7	0.025	11	3.7	0.28

注) 細字は範囲で太字は平均値, AsのND: 0.02ppm以下, CdのND: 0.001ppm以下.

検査件数: 玄米79検体, 精白米52検体, 豆類12検体, 野菜・果実等271検体で,
魚介類の魚類 Asは207検体, Cdは283検体, Zn, Cu, Pbは267検体,
貝類 Asは78検体, Cdは93検体, Znは87検体, Cuは83検体, Pbは
89検体, 甲殻類Asは10検体, Cdは19検体, Zn, Cu, Pbは18検体,
頭足類Asは28検体, Cd, Zn, Cu, Pbは38検体.

20ppm, Cuで2.9ppm, Pbで0.21ppmであり, Asで0.2ppm以上のものは10検体の12.7%, Cdで0.2ppm以上のものは14検体の17.7%, Znで30ppm以上のものは3検体の3.8%, Cuで4ppm以上のものは6検体の7.6%, Pbで0.4ppm以上のものは2検体の2.5%であった。

3) 市町村の3者に大別して玄米中のヒ素および各重金属含量をみたが, 各金属含量ともこの3者に差はなかった。

4) 同一町におけるヒ素および各重金属含量の変動をみるため, S町の玄米10検体を分析した結果, 各金属含量ともかなり変動があり, 特にCdはその変動係数が96.5%と顕著であった。

5) 玄米79検体, 精白米52検体中のヒ素および各重金属含量は, 池辺らが報告している正常玄米のそれと同程度であった。また, 食品衛生法で規制されているCd含量1ppmを越すものはなかったが, 0.4ppm以上のものは玄米で4検体の5.1%, 精白米で1検体の1.9%見いだされた。

6) 玄米においてCd含量に関係なくZn含量は20ppm前後で, CdとZn含量には相関性は認められなかった。

7) 山口県産各種主要食品中のヒ素および各重金属含量を比較すると, Asは魚介類にその含量が高値で陸上植物には極めて低値で, Cdは米や豆および貝類にその含量が高値で魚類には低値であった。ZnおよびCuは豆や貝類および甲殻に高値で, 魚類や野菜・果実等には低値で, Pbは各食品とも大体同程度の含量を示した。

終りに臨み, 本調査研究の機会を与えられ, 御指導と御校閲を賜りました田中一成所長, 藤村暢男化学部長に深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局食品衛生課, 乳肉衛生課, 食品化学課監修: "食品衛生小六法" (1975) 新日本法規出版。
- 2) 厚生省環境衛生局長通達: 環乳第99号 (昭和48年7月23日)。
- 3) 厚生省環境衛生局公害部: 公害と対策, 7, 754 (1971)。
- 4) 厚生省環境衛生局公害部: 公害と対策, 7, 861 (1971)。
- 5) 石崎有信, 福島匡昭, 坂本倫子: 日衛誌, 25, 207 (1970)。
- 6) 田中之雄, 池辺克彦, 田中凉一, 国田信治: 食衛誌, 14, 196 (1973)。
- 7) 熊谷 洋: 山口衛研業報, 5, 22 (1982)。
- 8) 熊谷 洋: 山口衛研業報, 5, 30 (1982)。
- 9) 佐伯清子, 熊谷 洋: 山口衛研業報, 5, 1 (1982)。
- 10) 池辺克彦, 田中之雄, 田中凉一, 国田信治: 食衛誌, 13, 195 (1972)。

山口県産米（玄米・精白米）中のヒ素および
 重金属（Cd・Zn・Cu・Pb）含量について—Ⅱ^{*}
 特にカドミウム含量について

山口県衛生研究所（所 長：田中 一成）

（化学部長：藤村 暢男）

熊 谷 洋・佐 伯 清 子

Studies on Contents of Arsenic and Heavy Metals (Cd・Zn・Cu・Pb)
 of Rice (Unpolished and Polished) Cultivated in Yamaguchi Prefecture—Ⅱ
 Cadmium Content in Rice

HIROSHI KUMAGAI and KIYOKO SAEKI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

(Director : Dr. K. TANAKA)

1 諸 言

1) 前報において、山口県下全域の14市36町6村の昭和47年度産米（玄米および精白米）中のヒ素および重金属（Cd・Zn・Cu・Pb）含量について報告した。本報では、特に食品衛生法で規制されているカドミウム含量について、農家保有玄米の産出年度による変動あるいは非汚染地域と考えられる水田土壌および玄米を対象として調査した。また、玄米を精白することによりカドミウム含量等がどのように変化するか等を検討したので併せて報告する。

2 実験方法

2-1 試料

昭和47年度産玄米においてカドミウム（以下Cdと略す）含量がCd環境汚染精密調査基準の0.4ppmを越した4農家の保有玄米および0.3~0.2ppmの範囲であった3農家の保有玄米、0.2~0.1ppmの範囲であった3農家、0.1ppm以下であった3農家を抽出し計13農家の保有玄米をさらに昭和48年産、同49年度産（一部は同50年度産）とそれぞれ約300gを直接入手し試料とした。また、図1に示すように非汚染地域と考えられる山口市大内の農家の水田より直接土壌20検体および稲20検体を採取した。即ち、No.1の水田

図1 水田土壌および稲の採取地の略図

採取場所：山口市大内小野

採取年月日：昭和49年9月27日



^{*} 本調査研究の一部は、日本食品衛生学会第27回学術講演会（1974年5月、於東京）において口演発表した。

については10ヶ所 (A~J) の水田土壌および稲を採取した。稲は15株 (玄米にして約300g) をもって1検体とし、水田土壌はその刈り取った15株の中心を深さ約15cmまで掘りその1kgをもって1検体とした。No.2~No.11の水田においては各水田の中心1ヶ所より土壌および稲を採取した。採取した稲は天日で乾燥し、手で脱穀した後、穀摺し玄米として分析試料に供した。土壌は風乾後小石を取り除き乳鉢で粉砕して試料とした。

2-2 分析方法

Cdをはじめ米中の各金属 (As・Zn・Cu・Pb) は前報の方法により求めたが、鉄、マンガン、カルシウム、マグネシウム、カリウムは前報の亜鉛および銅と大体同じ操作をし、すべて原子吸光光度法により求めた。土壌中のCdをはじめ各金属 (Zn・Cu・Pb) は、0.1N塩酸と土壌を5:1 (0.1N塩酸50ml:土壌10g) の比率として1時間振とう抽出した後濾過し、濾液について直接原子吸光光度法で測定し求めた。

3 実験結果および考察

3-1 保有玄米の年度別Cd含量

13農家の年度別保有玄米のCd含量を表1および図2に示す。表1および図2から分るよういづれの農家においても年度により産出する玄米のCd含量はかなり変動する。特に昭和47年度産玄米において0.4ppmを越した農家の保有玄米はその変動が顕著であった。

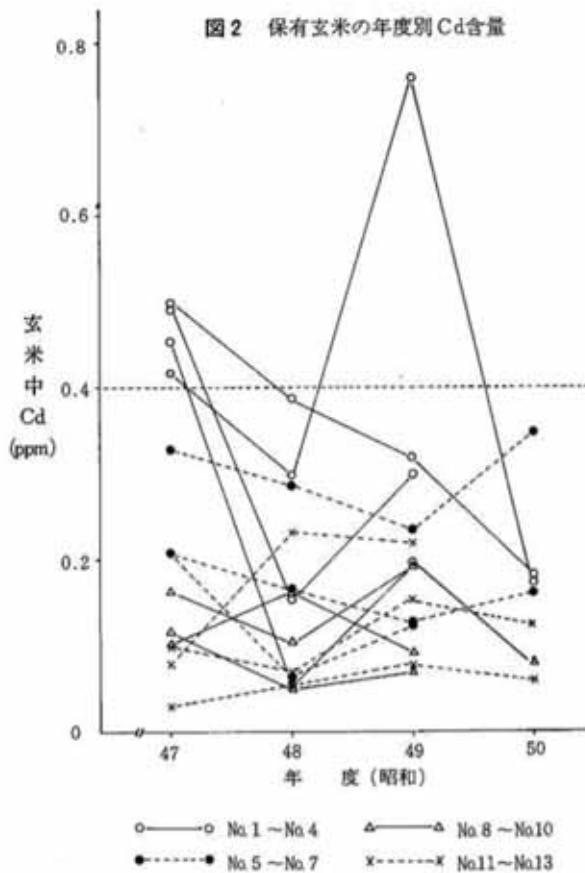


表1 保有玄米の年度別Cd含量

試料	年度	昭和47年	昭和48年	昭和49年	昭和50年
No.1	S 町 T	0.488ppm	0.154ppm	0.297ppm	
2	S 市 Y	0.485 *	0.384 *	0.315 *	0.180ppm
3	K 村 S	0.446 *	0.057 *	0.197 *	
4	S 町 Y	0.415 *	0.287 *	0.759 *	0.170 *
5	S 町 A	0.326 *	0.284 *	0.234 *	0.345 *
6	Y 市 M	0.208 *	0.164 *	0.126 *	0.160 *
7	K 市 K	0.207 *	0.062 *	0.124 *	
8	M 町 T	0.162 *	0.103 *	0.195 *	0.077 *
9	Y 町 T	0.117 *	0.052 *	0.067 *	
10	O 町 M	0.105 *	0.162 *	0.092 *	
11	A 町 K	0.099 *	0.070 *	0.146 *	0.119 *
12	H 市 K	0.079 *	0.232 *	0.219 *	
13	M 市 I	0.029 *	0.050 *	0.078 *	0.059 *

3-2 水田土壌と玄米におけるCd含量

山口市の非汚染地域と考えられる農家の水田土壌と玄米中のCd含量を調査し、同一水田における土壌と玄米中のCd含量の変動および同一水路で隣接している水田間におけるそれらの変動、あるいは土壌と玄米におけるCd含量の相関性等を検討した。水田土壌と玄米におけるCd含量を表2に示す。水田No.1における各地点(A~J)の土壌および玄米中のCd含量において、同一水田より採取したにもかかわらずその変動は土壌において7.7%、玄米において16.8%であった。また、同一水路で隣接している水田No.2~No.11の土壌および玄米中のCd含量において、その変動は土壌で11.6%、玄米で28.6%と大であった。Cd以外の亜鉛、銅、鉛について検討したが同様な結果であった。つぎに、水田土壌中Cd含量と玄米中Cd含量との関係を図3に示す。図から分るように両者に相関性は認められず、この結果は汚染地域を対象とした水野らの報告と一致し、福島らの報告とは異なった。Cd以外の亜鉛、銅、鉛についても同様に検討したが、いずれも両者に相関性は認められなかった。

図3 水田土壌中Cd含量と玄米中Cd含量との関係

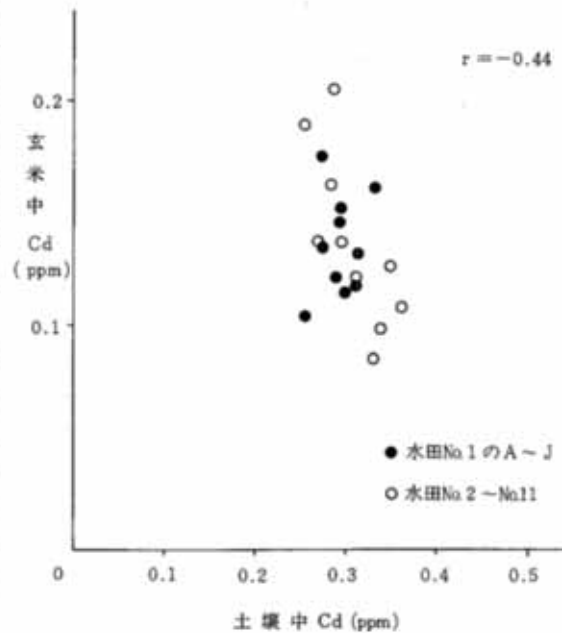


表2 水田土壌と玄米におけるCd含量

水田No.1における各地点の土壌および玄米中のCd含量

No.1の各地点	土 壌	玄 米
A	0.300ppm	0.114ppm
B	0.315 *	0.131 *
C	0.295 *	0.152 *
D	0.276 *	0.176 *
E	0.254 *	0.104 *
F	0.291 *	0.120 *
G	0.295 *	0.146 *
H	0.276 *	0.134 *
I	0.334 *	0.161 *
J	0.311 *	0.118 *
範 囲	0.254~ 0.334ppm	0.104~ 0.176ppm
平 均	0.295ppm	0.136ppm
標準偏差	0.023ppm	0.023ppm
変動係数	7.7%	16.8%

水田No.2~No.11における土壌および玄米中のCd含量

水田番号	土 壌	玄 米
No.2	0.253ppm	0.188ppm
3	0.289 *	0.204 *
4	0.322 *	0.120 *
5	0.330 *	0.084 *
6	0.339 *	0.098 *
7	0.361 *	0.107 *
8	0.270 *	0.128 *
9	0.298 *	0.138 *
10	0.284 *	0.161 *
11	0.350 *	0.125 *
範 囲	0.253~ 0.361ppm	0.084~ 0.204ppm
平 均	0.310ppm	0.135ppm
標準偏差	0.036ppm	0.039ppm
変動係数	11.6%	28.6%

3-3 精白米(歩留り90%)中の金属含量の玄米含量に対する百分率

玄米3試料を通常食用に供される程度に精白(歩留り90%)し、精白することにより各金属含量がどのように変化するかをみたのが表3である。ヒ素が同値を示した他はいずれも減少しているが、Cd含量は平均で13%減

少したに過ぎなかった。一般に人体に有害な金属はあまり除去できず、むしろ有用な金属が大幅に減少した。この結果は久保ら⁵⁾や堤の報告とほぼ一致した。玄米を精白してもCdの除去は期待できないため、現在、Cd汚染米からのCd除去には酸を用いる方法⁷⁾、界面活性剤を用いる方法等が検討されている。

表3 精白米(歩留り90%)中の金属含量の玄米含量に対する百分率
(3試料各10回定量の平均値)

金属	玄米	精白米(歩留り90%)	玄米含量に対する百分率	平均
As	0.04~0.17ppm	0.04~0.16ppm	94~117%	104%
Cd	0.074~0.49 *	0.065~0.42 *	86~88 *	87 *
Zn	18~22 *	13~17 *	74~76 *	75 *
Cu	2.3~3.5 *	1.8~2.8 *	76~80 *	79 *
Pb	0.29~0.40 *	0.15~0.37 *	43~97 *	77 *
Fe	15~17 *	8~10 *	44~65 *	52 *
Mn	18~29 *	6.3~10 *	32~35 *	33 *
Ca	85~107 *	53~64 *	60~70 *	64 *
Mg	1180~1270 *	160~240 *	13~19 *	17 *
K	2410~3920 *	780~1060 *	23~37 *	31 *

4 要約

農家保有玄米の産出年度によるCd含量の変動および非汚染地域と考えられる山口市の農家の11水田の土壌および稲を採取し、Cd含量を調査した。また、玄米を精白することによりCd含量等がどのように変化するか検討した。

- 1) 農家保有玄米のCd含量は産出年度によりかなり変動し、その含量の高いもの程変動が顕著であった。
- 2) 水田土壌およびそこで産出された玄米についてCd含量を調査した結果、同一水田および同一水路で隣接した水田の土壌および玄米中のCd含量はそれぞれかなり変動した。これはCdのみでなく亜鉛、銅、鉛においても同様であった。また、水田土壌中のCd含量と玄米中のCd含量間には相関性は認められず、これは亜鉛、銅、鉛においても同様であった。
- 3) 玄米を精白してもCdの除去は期待できず、一般に人体に有害である金属はあまり除去できず、むしろ有用な金属が大幅に減少した。

終りに臨み、本調査研究の機会を与えられ、御指導と

御校閲を賜りました田中一成所長、藤村暢男化学部長に深謝いたします。

文 献

- 1) 熊谷 洋, 佐伯清子: 山口衛研業報, 5, 11 (1982), (1982).
- 2) 厚生省環境衛生局食品衛生課, 乳肉衛生課, 食品化学課監修: "食品衛生小六法" (1975) 新日本法規出版.
- 3) 水野直治, 山上良明: 日本土壌肥科学雑誌, 43, 383 (1972).
- 4) 福島匡昭, 石崎有信, 坂本倫子, 小林悦子: 日衛誌, 28, 406 (1973).
- 5) 久保彰治, 樋口キヨ, 堤 忠一: 栄養と食糧, 12, 95 (1960).
- 6) 堤 忠一: 食の科学, No.9, 5 (1972).
- 7) 難波康之祐, 伊藤 清, 村上英他: 醸造試験所報告, 144, 26 (1972).
- 8) 渡田久輝, 富山新一, 出浦 浩: 栄養と食糧, 27, 125 (1974).

山口県沿岸魚介類の重金属 (Cd・Zn・Cu・Pb) 含量について*

山口県衛生研究所 (所 長: 田中 一成)

(化学部長: 藤村 暢男)

熊 谷 洋

Studies on Contents of Heavy Metals (Cd・Zn・Cu・Pb) of Coastal
Fish and Shells in Yamaguchi Prefecture

HIROSHI KUMAGAI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

(Director: Dr. K. TANAKA)

1 緒 言

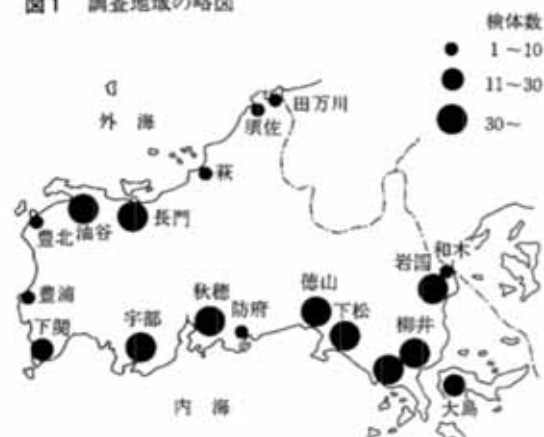
数年来、有害性化学物質による環境汚染、生物汚染が大きな社会問題となっている。特に重金属である水銀やカドミウムに至っては犠牲者を出すという悲劇が起った。これに伴い現在、これら重金属による環境汚染、生物汚染に関する調査研究も種々各方面で進められ、その実態が明らかにされつつあるが、なお十分とは云えない。環境汚染、生物汚染のうち、特に魚介類は国民の食習慣上重要な蛋白源であり、また常食するのでその汚染実態は一層重要視されなければならない。しかし、県下におけるこれらの資料は極めて少ない。そこで著者は、山口県沿岸における魚介類の重金属 (Cd・Zn・Cu・Pb) 含量の実態を把握するため、昭和45年より調査を進めてきたので昭和51年3月までの結果をまとめて報告する。

2 実験方法

2-1 試料

試料は図1に示すよう県下の各沿岸で漁獲された魚介類449検体 (魚類32種283検体、貝類14種93検体、甲殻類3種19検体、頭足類3種38検体、その他2種16検体) の可食部を用いた。また可食部と対比するため一部 (魚類80検体、貝類27検体) はその内臓部も用いたが、内臓部は心臓、肝臓、腎臓等内臓諸器官をすべて合せたものである。なお、試料の入手は一般依頼、行政依頼および直接魚市場で買い上げる方法によった。

図1 調査地域の略図



2-2 分析方法

試料300-500gを細切均一化した後、約50gを精秤し、日本薬学会協定衛生試験法の⁸⁾方法に従い硝酸分解した後、水で100mlに定容し、検液とする。カドミウム (以下 Cd と略す) および鉛 (以下 Pb と略す) は検液40mlを分取しAPDC-MIBK法⁹⁾により抽出し原子吸光度法 (日立207型および島津AA-610Sを用いた) により求めた。亜鉛 (以下 Zn と略す) および銅 (以下 Cu と略す) は検液25mlを分取し、直火で蒸発乾固した後、電気炉 (450℃) で完全に灰化させる。これに塩酸5mlを加えよく溶かした後、水浴上で蒸発乾固させる。残留物に塩

* 本調査研究の要旨は、日本水産学会昭和48年度春季大会 (1973年4月、於東京) および日本水産学会昭和49年度春季大会 (1974年4月、於東京) において口演発表した。

酸1.5mlと水20mlを加え水浴上で加温してよく溶かし、
 濾過した後、水で50mlに定容し試験溶液とする。この試
 験溶液をそのまま原子吸光分析し、Zn およびCuを求
 めた。

3 実験結果および考察

3-1 山口県沿岸魚介類の各重金属含量

県下の各沿岸で漁獲された魚介類計449検体を魚類、貝
 類、甲殻類、頭足類およびその他に分けてその各重金属

表1 山口県沿岸魚介類の各重金属含量

魚 類	単位：湿重量 (ppm)											
	Cd			Zn			Cu			Pb		
	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均
カレイ	38	ND~0.026	0.007	36	2.1~12	4.8	36	0.09~1.8	0.36	36	0.04~1.6	0.24
タイ	29	ND~0.030	0.011	26	2.0~11	4.5	26	0.18~0.97	0.47	26	0.04~2.4	0.33
ボラ	19	ND~0.018	0.008	18	1.8~11	4.2	18	0.34~1.4	0.73	18	0.08~0.81	0.21
アナゴ	18	0.002~0.025	0.012	17	3.2~12	6.3	17	0.31~1.2	0.59	17	0.10~0.47	0.21
アイナメ	16	ND~0.018	0.006	16	3.5~8.0	4.7	16	0.15~0.65	0.38	16	0.04~0.88	0.16
タナゴ	14	0.003~0.024	0.008	13	3.7~8.1	4.9	13	0.25~0.67	0.47	13	0.06~1.2	0.31
フグ	14	ND~0.015	0.008	11	6.4~12	8.6	11	0.21~1.9	0.70	11	0.03~1.5	0.41
コチ	12	0.004~0.027	0.010	12	3.3~5.9	4.6	12	0.13~0.45	0.25	12	0.13~1.7	0.41
カワハギ	12	ND~0.019	0.008	11	2.3~5.2	3.9	11	0.21~0.58	0.34	11	0.06~0.57	0.27
メバル	12	ND~0.015	0.006	11	3.0~5.3	4.0	11	0.18~0.56	0.33	11	0.05~0.41	0.14
コノシロ	11	ND~0.015	0.008	11	4.2~12	6.6	11	0.47~1.6	1.0	11	0.09~1.4	0.33
ハマチ	10	ND~0.028	0.015	10	3.1~4.4	3.6	10	0.82~1.2	1.0	10	0.08~0.60	0.25
カサゴ	9	0.003~0.032	0.014	7	2.2~5.7	4.0	7	0.19~0.41	0.26	7	0.15~2.1	0.74
エソ	9	ND~0.010	0.004	9	1.7~4.8	3.0	9	0.06~0.63	0.31	9	0.01~0.52	0.17
セイゴ	7	ND~0.015	0.006	7	3.8~5.0	4.3	7	0.25~0.83	0.45	7	0.09~0.83	0.21
ハゼ	6	0.005~0.020	0.010	6	2.1~5.5	3.6	6	0.23~0.51	0.34	6	0.12~0.29	0.19
キス	6	ND~0.017	0.008	6	2.2~4.0	3.3	6	0.32~0.44	0.37	6	0.10~0.40	0.19
サヨリ	6	0.002~0.013	0.006	6	11~28	16	6	0.28~0.97	0.58	6	0.07~0.75	0.35
アジ	6	ND~0.023	0.010	5	3.8~6.1	5.0	5	0.31~0.85	0.59	5	0.04~0.24	0.15
グチ	4	ND~0.003	0.003	4	3.3~4.1	3.6	4	0.11~0.60	0.40	4	0.10~0.40	0.22
ホウボウ	4	ND~0.008	0.005	4	2.8~3.4	3.1	4	0.41~0.63	0.54	4	0.10~0.27	0.18
オコデ	3	0.004~0.011	0.007	3	4.8~8.0	5.9	3	0.37~0.54	0.47	3	0.10~0.29	0.17
エイ	3	0.005~0.008	0.007	3	3.1~3.9	3.5	3	0.51~0.62	0.57	3	0.16~0.18	0.17
イワシ	3	0.011~0.029	0.017	3	6.9~18	11	3	1.2~1.7	1.5	3	0.07~0.24	0.14
サバ	3	0.004~0.011	0.008	3	7.9~12	10	3	0.73~1.4	0.98	3	0.06~0.40	0.24
ウグイ	2	0.006~0.012	0.009	2	4.9~6.9	5.9	2	0.27~0.40	0.34	2	0.06~0.07	0.07
タカノハ	2	ND~0.011	0.006	2	1.9~3.7	2.8	2	0.38~0.57	0.48	2	0.13~0.51	0.32
タチウオ	1		0.011	1		4.8	1		1.1	1		0.14
イトヨリ	1		0.004	1		3.0	1		0.31	1		0.11
ヒメジ	1		0.037	1		3.0	1		0.62	1		0.21
ベラ	1		0.014	1		4.9	1		0.24	1		0.36
ニベ	1		ND	1		5.9	1		0.81	1		0.07

貝類

	Cd			Zn			Cu			Pb		
	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均
アサリ	42	0.03~0.39	0.14	40	6.4~35	17	36	0.58~3.3	1.6	41	0.05~1.6	0.38
アカガイ	8	0.16~0.32	0.24	7	11~18	14	7	0.37~0.96	0.68	8	0.13~0.29	0.19
サザエ	7	0.012~0.095	0.045	7	13~24	17	7	3.7~10	5.9	7	0.09~0.38	0.21
ナガニシ	7	0.048~0.35	0.13	7	14~21	17	7	1.5~8.3	4.2	7	0.22~0.43	0.29
アカニシ	7	0.041~0.73	0.19	5	13~20	15	5	1.1~6.1	3.8	5	0.19~0.81	0.36
アワビ	4	0.025~0.040	0.036	4	5.5~7.1	6.3	4	6.8~9.0	7.8	4	0.18~0.52	0.29
トリガイ	4	0.010~0.035	0.023	4	7.7~14	11	4	0.32~2.5	1.6	4	0.08~0.25	0.14
ヒメガイ	3	0.058~0.45	0.27	3	7.4~11	9.3	3	0.47~1.6	1.2	3	0.25~0.65	0.38
カキ	3	0.35~4.9	1.7	3	180~1400	620	3	5.2~9.7	7.8	3	0.05~0.26	0.15
ツメクガイ	3	0.007~1.2	0.42	2	23~31	27	2	6.9~7.5	7.2	2	0.11~0.78	0.45
ミルクイ	2	0.14~0.15	0.15	2	8.1~11	9.6	2	0.72~1.2	0.96	2	0.31~1.4	0.86
タイラギ	1		0.043	1		58	1		0.19	1		0.29
イタヤガイ	1		0.013	1		34	1		0.52	1		0.39
ホタテガイ	1		0.16	1		16	1		0.42	1		0.27

甲殻類

	Cd			Zn			Cu			Pb		
	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均
エビ	10	0.003~0.082	0.020	10	5.2~16	9.0	10	1.8~7.0	3.9	10	0.05~0.17	0.12
シヤコ	5	0.13~1.0	0.52	5	7.3~21	14	5	5.4~17	10	5	0.12~0.56	0.33
カニ	4	0.013~0.13	0.064	3	6.8~23	16	3	2.6~11	6.1	3	0.12~0.18	0.16

頭足類

	Cd			Zn			Cu			Pb		
	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均
イカ	17	0.010~0.10	0.040	17	4.6~16	9.0	17	1.6~5.8	3.4	17	0.09~1.2	0.31
タコ	15	ND~0.024	0.011	15	9.0~17	13	15	1.9~6.4	4.2	15	0.05~0.70	0.23
コウイカ	6	0.008~0.020	0.015	6	6.3~16	11	6	1.4~4.7	3.0	6	0.09~0.54	0.29

その他

	Cd			Zn			Cu			Pb		
	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均	件数	範囲	平均
ナマコ	13	ND~0.033	0.010	13	1.3~4.7	2.5	13	0.15~1.0	0.39	13	0.04~0.78	0.21
ワカメ	3	0.009~0.043	0.025	3	1.7~8.4	4.0	3	0.48~0.76	0.62	3	0.09~0.77	0.32

ND: 0.001ppm以下.

含量を表1に示した。また各重金属含量において、平均値として高値のもの、個別で高値のものの種類を表1から抜粋して表2に示した。全体的に各重金属含量の高い

ものに魚類ではイワシ、貝類ではカキ、甲殻類ではシヤコ、頭足類ではイカ等がみられ、特にカキにおいてはCd含量4.9ppm、Zn含量1400ppmと高値のものがあった。

表2 各重金属における種類別高含量値(平均・個別)の抜粋

	Cd		Zn		Cu		Pb	
	平均値で高値	個別で高値	平均値で高値	個別で高値	平均値で高値	個別で高値	平均値で高値	個別で高値
魚類	イワシ(0.017)	ヒメジ(0.037)	サヨリ(16)	サヨリ(28)	イワシ(1.5)	フグ(1.9)	カサゴ(0.74)	タイ(2.4)
	ハマチ(0.015)	カサゴ(0.032)	イワシ(11)	イワシ(18)	コノシロ(1.0)	カレイ(1.8)	コチ(0.41)	カサゴ(2.1)
	カサゴ(0.014)	タイ(0.030)	サバ(10)	サバ(12)	ハマチ(1.0)	イワシ(1.7)	フグ(0.41)	コチ(1.7)
貝類	カキ(1.7)	カキ(4.9)	カキ(620)	カキ(1400)	アワビ(7.8)	サザエ(10)	ミルカイ(0.86)	アサリ(1.6)
	フメガイ(0.42)	フメガイ(1.2)	フメガイ(27)	タイラギ(58)	カキ(7.8)	カキ(9.7)	フメガイ(0.45)	ミルカイ(1.4)
	ヒメガイ(0.27)	アカニシ(0.73)	アサリ(17)	アサリ(35)	フメガイ(7.2)	アワビ(9.0)	アサリ(0.38)	アカニシ(0.81)
甲殻類	シヤコ(0.52)	シヤコ(1.0)	カニ(16)	カニ(23)	シヤコ(10)	シヤコ(17)	シヤコ(0.33)	シヤコ(0.56)
頭足類	イカ(0.040)	イカ(0.10)	タコ(13)	タコ(17)	タコ(4.2)	タコ(6.4)	イカ(0.31)	イカ(1.2)

()内は含量値ppm.

3-2 類別による各重金属含量

魚介類を魚類、貝類、甲殻類、頭足類に類別し、その各重金属含量を表3に示した。Cd含量においては貝類、甲殻類に高値で、ついで頭足類で、魚類は著しく低値を示した。Zn含量においては貝類に高値で、魚類には低

値であった。Cu含量においては甲殻類に高値で、魚類には低値であったが、魚類に比較して他の類が高値を示すのは、これらの血液色素がCuを含んだヘモシヤニン¹⁰⁾であるためと考える。Pb含量においては類による差はなかった。また、4類のうち検体数の多い魚類および貝

表3 類別による各重金属含量

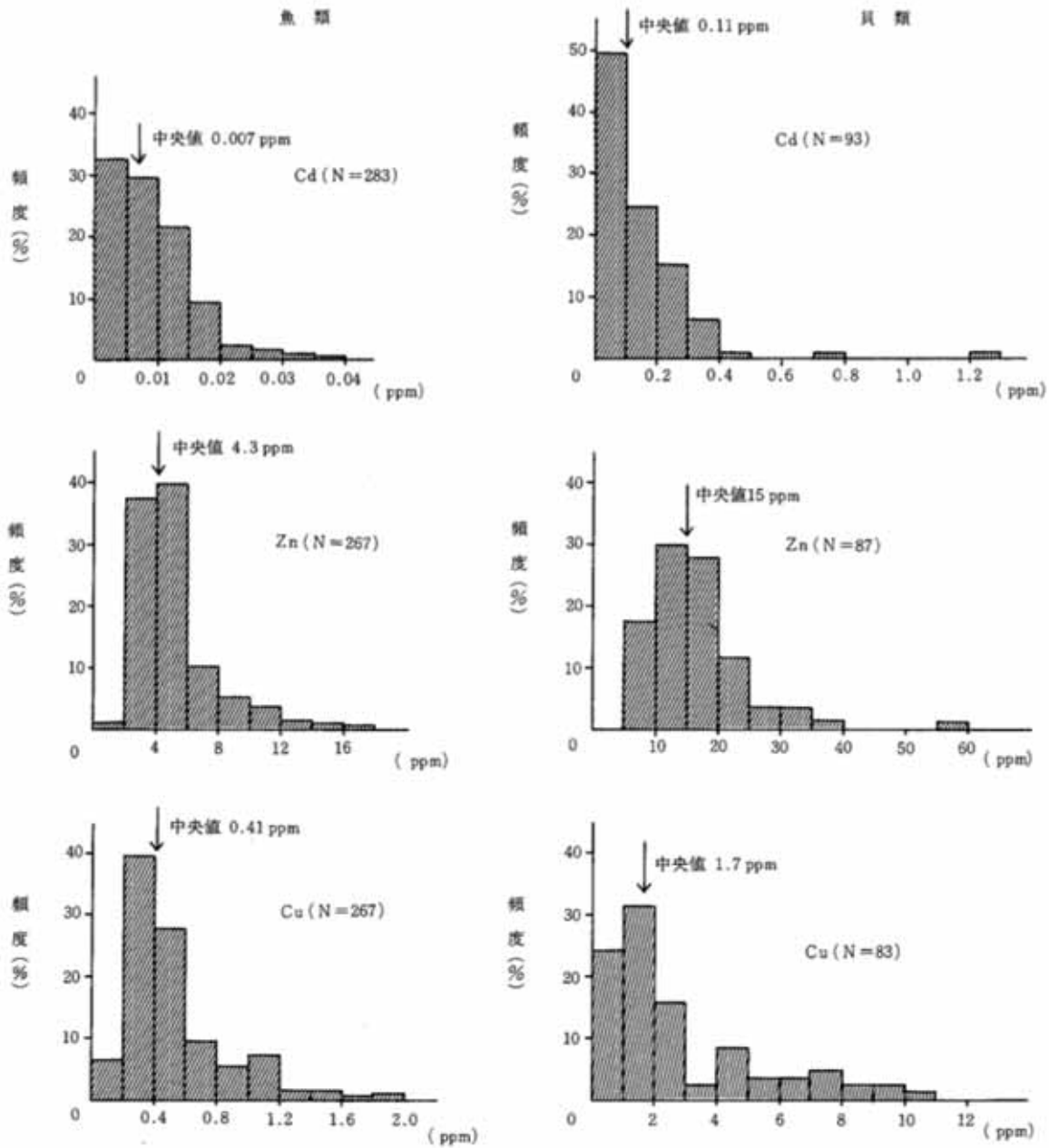
	件数	単位：湿重量 [ppm]						
		Cd	件数	Zn	件数	Cu	件数	Pb
魚類	283	ND~0.037	267	1.7~28	267	0.09~1.9	267	0.03~2.4
		0.009		5.2		0.51		0.26
貝類	93	0.01~4.5	87	5.5~1400	83	0.19~10	89	0.05~1.6
		0.20		37		2.8		0.32
甲殻類	19	0.003~1.0	18	5.2~23	18	1.8~17	18	0.05~0.56
		0.16		12		6.0		0.18
頭足類	38	ND~0.10	38	4.6~17	38	1.4~6.4	38	0.05~1.2
		0.025		11		3.7		0.28

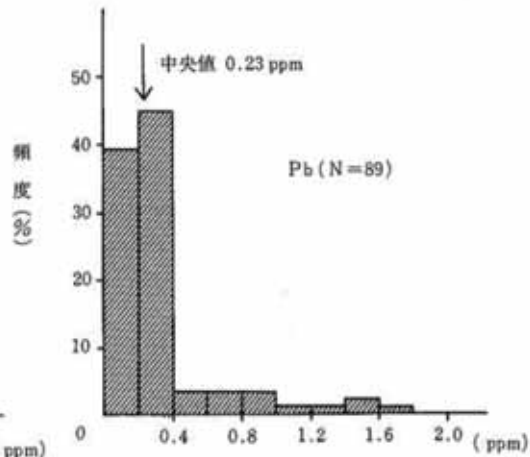
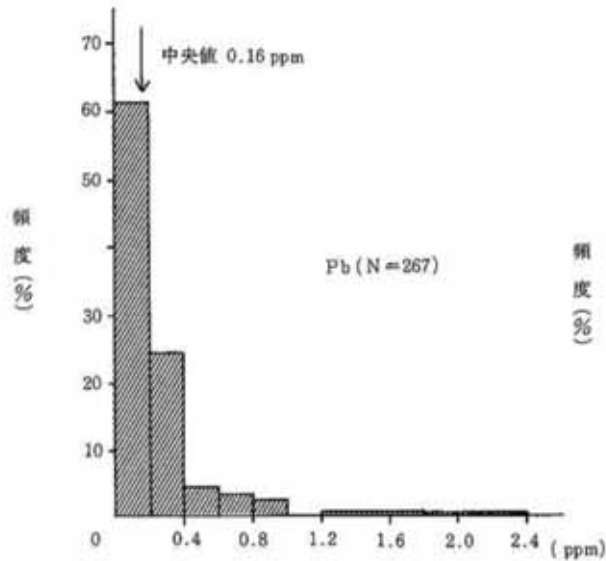
注) 縦字は範囲で太字は平均値, ND: 0.001ppm以下.

類の各重金属含量ヒストグラムを図2に示した。魚類におけるCd含量の中央値は0.007ppmで80%が0.013ppm以下であった。Zn含量の中央値は4.3ppmで80%が6.8ppm以下であった。Cu含量の中央値は0.41ppmで80%が0.70ppm以下であった。Pb含量の中央値は0.16ppmで80%が0.28ppm以下であった。一方、貝類におけるCd

含量の中央値は0.11ppmで80%が0.26ppm以下であった。Zn含量の中央値は15ppmで80%が20ppm以下であった。Cu含量の中央値は1.7ppmで80%が4.8ppm以下であった。Pb含量の中央値は0.23ppmで80%が0.35ppm以下であった。

図2 魚類および貝類の各重金属含量ヒストグラム





3-3 内海・外海産別魚類の各重金属含量
 県下の各沿岸で漁獲された魚類を内海（瀬戸内海）産と外海（日本海）産とに大別し、その各重金属含量を表4に示した。臨海工業地帯のある内海（産）と工業未発達の外海（産）とで獲れた魚介類の重金属含量に差があるだろうと推測していたが、表から分るように各重金属含量に差は認められなかった。

表4 内海・外海産別魚類の各重金属含量
 単位：湿重量（ppm）

	件数	内海	件数	外海
Cd	220	ND ~ 0.032	63	ND ~ 0.037
		0.008		0.009
Zn	204	1.7 ~ 28	63	1.9 ~ 12
		5.4		4.6
Cu	204	0.09 ~ 1.9	63	0.13 ~ 1.7
		0.50		0.57
Pb	204	0.03 ~ 2.4	63	0.01 ~ 0.93
		0.27		0.25

3-4 魚類および貝類の可食部・内臓部別各重金属含量

魚類80検体、貝類27検体を用いて、その可食部および内臓部における各重金属含量を求めたが、その結果を表

注）細字は範囲で太字は平均値，ND：0.001ppm以下。

表5 魚類および貝類の可食部・内臓部別各重金属含量

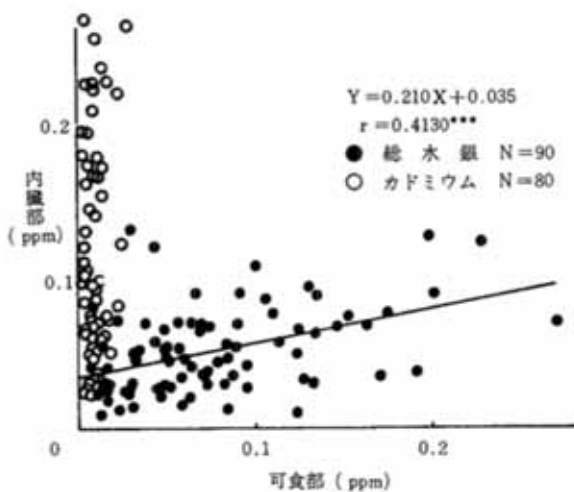
魚類 (N=80)	Cd		Zn		Cu		Pb	
	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均
可食部	ND~0.037ppm	0.010ppm	2.0~18 ppm	5.0ppm	0.20~1.8 ppm	0.60ppm	0.06~1.5 ppm	0.23ppm
内臓部	0.021~3.3 *	0.19 *	9.4~96 *	26 *	0.99~18 *	4.7 *	0.10~20 *	0.86 *
内臓部/可食部	1.8~297	25	1.2~18	5.9	1.3~35	9.6	0.2~76	4.5

貝類 (N=27)	Cd		Zn		Cu		Pb	
	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均
可食部	0.007~0.45 ppm	0.11ppm	5.5~23 ppm	13ppm	0.47~10 ppm	4.1ppm	0.09~0.65ppm	0.24ppm
内臓部	0.089~55 *	8.0 *	8.8~4200 *	334 *	0.69~423 *	40 *	0.18~3.6 *	0.67 *
内臓部/可食部	2.3~496	100	1.1~197	18	0.6~169	13	1.1~14	3.1

ND：0.001ppm以下。

5に示した。内臓部の重金属含量はいずれの金属においても著しく高値で、魚類における内臓部の各重金属含量の最高値はCdで3.3ppm, Znで96ppm, Cuで18ppm, Pbで20ppmであった。一方、貝類における内臓部の各重金属含量の最高値はCdで55ppm, Znで4200ppm, Cuで423ppm, Pbで3.6ppmであった。また内臓部の可食部に対する含量比をみると、魚類、貝類ともCdが25, 100と著しく大であった。このことにより、Cdは他の金属に比較して可食部より内臓部へより顕著に蓄積されることが分かるが、これは勝木らの報告および中村が行なった飼育実験結果と一致した。Cdはたとえ環境水中に微量しか溶存していなくても魚介類に移行蓄積することが飼育実験等で知られており、その蓄積性には十分留意する必要がある。また、Pbを除き魚類より貝類の方が金属の内臓部への蓄積傾向がより顕著であった。著者はまたヒ素についても、魚類において可食部より内臓部にその含量が大で、含量比は平均7.6, 最高121の結果を得ている。つぎに、魚類の可食部とその内臓部におけるCd含量を水銀のそれと比較した結果を図3に示した。

図3 魚類における可食部および内臓部のカドミウム含量と総水銀含量



図から分るように水銀は内臓部より可食部にその含量が大で、ヒ素や重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)とは全く逆の傾向を示した。以上のように金属の蓄積性は金属種によって大きく異なり、また、魚類と貝類のように生物種によっても異なることが分る。

3-5 魚類における各重金属含量間の相関性

魚類の可食部およびその内臓部における各重金属含量間の相関性をみるため80検体を用いて検討した。その結果、可食部ではZnとCu ($r=0.413^{**}$)間に内臓部ではZnとCu ($r=0.246^{*}$)間およびCuとPb ($r=0.334^{**}$)間に相関性が認められ、著者らは先に県下の野菜・果実等においてCdとZn間に高い相関性(例えば、葉菜類 $r=0.436^{***}$, 根菜類 $r=0.552^{***}$)を認めているが、魚類においてはこの両者に相関性は認められなかった。このことは、生物種により各重金属の代謝が異なるためと考える。魚類80検体で検討した場合、上記のような相関性が認められたが、例数を増し各魚種ごとにみた場合はまた異なった相関性がみられると考える。この点については、今後更に調査をすすめ検討してゆきたい。つぎに、各重金属について内臓部含量と可食部含量との相関性を検討したが、Cd ($r=0.467^{***}$)およびZn ($r=0.322^{**}$)に相関性が認められたが、Cu ($r=0.032$)およびPb ($r=0.030$)については認められなかった。

4 要約

山口県沿岸で漁獲された魚介類449検体(魚類32種283検体、貝類14種93検体、甲殻類3種19検体、頭足類3種38検体、その他2種16検体)中の重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)含量を求めた。

1) Cd含量において、魚類ではヒメジ(0.037ppm)、貝類ではカキ(4.9ppm)、甲殻類ではシャコ(1.0ppm)、頭足類ではイカ(0.10ppm)が最高値を示し、Zn含量において、魚類ではサヨリ(28ppm)、貝類ではカキ(1400ppm)、甲殻類ではカニ(23ppm)、頭足類ではタコ(17ppm)が最高値を示し、Cu含量において、魚類ではフグ(1.9ppm)、貝類ではサザエ(10ppm)、甲殻類ではシャコ(17ppm)、頭足類ではタコ(6.4ppm)が最高値を示し、Pb含量において、魚類ではタイ(2.4ppm)、貝類ではアサリ(1.6ppm)、甲殻類ではシャコ(0.56ppm)、頭足類ではイカ(1.2ppm)がそれぞれ最高値を示した。

2) 類別に各重金属含量を比較すると、Cd含量は貝類、甲殻類に高値で魚類には著しく低値であった。Zn含量は貝類に高値で魚類には低値であった。Cu含量は甲殻類に高値で魚類には低値であった。Pb含量は類間による差はなかった。

3) 魚類および貝類における各重金属含量において、魚類における中央値はCd=0.007ppm, Zn=4.3ppm, Cu

=0.41ppm, Pb=0.16ppmで、貝類における中央値はCd=0.11ppm, Zn=15ppm, Cu=1.7ppm, Pb=0.23ppmであった。

4) 魚類における各重金属含量を臨海工業地帯の内海産と工業未発達の外海産とに大別して比較したが、いずれの金属においても含量差は認められなかった。

5) 魚類80検体、貝類27検体の可食部および内臓部の各重金属含量を求めたが、魚類、貝類とも内臓部の方が可食部よりすべての金属含量で高値であった。また、内臓部の可食部に対する含量比を求めると、魚類、貝類ともCdが著しく高値で、Cdの内臓部への蓄積性がより顕著であることが認められた。

6) 魚類(N=80)の可食部および内臓部における各重金属含量間の相関性を検討したが、可食部ではZnとCu($r=0.413^{**}$)間に、内臓部ではZnとCu($r=0.246^{*}$)間およびCuとPb($r=0.334^{**}$)間に相関性が認められた。また、各重金属について内臓部含量と可食部含量との相関性を検討したが、Cd($r=0.467^{***}$)およびZn($r=0.322^{**}$)に相関性が認められたが、Cu($r=0.032$)およびPb($r=0.030$)には相関性は認められなかった。

終りに臨み、本調査研究の機会を与えられ、御指導と御校閲を賜りました田中一成所長、藤村暢男化学部長に深謝いたします。

文 献

- 1) 石崎有信, 福島匡昭, 坂本倫子: 日衛誌, 25, 207 (1970).
- 2) 喜田村正次: 食品衛生研究, 21, 597 (1971).
- 3) 日本公衆衛生協会: 環境保健レポート, No 4, (1971. 9).
- 4) 産業公害防止協会: 重金属公害に関する資料, (1972. 4).
- 5) 石尾真弥, 大庭信良, 田中淑人, 田所尚二郎: 日水誌, 39, 705 (1973).
- 6) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 國田信治: 食衛誌, 15, 390 (1974).
- 7) 山添義隆, 大坪藤代: 栄養と食糧, 28, 343 (1975).
- 8) 日本薬学会編: "衛生試験法注解" p 293 (1965).
- 9) 厚生省環境衛生局: カドミウムによる環境汚染暫定対策要領 (1969).
- 10) 土屋靖彦: "水産化学" p 183, 三訂3版, (1968), 恒風社厚生閣.
- 11) 勝木康隆, 安田和男, 上田 工, 木村康夫: 東京衛研年報, 26-1, 196 (1975).
- 12) 中村 亮: 日本公衛誌, 21, 321 (1974).
- 13) 赤築敬一郎: 第12回食品衛生監視員業績発表会 (山口県衛生部環境衛生課主催), 特別講演, 水生生物の重金属蓄積について, (1970).
- 14) 藤曲正登, 大田原純子, 片山信二: 日本公衛誌, 21, 587 (1974).
- 15) 熊谷 洋, 藤村暢男: 山口衛研業報, 5, 34 (1982).
- 16) 熊谷 洋: 山口衛研業報, 5, 30 (1982).
- 17) 佐伯清子, 熊谷 洋: 山口衛研業報, 5, 1 (1982) (1982).

山口県沿岸魚介類のヒ素含量について*

山口県衛生研究所 (所 長: 田中 一成)
(化学部長: 藤村 暢男)

熊 谷 洋

Studies on Arsenic Contents of Coastal Fish and Shells in Yamaguchi Prefecture

HIROSHI KUMAGAI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director: Dr. K. TANAKA)

1 緒 言

森永ヒ素ミルク中毒事件は、ヒ素の恐ろしさについて我々に十分過ぎる認識を与えた。これは明らかに人為的過失によるもので二度と繰り返してはならない。現在、ヒ素は食品衛生法¹⁾で食品添加物、清涼飲料水あるいは野菜・果実等²⁾にその規制値を定めているが、自然界の動植物中にも広く分布している。食品中のヒ素含量については種々報告もあるが、県下におけるこれらの資料は極めて少ない。そこで著者は、昭和45年より県内産食品のヒ素含量の実態を把握するため、先ず魚介類を対象に調査をすすめてきたので昭和51年3月までの結果をまとめて報告する。

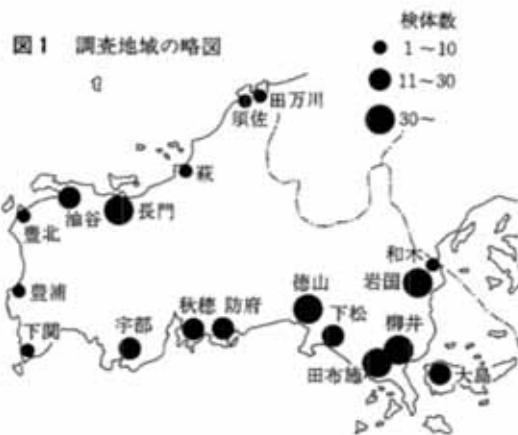
2 実験方法

2-1 試料

試料は図1に示す県下の各沿岸で漁獲された魚介類338検体(魚類32種207検体、貝類12種78検体、甲殻類3種10検体、頭足類3種28検体、その他2種15検体)の可食部を用いた。また可食部と対比するため魚類の一部(80検体)はその内臓部も用いたが、内臓部は心臓、肝臓、腎臓等内臓諸器官をすべて合せたものである。なお、試料の入手は一般依頼、行政依頼および直接魚市場で買い上げる方法によった。

2-2 分析方法

ヒ素の定量は、細切均一化した試料約50gを精秤し、日本薬学会協定衛生試験法の方法に従い¹⁰⁾硫酸分解した後、水で100mlに定容し、検液とする。検液の一部0.5~20mlを分取し、日本薬学会協定衛生試験法のグートツアイト法の方法に従い、呈色試験紙と標準呈色試験紙と



を肉眼的に比色してヒ素含量を求めた。

3 実験結果および考察

3-1 山口県沿岸魚介類のヒ素含量

県下の各沿岸で漁獲された魚介類計338検体を魚類、貝類、甲殻類、頭足類およびその他に分けてそのヒ素含量を表1に示す。またヒ素含量において、平均値として高値のものおよび個別で高値のものの種類を表1から抜粋して表2に示す。表2から分るようにヒ素含量の高値のものは、食品衛生法¹⁾で規制されている食品添加物、清涼飲料水あるいは野菜・果実等の許容量の最高値である5ppmをかなり上回った。

3-2 類別によるヒ素含量

魚介類を魚類、貝類、甲殻類、頭足類に類別し、そのヒ素含量を表3に示す。表から分るように類による含量

* 本調査研究の要旨は、日本水産学会昭和49年度春季大会(1974年4月、於東京)において口演発表した。

表1 山口県沿岸魚介類のヒ素含量

魚 類			貝 類			単位：湿重量(ppm)					
	検査件数	範 囲	平 均		検査件数	範 囲	平 均				
カ	レ	イ	26	0.03~21	3.5	ア	サ	リ	39	0.14~7.0	2.0
タ		イ	24	0.04~5.3	1.1	サ	ザ	エ	7	0.29~7.2	1.9
ア	ナ	ゴ	14	0.44~3.7	1.4	ア	カ	ガイ	7	0.43~0.78	0.69
ア	イ	ナ	14	0.06~1.4	0.46	ナ	ガ	ニシ	6	0.16~4.4	1.1
ボ		ラ	12	0.14~1.5	0.50	ア	ワ	ビ	4	0.39~1.7	1.0
タ	ナ	ゴ	10	0.22~1.2	0.74	ト	リ	ガイ	3	0.19~0.87	0.57
ハ	マ	チ	10	0.11~0.81	0.48	ア	カ	ニシ	3	3.4~12	7.8
カ	ワ	ハ	9	ND~7.2	1.7	ミ	ル	クイ	2	0.10~1.1	0.60
フ		グ	9	0.06~8.0	1.6	ツ	メ	タガイ	2	0.31~0.32	0.32
メ	バ	ル	8	0.06~1.7	0.60	ヒ	メ	ガイ	2	0.20~1.8	1.0
エ		ソ	7	0.07~1.1	0.43	カ		キ	2	0.52~1.1	0.81
カ	サ	ゴ	6	0.06~2.6	0.72	ホ	タ	テガイ	1		2.1
コ		チ	6	0.04~12	2.4						
コ	ノ	シ	6	0.43~1.2	0.74	甲殻類					
セ	イ	ゴ	5	0.03~3.6	0.95						
キ		ス	5	ND~0.89	0.33						
サ		バ	4	0.71~1.6	1.2						
ホ	ウ	ボ	4	0.03~1.5	0.73						
グ		チ	4	0.14~0.51	0.32						
ア		ジ	4	0.50~0.75	0.64						
ハ		ゼ	3	0.15~2.9	1.3						
イ	ワ	シ	3	0.45~2.1	1.4						
ウ	グ	イ	2	0.12~0.17	0.15						
エ		イ	2	0.05~0.56	0.31						
タ	カ	ノ	2	0.10~0.30	0.20						
サ	ヨ	リ	2	0.20~0.41	0.31						
オ	コ	デ	1		1.9						
タ	チ	ウ	1		0.52						
イ	ト	ヨ	1		0.05						
ヒ	メ	ジ	1		1.0						
ベ		ラ	1		2.7						
ニ		ベ	1		0.07						

甲殻類			単位：湿重量(ppm)				
	検査件数	範 囲	平 均		検査件数	範 囲	平 均
エ		ビ	7	0.14~4.7	1.2		
シ	ヤ	コ	2	3.0~3.1	3.1		
カ		ニ	1		0.56		

頭足類			単位：湿重量(ppm)				
	検査件数	範 囲	平 均		検査件数	範 囲	平 均
イ		カ	14	0.14~5.5	1.9		
タ		コ	10	0.05~4.5	1.6		
コ	ウ	イ	4	0.17~4.8	1.4		

その他			単位：湿重量(ppm)				
	検査件数	範 囲	平 均		検査件数	範 囲	平 均
ナ	マ	コ	12	0.02~0.66	0.35		
ワ	カ	メ	3	2.2~3.2	2.8		

ND : 0.01ppm 以下。

表2 種類別高含量値(平均・個別)の抜粋

	平均値で高値	個別で高値
魚類	カレイ (3.5ppm)	カレイ (21 ppm)
	コチ (2.4 *)	コチ (12 *)
	カワハギ (1.7 *)	フグ (8.0 *)
貝類	アカニシ (7.8ppm)	アカニシ (12 ppm)
	アサリ (2.0 *)	サザエ (7.2 *)
	サザエ (1.9 *)	アサリ (7.0 *)
甲殻類	シヤコ (3.1ppm)	エビ (4.7ppm)
頭足類	イカ (1.9ppm)	イカ (5.5ppm)

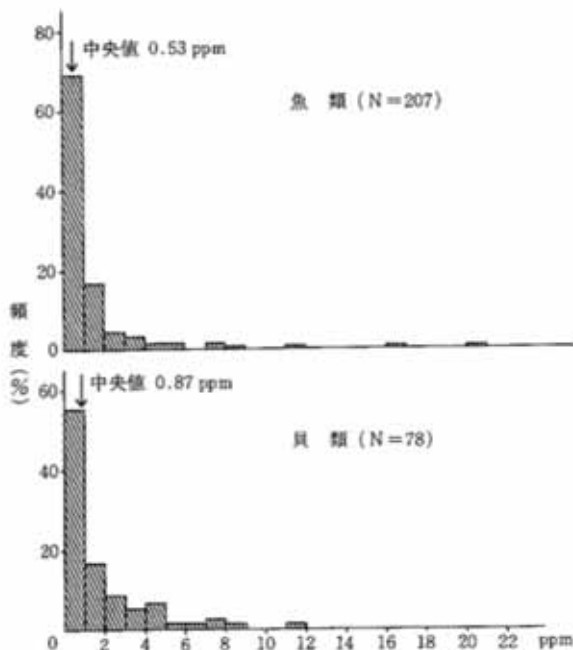
表3 類別によるヒ素含量

単位: 湿重量(ppm)

	検査件数	範囲	平均
魚類	207	ND~21	1.2
貝類	78	0.14~11	1.8
甲殻類	10	0.19~4.7	1.5
頭足類	28	0.05~5.5	1.7

ND: 0.01ppm以下.

図2 魚類および貝類のヒ素含量ヒストグラム



差は認められなかったが、これは魚介類における鉛含量と同じ傾向で、カドミウム含量や銅含量とは異なった結果であった。また、4類のうち検体数の多い魚類および貝類のヒ素含量ヒストグラムを図2に示す。魚類、貝類とも対数正規分布を示し、中央値は魚類で0.53ppm、貝類で0.87ppmであった。

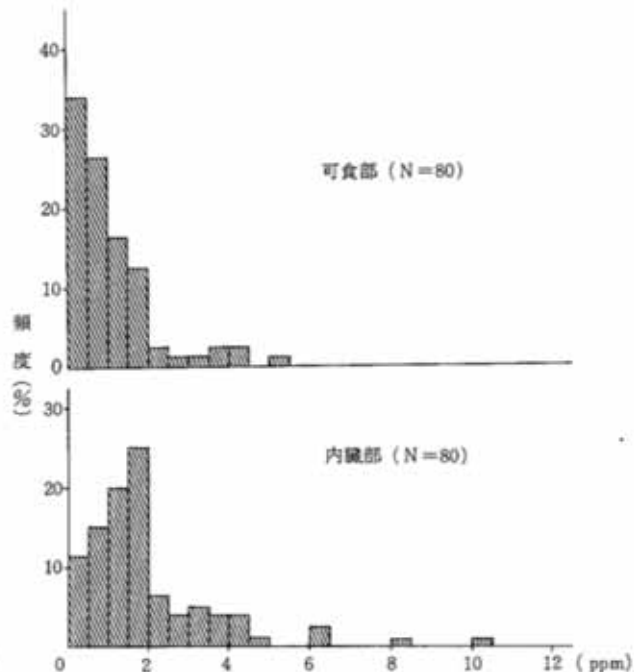
3-3 魚類の可食部および内臓部のヒ素含量

魚類80検体を用いて可食部およびその内臓部のヒ素含量を求めたが、その結果を表4および図3に示す。可食部に比較して内臓部にその含量が大で、この結果は魚介類の他の金属(Cd・Zn・Cu・Pb)と同じであった。また、可食部で平均0.99ppm、内臓部で平均1.9ppmであったが、内臓部の可食部に対する含量比をみると、平均7.6最高121であった。また可食部と内臓部のヒ素含量ヒストグラムは異なった形状を示した。

表4 魚類の可食部・内臓部別ヒ素含量

	検査件数	範囲	平均
可食部	80	0.03~5.3ppm	0.99ppm
内臓部	80	0.08~9.9 *	1.9 *
内臓部/可食部	80	0.05~121	7.6

図3 魚類の可食部および内臓部のヒ素含量ヒストグラム



3-4 県内産各種主要食品のヒ素含量

著者らは魚介類以外にも県内産の米(玄米・精白米)や野菜・果実等のヒ素含量を調査してきたが、それらと比較したのが表5である。表から分るように魚介類は他の食品に比較して著しくその含量が大で、平均値で玄米の約10倍、野菜類の70倍、果実類の140倍で、魚介類にヒ素が著しく高値であることが分る。

表5 県内産各種主要食品のヒ素含量

	検査件数	単位：湿重量(ppm)	
		範 囲	平 均
魚 介 類	338	ND~21	1.4
玄 米	79	ND~0.75	0.13
野 菜 類	225	ND~0.24	0.02
果 実 類	46	ND~0.21	0.01

ND：0.01ppm以下

4 要 約

山口県沿岸で漁獲された魚介類 338 検体(魚類32種207検体,貝類12種78検体,甲殻類 3種10検体,頭足類 3種28検体,その他2種15検体)中のヒ素含量を求めた。

1) 最高値は、魚類ではカレイの21ppm,貝類ではアカニシの12ppm,甲殻類ではエビの4.7ppm,頭足類ではイカの5.5ppmであった。

2) 魚介類を魚類,貝類,甲殻類,頭足類に類別して,その含量を比較したが,類による含量差は認められず,魚介類のヒ素含量は平均1.4ppmであった。

3) 魚類(N=207)および貝類(N=78)のヒ素含量ヒストグラムは共に対数正規分布を示し,中央値は魚類で0.53ppm,貝類で0.87ppmであった。

4) 魚類80検体を用いて,その可食部と内臓部のヒ素含量を求めたが,可食部に比較して内臓部にその含量が大で,内臓部含量は可食部含量の平均7.6倍であった。

5) 魚介類のヒ素含量を県内産の玄米,野菜類,果実類のそれと比較したが,魚介類はこれらの食品に比較して著しく高値でその特異性が認められた。

終りに臨み,本調査研究の機会を与えられ,御指導と御校閲を賜りました田中一成所長,藤村暢男化学部長に深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局食品衛生課,乳肉衛生課,食品化学課監修：“食品衛生小六法”(1975)新日本法規出版。
- 2) 山田幸孝：“食品中の微量元素”第2版, p11(1970)日本食品衛生協会。
- 3) G. W. Monier - Williams : “Trace Elements in Food” p162 (1950) John Wileys and Sons Inc. New York.
- 4) 峯田太郎：食品衛生研究, 11, 27 (1961)。
- 5) 川城 巖, 岡田太郎, 辰野 隆：衛生試験, 79, 253 (1961)。
- 6) 下川洪平, 梶部信好, 寺町雅子, 森 仁：食衛誌, 12, 330 (1971)。
- 7) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 国田信治：食衛誌, 14, 196 (1973)。
- 8) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 国田信治：食衛誌, 15, 313 (1974)。
- 9) 田中之雄, 池辺克彦, 田中涼一, 国田信治：食衛誌, 15, 390 (1974)。
- 10) 日本薬学会編：“衛生試験法注解” p293 (1965)金原出版。
- 11) 熊谷 洋：山口衛研業報, 5, 22 (1982)。
- 12) 熊谷 洋, 佐伯清子：山口衛研業報, 5, 11 (1982)。
- 13) 佐伯清子, 熊谷 洋：山口衛研業報, 5, 1 (1982)。

錦川における2, 3の魚介類の重金属について*

鉍滓流出事故に伴う影響

山口県衛生研究所 (所 長: 田中 一成)
(化学部長: 藤村 暢男)

熊 谷 洋・藤 村 暢 男

Studies on Heavy Metals of Several Fish and Shells in the Nishiki River Influence of Effluent Slag

HIROSHI KUMAGAI and NOBUO FUJIMURA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director: Dr. K. TANAKA)

1 緒 言

錦帯橋で知られる錦川の上流には、硫化鉄鉍等を産出する鉍山が数ヶ所ある。昭和45年5月21日午前2時30分頃、その一鉍山(硫化鉍8,000屯/月を産出するK鉍山)から鉍滓約1,000mfが錦川に流入するという事故が発生した。この錦川は淡水漁業が盛んで特にアユの産地として知られており河口ではアサリ等も採取されている。そこで、この鉍滓流入が魚介類の重金属(カドミウム、亜鉛、銅、鉛)含量におよぼす影響を2, 3の魚介類をとおして調査を始めた。鉍山関係の重金属汚染については、問題となっているカドミウムについて、鉍山・製練所周辺的环境汚染を国が調査し報告している^{1,2)}。また、工場廃水が魚介類におよぼす影響については赤紫の報告もあるが、井出は水生生物を指標として特に鉍山廃水が河川におよぼす影響を調査し報告している。K鉍山は事故を契機として昭和46年3月15日をもってすでに操業を中止したが、鉍山排水あるいは数ヶ所におよぶ砕石場等の影響も考慮して昭和45年6月から昭和46年10月まで約1年半にわたり調査したのでその結果を報告する。

2 実験方法

2-1 試料

試料として、その行動範囲の小さいカワニナを汚染指標として用いると共に、魚類としてオイカワおよびアユを用いた。カワニナは1地点から大小合せて50~60個採

取し、その殻を取り除いた全体を細切均一化して、また、オイカワおよびアユは5尾を1検体とし、その可食部および内臓部に大別し細切均一化して用いた。

2-2 調査期間および地点

調査は昭和45年6月1日より昭和46年10月22日までの約1年半の間に計6回行ない、地点は図1に示すA~Fの6地点を設定しカワニナを、地点Bでオイカワを、また南桑と広瀬でアユを採取した。地点Aを対照としたが、他に天神川(山口市)、仁保川(山口市)および佐波川(防府市)上流も対照としてカワニナを採取した。

図1 調査地域の略図



* 本調査研究の要旨は、第7回全国衛生化学技術協議会総会(1970年10月、於愛知)および昭和46年度日本水産学会中四国支部大会(1971年11月、於広島)において口演発表した。

2-3 分析方法

カドミウム (以下 Cd と略す)、亜鉛 (以下 Zn と略す)、銅 (以下 Cu と略す) および鉛 (以下 Pb と略す) の定量は、試料30~50g を精秤し日本薬学会協定衛生試験法の方法に従い硝酸分解した後、分解液全量を蒸発皿に移す。これを直火で蒸発乾固した後電気炉 (450℃) で完全に灰化する。これに塩酸 5ml を加えよく溶かし水浴上で蒸発乾固させ、残留物に塩酸1.5ml と水20ml を加え水浴上で加温しながらよく溶かし伊過した後水で50ml に定容とし、これを直接原子吸光光度計 (日立207型) で測定し求めた。

3 実験結果および考察

3-1 カワニナにおける各重金属含量

カワニナにおける各重金属含量を表1に示す。Cd含量の最高値は地点Fの2.6ppmで、この値は対照の約10倍であった。Zn含量の最高値は地点Bの65ppmで対照の約2.7倍で、Cu含量の最高値は地点Bの27ppmで対照の約2.3倍で、Pb含量の最高値は地点Bの3.6ppmで対照の約2.6倍であった。このことからCdは他のZn, Cu, Pbよりその生体含量におよぼす影響が大であることが分る。

表1 カワニナの各重金属含量

採取地点		単位: 湿重量(ppm)						地点A以外の対照
採取年月日	A	B	C	D	E	F		
1970年6月1日	0.32	0.93	1.2	0.68	0.69		0.30 (天神川, 1970年6月29日)	
◇ 7月17日	0.27	0.95	1.5	1.4	1.3		0.56 (仁保川, ◇ ◇)	
◇ 8月26日	0.26	1.1	1.5	1.6	1.1	2.6	0.45 (佐波川, ◇ 8月26日)	
◇ 11月18日	0.28	1.1	1.3	1.3	2.1	2.3		
1971年5月26日	0.19	1.0	1.2	0.92	1.2	2.5		
◇ 10月22日	0.17	0.57	0.86	0.76	0.66	0.88	0.51 (佐波川, 1971年10月22日)	

採取地点		単位: 湿重量(ppm)						地点A以外の対照
採取年月日	A	B	C	D	E	F		
1970年6月1日	12	45	30	25	25		19 (天神川, 1970年6月29日)	
◇ 7月17日	28	61	47	38	38		15 (仁保川, ◇ ◇)	
◇ 8月26日	22	36	36	33	41	36	28 (佐波川, ◇ 8月26日)	
◇ 11月18日	19	65	26	38	42	35		
1971年5月26日	39	41	36	34	31	43		
◇ 10月22日	24	35	36	18	26	38	20 (佐波川, 1971年10月22日)	

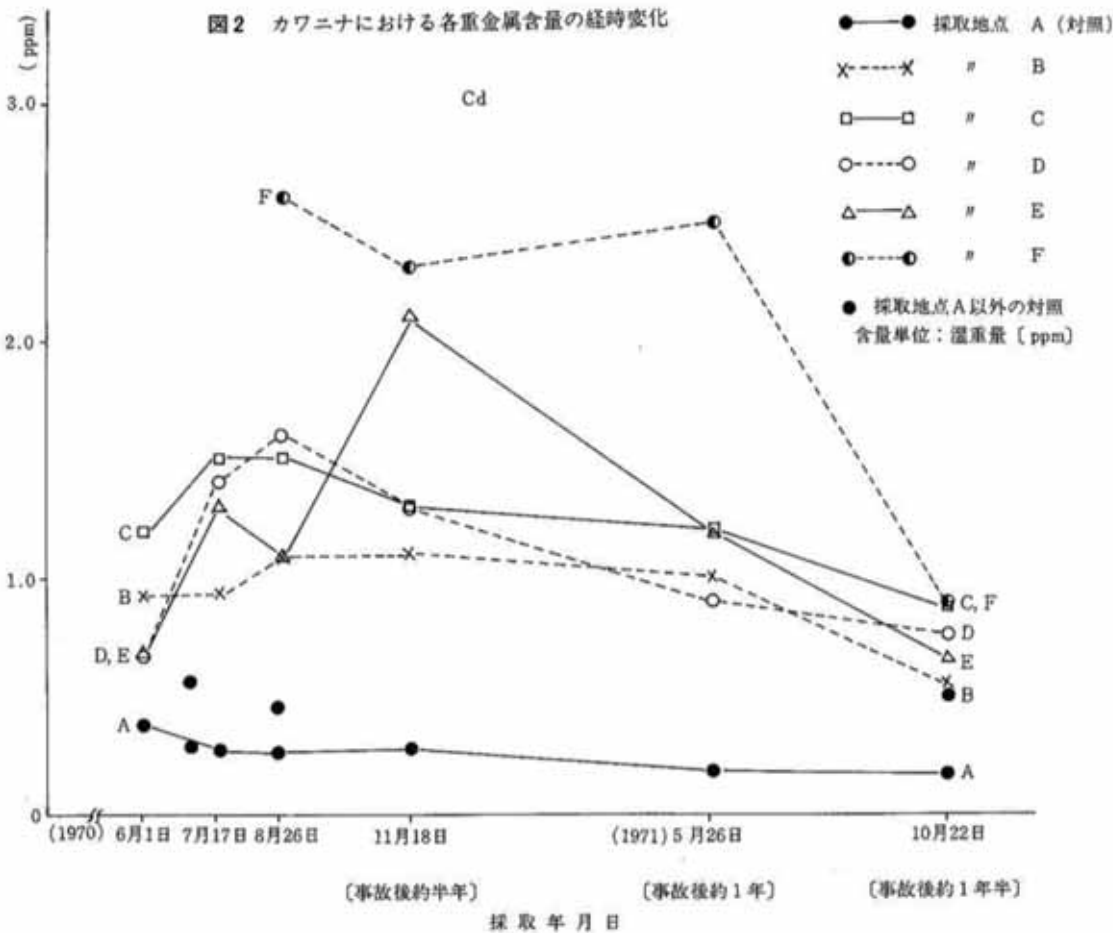
採取地点		単位: 湿重量(ppm)						地点A以外の対照
採取年月日	A	B	C	D	E	F		
1970年6月1日	9.4	27	14	19	12		15 (天神川, 1970年6月29日)	
◇ 7月17日	14	19	21	17	18		14 (仁保川, ◇ ◇)	
◇ 8月26日	9.3	20	16	15	20	20	12 (佐波川, ◇ 8月26日)	
◇ 11月18日	7.6	19	16	17	12	12		
1971年5月26日	15	22	20	24	18	25		
◇ 10月22日	16	22	21	14	22	22	11 (佐波川, 1971年10月22日)	

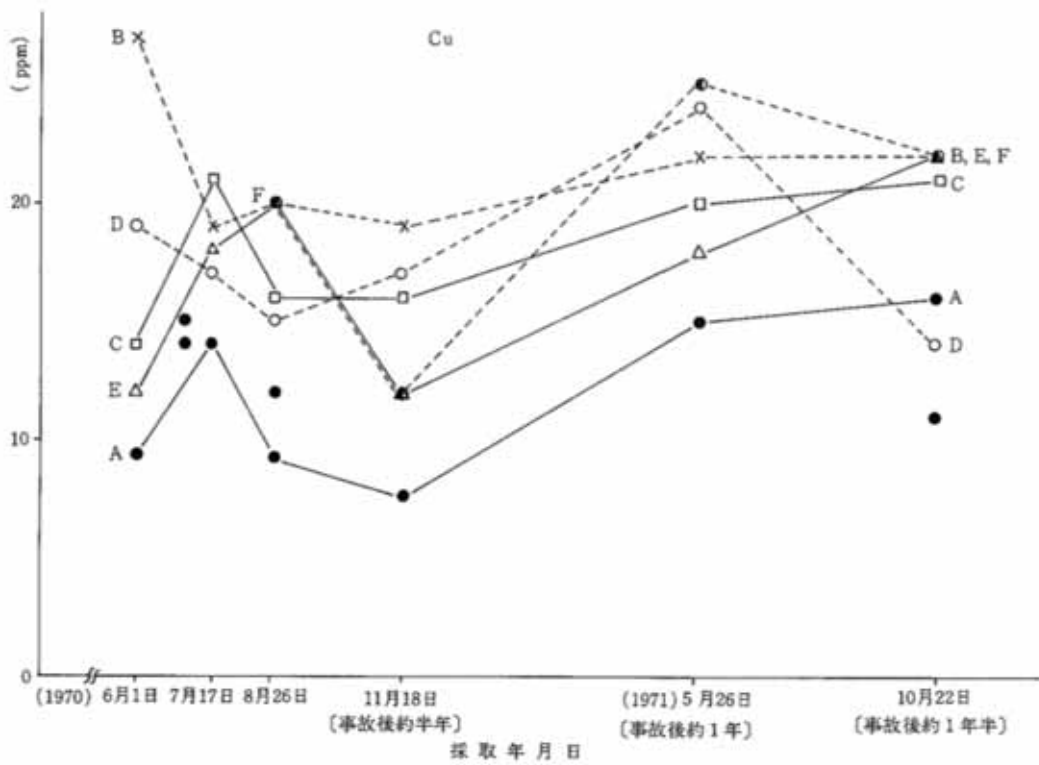
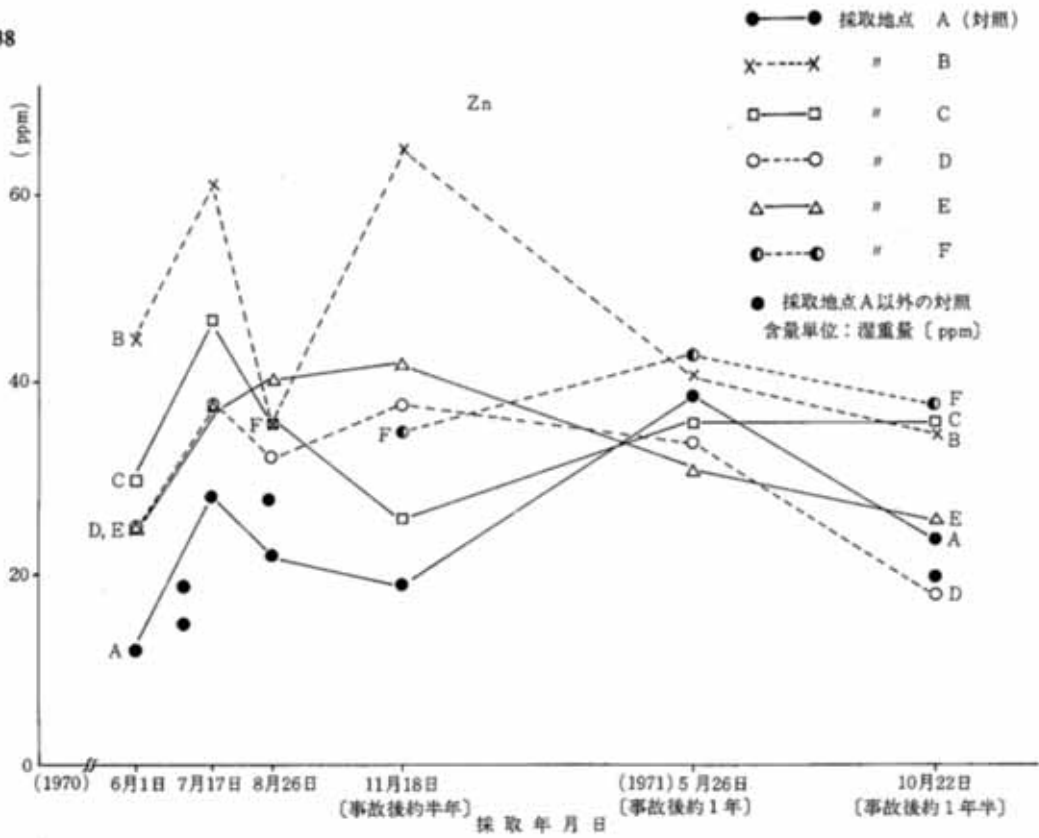
Pb)

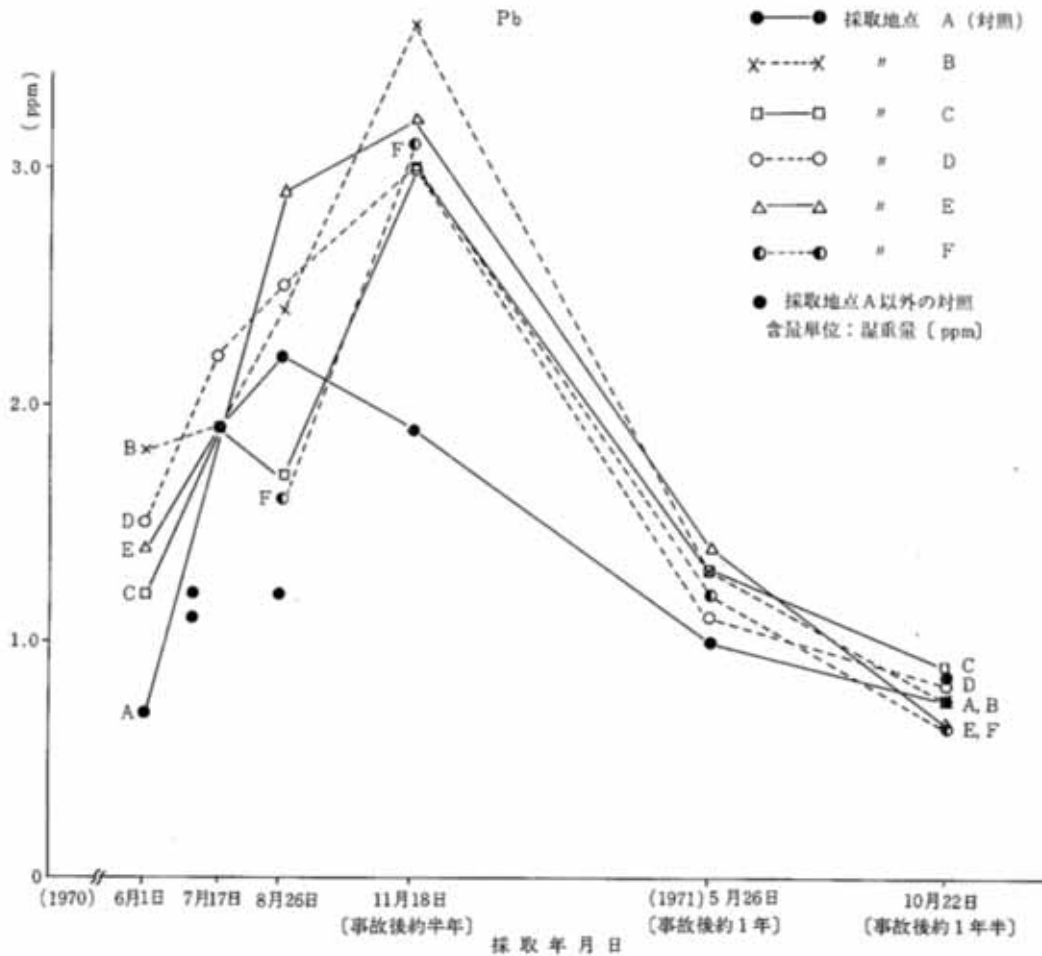
採取地点 採取年月日	A	B	C	D	E	F	地点A以外の対照
1970年6月1日	0.71	1.8	1.2	1.5	1.4		1.2 (天神川, 1970年6月29日)
＊ 7月17日	1.9	1.9	1.9	2.2	1.9		1.1 (仁保川, ＊ ＊)
＊ 8月26日	2.2	2.4	1.7	2.5	2.9	1.6	1.2 (佐波川, ＊ 8月26日)
＊ 11月18日	1.9	3.6	3.0	3.0	3.2	3.1	
1971年5月26日	1.0	1.3	1.3	1.1	1.4	1.2	
＊ 10月22日	0.76	0.76	0.89	0.82	0.67	0.64	0.86 (佐波川, 1971年10月22日)

3-2 カワニナにおける各重金属含量の経時変化
カワニナにおける各重金属含量の経時変化を図2に示す。Cd においては各地点とも常に対照より高い含量を示し、鉍浄流入後2～3ヶ月で最高を示した。また、地点Fの含量が高いのはN鉍山のある根笠川と錦川との合流

点で、N鉍山とK鉍山両者の影響を受けるためと考える。Zn においては多少の変動はあるが、各地点とも対照と大体同様な傾向を示した。鉍浄流入後約半年までは対照よりも高い値を示したが、約1年半後には対照と大体同程度の含量を示した。Cu においても多少の変動はある







が、各地点とも対照と大体同様な傾向を示し、鉍津流入後約1年半の地点Dを除き常に対照よりも高値を示したが、なお増加の傾向にあった。Pbにおいても多少の変動はあるが、各地点とも対照と同様な傾向を示した。鉍津流入後約半年で最高を示し、約1年半後には安定し対照と同程度の含量を示した。以上Cd, Zn, Cu, Pb含量の経時変化の概略を示した。しかし、SHIMIZUはアサリを用いて金属含量の季節的変動を調査し、金属によってはその変動が大きいことを報告している、この点も考慮しなければならない。

3-3 オイカワおよびアユにおける各重金属含量

オイカワおよびアユにおける各重金属含量は表2に示すとおりで、他の分析例と比較しCdおよびPbにおいて高値を示した。いずれの重金属においても内臓部にその

含量が大で、アユの場合対照(広瀬産)と比較すると昭和45年7月の内臓部におけるPb以外はすべて南桑産が高値を示した。

3-4 鉍山排水の影響および重金属の蓄積性

K鉍山では含銅磁硫鉄鉍、鉄閃亜鉛鉍等から選鉍を行なって銅精鉍、亜鉛精鉍、硫化精鉍を採取し、N鉍山は含銅重石磁硫鉄鉍から選鉍を行なって主にタングステンを採取しているが、同時に亜鉛精鉍、銅精鉍も採取している。両鉍山とも選鉍行程で種々の薬品を使用しているが、いずれも最後に消石灰を加えpHを調節(中性~アルカリ性)して沈澱池をへて排水している。K鉍山直下の本郷川およびN鉍山直下の根笠川にはカワニナの棲息はみられなかった。上流あるいは錦川との合流点においてはじめて棲息が認められたが、このことは井出の報告に

表2 オイカワおよびアユの内臓部・可食部における各重金属含量

単位：湿重量(ppm)

採取場所	採取年月日	試料	Cd	Zn	Cu	Pb	
地点 B	1970年6月2日	オイカワ	内臓部	0.63	62	17	5.4
			可食部	0.057	16	0.34	0.82
南 桑	1970年7月17日	アユ	内臓部	0.58	19	2.5	1.0
			可食部	0.053	15	0.68	0.98
広 瀬	*	*	内臓部	0.055	16	1.8	1.4
			可食部	0.052	13	0.48	0.76
南 桑	1970年8月26日	アユ	内臓部	0.72	50	12	2.9
			可食部	0.094	16	1.5	0.79
広 瀬	*	*	内臓部	0.11	21	3.0	1.4
			可食部	0.071	10	0.74	0.78

もあるように何らかの形で鉱山排水が水生生物に悪影響をおよぼしていると考ええる。一方、事故当時の濁水や鉱滓、また鉱滓流入後の錦川の水質あるいは鉱山排水の水質等については当研究所の環境衛生部等¹⁰⁾で調査されたが、その結果は表3、表4、表5に示すとおりである。流出した鉱滓あるいは濁水、また鉱山排水中の重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)含量は低値であった。また、錦川の水質は事故後1週間で鉄以下7成分すべて水道水質基準値内であって、特に問題とされるCdについては0.001ppm以下

であった。しかし、魚介類をとおしての調査結果では、このように極く低濃度の重金属でも移行蓄積することが認められた。特にCdにおいては顕著であって、この結果は飼育実験結果の報告とよく一致する。また、重金属の魚介類に対する影響は金属種によって異なると共に生物種によっても異なる^{11,12)}。以上のことから、多少でも環境汚染が懸念される場合は、水質、底質だけでなくそこに棲む生物をも対象として総合的に調査解明しなければならないと考える。

表3 濁水・流出 廃 滓 の 分 析 値

(単位：水ppm, 廃滓%)

検 体	採取日時	pH	濁度	COD	Fe	Mn	Cu	Pb	As	Cd	Zn	
河 川	本郷川出口 (2km下流)	5月21日 10時	8.1	230	3.8	17.0	0.4	0.14	0.003	0.007	検出せず 0.002>	0.1
	同 戸 通 水	*				0.1	痕 跡 0.01>	0.01	痕 跡 0.005>	0.005	検出せず 0.002>	0.1
水	錦川行波 (15km下流)	5月21日 16時	8.1	400	5.5	39.8	0.67	0.13	0.001	0.009	0.002	0.4
廃 滓	本郷川々岸	5月22日 18時	7.9			4.2	0.2	0.01	0.004	0.01	痕 跡 0.003>	0.02

出所) 山口県衛生研究所環境衛生部他：山口県衛生研究所年報，第13号，53 (1971)。

表4 錦川3地点の水質調査成績

項目	地点	45.5.27	6.1	6.8	6.15	6.22	7.6	7.20	8.17	9.12	10.21	12.16	46.1.22	2.22	3.15
pH	1	7.1	7.1		7.0	7.6	7.4	7.5	7.1	7.2	7.1	7.4	7.2	7.4	7.5
	2	7.1	7.1		6.9	7.5	7.4	7.3	7.0	7.2	7.4	7.6	7.3	7.3	7.5
	3	7.1	7.1		6.8	7.3	7.4	7.3	7.0	7.0	7.4	7.5	7.3	7.2	7.3
濁度	1	3	4		90	4	3	2	3	2	1	1	3	15	1
	2	6	6		70	5	8	2	3	3	2	1	4	15	1
	3	6	10		90	6	5	2	4	2	2	2	8	15	5
Fe ppm	1	0.06	0.14	0.02	2.48	0.10	0.06	0.07	0.13	0.03	0.02	0.01	0.09	0.21	0.03
	2	0.08	0.17	0.04	2.50	0.39	0.27	0.18	0.15	0.04	0.06	0.02	0.18	0.24	0.03
	3	0.24	0.71	0.07	3.60	0.18	0.20	0.12	0.19	0.02	0.04	0.04	0.10	0.26	0.09
Mn ppm	1	0.05>	0.05>	0.05>	0.06	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>
	2	0.05>	0.05>	0.05>	0.09	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>
	3	0.05>	0.05	0.05>	0.11	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>	0.05>
Cu ppm	1	0.004	0.002	0.003	0.008	0.001>	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001>	0.002	0.002	0.001>
	2	0.010	0.009	0.007	0.019	0.020	0.026	0.012	0.010	0.006	0.004	0.009	0.004	0.002	0.001>
	3	0.007	0.012	0.009	0.015	0.004	0.007	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001
Pb ppm	1	0.007	0.005>	0.005>	0.036	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.015	0.005>
	2	0.010	0.011	0.005>	0.036	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.013	0.005>
	3	0.011	0.005>	0.005>	0.040	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.005>	0.048	0.005>
As ppm	1	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002
	2	0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.003	0.003	0.002	0.003	0.001
	3	0.002	0.004	0.001	0.003	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002
Cd ppm	1	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>
	2	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>
	3	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>
Zn ppm	1	0.01>	0.01>	0.02	0.01	0.13	0.01>	0.07	0.02	0.10	0.04	0.01	0.04	0.18	0.01
	2	0.11	0.10	0.06	0.01>	0.23	0.01>	0.10	0.03	0.16	0.06	0.01>	0.11	0.15	0.01
	3	0.05	0.23	0.09	0.04	0.10	0.08	0.05	0.02	0.14	0.05	0.05	0.04	0.10	0.04

注) 地点1は河山小学校前, 2は下流錦雲橋下, 3は下流岩国市水道水原水取水点。
出所) 山口県衛生研究所環境衛生部他: 山口県衛生研究所年報, 第13号, 54(1971)。

表5 鉾山排水の水質 (45.7.20)

項目	K 鉾山 業所		N 鉾山
	坑内水	放流水	放流水
pH	7.0	6.9	7.5
濁度	170	60	14
Fe ppm	15.20	8.25	0.68
Mn ppm	2.80	0.85	1.45
Cu ppm	0.14	0.11	0.05
Pb ppm	0.01>	0.01>	0.01>
As ppm	0.46	0.43	1.25
Cd ppm	痕跡 0.001>	痕跡 0.001>	0.008
Zn ppm	0.01	0.01	0.04

出所) 山口県衛生研究所環境衛生部他:
山口県衛生研究所年報, 第13号, 55(1971)。

4 要約

昭和45年5月21日, 錦川に鉾津約1,000m³が流入するという事故が発生した。この鉾津流入が魚介類中の重金属(Cd・Zn・Cu・Pb)含量におよぼす影響を2, 3の魚介類をとおして約1年半にわたり調査した。

1) 指標としたカワニナにおける各重金属含量において, Cdの最高値は2.6ppmで, これは対照の約10倍であった。Znは最高65ppmで同様に約2.7倍, Cuは最高27ppmで同2.3倍, Pbは最高3.6ppmで同約2.6倍で, 特にCdの影響が大であった。

2) カワニナにおける各重金属含量の経時変化において, Cdは鉾津流入後2~3ヶ月で最高を示し約1年半後に

は安定したが、なお対照より高値を示した。Zn, Cu, Pb は多少の変動はあるが対照と大体同様な傾向を示し、Zn は事故後約1年で対照と同程度の含量を示した。Cu は地点Dを除き、事故後約1年半を経過しても対照より高値で、対照を含めてなお増加の傾向にあった。Pb は鉍滓流入後約半年で最高を示し、約1年後には安定し、対照と同程度の含量を示した。

3) オイカワおよびアユの各重金属含量において、内臓部はいずれも可食部より高値を示し、南桑産のアユの方が対照（広瀬産）のそれより可食部、内臓部とも高値を示した。

4) 重金属はCdのように金属種によっては、その環境水中に極く低濃度であっても魚介類に移行蓄積することから、その影響が大きいと考える。

終りに臨み、本調査研究の機会を与えられ、御指導と御校閲を賜りました田中一成所長に深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局公害部：公害と対策，7，754(1971)。
- 2) 厚生省環境衛生局公害部：公害と対策，7，861(19

71)

- 3) 赤築敬一郎：水大研報，13，159 (1964)。
- 4) 井出嘉雄：用水と廃水，13，1488 (1971)。
- 5) 日本薬学会編：“衛生試験法注解” p 293 (1965)。
- 6) T. SHIMIZU：Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 33，686 (1967)。
- 7) 狩谷貞二，芳賀克子，芳賀秀雄，津田 勉：日水誌，33，818 (1967)。
- 8) 石崎有信，福島匡昭，坂本倫子：日衛誌，25，207 (1970)。
- 9) 田中之雄，池辺克彦，田中涼一，国田信治：食衛誌，15，390 (1974)。
- 10) 山口県衛生研究所環境衛生部他：山口県衛生研究所年報，第13号，52 (1971)。
- 11) 中村 亮：日本公衛誌，21，321 (1974)。
- 12) 藤曲正登，大田原純子，片山信二：日本公衛誌，21，587 (1974)。
- 13) 赤築敬一郎：第12回食品衛生監視員業績発表会（山口県衛生部環境衛生課主催），特別講演，水生生物の重金属蓄積について，(1970)。

清酒中サリチル酸の簡易定量法並びにその使用実態について*

山口県衛生研究所 (所 長: 田中 一成)
(化学部長: 藤村 暢男)

佐 伯 清 子・熊 谷 洋

Simple Method for Determination of Salicylic Acid in Sake and Investigation of
its Use on the Market

KIYOKO SAEKI and HIROSHI KUMAGAI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director: Dr. K. TANAKA)

1 緒 言

食品添加物は食品製造の際広く用いられているが、国民の健康上その安全性には十分配慮されなければならない。従って、近年少しでも毒性が懸念される添加物は、禁止される方向にある。そこで従来清酒中に保存料として使用されていたサリチル酸も毒性が強いため、昭和51年1月25日をもって使用禁止となった。現在、サリチル酸の定量法として比色法¹⁾、ガスクロマトグラフィー^{2,3)}等が報告されているが、いずれも検液調整操作を要し煩雑である。そこで著者らは簡略な定量法を得るため、衛生試験法に用いられている比色定量法を改良し良好な結果を得た。またこの定量法を用い、市販清酒50検体について使用禁止前の昭和46年6月と禁止直後の昭和51年5月の2回にわたり使用実態調査を行なったので併せて報告する。

2 実 験 方 法

2-1 装置

分光光度計: 日立101型

自記分光光度計: 島津D-40型

pHメーター: 電気化学計器HG-2型

2-2 試薬

サリチル酸標準液: 試薬特級サリチル酸50.00mgを秤取りし、15%エタノール溶液で溶かし100mlとし、これを原液(500mg/L)とする。これを15%エタノール溶液で希釈しサリチル酸が20, 50および100mg/Lとなるよう調製し、標準液とする。

その他の試薬はすべて市販試薬特級品を用いた。

2-3 定量方法

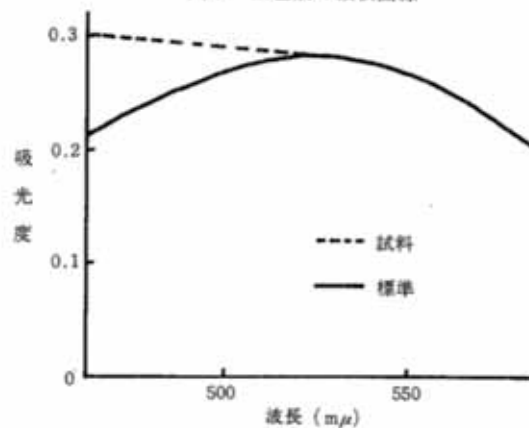
試料5mlを試験管にとり、水3.5mlおよび1%硝酸1mlを加えよく振り混ぜる。次に5%塩化第二鉄溶液0.5mlを加え発色した紫色を520m μ の波長で比色定量する。別にサリチル酸を含まない試料を同様に操作して空試験とする。

3 実験結果および考察

3-1 最大吸収波長の検討

呈色液の吸収曲線は図1のとおりで標準液は鮮明な紫色を呈し、520m μ に最大吸収をもつ。一方試料は、わずかに褐色味を帯びた紫色を呈し、明らかな最大吸収波長を示さないが、標準液の吸収曲線より測定波長は520m μ に定めた。なお試料において呈色液が褐色味を帯びるの

図1 呈色液の吸収曲線



* 本調査研究の要旨は日本食品衛生学会第22回学術講演会(1971年10月、於高松)において口演発表した。

は試料中の有機酸等と発色剤である塩化第二鉄とが反応して黄色の物質を生成するためと考えるが、本法における520m μ での比色には支障なかった。

3-2 発色剤塩化第二鉄溶液濃度の検討

発色剤塩化第二鉄溶液の各濃度 (0.025, 0.05, 0.1, 1, 0, 2.5, 5, 6%) における発色度は図2に示すとおりで、標準液においては0.1%以上で直線性を示し、5%溶液と大差ないが、0.05%以下になると発色度は低下し直線性を失う。一方試料においては2.5%以上で直線性を示し、5および6%溶液と大差なかった。特に5および6%溶液では再現性も良好で標準液の発色度と一致したので、塩化第二鉄溶液濃度は5%とした。

3-3 発色におよぼすpHの影響

1%硝酸を用いて、各pHにおける発色度を検討した結果は図3に示すとおりであり、標準液ではpH 2.5以上で発色度は大体一定となるが、試料ではpHが高くなる

図2 発色に及ぼす発色剤濃度の影響

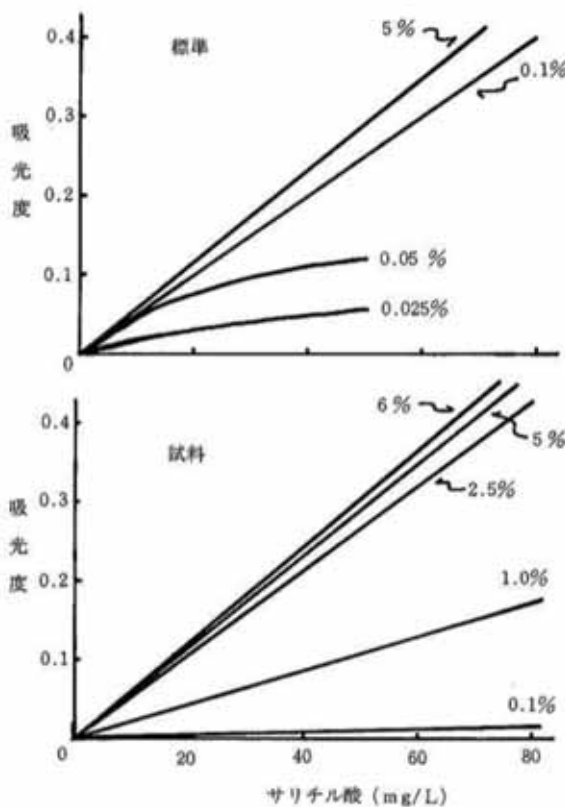


図3 発色におよぼす pH の影響

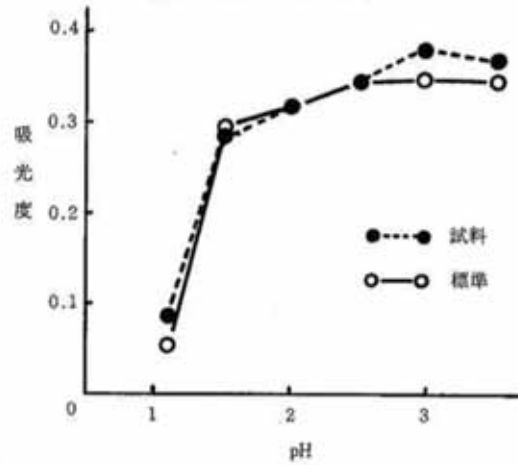
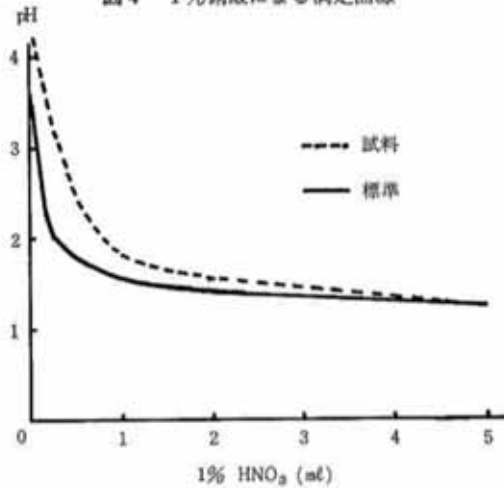


図4 1%硝酸による滴定曲線

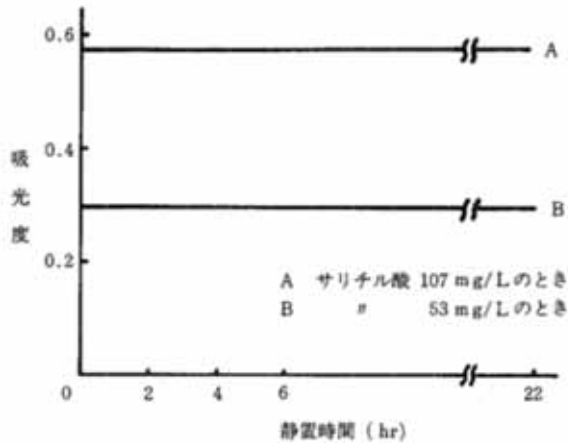


につれ発色度は良くなりpH 3.0で最大であったが、pH 1.5~2.5で標準液のそれと一致した。一方、1%硝酸による滴定曲線は図4に示すとおりで、pHが低くなるに従い曲線はゆるやかになり、pH 1.5付近ではpHはほとんど変動しない。従ってpHによる発色度合と滴定曲線より至適pHは1.5~1.7と考えるので、pHは1%硝酸1mlで1.7に調整した。

3-4 呈色液の安定性

呈色液は非常に安定で図5に示すとおり発色後20時間以上一定値を示し、衛生試験法にあるように発色後20分以内に比色する必要はない。

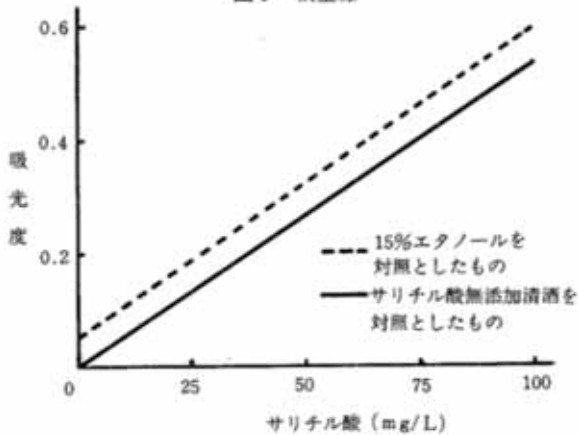
図5 呈色液の安定性



3-5 検量線の作成

以上の条件下で検量線を作成したところ図6に示すようにサリチル酸0~100mg/L間で良好な直線性を示した。なお原点を通る直線はサリチル酸を含まない試料を対照とし、Y軸上に切片をもつ直線は15%エタノールを対照として作成したものであり、Y軸上の切片の吸光度が試料の盲検値となる。

図6 検量線



3-6 盲検値

市販清酒100検体について盲検値を調べた結果、表1に示すように試料により多少変動するが、吸光度で0.022~0.075で平均0.057であった。表からわかるように合成酒では若干低値であったが他の等級間には差が認められなかった。

表1 市販清酒における盲検値

等級	件数	吸光度	
		範囲	平均
特級	6	0.044~0.075	0.059
一級	52	0.046~0.075	0.059
二級	38	0.023~0.073	0.057
合成	4	0.022~0.037	0.028
計	100		0.057

3-7 添加回収実験

市販清酒にサリチル酸250 μ g (50.0mg/L)を添加した時の回収率を表2に示す。回収率は97.6~102.4%で平均100.4%であった。

表2 市販清酒におけるサリチル酸の添加回収

試料	添加	検出	試料中	回収	サリチル酸回収率 (B-C)/A ×100
	サリチル酸 A	サリチル酸 B	サリチル酸 C	サリチル酸 B-C	
K(特級)	250 μ g	251 μ g	0 μ g	251 μ g	100.3%
T(一級)	250	292	48	244	97.6
H(一級)	250	462	206	256	102.4
F(二級)	250	433	179	254	101.7
S(二級)	250	1038	788	250	100.0
平均					100.4%

表3 衛生試験法と本法における分析精度の比較

No.	衛生試験法	本法
1	157mg/L	150mg/L
2	148	149
3	155	150
4	152	150
5	150	149
6	153	149
7	149	149
8	153	149
9	150	147
10	148	149
平均	152mg/L	149mg/L
変動係数	2.0%	0.6%

3-8 精度の検討

市販清酒を用い分析精度の検討を行なった結果を表3に示す。本法と衛生試験法の定量値は一致し、分析精度も良好であった。

3-9 定量操作時間

定量操作に要する時間を衛生試験法と比較した結果、5検体定量するのに衛生試験法では75分要するのに対し、本法では8分で終了し、約1/10に短縮された。従って大量の試料を同時に定量する場合や、現場検査などに利点がある。

4 実態調査

4-1 調査期間および対象

調査はサリチル酸が使用禁止となる前と、直後の2回行なった。1回目は昭和46年6月16～19日に市販清酒50検体（特級2検体、一級25検体、二級23検体）を購入し、2回目は昭和51年5月6～10日に市販清酒50検体（特級4検体、一級27検体、二級15検体、合成4検体）を購入し調査した。

4-2 調査結果

表4 市販清酒中サリチル酸の使用実態

等級	昭和46年6月			昭和51年5月	
	検体数	検出件数	定量値	検体数	検出件数
特級	2	0		4	0
一級	25	3	118mg/L	27	0
			95		
			10		
二級	23	3	156	15	0
			150		
			36		
合成	0	0		4	0
計	50	6		50	0

調査結果は表4に示すとおりで、使用禁止5年前である1回目には50検体中6検体にサリチル酸が使用されており、その使用量は10～156mg/Lで、許容基準の250mg/Lを越すものはなかった。一方禁止直後である2回目には50検体中1検体も使用されていなかった。これらの結果と山田ら⁷⁾が昭和41年9月に調査した時のサリチル酸使用率76%と比較すると昭和46年6月には使用が許可されているにもかかわらず、かなり自主規制が行なわれているものと考えられる。

これとは別に保存料使用の有無に関する標示を調べた結果、1回目は50検体中24検体に標示があったが、2回目は3検体にのみ標示があった。このことは製造業者ならびに消費者において清酒中のサリチル酸についての関心が薄れてきたことを示唆していると考えられる。

5 まとめ

清酒中サリチル酸の簡易定量法を得るため衛生試験法の比色定量法の改良を試みた。また得られた定量法を用い市販清酒におけるサリチル酸使用の実態を調査した。

- 1) 試料のpHを1.7に調整し、発色剤である塩化第二鉄溶液の濃度を5%にすることにより試料中のサリチル酸を直接定量できる。
- 2) 発色液の色調は標準液では紫色であるが、試料では若干褐色味を帯び、盲検値は吸光度で平均0.057であった。
- 3) 市販清酒に添加したサリチル酸の回収率は97.6～102.4%で平均100.4%であった。
- 4) 衛生試験法と本法とを比較した結果、定量値に差はなく、分析精度はともに良好であった。また定量に要する操作時間は本法の方が約1/10に短縮される。
- 5) 市販清酒のサリチル酸使用実態を昭和46年6月と昭和51年5月の2回にわたり市販清酒50検体について調査した結果、使用禁止前には6検体(12%)に使用されていたが、禁止後には全く使用されていなかった。

終りにあたり、本調査研究の機会を与えられ、御指導とご校閲を賜りました田中一成所長ならびに藤村暢男化学部長に深謝いたします。

文 献

- 1) 食品添加物公定書注解編集委員会編：第二版食品添加物公定書注解 p 355 (1968) 金原出版社。
- 2) 山本勇蔵、熊丸尚宏、坪内正弘、沖村一三：分化、16, 937 (1967)。
- 3) 山本勇蔵、熊丸尚宏、林 康久、大植光枝：分化、18, 354 (1969)。
- 4) 衛生試験法注解：衛生化学、12, 241 (1966)。
- 5) 渡辺兵藏、鈴木隆男：分化、17, 1264 (1968)。
- 6) 日本薬学会編：衛生試験法注解 p 507 (1965)。
- 7) 山田 隆 他：食品衛生研究、21, 180 (1971)。

山口県における一般人の血液中 Polychlorinated biphenyls

(P C Bs) の態様について

— 1973~5 —

山口県衛生研究所 (所 長: 田中 一成)

(病理部長: 山 宏)

野 村 能 子*

Behavior of Polychlorinated biphenyls (P C Bs) in the Blood
about the Ordinary Persons in Yamaguchi Prefecture

— 1973~5 —

YOSHIKO NOMURA*

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

(Director: Dr. K. TANAKA)

緒 言

1972年にPolychlorinated biphenyls (PCBs) の製造は中止されたが、感圧紙、コンデンサー、熱媒体、塗料、等々として、広く環境中に放出された塩化ビフェニールは、自然界を汚染し、現在もなお人体に取り込まれ続けている。そこで、今後、新たな汚染があった場合、又将来生起する可能性の否定できないPCB中毒の判定の一助とするために、現時点におけるその地域の一般健康人の血液中PCB濃度、及びそのGCパターン^{1,2)}について動態を把握しておくことの必要性が指摘されている。今回当所に収集された血液検体中からアトランダムに抽出した健康人105例の血液中PCBの態様について分析検討を試みたので、その概要を論述する。

材 料

1. 検体

1973~75年の3年間、当所に分析のため送付されたもののうち、健康と見做されるもの、及び山口県職員より採取したもの、計105名(男52名、女53名)の血液を供試した。

被検者の年齢は、最低10歳、最高75歳で、実験施行の

便宜上、下記の3群に群別した。

若年層: 10~29歳 (31名)

壮年層: 30~49歳 (42名)

高年層: 50~75歳 (32名)

2. 試薬及び溶媒

溶媒と無水硫酸ナトリウムは、総て、残留PCB分析用を用い、水酸化カリウムは試薬特級、シリカゲルは、ワコーゲルS-1を使用した。

3. 装置

島津GC-3BE型、⁶³Ni ECD付のガスクロマトグラフに、2%OV-17, 3%OV-1, 1.5%SE-30をそれぞれ充填した2.1mガラスカラムで分離した。GLC装置作動時の諸条件、及び要目は、概要表1のとおりである。

4. 標準

KC500+600=1+1 (和光純薬)

KC300+400+500+600=1+1+1+1 (和光純薬)を用いた。

実験方法

全血液5mlを用い、厚生省環境衛生局PCB分析研究

* 山口県衛生研究所病理部

表1 分析時の条件

充 填 剤	2% Silicone OV-17	3% Silicone OV-1
	Cromosorb W (AW-DMCS)	Cromosorb W (AW-DMCS)
	60~80mesh	60~80mesh
キャリアーガス	N ₂ 60ml/min	N ₂ 60ml/min
カラム温度	230℃	200℃
検出器温度	245℃	215℃
Sensitivity	10 ² MΩ	10 ² MΩ
Range	8×0.01V	8×0.01V
Chart Speed	5mm/min	5mm/min

班が1972年に設定した分析法を参考とし、アルカリ分解、シリカゲルグリナップの方法で検液を作製してGLCに注入した(図1)。濃度は、1973年は、KC500+600=1+1を標準にしてパターン法に換り、1974~75年は、KC300+400+500+600=1+1+1+1を標準とする標本らの数値化法に換って算出し、併せて、パターン法の値と数値化法の値との比較検討をも試み、殆ど一致することを確めた。

成績及び考察

成績は表2~5および図2~3に概括した。すなわち、PCB濃度は全例、0.001~0.009ppmの範囲であった。文献に徴すると、アメリカ(1972)では、大部分が0.001~0.003ppmで最高は、0.029ppm、国内では中島ら(1974)が0.005±0.002ppm、高松(1974)は、福岡県内部市居住者について、0.0037±0.0013ppmと記載しており、分析方法、機器装置の差異はあるにしても、今回の筆者の

図1 血液中PCB分析のフローシート

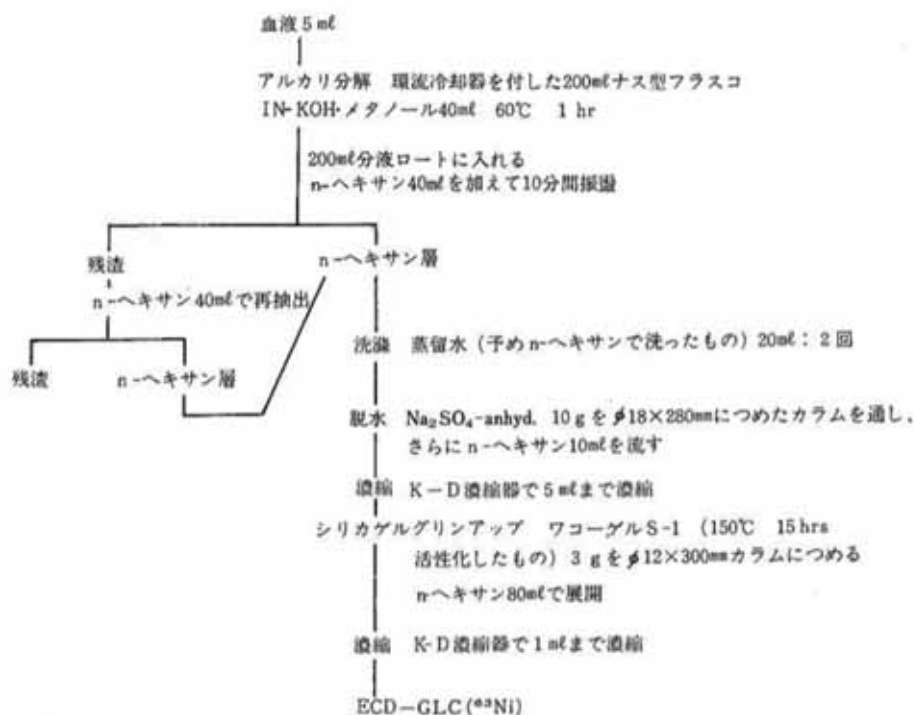


表2 性別度数分布

濃度	男		女		全	
	人	%	人	%	人	%
0.001 ppm	3	5.8	5	9.4	8	7.6
0.002	11	21.2	17	32.1	28	26.7
0.003	15	28.8	16	30.2	31	29.7
0.004	9	17.3	10	18.9	19	18.1
0.005	8	15.4	2	3.8	10	9.5
0.006	4	7.7	1	1.9	5	4.8
0.007	1	1.9	1	1.9	2	1.9
0.008			1	1.9	1	1.0
0.009	1	1.9			1	1.0
	52	100.0	53	100.1	105	100.1

表3 性別検査成績

	男	女	全
最高値	0.0090	0.0080	0.0090
最低値	0.0010	0.0010	0.0010
算術平均値	0.0036	0.0029	0.0033
幾何平均値	0.0032	0.0027	0.0029
中央値	0.0030	0.0030	0.0030
標準偏差	0.0016	0.0014	0.0015

単位ppm

表4 年齢層別度数分布

濃度	若年層		壮年層		高年層		全	
	人	%	人	%	人	%	人	%
0.001ppm	2	6.5	4	9.5	2	6.3	8	7.6
0.002	7	22.6	17	40.5	4	12.5	28	26.7
0.003	12	38.7	10	23.8	9	28.1	31	29.5
0.004	4	12.9	7	16.7	8	25.0	19	18.1
0.005	4	12.9	2	4.8	4	12.5	10	9.5
0.006	1	3.2	1	2.4	3	9.4	5	4.8
0.007	1	3.2	1	2.4			2	1.9
0.008					1	3.1	1	1.0
0.009					1	3.1	1	1.0
	31	100.0	42	100.1	32	100.0	105	100.1

図2 性別ヒストグラム

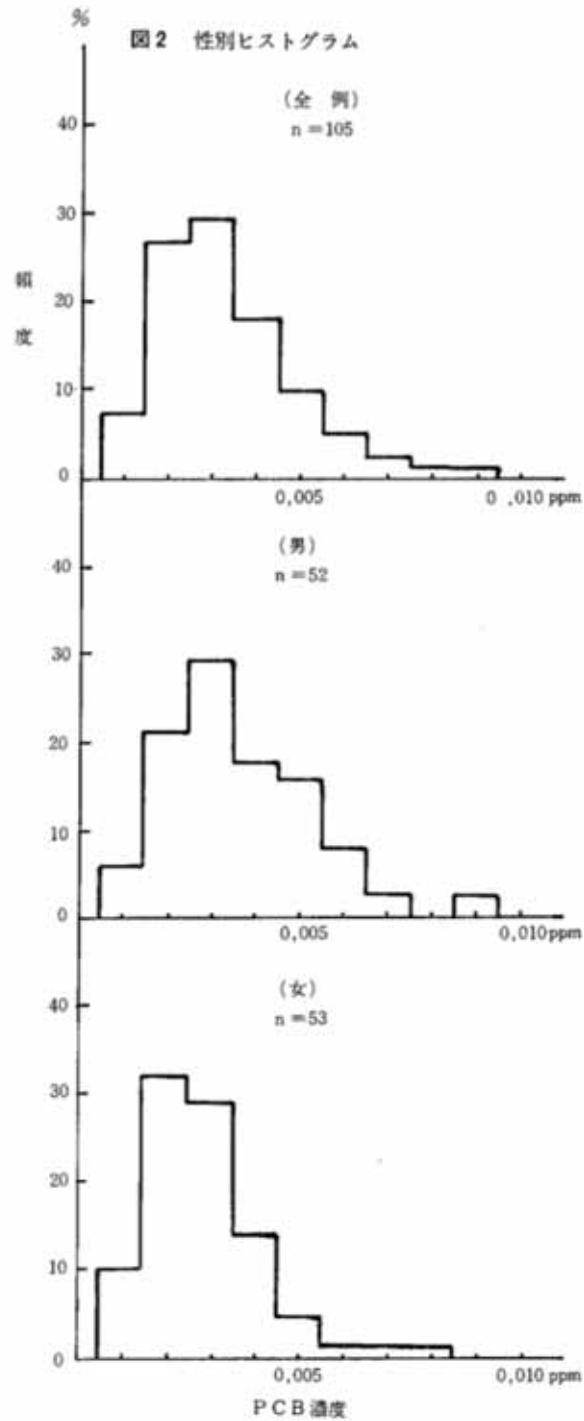


表5 年齢層別検査成績

	若年層	壮年層	高年層	全
最高値	0.0070	0.0070	0.0090	0.0090
最低値	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
算術平均値	0.0033	0.0028	0.0039	0.0033
幾何平均値	0.0030	0.0026	0.0034	0.0029
中央値	0.0030	0.0020	0.0040	0.0030
標準偏差	0.0014	0.0013	0.0018	0.0015

単位ppm

得た実験成績と略合致している。

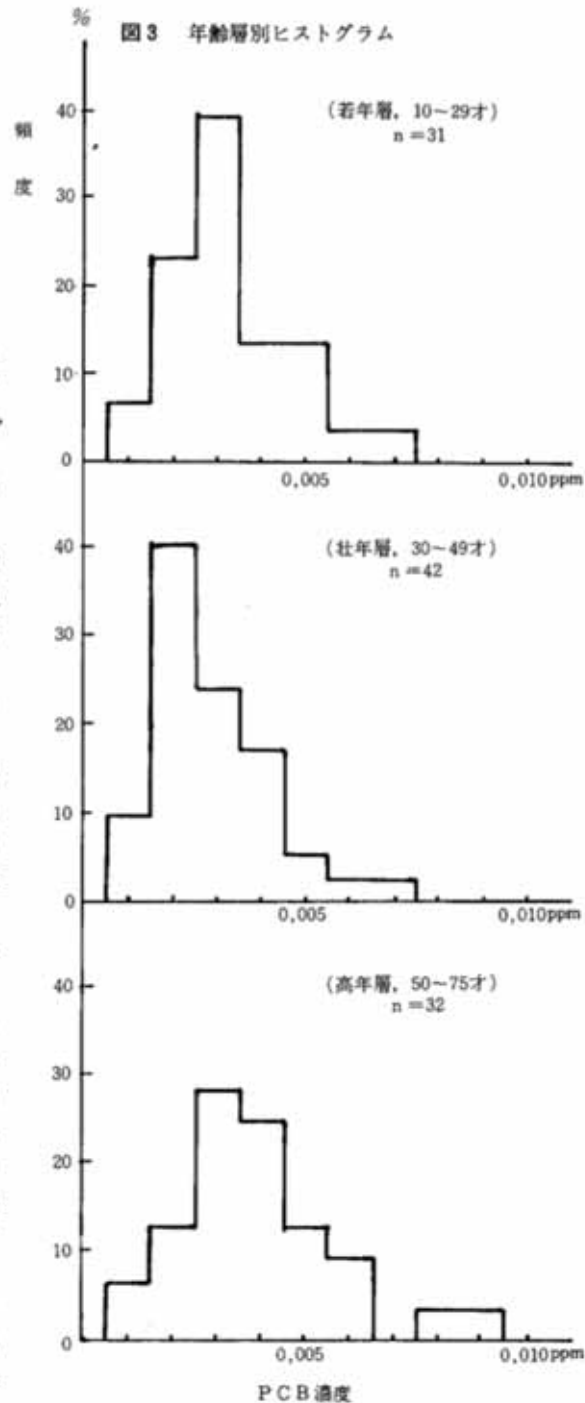
分布の型よりみると、全例ではヒストグラムに示すように、対数正規分布が想定された。そこで、対数正規確率紙にプロットしたところ直線となり、対数正規分布を、ほぼ満たすことが判明した。性別では、そのヒストグラムにおいて想定されたとおり、女は対数正規分布、男は正規分布に近づいた分布を示すことが判明した。

年代を3ブロックに分類したもので分布をみると、10～29歳の若年層、及び30～49歳の壮年層では、対数正規分布を示し、50～75歳の高年層では、正規分布に近づいた分布を示した。

算術平均値、幾何平均値、中央値ともに、約0.003ppm付近にあり、高年層ではこれより高い値となった。

ちなみに高塩素化ビフェニール (KC500以上) は、代謝されにくい化学物質であり、水にとけない物質であるため、徐々に脂肪組織などに蓄積されていき、一旦蓄積された後、再びその微量が血液内に流出することが立証されているが、今回の調査で高年層において濃度が高くなるという結果が得られたことは、この物質のもつ“体組織への親和性及び蓄積性と体外排泄速度の緩慢性”という性状と勘合するとき、妥当な成績と思われる。そして、また、この事実は、PCBが逐年、超微量ではあるが体内に侵入蓄積され続けている——しかも、それは“常に蓄積量が、体外排泄量よりも過量”の形において——ことを物語るものである。又、同じ有機塩素化合物であるDDT、BHC、等々一連の有機塩素系殺虫剤との複合毒性も考えられるため、今後は、複合汚染物質として検討する必要があると思われる。

次に、3%OV-1を充填したカラムを用いたガスクロマトグラムにより、そのパターンを検討した。油症患者が独特な血中PCBパターンを持つことが、高松らにより報告されているので、これと同じ1.5%SE-30を充



填したカラムでも分離を試みたが、健康者ではOV-1で分離したものが、その特徴をより明確に捉えることができたので、此処には前者の成績について記述する。

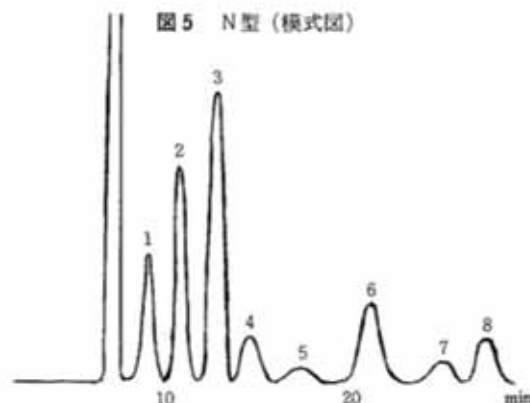
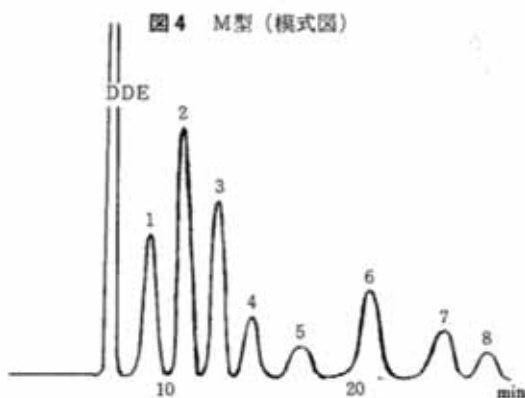
OV-1のパターンについて、塩素数の少ないところではピークが低いので一応除外し、DDEのピークと重なるピークの現われた直後のピークより1~8まで一連番号を付して、peak No1~8とした。peak No1~8までのピーク高をそれぞれ測り、和を100として各ピーク高の割合を求めた。この割合より、特徴ある3つの型に分類することができた。これを仮に、M型、N型、O型とする。M型は、No2のピークが最も高く、No3、No1が次いで高い。N型は、No3のピークが最も高く、No2、No1と続く。O型はNo1のピークが低く、M、Nと比較してNo5、No6、No7の高塩素化PCBのピークが高い。供試した105例のうち72例について、それぞれ型別に分類し、その平均値を求めた(表6)。この平均値と面積、保持時間を考慮に入れたM、N、O型別の模式図が図4~6である。図7、8には、KC500とKC500+600=1+

1のチャートを示した。M型に属するものは、72例中75.0%、N型、15.3%、O型、9.7%となり、M型を示すものが圧倒的に多い。M型の血中PCB量は、0.001~0.009 ppmの範囲にあり、性別、年齢別にも特徴はないが、N型は0.001~0.003 ppmと低く、その8割が女性である。O型は例数が少なく、此処ではその特徴をつかみ得ないが、この検体を、1.5%SE-30で分離すると、高松ら、増田らの報告した油症患者パターンと類似したパターンを示し、また、井上らの報告に記載のある、るい度群が油症患者パターンに接近したパターンを示すことなど、O型パターンのカテゴリーに入る被検者の意義づけと解釈、疫学的背景との関連、等々は、今後検討を要する興味深い問題である。

今回の研究成果は、居住地域差、体重、身長、及び食事の種類、等々を初めとする多くの疫学的背景が不明ではあるが、一般健康人の血中PCB濃度及びそのパターンの態様と傾向の一端を把握し得たものと思惟され、この地域の今後の汚染の進行と推移を検討する場合の基盤として役立つものと思われる。

表6 PCBのパターン別ピーク高平均値、標準偏差及び範囲(%)

型別	項目	ピークNo							
		1	2	3	4	5	6	7	8
M	平均値±S.D.	17.68±3.10	30.04±2.42	21.73±3.48	7.14±1.31	3.93±3.09	10.90±1.99	5.98±5.35	3.14±2.22
	最高値~最低値	23.7~10.1	34.2~22.4	28.4~10.8	10.0~3.4	14.9~0.9	18.3~6.8	27.6~1.9	9.4~0.4
N	平均値±S.D.	15.69±3.22	25.32±2.49	35.38±6.56	5.63±1.66	1.50±0.67	9.29±1.64	2.43±0.70	5.20±2.64
	最高値~最低値	19.7~11.2	29.3~21.3	47.1~27.0	8.1~3.6	2.8~0.9	11.2~6.1	3.4~1.3	12.1~3.1
O	平均値±S.D.	9.34±1.86	28.49±4.66	26.77±4.66	6.53±3.69	6.10±3.88	12.47±2.59	8.71±6.71	3.60±2.08
	最高値~最低値	12.5~6.2	34.7~22.7	37.1~23.4	11.5~1.7	11.0~1.9	16.3~9.1	19.3~3.2	4.8~1.2



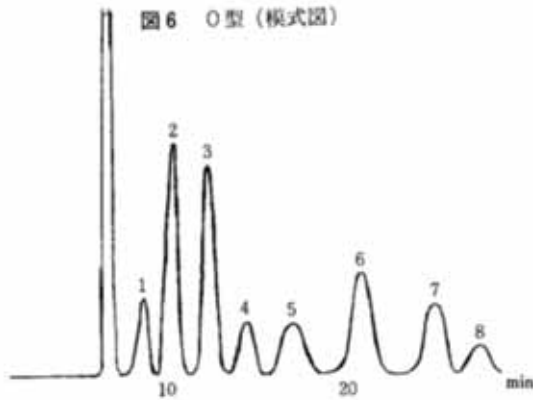


図7 KC500のガスクロマトグラフィー

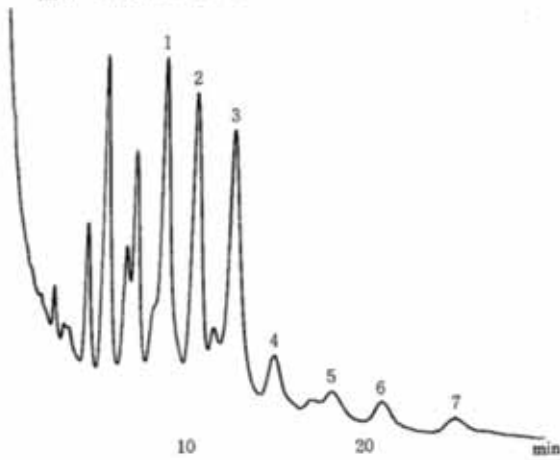
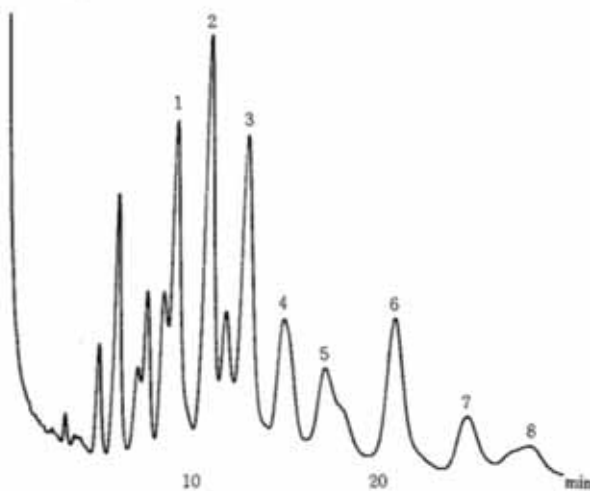


図8 KC500+600=1+1のガスクロマトグラフィー



要約

1. 山口県に居住する一般健康人105名の血液中PCBの分析を実施し、全例が0.001~0.009ppmの範囲にあり、算術平均値0.0033ppm、幾何平均値0.0029ppm、中央値0.0030ppm、標準偏差0.0015ppmであった。

2. 性別では、有意な差は認められなかったが、年齢別では50歳以上の高年齢層が有意に高く、ヒストグラムから正規分布型に近い分布が認められ、全例、若年齢層、壮年齢層では対数正規分布を呈した。

3. 3%OV-1を充填したカラムで分離したガスクロマトグラムで、3つのパターンに分類し、仮にM、N、O型とすると、その75%がM型であった。また、油症患者パターンに類似したO型も、9.7%あった。

4. O型パターンの被検者については、疫学的背景の調査が必要と思われる。

おわりに、血液を御供与下さいました方々に御礼申し上げますと共に、本稿のご指導いただきました、病理部長 山県 宏博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 池田良雄, 長谷川弥人, 岩田和夫編: 中毒症——基礎と臨床——: 311~317, 朝倉書店, 東京(1975).
- 2) 田中 潔: 油症研究報告第3集: 福岡医誌, 63(10): 347~351 (1972).
- 3) 厚生省環境衛生局PCB分析研究班編: 分析方法に関する研究(1972).
- 4) 樫本 隆, 中村彰夫, 鶴川昌弘: PCBの数値化方法に関する研究, 日本食品衛生学会第27回学術講演会要旨集, 33~34(1974).
- 5) 中島裕而, 星出道代, 奥田孝範, 八木邦子, 天野松男, 梅田玄勝: ヒトの血中ポリ塩化ビフェニール油症患者と健康人の比較, 医学と生物学, 89(1): 5~9 (1974).
- 6) 高松 誠: カネミ油症の追跡, 科学, 44(12): 755~762(1974).
- 7) 高松 誠, 井上義人, 阿部純子: 血液中PCBの診断学的意義, 福岡医誌, 65(1): 28~31(1974).
- 8) 増田毅人, 香川梨絵, 島村京子: 油症患者および一般人の血液中ポリ塩化ビフェニール, 福岡医誌, 65

(1) : 25~27(1974).

- 9) 井上義人, 阿部純子, 高松 誠: 衰弱患者の血中P
CBの量的質的側面からの検討, 日本衛生学雑誌, 30
(1) : 132(1975).

一 職 域 に お け る 貧 血 検 査

—検査項目および測定値の検討—

山口県衛生研究所 (所 長: 田中 一成)
(病理部長: 山 岸 宏)

野 村 能 子*・遠 藤 隆 二*
内 藤 春 生**・田 辺 恒 美**

An Anemic Survey on Staffs of the Yamaguchi Prefectural Government —Investigation of Clinical Chemistry—

YOSHIKO NOMURA,* RYUJI ENDO,* HARUMI NAITO,** and TSUNEMI TANABE**

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director: Dr. K. TANAKA)

集団検診により、貧血者をスクリーニングすると共に、当該地域あるいは職域の栄養状態、造血器官障害の有無、等々を推定することが、公衆衛生上および労働衛生上の見地から、比較的好く行われている。このためには、より簡便且つ効率的な検査法の選択と判定基準となる正常値の把握が必須不可欠である。これらの点に関して、年齢構成その他多くの点で比較的均一な条件にあると思われる一職域集団(山口県新規採用職員)を対象に検討を行った。

1 材 料

1971~75年の間、山口県新規採用職員について実施した血液型検査時の血液(肘窩静脈穿刺採血後、即刻二重硫酸塩で凝固防止処理)計1038検体を用いた。そのうち、男子880名、女子158名で、年齢は男子は全員が18~29歳、女子は18~29歳が98%、30歳以上が2%であった。

2 方 法

全血比重値 : 硫酸銅法により、採血時に即刻現場で滴下測定。

ヘモグロビン(Hb)値: シアンメトヘモグロビン法により、標準にアキュグロビン(MHb CN液 60mg/dl)を用いて、540nmの吸光度を測定。

ヘマトクリット(Ht)値: 毛細管高速遠心法で測定。

3 成績及び考察

今回の調査は、18~29歳の活動期の若者に限定し、乳糜の混入を避けるため、午後5時~5時30分の夕食前空腹時に採血した。季節は、1971~72年は4~5月、1973~75年は、9~11月であった。

ヘモグロビン値は、季節的に9月が最低値をとるといふ記載があるが、年別のヘモグロビン平均値は、表1に示すように、各年に余り差が認められなかった。表2に全血比重値、Ht値、Hb値、赤血球1個当りの血色素濃度MCHC (Mean Corpuscular Hemoglobin Concentration)の平均値、標準偏差と、平均値 ± 2 S.D.により求めた正常値を示した。

比重値、Ht値、Hb値は、明らかに性差が認められる。鴨谷らは、Ht値、Hb値共に年齢的に男子は21~30歳が最高値を示し、女子は、Ht値で11~15歳で最高値を示し、加齢に従って低下し、31~40歳で最低値となり、Hb値は15歳を過ぎると年齢には余り差がないと記述しているが、これと対比して、今回の調査対象は、年齢的に高い値を示す集団であるといえよう。

比重の正常値は、一般に、男子1.055~1.063、女子1.052~1.060とされている。これに比較すると、女子において僅かに低い。図1に示した分散図において、分布は正規分布型で、最頻値は、男子1.058~1.059(被検者の33.5%)、女子は、1.054~1.055(被検者の35.4%)であっ

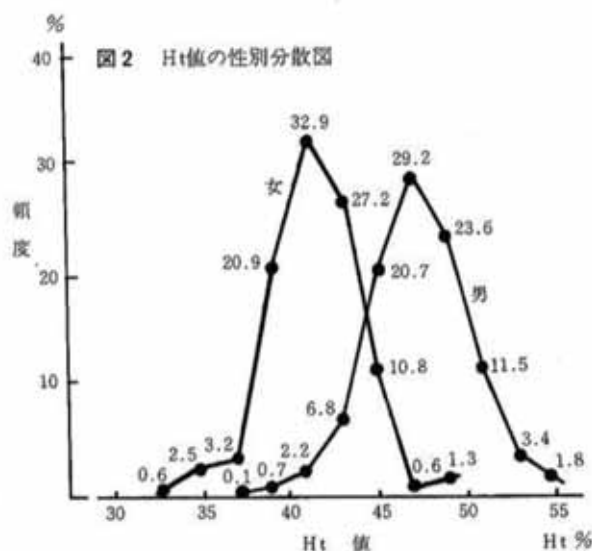
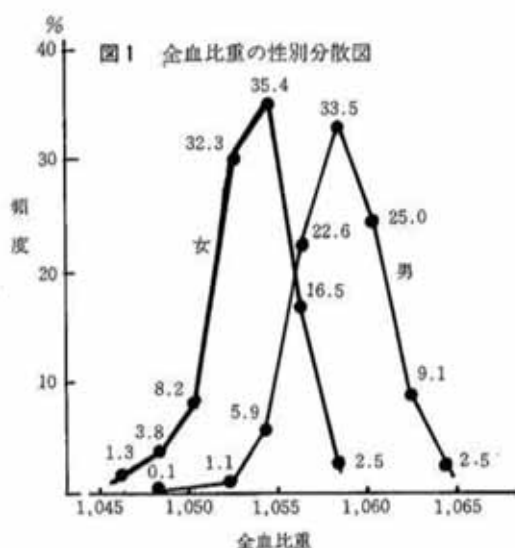
* 山口県衛生研究所病理部 ** 前山口県衛生研究所病理部

表1 Hb値の年別平均値

年	1971		1972		1973		1974		1975	
	男	女	男	女	男	女	男	女	男	女
例数(人)	196	39	173	32	202	39	179	25	130	23
平均値(g/dl)	15.65	13.37	15.70	13.45	15.09	14.32	15.37	13.26	16.14	14.28
標準偏差(g/dl)	2.68	1.24	1.12	1.04	0.99	0.86	1.05	0.97	1.44	0.74

表2 全血比重, Ht, Hb, MCHCの正常値

項目	性別	例数(人)	平均値	標準偏差	正常値(平均±2S. D.)
全血比重	男	879	1.0588	0.0025	1.054~1.064
	女	158	1.0538	0.0021	1.050~1.058
Ht (Ht%)	男	880	47.04	2.85	41~53
	女	158	41.00	2.52	36~46
Hb (g/dl)	男	880	15.56	1.13	13.3~17.8
	女	158	13.73	0.99	11.8~15.7
MCHC (%)	男	511	33.25	1.39	30.5~36.0
	女	87	32.98	1.34	30.3~35.7

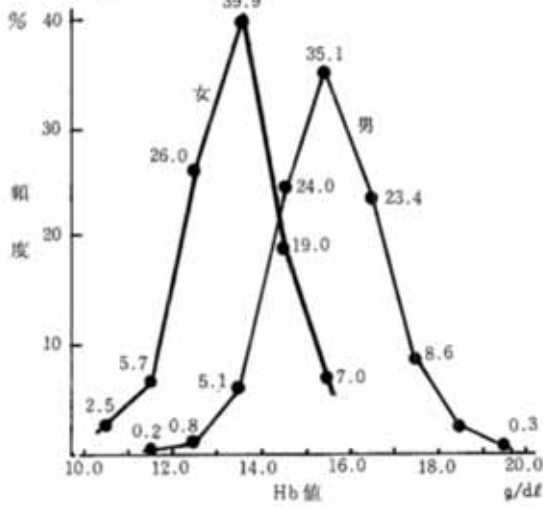


た。

Ht の平均値について福武³⁾は、男子 47Ht%, 女子 44Ht% と記載しているが、これと比較すると女子で低く、41Ht% であった。図2 に示した分散図において、分布は正規分布型を示し、最頻値は、男子 46~47Ht% (被検者の 29.2%), 女子 40~41Ht% (被検者の 32.9%) であった。

Hb 値については、一般に正常値として、成人男子 16.0±2.0g/dl, 成人女子 14.0±2.0g/dl という値が信頼されている。今回の成績では、これより僅かに低い。図3 に示した分散図では、最頻値は男子で 15~16g/dl, 女子で 13~14g/dl で正規分布をなし、鳴谷ら³⁾の示した、某高校男女の Hb 値分散例に比べて、分布の広がりはない。

図3 Hb値の性別分散図

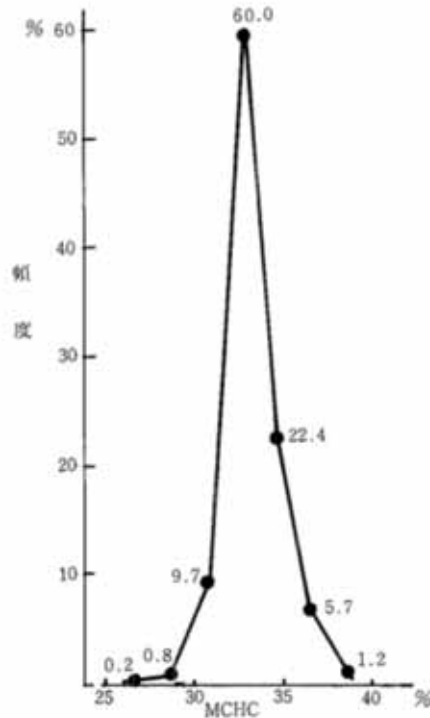


MCHCは、性差は余り認められない。寺田は平均恒数で、男子21~30歳が32.6%、女子33.1%で、男女とも32~36%の間に、男88.8%、女75.6%が分布すると記載している。図4に示した分散図において、32~36%の間に入るのは、男子90.0%、女子77.0%であった。

図5~7に、153例について、比重とHt、比重とHb、HtとHbとの関係を示した。比重とHtは、その性質より明らかなように、強い相関を示したが、同じHt値を示すものでも比重値は最高0.005の差が存在する。比重とHb、HtとHbは、一定の相関はあるが、値はかなりばらついている。

以上の成績から、貧血調査に際して検査項目を合理的に組み合わせ、また、得られる検査数値の上から貧血のク

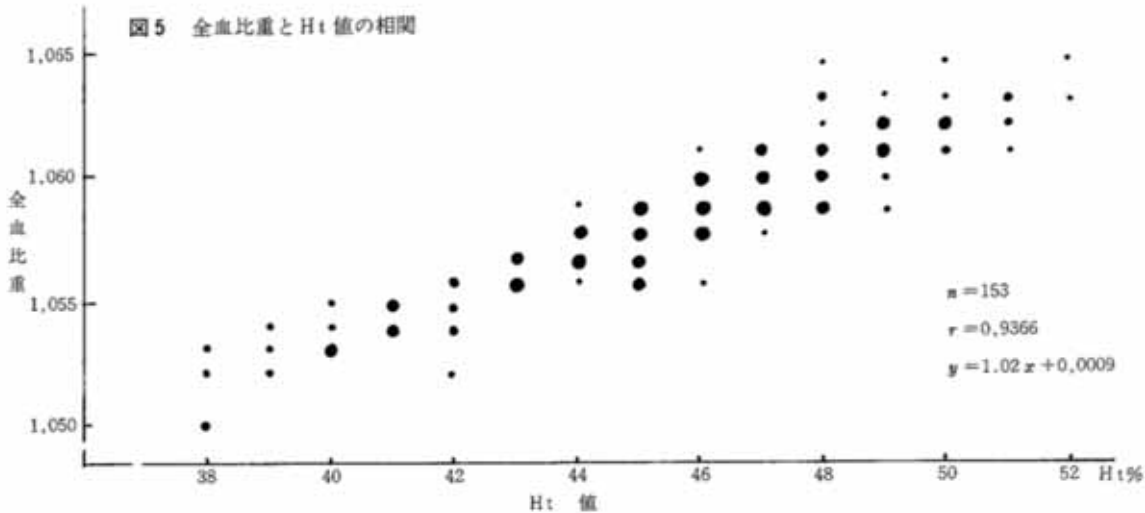
図4 MCHCの分散図

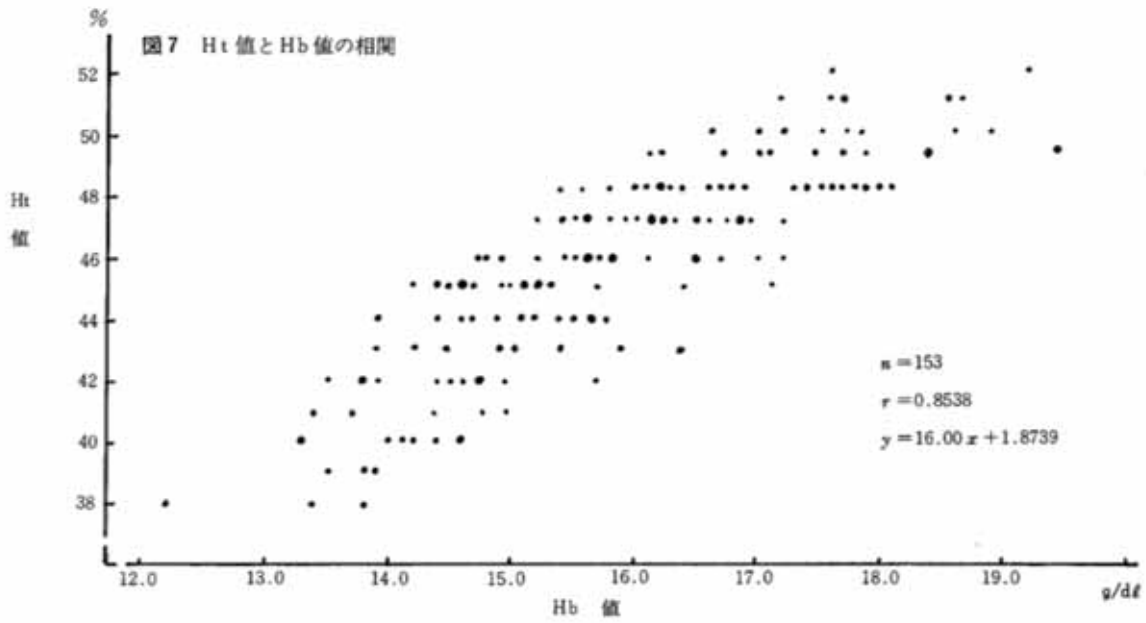
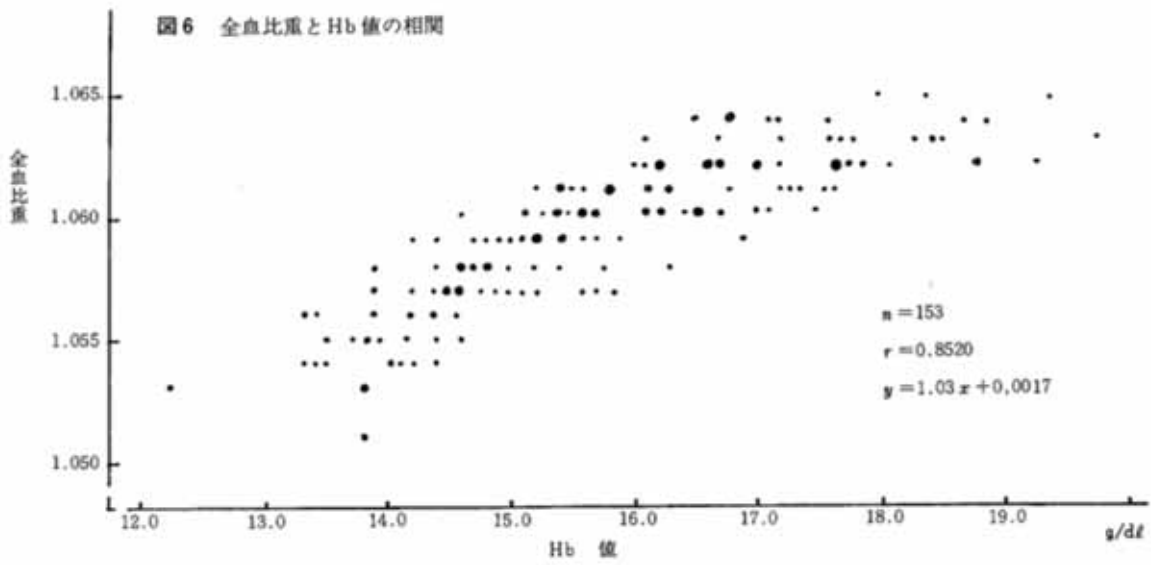


イブを少しでも把握しようとするならば、MCHCの計算できる、HtとHbの組み合わせが最良であるが、少なくとも、比重とHb、HtとHbのどちらかの項目の組み合わせが最少限必要であると思われる。

今回の調査において、得られた各項目の正常値より外ずれ、貧血と判断される者は、男子880名中15名(1.7%)女子158名中5名(3.4%)であった。

図5 全血比重とHt値の相関





4 ま と め

- 1) 男子880名, 女子158名の健康集団を対象とした, 全血比重値, Ht 値, Hb 値を測定し,

全血比重値: 男子, 1.054~1.064

女子, 1.050~1.058

Ht 値 : 男子, 41~53 Ht%

女子, 36~46 Ht%

Hb 値 : 男子, 13.3~17.8g/dl

女子, 11.8~15.7g/dl

の正常値を得た。これは、一般に云われる正常値より女子において低い値であった。

- 2) 全血比重値, Ht 値, Hb 値は, 明らかな性差を認め, 分布は正規分布であった。
- 3) 全血比重と Ht は, 強い相関を示したが, 比重と Hb, Ht と Hb は, かなりばらつき, 貧血状態をみる場合には, 個々の例で検討する必要があると思われる。
- 4) MCHC は, 性差が認められず, 32~33%の範囲に

被検者の60%が分布する鋭いピークを持った正規分布を示した。

謝 辞

終りに, 本研究にあたり, ご助言, ご指導をいただきました, 病理部長, 山藤 宏博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 柴田進: 病態と生化学——その基礎——, 改訂版: 244, 金芳堂, 京都 (1972).
- 2) 嶋谷亮一, 櫻内宏: 正常値 (小酒井望, 阿部正和編), 2版: 44~49, 医学書院, 東京 (1973).
- 3) 福武勝博, 鈴木弘文: 正常値 (小酒井望, 阿部正和編), 2版: 50~53, 医学書院, 東京 (1973).
- 4) 金井光: 臨床検査法提要, 血液定量的検査法: Ⅳ—9—14, 金原出版, 東京 (1968).
- 5) 寺田秀夫: 正常値 (小酒井望, 阿部正和編), 2版: 57—64, 医学書院, 東京 (1973).

山 口 県
衛 生 研 究 所 業 績 報 告
第 5 号
昭 和 57 年 3 月 (1982)

昭和57年3月25日印刷
昭和57年3月30日発行

編集兼発行所 山口県衛生研究所
印刷所 藤高田商事
