

農産物中の残留農薬検査結果（平成18年度）

池本 和美・宅間 範雄・荒尾 真砂・麻岡 文代
山崎 葉季・川田 常人

Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products from April 2006 to March 2007

Kazumi IKEMOTO, Norio TAKUMA, Masa ARAO, Fumiyo ASAOKA,
Hagi YAMASAKI and Tsuneto KAWADA

【要旨】 平成18年度に行政依頼の食品安全対策検査として農産物80検体について、GC/MS及びLC/MS/MSを用いて残留農薬の一斉分析を行なった。そのうち、16検体から延べ21種類の農薬を検出したが、いずれも食品衛生法の残留基準値を下回っていた。農薬の登録適用外使用の確認を目的としてピーマンのピリダフェンチオン、こまつなのエトフェンプロックス、なすの2,4-Dの検査を実施したが、いずれの検体からも該当農薬は検出されなかった。また、大阪府において高知県内の加工業者が販売した中国産しょうがから残留基準値を超過するBHCが検出されたことに伴う検査で、しょうが6検体中2検体から残留基準値を超えるBHCを検出した。

Key words：残留農薬、農産物、GC/MS、LC/MS/MS

pesticide residues, agricultural products, GC/MS, LC/MS/MS

はじめに

平成18年5月に食品中残留農薬等のポジティブリスト制度が施行され¹⁾、残留基準が適用される農薬等が増大した。県民の食品の安全性への関心が高まっており、今後分析対象農薬の拡大と迅速かつ正確な分析結果が求められている。

当所では食品安全対策検査の一環として野菜・果実の残留農薬検査を実施してきた²⁾。従来はGC/MS、GC-ECD及びGC-FTDによる一斉分析で、分析可能農薬数は約40種類であったが、平成17年度以降は分析機器としてLC/MS/MSが加わり、順次測定農薬を追加し、18年度末には108農薬の分析が可能となった。

18年度は高知県内に流通している野菜及び果実の検査を買い上げにより、5～7月に一斉分析を80検体、2月に除草剤2,4-Dの検査をなす6検体について実施した。また、6月に殺虫剤ピリダフェンチオン、10月に殺虫剤エトフェンプロックスの登録適用外使用が判明したことを受け、県下に流通している農産物の安全

性を確認するために、福祉保健所が量販店から取去したピーマン6検体とこまつな5検体の検査を実施した。さらに、11月には大阪府の取去検査において高知県内の加工業者が販売した中国産しょうがから食品衛生法の残留基準値を超過する有機塩素系殺虫剤BHCが検出されたことから、当該加工業者の在庫品を福祉保健所が取去し、当所でBHCを分析した。これらの検査結果について報告する。

I 検査方法

1. 試料

一斉分析には平成18年5月、7月、9月に県内の市場で購入した農産物37種類80検体（高知県産64、県外産2、輸入14）を用いた。詳細を表1に示す。

農薬の登録適用外使用の確認検査には高知県産のピーマン6検体、こまつな5検体、なす6検体を用いた。残留基準値を超過したしょうがの検査には高知県内の

加工業者の在庫品6検体（県産1、中国産5）を用いた。

2. 対象農薬

一斉分析においては5月93農薬、7月96農薬、9月108農薬を対象とした。表2にGC/MS分析対象農薬を、表3にLC/MS/MS分析対象農薬を示す。なお、LC/MS/

MS分析対象農薬のうち9農薬はGC/MSでも測定し、両機器のクロマトグラムで農薬検出の有無を確認している。

農薬の登録適用外使用の確認検査において、ピーマンはピリダフェンチオン、こまつなはエトフェンプロックス、なすは2,4-Dを対象とした。また、残留基準値を超過したしょうがについては総BHCを対象とした。

表1 一斉分析の調査試料

試料名	国産			輸入		
	試料数	産地	採取月	試料数	産地	採取月
1 あきまめ	2	県産	5月,9月			
2 アスパラガス				1	タイ	5月
3 えだまめ	2	県産	7月			
4 おおば	1	県産	9月			
5 オクラ	4	県産	5月(1),7月(2),9月(1)	1	タイ	5月
6 かぼちゃ	3	県産(2),岡山県(1)	5月(1),7月(2)	1	ニュージーランド	5月
7 かんしょ	1	県産	9月			
8 キウイ				1	ニュージーランド	7月
9 キャベツ	1	県産	5月			
10 きゅうり	3	県産	5月,7月,9月			
11 ごぼう				1	中国	9月
12 こまつな	2	県産	5月,9月			
13 さんとうさい	2	県産	5月,9月			
14 しいたけ	1	県産	9月			
15 ししとう	3	県産	5月,7月,9月			
16 しゅんぎく	1	県産	9月			
17 しょうが	2	県産	5月,9月			
18 すいか	2	県産	7月			
19 スナックエンドウ				1	中国	7月
20 だいこん	1	県産	5月			
21 チンゲン菜	1	県産	5月			
22 トマト	4	県産	5月(1),7月(2),9月(1)			
23 なし	2	県産	9月			
24 なす	5	県産(4),徳島県(1)	7月(2),9月(3)			
25 にら	4	県産	5月(1),7月(2),9月(1)			
26 にんじん	1	県産	5月			
27 にんにく				2	中国	5月,7月
28 ねぎ	4	県産	5月(2),9月(2)	1	中国	9月
29 パプリカ				2	オランダ	7月,9月
30 ピーマン	4	県産	5月(1),7月(2),9月(1)			
31 ぶどう	1	県産	9月			
32 ブロッコリー				3	アメリカ	5月,7月,9月
33 ほうれんそう	2	県産	5月,9月			
34 みずな	2	県産	5月,9月			
35 ミョウガ	3	県産	5月,7月,9月			
36 メロン	1	県産	7月			
37 ゆず	1	県産	9月			
計	66			14		

表2 GC/MS分析対象農薬

No.	農薬名	GC/MSモニターイオン			用途
		m/z			
1	EPN	157	169	185	殺虫剤
2	o,p'-DDT	235	165	237	殺虫剤
3	p,p'-DDD	235	165	237	殺虫剤
4	p,p'-DDE	246	318	316	殺虫剤
5	p,p'-DDT	235	165	237	殺虫剤
6	α -BHC	181	219	183	殺虫剤
7	β -BHC	181	219	183	殺虫剤
8	γ -BHC	181	219	183	殺虫剤
9	δ -BHC	181	219	183	殺虫剤
10	アトラジン	200	215	173	殺菌剤
11	アラクロール	160	188	269	殺菌剤
12	アルドリノ	66	263	101	殺虫剤
13	イソフェンホス	213	121	185	殺虫剤
14	イソプロカルブ	136	121		殺虫剤
15	イプロベンホス	91	204	288	殺菌剤
16	エスプロカルブ	222	91	162	除草剤
17	エチオン	231	153	384	殺虫剤
18	エディフェンホス	173	310	201	殺菌剤
19	エトプロホス	158	200	97	殺虫剤
20	オキサジアゾン	258	344	260	除草剤
21	カルボフラン	164	149	221	殺虫剤
22	クレソキシムメチル	116	131	206	殺菌剤
23	クロルピリホス	199	314	316	殺虫剤
24	クロルピリホスメチル	286	125	288	殺虫剤
25	クロルフェナピル	59	247	364	殺虫剤
26	クロルプロファム	213	127	171	除草剤
27	クロルベンジレート	139	251	253	殺虫剤
28	サリチオン	216	183	153	殺虫剤
29	ジエトフェンカルブ	267	225	196	殺菌剤
30	ジクロフェンチオン	279	223	251	殺虫剤
31	ジコホール	139	111	141	殺虫剤
32	シマジン	201	186	203	除草剤
33	ジメチルビンホス	295	204	297	殺虫剤
34	シメトリン	213	170	155	除草剤
35	ダイアジノン	179	199	304	殺虫剤
36	チオベンカルブ	100	257	72	除草剤
37	チオメトン	88	125	246	殺虫剤
38	ディルドリン	79	263	277	殺虫剤
39	テブコナゾール	250	125		殺菌剤
40	テフルトリン	177	197		殺虫剤
41	テルブホス	231	57	288	殺虫剤
42	トリフロキシストロビン	116	222	172	殺菌剤
43	トルクロホスメチル	265	267	125	殺菌剤
44	ナブロパミド	271	128	100	除草剤
45	パラチオンメチル	263	125	109	殺虫剤
46	ピリダフェンチオン	340	199	188	殺虫剤
47	ピリダベン	147	148	309	殺虫剤
48	ピリミホスメチル	290	305	276	殺虫剤
49	ピンクロゾリン	212	285	198	殺菌剤
50	フェナリモル	139	219	107	殺菌剤
51	フェントロチオン	277	260	125	殺虫剤
52	フェンチオン	278	169	153	殺虫剤
53	フェンバレレート	167	225	152	殺虫剤
54	フサライド	243	272	245	殺菌剤
55	ブタクロール	176	237	160	除草剤
56	ブプロフェジン	172	305	175	殺虫剤
57	フルシトリネート	157	199	184	殺虫剤
58	フルトラニル	173	281	145	殺菌剤
59	プレチラクロール	176	238	262	除草剤
60	プロシミドン	96	283	285	殺菌剤
61	プロチオホス	267	309	162	殺虫剤
62	プロピザミド	173	255	145	除草剤
63	プロモブチド	119	232	120	除草剤
64	プロモホスメチル	331	125	329	殺虫剤
65	ペンディメタリン	252	281	162	除草剤
66	マラチオン	173	158	143	殺虫剤
67	ミクロブタニル	179	150	288	殺菌剤
68	メチダチオン	145	85	302	殺虫剤
69	メトリブジン	198	144	214	除草剤
70	メフェナセット	192	136	298	除草剤
71	メプロニル	119	269	91	殺菌剤

表3 LC/MS/MS分析対象農薬

No.	農薬名	プレカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コーン電圧 (V)	コリジョン電圧 (eV)	リテンションタイム (min)
1	アセフェート*	184	143	35	8	3.1
2	アゾキシストロビン	404	344	60	20	13.1
		404	372	60	20	13.1
3	アルジカルブ	208	116	35	7	6.8
4	イナベンフィド	339	321	40	17	13.3
5	イプロジオン*	330	245	40	15	16.0
6	イマザリル	299	161	41	15	16.9
7	イミダクロプリド	256	175	50	15	4.2
		256	209	50	15	4.2
8	インドキサカルブ	528	150	60	20	18.4
		528	203	60	30	18.4
9	エトリムホス	293	265	35	16	17.3
10	オキサミル	237	72	35	9	3.3
11	カルバリル	202	145	50	5	9.5
12	カルプロバミド	336	103	60	35	17.1
		336	139	60	15	17.1
13	クロマフェノジド	395	175	60	9	15.1
		395	339	60	5	15.1
14	シクロプロトリン	499	208	50	20	21.5
15	シハロトリン*	467	225	40	15	21.3
16	シフルトリン*	453	193	40	12	21.2
17	シプロロジニル	226	93	50	20	17.7
		226	108	50	20	17.7
18	シペルメトリン*	433	191	40	10	22.0
19	シメコナゾール	294	70	60	15	15.3
		294	73	60	15	15.3
20	ジメチリモール	210	71	50	20	10.8
		210	140	50	20	10.8
21	チアクロプリド	253	90	50	25	5.5
		253	126	50	15	5.5
22	チアメトキサム	292	181	50	17	3.6
		292	211	50	10	3.6
23	トリアジメノール	296	70	35	8	14.7
24	トリクラミド	342	268	35	7	17.8
25	トリフルミゾール	346	278	41	10	18.8
26	ナプロアニリド	292	171	50	13	16.3
27	ピリフェノックス	295	93	50	18	15.4
						16.3
28	ピリミカーブ*	239	72	35	15	10.7
29	フェノブカルブ*	208	95	50	10	12.9
30	フェンスルホチオン	309	281	40	15	11.2
31	フェントエート	321	247	40	10	16.7
32	フェンピロキシメート	422	214	50	10	22.0
		422	366	50	10	22.0
33	フルバリネート*	503	208	60	8	22.9
34	プロピコナゾール	342	159	60	25	17.3
35	ヘキサチアゾクス	353	168	40	20	20.9
		353	228	40	10	20.9
36	ペルメトリン*	408	183	35	18	24.3
						25.6
37	ペンシクロン	329	125	40	18	18.1
38	ベンスリド	398	356	40	5	16.1
39	ペンダイオカルブ	224	109	35	13	8.5
40	ホキシム	299	129	45	15	17.9
41	メソミル	163	88	35	5	3.7
		163	106	35	5	3.7
42	メタミドホス	142	94	50	10	3.1
43	メチオカルブ	226	169	50	10	13.6
44	リニュロン	249	160	40	10	13.6
		249	182	40	10	13.6

* GC/MSでも測定

3. 試薬

農薬標準品：和光純薬工業(株)製、林純薬工業(株)製、関東化学(株)製等を用いた。

農薬標準原液：各農薬標準物質20mgをアセトンあるいはメタノール20mLに溶解し、1000mg/Lとした。

農薬混合標準液：各農薬標準原液をメタノールあるいはアセトンで適宜希釈し、混合標準液とした。

試薬：アセトニトリル、トルエン、アセトン、ヘキサンは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用、メタノールは和光純薬工業(株)製HPLC用、その他の試薬は特級試薬を用いた。

0.5mol/Lリン酸緩衝液 (pH7.0)：リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) 22.7g及びリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) 47.3gに蒸留水を加え、pH7.0に調整後、1000mLとした。

精製用ミニカラム：SUPELCO社製

ENVI-Carb/LC-NH₂ 6mL Tube (500mg/500mg)

4. 装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計は(株)島津製作所製GC-17A/(株)島津製作所製QP5050A及びHewlett Packard社製5890SERIES II/日本電子(株)製 Automass AM II 150を使用した。

液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計はWaters社製LC2795/JASCO International(株)製Micromass Quattro Ultima™ Ptを使用した。

5. 分析条件

5.1 GC/MS条件

5.1.1 一斉分析及びエトフェンプロックスの分析

GC/MS：(株)島津製作所製GC-17A/QP5050A

カラム：DB-5MS (0.25mm i.d.×30m, 膜厚0.25μm, J&W社製), カラム温度：50℃ (1min)→20℃/min→150℃→3℃/min→220℃ (2min)→5℃/min→300℃ (7min), 注入口温度：250℃, インターフェース温度：280℃, 注入量：2μL

測定モード：SIM

5.1.2 ピリダフェンチオンの分析

GC/MS：Hewlett Packard社製 5890SERIES II/日本電子データム(株)製 Automass AM II 150

カラム：DB-5 (0.25mm i.d.×30m, 膜厚0.25μm, J&W社製), カラム温度：50℃ (1min)→20℃/min→230℃→3℃/min→260℃→10℃/min→280℃ (8min), 注入口温度：250℃, インターフェース温度：280℃, イオン源温度：250℃, 注入量：2μL

測定モード：SCAN

5.1.3 BHCの分析

GC/MS：Hewlett Packard社製 5890SERIES II/日本電子データム(株)製 Automass AM II 150

カラム：DB-5 (0.25mm i.d.×30m, 膜厚0.25μm, J&W社製), カラム温度：50℃ (1min)→20℃/min→150℃→3℃/min→180℃→30℃/min→300℃ (7min), 注入口温度：250℃, インターフェース温度：280℃, イオン源温度：250℃, 注入量：2μL

測定モード：SCAN及びSIM

5.2 LC/MS/MS条件

5.2.1 一斉分析

5.2.1.1 HPLC条件

LCカラム：Inertsil ODS-3 (2.1×150mm, 3μm)

ガードカラム：Inertsil ODS-3 (3×10mm, 3μm)

カラム温度：40℃, 注入量：5μL

移動相

A液：5mM酢酸アンモニウムメタノール溶液

B液：5mM酢酸アンモニウム水溶液

流量：0.2mL/min

グラジエント条件

時間 (min)	A液 (%)	B液 (%)
0	50	50
15	90	10
30	90	10
30.1	50	50
55	50	50

5.2.1.2 タンデム型質量分析計条件

測定法：MRM法

イオン化モード：ESI (+)

イオンソース温度：100℃

検出器電圧：650V

モニターイオン：表3のとおり

5.2.2 2,4-Dの分析

5.2.2.1 HPLC条件

一斉分析の5.2.1.1 HPLC条件のとおり。

5.2.2.2 タンデム型質量分析計条件

測定法：MRM法

イオン化モード：ESI (-)

イオンソース温度：100℃

検出器電圧：650V

モニターイオン：219>161

6. 試験溶液の調製

一斉分析及び農薬登録適用外使用の確認検査（ピリダフェンチオン、エトフェプロックス）については厚生労働省通知の方法³⁾に準じ、図1に従って調製した。なすの2,4-Dの検査は厚生労働省通知に示されたLC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅱ（農作物）³⁾により調製した。

また、しょうがのBHC検査については厚生労働省通知に示された個別試験法³⁾により調製した。

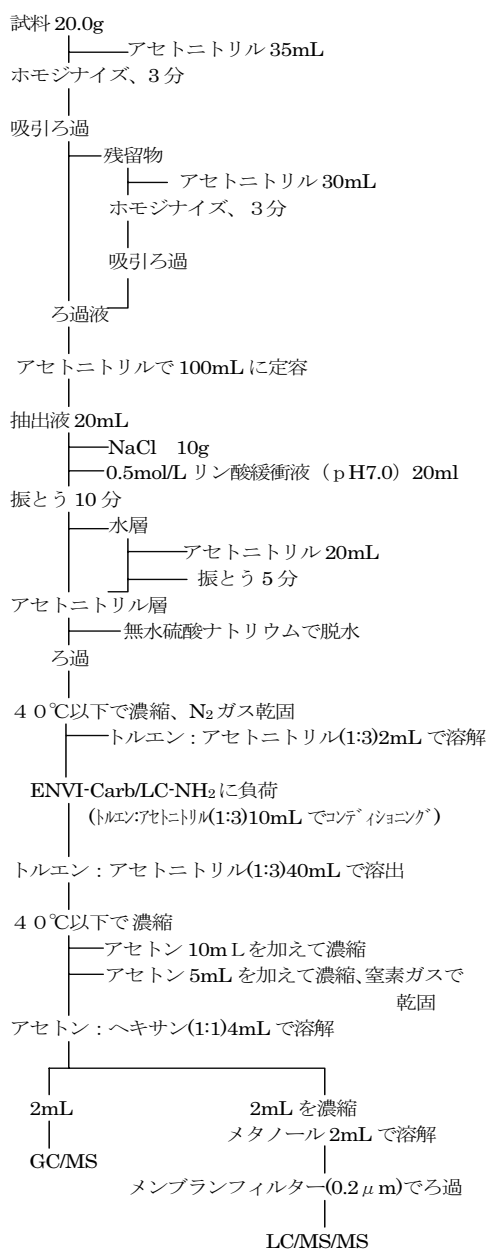


図1 試験溶液の調製フロー図

7. 添加回収試験等

一斉分析において、ほうれんそう、ピーマン、なすの各試料について添加回収試験を行なった。添加試料については、GC/MS測定用で最終試験溶液濃度が0.2mg/L 及び1mg/L、LC/MS/MS測定で0.02mg/L及び0.1mg/L（一部の農薬は最小0.01mg/L、最大0.5mg/L）となるように農薬混合標準液を添加して調製した。

また、試料中夾雑物の妨害の有無を確認するため、試験溶液に1/10容の農薬混合標準液をスパイクして無添加試験溶液と並べて測定した。スパイク濃度はGC/MS測定用で0.2mg/L、LC/MS/MS測定用で0.02mg/L（一部の農薬は0.1mg/L）とした。

II 結果及び考察

1. 一斉分析

一斉分析の農産物の測定結果を表4に示した。

農産物37種類80検体のうち13種類16検体から延べ21種類の残留農薬が検出された（検出率20%）が、いずれも食品衛生法の残留基準値を下回っていた。なお、5月に検査した農産物はポジティブリスト制度施行前に採取したため、施行前の残留基準値を適用した。

農薬が検出されたのはいずれも高知県産で、輸入農産物からは検出されなかった。検出された延べ21農薬のうち、さんとうさいから検出されたインドキサカルブは基準値の8割の値を示した。3農薬が基準値の1/10程度検出され、その他は基準値の1/25～1/100程度であった。検出農薬を用途別にみると殺虫剤10種類、殺菌剤2種類で、除草剤は検出されなかった。農薬別で最も多く検出されたのは殺虫剤のイミダクロプリドで、5種類の農産物から検出された。農産物別で検出率が高かったのはピーマンで、4検体中3検体から延べ6農薬が検出され、多いものでは1つのピーマンから3農薬が検出された。

また、試料中の夾雑物の影響により、農産物の種類によっては検出できない農薬があった。

農薬はその安全性を確保するために農薬取締法に基づき、製造、輸入、販売、使用に至る過程で規制されており、国内登録された農薬ごとに使用基準（使用時期、使用濃度、使用回数、適用作物等）が定められている。今回、同じピーマンから有機リン系殺虫剤のアセフェートとメタミドホスを検出した。メタミドホスは国内における農薬登録は無いが、アセフェートの代謝物として検出された可能性もあると考えられる⁴⁾⁵⁾。また、しゅんぎくから検出されたイミダクロプリド、

こまつな及びさんとうさいから検出されたインドキサカルブ、みずなから検出されたテフルトリンは登録適用外農薬であった。これらの農産物については生産者を特定できなかったため、追跡調査を行っていない。

この検査の目的は県内に流通している農産物の安全性を確認することであった。残留基準を超過する農薬

が検出された場合は当該農産物が流通しないよう、販売、生産を停止させるとともに原因調査や生産者への指導が必要になる。そのためには、今後生産者までさかのぼって生産流通過程を確認できる方法でサンプリングをすることも必要である。

表4 残留農薬検査結果（一斉分析）

試料名	検査 試料数	検出試料数 (延べ農薬数)	複数農薬検出 試料数	検出農薬	農薬用途	検出濃度 (ppm)	食品衛生法基準値(ppm)		食品衛生法 違反件数
							ポジティブリスト制度施行後	制度施行前	
あきまめ	2								
アスパラガス	1								
えだまめ	2								
おおば	1								
オクラ	5	2(2)		アセフェート イミダクロプリド	殺虫剤 殺虫剤	0.04 0.2	5.0 暫定5	5.0 なし	0 0
かぼちゃ	4								
かんしょ	1								
キウイ	1								
キャベツ	1								
きゅうり	3	1(1)		イミダクロプリド	殺虫剤	0.02	暫定1	なし	0
ごぼう	1								
こまつな	2	1(1)		インドキサカルブ*	殺虫剤	0.06	暫定0.5	なし	0
さんとうさい	2	1(1)		インドキサカルブ*	殺虫剤	0.08	暫定0.1	なし	0
しいたけ	1								
ししとう	3	1(2)	1	クレソキシムメチル クロルフェナピル イミダクロプリド*	殺菌剤 殺虫剤 殺虫剤	0.1 0.1 0.1	暫定3 暫定1 暫定5	なし なし なし	0 0 0
しゅんぎく	1	1(1)							
しょうが	2								
すいか	2	1(1)		メソミル	殺虫剤	0.03	暫定1	なし	0
スナックエンドウ	1								
だいこん	1								
チンゲン菜	1								
トマト	4	1(1)		ブプロフェジン	殺虫剤	0.02	暫定1	なし	0
なし	2								
なす	5								
にら	4								
にんじん	1								
にんにく	2								
ねぎ	5								
パプリカ	2								
ピーマン	4	3(6)	2	アセフェート クロルフェナピル ピリダベン フェンピロキシメート メソミル メタミドホス**	殺虫剤 殺虫剤 殺虫剤 殺虫剤 殺虫剤 殺虫剤	0.09 0.07 0.04 0.02 0.1 0.03	5.0 暫定1 3.0 0.5 暫定0.7 2.0	5.0 なし 3.0 0.5 なし 2.0	0 0 0 0 0 0
ぶどう	1	1(2)	1	イミダクロプリド クロルフェナピル	殺虫剤 殺虫剤	0.05 0.05	暫定3 暫定5	なし なし	0 0
ブロッコリー	3								
ほうれんそう	2	1(1)		イミダクロプリド	殺虫剤	0.1	暫定5	なし	0
みずな	2	1(1)		テフルトリン*	殺虫剤	0.03	暫定0.5	なし	0
ミョウガ	3								
メロン	1	1(1)		プロシミドン	殺菌剤	0.1	3	3	0
ゆず	1								
計	80	16(21)	4						0

* 農薬登録適用外

** 国内での農薬登録なし

2. 登録適用外使用農薬の確認

検査結果を表5に示した。

ピーマンのピリダフェンチオン、こまつなのエトフェンプロックス、なすの2,4-Dの検査について、いずれの検体からも該当農薬は検出されなかった。

ピリダフェンチオンについては、高知県外において県内産のピーマンからピリダフェンチオンが検出され登録適用外使用及び食品衛生法の残留基準値超過が判明したことを受け、農薬が適正に使用されているかを

確認するために、福祉保健所が量販店から収去したピーマンを検査した。また、県の農林水産部（現農業振興部）が実施した県産こまつなの残留農薬検査でエトフェンプロックスの適用外使用及び残留基準超過が判明し、ピリダフェンチオンの場合と同様に収去検査を行なった。

いずれも生産者が当該農産物に使用できると誤認したことが原因であった。生産者が栽培を中止し出荷を停止したが、一部は既に流通していた。

なすの2,4-Dの検査は、農林水産部（現農業振興部）からの協力依頼により平成16年度から実施してきたが、過去2年の検査においても2,4-Dは検出されていない。

今回当所の検査では当該農薬（ピリダフェンチオン、エトフェンプロックス、2,4-D）はいずれも検出されなかったが、検査の目的・背景は国内で登録された農薬が適正に使用されているかを確認し、生産者への適正使用の周知と県産農産物の安全確保を図ることである。

農薬の登録及び登録失効状況は刻々と変化している。例えば、今回検査したピリダフェンチオンは検査当時（平成18年7月）は登録があったが、平成19年2月に登録失効となった⁵⁾。

分析にあたっては食品衛生法の残留基準だけでなく、農薬取締法による登録の有無を把握し、関係機関とも互いに情報提供していくことが必要である。

表5 登録適用外使用農薬の確認検査結果

試料名	検査 試料数	検出 試料数	測定農薬	農薬用途	検出下限 (ppm)	食品衛生法残留 基準値(ppm)
ピーマン	6	0	ピリダフェンチオン	殺虫剤	0.02	暫定0.03
こまつな	5	0	エトフェンプロックス	殺虫剤	0.05	暫定2
なす	6	0	2,4-D	除草剤	0.005	暫定0.08
計	17	0				

3. しょうがのBHC検査

しょうがのBHCの測定結果を表6に示す。

県内の加工業者から収去した中国産しょうがが5検体のうち3検体からBHCを検出した。このうち2検体は食品衛生法の残留基準値（一律基準0.01ppm）を超過していた。同業者から収去した高知県産のしょうがが1検体からは検出されなかった。また、BHCが残留していないことを確認したしょうがを用いて添加回収試験を行なったところ（最終試験溶液濃度0.1mg/L）、回収率は113%であった。

今回大阪府においてBHCが検出されたしょうがは、中国から輸入され輸入業者を経由して高知県内の加工施設に出荷され、水洗、整形、小分け包装されたのち流通販売されたものであった。BHC検出の報告を受け、福祉保健所の指導により加工業者は製品を自主回収した。製品の多くは主に関西地方に既に流通していたが、健康被害を訴える消費者はいなかった。

輸入業者の調査によると、今回中国産しょうがから

BHCが検出された原因は、中国のしょうがを保管する縦穴式貯蔵庫内の土に過去に使用されたBHCが残留しており、BHCが土からしょうがに移行したためとされている。

BHCは日本では昭和49年に登録が失効となっており、現在国内では使用されていない。ポジティブリスト制度施行前はしょうがに残留基準が設定されておらず、BHCが検出されても規制はかからなかった。今回一律基準（0.01ppm）を超えるBHCが検出されたことにより、検疫所の中国産しょうがの検査が強化され⁷⁾、その後も違反事例が報告されている⁸⁾。

中国ではBHCが土壌に残留していたことが原因と推測されたが、日本においても登録失効以前には大量に使用された農薬であり、難分解性であるため、いまだに環境中に残留している可能性がある。国産の農産物から検出事例が報告されている⁵⁾⁹⁾ことから、今後も継続してモニタリングしていくべき農薬であると考えられる。

表6 しょうがのBHC検査結果

試料名	検査 試料数	検出 試料数	測定農薬	検出濃度 (ppm)	検出下限 (ppm)	食品衛生法残留 基準値(ppm)	食品衛生法 違反件数
しょうが(県内産)	1		総BHC		0.01	0.01(一律基準)	
しょうが(中国産)	5	3	総BHC	0.01,0.02,0.13	0.01	0.01(一律基準)	2
計	6	3					2

4. 分析の課題

一斉分析において、試料中の夾雑物の影響により測定できなかった農薬を表7に示した。検査した試料のうち、15種類の農産物で9農薬（延べ27農薬）が夾雑物の影響を受け、多いものではしょうがで7農薬、あきまめで4農薬の検出判定ができなかった。農薬別ではLC/MS/MSで測定したシベルメトリンが最も多く、9種類の農産物で夾雑物の妨害を受けた。

現在当所で開催している残留農薬検査は一斉分析を主体としている。一斉分析の利点は多くの農薬を同じ方法で分析できることであるが、機器測定において農薬によって検出感度の差があり、農産物の種類によっては夾雑物の妨害が問題となる。農薬を精度良く検出

するためには機器の精度維持と試料中夾雑物の除去が必要であるが、農薬あるいは農産物に応じた精製操作を行なうには手間と日数を要する。特にしょうがは夾雑物が多く、精製法の検討が必要である。

ポジティブリスト制度施行により規制対象農薬が増大し、行政検査では食品の安全性を確認するために農薬数の増加だけでなく、正確性と迅速性が求められている。今後、様々な事例に対応するために日ごろから分析データの蓄積、県内関係機関や地方衛生研究所との連携及び情報収集をしながら分析技術を確認したいと考える。また、ポジティブリスト制度に対応するために、より高感度のGC/MS及びGC/MS/MS等の整備が必要である。

表7 夾雑物の影響により測定できなかった農薬

試料名	農薬名	農薬数
あきまめ	シベルメトリン、トリアジメノール、トリクラミド、フェノブカルブ	4
おおば	シベルメトリン	1
オクラ	シベルメトリン	1
キャベツ	トリアジメノール、メタミドホス	2
きゅうり	シベルメトリン	1
こまつな	トリアジメノール	1
ししとう	ホキシム	1
しょうが 1	イソプロカルブ、イマザリル、トリアジメノール、フェノブカルブ、フェントエート、メチオカルブ	6
しょうが 2	シベルメトリン、フェナリモル	2
チンゲン菜	シベルメトリン	1
トマト	シベルメトリン	1
にんじん	シベルメトリン	1
ねぎ	シベルメトリン、トリアジメノール	2
ピーマン	シベルメトリン	1
ブロッコリー	メタミドホス	1
ほうれんそう	トリアジメノール	1
計		27

Ⅲ まとめ

- 平成18年度に食品の安全対策を目的として検査した農産物37種類80検体のうち、高知県産の13種類16検体から延べ21種類の農薬が検出されたが、いずれも食品衛生法の残留基準値を下回っていた。
- 農薬の登録適用外使用の確認を目的としてピーマンのピリダフェンチオン、こまつなのエトフェンプロックス、なすの2,4-Dの検査を行なったところ、いずれの検体からも該当農薬は検出されなかった。
- 中国産しょうがから食品衛生法残留基準を超えて検出された殺虫剤BHCは、難分解性で国内でも環境

中に残留している可能性があるため、継続してモニタリングしていくべき農薬である。

- ポジティブリスト制に対応するためには、分析データの蓄積、県内関係機関や地方衛生研究所との連携により分析技術の確立するとともに高感度のGC/MS及びGC/MS/MS等の整備が必要である。

謝 辞

分析にあたり、ご協力くださいました大阪府立公衆衛生研究所の皆様へ感謝いたします。

文 献

- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長：食品衛生法等の一部を改正する法律による改正後の食品衛生

- 法第11条第3項の施行に伴う関係法令の整備について. 食安発第1129001号, 平成17年11月29日.
- 2) 宅間範雄ら: LC/MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉分析法について. 高知衛研報, 52, 51-57, 2006.
 - 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長: 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方法について. 食安発第0714001号, 平成18年7月14日.
 - 4) 上條恭子ら: 輸入農産物中の残留農薬実態調査(有機リン系農薬及び含窒素系農薬) -平成16年度-. 東京健安研七年報, 56, 193-198, 2005.
 - 5) 佐藤寛ら: 多摩地域産農産物中の残留農薬実態調査 -平成15年度~16年度-. 東京健安研七年報, 56, 187-191, 2005.
 - 6) 独立行政法人農薬検査所ホームページ
<http://www.acis.famic.go.jp/index.htm>
 - 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課輸入食品安全対策室長: 食品衛生法第26条第3項に基づく検査命令の実施について. 食安輸発第1129006号, 平成18年11月29日.
 - 8) 厚生労働省輸入食品監視業務ホームページ
<http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tp0130-1.html>
 - 9) 山田洋子ら: にんじん中BHCの調理による消長. 東京健安研七年報, 56, 165-168, 2005.