

## 残留農薬の検査結果(2011 年度)

中山 英樹、土井 康平、辻村 和也、山之内 公子

### Pesticide Residues in Agricultural Products (2011)

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23年度も平成22年同様、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23年6月～平成24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(株)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(500mg/500mg、6mL、SUPELCO社製)を用いた。

##### 4 装置及び測定条件

(1) GC-MS:GC17A+QP5050A((株)島津製作所製)  
カラム:DB-5MS+DG(内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25µm、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、インターフェース温度:280°C  
キャリアーガス:ヘリウム80kpa(定圧モード)

注入量:2µL

注入方法:スプリットレス注入法

イオン源温度:250°C

(2) GC-MS/MS:CP3800+1200(パリアン・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0.25mm、長さ30m、膜厚0.25µm、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、インターフェース温度:280°C

キャリアーガス:ヘリウム1mL/min

注入量:2µL

注入方法:スプリットレス注入法

イオン源温度:250°C

(3) 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(2.0mm i.d.×150mm、粒子径3µm、関東化学(株)製)

カラム温度:40°C

移動相:A液5mmol/L酢酸アンモニウム溶液、B液5mmol/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%(0min)-40%(1min)-40%(3.5min)-50%(6min)-55%(8min)-95%(17.5-30min)

注入量:5µL

流速:0.2mL/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:5.0kv(positive mode)、-4.5kv(negative mode)

イオン源温度:500°C

表1 検査対象農産物

県内産
なす(6)、甘夏(1)、きゅうり(3)、梅(1)、なし(1)、にんじん(1)、じゃがいも(7)、トマト(2)、さつまいも(3)、うり(1)、れんこん(1)、ゴーヤ(2)、みかん(5)、かぼちゃ(2)、かぶ(2)、白菜(1)、さといも(1)、だいだい(1)
県外産
トマト(1)、りんご(1)、しめじ(1)、きゃべつ(1)
輸入品
バナナ(9)、オレンジ(3)、にんにく(1)、グレープフルーツ(4)、ネーブルオレンジ(1)
加工食品(加工度の低いもの)
いんげん(2)、そら豆(1)、さといも(4)、ほうれん草(1)、枝豆(2)、とうもろこし(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)」<sup>1)</sup>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)」<sup>1)</sup>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。GC/MS、GS/MS/MS においては、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、GC/MS により農薬が検出された場合、または妨害ピークが認められた場合は、GC/MS/MS (MRM) で定性および定量を行った。検量線は、0.005 ppm から 0.2 ppm の範囲で作成した。基準値が一律基準値 0.01 ppm より低い濃度に設定されている農薬については、テルブホスは 0.002 ppm から 0.2 ppm の範囲で検量線を作成し、フィプロニルは 0.001 ppm から

0.2 ppm の範囲で検量線を作成した。

LC/MS/MS においては残留物をメタノールに溶かし、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で定性を行った。検量線は 0.001 ppm から 0.2 ppm の範囲で作成した。

## 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 19 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。

## 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	アザメチホス
2	アクリナトリン	52	チオベンカルブ	102	フサライド	152	アズキシストロビン
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	アマトリン	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	エボキシコナゾール
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	フルマイ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	トリシラゾール	116	ブレチラクロール	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	クロロクソン
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	ナプロパミド	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	ノルフルラジン	121	プロパニル	171	ジフルベンズロン
22	カズサホス	72	バクロトラゾール	122	プロバルギット	172	シメコナゾール
23	カルフェントラゾエチル	73	バラチオン	123	プロピコナゾール	173	スピノシンA
24	キサールホス	74	バラチオンメチル	124	プロピサミド	174	スピノシンD
25	キノキシフェン	75	ハルフェンプロックス	125	プロフェノホス	175	チアクロプリド
26	キノクラミン	76	ビコリナフェン	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	ビテルタノール	127	ブロムブチド	177	チアメキサム
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	ビペロホス	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	ビラクロホス	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	ビラゾホス	131	ヘキジノン	181	トリチコナゾール
32	クロルフェンビンホス	82	ピリダフェンチオン	132	ベナラキシル	182	ノバルロン
33	クロルプロファム	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	ベルメトリン	184	ピラズレート
35	シアノホス	85	ピリプロキシフェン	135	ベンディメタリン	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	ベンフレセート	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	マイクロブタニル	191	フルフェナセット
42	シブコナゾール	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	ジベルメトリン	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	フェノトリン	144	メキシクロル	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	メミノストロビン	195	メゾミル
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	メフェナセット	197	メトキシフェノシド
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	ジメピベレート	99	フェンバレレート	149	モノクロトホス	199	モノリニユロン
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	リニユロン

表3 農産物中残留農薬実態調査結果

(ppm)

農産物名	検出数/検体数	県内産	県外産	輸入品	検出農薬	検出値	基準値
バナナ	5/8				○ クロルピリホス	0.01	3
					○ クロルピリホス	0.02	3
					○ ビフェントリン	0.05	0.1
					○ クロルピリホス	0.09	3
					○ ビフェントリン	0.02	0.1
トマト	1/1	○			ピリダベン	0.04	1
					○ イマザリル	0.38	5.0
オレンジ	4/4				チアベンダゾール	0.88	10
					○ イマザリル	0.03	5.0
					チアベンダゾール	0.03	10
					○ イマザリル	0.23	5.0
					チアベンダゾール	0.05	10
グレープフルーツ	4/4				○ チアベンダゾール	0.07	5.0
					○ イマザリル	0.01	5.0
					○ チアベンダゾール	0.01	10
					○ イマザリル	0.09	5.0
					○ イマザリル	0.07	5.0
きゅうり	1/1	○			ブプロフェジシ	0.01	1
じゃがいも	1/6	○			メタラキシル	0.01	0.3
					マラチオン	0.01	0.5
枝豆(加工品)	2/2				○ シハロトリン	0.01	0.2
					インドキサカルブ	0.02	0.2
					○ シペルメトリン	0.03	0.05
だいだい	1/1	○			インドキサカルブ	0.02	0.2
					キナルホス	0.19	0.8
平成23年度 合計	19/75						