

# 沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について —2011 年度—

古謝あゆ子・國仲奈津子

Surveys of Pesticide Residues Detected in Vegetables and Fruits in Okinawa Prefecture (FY 2011)

Ayuko KOJA and Natsuko KUNINAKA

**要旨：** 2011 年度に GC/MS を用いて、沖縄県産のゴーヤー、マンゴー、カラシナおよび未成熟インゲン各 6 検体合計 24 検体の野菜・果実の残留農薬検査を行い、ゴーヤー 2 検体、マンゴー 4 検体、カラシナ 4 検体、未成熟インゲン 5 検体から併せて 15 種類の農薬を検出した。そのうち、カラシナから検出した EPN およびフェントエート、未成熟インゲンから検出したジメトエートは食品衛生法の残留基準値を上回っていた。

**Abstract:** In fiscal 2011, pesticide residues in Okinawan vegetables and fruits including each 6 samples of bitter melons (goya), mangoes, mustard greens and green beans, 24 samples were investigated with GC/MS in total. Total of 15 kinds of pesticides were detected from 2 samples of bitter melons, 4 samples of mango, 4 samples of mustard greens and 5 samples of green beans. EPN detected in a mustard green, phenthoate in a mustard green and dimethoate in a green beans 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 2011 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、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 34, 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<sup>1)</sup>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。今回の検査では、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。混合標準液中の 9 農薬（EPTC, エチオフエンカルブ, カブタホール, キノメチオネート, クロロネブ, ジクロフルアニド, ジクロロボス, 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、検査対象から除外した。

### 3. 分析方法

検体はそれぞれ、厚生省告示 370 号<sup>2)</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>3)</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>4)</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253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 (19):

*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD,  $\delta$ -BHC\*, 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, キントゼン\*, クロルフェナピル, クロロベンジレート, ジコホール, テクナゼン\*, テトラジホン, デメトン-S-メチル\*, 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, 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, ジメチビン, 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, 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, フェニトロチオン, 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, プロモホス, プロモホスエチル, 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, ジエトフェンカルブ, ジメピペレート, チオベンカルブ, ピリプチカルブ, ピリミカーブ, 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\*, シラフルオフェン, 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 (133):

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\*, カルフェントラズンエチル, カルボキシン\*, キノキシフェン, キノクラミン, クレソキシムメチル, クロゾリネート, 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\*, クロルベンサイド, シアナジン, ジオキサチン, ジクロシメット\*, 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, ナプロバミド, ニトロタールイソプロピル, ノルフルラズン, パクロブトラゾール\*, ピコリナフェン, ビテルタノール, ビフェノックス\*, 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, フルジオキソニル, 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, フルフェンピルエチル, フルミオキサジン\*, フルマイクロラックベンチル, フルリドン, プレチラクロール, プロパクロール, プロパジン, プロパニル, 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, 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, ミクロブタニル, 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, メフェナセット\*, メフェンピルジエチル, メプロニル, レナシル

表2. 沖縄県における2011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 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	6	2	0	プロシミドン	0.01-0.61	1	2	0
マンゴー	6	4	3	エトキサゾール	0.02	0.3	1	0
				エトフェンプロックス (外)	0.10	2	1	0
				クレソキシムメチル	0.005-0.05	5	3	0
				クロルフェナピル	0.007-0.02	0.3	2	0
				ピリダベン	0.02	1.0	1	0
				プロシミドン	0.01-0.15	0.5	2	0
カラシナ	6	4	1	EPN (外)	0.02	0.01	1	1
				アセタミプリド	0.71-2.71	5	2	0
				ダイアジノン	0.009	0.2	1	0
				フェントエート (外)	0.24	0.1	1	1
				メタラキシル (外)	0.23	2	1	0
				アセタミプリド	0.05	3	1	0
未成熟インゲン	6	5	3	エトフェンプロックス	0.008	5	1	0
				ジメトエート	1.60	1	1	1
				テトラジホン (外)	0.13	1	1	0
				ビフェントリン (外)	0.007	0.6	1	0
				フルジオキシニル	0.08-0.88	5	3	0
				プロシミドン (外)	0.008	1	1	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。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4種類24検体中4種類15検体から15種類の残留農薬が検出された。そのうち、カラシナから検出されたEPNおよびフェントエート、未成熟インゲンから検出されたジメトエートは、食品衛生法の残留基準値を上回った。今回基準値を上回った農薬はいずれも有機リン系殺虫剤であった。

#### 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ゴーヤー2検体、マンゴー2検体、未成熟インゲン1検体から0.008 - 0.61ppm、殺虫剤アセタミプリドがカラシナ2検体、未成熟インゲン1検体から0.05 - 2.71 ppm、殺菌剤クレソキシムメチルがマンゴー3検体から0.005 - 0.05 ppm、殺菌剤

フルジオキシニルが未成熟インゲン3検体から0.08 - 0.88 ppm、殺虫剤エトフェンプロックスがマンゴー1検体、未成熟インゲン1検体から0.008 - 0.10 ppm、殺虫剤クロルフェナピルがマンゴー2検体から0.007 - 0.02 ppm 検出された。その他、殺虫剤EPN、エトキサゾール、ジメトエート、テトラジホン、ビフェントリン、ピリダベン、ダイアジノン、フェントエートおよび殺菌剤メタラキシルがそれぞれ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マンゴーで最大4種類、カラシナ、未成熟インゲンで最大3種類であった。

#### 3. 作物別の検出状況

作物別に見ると、ゴーヤーは6検体中2検体からプロシミドンが検出された。ゴーヤーの検査は2004年度以降ほぼ毎年行っており、プロシミドンは2004年度にも基準値以下で検出されている<sup>5)</sup>。マンゴーは6検体中4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エトキサゾールとエトフェンプロックスを除き、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とクロルフェナピルはほぼ毎回基準値以下の値が検出されている。カラシナの検査は今回初めて行ったが、6検体中4検体から併せて5種類の農薬が検出された。未成熟インゲンは6検体中5検体から併せて7種類の農薬が検出された。未成熟インゲンの検査は2006年に続き2度目であり、今回6検体中3検体から検出されたフルジオキシニルは、前回は5検体中2検体から検

表3. 違反農薬のADIおよび検出量との比較.

農薬名	検出含量 (ppm)	ADI (mg/50kg/day)	検出検体100g摂取時の 農薬摂取量(mg)
EPN	0.02	0.07	0.002
フェントエート	0.24	0.145	0.024
ジメトエート	1.6	0.1	0.16

出されている<sup>2)</sup>.

#### 4. 健康被害の可能性について

今回食品衛生法違反となった EPN, フェントエート, ジメトエートによる健康被害の可能性について考察した. これらの農薬の ADI (1日摂取許容量: 生涯毎日食べ続けても健康に影響しないとされる量) を検体 100g 摂取時の農薬摂取量との比較した結果を表3に示す. カラシナの EPN およびフェントエートについては, 100g 食した際の推定される農薬摂取量は ADI と比較して低く, 健康被害の可能性は少ないものと考えられた.

インゲンのジメトエートについては, 残留した野菜を 100 g 食した時の摂取量が ADI を上回った. ただしこの量はジメトエートの ARfD (急性参照用量: 人が 24 時間または, それより短時間の間の経口摂取によって, 健康に悪影響を示さないと推定される量) である 1 mg (体重 50 kg あたり) を下回っているため, ただちに健康に影響がある量とはいえない. ADI を超えるジメトエートを毎日摂取し続ける可能性について考察すると, これまでの残留農薬検査におけるジメトエートの検出率は低く (2003 年度~2011 年度でおよそ 1.4%), 検出事例は今回, 2003 年度のホウレンソウ (0.02 ppm)<sup>4)</sup>, および 2007 年度のチンゲンサイ (0.05 ppm)<sup>6)</sup> の 3 例のみで, 今回を除き残留量は 0.1 ppm 以下の微量である. このことから, ADI を超えるジメトエートを日常的に摂取し続けて健康被害につながる可能性は少ないと考えられる.

今回検出された違反事例はいずれも有機リン系殺虫剤によるものであった. 過去の違反事例も 2003 年度以降で全て有機リン系殺虫剤 (EPN およびプロチオホス) によるものであることから, 今後も注意していく必要があると考えられる.

### 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, 使用回数が細かく定められている. 今回, マンゴーから検出されたエトフェンブロックス, カラシナから検出された EPN, フェントエート, メタラキシル, 未成熟インゲンから検出されたテトラジホン, ビフェントリン, プロシ

ミドンは, 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. なお, 未成熟インゲンから検出されたジメトエートについては, 適用農薬であるが, 残留基準値を超えており, 使用方法を誤っている可能性があると考えられた.

今回検出された適用外農薬および残留基準値を超えたジメトエートについては, 県農林水産部の現地調査等が行われた. マンゴーのエトフェンブロックスについては, 他の作物に散布したものが飛散した可能性が確認された. また, カラシナの EPN 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, フェントエート, メタラキシルについては散布器の洗浄不足による可能性が確認された.

未成熟インゲンのテトラジホンについては, メーカーによる登録失効 (2009 年 11 月) より前に購入した農薬が使用されており, 失効理由も安全性の問題ではないため, 農薬取締法違反には該当しないことが確認された. ビフェントリンについては, 購入歴および散布歴がなく, 残留原因については確認できなかった. プロシミドンについては, インゲン豆に使用できるため, 未成熟インゲンにも散布できると誤解し, 散布されたことが確認された. なお, 当該農薬は, 2006 年度の検査においても, 同じ理由で未成熟インゲンから検出されている<sup>2)</sup>. 残留農薬基準値を上回ったジメトエートについては, 使用回数及び日数を守らずに散布されたことが確認された.

今回残留基準値を超過した作物については, 出荷自粛要請, もしくは, 再検査により当該農薬が検出されないことが確認された後での出荷が行われた. また, 農家に対しては, 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・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.
- 6) 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