

【資料】

LC-MS/MSを用いた野菜類及び果実類中の残留農薬の実態調査

Survey of Pesticide Residues in Vegetables and Fruits by LC-MS/MS

難波順子, 大月史彦, 金子英史, 藤本佳恵, 繁田典子 (衛生化学科)

NAMBA Junko, OTSUKI Fumihiko, KANEKO Hidefumi, FUJIMOTO Kae, SHIGETA Noriko
(Food and Drug Chemical Research Section)

要 旨

平成26年度から令和4年度までに県内で市販されていた農産物1,098検体(野菜類898検体, 果実類200検体)について残留農薬の実態調査を行ったところ, 約10%に当たる108検体から延べ130種類(件)の農薬が検出されたが, その検出値は全て残留基準値以下であった。このうち, 基準値の1%以下となったものが半数を超え(73/130件), 基準値の10%以下となったものが98%(128/130件)であった。検出された農薬の種類は13種類であり, ボスカリド(殺菌剤), シアゾファミド(殺菌剤)及びアゾキシストロピン(殺菌剤)の検出率が高く, この3農薬で約6割を占め, 用途別では殺菌剤が約8割を占めていた。検出された農産物は22種類であり, 高頻度に検出された農産物は, トマト, はくさい, ぶどうであった。同一検体から複数種の農薬が検出された農産物は16検体あり, トマト, はくさい, レタス及びピーマンでそれぞれ3検体から複数種の農薬が検出され, はくさいの4種が最も多かった。これらの結果より, 県内に流通する農産物の残留農薬は検出される場合でも基準値と比較して低値であったことを確認することができた。

[キーワード: 残留農薬, 一斉分析法, 実態調査, 液体クロマトグラフ質量分析計]

[Key words: Pesticide Residues, Simultaneous Determination, Survey, LC-MS/MS]

1. はじめに

農薬は, 農産物を安価に安定して生産するために必要であるが, 農産物中に残留する農薬が人の健康に害を及ぼすことがないように, 適正に使用することが重要である。このため, 食品衛生法により, 農産物ごとに農薬の残留基準が設定されるとともに, 農薬が基準を超えて残留しないよう, 農薬取締法により使用基準が設定されている。しかし, 農薬の不適正使用, 農薬散布に伴う周辺農産物への飛散などによる残留基準値超過が懸念されるため, 岡山県では流通する農産物に対する残留農薬の監視を実施している。

平成18年に改正された食品衛生法により, 残留農薬等のポジティブリスト制度が導入され, 残留基準が設定されていない農薬等を含む食品については一律基準(0.01 ppm)が適用となり, 基準に適合しない食品の販売が禁止された。これに伴い, 監視対象の農薬が大幅に増加し, 一斉分析法を用いた迅速かつ高感度な農産物中の残留農薬分析が求められようになった。岡山県でも, 厚生労働省が示す「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」(平成17年1月24日付け食安発第0124001号。)の試験溶液調製法に準拠した一斉分析法により, 農産物中の残留農薬検査

をGC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いて実施している。

今回, 県内に流通する農産物の農薬検出状況を確認することを目的として, 平成26年度～令和4年度に県内で市販されていた野菜類及び果実類を対象としたLC-MS/MSを用いた残留農薬の実態調査結果を取りまとめたので報告する。

2. 方法

2.1 試料

平成26年度から令和4年度までに県保健所管轄内で市販されていた野菜類及び果実類の年間80～135検体, 合計1,098検体(野菜類898検体, 果実類200検体)を試料とした。

2.2 標準品及び試薬

農薬標準品: 林純薬工業製混合標準液PL2005農薬LC/MS (Mix4, Mix5, Mix6, Mix7)

その他の試薬: 既報¹⁾のとおり

2.3 装置及び条件

LC-MS/MS

1) LC条件

LC機種: 島津製作所製 LC-20A 高圧グラジエントシステム

カラム：Waters製 XTerra MS C18 2.1 mm x 150 mm,
3.5 μm

カラム温度：40℃

移動相流量：0.2 mL/min

試料注入量：5 μL

移動相 A：5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液

B：5 mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液

グラジエント条件：A/B=85/15 (0 min)

→60/40 (1-3.5 min) →50/50 (6 min)

→45/55 (8 min) →5/95 (17.5-30 min)

→85/15 (30-47 min)

2) MS条件

MS機種：AB Sciex製 API3200 QTrap

インターフェース：Turbo V source

イオン化モード：ESI positive mode or negative mode

測定法：multiple reaction monitoring法

(以下「MRM法」という。)

イオン源温度：600℃

イオン化電圧：5,500 V

2.4 定量

各農薬標準品をメタノールで適宜希釈し、検量線用の1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ng/mLの混合標準液を作成した。混合標準液又は試験溶液5 μLをLC-MS/MSに注入し、濃度とピーク面積から絶対検量線で定量した。

2.5 試験溶液調製法

既報¹⁾のとおり抽出精製を行い、GC-MS/MS測定用試験溶液とした溶液1 mLを正確に分取して乾固後、メタノールで正確に2 mLとし、0.45 μmのシリンジフィルターでろ過したものをLC-MS/MS測定用試験溶液とした。

3 結果及び考察

3.1 検出数及び検出率

平成26年度から令和4年度までに県内で市販されていた野菜類及び果実類の年間80~135検体、合計1,098検体(野菜類898検体、果実類200検体)について実態調査を行った。検査対象農薬を表1、検体数、検出検体数及び検出農薬数を表2に示す。108検体から延べ130種類(件)の農薬が検出されたが、全て残留基準値以下であった。このうち、野菜類は83検体から延べ104種類(件)、果実類は25検体から延べ26種類(件)の農薬が検出された。

検出率の経年変化を図1に示す。検出率は8~15%(平

均10%)であり、このうち野菜類は4~14%(平均9%)、果実類は0~27%(平均13%)であった。果実類の検出率にばらつきが大きいのは、果実類の検体数が野菜類と比較して1/5程度と少ない上、年度間でも1/3~1/10とばらつきが大きいこと及び果実類の項目数(27項目)が野菜(47項目)と比較して少ないことが影響していると考えられる。なお、令和3年度は果実類の検出検体は0検体であるが、5検体(すいか2検体、ぶどう2検体、もも1検体)については、妥当性評価結果が満足せず参考として測定しているボスカリド(殺菌剤)が検出されている。今後、機器の性能向上等により、ボスカリド(殺菌剤)など検出の可能性が高い検査項目が増加すれば、より効果的な実態調査の実施が期待できる。

表1 検査対象農薬

	野菜類	果実類
1	アゾキシストロビン	アラマイト
2	アラマイト	イツキサフルトール
3	イプロバリカルブ	オキサジクロメホン
4	イミダクロプリド	オキサミル
5	インダノファン	カルバリル
6	インドキサカルブ	クロキントセットメキシル
7	オキサジクロメホン	シアゾファミド
8	オキサミル	シフルフェナミド
9	カルバリル	シプロジニル
10	カルプロパミド	ジメトモルフ
11	クミルロン	チアクロプリド
12	クロキントセットメキシル	テトラクロルビンホス
13	クロマフェノジド	テブチウロン
14	クオリダゾン	テフルベンズロン
15	クロロクスロン	トリフルムロン
16	シアゾファミド	ノバルロン
17	ジウロン	ピラクロストロビン
18	シフルフェナミド	ピリミカーブ
19	ジフルベンズロン	フェノブカルブ
20	シメコナゾール	フェンピロキシメート
21	ジメトモルフ	フルフェノクスロン
22	ダイアレート	ヘキシチアゾクス
23	ダイムロン	ペンシクロン
24	チアクロプリド	ベンゾフェナップ
25	テトラクロルビンホス	ペンダイオカルブ
26	テブチウロン	モノリニュロン
27	テブフェノジド	ルフェヌロン
28	トリチコナゾール	
29	トリフルムロン	
30	ナプロアニリド	
31	ノバルロン	
32	ピラクロストロビン	
33	ピリフタリド	
34	ピリミカーブ	
35	フェノキシカルブ	
36	フェノブカルブ	
37	ブタフェナシル	
38	フラメトビル	
39	フルリドン	
40	ペンシクロン	
41	ベンゾフェナップ	
42	ペンダイオカルブ	
43	ボスカリド	
44	メタバズチアズロン	
45	メトキシフェノジド	
46	モノリニュロン	
47	リニュロン	

表2 検査検体数、検出検体数及び検出農薬数

年度	検査検体数			検出検体数			検出農薬数		
	野菜類	果実類	合計	野菜類	果実類	合計	野菜類	果実類	合計
H26	102	33	135	4	9	13	4	10	14
H27	111	24	135	8	3	11	11	3	14
H28	122	12	134	11	0	11	12	0	12
H29	69	11	80	10	2	12	13	2	15
H30	89	16	105	10	4	14	13	4	17
R1	115	20	135	12	2	14	14	2	16
R2	88	17	105	8	1	9	13	1	14
R3	102	33	135	11	0	11	12	0	12
R4	100	34	134	9	4	13	12	4	16
合計	898	200	1,098	83	25	108	104	26	130

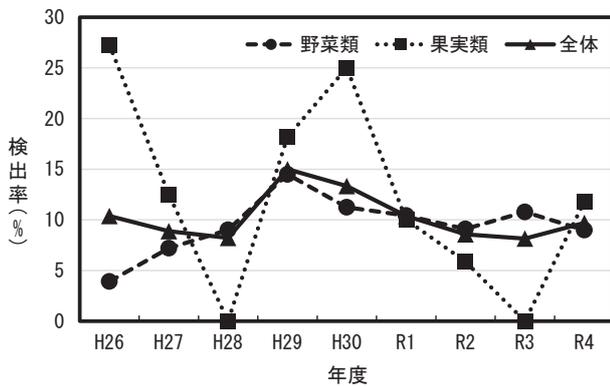


図1 農薬検出率の経年変化

3.2 検出値

検出値の基準値に対する割合の区分を「1%以下」, 「1%より大きく5%以下」, 「5%より大きく10%以下」及び「10%より大きい」に設定した場合の検出数の分布を表3に示す。全検出数130件のうち、「1%以下」が73件(56%), 「1%より大きく5%以下」が45件(35%), 「5%より大きく10%以下」が10件(8%)であり、検出数の98%が基準値の10%以下であった。「10%より大きい」の2件(2%)の農薬は、きゅうりから検出したアゾキシストロピン(殺菌剤)及びイミダクロプリド(殺虫剤)であり、その検出値は基準値の11%及び18%と十分に低い値であった。この値は、既報²⁾のGC-MS/MSの検出状況(135検体を検査し、基準値の「1%以下」が12件(50%), 「1%より大きく5%以下」が9件(38%), 「5%より大きく10%以下」が2件(8%), 「10%より大きい」が1農薬(4%))と同程度であった。

表3 農薬別の検出数の分布

区分*	1%以下	1%より大きく5%以下	5%より大きく10%以下	10%より大きい	合計
検出数	73	45	10	2	130
分布割合(%)	56	35	8	2	100

*検出値の基準値に対する割合の区分

3.3 農薬別検出結果

農薬別検出結果を表4に示す。野菜類は10種、果実類は7種、全体で13種の農薬が検出された。このうち検出率が高かったのは、ボスカリド(殺菌剤, 38検体), シアゾファミド(殺菌剤, 23検体), アゾキシストロピン(殺菌剤, 22検体)であり、これらで全体の約6割を占めていた。用途別では殺菌剤, 殺虫剤及び殺ダニ剤が検出され、殺菌剤が102検体と約8割を占めていた。

表4 農薬別検出結果

農薬名	用途	検出数	農産物(検出数)
アゾキシストロピン	殺菌剤	22	トマト(7) きゅうり(5) なす(3) パプリカ(2) ブロッコリー(1) ピーマン(1) はくさい(1) アスパラガス(1) ネギ(1)
イミダクロプリド	殺虫剤	13	きゅうり(3) なす(2) はくさい(2) レタス(2) キャベツ(1) エンダイブ(1) ピーマン(1) ほうれん草(1)
インドキサカルブ	殺虫剤	5	はくさい(3) ピーマン(1) レタス(1)
オキサミル	殺虫剤	1	大根の根(1)
シアゾファミド	殺菌剤	23	ぶどう(9) トマト(5) かぼちゃ(2) レタス(2) きゅうり(1) きゃべつ(1) ブロッコリー(1) なす(1) はくさい(1)
シフルフェナミド	殺菌剤	2	トマト(1) ピーマン(1)
シプロジニル	殺菌剤	2	ぶどう(1) りんご(1)
ジメトモルフ	殺菌剤	4	はくさい(3) ぶどう(1)
チアクロプリド	殺虫剤	7	もも(5) ぶどう(1) ピーマン(1)
ピラクロストロピン	殺菌剤	11	トマト(2) レタス(2) なし(2) りんご(1) いちご(1) パプリカ(1) かぼちゃ(1) ピーマン(1)
フェンピロキシメート	殺ダニ剤	1	なし(1)
ヘキシチアゾクス	殺ダニ剤	1	かぼす(1)
ボスカリド	殺菌剤	38	トマト(14) はくさい(8) かぼちゃ(4) レタス(3) なす(3) パプリカ(2) ピーマン(1) トレビス(1) キャベツ(1) きゅうり(1)
合計		130	

3.4 農産物別検出結果

農産物別検出結果を表5に示す。検出された農産物は22種であった。高頻度に検出された農産物は、トマト(農薬5種, 29検体), はくさい(農薬6種, 18検体), ぶどう(農薬4種, 12検体)であり、これらの農産物は検出された農薬の種類に限られていた。また、ももも検出された5検体が同一の農薬(チアクロプリド(殺虫剤))であった。一方、ピーマンは検出された7検体の農薬が全て異なり、使用される農薬の種類が多いことが推測された。

同一検体から複数種の農薬が検出された農産物別検出結果を表6に示す。複数種の農薬が検出された農産物は16検体であり、トマト, はくさい, レタス及びピーマンでそれぞれ3検体から複数種の農薬が検出された。同一検体から検出された農薬の種類は、はくさいの4種が最も多かった。また、最も高頻度に検出された農薬はボスカリド(殺菌剤)であり、複数種の農薬が検出された16検体中14検体から検出された。次に高頻度に検出された農薬は、ピラクロストロピン(殺菌剤)であり、16検体中8検体から検出され、その全てがボスカリド(殺菌剤)と同時に検出されていることから、これらの農薬が併用又は混合剤が使用されていることが推測された。

表5 農産物別検出結果

農産物名	検出数	農薬種類	農薬名(検出数)
トマト	29	5	アゾキシストロピン(7) シアゾファミド(5) シフルフェナミド(1) ピラクlostロビン(2) ポスカリド(14)
はくさい	18	6	アゾキシストロピン(1) イミダクロプリド(2) インドキサカルブ(3) ジメトモルフ(3) ポスカリド(8) シアゾファミド(1)
ぶどう	12	4	シアゾファミド(9) シプロジニル(1) ジメトモルフ(1) チアクロプリド(1)
きゅうり	10	4	アゾキシストロピン(5) イミダクロプリド(3) シアゾファミド(1) ポスカリド(1)
レタス	10	5	イミダクロプリド(2) インドキサカルブ(1) シアゾファミド(2) ピラクlostロビン(2) ポスカリド(3)
なす	9	4	アゾキシストロピン(3) イミダクロプリド(2) シアゾファミド(1) ポスカリド(3)
ピーマン	7	7	アゾキシストロピン(1) イミダクロプリド(1) インドキサカルブ(1) シフルフェナミド(1) チアクロプリド(1) ピラクlostロビン(1) ポスカリド(1)
かぼちゃ	7	3	シアゾファミド(2) ピラクlostロビン(1) ポスカリド(4)
パブリカ	5	3	アゾキシストロピン(2) ピラクlostロビン(1) ポスカリド(2)
もも	5	1	チアクロプリド(5)
キャベツ	3	3	イミダクロプリド(1) シアゾファミド(1) ポスカリド(1)
なし	3	2	ピラクlostロビン(2) フェンピロキシメート(1)
ブロッコリー	2	2	アゾキシストロピン(1) シアゾファミド(1)
りんご	2	2	シプロジニル(1) ピラクlostロビン(1)
アスパラガス	1	1	アゾキシストロピン(1)
ネギ	1	1	アゾキシストロピン(1)
エンダイブ	1	1	イミダクロプリド(1)
ほうれん草	1	1	イミダクロプリド(1)
大根の根	1	1	オキサミル(1)
トレビス	1	1	ポスカリド(1)
いちご	1	1	ピラクlostロビン(1)
かぼす	1	1	ヘキシチアゾクス(1)

表6 複数農薬検出結果

検体	検出農薬			
	1	2	3	4
トマト	1	ポスカリド	ピラクlostロビン	シアゾファミド
	2	ポスカリド	シフルフェナミド	
	3	ポスカリド	ピラクlostロビン	
はくさい	1	ポスカリド	ジメトモルフ	
	2	ポスカリド	イミダクロプリド	
	3	ポスカリド	ピラクlostロビン	インドキサカルブ
レタス	1	ポスカリド	ピラクlostロビン	イミダクロプリド
	2	ポスカリド	イミダクロプリド	
	3	ポスカリド	ピラクlostロビン	
ピーマン	1	アゾキシストロピン	インドキサカルブ	
	2	ポスカリド	ピラクlostロビン	アゾキシストロビン
	3	ポスカリド	ピラクlostロビン	シフルフェナミド
パブリカ	1	ポスカリド	アゾキシストロビン	
きゅうり	1	ポスカリド	イミダクロプリド	
かぼちゃ	1	ポスカリド	ピラクlostロビン	
ぶどう	1	シアゾファミド	ジメトモルフ	

4 まとめ

平成26年度～令和4年度に県内で市販されていた農産物を対象とした、LC-MS/MSを用いた残留農薬検査結果を取りまとめ、次の結果を得た。

- (1)1,098検体(野菜類898検体, 果実類200検体)について残留農薬の実態調査を行ったところ、108検体から延べ130種類(件)の農薬が検出されたが、全て残留基準値以下であった。このうち、野菜類は83検体から延べ104種類(件)、果実類は25検体から延べ26種類(件)の農薬が検出された。検出率は10%程度であった。
- (2)出値の基準値に対する割合の区分を「1%以下」, 「1%より大きく5%以下」, 「5%より大きく10%以下」及び「10%より大きい」に設定した場合の検出数の

分布は、「1%以下」が73件(56%)と半数を超え、検出数の98%が基準値の10%以下であった。「10%より大きい」の2件の農薬の検出値は基準値の11%及び18%と十分に低い値であった。

- (3)検出された農薬の種類は13種であり、ポスカリド(殺菌剤)、シアゾファミド(殺菌剤)及びアゾキシストロビン(殺菌剤)の検出率が高く、この3農薬で約6割を占め、用途別では殺菌剤が約8割を占めていた。
- (4)検出された農産物は22種であり、高頻度に検出された農産物は、トマト(農薬5種, 29検体)、はくさい(農薬6種, 18検体)及びぶどう(農薬4種, 12検体)であった。
- (5)同一検体より複数種の農薬が検出された農産物は16検体あり、トマト、はくさい、レタス及びピーマンでそれぞれ3検体から複数種の農薬が検出された。同一検体より検出された農薬の種類は、はくさいの4種が最も多かった。

これらの結果より、県内に流通する農産物の残留農薬は、検出される場合でも基準値と比較して低い値であったことを確認することができた。今後は、LC-MS/MSの更新に伴う再度の妥当性評価試験を行い、機器性能の向上等に伴う検査項目の増加による効率的で効果的な検査体制を整備し、県内に流通する農産物の安全確保のための実態調査を継続して実施する予定である。

文 献

- 1) 難波順子, 浅田幸男, 赤木正章, 北村雅美, 肥塚加奈江: GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価 (第1報), 岡山県環境保健センター年報, 38, 69-81, 2014
- 2) 難波順子, 金子英史, 浦山豊弘, 池田和美, 繁田典子: GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価 (第3報), 岡山県環境保健センター年報, 44, 87-94, 2020