

## 牛肉中の残留有機塩素系農薬の実態調査

橋本 常生\*, 橋本 秀樹\*\*, 宮崎 奉之\*

### Survey of Organochlorine Pesticide Residues in Beef

Tsuneo HASHIMOTO\*, Hideki HASHIMOTO\*\* and Tomoyuki MIYAZAKI\*

**Keywords:** 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, 残留 residues, 食肉 meat, 牛肉 beef, 内分泌かく乱化学物質 endocrine disrupting chemicals, 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)

#### 緒 言

1987年に輸入牛肉からディルドリン等の有機塩素系農薬がFAO/WHOの最大残留基準を超えて検出された事件を契機に、輸入食肉中の有機塩素系農薬の暫定基準値が設定された<sup>1)</sup>。それ以来、畜水産食品である食肉及び魚介類等に残留するDDT、ディルドリンなどの有機塩素系農薬の残留実態調査を行ってきた<sup>2,3)</sup>。

これらの有機塩素系農薬は、現在先進国では使用が禁止されているが、発展途上国ではマラリア対策で使用されている可能性がある。これらの化合物は脂溶性が高く、環境中に長期にわたり残留するため、食物連鎖や生体濃縮により生体中に蓄積され、脂肪を多く含む畜水産食品中に残留する傾向がある。また、ここ数年来内分泌かく乱化学物質が注目され、有機塩素系農薬も内分泌かく乱作用が疑われる化学物質としてリストアップされており、低濃度の暴露でも生態系の野生動物及び人体への影響が懸念される。このことから有機塩素系農薬の出来る限り低濃度レベルでの残留実態を把握する必要がある。今回、多孔性ケイソウ土カラムによる精製法を応用し、ガスクロマトグラフ/質量分析計を用いた高感度分析法を開発した。この方法を用いて牛肉を対象に有機塩素系農薬の残留実態を調査したので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

平成12年4月～12月に東京都内の食肉販売店等で購入した国産牛肉14検体及び輸入牛肉16検体の合計30検体を用いた。

##### 2. 調査対象農薬

有機塩素系農薬類 BHC類 (  $\gamma$ -BHC,  $\delta$ -BHC,  $\epsilon$ -BHC ), DDT類 (  $p,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE ), ディルドリン, ヘプタクロール及びヘプタクロルエ

ポキサイドの10化合物を用いた。

##### 3. 試薬及び標準品

(1)アセトン, 石油エーテル,  $n$ -ヘキサン, アセトニトリル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。

(2)多孔性ケイソウ土カラムはExtrelut-3 (Merck社製)を用いた。

(3)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) 5 gを活性化せず乾式充填したものの。

(4)標準品は和光純薬工業(株)製またはRiedel-de Haën社製を使用した。

##### 4. 試験溶液の調製法

試料の牛肉をフードプロセッサーで細切, 均一化し, その10.0 gを測り採り, 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する。遠心分離 ( 2,500 rpm, 10分間 ) 後, 有機層を採り, 再度石油エーテル/アセトン ( 2 : 1 ) 50 mLで同様に操作し有機層を合わせる。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水し, 40 以下で減圧濃縮後, 窒素ガスの気流下で十分に溶媒を除き脂肪を得た。脂肪1.00 gを秤量し, ヘキサン約 2 mLで脂肪をExtrelut-3 カラムに負荷した後, 吸引してヘキサンを除いた。カラムの下にストップコックを付けアセトニトリル約17 mLを加え, 10分間放置した後コックを開き溶出し, その10 mLを採取した。アセトニトリル溶出液は窒素ガスの気流下で濃縮乾固し, 30%ジクロロメタン/ヘキサン少量でフロリジルカラムへ負荷し, さらに同溶媒40 mLで溶出した。この溶出液を減圧濃縮し, 残留物をイソオクタン1.0 mLに溶解し試験溶液とした。

##### 5. 装置及び測定条件

(1)装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計 ( GC/MS ) :

\* 東京都立衛生研究所生活科学部乳肉衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

\* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

\*\* 東京都立衛生研究所精度管理室

Hewlett-Packard社製HP6890/HP5973MSD, GCカラム :  
HP- 5 MS ( 内径0.25 mm , 長さ30 m , 膜厚0.25 μ m )  
Hewlett-Packard社製

(2)GC/MS測定条件

カラム温度 : 120 ( 1.5 min ) - 30 /min - 150  
( 0 min ) - 5 /min - 180 ( 1 min ) - 3 /min - 250  
( 5 min ) , 注入口温度 : 260 , 注入法 : パルスドスプリ  
ットレス , 注入量 : 4 μ 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 に示した .

## 結果及び考察

### 1 . 分析方法の検討

厚生省通達<sup>1)</sup>の分析法は溶媒による脂肪抽出後 , シリカ  
ゲルカラム及びフロリジルカラムでの精製を行うが , 溶媒  
使用量が多いなど , 操作が煩雑であるため , 簡便な精製法  
を検討した . 脱脂を目的とした精製操作としては , 液 - 液  
分配 , ゲル浸透クロマトグラフィーなどが一般的であるが ,  
ここでは多孔性ケイソウ土カラム ( Extrelut- 3 ) を使用  
することとした . このカラムは血中や尿中からの薬物等の  
抽出を目的に開発されたものであるが , 油脂や脂肪を多く含  
む食品を対象に農薬等の抽出などにも使用されており<sup>4, 5)</sup> ,  
操作の簡便さ , 使用溶媒量が少なくてすむ等の利点がある .  
牛肉から抽出した脂肪1.00 g を用い , 本カラムによる脂肪  
の除去率を溶出後の重量から求めたところ約97%の脱脂が  
可能であった . さらに , 農薬の残留分析で汎用されるフロ  
リジルカラム<sup>3)</sup>を用い精製を実施し , GC/MS測定を行う  
こととした .

本分析法により牛肉から抽出した脂肪に標準品を添加し  
回収実験を実施したところ , いずれの化合物も79.9%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脂肪中濃度として - ,  
- , - , -BHCで0.005 ppm , その他の化合物は0.001 ppm  
であった .

### 2 . 農薬残留実態

国産及び輸入牛肉30検体について有機塩素系農薬類の調  
査を行った結果を表 3 に示した .

国産及び輸入牛肉30検体中25検体 ( 83.3% ) から調査し

表 1 . GC/MS ( SIM ) 測定モニターイオン

化合物名	モニターイオン ( m/z )		
-BHC	218.9,	216.9,	182.9
-BHC	182.9,	180.9,	216.9
-BHC	182.9,	180.9,	216.9
-BHC	218.9,	216.9,	182.9
<i>p,p'</i> -DDE	317.9,	315.9,	246.0
<i>p,p'</i> -DDD	235.0,	165.0,	237.0
<i>p,p'</i> -DDT	235.0,	237.0,	165.0
ディルドリン	276.8,	278.8,	262.8
ヘブタクロル	271.8,	273.8,	336.8
ヘブタクロルエポキサイド	352.8,	350.8,	354.8

表 2 . 添加回収実験

化合物名	添加濃度(ppm)	平均回収率(%)	S.D.*
-BHC	0.050	80.9	6.0
-BHC	0.050	81.8	5.5
-BHC	0.050	84.5	6.1
-BHC	0.050	83.7	5.7
<i>p,p'</i> -DDE	0.100	80.6	5.7
<i>p,p'</i> -DDD	0.100	85.3	5.1
<i>p,p'</i> -DDT	0.050	84.0	5.1
ディルドリン	0.050	85.8	6.1
ヘブタクロル	0.050	79.9	5.0
ヘブタクロルエポキサイド	0.050	86.3	4.9

\*S. D. ; 標準偏差 ( n = 3 )

た農薬が検出された . その内訳は *p,p'*-DDE が 25 検体から  
脂肪中濃度として 0.001 ~ 0.012 ppm , *p,p'*-DDT が 2 検体か  
ら 0.001 及び 0.003 ppm , ディルドリンが 3 検体から 0.001 ~  
0.003 ppm , ヘブタクロルエポキサイドが 1 検体から 0.001 ppm  
検出された . なお BHC の各異性体 , *p,p'*-DDD 及びヘブタ  
クロルは検出されなかった .

#### (1) 生産国別の残留実態

国産牛肉は 14 検体中 11 検体 ( 79% ) から , *p,p'*-DDE ,  
DDT が検出され , 総 DDT ( *p,p'*-DDE , DDD , DDT の総和 )  
は 0.001 ~ 0.010 ppm の範囲であった . 農薬の検出された試  
料の GC/MS ( SIM ) クロマトグラムを図 1 に示した .

輸入牛肉は米国産で 8 検体中 7 検体 ( 88% ) から , *p,p'*-  
DDE , DDT が検出され , 総 DDT として 0.001 ~ 0.013 ppm  
であった . また ディルドリンが 2 検体から 0.002 及び 0.003 ppm ,  
ヘブタクロルエポキサイドが 1 検体より 0.001 ppm 検出さ  
れた . オーストラリア産では 8 検体中 7 検体 ( 88% ) から  
*p,p'*-DDE が検出され , 総 DDT として 0.001 ~ 0.007 ppm であ  
った . また ディルドリンが 1 検体から 0.001 ppm 検出され  
た .

輸入牛肉からディルドリン , ヘブタクロルエポキサイド  
が検出された . 総 DDT については今回調査した生産国に

表 3 . 牛肉中の残留農薬検出状況

検体名	検体数	検出検体数	検出農薬 ( 検出数 )	残留濃度 ( ppm : 脂肪中 )
国産牛肉	14	11	<i>p,p'</i> -DDE ( 11 ) <i>p,p'</i> -DDT ( 1 )	0.001-0.007 0.003
輸入牛肉				
米 国	8	7	<i>p,p'</i> -DDE ( 7 ) <i>p,p'</i> -DDT ( 1 ) ディルドリン ( 2 ) ヘブタクロルエポキサイド ( 1 )	0.001-0.012 0.001 0.002, 0.003 0.001
オーストラリア	8	7	<i>p,p'</i> -DDE ( 7 ) ディルドリン ( 1 )	0.002-0.007 0.001
計	30	25	<i>p,p'</i> -DDE ( 25 ) <i>p,p'</i> -DDT ( 2 ) ディルドリン ( 3 ) ヘブタクロルエポキサイド ( 1 )	0.001-0.012 0.001, 0.003 0.001-0.003 0.001

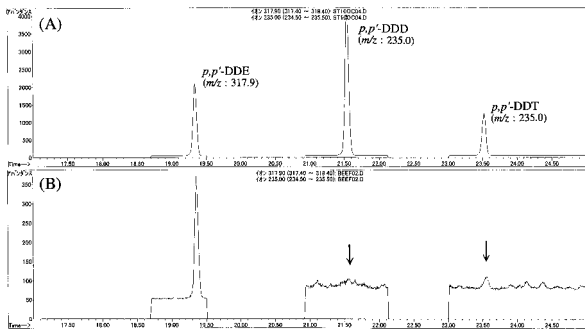


図1. GC/MS(SIM)によるDDT類のクロマトグラム  
(A)標準溶液;  $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD 0.020 ppm,  
 $p,p'$ -DDT 0.010 ppm  
(B)牛肉の試験溶液

よる検出率や残留濃度に大きな違いは認められなかった。

### (2)DDT類

有機塩素系殺虫剤のDDT(製剤成分: $p,p'$ -DDT)は環境中や生体内で代謝され $p,p'$ -DDD及び $p,p'$ -DDEに変化し、これらの化合物も環境中で安定であり長期にわたり残留する。そのため水系の魚介類の食物連鎖や生体濃縮により生体内に取り込まれ、特に脂肪組織に蓄積される。

DDTは残留性が高いことから、日本で1971年に農薬登録が失効し、米国で1972年に使用が禁止されている。

著者らが1987年から1990年にかけて、輸入食肉を対象に有機塩素系農薬を調査したところ、総DDTについては、オーストラリア産牛肉108検体中4検体より0.056~0.083 ppm、米国产牛肉33検体中1検体から0.090 ppm検出された(検出限界:総DDTとして0.05 ppm)。これらの結果を比較すると、検出限界が異なるため検出率は比べられないが、今回の結果からは0.05 ppmを超えて検出された検体はなく、残留濃度は過去の結果に比べて低い傾向が見られた。1987年にオーストラリア産牛肉を調査した鈴木らの報告<sup>6)</sup>で、 $p,p'$ -DDTは $p,p'$ -DDEと同様な検出頻度及び残留濃度を示した。今回の調査で $p,p'$ -DDTはほとんど検出されていないことから、新たなDDTの汚染を受けていないものと考えられる。また、 $p,p'$ -DDEは0.01 ppm以下であるが高頻度で検出された結果から、今後も広範囲にわたり低濃度での残留が続くと推察される。

### (3)BHC類及び環状ジエン化合物

BHC類については国産、輸入牛肉とも検出されなかった。輸入牛肉からディルドリン及びヘプタクロルの代謝化合物であるヘプタクロルエポキシドが検出された。これらは検出限界付近の濃度であり検出率も低くDDT類に比べ残留濃度は低かった。日本では1973年にディルドリンが、1972年にヘプタクロルが残留性が高いことから登録失効した。米国ではディルドリン、ヘプタクロルは1950年代から1974年まで殺虫剤として広く使用されていた。農薬の使用

禁止後の年数のほかに、農薬の残留性や過去の使用実態、家畜の飼育環境や飼料が牛肉に残留する農薬や残留濃度に反映してくるため、生産地域により残留実態に違いが見られると考える。

本調査では輸入食肉に対する食品衛生法の暫定的基準(脂肪中濃度として 総DDT 5 ppm, ディルドリン(アルドリン含む) 0.2 ppm, ヘプタクロル(エポキシド含む) 0.2 ppm)及びFAO/WHOの食肉中の最大残留基準(脂肪中濃度として -BHC 2 ppm, 総DDT 5 ppm, ディルドリン(アルドリン含む) 0.2 ppm, ヘプタクロル(エポキシド含む) 0.2 ppm)を超える検体はなく、ほとんどが基準値の1/100以下の低濃度であり、食品衛生上問題がないと考えられる。しかし、低濃度の暴露においても人体に影響を与えることが疑われている内分泌かく乱化学物質としての説明が完全に行われていない現状では、今後も低濃度での残留実態を引き続き調査していく必要がある。

### まとめ

国産及び輸入牛肉の計30検体について、有機塩素系農薬類の残留実態調査を実施した。25検体から総DDTが0.001~0.013 ppm, 3検体からディルドリンが0.001~0.003 ppm, 1検体からヘプタクロルエポキシドが0.001 ppm検出された。BHC類、 $p,p'$ -DDD及びヘプタクロルは検出されなかった。

ディルドリン及びヘプタクロルエポキシドは輸入(米国, オーストラリア)牛肉から検出され国産牛肉からは検出されなかった。 $p,p'$ -DDEは生産国別の検出率、検出濃度に大きな差は認められなかった。

食品衛生法の暫定的基準及びFAO/WHOの最大残留基準値を超えるものはなかったが今後も低濃度での残留が続くと考えられ、残留実態調査を継続する必要がある。

(本調査は東京都衛生局食品保健課及び東京都食品環境指導センターと協力して実施したものである。)

### 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通達:昭和62年8月27日付衛乳第42号, DDT等の残留する輸入食肉の流通防止について
- 2) 橋本常生, 宮崎奉之, 丸山 努:東京衛研年報, 42,118-123,1991.
- 3) 笹本剛生, 橋本秀樹, 宮崎奉之, 他:東京衛研年報, 51,140-143,2000.
- 4) Di Mucio, A., Ausili, A., Dommarco, R., *et al.*: *J. Chromatogr.*, **552**, 241-247, 1991.
- 5) Di Mucio, A., Generali, T., Barbini, D. A., *et al.*: *J. Chromatogr. A*, **765**, 61-68, 1997.
- 6) 鈴木 隆, 石坂 孝, 佐々木久美子, 他:食衛誌, 30(1), 48-53, 1989.