

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)

高野美紀子 河野裕子 佐久間好恵 遠藤俊彦 神尾典子 大越憲幸
理化学課

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 号の改正に伴い、妥当性評価ガイドラインが改正された。このため、当所でもガイドラインに示された評価の方法に従い、平成 24 年度から残留農薬検査の妥当性の評価を行ってきた。平成 25 年度は、過去に収去検査のため、当所へ搬入された農産物 52 種、加工食品(軽微なもの)10 種について、ガイドラインで評価するパラメータのうち、選択性及び真度の確認を行った。ガイドラインで示された評価に従った結果、試験対象農薬 85 農薬のうち、選択性及び真度ともに適合となったのは、最も少ないにんにくでも 77 農薬と、全体の 9 割を超えた。

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 号の改正に伴い、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」(以下「ガイドライン」という)も改正された。当所では、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)に準拠して、残留農薬検査を行っており、ガイドラインに示された評価の方法(以下「妥当性評価試験」という)により確認することとなった。平成 24 年度はガイドラインに従い、代表的農産物 9 種で、118 農薬を対象に妥当性評価試験を行った。その結果、90 成分 85 農薬(異性体を含む)が適合となった。

当所では、県の食品安全対策事業の一環として、農産物中の残留農薬検査を実施している。平成 25 年度は、今までに搬入された農産物 52 種、加工食品(軽微なもの)10 種について、適合した 90 成分 85 農薬(異性体を含む)を対象とし、妥当性評価試験のうち、選択性及び真度の確認を行った。

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。

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。

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 52 種、加工食品 10 種を対象とした。農産物名及び加工食品名を表 2 に示す。

表2 農産物名(左)及び加工食品名(右)

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

表3 分析項目

GC/MS分析項目			LC/MS/MS分析項目		
EPN	クロルプロファミ	テフルトリン	プロシミドン	アゾキリストロビン	チアクロプリド
アクリナトリン	クロロベンジレート	トリフルラリン	プロチオホス	イミダクロプリド	チアメトキサム
アトラジン	シアナジン	トリフロキシストロビン	プロパニル	インドキサカルブ	テブフェノジド
アメトリン	シアノホス	トルクロホスメチル	プロピザミド	オキサジクロメホン	フェンピロキシメート(E)
アラクロール	ジクロフェンチオン	ナブロバミド	プロフェノホス	カルバリル	フェンピロキシメート(Z)
イソキサチオン	ジコホール	パラチオンメチル	プロメトリン	クロチアニジン	フルフェノクスロン
イソプロチオラン	シハロトリン	ピフェントリン	ヘキサコナゾール	シアゾファミド	ヘキシチアゾクス
ウニコナゾールP	シマジン	ピリミノバックメチル(E)	ペルメトリン(cis)	シフルフェナミド	ペントキサゾン
エスプロカルブ	ジメタメトリン	ピリミノバックメチル(Z)	ペルメトリン(trans)	シプロジニル	ボスカリド
エチオン	ジメテナミド	ピリミホスメチル	ペンコナゾール	シメコナゾール	リニューロン
エトリムホス	シメトリン	ピリメタニル	ペンディメタリン	シラフルオフェン	ルフェスロン
キナルホス	ジメピペレート	フェニトロチオン	ベンフレセート	スピノシンA	
クロルピリホス	ダイアジノン	フェノチオカルブ	マラチオン	スピノシンD	
クロルピリホスメチル	チオベンカルブ	フェンチオン	マイクロブタニル		
クロルフェナビル	テトラコナゾール	フェントエート	メチダチオン		
クロルフェンビンホス(E)	テニルクロール	フサライド			
クロルフェンビンホス(Z)	テブコナゾール	ブタミホス			
			66成分63農薬		24成分22農薬

2 分析項目

GC/MS 項目 66 成分 63 農薬, LC/MS/MS 項目 24 成分 22 農薬の計 90 成分 85 農薬(異性体を含む)について実施した。各検査機器毎の分析項目を表3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。

2) 試験方法

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。

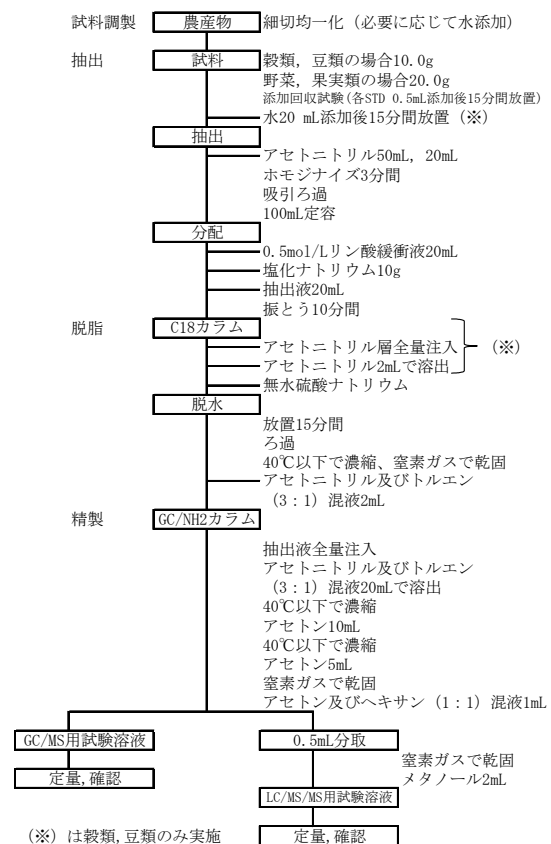


図1 フローチャート

結果及び考察

1) 選択性

農薬別でみると、試験対象農薬 85 農薬中 76 農薬が全ての農産物で適合した。しかし、2 農薬は、2 種以上の農産物で目標値を満足しなかった。なかでも、マイクロブタニルは 7 農産物、1 加工食品で適合外となった。マイクロブタニルは、マトリックスの影響と思われるピークがどの農産物のブランクにもみられ、基準値が一律基準となる農産物では、目標値を満足できなかったものと考えられる。

農産物別では、37 農産物、9 加工食品で全ての農薬が適合となった。しかし、3 農産物で 2 種の農薬が目標値を満足しなかった。

2) 真度

農薬別でみると、試験対象農薬 85 農薬中 64 農薬が全ての農産物で適合した。しかし、5 農薬は、3 種以上の農産物で目標値を満足しなかった。なかでも、シメトリンは 10 農産物で適合外となった。シメトリンの基準値は、ほぼ一律基準となっている。ブランク試料では、特にピークはみられないが、添加試料では回収率が高くなった。基準値ではなく各成分同一濃度で添加回収試験を実施した場合、同様の現象が見られなかったことから、他に高濃度で添加されている農薬による相互干渉等の影響によるものではないかと考えられる。

農産物別では、40 農産物、9 加工食品でほぼ全ての農薬が適合となった。しかし、5 農産物で 3 農薬以上が目標値を満足しなかった。なかでも、にんにくは、79 農薬と最も少なくなった。にんにくは、LC/MS/MS の項目で適合外となったものが他と比べて多かった。マトリックス等で農薬成分のイオン化時に何らかの影響を受けているものと考えられる。

3) 評価・課題

これらの結果から、選択性及び真度と併せて考慮してみると、最も少ない適合農薬数となったにんにくでも 77 農薬と、全体の 9 割を超えた。

農薬別では、適合農薬が最も少なく 42 農産物のシメトリンにおいても、全体の 8 割を超えた。

今回行った妥当性評価試験の結果から、今後は、当所の妥当性評価について規定した標準作業書に従い、目標値を満足しなかった農薬については、成績書から除外することとなる。さらに、年度内に初めて搬入された農産物について、同一濃度で添加回収試験を実施し、真度を満足した農薬のみ成績書に記載することとなる。

さらに、当所では GC/MS/MS の導入が予定されている。当面の対応として、既存の GC/MS 及び LC/MS/MS で残留農薬検査を実施しながら、GC/MS/MS による妥当性評価試験を行うことが必要となる。その際は、代表的農産物の選定や、過去に違反事例のある農薬等を精査し、検査すべき農薬等について、再確認しながら進めていきたいと考えている。

まとめ

平成 25 年度は、前年度の代表的農産物での結果を受け、過去に搬入実績のある農産物 52 種、加工食品 10 種について、ガイドラインに基づき試験対象農薬 85 農薬の選択性及び真度の確認を行った。

52 農産物で、ほぼ全ての農薬が適合し、最も少ない農産物でも 9 割を超えた。