

徳島県における残留農薬検査結果

—平成 29, 30 年度に実施した農産物について—

徳島県立保健製薬環境センター

富永 智子・中村 哲也・吉田 理恵・中西 淳治*・岩佐 智佳

Survey of Pesticide Residues in Tokushima Prefecture
(Pesticide Residues in Agricultural products in the Fiscal Year 2017 - 2018)

Tomoko TOMINAGA, Tetsuya NAKAMURA, Rie YOSHIDA, Junji NAKANISHI and Chika IWASA

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

平成 29, 30 年度に徳島県で実施した農産物中の残留農薬検査結果について報告する。2 年間で延べ 100 検体の検査を行ったところ、52 検体から 112 項目（41 種類）の残留農薬が検出され、そのうち 2 検体において、基準値を超過する残留農薬が検出された。

Key words : 残留農薬 pesticide residue

I はじめに

当センターでは、県内で生産及び流通している食品の安全性を確保するため、徳島県食品衛生監視指導計画（以下「指導計画」という。）に基づく試験検査を実施し、食の安全・安心の向上に寄与している。指導計画は毎年度、リスクコミュニケーション等で県民の声を取り入れながら、地域の実情に応じた内容で策定されている。平成 29, 30 年度は、残留農薬検査を含む輸入及び県産輸出食品の安全性確保対策も重点項目とされており、平成 30 年度の当センターにおける残留農薬検査は食品理化学検査検体数の 7 割程度を占めている¹⁾。県産農産物については、農産物直売所で販売される多種多様な生鮮食品等を検体とし、幅広く検査を実施しているところである。

今回は、平成 29, 30 年度における県産農産物の残留農薬検査結果についてとりまとめたので、報告する。

II 方法

1 検体

平成 29 年度から平成 30 年度にかけて、徳島県内で収去（20 検体）及び買上（80 検体）された農産物、計 100 検体を検査した。

2 検査対象農薬

141 項目を検査対象農薬とした（表 1）。141 項目の内訳は、殺虫剤 84 項目、殺菌剤 39 項目、除草剤 17 項目及び植物成長調整剤 1 項目である。

このうち、妥当性評価²⁾を実施済みの農産物については、目標値を満たした項目を、また、妥当性評価は実施していないが添加回収試験を実施している農産物については、回収率の平均が 50%以上の項目を検査対象とした。

*現 薬務課

表1 検査対象項目

用途	農薬数	農薬名				
殺虫剤	84	BHC	カズサホス	ジメチルビンホス	バラチオンメチル	フェンビロキシメート
		DC I P	カルバリル	ジメトエート	ハルフェンプロックス	フェンプロバトリン
		E P N	キナルホス	シラフルオフェン	ビフェントリン	ブプロフェジン
		γ-BHC	クロチアニジン	スピノサド	ビメトロジン	フルシトリネート
		アクリナトリン	クロマフェノジド	ダイアジノン	ビラクロホス	フルバリネート
		アセタミプリド	クロルピリホス	チアメトキサム	ビリダベン	フルフェノクスロン
		アセフェート	クロルフェナビル	チオジカルブ及びメソミル	ビリプロキシフェン	プロチオホス
		アラニカルブ	クロルフェンビンホス	チオメトン	ビリミカーブ	ベルメトリン
		イソキサチオン	クロルフルアズロン	テブフェノジド	ビリミジフェン	ペンダイオカルブ
		イソプロカルブ	クロロベンジレート	テブフェンピラド	ビリミホスメチル	ホサロン
		イミダクロプリド	ジクロロフェンチオン	テフルトリン	フェニトロチオン	ホスチアゼート
		インドキサカルブ	ジクロロホス及びナレド	テフルベンズロン	フェノチオカルブ	マラチオン
		エチオフェンカルブ	ジスルホトン	デルタメトリン及びトラロメ トリン	フェノブカルブ	メタミドホス
		エトキサゾール	シハロトリン	テルブホス	フェンスルホチオン	メチオカルブ
		エトフェンプロックス	シフルトリン	トリクロロホス	フェンチオン	メチダチオン
		エトプロホス	ジフルベンズロン	トルフェンピラド	フェントエート	ルフェスロン
		エトリムホス	シベルメトリン	バラチオン	フェンバレレート	
殺菌剤	39	アゾキシストロビン	キャブタン	ジメトモルフ	ビテルタノール	プロピコナゾール
		イソフェンホス	クレソキシムメチル	シモキサニル	ビリフェノックス	ヘキサコナゾール
		イプロジオン	クロロタロニル	テトラコナゾール	フェナリモル	ペンシクロン
		イムベシコナゾール	シアゾファミド	テブコナゾール	フルジオキソニル	ホルベット
		エディフェンホス	ジエトフェンカルブ	トリアジメノール	フルシラゾール	ミクロブタニル
		オキサジキシル	ジクロフルアニド	トリシクラゾール	フルスルファミド	メパニビリム
		カプタホル	ジフェノコナゾール	トリフルミゾール	フルトラニル	メプロニル
		キノメチオナート	シプロコナゾール	トルクロホスメチル	プロシミドン	
除草剤	17	E P T C	ジウロン	トリフルラリン	ベンフレゼート	レナシル
		アラクロール	ジメチビン	ブチレート	メトラクロール	
		エスプロカルブ	チオベンカルブ	プレチラクロール	メフェナセット	
		クロルプロファミ	デニルクロール	ペンディメタリン	リニエロン	
植物成長 調整剤	1	バクロブトラゾール				
計	141					

3 試薬

(1) 標準品

農薬混合標準液 63, 79 (関東化学 (株) 製)

農薬標準品 (和光純薬工業 (株) 製, 関東化学 (株) 製, 林純薬工業 (株) 製, Dr.Ehrenstorfer GmbH 社製)

(2) 試薬等

アセトニトリル, 塩化ナトリウム, 無水硫酸ナトリウム, トルエン, アセトン, ヘキサンは残留農薬試験用を, メタノールは HPLC 用, 酢酸アンモニウムは試薬特級を用いた.

C18 カラムは Biotage 社製 Isolute C18 (EC) 2g, グラフアイトカーボン/PSA カラムはシグマ アルドリッチ ジャパン社 ENVI-Carb II/PSA を用いた.

4 装置及び分析条件

(1) ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS/MS)

① 装置

Agilent Technologies 社製 7890A / 7000B

② 分析条件

カラム : DB-5MS+DG (30 m × 0.25 mm i.d. 膜厚 0.25 μm)

カラム温度 : 60°C (1 min) → 25°C / min → 125°C →

10°C / min → 300°C (10 min)

注入口温度 : 250°C, インターフェース温度 : 280°C

イオン源温度 : 250°C, 四重極温度 : 150°C

キャリアーガス : 1.7 mL / min 程度

He クエンチガス : 2.25 mL / min

N₂ コリジョンガス : 1.5 mL / min

注入量 : 2 μL (パルスドスプリットレス注入法)

セプタムパージ流量 : 3 mL / min

(2) 液体クロマトグラフ質量分析装置 (LC-MS/MS)

① 装置

(HPLC 部) 資生堂 NANOSPACE SI-2

(MS 部) サーマエレクトロン社製

TSQ Quantum Ultra

② 分析条件

(HPLC 部)

カラム：CAPCELL PACK C18 AQ (2.0 mm I.D. × 150 mm,
粒子径 5 μm)

カラム温度：40°C

移動相：A 液 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液,

B 液 メタノール

グラジエント組成 A:B：95:5 (0 min) → (15 min) →

5:95 (10 min) → (0.1min) →95:5 (9.9 min)

流速：200 μL/min

注入量：5 μL

(MS 部)

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化法

イオンスプレー電圧：3000 V (+) / 2500 V (-)

コリジョンガス圧：1.0 mTorr

Sheath Gas Pressure：60 mTorr

Aux Gas Pressure：15 mTorr (+) , 5 mTorr (-)

Capillary Temperature：300°C

5 検査方法

「固相抽出法を用いた農産物中の残留農薬の GC/MS による多成分一斉分析法」³⁾ に準じて検査し、残留基準の 1/2 以上検出された場合は通知法等⁴⁾ により再試験を実施した。

さらに、再検査の結果、基準値を超過したものについては、再検査に使用した通知法等についての妥当性評価を実施し、妥当性が確認された後に成績書を作成した。

定量下限値は、GC-MS/MS 測定項目については 0.004 ppm, LC-MS/MS 測定項目については 0.005 ppm とした。検出下限値は、GC-MS/MS 測定項目については 0.001 ppm, LC-MS/MS 測定項目については 0.002 ppm とした。なお、アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは定量下限値 0.02 ppm, 検出下限値 0.007 ppm としている。また、検出下限値以上かつ定量下限値未満のレベルで検出が確認できた場合は、痕跡値 (Trace) として報告している。

Ⅲ 結果

1 検出農薬の概要

残留農薬が検出下限値を超えて検出されたものを集計した。100 検体 (30 品目) のうち 52 検体から 112 項目 (41 種類) の農薬成分が検出された (表 2)。

農産物の分類別検出状況では、果菜類 (7 品目) からの検出が最も多く、39 検体中 27 検体から農薬成分が検出された。次いで、葉茎菜類 (10 品目) が 24 検体中 12 検体、果樹 (5 品目) が 12 検体中 6 検体、続いて根菜類が 23 検体中 7 検体となり、その他 (しいたけ 2 検体) からは検出されなかった。

表 2 農産物中の残留農薬検査結果概要

(平成 29 年度～平成 30 年度)

分類	農産物名	検体数		項目数	
		検査数	検出数 ^{※1}	検査数	検出数 ^{※2}
果菜類	えんどう	1	0	141	0
	オクラ	1	1	124	2
	きゅうり	7	7	882	23
	ゴーヤ	2	0	238	0
	ズッキーニ	2	1	282	2
	トマト	13	11	1562	31
	なす	13	7	1611	8
	計	39	27	4840	66
	検出率 (%)	69.23		1.36	
根菜類	かぶら	1	1	141	2
	かんしょ	5	4	520	5
	だいこんの根	6	1	714	1
	たけのこ	1	0	141	0
	にんじん	3	1	381	1
	ばれいしょ	4	0	564	0
	れんこん	3	0	402	0
	計	23	7	2863	9
	検出率 (%)	30.43		0.31	
葉茎菜類	カリフラワー	1	1	119	2
	キャベツ	3	0	315	0
	小松菜	3	3	372	6
	しゅんぎく	1	1	141	4
	たまねぎ	3	1	423	0
	チンゲン菜	1	1	141	2
	にんにく	1	0	141	0
	ブロッコリー	6	2	750	2
	水菜	1	1	141	5
	レタス	4	2	456	4
	計	24	12	2999	25
	検出率 (%)	50.00		0.83	
果樹	あまなつ	1	0	141	0
	柿	2	1	282	1
	すだち	1	1	102	3
	みかん	6	3	774	6
	ゆず	2	1	222	2
	計	12	6	1521	12
	検出率 (%)	50.00		0.79	
その他	しいたけ	2	0	256	0
	計	2	0	256	0
	検出率 (%)	0		0	
合計		100	52	12479	112
検出率 (%)		52		0.90	

※1 1 項目以上農薬が検出された検体数

※2 農薬が検出された延べ項目数

2 農薬別の検出状況

検出された 41 種類の農薬は、表 3 のとおりである。

最も多かったのは、トリフルミゾール及びプロシミドンで、各 12 検体から検出された。次いで、クロルフェナピルが 9 検体、アセタミプリド及びクレソキシムメチルが 7 検体から検出された。

表3 検出された農薬と農産物の種類

農薬名	用途※	検出検体数	検出された農産物（検体数）
トリフルミゾール	菌	12	トマト(5), きゅうり(4), なす(3)
プロシミドン	菌	12	きゅうり(6), トマト(4), こまつな(1), にんじん(1)
クロルフェナピル	虫	9	きゅうり(3), すだち(1), トマト(1), ブロッコリー(1), レタス(1), オクラ(1), 水菜(1)
アセタミプリド	虫	7	ブロッコリー(1), 小松菜(1), みかん(1), きゅうり(1), オクラ(1), 柿(1), カリフラワー(1)
クレソキシムメチル	菌	7	みかん(3), きゅうり(1), トマト(1), すだち(1), ズッキーニ(1)
アゾキシストロビン	菌	5	トマト(2), きゅうり(1), チンゲンサイ(1), 小松菜(1)
イプロジオン	菌	4	トマト(4)
シアゾファミド	菌	4	きゅうり(2), なす(1), 水菜(1)
イミダクロプリド	虫	3	こまつな(1), チンゲンサイ(1), なす(1)
エトフェンブロックス	虫	3	きゅうり(1), なす(1), レタス(1)
テフルトリン	虫	3	かんしょ(1), かぶら(1), レタス(1)
トルフェンピラド	虫	3	なす(1), トマト(1), レタス(1)
フェンプロパトリン	虫	3	すだち(1), みかん(1), 水菜(1)
ブプロフェジン	虫	3	トマト(3)
クロチアニジン	虫	2	ズッキーニ(1), かんしょ(1)
クロタロニル	菌	2	きゅうり(1), 水菜(1)
シラフルオフェン	虫	2	トマト(1), なす(1)
チアメトキサム	虫	2	きゅうり(2)
ピリダベン	虫	2	ゆず(1), 水菜(1)
フルフェノクスロン	虫	2	小松菜(2)
メチダチオン	虫	2	みかん(1), ゆず(1)
BHC	虫	2	かんしょ(2)
アクリナトリン	虫	1	トマト(1)
アセフェート	虫	1	たまねぎ(1)
キャプタン	菌	1	トマト(1)
クロルピリホス	虫	1	かんしょ(1)
ジエトフェンカルブ	菌	1	トマト(1)
シペルメトリン	虫	1	トマト(1)
ジメトモルフ	菌	1	トマト(1)
スピノサド	虫	1	トマト(1)
ダイアジノン	虫	1	しゅんぎく(1)
チオジカルブ及びメソミル	虫	1	かぶら(1)
テフルベンズロン	虫	1	カリフラワー(1)
トリフルラリン	草	1	しゅんぎく(1)
トルクロホスメチル	菌	1	しゅんぎく(1)
フェニトロチオン	虫	1	しゅんぎく(1)
ペルメトリン	虫	1	トマト(1)
ホスチアゼート	虫	1	トマト(1)
ミクロブタニル	菌	1	だいこんの根(1)
メバニピリム	菌	1	トマト(1)
ルフエヌロン	虫	1	トマト(1)

※「用途」は次の略号で記載（菌：殺菌剤，虫：殺虫剤，草：除草剤）

3 基準値超過事例について

農産物直売所で買い上げた検体のうち、平成 29 年度はトマト 1 検体、平成 30 年度はしゅんぎく 1 検体について、残留農薬基準を超過した事例が発生した。

(1) トマトの事例

① 再検査方法及び検出値

再検査は通知法（GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物））で実施し、シラフルオフェンが 0.035 ppm（基準値 0.01 ppm）検出された。

② 妥当性評価の結果

真度 92.4%、（目標値：70～120%）、併行精度 3.5%（目標値：25%未満）、室内精度 5.0%（目標値：30%未満）、他のパラメーターも妥当性評価ガイドラインの要求事項を満たした。

(2) しゅんぎくの事例

① 再検査方法及び検出値

再検査は、通知法（BHC、 γ -BHC、DDT、アルドリン及びディルドリン、エタルフルラリン、エトリジアゾール、エンドリン、キントゼン、クロルデン、ジコホール、テクナゼン、テトラジホン、テフルトリン、トリフルラリン、ハルフェンブロックス、フェンプロパトリン、ヘキサクロロベンゼン、ヘプタクロル、ベンフルラリン並びにメトキシクロール試験法（農産物））で実施し、トリフルラリンが 0.085 ppm（基準値 0.05 ppm）検出された。

② 妥当性評価の結果

真度 102.3%、（目標値：70～120%）、併行精度 10.4%（目標値：15%未満）、室内精度 14.6%（目標値：20%未満）、他のパラメーターも要求事項を満たした。

また、当該農産物で検出された全ての農薬について表 4 に示す。基準値に対する割合が高いものとして、トマトではクレソキシムメチルが 0.012 ppm、しゅんぎくではダイアジノンが 0.046 ppm 検出された。

なお、いずれも検出値の確定に 7 日を要した。

IV 考察

表 2 では、平成 29、30 年度に実施した計 100 検体の農産物の結果をまとめた。検査した農産物の種別及び検体数に偏りがあるため、全体の傾向として判断することは難しいが、農薬の検出率が 80%以上の農産物として、きゅうり、トマト及びかんしょ等が挙げられる。特にきゅうり、トマトについては、1 検体から検出される農薬の項目数が多く、表 3 の結果においてトリフルミゾール及びプロシミドンの検出が多い等、農薬の検出状況に大きく影響していると考えられる。

また、平成 29 年度から 30 年度にかけて 2 例の基準値超過事例があった。1 農産物に対し基準値の超過は 1 項目ずつであったが、表 4 に示すとおり基準値を超過した農薬以外に、基準値に対する検出値の割合が高い農薬が検出されたことにも注目したい。このことから、基準値超過の一因として、他の農産物からの交差汚染（ドリフト）が考えられる。農薬の製品によって、適用可能な農産物の種別に差があり、特に適用が広い農薬を使用する際には、近隣同士の農産物間で交差汚染による重複使用にならないよう注意が必要である。例として、表 3 で上位のトリフルミゾールやプロシミドンも果菜類から果樹に至るまで適用が広い農薬として販売されている。農薬の検出の有無や検出値が、その農産物への使用が由来なのか改めて確認する必要があるとともに、今回まとめた結果が基準値超過防止の一助になればと考える。

表 4 基準値超過のあった検体の農薬検出状況

農産物名	農薬名	用途	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
トマト	クレソキシムメチル	殺菌剤	0.012*	0.01
	シラフルオフェン	殺虫剤	0.035	0.01
	シペルメトリン	殺虫剤	0.032	2.0
しゅんぎく	ダイアジノン	殺虫剤	0.046	0.1
	トリフルラリン	除草剤	0.085	0.05
	トルクロホスメチル	殺菌剤	0.004	2
	フェニトロチオン	殺虫剤	Trace	0.2

※通知法⁴⁾に基づき、基準値より一桁多く求めた検出値を四捨五入した分析値により、基準値適合について判断している。

V まとめ

平成 29、30 年度の 2 年間で、県内産農産物 100 検体を検査した。そのうち 52 検体（21 品目）から 112 項目（41 種類）の農薬を検出され、検体数に対する検出率は 52%であった。農産物の分類別では、果菜類、葉茎菜類、果樹、根菜類の順に検出率が高かった。検出数の多い農薬として、トリフルミゾール、プロシミドン等の殺菌剤が挙げられ、特にトマト、きゅうりで多く検出された。

また、トマト 1 検体でシラフルオフェン、しゅんぎく 1 検体でトリフルラリンの基準値超過事例があった。

今後も、農薬の使用状況や地域の特性等を考慮し、県内で生産される農産物の試験検査を進めていくほか、本研究で得られた知見について保健所等を通じた生産者への助言指導にも努めていきたい。

また、基準値の超過事例において、現在の検査法では成績

書発行まで最短で7日を要するため、さらに迅速かつ精密な検査を実施できるよう研鑽を積み、食の安全・安心の確保につなげていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 徳島県ホームページ：「平成30年度徳島県食品衛生監視指導計画実施結果」別添3 食品の収去等検査結果
<https://www.pref.tokushima.lg.jp/ippannokata/kurashi/shokunoanzen/2015070100169/> (2019年9月25日現在)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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について，平成19年11月15日，食安発第1115001号（2007）
- 3) 秋山由美，矢野美穂，三橋隆夫，他：固相抽出法を用いた農産物中残留農薬のGC/MSによる多成分一斉分析，食品衛生学雑誌，**37**，351-362（1996）
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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，平成17年1月24日，食安発第0124001号（2005）