

食品中の残留農薬検査における妥当性評価について

高野美紀子 河野裕子 伊藤純子¹⁾ 遠藤俊彦 神尾典子 大越憲幸
理化学課¹⁾ 薬務課

要 旨

食品中の残留農薬検査について、平成 22 年 12 月 13 日付け厚労省告示第 417 号の改正があり、検査に使用している告示試験法及び通知試験法の妥当性評価試験を行うこととなった。妥当性は、代表的な農産物 9 種類について、ガイドラインに基づき評価した。ガイドラインで示された目標値及び当所の評価基準を満たしたものを総合的に判断した結果、試験対象農薬 118 農薬のうち 85 農薬が適用となった。これは当所で検査対象としていた農薬数の約 7 割程度であった。

キーワード：残留農薬，農産物，妥当性評価

はじめに

食品中の残留農薬等検査については、平成 22 年 12 月 13 日付け厚労省告示第 417 号により「食品、添加物等の規格基準」(昭和 34 年厚生省告示第 370 号)で定める試験法(以下「告示試験法」という)と同等以上の性能を有すると認められる試験法による検査が可能となった。この同等以上の性能を確認する方法として、厚生労働省から「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」(以下「ガイドライン」という)が示されている。このガイドラインによる妥当性評価は、平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 124001 号「食品に残留する農薬、飼料添加物及び動物用医薬品の成分である物質の試験法について」で定める試験法(以下「通知試験法」という)以外の方法で検査を実施する場合が対象となっていた。しかし、平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号により、告示試験法や通知試験法による検査についても、各試験機関において、平成 25 年 12 月 13 日までに妥当性評価を行うことと改正された。

当所では、県の食品安全対策事業において、通知試験法により食品中の残留農薬検査を実施しているため、ガイドラインに基づき代表的な農産物について妥当性を評価したので報告する。

妥当性評価の方法

農産物毎に、試験対象農薬を含まない試料(ブランク試料)に試験対象農薬を添加した試料(添加試料)について試験し、その結果から以下の性能パラメータを求め、それぞれの目標値等に適合していることを確認する。

1) 選択性

ブランク試料を試験法に従って試験し、定量を妨害するピーク(妨害ピーク)がないこと、妨害ピークが認められる場合は、表 1 に示す条件を満足していることを確認する。

表 1 妨害ピークの許容範囲

| 定量限界と基準値の関係 | 妨害ピークの許容範囲 |
|----------------|-----------------------|
| 定量限界 ≤ 基準値 1/3 | < 基準値濃度に相当するピークの 1/10 |
| 定量限界 > 基準値 1/3 | < 定量限界濃度に相当するピークの 1/3 |
| 不検出 | |

2) 真度

添加試料 5 個以上について試験し、得られた試験結果の平均値における添加濃度に対する比を求める。その目標値を表 2 に示す。

3) 精度

添加試料の試験を繰り返し、得られた試験結果の標準偏差及び相対標準偏差を求め、併行精度及び複数の実施者又は実施日による室内精度を評価する。繰り返し回数自由度は 4 以上とする。目標値を表 2 に示す。

表2 真度及び精度の目標値

| 濃度 (ppm) | 真度 (%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) |
|--------------|--------|-------------|-------------|
| ≤0.001 | 70~120 | 30> | 35> |
| 0.001<~≤0.01 | 70~120 | 25> | 30> |
| 0.01<~≤0.1 | 70~120 | 15> | 20> |
| 0.1< | 70~120 | 10> | 15> |

4) 定量限界

基準値が定量限界と一致している場合あるいは農薬等の残留基準告示が「不検出」とされる場合、以下の条件を満足することとする。(当所では玄米、大豆の一部が該当する)

(1) 添加試料の試験結果に基づく真度、併行精度、室内精度を求める。その目標値を表2に示す。

(2) 定量限界濃度に対応する濃度から得られるピークはS/N比≥10であること。

材料及び方法

1 試料

食品安全対策事業で搬入される農産物の分類を行い、代表的な農産物9種類を対象とした。

- ①玄米 (穀類)
- ②大豆 (豆類)
- ③しいたけ (菌茸類)
- ④りんご (果実全般)
- ⑤キャベツ (イオウ化合物を多く含むもの)
- ⑥ほうれんそう (葉緑素を多く含むもの)
- ⑦なす (水分を多く含むもの)
- ⑧ばれいしょ (でんぷんを多く含むもの)
- ⑨オレンジ (柑橘類)

2 分析項目

GC/MS 分析項目 98 成分 (異性体を含む), LC/MS/MS 分析項目 25 成分 (異性体を含む) 計 123 成分, 118 農薬について実施した。

各農薬名を表3に示す。

3 方法

通知試験法の「GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)」及び「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」に準拠した。

フローチャートを図1に示す。

1) 標準溶液

農薬標準品をアセトン/ヘキサン及びアセトニトリルにて溶解し、各検査機器別に混合したものを標準溶液とした。

添加濃度は農産物毎に基準値濃度とし、基準値が高濃度の場合は 0.5ppm を最大とした。

表3 分析項目

| GC/MS分析項目 | | | | LC/MS/MS分析項目 |
|--------------|-------------|---------------|----------|---------------|
| EPN | ジクロシメット1 | ピテルタノール | プロチオホス | アゾキシストロビン |
| アクリナトリン | ジクロシメット2 | ビフェントリン | プロパニル | イミダクロプリド |
| アトラジン | ジクロフェンチオン | ピラクロホス | プロピザミド | インドキサカルブ |
| アニロホス | ジコホール | ピリダフェンチオン | プロフェノホス | オキサジクロメホン |
| アメトリン | シハロトリン | ピリダベン | プロメトリン | カルバリル |
| アラクロール | ジフェノコナゾール | ピリプチカルブ | ヘキサコナゾール | クロチアニジン |
| イソキサチオン | シマジン | ピリプロキシフェン | ベルメトリン | シアゾファミド |
| イソプロチオラン | ジメタメトリン | ピリミノバックメチル(E) | ペンコナゾール | シフルフェナミド |
| ウニコナゾールP | ジメテナミド | ピリミノバックメチル(Z) | ペンディメタリン | シプロジニル |
| エスプロカルブ | シメトリン | ピリミホスメチル | ペンフレセート | シメコナゾール |
| エチオン | ジメピペレート | ピリメタニル | ホサロン | シラフルオフエン |
| エディフェンホス | ダイアジノン | ピロキロン | ホスチアゼート | スピノシンA |
| エトキサゾール | チオベンカルブ | フェナリモル | マラチオン | スピノシンD |
| エトフェンプロックス | チフルザミド | フェントロチオン | ミクロブタニル | チアクロプリド |
| エトリムホス | テトラコナゾール | フェノキサニル | メチダチオン | チアメトキサム |
| カフェンストロール | テニルクロール | フェノチオカルブ | メプロニル | テブフェノジド |
| キナルホス | テブコナゾール | フェンチオン | レナシル | テフルベンズロン |
| クロルピリホス | テブフェンピラド | フェントエート | | フェンピロキシメート(E) |
| クロルピリホスメチル | テフルトリン | フェンプロパトリン | | フェンピロキシメート(Z) |
| クロルフェナピル | トリフルラリン | フサライド | | フルフェノクスロン |
| クロルフェンピホス(E) | トリプロキシストロビン | ブタクロール | | ヘキシチアゾクス |
| クロルフェンピホス(Z) | トルクロホスメチル | ブタミホス | | ペントキサゾン |
| クロルプロファミ | トルフェンピラド | フルアクリピリム | | ボスカリド |
| クロロベンジレート | ナプロパミド | フルシトリネート | | リニユロン |
| シアナジン | パクロプロトラゾール | フルミオキサジン | | ルフェヌロン |
| シアノホス | パラチオンメチル | プレチラクロール | | |
| ジエトフェンカルブ | ハルフェンプロックス | プロシミドン | | |

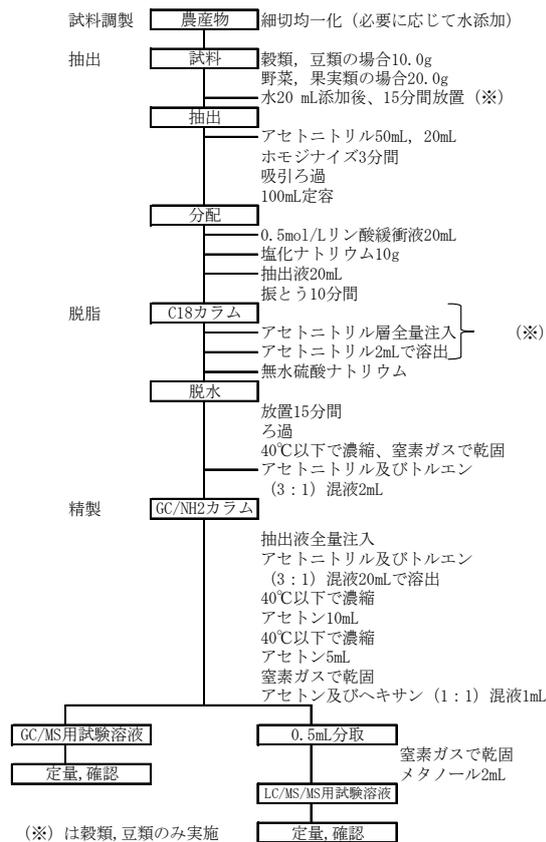


図1 フローチャート

2) 試験方法

実施者 2 名がそれぞれ添加試料を 1 日 1 回 (2 併行), 3 日間分析する枝分かれ実験を行った。

結果及び考察

当所の評価基準として、代表的な農産物 9 種類中 7 種類以上 (7 割以上) が目標値を達成した場合、適合とした。

1) 選択性

試験対象農薬 118 農薬中 102 農薬が適合した。適合外の農薬のうち 2 農薬は、3 種類以上の農産物で適合しなかった。

2) 真度

各農産物の添加濃度により、118 農薬中 53 農薬が適合した。適合外の農薬のうち 22 農薬は、3 種類以上の農産物で適合しなかった。

3) 精度

118 農薬中 65 農薬が適合した。適合外の農薬のうち 2 農薬は、3 種類以上の農産物で適合しなかった。

4) 定量限界

対象農薬は、玄米 118 農薬中 38 農薬、大豆 118 農薬中 46 農薬が該当した。その他の農産物について該当する農薬はなかった。

(1) については、40 農薬が適合した。

(2) については、全ての農薬で適合した。

GC/MS により分析した農薬は、高沸点側の農薬に真度、精度が目標値を超えるものが多かった。標準溶液に大きなバラツキは見られないため、マトリックスの影響によるものと考えられる。一方、LC/MS/MS により分析した農薬は、項目選定の際に妥当性評価を実施していることや、検出器によるマトリックスの除外により、ほぼ全ての農薬が目標値に適合した。

農産物別では、しいたけはほとんどの農薬で目標値に適合し、良好な結果であった。しかし、ほうれんそうにおいては、選択性で他と比べて適合しない農薬が多かった。キャベツ、ばれいしょでは、真度、精度が適合しない農薬が他と比べて多かった。GC/MS 分析項目でもあり、先に述べたマトリックスによる影響が大きいものと推測される。

今回行った各性能パラメータの結果を総合的に判断し、118 農薬中 85 農薬を適用可能な農薬とした。

まとめ

ガイドラインに基づき妥当性評価を行い、総合的に評価した結果、118 農薬のうち 85 農薬が適用となった。これは、全体の約 7 割程度であり、今後、食の安全安心のためには適用農薬を増やしていく必要があると考えられる。

今回、代表的な農産物を対象に妥当性評価を行ったが、順次、農産物毎に確認 (選択性、真度等) を行っていかなければならない。現在、未評価の食品について、選択性及び真度を確認しているところである。