

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14年度

田村 康宏*, 高野 伊知郎*, 小林 麻紀*, 富澤 早苗*,
立石 恭也*, 木村 奈穂子*, 北山 恭子*, 永山 敏廣**,
鎌田 国広*

Survey of Pesticide Residues in Imported Crops(Organophosphorus and organonitrogen pesticides) -2002.4-2003.3-

Yasuhiro TAMURA*, Ichiro TAKANO*, Maki KOBAYASHI*, Sanae TOMIZAWA*
Yukinari TATEISHI*, Naoko KIMURA*, Kyoko KITAYAMA*, Toshihiro NAGAYAMA**
and Kunihiko KAMATA*

Organophosphorus and organonitrogen pesticide residues in 279 imported crops were investigated. In 24 types of crops, residues of 19 organophosphorus insecticides and 3 organonitrogen fungicides were detected. Concentrations of organophosphorus insecticides (chlorpyrifos, ethion, malathion, etc.) and organonitrogen fungicides (metalaxyl, myclobutanil and triflumizole) were between a trace and 2.5 ppm in 22 crops and between 0.04 and 0.13 ppm in 3 crops, respectively.

Fifteen pesticides detected in 20 types of crops were regulated by the tolerance for pesticide residues of the Japanese Food Sanitation Law. Chlorpyrifos in three spinaches produced in China exceeded the maximum limit in the tolerance for pesticide residues.

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

我が国の食生活は食料自給率(カロリーベース)が40%と輸入農産物に大きく依存している。一方で輸入農産物については諸外国の農薬使用状況が明らかになっていないことなどから、不安を訴える声も聞かれる。このような状況下で、昨年中国産冷凍ほうれんそうから残留基準値を上回る農薬が相次いで検出され、大きな社会問題となった。消費者の残留農薬に対する関心はますます高くなっており、一層の検査・監視体制の強化が求められている。著者らは昭和57年度より種々の輸入農産物中の残留農薬実態調査を実施し¹⁾、食の安全性確保に関する継続的な取り組みを行ってきた。本稿では平成14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

平成14年4月から平成15年3月に東京都内で購入した輸入果実・野菜類及び穀類等72種279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のある農薬及びそれぞれの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(代謝物を含む)79種類及び含窒素系35種類の計114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(検出器:FPD及びFTD), Varian Associates Inc.製3400(検出器:FPD), HNU®-Nordion社製MICROMAT HRGC-412(検出器:ATD), (株)島津製作所製GC-17A(検出器:FTD)
(2) ガスクロマトグラフ 質量分析計:Finnigan Mat 社製Tracker™ System, GCQ™ System, Hewlett Packard 社製HP 6890/5973

(3) 高速液体クロマトグラフ:(株)島津製作所製LC-6AD

4. 分析方法

厚生労働省告示第258号(平成13年7月24日), 厚生労働省告示第94号(平成14年3月13日), 残留農薬分析法²⁾, 田村らの方法³⁾に準じた。

* 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

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都健康安全研究センター 環境保健部

Table 1. List of Surveyed Imported Crops

Sample	Commodity		
Vegetables	Asparagus ¹⁾ (13) ²⁾ , Baby corn(1), Bamboo sprout [TAKENOKO](4), Broad bean[SORAMAME] ¹⁾ (3), Broccoli ¹⁾ (12), Burdock[GOGO](3), Carrot ¹⁾ (3), Cauliflower ¹⁾ (1), Celery(1), Chinese pea[SAYAENDO] ¹⁾ (12), Garlic[NINNIKU](2), Garlic(stem)[NINNIKUNOKUKI] ¹⁾ (6), Ginger[SYOGA](2), Green pea [GURINPISU] ¹⁾ (3), Green soybean[EDAMAME] ¹⁾ (11), Jew's marrow[MOROHEIYA] ¹⁾ (1), Komatsuna ¹⁾ (2), Makomodake(2), Lotus root[REKON] ¹⁾ (2), Okra ¹⁾ (2), Onion ¹⁾ (2), Pimento ¹⁾ (4), Pumpkin ¹⁾ (3), Shallot[ESYAROTTO] ¹⁾ (2), Spinach[HORENSO] ¹⁾ (24), String bean[SAYAINGEN] ¹⁾ (10), Taro[SATOIMO] ¹⁾ (7), Treviso(4), Welsh onion[NAGANEKI] ¹⁾ (7)	29 species	149 crops
Fruits			
Citrus	Grapefruit ³⁾ (5), Lemon ³⁾ (4), Lime ³⁾ (3), Orange ³⁾ (5), Sweetie ³⁾ (3)	5 species	20 crops
Others	Avocado ³⁾ (4), Banana ³⁾ (3), Blackcurrant ¹⁾ (1), Blue berry ¹⁾ (5), Cherry(3), Grape(4), Kiwifruit ³⁾ (2), Litchi ¹⁾ (1), Mango ^{1,3)} (5), Melon ³⁾ (2), Mulberry[KUWANOMI] ¹⁾ (1), Papaya ³⁾ (3), Peach ¹⁾ (1), Pineapple ³⁾ (4), Pomegranate[ZAKURO] ³⁾ (1), Raspberry ¹⁾ (2), Redcurrant[AKASUGURINOMI] ¹⁾ (1), Strawberry ¹⁾ (3)	18 species	46 crops
Beans	Coffee bean(5), Lentil pea[REZUMAME](1), Mung Bean[RYOKUTOU](2), Soybean[DAIZU](7)	4 species	15 crops
Mushrooms	Matsutake fungus[MATSUTAKE](4), Shiitake fungus ¹⁾ [SHIITAKE](3), Mushroom ¹⁾ (1)	3 species	8 crops
Nuts	Almond(1), Peanut(5), Pine seed[MATSUNOMI](2), Pistachio nut(1), Pumpkin seed(1), Watermelon seed(1)	6 species	11 crops
Cereals	Buckwheat[GENSOBA](4), Corn(3), Flour(4), Hop(2), Malt[BAKUGA](4), Rye flour[RAIMUGIKO](1)	6 species	18 crops
Teas	tea(12)	1 species	12 crops
		Total	72 species 279 crops

1) Include the cut or frozen commodity

2) Values in parentheses indicate number of individual samples.

3) This sample was analyzed both whole and flesh.

Table 2. The List of Surveyed Pesticides

Organophosphorus pesticide¹⁾(79)²⁾

acephate, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, bromophos, bromophos-ethyl, butamifos, cadusafos, α,β -chlorfenvinphos (CVP-E,Z), chlorpyrifos, chlorpyrifos-oxon, chlorpyrifos-methyl, cyanofenphos(CYP), cyanophos(CYAP), demeton(O,S), demeton-S-methyl sulfone, dialifos(dialifol), diazinon, dichlofenthion(ECP), dichlorvos(DDVP), dimethoate, dimethylvinphos, dioxabenzofos(salithion), dioxathion, disulfoton(ethylthiometon), disulfoton-sulfon, edifenphos(EDDP), EPBP, EPN, EPN-oxon, ethion, ethoprophos(mocap), etrimfos, fenamifos, fenitrothion(MEP), fenthion(MPP), fenthion-sulfon(MPP-sulfon), fonofos, formothion, fosthiazate, heptenophos, iprobenfos (IBP), isazophos, isocarbophos, isofenphos, isoxathion, leptophos, malathion, mecarbam, methacrifos, methamidophos, methidathion(DMTP), mevinphos, monocrotophos, naled(BRP), omethoate, oxydeprofos-sulfon, parathion, parathion-methyl, phenthoate(PAP), phosalone, phosphamidon, phosmet(PMP), piperophos, pirimiphos-methyl, profenofos, propaphos, propaphos-sulfon, prothiofos, prothiofos-oxon, pyraclofos, pyridaphenthion, quinalphos, tetrachlorvinphos(CVMP), tolchlorphos-methyl, triazophos, trichlorfon(DEP), vamidothion

Organonitrogen pesticide(35)

bitertanol, cyproconazole, difenoconazole, fenarimol, flusilazole, flutolanil, hexaconazole, kresoxim-methyl, mefenacet, mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, metribuzin, myclobutanil, nuarimol, oxdiazon, pacrobutrazol, penconazole, pendimethalin, pretilachlor, prochloraz, propiconazole, pyridaben, pyrimidifen, pyroquilon, simazine, tebuconazole, tebufenpyrad, tetradifon, thifluzamide, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triflularin, triflumizole

Total 114 kinds

1) Include metabolites

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

結果及び考察

輸入農産物72種279作物中24種(検出率33 %,以下同様)64作物(23 %)から22種類の有機リン系あるいは含窒素系農薬が痕跡(0.01 ppm未満)~2.5 ppm検出された。これら農薬の検出率は昨年度の調査結果と同程度であった。作物の

分類別検出状況は次の通りである。

(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20作物中4種(80 %) 9作物(45 %)から3種類

の殺虫剤(クロルピリホス, エチオン及びメチダチオン)及び1種類の殺菌剤(メタラキシル)が痕跡~0.23 ppm検出された。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。検出された農薬は例年同種果実より検出されている農薬であり, 検出状況に大きな変化は見られなかった。

柑橘類を除く18種46作物中8種(44%) 13作物(26%)から11種類の殺虫剤(イソカルボホス, エチオン, オメトエート, クロルピリホス, ジメトエート, ダイアジノン, フェニトロチオン, フェンチオン, フェンチオンスルホン, マラチオン及びモノクロトホス)及び2種類の殺菌剤(トリフルミゾール及びミクロブタニル)が痕跡~0.16 ppm検出された。過去の調査で検出率の高かったバナナからのピテルタノール, パイナップルからのトリアジメホン及びトリアジメノールは本年度の調査では全く検出されなかった。この原因として, 農薬の使用方法や種類の変更等も考えられ, 今後ともその推移を調査する必要がある。オーストラリア産マンゴーから検出されたフェンチオンスルホンは過去

に検出例はなく, 今回, 初めて検出された。この化合物は, フェンチオンの代謝物で殺虫作用を有することから⁴⁾, 農薬と同様に考える必要がある。本年度の調査でアメリカ産チェリーからトリフルミゾールが, また中国産ライチからイソカルボホスが初めて検出された。イソカルボホスはLD₅₀(経口, ラット)が28.5 mg/kgで⁴⁾, 毒物・劇物取締法の毒物に相当し, 急性毒性が強いものの, 今回の検出量は0.02 ppmと微量であり, 健康上の問題は無いと考える。また, この農薬は日本では登録されていないが, 中国では登録されている⁵⁾。世界各国で使用されている農薬は約700種類あるといわれており, このような日本での使用実態のない農薬も多数存在する。そのため各国の農薬使用状況を把握し, 調査していくことが必要であると考えられる。

(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。29種149作物中8種(28%) 35作物(23%)から9種類の殺虫剤(アセフェート, イソカルボホス, オメトエート, クロルピリホス, ジメトエート, トリアゾホス, パラチオ

Table 3. Pesticide Residues in Imported Fruits

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residual amount (ppm)	Tolerance (ppm)		
						JPN ¹⁾	CODEX ²⁾	Other ³⁾
Citrus								
Grapefruits (whole)	USA	4	4	Ethion	0.03, 0.05, 0.06, 0.09	5		2.0
Lemon (whole)	Chile	2	2	Chlorpyrifos Metalaxyl	0.02 0.04	0.3 5	1	1.0
Orange (whole)	Chile	2	1	Chlorpyrifos Methidathion	0.11 0.23	0.3	1 2	
	USA	3	1	Chlorpyrifos	0.05	0.3	1	1.0
Sweetie (whole)	Israel	2	1	Chlorpyrifos	Tr ⁴⁾	0.3	1	0.3
Others								
Avocado	Mexico	4	1	Ethion	0.02			
Banana (whole)	Philippines	2	2	Chlorpyrifos	0.01, 0.01	0.5		
Blackcurrant	Belgium	1	1	Fenitrothion	Tr			0.50
Blueberry	Australia	2	2	Dimethoate Malathion Omethoate	0.12 0.01, 0.08 0.07	0.5	0.5	2.0 0.5 2.0
Cherry	USA	3	1	Triflumizole	0.13	3.0		
Grape	USA	4	1	Myclobutanil	0.05	1.0	1	1.0
Litchi (whole)	China	1	1	Isocarbophos Monocrotophos	0.02 Tr			
Mango (whole)	Australia	1	1	Chlorpyrifos Fenthion Fenthion sulfone	Tr 0.16 0.01	0.5		0.20
	Philippines	2	2	Diazinon Fenthion	0.02 0.06, 0.13			

1) tolerance for pesticide residue in Japan

2) Codex maximum residue limits for pesticides

3) tolerance in each country

4) Tr: below 0.01 ppm

Table 4. Pesticide Residues in Imported Vegetables, Cereals and Teas

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residual amount (ppm)	Tolerance(ppm)		
						JPN ¹⁾	CODEX ²⁾	Other ³⁾
Vegetables								
Chinese pea	China	12	2	Omethoate	0.08, 0.18			
Green soybean	China	10	8	Chlorpyrifos	Tr ⁴⁾ , 0.01, 0.02, 0.02, 0.02, 0.06, 0.06, 0.1	0.1		
				Dimethoate	0.01, 0.02			1.0
				Isocarbophos	Tr			
				Methamidophos	0.03, 0.03, 0.18, 0.50, 0.51, 0.67, 0.71			
				Omethoate	0.02, 0.03, 0.08			
				Triazophos	0.02, 0.03			
	Taiwan	1	1	Chlorpyrifos	0.02	0.1		
Jew's marrow	Thailand	1	1	Chlorpyrifos	0.01	0.01		
komatsuna	China	2	1	Methamidophos	0.11			
				Chlorpyrifos	Tr	2.0		1
Okra	China	1	1	Omethoate	0.01			1.0
				Methamidophos	0.78			
				Omethoate	0.15			
Spinach	Thailand	1	1	Methamidophos	0.30			
	China	23	12	Chlorpyrifos	Tr, 0.01, 0.02, 0.05, 2.5	0.01		1
				Methamidophos	Tr, 0.01, 0.04,			
				Omethoate	0.02, 0.02, 0.03, 0.03, 0.04, 0.04, 0.04, 0.18, 0.67			
String bean	China	5	5	Parathion	0.03	0.3		0
				Dimethoate	Tr			1.0
				Isocarbophos	0.02			
				Methamidophos	0.03, 0.05, 0.28, 0.45, 0.69			
				Omethoate	0.06, 0.07, 0.07			
				Parathion-methyl	Tr	1.0	0.05	
	Oman	2	1	Acephate	0.07	3.0		
Welsh onion	Thailand	1	1	Methamidophos	0.04			
				Triazophos	Tr	0.1	0.1	
				China	7	1	Dimethoate	0.01
				Methamidophos	0.10			
Cereals								
Corn	France	1	1	Dichlorvos	0.01	0.2	5	0.05
				Pirimiphos-methyl	Tr	1.0	10	
Flour	USA	2	1	Malathion	Tr	1.2	8	8
Rye Flour	Canada	1	1	Pirimiphos-methyl	Tr	1.0	10	
Tea								
Tea	China	12	5	Chlorpyrifos	0.03	3.0		
				Ethion	0.08			
				Isocarbophos	0.03, 0.05			
				Parathion	0.24	0.3		
				Triazophos	0.08, 0.16			

1) tolerance for pesticide residue in Japan

2) Codex maximum residue limits for pesticides

3) tolerance in each country

4) Tr:below 0.01 ppm

ン、パラチオンメチル及びメタミドホス)が痕跡~2.5 ppm 検出された。特に中国産冷凍野菜からの検出率が高く、いんげん、えだまめ及びほうれんそうからの検出率はそれぞれ100, 80%及び52%と高率であった。このうち中国産ほうれんそう(冷凍品)3作物からクロルピリホスが食品衛生法残留基準値(0.01 ppm)の2~250倍検出された。これらはいずれも下ゆで等簡易な加工を施した後に冷凍されたもので、以前は加工品扱いとして輸入時の検査対象とはならなかった。平成14年3月20日以降、生鮮品と同様に食品衛生法食品規格を適用した検査が実施されることとなったものである⁶⁾。クロルピリホスのADI(一日許容摂取量)は0.01 mg/kg体重/日であり⁴⁾、2.5 ppm検出されたほうれんそうの場合、ADIから換算される一日許容喫食量は、体重50 kgのヒトで200 gである。国民栄養調査による緑黄色野菜の国民1人あたりの1日摂取量は約94 gであり⁷⁾、平均的な食生活であれば問題はないと考える。現在、中国産冷凍ほうれんそうは中国側においてクロルピリホスの残留防止対策が講じられているが、その後も残留違反事例が報告されており⁸⁾、引き続き監視体制を強化していく必要がある。その他にも中国産ほうれんそうからは3種類の農薬が検出され、中でもオメトエートの検出率が約40%と比較的高かった。オメトエートはジメトエートの代謝物でもあるが、原体であるジメトエートを同時に検出したのは中国産えだまめ、さやいんげん及びオクラの3作物であり、代謝物のみを検出した例が16作物と多かった。同様の事例がアセフェートの代謝物であるメタミドホスにも見られた。なお、オメトエートとメタミドホスの組み合わせで検出された例が6作物あった。中国ではオメトエート及びメタミドホスは農薬として登録されているため⁵⁾、直接農薬として使用された可能性が高いと思われる。さらに1作物中で複数の農薬が検出される傾向がみられ、5種類の農薬が検出されたものもあった。また、特定毒物に指定されているパラチオン及びパラチオンメチルがほうれんそう及びさやいんげんより検出され、いずれも中国産であった。パラチオンメチルは昨年の調査においても中国産ライチより検出されており¹⁾、中国ではこれらの農薬が恒常的に使用されているものと推察された。

(3) 豆類、キノコ類、種実類、穀類及び茶類

豆類、キノコ類、種実類、穀類及び茶類の20種64作物について調査した結果、穀類6種18作物中3種(50%)3作物(17%)から3種類の殺虫剤(ジクロルボス、ピリミホスメチル及びマラチオン)が痕跡~0.01 ppm検出された。これらの農薬はいずれも諸外国においてポストハーベスト使用が認められている。ポストハーベスト農薬は検出頻度が高くなる傾向が見られるが⁹⁾、穀類における検出率は近年減少傾向にある。本年度の調査においてもこれら農薬の検出率は17%と低く、残留量はいずれも0.01 ppm以下であった。また、茶1種12作物中1種(100%)5作物(42%)から5種類の殺虫剤(イソカルボホス、エチオン、クロルピリホス、トリアゾホス及びパラチオン)が0.03~0.24 ppm検出され

た。今回調査した茶は茶葉での残留量であり、日本の残留基準値の多くは茶湯としたときの残留量である。茶湯への農薬の浸出は水に対する溶解度と相関し、残留量が0.24 ppmであったパラチオンの場合、1回の浸出で茶湯中には11%程度移行するものと推察される¹⁰⁾。茶湯として測定した場合、濃度は0.03 ppmと算出され、基準値の1/10に相当することなどから、飲用上特に問題はないと考えられた。

ま と め

平成14年4月から平成15年3月に都内で購入した輸入生鮮農産物等72種279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。

有機リン系農薬は19種類の殺虫剤(クロルピリホス、エチオン、マラチオンなど)が22作物(8%)から痕跡~2.5 ppm検出された。

含窒素系農薬では3種類の殺菌剤(トリフルミゾール、ミクロブタニル、メタラキシル)が3作物(1%)から0.04~0.13 ppm検出された。

我が国の食品衛生法で残留農薬基準値が設定されている農薬(クロルピリホス、マラチオンなど)15種類が20種(28%)20作物(7%)から検出され、クロルピリホスが中国産ほうれんそう(冷凍品)3作物から基準値を超えて検出された。

一方、我が国の残留農薬基準値が設定されていない農薬(エチオン、オメトエートなど)7種類が14種(19%)49作物(18%)から検出された。また、検出頻度の高い農薬はクロルピリホス(検出数24作物、以下同様)、オメトエート(20作物)、メタミドホス(20作物)であった。

いずれの農作物も通常の喫食では健康上特に問題はないと考えられた。しかし、残留基準値を超える農作物が見受けられたことから、今後も継続して残留農薬の実態を把握し、基準違反品の排除に努める必要がある。

本調査は東京都健康局食品医薬品安全部食品監視課及び食品指導センター(現東京都健康安全研究センター広域監視部食品監視指導課)と協力して行ったものである。

文 献

- 1) 富澤早苗, 永山敏廣, 高野伊知郎, 他: 東京衛研年報, 53, 119-124, 2002.
- 2) 上路雅子, 小林祐子, 中村幸二編著: 2002年版残留農薬分析法, 2001, ソフトサイエンス社, 東京.
- 3) 田村康宏, 永山敏廣, 小林麻紀, 他: 食衛誌, 39, 225-232, 1998.
- 4) CDS Tomlin: *The Pesticide Manual Twelfth Edition*, 2000, British Crop Protection Council, UK.
- 5) 「Acute Pesticide Poisoning in China」: Jinxiang Huang, URL <http://www.nihs.go.jp/GING/meeting/7th/7profile/china.pdf>

- 6) 厚生労働省医薬局食品保健部監視安全課長通知：食監
発第0320001号，平成14年3月20日。
- 7) 「平成13年国民栄養調査結果の概要について」：厚生
労働省，URL
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/12/h1211-1b1.html>
- 8) 厚生労働省医薬局食品保健部監視安全課長通知：公表
- 資料「中国産冷凍ほうれんそうについて」，平成15年
5月20日。
- 9) 永山敏廣，真木俊夫，観公子，他：食衛誌，**30**，438-443，
1989。
- 10) Nagayama, T.: *J. Agric. Food. Chem.*, **44**，2388-2393，
1996。