

輸入牛肉中の残留有機塩素系農薬について (1987~1994)

山本 敬男 望月恵美子 深澤喜延

Organochlorine Pesticides Residue in Imported Beef (1987~1994)

Takao YAMAMOTO, Emiko MOCHIZUKI and Yoshinobu FUKASAWA

近年、農産物の輸入量が著しい伸びを見せている¹⁾。同時に、輸入食品の安全性に対する不安から食品中の残留農薬への関心が高まってきた。1987年にはアメリカで、輸入したオーストラリア産牛肉中に許容量を越える農薬が残留していたため、一時流通禁止処置が取られる事態が生じた。わが国でもこれを受けて、輸入牛肉の安全性を確保するため、ヘプタクロル(ヘプタクロルエポキシドを含む)、ディルドリン(アルドリンを含む)及び、DDT(DDD, DDEを含む)についてそれぞれ、脂肪中0.2, 0.2, 及び5 ppmの暫定的基準値を設定²⁾した。

1991年4月には、牛肉の輸入が自由化され、今後国内における輸入牛肉の流通量はさらに増加³⁾していくと考えられる。当所では1987年から継続して1994年まで輸入牛肉90検体について、暫定基準のないBHC(α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC)を含めた残留有機塩素系農薬の検査を行ってきたので、まとめて報告する。

I 試験方法

1. 試料

食品監視専門班が流通市場より収去した、アメリカ産およびオーストラリア産輸入牛肉を試験した。

2. 試薬

農薬標準品：ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, ディルドリン, アルドリン, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, はいずれも和光純薬製を使用した。

有機溶媒, その他：ヘキサン, 石油エーテル, ジエチルエーテルは、関東化学(株)製残留農薬試験用, 塩化ナト

リウムは関東化学(株)製特級, ジクロロメタン, 無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用, シリカゲル(キーセルゲル60)はメルク社製, フロリジルミニカラムはウォーターズ社製を使用した。

3. 装置

ガスクロマトグラフ：

島津 GC-4CM (ECD 63Ni 付き)

島津 GC-14A (ECD 63Ni 付き)

データ処理装置：

島津 クロマトパック C-R3A

表1 ガスクロマトグラフの測定条件

GC-4CM	
COLUMN TEMP	180°C
INJ TEMP	250°C
DET TEMP	250°C
COLUMN : 5% OV-17	ϕ 2.6mm \times 2.0m
GC-14A	
INITIAL TEMP	60°C
INITIAL TIME	2 min
RATE	30°C/min
FINAL TEMP	180°C
FINAL TIME	5 min
RATE A	4°C/min
FINAL TEMP A	210°C
FINAL TIME A	0 min
RATE B	1.5 min
FINAL TEMP B	230°C
FINAL TIME B	0 min
RATE C	20°C/min
FINAL TEMP C	260°C
FINAL TIME C	10 min
SPLITLESS INJ TEMP	200°C
DET TEMP	280°C
COLUMN : DB-1	ϕ 0.25mm \times 30m

島津 クロマトパック C-R6A
GC測定条件は、表1に示した。

4. 分析方法

分析方法は、告示²⁾の方法にしたがった。

II 結果と考察

1. 輸入食肉に暫定的基準値が設定された農薬について

輸入食肉に暫定的基準値が設定された農薬はいずれも有機塩素系の殺虫剤であり、わが国においても1950年から1970年にかけて農薬として登録されていた。残留性と脂溶性が共通しており、長期間にわたって環境中に残留し、かつ生物濃縮が顕著であること⁴⁾が知られている。

DDTは、1948年から1971年まで登録されていたが、脂質中で代謝産物のp,p'-DDEとして残留することが明らかとなり、母乳や牛乳からも高濃度に検出された⁵⁻⁸⁾。1981年には化学物質の審査および製造等の規制に関する法律（以下「化審法」と略す）によって特定化学物質に指定され、製造・輸入・販売が規制された。

ディルドリンは1954年に登録され、失効した1973年まで農薬として使用された。1971年には農薬取締法の

改正によって、土壌残留性農薬として厳しい使用基準が設定された。失効以後はシロアリの駆除剤としてDDTと共に非農耕地用薬剤として多用され、1981年にはDDTと同様に化審法によって特定化学物質に指定された。また、アルドリンは環境中でディルドリンとして安定的に残留する⁹⁾ことが知られている。

ヘプタクロルは1957年から1972年まで農薬として登録されていたが、わが国においては先に登録（1950）され失効（1968）したクロルデンの成分としての方が環境中への放出量が多いといわれている。ヘプタクロルは環境中で酸化されヘプタクロルエポキシドとして残留することから、両物質を合わせて規制している。クロルデンは、ディルドリン、DDTの後を受けてシロアリ駆除剤として多用されたことから、1983年には薬事法によって劇物に、1986年には化審法によって特定化学物質に指定された。

2. 暫定的基準値と検出値について

先に述べたように、輸入食肉に対する暫定的基準値はそれぞれ脂肪中の濃度で総DDTが5ppm、アルドリンを含むディルドリンが0.2ppm、ヘプタクロルエポキシドを含むヘプタクロルが0.2ppmとなっている。

これらの基準値に対して、8年間に調査した延べ90件（アメリカ産49件、オーストラリア産39件、産地不明2件）の輸入された牛肉から検出した最高値は、総

表2 輸入牛肉中の残留有機塩素系農薬（脂肪中ppm）

産地	年度	検体数	検出数	総 DDT	ヘプタクロル	BHC類
アメリカ	1987	1	1	0.06 (E)	0.02 (EP), 0.04 (EP)	0.01 (α)
	1988	7	3	0.10 (E)		
	1989	11	1	0.06 (E)		
	1990	3	0			
	1991	9	2	0.06 (E), 0.04 (E)		
	1992	11	1	0.04 (E)		
	1993	7	1	0.04 (E)		
1994	0	0				
オーストラリア	1987	1	0			0.02 (δ)
	1988	2	1			
	1989	4	0			
	1990	4	0			
	1991	1	0			
	1992	0	0			
	1993	4	0			
1994	23	1		0.02 (EP)		
不明	1988	2	0			
合計		90	11			

(E) : p,p'-DDE, (EP) : ヘプタクロルエポキシド, (α) : α-BHC, (δ) : δ-BHC

暫定的基準値 DDT (含DDD, DDE) 5.0ppm, ヘプタクロル (含ヘプタクロルエポキシド) 0.2ppm, ディルドリン (アルドリンを含む) 0.2ppm

定量下限値 ディルドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, γ-BHC, δ-BHC : 0.02ppm

アルドリン : 0.03ppm

DDE, DDD, β-BHC : 0.04ppm

p,p'-DDT, o,p'-DDT : 0.07ppm

α-BHC : 0.01ppm

DDTが0.1 ppm, ヘプタクロルが0.04 ppmであり暫定的基準値を下回っていた。また、ディルドリンはすべての牛肉から検出しなかった。このことは、わが国の基準設定によって、輸出国が十分な安全管理を行っていることと、輸入時の監視体制の強化によるものと考えられる。

3. 残留有機塩素系農薬の検出状況について

今回は基準値が設定された3農薬のほかに、BHCを加えて調査したが、対象とした農薬は次の通りである。

総 DDT は p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE の4物質, ディルドリン, アルドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, BHC 類としては α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC の各異性体, 合計 12 物質である。

これらの物質の定量下限値は脂肪中の濃度として表2に示したが、定量下限値を越えて検出した物質は p,p'-DDE, ヘプタクロルエポキシド, α -BHC, δ -BHC の4物質であった。

この中で p,p'-DDE の検出頻度が最も高く7件の牛肉から検出したが、いずれもアメリカ産であった。DDT は薬剤としては p,p'-DDT が最も殺虫力が強く, p,p'-DDE はその代謝産物¹⁰⁾として重要であることから、総 DDT による牛肉汚染は比較的古い時期の環境汚染等に起因すると考えられた。

ヘプタクロルエポキシドはアメリカ産2件とオーストラリア産1件から検出したが、同物質がヘプタクロルの代謝産物であることから、DDT と同様に新しい汚染ではないことを示唆している。

BHC 類の中で、オーストラリア産1件から δ -BHC を、アメリカ産1件から α -BHC を検出した。BHC は薬剤としては α 異性体を主成分とする混合物 (α 体70%, γ 体20%) か、または γ 異性体のみ (別名リンデン) で使用される¹⁰⁾。 α -BHC, δ -BHC ともに安定な物質であるが、検出頻度が低いこと両国での近年の使用は無いものと考えられる。

4. 農薬検出状況の経年変化について

分析を行った農薬の検出状況は、いずれも低レベルであった。検出された値も定量下限値に近い濃度であり、その推移を考察することは困難であるが、3で指摘したように、DDT やヘプタクロルといった原体ではなく代謝産物のみが検出されていること、BHC 類も検出はされたものの、それらが低いレベルに止まり、かつ検出頻度が下がっていることから、汚染が終息に向かっていると考えることが妥当であろう。

ただ、これらの農薬はこれまで全世界で使用されており、環境中にはいまだに微量ながら残留していることが認められている。生物濃縮の最終段階に位置する食肉に

ついては、両国の畜産の状況が十分に把握されていない点も考慮して、今後もしばらくは監視を続けていく必要があると考える。

IV ま と め

1987年に厚生省が示した輸入食肉の残留有機塩素系農薬の暫定的基準値設定を受けて、同年から開始した輸入牛肉の調査結果をまとめた。

調査した輸入牛肉の内訳はアメリカ産49件、オーストラリア産39件、産地不明が2件であった。調査した90件の牛肉はすべて基準をクリアしていた。

BHC類を含めた各物質の検出値ならびに検出頻度は、低いレベルで推移していることが知られた。

総 DDT はアメリカ産だけから検出し、ヘプタクロルと BHC 類はアメリカ、オーストラリア両国産からから検出した。ディルドリンはまったく検出しなかった。

V 謝 辞

検体を収去していただいた甲府保健所食品監視専門班の皆様へ感謝いたします。

VI 文 献

- 1) 稲葉博：公衆衛生情報 22 (4), 14~18 (1992)
- 2) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課：DDT 等の残留する輸入、牛肉の流通防止について、乳衛 42 号 昭和 62 年 8 月 27 日 (1987)
- 3) 深瀬誠：輸入食肉の需給, 4~6, 輸入食品事典研究会 (1995)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 1990, 125, 金原出版 (1990)
- 5) 深澤喜延：山梨衛研年報, 13, 4~5 (1969)
- 6) 深澤喜延：山梨衛研年報, 14, 65~68 (1970)
- 7) 深澤喜延, 網野英夫：山梨衛研年報, 15, 71~73 (1971)
- 8) 食品化学科業務報告：山梨衛研年報, 15, 18~20 (1971)
- 9) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 1990, 126, 金原出版 (1990)
- 10) 後藤真康, 加藤誠哉：残留農薬分析法, 108~111, ソフトサイエンス社 (1980)