

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—

古謝あゆ子

Survey of Pesticide Residues in Okinawan Vegetables and Fruits — Apr.2005 ~ Mar.2006 —

Ayuko KOJA

要旨：平成18年度に、GC/MSを用いて沖縄県産のニガウリ、パパイヤ、チンゲンサイ、レタス、サヤインゲン及びトマト計6種類30検体の野菜・果実の残留農薬検査を行った。そのうち、ニガウリ2検体、チンゲンサイ4検体、サヤインゲン3検体、トマト3検体から併せて9種類の農薬を検出し、うちチンゲンサイから検出されたプロチオホスが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 6 Okinawan vegetables and fruits including bitter gourds (nigauri), papayas, qing-geng-cais (chingensai), lettuces, string beans and tomatoes were investigated with GC/MS in fiscal 2006. Total of 9 kinds of pesticides were detected from 2 samples of bitter gourds, 4 samples of qing-geng-cais, 3 samples of string beans and 3 samples of tomatoes. And prothiofos detected in a qing-geng-cai was over 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、農薬に関する二つの法律、農薬取締法と食品衛生法が立て続けに改正され、平成18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。当所では、平成15年度より、ガスクロマトグラフ質量分析計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^{1~3)}。平成18年度の調査結果について報告する。

II 方法

1. 対象農産物

中央保健所により中央卸売市場で収去された沖縄県産ニガウリ、パパイヤ、レタス、チンゲンサイ、サヤインゲン、トマトそれぞれ5検体。

2. 対象農薬(表1)

標準液として、農薬47種類を含む農薬混合標準液21、50種類を含む22、85種類を含む31(関東化学製)を用

いた。サヤインゲンおよびトマトについては、混合標準液21が製造中止となったため、ジコホールを含まない混合標準液34を使用した。また、それ以外にも、通知法に記載のある農薬22種類を追加し、合計203~204種類の農薬を検査対象とした。

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、回収率が70~120%の範囲内にあり、相対標準偏差が20%以下のものを検査対象とした。また、上記条件を満たさないものについても、その農薬が検出されなかったものについては、回収率50%以上のものに限って、結果を不検出として検査対象に加えた。ただし、定量限界が高く、残留基準値の半分の量が測定できないものについては、検査対象から外した。混合標準液中の7農薬(EPTC、アセフェート、エチオフエンカルブ、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。

また、混合標準液中のキャプタンについては、主要な

表1 対象農薬一覧(194種類)

有機塩素系農薬(25) :

p,p'-DDE, *p,p'*-DDT, α -HCH, β -HCH, γ -HCH (リンデン), δ -HCH, アルドリン, イプロジオン, α -エンドスルファン, β -エンドスルファン, エンドリン, カブタホール*, キントゼン, クロルフェナビル, クロロベンジレート, ジコホール**, ディルドリン, テクナゼン*, テトラジホン, ピンクロゾリン, フサライド, プロシミドン, プロモプロピレート, メトキシクロール, メトラクロール

有機リン系農薬(47) :

EPN, 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, ジメチルビンホス, ジメチピン, 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, フェントロチオン, 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, プロフェノホス, プロモホス, ホサロン, ホスチアゼート, ホスファミドン, ホスメット, マラチオン, メチダチオン, 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(16) :

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, ププロフェジン, プロポキスル, ベンダイオカルブ, メチオカルブ

ピレスロイド系農薬(17) :

アクリナトリン, アレスリン*, 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, ハルフェンプロックス, 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

含窒素系農薬及びその他(89) :

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, イソプロチオラン, イミベンコナゾール, エトキサゾール, エトフメセート, オキサジアゾン, オキサジキシル, オキシフルオルフェン, カフェンストロール, カルフェントラゾンエチル, キノキシフェン, キノクラミン, クレソキシムメチル, クロマゾン, クロルターールジメチル, クロルプロファム, シアナジン, ジクロフルアニド*, ジクロホップメチル, ジクロラン, シハロホップブチル, ジフェナミド, ジフェノコナゾール, 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, ターバシル, テニルクロール, テブコナゾール, テブフェンピラド, 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, ニトロターールイソプロピル, ノルフルラゾン, パクロブトラゾール*, ビテルタノール, 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, フィプロニル, フェナリモル, フェンブコナゾール, フェンプロピモルフ, ブピリメート, フラムプロップメチル, フルアクリピリム, フルジオキソニル**, フルシラゾール, フルトラニル, フルトリアホール, フルミオキサジン, フルマイクロラックペンチル, プレチラクロール, プロパクロール, 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, プロマシル, プロメトリン, プロモブチド, 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, *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、分析値の信頼性を保てず検査対象から外した農薬

**標準液の変更により、サヤインゲン、トマトでは測定せず

イオンが79,80のみであり、クロマトグラム上で他の農薬と分離できなかったため、イマザメタベンズメチルエステルについては、マトリクスの影響が強く回収率が異常値を示したため、イソキサチオンオキソニンについては、混合標準液中にピークが見つからなかったため、それぞれ検査対象から外した。

3. 分析方法

検体はそれぞれ、食品衛生検査指針⁴⁾に従い、必要に応じて皮や種を取り除いた後、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⁵⁾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-フェナントレン溶液を加えた。測定条件を表2に示す。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い、定量は内部標準法で行った。また、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、複数の昇温条件で保持時間及びピーク比を確認するかまたは他の検出器(FPD, FTD, ECD)を

用いることによって同定を行った。

III 結果および考察

県産野菜・果実の測定結果を表3に示す。県産野菜・果実6種類30検体中4種類12検体から残留農薬が検出され、うちチンゲンサイ中のプロチオホスが食品衛生法の残留基準を上回った。

農薬別に見ると、殺虫剤プロフェジンがニガウリ1検体及びトマト3検体から0.01~0.17ppm、殺虫剤アセタミプリドがチンゲンサイ1検体及びトマト2検体から0.01~0.10ppm、殺虫剤シペルメトリンがチンゲンサイ3検体から0.12~0.33ppm、殺菌剤フルジオキシニルがサヤインゲン2検体から0.04~0.07ppm検出された。その他、殺虫剤クロルフェナピル、プロチオホス、EPN、殺菌剤トリアジメノール、プロシミドンがそれぞれ1検体から検出された。そのうち、プロチオホスはチンゲンサイから0.48ppm検出され、今回検出された農薬の中では最も検出濃度が高く、食品衛生法の残留基準値を上回った。

作物別に見ると、チンゲンサイ、サヤインゲン、トマトからそれぞれ一つの検体から複数の農薬が検出された。検出農薬の種類は昨年までと比較して少なく、1作物につき、2~3種類であった。パパイヤ、レタスからは農薬は検出されなかった。農薬が検出された作物のうち、ニガウリ、チンゲンサイは三回目の測定であり、毎回残留農薬が検出されているが^{2),3)}、検出濃度は年々低下している。

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。ただし、平成15年の農薬取締法改正の際、地域的な特産農産物(いわゆるマイナ

表2 GC/MS分析条件

機種：JEOL JMS-K9
 カラム：HP-5MS(0.25mm×30m, 膜厚0.25µm)
 カラム温度：80℃(2分)→30℃/分→180℃(10分)→2℃/分→200℃(0分)→3℃/分→280℃(8分)
 注入口温度：250℃
 インターフェース温度：250℃
 イオン源温度：200℃
 キャリアガス(流速)：He(1.0ml/min)
 イオン化モード(電圧)：EI(70eV)
 注入方法：パルスドスプリットレス
 注入量：3µl

表3 平成18年度残留農薬検出結果

農産物名	検体数	残留農薬 検出件数	複数農薬 検出件数	検出農薬 (外)は適用外使用	検出濃度 (ppm)	食衛法 基準値 (ppm)	検出 件数	食衛法 違反件数
ニガウリ	5	2	0	クロルフェナピル	0.03	1	1	0
				プロフェジン(外)	0.01	1	1	0
パパイヤ	5	0	0					
チンゲンサイ	5	4	1	プロチオホス(外)	0.48	0.2	1	1
				シペルメトリン	0.12-0.33	5	3	0
				アセタミプリド	0.01	5	1	0
レタス	5	0	0					
サヤインゲン	5	3	1	トリアジメノール	0.09	1	1	0
				プロシミドン(外)	0.05	1	1	0
				フルジオキシニル	0.04-0.07	5	1	0
トマト	5	3	2	EPN(外)	0.03	0.1	1	0
				プロフェジン	0.10-0.17	1	1	0
				アセタミプリド	0.04-0.10	5	1	0

一作物)については使用できる農薬が少ないことから、各都道府県で登録申請を行うために、都道府県から登録申請のあった農薬の使用が平成17年3月まで経過措置として認められており、期限はその後平成18年7月まで延長された。今回ニガウリ(平成18年6月に検査)から検出されたクロルフェナピルは、ニガウリへの適用はなかったが、沖縄県によって申請が行われており、暫定的に使用が認められていた。また、サヤインゲンから検出されたトリアジメノールについては、サヤインゲンに適用のある農薬トリアジメホンの代謝物として検出されたものと考えられた。しかし、ニガウリから検出されたブプロフェジン、チンゲンサイから検出されたプロチオホス、サヤインゲンから検出されたプロシミドン、トマト(施設栽培)から検出されたEPNはいずれもそれらの作物に使用が認められていない適用外農薬であった。適用外農薬が検出された作物は3種類4検体で全体の13%にあたり、県農林水産部の度重なる広報や指導にもかかわらず、未だに県内の一部の農家で農薬が適切に使用されていないことを示している。

今回適用外農薬が検出された作物の生産者に対しては、県農林水産部によって、農薬使用状況に関する現地調査がなされた。その結果、サヤインゲンのプロシミドン及びチンゲンサイのプロチオホスについては、農家が農薬のラベルを確認せず散布したことが確認された。また、ニガウリのブプロフェジン、トマトのEPNについては、それぞれ農薬散布用のタンクの洗浄不足による可能性が確認された。これらの事例については、県農林水産部の指導のもとで、圃場に残された作物全てが自主廃棄されるとともに、その地域の農家に対し適正農薬使用講習会が開催された。

平成18年5月のポジティブリスト制施行によってこれまで規制がなかった多くの農薬に対して暫定基準値が設けられ、食品衛生法違反数の増加が懸念されている。今回検出された農薬のうち、ニガウリのクロルフェナピルとブプロフェジン、チンゲンサイのアセタミプリド、サヤインゲンのトリアジメノールとフルジオキソニル、トマトのアセタミプリドについては、制度導入に伴う暫定基準値が設定されていたが、いずれの検出濃度も暫定基準値を下回っていた。

最後に、食品衛生法違反のプロチオホスの安全性について考察する。チンゲンサイのADI(一日摂取許容量)は0.0015mg/kg/dayであり、体重50kgの成人に換算すると、75µgとなる。厚生労働省による平成16年度国民栄養調査食品群別栄養素等摂取量⁶⁾において「その他の

緑黄色野菜」(チンゲンサイ含む)の平均一日摂取量は約35gとなっているが、今回測定したチンゲンサイ35g中にはプロチオホスが16.8µg含まれ、これはADIの約22%となる。さらに、他のチンゲンサイから当該農薬が検出されていないことなどを考慮すると、実際に健康被害の起こる可能性は少ないものと思われるが、今後も継続して調査していく必要がある。

IV まとめ

1. 県産野菜6種類30検体について残留農薬検査を行い、4種類12検体から残留農薬が検出され、チンゲンサイ中のプロチオホスが残留基準値を上回った。
2. 農薬取締法で使用が禁止されている適用外農薬が3種類4検体から検出されており、平成17年度に引き続き、県内の一部の農家で農薬が適切に使用されていないことが判明した。

IV 参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 社会法人日本食品衛生協会(2003)食品衛生検査指針2003,11-13
- 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知(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
- 6) 健康・栄養情報研究会(2006)厚生労働省平成16年国民健康・栄養調査報告,72