

200734022A

厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業

食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の精密化に関する研究

訂正版

平成 19 年度 総括・分担研究報告書

主任研究者

財団法人 残留農薬研究所 加藤保博

平成 20 年(2008 年) 4 月

## 目次

I. 総括研究報告	
食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の 精密化に関する研究	1
II. 分担研究報告	13
1 畜水産食品中の残留農薬の実態把握及び公定試験法の検証	13
1.1 畜水産食品中の残留農薬の実態把握	13
1.2 公定試験法の検証	25
2 一律基準適用畜水産食品中残留農薬試験法の開発	
2.1 GC/MS	39
2.2 LC/MS	189
3 魚介類への残留基準設定法	325
4 食品中の残留農薬基準の検証方法	337
5 残留基準設定データの精密化法	413
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	499
IV. 研究成果の刊行物・別刷	500

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

I. 平成 19 年度総括研究報告書

食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の  
精密化に関する研究

主任研究者 加藤保博

（財団法人 残留農薬研究所）

厚生労働省科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)

1. 平成 19 年度総括研究報告書

食品中に残留する農薬等のリスク管理手法の精密化に関する研究:

主任研究者 加藤保博 財団法人 残留農薬研究所 理事

研究要旨

食品中残留農薬のリスク管理手法の精密化に役立てることを最終目標として、次の調査研究を行った。A. 畜水産食品中残留農薬に関し, (1) 残留実態把握及び公定法の検証 (1-1) 残留実態把握: 残留基準既設定農薬について愛知県で購入した畜水産食品 60 検体(牛, 豚, 鶏の筋肉、鶏内臓、牛乳、卵, 魚類, 甲殻類, 貝類)で 282 農薬の残留実態を調査した。DDT類など 35 種類の農薬が検出されたが、違反事例はなかった。畜産物と魚類とでは、魚類の方が農薬の検出頻度は高かった。魚介類では 1 検体から複数の農薬が検出される事例が多く見られ、特にシジミでは 4 検体中の全例で 1 検体あたり 10 種類以上の農薬が検出された。(1-2) 公定試験法の検証: 畜水産食品用の残留農薬一斉試験法の高極性農薬への適用拡大を図るため、厚生労働省で開発中のアセトニトリルを抽出溶媒とした一斉試験法の検証を牛乳と鶏卵で約 170 種の農薬について行い、抽出時のセライトの添加は不要であること、および抽出時の塩酸添加は、使用されている濃度では大部分の農薬で効果のないことが示された。また、農薬および食品の特性によっては、塩析による水相分離の際にpH調整をすることが必要とされた。(2) 一律基準対応試験法の開発: 暫定基準が設定された農薬のうち、畜水産品に残留基準を設定せず、一律基準が適用される約 200 種の農薬については試験法が未整備であり、GC-MS及びLC-MSによる一斉試験法を開発する。(2-1) GC-MS: 一般的なスプリットレス注入の代わりにPTV注入法を用い、これに高機能注入装置を利用したマトリックス添加標準溶液の用時調製及び自動注入を併用するによって、通知のGC-MSによる一斉試験法における試料マトリックスに原因する一律基準値相当濃度での定量性の問題が改善されたGC-MS測定条件を確立した。90 種農薬成分で測定した 10 種畜水産食品試料における 5 反復の添加回収率(添加濃度 0.01mg/kg)等を基に、76 農薬成分がこの改良法で一律基準相当濃度での一斉分析が可能とされた。(2-2) LC-MS: 既存の一斉試験法(アセトン・n-ヘキサン抽出)は比較的極性の高い農薬の分析には適さないとの昨年度結果に基づき、アゾキシストロビン等の通知試験法(畜水産物)で、厚生労働省が一斉試験法案として検討中の試験法(アセトニトリル・n-ヘキサン抽出法(2-2の抽出法と同じ))を既存の一斉試験法と対比させて、85 または 96 農薬成分を溶解させた水と牛脂肪、ならびに 11 種農薬を投与したラットの肝臓を試料として検証した。7 種畜水産食品試料を用いた添加回収実験(0.01 mg/kg

及び0.1 mg/kgの2濃度)の結果、64成分が同試験法で分析が可能と判断された。(3) 魚介類への残留基準設定法: 環境を介して非意図的にシジミなど魚介類に蓄積する残留農薬に対して残留基準を設定することについての考え方を整理するとともに、当該農薬の公共水域における水中の予測濃度(水産動植物被害予測濃度(水産PEC))と魚類における生物濃縮係数(BCF)及びその魚介類生物種間差の補正係数から算出される魚介類への推定残留濃度に基づいて残留基準を設定する方法が提案された。B. 農産物中残留農薬に関し、(4) 残留基準設定の検証法: 最大残留量推定に参照する作物残留試験の妥当性を判断するための指針案を纏めるため、昨年度に続いて、統計手法を用いた作物残留試験から最大残留量を推定する方法および試験例数に関する国際機関および海外主要国における関連資料が収集された。また、ラベルに表示される適用範囲(使用基準)からの逸脱の許容幅に関し、作物残留試験の結果を基に検討を試みた。(5) 農産物中残留基準設定の精密化: 1995年以降の調理加工による残留農薬等の消長に関する文献、ならびに1993~2007年のJMPRで評価され、FAOの刊行物に公表されている農産物加工データ、さらにOECD、米国、EUなど諸外国における加工影響評価試験とその結果利用法に関する指針等を収集した。農産物の調理加工による影響評価に関するデータの一部を整理するとともに、これらの情報を基に、農産物等の加工による影響調査の試験方法、その結果の暴露量評価への適用方法について検討を加えた。

#### 分担研究者(番号は分担課題番号に対応)

- (1)根本 了 国立医薬品食品衛生研究所食品部  
第1室長  
(2-1)坂真智子 財団法人残留農薬研究所化学部  
残留第2研究室長  
(2-2)小田中芳次 財団法人残留農薬研究所化学部  
残留担当部長  
(3)(4)加藤保博 財団法人残留農薬研究所理事  
(5)永山敏廣 東京都健康安全研究センター食品  
化学部残留物質研究科長

#### 研究協力者(番号は分担課題番号に対応)

- (1-1)上野英二 愛知県衛生研究所化学部  
(1-2)青柳光敏 北海道立衛生研究所食品薬品部  
(2-1)飯島和昭, 矢島智成 財団法人残留農薬研究所  
化学部  
(2-2)藤田真弘, 長田拓也, 市川千種, 浜野浩子  
同上  
(3)井上隆信 豊橋技術科学大学工学部  
上路雅子 独立行政法人農業環境技術研究所  
豊田正武 実践女子大学生生活科学部  
中村幸二 埼玉県農林総合研究センター茶業

#### 特産研究所

- 橋本伸哉 静岡県立大学環境科学研究所  
山本廣基 島根大学  
(5)山田貞二 愛知県衛生研究所化学部

#### A. 研究目的

食品に残留する農薬等に関するポジティブリスト制度の導入により、畜水産食品に対しても約300農薬の基準値が設定された。同制度導入前までは、限られた一部の農薬に基準値が設定されていたのみであったため、畜水産食品中の残留農薬については、調査実績も少なく、実態の概要を把握できるには至っていない。食の安全を確保するためには、畜水産食品についても残留農薬のより適切なリスク管理を行う必要がある。それには、①畜水産食品中の残留農薬の効率的な試験法を整備すること、②畜水産食品中の残留農薬の実態を把握することが必須である。

そこで、課題 1-1として、畜水産食品中の残留農薬の実態を把握することを目的として、厚生労働省より通知されたGC-MSによる一斉試

験法を基本の分析法として、市販の畜水産食品中の残留農薬の実態調査を愛知（愛知県衛生研究所）で実施するほか、初年度は東京（国立医薬品食品衛生研究所）でも調査する。また、課題 1・2として、畜水産食品に対する残留農薬一斉試験法の高極性農薬への適用拡大を図るため、厚生労働省で検討中の塩酸添加アセトニトリル抽出一斉試験法について、塩酸添加、セライト添加の影響の検討を行うほか、抽出操作等の改良を含め、既存の通知一斉試験法との比較検証を行う。

なお、当初計画では課題 1・2 はなく、また、課題 1-1 は、東京と愛知の 2 箇所ですべて 3 年間調査する予定であったが、厚生労働省の要請により本年度よりこれを 1 箇所に縮小し、代わりに課題 1-2 を追加することになった。

一方、ポジティブリスト制度の下で畜水産食品に残留基準を定めず、すべての畜水産食品に一律基準が適用される約 200 種の暫定基準設定農薬については畜水産食品に適用できる試験法は整備されていない。このため検査対象とすることが困難な状況にあり、その試験法の開発が急務となっている。そこで、課題 2 は、一律基準が適用される畜水産食品中の残留農薬の GC-MS および LC-MS による一斉試験法を主体とする試験法を 3 年間で検討することを目的とした。課題 2-1 GC-MS について昨年度は、GC-MS で測定可能と考えられる 130 種農薬成分（3 種異性体を含む）について、通知の GC-MS による一斉試験法（畜水産物）の適用性を 7 種試料、2 濃度（0.1 mg/kg 及び 0.01 mg/kg）での添加回収率等を基に検討した。約 70 農薬について概ね良好な結果を得たが、一律基準値相当の添加では高めの回収率となる農薬が多く、低濃度域における定量性の改善が必要であった。上記現象は GC-MS 測定におけるマトリックスの影響が主な要因と推察されることから、今年度は低濃度域における定量性を向上させることを目的として、マトリックス添加標準溶液によ

る検量線の作成及び GC-MS 測定への「PTV（温度プログラム気化）注入法」の適用を検討する。また、90 農薬成分について改良法の適用性を調べる。課題 2-2 LC-MS については、通知の LC-MS による一斉試験法（アセトン・*n*-ヘキサン抽出）は比較的極性の高い農薬の分析には適さないと昨年度結果に基づき、今年度は、畜水産物に対するアゾキシストロビン等の通知試験法であり、厚生労働省が一斉試験法として検討中の試験法案（『新試験法』）（アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法（課題 1-2 の抽出法と同じ））の妥当性をモデル試料（水、農薬を溶かし込んだ牛脂肪、農薬を投与したラットの肝臓）で検証する。また、7 種の畜水産食品で同試験法の適用性を検討する。

ポジティブリスト制度の施行後、宍道湖など各地のしじみから一律基準を上回る濃度で、水田用除草剤を主体とする農薬が検出され、出荷停止などの措置が続いて社会問題となった。水田に使用する農薬に対しては、農薬取締法で止水期間（7 日間）が定められており、使用者にはこの止水期間を守るよう努力義務が課せられている。しかし、十分な止水管理をしても畦畔からの水の浸透に伴う排水路への農薬流出を完全に防ぐことは難しく、環境を介して水中に流入した農薬は極低濃度であっても魚介類に一律基準を超えて蓄積されることも起こりうる。そこで、課題 3 として、このようなケースで魚介類に残留基準値を設定することの考え方を纏めるとともに、基準値の設定法を提示する。なお、本課題は当初計画には無かったが、厚生労働省の要請により当研究班で緊急に扱うことになったものである。

農産物中の農薬の残留基準は、使用基準(案)または cGAP(案)に基づいて使用した場合の最大残留量を推定するために実施される作物残留試験の結果に基づいて、食品からの長期的な総摂取量が ADI の 80% を超えないように設定さ

れるが、農薬の使用方法（とそれを反映した使用基準）は規制の状況などによって変わる。また、農薬開発の過程で当初予定した使用法の修正が不可避となる場合もあり、既存の作物残留試験の試験条件と最新の使用基準または申請される使用範囲の間にずれが生じてくることがある。また、基準値設定には海外の残留基準や作物残留試験も参照される。わが国には試験法のガイドラインはあるが、試験条件の評価法など基準値設定の目的で作物残留試験の妥当性を判断する基準等が明文化されたものはない。そこで、**課題4**では、残留基準設定の検証法として、残留基準値設定の参考とする作物残留試験の妥当性評価の基準を指針等に纏めることを目的とする。

一方、農産物からの残留農薬の暴露量評価法については、平成10年8月に食品衛生調査会から出された『残留農薬基準設定における暴露評価の精密化に関する意見具申』があり、その中で日本型推定一日摂取量方式として、①作物残留試験における残留量の平均値等の採用のほか、②非可食部の除去、③加工調理による残留への影響を考慮することが明示されている。ポジティブリスト制度導入に伴う基準値の再評価に際し、暴露量算定に加工の要因を含めることの重要性が増しているが、基準値設定に参照できる加工試験法や試験結果の暴露評価への適用の方法については明確ではない。また、調理加工による残留農薬への影響を示す係数の定義が、海外および国際機関（Codex, JMPR, OECD）におけるものと異なっているという問題も含んでいる（『加工調理係数』と『Processing Factor』）。そこで、**課題5**では残留基準設定データの精密化として、残留基準設定の際の暴露量評価に農産物の加工の影響を含めることを可能にするため、および残留基準が設定されていない加工食品の検査に役立てるため、試験方法とその結果の暴露評価への適用法を指針案に取り纏めるとともに、加工に関する既存のデータ

を収集し、整理する。

## B. 研究方法

### 課題1-1 畜水産食品中残留農薬の実態調査：

愛知県内の小売店で購入した筋肉15検体（牛8検体、豚5検体、鶏2検体）、鶏の内臓2検体、牛乳6検体、卵（鶏卵5検体、鶉卵2検体）、魚類21検体、貝類6検体、甲殻類3検体の合計60検体を対象にして、畜水産食品に残留基準値が設定されている農薬を主体に282農薬を分析した。厚生労働省から通知されたGC-MSによる一斉試験法に準じて試験溶液を調製し、EIモードGC-MS及びESIモードLC-MS/MSで定量した。また、必要に応じNCIモードGC-MS、デュアルカラムGC-NPD/FPD、デュアルカラムGC- $\mu$ ECD/ $\mu$ ECD及びポストカラム反応HPLC/FL等により確認/定量した。GC- $\mu$ ECD用試験溶液は既報（上野ら：食品衛生学雑誌、45、212-217（2004））に従って、試験溶液をフロリジルミニカラムで精製して調製した。定量下限（LOQ）は概ね1 ng/g、検出限界（LOD）は0.3 ng/gであった。LOD未満を不検出(nd)とし、LOD以上、LOQ未満を痕跡量(tr)とした。

### 課題1-2 公定試験法の検証：

札幌市内の小売店で購入した牛乳及び鶏卵を試料とし、約170農薬(177成分)を検証対象にした。以下の操作①～④の条件を変えて、Exp.1～4を設定した。

操作	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4
①	0.01 mol/L塩酸 10 mL	0.01 mol/L塩酸 10 mL	水 10 mL	水 10 mL
②	セライト 2 g	セライト 無添加	セライト 無添加	セライト 無添加
③	0.01 mol/L塩酸 5 mL	0.01 mol/L塩酸 5 mL	水 5 mL	水 5 mL
④	無添加	無添加	0.1 mol/L塩酸 0.3 mL	無添加

検体10.0 gをブレンダーカップに採り、添加試料には1 mg/mLの添加回収試験用混合標準溶液(メタノール溶液)1.0 mL（添加濃度：0.1

ppm) を添加し、30 分間放置した。0.01 mol/L 塩酸 10 mL (又は水 10 mL) を加えて [操作①] ホモジナイズしたのち、アセトニトリル 50 mL、*n*-ヘキサン 25 mL 及びセライト 2 g を加え (又はセライト無添加で) [操作②] 更にホモジナイズし、吸引ろ過した。アセトニトリル層を 100 mL 有栓メスシリンダーに分取した。セライト上の残留物及び *n*-ヘキサン層をブレンダーカップに戻し 0.01 mol/L 塩酸 5 mL (又は水 5 mL) を加え [操作③]、アセトニトリル 25 mL を加えてホモジナイズしたのち、吸引ろ過し、アセトニトリル層を上記の 100 mL 有栓メスシリンダーに合わせた。これにアセトニトリルを加えて 100 mL に定容した。この抽出液 20 mL を分液ロートに採り (無添加又は 0.1 mol/L 塩酸 0.3 mL を添加し [操作④])、塩化ナトリウム 3 g を加え、振とう機を用いて 5 分間激しく振り混ぜたのち、静置し、分離した水層を除いた。アセトニトリル層を C18 ミニカラムに注入し、次いでアセトニトリル 2 mL を注入し、負荷液、洗液を含むカラムからの全溶出液を採り、40°C 以下で溶媒を除去した。この残留物にアセトン・*n*-ヘキサン (1:1) 2 mL を加えて溶解した。

上記で得られた抽出溶液を PSA ミニカラムに注入したのち、容器をアセトン・*n*-ヘキサン (1:1) 1 mL で洗い、洗液を先のカラムに注入する操作を 3 回繰り返したのち、カラムにアセトン・*n*-ヘキサン (1:1) 17 mL を注入し、負荷液、洗液を含むカラムからの全溶出液を分取した (第 1 画分)。次いで容器をギ酸・メタノール (1:49) 1 mL で洗い、洗液を先のカラムに注入する操作を 3 回繰り返したのち、ギ酸・メタノール (1:49) 7 mL をカラムに注入し溶出液を分取した (第 2 画分)。これらの溶出液をそれぞれ 40°C 以下で濃縮し溶媒を除去し、残留物をメタノール 2 mL で溶解し、これを試験溶液とした。LC-MS/MS に試験溶液を注入し定性・定量を行った。メタノールで調製した検量線用標準溶液を用いて定量した。定量はピーク面積で行い、検量線から濃度を求め、

各画分の回収率及び合計の回収率を求めた。

## 課題 2. 一律基準適用畜水産食品中残留農薬分析法:

### 2-1 GC-MS による試験法の検討に用いた分析操作は、本年度の検討結果に基づくマトリックス添加標準溶液及び PTV 注入法を適用した以外は、通知の「GC-MS による農薬の一斉試験法 (畜水産物)」に従った。マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入法の検討は、昨年度調査で 0.1mg/kg と 0.01mg/kg 添加による平均回収率の差が比較的大きかった筋肉と乳で行なった。検討結果に基づいて最適化した改良法の適用性検討には市販の牛の筋肉、牛の脂肪、牛の肝臓、牛の腎臓、うなぎ (活魚)、さけ、えび (有頭)、乳、卵、はちみつを使用し、GC-MS で測定可能な農薬成分 90 種を検討対象とした。添加回収率はすべて、0.01 mg/kg 添加で 5 反復または 3 反復 (PTV 注入法の検討段階) の分析に基づいて測定した。スプリットレス注入による GC-MS 測定には 6890 GC-MSD システム (Agilent Technologies 社製、6890 ガスクロマトグラフ、7683 オートインジェクター、5973 inert 四重極型質量分析計、ChemStation ワークステーション) を、PTV 注入による GC-MS 測定には 6890N ガスクロマトグラフ、5973 inert 四重極型質量分析計 (以上、Agilent Technologies 社製)、Focus オートインジェクターおよび Optic 3 試料導入装置 (以上 ATAS GL 社製) をそれぞれ使用した。PTV 注入の GC 側装置の主要条件は次のとおりである。カラム昇温条件: 70□ (1.5 min) - 10□/min - 300□ (5 min)。注入方式: アトカラム注入法 (溶媒排気時間 1.5 min)。注入量: 2 μL (1 μL + 1 μL)。注入口温度: 66°C (1.5 min) - 5°C/sec - 250°C。キャリアー: 高純度ヘリウム、1 mL/min 定流量。スプリット流量: 50 mL/min (1.5 min)・20 mL/min。マトリックス添加標準溶液は、オートインジェクターによりブランク試験溶液及び複数標準品を溶媒で調整した混合標準溶液を



順次各 1  $\mu\text{L}$  ずつを連続して注入して GC 注入口内で混合して調製した。各分析対象成分の重量を横軸に、同ピーク面積値を縦軸にとり、絶対検量線法により各検量線を作成した。

2-2. LC-MS について、今年度検討した試験法は、畜水産物に対するアゾキシストロビン等の通知試験法で、厚生労働省が新規一斉試験法（『新試験法』）として検討中の試験法（アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法（2-2 の抽出法と同じ））である。検討用試料には、①85 種農薬成分を各 1 mg/kg 相当添加した精製水、②加温（ $<40^{\circ}\text{C}$ ）して融解した牛脂肪に農薬成分（計 96 種）を約 0.1ppm 濃度で添加し、再び固化した牛脂肪、および③11 種農薬を強制経口投与した若齢成熟雌 Fischer344 ラットから摘出した肝臓を使用した。投与した 11 種農薬はメパニピリム、フェノキシカルブ、ペンシクロン、フルオメツロン、ヘキサコナゾール、イプロバリカルブ、ニテンピラム、フルフェノクスロン、ペンスリド、ジメトエートおよびピリミジフェンであり、水溶解度、LC-MS における保持時間と急性経口  $\text{LD}_{50}$  を参考にして選択した。 $\text{LD}_{50}$  値を参考にして 1~4 種ずつを組（計 4 組）にし、3%ヒドロキシプロピルセルロース懸濁液として合計 8 匹のラットに投与した。投与約 1 または 2 時間後にエーテル麻酔下で屠殺し、肝臓を摘出した。農薬を含有しない 5%CMC のみを投与した 11 匹を無処理区とした。新試験法の適用性の検討は 121 農薬成分（最終的には 85 成分）を対象にし、7 種の畜水産食品試料（牛の筋肉、牛の脂肪、牛の肝臓、えび（有頭）、うなぎ（活魚）、牛乳、鶏卵）をそれぞれ、細切、均質化したものを用いて行なった。添加回収率は 0.1ppm と 0.01ppm の 2 濃度で、各 3 反復の分析をして測定した。マトリックス効果は、ブランク試験溶液残渣を検量線用標準溶液（0.1mg/kg）に溶解して調製したマトリックス標準溶液と検量線用標準溶液の 2 反復測定値の平均値を比較して測定した。

### 課題3 魚介類への残留基準設定:

6 名の研究協力者（前出）を得、環境省および農林水産省からも関係資料の提供を受け、4 月 11 日、5 月 18 日、6 月 6 日の計 3 回の検討会を経て取り纏めた。

### 課題 4 農産物における残留基準設定の検証法提案、課題 5 農産物残留基準設定の精密化:

関係機関のホームページから得た公開資料を使用した。

## C. 研究結果及び考察

### 課題 1-1 畜水産食品中における残留農薬の実態:

愛知県で市販の畜水産食品合計 60 検体から DDT 類、BHC 類、 $\alpha$  及び  $\beta$ -エンドスルファン、エンドスルファンスルフェート、*cis* 及び *trans* クロルデン、*cis* 及び *trans* ノナクロル、イソプロチオラン、エトフェンプロックス及びフルフェノクスロンなど、痕跡量検出された農薬も含めると 35 種類の農薬及びその代謝物が検出された。このうち DDT 類が最も高頻度で検出され、60 検体中 17 検体から 0.001~0.01 mg/kg 検出された。その大部分は *p,p'*-DDE であった。BHC 類は、6 検体から 0.001~0.003 mg/kg 検出され、その 6 検体のすべてから  $\gamma$ -BHC が検出された。 $\alpha$  及び  $\beta$ -エンドスルファンとその代謝物であるエンドスルファンスルフェートがチリ産のさけ 3 検体から検出された。エンドスルファンスルフェートは牛乳 2 検体及びしじみ 2 検体からも検出された。*cis* 及び *trans* クロルデン、*cis* 及び *trans* ノナクロルは、いずれも魚類から検出された。イソプロチオランは、牛肉 2 検体、魚類 1 検体及び貝類 4 検体から  $<\text{LOQ}$  ~0.009mg/kg 検出された。エトフェンプロックスとフルフェノクスロンは、このしじみ 2 検体及びしじみ 4 検体のいずれも同一の検体から検出された。

食品別に見ると、畜産物では、牛肉及び鶏肉から DDT 類、BHC 類及びイソプロチオランが

検出され、牛乳からはエンドスルファンスルフェートが検出されたが、豚肉 5 検体、鶏卵 5 検体、鴨卵 2 検体からは農薬は検出されなかった。

魚介類のうち、魚類から検出されたのは、DDT 類、BHC 類、イソプロチオラン、*cis* 及び *trans* クロルデン、*cis* 及び *trans* ノナクロル、HCB、フルフェノクスロン、エトフェンプロックス、 $\alpha$ -及び $\beta$ -エンドスルファン、エンドスルファンスルフェートであった。畜産物と魚類とでは、魚類の方が農薬の検出頻度は高いが、DDT 類、BHC 類、イソプロチオラン及びエンドスルファンスルフェートなどが両者に共通して検出された。甲殻類のえび 3 検体からは農薬は検出されなかった。

貝類については、調査した 6 検体のうち、ほたて 1 検体からは農薬は検出されず、あさり 1 検体からマラチオンが痕跡量検出された。一方、しじみ 4 検体からは 1 検体あたり 10 種類以上 (LOQ 以上では数種類以上) の農薬が検出され、うち 2 検体からは 20 種類以上の農薬が検出された。しじみから検出された農薬は、有機塩素系、有機リン系、ピレスロイド系及び有機窒素系など多種類にわたった。LOQ 以上で検出された農薬 6 種類の中の 5 種類は水稻に使用される殺虫剤と殺菌剤であったが、1 種類は水稻に適用のない殺虫剤であった。

畜水産食品中の農薬の残留実態把握のためには、更にデータの蓄積と継続的な調査が必要とされた。

#### 課題 1-2 公定試験法の検証:

鶏卵と牛乳を試料とし、約 170 農薬について、抽出時のセライト添加の影響および塩酸添加の影響を検証した。

抽出時のセライト添加の影響について Exp1 と 2 を比べて検討したところ、セライト添加による添加回収率に対する影響は認められなかった。操作性に関してもセライトを加える事による利点は認められず、抽出時にセライトを加える必要性はないと評価された。2) 抽出時の塩

酸添加の影響について検討するため、塩析後の水層の pH を測定した結果、抽出時に 0.01 mol/L 塩酸を加えても、試料の pH はほとんど変化しなかった。添加回収率に関しても、大部分の農薬では塩酸添加の効果は認められず、カルボキシル基を有する農薬に対する改善効果も認められなかった。3) 塩析による水層分離の際に塩酸を添加した場合には、2,4-D や 4-クロルフェノキシ酢酸など溶液中で酸性を示す農薬の回収率が改善された。特に鶏卵では、塩酸を添加しない場合、水層はアルカリ性であったが、塩酸添加により酸性となったために、回収率が大きく改善された。これらのことより、カルボキシル基を有するような酸性を示す農薬の回収率を改善するためには、塩析による水層分離の際の pH を酸性にする必要があり、特にアルカリ性を示す食品では、液性を適切に調整する必要があると考えられた。

#### 課題 2 畜水産食品中残留農薬分析法の開発:

##### 2-1 GC-MS による一斉分析:

筋肉及び乳試料における約 90 農薬成分の添加回収率を下記の 4 測定条件で比較した結果、筋肉試料ではマトリックス添加標準溶液単独でも十分な改善効果が認められたのに対し、乳試料では、マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入の両法を併用した方が明らかに多数の分析対象成分で回収率の正確度が向上した。以上より、マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入両法の併用が最良と判断された。

比較した 4 条件: (1) 通知一斉試験法に従った標準操作を適用した場合 (溶媒調製標準溶液で検量線を作成し、スプリット注入法を適用した平成 18 年度の結果)、(2) マトリックス添加標準溶液により検量線を作成した場合、(3) PTV 注入による GC/MS 測定を適用した場合、(4) 両改善法を併用した場合。

通知一斉試験法の測定条件を一部変更して両改善法を併用した方法で、10 種類の畜水産食品について、添加濃度 0.01ppm での添加回収率を測定し

た。検量線の直線性、最小検出濃度の検出状況、マトリックス効果に問題がなく、5 反復添加回収率平均値の中央値が 70~120%の範囲内で、当該分析法の適用が可能と判断された分析対象は 76 成分であった。これに、乳、卵及びはちみつについてのみ分析可能な 4 成分を加え、計 80 成分について本分析法の適用が可能と考えられた。

## 2-2 LC-MSによる一斉分析：

96 農薬について、農薬成分を溶解させた牛脂肪試料からの回収率と、通常の添加回収率（表面添加の回収率）を比較した結果、分析法における損失が明らかな成分や、測定感度不足あるいは夾雑物ピークの存在により安定した測定が困難な成分を除いて双方の回収率はほぼ同等であった。脂肪をアセトニトリルに溶かすことは困難であることから、新試験法案における抽出では、牛脂肪中の農薬成分は脂肪と共に *n*-ヘキサンに溶解し、次いでアセトニトリルに分配されたと推測された。組織内からの回収率が添加回収率を下回る例が数農薬成分で観察されたが、その差は最大 20%程度であり、逆に上回る例も同様に認められることから、これらの数値には分析の誤差が含まれると予想された。以上、抽出溶媒であるアセトニトリルとの親和性が最も低いと考えられる牛脂肪マトリックスにおける検討の結果から、新試験法案の、試料マトリックスからの農薬成分の抽出効率に問題はないとされた。実残留試料（計 11 種の農薬成分を経口投与したラットから抽出した肝臓）を既存一斉試験法と新試験法案の双方で分析し、測定濃度を比較した。既存一斉試験法では回収率が極端に低い、比較的高極性な 2 成分（ニテンピラムおよびジメトエート）を除き、新試験法案による測定値は既存一斉試験法のそれに近似した。また、分析法の回収率との関係を反映しているものと推察されるが、新規一斉試験法案による測定値が既存一斉試験法を多少上回る場合が幾つか観察され、その逆はほぼ認められなかった。以上のように、新試験法案について、実

残留農薬成分の抽出効率に問題がないことが示され、また、比較的高極性な成分に対する優位性が示唆された。

新試験法案の適用性を 7 種試料における 0.01ppm と 0.1ppm での添加回収率などを指標にして検討し、0.01mg/kg 添加の回収率について、7 種試料の平均回収率の中央値が 70~120%の範囲内にあり、かつ 7 種試料のうち 4 例以上の平均回収率が 70~120%の範囲内にあるもの 63 農薬成分と中央値が基準をやや下回る（66~77%）ものの試料間の変動が少なく安定しているシノスルフロン合計 64 農薬成分に、本試験法が適用可能であると考えられた。

## 課題 3 魚介類への残留基準設定法：

『現時点での限られた資料に基づき、環境由来で非意図的に魚介類に残留する農薬の残留基準の設定手法について検討した』ものであり、『今後、魚介類における濃縮性や残留実態等に関する新たな知見の集積により、必要に応じ本手法について見直しの検討を行うべきである。』として、以下を骨子とする報告が取り纏められた。  
①止水など適切な管理がなされた場合でも非意図的に環境を通じて魚介類に残留することはある。  
②魚介類への残留基準設定は残留実態調査によるものでなく、農薬を適正に使用管理した場合の環境中推定濃度（PEC）や生物への濃縮係数（BCF）を用いた評価法が適当である。  
③魚類と貝類は別々に基準値を検討すべきだが、貝類の BCF について個別のデータが無い場合は当面魚類の BCF で貝類の基準値を設定する。貝類における BCF 等の知見が集積されれば、その知見を踏まえて基準を設定できる。  
④基準値は次式から算出される「魚介類への推定残留量」を基に設定する。

$$\text{水産動植物被害予測濃度 (水産 PEC)} \times (\text{生物濃縮係数(BCF)} \times 5^*)$$

\* : BCF の魚種間差の補正係数

⑤水産PECは、水田使用農薬については止水期

間を考慮した水田PEC Tier 2を、非水田使用農薬については非水田PEC Tier 1を使用し、水田と非水田の両方に使用する農薬については水田PEC Tier 2と非水田PEC Tier 1のうちの高い方を採用する。⑥水産PECは、2日間、3日間、4日間の評価期間の各結果のうちの最大値を取る。⑦BCFはコイ等における実測値を優先する。 $\log_{10}Pow$ が3.5未満で、実測値が無い場合は次式から算定する。

$$\log_{10}BCF = 0.80 \cdot \log_{10}Pow - 0.52$$

⑧暴露評価は理論最大摂取量方式による評価を基本とするが、水中濃度に内水面とそれ以外(内海、内湾及び遠洋沖合い)で約5倍以上の差があることを考慮できる。

#### 課題4 農産物における残留基準設定の検証法:

統計手法による最大残留量推定法としてJMPRでも認知されたNAFTAの方法を理解するため、その理論的背景をまとめた白書入手し、仮訳を試みた。また、EU法について、試験の例数と導き出される最大残留量の信頼性の関係を検討した論文を調査した。国際機関、米国、EUなどにおける作物残留試験条件のGAPからの逸脱の許容範囲は、一定の条件または留保付きで、 $GAP \pm 25\%$  (EU, 米国, 豪州) または、残留濃度として $\pm 30\%$  (JMPR) が目安になっている。試験条件のうち、農薬の散布回数および散布濃度と残留濃度との関連について、国内で実施された作物残留性試験のうち、同一圃場の同一時点で比較可能な形で実施されている例を抽出して検討した。剤型および散布液量と残留量との関連については、適切に比較可能な例を見出せなかった。散布濃度は調査した範囲(5農薬, 8(9)農作物, 18試験例)では正比例しており、希釈倍率の異なる2種濃度の散布液の濃度比に対する、対応した作物中残留濃度の比の相対比は、0.6から1.8の範囲であり、総平均では $1.1 \pm 0.39$ であった。散布回数につ

いては、最終散布後の消失速度から計算で推定した濃度と概ね一致していた。消失半減期が1~25日の農薬・作物の組み合わせで、1回散布後に対して2回散布後の残留濃度は平均1.4倍( $n=22$ )であった。散布回数の影響は、消失速度に依存するが、散布濃度の影響よりも小さかった。

#### 課題5 農産物中残留基準設定の精密化:

1995年以降の調理加工による残留農薬等の消長に関する文献、ならびにFAO Plant Production and Protection Paper, Pesticide residues in food, Evaluations シリーズで1993~2007年に報告されたJMPRで評価されている農産物加工データ、さらにOECD, 米国, EUなど諸外国における加工影響評価試験とその結果利用法に関する指針等を収集した。農産物の調理加工による影響評価に関するデータの一部を整理するとともに、これらの情報を基に、農産物等の加工による影響調査の試験方法、その結果の暴露量評価への適用方法について検討を加えた。原料中の濃度に対する加工後の製品中の濃度比を表すProcessing Factorについて、作物ごとあるいは農薬ごとにまとめた事例を検討したが、作物と農薬の組合せにより大きな違いが見られる例もあった。また、濃度比での比較であることから、実際の喫食時における摂取量を把握するためには、個々の製品の喫食量を知らなければならない。しかし、加工製品の種類は膨大であり、これら製品の喫食量をすべて詳細に把握することは困難であると推察する。水分量の変化や重量の変動など濃度に影響を及ぼす要因を明らかにし、PF値から喫食した農薬量を導く手法、考え方の確立が望まれる。今後、JMPRで評価された調理加工後の残留量に関する研究事例についてさらに解析を進め、英文の翻訳や解析などを通して、今後の農薬開発や残留を考える上で有用な資料の作成を試みる。

#### D. 結論

各地のシジミから一律基準を超える農薬が検出されたことを契機として、環境を介して水系から非意図的に魚介類に残留した農薬に残留基準値を設定することについての考え方とその方法が本研究で示され、これを受けて魚介類に残留基準値が設定されるようになった。昨年度及び今年度の市販畜水産食品中の残留農薬実態調査で、高頻度で検出される農薬があること、畜産品と魚類、及び貝類では生息域に応じて残留する農薬が異なることが分かってきた。また、シジミでは水田で使用される複数の農薬に加えて、水稻に適用の無い農薬も検出されており、継続的な実態調査が必要と思われる。

畜産食品に残留基準が設定されておらず一律基準が適用される農薬の約 2/3 は、通知の GC-MS による一斉分析法（畜産品）に今回報告の改良測定法を組み合わせた方法と、厚労省が検討中の LC-MS による一斉試験法で検査できるとの結果が得られた。後者の試験法で懸念されていた脂肪試料からの抽出性については、検証された。しかし、感度、マトリックス効果

の現れ方は試料及び測定機種等によって異なるため、実際に適用する際には個々に検証することが不可欠である。特に、課題 2・2 の試験法（新試験法案）は一斉試験法としては厚生労働省で検討中のものであり、また、課題 1・2 の検証試験において一部のマトリックスで明らかにされたように、必ずしも必要ではない操作が含まれていることに留意する必要がある。残りの農薬は、GC-MS または LC-MS による一斉分析が困難な化合物が主体であり、別の分析法を検討することが必要と思われる。農産物中の残留農薬に関する課題 4 及び 5 は基礎となる情報の収集が進んだ。

#### E. 健康危険情報

なし

#### F. 研究発表

なし

#### G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

厚生労働省科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)

Ⅱ. 平成 19 年度分担研究報告書

食品中に残留する農薬等のリスク管理手法の精密化に関する研究

1. 畜水産食品中の残留農薬の実態把握及び公定試験法の検証

(1) 畜水産食品中の残留農薬の実態把握

分担研究者 根本 了

(国立医薬品食品衛生研究所食品部第一室長)

食品中に残留する農薬等のリスク管理手法の精密化に関する研究

1. 畜水産食品中の残留農薬の実態把握及び公定試験法の検証

(1) 畜水産食品中の残留農薬の実態把握

分担研究者 根本 了 国立医薬品食品衛生研究所食品部第一室長

研究要旨

平成 19 年度は、愛知県において、牛、豚、鶏の筋肉、鶏の内臓、卵、牛乳及び魚介類等の市販の畜水産食品中の残留農薬の実態調査を行った。筋肉 15 検体、鶏の内臓 2 検体、牛乳 6 検体、卵 7 検体及び魚介類 30 検体の合計 60 検体について、282 農薬の調査を実施したところ、DDT 類、BHC 類、 $\alpha$  及び  $\beta$ -エンドスルファン、エンドスルファンスルフェート、*cis* 及び *trans*-クロルデン、*cis* 及び *trans*-ノナクロル、イソプロチオラン、エトフェンプロックス及びフルフェノクスロンなど 35 種類の農薬が痕跡量～14 ng/g 検出された。DDT 類が最も高頻度で検出され、60 検体中 17 検体から検出された。また、魚介類では 1 検体から複数の農薬が検出される事例が多く見られ、特に貝類では 6 検体中 4 検体から 1 検体あたり 10 種類以上の農薬が検出された。

研究協力者

上野英二 愛知県衛生研究所化学部 主任研究員

畜水産食品中の残留農薬の実態調査を行った。本研究は愛知県衛生研究所化学部 上野英二 主任研究員の協力により実施した。

A. 研究目的

食品に残留する農薬等に関するポジティブリスト制度の導入により、農産物と同様に畜水産食品に対しても約 300 農薬の基準値が設定された。ポジティブリスト制度の導入以前は、限られた農薬に暫定的に基準値が設定されているのみであったため、畜水産食品中の残留農薬については、調査実績も少なく、実態の概要を把握するには至っていない。食の安全を確保するためには、畜水産食品についても残留農薬のより適切なリスク管理を行う必要があり、そのためには畜水産食品中の残留農薬の実態を把握することが必須である。そこで、畜水産食品中の残留農薬の実態を把握することを目的として、厚生労働省より通知された GC/MS による一斉分析法を基本の分析法として、牛、豚、鶏の筋肉、脂肪、肝臓、鶏卵、牛乳、蜂蜜及び魚介類等の市販の畜水産食品中の残留農薬の実態調査を 3 年次に分けて行うことにした。平成 19 年度は、愛知県において 282 農薬について、

B. 研究方法

1. 試料

試料は、愛知県内の小売店で購入したものを使用した。表 1 に実態調査に用いた検体の一覧を示した。

2. 標準品及び試薬

標準品は林純薬工業、和光純薬工業及び Riedel-de-Haën 社の残留農薬試験用を用いた。

有機溶媒、塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を用いた。その他の試薬は特級品を用いた。水は脱イオン水を蒸留し、ヘキサンで洗浄したものをを用いた。

シリカゲルミニカラムは Sep-Pak Plus Silica (690 mg、Waters 社) をあらかじめアセトン 10 mL、次いでヘキサン 10 mL で洗浄して用いた。

フロリジルミニカラムは Sep-Pak Plus Florisil (910 mg、Waters 社) をあらかじめアセトン 10

(690 mg、Waters 社) をあらかじめアセトン 10 mL、次いでヘキサン 10 mL で洗浄して用いた。

フロリジルミニカラムは Sep-Pak Plus Florisil (910 mg、Waters 社) をあらかじめアセトン 10 mL、次いでヘキサン 10 mL で洗浄して用いた。

PSA ミニカラムは Bond Elut Jr-PSA (500 mg、Varian 社) をあらかじめアセトン 10 mL、次いでヘキサン 10 mL で洗浄して用いた。

### 3. 装置及び条件

GPC 装置：島津製作所製 LC-10AT ポンプ、DGU-3A デガッサー、SIL-10A オートインジェクター、SPD-10AV UV-VIS 検出器、FRC-10A フラクションコレクター、SCL-10A システムコントローラー及び C-R5A クロマトパック、昭和電工製 AO-50 カラムオープン、CLNpak EV-2000 カラム (内径 20 mm、長さ 300 mm) 及び CLNpak EV-G ガードカラム (内径 20 mm、長さ 100 mm) を組み合わせて用いた。GPC 条件は、移動相 20% アセトン-シクロヘキサン、流速 5 mL/min、モニター波長 254 nm に設定した。

EI モード GC/MS 装置：島津製作所製 GC-17A ガスクロマトグラフ及び QP5000 質量分析計 (AOC-20i オートインジェクター、AOC-20s オートサンプラー付き) に、Restek 社製 Rtx-5SIL MS (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m) を装着して用いた。GC/MS 条件は、注入口温度 250  $^{\circ}$ C、カラム温度プログラム 50  $^{\circ}$ C (1 min)  $\rightarrow$  25  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  125  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  10  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  300  $^{\circ}$ C (6.5 min)、キャリアガス He、キャリアガス流量 1 mL/min、インターフェース温度 300  $^{\circ}$ C、電子衝撃イオン化 (EI) モード、イオン化エネルギー 70 eV、注入量 2  $\mu$ L、注入モード スプリットレス (ベント開始時間 1 min)、SIM 測定モードに設定した。

NCI モード GC/MS 装置：島津製作所製 GC2010 ガスクロマトグラフ及び QP2010 質量分析計 (AOC-20i オートインジェクター、AOC-20s オートサンプラー付き) に、Restek 社製 Stx-CLPesticides2 (内径 0.25 mm、長さ 30 m、

膜厚 0.20  $\mu$ m) を装着して用いた。GC/MS 条件は、注入口温度 250  $^{\circ}$ C、カラム温度プログラム 60  $^{\circ}$ C (1 min)  $\rightarrow$  20  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  160  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  2  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  240  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  10  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  300  $^{\circ}$ C (7 min)、キャリアガス He、キャリアガス流量 1.2 mL/min、インターフェース温度 300  $^{\circ}$ C、負化学イオン化 (NCI) モード、試薬ガス メタン、イオン化エネルギー 70 eV、注入量 2  $\mu$ L、注入モード スプリットレス (ベント開始時間 1 min)、SIM/Scan 測定モードに設定した。

デュアルカラム GC-NPD/FPD 装置：Hewlett Packard 社製 6890 ガスクロマトグラフ (7683 オートサンプラー付) に J&W 社製 DB-5ms カラム (内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.5  $\mu$ m、NPD 検出器用) 及び DB-1701P カラム (内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m、FPD 検出器用) を装着して用いた。GC 条件は、注入口温度 250  $^{\circ}$ C、カラム温度プログラム 60  $^{\circ}$ C (1 min)  $\rightarrow$  10  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  200  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  5  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  280  $^{\circ}$ C (14 min)、検出器温度 280  $^{\circ}$ C、キャリアガス He、キャリアガス圧力プログラム 130 kPa (1 min)  $\rightarrow$  2 kPa/min、注入量 2  $\mu$ L、注入モード スプリットレス (ベント開始時間 1 min) に設定した。

デュアルカラム GC- $\mu$ ECD/ $\mu$ ECD 装置：Hewlett Packard 社製 6890 ガスクロマトグラフ (7673 オートサンプラー付) に Restek 社製 Stx-CLPesticides カラム (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m、 $\mu$ ECD1 検出器用) 及び Stx-CLPesticides2 カラム (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.20  $\mu$ m、 $\mu$ ECD2 検出器用) を装着して用いた。GC 条件は、注入口温度 250  $^{\circ}$ C、カラム温度プログラム 80  $^{\circ}$ C (1 min)  $\rightarrow$  20  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  180  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  4  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  280  $^{\circ}$ C (12 min)、検出器温度 300  $^{\circ}$ C、キャリアガス He、キャリアガス圧力プログラム 300 kPa (1 min)  $\rightarrow$  108 kPa  $\rightarrow$  8 kPa/min  $\rightarrow$  148 kPa  $\rightarrow$  1.6 kPa/min  $\rightarrow$  188 kPa (12 min)、メイクアップガス N<sub>2</sub>、メイクアップガス流量 30 mL/min、注入量 2  $\mu$ L、注入モード スプリットレス (ベント開始時間 1 min) に設定した。



LC/MS/MS 装置：島津製作所製 Prominence HPLC/Applied Biosystems 社製 API4000MS/MS に資生堂 CAPCELL PAK C18 AQ カラム（内径 2.0 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu$ m）を装着して用いた。LC/MS 条件は、移動相 アセトニトリル・10 mM 酢酸アンモニウム [(10:90)  $\rightarrow$  (95:5)] 25 min + (95:5) 7 min + [(95:5)  $\rightarrow$  (10:90)] 4 min + (10:90) 14 min、流量 (0.20 mL/min) 12 min + (0.20 $\rightarrow$ 0.32 mL/min) 20min + (0.32 $\rightarrow$ 0.20 mL/min) 4 min + (0.20 mL/min) 14 min、カラム温度 40 $^{\circ}$ C、注入量 3  $\mu$ L、MS インターフェイス ESI Positive (5.5 kV)、ターボガス温度 600 $^{\circ}$ C、測定モード MRM に設定した。

ポストカラム反応 HPLC/FL 装置：島津製作所製 LC-10 HPLC、SIL-10ADvp オートサンプラー、LC-10AT 反応液用ポンプ、CBR-6A 反応オープン及び RF-10A 分光蛍光検出器に、資生堂製 CAPCELL PAK C18 AQ カラム（内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu$ m）を装着して用いた。HPLC 条件は、カラム温度 40  $^{\circ}$ C、移動相 A 液；メタノール-水 (10 : 90) B 液；メタノール-水 (90 : 10) A 液 : B 液 [(10:90)  $\rightarrow$  (90:10)] 30 min + (90:10) 5 min + [(90:10)  $\rightarrow$  (10:90)] 2 min + (10:90) 8 min、溶離液流量 0.8 mL/min、反応液 A 及び B 流量 0.4 mL/min、反応槽温度 100  $^{\circ}$ C、測定波長 Ex. 340 nm、Em. 445 nm、注入量 20  $\mu$ L に設定した。

#### 4. 分析操作

厚生労働省より通知された GC/MS による農薬等の一斉試験法（畜水産物）<sup>1)</sup> に準じて試験溶液を調製し、EI モード GC/MS 及び ESI モード LC/MS/MS により定性/定量した。また、必要により NCI モード GC/MS、デュアルカラム GC-NPD/FPD、デュアルカラム GC- $\mu$ ECD/ $\mu$ ECD 及びポストカラム反応 HPLC/FL などにより確認/定量した。

なお、GC- $\mu$ ECD 用試験溶液は以下のとおり調製した。試験溶液 1 mL を窒素気流下で乾固して

5%アセトン-ヘキサン 1 mL に溶解した。これをフロリジルミニカラムに負荷し、50%ジエチルエーテル-ヘキサン 20 mL（画分 1）、次いで 30%アセトン-ヘキサン 20 mL（画分 2）で溶出してそれぞれ減圧濃縮後、5%アセトン-ヘキサンで 1 mL に定容した<sup>2)</sup>。

#### 5. 対象農薬及び測定機器

対象農薬及び測定機器を表 2 に示した。

#### C. 研究結果及び考察

平成 18 年度は畜産物の調査数が多かったことから、平成 19 年度は魚介類の検体数を増やして調査を行った。実態調査結果を農薬別にまとめた結果を表 3 に、食品別にまとめた結果を表 4 に示した。また、各農薬の定量限界 (LOQ) は概ね 1 ng/g であったので、検出限界 (LOD = 0.3 ng/g) 未満を不検出 (nd) とし、LOD 以上 LOQ 未満を痕跡量 (tr) とした。

筋肉 15 検体（牛 8 検体、豚 5 検体、鶏 2 検体）、鶏（内臓）2 検体、牛乳 6 検体、卵 7 検体（鶏卵 5 検体、鶉卵 2 検体）及び魚介類 30 検体（魚類 21 検体、貝類 6 検体、甲殻類 3 検体）の合計 60 検体について、表 2 に示した 282 農薬の分析を行った。

その結果、DDT 類、BHC 類、 $\alpha$  及び  $\beta$ -エンドスルファン、エンドスルファンスルフェート、*cis* 及び *trans*-クロルデン、*cis* 及び *trans*-ノナクロル、イソプロチオラン、エトフェンプロックス及びフルフェノクスロンなど、痕跡量検出された農薬も含めると 35 種類の農薬が検出された。このうち DDT 類が最も高頻度で検出され、60 検体中 17 検体から 1~12 ng/g 検出された。DDT 類の内訳では、*p,p'*-DDE の検出頻度が最も高く、16 検体から 1~11 ng/g 検出された。BHC 類は、6 検体から 1~3 ng/g 検出されたが、そのうち、6 検体すべてから  $\gamma$ -BHC が検出された以外は、鶏肉 2 検体から  $\delta$ -BHC が検出された。 $\alpha$  及び  $\beta$ -エンドスルファンとその代謝物であるエンドスルファンスルフェートについては、チリ産のさけ 3 検体が

ら検出されたほかは、エンドスルファンスルフェートが牛乳2検体及びしじみ2検体から検出された。*cis*及び*trans*クロルデン、*cis*及び*trans*ノナクロルは、いずれも魚類から検出された。イソプロチオランは、牛肉2検体、魚類1検体及び貝類4検体から|~9 ng/g 検出された。エトフェンプロックス及びフルフェノクスロンは、このしろ2検体及びしじみ4検体のいずれも同一の検体から検出された。

食品別に見ると、畜産物では、牛肉及び鶏肉から DDT 類、BHC 類及びイソプロチオランが検出され、牛乳からはエンドスルファンスルフェートが検出されたが、豚肉5検体、鶏卵5検体、鶏卵2検体からは農薬は検出されなかった。

魚介類のうち、魚類からは、DDT 類、BHC 類、イソプロチオラン、*cis*及び*trans*クロルデン、*cis*及び*trans*ノナクロル、HCB、フルフェノクスロン、エトフェンプロックス、 $\alpha$ 及び $\beta$ -エンドスルファン、エンドスルファンスルフェートが検出された。畜産物と魚類とでは、魚類の方が農薬の検出頻度は高いが、検出された農薬の種類については、DDT 類、BHC 類、イソプロチオラン及びエンドスルファンスルフェートなどが共通して検出された。甲殻類のえび3検体からは農薬は検出されなかった。

一方、貝類については、調査した6検体のうち、ほたて1検体からは農薬は検出されず、あさり1検体からマラチオンが痕跡量検出されたが、しじみ4検体からは1検体あたり10種類以上の農薬が検出され、うち2検体からは20種類以上の農薬が検出された。しじみからは、有機塩素系農薬、有機リン系農薬、ピレスロイド系農薬及び有機窒素系農薬など多種類の農薬が検出された。検出された農薬の主な用途は、殺虫剤、ダニ駆除剤、殺菌剤及び除草剤などであり、中でも殺虫剤用途の農薬が多かった。検出された農薬のうち DDT 類、イソプロチオラン、フルフェノクスロン、エトフェンプロックス及びエンドスルファンスルフェートのように魚類の場合と共通して検出された農薬もあるが、多くは魚類の場合とは異なる種類の農

薬であった。しじみは、河口付近の淡水と海水の混ざった汽水域の砂泥地に生息し、農薬等が拡散する前に取り込まれるため、比較的生物濃縮されにくい農薬等も蓄積されやすいものと推測された。

今回の調査から、畜産物と魚類については、DDT 類、BHC 類、イソプロチオラン及びエンドスルファンスルフェートなどのように共通した農薬が検出され、また1つの検体から多種類の農薬が検出される事例はあまり見られなかった。一方、魚介類の中で貝類のしじみについては、魚類とは異なる種類の農薬の残留がみられ、更に1つの検体から多種類の農薬が検出された。魚介類については、棲息域や生態の違いにより農薬の残留実態が大きく異なっていた。

検出された農薬は、主に環境中あるいは飼料を経由した生物濃縮により蓄積されたものと考えられる。畜水産食品には、しじみのように多種類の農薬が検出される食品もあるため、畜水産食品中の農薬の残留実態把握のために、更にデータの蓄積と継続的な調査が必要と思われる。

#### D. 結論

- 1) 平成19年度は、愛知県において、牛、豚、鶏の筋肉、鶏の内臓、卵、牛乳及び魚介類等の市販の畜水産食品中の残留農薬の実態調査を行った。
- 2) 筋肉15検体、鶏の内臓2検体、牛乳6検体、卵7検体及び魚介類30検体の合計60検体について、282農薬の調査を実施したところ、DDT 類、BHC 類、 $\alpha$ 及び $\beta$ -エンドスルファン、エンドスルファンスルフェート、*cis*及び*trans*クロルデン、*cis*及び*trans*ノナクロル、イソプロチオラン、エトフェンプロックス及びフルフェノクスロンなど35種類の農薬が痕跡量~14 ng/g 検出された。
- 3) DDT 類が最も高頻度で検出され、60検体中17検体から検出された。また、魚介類では1検体から複数の農薬が検出される事例が多く見られ、特に貝類では6検体中4検体から1検体あたり10種類以上の農薬が検出された。
- 4) 今回調査した畜水産食品には、しじみのように多種類の農薬が検出される食品もあるため、畜

水産食品中の農薬の残留実態把握のために、更にデータの蓄積と継続的な調査が必要と思われる。

#### E. 参考文献

- 1) 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日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知）
- 2) 上野ら、食品衛生学雑誌、45、212-217（2004）

#### F. 健康危険情報

なし

#### G. 研究発表

多成分分析法による畜水産食品中の農薬残留実態調査 NCIモードGC/MSおよびGC- $\mu$ ECDによる分析：上野英二、椛島由佳、大島晴美、大野勉  
日本食品衛生学会第94回学術講演会、2007.10.27  
静岡

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表1 実態調査検体一覧表

食品名	No.	国産/輸入	産地	購入地区	品名
牛肉	1	国産	愛知	名古屋	牛肉モモ
牛肉	2	国産	愛知	名古屋	牛肉モモ
牛肉	3	国産	愛知	名古屋	牛肉
牛肉	4	国産	岐阜	名古屋	和牛モモ
牛肉	5	国産	愛知	名古屋	牛肉スネ
牛肉	6	国産	愛知	名古屋	牛肉挽肉
牛肉	1	輸入	オーストラリア	名古屋	ビーフ・ランプ
牛肉	2	輸入	オーストラリア	名古屋	ビーフステーキ
豚肉	1	国産	愛知	名古屋	豚肉
豚肉	2	国産	愛知	名古屋	豚肉モモ
豚肉	3	国産	愛知	名古屋	豚肉カタ
豚肉	4	国産	愛知	名古屋	豚肉モモ
豚肉	5	国産	愛知	名古屋	豚肉モモ
鶏肉	1	国産	兵庫	名古屋	鶏ささみ
鶏肉(肝臓)	2	国産	兵庫	名古屋	鶏すなざも
鶏肉	3	国産	兵庫	名古屋	鶏もも
鶏肉(心臓)	4	国産	兵庫	名古屋	鶏ハート
牛乳	1	国産	愛知	名古屋	牛乳
牛乳	2	国産	愛知	名古屋	ノンホモ牛乳
牛乳	3	国産	愛知	名古屋	牛乳
牛乳	4	国産	愛知	名古屋	牛乳
牛乳	5	国産	愛知	名古屋	牛乳
牛乳	6	国産	愛知	名古屋	牛乳
鶏卵	1	国産	岐阜	名古屋	たまご
鶏卵	2	国産	兵庫	名古屋	たまご
鶏卵	3	国産	愛知	名古屋	たまご
鶏卵	4	国産	愛知	名古屋	たまご
鶏卵	5	国産	愛知	名古屋	たまご
鶉卵	1	国産	愛知	名古屋	洗浄うずらの卵
鶉卵	2	国産	愛知	名古屋	ヨードうずら卵
魚類(あじ)	1	国産	静岡	名古屋	真あじ
魚類(あなご)	2	国産	愛知	名古屋	あなご
魚類(あゆ)	3	国産	和歌山	名古屋	あゆ・養殖
魚類(いしもち)	4	国産	広島	名古屋	石もち
魚類(いわし)	5	国産	静岡	名古屋	真いわし
魚類(かじき)	6	国産	静岡(大平洋)	名古屋	解凍めかじき
魚類(このしろ)	7	国産	愛知	名古屋	このしろ
魚類(このしろ)	8	国産	愛知(伊勢湾沖)	名古屋	このしろ
魚類(このしろ)	9	国産	愛知(三河湾内)	名古屋	こはだ
魚類(さけ)	10	国産	宮城	名古屋	生銀さけ・養殖
魚類(さば)	11	国産	石川	名古屋	真さば
魚類(せいご)	12	国産	愛知	名古屋	せいご
魚類(たちうお)	13	国産	長崎	名古屋	たちうお
魚類(ぼら)	14	国産	愛知	名古屋	ぼら(刺身用)
魚類(さけ)	1	輸入	チリ	名古屋	解凍サーモントラウト・養殖
魚類(さけ)	2	輸入	チリ	名古屋	塩サーモントラウト はらす・養殖
魚類(さけ)	3	輸入	チリ	名古屋	解凍サーモントラウト・刺身用・養殖
魚類(さけ)	4	輸入	チリ	名古屋	解凍サーモン・養殖
魚類(さけ)	5	輸入	チリ	名古屋	解凍サーモン・養殖
魚類(まぐろ)	6	輸入	台湾(インド洋)	名古屋	解凍きはだまぐろ・さしみ用
魚類(まぐろ)	7	輸入	トルコ(大西洋)	名古屋	解凍本まぐろ中とろ
貝類(あさり)	1	国産	静岡(浜名湖)	名古屋	活あさり・大粒
貝類(しじみ)	2	国産	三重	名古屋	活しじみ
貝類(しじみ)	3	国産	三重	名古屋	活しじみ
貝類(しじみ)	4	国産	三重	名古屋	活しじみ
貝類(しじみ)	5	国産	三重	名古屋	活しじみ
貝類(ほたて)	6	国産	青森	名古屋	解凍ベビーボイルほたて貝
甲殻類(えび)	1	輸入	パキスタン	名古屋	解凍天然えび
甲殻類(えび)	2	輸入	インド	名古屋	解凍むきえび
甲殻類(えび)	3	輸入	インドネシア	名古屋	解凍むきえび