

助成番号 0702

## イオン交換膜製塩法によって生産された塩の安全性評価に関する研究

角田 出<sup>1</sup>, 柳 明<sup>1</sup>, 佐藤 利夫<sup>2</sup><sup>1</sup>石巻専修大学理工学部, <sup>2</sup>島根大学生物資源科学部

**概要** 【目的】 食用塩の安全性検証および適正評価システムの作成に向けて、閉鎖性海域に隣接する製塩工場を対象として、(1) 製塩工場周辺の海水および同海域に注ぐ河川水を対象として、現在広く使用されている、あるいは単一成分による汚染が懸念されている農薬成分に加え、重金属、細菌、内分泌攪乱化学物質等による水域の汚染状況を調査すると共に、(2) 製塩工場内の殺菌・砂ろ過・透析処理に伴う水中の農薬成分、重金属、細菌数の推移を調べた。また、(3) 市販されている一部食用塩を対象に、上記項目の検査を実施した。

【方法】 2003年10月から2007年末まで、7～9回にわたり採取(一部は前処理後保存)した以下の水試料を対象として、31種の農薬成分をGC/MSおよびLC/MSで、5種類の重金属類をICPで、生および全細菌数を平板培養ろ過・染色法で調べた: 閉鎖性海域に隣接する製塩工場内の殺菌・砂ろ過・透析の各処理工程の水、工場周辺の表面海水および当該海域への流入河川の水。また、一部の市販食用塩についても、純水で希釈後、同様の検査を行った。加えて、周辺海域の内分泌攪乱化学物質汚染状況を把握するために、イボニシの雄化率、マハゼの肝臓内チトクロムP-450含量と脳内アセチルコリンエステラーゼ活性を調べ、対照海域の値と比較した。

【結果および考察】 河川水中からは数種の農薬成分が検出されたが濃度は環境基準を大きく下回っていた。また、上記農薬成分の検出時期は主に5～7月であるが、通年にわたり検出されるものもあることが明らかになった。一方、海域では上記農薬成分の検出例はあるが時期は限られており、かつ、その濃度も著しく低かった。さらに、製塩工場内の水については、殺菌処理後に検出される場合もあるが、調査した何れの時期においても、一次砂ろ過工程以降では、全ての農薬成分は検出限界以下の値となり、常に未検出となった。周辺海域の海水、同海域に流入している河川の水、工場内の各工程で採取した水の重金属濃度は、常に水質基準を大幅に下回っており、細菌についてもイオン交換膜透析工程以降ではほとんど検出されなかった。なお、製塩工場周辺海域で捕獲したマハゼの肝臓チトクロムP-450(肝Cyt. P-450)含量および脳アセチルコリンエステラーゼ(脳AChE)活性は、対照海域として和歌山県南部の太平洋に面した海域で捕獲した魚から得られた数値と差はなく、雌イボニシのペニス出現率にも、明らかな地域差はなかった。これらは、海水を起源とした製塩工場から送り出される食用塩の安全性検証結果として、また今後の適正評価システムの作成に有用な情報を与えると思われる。

## 1. 緒論

食の安全性を求める声の高まりと共に、平成18年に施行された「食品に残留する農薬等のポジティブリスト制度」(以降、ポジティブリスト制度と略記)に対応するため、“塩”についても、その安全性を検証し、製品に有害微生物・農薬・医薬品・食品添加物等が混入していないことを明らか

にする必要が生じてきた。イオン交換膜製塩法の場合、塩の原料となる海水の安全性を検証することに加え、特に採かん工程におけるイオン交換膜のイオン選択性および有害物質や環境微生物の排除特性やその安定的達成度を明らかにしておく必要がある。ただし、上記検証を“全ての塩”に広く適用することは、検査対象となる物と項目の多さ

のため、コスト・労力が膨大なものとなる。

上記事情を考慮し、本研究では、食用塩の安全性検証および適正評価システムの作成に向けて、閉鎖性海域に隣接する製塩工場内での各工程で採取した水(殺菌済み海水、一次および二次の砂ろ過処理海水、イオン交換膜による透析処理水(かん水))、当該工場周辺の海水および同海域に注ぐ河川水を対象として、現在広く使用されている、あるいは、地域的に実施されている使用農薬の限定化に伴って単一成分による汚染が懸念されている農薬成分の濃度、重金属・有害元素の濃度、細菌数を調査した。加えて、工場の周辺海域については、生物指標を用いて、内分泌攪乱化学物質等による汚染状況を検討した。また、市販されている一部の食用塩を対象として、農薬成分および重金属類の含有量を調査した。

2. 実験方法

2.1 閉鎖性海域に隣接する製塩工場周辺の表面海水および当該海域への流入河川の水質調査

調査対象とした試料は、2003年10月、2004年3、6、11月、2005年6、12月、2007年5、7、12月に採取したもの(調査対象河川の河口から東西200m付近の海水各1試料、前述の河川の河口部分から2km以上離れた位置にある製塩工場の取水口付近の海水1試料、調査対象河川の河川水1試料:4試料×9回分)である。調査項目は、下記に示すように、農薬成分と重金属・有害元素、および内分泌攪乱化学物質汚染の生物指標となる雌イボニシ(巻貝)のペニス出現率と魚類肝臓内のP-450系酵素群の活性である。なお、生物指標に関しては、対照として、和歌山県南部沿岸域で採取されたものを用いた。

2.1.1 水中の農薬成分濃度の調査

現在広く使用されている(原則として年間出荷量が100トン以上のもの)、あるいは単一成分による汚染が懸念されている成分を含む最大で31の農薬成分(Table 2)について、250~500mLの水試料をTable 1に示す方法により前処理した後、GC/MSあるいはLC/MSにより分析した。

2.1.2 水中の重金属・有害元素濃度の調査

水試料50mLに対し1mLの割合で有害金属測定用の硝酸を添加して、冷暗所保存したものを、分析試料とし、誘導結合プラズマ発光分光(ICP)装置によりAs、Cd、Cu、Pb、Snの濃度を測定した。

Table 1. 前処理の概略

前処理	GC/MS pH 3 に調製	LC/MS pH 3 に調製
試料	コンディショニング ①メタノール, ②純水	コンディショニング ①アセトニトリル, ②純水
固相+活性炭		
試料吸着		
乾燥	窒素パーージ	窒素パーージ
溶媒抽出	①固相:ジクロロメタン ②活性炭:アセトン	①固相:アセトニトリル ②活性炭:アセトン
濃縮	20 μLまで濃縮後, メタノールで0.5mL に定容	20 μLまで濃縮後, メタノールで0.5mL に定容
測定		

Table 2. 調査対象農薬成分とその基準値, 定量下限値, および分析機器

農薬名	基準値*1	定量下限値	分析機器
ピリミノバックメチル(E)	200*2	0.1	GC/MS*4
ピリミノバックメチル(Z)	200	0.1	GC/MS
プロモプチド	40*2	0.1	GC/MS
ヘンズルフロンメチル	4000	0.1	LC/MS*5
ベントキサゾン	2000	0.1	LC/MS
チアトキサム	500	0.1	LC/MS
ピロキロン	400	0.1	GC/MS
プレチラクロール	40*2	0.1	GC/MS
オキサジクロメホン	200	0.1	LC/MS
クロメプロップ	200	0.1	LC/MS
ベンゾピシクロン	400	0.1	LC/MS
カフェンストール	80	0.1	LC/MS
シノテフラン	6000	0.1	LC/MS
フェノカルブ(BPMC)	30	0.1	GC/MS
フェントロチオン(MEP)	3*3	0.1	GC/MS
イソキサチオン	8	0.1	GC/MS
イプロシオン	300	0.1	GC/MS
イミダクロプリト	1000	0.1	LC/MS
イミノクタジン酢酸塩	6	0.1	LC/MS
エスプロカルブ	10	0.1	GC/MS
エトフェンプロックス	80	0.1	GC/MS
タイアジノン	5	0.1	GC/MS
トリクロホスメチル	200	0.1	GC/MS
フラサイト	100	0.1	GC/MS
フルトラニル	200	0.1	GC/MS
プロベナゾール	50	0.1	LC/MS
ペンシクロン	40	0.1	GC/MS
ペンディメタリン	100	0.1	GC/MS
メフェナセト	9	0.1	GC/MS
メプロニル	100	0.1	GC/MS
モリネート	5	0.1	GC/MS

(μg/L) (μg/L)

- \*1:「農薬取締法第3条第1項第4号から第7号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の第4号の環境大臣の定める基準(農薬の水田における濃度)」に係る基準値を示す。
- \*2:「公共用水域等における農薬の水質評価指針について」に係る基準値を示す。
- \*3:「水質汚濁に係る環境基準における要監視項目」に係る基準値を示す。
- \*4:カラム;DB-5ms 0.32 mm X 60 m, 昇温条件;50°C→280°C (40°C/m), He 流量;1 mL/m 検出器電圧;1.5 kV, インターフェイス温度;280°C
- \*5:カラム;Develosil ODS-UG-3 2 mm X 150 mm, 移動相;メタノール/30 mmol 酢酸アンモニウム, ト(エタノール)条件;10%→45% →80%→90%, 流量;0.1 mL/m, オープン温度;40°C, キャピラリー電圧;3.0 kV, N<sub>2</sub> 流量;420 L/m

### 2. 1. 3 水試料中の細菌の調査

一般従属栄養細菌を ZA-II(淡水)培地および ZoBell 2216E(海水)培地を用いて平板培養し、生菌数を調べた。また、試料水中の微小プランクトンおよび全細菌は、グルタルアルデヒドで固定した後、孔径 0.8 μm(前者)あるいは 0.2 μm(後者)のフィルターでろ過し、濾紙上に捕集された細菌を DAPI 法により染色して観察した(ここでは、2007 年度分についてのみ記述)。

### 2. 1. 4 生物指標による内分泌攪乱化学物質汚染の調査

2007 年 5 月と 7 月に、製塩工場周辺の海域において採集した雌イボニシにおけるペニス出現率を調べると共に、同海域から採捕したマハゼから肝臓と脳を摘出し、肝 Cyt. P-450 含量および脳 AChE 活性の測定に供した。前者は、取り出した肝臓を氷冷した 0.25 mol/L のショ糖および 3 mmol/L の EDTA-Na を含む 50 mmol/L の Tris 緩衝液(pH 7.4)中でホモジナイズ後、遠心分画によりミクロソームを分取し、Omura と Sato<sup>1)</sup>の方法により求めた。後者は、脳を氷冷した 250 mmol/L の Tris 緩衝液(pH 7.4)でホモジナイズ後、遠心し、その上清を試料液としてアセチルコリンを基質とした 5,5'-ジチオビス-(2-ニトロ安息香酸)・5-チオ-2-ニトロ安息香酸結合法<sup>2)</sup>によりアセチルコリンエステラーゼ活性を、Folin-Lowry 法によりタンパク質濃度をそれぞれ測定し、タンパク質当たりの比活性を求めた。

## 2. 2 製塩工場における実地調査

調査対象工場は、閉鎖海域に面している A 社である。2004 年 3、6、11 月、2005 年 6、12 月、2007 年 5、7 月に、① 砂ろ過前の海水(塩素処理済み海水:以下、原海水とする)、② 1 段砂ろ過後および ③ 2 段砂ろ過後の海水(それぞれ、一次ろ過海水、二次ろ過海水とする)を採取して水試料とした(3 種類:各 7 試料)。また、2004 年 6、11 月、2007 年 5、7 月には、④ かん水も分析試料とした(4 試料)。水試料 ①～④ 中の農薬成分と重金属・有害元素濃度、および細菌数は、それぞれ、2. 1. 1～3 の方法により実施した。

## 2. 3 市販の食用塩の調査

市販の食卓用塩の中から、イオン交換膜法によって製造されたもの 1 種類、自然塩 2 種類、藻塩と表示のあるもの 1 種類の計 4 種類を選び、それらを 10 倍量の純水に溶解した後、農薬成分および重金属・有害元素濃度の調査を、それぞれ、2. 1. 1 および 2. 1. 2 と同様の方法により実施した。

## 3. 結果

### 3. 1 閉鎖性海域に隣接する製塩工場周辺の表面海水および当該海域への流入河川の水質調査

製塩工場周辺海域に流入している河川水および河口域周辺海水中における農薬成分の濃度変化を Table 3 に示す。2003～2005 年および 2007 年に行った 9 回の調査において、31 種類の農薬成分の中で、河川水中から検出されたのは、プロモブチド(3 回)、ベンスルフロンメチル(1 回)、ペントキサゾン(2 回)、チアメトキサム(4 回)、ピロキロン(5 回)、プレチラクロール(1 回)、カフェンストール(1 回)、ジノテフラン(5 回)、フェノカルブ(1 回)、エスプロカルブ(1 回)、エトフェンプロックス(2 回)、フラサイド(1 回)、メフェナセット(1 回)の 13 種類、のべ 28 成分であった。ただし、当該河川水中におけるこれらの農薬成分濃度は非常に低く、最大値でも基準値の 1%以下であった。また、上記河川水中から検出される農薬成分の種類と濃度は、5～7 月を中心に増加(31 種類中 3～9 種類の検出)および高くなり、12～3 月には減少(同 1～2 種類の検出)および低くなった。成分別では、検出された農薬成分の大半は 5～7 月の時期に集中しているのに対し、チアメトキサムやピロキロンは通年にわたり検出される傾向にあった。

上記河川の河口周辺海域では、9回の調査の中で、東側で3回（プロモブチドが2回、エスプロカルブが1回）、西側で1回（プロモブチド）のみ農薬成分が検出された。しかも、検出された時期はいずれも5～7月の時期であり、かつ、その濃度は極めて低いものであった。

製塩工場周辺海域に流入している河川水および河口周辺海域周辺海水中における重金属・有害元素（As, Cd, Cu, Pb, Sn）の濃度変化を Table 4 に示す。試料水中における5種類の重金属・有害元素濃度は、9回の調査の全てで、As, Cd, Cu, Pb の4種類は 0.01 mg/L 以下、Sn も 0.02 mg/L 以下と極めて低い濃度であった。

製塩工場周辺海域に流入している河川水および河口周辺海域周辺海水中の生細菌数（CFU/mL）は、前者で  $3.1 \times 10^2 \sim 2.6 \times 10^4$ 、後者では  $2.3 \times 10^3 \sim 7.5 \times 10^6$  まで大きく変化したが、有意な年変動は認められなかった。また、全細菌数（個/mL）は、それぞれ、 $4.3 \times 10^3 \sim 9.2 \times 10^6$ 、 $1.5 \times 10^4 \sim 6.7 \times 10^8$  まで大きく変化したが、有意な年変動は認められなかった。

製塩工場周辺海域で捕獲したマハゼの肝臓チトクローム P-450（肝 Cyt. P-450）含量および脳アセチルコリンエステラーゼ（脳 AChE）活性を Table 5 に示す。2007年の5月と7月に閉鎖性の強い当該海域で捕獲した魚と、対照海域として和歌山県南部の太平洋に面した海域で捕獲した魚から得られた数値を比較したところ、両項目共、両者間に統計的に有意な差は認められなかった。なお、製塩工場周辺海域における雌イボニシのペニス出現率には、明らかな地域差はなく、約76%であった。

### 3.2 製塩工場における実地調査

製塩工程内の海水試料中の農薬成分の分析結果を Table 6 に示す。2005年6月に採取した塩素処理済み海水試料から、一度のみ、ペントキサザンが検出されたが、その値は検出限界ぎりぎりであった。当該時期の一次砂ろ過処理以降の海水試料、および、他の6回の調査では、塩素処理済み海水を含め、一次砂ろ過海水、二次砂ろ過海水、および、かん水の全てについて、いずれの時期においても、調査した全ての農薬成分は検出されなかった。

製塩工程内の海水試料の重金属・有害元素（As, Cd, Cu, Pb, Sn）の濃度変化を Table 7 に示す。試料水中における5種類の重金属・有害元素濃度は、7回の調査の全てで、As, Cd, Cu, Pb の4種類は 0.01 mg/L 以下、Sn も 0.02

mg/L 以下と極めて低い濃度であった。

2007年5月および7月における、製塩工程内の海水試料の生細菌数（CFU/mL）は、塩素処理済み海水、一次砂ろ過海水、二次砂ろ過海水と工程が進むにつれて、5月では  $3.8 \times 10^1$ 、 $2.7 \times 10^3$ 、 $5.3 \times 10^2$ 、7月では  $1.4 \times 10^2$ 、 $3.6 \times 10^4$ 、 $5.3 \times 10^2$  となった。また、全細菌数（個/mL）では、同じく工程が進むにつれて、5月では  $4.8 \times 10^3$ 、 $9.2 \times 10^4$ 、 $3.6 \times 10^4$ 、7月では  $3.9 \times 10^4$ 、 $6.2 \times 10^5$ 、 $1.3 \times 10^4$  となった。なお、かん水中の生細菌数および全細菌数は、5月では <10 CFU/mL（検出限界以下）および 0.02 個/mL、7月では <10 CFU/mL（検出限界以下）および 0.04 個/mL であった。

### 3.3 市販の食用塩の調査

市販食用塩の農薬成分および重金属・有害元素含有量の分析結果を Table 8 に示す。全ての試料から、今回調査した31種類の農薬成分は検出されず、重金属・有害元素含有量についても、As は 0.03 mg/L（食用塩 A～C）あるいは 0.3 mg/L（食用塩 D：藻塩）以下、Cd と Pb は全て 0.01 mg/L 以下、Cu と Sn も全て 0.02 mg/L 以下と極めて低い濃度であった。

## 4. 考察

2003年10月から2007年12月までの期間に計9回にわたり、閉鎖系水域に隣接する製塩工場周辺の表面海水および当該海域に流入する河川水を対象として、31種類の農薬成分の濃度等を調べたところ、河川水中からは5～7月を中心に数種の農薬成分が検出されたが、それらの濃度は環境基準を大きく下回っていた。加えて、当該河川の河口から僅かに（200 m 程度）離れただけでも、海域での上記農薬成分の検出例は著しく減少し、検出された場合においても、その濃度は極めて低くなった。なお、調査対象とした海水が表面海水であるため、河口周辺海域では、比重の小さい淡水が表面を覆っている可能性もあることから、今回の結果が純粋に海水から農薬成分が検出されたことを示すとは言い難い面は残る。

製塩工場内に取水された海水試料においては、2005年6月に採取した塩素処理済み海水からペントキサザンが検出されたが、その値は検出限界ぎりぎりであった。当該農薬成分の適用作物は稲やいぐさであるが、調査対象海域に流入する主要河川中から同成分が検出されたのは

2004年6月と上記の期間の2回のみであり、その濃度も0.1~0.2 µg/Lと極めて低いことに加え、同時期に河口域から採取された海水試料からは検出されていないこと、製塩工場への海水取水口は上記河川の河口部から2 km以上離れた位置にあること、ペントキサゾンでは中性以上のpH域の水中において化学的に加水分解される<sup>3)</sup>こと、河口域の海水から検出例の多いブロモブチドが検出されていないことなどから、塩素処理済み海水から検出されたペントキサゾンの起源を調査河川からの混入とは考え難い。工場周辺には調査対象河川とは別に海に開く小河川の河口はあるが、その流域には殆ど水田を有しないことから、現状では、その起源を特定するに至っていない。ただし、当該農薬成分の検出回数や時期、濃度に加え、検出された時期の一次砂ろ過処理以降の海水試料、および、他の6回の調査では、塩素処理済み海水を含め、一次砂ろ過海水、二次砂ろ過海水、および、かん水の全てについて、いずれの時期においても、調査した全ての農薬成分は検出されなかったことから、当該農薬成分による食用塩原料海水の汚染の脅威は非常に低いレベルにあると考える。また、本結果は、塩の原料となる海水中の農薬成分汚染を調べる場合、少なくとも今回調査とした農薬成分については、5~7月頃に実施することが望ましいことを示唆する。

今回調査した農薬成分は、現在流通している800を超える農薬成分からするとほんの一部であることから、本結果から直ぐに塩の原料となっている海水の農薬成分による汚染現状全体を把握・評価できるとは考え難い。しかしながら、通常実施されている各種環境調査によっても、製塩工場周辺の河川水および海水から、過去に環境基準値を超えるレベルの農薬成分は検出されたことはなく、また、今回の調査でも、対象とした農薬成分は31種と限られたものではあるが、各種の異なった特性を持つ農薬成分を調査対象としていることから、少なくとも原料海水の非意図的な農薬成分による汚染は極めて低いと考えられる。

加えて、製塩工場周辺海域の海水、同海域に流入している河川の水、工場内の各工程で採取した水の重金属・有害金属元素濃度についても、常に水質基準を下回った。なお、これらの数値は分析時に用いた試薬中の不純物濃度を考慮すると、いずれの項目も検出限界に近い数字であると考えられる。また、水中の細菌は、製塩工場内の砂ろ過工程以降では、外部の環境水の1/10~1/10E4程度

にまでその数は減少しており、しかもイオン交換膜透析工程以降(かん水)ではほとんど検出されなかった。平板培地による水中生細菌の検出には検出感度に問題は残るが、全細菌数をみても2~4個/100 mL程度に減少することから、この工程において既に食品の安全基準をクリアしていることになる。従って、重金属・有害金属元素による汚染については、透析工程で使用されている金属製のフレームやその後の釜、金属製配管や接合に用いられている金属部分等からの溶出、および、生産された製品へのポスト汚染に、細菌汚染については、透析工程後のせんごう工程で細菌数はさらに激減すると考えられることから、原料である海水の質には問題は無く、ともに生産された製品の管理に留意すれば、殆どの汚染問題を排除できる、すなわち、イオン交換膜法を用いて製造された塩の安全性は確保されるものと思われる。

実際、本調査でも、市販食用塩からは31種類の農薬成分は検出されず、5種類の重金属・有害元素についても、その含有量は極めて少なく、基準値をクリアする値であることが判った。これは、これまでの調査報告を支持するものである。

一方、塩の原料となる海水の内分泌攪乱化学物質による汚染状況を把握するため、製塩工場周辺海域で捕獲したマハゼの肝臓チトクロームP-450(肝Cyt. P-450)含量および脳アセチルコリンエステラーゼ(脳AChE)活性を調べたところ、対照海域として設定した和歌山県南部の太平洋に面した海域で捕獲した魚から得られた数値と差はなく、雌イボニシのペニス出現率にも、明らかな地域差はなかった。肝Cyt. P-450含量は動物体内外のステロイドホルモンや各種薬剤を処理する必要性が高まると共に増加<sup>4)</sup>し、脳AChE活性は有機リン系農薬のような物質に曝露されるとその活性が低下<sup>5)</sup>する。また、雌イボニシのペニスは極めて低濃度の有機スズ化合物汚染によっても出現・伸長することが報告されている<sup>6)</sup>ことから、それぞれ内分泌攪乱化学物質による汚染の有効な指標となる。今回の結果は、両海域間の内分泌化学物質汚染にそれほど大きな差の無いことを示唆するが、これは同汚染の無いことを示すわけではない。特に、雌イボニシのペニス出現率は共に約76%であることから、むしろ有機スズ化合物等による汚染はその使用禁止後も消去が不十分な状態で推移していることを暗示する。すなわち、内分泌攪乱化学物質による

海域の汚染、塩の原料となる海水の汚染リスクはゼロではない。

さらに、食品衛生法、コーデックス、残留農薬に係るポジティブリスト制度等への対応としては、最近、環境水中に存在し、その影響が懸念されている医薬品やその代謝産物等も含まれている。また、非意図的な突発性の、あるいは意図的な各種の局所的汚染を排除することにも配慮すべきことから、環境調査による原料海水の安全性確認、配管類からの溶出や製品へのポスト汚染に対する管理体制の強化・徹底に加えて、危急時の対処・安全性確保技術としての砂ろ過および透析工程での汚染物質排除能の向上・持続的安定化が重要である。すなわち、砂ろ過工程での前処理の徹底と共に、イオン交換膜の高い選択性・不純物排除効率とその機能安定性を有する膜の開発と管理技術の普及が求められる。

現在、塩事業センター海水総合研究所では、食用塩の安全性の評価対応として、農薬成分を含め、各種有機・無機物質、微生物による製品や環境水の汚染度調査を行っている<sup>7,8)</sup>。その中で、農薬成分としては、今回調査対象とした31種類の内の20種類を含む、116種類について調査がなされている。しかし、本調査において周辺の水域から複数回にわたって検出されたペントキサゾン(除草剤:適応作物は稲、いぐさ)、チアメキサム(殺虫剤:ダイズ等の種子塗布剤&防蟻・一般殺虫剤)、ピロキロン(殺菌剤:稲育苗箱処理剤&いもち病対策に使用)、ジノテフラン(殺虫剤)、エスプロカルブ(除草剤)、エトフェンプロックス(ピレスロイド系殺虫剤)、および、プロモブチド(除草剤)の中で、当該リストに取り上げられている成分はエスプロカルブ、エトフェンプロックス、プロモブチドのみで、その他の成分については調査対象外であった。チアメキサム、ピロキロン、ジノテフラン等は混合使用の可能性も高いことから、主として混合使用されている農薬成分については、いずれかの農薬成分を選択的に調べることで概要を把握できる可能性があると思われるが、今後、海水総合研究所には、現在調査の対象とされている農薬成分の見直し・追加、調査時期の再検討と共に、イオン交換膜の物質透過・排除特性の確認試験や透析膜の微細破損実態とそれに伴う排除物質の漏出特性等に関する調査・研究をお願いしたい。

## 5. 結 語

食用塩の安全性検証および適正評価システムの作成に向けて、閉鎖性海域に隣接する製塩工場を対象として、製塩工場周辺の海水および同海域に注ぐ河川水中の31種類の農薬成分に加え、重金属、細菌、内分泌攪乱化学物質等による水域の汚染状況を調査すると共に、製塩工場内の殺菌・砂ろ過・イオン交換(透析)膜処理に伴う水中の農薬成分、重金属、細菌数の推移を調べた。また、市販されている一部食用塩を対象に、上記項目の検査を実施した。調査時期等は、2003年10月から2007年末までの7回(工場内:ただし、かん水については4回)~9(工場周辺水域)回である。

その結果、河川水中からは数種の農薬成分が検出されたが濃度は環境基準を大きく下回っていた。また、上記農薬成分の検出時期は主に5~7月であるが、通年にわたり検出されるものもあることが明らかになった。一方、海域では上記農薬成分の検出例はあるが時期は限られており、かつ、その濃度も著しく低かった。さらに、製塩工場内の水については、塩素処理済み海水から検出されることも僅かに1例あったが、調査した何れの時期においても、一次砂ろ過工程以降では、全ての農薬成分は検出限界以下の値となり、常に未検出となった。周辺海域の海水、同海域に流入している河川の水、工場内の各工程で採取した水の重金属・有害元素濃度は、常に水質基準を大幅に下回っており、細菌についてもイオン交換膜透析工程以降ではほとんど検出されなかった。

また、塩の原料となる海水の内分泌攪乱化学物質汚染を把握するため、製塩工場周辺海域で捕獲したマハゼの肝臓チトクローム P-450(肝 Cyt. P-450)含量および脳アセチルコリンエステラーゼ(脳 AChE)活性を調べたが、対照海域として設定した和歌山県南部の太平洋に面した海域で捕獲した魚から得られた数値と差はなく、雌イボニシのペニス出現率にも、明らかな地域差はなかった。

市販の食用塩を対象として、上述の農薬成分や重金属・有害元素についても調査したが、前者は未検出、後者もその含有量は極めて少なく、基準値をクリアする値であることが判った。

今後、対象となる項目および時期を広げた調査と共に、イオン交換膜の物質透過・排除特性の確認試験や透析膜の微細破損実態とそれに伴う排除物質の漏出特性等に関

する調査が必要であるが、今回の結果は、海水を起源とした製塩工場から送り出される食用塩の安全性検証結果として、また今後の適正評価システムの作成に有用な情報を与えると確信する。

#### 謝 辞

水および生物試料の採取にいろいろとご協力頂きました関係製塩工場ならびに周辺地域住民の皆様に厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) T. Omura and R. Sato, "The Carbon Monoxide-binding Pigment of Liver Microsomes", *J.Biol.Chem.*, 239, pp. 2370-2378 (1964)
- 2) 金井 泉, "血漿コリンエステラーゼ(臨床検査法提要)", pp. 630-636, 金原出版, 東京 (1998)
- 3) 佐藤 清, 加藤保博, 水産用除草剤 KPP-314 の水分解物, KPP-314水和体, の田面水中での安定性, 財団法人残留農薬研究所試験報告書, pp.21-34 (1995)
- 4) M.O. James and J.R. Bend, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Induction of Cytochrome P-450-dependent Mixed-function Oxidases in Marine Fish", *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 54, pp.117-133 (1980)
- 5) T. Balint, T. Szeglettes, K. Halasy and J. Nemcsok, "Biochemical and Subcellular Changes in Carp Exposed to the Organophosphorus Methidathion and the Pyrethroid Deltamethrin", *Aquatic Toxicol.*, 33, pp. 279-295 (1995)
- 6) T. Horiguchi, H. Shiraishi, M. Kojima, M. Kaya, M. Morita, "Environmental Monitoring of Organotin (Tributyltin and Triphenyltin) Pollution in Japanese Coastal Waters with Special Reference to Inposex in Gastropods", *Proc. Int. Workshop Mar Pollut Persistent Org Pollut POPs 17<sup>th</sup> Glob*, pp. 81-86 (2002)
- 7) 野田 寧, "食品に残留する農薬等のポジティブリスト制度について", 日本海水学会誌, 60 pp.358-364 (2006)
- 8) 野田 寧, "食用塩の安全性への取組み", 日本海水学会誌, 62, pp.148-151 (2008)

Table 3 河川水および河口域周辺海水中の農薬成分濃度変化

農薬名	2003.10		2004.3		2004.6		2004.11		2005.6		2005.12		2007.5		2007.7		2007.12		
	T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river	WR of T. river	ER of T. river
ピリシノキサメチル(E)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピリシノキサメチル(Z)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
プロモエチド	ND	ND	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ヘンズルブロンメチル	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ヘンズルブロン	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
チアキキサム	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ピロキロン	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
プレチラカロール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
オキサジクロメチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロキサロップ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ヘンゾビシクロン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
カフエノストロール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ジノチフラン	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	0.1	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェカラル(BPMC)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フェニトロチオン(MEP)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イネキサチオン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イプロシオン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イミダクロアト	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イミダクロアト酢酸塩	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エスプロカルブ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エトフェンプロックス	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ダイアジノン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリクロホスチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フチアト	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フルトフェル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
プロヘナゾール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ヘンシクロン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ヘンヂイタリオン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチナセト	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メブフェン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
モルネート	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

(µg/L)

ER of T: the eastern coastal region at about 200m distance from T. river mouth

WR of T: the western coastal region at about 200m distance from T. river mouth

ND: Not detection



Table 4 河川水および河口域周辺海水中の重金属濃度

重金属	2003.10		2004.3		2004.6		2004.11		2005.6		2005.12		2007.5		2007.7		2007.12	
	T. river	ER of T	T. river	ER of T	T. river	ER of T	T. river	ER of T	T. river	ER of T	T. river	ER of T	T. river	ER of T	T. river	ER of T	T. river	ER of T
As	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sn	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

(mg/L)

ER of T: the eastern coastal region at about 200m distance from T. river mouth

WR of T: the western coastal region at about 200m distance from T. river mouth

ND: Not detection

Table 5 製塩工場周辺海域で採捕したマハゼの肝臓チトクロムP-450(肝Cyt.P-450)含量および脳アセチルコリンエステラーゼ(脳AChE)活性

	2007.5		2007.7	
	閉鎖性海域	対照海域	閉鎖性海域	対照海域
肝Cyt.P-450含量 (pmol/mg protein)	32.1±4.8 (n=10)	29.7±7.5 (n=8)	34.6±5.3 (n=7)	27.6±6.6 (n=6)
脳AChE活性 (U/mg protein)	11.4±3.4 (n=10)	13.5±3.8 (n=8)	12.4±2.5 (n=6)	13.0±3.2 (n=6)



Table 8 市販食用塩の農薬成分および重金属・有害元素含有量分析結果

農薬および重金属名	イオン交換膜塩	自然塩		藻塩
	食用塩A	食用塩B	食用塩C	食用塩D
ピリミノハックメチル(E)	ND	ND	ND	ND
ピリミノハックメチル(Z)	ND	ND	ND	ND
プロモブチド	ND	ND	ND	ND
ペンシルフロメチル	ND	ND	ND	ND
ヘントキサゾン	ND	ND	ND	ND
チアトキサム	ND	ND	ND	ND
ピロキロン	ND	ND	ND	ND
フレチラクロール	ND	ND	ND	ND
オキサジクロメホン	ND	ND	ND	ND
クロメプロップ	ND	ND	ND	ND
ベンゾピシクロン	ND	ND	ND	ND
カフェンストロール	ND	ND	ND	ND
ジノテフラン	ND	ND	ND	ND
フェノカルブ(BPMC)	ND	ND	ND	ND
フェントロチオン(MEP)	ND	ND	ND	ND
イノキサチオン	ND	ND	ND	ND
イプロジオン	ND	ND	ND	ND
イミダクロプリド	ND	ND	ND	ND
イミクタジン酢酸塩	ND	ND	ND	ND
エスプロカルブ	ND	ND	ND	ND
エトフェンプロックス	ND	ND	ND	ND
ダイアジノン	ND	ND	ND	ND
トリクロホスメチル	ND	ND	ND	ND
フラサイト	ND	ND	ND	ND
フルトラニル	ND	ND	ND	ND
プロベナゾール	ND	ND	ND	ND
ベンシクロン	ND	ND	ND	ND
ペンテイメタリン	ND	ND	ND	ND
メフェナセト	ND	ND	ND	ND
メフロニル	ND	ND	ND	ND
モリネート	ND	ND	ND	ND
As	<0.03	<0.03	<0.03	<0.3
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Pb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sn	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

(heavy metal : mg/L)

ND: Not detection

No. 0702

## Safety Evaluation of Salts Produced by Membrane Salt-Production System

Izuru Kakuta<sup>1</sup>, Akira Yanagi<sup>1</sup> and Toshio Sato<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Biological Engineering, Senshu University of Ishinomaki

<sup>2</sup> Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University

### Summary

In order to ensure the safety of edible salt, not only amounts of contaminants in food-grade salt but also concentrations of some agricultural chemicals (31 components) and harmful 5 elements (As, Cd, Cu, Pb and Sn), and the number of bacteria in the raw and the treated seawater collected from various salt producing process at an ion-exchange membrane salt-production plant were investigated from October, 2003 to December, 2007. The effects of anthropogenic pollutants including endocrine disrupting chemicals on fish and shellfish inhabiting the coastal seawater area near the plant were also investigated.

As a result, several kinds of agricultural chemical ingredients were detected in the river water, but the levels of these chemicals were markedly low in comparison with the environmental criteria. In seawater samples, only a few agricultural chemicals were found from May to July. On the other hand, no agricultural chemicals were detected both in the sand-filtrated seawater and in the ion-exchanged concentrated-seawater collected from the plant. Each harmful element in all samples was very low level compared to that of the environmental criteria. Little bacterium was detected in the ion-exchanged concentrated-seawater.

In fish derived from both the present test site and the southern coastal region of Wakayama prefecture (control site), significant differences were not found in hepatic microsomal cytochrome P-450 contents and brain acetylcholinesterase levels. In the inposex ratios in shellfish, no different was observed.

These findings suggest that for maintaining the high quality and the safety of edible salt, it is exceedingly important to improve the permselectivity of ion-exchange membranes, though the present examination on contaminants (31 agricultural chemicals and 5 harmful elements mentioned above) in four food-grade salts indicates the height of the safety of edible salt.