

厚生労働行政推進調査事業費補助金（厚生労働科学特別研究事業）
（総括 分担）研究報告書

EU向け輸出二枚貝の海域指定及びモニタリング計画作成の加速化のための調査研究

研究代表者又は研究分担者

持田 和彦 瀬戸内海区水産研究所 センター長

田中 博之 瀬戸内海区水産研究所 研究員

研究要旨：青森県の陸奥湾及び北海道の根室海域で水揚げされたホタテガイから検出された環境汚染物質は、EU あるいは我が国の食品衛生法に基づく基準値を下回っており、ホタテガイの安全性は高いと判断された。また、簡易分析法の QuEchERS 法で PAH 類はスクリーニング可能と考えられた。

A. 研究目的

EUに動物性食品を輸出するためには、EUが求める衛生要件に適合する必要がある、国内規制に基づく措置に加え、追加の措置を講じる必要がある。EUに活ホタテガイを輸出するためには、都道府県等が生産海域を指定するとともに、サンプリング計画を作成して、海域の水質及び二枚貝について、日本国内で実施されていない貝毒、環境汚染物質及び微生物に係るモニタリング検査を実施する必要がある。

本課題では、EUに活ホタテガイを輸出するための生産海域のモニタリング計画を効率的かつ迅速に作成するための手法を検討するにあたり、2海域（北海道（根室海域）及び青森県（陸奥湾西側海域）を想定）をモデル事例として、国内規制の根拠となるデータの分析、特に環境汚染物質（ハロゲン化合物（PCB、ディルドリン、総 DDT、ヘプタクロル、オキシクロルデン、シスクロルデン及びトランスノナクロル）及び重金属（ヒ素、カドミウム、クロム、水銀、ニッケル、鉛、銀、銅、亜鉛）及び多環芳香族炭化水素（ベンゾピレン）の調査を行い、効率的かつ迅速に海域指定を行う科学的知見を提供し、モニタリング計画作成手法について検討する。

B. 研究方法

分析に供したホタテガイは青森県の陸奥湾及び北海道の根室海域で生産されたもので、青森県の後潟漁協（水揚日：2019年11月27日、以下同様にカッコ内に水揚日を示す）、外ヶ浜漁協（2019年12月16日）、蓬田村漁協（2019年12月16日）、平内町漁協（2019年12月11日、2020年1月15日、

2020年2月10日、2020年2月18日）、北海道の野付漁協（2019年12月17日、2020年1月14日、2020年1月27日、2020年2月18日、2020年2月26日）から入手した。平内町漁協、野付漁協からは時期を変え、それぞれ、4回、5回試料を入手した。水揚げ後冷蔵状態で輸送し研究室に到着後ただちに軟体部を取り出し冷凍保存した。総重量が600g前後になるよう10-30個体の軟体部を合わせ、ミンサーでミンチ状にした後、さらにディスペーサーで均一化し分析試料とした。分析試料は分析時まで冷凍保存した。

重金属分析用はホタテガイ軟体部全体を上記の方法にてホモジナイズし、この内50gを分析に用いた。

汚染物質の分析：分析の対象とした化合物は総 PCB（1 塩素化合物から 10 塩素化合物の 209 異性体の総量）、有機塩素系農薬（ドリノ類：アルドリノ、ディルドリン、エンドリノ；DDT 類：DDT, DDE, DDD の p, p' 体及び o, p' 体計 6 化合物；クロルデン類：*cis*-クロルデン、*trans*-クロルデン、オキシクロルデン、*cis*-ノナクロル、*trans*-ノナクロル；ヘプタクロル類：ヘプタクロル、*cis*-ヘプタクロルエポキシド、*trans*-ヘプタクロルエポキシド；HCH 類： α , β , γ , δ の 4 異性体）及び 4-5 環の PAH 類（ベンゾ[a]アントラセン：B[a]A, クリセン：CHR, ベンゾ[b]フルオランテン：B[b]F, ベンゾ[k]フルオランテン：B[k]F, ベンゾ[a]ピレン：B[a]P）で、分析法は環境省による環境モニタリング調査の方法に従った。総 PCB, 有機塩素系農薬は同時にジクロロメタンで 6 時間ソックスレー抽出、脱水濃縮後、PCB はカラムクリンナップ、農薬類はカラムクリンナップ・

分画後、GC/HRMS で測定した。PAH 類はアルカリ分解後カラムクリンナップし、GC/HRMS で測定した。時期的な変動を検討するために平内町漁協の 1 回目、4 回目の試料、青森県と北海道の地理的な違いを検討するために、平内町漁協の 1 回目に加え、後潟漁協、外ヶ浜漁協、蓬田村漁協の試料を等量混合したものと野付漁協の 1 回目の試料を分析に供した。なお、分析はいであ株式会社および島津テクノロジー社に委託した。

ヒ素、カドミウム、および鉛については ICP 質量分析計により、クロム、ニッケル、銀、銅、および亜鉛については IPC 発光分析により、総水銀については金アマルガム原子吸光光度法により分析した。なお、分析は一般財団法人日本食品検査に委託した。

簡易分析法の検討: 通常の方法と比較し、短時間で前処理が終了し使用する溶媒が少ない QuEChERS 法による有機塩素系農薬及び PAH 類の定量の可否を検討した。分析手順を図 1 に示した。ブランク試験にはサンプルに変え 10mL の蒸留水を用いた。有機塩素系農薬の回収試験には 1ppm (*p, p'*, *o, p'*-DDT は 2ppm) の標準溶液 100 μ L を、PAH 類の回収試験には 400ppb の標準溶液 100 μ L を 10mL の蒸留水に添加し実施した。クリンナップスパイクとしては 10ppm のフルオランテン-d10 を 100 μ L 添加した。有機塩素系農薬の試験出発濃度は食品衛生法に基づく農薬等一律基準 0.01ppm に相当する。



図 1. QuEChERS法によるホタテガイに残留する有機塩素系農薬及び PAH類の分析手順

C. 研究結果

汚染物質の定量値: 総 PCB は 200–370pg/g wet で検出された。青森県の陸奥湾及び北海道の根室海域で水揚げされたホタテガイから検出された環境汚染物質は、EU あるいは我が国の基準値を下回っていた。

簡易分析法の検討: QuEChERS 法による有機

塩素系農薬及び PAH 類の回収試験結果を表 1 に示した。

表 1. QuEchERS法による有機塩素系農薬及びPAH類の添加回収試験結果(回収率の平均±標準偏差)

| | 化合物 | 回収率(%) |
|-----------|---------------------------|-------------|
| ドリン類 | アルドリン | 90.4 ± 2.1 |
| | ディルドリン | 87.6 ± 4.5 |
| | エンドリン | 95.6 ± 4.2 |
| DDT類 | <i>o,p'</i> -DDT | 113.2 ± 5.4 |
| | <i>p,p'</i> -DDT | 108.5 ± 5.5 |
| | <i>o,p'</i> -DDE | 95.1 ± 0.5 |
| | <i>p,p'</i> -DDE | 91.3 ± 0.7 |
| | <i>o,p'</i> -DDD | 93.3 ± 3.7 |
| | <i>p,p'</i> -DDD | 97.0 ± 4.0 |
| クロルデン類 | <i>cis</i> -クロルデン | 94.9 ± 2.6 |
| | <i>trans</i> -クロルデン | 96.5 ± 3.0 |
| | オキシクロルデン | 106.0 ± 9.4 |
| ヘプタクロル類 | ヘプタクロル | 105.9 ± 2.6 |
| | <i>cis</i> -ヘプタクロルエポキシド | 98.6 ± 1.5 |
| | <i>trans</i> -ヘプタクロルエポキシド | 82.0 ± 7.2 |
| HCH類 | α -HCH | 95.3 ± 1.9 |
| | β -HCH | 93.9 ± 1.0 |
| | γ -HCH | 96.9 ± 7.5 |
| 4-5環のPAH類 | ベンゾ[a]アントラセン | 93.0 ± 1.0 |
| | クリセン | 88.2 ± 1.7 |
| | ベンゾ[b]フルオランテン | 80.0 ± 1.1 |
| | ベンゾ[k]フルオランテン | 78.2 ± 2.6 |
| | ベンゾ[a]ピレン | 73.0 ± 1.6 |

回収率は 73-113%で検討した 23 物質の内 16 物質は 90-110%の範囲にあった。標準偏差は最大でも 9.4%で 10%を超えることはなかった。4 回繰返しのブランク試験のブランク値平均+ブランク値標準偏差×10 で試算した農薬類の定量下限値は 0.17-6.9ng/g wet であった。また、PAH 類の定量下限値は 0.18-0.30ng/g wet であった。前述の通り、農薬類の最大濃度は 120 pg/g wet で本法を用いた定量は難しいと考えられた。一方、PAH 類については定量可能と考えられた。

D 考察

EU の基準値との比較: EU における基準値とホタテガイにおける残留濃度との比較を行った。EU においては PCB の基準値は主要 6 異性体の合計濃度として定められており、水産物の筋肉の基準値は 75ng/g wet であ

る。今回分析したホタテガイの全異性体を含量した濃度は 200-370pg/g wet で、EU の基準値の 1/100 以下であった。また、生の二枚貝に対する PAH 類の EU 基準値はベンゾ[a]ピレンが 5ng/g、ベンゾ[a]アントラセン、クリセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレンの含量が 30ng/g で、今回の分析値はこれらを下回っていた。今回分析対象とした有機塩素系農薬の水産物に対する EU の基準はない。我が国の基準値はアルドリン、ディルドリンの含量が 0.1ppm、エンドリンが 0.005ppm、DDT 類の合計が 1ppm、*cis*-クロルデン、*trans*-クロルデン、オキシクロルデンの含量が 0.05ppm、 γ -BHC (HCH) が 1ppm で、今回の分析値はこれらの 1/1,000 以下であった。

重金属については、カドミウムが青森県の陸奥湾及び北海道の根室海域のサンプルよりそれぞれ 2.97 ppm 及び 5.90 ppm で検出され、EU の基準値 (1 mg/kg-wet) を上回っていた。今回はホタテ軟体部全体を分析に供したが、重金属等の化学物質を蓄積しやすい中腸腺等を含んでいたため、カドミウムが高い値で検出されたと考えられた。一般に食用に供される貝柱と軟体部全体のカドミウム濃度比は約 0.07 であることが報告されている (小野塚ら, 2002)¹⁾。従って、今回分析したサンプルの貝柱中カドミウム濃度は、青森県の陸奥湾及び北海道の根室海域のサンプルでそれぞれ 0.2 mg/kg-wet および 0.4 mg/kg-wet 程度と見積もることができ、基準値を下回っていると考えられる。なお、他の重金属は基準値以下であった。

以上の結果より、重金属を含む汚染物質の残留濃度については、ホタテガイの安全

性は高いと判断される。

簡易分析法の実用性：QuEchERS 法の実用性を評価するために、環境省のモニタリング調査で用いられているアルカリ分解法と比較した。ホタテガイから両分析法で検出された PAH 類の濃度を図 2 に示した。QuEchERS 法で分析値が高い傾向にあったが、両分析法の分析値は相関が高かった。PAH 類のスクリーニング法として QuEchERS 法の実用性は高いと評価できる。さらに、内部標準物質を工夫する等より正確な分析値を求めることも可能と考えられる。

参考文献

1) 小野塚春吉, 雨宮 敬, 水石和子, 小野恭司, 伊藤弘一; 貝類中の微量元素濃度. 東京衛研年報 (2002) 53, 253-257.

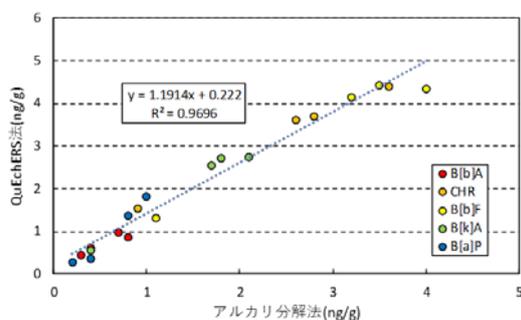


図2. ホタテガイから検出されたPAH類のQuEchERS法とアルカリ分解法の比較

E. 結論

青森県の陸奥湾及び北海道の根室海域で水揚げされたホタテガイから検出された環境汚染物質は、EUあるいは我が国の基準値を下回っていた。また、簡易分析法のQuEchERS法でPAH類はスクリーニング可能と考えられた。

D. 健康危険情報

なし

E. 研究発表

該当なし

F. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得 なし

2. 実用新案登録 なし

3. その他 なし