

## 輸入農産物中の残留農薬の検査結果

—平成19年～平成21年—

北川陽子\* 高取 聡\* 福井直樹\* 柿本 葉\* 柿本幸子\*  
山本晃衣\* 村田 弘\* 住本建夫\* 尾花裕孝\*

平成19年2月から平成21年11月までの3年間について、輸入農産物中の残留農薬の検査結果をまとめた。総数405検体、農薬131項目について分析した結果、殺虫剤110件、殺菌剤41件、除草剤1件、その他(殺ダニ剤、植物成長調整剤等)4件を検出した。このうち、食品衛生法の残留基準を超えたものはなかった。

キーワード：輸入農産物、残留農薬、分析、モニタリング

key words : imported agricultural products, pesticide residues, analysis, monitoring

平成15年の食品衛生法の改正に基づき、平成18年5月に食品中の残留農薬の規制に関してポジティブリスト制度が導入された<sup>1)</sup>。この制度の導入により、規制の対象となる農薬数が約280から約800へと大幅に増加し、基準が設定されていない農薬についても一定量(一律基準：0.01 ppm)を超える残留が規制されるようになった。

当所では、ポジティブリスト制度への対応として、1) 検査項目の見直し及び拡充、2) 一律基準に対応した定量下限の引き下げ、3) 前処理方法の迅速化に重点をおき、行政検査に適用可能な新規一斉分析法の開発を行った<sup>2,5)</sup>。今回、この新規一斉分析法を用いて平成19年2月から平成21年11月に実施した輸入農産物(405検体)の残留農薬の検査結果について総括したので報告する。

## 実験方法

### 1. 試薬

農薬の標準品は、和光純薬工業株式会社(大阪)、関東化学株式会社(東京)、Riedel-de Haën (Seelze, Germany) 及び Dr. Ehrenstorfer GmbH (Ausburg, Germany) の残留農薬分析用標準品又は同等品を用いた。各標準品をアセトン、またはメタノールで溶解し、1000 ppm 標準溶液を調製した。各標準溶液を分析機器別に混合し、標準混合溶液を調製した。アセトン、*n*-ヘキサン、アセトニトリル、トルエン、メタノール及び塩化ナトリウムは和光純薬工業(株)製残留農薬分析用を用いた。無水硫酸マグネシウムは和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。SUPELCO 社製グラファイトカーボンブラック/1級2級アミン積層ミニカラム(GCB/PSA カラム)(500 mg/500 mg)は、25%トルエン/アセトニトリル30 mLでコンディショニングを行ったものを使用した。

### 2. 前処理方法

高取らの方法<sup>2)</sup>を用い、当所の残留農薬検査実施標準作業書に従った。以下に野菜、果実の前処理方法を記した。試料を包丁、フードプロセッサ等を用いて均一になるまで細切した。50 mL ポリプロピレン製遠心管に試料を10 g 精秤し、アセトニトリル20 mLを加え、ホモジナイザーで1分間攪拌抽出を行った。これ

\* 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 食品化学課  
Pesticide Residues in Imported Agricultural Products - from 2007 to 2009-  
by Yoko KITAGAWA, Satoshi TAKATORI, Naoki FUKUI, You KAKIMOTO, Sachiko KAKIMOTO, Akie YAMAMOTO, Hiroshi MURATA, Tatsuo SUMIMOTO and Hirota OBANA

に予め秤量しておいた塩化ナトリウム 1 g 及び無水硫酸マグネシウム 4 g を加えて直ちに 1 分間振とう攪拌し、遠心分離 (3000 rpm、10 分間) を行った。得られたアセトニトリル層を 2 本の GCB/PSA カラムに 8 mL ずつ負荷し、25%トルエン/アセトニトリル 30 mL で溶出を行った。負荷した際の通過液及び溶出液を 100 mL ナス型フラスコに捕集し、減圧濃縮後、窒素気流下で乾固した。ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) 用試料は 10%アセトン/*n*-ヘキサン溶液で 4 mL に定容し、試験液とした。高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) 用試料は、メタノールで 2 mL に定容した後、水で 4 倍に希釈し、試験液とした。

### 3. 分析機器条件

各分析機器の分析条件の一例を示す。

#### 1) GC-MS 分析条件例

##### 1-1) GC-MS (EI-SRM)

GC : CP-3800 (Varian)

MS/MS : 1200L (Varian)

カラム : Factor four VF-5ms (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) (Varian)

注入口温度 : 250°C

トランスファーライン温度 : 250°C

カラム昇温条件 : 50°C (1 min) -25°C/min-125°C (0 min) -10°C/min-300°C (6.5 min)

注入量 : 2 μL

##### 1-2) GC-MS (NCI-SIM)

GC : 6890N (Agilent Technologies)

MS : 5973 inert (Agilent Technologies)

カラム : HP-5MSI (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) (Hewlett Packard)

注入口温度 : 250°C

トランスファーライン温度 : 250°C

イオン源温度 : 160°C

カラム昇温条件 : 50°C (1 min) -25°C/min-125°C (0 min) -10°C/min-300°C (6.5 min)

注入量 : 1 μL

##### 1-3) GC-MS (EI-SCAN)

GC : TRACE GC (Thermo Fisher Scientific)

MS : PorarisQ (Thermo Fisher Scientific)

カラム : Factor four VF-5ms (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) (Varian)

注入口温度 : 250°C

トランスファーライン温度 : 280°C

イオン源温度 : 250°C

カラム昇温条件 : 60°C (1 min) -8°C/min-280°C (5 min)

注入量 : 1 μL

#### 2) LC-MS/MS 分析条件例

LC : 1100 series (Agilent Technologies)

MS/MS : API 3000 (Applied Biosystems)

カラム : ASCENTIS C18 (2.1 mm×100 mm, 3 μm) (SUPELCO)

移動相 : (A) 0.1%ギ酸水溶液 (B) 0.1%ギ酸含メタノール溶液

グラジエント : (B) 25% (0 min) →95% (12 min/linear) →95% (8 min)

流速 : 200 μL/min

カラム温度 : 40°C

注入量 : 5 μL

## 結果及び考察

### 1. 残留農薬の調査結果

検査対象農薬の項目、定量下限及び用途を表 1 に示した。また、検査結果の詳細を表 2 に示した。平成 19 年 2 月から平成 21 年 11 月までに搬入された検体の総数は 405 検体 47 農産物であった。原産国は、中国が最も多く (約 38%)、次いでフィリピン (約 16%)、アメリカ (約 12%)、南アフリカ (約 11%)、ニュージーランド及びオーストラリア (約 5%) であった。搬入回数が多い上位 5 農作物は、バナナ (55 検体)、グレープフルーツ (53 検体)、オレンジ (38 検体)、ブロッコリー (30 検体)、ねぎ (23 検体) であった。405 検体中農薬が検出された農産物は 118 検体 (のべ 156 項目) であり、検体数に対する農薬検出率は約 29% であった。前報<sup>6)</sup>の農薬検出率 (約 15%) と比較した場合、農薬検出率が約 2 倍に増加した。搬入される検体の種類に大きな変化は認められなかったことから、検出率の増加の要因は、検査項目の見直し・拡充及び定量下限の引き下げによるものと推察された。

検査対象農薬 131 項目中、検出された農薬は 34 項目であった。検出頻度が高かった上位 5 農薬は、クロロピリホス (45 件)、アセタミプリド及びメチダチオン (13 件)、アズキシストロピン (11 件) 及びクロルフ

ェナピル(10件)であった。このうちアセタミプリド、アゾキシストロビン及びクロルフェナピルは、平成19年2月から新たに項目に追加した農薬であった。畠山らは平成16年度から平成18年度の農産物中の残留農薬実態調査の結果、クロルピリホス、アゾキシストロビンが輸入農産物から高頻度で検出されることを報告している<sup>7)</sup>。また、アセタミプリド及びクロルフェナピルについても国産あるいは輸入農産物から検出頻度が高いと報告しており、我々の結果と同様の傾向が認められた。

農産物別の検出農薬を比較したところ、キウイ(18検体)、さといも(17検体)、たまねぎ(10検体)からは農薬は検出されず、ブロッコリー(30検体)からもクロルフェナピルが1回検出されたのみで、これらは検出率の低い農産物であった。一方、オレンジ、グレープフルーツ、バナナ、ピーマン(パプリカ)は、検出農薬の種類及び頻度が多く、検出率の高い農産物であった。特定の農産物から複数回検出された農薬のうち、検出率が10%以上であった農産物と農薬の組み合わせを表3に示した。茶からアセタミプリド、また、かんきつ類果実(レモン、オレンジ、グレープフルーツ)及びバナナからクロルピリホスが高頻度で検出された。しかしながら、これらの検出値は、ほとんどが食品衛生法で定められている基準の20%未満であった。全ての農薬検出値の基準に対する割合を図1に示した。その結果、基準の10%未満の検出値が全体の約90%を占めた。これらの事例は諸外国の農薬散布状況を示すと考えられ、日本の基準を遵守した食糧生産が諸外国でも行われていると推察された。

## 2. 今後の対応

大阪府では、府民の健康を守るため、平成19年4月1日に「大阪府食の安全安心推進条例」を制定した。この条例に基づき、食の安全安心の施策を総合的かつ計画的に進めるため、平成20年度から平成24年度までの5カ年計画として「大阪府食の安全安心推進計画」を策定した。この計画の中で、当所の残留農薬の行政検査においては、平成24年度に農薬の分析項目を200にまで拡充することを目標に掲げている。今後は、国内外の農薬の使用状況、他府県及び検疫所等における検出事例を参考に、検査項目数の拡充、及び迅速かつ高精度な一斉分析法の開発に取り組む予定である。

## 謝 辞

分析検体の搬入に御尽力いただきました大阪府健康医療部食の安全推進課及び各保健所の食品衛生監視員の皆様に深謝致します。

## 文 献

- 1) 平成17年11月29日、厚生省告示第497号,498号,499号
- 2) 高取 聡, 岡本 葉, 北川陽子, 柿本幸子, 村田弘, 住本建夫, 起橋雅浩, 田中之雄: 農産物中の残留農薬検査に用いる新規一斉分析法, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 45, 67-75 (2007)
- 3) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H. and Tanaka, Y.: Rapid method for the determination of 180 pesticide residues by gas chromatography mass spectrometry and flame photometric detection, J. Pesticide Sci., 30, 368-377 (2005)
- 4) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Ueda, T., Harada, S. and Kimura, Y.: Rapid multiresidue method for the determination of more than 300 pesticides residues in food, Food, 1, 101-110 (2007)
- 5) Takatori, S., Okihashi, M., Okamoto, Y., Kitagawa, Y., Kakimoto, S., Murata, H., Sumimoto, T. and Tanaka, Y.: A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry, J. AOAC Int., 91, 871-883 (2008)
- 6) 北川陽子, 起橋雅浩, 尾花裕孝, 阿久津和彦, 柿本幸子, 岡本 葉, 高取 聡, 小西良昌, 村田 弘, 住本建夫, 堀伸二郎, 田中之雄: 輸入農産物中の残留農薬の調査結果 - 平成11年度~平成18年度 -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 45, 29-36 (2007)
- 7) 畠山えり子, 梶田弘子, 菅原隆志, 佐々木陽, 高橋悟, 小向隆志, 農産物中の残留農薬実態調査, 食品衛生研究, 59, 49-52 (2009)

表1:検査対象農薬の項目、定量下限及び用途一覧

ID	名称	定量下限 (ppm)	分類	ID	名称	定量下限 (ppm)	分類
1	BHC	0.01	殺虫剤	66	テルブホス	0.005	殺虫剤
2	BHC-γ	0.01	殺虫剤	67	トリアジメホン*	0.01	殺菌剤
3	DDT	0.01	殺虫剤	68	トリアゾホス*	0.01	殺虫剤
4	EPN	0.01	殺虫剤	69	トリフルラリン*	0.01	除草剤
5	アセタミプリド*	0.01	殺虫剤	70	トルクロホスメチル	0.01	殺菌剤
6	アセトクロール*	0.01	除草剤	71	ナプロバミド*	0.01	除草剤
7	アセフェート	0.01	殺虫剤	72	バクロトラゾール*	0.01	その他(植物成長調整剤)
8	アゾキシストロピン*	0.01	殺菌剤	73	バラチオン	0.01	殺虫剤
9	アトラジン*	0.01	除草剤	74	バラチオンメチル	0.01	殺虫剤
10	アメリン*	0.01	除草剤	75	ハルフェンプロックス*	0.01	殺虫剤
11	アラクロール*	0.01	除草剤	76	ピテルタノール	0.01	殺菌剤
12	イサゾホス*	0.01	殺虫剤	77	ピフェントリン*	0.01	殺虫剤
13	イソキサチオン	0.01	殺虫剤	78	ピラゾホス*	0.01	殺菌剤
14	イソフェンホス	0.01	殺虫剤	79	ピリプロキシフェン*	0.01	殺虫剤
15	イソプロカルブ	0.01	殺虫剤	80	ピリミカブ	0.01	殺虫剤
16	イソプロチオラン*	0.01	殺菌剤	81	ピリミホスメチル	0.01	殺虫剤
17	イプロベンホス	0.01	殺菌剤	82	ピリメタニル*	0.01	殺菌剤
18	インダノファン*	0.01	除草剤	83	ピンクロゾリン*	0.01	殺菌剤
19	エスプロカルブ*	0.01	殺虫剤	84	フェナミホス*	0.01	殺虫剤
20	エチオフェンカルブ*	0.01	殺虫剤	85	フェナリモル*	0.01	殺菌剤
21	エチオン	0.01	殺虫剤	86	フェニトロチオン	0.01	殺虫剤
22	エトフェンプロックス*	0.01	殺虫剤	87	フェノキシカルブ*	0.01	殺虫剤
23	エトフメセート*	0.01	除草剤	88	フェノバルブ	0.01	殺虫剤
24	エプロホス	0.005	殺虫剤	89	フェンクロルホス*	0.01	殺虫剤
25	エトリムホス	0.01	殺虫剤	90	フェンチオン	0.01	殺虫剤
26	オキサジアゾン*	0.01	除草剤	91	フェントエート	0.01	殺虫剤
27	オムエート*	0.01	殺虫剤	92	フェンバレート	0.01	殺虫剤
28	カフェンストロール*	0.01	除草剤	93	フェンブコナゾール*	0.01	殺菌剤
29	カルバリル	0.01	殺虫剤	94	フサライド*	0.01	殺菌剤
30	キナルホス	0.01	殺虫剤	95	ブタミホス	0.01	除草剤
31	クミロン*	0.01	除草剤	96	ブピリメート*	0.01	殺菌剤
32	クレソキシムメチル*	0.01	殺菌剤	97	ブプロフェジン*	0.01	殺虫剤
33	クロメプロップ*	0.01	除草剤	98	フラトビル*	0.01	殺菌剤
34	クロルピリホス	0.01	殺虫剤	99	フルアクリピリム*	0.01	殺虫剤
35	クロルピリホスメチル	0.01	殺虫剤	100	フルジオキソニル*	0.01	殺菌剤
36	クロルフェナビル*	0.01	殺虫剤	101	フルシトリネート	0.01	殺虫剤
37	クロルプロファミ	0.01	除草剤	102	フルシラゾール*	0.01	殺菌剤
38	シアナジン*	0.01	除草剤	103	フルトラニル	0.01	殺菌剤
39	シアノホス*	0.01	殺虫剤	104	フルバリネート	0.01	殺虫剤
40	ジエトフェンカルブ	0.01	除草剤	105	ブクロラズ*	0.01	殺菌剤
41	ジクワロルボス	0.01	殺虫剤	106	プロシモン	0.01	殺菌剤
42	ジコホール	0.01	その他(殺ダニ剤)	107	プロチオホス	0.01	殺虫剤
43	ジスルホトン	0.01	殺虫剤	108	プロバホス*	0.01	殺虫剤
44	ジチオビル*	0.01	除草剤	109	プロバモカルブ	0.01	殺菌剤
45	シハロトリン	0.01	殺虫剤	110	プロビザミド*	0.01	除草剤
46	ジフェナミド*	0.01	除草剤	111	プロフェノホス*	0.01	殺虫剤
47	ジフェノコナゾール*	0.01	殺菌剤	112	プロボキスル	0.01	殺虫剤
48	シフルトリン	0.01	殺虫剤	113	プロメトリン*	0.01	除草剤
49	シフルフェナミド*	0.01	殺菌剤	114	プロモブチド*	0.01	除草剤
50	シプロジニル*	0.01	殺菌剤	115	プロモプロビレート*	0.01	その他(殺ダニ剤)
51	シベルメトリン	0.01	殺虫剤	116	プロモホス*	0.01	殺虫剤
52	シメコナゾール*	0.01	殺菌剤	117	ヘキサコナゾール*	0.01	殺菌剤
53	ジメタトリン*	0.01	除草剤	118	ヘプタクロル	0.01	殺虫剤
54	ジメトエート	0.01	殺虫剤	119	ベルメトリン	0.01	殺虫剤
55	スルプロホス	0.01	殺虫剤	120	ベンコナゾール*	0.01	殺菌剤
56	ダイアジノン	0.01	殺虫剤	121	ベンディメタリン*	0.01	除草剤
57	ダイムロン*	0.01	除草剤	122	ベンフレセート*	0.01	除草剤
58	テトラクロルピホス*	0.01	殺虫剤	123	マラチオン	0.01	殺虫剤
59	テトラジホン*	0.01	その他(殺ダニ剤)	124	メソミル*	0.01	殺虫剤
60	テニルクロル*	0.01	除草剤	125	メタミドホス	0.01	殺虫剤
61	テブコナゾール*	0.01	殺菌剤	126	メタラキシル*	0.01	殺菌剤
62	テブフェンジド*	0.01	殺虫剤	127	メチダチオン	0.01	殺虫剤
63	テブフェンピラド	0.01	殺虫剤	128	メトリブジン*	0.01	除草剤
64	テフルトリン	0.01	殺虫剤	129	メバニピリム*	0.01	殺菌剤
65	デルタメトリン	0.01	殺虫剤	130	メフェナセート*	0.01	除草剤
				131	モノクロトホス*	0.01	殺虫剤

\*新規に追加した項目

表2 輸入農産物中の残留農薬の検査結果一覧

大分類	小分類	農産物名	検体		殺菌剤	殺虫剤	除草剤	その他 (殺ダニ剤・植物成長調整剤等)	
			総数	検出数					
穀類		とうもろこし	1	0					
豆類		大豆	1	0					
果実	核果果実	おうとう	3	2	プロクロラズ(1)	オメエート(1) ジメエート(1) ペルメトリン(1)			
	かんきつ類果実	オレンジ	38	20	アゾキシストロビン(1) フルジオキソニル(2)	クロルピリホス(13) バラチオンメチル(1) ピリプロキシフェン(3) マラチオン(1) メチダチオン(4)		プロモプロピレート(2)	
		グレープフルーツ	53	28	アゾキシストロビン(6) フェンプロナゾール(3) プロクロラズ(2)	カルバリル(1) クロルピリホス(8) クロルフェナビル(1) ピリプロキシフェン(3) ブプロフェジン(1) マラチオン(1) メチダチオン(8) プロチオホス(1) クロルピリホス(6) メチダチオン(1)		ジコホール(1)	
	熱帯産果実	レモン	8	6					
		アボガド	4	0					
		キウイ	18	0					
		パイナップル バナナ	9 55	2 24	プロクロラズ(2) アゾキシストロビン(1) プロクロラズ(4)	フェニトロチオン(1) クロルピリホス(18) クロルフェナビル(3) シハロトリン(1)			
	ベリー類果実	マンゴー	2	0					
		いちご	1	1	クレソキシムメチル(1) プロシミドン(1)	オメエート(1)	ジエトフェンカルブ(1)		
	その他の果実	いちじく	1	0					
	野菜	あぶらな科野菜	カリフラワー	2	0				
		こまつな	2	0					
		だいこん	1	0					
		チンゲンサイ	4	2		シハロトリン(1) シベルメトリン(1) メソミル(1) クロルフェナビル(1)			
いも類		ブロッコリー	30	1					
		その他(菜の花)	1	0					
		かんしょ	1	0					
うり科野菜		さといも	17	0					
		ばれいしょ	1	0					
きく科野菜		かぼちゃ	9	1	フェナリモル(1)				
		メロン	3	0					
きこの類		ごぼう	8	1		DDT(1)			
		その他(トレビス)	4	0					
せり科野菜		その他(きくらげ)	1	0					
		その他(しめじ)	1	0					
なす科野菜		セロリ	3	2		オメエート(2)			
		にんじん	4	0					
ゆり科野菜		トマト	1	1	プロシミドン(1)				
		ピーマン	15	9	アゾキシストロビン(3) テブコナゾール(1) プロシミドン(4) プロバモカルブ(3)	アセタミプリド(4) アセフェート(1) クロルフェナビル(4) メタミドホス(1) クロルフェナビル(1)			
		その他(ししとう)	1	1					
		アスパラガス	7	0					
		たまねぎ	10	0					
その他の野菜		にら	1	1		シベルメトリン(1)			
		ねぎ	23	2	プロシミドン(1)	シベルメトリン(1)			
		えだまめ	6	2		アセタミプリド(1) エトフェンブロックス(1)			
		おくら	5	0					
		しょうが	2	0					
		たけのこ	3	0					
		ほうれんそう	14	2	プロバモカルブ(2)				
		未成熟いんげん	10	2	メタラキシル(1)			ジコホール(1)	
		未成熟えんどう	8	0					
		れんこん	2	0					
種実類		ナッツ類	ぎんなん	1	0				
茶	茶	10	8		アセタミプリド(8)				

( )内は検出回数

表3 特定農産物から高頻度(検出率10%以上)に検出された農薬

農薬名	農産物名	検体件数 (件)	検出回数 (回)	検出率 (%)
アセタミプリド	茶	10	8	80
クロルピリホス	レモン	8	6	75
オメトエート	セロリ	3	2	67
クロルピリホス	オレンジ	38	13	34
クロルピリホス	バナナ	55	18	33
アセタミプリド	ピーマン	15	4	27
クロルフェナビル	ピーマン	15	4	27
プロシミドン	ピーマン	15	4	27
プロクロラズ	パイナップル	9	2	22
アゾキシストロピン	ピーマン	15	3	20
プロパモカルブ	ピーマン	15	3	20
メチダチオン	グレープフルーツ	53	8	15
クロルピリホス	グレープフルーツ	53	8	15
プロパモカルブ	ほうれんそう	14	2	14
アゾキシストロピン	グレープフルーツ	53	6	11
メチダチオン	オレンジ	38	4	11

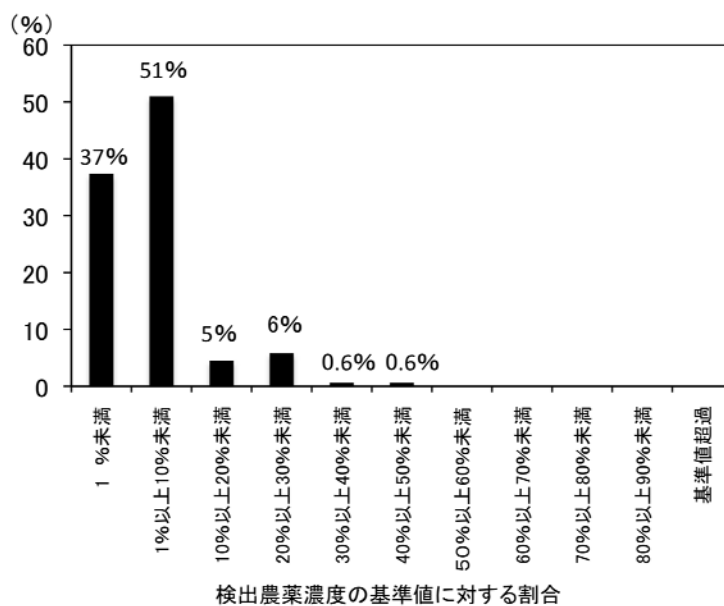


図1 検出農薬濃度の基準値に対する割合