

柑橘類の残留農薬検査の妥当性評価及び検査結果—平成24～28年度—

○山形明広，立原幹子，石井崇司，萩原彩子¹⁾，小島健一²⁾，柳岡知子

1) 現:筑西保健所，2)現:県立中央病院

要旨

3種類の柑橘類(グレープフルーツ，レモン，オレンジ)について，残留農薬試験法の妥当性評価を実施した。検査対象 49 農薬のうち，39 農薬が3種類すべてで適合した。グレープフルーツは 41 農薬，オレンジは 43 農薬，レモンは 45 農薬が適合した。

平成 24 年度から 28 年度にかけて，輸入柑橘類の残留農薬検査を実施した。グレープフルーツ，オレンジ，レモン計 125 検体を対象に 11 農薬について検査を行ったところ，グレープフルーツ 50 検体中 18 件，オレンジ 41 検体中 15 件，レモン 34 検体中 11 件が検出されたが，いずれも食品衛生法の残留基準に適合であった。検出された農薬は，クロルピリホスが 10 ppb~440 ppb であった。

キーワード：残留農薬，柑橘類，グレープフルーツ，オレンジ，レモン

はじめに

茨城県では，食品衛生法に基づき茨城県食品衛生監視指導計画を毎年度作成し，計画に従い食品衛生試験を実施している。このうち残留農薬検査について，当所では輸入野菜，県外産農産物，加工食品，輸入柑橘類を対象に，毎年度約 200 検体について試験検査を実施している。

残留農薬試験法については，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⁾(以下，ガイドライン)の基準に適合している必要があり，当所では，野菜等について妥当性評価を実施しすでに報告している²⁾。

輸入柑橘類(グレープフルーツ，レモン，オレンジ)については，監視指導計画に基づき有機リン系農薬検査を実施していることから，有機リン系 49 農薬を対象に，柑橘類の残留農薬試験法妥当性評価を実施した。今般，その結果と，平成 24 年から平成 28 年において当所にて実施した輸入柑橘類試験検査について報告する。

I 妥当性評価について

1 試験法

「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」³⁾

「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」に準拠(以下，通知法)。

2 検体

県内に流通していたグレープフルーツ，レモン，オレンジの3種類の柑橘類を用いた。

3 試薬等

農薬標準品は，林純薬工業(株)製 PL2005 農薬 GC/MS Mix I を使用し，アセトンおよび n-ヘキサン(1:1)混液で適宜希釈して用いた。なお，マトリックス効果を防ぐ目的で，検量線用標準液にはポリエチレングリコール 0.02 vol%を添加した。

そのほか使用した試薬等は，既報²⁾のとおり。

4 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS/MS) Thermo Fisher Scientific(株) TSQ Quantum GC 測定条件を表 1 に示した。また，個々の農薬成

表 1 GC-MS/MS 分析条件

カラム：TR-Pesticide(内径 0.25mm 長さ 30m 膜厚 0.25µm) Thermo Fisher Scientific 製
カラム温度：50°C (1 分) -25°C/分-125°C (0 分) -10°C/分-300°C (10 分)
注入口温度：250°C
注入量：2µl (スプリットレス)
イオン化モード (電圧) :EI (70eV)
測定方法：SRM
測定イオン：表 2 のとおり

分の分析条件を表 2 に示した。

5 検量線の作成

GC-MS/MS による分析では 5~200ppb の範囲で検量線用標準液を作成し、ピーク面積法で検量線を作成した。

4 試験溶液の調整方法

試験溶液の調整方法を図 1 に示す。使用溶液等は既報²⁾のとおり。

5 妥当性評価試験

ガイドラインに従い妥当性評価試験を実施し選択性、定量限界、真度、併行精度、室内精度について評価を行った。評価方法については既報²⁾のとおり。

結果

妥当性評価の結果を表 3 に示す。検査対象とした 49 農薬中、3 種類の柑橘類すべてで適合となったのは、39 農薬であった。柑橘類の種類ごとに見ると、グレープフルーツは適合が 41 農薬(適合率 83%)、レモンは 43 農薬(87%)、オレンジは 45 農薬(91%)であった。3 種類の柑橘類すべてで不適合となった農薬は、イソフェンホス、エディフェンホス、ジクロロボス、メタクリホスの 4 農薬であった。イソフェンホスは、すべての柑橘類で妨害ピークにより選択性を満たすことができなかった。試料由来のピークであると考えられ、測定イオンの変更が必要であると考えられる。エディフェンホス、ジクロロボス、メタクリホスは、真度(回収率)を満

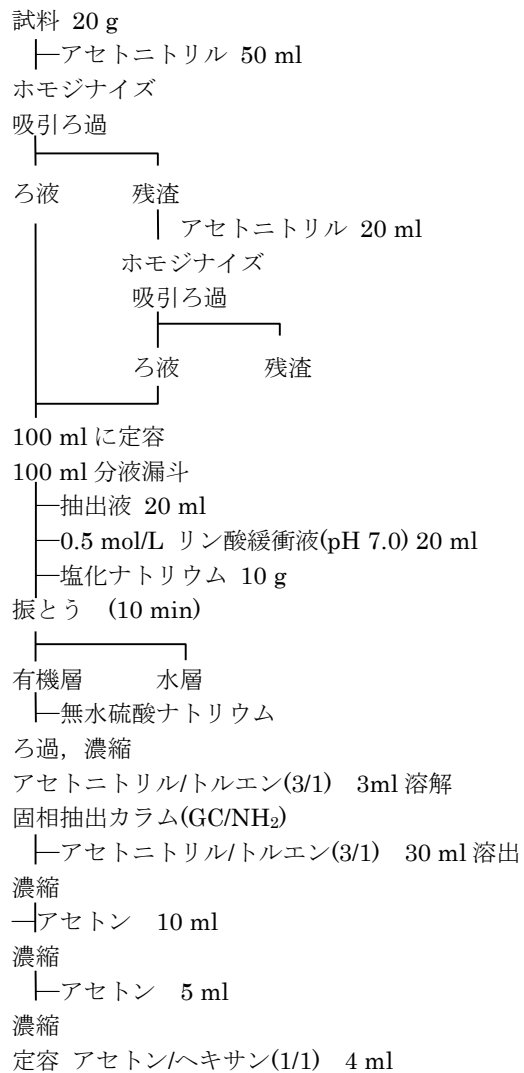


図 1 試験溶液調整法フローチャート

たすことができなかった。これらの農薬は、添加量よりも検出濃度が低くなっていた。通知法中の対象農薬ではないため、本法による測定は困難であることが考えられる。

しかし、検出可能であったことから、前処理方法の変更や測定時にサロゲートなどの内標準物質を使用するなどの方法を検討することにより改善できることが考えられる。

表 2 GC-MS/MS 農薬成分測定条件

No.	成分名	保持時間 /min	定量イオン			確認イオン		
			Precursor ion	Product ion	Collision Energy	Precursor ion	Product ion	Collision Energy
1	EPN	18.7	169.00	141.00	10	169.00	77.00	16
2	アジンホスメチル	19.4	160.00	132.00	5	160.10	104.00	10
3	アニロホス	19.02	226.10	157.00	15	226.00	184.00	15
4	イサゾホス	12.83	257.0	119.0	15	257.03	162.02	15
5	イソフェンホス	15.24	255.1	185.1	10	255.09	213.07	10
6	エチオン	17.09	383.99	230.99	10	230.99	202.99	15
7	エティフェンホス	17.65	310.03	173.01	10	173.01	109.01	15
8	エトプロホス	10.84	200.1	158.0	10	200.05	114.03	10
9	エトリムホス	12.85	292.1	153.0	10	292.06	181.04	10
10	カスサホス	11.4	159.1	131.0	10	159.05	97.03	20
11	キナルホス	15.33	298.1	156.0	15	274.05	121.02	10
12	クロルピリホス	14.47	315.93	259.95	12	316.9	260.0	10
13	クロルピリホスメチル	13.56	285.91	270.91	25	124.96	78.97	10
14	(E)クロルフェンピホス	15.01	323.0	267.0	15	324.97	268.98	10
14	(Z)クロルフェンピホス		323.0	267.0	15	324.97	268.98	10
15	サリチオン	11.32	216	216	5	183.00	183.00	5
16	シアノホス	12.38	243.0	109.0	12	243.01	127.01	15
17	シクロフェンチオン	13.35	222.98	204.98	10	278.97	222.98	15
18	シクロロホス	6.77	220.0	185.0	10	184.95	126.97	12
19	(E)-ジメチルピホス	14.30	296.94	108.98	15	294.94	108.98	15
19	(Z)-ジメチルピホス		296.94	108.98	15	294.94	108.98	15
20	ジメトエート	11.91	229.0	87.0	5	125.00	79.00	15
21	ダイアジン	12.54	199.07	93.03	15	304.1	179.06	15
22	テトラクロルピホス	15.79	328.9	109.0	22	330.91	315.91	22
23	テルブホス	12.23	231.04	203.03	10	288.04	231.04	15
24	トリアゾホス	17.34	285.06	257.05	5	257.05	162.03	10
25	トルクロホスメチル	13.66	267.0	252.0	15	266.96	92.99	22
26	ハラチオン	14.5	291.0	109.0	15	291.03	137	10
27	ハラチオンメチル	13.57	263.00	127.00	15	233.0	124.0	15
28	ヒペロホス	18.74	320.11	122.04	10	140.05	98.03	10
29	ヒラクロホス	20.02	360.05	194.03	17	360.05	139.02	17
30	ヒリタフェンチオン	18.53	340.06	203.04	25	340.06	199.04	10
31	ヒリミホスメチル	14.06	305.1	290.1	15	305.10	276.09	10
32	フェナミホス	15.95	303.11	288.1	15	303.11	260.09	15
33	フェントロチオン	14.09	277.02	109.01	20	277.0	260.0	10
34	フェンスルホチオン	16.98	308.03	97.01	30	293.03	125.01	0
35	フェンチオン	14.45	278.02	169.01	20	278.02	245.02	15
36	フェントエート	15.33	274.03	246.02	10	274.03	125.01	7
37	ブタミホス	16.02	286.1	202.1	15	286.08	185.05	15
38	プロチオホス	16.14	267.0	239.0	10	308.97	238.97	5
39	プロパホス	15.56	220.07	140.04	15	304.09	220.07	15
40	プロフェノホス	16.19	336.94	266.95	20	338.94	268.95	20
41	ホサロン	19.34	366.99	181.99	10	181.99	138.00	10
42	ホスチアセート-1	14.80	195.03	103.02	10	195.03	139.02	10
42	ホスチアセート-2		195.03	103.02	10	195.03	139.02	10
43	ホスファミトーン-1	12.90	264.00	193.00	10	264.0	127.0	15
43	ホスファミトーン-2		264.00	193.00	10	264.0	127.0	15
44	ホノホス	12.48	137.02	109.01	10	246.03	137.02	10
45	ホレート	11.51	260.01	75.00	5	260.0	231.0	8
46	マラチオン(マラソン)	14.22	173.0	127.0	10	173.02	145.02	5
47	メタクリホス	9.4	240.02	208.02	10	208.02	180.02	10
48	メチダチオン	15.63	144.98	84.99	10	144.98	57.99	15
49	メピホス	8.6	192.04	164.03	10	127.03	109.02	10

表3 柑橘類妥当性評価結果

(○は選択性, 定量限界, 真度, 精度をすべて満たしたもの)

No.	農薬名	グレープ フルーツ	レモン	オレンジ
1	EPN	○	○	○
2	アジメチルホス	○	○	○
3	アピホス	○	○	○
4	イソプロホス		○	○
5	イソフェンホス			
6	エチオン	○	○	○
7	エチピホス			
8	エトプロホス	○	○	○
9	エトリムホス	○	○	○
10	カスサホス	○		○
11	キナルホス	○	○	○
12	クロルピリホス	○	○	○
13	クロルピリホスメチル	○	○	○
14	クロルフェンピホス-E, Z	○	○	○
15	サリチオン	○	○	○
16	シアノホス	○	○	○
17	ジクロフェンチオン	○	○	○
18	ジクロホス			
19	ジメチルピホス-E, Z	○	○	○
20	ジメトエート	○	○	○
21	ダイアジノン	○	○	○
22	テトラクロルピホス	○	○	○
23	テルブホス	○	○	○
24	トリアジホス	○	○	○
25	トルクロホスメチル	○	○	○
26	ハラチオン	○	○	○
27	ハラチオンメチル	○	○	○
28	ビヘホス	○	○	○
29	ビラクロホス	○	○	○
30	ピリダフェンチオン	○	○	○
31	ピリミホスメチル	○	○	○
32	フェナミホス		○	○
33	フェニトロチオン	○	○	○
34	フェンシルホチオン	○	○	○
35	フェンチオン	○	○	○
36	フェントエート		○	○
37	プロタミホス	○	○	○
38	プロチオホス	○	○	○
39	プロハホス		○	○
40	プロフェノホス	○	○	○
41	ホサロン	○	○	○
42	ホスチアセート-1, 2	○		○
43	ホノホス	○	○	○
44	ホスファミトソン-1, 2	○	○	○
45	ホレート	○	○	○
46	マラチオン(マラソン)	○	○	○
47	メタクリホス			
48	メチダチオン	○	○	○
49	メヒホス	○	○	○

II 輸入柑橘類試験検査について

「残留農薬迅速分析法の利用について」⁴⁾及び通知法(平成26年以降)に準拠し試験を行った。

1 試料

茨城県食品衛生監視指導計画に基づき、県内で流通する輸入柑橘類を、県内保健所の監視指導課が収去した検体を対象とした。各年度における柑橘類の種類及び対象数については表4のとおりである。対象とした数は、計125検体でグレープフルーツが50検体、オレンジが41検体、レモン34検体であった。各年度における生産国ごとの検体数を表5に示した。

2 試薬

用いた試薬は残留農薬試験用、また残留農薬試験用が無い場合は日本工業規格特級を使用した。

3 分析機器

ガスクロマトグラフ(GC-FPD)
(株)島津製作所 GC-2010(検出器: FPD)
測定条件は表6のとおり。

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS/MS)
Thermo FisherScientific(株) TSQ Quantum GC
測定条件は前述のとおり。

表4 平成24年度から平成28年度における輸入柑橘類試験検査検体数

	H28年度	H27年度	H26年度	H25年度	H24年度	合計数
グレープフルーツ	10	10	10	10	10	50
オレンジ	8	9	8	8	8	41
レモン	7	6	7	7	7	34

表5 検査対象柑橘類の生産国別数

年度	品目	生産国(検体数)
平成28年度	グレープフルーツ	南アフリカ(10)
	オレンジ	アメリカ(6), オーストラリア(2)
	レモン	チリ(6), アメリカ(1)
平成27年度	グレープフルーツ	南アフリカ(10)
	オレンジ	アメリカ(4), オーストラリア(3), 南アフリカ(2)
	レモン	チリ(3), アメリカ(2)
平成26年度	グレープフルーツ	アメリカ(10)
	オレンジ	アメリカ(7), オーストラリア(1)
	レモン	アメリカ(7)
平成25年度	グレープフルーツ	アメリカ(10)
	オレンジ	アメリカ(8)
	レモン	アメリカ(7)
平成24年度	グレープフルーツ	アメリカ(5), 南アフリカ(4), トルコ(1)
	オレンジ	アメリカ(8)
	レモン	アメリカ(7)

4 標準試薬及び報告対象農薬

林純薬工業 PL2005 農薬 GC/MS Mix I (平成 26 年以降)

報告対象農薬については表 7 に示した。

表 6 GC-FPD 分析条件

カラム：DB-5MS(内径 0.25mm 長さ 30m 膜厚 0.25 μ m)
 カラム温度：100 $^{\circ}$ C (1分) -8 $^{\circ}$ C/分-250 $^{\circ}$ C (15分)
 注入口温度：250 $^{\circ}$ C
 注入量：2 μ l (スプリットレス)

測定結果

検出した農薬及び濃度を表 8 に示した。なお、食品衛生法の残留基準を超えたものはなかった。グレープフルーツ、オレンジ、レモンの 3 種類で、検出された農薬はクロルピリホスのみであった。3 種類合わせた検体数は 125 検体のうち 44 検体から検出され、検出率は、約 35% であった。種類ごとにみていくと、グレープフ

表 7 報告対象農薬の用途，検出下限値及び基準値一覧

農薬名	用途	検出下限値/ppm	基準値/ppm
エトリムホス	殺虫剤	0.01	0.01
キナルホス	殺虫剤・ダニ駆除剤	0.01	0.8
クロルピリホス	殺虫剤	0.01	1
トルクロホスメチル	殺菌剤	0.01	0.1
パラチオンメチル	殺虫剤	0.01	0.2
ピラクロホス	殺虫剤	0.01	1
フェントロチオン	動物薬・殺虫剤	0.01	2.0
プロチオホス	殺虫剤	0.01	0.01
マラチオン	殺虫剤・ダニ駆除剤	0.01	7
ピリミホスメチル	殺虫剤・ダニ駆除剤	0.01	5.0
クロルフェンビンホス-E, Z	殺虫剤・ダニ駆除剤	0.02	5.0(レモン・オレンジ) 3.0(グレープフルーツ)

表 8 検出された柑橘類の原産国及び濃度(農薬：クロルピリホス)

グレープフルーツ		オレンジ		レモン	
原産国	濃度/ppb	原産国	濃度/ppb	原産国	濃度/ppb
南アフリカ	159	アメリカ	440	アメリカ	400
アメリカ	148	アメリカ	232	チリ	159
アメリカ	39	アメリカ	228	チリ	141
アメリカ	25	アメリカ	134	チリ	126
アメリカ	25	アメリカ	128	チリ	99
アメリカ	23	アメリカ	109	チリ	84
南アフリカ	20	アメリカ	99	チリ	32
南アフリカ	20	アメリカ	77	アメリカ	30
アメリカ	20	オーストラリア	71	アメリカ	29
アメリカ	20	アメリカ	68	アメリカ	28
アメリカ	15	オーストラリア	58	アメリカ	28
アメリカ	13	オーストラリア	51		
アメリカ	13	アメリカ	31		
南アフリカ	12	南アフリカ	29		
南アフリカ	12	アメリカ	24		
南アフリカ	11				
南アフリカ	10				
アメリカ	10				

ルーツは、50 検体中 18 検体でクロルピリホスが検出され、検出率は 36%であった。検出された濃度は、159 ppb が一番高く、一番低い濃度は定量下限値の 10 ppb であった。原産国ごとの検体数はばらつきがあり、流通しているすべてを検査していないため、一概に比較できないが、原産国がアメリカのもので約 73%、南アフリカは約 29%、トルコは 0%の検出率であった。オレンジは、41 検体中 15 検体でクロルピリホスが検出され、検出率は約 37%であった。検出された濃度は、440 ppb が一番高く、24 ppb が一番低かった。原産国ごとにみるとオーストラリア及び南アフリカが 50%、アメリカが約 33%の検出率であった。

レモンは、34 検体中 11 検体でクロルピリホスが検出され、検出率は約 32%であった。検出された濃度は、400 ppb が一番高く、28 ppb が一番低かった。原産国ごとにみると、チリが約 67%、アメリカが 20%の検出率であった。

まとめ

3 種類の柑橘類(グレープフルーツ、オレンジ、レモン)について、残留農薬の妥当性評価を実施した。対象とした 49 農薬で、グレープフルーツは 41 農薬、オレンジは 43 農薬、レモンは 45 農薬が適合した。適合とならなかった農薬は、測定時に内標準物質を加えることにより改善される可能性が考えられ、今後検討する予定である。

平成 24 年度から平成 28 年度に県内に流通していた輸入柑橘類、3 種類 125 検体について残留農薬検査を実施した。その結果 44 検体(検出:35%)から、クロルピリホスが検出された。グレープフルーツは 50 検体中 18 検体(36%)、オレンジは 41 検体中 15 検体(37%)、レモンは 34 検体中 11 検体(32%)が検出された。

残留基準値及び一律基準値(0.01 ppm)を超え

て検出されたものはなく、食品衛生法に違反するものはなかった。

今後の展望

残留農薬検査の妥当性評価は、農作物ごとに実施する必要があり、抽出・精製・解析にかなりの時間と、多くの溶媒が必要である。計画検査業務と併行して行うことから膨大な労力となり、限られた人員と費用の中で、対象農作物や農薬の大幅な拡大は困難な状況である。

今後、通知法を用いて可能な限り新たな農作物・農薬の妥当性評価を実施し、検査対象を拡大させていきたい。併せて、新たに QuEChERS 法などの迅速かつ安価な方法の導入もおすすめ、検査及び妥当性評価に掛かる時間の短縮と費用の軽減を図り、さらに対象を拡大することで、県内に流通する農作物の安全性確保に寄与していきたい。

文献

- 1 厚生労働省医薬食品局食品安全部長：食安発第 1115001 号、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(通知), 2007
- 2 石井崇司, 萩原彩子, 山形明広, 他：農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について, 茨城県衛生研究所年報, **54**, 77-88, (2016)
- 3 厚生労働省医薬食品局食品安全部長：食安発第 0124001 号、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(通知), 2005
- 4 厚生省生活衛生局長：衛化第 43 号, 残留農薬迅速分析法の利用について(通知), 1997