

輸入農産物中の残留農薬実態調査
(有機塩素系農薬, N-メチルカーバメイト系農薬及びその他)
— 平成15年度 —

小林麻紀, 高野伊知郎, 田村康宏, 富澤早苗,
立石恭也, 酒井奈穂子, 上條恭子, 永山敏廣, 鎌田国広

Survey of Pesticide Residues in Imported Crops
(Organochlorine, N-methyl carbamate and the other pesticides)
(2003.4 - 2004.3)

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

Pesticide residues in 245 imported crops were investigated from April 2003 to March 2004.

Residues of organochlorine pesticides, 4 kinds of insecticides (Chlorfenapyr, Total-DDT, Dicofol and Endosulfan) and 4 kinds of fungicides (Captan, Chlorothalonil (TPN), Iprodione and Procymidone) were detected between Trace and 0.70 ppm.

As for carbamate pesticides, 1 kind of insecticide (NAC) and one kind of herbicide (CIPC) were detected between 0.03 and 0.31 ppm.

As for the pyrethroid pesticides, 3 kinds of insecticides (Cypermethrin, Fenvalerate and Permethrin) were detected between trace and 2.9 ppm.

In the others, 3 kinds of fungicides (Imazalil, 2-Phenylphenol (OPP) and Thiabendazole (TBZ)) and one kind of herbicide (2,4-D) were detected between trace and 2.4 ppm.

Residues of these pesticides were at levels lower than the tolerance for residues in Japan, the tolerance for pesticide residues in origin countries, and the CODEX maximum residues limits for pesticides.

Keywords : 残留農薬 pesticide residues, 輸入農産物 imported crops, 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, カーバメイト系農薬 carbamate pesticides, ピレスロイド系農薬 pyrethroid pesticides, 殺虫剤 insecticides, 殺菌剤 fungicides, 除草剤 herbicides, 収穫後使用 postharvest application

緒 言

現在, 我が国では多種多様な食品が豊富に流通し, 食生活は豊かになっている。しかし, その多くは輸入農産物に大きく依存しており, カロリーベースで見ると, 我が国の食料自給率は平成10年以来40%の水準で推移している¹⁾。一方で, 昨今の食品の不当表示事件や中国産野菜から残留基準値を超える農薬が検出される等, 消費者は食の安全に大きな不安を抱いており, 安全で安心できる食生活を確保するために一層の検査・監視体制の強化が求められている。それに応じて平成15年5月30日食品衛生法が一部改正され, 今後2年以内に残留農薬のポジティブリスト制が導入

される予定である。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²⁾, 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。本報では平成15年度に実施した有機塩素系農薬及びN-メチルカーバメイト系農薬, ピレスロイド系農薬及びその他の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月に東京都内の市場等で購入した輸入野菜・果実類及び穀類等83種245作物につ

* 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), Chicor (3), Chinese pea [SAYAENDO] ¹⁾ (7), Field mustard [NANOHANANA] 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[NAGANEGI](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 Pesticide

Organochlorine pesticide(33) ¹⁾ α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, aldrin, captan, captafol, chlomethoxyfen, chlorobenzilate, chlornitrofen (CNP), chlorphenapyr, chlorpropylate, dicofol, dichlofluanid, dieldrin, endrin, endosulfan-I, endosulfan-II, endosulfan sulfate, heptachlor, heptachlorepoxyde, chlorotalonil (TPN), iprodione, procymidone, dicloran(CNA), methoxychlor, quintozene(PCNB), tetradifon, vinclozolin
Carbamate pesticide(26) aldicarb, aldicarb sulfone, aldicarb sulfoxide, bendiocarb, carbaryl (NAC), carbofuran, chlorpropham(CIPC), diethofencarb, esprocarb, ethiofencarb, ethiofencarb sulfone, ethiofencarb sulfoxide, fenobucarb(BPMC), isoprocarb (MIPC), methomyl, metolcarb (MTMC), methiocarb, methiocarb sulfone, methiocarb sulfoxide, oxamyl, pirimicarb, propoxur(PHC), thiobencarb, thiodicarb, XMC, xylcarb(MPMC)
Pyrethroid pesticide(12) acrinathrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, dertamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, halfenproax, permethrin
Others(6) 2,4-D, carbendazim(MBC), imazalil, o-phenyl phenol(OPP), piperonyl butoxide, thiabendazole(TBZ)
Total 77 kinds

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

Table 3. Pesticide Residues in Crops

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residue (ppm)	Tolerance (ppm)		
						JPN ¹⁾	CODEX ²⁾	Other ³⁾
Vegetables								
Chinese pea	China	7	4	Procymidone TPN	Tr ⁴⁾ 0.03 0.05, 0.05, 0.02	3 2	1 5	2 1.0
Green soybean	China	3	1	Cypermethrin	Tr	5.0	0.5	
	Taiwan	3	3	Fenvalerate Cypermethrin Fenvalerate	Tr 0.01, 0.01 Tr	1.0 5.0 1.0	0.5	0.2
Jem's mallow	Thailand	1	1	Cypermethrin	0.13	5.0		
Pimiento	Korea	6	3	Chlorfenapyr Endosulfan ⁵⁾ Iprodione	0.01, 0.04 0.07 0.08	10		
Potato	USA	1	1	CIPC	0.31	50		50
String pea	China	2	1	Dicofol T-DDT ⁶⁾ Cypermethrin	0.07 0.01 0.01	0.2 0.5	2	0.2
	Oman	1	1	Fenvalerate Iprodione	Tr 0.03	0.5 5.0	2	
Fruits								
Citrus								
Grapefruits (whole)	USA	2	2	Imazalil TBZ	0.35, 0.90 0.53, 0.65	5.0 10	5 10	10 ⁷⁾ 10 ⁷⁾
(flesh)	USA	2	2	Imazalil TBZ	0.01 Tr, Tr			
Lemon (whole)	USA	7	6	Imazalil TBZ OPP 2,4-D	Tr, 0.03, 0.76, 1.0 0.10, 0.20, 0.77, 0.84, 0.89 0.03, 0.08 Tr, 0.02, 0.02, 0.10, 0.17, 0.20	5.0 10	5 10	10 ⁷⁾ 10 ⁷⁾ 10 ⁷⁾ 5 ⁷⁾
(flesh)	USA	7	5	Imazalil TBZ 2,4-D	0.02, 0.02, 0.05 Tr, Tr, Tr, 0.22 Tr, Tr, Tr, Tr, 0.03		5 10	
Lime (whole)	Mexico	2	1	Imazalil OPP 2,4-D	0.34 0.14 0.03	5.0	5	
(flesh)	Mexico	2	1	2,4-D	Tr	2	2	
Orange (whole)	Australia	1	1	Imazalil TBZ 2,4-D	1.6 0.38 0.02	5.0 10 2	5 10 2	
	Chile	1	1	Imazalil TBZ	1.2 1.5	5.0 10	5	
	USA	5	5	Imazalil TBZ OPP 2,4-D	0.26, 0.45, 0.46, 0.60, 0.64 0.91, 2.4 0.17 Tr, 0.01	5.0 10	5 10 10 2	10 ⁷⁾ 10 ⁷⁾ 10 ⁷⁾ 5 ⁷⁾
(flesh)	Chile	1	1	Imazalil TBZ	0.02 0.06	2	2	
	USA	5	5	Imazalil TBZ 2,4-D	Tr, Tr, 0.01, 0.01, 0.01 0.02, 0.03 Tr			
Sweetie (whole)	Israel	2	2	Imazalil TBZ	0.51, 1.8 2.0, 1.7	5.0	5 10	
	USA	2	2	Imasalil TBZ	0.66 0.72, 1.2	5.0	5 10	10 ⁷⁾ 10 ⁷⁾
(flesh)	Israel	2	1	Imazalil TBZ	0.03, 0.04 0.06, 0.1			
	USA	2	1	Imazalil	Tr			
Others								
Avocado (whole)	Mexico	5	1	Captan Permethrin	0.02 0.02	5.0		
Blueberry	USA	1	1	Captan	0.18		20	25
	Australia	1	1	Endosulfan ⁸⁾	0.01			2.0
Cherry	USA	5	2	Endosulfan ⁸⁾ Fenvalerate NAC	0.04 Tr 0.03	2.0	10	10
Mango (whole)	Mexico	4	1	Fenvalerate	Tr	1.0		
Strawbwrtry	USA	1	1	Endosulfan ⁸⁾	0.04		1	2.0
Tea leaves								
Oolong tea	China	1	1	Dicofol Fenvalerate	0.70 0.15	3.0	50	
	Taiwan	1	1	Dicofol Cypermethrin Fenvalerate	0.48 2.9 0.12	3.0 20 1.0	50 20	

1) tolerance for pesticide residue in Japan. 2) CODEX maximum residue limits for pesticides. 3) maximum residues in each country.

4) Tr: below 0.01 ppm. 5) The total of Endosulfan-I, Endosulfan-II and Endosulfan sulfate. 6) The total of *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT.

7) As postharvest. 8) The total of Endosulfan-II and Endosulfan sulfate.

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

食品衛生法の残留農薬基準値（残留基準値：以下同様）が設定されている農薬及び原産地域において残留許容量が設定されている農薬などから、Table 2 に示す 77 種類の農薬を調査対象とした。

また、作物の種類や原産地により、それぞれの測定農薬を選択して調査した。

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: ECD), GC-17A (検出器: ECD, FTD), Hewlett Packard 社製 HP5890 (検出器: AED)

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 (検出器: 蛍光), LC-10AD (検出器: 蛍光, UV), カーバメイト分析システム (検出器: 蛍光), (株)日本分光製 GULLIVER 1520 シリーズ (検出器: 蛍光)

4) 高速液体クロマトグラフ質量分析計: Micromass 社製 Quattro LC System

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)及び残留農薬分析法³⁾に準じた。

結果及び考察

1. 農薬残留実態

輸入農産物 83 種 245 作物中 17 種 44 作物(検出率 18%)から 17 種類の農薬が痕跡(0.01 ppm 未満)~2.9 ppm 検出された。農薬を検出した作物について、調査結果を Table 3 に示した。

1) 有機塩素系農薬

野菜類, 果実類及び茶葉 8 種 16 作物(6%)から 4 種類の殺虫剤(検出農薬名: 総 DDT, エンドスルフアン, クロルフェナピル及びジコホール, 以下同様)及び 4 種類の殺菌剤(キャプタン, クロロタロニル(TPN), イプロジオン及びプロシミドン)が痕跡~0.70 ppm 検出された。

ジコホールは, ウーロン茶で不発酵茶の茶湯に設定されている残留基準値の 1/4 以下の検出量であった。また, ジコホールは検出された未成熟いんげんには残留基準値が設定されていないが, 野菜で唯一残留基準値が設定されているきゅうりの残留基準値(2.0 ppm)の 1/28 であった。未成熟いんげんからは総 DDT も検出されており, 原産国での使用実態が明らかでないことから, ジコホールを使用したものか DDT の分解に由来するものかは不明である。平成 13 年度には未成熟えんどうから, 平成 14 年度はえだま

め及び未成熟いんげんから総 DDT 及びジコホールとも検出されており, マメ科野菜に使用されている可能性が示唆された。

キャプタンは, アボカド全果及びブルーベリーから検出されたが, 果実ではりんごにのみ残留基準値が設定されており, その残留基準値の 1/27 以下であった。キャプタンは果実からの検出頻度が高く, 平成 10 年度から平成 14 年度では 0.02~2.9 ppm の範囲で検出されている。ベリー類からは高濃度で検出される場合もあり, 加熱加工等を行うことの少ない果実での残留状況は注意深く観察する必要がある。

未成熟えんどうからプロシミドン及び TPN が残留基準値の 1/100 以下, 未成熟いんげんからイプロジオンが残留基準値の 1/166 検出された。クロルフェナピルは検出されたピーマンには残留基準値が設定されていないが, 同じ果菜類であるなす及びきゅうりの残留基準値の 1/25 以下と検出量は低かった。

登録保留基準の設定されているエンドスルフアンは 4 種 4 作物(ピーマン, ブルーベリー, チェリー及びいちご)から 0.01~0.07 ppm 検出されたが, いずれも基準値(0.5 ppm)の 1/7 以下であった。

2) N-メチルカルバメート系農薬

殺虫剤のカルパリル(NAC)(チェリー)及び除草剤のクロルプロファム(CIPC)(冷凍ばれいしょ)が 2 種 2 作物(0.8%)から 0.03 及び 0.31 ppm 検出された。

NAC は検出されたチェリーには残留基準値が設定されていないが, 同じ核果果実であるももに設定されている 1.0 ppm の 1/33 であった。NAC は果実類, 果菜類及びマメ科野菜からの検出頻度が比較的高く, 平成 3 年度から平成 14 年度の調査においても痕跡~3.6 ppm の範囲で検出されている。NAC は ADI が 0.02 mg/kg 体重/日の劇物であることから, 過量に残留することのないよう使用方法等に留意する必要がある。

CIPC は諸外国でポストハーベストとして使用され, 冷凍ばれいしょ及びマッシュポテトからの検出頻度が高い。今回の検出濃度 0.31 ppm は, 平成 9 年度から 11 年度の 0.04~0.45 ppm の範囲であった。平成 13 年度及び 14 年度(平成 12 年度はばれいしょは未検査)では検出されず, 使用方法や農薬の変更があったとも推察されたが, 今回検出されたことから, 今後も残留状況を注意深く把握していく必要がある。

3) ピレスロイド系農薬

シベルメトリン(えだまめ, モロヘイヤ, 未成熟いんげん及びウーロン茶), フェンバレレート(えだまめ, 未成熟いんげん, チェリー, マンゴ全果及びウーロン茶)及びベルメトリン(アボカド全果)が 7 種 11 作物(4%)から痕跡~2.9 ppm 検出された。

シベルメトリンは, えだまめで残留基準値の 1/500 以下, モロヘイヤで 1/38, ウーロン茶では不発酵茶の茶湯に設定されている残留基準値の約 1/7 であった。

平成 14 年度は中国産えだまめから 80%と高い頻度で検出されたが今年度のえだまめからの検出率は 33%であり、使用状況に変更があったと推察される。モロヘイヤは 1 作物のみではあるが、14 年度と同様にシベルメトリンが検出されており、モロヘイヤに使用頻度の高い農薬の一つであることが示唆された。

フェンバレレートはウーロン茶で茶湯の残留基準値の約 1/6 以下であり、検出された他の作物においても残留量はすべて痕跡程度と低かった。

ペルメトリンは、アボカド 1 検体から残留基準値 5.0 ppm の 1/250 検出された。なお、果肉からは検出されていない。

ピレスロイド系農薬は、アジア産野菜からの違反例が多く報告されている⁴⁾。今年度は残留基準値を超えるものはなかったが、残留状況は検査年度による変動もあるため、さらに継続して調査を続ける必要がある。

4) その他の農薬

柑橘類から除草剤の 2,4-D (レモン、ライム及びオレンジ)、殺菌剤であるイマザリル(グレープフルーツ、レモン、ライム、オレンジ及びスウィーティー)、OPP (レモン、ライム及びオレンジ)、TBZ (グレープフルーツ、レモン、オレンジ及びスウィーティー) が 5 種 20 作物から痕跡 ~ 2.4 ppm 検出された。

柑橘類における農薬の検出率は 91%、検出された濃度の平均値 0.51 ppm は、OPP 及び TBZ が検査項目に加わった平成 9 年度からの 14 年度までの検出率 73~100%及び平均値 0.52~1.86 ppm のほぼ範囲内であり、変化は見られなかった。

残留基準値が設定されている農薬では殺菌剤のイマザリルが 5 種 17 作物 (74%) から痕跡 ~ 1.8 ppm、除草剤の 2,4-D が 3 種 8 作物 (34%) から痕跡 ~ 0.17 ppm 検出された。いずれも全果における残留基準値 (イマザリル: 5.0 ppm 及び 2,4-D: 2 ppm) 以内であった。

イマザリル及び 2,4-D は果肉へ移行しやすいといわれており⁵⁾、果肉からも検出されているものがあった。しかし、その残留量は、イマザリルで全果の約 1/2 ~ 1/128、2,4-D で約 1/2 ~ 1/10 であり、いずれも痕跡 ~ 0.05 ppm と残留濃度は低く通常の喫食では問題ないと考えられる。

OPP 及び TBZ には食品添加物の防かび剤としていずれも 0.010 g/kg の使用基準がある。今回の残留量は OPP が 3 作物 (13%) から 0.03 ~ 0.14 ppm、TBZ が 4 種 16 作物 (69%) から 0.02 ~ 2.4 ppm 検出されており、いずれも基準以下であった。

TBZ は果肉からも検出されたが、残留量は全果の 1/2 ~ 1/178 であり、その濃度は痕跡 ~ 0.10 ppm と低かった。

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、有機塩素系農薬、N-メチルカーバメイト系農薬及びその他の農薬の残留実態調査を行った。

有機塩素系農薬では 4 種類の殺虫剤(クロルフェナピル、総 DDT、ジコホール及びエンドスルファン)及び 4 種類の殺菌剤(キャプタン、TPN、イプロジオン及びプロシモン) が 8 種 16 作物(6%)から痕跡 ~ 0.70 ppm 検出された。

カーバメイト系農薬では、1 種の殺虫剤 (NAC) 及び 1 種の除草剤 (CIPC) が 2 種 2 作物 (0.8%) から 0.03 及び 0.31 ppm 検出された。

ピレスロイド系農薬では、3 種の殺虫剤(シベルメトリン、フェンバレレート及びペルメトリン)が 7 種 11 作物(4%)から痕跡 ~ 2.9 ppm 検出された。

その他の農薬では、3 種の殺菌剤 (イマザリル、OPP 及び TBZ) 及び 1 種の除草剤 (2,4-D) が痕跡 ~ 2.4 ppm 検出された。

食品衛生法残留基準値、CODEX 国際残留基準値及び原産国の基準値を超えるものはなかった。

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) 「我が国の食料自給率平成 14 年度食料自給率レポート」農林水産省、URL <http://www.kanbou.maff.go.jp/www/anpo/sub63.htm>
- 2) 木村奈穂子、永山敏廣、高野伊知郎、他：東京健安研 七 年 報、**54**、189-194、2003。
- 3) 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。
- 4) 「輸入食品監視業務ホームページ (7)輸入届出における食品衛生法不適格事例(速報)」厚生労働省医薬食品局食品安全部企画情報課、<http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tp0130-1.html>
- 5) 永山敏廣、小林麻紀、塩田寛子、他：食衛誌、**36**、383-392、1995。