

## Ⅱ. 分 担 研 究 報 告

震災・津波による食品の化学物質汚染実態の調査

渡邊 敬浩

植草 義徳

堤 智昭

## 平成 24-28 年度厚生労働科学研究補助金 食品の安全確保推進研究事業

### 震災に起因する食品中の放射性物質ならびに有害化学物質の実態に関する研究 研究分担総合報告書

#### 震災・津波による食品の化学物質汚染実態の調査

研究代表者	蜂須賀暁子	国立医薬品食品衛生研究所生化学部第一室長
研究分担者	渡邊敬浩	国立医薬品食品衛生研究所食品部第三室長
	植草義徳	国立医薬品食品衛生研究所食品部研究員
	堤 智昭	国立医薬品食品衛生研究所食品部第二室長

#### 研究要旨

2011 年に発生した東日本大震災を原因とする津波により、医療施設や工場といった特定化学物質を保管・管理する施設が倒壊した。施設に管理されていた各種特定化学物質が環境中に放出され、様々な食品を汚染した可能性がある。そこで、本研究課題では、以下、二つの研究を実施した。

##### 1)15 元素の金属類の調査

2012 年度と 2014 年度の 2 カ年にわたり、津波被災地域として想定した 5 県（青森、岩手、宮城、茨城、千葉各県）から約 10 の食品種、計 1010 食品の分析を通じ、のべ 15 種の元素（ホウ素:B、アルミニウム:Al、バナジウム:V、クロム:Cr、コバルト:Co、ニッケル:Ni、ヒ素:As、セレン:Se、モリブデン:Mo、カドミウム:Cd、スズ:Sn、アンチモン:Sb、バリウム:Ba、水銀:Hg、鉛:Pb）を対象に濃度の実態を調査し、同時に分析した非津波被災地域（神奈川県）における各食品種の濃度データと比較した。その結果、津波被災地の各食品種において注視すべき濃度の上昇は認められなかった。

また、15 種の元素のうち、定量下限値以上の分析値が得られた試料数の全試料数に対する割合が 50%を上回っていた 12 元素（B、Al、V、Co、Ni、As、Se、Mo、Cd、Sn、Ba、Hg）の濃度データを主成分分析し、食品種別金属類濃度の特徴を把握した。その結果、農産品には B、Co、Mo、Ba 濃度が高い一方で As、Se、Hg 濃度が低い傾向、逆に魚介類には As、Se、Hg 濃度が高い一方で、B、Co、Mo、Ba 濃度が低い傾向が見られ、畜産物では、B、Co、Mo、Ba、A、Se、Hg 濃度のいずれもが低い食品であることが認められた。

##### 2)ポリ塩化ビフェニル (PCBs) の調査

津波被災地域（青森、岩手、宮城、茨城、千葉各県）および非津波被災地域（山形県、神奈川県）から入手した魚 261 試料の PCBs の濃度実態を調査した。高分解能 GC-MS による PCBs 全 209 異性体分析の結果、総 PCBs 濃度は全ての試料において暫定的規制値を下回っていた。また、総 PCBs 濃度に対する各同族体割合を解析したところ、ほとんどの試料において、カネクロール (KC) 由来の PCBs 同族体割合を反映した環境中の魚の同族体割合と類似していた。さらに、津波被災地域（岩手県、宮城県）の魚介類を使用した一食分試料からの PCBs 摂取量を調査したが、非津波被災地域（石川県、静岡県）と比較して PCBs 摂取量が高い傾向は見られなかった。以上の結果より、津波被災に起因した魚の PCBs 汚染を示唆するような結果は得られなかった。

## A. 研究目的

2011年に発生した東北地方太平洋沖地震に伴い発生した津波により、損壊した医療施設や工場から特定の有害化学物質が環境中に放出された可能性が、一部の学会等で指摘されている。しかしながら、それら環境中に放出された有害化学物質による食品汚染の実態は十分に調査されていない。

本研究では東日本大震災を原因とする津波により、有害化学物質による新たな食品汚染の発生の有無を明らかにすることを目的に、種々の食品における各種有害化学物質濃度の実態を調査した。

本研究では、以下、二つの研究を実施した。

### 1) 15元素の金属類

工業用にも用いられる事を考慮し、15種の金属類である元素(B, Al, V, Cr, Co, Ni, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Pb)を対象に、津波被災地として想定した青森県、岩手県、宮城県、茨城県の太平洋沿岸地域で販売されていた約10種類の食品(2012年度に510食品、2014年度に500

食品の計1010食品)を買い上げ分析し、濃度の実態を調査した。2014年度には、非津波被災地域からも食品を買い上げ、比較対象とした。

また、15種の元素類の濃度データを主成分分析し、その結果から説明可能な内容を考察した。

### 2) ポリ塩化ビフェニル(PCBs)の調査

PCBsを含むトランスやコンデンサなどが津波により海に流出した可能性が指摘されている。そこで、津波被災地域(青森、岩手、宮城、茨城、千葉各県)および非津波被災地域(山形県、神奈川県)に流通していた魚(計261食品)を買い上げ、魚のPCBs濃度を調査した。また、PCBsは主として魚介類を介して摂取されることが明らかとなっていることから、津波被災地域(岩手県、宮城県)および非津波被災地域(石川県、静岡県)より握り寿司や海鮮丼(計40食品)を買い上げ、これら一食分からのPCBs摂取量を調査した。

## B. 研究方法

### (1) 15元素の金属類の調査

#### 1. 食品と分析用試料

##### 1-1) 調査地域及び食品種を選択

青森、岩手、宮城、茨城各県の津波被災地域及び津波被災地域に隣接する地域を実態調査の対象地域に選択した。また、比

較対象となる非津波被災地域として、神奈川県を選択した。

食品種としては、3種の農産品(コメ、キノコ、ダイズ)、6種の水産品(アイナメ、カレイ・ヒラメ、サバ、イカ・タコ、エビ・カニ、カイ)及び畜産品としてトリを選択し、2012年度には510食品、

2014年度には500食品を買い上げた。

#### 1-2) 食品の購入期間

2012年度は2012年7月から2013年2月にかけて、2014年度は2014年6月から12月にかけて各食品を購入した。

#### 1-3) 分析用試料の調製

購入した食品は、必要に応じて可食部のみを分別した後、GM200(レッチェ社製)を用いて均質になるよう混合した。有姿の魚については、内臓、皮、骨等を除外した後、混合した。なお、生産者や生産日の情報をもとに、同一条件下で生産あるいは捕獲・採取されていることを確認したのち、調製する試料の重量が300gとなることを目途に、単一包装から無作為に採取した一部の量あるいは、複数の包装分を併せた量を混合した。分析用試料は、分析に供するまでの間、不活性容器に密封の上、-20℃で保管した。

## 2. 分析方法

### 2-1) 試薬・試液

分析に使用した主たる試薬を以下に示す。

- ・水：ミリポア社製装置 (Element A10) により製造した超純水。(比抵抗 > 18.2MΩ・cm、TOC < 3 ppb)
- ・硝酸：超微量分析用 (和光純薬工業株式会社)
- ・過酸化水素水：Ultrapur (関東化学株式会社)
- ・各種金属標準原液：原子吸光分析用 (関東化学

株式会社製)

- ・L-システイン塩酸塩一水和物：特級 (和光純薬工業株式会社)

- ・硝酸 (14→100) 溶液：硝酸 140 mL を量りとり、水を加えて 1 L とした。

- ・1% L-システイン溶液：L-システイン塩酸塩一水和物 10g を量りとり、水を加えて 1 L とした。

- ・混合内部標準溶液：ベリリウム (Be)、ガリウム (Ga)、イットリウム (Y)、インジウム (In)、タリウム (Tl) の濃度がそれぞれ 500 ng/mL、100 ng/mL、1 ng/mL、10 ng/mL、5 ng/mL になるように各元素の標準原液から適量を分取し、1% L-システイン溶液 50 mL 添加後に硝酸 (14→100) 溶液で 500 mL に希釈した。

### 2-2) 機器

- ・マイクロ波分解装置：ETHOS-One 及び ETHOS-TC (マイルストーンゼネラル社製)

- ・ICP-MS：ICP-MS iCAP Q (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)

### 2-3) 分析法

#### 測定溶液の調製

各分析用試料から 0.5 g をマイクロ波分解装置用容器に量りとった。硝酸 7 mL 及び過酸化水素水 1 mL を加え、分解した。分解後の溶液に、混合内部標準溶液 0.5 mL を添加後、水で 50 mL に定容した。定容後の溶液を測定溶液として

ICP-MSにより測定した。ただし、2014年度は分析の効率を向上させるためにHgを分析対象から除いた。また、同様の理由からマイクロ波による分解に石英セルを採用した。

#### 試料の分解条件

マイクロ波分解装置による分解は、以下の条件で行った。70℃；2分間→50℃；1分間→200℃；15分間（50℃から200℃までの温度変化に要する時間）。200℃に到達した後、同温度でさらに30分間分解させた。

#### 測定条件

ICP-MSによる測定は、以下の条件で行った。なお、各測定パラメータは、標準試薬を用いた機器のキャリブレーション結果に基づき設定した。

- ・スプレーチャンバー：(ペルチェ冷却ジャケット付)サイクロン型
- ・コリジョンガス：ヘリウム (99.9999%)
- ・測定モード：KED (Kinetic Energy Discrimination:運動エネルギー弁別) モード
- ・元素あたりの測定時間：1秒  
(積分時間 (s) : 0.1、チャンネル数 : 1、スペース (u) : 0.1、掃引数 (回) : 10)
- ・繰り返し測定回数 : 3

#### 分析対象元素の測定質量数

分析対象とした15種の金属(元素)と測定質量数は以下の通りである。

11 (B)、27 (Al)、51 (V)、52 (Cr)、

59 (Co)、60 (Ni)、75 (As)、78 (Se)、95 (Mo)、111 (Cd)、118 (Sn)、121 (Sb)、137 (Ba)、202 (Hg)、208 (Pb)。

#### 内部標準元素の測定質量数

内部標準とした元素と測定質量数は以下の通りである。9 (Be)、71 (Ga)、89 (Y)、115 (In)、205 (Tl)。

#### 測定値の補正における内部標準元素と分析対象元素の組み合わせ

各分析対象金属に由来する測定値を、以下の組み合わせで内部標準元素に由来する測定値により除し、補正した。

- ・Be : B、Al
- ・Ga : V、Cr、Co、Ni
- ・Y : As、Se
- ・In : Mo、Cd、Sn、Sb、Ba
- ・Tl : Hg、Pb

#### 2-4) 定量下限値の推定と分析値の取扱い

試料を含めず全分析操作を実施する操作ブランク実験を、試料の分解に使用するすべての容器(計54)を用いて行い、得られた定量値から標準偏差( $\sigma$ )を推定し、その3倍の値( $3\sigma$ )を検出下限(LOD)、10倍の値( $10\sigma$ )を定量下限(LOQ)として推定した。定量下限値を下回る定量値が得られた場合にはNDとし、平均値の算出等には含めなかった。

## 2-5) 分析計画

分析は1併行で実施し、得られた定量値を分析値とすることを基本とした。ただし、全試料の分析完了後、食品種ごとにNDを除く分析値を解析した結果から、食品種としての濃度の平均値の2倍を超えて高い分析値が得られていた試料については、3併行で再分析し、得られた結果の平均値を分析値とした。

## 3. 主成分分析

15種の元素類のうち、検出率（定量下限値以上の分析値が得られた試料数の全試料数に対する割合）が50%を上回っていた12元素（B、Al、V、Co、Ni、As、Se、Mo、Cd、Sn、Ba、Hg）の濃度データを基本的には解析した。

主成分分析にはSPSS（IBM社製）を用いた。変数を標準化後、主成分分析を実施した。固有値が1を上回ることを指標に、解となる主成分を決定した。その際、主成分となる軸の回転にはバリマックス法を採用した。決定した主成分と変数との因子負荷量から、変数と主成分との相関関係を把握し、主成分により説明可能な内容について考察した。さらに、変数ごとに決定される主成分スコア係数を用い、個々の食品の主成分スコアを算出し、主成分との関係把握に利用した。なお、主成分分析は探索型の解析であるため、

結果をみながら、分析対象とするデータセットを適宜変更した。

### (2) PCBs の調査

#### 1. 食品と分析用試料

##### 1-1) 調査地域及び食品種の選択

青森、岩手、宮城、千葉各県を津波被災地域として選択した。また、比較対照となる非津波被災地域として、山形、石川、神奈川、静岡各県を選択した。

魚については、2012年度から2015年度にかけて、石川県と静岡県を除いた地域より、アイナメ（全109食品）、カレイ・ヒラメ（全116食品）、サバ（全36食品）の計261食品を買い上げた。また、一食分試料については、2016年度に、岩手、宮城、石川、静岡各県より、対象地域産の魚介類が多く使用されている握り寿司や海鮮丼を各地域10食品（計40食品）買い上げた。

##### 1-2) 食品の購入期間

2012年度は2012年7月から2013年2月にかけて、2014年度は2014年6月から12月にかけて、2015年度は2015年7月から12月にかけて、2016年度は2016年6月から7月にかけて各食品を購入した。

##### 1-3) 分析用試料の調製

購入した全ての食品は、必要に応じて

可食部のみを分別した後、混合均一化した。なお、握り寿司や海鮮丼は魚介類を使用した具材のみを分別して混合均一化し、魚介類以外の具材や飯は除外した。分析用試料は、分析に供するまでの間、不活性容器に密封の上、-20℃で保管した。

## 2. 分析方法

### 2-1) 試薬・試液

- ・検量線作成用 PCBs 標準液：TPCB-CSL-A、CS1-A、CS2-A、CS3-A、CS4-A、CS5-A（関東化学株式会社製）
- ・クリーンアップスパイク標準液：TPCB-CL-A100（関東化学株式会社製）
- ・シリンジスパイク標準液：TPCB-SY-A100（関東化学株式会社製）
- ・209 異性体混合標準液：M-1668A-1-0.01X、2-0.01X、3-0.01X、4-0.01X、5-0.01X（和光純薬工業株式会社製）を等容量混合したもの
- ・高分解能質量数補正用試薬：パーフルオロケロセン（日本電子株式会社製）
- ・アセトン、エタノール、ジクロロメタン、ヘキサン、ノナン：ダイオキシン類分析用（関東化学株式会社製）
- ・ヘキサン洗浄水：残留農薬試験用（関東化学株式会社製）
- ・塩化ナトリウム：残留農薬試験・PCB 試験用（関東化学株式会社製）
- ・無水硫酸ナトリウム：PCB 試験用（関

東化学株式会社製）

- ・水酸化カリウム：特級（関東化学株式会社製）
- ・アルミナ：ダイオキシン類分析用（関東化学株式会社製）
- ・多層シリカゲルカラム：内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.9 g、44%硫酸シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、及び無水硫酸ナトリウム 2 g が順次充填されたもの（ジーエルサイエンス株式会社製）
- ・アルミナカラム：内径 15 mm、長さ 30 cm のカラムに無水硫酸ナトリウム 2 g、アルミナ 15 g、無水硫酸ナトリウム 2 g を順次充填し作製した。
- ・GC キャピラリーカラム：HT8-PCB（内径 0.25 mm x 60 m）（関東化学株式会社製）

### 2-2) 機器

- ・GC：HP 6890 Series GC System Plus（Hewlett Packard 社製）
- ・MS：JMS-700D（日本電子株式会社製）

### 2-3) 分析法

#### 測定溶液の調製

均一化した試料 20.0 g をビーカーに量りとり、クリーンアップスパイク 100  $\mu$ L を加えた後、1 mol/L 水酸化カリウム・エタノール溶液を 100 mL 加え室温で 16

時間、スターラーで攪拌した。このアルカリ分解液を分液ロートに移した後、水 100 mL、ヘキサン 100 mL を加え振とう抽出した。静置後、ヘキサン層を分取し、水層にヘキサン 70 mL を加え同様の操作を 2 回行った。ヘキサン抽出液を合わせ、2%塩化ナトリウム溶液 100 mL を加えて緩やかに揺り動かし、静置後、水層を除き同様の操作を繰り返した。ヘキサン層の入った分液ロートに濃硫酸を適量加え、緩やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去した。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返した。ヘキサン層をヘキサン洗浄水 10 mL で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を減圧留去し約 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液を、多層シリカゲルカラムに負荷し、ヘキサン 50 mL で溶出した。溶出液は溶媒を減圧留去し、約 2 mL のヘキサンに溶解した。この溶液を、アルミナカラム負荷し、ヘキサン 100 mL で洗浄後、20%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン 100 mL で溶出した。溶媒を窒素気流下でほぼ完全に留去後、シリンジスパイク 100  $\mu$ L を加え、GC-MS 測定溶液とした。

#### 測定条件

GC-MS による測定は、以下の条件で行った。

- ・注入方式：スプリットレス

- ・注入口温度：280°C
- ・注入量：2.0  $\mu$ L
- ・昇温条件：100°C（1分保持）-20°C/分-180°C-2°C/分-260°C-5°C/分-300°C（22分保持）
- ・MS 導入部温度：300°C
- ・イオン源温度：300°C
- ・イオン化法：EI ポジティブ
- ・イオン化電圧：38 eV
- ・イオン化電流：600  $\mu$ A
- ・加速電圧： $\sim$ 10.0 kV
- ・分解能：10,000 以上

#### 分析対象および設定質量数

分析対象は、PCBs 全 209 異性体とし、設定質量数は外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（環境庁水質保全局水質管理課、平成 10 年 10 月）に従った。

#### 検量線の作成

相対感度係数法により検量線を作成した。検量線作成用標準液（6 点）に対して 3 回測定を実施し、計 18 点の測定データを得た。各測定データについて、各分析対象物質とそれに対応するクリーンアップスパイクとの相対感度係数（RRF）、及びクリーンアップスパイクとそれに対応するシリンジスパイクの相対感度係数（RRF<sub>SS</sub>）を算出した。検量線作成用標準液に含まれる分析対象物質の内、同一の

化学構造のクリーンアップスパイクがない分析対象物質については、同一塩素数に含まれるクリーンアップスパイクの平均の面積値を使用して RRF を算出した。検量線作成時の測定データにおける RRF 及び RRF<sub>ss</sub> の変動係数は 10%以内を目標とした。

#### 定量下限値の推定と分析値の取扱い

PCBs 標準溶液を GC-MS により分析し、S/N=3 に相当する濃度を検出下限値、S/N=10 に相当する濃度を定量下限値として求めた。標準溶液に含まれていない PCBs 異性体については、同一塩素数に含まれる PCBs 異性体の平均の S/N を使用して検出下限値及び定量下限値を求めた。また、操作ブランク試験を 5 回行い、ブランクが認められる分析対象物質については、ブランクの標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値として求めた。S/N から算出した値と比較し、大きい方を検出下限値、又は定量下限値とした。PCBs 異性体濃度が定量下限値を下回る値が得られた場合には ND とし、ゼロとして取り扱った。

#### 測定溶液の測定

測定開始時には 3 濃度の検量線作成用標準液を測定して、RRF 及び RRF<sub>ss</sub> を求めた。これらの値が、検量線作成時の RRF

及び RRF<sub>ss</sub> と比較し、±15%以内であることを確認した。検量線作成時の RRF 及び RRF<sub>ss</sub> を用いて、試験溶液に含まれる各 PCBs を定量した。操作ブランク値が認められた PCBs 異性体は、操作ブランク値を差し引いた。なお、検量線作成用標準液に含まれない PCBs 異性体の溶出位置は、209 全異性体を含む PCBs 標準溶液を使用して決定した。

#### 主成分分析

得られた各異性体濃度から同族体濃度および総 PCBs 濃度を計算し、各同族体濃度および各異性体濃度が総 PCBs 濃度に対して占める割合 (%) を求めた。これら割合をもとに相関行列から固有値、固有ベクトルおよび主成分得点を求めた。主成分分析には、Excel 多変量解析 Ver. 7.0 (株式会社エスミ) を用いた。また、カネクロール (KC) 製品 (KC-300、KC-400、KC-500、KC-600、およびこれら 4 種の等量混合物 (KC-a11) )、および環境省が実施しているモニタリング結果 (2010 年度および 2013 年度) についても併せて主成分分析を行った。

#### **C. 結果および考察**

##### (1) 15 元素の金属類の調査

##### 1. 元素濃度の一斉分析結果

以下、元素と食品種また、地域との組

合せごとに、2年間にわたり得られた濃度データの概要を述べる。

#### 1-1) ホウ素

食品種によって濃度が大きく異なることが判明した。具体的には、ダイズは調査した他の食品種に比べ、5～10倍程度高い濃度でホウ素を含む食品種であった。その他、食品種と食品を買い上げた年及び地域との組合せに特徴的なホウ素濃度の違いは認められなかった。

#### 1-2) アルミニウム

調査した食品種の中では、エビ・カニ、カイ、イカ・タコ、キノコ、ダイズのアルミニウム濃度は比較的高く同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていたが、特定の地域と購入年の組合せに特徴は見いだせなかった。

#### 1-3) バナジウム

基本的な濃度が食品種により異なっており、同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていた。しかし、特定の津波被災地域産の特定食品種のバナジウム濃度が特徴的に高いとは言えなかった。

#### 1-4) クロム

基本的な濃度が食品種により異なっており、同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていた。また、津波被災の2地域で購入したキノコ試料中のクロム濃度が非被災地域に比べ高

いことが疑われたが、得られた全データを通じ、クロムの濃度は変動の範囲を考慮しても十分に低いため、特別の注意が必要とは考えられなかった。

#### 1-5) コバルト

基本的な濃度が食品種により異なっており、同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていた。しかし、特定の津波被災地域産の特定食品種のコバルト濃度が特徴的に高いとは言えなかった。

#### 1-6) ニッケル

濃度が食品種により異なっており、同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていた。また、津波被災の1地域で購入したキノコ試料中のニッケル濃度が非被災地域に比べ高いことが疑われたが、得られた全データを通じ、キノコのニッケル濃度は変動の範囲を考慮しても十分に低いため、健康危害リスクへの影響を検討するには当たらないと考えられた。

#### 1-7) ヒ素

基本的な濃度が食品種により異なっており、同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていたが、特定地域と特定食品種の組合せでヒ素濃度が特徴的に高値になっているとは言えなかった。また、ヒ素の津波被災の2地域で購入したトリ試料中のヒ素濃度が非

被災地域に比べ高いことが疑われたが、得られた全データを通じ、トリのヒ素濃度は変動の範囲を考慮しても十分に低いため、健康危害リスクへの影響を検討するには当たらないと考えられた。なお、本調査では総ヒ素濃度を分析結果として得ており、精密に健康危害リスクへの影響を考察するためには形態ごとの分別定量が必要である。

#### 1-8) セレン

セレンはこれまでに説明した元素類に比べ、食品種間での濃度の差が小さかった。同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていたが、特定の津波被災地域と食品種の組合せにおいて、セレン濃度が特徴的に高いとは言えなかった。

#### 1-9) モリブデン

ダイズを除く食品種間での、モリブデン濃度の違いは小さかった。同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていたが、特定の津波被災地域と食品種の組合せにおいて、モリブデン濃度が特徴的に高いとは言えなかった。

#### 1-10) カドミウム

基本的な濃度が食品種により異なり、同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていた。イカ・タコのカドミウム濃度は、非津波被災地域よりも津波被災地域で高いことが疑われたが、

全てのイカ・タコのカドミウム濃度データの変動範囲は狭いため、イカ・タコの摂取量を考慮しても、健康危害リスクへの影響を検討するには当たらないと考えられた。イカ・タコその他、津波被災の1地域で購入したキノコについても、上記と同様の結果と考察であった。ただし、キノコのカドミウム濃度の結果はイカ・タコ濃度に対する結果と違い 2012年度にのみ高かった。

#### 1-11) スズ

本研究の調査対象とした生鮮食品のスズ濃度は基本的に低かったが、低濃度ながらも、同一食品種内で比較すれば、突出して高い濃度の試料があった。本研究の調査対象とした生鮮食品のスズ濃度は、缶詰加工品等から検出されるスズ濃度に比較すると無視できるほど低く、その点において注意が必要とは考えられなかった。

#### 1-12) アンチモン

本研究の調査対象とした生鮮食品からのアンチモン検出頻度は低く、検出された場合にも濃度が低かったが、これまで他の元素について考察したとおり、同一食品種内で濃度を比較した場合、突出して濃度が高い試料があった。しかし、特定の地域と食品種との組合せにおいて、必ず濃度が高いといった特徴はなく、かつアンチモンの平均的な濃度が低値か

つ変動の範囲が狭い点を踏まえれば、特段注意する必要はないと考えられた。

#### 1-13) バリウム

調査した食品種間で比較すると、ダイズの濃度が若干高めである点を除き、バリウムの結果についても、アンチモンの結果に対するのとはほぼ同様の考察がされる。

#### 1-14) 水銀

アイナメとサバからは、他の食品群と比較して高濃度の水銀が高頻度で検出されたが、食品群内での濃度の分布からは、突出して高濃度の水銀が検出された食品があるとは言えなかった。なお、特定の魚種を除く魚介類には水銀の暫定規制値が 0.4 mg/kg として設定されているが、この暫定規制値を上回ることが懸念される分析値がアイナメ 2 食品及びサバ 5 食品から得られた。

#### 1-15) 鉛

基本的な濃度が食品種により異なり、同一食品種内に突出して高い濃度の試料が複数含まれていた。また、調査地域に依存した鉛濃度の注意すべき違いを見いだすことはできず、従ってそれらに伴う健康危害リスクへの影響を検討するには当たらないと考えられた。

## 2. 主成分分析結果

食品種と地域を区別しない 12 元素の

濃度データを解析した。固有値が 1 を超え、全成分に対する累積割合が 50%までの成分 3 つ(主成分 1 には B、Co、Mo、Ba、主成分 2 には As、Se、Hg、主成分 3 には V、Cd)を決定した。続いて、元素ごとに決まる主成分スコア係数と 1 つの食品に含まれる 12 元素の濃度を標準化した値を用いて、食品ごとに主成分スコアを計算した。

全食品種と元素濃度の組合せをデータセットとした場合の各主成分を軸とする主成分スコアの二次元プロットより、農産品では B、Co、Mo、Ba 濃度が高い一方で As、Se、Hg 濃度が低い傾向、逆に魚介類では As、Se、Hg 濃度が高い一方で、B、Co、Mo、Ba 濃度が低い傾向があると考えられた。畜産物(トリとブタ)では B、Co、Mo、Ba、As、Se、Hg 濃度のいずれもが低い食品であることが考察できた。また、カイでは農産品、魚介類また畜産物のいずれとも異なる元素濃度の特徴があることが推測され、その中でも V、Cd 濃度が高い傾向があることが認められた。

また、特定食品の元素濃度データを対象に主成分分析の結果より、特定の地域と食品の組合せにおいて、主成分スコアに特徴的な傾向は認められなかった。

### (2) PCBs の調査

#### 2-1) 魚の PCBs 濃度

分析した全 261 試料から得られた総 PCBs 濃度は 0.29~235 ng/g であり、中央値は 3.3 ng/g であった。多くの試料において、総 PCBs 濃度は 15 ng/g を下回っていた。最大濃度を示した試料は 2015 年度に津波被災地域から入手したアイナメで総 PCBs 濃度は 235 ng/g であったが、内海内湾魚介類の暫定的規制値 (3 ppm) の 1/10 未満であった。PCBs などの環境汚染物質の濃度分布は対数正規分布に従うと考えられる。総 PCBs 濃度が 50 ng/g を超える試料数は全体的に少なく、また津波被災地域および非津波被災地域の両方から認められている。このことから、地域を要因としたものではなく、魚が偶発的に高濃度の PCBs を含んでいたものと推測される。

総 PCBs 濃度を魚種別に着目した場合、アイナメは 0.92~235 ng/g (中央値 4.7 ng/g)、カレイ・ヒラメは 0.29~128 ng/g (同 1.6 ng/g)、サバは 1.6~86 ng/g (同 7.8 ng/g) であった。アイナメ、カレイ (マコガレイ)、ヒラメ (天然) およびサバ (マサバ) の脂質割合はそれぞれ 3.4%、1.8%、2.0%、および 16.8%とされている。PCBs は極性が低いことから魚個体内では脂肪組織に比較的高濃度で分布していることが考えられる。従って、総 PCBs 濃度は魚中の脂質割合に依存しており、脂質割合が比較的高いサバで総 PCBs 濃度 (中央値) が他の魚種と比べてやや高い傾向を示したのではないかと考察し

た。

次に、分析試料数の多いアイナメおよびカレイ・ヒラメに着目し、地域別に比較を行った。その結果、津波被災地域におけるアイナメおよびカレイ・ヒラメの総 PCBs 濃度はいずれの年度も同程度であり、また非津波被災地域 (1 地域) の総 PCBs 濃度と比較しても同程度であった。もう一方の非津波被災地域における総 PCBs 濃度は、いずれの魚種においても他の地域より高濃度側に分布していた。ノンパラメトリック法による検定 (Mann-Whitney の  $U$  検定) により、津波被災地域間で差が認められた地域もあった。しかしながら、非津波被災地域間においても水域の環境によって魚の総 PCBs 濃度に違いがみられたことから、地域間の差が津波被災の影響によるものであると断定することはできなかった。なお、非津波被災地域の試料数は津波被災地域の試料数と異なることに留意が必要である。

全 261 試料について総 PCBs 濃度に対する各同族体濃度の割合を求めたところ、多くの試料で同様のパターンを示し、4~7 塩素化 PCBs の構成割合が大きく、総 PCBs 濃度はこれら同族体を主体としていることがわかった。このことは、同族体割合を用いた主成分分析において、ほとんどの試料が大きな集団を形成した結果からも支持される。なお、この主成分分析における集団は KC-500 のプロットの近くに位置していた。

日本近海の魚類に含まれる PCBs の汚染源は、KC-300、KC-400、KC-500、および KC-600 であると報告されており、特に KC-500 を主とした同族体割合や、KC-500 と KC-600 が 1:1 で混ざった同族体割合に類似しているとの報告がある。本研究で明らかとなった同族体割合のほとんどは、これまでに文献等で報告されている環境中の魚の同族体割合と類似していた。一方で、同族体割合が異なる（低塩素化 PCBs の割合が他の試料と比較してやや大きい）試料も僅かだが見受けられた。低塩素化 PCBs は環境中において速やかに減少することが報告されている。従って、比較的近い時期に新たな汚染源にさらされた場合、魚中の低塩素化 PCBs の割合は通常よりも大きくなる可能性が考えられる。しかしながら、対照とした非津波被災地域においても低塩素化 PCBs の割合が大きい試料が認められたことから、津波被災の影響である可能性は低く、水域や個体差などによる変動の範囲内であることが推察された。

諸外国では指標異性体（存在量が比較的多い 7 異性体：#28, #52, #101, #118, #138, #153, #180）による PCBs 分析も実施されている。さらに EU では Non-dioxin like PCBs の指標異性体として #118 を除いた 6 異性体について食品に基準値を設定している（魚、水産物及びその加工品は 75 ng/g）。本研究において、上記 6 異性体濃度が最も高か

った試料は、総 PCBs 濃度が最大値を示したアイナメ（総 PCBs 濃度は 235 ng/g）であり、その濃度は 74 ng/g であった。総 PCBs 濃度に対する 6 異性体濃度の割合は全 261 試料で 23~43%であり、平均は 33%であった。また、7 異性体濃度の総 PCBs に対する割合は 25~50%（平均 39%）であった。主要な 19 異性体（#11, #18, #28, #31, #44, #52, #70, #77, #81, #101, #118, #126, #138, #149, #153, #169, #180, #189, #194）を用いて主成分分析を実施したところ、同族体割合を用いた主成分分析と同様、ほとんどの試料は KC-500 と KC-600 の近くで大きな集団を形成していた。また各異性体濃度の解析と主成分分析の結果から、津波被災地域のヒラメ 1 試料において、2 塩素化 PCBs の同位体（#11）割合が他の試料と比較して顕著に大きく、総 PCBs 濃度の 11%を占めていることが明らかとなった。#11 は 3,3'-ジクロロベンジジン類から生成されるアゾ顔料中の副生 PCB 異性体であることが知られている。#11 の異性体割合が大きい試料はこの 1 試料のみであったことから、広範囲ではなくホットスポットで汚染された可能性が高いと考えられるが、これが津波の影響によるものであるかを判断することは困難であった。

## 2-2) 一食分試料からの PCBs 摂取量

津波被災地域（A および B 地域）および

非津波被災地域（C および D 地域）の魚介類を使用した一食分試料（握り寿司および海鮮丼）からの PCBs 摂取量を調査した。その結果、津波被災地域である A 地域における一食分試料からの総 PCBs 摂取量の平均値は 438 ng であり、25、50、75 パーセント値はそれぞれ、171 ng、250 ng、654 ng であった。また、B 地域の平均値は 839 ng であり、25、50、75 パーセント値はそれぞれ、362 ng、495 ng、1263 ng であった。一方、非津波被災地域である C 地域の平均値は 874 ng であり、25、50、75 パーセント値はそれぞれ、350 ng、748 ng、1115 ng であった。また、D 地域の平均値は 1731 ng であり、25、50、75 パーセント値はそれぞれ、274 ng、517 ng、926 ng であった。津波被災地域である A 地域の 25、50、75 パーセント値は、非津波被災地域である C および D 地域のパーセント値を下回っており、さらにその他の地域の総 PCBs 摂取量と比較して、やや低濃度側に分布しているようであった。これは、A 地域で購入した一食分試料に、PCBs 濃度が一般的に低いと報告されているイカ、エビ、カイ、タコなどの魚以外の魚介類が他地域の一食分試料より多く含まれていたためだと考えられる。また、津波被災地域である B 地域については 25、75 パーセント値が、非津波被災地域である C および D 地区の値をやや上回っていたが、その差は最大

でも 1.4 倍程度と小さかった。一食あたりの総 PCBs 摂取量の最大値は、非津波被災地域である D 地域の試料から得られ、総 PCBs 摂取量は 12 µg であった。他の地域の最大値と比較すると 4.5～8.8 倍の値であったが、前述したように、偶発的に高濃度の PCBs を含んでいた魚介類がこの試料に含まれていたためであると考えられた。また、PCBs 濃度の低いイカなどの魚介類を含んでおらず、魚のみで一食分試料が構成されていたことも PCBs 濃度が高くなった一因であると考えられた。

以上の結果から、津波被災地域で購入した一食分試料からの PCBs 摂取量が、非津波被災地域と比較して高い傾向は認められなかった。このことは、前述した魚 261 試料の PCBs 濃度調査の結果、および別途実施した津波被災地域と非津波被災地域で作製したトータルダイエツト試料(10 群;魚介類)を用いた PCBs 摂取量調査の結果を支持するものであった。また、各一食分試料からの総 PCBs 摂取量に占める PCBs 同族体割合も地域間で顕著な違いは認められず、前述した魚 261 試料の結果と同様、4～7 塩素化 PCBs が主体であった。このことから、低塩素化 PCBs の割合が高いと判断するには至らず、津波による影響を示唆するような結果は得られなかった。

## D. 結論

本研究では、東北地方太平洋沖地震を原因とする津波により、有害化学物質による新たな食品汚染の発生の有無を明らかにすることを目的に、下記の二つの研究を実施した。

### (1) 15 元素の金属類の調査

2012年度と2014年度の2カ年にわたり、津波被災地域として想定した5県から約10種、計1010点の食品を買い上げ、カドミウム、鉛、ヒ素などの有害元素を含む15種の元素類濃度の実態を調査した。その結果からは、各金属類と食品種の組合せに関して、津波被災地において注視すべき濃度の上昇は認められなかった。また、本研究で得られた各食品中の一連の元素濃度のデータの主成分分析から、食品種別元素濃度の特徴を把握することができた。今後、これらの結果をより確かなものにするためには、一部食品種と地域及び分析対象との組合せについての調査を継続し、より多くのデータを蓄積することが効果的と考える。

### (2) PCBs の調査

2012年度から2015年度の3カ年にわたり、津波被災地域と非津波被災地域から魚（計261食品）を買い上げ、総PCBs濃度の実態を調査した。津波被災地域において、地域的な要因により、魚の総PCBs濃度が高くなっているようには見えなかった。また、PCBs同族体の割合の解析から、同位体割合がやや異なる試料も一部で認められたが、

これらが津波の影響によるものであるかを判断するには至らなかった。

2016年度には津波被災地域および非津波被災地域から一食分試料（計40食品）を買い上げ、それら試料からのPCBs摂取量を調査した。津波被災地域で購入した一食分試料からのPCBs摂取量は、非津波被災地域と比較して高い傾向は示されなかった。また、PCBs同族体の割合を解析したが、津波被災地域において新たにPCBs汚染源を示唆するようなPCBs同族体の組成は認められなかった。

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

1) Uekusa, Y., Takatsuki, S., Tsutsumi, T., Akiyama, H., Matsuda, R., Teshima, R., Hachisuka, A., Watanabe, T. Determination of polychlorinated biphenyls in marine fish obtained from tsunami-stricken areas of Japan. *PLOS ONE* **12**, e0174961 (2017).

### 2. 学会発表

1) 片岡洋平, 渡邊敬浩, 林智子, 蜂須賀暁子, 手島玲子; 東日本大震災・津波被害地域における食品中の金属類濃度実態調査. 第106回日本食品衛生学会学術講演会 (2013.11).

2) 渡邊敬浩, 植草義徳, 高附巧, 片岡洋平, 堤智昭, 松田りえ子, 蜂須賀暁子, 手島玲子.

東日本大震災・津波被害地域で市販された魚類製品の PCBs 濃度の実態調査. 第 23 回環境化学討論会 (2014.5).

3) 片岡洋平, 渡邊敬浩, 林 智子, 松田りえ子, 蜂須賀暁子, 手島玲子; 東日本大震災・津波被害地域で市販された食品の有害元素含有量実態調査. 第 23 回環境化学討論会 (2014.5).

4) Kataoka Y., Watanabe T., Hayashi T., Matsuda R., Hachisuka A., Teshima R. ; Surveillance of concentrations of harmful elements in foods purchased in areas affected by the Great East Japan Earthquake. *33th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants*, Daegu (Republic of Korea), August (2013).

5) Uekusa, Y., Takatsuki, S., Watanabe, T., Kataoka, Y., Tsutsumi, T., Matsuda, R., Hachisuka, A., Teshima, R. Concentration of polychlorinated biphenyls in commercially available fish obtained from tsunami-stricken areas of Japan. *34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants*, Madrid (Spain), September (2014).

6) Uekusa, Y., Takatsuki, S., Tsutsumi, T., Matsuda, R., Akiyama, H., Hachisuka, A., Teshima, R., and Watanabe, T. "Follow-up investigation of polychlorinated biphenyl concentrations in fish from tsunami-stricken areas of Japan", *35th International Symposium*

*on Halogenated Persistent Organic Pollutants*, São Paulo (Brasil), August (2015).

7) Uekusa, Y., Akiyama, H., Takatsuki, S., Maeda, T., Tsutsumi, T., Watanabe, T., Matsuda, R., Hachisuka, A. Analysis of polychlorinated biphenyls in fish from tsunami-stricken areas of Japan. *36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants*, Firenze (Italy), August (2016)