

2015 年度 GC/MS/MS による残留農薬検査結果について

清野瑠美 佐藤弘菜 三瓶歩 山田浩子 高野美紀子 赤城理恵
理化学課

要 旨

2015 年度に県内で収去された農産物について、GC/MS/MS による残留農薬検査を実施した。その結果、48 農産物 105 検体中 24 農産物 43 検体から、延べ 80 農薬が検出され、検出率は 41.0 %であった。GC/MS/MS により定量下限値が低くなったこと、農薬項目数が大幅に増えたことから、2014 年度の GC/MS による検査結果と比べて、検出率は高くなった。検出された農薬のうち、基準値を超えたものが 2 検体あった。その他は、ほとんどが基準値の 1/10 以下であった。検出農薬のうち、殺菌剤であるクレソキシムメチル、殺虫剤のクロルピリホスの検出率が高かった。

キーワード：残留農薬，農産物，GC/MS/MS，一斉試験法

はじめに

当所では、県の食品安全対策事業の一環として平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号「食品に残留する農薬，飼料添加物及び動物用医薬品の成分である物質の試験法について」で定める「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」¹⁾に準拠した GC/MS による残留農薬検査を実施してきた。

2014 年度には、GC/MS/MS が導入されたため、厚生労働省から示された「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」²⁾に従い、GC/MS/MS による一斉試験法の妥当性評価を実施した³⁾。

2014 年度の GC/MS による 63 農薬から、2015 年度は GC/MS/MS による 107 農薬を対象を拡大して検査を行った。今回、その検査結果をまとめたので報告する。

材料及び方法

1 試料

食品安全対策事業において、2015 年度に収去された 48 農産物 105 検体（県内産 30 農産物 63 検体，県外産 17 農産物 18 検体，輸入 18 農産物 24 検体（加工食品を含む））を対象とした。

2 検査項目

表 1 に示した 107 農薬について実施した。

表 1 検査項目

EPN	シメトリン	フェノチオカルブ
アトラジン	スピロジクロフェン*	フェンアミドン*
アメトリン	ターバシル*	フェントエート
アラクロール	ダイアジノン	フェンプロバトリン*
イソキサチオン	チオベンカルブ	フェンプロピモルフ*
イソプロチオラン	テトラコナゾール	フサライド
イプロベンホス*	テニルクロール	ブタクロール*
ウニコナゾール P	テブコナゾール	ブタミホス
エスプロカルブ	テブフェンピラド*	ブプロフェジン*
エチオン	トリアジメホス*	フラムプロップメチル*
エディフェンホス*	トリシクラゾール*	フルアクリピリム*
エトキサゾール*	トリフルラリン	フルジオキソニル*
エトフェンブロックス*	トリフロキシストロビン	フルトラニル*
オキサジキシル*	トルクロホスメチル	ブレチラクロール*
カズサホス*	トルフェンピラド*	プロシモドン
カルフェントラゾンエチル*	ナプロバミド	プロチオホス
キナルホス	パクロブトラゾール*	プロパクロール*
キノキシフェン*	パラチオンメチル	プロパニル
キントゼン*	ピテルタノール*	プロビザミド
クレソキシムメチル*	ビフェントリン	プロフェノホス
クロルピリホス	ビペロニルブトキシド*	プロマシル*
クロルピリホスメチル	ビラクロホス*	プロメトリン
クロルフェナビル	ビラフルフェンエチル*	ヘキサコナゾール
クロルフェンビンホス	ビリダフェンチオン*	ベルメトリン
クロルプロファム	ビリダベン*	ペンコナゾール
クロロベンジレート	ビリブチカルブ*	ペンディメタリン
シアナジン	ビリブキシフェン*	ベンフレセート
シアノホス	ビリミノバックメチル	ホスチアゼート*
ジエトフェンカルブ*	ビリミホスメチル	ホスファミドン*
ジクロフェンチオン	ビリメタニル	マラチオン
ジフェノコナゾール*	ピロキロン*	ミクロブタニル
ジフルフェニカン*	フィプロニル*	メチダチオン
シマジン	フェナミホス*	メトラクロール*
ジメタメトリン	フェナリモル*	メプロニル*
ジメテナミド	フェニトロチオン	レナシル*
ジメトエート*	フェノキサニル*	

107農薬

*2015年度より追加

3 試薬

1) 標準品

和光純薬工業(株)製, 関東化学(株)製, 林純薬工業(株)製等を用いた.

2) 試薬等

試薬は, 和光純薬工業(株)製を使用した.

アセトニトリル, アセトン, 塩化ナトリウム, トルエン, ヘキサン, 無水硫酸ナトリウム: 残留農薬試験用

リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウム: 特級

固相カラム: GL Sciences(株)製 GL-Pak GC/NH₂ カラム (500mg/500mg) 及び Agilent Technologies 社製 Mega Bond Elut C18 カラム (1,000mg)

4 装置

ガスクロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (GC/MS/MS) は Agilent Technologies 社製の GC7890B 及び同社製の 7000C Triple Quad を使用した.

5 試験溶液の調製

フローチャートを図1に示した.

細切均一化した試料をアセトニトリルで抽出し, 塩析した後, 野菜, 果実類についてはそのまま, 穀類, 豆類については C18 カラムで精製後, 脱水し, GC/NH₂ カラムで精製を行い, GC/MS/MS で定量, 確認を行った. 添加回収試験については, 10mg/L 混合標準液を 30 μ L 添加し, 添加濃度が野菜, 果実類については 0.015ppm, 穀類, 豆類については 0.03ppm となるように行った. 回収率の目標値は, 70 ~ 120 %である.

6 定量下限値

GC/MS からより高感度な GC/MS/MS を採用したことにより, 野菜, 果実類については 0.005ppm から 0.001ppm, 穀類, 豆類については 0.01ppm から 0.002ppm となった.

7 分析条件

- 1) カラム: VF-5ms (内径 0.25mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m)
- 2) カラム温度: 70 °C (2min) → 20 °C/min

→ 150 °C (0min) → 10 °C/min → 300 °C (5min)

3) 注入口温度: 250 °C

4) インターフェイス温度: 280 °C

5) MS イオン源温度: 280 °C

6) MS 四重極源温度: 150 °C

7) キャリアガス: ヘリウム

8) 注入方法: パルスドスプリットレス

9) 注入量: 2 μ L (2500 μ g/mL PEG 0.2 μ L を同時添加)

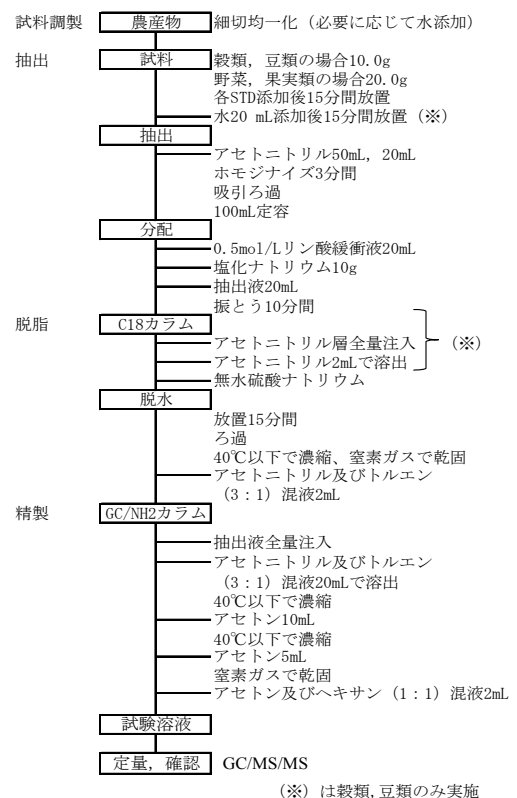


図1 フローチャート

結果及び考察

1 農産物別の農薬検出状況

農産物別農薬検出状況を表2に示した. 48農産物105検体中24農産物43検体から, 延べ80農薬が検出され, 検出率は41.0%であった. GC/MS/MSにより定量下限値が低くなったこと, 対象農薬を大幅に拡大したことから, 2014年度のGC/MSによる検査結果と比べて検出率は高くなった. 農産物区分別検出率は検出率が高い順に, 果実類が26検体中18件69.2%, 野菜類が63検体中22件34.9%, 加工食品が10検体中3件30.0%, 穀類が6検体中0件であった. 特に, 果実類の日

表2 農産物別検出状況

分類	農産物名	県内産			県外産			輸入		
		検体数	農薬検出 検体数	検出延べ 農薬数	検体数	農薬検出 検体数	検出延べ 農薬数	検体数	農薬検出 検体数	検出延べ 農薬数
穀類	玄米	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	いちご	2	1	2	0	0	0	0	0	0
	オレンジ	0	0	0	0	0	0	1	1	1
	かき	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	キウイフルーツ	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	グレープフルーツ	0	0	0	0	0	0	2	2	3
	さくらんぼ	1	1	5	0	0	0	0	0	0
	西洋なし	1	1	2	0	0	0	0	0	0
	日本なし	3	3	7	1	1	5	0	0	0
	バナナ	0	0	0	0	0	0	1	1	1
	ぶどう	2	2	4	1	1	1	0	0	0
	みかん	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	もも	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	りんご	3	3	5	1	1	2	0	0	0
果実類	レモン	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	アスパラガス	3	0	0	0	0	0	1	0	0
	えだまめ	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	かぼちゃ	0	0	0	1	1	1	2	2	4
	かんしょ	0	0	0	1	1	1	0	0	0
	キャベツ	1	0	0	2	0	0	0	0	0
	きゅうり	3	2	4	1	1	4	0	0	0
	ごぼう	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	さといも	2	0	0	0	0	0	1	1	1
	しゅんぎく	2	2	5	0	0	0	0	0	0
	だいこん(根)	1	0	0	1	0	0	0	0	0
	たまねぎ	0	0	0	1	1	1	0	0	0
	トマト	3	1	2	1	1	2	0	0	0
	なす	1	0	0	1	1	1	0	0	0
	にら	3	3	6	0	0	0	0	0	0
	にんじん	1	0	0	1	0	0	0	0	0
	にんにく	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	ねぎ	2	1	1	1	0	0	0	0	0
	はくさい	2	1	1	1	0	0	0	0	0
	ばれいしょ	2	0	0	1	0	0	0	0	0
	ピーマン	3	2	2	0	0	0	1	1	1
	ブロッコリー	2	0	0	0	0	0	2	0	0
	ほうれんそう	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	未成熟いんげん	3	0	0	0	0	0	0	0	0
	未成熟えんどう	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	ミニトマト	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	レタス	0	0	0	1	0	0	0	0	0
野菜類	いちご	0	0	0	0	0	0	1	1	3
	えだまめ	0	0	0	0	0	0	2	1	1
	かぼちゃ	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	さといも	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	とうもろこし	0	0	0	0	0	0	2	0	0
	ブロッコリー	0	0	0	0	0	0	2	0	0
	未成熟いんげん	0	0	0	0	0	0	1	1	1
加工食品	計	63	23	46	18	9	18	24	11	16

本なしにおいては、5種類の農薬が検出された検体が2検体あった。

1) 県内産農産物

30 農産物 63 検体中 13 農産物 23 検体から、延べ 46 農薬が検出され、検出率は 36.5

%であった。農産物区分別でみると、果実類では、日本なし及びりんごが3検体中3件、ぶどうが2検体中2件で農薬が検出された。野菜類では、にらが3検体中3件、しゅんぎくが2検体中2件、きゅうり及びピーマンが

3 検体中 2 件で農薬が検出された。また 14 検体から 2 種類以上の農薬が検出された。

2) 県外産農産物

17 農産物 18 検体中 9 農産物 9 検体から、延べ 18 農薬が検出され、検出率は 50.0 % であった。また 4 検体から 2 種類以上の農薬が検出された。

3) 輸入農産物

輸入 11 農産物 14 検体及び輸入加工食品 7 品目 10 検体から、延べ 16 農薬が検出され、検出率は 45.8 % であった。

2 農薬別検出状況

用途別検出状況を表 3 に示した。殺菌剤 10 種類延べ 33 農薬、殺虫剤 16 種類延べ 42 農薬、除草剤 2 種類延べ 5 農薬が検出された。殺菌剤のクレソキシムメチル、殺虫剤のクロルピリホスの検出が最も多かった。

表 3 用途別農薬検出状況

用途	農薬名	農薬検出 検体数	計
殺菌剤	オキサジキシル*	3	33
	クレソキシムメチル*	12	
	ジエトフェンカルブ*	1	
	ジフェノコナゾール*	1	
	テトラコナゾール	1	
	テブコナゾール	4	
	ピリメタニル	1	
	フルジオキシニル*	2	
	プロシミドン	6	
	ミクロブタニル	2	
殺虫剤	E P N	1	42
	クロルピリホス	12	
	クロルフェナピル	2	
	シアノホス	1	
	ダイアジノン	4	
	テブフェンピラド*	1	
	トルフェンピラド*	2	
	ビフェントリン	2	
	ピリダベン*	2	
	ピリプロキシフェン*	2	
	フェントロチオン	4	
	プロチオホス	2	
	ペルメトリン	4	
	ホスチアゼート*	1	
	マラチオン	1	
	メチダチオン	1	
	トリフルラリン	4	
	ペンディメタリン	1	
	計	80	80

*2015年度より追加

1) 県内産農産物

農薬別検出状況を表 4 に示した。検出農薬は 18 種類であり、最も多く検出されたのは、クレソキシムメチルで 11 検体から検出された。次いでクロルピリホスが 5 検体、ペルメトリンが 4 検体から検出された。しゅんぎく①においては基準値の 13 倍のビフェントリンが検出された。

表 4 農薬別検出状況（県内産）

農薬名	用途	農産物名	測定値 (ppm)	基準値 (ppm)
オキサジキシル*	殺菌剤	きゅうり①	0.002	5
		きゅうり②	0.001	5
		はくさい	0.008	5
クレソキシムメチル*	殺菌剤	いちご	0.41	5
		西洋なし	0.023	5
		日本なし①	0.035	5
		日本なし②	0.014	5
		日本なし③	0.002	5
		にら①	4.3	25
		にら②	0.008	25
		ぶどう①	0.006	15
		りんご①	0.006	5
		りんご②	0.016	5
		りんご③	0.008	5
クロルピリホス	殺虫剤	さくらんぼ	0.004	1
		西洋なし	0.002	0.5
		日本なし①	0.002	0.5
		りんご②	0.035	1.0
		りんご③	0.001	1.0
クロルフェナピル	殺虫剤	日本なし①	0.018	1
シアノホス	殺虫剤	日本なし①	0.005	0.2
ジフェノコナゾール*	殺菌剤	いちご	0.001	2
ダイアジノン	殺虫剤	さくらんぼ	0.001	0.1
		しゅんぎく①	0.002	0.1
		ぶどう①	0.004	0.1
テブコナゾール	殺菌剤	さくらんぼ	0.037	5
		ぶどう②	0.009	10
トリフルラリン	除草剤	きゅうり②	0.002	0.05
		にら②	0.001	0.05
		にら③	0.002	0.05
トルフェンピラド*	殺虫剤	トマト	0.059	2
ビフェントリン	殺虫剤	しゅんぎく①	0.13	0.01
ピリダベン*	殺虫剤	トマト	0.069	5
ピリプロキシフェン*	殺虫剤	にら①	0.001	0.01
フェントロチオン	殺虫剤	さくらんぼ	0.004	0.2
		しゅんぎく②	0.001	0.2
		日本なし①	0.003	0.2
フルジオキシニル*	殺菌剤	ぶどう①	0.003	5
プロシミドン	殺菌剤	きゅうり①	0.002	5
		にら①	0.008	5
		ピーマン①	0.007	5
ペルメトリン	殺虫剤	さくらんぼ	0.15	5
		しゅんぎく②	0.004	3.0
		ねぎ	0.082	3.0
		ピーマン②	0.037	3.0
マラチオン	殺虫剤	しゅんぎく①	0.001	2.0

*2015年度より追加

2) 県外産農産物

農薬別検出状況を表5に示した。検出農薬は16種類であり、最も多く検出されたのは、クロルピリホス及びプロシミドンで2検体から検出された。日本なしにおいては基準値の1.8倍のEPNが検出された。その他は、基準値の1/10以下であった。

表5 農薬別検出状況（県外産）

農薬名	用途	農産物名	測定値 (ppm)	基準値 (ppm)
EPN	殺虫剤	日本なし	0.018	0.01
クレソキシムメチル*	殺菌剤	なす	0.018	3
クロルピリホス	殺虫剤	かんしょ	0.005	0.1
		りんご	0.003	1.0
クロルフェナピル	殺虫剤	日本なし	0.007	1
ジエトフェンカルブ*	殺菌剤	トマト	0.009	5.0
ダイアジノン	殺虫剤	日本なし	0.002	0.1
テブコナゾール	殺菌剤	ぶどう	0.008	10
テブフェンピラド*	殺虫剤	きゅうり	0.003	0.5
トルフェンピラド*	殺虫剤	日本なし	0.004	2
フェニトロチオン	殺虫剤	りんご	0.002	0.2
フルジオキシニル*	殺菌剤	きゅうり	0.013	2
プロシミドン	殺菌剤	きゅうり	0.17	5
		トマト	0.080	5
プロチオホス	殺虫剤	たまねぎ	0.003	0.1
ペンディメタリン	除草剤	かぼちゃ	0.001	0.1
ホスチアゼート*	殺虫剤	きゅうり	0.005	0.2
メチダチオン	殺虫剤	日本なし	0.002	1

*2015年度より追加

3) 輸入農産物

農薬別検出状況を表6に示した。検出農薬は11種類であり、最も多く検出されたのは、クロルピリホスで5検体から検出された。次いでミクロブタニルが2検体から検出された。さといもは、クロルピリホスが基準値の1/10を超えて検出された。その他は、すべて基準値の1/10以下であった。

まとめ

2015年4月からGC/MS/MSによる残留農薬検査を開始した。GC/MSからGC/MS/MSへの変更により、対象農薬は63農薬から107農薬に拡大し、定量下限値は野菜、果実類は0.005ppmから0.001ppm、穀類、豆類は0.01ppmから0.002ppmと1/5に低下し、より低濃度までの定量が可能となった。

2015年度の農産物別農薬検出状況は、48農産物105検体中24農産物43検体から、延

表6 農薬別検出状況（輸入）

農薬名	用途	農産物名	測定値 (ppm)	基準値 (ppm)
クロルピリホス	殺虫剤	いちご**	0.002	0.2
		グレープフルーツ①	0.035	1
		さといも	0.004	0.01
		バナナ	0.002	3
		未成熟いんげん**	0.006	0.2
テトラコナゾール	殺菌剤	ピーマン	0.001	1
テブコナゾール	殺菌剤	かぼちゃ①	0.002	0.2
トリフルラリン	除草剤	かぼちゃ①	0.001	0.05
ビフェントリン	殺虫剤	えだまめ**	0.007	0.6
ピリダベン*	殺虫剤	グレープフルーツ①	0.002	1
ビリプロキシフェン*	殺虫剤	オレンジ	0.007	0.5
ピリメタニル	殺菌剤	いちご**	0.016	10
プロシミドン	殺菌剤	いちご**	0.001	10
プロチオホス	殺虫剤	グレープフルーツ②	0.010	0.1
ミクロブタニル	殺菌剤	かぼちゃ①	0.002	1
		かぼちゃ②	0.002	1

*2015年度より追加

**加工食品

べ80農薬が検出され、検出率は41.0%であった。2014年度のGC/MSによる検査結果と比べ、検出率は高くなった。

農産物区分別検出率は、果実類が最も高く、次いで野菜類であった。

用途別検出状況では、殺菌剤であるクレソキシムメチル、殺虫剤のクロルピリホスの検出率が高かった。

また、県内産農産物のしゅんぎくにおいてビフェントリンが、県外産農産物の日本なしにおいてEPNが基準値を超えて検出された。他は、ほとんどが基準値の1/10以下であった。

引用文献

- 1)平成17年1月24日付け食安発第0124001号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知
- 2)平成22年12月24日付け食安発第1224第1号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知
- 3)高野美紀子，河野裕子，佐久間好恵，他．食品中の残留農薬検査における機器変更に伴う妥当性評価について．福島県衛生研究所年報2014；32：101-104.