

農産物中の残留農薬検査結果（平成22～24年度）

平松 佐穂・西山 佳央里^{*1)}・徳橋 慎介・芦田 拓^{*2)}・影山 温子
高宮 真美・中村 秋香^{*3)}・宅間 範雄・西森 一誠^{*4)}

Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products from April 2010 to March 2013

Saho HIRAMATSU, Kaori NISHIYAMA, Shinsuke TOKUHASHI,
Taku ASHIDA, Atsuko KAGEYAMA, Masami TAKAMIYA,
Akika NAKAMURA, Norio TAKUMA and Kazuo NISHIMORI

【要旨】 当所では平成21年度より、食品中の残留農薬一斉分析について、迅速化と精度の向上を目的とし、抽出操作に「QuEChERS法」、精製操作に「固相カートリッジ法」を組み合わせたSTQ法による前処理とGC/MSへの試料大量注入法を導入している。

今回、第56号所報の続報として、平成22年度から24年度までのSTQ法による残留農薬一斉分析検査結果を取りまとめた。

行政依頼の食品安全対策検査として県内農産物及び冷凍野菜延べ198検体について一斉分析を行ったところ、延べ56検体から24種類の農薬を検出した。検出された農薬は、概ね食品衛生法の残留基準を下回っていたが、平成23年度に検査を実施したほうれんそう 1 検体から残留基準値を大きく超えるEPNが検出された。

Key words : 残留農薬、農産物、GC/MS、LC/MS/MS、QuEChERS法、STQ法

pesticide residues, agricultural products, GC/MS, LC/MS/MS, QuEChERS method, STQ method

はじめに

食品中に残留する農薬等（以下、残留農薬）の試験について、平成18年5月にポジティブリスト制度が施行されたことにより、多数の農薬等の微量分析が必要となり、今まで以上に迅速で正確な分析結果が求められるようになった。

当所では、食品安全対策検査の一環として野菜・果実等の残留農薬検査を実施してきた。先に報告¹⁾があったように、平成18年度から厚生労働省通知による一斉分析法（通知法）²⁾により分析を行っていたが、平成21年度、前処理方法を含めて、迅速で感度・精度の高い分析法の検討を行い、同年よりQuEChERS法と固相

カラムによる精製を組み合わせたSTQ法（Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method）の自動前処理装置を導入し、一斉分析を実施することとした。

今回、平成22年度から24年度にかけて実施したSTQ法による残留農薬一斉分析の検査結果を取りまとめたので報告する。

I 検査方法

1. 試料

自動前処理装置の処理能力を考慮し、一斉分析 1 回あたりの搬入検体は原則 2 品目まで計12検体とした。

*1) 医事業務課

*2) 前衛生研究所

*3) 中央東福祉保健所

*4) 環境対策課

平成22年度は県産野菜 8 品目47検体、冷凍野菜 4 品目18検体（輸入品17検体、県外産 1 検体）、平成23年度は県産野菜 9 品目 53検体、冷凍野菜 5 品目 20検体（輸入品19検体、県外産 1 検体）、並びに平成24年度は県産野菜 7 品目 48検体、輸入冷凍野菜 2 品目 12検体について一斉分析を実施した。

2. 対象農薬

市販混合農薬標準液を使用し、表1の農薬を分析対象農薬とした。

なお、このうち7農薬はGC/MS、LC/MS/MS両機器で測定し、そのクロマトグラムで農薬検出の有無を確認している。

GC/MS対象農薬；82成分（H22年度は84成分）

LC/MS/MS対象農薬；22成分

表1 分析対象農薬

	農薬名	用途	測定機器		農薬名	用途	測定機器		
1	イプロジオン	殺菌剤	GC/MS	54	ピリダベン	殺虫剤	GC/MS		
2	イミペンコナゾール			55	ピリプロキシフェン				
3	エディフェンホス			56	ピリミジフェン				
4	カブタホール			57	ピリミホスメチル				
5	キャプタン			58	フェニトロチオン				
6	ジエトフェンカルブ			59	フェノプロカルブ *				
7	ジクロフルアニド			60	フェンスルホチオン				
8	ジフェノコナゾール			61	フェンチオン				
9	シプロコナゾール			62	フェントエート				
10	テブコナゾール			63	フェンバレレート				
11	トリアジメノール			64	フルシトリネート				
12	トリシクラゾール			65	フルバリネート				
13	トルクロホスメチル			66	プロチオホス				
14	ピテルタノール			67	ベルメトリン				
15	ピリフェノックス			68	ホサロン				
16	フェナリモル			69	ホスチアゼート				
17	フルシラゾール			70	マラチオン				
18	フルトラニル			71	EPTC			除草剤	GC/MS
19	プロビコナゾール			72	エスプロカルブ				
20	マイクロブタニル			73	クロルプロファミ				
21	メプロニル			74	ジメチピン				
22	BHC ※1	75	チオベンカルブ						
23	γ-BHC ※1	76	テニルクロール						
24	EPN	77	ブチレート						
25	アクリナトリン	78	プレチラクロール						
26	アセタミプリド	79	ペンディメタリン						
27	イソフェンホス	80	ペンフレゼート						
28	イソプロカルブ	81	メトラクロール						
29	エチオフェンカルブ	82	メフェナセット						
30	エトプロホス	83	レナシル						
31	エトリムホス	84	パクロフトラゾール	成長調整剤	LC/MS/MS				
32	カズサホス	85	アゾキシストロピン	殺菌剤		LC/MS/MS			
33	キナルホス	86	イマザリル						
34	キノメチオナート	87	カルプロバミド						
35	クロルピリホス	88	シプロジニル						
36	クロルフェンビンホス	89	シメコナゾール						
37	クロロベンジレート	90	ジメチリモール						
38	ジクロルボス及びナレド	91	アセフェート *	殺虫剤			LC/MS/MS		
39	シハロトリン	92	イミダクロプリド						
40	シフルトリン	93	インドキサカルブ						
41	シベルメトリン	94	オキサミル						
42	ジメチルビンホス	95	カルバリル *						
43	シラフルオフェン	96	クロマフェノジド						
44	ダイアジノン	97	チアクロプリド						
45	チオメトン	98	チアメトキサム						
46	テブフェンピラド	99	ピリミカーブ *						
47	テフルトリン	100	ヘキシチアゾクス						
48	デルタメトリン及びトラロメトリ	101	ペンダイオカルブ *						
49	テルブホス	102	メソミル ※2						
50	パラチオン	103	メタミドホス *						
51	パラチオンメチル	104	メチオカルブ *						
52	ハルフェンプロックス	105	ナプロアニリド	除草剤	LC/MS/MS				
53	ピラクロホス	106	リニユロン						

※1 BHCの基準はα、β、γ、δ-BHCの総和。

平成23年度から農薬混合標準液の製品改定によりγ-BHCが削除されたため検査項目から削除。

※2 メソミルの基準はチオジカルブをメソミル含量に換算したものと及びメソミルの和（メソミルにはメソミルオキシムが含まれる）。当所の測定は、メソミルのみ。

* GC/MS、LC/MS/MS両機器のクロマトグラムで農薬検出の有無を確認。

3. 試薬

農薬標準品；

GC対象；農薬混合標準液61、63

(H22年度は22、34) (関東化学(株)製)

フェナントレン-d体 (関東化学(株)製)

LC対象；農薬混合標準液53、54、58並びに溶媒をメタノールに置換した61

(H22年度は22) (関東化学(株)製)

固相カートリッジ；

Smart-SPE C18-30、C18-50、PSA-30

(色素の濃い野菜についてはPSA-30使用時にGCS-20を追加) ((株)アイスティサイエンス製)

試薬；

アセトン、ヘキサン、アセトニトリル (残留農薬試験用、和光純薬工業(株)製)、メタノール、1mol/L酢酸アンモニウム (高速液体クロマトグラフ用、和光純薬工業(株)製)、塩化ナトリウム、クエン酸三ナトリウム二水和物 (試薬特級、和光純薬工業(株)製)、クエン酸水素二ナトリウム一・五水和物 (和光一級、和光純薬工業(株)製)、無水硫酸マグネシウム (和光特級、和光純薬工業(株)製)、ポリエチレングリコール(300) (関東化学(株)製)

4. 装置

自動前処理装置

：(株)アイスティサイエンス製STQ-L200

ガスクロマトグラフ用大量注入装置

：(株)アイスティサイエンス製LVI-S200

ガスクロマトグラフ/質量分析計

：アジレント製7890A /日本電子(株)製 JMS-Q1000GC MK II

液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計

：Waters製LC2795/JASCO International(株)製 Micromass Quattro Ultima™ Pt

5 分析条件

5. 1 GC/MS条件

5. 1. 1 GC条件

カラム : ENV-5MS (0.25mm i.d. ×30m、膜厚0.25 μm、関東化学(株)製)

ガス : He

流量 : 1.2mL/min

カラム温度 : 60°C (4 min) → 20°C/min → 160°C → 5°C/min → 220°C → 3°C/min → 235°C → 7°C/min → 310°C (8.3min)

注入量 : 25 μL

注入口温度 : 70°C (0.3min) → 120°C/min → 240°C (0min) → 50°C/min → 290°C (38min)

5. 1. 2 質量分析計条件

イオン化法 : EI(+)

測定モード : SCAN

インターフェース温度 : 290°C

イオン源温度 : 260°C

5. 2 LC/MS/MS条件

5. 2. 1 HPLC条件

LCカラム : Waters Atlantis® (ODS) T3 (2.0mm × 150mm, 3 μm)

ガードカラム : Waters Atlantis® (ODS) T3 (2.1mm × 10mm, 3 μm)

カラム温度 : 40°C

移動相 : A液 0.5mM酢酸アンモニウム溶液
B液 メタノール

流量 : 0.2mL/min

注入量 : 5 μL

グラジエント条件

: 0~17分 (A : B = 70 : 30 → 2 : 98)

~23分 (A : B = 2 : 98)

~35分 (A : B = 70 : 30)

5. 2. 2 タンデム型質量分析計条件

イオン化法 : ESI (+)

分析モード : MRMモード

キャピラリー電圧 : 3 kV

イオンソース温度 : 120°C

コーンガス : N₂ 65L/hr

乾燥ガス : N₂ 75L/hr

乾燥ガス温度 : 400°C

6 試料溶液調製

6. 1 抽出

均質化した各試料10gを、図1のとおりアセトニトリル10mLで抽出した。

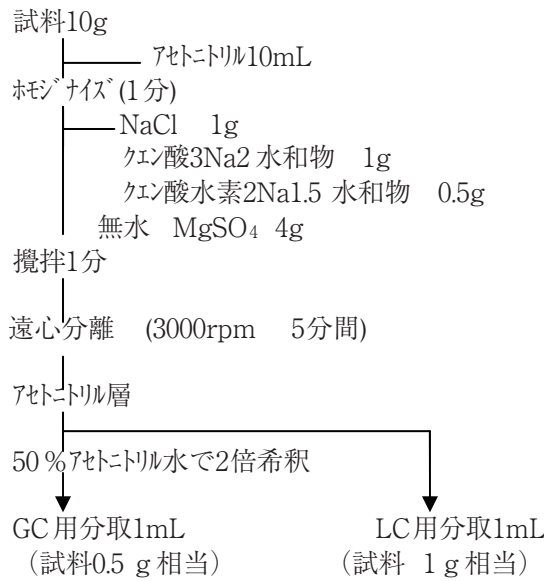


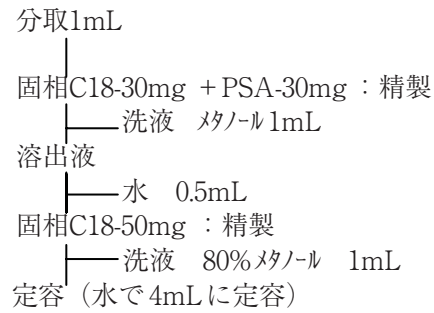
図1 試験溶液の抽出フロー図

6.2 自動前処理工程

抽出後、分取した各1mLを自動前処理装置にて、GC法は図2、LC法は図3のとおり、固相カートリッジ Smart-SPE C18-30、C18-50、PSA-30で精製した。

GC法は、溶出液に1ppmフェナントレンd体と0.1%ポリエチレングリコール(300)のアセトン溶液を20μL加えた後、アセトン/ヘキサン(3/7)で1mLに定容し、GC/MS試験溶液とした。

LC法は、溶出液を水で4mLに定容しLC/MS/MS試験溶液とした。



自動前処理装置
 分析時間
 1検体6分

図3 LC法試験溶液の精製フロー図

7. 添加回収試験等

一斉分析において、品種ごとに1検体あたり2濃度の添加回収試験を行った。

添加試料については、試料換算濃度0.01ppm及び0.1ppmとなるように調製し、添加回収試験の結果が70~120%の成分について定量を行った。

また、試験中の夾雑物による妨害の有無を確認するため、最終試験溶液濃度が0.1ppmとなるようSTQ処理後の抽出液に農薬混合標準液を添加し、スパイク試験を行った。

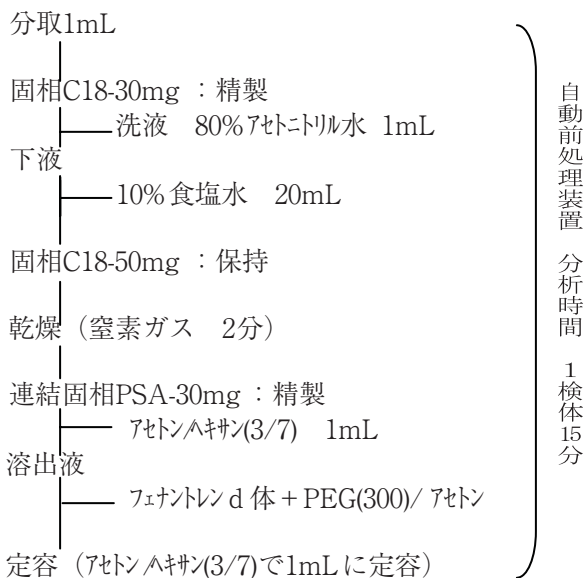
II 結果と考察

平成22年度から24年度に行った残留農薬一斉分析の概要を表2に示した。

表2 一斉分析の概要

食品名	22年度	23年度	24年度
オクラ	6(1)		
かぶ			1(1)
かぼちゃ		6(4)	
きゃべつ		6	
きゅうり	7(6)	6(3)	12(4)
こまつな		6(1)	1
さつまいも		6	
じゃがいも			1
だいこん	7	6	11(4)
トマト	5(3)	6(3)	
なす		5(1)	11(2)
ニラ	6(2)		
白菜	6		
ピーマン	5(3)		
ほうれんそう	5(1)	6(1)	11(1)
いんげん(冷凍)輸入品		2(2)	
枝豆(冷凍)輸入品	5(3)	5(3)	10(7)
グリーンピース(冷凍)輸入品	4	3	
さといも(冷凍)輸入品	2	3	
さといも(冷凍)県外産	1	1	
とうもろこし(冷凍)輸入品	6	6	2
年度計	65(19)	73(18)	60(19)

()は、農薬検出試料数



自動前処理装置
 分析時間
 1検体15分

図2 GC法試験溶液の精製フロー図

年度により品目が異なるため比較はできないが、検体数の25%~30%程度から何らかの農薬が検出された。

これは、平成21年度にGC/MSを更新したことにより、それ以前と比較して機器の感度が向上し、定量下限値が引き下げられたことも要因と考えられる。

この間の一斉分析で検出された農薬について表3にまとめた。大半の検体は、1~2種類の農薬検出にとどまるが、1検体から数種類の農薬が検出された事例もあった。

農産物別でみると、きゅうり、輸入冷凍枝豆の検出率が高く、検出された農薬の種類も多岐にわたった。

用途別でみると、殺虫剤16種類、殺菌剤8種類で、除草剤は検出されなかった。

また、農薬別でみると最も多く検出されたのは殺虫剤のシベルメトリンで、4種類の農産物から検出され、このうち輸入冷凍枝豆からの検出率が特に高かった。

検出された農薬は、大半が食品衛生法の残留基準を大きく下回っていたが、表4にあげた農薬については、大幅に残留基準値を超えたものや基準値付近の濃度が検出された。

基準値超えや基準値近辺の濃度が検出されたものに

ついては、通知法に基づきGC-ECD等を用いた別法での再試験を実施したり、STQ法で妥当性が確認できていない作物については、妥当性評価を行ったうえで測定検体数を増やし、数値を確定した。

平成23年度に検査を実施したほうれんそう1検体からは、一律基準値のおよそ700倍にあたるEPNが検出された。これについては、通知法の個別法に基づきGC-ECDでの確認試験も実施したが、同様の結果となった。

ほうれんそうから検出されたEPNは、登録適用外農薬であったため、買上げを行った管轄福祉保健所と農薬取締法所管課の協働で調査を実施したところ、生産者の不適正使用が判明し、生産者及び販売店に対し両者から行政指導を行った。

平成24年度には輸入冷凍枝豆から一律基準値と同等のジフェノコナゾールが検出され、STQ法により妥当性評価を行ったうえ確認試験を実施したが、同様の結果となった。この輸入冷凍枝豆は県外の輸入販売業者が販売し、高知県内で流通している商品であったため、当県食品衛生担当課より輸入販売業者の所管担当課へ通報し、調査及び指導が行われた。

表3 検出農薬 (mg/kg)

農薬名	農薬用途	okra	かぶ	かぼちゃ	きゅうり	こまつな	だいこん	トマト	なす	にら	ピーマン	ほうれんそう	いんげん(冷)	枝豆(冷)
アゾキシストロビン	殺菌剤				0.035(1)			0.02(1)	0.03(1)				0.015(1)	0.01(1)
イプロジオン	殺菌剤			0.03(1)	0.19(1)			0.03(1)						
イミダクロプリド	殺虫剤		<0.01(1)		0.01-0.04(4)		<0.01(1)		0.019(1)		0.38(1)	0.01(1)		
インドキサカルブ	殺虫剤													0.03(2)
EPN	殺虫剤						<0.01(2)					7.0(1)		
カズサホス	殺虫剤						0.019							
キノメチオナート	殺虫剤				0.02-0.04(2)						0.01(1)			
キャプタン	殺菌剤											<0.01(1)		
クロマフェノジド	殺虫剤						<0.01(1)				0.02(1)			
ジエトフェンカルブ	殺菌剤				<0.01(1)			<0.01-0.02(3)			0.11(1)			
シハロトリン	殺虫剤													0.018-0.07(4)
ジフェノコナゾール	殺菌剤													0.012(1)
シベルメトリン	殺虫剤				0.03(1)					0.11(1)			0.026-0.028(2)	0.1-0.6(7)
チアトキサム	殺虫剤				0.02(1)			0.07(1)						
トリアジメール	殺菌剤				0.01(1)									
ピリダベン	殺虫剤							0.1-0.27(2)						
ピリプロキシフェン	殺虫剤								0.05(1)		0.2(1)			0.014(1)
フェナリモル	殺菌剤							<0.01(1)						
フェンハレレート	殺虫剤													0.017(1)
ベルメトリン	殺虫剤	0.19(1)								0.02(1)				
ホスチアゼート	殺虫剤				0.01-0.17(4)	0.07(1)	0.014(1)				0.02(1)	0.05(1)		
ミクロブタニル	殺菌剤								<0.01(1)					0.015-0.017(2)
メソミル	殺虫剤												0.034-0.048(2)	
メチオカルブ	殺虫剤			0.01(3)										

(1)は農薬検出試料延べ数

表4 検出農薬 (基準値付近濃度検出) 一覧

試料名	検出農薬名	検出濃度(ppm)	農薬用途	個別基準値(ppm)	一律基準値(ppm)	分析年度	確認試験の手順
いんげん(冷凍)	メソミル	0.048	殺虫剤	0.05	-	H23	通知法(一斉分析法)及びSTQ法によりn数を増やし確認
いんげん(冷凍)	メソミル	0.034	殺虫剤	0.05	-		通知法(一斉分析法)及びSTQ法によりn数を増やし確認
こまつな	ホスチアゼート	0.07	殺虫剤	0.1	-		通知法(個別分析法)により確認
ほうれんそう	EPN	7.0	殺虫剤	-	0.01		通知法(個別分析法)によりn数を増やし確認
きゅうり	ホスチアゼート	0.17	殺虫剤	0.2	-	H24	STQ法によりn数を増やし確認
枝豆(冷凍)	ジフェノコナゾール	0.01	殺菌剤	-	0.01		STQ法により、妥当性評価を行ったうえで、n数を増やし確認

なお、STQ法の妥当性評価については、ガイドライン³⁾に基づき平成22年度までに4種類の野菜について評価できており⁴⁾⁵⁾、継続して対象農産物を変え、バリデーション試験を実施しているところである。

Ⅲ ま と め

平成22年度から24年度にかけて、県内に流通する食品の安全対策を目的として残留農薬分析を実施した農産物198検体のうち、延べ56検体から24種類の農薬が検出された。

そのほとんどの農産物が食品衛生法の残留基準値を下回っていたが、平成23年度に検査を実施したほうれんそう1検体からは、一律基準値のおよそ700倍にあたるEPNが検出され、また、平成24年度には輸入冷凍枝豆から一律基準値と同等のジフェノコナゾールが検出された。

残留基準値を超過する農薬が検出された場合には、当該農産物が流通しないよう、販売や生産を停止させるとともに、原因究明調査や生産者への指導が必要になる。そのためにも、今回の事例のように食品担当部局と農業担当部局の連携により迅速な対応を行うことが重要である。

今後も食品安全対策検査の一環として、野菜以外の

農産物も含めて検査品目数を増やし、データを蓄積するとともに、県内関係者や地方衛生研究所等との連携により試験法の改良・開発等を重ね、より良い分析技術を確立していく必要があると考える。

文 献

- 1) 西森一誠ら：農産物中の残留農薬検査結果とスクリーニング手法の検討. 高知衛研報. 56, 47-64, 2010
- 2) 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0124001号，平成17年1月24日.
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長：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. 食安発第1115001号，平成19年11月15日.
- 4) 中村秋香ら：自動前処理装置を用いた食品中残留農薬一斉分析法の妥当性評価. 高知衛研報. 56, 53-62, 2010
- 5) 高宮真美ら：自動前処理装置を用いた農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価. 高知衛研報. 57, 47-64, 2011