

輸入農産物の安全性に関する調査について（第1報）

【食品化学科】

朝倉 学* · 山根 一城
橋本 賢生** · 細井 亨

Investigation about the safety of import agricultural products (the first report)

Manabu ASAKURA*, Kazuki YAMANE
Masao HASHIMOTO**, Toru HOSOI

Abstract

The distribution situation was investigated on import vegetable, which prevailed in the Tottori prefecture. In addition, on the main import vegetable, the persistency was high, and the pesticide residue inspection was carried out on organochlorine pesticide of 7 materials suspected as an incetion disturbance material. As the result, the pesticide residue was detected from 12 samples within 20 samples. Detected agricultural chemical was under all reference value.

1 はじめに

我が国は食料の多くを諸外国に依存しており、最近の食料自給率は熱量ベースで40パーセント程度となっている。

これら輸入食品に対しては、残留農薬・食品添加物を中心に消費者の不安・関心が高く、また、近年、内分泌かく乱化学物質（環境ホルモン物質）による環境汚染が社会的な問題となっており、食品に対する汚染も懸念されている。

このような状況下、科学的なデータに基づき輸入食品の安全性を評価・検討することは、食品衛生行政推進の観点から非常に重要な課題であり、当所においては、平成11～13年度の3年計画で、輸入農産物の安全性に関する調査を開始している。

今回、平成11年度年間に実施した試験結果を取りまとめたので報告する。

2 調査方法

1) 試料の選定

鳥取・倉吉・米子保健所において、試料採取時期毎に輸入農産物の流通調査を行い、この結果から輸出（原産）国等を勘案のうえ、比較的流通量の多い輸入野菜を中心に、幅広く試験対象品目を選定した。

これら試料の品名・輸出国名等をTable 1に示した。

2) 試験内容

試験は、残留性が極めて高く、また、内分泌かく乱化学物質として疑われている有機塩素系農薬のうち、BHC (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC)、DDT類 (op'-DDT, pp'-DDT, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, pp'-DDD)、ジコホール（ケルセン）、アルドリン、

* 現鳥取県中部健康福祉センター

** 現鳥取県東部健康福祉センター

Table 1 The test object sample list

Sampling date	Test object item		Sampling date	Test object item	
	Sample name	Exporting nation name		Sample name	Exporting nation name
1999. 7.13	Endive	Belgium	1999.11.25	Okra	Philippines
1999. 7.13	Garlic bud	China	1999.11.22	Asparagus	Australia
1999. 7.13	Paprika	Netherlands	1999.11.22	Field peas	China
1999. 7.12	Cicoria rossa	United States	1999.11.22	Ginger root	China
1999. 7.12	Echalote	Belgium	1999.11.22	Onion	United States
1999. 9. 7	Celery	United States	2000. 1.18	Asparagus	Philippines
1999. 9. 7	Young cone	Thailand	2000. 1.17	Pumpkin	Tonga
1999. 9. 8	Broccoli	United States	2000. 1.18	Pea	China
1999. 9. 8	Welsh onion	China	2000. 1.18	Pumpkin	Mexico
1999. 9. 7	Carrot	United States	2000. 1.18	Broccoli	China

エンドリン、ディルドリン、及び、エンドスルファン（エンドスルファン- α 、エンドスルファン- β 、エンドスルファンスルファート）の7物質（異性体も含めると17成分）を分析対象とした。

なお、実際の試験操作にあたっては、農薬の残留実態を広く捕らえる観点から、可食部以外も含む試料全体を検査対象とし、多成分一斉分析法により残留農薬の定性・定量を行った。

3) 試験方法

試験操作は食品衛生法第7条に基づく食品添加物等の規格基準検査法（厚生省告示法）及び「農薬の残留分析法（農薬残留分析法研究班編集）」P.246～248エンドスルファン分析法等に準拠した方法により実施した。Scheme 1に分析法のフローを示した。

4) 分析測定機器

(1) ガスクロマトグラフ

HEWLETT PACKARD 社製 HP-6890 (ECD)
使用カラム…HP-1・HP-5・HP-1701・
DB-17

(株)日立製作所社製 G-3000 (ECD)

使用カラム…DB-1

(2) ガスクロマトグラフ-質量分析計

日本電子(株)製 JMS-AX505WA

使用カラム…DB-5・DB-1301

3 調査結果

1) 添加回収試験結果

本調査で採用した試験法は、有機塩素系農薬分析法（厚生省告示法）とエンドスルファン分析法を一斉に実施するもので、かつ、試料濃縮率も10倍と高く設定しているため夾雑物の影響が懸念されることから、試験法の妥当性を検証する必要がある。

告示法に準拠して行う有機塩素系農薬の分析法については、過去に数回の添加回収試験を実施し、おおむね良好な回収率を得ていることから、今回、エンドスルファン（エンドスルファン- α 、エンドスルファン- β 、エンドスルファンスルファート）を中心に、5品目の野菜を用いて添加回収試験（ECD-GCにより定量）を実施した。

試験の結果、Table 2に示すとおり、エンドスルファン- α が83.2～110.3%、エンドスルファン- β が82.7～95.7%、エンドスルファンスルファートが86.5～136.7%、 δ -BHCが74.4%、pp'-DDTが117.2%、ディルドリンが97.7%の回収率であった。

Scheme 1 The organochlorine pesticide analysis flow

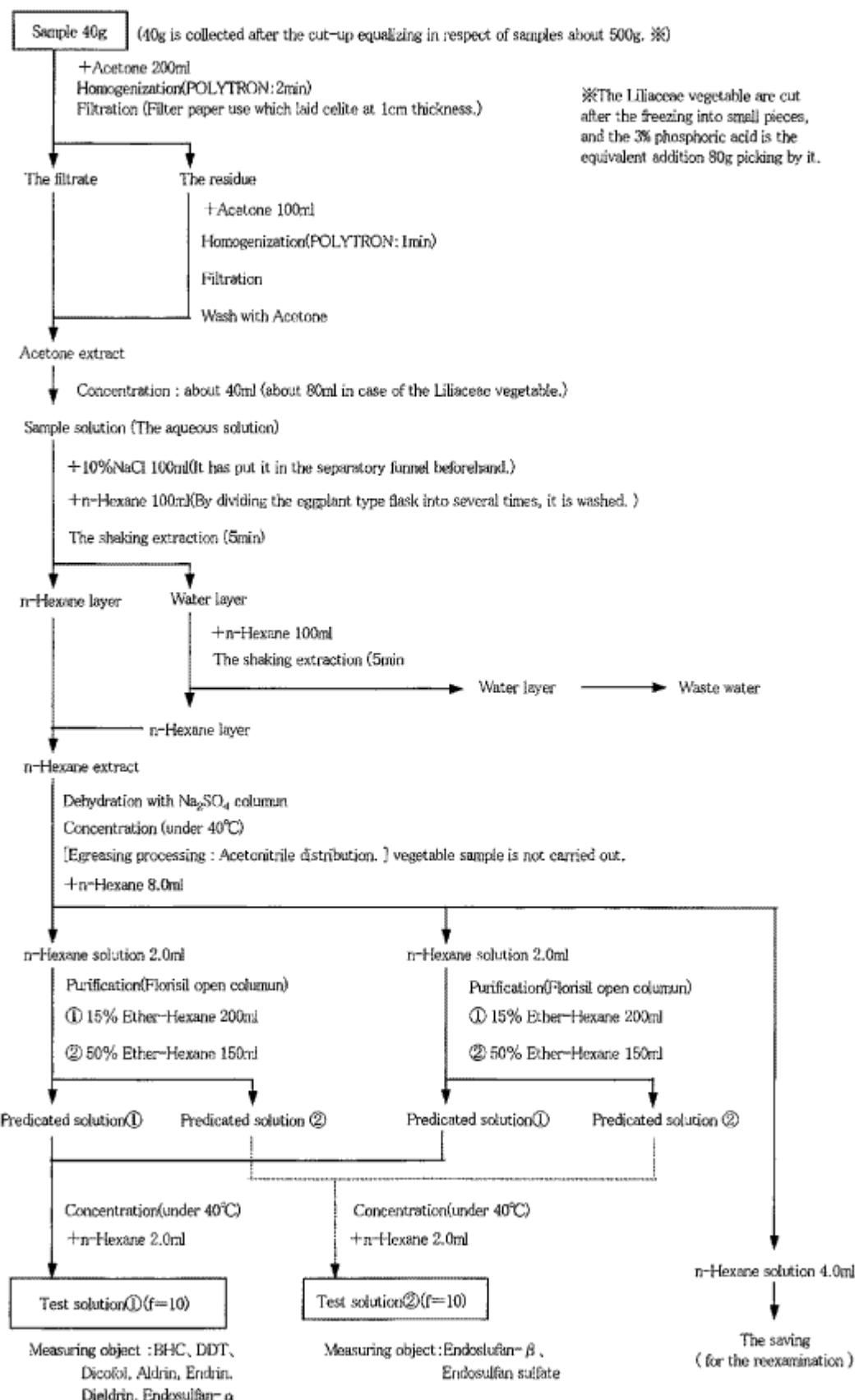


Table 2 The recovery test result

The addition agricultural chemical name	Agricultural chemical addition sample name (agricultural product names) and recovery rate. (%)				
	Endive	Broccoli	Asparagus	Pea	Pumpkin
Endosulfan- α	83.2	95.4	89.7	89.7	110.3
Endosulfan- β	82.7	95.7	88.6	88.8	88.2
Endosulfan sulfate	86.5	95.5	112.8	115.8	136.7
δ -BHC	—	—	—	—	74.4
pp'-DDT	—	—	—	—	117.2
Dieldrin	—	97.7	—	—	—

2) 定量限界値等の設定

本調査は輸入農産物の内分泌かく乱化学物質（有機塩素系農薬）残留実態を把握することが目的であり、極微量な農薬成分の検出（定性・定量）が求められる。

よって、試験内容及び分析方法も規格基準検査と異なっており、試験データの比較や評価・解析を行うに際し、定量限界値並びに検出限界値を定めておく必要がある。

今回採用した試験法では、ガスクロマトグラフにより農薬成分の定量を行うとしているため、

ECD-GCの装置検出下限 (IDL) 及び試料濃縮率等を考慮してTable 3 に示す値を各農薬の定量限界値・検出限界値 (BHC、DDT、エンドスルファンについては異性体ごとに算出) として設定した。なお、ECD-GCは測定条件（カラムの変更やベースラインの安定度等）により検出感度が変動すること、及び、GC/MSを用いた定性確認試験においても試験溶液に含まれる夾雑物の影響等により検出確認ができない場合があることから、Table 3 に示す値はあくまで目安値として設定したものである。

Table 3 Detection limits, etc. are looked through

Agricultural chemical name.	The limit of determination value. (ppm)	Qualitative analysis threshold value. (ppm)	Limit of determination value of the official method. (ppm)
All BHC	0.0002	0.00004~0.00005	0.005
All DDT	0.0002~0.0004	0.00004~0.00020	0.005
Dicofol	0.0008	0.00016	0.01
Aldrin	0.0002	0.00004	0.005
Endrin	0.0004	0.0002	0.005
Dieldrin	0.0002	0.00005	0.005
All endosulfan	0.0002	0.00004~0.00010	—

3) 残留農薬試験結果

Table 4 に残留農薬試験結果（残留農薬が検出された試料のみ）を示した。

試験結果をみると、輸入野菜20試料のうち、中国産のサヤエンドウ・ショウガ・エンドウ（スナックエンドウ）・ブロッコリー各1試料、米国産のブロッコリー・トレビス・セロリ各1試料、オランダ産のパプリカ（赤ピーマン）1試料、ベルギー

産のエシャロット1試料、オーストラリア産のアスパラガス1試料、トンガ産及びメキシコ産のカボチャ各1試料、合計12試料から農薬が検出された。

農薬別に検出状況をみると、総DDT類が7試料から、総エンドスルファンが5試料から、ジコホールが4試料から、ディルドリンが1試料から検出され、BHC・アルドリン・エンドリンはい

ずれの試料からも検出されなかった。検出値をみると、米国産セロリから検出された総エンドスルファンが0.15ppmと比較的高い値を示したもの、その他の検出農薬はおおむね低い値であった。

なお、同一試料から複数の農薬を検出した野菜

は、中国産のサヤエンドウ（2農薬）及びショウガ（2農薬）、米国産のトレビス（2農薬）及びセロリ（2農薬）、メキシコ産のカボチャ（2農薬）の、合計5試料であった。

Table 4 Pesticide residue test result (The sample that the pesticide residue was detected.)

Sample name	Exporting nation	Pesticide residue test result		The residual standard (ppm)	Withhold standard for pesticide registration (ppm)	ADI (mg/kg·body weight/day)
		Name	Value (ppm)			
Field peas	China	All DDT	TR (0.00005)	0.2	—	0.005
		Dicofol	0.0011	—	2	0.025
Ginger root	China	All DDT	0.0022	—	—	0.005
		Dicofol	0.0034	—	2	0.025
Pea	China	Dicofol	0.0013	—	2	0.025
Broccoli	China	All DDT	0.00096	0.2	—	0.005
Broccoli	United States	All DDT	0.00058	0.2	—	0.005
Cicoria rossa	United States	All DDT	TR (0.0001)	—	—	0.005
		All endosulfan	TR (0.0001)	—	0.5	0.008
Celery	United States	All DDT	0.0056	0.2	—	0.005
		All endosulfan	0.15	—	0.5	0.008
Paprika	Netherlands	All endosulfan	TR (0.00005)	—	0.5	0.008
Echalote	Belgium	Dicofol	0.0042	—	2	0.025
Asparagus	Australia	All DDT	0.00037	0.2	—	0.005
Pumpkin	Tonga	All endosulfan	0.01	—	0.5	0.008
Pumpkin	Mexico	Dieldrin	0.00033	—	—	0.0001
		All endosulfan	0.0063	—	0.5	0.008

Note of 1 : All endosulfan shows the total of endosulfan - α , endosulfan - β , endosulfan sulfate on all DDT in respect of the total of op' - DDT, pp' - DDT, op' - DDE, pp' - DDE, op' - DDD, pp' - DDD.

Note of 2 : TR shows detection data (estimate in the parenthesis) under the limit of determination value.

4 まとめ及び考察

1) 本調査で採用した残留農薬試験法の妥当性を添加回収試験により検証したところ、おおむね良好な回収率が得られ、試験結果（定量値）の信頼性は確保されているものと判断された。

なお、本試験法で設定した定量限界値は200~800ppb、検出限界値は40~200ppbのレベルであり、残留農薬試験としては充分な検出レベルであるものの、内分泌かく乱化学物質調査の観点からは、pptレベルの測定も可能な極微量

成分分析法の開発が必要であると思われた。

2) 残留農薬試験結果をみると、試料数に対する農薬の検出割合は60% (12/20)、分析項目数に対する検出割合は12% (17/140) と、比較的高い割合で農薬が検出された。

この理由として、本調査の試験法では試料濃縮率を高める等の操作により、より低い濃度まで検出（定性・定量）が可能であり、通常の残留農薬試験（厚生省告示法）においては不検出（検出限界未満）とされる濃度レベルを検出値として捕らえているためと判断された。

3) 試験結果を食品衛生法に定める農産物の規格基準と比較したところ、基準値のあるものに関してはすべての試料が基準に適合していた。基準値の設定が無い試料では他の農産物の基準値や1日許容摂取量(ADI)と比較したが、すべて基準値以下であった。残留農薬基準の観点からみれば、輸入農産物の安全性は確保されていると推察された。

なお、食品衛生法に基づく規格基準(残留基準)が設定されていないエンドスルファンについては5試料に残留が認められ、このうち米国産セロリ1試料からは0.15ppmと比較的高い値が検出された。

有機塩素系殺虫剤のエンドスルファンは別名ベンゾエピンとも呼ばれ、野菜・果実等広範囲の害虫に有効で、殺効性かつ残効性のある農薬であり、原体は α 体(64~67%)及び β 体(29~32%)の混合物で、代謝物としてエンドスル

ファンスルファートが存在する。環境庁の定めた農薬登録保留基準では野菜におけるエンドスルファン残留量として0.5ppmが、また、国際残留農薬基準ではセロリに対する暫定最大残留基準として2ppmの値が設定されている。今回のセロリの検出値はこれら基準をクリアしており、現時点における科学的知見からは問題のない値であると判断された。

4) 本調査で検出された農薬について、内分泌かく乱化学物質の観点からヒトに対する影響を推察することは現時点において困難であり、今後一層、内分泌かく乱化学物質問題に対する調査研究の推進が望まれるところである。

なお、本調査については、データ集積及び残留農薬基準との対比等を当面の目的としており、平成12年度は輸入果実について残留農薬試験を実施することとしている。