

平成29年度秋田県保健環境業務研究発表会

食品中の残留農薬一斉分析法の開発と検査結果について (平成26年度～28年度)

櫻庭香織 今野緑朗 宇賀神理奈 松渕亜希子 珍田尚俊*¹ 天明さおり*²

1. はじめに

平成18年に食品中に残留する農薬の規制にポジティブリスト制度が導入され、原則全ての食品の全ての農薬について、基準値を設定するかまたは基準値が定められていない場合は一律基準(0.01 ppm)を適用し規制することとなった。そのため、一律基準レベルの低濃度の農薬を、高精度かつ網羅的に検知する新たな一斉分析法が求められるようになり、規格基準への適合を判断するため妥当性評価試験を行うことが必須となった。当センターでは平成24年度から26年度にかけ新規の一斉分析法を開発し、妥当性評価試験を実施した。また、新規分析法を用いて平成26年度より食品中の残留農薬検査を実施している。今回は、新規一斉分析法と妥当性評価試験の結果及び平成26年度から平成28年度に行った行政検査の結果について報告する。

2. 新規一斉分析法と妥当性評価試験について

2.1 方法と材料

2.1.1 方法

一斉分析に対応するためガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計(GC-MS/MS以下GC)及び液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計(LC-MS/MS以下LC)を用いた分析法を検討した。

2.1.2 対象農薬及び測定条件

対象農薬は、GCでは275項目、LCでは161項目(うち33項目重複)とした。

測定機器及び測定条件を表1に示す。測定条件は、各農薬の定量イオンの感度が最も良好であった条件とした。

2.1.3 前処理法の検討

前処理の迅速化のために、迅速簡便法のQuEChERS法²⁾を基に、抽出、精製方法を検討した。

QuEChERS法：抽出と簡易な精製を同時に行うことが可能な前処理法で、**Quick**(迅速)、**Easy**(簡単)、**Cheap**(安価)、**Effective**(効果的)、**Rugged**(堅牢)、**Safe**(安全)の頭文字をつなげて命名された。

表1 測定機器及び測定条件

GC-MS/MS	LC-MS/MS
機器：GC (Thermo Fisher Scientific社製 TRACE GC Ultra) MS/MS(同社製 TSQ Quantum)	機器：LC (Agilent Technologies社製 Agilent1100) MS/MS (AB Sciex社製 API4000)
カラム：VF-5ms (内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm) +EZ-Guard10m	カラム：L-column2(内径2.1mm 長さ150mm、粒子径3μm)
昇温条件：70℃(3min)→30℃/min→160℃→2.5℃/min→200℃ →8℃/min→310℃ (10min) Total：45min	移動相：A液(0.01%ギ酸、0.5mM酢酸アンモニウム水溶液) B液(0.01%ギ酸、0.5mM酢酸アンモニウム含有メタノール)
注入方法：パルスレスリットレス 注入温度：250℃ 注入量：2μL	グラジエント：time(min)/B液(%)
流速：コンスタントフローモード 1mL/min	Posモード：0/10→1/60→3/60→5/75→12/95→20/95→20.5/10→30/10
イオン化モード：EI イオン化電圧：70eV イオン源温度：260℃	Negモード：0/10→1/70→4/70→10/95→15/95→15.5/10→25/10
トランスファークライ温度：290℃ 測定モード：Timed SRM	流速：200μL/min カラム温度：40℃ 注入量：5μL
	イオン化条件：ESI Positive(P)Negative(N)
	測定モード：Scheduled MRM
	イオン源温度：P 500℃ N 400℃ イオン源電圧：P 5kV N 4kV

*¹平鹿地域振興局福祉環境部*²秋田地域振興局福祉環境部

2.1.4 妥当性評価試験

「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」^{3,4)}に従い、妥当性評価試験を行った。

試料は、代表的な作物8種類（りんご、ほうれんそう、玄米、ねぎ、ばれいしょ、キャベツ、レモン、大豆）。添加濃度は2濃度（0.01ppm及び0.05ppm）。分析者3名が2濃度添加試料を1日2試行、2日間分析で行った。評価基準は、2濃度で真度（回収率70～120%）、併行精度（0.01ppm：25%未満、0.05ppm：15%未満）、室内精度（0.01ppm：30%未満、0.05ppm：20%未満）を満たした場合に適合とした。また、妨害ピークの有無、定量限界、検量線の精度についても確認した。

2.2 結果及び考察

前処理法の検討では、QuEChERS法を用い、GCとLCの抽出を共通化することにより、時間の短縮と効率化が実現した。精製は、GCとLCで別々の固相カラムを用いることでより精製効率を高めることができた。前処理法のフローを図1に示す。この分析法について妥当性評価試験を行った結果、GCでは、全ての試料で約8割の項目が評価基準に適合した。LCでは、ねぎ以外の7試料で約8割の項目が評価基準に適合し、ねぎは約6割にとどまった（図2）。LCの精製法では測

定を妨害するねぎ特有の夾雑成分を十分除去することができなかったと推測された。そこで、分取量を半量にした20倍希釈試験溶液で添加回収試験（添加濃度：0.01ppm, 0.05ppm 各n=5）を行ったところ約8割の適合となり、改善がみられた。よって本分析法は残留農薬の一斉分析法として有用であると考えられた。

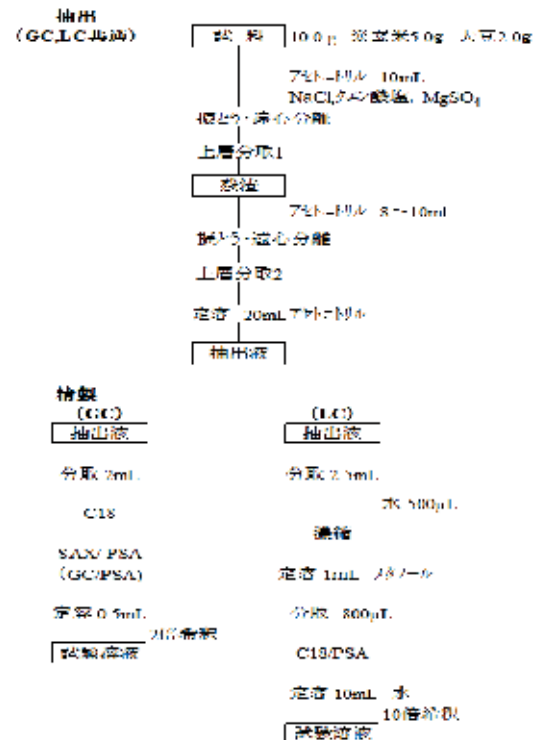


図1 前処理のフロー

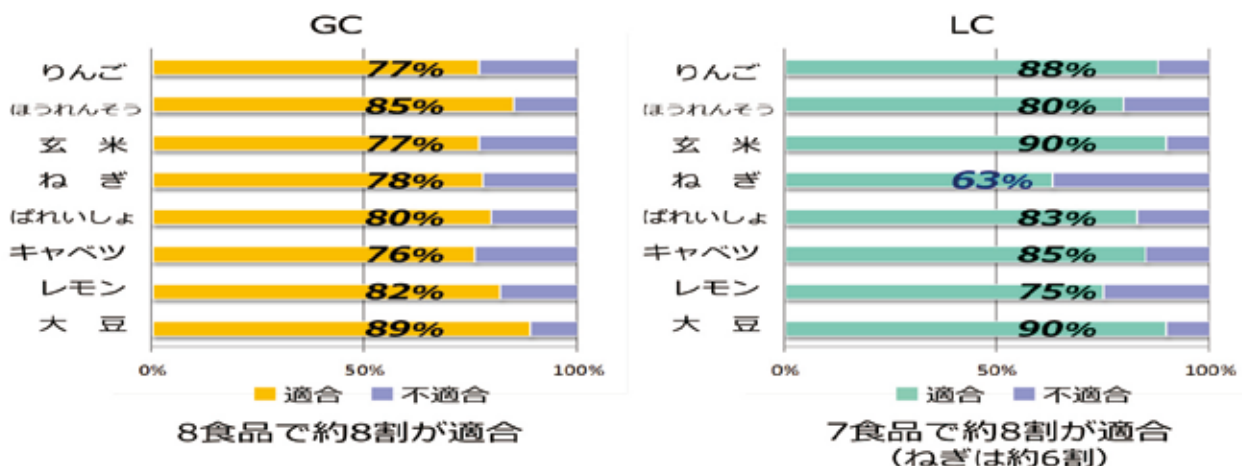


図2 妥当性評価試験結果

3. 行政検査について

3.1 方法

平成26年度から平成28年度の3年間で、県内に流通していた食品24種類、計188検体について、開発した一斉分析法を用いて残留農薬検査を行った。検査する農薬は、代表的な作物の妥当性評価が適合し、添加回収試験の回収率及び精度が良好であった農薬とした。

3.2 結果及び考察

新規一斉分析法を用いて、行政検査を行い、食品24種類、188検体に対して延べ52,838項目の分析を行った結果、基準値違反はなかった。報告下限値(0.01ppm)以上の農薬が検出された検体数は188検体中89検体で、検出率は47%であった(表3)。食品の種類では、果物で検出率が高い傾向にあった。

また、検出された農薬は47種類延べ175項目であり、殺虫剤と殺菌剤が9割以上であった(図3)。最も多く検出された農薬はアセタミプリドで17検体、2番目がジノテフランで16検体、3番目がボスカリドで14検体であった(表3)。

検出された農薬の濃度は、0.01~0.02ppmのものが多く、ほとんどが0.1ppm未満と低い濃度であった(図4)。1.0ppm以上で検出されたものは、レモン中のフルジオキシニル及びイマザリルであり、

輸入農産物の防かび剤として使用されるものであった。また、基準値に対する農薬の検出値の割合は、基準値の10%未満であったものが9割を占め(図5)、残留している農薬のほとんどが基準値よりもかなり低い濃度であった。

表2 農薬の検出状況

分類	食品名	検体数	検出 検体数	検出率 (%)
穀類	玄米	8	6	75
	こまつな	6	4	67
野菜	きゅうり	6	4	67
	チンゲンサイ	6	3	50
	ねぎ	6	3	50
	トマト	36	16	46
	ほうれんそう	13	5	38
	キャベツ	8	3	38
	えだまめ	6	2	33
	にんじん	5	1	20
	アスパラガス	7	0	0
	ばれいしょ	6	0	0
	だいこん	6	0	0
	しめじ	7	0	0
果物	和なし	5	5	100
	さくらんぼ	6	6	100
	りんご	8	7	88
	ぶどう	6	5	83
	いちご	6	5	83
	メロン	4	3	76
	レモン	6	4	67
	すいか	6	0	0
加工食品	果汁ジュース	10	5	50
	小麦粉	6	2	33
24種類		188	89	47.3

表3 検出頻度の多い農薬と食品

検出農薬	用途	検出回数	検出された食品(検出回数)
アセタミプリド	殺虫剤	17	トマト(5)、りんご(4)、果汁ジュース(2)、和なし(1)、こまつな(1)、きゅうり(1)、ぶどう(1)、キャベツ(1)、いちご(1)
ジノテフラン	殺虫剤	16	玄米(6)、和なし(3)、トマト(2)、さくらんぼ(2)、きゅうり(1)、メロン(1)、ねぎ(1)
ボスカリド	殺菌剤	14	りんご(6)、さくらんぼ(2)、トマト(2)、いちご(2)、レモン(1)、ぶどう(1)
イミダクロプリド	殺虫剤	10	ほうれんそう(4)、きゅうり(3)、トマト(1)、レモン(1)、メロン(1)
シベルメトリン	殺虫剤	10	りんご(2)、えだまめ(2)、チンゲンサイ(2)、こまつな(1)、ほうれんそう(1)、和なし(1)、さくらんぼ(1)
フルジオキシニル	殺菌剤	9	ぶどう(4)、レモン(2)、果汁ジュース(1)、トマト(1)、さくらんぼ(1)
クロチアニジン	殺虫剤	6	ほうれんそう(2)、果汁ジュース(1)、こまつな(1)、チンゲンサイ(1)、ねぎ(1)
ジプロジニル	殺菌剤	6	ぶどう(4)、果汁ジュース(1)、りんご(1)
トルフェンピラド	殺虫剤	6	トマト(4)、和なし(1)、レモン(1)
フェンプロパトリン	殺虫剤	6	和なし(4)、レモン(1)、りんご(1)

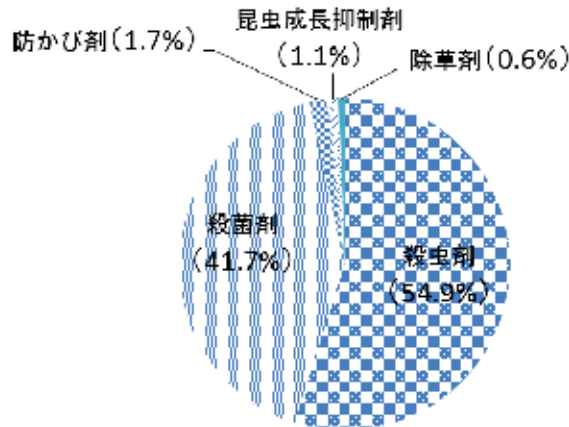


図3 検出農薬の用途別

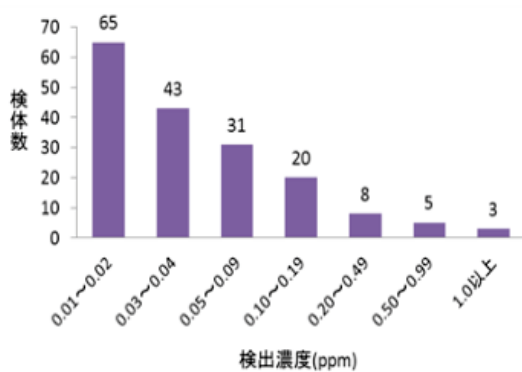


図4 検体の検出濃度

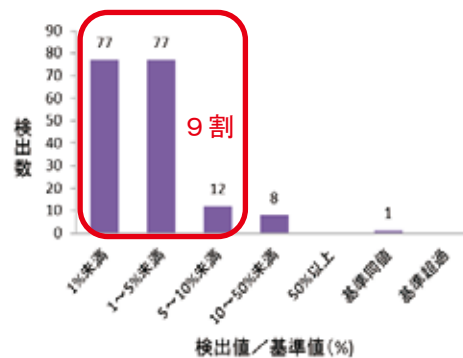


図5 基準値に対する割合別検体数

4. まとめ

QuEChERS法を基に新規の一斉分析法を検討した。前処理の抽出をGC, LC共通にすることで、前処理操作を効率的に簡略化することができた。妥当性評価試験では、GCは8試料で、LCはねぎを除く7試料で約8割の農薬が評価基準に適合した。LCのねぎについては、分取量を半量にすることにより、回収率の改善がみられた。よって本法は一斉分析法として有用であると考えられる。過去3年間の行政検査では、基準値違反はなく、検出された農薬のほとんどが基準値の10%未満であり、適切に農薬が使用されていると考えられた。今後は、妥当性評価試験で不適合だった農薬について改善策の検討や一斉分析で確立していない農薬、その他の食品でも妥当性評価を実施し、行政検査に活かしたいと考えている。

参考文献

- 1) 松淵亜希子, 珍田尚俊, 天明さおり: 農産物中の残留農薬一斉分析法の検討及び妥当性評価について, 秋田県健康環境センター年報, **9**, 2013, 78-94.
- 2) M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck: Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, J. AOAC Int., **86**, 2, 2003, 412-431.
- 3) 厚生労働省医薬品食品局食品安全部長通知 食安発第115001号: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて, 平成19年11月15日.
- 4) 厚生労働省医薬品食品局食品安全部長通知 食安発第1124第1号: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について, 平成22年12月24日.