

# 農産物中の残留農薬実態検査（平成9年～18年）

生活衛生部門

## Survey of Pesticide Residues in Foods (between 1997 and 2006)

### Division of Food and Environmental Hygiene

#### Abstract

This paper is a summary of the analysis for pesticide residue in farm products in the last 10 years. In 209 farm products we detected pesticide residue for the last ten years. The detected examples before the positive list system enforcement were 172 cases. If we apply these obtained values of the examples tolerable levels for pesticide residue after the positive list system enforcement, 11 cases exceeded tolerable levels. Four cases of them really violated.

The positive list system enforcement doubled objective pesticides for measurement. The rates of detection per one specimen increased to 2 times with it.

We can expect an effect to raise rate of detection if we increase objective pesticides for measurement.

However, our loads increase when we increase object pesticides for measurement. We have to improve ways for effective pesticide residue analysis not to increase burdens of our work.

**Key Words** : 残留農薬 pesticide residue, ポジティブリスト制度 Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Foods

#### 1 はじめに

当所では、平成9年度から平成18年度までの過去10年間に、921検体の農産物について、93,362項目の残留農薬検査を行ってきた。今回、その検出状況についてまとめたので報告する。また、平成18年5月29日よりポジティブリスト制度が始まり、食品に残留する農薬等の規制が大幅に変更された。それに伴い、残留農薬検査の方法も大幅な見直しを行った。そこで、ポジティブリスト制度施行前後の検出状況の傾向も合わせて報告する。

#### 2 方法

##### (1) 測定対象

表1 年度別残留基準設定農薬数と測定農薬数

年度	設定農薬数	測定農薬数	カバー率
9	138	47	34.1%
10	161	45	28.0%
11	179	57	31.7%
12	199	77	38.6%
13	217	85	39.0%
14	229	99	43.4%
15	229	110	47.8%
16	244	111	45.5%
17	250	124	49.7%
18	569	233	41.0%

年度別の残留基準設定農薬数（表中：設定農薬数）と検査対象農薬数（表中：測定農薬数）の推移を表1に示す。残留基準設定農薬数は、経年的に10～20項目ずつ増加してきた。平成18年5月29日のポジティブリスト制度施行後は農薬、動物用医薬品、飼料添加物を一括して取り扱い、原則として全ての農薬が規制の対象となる。そのため、従来の残留基準設定農薬数と同列に評価することは出来ないが、基準が設定された799品目のうち、用途が農薬の569品目を平成18年度に計上した。検査対象農薬は、検査対象農産物、検査月日により変動があるため、当該年度の測定農薬数の平均値を計上した。

残留基準設定農薬数の増加に伴い、検査対象農薬数も逐次増加させ、平成17年度の農産物あたりの平均測定農薬数は124品目となった。平成18年度5月以降は250品目に増加させた。

測定農薬数を残留基準設定農薬数で除し、百分率で表した値をカバー率とした場合、ほぼ30～40%の値で推移した。

##### (2) 検査対象食品の種類

従来、残留農薬検査としては、農産物（冷凍野菜を含む、以下同じ）を対象とし、魚介類、畜水産物に関しては、有機塩素系農薬の一部を検査してきた。ポジティブリスト制度施行後はすべての食品が対象とな

るため、魚介類、畜水産物に関しても残留農薬検査を実施した。しかし、今回の報告は、農産物、冷凍野菜のみを対象とした。

### (3) 試験法

平成9、10年度は、酢酸エチル又は塩析アセトニトリル法で直接抽出した試料溶液を脱水、濃縮した後、オープンカラムによるゲル浸透カラムクロマトグラフィーでクリーンアップし、分取した溶液をGC/MS及びポストカラム反応蛍光検出器付きHPLCで測定した<sup>(1)</sup>。

平成11年度からは、多種農薬の迅速分析法（平成9年衛化第49号）に準じ、アセトニトリル抽出後、ケイソウ土カラムで脱水し、酢酸エチルで溶出後、GPCシステムにより目的成分を分取し、PSA、グラファイトカーボンの固相カートリッジによる精製後、GC/MS、HPLCにより測定した<sup>(2)</sup>。

平成12年度よりLC/MS/MSを導入し、HPLCから替えて測定対象農薬の拡大を図った<sup>(3)</sup>。

平成18年度のポジティブリスト制度施行後は、GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）、LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ（農産物）、LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅱ（農産物）、GC/MSによる農薬等の一斉試験法（畜水産物）の4つの一斉試験法（以下通知法）が示された。この通知法は、多くの検査機関で採用されることが予想され、汎用性に優れた方法と言える。そこで、当所でも従来の方法から、通知法に切り替えることにした。切り替えに伴い、添加回収試験等を実施し、検査実施標準作業書の全面的な改正を実施した。その中で、揮発性が高く、通知法では良好な回収率を得られない一部の農薬等の成分については、Dean-Stark 蒸留装置による方法を採用した。

## 3 結果及び考察

### (1) 検体数、検査項目数の年次推移

過去10年間における農産物の検体数と測定項目数の年度別推移を図1に示す。検体数は棒グラフ、測定項目数は折れ線グラフで表した。

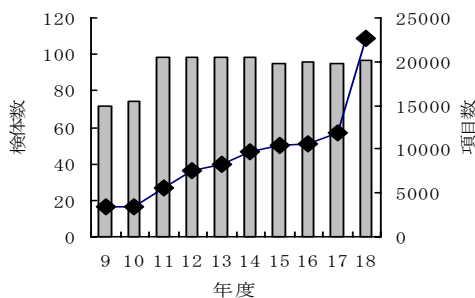


図1 青果物の検体数と測定項目数の年度別推移

検体数は、ここ10年あまり変動していないが、測定項目数は、徐々に増加し、特に平成18年度は、2倍以上に増加した。

### (2) 違反事例

平成9年度、平成12年度、13年度、14年度に1検体ずつ違反事例があった。表3にその一覧を示す。

平成15年度以降、違反事例は出ていない。

表3 過去の違反事例（単位：ppm）

年度	食品名	産地	農薬名	成績	基準
9	日本なし	国内	カプタホール	0.043	不検出
12	ねぎ	国内	フェンバレート	2.2	0.5
13	ねぎ	国内	アセフェート	0.55	0.1
14	ほうれん草 (冷凍食品)	外国	クロルピリホス	0.05	0.01

### (3) ポジティブリスト制度施行前後の検出率の比較

農薬を検出した農産物の割合を検体別検出率、検査項目数に対する検出項目数を項目別検出率とし、年度別推移を表2に示した。

表2 ポジティブリスト制度施行前後の検出率

	年 度	検体 数	検出検 体数	検体別 検出率	検査項 目数	延べ検出 項目数	項目別 検出率
前	9	72	23	31.9%	3350	37	1.1%
	10	74	10	13.5%	3387	15	0.4%
	11	98	16	16.3%	5566	27	0.5%
	12	98	19	19.4%	7528	24	0.3%
	13	98	20	20.4%	8302	26	0.3%
	14	98	23	23.5%	9731	25	0.3%
	15	95	18	18.9%	10409	27	0.3%
	16	96	20	20.8%	10654	29	0.3%
	17	95	21	22.1%	11815	34	0.3%
	18	16	2	12.5%	1646	2	0.1%
後	18	81	37	45.7%	20974	72	0.3%

検体別検出率は、平成9年度以降20%前後で推移してきたが、ポジティブリスト制度施行後は、45%と倍増した。

項目別検出率は、ここ数年0.3%前後で推移しており、その比率はポジティブリスト制度施行後も変わらなかった。

1検体当たりの検査対象を増加させれば、検体別検出率は増加するが、項目別検出率は変わらない結果となった。

### (4) ポジティブリスト制度施行前の検出事例

過去10年間に残留農薬を検出した農産物は、209検

体あった。ポジティブリスト制度施行前の検出事例は、172 検体で、これらの事例に、ポジティブリスト制度後の基準を適用した時、基準を超えた事例の一覧を表 4 に示す。

実際に違反となった 4 検体を含めて、合計 11 検体が基準を超えた。この例からも分かるように、ポジティブリスト制度施行後は、違反事例が増加する懸念があった。平成 14 年に農薬取締法が改正され、農薬使用者に、登録された農薬を使用基準に従って使うことが義務付けられた。地域的な特産農作物等は、使用できる農薬がなくなる為、経過処置が設けられているが、使用基準に従うことで、食品衛生法の残留農薬基準にも適合する体制が、国内産農産物に関しては整えられた。また、適用作物以外に、散布農薬が飛散する事が無いよう注意が促されている。外国産農産物に対しては、検疫所の検査の充実が図られている。

参考までに、平成 15 年 9 月 30 日時点の農薬適用一覧表<sup>(5)</sup>を検出事例に当てはめてみると、春菊のキャプタン（根茎腐敗病、植付け前、収穫 90 日前まで）、フェンピロキシメート（チャノホコリダニ、収穫 21 日前まで）の 2 例が記載されており、その他の組み合わせは適用外であった。

#### (5) 年度別検出状況（農薬別）

5 検体以上の農作物より検出した検出頻度の高い農薬を抽出し、その一覧を表 5 に示す。

平成 9 年度は、フェニトロチオン（殺虫剤、1961 年登録）、キャプタン（殺菌剤、1953 年登録）の検出頻度が高かったが、最近では検出していない。アセタミプリド（殺虫剤、1995 年登録）、アゾキシストロビン（殺菌剤、1998 年登録）、フェンプロパトリン（殺虫剤、1988 年登録）、トリフルミズール（殺菌剤、1986 年登録）、プロシミドン（殺菌剤、1981 年登録）等は、ここ数年検出頻度が高い傾向が見られる。クロルピリホス（殺虫剤、1971 年登録）、エトフェンプロックス（殺虫剤、1987 年登録）、フェンバレレート（殺虫剤、1983 年登録）等は各年度平均して検出している。

#### (6) 年度別検出状況（農産物別）

10 検体以上検査に供した農産物について、残留農薬の検出状況の年度別推移を表 6 に示す。検出検体数/検体数で表した。

りんご、いちご、ぶどう、日本なし、ねぎ等は年度別に差があまり無く、何らかの農薬を検出する確率が高い傾向が見られた。平成 18 年度は、検査対象農薬数を増加させたため、過去に検出例の無い作物からも、何らかの農薬を検出する例が見られた。

表 4 ポジティブリスト制度施行前の検出事例で、施行後の基準を超える事例（単位：ppm）

年度	産地	食品名	農薬名	成績値	基準	成績	ポジティブリスト制度後の基準
9	国内	日本なし	カプタホール	0.043	不検出	違反	不検出
12	国内	ねぎ（リーキを含む。）	フェンバレレート	2.2	0.50	違反	0.50
13	国内	みつば	テブフェンピラド	3.3			一律基準
13	国内	ねぎ	アセフェート	0.55	0.1	違反	0.1
13	外国	おくら	メタミドホス	1.3			0.5
14	外国	えだまめ(冷凍食品)	クロルフェナピル	0.14			0.05
14	外国	ほうれん草(冷凍食品)	クロルピリホス	0.05	0.01	違反	0.01
14	国内	春菊	キャプタン	35			5
16	国内	春菊	フェンピロキシメート	1.2			0.02
16	国内	春菊	フルミオキサジン	0.04			一律基準
17	国内	こまつな	エトフェンプロックス	3.2			2

表5 過去10年間で5検体以上検出した農薬

農薬名	合計	各年度に検出した検体数										測定値 (ppm)		
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	平均	最小	最大
クロルピリホス	22	5					6	1	1	3	6	0.06	0.001	0.26
アセフェート	17	2	4	2		5		2	1	1		0.16	0.01	1.90
アセタミプリド	14				1			1	5	3	4	0.15	0.01	0.40
エトフェンプロックス	13	2		2	3			2	1	3		0.35	0.01	3.20
ペルメトリン	13	4	3	2					2		2	0.24	0.01	0.90
アゾキシストロビン	12						1	1	3	1	6	0.06	0.01	0.22
フェンプロパトリン	11					1	1	3		5	1	0.09	0.01	0.44
シベルメトリン	10	2	1	3	1	1	2					0.27	0.01	1.50
フェニトロチオン	10	7	1	1	1							0.04	0.001	0.19
フェンバレレート	10	1		2	3	1	1	1			1	0.36	0.01	2.20
カルバリル	9	1	1	3		2	1			1		0.18	0.01	0.89
キャプタン	9	6	1			1	1					8.78	0.00	35.00
クロルフェナピル	9			1	4		1			3		0.08	0.01	0.29
マイクロブタニル	8			2	2	1			1		2	0.12	0.01	0.81
クレソキシムメチル	8					1		3	2	2		0.30	0.06	1.10
トリフルミゾール	7							1	1	2	3	0.07	0.01	0.11
メタミドホス	7					3	2	1			1	0.14	0.01	1.30
プロシミドン	7								5	2		0.14	0.02	0.36
ピリダベン	6	1		1						1	3	0.03	0.01	0.06
フルフェノクスロン	6						1	2	1		2	0.31	0.01	1.10
テトラコナゾール	6						2	1			3	0.13	0.01	0.36
ジエトフェンカルブ	5	2			1	2						0.03	0.01	0.10
テブフェンピラド	5				2	1	1			1		0.86	0.01	3.30
フェナリモル	5			1	2		1				1	0.09	0.04	0.22
マラチオン	5	2	1	1						1		0.04	0.01	0.06
クロロタロニル	5							1	1		3	0.78	0.004	1.30

表6 年度別検出農産物の推移

作物名	検体数	検出数	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18
グレープフルーツ	46	4	0/5	0/1	0/6	0/5	0/6	1/5	0/5	0/4	0/4	3/5
ねぎ	41	9		1/2	1/4	2/6	2/5	1/6	1/5	1/2	0/6	0/5
トマト	37	17	0/2	2/4	0/4	2/5	3/7	0/2	2/4	2/2	2/3	4/4
その他のかんきつ類果実	36	9		0/6	1/7	3/5	0/1	1/2	0/1	1/5	1/4	2/5
ピーマン	30	13	1/2	0/3	0/4	2/4	1/3	1/1	1/3	1/3	3/4	3/3
オレンジ	29	5	2/4	0/4	0/2	0/3	0/3	0/3	0/2	0/2	1/3	2/3
りんご	28	17	2/2	1/4	1/4	2/2	2/4	2/3	2/2	1/2	2/3	2/2
さといも類	27							0/4	0/6	0/8	0/4	0/5
いちご	26	15		0/3	1/4	2/4	4/4	2/3	1/1	2/2	2/3	1/2
ブロッコリー	26	2	0/3	0/2	0/2	0/3	0/2	0/2	0/3	0/3	0/2	2/4
かぼちゃ	24	1		0/1	0/4	0/5	0/3	0/1	0/2	0/5	0/1	1/2
きゅうり (ガーキンを含む)	24	3	1/2	0/2	1/4	1/3	0/3	0/2	0/3	0/1	0/2	2/2
ぶどう	23	12	4/6	3/4	0/1	0/1	0/2	1/2	2/2	2/3	0/2	
しいたけ	22				0/3	0/4	0/4	0/3	0/2	0/2	0/2	0/2
ほうれんそう	22	6	0/3	0/1	1/2	1/1	1/3	2/2	0/2	0/1	0/3	1/4
メロン類果実	21	2	0/1	1/3	0/3	0/1	0/2	0/3	0/2	1/4	0/2	
キャベツ	20	2	0/2	0/2	0/2	1/3	0/1	0/4	1/2	0/1	0/1	0/2
みかん	20	5	1/2	1/4	0/3	0/1	2/3	1/2	0/2		0/2	0/1
レモン	20	10	2/3	0/2	0/3	0/3		2/2	1/2	1/1	2/2	2/2
キウイ	19			0/2	0/2	0/2	0/2	0/3	0/3	0/2	0/1	0/2
アスパラガス	18	2	1/2	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2		0/2	1/2
未成熟いんげん	18	5			1/3	0/3	1/1	0/1	1/2	1/2	0/4	0/2
なす	17	3	1/3	0/1	0/3	0/2	0/1	0/1	0/1	1/2	0/1	1/2
その他の野菜	16	5		0/1		0/1		1/3	1/3	0/3	0/2	3/3
こまつな	14	4	0/3		2/3	1/1	1/2		0/2		1/2	1/1
にんじん	14		0/1			0/2	0/2	0/1		0/4	0/2	0/2
だいこん類の根	13	3	0/1	0/1	1/1	0/2	1/2	0/1	0/2	0/1	0/1	1/1
オクラ	12	1		0/1		0/1	1/1		0/2	0/3	1/2	0/2
その他のきのこ類	12				0/2				0/2	0/2	0/2	0/4
その他のなす科野菜	12	2	0/2		0/1	0/3	0/1			1/2	1/2	0/1
たけのこ	12				0/1	0/1	0/1	0/3	0/2	0/2	0/1	0/1
パイナップル	12	2	0/2	0/1	0/1		0/2	0/1	0/1	1/2	1/1	0/1
レタス	12	7	2/3	0/1	1/1	0/1	0/2	1/1	2/2		1/1	
えだまめ	11	3		0/1				3/4	0/2		0/1	0/3
きょうな	11	2			0/1	0/2	0/1	0/1	0/1	0/2	0/1	2/2
はくさい	11	3	1/2		1/1	0/2	0/1	1/2	0/1	0/1	0/1	
パパイヤ	11		0/2	0/1		0/1	0/2	0/2	0/2		0/1	
マンゴー	11	2	0/1		0/1	0/1	0/2	0/1	0/1	1/2	0/1	1/1
ごぼう	10	1			1/1	0/2	0/1	0/2	0/1		0/2	0/1
ライム	10		0/2	0/1		0/1	0/1		0/1	0/2	0/1	0/1
日本なし	10	6	3/3	1/2				0/1	1/2	0/1	1/1	

(7) まとめ

平成9年度から平成18年度の10年間に実施した農産物中の残留農薬検査の結果をまとめた。ポジティブリスト制度施行前の検出事例に、施行後の基準を当てはめた時、実際に違反品となった4検体を含めて、基準を超える場合が11検体あった。

ポジティブリスト制度施行後は、測定対象農薬を倍増させた。それに伴い1検体当たりの検出率も2倍に増加した。検出率をより高めるためにも、測定対象農薬を今後も拡大させる必要があるが、検査の負担も相当上がっており、より効率的な残留農薬検査をしていく必要がある。

4 参考文献

- (1) 京都市衛生公害研究所生活衛生部門：京都市衛生公害研究所年報，64，17（1998）
- (2) 京都市衛生公害研究所生活衛生部門：京都市衛生公害研究所年報，66，19（2000）
- (3) 京都市衛生公害研究所生活衛生部門：京都市衛生公害研究所年報，67，19-20（2001）
- (4) 社団法人日本植物防疫協会：農薬ハンドブック2005年版（改定新版）
- (5) 社団法人日本植物防疫協会：農薬適用一覧表2003年版