

茶類に含まれる化学物質について

深澤喜延 岩下まさ子

Contents of Pesticides and Elements in Tea

Yoshinobu Fukasawa and Masako Iwashita

茶は、古くは薬用として珍重されてきたが、その後、嗜好飲料として永年我が国に定着し、独特の文化を築きあげてきた。茶は製造段階で発酵工程を経過するか否かで、発酵茶と不発酵茶に分けられる。西欧では紅茶に代表される発酵茶が主流であるのに対し、我が国では収穫茶葉の大部分が不発酵茶として加工されている。不発酵茶は、原料茶葉と製茶工程の違いによって玉露、まっ茶、煎茶、番茶などに分類されている。

山梨県における茶葉の生産は、気候が温暖な県南部に位置する南巨摩郡に集中している。茶園面積は昭和55年の調査結果¹⁾で南部町が41.5ha、富沢町が37.7ha、身延町が9.2haで、それぞれ県全体の茶園の34.9%、31.6%、7.8%に相当し、同郡7町で82.6%を占めている。上記3町は独自の製茶工場を有し、地域産業として確立しており、本県荒茶生産量の91.8% (58年) を産出した²⁾。

茶は、通常露地栽培されているため、環境汚染特に大気汚染の影響をまともに受けるばかりでなく、殺虫・殺菌剤などの散布農薬の残留も無視できない。また、茶葉は加工の過程で洗浄されることもなく、そのまま浸出して飲用に供されるという特殊性がある。

そこで、我々は山梨県産茶の汚染実態を把握して衛生行政に資する目的で、1979年以来、県内産荒茶65試料について農薬などの残留調査を実施してきた。1985年までの調査で、県産茶の農薬残留についての安全性がほぼ確認されたので、1986年は同地域の荒茶に加えて、あまちゃづる茶(富沢町産)、輸入ウーロン茶(中国、台湾産)について調査した。また、浸出率についても検討し、若干の興味ある知見を得たので報告する。

調査方法

1. 試料

1986年6月に、山梨県食品衛生監視専門班が収去した荒茶3件、あまちゃづる茶1件、ウーロン茶2件を試料

とした。なお、1979年からの調査試料の概要を表1に示した。

2. 調査項目

(1) 有機塩素系物質, 17品目: α , β , γ , δ -HCH (BHC), p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, アルドリン, ディルドリン, エンドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, α , γ -クロルデン, ヘキサクロロベンゼン (HCB), ジコホール (ケルセン)

(2) 有機リン系物質, 16品目: クロルピリホス, クロルピリホスメチル, ダイアジノン, DDVP, エチルチオメトン, EPN, フェニトロチオン (MEP), フェンチオン (MPP), ホルモチオン, マラチオン, フェントエート (PAP), ホサロン, PMP, サリチオン, パラチオン, メチルパラチオン

(3) 無機物質, 9品目: ヒ素 (As), カドミウム (Cd), クロム (Cr), 銅 (Cu), 鉄 (Fe), マンガン (Mn), ニッケル (Ni), 鉛 (Pb), 亜鉛 (Zn)

3. 分析方法

有機化学物質は残留農薬分析法³⁾に準じて直接抽出、熱湯抽出の両法により分析し、無機物質は直接酸分解したものと熱湯抽出液を酸分解したものについて既報⁴⁾と同様の方法で分析した。

結果と考察

1. 調査試料について

1979年以降、我々が実施した調査試料の概要は表1に示したとおりであるが、いずれも山梨県食品衛生監視専門班が南巨摩郡南部町、富沢町、身延町の農業協同組合製茶施設ならびに個人製茶業者から、当該年産の荒茶を収去した。収去時期は表1に示したように5月下旬から7月にかけてあり、茶葉は1番摘みまたは2番摘みのものであった。

1986年に試料としたあまちゃづる茶は富沢町で生産・

加工された製品であり、ウーロン茶2件は甲府市内の業者から入手した。ウーロン茶は近年その需要の増加が著しい半発酵茶であり、ほとんどが中国や台湾からの輸入品で、農薬汚染の状況は調査されていない。

表1 調査試料数と生産地別内警

試料採取年月日	試料総数	南部町	富沢町	身延町
1979. 5. 30	18	8	4	6
1980. 6. 11	11	4	5	2
1981. 7. 6	13	8	5	-
1982. 5. 24	10	6	3	1
1983. 5. 31	5	5	-	-
1984. 5. 24	5	2	2	1
1988. 6. 10	3	1	2	-
合計	65	34	21	10

2. 茶の成分規格について

農薬残留に係る茶の成分規格の設定は昭和44年に遡り45年10月1日から適用^{5,6)}され、同年に試験法⁷⁾も定められた。その後、規制農薬数は増加し、62年1月現在10種類の農薬が対象となっている⁸⁾。同時に試験法も改良が加えられた。不発酵茶を対象とした現在の残留基準を表2に示した。

表2 茶(不発酵茶)の農薬残留基準

農薬名	基準 (ppm以下)
BHC (α, β, γ, δの総和)	0.2
DDT (DDD, DDEを含む)	0.2
エンドリン	ND
ジコホール(ケルセン)	3.0
ディルドリン(アルドリンを含む)	ND
EPN	ND
ダイアジノン	0.1
パラチオン	0.3
フェントロチオン(スミチオン, MEP)	0.2
カルバリル(NAC)	1.0

3. 茶に使用される農薬について

山梨県が定めている病虫害防除基準⁹⁾によれば、茶の病虫害に適用する農薬として塩素系殺菌・殺虫剤3種、リン系殺虫剤11種、カーバメート系殺虫・殺菌剤4種、その他7種がリストアップされている。このうち、茶の成分規格に該当する農薬は、わずかにケルセンとMEPの2品目にすぎない。

4. 調査項目について

茶の成分規格と、病虫害防除基準に示されている農薬が大幅に異なっていることから、我々がこれまで環境汚染物質摂取量調査¹⁰⁾で実施してきた項目を調査対象項目とした。

5. 分析方法について

厚生省が定めている茶の成分規格では、不発酵茶のみを対象として、浸出液に移行した農薬量を求め、規制値

と比較する方法がとられている。すなわち「茶9gを100°の水540mlに浸し、室温で5分間放置した後ろ過し、¹¹⁾」た浸出液について分析することが明記されている。後出の残留農薬分析法⁹⁾では、直接抽出する方法と熱湯抽出液について分析する方法が併記されている。有機塩素系、有機リン系農薬の一斉分析では、さらにタンニンを除去する操作が追加されている。

四訂日本食品標準成分表では、茶の浸出条件として茶のいれ方研究会の検討¹²⁾に基づく方法を採用し、茶種によって使いわけている¹³⁾。

伊村ら¹⁴⁾は、緑茶を飲用することにより摂取される必須金属(Mn, Fe, Cu, Zn)を調査し報告しているが、四訂日本食品標準成分表とほぼ同様の浸出条件を設けている。これに対して、観ら¹⁵⁾は残留農薬分析法に類似した浸出条件を採用している。

これらの茶の浸出条件を整理すると表3に示したとおりであり、我々は、調査目的に鑑み、残留農薬分析法に収載されている浸出条件によって分析した。

表3 茶成分試験浸出方法

原典	対象	茶葉量 (g)	温度(°C)	浸出液 液量 (ml)	浸出条件 時間(分)	回数
厚生省告示	茶(不発酵茶)	9	100	540	5	1
残留農薬分析法	茶(不発酵茶)	9	100	540	5	1
日本食品標準成分表 ¹³⁾	玉露	10	80	80	2.5	1
	煎茶、かまいたち茶	10	80	430	1	1
	香茶、ウーロン茶	15	80	850	0.5	1
	紅茶	2.5	80	100	2	1
伊村ら ¹⁴⁾	玉露	3	80	100	1	3
	煎茶	3	80	100	1	3
	香茶	3	100	100	1	3
	香茶	3	100	100	煮沸	1
観ら ¹⁵⁾	緑茶、ウーロン茶	5	95	300	5	3

6. 有機塩素系物質について

調査した17物質のうち、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、HCBは、いずれの試料からも検出しなかった。検出した有機塩素系物質の濃度を表4に示した。

この中でケルセンは、凍霜害のあった場合に多発しやすいといわれるカンザワハダニの防除を目的に使用されるが、富沢町産荒茶2件とウーロン茶2件から、直接抽出による方法で0.4~0.9ppm検出された。しかし、浸出液からは検出せず、残留基準3.0ppmを十分に下回っていた。

DDT類は中国産ウーロン茶で総量として0.18ppm検出され、他の試料からも1オーダー低いレベルで検出された。我々は先に、輸入農作物の残留農薬を調査し、その中で中国産豆類から高濃度のDDT類を見出したことを報告¹⁶⁾したが、今回の調査でも同じ傾向が得られたこ

表4 有機塩素系物質の残留量 (ppm)

物質名	緑茶(荒茶)		あまちゃづる茶		ウーロン茶		
	南部町	富沢町	富沢町	富沢町	中国	台湾	台湾
	直接抽出	直接抽出	直接抽出	浸出液抽出	直接抽出	直接抽出	浸出液抽出
ジコネール	-	0.4	0.9	-	-	0.9	0.6
DDT (総)	-	0.01	0.08	0.01	-	0.18	0.007
p,p'-DDT	-	-	0.005	0.008	-	0.08	0.004
p,p'-DDE	-	0.01	0.07	0.004	-	0.02	0.003
p,p'-DDD	-	-	-	-	-	0.06	-
o,p'-DDT	-	-	-	-	-	0.02	-
BHC (総)	0.005	0.01	0.01	0.02	-	0.05	0.01
α-BHC	0.005	0.006	0.005	0.01	0.001	0.02	0.003
β-BHC	-	0.005	0.006	0.005	-	0.01	-
γ-BHC	-	0.002	0.003	0.005	0.002	0.01	0.004
δ-BHC	-	-	-	0.002	-	0.008	0.001
ヘプタクロルエポキシド	-	-	-	0.003	-	-	-
α-クロルデン	-	0.005	-	0.005	-	-	-
γ-クロルデン	-	0.001	-	-	-	-	0.001

直接：茶葉を直接溶媒で抽出、浸出：茶葉の浸出液を溶媒抽出
緑茶(荒茶) 3件は「浸出」ではいずれも検出せず。

とは中国では現在でも DDT 類を使用しているものと考えられる。我が国では昭和44年に DDT, BHC 原体の製造は打ち切れ、46年4月には農薬取締法の改正にもなって全面使用禁止になった。それにもかかわらず、最近に至るまで微量ながら DDT 類を検出する機会が多い。このことは、木川ら¹⁷⁾が指摘しているように、偏西風によって中国大陸からもたらされたものである可能性を疑わせる。

BHC についても同様であり、土壌残留が原因であるならば α, β-BHC のみが検出されるべきであるが、γ-BHC が検出されていることから、使用直後の飛来と考える方が妥当である。

農薬としては登録されたことがなく、もっぱら白蟻駆除の目的で用いられてきたクロルデン類(α, γ-クロルデン, ヘプタクロルエポキシド)が微量検出されたことは注目される。茶園が家屋に隣接していたためなのか、他の原因によるのか判明しないが、今後の推移を注意深く観察する必要があると考える。

7. 有機リン系物質について

調査対象とした16農薬は、直接抽出、熱湯抽出のいずれの前処理においても全く検出しなかった。このことは比較的少量に使用される農薬であるにもかかわらず、有機塩素系農薬と比べて残効性が著しく乏しく、かつ日光などにより分解されやすいためと考えられる。

8. 無機物質について

無機物質のうち、Cu, Fe, Mn, Ni, Zn は生体に何らかの有用性を有していると考えられ、As, Cd, Pb は一般に環境汚染物質と考えられている。9 元素の測定値を表5に示したが、茶葉は Mn を最も多く含有し、あまちゃづる茶は Fe の含有量が高いことが知られた。

表5 無機物質の残留量 (ppm)

元素名	緑茶(荒茶)		あまちゃづる茶		ウーロン茶		
	南部町	富沢町	富沢町	富沢町	中国	台湾	台湾
	直接抽出	浸出液抽出	直接抽出	浸出液抽出	直接抽出	直接抽出	浸出液抽出
Mn	520	140	840	270	520	310	130
Fe	110	8.7	160	54	95	40	310
Zn	24	22	25	19	20	18	28
Cu	7.3	0.48	6.7	1.1	4.7	0.36	5.6
Ni	8.5	5.3	8.8	5.7	16	5.1	9.8
Cd	-	-	-	-	-	-	1.1
Pb	1.4	1.3	-	-	-	-	-
As	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-

直接：茶葉を直接溶媒で抽出、浸出：茶葉の浸出液を溶媒抽出

茶の無機物質の含有量については、池辺ら¹⁸⁾が一連の調査の中で Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Hg を、伊村ら¹⁴⁾が Mn, Fe, Cu, Zn を、さらに観ら¹⁵⁾が浸出液中の Mn をはじめとした11種の元素を報告している。いずれの報告においても茶葉中の Mn 含有量は高いが、これは茶樹が属するツバキ科植物の特徴である¹⁹⁾ことが知られている。

Fe は中国産ウーロン茶とあまちゃづる茶に高い値がみられたが、かまいりの工程で容器から移行したことも考えられる。Cu, Zn, Ni は全試料とも大きな差はみられなかった。緑茶1件から Pb が、あまちゃづる茶から Cd が検出されたが、その原因は不明である。また、As と Cr はいずれの試料からも検出しなかった。

茶は浸出して飲用に供することから、浸出液に移行する量を知ることは重要である。直接抽出によって得られた成績と、熱湯抽出液についての成績を比較すると、浸出液への移行率が予想されるが、今回の調査では浸出時間が5分間であり、実際の飲用条件とは異なる。そこで本条件による浸出液への移行を単純に移行率と考えると、Zn, Mn, Ni の移行率が高く、Fe と Cu は低いことが知られた。5 元素の移行率を図1に示したが、同じ茶種でも移行率に大きな差がみられたが、その原因については不明である。

Mn については、1979年に18試料、1980年に11試料、1984年に5試料、その含有量を測定している。今回の調査試料3件をあわせて、荒茶中の Mn 量について検討した。Mn 含有量は 0.30mg/g から 1.4mg/g の範囲に分布しており、平均値は 0.721mg/g (標準偏差 0.261mg/g) であった。生産地別では南部町が平均 0.709 (同上, 0.252), 富沢町が 0.782 (0.309), 身延町が 0.653 (0.204) で有意の差はみとめられず、茶樹本来の特性に基づく含有量であることを裏づける結果であった。Mn の含有量分布を図2に示した。試料毎の Mn 量の差は、茶樹の成育と摘み採り時期によって生じることが知られているが Mn 量が高い試料は二番茶であろうと考えられる。

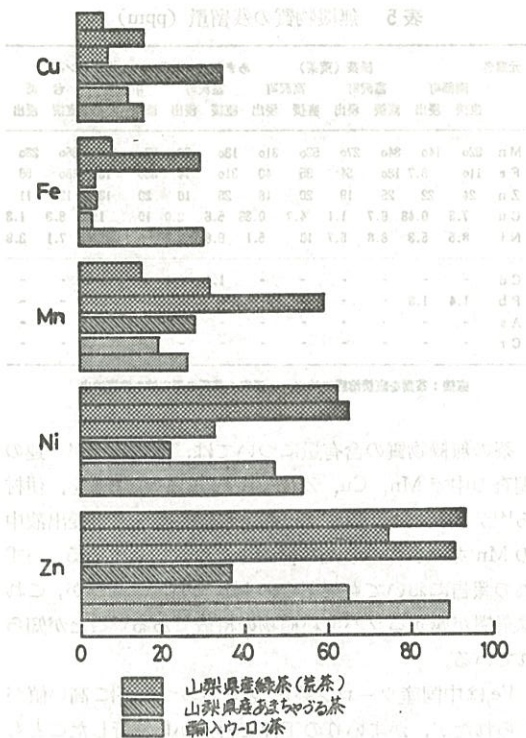


図1 浸出液への金属元素の移行率 (%)

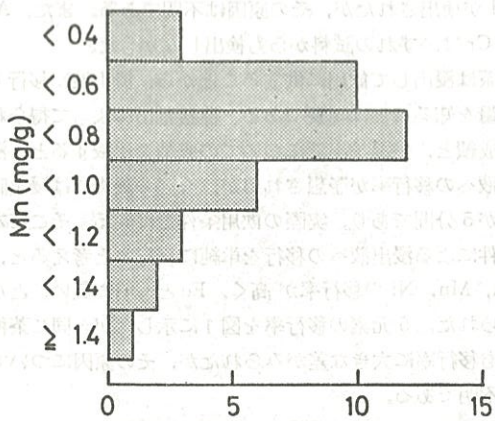


図2 荒茶中のマンガン含有量の分布 (n=37)

ま と め

1984年までの調査で山梨県産茶の安全性が確かめられているので、今回は本県産荒茶に加えてあまちゃぶる茶とウーロン茶について調査した。

1. 県産茶はいずれも厚生省が定めた成分規格(農薬の残留基準)に適合していた。あまちゃぶる茶も良好な結果であった。

2. 輸入ウーロン茶は有機塩素系農薬(BHC, DDT)の残留量が高く、熱湯抽出液では検出下限を下回っていたものの、茶葉中濃度でDDT類が0.18 ppmと不発酵茶の残留基準(0.2 ppm)に近いものがあった。

3. 無機物質含有量は、これまでの報告値とほぼ同レベルであり、茶に特有の成分であるMnが多量(0.30~1.4 mg/g)検出された。

文 献

- 1) 山梨県企画管理局統計調査課：山梨県統計年鑑，昭和58年，p.104~107，山梨県(1986)
- 2) 同上，p.123
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課：厚生省食品化学レポートシリーズ，No.40，残留農薬分析法 Draft 4~9，21~25，(1985)
- 4) 清水源治，深澤喜延，望月恵美子，久保田寿々代：山梨衛公研年報，25，44~47(1981)
- 5) 昭和44年12月26日，厚生省告示第410号
- 6) 厚生省食品化学課：食品衛生研究，20，827~837，(1970)
- 7) 昭和45年6月26日，厚生省告示第223号
- 8) 日本食品衛生学会：食衛誌，28，60~61(1987)
- 9) 山梨県：昭和62年度病害虫防除基準・除草剤，植物成長調整剤使用基準，235~241，山梨県(1987)
- 10) 深澤喜延，清水源治，望月恵美子，田中久，赤池美知恵，久保田寿々代，笠井和平，沼田一：山梨衛公研年報，27，10~15(1983)
- 11) 食品，添加物等の規格基準，第一，食品D，○果実，野菜及び茶，2.果実，野菜及び茶の成分規格の試験法
- 12) 茶のいれ方研究会：茶業研究報 40，58~66(1973)
- 13) 科学技術庁資源調査会：四訂日本食品標準成分表，536~538(1982)
- 14) 伊村祈年子，明橋八郎：大阪市環科研年報，42，15~22(1979)
- 15) 観 公子，真木俊夫，永山敏廣，飯田真美，二島太一郎，東京衛研年報，37，166~172(1986)
- 16) 望月恵美子，深澤喜延，久保田寿々代：山梨衛公研年報，24，33~36(1980)
- 17) 木川 寛，河村太郎：日本薬学会第104年会講演要旨集，p.611(1984)
- 18) 池辺彦彦，田中之雄，田中涼一，國田信治：食衛誌 18，62~74(1977)
- 19) 石垣幸三：化学と生物，19，278~285(1981)