

## 輸入サケ類の残留有機塩素系農薬の実態調査

橋本 常生\*, 八巻 ゆみこ\*, 笹本 剛生\*, 石本 琢磨\*\*,  
道端 伸行\*\*, 井部 明広\*

### Survey of Organochlorine Pesticide Residues in Imported Salmon

Tsuneo HASHIMOTO\*, Yumiko YAMAKI\*, Takeo SASAMOTO\*, Takuma ISHIMOTO\*\*,  
Nobuyuki MICHIHATA\*\* and Akihiro IBE\*

**Keywords** : 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, 残留 residues, サケ salmon, ゲル浸透クロマトグラフ GPC, ガスクロマトグラフ/質量分析計 GC/MS, 選択イオン検出 selected ion monitoring (SIM), 残留性有機汚染物質 persistent organic pollutants (POPs)

#### はじめに

日本へのサケ類の輸入量は1980年代後半の15万トン前後から、この数年20万トンを超え、2004年には約24万トンに達しており<sup>1)</sup>、その消費量が増加している。これは近年の養殖技術の向上などによる養殖サケ類の生産量の増大や輸入価格の低下などが輸入量拡大の大きな要因であると考えられる。なかでもチリやノルウェー産の輸入量が増加しており、2004年ではチリ産が輸入量の5割、ノルウェー産が2割を占めている<sup>2, 3)</sup>。一方、2004年1月のHiteらの報告<sup>4)</sup>では、700検体に及ぶサケ類を対象にダイオキシン、PCB及び農薬などの有機塩素系化合物の汚染調査を実施、天然のサケに比べ養殖サケ、特に欧州産で汚染濃度が高い結果を示し、摂食によるリスクの検討の必要性があることを示唆している。

以上のことから、都内の市場に流通する輸入のサケ類を対象に有機塩素系農薬の残留実態を把握するために調査を実施した。その結果について報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

平成16年7月から9月に都内の大手スーパーマーケットで買い上げたサケ類30検体及び業者等から提供されたサケ養殖用飼料5検体について調査した。

##### 2. 調査対象農薬

有機塩素系農薬類としてBHC類( $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC), DDT類( $p,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE), クロルデン類(トランスクロルデン, シスコルデン, トランスノナクロル, シスコルデン), ディルドリン, アルドリン, エンドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシサイド及びヘキサクロロベンゼン(HCB)の17化合物を

対象とした。

##### 3. 試薬及び標準品

アセトン, 石油エーテル,  $n$ -ヘキサン, 酢酸エチル, ジクロロメタン及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬分析用, イソオクタンはHPLC用を使用した。

フロリジルカラムは内径20 mmのガラスフィルター付ガラスカラムにフロリジル<sup>®</sup>PR(和光純薬工業(株)製)5gをそのまま乾式充填したもの。

標準品は和光純薬工業(株)製, Riedel-de Haën社製を使用した。

##### 4. 装置及び測定条件

GPC: abc Laboratories社製 Auto-vap AS-2000, GPCカラム: Bio-beads S-X3 (200~400 mesh) 300×15 mm, 移動相: 酢酸エチル- $n$ -ヘキサン (1:1), 流速 2 mL/min, Dump Time: 18 min, Collect time: 18 min (農薬分画), 注入量: 2 mL

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): ヒューレット・パッカード社製 HP6890/HP5973MSD, GCカラム: DB-5MS (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25  $\mu$ m) アジレント社製, カラム温度: 120°C (1.5 min)  $\rightarrow$  30°C/min  $\rightarrow$  150°C (0 min)  $\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  180°C (1 min)  $\rightarrow$  3°C/min  $\rightarrow$  250°C (5 min), 注入口温度: 260°C, 注入法: パルスドスプリットレス, 注入量: 4  $\mu$ L, 測定モード: EI (SIM), イオン化電圧: 70 eV, モニターイオン: 表1

ガスクロマトグラフ/ECD (GC/ECD): ヒューレット・パッカード社製 HP5890, GCカラム: DB-1 (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.1  $\mu$ m) アジレント社製, カラム温度: 50°C (1.0 min)  $\rightarrow$  14°C/min  $\rightarrow$  180°C (4 min)  $\rightarrow$  4°C/min  $\rightarrow$  290°C (5 min), 注入口温度: 250°C, 検出器温度: 290°C, 注

\* 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

\*\* 東京都健康安全研究センター広域監視部食品監視指導課

入法：スプリットレス，注入量：1  $\mu$ L

表1. GC/MS (SIM) 測定モニターイオン

化合物	モニターイオン (m/z)		
$\alpha$ -BHC	218.9	216.9	182.9
$\beta$ -BHC	216.9	218.9	182.9
$\gamma$ -BHC	216.9	218.9	182.9
$\delta$ -BHC	218.9	216.9	182.9
<i>p,p'</i> -DDE	317.9	315.9	245.9
<i>p,p'</i> -DDD	235.0	165.0	237.0
<i>p,p'</i> -DDT	235.0	165.0	237.0
ディルドリン	276.8	278.8	262.8
アルドリン	262.8	264.8	292.8
エンドリン	262.8	264.8	244.9
HPC	271.8	273.8	336.8
HPCepo	352.8	350.8	354.8
<i>t</i> -Chlor	372.8	374.8	376.8
<i>c</i> -Chlor	372.8	374.8	376.8
<i>t</i> -Nona	408.8	406.8	410.8
<i>c</i> -Nona	408.8	406.8	410.8
HCB	283.8	285.8	248.8

HPC：ヘプタクロル，HPCepo：ヘプタクロルエポキシサイド，*t*-Chlor：トランスクロルデン，*c*-Chlor：シスコルデン，*t*-Nona：トランスノナクロル，*c*-Nona：シスノナクロル

## 5. 試験溶液の調製法

### 1) 抽出

(1) **サケ類** 可食部を細切後，フードプロセッサーで均一化してその10 gを測り採り，精製水10 mLと石油エーテル-アセトン(2:1) 50 mLを加えホモジナイズした．遠心分離(2,500 rpm, 10 min)後，有機層を採り，再度石油エーテル25 mLで同様に操作し有機層を合わせた．有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水し，40°C以下で減圧濃縮後，窒素ガス気流下で溶媒を除き脂肪量を測定した．

(2) **飼料** ペレット状の飼料はその10 gを測り採り同量の精製水で十分膨潤させ，以下サケ類の抽出法と同様に操作した．

### 2) 精製

脂肪残渣を*n*-ヘキサンに溶解して10 mLに定容後，その2 mLをフロリジルカラムに負荷してジクロロメタン-*n*-ヘキサン(3:7) 40 mLで溶出した(なお脂肪量が0.5 g/2 mLを超える場合は適宜カラムへの負荷量を少なくして実施した)．この溶出液を減圧濃縮し，残留物を酢酸エチル-*n*-ヘキサン(1:1)で溶解し4 mLに定容後，その2 mLをGPCに注入し農薬の分画を得た．農薬分画液を減圧濃縮し，イソオクタン1.0 mLに溶解して試験溶液とし，GC/MS(SIM)で定量分析を実施した．

## 結果及び考察

### 1. 分析法の検討

抽出は食肉等の残留農薬分析で用いた操作法<sup>5, 6)</sup>に準拠

した．また精製についてはフロリジルカラムクロマトグラフィと自動化により効率的な前処理操作が可能なGPCを用いた．

農薬が検出されなかった検体(銀ざけ)に農薬標準液を添加し，本分析法により添加回収試験を実施したところ，いずれの化合物も90%以上の良好な結果が得られた(表2)．また本分析法の検出限界は全重量中濃度として0.001 ppmであった．

表2. 添加回収実験

化合物	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)	R.S.D.
$\alpha$ -BHC	0.005	93.3	6.2
$\beta$ -BHC	0.005	92.1	5.1
$\gamma$ -BHC	0.005	92.0	5.6
$\delta$ -BHC	0.005	90.2	6.2
<i>p,p'</i> -DDE	0.01	95.2	3.8
<i>p,p'</i> -DDD	0.01	94.7	4.4
<i>p,p'</i> -DDT	0.005	91.1	4.2
ディルドリン	0.005	92.9	4.4
アルドリン	0.005	95.2	4.2
エンドリン	0.005	92.1	4.2
HPC	0.005	97.0	5.2
HPCepo	0.005	92.0	5.3
<i>t</i> -Chlor	0.005	93.8	5.8
<i>c</i> -Chlor	0.005	97.9	4.0
<i>t</i> -Nona	0.005	95.2	3.7
<i>c</i> -Nona	0.005	92.8	3.7
HCB	0.0025	92.3	4.2

R.S.D.: 相対標準偏差 (n=3)

## 2. 残留実態

サケ類及び飼料について調査した有機塩素系農薬17化合物のうちDDT類(*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE)，クロルデン類(シスコルデン，トランスノナクロル，シスノナクロル)，ディルドリン及びHCBの8化合物が検出された．その他の9化合物については検出限界未満であった．農薬類の測定結果をサケ類については表3に，飼料については表4に示した．

1) **サケ類** 今回調査したサケ類は輸入27検体(養殖25, 天然2)，国産3検体(養殖2, 天然1)の合計30検体，品目についてはアトランティックサーモン，銀ざけ，サーモントラウトなど7品目を対象とした．なかでも国産品と天然サケは検体数，品目が共に少ないため輸入品と国産品及び養殖と天然サケとの比較は困難であった．一方，輸入養殖サケ類では，品目による残留パターンや濃度の違いは見られなかったが，原産地により残留濃度に差が見られた．総DDT(*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDTの総和)はチリやニュージーランド産ではND~0.002 ppm，ノルウェー，デンマーク及び英国などの北欧産では0.003~0.014 ppm，カナダ，日本産から0.003~0.004 ppm，一方，天然

表3. サケ類の有機塩素系農薬測定結果

(ppm : 全重量当たり)

原産地	品目	脂肪量 (%)	DDT			クロルデン			ディルドリン	HCB
			<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	<i>c</i> -Chlor	<i>t</i> -Nona	<i>c</i> -Nona		
チリ	アトランティックサーモン	19.8	0.002	-	-	-	-	-	-	-
	アトランティックサーモン	16.4	0.002	-	-	-	-	-	-	-
	銀ざけ	13.3	0.001	-	-	-	-	-	-	-
	銀ざけ	16.0	0.001	-	-	-	-	-	-	-
	銀ざけ	14.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	銀ざけ	13.6	-	-	-	-	-	-	-	-
	サーモントラウト	15.7	0.001	-	-	-	-	-	-	-
	サーモントラウト	12.3	0.001	-	-	-	-	-	-	-
	サーモントラウト	12.8	-	-	-	-	-	-	-	-
ニュージーランド	キングサーモン	26.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	キングサーモン	32.0	-	-	-	-	-	-	-	-
デンマーク	サーモントラウト	22.2	0.005	0.002	0.001	0.001	0.005	0.002	0.001	0.001
	サーモントラウト	19.1	0.004	0.001	0.001	-	0.002	-	-	-
ノルウェー	アトランティックサーモン	16.3	0.007	0.002	0.002	0.001	0.004	0.002	0.001	0.001
	アトランティックサーモン	21.1	0.006	0.002	0.002	0.001	0.004	0.002	0.001	0.001
	アトランティックサーモン	15.2	0.005	0.002	0.001	-	0.003	0.001	0.001	-
	サーモントラウト	28.5	0.009	0.003	0.002	0.001	0.005	0.002	0.002	0.001
	サーモントラウト	21.9	0.007	0.002	0.002	-	0.003	0.001	0.001	0.001
	サーモントラウト	27.3	0.003	0.001	0.001	-	0.003	0.001	0.001	0.001
	サーモントラウト	15.5	0.002	0.001	-	-	0.002	-	-	-
英国	アトランティックサーモン	13.4	0.005	0.002	0.001	-	0.003	0.001	0.001	0.001
	アトランティックサーモン	10.1	0.004	0.001	-	-	0.003	0.001	-	-
カナダ	キングサーモン	15.6	0.003	-	-	-	-	-	-	-
	キングサーモン	13.8	0.003	-	-	-	-	-	-	-
日本	銀ざけ	13.6	0.003	0.001	-	-	0.002	-	-	-
	銀ざけ	13.7	0.003	0.001	-	-	0.002	-	-	-
	白ざけ(天然)	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-
ロシア	紅ざけ(天然)	13.8	0.001	-	-	-	-	-	-	-
USA	紅ざけ(天然)	6.4	0.002	-	0.001	-	0.001	-	-	-

- : ND (検出限界 0.001 ppm 未満)

表4. 飼料の有機塩素系農薬測定結果

(ppm : 全重量当たり)

原産地	品目	脂肪量 (%)	DDT			クロルデン			ディルドリン	HCB
			<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	<i>c</i> -Chlor	<i>t</i> -Nona	<i>c</i> -Nona		
チリ	淡水用飼料	22.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	海水用飼料	28.1	-	-	-	-	-	-	-	-
デンマーク	養殖 (5-6ヶ月) 飼料	21.6	0.006	0.002	0.001	0.002	0.005	0.002	0.002	0.001
	養殖 (7-8ヶ月) 飼料	23.2	0.005	0.001	0.001	0.002	0.005	0.002	0.001	0.001
	養殖 (12ヶ月) 飼料	28.7	0.003	-	-	-	0.003	0.001	-	-

- : ND (検出限界 0.001 ppm 未満)

のサケからもND~0.003 ppm検出された。総クロルデン(クロルデンとノナクロルの総和), ディルドリン及びHCBについてはチリ, ニュージーランド及びカナダ産では検出限界未満であったが, 北欧産からは, 総クロルデンが0.002~0.008 ppm, ディルドリンがND~0.002 ppm, HCBがND

~0.001 ppm 検出された。検出されたすべての農薬で, チリやニュージーランド産に比べノルウェー, デンマーク及び英国などの北欧産で高い濃度の残留が認められた。またこれらの農薬が検出された各検体の残留パターンは総DDT (DDE>DDD≥DDT) の濃度が高く, 次に総クロルデ

ン (*t*-Nona>*c*-Nona>*c*-Chlor), ディルドリン, HCB の順であった。

2) 飼料 サケ養殖用飼料はチリ及びデンマークで使用されている5検体について調査を実施した。チリで用いられている2検体からは、いずれの農薬も検出限界未満であったが、デンマークの3検体からは総 DDT が 0.003~0.009 ppm, 総クロルデンが 0.004~0.009 ppm, ディルドリンが ND~0.002 ppm, HCB が ND~0.001 ppm 検出された。北欧産のサケ類の残留濃度レベル, 残留する農薬のパターンと酷似している結果が得られた。また今回入手したサケ養殖用飼料はその脂肪割合を高めるために魚粉や魚油を配合しており, その原料となる魚は生産地の近郊の漁場で得られている。

以上の結果から, 養殖のサケは環境からの化学物質の暴露に加え, 脂溶性の高い農薬などに汚染された飼料の摂取によって生物濃縮が起こっているものと考えられ, 農薬残留の大きな要因であると推察される。

現在, 食品衛生法ではサケ類などに対する農薬の残留基準はないが, 平成 18 年から, いわゆるポジティブリスト制度が施行されるため暫定基準値案が公表されている。調査した農薬のサケ目魚類での暫定基準は DDT が 3 ppm, クロルデン 0.05 ppm, ディルドリン (アルドリン含む) 0.1 ppm, エンドリン 0.005 ppm, HCB 0.1 ppm, ヘプタクロル (エポキサイド含む) 0.05 ppm, リンデン ( $\gamma$ -BHC) 1 ppm に設定される予定である。今回調査したサケ類から, これらの基準を超える農薬は検出されず食品衛生上は問題ないものと考えられる。しかし今回調査対象とした農薬は残留性が高く POPs (残留性有機汚染物質) に指定され, 内分泌かく乱化学物質として取り上げられたことから, 今後もその残留実態を把握する必要がある。

## ま と め

サケ類 30 検体及び養殖用飼料 5 検体を対象に有機塩素系農薬 17 化合物の残留分析を実施し, 総 DDT (ND~0.014 ppm), 総クロルデン (ND~0.009 ppm), ディルドリン (ND~0.002 ppm) 及び HCB (ND~0.001 ppm) が検出された。輸入の養殖サケ類でチリ産などに比べ北欧産で高い濃度での残留が認められた。養殖飼料も同様な残留パターンを示し, 飼料が養殖サケの農薬残留の要因となっていると推察された。これらの農薬は POPs であり, 内分泌かく乱化学物質として取り上げられたことから, 今後も残留実態を把握する必要がある。

## 文 献

- 1) 独立行政法人 さけ・ます資源管理センター: さけ・ます流通情報・輸入情報,  
<http://www.salmon.affrc.go.jp/zousyoku/ryutu/ryutu.htm>
- 2) 農林水産省 国際部国際政策課: 農林水産物輸出入概況 2004,  
<http://www.maff.go.jp/toukei/sokuhou/data/yusyutugai2004/yusyutugai2004.pdf>
- 3) 農林水産省統計部: 統計データベース, 財務省貿易統計 (輸入), 長年累計統計 (水産品), さけ・ます,  
<http://www.tdb.maff.go.jp/toukei/a02stopframeset>
- 4) Hite, R.A., Foran, J.A., Carpenter, D.O., *et al*: *Science*, **303**, 226-229, 2004.
- 5) 橋本常生, 橋本秀樹, 宮崎奉之: 東京衛研年報, **52**, 97-99, 2001.
- 6) 橋本常生, 鷲 直樹, 笹本剛生, 他: 東京健安研七報, **54**, 171-173, 2003.