

# トータルダイエツトスタディ試料を用いた 魚介類由来残留農薬の一日摂取量調査

## A Survey of Daily Intake of Pesticide Residues from Seafood Using Total Diet Study Samples

高橋 祐介 千葉 美子 吉田 直人 氏家 愛子  
Yusuke TAKAHASHI, Yoshiko CHIBA, Naoto YOSHIDA, Aiko UJIIE

2002年から2010年にかけて調製したトータルダイエツトスタディ試料(TDS試料)第X群を用いた魚介類由来農薬摂取量調査を実施し、19農薬を試料より検出した。検出された農薬の一日摂取量を算出したところ、農薬摂取量は、検出された全ての農薬で一日摂取許容量(ADI)に達しておらず、対ADI比が最大のものでもADIの40分の1程度であった。検出された農薬のうち、難分解性、生物濃縮性を示すDDT類およびBHC類は、全ての試料から検出されていたが、生物濃縮性の低い農薬は検出にバラツキがみられた。魚介類からの農薬摂取量の推移では多くの農薬が減少傾向を示していることが分かった。DDT類およびBHC類の摂取量について1980年代に実施した調査と比較すると、いずれの農薬も長期的には減少傾向にあることが分かった。

キーワード：魚介類；残留農薬；一斉分析；トータルダイエツトスタディ

Key words : Seafood ; Pesticide residue ; Simultaneous analysis ; Total diet study

### 1 はじめに

近年、輸入食品の残留農薬など食の安全性に係わる問題が多発しており、当所での県民からの苦情食品検査も増加している。このような状況下、当所での残留農薬検査では、野菜や果実等の一斉分析法について検討し、妥当性評価を行い<sup>1)2)</sup>行政検査を実施している。我が国では難分解性で、生物濃縮性が高いDDT類およびヘキサクロロベンゼンなどの農薬は、既に使用が禁止されているが、過去に使用した農薬が現在でも土壌や海洋から検出されており、長期間の汚染が問題となっている。このような難分解性であり、生物濃縮性が高く、毒性の強い農薬は、POPs (Persistent Organic Pollutants) 条約により加盟各国での規制がなされているが、未だ使用している国もあり、水環境や輸入魚介類の汚染が懸念されている。また、水田等にて多くの農薬が使用されており、これらの農薬が降雨等により河川・海域へ流出することによる沿岸回遊魚等の汚染も懸念される。我々は畜水産物中の残留農薬一斉分析について、厚生労働省の通知法<sup>3)</sup>に代わる抽出法の検討を行い、残留農薬の一斉分析が可能であることを報告した<sup>4)</sup>。本研究では、食品摂取量調査に基づいてマーケットバスケット方式により調製したトータルダイエツトスタディ試料(以下、TDS試料)第X群を用いて魚介類からの残留農薬摂取量について調査を行ったので報告する。

### 2 方法

#### 2.1 試料

試料は、2002年、2004年、2006年、2008年、2010年の各年に調製したTDS試料第X群(魚介類)を用い

た。TDS試料第X群は、国民栄養調査に基づいたマーケットバスケット方式により食品群を採取・調理・混合し、フードプロセッサーによる均一化後に冷凍保存した。試料は、各年ごとに構成する食品の種類を変えたものを3種類用意し(X-1, X-2, X-3)、それぞれについて残留農薬量を測定した。表1にTDS試料第X群の採取例、調理例を示す。

#### 2.2 装置

GC/MS/MS ; Varian 社製 1200

LC/MS/MS ; AB Sciex 社製 API3000

#### 2.3 試料液調製方法

TDS試料第X群からの農薬摂取量の調査は、均一化した試料10gを用いて行った。また、添加回収試験は、試料10gに検査対象332農薬混合標準溶液1μg/mlを

表1 TDS試料第X群 調製例

X-1群	食品名	1日摂取量 (g)	採取量 (g)	調理	調理後 重量(g)
	あじ・いわし類：まいわし	11.2	112.0	焼く	89.1
	さけ・ます：秋さけ切り身解凍	6.8	68.0	焼く	64.1
	たい：かれい類：まだら	9.8	98.7	煮る	76.4
	まぐろ・かじき類： めばちまぐろ(解凍)刺身用	7.3	73.2	そのまま	73.2
	その他の生魚：赤魚	9.1	91.4	煮る	78.9
	貝類：はまぐり(殻付き)	4.9	49.5	茹でる	36.2
	いか：たこ類：するめいか刺身用	9.3	93.4	そのまま	93.4
	えび・かに類：有頭甘えび 刺身用	5.0	50.0	そのまま	50.0
	魚介(塩蔵、生干し、乾物)：				
	からぶとししゃも	25.9	259.0	焼く	221.5
	魚介(缶詰)：さば水煮缶詰	1.7	17.1	そのまま	17.1
	魚介(佃煮)：かつお角煮	0.5	5.0	そのまま	5.0
	魚介(練り製品)：				
	かにかまぼこ(サラダスティック)	9.1	91.1	そのまま	91.1
	魚肉ハム、ソーセージ：				
	フィッシュソーセージ	0.5	5.0	そのまま	5.0
合計		101.1	1013.4		901.0

200 μl 添加 (試料換算 0.02ppm) して 30 分室温放置した後、試験を実施した。抽出は既報<sup>4)</sup>のとおり実施した。すなわち、測定試料または添加回収試料に硫酸マグネシウム 2.5g およびアセトン/ヘキサン(1/1)25ml を加え、ポリトロンミキサーで 1 分間抽出後、2500rpm で 5 分遠心分離を行った。溶媒層をろ過分取して、残さにアセトン/ヘキサン(1/1)15ml を加え、10 分間振とう後、2500rpm で 5 分遠心分離を行った。溶媒層をろ過し、先の溶媒層と合わせて 50ml に定容した。20ml を採り濃縮乾固後、アセトニトリル(以下 CH<sub>3</sub>CN とする)飽和ヘキサン 5ml で溶解し、ヘキサン飽和 CH<sub>3</sub>CN 10ml を加えて 5 分振とうした。CH<sub>3</sub>CN 層をとり、同操作を更に 2 回繰り返して、CH<sub>3</sub>CN 層を合わせ約 5ml に濃縮して RomerLabs 社 MultisepPR カラムに負荷した。流出液を採取し CH<sub>3</sub>CN 5ml, CH<sub>3</sub>CN/トルエン(3/1)5ml, メタノール 5ml の順で溶出したのち、濃縮乾固後、アセトン 1ml で溶解して GC/MS/MS 用試料液とした。

LC/MS/MS 用試験液は、窒素パーズにより溶媒を除去後、メタノールに転溶(5 倍希釈)して調製した。

2.5 測定条件

GC/MS/MS および LC/MS/MS による農薬の測定条件は、既報<sup>5)6)</sup>に準じた。

3 結果および考察

3.1 TDS 試料における農薬標準添加回収試験

GC/MS/MS 対象 252 農薬, LC/MS/MS 対象 80 農薬, 計 332 農薬を対象に、2010 年度 TDS 試料第 X 群への添加回収試験(n=3)を実施した。本研究では魚介類からの農薬摂取リスクを広く調査する目的からスクリーニング検査として実施し、添加回収試験の回収率許容範囲を 50-150%と通常実施している行政検査の許容範囲 (70-120%) よりも広く設定した。この結果、回収率 50%~150%および変動係数 15%未満であった農薬は 272 農薬

であり、TDS 試料においても良好な回収率を示した。

3.2 TDS 試料から検出された農薬

添加回収試験の結果、回収率 50%~150%および変動係数 15%未満であった 272 農薬のうち、TDS 試料第 X 群のいずれかから検出下限値を超えるピークが検出された農薬は、23 項目 19 農薬であった (表 2,3)。検出された農薬は、用途別に殺虫剤 8 種、防ダニ剤 1 種、殺菌剤 7 種、除草剤 3 種であった。このうち、総 BHC は、α-, β-, γ-, δ-BHC の4つの異性体の総和として報告されるが、全ての検体で δ-BHC は検出されなかった。また、検出された農薬のうち、半数は日本国内での農薬登録がされていないか、登録が失効しているものであり、当該農薬の水環境への長期残留や国外で使用された農薬による広域な汚染の可能性が考えられた。検出された農薬のうち難分解性であり、生物濃縮性が高い総 DDT, 総 BHC, クロルデン, ヘキサクロロベンゼンおよび除草剤のトリフルラリンは、測定した全ての検体で検出された。また、殺菌剤として使用されているオルトフェニルフェノール, ジフェニルアミン, イソプロチオラン, イプロベンホスも、高い割合で検出された。オルトフェニルフェノール, イソプロチオランは、環境中で分解されやすく、生物濃縮性も低い農薬であるが、今回の調査で多くの検体から検出され、また、他の調査により魚介類からの検出が報告されている農薬である<sup>7)</sup>。その他、生物濃縮性が高くないとされるテブフェンピラド, トリアゾホス, フェニトロチオン, メチオカルブ, クロルベンジレート等は、低い検出率であった (表 3)。このことから、水環境における難分解性農薬や生物濃縮性が高い農薬は、魚種や漁獲された時期に左右されず、魚介類中に含まれていることが推測される。また、分解性、生物濃縮性に関わらず農薬を魚介類から摂取する可能性があることが分かった。

表 2 検出された農薬

	用途	農薬登録	特徴 <sup>7)8)</sup>	食品からの検出事例 <sup>7)8)</sup>
γ-BHC	殺虫剤	失効	有機塩素系・長期残留	あり (マーケットバスケット方式)
総 BHC	殺虫剤	失効	有機塩素系・長期残留	あり (マーケットバスケット方式)
総 DDT	殺虫剤	失効	有機塩素系・長期残留	あり (マーケットバスケット方式)
クロルデン	殺虫剤	失効	有機塩素系・長期残留	あり
テブフェンピラド	殺虫剤	あり	ピラゾール系	なし
トリアゾホス	殺虫剤	なし	有機リン系	なし
フェニトロチオン	殺虫剤	あり	有機リン系・有機硫黄	あり (シジミ, コイ)
メチオカルブ	殺虫剤	なし	カーバメート系	なし
クロルベンジレート	防ダニ	失効	有機塩素系・DDT 類似構造	なし
イソプロチオラン	殺菌剤	あり	合成殺菌剤	あり (コイ, ポラ)
イプロベンホス	殺菌剤	あり	有機リン系	なし
o-フェニルフェノール	殺菌剤	失効	食品添加物として使用	あり (魚類)
ジフェニルアミン	殺菌剤	あり		なし
フサライド	殺菌剤	あり	有機塩素系	なし (土壌残留, 水系汚染事例有り)
フルトラニル	殺菌剤	あり	酸アミド系	なし (水系汚染事例有り)
ヘキサクロロベンゼン	殺菌剤	なし	有機塩素系・長期残留	あり (ウグイ, フナ)
クミルロン	除草剤	あり	尿素系	あり (シジミ)
チオベンカルブ	除草剤	あり	カーバメート系	あり (シジミ)
トリフルラリン	除草剤	あり	複合剤・生物濃縮性	あり (ワタリガニ)

表3 各検体における残留農薬検出状況

農薬名	2002			2004			2006			2008			2010			検出率
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
α-BHC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
β-BHC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
γ-BHC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
δ-BHC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0/15
総 BHC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
p,p'-DDD	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
p,p'-DDE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
o,p'-DDT	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
p,p'-DDT	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
総 DDT	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
クロルデン	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
テブフェンピラド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1/15
トリアゾホス	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	4/15
フェニトロチオン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1/15
メチオカルブ	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1/15
クロルベンジレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1/15
イソプロチオラン	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+	+	12/15
イプロベンホス	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	9/15
o-フェニルフェノール	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
ジフェニルアミン	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
フサライド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1/15
フルトラニル	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	3/15
ヘキサクロロベンゼン	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15
クミロン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1/15
チオベンカルブ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1/15
トリフルラリン	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15/15

### 3.3 検出農薬の一日摂取量

TDS 試料より検出された農薬の濃度および東北地方における魚介類の一日平均摂取量から農薬の一日摂取量を算出し、表4に示した。2002年から2010年の全ての試料について最大一日摂取量および平均一日摂取量を算出し、体重50kgにおける一日摂取許容量(ADI)との比較を行った(図1)。検出された農薬の一日摂取量は、総DDTおよびオルトフェニルフェノールが高値を示したが、対ADI比では測定した農薬の中ではクロルデン、トリアゾホスが高い値を示した。2002年から2010年の

それぞれ3検体のうち、最大の値を示した試料における農薬一日摂取量対ADI比は、クロルデンが1.7%、トリアゾホスが2.7%程度であった。また、多くの農薬の検出量はADIの1%未満であり、全ての農薬でADIよりも大幅に低いことが確認された。

### 3.4 農薬摂取量の年次変化

2002年から2010年までの農薬摂取量について、3試料の平均値を算出し、一日摂取量の推移を調べた(図2)。総DDT、オルトフェニルフェノールは調査期間内での大

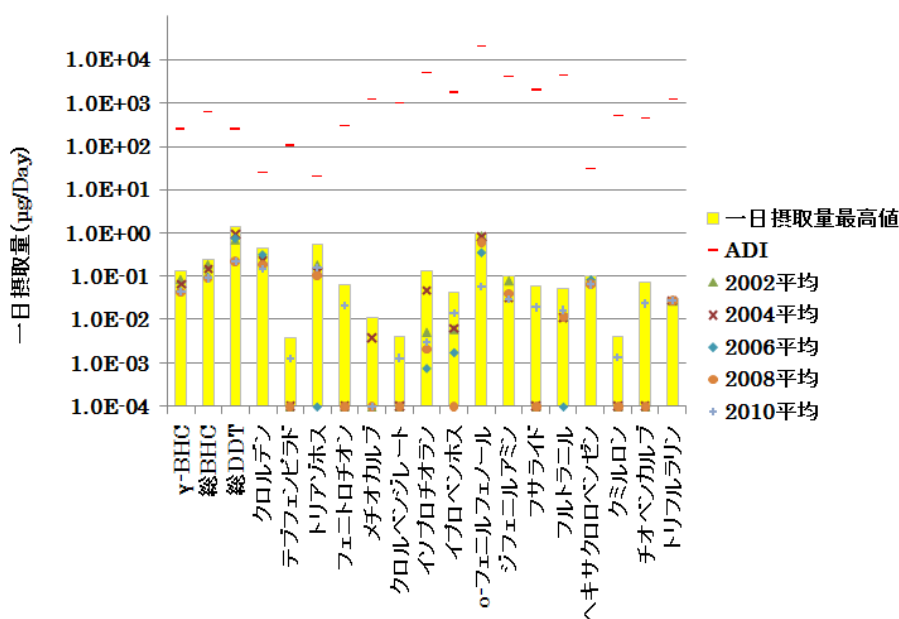


図1 各農薬一日摂取量とADIとの比較

きな減少を示した。その他、難分解性である BHC 類やクロルデン等も減少傾向にあることを確認した。このことは水環境中での農薬分解等により汚染状況が改善されつつあることを示唆するものであると考えられる。また、2002年から2010年までの間に継続的に検出されている農薬の摂取量は、いずれも減少傾向にあるか、低いレベル（0.2μg/Day未満）を維持していることを確認した。

### 3.5 BHC 類, DDT 類摂取量の長期的変化

BHC 類, DDT 類の摂取量について TDS 試料を用いて 1981 年から 1983 年に菊地らが実施した過去の摂取量調査<sup>9)</sup>と比較した。図 3 に示す BHC 類のうち、 $\delta$ -BHC は、本調査においても、菊地らの調査においても検出されていないことが確認された。また、BHC 類のうち  $\alpha$ -BHC は、1980 年代に比べて大きく減少しているが、 $\beta$ -BHC,  $\gamma$ -BHC の減少は緩やかであった。図 4 に示す DDT 類では、全ての代謝物および異性体が同様の減少向を示した。BHC 類, DDT 類の摂取量は菊地らの調査に比べ、総 BHC では 1/10 程度、総 DDT では 1/5 程度まで減少していることが分かった。

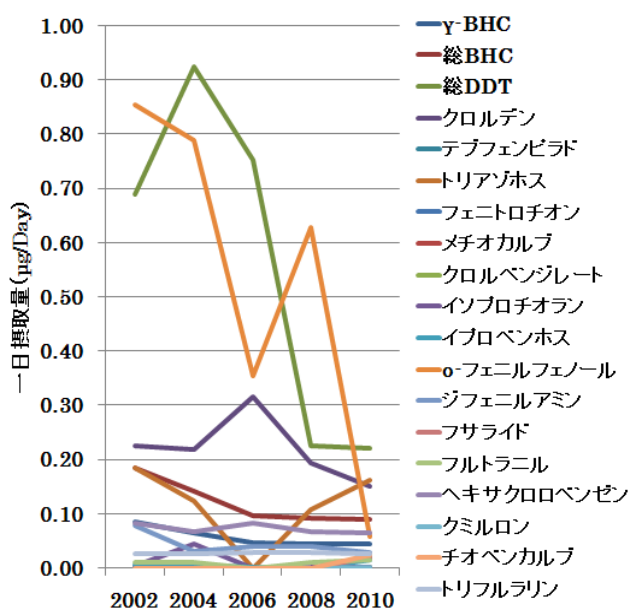


図 2 農薬摂取量の年次変化

表 4 残留農薬の平均摂取量（2002 年度～2010 年度）

農薬名	ADI (μg)	一日摂取量平均値(μg)						ADI 比(%)					
		最大値	2002	2004	2006	2008	2010	最大値	2002	2004	2006	2008	2010
γ-BHC	250	0.13	0.085	0.065	0.046	0.044	0.045	0.052	0.034	0.026	0.018	0.018	0.018
総 BHC	625	0.24	0.19	0.14	0.098	0.092	0.091	0.038	0.030	0.023	0.016	0.015	0.015
総 DDT	250	1.4	0.69	0.92	0.75	0.23	0.22	0.56	0.28	0.37	0.30	0.090	0.088
クロルデン	25	0.43	0.23	0.22	0.32	0.19	0.15	1.7	0.90	0.88	1.3	0.78	0.61
テブフェンピラド	105	0.0038	0	0	0	0	0.001	0.0036	0	0	0	0	0.001
トリアゾホス	20.5	0.55	0.18	0.12	0	0.11	0.16	2.7	0.90	0.60	0	0.52	0.79
フェニトロチオン	300	0.063	0	0	0	0	0.021	0.021	0	0	0	0	0.007
メチオカルブ	1200	0.011	0	0.004	0	0	0	0.0009	0	0	0	0	0
クロルベンジレート	1000	0.0039	0	0	0	0	0.001	0.0004	0	0	0	0	0
イソプロチオラン	5000	0.13	0.005	0.046	0.001	0.002	0.003	0.0026	0	0	0	0	0
イプロベンホス	1750	0.042	0.006	0.006	0.002	0	0.014	0.0024	0	0	0	0	0
o-フェニルフェノール	20000	0.96	0.86	0.79	0.35	0.63	0.058	0.0048	0.004	0.004	0.002	0.003	0
ジフェニルアミン	4000	0.10	0.079	0.032	0.040	0.041	0.030	0.0025	0.002	0	0.001	0.001	0
フサライド	2000	0.059	0	0	0	0	0.020	0.0029	0	0	0	0	0
フルトラニル	4350	0.050	0.012	0.011	0	0.012	0.017	0.0011	0	0	0	0	0
ヘキサクロロベンゼン	30	0.10	0.084	0.068	0.083	0.068	0.065	0.34	0.28	0.23	0.28	0.23	0.22
クミルロン	500	0.0041	0	0	0	0	0.001	0.0008	0	0	0	0	0
チオベンカルブ	450	0.072	0	0	0	0	0.024	0.016	0	0	0	0	0.005
トリフルラリン	1200	0.031	0.027	0.027	0.028	0.028	0.028	0.0026	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002

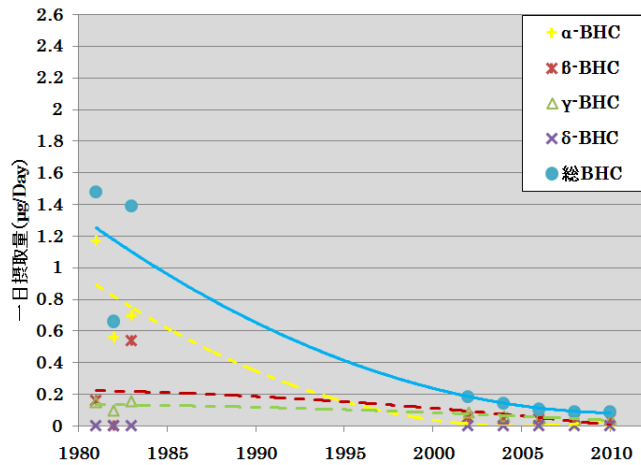


図3 BHC類化合物の摂取量推移

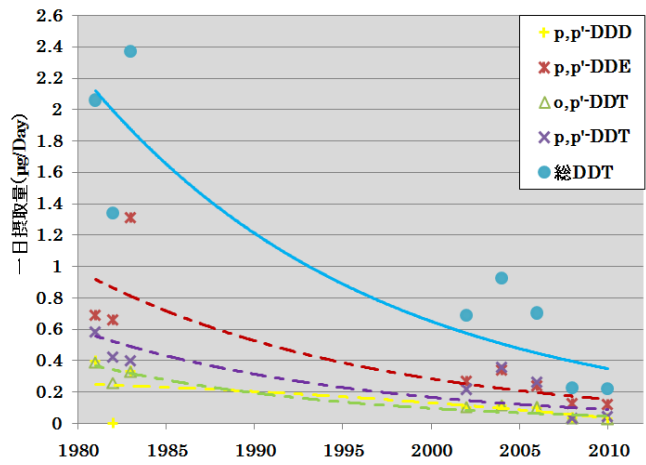


図4 DDT類化合物の摂取量推移

#### 4 まとめ

宮城県民の魚介類由来農薬摂取量調査を行うために2002年から2010年にかけて調製したトータルダイエツトスタディ試料(TDS試料)第X群を用いた残留農薬含有量分析を実施した。調査はスクリーニング調査として実施し、添加回収試験(n=3)において回収率50-150%、変動係数15%未満であった272農薬のうち、19農薬を試料より検出した。検出された濃度から一日摂取量を算出したところ、一日あたりの魚介類由来農薬摂取量は、検出された全ての農薬でADIに達しておらず、対ADI比が最大のものでADの3%未満であった。検出された農薬のうち、BHC類、DDT類といった難分解性であり、生物濃縮性の高い農薬は、全ての試料から検出されたが、環境中で分解されやすく、生物濃縮性が低いとされているものは検出にバラツキがみられ、検出状況に違いがあることが分かった。魚介類からの農薬摂取量の年次推移では、全ての農薬で減少傾向を示すか低値を維持しており、摂取量の増加を示す農薬は確認されなかった。BHC類、DDT類の摂取量について1980年代に実施した調査と比較すると、BHC類、DDT類は全ての異性体、代謝物で減少傾向を示し、総BHCでは1/10、総DDTでは約1/5程度に減少しており、長期的にも減少傾向にあることが分かった。

本研究は魚介類からの農薬摂取量について調査したものであるが、今後は食品からの農薬摂取総量について、TDS試料を使用した調査が必要である。また、土壌や水

環境の汚染実態なども視野に入れた農薬摂取リスクについて明らかにすることが必要である。

#### 5 参考文献

- 1) 氏家愛子, 佐藤信俊: 宮城県保健環境センター年報, 23, 55-59(2005)
- 2) 氏家愛子, 長谷部洋, 福原郁子, 濱名徹: 宮城県保健環境センター年報, 27, 107-112(2009)
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 “食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について” 平成17年1月24日, 食安発第0124001号(2005)
- 4) 氏家愛子, 千葉美子, 大熊紀子, 吉田直人, 濱名徹: 宮城県保健環境センター年報 28, 45-49(2010)
- 5) 氏家愛子, 柳田則明: 宮城県保健環境センター年報, 24, 58-62(2006)
- 6) 氏家愛子, 長谷部洋, 柳田則明: 宮城県保健環境センター年報, 25, 58-61(2005)
- 7) 植村振作, 河村宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫: 農薬毒性の事典, 三省堂, (2002)
- 8) 植村振作, 河村宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫: 残留農薬データブック, 三省堂, (1992)
- 9) 菊地秀明, 鈴木滋, 百川和子, 佐藤信俊, 山田わか, 高槻圭悟, 中根ミワ子, 加茂えり子, 小野研一, 百川滉, 牛沢勇, 堺敬一: 宮城県保健環境センター年報, 2, 93-99, (1984)