

残留農薬の一律基準超過事例について

食品薬品部

菅谷 京子 徳田 侑子¹ 渡辺 真美子² 齋藤 仁美 市本 範子
(¹現県南健康福祉センター) (²現県東健康福祉センター)

1 はじめに

令和元年度に収去検査を実施したほうれんそうからエトフェンプロックスが、春菊からマラチオンが一律基準 0.01 ppm を超過して検出された事例について報告する。

2 試験方法

2.1 試料

県内保健所が収去したほうれんそう（令和元年11月）及び春菊（同年12月）

ほうれんそうからはひげ根と変質葉を、春菊からは変質葉を除去し、細切したのちにミキサーを用い均質化したものを試料とした。スクリーニング試験には300 g以上を用いた。確認試験にはスクリーニング試験用に均質化したものに、細切せずに保存しておいた試料を細切し均質化したものを合わせ、約1000 gを用いた。

2.2 試薬類

標準試薬は、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」並びに富士フィルム和光純薬(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液を調製した(ただし、一部の項目では5倍濃度)。その他の試薬は、関東化学(株)及び富士フィルム和光純薬(株)製を、固相抽出カラム(GC/PSA 1 g/1 g/20 mL)はジーエルサイエンス(株)製を用いた。

2.3 検査項目(表1)

GC-MS/MS 213項目 LC-MS/MS 76項目(このうち共通項目10項目) 合計279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 TSQ 9000

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 カラム流量：1.0 mL/min 注入量：2 µL (スプリットレス) コリジョンガス：Ar

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) 測定モード：SRM

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

2.4.2 LC-MS/MS

LC部：(株)島津製作所 Prominence MS/MS部：AB SCIEX 3200 QTRAP[®] カラム温度：40°C

カラム：TSK-GEL ODS-100V (東ソー(株)製 2.0 mm×150 mm, 5 µm) イオン化モード：ESI 測定モード：Positive

ガードカラム：TSKguardgel ODS-100V (東ソー(株)製 2.0 mm×10 mm, 5 µm) 流量：0.2 mL/min 注入量：5 µL

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

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[®]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、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を分取し、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

通知¹⁾に準じて実施した。

(1) 抽出

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、先に吸引ろ過したろ液を合わせ、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エバポレーターを用いて 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。

溶出液を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 を分取し、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

マトリックス添加標準液で検量線を作成し、試験溶液のピーク面積から絶対検量線法により定量値を算出した。マトリックス添加標準液は、「2.5」により得られた試験溶液のうちの 1 種類をマトリックスブランクとしてその一定量を採り、乾固した後、同量の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、一部の項目では 0.025 µg/g)。

3 結果及び考察

3.1 ほうれんそう

3.1.1 スクリーニング試験

GC-MS/MS の分析結果において、エトフェンプロックスと保持時間が一致するピークが観察された。マトリックスブランクとした試料から観察されており、検量線が不良であったため定量値は算出できなかったが、過去に当センターで検査を実施した他の農産物のマトリックス添加検量線に当てはめて計算したところ、一律基準の 0.01 ppm を超過する可能性が示唆された。そのため、マトリックスブランクとする試料を変えて確認試験を行うこととした。併せて、LC-MS/MS で回収率あるいは検量線が不良であった 6 項目についても再試験することとした。

3.1.2 確認試験

前処理を n=5 で実施した。GC-MS/MS の分析結果から定量イオン (m/z : 107.06) 及び定性イオン (m/z : 135.07) を確認したところ、混合標準液及びマトリックス添加標準液のエトフェンプロックスと一致したため、スクリーニング試験で推察されたピークをエトフェンプロックスと結論づけた (図 1)。定量結果は、0.0536 ± 0.00255 µg/g で、変動係数は 4.8 % であった。同時に、エトフェンプロックスが検出されなかったほうれんそうに、混合標準液を 0.01 µg/g になるように添加したものについて n=1 で添加回収試験を行い、回収率を算出した結果、80.2 % であった。回収率及び精度 (変動係数) を、妥当性評価ガイドライン²⁾を参考に評価した結果、回収率は目標値の 70~120 % を満たし、変動係数は目標値の 15 % 未満を満たした。以上のことから、ここで得られた n=5 の平均値から算出した 0.05 µg/g を当該試料中のエトフェンプロックスの報告値とした。

なお、LC-MS/MS では再試験した 6 項目のうち 5 項目について、回収率・検量線ともに良好な結果が得られた。

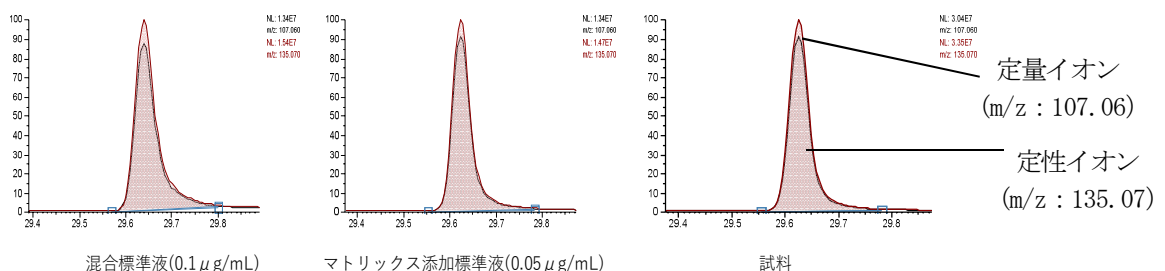


図1 エトフェンプロックスの定量及び定性イオンのクロマトグラム(GC-MS/MS)

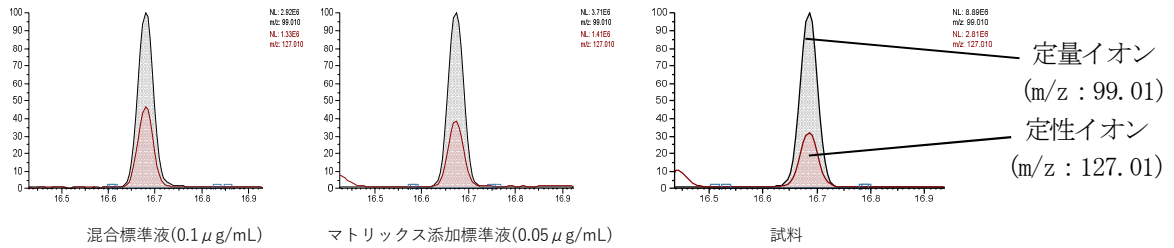


図2 マラチオンの定量及び定性イオンのクロマトグラム(GC-MS/MS)

3.2 春菊

3.2.1 スクリーニング試験

GC-MS/MS の分析結果において、マラチオン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 : 99.01) 及び定性イオン (m/z : 127.01) を確認したところ、混合標準液及びマトリックス添加標準液のマラチオンと一致したため、当該ピークをマラチオンであると同一化した (図2)。定量値を算出したところ 0.0529 µg/g であり、一律基準の 0.01 ppm (濃度としては µg/g と同じ) を超過した。マラチオンに加えて、GC-MS/MS の分析結果で回収率あるいは検量線が不良だった 22 項目のうち通知法で測定可能な 20 項目についてもマトリックスブランクを変えて確認試験を実施することとした。併せて、LC-MS/MS で回収率が不良であった 1 項目についても試験することとした。

3.2.2 確認試験 1

前処理を n=5 で実施した。GC-MS/MS では確認試験を実施した 20 項目全てについて回収率が低い結果となった。LC-MS/MS の 1 項目では回収率が良好であったため、GC-MS/MS 項目の回収をマトリックスの成分が妨害したと考えられた。そのため更にマトリックスブランクを変えて確認試験を実施することとした。

3.2.3 確認試験 2

マトリックスブランクを変えて、前処理を n=6 で実施した。スクリーニング試験で回収率の低かった項目のうち、1 項目を除いたすべての項目で回収率が良好な結果となった。マラチオンの定量値は 0.0425 ± 0.000192 µg/g であり、変動係数は 4.5 % であった。同時に、マラチオンが検出されなかった春菊に混合標準液を 0.01 µg/g になるように添加したものについて n=2 で添加回収試験を行い、回収率を算出した結果、88.3 % と 82.1 % であった。ほうれんそうと同様に結果を評価した結果、目標値を満たした。以上のことから、ここで得られた n=6 の平均値から算出した 0.04 µg/g を当該試料中のマラチオンの報告値とした。

4 まとめ

収去検査を実施した結果、ほうれんそう 1 検体から一律基準を超えるエトフェンプロックスが、春菊 1 検体から一律基準を超えるマラチオンが検出された。

エトフェンプロックスはピレスロイド様殺虫剤であり、ハエやゴキブリなどに広く使われる。ほうれんそうについては個別の残留基準値が定められておらず一律基準 0.01 ppm が適用されるが、ブロッコリーなど 10 ppm という残留基準値が設定されている農産物もある。エトフェンプロックスの一日摂取許容量は 0.03 mg/kg であり、体重 50 kg の人であれば、今回の残留量のほうれんそうを生産に渡り毎日約 30 kg 食べ続けても健康に支障はないことになる。

マラチオンは有機リン系殺虫剤であり、アブラムシやハダニなどに広く使われる。春菊については個別の残留基準値が定められておらず一律基準 0.01 ppm が適用されるが、ブルーベリーなど 10 ppm という残留基準値が設定されている農産物もある。マラチオンの一日摂取許容量は 0.3 mg/kg であり、体重 50 kg の人であれば、今回の残留量の春菊を生産に渡り毎日約 300 kg 食べ続けても健康に支障はないことになる。

他の農産物には残留基準値が定められ使用が許可されている農薬が、一律基準が適用される農産物から基準値を超過して検出される事例は全国的に散見されている。その原因は、誤使用や他の農産物に使用した散布機の洗浄不足などもあるが、原因が特定できない場合も少なくない。

一律基準超過は個別に設定されている残留基準値を超過する場合は性質が異なると考えられるが、食品衛生法違反となるため、ポジティブリスト制度及び一律基準について生産者等に対して改めて周知する必要があると感じた。

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 279項目							
GC-MS/MS法 213項目		LC-MS/MS法 76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	アニコホス
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	アルジカルブ及びアルドキシカルブ
6	アセタミプリド	86	チフルザミド	166	フルリドン	6	インキサフルトール
7	アセトクロール	87	チトラクロルピシホス	167	フレチクロール	7	イフロバリカルブ
8	アセフェート	88	テトラコナゾール	168	プロシメドン	8	イマザリル
9	アトラジン	89	テトラジホーン	169	プロチオホス	9	イミダクロプリド
10	アニコホス	90	テニルクロール	170	プロバクロール	10	インダノファン
11	アトリン	91	テブコナゾール	171	プロバジン	11	インドキサカルブ
12	アラクロール	92	テブフェンピラド	172	プロバニル	12	オキサジクロメホン
13	イサゾホス	93	テフルトリン	173	プロバホス	13	オキサミル
14	インキサチオン	94	テメトン-S-メチル	174	プロバルキット	14	オキシカルボキシ
15	イソフエンホス	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	カルバリル
16	イソプロカルブ	96	テルブトリン	176	プロビザミド	16	カルプロバミド
17	イソプロチオラン	97	テルブホス	177	プロヒドロキサモン	17	クミルロン
18	イソベンホス	98	トリアジメノール	178	プロフェノホス	18	クロキントセットメキシル
19	エスプロカルブ	99	トリアジメホン	179	プロボキスル	19	クロチアニジン
20	エタルフルラリン	100	トリアゾホス	180	プロマトリン	20	クロフェンテジン
21	エチオン	101	トリアレート	181	プロモプロピレート	21	クロマフェノジド
22	エディフェンホス	102	トリブホス	182	プロモホス	22	クロメプロップ
23	エトキサゾール	103	トリフルラリン	183	プロモホスエチル	23	クロリダゾン
24	エトフェンブロックス	104	トリフロキシストロビン	184	ヘキサコナゾール	24	クロロクスロン
25	エトフメセート	105	トルクロホスメチル	185	ヘキサジノン	25	ジウロン
26	エトプロホス	106	トルフェンピラド	186	ペナラキシル	26	シクロエート
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	シフルフェナミド
28	オキサジメゾン	108	ニトロタールイソプロピル	188	ベルタン	28	ジフルベズロン
29	オキサジキシル	109	ノルフルラゾン	189	ベルマトリン	29	シプロジニル
30	オキシフルオルフェン	110	バクロフトラゾール	190	ペノコナゾール	30	シメコナゾール
31	カズサホス	111	バラチオン	191	ペンダイオカルブ	31	ジメチモール
32	カフエンストロール	112	ハラチオンメチル	192	ペンディメタリン	32	ジトモルフ
33	カルフェントラゾンエチル	113	ハルフェンブロックス	193	ペンフルラリン	33	シラフルオフェン
34	カルボキシ	114	ピコリナフェン	194	ペンフレセート	34	スピノサド(スピノシンA及びD)
35	キナルホス	115	ピテルタノール	195	ホサロン	35	ダイアレート
36	キノキシフェン	116	ピフェノックス	196	ホスチアゼート	36	ダイムロン
37	キノクミン	117	ピフェントリン	197	ホスファミドン	37	チアクロプリド
38	クレソキシムメチル	118	ピベロニルプロキシド	198	ホスメット	38	チアベンダゾール
39	クロゾリネート	119	ピベロホス	199	ホレート	39	チアトキサム
40	クロマゾン	120	ピラクロホス	200	マラチオン	40	チトラクロルピシホス
41	クロルエトキシホス	121	ピラゾホス	201	ミクロブタニル	41	テブチウロン
42	クロルタールジメチル	122	ピラフルフェンエチル	202	メタドホス	42	テブフェノジド
43	クロルピリホス	123	ピリダフェチオン	203	メチオカルブ	43	テルベズロン
44	クロルピリホスメチル	124	ピリダベン	204	メチダチオン	44	トラルコキシジム
45	クロルフェナビル	125	ピリフェノックス	205	メキシクロール	45	トリチコナゾール
46	クロルフェンソ	126	ピリプロチカルブ	206	メトミノストロビン	46	トリデモルフ
47	クロルフェンピシホス	127	ピリプロキシフェン	207	メトラクロール	47	トリフルムロン
48	クロルブファミ	128	ピリミカーブ	208	メビホス	48	ナプロアニリド
49	クロルプロファミ	129	ピリミノバック-メチル	209	メフェナセット	49	ノバルロン
50	クロルベンシド	130	ピリミホスメチル	210	メフェンビル-ジエチル	50	ピラクロストロビン
51	クロロネブ	131	ピリメタニル	211	メブロニル	51	ピラゾリネート
52	クロロベンジレート	132	ピロキロン	212	モノクロトホス	52	ピリフタリド
53	シアナジン	133	ピンクロゾリン	213	レナシル	53	ピリミカーブ
54	シアノホス	134	フェナミホス			54	フェノキシカルブ
55	ジエトフェンカルブ	135	フェナリモル			55	フェノプロカルブ
56	ジクロシメット	136	フェニトロチオン			56	フェリムソ
57	ジクロトホス	137	フェノキサニル			57	フェンアミドン
58	ジクロフェンチオン	138	フェノチオカルブ			58	フェンピロキシメート
59	ジクロホップメチル	139	フェトリン			59	フェンメディファミ
60	ジクロラン	140	フェンブカルブ			60	フタフェナシル
61	ジコホール	141	フェンアミドン			61	フラトビル
62	ジスルホトン	142	フェンクロルホス			62	フルフェナセット
63	シニドンエチル	143	フェンシルホチオン			63	フルフェノクスロン
64	シハロトリン	144	フェンチオン			64	フルリドン
65	シハロホップチル	145	フェントエート			65	プロバキサホップ
66	ジフェナミド	146	フェンバレレート			66	ヘキシチアゾクス
67	ジフェノコナゾール	147	フェンコナゾール			67	ペンシクロン
68	シフルトリン	148	フェンプロバトリン			68	ペンゾフェナップ
69	ジフルフェニカン	149	フェンプロビモルフ			69	ペンダイオカルブ
70	シプロコナゾール	150	ブタクロール			70	ボスカリド
71	シベルメトリン	151	ブタミホス			71	メタベズチアズロン
72	シマジン	152	ブピリメート			72	メチオカルブ
73	ジメタメトリン	153	ブプロフェジン			73	メトキシフェノジド
74	ジメチピ	154	フラムプロップメチル			74	モノリニロン
75	ジメテナミド	155	フルアクリピリム			75	ラクトフェン
76	シメトリン	156	フルキンコナゾール			76	リニロン
77	ジメベレート	157	フルジオキシニル				
78	シラフルオフェン	158	フルシトリネート				
79	スピロキサミン	159	フルシラゾール				
80	スピロジクロフェン	160	フルトラニル				
					共通項目		