

日常摂取食品中の有機リン系農薬及び有機窒素系農薬の 汚染実態に関する研究

酒 井 洋

新潟大学大学院医歯学総合研究科
地域予防医学講座社会・環境医学分野
(主任：山本 正治教授)

A Study on the Contaminant Levels of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Daily Diets Consumed in Niigata, Japan

Hiroshi SAKAI

*Division of Social and Environmental Medicine,
Department of Community Preventive Medicine,
Niigata University Graduate School of Medical and Dental Sciences
(Director: Prof. Masaharu YAMAMOTO)*

要 旨

近年我が国で汎用されており、また外国ではポストハーベスト農薬としても使われている有機リン系農薬及び有機窒素系農薬について日常食品からの摂取量を調べ、その安全性について検証した。

対象とした農薬は有機リン系農薬 25 種、有機窒素系農薬 33 種の計 58 農薬で、GC/MS(SIM)を用いた最新の分析方法で実施した。分析に供した試料は国民栄養調査の北陸地域のデータを基に、1991～2002 年の 12 年間にマーケットバスケット方式で調整し -20℃で保存してきた日常食品である。

有機リン系農薬の Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Diazinon, EPN, Fenthion, Pirimiphos-methyl, Prothiofos 及び Tolclofos-methyl の 8 農薬、有機窒素系農薬の Chinomethionat, Chlorpropham, Diethofencarb, Fenarimol, Fenobucarb, Flutolanil, Mepronil 及び Pyridaben の 8 農薬の計 16 農薬が検出された。

検出した 16 農薬の 1 日摂取量の最大値と体重 50kg 当たりの 1 日許容摂取量 (50kgADI 値) を比較した結果、EPN 及び Prothiofos で 50kgADI 値の約 1/10 が最高で他は 2/100 以下と、いずれも十分に安全なレベルであることが確認された。また、この 16 農薬の 1 日摂取量の 12 年間における経年変化を見たが、特徴的な傾向はなかった。しかし、各食品群からの農薬の検出状況から、時々高濃度に汚染された農産物 (小麦、ほうれんそう等) が市場に流通しており、その

Reprint requests to: Hiroshi SAKAI
Niigata Prefectural Institute of Public Health and
Environmental Sciences
314-1 Sowa,
Niigata 950-2144 Japan

別刷請求先：〒950-2144 新潟市曾和 314-1
新潟県保健環境科学研究所 酒 井 洋

多くは外国産由来と推察され、今後農産物の残留農薬の監視をさらに強化する必要がある。

キーワード：有機リン系農薬，有機窒素系農薬，汚染，食品，マーケットバスケット方式，一日摂取許容量，傾向

Abstract

Organophosphorus and organonitrogen pesticides have been used widely in recent years in Japan. Some of them are used as post-harvest application pesticides in foreign countries. We investigated the level of intakes of these pesticides from daily foods collected in the last 12 years to discuss the safety of foods consumed in Japan.

Based on the data from the National Nutrition Survey, we collected food samples by using the market basket method, cooked some of them and stored at -20°C . Test samples have been preserved since 1991. We determined 25 organophosphorus and 33 organonitrogen pesticides in the foods using the GC/MS (SIM) method.

Eight organophosphorus pesticides, such as Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Diazinon, ENP, Fenthion, Pirimiphos-methyl, Prothiofos and Tolclofos-methyl, and eight organonitrogen ones, such as Chinomethionat, Chlorpropham, Diethofencarb, Fenarimol, Fenobucarb, Flutolanil, Mepronil and Pyridaben were detected. Amounts of daily intake of the detected pesticides were then calculated. When the maximum values of the 16 detected pesticides were compared to their acceptable daily intake per 50 kg bw (50kgADI), those of EPN and Prothiofos were the highest values, i.e., one tenth of 50kgADI and 14 others were less than one fiftieth of 50kgADI, all of which were considered to be safe enough.

There were no specific secular trends in the 12 years, regarding the daily intakes of all the 16 pesticides. But, they were sporadically detected in crops, such as wheat and spinach and we speculate that highly contaminated crops probably imported from foreign countries circulated from time to time in Japan.

Key words: organophosphorus pesticide, organonitrogen pesticide, contamination, food, market basket method, ADI, trend

はじめに

近年、食の安全性に係わる問題が多発しており、その一つに農産物等の残留農薬問題がある。日本の食糧自給率はカロリーベースで既に50%を割り、今や我々の食生活は農産物や畜水産食品など広範囲の食品で輸入食品なくしては成り立たないのが現状である。作物等の生産過程等における農薬の使用状況はそれぞれの国により異なり、また使用できる農薬も異なる。例えば日本では許可していないポストハーベストとしての農薬の使用を認めている国も少なくない。その様なことから農産物を中心として多くの輸入食品について残留農薬検査が実施^{1) - 5)}されている。

厚生労働省では食品流通のグローバル化に対応するため食品中の残留農薬基準の拡大を図っており2002年12月現在229農薬に残留基準値が設定⁶⁾されている。さらに、厚生労働省ではマーケットバスケット方式で調整された日常食品試料を用いて、新たに基準設定した種々の農薬の分析を行い、検出値等から1日総摂取量を概算し、1日摂取許容量(ADI値)と比較することにより設定した残留基準値の妥当性を検証^{1) - 5)}している。

これら残留農薬による健康影響を評価する上で、その暴露量を把握することは極めて重要で、農産物を中心に種々の食品の汚染実態調査が実施されており、特に、これら汚染物質の日常食品からの摂取量評価研究は、食習慣に地域性があるこ

表1 List of Food Stuffs in 13 Groups and the Amounts of Daily Intake in Each Food Group

Food group	Food stuffs (Examples)	Actual No. of stuffs used by marketbasket method	Average daily intake in 2001 (g/day)
I	Rice (polished rice, cake)	3	167.3
II	Wheat and barley, seed, potatoes (bread, potatoes)	20	170.2
III	Sugar and cakes (sugar, chocolate)	24	31.4
IV	Oil and fat (salad oil, mayonnaise, butter)	13	17.1
V	Beans product (miso, tofu, fermented soybeans)	17	61.6
VI	Fruits (apple, banana, orange juice)	11	107.0
VII	Green and yellow vegetables (spinach, carrot)	9	96.5
VIII	Other vegetables (radish, cabbage, onion)	18	195.0
IX	Seasonings, favorite food (soy sauce, beer, tea)	20	193.1
X	Fish and shell (fish, cuttlefish, salted salmon)	27	94.5
XI	Meat and eggs (pork, chicken, chicken egg)	18	110.8
XII	Milk (milk, yogurt, cheese)	9	137.9
XIII	Processed foods (curry, croquette, salad)	6	4.6
Total		195	1,387.0

ともあり、多くの自治体の研究機関で調査^{7) - 10)}が行われている。しかし、その調査研究の多くが単年毎の分析結果の報告であること、さらに、ごく最近になって健康影響が問題になった化学物質については過去の試料でのデータがない、あるいは、分析機器や分析技術の進歩によりデータの精度や検出感度が報告年によって異なり正確な比較ができないなどの問題がある。

著者は1991年からマーケットバスケット方式で調整した日常食品試料を、将来新たな化学物質の健康影響が問題になった時過去にさかのぼって暴露量が検証できるように、凍結し保存試料としてきた。そこで、これまでに保存されている24組の日常食品試料312検体を用いて、国内では殺虫剤や除草剤として、また外国では収穫後の農産物の殺菌や発芽防止のために使用されるポストハーベスト農薬として現在多用されている有機リン系農薬及び有機窒素系農薬58種について極微量分析を行い、得られた分析結果と食品摂取量から、それぞれの化学物質の日常食品を介しての1日総摂取量を概算し、その経年変化や安全性を評価したので報告する。

材料及び方法

1. 食品試料

食品試料の調整方法はマーケットバスケット方式で次のように行った。食品は「国民栄養の現状—国民栄養調査成績—」¹¹⁾の国民栄養調査食品群別表に示されている85食品分類、約700食品品目から各分類1～10品目を選択し、1組当たり135～244品目の食品を新潟市内のスーパーマーケット等から購入し、13の食品群試料を調整した。表1にI～XIII群の食品分類と代表的な食品、調理食品数の例及び1日摂取量を示した。各食品群試料の作製は購入後直ちに実施し、その時点で公示されている最新の「国民栄養の現状—国民栄養調査成績—」¹¹⁾の地域ブロック別・食品群別摂取量表の北陸地域における1人1日当たりの摂取量に基づいて2～120日分を採取し、日常調理を施す食品については調理を行った後、I～XIII群の各群毎に均一に混合した。調整後の食品試料は-20℃で凍結保存した。表2に1991～2002年の12年間に調整・保存した試料の調整時期及び用いた食品数等を示した。すなわち、食品試料は1991～1993までは秋～冬期に2組を、1994～

表2 No. of Food Stuffs Collected between 1991 and 2002

Sample No.	Date of manufacture	No. of Food stuffs
Jan -91	1991. 01	135
Feb -91	1991. 02	151
Jan -92	1992. 01	157
Feb -92	1992. 02	151
Oct -92	1992. 10	163
Nov -92	1992. 11	161
Nov -93	1993. 11	182
Dec -93	1993. 12	190
Jul -94	1994. 07	195
Nov -94	1994. 11	189
Jul -95	1995. 07	181
Nov -95	1995. 11	192
Jun -96	1996. 06	211
Feb -97	1997. 02	204
Jun -97	1997. 06	188
Dec -97	1997. 12	210
Jun -98	1998. 06	244
Dec -98	1998. 12	209
Jul -99	1999. 07	207
Feb -00	2000. 02	193
Jul -00	2000. 07	179
Nov -00	2000. 11	223
Jul -01	2001. 07	195
Feb -02	2002. 02	215

2002年度は初夏期と冬期の2期に分けてそれぞれ調整された、全部で24組総計312試料である。

2. 試薬及び分析機器

1) 農薬類

分析対象とした農薬類は試料分析に先立ち実施した添加回収試験で良好な回収率が得られた Butamifos, Cadusafos, Chlorfenvinphos (E), Chlorfenvinphos (Z), Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Diazinon, Dimethylvinphos (z), Edifenphos, EPN, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Isofenphos, Isofenphos P=O, Malathion, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phosalone, Pirimiphos-methyl, Prothiofos, Quinalphos, Tolclofos-methyl の有機リン系農薬 25 種及び Alachlor, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuresate, Chinomethionat, Chlorpropham,

Cyproconazole, Diethofencarb, Dimethipin, Esprocarb, Fenarimol, Fenobucarb, Flusilazole, Flutolanil, Isoprocarb, Lenacil, Mefenacet, Mepronil, Methiocarb, Metolachlor, Metribuzin, Pendimethalin, Pirimicarb, Pretilachlor, Propiconazole, Pyridaben, Pyrifenox (E), Pyrifenox (Z), Pyrimidifen, Tebuconazole, Tebufenpyrad, Thenylchlor, Thiobencar の有機窒素系農薬 33 種の計 58 農薬である。各農薬の標準品は和光純薬(株)製 (Osaka, Japan), 関東化学(株)製 (Tokyo, Japan) または林純薬工業(株)製 (Osaka, Japan) の農薬分析用標準品を用いた。それぞれの標準品は一定量を正確に計り採り, アセトンで溶解し 200 ~ 1000 μ g/ml の標準原液を作成し, それらを混合して混合標準液を調整した。GC/MS 分析にはその混合標準液を適宜アセトンで希釈し, 検量線用の測定標準液を調整し使用した。また, 農薬類の分析には定量精度を向上するため和光純薬(株)製の Phenanthren, Fluoranthene 及び Chrysene を内部標準として用いた。

2) その他の試薬

アセトニトリル, アセトン, エーテル, ヘキサン, 酢酸エチル, シクロヘキサン, 塩化ナトリウム, 無水硫酸ナトリウム (使用前に 600 $^{\circ}$ C, 5 時間電気炉で焼く), : 関東化学(株)及び和光純薬(株)残留農薬分析用または試薬特級; Chem Elut : バリアン社製 (Harbor City, U.S.A.) Chem Elut CE2050, 50ml; Silica : Waters 社製 Sep-Pak Plus, 690mg (Milford, U.S.A.); PSA : Isolute, 3ml, 500mg (IST)

3) 分析機器類と分析条件

農薬類の定量分析は, ガスクロマトグラフ質量分析計は島津製作所製 (Kyoto, Japan) GC-17A 接続 QP-5050A を用いた。分析条件は J&W 社製 5 % phenyl-methyl silicone column (DB-5ms, 30m \times 0.25mm i.d., 0.25 μ m film thickness (Folsom, U.S.A.) を用い, 初期オープン温度 50 $^{\circ}$ C で 1 分保持後毎分 25 $^{\circ}$ C で 120 $^{\circ}$ C まで昇温し, 次いで毎分 10 $^{\circ}$ C で 300 $^{\circ}$ C まで昇温, 6 分 30 秒保持した。注入口温度は 250 $^{\circ}$ C, インタフェース温度は 300 $^{\circ}$ C で, 注入量は 1 μ l (splitless mode),

EI イオン化法でイオン化電圧は 70eV とした。農薬類の測定は SIM モードで行った。

上記の分析で検出された農薬はさらに定性確認のため次の分析を実施した。バリアン社製 (Walnut Creek, U.S.A.) Saturn 2000 ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、カラム及びオープン温度の昇温条件は上記と同様である。注入口温度は 260 °C, トランスファーライン温度 250 °C, イオントラップ温度 200 °C で、注入量は 1 μ l (splitless mode), EI イオン化法でイオン化電圧は 70eV とした。農薬類の測定は MS/MS モードで行った。

GPC 装置：昭和電工(株)製 (Tokyo, Japan) EV-G 付き CLNpakEV-2000 を装着した島津製作所製 GPC クリーンアップシステムを用いた。

3. 試験溶液の調整

農薬類の分析は厚生労働省通知の迅速分析法¹²⁾¹³⁾を応用して行った。その概要は次のとおりである。ホモジナイズした試料 40g を 300ml 容の遠沈管に採り、これにアセトニトリル 100ml を加え、高速ホモジナイザーで攪拌抽出し、3000rpm で 5 分間遠心沈降する。上澄を分取し、アセトニトリルがほぼ留去するまでロータリーエバポレーターで減圧濃縮する。この溶液を、あらかじめ 14 ~ 16g の塩化ナトリウムを積層した Chem Elut CE2050 に負荷し、5 分間放置した後、酢酸エチル 250ml を用いて農薬を溶出させる。得られた溶出液の大部分を減圧下で濃縮し、最後に窒素気流中で乾固した後、アセトン・シクロヘキサン (2:8) 溶液で 3ml に定容溶解し次の GPC クリーンアップに供する。

GPC クリーンアップは先に得られたアセトン・シクロヘキサン (2:8) 溶液 3ml の内の 2ml を負荷し、アセトン・シクロヘキサン (2:8) 溶液 5ml/分で溶出し、溶出液の 65 ~ 130ml の画分を分取し、大部分の溶媒を減圧下で留去し、濃縮した後窒素気流中で乾固し、アセトン 3ml で定容した。

GPC クリーンアップ後のアセトン溶液を 2 % アセトン・ヘキサンに 1ml に転溶し、予め 2 % アセトン・ヘキサン 10ml でコンディショニングした Silica ミニカラムに負荷し、2 % アセトン・ヘキサン 10ml で溶出し、この溶離液を窒素気流中で乾

固した後アセトンで 1ml に定溶し Silica 画分とし GC/MS 分析用試験溶液とした。さらに、この Silica ミニカラムに PSA ミニカラムを接続し 20 % アセトン・ヘキサン 10ml で溶出し、この溶離液を窒素気流中で乾固した後アセトンで 1ml に定溶し PSA 画分とし GC/MS 分析用試験溶液とした。

結 果

1991 ~ 2002 年の 12 年間にマーケットバスケット方式で調整された 24 組の日常食品 312 試料について農薬の分析を行った。農薬の検出された食品群試料については検出濃度とその食品の 1 日摂取量から、食品群あたりの農薬の 1 日摂取量を換算した。表 3 に検出された 16 農薬について各食品群毎の検出件数及び 1 日摂取量の最小値と最大値を、また、末尾列に各食品群の農薬摂取量の総和を求め、これを全食品群からの 1 日総摂取量として検出件数及び最小値と最大値を示した。なお、IX (調味料・嗜好品)、X (魚介類) 及び XII 群 (乳・乳製品) の 3 食品群ではいずれの試料からも農薬が検出されなかったため表 3 では省略した。

1. 有機リン農薬の検出された食品群及びその 1 日摂取量

表 3 の上段に示したとおり有機リン系農薬は 25 農薬中 8 農薬の Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Diazinon, EPN, Fenthion, Pirimiphos-methyl, Prothiofos 及び Tolclofos-methyl が検出された。

Chlorpyrifos, Diazinon, EPN, Prothiofos 及び Tolclofos-methyl は VI (果実類), VII (緑黄色野菜類), VIII 群 (淡黄色野菜・海藻類) で、Chlorpyrifos-methyl は II (小麦・いも類), III (菓子類) 及び XII 群 (その他食品) で、Fenthion は IV (油脂類) 及び VIII 群 (淡黄色野菜・海藻類) で、Pirimiphos-methyl は III (菓子類) 及び IV 群 (油脂類) で検出された、なかでも Chlorpyrifos-methyl は II 群 (小麦・いも類) で 24 試料中 15 試料, III 群 (菓子類) で 23 試料, XII 群 (その他食品) で 13 試料

表3 Minimum and Maximum Values of Detected Pesticides in Each Food Group

Pesticide	LOQ	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		All		
	(ppb)	No. min	max	No. min	max	No. min	max	No. min	max	No. min	max	No. min	max	No. min	max	No. min	max	No. min	max	No. min	max	
Organophosphorus pesticide	Chlorpyrifos	0.2	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	4	N.D. — 0.7939	1	N.D. — 0.1065	2	N.D. — 0.1057	0	N.D.	7	N.D. — 0.7939
	Chlorpyrifos-methyl	0.5	0	N.D.	15	N.D. — 0.4601	23	N.D. — 0.1929	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	13	N.D. — 0.0496	24	0.0353 — 0.6471
	Diazinon	0.2	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 2.4550	0	N.D.	1	N.D. — 2.4550
	EPN	0.5	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	3	N.D. —11.7805	0	N.D.	0	N.D.	3	N.D. — 11.7805
	Fenthion	0.2	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	2	N.D. — 0.4470	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 0.5626	0	N.D.	3	N.D. — 0.5626
	Priniphos-methyl	0.2	0	N.D.	0	N.D.	4	N.D. — 0.0468	2	N.D. — 0.0104	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	5	N.D. — 0.0468
	Prothiotos	0.2	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	3	N.D. — 7.7178	2	N.D. — 2.4858	0	N.D.	5	N.D. — 7.7178
	Tolclofos-methyl	0.2	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	3	N.D. — 0.2950	0	N.D.	0	N.D.	3	N.D. — 0.2950
Organonitrogen pesticide	Chinomethionat	0.5	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 0.0594	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 0.0594
	Chlorpropham	0.1	0	N.D.	1	N.D. — 2.0887	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	2	N.D. — 0.6897	3	N.D. — 2.0887
	Diethofencarb	0.5	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 0.1128	3	N.D. — 0.2510	0	N.D.	0	N.D.	3	N.D. — 0.3638
	Fenarimol	0.5	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 0.5128	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 0.5128
	Fenobucarb	0.1	9	N.D. — 1.4579	0	N.D.	1	N.D. — 0.0111	1	N.D. — 0.0025	4	N.D. — 0.0581	0	N.D.	1	N.D. — 0.4784	0	N.D.	1	N.D. — 0.0133	12	N.D. — 1.4579
	Flutolanil	0.5	2	N.D. — 0.6475	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	2	N.D. — 0.6475
	Mepronil	0.5	3	N.D. — 4.1607	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	3	N.D. — 4.1607
	Pyridaben	0.5	0	N.D.	1	N.D. — 4.5702	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.	1	N.D. — 4.5702

No. : Number detected among 24 samples

LOQ : Limit of quantitation

N.D. : Not detected

IX. X and VII food groups were excluded from the Table, since the pesticides were not detected

表4 Comparison of Amounts of the Daily Dietary Intake of Pesticides with Acceptable Daily Intake (ADI)

	Pesticide	Daily intake		ADI	Ratio to ADI
		$\mu\text{g}/50\text{kg bw/day}$	Max $\mu\text{g}/\text{person/day}$	$\mu\text{g}/\text{kg bw/day}$	%
Organophosphorus pesticide	Chlorpyrifos	500	0.79	10	0.16
	Chlorpyrifos - methyl	500	0.65	10	0.13
	Diazinon	100	2.46	2	2.46
	EPN	115	11.78	2	10.24
	Fenthion	25	0.56	1	2.25
	Pirimiphos - methyl	1250	0.05	25	0.00
	Prothiofos	75	7.72	2	10.29
Oranonitrogen pesticide	Tolclofos - methyl	3200	0.30	64	0.01
	Chinomethionat	300	0.06	6	0.02
	Chlorpropham	5000	2.09	100	0.04
	Diethofencarb	7000	0.36	140	0.01
	Fenarimol	500	0.51	10	0.10
	Fenobucarb	600	1.46	12	0.24
	Flutolanil	4000	0.65	80	0.02
	Mepronil	2500	4.16	50	0.17
	Pyridaben	405	4.57	8	1.13

と極めて高い頻度で検出され、表3の末尾列に示すように1日総摂取量としても24組全てで検出された。しかし、Chlorpyrifos - methyl 以外の7農薬の検出頻度は24組中1～4組と低かった。一方、検出された8農薬で1日総摂取量の最大値が最も大きかったのはEPNの11.78 μg で、次いでProthiofosの7.72, Diazinonの2.46 μg で、他の5農薬は1 μg 以下であった。

2. 有機窒素系農薬の検出された食品群及びその1日摂取量

表3の下段に示したとおり有機窒素系農薬は33農薬中8農薬のChinomethionat, Chlorpropham, Diethofencarb, Fenarimol, Fenobucarb, Flutolanil, Mepronil 及び Pyridaben のが検出された。

Chinomethionat, Diethofencarb 及び Fenarimol の3農薬はⅥ（果実類）、Ⅶ（緑黄色野菜類）、Ⅷ群（淡黄色野菜・海藻類）で検出された。Chlorpropham はⅡ（小麦・いも類）及びⅩ群（その他食品）で、Flutolanil 及び Mepronil はⅠ群（米類）で、Pyridaben はⅡ群（小麦・いも類）で検出された。Fenobucarb はⅠ群（米類）で24試料中9試料と比較的高頻度で検出され、それ以外にもⅢ（菓子

類）、Ⅳ（油脂類）、Ⅶ（緑黄色野菜類）及びⅩ群（肉・卵類）と多くの食品群で検出された。また、1日総摂取量でも24組中12組の日常食品で検出された。

検出された8農薬の1日総摂取量の最大値はPyridabenの4.57, Mepronilの4.16, Chlorprophamの2.09 及び Fenobucarbの1.46 μg で、他の4農薬はいずれも1 μg 以下であった。

3. 検出された農薬の1日総摂取量の最大値と1日許容摂取量（ADI値）との比較

今回の調査で検出された16農薬の1日総摂取量の最大値を用いて体重50kg（成人）換算の1日許容摂取量（50kgADI値）との比較を試みた。表4に各農薬のADI値（ $\mu\text{g}/\text{kg bw/day}$ ）、50kgADI値（ $\mu\text{g}/50\text{kg bw/day}$ ）、本研究で得られた1日総摂取量の最大値（Max. $\mu\text{g}/\text{person/day}$ ）、50kgADI値に対する1日総摂取量の最大値の割合（Ratio to ADI）を示した。1日総摂取量/50kgADI値が比較的高かったのはEPNの10.24, Prothiofosの10.29%で、次いで、Diazinon, Fenthion 及び Pyridabenの1.0～3.0%であった。Chlorpyrifos, Chlorpyrifos - methyl, Pirimiphos - methyl,

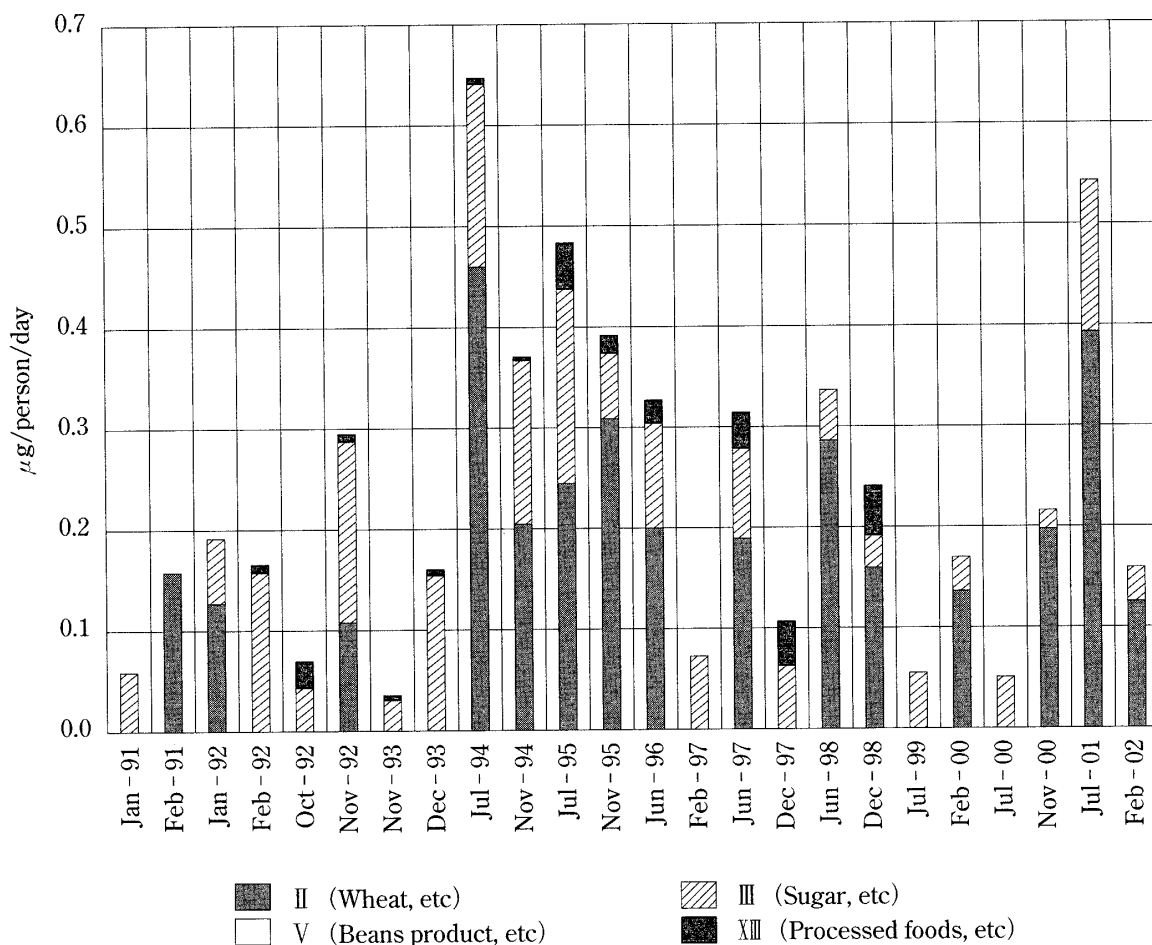


図1 Secular Changes in the Daily Intake of Chlorpyrifos-methyl from the Food Collected between 1991-2002

Tolclofos-methyl, Chinomethionat, Chlorpropham, Diethofencarb, Fenarimol, Fenobucarb, Flutolanil 及び Mepronil の 11 農薬は 1%未満であった。表4に示すとおり、全ての農薬で 50kg ADI 値を超えるものはなかった。

4. 検出された農薬の経年変化

表3の末尾列に示した検出頻度が50%を超えた Chlorpyrifos-methyl と Fenobucarb の 2 農薬について1日総摂取量の経年変化をそれぞれ図1及び2に示した。また、この2農薬の1日総摂取量の経年変化に特徴的な傾向があるかを統計手法で検討した。

Chlorpyrifos-methyl (図1) は12年間24組全ての日常食品から検出され、1994年7月をピークに徐々に減少しているようにも見える。そこで、

1994年以降のデータについて一次回帰分析を行ったがその経年変化に有意性は認められなかった。Fenobucarb (図2) は1992年2月に1μgを超える摂取量が認められたがその後は0.1~0.3μg程度で推移している。そこで全データでの一次回帰分析を行ったが Chlorpyrifos-methyl と同様にその経年変化に有意性を認めることはできなかった。その他の14農薬は検出頻度が低いため経年変化の検討対象から除外した。

考 察

食品を介しての化学物質や重金属など汚染物質の摂取量の概算調査にはマーケットバスケット方式で調整された食品試料を用いることが一般的で

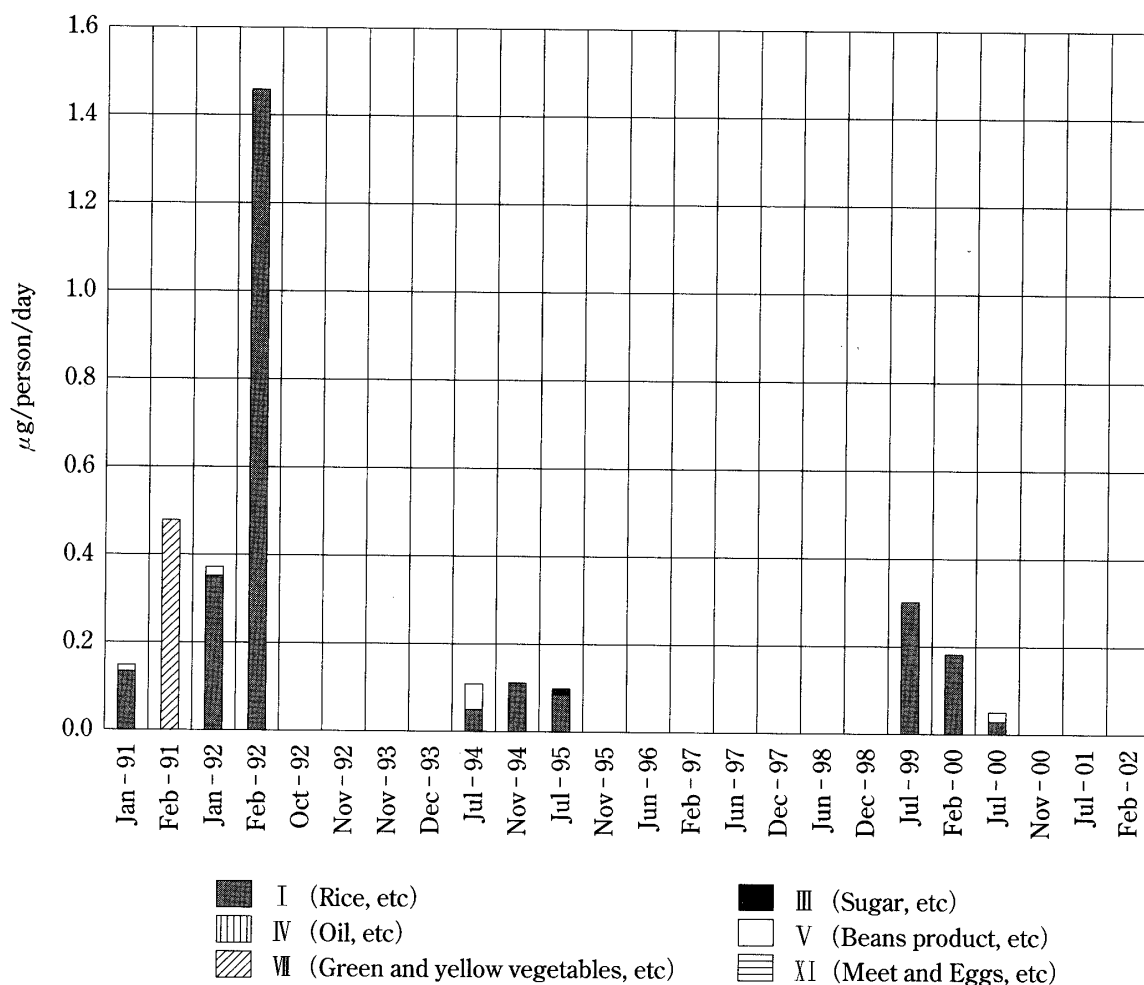


図2 Secular Changes in the Daily Intake of Fenobucarb from the Food
Collected between 1991 - 2002

ある。この方式は、(a) 食品中の汚染物質のレベルに及ぼす調理の影響を考慮に入れている。(b) さまざまな汚染物質の主な起源がどの食品グループであるか、という情報を提供する。(c) 集団全体あるいは集団内の特定グループの食品由来摂取量を連続的に評価できるなどの利点がある¹⁴⁾。マーケットバスケット方式による日常食品の分析データから摂取量を概算した報告例¹⁾⁻⁵⁾⁷⁾⁻¹⁰⁾は数多い、しかし、これら報告の多くは試料調整直後の1試料の分析データから摂取量を換算したものが多く、近年の分析機器や分析技術の飛躍的な向上を考慮すると、経年変化等を考察する上で従来のやり方では精度に問題があると考えられる。

そこで本研究では、新たな化学物質等の健康影響が問題になった際に過去に遡って検証できるよ

うに、さらにデータの代表性を高めるために毎年2組の日常食品を調整し保存してきた過去12年間分24組の試料について、最新の分析操作と機器分析を用いた一括調査を実施した。また最新のSIMによるGC/MS分析は従来のGC/MS/MS分析に比べさらに高精度の定性確認ができると考える。

調査対象とした農薬は有機リン系農薬と有機窒素系農薬の計58種である。前者は有機塩素系殺虫剤が使用禁止になった1971年以降のそれに代わる殺虫剤として急速に汎用されるようになった。初期の有機リン系農薬であるParathion及びParathion-methylは1952年に登録されたが、本格的使用が始まった1953年には70人の死者と1564人の中毒者を出し、翌1956年には最大の86

人の死者を記録した¹⁵⁾。この様に極めて急性毒性が高かったことから、1971年に登録を失効している。その後はこれらより低毒性のDiazinonやFenitrothion等の薬剤に切り替えられた。また、Chlorpyrifos等は最近輸入農産物での残留が社会的問題となっている。

後者の有機窒素系農薬は殺虫剤、殺菌剤や除草剤等として多用されている。なお調査対象農薬のうち、検出されたEPNをはじめEthoprophos, Isofenphos, Bendiocarbが毒物に指定されており、Chlorpyrifos, Diazinon, Fenthion, Fenobucarb, Pyridaben等は劇物に指定されている。

本研究で16農薬が検出された。これら農薬の食品群との関係、さらに原因食品について次のように考える。Chlorpyrifos, Diazinon, EPN, Prothiofos, Tolclofos-methyl, Chinomethionat, Diethofencarb及びFenarimolの8農薬はⅥ, Ⅶ, Ⅷ群(果菜類)のみから検出された。Ⅵ群(果実類)の食品構成(2000年調査データ)は柑橘類(19.9), りんご(17.1), バナナ(6.5%)の3品目で43.5%を占めており、さらに他の果実類6~10品目が混合されている。Ⅶ群(緑黄色野菜類)はにんじん(23.0), トマト(22.7), ほうれんそう(14.6%)の3品目で60.3%を占めており、さらに他の緑黄色野菜類5~10品目が混合されている。Ⅷ群(淡黄色野菜・海藻類)は大根(17.6), はくさい(12.5), たまねぎ(11.6), キャベツ(9.9%)の順で、これら4品目で51.6%を占めており、この他の野菜類12~15品目が混合されている。例えば、今回検出された農薬がそれぞれの群の中で5%以下の少摂取量の食品から検出されたものと考えてその残留濃度を逆算すると、その結果は残留基準値をはるかに超える極めて高いものとなる。これまでの個別食品の検査結果から推察しても、検出農薬の起源食品は10%以上の比較的大量に摂取する食品と考えるのが妥当と思われる。

これら農薬についての過去の報告例は次のようである^{1)~5)16)}。Chlorpyrifosは輸入レモンやバナナから約28%, 国産りんごから約16%の高頻度で検出されている。Diazinonの検出頻度は2%前

後と低い。輸入レモンや国産なし、りんご等の果実類からの検出例がある。Chinomethionat, Fenarimolは1%以下の低検出頻度ではあるが、国産ぶどう、いちご等からの検出例がある。EPN, Prothiofos, Tolclofos-methyl, Diethofencarbは検出頻度1~2%でほうれんそう、きゅうり、キャベツ、トマトといった野菜類からの検出例がある。Chlorpyrifos-methylはⅡ(小麦・いも類), Ⅲ(菓子類)及びⅩ群(その他食品)で、Pirimiphos-methylはⅢ(菓子類)及びⅣ群(油脂類)でそれぞれ検出された。Chlorpyrifos-methylとPirimiphos-methylはいずれも残留実態調査^{1)~5)16)}で輸入小麦から50%を超える高頻度で検出されている。また、永山ら¹⁷⁾による輸入穀類加工品の調査でも比較的高頻度で検出している。

さらに犬山ら⁷⁾はマーケットバスケット方式による日常食品調査でⅡ(小麦・いも類), Ⅲ群(菓子類)からChlorpyrifos-methylの検出を報告している。この2農薬はMalathionと同様に諸外国ではポストハーベスト使用が認められている農薬である。このことからこれら食品群での検出は小麦由来と考えられる。ChlorprophamはⅡ群(小麦・いも類)で検出された。この農薬は諸外国で貯蔵じゃがいもの発芽防止剤として収穫後に使用されている、しかし日本ではこのような使用法は認められていない。本研究の結果は輸入じゃがいもに起因するのではないかと推定される。Fenobucarbは殺虫剤として、FlutolanilとMepronilは殺菌剤として稲作によく用いられる農薬の1つであり、残留実態調査^{1)~5)16)}でも国産米でFenobucarb 7%, Mepronil 2%と検出頻度が高く、輸入米でもFlutolanil, Mepronilがよく検出される。本研究の結果もこのような状況を顕著に反映したものといえる。

FenthionはⅣ(油脂類)とⅧ群(淡黄色野菜・海藻類)で検出されたが、農産物の残留実態調査^{1)~5)16)}でも検出例が極めて少なく、日常食品でも調査対象農薬にしていない場合が多く、原因農産物を推定することができなかった。同様にPyridabenがⅡ群(小麦・いも類)から検出され

たが、本農薬は果実類やトマトなどでの検出例はあるがⅡ群を構成している農産物からの検出例^{1) - 5) 16)}がないことから原因農産物を推定することができなかった。

以上のことから、今回検出された農薬は主に農産物で構成される食品群からであること、その原因農産物は輸入及び国産の双方が考えられ、種々農産物の残留農薬の監視はさらに強化する必要があると考える。

検出された農薬について全食品群からの最大摂取量値を設定されている1日許容摂取量(ADI値)を用いて体重50kg成人値での比較をしたが、いずれもADI値を超えるものは無かった。特にChlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Pirimiphos-methyl, Tolclofos-methyl, Chinomethionat, Chlorpropham, Diethofencarb, Fenarimol, Fenobucarb, Flutolanil, Mepronilの11農薬は50kgADI値に対する1日総摂取量の最大値の割合(Ratio to ADI)が1%未満であり健康影響を懸念する必要のない十分に小さい量といえる。またはDiazinon, Fenthion, Pyridabenの3農薬も2%前後と安全量といえる。EPNとProthiofosは摂取量/50kg × ADI × 100が10%台で比較的高値を示した。安全性については差し迫った問題がないにしても、いずれもADI値が低値に設定されている農薬であることから、今後も監視が必要と考える。

検出された16農薬中Chlorpyrifos-methylとFenobucarb以外の14農薬については検出頻度が少なかったために経年変化の傾向を検討できなかった。しかし、これら農薬はⅥ(果実類)、Ⅶ(緑黄色野菜類)、Ⅷ(淡黄色野菜・海草類)群を中心に時々高濃度の検出があり、最近の中国産農産物の残留農薬問題¹⁸⁾等のように生産現場管理の不備が原因による高濃度汚染が起り、しかもロットが小さいため監視で排除することができなかったものと思われる。今後ますますの監視強化が望まれる。Chlorpyrifos-methylは24組の全ての日常食品で検出され、これは前述のように輸入小麦が原因食品である。その1日総摂取量の経年変化に有意な減少傾向を認めることはできなかった

が、1994年のピーク時よりは減少しているものの1~2μg/人/日の摂取量で現在も推移している。ADI値との比較では安全性に問題ないといえるが、継続的暴露であることから健康影響を念頭に置いた監視が必要である。同様にFenobucarbも米及び小麦類の食品群で主に検出され、総計12組の日常食品で検出のあったが有意性のある経年変化を認めることはできなかった。ただし、Fenobucarbは2000年後期の試料からは検出していないことから、残留レベルが急速に低下したとも考えられる。いずれにしても今後さらに長期に渡る監視を行うことで現在の1日総摂取量が定常的なのか減少過程のものなのか判明すると考える。

本研究で、日常食品からの有機リン系農薬及び有機窒素系農薬の摂取量は十分に安全なレベルであることが確認できた。しかし各食品群でのこれら農薬の検出状況から、時々高濃度に汚染された農産物が市場に流通していることも推察できる。その多くは外国産のもので、今後は個々の農産物で残留農薬の監視をさらに強化することが望まれる。

謝 辞

本稿を終えるあたり、ご指導いただいた新潟大学大学院医歯学総合研究科地域予防医学講座社会・環境医学分野山本正治教授及び中村和利講師、並びに津金昌一郎部長(国立がんセンター研究所支所臨床疫学研究部)に深甚なる謝意を表すと共に、直接実験にご協力いただきました新潟県保健環境科学研究所山田みほ職員、土田由里子専門研究員、丸山浩一専門研究員に深謝いたします。なお本研究は厚生労働省生活安全総合研究事業(1999~2001)の一環として行われたものである。

参 考 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の残留農薬。日本食品衛生協会，pp5-372 1996。
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の残留農薬。日本食品衛生協会，pp5-452 1997。
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の残留農薬。日本食品衛生協会，pp5-543 1998。

- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課編：食品中の残留農薬. 日本食品衛生協会, pp5-620 2000.
- 5) 厚生労働省医薬局食品保健部基準課編：食品中の残留農薬. 日本食品衛生協会, pp5-634 2001.
- 6) 厚生労働省告示第94号：食品、添加物等の規格基準の一部改正について：平成14年3月13日.
- 7) 犬山義晴, 後藤宗彦, 竹下忠昭, 五明田孝：日常食中の汚染物摂取量調査(平成7年度). 島根県衛生公害研究所報 37: 70-74 1995.
- 8) 古謝あゆ子, 玉那覇康二, 阿部義則, 照屋菜津子：沖縄県における日常食品からの環境汚染物質等の1日摂取量調査(2000). 沖縄県衛生環境研究所報 35: 161-167 2001.
- 9) 坂本晶子, 小川正彦, 大熊和行, 佐藤 誠, 志村恭子：マーケットバスケット方式による農薬1日摂取量の推定. 三重県衛生研究所年報 43: 93-102 1997.
- 10) 桑原克義, 松本比佐志, 村上保行, 今井田雅示, 堀伸二郎：19年間(1977年～1995年)におけるトータルダイエツトスタディー法による大阪在住成人の有機リン系農薬の1日摂取量. 食品衛生学雑誌 38: 372-380 1997.
- 11) 厚生省公衆衛生局栄養課編：7年度版国民栄養の現状－国民栄養調査成績－食品群別摂取量(全国, 地域ブロック別). 第1版, 第一出版, 東京, pp86-87 1995.
- 12) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知：残留農薬迅速分析法の利用について. 衛化第43号 1997.
- 13) 根本 了, 佐々木久美子, 衛藤修一, 斎藤 勲, 酒井 洋, 高橋哲夫, 海外泰秀, 永山敏廣, 堀伸二郎, 前川吉明, 豊田正武：GC/MS(SIM)による農作物中110農薬の一斉分析法. 食品衛生学雑誌 43: 233-241 2000.
- 14) Joint FAO/WHO Food Contamination Monitoring Programm: GUIDELINES FOR THE STUDY OF DIETARY INTAKES OF CHEMICAL CONTAMINANTS WORLD HEALTH ORGANIZATION, GENEVA, 1983.
- 15) 上村振作, 河村宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫：農薬毒性の辞典. 第1版, 三省堂, 東京, pp91-92 1988.
- 16) 上路雅子, 永山敏廣：食品安全セミナー3 残留農薬. 第1版, 中央法規, 東京, pp103-265 2002.
- 17) 永山敏廣, 小林麻紀, 伊藤正子, 塩田寛子, 友松俊夫：輸入穀類加工品(1988～1994年)中の残留有機リン系農薬：食品衛生学雑誌 37: 411-417 1996.
- 18) 厚生労働省食品保健部監視安全課：中国産ほうれんそうに対する輸入検査のきょうかについて. 食品衛生学雑誌 43: J-288 2002.

(平成15年1月20日受付)