

輸入牛肉中の残留有機塩素系農薬について (1995～2004)

片岡 ふみ 山本 敬男 渡辺 和子 望月 恵美子

Organochlorine Pesticides Residue in Imported Beef (1995～2004)

Fumi KATAOKA, Takao YAMAMOTO, Kazuko WATANABE and Emiko MOCHIZUKI

キーワード：輸入食品, 牛肉, 有機塩素系農薬

平成15年度における日本の食料自給率は、カロリーベースで約40%である¹⁾。食料自給率は年々低下する傾向にあり、日本は食料の多くを諸外国からの輸入に依存している状況にある。一方、BSE問題をはじめとする輸入食品にまつわる様々な事件を契機に、消費者の安全性に対する関心も一層高まってきており、輸入食品の安全性確保は大きな課題となっている。

輸入食品の残留農薬については、国内産の食品と同様に、食品衛生法に基づく農薬残留基準により規制されている。しかし、日本と外国では農薬の残留基準値や使用状況が異なるため、国内で定められた基準値を超えて農薬が検出される可能性や、規制の対象となっていない農薬を含む食品が流通する恐れがある。

1987年には、オーストラリア産牛肉から有機塩素系農薬のディルドリンが許容量を超えて検出されたことを受けて、DDT、ディルドリン、ヘプタクロルの3農薬について暫定的に基準値が設定された²⁾。

当所においても、県内に流通する輸入牛肉を対象として1987年度以降継続的に残留有機塩素系農薬の検査を行っており、1994年度までの検査結果についてはすでに報告した³⁾。今回、1995年度から2004年度にかけての検査結果について報告する。

検査方法

1. 検査項目

前報³⁾と同様、「DDT等の残留する輸入食肉の流通防止について」(昭和62年8月27日衛乳第42号 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知)により暫定的基準値が設定されたDDT(DDDおよびDDEを含む)、ディルドリン(アルドリンを含む)、ヘプタクロル(ヘプタクロルエポキシドを含む)に加えて、BHC(α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHCの総和)について検査を行った。

2. 検査材料

山梨県衛生監視指導センターが県内流通市場より収去

した、オーストラリア産牛肉29検体、アメリカ産牛肉25検体、カナダ産牛肉2検体の計56検体について検査を行った。

3. 試薬等

農薬標準品： o,p' -DDT, p,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDE, 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, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHCは和光純薬製を使用した。

有機溶媒：ヘキサン, ジクロロメタン, 石油エーテル, ジエチルエーテルは関東化学製残留農薬試験用を使用した。その他：シリカゲルはメルク社製, フロリジルミニカラムはウォーターズ社製を使用した。

4. 分析方法

牛肉200gを細切した後、ヘキサン500mlを加え暗所に静置して脂肪を抽出した。抽出液はロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、得られた脂肪のうち500mgを分取した。

底にガラスウールを敷いたガラスカラム管(2.2cm×30cm)に15gのシリカゲルを乾式充填し、これに分取した500mgの脂肪を少量のジクロロメタン/石油エーテル(20:80)混液で流し込んだ。150mlのジクロロメタン/石油エーテル(20:80)混液で溶出し、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。残渣をジエチルエーテル/ヘキサン(5:95)混液2mlでフロリジルミニカラムに移し、30mlのジエチルエーテル/ヘキサン(5:95)混液で溶出した。溶出液はロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残渣をヘキサン2mlで定容とし、これを試験溶液とした。

5. 装置

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所 GC-14A(検出器ECD⁶³Ni付き)

データ処理装置：(株)島津製作所 クロマトパック C-R6A
測定条件は表1に示した。

表1 ガスクロマトグラフ測定条件

Column	DB-1(30 m×0.25 mm i.d.; 0.25 μm, J&W Scientific Inc.)
Oven Temp.	60°C (2 min) - 30°C/min - 180°C (5 min) - 4°C/min - 210°C (0 min) - 15°C/min - 230°C (0 min) - 20°C/min - 260°C (20 min)
Splitless Inj. Temp.	200°C
Det. Temp.	280°C

検査対象農薬について

検査対象物質である DDT, ディルドリン, ヘプタクロル, BHC はそれぞれ 1948 年, 1954 年, 1957 年, 1949 年に農薬登録された殺虫剤である。その効果から農薬の他にも、家庭用殺虫剤や防疫用薬剤などとして幅広く利用された。しかし 1960 年代後半になると、DDT や BHC は食品中や生体中に高濃度に蓄積していることが明らかになった。特に BHC は、牛乳中に数 ppb~1 ppm の残留が認められた事例もあり、両物質は 1971 年に農薬としての使用が禁止となった。同年、ディルドリンも長期間に渡り土壌に残留するという理由から、土壌残留性農薬に指定され、使用禁止となった。ヘプタクロルに関しても、環境中に蓄積しやすいことから 1975 年に農薬使用が禁止となった。また、1982 年には海外でヘプタクロルによる牛乳および母乳汚染が発覚した。その後、DDT とディルドリンは 1981 年、ヘプタクロルは 1986 年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」で特定化学物質（後に「第一種特定化学物質」）に指定され、製造、輸入、販売のすべてが禁止となった⁴⁾。

いずれの物質も難分解性で脂溶性が高いため、環境中に残留しやすく、食物連鎖による生物濃縮が顕著である。DDT, ヘプタクロルは代謝により DDD および DDE, ヘプタクロルエポキシドにそれぞれ変化する。代謝物も非常に安定で、環境中に長期間残留するのが特徴である⁵⁾。これら有機塩素系農薬は、国内での使用が禁止されているにも関わらず、今日でも全国各地で生産されている農産物からしばしば検出されている^{6~9)}。また、海外では未だに使用している国もあるため、他都道府県の輸入農産物の残留農薬調査においても度々検出されている^{10~12)}。

結果および考察

1. 1995~2004 年度の検査結果

1995~2004 年度の検査結果を表 2 に示した。

定量下限値を超えて農薬が検出されたのは 56 検体中 2 検体で、いずれの検体からも *p,p'*-DDE が検出された。DDT は DDD および DDE を含めた総 DDT として、暫定的基準値が脂肪中 5 ppm と定められているが²⁾、2 検体とも暫定的基準値を下回っていた。

p,p'-DDE は *p,p'*-DDT が脱塩素化された物質である。検体からは *p,p'*-DDT は検出されず、その代謝物である *p,p'*-DDE のみが検出されたことから、これらの牛肉の汚染は過去の環境汚染に起因するものであると考えられる。

ディルドリン（アルドリンを含む）、ヘプタクロル（ヘプタクロルエポキシドを含む）、BHC (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC の総和) はすべての検体から検出されなかった。

表 2 輸入牛肉中の残留有機塩素系農薬検査結果 (1995~2004 年度)

年度	検体数	原 産 地			農薬検出 検 体 数	検 出 農 薬
		オーストラリア	アメリカ	カナダ		
1995	9	4	3	2	0	
1996	5	4	1		0	
1997	5	4	1		0	
1998	6	2	4		0	
1999	6	2	4		0	
2000	6	3	3		0	
2001	6	2	4		0	
2002	6	2	4		1	<i>p,p'</i> -DDE 0.02 ppm (オーストラリア産)
2003	2	1	1		0	
2004	5	5			1	<i>p,p'</i> -DDE 0.07 ppm (オーストラリア産)
計	56	29	25	2	2	

暫定的基準値: DDT (DDD および DDE 含む) 脂肪中 5 ppm, ディルドリン (アルドリン含む) 脂肪中 0.2 ppm, ヘプタクロル (ヘプタクロルエポキシド含む) 脂肪中 0.2 ppm

定量下限値: α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, 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 いずれも 0.01 ppm

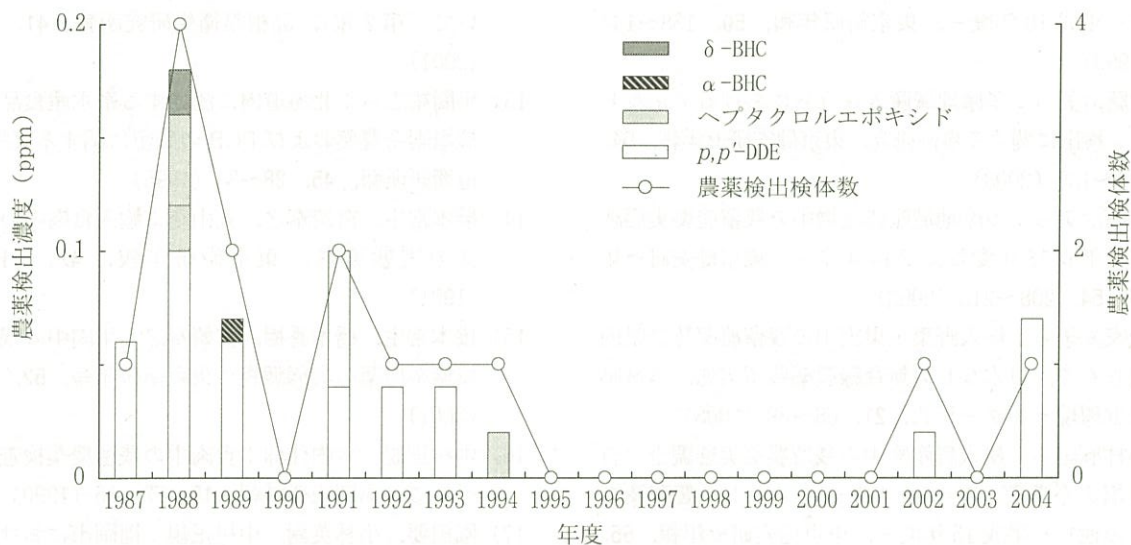


図1 輸入牛肉中の残留有機塩素系農薬検査結果 (1987~2004年度)

2. 1995年度以前の検査結果との比較

牛肉中の残留有機塩素系農薬の検査を開始した1987年度から2004年度までの検査結果を図1に示した。

検査を開始した1987年度から1994年度までは、ほぼ毎年何らかの農薬が検出された。しかし1995年度以降になると、農薬が全く検出されない年が続き、検査期間全体を通して農薬検出検体数は減少する傾向がみられた。検出農薬に関しても、1988、1989年度は δ -BHC、 α -BHCがそれぞれ検出されたが、それ以降は p,p' -DDEやヘプタクロルエポキシドといった代謝物のみが検出された。検出濃度は、検査期間全体を通して暫定的基準値を下回っていた。

他都道府県の検査結果^{13~17)}も当所の結果と同様、農薬検出検体数や検出農薬数は減少傾向にあった。最近10年間は、 p,p' -DDEやヘプタクロルエポキシドなど代謝物が多く検出され、基準設定時の1987年直後に頻繁に検出されていたBHCやディルドリンはほとんど検出されていなかった。

検出検体数や検出農薬数減少の理由として、1987年以降輸入牛肉監視が強化され十分な安全管理がなされている他に、今回検査対象となった農薬の世界的な使用頻度の低下が考えられる。しかし、代謝物は微量ではあるが依然として検出され続けている。当所の場合、 p,p' -DDEは1987年から断続的に検出されており、残留濃度もほとんど変化が認められない。これらの農薬の使用は禁止され、新たな汚染は見られないことから、未だに過去の環境汚染が影響していることが推測される。安全上問題のない量とされているが、引き続き検出される可能性は十分にあり、輸入食品の安全性確保のために今後も残留検査を継続していく必要があると考える。

ま と め

1. 1995年度から2004年度にかけて、県内に流通する輸入牛肉を対象として残留有機塩素系農薬の検査を行った。検査した56検体中、農薬が検出されたのは2検体で、いずれの検体からも p,p' -DDEのみが検出された。検出濃度は暫定的基準値を下回っていた。
2. 検査を開始した1987年度からの結果を合わせると、農薬検出検体数、検出農薬数ともに減少傾向にあった。
3. 低濃度ではあるが依然として p,p' -DDE等が検出されており、今後も引き続き検査を行う必要がある。

文 献

- 1) 農林水産省総合食料局食料企画課：我が国の食料自給率—平成15年度食料自給率レポート—, 6~11 (2004)
- 2) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課：DDT等の残留する輸入食肉の流通防止について, 昭和62年8月27日乳衛第42号 (1987)
- 3) 山本敬男, 望月恵美子, 深沢喜延：輸入牛肉中の残留有機塩素系農薬について (1987~1994), 山梨衛公研年報, 38, 9~11 (1994)
- 4) 植村振作ら：農薬毒性の事典 改訂版, 121~124, 188~190, 239~244, 264~268, 三省堂 (2002)
- 5) 上路雅子, 中村幸二, 小林裕子：残留農薬分析法, 533~536, ソフトサイエンス社 (2001)
- 6) 佐藤正幸ら：農薬による食品の汚染について (第19報) 1988~1991年度, 北海道産農産物中における農薬の残留状況, 道衛研所報, 42, 14~20 (1992)
- 7) 伊藤正子ら：国内産野菜・果実中の残留農薬実態調

- 査—平成10年度—, 東京衛研年報, 50, 138~144 (1999)
- 8) 近藤治美ら: 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, 東京健安研セ年報, 54, 132~135 (2003)
- 9) 近藤治美ら: 多摩地域産農産物中の残留農薬実態調査—平成13年度および14年度—, 東京健安研セ年報, 54, 208~213 (2003)
- 10) 氏家愛子ら: 輸入野菜・果実中の残留農薬及び県内産りんご, 日本なしの無登録農薬残留実態, 宮城県保健環境センター年報, 21, 66~69 (2003)
- 11) 小林麻紀ら: 輸入農産物中の残留農薬実態調査(有機塩素系農薬, N-メチルカーバメイト系農薬及びその他)—平成15年度—, 東京健安研セ年報, 55, 209~213 (2004)
- 12) 福田武史ら: 輸入農産物の安全性に関する調査について(第2報), 島根県衛生研究所報, 41, 40~42 (2001)
- 13) 平間祐志ら: 北海道内に流通する畜水産食品中の有機塩素系農薬およびPCBの残留に関する実態調査, 道衛研所報, 45, 28~34 (1995)
- 14) 橋本常生, 宮崎奉之, 丸山務: 輸入食肉中の残留農薬の実態調査, 東京衛研年報, 42, 118~123 (1991)
- 15) 橋本常生, 橋本秀樹, 宮崎奉之: 牛肉中の残留有機塩素系農薬の実態調査, 東京衛研年報, 52, 97~99 (2001)
- 16) 中村正規, 木内佳伸: 食肉中の残留農薬検査結果について, 福岡市衛試報, 15, 73~85 (1990)
- 17) 園田要, 小林英樹, 中村正規: 福岡市における食肉中の残留塩素系農薬調査結果(第2報), 福岡市保環研報, 23, 105~110 (1998)