

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15年度—

上 條 恭 子^{*}, 高 野 伊知郎^{*}, 小 林 麻 紀^{*}, 田 村 康 宏^{*}, 富 澤 早 苗^{*}
立 石 恭 也^{*}, 酒 井 奈穂子^{*}, 永 山 敏 廣^{**}, 鎌 田 国 広^{*}

Survey of Pesticide Residues in Imported Crops (Organophosphorus and organonitrogen pesticides) (-2003.4-2004.3-)

Kyoko KAMIJO^{*}, Ichiro TAKANO^{*}, Maki KOBAYASHI^{*}, Yasuhiro TAMURA^{*}
Sanae TOMIZAWA^{*}, Yukinari TATEISHI^{*}, Naoko SAKAI^{*}, Toshihiro NAGAYAMA^{**}
and Kunihiro KAMATA^{*}

Organophosphorus and organonitrogen pesticide residues were investigated in 245 imported crops on the Tokyo market in fiscal 2003. In twenty six types of crops, residues of 13 organophosphorus insecticides and 2 organonitrogen fungicides were detected. Concentrations of organophosphorus insecticides (chlorpyrifos, ethion, malathion, etc.) were between trace and 4.0 ppm in 39 crops and those of organonitrogen fungicides (triadimenol and myclobutanil) were between 0.04 and 0.10 ppm in 2 crops, respectively.

Twelve of the pesticides detected in the 26 types of crops are regulated by tolerances for pesticide residues, established in Japanese Food Sanitation Law.

Residues of these pesticides were at levels lower than the tolerances for pesticide residues, the CODEX maximum residue limits for pesticides, and the tolerances established 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

緒 言

近年,食糧需要の質的变化や安価な輸入農産物が大量に流通するようになり、我が国の農業生産は減少傾向にある。日本の食料自給率(カロリーベース)は40%と先進国の中でも最も低く,食料の約6割を輸入農産物に依存している¹⁾。これに伴い,輸入農産物中の残留農薬問題が増大しており,消費者の食に関する不安が高まっている。平成15年の食品衛生法改正²⁾により食品中の残留農薬基準値はポジティブリスト制に移行することが決定し,今後ますます監視のための検査体制の充実が求められている。

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³⁾,食品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15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15年4月から平成16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83種245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

* 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, Hyakunincho, 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. The List of Investigated Imported Crops

Commodities			
Vegetables	Asparagus ¹⁾ (10) ²⁾ , Baby corn (2), Bamboo sprout[TAKENOKO] (2), Broccoli ¹⁾ (12), Carrot[NINJIN] (2), Cauliflower ¹⁾ (1), Celeriac (1), Celery (1), Chicory (3), Chinese pea[SAYAENDO] ¹⁾ (7), Field mustard[NANOHANA] ¹⁾ (1), Garlic[NINNIKU] (6), Garlic(stem)[NINNIKUNOKUKI] (10), Ginger[SYOGA] (6), Green soybean[EDAMAME] ¹⁾ (6), Jew's mallow[MOROHEIYA] ¹⁾ (1), Makomotake (1), Okura ¹⁾ (3), Pak choi[TINGENSAI] ¹⁾ (1), Pimento[PIMAN] (14), Potato ³⁾ (1), Pumpkin[KABOCHA] (1), Red beet (2), Rhubarb (1), Salsify[SEIYOGOBO] (1), Savoy cabbage (1), Shallot[ESYAROTTO] (2), String pea[SAYAINGEN] ¹⁾ (4), Sweet corn ¹⁾ (4), Taro[SATOIMO] ¹⁾ (2), Treviso (9), Welsh onion[NAGANEKI] (4)	32 species	122 crops
Fruits			
Citrus	Grapefruit ⁴⁾ (3), Lemon ⁴⁾ (7), Lime ⁴⁾ (2), Orange ⁴⁾ (7), Sweetie ⁴⁾ (4)	5 species	23 crops
Others	Avocad ⁴⁾ (5), Banana ⁴⁾ (4), Blackberry (1), Blueberry (2), Cherry[SAKURANBO] ¹⁾ (5), Cranberry (2), Grape[BUDO] (2), Kiwifruit ¹⁾ (3), Litchi ^{1, 4)} (1), Mango ⁴⁾ (4), Mangosteen ^{1, 4)} (1), Melon ⁴⁾ (2), Papaya ⁴⁾ (3), Pineapple ⁴⁾ (3), Pomegranat[ZAKURO] ⁴⁾ (1), Raspberry (2), Rambutan ^{1, 4)} (1), Strawberry [ICHIGO] ¹⁾ (1)	18 species	43 crops
Mushroom	Matsutake fungus[MATSUTAKE] (3), Shiitake fungus[SHIITAKE] (3)	2 species	6 crops
Cereals	Buckwheat[GENSOBA] (4), Corn (2), Flour[KOMUGIKO] (3), Graham flour (1), Job's tears[HATOMUGI] (1), Malt[BAKUGA] (3), Millet[KIBI] (1), Oatmeal (1), Rye flour (2)	9 species	18 crops
Beans	Coffee bean (5), Common bean[INGEN] (1), Cow pea[SASAGE] (1), Garbanzo[HIYOKOMAME] (2), Green gram [RYOKUTO] (2), Lentil pea[HIRAMAME] (2), Small red bean[AZUKI] (1), Green soybean[DAIZU] (4)	8 species	18 crops
Nuts	Almond (1), Cashew nut (3), Macadamia nut (1), Pine seed[MATSUNOMI] (1), Pistachio nut (2), Pumpkin seed (1), Sunflower seed (1)	7 species	10 crops
Tea	Tea (2), Oolong tea (3)	2 species	5 crops
		Total 83 species	245 crops

1) Include the cut or frozen commodity.

2) Values in parentheses indicate number of individual samples.

3) Precooked frozen potato.

4) 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), tolchlophos-methyl, triazophos, trichlorfon(DEP), vamidothion

Organonitrogen pesticide(35)

bitertanol, cyproconazole, difenoconazole, fenarimol, flusilazole, flutolanil, hexaconazole, kresoxim-methyl, mafenacet, 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 .

Table 3. Pesticide Residues in Imported Vegetables, Fruits, Cereals and Teas

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residual amount (ppm)	Tolerance(ppm)					
						JPN ¹⁾	CODEX ²⁾	Other ³⁾			
Vegetables											
Broccoli	Mexico	3	1	Dimethoate	0.01						
Celeriac	China	1	1	Pirimiphos-methyl	0.07	1.0					
Chinese pea	China	7	5	Methamidophos	0.02, 0.08, 0.22						
				Mycrobtanil	0.04	1.0					
				Omethoate	0.14						
				Triadimenol	0.08, 0.10		0.1				
				Triazophos	0.02		0.1				
Green soybean	China	3	1	Acephate	Tr ⁴⁾	0.5		0.2			
	Taiwan	3	2	Chlorpyrifos	0.01	0.1					
				Triazophos	0.04						
Jew's marrow	Thailand	1	1	Methamidophos	0.02						
Pimento	Netherlands	6	1	Dichlorvos	0.02	0.1	0.5	0.10			
Red beet	Australia	1	1	Chlorpyrifos	Tr ⁴⁾	0.01		0.01			
String pea	China	2	2	Acephate	0.06	3.0		0.2			
				Chlorpyrifos	Tr ⁴⁾	0.2	0.2				
				Dimethoate	0.08			1			
				Methamidophos	0.02, 0.17						
				Omethoate	0.08						
				Oman	1	1	Acephate	0.13	3.0		
							Methamidophos	0.06			
Fruits											
Citrus											
Grapefruits											
(whole)	USA	2	1	Ethion	0.04		5	2.0			
Lemon											
(whole)	Chile	7	3	Chlorpyrifos	0.01, 0.01, 0.03	0.3	1				
Orange											
(whole)	Australia	1	1	Chlorpyrifos	0.01	0.3	1	0.5			
(whole)	Chile	1	1	Chlorpyrifos	0.04	0.3	1				
Sweetie											
(whole)	Israel	2	1	Methidathion	0.12						
(whole)	USA	2	1	Chlorpyrifos	0.08	0.3	1	1.0			
Others											
Banana											
(whole)	Philippines	3	1	Chlorpyrifos	0.05	0.5					
Blueberry	Australia	2	1	Dimethoate	0.10						
Cranberry	USA	2	1	Chlorpyrifos	0.08	1.0					
Kiwifruit											
(whole)	New Zealan	3	1	Diazinon	0.01		0.2	0.5			
Litchi											
(whole)	Taiwan	1	1	Chlorpyrifos	0.04	0.5					
Mango											
(whole)	Philippines	3	1	Phenthoate	Tr ⁴⁾						
(whole)	Mexico	1	1	Chlorpyrifos	0.01	0.5					
Cereals											
Flour	France	1	1	Pirimiphos-methyl	0.05		2	5.00			
Rye Flour	Germany	1	1	Pirimiphos-methyl	0.08	1.0	5	5.00			
Beans											
Green gram	Thailand	1	1	Malathion	Tr ⁴⁾	8.0	8				
Nuts											
Macadamia	Australia	1	1	Dichlorvos	0.03	0.2					
Pine seed	China	1	1	Dichlorvos	0.01	0.2					
Pumpkin seed	China	1	1	Dichlorvos	0.02	0.2					
Sunflower seed	USA	1	1	Dichlorvos	0.04	0.2					
Tea											
Oolong tea	taiwan	2	1	Ethion	4.0						

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

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), 同告示第 94 号(平成 14 年 3 月 13 日), 同告示第 33 号(平成 16 年 2 月 25 日), 残留農薬分析法⁴⁾ 及び田村らの方法⁵⁾ に準じた。

結果及び考察

1. 残留農薬実態

輸入農産物 83 種 245 作物中 26 種(検出率 31 %, 以下同様) 39 作物(16 %)から 13 種類の有機リン系及び 2 種類の含窒素系農薬が検出された。作物ごとに検出された農薬をまとめた結果を Table 3 に示した。

1) 有機リン系農薬

野菜類, 果実類, 豆類, ナッツ類及び茶葉 25 種(30 %) 39 作物(16 %)から, 13 種類の殺虫剤(アセフェート, エチオン, オメトエート, クロルピリホス, ジクロルボス, ジメトエート, ダイアジノン, トリアゾホス, ピリミホスメチル, フェントエート, マラチオン, メタミドホス, メチダチオン)が痕跡~4 ppm 検出された。

食品衛生法残留基準値(以下, 残留基準値)の設定されている農薬ではアセフェート, クロルピリホス, ジクロルボス, ジメトエート, ダイアジノン, トリアゾホス, ピリミホスメチル, フェントエート, マラチオン, メタミドホスの 10 種類が検出された。

クロルピリホスは毎年検出される農薬であり, 今年度も野菜類・果実類 10 種(12 %) 13 作物(5 %)から検出された。今年度の検出量は痕跡~0.08 ppm であり, 残留基準値を超えるものはなかった。なお, 前年度クロルピリホスが残留基準値を超えて検出された中国産ほうれんそう(冷凍品)³⁾は輸入自粛の行政指導が徹底され⁶⁾⁷⁾, 輸入が事実上停止されたため, 市場には流通しなかった。

クロルピリホスに次いで検出率が多かったメタミドホスは, 野菜類 4 種(5 %) 7 作物(3 %)から 0.02~0.22 ppm 検出された。メタミドホスはアセフェートの代謝物であり, 例年アジア地域産のえだまめ, 未成熟いんげん, 未成熟えんどうなどから多く検出される。アセフェート単独では中国産えだまめから痕跡程度が検出された。また, アセフェート及びメタミドホス両者が中国産及びオマーン産のさやいんげんで検出されている。今回の事例ではメタミドホス及びアセフェートのいずれが農薬として使用されたかを特定するには至らなかった。

ジメトエートの代謝物であるオメトエートは前年度中国産ほうれんそうからの検出頻度が高かった農薬である(7

種 20 作物)。ジメトエートは残留基準値が設定されているが, オメトエートには残留基準値はなく, CODEX 国際残留基準値(以下, 国際残留基準値)も設定されていない。今年度はオメトエートの検出率は 2 種(2 %) 2 作物(0.8 %)と低かった。これは中国産ほうれんそう(冷凍)が市場になく, 検査しなかったためである。中国産さやいんげんからはオメトエートと原体であるジメトエートの両者がそれぞれ 0.08 ppm 検出された。一方, ジメトエート単独ではメキシコ産ブロッコリーから 0.01 ppm, オーストラリア産ブルーベリーから 0.1 ppm 検出されている。このことから中国ではジメトエート及びオメトエートの両者が農薬として使用されているものと推察された。

ジクロルボスはナッツ及びピーマンから 0.01~0.04 ppm 検出され, 特にナッツからの検出率は 40 %と高かった。これは本農薬がポストハーベスト使用された結果と考えられた。

他には, ピリミホスメチルがセルリアック及びライ麦粉から残留基準値(1.0 ppm)の 1/10 以下, マラチオンが緑豆から痕跡程度検出された。また, トリアゾホスがさやえんどう及びえだまめからそれぞれ 0.02, 0.04 ppm, ダイアジノンがキウイ(全果)から 0.01 ppm, フェントエートがマンゴー(全果)から痕跡程度検出されたが, これらの作物に残留基準値が設定されていない。

残留基準値が設定されていない農薬の中で農薬取締法登録保留基準値(以下, 登録保留基準値)が設定されている農薬ではエチオン及びメチダチオンの 2 種類が検出された。エチオンはグレープフルーツ及びウーロン茶からそれぞれ 0.4, 4.0 ppm 検出された。なお, 今回調査したウーロン茶の測定値は茶葉での残留量であり, 茶汤での値ではない。エチオンの水への溶解性は低く⁴⁾, 本品を浸出した場合の茶汤への移行率は数 %と考えられる。このことから本品飲用時のエチオン摂取量はわずかなものであると推察された。

メチダチオンではスイーティ(全果)から登録保留基準値(5 ppm)の約 1/40 が検出された。

2) 含窒素系農薬

2 種類の殺菌剤トリアジメノール(0.08, 0.10 ppm)及びミクロブタニル(0.04 ppm)が中国産さやえんどう 2 作物(0.8 %)から検出された。

トリアジメノールは特に中国産さやえんどうからは平成 14 年度を除いて毎年検出されているが, 今年度も 2 作物から検出された。トリアジメノールはトリアジメホンの代謝生成物であり, 残留基準値は設定されていないが, 国際残留基準値は 0.1 ppm に設定されている。本農薬の水に対する溶解度は 62 ppm であり⁸⁾, また, ADI(一日許容摂取量)は 0.05 mg/kg 体重/日である⁸⁾。トリアジメノールが 0.10 ppm 検出されたさやえんどうを体重 50 kg のヒトが毎日 25 kg 喫食した場合, ADI にやっと到達することになる値であるので, 通常の喫食では健康上の影響はないものと考えられる。なお, ミクロブタニルについては残留基準値(1.0 ppm)の 1/25 であった。

3) 今後の残留農薬規制の動向と対応について

残留基準違反事例(クロルピリホス)が相次ぎ、二度に渡り、事実上の輸入禁止がなされていた中国産冷凍ほうれんそうも平成 16 年 6 月に輸入が再開された。また、厚生労働省は平成 18 年 5 月施行のポジティブリスト制に向けて残留基準値の再整備を行っている。今回の調査より、現在残留基準値が設定されていない有機リン系及び含窒素系農薬についても検出例が見受けられたことから、今後、本制度の導入により、違反事例が増大する可能性も示唆される。そこで、これらの動向を踏まえ、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と考える。

ま と め

平成 15 年 4 月から平成 16 年 3 月に都内の市場等で購入した輸入生鮮農産物等 83 種 245 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 13 種類の殺虫剤(クロルピリホス、エチオン、メタミドホス等)が 39 作物(16%)から痕跡~4.0 ppm 検出された。

含窒素系農薬では 2 種類の殺菌剤(トリアジメノール及びミクロブタニル)が 2 作物(0.8%)から 0.04, 0.10 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)12 種類が 26 種(31%)36 作物(15%)から検出されたが、いずれも基準値以

内であった。

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、メチダチオンなど)3 種類が 5 種(6%)5 作物(2%)から検出されたが、いずれも登録保留基準値、国際残留基準値あるいは原産国の残留基準値以下であった。

本調査は東京都福祉保健局健康安全室食品監視課及び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) 「食と農の Q & A」:農林水産省,平成 14 年 9 月,URL http://www.maff.go.jp/syokuno_qa/index.htm
- 2) 法律第 55 号:“食品衛生法等の一部を改正する法律”平成 15 年 5 月 30 日,官報(号外第 118 号),2003.
- 3) 田村康宏,高野伊知郎,小林麻紀,他:東京健安研七 年 報, **54**, 183-188, 2003.
- 4) 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.
- 5) 田村康宏,永山敏廣,小林麻紀,他:食衛誌, **39**, 225-232, 1998.
- 6) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知:食発第 0710001 号,平成 14 年 7 月 10 日.
- 7) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知:食発第 0520001 号,平成 15 年 5 月 20 日.
- 8) 上杉康彦,上路雅子,腰岡政二:第 3 版(1997 年)最新農薬データブック,1997,ソフトサイエンス社,東京.