

GC-MS/MS による残留農薬分析一斉検査における みかんの採取部位変更の影響の比較

佐藤寛子 河崎真悠子 首藤広樹 駒井美賀子
石田 睦 山口 亮

要 旨

すいか、メロン類果実、みかん等は従来、外果皮等を除いた部分に農薬の残留基準が設定されており、当所の残留農薬の検査においても検体採取は外果皮等を除いた検査部位で行っている。しかし令和元年度から現在にかけて、一部の農薬において残留基準が外果皮等を含む部位に順次変更されている。これらの作物を従来通りの項目数で検査するためには、外果皮等を含む試料と含まない試料の両方を検査することが必要となった。検査依頼元である本市保健所との協議の結果、令和3年度はみかんのみについて外果皮を含む試料と含まない試料の両方を検査することとなった。これらの変更が、みかんの残留農薬の測定結果にどのような影響を及ぼすかについて調査した結果、検出農薬数等について一定の知見が得られたので報告する。

1. 結 言

札幌市では行政検査の一環として、市内に流通する農作物中の残留農薬の分析を行っている。農薬の残留基準は、作物ごとに定められた部位に設定されており、当所でもそれに準じた部位について検査を行い、成績書を発行している。令和元年度からの残留基準の変更により、一部の作物においては農薬によって残留基準が設定されている部位が異なる状態となっている¹⁾。多成分を同時に測定する一斉試験法において、従前と異なる部位を用いて測定することによる影響を調査した。

2. 目 的

2-1 検出農薬数、検出値の変化

残留農薬は一般に、外果皮の部分に多いとされている。従来は外果皮を含まない試料を用いて検査を行っていたが、外果皮を含む試料を用いて検査することで、検出される農薬の項目数とその検出値についてどのような変化が見られるかを調べる。

2-2 回収率不良となる項目、項目数の変化

残留農薬の試験においては、何も加えない陰性試料とともに、既知の濃度の農薬混合標準液を添加した試料を検査、測定し、添加した農薬の回収率を求める。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²⁾に基づいた適正な回収率は70～120%であり、回収率がこの範囲外となる回収率不良の項目（以下「不良データ」という。）が、外果皮を含む試料を用いて検査することでどのように変化するかを調べる。なお、当所の一斉試験において、不良データについてはその検査結果から除外される。

3. 方 法

3-1 試料

6月に入手した佐賀県産みかんを①の検体とした。10月に入手した愛媛県産みかん、11月に入手した佐賀県産みかん、和歌山県産みかんを同様に②、③、④とした。

なお、みかんの部位名としては外果皮、中果皮、内果皮、じょうのう等があるが、農薬の残留基準においては一般的に「皮」と呼ばれる外果皮と中果皮を合わせて「外果皮」としているため¹⁾ ここでもその呼称を用い、「皮」をむいた部分を「実」とする。

3-2 分析方法

既法³⁾に基づいて当所で策定したGC-MS/MSによる残留農薬一斉試験法(以下「一斉試験法」という。)の製品検査実施標準作業書を用いた。定量下限は0.01 ppmとした。

試料 20 g に農薬混合標準液を 0.01 ppm となる

ように添加する添加回収試験を、外果皮含有・非含有それぞれについて3併行で行い、測定、解析した。

3-3 測定装置

GC-MS/MS³⁾ (Agilent 社製)

3-4 測定対象農薬

当所の一斉試験法における果物の測定対象農薬168項目とした(表1)。残留基準が外果皮含有に変更された項目については、令和4年5月20日時点で通知済みの項目とした。

表1 測定対象農薬

1 BHC	35 クロルフェナビル	69 テトラクロルビンホス	103 ビリミノバックメチル	137 プロビザミド
2 DDT	36 クロルフェンビンホス	70 テトラコナゾール	104 ビリホスメチル	138 プロヒドロジャスモン
3 EPN	37 クロルプロピレート	71 テトラジホン	105 ビリメタニル	139 プロフェノホス
4 アクリナトリン	38 クロルプロファミ	72 テトラメトリン	106 ピロキロン	140 プロメトリン
5 アセトクロール	39 クロロニトロフェン	73 テニルクロール	107 ピンクロゾリン	141 プロモプロピレート
6 アトラジン	40 クロロベンジレート	74 テブコナゾール	108 フェナミホス	142 プロモホス
7 アラクロール	41 シアナジン	75 テブフェンピラド	109 フェナリモル	143 プロモホスエチル
8 アレスリン	42 シアノフェンホス	76 テフルトリン	110 フェニトロチオン	144 ヘキサコナゾール
9 イソフェンホス	43 シアノホス	77 テルプトリン	111 フェノキサニル	145 ヘキサジノン
10 イソプロチオラン	44 ジアリホス	78 トリアジメノール	112 フェノチオカルブ	146 ベナラキシル
11 イプロベンホス	45 ジエトフェンカルブ	79 トリアジメホン	113 フェノトリン	147 ベノキサコール
12 ウニコナゾールP	46 ジオキサベンゾホス	80 トリアゾホス	114 フェンクロルホス	148 ヘプタクロル
13 エスプロカルブ	47 ジクロトホス	81 トリアレート	115 フェントエート	149 ベルメトリン
14 エタルフルラリン	48 ジクロフェンチオン	82 トリフルラリン	116 フェンバレレート	150 ベンコナゾール
15 エチオン	49 ジクロフルアニド	83 トリフロキシストロピン	117 フェンプロバトリン	151 ベンディメタリン
16 エディフェンホス	50 ジクロホップメチル	84 トルクロホスメチル	118 フェンプロビモルフ	152 ベンフルラリン
17 エトキサゾール	51 ジクロラン	85 ニトロタールイソプロピル	119 フサライド	153 ホサロン
18 エトフェンブロックス	52 シハロトリン	86 ニトロフェン	120 ブタクロール	154 ホスファミドン
19 エトフメセート	53 シハロホップブチル	87 バクロブトラゾール	121 ブタミホス	155 ホスメット
20 エトプロホス	54 ジフェノコナゾール	88 パラチオン	122 プリメート	156 ノホホス
21 エトリムホス	55 シフルトリン	89 パラチオンメチル	123 ププロフェジン	157 ホレート
22 エンドスルフアン	56 ジフルフェニカン	90 ハルフェンブロックス	124 フラムブロップメチル	158 マラチオン
23 オキサジアゾン	57 シプロコナゾール	91 ビコリナフェン	125 フルアクリリム	159 ミクロプタニル
24 オキサジキシル	58 シベルメトリン	92 ビテルタノール	126 フルジオクソニル	160 メチダチオン
25 オキシフルオルフェン	59 シマジン	93 ビフェノックス	127 フルシトリネート	161 メトラクロール
26 カズサホス	60 ジメタメトリン	94 ビフェントリン	128 フルトラニル	162 メビンホス
27 カルフェントラゾンエチル	61 ジメチルビンホス	95 ビペロホス	129 フルトリアホール	163 メフェナセット
28 キナルホス	62 ジメテナミド	96 ビラゾホス	130 プレチラクロール	164 メフェンビルジエチル
29 キノキシフェン	63 ジメトエート	97 ビラフルフェンエチル	131 プロシミドン	165 メプロニル
30 キントゼン	64 スピロキサミン	98 ビリダフェンチオン	132 プロチオホス	166 モノクロトホス
31 クレソキシムメチル	65 スルプロホス	99 ビリダベン	133 プロバニル	167 レナシル
32 クロマゾン	66 ダイアジノン	100 ビリプチカルブ	134 プロバホス	168 レプトホス
33 クロルビリホス	67 チオベンカルブ	101 ビリプロキシフェン	135 プロバルギット	
34 クロルビリホスメチル	68 チオメトン	102 ビリミジフェン	136 プロビコナゾール	

4. 結 果

4-1 前処理

外果皮含有の検体について、前処理の結果を表2に示した。外果皮非含有の検体については、外果皮を除去して1 kg以上となるように採取して用いた。

表2 前処理結果

	実(g)	外果皮(g)	総重量(g)	外果皮割合(%)
①	832.77	235.36	1068.13	22.0
②	833.77	169.34	1003.11	16.9
③	821.65	193.99	1015.64	19.1
④	810.31	249.21	1059.52	23.5

4-2 検出農薬

外果皮非含有の検体では、①～④の全てで全項目不検出であった一方、外果皮含有の検体では①～④の全ての検体で農薬が検出された。外果皮含有の検体における検出農薬を表3に示した。検出値は3併行の平均値とした。なお、検出された項目のうち、初回の測定で回収率が適正範囲外であった項目、検

量線を超えた項目については、添加濃度と希釈率を変えて1併行で再検査を行った結果を示した。

表3 外果皮含有検体における検出農薬

	基準値	①	②	③	④
エトキサゾール	0.5	0.01			
クロルピリホス*	1	0.09	0.04		
ピフェントリン*	2	0.03	0.02		
フェントエート	0.1			0.15	0.02
メチダチオン	5		0.19		0.45

*残留基準が外果皮含有に変更された項目 (ppm)

4-3 回収率不良の項目(不良データ)

添加回収試験の結果、適正な回収率と判断される70～120%を満たさなかった不良データの項目について表4に示した。回収率は3併行の平均値とした。不良データは4検体全体で8項目あり、外果皮含有の4検体で延べ10項目、平均2.5項目であった。一方、外果皮非含有の検体では延べ11項目、平均2.8項目であり、項目数に大きな差は見られなかった。

表4 回収率不良となった項目

	①		②		③		④		計	
	含有	非含有	含有	非含有	含有	非含有	含有	非含有	含有	非含有
アクリナトリン		H				H	H	H	1	3
エタルフルラリン								L	0	1
キノキシフェン			L				L	L	2	1
ジエトフェンカルブ*			H				H		2	0
フェノトリン							H		1	0
フルトリアホール	L	L	L			L	L	L	3	3
プロパルギット*	H								1	0
モノクロトホス		L				L		L	0	3
	2	3	3	0	0	3	5	5	10	11

H:回収率120%超 L:回収率70%未満

*残留基準が外果皮含有に変更(プロパルギットの適用日令和5年3月17日)

4-4 検査結果への影響

従前の、外果皮非含有の検体のみで検査した場合と、令和4年5月20日時点で外果皮含有に基準変更が通知されている項目について、基準変更を適用して検査した場合の結果について表5に示した。検出された農薬が延べ0項目から4項目へ、平均1.0項目増加し、不良データ数が延べ11項目から14項目へ、平均0.75項目増加した。

表5 残留基準変更による検査結果への影響

	検出項目数		不良データ数		検査結果	
	従前	変更後	従前	変更後	従前	変更後
①	0	2	3	4	165	164
②	0	2	0	1	168	167
③	0	0	3	3	165	165
④	0	0	5	6	163	162
合計	0	4	11	14	-	-
平均	0	1	2.75	3.50	165.25	164.50

5. 考 察

5-1 農薬の検出について

エトキサゾールは①のみで検出されたが、ほかの農薬はそれぞれ、いずれか2検体で共通して検出された。同一の産地でも検出項目が異なること、逆に6月と10月と時期が異なっても共通の農薬が検出されていることなどから、今回の調査では産地や時期などの影響に明確な傾向は見られなかった。また、外果皮を含む検体において外果皮の割合は最大と最小で約1.4倍であったが、こちらも検出値等に明確な傾向は見られなかった。

表3に示した、検出が見られた項目のうち、残留基準が外果皮含有の検体に変更された項目はクロルピリホスとビフェントリンの2項目であった。よって、従前の外果皮を含まない部位で検査を行った場合にはいずれの検体も残留農薬は全項目で不検出であるが、基準変更が通知済みの項目（適用予定を含む）を現時点で全て適用した場合、①と②の検

体でそれぞれ2項目の検出となる。

5-2 回収率への影響

ジエトフェンカルブは外果皮含有の2検体のみで不良データとなり、逆にモノクロトホスは外果皮非含有の3検体のみで不良データとなったように、外果皮の含有の有無が回収率に大きく影響する項目が見られた。表4の項目のうち、残留基準が外果皮含有検体に変更されたのはプロパルギットと、前述のジエトフェンカルブである。この2項目については、従前の基準では不良データとされない見込みが高いが、現在の基準では不良データとなる見込みがある。

当初、外果皮を加えることで妨害等の影響が増し、外果皮非含有の検体よりも不良データが増加する見込みを立てていたが、不良データ数は全体で微減であった。外果皮非含有では回収率不良となるが、外果皮含有では回収率不良とならない項目、また、その逆で外果皮非含有では回収率不良とならないが、外果皮含有では回収率不良となる項目が混在していることから、それぞれが相殺された結果である。

ジエトフェンカルブ、フェノトリン、プロパルギットは外果皮含有でのみ回収率不良となり、それぞれ回収率が120%超の不良データである。これらについては当初の予想通り、試料に外果皮が含まれ夾雑物等の影響が増すことで回収率に影響が出た可能性が考えられる。また、モノクロトホスは外果皮非含有で回収率70%未満の不良データが多く出た。非含有では何らかの影響で回収率が低くなってしまいが、外果皮の夾雑物等の影響により、外果皮含有では非含有より回収率が高く、結果的に含有検体では不良データとならないという可能性が考えられる。

アクリナトリンは回収率120%超の不良データが非含有で多く出た。オレンジの皮に含まれる精油成分にイオン化抑制効果があるという報告があり⁴⁾、同様に精油成分を含むみかんの皮が含まれることでイオン化抑制効果が生じ、含有検体の回収率を下

げ、結果的に不良データが減少した可能性が考えられる。

による柑橘類中の残留農薬測定におけるイオン化抑制, 岡山県環境保健センター年報, **30**, 123-126, 2006

5-3 検査結果への影響

外果皮非含有から外果皮含有に農薬の残留基準が置き換わっていった場合、農薬の検出数は増加することが見込まれる。

不良データ数について、今回の調査結果では、基準変更が通知されている項目を適用した検査結果ベースで微増となった。しかし、168項目全体と比較すると、外果皮含有検体の方が不良データが少ない項目も存在し、不良データ数に外果皮含有・非含有とで大きな差はないことから、今後の残留基準の変更項目によるところであり、不良データになる項目は変わりうるが、不良データの項目数はほぼ変わらない見込みである。

6. 結 語

みかんについて、一部農薬の残留基準が外果皮含有に変更となったことによる検査結果への影響について調査した。今後の基準変更についても注視していく。また、みかんと同様に一部農薬の残留基準が外果皮等含有に基準変更されている他の作物についても、必要に応じて影響を調査していきたい。

7. 文 献

- 1) 厚生労働省：令和元年9月20日生食発0920第2号 食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について
- 2) 厚生労働省：平成22年12月24日食安発1224第1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の一部改正について（別添）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
- 3) 柳田麻有, 石田陽子, 小野准子 他：食品中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について, 札幌市衛生研究所年報, **41**, 56-68, 2014
- 4) 山辺真一, 肥塚可奈江, 山本淳 他：LC/MS/MS