

食品中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について

理化学課 食品担当 野方良一 山口陽子 森脇尚乃 中山秀幸 岩崎ゆかり

キーワード：妥当性評価 残留農薬 一斉試験法 GC/MS/MS LC/MS/MS

1 はじめに

当センターでは、佐賀県食品衛生監視指導計画に基づき収去された農産物の残留農薬検査を通知試験法¹⁾により実施している。

平成 19 年 11 月 15 日付け食安発第 1115001 号「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（以下「ガイドライン」という。）について」の改正²⁾により、通知試験法に従って試験を行う場合についても当該試験法の妥当性評価を行い、試験を実施することとなった。

今回、収去される農産物を代表するものを選択し、豆類（大豆）、果実（みかん）、野菜（ほうれんそう、キャベツ、れんこん、ねぎ）の 6 作物について、GC/MS/MS 及び LC/MS/MS による一斉試験法の妥当性評価を行ったので報告する。

2 検査方法

2-1 試料

事前に農薬が検出されないことを確認した大豆、みかん、ほうれんそう、キャベツ、れんこん、ねぎの 6 作物を試料とした。

2-2 検査項目

GC/MS 一斉分析 107 項目、LC/MS 一斉分析 42 項目、合計 149 項目について確認した。

2-3 標準品及び試薬等

標準品は和光純薬工業(株)社製の混合標準液 PL-1-2、PL-2-1、PL-5-1、PL-14-2 及び PL-15-1 を用いた他、和光純薬工業(株)、関東化学(株)、Dr Ehrenstorfer GmbH 社製の単品標準品を調製、使用した。

試薬は、残留農薬分析用又は試薬特級を用いた。

精製用カラムは、Waters 社製 Sep-Pak Vac C18(1000mg/6mL)、GL サイエンス社製 GL-Pak GC/NH₂(500mg・500mg/20mL)を使用した。

2-4 分析方法

厚生労働省通知¹⁾の「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」及び「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I（農産物）」に従い実施した。

2-5 装置及び分析条件

(1)GC/MS/MS

①装置

GC :Agilent 7890A

MS :Agilent 7000B Triple Quad

②GC 条件

カラム :DB-5MS UI(内径 0.25mm×長さ 30m, 膜厚 0.25 μ m)

技術資料

キャリアガス :ヘリウム

注入口温度 :250℃

昇温条件 :70℃(1min)→25℃/min→125℃(0min)→10℃/min→180℃(0min) →3℃/min→
230℃(0min)→5℃/min→280℃(0min)→20℃/min→305℃(8min)

注入量 :1μL

注入方式 :パルスドスプリットレス

③MS条件

イオン化法 :EI

イオン源温度 :280℃

四重極温度 :150℃

分析モード :MRM

(2)LC/MS/MS

①装置

LC :Agilent 1200

MS :Agilent 6460 Triple Quad

②LC条件

カラム :ZORBAX Eclipse Plus C18 Rapid Resolution HD

(内径 2.1mm×長さ 100mm, 粒径 1.8μm)

カラム温度 :40℃

移動相 :A:0.1%ギ酸+10m mol/L ギ酸アンモニウム, B:アセトニトリル

グラジエント条件 (A:B(min)) : 90:10(0)→0 : 100(30)

流速 :0.2mL/min

注入量 :5μL

③MS条件

イオン化法 :ESI(+)

ネブライザー :N₂, 50psi

乾燥ガス :300℃、10mL/min

シースガス :400℃、12L/min

キャピラリー電圧 :4000V

分析モード :MRM

2-6 試験溶液の調製

通知試験法のとおり実施した (図1及び図2)。

技術資料

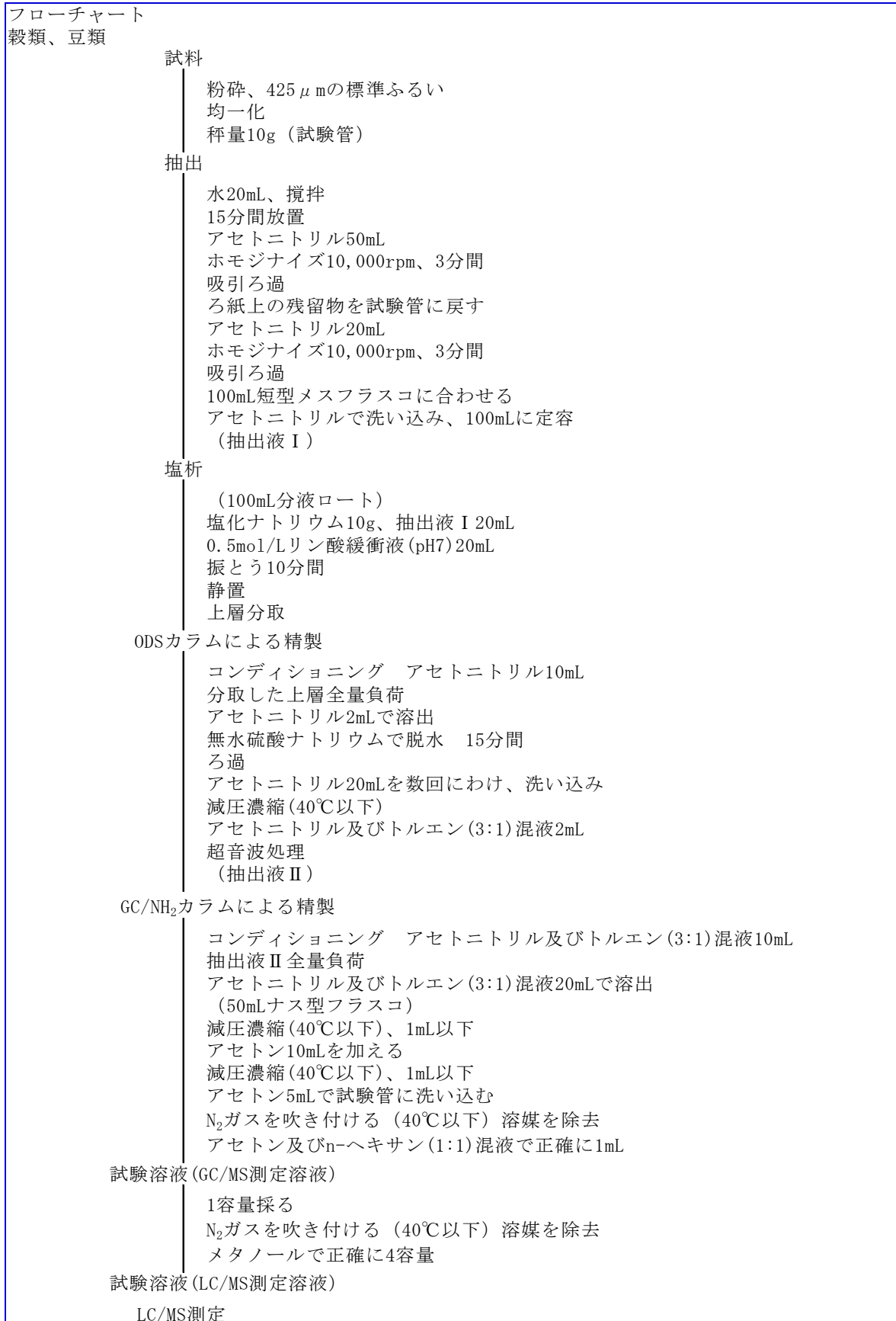


図 1 試験溶液の調製フロー (穀類、豆類)

技術資料

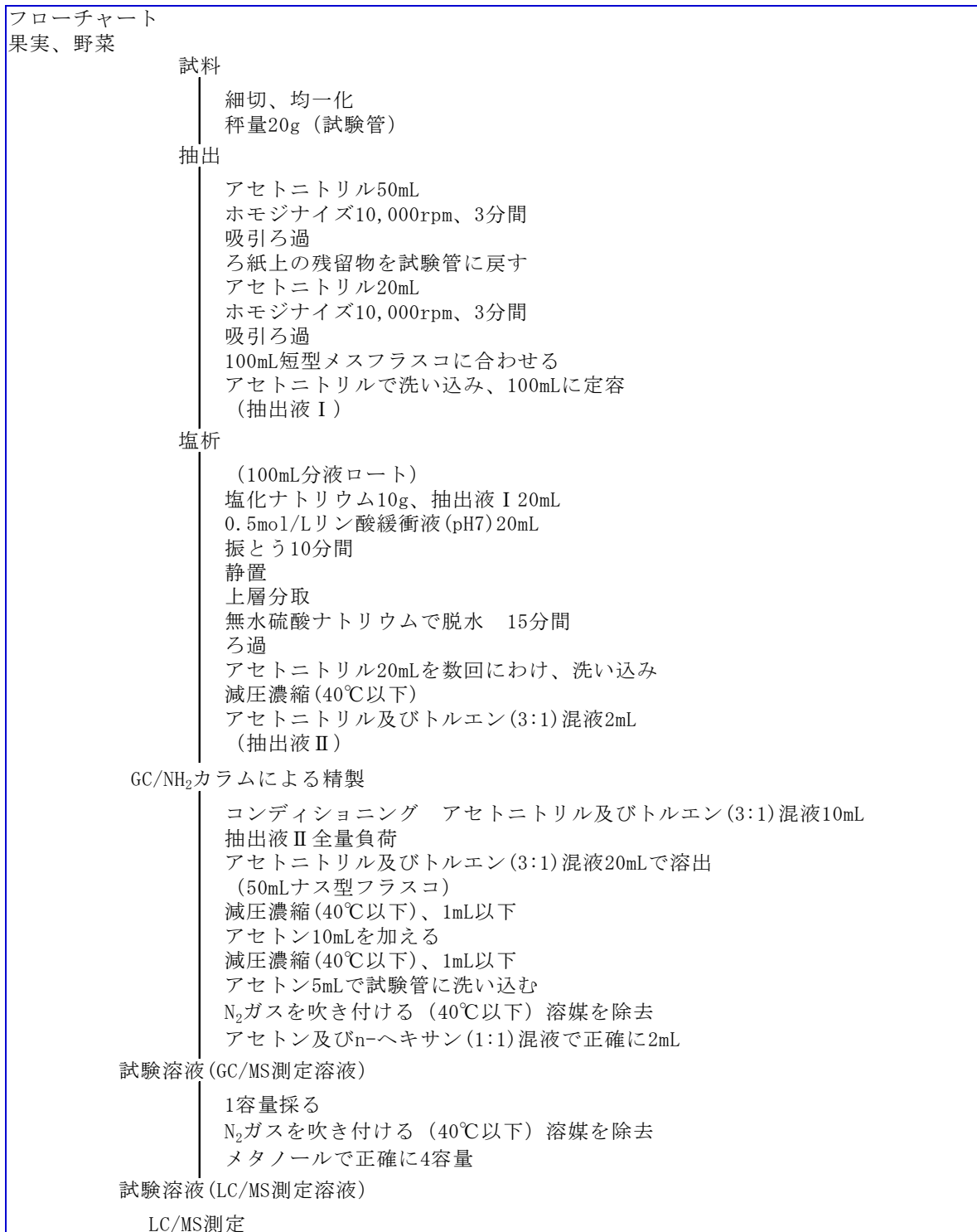


図 2 試験溶液の調製フロー (果実、野菜)

技術資料

3 妥当性評価の方法

実施者 1 名が 1 日 1 回 (2 併行) 5 日間実施する実験計画に基づき、0.01ppm 及び 0.05ppm の 2 濃度で添加回収試験を実施した。ガイドラインに従い、結果について選択性、真度・精度、定量限界の 4 項目を評価した。

4 結果

4-1 選択性

試料を試験法に従って試験し、定量を妨害するピークの有無を確認したところ、GC/MS/MS 測定農薬について大豆で 2 農薬が不適合であった。

4-2 真度・精度

添加濃度 0.01ppm 及び 0.05ppm の結果をそれぞれガイドラインの目標値 (表 1) と比較したところ、豆類で 8 割、果実及び野菜では 9 割以上の農薬が目標値に適合した。

表 1 真度及び精度の目標値

添加濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
0.01	70~120	25 >	30 >
0.05		15 >	20 >

4-3 定量限界

添加試料 (0.01ppm) から得られるピークの S/N を確認したところ、目標値である $S/N \geq 10$ を満たさなかったものは、GC/MS/MS 測定農薬の大豆 1 農薬のみであった。

4-4 総合評価

評価項目の目標値を全て満たした作物毎の農薬数は表 2 のとおりである。GC/MS/MS 及び LC/MS/MS の測定農薬のそれぞれの結果は、表 3 及び表 4 のとおりである。6 作物に共通して目標値を満たさなかったものは GC/MS/MS 測定農薬のオメトエートのみであった。また、GC/MS/MS 測定農薬のキントゼン及び LC/MS/MS 測定農薬のシクロエートは 5 作物で目標値を満たさなかった。

表 2 妥当性評価結果

対象作物	GC/MS/MS 測定農薬(107 種)	LC/MS/MS 測定農薬(42 種)
大豆	85	31
みかん	104	39
ほうれんそう	101	40
キャベツ	101	40
れんこん	98	36
ねぎ	101	40

技術資料

表 3 GC/MS/MS 測定農薬の妥当性評価結果

測定項目		大豆	みかん	ほうれんそう	キャベツ	れんこん	ねぎ
1	EPN	○	○	○	○	○	○
2	アクリナトリン	○	○	○	○	○	○
3	アジンホスメチル	○	○	○	○	×	○
4	アセタミプリド	○	○	○	○	○	○
5	アセトクロール	○	○	○	○	○	○
6	アトラジン	○	○	○	○	○	○
7	アラクロール	○	○	○	○	○	○
8	イソキサチオン	○	○	○	○	○	○
9	イソフェンホス	×	○	○	○	○	×
10	イソフェンホスオキシソ	×	○	○	○	○	×
11	イソプロカルブ	×	×	×	○	×	○
12	イソプロチオラン	○	○	○	○	○	○
13	イプロベンホス	×	○	○	○	○	○
14	エスプロカルブ	○	○	○	○	○	○
15	エチオン	○	○	○	○	○	○
16	エトキサゾール	○	○	○	○	○	○
17	エトフェンプロックス	×	○	○	○	○	○
18	オキサジアノン	○	○	○	○	○	○
19	オメエート	×	×	×	×	×	×
20	カズサホス	×	○	○	○	○	○
21	キントゼン	×	×	×	×	×	○
22	クレソキシムメチル	○	○	○	○	○	○
23	クロルピリホス	○	○	○	○	○	○
24	クロルピリホスメチル	○	○	○	○	○	○
25	クロルフェナビル	○	○	○	○	○	○
26	クロルフェンピホス	×	○	○	○	○	○
27	クロルプロファミ	○	○	○	○	○	○
28	ジエトフェンカルブ	○	○	○	○	○	○
29	ジクロシメット	○	○	○	○	○	○
30	ジフェノコナゾール	○	○	○	○	○	○
31	シフルトリン	○	○	○	○	○	○
32	シプロコナゾール	○	○	○	○	○	○
33	シベルメリン	○	○	○	○	○	○
34	ジメタメリン	○	○	○	○	○	○
35	ジメエート	○	○	○	○	○	○
36	シメリン	○	○	○	○	○	○
37	スピロキサミン	×	○	○	×	○	○
38	ターバシル	○	○	○	○	○	○
39	ダイアジノン	×	○	○	○	○	○
40	チオベンカルブ	○	○	○	○	○	○
41	テトラコナゾール	○	○	○	○	○	○
42	テニルクロール	○	○	○	○	○	○
43	テブフェンピラド	○	○	○	○	○	○
44	テフルトリン	×	○	○	○	○	○
45	デルタメリン	×	○	○	○	○	○
46	テルブトリン	○	○	○	○	○	○
47	トリアジメノール	○	○	○	○	○	○
48	トリアレート	×	○	×	○	×	○
49	トリシクラゾール	○	○	○	○	○	○
50	トリブホス	×	○	○	○	○	○
51	トリフルラリン	×	○	○	○	×	○
52	トリフロキシストロビン	○	○	○	○	○	○
53	トルフェンピラド	×	○	○	○	○	○
54	ピテルタノール	○	○	○	○	○	○

○ : 適合 × : 不適合

技術資料

表3 GC/MS/MS 測定農薬の妥当性評価結果(続き)

測定項目		大豆	みかん	ほうれんそう	キャベツ	れんこん	ねぎ
55	ピフェノックス	○	○	○	○	○	○
56	ピフェントリン	○	○	○	○	○	○
57	ピラクロホス	○	○	○	○	○	×
58	ピラフルフェンエチル	○	○	○	○	○	○
59	ピリダベン	○	○	○	○	○	○
60	ピリプロキシフェン	○	○	○	○	○	○
61	ピリミホスメチル	○	○	○	○	○	○
62	ピリメタニル	○	○	○	○	○	○
63	ピクロプロリン	○	○	○	○	○	○
64	フェナミホス	×	○	○	×	○	×
65	フェナリモル	○	○	○	○	○	○
66	フェントロチオン	○	○	○	○	○	○
67	フェノチオカルブ	○	○	○	○	○	○
68	フェンスルホチオン	×	○	○	○	○	×
69	フェンチオン	○	○	○	○	○	○
70	フェンバレレート	○	○	○	○	○	○
71	フェンブコナゾール	○	○	○	○	○	○
72	フェンプロパトリン	○	○	○	○	○	○
73	フェンプロピモルフ	○	○	○	○	○	○
74	フサライド	○	○	○	○	○	○
75	ブプロフェジン	○	○	○	○	○	○
76	フルアグリピリム	○	○	○	○	○	○
77	フルキンコナゾール	○	○	○	○	○	○
78	フルジオキソニル	○	○	○	○	○	○
79	フルシトリネート	○	○	○	○	○	○
80	フルトラニル	○	○	○	○	○	○
81	フルバリネート	○	○	○	○	○	○
82	フルミクロラックベンチル	×	○	○	×	×	○
83	プロシミドン	○	○	○	○	○	○
84	プロチオホス	○	○	○	○	○	○
85	プロバクロール	×	○	×	○	×	○
86	プロバルギット	○	○	○	○	○	○
87	プロピコナゾール	○	○	○	○	○	○
88	プロピザミド	○	○	○	○	○	○
89	プロボキスル	○	○	○	○	○	○
90	プロメリン	○	○	○	○	○	○
91	プロモプロピレート	○	○	○	○	○	○
92	プロモホス	○	○	○	○	○	○
93	ヘキサジノン	○	○	○	×	○	○
94	バナラキシル	○	○	○	○	○	○
95	ペルメリン(trans)	○	○	○	○	○	○
96	ペルメリン(cis)	○	○	○	○	○	○
97	パンコナゾール	○	○	○	○	○	○
98	パンディメタリン	○	○	○	○	○	○
99	パンフレセート	○	○	○	○	○	○
100	ホサロン	○	○	○	○	○	○
101	ホスチアゼート	○	○	○	○	○	○
102	ホスメット	○	○	○	○	×	○
103	マラチオン	○	○	○	○	○	○
104	ミクロブタニル	○	○	○	○	○	○
105	メチダチオン	○	○	○	○	○	○
106	メキシクロール	○	○	×	○	○	○
107	メプロニル	×	○	○	○	○	○

○：適合 ×：不適合

技術資料

表 4 LC/MS/MS 測定農薬の妥当性評価結果

測定項目	大豆	みかん	ほうれんそう	キャベツ	れんこん	ねぎ
1 アゾキシストロビン	○	○	○	○	○	○
2 イマザリル	○	○	○	○	○	×
3 イミダクロプリド	○	○	○	○	×	○
4 インダノファン	○	○	○	○	○	○
5 オキサジクロメホン	×	○	○	○	○	○
6 オキサミル	○	○	○	○	○	○
7 オキシカルボキシ	×	○	○	○	×	○
8 カルバリル	○	○	○	○	○	○
9 カルプロパミド	○	○	○	○	○	○
10 クミルロン	○	○	○	○	○	○
11 クロチアニジン	○	○	○	×	○	○
12 クロフェンテジン	×	×	○	○	×	○
13 クロロクシロン	○	○	○	○	○	○
14 シアゾファミド	○	○	○	○	○	○
15 ジウロン	○	○	○	○	○	○
16 シクロエート	×	×	×	×	×	○
17 ジフルベンズロン	○	○	○	○	○	○
18 シプロジニル	○	○	○	○	○	○
19 ダイムロン	○	○	○	○	○	○
20 チアクロプリド	○	○	○	○	○	○
21 チアベンダゾール	○	×	×	○	×	×
22 チアメトキサム	○	○	○	○	○	○
23 テブチウロン	○	○	○	○	○	○
24 テブフェノジド	○	○	○	○	○	○
25 テフルベンズロン	○	○	○	○	○	○
26 トリチコナゾール	○	○	○	○	○	○
27 トリフルムロン	×	○	○	○	○	○
28 ノバルロン	×	○	○	○	○	○
29 ビリミカーブ	○	○	○	○	○	○
30 フェンアミドン	○	○	○	○	○	○
31 フルフェナセット	○	○	○	○	○	○
32 フルフェノクスロン	×	○	○	○	○	○
33 プロパキザホップ	×	○	○	○	×	○
34 ヘキサフルムロン	×	○	○	○	○	○
35 ヘキシチアゾクス	×	○	○	○	○	○
36 ベンシクロン	○	○	○	○	○	○
37 ベンダイオカルブ	○	○	○	○	○	○
38 ボスカリド	○	○	○	○	○	○
39 メタベンズチアズロン	○	○	○	○	○	○
40 モノリニューロン	○	○	○	○	○	○
41 リニューロン	○	○	○	○	○	○
42 ルフェヌロン	×	○	○	○	○	○

○：適合 ×：不適合

5 まとめ

「ガイドライン」の改正に伴い、通知試験法により実施している残留農薬試験法の妥当性を評価した結果、149 農薬中、豆類で 116 農薬、果実・野菜で 134～143 農薬が目標値に適合した。

今後は、試験法の精査、拡充を図りつつ、他の作物について継続して妥当性評価を実施する予定である。

【文献】

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知（平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号）「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法について」
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知（平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号）「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の一部改正について」