

キムチ・白菜漬け中の残留農薬分析

西川 徹、濱野 敏一

Pesticide Residues in Kimchi and Pickles

Toru NISHIKAWA and Toshikazu HAMANO

Key words: Simultaneous determination, Pesticide residues

キーワード: 一斉分析、残留農薬

はじめに

長崎県内で購入したキムチ及び白菜漬けから農薬臭がするとの苦情が届けられたため、農薬が残留していないかどうか検査を行ったので報告する。

調査方法

1 検体

農薬臭の苦情があったキムチ及び白菜漬け各 1 検体について緊急検査を行った。

2 検査対象農薬

通常の行政検査において検査する 200 農薬について検査を行った(表 1)。

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。

表1 検査対象農薬

GC/MS	EPN, BHC, アクナトリン, アザコナゾール, アジンホスメチル, アトラジン, アトリン, アレスリン, イサゾホス, イソフェホス, イプロカルブ, イソプロチオラン, 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, カルフェントラゾニエチル, キナルホス, キノキシフェン, キノクラミン, クロキシムメチル, 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, クロロプロファミ, シアノホス, 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, ジクロラン, シハロトリン, 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, ジメタトリン, ジメチピホス, ジメチルピホス, ジメエート, シメリン, ジメピペレート, 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, テフエンピラト, テフルトリン, テルタトリン, 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, トリシクラゾール, トリプホス, トリフロキシストロピホス, トルクロホスメチル, ナプロハミド, ノルフルラジン, 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, ピコリナフェン, 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, ピンクロリジン, ファムアール, フィプロロニル, フェナリモル, フェントロチオン, フェノトリン, フェノアカルブ, 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, フェンバレート, フェンコナゾール, フェンプロピモル, フサライト, ブタミホス, ブピリメート, フルキシコナゾール, フルシトリンエート, フルシラゾール, フルトラニル, フルトリアホール, ププロフェジン, 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, プロパルキット, プロピコナゾール, プロピサミド, プロペンタンホス, プロホキシル, プロトリン, プロモプミド, 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, ヘノキサコール, ヘルメトリン, ヘンティメタリン, ヘンフレセート, ホサロン, ホスファミド, ホスマット, マラチオン, ミクロバタニル, メタラキシル, メチダチオン, メキシクロール, メミノストロピホス, メトラクロール, メフェナセート, メプロニル, モノトホス, レナシル
-------	---

LC/MS/MS	アサメチホス, アゾキシストロビン, アニロホス, アバメクチン B1a, イソキサフルトール, 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, オキサジクロメホン, オキサミル, オキシカルボキシシン, オリザリル, カルバリル, 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, クロマフェニド, 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, ダイムロン, チアクロプリド, チアベンダゾール, チアメキサム, チオジカルブ, トラルコキシジム, ナプロアニド, ピラゾレート, ピリフタリド, ピリミカルブ, フェノキシカルブ, フェリムゾン(E)及び(Z), フェンメデジアム, ブタフェナシル, フラチオカルブ, フラトピル, フルリドン, ヘンゾフェナップ, 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
----------	--

表2 苦情食品検査結果

農産物名	検体数	検出数	農薬名 / 検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
キムチ	1	0	検出せず	
白菜漬け	1	1	トルクロホスメチル: 0.06ppm	※トルクロホスメチル:2

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 µm, 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: 2µL

(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。

6 検査結果

農薬臭の苦情のあった検体について、キムチからは農薬は検出されなかったが、白菜漬けから 0.06 µg/mL の濃度でトルクロホスメチルが検出された。白菜漬けにおけるトルクロホスメチルの回収率は 82% と良好であった。この場合においても原材料が白菜だけであり、加工度も低いことから、原材料の白菜中のトルクロホスメチルが基準値の 2 µg/mL を超えていたかどうかの判断が必要であるが、原材料の白菜を調べることはできなかった。またトルクロホスメチルは紫外線により土壌表面で早く分解され、2,6-ジクロロ-p-クレゾールが出来ることが報告されているが²⁾、GC-MS における SCAN では確認されなかったため、原因物質の特定には至らなかった。

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
- 2) 萱島隆之, 安永大介, 河瀬志保, 薬品臭のするゴボウから検出された残留農薬の分解生成物について, 食品衛生研究, 60, 39-43 (2010)