調査・資料

北九州市域に流通する食品中の残留農薬調査

(平成 15 年 8 月 27 日受理)

石川 精一^{*1,†} 苗床 江理^{*1} 川村 誠二^{*2} 山口 理香^{*1}
樋口 雅之^{*1} 小嶋 勉^{*1} 大和 康博^{*1} 高橋 正規^{*1}

Investigation of Pesticide Residues in Foods Distributed in Kitakyushu City

Seiichi ISHIKAWA^{*1,†}, Eri NAETOKO^{*1}, Seiji KAWAMURA^{*2}, Rika YAMAGUCHI^{*1}, Masayuki HIGUCHI^{*1},
Tsutomu KOJIMA^{*1}, Yasuhiro YAMATO^{*1} and Masaki TAKAHASHI^{*1}(*¹Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences: 1-2-1, Shinike, Tobata-ku, Kitakyushu 804-0082, Japan; *²Water Quality Control Section, Sewer Systems Administration Department, Construction Bureau, Kitakyushu City: 96-3, Nishiminato-machi, Kokurakita-ku, Kitakyushu 803-0801, Japan; † Corresponding author)

We investigated 160 kinds of pesticide residues in 715 samples of 116 kinds of foods distributed in Kitakyushu city. Sixty kinds of pesticides were detected in 55 kinds of foods (204 samples) in the range of 0.002–22 mg/kg. Five kinds of pesticides in 7 samples violated the residue standards and the indication of “unused”. The detection ratios of unregulated pesticide in domestic and imported foods were 27.8 and 33.0%, respectively. Iprodione, dicofol, diethofencarb, procymidone and chlorfenapyr (for domestic food) and total bromine, benomyl, chlorpyrifos, dicofol, fenvalerate, cypermethrin and dimethoate (for imported food) showed relatively high detection ratios. Chinese cabbage, garland chrysanthemum, tomatoes and green teas (domestic) and broccoli, bananas, grapefruit, lemons, oranges, frozen edamame and frozen kidney beans (imported) showed high relative pesticide detection ratios. Residual pesticides were detected with relatively high frequency in imported fruits, imported frozen foods and imported processed foods.

(Received August 27, 2003)

Key words: 残留農薬 pesticide residue; ゲル浸透クロマトグラフィー GPC; ガスクロマトグラフィー/質量分析法 GC/MS; 高速液体クロマトグラフィー HPLC

緒言

平成 13 年の後半から、輸入農産物中の残留農薬の基準値違反や未登録農薬の使用などが報道され、社会問題となっている。また、これらの法的違反ばかりでなく、農薬として認められているが農産物によっては残留基準値が設定されていない農薬も頻繁に検出されており、消費者の農薬汚染に対する不安や不信任感は高まっている。

しかし、消費者が食品を購入する際に、農薬の残留程度を見分けるのは不可能であり、また、食する前の事前検査も現実的ではない。あらかじめ農薬が残存する食品や農薬の種類についての知見が得られれば、購入時や調理方法などの参考となり、また、効果的効率的な監視や分析を行う上からも有利である。さらに、厚生労働省が検討している

ポジティブリスト制導入以降の使用農薬や農薬残留状況との比較参考資料にもなる。そこで、今回、当研究所で実施した最近数年間の行政依頼検査や調査研究のデータを整理し、解析を行った。

実験方法

1. 試料

北九州市域に流通し、平成 9 年 4 月から平成 15 年 3 月までに行政依頼検査として搬入された食品および調査研究用に購入した食品計 116 種類 715 検体 (国産品 59 種類 363 検体、輸入品 57 種類 352 検体) を用いた。

2. 調査対象農薬

調査対象とした有機塩素系農薬 10 種類、有機リン系農薬 32 種類、カルバメート系農薬 18 種類、含窒素系農薬 77 種類、ピレスロイド系農薬 14 種類およびその他の農薬 9 種類の計 160 種類を Table 1 に示した。

このうち、生鮮食品類および冷凍食品類は、平成 9 年度の 99 種類から 14 年度の 152 種類まで徐々に増加させ

† 連絡先

^{*1} 北九州市環境科学研究所: 〒804-0082 北九州市戸畑区新池 1-2-1^{*2} 北九州市建設局施設部水質管理課: 〒803-0801 北九州市小倉北区西港町 96-3

Table 1. Pesticides Investigated (160)

Pesticide (quantitation limit, mg/kg)
[Organochlorine] (10) BHC ^{*1, *2} (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC) (0.01), Chlorobenzilate ^{*1, *2} (0.05), Chlorothalonil (0.05), DDT ^{*1, *2} (<i>o</i> -, <i>p</i> -DDD, <i>p</i> -, <i>p'</i> -DDD, <i>o</i> -, <i>p</i> -DDE, <i>p</i> -, <i>p'</i> -DDE, <i>o</i> -, <i>p</i> -DDT, <i>p</i> -, <i>p'</i> -DDT) (0.01), Dichlofluanid ^{*2} (0.01), Dicofol (0.01), Dieldrin ^{*1, *2} (Dieldrin, Aldrin) (0.005), Endrin ^{*1} (0.005), Heptachlor ^{*2} (Heptachlor, Heptachlor epoxide) (0.05), Pyrazoxyfen ^{*1} (0.01)
[Organophosphorus] (32) Acephate (0.5), Butamifos ^{*1} (0.01), Cadusafos ^{*2} (0.01), Chlorfenvinphos ^{*1} (0.01), Chlorpyrifos ^{*1, *2} (0.005), Diazinon ^{*1, *2} (0.01), Diclorvos (0.01), Dimethoate ^{*1} (0.02), Dimethylvinphos ^{*1, *2} (0.01), Edifenphos ^{*1} (0.02), EPN (0.01), Ethoprophos ^{*1, *2} (0.005), Etrinfos ^{*1, *2} (0.01), Fenitrothion ^{*1} (0.02), Fensulfothion ^{*1, *2} (0.01), Fenthion ^{*2} (0.01), Fosthiazate ^{*2} (0.02), Iprobenfos ^{*1, *2} (0.01), Isofenphos ^{*1, *2} (0.01), Malathion ^{*1, *2} (0.01), Parathion ^{*1} (0.02), Parathion methyl ^{*1, *2} (0.02), Phenthoate ^{*1, *2} (0.01), Phosalone ^{*1} (0.02), Phosmet (0.01), Pirimiphos methyl ^{*1} (0.01), Prothiofos ^{*1, *2} (0.01), Pyraclofos ^{*1, *2} (0.02), Quinalphos ^{*1, *2} (0.005), Terbufos ^{*2} (0.005), Tolclofos methyl ^{*1, *2} (0.01), Trichlorfon (0.01)
[Carbamate] (18) Aldicarb (0.005), Bendiocarb ^{*1} (0.01), Benomyl (0.05), Butylate ^{*2} (0.02), Carbaryl (0.01), Chlorpropham ^{*1, *2} (0.005), Diethofencarb ^{*1, *2} (0.01), EPTC ^{*2} (0.01), Esprocarb ^{*1, *2} (0.01), Fenobucarb ^{*1} (0.01), Methiocarb (0.005), Oxamyl (0.005), Pirimicarb ^{*1, *2} (0.005), Propoxur (0.01), Pyributicarb (0.01), Swep ^{*1, *2} (0.05), Thiobencarb ^{*1, *2} (0.01), Thiophanate methyl (0.05)
[Nitrogen-containing] (77) Acetamiprid (0.01), Alachlor ^{*2} (0.001), Bifenox (0.005), Bitertanol ^{*1, *2} (0.01), Butachlor (0.01), Cafenstrole (0.01), Captafol (0.01), Chinomethionat ^{*1} (0.01), Chlorfenapyr ^{*2} (0.01), Chlorimuron ethyl (0.01), Clofentezine (0.01), Cyhalofopbutyl (0.005), Cyproconazole ^{*1, *2} (0.005), Cyprodinil (0.005), Diclomezin (0.05), Difenconazole ^{*1} (0.03), Difenzoquat (0.02), Diflubenzuron ^{*1} (0.01), Diflufenican (0.005), Dimethenamid ^{*2} (0.01), Dimethomorph (0.02), Ethoxyquin (0.01), Etobenzanid ^{*1, *2} (0.01), Etoxazole (0.01), Fenarimol ^{*1, *2} (0.01), Fludioxonil (0.01), Flufenoxuron (0.01), Flusilazole ^{*1, *2} (0.01), Flusulfamide (0.05), Flutolanil ^{*2} (0.02), Furametpyr ^{*2} (0.01), Hexaconazole (0.005), Hexaflumuron (0.01), Hexythiazox ^{*1, *2} (0.02), Imazalil (0.1), Imibenconazole ^{*1} (0.01), Iprodione (0.01), Kresoxim methyl (0.02), Lenacil ^{*1} (0.02), Mefenacet ^{*1} (0.01), Mepanipyrim ^{*1, *2} (0.01), Mepronil ^{*1} (0.02), Metolachlor ^{*1, *2} (0.005), Metribuzin ^{*1} (0.005), Myclobutanil ^{*1, *2} (0.01), Pacrobutrazol ^{*1, *2} (0.01), Penconazole (0.005), Pencycuron (0.01), Pendimethalin ^{*1, *2} (0.02), Pentoxazone (0.01), Pretilachlor ^{*1, *2} (0.01), Probenazole (0.02), Procymidone (0.01), Propiconazole ^{*1, *2} (0.01), Pyraflufen ethyl (0.01), Pyridaben ^{*1} (0.01), Pyrifeno ^{*1} (0.05), Pyrimethanil (0.01), Pyriminobac methyl ^{*2} (0.01), Pyriproxyfen ^{*1} (0.01), Quizalofop ethyl (0.005), Simetryn (0.005), Tebuconazole ^{*1, *2} (0.005), Tebufenozide ^{*1} (0.05), Tebufenpyrad ^{*2} (0.01), Tecloftalam (0.02), Tetraconazole (0.005), Thenylchlor ^{*1, *2} (0.01), Thifluzamide (0.05), Tolyfluanid (0.01), Triadimefon ^{*1, *2} (0.01), Triadimenol ^{*1, *2} (0.02), Tribenuron methyl (0.02), Trichlamid ^{*1} (0.02), Tricyclazole ^{*1} (0.01), Trifluralin ^{*1, *2} (0.005), Uniconazole P (0.01)
[Pyrethroid] (14) Bifenthrin ^{*2} (0.01), Cyfluthrin (0.01), Cyhalothrin ^{*2} (0.005), Cypermethrin ^{*1, *2} (0.005), Deltamethrin (0.005), Fenpropathrin (0.02), Fenvalerate (0.02), Flucythrinate (0.01), Fluvalinate ^{*2} (0.01), Permethrin ^{*1} (0.01), Pyrethrins (0.1), Silafluofen ^{*1} (0.01), Tefluthrin ^{*1} (0.01), Tralomethrin (0.01)
[Others] (9) Benfuresate ^{*1, *2} (0.01), Cinmethylin ^{*2} (0.01), Cyhexatin (0.02), Dimethipin ^{*1} (0.01), Etofenprox ^{*1, *2} (0.01), Halfenprox ^{*1, *2} (0.01), Isoprothiolane (0.004), Methoprene ^{*2} (0.02), Total bromine (1)

*1 Analyzed in many processed foods

*2 Analyzed in eggs

て分析し、加工食品類の多くは*1印を付けた77種類について分析した。また、卵類は*2印を付けた67種類について、肉類はDDT、ディルドリン、ヘプタクロルの3種類について、脂肪中の濃度を測定した。なお、アルジカルブおよびオキサミルは、平成13年度以降は輸入生鮮食品類と輸入冷凍食品類のみ、総臭素は輸入生鮮食品類と輸入冷凍食品類のみ、シヘキサチン、イソプロチオランおよびプロベナゾールは平成14年度の国産生鮮食品類の一部、ベノミル、チオフエネートメチルおよびイマザリルはバナナのみを分析した。

3. 試 薬

農薬標準品は林純薬工業(株)、和光純薬工業(株)、Riedel-de Haën社およびDr. Ehrenstorfer社製の農薬分析用標準品を用いた。それぞれの農薬はアセトン、トルエン

またはメタノールで溶解して1 mg/mLの標準原液を作製し、この標準原液をアセトンまたはメタノールで適宜希釈し混合標準溶液を調製した。

有機溶媒は和光純薬工業(株)または関東化学(株)製の残留農薬分析用および高速液体クロマトグラフ用を用いた。塩化ナトリウムおよび無水硫酸ナトリウムは市販特級品を700℃で6時間加熱処理したものを用いた。その他の試薬は残留農薬分析用または市販特級品を用いた。

ケイソウ土は和光純薬工業(株)製セライトまたは関東化学(株)製セライト545を、多孔性ケイソウ土抽出カラムはVarian社製Chem Elut CE-1020を、カラムクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウムはカラムクロマトグラフィー用に製造した合成ケイ酸マグネシウム(粒径150~250 μm)を130℃で12時間以上加熱した後、デ

Table 2. Concentrations of Pesticide Residues in Foods (Domestic) and Their Detection Ratios

Pesticide	Concentration (mg/kg)			Detection ratio ^{a)} (%)	Pesticide	Concentration (mg/kg)			Detection ratio ^{a)} (%)
	Min.	Max.	Mean			Min.	Max.	Mean	
[Organochlorine]					Chlorfenapyr	0.01	1.10	0.34	6/230 (2.61)
Chlorothalonil	0.74	0.74	0.74	1/189 (0.53)	Fludioxonil	0.04	0.07	0.05	3/200 (1.50)
DDT	1.00	9.40	3.83	3/278 (1.08)	Flufenoxuron	0.11	0.28	0.22	3/189 (1.59)
Dichlofluanid	1.34	1.34	1.34	1/266 (0.40)	Flutolanil	0.19	0.40	0.30	2/232 (0.86)
Dicofol	0.01	0.47	0.16	7/202 (3.47)	Hexaflumuron	0.21	0.70	0.46	2/189 (1.06)
[Organophosphorus]					Hexythiazox	0.02	0.18	0.13	3/242 (1.24)
Acephate	0.2	0.2	0.2	1/189 (0.53)	Iprodione	0.01	9.90	1.81	8/191 (4.19)
Chlorfenvinphos	0.21	0.21	0.21	1/223 (0.45)	Mepanipyrim	0.02	0.04	0.03	2/252 (0.79)
Chlorpyrifos	0.010	0.010	0.010	1/253 (0.40)	Procymidone	0.04	0.04	0.04	1/35 (2.86)
Diclorvos	0.02	2.70	1.36	2/202 (0.99)	Pyridaben	0.03	1.76	0.90	2/223 (0.90)
Dimethoate	0.14	12.0	6.07	2/223 (0.90)	Tebufenpyrad	0.03	0.03	0.03	1/232 (0.43)
Malathion	0.04	0.04	0.04	1/253 (0.40)	Tetraconazole	0.067	0.067	0.067	1/190 (0.53)
Phenthoate	0.06	1.30	0.59	3/253 (1.19)	Triadimefon	0.05	0.16	0.11	2/252 (0.79)
Phosmet	0.02	0.06	0.05	4/189 (2.12)	Triadimenol	0.04	0.16	0.10	2/253 (0.79)
Pirimiphos methyl	0.02	0.02	0.02	1/212 (0.47)	[Pyrethroid]				
Prothiofos	0.01	0.10	0.05	4/253 (1.58)	Bifenthrin	0.01	0.02	0.02	2/230 (0.87)
Tolclofos methyl	0.15	0.15	0.15	1/253 (0.40)	Cyfluthrin	0.02	0.02	0.02	1/202 (0.50)
Trichlorfon	0.10	0.10	0.10	1/202 (0.50)	Cypermethrin	0.015	3.60	0.880	5/253 (1.98)
[Carbamate]					Fenvalerate	0.06	3.80	1.93	2/203 (0.99)
Bendiocarb	0.40	0.40	0.40	1/223 (0.45)	Flucythrinate	0.01	0.86	0.20	5/202 (2.48)
Carbaryl	0.02	0.02	0.02	1/191 (0.52)	Fluvalinate	0.02	0.07	0.04	3/232 (1.29)
Diethofencarb	0.02	1.40	0.24	8/253 (3.16)	Permethrin	0.14	0.16	0.15	2/223 (0.90)
[Nitrogen-containing]					[Others]				
Acetamiprid	0.39	0.39	0.39	1/190 (0.53)	Etofenprox	0.01	2.70	0.55	5/253 (1.98)
Bitertanol	0.07	0.07	0.07	1/253 (0.40)	Cinmethylin	0.01	0.01	0.01	2/277 (0.72)
Chinomethionat	0.31	0.31	0.31	1/212 (0.47)	Halfenprox	0.01	0.05	0.03	3/223 (1.35)

^{a)} Number of positive samples/number of measured samples**Table 3.** Concentrations of Pesticide Residues in Foods (Imported) and Their Detection Ratios

Pesticide	Concentration (mg/kg)			Detection ratio ^{a)} (%)	Pesticide	Concentration (mg/kg)			Detection ratio ^{a)} (%)
	Min.	Max.	Mean			Min.	Max.	Mean	
[Organochlorine]					Diflubenzuron	0.13	0.13	0.13	1/222 (0.45)
DDT	0.01	0.07	0.03	6/301 (1.99)	Flufenoxuron	0.08	0.08	0.08	1/210 (0.48)
Dicofol	0.01	0.49	0.15	19/291 (6.53)	Hexaflumuron	0.01	0.01	0.01	1/210 (0.48)
[Organophosphorus]					Iprodione	0.04	9.90	4.97	2/212 (0.94)
Chlorpyrifos	0.007	0.27	0.078	32/313 (10.2)	Myclobutanil	0.02	0.02	0.02	1/268 (0.37)
Diclorvos	0.01	0.05	0.03	2/291 (0.69)	Pyriproxyfen	0.20	0.20	0.20	1/298 (0.34)
Dimethoate	0.02	1.10	0.24	8/301 (2.66)	Tebuconazole	0.027	0.027	0.027	1/300 (0.33)
Malathion	0.07	0.07	0.07	1/301 (0.33)	Tebufenozide	1.10	1.40	1.30	2/222 (0.90)
Parathion	0.02	0.02	0.02	1/301 (0.33)	Tetraconazole	0.007	0.007	0.007	1/211 (0.47)
Phosmet	0.01	0.01	0.01	1/210 (0.48)	Triadimefon	0.09	0.09	0.09	1/254 (0.39)
Pirimiphos methyl	(0.002)	(0.003)	(0.003)	2/268 (0.75)	Triadimenol	0.02	0.12	0.04	6/301 (1.99)
Trichlorfon	0.14	0.14	0.14	1/291 (0.34)	[Pyrethroid]				
[Carbamate]					Cyhalothrin	0.035	0.035	0.035	1/291 (0.34)
Benomyl	0.20	0.71	0.54	4/11 (36.4)	Cypermethrin	0.022	0.340	0.086	12/301 (3.99)
Carbaryl	0.10	0.91	0.53	6/258 (2.33)	Fenvalerate	0.02	0.85	0.22	13/291 (4.47)
Chlorpropham	0.070	3.83	1.95	2/301 (0.66)	Permethrin	0.02	0.05	0.04	5/301 (1.66)
Fenobucarb	0.01	0.01	0.01	1/301 (0.33)	[Others]				
[Nitrogen-containing]					Etofenprox	0.01	0.01	0.01	1/301 (0.33)
Bitertanol	0.01	0.05	0.03	8/339 (2.36)	Cinmethylin	0.02	0.02	0.02	1/297 (0.34)
Chlorfenapyr	0.01	0.07	0.04	3/289 (1.04)	Methoprene	0.24	0.24	0.24	1/291 (0.34)
Clofentezine	0.03	0.03	0.03	1/212 (0.47)	Total bromine	1	22	3	64/147 (43.5)
Diclomezin	0.08	0.08	0.08	1/212 (0.47)					

^{a)} Number of positive samples/number of measured samples

シケーター中で放冷したものを用いた。Sep-Pak フロリジル、シリカゲルおよびアルミナは Waters 社製 Sep-Pak Plus Florisil Cartridge, Plus Silica Cartridge, Plus Alumina N Cartridge をそれぞれ用いた。

精製水は日本ミリポア(株)製 Milli-Q SP 超純水装置による精製水を用いた。

4. 装 置

GC/MS 装置は Hewlett Packard 社製 5890 Series II

Plus/日本電子(株)製 Automass system II を用いた。GC-ECD, GC-FPD および GC-FTD 装置は Hewlett Packard 社製 5890 Series II を用いた。

HPLC 装置は日本分光(株)製 DG-980-503-Line Degaser, PU-980 Intelligent HPLC Pump および AS-950 Intelligent Sampler, スガイ化学工業(株)製 Column Heater U-620 Type 30, (株)ケムコ製 LC Column Conditioner Model 370, Waters 社製 486 Tunable Absorb-

Table 4. Foods Which Violate the Standard Values

Fiscal year	Food	Pesticide	Concentration (mg/kg)	Standard value (mg/kg)
1998	Domestic welsh onions	Fenvalerate	3.80	0.5 ^{a), b)}
	Imported macaroni	Pirimiphos methyl	(0.002)	Indication of "unused"
	Imported macaroni	Pirimiphos methyl	(0.003)	Indication of "unused"
1999	Domestic Chinese cabbage	Diclorvos	2.70	0.1 ^{a)}
2000	Domestic Chinese cabbage	Flucythrinate	0.86	0.50 ^{a)}
2002	Imported frozen spinach	Chlorpyrifos	0.27	0.01 ^{a)}
	Imported frozen spinach	Chlorpyrifos	0.015	0.01 ^{a)}
1997	Imported frozen kidney beans	Dimethoate	1.10	1 ^{b)}
1998	Domestic welsh onions	Dimethoate	12.0	1 ^{b)}
1999	Domestic Chinese cabbage	Phenthoate	0.40	0.1 ^{b)}
2000	Domestic Chinese cabbage	Phenthoate	1.30	0.1 ^{b)}
2001	Imported bananas	Benomyl	0.71	0.7 ^{b)}
2002	Imported bananas	Tebufoenozide	1.10	1 ^{b)}
2000	Domestic hen's eggs	DDT	9.40	0.1 ^{c)}
	Domestic hen's eggs	DDT	1.10	0.1 ^{c)}
	Domestic hen's eggs	DDT	1.00	0.1 ^{c)}

a) Standard value in the Food Sanitation Law of Japan

b) Standard value of the Ministry of the Environment

c) Standard value of the CODEX

Fig. 1. Detection ratios of the pesticides

ance Detector および 470 Scanning Fluorescence Detector を用いた。

GPC 装置は(株)日立製作所製 L-6000 Pump, 昭和電工(株)製 Shodex Oven AO-50, Gilson 社製 402 Syringe Pump, 231 XL Sampling Injector および 206 Fraction Collector を用いた。

5. 分析方法

カプタホールおよびシヘキサチンは食品衛生法の方法¹⁾, アルジカルブおよびオキサミルは Nagayama らの方法²⁾, 総臭素は Mitsunashi らの方法³⁾, イソプロチオランおよびプロベナゾールは環境省の方法^{4), 5)}, ベノミルおよびチオファネートメチルは Kondo らの方法⁶⁾, イマザリルは日本食品衛生協会編による方法⁷⁾ に準じた。その他の農薬の分析は Yamaguchi らのスクリーニング法⁸⁾ に準じて行い、卵類および肉類を対象とする場合は、試料から *n*-ヘキサンで抽出した脂肪について、同様に分析した。各分析法における農薬の回収率はおおむね 50~150% であり、各農薬の定量限界値を Table 1 に示した。なお、基

準値の 50% 以上の濃度で検出された農薬については食品衛生法の方法¹⁾ で再度分析した。

結果および考察

1. 検出農薬

Table 2 に国産品から検出された 46 種類, Table 3 に輸入品から検出された 37 種類の農薬の残留濃度および検出率を示した。国産品および輸入品ともおおむね 0.01~1 mg/kg の範囲内で検出されてはいるが、国産品では濃度が 1 mg/kg 以上で検出されたケースが比較的多く、延べ 16 検体あった。輸入品では総臭素を除けば延べ 5 検体と少なかった。高濃度で検出された農薬は、DDT の 9.40 mg/kg (国産鶏卵類), ジメトエートの 12.0 mg/kg (国産ねぎ類), イプロジオンの 9.90 mg/kg (国産ピーマン類および輸入冷凍ブロッコリー) であった。

食品衛生法の残留基準値を超えたものおよび表示違反のものは Table 4 に示す 7 食品 5 農薬であった。また、残留基準値が設定されていない農薬の検出割合は、愛知県衛

Table 5. Detection Ratios of Pesticide Residues and Number of Positive Pesticides for Each Food (Domestic)

Food	Detection ratio		Food	Detection ratio	
	A (%)	B		A (%)	B
[Perishable]	61/335 (17.9)	113/156	Tomatoes	11/16 (68.8)	23/154
Rice	1/5 (20.0)	1/148	Turfed stone leeks	0/1 (0.00)	0/133
Potatoes	0/1 (0.00)	0/2	Turnip	0/14 (0.00)	0/153
Sweet potatoes	0/4 (0.00)	0/1	Welsh onions	3/14 (21.4)	4/154
Taros	0/1 (0.00)	0/2	Apples	0/4 (0.00)	0/1
Yams	0/3 (0.00)	0/113	Grapes	1/4 (25.0)	2/152
Banboo shoots	0/2 (0.00)	0/148	Kabosu	0/1 (0.00)	0/2
Bean sprouts	0/1 (0.00)	0/101	Melon	0/1 (0.00)	0/2
Broccoli	1/9 (11.1)	1/154	Pears	0/8 (0.00)	0/3
Cabbages	1/26 (3.85)	1/155	Plums	0/1 (0.00)	0/143
Carrots	0/7 (0.00)	0/153	Satsuma mandarins	0/1 (0.00)	0/2
Cauliflower	0/1 (0.00)	0/151	Cattle	0/10 (0.00)	0/3
Chinese cabbage	8/19 (42.1)	14/154	Chicken	0/13 (0.00)	0/3
Cucumber	4/14 (28.6)	9/155	Swine	0/2 (0.00)	0/3
Daikon	4/27 (14.8)	5/153	Hen's eggs	3/30 (10.0)	3/67
Edamame	1/1 (100)	1/101	Green teas	7/12 (58.3)	27/148
Eggplants	3/11 (27.3)	3/148	Other teas	0/5 (0.00)	0/148
Garland chrysanthemum	4/10 (40.0)	6/153	[Frozen]	0/2 (0.00)	0/151
Gingers	0/1 (0.00)	0/2	Spinach	0/2 (0.00)	0/151
Kariba	0/1 (0.00)	0/111	[Processed]	2/26 (7.69)	2/146
Katsuona	0/2 (0.00)	0/153	Bread crumbs	0/1 (0.00)	0/77
Komatsuna	0/1 (0.00)	0/151	Cooked paddy brown rice	0/1 (0.00)	0/77
Lettuces	1/5 (20.0)	2/144	Hot cake mix	0/7 (0.00)	0/77
Onions	0/6 (0.00)	0/154	Oats	1/1 (100)	1/77
Peas	1/3 (33.3)	2/153	Paddy rice gruels	0/6 (0.00)	0/77
Perilla	1/2 (50.0)	1/153	Parboiled grain	0/1 (0.00)	0/77
Pumpkins and squashes	1/2 (50.0)	1/147	Wheat flour	1/3 (33.3)	1/77
Qing gin cai	1/1 (100)	1/143	Soybeans canned in water	0/2 (0.00)	0/111
Spinach	2/18 (11.1)	2/154	Prepared bamboo shoots	0/1 (0.00)	0/146
Sweet peppers	2/6 (33.3)	4/144	Dry fruits	0/1 (0.00)	0/77
Takana	0/8 (0.00)	0/153	Satsuma mandarins canned in heavy syrup	0/2 (0.00)	0/146
Total			63/363 (17.4)		
			115/156		

A: Number of positive samples/number of measured samples

B: The total number of positive pesticides/number of measured pesticides

生研究所と神戸市環境保健研究所が行った調査結果⁹⁾の平均値 43% に対し、国産品が 27.8% (32/115)、輸入品が 33.0% (71/215) と、やはり高割合で未規制農薬が検出された。総臭素は輸入品 64 検体から 1 mg/kg 以上検出されたが、そのうち 13 検体 (20.3%) は未規制であった。食品衛生法未規制農薬のうち、Table 4 に示すように、環境大臣が個別に設定した登録保留基準値を超えたものは 6 食品 4 農薬で、CODEX の国際基準値を超えたものは 3 食品 1 農薬であった。これらについては、マススペクトルが標準品と一致することを確認した。

検出率が高かったのは Fig. 1 に示すように、国産品ではイプロジオン>ジコホール>ジェットフェンカルブ>プロシミドン>クロルフェナビルなどであったが、イプロジオンの 4.19% を最高になだらかに減少しており、多種類の農薬が使用され残留していた。一方、輸入品は総臭素（輸入生鮮食品類と輸入冷凍食品類のみ測定、43.5%）およびベノミル（バナナのみ測定、36.4%）を除けば、クロルピリホスおよびジコホールがそれぞれ 10.2%, 6.53% と高く、以下フェンバレレート>シベルメトリン>ジメトエートの順に減少している。輸入品では国産品に比べクロルピ

リホスをはじめ、フェンバレレートやシベルメトリン、ジメトエート、ピテルタノール、カルバリル、DDT、トリアジメノール、ベルメトリンの検出率が高かった。

愛知県衛生研究所の調査結果では、最も検出数が多かったイマザリルをはじめとして、クロルピリホス>チアベンダゾール>プロシミドン>イプロジオン>エンドスルファン>アセフェート>メチダチオン>クロロタロニルなど 93 種類の農薬が検出されている。当研究所では、イマザリルはバナナのみを測定し、チアベンダゾールやエンドスルファン、メチダチオンなどは測定を行わなかったため検出されなかったが、クロルピリホスやプロシミドン、イプロジオン、アセフェート、クロロタロニルなどは当研究所でも検出されている。当研究所で検出された農薬のうち、輸入品で検出率が高かった上位 11 農薬は、愛知県衛生研究所でも比較的高検出率で検出されていた。一方、国産品で当研究所において高検出率であったジコホールやジェットフェンカルブ、フルシトリネート、ホスメット、プロチオホス、フルバリネートなどは東京都立衛生研究所の調査結果¹⁰⁾では検出されておらず、東京都立衛生研究所で検出された EPN やパクロブトラゾール、フェンプロパトリ

Table 6. Detection Ratios of Pesticide Residues and Number of Positive Pesticides for Each Food (Imported)

Food	Detection ratio		Food	Detection ratio	
	A (%)	B		A (%)	B
[Perishable]	100/210 (47.6)	135/157	Peanuts	1/1 (100)	1/99
Soybeans	0/1 (0.00)	0/102	Asparagus	0/1 (0.00)	0/99
Asparagus	1/1 (100)	1/102	Broccoli	1/6 (16.7)	4/154
Broccoli	4/11 (36.4)	2/154	Brussel sprouts	0/1 (0.00)	0/99
Carrots	0/1 (0.00)	0/144	Carrots	0/4 (0.00)	0/99
Edible burdock	0/2 (0.00)	0/154	Cauliflower	0/2 (0.00)	0/99
Garlics	0/9 (0.00)	0/154	Corns	0/5 (0.00)	0/154
Onions	0/2 (0.00)	0/154	Daikon	0/1 (0.00)	0/99
Pumpkins and squashes	1/2 (50.0)	1/102	East Indian lotus root	1/3 (33.3)	1/154
Rapes	0/1 (0.00)	0/102	Edamame	8/10 (80.0)	20/154
Sweet peppers	6/8 (75.0)	9/154	Edible burdock	0/1 (0.00)	0/154
Wasabi	0/1 (0.00)	0/154	Garlics	0/3 (0.00)	0/154
Avocados	0/3 (0.00)	0/134	Kidney beans	6/18 (33.3)	14/154
Bananas	23/43 (53.5)	26/157	Okra	2/3 (66.7)	2/154
Grapefruit	10/22 (45.5)	12/154	Peas	5/19 (26.3)	14/154
Kiwifruit	2/2 (100)	2/112	Pumpkins and squashes	1/2 (50.0)	1/99
Lemons	19/27 (70.4)	29/154	Qing gin cai	2/3 (66.7)	5/154
Mangoes	1/1 (100)	2/102	Rapes	0/1 (0.00)	0/99
Oranges	19/27 (70.4)	27/154	Spinach	4/19 (21.1)	5/154
Oroblanco	3/3 (100)	3/154	Welsh onions	2/3 (66.7)	5/154
Papayas	2/6 (33.3)	2/134	Bananas	0/1 (0.00)	0/157
Pineapple	1/2 (50.0)	1/102	Strawberries	0/1 (0.00)	0/154
Shiitake	0/2 (0.00)	0/154	Shiitake	0/1 (0.00)	0/99
Other teas	8/33 (24.2)	18/96	[Processed]	5/15 (33.3)	5/99
[Frozen]	36/127 (28.3)	75/157	Cereals	1/3 (33.3)	1/77
Potatoes	0/1 (0.00)	0/99	Macaroni	2/3 (66.7)	2/77
Sweet potatoes	1/2 (50.0)	1/149	Baked potatoes	1/1 (100)	1/99
Taros	1/12 (8.30)	1/154	Fried potatoes	1/1 (100)	1/99
Broad beans	1/2 (50.0)	1/154	Baked eggplant	0/3 (0.00)	0/99
Chestnuts	0/1 (0.00)	0/99	Dry fruits	0/4 (0.00)	0/77
Total			Total		
			141/352 (40.1) 215/157		

A: Number of positive samples/number of measured samples

B: The total number of positive pesticides/number of measured pesticides

Table 7. Foods for Which Pesticide Residues were Detected in Over 3 Samples

Food	Pesticide	Concentration (mg/kg)			
		Min.	Max.	Mean (<i>n</i>)	
〔Domestic〕					
Tomatoes	Diethofencarb	0.02	0.12	0.09	(6)
	Fludioxonil	0.04	0.07	0.05	(3)
Hen's eggs	DDT	1.00	9.40	3.83	(3)
Green teas	Dicofol	0.01	0.21	0.10	(5)
	Chlorfenapyr	0.04	1.10	0.65	(3)
	Hexythiazox	0.02	0.18	0.13	(3)
	Fluvalinate	0.02	0.07	0.04	(3)
〔Imported〕					
Sweet peppers	Chlorfenapyr	0.01	0.07	0.04	(3)
Bananas	Benomyl	0.20	0.71	0.54	(4)
	Bitertanol	0.01	0.05	0.03	(8)
	Total bromine	1	3	2	(11)
Grapefruit	Total bromine	1	7	3	(9)
Lemons	Chlorpyrifos	0.023	0.200	0.086	(12)
	Total bromine	1	12	3	(11)
Oranges	Chlorpyrifos	0.010	0.132	0.077	(6)
	Carbaryl	0.10	0.91	0.58	(4)
	Total bromine	1	6	2	(15)
Other teas	DDT	0.02	0.07	0.04	(3)
	Dicofol	0.03	0.49	0.21	(7)
	Fenvalerate	0.13	0.85	0.41	(6)
Frozen edamame	Dicofol	0.04	0.22	0.09	(5)
	Cypermethrin	0.022	0.080	0.047	(5)
	Fenvalerate	0.02	0.11	0.06	(3)
Frozen kidney beans	Dicofol	0.01	0.13	0.05	(3)
Frozen peas	Dimethoate	0.02	0.30	0.21	(3)
	Triadimenol	0.02	0.02	0.02	(3)
Frozen spinach	Chlorpyrifos	0.008	0.270	0.098	(3)

ン、ホスチアゼートは当研究所では検出されなかった。また、Kondo らの報告¹¹⁾ による国産品の検出状況とも異なっていた。これは、輸入品については国内で流通する商品が限られていて同様な農薬が検出される可能性が高いが、国産品は使用される農薬の種類に地域差があるためと考えられる。

2. 食品別農薬検出率および残留濃度

食品別の検出率および延べ検出農薬数を Table 5 および Table 6 に示す。国産品 23 種類 63 検体から延べ 115 農薬が検出され、輸入品 32 種類 141 検体から延べ 215 農薬が検出された。10 検体以上検査して 30% 以上の割合で何らかの農薬が検出された食品は、国産品でははくさい、しゅんぎく、トマト類、緑茶類で、輸入品ではブロッコリー、バナナ、グレープフルーツ、レモン、オレンジ類、冷凍えだまめ、冷凍いんげんまめであった。国産品よりも輸入品が検出率は高く、また、生鮮食品類>冷凍食品類>加工食品類の順に検出率が高い傾向にあった。

同種類の食品で 3 検体以上検出された農薬は、Table 7 に示すように、国産品ではトマト類のジエトフェンカルブ、フルジオキシニル、鶏卵類の DDT、緑茶類のジコホール、クロルフェナピル、ヘキシチアゾクス、フルバリネートであった。輸入品では DDT が茶類、ジコホールが茶類、冷凍えだまめ、冷凍いんげんまめ、クロルピリホス

がレモン、オレンジ類、冷凍ほうれんそう、ジメトエートおよびトリアジメノールが冷凍えんどう類、ベノミルおよびピテルタノールがバナナ、カルバリルがオレンジ類、クロルフェナピルがピーマン類、シペルメトリンが冷凍えだまめ、フェンバレレートが茶類、冷凍えだまめ、総臭素がバナナ、グレープフルーツ、レモン、オレンジ類であった。

平成 9 年度から平成 14 年度までにおいて、国産品および輸入品の検出率ならびに各食品ごとの残留農薬濃度の経年変化に明確な増加あるいは減少傾向は認められなかった。また、国産品と輸入品の検出率の経年的な増減も一致していなかった。

3. 検出農薬の残留濃度と許容摂取量

検出された農薬の残留濃度とそれぞれの農薬の ADI^{12), 13)} から、体重 50 kg の人が ADI を超えない範囲で 1 日に食べても良い当該食品の量を算出して食品別に示すと Fig. 2 のようになる。食品衛生法残留基準や環境大臣が個別に設定した登録保留基準、CODEX 国際基準に違反していない食品で、ADI から算出した許容量の少ない食品は、国産はくさい (357 g)、国産トマト類 (202 g)、国産緑茶類 (230 g)、輸入いんげんまめ (321 g) であるが、これらの一日平均喫食量¹⁴⁾ は、はくさいが 22.8 g、トマトが 12.7 g、いんげんまめが 0.5 g で、通常の食事では問題がないと言える。

謝 辞

本調査結果は、当研究所における行政依頼検査および調査研究等に基づくものであり、本市保健福祉局生活衛生課および同局保健所等関係機関ならびに関係の方々に深謝します。

文 献

- 食品衛生法“食品、添加物等の規格基準第一食品 (D 各条)”。
- Nagayama, T., Kobayashi, M., Shioda, H., Morino, M., Ito, M., Tamura, Y., Simultaneous determination of N-methylcarbamate pesticides in agricultural products by liquid chromatography. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **35**, 470-478 (1994).
- Mitsunashi, T., Improved gas chromatographic determination of total bromine in agricultural products. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **36**, 409-416 (1995).
- 「今月の農業」編集室編“改訂 3 版農薬登録保留基準ハンドブック、イプロジョン”東京、化学工業日報社、1998, p. 89-95.
- 「今月の農業」編集室編“改訂 3 版農薬登録保留基準ハンドブック、プロベナゾール”東京、化学工業日報社、1998, p. 783-785.
- Kondo, I., Maekawa, Y., Kumagai, M., Rapid and simultaneous analysis of benomyl and thiophanate methyl in fruits by high performance liquid chromatography. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan),

Fig. 2. Permissible food weights calculated from the concentration of pesticide residue and its ADI for a person weighing 50 kg

- 35, 8–12 (1994).
- 日本食品衛生協会編 “第2版食品中の食品添加物分析法 2000, 第5章防かび剤18” 東京, 日本食品衛生協会, 2000, p. 80–82.
 - Yamaguchi, S., Eto, S., Eguchi, M., Kido, K., Hisamatsu, Y., Nakazawa, H., Screening analysis for multiple pesticide residues in agricultural products with the GC/MS-SCAN method. *Bunseki Kagaku*, **46**, 905–914 (1997).
 - 宮崎 豊, 斎藤 勲, 山本 功, 松本 浩, 田中敏嗣, 貫名正文, 林 皓三郎 “健康危機管理のための試験検査技術の充実・普及に関する研究” 平成14年度健康科学総合研究事業総括・分担研究報告書, 2003, p. 57–65.
 - Takano, I., Nagayama, T., Kobayashi, M., Tamuma, Y., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Kimura, N., Kitayama, K., Saito, K., Survey of pesticide residues in domestic vegetables and fruits. *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab.* **53**, 113–118 (2002).
 - Kondo, H., Amakawa, E., Sato, H., Aoyagi, Y., Yasuda, K., Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC/MS, GC-ECD and GC-FTD using acetonitrile extraction and clean-up with mini-columns. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **44**, 161–167 (2003).
 - 上杉康彦, 上野雅子, 腰岡政二編 “最新農薬データブック (第3版1997年)” 東京, ソフトサイエンス社, 1977.
 - The Food Hygienics Society of Japan, Shokuhin/Shokuhin Tenkabutsu-Tou Kikakukijun. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **44**, J-18–J-148 (2003).
 - 食品添加物研究会編 “あなたが食べている食品添加物, 食品添加物一日摂取量の実態と傾向, 総合版 (本編・資料編)” 東京, 日本食品添加物協会, 2001, p. 67–76.