調査・資料

輸入スパイスおよびハーブ中の残留農薬実態 (1997年4月～2011年3月)

(平成25年1月30日受理)

小林麻紀* 大塚健治 田村康宏 富澤早苗 木下輝昭
上條恭子 岩越景子 佐藤千鶴子 永山敏廣 高野伊知郎

Survey of Pesticide Residues in Imported Spices and Herbs (1997.4–2011.3)

Maki KOBAYASHI*, Kenji OHTSUKA, Yasuhiro TAMURA, Sanae TOMIZAWA, Teruaki KINOSHITA,
Kyoko KAMLJO, Keiko IWAKOSHI, Chizuko SATO, Toshihiro NAGAYAMA and Ichiro TAKANO

Tokyo Metropolitan Institute of Public Health: 3-24-1 Hyakunin-cho,
Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan;

* Corresponding author

A survey of pesticide residues in 313 samples of imported spices and herbs on the Tokyo market from April 1997 to March 2011 was carried out. Thirty-seven kinds of pesticides, including organophosphorus, organochlorine, pyrethroid, carbamate and others, were detected between levels of trace (below 0.01 ppm) and 3.3 ppm from 64 samples. The rate of detection was highest in peel (100%) followed by stem (66.7%), fruit (34.5%), bark (33.3%), flower (31.3%) and leaf (14.7%). No residues were detected in root, seed or whole grass. Organochlorine pesticides were detected in all plant parts. The insecticides were detected in products from all production areas, suggesting that their use is common. Residue levels of these pesticides were calculated as less than 1% of their ADI values, based on the daily intake of spices and herbs. Therefore, these spices and herbs should be safe when consumed in customary amounts.

(Received January 30, 2013)

Key words: 残留農薬 pesticide residue; スパイス spice; ハーブ herb; 有機リン系農薬 organophosphorus pesticide; 有機塩素系農薬 Organochlorine pesticide; ピレスロイド系農薬 pyrethroid pesticide; カーバメート系農薬 carbamate pesticide; 一日摂取許容量ADI

緒言

スパイスおよびハーブなどの香辛料は、植物の持つ有効成分に着目され、長い歴史の中で食用から薬用まで広く用いられてきた。食用としては、主に香味や風味付け、着色による食欲増進、あるいは消化吸収を助けることなどを目的として、多様な種類のスパイスおよびハーブが使用されている。

スパイスは亜熱帯や熱帯原産が多く、樹皮、根、種子、果実および花などを用いる。また、ハーブの大多数は地中海沿岸の原産で、主に花、葉および茎などを用いる。スパイスおよびハーブは、食品の製造および加工に広く使用されており、国際化による食の多様化や健康志向の高まりから、これら香辛料への関心が高まっている。しかし、国内ではほとんど生産されず、大部分は諸外国からの輸入に依存しており、輸入量は年間10万t以上となっている^{*1}。

輸入食品で残留基準違反が見られることや、2008年の中国製冷凍餃子のメタミドホス混入事件などにより、消費者の輸入食品の安全性に対する不安と関心は高い。スパイスおよびハーブは、そのまま用いられることから、それらの農薬残留実態を把握することは食品衛生上重要と考えられる。しかし、残留農薬実態について長期にわたって調査を行った報告は少ない^{1)~8)}。^{*2} 著者らは1997年度より市販輸入スパイスおよびハーブ中の残留農薬調査を行い、残留実態の把握に努めている。今回は1997年度から2010年度までの結果を報告する。

* Maki_Kobayashi@member.metro.tokyo.jp
東京都健康安全研究センター：〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

*1 農林水産省. 農林水産物輸出入統計, 確報 (統計表一覧), 財務省貿易統計 (輸入), 平成23年度

*2 国民生活センター, 商品テスト結果, 2005年9月7日 [報告書本文] ダイエットなどをうたった「健康食品」—センナ茎を使った茶類を中心に, http://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20050907_1.pdf

Table 1. List of investigated imported spices and herbs on the market in Tokyo

Bulk
Cat's claw (3) ^{a)}
Flower
Acacia (1), Chamomile (22), Cornflower (2), Elder (7), Everlasting (1), Hibiscus (4), Jasmine (2), Lavender (7), Linden (5), Mallow (3), Marigolds (4), Meadowsweet (1), Rose (8)
Fruit
Apple (2), Blueberry (1), Cardamom (2), Coriander (2), Juniper berry (2), Nutmeg (1), Pepper (3), Red pepper (2), Rose hip (9), Star anise (5)
Leaf
Basil (13) ^{b)} , Bay leaf (10), Bilberry leaf (1), Birch leaf (1), Chervil (1) ^{b)} , Clover (3), Coriander (1) ^{b)} , Dandelion leaf (1), Echinacea (6), Eucalyptus (5), Ginkgo (8), Gotu kola (1), Hyssop (1), Lemon balm (16), Lemon grass (4), Dill (1) ^{b)} , Lemon verbena (2), Marjoram (5), Mate (4), Mugwort (1), Mullein (1), Oregano (15) ^{b)} , Parsley (1) ^{b)} , Pennyroyal (1), Peppermint (16) ^{b)} , Raspberry leaf (2), Rosemary (15) ^{b)} , Sage (14), Savory (3), Spearmint (1), St. John's wort (10), Strawberry leaf (4), Tarragon (4) ^{b)} , Thyme (13) ^{b)}
Peel
Lemon peel (2), Orange peel (1)
Root
Chicory (1), Dandelion (3), Licorice (2), Peruvian ginseng (3), Valerian (1)
Seed
Caraway (1), Dill (2), Fennel (1)
Stem
Alexandrian senna (3)
Whole grass
Nettle (5), Passion flower (1), Yarrow (3)
Total
313 kinds

^{a)} Number of samples is shown in parenthesis.^{b)} Including the frozen commodity.

実験方法

1. 試料

1997年4月から2011年3月にかけて東京都内で市販されていた乾燥（一部冷凍を含む）輸入スパイスおよびハーブ313検体を対象とした。分析した試料の内訳をTable 1に示した。

2. 調査対象農薬

Table 2に示した有機リン系農薬69種、有機塩素系農薬24種、ピレスロイド系農薬14種（2000年度より調査）、カーバメート系農薬22種およびその他の農薬42種、合計171種類（異性体および代謝物を含む）について調査した。

3. 試薬

1) 農薬標準品：和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、Riedel-de Haën社およびNanogen社製の残留農薬分析用農薬標準品を用いた。

2) 有機溶媒：抽出および精製には残留農薬試験用を、HPLC移動相には高速液体クロマトグラフ用を用いた。

3) 水：精製水をMilli-Q[®]超純水装置（(株)日本ミリポア社製）により精製して用いた。（比抵抗値18.2 MΩ・cm以上）

4. 装置

1) **GC-ECD**: GC-17A（(株)島津製作所製）、カラム SPB-50（0.25 mm i.d.×30 m、膜厚0.25 μm）（SUPELCO社製）

2) **GC-FPD**: GC-14B（(株)島津製作所製）、カラム

DB-17（0.53 mm i.d.×30 m、膜厚1.0 μm）（Agilent 社製）

3) **GC-NPD**: 6890N、カラム DB-35（0.25 mm i.d.×30 m、膜厚0.25 μm）（Agilent社製）

4) **HPLC**: カーバメート分析システム、ポンプ LC-10AT、蛍光検出器 RF-10A、カラム Shim-pack FC-ODS（4.6 mm i.d.×75 mm、粒径3 μm）（(株)島津製作所製）

5) **GC-MS**: 5973MSD、カラム DB-5MS（0.25 mm i.d.×30 m、膜厚0.25 μm）（Agilent社製）

6) **LC-MS**: HPLC部 ポンプ PU-1580（日本分光(株)製）、MS部 Quattro LC（Micromass社製）、カラム TSK GEL ODS-100 V（2.0 mm i.d.×150 mm、粒径5 μm）（東ソー(株)製）

5. 試験方法

有機リン系農薬、有機塩素系農薬、カーバメート系農薬およびピレスロイド系農薬は厚生労働省（旧厚生省を含む）から告示あるいは通知された試験法^{*3}に準じた。その他の農薬に分類した農薬はGC-NPDを用いて、保持指標を利用した内部標準法⁹⁾により測定した。また、2003年4月より有機リン系農薬、有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬およびその他の農薬の一部についてはGC-ECD、GC-FPD、GC-NPDおよびGC-MSを併用する方法を用い

^{*3} 厚生労働省医薬品食品局食品安全部長通知“食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について”平成17年1月24日、食安発第0124001号（2005）

Table 2. List of investigated pesticides^{a,b)}

Organophosphorus pesticide (69)		
Insecticide	azinphos-ethyl, azinphos-methyl, bromophos-ethyl, cadusafos, chlorfenvinphos (<i>E,Z</i>) (CVP), chlorpyrifos (+chlorpyrifos-oxon), chlorpyrifos-methyl, cyanofenphos (CYP), cyanophos (CYAP), demeton (<i>O,S</i> , demeton- <i>S</i> -methyl sulfone), dialifos, diazinon, dichlofenthion (ECP), dichlorvos (DDVP), dimethoate, dioxabenzofos, dioxathion, disulfoton-sulfon, EPN (+EPN-oxon), EPBP, ethion, ethoprophos (mocal), etrimfos, fenamiphos, fenitrothion (MEP), fenthion (+fenthion-sulfon), fonofos, formothion, fosthiazate, heptenophos, isazophos, isocarbophos, isofenphos, isoxathion, leptophos, malathion, mecarbam, methacrifos, methidathion (DMTP), mevinphos (phosdrin), monocrotophos, naled, oxydeprofos, parathion, parathion-methyl, phenthoate (PAP), phosalone, phosphamidon, phosmet (PMP), phoxim, piperophos, pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos (+prothiofos-oxon), propaphos (+propaphos-sulfon), pyraclofos, pyridaphenthion, quinalphos, sulprophos, terbufos, tetrachlorvinphos (CVMP), thiometon, triazophos, trichlorfon (DEP), vamidothion	65 kinds
Fungicide	edifenphos (EDDP), iprobenfos (IBP), tolclofos-methyl	3 kinds
Herbicide	butamifos	1 kind
Organochlorine pesticide (24)		
Insecticide	BHC (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC), DDT (<i>p,p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDD, <i>o,p'</i> -DDT), aldrin, chlorfenapyr, chloropropylate, dicofol, dieldrin, endrin, endosulfan (endosulfan-I, endosulfan-II, endosulfan sulfate), heptachlor (+heptachlor epoxide), methoxychlor, tetradifon	12 kinds
Fungicide	captan, captafol, dichlofluanid, dicloran (CNA), iprodione, procymidone, chlorobenzilate, chlorothalonil (TPN), vinclozolin, quitozene (PCNB)	10 kinds
Herbicide	chlomethoxyfen, chlornitrofen (CNP)	2 kinds
Pyrethroid pesticide (14) ^{c)}		
Insecticide	acrinathrin, bifenthrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, halfenprox, permethrin, tefluthrin, tralomethrin	14 kinds
Carbamate pesticide (22)		
Insecticide	aldicarb (+aldicarb sulfone, aldicarb sulfoxide), bendiocarb, carbaryl (NAC), carbofuran, carbosulfan, dioxacarb, ethiofencarb (+ethiofencarb sulfone, ethiofencarb sulfoxide), fenobucarb (BPMC), isoprocarb (MIPC), methomyl, metolcarb (MTMC), methiocarb (+methiocarb sulfone, methiocarb sulfoxide), oxamyl, pirimicarb, propoxur (PHC), thiodicarb, XMC, xylylcarb (MPMC)	18 kinds
Fungicide	diethofencarb	1 kind
Herbicide	chlorpropham (CIPC), esprocarb, thiobencarb	3 kinds
Others (42)		
Insecticide	bromopropylate, buprofezin, cyprodinil, diflufenican, fenarimol, fludioxonil, pyrimethanil	7 kinds
Fungicide	azoxystrobin, bitertanol, boscalid, cyproconazole, difenoconazole, flusilazole, flutolanil, hexaconazole, imibenconazole, kresoxim-methyl, mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, myclobutanil, penconazole, procloraz, propiconazole, pyridaben, tetraconazole, tebufenozid, tebuconazole, thifluzamide, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, tricyclazole, triflumizole	27 kinds
Herbicide	acetochlor, metribuzin, oxadiazon, promethryn, pendimethalin, pretilachlor, trifluralin	7 kinds
Insecticide synergist	piperonyl butoxide	1 kind
Total		171 kinds

^{a)} Limit of quantitation: 0.01 ppm, limit of detection: 0.005 ppm.

^{b)} Includes isomers and metabolites.

^{c)} Investigated from 2000.

た¹⁰⁾.

なお、定量限界はいずれの農薬も0.01 ppm、検出限界は0.005 ppmで、検出限界以上かつ定量限界未満でGC-MSまたはLC-MSで農薬が確認できた場合は痕跡値(0.01 ppm未満)として表記した。

結果および考察

1. 調査結果

スパイスおよびハーブ313検体中64検体から有機リン系農薬、有機塩素系農薬、カーバメート系農薬およびピレ

スロイド系農薬など37種類の農薬が痕跡値～3.3 ppmの範囲で検出された。農薬が痕跡値以上検出された検体について、製品とされていた植物の部位別にTable 3に示した。

1) 樹皮および花

樹皮(キャットクロ)では3検体中1検体(検出率: 33.3%, 以下同様)から、1種類の有機塩素系農薬(検出農薬: DDT)が0.14 ppm検出された。

花では、13種67検体中7種(カモミール, エルダー, ハイビスカス, ジャスミン, リンデン, メドウスイートおよびローズ)21検体(31.3%)から6種類の有機リン系農

Table 3. Pesticide residues found in imported spices and herbs (Fiscal year 1997–2010)

Sample	Country of origin	Fiscal year	No. of positive	Pesticide residue (ppm)
Bulk				
Cat's claw (3) ^{a)}	Peru (3)	2003	1	DDT 0.14
Flower				
Chamomile (22)	Egypt (13)	1997	1	DDT Tr ^{b)}
		1998	1	malathion 1.5
		2002	2	dimethoate 3.3, malathion 0.21, 0.26
		2003	4	chlorpyrifos 0.04, 0.05, 0.23, dimethoate 0.02, 0.06, 0.10, 0.30, malathion 0.23, 0.67
	Poland (4)	2009	1	chlorpyrifos 0.02, cyhalothrin Tr
Elder (7)	Ukraine (2)	2000	1	BHC Tr, DDT 0.01, cypermethrin Tr, iprodione Tr
	Poland (3)	2003	1	DDT 0.06
	Hungary (2)	2006	1	DDT 0.02, pirimiphos-methyl 0.02
Hibiscus (4)	Thailand (1)	2003	1	dichlorvos 0.16
Jasmine (2)	China (2)	1998	1	triazophos 0.39
		2003	1	triazophos 0.09
Linden (5)	Bulgaria (3)	2003	1	chlorpyrifos 0.02
Meadowsweet (1)	Poland (1)	2009	1	piperonyl butoxide 0.03
Rose (8)	India (1)	1997	1	BHC 0.27, DDT 0.02
	Pakistan (5)	2003	1	dichlorvos 0.03
		2004	1	endosulfan 0.06
	Iran (1)	2006	1	DDT 0.02
Fruit				
Apple (2)	Turkey (1)	2009	1	chlorpyrifos Tr, cypermethrin 0.19, dicofol 0.02, piperonyl butoxide 0.02
Cardamom (2)	India (1)	1998	1	quinalphos 0.23
	Guatemala (1)	2003	1	BHC 0.27, endosulfan 0.09, fenvalerate 0.02, phosalon 0.38, triazophos 0.95
Coriander (2)	France (2)	2003	1	trifluralin 0.03
Pepper (3)	Malaysia (2)	2008	2	pirimiphos-methyl Tr, Tr
Red pepper (2)	China (2)	2004	1	cypermethrin 0.12, dicofol 0.03, fenvalerate 0.06
Rose hip (9)	Chile (8)	2002	1	dichlorvos 0.01
		2004	1	chlorpyrifos Tr
	Egypt (1)	2002	1	malathion 0.14

薬 (マラチオン, ジメトエート, クロルピリホス, ピリミホスメチル, ジクロロボスおよびトリアゾホス), 4種類の有機塩素系農薬 (DDT, BHC, イプロジオンおよびエンドスルファン), 2種類のピレスロイド系農薬 (シハロトリンおよびシペルメトリン) および1種類のその他の農薬 (ピペロニルブトキシド) などが痕跡値～3.3 ppm検出された。

エジプト産のカモミールでは, DDT, マラチオンおよびジメトエートについて同様な検出例が報告されている⁸⁾。また, メドウスイートからは, ピレスロイド系殺虫剤の共力剤として使用されるピペロニルブトキシドのみが検出されている。著者らの調査では, 乾燥果実からピペロニルブトキシドのみが検出された事例もあり¹¹⁾, ピレスロイド系農薬よりも残留しやすい, または混合量が多いため残留した可能性があると考えられた。

2) 果実

果実では, 10種29検体中6種 (りんご, カルダモン, コリアンダー, 胡椒, 唐辛子およびローズヒップ) 10検体 (34.5%) から7種類の有機リン系農薬 (クロルピリホス, キナルホス, ホサロン, トリアゾホス, ピリミホスメ

チル, ジクロロボスおよびマラチオン), 3種類の有機塩素系農薬 (ジコホール, BHCおよびエンドスルファン), 2種類のピレスロイド系農薬 (シペルメトリンおよびフェンバレーレート) および2種類のその他の農薬 (ピペロニルブトキシドおよびトリフルラリン) が痕跡値～0.95 ppm検出された。

このうちローズヒップから検出されたジクロロボスについては同様な検出例が報告されている⁵⁾。また, りんごから検出されたピペロニルブトキシドおよびコリアンダーから検出されたトリフルラリンを除くと, いずれも殺虫剤であった。

3) 葉

葉では, 34種184検体中17種 (バジル, ダンデリオンリーフ, デイル, ゴツコーラ, レモンバーム, レモングラス, レモンバーベナ, マジョラム, マテ, オレガノ, ペパーミント, ラズベリーリーフ, セージ, スペアミント, セントジョーンズワート, ストロベリーリーフおよびタイム) 27検体 (14.7%) から9種類の有機リン系農薬 (クロルピリホス, クロルピリホスメチル, メチダチオン, ジクロロボス, ジメトート, ピリミホスメチル, トルクロホス

Table 3. Continued

Sample	Country of origin	Fiscal year	No. of positive	Pesticide residue (ppm)
Leaf				
Basil (13)	USA (2)	2008	1	chlorpyrifos 0.01
Dandelion leaf (1)	Germany (1)	2006	1	acetochlor 0.23, chlorpyrifos 0.01, DDT 0.15, dicofol 0.07
Dill (1)	France (1)	1999	1	vinclozolin 0.05 ^{c)}
Gotu kola (8)	India (1)	2006	1	BHC 0.04
Lemon balm (16)	France (1)	2003	1	chlorpyrifos-methyl 0.03
	Spain (2)	2006	1	tetraconazole 0.08
Lemon grass (4)	Thailand (3)	2004	1	cypermethrin 0.07
Lemon verbena (2)	Morocco (1)	2003	1	chlorpyrifos 0.02, methidathion 0.04
Marjoram (5)	Egypt (5)	1999	1	dicofol 0.46
Mate (4)	Brazil (3)	1999	1	dichlorvos 0.08
Oregano (15)	France (1)	1999	1	methomyl 0.13 ^{c)}
	Hungary (1)	2000	1	carbaryl 0.02
	Turkey (5)	2007	1	cypermethrin 0.6
		2010	1	cyhalothrin 0.17, deltamethrin 0.21
Peppermint (16)	Egypt (3)	2001	1	chlorpyrifos 0.54
	Bulgaria (6)	2002	3	chlorpyrifos 0.02, 0.40, dimethoate 0.24, 0.27, pirimicarb 0.67
		2003	1	chlorpyrifos 0.2, dimethoate 0.08
Raspberry leaf (2)	Serbia and Montenegro (1)	2009	1	DDT Tr, pirimiphos-methyl 0.01, piperonyl butoxide 0.04
Sage (14)	Turkey (6)	2007	1	tolclofos-methyl 0.01
Spearmint (1)	Egypt (1)	2001	1	chlorpyrifos-methyl 0.44, profenofos 2.7
St. John's wort (10)	Poland (4)	2002	1	chlorpyrifos 0.02
Strawberry leaf (4)	Germany (1)	2006	1	DDT 0.01, endosulfan 2.0, pendimethalin 0.03, tebfenpyrad 0.22, trifluralin Tr
	Bulgaria (1)	2009	1	DDT Tr, diazinon 0.08, fenvalerate 0.10, piperonyl butoxide Tr
Thyme (13)	France (3)	1999	1	methomyl 1.0 ^{c)}
	Morocco (6)	2007	1	prometryn 0.09, trifluralin Tr
Peel				
Lemon peel (2)	Spain (2)	2003	1	bromopropylate 0.18, chlorpyrifos 0.05, dicofol 0.34, ethion 0.01, halfenprox 0.02, methidathion 0.13,
		2004	1	bromopropylate 0.94, chlorpyrifos 0.09, chlorfenvinphos 1.3, dicofol 0.05, ethion 0.03, endosulfan 0.36, methidathion 0.24,
Orange peel (1)	Morocco (1)	2004	1	bromopropylate 1.2, chlorpyrifos 0.13, dicofol 0.06
Stem				
Alexandrian senna (3)	India (3)	2003	2	BHC 0.02, dichlorvos 0.40, malathion 0.04

^{a)} Number of samples is shown in parenthesis.

^{b)} Tr means residue level of between 0.005 and 0.01 ppm.

^{c)} Includes the frozen commodity.

メチル、プロフェノホスおよびダイアジノン), 5種類の有機塩素系農薬 (DDT, ジコホール, ビンクロゾリン, BHCおよびエンドスルファン), 4種類のピレスロイド系農薬 (シベルメトリン, シハロトリン, デルタメトリンおよびフェンバレレート), 3種類のカーバメート系農薬 (メソミル, カルバリルおよびピリミカルブ) および7種類のその他の農薬 (アセトクロール, テトラコナゾール, ピペロニルブトキシド, ペンディメタリン, テブフェンピラド, トリフルラリンおよびプロメトリン) が痕跡値〜2.0 ppm 検出された。ペパーミントのジメトエートおよびスペアミントのプロフェノホスについては同様な検出例が報告されている⁸⁾。

メソミルの検出された検体は、いずれも冷凍品であった。作物の種類によりチオジカルブが分解してメソミルに移行することから^{12), 13)}, チオジカルブが使用された可能性も考えられた。また、乾燥品からは検出されていないことから、乾燥工程により、分解または揮発して残留量が減少し、検出されなくなることが示唆された。オクタノール・水分配係数 ($\log P_{ow}$) が高く、蒸気圧の低い農薬ほど乾燥後も残留しやすい傾向がある¹⁴⁾。 $\log P_{ow}$ が0.093と低いメソミルは¹⁵⁾, 表面付着の場合は除去されやすいと考えられた。

4) 果皮および茎

果皮では2種 (レモンピールおよびオレンジピール) 3

Fig. 1. Types of detected pesticide residues in imported spices and herbs

CL: Organochlorine pesticide, OP: Organophosphorus pesticide, PY: Pyrethroid pesticide, CA: Carbamate pesticide, OT: Other pesticide

検体中3検体 (100%) から4種類の有機リン系農薬 (クロルピリホス, エチオン, メチダチオンおよびクロルフェンビンホス), 2種類の有機塩素系農薬 (ジコホールおよびエンドスルファン), 1種類のピレスロイド系農薬 (ハルフェンプロックス) および1種類のその他の農薬 (プロモプロピレート) が0.01～1.3 ppm検出された。ハルフェンプロックスを除くといずれも生鮮品のレモンおよびオレンジから, またそれらの加工品から検出例のある農薬であった^{16)～19)}。

茎 (センナ) では, 3検体中2検体 (66.7%) から, 2種類の有機リン系農薬 (ジクロルボスおよびマラチオン), 1種類の有機塩素系農薬 (BHC) が0.02～0.40 ppm検出された。

BHCについてはセンナからの同様な濃度の検出例^{*2, 4)}が報告されている。

5) 根, 種子および全草

根5種10検体, 種子3種4検体および全草3種9検体について調査したが, いずれも農薬は検出されなかった。

乾燥過程における消失のほかに, 根については, 土壌中であつたために散布農薬が付着しなかったことや, 種子は鞘などを取り除くことにより, 全草では, 全体を均一化することにより, 濃度が検出限界以下に低くなった可能性や比較的残留性の高い農薬が使用されなかったことなどにより検出されなかったと考えられた。

2. 部位別による農薬の検出状況

今回の試料を検出が確認された樹皮, 花, 果実, 葉, 果皮および茎を大きく6種類に分類し, 使用する部位別により検出状況に違いが見られるか検討した。

1) 農薬の検出頻度

検出率は, 検体数の少ない部位もあるが, 果皮 (100%), 茎 (66.7%), 果実 (34.5%), 樹皮 (33.3%), 花 (31.3%), 葉 (14.7%) の順で高かった。根, 種子および全草からは検出されなかった。

一般的に花および果実は商品価値を高めるために, 農薬の使用頻度は高いと考えられ, 果皮, 果実および花で30%以上となっている。農薬の残留量は, 散布時の付着量と作物の形態が大きく影響するといわれている²⁰⁾。農薬の残留量は作物の単位重量当たりの濃度で求めることから, 作物の表面積と重量との比が大きい葉状のものでは, 一般に農薬の付着量および濃度は高くなる傾向があるが, 今回, 葉の検出率が低かった。これは, 葉の場合, 農薬の付着量のばらつきが大きいことと傷んだ葉を除去することに関係するものと考えられた。また, 散布から収穫までの作物の肥大成長により, 付着した農薬が希釈されるといわれており²⁰⁾, 葉の成長による面積の増大も影響したと推察する。同様なことが花弁を有する花でも考えられるが, 成長後の表面積に変化がなく, 農薬が除去されにくい複雑な構造である花は, 葉よりも検出率が高くなったと考えられた。果皮は農薬が付着する外皮そのものであり, 検出のみられた果皮は農薬をよく使用するレモンおよびオレンジの果皮であったこと, また, 外皮を除去せず, 肥大成長の少ない茎で検出率が高くなったと考えた。

部位別の農薬の種類別の検出率をFig. 1に示した。

いずれの部位から有機塩素系農薬が検出され, その他樹皮を除く部位からは有機リン系農薬, 茎を除く部位は, ピレスロイド系農薬およびその他の農薬がそれぞれ検出さ

Fig. 2. Number of detected pesticide residues in imported spices and herbs

れた。葉では、さらにカーバメート系農薬も検出され、検出率は他の部位より低いものの、多くの種類の農薬が使用されていることが示唆された。

2) 農薬の複数残留

スパイスおよびハーブの病害虫防除のために、多様な種類の農薬が栽培中に使用された場合、同一検体に複数の農薬が残留する可能性がある。今回の検出した検体についても複数の農薬を検出したものがあつた。2~7農薬が同時に検出され、複数残留のみられた検体は、25検体(8.0%)であつた。検出された農薬数ごとの検出率をFig. 2に示した。

樹皮以外からは、いずれも2種類以上の農薬が検出されており、花、果実および葉では2~5種類が7.5%未満の割合で同時に検出された。最も検出率が高く、散布農薬を除去しない部位である果皮からは3~7種類と多くの種類の農薬が検出され、果皮では複数農薬が高頻度で検出される可能性が高いと考えられた。部位により、残留する農薬の種類数に違いが見られた。樹皮および茎は、病害虫の影響を受けやすい、花、果実・葉および果皮よりも農薬を散布する回数や農薬の種類数が少なかったと推察する。

3. 原産地域別による農薬の検出状況

1) 農薬の検出頻度および種類

スパイスは亜熱帯や熱帯原産、ハーブは地中海沿岸原産が多い。地域により、天候や病害虫の発生状況が異なり、使用する農薬の用途により、残留農薬に違いが見られるか検討を加えた。

原産地域別にスパイスおよびハーブごとに農薬の検出率をFig. 3に示した。オセアニアは4検体(ハーブ4検体)

を調査したが、いずれからも検出されなかった。スパイスおよびハーブを合わせた検出率は、アジア31.7%、アフリカ30.6%、中南米25.0%、ヨーロッパ14.0%および北米11.1%の順であつた。検出された農薬の使用用途は、ほとんどが殺虫剤であり、スパイスおよびハーブで農薬の使用用途に大きな違いは見られなかった。検出率は低いもののアフリカでは除草剤(1.2%)および共力剤(0.3%)が、ヨーロッパ(除草剤(2.0%)および共力剤(2.4%))では殺菌剤(0.6%)も検出されており、これは、多くの種類のハーブを栽培しているため、さまざまな病害虫に対応する目的で多様な使用用途の農薬を使用していると推察する。

2) 調査期間における検出状況の比較

農作物に使用される農薬は、病害虫の発生状況やより効果の高い農薬への転換などにより変化する。産地や年度により、農薬の使用状況に違いが見られる場合がある。1997年度からピレスロイド系農薬を検査項目に追加した2000年度以前の1999年度までの期間、2000年度からポジティブリスト施行の2006年度以前の2005年度までの期間および2006年度以降とに分け、地域により、調査検体がなかった期間(北米:1997~1999, 中南米:2006~2010年)があるが、調査期間により検出状況に違いが見られるか、比較し、Table 4に示した。

1997~1999年では、DDTなどの有機塩素系農薬、マラチオンなどの有機リン系農薬が検出されている。検出農薬数が9種類と少ないが、検査検体数が少ないこと、および一部に冷凍品を検体としていたため、乾燥により残留した農薬が濃縮されていると推察される乾燥品を検査している2期間より少なかったと考えられる。2000年以降は、クロ

Table 4. Pesticide residues in each investigation period

Investigation period	1997–1999 ^{a)}	2000–2005 ^{b)}	2006–2010 ^{b)}
No. of samples	45	168	100
No. of positive	10	36	18
Africa (49) ^{c)}	DDT (1) ^{d)} malathion (1) dicofol (1)	bromopropylate (1) chlorpyrifos (6) chlorpyrifos-methyl (1) dimethoate (5) dicofol (1) methidathion (1) malathion (5) profenofos (1)	prometryn (1) trifluralin (1)
North America (9)			chlorpyrifos (1)
Central and south America (20)	dichlorvos (1)	BHC (1) chlorpyrifos (1) dichlorvos (1) DDT (1) endosulfan (1) fenvalerate (1) phosalon (1) triazophos (1)	
Asia (60)	BHC (1) DDT (1) quinalphos (1) triazophos (1)	BHC (1) cypermethrin (2) dichlorvos (3) dicofol (1) endosulfan (1) fenvalerate (1) malathion (1) triazophos (1)	BHC (1) chlorpyrifos (1) cyhalothrin (1) cypermethrin (2) DDT (1) deltamethrin (1) dicofol (1) piperonyl butoxide (1) pirimiphos-methyl (2) tolclofos-methyl (1)
Europe (171)	methomyl (2) vinclozolin (1)	BHC (1) bromopropylate (2) chlorpyrifos (7) chlorpyrifos-methyl (1) chlorfenvinphos (1) cypermethrin (1) DDT (2) methidathion (2) dicofol (2) dimethoate (3) endosulfan (1) ethion (2) halfenprox (1) iprodione (1) carbaryl (1) pirimicarb (1) trifluralin (1)	acetochlor (1) chlorpyrifos (2) cyhalothrin (1) cypermethrin (1) DDT (5) diazinon (1) dicofol (1) endosulfan (1) fenvalerate (1) pendimethalin (1) piperonyl butoxide (3) pirimiphos-methyl (2) tebfenpyrad (1) tetraconazole (2) trifluralin (1)
Detection concentration	Tr–1.5	Tr–3.3	Tr–2.0
Average detection value	0.38	0.28	0.12

^{a)} Investigated 157 pesticides.^{b)} Investigated 171 pesticides, added pyrethroid to the survey.^{c)} Number of samples is shown in parenthesis.^{d)} Number of positive samples is shown in parenthesis.

ルピリホスがいずれの期間からも検出されており、最も検出頻度が高かった (18検体)。次いでDDT (11検体)、ジメトエート (8検体)、ジコホール (7検体)、マラチオン (7検体) と、有機塩素系農薬および有機リン系農薬で検

出頻度が高かった。

検出農薬数は増加しているが、検出率は、いずれの期間も約20% (1997～1999年: 22.2%, 2000～2005年: 21.4% および 2006～2010年: 18.0%), 検出値の平均で

Table 5. Pesticide residues that may have exceeded MRLs after implementation of the positive list system

Sample	Country of origin	Fiscal year	No. of positive	Pesticide residue (ppm)	Reduced concentration (ppm) ^{a)}	MRL (ppm)	EDI ^{b)} /ADI ^{c)} (%)
Flower							
Chamomile	Egypt	2002	1	dimethoate 3.3	0.66	1	0.06
Hibiscus	Thailand	2003	1	dichlorvos 0.16	0.032	0.1	0.18
Jasmine	China	1998	1	triazophos 0.39	0.078	0.1	0.12
Rose	India	1997	1	BHC 0.27	0.054	0.01 ^{d)}	0.008
Fruit							
Cardamom	Guatemala	2003	1	BHC 0.27	0.054	0.01 ^{d)}	0.008
				triazophos 0.96	0.192	0.1	0.30
Leaf							
Dandelion leaf	Germany	2006	1	acetochlor 0.23	0.046	0.01 ^{d)}	0.17
Gotu kola	India	2006	1	BHC 0.04	0.008	0.01 ^{d)}	0.001
Peppermint	Egypt	2001	1	chlorpyrifos 0.54	0.108	0.01 ^{d)}	0.68
	Bulgaria	2003	1	chlorpyrifos 0.40	0.080	0.01 ^{d)}	0.13
			1	chlorpyrifos 0.02	0.004	0.01 ^{d)}	0.025
			1	dimethoate 0.24	0.048	0.01 ^{d)}	0.005
			1	dimethoate 0.27	0.054	0.01 ^{d)}	0.005
			1	pirimicarb 0.67	0.134	0.01 ^{d)}	0.014
		2004	1	chlorpyrifos 0.2	0.040	0.01 ^{d)}	0.25
			1	dimethoate 0.08	0.016	0.01 ^{d)}	0.002
Spearmint	Egypt	2001	1	chlorpyrifos-methyl 0.44	0.088	0.01 ^{d)}	0.017
				profenofos 2.7	0.54	0.01 ^{d)}	0.03
Strawberry leaf	Germany	2006	1	endosulfan 2.0	0.40	0.5	0.13
Thyme	Morocco	2007	1	prometryn 0.09	0.018	0.05	0.001
Stem							
Alexandrian senna	India	2003	1	BHC 0.02	0.004	0.01 ^{d)}	0.001
			1	dichlorvos 0.40	0.008	0.1	0.05

^{a)} Converted to weight of fresh tea leaf.

^{b)} Theoretical maximum daily intake.

^{c)} Acceptable daily intake.

^{d)} Uniform limit.

は、1997～1999年 の0.38 ppmか ら、2006～2010年 の0.12 ppmと若干の低下傾向が見られた。また、いずれの地域からも殺虫剤が検出され、使用頻度の高いことが示唆された。

4. 一日摂取許容量 (ADI) との比較

スパイスおよびハーブの分類は、厚生労働省の「香辛料 (スパイスおよびハーブ) の取扱い」^{*4}に従い、ポジティブリスト制度施行後の基準値 (一律基準を含む) と照合し、その結果についてTable 5に示した。

17検体で基準値を超え、このうち11検体が一律基準を超えることになった。いずれの検体も乾燥品であり、水分が減少するため、農薬が検出されやすい傾向がある。また、基準値は生鮮品を対象として設定されていることから、生鮮品重量への換算を行った。検出の見られた検体の乾燥品および生鮮品の正確な生鮮品重量が不明であることから、茶をもとに生鮮品重量への補正を行った。茶の水分含有量は、加工前の生鮮品で80%、加工後で5%程度であ

り、加工後の重量は生鮮品の20%程度となる²¹⁾。

$$\text{ディスプレイ [検出値 ppm]} \times [20\%] / [100\%] \\ = [\text{重量補正值 ppm}]$$

その結果、バラ (BHC)、カルダモン (BHCおよびトリアゾホス)、ダンデリオンリーフ (アセトクロール)、ペパーミント (クロルピリホス、ジメトエートおよびピリミカルブ) スペアミント (クロルピリホスメチルおよびプロフェノホス) の9検体で基準値超過となった。

次に、これらのスパイスおよびハーブを喫食した場合についてADIとの比較を試みた。国民平均の摂取量は、スパイス0.1gおよびハーブ0.1gである^{*5}。この合算値0.2gを喫食した場合の各農薬の体重1kg当たりの推定一日摂取量 (Estimated Daily Intake; EDI) を求め、それらのADIと比較を行った。各スパイスおよびハーブでのEDI/ADI比は1%未満であった。

いずれもEDI/ADI比は低く、通常の喫飲においてヒトへの健康影響はないと考える。

^{*4} 厚生労働省、食品衛生法等の一部を改正する法律による改正後の食品衛生法第11条第3項の施行に伴う関係法令の整備について (平成17年11月29日食安発第1129001号)

^{*5} 厚生労働省、薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会農薬・動物用医薬品部会資料、平成21年4月14日、参考資料1: 国民平均、幼小児、妊婦、高齢者別の農産物・畜産物摂取量

ま と め

1997年4月から2011年3月にかけて東京都内で市販されていた輸入スパイスおよびハーブ313検体について、171種類の農薬の残留農薬調査を行った。

その結果、64検体から有機リン系農薬、有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬およびカーバメート系農薬など37種類の農薬が痕跡値～3.3 ppmの範囲で検出された。

根、種子および全草からは検出されなかった。検出されたいずれの作物部位からも有機塩素系農薬が、樹皮を除くと有機リン系農薬が、茎を除くとピレスロイド系農薬およびその他の農薬が検出された。また、検出されなかったオセアニアを除くすべての地域から殺虫剤が検出され、使用頻度の高いことが示唆された。

ポジティブリスト制度施行後の残留基準への適否を試みたところ9検体で基準値を超えることになった。

農薬を検出した輸入スパイスおよびハーブについて、喫食した場合における各農薬のEDIを算出し、ADIと比較したところ、各ADI値の1%未満であり、ヒトへの健康影響はないと考えられた。

本研究の概要は日本食品衛生学会第103回学術講演会(東京)において発表した。

文 献

- Sullivan, J. H. Pesticide residues in imported spices. A survey for chlorinated hydrocarbons. *J. Agric. Food chem.*, **28**, 1031–1034 (1980).
- Fujita, M., Taira, K., Yamada, T., Hanazawa, T., Hishiyama, H., Sakaue, M., Shibuya, T., Nagasue, O. Hygienic survey on so-called “health tea” herb teas and oolong teas. *Shokuhin Eisei Kenkyu (Food Sanitation Research)*, **41**, 45–53 (1991).
- Hashimoto, S., Sato, M., Takeuchi, S., Takahashi, T. Survey of pesticide residues in imported processed foods—Spices and wheat products—. Report of the Hokkaido Institute of Public Health, **47**, 88–91 (1997).
- 東京都生活文化局. 「センナ茎」等を利用したダイエット茶類の商品テスト結果. 暮らしの安全情報, **31**, 60–62 (1999).
- Ogawa, M., Sakamoto, A., Ohkuma, K., Sato, M., Shimura, S. Survey of pesticide residues in favorite foods. Mieken Hoken Kankyo Kenkyusho Nenpo (Annual Report of Mie Prefecture Health and Environment Research Institute), **2**, 108–117 (2000).
- Ahmen, M., T., Loutfy, Y., Yousef, Y. Contamination of medical herbs with organophosphorus insecticides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **66**, 421–426 (2001).
- Srivastava, L. P., Budhwar, R., Raizada, R. B. Organochlorine pesticide residues in Indian spice. *Bulletin of Environmental and Toxicology*, **67**, 856–862 (2001).
- Abou-Arab, A. A. K., Abou Donia, M. A. Pesticide residues in some Egyptian spice and medicinal plants. *Food Chemistry*, **72**, 439–445 (2001).
- Tamura, Y., Nagayama, T., Kobayashi, M., Hashimoto, T., Haneishi, N., Ito, M., Tomomatsu, T. Simultaneous determination of organo-nitrogen and carbamate pesticides in foods by an internal standard method based on retention index in dual-column gas chromatography. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Soc. Japan)*, **39**, 225–232 (1998).
- Tamura, Y., Takano, I., Kobayashi, M., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Sakai, N., Kamijo, K., Ibe, Y. Examination on classified analysis of residual pesticides in food by GC and GC/MS. *Tokyo Kenko Anzen Kenkyu Senta Kenkyu Nenpo (Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health Annual Reports)*, **57**, 173–178 (2006).
- Kobayashi, M., Ohtsuka, K., Tamura, Y., Tomizawa, S., Sakai, N., Kamijo, K., Kageyama, Y., Takano, I., Nagayama, T. Survey of pesticide residues in imported fruit products (1994.4–2006.3). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Soc. Japan)*, **50**, 261–269 (2009).
- Nagayama, T., Kobayashi, M., Shioda, H., Morino, M., Ito, M., Tamura, Y. Simultaneous determination of N-methylcarbamate pesticides in agricultural products by liquid chromatography. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Soc. Japan)*, **35**, 470–478 (1994).
- Kakimoto, Y., Ohtani, Y., Funaki, N., Joh, T. Simultaneous determination of pesticide residues in fruits and vegetables by GC/MS (SCAN mode) and HPLC. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Soc. Japan)*, **44**, 253–262 (2003).
- Ozbay, A., Uygur, U. Effect of drying on organophosphorus pesticide residues in peppermint (*Mentha piperita* L.). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **77**, 638–642 (2006).
- Tomlin, C., D., S., eds. The Pesticide Manual 15th ed., British Crop Production Council, Hampshire, UK, Latimer Trend and Co., 2009, p. 757–758. (ISBN 978–1901396188)
- Akiyama, Y., Yoshioka, N., Ichihashi, K. Study of pesticide residues in agricultural products towards the “Positive List” system. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Soc. Japan)*, **46**, 305–318 (2005).
- Nagayama, T., Kobayashi, M., Shioda, H., Tamura, Y. Pesticide residues in imported raw agricultural commodity. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **36**, 643–655 (1995).
- Ishikawa, S., Naetoko, E., Kawamura, S., Yamaguchi, R., Higuchi, M., Kojima, T., Yamato, Y., Takahashi, M. Investigation of pesticide residues in foods distributed in Kitakyushu city. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Soc. Japan)*, **45**, 87–94 (2004).
- Nagayama, T., Kobayashi, M., Ito, M., Shioda, H., Tomomatsu, T. Pesticide residues in imported fruits products. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **37**, 127–134 (1996).
- Hiramatsu, R. Corroborative study of pesticide behavior on crops and in the environment. *Special Bulletin Yamaguchi Agricultural Experiment Station*, **30**, 33–34 (1990).
- 柴田雄七. 機械製茶の理論と実際—茶葉と環境にあわせた工程管理. 東京, 農山漁村文化協, 2006, p. 37. (ISBN 4540062085)