

農産物中残留農薬の検査結果(2007 年度)

本村 秀章、西川 徹、川口 喜之

Pesticide Residues in Agricultural Products

Hideaki MOTOMURA, Toru NISHIKAWA, and Yoshiyuki KAWAGUCHI

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 19 年度は 75 検体の農産物について GC/MS により 120 項目、LCMS/MS により 30 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 19 年 6 月～11 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。

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 150 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、34(関東化学(株)製)及び表 4 に示す当所で調整し混合した農薬を用いた。また、LC-MS/MS による個別分析法対象農薬は農薬混合標準溶液 44(関東化学(株)製)を用いた。

3 試薬等

関東化学(株)製農薬混合標準溶液 22、34、44 も含め標準品は市販の農薬標準品を用い、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 (500mg / 500mg, 6mL, 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 0.25mm, 長さ 30m, 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 (6.5min)
 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, 80kpa(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(3), なす(2), びわ(2), さといも(1), トマト(2), さつまいも(1)
輸入品: スナックエンドウ(1), バナナ(3)
(7 月)
国内産: アスパラガス(3), きゅうり(3), トマト(3), にんじん(2), ぶどう(2), かぼちゃ(2), すいか(2)
輸入品: さといも(2), えだまめ(1)
(9 月)
国内産: ねぎ(3), ぶどう(3), なし(3), ピーマン(2), かぼちゃ(2), ブロッコリー(1), キャベツ(2), いんげん(1)
輸入品: ブロッコリー(1), アスパラガス(1), いんげん(1)
(11 月)
国内産: ほうれん草(3), たまねぎ(2), ブロッコリー(1), はくさい(1), みかん(3), りんご(3), ねぎ(2), きゅうり(1), レタス(1)
大根(1), メロン(1), キウイ(1)

*()内の数字は検体数を示す

表2 検査対象農薬

GC/MS	EPN, BHC, アクナトリン, アサコナゾール, アジンホスメチル, アセタミプリド, アレスリン, イソフェホス, イソプロカルブ, エディエンホス, エスプロカルブ, エトプロホス, エトリムホス, オキサジキシル, オキシフルオルフェン, カズサホス, キナルホス, クソキシムメチル, クロマゾン, クロルピリホス, 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, クロプロフロアム, 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, ジコホール, シハロリン, シフェノコナゾール, シフルトリン, シプロコナゾール, シペルメリン, ジメチピン, ジメチルピホス, ジメエート, シメリン, ソキサミド, ダイアジノン, チオベンカルブ, チフルザミド, テニルコロール, テブコナゾール, テブフェンピラト, テフルトリン, デルタメリン, テルブホス, トリアジメノール, トリアゾホス, トルクホスメチル, トシクラゾール, ノルフルラゾン, パクプロトラゾール, 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, ピリダヘン, ピリフェノックス, ピリプロキシフェン, ピリミカルブ, ピリミノバックメチル, ピリホスメチル, ピロキロン, ファムフル, フィプロニル, 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, フェンシルホチオン, フェンチオン, フェントエート, フェンバレート, フェンコナゾール, ブタミホス, ブピリメート, 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, プロピザミド, プロフェノホス, プロペンホス, プロホキシル, プロトリン, プロモプロピレート, ヘキサジノン, ペルメリン, ベンダイオカルブ, ベンディメトリン, ベンフルセート, ホサロン, ホスチアセート, ホスファミド, ホスマット, マラチオン, ミクロブタニル, ホキシクロール, ホラクロール, メフェナセト, メプロニル, レナシル
LC-MS/MS	アエロホス, イソキサフルトール, イプロバリカルブ, イミダクプロリド, イントキサカルブ, オキシカルホキシニ, オリザリン, 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, クロチアエジン, クロマフェノジド, 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, チアクプロリド, チアベンタゾール, チアホキサム, ナプロアニル, ピリフタリド, フェノキシカルブ, フェリムゾン(E)及び(Z), フェンメディファム, ブタフェナシル, フラチオカルブ, ベンゾフェナップ, ミルベメクチン A3 及び A4, メキシフェノジド, ラクフェン

(2) LC-MS/MS

液体クロマトグラフは LC-VP システム(株島津製作所製)、質量分析計は API2000(アプライドバイオシステムズ社製)を用いた。分析カラムは関東化学(株)製 Mightysil RP-18GP (2.0mm i.d.×150mm、粒子径 3µm)を用いた。カラム温度は 40℃とし、移動相はA液に 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液、B 液に 5mmol/L 酢酸アンモニウム含有メタノールを用い、B 液(%)：15 (0min) → 40 (1min) → 40 (3.5min) → 5 (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。流速は 0.2 ml / min、試料注入量は 5µl 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 5.0kv、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 -4.5kv、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 20g にアセトニトリル 50mL を加えホモジナイズした後、遠心分離(2,500rpm, 5min)し上清を分取した。残った残渣に、アセトニトリル 20mL を加えて同様に操作した。得られた上清を合わせ、アセトニトリルを加え正確に 100mL とした。

抽出液 20mL を採り、塩化ナトリウム 10g 及び 0.5mol/L リン酸緩衝液(pH7.0)20mL を加え、10min 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℃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 2mL 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 10mL 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 20mL を負荷、全溶出液を 40℃以下で濃縮した。これにアセトン 10mL を加え 1mL 以下に濃縮し、再度アセトン 5mL 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 2mL 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 0.02~0.4ppm(アセタミプリドは 0.1~2.0ppm)の範囲で作成した。

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	なす	2	1	クロルフェナピル: 0.02	クロルフェナピル(1)
6月	バナナ	3	2	クロルピリホス: 0.01, 0.05	クロルピリホス(3)
7月	アスパラガス	3	1	クロソキシムメチル: 0.03	クロソキシムメチル(30)**
7月	きゅうり	3	1	オキサジキシル: 0.03	オキサジキシル(5)**
7月	ぶどう	2	1	ペルメリン: 0.06	ペルメリン(5)
7月	えだまめ	1	1	ミクロプタニル: 0.02	ミクロプタニル(1)
9月	ねぎ	3	1	シペルメリン: 0.02	シペルメリン(5)
9月	ぶどう	3	2	ペルメリン: 0.08 ダイアジノン: 0.09	ペルメリン(5) ダイアジノン(0.1)
9月	なし	3	3	クロソキシムメチル: 0.06, 0.05, 0.14 プロチオホス: 0.03 シペルメリン: 0.03 ジフェノコナゾール: 0.02	クロソキシムメチル(5) プロチオホス(0.1) シペルメリン(2) ジフェノコナゾール(1)
9月	ピーマン	2	1	ペルメリン: 0.17	ペルメリン(3)
9月	キャベツ	2	1	フェンハレレート: 0.18	フェンハレレート(3)
9月	いんげん	1	1	トリアジメノール: 0.05	トリアジメノール(1)**
11月	きゅうり	1	1	ピリダベン: 0.14 シメコナゾール: 0.04	ピリダベン(1) シメコナゾール(0.5)
11月	レタス	1	1	インドキサカルブ: 0.12	インドキサカルブ(1)
11月	りんご	3	3	クロルピリホス: 0.01, 0.01, 0.01	クロルピリホス(1)
11月	ねぎ	2	2	シペルメリン: 0.03 クロチアニジン: 0.06	シペルメリン(5) クロチアニジン(0.7)

※暫定基準値

LC-MS/MS においては残留物をメタノールに溶かし、4mL 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0.01～0.1ppm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。今年度より LC-MS/MS による分析を開始したところ 2 農薬が検出された。またぶどうから検出されたダイアジノンは検出値が基準値を超える恐れがあったため、更に 4 検体について再試験を行い、その平均値により検出値を算出したところ、0.09ppm と基

準値未満であり、個別の値でも 0.1ppm を超えることはなかった。

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