

冷凍フライドポテト、パスタ、ビール、トマト加工品等 の加工食品中の残留農薬実態調査

吉岡 直樹^{1*} 秋山 由美¹ 辻 正彦²

はじめに

近年の食生活の多様化に伴い、加工食品の消費が増加している。食品衛生法の残留農薬基準は原則として生鮮農産物に設定され、加工食品を対象としていない。日本で流通している加工食品は、製品自体が輸入品、あるいは原材料が外国産のものも多く、消費者の安全に対する関心は高いものの、それらの残留農薬実態は、あまり調査されていない。そこで今回、冷凍フライドポテト、パスタ、ビール、トマト加工品および乳製品について、GC-MS による残留農薬の多成分一斉分析を行い、実態調査を行ったので報告する。

方法

1. 試料

平成 12 年から平成 14 年に入手した、トマト加工品（缶詰、ソース、ジュース、ピューレ、ケチャップ）13 検体、パスタ（スパゲッティ、ペンネ）18 検体、ビール（缶ビール）15 検体、冷凍フライドポテト 15 検体、牛乳 10 検体、ヨーグルト 10 検体を対象とした。

2. 調査対象農薬

Table 1 に示す有機塩素系農薬 35 種、有機リン系農薬 64 種、含窒素系農薬 107 種、カルバメート系農薬 15 種、ピレスロイド系農薬 19 種およびその他の農薬 10 種、合計 250 種類（分解物、代謝物も含む）について調査した。検出限界値は、いずれの農薬も 0.01 ppm とした。

3. 試薬および試液

農薬標準品：和光純薬工業（株）、林純薬工業（株）、関東化学（株）、Dr.Ehrenstorfer 社、Riedel-de Haën 社製の残

留農薬試験用農薬標準品を用いた。

ODS および PSA ミニカラムは、INTERNATIONAL SORBENT TECHNOLOGY 社製 ISOLUTE を用いた。使用直前に、ODS ミニカラムはアセトニトリル 10 mL に続き水 10 mL で、PSA ミニカラムは、*n*-ヘキサン-アセトン(1:1)混液 6 mL で、それぞれコンディショニングを行った。

アセトニトリル、アセトンおよび *n*-ヘキサンは、和光純薬工業（株）製残留農薬試験用、その他は試薬特級を用いた。

農薬標準原液：Table 1 に示した各農薬標準品 25.0 mg をアセトンまたは *n*-ヘキサンに溶かし、100 mL とした。本液 1 mL は各農薬 250 µg を含有する。

農薬標準混合溶液：各農薬標準原液 4.0 mL を合わせ、アセトンを加えて 100 mL とした。本液 1 mL は各農薬 10 µg を含有する。

農薬標準混合溶液を適宜希釈し、GC/MS 分析の標準溶液とした。

食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液(pH 7)：リン酸水素二カリウム 211 g およびリン酸二水素カリウム 121 g を水約 800 mL に溶解し、つぎに食塩約 200 g を加えた。水酸化カリウム水溶液で pH を 7.0 に調整し、水を加え、全量を 1 L とした。

4. 装置および分析条件

装置：Hewlett Packard 社製 HP5890 シリーズ ガスクロマトグラフおよび HP5972 質量分析計

カラム：J&W 社製 DB-5ms (30 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.10 µm)

() SCAN モード分析用 (全農薬対象)

カラム温度：80 (3 min) → 30 /min → 170 (4 min) → 10 /min → 270 (15 min)

注入口温度：250

インターフェイス温度：280

イオン化電圧：70 eV

キャリアガス圧力プログラム：30 psi (1 min) → 80 psi/min → 8 psi (0.2 min)

¹健康科学部 ²企画情報部

*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29 兵庫県立健康環境科学研究所
健康科学部 吉岡 直樹

Table 1. List of Investigated Pesticides

Organochlorine pesticides (35)

aldrin, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, captafol, captan, captafol(captan) D, *cis*-chlordane, *trans*-chlordane, chlorobenzilate, chlorothalonil, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, dicofol, dicofol D, dieldrin, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, endrin, folpet, folpet D, fthalide, heptachlor, heptachlorepoxyde, hexachlorobenzene, methoxychlor, mirex, *cis*-nonachlor, *trans*-nonachlor, oxychlordane, quintozone

Organophosphorus pesticides (64)

acephate, azinphos-methyl, butamifos, cadusafos, carbophenothion, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, cyanofenphos, cyanophos, demeton-S-methyl, demeton-S-methyl sulfone, diazinon, diazinon oxon, dichlorvos, naled, dimethoate, dimethylvinphos, edifenphos, EPN, EPN oxon, ethion, ethoprophos, etrimfos, fenitrothion, fenitrothion oxon, fensulfothion, fenthion, fonofos, fosthiazate, iprobenfos, isofenphos, isofenphos oxon, isoxathion, isoxathion oxon, malathion, malathion oxon, methacrifos, methamidophos, methidathion, monocrotophos, omethoate, parathion, parathion oxon, parathion-methyl, parathion-methyl oxon, phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phoxim, pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos, prothiofos oxon, pyraclofos, quinalphos, terbufos, tetrachlorvinphos, thiometon, tolclofos-methyl, triazophos, vamidothion

Organonitrogen pesticides (107)

acetamiprid, acibenzolar-S-methyl, alachlor, atrazine, azoxystrobin, bifenox, bitertanol, bromacil, buprofezin, butachlor, butylate, cafenstrole, carpropamid chlomethoxyfen, chlorfenapyr chlornitrofen, chlorpropham, clofentezine, cyanazine, cycloxydim, cyhalofop-butyl, cyproconazole, cyprodinil, desmedipham, dichlofluanid, dichlofluanid D, diethofencarb, difenoconazole, diflufenican, dimethenamid, dimethomorph, diphenamid, diphenylamine, EPTC, esprocarb, ethoxyquin, ethyclozate, etobenzanide, etoxazole, fenarimol, fenoxaprop-ethyl, fludioxonil, flusilazole, flutolanil, furametpyr, hexaconazole, imazalil, imibenconazole, imibenconazole M1, imibenconazole M2, iprodione, iprodione M, kresoxim-methyl, lenacil, mefenacet, mepanipyrim, mepanipyrim M, mepronil, methabenzthiazuron, metolachlor, metribuzin, myclobutanil, nitrofen, paclobutrazol, penconazole, pencycuron, pendimethalin, pentoxazone, pirimicarb, pretilachlor, prochloraz, procymidone, propamocarb, propanil, propiconazole, propyzamide, pymetrozine, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridaben, pyrifenoxy, pyrimidifen, pyriminobac-methyl, pyriproxyfen, quizalofop-ethyl, simazine, swep, tebuconazole, tebufenozide, tebufenpyrad, terbacil, tetraconazole, thenylchlor, thiabendazol, thifluzamide, thiobencarb, tolylfluanid, tolylfluanid D, triadimefon, triadimenol, trichlamide, tricyclazole, triflumizole, triflumizole M, trifluralin, uniconazol P, vinclozolin

N-methyl carbamate pesticides (15)

aldicarb, bendiocarb, carbaryl, carbofuran, ethiofencarb, fenobucarb, isoprocarb, methiocarb, methomyl, metolcarb, oxamyl, propoxur, terbucarb, XMC, xylylcarb

Pyrethroid pesticides (19)

acrinathrin, allethrin, bifenthrin, bioresmethrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, tralomethrin, ethofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, halfenprox, permethrin, pyrethrins, silafluofen, tefluthrin

Others (10)

benfuresate, bromopropylate, cinmethylin, dimethipin, diphenyl, isoprothiolane, methoprene, *o*-phenylphenol, phenothiol, propargite

D and M indicate degradation products and metabolites of each pesticide, respectively.

(初期流量 4 mL/min で 1 分間保持後、流量を急速に下げ、1.5 分後より 0.9 mL/min の定流量とした。)

注入量：4 μ L (スプリットレス注入法)

パージオフ時間：1 min

() SIM モード分析用 (低感度のオキシムカーバメイト及びピレスロイド系農薬対象)

カラム温度：50 (2 min) $\rightarrow$ 30 /min $\rightarrow$ 170 (4 min) $\rightarrow$ 10 /min $\rightarrow$ 270 (15 min)

他の温度条件、イオン化電圧、キャリアガス圧カプログラムは分析()と同様に設定した。

5. 試験溶液の調製

農産物の残留農薬分析で使用している、多成分一斉分析法^{1~3)}をもとに、試料に応じた方法に変更した。

() トマト加工品・冷凍フライドポテト

試料 25.0 g を採り、アセトニトリル 60 mL を加えて、3 分間ホモジナイズした後、ろ紙 (5A) でろ過した。ろ液は ODS ミニカラム (1g) を通した後、食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 10 mL および食塩 6 g を加えて 3 分間振とうし、塩析によりアセトニトリル層と水層を分離した。アセトニトリル層の 36 mL を分取し、内部標準物質としてトリフェニルリン酸溶液 (5 μ g/mL) 0.15 mL を添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮装置で 0.5 mL まで濃縮した。さらに窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、これに *n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液を加え 3.0 mL とした後、遠心分離 (3000 rpm, 5 min) し、上澄液を試料抽出液とした。このうち 2.0 mL を分取して PSA ミニカラム (200 mg) に負荷し、*n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液 2 mL で 3 回溶出した。負荷液、溶出液を合わせて、乾固直前まで濃縮し、*n*-ヘキサン-アセトン (4:1) 混液で 2.0 mL とし、試験溶液とした。

() ビール

試料 20.0 g とアセトニトリル 60 mL を混合し、ODS ミニカラム (1 g) を通した後、食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 10 mL および食塩 10 g を加えて 3 分間振とうし、塩析によりアセトニトリル層と水層を分離した。アセトニトリル層の 45 mL を分取し、内部標準物質としてトリフェニルリン酸溶液 (5 μ g/mL) 0.15 mL を添加した。以後、(i) トマト加工品・冷凍フライドポテトと同様に操作した。

() パスタ、牛乳、ヨーグルト

試料 20.0 g を採り (パスタのみ水 20 mL を加え) アセトニトリル 60 mL を加えて、3 分間ホモジナイズした後、遠心分離 (2500 rpm, 10 min) した。上清を ODS ミニカラム (1 g) に通した後、食塩飽和 2 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 10 mL および食塩 10 g (パスタは食塩 6 g) を加えて、3 分間振とうし、塩析によりアセトニトリル層と水層を分離した。アセトニトリル層の 45 mL を分取し、内部標準物質としてトリフェニルリン酸溶液 (5 μ g/mL) 0.15 mL を添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮装置で 0.5 mL まで濃縮した。さらに窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、これに *n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液を加え 3.0 mL とした後、遠心分離 (3000 rpm, 5 min) し、上澄液を試料抽出液とした。このうち 2.0 mL を分取して PSA ミニカラム (500 mg) に負荷し、*n*-ヘキサン-アセトン (1:1) 混液 3 mL で 3 回溶出した。負荷液、溶出液を合わせて、乾固直前まで濃縮し、*n*-ヘキサン-アセトン (4:1) 混液で 2.0 mL とし、試験溶液とした。

結果

Table 2. Pesticide Residues Detected in Foods

Sample	Pesticide	Residue (ppm)	Positive samples
Tomato products			
Tomato sauce	Ethoxyquin	0.02	1*
	<i>o</i> -Phenylphenol	0.01	1*
Pasta			
Spaghetti	Pirimiphos-methyl	0.03-0.07	3
Penne	Pirimiphos-methyl	0.01	3
Beer			
Beer	<i>o</i> -Phenylphenol	0.02-0.03	3
Fried potato			
Fried potato	Chlorpropham	0.02-1.62	12

* Two kinds of pesticide were detected in one sample.

Table 2 に示すように、今回調査した 81 検体中、トマト加工品では、トマトソース 1 検体から、エトキシキン 0.02 ppm および *o*-フェニルフェノール 0.01 ppm が検出され、パスタでは、スパゲティ 3 検体からピリミホスメチルが 0.03 ~ 0.07 ppm、ペンネ 3 検体からピリミホスメチルが 0.01 ppm 検出された。またビール 3 検体から、*o*-フェニルフェノールが 0.02 ~ 0.03 ppm、冷凍フライドポテト 12 検体からは、クロルプロファムが 0.02 ~ 1.62 ppm が検出された。

Table 3 に、今回の分析対象農薬が検出された割合を示した。国産品からは、検出限界を超える農薬は検出されなかった。全体の検出割合は、総検体数の 27.2 % であり、総検査項目 (20,250 項目) の 0.11 % であった。

Table 3. Percentage of Positive Samples

Sample	Origin	Positive samples	No. of samples	Ratio (%)
Tomato products	Imported	1	6	16.7
	Domestic	0	7	0
Pasta	Imported	6	15	40.0
	Domestic	0	3	0
Beer	Imported	3	3	100.0
	Domestic	0	12	0
Fried potato	Imported	12	12	100.0
	Domestic	0	3	0
Milk	Domestic	0	10	0
Yogurt	Domestic	0	10	0
Total		22	81	27.2

考察

エトキシキンは、日本では農薬登録はされていないが、なしやりんごなどの仁果果実にのみ 3.0 ppm の食品衛生法の残留基準が設定されている。また海外では食品添加物として認められ、香辛料の酸化防止にも使用されるため⁴⁾、トマトソース中のエトキシキンは、香辛料由来のものと推定される。パスタから検出されたピリミホスメチルは、有機リン系の殺虫剤であり、日本では小麦に 1.0 ppm の残留基準が設定されている。ピリミホスメチルは、海外ではポストハーベスト農薬として使用される⁵⁾ことから、原料である小麦由来のものと推定される。冷凍フライドポテトから高頻度で検出されたクロルプロファムは、日本では主に除草剤として使用され、ばれいしょでの残留基準は 50 ppm である。輸入ばれいしょ製品の場合は、特に発芽防止剤として使用されたものと考えられる。

2000 年の国民栄養調査⁶⁾の食品群別摂取量をもとに、検出された各農薬 (それぞれ最大値を使用) の一日摂取許容量 (ADI) に対する割合を求めた。その結果、トマト加工品のエトキシキンで 0.004 %、*o*-フェニルフェノールで 0.007 %、パスタのピリミホスメチルで 0.03 %、ビールの *o*-フェニルフェノールで 0.19 %、冷凍フライドポテトのクロルプロファムでは 0.99 % であった。今回、調査を行った加工食品中の農薬残留レベルは低く、これらの食品を毎日摂取しても、健康に影響を与えるおそれがないものと考えられる。

まとめ

平成 12 年から平成 14 年に入手した、トマト加工品、パスタ、ビール、フライドポテトおよび乳製品、合計 81 検体について、GC-MS による残留農薬の多成分一斉分析を行った。その結果、エトキシキン、*o*-フェニルフェノール、ピリミホスメチル、クロルプロファム等の農薬が検出されたが、国民栄養調査をもとにした農薬摂取量は、一日摂取許容量 (ADI) の 0.004 ~ 0.99 % と低い割合であり、健康上問題となるものはなかった。

文 献

- 1) 秋山由美, 矢野美穂, 三橋隆夫, 武田信幸, 辻 正彦: 固相抽出法を用いた農産物中残留農薬の GC/MS による多成分一斉分析. 食衛誌, 37, 351-362 (1996)
- 2) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Tsuji, M.: Studies on Pesticide Degradation Products in Pesticide Residue Analysis, J. Food Hyg. Soc. Japan, 39, 303-309 (1998)
- 3) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Tsuji, M.: Pesticide Residues in Agricultural Products Monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995-1999, J. AOAC Int., 85, 692-703 (2002)
- 4) 藤沼賢司, 冠 政光, 中沢久美子, 中沢光男, 有賀孝成, 直井家壽太: 香辛料中のエトキシキン分析法. 食衛誌, 23, 67-72 (1982)
- 5) 益山光一: 農産物中に残留する農薬に関する食品規格の改正について (). 食品衛生研究, 44, 7-18 (1994)
- 6) 厚生労働省: 平成 12 年度国民栄養調査 (2002)

(受理 2002 年 12 月 5 日)