

この文書は、「情報：農業と環境」No. 20（2001年12月1日公開）に掲載した技術記事をPDF化したものです。

最新の研究成果については、化学環境部のページ(<http://www.niaes.affrc.go.jp/envchemi/index.html>)あるいは農業環境研究成果情報 (<http://www.niaes.affrc.go.jp/sinfo/result/result.html>) などをご覧ください。

## 農作物におけるダイオキシン類

### 1. はじめに

ダイオキシン類は主として廃棄物焼却施設から排出され環境中に拡散される。また、過去に使用された農薬の不純物として含まれていたダイオキシン類が土壌中に蓄積している。これらのダイオキシン類による農作物への影響については、約220種のダイオキシン類異性体の完全分離と超微量分析が困難であるために、汚染実態をはじめほとんど解明されていなかった。ところが、1999年2月に、ホウレンソウ等農作物におけるダイオキシン汚染が報道され、農業生産に大きな衝撃を与えた。これを契機に、ダイオキシン問題は人の健康等に関わる環境保全上の重要課題として政府一体となった取組みが進められ、2000年1月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行された。本法では、一日耐容摂取量が見直され、大気及び水質の排出規制、さらに大気汚染、水質汚濁、土壌汚染に関する各種環境基準等が設定された。

このような状況から農水省を中心に、農作物に対するダイオキシン類の影響について調査・研究が始まった。当所でも、イネ等農作物におけるダイオキシン類の汚染経路の解明と汚染軽減の技術開発を目指した研究を開始しており、ここでは、これまで得られた研究成果と各省庁での調査結果について紹介するとともに、今後に残された問題点を整理したい。

### 2. 農作物におけるダイオキシン類の分布実態

先の所沢での誤報道から生じた混乱は、これまで、我が国において農作物へのダイオキシン類の汚染実態がほとんど把握されていなかったことに起因する。

広範囲の農作物におけるダイオキシン類の汚染実態を早急に把握するとともに、土壌との関係を詳細に解析する必要があった。そのため、農作物を農林水産省が、農用地土壌を環境庁が分担し平成11年度から4年計画で大規模な調査が開始された。11年度分の結果は「情報：農業と環境 No. 6 (2000. 10)」に掲載しており、平成13年8月に公表された12年度分について紹介する。

調査は、廃棄物の焼却施設等ダイオキシン類の発生源の周辺地域（発生源から1km以内）と、発生源の影響が少ない地域を対象とし、全国188地点（各都道府県4地点）の農用地土壌と、そこで栽培されている農作物を採取して、それぞれの試料中のダイオキシン類濃度が測定された。その結果を表1に纏めた。なお、農作物については同一地区において更にもう一つの調査地点を確保し、同種作物の検体を採取した。表1の数値はダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾダイオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、ポリ塩化ビフェニル(PCB)の中の12種(Co-PCBs)の総和で示され、各異性体の濃度を毒性当量 (TEQ) として計算されている。また、土壌は風乾した試料を、農作物は生のままで分析に供している。

表 1 平成12年度農用地土壌及び農作物に係るダイオキシン類実態調査結果報告

(農水省・環境庁、2001.8)

作物名 (点数)	土壌 (pg-TEQ/g)		農作物 (pg-TEQ/g-wet)	
	発生源	一般	発生源	一般
水稲 (57+77)	6.4~180	5.3~150	0~0.010	0~0.0018
小麦 (4+2)	31~150	8.2	0.000037~0.014	0.00001~0.00001
大豆 (4+4)	58~200	22~24	0.000005~0.0072	0
小豆 (2+2)	35	3.0	0.000016~0.0031	0.000015~0.00032
にんじん (0+4)	—	0.11~0.60	—	0.00005~0.00001
ばれいしょ (2+8)	19	6.0~13	0.0051~0.00091	0~0.00032
かんしょ (4+2)	0.055~2.3	17	0~0.00037	0.00033~0.00078
さといも (0+2)	—	18	—	0~0.00001
しょうが (0+2)	—	28	—	0.0038~0.00078
だいこん (2+4)	16	3.3~10	0.00073~0.00085	0~0.0020
だいこん (2+0)*	0.035	—	0	0
ほうれんそう (4+2)	0.21~51	3.8	0.093~0.20	0.092~0.10
ほうれんそう (2+2)*	61	4.0	0.088~0.24	0.099~0.13
キャベツ (9+9)	0.22~18	0.062~27	0~0.0004	0~0.00001
こまつな (2+2)*	19	8.8	0.025~0.064	0.29~0.052
しゅんぎく (0+2)*	—	24	—	0.0096~0.012
ねぎ (4+6)	2.5~8.4	0.52~94	0	0~0.00071
はくさい (2+2)	3.5	2.8	0	0~0.000014
モロヘイヤ (2+0)	17	—	0.29~0.31	—
レタス (0+4)	—	1.4~2.7	—	0~0.00051
レタス (0+2)*	—	45	—	0.000008~0.0011
トマト (0+4)*	—	0.11~2.7	—	0~0.0002
なす (4+0)	17~160	—	0	—
なす (0+6)*	—	2.5~62	—	0~0.000011
えだまめ (2+2)	8.9	3.0	0~0.00006	0
おくら (2+2)	0.036	5.1	0~0.00006	0.000011~0.00024
かぼちゃ (0+2)	—	0.028	—	0.0011~0.0004
きゅうり (2+2)	4.5	36	0	0~0.011
きゅうり (2+6)*	40	0.11~36	0.00002~0.0005	0~0.0020
いちご (4+2)*	15~18	61	0~0.000006	0~0.000005
スイートコーン (0+2)	—	4.2	—	0
ピーマン (2+6)*	3.1	0.61~22	0	0~0.000006
ブロッコリー (0+2)	—	5.3	—	0~0.00045
茶(荒茶) (4+10)	6.2~6.4	2.4~9.2	0.21~0.37	0.058~0.47
うめ (2+0)	2.3	—	0.00033~0.00033	—
ぶどう (2+4)	9.7	5.4~54	0.032~0.032	0.032~0.032
ぶどう (2+2)*	1.0	3.6	0.014~0.019	0.00071~0.0067
ぼんかん (0+2)	—	0.85	—	0
みかん (4+18)	0.40~3.2	0.20~22	0~0.00002	0~0.00002
もも (2+4)	1.3	8.4~8.4	0~0.00002	0~0.00005
りんご (0+4)	—	0.40~4.8	—	0.00004~0.0021
かき (6+10)	0.36~35	0.45~62	0.00002~0.082	0~0.0003
なし (0+4)	—	5.6~5.8	—	0~0.00002
なし (2+0)*	14	—	0.000006~0.0001	—

(注) ( ) 内の点数は前者が発生源地点, 後者が一般地点を示す

\* : 施設栽培 (無印は露地栽培)

その結果、農作物(37品目)376検体のダイオキシン類濃度は0~0.47pg-TEQ/g-wetであり、これまでの関係省庁の調査結果と同程度であった<sup>1, 2, 3)</sup>。農作物中の汚染濃度は一般的に葉菜>果菜>根菜の順で表され、大気と接触する植物体表面積が大きい葉菜で検出値が高くなる傾向にあるとされている。今回の調査でも、ほうれんそう、モロヘイヤ、こまつな、ぶどう、茶で高い濃度が確認された。また、188地点の農用地土壌中のダイオキシン類濃度は0.028~200pg-TEQ/g、平均値26pg-TEQ/gであり、全て環境基準値(1000pg-TEQ/g)および調査指標値(250pg-TEQ/g)を下回っていた。なお、農作物中のダイオキシン類濃度と、その栽培土壌におけるそれとの相関性は認められていない。さらに、発生源周辺と一般地域で採取した農作物および土壌中のダイオキシン類濃度を比較した場合、発生源の影響が明確であるとはいえない。

次に、農作物におけるダイオキシン類汚染濃度の、人の健康に対する影響の有無が問題となる。我が国では一日耐容摂取量が「4pg-TEQ/kg 体重」と設定され、平成10年度現在、食品全体からの平均摂取量は2.0pg-TEQ/kg 体重と計算されている(この場合、有色野菜0.03pg-TEQ/g-wet、米0.001pg-TEQ/g-wet)。所沢でのダイオキシン汚染問題の発生に伴って実施した調査結果(ほうれんそう、茶:今回と同濃度レベル)について、「人の健康に影響あるとはいえない」という結論が出されており<sup>4)</sup>、農作物中のダイオキシン類濃度の現状については「問題ない」といえる。

なお、茶のダイオキシン類濃度は、今回の調査の中で特に高い検出値であった。これまでの結果からも、他作物と比較して汚染程度は高いとされてきている。その理由として、茶葉の構成成分に起因すると推定されているが、詳細に検討すべき課題である。なお、生茶葉から検出されても、荒茶の熱湯浸出液(100℃、5分間)の検出値は極めて低いこと、生茶葉から荒茶への蒸熱処理等の製茶工程でダイオキシン類の一部消失が示唆されること等の結果も得られている<sup>5)</sup>(表2)。

表2 茶におけるダイオキシン類濃度

	静岡(一番茶)			静岡(二番茶)			埼玉(一番茶)		
	生茶	荒茶	浸出液	生茶	荒茶	浸出液	生茶	荒茶	浸出液
PCDDs (pg/g)	3.67	9.01	0.60	7.62	23.13	0	16.42	27.76	0
〃 (pg-TEQ/g)	0.00	0.03	0.00	0.05	0.13	0.00	0.15	0.20	0.00
PCDFs (pg/g)	3.31	5.92	0	12.55	26.52	0	21.76	33.33	0
〃 (pg-TEQ/g)	0.03	0.06	0.00	0.13	0.32	0.00	0.25	0.45	0.00
Co-PCBs (pg/g)	12	41	0	2.6	7.3	0	52	130	0
〃 (pg-TEQ/g)	0.02	0.05	0.00	0.04	0.01	0.00	0.08	0.18	0.00
Total (pg/g)	18.98	55.93	0.6	22.77	56.95	0	90.18	191.09	0
〃 (pg-TEQ/g)	0.05	0.14	0.00	0.22	0.46	0.00	0.48	0.83	0.00

乾物率(=乾物重/生重) : 生茶19.5%, 荒茶78.5%

大気、土壌、水系に存在するダイオキシン類が農作物汚染を引き起こすと仮定すれば、汚染経路として、(1)大気中の排ガスや飛灰に含まれるダイオキシン類が落下して作物体に付着する、(2)土壌中のダイオキシン類が根に付着する、(3)土壌中のダイオキシン類が大気中に気化して再度、地上へ落下し、作物体に付着する、(4)ダイオキシン類に汚染した土壌粒子が巻き上がって作物体に付着するなどが想定される。なお、作物体表面(根を含む)から体内への吸収・移行は、一部の農作物を除きその可能

性は小さいと考えられてきている<sup>6, 7)</sup>。

### 3. ダイオキシン類は農作物中に吸収・移行するか

農作物のダイオキシン類濃度は上記に示したように必ずしも高くないが、その分布する場所が植物体表面のみか、あるいは体内に吸収されるのかを明らかにしておくことが重要である。同時に、植物体内で浸透移行や分解を受けるのかについても興味ある課題である。

研究を実施する過程で、試験法の設定が大きなポイントであることが判った。水及び有機溶媒に対して難溶性であるダイオキシン類を均一に水あるいは土壤に添加し、栽培作物と接触させることは非常に難しい。そのため、ダイオキシン類をすでに含有している土壤に作物を栽培（ポット栽培など）し、一定期間経過した後に、作物体各部位における各種ダイオキシン類の異性体濃度を測定することが有効である。また、水洗等により根に付着した微細な土壤粒子を完全に除去することは困難である。根のダイオキシン類濃度については、根表面に付着した土壤そのものを分析している危険性が極めて高い。さらに、作物はダイオキシン類が広く拡散している大気、土壤、水の多種多様な環境要因の中で栽培される。そのため、作物中のダイオキシン類の汚染源を特定する上で、解析不可能な問題が生じる（すなわち、検出されたダイオキシン類が大気由来か、あるいは土壤由来かなどの関与割合が決定できない）。

#### 3.1 水稲におけるダイオキシン類の挙動

温室において120pg-TEQ/gのダイオキシン類を含む土壤ポットで稲を栽培し、収穫時の茎、葉、籾殻、玄米でのダイオキシン類の各種異性体濃度を分析した。その結果を図1に示す<sup>8)</sup>。なお、根については土壤の完全な剥離が不可能なため、分析に供していない。玄米では0.0011pg-TEQ/g-wetと検出値は極めて小さい。しかし、葉、籾殻ではかなりの濃度のダイオキシン類が検出され、特に土壤中で低濃度のCo-PCBsが高い傾向を示した。また、玄米を除く稲体各部位のダイオキシン類の異性体組成は類似しているものの、土壤のそれとの相関性は小さい。この結果から、稲体は土壤から低分子ダイオキシン類を特異的に吸収したのか、さらに、空气中に存在するダイオキシン類が稲体に落下、付着したのか等が推察された。なお、水田、乾田状態で稲を栽培しても、稲葉中のダイオキシン類濃度及び異性体組成に差は認められなかった。

#### 3.2 にんじんにおけるダイオキシン類の挙動

にんじんを露地栽培、トンネル栽培、トンネル+マルチ栽培の3種の異なる方法で栽培し、にんじん部位別でのダイオキシン類濃度を測定した<sup>9)</sup>。表3に示すように、濃度的には葉>根の皮部分>可食部（根の皮を除いた内部）の順にあり、特に、可食部では0.39~0.49pg/g-wet（0.0007~0.0008pg-TEQ/g-wet）と低く、多くの異性体が検出限界以下（N. D.）であった。なお、根皮部はたわしで十分水洗したが、検出されたダイオキシン類の異性体組成は土壤のそれと非常に類似しており、根皮部の数値は、根に付着した土壤微粒子中のダイオキシン類そのものと推測された。今後、根菜のダイオキシン類測定方法について検討を要する。さらに、異なる栽培法の場合、根（皮及び内部）ではダイオキシン類濃度の差異が認められなかったものの、地上部（葉）では露地栽培>トンネル栽培>トンネル+マルチ栽培の順となった。大気の影響を遮断する栽培法により、ダイオキシン類の暴露軽減が可能であることを確認したことになる。葉のダイオキシン類の異性体組成をみると、稲と同様に4塩素ダイオキシン（T4CDDs）、4塩素フラン（T4CDFs）、Co-PCBsの割合が高く、低分子化合物ほど植物体で検出されやすいことを明らかにした。

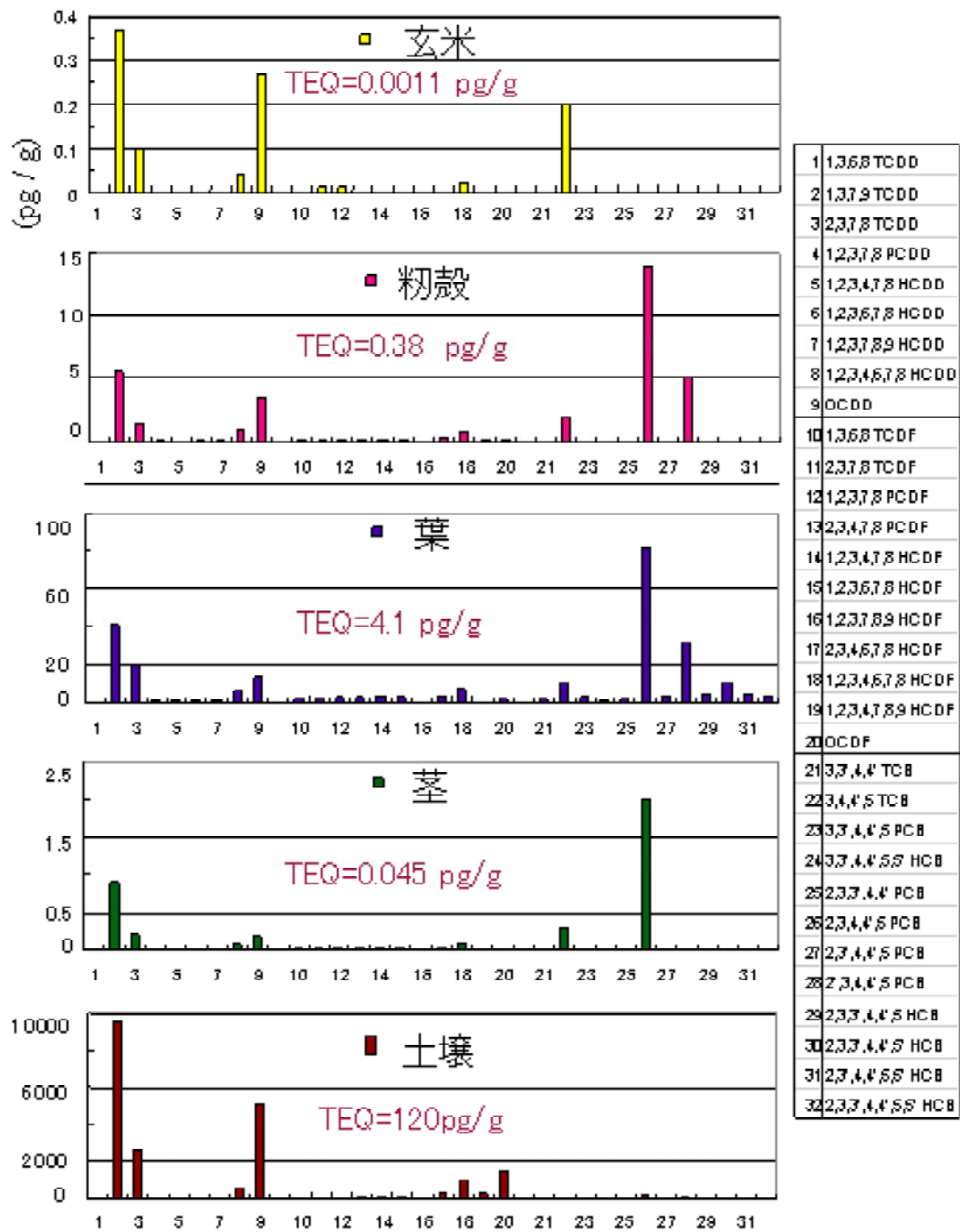


図1 稲体におけるダイオキシン類異性体組成

表 3 にんじんの各部位におけるダイオキシン類濃度（単位：pg/g）

	露地栽培			マルチ栽培			マルチ+トンネル栽培		
	葉	根皮部	根内部	葉	根皮部	根内部	葉	根皮部	根内部
T4CDDs	19.14	26.95	0.3	13.03	26.1	0.38	9.81	27.69	0.3
P5CDDs	6.95	1.47	0.01	4.7	1.36	0.02	2.45	1.34	0.01
H6CDDs	2.95	0.93	N. D.	2.02	0.73	N. D.	0.89	0.54	N. D.
H7CDDs	1.95	2.11	N. D.	1.27	1.58	N. D.	0.51	1.27	N. D.
O8CDD	2.8	5.2	0.08	1.6	3.8	0.07	0.81	3.1	0.07
T4CDFs	23.36	1.85	0.01	15.94	1.64	0.02	10.09	1.43	0.01
P5CDFs	8.33	1.17	N. D.	5.25	0.8	N. D.	2.53	0.63	N. D.
H6CDFs	4.26	1.4	N. D.	2.89	1.17	N. D.	1	0.84	N. D.
H7CDFs	1.49	0.78	N. D.	1.04	0.62	N. D.	0.32	0.49	N. D.
O8CDF	0.37	0.15	N. D.	0.23	0.12	N. D.	0.09	0.11	N. D.
Co-PCBs	34	1	N. D.	22.2	1	N. D.	13.3	N. D.	N. D.

N. D. : not detected (検出限界以下)

### 3.3 トウモロコシにおけるダイオキシン類の挙動

わが国におけるダイオキシン類摂取量の約9割は食品経由であり、さらに、その4分の1は畜産物からである。ダイオキシン類の畜産物に対する影響の軽減を図るため、飼料用作物のトウモロコシにおけるダイオキシン類の挙動が解析された<sup>10)</sup>。その結果、トウモロコシ全体でのダイオキシン類濃度（単位：pg-TEQ/g-wet）は、種子0.00001、幼苗期0.030、出穂期0.085、収穫適期（8月26日）0.14、刈り遅れ期（9月24日）0.31と生育ステージが進むにつれ増加した。また、蓄積したダイオキシン類の異性体組成は、いずれのステージも類似している。さらに、ダイオキシン類濃度が極端に異なる土壌（41及び800pg-TEQ/g）にポット栽培した場合でも、トウモロコシ各部位でのダイオキシン類の濃度及び異性体組成は類似していること、その異性体組成については土壌中のそれと一致しないことが明かにされた。すなわち、トウモロコシへの汚染経路は栽培土壌中のダイオキシン類の汚染状況を直接反映したものでなく、他の要因が関与することを示唆している。

### 3.4 ホウレンソウにおけるダイオキシン類の挙動

これまでの各種農作物調査から得られているように、ホウレンソウのダイオキシン類濃度は一般に高い。その汚染経路の解明に向けて、ホウレンソウの根、葉部、および栽培環境の大気、土壌中のダイオキシン類濃度を測定し、異性体組成を比較した。各試料中の2,3,7,8-塩素置換のPCDDs体とPCDFsの測定値を表4に示した<sup>11)</sup>。ダイオキシン類濃度（単位：pg/g-wet）は、根で96（0.48pg-TEQ/g-wet）、葉で15（0.097pg-TEQ/g-wet）であった。また、これらの異性体組成を解析した結果、根の場合は、栽培した土壌と非常に類似していた。根は十分に水洗して分析に供しているが、根から検出されたダイオキシン類については根の表面に付着した土壌粒子そのものを分析していることも示唆された。なお、葉から検出されたダイオキシン類の異性体組成は、大気、土壌あるいは根におけるいずれの異性体組成とも類似性が低い。今後、この可食部となるホウレンソウの葉部へのダイオキシン類の移行経路の解明が必要である。

表4 ホウレンソウにおける2,3,7,8-塩素置換 PCDD/PCDFs の濃度レベル

	大気	土壌	ホウレンソウ根	ホウレンソウ葉
	(pg/m <sup>3</sup> )	(pg/g dry)	(pg/g-wet)	(pg/g-wet)
2,3,7,8-T4CDD	N. D.	1.4	0.01	N. D.
1,2,3,7,8-P5CDD	0.03	13	0.15	0.03
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.04	16	0.26	0.03
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1	38	0.61	0.05
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.06	37	0.46	0.05
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	1.1	570	6.6	0.5
O8CDD	2.2	6700	37	2.3
2,3,7,8-T4CDF	0.05	4.5	0.06	0.04
1,2,3,7,8-P5CDF	0.19	6.6	0.1	0.06
2,3,4,7,8-P5CDF	0.16	5.7	0.09	0.05
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.32	17	0.29	0.07
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.34	14	0.24	0.07
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.03	0.6	0.02	N. D.
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.74	15	0.32	0.12
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	3	140	1.9	0.36
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.6	12	0.16	0.04
O8CDF	4.9	220	1.3	0.32

N. D. : not detected (検出限界以下)

以上のように、農作物へのダイオキシン類の影響が少しずつ解明されてきている。しかし、農作物表面（根及び地上部）に付着したダイオキシン類がどのように植物体内に吸収され、移行、蓄積、あるいは分解されるのかは、これまでの研究では十分に解明されていない。この点については、アイソトープで標識したダイオキシン類（すべての異性体ではないが市販されている）の活用も考えられるが、同時に、各種農作物の栽培法を熟慮する必要がある。作物の種類及び栽培時期（気象条件等による作物の生理作用の違い）、土壌有機物含量等の土壌特性、土壌及び大気中のダイオキシン類濃度と異性体組成等によって、作物体における各種ダイオキシン類異性体の挙動が異なることも想定される。また、ダイオキシン類側からみると、置換塩素数の多少、PCDDs, PCDFs, Co-PCBs 間の相違、各種異性体の水溶性や各種ダイオキシン類の立体構造等の物理化学的特性が大きく関与することが推定される。これらは、今後の研究課題である。

#### 4. おわりに

農作物を経由するダイオキシン類の摂取量は総じて小さい。しかし、現在、一日耐容摂取量4pg-TE Q/kg 体重について見直しの検討が開始されており、この数値が小さくなることも想定される。いずれにしても、農作物を取り巻くダイオキシン類研究は緒についたばかりであり解明すべき課題は多い。

農地土壌中に残留・蓄積するダイオキシン類については局所的に濃度が高い事例もあり、これらの除去対策が必要である。ひとつの方法として化学的資材を汚染土壌に処理し、非加熱分解によって濃度を

軽減できることが明らかになった<sup>12)</sup>。さらに、分解微生物によるバイオレメディエーションの利用も考えられる。また、植物（農作物を含む）によるファイトレメディエーションの利用の可能性を探る方向で、ダイオキシン類を特異的に、吸収、浸透移行、分解させる植物の検索も必要であろう。この観点からも、農作物におけるダイオキシン類の動態に関する基礎研究の充実が重要となる。なお、これらのダイオキシン類研究で常に問題になるのは分析法であり、精度の高いより簡易な分析法の開発が待たれる。

#### 参考文献

- 1) 環境庁「平成 10 年度農用地及び農作物に係るダイオキシン類調査結果について」（1999）
- 2) 厚生省「平成 8, 9, 10 年度食品中のダイオキシン類等汚染実態調査結果について」（1997～1999）
- 3) 環境庁・農水省「平成 11 年度農用地土壌及び農作物に係るダイオキシン類実態調査」（2000）
- 4) 環境庁・厚生省・農林水産省、「埼玉県所沢市を中心とする野菜および茶のダイオキシン類等実態調査結果について」（1999）
- 5) 上垣隆一，殷熙洙，桑原雅彦，石井康雄，小原裕三，上路雅子，中村幸二，成田伊津美：製茶過程における茶葉中のダイオキシン類の挙動，食衛誌 42(2):154～158（2001）
- 6) Muller, J.F., A. Hulster, O. Papke, M. Ball and H. Marscher: Transfer pathways of PCDD/PCDF to Fruits. *Chemosphere* 27:195-201（1993）
- 7) Hulster A., J.F. Muller, and H. Marschner: Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family(*Cucurbitaceae*): *Environ. Sci. Technol.*28:1110-1115（1994）
- 8) 桑原雅彦，上垣隆一，清家伸康：土壌中ダイオキシン類の稲による吸収・移行，第 10 回環境化学討論会講演要旨集: 208～209（2001）
- 9) 殷熙洙，石井康雄，小原裕三，石原悟，上垣隆一，清家伸康，桑原雅彦，中村幸二，成田伊津美，上路雅子：農作物におけるダイオキシン類吸収・移行に関する研究（I），第 10 回環境化学討論会講演要旨集: 206～207（2001）
- 10) 上垣隆一，黒川俊二，吉村義則，殷熙洙，清家伸康，桑原雅彦，上路雅子：トウモロコシにおけるダイオキシン類の挙動，第 10 回環境化学討論会講演要旨集: 204～205（2001）
- 11) Heesoo Eun, Y. Ishii, Y. Kobara, S. Ishihara, R. Uegaki, N. Seike, M. Kuwahara, K. Nakamura, I. Narita and M. Ueji: PCDD/Fs levels in spinach: open field culture, *Organohalogen Compounds*, 51,321-323（2001）
- 12) 清家伸康，上垣隆一，殷熙洙，桑原雅彦，上路雅子：土壌中ダイオキシン類の非加熱分解:第 10 回環境化学討論会講演要旨集: 466～467（2001）