

残留農薬の検査結果(2010 年度)

西川 徹、山之内 公子

Pesticide Residues in Agricultural Products

Toru NISHIKAWA, and Kimiko YAMANOUCHI

Key words: Simultaneous determination, Pesticide residues, Agricultural products

キーワード: 一斉分析、残留農薬、農産物

はじめに

ポジティブリスト制度により残留農薬検査の検査項目を拡大する必要があるため、当センターにおいても平成 19 年度より検体数及び検査対象農薬を拡大している。平成 22 年度も平成 21 年同様、75 検体の農産物について GC/MS により 152 項目、LCMS/MS により 48 項目の残留農薬検査を行った。

調査方法

1 検体

平成 22 年 5 月～平成 22 年 8 月に当所へ搬入された表 1 に示す 75 検体について検査を行った。

2 検査対象農薬

平成 21 年度と同様の 200 農薬について検査を行った。なお GC/MS による一斉分析法対象農薬は農薬混合標準溶液 22, 31, 34, 44 (関東化学(株)製)に含まれる農薬及び個別に当所で調整し混合したクレソキシムメチル、クロルフェナピル、ジオフェノラン、ジメエート、シメトリ

ン、ゾキサミド、チフルザミド、トリアゾホス、ピコリナフェン、ビフェントリン、ピリミノバックメチル、ピロキロン、ファミフル、フィプロニル、フェンアミドン、ブタミホス、フルキンコナゾール、プロシミドン、プロパジン、プロペタンホスとした。

3 試薬等

有機溶媒等の試薬は残留農薬分析用又は特級を、LCMS/MS 分析においては LCMS 用を用いた。ミニカラムは ENVI-Carb /LCNH2 (500 mg / 500 mg, 6 mL , SUPELCO 社製), Sep-pak Plus Florisil (900 mg , WATERS 社製)を用いた。

4 装置及び測定条件

(1) GC/MS: (株島津製作所製 (GC17A+QP5050A)
カラム: DB-5MS+DG (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm, Agilent 社製)
カラム温度: 50°C(1min) - 25°C/min - 125°C(0min) - 10°C/min - 300°C (6.5 min)

表1 検査対象農産物

国内産

ばれいしょ(4), オクラ(1), さつまいも(2), にんじん(2), なす(2), トマト(3), すいか(2), きゅうり(4), 赤たまねぎ(1), かぼちゃ(1), ごぼう(2), キャベツ(4), うめ(2), びわ(1), てっかメロン(1), ほうれん草(1), さといも(1), なし(1), 大根(2), 枝豆(1), うり(1), 甘夏(1), レモン(1)

県外産

なす(1), 甘夏(1), さつまいも(2)

輸入品

バナナ(5), かぼちゃ(2), にんにく(1), レモン(1), ブロッコリー(1), キウイフルーツ(1), グレープフルーツ(4), オレンジ (3)

加工食品(加工度の低いもの)

とうもろこし(2), そら豆(2), えだまめ(1), いんげん(1), グリーンピース(1), さといも(5)

*()内の数字は検体数を示す

注入口温度:250°C, インターフェイス温度:280°C
 キャリアーガス:ヘリウム 80 kpa (定圧モード)
 注入量:2μL

(2) LC/MS/MS

液体クロマトグラフは(株)島津製作所製 LC-VP システム、質量分析計はApplied Biosystems 社製API2000を用いた。分析カラムは関東化学(株)製 Mightysil RP-18GP (2.0 mm i.d.×150 mm、粒子径 3 μm)を用いた。カラム温度は40°Cとし、移動相はA液に5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液、B 液にメタノールを用い、B 液: 15% (0min) →40% (1min) →40% (3.5min) →50% (6min) →55% (8min) →95% (17.5-30min) でグラジエント分析を行い、次の分析までは10分間平衡化した。試料注入量は5μLとし、流速は0.2 mL/minとした。

イオン化はエレクトロスプレー (ESI) によるポジティブ及びネガティブイオン化法により行った。ポジティブモードではイオンスプレー電圧は5.0 kv、イオン源温度は500°Cに設定し、ネガティブモードではイオンスプレー電圧は-4.5 kv、イオン源温度は500°Cに設定した。

5 分析方法

厚生労働省通知法「GC/MS による農薬等の一斉分析法(農産物)」¹⁾及び厚生労働省通知法「LC/MS による農薬等の一斉分析法(農産物)」¹⁾に準じて行った。すなわち、それぞれ均一化した試料20 gにアセトニトリル50 mLを加えホモジナイズした後、遠心分離 (2,500 rpm, 5 min) し上清を分取した。残った残渣に、アセトニトリル20 mLを加え同様に操作した。得られた上清を合わせ、アセトニトリルを加え正確に100 mLとした。

抽出液20 mLを採り、塩化ナトリウム10 g及び0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH7.0) 20 mLを加え、10 min 振とうした。静置した後、分離した水層を捨てた。野菜・果実の場合は、アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加え脱水し、無水硫酸ナトリウムはろ過で除き、ろ液を40°C以下で濃縮、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物はアセトニトリル:トルエン (3:1) 混液2 mLに溶かした。

あらかじめアセトニトリル:トルエン (3:1) 混液10 mLでコンディショニングした ENVI-Carb/LCNH2 に上記抽出液を負荷し、さらにアセトニトリル:トルエン (3:1) 混液20 mLを負荷、全溶出液を40°C以下で濃縮した。これにアセトン10 mLを加え1 mL以下に濃縮し、再度アセトン5 mLを加えて濃縮、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物はアセトンに溶かし、野菜・果実は2 mLとした。これ

を試験溶液とし、GC/MS(SIM)により測定した。なお、検量線は0.02~0.2 μg/mL の範囲で作成した。LC/MS/MSにおいては残留物をメタノールに溶かし、4 mLに定容した。これを試験溶液とし、LC/MS/MS により測定した。なお、検量線は0.01~0.1 μg/mL の範囲で作成した。

また、なしから検出されたピテルタノールについては妨害ピークが確認されたのでフロリジルミニカラムによる再精製後、再測定を行った。再精製はヘキサンに転溶した測定サンプルをフロリジルミニカラムへ注入後、1%エーテル・ヘキサン5 mLで洗浄し、30%アセトン・ヘキサン5 mLで溶出した。これを窒素パージにより乾固させ、アセトンに転溶した。更に、GC 対象農薬についてはGC-MS/MSによる確認も行った。

検査結果

検出された農薬について表2に示した。14種類(延べ28農薬)が16検体から検出されたが、そのほとんどは基準値を大きく下回る値であり、基準値を超える農薬はなかった。なしから検出されたピテルタノールについては通知法にフロリジルの精製を追加することにより、妨害ピークの原因となる成分の除去が可能であった。

冷凍加工食品であるいんげんからメソミルが0.01 μg/mLを超えて検出されたが、これは原材料がいんげんだけであり、非加熱の加工であったためだと考えられる。原材料のいんげんにおけるメソミルが基準値の1 μg/mLを超えていたかどうかの判断が必要であるが、原材料のいんげんを調べることはできなかった。

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「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(一部改正)」平成17年11月29日、食安発第1129002号

表2 農産物中残留農薬実態調査結果

農産物名	検体数	検出数	検 出 値	基 準 値
にんじん	2	1	テフルリン:0.02	テフルリン: 0.1
てっかメロン	1	1	ピリダベン:0.02	ピリダベン: 1
県内産 なし	1	1	カルハリル: 0.02	カルハリル: 1
			ペルメリン: 0.06	ペルメリン: 2
			シペルメリン: 0.06	シペルメリン: 2
			ビテルタノール: 0.01	ビテルタノール:0.6
			クレソキシムメチル: 0.03	クレソキシムメチル:5
メチダチオン: 0.01	メチダチオン: 1			
トマト	3	2	ジエトフェンカルブ:0.02 シペルメリン : 0.11	ジエトフェンカルブ: 5 シペルメリン : 2
なす	2	1	ビテルタノール: 0.04 メミル: 0.07	ビテルタノール : 0.5 メミル: 0.5
県外産 なす	1	1	クロチアニジン: 0.04	クロチアニジン: 1
			アゾキシストロビン: 0.03	アゾキシストロビン: 2
輸入品 グレープフルーツ	4	3	チアベンダゾール: 0.02, イマザリル: 0.01	チアベンダゾール:10
			チアベンダゾール: 0.06, イマザリル: 0.03	イマザリル: 5
			チアベンダゾール: 0.01, イマザリル: 0.02	
			チアベンダゾール: 0.06, イマザリル: 0.05	チアベンダゾール:10
			チアベンダゾール: 0.04, イマザリル: 0.07	イマザリル: 5
イマザリル: 0.01				
バナナ	5	1	アゾキシストロビン: 0.07	アゾキシストロビン: 2
レモン	1	1	イマザリル: 0.07	イマザリル: 5
加工食品 いんげん	1	1	メミル: 0.02	メミル: 1 ^{※1}

※加工する前のいんげんとしての基準値