

GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の 妥当性評価（第2報）

難波順子, 浅田幸男, 赤木正章, 北村雅美, 吉岡敏行

【調査研究】

GC/MS/MS を用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の 妥当性評価(第2報)

Validation Study on a Method for Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Vegetables
and Fruits by GC/MS/MS (2)

難波順子, 浅田幸男, 赤木正章, 北村雅美, 吉岡敏行(衛生化学科)

Junko Namba, Yukio Asada, Masaaki Akaki, Masami Kitamura, Toshiyuki Yoshioka
(Food and Drug Chemical Research Section)

要 旨

岡山県では、GC/MS/MS を用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価を、厚生労働省の妥当性評価ガイドラインに従って行っている。平成26年度は、添加を行う果実類として岡山県の特産物である、もも及びぶどうの2種類を選び、既報と同様の分析法を用いて測定を行った。添加濃度は試料中0.1ppm及び0.01ppmの2濃度とし、添加試料を1名が2併行、5日間の枝分かれ試験で行った。その結果、ガイドラインの目標値を両濃度で満たしたのは、もも210種類及びぶどう217種類であった。

[キーワード：残留農薬, 一斉分析法, 妥当性評価, ガスクロマトグラフタンデム質量分析計]

[Key Words : pesticide residues, simultaneous determination, validation study, GC/MS/MS]

1 はじめに

食品中の残留農薬等の規格基準にポジティブリスト制度が平成18年5月29日から導入され、現在では800を超える農薬の残留基準が設定されている。また、残留基準が設定されていない農薬等を含む食品については一律基準(0.01ppm)が適用され、それを越えた量を含む食品の販売等が禁止されている。これに伴い監視対象農薬が大幅に増加し、一斉分析法を用いた迅速かつ高感度な農産物中の残留農薬分析が求められようになった。岡山県でも、通知試験法であるGC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)¹⁾に示された試験溶液調製法に準拠した一斉分析法により、農産物中の残留農薬検査をGC/MS/MS及びLC/MS/MSを用いて実施している。

また、平成19年11月15日付け食品安全部長通知「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」²⁾(以下「ガイドライン」という。)が平成22年12月24日に改正された³⁾ことにより、通知試験法¹⁾に基づき残留農薬検査を実施する場合においても食品の多様性等にも配慮の上、検査機関ごとに妥当性評

価を実施する必要性が生じた。そのため、岡山県でも代表的な野菜類及び果実類として、ばれいしょ、キャベツ、ほうれん草、りんご及びオレンジの5種類を用いた妥当性評価を行い報告している⁴⁾。今回は岡山県の特産物である、もも及びぶどうの2種類を用いて、妥当性評価を行ったので報告する。

2 方法

試料としては、岡山県の特産物である、もも及びぶどうの2種類を用いた。分析対象物質及び試験溶液調製法等その他の方法は既報⁴⁾のとおり行った。

3 結果及び考察

3.1 定量限界

異性体を含めて241種類の農薬成分を2つのグループ(グループ1及び2)に分けてmultiple reaction monitoring(以下「MRM」という。)測定を行った。0.01ppmの標準品のピーク形状が悪くS/N \geq 10を常には満たさない、あるいは検量線の相関が常に良好ではない農薬は、アセタ

ミプリド, イマザメタベンズメチルエステル, イミベンコナゾール脱ベンジル体, キノクラミン, ジクロラン, チフルザミド, デイルドリン, テトラジホン, トリシクラゾール, プロヒドロジャスモン, ヘキサクロロベンゼン, ヘキサコナゾールの 12 種類であった。

3.2 選択性

ブランク試料を試験法に従って測定し, 定量を妨害するピークの有無を確認した。妨害ピークを認めた場合で, ガイドラインの許容範囲を超えていたのは, もも中のホレート及びピラゾホス, ぶどう中のバイオアレスリン 3, クロルフェナピル, テクナゼン及びピラゾホスであった。図 1 にバイオアレスリン 3 標準品 (0.02ppm), ぶどうブランク試料のクロマトグラムを示す。ぶどうブランク試料では, バイオアレスリン 3 の保持時間 (16.1min) とほぼ同じ保持時間に妨害ピークがあり, このピークの影響で選択性が満たされなかった。

3.3 真度及び精度

定量限界及び選択性で目標値を満たす項目について, 真度及び精度の評価を行った。真度の結果を表 1 に示す。真度の目標値 (70 ~ 120%) を満たす農薬は, もも, ぶどう共に添加濃度が 0.1ppm で 221 種類, 0.01ppm で 220

種類であった。両添加濃度で目標値を満たす農薬は, もも 220 種類, ぶどう 219 種類であった。目標値から外れる農薬では, 70% 未満の農薬がほとんどであり, 120% を超える農薬は 1 農薬 (ぶどう中のジメトエート) だけであった。このことから, 精製が十分で正のマトリックス効果を余り受けていないことが推測された。図 2 にオレンジブランク試料, ももブランク試料及びぶどうブランク試料のトータルイオンクロマトグラム (以下「TIC」という。) を示す。精製が不十分であり真度が 120% を超える農薬が多かったオレンジブランク試料⁴⁾と比較して, ももブランク試料及びぶどうブランク試料では, TIC のピーク強度が 25 ~ 50 分の 1 程度であった。両添加濃度で真度が 50 ~ 150% を満たす農薬は, いずれの農産物でも 223 種類以上と 93% を超え, 既報と同様にスクリーニングとしての有用性が示された。

精度の結果を表 2 に示す。0.1ppm 添加時に併行精度の目標値を満たさない農薬は, ももでは 1 種類であり, ぶどうでは全て目標値を満たしていた。0.01ppm 添加時に併行精度の目標値を満たさない農薬は, ももでは 3 種類, ぶどうでは 2 種類であり, 併行精度は概ね良好な結果が得られた。室内精度の目標値を満たさない農薬は,

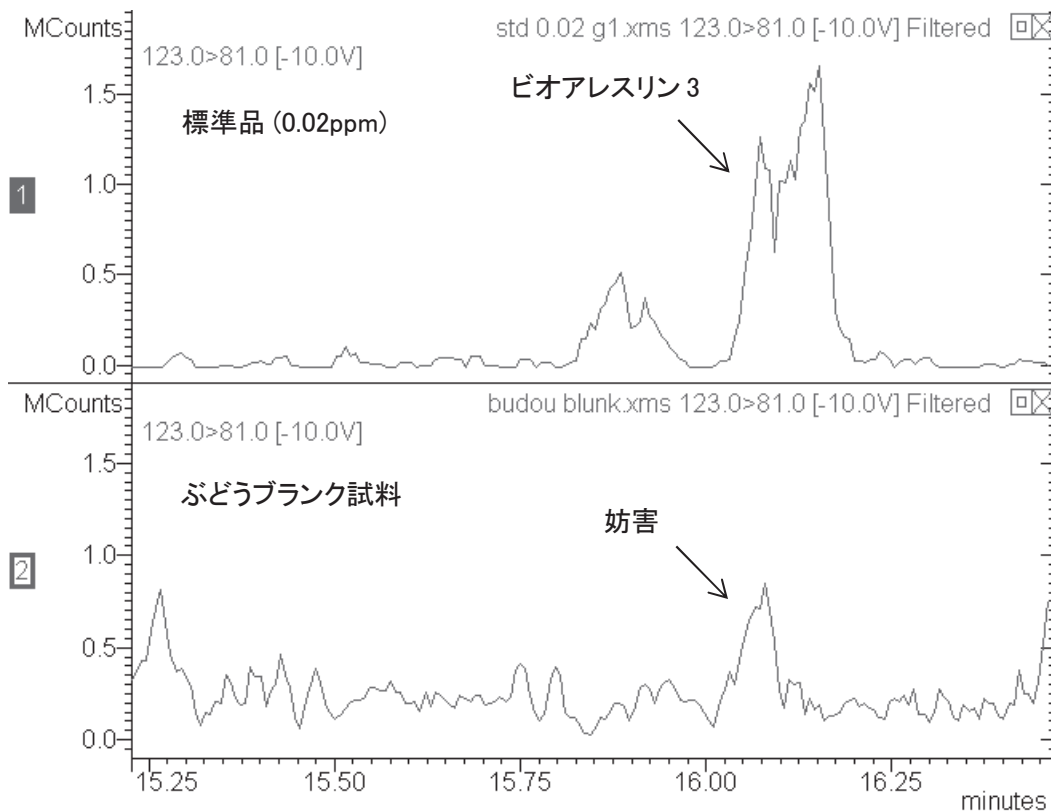


図 1 標準品 (0.02ppm) 及びぶどうブランク試料のクロマトグラム (MRM)

表 1 真度結果

真度 (%)	もも		ぶどう	
	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm
<50	1	1	1	1
50-70	5	6	3	3
70-120	221	220	221	220
120-150	0	0	0	1
150<	0	0	0	0

添加濃度0.1ppm及び0.01ppmにおける目標値 真度: 70-120%

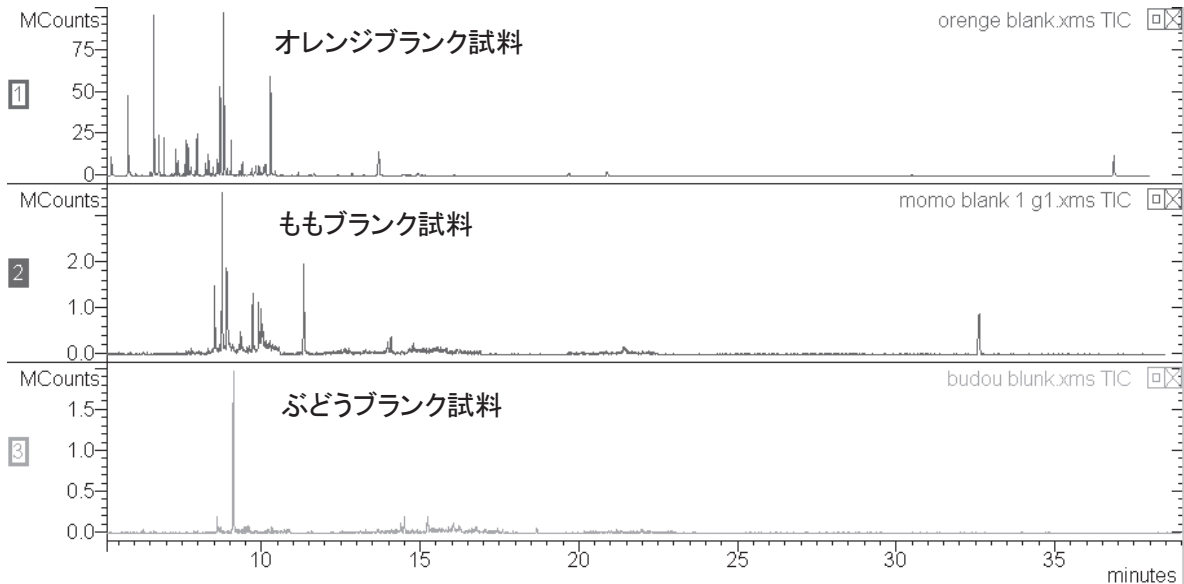


図 2 オレンジ, もも, ぶどうの各空白試料のクロマトグラム (TIC)

表 2 精度の目標値を満たした農薬数

精度	もも	ぶどう
併行精度	224	223
室内精度	216	219

添加濃度0.1ppm目標値 併行精度: RSD% < 15, 室内精度: RSD% < 20

添加濃度0.01ppm目標値 併行精度: RSD% < 25, 室内精度: RSD% < 30

0.1ppm 添加時にはももで7種類、ぶどうで1種類、0.01ppm 添加時にはももで11種類、ぶどうで6種類であり、室内精度は併行精度よりも目標値を満たさない農薬が多く、0.01ppm 添加時に室内精度の目標値を満たしていない場合が多かった。精度を満たさない農薬は α -BHC, ビテルタノール2, ブピリメート, カルボキシシ, クロルフェナピル, ジフェノコナゾール1, エトプロホス, エチルチオメトン, フェナミホス, フルリドン, オメトエート, オキシフルオロフェン, パラチオン, パラチオンメチル, キントゼン, テクナゼンの16種類であった。これらの農薬は他の農薬に比べて定量感度を得ることが難しく、定量性に問題がある農薬であった。

3.4 妥当性評価結果

妥当性評価において適合と判定される両添加濃度で真度及び精度の目標値を全て満たす農薬をA, 0.01ppm 添加時のみ目標値を満たす農薬はB, 0.1ppm 添加時のみ目標値を満たす農薬はC, 両濃度添加時共に目標値を満たさない農薬はD, 定量限界又は選択性が許容範囲外の農薬はEに分類した。各農産物別の集計結果を表3に、農薬別の詳細結果を表4に示す。目標値を全て満たすAの農薬は、もも210種類、ぶどう217種類であった。

妥当性評価において検討を行う食品は、まず代表的な食品を選択して評価し、順次食品毎に行うとされている³⁾。岡山県では代表的な野菜類として、ばれいしょ、キャベツ、ほうれん草を選定し、代表的な果実類としてりんご、オレンジを選定して妥当性評価を行っている。そして、この3種類の野菜で目標値を全て満たす農薬を全ての野菜の検査項目として選定し、2種類の果実で目標値を全て満たす農薬を全ての果実の検査項目として選定し

ている。評価済み食品に限られる状況で、円滑かつ効率的に検査が行えるように、検査対象食品のグループ化及びそれに対応した検査項目の設定を行っていることが報告されている⁵⁾。岡山県においても、今後とも食品の拡充を行い、適正な検査項目の設定を行っていききたい。

3.5 実態調査

本法を用いて県内で市販されていた野菜24種類103検体、果実12種類32検体、合計36種類135検体について実態調査を行い、GC/MS/MS測定での農薬の検出結果を表5に示す。20検体から農薬が9種類延べ22農薬検出され、検体の検出率は15%であった。検出された農薬は全て残留基準値以下であった。野菜は5種類6検体から延べ6農薬検出されており、検体の検出率は5%であった。一方、果実は5種類14検体から延べ16農薬検出されており、検体の検出率は44%であり、昨年度と同様に野菜よりも高頻度に検出された。バナナ及びりんごは検査した3検体全てから検出された。バナナから検出した農薬は全てクロルピリホスであった。ぶどうは検査した10検体のうち半数からテブコナゾールが、オレンジは検査した4検体のうち半数からフェンプロパトリンが検出された。これらの農薬は全て昨年度も同じ果実から検出されており⁴⁾、栽培時の使用が推測される。検査検体のうち、輸入品は野菜1種類1検体、果実4種類9検体、合計5種類10検体であった。その中で果実2種類5検体から延べ5農薬検出されており、検体の検出率は50%であった。昨年と同様に、輸入品の果実から高頻度に農薬が検出された。今後とも実態調査を行っていききたい。

表3 妥当性評価結果まとめ

グループ	判定		もも	ぶどう
	0.01ppm	0.1ppm		
A	○	○	210	217
B	○	×	3	1
C	×	○	8	4
D	×	×	6	3
E	定量限界 × , 選択性 ×		14	16

表 4 妥当性評価結果詳細

	農薬名	モモ						ぶどう							
		評価	0.1ppm			0.01ppm			評価	0.1ppm			0.01ppm		
			回収率	併行精度	室内精度	回収率	併行精度	室内精度		回収率	併行精度	室内精度	回収率	併行精度	室内精度
1	(E)-Clofenvinfos	A	88	5	11	101	14	15	A	99	7	10	90	6	15
2	(E)-Pyrifenox	A	86	4	8	85	14	19	A	76	10	19	80	20	28
3	(E)-Pyrinobac-methyl	A	91	3	7	91	12	16	A	95	5	5	103	8	10
4	(Z)-Clofenvinfos	A	88	5	8	94	7	15	A	98	4	4	107	7	7
5	(Z)-Dimethylvinphos	A	92	2	8	98	10	14	A	95	5	5	102	11	15
6	(Z)-Pyrifenox	A	87	4	10	80	14	14	A	78	10	17	95	4	20
7	(Z)-Pyrinobac-methyl	A	88	2	6	84	11	12	A	97	6	7	102	4	10
8	1,1-Dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethan	A	86	5	8	87	9	20	A	94	4	4	97	4	9
9	1-Naphthylacetamide	A	86	3	15	98	5	18	A	105	5	6	111	10	10
10	Acetamipride	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
11	Acetochlor	A	94	4	8	105	11	18	A	89	6	10	106	11	12
12	Acrinathrin	A	90	3	9	78	9	9	A	94	8	8	101	6	17
13	Alachlor	A	88	3	9	89	7	17	A	97	3	4	103	11	14
14	Aldrin	C	84	5	13	69	18	18	A	83	7	10	87	12	16
15	alpha-BHC	C	82	3	13	64	11	15	A	82	5	9	85	14	18
16	alpha-Endosulfan	A	85	11	11	73	16	30	C	91	8	12	84	45	45
17	Ametryn	A	93	5	8	103	8	14	A	93	6	6	106	7	10
18	Anilofos	A	92	3	8	92	11	15	A	99	7	8	104	4	11
19	Atrazine	A	88	6	9	96	16	26	A	93	7	8	119	14	18
20	Azaconazole	A	89	4	9	94	13	19	A	97	11	11	109	12	17
21	Azinophos-methyl	A	94	5	15	99	11	15	A	100	5	5	107	7	13
22	Benalaxyl	A	92	3	9	81	11	11	A	96	7	9	104	5	9
23	Benfluralin	A	92	4	14	71	7	29	A	86	5	9	90	8	23
24	Benfuresate	A	93	2	8	100	22	28	A	98	5	7	98	14	22
25	Benoxacor	A	93	4	8	91	5	16	A	89	7	7	109	5	8
26	beta-BHC	A	93	2	9	94	16	16	A	95	5	6	110	6	7
27	beta-Endosulfan	A	85	8	13	96	15	25	A	90	5	12	90	10	21
28	Bifenox	A	90	3	12	88	13	17	A	96	6	7	100	19	19
29	Bifenthrin	A	88	5	13	90	10	17	A	98	3	5	102	5	12
30	Bioallethrin1	A	83	6	12	90	9	18	E	-	-	-	-	-	-
	Bioallethrin2		87	4	7	96	9	13							
	Bioallethrin3		88	5	8	118	8	23							
	Bioallethrin4		85	5	7	88	13	16							
31	Bitertanol1	A	89	8	20	94	12	24	A	103	6	12	101	4	12
	Bitertanol2		92	9	18	97	20	22		86	7	12	84	9	43
32	Bromacil	A	92	4	9	101	13	18	A	93	7	7	108	16	16
33	Bromobutide	A	97	6	10	87	24	25	A	90	8	10	115	6	12
34	Bromophos	A	96	6	10	87	13	18	A	95	5	6	97	19	21
35	Bromophos-ethyl	A	88	4	9	90	9	18	A	95	3	3	94	10	10
36	Bromopropylate	A	85	6	9	79	8	16	A	98	3	4	100	6	9
37	Bupirimate	C	90	11	13	73	39	39	C	82	7	14	79	22	31
38	Buprofezin	A	85	8	9	93	10	21	A	97	9	14	110	24	24
39	Butachlor	A	90	4	8	87	7	9	A	92	4	6	97	4	6
40	Butamifos	A	90	2	10	86	9	11	A	92	6	6	99	4	9
41	Cadusafos	A	88	3	7	92	12	13	A	87	3	6	95	6	12
42	Cafenstrole	A	101	5	15	95	21	23	A	99	7	11	111	5	7
43	Carbofuran	A	92	3	14	107	11	21	A	98	6	6	105	7	11
44	Carboxin	D	46	18	55	49	31	34	D	37	7	20	50	11	38
45	Carfentrazone-ethyl	A	89	9	11	90	15	20	A	99	5	10	106	13	15
46	Chlorbenside	A	85	3	10	93	7	17	A	90	4	4	102	4	13
47	Chlorethoxyfos	D	63	6	12	52	14	21	D	68	11	15	58	11	27
48	Chlorfenapyr	C	82	15	15	97	13	54	E	-	-	-	-	-	-
49	Chlorobenzilate	A	87	5	10	88	7	19	A	96	4	5	100	7	10
50	Chlorofenson	A	88	5	9	97	12	19	A	95	4	5	106	9	17
51	Chlorpropham	A	95	6	12	89	14	16	A	92	4	5	104	8	8
52	Chlorpyrifos	A	86	4	7	85	7	21	A	95	3	4	105	7	12
53	Chlorpyrifos-methyl	A	87	3	9	89	12	22	A	94	2	4	96	7	19
54	Chlorthal-dimethyl	A	91	4	9	88	17	22	A	97	6	6	105	12	16

55	Cinidon-ethyl	A	91	5	16	88	7	28	A	92	4	4	108	7	10
56	Clomazone	A	90	8	12	98	10	23	A	89	5	8	96	13	16
57	Cyanazine	A	93	6	9	94	11	20	A	94	6	7	96	11	15
58	Cyanophos	A	92	3	11	96	7	21	A	92	3	3	105	2	6
59	Cyfluthrin1	A	85	7	9	87	17	21	A	105	4	6	101	8	13
	Cyfluthrin2		87	5	10	94	12	20		99	5	7	100	11	21
	Cyfluthrin3		85	9	10	93	11	22		101	5	6	99	24	24
	Cyfluthrin4		96	8	14	89	16	16		99	4	5	91	12	23
60	Cyhalofop-butyl	A	93	2	8	95	12	13	A	98	4	5	104	4	8
61	Cyhalothrin1	A	86	5	11	85	7	22	A	100	2	7	96	5	8
	Cyhalothrin2		87	6	12	88	6	19		102	3	6	100	7	12
62	Cypermethrin1	A	93	6	8	90	10	14	A	99	3	5	87	18	27
	Cypermethrin2		85	5	12	91	11	20		103	8	8	94	16	20
	Cypermethrin3		87	8	10	86	8	16		98	3	8	92	12	18
	Cypermethrin4		88	5	9	86	9	18		98	4	7	96	14	15
63	Cyproconazole1	A	83	10	17	93	11	16	A	99	8	11	92	11	11
	Cyproconazole2		82	6	11	83	14	19		100	3	3	110	8	9
64	delta-BHC	A	90	5	10	98	13	30	A	94	4	6	106	10	10
65	Deltamethrin	A	86	5	14	85	10	17	A	103	3	4	104	6	15
66	Diazinon	A	81	5	5	76	14	19	A	100	5	7	93	9	19
67	Dichlocymet1	A	89	3	6	92	8	11	A	94	5	6	104	12	12
	Dichlocymet2		91	4	6	89	9	9		96	5	6	100	8	13
68	Dichlofenthion	A	89	3	10	82	13	15	A	90	4	5	97	7	10
69	Dichloran	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
70	Diclofop-methyl	A	90	3	7	90	11	14	A	97	4	4	107	7	10
71	Dicofol (Kelthane) (deg.)	D	57	3	12	60	17	22	B	54	12	13	87	14	24
72	Dicrotophos	A	88	3	20	107	16	27	A	96	6	7	111	14	16
73	Dieldrin	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
74	Diethofencarb	A	91	2	5	102	9	19	A	90	7	7	92	11	12
75	Difenoconazole1	A	94	6	21	96	12	23	A	105	6	12	109	13	15
	Difenoconazole2		85	9	10	86	7	20		101	4	17	104	6	10
76	Diflufenican	A	87	6	9	85	7	24	A	99	3	5	101	10	15
77	Dimepiperate	A	90	3	8	87	14	18	A	95	4	4	108	9	15
78	Dimethametryn	A	92	2	8	97	14	17	A	94	4	5	103	7	9
79	Dimethenamid	A	95	4	9	86	12	23	A	92	5	5	93	14	14
80	Dimethoate	A	95	6	16	117	14	27	C	110	5	6	136	15	17
81	Diphenamid	A	91	7	8	95	20	21	A	98	4	5	106	20	20
82	Edifenphos	A	93	3	11	95	9	14	A	94	5	5	107	5	9
83	Endrin	A	89	6	9	72	17	28	A	93	6	6	94	24	28
84	EPN	A	90	5	10	86	9	10	A	90	4	8	101	7	8
85	Epoxiconazole	A	82	8	13	86	8	27	A	99	4	7	96	8	8
86	Esprocarb	A	90	3	9	86	13	13	A	91	4	4	100	5	12
87	Ethalfuralin	A	90	3	16	80	18	25	A	84	4	6	92	16	16
88	Ethion	A	84	5	6	85	13	23	A	99	6	6	96	10	11
89	Ethofenprox	A	92	3	9	83	13	13	A	100	7	8	106	4	14
90	Ethofumesate	A	82	4	8	95	10	15	A	97	4	4	106	11	11
91	Ethoprophos	C	87	6	10	103	13	33	A	87	8	8	74	24	25
92	Ethylthiomethone	D	62	15	38	65	21	42	D	63	14	15	46	25	48
93	Ettoxazole	A	91	3	12	81	11	15	A	98	10	10	80	16	28
94	Fenamidone	A	84	4	11	87	10	18	A	99	5	5	95	13	17
95	Fenamiphos	C	80	5	16	83	5	31	A	85	5	5	102	11	19
96	Fenarimol	A	84	7	10	83	12	18	A	99	4	7	100	5	10
97	Fenbuconazole	A	85	11	16	88	12	19	A	98	3	11	110	6	8
98	Fenchlorphos	A	85	3	6	89	12	17	A	92	2	4	96	5	9
99	Fenitrothion	A	90	7	20	98	11	29	A	99	5	6	107	11	17
100	Fenothiocarb	A	93	3	7	96	10	17	A	99	2	7	108	4	9
101	Fenoxanil	A	89	3	9	88	14	18	A	95	7	10	101	8	13
102	Fenpropathrin	A	85	12	12	88	14	28	A	99	11	15	107	22	29
103	Fenpropimorf	A	87	4	7	88	16	20	A	96	4	5	109	7	11
104	Fensulfothion	A	96	5	8	100	13	19	A	98	8	8	110	10	10
105	Fenthion	A	80	1	10	89	9	25	A	86	3	5	96	7	17
106	Fenvalerate1	A	88	4	12	87	13	21	A	104	5	9	95	7	25
	Fenvalerate2		85	7	10	87	9	16		103	4	5	108	5	6

107	Fipronil	A	85	4	12	88	10	20	A	100	5	7	97	13	14
108	Flamprop methyl	A	89	6	8	90	19	20	A	96	8	8	93	22	22
109	Fluacrypyrim	A	92	3	8	92	8	15	A	95	5	8	100	12	19
110	Flucythrinate1	A	86	6	13	89	10	20	A	101	5	7	102	5	11
	Flucythrinate2		84	6	12	87	9	23		106	6	7	104	4	11
111	Flufenpyr-ethyl	A	86	5	11	92	10	18	A	98	6	7	103	10	18
112	Flumiclorac-pentyl	A	97	3	11	88	12	15	A	97	5	8	106	6	10
113	Flumioxazin	A	96	4	17	90	12	21	A	100	7	7	99	13	21
114	Fluquinconazole	A	85	6	12	83	15	19	A	101	1	5	96	5	6
115	Fluridon	C	92	6	15	74	11	35	A	105	4	7	101	13	13
116	Fluthiacet-methyl	A	96	3	7	101	9	11	A	95	9	9	94	15	18
117	Flutolanil	A	86	5	7	96	8	20	A	98	3	5	106	5	11
118	Flutriafol	A	83	6	14	89	11	20	A	95	7	8	96	16	16
119	Fluvalinate1	A	89	8	18	90	12	21	A	102	7	8	89	15	24
	Fluvalinate2		85	8	14	88	13	20		100	7	10	98	4	14
120	Formothion	A	77	5	13	89	14	21	A	70	5	18	89	6	13
121	Fosmet	A	89	5	10	97	8	14	A	101	4	5	101	6	9
122	Fosthiazate1	A	95	8	10	95	10	15	A	93	7	7	101	15	28
	Fosthiazate2		95	7	11	94	13	19		96	6	8	112	13	15
123	Fthalide	A	93	4	10	96	17	20	A	93	7	11	106	13	13
124	gamma-BHC	A	87	4	7	78	18	29	A	88	10	13	78	19	19
125	Halfenprox	A	95	3	11	92	12	16	A	98	8	8	105	4	14
126	Heptachlor	A	82	4	9	74	5	14	A	82	5	7	87	13	16
127	Heptachlor Epoxide (isomer A)	A	88	6	9	77	9	19	A	92	5	6	87	10	20
128	Heptachlor Epoxide (isomer B)	A	90	5	12	76	17	17	A	98	4	5	83	18	18
129	Hexachlorobenzene	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
130	Hexaconazole	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
131	Hexazinone	A	84	6	8	85	10	20	A	103	2	8	102	3	11
132	Imazamethabenz methyl1	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
	Imazamethabenz methyl2		-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-
133	Imibenconazole	A	99	2	17	100	12	15	A	96	7	16	111	5	18
134	Imibenconazole desbenzyl type	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
135	Iprobenfos	A	95	3	10	91	11	16	A	91	6	6	102	5	5
136	Isazophos	A	87	8	11	90	22	24	A	91	9	11	97	21	21
137	Isofenphos	A	84	4	8	85	8	17	A	98	3	4	98	5	8
138	Isofenphos oxon	A	87	4	9	90	11	17	A	99	4	7	105	7	8
139	Isoprocarb	A	86	5	8	82	17	17	A	87	3	7	91	11	12
140	Isoprothiolane	A	86	5	8	94	8	16	A	99	6	6	91	15	15
141	Isoxathion	A	94	2	15	99	9	20	A	98	2	4	107	7	15
142	Kresoxim-methyl	A	83	5	6	89	9	16	A	95	3	3	95	8	12
143	Lenacil	A	91	2	9	93	7	13	A	95	7	9	105	6	16
144	Malathion	A	85	5	10	96	12	20	A	96	2	4	100	7	7
145	Mecarbam	A	87	4	8	83	9	26	A	96	5	7	104	5	8
146	Mefenacet	A	94	3	9	86	13	14	A	97	5	5	111	3	8
147	Mefenpyr diethyl	A	90	3	9	80	16	16	A	94	8	10	103	11	11
148	Mepronil	A	96	3	10	97	10	17	A	96	3	4	104	7	9
149	Metalaxyl	A	92	5	10	102	10	16	A	92	4	6	96	13	23
150	Methidathion	A	87	4	8	98	7	15	A	98	4	4	108	7	9
151	Methoxychlor	A	90	4	14	87	10	18	A	101	4	6	102	6	9
152	Methoprene	A	87	4	8	90	12	16	A	96	3	3	104	9	9
153	Metolachlor	A	90	4	9	89	9	26	A	99	3	5	100	7	8
154	Mevinphos	A	90	5	13	93	6	16	A	87	7	8	94	12	16
155	Monocrotophos	A	92	3	15	104	11	19	A	88	7	7	111	15	17
156	Myclobutanil	A	81	6	12	81	10	21	A	98	3	8	100	7	9
157	Napropamide	A	91	3	8	94	13	16	A	96	4	6	105	10	13
158	Nitrothal-isopropyl	A	90	3	9	86	6	15	A	89	4	6	92	9	9
159	Norflurazon	A	88	6	12	113	10	29	A	97	2	5	93	6	14
160	o,p'-DDT	A	90	2	7	78	11	11	A	92	5	6	99	4	12
161	Omethoate	B	69	5	28	92	9	25	A	73	6	17	100	7	14
162	Oxadiazon	A	86	6	8	82	10	15	A	100	5	6	104	7	11
163	Oxadixyl	A	90	4	8	86	8	11	A	97	5	5	105	15	15
164	Oxychlorane	A	87	6	14	81	18	20	A	94	6	9	99	25	25
165	Oxyfluorfen	D	101	10	36	97	13	34	A	96	8	16	93	25	27

166	p,p'-DDD	A	87	3	7	88	10	15	A	94	3	4	103	6	7
167	p,p'-DDE	A	89	4	8	85	9	21	A	96	4	5	94	8	15
168	p,p'-DDT	A	89	2	10	91	9	20	A	96	5	5	101	2	8
169	Paclotrazol	A	90	2	8	86	12	12	A	94	7	10	107	6	11
170	Parathion	B	98	10	40	93	13	28	A	98	8	12	107	10	11
171	Parathion-methyl	B	95	6	25	90	13	25	A	102	6	7	111	4	7
172	Penconazole	A	92	9	13	103	14	18	A	99	5	9	99	8	11
173	Pendimethalin	A	91	4	18	80	16	30	A	102	9	9	98	15	15
174	Permethrin1	A	88	4	6	91	11	17	A	102	5	6	105	7	8
	Permethrin2		86	7	7	88	11	12		98	2	4	103	8	11
175	Phenothrin1	A	91	4	10	90	21	21	A	94	8	8	98	20	20
	Phenothrin2		90	3	10	80	18	18		95	4	6	103	5	17
176	Phenthoate	A	90	3	9	84	8	11	A	94	4	4	98	5	8
177	Phorate	E	-	-	-	-	-	-	A	76	6	6	78	7	9
178	Phosalone	A	91	3	9	92	14	15	A	96	5	6	107	4	9
179	Phosphamidon1	A	98	9	10	104	20	23	A	87	6	7	89	19	21
	Phosphamidon2		95	6	14	107	13	20		93	9	10	100	13	13
180	Picolinafen	A	87	6	9	95	15	22	A	101	2	3	98	10	12
181	Piperophos	A	90	3	10	90	11	15	A	95	6	6	103	5	10
182	Pretilachlor	A	89	3	6	87	11	15	A	96	7	11	102	12	17
183	Procymidon	A	86	3	7	89	10	20	A	92	2	2	109	3	10
184	Profenofos	A	83	5	6	88	20	23	A	98	5	8	101	15	15
185	Prohydrojasmon1	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
	Prohydrojasmon2		-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-
186	Prometryn	A	93	4	9	97	7	16	A	94	4	4	98	4	15
187	Propachlor	A	88	2	8	80	17	17	A	86	4	9	90	16	18
188	Propanil	A	93	5	10	103	9	20	A	100	4	7	110	7	8
189	Propaphos	A	81	4	15	85	11	25	A	90	3	5	85	8	15
190	Propargite1	A	91	8	8	89	6	21	A	99	8	13	99	16	21
	Propargite2		91	7	15	92	11	23		103	8	10	103	19	19
191	Propazine	A	91	4	10	93	9	14	A	94	4	4	113	5	6
192	Propiconazole1	A	79	10	19	84	14	17	A	97	7	11	93	10	22
	Propiconazole2		83	7	16	82	9	18		98	7	7	89	10	29
193	Propoxur	A	89	4	11	98	6	15	A	97	4	4	101	7	11
194	Propyzamide	A	87	5	7	98	10	14	A	96	4	5	112	4	5
195	Prothiofos	A	91	1	9	87	8	10	A	94	6	7	99	11	11
196	Pyraclufos	A	93	6	17	101	7	19	A	108	3	6	104	3	10
197	Pyraflufenethyl	A	95	6	13	89	12	18	A	97	4	7	112	17	20
198	Pyrazophos	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
199	Pyributicarb	A	89	2	9	85	11	11	A	94	6	6	103	2	9
200	Pyridaben	A	84	4	5	88	14	17	A	99	4	5	100	6	12
201	Pyridaphenthion	A	93	3	10	97	9	15	A	94	6	6	109	3	11
202	Pyrimethanil	A	95	5	9	100	6	14	A	96	4	7	113	3	8
203	Pyrimiphos-methyl	A	89	5	10	86	14	21	A	95	3	3	98	10	14
204	Pyriproxyfen	A	85	4	8	86	9	18	A	98	2	4	104	5	11
205	Pyroquilon	A	89	4	9	100	10	16	A	91	2	3	107	5	9
206	Quinoclamine	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
207	Quinolphos	A	90	2	8	89	10	16	A	95	3	5	104	7	7
208	Quinoxifen	A	85	6	8	88	10	19	A	95	4	5	103	7	9
209	Quintozene	C	76	11	15	76	10	39	C	89	8	15	58	33	33
210	Simazine	A	88	5	7	106	9	20	A	97	8	8	107	9	10
211	Simetryn	A	98	3	12	101	12	16	A	89	5	6	100	15	15
212	Spirodclufen	A	87	8	11	79	11	19	A	96	9	13	91	8	19
213	Spiroxamine1	A	89	4	8	92	9	18	A	98	4	4	108	5	7
	Spiroxamine2		71	7	17	90	16	20		93	5	6	110	6	9
214	Tebufenpyrad	A	89	4	9	84	16	16	A	96	5	5	106	7	11
215	Tecnazene	D	66	7	12	59	33	33	E	-	-	-	-	-	-
216	Tefluthrine	A	87	4	7	77	18	29	A	99	3	4	97	5	8
217	Terbacil	A	94	4	8	103	10	18	A	93	4	5	106	12	12
218	Terbuconazole	A	87	8	11	86	7	24	A	102	5	7	112	7	9
219	Terbufos	A	81	3	10	78	11	19	A	86	4	5	80	12	18
220	Terbutryn	A	89	6	10	92	7	17	A	98	5	5	99	15	19
221	Tetrachlorvinphos	A	88	5	11	93	9	19	A	96	4	5	96	10	14

222	Tetraconazole	A	87	6	8	103	10	19	A	95	9	9	111	10	10
223	Tetradifon	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
224	Thenylchlor	A	90	2	9	84	9	10	A	92	6	6	105	12	12
225	Thifluzamide	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
226	Thiobencarb	A	89	7	11	95	16	16	A	96	5	8	114	17	23
227	Tolclofos-methyl	A	92	5	9	81	8	9	A	95	5	11	100	10	11
228	Tolfenpyrad	A	98	3	13	85	16	16	A	95	5	7	110	4	9
229	Tralomethrin	A	93	4	12	86	10	20	A	98	7	8	98	8	14
230	Triadimefon	A	85	5	11	95	9	21	A	100	3	4	100	18	18
231	Triadimenol1	A	86	6	12	89	13	14	A	100	7	11	103	9	12
	Triadimenol2		86	5	16	94	7	17		100	4	10	108	8	8
232	Triallate	A	83	5	8	79	13	17	A	93	4	7	80	10	15
233	Triazophos	A	87	4	11	88	5	18	A	97	4	6	112	8	8
234	Tribufos	A	95	4	8	92	15	15	A	100	6	6	117	9	9
235	Tricyclazole	E	-	-	-	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-
236	Trifloxystrobin	A	89	3	8	90	13	17	A	95	6	6	88	19	19
237	Trifluralin	A	87	5	14	75	18	30	A	96	6	8	82	8	18
238	Uniconazole P	A	85	4	5	80	14	15	A	100	7	9	99	11	14
239	Vinclozoline	A	83	4	17	99	12	14	A	94	5	7	101	7	13
240	XMC	A	95	4	14	98	7	15	A	88	4	5	103	9	11
241	Zoxamide	A	94	7	9	102	4	15	A	99	4	8	110	6	13

表5 検出結果

検出検体 (検出数/検体数)	検出農薬	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)	産地
大根の根 (1/6)	トルフェンピラド	0.03	0.2	国産
トマト (2/4)	エトフェンプロックス	0.08	2	国産
	ジエトフェンカルブ	0.01	5.0	国産
ネギ (1/2)	EPN	0.09	0.1	国産
ピーマン (1/6)	シペルメトリン	0.02	2.0	国産
ほうれん草 (1/2)	シペルメトリン	0.04	2.0	国産
ぶどう (5/10)	テブコナゾール	0.15, 0.03, 0.02, 0.02, 0.01	10	国産
オレンジ (2/4)	フェンプロパトリン	0.04, 0.06	5	輸入
バナナ (3/3)	クロルピリホス	0.02, 0.01, 0.03	3	輸入
りんご (3/3)	テブコナゾール	0.03	1	国産
	シペルメトリン	0.03, 0.03	2.0	国産
	クロルピリホス	0.03	1.0	国産
	トリフロキシストロビン	0.01	3	国産
なし (1/3)	シペルメトリン	0.07	2.0	国産

4 まとめ

GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価を、厚生労働省のガイドラインに従って行い、次の結果を得た。

- ① 異性体を含めて241種類の農薬成分のMRM測定を行ったところ、試料中濃度0.01ppmの定量感度を229種類の農薬で得られた。
- ② 選択性は、もも中のホレート及びピラゾホス、ぶどう中のピオアレスリン3、クロルフェナピル、テクナゼン及びピラゾホスで許容範囲を超えていた。
- ③ 真度の目標値(70～120%)を両添加濃度で満たす農薬は、もも220種類、ぶどう219種類であった。
- ④ 併行精度はいずれの農産物でもほぼ良好な結果が得られていた。室内精度は併行精度よりも目標値を満たさない農薬が多かった。0.01ppm添加時に目標値を満たしていない場合が多く、それらの農薬は他の農薬に比べて定量感度を得ることが厳しい農薬であった。
- ⑤ 妥当性評価で適合と判定される両添加濃度で真度及び精度の目標値を全て満たす農薬は、もも210種類、ぶどう217種類であった。
- ⑥ 本試験法を用いて、実態調査を野菜・果実36種類135検体で行い、20検体から9種類延べ22農薬が全て残留基準値以下で検出された。果実は野菜よりも高頻度に検出された。特に、輸入品の果実から高頻度に検出された。

今後とも妥当性評価を継続して行い、適正に検査項目の選定を行っていきたい。

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、食安発第0124001号、平成17年1月24日、2005
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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、食安発第1115001号、平成19年11月15日、2007
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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、食安発1224第1号、平成22年12月24日、2010
- 4) 難波順子，浅田幸男，赤木正章，北村雅美，肥塚加奈江：GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第1報)，岡山県環境保健センター年報，38，69-81，2014
- 5) 山口聡子，高取聡，福井直樹，北川陽子，吉光真人ら：妥当性評価ガイドラインを踏まえた残留農薬検査における大阪府の取り組み，第51回全国衛生化学技術協議会年会講演集，60-61，2014