

魚介類中の残留有機塩素系農薬実態調査（令和3～4年度）

森田 有香^a, 小林 麻紀^a, 大町 勇貴^a, 平石 勇樹^a, 横山 知子^b, 田原 正一^a

東京都は、都民の食の安全・安心を守るため、魚介類中における有機塩素系農薬の残留実態を継続的に把握している。令和3年4月から令和5年3月において都内に流通していた魚介類を対象とし、昨今の喫食事情を反映させた多種多様な63種80食品について調査を実施した。21種24食品（検出率30%）から4種類の有機塩素系農薬（DDT、クロルデン、ノナクロル及びヘキサクロロベンゼン）を0.001–0.023 ppmの範囲で検出した。この調査結果より、残留量と魚介類中脂肪量との相関、魚の生活サイクルと残留の関係について考察した。調査検体において、食品衛生法の残留基準値(MRL)を超えたものは認められなかった。今後飼育環境の変化が考えられる鮭や消費者の喫食が増加すると考えられるアカムツから有機塩素系農薬を検出したことから、今後も継続的に調査を行い、残留実態を把握していく必要があることを示唆した。

キーワード：残留農薬、魚介類、有機塩素系農薬、残留基準値

はじめに

海に囲まれた我が国において、魚介類は良質なたんぱく源として古くから親しまれ、人々の健康的な生活を支えてきた。近年、我が国における一人当たりの魚介類消費量は減少傾向にあり、平成13（2001）年度の40.2 kgをピークに、

令和3（2021）年度には23.2 kg（概算値）と平成13年の約60%であった¹⁾。国民の魚介類消費量は減少しているものの、食用の国内消費仕向量は年間517トン（概算値）であり、現在の消費量でも世界的に見ると我が国は上位の水産物消費大国であることがうかがえる^{1,2)}。それに加え、養殖

Table 1. List of Investigated Fishery Products

Open Sea ¹⁾ (12)	Bastard halibut [HIRAME] (1), Black cow-tongue [KUROUSHINOSHITA] (1), Black plaice [KUROGAREI] (1), Chub mackerel [MASABA] (1), Japanese flyingfish [TOBIUO] (1), Japanese sardine [MAIWASHI] (2), Marbled sole [MAKOGAREI] (1), Okhotsk atka mackerel [HOKKE] (1), Pacific cod [MADARA] (1), Spear squid [YARIIKA] (1), Spotted mackerel [GOMASABA] (1)
	Black gnomefish [KUROMUTSU] (2), Black porgy [KURODAI] (1), Black rockfish [KUROSOI] (1), Blacktip grouper [AKAHATA] (2), Blue fusilier [AODAI] (1), Crimson seabream [CHIDAI] (2), Cutlass fish [TACHIUO] (1), Daggertooth pike conger [HAMO] (1), Deepwater prawn [HOKKOKUAKAEBI] (1), Eellowback sea-bream [KIDAI] (1), Flame snapper [HAMADAI] (1), Flathead [MAGOCHI] (1), Geoduck [NAMIGAI] (1), Giant ezo-scallop [HOTATEGAI] (1), Gnomefish [MUTSU] (1), Golden cuttlefish [KOUIKA] (1), Golden threadfin bream [ITOYORIDAI] (2), Goldeye rockfish [USUMEBARU] (1), Greater amberjack [KANPACHI] (1), Greenling [AINAME] (2), Harvestfish [MANAGATSUO] (1), Horsehead tilefish [AKAAMADAI] (2), Japanese butterfish [MEDAI] (2), Japanese carpet shell [ASARI] (1), Japanese hard clam [HAMAGURI] (1), Japanese horse mackerel [MAAJI] (1), Japanese sea bass [SUZUKI] (2), Japanese spanish mackerel [SAWARA] (2), Japanese surf clam [UBAGAI] (2), Japanese yellowtail [BURI] (1), John dory [MATOUDAI] (2), Matsubara's red rockfish [AKOUDAI] (1), North-pacific giant octopus [MIZUDAKO] (1), Octopus [MADAKO] (1), Pen-shell [TAIRAGI] (1), Red barracuda [AKAKAMASU] (1), Red seabream [MADAI] (2), Rosy-seabass [AKAMUTSU] (1), Sailfin poacher [TOKUBIRE] (1), Sea robin [HOUBOU] (2), Shiba shrimp [SHIBAEBI] (1), Splendid alfonsino [KINMEDAI] (1), Striped beakfish [ISHIDAI] (1), Yamame trout [YAMAME] (1), Yellow grouper [AOHATA] (2), Yellowtail amberjack [HIRAMASA] (2), Yellowtail blue snapper [UMEIRO] (1)
Domestic (74)	
Inland Sea ¹⁾ (62)	
Imported (6)	
Open Sea ¹⁾ (3)	Atlantic salmon [TAISEIYOSAKE] (1), Hake [MERURUSA] (1), Yellow sole [KOGANEGAREI] (1)
Inland Sea ¹⁾ (3)	Ezo abalone [EZOAWABI] (1), Japanese carpet shell [ASARI] (1), Nile perch [NAIRUAKAME] (1)

Number of samples appears in parentheses.
1) Sea area to inhabit

^a 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
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1
^b 東京都健康安全研究センター食品化学部

産業の発達や輸送技術及び食品加工技術の向上により、全国及び世界各地から様々な水産物が取引され、以前よりも多種多様な魚介類を喫食する機会が増えている。

しかしながら、魚介類は生物濃縮により有機塩素系農薬を蓄積しやすい。有機塩素系農薬とは、かつて農業用害虫及び衛生害虫の防除を目的として世界的に使用され、食料の安定生産や農作業の省力化に大きく貢献した農薬である。これらはその後、農作物への残留や環境汚染、食物連鎖による家畜や魚介類、ヒトへの生物汚染が問題となり、先進国では1960年代後半から1970年代に使用を規制・禁止¹⁴⁾した経緯がある。有機塩素系農薬の半減期は長く難分解性のため、使用が規制・禁止されてから50年以上の年月が経過してもなお、世界各地の様々な魚介類からこれら農薬が検出されている状況である³⁻¹³⁾。また、一部の発展途上国においてはマラリア予防のためのDDTの使用が現在も認められており、これらが土壌や河川、海洋を伝って今後も世界中に広がっていく可能性がある。

このような背景を踏まえ、当センターでは都民の食の安

全・安心を守るため、都内に流通する水産物中の有機塩素系農薬に関する残留実態調査を継続的に実施している³⁻¹³⁾。近年は飲食のデリバリーサービスが発達し、飲食店や専門店の食事を気軽に嗜む機会が増えており、以前と比較してより多種多様な魚介類を喫食している可能性がある。昨今の食の変遷に対応した多種多様な魚種の実態を把握すべく、本稿では令和3-4年度に都内に流通していた魚介類における残留有機塩素系農薬の調査結果について報告する。

実験方法

1. 試料

令和3年4月から令和5年3月までに都内で流通していた魚介類、計63種80食品を調査に用いた。これら試料の内訳をTable 1に示した。

2. 調査対象農薬

有機塩素系農薬としてBHC (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC), DDT (p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDT),

Table 2. Pesticide Residues Detected in Domestic Fishery Products

Sample	Sea area to inhabit	No. of Samples	No. of Positive	Fat ¹⁾ (g)	Pesticide (ppm)	MRL ²⁾ (ppm)
Bastard halibut [HIRAME]	Open sea	1	1	0.352	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Black gnomefish [KUROMUTSU]	Inland Sea	2	1	0.806	DDT 0.006 (p,p' -DDD 0.001, p,p' -DDE 0.005) Hexachlorobenzene 0.002 Nonachlor 0.002 (<i>trans</i> -Nonachlor)	3 0.1
Black porgy [KURODAI]	Inland Sea	1	1	0.109	DDT 0.002 (p,p' -DDE)	3
Black rockfish [KUROSOI]	Inland Sea	1	1	0.319	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Chub mackerel [MASABA]	Open sea	1	1	0.552	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Daggertooth pike conger [HAMO]	Inland Sea	1	1	0.183	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Goldeye rockfish [USUMEBARU]	Inland Sea	1	1	0.474	DDT 0.012 (p,p' -DDD 0.002, p,p' -DDE 0.005, o,p' -DDT 0.001, p,p' -DDT 0.004) Hexachlorobenzene 0.001	3 0.1
Japanese butterfish [MEDAI]	Inland Sea	2	1	0.918	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Japanese horse mackerel [MAAJI]	Inland Sea	1	1	1.013	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Japanese sardine [MAIWASHI]	Open sea	2	2	1.270	DDT 0.005 (p,p' -DDD 0.001, p,p' -DDE 0.004) Hexachlorobenzene 0.003 Nonachlor 0.001 (<i>trans</i> -Nonachlor)	3 0.1
				2.244	DDT 0.003 (p,p' -DDD 0.001, p,p' -DDE 0.002) Hexachlorobenzene 0.003	3 0.1
Japanese sea bass [SUZUKI]	Inland Sea	2	2	0.374	DDT 0.003 (p,p' -DDE)	3
				0.177	DDT 0.006 (p,p' -DDE)	3
Japanese spanish mackerel [SAWARA]	Inland Sea	2	2	0.344	DDT 0.005 (p,p' -DDE 0.004, p,p' -DDT 0.001) Nonachlor 0.001 (<i>trans</i> -Nonachlor)	3
				0.845	DDT 0.003 (p,p' -DDE) Hexachlorobenzene 0.001	3 0.1
Japanese yellowtail [BURI]	Inland Sea	1	1	1.006	DDT 0.011 (p,p' -DDD 0.002, p,p' -DDE 0.008, p,p' -DDT 0.001) Nonachlor 0.002 (<i>trans</i> -Nonachlor) Hexachlorobenzene 0.003	3 0.1
Okhotsk atka mackerel [HOKKE]	Open sea	1	1	0.761	DDT 0.005 (p,p' -DDE 0.003, p,p' -DDT 0.002) Hexachlorobenzene 0.001	3 0.1
Rosy-seabass [AKAMUTSU]	Inland Sea	1	1	0.519	Chlordane 0.002 (<i>cis</i> -Chlordane) DDT 0.023 (p,p' -DDD 0.003, p,p' -DDE 0.016, p,p' -DDT 0.004) Hexachlorobenzene 0.001 Nonachlor 0.006 (<i>cis</i> -Nonachlor 0.002, <i>trans</i> -Nonachlor 0.004)	0.05 3 0.1
Splendid alfonsino [KINMEDAI]	Inland Sea	1	1	0.943	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Spotted mackerel [GOMASABA]	Open sea	1	1	0.197	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3
Striped beakfish [ISHIDAI]	Inland Sea	1	1	1.593	DDT 0.003 (p,p' -DDE)	3
Yamame trout [YAMAME]	Inland Sea	1	1	0.318	DDT 0.002 (p,p' -DDE)	3
Yellowtail amberjack [HIRAMASA]	Inland Sea	2	1	0.660	DDT 0.001 (p,p' -DDE)	3

1) Fat content per 10.0 grams of sample

2) The Maximum Residue Limit (MRL)

クロルデン (*trans*-クロルデン, *cis*-クロルデン, オキシクロルデン), ノナクロル (*trans*-ノナクロル, *cis*-ノナクロル), アルドリン, エンドリン, ディルドリン, ヘプタクロル (ヘプタクロルエポキシサイドを含む) 及びヘキサクロロベンゼンの19化合物を調査対象とした。

3. 装置

1) 電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ

Agilent社製 7890A (GC-ECD)

(1) GC条件 カラム：DB-1 (0.25 mm i.d. x 30 m, 膜厚 0.25 μm), カラム温度：50°C (1 min) - (14°C/min) - 180°C (4 min) - (4°C/min) - 290°C (5 min) - (10°C/min) - 300°C (10 min), 注入口温度：250°C, 注入方法：スプリットレス, キャリヤーガス：ヘリウム, 注入量：1 μL, 検出器温度：300°C

2) ガスクロマトグラフタンデム型質量分析計 - 1

島津製作所製 TQ8040 (GC-MS/MS-1).

(1) GC条件 カラム：DB-XLB (0.25 mm i.d. x30 m, 膜厚0.25 μm), カラム温度：50°C (1 min) - (15°C/min) - 125°C (0 min) - (5°C/min) - 300°C (8 min), 注入口温度：250°C, 注入方法：スプリットレス, キャリヤーガス：ヘリウム, 注入量：1 μL

(2) MS条件 イオン化法：EI, イオン源温度：200°C, インターフェイス温度：250°C, コリジョンガス：アルゴン, 検出器電圧：1.6 kV

3) ガスクロマトグラフタンデム型質量分析計 - 2

Agilent製 8890 GC System及びWaters製 Xevo TQ-S micro (GC-MS/MS-2)

(1) GC条件 カラム：DB-5MS (0.25 mm i.d. x30 m, 膜厚0.25 μm), カラム温度：80°C (1 min) - (25°C/min) - 150°C (0 min) - (8°C/min) - 270°C (0 min) - (20°C/min) - 320°C (6 min), 注入口温度：250°C, 注入方法：スプリットレス, キャリヤーガス：窒素, 注入量：1 μL

(2) MS条件 イオン化法：APCI positive, イオン源温度：150°C, コロナ電流：2.0 μA, コリジョンガス：アルゴン, メイクアップガス：窒素, 溶媒脱離補助ガス流量：200 L/hr, コーンガス流量：20 L/hr

令和3年度は, GC-ECDでスクリーニング測定, GC-MS/MS-1で定量測定を実施した。機器更新により, 令和4年度はGC-MS/MS-2でスクリーニング測定及び定量測定を実施した。なお, GC-MS/MS-2への機器入れ替えによる定量値への影響はないことを, 添加回収試験を実施して確認した。

4. 分析法

前報⁵⁾に準拠した試験法で試験溶液を調製し、各種測定に供した。定量限界は0.001 ppmとした。

結果及び考察

実態調査を実施した結果、21種24食品からDDT, クロルデン, ノナクロル及びヘキサクロロベンゼンが0.001–0.023 ppmの範囲で検出し、検出率に換算すると30%であった。国産品の結果をTable 2に、輸入品の結果をTable 3に示した。いずれの残留量も食品衛生法の残留基準値を超えたものはなかった。

1. 魚介類中脂肪量と検出状況

本調査で有機塩素系農薬を検出した24食品の10.0 gあたりの脂肪量は0.109–2.244 gであり、そのうちの58%に相当する14食品において脂肪量が0.5 gを超えていた。既報⁵⁻¹³⁾の結果からも、抽出後の粗脂肪量が多い検体ほど、検出する有機塩素系農薬の種類が多く、残留濃度も高い傾向がある。これは有機塩素系農薬の脂溶性が高く、魚介類中の脂肪組織において安定して存在するためである。本結果においても、アカムツ、クロムツ、ブリ、マイワシといった脂肪量の多い検体から複数農薬の残留を認めた。全食品中で最も農薬の残留量が多かったアカムツは、別名のどぐろとも呼ばれ、脂ののった白身魚として親しまれ、近年そのニーズは高まっているため、今後も留意する必要があると考える。

また、検出頻度の高かった*p,p'*-DDEはDDTの代謝体であり、他の有機塩素系農薬と比較して魚介類から検出されやすい傾向を近年の報告⁷⁻¹³⁾からも認めている。今回の調査で有機塩素系農薬が検出した検体のうち、10.0 gあたりの脂肪量が0.1–0.2 gと少ない食品の中でも、ハモ、クロダイ、ゴマサバ、スズキからは*p,p'*-DDEが検出されている。これらの魚種は他の魚介類を捕食する肉食性であり、生育年数が10年前後と長いことから、食物連鎖により有機塩素系農薬が残留したと考えられる。

検出頻度の高い*p,p'*-DDEは今後も検出すると考えられるため、残留状況のモニタリングを続けることが必要である。

2. 生息域による検出状況

1) 国産品魚介類と輸入品魚介類

国産品では58種74食品中、31%に相当する20種23食品から有機塩素系農薬を検出した。この23食品の漁獲地は北海道から鹿児島まで幅広く、地域による検出率の差を認めなかった。

Table 3. Pesticide Residues Detected in Imported Fishery Products

Sample	Sea area to inhabit	Country	No. of Samples	No. of Positive	Fat ¹⁾ (g)	Pesticide (ppm)	MRL ²⁾ (ppm)
Atlantic salmon [TAISEIYOSAKE]	Open sea	Norway	1	1	1.837	DDT 0.003 (<i>p,p'</i> -DDE 0.002, <i>p,p'</i> -DDT 0.001) Hexachlorobenzene 0.001	3 0.1

1) Fat content per 10.0 grams of sample

2) The Maximum Residue Limit (MRL)

輸入品の検出状況では6種6食品中、1種1食品から農薬を検出した。前報¹¹⁾同様、タイセイヨウサケからDDTやヘキサクロベンゼンを検出し、日本のみならず大西洋ノルウェー海域においても有機塩素系農薬の低濃度での残留が続いていることが示唆された。既報^{5,7,10-12)}からも脂肪含量の多いサケ類は有機塩素系農薬の検出率が高い。また、天然物よりも養殖の方が飼料中に残留する有機塩素系農薬の影響を受けて残留傾向が高いという報告¹⁵⁾がある。養殖が増加していることから²⁾、今後も残留状況を注視していきたい。

2) 遠洋沖合魚介類と内海内湾魚介類

検査した80食品について、当時の厚生省が発出した通知¹⁶⁾や既報¹⁷⁾をもとに遠洋沖合魚介類と内海内湾魚介類に分類したところ、遠洋沖合魚介類で15食品中の47%に相当する7食品から0.001–0.005 ppm、内海内湾魚介類で65食品中の26%に相当する17食品から0.001–0.023 ppmの範囲で有機塩素系農薬が検出した。検出率は遠洋沖合魚介類が高く、検出濃度は内海内湾魚介類が高かった。内海内湾は閉鎖性水域であり、河川水や生活排水の流入に加え外洋からの海水の流出が緩やかなため、様々な物質が留まりやすい¹⁸⁾。今回の結果より、内海内湾魚介類の農薬検出率は遠洋沖合魚介類と比較して低かったが、残留値は高かったことから、内海内湾に生息する魚介類の農薬残留値は、生息地の汚染程度に左右されやすいと考えられる。遠洋漁業で獲れる魚介類はカツオやタラ、イカ等で、食物連鎖の上位に位置するものが多い。また、沖合漁業で獲れる魚介類はアジやサバ、イワシ等といった脂肪量の多い魚種である。遠洋沖合魚介類の農薬残留値は内海内湾魚介類のそれと比較して、生育環境よりもその魚類自体の性質に左右されやすいため、有機塩素系農薬の検出率が比較的高くなったと考えられる。

3) 海底付近に生息する低層魚

生息域別の検出状況を比較すると、水深200–800 m以深の岩礁を生息域とするムツ類（ムツ、クロムツ、アカムツ）や海底付近を生息域とするヒラメやホッケといった低層魚では検出した有機塩素系農薬の種類が多く、残留濃度も高い傾向を示した。過去10年の既報⁶⁻¹¹⁾の結果からも、海底を生息域とするカラスガレイは高頻度で複数の農薬を残留しやすい傾向があった。海底堆積物から有機塩素系農薬を含む残留性有機汚染物質を検出した報告¹⁹⁾もあることから、海底を生息域とする魚介類は有機塩素系農薬を取り込んでいると考えられる。

今回の調査では全国及び世界各地の魚介類から5種類の有機塩素系農薬が検出した。検出した農薬の種類や残留濃度の傾向は近年の報告⁷⁻¹³⁾と類似しているが、徐々に減少傾向である。有機塩素系農薬は残留性が高いことから浄化には時間を要するため、今後も低濃度での残留が続くことが予想される。

本調査は東京都福祉保健局健康安全部食品監視課と協力して行ったものである。

ま と め

令和3年4月から令和5年3月までに都内に流通していた魚介類、計63種80食品について有機塩素系農薬の残留実態調査を行った結果、21種24食品（検出率30%）から0.001–0.023 ppmの範囲で農薬を検出した。

今回の調査で食品衛生法の残留農薬基準値を超えて検出された食品は認められなかったが、食品の安全・安心を担保する科学的根拠を得るため、今後も継続的に残留農薬実態を把握していく必要がある。

文 献

- 1) 水産庁：令和4年度水産白書，第1章 我が国の水産物の需給・消費をめぐる動き，
<https://www.jfa.maff.go.jp/j/kikaku/wpaper/R4/attach/pdf/230602-6.pdf>（2024年8月13日現在．なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 2) 水産庁：令和4年度水産白書，第4章 水産業をめぐる国際情勢，
<https://www.jfa.maff.go.jp/j/kikaku/wpaper/R4/attach/pdf/230602-9.pdf>（2024年8月13日現在．なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 3) 笹本剛生，橋本秀樹，橋本常生，他：東京衛研年報，**51**, 140–143, 2000.
- 4) 橋本秀樹，橋本常生，笹本剛生，他：東京衛研年報，**51**, 144–149, 2000.
- 5) 橋本常生，八巻ゆみこ，笹本剛生，他：東京健安研七
年報，**56**, 211–214, 2005.
- 6) 橋本常生：東京健安研七
年報，**64**, 31–37, 2013.
- 7) 小林麻紀，酒井奈穂子，大町勇貴，他：東京健安研七
年報，**69**, 197–202, 2018.
- 8) 森田有香，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研七
年報，**70**, 181–185, 2019.
- 9) 大町勇貴，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研七
年報，**71**, 217–221, 2020.
- 10) 大町勇貴，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研七
年報，**72**, 297–301, 2021.
- 11) 大町勇貴，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研七
年報，**73**, 233–238, 2022.
- 12) 森田有香，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研七
年報，**73**, 239–243, 2022.
- 13) 大町勇樹，小林麻紀，森田有香，他：東京健安研七
年報，**74**, 225–229, 2023.
- 14) 日本薬学会 編：衛生試験法・注解2015，2015.
- 15) Hite, R.A., Foran, J.A., Carpenter, D.O., *et al* : *Science*,
303, 226–229, 2004.
- 16) 厚生省環境衛生局長：環食第442号，食品中に残留す
るPCBの規制について（通知），昭和47年8月24日，
1972.
- 17) 酒井奈穂子，小林麻紀，上條恭子，他：東京健安研七
年報，**65**, 197–205, 2014.

- 18) 高橋康夫：安全工学, **45**, 415–420, 2006.
- 19) 清水潤子, 山尾 理, 野坂琢磨, 他：海上保安庁海洋
情報部研究報告書, **41**, 35–50, 2005.

Survey of Organochlorine Pesticide Residues in Fishery Products (April 2021–March 2023)

Yuka MORITA^a, Maki KOBAYASHI^a, Yuki OMACHI^a, Yuki HIRAISHI^a, Tomoko YOKOYAMA^a, and Shoichi TAHARA^a

The Tokyo Metropolitan Government continues to conduct surveys on organochlorine pesticide residues in fishery products distributed in Tokyo to prevent health hazards. From April 2021 to March 2023, 80 samples of 63 kinds of fishery products were examined. Organochlorine pesticides (dichloro-diphenyl-trichloroethane, chlordane, nonachlor, and hexachlorobenzene) were detected in 24 foods (detection rate: 30%) ranging from 0.001 ppm to 0.023 ppm. The correlation between the residual amount and the fat content in fishery products and the relationship between the life cycle of fish and the residues were evaluated. The residual amount of the detected organochlorine pesticides did not exceed the maximum residue limits in the Food Sanitation Law of Japan. The organochlorine pesticides were detected in salmon, whose rearing environment is likely to change, and red sea bass, whose consumer consumption is likely to increase. These results indicate the need for continuous surveys to understand the status of residues in the future.

Keywords: pesticide residue, fishery product, organochlorine pesticide, maximum residue limit (MRL)

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan