

## 農産物中の残留農薬

本村 秀章・西川 徹・馬場 強三・益田 宣弘

## Pesticide Residues in Agricultural Products

Hideaki MOTOMURA, Toru NISIKAWA, Tsuyomi BABA and Nobuhiro MASUDA

120 pesticide residues in 60 agricultural products were investigated. Those pesticides were extracted with acetone and re-extracted with ethyl acetate - n-hexane (1:4). Organophosphorus and organonitrogen pesticides were purified with an ENVI-Carb mini-column, and analyzed by FPD-GC and FTD-GC. Organochlorine pesticides were purified with an ENVI-Carb and a florisil mini-column, and analyzed by ECD-GC. The detected pesticide residues were confirmed by GC-MS(SCAN).

The results were as follows;

1. 2 organophosphorus pesticides (isoxathion, EPN) and 2 organonitrogen (myclobutanil, kresoxim-methyl) were detected. Their concentrations were 0.01~0.09 and 0.06~0.19  $\mu\text{g/g}$ , respectively.
2. 6 organochlorine pesticides (procymidone, cypermethrin, fenvalerate, bromopropylate, dicofol, chlorfenapyr) were detected. Their concentrations were 0.01~0.11, 0.04~0.76, 0.08~0.09, 0.01, 0.02 and 0.20  $\mu\text{g/g}$ , respectively.
3. Pesticide residues were detected in 13 agricultural products, and in 5 agricultural products, 2 kinds of pesticides were detected.

Key words : pesticide residues, agricultural products

キーワード: 残留農薬, 農産物

## はじめに

平成 14 年度に輸入冷凍食品から基準値を超える農薬が相次いで検出され、また、国内農産物への無登録農薬の使用が明らかになった。厚生労働省では遅くとも平成 17 年 11 月までに暫定基準値を告示し、平成 18 年 5 月までに基準値のない農薬が残留する食品の流通を禁止する措置(ポジティブリスト制)を導入することとしている。また、長崎県においては、平成 15 年 2 月「長崎県における食品の安全・安心確保基本指針」を公表し、その中で、残留農薬対策として、県内産、県外産及び輸入農産物の残留農薬検査の強化を図ることとしており、食の安心・安全の観点から、益々監視体制の強化が重要となっている。当所においては、平成 5 年度より一斉分析法の検討を開始し、検査対象農薬の追加、分析法の改良を行っており、この基本指針の中でも多項目一斉分析法等の技術開発を課題として

いる。今回は、この一斉分析法により行った農産物中の残留農薬の調査結果について報告する。

## 調査方法

## 1. 試料

有機塩素系農薬の添加回収実験には、長崎県内で購入したばれいしょ、トマトを使用した。

実態調査については、平成 16 年 5 月～11 月に当所に搬入された 60 農産物を使用した。(表1)

なお、ねぎ、たまねぎ、大根は電子レンジで前処理したものをを用いた。<sup>1)</sup>

## 2. 検査対象農薬

有機リン系農薬(45 種)、有機窒素系農薬(41 種)、有機塩素系農薬(34 種)の表2に示す合計 120 種の農薬を検査対象とした。

## 3. 試薬等

標準品は市販の農薬標準品を用い、有機溶媒等

表1. 検査対象農産物

(5月)	国内産: ばれいしょ(2), レタス(5), いちご(4), びわ(2), セロリ(2)
(7月)	国内産: キャベツ(2), アスパラガス(2), ねぎ(2) 輸入品: ブロッコリー(2), アスパラガス(2), さといも(2), いんげん(2)
(9月)	国内産: トマト(3), きゅうり(2), たまねぎ(2), みかん(4) 輸入品: ねぎ(2), えだまめ(1), にんにくの芽(1)
(11月)	国内産: にんじん(2), はくさい(3), 大根(2), キャベツ(2), ほうれん草(5), ブロッコリー(2)

\*( )内は検体数を示す

表2. 検査対象農薬

有機リン系農薬(45種)	ジクロロホス, ジメエート, ダイアジノン, IBP, クロルピリホスメチル, フェントロチオン, クロルピリホス, フェントエート, メチダチオン, プロチオホス, イソキサチオン, エチオン, EPN, ホサロン, メタクリホス, エトプロホス, サリチオン, テルブホス, エトリムホス, ホルモチオン, ピリミホスメチル, マラソン, シメチルピリンホス, キナルホス, プロパホス, テトラクロロピリンホス, フタミホス, プロフェノホス, トリアゾホス, エテイフェンホス, ビリタフェンチオン, ナレット, シアノホス, シクロフェンチオン, フェンチオン, クロルフェンピリンホス, フェンスルホチオン, シアノフェンホス, ホレート, シオキサチオン, ホノホス, プロモホス, プロモホスメチル, ピラゾホス, クーマホス
有機窒素系農薬(41種)	イソプロカルブ, フェノプロカルブ, クロプロプロファミ, ピロキロン, エスプロカルブ, ヘンティメタリン, プレチラクロール, レナシル, フェンプロパトリン, ビリタベン, ピンクゾリン, ジエトフェンカルブ, トリアジメホス, トリアジメノール, フルトラニル, ミクロブタニル, メプロニル, メフェナセット, ビテルタノール, ヘンタイオカルブ, メチオカルブ, プロピコナゾール, キシリカルブ, トリフルラリン, シマジン, アラクロール, ハクロフトラゾール, フルシラゾール, テニルクロール, テフフェンピラト, プロホキサー, プロメリン, メトラクロール, ジメタメリン, ジメピペレート, フプロフェジン, オキサジキシル, フェナリモル, トルクロホスメチル, フィプロニル, アジンホスメチル
有機塩素系農薬(34種)	ジクロラン, プロモブチド, クロトキシニル, スウェップ, シクロフルアニド, クロルフェンソ, ビフェノックス, シフルトリン, フルシトリネート, フルバリネート, フェンハレレート, テフルトリン, プロピサミト, シコホール, ビナハクリル, クロルベンジレート, シハロトリン, ヘルメトリン, シヘルメトリン, デルタメリン, キントセン, エントスファン, プロシミト, クロルプロピレート, プロモプロピレート, テトラジホス, ハルフェンプロックス, フルオロイミド, クロロフェネート, ホルベット, エントリン, ビフェントリン, エスフェンハレレート, トラロメリン

の試薬は残留農薬分析用を用いた。

4. 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ: (株)島津製作所 GC-17A(FPD,FTD)  
(株)島津製作所 2010(ECD)

ガスクロマトグラフ質量分析装置: (株)島津製作所 GC-17A+5050A

GC-FPD, GC-FTD の測定条件は前報による。<sup>2)</sup>  
GC-ECD の測定条件は次のとおり行った。

カラム: DB-17 (内径 0.32mm, 長さ 15m, 膜厚 0.25 μm, J&W 社製)

カラム温度: 100 °C(2min)-5 °C/min-250 °C(5min)  
-10 °C/min-280 °C(10min)

注入口温度: 200 °C, 検出器温度: 300 °C

キャリアーガス: ヘリウム, 80kpa(定圧モード)

ミニカラム: ENVI-Carb(250mg, 3mL), ENVI-Carb(500mg, 6mL) (スペルコ社製) Sep-pak plus florisil (Waters 社製)

5. ENVI-Carb(500mg, 6mL)によるクリーンアップの検討

図1に示す方法により作成したトマトの抽出液に、アセトン-n-ヘキサン(1:1)で2倍希釈した抽出液になるように混合標準液を添加後、ENVI-Carb(500mg, 6mL)へ負荷し、有機リン系農薬及び有機窒素系農薬の回収率を測定した。また、有機塩素系農薬については、更に、Sep-pak plus florisil で精製し回収率を測定した。

6. 実態調査

図1に示す方法により行った。

なお、有機塩素系農薬は前報<sup>2),3)</sup>では、フロリシル PR で精製を行っていたが、今回は、ENVI-Carb で精製を行った後、更に、Sep-pak plus florisil で精製を行ったものを試験液とした。対象農薬は、ばれいしょ、トマトの添加回収実験で、回収率が70~120%の範囲であったものを対象とした。

また、GCで農薬が検出された時は、Sep-pak

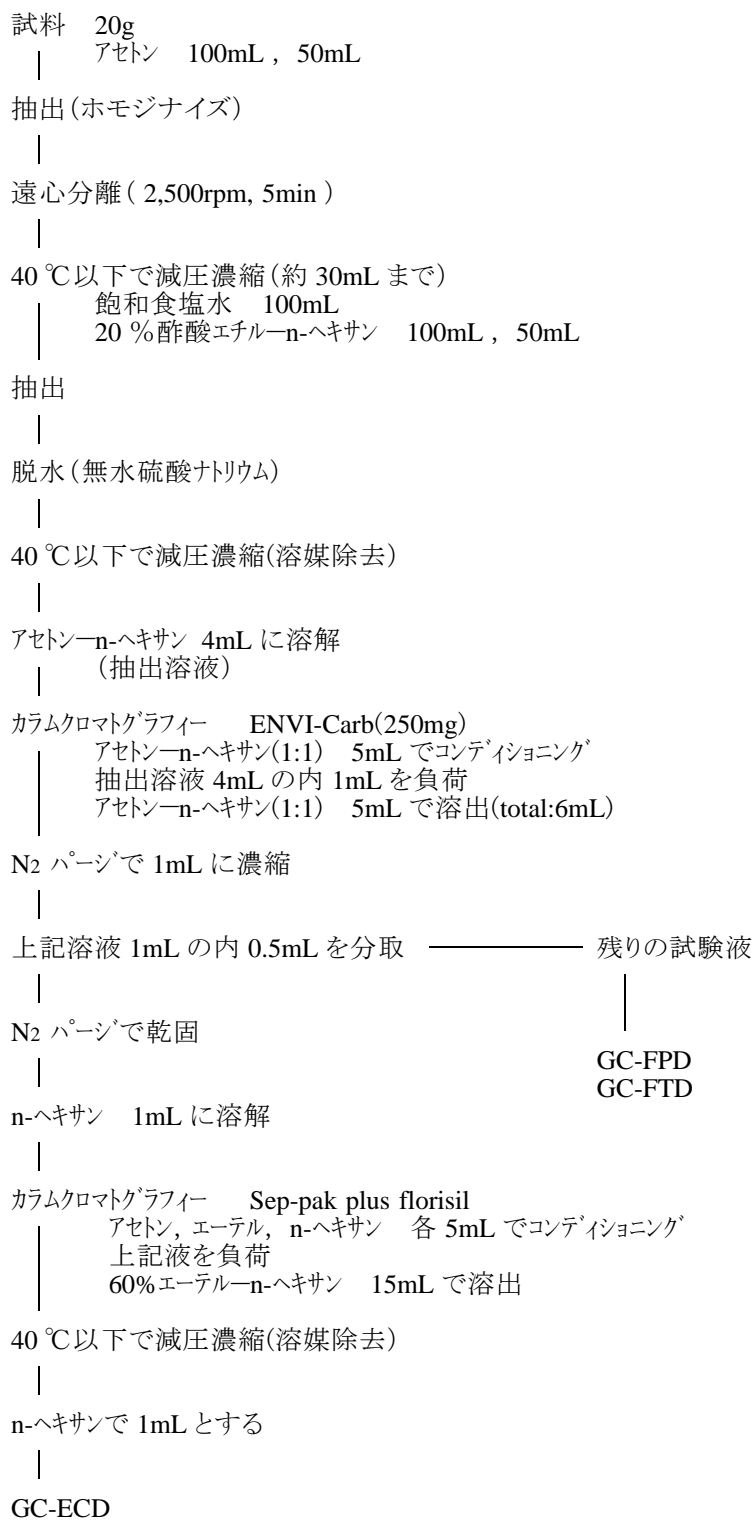


図1. 分析方法

表3. ENVI-Carb(500mg)における各農薬の回収実験結果

(%)

No.	有機リン系農薬	回収率	有機窒素系農薬	回収率	有機塩素系農薬	回収率
1	ジクロルホス	98	イソプロカルブ	95	ジクロラン	66
2	ジメトエート	101	フェノブカルブ	88	プロモブチド	98
3	ダイアジノン	99	クロプロロファミ	90	クロトキシニル	96
4	IBP	126	ピロキロン	89	スウェップ	87
5	クロルピリホスメチル	98	エスプロカルブ	97	ジクロフルアニド	85
6	フェントロチオン	94	ペンタイメタリン	85	クロルフェンソ	87
7	クロルピリホス	97	プレチラクロール	90	ピフェノックス	87
8	フェントエート	98	レナシル	92	シフルトリ	87
9	メチダチオン	102	フェンプロパトリン	94	フルシトリネート	88
10	プロチオホス	98	ピリダベン	87	フルバリネート	90
11	イソキサチオン	113	ピンクロゾリン	92	フェンハレレート	90
12	エチオン	98	ジエトフェンカルブ	93	テフルトリ	95
13	EPN	83	トリアジメホ	93	プロピサミド	93
14	ホサロン	101	トリアジメノール	92	ピナハクリル	93
15	メタクリホス	85	フルトラニル	94	クロルペンジレート	91
16	エトプロホス	89	マイクロタニル	93	ジコホール	106
17	サリチオン	88	メプロニル	92	シハロトリ	99
18	テルブホス	89	メフェナセット	94	ヘルメトリ	94
19	エトリムホス	89	ピテルタノール	97	シヘルメトリ	98
20	ホルモチオン	93	ペンタイオカルブ	122	テルタメトリ	97
21	ピリミホスメチル	87	メチオカルブ	150	キントセン	78
22	マラソン	92	プロピコナゾール	89	エンドスルファン( $\alpha$ )	99
23	ジメチルピホス	89	キシリカルブ	93	エンドスルファン( $\beta$ )	101
24	キナルホス	90	トリフルラリン	82	エンドスルファンスルホ	101
25	プロパホス	89	シマジン	80	プロシミト	74
26	テトラクロロピホス	94	アラクロール	79	クロルプロピレート	99
27	ブタミホス	86	パクロブトラゾール	81	プロモプロピレート	90
28	プロフェノホス	92	フルシラゾール	80	テトラジホ	101
29	トリアゾホス	97	テニルクロール	81	ハルフェンプロックス	97
30	エディフェンホス	97	テプフェンピラト	86	フルオロイミド	70
31	ピリダフェンチオン	97	プロホキサー	102	クロルフェネトール	88
32	ナレット	88	プロメトリ	87	ホルペット	89
33	シアノホス	94	メラクロール	85	エンドリン	100
34	ジクロフェンチオン	93	ジメタメトリ	88	ピフェントリン	89
35	フェンチオン	92	ジメピペレート	88	エスフェンハレレート	89
36	クロルフェンピホス	92	ブプロフェジン	85	トラロメトリ	83
37	フェンスルホチオン	105	オキサジキシル	88		
38	シアノフェンホス	91	フェナリモル	89		
39	ホレート	109	トリクロホスメチル	92		
40	ジオキサチオン	104	フィプロニル	99		
41	ホノホス	109	アジンホスメチル	122		
42	プロモホス	112				
43	プロモホスメチル	111				
44	ピラゾホス	113				
45	クーマホス	75				

表4. 農産物中の残留農薬調査結果

農産物名	産地	検体数	検出数	検出農薬名	検出値( $\mu\text{g/g}$ )	検出農薬名	検出値( $\mu\text{g/g}$ )
セロリ	国内産	2	2	プロシミドン	0.01, 0.03		
いちご	国内産	4	2	マイクロブタニル	0.19	イソキサチオン	0.01
				シペルメトリン	0.04	クレソキシムメチル	0.06
キャベツ	国内産	4	1	フェンバレレート	0.08		
ねぎ	国内産	2	1	EPN	0.09	シペルメトリン	0.43
きゅうり	国内産	2	1	プロシミドン	0.11		
みかん	国内産	4	1	ブロモプロピレート	0.01		
トマト	国内産	3	1	ジコホール	0.02		
えだまめ	中国産	1	1	シペルメトリン	0.07		
はくさい	国内産	3	1	フェンバレレート	0.09	クロルフェナピル	0.20
ほうれん草	国内産	5	2	シペルメトリン	0.76, 0.62		

plus florasil 等のミニカラムで再クリーンアップを行い、GC/MS(SCAN)で確認を行った。

### 実験結果及び考察

#### 1. ENVI-Carb(500mg,6mL)によるクリーンアップの検討

前報<sup>2),3)</sup>では ENVI-Carb(250mg,3mL)での精製の前に、GPCにより精製を行っていたが、精製効果及び分析時間と労力の問題で、今回はGPC操作を省略した。そのため、ほうれん草等色素を多く含む農産物の場合、色素の除去が不十分であった。そこで、追加精製等に利用するため、トマトの抽出物を用いて各農薬の ENVI-Carb(500mg,6mL)における回収率の測定を行った。有機リン系農薬の内、溶出が遅いホサロンで 8 ~ 12mL に、クーマホスで 6 ~ 12mL に溶出したので、アセトン-n-ヘキサン(1:1)の溶出量を 12mL として回収率の測定を行った。その結果を表3に示した。一部の農薬で回収率が 120%を超えているものもあるが、概ね 70 ~ 120%の回収率であった。今回の実態調査において、ほうれん草等色素を多く含む農産物の場合、適宜、追加のクリーンアップ等に ENVI-Carb(500mg,6mL)を利用した。

#### 2. 実態調査

調査結果を表4に示した。

##### (1)有機リン系農薬

イソキサチオンがいちごから 0.01 $\mu\text{g/g}$ 、EPN がねぎから 0.09 $\mu\text{g/g}$  検出された。

##### (2)有機窒素系農薬

マイクロブタニルが 0.19 $\mu\text{g/g}$ 、クレソキシムメチルが 0.06 $\mu\text{g/g}$  いちごから検出した。なお、クレソキシムメ

チルは検査対象農薬ではなかったが、未知ピークを GC/MS(SCAN)で測定したところ、クレソキシムメチルが確認できた。また、本法を用いて添加回収実験を行ったところ良好な回収率であったので検出農薬とした。

##### (3)有機塩素系農薬

2 種類の農産物からプロシミドンが 0.01 ~ 0.11 $\mu\text{g/g}$ 、フェンバレレートが 0.08 $\mu\text{g/g}$  ~ 0.09 $\mu\text{g/g}$ 、3 種類の農産物からシペルメトリンが 0.04 $\mu\text{g/g}$  ~ 0.76 $\mu\text{g/g}$  検出された。また、ブロモプロピレートが 0.01 $\mu\text{g/g}$ 、ジコホールが 0.02 $\mu\text{g/g}$ 、クロルフェナピルが 0.20 $\mu\text{g/g}$ 、各々 1 農産物より検出された。なお、クロルフェナピルは検査対象農薬ではなかったが、クレソキシムメチルと同様に、未知ピークを GC/MS(SCAN)で確認し、添加回収実験で良好な結果であったので検出農薬とした。

以上 60 検体の内 13 検体で農薬が検出され、検出率は約 20%であった。食品衛生法の基準値を超えて検出された農薬はなく、基準値に一番近い値で検出された農薬はほうれん草から検出されたシペルメトリンで検出値は基準値の約 1/3 の値であった。

セロリ 2 検体でプロシミドンが検出されているが、内 1 検体で、別法でクロロタロニルも検出されており、農薬の検出があった 13 検体の内、5 検体で 2 種類の農薬が検出された。

### まとめ

当所の農産物中の一斉分析法は、有機溶媒による抽出、活性炭やフロリジル PR のオープンカラムによる精製の検討等から開始し、その後、検査対象農薬を拡大しながら、GPC やミニカラムを用いた精

製法の検討を行ってきたところである。

今回は、精製に ENVI-Carb と Sep-pak plus florisil のミニカラムを用いた分析法の検討を行い、平成 16 年度に搬入された農産物 60 検体について、残留農薬の調査を行った。その結果、13 検体から農薬が検出された。

精製法として、ミニカラムを使用した場合、分析時間の短縮、省溶媒化が可能で、現在、多種のミニカラムが開発されている。今後は、更にミニカラムによる精製法等に検討を加え、精製効果の向上、検査

対象農薬の拡大を図り、ポジティブリスト制に対応していく必要があると思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) 起橋雅浩, 他:食衛誌, 37, 43 ~ 47, (1996)
- 2) 本村秀章, 他:長崎県衛生公害研究所報,43, 33 ~ 37, (1997)
- 3) 山之内公子, 他:長崎県衛生公害研究所報, 45,16 ~ 21, (1999)