

原著

ポジティブリスト制に対応したGC/MS及びLC/MS/MSによる 残留農薬一斉分析法の検討

村田さつき, 芦塚由紀, 梶原淳睦, 平川博仙, 堀 就英, 中川礼子

2006年5月29日より食品中の残留農薬, 動物用医薬品, 飼料添加物のポジティブリスト制が施行された。そこで, 残留農薬の検査体制の充実を目的とし, 検査農薬数及び検体数の拡大に対応するため, 抽出法の検討, さらに GC/MS 及び LC/MS/MS を用いた一斉分析法の検討を行った。新たに検討した127農薬のうち, 回収率が70-120%であったものは, 野菜においては114農薬あり, その他120%以上では8農薬, 50-70%では3農薬であり, 玄米でも同様の結果が得られた。また, 県内の市場で出回っている野菜, 果実, 玄米の100件について, 各々200農薬の残留調査を行ったところ, 39件の野菜, 1件の果実, 4件の玄米より農薬が検出され, そのうち5件の野菜については基準値を上回る値の農薬が検出された。

[キーワード : 残留農薬, 一斉分析, GC/MS, LC/MS/MS, 農作物, ポジティブリスト制]

1 はじめに

近年, 輸入農産物の増加や使用農薬の拡大に伴い食品衛生法で定められる農薬残留基準値の設定作業が進められてきた。2006年5月29日に食品衛生法の改正によって, ポジティブリスト制が施行され, 799農薬に残留基準が定められた。

これまで当所では, リン系, 塩素系, 窒素系農薬, ピレスロイド系農薬や水溶性のリン系農薬を加えた97種類の農薬(関東化学社製: 農薬混合標準品22及び34(旧21)の一斉分析法について, 操作が煩雑なGPCクリーンアップを使用せず, アセトニトリル/水抽出, 固相抽出管による精製を用いた方法を検討し, その方法の有用性を報告してきた¹⁾²⁾。今回のポジティブリスト制の施行に伴い, 本県でも100農産物, 各200農薬について検査を実施するという監視体制の強化がなされた。多種の農薬をそれぞれ個別分析法で行政検査を行うことは困難であり, 多数の農産物を迅速に検査するためには, 精度のよい多成分一斉分析法によるスクリーニングが必須となる。GC/MSの分析法の検討に加え, LC/MS/MSでの一斉分析法の検討を行い, 検査対象農薬数の拡大を試みた。

厚生労働省より公定法としてGC/MS及びLC/MS/MSによる一斉分析法が示されている³⁾が, 抽出・精製の迅速・簡易化のための分析法の改善も行った。

さらに, 検討した分析法を用いて, ポジティブリスト制度施行日の2006年5月29日から2007年1月

23日の期間に残留農薬調査を実施し, 県内の市場に出回っている農作物の検査を行ったのでその検査結果も併せて報告する。

2 実験方法

2・1 試薬等

農薬標準品は関東化学社製の農薬混合標準品22(50種混合), 農薬混合標準品31(85種混合)及び農薬混合標準品34(46種混合)を用いた。今回新たに検討した農薬のうち, 農薬混合標準品31はGC/MSによる測定を行った。農薬名については表1に示した。また, 表2に示す42農薬については, 当所にて単品の標準品を混合, 調製し, LC/MS/MSによる測定を行った。アセトニトリル, トルエン, アセトンは和光純薬(株)製の残留農薬・PCB試験用を, メタノールは和光純薬(株)製のLC/MS用を, 無水硫酸ナトリウムは関東化学(株)製の残留農薬・PCB試験用を, 塩化ナトリウムは和光純薬(株)製の試薬特級を用いた。固相抽出管はスペルコ社製のENVI-Carb/LC-NH₂(6mL, 500mg/500mg)を, ろ紙はアドバンテック(株)製ガラス繊維ろ紙のGA-200を用いた。内標準には, 関東化学社製の内部標準物質混合標準液25(4種混合: クリセンド₁₂, アセナフテン_{d10}, ピレン_{d12}, フェナントレン_{d10}; 各500mg/L)を用いた。

2・2 装置

2・2・1 多検体濃縮装置・精製装置

多検体濃縮装置はBÜCHI社製のSyncoreを, マニ

ホールドはSUPELCO社製のVISIPREP 24TM DLを使用した。

2・2・2 ガスクロマトグラフ/質量分析計

ガスクロマトグラフはヒューレットパッカード社製6890シリーズ、質量分析計は同社5973シリーズを使

用した。カラム等の条件は以下のとおりである。

カラム：関東化学社製 ENV-5MS, 0.25mm×30m, 膜厚0.25μm; 測定モード：SIM測定; カラム温度：50℃(1min)→25℃/min→125℃→10℃/min→300℃(6.5min); He流量:1.1mL/min; 注入口温度:250℃; 注入量:1μL.

表1 GC/MS 測定農薬の保持時間及び測定イオン

農薬混合標準液31											
番号	農薬名	保持時間 (分)	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)	検出 * 限界値	番号	農薬名	保持時間 (分)	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)	検出 * 限界値
1	DMC	10.04	107	77	A	44	α-エンドスルフラン	16.00	125	123	A
2	テクナゼン	10.41	143	85	A	45	イソキサチオンオキシゾン	16.00	77	105	C
3	フロボキスル	10.52	110	92	A	46	フェナミホス	16.00	260	243	A
4	フロバクロー	10.53	92	120	A	47	ナプロバミド	16.06	128	72	B
5	ベンフルラリン	10.99	160	206	A	48	フルトリアホル	16.07	123	95	A
6	モノクロトホス	11.37	109	95	B	49	(E)-メトミノストロビン	16.13	133	160	A
7	ジクロラン	11.98	149	131	A	50	オキサジアゾン	16.22	112	147	C
8	カルボフラン	11.99	176	148	A	51	プロフェノホス	16.26	269	311	B
9	シマジン	12.07	173	138	A	52	イソプロチオラン	16.26	204	118	C
10	アトラジン	12.10	173	200	A	53	DEF (別名:トリブホス)	16.32	115	57	C
11	クロマゾン	12.16	107	78	B	54	フラムプロップメチル	16.33	170	129	C
12	ギントゼン	12.21	143	119	A	55	オキシフルオルフェン	16.37	170	146	B
13	プロピザミド	12.40	145	109	A	56	ピリメート	16.39	164	98	B
14	シアノホス	12.41	109	127	A	57	プロブフェジン	16.42	115	83	C
15	イサゾホス	12.65	119	120	A	58	(Z)-メトミノストロビン	16.53	133	160	B
16	トリアレート	12.79	184	226	A	59	イマザメタベンズメチルエステル	16.54	176	144	C
17	イプロベンホス	12.95	91	171	A	60	アザコナゾール	16.63	145	173	A
18	ペノキサコール	13.13	120	176	A	61	イソキサチオン	16.69	130	116	B
19	ホスファミドン	13.22	127	109	A	62	エチオン	17.05	175	185	A
20	アセトクロール	13.35	130	131	A	63	フルアクリリム	17.07	161	189	B
21	プロモブチド	13.38	176	114	A	64	オキサジキシル	17.20	132	117	A
22	クロルピリホスメチル	13.43	241	271	A	65	β-エンドスルフラン	17.20	125	123	B
23	プロバコール	13.47	99	90	B	66	トリブキシメストロビン	17.22	162	130	A
24	ピンクロザリン	13.49	241	212	A	67	カルフェントラゾニエチル	17.46	151	195	A
25	メタラキシル	13.65	162	132	A	68	ベナラキシル	17.55	148	132	A
26	アメトリン	13.76	170	212	A	69	ノルフルラゾン	17.75	145	260	A
27	プロメトリン	13.77	184	199	A	70	キノキシフェン	17.80	208	181	B
28	エトフメセート	14.09	132	188	A	71a	プロババキット-1	18.03	135	115	B
29	プロマシル	14.26	70	84	A	71b	プロババキット-2	18.07	135	115	A
30	フェンプロピキル	14.33	137	161	A	72	ヘキサジノン	18.05	71	85	A
31	クロタルジメチル	14.43	223	273	A	73	ジクロホップメチル	18.09	162	184	A
32	キノクラミン	14.53	194	148	B	74	ビラダフェンチオン	18.57	199	204	A
33	ニトロタルイソプロピル	14.57	181	127	A	75	ピベロホス	18.75	122		A
34	トリアジメホス	14.56	126	116	A	76	プロモプロピレート	18.77	185	155	A
35	プロモホスメチル	14.81	286	316	A	77	ホスメット	18.84	133	77	A
36	ジフェナミド	14.85	167	152	A	78	メトキシクロール	18.89	169	141	A
37	フサライド	14.94	144	142	A	79a	フェノトリン-1	19.07	133	168	B
38a	アレスリン-1,2	15.04	81	95	C	79b	フェノトリン-2	19.18	153	168	A
38b	アレスリン-3,4	15.15	81	95	B	80	テトラジホシ	19.38	201	166	B
39	ジメタメリン	15.47	94	122	A	81	ピラゾホス	19.83	193	177	A
40	ジメピレート	15.47	112	69	A	82	フェンプロナゾール	21.14	129	102	A
41	メチダチオン	15.69	109	314	A	83	フルミオキサジン	22.42	325	176	A
42	テトラクロルピシホス	15.72	85	58	A	84	フルミクロラックベンチル	23.43	318	308	A
43	フェノキサコール	15.86	72	106	A	85	トルフェンピラド	23.88	145	171	A

*検出限界値について、A:0.001ppm B:0.005ppm C:0.01ppm

*検出限界値について、A:0.001ppm B:0.005ppm C:0.01ppm

表2 LC/MS/MS 測定農薬の保持時間及び測定イオン

ポジティブモード		農薬名	コーン電圧 (kV)	保持時間 (分)	モニターイオン					検出 * 限界値
					プレカーサー	プロダクト (定量)	コリジョン 電圧(eV)	プロダクト (定性)	コリジョン 電圧(eV)	
1	オキサミル	35	5.72	237	72	10	90	5		A
2	チアメトキサム	35	6.47	292	211	10	181	20		A
3	イミダクロプリド	35	7.52	256	209	15	175	15		A
4	クロチアエジン	35	7.59	250	169	10	132	10		A
5	クロリダゾン	35	8.54	222	92	20	65	25		A
6	オキシカルボキシ	35	9.25	268	175	10	147	20		A
7	チアクロプリド	40	9.52	253	126	15	90	30		A
8	アルジカルブ	35	10.45	208	116	5				A
9	アザメチホス	45	11.63	325	183	15	112	30		B
10	チアベンダゾール	40	11.95	202	175	25	131	20		B
11	イソキサフルトール	35	14.03	360	251	10	360	10		A
12	ジメチルモール	35	14.03	210	71	20	140	20		B
13	フェンメディファム	35	14.25	318	168	10	136	20		A
14	ピリフタリド	35	14.49	319	139	25	179	35		A
15	アジンホスメチル	35	14.87	318	160	5	77	25		A
16	ブタフェナシル	35	14.71	492	331	20	180	40		A
17	クロマフェノジド	35	14.80	395	175	35	339	5		A
18	イプロバカルブ	35	14.88	321	119	15	203	6		A
19	シメコナゾール	45	14.97	294	70	15	73	20		A
20	トリチコナゾール	40	14.97	318	70	15	125	20		A
21	シアゾファミド	35	14.97	325	108	10	325	5		A
22	テブフェノジド	35	15.05	353	297	5				A
23	フェノキシカルブ	35	15.16	302	116	10	88	15		A
24a	(E)-フェリムゾン	35	15.23	255	132	20	91	25		A
24b	(Z)-フェリムゾン	35	15.23	255	124	20	91	25		A
25	ジフルベンズロン	35	15.16	311	158	10	311	10		A
26	アニコホス	35	15.27	368	199	10	125	25		A
27	シフルフェナミド	35	15.27	413	295	15	241	20		A
28	インドキサカルブ	45	15.40	528	150	20	203	35		A
29	ピラゾリネート	40	15.57	439	91	30	173	15		B
30	ラクトフェン	35	15.81	479	344	10	223	30		A
31	フラチオカルブ	40	15.97	383	252	10	195	15		A
32	クロメプロップ	45	16.18	324	203	15	120	15		A
33	クロキントセツト	35	16.23	336	238	15	192	25		A
34	フルフェノクスロン	40	16.29	489	158	15	141	35		A
35	アバメクチン	35	17.05	891	305	15	594	15		B
36a	トリデモルフ-1	35	20.14	298	130	25	98	25		B
36b	トリデモルフ-2	35	20.94	298	130	25	98	25		B
ネガティブモード										
1a	トラルコキシジム-1	40	13.37	328	254	20	66	35		A
1b	トラルコキシジム-2	40	14.14	328	254	20	66	35		A
2	メトキシフェノジド	35	14.63	367	149	35	105	35		A
3	オリザリン	35	14.81	345	281	20	78	20		A
4	ナブロアニリド	45	15.12	290	143	15	93	15		A
5	ヘキサフルムロン	55	15.53	459	276	15	439	10		A
6	ルフェスロン	40	15.93	509	326	15	202	15		A

*検出限界値について、A:0.001ppm B:0.005ppm C:0.01ppm

2・2・3 液体クロマトグラフ/質量分析計

液体クロマトグラフの使用機器は、Waters 社製 Quattromicro APIを使用した。カラムなどの条件は以下のとおりである。カラム：GL sciences社製Inertsil ODS-3、粒径5 μ m、内径2.1mm、長さ150mm；カラム温度：40℃；注入量5 μ L；移動相流量：0.2mL/min；移動相A：5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液、移動相B：メタノール；測定モード：MRM測定；キャピラリー電圧：2.0kV；イオン源温度：100℃。

2・3 分析操作

2・3・1 試料の調製

試料約 1kg（はくさいとキャベツは 4 個）から、厚生労働省の農薬等の残留基準試験用検体の採取方法⁴⁾に従い、無作為に取り、フードプロセッサーで均一化した。均一化した試料はマヨネーズ瓶に入れ、冷凍保存した。残りの試料を有姿の状態で一部（100g 程度）冷蔵保存した。

2・3・2 抽出方法

均一化した試料 20g（米は 10g）を 300mL トールビーカーに入れ、アセトニトリル/水(80:20) 100mL を加えてホモジナイズした。抽出液を図 1 の器具の上部部分から流し込み、吸引ろ過した。ロートを外し、抽出液に塩化ナトリウム 15g、1mol/L リン酸緩衝液 (pH7) 2mL を加えて 5 分間振とうした。静置後、試料 5g 相当のアセトニトリル層 20mL（玄米の場合は 40mL）を、無水硫酸ナトリウムに通して乾燥させ、40℃以下で減圧濃縮した。残渣を緩やかな窒素ガスで乾燥させ、アセトニトリル/トルエン(3:1) 2mL に溶解させた。超音波でよく溶かした後、ミニカラム (ENVI-Carb/LC-NH₂) で精製を行った。ミニカラムは、予めアセトニトリル/トルエン(3:1) 10mL でコンディショニングしたものを用いた。試料液をミニカラムに負荷し、さらに同液 2mL で 3 回ナス型フラスコを洗いながら負荷し、12mL で溶出させた。集めた溶出液を減圧濃縮後、窒素気流下で乾燥させた。残渣に内標準溶液 500ppb アセトン溶液 1mL を加えて、超音波で溶解し、GC/MS 用の測定試料とした。さらにその最終検液 0.5mL を正確に別のスピッチ管に取り、窒素ガスで乾固した後、メタノール 2mL に再溶解したものを、LC/MS/MS 用の測定試料とした。測定試料はそれぞれバイアルに移し、GC/MS (SIM) 及び LC/MS/MS により測定した。GC/MS (SIM) 測定は、混合標準溶液ごとに作成した 3 通りのメソッドで行った。LC/MS/MS 測定は表 2 の通りポジティブモードとネガティブモードの 2 通りのメソッドで行った。定量は、GC/MS 測定は内部標準法により、LC/MS/MS 測定は絶対検量線法により行った。測定イオンを表 1 及び表 2 に示した。



図 1 ガラス製ろ過、振とう、液-液分配装置

2・4 検量線用標準液の作製

2・4・1 GC/MS 用標準液

農薬混合標準品 22, 31 及び 34 の原液を各農薬の濃度が 0.01-0.5 μ g/mL (アセタミプリド, アセフェート, メタミドホスは 0.05-2.5 μ g/mL) の範囲になるようにアセトンで希釈し、検量線用標準液を調製した。内標準物質の濃度が 500ppb になるように添加した。また、検量線用標準液は、試料中のマトリックス効果を排除するために、農薬が不検出の試料溶液を用いて作製した。

2・4・2 LC/MS/MS 用標準液

各標準品約 10mg を精秤し、アセトニトリル 10mL に溶解し、標準原液 1000ppm を作製した。これをメタノールで適宜希釈し、混合溶液を作製した。検量線用標準液として、0.005~0.1ppm の濃度の混合標準液を用いた。

2・5 添加回収試験

今回新たに追加を検討する 127 農薬 (GC/MS 測定用として農薬混合標準液 31 の 85 農薬, LC/MS/MS 測定用として 42 農薬) について行った。対象試料として、野菜はきゅうりまたはほうれん草を、米は玄米を用いた。均一化した試料 20g (玄米の場合は 10g) に、試料中濃度 0.05 μ g/g で添加し、2・3・2 の方法を用いて回収試験 (n=5) を行った。

2・6 農産物の調査

2006 年 5 月 29 日から 2007 年 1 月 23 日の期間で、県内の市場で購入した農産物 100 件（野菜 90 件、果実 5 件、玄米 5 件）について 2・3・2 の方法を用いて分析を行った。

3 結果及び考察

3・1 抽出及び精製工程の迅速・簡易化

従来、抽出液をろ過し、ビーカーで受けた後、分液ロートに移し替えていたため、使用する器具が多く、操作も煩雑であったが、図 1 の器具を使用することろ過、振とう、液-液分配の操作を一式の器具で行え、器具も最小限の使用で済むため、迅速化・簡易化の面で改善が見られた。この他、12 検体を同

時に濃縮可能な多検体濃縮装置及び多検体のミニカラムを装着可能なマニホールドを用いて、抽出から精製までの迅速化を図った。

3・2 ピーク分離の確認及び検量線の作成

農薬混合標準液 22, 31 及び 34 の 0.5µg/mL 溶液を
作製しそれぞれ GC/MS で測定した結果、良好な分離
が得られた。農薬混合標準液 31 の保持時間について
は表 1 に示す。22 及び 34 については前報で報告済み
である。³⁾ GC/MS の測定プログラムは農薬混合標準液
22 と 31 及び 34 に分けて作成し、1 試料につき 3 通
りのプログラムで測定を行った。各農薬について検

量線を 0.01-0.5µg/mL の濃度範囲で作成したところ、
良好な直線性を示した。LC/MS/MS 測定農薬について
も、0.005-0.1µg/mL の濃度範囲で良好な直線性を示し
た。なお、本法における各農薬の検出限界値は表1, 2
に示した。

3・3 添加回収試験の結果

各農薬の添加回収試験の結果を表 3, 4 に示す。
今回新たに検討した 127 農薬(GC:85 農薬,LC:42 農薬)
のうち、きゅうり、ほうれん草を用いた添加回収試
験で、回収率 70%~120%, RSD 10%以内の良好な回収
率が得られたのは 108 農薬(GC:72 農薬,LC:36 農薬)と

表3 GC/MS 測定農薬の添加回収試験結果

	農薬名	きゅうり (n=5)		玄米 (n=5)	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
1	MC	112.3	8.1	80.7	16.7
2	デクナゼン	78.6	11.7	75.9	11.9
3	プロボキシル	103.4	4.8	67.4	16.9
4	プロパクロール	93.0	8.2	83.9	12.2
5	ベンフルラリン	91.4	7.8	74.0	11.1
6	キノクロトホス	133.6	6.4	105.5	33.8
7	ジクロラン	95.8	8.3	81.3	12.4
8	カルボフラン	94.5	5.4	47.6	17.1
9	シマジン	96.4	6.5	81.3	10.3
10	アトラジン	93.3	6.6	80.1	12.9
11	クロマゾン	95.1	7.9	81.6	10.9
12	キントゼン	90.9	10.5	74.4	13.7
13	プロピザミド	100.5	6.6	84.0	11.1
14	シアノホス	94.2	7.3	82.0	18.1
15	イサゾホス	106.4	13.1	94.1	14.2
16	トリアレート	87.9	9.2	75.4	9.6
17	イプロベンホス	107.8	7.8	82.8	17.2
18	ベノキサコール	92.6	7.7	79.1	12.0
19	ホスファミドン	116.2	5.0	82.8	21.1
20	アセトクロール	101.1	8.0	83.8	11.0
21	プロモブチド	102.9	6.5	77.1	11.6
22	クロルピリホスメチル	98.1	5.2	76.6	12.3
23	プロパニル	110.1	6.2	92.4	12.1
24	ピンクロゾリン	96.4	6.1	80.6	13.1
25	メタラキシル	106.7	3.1	85.6	14.7
26	アメトリン	95.0	5.4	85.5	11.4
27	プロメトリン	92.3	4.7	81.9	10.7
28	エトフメセート	104.4	5.1	81.2	11.0
29	プロマシル	137.1	4.9	95.2	11.6
30	フェンプロピモルフ	98.0	7.7	82.4	9.8
31	クロルタージメチル	92.4	5.6	76.7	9.1
32	キノクラミン	95.7	5.4	86.8	17.7
33	ニトターレイソプロピル	93.7	6.0	79.0	12.9
34	トリアジメホス	97.4	5.5	84.0	11.9
35	プロモホスメチル	92.6	5.4	74.0	10.4
36	ジフェナミド	100.7	4.7	80.0	11.7
37	フサライド	86.6	5.0	79.8	11.9
38a	アレスリン-1,2	115.1	7.5	96.8	24.5
38b	アレスリン-3,4	106.3	11.0	138.6	23.7
39	ジメタメトリン	99.0	5.9	127.1	11.4
40	ジメビベレート	97.6	6.2	83.4	13.2
41	メチダチオン	104.9	5.5	91.2	11.3
42	テトラクロルビンホス	102.0	5.9	83.0	13.8
43	フェノチオカルブ	131.2	6.2	95.8	11.1
44	n-エンドスルファン	114.5	4.2	82.6	11.2
45	イソキサチオンオキシソ	135.8	5.4	96.0	34.4
46	フェナミホス	99.0	6.7	89.0	13.0
47	ナプロバミド	100.9	4.0	84.0	12.3
48	フルトリアホール	102.5	4.0	89.0	12.0
49	(E)-メトミノストロビン	105.1	3.8	89.0	12.0
50	オキサジアゾン	96.8	4.9	79.4	10.5
51	プロフェノホス	107.4	3.3	79.1	14.1
52	イソプロチオラン	103.4	2.9	82.2	15.4
53	DEF (別名:トリブホス)	98.5	5.0	81.6	16.0
54	フラムプロップメチル	102.5	2.6	80.9	11.8
55	オキシフルオルフェン	100.9	3.9	83.4	16.5
56	ブピリメート	113.1	3.9	89.2	12.3
57	プロプロフェン	114.4	7.3	83.6	10.8
58	(Z)-メトミノストロビン	109.6	4.8	86.5	12.3
59	イマザメタベンズメチルエスデル	94.7	3.7	59.7	27.2
60	アザコナゾール	114.4	3.1	87.1	11.2
61	イソキサチオン	119.4	4.2	92.4	21.6
62	エチオン	100.5	4.3	82.4	11.4
63	フルアクリピリム	109.3	4.0	85.0	10.8
64	オキサジキシル	114.8	4.8	89.6	12.4
65	β-エンドスルファン	104.6	3.8	82.8	14.2
66	トリプロキシストロビン	104.0	4.5	82.8	11.1
67	カルブフェントラゾニエチル	110.5	4.8	85.3	13.0
68	ベナラキシル	102.8	4.6	87.1	12.6
69	ノルフルラゾン	109.4	2.2	95.3	11.8
70	キノキシフェン	97.5	3.8	82.8	10.6
71a	プロババギット-1	109.6	4.1	95.1	18.2
71b	プロババギット-2	122.4	15.3	111.6	15.3
72	ヘキサジノン	101.0	3.8	89.8	10.4
73	ジクロホップメチル	100.8	3.9	85.2	9.4
74	ピリダフェンチオン	99.8	5.3	90.2	11.5
75	ビバロホス	97.2	5.5	86.4	13.9
76	プロモプロピレート	99.6	4.6	86.0	11.1
77	ホスメット	122.4	3.4	94.3	14.4
78	メトキシクロール	126.4	3.5	88.7	7.6
79a	フェノトリノ-1	107.6	5.7	78.2	4.0
79b	フェノトリノ-2	106.9	23.1	59.5	9.9
80	テトラジホス	124.2	5.9	101.7	12.0
81	ビラゾホス	101.2	4.2	93.7	9.7
82	フェンプロナゾール	82.4	3.4	91.7	8.6
83	フルミオキサジン	93.3	6.7	86.8	16.4
84	フルミクロラックベンチル	103.7	2.8	82.3	11.7
85	トルフェンピラド	104.6	4.9	86.7	9.9

表4 LC/MS/MS 測定農薬の添加回収試験結果

[ポジティブモード]					
	農薬名	ほうれん草 (n=5)		玄米 (n=5)	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
1	オキサミル	88.6	3.9	91.3	14.2
2	チアメトキサム	92.0	1.8	87.9	15.6
3	イミダクロプリド	87.9	6.1	99.7	12.4
4	クロチアニジン	95.3	5.4	95.1	13.6
5	クロリダゾン	97.6	2.6	92.8	11.5
6	オキシカルボキシ	83.3	3.0	91.5	14.4
7	チアクロプリド	94.7	3.1	99.6	11.1
8	アルジカルブ	68.7	11.1	97.7	17.3
9	アザメチホス	96.3	5.2	146.5	26.7
10	チアベンダゾール	84.0	4.9	10.2	99.6
11	イソキサフルトール	95.6	6.2	73.7	27.3
12	ジメチルモール	76.5	6.0	0.5	31.0
13	フェンメディファム	84.2	5.7	90.5	17.8
14	ピリフタリド	100.4	3.4	87.6	17.6
15	アジンホスメチル	91.6	8.5	100.6	23.0
16	ブタフェナシル	93.4	4.8	94.8	11.7
17	クロマフェノジド	94.1	1.9	92.8	11.9
18	イプロバリカルブ	90.7	3.8	93.1	13.0
19	シメコナゾール	94.9	2.3	91.7	8.7
20	トリチコナゾール	109.0	8.7	83.9	10.4
21	シアゾファミド	65.7	4.3	64.9	11.8
22	テブプロフェン	99.5	3.9	91.5	16.2
23	フェノキシカルブ	96.1	2.8	91.3	10.3
24	(E,Z)-フェリムゾン	97.5	3.4	71.9	8.6
25	ジフルベンズロン	89.0	4.6	90.6	11.3
26	アニロホス	90.9	7.0	99.1	11.6
27	シフルフェナミド	92.3	5.7	88.1	13.8
28	インドキサカルブ	91.5	5.7	98.3	12.6
29	ピラジリネート	67.9	17.1	102.3	29.7
30	ラクトフェン	89.3	5.0	88.0	13.8
31	フラチオカルブ	93.9	5.2	90.4	13.6
32	クロメブプロップ	90.9	3.8	87.7	7.3
33	クロキントセツ	83.7	4.8	83.1	15.0
34	フルフェノクスロン	90.2	2.4	93.0	11.9
35	アバメクチン	116.1	27.4	101.7	15.7
36a	トリデモルフ-1	26.0	60.2	69.9	36.2
36b	トリデモルフ-2	24.9	42.4	86.1	27.9

[ネガティブモード]					
	農薬名	ほうれん草 (n=5)		玄米 (n=5)	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
1a	トラルコキシジム-1	39.4	14.0	55.7	13.3
1b	トラルコキシジム-2	34.0	14.5	67.1	11.9
2	メトキシフェノジド	81.2	7.2	88.5	14.7
3	オリザリン	85.5	6.7	96.4	13.7
4	ナプロアニリド	85.5	6.8	85.7	14.6
5	ヘキサフルムロン	85.4	7.3	82.0	15.8
6	ルフェヌロン	81.0	8.4	86.8	16.3

なり、ばらつきはあるものの(10.5%~27.4%)70%~120%の回収率を得た。農薬は6農薬(GC:5農薬,LC:1農薬)であった。また、回収率が120%以上(RSD 3.4%~15.3%)であったのは8農薬(全てGC)、回収率が50%~70%(RSD4.3%~17.1%)では3農薬(全てLC)であった。玄米での添加回収率はばらつきがみられるものの(表3, 4), 70%-120%の添加回収率を得たものは115農薬あった。

3・4 実試料の検査結果

野菜90件, 果実5件, 玄米5件について検査を実施した結果を表5に示す。野菜では、ねぎ 6/6件(農薬を検出した検体数/各農産物の全検体数), ほうれん草 4/5件, きゅうり 3/7件, トマト 3/6件, 白菜 3/3件, 水菜 3/4件, チンゲン菜 2/2件, ナス 2/7件で農

薬が検出された。その他の農産物については表5, 6のとおりである。

なお、今回基準値を上回った農作物におけるフルバリネート、フェリムゾン、インドキサカルブについては、一律基準0.01ppmが適用され、ルフエヌロン、シラフルオフェンについては暫定基準値が適用された。これまでの検査で、検出頻度の高い農薬は、米ではフェリムゾン(4検体)、野菜ではイミダクロプリド(7検体)、クロチアニジン(6検体)、フルフェノクスロン(9検体)、アセタミプリド(3検体)、チアメトキサム(4検体)、メタラキシル(3検体)などであった(表5, 6)。2種類以上の農薬が検出されたものは、米が2検体、野菜は14検体、果実は1検体であった。

表5 残留農薬の検出状況（農薬別）（100検体中）

LC/MS/MS測定					
農薬名	用途	農作物名	検出濃度 (ppm)	基準値 (ppm)	検出濃度/ 基準値
イミダクロプリド	殺虫剤	ナス	0.01	0.5	0.02
		きゅうり	0.02	1	0.02
		ほうれん草	0.01	5	0.002
		うり	0.01	1	0.01
		チンゲン菜	0.01	5	0.002
		ねぎ	0.01	0.02	0.5
		水菜	0.3	5	0.06
		ミツバ	0.09	5	0.018
		セロリ	0.09	5	0.018
(E, Z)-フェリムゾン	殺菌剤	米	0.04	1	0.04
		米	0.05	1	0.05
		米	0.1	1	0.1
		米	0.07	1	0.07
		水菜	0.02	0.01	2
クロチアニジン	殺虫剤	米	0.03	0.5	0.06
		ねぎ	0.09	0.7	0.13
		ねぎ	0.04	0.7	0.057
		ナス	0.02	1	0.02
		チンゲン菜	0.01	5	0.002
		巨峰	0.01	5	0.002
フルフェノクスロン	殺虫剤	サラダ菜	0.7	10	0.07
		トマト	0.4	0.5	0.8
		ほうれん草	1.5	10	0.15
		ほうれん草	0.1	10	0.01
		ゴーヤ	0.03	2	0.003
		大根の葉	0.2	10	0.02
		ねぎ	0.8	10	0.08
		きゅうり	0.02	2	0.002
		小松菜	0.1	10	0.01
		かつお菜	0.1	10	0.01
		セロリ	0.14	10	0.014
		シフルフェナミド	殺菌剤	きゅうり	0.02
チアメトキサム	殺虫剤	ねぎ	0.02	2	0.01
		ねぎ	0.1	2	0.05
		ねぎ	0.03	2	0.015
		チンゲン菜	0.02	2	0.01
ルフエヌロン	殺虫剤	ナス	0.03	0.5	0.06
		チンゲン菜	0.05	0.02	2.5
インドキサカルブ	殺虫剤	ねぎ	0.4	2	0.2
		春菊	0.4	0.01	40
GC/MS測定					
アセタミプリド	殺虫剤	サラダ菜	1	5	0.2
		にら	2	5	0.4
		きゅうり	0.04	5	0.008
		チンゲン菜	0.04	5	0.008
ジェトフェンカルブ	殺菌剤	トマト	0.2	5	0.04
		トマト	0.3	5	0.1
フサライド	殺菌剤	米	0.01	1	0.01
		米	0.04	1	0.04
メタラキシル	殺菌剤	きゅうり	0.1	2	0.05
		白菜	0.02	2	0.01
アセフェート	殺虫剤	ほうれん草	0.08	6	0.01
イソキササエン	殺虫剤	にら	0.1	0.1	1.0
テフルトリン	殺虫剤	大根	0.05	0.1	0.5
トリアジメホシ	殺菌剤	パセリ	0.1	1	0.1
トリシクラゾール	殺菌剤	ほうれん草	0.01	0.02	0.5
ピリダベン	殺虫剤	トマト	0.01	1	0.01
フェンバレーレート	殺虫剤	白菜	0.03	3	0.01
		白菜	0.8	10	0.08
フルバリネート	殺虫剤	水菜	0.2	0.01	20
		パセリ	0.02	2	0.01
シラフルオフェン	殺虫剤	ねぎ	0.3	0.05	60
		水菜	0.02	0.05	0.40

表6 残留農薬の検出状況（農作物別）

農作物名	検出数/ 検査数	検出農薬	検出濃度 (ppm)
米	4/5	フェリムゾン	0.04-0.1
		クロチアニジン	0.03
		フサライド	0.01-0.04
大根	1/3	デフルトリン	0.05
白菜	3/3	フェンバレーレート	0.1-0.8
		メタラキシル	0.02
水菜	3/4	フルバリネート	0.2
		シラフルオフェン	0.02
		フェリムゾン	0.02
		イミダクロプリド	0.3
サラダ菜	1/2	フルフェノクスロン	0.7
ほうれん草	4/5	イミダクロプリド	0.01
		トリシクラゾール	0.01
		アセフェート	0.08
		フルフェノクスロン	0.1-1.5
きゅうり	3/7	メタラキシル	0.05-0.1
		イミダクロプリド	0.02
		シフルフェナミド	0.02
		アセタミプリド	0.04
		フルフェノクスロン	0.02
ねぎ	6/6	チアメトキサム	0.02-0.1
		クロチアニジン	0.04-0.09
		イミダクロプリド	0.01
		シラフルオフェン	0.3
ナス	2/7	フルフェノクスロン	0.8
		インドキサカルブ	0.4
		ペルメトリン	1.3
		クロチアニジン	0.02
トマト	3/6	イミダクロプリド	0.01
		ジェトフェンカルブ	0.2-0.3
		ピリダベン	0.01
チンゲン菜	2/2	フルフェノクスロン	0.4
		ルフエヌロン	0.05
		イミダクロプリド	0.01
		クロチアニジン	0.01
パセリ	1/3	チアメトキサム	0.02
		アセタミプリド	0.04
		マラチオン	0.02
うり	1/1	トリアジメホン	0.1
小松菜	1/2	イミダクロプリド	0.01
		フルフェノクスロン	0.1
春菊	1/5	プロピザミド	0.02
オクラ	1/4	インドキサカルブ	0.4
		ペルメトリン	0.2
にら	1/2	アセタミプリド	2
大根の葉	1/1	イソキサチオン	0.1
		フルフェノクスロン	0.2
ゴーヤ	1/1	フルフェノクスロン	0.03
巨峰	1/1	オキサジキシル	0.02
		クロチアニジン	0.01

表7 基準値を超えて検出した農薬の健康リスク評価

農産物名	検出農薬	実試料		ADI (mg/kg/day)	摂取量 / ADI (%)
		検出値 (ppm)	一日摂取量 (mg/kg)		
水菜	フルバリネート	0.2	0.001	0.005	20
ねぎ	シラフルオフェン	3	0.015	0.11	14
チンゲン菜	ルフェヌロン	0.05	0.00025	0.0047	5
水菜	フェリムゾン	0.02	0.0001	0.0064	1.6
春菊	インドキサカルブ	0.4	0.00203	0.0036	1.1

4 まとめ

今回は、2001年に報告したアセトニトリル/水抽出、固相抽出管精製による一斉分析法¹⁾を改良し、前報²⁾で報告した農薬に加えさらに127農薬について、添加回収試験を行い、分析法の検証を行った。その結果、野菜については127農薬中114農薬、玄米については115農薬において、70-120%という良好な結果が得られた。回収率が50%程度でも残留値以下の濃度を検出できる感度が得られた農薬や回収率が120%を超えた農薬についてもスクリーニングとしては利用可能と考え、前報で検討済みである97農薬を加えた結果、200を超える農薬のスクリーニングが可能となった。また、今回5件の実試料より基準値を上回る農薬が検出された。各農薬が検出された野菜を一日253.9g(直近の平成16年国民栄養調査が示した野菜の一日摂取量)を一生摂取した場合、体重1kg当たり(日本人の平均体重50kgと仮定する)の一日摂取量は、いずれもADI値を充分下回っており(表7)、今回検出され

(英文要旨)

た農薬の値については、健康上のリスクはないものと考えられる。今後、回収の悪かった農薬や回収率にばらつきのあった農薬、試料中のマトリックスの影響を受けたと思われる農薬については、より詳細な検討を行う必要がある。

文献

- 1) 中川礼子：アセトニトリル/水抽出-固相抽出管精製による残留農薬の一斉分析法，福岡県保健環境研究所年報第28号，83-88，2001.
- 2) 芦塚由紀、中川礼子：GC/MSによる農作物中残留農薬の一斉分析法の検討，福岡県保健環境研究所年報第30号，109-116，2003.
- 3) 平成17年1月24日付食安発第0124001号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性医薬品の成分である物質の試験法
- 4) 食品衛生法，「食品、添加物等の規格基準」第1食品の部 A 食品一般の成分規格の6の(2)

Screening method for residual pesticides in crops by GC/MS and LC/MS/MS

Satsuki Murata, Yuki Ashizuka, Jumboku Kajiwara, Hironori Hirakawa, Tsuguhide Hori,
Reiko Nakagawa

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

A simple and rapid method is described for the determination of multiple pesticides residues on crops, in correspondence with the newly introduced Positive-List System for the regulation of pesticides. We can investigate the presence of more than 200 pesticides using this method. In the 2006 surveillance of 100 crops of vegetables, fruits and brown rice, residues were detected in 39 cases involving vegetables, one case involving fruits, and 4 cases involving brown rice. In these cases, there were 5 cases involving vegetables demonstrating values over the standard limits.

[key words; residual pesticides, GC/MS, LC/MS/MS, Positive-List System]