

保健環境トピックス

食品への農薬等有害化学物質混入による健康危機事例への対応

平成 20 年度は、食品の健康危機管理問題に迫られた一年であった。それらは以下に示した、清涼飲料水（お茶）へのグリホサート混入事件、輸入加工食品におけるメラミン混入事件、事故米の不正転売に絡む残留農薬（メタミドホス、アセタミプリド）やカビ毒（アフラトキシン B₁）検査、もち菓子におけるフェニトロチオン混入事件などである。

1 清涼飲料水へのグリホサート^{注1}混入事件

今年度末までに、明らかに農薬グリホサートが混入された事例は、販売会社の自主検査と兵庫県警科学捜査研究所の検査事例の 3 例だけである。検出時の濃度は未だ明らかにされていない。本県でも、平成 20 年 4 月 27 日に関連の苦情事例が発生した。問題となった食品は先の 4 月 26 日に兵庫県警科学捜査研究所の検査で混入が判明したものと同一種類の清涼飲料水で、賞味期限は兵庫県の事例と同じ（2009.1.19）であるが製造所が異なる製品であった。その有症苦情はむかつき、吐き気等であった。当所でグリホサート及び一斉分析対象農薬 200 成分を調査したが、苦情原因としての農薬は特定できなかった。平成 20 年 1 月の中国製冷凍餃子事件と同様、このような健康被害を未然に防ぐために、飲料摂取の際のボトル開封の有無や包装状態への確認などの注意喚起が求められる。

2 メラミン^{注2}混入事件

中国産の乳・乳製品、卵・卵製品から合成化学物質であるメラミンが検出された事例である。平成20年9月、中国政府は「中国国内で生産された乳製品に、合成化学物質メラミンが含まれていたため、飲用した多数の乳幼児に腎結石等の健康被害が発生した」との正式発表を行った。これを受けて、国は輸入食品やその原材料にメラミンが検出された場合、「食品衛生法第10条^{注3}違反＝輸入を認めない」として、輸入者に対して、検疫所・関係団体を通じてメラミン混入の有無についての自主検査を要請した。当所でもその検査体制について急遽整備を行ったが、本県では幸い検査を必要とする事例は発生しなかった。平成19年（2007）米国で中国産原料を用いたペットフードを与えたイヌや

ネコが死亡した事件の死因としてメラミンが尿路結石の原因物質であったことが既に判明していたが、日本では従来から食品添加物として食品に添加されることのなかった化学物質であった。

3 事故米穀不正転売事件

政府は国内産米や WTO で締結されたミニマム・アクセスに基づく外国産米を政府米として購入しているが、カビの発生や農薬が検出された場合、食用に適さないため、事故米穀として非食用に限定売却していた。事件は、本県の業者が深く関わっていたもので、農薬のメタミドホス^{注4}、アセタミプリド或いはカビ毒（アフラトキシン B₁）が検出されたとして、事故米穀となった中国産もち精米やベトナム産精米が、非食用として売却されていたにもかかわらず、精米、破碎などの加工により、酒類原材料や米菓などの原料粉や外食産業向けに食用として転売されたものである。事故米穀指定当時のメタミドホスの基準は今の残留基準値と同じ 0.01ppm で、指定根拠となった平成 15 年当時の検査値は 0.05ppm であった。当所で、事故米穀の不正転売先の岐阜県、奈良県、福岡県、静岡県、大阪府、兵庫県、千葉県、熊本県の各業者から、転売した三笠フーズ九州工場に返品された中国もち精米 8 件の残留メタミドホスを測定した。当初、他の米との混合による希釈や時間経過による分解等により減少していることが予想されたが、結果は、1 件が 0.014ppm、他の 7 件はすべて 0.02ppm であった。一方、ベトナム産米についても、購入した酒造メーカー（福岡県）から、ラベル貼付前の焼酎 4 件について、事故米穀指定原因となった残留アセタミプリド（指定当時 0.03ppm）を測定した。結果はすべて不検出（0.01ppm 未満）であった。加工品である場合、生の原材料よりも農薬の残留は一般的に難しいといわれる。アフラトキシン B₁については、回収された中国産もち精米が、その該当品ではなかったため、検査は実施していない。

4 もち菓子へのフェニトロチオン^{注5}混入事件

平成 20 年 10 月 30 日横浜市在住者から横浜市へ、某和菓子屋の通販で購入したもち菓子にナフタリンのような

臭気と苦味を感じたという苦情があり、翌 31 日に横浜市から本県保健衛生課へ調査依頼があった。業者が行った自主検査で、11 月 14 日に農薬フェニトロチオン検出の疑いがあることが判明、当所においても検査したところ、平成 20 年 10 月 29 日製造のもち菓子から、フェニトロチオンを 1.1～70ppm 検出し、苦情原因が特定された。その後の調査により、皮ではなく小倉あんに多量に検出されたことも明らかになり、徐々に事件の概容が明らかになり、原材料の管理状況から、あんへの混入が推定された。その後、県警の捜査によって、従業員による意図的な混入があったことが解明された。

以上の事例からも、事件性のものは例外として、食の安全性の確保には食品業界関係者の法の遵守が強く求められることがわかる。食品衛生法の改正により、平成 18 年に農薬や動物用医薬品の監視項目数だけでも 799 となり、微量分析を必要とする化学物質は、それ以前とは、格段に増大した。当所では、平成 18 年から他県に先駆けて年間 100 件の農作物の 200 農薬一斉分析を開始し、一定の監視成果を得た。現在も、検査に係る情報収集と前処理技術の研鑽と併せて、ガスクロマトグラフ／タンデム型質量分析計 (H19 導入) 及び高速液体クロマトグラフ／タンデム型質量分析計 (H21 導入予定) により、より一層の多成分の迅速な検査能力の向上と県民の健康と安全の確保を期している。

[注釈]

注 1 除草剤グリホサートは、毒物及び劇物取締法での毒性区分は普通物であり、安全性の高い農薬とされている。本製剤による中毒症状が生じた場合は、製剤に含まれる界面活性剤の毒性を考慮する必要があるとも報告されている。

注 2 メラミンは乳製品の品質について消費者を欺瞞する

ために意図的に添加されたものである。類似物質であるシアヌル酸との共存により毒性が増強することが明らかにされ、メラミンの単独の耐容一日摂取量 (TDI) は 0.63 mg/kg 体重/日 (米国食品医薬品庁 FDA)、メラミン及び関連化合物全体として 0.5mg/kg 体重/日 (欧州食品安全機構) とされている。

注 3 食品衛生法第 10 条「人の健康を損なうおそれのない場合として厚生労働大臣が薬事・食品衛生審議会の意見を聴いて定める場合を除いては、添加物 (天然香料及び一般に食品として飲食に供されている物であって添加物として使用されるものを除く。) 並びにこれを含む製剤及び食品は、これを販売し、又は販売の用に供するために、製造し、輸入し、加工し、使用し、貯蔵し、若しくは陳列してはならない。」

注 4 メタミドホスは含硫黄有機リン系殺虫剤の一つで、日本では使用禁止であるが、中国では広く用いられ、平成 20 年 1 月の中国ギョウザ事件で問題となった農薬である。ARfD (急性参照量; 一日ここまで経口摂取しても健康に悪影響が出ない量) は 0.003mg/kg 体重/日、ADI (許容一日摂取量; 毎日生食べ続けても健康に悪影響がでない量) は 0.0006mg/kg 体重/日。中毒症状には 倦怠感、違和感、頭痛、めまい、胸部圧迫感、不安感および軽度の運動失調などの非特異的症状、嘔気、嘔吐、唾液分泌過多、多量の発汗、下痢、腹痛、軽い縮瞳がある。

注 5 フェニトロチオンも含硫黄有機リン系殺虫剤の一つで、日本で広く用いられている。毒性はメタミドホスよりも弱く毒劇区分の指定はないが、PRTR 法では、第一種指定化学物質であり、一日許容摂取量 (ADI) は 0.005 mg/kg 体重/日である。中毒症状もメタミドホスと類似している。

光化学オキシダント注意報発令日の事例解析

1 はじめに

最近、九州地方で「光化学オキシダント注意報」が発令されるようになり、福岡県でも平成 19 年度に北九州市、福岡市とその周辺、そして平成 20 年度も北九州市、小郡市、大刀洗町で注意報が発令された（表 1）。光化学オキシダント（Ox）濃度は全国的に増加傾向にあり¹⁾、福岡県においても上昇傾向を示し、特に春季に高濃度現象が度々観測されている。Ox は主にオゾン（O₃）からなり、O₃ は温室効果ガスであるとともに、酸化力が強いため人間の呼吸機能や植物の光合成活性を阻害すると言われ、Ox 高濃度の原因解明は行政的にも大きな課題となっている。

Ox は、自動車や事業場から排出された窒素酸化物（NOx）や揮発性有機化合物（VOC）などの汚染物質が太陽光線を受け、光化学反応を起こして発生する。Ox は大気汚染物質の一つとして、大気汚染防止法により環境基準が設定され、「1 時間値が 0.06ppm 以下であること」となっているが、昼間の達成率は一般大気測定局で 1% 以下の低い水準で推移している。また大気汚染防止法において、Ox 濃度が高く被害が生ずるおそれがあるときは都道府県知事等が注意報等を発令することとされている。注意報は Ox 濃度の 1 時間値が 0.12ppm 以上、警報は 1 時間値が 0.24ppm 以上で、両報ともに気象条件からみてその状態が継続すると認められる場合に発令され、報道、教育機関等を通じて住民、事業場に対して情報の周知を行うこととなっている。

2 Ox 高濃度要因

Ox 高濃度の要因として、1)地域生成 2)大陸からの汚染物質の移流 3)成層圏オゾンの沈降 が考えられている。当所では要因解明のために ①後方流跡線 ②離島の Ox 濃度 ③浮遊粉じん中硫酸塩濃度 その他として、夜間の Ox 濃度、比湿、⁷Be、SPM、SO₂ に注目して高濃度日の要因分類を行った²⁾。後方流跡線は気圧配置と関連し、気塊の流れを示すもので大陸からの移流を見る場合重要な要素となる。特に移動性高気圧が九州の南側を通過する気圧配置で大陸から九州方向の流跡線が見られる。長崎県の離島にある五島局、対馬局は九州と大陸の間に位置し、発生源のほとんどない清浄な地点であることから、九州北部地域における大陸からの影響を含む広域的なバックグラウンド濃度を示していると考えられる。硫酸塩は、石炭等が燃焼して生成する二酸化硫黄が大気中で酸化されて生成する。中国の二酸化硫黄排出量は日本の約 30 倍と推定されており増加傾向にあると言われている。このため硫酸塩濃度の上昇は大陸からの移流の影響が大きいことが

表 1 福岡県における注意報発令日

年度	発令月日	発令地域	最大値 (ppm)
平成19年	4月26日	北九州市（10年ぶり）	0.128
	5月8日	北九州市	0.153
		福岡市（11年ぶり）	0.124
		前原市、二丈町、志摩町、筑紫野市、春日市、大野城市、太宰府市、那珂川町	
	5月9日	北九州市	0.135
5月27日	北九州市	0.141	
平成20年	5月22日	北九州市	0.132
	5月27日	小郡市、大刀洗町	0.131

推測され、大陸影響の指標になると考えられる。比湿、⁷Be は成層圏オゾン沈降の指標となるものである。以上のような要因により高濃度日（0.08ppm 以上）を分類した結果、最近大陸からの移流と考えられる日が多く、また年々増加する傾向にある。平成 19 年 5 月 8 日に 0.12ppm 以上の高濃度が県内 17 局で観測され、翌 9 日にかけて全国的に高濃度が観測された。この両日は、大気の流れを示す後方流跡線が大陸方向を示し、また長崎県の離島にある五島局でも 0.12ppm を超える高濃度が観測された。福岡県の北西端に位置する糸島局はこの長崎県の離島局の濃度を超えることはなく類似した経時変化を示した。更に硫酸塩濃度も 20 μg/m³ 以上であることから大陸からの移流影響が大きいと考えられた。国立環境研究所も汚染物質の移動状況をモデル計算でシミュレーションし、この両日、九州では 40～45% が中国の寄与であることを示し、大陸からの越境汚染を示唆した³⁾。

このような状況を基に福岡県では大陸影響の判断基準を設け、大陸影響が大きいと判断された場合、注意報発令時の主要ばい煙排出者に対する削減要請をしないこととした。判断基準は①離島の Ox 濃度 ②後方流跡線 ③夜間・早朝の Ox 濃度 ④硫酸塩濃度 について定めている。

3 平成 20 年度 Ox 高濃度事例

平成 20 年度は Ox 注意報が 5 月 22 日、5 月 27 日に発令され、これらの要因に基づいて事例解析を行った。

(1) 5 月 22 日の Ox 高濃度の特徴

5 月 22 日の Ox 濃度及び硫酸塩濃度の経時変化を図 1 に示す。22 日 13 時に北九州市若松区江川局において Ox 濃度 122ppb を観測し、13 時 30 分若松区に注意報が発令された。また 15 時に八幡西区塔野局において Ox 濃度 125ppb を観測し、15 時 5 分八幡西区に注意報が発令された。16 時に江川局が Ox 濃度 114ppb に、17 時に塔野局が 118ppb になったため、注意報はいずれも 17 時 40 分に解除された。22 日は長崎県五島局でも 9 時から 19 時まで 100ppb を超える高濃度が観測され、また図 2 に示すように北九州市、福岡市の沿岸部で高濃度となっており広域的

であることを示した。気圧配置は九州南部を移動性高気圧が通過した後で、後方流跡線は図3に示すように遼東半島から黄海、東シナ海を経てやや北上して九州北部に到達している。硫酸塩濃度（当所屋上で硫酸塩濃度測定装置による）は16時に急激に濃度が上昇し $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。硫酸塩濃度の年平均値は約 $6\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、5倍程度の高濃度となった。硫酸塩はOx濃度よりやや遅れて高濃度になっているが、糸島局をはじめ福岡市、北九州市ではOxと同時に二酸化硫黄、浮遊粒子状物質（SPM）濃度も上昇していた。このようにOxと硫酸塩濃度また二酸化硫黄等が同様に高くなっていることから、Oxの高濃度は大陸の影響が大きいと考えられた。

(2) 5月27日のOx高濃度の特徴

5月27日15時に筑後小郡局において、Ox濃度126ppbを観測し、15時20分に小郡市、大刀洗町に注意報が発令された。17時にOx濃度が113ppbとなったため、17時15分に解除された。27日は図4に示すように筑後小郡局で14時から18時まで100ppbを超える高濃度が観測されたが、長崎県五島局や糸島局では80ppb以下で高い濃度とはならず、図5に示すように内陸部でのみ高濃度となった。この日は佐賀県でもOx注意報が発令されており、その地域は小郡市に隣接する内陸部であった。気圧配置は日本中部を移動性高気圧が通過しており、後方流跡線はモンゴル東部から南下し北朝鮮、韓国東部を通過して九州北部に到達している（図6）。硫酸塩濃度は $12\sim 16\mu\text{g}/\text{m}^3$ で推移しており、大陸からの移流はあるものの大きい影響ではなかった。この日は風の強い卓越風ではなく海陸風で、Oxが高濃度となった15時前後では小郡市付近は福岡市

方面からの北西風と有明海からの南西風を受ける地域で汚染物質が滞留しやすい状況にあり、また気温が 30°C を超え、日射量も $3\text{MJ}/\text{m}^2$ 以上、相対湿度も30%以下と光化学反応が起こりやすい気象条件であった。

以上のように5月22日、27日はOx注意報が発令される高濃度となったが、その要因は異なっており、22日が大陸の影響を受けた広域的現象であったのに対し、27日は大陸の影響も受けているが、地域的な汚染物質の光化学反応による現象であった。

東アジアを起源とする大気汚染物質の長距離輸送については多くの報告があり、日本海側の離島での調査、モデル計算により春季にその影響が大きいことが示されている。中国では窒素酸化物（NOx）や揮発性有機化合物（VOC）等の排出量の増加が予想されている。これに伴い越境汚染によるOxが増加する可能性が高く、今後も光化学オキシダント濃度に注目し原因説明を行うとともに、重金属、有機化合物等の汚染物質の越境汚染についても取り組む必要がある。

[文献]

- 1) 大原利真ら：光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する研究，大気環境学会誌，38,47-54,2003.
- 2) 岩本真二ら：福岡県における光化学オキシダントの高濃度要因の分類，大気環境学会誌，43,173-179,2008.
- 3) 大原利真ら：2007年5月8,9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染 - オーバービュー - ，大気環境学会誌，43,198-208,2008.

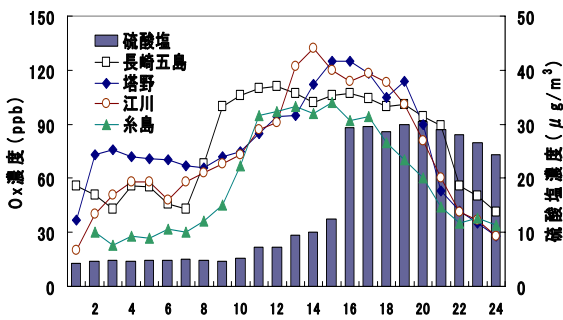


図1 Ox濃度及び硫酸塩濃度の経時変化 (5/22)

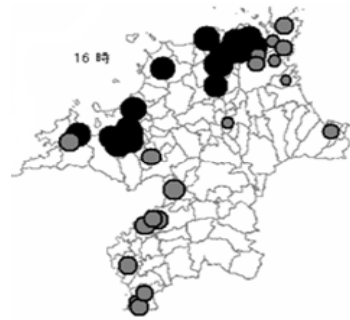


図2 Oxの濃度分布 (5/22 16時)

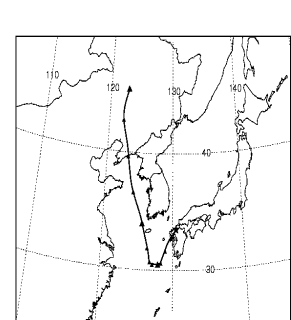


図3 後方流跡線 (5/22)

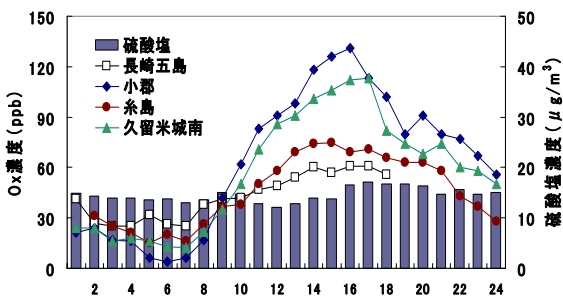


図4 Ox濃度及び硫酸塩濃度の経時変化 (5/27)

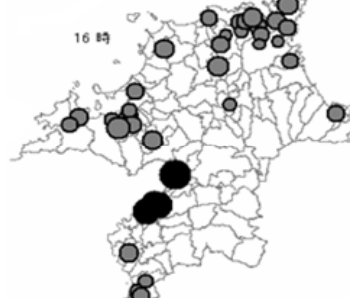


図5 Oxの濃度分布 (5/27 16時)

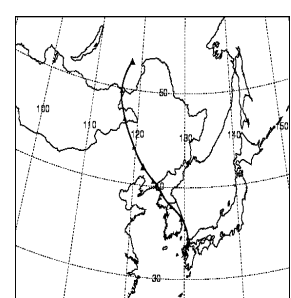


図6 後方流跡線 (5/27)