

残留農薬試験法のキュウリにおける妥当性確認

古謝あゆ子

Validation on a Method for Analysis of Pesticides in Cucumber

Ayuko KOJA

要旨： GC/MS による農薬等の一斉分析法（通知法）について，厚生労働省の「妥当性評価ガイドライン」に基づく妥当性評価をキュウリと 262 農薬の組み合わせについて行い，217 農薬について妥当性を確認した．12 種類の農薬については，真度が 50% 以上 70% 未満もしくは 120% 超過となったがその他のパラメータが許容範囲又は目標値を満たしており，基準値以下の判断は可能かと思われた．

Key words: 残留農薬, Pesticide residues, ガスクロマトグラフ質量分析装置, GC/MS, 妥当性確認, Method validation

I はじめに

2010 年 12 月 24 日に厚生労働省から食安発 1224 号第 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」（以下「ガイドライン」とする）が通知され，通知試験法及び告示試験法に従って試験を行う場合についても，食品の多様性等にも配慮の上，当該試験法の妥当性を確認すること，各試験機関にあっては，遅くとも，平成 25（2013）年 12 月 13 日までに試験法の評価方法に関する業務管理規程等の事業所内文書を整備した上で試験法の妥当性評価を行い，試験を実施することとなった．当所では 2006 年より厚生労働省通知法である GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）¹⁾により県産野菜・果実を対象とした残留農薬分析を行っている．今回，ガイドラインに基づき，キュウリについて妥当性評価を行ったので報告する．

II 方法

1. 対象農産物

対象農薬の残留のないことを確認した沖縄県産キュウリ．

2. 対象農薬

農薬混合標準液 31, 48, 51, 61, 63（関東化学製）を用い，代謝物，異性体含む 265 種類の農薬を対象とした．ただし，混合標準液中のキャプタン，イソキサチオンオキソン，オリザリンについては，標準品の感度不足等により混合標準液中でのピークが確認できず，対象から除外した．

3. 分析法

検体はそれぞれ，厚生省告示 370 号²⁾に従い，包丁で細かく切り，ミキサーを用いて均一化した．均一化試料

は，袋に小分け冷凍し，試験前日に冷蔵庫に移して解凍した．農薬成分の抽出，精製は厚生労働省通知法¹⁾に基づく当所の標準作業書（SOP）に従った．ただし，最後の濃縮操作の前に，GC/MS 内部標準として d10-フェナントレン，d12-ペリレンおよび内部標準物質混合原液 3（関東化学製）を加えた．分析条件は表 1 のとおりとした．

4. 妥当性評価方法

妥当性評価方法は前報³⁾の通りとした．得られた真度，精度，定量限界，選択性の値は，ガイドラインに基づき評価した．表 2 に，ガイドラインに基づく各パラメータの許容範囲または目標値について示す．なお，代謝物については，代謝前の物質の基準値による評価を行った．

表 1. GC/MS 測定条件.

機種：JEOL JMS-K9
カラム：HP-5MS
カラム温度：80℃（2分）－30℃/分－180℃ （1分）－2℃/分－200℃（0分）－3℃/分－280℃ （8分）
注入口温度：250℃
インターフェース温度：250℃
イオン源温度：200℃
キャリアガス（流速）：He（1.0 ml/min）
イオン化モード（電圧）：EI（70 eV）
注入方法：パルスドスプリットレス
注入量：3 µl

表2. 妥当性評価のパラメータおよびそれぞれの許容範囲または目標値

パラメータ	許容範囲または目標値
選択性	定量限界 ≤ 基準値1/3の場合：妨害ピーク < 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の場合：妨害ピーク < 定量限界濃度に相当するピークの1/3 基準値が不検出の場合：妨害ピーク < 定量限界濃度に相当するピークの1/3
真度および精度	0.01 ppm添加回収試験において 真度（回収率）：70%以上 120%以下 併行精度（RSD）：25%未満 室内精度（RSD）：30%未満 0.1 ppm添加回収試験において 真度（回収率）：70%以上 120%以下 併行精度（RSD）：15%未満 室内精度（RSD）：20%未満
定量限界	（真度および精度が目標値を満たした上で） 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において「不検出」とされる場合 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。

III 結果

表3に妥当性評価試験結果の真度について、A（70%以上 120%以下）、B-1（50%以上 70%未満）、B-2（120%以上）、C（50%未満）の4通りに分けて一覧を示した。選択性、定量限界が許容範囲外となったもの、基準値が添加濃度を下回ったものについては、真度評価を行わなかった。また、精度が目標値を満たさなかったものは、斜体で示した。内部標準物質は、真度および精度ができるだけ目標値に近くなるものを選択した。内部標準はd10-フェナントレン、d12-ペリレンの2種類を用いた。2つの内部標準がともに目標値を満たす場合は、d10-フェナントレンを優先した。今回、絶対検量線法については、精度、真度ともに内部標準法を上回る農薬がなかったため、採用しなかった。

表4に集計結果を示す。ガイドラインによれば、添加濃度は基準値もしくは、一斉試験法の場合は「各農薬等の基準値に近い一定の濃度」および一律基準の2濃度とすることもできるとされている。今回、添加回収試験を2濃度で行ったが、基準値が0.01 ppmもしくは0.1 ppmのものは、基準値1濃度による判断も併せて行い、妥当性を確認した。妥当性が確認できたものは、今回評価を行った262農薬のうち213農薬となった。

妥当性確認ができなかった農薬についても、真度以外のパラメータが許容範囲または目標値を満たしており、真度が50%以上だったものについては、正確に定量することは困難であるが、定量限界以下であれば基準値以下であるとの判断は可能と考えられる。さらに、基準値が0.1 ppmを超える農薬で妨害ピークにより0.01 ppmの真

度が目標値を満たさなかったものも、基準値以下の判断は問題ないものと思われる。この条件を満たす農薬は、4農薬となった。

基準値が添加濃度0.01 ppm、(アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは0.05 ppm)を下回った農薬はジフルフェニカン、フィプロニル(ともに基準値0.002 ppm)の2種類であった。SN比から求めた定量限界が基準値を上回っている農薬は1種類で、ピフェノックスが感度不足となった。選択性については、7農薬が許容範囲外となった。

精度が目標値を満たさないもしくは真度が50%未満の農薬は、23種類となった。精度が目標値を満たさなかつ

表4. 残留農薬分析法のキュウリにおける妥当性評価結果

	農薬数
基準値が添加濃度を下回ったもの	2
妥当性が確認された農薬総数	217
(内訳) 0.01 ppm添加時、0.1 ppm添加時ともに全てのパラメータが許容範囲(目標値)内であったもの	213
基準値が0.01 ppmで0.01 ppm添加時のパラメータのみが許容範囲(目標値)内であったもの	3
基準値が0.1 ppmで0.1 ppm添加時のパラメータのみが許容範囲(目標値)内であったもの	1
妥当性は確認されなかったが、定量限界以下の場合残留基準値以下であるとの判断は可能と思われるもの	12
(内訳) 真度が50~70%もしくは120%以上であり、他のパラメータが許容範囲(目標値)内であったもの	12
基準値が0.1 ppm超過で0.1 ppm添加時のパラメータのみが許容範囲(目標値)内であったもの	0
真度が50%以下もしくは、その他のパラメータが許容範囲(目標値)外であったもの	31
(内訳) 定量限界が基準値未満となったもの	1
選択性が許容範囲外であったもの	7
真度が50%以下又は精度が目標値を満たさなかったもの	23

表3. 残留農薬分析法の妥当性確認試験結果一覧.

Ph10: d10-フェナントレンを内部標準として計算. P12: d12-ペリレンを内部標準として計算.

A: 真度70%以上120%以下. B-1: 真度50%以上70%未満. B-2: 真度120%超過. C: 真度50%未満.

—: 選択性、定量限界が許容範囲外である、もしくは基準値が低すぎるなどの理由で妥当性確認ができなかったもの.

斜体および枠付: 精度が目標値を満たさなかったもの.

農薬名	内部標準	添加濃度(ppm)		備考	農薬名	内部標準	添加濃度(ppm)		備考
		0.01	0.1				0.01	0.1	
1,1-ジクロロ-2,2-ビス (4-エチルフェニル) エタン	P12	A	A		クレソキシムメチル	Ph10	A	A	
2- (1-ナフチル) アセタミド	Ph10	A	A		クロゾリネート	Ph10	A	A	
3-ヒドロキシカルボフラン	P12	A	A		クロマゾン	Ph10	A	A	
EPN	Ph10	A	A		クロルエトキシホス	Ph10	C	C	
EPTC	Ph10	C	C		クロルタールジメチル	Ph10	A	A	
p,p'-DDE	Ph10	A	A		クロルピリホス	Ph10	A	A	
p,p'-DDD	P12	A	A		クロルピリホスメチル	Ph10	A	A	
TCMTB	P12	A	A		クロルフェナピル	P12	A	A	
XMC	Ph10	A	A		クロルフェンソン	Ph10	A	A	
δ-BHC	Ph10	A	A		クロルフェンビンホス	P12	A	A	
アクリナトリン	Ph10	C	B-1		クロルブファム	Ph10	A	A	
アザコナゾール	Ph10	A	A		クロルプロファム	Ph10	A	A	
アジンホスメチル	P12	B-2	A		クロルベンサイド	Ph10	A	A	
アセタミプリド	Ph10	B-2	A	5倍量添加	クロロベンジレート	P12	A	A	
アセトクロール	Ph10	A	A		クロロネブ	Ph10	C	C	
アセフェート	Ph10	A	B-1	5倍量添加	シアナジン	Ph10	A	A	
アトラジン	Ph10	A	A		シアノホス	Ph10	A	A	
アニロホス	Ph10	B-1	A		ジエトフェンカルブ	Ph10	A	A	
アメトリン	Ph10	A	A		ジオキサチン	Ph10	A	A	
アラクロール	Ph10	A	A		ジクロシメット		—	—	
アラマイト	P12	A	A		ジクロトホス	Ph10	A	A	
アレスリン	P12	A	A		ジクロフェンチオン	Ph10	A	A	
イサゾホス	Ph10	A	A		ジクロフルアニド	Ph10	C	C	
イソキサチオン	Ph10	A	A		ジクロホップメチル	P12	A	A	
イソフェンホス	Ph10	A	A		ジクロラン	Ph10	A	A	
イソフェンホスオキソン	P12	A	A		ジクロルボス	Ph10	C	C	
イソプロカルブ	Ph10	A	A		ジコホール	Ph10	A	A	
イソプロチオラン	P12	A	A		ジスルホトン	Ph10	C	C	
イプロジオン	Ph10	A	B-1		ジスルホトンスルホン	Ph10	B-2	A	
イプロベンホス	Ph10	A	A		シニドンエチル	Ph10	A	A	
イマザメタベンズ					シハロトリン	P12	A	A	
メチルエステル	Ph10	A	A		シハロホップブチル	P12	A	A	
イミベンコナゾール	P12	A	B-1		ジフェナミド	Ph10	A	A	
イミベンコナゾール	P12	A	A		ジフェノコナゾール	P12	A	A	
脱ベンジル体					シフルトリン	P12	A	A	
ウニコナゾールP	P12	A	A		ジフルフェニカン		—	—	
エスプロカルブ	Ph10	A	A		シプロコナゾール	Ph10	A	A	
エタルフルラリン	Ph10	A	A		シペルメトリン		—	—	
エチオフェンカルブ		—	—		シマジン	Ph10	A	A	
エチオン	P12	A	A		ジメタメトリン	Ph10	A	A	
エディフェンホス	P12	A	A		ジメチピン	Ph10	A	A	
エトキサゾール	Ph10	A	A		ジメチルビンホス	Ph10	A	A	
エトフェンブロックス	P12	A	A		ジメテナミド	Ph10	A	A	
エトフメセート		—	—		ジメトエート	Ph10	A	A	
エトプロホス	Ph10	A	A		シメトリン	Ph10	A	A	
エトリムホス	Ph10	A	A		ジメビペレート	Ph10	A	A	
エボキシコナゾール	P12	A	A		シラフルオフェン	P12	A	A	
α-エンドスルファン	Ph10	A	A		スピロキサミン	Ph10	A	A	
β-エンドスルファン	Ph10	A	A		スピロジクロフェン	P12	A	A	
エンドスルファンスルファート	Ph10	A	A		ゾキサミド	Ph10	A	A	
オキサジアゾン	P12	A	A		ターバシル	P12	A	A	
オキサジキシル	Ph10	A	A		ダイアジノン	Ph10	A	A	
オキシフルオルフェン	P12	A	A		ダイアレート	Ph10	A	B-1	
カズサホス	Ph10	A	A		チオベンカルブ	Ph10	A	A	
カフェンストロール	P12	B-2	A		チオメトン	Ph10	C	C	
カプタホール		—	—		チフルザミド	P12	A	A	
カルバリル	Ph10	A	A		テクナゼン	Ph10	C	C	
カルフェントラゾンエチル	P12	A	A		テトラクロルビンホス	P12	A	A	
カルボキシシ	Ph10	C	C		テトラコナゾール	Ph10	A	A	
カルボフラン	Ph10	A	A		テトラジホソ	P12	A	A	
キナルホス	Ph10	A	A		テニルクロール	P12	A	A	
キノキシフェン	Ph10	A	A						
キノクラミン	Ph10	A	A						

表3. (続き)

農薬名	添加濃度(ppm)			備考	農薬名	添加濃度(ppm)			備考
	内部標準	0.01	0.1			内部標準	0.01	0.1	
テブコナゾール	P12	A	A		ブプロフェジン	P12	A	A	
テブフェンピラド	Ph10	A	A		フラムブロップメチル	Ph10	A	A	
テフルトリン	Ph10	A	A		フルアクリピリム	Ph10	A	A	
デメトン-S-メチル	Ph10	C	C		フルキンコナゾール	P12	A	A	
デルタメトリン	Ph10	A	A		フルジオキシニル	Ph10	A	A	
テルブトリン	Ph10	A	A		フルシトリネート	P12	A	A	
テルブホス	Ph10	A	A		フルシラゾール	P12	A	A	
トリアジメノール	P12	A	A		フルチアセットメチル	Ph10	A	B-1	
トリアジメホン	Ph10	A	A		フルトラニル	P12	A	A	
トリアゾホス	P12	A	A		フルトリアホール	P12	A	A	
トリアレート	Ph10	A	A		フルバリネート	Ph10	B-1	B-1	
トリシクラゾール	Ph10	A	A		フルフェンピルエチル	Ph10	A	A	
トリブホス	P12	A	A		フルミオキサジン	P12	A	A	
トリフルラリン	Ph10	A	A		フルミクロラックペンチル	Ph10	A	A	
トリフロキシストロビン	P12	A	A		フルリドン	P12	A	A	
トルクロホスメチル	Ph10	A	A		プレチラクロール	P12	A	A	
トルフェンピラド	Ph10	A	A		プロシミドン	Ph10	A	A	
ナプロバミド	P12	A	A		プロチオホス	P12	A	A	
ニトロタールイソプロピル	Ph10	A	A		プロパクロール	Ph10	A	A	
ノルフルラゾン	P12	A	A		プロバジン	Ph10	A	A	
パクロブトラゾール		—	—		プロパニル	Ph10	A	A	
パラチオン	Ph10	A	A		プロバホス	Ph10	A	A	
パラチオンメチル	Ph10	A	A		プロバルギット	P12	A	A	
ハルフェンブロックス	P12	A	A		プロピコナゾール	P12	A	A	
ピコリナフェン	P12	A	A		プロピザミド	Ph10	A	A	
ピテルタノール	P12	B-2	A		プロヒドロジャスモン	Ph10	A	A	
ピフェノックス		—	—		プロフェノホス	P12	A	A	
ピフェントリン	P12	A	A		プロポキスル	Ph10	B-1	B-1	
ピペロニルブトキシド	P12	A	A		プロマシル	Ph10	A	A	
ピペロホス	P12	A	A		プロメトリン	Ph10	A	A	
ピラクロホス	P12	B-2	A		プロモブチド	Ph10	A	A	
ピラゾホス	P12	A	A		プロモプロピレート	P12	A	A	
ピラフルフェンエチル	P12	A	A		プロモホス	Ph10	A	A	
ピリダフェンチオン	P12	A	A		プロモホスエチル	P12	A	A	
ピリダベン	P12	B-2	A		ヘキサコナゾール	P12	A	A	
E-ピリフェノックス	Ph10	A	A		ヘキサジノン	P12	A	A	
Z-ピリフェノックス	P12	A	A		ベナラキシル	Ph10	A	A	
ピリブチカルブ	P12	A	A		ベノキサコール	Ph10	A	A	
ピリブロキシフェン	P12	A	A		ベルメトリン	P12	B-2	A	
ピリミカーブ	Ph10	A	A		ペンコナゾール	Ph10	A	A	
ピリミジフェン	Ph10	A	B-1		ベンダイオカルブ	Ph10	A	A	
E-ピリミノバックメチル	P12	A	A		ペンディメタリン	Ph10	A	A	
Z-ピリミノバックメチル	P12	A	A		ベンフルラリン	Ph10	A	A	
ピリミホスメチル	Ph10	A	A		ベンフレセート	Ph10	A	A	
ピリメタニル	Ph10	A	A		ホサロン	Ph10	B-2	A	
ピロキロン	Ph10	A	A		ホスチアゼート	P12	A	A	
ピンクロゾリン	Ph10	A	A		ホスファミドン	P12	A	A	
フィプロニル		—	—		ホスメット	P12	A	A	
フェナミホス	Ph10	A	A		ホレート	P12	C	C	
フェナリモル	Ph10	A	A		ホルモチオン	Ph10	B-1	B-1	
フェントロチオン	Ph10	A	A		マラチオン	Ph10	A	A	
フェノキサニル	P12	B-2	A		マイクロブタニル	P12	A	A	
フェノチオカルブ	P12	A	A		メカルバム	Ph10	A	A	
フェノトリン		—	—		メタミドホス	Ph10	C	C	5倍量添加
フェノブカルブ	Ph10	A	A		メタラキシル	Ph10	A	A	
フェンアミドン	Ph10	A	A		メチオカルブ	Ph10	A	A	
フェンクロルホス	Ph10	A	A		メチダチオン	Ph10	A	A	
フェンスルホチオン	P12	A	A		メトキシクロール	P12	A	A	
フェンチオン	Ph10	A	A		メトブレン	P12	A	B-1	
フェントエート	Ph10	A	A		E-メミノストロビン	P12	A	A	
フェンバレレート	P12	A	A		Z-メミノストロビン	P12	A	A	
フェンブコナゾール	P12	A	A		メトラクロール	Ph10	A	A	
フェンプロバトリン	P12	A	A		メビンホス	Ph10	B-1	B-1	
フェンプロビモルフ	Ph10	A	A		メフェナセット	P12	A	A	
フサライド	Ph10	A	A		メフェンピルジエチル	P12	A	A	
ブタクロール	P12	A	A		メプロニル	P12	A	A	
ブタミホス	Ph10	A	A		モノクロトホス	Ph10	A	A	
ブチレート	Ph10	C	C		レスメトリン	Ph10	C	C	
ブピリメート	P12	A	A		レナシル	P12	A	A	

た農薬の多くは、真度も目標値を満たさなかった。前回、4作物中3作物以上で目標値を満たさなかった EPTC, カルボキシシン, キノメチオネート, クロロエトキシホス, クロロネブ, ジクロロボス, ジスルホトン, チオメトン, テクナゼン, デメトン-S-メチル, メタミドホス, レスメトリンについては、今回も真度もしくは精度が目標値を満たさなかった。これらのうち、カルボキシシン, クロロエトキシホス, クロロネブ, ジスルホトン, チオメトン, テクナゼン, デメトン-S-メチル, レスメトリンの8農薬については、厚生労働省通知の GC/MS 一斉分析法で適用可能とされているにもかかわらず、当研究所では複数の作物で試験法の妥当性が認められない結果となった。

IV 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部 (2005) 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 (一部改正) . 平成 17 年 11 月 29 日食安発第 1129002 号.
- 2) 厚生省 (1959) 食品, 添加物等の規格基準. 昭和 34 年 12 月厚生省告示第 370 号.
- 3) 古謝あゆ子 (2012) 残留農薬試験法のゴーヤー, マンゴー, カラシナ, 未成熟インゲンにおける妥当性確認. 沖縄県衛生環境研究所報, 46 : 95-102.