

稲藁におけるダイオキシン類と農薬汚染の変遷及び乳製品、牛肉を經由したそれらの影響

○益永茂樹、亀田豊(横浜国大大学院環境情報研究院)、
浜田弘(株環境設計)、中西準子(化学物質リスク管理研究センター)

はじめに

過去に水田で使用された農薬中に不純物として含まれたダイオキシン類は水圏環境に流入し、底質に蓄積しており、その最大汚染時期は 1960 年代から 1970 年代にかけてであったことが報告されている^{1,2)}。他方、トータルダイエット研究の結果³⁾では、ダイオキシン類の一日摂取量は 1977 年以降減少傾向で、その特徴として、co-PCB では魚介類を通しての摂取量に減少傾向が見られる点が、ポリ塩化ダイオキシンとフラン(PCDD/DFs)では、肉・卵類、及び乳製品における減少が顕著である点が挙げられる。

本研究では過去の稲藁中の農薬類、及び PCDD/Fs と co-PCBs 濃度を異性体別に測定し、稲への汚染量を発生源別に定量的に評価するとともに、飼料としての稲藁が与える、牛肉や乳製品からのダイオキシン類の 1 日摂取量への影響について検討を加えた。

試料と分析方法

稲試料:過去の稲藁と籾は茨城県鹿島市の建物に使われていた畳を解体し、畳床として使用されていた物を取り出した。これらの畳は同地域の一つの畳屋によって近隣の水田の稲藁を用いて作られた物である。また、畳の新調年次の記録から、1954、1962、1970、1974、1981 年の稲藁が畳床として使用されたことが分かっている。さらに最新の試料として、2000 年に同一の水田から刈り取られた稲も採取した。畳床から取り出した稲藁は藁先、根本、および、藁先についていた籾にとりわけた。さらに、籾については玄米と籾殻に手作業で分離した(採取量の少ない試料については分離しなかった)。これら 1954～2000 年にかけての 6 時期の藁先、根本、籾殻、玄米が今回の分析対象試料である。

分析方法:分析は高分解能ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計(農薬:HP6890GC-Finnigan MAT95XL, ダイオキシン類:HP6890GC-Micromass Autospec Ultima)で行った。分析条件は、農薬類(DDTs, PCP, CNP)は DB-5MS (60m×0.32mm id, 0.25 μm)カラムを、ダイオキシンは DB17HT(J&W、60m×0.32mm(id)膜厚 0.15 μm)と DB-5MS(J&W、60m×0.25mm(id)膜厚 0.25 μm)の二つのカラムを用いて測定した。コプラナー PCB の分析も高分解能ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計(HP6890GC-Micromass Autospec Ultima)で測定し、カラムは DB-5MS(J&W、60m×0.25mm(id)膜厚 0.25 μm)を使用した。全ての場合において、質量分析計は SIM 法で分解能 10000 以上で行った。

結果及び考察

稲藁中のダイオキシン類濃度及び農薬のトレンド:稲藁中のダイオキシン類(PCDD/DFs+co-PCBs)濃度と毒性等価量は類似した傾向を示している(Fig. 1)。最も濃度及び毒性等価量が高かったのは 1970 年で 4300pg/gdw、6.1pgTEQ/gdw であり、2000 年のそれぞれ約 10 倍、及び約 6 倍に相当した。毒性等価量の組成は全ての年の試料において、PCDDs 約 25%、PCDFs 約 34%、co-PCBs 約 41%とほぼ一定だったが、ダイオキシン類濃度では co-PCBs が全体の 48～82%を占め最も多く、PCDFs が 2%～11%と最も低かった。農薬については DDTs と PCP が 2000 年を含む全ての年の稲藁中に検出され、水田に残存している DDTs や PCP が未だに稲藁へ付着等で移動していると見られた。一方、CNP は 2000 年の試料のみ検出されなかった。これは CNP の生物分解性が原因の一つと考えられたがアミ

HISTORICAL TREND OF DIOXIN AND AGROCHEMICALS IN RICE STRAW AND THEIR IMPACT ON MEAT AND DAIRY PRODUCTS

Shigeki Masunaga¹⁾, Yutaka Kameda¹⁾, Hiroshi Hamada²⁾, Junko Nakanishi³⁾

¹⁾ Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, Tel 045-339-4352, Fax 045-339-4373, ²⁾ Kankyō Sekkei, Inc., 2343 Ofunatsu, Kashima, 314-0036, ³⁾ Research Center for Chemical Risk Management, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569

ミノ体は検出されなかった。

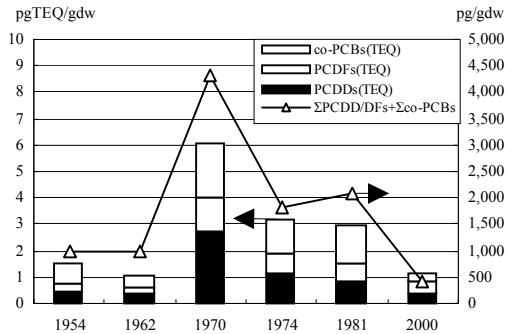


Fig. 1 Trend of dioxins concentration and WHO-TEQ in straw

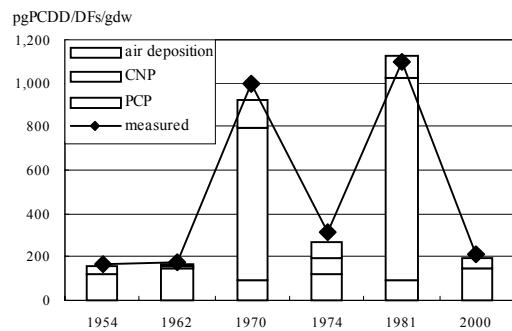


Fig. 2 Result of source apportioning of PCDD/DFs in straw

稲藁中の PCDD/Fs の発生源寄与の推定: 重回帰分析により稲藁中の PCDD/DFs 濃度を発生源別に推定した。独立変数は PCP や CNP 中の不純物と燃焼由来の大気沈着物の計 3 要素のそれぞれの異性体組成^{1, 4)}とし、従属変数を稲藁中の PCDD/DFs の異性体濃度とした。なお、解析の安定性を高めるため、同族体ごとに重回帰分析を行い PCDD/DFs 濃度と毒性等価量を発生源別に推定した。その結果、全試料中の PCDD/DFs 濃度において、76%以上が農薬中の不純物が発生源と推定された(Fig. 2)。また、農薬不純物起源の PCDD/DFs 濃度のトレンドは各農薬の使用量のトレンドと類似していた。

稲藁から食物を経由した人の PCDD/DFs 摂取量への影響: 日本では肉牛や乳牛の粗飼料として稲藁を使用しているため、稲藁中のダイオキシン類の乳製品及び牛肉への影響が考えられる。1998 年の日本人の PCDD/DFs の乳製品及び肉・卵類からの

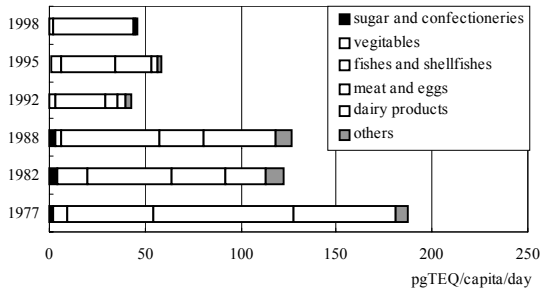


Fig.3 Trend of Japanese PCDD/DFs daily intake

日本人の PCDD/DFs の乳製品及び肉・卵類からの 1 日摂取量は 1977 年に比べ 1%、2%になっており、著しい減少が見られる(Fig. 3)³⁾。そこで、本研究の稲藁中の PCDD/DFs濃度を用いて乳製品(牛乳、チーズ、バター)及び牛肉からの稲藁由来の PCDD/DFs の 1 日摂取量を Michaelら⁵⁾のモデルで推測した。結果からは、今回の試料による推定値では日本人の PCDD/DFs の乳製品及び肉・卵類からの 1 日摂取量の減少を十分には説明することはできなかった。

謝辞

稲の収集・分別作業については八十田英市氏(現:産業技術総合研究所)、分析については島津テクノリサーチの助力を得ました。また、本研究は文部科学省革新的技術開発研究推進補助金の支援を受けて行われた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) S. Masunaga, Y. Yao, I. Ogura, S. Nakai, Y. Kanai, M. Yamamuro, J. Nakanishi: Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in Lake Shinji Basin, Japan. *Environmental Science and Technology* **35**[10] 1967-1973 (2001)
- 2) 益永茂樹、姚元、高田秀重、桜井健郎、中西準子: 東京湾のダイオキシン汚染: 組成と汚染源推定、*地球化学* **35**[4] 159-168 (2001)
- 3) 厚生省: 平成 10 年度食品からのダイオキシンの一日摂取量調査(トータルダイエツスタディ)について (平成 11 年 9 月 7 日)
- 4) S. Masunaga, T. Takasugi, J. Nakanishi: Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations, *Chemosphere*, **44**, 873 (2001)
- 5) Michael S.: A simple model to predict accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain, *Chemosphere*, **34**, 1263 (1997)