

2015年度 LC/MS/MSによる残留農薬検査結果について

佐藤弘菜 清野瑠美 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LC/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21農産物30検体から延べ43農薬が検出され、検出率は28.6%であった。検体数に対する農薬検出率を産地別にみると、2015年度は県内産が28.6%，県外産が27.8%，輸入が29.2%であった。検出された農薬で、基準値の1/10を超えたものはなかった。検出農薬を用途別にみると、殺虫剤であるイミダクロプリド及びクロチアニジンの検出率が高かった。

キーワード：残留農薬、農産物、LC/MS/MS、一斉試験法

はじめに

2006年5月より「ポジティブリスト制度」が施行され、全ての農薬に残留基準が適用されることとなった。消費者の食の安全への関心が高まっている中、食品の安全性確保のために様々な取組みがなされている。

本県においても、食品安全対策事業の一環として、県内に流通する農産物中の残留農薬検査を実施している。当所では、2010年度より平成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」で定める試験法の「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I（農産物）」¹⁾に準拠したLC/MS/MSによる一斉試験法を用いた検査を行っている。昨年度に「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、22農薬を加えて妥当性を確認し³⁾、今年度は検査項目を44農薬に増やした。

2015年度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））。

2 検査項目

表1に示した44農薬について実施した。

表1 検査項目

アジンホスメチル*	チアクロプリド
アゾキシストロビン	チアメトキサム
イプロバリカルブ*	テトラクロルビンホス*
イミダクロプリド	テブチウロン*
インダノファン*	テブフェノジド
インドキサカルブ	ピリフタリド*
エチプロール*	ピリミカーブ*
エポキシコナゾール*	フェンピロキシメート
オキサジクロメホン	ブタフェナシル*
オキサミル*	フルフェナセット*
オリザリン*	フルフェノクスロン
カルバリル	フルリドン*
クロチアニジン	ヘキシチアゾクス
クロマフェノジド*	ベンシクロン*
クロリダゾン*	ベンダイオカルブ*
クロロクスロン*	ペントキサゾン
シアゾファミド	ボスカリド
シフルフェナミド	メタベンズチアズロン*
シプロジニル	メトキシフェノジド*
シメコナゾール	モノリニュロン*
シラフルオフェン	リニュロン
スピノサド	ルフェヌロン

44農薬

*2015年度より追加

3 試薬

1) 標準品

和光純薬工業（株）製又は林純薬工業（株）製を用いた。

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

アセトニトリル、メタノール、酢酸アンモニウム溶液：液体クロマトグラフ用

リン酸水素二カリウム、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

液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計（LC/MS/MS）は Waters 社製の ACQUITY Ultra Performance LC 及び同社製の TQD 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、果実、野菜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、LC/MS/MS で定量、確認を行った。定量下限値は果実、野菜については 0.001ppm、穀類、豆類については 0.002ppm である。

添加回収試験については、10mg/L 混合標準液を 50μL 添加し、添加濃度が野菜、果実類については 0.025ppm、穀類、豆類については 0.05ppm となるように行った。回収率の目標値は、70～120 % である。

6 分析条件

1) カラム：Waters 社製 ACQUITY UPLC BEH C18（内径 2.1mm、長さ 100mm、粒径

1.7μm）

2) カラム温度：40 °C

3) 移動相 A : 5mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

移動相 B : 5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液

4) 移動相流量 : 0.3mL/分

5) 移動相条件 : 表 2 に示す

6) 注入量 : 5μL

7) イオン化モード : ESI

8) 測定方法 : MRM

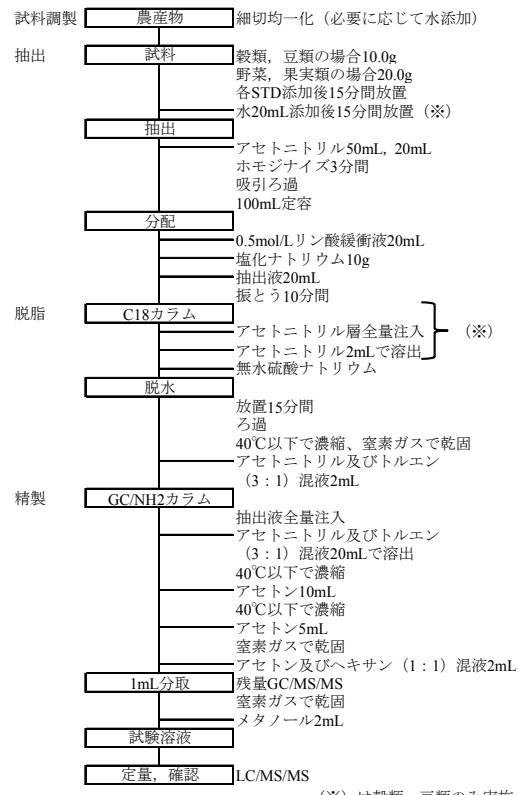


図 1 フローチャート

表 2 移動相条件

時間(分)	A液(%)	B液(%)
0	90	10
2	50	50
9	20	80
10.5	2	98
13.4	2	98
13.5	90	10

表3 農産物別農薬検出状況

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	2	5	0	0	0	0	0	0
	オレンジ	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	かき	2	1	1	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	2
果実類	さくらんぼ	1	1	1	0	0	0	0	0	0
	西洋なし	1	1	1	0	0	0	0	0	0
	日本なし	3	3	7	1	1	1	0	0	0
	バナナ	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	ぶどう	2	1	2	1	0	0	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	1	2	1	0	0	0	0	0
	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	0	0	2	1	1
	かんしょ	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	キャベツ	1	0	0	2	0	0	0	0	0
	きゅうり	3	1	1	1	1	1	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	2	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	0	0	0	0	0
野菜類	トマト	3	1	1	1	1	1	0	0	0
	なす	1	1	1	1	0	0	0	0	0
	にら	3	2	4	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	0	0	1	1	1	0	0	0
	はくさい	2	0	0	1	1	1	0	0	0
	ばれいしょ	2	0	0	1	0	0	0	0	0
	ピーマン	3	0	0	0	0	0	1	1	3
	ブロッコリー	2	0	0	0	0	0	2	1	1
	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	1	1	0	0	0	0	0	0
	レタス	0	0	0	1	0	0	0	0	0
加工食品	いちご	0	0	0	0	0	0	1	1	1
	えだまめ	0	0	0	0	0	0	2	0	0
	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	0	0
	計	63	18	29	18	5	5	24	7	9

結果及び考察

1 農産物別の農薬検出状況

2015年度の農産物別農薬検出状況を表3に示した。48農産物105検体中21農産物30検体から、延べ43農薬が検出され、検出率は28.6%であった。農産物区分別検出率は、果実類が26検体中13件で50.0%（うち日本なしについては、4検体中4件）、野菜類

が63検体中16件で25.4%であった。加工食品が10検体中1件で10.0%であった。穀類6検体については、農薬は検出されなかった。

1) 県内産農産物

30農産物63検体中13農産物18検体から、延べ29農薬が検出され、検出率は28.6%であった。農産物区分別でみると、果実

類では、いちご、かき、さくらんぼ、西洋なし、日本なし、ぶどう、りんごで農薬が検出された。野菜類では、きゅうり、しゅんぎく、トマト、なす、にら、ミニトマトで農薬が検出された。また、2種類以上の農薬が検出された農産物は9検体あり、最も多く検出された農産物は、日本なしで3件、延べ農薬数は7農薬となった。次いで、いちごで2件、延べ農薬数は5農薬となった。昨年度と比較し、検出検体数や延べ農薬数に減少がみられた。

2) 県外産農産物

17農産物18検体中5農産物5検体から、延べ5農薬が検出され、検出率は27.8%であった。農産物区別でみると、果実類では、日本なし、野菜類では、きゅうり、トマト、ねぎ、はくさいで農薬が検出された。昨年度と比較し、検出検体数や延べ農薬数に減少がみられた。

3) 輸入農産物

18農産物24検体中6農産物7検体から、延べ9農薬が検出され、検出率は29.2%であった。農産物区別でみると、果実類では、グレープフルーツから農薬が検出された。野菜類では、かぼちゃ、さといも、ピーマン、プロッコリーから農薬が検出された。加工食品では、いちごから農薬が検出された。また、2種類以上の農薬が検出された農産物は、ピーマンの3農薬であった。昨年度と比較し、検出検体数や延べ農薬数に増加がみられた。

2 農薬別検出状況

用途別農薬検出状況を表4に示す。殺菌剤が4種類延べ19農薬、殺虫剤が7種類延べ24農薬が検出され、44農薬のうち11種類延べ43農薬が検出された。殺虫剤であるイミダクロプリド、クロチアニジンが9検体で検出され、最も検出率が高く、次いで殺菌剤のボスカリドが8検体で検出された。適用範囲が幅広いことや収穫時期直前に使用されることが多いことにより、検出率が高くなつたと考えられる。

表4 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	アゾキシストロビン	6	
	シプロジニル	4	
	シメコナゾール	1	19
	ボスカリド	8	
殺虫剤	イミダクロプリド	9	
	クロチアニジン	9	
	チアクロプリド	1	
	チアメトキサム	1	24
	フルフェノクスロン	1	
	メトキシフェノジド	1	
	ルフェヌロン	2	
	計	43	43

1) 県内産農産物

農薬別検出状況を表5に示す。検出農薬は9種類あり、最も多く検出された農薬はクロチアニジン及びボスカリドで6検体から検出された。次いでアゾキシストロビンが5検体、シプロジニルが4検体、イミダクロプリドが3検体、ルフェヌロンが2検体、シメコナゾール、チアクロプリド、フルフェノクスロンが1検体から検出された。検出された20検体のうち、基準値の1/10を超えて検出されるものはなかった。

表5 農薬別検出状況(県内産)

農薬名	用途	検出された農薬物名	検出値(ppm)	基準値(ppm)
アゾキシストロビン	殺菌剤	しゅんぎく①	0.001	30
		トマト	0.037	3
		日本なし①	0.005	2
		にら①	0.023	70
		にら②	0.021	70
イミダクロプリド	殺虫剤	いちご①	0.002	0.5
		しゅんぎく②	0.013	3
		ぶどう	0.001	3
クロチアニジン	殺虫剤	なす	0.005	1
		日本なし①	0.003	1
		日本なし②	0.040	1
		にら①	0.019	15
		にら②	0.002	15
		ミニトマト	0.011	3
シプロジニル	殺菌剤	日本なし②	0.007	5
		日本なし③	0.002	5
		ぶどう	0.031	5
		りんご	0.036	5
シメコナゾール	殺菌剤	いちご②	0.004	3
チアクロプリド	殺虫剤	西洋なし	0.016	2
フルフェノクスロン	殺虫剤	かき	0.002	0.7
ボスカリド	殺菌剤	いちご②	0.017	15
		きゅうり	0.016	5
		さくらんぼ	0.11	3
		日本なし②	0.014	3
		日本なし③	0.013	3
		りんご	0.004	2
ルフェヌロン	殺虫剤	いちご①	0.057	1
		いちご②	0.002	1

2) 県外産農産物

農薬別検出状況を表6に示す。検出農薬

は 3 種類あり、最も多く検出された農薬はクロチアニジン、ボスカリドで 2 検体から検出された。次いで、メトキシフェノジドが 1 検体から検出された。検出された 4 検体のうち、基準値の 1/10 を超えて検出されるものはなかった。また、検出されたメトキシフェノジドは、2015 年度より新たに検査項目に追加となった農薬である。

表 6 農薬別検出状況（県外産）

農薬名	用途	検出された農薬物名	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
クロチアニジン	殺虫剤	きゅうり	0.030	2
		日本なし	0.010	1
ボスカリド	殺菌剤	トマト	0.061	5
		はくさい	0.003	40
メトキシフェノジド*	殺虫剤	ねぎ	0.002	3

*2015年度より追加

3) 輸入農産物

農薬別検出状況を表 7 に示す。検出農薬は 4 種類あり、最も多く検出された農薬はイミダクロプリドで 6 検体から検出された。次いで、アゾキシストロビン、クロチアニジン、チアメトキサムが 1 検体から検出された。検出された 7 検体のうち、基準値の 1/10 を超えて検出されるものはなかった。

表 7 農薬別検出状況（輸入）

農薬名	用途	検出された農薬物名	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
アゾキシストロビン	殺菌剤	ピーマン	0.033	3
イミダクロプリド	殺虫剤	いちご**	0.001	0.5
		かぼちゃ	0.006	1
		グレープフルーツ①	0.011	0.7
		グレープフルーツ②	0.007	0.7
		さといも	0.005	0.4
		ブロッコリー	0.004	5
クロチアニジン	殺虫剤	ピーマン	0.006	3
チアメトキサム	殺虫剤	ピーマン	0.013	1

**加工食品

3 添加回収試験結果

添加回収試験において、目標値を全て満たした農産物は 48 農産物中 42 農産物であった。LC/MS/MS 分析では、マトリックスの影響によりイオン化が抑制又は促進されることがある。そのため、回収率が 70 ~ 120 % を外れた農薬については、マトリックスの影響を低減するために試料溶液を希釀して再測定を行った。希釀により、回収率が範囲内に改善された農薬もあった。適合外となった農薬が多かった農産物はにんにく

であった。

まとめ

2015 年度の農産物別検出状況は、48 農産物 105 検体中 21 農産物 30 検体から、延べ 43 農薬が検出され、検出率は 28.6 % であった。昨年度と比較し、検出検体数は減少したが、延べ農薬数に増加がみられる農産物があつた。

農産物区分別検出率は、果実類が最も高く 50.0 %、次いで野菜類 25.4 %、加工食品で 10.0 % であった。

用途別検出状況では、殺虫剤であるイミダクロプリド及びクロチアニジンの検出率が高かった。

検出した農薬で、基準値の 1/10 を超えたものはなかった。

添加回収試験において、目標値を全て満たした農産物は 42 農産物であった。

引用文献

- 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
- 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
- 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.