

沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について —2012年度—

國仲奈津子・古謝あゆ子

Surveys of Pesticide Residues Detected in Vegetables and Fruits in Okinawa Prefecture (FY 2012)

Natsuko KUNINAKA and Ayuko KOJA

要旨： 2012年度にGC/MSを用いて、沖縄県産のキュウリ、ゴーヤー、マンゴー、カラシナおよび未成熟インゲン各6検体合計30検体の野菜・果実の残留農薬検査を行い、キュウリ5検体、ゴーヤー2検体、マンゴー5検体、カラシナ2検体、未成熟インゲン2検体から併せて15種類の農薬を検出した。食品衛生法の残留基準値を上回った農薬はなかった。

Abstract: In fiscal 2012, pesticide residues in Okinawan vegetables and fruits including each 6 samples of cucumber, bitter melons (goya), mangoes, mustard greens and green beans, 30 samples were investigated with GC/MS in total. Total of 15 kinds of pesticides were detected from 5 samples of cucumber, 2 samples of bitter melons, 5 samples of mango, 2 samples of mustard greens and 2 samples of green beans. Nothing 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

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2012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キュウリ、ゴーヤー、マンゴー、カラシナ、未成熟インゲンそれぞれ6検体。

2. 対象農薬（表1）

農薬混合標準液 31, 48, 51, 61, 63（関東化学製）を用い、代謝物、異性体含む265種類の農薬を標準液として用いた。

残留農薬の分析については、2010年12月の厚生労働省通知により、妥当性評価ガイドライン¹⁾に従った試験法の妥当性評価を試験機関ごとに行うことが求められており、当所においても2011年度より、農産物ごとに妥当

性評価を実施している。今回は、農薬混合標準液の中で、妥当性評価において、精度、真度、選択性および定量限界が許容範囲内である農薬を検査対象とした。ただし、妥当性が確認できなかった農薬のうち、真度以外のパラメーターが許容範囲内であり、かつ、真度が50%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、定量限界以下の判断は可能として、検査対象に加えた。また、妥当性評価を併行したキュウリを除く4作物については、内部精度管理を行い、そこで真度が50%未満となった農薬は検査対象から外し、さらに50-70%もしくは120%以上となった農薬は、妥当性評価と同様に定量値の信頼性は保証できないが定量限界未満の判断は可能とした。今回の検査では定量値の信頼性が保証できないとされたもので、定量限界値を超えた農薬はなかった。混合標準液中の10農薬（EPTC、カプタホール、キノメチオネート、クロロエトキシホス、クロロネブ、ジクロフルアニド、ジクロルボス、テクナゼン、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シソン、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、検査対象から除外した。

3. 分析方法

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252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.

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, 3-ヒドロキシカルボフラン, EPN, *p,p'*-DDD*, *p,p'*-DDE, TCMTB*, XMC, δ -BHC, アクリナトリン*, アザコナゾール, アジンホスメチル*, アセタミプリド, アセトクロール, アセフェート*, アトラジン, アニロホス, アメトリン, アラクロール, アラマイト*, アレスリン, 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, イソプロカルブ, イソプロチオラン, イプロジオン*, イプロベンホス, イマザメタベンズメチルエステル, イミベンコナゾール, イミベンコナゾール脱ベンジル体, ウニコナゾール P, エスプロカルブ, エタルフルラリン, エチオフェンカルブ*, エチオン, エディフェンホス, エトキサゾール, エトフェンブロックス, エトフメセート*, エトプロホス, エトリムホス, エポキシコナゾール*, α -エンドスルファン, β -エンドスルファン, エンドスルファンスルファート, オキサジアゾン, オキサジキシル, オキシフルオルフェン, カズサホス, カフェンストロール*, カルバリル, カルフェントラゾンエチル, カルボキシニル*, カルボフラン, キナルホス, キノキシフェン, キノクラミン, キントゼン*, クレソキシムメチル, クロゾリネート, クロマゾン, クロルタールジメチル, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, クロルフェナピル, クロルフェンソン, クロルフェンビンホス, クロルブファム*, クロルプロファム, クロルベンサイド, クロロベンジレート, シアナジン, シアノホス, ジエトフェンカルブ, ジオキサチン, ジクロシメット*, ジクロトホス, ジクロフェンチオン, ジクロホップメチル, ジクロラン, ジコホール, ジスルホトン*, ジスルホトンスルホン*, シニドンエチル, シハロトリン, シハロホップブチル, ジフェナミド, ジフェノコナゾール*, シフルトリン*, ジフルフェニカン*, シプロコナゾール, シベルメトリン*, シマジン, ジメタメトリン, ジメチピン, ジメチルビンホス, ジメテナミド, ジメトエート, シメトリン, ジメピペレート, シラフルオフエン, 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, ダイアジノン, ダイアレート, チオベンカルブ, チオメトン*, チフルザミド, テトラクロルビンホス, テトラコナゾール, テトラジホン, テニルクロール*, テブコナゾール, テブフェンピラド, テフルトリン, デメトン-S-メチル*, デルタメトリン, テルブトリン, テルブホス*, トリアジメノール, トリアジメホン, トリアゾホス*, 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, トルクロホスメチル, 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*, パラチオン, パラチオンメチル, ハルフェンブロックス, ピコリナフェン, ビテルタノール*, ビフェノックス*, ビフェントリン, ピペロニルブトキシド, ピペロホス, ピラクロホス*, ピラゾホス, ピラフルフェンエチル, ピリダフェンチオン, ピリダベン, *E*-ピリフェノックス, *Z*-ピリフェノックス*, ピリブチカルブ, ピリプロキシフェン, ピリミカーブ, ピリミジフェン*, *E*-ピリミノバックメチル, *Z*-ピリミノバックメチル, ピリミホスメチル, ピリメタニル, ピロキロン, ビンクロゾリン, フィプロニル*, フェナミホス*, フェナリモル, フェニトロチオン, フェノキサニル*, フェノチオカルブ, フェノトリン*, フェノブカルブ, フェンアミドン, 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, フェンバレレート*, フェンプロコナゾール, フェンプロパトリン*, フェンプロピモルフ, フサライド, ブタクロール, ブタミホス, ブピリメート, ブプロフェジン, 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, フルジオキソニル, フルシトリネート, 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, フルバリネート*, フルフェンピルエチル, フルミオキサジン*, フルマイクロラックペンチル, フルリドン, プレチラクロール, プロシミドン, プロチオホス, プロパクロール, プロパジン, プロパニル, プロパホス*, プロパルギット, プロピコナゾール, プロピザミド*, プロヒドロジャスモン, プロフェノホス, プロボキシル, プロマシル, プロメトリン*, プロモブチド, プロモプロピレート, プロモホス(メチル), プロモホスエチル, 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, ペルメトリン, ペンコナゾール, ベンダイオカルブ, ペンディメタリン, ベンフルラリン, ベンフレセート, ホサロン, ホスチアゼート*, ホスファミドン, ホスメット, ホルモチオン, ホレート*, マラチオン, ミクロブタニル, メカルバム, メタラキシル, メチオカルブ, メチダチオン, メトキシクロール, 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, メトラクロール, メビンホス*, メフェナセート*, メフェンピルジエチル, メプロニル, モノクロトホス*, レスメトリン*, レナシル,

検体はそれぞれ, 厚生省告示 370 号²⁾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³⁾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. 測定条件は既報⁴⁾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の比較および SIM モードで 3 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。定量は内部標準法又は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。

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30検体中5種類16検体から15種類の残留農薬が検出された。食品衛生法の残留基準値を上回った農薬はなかった。

2. 農薬別の検出状況

農薬別に見ると、殺菌剤プロシミドンがキュウリ2検体、マンゴー2検体から0.02-0.49 ppm、殺菌剤メタラキシルがキュウリ4検体から0.006-0.14 ppm、殺虫剤クロルフェナピルがキュウリ2検体から0.04, 0.05 ppm、殺虫剤ペルメトリンがゴーヤー2検体から0.06, 0.09 ppm、殺虫剤アセタミプリドがカラシナ2検体から0.09, 3.57 ppm、殺菌剤クレソキシムメチルがマンゴー2検体から0.007, 0.01 ppm、殺菌剤フルジオキシニルが未成熟インゲン2検体から0.05, 0.46 ppm 検出された。その他、殺虫剤アクリナトリン、エトフェンプロックス、エンドスルファンスルファート、シベルメトリン、殺菌剤イプロジオン、ジエトフェンカルブ、トリアジメノールがそれぞれ1検体から検出された。1つの検体から検出された農薬数はキュウリ、マンゴーで最大3種類、ゴーヤー、

カラシナで最大2種類であった。

3. 作物別の検出状況

作物別に見ると、キュウリは6検体中4検体からメタラキシルが、2検体からクロルフェナピル及びプロシミドンが検出された。メタラキシルは2008年度の検査でも基準値以下で検出された⁵⁾。ゴーヤーは6検体中2検体からペルメトリンが検出された。ゴーヤーの検査は2004年度以降毎年行っており、ペルメトリンは2005年度にも基準値以下で検出されている⁶⁾。マンゴーは6検体中5検体から、併せて6種類の農薬が検出された。マンゴーの検査は2004年並びに2009年以降毎年行っているが、今回検出された農薬はすべて過去の検査で検出された農薬であり、クレソキシムメチルはほぼ毎回基準値以下の値が検出されている。カラシナは6検体中2検体から併せて2種類の農薬が検出された。未成熟インゲンは6検体中2検体から併せて1種類の農薬が検出された。未成熟インゲンの検査は2006年度並びに2011年度に続き3度目であり、今回検出されたフルジオキシニルは、2006年度に5検体中2検体から、2011年度に6検体中3検体から検出されていた。

Ⅳ 行政の対応

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、ゴーヤーから検出されたエンドスルファンスルファート、マンゴーから検出されたエトフェンプロックス、カラシナから検出された

表2. 沖縄県における2012年度残留農薬検出結果。エンドスルファンスルファートはエンドスルファンの代謝物である。

食品衛生法残留基準値はエンドスルファンのものである。(外)は農薬取締法の適用外。

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
キュウリ	6	5	5	クロルフェナピル	0.04, 0.05	0.5	2	0
				ジエトフェンカルブ	0.04	5.0	1	0
				トリアジメノール	0.01	2	1	0
				ピリダベン	0.01	1	1	0
				プロシミドン	0.03, 0.49	5	2	0
				メタラキシル	0.006-0.14	1	4	0
ゴーヤー	6	2	1	エンドスルファンスルファート (外)	0.02	0.5	1	0
				ペルメトリン	0.06, 0.09	3.0	2	0
マンゴー	6	5	2	アクリナトリン	0.01	1	1	0
				イプロジオン	0.05	10	1	0
				エトフェンプロックス (外)	0.01	2	1	0
				クレソキシムメチル	0.007, 0.01	5	2	0
				ピリダベン	0.01	1.0	1	0
				プロシミドン	0.02, 0.04	0.5	2	0
カラシナ	6	2	1	アセタミプリド	0.09, 3.57	5	2	0
				シベルメトリン (外)	0.61	6	1	0
未成熟インゲン	6	2	0	フルジオキシニル	0.05, 0.46	5	2	0

シペルメトリ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が行われ、ゴーヤーのエンドスルファンスルファートについては原因が特定できなかった。マンゴーのエトフェンプロックスについては、農薬散布器具の洗浄不十分によるものと考えられた。また、カラシナのシペルメトリンについては、他の作物のために購入したものが誤って使用されたことが確認された。農薬取締法違反の疑いがあった農家については農林水産部による指導が行われた。

V 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部 (2010) 食品に残留する農薬、食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について。平成 22 年 12 月 24 日食安発 1224 第 1 号。
- 2) 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。
- 3) 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。
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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—13