

残留農薬検査の試験部位変更に対応するための検討

片田裕士, 新宅沙織, 高良浩司*¹

Using whole commodity for examination of residual agricultural chemicals instead of edible part

Yuji Katada, Saori Shintaku and Koji Takara*¹

キーワード: 残留農薬 STQ法 果実全体試料 可食部試料

Key words: Residual agricultural chemicals, STQ method, Whole commodity, Edible parts of fruit

はじめに

みかん, もも, キウイ, びわ, スイカ, まくわうりおよびメロン類の残留農薬基準について, 2019年9月より一部の農薬で試験対象部位が変更され, それまでは外果皮等を除いた可食部を試験対象としていたものが, 外果皮等を含む果実全体を試験対象とすることとなった. 現在は過渡期であり, 可食部を試験対象とする農薬が多数を占めるが, 将来的には全ての農薬の試験対象が果実全体に置き換わることが想定される. 和歌山県では上記7作物のうち, みかん, もも, キウイの行政検査を実施し, 外果皮等を除いた可食部を試験に供しているが, 今後を見据えると, 果実全体試料に対応した分析法等を検討する必要がある. また, これまで県内流通品の果実全体における農薬の残留状況については検査実績がなく実態が不明である. そこで本研究では, みかん, もも, キウイの果実全体を当センターの分析法であるSTQ法で測定し, その適用性について調べた. また, 上記3作物の県内流通品について果実全体に残留する農薬の実態調査を実施し, その状況を把握するとともに, 同じ検体で果実全体と可食部とで残留量に

違いがあるか検討したので併せて報告する.

研究方法

1. 測定対象農薬

GC-MSMSとLC-MSMSで測定する農薬について, それぞれ表1および表2に示す.

2. 試薬等

1) GC-MSMS用混合標準溶液

関東化学製の農薬混合標準液48, 同63, 同70, 同77, 同79と富士フィルム和光純薬製 α -BHC, β -BHC, γ -BHC, o,p'-DDT, p,p'-DDTを混合しアセトンで各農薬の濃度が1 μ g/mL(一部に5倍濃度のものを含む)となるように希釈し, さらにアセトン・ヘキサン混合液(=15:85)で1~50ng/mLとなるように希釈したものをGC-MSMSで測定する際の検量線用標準液とした.

2) LC-MSMS用混合標準溶液

関東化学製の農薬混合標準液45, 同54, 同55, 同58, 同63, 同78, 同79と林純薬工業製のSTQ法用農薬混合標準液を混合したものをメタノールで各農薬の濃度が1 μ g/mL(一部に2倍濃度および6倍濃度のものを含む)となるように希釈し, さらにアセトニトリル・メタノール・水混合液

表 1. GC-MSMS 測定対象農薬

1	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-イソプロピル)エタン	64	クロルピリホスメチル	127	トリアレート	190	フルシラゾール
2	2-(1-ナフチル)アセタミド	65	クロルフェナビル	128	トリシクラゾール	191	フルチアセトメチル
3	BHC	66	クロルフェンソン	129	トリアホス	192	フルトラニル
4	γ-BHC	67	クロルフェンビンホス	130	トリフルラリン	193	フルトリアホール
5	DDT	68	クロルブファム	131	トリフロキシストロピン	194	フルバリネート
6	EPN	69	クロルプロファム	132	トルクロホスメチル	195	フルフェンビルエチル
7	EPTC	70	クロルベンシド	133	トルフェンピラド	196	フルミオキサジン
8	TCMTB	71	クロロネブ	134	ナプロバミド	197	フルミクロラックベンチル
9	XMC	72	クロロベンジレート	135	ニトロタールイソプロビル	198	フルリドン
10	アクリナトリン	73	シアナジン	136	ノルフルラゾン	199	プレチラクロール
11	アザコナゾール	74	シアノホス	137	バクロブトラゾール	200	プロシミドン
12	アジンホスメチル	75	ジエトフェンカルブ	138	パラチオン	201	プロチオホス
13	アセタミプリド*	76	ジオキサチオン	139	パラチオンメチル	202	プロバクロー
14	アセトクロー	77	ジクロシメット	140	ハルフェンプロックス	203	プロバジン
15	アセフェート*	78	ジクロトホス	141	ビクロナフェン	204	プロバニル
16	アトラジン	79	ジクロフェンチオン	142	ビテルタノール	205	プロバホス
17	アニコホス	80	ジクロフルアニド	143	ビフェノックス	206	プロバルギット
18	アメトリン	81	ジクロホップメチル	144	ビフェントリン	207	プロビコナゾール
19	アラクロー	82	ジクロラン	145	ビベロニルプトキシド	208	プロビザミド
20	アレスリン	83	ジクロルボス	146	ビベロホス	209	プロヒドロジャクモン
21	イサゾホス	84	ジスルホトン	147	ビラクロホス	210	プロフェノホス
22	イソキサチオン	85	シニドンエチル	148	ビラゾホス	211	プロボキシ
23	イソフェンホス	86	シハロトリン	149	ビラフルフェンエチル	212	プロマシ
24	イソプロカルブ	87	シハロホップチル	150	ビラダフェンチオン	213	プロメリン
25	イソプロチオラン	88	ジフェナミド	151	ビリダベン	214	プロモブチド
26	イプロジオン	89	ジフェノコナゾール	152	ビリアフェノックス	215	プロモプロビレート
27	イプロベンホス	90	シフルトリン	153	ビリアチカルブ	216	プロモホス
28	イマザメタベンズメチルエステル	91	ジフルフェニカン	154	ビリアプロキシフェン	217	プロモホスエチル
29	イミベコナゾール	92	ジプロコナゾール	155	ビリミカブ	218	ヘキサコナゾール
30	ウニコナゾール p	93	シベルメトリン	156	ビリミジフェン	219	ヘキサジン
31	エスプロカルブ	94	シマジ	157	ビリミノバクメチル	220	ベナラキシ
32	エタルフルラリン	95	ジメタメトリン	158	ビリホスメチル	221	ベノキサコール
33	エチオフェンカルブ	96	ジメチピン	159	ビリメタニル	222	ベルメトリン
34	エチオン	97	ジメチルビンホス (Z)	160	ピロキロン	223	ベンコナゾール
35	エディフェンホス	98	ジメチナミド	161	ピンクロソリン	224	ベンダイオカルブ
36	エトキサゾール	99	ジメトエート	162	フィアロニル	225	ベンデメタリン
37	エトフェンプロックス	100	シメトリン	163	フェナミホス	226	ベンフルラリン
38	エトフメセート	101	ジメビレレート	164	フェナリモル	227	ベンフレセート
39	エトプロホス	102	シラフルオフェン	165	フェニトロチオン	228	ホサロン
40	エボキサコナゾール	103	スピロキサミン	166	フェノキサニル	229	ホスチアゼート
41	オキサジアゾン	104	スピロジクロフェン	167	フェノチオカルブ	230	ホスファミドン
42	オキサジキシル	105	ゾキサミド	168	フェノトリン	231	ホスメット
43	オキシフルオルフェン	106	ターバシル	169	フェノブカルブ	232	ホルモチオン
44	オリザリン	107	ダイアジノン	170	フェンアミドン	233	ホレート
45	カズサホス	108	ダイアレート	171	フェンクロルホス	234	マラチオン
46	カフェンストロール	109	チオベンカルブ	172	フェンスルホチオン	235	ミクロブタニル
47	カブタホール	110	チオメトン	173	フェンチオン	236	メカルバム
48	カルバリル	111	チルザミド	174	フェントエート	237	メタミドホス*
49	カルフェントラゾンエチル	112	テクナゼン	175	フェンバレート	238	メタラキシ
50	カルボキシ	113	テトラクロルビンホス	176	フェンブコナゾール	239	メチオカルブ
51	カルボフラン	114	テトラコナゾール	177	フェンプロバトリン	240	メチダチオン
52	キナルホス	115	テトラジホ	178	フェンプロビモル	241	メトキシクロー
53	キノキシフェン	116	テニルクロー	179	フサライド	242	メトブレン
54	キノクラミン	117	テブコナゾール	180	ブタクロー	243	メトミノストロピン
55	キノメチオナート	118	テブフェンピラド	181	ブタミホス	244	メトラクロー
56	キャブタン	119	テフルトリン	182	ブチレート	245	メビンホス
57	キントゼン	120	デメトン-S-メチル	183	ブピリメート	246	メフェナセト
58	クレソキシムメチル	121	デルタメトリン	184	ブプロフェジン	247	メフェンビルジエチル
59	クロゾリネート	122	テルブトリン	185	フラムプロップメチル	248	メブロニル
60	クロマジン	123	テルブホス	186	フルアクリピリム	249	モノクロトホス
61	クロルエトキシホス	124	トリアジメノール	187	フルキンコナゾール	250	レスメトリン
62	クロルタールジメチル	125	トリアジメホ	188	フルジオクソニル	251	レナシル
63	クロルピリホス	126	トリアゾホス	189	フルシトリネート		

* 5倍濃度

表 2. LC-MSMS 測定対象農薬

1 2-(1-ナフチル)アセタミド	53 クロメプロップ	105 テルブホス	157 フルトラニル
2 3-OH-カルボフラン	54 クロランスラムメチル	106 トラルコキシジム	158 フルトリアホール
3 EPTC	55 クロリダゾン	107 トリアジメノール*	159 フルバリネート
4 TCMTB	56 クロリムロンエチル	108 トリアスルフロ	160 フルフェナセット
5 XMC	57 クロルスルフロ	109 トリシクラゾール*	161 フルフェノクスロン
6 アザメチホス	58 クロルビリホス	110 トリチコナゾール	162 フルメツラム
7 アシベンゾラルS-メチル	59 クロルフェンビンホス	111 トリデモルフ	163 フルリドン
8 アジメスルフロ	60 クロルプロファミ	112 トリフルムロン	164 プレチラクロール
9 アジンホスメチル	61 クロロクスロン	113 トリフロキシスルフロ	165 プロバキサホップ
10 アセタミプリド**	62 ジウロン	114 トルクロホスメチル	166 プロピコナゾール
11 アセフェート**	63 ジェトフェンカルブ	115 トルフェンピラド	167 プロボキシカルバゾン
12 アゾキシストロピン	64 シクロエート	116 ナブタラム	168 プロボキスル
13 アトラジン	65 ジクロスラム	117 ナブロアニリド	169 プロマシル
14 アニロホス	66 シクロスルファミロン	118 ノバルロン	170 フロラスラム
15 アルジカルブ	67 ジクロトホス	119 ノルフルラゾン	171 ヘキサジノン
16 アルドキシカルブ	68 ジクロメジン	120 バクロプロトラゾール	172 ヘキサフルムロン
17 イオドスルフロメチル	69 ジクロルボス*	121 ハロキシホップ	173 ヘキシチアゾクス
18 インキサフルトール	70 シノスルフロ	122 ハロスルフロメチル	174 ペノキススラム
19 インフェンホス	71 ジフェノコナゾール*	123 ビテルタノール*	175 ベルメトリン
20 インプロカルブ*	72 シフルフェナミド	124 ビラクロストロピン	176 ベンシクロ
21 イプロバリカルブ	73 ジフルベンズロン	125 ビラクロホス	177 ベンスルフロメチル
22 イマザキン	74 シプロコナゾール*	126 ビラズスルフロエチル	178 ベンゾフェナップ
23 イマザメタベンズメチル	75 シプロジニル	127 ビラゾレート	179 ベンダイオカルブ*
24 イマザリル	76 シベルメトリン	128 ビリダベン	180 ベンディメタリン
25 イミダクロプリド	77 シマジ	129 ビリフェノックス	181 ホサロン
26 イミベンコナゾール*	78 シメコナゾール	130 ビリフタリド	182 ポスカリド
27 インダノファン	79 ジメチリモール	131 ビリプロキシフェン	183 ホスチアゼート*
28 インドキサカルブ	80 ジメチルビンホス(Z)	132 ビリミカーブ*	184 ホメサフェン
29 エスプロカルブ	81 ジメトモルフ	133 ビリミジフェン	185 ホラムスルフロ
30 エタメツルフロメチル	82 シラフルオフェン*	134 ビリミホスメチル	186 ホルクロールフェニユロン
31 エチオフェンカルブ	83 スピノサド	135 フェナミホス	187 マラチオン
32 エディフェンホス	84 スルフェントラゾン	136 フェナリモル	188 ミクロブタニル*
33 エトキシスルフロ	85 スルホスルフロ	137 フェノキサプロップエチル	189 メソスルフロメチル
34 エトプロホス	86 ダイアジノン	138 フェノキシカルブ	190 メソミル
35 エポキシコナゾール	87 ダイアレート	139 フェノブカルブ*	191 メタベンズチアズロン
36 オキサジクロメホン	88 ダイムロン	140 フェリムゾン	192 メタミドホス**
37 オキサミル	89 チアクロプリド	141 フェンアミドン	193 メチオカルブ*
38 オキシカルボキシン	90 チアベンダゾール	142 フェンスルホチオン*	194 メトキシフェノジド
39 カズサホス	91 チアメトキサム	143 フェンチオン	195 メトスラム
40 カルバリル*	92 チオジカルブ	144 フェントエート	196 メトスルフロメチル
41 カルプロバミド	93 チオベンカルブ	145 フェンビロキシメート	197 メトラクロール
42 カルボフラン	94 チジアズロン	146 フェンコナゾール	198 メバニピリム
43 キザロホップエチル	95 チフェンスルフロメチル	147 フェンヘキサミド	199 メフェナセット
44 キナルホス	96 チフルザミド	148 フェンメディファミ	200 メプロニル
45 キノクラミン	97 テトラクロルピンホス	149 プタフェナシル	201 モノクロトホス
46 クミルロン	98 テトラコナゾール	150 プチレート	202 モノリニユロン
47 クロキントセットメキシル	99 テニルクロール	151 フラザスルフロ	203 ラクトフェン
48 クロジナホップ酸	100 テブコナゾール	152 フラチオカルブ	204 リニユロン
49 クロチアニジン	101 テブチウロン	153 フラメトビル	205 ルフェヌロン
50 クロフェンセット	102 テブフェノジド	154 フルアジホップ	206 レナシル*
51 クロフェンテジン	103 テブフェンピラド	155 フルシトリネート	
52 クロマフェノジド	104 テフルベンズロン	156 フルシラゾール*	

* 2倍濃度 ** 6倍濃度

(=25:45:30) で0.4~20ng/mLとなるように希釈したものをLC-MSMSで測定する際の検量線用標準液とした。

3) 溶媒および試薬

アセトニトリル, アセトン, ヘキサンおよび塩化ナトリウムは富士フィルム和光純薬製残留農薬・PCB試験用, クエン酸3ナトリウム2水和物は富士フィルム和光純薬製特級, 無水硫酸マグネシウムは富士フィルム和光純薬製和光特級, クエン酸水素2ナトリウム1.5水和物およびポリエチレングリコール300は富士フィルム和光純薬製和光1級, ギ酸およびメタノールは富士フィルム和光純薬製LC/MS用を使用した。水はELGA LabWater 製PURELAB Chorus1 Analytical Researchで精製した超純水を使用した。

4) 固相抽出カラム

固相抽出カラムとして, アイスティサイエンス製 Smart-SPE (C18-30, C18-50, PSA-30)を使用した。

3. 装置

GC-MSMSとLC-MSMSの測定条件について, 表3および表4に示す。また, 自動固相抽出装置はアイスティサイエンス社のST-L400を使用した。

4. 試験溶液の調製 (STQ法)

ドライアイスを用いて凍結粉碎した試料10gを採取し, 図1に示すフローに従って試験溶液を得た。

なお, 試験溶液は抽出操作後の固相精製の方法をそれぞれ変えたGC-MSMS測定用とLC-MSMS測定用の2種類を調製した。

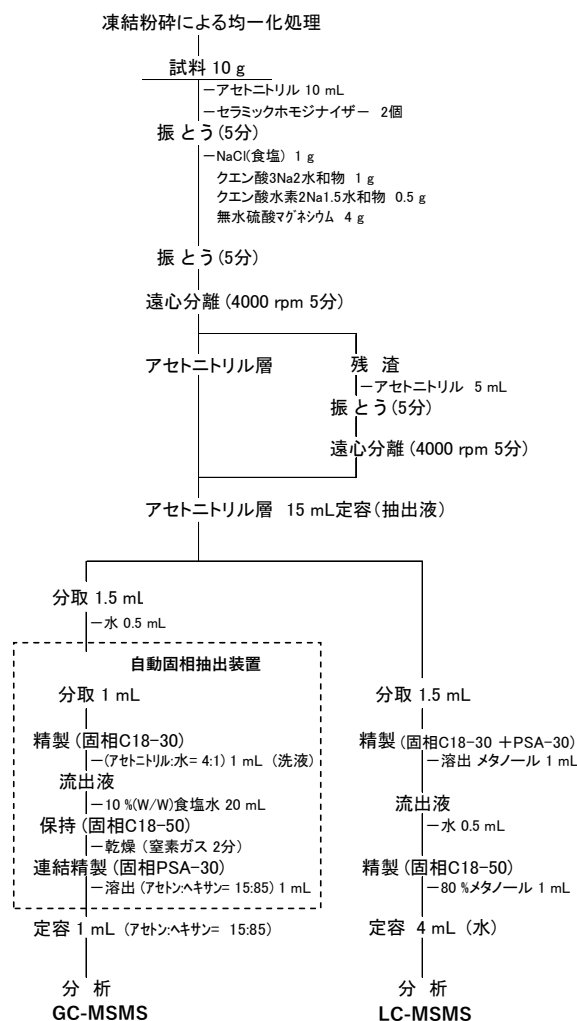


図1. STQ法分析フロー

表4. LC-MSMS 測定条件

表3. GC-MSMS 測定条件

G C	: Agilent 7890
MSMS	: Agilent 7000B
注入法	: Splitless(purge 4min) 注入量: 25 µL
	2層サンドウィッチ
	L1: エアーギャップ 1 µL
	L2: ポリウム 2.5 µL L2: エアーギャップ 1 µL
	※L2: 0.02%PEG・2ppmフェナントレン混合液
注入口温度	: 70°C(0.3min)-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C(32.3min) (total 35.0min)
カラム	: DB-5MS Inert(30 m×0.25 mm I.D.膜厚0.25 µm)
カラム温度	: 50°C(4min)-(25°C/min)-125°C-(10°C/min)-300°C(6min)- -(20°C/min)-310°C(0min) (total 31min, ポストラン 8min)
流速	: 1.2 mL/min
インターフェイス温度	: 290°C
イオン源温度	: 280°C
四重極温度	: 150°C
測定モード	: MRM

L C	: Agilent 1200シリーズ
MSMS	: Agilent 6460 QQQ
カラム	: SUPELCO Ascentis ExpressC18 2.1 mm, 100 mm, 2.7 µm
移動相	: A : 0.05% HCOOHaq B : MeOH
流速	: 0.25 mL/min
カラム温度	: 40°C
注入量	: 1.0 µL
シースガス温度	: 100°C
ガス温度	: 300°C
キャピラリー電圧	: +3000 V
イオン化モード	: ESI (+)
測定モード	: Dynamic MRM
分析時間	: 57min (測定時間 38min)

(移動相)	Time	A(%)	B(%)
	0	90	10
	6	60	40
	30	25	75
	35	0	100
	42	0	100
	43	90	10
	50	90	10

5. 妥当性評価試験

みかん、もも、キウイの果実全体および可食部について、妥当性評価ガイドライン¹⁾に従い、STQ法を用いて添加回収試験（添加濃度10ppb）を行い、GC-MSMSおよびLC-MSMSで測定した結果から各評価項目（真度、併行精度、室内精度）を算出した。

6. 実態調査

県内で流通するみかん15検体、もも11検体、キウイ8検体について、同じ試料から外果皮を含む「果実全体」試料と外果皮を除いた「可食部」試料を調製した。それぞれSTQ法により前処理を行い、GC-MSMSおよびLC-MSMSで測定した。

結果および考察

1. 妥当性評価試験

妥当性評価試験の結果、目標値を全て満たした農薬数を表5および表6に示す。GC-MSMS測定農薬、LC-MSMS測定農薬ともに3作物の果実全体試料において大部分の農薬が妥当性評価試験の目標値を満たしたことから、STQ法は、測定法の変更や改良をしなくとも十分な数の農薬で果実全体試料に適用できると考えられた。

表5. 妥当性評価試験で目標値を満たした農薬数 (GC-MSMS)

作物名	可食部	果実全体
みかん	201	197
もも	184	161
キウイ	194	175

表6. 妥当性評価試験で目標値を満たした農薬数 (LC-MSMS)

作物名	可食部	果実全体
みかん	201	195
もも	197	194
キウイ	197	195

2. 実態調査

実態調査で2ppb以上（アセタミプリドは10ppb以上）検出した農薬を表7～表9に示す。

3作物とも基準超過した検体は無く、検出濃度は基準値を大きく下回っていたことから、外果皮を含む果実全体においても農薬が過剰に残留しているケースは少ないと考えられた。また、3作物とも果実全体の方が可食部よりも検出する農薬数が多く濃度も高い傾向であったことから、果実表面に農薬を散布する場合を考えると、外果皮に多くの農薬が留まって残留するものと考えられた。しかしながら、もも2検体でアセタミプリドの可食部の濃度が果実全体の濃度を上回っていた（果実全体9.7ppb[参考値]、可食部14ppb）（果実全体17ppb、可食部45ppb）。そこで、検出した農薬の可食部への移行のしやすさについて検討するため、各農薬のオクタノール/水分配係数（log Pow）が1より小さいものを「水溶性」、大きいものを「脂溶性」として定義し、検出した農薬を評価した。

実態調査の結果から、脂溶性農薬の可食部での検出濃度は、いずれも果実全体の濃度を大幅に下回っており、脂溶性農薬は外果皮部分に留まって残留する傾向が高いと考えられた。

他方、水溶性農薬については、アセタミプリド以外の水溶性の農薬においても可食部の結果と果実全体の結果が近いケースが散見された（表10）。このことから、水溶性の農薬は脂溶性農薬よりも可食部に移行しやすい傾向があると考えられた。

まとめ

当センターの測定法であるSTQ法の果実全体試料への適用性について調べるため、みかん、もも、キウイの果実全体試料を測定した。妥当性評価試験の結果から、STQ法は、測定法の変更や改良をしなくとも、果実全体試料に十分適用できると考えられた。

また、県内流通品の実態調査の結果から、3作物とも基準超過した検体は無く、検出濃度は基準値を大きく下回っていたことから、外果皮を含む果実全体においても農薬が過剰に残留しているケースは少ないと考えられた。さらに同一検体における果実全体試料と可食部試料との比較から、脂溶性農薬については、外果皮に留まって残留する傾向があるものと思われ、水溶性農薬については、脂溶性農薬と比較すると可食部に移行しやすいものと考えられた。

文 献

- 1) 厚生労働省 平成22年12月24日食安発1224第1号
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（別添）
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

表7. 実態調査で検出した農薬
(みかん 15 検体)

検出農薬	検出数	検出濃度 (ppb)	基準値	基準値	log Pow
			外果皮含む (ppb)	可食部 (ppb)	
(果実全体)					
エトキサゾール	2	3.5, 14	2,000	—	5.52
クレソキシムメチル	2	2.3, 2.7	—	2,000	3.43
クロルフェナビル	2	14, 14	—	300	4.83
テブコナゾール	3	2.4~2.4	3,000	—	3.7
トリフロキシストロビン	2	2.2, 7.9	2,000	—	4.5
トルフェンピラド	4	22~35	—	3,000	5.61
フェントエート	2	23,170	—	100	3.52
フェンプロバトリン	1	43	2,000	—	6
ブプロフェジン	1	17	1,000	—	4.8
メチダチオン	8	30~470	—	5,000	2.2
イミダクロプリド	6	2.3~17	—	300	0.57
クロチアニジン	3	5.1~8.6	—	1,000	0.7
(可食部)					
イミダクロプリド	6	2.2~9.6	—	300	0.57
クロチアニジン	2	2.4, 2.7	—	1,000	0.7

表9. 実態調査で検出した農薬
(キウイ 8 検体)

検出農薬	検出数	検出濃度 (ppb)	基準値	基準値	log Pow
			外果皮含む (ppb)	可食部 (ppb)	
(果実全体)					
イプロジオン	2	14, 280	5,000	—	3
クレソキシムメチル	1	1100	—	1,000	3.43
ブプロフェジン	2	2.1, 2.6	15,000	—	4.8
メチダチオン	1	7.6	—	200	2.2
ピラクロストロビン	1	3.8	—	50	3.99
クロチアニジン	1	150	—	30	0.7
(可食部)					
イプロジオン	1	15	5,000	—	3
クレソキシムメチル	1	34	—	1,000	3.43
クロチアニジン	1	8.2	—	30	0.7

表8. 実態調査で検出した農薬
(もも 11 検体)

検出農薬	検出数	検出濃度 (ppb)	基準値	基準値	log Pow
			外果皮・種子含む (ppb)	可食部 (ppb)	
(果実全体)					
クレソキシムメチル	2	3.6, 4.5	—	1,000	3.43
シベルメトリン	1	33	5,000	—	6.33
テブコナゾール	2	10, 11	2,000	—	3.7
トリフロキシストロビン	1	5.1	5,000	—	4.5
フェンプロバトリン	5	5.6~70	15,000	—	6
ブプロフェジン	2	4.1, 26	6,000	—	4.8
ベルメトリン	1	7.8	7,000	—	6.5
アセタミプリド	5	13~20	—	2,000	0.8
チアマトキサム	1	17	—	500	-0.13
(可食部)					
アセタミプリド	2	14, 45	—	2,000	0.8

表10. 実態調査で検出した水溶性農薬
(抜粋)

	果実全体	可食部	可食部/ 果実全体	農作物
	(ppb)	(ppb)		
イミダクロプリド (log Pow : 0.57)	4.9	4.7	0.97	みかん
	2.6	2.5	0.99	みかん
	12.3	4.3	0.35	みかん
	16.8	9.6	0.57	みかん
	10.0	7.5	0.75	みかん
クロチアニジン (log Pow : 0.7)	2.3	2.2	0.98	みかん
	8.6	2.7	0.31	みかん
	5.6	2.4	0.42	みかん
アセタミプリド (log Pow : 0.80)	5.1	1.2	0.24	みかん
	9.7	14.5	1.49	もも
	17.2	44.7	2.60	もも