

沖縄県産野菜における残留農薬検査結果について —2014年度—

國仲奈津子*・古謝あゆ子

Surveys of Pesticide Residues Detected in Vegetables in Okinawa Prefecture (FY 2014)

Natsuko KUNINAKA and Ayuko KOJA

要旨：2014年度にGC/MSを用いて、沖縄県産のキュウリ、ゴーヤー各6検体およびチンゲンサイ12検体の合計24検体の野菜の残留農薬検査を行い、キュウリ5検体、ゴーヤー1検体、チンゲンサイ10検体から併せて11種類の農薬を検出した。そのうち、チンゲンサイ3検体から検出したダイアジノン、ピリミホスメチルおよびフェン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 2014, pesticide residues in Okinawa vegetables including each 6 samples of cucumber and bitter melons (goya) and 12 samples of pak choi, 24 samples were investigated with GC/MS in total. Total of 11 kinds of pesticides were detected from 5 samples of cucumbers, 1 sample of bitter melon and 10 samples of pak choi. Diazinone, pirimiphos-methyl and phenthoate detected in 3 pak choi, were above the maximum residue limit of the Japanese Food Sanitation Law.

Key words: 残留農薬, Pesticide residues, 野菜, Vegetables, 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2014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、ゴーヤーそれぞれ6検体およびチンゲンサイ12検体。チンゲンサイの検査は6検体ずつ2回行った。

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、定量値の信頼性は保証できないが、定量限界以下の判断は可能として、検査対象に加えた。

今回は、機器更新に伴い、3種類の農産物いずれも妥当性評価を併行して行った。2回目のチンゲンサイの検査については、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。また、定量値の信頼性が保証できないとした農薬で、定量限界値を超えたものについては、参考値とした。

混合標準液中の14農薬（EPTC、カプタホール、カルボキシシン、キノメチオネート、ジクロフルアニド、ジクロロボス、ジスルホトン、ジフルフェニカン、チオメトン、デメトン-S-メチル、ピフェノックス、ブチレート、メトプレン、レスメトリン）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、

*現所属：沖縄県中部福祉保健所広域監視班

表 1. 調査の対象とした農薬 (代謝物, 異性体含む) の一覧. 50 音順. 総数は 248 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'*-DDE, *p,p'*-DDD, 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, クロルエトキシホス*, 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*, クロロネブ*, 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, 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*, シラフルオフェン*, 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, テクナゼン*, 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*, ビフェントリン, ビペロニルプトキシド, ビペロホス, 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*, ピリミホスメチル, *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, ピンクロゾリン, 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, 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, ベンディメタリン, 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, ホレート, ホルモチオン*, マラチオン, ミクロブタニル, メカルバム, メタミドホス*, 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, *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*, レナシル

オリザリンについては、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、精製は厚生労働省通知法³⁾に基づく当所の標準作業書(SOP)に従った。なお、通知法には記載がないが、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 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。定量は内部標準法もしく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。食品衛生法違反が疑われる検体については日を改めて 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

県産野菜の検査結果を表 2 に示す。県産野菜 3 種類 24 検体中 3 種類 16 検体から 11 種類の残留農薬が検出され

た。そのうち、チンゲンサイから検出されたダイアジノン、ピリミホスメチルおよびフェントエートは、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、殺虫剤クロルフェナピルがキュウリ 4 検体、チンゲンサイ 1 検体から 0.01-0.07 ppm、殺菌剤プロシミドンがキュウリ 4 検体から 0.09-0.21 ppm、殺虫剤アセタミプリドがゴーヤー 1 検体、チンゲンサイ 3 検体から 0.11-0.20 ppm、殺虫剤シペルメトリンがチンゲンサイ 4 検体から 0.06-0.71 ppm、殺虫剤ダイアジノンがチンゲンサイ 2 検体から 0.02-0.26 ppm、殺虫剤テフルトリンがチンゲンサイ 2 検体から 0.007-0.01 ppm、殺菌剤メタラキシルがチンゲンサイ 2 検体から 0.02-0.06 ppm 検出された。その他、殺虫剤エトフェンプロックス、ピリミホスメチル、フェントエートおよび殺菌剤イプロジオンがそれぞれ 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チンゲンサイで最大 4 種類、キュウリで最大 3 種類であった。

3. 作物別の検出状況

作物別に見ると、キュウリは 6 検体中 4 検体からプロシミドン、クロルフェナピルが検出された。キュウリの検査は 2008 年度および 2012-2014 年度に行っており、プロシミドンは 2012, 2013 年度にそれぞれ 2 検体から、クロルフェナピルは 2012 年度に 2 検体から、いずれも基準値以下で検出されている。チンゲンサイは、12 検体中 4 検体からシペルメトリンが、3 検体からアセタミプリド

表 2. 沖縄県における 2014 年度残留農薬検査の検出結果。(外) : 農薬取締法における適用外農薬。

*妥当性確認試験で真度が目標値(120%)を上回ったため、参考値として示したもの

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	3	イプロジオン	0.04	5.0	1	0
				クロルフェナピル	0.01-0.04	0.5	4	0
				プロシミドン	0.09-0.21	5	4	0
ゴーヤー	6	1	0	アセタミプリド	0.11	2	1	0
チンゲンサイ	12	10	4	アセタミプリド	0.16-0.20	5	3	0
				エトフェンプロックス (外) *	0.7	2	1	0
				シペルメトリン*	0.06-0.7	5.0	4	0
				ダイアジノン	0.02-0.26	0.1	2	1
				テフルトリン	0.007-0.01	0.5	2	0
				ピリミホスメチル (外)	2.57	1.0	1	1
				フェントエート (外)	0.49	0.01	1	1
				メタラキシル	0.02-0.06	2	2	0
				クロルフェナピル	0.07	10	1	0

表 3. 違反農薬のADIと検出量の比較.

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)
ピリミホスメチル	2.57	1.25	0.257
ダイアジノン	0.26	0.05	0.026
フェントエート	0.49	0.145	0.049

が検出された。チンゲンサイの検査は 2004-2010 年度に毎年行っているが、この 2 つの農薬はほぼ毎回 1~4 検体から基準値以下で検出されている。

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ダイアジノン、ピリミホスメチル、フェントエートによる健康被害の可能性について考察した。これらの農薬の体重 50 kg の成人に対する ADI (1 日摂取許容量：一生涯毎日食べ続けても健康に影響しないとされる量) と検体 100 g 摂取時の農薬摂取量を比較した結果を表 3 に示す。いずれの農薬も、100 g 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。

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によるものであることから、今後と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、チンゲンサイから検出されたピリミホスメチル、フェントエート、エトフェンプロックスは、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。さらに、チンゲンサイから検出

されたダイアジノンの中で基準値を超えたものについては、生産者が農薬取締法に定められた使用方法を守っていない可能性が高いと考えられた。

今回検出された適用外農薬および食品衛生法違反となったダイアジノンについては、県農林水産部の立入調査等が行われた。調査が行われた生産者はいずれも、チンゲンサイと、ホウレンソウや小松菜などの他の葉野菜を隣接して同時期に栽培しており、ピリミホスメチル、フェントエートについては、他の野菜に散布したものが飛散した可能性が確認された。また、エトフェンプロックスについては、散布機の洗浄不足による可能性が確認され、ダイアジノンについては、生産者が適用品目を確認せずに不適切に使用したことが確認された。

今回残留基準値を超過したチンゲンサイは、いずれも、結果判明時には全て出荷済みであった。また、生産者に対しては、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