

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 -

古謝あゆ子・玉那覇康二

Detection of Pesticide Residues in Okinawan Vegetables - Apr.2003 ~ Mar.2004 -

Ayuko KOJA and Koji TAMANAHA

Abstract : Pesticide residues in 12 samples of three Okinawan vegetables including spinach, leek and gumbo were investigated. Chlorfenapyr, EPN, dimethoate and endosulfan were detected from three samples of spinaches. EPN was also detected from a sample of leek. The amount of EPN residue in two samples of spinaches exceeded the maximum residue limit by the Japanese Food Sanitation Law.

Key words : 残留農薬 pesticide residues, 野菜 vegetables, 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

はじめに

近年、無登録農薬問題等の様々な事件を背景に、消費者の食の安全に対する関心は高まりつつある。食品衛生法において残留基準値の設定された農薬は、平成16年3月の時点で240種類であるが、平成15年8月の食品衛生法改正の施行により、残留農薬規制は3年以内にポジティブリスト制に移行し、残留基準値が設定されていない農薬に関しても、一律基準値が設けられることになる。

当所では、平成14年度、中央保健所で行われている残留農薬検査の協力として、中央保健所で抽出精製した検体を含め12件の国産野菜について、有機リン系農薬13種の測定を行い、うち3件（沖縄県産野菜）から残留基準値を上回る農薬を検出した¹⁾。こうした結果をふまえ、今年はいよいよ多くの農薬を同時に測定することが可能なGC/MSを用いた一斉分析法を導入し、県産野菜3種類12検体の検査を行った。

調査方法

1. 対象農産物

沖縄県産オクラ、ホウレンソウ、ネギそれぞれ4検体

2. 対象農薬

標準液として、併せて97種類の農薬が含まれた農薬混合標準液21および22（関東化学製）を用いた。また、それ以外にも、食品衛生法で残留基準値が設定されており、

蒸留等の煩雑な手順を経ずにGC/MSを用いて分析可能な農薬22種類を追加し、合計119種類の農薬を標準として用いた。

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行い、回収率が50~150%の範囲内にあり、基準値の1/2の濃度の測定が可能なものを検査対象とした。今回対象とした119種類の農薬のうち、良好な回収率が得られなかった6種類の農薬を除く113種類の検査対象農薬を表1に示す。

3. 分析方法

農薬成分の抽出および精製は小坂らの方法²⁾を参考にしている（図1）。精製過程においてSAX-PSAカートリッジカラムからの溶出溶媒について、アセトン-石油エーテル、アセトン-ヘキサンで比較検討したところ、両者に大きな違いは見られなかったため、当所で使用頻度の高いヘキサンを採用した。

4. 測定

測定は、GC/MS（Hewlett packard 6980/5972）を用いてSIMモードで行い、混合標準液21,22とその他の農薬の混合液について、それぞれ個別に測定した。昇温条件は根本ら³⁾に従った。測定条件を表2に示す。検出された農薬成分の同定はGC/MSのSCANモードのMSスペクトルで行った。濃度が低くGC/MSで同定で

表1 対象農薬一覧 (113種類)

<p>有機塩素系農薬 (16種類) -HCH, -HCH, -HCH, -HCH, ジコホル ル, pp'-DDD, pp'-DDE, ピリフェノックスE, ピリフェノックスZ, クロルベンジレート, ハル フェンプロックス, アルドリン*, ディルドリン*, エンドリン*, プロシミドン*, クロルフェナピル*</p>
<p>有機リン系農薬 (32種類) ジクロルボス, エトプロホス, テルブホス, トル クロホスメチル, ピリミホスメチル, マラチオン, ジメチルピンホス, イソフェンホスP=O, クロル フェンピンホス, イソフェンホス, キナルホス, フェンスルホチオン, ホサロン, メタミドホス, カズサホス, チオメトン, ダイアジノン, エトリ ムホス, パラチオンメチル, フェントロチオン, フェンチオン, クロルピリホス, パラチオン, ホ スチアゼート, フェントエート, プロチオホス, エディフェンホス, EPN, ピラクロホス, ジメ トエート*, パミドチオン*, プタミホス*</p>
<p>含窒素系農薬 (36種類) メトラクロール, トリアジメノール, キノメチオ ネート, パクロボトラゾール, プレチラクロール, フルシラゾール, プロピコナゾール, レナシル, テニルクロール, アセタミプリド, フルトラニル, メフェナセツト, フェナリモル, ビテルタノール, ピリダベン, ピリミジフェン, EPTC, エスプロ カルブ, ペンジメタリン, ミクロブタニル, トリ シクラゾール, シプロコナゾール, メプロニル, テブコナゾール, イプロジオン, テブフェンピラ ド, ピリプロキシフェン, ジフェノコナゾール, イミベンコナゾール, トリフルラリン*, メトリ ブジン*, トリクラミド*, ヘキサコナゾール*, エトキサゾール*, シハ口ホップブチル*, カフェ ンストロール*</p>
<p>カーバメート系農薬 (12種類) ブチレート, イソプロカルブ, ジエトフェンカル ブ, メチオカルブ, クロロプロファミン, ピリミカー ブ, チオベンカルブ, ビリブチカルブ*, ベンダ イオカルブ, エチオフェンカルブ, フェノブカル ブ, カルバリル</p>
<p>ピレスロイド系農薬 (15種類) テフルトリン, シハロトリン, シベルメトリン, フルシトリネート, フルバリネート, デルタメト リン, アクリナトリン, ペルメトリン, シフルト リン, シラフルオフエン, フェンバレレート, フィ プロニル*, ビフェントリン*, フェンプロパトリ ン*, トラロメトリン*</p>
<p>有機硫黄系農薬 (2種類) ジメチピン, ベンフレセート</p>

* 混合標準液以外の農薬 (19種類)

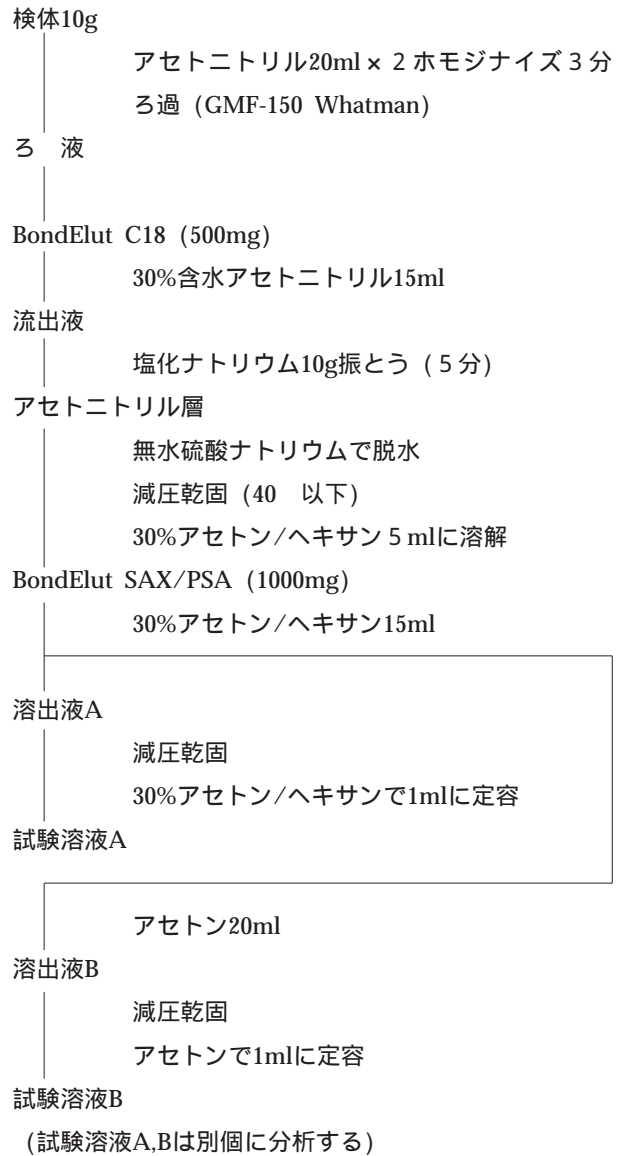


図1 分析法チャート

表2 GC/MS 分析条件

カラム	: HP-5MS (0.25mm x 30m 膜厚 0.25 μm)
カラム温度	: 50 (1分) - 25 /分-125 - 10 /分-300 (6.5分)
気化室温度	: 250
MSD 温度	: 280
キャリアガス	: He 0.9ml/min
注入方式	: スプリットレス
注入量	: 2 μl

表3 検出結果表 (ppm)

農産物名	検出農薬	残留基準値	登録保留基準値	定量限界値	検出濃度	検出数	違反件数	検体数
オクラ	なし	-	-	-	-	-	-	4
ホウレンソウ	クロルフェナピル	-	3	0.005	0.97	1	-	4
	EPN	0.1	-	0.005	0.55~2.65	2	2	
	ジメトエート	-	1	0.01	0.02	1	-	
	エンドスルファン	-	0.5	0.005	3.21	1	-	
ネギ	EPN	-	-	0.005	0.01	1	-	4

きなかった成分については、GC/FPD（島津製作所 GC2010）もしくはGC/ECD（Agilent 6980N）を用いて同定を行った。

結果および考察

県産野菜の測定結果を表3に示す。県産野菜12検体中4件から残留農薬が検出され、うちホウレンソウ2件について、EPNが残留基準値を上回った。

EPNは昨年度もエンサイ、ヨモギ、レタス各1件から、いずれも1ppmを上回る濃度で検出されており¹⁾、葉野菜における残留率が高い。農薬取締法では、これらの野菜に対してEPNの使用は認められておらず、この農薬が県内において広範囲で不正に使用されている実態が伺える。EPNのADI値（一日摂取許容量）は0.0014 mg/kg/dayであり、今回2.65ppm検出されたホウレンソウについては、調理等による農薬の減少を考えなければ、体重50kgの人間が当該ホウレンソウを一日に26g摂食することでADI値を上回ることになる。残留実態によっては健康被害が起こりうる可能性もあるため、今後も継続して調査が必要であると思われる。

また、EPNが検出されたホウレンソウ2件のうち1件について、GC/MSのSCANモードで測定したクロマトグラム中の2本のピークが、GC/MSのライブラリサーチにおいて -および -エンドスルファンのMSスペクトルと一致した。エンドスルファンは今回の検査対象農薬に含まれていないが、標準品を用いて確認を行ったところ、これらのピークと標準品のピークのリテンションタイムが一致し、検体中に当該農薬が残留していることが確認された。検出されたエンドスルファンの量は、
体と 体を併せて3.21ppmであり、農薬取締法の登録保留基準値を上回った。

なお、今回基準値を超える残留農薬が検出された野菜

については、沖縄県農林水産部営農推進課によって当該野菜の生産者への農薬適正使用指導がなされ、近隣農家への農薬適正使用講習会が開催された。

<謝辞>

残留農薬一斉分析法の導入に際し、有用なご助言をいただきました宮崎県衛生環境研究所の小坂妙子氏、熊本県保健環境科学研究所の飛野敏明氏に心より感謝いたします。

まとめ

1. 県産野菜3種類12検体について残留農薬検査を行い、うち4件から残留農薬を検出し、2件でEPNが残留基準値を上回った。また、EPNが検出された検体のうち1件で、エンドスルファンが登録保留基準値を上回った。
2. EPNは昨年度から引き続いて葉野菜から検出されており、今後さらに調査が必要だと思われる。

参考文献

- 1) 古謝あゆ子・玉那覇康二・阿部義則 (2003) 食品中残留有機リン系農薬検査結果について -平成14年度- . 沖縄県衛生環境研究所報, 37 : 85-87.
- 2) 小坂妙子・小野和則・山本雄三・武田攻 (1995) GC/MSによる残留農薬一斉分析法の検討. 宮崎県衛生環境研究所年報, 7 : 82-87.
- 3) 根本了・佐々木久美子・衛藤修一・斉藤勲・酒井洋・高橋哲夫・外海泰秀・永山敏廣・堀伸二郎・前川吉明・豊田正武 (2000) GC/MS (SIM)による農作物中110農薬の一斉分析法. 食衛誌, 41(4) : 233-241.