

沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について —2013 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 2013)

Natsuko KUNINAKA and Ayuko KOJA

要旨: 2013 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、キュウリ 3 検体、ゴーヤー 1 検体、マンゴー 2 検体および未成熟インゲン 1 検体から併せて 9 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 2013, pesticide residues in Okinawan vegetables and fruits including each 6 samples of cucumber, bitter melons (goya), mangoes, and green beans, 24 samples were investigated with GC/MS in total. Total of 9 kinds of pesticides were detected from 3 samples of cucumber, 1 sample of bitter melons, 2 samples of mango, and 1 sample 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, 食品衛生法, Japanese food sanitation law

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 2013 年度の調査結果について報告する。

II 方法

1. 対象農産物

中部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、マンゴーおよび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未成熟インゲンを除く 3 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ずとされたもので、定量限界値を超えた農薬はなかった。混合標準液中の 11 農薬（EPTC、カルボキシシン、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、チオメトン、テクナゼン、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、検査対象から除外した。

3. 分析方法

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

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, エトフェンプロックス, 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*, カプタホール*, カルバリル*, カルフェントラゾンエチル, 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, クロルフェナビル, 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, ジェトフェンカルブ, 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, ジクロルボス*, 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*, シペルメトリン*, 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, ゾキサミド, 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, ハルフェンプロックス, ピコリナフェン, ビテルタノール, 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*, ピンクロゾリン, フィブロニル*, 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, フェンパレレート*, フェンブコナゾール, 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, メトプレン*, 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*, メフェナセット*, メフェンピルジエチル, メプロニル, モノクロトホス, レスマトリン*, レナシル.

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 内部標準としてフェナントレン-d10, ペリレン-d12 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、未成熟インゲンについては装置を Agilent7890B/5977A へ変更した。

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4種類 24 検体中4種類7検体から9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0.007-0.026 ppm 検出された。殺虫剤アセタミプリドはキュウリ1検体から0.194 ppm、殺菌剤トリアジメノールおよびトリアジメホンがキュウリ1検体からそれぞれ0.016, 0.008 ppm、殺虫剤エトフェンプロックスがゴーヤー1検体から0.088 ppm、殺虫剤アクリナトリンがマンゴー1検体から0.010 ppm、殺菌剤クレソキシムメチルがマンゴー1検体から0.017 ppm、殺菌剤フルジオキソニルが未成熟インゲン1検体

から0.048 ppm 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種類であった。

3. 作物別の検出状況

キュウリは6検体中1検体からアセタミプリド、2検体からプロシミドンが検出された。キュウリの検査は2008年度および2012年度に続き3度目であり、アセタミプリドは初めての検出となった。プロシミドンは2012年度の検査でも基準値以下で検出された⁵⁾。また農薬取締法の適用外となるトリアジメノールおよびトリアジメホンが1検体から検出された。ゴーヤーは6検体中1検体からエトフェンプロックスが検出された。ゴーヤーの検査は2004年度以降毎年行っており、エトフェンプロックスは2009年度にも基準値以下で検出された⁶⁾。マンゴーは6検体中2検体から、併せて3種類の農薬が検出された。マンゴーの検査は2004年度並びに2009年度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2009年度より、プロシミドンは2010年度より毎回基準値以下の値が検出されている^{5,6,7,8)}。未成熟インゲンは6検体中1検体からフルジオキソニルが検出された。未成熟インゲンの検査は2006年度並びに2011および2012年度に続き4度目であり、今回検出されたフルジオキソニルは、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、2012年度に6検体中2検体から検出された^{4,5,8)}。

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、キュウリから検出さ

表2. 沖縄県における2013年度残留農薬検出結果。(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	3	1	アセタミプリド	0.194	2	1	0
				トリアジメノール (外)	0.016	0.5	1	0
				トリアジメホン (外)	0.008	0.1	1	0
				プロシミドン	0.012, 0.024	5	2	0
ゴーヤー	6	1	0	エトフェンプロックス	0.088	2	1	0
マンゴー	6	2	1	アクリナトリン	0.010	1	1	0
				クレソキシムメチル	0.017	5	1	0
				プロシミドン	0.007, 0.026	0.5	2	0
未成熟インゲン	6	1	0	フルジオキソニル	0.048	5	1	0

れたトリアジメノールおよびトリアジメホンは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た。キュウリは2013年5月9日に取去されたものであり薬剤は2013年2月28日付けで登録失効していた。失効理由は登録維持に必要な資料整備に経費と時間を要する為とのことから、製品に記載されている最終有効年月までは使用することができる。今回の現地調査では当該製品の最終有効年月が2013年10月であることを確認し、農薬取締法違反とはならなかった。

現地調査の際、生産者は当該製品をキュウリではなく隣接して栽培している他の作物に使用したと話しており、当該製品のキュウリへの飛散または機材の洗浄不足が考えられた。製品ラベルから作物の適用範囲を確認し、問題はなかったが、隣接して複数の品目を栽培する際は、使用する薬剤が全品目に登録のあるもののみ使用し、出荷までの日数に注意するよう指導した。また、機材の洗浄や農薬使用記録についても指導を行った。

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) 國仲奈津子・古謝あゆ子 (2013) 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—。沖縄県衛生環境研究所報, 47: 108-111
- 6) 古謝あゆ子・佐久川さつき (2010) 沖縄県産野菜・果実における残留農薬検査結果について—2009年度—。沖縄県衛生環境研究所報, 44: 145-148
- 7) 古謝あゆ子・國仲奈津子 (2011) 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—。沖縄県衛生環境研究所報, 45: 119-122
- 8) 古謝あゆ子・國仲奈津子 (2012) 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—。沖縄県衛生環境研究所報, 46: 89-93