

輸入果実加工品中の残留農薬実態（1994年4月-2006年3月）

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
著者名	小林,麻紀 大塚,健治 田村,康宏 富澤,早苗 酒井,奈穂子 上條,恭子 影山,百合子 高野,伊知郎 永山,敏廣
発行元	[日本食品衛生学会]
巻/号	50巻5号
掲載ページ	p. 261-269
発行年月	2009年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



調査・資料

輸入果実加工品中の残留農薬実態 (1994年4月~2006年3月)

(平成21年3月2日受理)

小林麻紀^{1,*} 大塚健治¹ 田村康宏¹ 富澤早苗¹ 酒井奈穂子¹
上條恭子¹ 影山百合子¹ 高野伊知郎² 永山敏廣¹

Survey of Pesticide Residues in Imported Fruit Products (1994.4-2006.3)

Maki KOBAYASHI^{1,*}, Kenji OHTSUKA¹, Yasuhiro TAMURA¹, Sanae TOMIZAWA¹, Naoko SAKAI¹,
Kyoko KAMIJO¹, Yuriko KAGEYAMA¹, Ichiro TAKANO² and Toshihiro NAGAYAMA¹

¹ Tokyo Metropolitan Institute of Public Health: 3-24-1 Hyakunin-cho, Shinjuku-ku,
Tokyo 169-0073, Japan; * Corresponding author

² Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health:
3-16-25 Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023, Japan

A survey of pesticide residues in 600 imported fruit products on the Tokyo market from April 1994 to March 2006 was carried out. Thirty kinds of pesticides, including organophosphorus, organochlorine, carbamate, and pyrethroid, were detected between levels of Tr (below 0.01 ppm) to 0.37 ppm from 75 samples.

Residual pesticides were detected from fruit products, dried fruits and pressed juice. A high frequency of pesticide residues was observed in peels, whole body of fruits and products which contained them.

Residue levels of these pesticides were calculated as between less than 0.1 and 3.9% of their ADI values according to the daily intake of fruit products. Therefore, these fruit products should be safe when eaten in customary amounts.

(Received March 2, 2009)

Key words: 残留農薬 pesticide residue; 果実加工品 fruit product; 乾燥果実 dried fruit; マーマレード marmalade; ワイン wine; ジュース juice; 有機リン系農薬 organophosphorus pesticide; ピレスロイド系農薬 pyrethroid pesticide; N-メチルカルバメート系農薬 N-methyl carbamate pesticide; 一日平均摂取量 mean daily intake

緒言

近年の食生活の多様化に伴い、輸入農産物を原料としたさまざまな加工品が流通するようになった。果実を原料とする果実加工品も乾燥果実、缶詰やジュースなど多様な製品が年間30万トン以上輸入されている^{*1}。

しかし、その一方で、2002年における中国産冷凍ほうれんそうでのクロロピリホスが残留基準値を超えた検出や、その後続いた輸入加工食品からの残留農薬検出事例は、消費者の不安をあおった。また、2008年に発生した中国産冷凍餃子のメタミドホス混入事件は、消費者の不安をさらに大きなものとしている。

* 連絡先

¹ 東京都健康安全研究センター: 〒169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

² 東京都健康安全研究センター多摩支所: 〒190-0023 東京都立川市柴崎町3-16-25

^{*1} 食品需給研究センター, 食品産業動態調査報告書「調査分析編」, <http://www.fmric.or.jp/management/03.html>

農産物に残留した農薬は、煮る、炒めるなど加熱処理を行うことで減少することが知られている¹⁾。一方、農薬によっては、加工後も残存しているという報告もある^{2~4)}。

消費者の食の不安に応え、安全を確保するためにも、さまざまな食品の残留実態を把握し、より正確かつ適切な情報を提供していくことが重要である。著者らは1988年より市販輸入果実加工品中の残留農薬調査を行い、残留実態の把握に努めてきた。前報⁵⁾では1988年度から1993年度までの結果を報告した。今回は1994年度から2005年度までの結果を報告する。

実験方法

1. 試料

1994年4月から2006年3月にかけて東京都内で市販されていた輸入果実加工品600検体を対象とした。分析した試料の内訳をTable 1に示した。

Table 1. List of investigated fruit products on the market in Tokyo

Dried fruits (317) ^{a)}	
Apple (14), Apricot (43), Banana (14), Blueberry (13), Cranberry (7), Date (1), Fig (28), Hawthorn (3), Jujube (5), Kiwi fruit (1), Kumquat (2), Mango (14), Orange (1) ^{b)} , Papaya (5), Peach (2), Persimmon (2), Pineapple (26), Prune (70), Grape (64), Raspberry (1), Strawberry (1)	
Chips (25)	
Banana (25)	
Canned food (40)	
Apricot (4), Blackberry (2), Blueberry (2), Cassis (1), Coconut (1), Cherry (3), Grape (2), Jack fruits (1), Litchi (3), Mandarin orange (1), Mango (2), Mangosteen (2), Olive (2), Peach (5), Pear (1), Pineapple (2), Plum (1), Rambutan (5)	
Juice (84)	
Acerola (1), Apple (15), Banana (1), Blackcurrant (2), Blueberry (1), Cassis (1), Cranberry (1), Grape (9), Grapefruit (16), Guyabano (1), Lemon (5), Litchi (1), Mango (1), Mandarin orange (1), Orange (16), Peach (1), Pear (1), Pineapple (6), pomegranate (1), Prune (1), Strawberry (1), Mix (4) ^{c)}	
Jam (44)	
Apple (2), Apricot (7), Blackcurrant (2), Blueberry (4), Cherry (2), Lemon (1), Peach (1), Plum (3), Pomegranate (1), Quince (1), Raspberry (5), Rose (1), Strawberry (14)	
Marmalade (31)	
Lemon (1), Grapefruit (2), Orange (28)	
Wine (53)	
Grape (53)	
Others (6)	
Appled ^{d, e)} (3), Avocado ^{f)} (1), Cranberry ^{d)} (1), Mango ^{g)} (1)	
Total	600 kinds

a) Number of samples is given in parentheses.

b) Candied peel on baked cake

c) Include papaya, pineapple, blackcurrant *etc.*

d) Source

e) Paste

f) Dip

g) Pudding

2. 調査対象農薬

Table 2 に示した有機リン系農薬 78 種, 有機塩素系農薬 33 種, カルバメート系農薬 28 種, ピレスロイド系農薬 14 種, 有機窒素系農薬 34 種およびその他の 13 種, 合計 200 種類について調査した。なお, これらは今回の調査で実施した農薬の総項目数である。また, 防ばい剤として使用される頻度の高いジフェニル (DP), イマザリル, オルトフェニルフェノール (OPP) およびチアベンダゾール (TBZ) は, かんきつ類およびバナナ加工品についてのみ実施した。

3. 試 薬

1) 農薬標準品: 和光純薬工業(株), 林純薬工業(株), Riedel-de-Haen 社および Nanogen 社製の残留農薬分析用農薬標準品を用いた。

2) 有機溶媒: 抽出および精製には残留農薬試験用を, HPLC 移動相には高速液体クロマトグラフ用を用いた。

3) 水: 精製水を Milli-Q[®] 超純水装置 ((株)日本ミリ

ポア製) により精製して用いた。(比抵抗値 18 Ω·cm 以上)

4. 装 置

1) GC-ECD: GC-17A ((株)島津製作所製), カラム SPB-50 (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 μm) (SUP-ELCO 社製); GC-FPD: GC-14A ((株)島津製作所製), カラム DB-17 (0.53 mm i.d.×30 m, 膜厚 1.0 μm) (Agilent Technologies 社製); GC-NPD: 6890N, カラム DB-35 (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 μm) (Agilent Technologies 社製)

2) HPLC: ポンプ LC-10AT, 蛍光検出器 RF-10A, カラム Shim-pack FC-ODS (4.6 mm i.d.×75 mm) ((株)島津製作所製)

3) GC/MS: GC 部 6890, MS 部 HP5973, カラム DB-5 MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 μm) (Agilent Technologies 社製)

4) LC/MS: HPLC 部 ポンプ PU-1580 (日本分光(株)製), MS 部 Quattro LC (Micromass 社製), カラム TSK GEL ODS-100V (2.0 mm i.d.×150 mm, 東ソー(株))

5. 試験方法

有機リン系農薬, 有機塩素系農薬, カルバメート系農薬, ピレスロイド系農薬およびイマザリルは厚生労働省(厚生省)から通知された試験法^{*2}に準じた。

素系農薬は GC-FTD を用いて, 保持指標を利用した内部標準法⁷⁾により測定した。また, 2003 年より有機リン系農薬, 有機塩素系農薬, ピレスロイド系農薬および有機窒素系農薬の一部については GC-ECD, GC-FPD, GC-FTD および GC/MS を併用する方法を用いた⁸⁾。

なお, 定量限界はいずれの農薬も 0.01 ppm, 検出限界は 0.005 ppm で, 検出限界以上かつ定量限界未満で GC/MS または LC/MS で農薬が確認できた場合は痕跡値 (0.01 ppm 未満) として表記した。

結果および考察

1. 調査結果

農薬が痕跡値以上検出された検体を, 乾燥果実およびチップスは Table 3 に, 缶詰, ジュース, マーマレードおよびワインは Table 4 に示した。

1) 乾燥果実およびチップス

乾燥果実では 317 検体中 38 検体 (検出率: 12.0%, 以下同様) から 10 種類の有機リン系農薬, 1 種類の有機塩素系農薬, ピレスロイド系農薬, カルバメート系農薬およびその他の農薬が痕跡値~0.37 ppm 検出された。

あんず, ブルーベリー, きんかん, もも, プルーン, ラズベリーおよびレーズン 16 検体 (5%) から 9 種類の有機

*2 厚生労働省, 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 (2005), <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/siken.html>

Table 2. Investigated pesticides^{a)}

Organophosphorus pesticides (78) ^{b)}		
Insecticides	azinphos-ethyl, azinphos-methyl, bromophos-ethyl, cadusafos, chlorfenvinphos- <i>E</i> , chlorfenvinphos- <i>Z</i> , chlorpyrifos, chlorpyrifos-oxon, chlorpyrifos-methyl, cyanofenphos (CYP), cyanophos (CYAP), demeton- <i>O</i> , demeton- <i>S</i> , demeton- <i>S</i> -methyl sulfone, dialifol, diazinon, dichlofenthion (ECP), dichlorvos (DDVP), dimethoate, dimethylvinphos, dioxabenzofos, dioxathion, disulfoton-sulfon, EPN, EPN-oxon, EPBP, ethion, ethoprophos (mopac), ethylthiometon (disulfoton), etrimfos, fenamiphos, fenitrothion (MEP), fenthion (MPP), fenthion-sulfon (MPP-sulfon), fonofos, formothion, fosthiazate, heptenophos, isazophos, isocarbophos, isofenphos, isoxathion, leptophos, malathion, mecarbam, methacrifos, methidathion (DMTP), mevinphos (phosdrin), monocrotophos, naled, oxydeprofos, parathion, parathion-methyl, phenthoate (PAP), phosalone, phosphamidon, phosmet (PMP), pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos, prothiofos-oxonpropaphos, propaphos sulfon, pyraclofos, pyridaphenthion, quinalphos, sulprophos, terbufos, tetrachlorvinphos (CVMP), thiometon, triazophos, trichlorfon (DEP), vamidothion	73 kinds
Fungicides	edifenphos (EDDP), iprobenphos (IBP), tolclofos-methyl	3 kinds
Herbicides	butamifos, piperophos	2 kinds
Organochlorine pesticides (33)		
Insecticides	aldrin, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, chlorfenapyr, chlorobenzilate, chloropropylate, <i>p,p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDD, <i>o,p'</i> -DDT, dicofol, dieldrin, endrin, endosulfan-I, endosulfan-II, endosulfan sulfate, heptachlor, heptachlor epoxid methoxychlor, tetradifon	21 kinds
Fungicides	captan, captafol, chlorothalonil (TPN), dichlofuanid, dicloran (CNA), iprodione, procymidone, quintozone (PCNB), vinclozolin	10 kinds
Herbicides	chlomethoxyfen chlornitrofen (CNP)	2 kinds
Carbamate pesticides (28)		
Insecticides	aldicarb, aldicarb sulfone, aldicarb sulfoxide, bendiocarb, carbaryl (NAC), carbofuran, carbosulfan, dioxacarb, ethiofencarb, ethiofencarb sulfone, ethiofencarb sulfoxide, fenobucarb (BPMC), isoprocab (MIPC), methomyl, metolcarb (MTMC), methiocarb, methiocarb sulfone, methiocarb sulfoxide oxamyl, pirimicarb, propoxur (PHC), thiodicarb, XMC, xylylcarb (MPMC)	24 kinds
Fungicide	diethofencarb	1 kind
Herbicides	chlorpropham (CIPC), esprocarb, thiobencarb	3 kinds
Pyrethroid pesticides (14)		
Insecticides	acrinathrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, dertamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, halofenprox, permethrin, piperonyl butoxide, tralomethrin	14 kinds
Organonitrogen pesticides (32)		
Fungicides	azoxystrobin, bitertanol, cyproconazole, difenoconazole, fenarimol, flusilazole, flutolanil, hexaconazole, imibenconazole, kresoxim-methyl, mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, myclobutanil, nuarimol, penconazole, propiconazole, tebfenpyrad, tetradifon, thifluzamide, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, tricyclazol, triflumizole	25 kinds
Herbicides	mefenacet, metribuzin, oxadiazon, pacrobutrazol, pendimethalin, pretilachlor, trifluralin	7 kinds
Other pesticides (13)		
Insecticides	bromopropylate, propargite (BPPS)	2 kinds
Fungicides	biphenyl (DP), chinomethionate, chlorfluazuron, cyprodinil, diflufenican, fludioxonil, imazalil, isoprothiolane, 2-phenyl phenol (OPP), pyrimethanil, thiabendazole (TBZ)	11 kinds
Total		200 kinds

a) Limit of quantitation: 0.01 ppm, limit of detection: 0.005 ppm

b) Including metabolites and isomer

リン系農薬 (検出農薬: アジンホスメチル, エチオン, クロルピリホス, マラチオン, パラチオン, パラチオンメチル, フェンチオン (MPP), ホサロンおよびホスメット (PMP)) が痕跡値~0.34 ppm の範囲で検出された。

イタリア産ブルーベリーから検出されたアジンホスメチル, 中国産ももから検出されたパラチオンおよびトルコ産ラズベリーから検出されたパラチオンメチルなど日本では使用されていない農薬の検出が見られたことから, 諸外国の使用状況について情報を収集し, 残留状況の推移を注意

深く観察していく必要がある。

ブルーベリー 1 検体 (0.3%) から有機塩素系農薬 (エンドスルファン) が 0.04 ppm, あんず, きんかん, ももおよびレーズン 4 検体 (1.3%) からピレスロイド系農薬 (フェンバレート, シベルメトリン, ペルメトリンおよびフェンプロパトリン) が痕跡値~0.15 ppm の範囲で検出された。ピレスロイド系農薬の共力剤であるピペロニルブトキシドは, いちじくおよびブルーベリーから 0.03~0.05 ppm の範囲で検出され, 特にブルーベリーでは 5 検体から検出が見

Table 3. Residues of pesticides in dried fruits and chips

Sample	Fiscal year	No. of samples	No. of positive	Country of origin	Pesticide residue (ppm)
Dried fruits (317) ^{a)}					
Apricot	1995	6	1	Australia	NAC 0.01
	1996-1997	9	0		
	1998	5	1	USA	NAC 0.01
				Australia	NAC 0.23
	1999	4	0		
	2000	4	2	USA	NAC 0.01, 0.07
	2001-2003	8	0	Australia	NAC 0.17
	2004	3	2	USA	PMP 0.03, 0.20, NAC Tr ^{b)}
	2005	4	1	USA	fenvalerate 0.01
Banana	1998	1	0		
	1999	3	1	Ecuador	diethofencarb 0.37
Blueberry	2000-2004	10	0		
	1999	2	0		
	2000	2	1	USA	NAC 0.03
	2001	2	1	USA	NAC 0.09, malathion 0.02
	2002	2	0		
	2003	2	1	USA	malathion 0.11, NAC 0.09, PMP 0.07
	2004	1	1	USA	NAC 0.10
	2005	2	1	Italy	azinphos-methyl 0.03, NAC 0.04 malathion 0.12, PMP 0.12
				USA	malathion 0.04, NAC 0.06, PMP 0.05
Fig	1995-2003	4	0		
	2004	4	1	USA	piperonyl butoxide 0.05
	2005	6	1	Iran	NAC Tr
Kumquat	2004	1	1	Taiwan	chlorpyrifos 0.02, ethion 0.34, MPP 0.02
	2005	1	1	Thailand	chlorpyrifos 0.02, ethion 0.08, bromopropylate 0.12, MPP 0.08, fenvalerate 0.04, permethrin Tr, cypermethrin 0.04, malathion Tr PHC 0.01
Mango	1995	4	1		
Peach	1997-2005	10	0		
	2004	1	1	China	chlorpyrifos 0.04, parathion 0.04, fenvalerate 0.04
Prune	2005	1	1	China	parathion 0.02
	1995-1998	23	0		
	1999	8	3	USA	piperonyl butoxide 0.03, 0.03, 0.04
	2000	7	1	Germany	piperonyl butoxide 0.03
	2001-2004	25	0	France	phosalone 0.04
Raspberry	2005	7	1	USA	endosulfan 0.04
	2004	1	1	Turkey	piperonyl butoxide 0.03 chlorpyrifos 0.02 parathion-methyl Tr
Grape	1995	4	2	USA	NAC 0.01, 0.08
	1996-2002	43	0		
	2003	7	1	Turkey	chlorpyrifos 0.01
	2004	4	1	Turkey	chlorpyrifos 0.03
	2005	6	1	USA	NAC 0.03
				China	chlorpyrifos 0.04, NAC Tr
			1	Chile	chlorpyrifos 0.05, NAC 0.03, fludioxonil 0.03, cyprodinil Tr
			1	USA	fenpropathrin 0.15
Chips (25)					
Banana	1995-1997	13	0		
	1998	4	1	Philippines	bitertanol 0.02
	1999	1	0		
	2000	2	1	Philippines	bitertanol Tr
	2001	1	1	Philippines	DDVP 0.02
	2002-2005	4	0		

a) Number of samples is given in parentheses.

b) Tr means a residue level of between 0.005 and 0.01 ppm.

Table 4. Residues of pesticides in canned food, juice, marmalade and wine

Sample	Fiscal year	No. of sample	No. of positive	Country of origin	Pesticide residue (ppm)	
Canned food (40) ^{a)}						
Cherry	2001	2	1	USA	NAC 0.01	
	2004	1	1	USA	NAC 0.05	
Mandarin orange	2004	1	1	China	TBZ Tr ^{b)}	
Peach	1999-2000	2	0			
	2001	1	1	USA	NAC 0.03	
	2002-2004	2	0			
Juice (84)						
Acerola	2003	1	1	Brazil	dimethoate 0.03	
Apple	1996	4	1	Chile	NAC 0.04	
			1	New Zealand	NAC 0.08	
	1997-2002	5	0			
	2003	4	1	Brazil	dimethoate 0.34	
			Chile	NAC 0.09, TBZ 0.16		
	2004	2	0			
Grape	1995	3	2	USA	NAC 0.03, 0.05	
	2000-2003	6	0			
Grapefruit	1995	6	1	USA	NAC Tr ^{a)}	
	1996-2002	6	0			
	2003	3	1	Israeli	TBZ 0.03	
	2005	1	1	Australia	imazalil 0.16 TBZ 0.01	
Mandarin orange	2003	1	1	Uruguay	chlorpyrifos 0.02	
Orange	1995-2003	14	0			
	2004	1	1	Australia	imazalil Tr	
	2005	1	0			
Marmalade (31)						
Grapefruit	1995	1	0			
	2001	1	1	United Kingdom	imazalil 0.06 TBZ 0.09	
Orange	1995	5	2	USA	NAC 0.20 TBZ 0.06	
	1996	6	1	USA	NAC 0.03	
	1997	5	1	France	imazalil 0.08 OPP 0.02	
			1	United Kingdom	imazalil 0.02	
	1998	5	1	USA	NAC 0.03	
	1999	3	1	United Kingdom	imazalil 0.01	
	2000	1	0			
	2004	1	0			
	2005	2	1	France	imazalil 0.02	
Wine (53)						
Grape	1995-1997	11	0			
	1998	5	1	Italy	procymidone 0.04	
	1999	5	0			
	2000	5	1	Italy	procymidone 0.03	
	2001		5	1	Argentina	iprodione 0.03
				1	Chile	iprodione 0.03
			1	Portugal	NAC 0.01	
	2002	7	1	Mexico	iprodione 0.03, NAC 0.10	
	2003	5	0			
	2004	5	1	Australia	iprodione 0.02	
			1	Chile	iprodione 0.23	
	2005	5	1	France	procymidone 0.05 pyrimrthanil 0.19	

a) Number of samples is shown in parentheses.

b) Tr means the residue level of between 0.005 and 0.01 ppm.

られた。著者らの調査ではベビーフードからの検出例もあり^{9),10)}、ブルーベリーへの使用頻度が比較的高いと推察された。

あんず、バナナ、ブルーベリー、いちじく、マンゴーおよびレーズンの20検体(6.3%)から、カルバメート系農薬(カルバリル(NAC)、ジェットフェンカルブおよびプロポキスル(PHC))が痕跡値~0.37 ppmの範囲で検出された。このうちNACは、19検体から検出され、検出頻度がやや高い傾向が見られた。

乾燥果実で検出の見られた製品は、パイナップルなどのように果皮を除去する工程のあるものより、あんずやブルーベリーなどのように果皮のまま乾燥する製品であった。

チップスはすべてバナナ製品であり25検体中3検体(12.0%)から有機リン系農薬(ジクロロボス(DDVP))および有機窒素系農薬(ピテルタノール)が痕跡値~0.02 ppm検出された。

バナナチップスは皮を除去した後、油で揚げる高温加熱工程があるものの、製品に残留する可能性があることが示唆された。ピテルタノールは検査実施時に生鮮バナナからの検出事例が多く、果肉からも検出例が見られた^{11),12)}。また、DDVPの残留については、害虫駆除に使用されることから、加工後から包装までに汚染された可能性も考えられる。

2) 缶詰

シロップ漬けの缶詰では、40検体中4検体(10%)からNACおよびチアベンダゾール(TBZ)が痕跡値~0.05 ppm検出された。おうとう(さくらんぼ)およびももからはNACが、みかんからはTBZが検出された。なお、シロップ漬けはシロップ液を取り除いた固形物を検査試料とした。シロップ液については、量が少なく検査が困難な検体もあり、詳細な比較は困難であったため、実施していない。

シロップ漬けの缶詰は、果実の水洗、果皮の除去後にシロップが注入され、真空巻縮後、加熱殺菌処理される¹³⁾。この工程で残留した農薬が除去、分解または残留量は大きく減少すると考えられる。果皮を除去するみかんおよびももから農薬が検出されたが、NACおよびTBZは生鮮品において果肉からの検出例のあるものであり、残留量によっては加工後も検出されることが示唆された。

3) ジュース

ジュースでは84検体中12検体(14.3%)から2種類の有機リン系農薬(クロルピリホスおよびジメトエート)、1種類のカルバメート系農薬(NAC)および2種類の防ばい剤(イマザリルおよびTBZ)が痕跡値~0.34 ppmの範囲で検出された。

検出の見られたジュースは、生鮮品において検出頻度の高いりんごやかんきつ類を原料としているものであった。

特にりんごからはNACの検出例が報告されている^{14),15)}。

4) ジャムおよびマーマレード

ジャムからは今回検査対象とした農薬はいずれも検出されなかった。

マーマレードでは、31検体中9検体(29.0%)から防ばい剤(イマザリル、TBZおよびOPP)およびカルバメート系農薬(NAC)が0.01~0.20 ppmの範囲で検出された。防ばい剤として使用されるイマザリル、TBZおよびOPPは9検体中6検体から検出され、検出頻度が高い傾向が見られた。

マーマレードは農薬の残留している頻度の高いかんきつ類の果皮が含まれるため、製品からも比較的高い頻度で検出される可能性が高いと推察される。なお、マーマレードへの加工後はイマザリルおよびOPPは40%程度残留するとの報告があるが³⁾、市販マーマレードからの検出濃度は、前報⁵⁾と同様に、生鮮品と比較し、平均で約5%とかなり低い傾向が認められた。

5) ワインおよびその他

ワインでは53検体中9検体(17.0%)から2種類の有機塩素系農薬(イプロジオンおよびプロシミドン)、1種類のカルバメート系農薬(NAC)およびその他の農薬(ピリメタニル)が0.01~0.23 ppmの範囲で検出された。検出されたイプロジオン、プロシミドン、NACおよびピリメタニルは、いずれも検出例の報告されている農薬であった*^{3,16),17)}。

ヨーロッパ地域ではプロシミドンが、アメリカ地域ではイプロジオンが検出され、山口らの報告¹⁷⁾と同様な傾向が見られた。

その他の製品からは、今回検査対象とした農薬は検出されなかった。

2. 製品別における農薬の検出濃度

今回、調査を行った果実加工品は、加工工程の異なる製品である。そこで、加工度の違いによる比較を試みた。

検出された農薬の検出値とその検出値の平均値をFig. 1に示した。

検出濃度は果実を乾燥した乾燥果実と搾汁したジュースでは最大検出値が0.3 ppmを超えていたが、発酵工程のあるワインでは0.23 ppm、加熱処理のあるチップスおよび缶詰では0.05 ppm以下とさらに低くなった。マーマレードは加熱処理されるものの0.20 ppmと加熱工程のある製品としてはやや高い検出値を示すものがあった。これは、残留濃度が比較的高い果皮を使用しているためと考えられる。しかし、検出濃度の平均値では、いずれも0.02~0.07 ppmの範囲であり、特に大きな差異は見られなかった。

*³⁾ Pesticide Action Network Europe, Press Release, 26 March 2008, European wines systematically contaminated with pesticide residues, <http://www.pan-europe.info/Media/PR/080326.html>

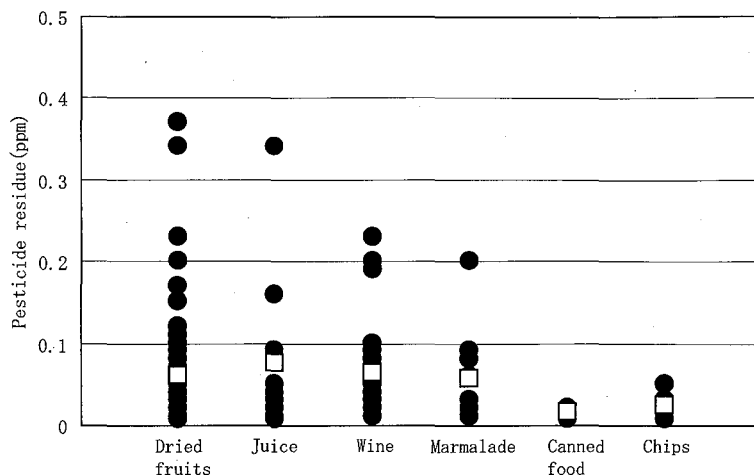


Fig. 1. Pesticide residues of various fruit products

●: detected concentration, □: mean

Table 5. Application to positive list system

Sample	Pesticides	MRL (ppm)	Change ratio of content (%)	Criterion for judgment (ppm) ^{a)}	Detection value (ppm)
Juice					
Acerola	Dimethoate	0.5	50 ^{b)}	0.3	0.03
Apple	Dimethoate	1	60 ^{b)}	0.6	0.34
	NAC	1.0	60	0.6	0.04-0.09
	TBZ	3	60	1.8	0.16
Grape	NAC	1.0	65 ^{b)}	0.65	0.03, 0.05
Grapefruit	Imazalil	5.0	50 ^{b)}	2.5	0.16
	NAC	7	50	3.5	Tr ^{c)}
	TBZ	10	50	5	0.01, 0.03
Mandarin orange	Chlorpyrifos	1	50 ^{b)}	0.5	0.02
Orange	Imazalil	5.0	50 ^{b)}	2.5	Tr
Marmalade					
Grapefruit	Imazalil	5.0	40 ^{d)}	2.0	0.06
	TBZ	10	40	4	0.09
Orange	Imazalil	5.0	40 ^{d)}	2.0	0.01-0.08
	NAC	7	40	2.8	0.03-0.20
	OPP	10	40	4	0.02
	TBZ	10	40	4	0.06
Wine	Iprodione	25	65 ^{e)}	16.25	0.02-0.23
Grape	NAC	1.0	65	0.65	0.01
	Procymidone	5	65	3.25	0.02-0.05
	Pyrirnthanil	10	65	6.5	0.19

a) Criterion for judgment = MRL (ppm) × Change ratio of content (%)

b) Calculated from the juice rate of fruits

c) Tr means the residue level of between 0.005 and 0.01 ppm.

d) Content ratio of citrus fruits in marmalade

e) Calculated from the juice rate of grapes

3. 調査結果のポジティブリスト制度への適用

2006年5月29日よりポジティブリスト制度が施行された。今回の結果についてポジティブリスト制度施行後の基準との比較を行った。

加工食品では原材料にさかのぼって基準への適合判断が行われる。そこで、それぞれ農薬が検出された果実加工品について、原材料の濃縮あるいは希釈による変動の割合を求めて判断となる基準を試算し、比較した。乾燥果実、チップスおよび缶詰については水分含量から、濃縮による変動の割合を推定した。乾燥果実の水分含量は約14~

33%、生鮮果実の水分含量が75~90%であることから、換算すると濃縮の割合は約250~500%になる。これら加工品から検出された濃度はいずれも濃縮される前の生鮮品における基準値より低かった。一方、ジュースおよびワインについては、果実からの搾汁率から、マーマレードについては一般的な調理における材料比を調査し、それらをもとに希釈による変動の割合を推定し、Table 5に示した。

いずれの食品も判断となる基準を超えたものはなく、原材料における残留濃度は基準値以下であったと考えられた。

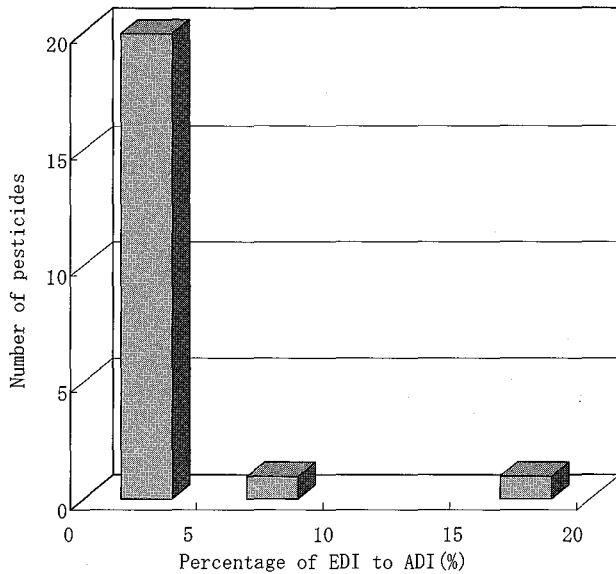


Fig 2. Distribution of the percentage of EDI to ADI for detected pesticides in fruit products

4. 一日摂取許容量 (ADI) との比較

農薬の検出された果実加工品について、各農薬の最高検出値、平成 17 年度国民健康栄養調査*4における年齢別平均体重および果実の平均摂取量から各農薬の体重 1 kg 当たりの推定摂取量 (EDI) を求め、それらの ADI と比較を行った。なお、乾燥果実などの乾燥品は水分量を補正した。

各果実加工品での対 ADI 比はいずれも 0.1 未満~3.9% の範囲であった。対 ADI 比の範囲ごとの農薬数をグラフに示した (Fig. 2)。

多くの農薬は ADI 比で 0.5% 未満と低く、輸入果実加工品に由来する農薬の摂取量は少ないと考える。

まとめ

1994 年 4 月から 2006 年 3 月にかけて東京都内で市販されていた輸入果実加工品 600 検体について、200 種類の農薬の残留農薬調査を行った。

カルバメート系農薬およびピレスロイド系農薬など 30 種類の農薬が痕跡値~0.37 ppm の範囲で検出された。

農薬が検出された果実加工品は、果実を乾燥したものや搾汁したもの、また、農薬の検出頻度の高い果皮を含む全果を原材料に使用しているものであった。

検出された農薬の濃度はいずれも低く、残留基準を超えたものはなかった。

農薬を検出した果実加工品について、喫食した場合における各農薬の推定摂取量を算出し、ADI と比較したところ、各 ADI 値の 0.1 未満~3.9% であり、特に問題はないと考える。

本研究の要旨は日本食品衛生学会第 95 回学術講演会において発表した。

*4厚生労働省、平成 17 年国民健康・栄養調査 (2005)、<http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/eiyoushou07/01.html>

文 献

- 1) “植物防疫講座 第 2 版 —農薬・行政編—” (社)日本植物防疫協会, 1989, p. 228-229.
- 2) Hori, Y., Chonan, T., Sato, M., Okada, M. Residues of organophosphorus pesticides in wheat after milling and cooking. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **33**, 144-149 (1992).
- 3) Tsumura-Hasegawa, Y., Tonogai, Y., Nakamura, Y., Ito, Y. Residues of post-harvest application pesticides in citrus fruits after storage and processing into lemon marmalade. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **33**, 258-266 (1992).
- 4) Uchino, M., Yamauchi, K., Kurita, H., Ochi, S., Sato, S., Nahano, T. Pesticide residues of imported citrus and its products. *Shizuokaken Kankyo Eisei Kagaku Kenkyusho Hokoku (Bulletin of Shizuoka Institute of Environment and Hygiene)*, **39**, 105-109 (1997).
- 5) Nagayama, T., Kobayashi, M., Ito, M., Shiosa, H., Tomomatsu, T. Pesticide residues in imported fruit products. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **37**, 127-134 (1996).
- 6) 厚生労働省監修 “食品衛生検査指針 食品添加物編” (社)日本食品衛生協会, 2003, p. 117-126. (ISBN-10: 4889250050)
- 7) Tamura, Y., Nagayama, T., Kobayashi, M., Hashimoto, T., Haneishi, N., Ito, M., Tomomatsu, T. Simultaneous determination of organonitrogen and carbamate pesticides in foods by an internal standard method based on retention index in dual-column gas chromatography. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **39**, 225-232 (1998).
- 8) Tamura, Y., Takano, I., Kobayashi, M., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Sakai, N., Kamijo, K., Ibe, Y. Examination on classified analysis of residual pesticides in food by GC and GC/MS. *Tokyo Kenko Anzen Kenkyu Senta Kenkyu Nenpo (Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health Annual Reports)*, **57**, 173-178 (2006).
- 9) Kobayashi, M., Nagayama, T., Takano, I., Ito, M., Tamura, Y., Tateishi, Y., Kimura, N., Kitayama, K., Yasuda, K., Saito, K. Survey of pesticide residues in baby foods (1996.4-1998.6). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **42**, 283-288 (2001).
- 10) Kobayashi, M., Takano, I., Tamura, Y., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Sakai, N., Kamijo, K., Ibe, Y., Nagayama, T. Survey of pesticide residues in baby foods (1999.4-2005.6). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **48**, 186-193 (2007).
- 11) Hashimoto, T., Nagayama, T., Kobayashi, M., Haneishi, N., Ito, M., Tamura, Y., Takada, C., Tomomatsu, T. Survey of pesticide residues in imported crops —Apr. 1996-Mar. 1997—. *Tokyotoritsu Eisei Kenkyusyo Kenkyu Nenpo (Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health Annual Reports)*, **48**, 163-169 (1997).
- 12) Ito, M., Nagayama, T., Kobayashi, M., Tamura, Y., Takada, C., Hashimoto, T., Haneishi, N., Yasuda, K. Survey of pesticide residues in imported crops (organ-

- ochlorine, *N*-methyl carbamate and the other pesticides)—Apr. 1997–Mar. 1998—. Tokyotoritsu Eisei Kenkyusyo Kenkyu Nenpo (Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health Annual Reports), **49**, 101–108 (1998).
- 13) (社)日本缶詰協会編 “缶・びん詰, レトルト食品のすべて” 東京, 日本食料新聞社, 2007, p. 14–19. (ISBN 978-4-88927-132-4)
- 14) Rawn, K. F. D., Roscoe, V., Krakaovich, T., Hanson, C. *N*-Methyl carbamate concentrations and dietary intake estimates for apple and grape juices available on the retail market in Canada. *Food Addit. Contam.*, **21**, 555–563 (2004).
- 15) Kato, H., Maruyama, Y., Miyabe, M. Survey of residual pesticides in processed foods (IV), Nagoyashi Eisei Kenkyusyo Ho (Annual report of Nagoya City Public Health Research Institute), **51**, 7–10 (2005).
- 16) Saito, Y., Yamamoto, A., Kodama, S., Ohto, M., Ohura, T., Matsunaga, A. Rapid determination of pesticide residues in wines by GC-ECD with large-volume injection system. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*(*J. Food Hyg. Soc. Japan*), **41**, 321–325 (2000).
- 17) Yamaguchi, Y., Itano, K. Pesticide residues in red wines. *Osakashiritsu Kankyo Kagaku Kenkyusho Houkoku* (Annual Report of Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences), **65**, 38–43 (2003).

GC/MS/MSを用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討 (ノート)

北川陽子* 起橋雅浩 高取 聡 岡本 葉
福井直樹 村田 弘 住本建夫 尾花裕孝
食衛誌 50(5), 243~252 (2009)

GC/MS/MSを用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討を行った。試料に添加した農薬を酢酸エチルで抽出し、アセトニトリル/ヘキサン分配により脱脂を行った。さらにグラファイトカーボンブラック/PSA 積層カラムにて精製を行い、GC/MS/MSにより測定を行った。258 農薬について、5 種類の加工食品(餃子、レトルトカレー、フライドポテト、鶏唐揚げ、白身魚フライ)を対象に添加回収試験(添加濃度 0.02 および 0.1 $\mu\text{g/g}$)を行った。2 濃度の添加回収試験において、両濃度で良好な結果(平均回収率 70~120%, 相対標準偏差 20% 以下)を示した農薬数は 258 農薬中 184 農薬であった。GC/MS/MS においては、試料由来の妨害成分の影響を受けにくく、低濃度においても精度の高い定量が可能であった。以上のことから、本分析方法は加工食品中の残留農薬を分析するうえで有用な方法であると考えられた。

* 大阪府立公衆衛生研究所

健康危機対応を目的とした食品中有害重金属等の迅速分析法の検討 (ノート)

野村千枝* 尾花裕孝 織田 肇
食衛誌 50(5), 253~255 (2009)

中毒時における食品中重金属の迅速分析法について検討を行った。食品試料に硫酸を加えホモジナイズ抽出後希釈し、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)を用いて測定した。12 食品について 10 元素(ヒ素、カドミウム、クロム、水銀、マンガン、鉛、アンチモン、セレン、スズ、タリウム)の添加回収試験を行った結果、セレンを除く 9 元素について平均回収率は 71~107%, 相対標準偏差は 1~13%であった。試料の秤量から 10 元素の分析値を得るまでの時間は約 2 時間であり、既存の分析法に比べ操作時間が大幅に短縮された。本分析法は簡便で多様な食品にも対応可能であり、中毒発生時の迅速分析法として利用可能であると考えられた。

* 大阪府立公衆衛生研究所

既存添加物(着色料)中の有害重金属およびヒ素の含有量調査(調査・資料)

荻本真美* 植松洋子 鈴木公美
樺島順一郎 中里光男
食衛誌 50(5), 256~260 (2009)

着色を目的とした既存添加物中の有害重金属である鉛、カドミウム、水銀およびヒ素の汚染実態を調査したところ、15 品目 40 試料中 8 試料から何らかの有害元素が検出された。その内訳は、鉛が 1 試料(2.8 $\mu\text{g/g}$)、水銀が 8 試料(0.1~3.4 $\mu\text{g/g}$)、ヒ素が 2 試料(1.7, 2.6 $\mu\text{g/g}$)であった。EU や JECFA の規格と比較したところ、ラック色素 1 試料から JECFA で食品添加物一般の提案値である 2 $\mu\text{g/g}$ を超える 2.8 $\mu\text{g/g}$ の鉛が、カカオ色素 3 試料から EU の規格値である 1 $\mu\text{g/g}$ を超える 1.2~3.4 $\mu\text{g/g}$ の水銀が検出された。

* 東京都健康安全研究センター

輸入果実加工品中の残留農薬実態(1994年4月~2006年3月)(調査・資料)

小林麻紀* 大塚健治 田村康宏 富澤早苗
酒井奈穂子 上條恭子 影山百合子
高野伊知郎 永山敏廣
食衛誌 50(5), 261~269 (2009)

1994 年 4 月から 2006 年 3 月にかけて東京都内で市販されていた輸入果実加工品 600 検体について農薬の残留調査を行った。その結果、75 検体から 30 種類の有機リン系農薬、有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬およびカルバメート系農薬、有機窒素系農薬およびその他の農薬が痕跡値(0.01 ppm 未満)~0.37 ppm の範囲で検出された。農薬が検出された果実加工品は、果実を乾燥した乾燥果実や搾汁したジュース、また、農薬の検出頻度の高い果皮や全果を原材料に使用しているものであった。農薬を検出した果実加工品について、食品群別平均摂取量から算出したそれら農薬の推定摂取量をおのおの ADI と比較したところ、各 ADI 値の 0.1 未満~3.9%であった。このことから通常の喫食状況で特に問題はないと考えられた。

* 東京都健康安全研究センター

ハコフグ類の喫食による食中毒の実態と同魚類の毒性調査(調査・資料)

谷山茂人† 相良剛史 西尾幸郎 黒木亮一
浅川 学 野口玉雄 山崎脩平
高谷智裕 荒川 修
食衛誌 50(5), 270~277 (2009)

1990 年~2008 年に、長崎県、宮崎県、三重県および鹿児島県でハコフグ類の喫食による食中毒が 9 件発生し、13 名が中毒、うち 1 名が死亡した。このうち 2 件の原因魚種は、中毒検体の形態からハコフグ *Ostracion immaculatus* と断定された。患者は共通して横紋筋融解症を呈するなど、本中毒の症状や発症/回復/致死時間はアオブダイ中毒に酷似していた。一方、西日本沿岸で採取したハコフグ 129 個体とウミスズメ *Lactoria diaphana* 18 個体につき、マウス試験で毒性を調べたところ、いずれも約 4 割の個体が急性もしくは遅延性の致死活性(0.5~2.0 MU/g)を示した。有毒個体の出現率は、両種ともに肝臓を除く内臓で最も高く、次いで筋肉、肝臓の順であった。

† 長崎大学大学院生産科学研究科