

# 農産物中の残留農薬の検査結果

— 平成18年度 —

都築 英明 柳瀬 杉夫 山田 豊 中村 昌子  
北野 隆一\* 大藤 升美 塩崎 秀彰

## Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products — During the Fiscal Year of 2006 —

Hideaki TSUZUKI, Sugio YANASE, Yutaka YAMADA, Masako NAKAMURA  
Ryuichi KITANO, Masumi OHFUJI and Hideaki SHIOZAKI

キーワード：農産物、野菜、穀物、果物、かんきつ類、ベビーフード、残留農薬、京都

key words : agricultural products, vegetables, citrus, fruits, crops, baby foods, pesticide residues, Kyoto

### はじめに

京都府では食品衛生監視指導計画に基づき、京都府内で収去された農産物中の残留農薬検査を実施している<sup>1-9)</sup>。平成18年度は、ポジティブリスト制度の施行<sup>10)</sup>にあわせて分析法を変更するとともに、測定対象農薬数をこれまでの93から国産品は110に、輸入品は180まで増やした。本報では、平成18年度に実施した農産物中の残留農薬検査について報告する。

### 検査方法

#### 1. 対象試料

対象試料は、平成18年度に京都府内で収去された国産品104検体、輸入品25検体、合計129検体の農産物とした。このうち、ベビーフード材料は国産品のみ6検体、かんきつ類は輸入品のみ6検体であった。

#### 2. 測定対象農薬

かんきつ類については、ポストハーベスト農薬として使用される食品添加物である、イマザリル、オルトフェニルフェノール、ジフェニル及びチアベンダゾールを測定対象とした。その他は、①府内での使用履歴、②過去に検出された農薬、③農薬の出荷量等を考慮に入れ、国産品については表1に示した農薬を測定対象とし、輸入品については、さらに表2に示した農薬を測定対象に加えた。また、検体それぞれの使用履歴を考慮して、適宜測定対象農薬を追加した。

表1 測定対象農薬

農薬名	測定法	農薬名	測定法
総BHC	GC/MS	トリフルミゾール	LC/MS/MS
総DDT	GC/MS	トリフルラリン	GC/MS
EPN	GC/MS	トルクロホスメチル	GC/MS
アクリナトリン	GC/MS	トルフェンピラド	GC/MS
アセタミプリド	GC/MS	バクロプロトゾール	GC/MS
アゾキシストロビン	LC/MS/MS	パラチオンメチル	GC/MS
アラクロール	GC/MS	ハルフェンプロックス	GC/MS
アルドリル	GC/MS	ピテルタノール	GC/MS
イソキサチオン	GC/MS	ピフェントリン	GC/MS
イソプロチオラン	GC/MS	ピラクロホス	GC/MS
イプロジオン	LC/MS/MS	ピリダベン	GC/MS
イマザリル	LC/MS/MS	ピリプロキシフェン	GC/MS
イミペノコナゾール	GC/MS	ピリミホスメチル	GC/MS
エチオン	GC/MS	ピリメタニル	GC/MS
エディフェンホス	GC/MS	フェナリモル	GC/MS
エトキサゾール	GC/MS	フェントロチオン	GC/MS
エトフェンプロックス	GC/MS	フェンカルブ	LC/MS/MS
エトプロホス	GC/MS	フェンチオン	GC/MS
エンドスルファン	GC/MS	フェントエート	GC/MS
エンドリン	GC/MS	フェンバレレート	GC/MS
オキサジアゾン	GC/MS	フェンピロキシメート	LC/MS/MS
カスサホス	GC/MS	フェンプロバトリン	GC/MS
カルバリル	LC/MS/MS	フサライド	GC/MS
カルプロパミド	LC/MS/MS	ブタクロール	GC/MS
カルボフラン	LC/MS/MS	ブタミホス	GC/MS
キナルホス	GC/MS	ブプロフェジン	GC/MS
キントゼン	GC/MS	フルジオキソニル	GC/MS
クレソキシムメチル	GC/MS	フルシトリネート	GC/MS
クロチアジジン	LC/MS/MS	フルシラゾール	GC/MS
クロフェンテジン	LC/MS/MS	フルトラニル	GC/MS
クロルピリホス	GC/MS	フルバリネート	GC/MS
クロルピリホスメチル	GC/MS	フルフェノクスロン	LC/MS/MS
クロルフェナピル	GC/MS	プロクロラズ	LC/MS/MS
クロロベンジレート	GC/MS	プロシミドン	GC/MS
シアノホス	GC/MS	プロチオホス	GC/MS
ジエトフェンカルブ	GC/MS	プロピコナゾール	GC/MS
シハロリン	GC/MS	プロピザミド	GC/MS
シハロホップチル	GC/MS	プロモプロピレート	GC/MS
ジフェノコナゾール	GC/MS	ヘキサコナゾール	GC/MS
シフルフェナミド	LC/MS/MS	ヘキシチアゾクス	LC/MS/MS
シプロジニル	LC/MS/MS	ヘブタクロル	GC/MS
シペルメトリン	GC/MS	ペルメトリン	GC/MS
ジメチナミド	GC/MS	ペンディメタリン	GC/MS
ジメトエート	GC/MS	ホサロン	GC/MS
シメトリン	GC/MS	ホスチアゼート	GC/MS
スピノサド	LC/MS/MS	ホスマット	GC/MS
ダイアジノン	GC/MS	マラチオン	GC/MS
チアトキサム	LC/MS/MS	ミクロブタニル	GC/MS
チオベンカルブ	GC/MS	ミルベメクテン	LC/MS/MS
ディルドリン	GC/MS	メソミル	LC/MS/MS
テブフェノジド	LC/MS/MS	メタラキシル	GC/MS
テブフェンピラド	GC/MS	メチオカルブ	LC/MS/MS
テフルトリン	GC/MS	メチダチオン	GC/MS
テルタメトリン	GC/MS	メフェナセツト	GC/MS
トリアジメノール	GC/MS	メプロニル	GC/MS
トリアゾホス	GC/MS		

(平成19年8月31日受理)

\*府営水道事務所水質管理センター

表2 輸入品についての追加測定対象農薬

農薬名	測定法	農薬名	測定法
アザフェニジン	LC/MS/MS	シメチリモール	LC/MS/MS
アザメチホス	LC/MS/MS	ジメトモルフ	LC/MS/MS
アシベンゾラルSメチル	LC/MS/MS	シラフルオフェン	LC/MS/MS
アジンホスメチル	LC/MS/MS	シメチリン	GC/MS
アセフェート	LC/MS/MS	ダイムロン	LC/MS/MS
アニコホス	LC/MS/MS	チアクロプリド	LC/MS/MS
アバメクチン	LC/MS/MS	チアベンダゾール	LC/MS/MS
アラマイト	LC/MS/MS	テオジカルブ	LC/MS/MS
アルジカルブ	LC/MS/MS	テトラクロロピビンホス	GC/MS
アルドキシカルブ	LC/MS/MS	テトラコナゾール	GC/MS
イソキサフルトール	LC/MS/MS	トリクロロホン	LC/MS/MS
イソプロカルブ	GC/MS	ナプロアニリド	LC/MS/MS
イプロバリカルブ	LC/MS/MS	パラチオン	GC/MS
イミダクロプリド	LC/MS/MS	ピメトジン	LC/MS/MS
インダノファン	LC/MS/MS	ピラゾスルフロンエチル	LC/MS/MS
インドキサカルブ	LC/MS/MS	ピラゾリレート	LC/MS/MS
エチオフェンカルブ	LC/MS/MS	ピリフタリド	LC/MS/MS
エポキシコナゾール	LC/MS/MS	ピリミカルブ	LC/MS/MS
エマメクチン安息香酸塩	LC/MS/MS	ピリミジフェン	GC/MS
オリザリン	LC/MS/MS	フェノキシカルブ	LC/MS/MS
キサロホップエチル	LC/MS/MS	フェリムゾン	LC/MS/MS
キャブタン	GC/MS	ブタフェナシル	LC/MS/MS
クミルロン	LC/MS/MS	フラチオカルブ	LC/MS/MS
クロキントセツメキシル	LC/MS/MS	フラムビル	LC/MS/MS
クロマフェノジド	LC/MS/MS	プロバルギット	GC/MS
クロメプロップ	LC/MS/MS	プロフェノホス	GC/MS
クロリダゾン	LC/MS/MS	ベンシクロン	LC/MS/MS
クロルスルフロン	LC/MS/MS	ベンゾフェナップ	LC/MS/MS
クロロクシロン	LC/MS/MS	ペンダイオカルブ	LC/MS/MS
クロロタロニル	GC/MS	ホルベット	GC/MS
シアゾファミド	LC/MS/MS	メタベンスチアズロン	LC/MS/MS
ジウロン	LC/MS/MS	メキシフェノジド	LC/MS/MS
シクロエート	LC/MS/MS	メトリブジン	GC/MS
ジクロフロアニド	GC/MS	メパニピリム	LC/MS/MS
ジスルホトン	GC/MS	モリネート	LC/MS/MS
シメコナゾール	LC/MS/MS		

3. 測定方法

測定は、かんきつ類のイマザリル、オルトフェニルフェノール、ジフェニル及びチアベンダゾールは、茶谷ら<sup>13)</sup>の方法により、その他の農薬は、厚生労働省による通知試験法の一斉試験法<sup>12)</sup>のうち、「GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農作物)」及び「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I(農作物)」に準じた。

なお、平成18年5月29日のポジティブリスト制度施行前に取去されたブロッコリー、アスパラガス、未成熟えんどう、はくさい、茶及びびなすについては、平成17年度と同様の方法<sup>9)</sup>により測定した。

結果と考察

一般農産物、かんきつ類及びベビーフード材料について、検査数及び検出数を表3～5に示した。また、検出された農薬の測定値を表6～8に示した。

定量下限値を超えた農薬は、アゾキシストロピン、イマザリル、イミダクロプリド、インドキサカルブ、エトフェンブロックス、オルトフェニルフェノール、クロロタロニル、ジエトフェンカルブ、シハロトリン、シペルメトリン、ダイアジノン、チアベンダゾール、トリアジメノール、トリフルミゾール、ピリミホスメチル、フルジオキソニル、フルフェノクスロン、プロシミドン、ペルメトリン、マラチオン、メタラキシル(メフェノキサムを含む)及びメパニピリムの22農薬であった。

一般農産物のうち、農薬が検出された検体の数(検出数)は、国産品で24検体、輸入品で8検体であった。検出率は27%であり、平成15年度から平成17年度の平均検出

表3 農産物別検査数及び検出数

(かんきつ類及びベビーフード材料を除く農産物)

	国産品			輸入品		
	検査数	検出数	検出率(%)	検査数	検出数	検出率(%)
玄米	6	2	33			
とうもろこし	4	0	0	4	0	0
さつまいも	7	0	0			
だいこん	5	0	0			
はくさい	5	1	20			
きょうな	8	2	25			
ブロッコリー				4	1	25
ねぎ	6	1	17	2	2	100
アスパラガス	2	0	0	2	0	0
トマト	4	2	50			
ピーマン	4	3	75			
なす	8	1	13			
かぼちゃ	7	2	29			
ほうれんそう	5	0	0	3	1	33
未成熟えんどう	1	0	0			
未成熟いんげん	3	3	100			
えだまめ	4	2	50	4	4	100
日本なし	8	0	0			
茶	10	5	50			
小麦粉	1	0	0			
総計	98	24	24	19	8	42

表4 かんきつ類(輸入品)の検査数及び検出数

	検査数	検出数
オレンジ	3	3
グレープフルーツ	3	3

表5 ベビーフード材料(国産品)検査数及び検出数

	検査数	検出数
たけのこ水煮	1	
ピーマンスライス	1	1
マッシュルーム水煮	1	
乾椎茸	1	
スピナッチコース	1	
しめじ	1	

率(31%)よりも低かった。ポジティブリスト制度の一律基準に対応するため、定量下限値を昨年度よりも低く設定した項目が増えたが、検出率は高くならなかった。

基準値を超えた農産物は1検体で、輸入品のほうれんそうからインドキサカルブが基準値0.01ppm(一律基準)のところ0.14ppm検出された。なお、インドキサカルブは、キャベツ、はくさい、レタスなどでは1ppmの基準値が設定されている。

検出率が50%以上であった農産物は、国産品ではトマト(アゾキシストロピン、クロロタロニル及びメパニピリム)、ピーマン(イミダクロプリド及びメタラキシル)、未成熟いんげん(エトフェンブロックス、ジエトフェンカルブ及びフルジオキソニル)、えだまめ(エトフェンブロックス、ペルメトリン及びマラチオン)及び茶(ピリミホスメチル)、輸入品ではねぎ(トリアジメノール及びプロシミドン)及びえだまめ(エトフェンブロックス)であった。

かんきつ類(すべて輸入品)は、オレンジ3検体、グレープフルーツ3検体すべてからイマザリル及びチアベンダゾールが検出され、グレープフルーツ1検体からはオルトフェニルフェノールも検出された。

ベビーフード材料(すべて国産品)では、ピーマンからイミダクロプリド及びフルフェノクスロンが検出された。

ポジティブリスト制度に対応するにあたり、測定農薬

表6 測定結果  
(かんきつ類及びベビーフード材料を除く農産物)

農産物名	農薬名	測定値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	定量下限値 (ppm)
えだまめ	エトフェンプロックス	0.19	5	0.005
	ベルメトリン	0.07	3.0	0.03
えだまめ	エトフェンプロックス	0.018	5	0.005
えだまめ	ベルメトリン	0.3	3.0	0.03
えだまめ	マラチオン	0.03	2.0	0.01
かぼちゃ	イミダクロプリド	0.003	1	0.003
かぼちゃ	イミダクロプリド	0.007	1	0.003
きょうな	ダイアジノン	0.022	0.1	0.005
きょうな	ベルメトリン	0.29	3	0.03
玄米	アゾキシストロピン	0.004	5	0.001
玄米	エトフェンプロックス	0.02	0.5	0.01
茶	ピリミホスメチル	0.02	10	0.01
茶	ピリミホスメチル	0.04	10	0.01
茶	ピリミホスメチル	0.04	10	0.01
茶	ピリミホスメチル	0.1	10	0.01
茶	ピリミホスメチル	0.21	10	0.01
国産品 トマト	アゾキシストロピン	0.11	1	0.003
	クロロタロニル	0.11	5	0.005
トマト	アゾキシストロピン	0.024	1	0.003
	マニピリム	0.006	5	0.005
なす	トリフルミゾール	0.0019	1.0	0.0005
	フルフェノクスロン	0.02	2	0.01
ねぎ	シベルメトリン	0.02	5.0	0.02
	エトフェンプロックス	0.046	5	0.005
ピーマン	イミダクロプリド	0.01	3	0.01
	メタラキシル及びメフェノキサム	0.09	2	0.03
ピーマン	イミダクロプリド	0.06	3	0.01
	メタラキシル及びメフェノキサム	0.05	2	0.03
未成熟いんげん	エトフェンプロックス	0.72	2	0.005
	ジエトフェンカルブ	0.13	5.0	0.01
未成熟いんげん	フルジオキシニル	0.02	5	0.01
	エトフェンプロックス	0.069	2	0.005
未成熟いんげん	フルジオキシニル	0.03	5	0.01
	エトフェンプロックス	0.011	5	0.005
えだまめ	エトフェンプロックス	0.018	5	0.005
	エトフェンプロックス	0.11	5	0.005
えだまめ	エトフェンプロックス	0.17	5	0.005
	エトフェンプロックス	0.17	5	0.005
ねぎ	トリアジメニール	0.05	0.2	0.03
	プロシメドン	0.38	5	0.02
ねぎ	トリアジメニール	0.04	0.2	0.03
	プロシメドン	0.34	5	0.02
プロコリー	メタラキシル及びメフェノキサム	0.04	2	0.03
	シハロリン	0.01	0.5	0.01
ほうれんそう	インドキサカルブ	0.14	0.01	0.004

表7 測定結果 (かんきつ類 (輸入品))

農産物名	農薬名	測定値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	定量下限値 (ppm)
オレンジ	イマザリル	2.3	5.0	0.05
	チアベンダゾール	2.7	10	0.05
オレンジ	イマザリル	1	5.0	0.05
	チアベンダゾール	1.2	10	0.05
オレンジ	チアベンダゾール	0.42	10	0.05
	イマザリル	0.5	5.0	0.05
グレープフルーツ	イマザリル	1.3	5.0	0.05
	チアベンダゾール	1.6	10	0.05
グレープフルーツ	イマザリル	0.07	5.0	0.05
	チアベンダゾール	0.42	10	0.05
グレープフルーツ	オルトフェニルフェノール	0.3	10	0.2
	イマザリル	0.94	5.0	0.05
	チアベンダゾール	1.6	10	0.05

表8 測定結果 (ベビーフード材料(国産品))

農産物名	農薬名	測定値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	定量下限値 (ppm)
ピーマン	イミダクロプリド	0.03	3	0.01
	フルフェノクスロン	0.005	2	0.003

数の追加と一律基準値への対応が課題であった。測定農薬数については、主にLC/MS/MSで測定する農薬を追加

することで対応し、同時に一律基準値よりも低い定量下限値を得ることができた。また、GC/MSで測定する農薬については、SIM測定により一律基準値に対応したが、定性イオンの感度が不足すること、相対的に夾雑ピークやベースラインノイズが増加すること、マススペクトルによる確認ができないことなど、解決すべき課題があり、今後、GC/MS/MSの導入や試料精製法の改良などが望まれる。

### まとめ

平成18年度に京都府内で取去された農産物129検体について残留農薬検査を行ったところ、輸入品のほうれんそう1検体から残留基準値である0.01ppm (一律基準) を超える0.14ppmのインドキサカルブが検出された。

農薬が検出された割合が50%以上となった農産物は、国産品ではトマト、ピーマン、未成熟えんどう、えだまめ及び茶であり、輸入品ではねぎ、えだまめ、オレンジ及びグレープフルーツであった。

ポジティブリスト制度への対応として、測定農薬数をそれまでの93から国産品で110、輸入品で180に増やした。一律基準値に対応するため、GC/MSのSIM測定項目を増やしたが、相対的に夾雑ピークやベースラインノイズが増加するなど、感度以外の要因により測定できない事例が増加した。今後、精製過程の追加やGC/MS/MSによる測定などを検討する必要がある。

### 引用文献

- 1) 八島哲ほか：本誌、43、58(1998)
- 2) 茶谷祐行ほか：本誌、44、54 (1999)
- 3) 八島哲ほか：本誌、45、72 (2000)
- 4) 小川隆男ほか：本誌、46、78(2001)
- 5) 小川隆男ほか：本誌、47、44(2002)
- 6) 柳瀬杉夫ほか：本誌、48、75(2003)
- 7) 柳瀬杉夫ほか：本誌、49、67(2004)
- 8) 柳瀬杉夫ほか：本誌、50、55(2005)
- 9) 柳瀬杉夫ほか：本誌、51、50(2006)
- 10) 食品衛生法第十一条第三項の規定により人の健康を損なうおそれのない量として厚生労働大臣が定める量を定める件 (平成17年厚生労働省告示第497号)
- 11) 茶谷祐行ほか：食衛誌、37、187(1996)
- 12) 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 (平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)