

多摩地域産きゅうりにおけるディルドリン検出に関する事例研究

近藤 治美*, 天川 映子*, 佐藤 寛*, 安田 和男*
大貫 憲一**, 秋葉 美智子***, 金谷 和明****

Case Study on Detection of Dieldrin in Cucumbers Cultivated in Tama Region, Tokyo

Harumi KONDO*, Eiko AMAKAWA*, Hirosi SATO*, Kazuo YASUDA*,
Ken-ichi ONUKI**, Michiko AKIBA*** and Kazuaki KANAYA****

Keywords: きゅうり Cucumber, 残留農薬 pesticide residue, ディルドリン Dieldrin, エンドリン Endrin,
多摩地域 Tama region, Tokyo

緒 言

近年, BSE問題, 中国産農産物の残留農薬問題, 無登録農薬問題等, 消費者の食の安全に対する信頼を著しく損なうような問題が多発している. このような状況の中で消費者の信頼を回復するためには, 食の安全性に関する正確で信頼性の高い多くのデータが必要である.

当所では, 多摩地域産農産物の安全性を確保するために, 平成 10 年度から多摩地域で生産された農産物の残留農薬実態調査を実施している^{1,2)}. 調査に当たっては年々測定項目数の充実を図っており, 平成 13 年度には 81 試料について 83 項目の農薬を調査した. このうち平成 13 年 6 月に搬入されたきゅうり 1 試料から, 有機塩素系殺虫剤であるディルドリンが食品衛生法に定める残留基準値 (0.02 ppm) を超え, 0.06 ppm 検出された.

残留の原因として, ディルドリンは 1971 年に「土壌残留農薬」に指定され, 通常の農作物への使用が禁止されていることから土壌由来によることが推察された. そこで当該きゅうりの生産圃場の土壌の農薬調査をはじめ, 当該圃場で生産された他の作物および周辺圃場で生産されたきゅうりの残留農薬調査などを産業労働局と連携して行った. 本報では, きゅうりのディルドリン調査の経緯と残留農薬の実態調査で得た若干の知見について報告する.

調査方法

1. 試料

- 1) 平成 13 年 6 月および 14 年 7 月に収去および購入したきゅうり計 30 試料
- 2) 当該圃場の土壌 5 試料および堆肥 3 試料

2. 調査対象農薬

- 1) きゅうり: 有機塩素系農薬 (38 成分), 有機リン系農薬 (32 成分), カーバメート系農薬 (12 成分), 含窒素系

農薬 (11 成分), ピレスロイド系農薬 (4 成分) の計 97 成分

- 2) 当該圃場の土壌および堆肥: 有機塩素系農薬 (ディルドリン他 14 成分)

3. 装置

- 1) キャピラリーガスクロマトグラフ (GC): Hewlett packard 社製 HP5890 (検出器: ECD, FPD), 島津製作所製 GC-17A (検出器: FTD)
- 2) ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): Finnigan Mat 社製 Tracker

4. 分析法

1) きゅうり

前報³⁻⁵⁾に従った. すなわち, 細切試料 50 g をアセトニトリル 100 mL で抽出し, アセトニトリル層を脱水後, そのうちの 20 mL を Sep-Pak C18 と ENVI-Carb/LC-NH₂ の 2 種のミニカラムにより精製し, アセトン/*n*-ヘキサン (1:1) に溶解したものを試験溶液とした. 試験溶液は GC/MS でスクリーニングを行い, 農薬成分が検出されたものは, 成分に応じて GC-ECD, GC-FPD あるいは GC-FTD で定量した. また, 残留基準値の 50 % を超える値を検出したものについては, 告示法により再度測定を行った.

2) 土壌および堆肥

食品衛生法第 7 条・食品, 添加物等の規格基準, 第 1 食品, D 各条の野菜の成分規格の試験法 (告示法)⁶⁾ に準じた. すなわち, 土壌試料 20 g をアセトンで抽出し, フロリジルカラムで精製後, *n*-ヘキサンに溶解したものを試験溶液とした. 試験溶液は NB-54E (0.32 mm i.d. × 25 m, 膜厚 0.25 μm), DB-5MS および SPB-608 (各 0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm) の 3 種類のカラムを用いて, GC-ECD により定性および定量し, GC/MS で確認を行った. 本法

* 東京都健康安全研究センタ - 多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

** 南多摩保健所 *** 三鷹武蔵野保健所

**** 東京都健康安全研究センタ - 広域監視部

におけるディルドリンの回収率は 77.4 ± 5.1 % であった。

調査の経緯と結果

1. 平成 13 年 6 月

6 月 18 日に広域監視課(旧食品指導センター多摩支所)より当所に搬入された東京都 M 市産きゅうり 1 試料からディルドリン 0.06 ppm が検出された。

2. 平成 13 年 9 月

当該きゅうりの生産圃場の土壌および堆肥を東京都産業労働局が採取し、東京都健康安全研究センター(旧都立衛生研究所)で分析した。結果を表 1 に示した。

3. 平成 13 年 10 月

同圃場で生産されたきゅうり以外の作物について、産業労働局がディルドリンの調査を実施した。

その結果、ピーマン、かぶ(葉および根)、にんじん、ネギ計 6 試料からディルドリンは検出されなかった。

4. 平成 13 年 12 月

同圃場の広範囲の土壌について産業労働局が、調査を行った結果、14 試料中 5 試料からディルドリンが検出された。

5. 平成 14 年 7 月

前年度のきゅうりおよび土壌からのディルドリンの検出

結果を踏まえ、M 市内で生産されたきゅうり 29 試料を当所において再調査をした。このうちの 16 試料は広域監視課が産業労働局と調整したうえで M 市内の生産農家を選定し収去したものであり、残りの 13 試料は当研究室で購入したものである。

表 2 に示したように、このうち 2 試料でディルドリンまたはエンドリンが残留基準値を超えて検出された(エンドリンの残留基準値：不検出)。

また、エンドリンケトン、ヘプタクロルエポキシサイド等、計 14 種の農薬およびその代謝物が検出されたが、いずれも残留基準値あるいは登録保留基準値を超えるものはなかった。

6. 平成 14 年 8 月

産業労働局において、平成 14 年 7 月 31 日から 8 月 5 日までに都内 13 農業協同組合の直売所で販売されていたきゅうり 279 試料のディルドリン及びエンドリン残留調査を行った。

その結果、11 試料(3.9%)よりディルドリンが 0.03 ~ 0.11 ppm、2 試料よりエンドリンが 0.03 ppm および 0.04 ppm 検出された。また、当該きゅうりの圃場で生産された他の農産物からは残留基準値を超えるものはなかった。

表 1. 当該きゅうりの生産土壌等の調査結果

	ディルドリン検出数/試料数	ディルドリン	その他の農薬
きゅうりの生育土壌	3/3	0.05 ~ 0.09	エンドリン(0.02), p,p'-DDE
周辺の参考土壌	2/2	0.08 ~ 0.10	(0.03), p,p'-DDT(0.05)
堆肥	0/3		

単位：ppm

表 2. きゅうりの調査結果

試料	ディルドリン	エンドリン	エンドリンケトン	ヘプタクロルエポキシサイド	トランス-クロルデン	トランス-ノカロル	p,p'-DDE	p,p'-DDT	その他
1	0.06*	0.02*	0.01	0.001		0.001			
2	0.02*			0.004		0.001			
3	0.02*								
4	0.01*								
5	0.006	0.003				Tr	0.001	0.002	
6	0.005	0.002				Tr	0.002	0.002	
7	0.005			0.006		Tr			
8	0.003			0.01	0.003	0.001			TPN(0.004)
9	0.003			0.008	0.002	0.002			
10		0.01*	0.001	0.002					
11						0.001			TPN(0.005), DDVP(0.02)
12						Tr			
13						Tr			
14						Tr			ペルメトリン(Tr)
15						Tr			TPN(0.003)
16									ペルメトリン(0.02), クロルピリスメチル(Tr)
17									シペルメトリン(0.02)
18									TPN(0.02)
19									トリフルリン(Tr)
20									トリフルリン(Tr)

総試料数：29

Tr: 定量限界未満を検出し、GC/MS で確認したもの
* : 告示法により再測定した値

単位：ppm

定量限界：0.001ppm (ペルメトリン、シペルメトリンは 0.01ppm)

7. 平成 14 年 9 月から 15 年 2 月

産業労働局により、都内全域にわたる農地の土壌 814 試料について、ディルドリンおよびエンドリンの調査が実施された。

その結果、85 試料 (10.4 %) からディルドリンが 0.01 ~ 2.60 ppm, 3 試料からエンドリンが 0.01 ~ 0.12 ppm 検出された。

考 察

有機塩素系農薬のドリリン剤(アルドリン,ディルドリン,エンドリン)は殺虫効力の強さから 1950 年代から 60 年代に多用されていたが、人畜に対する有害性が問題視されるようになってきた。1971 年には土壌残留性農薬に指定され、さらに、1975 年には、登録が失効した。しかし、1981 年に化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)により「特定化学物質」に指定され、全ての用途で製造、販売および使用が禁止されるまでは、シロアリ駆除剤として使われていた。

ドリリン剤は、土壌における残留期間が長く、特にきゅうりでは土壌から可食部への移行が大きいことから⁷⁻⁹⁾、1970 年厚生省(現厚生労働省)はきゅうりについて注意して監視、指導を行うよう通知している¹⁰⁾。

本調査においてきゅうりから検出されたディルドリン、エンドリンは土壌中での半減期が長いことから、かつて使用されたものが、今だに土壌に残留しきゅうりに移行したものと考えられる。

平成 14 年 7 月の再調査では、基準値を超えて検出されたのはディルドリンとエンドリンであった。アルドリンは土壌中で酸化されディルドリンに変化するため検出されなかったと考えられる。

本調査では、ディルドリン、エンドリン以外にもエンドリンケトン、ヘプタクロルエポキサイドなど 12 種の農薬が検出された。ディルドリンと同時に検出されることの多かったエンドリン、エンドリンケトン、ヘプタクロルエポキサイド、トランス-クロルデン、トランス-ノナクロルの各成分間の濃度相関係数を求めて表 3 に示した。ディルドリン、エンドリン、エンドリンケトンの 3 成分間とヘプタクロルエポキサイドとクロルデン類との相関が大きかった。ディルドリンとエンドリンの相関の原因については、登録の失効から長期間が経過していることなどから推察できな

かった。しかし、試料からディルドリンが検出された場合には、エンドリンおよびエンドリンケトンに対する注意も必要と考えられる。

ヘプタクロルエポキサイドは、他の農産物においても濃度は低いが出頻度の高い成分であり¹¹⁾、1975 年に失効になった有機塩素系殺虫剤のヘプタクロルの代謝物である。また、ヘプタクロルは、シロアリ駆除剤として 1986 年まで多用されたクロルデンの中に、不純物として含まれていたものである。これらは内分泌かく乱作用が疑われる化学物質であり、今後はこれらにも注意が必要である。

ま と め

東京都健康局では流通している農産物の安全性を確保するため、残留農薬について監視体制の充実を図っており、当所でも各種の農産物に適用できる効率的な多成分分析法の開発に努めている。

今回、著者らは多摩地域産農産物について残留農薬調査をする中で、きゅうりから残留基準値を超えるディルドリンおよびエンドリンを検出した。これを受けて、東京都健康局と産業労働局は連携し、違反品について市場からの排除および原因究明を速やかに実施した。また、産業労働局では都内農地の土壌分析を行い、ディルドリンおよびエンドリン等が検出された土壌については、安全な作物を供給するため作付け指導などを行った。

都民の健康と安全を守る立場で、今後もこのような関係部署の連携を一層充実させていく必要がある。

本調査は、健康局食品医薬品安全部食品監視課、広域監視課および産業労働局との連携により実施した。

なお、当該圃場の土壌および堆肥の残留農薬調査は、東京都健康安全研究センター(旧都立衛生研究所)食品化学部の立石恭也氏、高野伊知郎氏および永山敏廣氏により実施されたものである。

謝辞 本調査を進めるに当たり、東京都農業事務所の柴田修一振興課長、常名峰生農業振興係長に多大なるご協力、ご助言を頂きましたことを深く感謝致します。

(本研究の概要は、平成 14 年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学研究部会において、平成 15 年 2 月に発表した。)

表 3. 各成分間の相関係数

	エンドリン	エンドリンケトン	ヘプタクロルエポキサイド	トランス-クロルデン	トランス-ノナクロル
ディルドリン	0.725	0.902	-0.310	-0.353	0.148
エンドリン		0.920	-0.310	-0.273	0.060
エンドリンケトン			-0.210	-0.180	0.225
ヘプタクロルエポキサイド				0.843	0.673
トランス-クロルデン					0.664

文 献

- 1) 高田千恵子, 大橋則雄, 佐藤寛, 他: 東京衛研年報, **51**, 128-134, 2000.
- 2) 高田千恵子, 佐藤寛, 青柳陽子, 他: 東京衛研年報, **52**, 119-122, 2001.
- 3) 佐藤寛, 青柳陽子, 高田千恵子, 他: 東京衛研年報, **52**, 92-96, 2001.
- 4) 青柳陽子, 佐藤寛, 都田路子, 他: 東京衛研年報, **52**, 87-91, 2001.
- 5) 近藤治美, 天川映子, 佐藤寛, 他: 食衛誌 **44**, 161-167, 2003.
- 6) 食品衛生研究会編: 平成 15 年版食品衛生小六法, p561-564, 新日本法規, 平成 14 年, 東京.
- 7) 中村幸二: 産業公害, **26**, 4, 296-302, 1990.
- 8) 吉田精作, 楠野滋子, 今井田雅示: 日本農芸化学会誌, **62**, 1, 35-37, 1988.
- 9) 大谷良逸, 世古静夫, 吉川年彦, 他: 兵庫県農業総合センター研究報告, **29**, 59-64, 1981.
- 10) 厚生省環境衛生局食品化学課長通知昭和 45 年 7 月 21 日環食化第 53 号
- 11) 近藤治美, 天川映子, 佐藤 寛, 他: 東京健安研七年報, **54**, 208-213, 2003.