

# いちごにおける残留農薬の基準値超過事例についての報告

食品薬品部

菅谷 京子 泉 聡美<sup>1</sup> 渡辺 真美子 徳田 侑子  
若林 勇輝 大山 周子 市本 範子 (<sup>1</sup> 県北健康福祉センター)

## 1 はじめに

平成30年度に収去検査を実施したいちごから、基準値を超過する農薬が検出されたので報告する。

## 2 試験方法

### 2.1 試料

平成31年1月に県内保健所が収去したいちご

### 2.2 試薬類

標準品には、関東化学(株)製「農薬混合標準液48」、「同54」、「同58」、「同63」、「同70」、「同77」、「同78」及び「同79」並びに和光純薬工業(株)、AccuStandard, Inc.、Dr. Ehrenstorfer GmbH及びRiedel-de Haën製残留農薬分析用を用いた。各農薬が2 µg/mLとなるようアセトン/n-ヘキサン(1:1)及びメタノールを用いて混合標準原液を調製した(ただし、アセタミプリド・アセフェート・メタミドホスでは5倍濃度)。その他の試薬は、関東化学(株)及び和光純薬工業(株)製を、固相抽出カラム(GC/PSA)はジーエルサイエンス(株)製を用いた。

### 2.3 検査対象農薬(表1)

GC-MS/MS 214項目 LC-MS/MS 77項目  
(うちGC-MS/MS、LC-MS/MS共通項目10項目)

### 2.4 装置及び測定条件

#### 2.4.1 GC-MS/MS

装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製  
ガスクロマトグラフタンデム質量分析装置  
TSQ QuantumGC

カラム：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製  
TR-PESTICIDE (φ 0.25 mm×30 m, 0.25 µm)

キャリアガス：He 注入量：2 µL (スプリットレス)  
カラム流量：1.0 mL/min カラム温度：50°C (1 min)  
-25°C/min-150°C-5°C/min-250°C-10°C/min-  
280°C (12 min) 注入口温度：240°C イオン源温度：  
250°C インターフェース温度：260°C イオン化モード：  
EI 測定モード：SRM コリジョンガス：Ar

#### 2.4.2 GC-FPD

装置：(株)島津製作所 GC-2020

カラム：Rtx-1701 (φ 0.25 mm×30 m, 0.25 µm)

キャリアガス：He 注入量：2 µL (スプリットレス)  
カラム流量：1.86 mL/min カラム温度：60°C (1 min)  
-25°C/min-180°C-3°C/min-230°C-7°C/min-280°C  
(12 min) 注入口温度：250°C 検出器温度：280°C 水  
素：80 mL/min 空気：120 mL/min

#### 2.4.3 LC-MS/MS

装置：LC部；(株)島津製作所 Prominence

MS/MS部；AB SCIEX 3200Q TRAP<sup>®</sup>

カラム：TSK-GEL ODS-100V (東ソー(株)製 2.0 mm×150 mm,  
5 µm) ガードカラム：TSKguardgel ODS-100V (東ソー  
(株)製 2.0 mm×10 mm, 5 µm)

カラム温度：40°C 流量：0.2 mL/min 注入量：5 µL

イオン化モード：ESI 測定モード：Positive

移動相：A液：酢酸アンモニウム水溶液

B液：酢酸アンモニウムメタノール溶液

時間(分)	0	1	3.5	6	8	17.5	30	30.1
A液(%)	85	60	60	50	45	5	5	85
B液(%)	15	40	40	50	55	95	95	15

## 2.5 試験溶液の調製方法

### 2.5.1 スクリーニング試験

当センターで検討した、QueChERS法と固相抽出を組み合わせた農産物迅速検査法により実施した。

#### (1) 抽出

均質化した試料15 gを50 mL遠沈管にとり、1%酢酸含有アセトニトリル15 mLを加え、ポリトロン<sup>®</sup>で1分間ホモジナイズした。その後、無水酢酸ナトリウム1.5 g、無水硫酸マグネシウム6 gを加え、手で1分間激しく振とうした後、遠心分離(3200 rpm、5分間)し、アセトニトリル層を得た。

#### (2) 精製

アセトニトリル層8 mLにトルエン3 mL及び無水硫酸マグネシウム1 gを加え、攪拌し、GC/PSAカラムに負荷した後、アセトニトリル/トルエン(3:1)20 mLで溶出させた。エバポレーターを用いて溶出液を40°C以下で1 mL以下に濃縮した後、アセトン10 mLを加え1 mL以下に濃縮し、窒素ガスで乾固した。残留物をアセトン/n-ヘキサン(1:1)で4 mLに定容したものをGC-MS/MS用試験溶液とした。GC-MS/MS用試験溶液のうち2 mLを量り取り、エバポレーターを用いて40°C以下で1 mL以下に濃縮した後、窒素ガスで乾固した。残留物をメタノールに溶解し、4 mLに定容したものをLC-MS/MS用試験溶液とした。

### 2.5.2 確認試験

スクリーニング試験で使用した試料に、前処理操作前に一部冷凍保存しておいた試料を解凍し均質化して合わせ、通知<sup>1)</sup>に準じてn=5で実施した。

#### (1) 抽出

均質化した試料20 gにアセトニトリル40 mL、ケイソ

ウ土 2.5 g を加え 5 分間ホモジナイザー処理した。抽出液を吸引ろ過し、残留物にアセトニトリル 30 mL を加えて 3 分間ホモジナイザー処理した。その後、吸引ろ過してろ液を合わせ、100 mL に定容したものを抽出液とした。

## (2) 塩析

抽出液 20 mL を分液ロートにとり、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) 20 mL を加え、10 分間振とうした。30 分間静置した後、アセトニトリル層を分取し、無水硫酸ナトリウム約 4g を加え、30 分間放置した。その後、ろ紙でろ過し、エバポレーターを用いてろ液を 40°C 以下で 1 mL 以下に濃縮し、残留物にアセトニトリル/トルエン (3:1) 2 mL を加えて溶解した。

## (3) 精製

「2.5.2(2)」で得られた溶液を GC/PSA カラムに負荷した後、アセトニトリル/トルエン (3:1) 20 mL で溶出させた。

エバポレーターを用いて溶出液を 40°C 以下で 1 mL 以下に濃縮した後、アセトン 10 mL を加え 1 mL 以下に濃縮し、更にアセトン 5 mL を加え 1 mL 以下に濃縮し、窒素ガスで乾固した。残留物をアセトン/*n*-ヘキサン (1:1) で 2 mL に定容したものを GC-MS/MS 用試験溶液とした。GC-MS/MS 用試験溶液のうち 1 mL を量り取り、窒素ガスで乾固した。残留物をメタノールに溶解し、2 mL に定容したものを LC-MS/MS 用試験溶液とした。

## 2.6 定量法

検量線用にマトリックス標準液を調製し、ピーク面積を用いる絶対検量線法により定量した。プロチオホスとフルフェノクスロンが検出されていない試料について

「2.5」により同様に処理し得られた試験溶液をマトリックス溶液とした。マトリックス標準液は、マトリックス溶液の一定量を採り、乾固した後、同量の適宜希釈した混合標準液に再溶解して調製した。なお、定量下限値は、0.005 µg/g とした (ただし、5 倍濃度の混合標準液の項目では 0.025 µg/g)。

## 3 結果及び考察

### 3.1 スクリーニング試験

#### 3.1.1 GC-MS/MS

プロチオホスと保持時間が一致するピークが観察された。定量イオン ( $m/z$ : 238.97) 及び定性イオン ( $m/z$ : 139.02) のクロマトグラムを比較したところ、混合標準液、マトリックス標準液及び試料で一致したことから、検出されたピークはプロチオホスと推察した。定量値を算出した結果、基準値 0.3 µg/g を超過する 3.8 µg/g であったため、確認試験を行うこととした。

#### 3.1.2 LC-MS/MS

同じ試料でフルフェノクスロンと保持時間が一致するピークが観察された。電圧を段階的に変えて確認したところ、混合標準液、マトリックス標準液及び試料でスペ

クトルの変化が一致したことから、検出されたピークはフルフェノクスロンと推察した。定量値を算出した結果、0.5 µg/g となり、基準値 0.5 µg/g を超える可能性が考えられたため、確認試験を行うこととした。

## 3.2 確認試験

### 3.2.1 GC-MS/MS

定量イオン及び定性イオンを確認し、スクリーニング試験で推察されたピークをプロチオホスであると結論づけた (図 1)。n = 5 の平均値から算出した定量結果は、2.69 ± 0.23 µg/g で、変動係数は 8.68% であった。同時に、溶液を調製したのと同じ試料に混合標準液を 0.5 µg/g になるように添加したのについて添加回収試験を行い、回収率を算出した結果、74.0% であった。今回、回収率及び精度 (変動係数) は、妥当性評価ガイドライン<sup>2)</sup>を参考に評価した。その結果、回収率は目標値の 70 ~ 120% を満たし、精度 (変動係数) は目標値の 15% 未満を満たした。

以上のことから、3 µg/g を当該試料中のプロチオホスの報告値とした。

### 3.2.2 GC-FPD

プロチオホスは有機りん系農薬であるため、GC-FPD による確認も行った。その結果、標準品と保持時間が一致し、プロチオホスであることが裏付けられた (図 2)。

### 3.2.3 LC-MS/MS

スペクトルの変化を比較し、スクリーニング試験で推察されたピークをフルフェノクスロンであると結論づけた (図 3)。n = 5 の平均値から算出した定量結果は、0.702 ± 0.0448 µg/g で、変動係数は 6.38% であった。0.02 µg/g になるように混合標準液を添加したのを用いて添加回収試験を行い、回収率を算出した結果は 83.4% であり、回収率及び精度 (変動係数) ともに目標値を満たした。

以上のことから、0.7 µg/g を当該試料中のフルフェノクスロンの報告値とした。

## 4 まとめ

県内保健所が収去したいちごの検査を実施した結果、プロチオホス 3 µg/g とフルフェノクスロン 0.7 µg/g を検出し、いずれも基準値を超過していた。

## 5 資料

- 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「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」
- 2) 平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号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」

表1 検査対象農薬

合計 281項目

GC-MS/MS法 214項目		LC-MS/MS法 77項目					
1	EPN	81	ターバシル	161	フルトリアホール	1	アザメチホス
2	TCMTB	82	ダイアジノン	162	フルバリネート	2	アジンホスメチル
3	XMC	83	ダイアレート	163	フルフェンビルエチル	3	アゾキシストロビン
4	アクリナトリン	84	チオベンカルブ	164	フルミオキサジン	4	アエロホス
5	アザコナゾール	85	チオメトン	165	フルミクロラックベンチル	5	アルジカルブ
6	アセタミプリド	86	チフルザミド	166	フルリドン	6	アルドキシカルブ
7	アセトクロール	87	テトラクロロルピシホス	167	フレチラクロール	7	イノキサフルトール
8	アセフェート	88	テトラコナゾール	168	プロシミドン	8	イプロバリカルブ
9	アトラジン	89	テトラジホソ	169	プロチオホス	9	イマザリル
10	アエロホス	90	テニルクロール	170	プロバクロー	10	イミダクロプリド
11	アメトリン	91	テブコナゾール	171	プロバジシ	11	インダノファン
12	アラクロール	92	テブフェンピラド	172	プロバニル	12	インドキサカルブ
13	イサゾホス	93	テフルトリン	173	プロバホス	13	オキサジクロメホソ
14	イノキサチオン	94	デメトン-S-メチル	174	プロバルギット	14	オキサミル
15	イソフェンホス	95	デルタメトリン及びトラロメトリン	175	プロビコナゾール	15	オキシカルボキシソ
16	イソプロカルブ	96	テルブトリン	176	プロビザミド	16	カルバリル
17	イソプロチオラン	97	テルブホス	177	プロヒドロジャクモソ	17	カルプロバミド
18	イプロベンホス	98	トリアジメノール	178	プロフェノホス	18	クミルロソ
19	エスプロカルブ	99	トリアジメホソ	179	プロボキシル	19	クロキントセツメキシル
20	エタルフルラリソ	100	トリアゾホス	180	プロメトリン	20	クロチアジソ
21	エチオン	101	トリアレート	181	プロモプロビレート	21	クロフェンデジソ
22	エチフェンホス	102	トリブホス	182	プロモホス	22	クロマフェンジド
23	エトキサゾール	103	トリフルラリソ	183	プロモホスエチル	23	クロメプロップ
24	エトフェンプロックス	104	トリフロキシストロビン	184	ヘキサコナゾール	24	クロリダソソ
25	エトフメセート	105	トルクロホスメチル	185	ヘキサジソソ	25	クロロクスロソ
26	エトプロホス	106	トルフェンピラド	186	ペナラキシル	26	ジウロソ
27	エボキシコナゾール	107	ナプロバミド	187	ペノキサコール	27	シクロエート
28	オキサジアソソ	108	ニトロタールイソプロビル	188	ベルタン	28	シフルフェナミド
29	オキサジキシソ	109	ノルフルラリソ	189	ベルメトリン	29	ジフルベソズロソ
30	オキシフルオルフェソ	110	バクロプロトラゾール	190	ベンコナゾール	30	シプロジニル
31	カズサホス	111	バラチオン	191	ベンダイオカルブ	31	シメコナゾール
32	カフエストロール	112	バラチオンメチル	192	ベンディメタリソ	32	ジメチリモール
33	カルフェントラソソエチル	113	ハルフェンプロックス	193	ベンフルラリソ	33	ジメトモルフ(E及びZ)
34	カルボキシソ	114	ビコリナフェソ	194	ベンフレセート	34	シラフルオフェソ
35	キナルホス	115	ビテルタノール	195	ホサロソ	35	スピノサド(スピノシンA及びD)
36	キノキシフェソ	116	ビフェノックス	196	ホスチアセート	36	ダイアレート
37	キノクラミソ	117	ビフェントリソ	197	ホスファミソソ	37	ダイムロソ
38	クレソキシムメチル	118	ビベロニルプトキシド	198	ホスメツ	38	チアクロプリド
39	クロゾリネート	119	ビベロホス	199	ホレート	39	チアベンダゾール
40	クロマソソ	120	ビラクロホス	200	マラチオン	40	チアメトキサム
41	クロルエトキシホス	121	ビラゾホス	201	ミクロブタニル	41	テトラクロロルピシホス
42	クロルタールジメチル	122	ビラフルフェソエチル	202	メタミドホス	42	テブチウロソ
43	クロルビリホス	123	ビリダフェチオン	203	メチオカルブ	43	テブフェンジド
44	クロルビリホスメチル	124	ビリダベン	204	メチダチオン	44	テフルベソズロソ
45	クロルフェナビル	125	ビリフェノックス	205	メトキシクロール	45	トラルコキシジム
46	クロルフェソソソ	126	ビリブチカルブ	206	メトミノストロビン	46	トリチコナゾール
47	クロルフェンビンホス	127	ビリプロキシフェソ	207	メラクロール	47	トリデモルフ(異性体1+2)
48	クロルプロファミ	128	ビリミカール	208	メヒソホス	48	トリフルムロソ
49	クロルプロファミ	129	ビリミハック-メチル	209	メフェナセツ	49	ナプロアニリド
50	クロルベンソド	130	ビリミホスメチル	210	メフェンビル-ジエチル	50	ノバルロソ
51	クロルネブ	131	ビリメタニル	211	メブロニル	51	ビラクロストロビン
52	クロルベンジレート	132	ピロキロソ	212	モノクロトホス	52	ビラゾリネート
53	シアナジソ	133	ピンクロゾソ	213	レナシル	53	ビリフタリド
54	シアノホス	134	フェナミホス	214	硫酸エンドスルファン	54	ビリミカール
55	ジエトフェンカルブ	135	フェナリモル			55	フェノキシカルブ
56	ジクロシメツ	136	フェントロチオン			56	フェノプロカルブ
57	ジクロトホス	137	フェノキサニル			57	フェリムソソ(E及びZ)
58	ジクロフェンチオン	138	フェノチオカルブ			58	フェンアミソソ
59	ジクロホップメチル	139	フェトリン			59	フェンピロキシメツ(E体、Z体)
60	ジクロラン	140	フェノプロカルブ			60	フェンメディアム
61	ジコホール	141	フェンアミソソ			61	プタフェナシル
62	ジスルホソソ	142	フェンクロルホス			62	フラメビル
63	ジニソソエチル	143	フェソスルホチオン			63	フルフェナセツ
64	シハロトリン	144	フェンチオン			64	フルフェノクスロソ
65	シハロホップチル	145	フェントエート			65	フルリドソ
66	ジフェナミド	146	フェンハレレート			66	プロバキサホップ
67	ジフェノコナゾール	147	フェンコナゾール			67	ヘキシチアソクス
68	シフルトリン	148	フェンプロバトリン			68	ベンシクロソ
69	ジフルフェニカソ	149	フェンプロビモルフ			69	ベンゾフェナップ
70	シプロコナゾール	150	プタクロール			70	ベンダイオカルブ
71	シベルメトリン	151	プタミホス			71	ボスカリド
72	シマジソ	152	プビリメツ			72	メタベソズチアズロソ
73	ジメタメトリン	153	ププロフェジソ			73	メチオカルブ
74	ジメチピン	154	プラムプロップメチル			74	メトキシフェンジド
75	ジメテナミド	155	フルアクリピリム			75	モノリニウロソ
76	シメトリン	156	フルキソコナゾール			76	ラクトフェソ
77	ジメビレート	157	フルジオキシニル			77	リニウロソ
78	シラフルオフェソ	158	フルシトリネート				
79	スピロキサミソ	159	フルシラゾール				
80	スピロジクロフェソ	160	フルトラニル				

GC-MS/MS、LC-MS/MS共通

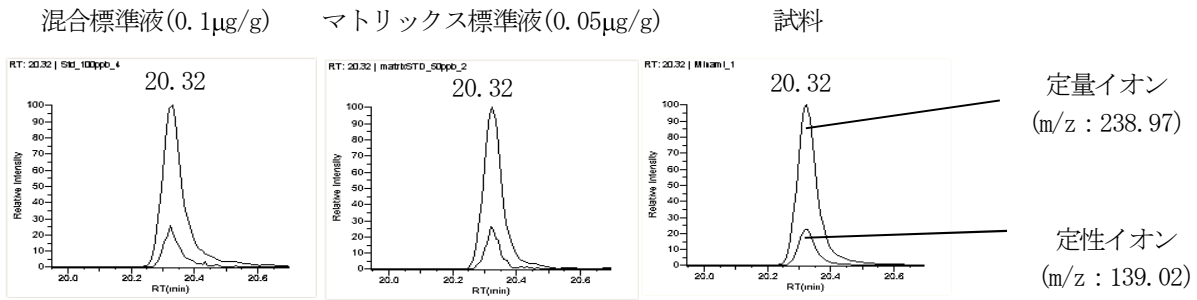


図1 プロチオホスの定量及び定性イオンの比較(GC-MS/MS)

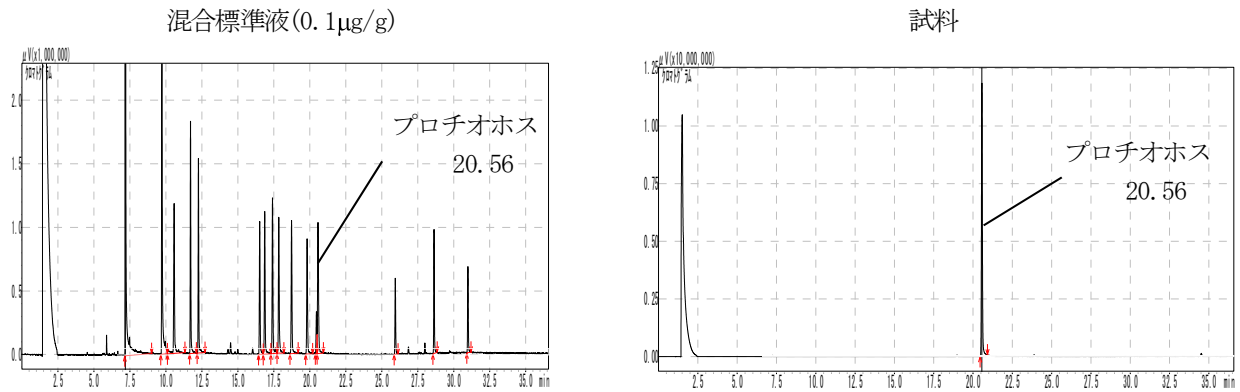


図2 プロチオホスの保持時間の比較(GC-FPD)

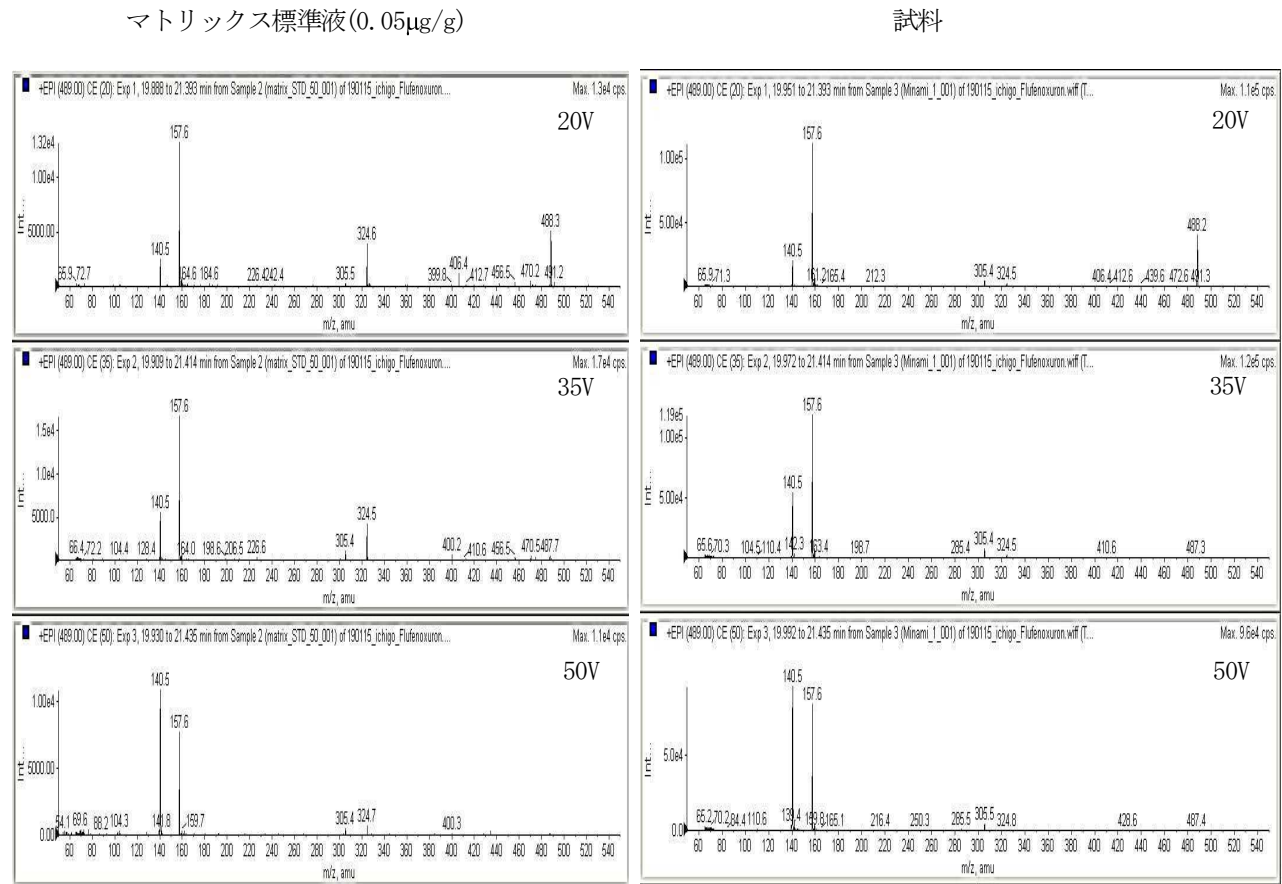


図3 フルフェノクスロンのスペクトルの変化の比較(LC-MS/MS)