

輸入ウナギ加工品中における有機塩素系農薬の 残留実態調査

笹本 剛生*, 橋本 秀樹*, 橋本 常生*, 宮崎 奉之*

Survey of Organochlorine Pesticide Residues in Imported Eel Products

TAKEO SASAMOTO*, HIDEKI HASHIMOTO*, TSUNEO HASHIMOTO* and TOMOYUKI MIYAZAKI*

Organochlorine pesticide residues in 54 imported eel products were investigated. These pesticides were extracted with acetone-petroleum ether(1:2). The extract was purified by column chromatography on Florisil® and defatted by gel permeation chromatography(GPC). All compounds were determined using gas chromatograph with an electron capture detector(GC-ECD) or a mass spectrometer(GC/MS). Nine pesticides and their isomers were detected. *p,p'*-DDE was the major component of DDT compounds in eel products. Residue concentrations of organochlorine pesticides in eel products processed in China were generally higher than that of these from other countries. The highest residue concentration was 5.34 ppm γ -HCH (Lindane) in a sample processed in China. The Residue of γ -HCH was over the maximum residue limits (MRL) of meat fat recommended by the FAO/WHO Codex Alimentarius Commission(1986).

Keywords : ウナギ加工品 eel products , 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides , 残留 residues

緒 言

我が国は、世界でも有数の漁業国であり、1988年のピーク時には年間1300万トンの生産量を維持していた。しかし、平成に入ってからその生産量は年々5~10%ずつ減少を続け、この減少分を補うようにして海外からの水産物輸入量は増加している。現在では我が国は年間300万トンを超える水産物を輸入している。輸入水産物は生鮮・冷蔵・冷凍品にとどまらず、海外の安い人件費を背景として、生産地で加工されて輸入されるものも多い。これら水産物加工品の中でもウナギ加工品(いわゆる蒲焼き)は、輸入量・輸入額とも最も多い水産物加工品であり¹⁾、夏期を中心に大量に市場に流通する。

ウナギは、淡水産魚種の中では脂肪分が多い肉食の魚であるため、有機塩素系農薬が残留しやすい傾向があり、世界各地の淡水魚のモニタリング調査でも他の魚種に比べて高レベルの残留が報告されている²⁻⁴⁾。

一方、我が国でも残留農薬の問題は社会的関心度も高く、多くの消費者がその安全性に不安を抱いている。こ

れに加えて海外で生産、加工される食品は、生産国における農薬の使用状況が不明であり、予期せぬ農薬の汚染も懸念される。過去にも豪州産の食肉中に、DDTやクロルフルアズロンが基準値を超えて残留する事件が発生しており^{5,6)}、輸入食品の安全性確保におけるこれらの残留農薬のモニタリングの意義は大きい。そこで、著者らはこれらの一助とすべく輸入ウナギ加工品中における有機塩素系農薬の残留実態について調査した。

実験方法

1. 試料

平成6年から平成11年にかけて海外から輸入されたウナギ加工品54試料を調査対象とした。その生産国内訳は、中国産が33、台湾産17、マレーシア産3、デンマーク産1である。

2. 調査対象農薬

α -HCH, β -HCH, γ -HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキサイド, アルドリン, デルドリン, オキシクロルデン, *trans*-クロルデン,

* 東京都立衛生研究所生活科学部乳肉衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

cis-ククロルデン, *trans*-ノナクロール, *cis*-ノナクロールの計16化合物を調査対象とした。

3. 試薬及び標準品

n-ヘキサン, アセトン, 石油エーテル, 酢酸エチル, ジクロロメタン, 無水硫酸ナトリウムはいずれも残留農薬試験用の1000倍濃縮保証品を使用した。フロリジルは和光純薬工業(株)製のフロリジル®PR (Lot:DCQ7151), 標準品は和光純薬工業(株), 林純薬工業(株), 関東化学工業(株)及びRiedel-de Haën社製の残留農薬標準品を使用した。

4. 試料の調製法

細切した試料10.0gに水10ml, アセトン - 石油エーテル (1 : 2) 50mlを加えホモジナイズした後, 2500rpmで10分間遠心分離した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後, 40℃以下で減圧濃縮して脂肪を得た。脂肪250mgを秤量し, *n*-ヘキサン 3 mlで溶解してフロリジル 5 gに無水硫酸ナトリウム 5 gを積層したカラム管に負荷した。これを, ジクロロメタン - *n*-ヘキサン (3 : 7) 40mlで溶出し, 40℃以下で減圧濃縮した。残留物を酢酸エチル - *n*-ヘキサン (1 : 1) 4.0mlで溶解した後, GPC処理を行いGC-ECD及びGC/MSにて測定した。

5. 分析装置及び分析条件

1) GPC

装置: abc LABORATORIES AS-2000, カラム: 300 × 15 mm, Bio-Beads S-X3 Beads (200 ~ 400mesh), 移動相: 酢酸エチル - *n*-ヘキサン (1 : 1), 流速: 2ml/min, Dump Time: 18 min, Collect Time: 18 min

2) GC-ECD

装置: ヒューレット パッカー社製 HP-5890, 検出器: ECD, カラム: SUPELCO社製 SPB-1 0.25mm i.d. × 30m, 膜厚0.25 µm, カラム温度: 90 (2 min) - 200 (1 min) - 5 (10min), 注入口温度: 250, 検出器温度: 290, 注入量: 1 µl (splitless)

3) GC/MS

GC部: ヒューレット パッカー社製 HP-5890, MS部: VGアナラボ社製, Trio-1000型, カラム: J&W社製DB-5MS 0.25mm i.d. × 15m, 膜厚0.1 µm, カラム温度: 60 (2 min) - 150 (1 min) - 4 (10min) - 230 (3 min), 注入口温度: 250, イオン化電圧: EI (70eV), 測定モード: SIM (設定質量数はTable 1に示した), 注入量: 1 µl (splitless)

結果及び考察

1. 分析方法

一般に有機塩素系農薬は脂肪に溶けやすく, 生物体内

Table 1. Monitor Ions of SIM(m/z) of Organochlorine Pesticides

Compound	m/z
-HCH	217, 219
-HCH	217, 219
-HCH	217, 219
-HCH	217, 219
<i>p,p'</i> -DDE	316, 318
<i>p,p'</i> -DDD	235, 237
<i>p,p'</i> -DDT	235, 237
Heptachlor	272, 274
Heptachlor Epoxide	217, 353
Aldrin	265
Dieldrin	263, 277
Oxychlordane	387, 389
<i>trans</i> -Chlordane	373, 375
<i>cis</i> -Chlordane	373, 375
<i>trans</i> -Nonachlor	407, 409
<i>cis</i> -Nonachlor	407, 409

に取り込まれると脂肪組織中に分布して長期にわたり残留する。ウナギ加工品は脂肪分が20~30%を占め⁷⁾, 牛肉や豚肉の脂肪分比率に近い。そこで, ウナギ加工品から脂肪を抽出して, この脂肪の一定量 (250mg) をとってフロリジルカラムとGPCによるクリーンアップ操作を行い, 脂肪中濃度として農薬を定量する方法で分析を進めた。この結果, GC-ECDのクロマトグラム上には夾雑物質によるピークも無く, きわめて良好なクロマトグラムが得られた。ウナギ加工品から抽出した脂肪に各農薬の標準品を添加したときの平均回収率は, いずれも80%以上, 検出限界値は脂肪中濃度で0.01ppm (S/N=5)であった。GC-ECDで農薬が検出された試料はGC/MS (SIM) で確認試験を行った。

2. 生産国別検出結果

ウナギ加工品の生産国別に, 検出された農薬及び検出数をTable 2に示した。中国産では33 試料中30 試料 (91%) から, *p,p'*-HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, ディルドリン及びアルドリンが検出された。台湾産では17試料中7 試料 (41%) から, *p,p'*-HCH及び*p,p'*-DDEが検出された。マレーシア産では3 試料中2 試料 (67%) から, *p,p'*-HCH, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD及び*p,p'*-DDTが検出された。デンマーク産では1 試料中1 試料から*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT及びディルドリンが検出された。以上のように中国産試料では検出率が非常に高く, 検出農薬の種類も多かった。また, マレーシア産及びデンマーク産は試料数が少なく, 今後も継続

Table 2 . Organochlorine Pesticide Residues in Eel Products

Country	No. of Samples		Pesticide
	Total	Positive	
China	33	30	, , , -HCH , <i>p,p'</i> -DDE,DDD,DDT Dieldrin , Aldrin
Tiwan	17	7	, -HCH , <i>p,p'</i> -DDE
Malaysia	3	2	, -HCH , <i>p,p'</i> -DDE,DDD,DDT
Denmark	1	1	<i>p,p'</i> -DDE,DDD,DDT , Dieldrin

Table 3 . Mean and Range of Residue Concentration of DDT Compounds in Eel(Fat Basis)

Country	No.of Samples			Pesticide Residue(ppm)			
	Total	Positive		<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	Total DDT
China	33	30	Mean ^a	0.04	0.06	0.04	0.11
			Range	0.01-0.1	0.02-0.2	0.01-0.09	0.01-0.33
Tiwan	17	7	Mean	0.02	N.D. ^b	N.D.	0.02
			Range	0.01-0.04			0.01-0.04
Malaysia	3	2	Mean	0.03	0.02 ^c	0.03 ^c	0.06
			Range	0.01-0.05			0.01-0.1
Denmark	1	1	Mean	0.02 ^c	0.03 ^c	N.D.	0.05 ^c
			Range				

a) Mean was calculated for positive samples

b) Not detected

c) Detected in only one sample

した残留実態の調査が必要と思われた。これら生産国による残留実態の差異は、それぞれの国における農薬の使用実態やウナギの養殖環境に由来するものと考えられる。

3 . DDT類

DDT類 (*p,p'*-DDT , *p,p'*-DDD , *p,p'*-DDE) について、化合物ごとに平均検出濃度及び検出濃度範囲をTable 3に示した。DDTは難分解性、高蓄積性であることから我が国では昭和46年以降農薬としての使用が禁止されている。本報では殺虫剤の有効成分である*p,p'*-DDTの他に、DDTの環境中の分解産物である*p,p'*-DDD , *p,p'*-DDEをそれぞれDDT類として調査対象物質とした。Table 3に示したように、*p,p'*-DDEはいずれの国の試料からも検出された。*p,p'*-DDEは、米国、ヨーロッパ、南米、アフリカ等の調査でもウナギの主要な残留化合物として検出されており、DDTによる環境並びに生物汚染が世界的規模であることがうかがえる。一方、中国産及びマレーシア産試料からは*p,p'*-DDT , *p,p'*-DDDも検出された。特に中国産試料では、*p,p'*-DDEよりも高濃度で検出される傾向が認められた。このことは、ウナギの養殖過程においてDDTによる直接的な汚染があったことを示唆している。DDTはほとんどの国ですでに使用禁止になっているが、一部の国では現在も使用されている。各国の農薬

使用実態を反映している結果であると考えられる。

4 . HCH類

HCH類について、異性体ごとに平均検出濃度及び検出濃度範囲をTable 4に示した。HCH類もDDT類と同様に我が国では昭和46年以降農薬としての使用が禁止されている。HCH類に多くの異性体が存在するが、本報では殺虫効果を示す γ -HCHの他に α , β , δ -HCHを加えた計4種の異性体を調査対象とした。HCH類は γ 体が最も強い殺虫効力を有するが、かつて我が国ではこれらの異性体を含む粗製の工業用製品が農薬として広く使用されていた経緯がある。この粗製品の異性体構成比は、 γ 体：67-70%、 α 体：56%、 β 体：13%、 δ 体：6%で⁸⁾、その中で製品中の含有量が多い γ 体及び残留性の高い α 体が検出される事例が多かった⁹⁾。今回の結果からもその傾向がみられ、 α , β , δ 体が検出率が高く、デンマーク産を除く国の試料から検出されたが、検出濃度は総じて低値であった。一方、中国産試料では γ -HCHで最高脂肪中濃度として5.34ppmを検出した。これはFAO/WHOの食肉における最大残留基準 (MRL) の2ppm (脂肪中濃度)¹⁰⁾を上回る値である。橋本ら¹¹⁾の調査では中国産の鶏肉でHCH類の残留が顕著であることが報告されており、生産地において γ -HCHすなわちリンデンが継続的に使用されていることも考えられる。このMRL値をウナギ

Table 4 . Mean and Range of Residue Concentration of HCH Isomers in Eel (Fat Basis)

Country	No. of Samples			Pesticide Residue (ppm)				
	Total	Positive		-HCH	-HCH	-HCH	-HCH	Total HCH
China	33	20	Mean ^a	0.03	0.06	0.59	0.04	0.38
			Range	0.01-0.12	0.01-0.16	0.01-5.34	0.01-0.08	0.01-5.47
Tiwan	17	3	Mean	0.02	0.02	N.D. ^b	N.D.	0.04
			Range	0.01-0.03	0.02-0.02			0.03-0.05
Malaysia	3	1	Mean	0.02 ^c	0.02 ^c	N.D.	N.D.	0.04 ^c
			Range					
Denmark	1	0	Mean	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
			Range					

a) Mean was calculated for positive samples

b) Not detected

c) Detected in only one sample

加工品にそのまま適用することはできないが、他の農薬に比べて高濃度の残留であることから、今後も継続的な調査が必要と思われた。

5 . 環状ジエン化合物

ディルドリン及びアルドリンは、日本では昭和56年10月以降は使用が全面的に中止されている。今回の調査では中国産の1試料からディルドリン及びアルドリンが、デンマーク産の1試料からディルドリンが検出されたが、いずれも低濃度であり、過去の使用の痕跡と見られた。一方、クロルデン類は、我が国では白蟻防除用として多用されていたが、その高残留性から昭和61年9月に製造、販売、使用が禁止されている。しかし、それ以後も長期にわたり環境並びに生物汚染が報告されている¹²⁾。今回の調査ではいずれの試料からもクロルデン類は検出されなかったことから、これらウナギ加工品の生産国ではクロルデン類がほとんど使用されていないものと考えられた。さらに、ヘプタクロル及びヘプタクロルエポキサイドも本調査では検出されず、クロルデン類と同様にこれら生産国における使用実績は極めて少ないものと考えられた。

ま と め

近年、輸入量が増加しているウナギ加工品（蒲焼き）中の有機塩素系農薬について残留実態調査を実施した。その結果、 γ -HCH, p,p' -DDE, p,p' -DDD, p,p' -DDT, ディルドリン, アルドリンが検出された。総体的に中国産の試料は他の生産国の試料に比べて検出される農薬の種類が多く、検出率及び検出濃度も高かった。その中には、 γ -HCH（リンデン）が顕著に高く検出された試料（脂肪中濃度で5.34ppm）もあった。これはFAO/WHOの食肉における最大残留基準（MRL）の2ppm（脂肪中濃度）を上回る値であった。以上の結果は、生産国における農薬の使用実態や養殖環境に由来するも

のと考えられ、今後も継続的な調査が必要である。

（本調査の一部は、日本食品衛生学会第74回学術講演会1997年10月で発表した）

文 献

- 1) 農林水産省経済局統計情報部編：平成10年漁業・養殖業生産統計年報，2000，(財)農林統計協会，東京。
- 2) Ober, A., Valdivia, M. and Santa Maria, I.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **38**, 528-533, 1987.
- 3) Amodio-Cocchieri, R. and Arnese, A.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 233-239, 1988.
- 4) Newsome, W. H., Andrews, P.: *J. AOAC Int.*, **76**, 707-710, 1993.
- 5) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知：DDT等の残留する輸入食肉の流通防止について，衛乳第42号，昭和62年8月27日。
- 6) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課事務連絡：豪州産牛肉中のクロルフルアズロン検査法について，平成6年11月28日。
- 7) 科学技術庁資源調査会編：新編食品成分表，46，1999，一橋出版，東京。
- 8) 上杉康彦，上路雅子，腰岡政二編：最新農薬データブック，40，1997，(株)ソフトサイエンス社，東京。
- 9) 厚生省環境衛生局長通知：牛乳中の農薬残留の減少対策の強化について，環乳第24号，昭和46年3月4日。
- 10) FAO/WHO Codex Alimentarius Commission: *Codex Alimentarius Vol. Ed.2 Codex Maximum Limits for Pesticide Residues*, 1986.
- 11) 橋本常生，宮崎奉之，丸山 務：東京衛研年報，42, 118-123, 1991.
- 12) 宮崎奉之，橋本常生，笹本剛生 他：食衛誌，36，738-742，1995。