

日常食品中の残留農薬実態調査

Survey of Pesticide Residues in Daily Foods

長船 達也* 氏家 愛子 佐藤 信俊

Tatsuya OSAFUNE, Aiko UJIIE, Nobutoshi SATO

マーケットバスケット方式により購入した13の食品群を対象とし残留農薬の実態調査を行った結果、多数の農薬が検出されたが、その一日摂取量はADIと比較して十分に低いレベルであった。しかし、日本では使用法として認められていないポストハーベスト処理による農薬の残留や残留基準の設定のない家畜飼料からの汚染が認められた。

キーワード：残留農薬；GC/MS；ポストハーベスト；一日摂取量

Keywords：Pesticide Residue；GC/MS；Postharvest；Daily Intake

1 はじめに

食品表示の偽装事件、無認可添加物の使用、輸入された生鮮・冷凍野菜の残留農薬問題、無登録農薬の販売及び使用など健康を脅かす問題が相次ぎ浮上する昨今、消費者の「食の安全性」に対する関心が高まってきた。この食の安全性を確保し、健康被害の発生を未然に防ぐためには、農薬・重金属・PCB等の汚染物質のモニタリングは欠かせないものであるが、従来行っているような食品個別の検査では労力的に限界があり、その汚染実態を的確に把握することは困難である。

そこで当部では、消費者が日常の食事を介してどの程度の汚染物質を摂取しているのかを把握するため、13の食品群から代表的食材をマーケットバスケット方式に基づき購入し、汚染状況の実態調査を行ってきた。ここでは、残留農薬汚染についてターゲットを絞り、その調査結果を報告する。

2 方 法

2.1 調査対象試料

厚生労働省国民栄養調査¹⁾に基づき分類した13の食品

群うち、本県及び他県²⁻⁴⁾の過去データを勘案した結果、農薬残留の可能性の低いIV（油脂）、IX（調味料・酒・ドリンク類）群を除く食品群の調理後試料各4ヶ年分（平成11～14年度）を対象とした（表1）。

2.2 調査対象農薬

GC/MS分析対象である92農薬（殺虫剤50種類、殺菌剤20種類、除草剤18種類、殺ダニ剤3種類、成長調整剤1種類）とした（表2）。

2.3 調査方法

ルーチンの方法に改良を加え、以下の3つの方法で前処理をした後、GC/MSで定性・定量を行った。また同時に農薬標準の添加回収試験を行い抽出効率についても評価を行った。

① I・VI・VII・VIII群：

試料10g（水分のないものには精製水半量添加）→アセトニトリル抽出・塩析→脱水→濃縮→SAX/PSAカラム精製→濃縮→アセトン1ml定容→GC/MS分析

② II・III・V・XI・XII群：

アセトニトリル抽出・濃縮後に脱脂工程（ヘキサン／

表1 調査対象試料一覧

群	食品群名	具 体 例
I	米 類	精白米、切り餅
II	雑穀・芋類	小麦粉、パン、うどん、そうめん、即席めん、ポップコーン、アーモンド、さつまいも、じゃがいも、ながいも、こんにゃく、ポテトチップ
III	砂糖・菓子	砂糖、ジャム、あめ、あられ、羊羹、かりんとう、クラッカー、ビスケット、シュークリーム、ケーキ、ワッフル、チョコレート
V	豆・豆加工品	みそ、豆腐、凍り豆腐、おから、油揚げ、小豆
VI	果 実	みかん、りんご、いちご、干し柿、洋なし、バナナ、メロン、りんごジュース、ぶどうジュース
VII	有色野菜類	にんじん、ほうれん草、かぼちゃ、春菊、トマト、ピーマン、アスパラガス
VIII	野菜・海藻類	玉ねぎ、白菜、なす、きゅうり、もやし、大根、かぶ、しめじ、キャベツ、ブロッコリー、漬け物、のり、わかめ
X	魚 介 類	まぐろ、さんま、あじ、いか、うなぎ、海老、鮭、鯛、あさり、かまぼこ
XI	肉 ・ 卵 類	牛肉、豚肉、鶏肉、鰻肉、鴨肉、卵、ハム
XII	乳 ・ 乳 製 品	牛乳、チーズ、ヨーグルト、生クリーム
XIII	加 工 食 品	カレールー、酢

*現 食と暮らしの安全推進課

表2 調査対象農薬一覧

用 途	農 薬 名
殺 虫 剤	BHC, DDT, EPN, アクリナトリン, アセタミプリド, アセフェート, アミトラズ, アルドリシ, イソフエンホス, エトプロホス, エトリムホス, エンドリン, カズホス, キナルホス, キノメチチアゾール, クロルピリホス, クロルフェナピル, クロルフェンピルホス, ジクロルボス, シハロトリン, シフルトリン, シベルメトリン, ジメトエート, ダイアジノン, チオメトリン, デイルドリン, テフルトリン, デルタメトリン, パラチオン, パラチオンメチル, ピフェントリン, ピラクロホス, ピリダベン, ピリプロキシフェン, ピリミホス, メチル, ビレトリン, フェニトロチオン, フェンソルホチオン, フェンチオン, フェントエート, フェンバミレート, フルシトリン, フルバリネート, フルバリネート, プロチオホス, プロホキシル, ベルメトリン, ホスチアゼート, ホスメット, マラチオン, メタミドホス
	イソプロチオラン, エディフェンホス, キャプタン, クロロタロニル, ジクロロアニド, シプロナゾール, テブコナゾール, トリアジメゾール, トルクロホスメチル, ビタルタノール, ビリフェノックス, ビロキロン, フェナリモル, フルジオキソニル, フルシラゾール, フルトラニル, フロベナゾール, ミクロブタニル, メタラキシル, スプロニル
殺 菌 剤	EPTC, アラクロール, エスプロカルブ, クロルプロファミ, シメトリン, チオベンカルブ, トリフルリン, ビフェノックス, ビリチカルブ, プタクロール, プタミホス, プレチラクロール, ベンディメタリン, メトラクロール, メトリブジン, メフェナセット, モリネート, レナシル
殺 ダ ニ 剤	クロルベンジレート, ジコホール, テブフェンピラド
成 長 調 整 剤	バクロブトラゾール

ヘキサン飽和アセトニトリル分液)を追加。以下同様の操作。

③ X・XIII群:

上記の方法に更なる脱脂工程(脱脂後の飽和アセトニトリル層を10%食塩水で分液)を追加。以下同様の操作。
なお、GC/MS分析条件を(表3)に示す。

3 結果及び考察

3.1 残留農薬検出結果

検出された農薬数は、農産物の群を上回りⅢ群が最高で12種類であった。また動物性食品群であるX・XI・XII群からも2~6種類の農薬が検出された。なお、検出された農薬を下記の一覧表に示す(表4)。

① Ⅲ群(砂糖・菓子)とXIII群(加工食品)とで検出農薬に同様の傾向があったため、共通の原材料から推測して、Ⅲ群中のビスケットやクラッカーまたはXIII群中のカレールーなどに使用される小麦に由来するものと

考えた。

② X群から(魚介類)検出された農薬は、比較的安定で生物濃縮係数も高いため、汚染土壌から海への流入により、食物連鎖を介し魚類に蓄積されたものであると考えた。

③ XI(肉類)及びXII群(乳・乳製品)で検出された農薬は、家畜飼料経路であることが疑われたため、更に再調査を行うこととした。

3.2 家畜飼料調査結果

XI及びXII群で検出された農薬は、家畜飼料(トウモロコシ・大豆皮・ふすま・配合飼料)を調査した結果、XII群で検出された農薬を含む8種類の農薬が検出され、飼料経路で肉に蓄積または乳に移行したものであることが示唆された。なお予備試験を含め(データ掲載せず)、牛乳の全検体(十数検体)から検出されたマラチオンは、ふすまで高濃度に検出された(表5)。

表3 GC/MS分析条件

カラム: HP-5MS
0.32mm i.d. × 30m (膜厚0.25 μm)
昇温条件: 60°C(2min)→20°C/min→180°C(2min) →4°C/min→230°C→10°C/min→300°C(10min)
試料注入法: スプリットレス
試料注入量: 2 μl
注入口温度: 180°C
インターフェイス温度: 300°C
検出法: SIM

表5 飼料からの検出農薬 (μg/g)

No.	農薬名	用途	トウモロコシ	大豆皮	ふすま	配合	定量下限値
1	p,p'-DDE	殺虫剤			*		0.005
2	ピリミホスメチル	殺虫剤	*	*		0.01	0.01
3	フェニトロチオン (MEP)	殺虫剤			*		0.01
4	フェンチオン (MPP)	殺虫剤			*		0.01
5	マラチオン	殺虫剤	0.02	*	0.23		0.01
6	トルクロホスメチル	殺虫剤			*		0.02
7	フルシラゾール	殺虫剤		*	*		0.01
8	トリフルラリン	殺虫剤	*		*		0.005

注1: *は、定量下限値未満であるが、検出されたもの
注2: はXI, XII群で検出された農薬

表4 検出農薬一覧 (μg/g)

No.	農薬名	用途	I	II	III	V	VI	VII	VIII	X	XI	XII	XIII	定量下限値
1	o,p'-DDT	殺虫剤								◎				0.005
	p,p'-DDD	殺虫剤			○					◎				0.005
	p,p'-DDE	殺虫剤			◎					◎	◎	◎		0.005
	p,p'-DDT	殺虫剤								○				0.005
2	クロルピリホス	殺虫剤			○									0.005
3	クロルフェナピル	殺虫剤					○							0.02
4	クロルフェンビンホス	殺虫剤			△									0.0025
5	ダイアジノン	殺虫剤						△						0.01
6	テフルトリン	殺虫剤						△						0.005
7	ピリダベン	殺虫剤						△						0.04
8	ピリミホスメチル	殺虫剤			○						△		◎	0.01
9	フェニトロチオン (MEP)	殺虫剤			◎								○	0.01
10	フェンスルホチオン	殺虫剤			○						○			0.02
11	フェンバレート	殺虫剤					△							0.01
12	プロチオホス	殺虫剤					◎							0.01
13	マラチオン	殺虫剤			◎			△				◎	◎	0.01
14	トルクロホスメチル	殺菌剤	△	○	○		△				○	○		0.02
15	フルジオキシソニル	殺菌剤				○								0.01
16	フルシラゾール	殺菌剤											◎	0.01
17	ミクロブタニル	殺菌剤			△			△						0.02
18	メタラキシル	殺菌剤						△	△					0.01
19	メプロニル	殺菌剤						△						0.05
20	EPTC	除草剤							△					0.01
21	クロルプロファミ	除草剤		○										0.001
22	トリフルラリン	除草剤		△	△		△	△	△	○	△	○		0.005
23	ジコホール (ケルセン)	殺ダニ剤		△	○	○						△	△	0.01
24	テブフェンピラド	殺ダニ剤		○	○		△				△			0.02

◎: 全年度で検出 ○: 2または3ケ年で検出 △: いずれか1ケ年で検出

3.3 食品群別の農薬含有濃度

食品群別の農薬含有濃度について調査した結果、VI群が最も高い値を示した。これは、VI群が果実類であるため、試料調製の際に全く調理を行わなかったことが一つの要因であると考えた。

一方で、加工度合いの高いIII及びVIII群の農薬含有濃度が、野菜類であるVII及びVIII群を上回る結果となった。これは原材料として用いた小麦由来のポストハーベスト(収穫後)農薬による影響が疑われた(図1)。

3.4 ポストハーベスト農薬の含有濃度

検出された農薬のうち、海外でポストハーベストとしても使用されるもの⁵⁾をピックアップした。ここでII群(雑穀・芋類)で検出されたクロルプロファムは、ジャガイモの貯蔵に使用されるポストハーベスト農薬であるが、調査試料に用いた芋類はすべて国産品であるため、通常の収穫前使用による残留とみなした。

一方、III及びVIII群では予期したとおり、ポストハーベスト農薬汚染の影響が示唆された(図2)。

3.5 農薬一日摂取量の食品群別割合

食品群別の農薬含有濃度に食品群ごとの一日摂取量をかけて農薬摂取量を算出した結果、人一日の農薬摂取量

は6.2 μg であった。また食品群別の農薬摂取割合は、VI群で最高の27.7%、以下II、V、VIII群でそれぞれ15%程度であった(図3)。

3.6 農薬別一日摂取量及びADI比較

検出された農薬ごとの体重当たり(日本人の平均体重を50kgとして計算)の一日摂取量を算出し、それぞれの農薬のADI(一日摂取許容量)とを比較した結果、対ADI比の最高はプロチオホスの1.7%、続いてフェンスルフォチオンの1.1%で、その他はすべて1%未満であった(図4)。

4 ま と め

- (1) 今回検出された農薬の一日摂取量は、いずれもADIの数%以下であり、健康上問題のないレベルであった。しかし、加工度合いの高いIII(菓子)及びVIII(加工食品)群に野菜類を上回る濃度の農薬が検出された。また、XI(肉類)及びXII(乳・乳製品)群に間接的な農薬汚染が見受けられた。
- (2) III及びVIII群で検出された農薬は、共通の原材料である小麦に由来するものと推定した。現在、日本の小麦自給率は低く、90%程度を輸入に頼っているため⁶⁾(輸

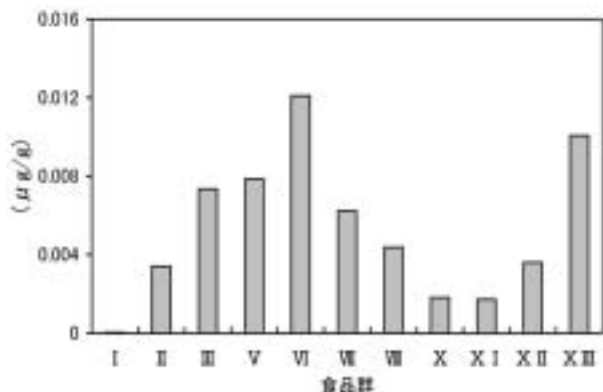


図1 食品群別農薬含有濃度(平成11~14年度平均)

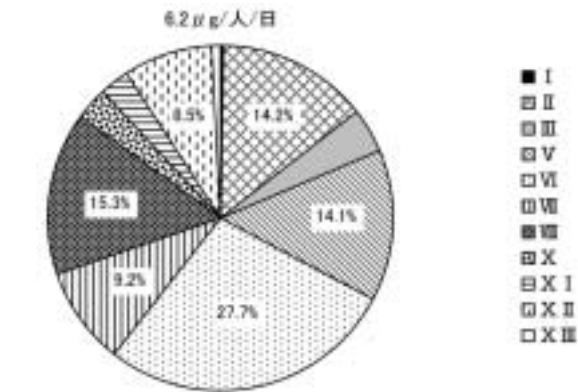


図3 農薬一日摂取量群別割合(平成11~14年度平均)

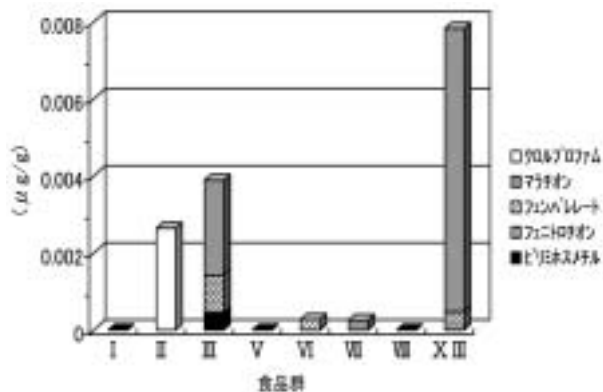


図2 ポストハーベスト農薬含有濃度(平成11~14年度平均)

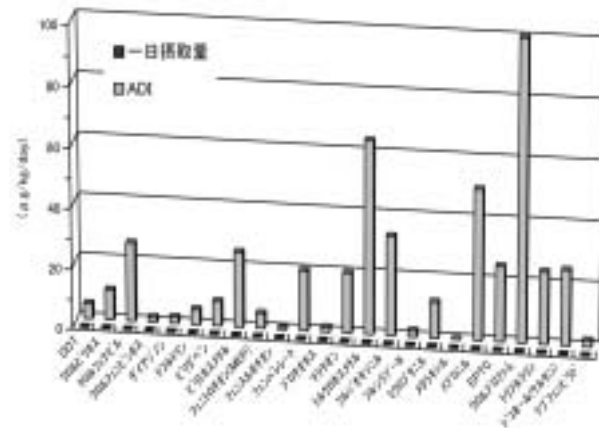


図4 農薬別摂取量とADI比較(平成11~14年度平均)

入内訳:米国52%, カナダ27%, オーストラリア21%), 原産国の倉庫での貯蔵あるいは輸送段階でポストハーベストとして使用された農薬の残留が主に影響しているものと考えた。

なお小麦は、II群の食材(小麦粉やパンなど)においても使用されているが、II群にポストハーベストの影響は見られなかった。その違いの要因として、原材料として使用される小麦の精製度が異なることによるものと推測した。

- (3) XI及びXII群で検出された農薬は、家畜(牛)の飼料を調査した結果、飼料経路で肉に蓄積または乳に移行したものであることを確認した。
- (4) 日本では、一部の燻煙剤を除き、使用法として認められていないポストハーベスト処理による農薬の残留や残留基準の設定がない家畜飼料からの汚染など、農薬の使用実態についての留意が必要である。

参 考 文 献

- 1) 厚生労働省:“平成12年度国民栄養調査”, (2002).
- 2) 保坂久義, 福島悦子, 長谷川康行, 佐伯政信:千葉衛研報告, 15, 34 (1991).
- 3) 保坂久義, 長谷川康行, 鈴木尚, 佐伯政信:千葉衛研報告, 18, 17 (1994).
- 4) 長谷川康行, 保坂久義, 遠藤幸男, 佐伯政信:千葉衛研報告, 21, 13 (1997).
- 5) 東京都生活文化局消費生活部:“収穫後使用の農薬に関する調査(その2)”,
http://www.anzen.metro.tokyo.jp/pdf/report_102.pdf.
- 6) 帝国書院:“小麦の生産トップ10と日本の輸入先”,
http://www.teikokushoin.co.jp/11_toukei/world/top.html