

## 調査研究

### GC/MS/MS および LC/MS/MS による農産物中残留農薬一斉分析法の妥当性評価結果

武原弘和 緒方美治\* 坂口美鈴 稲田裕司 内田由香利 近藤芳樹

\* 熊本市保健所医療政策課

#### 1 はじめに

熊本市では食品衛生法に基づき食品衛生監視指導計画を策定し食品衛生検査を行っている。当センターにおいては、農産物中の残留農薬検査については一斉分析法として迅速な QuEChERS 法と固相カートリッジ抽出を組み合わせた STQ 法<sup>1)</sup>を採用し、ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下、GC/MS）で検査を行ってきた。

今回、令和 2 年 4 月 1 日をもって検査機器を GC/MS からタンデム四重極型ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下、GC/MS/MS）へ更新するにあたり、一部抽出法を変更し、既存の高速液体クロマトグラフ質量分析装置（以下、LC/MS/MS）と併せて厚生労働省が規定する「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<sup>2)</sup>」に基づき、繰り返し試験で測定方法を検証・評価する妥当性評価を実施した。期間は食品衛生法所管の食品保健課との打ち合わせから始め平成 31 年度 1 カ年かけて行った。

#### 2 検査方法

##### (1) 試料

農産物の代表 6 品目としてトマト・コマツナ・イチゴ・グレープフルーツ・ハウレンソウ、ネギ

##### (2) 対象農薬及び添加濃度

対象農薬は関東化学（株）の混合農薬標準液 48・63・70・79、富士フィルム和光純薬（株）のネオニコチノイド系農薬混合標準液、林純薬工業（株）の PL 農薬混合標準溶液（第一種特定化学物質）I、2-(1-ナフチル)アセタミド、インドキサカルブ、オメトエート、クロマフェノジド、クロメプロップ、シアゾファミド、シメコナゾール、ナレド、フェリムゾン、ベンゾフェナップ、メトキシフェノジド、ジクロトホス、シフルフェナミド、イプロジオン代謝物、2,4-ジクロロアニリン、カルプロパミド、ジメチルピピンホス、テトラコナゾール、ピラゾキシフェン、フラメトピル、プロモブチドデプロモ、エトリムホス、イマザリル、アゾキシストロピン、オルトフェニルフェノールを混合し使用した。

添加濃度は各農薬 0.01mg/kg（ただしメタミドホス、アセフェート 0.05 mg/kg、アセタミプリド 0.06mg/kg）となるように添加した。

##### (3) 分析機器

・ GC/MS/MS：島津製作所（株）GSMS-TQ8040

カラム：Agilent VF-5ms (0.25mm i.d. × 30m, 0.25 μm)

・ LC/MS/MS：島津製作所（株）LCMS-8050

カラム：Waters CORTECS T3 (150 × 2.1mm 2.7 μm)

#### (4) 試験溶液の調整

GC/MS/MS は STQ-B 法、LC/MS/MS は STQ-LC 法を参考として抽出・精製を行った。

試験液は GC/MS/MS では 2 倍希釈液、LC/MS/MS では 4 倍希釈液、20 倍希釈液、100 倍希釈液で測定した。

試験は各  $n = 2$  で 6 回実施 総数 72 検体 19,728 項目

### 3 結果

妥当性評価の集計結果を表 1 に示す。試料のトマトは 234 農薬 (282 成分)、コマツナ 230 農薬 (280 成分)、イチゴ 235 農薬 (283 成分)、グレープフルーツ 206 農薬 (245 成分)、ホウレンソウ 230 農薬 (271 成分)、ネギ 201 農薬 (248 成分) が妥当性評価に適合した。

測定成分 (全 300 種) の中には 243 農薬以外の成分も含まれる。

### 4 まとめ

今回は測定成分でなく、農薬として 243 農薬を評価した。

試料の農産物代表 6 品目中、妥当性評価を実施したところトマト (96.3%)、コマツナ (94.7%)、イチゴ (96.7%)、ホウレンソウ (94.7%) は達成率 9 割以上。グレープフルーツ (84.8%)、ネギ (82.7%) についても達成率 8 割以上と良好な結果が得られた。

今後、農産物代表 6 品目に限らず食品衛生監視指導計画および収去計画に予定される他の農作物についても妥当性評価を実施していく。

### 参考文献

- 1) 株式会社アイスティサイエンス「STQ 法ガイドブック」
- 2) 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 (平成 22 年 12 月 24 日 食安発第 1224001 号)」

表 1

農薬名	トマト			コマツナ			イチゴ			グレープフルーツ			ホウレンソウ			ネギ		
	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC
1 2-(1-ナフチル)アセタミド		x			x			x			x			x			x	
2 EPN																	x	x
3 EPTC																		
4 TCMTB								x			x			x			x	
5 XMC											x							
6 アクリナトリン											x	x		x	x		x	x
7 アザコナゾール											x	x						
8 アジンホスメチル																	x	x
9 アセタミプリド		x			x			x			x			x			x	
10 アセフェート		x			x			x			x			x			x	
11 アゾキシストロビン																		
12 アトラジン											x			x				
13 アニロホス																	x	x
14 アメトリン											x	x						
15 アラクロール																		
16 アレスリン																		
17 イサゾホス																		
18 イソキサチオン																	x	
19 イソフェンホス																		
20 イソプロカルブ											x							
21 イソプロチオラン																		
22 イブロジオン											x						x	
23 イプロベンホス																		
24 イマザメタベンズメチルエステル		x			x			x			x			x			x	
25 イマザリル											x						x	
26 イミダクロプリド																		
27 イミベンコナゾール											x	x	x		x	x	x	
28 インドキサカルブ					x						x						x	
29 ウニコナゾールP																		
30 エスプロカルブ																		
31 エタルフルラリン																	x	x
32 エチオフェンカルブ		x	x					x	x		x	x		x	x			
33 エチオン																		
34 エディフェンホス																		
35 エトキサゾール		x	x		x	x					x	x		x	x		x	x
36 エトフェンブロックス																		
37 エトプロホス																		
38 エトリムホス											x							
39 エンドスルファン																		
40 オキサジアゾン																		
41 オキサジキシル		x			x			x			x			x			x	
42 オキシフルオルフェン																	x	x
43 オメトエート		x			x			x			x			x			x	
44 オリザリン		x	x		x	x		x	x		x	x		x	x		x	x
45 オルトフェニルフェノール																		
46 カズサホス																		
47 カフェンストロール																	x	x
48 カルバリル								x	x					x	x		x	x
49 カルフェントラゾンエチル																		
50 カルプロバミド																		
51 キナルホス																		
52 キノキシフェン																		
53 キノクラミン						x					x			x				x
54 キノメチオナート		x	x		x	x		x	x		x	x		x	x		x	x
55 キャプタン			x		x	x	x			x	x	x		x	x	x	x	x
56 キントゼン																		
57 クレソキシムメチル																		
58 クロチアニジン		x			x			x			x	x	x		x			x
59 クロマゾン											x	x						
60 クロマフェノジド																		
61 クロメプロップ																		
62 クロルタルジメチル																		
63 クロルピリホス																		
64 クロルピリホスメチル																		
65 クロルフェナビル																		
66 クロルフェンビンホス																		
67 クロルブファム																		

：異性体もしくは代謝物等で検査機器ごとでは妥当性が取れなかった物質がある（総合評価では妥当性が取れている）

-：未測定

農薬名	トマト			コマツナ			イチゴ			グレープフルーツ			ホウレンソウ			ネギ		
	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC
68	クロルプロファミ																	
69	クロルベンジレート																	
70	シアソファミド																	
71	シアナジン							x			x			x				x
72	シアノホス																	
73	ジエトフェンカルブ																	
74	ジクロシメット																	
75	ジクロトホス		x			x			x			x			x			x
76	ジクロフェンチオン																	
77	ジクロフルアニド	x	x			x	x						x	x			x	x
78	ジクロホップメチル																	
79	ジクロラン																	x
80	ジクロルボス及びナレド			x			x			x			x				x	x
81	ジノテフラン					x		x									x	x
82	シハロトリン																x	x
83	シハロホップメチル																	
84	ジフェナミド										x	x						
85	ジフェノコナゾール																	
86	シフルトリン			x					x		x	x	x		x		x	x
87	シフルフェナミド																	
88	ジフルフェニカン																	
89	シプロコナゾール																	
90	シベルメトリン																	
91	シマジン		x			x			x			x			x			x
92	シメコナゾール																	
93	ジメタメトリン										x	x						
94	ジメチピン		x			x			x		x	x	x		x		x	x
95	ジメチルピンホス																	
96	ジメテナミド										x	x						
97	ジメトエート		x			x			x			x			x			x
98	シメトリン											x						
99	ジメビベレート																	
100	シラフルオフェン			x			x			x		x	x		x			x
101	スピロキサミン											x						
102	スピロジクロフェン																	
103	ターバシル		x			x			x			x			x			x
104	ダイアジノン																	
105	チアクロブリド			x			x		x			x			x			x
106	チアベンタゾール			x			x		x			x			x			x
107	チアメトキサム			x			x		x			x	x	x				x
108	チオベンカルブ																	
109	チオトロン		x	x			x	x			x	x			x	x		
110	チフルザミド			x			x				x				x			x
111	テクナゼン																	x
112	テトラクロルピンホス																	x
113	テトラコナゾール																	x
114	テトラジホン																	
115	テニルクロール																	
116	テブコナゾール																	
117	テブフェンピラド																	
118	テフルトリン																	
119	デメトン-S-メチル			x			x			x			x					
120	デルタメトリン及びトラロメトリン										x	x						x
121	テルブトリン											x	x					x
122	テルブホス			x														
123	トリアジメノール											x						
124	トリアジメホス																	
125	トリアゾホス																	
126	トリアレート											x	x					
127	トリシクラゾール			x			x			x			x					x
128	トリブホス																	
129	トリフルラリン																	x
130	トリフロキシストロピン																	x
131	トルクロホスメチル																	
132	トルフェンピラド																	
133	ナプロバミド											x	x					x
134	ニトータルイソプロピル						x	x										x

：異性体もしくは代謝物等で検査機器ごとでは妥当性が取れなかった物質がある（総合評価では妥当性が取れている）

-：未測定

	農薬名	トマト			コマツナ			イチゴ			グレープフルーツ			ホウレンソウ			ネギ		
		妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC
135	バクロブトラゾール										x	x							
136	バラチオン				x	x											x	x	
137	バラチオンメチル				x	x											x	x	
138	ハルフェンプロックス																		
139	ピコリナフェン																		
140	ピテルタノール																		
141	ピフェノックス																x	x	
142	ピフェントリン																		
143	ピベロホス																		
144	ピラクロホス																		
145	ピラゾキシフェン		x			x			x			x			x				x
146	ピラゾホス																		
147	ピラフルフェンエチル																		
148	ピリダフェンチオン																x	x	
149	ピリダベン																		
150	ピリフェノックス										x	x							
151	ピリプチカルブ																		
152	ピリプロキシフェン																		
153	ピリミカール	x	x		x	x		x	x		x	x		x	x		x	x	
154	ピリミジフェン																		
155	ピリミノバックメチル																		
156	ピリミホスメチル																		
157	ピリメタニル											x							
158	ピロキロン		x			x			x			x			x				x
159	ピンクロゾリン																		
160	フィプロニル																		
161	フェナミホス																		
162	フェナリモル																		
163	フェニトロチオン																x	x	
164	フェノキサニル																		
165	フェノチオカルブ																		
166	フェノトリン																		
167	フェノブカルブ																		
168	フェリムゾン(E+Z)								x			x			x				x
169	フェンアミドン																		
170	フェンスルホチオン																		x
171	フェントエート																		
172	フェンバレレート																		x
173	フェンブコナゾール																		
174	フェンプロパトリン																		
175	フェンプロビモルフ											x	x						
176	フサライド																		
177	ブタクロール																		
178	ブタミホス																		
179	ブチレート																		
180	ブピリメート																		
181	ブプロフェジン																		
182	フラムプロップメチル																		
183	フラメトビル												x						
184	フルアクリピリム																		
185	フルキンコナゾール																		
186	フルジオキサニル		x			x			x			x			x				x
187	フルシトリネート																		
188	フルシラゾール																		
189	フルチアセットメチル											x	x						
190	フルトラニル																		
191	フルトリアホール		x			x			x			x			x				x
192	フルバリネート											x	x						
193	フルミオキサジン																		x
194	フルミクロラックベンチル											x	x						x
195	フルリドン					x			x			x							
196	ブレチラクロール																		
197	プロシミドン																		
198	プロチオホス																		
199	プロバジン											x	x						
200	プロバニル																		
201	プロバルギット																		x

：異性体もしくは代謝物等で検査機器ごとでは妥当性が取れなかった物質がある（総合評価では妥当性が取れている）

-：未測定

農薬名	トマト			コマツナ			イチゴ			グレープフルーツ			ホウレンソウ			ネギ		
	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC	妥当性	GC	LC
202	プロピコナゾール																	
203	プロピザミド																	
204	プロヒドロジャスモン																	
205	プロフェノホス																	
206	プロボキシル		x			x		x			x			x				
207	プロマシル		x			x		x			x			x			x	
208	プロメトリン										x	x						
209	プロモブチド																	
210	プロモプロビレート																	
211	プロモホス																	
212	ヘキサコナゾール																	
213	ヘキサジノン		x			x		x			x			x			x	
214	ペナラキシル																	
215	ペノキサコール										x	x						
216	ベルメトリン																	
217	ベンコナゾール																	
218	ベンゾフェナップ																x	x
219	ベンダイオカルブ										x	x						
220	ベンディメタリン																x	x
221	ベンフルラリン																x	x
222	ベンフレセート																	
223	ホサロン																	
224	ホスチアゼート											x						
225	ホスファミドン		x			x		x			x			x			x	
226	ホスメット							x	x		x	x						
227	ホレート	x	x														x	x
228	マラチオン																	
229	ミクロブタニル																	
230	メタミドホス		x			x	x	x			x			x	x	x	x	x
231	メトラキシル及びメフェノキサム										x	x						
232	メチダチオン																x	x
233	メトキシクロール																x	x
234	メトキシフェノジド																	
235	メトブレネ	x	x			x	x				x	x				x	x	
236	メトミノストロピン											x						
237	メトラクロール																	
238	メビンホス		x			x					x			x			x	
239	メフェナセツト																	
240	メフェンビルジエチル																	
241	メプロニル																	
242	モノクロトホス		x			x					x			x			x	
243	レナシル		x			x					x			x			x	

：異性体もしくは代謝物等で検査機器ごとでは妥当性が取れなかった物質がある（総合評価では妥当性が取れている）

-：未測定