

残留農薬の検査結果(2009 年度)

西川 徹、濱野 敏一

Pesticide Residues in Agricultural Products

Toru NISHIKAWA and Toshikazu HAMANO

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ひつようがあるため、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21年度は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21年5月～平成21年8月に当センターへ搬入された表1に示す75検体について検査を行った。

2 検査対象農薬

表2に示す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, 34 (関東化学(株)製)及び個別に当センターで調整し混合した農薬を用いた。

3 試薬等

農薬標準溶液は市販標準品を、また、有機溶媒等の試薬は残留農薬分析用又は特級を、LC/MS/MS分析においてはLC/MS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), Sep-pak Plus Silica (690 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)
 注入口温度: 250°C, インターフェイス温度: 280°C
 キャリヤーガス: ヘリウム 80 kpa (定圧モード)
 注入量: 2µL

表1 検査対象農産物

国内産
ばれいしょ(7), なす(5), トマト(3), すいか(1), にんじん(3), きゅうり(8), たまねぎ(5), かぼちゃ(3), ごぼう(3), キャベツ(3), ねぎ(2), オクラ(1), レタス(1), いんげん(1), ししとう(1), ゴーヤ(1), さといも(1), 小松菜(1)
県外産
ピーマン(2), なし(1), トマト(2), チンゲン菜 (1)
輸入品
バナナ(3), そらまめ(1), いんげん(1), キウイフルーツ(1), さといも(2), オレンジ (2)
加工食品(加工度の低いもの)
茶豆(1), えだまめ(3), いんげん(3), グリンピース(1), さといも(1),

*()内の数字は検体数を示す

表2 検査対象農薬

GC/MS	EPN, BHC, アクナリン, アザコナゾール, アジンホスメチル, アトラジン, アトリン, アレスリン, イサゾホス, イソフェホス, イプロカルブ, イソプロチオラン, イプロベンホス, エスプロカルブ, エチオン, エテトイフェホス, エトプロホス, エトリムホス, オキサジアゾン, オキサジキシル, オキシフルオルフェン, カズサホス, カルフェントラゾニエチル, キナルホス, キノキシフェン, キノクラミン, クロキシムメチル, クロマゾン, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, クロルフェナピル, クロルフェンピホス, クロルベンジレート, クロロプロファム, シアノホス, ジエトフェンカルブ, ジオフェノラン, ジクロホップメチル, ジクロラン, シハロトリン, シフェナミド, シフェノコナゾール, シプロコナゾール, シペルメリン, シマジン, ジメタトリン, ジメチピン, ジメチルピホス, ジメエート, シメリン, ジメピペレート, ダイアジノン, チオベンカルブ, チフルサミド, テトラクロルピホス, テトラジホソ, テニルクロール, テブコナゾール, テブフェンピラト, テフルトリン, テルタトリン, テルブホス, トリアジメノール, トリアジメホソ, トリアゾホス, トリアレート, トリシクラゾール, トリブホス, トリフロキシストロピン, トルクロホスメチル, ナプロパミド, ノルフルラゾニ, パクロプロトラゾール, パラチオン, パラチオンメチル, ハルフェンプロックス, ピコリナフェン, ピテルタノール, ピフェントリン, ピペロホス, ピラクロホス, ピラゾホス, ピリダフェンチオン, ピリダベン, ピリフェノックス, ピリプロキシフェン, ピリミノバックメチル, ピリミホスメチル, ピロキロン, ピンクロリゾニ, ファムアール, ファイプロニル, フェナリモル, フェントロチオン, フェノトリン, フェノブカルブ, フェンアミド, フェンシルホチオン, フェンチオン, フェトエート, フェンバレート, フェンコナゾール, フェンプロピモル, フサライト, フタミホス, フピリメート, フルキシコナゾール, フルシトリネート, フルシラゾール, フルトラニル, フルリアホール, フプロフェジン, フラムプロップメチル, フルアクリピリム, フルバリネート, フルミクロラックベンチル, プレチラクロール, プロシミド, プロチオホス, プロパクロール, プロパジン, プロパニル, プロパルキット, プロピコナゾール, プロピサミド, プロペンホス, プロホキシル, プロメリン, プロモブチド, プロモプロピレート, プロモホスメチル, ヘキサジン, ヘナラキシル, ヘキサコール, ヘルメリン, ヘンティメタリン, ヘンフレート, ホサロン, ホスファミド, ホスメット, マラチオン, ミクロバタニル, メタラキシル, メチダチオン, メキシクロール, メミノストロピン, メラクロール, メフェナセト, メプロニル, モノトホス, レナシル
LC/MS/MS	アサメチホス, アゾキシストロピン, アニロホス, アバメクチン B1a, イソキサフルトール, イプロハリカルブ, イマザリル, イダクロリド, イントキサカルブ, オキサジクロホソ, オキサミル, オキシカルホキシニ, オリザリン, カルバリル, カルプロパミド, カルボフラン, キザロホップエチル, クロキントセト-1-メチルヘキシルエステル, クロチアニジン, クロマフェナミド, クロメプロップ, クロリダゾン, シフルフェナミド, シメコナゾール, ダイムロン, チアクロプロト, チアヘンタゾール, チアホキサム, チオジカルブ, トラルコキシジム, ナプロアニド, ピラゾレート, ピリフタリド, ピリミカルブ, フェノキシカルブ, フェリムゾン(E)及び(Z), フェンメテトイフェム, フタフェナシル, フラチオカルブ, フラメピル, フルトリン, ベンゾフェナップ, ミルベメクチン A3 及び A4, メミル, メキシフェバミド, モリニューロン, ラクトフェン, リニューロン

(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℃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℃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℃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 20mL 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

表3 農産物中残留農薬実態調査結果

	農産物名	検体数	検出数	農薬名 / 検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
県内産	きゅうり	8	1	プロシトリン: 0.03	プロシトリン: 5
	ばれいしょ	7	1	チアホキサム: 0.01	チアホキサム: 0.5(暫定)
	長ねぎ	2	1	メミル: 0.01 シペルメリン: 0.18	メミル: 2(暫定) シペルメリン: 5
	小松菜	1	1	クロチアニジン: 0.03 チアホキサム: 0.09	クロチアニジン: 1 チアホキサム: 5
	ピーマン	2	2	プロシトリン: 0.06 チアクロプリド: 0.06	プロシトリン: 5 チアクロプリド: 5(暫定)
県外産	なし	1	1	クレソキシムメチル: 0.11 ピフェントリン: 0.03 シペルメリン: 0.04	クレソキシムメチル: 5 ピフェントリン: 0.5 シペルメリン: 2
	チンゲン菜	1	1	クロチアニジン: 0.05 シペルメリン: 0.22	クロチアニジン: 5 シペルメリン: 5
	オレンジ	2	2	チアベンダゾール: 0.09, イマザリル: 0.1 チアベンダゾール: 0.09, イマザリル: 0.07	チアベンダゾール: 10(暫定) イマザリル: 5
加工食品	えだまめ	3	2	シペルメリン: 0.13 シペルメリン: 0.04	※シペルメリン: 5

※加工する前の枝豆としての基準値

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、GC/MS (SIM)や LC-MS/MS (MRM)測定により農薬が検出された場合には、フロリジルやシリカゲルカラムによる再精製後、SCAN 測定等により再測定を行い、標準品のマススペクトルとの比較による確認を行った。農薬臭の苦情があった食品に関しては対象農薬以外の農

薬の可能性を考え、GC-MS 及び LC-MS/MS においてスクリーン測定を行った。

検査結果

検出された農薬について表3及び表4に示した。検出された農薬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。また、冷凍加工食品のえだまめからシペルメリンが 0.01 µg/mL を超えて検出されたが、これは原材料がえだまめだけであり、加工も塩茹のみであったため、原材料のえだまめ中のシペルメリンが基準値の 5 µg/mL を超えていたかどうかの判断が必要であるが、原材料のえだまめを調べることはできなかった。シペルメリンは 220°C までは安定な農薬であるが、Lin HM *et al.*はシペルメリンの加水分解が熱によって促進され、加熱後に水中に残留するシペルメリンは 10 分後で 66% であり、1 時間後には 27% に低下したと報告している²⁾。この報告と今回の検出値から考えて、原材料のえだまめ中のシペルメリンは基準値以内であることが考えられる。

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
- 2) Lin HM, Gerrard JA, Shaw IC, Stability of the insecticide cypermethrin during tomato processing and implications for endocrine activity. Food Addit Contam., **22**, 15-22 (2005)