

農産物中残留農薬の検査結果(2008 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、平成 20 年度は 67 検体の農産物について GC/MS により 150 項目、LC/MS/MS により 50 項目の残留農薬検査を行ったので報告する。

調査方法

1 検体

平成 20 年 6 月～平成 21 年 1 月に当所へ搬入された表 1 に示す 67 検体について検査を行った。

なお、ねぎ、たまねぎは電子レンジで前処理を行った。

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㈱製)及び個別に当所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)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 μ m, 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

キャリアーガス: ヘリウム

80 kpa (定圧モード)

注入量: 2 μ L

表1 検査対象農産物

(6 月)

国内産: ばれいしょ(4), なす(2), びわ(1), トマト(2), すいか(1), いんげん(1), にんじん(2), きゅうり(1), たまねぎ(3)

輸入品: バナナ(2)

(8 月)

国内産: きゅうり(2), なす(2), すいか(1), ぶどう(1), かぼちゃ(2), ピーマン(2), おくら(2), ごぼう(1), なし(1)

輸入品: さといも(1), えだまめ(2), バナナ(1), いんげん(2)

(10 月)

国内産: ほうれん草(2), ねぎ(2), ぶどう(1), なし(1), みかん(1), ごぼう(1), ブロッコリー(1), キャベツ(1), さやいんげん(3), きゅうり(1), みずな(1)

輸入品: さといも(1), えだまめ(1), バナナ(1),

(1 月)

国内産: キャベツ(1), はくさい(3), みかん(2), いちご(2), 大根(1)

輸入品: えだまめ(1)

*()内の数字は検体数を示す

表2 検査対象農薬

GC/MS (150 項目)	EPN, BHC, アクナトリン, アザコナゾール, アジメホスメチル, アトラジン, アメトリン, 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, エディフェンホス, 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, カルフェントラゾンエチル, キナルホス, キノキシフェン, キノクラミン, クルソキシムメチル, 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, クロプロフロファム, シアノホス, シエトフェンカルブ, シオフェノラン, シクロホップメチル, シクロラン, シハロリン, シフェナミド, シフェノコナゾール, シプロコナゾール, シペルメトリン, シマジン, シメタメトリン, シメチピン, シメチルピホス, シメトエート, シメトリン, シメピペレート, 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, テトラジホス, 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, テルタメトリン, テルブホス, トリアジメノール, トリアジメホス, トリアゾホス, トリアレート, トリクラゾール, トリブホス, トリフロキシストロビン, トルクロホスメチル, ナプロパミド, ノルフルラゾン, 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, ピンクロリン, ファムフル, フィプロロニル, フェナリモル, フェントロチオン, フェトリン, フェノカルブ, フェンアミド, フェンスルホチオン, フェンチオン, フェントエート, フェンハレート, 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, ブピリメート, フルキコナゾール, フルシトリネート, フルシラゾール, フルトラニル, フルトリアホール, 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, プロパルギット, プロピコナゾール, プロピサミド, プロパタンホス, プロホキスル, プロメトリン, プロモバチド, 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, ベンキサール, ペルメトリン, ベンディメトリン, ベンフレセート, ホサロン, ホスファミド, ホスマット, マラチオン, ミクロブタニル, メタラキシル, メチダチオン, メキシクロール, メミノストロビン, メラクロール, メフェナセト, メプロニル, モノクトホス, レナシル
LC/MS/MS (50 項目)	アザメチホス, アジメホス, アニコホス, アバメクチン B1a , イキサフルトール, イプロバリカルブ, イマザリル, イダクロプリド, イントキサカルブ, オキサジクロメホス, オキサミル, オキシカルボキシン, オリザリン, カルハリル, 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, クロマフェノジド, クロメプロップ, クロリダジン, シフルフェナミド, シメコナゾール, ダイムロン, チアクロプリド, チアヘンダゾール, チアホキサム, チオシカルブ, トラルコキシジム, ナプロアニド, ピラゾレート, ビリフタリド, ビリミカルブ, フェンキカルブ, フェリムゾン(E)及び(Z), フェンメディファム, プタフェナシル, フラチオカルブ, フラメピル, フルリド, ベンゾフェナップ, ミルベメクチン A3 及び A4 , メミル, メキシフェバジド, 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°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

表3 農産物中残留農薬実態調査結果

時期	農産物	検体数	検出数	検出農薬及び検出値(ppm)	基準値(ppm)
6月	きゅうり	1	1	メタラキシル: 0.01	メタラキシル(2)
6月	バナナ	2	2	クロルピリホス: 0.13, 0.02	クロルピリホス(3)
8月	なす	2	1	アゾキシストロピン: 0.01	アゾキシストロピン(2)
8月	なし	1	1	アゾキシストロピン: 0.02	アゾキシストロピン(2)
8月	ピーマン	2	1	ピリダベン: 0.14	ピリダベン(3)
8月	オクラ	2	1	クロルフェニル: 0.03	クロルフェニル(1) ※1
8月	ぶどう	1	1	ナプロパミド: 0.02	ナプロパミド(0.1) ※1
10月	きゅうり	1	1	メタラキシル: 0.01	メタラキシル(2)
10月	バナナ	1	1	クロルピリホス: 0.01	クロルピリホス(3)
				チアメキサム: 0.05	チアメキサム(1)
				クロチアニジン: 0.04	クロチアニジン(1)
1月	いちご	2	1	ミルベメクチン: 0.02	ミルベメクチン(0.5) ※1,2
				クロソキシムメチル: 0.02	クロソキシムメチル(5)

※1 暫定基準値

※2 ミルベメクチンはA3とA4の値を合計した値

: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 ppm 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 ppm 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、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。

検査結果

検出された農薬について表3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。今年度追加した 50 種の農薬からはメタラキシル、ナプロパミド、アゾキシストロピンの3農薬が検出された。ぶどうから検出されたナプロパミドは検出値が基準値の5分の1であり、比較的高濃度で検出された。また、今回検査したキュウリ2検体からメタラキシルが、バナナ3検体すべてからクロルピリホスが低濃度であるが検出された。

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