

# 沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について —2009 年度—

古謝あゆ子・佐久川さつき

## Surveys of Pesticide Residues Vegetables and Fruits in Okinawa (2009)

Ayuko KOJA and Satsuki SAKUGAWA

**要旨**：2009 年度に、GC/MS を用いて沖縄県産のナス、ゴーヤー、マンゴー、チンゲンサイ、トマトおよびタンカン計 6 種類 30 検体の野菜・果実の残留農薬検査を行い、ナス 3 検体、ゴーヤー 2 検体、マンゴー 3 検体、チンゲンサイ 4 検体、トマト 4 検体、タンカン 2 検体から併せて 17 種類の農薬を検出した。そのうち、ゴーヤーから検出したプロチオホスの含量は食品衛生法の残留基準値を上回っていた。

**Abstract**: Pesticide Residues in 30 samples of 7 Okinawan vegetables and fruits including eggplants, bitter melons (goya), mangoes, bok choys(chingensai), tomatoes and "tankan", a kind of citrus fruits were investigated with GC/MS in fiscal 2009. Total of 17 kinds of pesticides were detected from 3 samples of egg plants, 2 samples of bitter melons, 4 samples of bok choys, 4 samples of tomatoes and 4 samples of "tankan". Prothiofos detected in a bitter melon was above the maximum residue limit of the Japanese Food Sanitation Law.

**Key words**: 残留農薬 pesticide residues, 野菜 vegetables, 果実 fruits, 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, 有機リン系農薬 organophosphorus pesticides, 含窒素系農薬 organonitrogen pesticides, カーバメート系農薬 carbamate pesticides, ピレスロイド系農薬 pyrethroid pesticides

### I はじめに

近年、無登録農薬使用事件や、輸入食品の食品衛生法違反事例などを背景に、農薬に関する 2 つの法律、農薬取締法と食品衛生法が立て続けに改正され、2006 年から食品中の残留農薬規制にポジティブリスト制が導入されたことで、食品に使用される農薬への規制が大幅に強化された。また、2008 年の中国産冷凍餃子からの有機リン系殺虫剤検出事件等により、国内の食の安全に対する関心は高まっている。当所では、2003 年度より、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下 GC/MS）による残留農薬一斉分析を導入し、沖縄県産の農産物の残留農薬について調査を行ってきた。本報では 2009 年度の調査結果について報告する。

### II 方法

#### 1. 対象農産物

中央保健所が中央卸売市場で取去した沖縄県産ナス、ゴーヤー、マンゴー、チンゲンサイ、トマトおよびタンカンそれぞれ 5 検体。

#### 2. 対象農薬（表 1）

農薬混合標準液 22, 31, 34, 48（関東化学製）に、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、プロパホスを追加し、238 種類の農薬を標準液として用いた。

農薬の添加回収率は、農産物と農薬の組み合わせによって異なるため、農産物ごとにすべての農薬の添加回収試験を 5 回行い、平均回収率が 50%以上で、相対標準偏差 (RSD) が 20%以下のものを検査対象とした。ただし、回収率が 50%以上 70%未満もしくは 120%以上で、定量限界を超えたものについては、結果を参考値として示した。また、定量限界が高く、残留基準値の 1/2 の量が測定できないものや、農産物由来の夾雑物の影響で残留基準値と同等の濃度の測定が困難であるものについては、検査対象から外した。混合標準液中の 5 農薬（EPTC、キノメチオネート、ジクロルボス、ブチレート、メタミドホス）については、今回検査した全ての農産物について添加回収率が 50%以下となった。混合標準液中のキャプタン、イソキサチオンオキソン、オリザリン、ピフェノックスについては、標準品の感度不足等により、検査対象から外した。

#### 3. 分析方法

検体はそれぞれ、厚生省告示 370 号<sup>1)</sup>に従い、必要に応じて種等を取り除いた後、フードプロセッサーおよびミキサーを用いて均一化した。農薬成分の抽出、精製は厚生労働省通知法<sup>2)</sup>に基づく当所の標準作業書（SOP）に従った。ただし、最後の濃縮操作の前に、GC/MS 内部標準として d<sub>10</sub>-フェナントレンおよび d<sub>12</sub>-ペリレン混合溶液および内部標準物質混合原液 3（関東化学製）を加

表 1. 調査の対象とした農薬の一覧. 総数は 238 種類.

有機塩素系農薬 (27) :

*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT\*,  $\alpha$ -HCH\*,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH (リンデン) \*,  $\delta$ -HCH\*, アルドリノ, イプロジオン\*,  $\alpha$ -エンドスルファン,  $\beta$ -エンドスルファン, エンドリン, カブタホール\*, キントゼン, クロルフェナピル, クロベンジレート, ジコホール, ディルドリン, テクナゼン\*, テトラジホン, ビンクロゾリン, フサライド, プロシミドン, ブロモプロピレート, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, メトキシクロール, メトラクロール

有機リン系農薬 (56) :

EPN, アジンホスメチル, アセフェート\*, アニロホス\*, イサゾホス, イソキサチオン, イソフェンホス\*, イフェンホスオキソン, イプロベンホス, エチオン, エディフェンホス, エトプロホス\*, エトリムホス, カズサホス, キナルホス, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, クロルフェンビンホス, シアノホス, ジクロフェンチオン, ジメチピン\*, ジメチルビンホス, ジメトエート, ダイアジノン, チオメトン\*, テトラクロルビンホス, デメトン-Sメチル\*, テルブホス\*, トリアゾホス, トルクロホスメチル, パラチオン, パラチオンメチル, ピペロホス\*, ピクロホス\*, ピラゾホス, ピリダフェンチオン, ピリミホスメチル, フェナミホス, フェントロチオン, フェンホチオン\*, フェンチオン, フェントエート, ブタミホス, プロチオホス\*, プロバホス, プロフェノホス, プロホス, ホサロン, ホスチアゼート, ホスファミドン, ホスメット, ホレート\*, マラチオン, メチダチオン, メビンホス, モノクロトホス

カーバメート系/N-メチルカーバメート系/チオカーバメート系農薬 (17) :

XMC\*, イソプロカルブ, エスプロカルブ, エチオフェンカルブ\*, カルバリル, カルボフラン, ジエトフェンカルブ, ジメピペレート\*, チオベンカルブ, ピリブチカルブ, ピリミカルブ, フェノチオカルブ, フェノブカルブ, ブプロフェジン\*, プロボキスル, ベンダイオカルブ, メチオカルブ

ピレスロイド系農薬 (19) :

アクリナトリン\*, アレスリン, エタルフルラリン, エトフェンプロックス, シハロトリン\*, シフルトリン\*, シルメトリン\*, シラフルオフェン, テフルトリン, デルタメトリン\*, ハルフェンプロックス, ビフェントリン, リミジフェン\*, フェノトリン, フェンバレレート\*, フェンプロパトリン, フルシトリネート\*, フルバリネート\*, ペルメトリン

含窒素系農薬およびその他 (119) :

TCMTB\*, アザコナゾール, アセタミプリド, アセトクロール\*, アトラジン, アメトリン, アラクロール, イソロチオラン, イミベンコナゾール, イミベンコナゾール-デスベンジル, ウニコナゾール P\*, エトキサゾール, エトフメセート, オキサジアゾン, オサジキシル, オキシフルオルフェン\*, カフェンストロール\*, カルフェントラゾンエチル, カルボキシシン\*, キノシフェン, キノクラミン, クレソキシムメチル, クロマゾン, クロルタールジメチル, クロルブファム, クロルロファム, シアナジン, ジクロシメット\*, ジクロフルアニド\*, ジクロホップメチル, ジクロラン, シハロホップチル\*, ジフェナミド, ジフェノコナゾール\*, ジフルフェニカン\*, シプロコナゾール\*, シマジン, ジメタメリン, ジメテナミド, シメトリン, スピロキサミン, スピロジクロフェン\*, ゴキサミド\*, ターバシル, チフルミド\*, テニルクロール, テブコナゾール, テブフェンピラド, テルブトリン, トリアジメノール, トリアジメホン, トリアレート, トリシクラゾール, トリブホス, トリフルラリン, トリフロキシストロビン, トルフェンピラド, ナプロパミド, ニトロタールイソプロピル, ノルフルラゾン\*, パクロブトラゾール\*, ピコリナフェン, ビテルノール, ピラフルフェンエチル\*, ピリダベン, E-ピリフェノックス, Z-ピリフェノックス, ピリプロキシフェン, E-ピリミノバックメチル, Z-ピリミノバックメチル, ピリメタニル, ピロキロン, フィプロニル\*, フェナリモル, フェノキサニル, フェンアミドン, フェンブコナゾール\*, フェンプロピモルフ, ブタクロール, ブピリメート, フムブロップメチル, フルアクリピリム\*, フルキンコナゾール, フルジオキシニル, フルシラゾール, フルチアセトメチル\*, フルトラニル, フルトリアホール, フルミオキサジン\*, フルミクロラックペンチル\*, フルリドン\*, プレチラクロール, プロバクロール, プロバジン, プロバニル, プロバルギット, プロピコナゾール, プロピザド, プロヒドロジャスモン, プロマシル, プロメトリン, ブロモブチド, ヘキサコナゾール, ヘキサジノン, ベラキシル, ベノキサコール, ベンコナゾール, ベンディメタリン, ベンフルラリン, ベンフレセート, ミクロブニル, メタラキシル, メトプレン\*, E-メトミノストロビン, Z-メトミノストロビン, メフェナセート, メフェンピルジエチル, メプロニル, レナシル

\* 作物の種類によっては, 分析値の信頼性が保てないか, もしくは感度不足により, 検査対象から外した農薬.

表2. 沖縄県における2009年度残留農薬検出結果. (外) : 農薬取締法における適用外農薬

農産物名	検体数	残留農薬 検出検体数	複数農薬 検出検体数	検出農薬	検出濃度 (ppm)	食品衛生法 基準値 (ppm)	検出 検体数	食品衛生法 違反検体数
ナス	5	3	2	テブフェンピラド	0.008	0.5	1	0
				ジエトフェンカルブ	0.01	5	1	0
				プロシミドン	0.04-0.15	5	2	0
				ブプロフェジン	0.006	1	1	0
				アセタミプリド	0.10	5	1	0
				エトフェンプロックス	0.06	2	1	0
ゴーヤー	5	2	0	プロチオホス (外)	0.06	0.01	1	1
				エトフェンプロックス	0.08	1.0	1	0
マンゴー	5	3	1	フェニトロチオン (外)	0.02	1	1	0
				イプロジオン	0.03	10	1	0
				クレソキシムメチル	0.006	5	1	0
				クロルフェナピル	0.02	1	1	0
チンゲンサイ	5	4	0	シペルメトリン	0.25-0.73	5	2	0
				メタラキシル	0.01	2	1	0
				アセタミプリド	0.05	5	1	0
トマト	5	4	1	ブプロフェジン	0.02	1	1	0
				アセタミプリド	0.05	5	1	0
				ピリダベン	0.02	1	1	0
				エトフェンプロックス	0.05	2	1	0
				トルフェンピラド	0.02	2	1	0
				エトキサゾール	0.009	1	1	0
タンカン	5	2	1	クレソキシムメチル	0.03	10	1	0
				ペルメトリン	0.02	5	1	0
				フェニトロチオン*	0.06	2	1	0
				クロルフェナピル*	0.01	2	1	0

\* 回収率50%以上70%未満のため、参考値として示した。

えた。測定条件は前報<sup>3)</sup>のとおりとした。検出された農薬成分の同定は、試料と標準液のマススペクトルを比較することで行った。濃度が低く良好なマススペクトルが得られなかった成分については、SIMモードで4種類以上のイオンの保持時間およびピーク比を確認するかまたは他の検出器 (FPD, FTD) を用いることによって同定を行った。定量は内部標準法を用いたが、一部の農薬と農産物の組み合わせについては、同法で回収率のばらつきが大きくなったため、絶対検量線法を用いた。定量限界は、試料換算 0.005 ppm 相当の標準品ピークの SN 比が 10 以上となるものは 0.005 ppm とし、それ以外のものについては、SN 比が 10 以上となる濃度とした。

### III 結果および考察

#### 1. 検査結果

県産野菜・果実の検査結果を表2に示す。県産野菜・果実6種類30検体中6種類18検体から17種類の残留農薬が検出された。そのうち、ゴーヤーから検出された有機リン系殺虫剤プロチオホスは 0.06 ppm と、食品衛生法の残留基準値 0.01 ppm を上回った。

#### 2. 農薬別の検出状況

農薬別に見ると、殺虫剤アセタミプリドがナス、チンゲンサイ、トマト各1検体から 0.05-0.10 ppm、殺虫剤エトフェンプロックスがナス、ゴーヤー、トマト各1検体から 0.05-0.08 ppm、殺菌剤プロシミドンがナス2検体から 0.04-0.15 ppm、殺虫剤ブプロフェジンがナス、トマト各1検体から 0.006-0.02 ppm、殺虫剤クロルフェナピルがマンゴー、タンカン各1検体から 0.01-0.02 ppm、殺虫剤フェニトロチオンがマンゴー、タンカン各1検体から 0.02-0.06 ppm、殺菌剤クレソキシムメチルがマンゴー、タンカン各1検体から 0.006-0.03 ppm、殺虫剤シペルメトリンがチンゲンサイ2検体から 0.25-0.73 ppm 検出された。その他、殺虫剤テブフェンピラド、プロチオホス、トルフェンピラド、ピリダベン、エトキサゾール、ペルメトリンおよび殺菌剤ジエトフェンカルブ、イプロジオン、メタラキシルが、それぞれ1検体から検出された。1つの作物から検出された農薬数はタンカンが最も多く、1検体から4種類の農薬が検出された。

#### 3. 作物別の検出状況

作物別に見ると、ナスは 2009 年度の1検体のみを用

表3. 沖縄県における2009年度のそれ以前の5年間の過去の調査において検出された農薬の種類数と検出検体数。(1回につき5検体を検査)

	ゴーヤー		マンゴー		チンゲンサイ		トマト		タンカン	
	農薬の種類	検体数	農薬の種類	検体数	農薬の種類	検体数	農薬の種類	検体数	農薬の種類	検体数
2004～2008年度	0～2	0～2	3	3	3～5	3～4	3	3	5	2～4
2009年度	2	2	4	3	3	4	5	4	5	2

いた検査<sup>4)</sup>では、残留農薬は検出されなかったが、今回は、5検体中3検体から併せて6種類の農薬が検出された。そのうち、テブフェンピラドを除く5種類は、過去にも同じナス科の果菜であるトマトやピーマンから検出されていた<sup>5,6)</sup>。ゴーヤー、マンゴー、チンゲンサイ、タンカン、いずれも過去にも検査を行っており、マンゴーから検出されたフェニトロチオン、クレソキシムメチルおよびクロルフェナピル、チンゲンサイから検出されたシペルメトリンとアセタミプリド、タンカンから検出されたクレソキシムメチルとフェニトロチオンは、いずれも過去にそれぞれの農作物から検出された農薬と同じものであった<sup>3)~8)</sup>。

#### 4. 検査結果への対応と考察

農薬取締法では、国内登録のある農薬それぞれについて、農作物への適用範囲、使用濃度、使用時期、使用回数が細かく定められている。今回、ゴーヤーから検出されたプロチオホス、マンゴーから検出されたフェニトロチオンは、それらの作物に使用を認められていない適用外農薬であった。今回検出された適用外農薬については、県農林水産部の現地調査等により、農家によってそれぞれの作物に使用されたことが確認された。食品衛生法違反のゴーヤーと同じ圃場の作物については廃棄が行われ、他の作物に対しては再検査により当該農薬が検出されないことが確認されるまで出荷自粛となった。また、農家に対しては、農林水産部および関係機関による指導が行われた。

今回食品衛生法違反となったゴーヤーのプロチオホスによる健康被害の可能性について考察する。プロチオホスのADI(1日摂取許容量:一生涯毎日食べ続けても健康に影響しないとされる量)は0.0015 mg/kg/dayであり、体重50 kgの人間の1日摂取許容量は0.075 mgと推定される。従って、たとえこのゴーヤー100 gを食したとしても、摂取されるプロチオホスの量は0.006 mgと、一日摂取許容量を大幅に下回るため、健康被害の可能性はほとんどない。

プロチオホスは、2006年度にもチンゲンサイから基準値を超えて検出されている<sup>6)</sup>。農薬規制にポジティブリスト制度が導入された2006年度以降において沖縄県で

の残留農薬に関する食品衛生法違反事例は、この2例のみであり、今後も注意の必要な農薬である。

今回検出された農薬は17種類であり、一斉分析による収去検査を開始した2003年度以降で最大となった。これは今回のすべての検査対象が比較的農薬検出率が高い果菜、葉菜、果実で、皮を剥かずに検査することが定められたものであったためと考えられる。これらの結果を作物の種類ごとに過去のデータと比較すると、検出した農薬の種類、検出検体数ともに近い値となった(表3)。測定対象農薬数が年々増加していることも考え合わせると、今回の結果から残留農薬の検出率が増加しているとはいえない。

#### IV 参考文献

- 1) 厚生省(1959)食品、添加物等の規格基準。昭和34年12月厚生省告示第370号。
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部(2005)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(一部改正)平成17年11月29日食安発第1129002号通知。
- 3) 古謝あゆ子(2007)沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について—平成18年度—。沖縄県衛生環境研究所報, 41:187-190。
- 4) 古謝あゆ子・佐久川さつき(2009)沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について—2008年度—。沖縄県衛生環境研究所報, 43:193-196。
- 5) 古謝あゆ子・玉那覇康二(2004)沖縄県産野菜における残留農薬検査結果について—平成15年度—。沖縄県衛生環境研究所報, 38:107-109。
- 6) 古謝あゆ子・玉那覇康二(2006)沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について—平成17年度—。沖縄県衛生環境研究所報, 40:151-154。
- 7) 古謝あゆ子・玉那覇康二(2005)沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について—平成16年度—。沖縄県衛生環境研究所報, 39:135-137。
- 8) 古謝あゆ子(2008)沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について—平成19年度—。沖縄県衛生環境研究所報, 42:191-194。