

農産物中の残留農薬一斉試験における前処理の迅速化に関する検討

山口県環境保健センター

仙代真知子・山根泉*¹・辻本智美・増井陽介*²・藤井千津子・田中和男

*¹ 現 生活衛生課 *² 現 薬務課

Examination of Quick Sample Preprocessing Method for Pesticide Residues in Agricultural Products

Machiko SENDAI, Izumi YAMANE, Tomomi TSUJIMOTO, Yousuke MASUI, Chizuko FUJII, Kazuo TANAKA

Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

*¹ Environmental Health Division *² Pharmaceutical Division

はじめに

食品に残留する農薬等については、平成 18 年にポジティブリスト制度が施行されたことから、残留基準が設定されていない農薬に対しても一律基準(0.01ppm)が適応されるようになり、原則すべての農薬等が規制対象となった。規制対象が大幅に増加したことから一斉分析法が開発され、当センターでは、通知に示された試験法¹⁾(以下、「通知法」という。)により、1回あたり2種類の野菜果実類、計12検体を検査している。通知法による試験溶液の調製(以下、「前処理」という。)は、食品から農薬の抽出と精製を伴う多数の工程があり、作業が煩雑で12検体の実施に、分析者5名、食品の均一化を含め8時間要している。このため、野菜果実類の搬入は、検査当日に実施することができず、前日となっている。速やかな違反食品の排除を目的に、搬入当日に完了する前処理が望まれたため、前処理の迅速化について検討した。

表 2 測定条件②

農薬成分数	農薬名	対象化合物名	化合物数	保持時間(分)	GC-MS/MS 測定イオン(m/z)			
					定量		定性	
					プリカーサー	プロダクト	プリカーサー	プロダクト
1 BHC		BHC (α)	1	11.78	217	181	219	183
		BHC (β)	2	12.29	217	181	219	183
		BHC (γ)	3	12.47	217	181	219	183
		BHC (δ)	4	13.05	217	181	219	183
2 DDT		DDD (4,4')	5	17.32	235	165	237	165
		DDE (4,4')	6	16.51	246	176	248	176
		DDT (2,4')	7	17.36	235	165	237	165
		DDT (4,4')	8	18.02	235	165	237	165
3 EPN		EPN	9	18.92	169	141	169	77
4 TCMTB		TCMTB	10	16.32	180	136	238	180
5 XMC		XMC	11	10.17	122	107	122	77
6 アクリナトリン		アクリナトリン	12	19.96	208	181	289	93
7 アザコナゾール		アザコナゾール	13	16.73	217	173	219	175
8 アジンホスメチル		アジンホスメチル	14	19.65	160	77	160	132
9 アセタミプリド		アセタミプリド	15	18.77	152	116	207	166
10 アセフェート		アセフェート	16	8.7	136	42	136	94
11 アトラジン		アトラジン	17	12.23	215	58	215	200
12 アニロホス		アニロホス	18	19.2	226	157	226	184
13 アメトリン		アメトリン	19	13.89	227	185	227	170
14 アラクロール		アラクロール	20	13.73	188	160	237	160
15 アルドリノ		アルドリノ	21	14.65	263	193	255	220

調査方法

測定には、アジレントテクノロジー社製 GC-MS/MS 7890B/5977B を使用した。表 1 及び表 2 に測定条件を示す。

表 1 測定条件①

装置	GC:Agilent 7890B MS:Agilent 7000B
カラム	DB-5MS UI (長さ 30m×内径 0.250 mm×膜厚 0.25μm)
昇温条件	50°C(1min)-25°C/min-125°C(0min)-10°C/min-300°C(10min)
注入口	250°C
注入方式	スプリットレス
キャリアガス	ヘリウム (コンスタントフロー0.9mL/min)
注入量	1μL*
イオン化モード(電圧)	EI (70eV)
イオン源温度	280°C
インターフェース温度	280°C
測定方法	MRM 測定

※神戸市法変法は 2μL

農薬 成分数	農薬名	対象化合物名	化合物 数	保持時間 (分)	GC-MS/MS 測定イオン(m/z)			
					定量		定性	
					プリカーサー	プロダクト	プリカーサー	プロダクト
16	イサゾホス	イサゾホス	22	12.87	161	119	257	162
17	イソキサチオン	イソキサチオン	23	16.86	177	130	313	177
18	イソフェンホス	イソフェンホス	24	15.33	213	121	213	185
		イソフェンホスオキソン	25	14.69	229	201	229	121
19	イソプロカルブ	イソプロカルブ	26	9.89	121	77	136	121
20	イソプロチオラン	イソプロチオラン	27	16.36	290	118	290	204
21	イプロベンホス	イプロベンホス	28	13.17	204	91	204	122
22	イマザメタベンズメチルエス テル	イマザメタベンズメチルエステル I	29	16.68	245	176	245	144
		イマザメタベンズメチルエステル II	30	16.81	245	176	245	144
23	ウニコナゾール p	ウニコナゾール p	31	16.52	234	165	234	137
24	エスプロカルブ	エスプロカルブ	32	14.4	222	91	222	162
25	エタルフルラリン	エタルフルラリン	33	11.06	276	202	316	276
26	エチオン	エチオン	34	17.28	231	129	231	175
27	エディフェンホス	エディフェンホス	35	17.88	173	109	310	173
28	エトキサゾール	エトキサゾール	36	19.01	300	270	300	285
29	エトフェンブロックス	エトフェンブロックス	37	21.86	163	107	163	135
30	エトプロホス	エトプロホス	38	11	158	97	158	114
31	エンドスルファン	エンドスルファン (α)	39	16.14	241	206	205	170
		エンドスルファン (β)	40	16.66	241	206	205	170
32	エンドリン	エンドリン	41	17.07	263	193	263	191
33	オキサジアゾン	オキサジアゾン	42	16.46	258	175	302	175
34	オキサジキシル	オキサジキシル	43	17.27	163	132	163	117
35	オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	44	16.56	300	223	361	300
36	カズサホス	カズサホス	45	11.55	159	97	158	97
37	カフェンストロール	カフェンストロール	46	21.12	188	82	188	119
38	カルバリル	カルバリル	47	13.87	144	115	144	116
39	カルフェントラゾンエチル	カルフェントラゾンエチル	48	17.68	340	312	330	310
40	キナルホス	キナルホス	49	15.51	146	118	146	91
41	キノキシフェン	キノキシフェン	50	17.91	307	237	307	272
42	キノクラミン	キノクラミン	51	14.5	207	172	209	172
43	キントゼン	キントゼン	52	12.34	249	214	295	237
44	クレソキシムメチル	クレソキシムメチル	53	16.61	206	116	206	131
45	クロマゾン	クロマゾン	54	12.32	125	89	204	107
46	クロルタールジメチル	クロルタールジメチル	55	14.62	299	221	301	223
47	クロルデン	クロルデン (cis)	56	16.12	373	266	375	266
		クロルデン (trans)	57	15.87	373	266	375	266
48	クロルピリホス	クロルピリホス	58	14.52	314	258	316	260
49	クロルピリホスメチル	クロルピリホスメチル	59	13.6	286	93	288	93
50	クロルフェナビル	クロルフェナビル	60	16.77	328	247	249	112
51	クロルフェンビンホス	クロルフェンビンホス (α (E))	61	15.37	323	267	325	269
		クロルフェンビンホス (β (Z))	62	15.16	323	267	325	269
52	クロルブファム	クロルブファム	63	12.24	223	171	223	127
53	クロルプロファム	クロルプロファム	64	11.23	213	127	213	171
54	クロロベンジレート	クロロベンジレート	65	17.13	251	139	253	141
55	シアナジン	シアナジン	66	14.61	225	189	198	91
56	シアノホス	シアノホス	67	12.53	243	109	243	116
57	ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	68	14.54	267	225	267	168
58	ジクロシメット	ジクロシメット I	69	15.5	277	221	277	155
		ジクロシメット II	70	15.82	277	221	277	155
59	ジクロフェンチオン	ジクロフェンチオン	71	13.46	279	223	279	205
60	ジクロホップメチル	ジクロホップメチル	72	18.26	253	162	340	253
61	ジクロラン	ジクロラン	73	12.03	206	176	208	178
62	ジコホール(分解物)(4,4- ジクロロペンゾフェン)	ジコホール(分解物)(4,4-ジクロロペンゾ フェン)	74	14.88	139	111	250	139
63	シハロトリン	シハロトリン (γ)	75	19.83	197	141	197	161
		シハロトリン (δ)	76	19.65	197	141	197	161
64	シハロホップブチル	シハロホップブチル	77	19.73	256	120	357	256
65	ジフェナミド	ジフェナミド	78	14.98	167	152	167	165
66	ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール I	79	23.08	323	265	325	267
		ジフェノコナゾール II	80	23.16	323	265	325	267
67	シフルトリン	シフルトリン I	81	21.18	163	127	226	206
		シフルトリン II	82	21.28	163	127	226	206
		シフルトリン III	83	21.33	163	127	226	206
		シフルトリン IV	84	21.38	163	127	226	206
68	ジフルフェニカン	ジフルフェニカン	85	18.27	394	266	266	218
69	シプロコナゾール	シプロコナゾール	86	16.94	222	125	222	82
70	シベルメトリン	シベルメトリン I	87	21.51	163	127	163	91
		シベルメトリン II	88	21.62	163	127	163	91
		シベルメトリン III	89	21.67	163	127	163	91
		シベルメトリン IV	90	21.71	163	127	163	91
71	シマジン	シマジン	91	12.14	201	173	201	186
72	ジメタメトリン	ジメタメトリン	92	15.3	212	94	212	122

農薬 成分数	農薬名	対象化合物名	化合物 数	保持時間 (分)	GC-MS/MS 測定イオン(m/z)			
					定量		定性	
					フリカ-サー	プロダクト	フリカ-サー	プロダクト
73	ジメチピン	ジメチピン	93	12.28	124	76	118	58
74	ジメテナミド	ジメテナミド	94	13.49	230	154	232	154
75	シメトリン	シメトリン	95	13.82	213	170	213	185
76	ジメビベレート	ジメビベレート	96	15.62	119	91	145	112
77	シラフルオフェン	シラフルオフェン	97	22.01	179	151	286	258
78	スピロキサミン	スピロキサミン I	98	13.71	100	58	100	43
		スピロキサミン II	99	14.23	100	58	100	43
79	スピロジクロフェン	スピロジクロフェン	100	20.54	312	109	314	109
80	ゾキサミド	ゾキサミド	101	18.52	258	187	187	159
81	ターバシル	ターバシル	102	12.89	160	117	161	88
82	ダイアジノン	ダイアジノン	103	12.6	199	93	304	179
83	チオベンカルブ	チオベンカルブ	104	14.58	257	100	257	72
84	チオメトン	チオメトン	105	11.91	88	60	246	88
85	チフルザミド	チフルザミド	106	16.47	194	166	194	125
86	ディルドリン	ディルドリン	107	16.66	263	193	277	241
87	テトラクロロルビンホス	テトラクロロルビンホス	108	15.89	329	109	331	109
88	テトラジホン	テトラジホン	109	19.44	354	159	356	159
89	テニルクロール	テニルクロール	110	18.19	288	141	288	174
90	テブコナゾール	テブコナゾール	111	18.28	250	125	250	153
91	テブフェンピラド	テブフェンピラド	112	19.16	276	171	333	171
92	テフルトリン	テフルトリン	113	12.87	177	127	197	141
93	デルタメトリン	デルタメトリン	114	23.46	253	93	253	172
94	テルブトリン	テルブトリン	115	14.2	241	185	241	170
95	テルブホス	テルブホス	116	12.52	231	129	231	175
96	トリアジメノール	トリアジメノール I	117	15.58	168	70	128	65
		トリアジメノール II	118	15.72	128	65	168	70
97	トリアジメホン	トリアジメホン	119	14.75	208	181	208	111
98	トリアゾホス	トリアゾホス	120	17.57	257	162	285	162
99	トリアレート	トリアレート	121	13.01	268	184	270	186
100	トリシクラゾール	トリシクラゾール	122	16.48	189	162	189	161
101	トリブホス	トリブホス	123	16.54	202	113	169	113
102	トリフルラリン	トリフルラリン	124	11.23	306	264	306	206
103	トリフロキシストロピン	トリフロキシストロピン	125	17.75	186	145	190	130
104	トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	126	13.76	265	250	265	93
105	トルフェンピラド	トルフェンピラド	127	24.11	383	171	383	145
106	ナプロバミド	ナプロバミド	128	16.23	271	72	271	128
107	ニトータルイソプロピル	ニトータルイソプロピル	129	14.8	236	194	236	148
108	バクロブトラゾール	バクロブトラゾール	130	15.96	236	125	236	167
109	バラチオン	バラチオン	131	14.69	291	109	291	81
110	バラチオンメチル	バラチオンメチル	132	13.74	263	109	263	246
111	ハルフェンブロックス	ハルフェンブロックス	133	21.6	263	235	265	237
112	ピコリナフェン	ピコリナフェン	134	18.94	376	238	376	239
113	ビテルタノール	ビテルタノール I	135	20.61	170	115	170	141
		ビテルタノール II	136	20.72	170	115	170	141
114	ビフェノックス	ビフェノックス	137	19.22	341	189	341	310
115	ビフェントリン	ビフェントリン	138	18.85	181	165	181	166
116	ビペロホス	ビペロホス	139	18.95	320	122	140	98
117	ビラクロホス	ビラクロホス	140	20.35	360	97	360	194
118	ビラゾホス	ビラゾホス	141	20.02	221	193	232	204
119	ビラフルフェンエチル	ビラフルフェンエチル	142	17.91	412	349	349	307
120	ビリダフェンチオン	ビリダフェンチオン	143	18.71	340	199	340	109
121	ビリダベン	ビリダベン	144	20.85	147	117	147	132
122	ビリフェノックス	ビリフェノックス (E)	145	15.88	262	91	262	200
		ビリフェノックス (Z)	146	15.38	262	91	262	200
123	ビリブチカルブ	ビリブチカルブ	147	18.59	165	108	165	93
124	ビリブロキシフェン	ビリブロキシフェン	148	19.7	136	78	136	96
125	ビリミカルブ	ビリミカルブ	149	13.12	238	166	166	96
126	ビリミジフェン	ビリミジフェン	150	22.28	184	169	186	171
127	ビリミノバックメチル	ビリミノバックメチル (E)	151	17.87	302	256	302	230
		ビリミノバックメチル (Z)	152	17.06	302	256	302	230
128	ビリミホスメチル	ビリミホスメチル	153	14.14	290	125	305	180
129	ビリメタニル	ビリメタニル	154	12.74	199	198	198	118
130	ピロキロン	ピロキロン	155	12.69	173	130	173	144
131	ピンクロゾリン	ピンクロゾリン	156	13.67	285	212	285	213
132	フィプロニル	フィプロニル	157	15.21	351	255	353	257
133	フェナミホス	フェナミホス	158	16.17	303	195	303	288
134	フェナリモル	フェナリモル	159	20.11	219	107	251	139
135	フェントロチオン	フェントロチオン	160	14.23	277	260	277	109
136	フェノキサニル	フェノキサニル	161	16.93	293	155	293	198
137	フェノチオカルブ	フェノチオカルブ	162	16	160	72	253	160
138	フェントリン	フェントリン I	163	19.32	183	168	183	153
		フェントリン II	164	19.43	183	168	183	153

農薬 成分数	農薬名	対象化合物名	化合物 数	保持時間 (分)	GC-MS/MS 測定イオン(m/z)			
					定量		定性	
					フリカ-サー	プロダクト	フリカ-サー	プロダクト
139	フェノブカルブ	フェノブカルブ	165	10.66	121	77	150	121
140	フェンアミドン	フェンアミドン	166	19.1	238	237	268	180
141	フェンスルホチオン	フェンスルホチオン	167	17.17	293	97	293	125
142	フェントエート	フェントエート	168	15.49	274	121	274	125
143	フェンバレレート	フェンバレレート I	169	22.51	167	125	225	119
		フェンバレレート II	170	22.75	167	125	225	119
144	フェンブコナゾール	フェンブコナゾール	171	21.21	198	129	198	102
145	フェンプロパトリン	フェンプロパトリン	172	19.05	265	210	265	89
146	フェンプロピモルフ	フェンプロピモルフ	173	14.66	128	70	128	110
147	フサライド	フサライド	174	14.93	243	215	241	213
148	ブタミホス	ブタミホス	175	16.1	286	202	286	185
149	ブピリメート	ブピリメート	176	16.59	273	193	273	108
150	ブプロフェジン	ブプロフェジン	177	16.62	172	57	175	132
151	フラムブロップメチル	フラムブロップメチル	178	16.51	105	77	276	105
152	フルアクリピリム	フルアクリピリム	179	17.35	189	129	320	183
153	フルキンコナゾール	フルキンコナゾール	180	20.82	340	108	340	298
154	フルジオキシソニル	フルジオキシソニル	181	16.31	248	127	248	154
155	フルシトリネート	フルシトリネート I	182	21.68	199	157	199	107
		フルシトリネート II	183	21.88	199	157	199	107
156	フルシラゾール	フルシラゾール	184	16.6	233	165	233	152
157	フルチアセツメチル	フルチアセツメチル	185	25.48	403	56	403	84
158	フルトラニル	フルトラニル	186	16.23	173	145	281	173
159	フルトリアホール	フルトリアホール	187	16.19	123	95	123	75
160	フルバリネート	フルバリネート I	188	22.6	250	55	250	200
		フルバリネート II	189	22.68	250	55	250	200
161	フルミオキサジン	フルミオキサジン	190	22.48	287	259	354	326
162	フルマイクロラックベンチル	フルマイクロラックベンチル	191	23.66	308	280	423	318
163	フルリドン	フルリドン	192	22.1	329	328	328	259
164	ブレチラクロール	ブレチラクロール	193	16.33	262	202	238	162
165	プロシミドン	プロシミドン	194	15.57	283	96	285	96
166	プロチオホス	プロチオホス	195	16.34	267	239	309	239
167	プロバニル	プロバニル	196	13.52	217	161	219	163
168	プロバルギット	プロバルギット	197	18.26	135	107	173	135
		プロバルギット II	198	18.3	135	107	173	135
169	プロビコナゾール	プロビコナゾール I	199	17.97	259	69	259	173
		プロビコナゾール II	200	17.86	259	69	259	173
170	プロビザミド	プロビザミド	201	12.57	173	145	173	109
171	プロヒドロジャスモン	プロヒドロジャスモン I	202	12.85	153	97	153	83
		プロヒドロジャスモン II	203	13.16	153	97	153	83
172	プロフェノホス	プロフェノホス	204	16.42	339	269	337	267
173	プロボキシル	プロボキシル	205	10.68	110	64	152	110
174	プロマシル	プロマシル	206	14.28	205	188	207	164
175	プロメトリン	プロメトリン	207	13.94	226	184	241	184
176	プロモプロビレート	プロモプロビレート	208	18.95	341	183	341	185
177	プロモホス	プロモホス	209	14.97	331	316	329	314
178	ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	210	16.33	175	111	256	159
179	ヘキサジノン	ヘキサジノン	211	18.1	171	71	171	85
180	ベナラキシル	ベナラキシル	212	17.74	204	176	266	148
181	ベノキサコール	ベノキサコール	213	13.26	259	120	261	120
182	ヘブタクロル	ヘブタクロル	214	13.93	272	237	274	239
		ヘブタクロル EA	215	15.49	183	155	217	182
		ヘブタクロル EB	216	15.41	353	263	355	265
183	ベルメトリン	ベルメトリン (trans)	217	20.79	163	127	183	168
		ベルメトリン (cis)	218	20.66	163	127	183	168
184	ベンコナゾール	ベンコナゾール	219	15.31	248	157	250	157
185	ベンダイオカルブ	ベンダイオカルブ	220	11.37	166	151	223	166
186	ベンディメタリン	ベンディメタリン	221	15.17	252	162	252	191
187	ベンフルラリン	ベンフルラリン	222	11.29	292	264	292	206
188	ベンフレセート	ベンフレセート	223	13.46	256	163	163	121
189	ホサロン	ホサロン	224	19.55	182	111	367	182
190	ホスチアゼート	ホスチアゼート I	225	15.02	195	103	195	60
		ホスチアゼート II	226	15.06	195	103	195	60
191	ホスファミドン	ホスファミドン I	227	12.63	264	127	264	193
		ホスファミドン II	228	13.41	264	127	264	193
192	ホスメット	ホスメット	229	18.9	160	77	160	133
193	ホレート	ホレート	230	11.64	260	75	231	175
194	マラチオン	マラチオン	231	14.38	173	99	173	127
195	ミクロブタニル	ミクロブタニル	232	16.57	179	125	179	152
196	メタミドホス	メタミドホス	233	6.54	141	95	141	79
197	メタラキシル	メタラキシル	234	13.87	234	146	249	190
198	メチダチオン	メチダチオン	235	15.8	145	85	145	58
199	メトキシクロール	メトキシクロール	236	19.03	227	169	227	141

農薬成分数	農薬名	対象化合物名	化合物数	保持時間(分)	GC-MS/MS 測定イオン(m/z)			
					定量		定性	
					プリカーサー	プロダクト	プリカーサー	プロダクト
200	メトミノストロピン	メトミノストロピン (E)	237	16.28	191	160	196	77
		メトミノストロピン (Z)	238	16.68	191	160	196	77
201	メトラクロール	メトラクロール	239	14.49	238	162	238	133
202	メビンホス	メビンホス	240	8.62	192	127	193	127
203	メフェナセット	メフェナセット	241	19.8	192	136	192	109
204	メフェンピルジエチル	メフェンピルジエチル	242	18.52	253	189	253	190
205	メプロニル	メプロニル	243	17.54	269	119	269	210
206	モノクロトホス	モノクロトホス	244	11.45	192	127	193	127
207	レナシル	レナシル	245	17.96	153	136	153	82

(1) 前処理の検討

QuEChERS 法 (AOAC 法²⁾ 及び CEN 法³⁾), ハイブリッド法, STQ(Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method)法 (GC-A 法⁴⁾) 及び神戸市法変法⁵⁾ を検討した. 神戸市法変法フローを図 1 に, 神戸市法変法以外の各フローを図 2 及び図 3 に示す. 小松菜を用いて, 迅速性, 簡便性及び精製度に着目し, 最も良い方法を選択した.

また, 選択した方法を用いて添加回収試験を行い, 回収率を確認した.

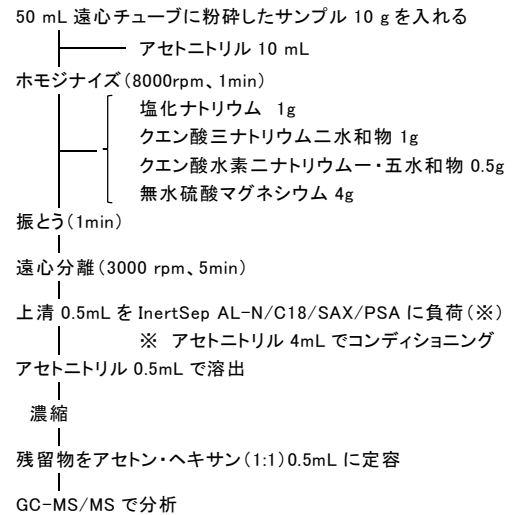
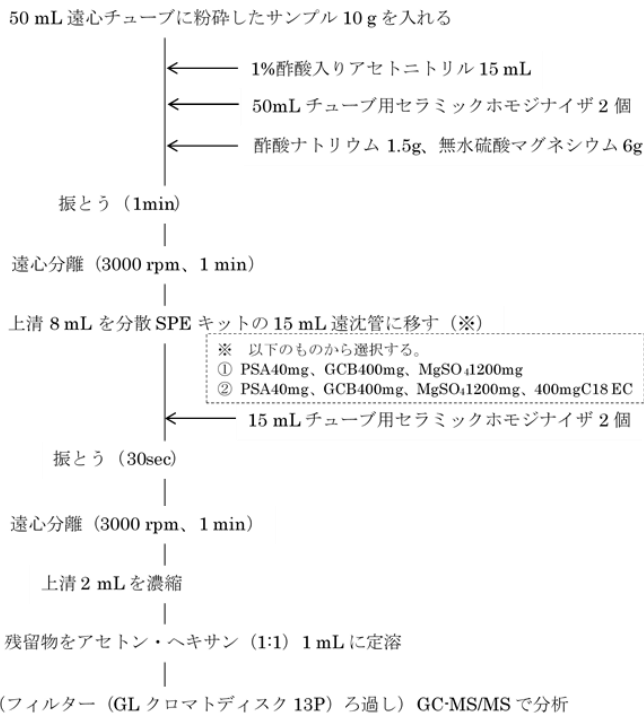


図 1 神戸市法変法フロー

<AOAC 法>



<ハイブリッド法 (CEN 抽出→AOAC 精製) >

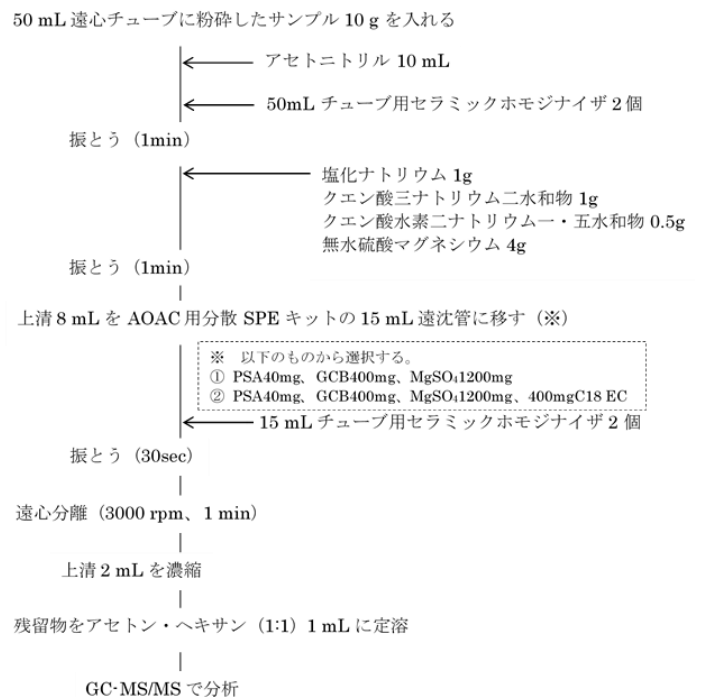


図 2 各フロー①

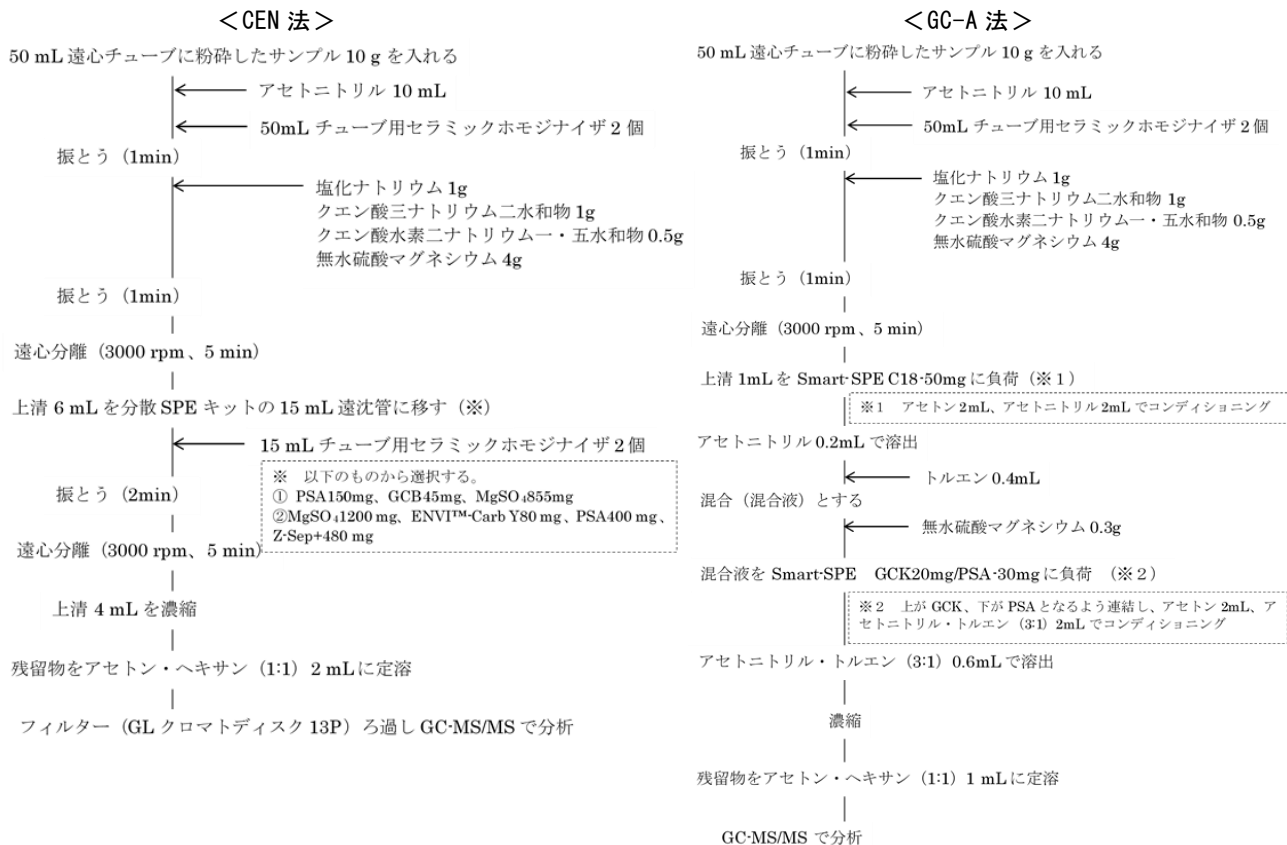


図 3 各フロー②

(2) 妥当性評価

神戸市法変法の妥当性を評価し、通知法の妥当性を評価した結果と比較した。双方の妥当性評価の実施は、人参を用い、添加 0.01 ppm、0.1 ppm の 2 濃度、分析者 3 名が 1 日 2 回、2 日間の場合で行った。なお、人参は、通知法の妥当性を評価した結果、目標値等に適合する成分が多いことから選択した。

(3) 模擬試験及び農薬残留試料を用いた前処理の評価

野菜果実類の搬入日に、神戸市法変法を用いた前処理が、業務終了時刻までに終了することの確認のため、模擬試験を行った。苺 6 検体及び柑橘類果実 6 検体の計 12 検体を分析者 3 名の場合に要す時間を確認した。

同時に、苺について通知法と神戸市法変法による分析値の比較と添加回収試験結果の比較を行った。

結果

(1) 前処理の検討

QuEChERS 法には、粉末状の固相を加えて振とうすることにより、夾雑成分を吸着、除去する分散固相抽出が用いられている。小松菜においては、

試験溶液の着色がなくても、SCAN 測定で高い夾雑ピークが認められたことから、精製不足であることがわかった。CEN 法については、明らかな着色を認めたため、SCAN 測定を行わなかった。表 3 に詳細を示す。

表 3 前処理検討結果

方法	精製度		迅速性	簡便性
	試験溶液の着色	夾雑ピーク		
通知法	○	△	×	×
CEN 法	×	—	◎	◎
AOAC 法	○	×	◎	◎
ハイブリット法	○	×	◎	◎
神戸市法変法	○	◎	△	△
STQ 法 GC-A 法	○	○	○	○

◎優 ○良 △可 ×不可 —未測定

当センターに最適な前処理は、最も精製されている神戸市法変法であった。

神戸市法変法を用いて、小松菜に農薬 207 成分を 0.01 ppm 添加したところ (n=1)、171 成分が、回収率 70%以上 120%未満であった。

(2) 妥当性評価

神戸市法変法では、農薬 207 成分のうち 155 成分が目標値等に適合した。通知法の適合成分数 190 と比較すると減少した。

真度は、高濃度 (0.1 ppm) において、若干低い傾向が認められた。

精度は、併行精度に比べて、室内精度が不適合となる農薬成分数が多い傾向が見られた。神戸市法変法による試験溶液中の農薬成分濃度は、通知法の 2 分の 1 であり、注入量を倍にしたものの、特に低濃度 (0.01 ppm) において比較的感度の低い成分が、インサートやカラム等の汚れ等による機器の測定感度の変動により影響を受け、日間での測定値のバラツキが大きくなったことによるものと考えられた。

(3) 模擬試験及び農薬残留試料を用いた前処理の評価

12 検体の実施は、食品の均一化を含め 4 時間で完了したため、通知法と比較して要す時間を 2 分の 1 に削減できた。食品の均一化に時間を要すため、分析者を 5 名に増加させた場合においても、同等の時間であると考えられた。午前中に野菜果実類の搬入をすれば、当日に検査可能と予想された。

苺 6 検体のうち、各検体について検出された農薬成分のみ表 4 のとおり分析値を示した。通知法と概ね一致した結果が得られたが、妥当性評価同様、0.1 ppm 程度の分析値は通知法に比べ若干低い傾向が認められた。

苺に農薬 207 成分を 0.1 ppm 添加したしたところ (n=1)、通知法よりも回収率が若干低い成分が多い傾向が見られた。

表 4 神戸市法変法と通知法の比較

検体名	農薬名	分析値 (ppm)	
		通知法	神戸市法変法
ST1	クロルフェナピル	0.02	0.02
	テブフェンピラド	0.01	0.01
ST2	アセタミプリド	0.03	定量限界未満
	プロシミドン	0.09	0.07
ST3	プロシミドン	0.14	0.09
ST4	プロシミドン	0.14	0.11
ST5	プロシミドン	0.13	0.11
ST6	-	定量限界未満	定量限界未満

定量限界：0.005 ppm (ただし、アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは 0.025 ppm)

まとめ

前処理の導入は可能であるが、現在の機器を用いた場合、安定した測定は不可能である可能性が示唆された。特に、低濃度に農薬成分が検出された場合は、精度の観点から信頼性のある結果が得られない可能性がある。これを防ぐために、大量注入装置の設置、機器の更新等整備を行う必要がある。また、0.1 ppm 程度の農薬成分が検出された場合は、通知法よりも低い可能性があるため、基準違反の判断には、注意が必要と考えられる。

今後、他の野菜果実類の妥当性評価を検討することにより、当該野菜果実類で測定可能となる農薬成分が増加する可能性があるため、データの蓄積が望まれる。

参考文献

- 1) 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 第 2 章一斉試験法 GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物) (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)
- 2) Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate” (AOAC Official Method 2007.01)
- 3) “Foods of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPEQuEChERS-method” (EN 15662:2008)
- 4) 株式会社アイスティサイエンス, STQ 法ガイドブック (2020 年 11 月改定) p62
- 5) 大久保祥嗣, 八木正博, 3 種固相による簡易迅速農薬前処理法の検討, 第 114 回日本食品衛生学学会学術講演集 (2018) p120