

残留農薬の検査結果(2012 年度)

中山 英樹、土井 康平、辻村 和也、山之内 公子

Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products (2012)

Hideki NAKAYAMA, Kohei DOI, Kazunari TSUJIMURA 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24年度も平成23年度同様、75検体の農産物についてGC-MS、GC-MS/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。

調査方法

1 検体

平成24年6月～平成25年1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 検査対象農薬及び標準物質

表2に示す200農薬について検査を行った。標準物質については、関東化学社製の混合標準溶液 31、48、53、54、58、61、63を用いた。

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、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/MS: CP3800+1200 (バリアン・テクノロジー・ジャパン・リミテッド(現ブルカー・ダルトニクス)製) 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 (1 min) - 25°C/min - 125°C (0 min) - 10°C/min - 300°C (6.5 min) 注入口温度: 250°C、インターフェース温度: 280°C

キャリアーガス: ヘリウム 1 mL/min

注入量: 2 μ L

注入方法: スプリットレス注入法

イオン源温度: 250°C

(2) LC-MS/MS: 【LC 部】 LC-VP ((株)島津製作所製)、【MS 部】 API2000 (Applied Biosystems 社(現 AB Sciex))製

カラム: Mightysil RP-18GP (2.0 mm i.d.×150 mm、粒子径 3 μ m、関東化学(株)製)

カラム温度: 40°C

移動相: A 液 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液、B 液 5 mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液

グラジエント: 【B 液】 15% (0 min) - 40% (1 min) - 40% (3.5 min) - 50% (6 min) - 55% (8 min) - 95% (17.5-30 min)

注入量: 5 μ L

流速: 0.2 mL/min

イオン化法: エレクトロスプレーイオン化法

イオンスプレー電圧: 5.0 kv (positive mode)、-4.5 kv (negative mode)

イオン源温度: 500°C

表1 検査対象農産物

県内産 大根(1)、じゃがいも(7)、さつまいも(3)、さといも(2)、ばれいしょ(2)、きゅうり(5)、かぼちゃ(3)、うり(2)、ゴーヤ(2)、ししとう(2)、とうがん(1)、ごぼう(1)、にんじん(2)、みかん(4)、河内晩柑(1)、かぶ(1)、はな菜(1)、きゃべつ(1)、白菜(1)、
県外産 大根(1)、長いも(1)、さつまいも(1)、じゃがいも(1)
輸入品 オレンジ(5)、グレープフルーツ(4)、レモン(1)、バナナ(8)
加工食品(加工度の低いもの) そら豆(1)、さといも(3)、枝豆(4)、コーン(2)、かぼちゃ(1)、グリーンピース(1)

()内の数字は検体数を示す

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 分間振とうした。静置した後、分離した水層を捨てた。その後、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 30 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。残留物をアセトンに溶かして 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、SIM 測定により農薬が検出された場合は、または、妨害ピークが認められた場合は GC/MS/MS (MRM) で定性試験を行った。

LC/MS/MS においては残留物をメタノールに溶かし、2 mL に定容した。これを試験溶液とし、LC/MS/MS (MRM) により測定した。MRM 測定により農薬が検出された場合は、プロダクトイオンスキャンにより定性試験を行った。

検査結果

検出された農薬について表 3 に示した。75 検体のうち 21 検体(8 種類)から農薬が検出されたが、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。平成 22 年度の検出検体数が 16 検体、平成 22 年度の検出検体数が 19 検体であることから、今年度は例年どおり、または若干多めの検出率であったことが言える。

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

表2 検査対象農薬

No.	農薬名	No.	農薬名	No.	農薬名	No.	農薬名
1	EPN	51	ダイアジノン	101	フェンプロピモルフ	151	シプロジニル
2	アクリナトリン	52	チオベンカルブ	102	フサライド	152	アゾキシストロビン
3	アザコナゾール	53	チフルサミド	103	ブタミホス	153	アラマイト
4	アジンホスメチル	54	テトラクロルビンホス	104	ブピリメート	154	アルジカルブ
5	アトラジン	55	テトラジホン	105	ブプロフェジン	155	アルドキシカルブ
6	アトリン	56	テニルクロール	106	フラムプロップメチル	156	イプロバリカルブ
7	アレスリン	57	テブコナゾール	107	フルアピクリム	157	イマザリル
8	イソキサチオン	58	テブフェンピラド	108	フルキンコナゾール	158	イミダクロプリド
9	イサゾホス	59	テフルトリン	109	フルシトリネート	159	インドキサカルブ
10	イソヘンホス	60	デルタメトリン	110	フルシラゾール	160	エポキシコナゾール
11	イソプロカルブ	61	テルブホス	111	フルトラニル	161	オキサミル
12	イソプロチオラン	62	トリアジメノール	112	フルトリアホール	162	オリザリン
13	イプロベンホス	63	トリアジメホン	113	フルバリネート	163	カルバリル
14	エスプロカルブ	64	トリアゾホス	114	フルミオキサジン	164	カルボフラン
15	エチオン	65	トリアレート	115	フルミクロラックペンチル	165	クロチアニジン
16	エディフェンホス	66	トリシクラゾール	116	プレチラクロール	166	クロマフェノシド
17	エトプロホス	67	トリブホス	117	プロシミドン	167	クロリダゾン
18	エトリムホス	68	トリフロキシストロビン	118	プロチオホス	168	クロロクスロン
19	オキサジアゾン	69	トリクロルホスメチル	119	プロバクロール	169	ジウロン
20	オキサジキシル	70	ナプロバミド	120	プロバジン	170	シフルフェナミド
21	オキシフルオルフェン	71	ノルフルラゾン	121	プロパニル	171	ジフルベンズロン
22	カズサホス	72	パクロブトラゾール	122	プロパルギット	172	シメコナゾール
23	カルフェントラゾエチル	73	パラチオン	123	プロピコナゾール	173	スピノシンA
24	キサルホス	74	パラチオンメチル	124	プロピサミド	174	スピノシンD
25	キノキシフェン	75	ハルフェンブロックス	125	プロフェノホス	175	チアクロプリド
26	キノクラミン	76	ピコリナフェン	126	プロボキスル	176	チアベンダゾール
27	クレソキシムメチル	77	ピテルタノール	127	ブロムブチド	177	チアトキサム
28	クロマゾン	78	ビフェントリン	128	プロメトリン	178	チオジカルブ
29	クロルピリホス	79	ピペロホス	129	プロモプロピレート	179	テブチウロン
30	クロルピリホスメチル	80	ピラクロホス	130	プロモホスメチル	180	テブフェノシド
31	クロルフェナピル	81	ピラゾホス	131	ヘキジン	181	トリコナゾール
32	クロルフェンビンホス	82	ピリダフェンチオン	132	バナラキシル	182	ノバルロン
33	クロルプロファミ	83	ピリダベン	133	ベノキサコール	183	ピラクロストロビン
34	クロルベンジレート	84	ピリフェノックス	134	ペルメトリン	184	ボスカリド
35	シアノホス	85	ピリプロキシフェン	135	ペンディメタリン	185	ピリミカルブ
36	ジエトフェンカルブ	86	ピリミホスメチル	136	ベンプレセート	186	フェノキシカルブ
37	ジクロホップメチル	87	ピロキロン	137	ホサロン	187	フェノブカルブ
38	ジクロラン	88	ピリミノバックメチル	138	ホスファミドン	188	ブタフェナシル
39	シハロトリン	89	ピンクロゾリン	139	ホスメット	189	フラチオカルブ
40	ジフェナミド	90	フィプロニル	140	マラチオン	190	フラメピル
41	ジフェノコナゾール	91	フェナリモル	141	ミクロブタニル	191	フルフェナセツト
42	シプロコナゾール	92	フェニトロチオン	142	メタラキシル	192	フルフェノクスロン
43	ジパルメトリン	93	フェノチオカルブ	143	メチダチオン	193	ペンシクロン
44	シマジン	94	フェトリン	144	トキシクロル	194	ペンダイオカルブ
45	ジメタメトリン	95	フェンアミドン	145	トミノストロビン	195	メソミル
46	ジメチルボンホス	96	フェンスルホチオン	146	メトラクロール	196	メタバズチアロン
47	ジメトエート	97	フェンチオン	147	メフェナセツト	197	トキシフェノシド
48	シメトリン	98	フェンエート	148	メプロニル	198	メパニピリム
49	ジメピペレート	99	フェンバレレート	149	モノクロトホス	199	モノリニューロン
50	シラフルオルフェン	100	フェンブコナゾール	150	レナシル	200	リニューロン

表3 農産物中残留農薬実態調査結果

農産物名	検出数/検体数	県内産	県外産	輸入品	検出農薬	(ppm)		
						検出値	基準値	
オレンジ	5/5				クロルピリホス	0.32	1	
					○	チアベンダゾール	0.55	10
						イマザリル	1.72	5.0
					○	チアベンダゾール	0.78	10
						イマザリル	1.13	5.0
						ブプロフェジン	0.02	2
					○	チアベンダゾール	1.66	10
						イマザリル	1.38	5.0
					○	チアベンダゾール	1.21	10
						イマザリル	0.89	5.0
						クロルピリホス	0.02	1
						○	チアベンダゾール	1.76
		イマザリル	0.94	5.0				
きゅうり	1/4	○			アゾキシストロビン	0.16	1	
バナナ	5/8				○	クロルピリホス	0.04	3
					○	クロルピリホス	0.02	3
					○	クロルピリホス	0.04	3
					○	ビフェントリン	0.01	0.1
					○	クロルピリホス	0.03	3
レモン	1/1				○	クロルピリホス	0.02	1
					○	チアベンダゾール	0.58	10
						イマザリル	1.05	5.0
みかん(果皮)	3/4				○	クロチアニジン	0.01	10
					○	メチダチオン	0.21	5
						ピリダベン	0.08	3
					○	メチダチオン	0.56	5
						シラフルオフェン	0.83	10
グレープフルーツ	4/4				○	イマザリル	2.38	5.0
						ピラクロストロビン	0.02	1
						チアベンダゾール	0.43	10
					○	イマザリル	1.23	5.0
						ピラクロストロビン	0.02	1
						チアベンダゾール	0.05	10
					○	イマザリル	1.25	5.0
						ピラクロストロビン	0.01	1
						チアベンダゾール	0.02	1
					○	イマザリル	0.02	10
	ピラクロストロビン	0.70	5.0					
枝豆	2/4				○	シペルメトリン	0.02	5.0
					○	シペルメトリン	0.07	5.0
平成24年度 合計	21/75							