

輸入野菜・果実中の残留農薬及び県内産りんご，日本なしの無登録農薬残留実態

Investigation of Pesticides Residue in Imported Fruit and Vegetables, and Unregistered Pesticides Residue in Apples and Pears

氏家 愛子 長船 達也 曾根 美千代
大江 浩*1

Aiko UJIIE, Tatsuya OSAFUNE, Michiyo SONE
Hiroshi OOE

キーワード：残留農薬，無登録農薬，輸入野菜，カプタホール，シヘキサチン，1-ナフチル酢酸

Key Word : Pesticides Residue, Unregistered Pesticides Residue, Imported Vegetables, Captafol, Cyhexatin, NAA

中国産冷凍ほうれん草に基準値以上のクロルピリホスの残留が検出され，厚生労働省の検査等の対応が強化される中，その後も輸入生鮮・冷凍野菜の残留農薬基準値違反が相次いだ。県内に流通する輸入野菜について買い上げ調査を実施したところ，約30種類の農薬が検出され，その約半数が有機リン系及びピレスロイド系の殺虫剤であった。中でも，中国産生姜に0.24ppmのBHC（生姜に基準設定はないが，基準設定がある49作物の基準値は0.2ppm）が，中国産ライチに0.09ppmのメタミドホスが（基準値：0.1ppm）検出された。

また，無登録農薬については，ダイホルタン，プリクトラン，ナフサクの県内での使用が明らかになったため，生産農家の出荷前及び県内流通品のりんご及び日本なしの残留農薬分析を実施した。この結果，調査した全ての検体でダイホルタン，プリクトラン，ナフサクは検出されなかった。

1 はじめに

輸入野菜中の残留農薬については，中国産冷凍ほうれん草に基準値以上のクロルピリホスの検出が相次ぎ，厚生労働省の検査及び廃棄命令等の対応が強化された。2000年の民間食品分析センターの調査では，種々の輸入野菜だけではなくベビーフードやファストフードなどの加工品でも検出されたことを報告している¹⁾。当所においても，行政検査で実施した冷凍ほうれん草に，基準値未満のピレスロイド系殺虫剤シベルメトリンが検出された。表1に示す全国の検疫所における輸入品違反データ²⁾のとおり，中国産を始めとする輸入野菜等の違反はその後とも継続していたため，宮城県内に流通する輸入野菜・果実中の残留農薬濃度の実態把握を目的として，市場での買い上げによる調査を実施した。また，無登録農薬使用については，山形県産ラ・フランスにダイホルタンが検出されたことを契機に全国的な問題に波及し，14年8月には宮城県でも表2に示す無登録農薬の購入・使用農家が確認された。このような状況に速やかに対応するため，8月下旬～9月上旬に県内生産農家のりんご・日本なし及び市場流通品のりんご・日本なしの残留無登録農薬について検査を実施した。また，残留無登録農薬のナフサクについては，分析方法を検討したので結果と併せて報告する。

* 1 現 環境生活部生活衛生課

表 1 輸入野菜等の残留農薬違反件数

2002.6～2003.3

農薬名	件数	生産国	品名
1 エトプロホス	1	韓国	パプリカ
2 クロルピリホス	110	中国，タイ，韓国，台湾，フィリピン，アメリカ	冷凍：ほうれん草，春菊，ニラ，枝豆他 生鮮：レモングラス，メボウキ，しそ，せり，セロリ他
3 ジクロルボス	4	中国，韓国	パプリカ，松茸
4 パラチオンメチル	4	タイ，中国	セロリ，コブミカン他
5 ビリミホスメチル	2	ドイツ，アメリカ	ライ麦，ポップコーン
6 フェニトロチオン	1	オーストラリア	とうもろこし
7 マラチオン	3	オーストラリア，インド	ブルーベリー，うるち精米
8 シベルメトリン	42	中国，タイ，韓国	さやえんどう，ケール他
9 フェンバレート	20	中国，アメリカ	しそ，さやえんどう他
10 ヘルメトリン	5	アメリカ	ほうれん草
11 ダミノジット	13	中国	落花生

出典：仙台検疫所ホームページから抜粋

表 2 宮城県内で購入・使用のあった無登録農薬

商品名	シヘキサチン	1-ナフチル酢酸	カプタホール	ダミノジット	アバメクチン
	プリクトラン	ナフサク ヒオモモン	ダイホルタン	ビーサイン アラ	アビド
登録年	1972年	1964年	1964年	1965年	なし
失効年	1987年	1976年	1989年	1989年(花OK)	
用途	殺虫剤 殺ダニ剤	成長調整剤	殺菌剤	成長調整剤	殺虫剤 防ダニ剤
魚毒性	C	A	C	A	
ADI (mg/kg/d)	設定できず		設定できず	設定できず	
残留基準	N D	なし	N D	N D	なし
検出限界	0.02ppm		0.01ppm	0.1ppm	
発ガン性					

国内では，PCNB，PCP等，全部で10種類

2 方 法

2.1 調査対象品目及び対象農薬

輸入野菜・果実中の残留農薬調査は、表3に示す15検体について、GC/MSによる78種の農薬一斉分析を行った。無登録農薬残留調査は、生産農家及び市場流通品のりんご26検体、日本なし8検体について、カプタホール(ダイホルタン)、シヘキサチン(プリクトラン)及び1-ナフチル酢酸(ナフサク)の分析を行った。

2.2 分析方法

2.2.1 装置

GC : HP5890, FPD検出器

LC : 島津Class LC 10, ポストカラム用ポンプ, 蛍光検出器

GC / MS : HP6890 / HP5973

カラム : GC用 ; HP Ultra (25m x 0.2mm φ 33 μm)

GC / MS用 ; HP 5MS (30m x 0.25mm φ 25 μm)

LC用 ; TSKgel ODS - 80Ts (15cm x 4.6mm), 東ソー(株)製

2.2.2 試薬等

農薬標準品 : 残留農薬試験用

抽出用有機溶媒 : 残留農薬分析用300

HPLC移動相用有機溶媒 : HPLC用

塩化ナトリウム : 残留農薬分析用

リン酸, 炭酸ナトリウム, 水酸化カリウム, 硫酸, : 試薬特級

0.5mol - リン酸二水素テトラブチルアンモニウム溶液 : HPLC用

エチルマグネシウムブロミド : 東京化成工業(株)製

スペリクリンENVI-Carb : SUPELCO製

2.2.3 試料液調整等

輸入残留農薬分析は、試料20gをアセトニトリル抽出、塩析、Bond Elut SAX/PSA精製後、GC/MSにより標準添加法で定量を行った。枝豆等の色素の多い検体は、図1に示すとおり、色素を除去する目的でEnvicarb 2gを試料に添加しトルエン/アセトン(30/70)で抽出を行った。

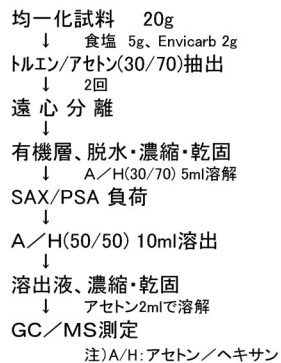


図1 輸入野菜等分析方法 (枝豆等色素の多い野菜)

表3 輸入野菜・果実検査対象品目

		製 品 名	生 産 地
生 鮮 野 菜 ・ 果 実		し ろ ね ぎ	中 国
		バ ブ リ カ	韓 国
		に ん に く の 芽	中 国
		は み う り	中 国
		し ょ う が A	中 国
		し ょ う が B	中 国
水 煮		アメリカンチェリー	ア メ リ カ
		細切りたけのこ	タ イ
冷 凍		た け の こ	中 国
		い ん げ ん	台 湾
		茶 豆	台 湾
		枝 豆	台 湾
		ラ イ チ	中 国
		ラ ス ベ リ ー	カ ナ ダ
	ブ ル ー ベ リ ー	ア メ リ カ	

また、無登録農薬のカプタホール及びシヘキサチンは公定法³⁾に準じて定量を行った。1-ナフチル酢酸は志賀⁴⁾らの方法に準じて抽出したが、HPLC条件については、志賀らの方法ではリテンションタイムが非常に早いところに出てしまい、りんご等の妨害成分と重なるため定量ができなかった。そこでHPLC条件の検討を行い、移動相にイオンペア試薬を用いた0.5%リン酸/メタノールのグラジュエント分析により、図2に示す方法で定量を行った。1-ナフチル酢酸のクロマトグラムを図3に示す。

2.3 標準添加回収率

各検体に各農薬定量下限値の5倍量の標準品を添加し、回収試験を行った結果を図4に示す。輸入野菜等の回収率は、分析対象と同じマトリックス抽出液で標準混合溶液を希釈調整した1点検量線でも求めた。この結果、概ね、60~120%の回収率が得られたが、アセフェート、キノメチオネートは全検体で、また、アミトラズ、チオメトン、メタミドホス、シハロトリンも多くの検体で回収率が許容範囲外であったため定量ができなかった。中でも、生姜はマトリックスによる妨害が大きく、一斉分析法では約60種の農薬のみ定量可能であった。

無登録農薬の回収率は、カプタホールが平均120%、シヘキサチンが平均95%、1-ナフチル酢酸が平均85%であった。カプタホールは、標準溶液をマトリックスではなくアセトンで希釈調整したため、マトリックスによる

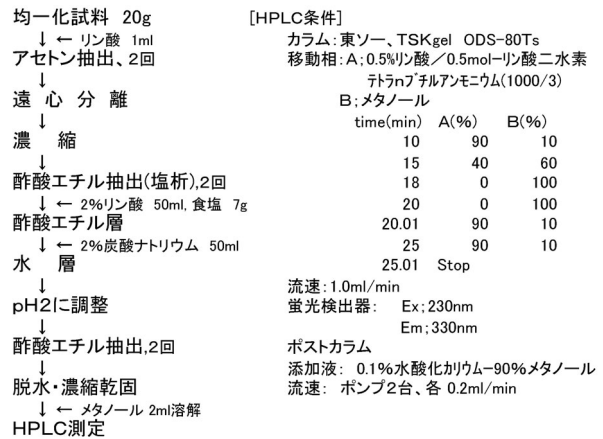


図2 1-ナフチル酢酸の分析方法

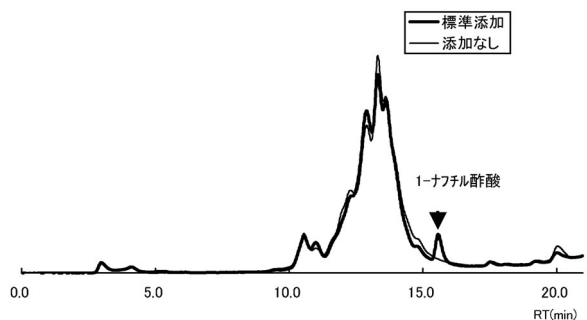


図3 1-ナフチル酢酸のクロマトグラム(りんご)

なかった。また、市場流通品の他県産を含めたりんご及び日本なしの買い上げ調査でも、対象8検体にカプタホール、シヘキサチンは検出されなかった。

4 ま と め

- 1) 県内市場流通品の輸入野菜・果実中に残留する農薬を検査した結果、残留基準値を超過したものはなかった。しかし、中国産生姜にBHCが0.24ppm、中国産ライチにメタミドホスが0.09ppm(基準値:0.1ppm)検出された。
- 2) 輸入野菜・果実に微量ながら検出された農薬は30種類

類であり、その2/3は有機リン系及びピレスロイド系を主とした殺虫剤であった。

- 3) 1-ナフチル酢酸は、移動相にイオンペア試薬(0.5mol-リン酸二水素テトラブチルアンモニウム溶液)を用いた0.5%-リン酸/メタノールのHPLCグラジュエント分析で、マトリックスによる妨害を受けずに定量することができた。
- 4) 無登録農薬カプタホール、シヘキサチン、1-ナフチル酢酸は、購入使用した生産農家のりんご及び日本なしの26検体、及び市場流通品のりんご、梨の8検体全てに検出されなかった。

表4 輸入野菜・果実中の検出農薬(定量下限値未満)

用途	種類	品名 生産国 農薬名	生 鮮 野 菜				冷 凍 野 菜 ・ 果 実						定 量 下 限 値 (ppm)		
			しょうが		パプリカ	しるねぎ	茶 豆	ライチ	ラベリズ	いんげん	アメリカン チェリー	ブルニ			
			1	2											
			中 国	中 国	韓 国	中 国	台 湾	中 国	カ ナ ダ	タ イ	ア メ リ カ	ア メ リ カ			
殺虫剤(16)	Py	シハロトリン													0.01
	Py	シベルメトリン													0.02
	Py	ピフェントリン													0.01
	P	アセフェート													0.05
	P	キナルホス													0.01
	P	ジメトエート													0.01
	P	ダイアジノン													0.01
	P	パラチオン													0.01
	P	ピリミホスメチル													0.01
	P	フェントロチオン													0.01
	P	プロチオホス													0.01
	N	ピリプロキシフェン													0.05
	Cl	o,p'-DDT													0.005
	Cl	p,p'-DDD													0.005
	Cl	p,p'-DDE													0.005
	N	テブフェンピラド													0.02
殺菌剤(5)	P	トルクロホスメチル													0.02
	N	フェナリモル													0.02
	N	フルトラニル													0.025
	N	ミクロブタニル													0.02
	Cl	キャプタン													0.005
除草剤(4)	N	アラクロール													0.005
	N	チオベンカルブ													0.02
	N	ペンディメタリン													0.005
	N	メトラクロール													0.005

Cl: 塩素系農薬 P: リン系農薬 N: 窒素系農薬 Py: ピレスロイド系農薬

表5 無登録農薬分析結果

種類	品目	シヘキサチン		1-ナフチル酢酸		カプタホール	
		りんご	日本なし	りんご	日本なし	りんご	日本なし
		生産地					
生産農家	A 町			ND(2)	ND(3)		
	B 町	ND(3)		ND(9)			
	C 町			ND(6)			
	D 市	ND(2)	ND(1)				
検査数	5	1	17	3			
流通品	宮城県産	ND(2)	ND(1)			ND(2)	ND(1)
	山形県産	ND(2)				ND(2)	
	福島県産		ND(2)				ND(2)
	茨城県産		ND(1)				ND(1)
検査数	4	4			4	4	
検査合計	9	5	17	3	4	4	

()内数値は、検体数。

参 考 文 献

- 1) (財)みやぎ・環境とくらしネットワーク他: シンポジウム「食の安全を問う」講演要旨集, p8, 平成14年11月27日
- 2) 仙台検疫所ホームページ <http://www1.odn.ne.jp/sendai-keneki/>, 輸入食品, 違反事例情報
- 3) 食品衛生小六法, 平成15年度版, p653, p691, 新日本法規(2002)
- 4) 志賀直史ほか, 日本農薬学会誌, 1, p231-234(1976)
- 5) 植村振作ほか著: 農薬毒性の辞典改訂版, 三省堂(2002)