

輸入農産物中の残留農薬実態調査 (有機リン系農薬及び含窒素系農薬)

—平成11年度—

高野 伊知郎*, 永山 敏廣*, 小林 麻紀*, 伊藤 正子*, 田村 康宏*,
立石 恭也*, 木村 奈穂子*, 北山 恭子*, 安田 和男*

Survey of Pesticide Residues in Imported Crops (Organophosphorus and Organonitrogen pesticides)

-Apr.1999 ~ Mar.2000-

ICHIRO TAKANO*, TOSHIHIRO NAGAYAMA*, MAKI KOBAYASHI*, MASAKO ITO*, YASUHIRO TAMURA*,
YUKINARI TATEISHI*, NAOKO KIMURA*, KYOKO KITAYAMA* and KAZUO YASUDA*

Organophosphorus and organonitrogen pesticide residues in 238 imported crops were investigated. In fourteen kinds of crops, residues of 9 kinds of organophosphorus insecticides and 3 kinds of organonitrogen fungicides were detected. Concentrations of organophosphorus insecticides (Chlorpyrifos, Ethion, Methidathion, etc.) and organonitrogen fungicides (Bitertanol, Triadimefon and Triadimenol) were between a trace and 0.82 ppm in 20 crops and a trace and 0.03 ppm in 3 crops, respectively.

Six kinds of pesticides detected in 9 kinds of crops are regulated by the tolerance for pesticide residues by the Food Sanitation Law. 0.04 ppm of Para-thion-methyl, which has been designated as a specified poisonous substance in Japan, was detected in pimento imported from New Zealand.

Residues of these pesticides were at levels lower than the tolerance for pesticide residues, the standard for withholding registration of pesticides in Japan, the CODEX maximum residue limits for pesticides or the tolerance in each country.

Keywords : 残留農薬 pesticide residues, 輸入農産物 imported crops, 有機リン系農薬 organophosphorus pesticides, 含窒素系農薬 organonitrogen pesticides, 収穫後使用 postharvest application

緒 言

食品流通システムの進展により、世界中の新鮮な農産物が我々の食卓を潤すようになった。また、輸入農産物は食品加工用原料としての需要も大きく、我が国における食糧確保の面からもはや必要不可欠なものとなっている。その一方で、消費者からは、これらの安全性、特に残留農薬に関して不安の声が寄せられている。輸入農産物の安全性を確保することは衛生行政上の最重要施策の一つである¹⁾との認識から、著者らは継続的な輸入農産物中の残留農薬実態調査を実施している²⁻¹⁴⁾。本稿では平成11年度に実施した有機リン系農薬及び含窒素系農薬の調査結果について報告する。

実験方法

1. 試料

1999年4月から2000年3月に東京都内の市場等で購入した輸入果実・野菜類及び穀類等72種238作物について調査した。これらの試料の内訳を Table 1 に示した。

2. 調査対象農薬

我が国において食品衛生法による残留農薬基準がある農薬及び原産地域において残留基準値が設定されている農薬などから、有機リン系41種類及び含窒素系18種類の計59種類を選び、調査した (Table 2)。

3. 装置

(1)ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製 GC-14BP (検

* 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

Table 1. The List of Investigated Imported Crops

Commodities			
Vegetables	Chicory ¹⁾ , Spinach[HORENSO] ²⁾ (2), Treviso ²⁾ , Bamboo sprout[TAKENOKO] ¹⁾ , Carrot[NINJIN] ²⁾ (4), Garlic[NINNIKU] ⁴⁾ , Garlic(stem)[NINNIKUNOKUKI] ²⁾ (6), Leek[RIKI] ²⁾ , Ginger[SYOGA] ⁵⁾ , Onion [TAMANEGI] ⁴⁾ , Welsh onion[NAGANEKI] ¹⁾ , Salsify[SEIYOGOBO] ²⁾ , Shallot[ESYAROTTO] ¹⁾ , Celeriac ¹⁾ , Okura ⁵⁾ , Pimento[PIMAN] ²⁾ (10), Pumpkin[KABOCHA] ²⁾ (7), Asparagus ⁵⁾ , Baby corn ¹⁾ , Broccoli ²⁾ (5), Sweet corn ²⁾ (1), Chinese pea[SAYAENDO] ³⁾ , String pea[SAYAINGEN] ²⁾ (3), Green soybean[EDAMAME] ¹⁾ , KUWAI ¹⁾ , Mashed potato ¹⁾ , Potato ³⁾ (4), Taro[SATOIMO] ²⁾ (1)	27 species	84 crops
Fruits			
Citrus ⁴⁾	Grapefruit ⁴⁾ (8), Lemon ⁴⁾ (6), Mandarin orange ⁴⁾ (2), Orange ⁴⁾ (8), Sweetie ²⁾	5 species	26 crops
Others	Apple ⁴⁾ (1), Avocado ⁴⁾ (6), Banana ⁴⁾ (7), Cherry[SAKURANBO] ²⁾ (3), Chestnut[MUKIGURI] ¹⁾ , Cranberry ²⁾ (1), Grape [BUDO] ⁴⁾ , Kiwifruit ⁴⁾ (6), Litchi ^{2,4)} (4), Mango ⁴⁾ (4), Melon ⁴⁾ (3), Papaya ⁴⁾ (5), Persimmon[KAKI] ⁴⁾ (2), Pineapple ⁴⁾ (3), Pomegranate[ZAKURO] ⁴⁾ (1), Raspberry ²⁾ (1), Redcurrant ²⁾ (2), Strawberry[ICHIGO] ²⁾ (4)	18 species	58 crops
Beans	Coffee bean ³⁾ , Marrowfat pea ¹⁾ , Small red bean ¹⁾ , Soybean[DAIZU] ⁶⁾	4 species	11 crops
Mushrooms	Matsutake fungus[MATSUTAKE] ⁵⁾ , Shiitake fungus[SHIITAKE] ⁴⁾	2 species	9 crops
Nuts	Almond ⁵⁾ , Cashew nut ⁴⁾ , GINNAN ¹⁾ , Pistachio nut ⁴⁾	4 species	14 crops
Oil seed	Sesame[GOMA] ¹⁾	1 species	1 crops
Cereals	Flour[KOMUGIKO] ⁷⁾ , Corngrits ³⁾ , Corn flour ²⁾ , Corn starch ¹⁾ , Buckwheat[GENSOBA] ⁴⁾ , Malt[BAKUGA] ⁷⁾ , Oatmeal ¹⁾ , Rye flour ¹⁾ , Wheat bran ¹⁾ , Wheat meal ¹⁾	10 species	28 crops
Tea	Tea ⁷⁾	1 species	7 crops
		Total 72 species	238 crops

1) Values in parentheses indicate number of individual samples.

2) include the cut or frozen commodity

3) precooked frozen potato

4) This sample was analyzed both whole and flesh.

Table 2. The List of Surveyed Pesticide

Organophosphorus pesticide ⁴¹⁾	azinphos-methyl, bromophos-ethyl, butamifos, cadusafos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlorfenvinphos(CVP-E,Z), demeton-O, demeton-S, diazinon, dioxathion, dichlorvos(DDVP), dimethoate, edifenphos(EDDP), EPN, ethion, ethoprophos, etrimfos, fenchlorphos, fenitrothion(MEP), fensulfothion, fenthion(MPP), fosthiazate, isofenphos, malathion, mecarbam, methidathion(DMTP), parathion, parathion-methyl, phenthoate(PAP), phosalone, pirimiphos-methyl, phosmet(PMP), prothiofos, pyraclofos, quinalphos, terbufos, tetrachlorvinphos(CVMP), thiometon, tolclophos-methyl, trichlorfon(DEP)
Organonitrogen pesticide ¹⁸⁾	bitertanol, esprocarb, fenarimol, flusilazole, flutolanil, mefenacet, mepronil, metribuzin, myclobutanil, pacrobutrazol, pendimethalin, pretilachlor, propiconazole, pyridaben, tebufenpyrad, thenylchlor triadimefon, triadimenol
Total 59 kinds	

1) Values in parentheses indicate the number of individual pesticide.

出器：FPD及びFTD)

(2)キャピラリーガスクロマトグラフ：Varian Associates Inc.製 3400 (検出器：FPD), HNU^R-Nordion社製 MICROMAT HRGC-412 (検出器：ATD), (株)島津製作所製 GC-17A (検出器：FTD)

(3)ガスクロマトグラフ—質量分析計：Finnigan Mat 社製TrackerTM System, GCQTM System, Hewlett Packard 社製 HP5973

(4)高速液体クロマトグラフ：(株)島津製作所製 LC6AD

(5)粉碎器：(有)廣澤鉄工所製 ダンシングアジテーター

4. 分析方法

厚生省告示第161号（平成7年8月14日），厚生省告示第221号（平成8年9月2日），残留農薬分析法¹⁵⁾，増補残留農薬分析法¹⁶⁾，田村らの方法¹⁷⁾に準じた。

結果及び考察

1. 農薬残留実態

輸入農産物72種238作物中14種（検出率19%，以下同様）23作物（10%）から12種類の有機リン系あるいは含窒素系農薬が痕跡（0.1ppm未満）～0.82ppm検出された。

(1)果実類

果実類のうち農薬が検出された試料についてまとめ、Table 3に示した。

柑橘類は5種26作物中4種（80%）8作物（31%）から3種類の有機リン系殺虫剤が痕跡～0.15ppm検出された。アメリカ産グレープフルーツからクロルピリホス及

びエチオン，アメリカ産レモン，スペイン産並びにオーストラリア産オレンジからクロルピリホス及びメチダチオン（DMTP），イスラエル産スウィーティーからDMTPがそれぞれ検出された。これらは例年，当該果実より検出される農薬である⁸⁻¹⁴⁾。過去7年間における柑橘類からのクロルピリホスの検出率は7～30%で推移しているが，今年度も23%でこの範囲内であった。また，農薬はいずれも全果から検出され，可食部である果肉からは検出されなかった。これは，上記農薬が精油分に富む柑橘類の果皮中に保持されたためと考えられる¹⁸⁻²⁰⁾。検出された農薬の残留濃度は低いレベルであり，いずれも我が国で定める残留基準値，登録保留基準値，または国際残留農薬基準値あるいは各国における残留基準値以下であった。

柑橘類を除く18種58作物中5種（28%）8作物（14%）から4種類の有機リン系殺虫剤及び3種類の含窒素系殺

Table 3. Pesticide Residues in Fruits

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residue (ppm)	Tolerance (ppm)
Citrus						
Grapefruits (whole)	USA	6	2	Chlorpyrifos	Tr ⁵⁾	0.3 ¹⁾ , 0.3 ³⁾ , 1.0 ⁴⁾
				Ethion	0.04	0.3 ²⁾ , 5 ³⁾ , 2.0 ⁴⁾
Lemon (whole)	USA	6	2	Chlorpyrifos	0.02, 0.04	0.3 ¹⁾ , 0.3 ³⁾ , 1.0 ⁴⁾
Orange (whole)	Spain	2	2	Chlorpyrifos	0.07, 0.07	0.3 ¹⁾ , 0.3 ³⁾
	Australia	1	1	Chlorpyrifos	0.08	0.3 ¹⁾ , 0.3 ³⁾ , 0.5 ⁴⁾
				DMTP	0.04	5 ²⁾ , 2 ³⁾ , 2 ⁴⁾
Sweetie (whole)	Israel	1	1	DMTP	0.15	5 ²⁾ , 2 ³⁾
Others						
Banana (whole)	Ecuador	5	2	Bitertanol	0.03	0.5 ¹⁾ , 0.5 ³⁾
				Chlorpyrifos	0.01	0.5 ¹⁾
	Philippines	2	2	Chlorpyrifos	Tr, 0.39	0.5 ¹⁾
				Diazinon	0.03	0.1 ²⁾ , 0.5 ³⁾
Pineapple (whole)	Philippines	3	1	Triadimefon	0.01	0.5 ²⁾ , 2 ³⁾
				Triadimenol	Tr	1 ³⁾
Litchi (whole)	China	2	1	DMTP	Tr	5 ²⁾
Mango (whole)	Philippines	4	1	Chlorpyrifos	0.07	0.5 ¹⁾
Persimmon (whole)	Newzealand	2	1	Pirimiphos-methyl	0.04	1.0 ¹⁾

1) tolerance for pesticide residue in Japan

2) standard for withholding registration of pesticides

3) Codex maximum residue limits for pesticides

4) tolerance in each country

5) Tr : below 0.01 ppm

菌剤が痕跡～0.39ppm検出された。有機リン系殺虫剤ではエクアドル産及びフィリピン産バナナからクロルピリホスが検出された。バナナからのクロルピリホスの検出率は今年度も43%と高く、検出率及び残留濃度とも例年と同程度であった⁸⁻¹⁴⁾。フィリピン産バナナからはダイアジノンが検出された。残留濃度は食品衛生法残留基準値(0.1ppm)以下であり、可食部である果肉からは検出されなかったことから喫食上の問題はないと考える。その他、中国産ライチから痕跡程度のDMTP、フィリピン産マンゴからクロルピリホスが検出された。今年度、初めて調査したニュージーランド産の柿からはピリミホスメチルが検出された。含窒素系殺菌剤では、昨年度に引き続き、エクアドル産バナナからビテルタノール、フィリピン産パイナップルからトリアジメホン及びトリアジメノールが検出されたが、残留濃度は昨年度の調査結果よりも低く、いずれも果肉からは検出されなかった¹⁴⁾。日本では特定毒物に指定されているパラチオンやパラチオンメチルが例年ライチから検出されているが⁸⁻¹⁴⁾、今年度は検出されなかった。

(2)野菜類

野菜類について農薬が検出されたものをまとめ、Table 4 に示した。27種84作物中2種(7%) 2作物(2%) から有機リン系殺虫剤及び含窒素系殺菌剤が0.02～0.04ppm検出された。

中国産サヤエンドウからトリアジメノールが検出された。トリアジメノールはそれ自体が農薬として使用される他にトリアジメホンが植物体中で代謝され生成することも知られている¹⁵⁾。今年度の検出例は1例だけであり、残留濃度も国際残留農薬基準値の1/5であることから、いずれに由来するものかは特定できなかった。また、

サヤエンドウから比較的高い頻度で検出されるジメトエート及び昨年度検出されたパラチオンメチルは検出されなかった。一方、ニュージーランド産ピーマンからパラチオンメチルが検出された。残留濃度は0.04ppmで食品衛生法残留基準値(1.0ppm)以下であった。ADI(0.015mg/kg体重/日)から換算されるこのピーマンの一日許容喫食量は、体重50kgのヒトで約19kgであり、喫食による健康被害は現れないと考えられる。しかし、日本国内で農産物への使用が禁止されているこれらの特定毒物が諸外国では日常的に使用されることも多いことから²¹⁾、今後も輸入農産物中の農薬使用実態に関する情報を収集し、残留状況の推移を観察していく必要がある。

(3)豆類,キノコ類,種実類及び茶類

豆類,キノコ類及び種実類の12種42作物について調査した結果、いずれからも有機リン系及び含窒素系農薬は検出されなかった。平成3年の調査で中国産ピーナツからジメトエートが0.02ppm検出されたが、それ以後、検出例はない。平成9年度から調査している茶については、今年度初めてインド産茶葉からエチオンが検出された(Table 4)。検出量は登録保留基準値(0.3ppm)の1/15であった。

(4)穀類

穀類の10種28作物中2種(20%) 4作物(14%) から4種類の有機リン系殺虫剤が0.01～0.82ppm検出された(Table 4)。フェニトロチオン(MEP)は食品衛生法残留農薬基準値の4/5、同じくピリミホスメチルは1/100～1/20、マラチオンは1/50、クロロピリホスメチルは国際残留農薬基準値の1/33であった。麦芽から検出されたMEP(0.82ppm)は比較的高濃度の残

Table 4. Pesticide Residues in Vegetables and Cereals

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residue (ppm)	Tolerance (ppm)
Vegetables						
Chinese pea	China	3	1	Triadimenol	0.02	0.1 ¹⁾
Pimento	Newzealand	3	1	Parathion-methyl	0.04	1.0 ²⁾
Cereals						
Malt	Canada	1	1	MEP	0.82	1.0 ²⁾
	France	1	1	Pirimiphos-methyl	0.05	1.0 ²⁾
	USA	1	1	Pirimiphos-methyl	0.01	1.0 ²⁾
Wheat meal	USA	1	1	Chlorpyrifos-methyl	0.06	2 ¹⁾ , 6.0 ³⁾
				Malathion	0.04	2.0 ²⁾ , 2 ¹⁾ , 8 ³⁾
Tea	India	3	1	Ethion	0.02	5 ¹⁾ , 10 ³⁾ , 0.3 ⁴⁾

1) Codex maximum residue limits for pesticides

2) tolerance for pesticide residue in Japan

3) tolerance in each country

4) standard for withholding resistration of pesticides

Table 5. The Influence of Original Country in the Pesticide Residues in Agricultural Commodities

Area	No. of samples	No. of positive samples		Total	Detected rate (%)
		Organophosphorus	Organonitrogen		
		Insecticide	Fungicide		
America	104	8 (6) ¹⁾	1 (1)	9 (7)	9
Asia	81	7 (5)	2 (3)	9 (8)	11
Oceania	28	3 (4)	0	3 (4)	11
Europe	22	3 (2)	0	3 (2)	14
Africa	3	0	0	0	0
Total	238	21 (10)	3 (3)	24 (12)	10

1) Values in parentheses indicate number of detected pesticides.

留であるが、これはポストハーベスト使用によるものと考えられる²¹⁾。麦芽はビール原料であり、醸造工程を経てビールとなる²²⁾。三宅らは数十種類の農薬をビール原料に添加し、ビール製造工程における残留濃度と各農薬の水溶性指標であるオクタノール・水分分配係数 (log Pow) との関係調べた。その結果、log Pow値が4以上のいわゆる脂溶性農薬はビール製造の各工程間で全く移行しないこと、log Pow値が3～4のものは若干移行するが、数段階の製造工程を経ることによって最終製品にはほとんど移行しないことを明らかにした²³⁾。MEPのlog Pow値は3.5であることから、麦芽に残留したMEPがビールへ移行する量は極めて少なく、事実上喫飲による健康被害は現れないものと考えられる。

2. 地域別による比較

輸入農産物の原産国を前報¹⁴⁾と同様に5地域に分類し、地域別に農薬の検出状況をまとめ、Table 5に示した。有機リン系及び含窒素系農薬の検出率はアメリカ産9%、アジア産11%、オセアニア産11%及びヨーロッパ産14%であり、全般に低い傾向であった。また、アフリカ産からはいずれの農薬も検出されなかった。有機リン系農薬と含窒素系農薬の両者が検出されたのはアメリカ産とアジア産で、それぞれの農薬の検出率はアメリカ産は8%、1%、アジア産は9%、2%といずれの地域も有機リン系農薬の方が高かった。ヨーロッパ産及びオセアニア産からは含窒素系農薬は検出されなかった。

ま と め

1999年4月から2000年3月に都内の市場等で購入した輸入生鮮農産物等72種238作物について、有機リン系農薬及び含窒素系農薬の残留実態調査を行った。

1. 農作物中の農薬残留実態

9種類の有機リン系殺虫剤 (クロルピリホス, エチオン, DMTPなど) が20作物から痕跡～0.82ppm検出された。

含窒素系農薬では3種類の殺菌剤 (ピテルタノール, トリアジメホンなど) が3作物から痕跡～0.03ppm検出された。

食品衛生法残留農薬基準値が設定されている農薬 (クロルピリホス, ピリミホスメチルなど) 6種類が9種 (13%) 17作物 (7%) から検出された。いずれも基準値以内であったが、特定毒物であるパラチオンメチルが本年度も微量ながら検出された。

残留農薬基準値が設定されていない農薬 (エチオン, DMTPなど) 6種類が9種 (13%) 9作物 (4%) から検出されたが、いずれも登録保留基準値, 国際残留農薬基準値あるいは各国の残留基準値以下であった。

2. 地域別による比較

有機リン系及び含窒素系農薬の検出率はアメリカ産, アジア産, オセアニア産及びヨーロッパ産ともに10%前後であった。アフリカ産からは検出されなかった。

本調査は東京都衛生局食品保健課及び食品環境指導センターと協力して行ったものである。

文 献

- 1) 「東京都における食品安全確保対策にかかる基本方針」：東京都生活文化局消費者部，URL <http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/1999/04/60945300.HTM>
- 2) 永山敏廣, 田村行弘, 真木俊夫他：東京衛研年報, **34**, 165-170, 1983.
- 3) 永山敏廣, 舘 公子, 田村行弘他：東京衛研年報, **35**, 210-218, 1984.
- 4) 永山敏廣, 真木俊夫, 舘 公子他：食衛誌, **30**, 438-443, 1989.
- 5) 永山敏廣, 真木俊夫, 川合由華他：東京衛研年報, **41**, 125-132, 1990.
- 6) 永山敏廣, 小林麻紀, 塩田寛子他：東京衛研年報, **42**,

- 134-140, 1991.
- 7) 塩田寛子, 永山敏廣, 小林麻紀他: 東京衛研年報, **43**, 130-136, 1992.
- 8) 小林麻紀, 永山敏廣, 塩田寛子他: 東京衛研年報, **44**, 155-161, 1993.
- 9) 塩田寛子, 永山敏廣, 小林麻紀他: 東京衛研年報, **45**, 98-104, 1994.
- 10) 小林麻紀, 永山敏廣, 伊藤正子他: 東京衛研年報, **46**, 127-133, 1995.
- 11) 伊藤正子, 永山敏廣, 小林麻紀他: 東京衛研年報, **47**, 141-147, 1996.
- 12) 橋本常生, 永山敏廣, 小林麻紀他: 東京衛研年報, **48**, 163-169, 1997.
- 13) 田村康宏, 永山敏廣, 小林麻紀他: 東京衛研年報, **49**, 95-100, 1998.
- 14) 高野伊知郎, 永山敏廣, 小林麻紀他: 東京衛研年報, **50**, 145-150, 1999.
- 15) 後藤真康, 加藤誠哉編著: 残留農薬分析法, 1980, ソフトサイエンス社, 東京.
- 16) 後藤真康, 加藤誠哉編著: 増補残留農薬分析法, 1987, ソフトサイエンス社, 東京.
- 17) 田村康宏, 永山敏廣, 小林麻紀他: 食衛誌, **39**, 225-232, 1998.
- 18) 永山敏廣, 小林麻紀, 塩田寛子他: 食衛誌, **36**, 400-403, 1995.
- 19) 永山敏廣, 小林麻紀, 塩田寛子他: 食衛誌, **36**, 383-392, 1995.
- 20) 「植物防疫講座 第2版」編集委員会: 植物防疫講座第2版 -農薬・行政編-, 222-228, 1989, (社)日本植物防疫協会, 東京.
- 21) 「諸外国で使用される農薬に関する調査」: 東京都生活文化局消費者部, 1992.
- 22) 小原哲二郎, 木村 進, 今戸正元: 改訂原色食品加工工程図鑑, 156-157, 1994, 建帛社, 東京.
- 23) Miyake, Y., Koji, K., Matsuki, H., *et. al.*: *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **57**, 46-54, 1999.