

食肉及び鶏卵中の残留有機塩素系農薬の実態調査

橋本常生^{*1}, 鷺直樹^{*2}, 笹本剛生^{*1}, 堀井昭三^{*1},
平公崇^{*4}, 館山優乃^{*4}, 垣弘一^{*5},
鎌田国広^{*1}, 宮崎奉之^{*3}

Survey of Organochlorine Pesticide Residues in Meat and Egg

Tsuneo HASHIMOTO^{*1}, Naoki SAGI^{*2}, Takeo SASAMOTO^{*1}, Shozo HORII^{*1},
Kimitaka TAIRA^{*4}, Uno TATEYAMA^{*4}, Hirokazu KAKI^{*5},
Kunihiro KAMATA^{*1} and Tomoyuki MIYAZAKI^{*3}

Keywords : 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, 残留 residues, 食肉 meat, 豚肉 pork, 鶏肉 chicken, 鶏卵 egg, 内分泌かく乱化学物質 endocrine disrupting chemicals, ゲル浸透クロマトグラフ GPC, 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検出された事件を契機に、著者らは食肉及び魚介類等に残留する DDT, ディルドリン等の有機塩素系農薬の残留実態調査を行ってきた¹⁾。これらの有機塩素系農薬は、近年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、低濃度の暴露でも野生動物の生態系及び人体への影響が懸念され問題とされてきている。以上のことから畜産食品について、ルーチン分析よりもさらに低濃度レベルでの残留実態を把握する必要がある。前報²⁾では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検討し、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報告した。今回は豚肉、鶏肉及び鶏卵について引き続き残留実態を調査したので報告する。

実験方法

1. 試料

平成13年7月~8月に東京都内の食肉販売店等で購入した豚肉(国産14検体, 輸入6検体)20検体及び鶏肉(国産19検体, 輸入1検体)20検体, 平成14年8月~9月に都内のスーパーマーケット等で購入した鶏卵30検体について調査した。

2. 調査対象農薬

有機塩素系農薬類 BHC 類(-BHC, -BHC, -BHC, -BHC), DDT 類(*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE), ディルドリン, アルドリン, エンドリン, ヘプタクロル及び

ヘプタクロルエポキシサイドの12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, 酢酸エチ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)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[®]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。

(3)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

(1)豚肉・鶏肉

前報²⁾の牛肉と同様に調製した。

(2)鶏卵

鶏卵は殻を除きストマッカーで混和した後, その10.0 g を測り採り, アセトニトリル30 mL を加えホモジナイズする。遠心分離(2,500 rpm, 10分間)後, アセトニトリル層を採り, 再度同様に操作し, アセトニトリル層を合わせる。このアセトニトリル層に5%硫酸ナトリウム溶液300 mL を加え石油エーテル40 mL で抽出する。抽出液を減圧濃縮後, 少量のジクロロメタン/*n*-ヘキサン(3:7)でフロリジルカラムへ負荷し, さらに同溶媒混液40 mL で溶出した。この溶出液を減圧濃縮し, 残留物を酢酸エチル/*n*-ヘキサン(1:1)で溶解し4 mL に定容後, GPC により農薬の分画を得る。農薬分画液を減圧濃縮しイソオクタン1.0 mL に溶解して試験溶液とした。

*1 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

*1 Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

*2 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科

*3 東京都健康安全研究センター食品化学部

*4 東京都健康安全研究センター多摩支所広域監視課

*5 東京都八王子保健所

(3)鶏卵中の粗脂肪量測定

均一化した鶏卵 10.0 g を用い、前報³⁾の脂肪抽出法により粗脂肪量を測定した。

5. 装置及び測定条件

(1)GPC: abc Laboratories 社製 Auto-vap AS-2000, GPC カラム: Bio-beads S-X3(200-400 mesh)300×15 mm 移動相: 酢酸エチル/*n*-ヘキサン(1:1) 流速 2 mL/min, Dump Time: 18 min, Collect Time 18 min(農薬分画), 注入量: 2 mL

(2)ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS): Hewlett-Packard 社製 HP6890/HP5973MSD, GC カラム: HP-5MS(内径0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚0.25 μm) Hewlett-Packard 社製, 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 μL, 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。

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
デイルドリン	276.8,	278.8,	262.8
アルドリン	262.8,	244.8,	292.9
エンドリン	262.8,	264.8,	244.8
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

結果及び考察

1. 分析方法の検討

(1)豚肉・鶏肉

前報³⁾の牛肉を対象とした分析法を用いて操作したところ、クロマトグラムでの妨害ピークなどが認められず、効率も良好であったため、同じ操作で分析した。

(2)鶏卵

衛生試験法⁴⁾及び GPC を用いた Furusawa⁵⁾らの分析法を参考とした。本分析法はアセトニトリル抽出後、石油エーテルに転溶し、フロリジルカラム及び GPC による精製を行った。本法は操作性も良く、標準品の添加回収実験でも 70%以上の回収率でほぼ良好な結果が得られた(表2)。本分析法の検出限界は全卵中濃度として -, -, -, -BHC で 0.0005 ppm, その他の化合物は 0.0002 ppm であった。

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	0.001	76.1	6.3
-BHC	0.001	75.3	6.7
-BHC	0.001	86.2	7.2
-BHC	0.001	76.0	4.5
<i>p,p'</i> -DDE	0.002	82.8	4.2
<i>p,p'</i> -DDD	0.002	79.2	6.2
<i>p,p'</i> -DDT	0.001	80.6	6.5
デイルドリン	0.001	72.7	5.8
アルドリン	0.001	70.0	4.3
エンドリン	0.001	73.8	6.6
ヘブタクロル	0.001	81.0	6.4
ヘブタクロルエポキサイド	0.001	79.4	7.4

*S.D.; 標準偏差(n=3)

2. 農薬残留実態

(1)豚肉及び鶏肉

豚肉 20 検体中 15 検体(75.0%)から調査した農薬が検出された。その内訳は *p,p'*-DDE が 15 検体から脂肪中濃度として 0.001 ~ 0.006 ppm, *p,p'*-DDT が 2 検体から 0.001 及び 0.002 ppm 検出された。豚肉は 20 検体中 14 検体が国産, 4 検体が米国産, 2 検体がカナダ産であるが、原産地による検出農薬, 残留濃度などに大きな差は認められなかった(表3)。

鶏肉では 20 検体中 18 検体(90.0%)から農薬が検出され、*p,p'*-DDE が 17 検体から脂肪中濃度として 0.001 ~ 0.012 ppm, *p,p'*-DDT が 1 検体から 0.001 ppm, デイルドリンが 1 検体から 0.001 ppm 検出された。20 検体中 19 検体が国産で、1 検体がブラジル産であった(表4)。著者らが 1987 年から 1990 年に輸入鶏肉を調査した結果¹⁾では、原産国により検出される農薬の種類に違いがあり、今回の国産鶏肉より高い残留濃度[総 DDT(*p,p'*-DDE, DDD, DDT の総和)で 0.06 ~ 0.77 ppm]を示していた。今回は輸入鶏肉の検体数が 1 検体であり比較が不可能であった。今後、さらに輸入鶏肉の残留実態を把握する必要があると考える。

今回調査した豚肉、鶏肉は前報³⁾の牛肉と同様 *p,p'*-DDE 等の残留が顕著で、残留濃度もほぼ同じレベルであった。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, デイルドリン(アルドリン含む)0.2 ppm, ヘブタクロル(エポキサイド含む)0.2 ppm)及び FAO/WHO の食肉中の最大残留基準⁶⁾(脂肪中濃度として -BHC 2 ppm, 総 DDT 5 ppm, デイルドリン(アルドリン含む)0.2 ppm, エンドリン 0.1 ppm(鶏肉), ヘブタクロル(エポキサイド含む)0.2 ppm)を超える検体はなく、食品衛生上問題がないと考えられる。

表 3 . 豚肉中の残留農薬検出状況

生産地	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	14	11	<i>p,p'</i> -DDE(11)	0.001-0.004
			<i>p,p'</i> -DDT(1)	0.001

輸入				
米国	4	2	<i>p,p'</i> -DDE(2)	0.002, 0.006
カナダ	2	2	<i>p,p'</i> -DDE(2)	0.001, 0.002
			<i>p,p'</i> -DDT(1)	0.002
計	20	15	<i>p,p'</i> -DDE(15)	0.001-0.006
			<i>p,p'</i> -DDT(2)	0.001, 0.002

表 4 . 鶏肉中の残留農薬検出状況

生産地	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	19	18	<i>p,p'</i> -DDE(17)	0.001-0.012
			<i>p,p'</i> -DDT(1)	0.001
			デイルドリン(1)	0.001

輸入	1	0		
(ブラジル)				
計	20	18	<i>p,p'</i> -DDE(17)	0.001-0.012
			<i>p,p'</i> -DDT(1)	0.001
			デイルドリン(1)	0.001

(2) 鶏卵

鶏卵は 30 検体中 23 検体(76.7%)から農薬が検出された。*p,p'*-DDE が 23 検体から 0.0002 ~ 0.0012 ppm, *p,p'*-DDT が 1 検体から 0.0012 ppm 検出された。食肉と同様に *p,p'*-DDE 等の検出が認められた。各検体の粗脂肪量を測定したところ, 7.9 ~ 13.6% の範囲であり, これらのデータをを用い脂肪中濃度に換算すると *p,p'*-DDE は 0.002 ~ 0.014 ppm, *p,p'*-DDT は 0.015 ppm の残留濃度を示した。特に *p,p'*-DDE は今回調査した国産鶏肉の脂肪中残留濃度と同じレベルであり, 親鶏の農薬残留が鶏卵へも影響を及ぼしているものと示唆される。

鶏卵については食品衛生法の基準はないが, FAO/WHO の最大残留基準^①(デイルドリン(アルドリン含む)0.1 ppm, γ -BHC 0.1 ppm, 総 DDT 0.1 ppm, ヘプタクロル(エポキサイド含む)0.05 ppm)が設定されている。今回の結果で基準を超えたものはなかった。

検出頻度の高い *p,p'*-DDE は農薬 DDT の代謝物であり, DDT と同様に化学的に比較的安定な化合物である。DDT はその残留性が高いことから, 日本では 1971 年に農薬登録が失効され, その後使用されなくなった。さらに 2001 年には, デイルドリン等と同様, 残留性有機汚染物質(POPs)規制条約(2001 年採択)の対象化合物 12 種の一つとしてリストアップされた化合物である。しかし環境への

汚染は現在も残っており, 今後も低濃度ではあるが畜産物への残留は続くと考えられる。これらの化合物が内分泌かく乱化学物質として解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。

表 5 . 鶏卵中の残留農薬検出状況

検体数	検出検体数	検出農薬(検出数)	残留濃度	
			(全卵中:ppm)	(脂肪中:ppm)
30	23	<i>p,p'</i> -DDE(23)	0.0002-0.0012	0.002-0.014
		<i>p,p'</i> -DDT(1)	0.0012	0.015

ま と め

豚肉及び鶏肉各 20 検体, 鶏卵 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。豚肉 15 検体から *p,p'*-DDE が 0.001 ~ 0.006 ppm, 2 検体から *p,p'*-DDT が 0.001, 0.002 ppm 検出され, 鶏肉は 17 検体から *p,p'*-DDE が 0.001 ~ 0.012 ppm, 1 検体から *p,p'*-DDT が 0.001 ppm, 1 検体からデイルドリンが 0.001 ppm 検出された(いずれも脂肪中濃度)また 鶏卵 23 検体から *p,p'*-DDE が 0.0002 ~ 0.0012 ppm, 1 検体から *p,p'*-DDT が 0.0012 ppm 検出された(全卵中濃度)。鶏卵の残留濃度を脂肪中濃度に換算すると *p,p'*-DDE は 0.002 ~ 0.014 ppm, *p,p'*-DDT は 0.015 ppm となり鶏肉の残留濃度と同レベルであった。

今回の調査で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。

文 献

- 1) 橋本常生, 宮崎奉之, 丸山 努: 東京衛研年報, **42**, 118-123, 1991.
- 2) 笹本剛生, 橋本秀樹, 宮崎奉之, 他: 東京衛研年報, **51**, 140-143, 2000.
- 3) 橋本常生, 橋本秀樹, 宮崎奉之: 東京衛研年報, **52**, 97-99, 2001.
- 4) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 1990 付. 追補(1995), 621, 1995.
- 5) Furusawa, N., Okazaki, K., Iriguchi, S., et al.: *JAOAC International*, **81**(5), 1033-1036, 1998.
- 6) Codex Alimentarius: Pesticide Residues in Food(MRLs/EMRLs), 1999.
<http://apps1.fao.org/page/collections?subset=FoodQuality>