

# 輸入食品の残留農薬調査

加藤 嘉久 保坂 久義 吉岡 康 佐伯 政信

## Investigation of Pesticide Residues in Imported Foods

Yoshihisa KATO, Hisayoshi HOSAKA, Yasushi YOSHIOKA and Masanobu SAEKI

### I はじめに

我国の食生活における輸入食品の占める割合は、食生活の多様化などにより農産物、畜産物および水産物の原材料や加工食品が増加し、国民の食品総摂取量の約40%になっている<sup>1)</sup>。このように多種多様な食品が輸入されることにより輸出国も増加し、それぞれの国が規制している残留農薬の規格基準と我国の基準との相違が<sup>2)</sup>問題となっている。

このような状況にもかかわらず輸入食品に対する残留農薬の調査<sup>3)-7)</sup>はあまり行われていないのが実状である。著者らは、落花生、果実等の農産物および食肉、チーズの畜産物について残留農薬の実態調査を行ったので報告する。

### II 調査方法

#### 1. 試料

市販品および製造加工業者より入手した合計221検体を対象とした。

1) 落花生：1981年7月33検体、1984年6月21検体、対照として1981年12月国内産25検体、合計79検体

2) 冷凍食品：1981年7月いんげん豆、そら豆、えだ豆、とうもろこし、さといも、グリーンピース、れんこん、にんじん、じゃがいも、9種27検体

3) 果実：1982年6月から1983年11月にかけて、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、バナナ、パパイヤ、アボガド、キュウイ、パインアップル、8種65検体

4) コーヒー生豆：1982年7月、10検体

5) 食肉：1983年7月および10月に、牛肉、豚肉、鶏肉、馬肉、マトン、5種27検体

6) チーズ：1984年10月ナチュラルチーズ13検体

#### 2. 調査項目

1) 落花生、冷凍食品およびチーズ：有機塩素系農薬

( $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -および $\delta$ -BHC、pp'-DDE、pp'-DDT、pp'-DDD、ディルドリン、エンドリン、アルドリン、ヘプタクロルエポキサイド、11種)

2) 果実：有機りん系農薬(ジクロロボス、ジメトエート、ダイアジノン、フェントエート、フェンチオン、スミチオン、マラチオン、パラチオン、EPN、9種)かんきつ類についてはメチダチオンおよびエチオンを追加した。

3) コーヒー生豆および食肉：有機塩素系農薬(落花生等の項と同じ)、有機りん系農薬(果実の項と同じ)

#### 3. 分析法

有機塩素系農薬および有機りん系農薬は公定法<sup>8)</sup>、かんきつ類については河村ら<sup>9)</sup>の方法によった。

#### 4. 機器

##### 1) GC

ECD (<sup>63</sup>Ni)-GC：島津製作所製GC-4CM型

FPD-GC：島津製作所製GC-4CM型

(Pフィルター使用)

##### 2) GC/MS

日立製作所製 M-60型(002B型データ処理器付)

### III 結果および考察

#### 1. 落花生

結果を表1に示した。国内産(1981年)と比較するとBHC、DDTおよびディルドリンに差がみられ、特にBHCに顕著な差が認められた。

##### 1) BHC

1981年のT-BHC( $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -および $\delta$ -BHCの総和)は、全検体から検出され平均残留量0.087ppmであったが、1984年には検出率71.4%(15/21)、平均残留量0.024ppmとなり検出率および残留量が減少を示した。これは主要輸出国であるA国で新食品衛生法が試行<sup>10)11)</sup>されその成果が現われたものと考えられる。すなわち表2に示したように、A国産の場合検出率は両年とも100%であったが平均残留量は0.123ppmから約1/2

の0.057ppmに減少を示した。B国産の場合検出率は100%から55.6% (5/9) に、平均残留量も0.020ppmから0.001ppmにそれぞれを示した。これに対し国内産の

場合検出率は80% (20/25) と高率を示したが、平均残留量は0.005ppmと極めて低い値であった。

表 1. 落花生中の有機塩素系農薬

(ppm 全量当り)

年度	産地	検体数	T-BHC			T-DDT			ディルドリン 最小 最大 平均			ヘプタクロル エポキシサイド 最小 最大 平均		
			最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均
1981	輸入	33	0.001	0.269	0.087 (33/33 : 100%)	nd	0.087	0.006 (16/33 : 48.5%)	nd	0.042	0.005 (8/33 : 24.2%)	nd	0.012	tr (2/33 : 6.1%)
	国内産	25	nd	0.036	0.005 (20/25 : 80.0%)	nd	0.003	tr (4/25 : 16.0%)	nd	0.014	0.001 (2/33 : 6.1%)	nd	nd	-
1984	輸入	21	nd	0.134	0.024 (15/21 : 71.4%)	nd	0.003	0.001 (14/21 : 66.7%)	nd	0.006	0.001 (9/21 : 42.9%)	nd	0.014	tr (1/21 : 4.8%)
									nd	nd	-			

nd : 不検出  
tr : 痕跡 (<0.001 ppm)  
( ) : 検出率  
アルドリンは不検出

表 2. 産地別の落花生中BHC残留量

(ppm 全量当り)

年度	産地	検体数	B		H	C		最小	最大	平均	検出率
			≤0.001	≤0.01	≤0.1	≤0.2	0.2<				
1981	A	20	2		5	11	2	0.001	0.269	0.123	20/20 : 100%
	B	9	5	2	2			0.002	0.074	0.020	9/9 : 100%
1984	A	8		7	1			0.021	0.134	0.057	8/8 : 100%
	B	9	7	2				nd	0.003	0.001	5/9 : 55.6%

nd : 不検出

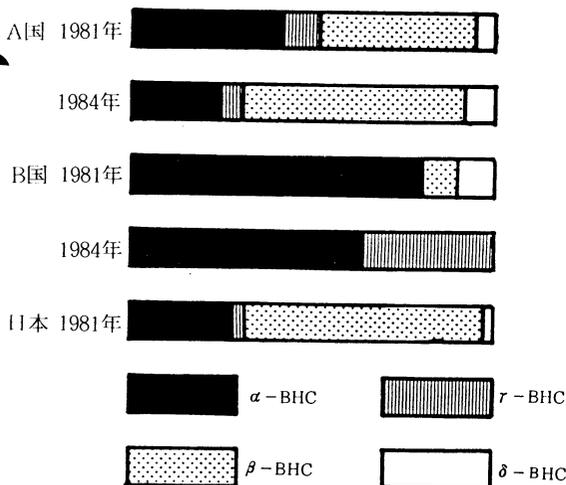


図 1. 産地別のBHC異性体組成比

次に主要輸出2ヶ国と我国の異性体組成比を図1に示した。A国産の場合1981年および1984年とも全異性体が検出され、 $\alpha$ -および $\beta$ -BHCが全体の約90%を占めていた。これらの異性体の占める割合は、 $\alpha$ -BHCが42%から25%と減少傾向を、残留性の高い $\beta$ -BHCは43%から62%と増加傾向をそれぞれ示した。B国産の場合1981年では $\alpha$ -、 $\beta$ -および $\delta$ -BHCが検出されたが、1984年では $\beta$ -および $\delta$ -BHCは検出されず $\alpha$ -および $\gamma$ -BHCが検出された。両年とも $\alpha$ -BHCが全体の大半を占めていたが、その割合は80%から64%に減少を示した。国内産の場合全異性体が検出され、 $\beta$ -BHCの占める割合が最も高く約70%であった。

A国産よりBHCの各異性体が比較的高濃度で検出されたことは、工業用BHCが使用されたことを示唆している。

① GC/MSによるBHC異性体の確認

A国産検体 ( $\alpha$ -BHC0.055ppm,  $\gamma$ -BHC0.016ppm,  $\beta$ -BHC0.139ppm,  $\delta$ -BHC0.008ppm) について、SIM法による測定を行ったところ図2に示したように $\alpha$ -および $\beta$ -BHCが検出された。これらを標準品と比較したところ、フラグメントイオンとその同位体イオンのピーク強度比並びに保持時間が一致したことから $\alpha$ -および $\beta$ -BHCと確認された。関田ら<sup>12)</sup>は、落花生中の $\beta$ -および $\delta$ -BHCをGC/MSで確認を行っているが、今回の検体では $\alpha$ -および $\beta$ -BHCは比較的高濃度であったため確認出来たが、 $\delta$ -および $\gamma$ -BHCは微量なため検出することが出来なかった。

## 2) DDT

1981年のT-DDT (pp'-DDE, pp'-DDDおよびpp'-DDTの総和) は、検出率48.5% (16/33)、平均残留量0.006ppmであったが、1984年には検出率66.7% (14/21)、平均残留量0.001ppmとなり、検出率は増加したが残留量は1/6に減少を示した。近縁化合物をみると、1981年ではpp'-DDEおよびpp'-DDTが検出され、その組成比は7:1であった。しかし、1984年ではpp'-DDEだけが検出された。pp'-DDDはいずれの検体からも検出されなかった。また、BHCにみられたような産地別の差異は認められなかった。

## 3) ディルドリン

1981年では、検出率24.2% (8/33)、平均残留量0.005ppmであったが、1984年には検出率42.9% (9/21)、平均残留量0.001ppmとなり、検出率は増加したが残留量は1/5に減少を示した。産地別の状況を見ると、A国産は検出率15% (3/20)、平均残留量0.002ppmから不検出と減少を示した。またB国産は、検出率33.3% (3/9)、平均残留量0.007ppmから検出率77.8% (7/9)、平均残留量0.003ppmとなり、検出率は増加したが残留量は減少を示した。

## 4) エンドリン

1981年ではB国産2検体 (検出率6.1% : 2/33) より0.012~0.014ppmの範囲で検出されたが、1984年には不検出となった。

## 5) ヘプタクロルエポキシサイド

1981年ではB国産2検体 (検出率6.1% : 2/33) より0.006~0.012ppmの範囲で検出され、1984年にはC国産1検体 (検出率4.8% : 1/21) より0.014ppm検出されただけであった。

## 2. 冷凍食品

結果を表3に示した。これらの値を1980年の全国値<sup>13)</sup>と比較してみると、A国産そら豆およびさといものT-BHCがそれぞれ0.040ppm, 0.024ppmと比較的高い残

留量を示しただけで、その他は全国値と同程度かそれ以下の値であった。そら豆とさといものBHC異性体組成比はそれぞれ4:1:3:1 ( $\alpha$ -: $\gamma$ -: $\beta$ -: $\delta$ -BHC), 3:1:6:2であり、 $\alpha$ -および $\beta$ -BHCの占める割合が高かった。

れんこん、にんじん、じゃがいも、グリーンピースについては、いずれの農薬も検出されなかった。

## 3. 果実

バナナ (4)、パパイヤ (1)、パイナップル (1)、アボガド (3)、キュウイ (2) については、いずれの農薬も検出されなかった。なお、かんきつ類についてはすでに報告<sup>14)15)</sup>したようにメチダチオン、パラチオンおよびエチオンが検出された。

## 4. コーヒー生豆

結果を表4に示した。BHC, DDTおよびディルドリンが検出され、検出率も20~30%と低く残留量も数ppb程度であり、永山ら<sup>16)</sup>の報告と同程度であった。

## 5. 食肉

結果を表5に示した。これらの値を全国値 (1982年) と比較すると、同程度かそれ以下の残留量であり全般的に低濃度の傾向がみられた。大槻ら<sup>17)</sup>が1972年に調査した輸入肉の結果と同程度であった。また、A国産鶏肉1検体より比較的高濃度のBHC0.208ppmおよびDDT0.061ppmを検出したが、松室ら<sup>18)</sup>も東南アジア産鶏肉よりDDT0.13ppmの検出例を報告している。

## 6. チーズ

結果を表6に示した。検出率はそれぞれBHC100%, DDT84.6% (11/13) およびヘプタクロルエポキシサイド23.1% (3/13) であったが、残留量はいずれも数ppb程度と低い値であった。BHC異性体は $\alpha$ -および $\gamma$ -BHCが検出され、その組成比は7:3であった。残留性の高い $\beta$ -BHCが検出されず、他の食品との相異がみられた。このことは欧米諸国が $\gamma$ -BHCを主成分とするリンデンを使用していたことから理解できる。DDTの近縁化合物はpp'-DDE, pp'-DDDおよびpp'-DDTが検出され、その組成比は80:1:19と大部分をpp'-DDEが占めていた。

以上述べたように、落花生および鶏肉よりBHC等の有機塩素系農薬が、かんきつ類よりメチダチオン、パラチオン等の有機りん系農薬がそれぞれ検出された。これら農薬の残留レベルについて安全性評価の目安として、1日摂取許容量 (ADI) と比較すると次のようになる。成人の平均体重50Kg, 検出された農薬の最大値を用いて求めると、落花生ではBHCが0.009  $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ .

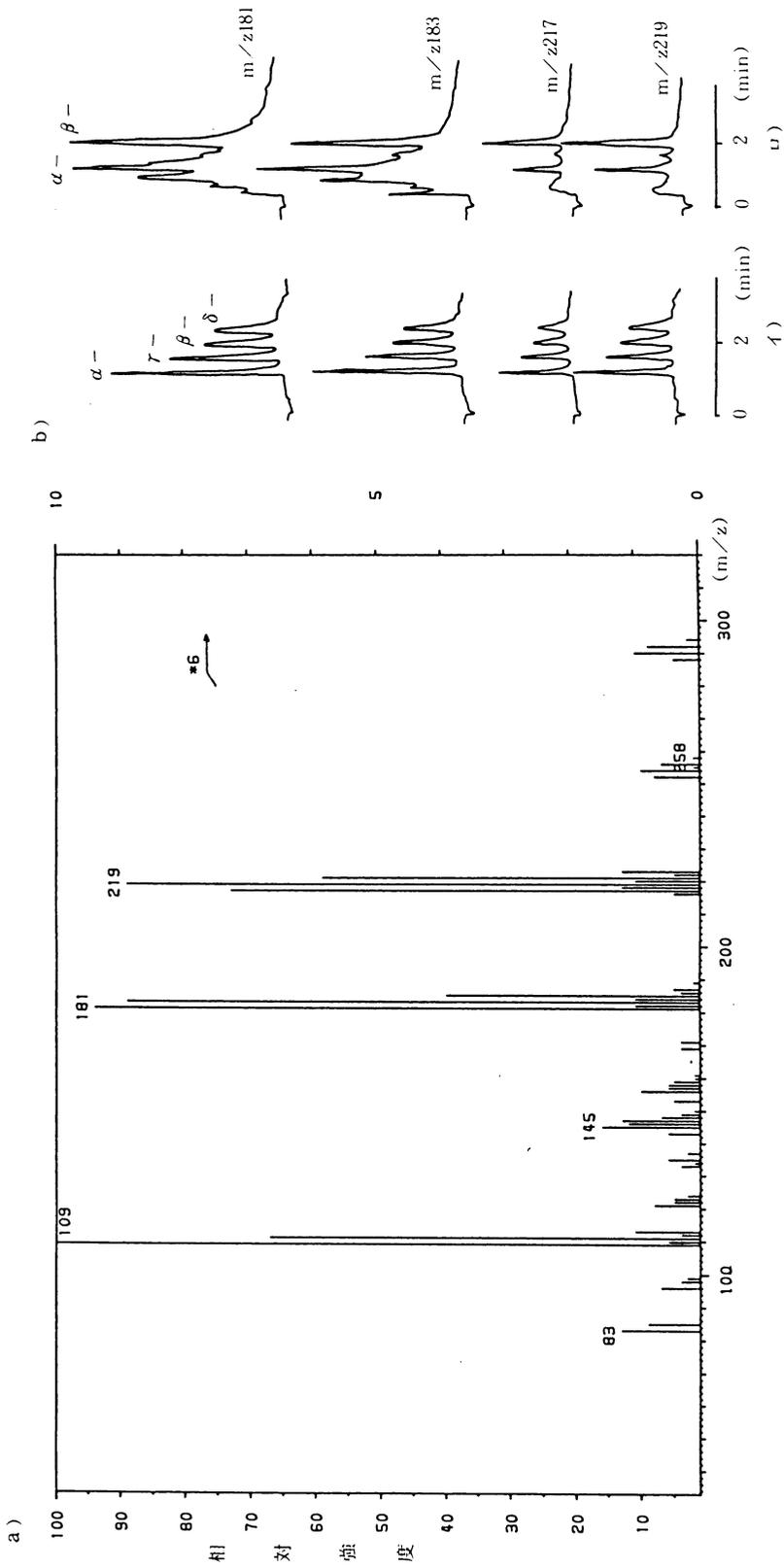


図2. GC/MSによるBHCの確認

- a) BHCのマスマスペクトル
- b) BHCのマスマフラグメントグラム (2%OV-17, Col.: 190°C)
- イ) BHC標準品
- ロ) 落花生

表3. 冷凍食品の有機塩素系農薬

試料	検体数	(ppm 全量当り)											
		T-BHC			T-DDT			ディルドリン			ヘプタクロル エポキシサイド		
		最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均
いんげん	6	nd	0.023	0.004 (0.001)	nd	0.009	0.002 (0.001)	nd	nd	- (0.001)	nd	nd	- (-)
そら豆	2	0.019	0.060	0.040 (nd)	nd	0.010	0.005 (0.002)	nd	0.001	tr (nd)	nd	nd	- (-)
えだ豆	5	0.001	0.007	0.005 (0.002)	nd	0.001	tr (nd)	nd	0.002	0.001 (-)	nd	0.004	0.001 (-)
とうもろこし	5	nd	0.001	tr (tr)	nd	0.001	0.001 (0.001)	nd	nd	- (nd)	nd	nd	- (tr)
さといも	2	0.016	0.032	0.024 (0.001)	nd	nd	- (0.001)	nd	nd	- (nd)	nd	nd	- (-)

れんこん(1), にんじん(1), ジャがいも(1), グリンピース(4)についてはいずれの農薬も不検出  
 nd : 不検出  
 tr : 痕跡 (<0.001ppm)  
 ( ) : 食品汚染物モニタリングによる1980年の平均値(全国値)  
 (-) : " " " " のデータがないもの  
 アルドリン, エンドリンは不検出

表4. コーヒー生豆の有機塩素系農薬

試料	検体数	(ppm 全量当り)											
		T-BHC			T-DDT			ディルドリン					
		最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均			
コーヒー生豆	10	nd	0.009	0.001 (2/10 : 20%)	nd	0.006	0.001 (3/10 : 30%)	nd	0.004	tr (2/10 : 20%)			

アルドリン, エンドリン, ヘプタクロルエポキシサイドは不検出  
 nd : 不検出  
 tr : 痕跡 (<0.001ppm)  
 ( ) : 検出率

表5. 食肉の有機塩素系農薬

試料	検体数	(ppm 全量当り)											
		T-BHC			T-DDT			ディルドリン			ヘプタクロル エポキシサイド		
		最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均
牛肉	9	nd	0.011	0.002 (0.006)	nd	0.011	0.004 (0.002)	nd	0.001	tr (tr)	nd	0.001	tr (tr)
豚肉	12	nd	0.005	0.001 (0.002)	nd	0.003	0.001 (0.005)	nd	0.001	tr (tr)	nd	0.001	tr (tr)
鶏肉	3	0.002	0.208	0.071 (0.003)	0.001	0.061	0.022 (0.016)	nd	0.001	tr (0.001)	nd	0.001	tr (tr)
馬肉	2	nd	nd	- (-)	nd	nd	- (-)	nd	nd	- (-)	nd	nd	- (-)
マトン	1	nd	nd	- (-)	nd	nd	- (-)	nd	nd	- (-)	nd	nd	- (-)

nd : 不検出  
 tr : 痕跡 (<0.001ppm)  
 ( ) : 食品汚染物モニタリングによる1982年平均値(全国値)  
 (-) : " " " " のデータがないもの  
 アルドリン, エンドリンは不検出

表 6. チーズの有機塩素系農薬

(ppm 全量当り)

試料	検体数	T-BHC			T-DDT			ヘプタクロル エポキシサイド		
		最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均
チーズ	13	0.001	0.005	0.003	nd	0.007	0.002	nd	0.001	tr
		(13/13:100%)			(11/13:84.6%)			(3/13:23.1%)		

アルドリン, エンドリン, ディルドリンは不検出

nd: 不検出

tr: 痕跡 (&lt;0.001ppm)

( ): 検出率

DDTが $0.003 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ , ディルドリンが $0.001 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ , 鶏肉ではBHCが $0.069 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ , DDTが $0.020 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ となり合計でBHCが $0.078 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ , DDTが $0.023 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ , ディルドリンが $0.001 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ となった。これらの値はいずれもADI (BHC $12.5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ , DDT $5 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ , ディルドリン $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ )を下まわるものであった。また, かんきつ類については, メチダチオン, パラチオンおよびエチオンともADIの1/10以下<sup>11)12)</sup>であった。

#### IV まとめ

1981年から1984年の間に輸入農作物19種類181検体および畜産物6種類40検体の計25種221検体について, 有機塩素系農薬および有機りん系農薬について調査を行った。

1. 農作物では落花生にBHC, かんきつ類にメチダチオンおよびパラチオンが比較的高濃度に検出された。その他の食品の有機塩素系農薬残留量は数ppb程度の極く低い値であった。なお, 1984年の落花生のBHCは1981年に比べ約1/3に減少を示した。

2. 畜産物では鶏肉を除き有機塩素系農薬は数ppb程度の極く低い値であった。

3. 検出された各農薬の1日摂取量はいずれもADIを下まわる値であった。

4. 農作物<sup>13)</sup>およびマーマレード等の加工食品<sup>20)21)</sup>から有機りん系農薬が検出されていることから, 今後はこれらの食品について調査を行うとともに今回対象とした食品についても追跡調査を行う予定である。

稿を終るにあたり, 検体採取に御協力いただいた県衛生部衛生指導課ならびに関係保健所の方々に深謝いたします。

なお, 本稿の一部は第21回全国衛生化学技術協議会年会(1984年, 山口)において発表した。

#### V 文献

- 1) 水政加三(1981): 食品輸入の現状と変遷, 食品衛生研究, 31, 945~962.
- 2) 小島康平, 藤井正美(1982): 世界の食品中の残留農薬許容量, 厚生省食品化学レポートシリーズ, 18.
- 3) 望月恵美子, 深澤喜延, 久保田寿々代(1980): 輸入農産物(千ぶどう, 大豆, 雑豆)に残留する有機塩素系農薬について, 山梨衛公研年報, 24, 33~36.
- 4) 河村葉子, 武田明治, 内山充(1981): 食品中の残留農薬分析に関する研究(第34報)米国产おうとう中の有機リン系殺虫剤の残留分析, 衛生試報, 99, 133~134.
- 5) 春日洋二, 岩田好博, 杉谷哲, 山田不二造(1981): 輸入農産物中の残留農薬の実態について, 岐衛研所報, 26, 87~90.
- 6) 永山敏廣, 田村行弘, 直木俊夫, 観公子, 直井家壽太(1983): 輸入発酵茶及びバナナ中の残留農薬調査, 東京衛生研年報, 34, 165~170.
- 7) 山本敦, 斉藤行雄(1981): 食品中の残留農薬に関する調査, 野菜, 種実類中の有機塩素系農薬, 富山衛研年報, 244~246.
- 8) 厚生省告示第223号
- 9) 河村葉子, 武田明治, 内山充(1978): 食品中の残留農薬の分析に関する研究(第28報)農作物中の33種の有機りん農薬分析法, 食衛誌, 19, 518~523.
- 10) 小島康平(1983): 中国の新「食品衛生法」について, 食品衛生研究, 33, 353~363.
- 11) 小島康平(1983): 中国の食品衛生行政(2), 同上, 33, 775~783.
- 12) 関田寛, 佐々木久美子, 河村葉子, 武田明治, 斉藤行生, 内山充(1981): 食品中の残留農薬分析に関する研究(第32報)コンピューター付ガスクロマトグラフィ, マススペクトノメトリーによる農作物中の残留農薬の確認, 衛生試報, 99, 89~97.

- 13) 厚生省食品汚染物質研究班：食品汚染物モニタリングデータ。
- 14) 加藤嘉久，佐伯政信（1983）：輸入かんきつ類の有機りん農薬調査について，千葉衛研報告，7，7～11。
- 15) 加藤嘉久，佐伯政信（1984）：輸入かんきつ類の有機りん農薬調査について（第2報），同上，8，64～66。
- 16) 永山敏廣，親公子，田村行弘，真木俊夫，二島太一郎（1984）：野菜，果実及びコーヒー豆中の残留農薬調査，東京衛研年報，35，210～218。
- 17) 大槻久美子，関田寛，武田明治，田辺弘也（1972）：食品中の残留農薬分析に関する研究（第6報）輸入肉中の残留有機塩素農薬，食衛誌，13，338～343。
- 18) 松室信宏，細未次郎，橋本和久，佐伯彩路，松井俊治，上野博昭，久保田明利，岡新（1982）：広島市における食肉中の有機塩素化合物の残留状況，広島市衛研年報，2，36～40。
- 19) 今中雅章，釘持堅志，日野誠二，松永和義，石田立夫（1984）：食品中の有害化学物質に関する研究（第8報）大麦及びサヤエンドウ中に残留する有機りん農薬のガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）による同定，岡山県環境保健センター年報，8，164～181。
- 20) 中村正規，藤本喬，林清人，山崎哲司（1983）：福岡市に流通する食品中の残留農薬検出事例について，福岡市衛試報，8，105～119。
- 21) 中村正規，藤本喬，林清人（1984）：加工食品中の残留農薬調査（第1報）主として輸入缶詰中に残留する有機塩素系農薬及び有機りん系農薬について，同上，9，75～79。