調査・資料

大阪府下の市販食肉および食肉加工食品中の PCB および
有機塩素系農薬の残留実態

(平成 17 年 12 月 19 日受理)

松本比佐志^{*†} 桑原克義^{*} 村上保行^{*} 村田 弘^{*}Survey of PCB and Organochlorine Pesticide Residues in Meats and
Processed Meat Products Collected in Osaka, JapanHisashi MATSUMOTO^{*†}, Katsuyoshi KUWABARA^{*}, Yasuyuki MURAKAMI^{*}
and Hiroshi MURATA^{*}(* Laboratory of Food Chemistry, Division of Food and Drugs, Osaka Prefectural
Institute of Public Health: 1-3-69, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka
537-0025, Japan; † Corresponding author)

Residues of PCB and organochlorine pesticides in meats (beef, pork and poultry) and processed meat products collected in Osaka, Japan were surveyed. For 35 years from 1970 to 2004, the concentrations of PCB, HCH isomers, DDT analogues and dieldrin in all meats appeared to decline with each passing year. The concentration of each isomer of HCH in all meats declined rapidly from the early to the late 1970's and showed a gentle decline thereafter; β -HCH showed the highest residue rate of the isomers in all the time periods surveyed, except for pork and poultry samples in the early 1980's. The concentrations of DDT analogues in all meats also showed sharp declines from the late 1970's to the early 1980's, followed by a smaller decrease thereafter; the main residues were *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDT, and the residue rate of *p,p'*-DDE increased over the years. The residue levels of organochlorine pesticides in processed meat products (raw materials: beef, pork, poultry and mixture of ground beef and pork) were surveyed for 15 years (from 1990 to 2004) and there were no significant differences in the values among the materials. The concentrations of each pesticide in processed meat products tended to be lower than those of the corresponding meat samples, respectively.

(Received December 19, 2005)

Key words: 食肉 meat; 食肉加工食品 processed meat product; ポリ塩化ビフェニル PCB; 有機塩素系農薬 organochlorine pesticide; ヘキサクロロシクロヘキサン HCH; ジクロロジフェニルトリクロロエタン DDT; ディルドリン dieldrin; ガスクロマトグラフィー-電子捕獲型検出器 GC-ECD

緒 言

PCB (polychlorinated biphenyl) や 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (α, β, γ および δ 異性体の総和を HCHs と略す), DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)-ethane) 関連化合物 (総和を DDTs と略す), dieldrin, heptachlor およびその代謝物の heptachlor epoxide (HCE), hexachlorobenzene (HCB) などの有機塩素系農薬は、種々の法的規制により日本国内ではその製造・販売・使用が禁止されている^{1), 2)}。規制後に長い年月が経過した近年でも、食品中にはまだ上記の汚染物質が高濃度に残留している事例が魚介類や食肉に見受けられる^{3)~8)}。これら

の食品の摂取量から計算して汚染物質量が許容一日摂取量 (ADI) を超えることはなく、また、上記汚染物質の摂取量は、total diet study 法による摂取量調査でも、ADI よりはるかに低い量である⁹⁾。

しかしながら、近年、これらの合成化学物質の一部のものに生体のホルモン機構や免疫機能を阻害する恐れのあることが報告され¹⁰⁾、その阻害作用は、特に、従来の毒性発現濃度領域よりさらに低用量領域で生じる可能性が指摘されている¹¹⁾。これらの汚染物質のヒトへの摂取や体内での蓄積の低減化を図るためには、たとえ低濃度であっても、食品中の汚染物質の残留状況の分析・監視を継続して行うことが必要と考えられる。そこで、本資料では、大阪府下で 35 年間 (1970~2004 年) にわたって採取された食肉中の PCB および有機塩素系農薬と、15 年間 (1990~

[†] 連絡先^{*} 大阪府立公衆衛生研究所食品医薬品部食品化学課: 〒537-0025 大阪市東成区中道 1-3-69

Table 1. Concentration Changes of PCB and Organochlorine Pesticides in Beef Samples Collected on the Market in Osaka, Japan for 35 Years (1970–2004)

Chemicals		Year						
		'70-'74	'75-'79	'80-'84	'85-'89	'90-'94	'95-'99	'00-'04
PCB	<i>n</i>	NT	7 (6)	18 (12)	22 (7)	22 (1)	34 (0)	25 (0)
	Av±SD (ppb)		2.6±1.7*	1.1±1.1 [†]	0.41±0.67* [#]	0.05±0.21* [†]	nd* ^{†#}	nd* [†]
	Range (ppb)		nd-5	nd-4	nd-2	nd-1	nd	nd
HCH ^{a)}	<i>n</i>	47 (46)	26 (26)	18 (16)	42 (20)	42 (28)	40 (24)	25 (6)
	Av±SD (ppb)	2593±4330*	84±51* [†]	24±22* ^{†#}	5.4±15* ^{†#}	12±31* ^{†# §}	4.9±12* ^{†#}	4.3±20* ^{†# §}
	Range (ppb)	nd-19987	12-167	nd-85	nd-92	nd-161	nd-51	nd-99
DDT ^{b)}	<i>n</i>	47 (41)	26 (26)	18 (13)	42 (32)	42 (21)	40 (39)	25 (16)
	Av±SD (ppb)	290±370*	49±50* [†]	7.6±6.9* [†]	7.3±10* ^{†#}	6.0±20* ^{†#}	2.9±4.1* [†]	3.3±7.8* [†]
	Range (ppb)	nd-1091	1-244	nd-22	nd-52	nd-119	nd-26	nd-39
Dieldrin	<i>n</i>	47 (14)	26 (24)	18 (9)	42 (8)	42 (4)	40 (17)	25 (6)
	Av±SD (ppb)	13±37*	11±12* [†]	5.9±13 ^{†#}	0.60±1.4 [†]	0.36±1.3 ^{†# §}	0.73±1.1 ^{†§}	0.44±1.2 [†]
	Range (ppb)	nd-180	nd-50	nd-55	nd-6	nd-7	nd-5	nd-6
HCE ^{c)}	<i>n</i>	NT	26 (0)	18 (0)	42 (4)	42 (2)	40 (6)	25 (1)
	Av±SD (ppb)		nd	nd	0.33±1.1	0.14±0.64	0.35±1.2	0.04±0.20
	Range (ppb)		nd	nd	nd-5	nd-3	nd-7	nd-1
HCB ^{d)}	<i>n</i>	NT	26 (4)	18 (0)	42 (5)	42 (0)	40 (6)	25 (1)
	Av±SD (ppb)		0.62±1.6	nd	0.14±0.42	nd	0.18±0.44	0.04±0.20
	Range (ppb)		nd-6	nd	nd-2	nd	nd-2	nd-1

The concentration of each chemical (PCB, on a whole basis; each pesticide, on a fat basis) is shown as the average (Av)±standard deviation (SD). *n*: number of samples; those in which chemicals were detected are shown in parentheses. NT: not tested. nd: not detected (<1 ppb); the value was statistically treated as zero. Aldrin and endrin were not detected in any samples. ^{a)} Total amounts of α -, β -, γ - and δ -hexachlorocyclohexanes. ^{b)} Total amounts of *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT. ^{c)} Total amounts of heptachlor and heptachlor epoxide. ^{d)} Hexachlorobenzene.

*.†. #. §: Of the values marked by the same symbols, the one in the leftmost column is significantly different from the others ($p < 0.05$).

2004 年) に採取された食肉加工食品中の有機塩素系農薬の残留実態を分析調査し、その年度推移をまとめたので報告する。

実験方法

1. 試薬および試料

試薬類は前報のとおりである^{4)~6)}。分析対象試料は、1970 から 2004 年の間に、大阪府内にて採取された市販品の食肉(牛肉, 豚肉, 鶏肉)と 1990 から 2004 年の間に採取された食肉加工食品(食品原材料表示に従って分類した。牛肉加工品: コンビーフ, ローストビーフ, ビーフジャーキーなど; 豚肉加工品: ハム, ベーコン, 焼き豚など; 牛肉と豚肉の混合加工品: 各種ソーセージ, ハンバーグなど; 鶏肉加工品: 焼き鳥, フライドチキン, チキンナゲットなど)で、大部分は大阪府の行政検査として当研究所に搬入されたものである。残りは、当所にて独自に購入した。各試料については部位別の区分は行わなかった。また、国内に流通するものを試料とし、国内産および外国産

の区分は行わなかった。

2. 分析装置

分析装置および分析条件は前報のとおりである^{4)~6)}。ただし、PCB 分析用の GC-ECD は Varian 社製, 2100 型, 1400 型および(株)島津製作所製 GC-7A を使用した。有機塩素系農薬分析用 GC-ECD には、1970 から 1989 年の間は Varian 社製, 2100 型, 1400 型を用い、(a) 2% silicone OV-17, または (b) 2% diethylene glycol succinate および 0.5% リン酸を Gas Chrom Q (100/120 mesh) にコーティングしたものを充填したパックドカラムを使用した。1990 から 2004 年までは、Hewlett Packard 社製 5890A, 5890A series II または Varian 社製, 3300 型を使用した。キャピラリーカラムは、(a) J & W 社製 DB-1, 内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.5 μ m, (b) J & W 社製 DB-1701, 内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m を用いた。

Table 2. Concentration Changes of PCB and Organochlorine Pesticides in Pork Samples Collected on the Market in Osaka, Japan for 35 Years (1970–2004)

Chemicals		Year						
		'70-'74	'75-'79	'80-'84	'85-'89	'90-'94	'95-'99	'00-'04
PCB	<i>n</i>	NT	7 (7)	15 (8)	19 (4)	16 (2)	27 (2)	30 (0)
	Av±SD (ppb)		3.9±2.8*	0.73±0.80†	0.47±1.2*	0.13±0.34*	0.07±0.27*†	nd*†
	Range (ppb)		1-7	nd-2	nd-5	nd-1	nd-2	nd
HCH ^{a)}	<i>n</i>	33 (31)	24 (24)	15 (11)	19 (11)	20 (13)	39 (23)	30 (7)
	Av±SD (ppb)	362±411*	29±21*†	6.1±7.3*†#	2.4±2.6*†	1.6±1.6*†	1.9±2.5*†§	0.50±1.0*†#§
	Range (ppb)	nd-1622	3-82	nd-26	nd-7	nd-6	nd-11	nd-4
DDT ^{b)}	<i>n</i>	33 (29)	24 (24)	15 (14)	19 (19)	20 (11)	39 (36)	30 (27)
	Av±SD (ppb)	333±266*	178±223†	16±20*†#	5.1±5.0*†§	1.8±2.1*†#§	3.1±2.8*†#	2.0±1.8*†#§
	Range (ppb)	nd-1187	1-809	nd-68	1-7	nd-7	nd-15	nd-8
Dieldrin	<i>n</i>	33 (8)	24 (17)	15 (7)	19 (0)	20 (0)	39 (9)	30 (7)
	Av±SD (ppb)	14±43	4.3±5.3*	2.7±5.3†	nd*†	nd*†	0.36±0.71*	0.27±0.52*
	Range (ppb)	nd-240	nd-24	nd-16	nd	nd	nd-2	nd-2
HCE ^{c)}	<i>n</i>	NT	24 (0)	15 (0)	19 (1)	20 (0)	39 (3)	30 (2)
	Av±SD (ppb)		nd	nd	0.16±0.69	nd	0.08±0.27	0.07±0.25
	Range (ppb)		nd	nd	nd-3	nd	nd-1	nd-1
HCB ^{d)}	<i>n</i>	NT	24 (3)	15 (0)	19 (2)	20 (0)	39 (0)	30 (0)
	Av±SD (ppb)		0.42±0.12	nd	0.16±0.50	nd	nd	nd
	Range (ppb)		nd-4	nd	nd-2	nd	nd	nd

The concentration of each chemical (PCB, on a whole basis; each pesticide, on a fat basis) is shown as the average (Av)±standard deviation (SD). *n*: number of samples; those in which chemicals were detected are shown in parentheses. NT: not tested. nd: not detected (<1 ppb); the value was statistically treated as zero. Aldrin and endrin were not detected in any samples. ^{a)} Total amounts of α -, β -, γ - and δ -hexachlorocyclohexanes. ^{b)} Total amounts of *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT. ^{c)} Total amounts of heptachlor and heptachlor epoxide. ^{d)} Hexachlorobenzene.

*.†.‡.§: Of the values marked by the same symbols, the one in the leftmost column is significantly different from the others ($p<0.05$).

3. 分析方法

PCB および有機塩素系農薬の抽出・精製は、衛生試験法・注解¹²⁾に準じて行った。概略は以下のとおりである。PCB 分析では、まず試料に水酸化カリウムを添加後、加熱還流してアルカリ分解を行った。処理溶液を *n*-ヘキサンで抽出し、脱水・濃縮後、フロリジルカラムクロマトグラフィー処理を行って PCB を精製・回収した。試料中の PCB 濃度は、上記装置を用いて鶴川らの PCB 数値化法¹³⁾により全量中濃度として求めた。

有機塩素系農薬の分析では、まず試料をアセトン・*n*-ヘキサン等量混液で混合抽出し、得られた脂肪に *n*-ヘキサンと *n*-ヘキサン飽和アセトニトリルによる液-液分配処理を行ってアセトニトリル層に農薬を回収した (3 回)。これを *n*-ヘキサンに転溶した後、濃縮し、さらに、フロリジルカラムクロマトグラフィー処理を行って農薬を精製・回収した。GC 分析では、標準液検量線と試料検液のピーク高を比較することにより試料中の各種農薬濃度を算定した。各種農薬の濃度は、a, b 両方のカラムによる値の平均

値を脂肪中濃度として表した。

4. データの統計処理

得られたデータの各年度の化合物濃度比較は、多重検定としてすべての群間で対比較を検定する Steel–Dwass の方法 (両側検定) を用いた。また、食肉と食肉加工食品中の化合物濃度比較では、対応のない 2 群の比較検定である Mann–Whitney's U test (両側検定) を用いた。

結果および考察

1. 食肉中の PCB および有機塩素系農薬の濃度推移

食肉 (牛肉, 豚肉, 鶏肉) 中の PCB や有機塩素系農薬の汚染状況の調査では、年度ごとの調査個数や汚染濃度の多少による標本のばらつきを少なくするため 5 年ごとの濃度推移を比較検討した。

牛肉中の PCB 検出値は、70 年代後半から 2000 年代前半にかけて漸次減少の傾向が観察された (Table 1)。HCHs の検出値は、70 年代前半に特に高い値が観察され、この理由として、HCHs が散布された麦わらを牛の餌に用いた

Table 3. Concentration Changes of PCB and Organochlorine Pesticides in Poultry Samples Collected on the Market in Osaka, Japan for 35 Years (1970–2004)

Chemicals		Year						
		'70-'74	'75-'79	'80-'84	'85-'89	'90-'94	'95-'99	'00-'04
PCB	<i>n</i>	NT	6 (6)	14 (9)	19 (0)	19 (4)	23 (4)	20 (3)
	Av±SD (ppb)		3.7±1.8*	2.0±2.1 [†]	nd* [†]	0.21±0.42* [†]	0.65±1.8*	0.20±0.52* [†]
	Range (ppb)		1-6	nd-6	nd	nd-1	nd-7	nd-2
HCH ^{a)}	<i>n</i>	35 (35)	22 (22)	14 (7)	19 (10)	49 (36)	24 (19)	20 (4)
	Av±SD (ppb)	415±269*	73±51* [†]	14±19* [†]	3.5±5.6* [†]	3.4±4.8* [†] #	2.5±2.7* [†] §	0.70±1.9* [†] #§
	Range (ppb)	9-1353	20-196	nd-58	nd-23	nd-27	nd-10	nd-8
DDT ^{b)}	<i>n</i>	35 (31)	22 (22)	14 (14)	19 (19)	49 (45)	24 (23)	20 (18)
	Av±SD (ppb)	507±380*	306±327 [†]	26±14* [†] #	51±7.9* [†] §	14±46* [†] #	6.1±7.5* [†] #	3.1±2.2* [†] #§
	Range (ppb)	nd-1420	14-1194	9-58	2-251	nd-324	nd-32	nd-9
Dieldrin	<i>n</i>	35 (21)	22 (22)	14 (6)	19 (5)	49 (19)	24 (16)	20 (9)
	Av±SD (ppb)	25±26*	24±14 [†]	3.4±4.7 [†]	1.9±4.9* [†]	1.5±3.2* [†]	1.1±1.4 [†]	0.45±0.51 [†]
	Range (ppb)	nd-108	4-57	nd-14	nd-21	nd-19	nd-7	nd-1
HCE ^{c)}	<i>n</i>	NT	22 (0)	14 (0)	19 (4)	49 (0)	24 (1)	20 (0)
	Av±SD (ppb)		nd	nd	0.32±0.67*	nd*	0.17±0.82	nd
	Range (ppb)		nd	nd	nd-6	nd	nd-4	nd
HCB ^{d)}	<i>n</i>	NT	22 (3)	14 (0)	19 (3)	49 (0)	24 (2)	20 (0)
	Av±SD (ppb)		0.59±1.6	nd	0.21±0.54	nd	0.08±0.28	nd
	Range (ppb)		nd-5	nd	nd-2	nd	nd-1	nd

The concentration of each chemical (PCB, on a whole basis; each pesticide, on a fat basis) is shown as the average (Av)±standard deviation (SD). *n*: number of samples; those in which chemicals were detected are shown in parentheses. NT: not tested. nd: not detected (<1 ppb); the value was statistically treated as zero. Aldrin and endrin were not detected in any samples. ^{a)} Total amounts of α -, β -, γ - and δ -hexachlorocyclohexanes. ^{b)} Total amounts of *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT. ^{c)} Total amounts of heptachlor and heptachlor epoxide. ^{d)} Hexachlorobenzene.

*.†. #. §: Of the values marked by the same symbols, the one in the leftmost column is significantly different from the others ($p < 0.05$).

ためと考えられる¹⁴⁾。HCHsの使用禁止により²⁾、70年代前半から後半にかけて急激な減少(約1/31)が観察されたが、以降では減少の幅は少なく、2000年代前半ではppbオーダーの平均値を示した。DDTsの検出平均値は、70年代前半から80年代前半の10年間で5年間ごとに約1/6の減少となったが、それ以降はppbオーダーの値を示した。また、dieldrinでは、70年代前半から80年代前半にかけて減少傾向(約1/2.2)が観察されたが、以降は低濃度の残留持続が観察された。Aldrinおよびendrinは全調査期間で検出されなかった。HCE(heptachlorは検出されず)やHCBでは、全調査期間を通して残留濃度は低値を示した。

豚肉中のPCB、HCHs、DDTs、dieldrinの検出値は、調査期間中に漸次減少の傾向を示した(Table 2)。HCHsの検出平均値は、70年代前半から後半にかけて約1/12の減少であり、牛肉に比べ比較的緩やかな濃度減少と言える。DDTsの検出平均値は、70年代前半から後半にかけて濃度減衰の割合は小さく(約1/1.9、以下のTable 3のと

おり鶏肉でも約1/1.7)、70年代後半から80年代前半では約1/11(Table 3のとおり鶏肉でも約1/12)を示した。HCEやHCBでは、牛肉と同様、調査期間を通して残留濃度は低値を示した。

鶏肉においてもPCB、HCHs、DDTs、dieldrinの検出値は、調査期間中において漸次減少傾向が観察された(Table 3)。HCHsの検出平均値は70年代前半から後半にかけて比較的緩やかな減少(約1/5.7)となり、豚肉と類似の傾向が観察された。HCEやHCBでは、牛肉、豚肉と同様、調査期間を通して残留濃度は低値を示した。

2. 食肉加工食品中の有機塩素系農薬の残留濃度

15年間(1990から2004年)の各食肉別による加工食品中農薬の濃度を比較したところ、牛肉、豚肉、鶏肉、および牛と豚の混合加工食品中の平均濃度は、各農薬ともに大きな相違は認められなかった(Table 4)。牛肉加工食品のHCHs平均値は、同一期間における牛肉中の平均値(7.4 ppb、集計データは示さず)に比べ約1/10の低い値(有意差あり)となった。DDTsの平均値では、同一期間

Table 4. Concentration of Organochlorine Pesticides in Processed Meat Products Collected on the Market in Osaka, Japan for 15 Years (1990–2004)

Chemicals		Items			
		Processed beef	Processed pork	Mixture ^{a)}	Processed poultry
HCH ^{b)}	<i>n</i>	34 (9)	63 (18)	38 (19)	9 (4)
	Av±SD (ppb)	0.71±1.6	1.0±2.5	1.4±2.8	2.3±3.7
	Range (ppb)	nd–8	nd–14	nd–14	nd–11
DDT ^{c)}	<i>n</i>	34 (26)	63 (48)	38 (30)	9 (6)
	Av±SD (ppb)	2.2±3.4	2.2±2.7	2.0±2.5	2.4±3.0
	Range (ppb)	nd–19	nd–13	nd–13	nd–9
Dieldrin	<i>n</i>	34 (5)	63 (7)	38 (4)	9 (1)
	Av±SD (ppb)	0.15±0.36	0.19±0.62	0.18±0.56	0.11±0.33
	Range (ppb)	nd–1	nd–3	nd–2	nd–1
HCE ^{d)}	<i>n</i>	34 (1)	63 (1)	38 (1)	9 (0)
	Av±SD (ppb)	0.03±0.17	0.02±0.13	0.03±0.16	nd
	Range (ppb)	nd–1	nd–1	nd–1	nd
HCB ^{e)}	<i>n</i>	34 (2)	63 (0)	38 (5)	9 (2)
	Av±SD (ppb)	0.06±0.24	nd	0.24±0.71	0.33±0.71
	Range (ppb)	nd–1	nd	nd–3	nd–2

The concentration of each chemical (ppb on a fat basis) is shown as the average (Av)±standard deviation (SD). *n*: number of samples; those in which chemicals were detected are shown in parentheses. nd: not detected (<1 ppb); the value was statistically treated as zero. Aldrin and endrin were not detected in any samples. ^{a)} Processed mixture of ground beef and pork. ^{b)} Total amounts of α -, β -, γ - and δ -hexachlorocyclohexanes. ^{c)} Total amounts of *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT. ^{d)} Total amounts of heptachlor and heptachlor epoxide. ^{e)} Hexachlorobenzene.

の牛肉 (4.2 ppb, 集計データは示さず) と比べて加工食品は約 1/2 の値 (有意差なし) となった。また, dieldrin, HCE, HCB の平均値も牛肉に比べ加工食品のほうが低い傾向が得られた。豚肉とその加工食品との間で各種農薬の濃度比較を行ったところ, 加工食品のほうがやや低い傾向を示した (集計データは示さず)。また, 鶏肉とその加工品の濃度比較では, HCHs は同程度であったが, DDTs では加工品のほうが低い傾向が観察された。

3. 食肉中の HCH 各異性体の濃度推移

Table 5 では, 食肉中の HCH 各異性体の濃度推移を調べたところ, 牛肉では, それぞれ全調査期間を通して漸次減少傾向が観察された。また, どの観察年度も β -体の濃度が最も高く, 次いで α -, γ -, δ -体の順であった。HCH 工業品の組成例は, α -体 55~80%, β -体 5~14%, γ -体 8~15%, δ -体 2~16% と報告されている¹⁵⁾ が, α -, γ -, δ -体の牛体内代謝が速いため, β -体の残留が主体となったものと考えられる。

豚肉および鶏肉では, 牛肉と同様, 各異性体の検出値はそれぞれ調査期間を通して漸次減少が観察された (Table 5)。また, どの調査年度も β -体の濃度が最も高く (80 年代前半では α -体 > β -体), 次いで α -, γ -, δ -体の順であった。

また, 食肉加工食品中の HCH 各異性体の濃度比較を行ったところ, どの加工食品においても β -体の濃度が最

も高く, 次いで α -, γ -, δ -体の順に高い濃度傾向を示した (データは示さず)。

4. 食肉中の DDT 関連化合物の濃度推移

食肉中の DDT 関連化合物の濃度推移を調べたところ, 牛肉, 豚肉, 鶏肉のいずれも, 主に *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT の汚染が観察され, その汚染は年代経過とともに減少の傾向を示した (Table 6)。*o,p'*-DDE, *o,p'*-DDT は, 各食肉で全調査期間を通してそれぞれわずかに検出が認められたのみであった。DDT 工業品の組成例¹⁶⁾ は, *p,p'*-DDD: 0.17~4.0%, *o,p'*-DDD: 0.04%, *o,p'*-DDT: 19~21%, *p,p'*-DDT: 65~73% との報告があるが, 70 年代前半の牛肉では, 各化合物が牛体内代謝を受けたため¹⁷⁾, 代謝物 *p,p'*-DDD (22%) や *p,p'*-DDE (42%), および原体の *p,p'*-DDT (36%) の割合が高い。また, 70 年代後半から 2000 年前半にかけて *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT が代謝を受けて¹⁷⁾ それらの割合が低くなるにつれ, 代謝物 *p,p'*-DDE の割合が高くなる傾向が認められた。豚肉や鶏肉においても牛肉と同様の濃度推移が得られたが, 鶏肉では 80 年代後半から 90 年代前半にかけては *p,p'*-DDT の比較的高濃度の試料が検出されたため, *p,p'*-DDT の割合が高く推移した。また, 食肉加工食品中の DDTs の濃度比較を行ったところ, どの加工食品においても, *p,p'*-DDE の濃度が高く, 次いで *p,p'*-DDT の濃度が高い傾向が観察された

Table 5. Concentration Changes of 4 Isomers of Hexachlorocyclohexane (HCHs) in Meats Collected on the Market in Osaka, Japan for 35 Years (1970–2004)

Items	Chemicals	Year							
		'70-'74	'75-'79	'80-'84	'85-'89	'90-'94	'95-'99	'00-'04	
Beef	α -HCH	<i>n</i>	47 (45)	26 (26)	18 (15)	42 (14)	42 (11)	40 (12)	25 (2)
		Av±SD (ppb)	427±997*	22±13*†	8.9±7.3*†#	1.4±3.4*†#	1.8±6.1*†#	0.65±1.4*†#	0.16±0.62*†#
		Range (ppb)	nd-6667	3-50	nd-25	nd-18	nd-38	nd-6	nd-3
	β -HCH	<i>n</i>	47 (46)	26 (26)	18 (12)	42 (17)	42 (27)	40 (22)	25 (5)
		Av±SD (ppb)	1986±3418*	51±40*†	13±16*†#	3.9±12*†#	9.3±27*†	4.3±10*†	4.1±19*†#
		Range (ppb)	nd-16410	5-128	nd-64	nd-74	nd-157	nd-46	nd-96
	γ -HCH	<i>n</i>	47 (39)	26 (22)	18 (10)	42 (4)	42 (3)	40 (1)	25 (0)
		Av±SD (ppb)	125±495*	8.3±7.1*†	1.6±2.1*†#	0.17±0.58*†#	0.26±1.2*†#	0.05±0.32*†#	nd*†#
		Range (ppb)	nd-3400	nd-28	nd-8	nd-3	nd-7	nd-2	nd
	δ -HCH	<i>n</i>	47 (33)	26 (14)	18 (0)	42 (0)	42 (1)	40 (0)	25 (0)
		Av±SD (ppb)	55±134*	2.8±4.1*†	nd*†	nd*†	0.02±0.15*†	nd*†	nd*†
		Range (ppb)	nd-853	nd-18	nd	nd	nd-1	nd	nd
Pork	α -HCH	<i>n</i>	33 (28)	24 (23)	15 (10)	19 (5)	20 (4)	39 (6)	30 (2)
		Av±SD (ppb)	75±72*	10±7.4*†	3.6±4.1*†#	0.37±0.68*†	0.35±0.75*†#	0.23±0.58*†#	0.07±0.25*†#
		Range (ppb)	nd-240	nd-28	nd-12	nd-2	nd-2	nd-2	nd-1
	β -HCH	<i>n</i>	33 (25)	24 (22)	15 (6)	19 (10)	20 (13)	39 (21)	30 (6)
		Av±SD (ppb)	260±334*	14±16*†	2.1±3.4*†	2.0±2.3*†	1.3±1.5*†	1.6±2.3*†	0.27±0.58*†
		Range (ppb)	nd-1383	nd-64	nd-12	nd-7	nd-6	nd-11	nd-2
	γ -HCH	<i>n</i>	33 (20)	24 (20)	15 (3)	19 (1)	20 (0)	39 (2)	30 (3)
		Av±SD (ppb)	12±20*	3.8±4.7†	0.47±1.1*†	0.05±2.3*†	nd*†	0.08±0.35*†	0.17±0.53*†
		Range (ppb)	nd-100	nd-22	nd-4	nd-1	nd	nd-2	nd-2
	δ -HCH	<i>n</i>	33 (17)	24 (7)	15 (0)	19 (0)	20 (0)	39 (0)	30 (0)
		Av±SD (ppb)	15±29*	1.0±1.9†	nd*	nd*	nd*	nd*†	nd*†
		Range (ppb)	nd-133	nd-6	nd	nd	nd	nd	nd
Poultry	α -HCH	<i>n</i>	35 (33)	22 (22)	14 (7)	19 (3)	49 (13)	24 (6)	20 (1)
		Av±SD (ppb)	88±132*	29±20*†	10±14*†#	0.74±2.7*†	0.61±1.2*†	0.58±1.3*†	0.15±0.67*†#
		Range (ppb)	nd-800	3-66	nd-43	nd-12	nd-4	nd-5	nd-3
	β -HCH	<i>n</i>	35 (33)	22 (20)	14 (3)	19 (10)	49 (33)	24 (17)	20 (4)
		Av±SD (ppb)	275±178*	31±27*†	2.6±7.0*†	2.5±2.9*†	1.9±1.9*†#	1.5±1.5*†§	0.55±1.4*†#§
		Range (ppb)	nd-640	nd-100	nd-26	nd-9	nd-7	nd-6	nd-5
	γ -HCH	<i>n</i>	35 (33)	22 (19)	14 (4)	19 (3)	49 (5)	24 (4)	20 (0)
		Av±SD (ppb)	41±26*	9.5±7.8*†	1.4±2.4*†	0.32±0.94*†	0.84±3.3*†	0.29±0.86*†	nd*†
		Range (ppb)	nd-100	nd-24	nd-7	nd-4	nd-21	nd-4	nd
	δ -HCH	<i>n</i>	35 (16)	22 (10)	14 (0)	19 (0)	49 (0)	24 (1)	20 (0)
		Av±SD (ppb)	11±14*	2.9±4.8†	nd*	nd*†	nd*†	0.04±0.20*†	nd*†
		Range (ppb)	nd-40	nd-14	nd	nd	nd	nd-1	nd

The concentration of each chemical (ppb on a fat basis) is shown as the average (Av) $\pm$ standard deviation (SD). *n*: number of samples; those in which chemicals were detected are shown in parentheses. nd: not detected (<1 ppb); the value was statistically treated as zero.

*. †. #. §: Of the values marked by the same symbols, the one in the leftmost column is significantly different from the others ($p < 0.05$).

Table 6. Concentration Changes of DDT Related Compounds in Meats Collected on the Market in Osaka, Japan for 35 Years (1970–2004)

Items	Chemicals	Year						
		'70–'74	'75–'79	'80–'84	'85–'89	'90–'94	'95–'99	'00–'04
Beef	<i>p,p'</i> -DDD	<i>n</i>	47 (12)	26 (11)	18 (1)	42 (1)	42 (1)	25 (1)
		Av±SD (ppb)	65±155*	4.5±1.1 [†]	0.11±0.47	0.17±1.1* [†]	0.05±0.31* [†]	0.04±0.20 [†]
		Range (ppb)	nd–665	nd–56	nd–2	nd–7	nd–2	nd–1
	<i>o,p'</i> -DDE	<i>n</i>	NT	26 (0)	18 (0)	42 (0)	42 (0)	25 (2)
		Av±SD (ppb)		nd	nd	nd	nd	0.08±0.28
		Range (ppb)		nd	nd	nd	nd	nd–1
	<i>p,p'</i> -DDE	<i>n</i>	47 (40)	26 (26)	18 (13)	42 (32)	42 (21)	25 (15)
		Av±SD (ppb)	121±141*	33±42* [†]	5.9±6.6* [†]	6.3±9.2* [†] #	5.7±18* [†] #	2.8±4.1* [†]
		Range (ppb)	nd–834	1–221	nd–22	nd–50	nd–107	nd–26
	<i>o,p'</i> -DDT	<i>n</i>	47 (0)	26 (0)	18 (0)	42 (0)	42 (0)	25 (0)
		Av±SD (ppb)	nd	nd	nd	nd	0.03±0.16	nd
		Range (ppb)	nd	nd	nd	nd	nd–1	nd
	<i>p,p'</i> -DDT	<i>n</i>	47 (27)	26 (15)	18 (5)	42 (8)	42 (2)	25 (1)
		Av±SD (ppb)	104±153*	11±16 [†]	1.6±3.0*	0.88±2.1* [†]	0.31±1.9* [†]	0.08±0.34* [†]
		Range (ppb)	nd–746	nd–70	nd–10	nd–9	nd–12	nd–2
Pork	<i>p,p'</i> -DDD	<i>n</i>	33 (11)	24 (17)	15 (0)	19 (0)	20 (0)	39 (0)
		Av±SD (ppb)	35±63*	8.0±7.9 [†]	nd [†]	nd [†]	nd [†]	nd* [†]
		Range (ppb)	nd–204	nd–25	nd	nd	nd	nd
	<i>o,p'</i> -DDE	<i>n</i>	NT	24 (0)	15 (0)	19 (0)	20 (0)	39 (2)
		Av±SD (ppb)		nd	nd	nd	0.13±0.66	0.17±0.38
		Range (ppb)		nd	nd	nd	nd–4	nd–1
	<i>p,p'</i> -DDE	<i>n</i>	33 (27)	24 (24)	15 (11)	19 (18)	20 (11)	39 (35)
		Av±SD (ppb)	101±105*	61±70 [†]	11±15* [†] #	4.2±4.4* [†] §	1.6±1.8* [†] #	2.1±1.9* [†] #
		Range (ppb)	nd–467	1–318	nd–60	nd–20	nd–6	nd–8
	<i>o,p'</i> -DDT	<i>n</i>	33 (0)	24 (0)	15 (0)	19 (0)	20 (0)	39 (2)
		Av±SD (ppb)	nd	nd	nd	nd	0.05±0.22	nd
		Range (ppb)	nd	nd	nd	nd	nd–1	nd
	<i>p,p'</i> -DDT	<i>n</i>	33 (25)	24 (21)	15 (9)	19 (4)	20 (1)	39 (14)
		Av±SD (ppb)	197±163*	109±152 [†]	5.9±8.3* [†] #	0.89±2.0* [†]	0.20±0.89* [†] #	0.84±1.6* [†]
		Range (ppb)	nd–600	nd–620	nd–28	nd–6	nd–4	nd–7
Poultry	<i>p,p'</i> -DDD	<i>n</i>	35 (5)	22 (9)	14 (3)	19 (3)	49 (5)	24 (2)
		Av±SD (ppb)	23±87	7.4±20*	0.57±1.3	1.1±2.4	0.92±3.7*	0.21±0.72
		Range (ppb)	nd–487	nd–92	nd–4	nd–8	nd–22	nd–3
	<i>o,p'</i> -DDE	<i>n</i>	NT	22 (0)	14 (0)	19 (0)	49 (0)	24 (0)
		Av±SD (ppb)		nd	nd	nd	nd	nd
		Range (ppb)		nd	nd	nd	nd	nd

Table 6. continued

Items	Chemicals	Year							
		'70-'74	'75-'79	'80-'84	'85-'89	'90-'94	'95-'99	'00-'04	
Poultry	<i>p,p'</i> -DDE	<i>n</i>	35 (30)	22 (22)	14 (13)	19 (19)	49 (45)	24 (22)	20 (18)
		Av±SD (ppb)	218±193*	119±119 [†]	23±14* ^{†#}	16±16* ^{†§}	5.1±4.9* ^{†#§}	3.8±2.4* ^{†#§}	3.0±1.9* ^{†#§}
		Range (ppb)	nd-871	14-555	nd-52	2-56	nd-21	nd-12	nd-7
	<i>o,p'</i> -DDT	<i>n</i>	35 (0)	22 (0)	14 (0)	19 (0)	49 (0)	24 (1)	20 (0)
		Av±SD (ppb)	nd	nd	nd	nd	nd	0.04±0.20	nd
		Range (ppb)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	<i>p,p'</i> -DDT	<i>n</i>	35 (29)	22 (19)	14 (5)	19 (6)	49 (7)	24 (11)	20 (1)
		Av±SD (ppb)	266±232*	180±229 [†]	2.3±4.1* [†]	34±62* [†]	7.4±41* [†]	2.1±4.7* ^{†#}	0.10±0.44* ^{†#}
		Range (ppb)	nd-990	nd-800	nd-14	nd-192	nd-284	nd-17	nd-2

The concentration of each chemical (ppb on a fat basis) is shown as the average (Av)±standard deviation (SD). *n*: number of samples; those in which chemicals were detected are shown in parentheses. nd: not detected (<1 ppb); the value was statistically treated as zero.

*, †, #, §: Of the values marked by the same symbols, the one in the leftmost column is significantly different from the others (*p*<0.05).

(データは示さず)。

以上、食肉および食肉加工食品中の PCB や有機塩素系農薬の残留実態を長期間調査したところ、規制値を超える濃度の試料は検出されなかったが、HCHs や DDTs が比較的高濃度に残留している試料が近年でも希に検出されることがあることが分かった。これらの試料は現在の毒性情報から考えて特にヒトに問題を及ぼす濃度とは言えないが、一部の合成化学物質による低用量での毒性発現の可能性^{10), 11)} や、DDTs や PCB 同族体による悪性腫瘍惹起の懸念^{18), 19)} を考慮するならば、食の安全を確保するためこれらの汚染物質の監視体制を今後も継続していくことが重要であると考えられる。

謝 辞

本調査において、試料の搬入などにご助力を賜りました大阪府環境保健部の皆様方に深謝いたします。また、試料の分析などにご協力いただきました当所食品化学課の皆様方に御礼申し上げます。

文 献

- 1) Araki, S. *et al.* eds., "Kankyo Kagaku Jiten", Tokyo, Tokyo Kagaku Doujin Co., 1985, p. 749-750.
- 2) Uemura, S., Kawamura, H., Tsuji, M., Tomita, S., Maeda, S., "Noyaku Dokusei No Jiten Kaiteiban", Tokyo, Sanseido Publ. Co., 2002, p. 121-124, p. 183-186, p. 188-190, p. 239-244, p. 264-268.
- 3) Suzuki, T., Ishizaka, T., Sasaki, K., Saito, Y., Hukuda, H., Pesticide residues in imported Australian meats. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **30**, 48-53 (1989).
- 4) Kuwabara, K., Matsumoto, H., Murakami, Y., Nishimune, T., Sueki, K., Tanaka, R., Kashimoto, T., Contam-

ination profile of some fish and shellfish by organochlorine compounds. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **30**, 359-366 (1989).

- 5) Murakami, Y., Kuwabara, K., Matsumoto, H., Kajimoto, M., Nishimune, T., Sasaki, Y., Analysis of organochlorine pesticides in imported foods. Bull. Osaka Pref. Inst. Publ. Health (Ed. Food Hyg.), **26**, 33-43 (1995).
- 6) Matsumoto, H., Murakami, Y., Kuwabara, K., Murata, H., Kitagawa, M., Imaida, M., Nishimune, T., Sasaki, Y., Sueki, K., Survey of residual PCB and pesticides in nutrient-supplementary foods. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **37**, 123-126 (1996).
- 7) Furusawa, N., Morita, Y., Polluting profiles of dieldrin and DDTs in laying hens of Osaka, Japan. J. Vet. Med. B Infect. Dis. Vet. Public Health., **47**, 511-515 (2000).
- 8) Matsumoto, H., Murakami, Y., Kuwabara, K., "Analytical results of PCB and pesticide residues in foods", Annu. Rep. Osaka Pref. Inst. Publ. Health (fiscal year 1992), 1993, p. 86-87.
- 9) Kuwabara, K., Matsumoto, H., Murakami, Y., Hori, S., Daily dietary intakes of PCBs and organochlorine pesticides during 19 years from 1977 to 1995 by adults in Osaka evaluated by the total diet study method. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **38**, 286-295 (1997).
- 10) 東京都立衛生研究所毒性部病理研究科, 内分泌かく乱作用が疑われる化学物質の生体影響データ集, 1999, p. 13-22, p. 67-132.
- 11) vom Saal, F. S., Timms, B. G., Montano, M. M., Palanza, P., Thayer, K. A., Nagel, S. C., Dhar, M. D., Ganjam, V. K., Parmigiani, S., Welshons, W. V., Prostate enlargement in mice due to fetal exposure to low doses of estradiol or diethylstilbestrol and opposite effects at high doses. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **94**, 2,056-2,061 (1997).
- 12) 日本薬学会編, "衛生試験法・注解 1990", 東京, 金原出

- 版(株), 1990, p. 618–626.
- 13) Ugawa, M., Nakamura, A., Kashimoto, T., Studies on a calculation method for polychlorinated biphenyl (PCB) isomers. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **14**, 415–424 (1973).
- 14) Araki, S. *et al.* eds., “Kankyo Kagaku Jiten”, Tokyo, Tokyo Kagaku Doujin Co., 1985, p. 656.
- 15) Muto, S., “Noyaku Gaisetsu (Outline of Pesticides)”, Tokyo, Gihodo Shuppan Co., 1970, p. 805.
- 16) Muto, S., “Noyaku Gaisetsu (Outline of Pesticides)”, Tokyo, Gihodo Shuppan Co., 1970, p. 724.
- 17) Araki, S. *et al.* eds., “Kankyo Kagaku Jiten”, Tokyo, Tokyo Kagaku Doujin Co., 1985, p. 535.
- 18) Stellman, S. D., Djordjevic, M. V., Britton, J. A., Muscat, J. E., Citron, M. L., Kemeny, M., Busch, E., Gong, L., Breast cancer risk in relation to adipose concentrations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Long Island, New York. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, **9**, 1,241–1,249 (2000).
- 19) Pavuk, M., Cerhan, J. R., Lynch, C. F., Kocan, A., Petrik, J., Chovancova, J., Case-control study of PCBs, other organochlorines and breast cancer in Eastern Slovakia. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, **13**, 267–275 (2003).