

輸入農産物中の残留農薬実態調査 (有機塩素系農薬, *N*-メチルカルバメート系農薬及びその他) —平成 17 年度*—

酒井 奈穂子**, 高野 伊知郎**, 小林 麻紀**, 田村 康宏**,
富澤 早苗**, 立石 恭也**, 上條 恭子**, 井部 明広**

Survey of Pesticide Residues in Imported Crops (Organochlorines, *N*-methyl carbamates and the other pesticides) (Apr. 2005 - Mar. 2006)

Naoko SAKAI**, Ichiro TAKANO**, Maki KOBAYASHI**, Yasuhiro TAMURA**,
Sanae TOMIZAWA**, Yukinari TATEISHI**, Kyoko KAMIJO** and Akihiro IBE**

Pesticide residues in 227 imported crops, obtained from Tokyo market in fiscal year 2005, were investigated. Residues of organochlorine pesticides, five kinds of insecticides (total-BHC, Chlorfenapyr, total-DDT, Dicofol and total-Endosulfan), and four kinds of fungicides (Captan, Chlorothalonil, Iprodione and Procymidone) were detected in 12 species of 14 crops between trace (0.005 - 0.01 ppm) and 1.1 ppm. Among *N*-methyl carbamate pesticides, one kind of insecticide (Carbaryl) was detected in one species of one crop at 1.4 ppm. From the pyrethroid pesticide group, five kinds of insecticides (Cyhalothrin, Cypermethrin, Fenprothrin, Fenvalerate and Permethrin) were detected in four species of four crops between trace and 0.40 ppm. In the others, three kinds of fungicides (Imazalil, *o*-Phenylphenol and Thiabendazole), two kinds of herbicides (2,4-D and Chlorpropham), and one kind of insecticide (Piperonyl butoxide) were detected in seven species of 27 crops between trace and 4.1 ppm. Residues of these pesticides were at levels lower than the maximum residue limits (MRLs) of Japan, the MRLs of the each country, and the Codex MRLs 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, *N*-メチルカルバメート系農薬 *N*-methyl 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 post harvest application

緒 言

現在, 我が国では食生活の多様化や食品流通の国際化に伴って, 輸入食品が急増している. 日本人の食生活は輸入食品なくしては成り立たなくなっているのが現状である. しかし, 一方で輸入食品における食品添加物の使用基準違反やカビ・農薬等による残留基準違反といった問題も例年発生している¹⁾.

平成 15 年 5 月食品衛生法一部改正に基づき, 平成 18 年 5 月 29 日より残留農薬のポジティブリスト制が導入され²⁾, 輸入食品に対する検査・監視体制がさらに強化されてきている. 消費者の食への不安の声に応え, その安全を確保するためにも, より正確かつ適切な情報を提供していくことが重要である.

著者らは昭和 57 年度より種々の輸入農産物中の残留農

薬実態調査を継続的に実施している³⁾. 本報では平成 17 年度に実施した有機塩素系農薬及び *N*-メチルカルバメート系農薬, 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 17 年 4 月から平成 18 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 74 種 227 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. チェリー及びベリー類を除く果実については, 全果と果肉に分けて調査した.

* 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

Table 1. The List of Investigated Imported Crops

Vegetables	Asparagus ¹⁾ (10) ²⁾ , Baby corn(4), Broccoli ¹⁾ (13), Broad bean [SORAMAME] ¹⁾ (1), Brussels sprout [MEKYABETSU] ¹⁾ , Burdock [GOBO](1), Cabbage [KYABETSU](1) Carrot ¹⁾ (7), Chicory(2), Coriander [SYANSAI](1), Garden peas [SAYAENDOU](4), Garlic(7), Garlic(stem) [NINNIKUNOKUKI](7), Ginger [SYOUGA](5), Jew's mallow [MOROHEIYA] ¹⁾ (1), Komatsuna ¹⁾ (2), Makomotake(1), Okura ¹⁾ (5), Onion(2), Potato ¹⁾ (2), Pumpkin ¹⁾ (2), Shallot(1), Spinach [HOURENSOU] ¹⁾ (4), String peas [SAYAINGEN] ¹⁾ (2), Sweet corn ¹⁾ (1), Sweet pepper [PIMAN, PAPERIKA] (11), Taro [SATOIMO] ¹⁾ (2), Treviso(3), Welsh onion [NAGANEKI] ¹⁾ (6)		
		29 species	108 crops
Fruits			
Citrus	Grapefruit ³⁾ (6), Lemon ³⁾ (8), Lime ³⁾ (1), Orange ³⁾ (8), Sweetie ³⁾ (2)	5 species	25 crops
Others	Avocado ³⁾ (3), Banana ³⁾ (4), Blueberry(2), Cherry [SAKURANBO](5), Grape(1), Kiwifruit ³⁾ (5), Mango ³⁾ (4), Melon ³⁾ (3), Papaya ³⁾ (3), Pineapple ³⁾ (3), Pomegranate [ZAKURO] ³⁾ (1), Raspberry(2)	12 species	36 crops
Mushroom	Matsutake fungus [MATSUTAKE](3), Shiitake fungus [SHIITAKE](3)	2 species	6 crops
Cereals	Buckwheat[GENSOBA](3), Corn(1), Flour[KOMUGIKO](6), Malt[BAKUGA](6), Oatmeal(1)	5 specie	17crops
Beans	Black soybeans[KUROMAME](1), Broad beans[SORAMAME](1), Coffee beans(4), Kidney beans[INGEN](1), Cow peas[SASAGE](1), Garbanzo[HIYOKOMAME](3), Green gram[RYOKUTOU](3), Green peas(1), Lentil peas[HIRAMAME](2), Soybeans[DAIZU](2)	10 species	19 crops
Nuts	Almond(1), Cashew nut(2), Chestnut[KURI](1), Pine seed[MATSUNOMI](1), Peanut(2), Pistachio nut(1), Pumpkin seed(1), Walnut[KURUMI](2)	8 species	11 crops
Tea	Tea(3), Oolong tea(1), Jasmine tea(1)	3 species	5 crops
		Total	74 species 227 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

Organochlorine pesticide(33)*	
aldrin, α -, β -, γ -, δ -BHC, captafol, captan, chlomethoxyfen, chlorfenapyr, chlornitrofen(CNP), chlorobenzilate, chlorothalonil(TPN), chlorpropylate, <i>p,p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDE, <i>o,p'</i> -, <i>p,p'</i> -DDT, dicloran(CNA), dicofof, dichlofluanid, dieldrin, endosulfan- I, - II, endosulfan sulfate, endrin, heptachlor, heptachlor epoxide, iprodione, procymidone, methoxychlor, quintozene(PCNB), tetradifon, vinclozolin	
N-Methyl carbamate pesticide(21)	
aldicarb, aldicarb sulfone, aldicarb sulfoxide, bendiocarb, carbaryl(NAC), carbofuran, ethiofencarb, ethiofencarb sulfone, ethiofencarb sulfoxide, fenobucarb(BPMC), isoprocarb(MIPC), methomyl, methiocarb, methiocarb sulfone, methiocarb sulfoxide, metolcarb(MTMC), oxamyl, propoxur(PHC), thiodicarb, XMC, xylylcarb(MPMC)	
Pyrethroid pesticide(11)	
acrinathrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, halfenprox, permethrin	
Others(11)	
2,4-D, carbendazim(MBC), chlorpropham(CIPC), diethofencarb, esprocarb, imazalil, <i>o</i> -phenyl phenol(OPP), piperonyl butoxide, pirimicarb, thiobencarb, thiabendazole(TBZ)	
Total	76 kinds

* Values in parentheses indicate the number of individual pesticide.

Table 3. Pesticide Residues in Vegetables and Tea Leaves

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residue (ppm)	MRLs ¹⁾ (ppm)		
						Japan	Codex	Others ²⁾
Vegetables								
Asparagus	China	1	1	Cypermethrin	0.01			
Jew's mallow	Thailand	1	1	Dicofol	0.09			
				Iprodione	0.19	20		
Komatsuna	China	2	1	Cypermethrin	Tr ³⁾	5.0		
Potato	USA	2	1	CIPC	0.14	50		50
Spinach	Vietnam	2	1	Permethrin	0.04	2.0	2	
				Cypermethrin	0.07	2.0	2	
Garden peas	China	4	2	TPN	0.03, 0.29	2		1
Ginger	China	5	1	BHC ⁴⁾	0.02			0.2
Sweet pepper	Korea	7	2	Chlorfenapyr	0.34			0.7
				Procymidone	Tr, 0.06	5	5.0	5.0
Tea leaves								
Jasmine tea	China	1	1	Endosulfan ⁵⁾	0.26		30	
Oolong tea	Taiwan	1	1	DDT ⁶⁾	0.06			
				Dicofol	1.1		50	
				Fenpropathrin	0.13	25		
				Cyhalothrin	0.03	15		
				Fenvalerate	0.40	1.0		
				Permethrin	0.10	20	20	
Tea	India	1	1	Endosulfan ⁵⁾	0.30		30	

1) the maximum residue limits for pesticides in foods

2) the MRLs of the each country

3) Tr : 0.005 - 0.01 ppm 4) total of α -, β -, γ -, δ -BHC

5) total of endosulfan-I, -II and endosulfan sulfate

6) total of p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -, p,p' -DDT

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 76 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)

2) ガスクロマトグラフ-質量分析計 Finnigan Mat 社製 TrackerTM System, GCQTM System, Agilent 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), カルバメート分析システム (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), 同通知第 0124001 号 (平成 17 年 1 月 24 日) 及び残留農薬分析法⁴⁾ に準じた。

結果及び考察

輸入農産物 74 種 227 作物について残留農薬の実態調査を行ったところ、22 種 44 作物 (検出率 19%, 以下同様) から 21 種類の農薬が痕跡 (0.005 ppm 以上 0.01 ppm 未満) ~4.1 ppm 検出された。農薬を検出した作物の調査結果を Table 3 及び 4 に示した。

1. 有機塩素系農薬

野菜類, 果実類, 茶類, 計 12 種 14 作物 (6%) から 5 種類の殺虫剤 (総 BHC (α -, β -, γ -, δ -BHC の和), クロルフェナピル, 総 DDT (p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -, p,p' -DDT の和), 総エンドスルファン (エンドスルファン-I, -II, エンドスルファンサルフェートの和), ジコホール) 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, プロシミドン) が, 痕跡~1.1 ppm 検出された。

昨年度に続き総 BHC が中国産のしょうがから 0.02 ppm

Table 4. Pesticide Residues in Fruits

Sample	Country	No. of sample	No. of positive	Pesticide	Residue (ppm)	MRLs (ppm)		
						Japn	Codex	Others ¹⁾
Citrus								
Grapefruits								
(whole)	South Africa	3	3	2,4-D	0.11	2	2	2.0
				Imazalil	0.49, 1.1, 1.1	5.0	5	5.0
				TBZ	3.4	10 ²⁾	10	
	USA	3	3	NAC	1.4		7	10
				Imazalil	0.03, 1.2, 1.6	5.0	5	10
				TBZ	0.60, 0.81, 1.8	10	10	10
				OPP	0.05, 1.1	10 ²⁾		10
(fresh)	South Africa	3	3	Imazalil	Tr ³⁾ , 0.01, 0.04			
				TBZ	0.01			
	USA	3	2	Imazalil	Tr			
				TBZ	0.08			
Lemon								
(whole)	South Africa	1	1	Imazalil	0.68	5.0	5	5
	USA	7	7	2,4-D	0.01, 0.04, 0.10	2	2	5
				Imazalil	0.01, 0.08, 0.58, 0.85	5.0	5	10
					0.94, 0.98, 1.1			
				TBZ	0.48, 0.63, 0.80, 1.3,	10	10	10
					2.1			
(fresh)	South Africa	1	1	Imazalil	0.02			
	USA	7	6	Imazalil	Tr, 0.04, 0.04, 0.04,			
					0.08, 0.13			
				TBZ	Tr, Tr, Tr			
Lime								
(whole)	Mexico	1	1	Imazalil	0.32	5.0	5	
(fresh)	Mexico	1	1	Imazalil	0.02			
Orange								
(whole)	Chile	1	1	Imazalil	1.4	5.0	5	
				TBZ	1.5	10	10	
	USA	7	7	Imazalil	0.38, 0.52, 0.88, 0.96	5.0	5	10
					1.1, 1.2, 1.2			
				TBZ	0.02, 0.06, 0.34, 0.44,	10	10	10
					1.5, 2.0, 2.1			
(fresh)	Chile	1	1	Imazalil	0.02			
				TBZ	Tr			
	USA	7	5	Imazalil	Tr, 0.01, 0.03, 0.03			
				TBZ	Tr, Tr			
Sweetie								
(whole)	Isral	2	2	Imazalil	0.55, 2.8	5.0	5	5
				TBZ	1.7, 4.1	10	10	10
(fresh)	Isral	2	2	Imazalil	0.03, 0.04			
				TBZ	0.03, 0.12			
Others								
Avocado								
(whole)	Mexico	2	1	Piperonyl butoxide	0.02			
Banana								
(whole)	Philippines	1	1	Iprodione	0.08	10		
(fresh)	Philippines	1	1	Iprodione	0.02			
Blueberry	Argentina	1	1	Captan	0.25		20	
Kiwifruit								
(whole)	New Zealand	4	1	Iprodione	0.02	5.0	5	5.0
Melon								
(whole)	USA	3	1	Endosulfan sulfate	0.34		0.5	
Papaya								
(whole)	Philippines	1	1	TPN	Tr	15		

1) the MRLs of the each country

2) as for food additive in foods

3) Tr : 0.005 - 0.01 ppm

検出された。しょうがにおける残留基準値は設定されていないが、原産国である中国の基準値 (0.2 ppm) の 1/10 であった。しかし、ポジティブリスト制導入後はしょうがの総 BHC については 0.01 ppm の一律基準が設定されることから、基準値を超えることになる。

総 DDT 及びジコホールが中国産ウーロン茶より検出された。熱湯抽出法で不発酵茶に限りそれぞれ 0.2 ppm 及び 3.0 ppm の残留基準値が設定されており、その 1/3 以下の検出量であった。BHC 及び DDT は分解されにくく環境中に長く残留する性質があり⁵⁾、その消失には非常に長期間を要する。総 BHC 及び総 DDT は著者らの近年の調査においてアジア産を中心に検出しており、今後も引き続きその動向を把握していきたい。

総エンドスルファンは 3 種 3 作物(ジャスミン茶、紅茶、メロン) から痕跡~0.30 ppm 検出された。クロロフェナピルは検出されたパプリカに残留基準値が設定されていないが、ポジティブリスト制度導入後の暫定基準値 (暫定基準値: 以下同様) 1 ppm と比較しても、その 2/5 以下であった。

キャプタンがブルーベリー 1 作物から 0.25 ppm 検出されたが残留基準値は設定されていない。キャプタンは果実からの検出頻度が高く、ベリー類からは高濃度で検出される場合もあり、暫定基準値は 20 ppm と設定されている。

TPN はさやえんどう (未成熟えんどう) 及びパパイヤから、イプロジオンはモロヘイヤ、バナナ及びキウィーから、プロシミドンはパプリカからそれぞれ検出されたが、いずれも検出量は低く残留基準値の 3/20 以下であった。

2. N-メチルカルバメート系農薬

殺虫剤のカルバリル (NAC) がグレープフルーツ 1 作物 (0.4%) から 1.4 ppm 検出された。

NAC が検出されたグレープフルーツには残留基準値が設定されていない。過去の調査においてアメリカ産グレープフルーツから 0.02~0.25 ppm 検出されている。今回の検出量は 1.4 ppm であったが、原産国である米国の基準値 (10 ppm) 及び暫定基準値 (7 ppm) 以下であった。

3. ピレスロイド系農薬

シハロトリン (ウーロン茶)、シペルメトリン (アスパラガス、こまつな、ほうれん草及びウーロン茶)、フェンプロパトリン (ウーロン茶)、フェンバレレート (ウーロン茶)、ペルメトリン (ほうれん草及びウーロン茶) が 4 種 4 作物 (2%) から痕跡~0.40 ppm 検出された。

ピレスロイド系農薬は例年アジア産野菜から検出率が高く、違反例も多い。今年度 4 種 4 作物も全てアジア産であった。茶類においては、2 種類以上の複数残留が認められるものも多く、中国産ウーロン茶 1 作物から検出量はいずれも残留基準値以下であったが 4 農薬が検出され、有機塩素系農薬を含めると計 6 農薬が検出された。

シペルメトリンが検出されたアスパラガスに残留基準値

は設定されていないが、暫定基準値 0.5 ppm の 1/50 であった。その他の作物についても検出量はいずれも低く残留基準値以下であった。検査年度により検査数や検査対象作物が異なるため検出率や違反率は増減するので、残留実態を把握するためには今後も継続して観察していく必要がある。

4. その他の農薬

除草剤の 2,4-D、殺菌剤のイマザリル、*o*-フェニルフェノール (OPP) 及びチアベンダゾール (TBZ) が 5 種 25 作物から痕跡~4.1 ppm 検出された。柑橘類における農薬の検出は 5 種 25 作物 (グレープフルーツ、レモン、オレンジ、スウィーティー、ライム) (100%) で、調査したかんきつ類の全てより上記 4 種類のいずれかが検出された。

2,4-D はグレープフルーツ及びレモン 4 作物 (2%) から検出され、果肉からは検出されなかった。検出量はいずれも残留基準値の 1/100 以下であった。

イマザリルは 5 種 25 作物 (11%) (柑橘類中 100%) から検出され、そのうちの 19 作物では果肉からも検出された。検出量は痕跡~1.6 ppm であった。OPP は 1 種 2 作物 (0.9%) (柑橘類中 8%) から検出され、果肉からの検出はなく、検出量は 0.05~1.1 ppm であった。TBZ は 4 種 18 作物 (8%) (柑橘類中 72%) から検出され、そのうち 10 作物で果肉からも検出された。検出量は痕跡~4.1 ppm であった。いずれの農薬も検出率、検出量ともに例年並みであった。柑橘類からはポストハーベスト使用によりこれらの農薬が比較的高濃度に検出される傾向があるが、いずれもイマザリルの残留基準値 5.0 ppm (食品添加物の防かび剤としての使用基準 0.0050 g/Kg)、OPP 及び TBZ については食品添加物の防かび剤としての使用基準である 0.010 g/kg 以下であった。

冷凍ばれいしょから除草剤のクロロプロファミン (CIPC) が残留基準値の 1/300 以下検出された。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。フライドポテトなど加熱調理後も残存する⁶⁾ことから今後も残留状況を注意深く観察していく必要がある。

また、ピレスロイド系殺虫剤の共力剤として使用されている⁷⁾ピペロニルブトキシドがメキシコ産のアボカド全果から検出されたが、暫定基準値 8 ppm の 1/400 であった。

まとめ

平成 17 年 4 月から平成 18 年 3 月に都内の市場等で購入した輸入生鮮農産物等 74 種 227 作物について、有機塩素系農薬、N-メチルカルバメー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 5 種類の殺虫剤 (総 BHC、クロロフェナピル、総 DDT、総エンドスルファン、ジコホール) 及び 4 種類の殺菌剤 (キャプタン、TPN、イプロジオン、プロシミドン) が、12 種 14 作物 (6%) から痕跡~1.1 ppm 検出された。

N-メチルカルバメート系農薬では、1種類の殺虫剤 (NAC) が1種1作物 (0.4%) から1.4 ppm 検出された。

ピレスロイド系農薬では、5種類の殺虫剤 (シハロトリン, シペルメトリン, フェンプロパトリン, フェンバレレート, ペルメトリン) が4種4作物 (2%) から痕跡~0.40 ppm 検出された。

その他の農薬では、2種類の除草剤 (2,4-D 及び CIPC), 3種類の殺菌剤 (イマザリル, OPP, TBZ), 1種類の農薬共力剤 (ピペロニルブトキシド) 7種27作物 (12%) から痕跡~4.1 ppm 検出された。

いずれの残留量も食品衛生法の残留基準値, Codex 国際残留基準値及び原産国の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) 厚生労働省食品安全部企画情報課: 輸入届出における代表的な食品衛生法違反事例, http://www1.mhlw.go.jp/topics/ysk_13/tp0419-1q.html
- 2) 厚生労働省告示第 497 号, 同 498 号, 同 499 号, 平成 17 年 11 月 29 日.
- 3) 富澤早苗, 高野伊知郎, 小林麻紀, 他: 東京健安研七年报, **56**, 199-204, 2005.
- 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) 山下恭平, 水谷純也, 藤田稔夫, 他: 新版 農薬の科学, 195-199, 1996, 文永堂出版, 東京.
- 6) Nagayama, T., Kikugawa, K.: *Jpn.J.Toxicol.Environ.Health*, **38**, 78-83, 1992.
- 7) 農薬ハンドブック 2001 年版編集委員会: 農薬ハンドブック, 2001 年版, 150-151, 2001, (社) 日本植物防疫協会.