

## 農産物中の残留農薬検査結果 (平成15年度~21年度)

宮本伊織、角谷直哉、山口之彦、清水充

## Survey of Pesticide Residues in Farm Products (between April 2003 and March 2009)

Iori MIYAMOTO, Naoya KAKUTANI, Yukihiko YAMAGUCHI, Mituru SHIMIZU

## Abstract

This paper presents a survey of pesticide residues in farm products at an Osaka market from April 2003 to March 2009. The detection rate of pesticides for all imported farm products was 29%; domestic farm products were 31%. Among the imported farm products, a detection rate of pesticide from citrus fruit and tropical fruit was high, and detected pesticides were fungicides and insecticides. Regarding the domestic farm products, a detection rate of pesticide from fruit was of the same level as the vegetables. No pesticide exceeded maximum residual levels (MRLs). Most detected pesticides were less than one-tenth of MRLs.

**Key words:** pesticide residue, positive list system

## I 緒言

当研究所では、食品の安全性を確保するため大阪市内を流通している農産物の残留農薬検査を実施している。平成12年初頭における輸入冷凍野菜から残留基準値を超過したクロルピリホスが検出された事例や、国内における無登録農薬の使用が発覚するなどの事例を受け、食品の安全性を強化する目的で平成18年5月29日にポジティブリスト制度が施行された。

ポジティブリスト制度施行までは、残留農薬基準設定農薬数は経年的に10-20項目ずつ増加していたが、制度施行後は、農薬、動物用医薬用品、試料添加剤を一括として取り扱い、原則として全ての農薬等について規制の対象となった。

ポジティブリスト制度が施行される前後の平成15年度~21年度までの7年間に、当研究所に検査を行った大阪市内を流通する国内産農産物329検体および輸入農産物167検体について残留農薬の検査結果[1]を集計し、解析を行ったので報告する。

## II 実験方法

## 1) 試料

平成15年5月から平成21年3月にかけて、大阪市内を流通している農産物496検体を対象とした。試料約1kgを食品衛生検査指針[2]に従って、マルチブレンダー、ミキサーおよび超遠心粉碎機を用いて粉碎し、均一にした。

## 2) 試薬および試液

## (1) 農薬標準品および内部標準物質

和光純薬工業(株)製、関東化学(株)製、林純薬(株)製およびリーデル・デ・ハーン社製を用いた。

## (2) 農薬標準原液

各農薬標準物質50mgをアセトンまたはヘキサン50mLに溶解し、1000 $\mu$ g/mLとした。

## (3) 農薬標準混合溶液

平成15年度~18年度は、210~337種類の農薬標準原液をそれぞれ1mLずつ分取し、アセトンで20 $\mu$ g/mL

になるように希釈した混合標準液を調製した。各混合標準液から2.5mLずつ分取し、アセトンを用いてさらに1 $\mu$ g/mLの混合標準液を調製した。

平成19年度からは、林純薬社製の混合標準液と、それに含まれていないDDT類、クロルデンなどの農薬と合わせ、計410種類の農薬について検査を行った。調製した混合標準液は、添加回収試験および検量線用標準液として用いた。

#### (4) 固相カラム

フロリジル固相カラムは、バリアン社製MEGA-BOND ELUT FL(500mg)、C18固相カラムはバリアン社製MEGA-BOND ELUT C18(2g)、グラファイトカーボン/アミノプロピル固相カラムはスペルコ社製ENVI-Carb/NH<sub>2</sub>(500mg/500mg)を用いた。

#### (5) その他

アセトニトリル、アセトン、ヘキサン、トルエン、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を用いた。

塩化ナトリウム飽和2Mりん酸緩衝液(pH7.0)は、特級K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>および特級KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(121g)を精製水500mLに溶解し、希アルカリあるいは希酸溶液でpH7.0に調製して、ヘキサンで洗浄後、塩化ナトリウムを飽和するまで溶解したものをを用いた。

### 3) 試験方法

#### (1) 平成15年度

アセトニトリルを抽出溶媒に用いてホモジナイズ抽出を行い、塩析、脱水、濃縮を行った。さらに、ゲルろ過浸透クロマトグラフィーにより色素および脂分を除去し、SAX/PSA固相カラムを用いて精製を行なった。

#### (2) 平成16年度以降

多成分一斉分析項目は、厚生労働省の「農作物中の残留農薬GC/MS一斉分析法(案)」[3]を参考にし、試料40g(穀類、豆類、種実類は試料20gに水40mLを加え2時間静置した)をアセトニトリルで抽出し、粗抽出液がpH6以下であれば、りん酸緩衝液を中性になるまで加えた。その後、塩化ナトリウムを加えて塩析後、遠心分離を行い、アセトニトリル層だけ分取して、濃縮を行った。穀類、豆類および脂分が多い試料は、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムを用いて、粗抽出液の一部または全量を用いて精製を行った。その後、グラファイトカーボンおよびアミノプロピルシリル化シリカゲルが積層された固相ミニカラムにより精製を行った。測定にはGC/MSおよびLC/MS/MSを用いた。

臭素は通知試験法に準拠して分析を行った。

#### 4) 装置

GC/MSは、Agilent社製6890N/5973MSDおよび

6893N/5975MSDを使用した。キャピラリーカラムはAgilent社製HP-5MS(内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 $\mu$ m)を使用した。

LC/MS/MSはAgilent社製1100、Applied Biosystems社製API2000を用いた。カラムは関東化学社製のMighty Sil RP-18GP(内径2.1mm、150mm)を用いた。

## III 結果および考察

### 1) 検体数および検査項目数の推移

平成15年度から21年度における検体数と測定項目数の年度別推移を図1に示す。

15年度から16年度にかけて検体数が約1.8倍増加し、その後変動はしていないが、20年度以降微増している。16年度は国産農産物を増加したが、20年度以降は輸入農産物の検査を強化する目的で検体が増加した。当研究所では18年のポジティブリスト制度導入に向けて16年度に測定項目数を増加し、20年度に再度増加した。

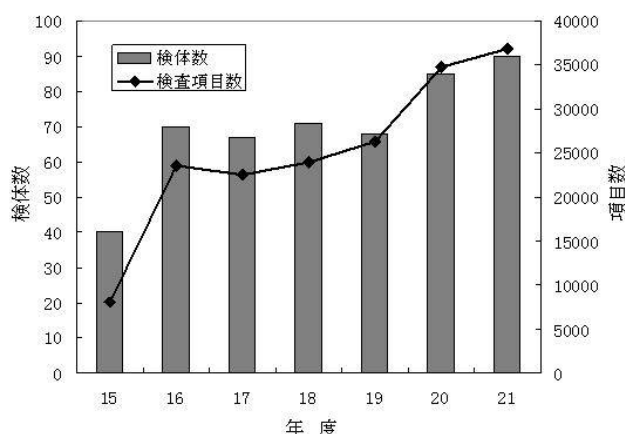


図1 検体数と項目数の年度別推移

### 2) 農産物別の検出状況

#### (1) 輸入農産物

アメリカ産37検体(22%)、中国産28検体(16%)、オーストラリア産27検体(16%)、フィリピン産22検体(13%)、ニュージーランド産12検体(7%)、その他の産地および産地不明の41検体の合計167検体について検査を行った結果を表1に示す。167検体のうち48検体から残留農薬が検出され、検出率は29%であった。いずれの農産物からも残留農薬基準値を超える農薬は検出されなかった。

農産物別の検出率は、穀類、豆類からは検出されなかったが、果実類は49%、野菜類は12%であった。果実類では、オレンジが83%、バナナが77%、グレープフルーツが63%、レモンが57%、キウイが18%であり、かんきつ類からの検出が多かった。野菜類では、パプリカが75%、アスパラガスが25%、かぼちゃが13%であったが、あぶらな科野菜、いも類、きのこ類、にんじんからは検出されなかった。

表1 輸入農産物の農薬検出状況

区分	分類名	農産物名	検体数	検出数	検出率 (%)	
穀類		米(精米)	3	0	0	
		小麦粉	20	0	0	
		計	23	0	0	
豆類		大豆	3	0	0	
果実類	かんきつ類	オレンジ	12	10	83	
		グレープフルーツ	19	12	63	
	果実	レモン	7	4	57	
		その他	9	3	33	
		熱帯産果実	アボカド	3	0	0
		キウイ	6	1	17	
	ベリー類	パイナップル	11	1	9	
		バナナ	13	10	77	
		アヲカンチェリー	2	0	0	
	その他の果実	メロン	1	0	0	
	冷凍果実	マンゴー	1	0	0	
計		84	41	49		
野菜類	あぶらな科	カリフラワー	1	0	0	
		野菜	1	0	0	
	野菜	キャベツ	1	0	0	
		だいこん	1	0	0	
		はくさい	1	0	0	
		ブロッコリー	10	0	0	
	いも類	さといも	2	0	0	
	うり科野菜	かぼちゃ	8	1	13	
	きのこ類	しいたけ	1	0	0	
	せり科野菜	にんじん	1	0	0	
	なす科野菜	パプリカ	4	3	75	
	ゆり科野菜	アスパラガス	4	1	25	
		にんにく	5	0	0	
		ねぎ	6	0	0	
		その他	1	0	0	
	冷凍野菜	いんげん	2	0	0	
		えだまめ	1	1	100	
さといも		3	0	0		
ほうれんそう		1	0	0		
その他の野菜		4	1	25		
計		57	7	12		
合計		167	48	29		

(2) 国内産農産物

北海道産45検体(14%)、和歌山県産34検体(10%)、長野県産29検体(8.8%)その他の都道府県産221検体の合計329検体について検査を行った結果を表2に示す。329検体のうち102検体から検出され、検出率は31%であった。いずれの農産物からも残留農薬基準値を超える農薬は検出されなかった。

農産物別の検出率は、穀類は63%、果実類は52%、野菜類は19%であった。果実類では、うめおよびぶどうが100%、日本なしが86%、りんごが84%、すいかが67%、もも、西洋なしおよびいちごが50%と高かった。野菜類では、トマトが80%、きゅうりおよびレタスが43%、ねぎが40%、なすが33%と高かった。しいたけ、せり科野菜、アスパラガスからは検出されなかった。

表2 国内農産物の農薬検出状況

区分	分類名	農産物名	検体数	検出数	検出率 (%)
穀類		米(玄米)	21	17	81
		小麦粉	4	0	0
		とうもろこし	2	0	0
計		27	17	63	
果実類	核果果実	うめ	3	3	100
		もも	2	1	50
		その他	3	1	33
	かんきつ類	果実みかん	15	0	0
		その他	11	7	64
	仁果果実	西洋なし	2	1	50
		日本なし	7	6	86
		びわ	1	0	0
		りんご	19	16	84
	ベリー類	いちご	4	2	50
	その他の果実	かき	9	3	33
果実	すいか	3	2	67	
	ぶどう	3	3	100	
	メロン	4	0	0	
計		86	45	52	
野菜類	あぶらな科	かぶら	2	0	0
		野菜	2	0	0
	野菜	カリフラワー	2	0	0
		キャベツ	27	2	7
		こまつな	1	1	100
		だいこん	27	1	4
	きく科野菜	チンゲンサイ	1	0	0
		はくさい	25	7	28
		ブロッコリー	3	0	0
		みずな	1	0	0
	いも類	さつまいも	5	1	20
		さといも	3	0	0
		ばれいしょ	14	1	7
	うり科野菜	その他	6	0	0
		かぼちゃ	8	2	25
		きゅうり	7	3	43
		ゴーヤー	5	3	60
きく科野菜	その他	2	0	0	
	しゅんぎく	4	1	25	
きのこ類	レタス	7	3	43	
	しいたけ	1	0	0	
せり科野菜	セロリ	2	0	0	
	にんじん	11	0	0	
	パセリ	1	0	0	
	なす科野菜	トマト	10	8	80
なす科野菜	なす	9	3	33	
	ピーマン	1	0	0	
ねぎ科野菜	たまねぎ	14	2	14	
	ねぎ	5	2	40	
ゆり科野菜	アスパラガス	1	0	0	
その他の野菜		10	0	0	
計		215	40	19	
ナッツ類	くり	1	0	0	
合計		329	102	31	

3) 農薬別検出状況

表3および表4に、輸入農産物および国内農産物の農薬別の検出状況を示す。

表3 輸入農産物の農薬別検出状況

農薬名	検出数	用途	検出値(ppm)	検出された農産物
イマザリル	27	殺菌剤	0.022 ~ 2.4	グレープフルーツ(11)、オレンジ(10)、レモン(4)、スイーティー(2)、クレメンタイン、キウイ、バナナ、パプリカ
クロルピリホス	19	殺虫剤	0.005 ~ 0.42	バナナ(7)、オレンジ(5)、グレープフルーツ(3)、レモン(3)、スイーティー
チアベンダゾール	12	殺菌剤	0.019 ~ 0.5	オレンジ(6)、グレープフルーツ(3)、クレメンタイン、スイーティー、レモン
オルトフェニルフェノール	5	殺菌剤	0.01 ~ 0.58	グレープフルーツ(4)、スイーティー
イプロジオン	4	殺菌剤	0.006 ~ 0.29	キウイ、バナナ、パプリカ、レモン
テトラコナゾール	3	殺菌剤	0.016 ~ 0.17	パプリカ
ピラクロストロビン	2	殺菌剤	0.036 ~ 0.18	グレープフルーツ、パプリカ
ピリプロキシフェン	2	殺虫剤	0.007 ~ 0.02	オレンジ、グレープフルーツ

表4 国産農産物の農薬別検出状況

農薬名	検出数	用途	検出値(ppm)	検出された農産物
クレソキシムメチル臭素	16	殺菌剤	0.0048 ~ 0.12	りんご(16)、日本なし(4)、西洋なし(2)、すもも、いよかん、いちじ
臭素	16	殺虫剤	0.2 ~ 1.3	玄米(16)
クロルピリホス	9	殺虫剤	0.0029 ~ 0.044	りんご(8)、西洋なし(1)
プロシミドン	8	殺菌剤	0.006 ~ 0.063	きゅうり(2)、すいか(2)、なす(2)、キャベツ、たまねぎ
イプロジオン	6	殺菌剤	0.008 ~ 0.59	はくさい(3)、きゅうり、トマト、ねぎ
フェンプロバトリン	6	殺虫剤	0.008 ~ 0.15	りんご(4)、西洋なし、デコボン
メチダチオン	6	殺虫剤	0.007 ~ 0.088	いよかん(4)、デコボン、ボンカン、りんご
フェンバレレート	5	殺虫剤	0.009 ~ 0.23	はくさい(2)、西洋なし、日本なし、レタス
ペルメトリン	5	殺虫剤	0.007 ~ 1.2	うめ(2)、しゅんぎく、日本なし、ぶどう
アゾキシストロビン	4	殺菌剤	0.028 ~ 0.25	トマト(2)、いちご、ぶどう
キャブタン	4	殺菌剤	0.009 ~ 0.23	いよかん、うめ、ぶどう、りんご
クロロタロニル	4	除草剤	0.007 ~ 0.22	ゴーヤー、トマト、日本なし、レタス
シプロジニル	4	殺菌剤	0.002 ~ 0.009	りんご(4)
トリフロキシストロビン	4	殺菌剤	0.071 ~ 0.17	りんご(4)
フルジオキソニル	4	殺菌剤	0.005 ~ 0.11	トマト(3)、いちご
メパニピリム	4	殺菌剤	0.008 ~ 0.017	トマト(4)
エトフェンブロックス	3	殺虫剤	0.008 ~ 0.042	しゅんぎく、トマト、ハクサイ
ジエトフェンカルブ	3	殺菌剤	0.016 ~ 1.0	トマト(3)
シベルメトリン	3	殺虫剤	0.006 ~ 0.1	かき(2)、ねぎ
トルクロホスメチル	3	殺菌剤	0.002 ~ 0.10	レタス(2)、キャベツ
フルバリネート	3	殺虫剤	0.006 ~ 0.036	トマト、日本なし、はくさい
プロバルギット	3	殺ダニ剤	0.045 ~ 0.58	いよかん(2)、りんご
アセタミプリド	2	殺虫剤	0.008 ~ 0.14	こまつな、もも
クロルフェナピル	2	殺虫剤	0.007 ~ 0.010	日本なし、はくさい
シハロトリン	2	殺虫剤	0.013 ~ 0.024	りんご(2)
シフルトリン	2	殺虫剤	0.016 ~ 0.024	りんご(2)
シラフルオフェン	2	殺虫剤	0.033 ~ 0.081	かき、西洋なし
テブフェンピラド	2	殺虫剤	0.006 ~ 0.022	いちご、日本なし
トリアレート	2	除草剤	0.008 ~ 0.009	ゴーヤー、トマト
ピリダベン	2	殺虫剤	0.029 ~ 0.030	トマト(2)
フサライド	2	殺菌剤	0.009 ~ 0.015	玄米
ブプロフェジン	2	殺虫剤	0.008 ~ 0.046	ゴーヤー、トマト
フルトラニル	2	殺菌剤	0.006 ~ 0.007	玄米、じゃがいも
ヘプタクロル	2	殺虫剤	0.006 ~ 0.012	かぼちゃ(2)
ボスカリド	2	殺菌剤	0.037 ~ 0.041	いちご、りんご
メタラキシル	2	殺菌剤	0.009 ~ 0.010	キャベツ、はくさい

(1) 輸入農産物

検出された農薬は24種類で、最も多く検出されたのは防カビ剤のイマザリルで、26検体から検出された。いずれの検体もかんきつ類果実であった。ついで、クロルピリホスが18検体から、チアベンダゾールが12検体、オルトフェノールが5検体、イプロジオンが4検体、テトラコナゾールが3検体、ピラクロストロビンおよびピリプロキシフェンが2検体から検出された。アスパラガスのフェンプロパトリンおよびパプリカのピラクロストビンが残留基準値の半分以上を超えて検出されたが、ほとんどの農薬は残留基準値の10分の1以下であった。

(2) 国産農産物

検出された農薬は61種類で、最も多く検出されたのは殺虫剤の臭素および殺菌剤のクレソキシムメチルで、それぞれ16検体から検出された。臭素はいずれの検体も穀類で、クレソキシムメチルは果実類から検出された。ついで、クロルピリホスが10検体、プロシミドンが8検体、メチダチオン、フェンプロパトリン、イプロジオンがそれぞれ6検体から検出された。ゴーヤーのトリアレートおよびいちごのオルトフェニルフェノールは、ポジティブリスト制度以降設定された一律基準である0.01ppmの半分以上を超えて検出されたが、ほとんどの農薬は残留基準値の10分の1以下であった。

4) 年度別の検出状況

年度別の検出率の推移を図2に示す。輸入農産物では、18年度5月29日にポジティブリスト制度が施行されたことに伴い、19年度まで検出率が47%まで増加し

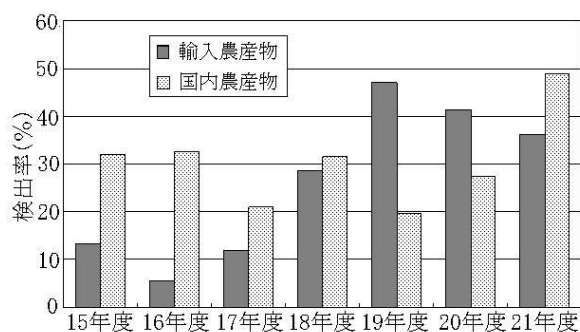


図2 年度別検出率の推移

たが、それ以降はやや減少傾向であった。

国産農産物では、15年度、16年度ではおよそ30%の検出率であったが、ポジティブリスト制度が施行された18年度の前後である17年度、19年度に検出率が若干減少し、20年度以降は増加して、21年度は49%まで増加した。19年度の野菜類からの検出率は、他年度に比べて減少していた。

さらに、15年度から21年度において、5検体以上の農産物で検出された農薬のリストを輸入および国産農産物別に表5および表6に示す。

輸入農産物では、チアベンダゾールおよびオルトフェニルフェノールが19年度以降から検出されているが、当該の農薬が19年度から一斉分析法の検査項目として加えたためである。検出頻度の高い農薬は、かんきつ類果実における防かび剤であった。

国産農産物では、フェンバレレートが18年度以降検出されなくなっており、またメチダチオンは近年ではいよかんなどのかんきつ類果実から検出されるようになって

表5 5検体以上で検出された農薬(輸入農産物)

農薬名	検出数	輸入農産物における各年度に検出した検体数							定量値(ppm)		
		15	16	17	18	19	20	21	最小	最大	平均
イマザリル	27		1	1	1	5	11	8	0.022	2.4	0.55
クロルピリホス	19	1		2	2	1	6	7	0.005	0.42	0.065
チアベンダゾール	12						7	5	0.019	0.5	0.15
オルトフェニルフェノール	5					2	2	1	0.01	0.58	0.24

表6 5検体以上で検出された農薬(国内農産物)

農薬名	検出数	国産農産物における各年度に検出した検体数							定量値(ppm)		
		15	16	17	18	19	20	21	最小	最大	平均
クレソキシムメチル	16	1	1	3	2	1	2	6	0.0048	0.12	0.030
臭素	16	3	3	3	3	3	1		0.2	1.3	0.6
クロルピリホス	9	1	1		2			4	0.0029	0.044	0.016
プロシミドン	8	2	3	1				1	0.006	0.063	0.023
イプロジオン	6		1		3			2	0.008	0.59	0.18
フェンプロパトリン	6	1	1		3	1		1	0.008	0.15	0.069
メチダチオン	6						2	4	0.007	0.088	0.042
フェンバレレート	5	2	1	1	1				0.009	0.23	0.078
ペルメトリン	5				3			2	0.007	1.2	0.25

た。クレソキシムメチル、プロシミドン、フェンプロパトリンは、一定頻度で検出されていた。

#### 5) 用途別の検出状況

農薬の用途別の検出割合を図3に示す。検出割合は、輸入農産物は、検出農薬24種類中殺菌剤が最も多く(54%)、ついで殺虫剤(33%)、除草剤(13%)であった。

国産農産物では、検出農薬61種類中殺虫剤(50%)が最も多く、ついで殺菌剤(45%)であった。その他の農薬として、殺ダニ剤のフェノチオカルブ、プロパルギットの2種類、除草剤のクロロタロニル、トリアレートであった。

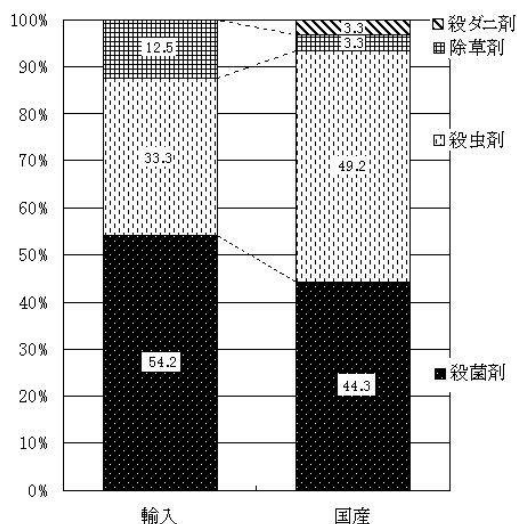


図3 検出農薬用途別割合

### IV 結論

平成15年度から21年度までの7年間に行った農産物中の残留農薬の検査結果を集計した結果、総検体数に対する農薬の検出率は、輸入農産物で29%、国内農産物で31%であり、ほぼ同程度の検出率であった。農産物別では、輸入および国内農産物のどちらも

果実類からの検出率が高かった。輸入農産物ではかんきつ類果実の防かび剤の検出率が高く、その他の農薬は殺菌剤および殺虫剤が多かった。これらの結果は他府県の結果[4-7]と同様であった。ポジティブリスト制度の施行に伴い、検査対象農薬を増やしたことに伴って、21年度は15年度に比べて約1.5倍検出率が増加した。輸入農産物では19年度がピークであり検出率47%まで増加したが、以降は減少傾向であった。いずれの農薬において残留基準を超過して検出した事例はなかった。

#### 参考文献

- 1) 平成15年度～平成21年度大阪市立環境科学研究所事業年報
- 2) 社団法人日本食品衛生協会. 食品衛生検査指針 2003: p11-13.
- 3) 厚生労働省医薬食品局. 食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制に係る分析法(案)の検討について. 官公庁環境専門資料 2004; 39(5): 154-170.
- 4) 花岡良信, 石原祐治, 清水修二, 小山和志, 宮澤衣鶴, 小平由美子, 他. 長野県環境保全研究所研究報告 2007; 3: 41-50.
- 5) 味戸一宏, 鈴木昭彦, 竹村悦子, 斉藤和男. 農産物中の残留農薬検査結果について. 福島県衛生研究所年報 2007; 25: 58-67.
- 6) 小泉美樹, 渡辺和子, 堀内雅人, 小林浩. 山梨県に流通する食品の残留農薬試験について(2006～2008). 山梨衛公研究年報 2008; 52: 36-45.
- 7) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部第三室, 平成20年度輸出国における農薬等の使用状況等に関する調査 わが国における輸入農産物中の残留農薬検出状況の推移について 2008: p1-46.