

中国産冷凍野菜中の残留農薬調査

佐藤 寛*, 天川 映子*, 近藤 治美*, 青柳 陽子*,
都田 路子*, 山田 洋子*, 荻原 勉*, 安田 和男*

Survey of Pesticides Residues in Frozen Vegetables imported from China

Hiroshi SATOH*, Eiko AMAKAWA*, Harumi KONDO*, Yoko AOYAGI*,
Michiko MIYAKODA*, Yoko YAMADA*, Tsutomu OGIWARA* and Kazuo YASUDA*

Keywords : 残留農薬 pesticide residue, 冷凍野菜 frozen vegetable, クロルピリホス chlorpyrifos

はじめに

今日, 冷凍野菜は外食産業をはじめ, 一般家庭でも便利な食材として利用されている. その製品の90%が輸入物であり, 中でも中国産が約40%を占めている¹⁾.

平成14年3月, 民間の検査機関により都内のファミリーレストラン及びコンビニエンスストアの, ほうれんそうを主として用いた調理品3品目(ソテ-, ごま和え, おひたし)から, ほうれんそうの残留基準を超えてエンドリン, クロルピリホス等が検出したとの報道があった. これを受けて東京都はファミリーレストランで原材料として使用されていた冷凍ほうれんそうについて, 緊急に残留農薬検査を実施した. その結果, クロルピリホスが10試料中3試料から食品衛生法の残留基準値(以下残留基準と略す)を超えて検出された. そのため, さらにほうれんそうを中心に中国産冷凍野菜の残留農薬について, 緊急検査を行った. これらの調査結果を報告する.

調査方法

1. 試料

ファミリーレストランで原材料として使用されていた冷凍ほうれんそう及び中国産冷凍野菜計10種29試料を用いた. 内訳はほうれんそう(17試料), えだまめ(2), いんげん(1), 菜の花(1), えんどう(1), しいたけ(1), 小松菜(1), ブロッコリ(1), にんにくの芽(2)及びさといも(2)である.

2. 調査農薬(80農薬)

1)有機塩素系 23 農薬: 総 BHC 総 DDT, dieldrin, endrin, captan, chlorobenzilate, heptachlor, captan, dicofol, iprodione, aldrin, alachlor, Nitrofen, HCB, TPN, procymidone, vinclozolin, PCNB, endosulfan, endosulfan, CNP, endosulfan sulfate, trifluralin
2)有機リン系 33 農薬: parathion, parathion-methyl, cadusafos, EPN, fenitrothion, fenthion, chlorpyrifos, 総 chlorfenvinphos, DDVP, marathion, prothiofos, thiometon, pirimiphos-methyl, EDDP, tolclofos-methyl,

isofenphos, dimethoate, diazinon, phenthoate, phosalone, butamifos, terbufos, methidathion, ethion, CYAP, chlorpyrifos-methyl, ethylthiometon, dichlofenthion, acephate, methamidophos, salithion, CYP, phosmet

3)カ-バメイト系 11 農薬: carbaryl, isoprocarb, thiobencarb, fenobucarb, chlorpropham, pirimicarb, ethiofencarb, diethofencarb, bendiocarb, methiocarb, carbofuran

4)含窒素系 10 農薬: atrazin, mepronil, dichlofluanid, pretilachlor, mefenacet, flutolanil, pendimethalin, fenarimol, esprocarb, oxadiazon

5)ピレスロイド系 3 農薬: permethrin, cypermethrin, fenvalerate

3. 試薬

1)農薬標準品: 和光純薬工業(株), 林純薬工業(株), 関東化学工業(株), ジ-エルサイエンス工業(株), あるいは Riedel-Haen 社製の残留農薬標準品を用いた.

2)精製用ミニカラム: C 18 ミニカラム(waters 社製), Sep-pak Vac 6 cc, 1 g, C 18 Cartridges 及び活性炭ミニカラム(スベルコ社製 6 mL SPE tube, Envi-Carb 500 mg/LC-NH2 500 mg)

3)アセトニトリル, アセトン, n-ヘキサン及びトルエン: 残留農薬試験用(300倍濃縮).

4)その他の試薬はすべて残留農薬試験用を用いた.

4. 装置

1)GC/MS: Finniganmat 社製 TRACKER (イオントラップ型), カラム: HP-5MS(0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.10µm, HP 社製), キャリヤ-ガス: He, カラムヘッド圧: 12 psi, カラム温度: 40 (2 min) - 10 /min - 280 (4 min) - 10 /min - 290 (2 min), 注入口温度: 250, インタ-フェ-ス温度: 260, イオン源温度: 250, イオン化電圧: 70 eV, イオン化法: EI, 注入量: 2µL (スプリットレス)

* 東京都健康安全研究センター - 多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-16-25, Sibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

2)GC/FPD: HP社製 HP 5890, カラム: HP 1701(0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚0.25 μ m, HP社製), カラムヘッド圧: 12 psi, カラム温度: 60 (2 min) - 10 /min - 290 (3 min), 注入口温度: 220, 検出器温度: 250, スプリットレス, パ-ジオンタイム: 1 min, キャリヤ-ガス: He, メイクアップガス: N₂, 空気流量: 100 mL/min, 水素流量: 75 mL/min, 注入量: 1~2 μ L

3)GC/ECD: HP社製 HP 5890, カラム: DB-1(0.2 mm i.d.×15 m, 膜厚0.10 μ m, HP社製), カラムヘッド圧: 50 psi, カラム温度: 有機塩素系; 50 /min(2 min) - 5 /min - 170 (10 min) - 15 /min - 280 (10 min), ピレスロイド系農薬; 120 (1 min) - 15 /min - 200 (32 min) - 20 /min - 280 (5 min), 注入口温度: 170, 検出器温度: 300, スプリットレス, パ-ジオンタイム: 1 min, キャリヤ-ガス: N₂, 注入量: 1 μ L

5. 試験溶液の調製及びGC/MS, GC/FPD, GC/ECDによる測定
試験溶液の調製は既報²⁻³⁾に準拠した。

GC/MSによるスクリーニングで検出が確認された農薬について, GC/FPD, GC/ECDを用い, 保持時間(RT)により定性確認後, ピ-ク面積法を用いて定量した。なお, 測定はGC/MSと同様2回行い, その平均値から検量線により算出した。また, 残留基準値の1/2を超える値を検出したものについては, 告示法により再度測定を行い定量した。

調査結果

1. 冷凍ほうれんそう

中国産冷凍ほうれんそう中の残留農薬調査結果を表1に示した。なお, 本法による検出限度は0.01 ppmであり, 表中ではGCで0.01 ppm以下の数値でもGC/MSにより確認できたものはTrとして示した。17試料のうち14試料から10種類(有機塩素系5種: エンドスルフアンサルフェ-ト, イプロジオン, プロシミドン, TPN, p,p'-DDE,

有機リン系3種: クロルピリホス, メタミドホス, パラチオン, ピレスロイド系2種: シベルメトリン, フェンバレレ-ト)がTr(0.001)~0.31 ppmの範囲で検出された。このうち, 3試料から残留基準値を超えてクロルピリホスが0.03, 0.06及び0.12 ppm検出された。

検出割合の高かった農薬は, シベルメトリンが13試料から0.02~0.31 ppm, メタミドホスが9試料からTr(0.004)~0.06 ppmであった。また, パラチオンやDDTの代謝物であるp,p'-DDEが微量検出されたが, 残留基準値及び農薬取締法による登録保留基準値を超えるものはなかった。

2. その他の冷凍野菜

ほうれんそう以外の中国産冷凍野菜中の残留農薬調査結果を表2に示した。えだまめ, いんげんなど9種12試料のうち6試料から13種類(有機塩素系7種, リン系4種, ピレスロイド系2種)が検出されたが, 残留基準値を超えるものはなかった。しかし, えだまめ及びいんげんからは残留基準の未設定のメタミドホスやジメトエ-トが検出された。その他, 日本では使用が不可であり昭和46年に登録失効のDDT及びその代謝物やマラチオンが微量検出された。また, これらの試料では複数の農薬が残留する傾向がみられた。

ほうれんそうから検出されたメタミドホスやプロシミドン及びえだまめやいんげんから検出されたDDT類は現在, 残留基準が定められていないが, 検出頻度が高いことから, 早急に残留基準の設定が必要と考える。

また, 今後, 中国国内で農薬使用に関する管理体制が確立し, 栽培・加工履歴の追跡が可能になれば中国産農産物の安全性の向上につながるものと思われる。我が国でも食品衛生法の一部改正(平成15年法律第55号, 5月30日公布)が行われ, 残留基準の設定されていない農薬は使ってはならないとするポジティブリスト制へ移行することが決定

表1. 中国産冷凍ほうれんそう中の残留農薬調査結果

| 試料名 (検出試料数/試料数) | 検出試料数 | 検出農薬 | 検出値 (ppm) | 残留基準値 (ppm) | 登録保留基準値 (ppm) |
|--------------------|-------|--------------------|---|----------------|------------------|
| ほうれんそう (14/17) | 4 | クロルピリホス | Tr(0.001), 0.03 0.06, 0.12 | 0.01 | - |
| | 9 | メタミドホス | Tr(0.004)~0.06 | - | - |
| | 2 | パラチオン | Tr(0.001), Tr(0.003) | 0.3 | - |
| | 13 | シベルメトリン | 0.02~0.31 | 2.0 | - |
| | 4 | フェンバレレ-ト | Tr(0.008)~0.04 | 0.50 | - |
| | 3 | エンドスルフアン サルフェ-ト | Tr(0.005)~0.05 | - | 0.5 |
| | 1 | イプロジオン | 0.08 | 5.0 | - |
| | 3 | プロシミドン | Tr(0.007)~0.09 | - | 5 |
| | 1 | TPN | Tr(0.003) | - | - |
| | 1 | p,p'-DDE | Tr(0.002) | 0.2 | - |

検出限界: 0.01 ppm, ゴシック体の数値: 残留基準超過, Tr: 0.01 ppm 未満: Tr()の数値はGC/MSで確認した定量値

表2. 中国産冷凍野菜中の残留農薬調査結果

| 試料名 (検出試料数 / 試料数) | 検出試料数 | 検出農薬 | 検出値 (ppm) | 残留基準値 (ppm) | 登録保留基準値 (ppm) |
|----------------------|-------|----------------------|--------------|----------------|------------------|
| えだまめ (2/2) | 2 | メタミドホス | 0.03,0.07 | - | - |
| | 1 | クロルピリホス | 0.05 | 0.1 | - |
| | 1 | ジメトエ - ト | 0.06 | - | 1 |
| | 1 | マラチオン | Tr (0.007) | 2.0 | - |
| | 1 | シベルメトリン | 0.18 | 5.0 | - |
| | 1 | p,p'-DDE | Tr (0.001) | - | - |
| | 1 | p,p'-DDT | Tr (0.002) | - | - |
| | 1 | p,p'-DDD | Tr (0.003) | - | - |
| | 1 | o,p'-DDT | Tr (0.007) | - | - |
| | 1 | 4,4'-DCB | 0.02 | - | - |
| | 1 | エンドスルファン サルフェ - ト | Tr (0.003) | - | 0.5 |
| いんげん (1/1) | 1 | メタミドホス | 0.36 | - | - |
| | 1 | ジメトエ - ト | 0.15 | - | 1 |
| | 1 | シベルメトリン | 0.02 | 0.5 | - |
| | 1 | フェンバレレ - ト | 0.09 | 1.0 | - |
| | 1 | p,p'-DDE | Tr (0.001) | 0.2 | - |
| | 1 | o,p'-DDT | Tr (0.009) | 0.2 | - |
| 菜の花 (1/1) | 1 | クロルピリホス | 0.01 | 2.0 | - |
| えんどう (1/1) | 1 | TPN | 0.02 | 2 | - |
| しいたけ (1/1) | 1 | エンドスルファン サルフェ - ト | Tr (0.001) | - | - |
| 小松菜 (0/1) | 0 | すべて不検出 | | | |
| ブロッコリ - (0/1) | 0 | すべて不検出 | | | |
| にんにくの芽 (0/2) | 0 | すべて不検出 | | | |
| さといも (0/2) | 0 | すべて不検出 | | | |

4,4'-DCB: 4,4'-ジクロロベンゾフェノン(ジコホ - ル分解物), 検出限界: 0.01ppm, Tr: 0.01ppm 未満, Tr()はGC/MSで確認した定量値

した。このため、残留農薬検査は検査農薬数や検査処理数の質・量の両面から検査体制の充実を図る必要がある。

ま と め

1. 中国産冷凍野菜 29 試料中ほうれんそう 3 試料から残留基準を超えるクロルピリホスが検出された。また、いんげんから検出されたメタミドホスなど残留基準未設定農薬が高頻度に検出された。
2. 冷凍ほうれんそう 17 試料のうち 14 試料からクロルピリホス、メタミドホス、シベルメトリンなど 10 種類の農薬が Tr(0.001)~0.31ppm の範囲で検出された。
3. ほうれんそう以外の冷凍野菜については 9 種 12 試料のうち 6 試料から 13 種類の農薬が検出された。

なお本調査は、多摩地域の 12 保健所、当所広域監視課(旧食品指導センタ - 多摩支所)、健康局食品医薬品安全部食品監視課と連携して行ったものである。

文 献

- 1) 食品産業新聞社, 外食産業新聞社編集: 冷凍野菜・果実のすべて, 第 3 版, 5-14, 2000 年 5 月, 食品産業新聞社, 東京.
- 2) 佐藤寛, 青柳陽子, 高田千恵子, 他: 東京衛研年報, **52**, 92-96, 2001.
- 3) 近藤治美, 天川映子, 佐藤寛, 他: 食衛誌, **44**, 161-167, 2003.