

食品中の残留農薬検査における機器変更に伴う妥当性評価について

高野美紀子 河野裕子¹⁾ 佐久間好恵²⁾ 遠藤俊彦³⁾ 神尾典子⁴⁾ 大越憲幸⁵⁾
 理化学課 ¹⁾ 総務企画課 ²⁾ 前衛生研究所
³⁾ 県北保健福祉事務所 ⁴⁾ 試験検査課 ⁵⁾ 食肉衛生検査所

要 旨

食品（農産物）中に残留する農薬等については、厚生労働省が示したガイドラインに従って妥当性を評価した後に試験を行うこととされている。当所でも県の食品安全対策事業としてGC/MS, LC/MS/MS を使用し、妥当性評価した結果を元に 85 農薬について一斉分析を行っている。2014 年に農薬分析の感度向上のため GC/MS/MS を導入したことから、妥当性評価を再度実施することとなった。妥当性評価は計 163 農薬（GC/MS/MS：117 農薬, LC/MS/MS：46 農薬）とし、代表的農産物 10 種について評価した結果、151 農薬が適合となった。さらに、農産物 52 種、加工食品（軽微なもの）9 種について妥当性を確認したところ、最も少ないものでも全体の約 9 割が適合となった。

キーワード：残留農薬, 農産物, 妥当性評価, GC/MS/MS

はじめに

食品中の残留農薬検査について、厚労省から示された「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」¹⁾ に従い、2012 年から 2013 年にかけて、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、“GC/MS”とする。）、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（以下、“LC/MS/MS”とする。）による一斉試験法の妥当性を評価した^{2, 3)}。その結果に基づき、食品安全対策事業として農産物中の残留農薬検査を行っている。

農薬分析の感度向上のために、2014 年にガスクロマトグラフタンデム型質量分析計（以下、“GC/MS/MS”とする。）が導入され、測定機器が変更されたことから、新たに妥当性評価を実施する必要性が生じ、再評価を行ってきた。再評価を行うにあたっては、試験対象農薬を見直し、GC/MS/MS 及び LC/MS/MS による一斉試験法について代表的農産物 10 種を対象に行った。さらに食品安全対策事業として今までに当所へ搬入され、今後も搬入見込みのある農産物 52 種、加工食品（軽微なもの）9 種について評価確認を行ったので、その結果を報告する。

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、それぞれが適合していることを確認した。その結果を受け、農産物 52 種について選択性及び真度について確認した。

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した。

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た。その目標値はいずれの濃度も

70～120%となる。

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した。繰り返し回数自由度は4以上とした。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10種を対象として評価試験を実施した。評価の結果、適合となった農薬に対し、農産物52種、加工食品(軽微なもの)9種を用いて食品毎の評価確認を実施した。農産物名及び加工品名を表3に示す。また、代表的な農産物を下線で示す。

2 分析項目

GC/MS/MS 分析項目 117 農薬 123 成分, LC/MS/MS 分析項目 46 農薬 48 成分の計 163 農薬 171 成分について実施した。これらは、現在実施している分析項目に加え、一斉分析が可能とされる農薬成分の中から選定した。各検査機器毎の分析項目を表4に示す。

3 方法

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で溶解し、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には0.4ppmを最大とした。GC/MS/MSについて定量下限値を0.001ppm(野菜・果実)、0.002ppm(穀類・豆類)とした。

2) 試験方法

平成17年1月24日付け食安発第0124001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。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。

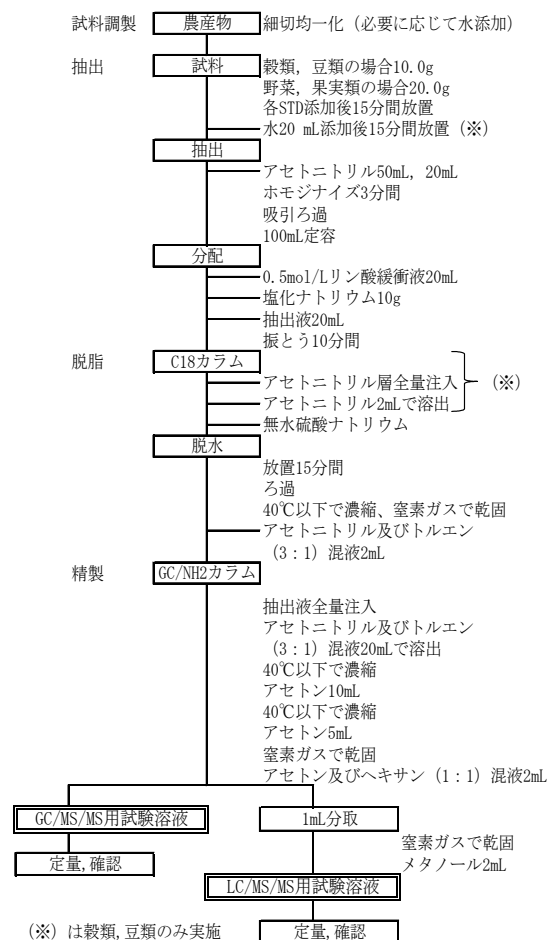


図1 フローチャート

表3 農産物名

アスパラガス	カリフラワー	さといも	トマト	バナナ	未成熟えんどう	アスパラガス
いちご	かんしょ	<u>しいたけ</u>	<u>なす</u>	<u>ばれいしょ</u>	ミツバ	えだまめ
梅	キウイフルーツ	しゅんぎく	なめこ	ピーマン	もも	さといも
えだまめ	キャベツ	すもも	日本なし	ぶどう	<u>りんご</u>	とうもろこし
えのきたけ	きゅうり	西洋なし	にら	ブルーベリー	れんこん	ばれいしょ
<u>オレンジ</u>	グレープフルーツ	セロリ	<u>にんじん</u>	ブロッコリー	レタス	ブルーベリー
かき	<u>玄米</u>	<u>だいこん(根)</u>	にんにく	<u>ほうれんそう</u>	レモン	ブロッコリー
かぶ(根)	ごぼう	<u>大豆</u>	ねぎ	みかん		ほうれんそう
かぼちゃ	さくらんぼ	たまねぎ	はくさい	未成熟いんげん		

表4 分析項目

GC/MS/MS分析項目			LC/MS/MS分析項目		
EPN	シアナジン	バラチオンメチル	フルアクリピリム	アジンホスメチル	チアクロプリド
<u>アクリナトリン</u>	シアノホス	ビテルタノール	フルジオキシニル	アゾキシストロビン	チアメトキサム
アトラジン	ジエトフェンカルブ	ピフェントリン	<u>フルシトリネート</u>	<u>イソキサフルトール</u>	テトラクロルピホス
アニロホス	ジクロフェンチオン	ビペロニルプトキシド	フルトラニル	イプロバリカルブ	テブチウロン
アメトリン	<u>シハロトリン</u>	ピラクロホス	プレチラクロール	イミダクロプリド	テブフェノジド
アラクロー	ジフェノコナゾール	ピラフルフェンエチル	プロシマドン	インダノファン	<u>トリフルムロン</u>
イソキサチオン	ジフルフェニカン	ピリダフェンチオン	プロチオホス	インドキサカルブ	ピリフタリド
イソプロカルブ	シマジン	ピリダベン	プロバクロー	エチプロール	ピリミカーブ
<u>イソプロチオラン</u>	ジメタメトリン	ピリプチカルブ	プロバニル	エボキシコナゾール	フェンピロキシメート(E)
イプロベンホス	ジメテナミド	ピリプロキシフェン	プロビザミド	オキサジクロメホ	フェンピロキシメート(Z)
ウニコナゾールP	ジメトエート	ピリミノバックメチル(E)	プロフェノホス	オキサミル	ブタフェナシル
エスプロカルブ	シメトリン	ピリミノバックメチル(Z)	<u>プロボクスル</u>	オリザリン	フルフェナセット
エチオン	スピロジクロフェン	ピリミホスメチル	プロマシル	カルバリル	フルフェノクスロン
エディフェンホス	ターバシル	ピリメタニル	プロメトリン	クロチアニジン	フルリドン
エトキサゾール	ダイアジノン	ピロキロン	ヘキサコナゾール	クロマフェノジド	ヘキシチアゾクス
エトフェンブロックス	チオベンカルブ	フィブロニル	ベルメトリン(eis-)	クロリダジン	ペンシクロン
オキサジキシル	テトラコナゾール	フェナミホス	ベルメトリン(trans-)	クロクシロン	ペンダイオカルブ
カズサホス	テニルクロール	フェナリモル	ペンコナゾール	シアゾファミド	ペントキサゾン
カルフェントラゾンエチル	テブコナゾール	フェニトロチオン	ペンディメタリン	シフルフェナミド	ボスカリド
キナルホス	テブフェンピラド	フェノキサニル	ペンフレセート	シプロジニル	メタベンズチアズロン
キノキシフェン	<u>テフルトリン</u>	フェノチオカルブ	<u>ホサロン</u>	シメコナゾール	メトキシフェノジド
キントゼン	<u>テルブホス</u>	フェンアミドン	ホスチアゼート	シラフルオフェン	モノリニユロン
クレソキシムメチル	トリアジメホン	フェントエート	ホスファミドン	スピノシンA	リニユロン
クロルピリホス	トリシクラゾール	フェンプロバトリン	<u>ホレート</u>	スピノシンD	ルフェスロン
クロルピリホスメチル	トリフルラリン	フェンプロピモルフ	マラチオン		
クロルフェナビル	トリフロキシストロビン	フサライド	マイクロブタニル		
クロルフェンピホス(E)	トルクロホスメチル	ブタクロー	メチダチオン		
クロルフェンピホス(Z)	トルフェンピラド	ブタミホス	メトラクロー		
クロルプロファム	ナプロパミド	ブプロフェジン	メブロニル		
クロロベンジレート	バクプロトラゾール	フラムプロップメチル	レナシル		
			117農薬123成分		46農薬48成分

結果及び考察

1 代表的農産物による妥当性評価試験結果

当所の評価基準として、農産物 10 種中 7 種以上(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 163 農薬の全てにおいて、評価基準を満たした。

2) 真度

農薬別でみると、試験対象農薬 163 農薬中 156 農薬が評価基準を満たした。しかし、5 農薬は、5 種以上の農産物で目標値を満足しなかった。なかでも、イソキサフルトールは 9 農産物で、アニロホスについては 8 農産物で不適合となった。イソキサフルトールは、選

択性で適合しているため、マトリックスの影響を大きく受けていると考えられた。アニロホスについては、直前に検出されるプロメトリンと同じイオンを持つため、その濃度に影響を受けたものと考えられた。

3) 精度

試験対象農薬 163 農薬全てにおいて併行精度、室内精度ともに評価基準を満たした。

4) 定量限界

玄米のジフルフェニカン、大豆のフィブロニルが該当するが、真度、精度、S/N 比ともに目標値を満たした。

5) 評価

代表的農産物 10 種(表 3 下線部)における妥当性評価の結果、真度及びマトリックス

の影響を強く受けていると考えられる 12 農薬（表 4 下線部）は除外対象となり、GC/MS/MS 分析項目 107 農薬 111 成分、LC/MS/MS 分析項目 44 農薬 46 成分の併せて 151 農薬 157 成分が分析可能項目となった。

2 食品毎の妥当性評価確認結果

食品毎に妥当性評価の確認を行った。その結果を表 5 に示す。

表 5 農薬別確認結果（農薬数：151）

性能パラメータ	全ての農産物(加工食品含む) で目標値を満たした農薬数
選択性	147
真度	80

選択性では、4 種の農産物で 1 農薬が、真度では 5 農薬が 20 種以上の農産物において目標値を満たせなかった。

今回実施した農産物中、目標値を満たした項目が最も少ない農産物は未成熟いんげんの 133 農薬となった。しかし、これは全体の約 9 割を示しており、従来の分析項目（85 農薬）と比べて大幅に増加した。

今後は、今回行った妥当性評価試験の結果及び輸入加工食品の妥当性評価試験の確認結果に基づいて、標準作業書の作成を行い食品（農産物）中の残留農薬検査を実施していくこととなる。

まとめ

今年度は、食品安全対策事業で GC/MS と LC/MS/MS の試験検査を実施しながら、GC/MS/MS を使用した検査に備えるため、妥当性評価試験及び確認を実施してきた。

評価の結果、151 農薬 157 成分が評価基準を満たし、従来の 85 農薬 90 成分の分析項目と比べ、大幅に増加した。また、最も適合農薬が少なかった農産物でも、133 農薬（全体の約 9 割）となった。

今後は、妥当性評価試験が未実施である農産物が搬入された場合は妥当性評価を確認し、その結果を含めた標準作業書を作成し、今後の残留農薬検査を実施していくこととなる。

引用文献

- 1)食安発第 1115001 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について」2007/11/15
- 2)高野美紀子，河野裕子，伊藤純子，他。「食品中の残留農薬検査における妥当性評価について」福島県衛生研究所年報 2012；No.30：79 - 81
- 3)高野美紀子，河野裕子，佐久間好恵，他。「食品中の残留農薬検査における妥当性評価について(第 2 報)」福島県衛生研究所年報 2013；No.31：89 - 91