

# 沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について —2010年度—

古謝あゆ子・國仲奈津子

## Surveys of Pesticide Residues Detected in Vegetables and Fruits in Okinawa (FY 2010)

Ayuko KOJA and Natsuko KUNINAKA

**要旨：** 2010年度にGC/MSを用いて、沖縄県産のゴーヤー、トウガン、マンゴー、チンゲンサイおよびシークワサー計5種類25検体の野菜・果実の残留農薬検査を行い、マンゴー4検体、チンゲンサイ5検体から併せて12種類の農薬を検出した。そのうち、マンゴー1検体およびチンゲンサイ2検体から検出したEPNは食品衛生法の残留基準値を上回っていた。

**Abstract:** Pesticide residues in 25 samples of 5 Okinawan vegetables and fruits including bitter melons (goya), winter melons (tougan), mangoes, bok choys (chingensai), and “shekwasha”, a kind of citrus fruits were investigated with GC/MS in fiscal 2010. Total of 12 kinds of pesticides were detected from 4 samples of mango and 5 samples of bok choys. EPN detected in a mango and 2 bok choys were 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

2003年に食品衛生法が改定され、3年後の2006年5月に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。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2010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収去した沖縄県産ゴーヤー、トウガン、マンゴー、チンゲンサイ、シークワサーそれぞれ5検体。

#### 2. 対象農薬（表1）

農薬混合標準液 31, 34, 48, 51, 61（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、 $\gamma$ -HCHを追加し、代謝物、異性体含む273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。回収率

が50%以上70%未満もしくは120%以上のものについては、定量値の信頼性は確保できないが、これらのものについて、定量限界値を超えた農薬はなかった。また、定量限界値が高く、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10農薬（EPTC、アセフェート、エチオフェンカルブ、キノメチオネート、クロルベンサイド、ジクロルボス、デメトン-S-メチル、ピフェノックス、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検査対象外となった。また、混合標準液中のキャプタン、イソキサチオンオキソン、オリザリンについては、標準品の感度不足等により混合標準液中でのピークが確認できず、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、包丁で細かく切り、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d10-フェナントレン、d12-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、

表1. 調査の対象とした農薬(代謝物, 異性体含む)の一覧. 総数は260種類. \* 一部作物において, 分析値の信頼性が保てない等の理由より, 検査対象から外したものの.

有機塩素系農薬 (28):

*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT\*,  $\alpha$ -HCH\*,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH (リンデン) \*,  $\delta$ -HCH\*, アルドリン, イプロジオン\*,  $\alpha$ -エンドスルファン\*,  $\beta$ -エンドスルファン\*, エンドスルファンスルファート\*, エンドリン, カプタホール\*, キントゼン, クロルフェナビル, クロルベンジレート, 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 (62):

EPN, アジンホスメチル, アニロホス\*, イサゾホス, イソキサチオン, イソフェンホス, イソ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, クロルエトキシホス\*, 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, ジクロトホス\*, ジクロフェンチオン, ジスルホトン\*, ジスルホトンスルホン, 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, テルブホス\*, トリアゾホス, トルクロホスメチル, トリブホス, パラチオン, パラチオンメチル, ピペロホス, ピラクロホス\*, 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, フェンクロルホス, フェンスルホチオン, フェンチオン, フェントエート, ブタミホス, プロチオホス, プロパホス\*, プロフェノホス, ブロモホス, ブロモホスエチル, 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\*, ホルモチオン\*, 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 (18):

3-ヒドロキシカルボフラン\*, XMC\*, イソプロカルブ, エスプロカルブ, カルバリル\*, カルボフラン, ジエトフェンカブ, ジメピペレート, チオベンカルブ, ピリプチカルブ, ピリミカブ, フェノチオカルブ, フェノブカルブ\*, ブプロフェジン, プロポキスル\*, ベンダイオカルブ, メカルバム, メチオカルブ

ピレスロイド系農薬 (20):

アクリナトリン\*, アレスリン, エタルフルラリン\*, エトフェンブロックス, シハロトリン\*, シフルトリン\*, シペルメトリン\*, シラフルオフエン, テフルトリン, デルタメトリン\*, ハルフェンブロックス, ビフェントリン, ピリミジフェン\*, 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, レスメトリン\*

含窒素系農薬およびその他 (132):

1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン, 2-(1-ナフチル) アセタミド, 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, アラマイト\*, イソプロチオラン, 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, エポキシコナゾール, オキサジアゾン, オキサジキシル, 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, カルボキシニン\*, キノキシフェン, キノクラミン, クレソキシムメチル, クログリネート, クロマゾン, クロルタールジメチル, クロルフェンソン, クロルブファム, クロルプロファム, クロロネブ\*, シアナジン, ジオキサチン, 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, シニドンエチル\*, シハロホップブチル, 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, ジメタメトリン, 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\*, ゾキサミド\*, ターバシル, ダイアレート\*, チフルザミド, テトラコナゾール, 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, ビテルタノール, ピペロニルブトキシド, 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, フラムプロップメチル, フルアクリピリム, フルキンコナゾール, フルジオキサニル, フルシラゾール, フルチアセットメチル\*, フルトラニル, フルトリアホール, フルフェンビルエチル\*, 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, プロピザミド, 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, ベナラキシル, ベノキサコール, ペンコナゾール, ペンディメタリン\*, ベンフルラリン, ベンフレセート, ミクロブタニル, メタラキシル, メトブレン\*, E-メトミノストロビン, Z-メトミノストロビン, メフェナセット, メフェンビルジエチル, メプロニル, レナシル

表2. 沖縄県における2010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, - : 検出農薬なし

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 残留基準値 (ppm)	検出 検体数	食品衛生法 違反検体数
ゴーヤー	5	0	0	-	-	-	0	0
とうがん	5	0	0	-	-	-	0	0
マンゴー	5	4	1	アクリナトリン	0.02	1	1	0
				プロシミドン	0.03	0.5	1	0
				クレソキシムメチル	0.13-0.21	5	2	0
				クロルフェナピル	0.04-0.06	0.3	2	0
				ピリダベン	0.02	1	1	0
				EPN (外)	0.04	0.01	1	1
チンゲンサイ	5	5	4	フェノブカルブ (外)	0.02	0.3	1	0
				ダイアジノン	0.10	0.1	2	0
				アセタミプリド	0.18-0.68	5	3	0
				シペルメトリン	0.11	5.0	1	0
				テフルトリン	0.008-0.02	0.5	2	0
				エンドスルファン スルファート (外)	0.009	0.5	1	0
				EPN (外)	0.03-0.08	0.01	2	2
シークワサー	5	0	0	-	-	-	0	0

試料と標準液のマススペクトルの比較および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ことにより行った。また、有機リン系農薬の確認については、他の検出器 (FPD, FTD) も併用した。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。定量限界値は、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。食品衛生法違反が疑われる検体については日を改めて2回、計3回検査を行い、得られた値の平均値を結果とした。

### Ⅲ 結果

#### 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5種類25検体中2種類9検体から12種類の残留農薬が検出された。そのうち、マンゴーとチンゲンサイから検出された有機リン系殺虫剤EPNは、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EPNがマンゴー1検体、チンゲンサイ2検体から0.03-0.08 ppm 殺虫剤アセタミプリドがチンゲンサイ3検体から0.18-0.68 ppm, 殺菌剤クレソキシムメチルがマンゴー2検体から0.13-0.21 ppm, 殺虫剤クロルフェナピルがマンゴー2検体から0.04-0.06 ppm, 殺虫剤ダイアジノンがチンゲンサイ2検体から0.10

ppm, 殺虫剤テフルトリンがチンゲンサイ2検体から0.008-0.02 ppm 検出された。その他、殺虫剤アクリナトリン、ピリダベン、フェノブカルブ、シペルメトリン、殺虫剤エンドスルファンの代謝物であるエンドスルファンスルファートおよび殺菌剤プロシミドンが、それぞれ1検体から検出された。1検体から検出された農薬数はマンゴーで最大5種類、チンゲンサイで最大4種類であった。

#### 3. 作物別の検出状況

作物別に見ると、マンゴーは5検体中4検体から、併せて6種類の農薬が検出され、チンゲンサイは5検体全てから併せて7種類の農薬が検出された。この数値は、過去の検査と比較すると検体数、農薬数ともに最も大きな値となる。ゴーヤー、とうがん、シークワサーからは農薬は検出されなかった。

#### 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、使用回数などが細かく定められている。今回、マンゴー、チンゲンサイから検出されたEPN、チンゲンサイから検出されたフェノブカルブ、エンドスルファンスルファートは、こ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、マンゴーのEPNについては、農家によって使用されたことが確認された。また、チンゲンサイのEPNについては、近くの圃場の作物 (キャベツ、

表3. 過去の沖縄県の残留農薬検査におけるEPN検出例.

年度	2003		2004	2006	2010	
農作物名	ホウレンソウ	ネギ	チンゲンサイ	トマト	マンゴー	チンゲンサイ
検出検体数	2	1	1	1	1	2
検出濃度 (ppm)	0.55-2.65	0.008	1.02	0.03	0.04	0.03-0.08
食品衛生法残留基準値 (当時)	0.1	なし	なし	0.1	0.01	0.01
食品衛生法残留基準値 (2010年)	0.01	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01

ネギ) に散布したものが飛散した可能性が確認された。フェノブカルブについても、同じく圃場周辺のパナナに散布したものが飛散した可能性が確認された。エンドスルファンスルファートはフェノブカルブ検出検体と同じものから検出されたが、エンドスルファンについては散布していないとのことで、残留原因については確認できなかった。なお、エンドスルファンは2010年9月29日に日本国内での登録が失効している。EPNが検出されたマンゴーについては、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。また、EPNを含む適用外農薬が検出されたチンゲンサイについては、廃棄もしくは出荷自粛となった。

今回食品衛生法違反となったEPNによる健康被害の可能性について考察すると、EPN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0.0014 mg/kg/dayであり、体重50 kgの人間の1日摂取許容量は0.07 mgと推定される。従って、もっともEPN残留量の多い0.08 ppmのチンゲンサイを100 g食したとしても、摂取されるEPNの量は0.008 mgとなり、1日摂取許容量を下回るため、健康被害の可能性は少ない。

今年度は、食品衛生法違反が年間3件と、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り、原因は全て有機リン系殺虫剤EPNであった。EPNは、2003年度にもホウレンソウ2検体から残留基準値を超えて検出された<sup>3)</sup>。さらに、食品衛生法違反とはならなかったが、2003年度にネギから<sup>3)</sup>、2004年度にチンゲンサイから<sup>4)</sup>、2006年度にトマトから<sup>5)</sup>検出されている。(表3)。

これらのEPN検出事例は、ネギを除いては、適用外使用にあたり、県農林水産部の指導がなされている<sup>3)5)</sup>。なお、EPNの規制はポジティブリスト施行等の影響により、以前と比べて厳しくなっており、2003~2006年度の事例を2010年の基準値と比較すると、表3に示したとおり、ネギを除く事例で検出濃度が基準値を超過する。EPNは基準値の設定が少ないため、ポジティブリスト制度下ではほとんどの食品について、一律基準値である0.01 ppmが適用される。そのため、他の作物に散布された農薬が飛散しただけでも、基準値を超えやすいと考えられる。

#### 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・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.
- 4) 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.
- 5) 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