

表1. 包装材のメタミドホス及びジクロルボスの添加回収実験結果

	回収率(%)
メタミドホス	102
ジクロルボス	40

(n = 2)

表2 加工食品中のメタミドホス及びジクロルボスの添加回収実験結果

測定機器	LC/MS/MS		GC-FPD	
	平均回収率 ± 標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)	平均回収率 ± 標準偏差 (%)	相対標準偏差 (%)
メタミドホス	88 ± 4.6	5.4	91 ± 1.7	1.8
ジクロルボス	78 ± 2.5	3.2	104 ± 1.9	1.8

(n=5)

表3 実試料の測定結果

		検体数(件)		メタミドホス	ジクロルボス
		包装材	食品		
自主回収対象品	冷凍餃子	15	14	検出せず	検出せず
	ロールキャベツ	1	3	検出せず	検出せず
	豚肉のごぼう巻き	1	2	検出せず	検出せず
回収対象外	その他餃子	0	2	検出せず	検出せず
	レトルトカレー	0	2	検出せず	検出せず
合計		17	23		

表4 レトルトカレー 中のメタミドホス 及びジクロルポスの 添加回収実験結果

	平均回収率±標準偏差(%)	相対標準偏差(%)
メタミドホス	95±5.0	5.2
ジクロルポス	90±3.1	3.5

( n=3)

表5 検査工程確認表の形式例 (検査担当者が担当工程が終わり次第チェックを入れていく)

品名	保健所	検体 番号	分析 部位	写真	重量測定	細切	秤量	ホモジ ナイズ	塩析	精製	留去	定容	LC	GC	判定

## 報 文

愛知県における野菜・果実中の農薬残留データ（2001～2005年度）に  
基づいたポジティブリスト制度下での農薬検査対象設定方法の検討

(平成20年1月18日受理)

梶島由佳<sup>1,\*</sup> 上野英二<sup>1</sup> 大島晴美<sup>1</sup> 大野 勉<sup>1</sup> 斎藤 勲<sup>2</sup>Study on the Method of Setting Limits for Pesticides Residues under the  
Positive List System Based on the Data for Pesticide Residues in Vegetables and  
Fruits Collected in Aichi Prefecture (Fiscal Years 2001-2005)Yuka KABASHIMA<sup>1,\*</sup>, Eiji UENO<sup>1</sup>, Harumi OSHIMA<sup>1</sup>, Tsutomu OHNO<sup>1</sup> and Isao SARTO<sup>2</sup><sup>1</sup>Aichi Prefectural Institute of Public Health: 7-6 Nagare, Tsuji-machi,  
Kita-ku, Nagoya 462-8576, Japan;<sup>2</sup>Tokai COOP Federation, Food Safety and Quality Research Center, 1-178 Sagamine,  
Yazako, Nagakute-cho, Aichi 480-1103, Japan; \*Corresponding author

Based on the data for pesticide residues in vegetables and fruits collected in Aichi prefecture (fiscal years 2001-2005), we selected groups of foods and pesticides that would allow efficient and effective inspection under the positive list system. Statistical analyses were done to examine the rates of detection of pesticides and the numbers of kinds of pesticides detected in samples of domestic vegetables, domestic fruits, imported vegetables, and imported fruits. The rate of detection of pesticides has decreased gradually in domestic vegetables. The number of different kinds of pesticides detected in each sample was significant higher in domestic fruits. Data for previous years were reassessed in terms of the present maximum residue limits (MRL), and classified as relative value to the MRL. The proportion of pesticides detected at levels that exceeded the MRLs showed a decreasing tendency. In addition, we were able to identify combinations of pesticides and agricultural commodities in which the MRLs were more likely to be exceeded.

(Received January 18, 2008)

**Key words:** 農薬残留 pesticide residue; ポジティブリスト制度 positive list system; 野菜 vegetable; 果実 fruit; ガスクロマトグラフィー gas chromatography (GC); 統計解析 statistical analysis

## 緒 言

食品衛生法改正による残留農薬規制等のポジティブリスト制度が2006年5月から施行され<sup>\*1,\*2</sup>、これに伴い、対象外物質を除く原則すべての農薬に基準が設定された<sup>\*3,\*4,\*5</sup>。この新たな制度に対応して、食の安全・安心を推進するための効率的かつ効果的な監視・検査業務を行うには、農薬の使用状況や食品中の残留実態を把握した上で、より適切な食品および対象農薬を選択することが必要となっている。

著者らは、これまで10年余りにわたって基準の有無にかかわらず愛知県内を流通する数多くの食品中農薬残留の実態調査に携わってきた。特に、ポジティブリスト制度施行直前までの5年間は、国内における輸入食品の増加、それに伴う食品の安全・安心に対する社会的関心の高まり、新制度に向けた残留規制強化など、残留農薬を取り巻く情勢は大きな変化を迎えていた期間であった。また、これまで残留実態に関する報告は多くされてきたが、統計学的手法による客観的な評価はなされてこなかった。そこで2001～2005年度に実施した実態調査により得られた農薬残留データを集計することにより、全試料を対象として検出される頻度が高い農薬、および各食品から検出される頻度が高い農薬の組み合わせを明らかにした。また、農薬検出率の年次推移と傾向、1試料当たりから検出された農薬の種類数の概要と特色を把握するための検討を、ノンパラメトリックな統計学的手法である独立性の $\chi^2$ 検定、傾向性のMantel-extension検定、Kruskal-Wallis検定

\* 連絡先

<sup>1</sup> 愛知県衛生研究所：〒462-8576 名古屋市北区辻町7-6<sup>2</sup> 東海コープ事業連合商品安全検査センター：〒480-1103

愛知県愛知郡長久手町岩作三ヶ峯1-178

<sup>\*1</sup> 平成15年5月30日、法律第55号(2003)<sup>\*2</sup> 平成17年11月29日、政令第345号(2005)<sup>\*3</sup> 平成17年11月29日、厚生労働省告示第497号(2005)<sup>\*4</sup> 平成17年11月29日、厚生労働省告示第498号(2005)<sup>\*5</sup> 平成17年11月29日、厚生労働省告示第499号(2005)

を用いて行った。さらに、ポジティブリスト制度で設定された基準値に照らして過去のデータを再判定し、“基準値の10%以下”、“基準値以下”、“基準値超過”の相対値により分類し、各検出農薬について3つの分類の割合と年度間との関連、および年次推移の傾向性について、検出率の解析と同様の統計学的手法を用いて検証した。また、再判定した結果から、ポジティブリスト制度下において基準を超える可能性の高い農薬と食品を抽出し、検査対象を適切に選択するための有用な知見を得たので、併せて報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

2001～2005年度(2001年4月～2006年3月)に愛知県内で市販されていた野菜・果実822検体(国産品600検体、輸入品222検体)を対象とした。分析した試料の内訳をTable 1に示した。

### 2. 対象農薬

GCで分析可能な222種類の農薬について調査した(Table 2)。アゾキシストロビンについては、2002年度から調査した。なお、試料から検出された農薬については、表頭 Detected の欄に\*を付けた。

### 3. 標準品および試薬

標準品および試薬は既報<sup>1)</sup>に準じた。

### 4. 装置および測定条件

GPC装置:(株)島津製作所製全自動GPC  
GC/MS装置:Hewlett-Packard社製5972MSD/5890II  
GC-ECD装置:(株)島津製作所製GC-17A  
GC-FPD/NPD装置:Hewlett-Packard社製5890II  
測定条件は既報<sup>1)</sup>に準じた。

### 5. 試験溶液の調製

試料50gについて、既報の方法<sup>1)</sup>に従い、試験溶液を調製した。すなわち、アセトニトリル抽出、メスシリンダーを用いた吸引ろ過・塩析および水層分離操作、酢酸エチル再溶解・超音波脱水操作を行った後、グラファイトカーボンカラムを装着したGPC装置に試料原液を注入し、農薬画分を分取した。農薬画分をシリカゲル/PSAミニカラムで精製し、GC/MSおよびGC-FPD/NPD用試験溶液(試料濃度5g/mL)とした。さらに、この溶液をフロリジルミニカラムで追加精製、2画分したものをGC-ECD用試験溶液とした(試料濃度5g/mL)。なお、定量限界値は0.005 $\mu\text{g/g}$ 、検出限界値は0.001 $\mu\text{g/g}$ とした。検出限界値以上で定量限界値未満の値で農薬の残留が確認できたときは痕跡値とした。

### 6. 統計解析

統計解析<sup>2)</sup>はSPSS for Windows ver.11.5を用い<sup>3)</sup>、以下に示す4つの検討を行った。

1) 度数分布表による検出頻度の高い農薬と食品の抽出  
最初に、全試料を対象として、検出された農薬を集計した度数分布表を作製し、検出された農薬の種類と頻度を明

らかにした。また、各農薬について残留濃度範囲と中央値を示すとともに、検出された食品の種類数および農薬の検出度数が最も多い食品を示した。次に、分析した試料数が5以上ある食品については、農薬検出率(分析した試料数に対する農薬が検出された試料数の割合(%))を示し、食品ごとに検出された農薬の度数分布表を作製し、各食品から検出される頻度が高い農薬の組み合わせを明らかにした。

### 2) 農薬検出率の年次推移

農薬検出率と年度間の関連について、国産品と輸入品別に、独立性の $\chi^2$ 検定を用いて解析した。また、年次推移に傾向性があるかどうかを、Mantel-extension検定を用いて解析した。検定の結果から国産品については、農薬検出率と年度間に関連があり、年次推移に傾向の有意性も認められたことから、さらに詳細に検討するために、野菜・果実別に層別化して同様に解析を行った。

### 3) 1試料当たりから検出された農薬の種類数

農薬が痕跡値を含め1種類以上検出された試料について、国産野菜、国産果実、輸入野菜、輸入果実の4群に分類し、1試料当たりから検出された農薬の種類数のヒストグラムを作製し、分布の把握を行った。分布については、正規性の検定により4群いずれも正規性が棄却されたことから、独立した多群の代表値の差を同時に比較する検定法であるKruskal-Wallis検定を用いて、1試料当たりから検出された農薬の種類の数に差があるかどうかを解析した。

### 4) ポジティブリスト制度下の基準値に基づく過去の農薬残留データの再判定と、相対値による分類

ポジティブリスト制度下の基準値に照らして過去の農薬残留データを再判定し、“基準値の10%以下”、“基準値以下”、“基準値超過”の相対値により分類し、各検出農薬について3つの分類の割合と年度間に関連があるかどうかを独立性の $\chi^2$ 検定を用いて解析した。また、年次推移に傾向性があるかどうかをMantel-extension検定を用いて解析した。

これらの検定法は、いずれも分布について仮定を設けないノンパラメトリックな手法であり、危険率 $\alpha < 0.05$ をもって有意とした。

## 結果および考察

### 1. 度数分布表による検出頻度の高い農薬と食品の抽出

野菜・果実822検体を222種類の農薬について調査した結果、603検体(73.4%)から痕跡値を含め、延べ1,833農薬が検出された(Table 3)。検出頻度は高いものから順に、クロルフェナピル、イプロジオン、クロルピリホス、シバルメトリン、プロシミドンと続き、計105種類の農薬が検出された。累積相対度数(%)から、延べ検出農薬数(1,833農薬)の95%を上位61種類の農薬が占めており、検出頻度の高い農薬はかなり限られていることが分

Table 1. The list of investigated samples

Domestic				Imported			
Vegetables	Number of samples	Fruits	Number of samples	Vegetables	Number of samples	Fruits	Number of samples
Ashitaba	1	Akebi	1	Asparagus	3	American cherry	6
Broccoli	3	Apple	26	Beans with pods	2	Avocado	19
Burdock	1	Cherry	3	Broccoli	13	Banana	13
Cabbage	25	Dekopon	1	Burdock	1	Blueberry	4
Carrot	6	Fig	9	Carrot	1	Cherry	2
Carrot leaves	1	Grape	13	Cauliflower	1	Grapefruit	24
Celery	3	Hassaku	1	Celery	2	Grape	1
Chinese cabbage	11	Iyotkan	2	Garlic	10	Kiwifruit	14
Cucumber	29	Japanese pear	16	Ginger	3	Lemon	14
Egg plant	33	Kinkan	2	Okra	2	Mango	12
Garlic	1	Kiwifruit	3	Onion	3	Mangostin	1
Ginger	1	Lemon	1	Paprika	5	Melons	4
Go-ya	1	Line	1	Peas with pods	8	Navel orange	1
Hiratake	1	Loquat	1	Pumpkin	8	Orange	21
Japanese green	3	Other citrus fruit	1	Shiitake	3	Papaya	3
Japanese radish	7	Peach	10	Spring onion	7	Pineapple	2
Japanese radish leaves	8	Pear	9	Sprout of garlic	1	Rambutan	1
Japanese yam	9	Persimmon	17	Taro	1	Strawberry	6
Karimori	3	Plum	7				
Komatsuna	28	Pomegranate	1				
Kuushinsai	2	Prune	4				
Lettuce	33	Strawberry	19				
Mizuna	6	Sudachi	2				
Moroheiya	3	Unshu orange	12				
Nabana	2	Yuzu orange	2				
Okra	3						
Onion	8						
Parsley	9						
Peas with pods	3						
Perilla	24						
Pimento	11						
Potato	4						
Pumpkin	7						
Qing geng cai	16						
Rucola	1						
Santousai	1						
Shitake	2						
Soybeans	2						
Spinach	50						
Spinach (salad)	1						
Spring onion	17						
Sprout of garlic	1						
Sunny lettuce	1						
Sweet corn	3						
Sweet potato	2						
Taro	2						
Tomato	32						
Tomato (mini)	1						
Turnip leaves	2						
Turumurasaki	2						
Watercress	3						
Wax gourd	6						
Yousai	1						
Total	436		164		74		148

Table 2. The list of investigated pesticides

No.	Pesticide	Detected <sup>a)</sup>	No.	Pesticide	Detected	No.	Pesticide	Detected
1	2,4,5-T		75	Endosulfan's	*	149	Parathion	
2	2,4-D	* <sup>b)</sup>	76	Endrin	*	150	Parathion-methyl	*
3	Acephate	*	77	EPN	*	151	PCNB	
4	Acefenpripid	*	78	EPTC		152	Permethrin	*
5	Acetamiprid	*	79	Esprocarb		153	Pendimethalin	*
6	Azinphos-methyl	*	80	Ethiofencarb		154	Permethrin	*
7	Aldicarb	*	81	Ethion	*	155	Phenthoate	*
8	Aldrin	*	82	Ethoprophos		156	Phorate	*
9	Aminocarb	*	83	Ethofenprox	*	157	Phosalone	*
10	Amitraz	*	84	Etoxazole	*	158	Phosmet	*
11	Azinphos-methyl	*	85	Etridiazol	*	159	Phosphamidon	
12	Azoxystrobin <sup>c)</sup>	*	86	Etrimphos		160	Phoxim	
13	Bendiocarb	*	87	Fenatimol	*	161	Piperophos	
14	Bifenox	*	88	Fenitrothion	*	162	Pirimicarb	
15	Bitertanin	*	89	Fenobucarb	*	163	Picimiphos-methyl	*
16	Bitertanol	*	90	Fenothiocarb	*	164	Pestilachlor	*
17	Bromophos ethyl	*	91	Fenoxycarb	*	165	Probenazole	*
18	Bromophos-methyl	*	92	Fenpropathrin	*	166	Procymidone	*
19	Bromopropylate	*	93	Fenulfuthion	*	167	Profenofos	*
20	Butenacarb	*	94	Fenthion	*	168	Promecarb	*
21	Buprotazin	*	95	Fenvalerate	*	169	Propamocarb	*
22	Butamifos	*	96	Ferimzone		170	Propanil	
23	Butylate	*	97	Fluazinam		171	Propaghos	
24	Cadusafos	*	98	Flucythrinate	*	172	Propargite	*
25	Cafentrole	*	99	Fludioxonil	*	173	Propiconazole	*
26	Captan	*	100	Flusilazole	*	174	Propoxur	*
27	Captan	*	101	Flutolanil	*	175	Proyzamide	*
28	Carbaryl	*	102	Furvalinate	*	176	Prothiophos	*
29	Carbofuran	*	103	Folpet		177	Pyraclifos	*
30	Carbophenothion	*	104	Formethion		178	Pyrazophos	*
31	Carpropamide	*	105	Fosthiazate	*	179	Pyrazoxyfen	*
32	Chinomethionate	*	106	Fthalide	*	180	Pyributicarb	*
33	Chlorfenvinphos	*	107	Furametpyr	*	181	Pyridaben	*
34	Chlorfenvinphos	*	108	Haltenprox	*	182	Pyridafenthion	*
35	Chlorfentofen	*	109	HCB		183	Pyrifenoxy	*
36	Chlorobenzilate	*	110	HCH	*	184	Pyriminobac-methyl	*
37	Chlorothalonil	*	111	Heptachlor	*	185	Pyriproxyfen	*
38	Chlorpropham	*	112	Heptachlor epoxide	*	186	Pyroquilon	*
39	Chlorpyrifos	*	113	Hexaconazole	*	187	Quinalphos	*
40	Chlorpyrifos-methyl	*	114	Imazali	*	188	Salithion	*
41	Chlorthal dimethyl	*	115	Imibencorazole	*	189	Silathiofen	*
42	Chlofentazine	*	116	Iprobenfos	*	190	Sulfotep	*
43	Coumaphos	*	117	Iprodion	*	191	Sulprofos	*
44	Cumylaron	*	118	Isotenphos	*	192	Sulprophos sulfoxid	*
45	Cyanazine	*	119	Isotenphos oxon	*	193	Tebuconazole	*
46	Cyanozinphos	*	120	Isoprocarb	*	194	Tebuthenpyrad	*
47	Cyanophos	*	121	Isoprotiolane	*	195	Teluthrin	*
48	Cyfluthrin	*	122	Isosathion	*	196	Terbacil	*
49	Cyhalothrin-butyl	*	123	Kresoxim-methyl	*	197	Terbufos	*
50	Cyhalothrin	*	124	Lenacil	*	198	Tetrachlorvinphos	*
51	Cypermethrin	*	125	Leptophos	*	199	Tetraconazole	*
52	Cyproconazole	*	126	Linuron	*	200	Tetradifon	*
53	DDT	*	127	Malathion	*	201	Tetramethrin	*
54	Desitamethrin	*	128	Mecarbam	*	202	Thenylchlor	*
55	Demeton-O	*	129	Mefenacet	*	203	Thiabendazole	*
56	Demeton-S	*	130	Mepromil	*	204	Thifluzamide	*
57	Demeton-S-methyl	*	131	Metaaxyl	*	205	Thiobencarb	*
58	Dialifos	*	132	Methamidophos	*	206	Thiometon	*
59	Diazinon	*	133	Methidathion	*	207	Thiofos-methyl	*
60	Dichlofention	*	134	Methiocarb	*	208	Tralofmethrin	*
61	Dichlofluanid	*	135	Methomyl	*	209	Triadimefon	*
62	Dichlorvos	*	136	Methoxychlor	*	210	Triadimenol	*
63	Dicleran	*	137	Metolachlor	*	211	Triazine	*
64	Dicofol	*	138	Metribuzin	*	212	Triazophos	*
65	Dieldrin	*	139	Mevinphos	*	213	Trichlamide	*
66	Diethofencarb	*	140	Mirex	*	214	Trichlorfon	*
67	Difenoconazole	*	141	Monocrotophos	*	215	Trioxazole	*
68	Difufenican	*	142	Myclobutanil	*	216	Triflumizole	*
69	Dimethametryn	*	143	Naled	*	217	Trifluralin	*
70	Dimethenamid	*	144	Omethoate	*	218	Uniconazole	*
71	Dimethoate	*	145	Oxadiazone	*	219	Vamidothion	*
72	Dimethylinphos	*	146	Oxadixyl	*	220	Vinclozolin	*
73	Disulfoton	*	147	Oxaryl	*	221	XMC	*
74	Edifenphos	*	148	Paclobutrazole	*	222	Xylycarb	*
Number of detected pesticides		35			37			Total
								105

<sup>a)</sup> Whether pesticide was detected or not in samples.

<sup>b)</sup> Pesticide was detected in samples.

<sup>c)</sup> Azoxystrobin was analyzed for fiscal years 2002-2005.

Table 3. Frequency distribution table of pesticide residues found in vegetables and fruits

No.	Pesticide	Frequency			Relative frequency (%)	Cumulative relative frequency (%)	Residue ( $\mu\text{g/g}$ )		Number of kinds of commodities	Representative commodity (Frequency of pesticide)
		Domestic	Imported	Total			Range	Median		
1	Chlorfenapyr	123	6	129	7.0	7.0	Tr- 0.35	0.01	34	Cucumber (18)
2	Iprodione	70	25	95	5.3	12.3	Tr- 31	0.03	25	Kiwifruit (14)
3	Chlorpyrifos	47	40	87	4.7	17.0	Tr- 1.5	0.006	22	Apple (16)
4	Cypermethrin	56	28	84	4.4	21.4	Tr- 1.0	0.03	24	Avocado (8)
5	Procymidone	78	2	80	4.4	25.8	Tr- 0.44	0.01	24	Cucumber (17)
6	Captan	61	17	78	4.3	30.0	Tr- 1.2	0.01	23	Japanese pear (14)
7	Acephate	68	3	71	3.6	33.6	Tr- 23	0.03	23	Cabbage (7)
8	Chlorothalonil	52	8	60	3.2	36.8	Tr- 5.9	0.009	20	Egg plant (6)
9	Methidathion	36	14	50	2.8	39.6	Tr- 0.81	0.03	18	Unshu orange (12)
10	Oxadixyl	45	2	47	2.6	42.2	Tr- 0.71	0.01	15	Lettuce (9)
11	Methamidophos	41	6	47	2.6	44.7	Tr- 7.2	0.01	23	Cabbage (6)
12	Fenitrothion	45	1	46	2.5	47.2	Tr- 7.3	Tr	21	Japanese pear (8)
13	Permethrin	35	5	40	2.2	49.4	Tr- 3.5	0.04	15	Apple (14)
14	Imazalil		38	38	2.1	51.5	0.04- 3.3	0.47	4	Grapefruit (14)
15	Azoxystrobin	21	16	37	2.0	53.5	Tr- 2.42	0.02	11	Mango (11)
16	Fenvalerate	31	6	37	2.0	55.5	Tr- 0.27	0.01	21	Lettuce (6)
17	Diazinon	25	9	34	1.9	57.4	Tr- 0.05	0.007	13	Kiwifruit (8)
18	Endosulfan	25	9	34	1.9	59.2	Tr- 0.13	0.006	16	Cucumber (10)
19	Acetamiprid	31	1	32	1.7	61.0	0.008-1.9	0.02	17	Cucumber (4)
20	Permethrin	18	14	32	1.7	62.7	Tr- 1.1	0.03	15	Kiwifruit (8)
21	Carbaryl	20	11	31	1.7	64.4	Tr- 0.82	0.03	16	Apple (6)
22	Tralomethrin	23	3	26	1.4	65.8	Tr- 0.09	0.003	12	Grape (6)
23	Ethofenprox	23	2	25	1.4	67.2	Tr- 17	0.02	17	Cabbage (3)
24	Thiabendazole		25	25	1.4	68.6	Tr- 1.8	0.36	4	Grapefruit (10)
25	Kresoxim-methyl	25		25	1.4	69.9	Tr- 0.14	0.02	8	Apple (7)
26	Pyridaben	24		24	1.3	71.2	Tr- 10	0.07	12	Unshu orange (7)
27	Buprofezin	21	1	22	1.2	72.4	Tr- 0.31	0.01	11	Tomato (8)
28	Prothiophos	20	2	22	1.2	73.8	Tr- 0.40	0.003	12	Apple (4)
29	Myclobutanil	11	10	21	1.1	74.8	Tr- 0.13	0.005	9	Fig (6)
30	Bifenthrin	20		20	1.1	75.9	Tr- 0.06	Tr	7	Apple (9)
31	Furvalinate	18	1	19	1.0	76.9	Tr- 1.0	0.005	10	Strawberry (5)
32	Malathion	12	6	18	1.0	77.9	Tr- 0.26	Tr	12	Strawberry (3)
33	Ethion	5	13	18	1.0	78.9	Tr- 0.10	0.01	5	Grapefruit (9)
34	Triflumizole	14	3	17	0.9	79.8	Tr- 0.61	0.01	11	Tomato (4)
35	Triadimenol	12	4	16	0.9	80.7	Tr- 0.47	0.02	11	Peas with pods (3)
36	Dicofol	11	5	16	0.9	81.6	Tr- 0.61	0.05	12	Unshu orange (8)
37	Azinathrin	16		16	0.9	82.4	Tr- 0.06	0.006	8	Peach (5)
38	Diethofencarb	13	1	14	0.8	83.2	Tr- 0.30	0.01	6	Tomato (6)
39	Triadimefon	12	2	14	0.8	84.0	Tr- 0.99	0.01	10	Apple (2)
40	Cyanophos	13	1	14	0.8	84.7	Tr- 0.06	0.005	4	Apple (6)
41	Bitteranol	8	4	12	0.7	85.4	Tr- 0.29	0.03	5	Banana (4)
42	Dieldrin	10	2	12	0.7	86.0	Tr- 0.03	0.005	5	Cucumber (6)
43	Tebufenpyrad	12		12	0.7	86.7	Tr- 0.15	0.02	6	Apple (4)
44	Fludioxonil	11		11	0.6	87.3	Tr- 0.20	0.01	4	Tomato (2)
45	Posthiazate	11		11	0.6	87.9	Tr- 0.16	0.01	5	Cucumber (5)
46	Propargite	10		10	0.5	88.4	Tr- 0.39	0.11	3	Apple (5)
47	EPN	9		9	0.5	88.9	Tr- 15	0.006	8	Parsley (2)
48	Hexaconazole	9		9	0.5	89.4	Tr- 0.13	0.01	5	Peach (3)
49	Chinomethionate	9		9	0.5	89.9	Tr- 4.1	0.01	5	Cabbage (4)
50	Dimethoate	4	5	9	0.5	90.4	Tr- 0.10	0.006	9	Avocado (1)
51	Phenthoate	7	2	9	0.5	90.9	Tr- 3.7	0.04	9	Carrot leaves (1)
52	Fenarimol	7	1	8	0.4	91.3	Tr- 0.06	0.01	6	Apple (3)
53	Difenoconazole	6	2	8	0.4	91.8	0.007-0.89	0.04	4	Japanese pear (3)
54	Cyfluthrin	5	3	8	0.4	92.2	Tr- 0.02	0.003	8	Apple (1)
55	Tetradifen	8		8	0.4	92.6	Tr- 0.66	Tr	6	Unshu orange (2)

かった。

検出された農薬の度数について、国産品および輸入品別に着目すると、主に国産品から多く検出される農薬は、クロルフェナピル、プロシミドン、アセフェート、オキサジ

キシル、フェニトロチオン、アセタミプリドなどであった。一方、輸入品から多く検出される農薬は、イマザリル、チアベンダゾール、エチオンであった。イプロジオン、クロルピリホス、シベルメトリン、キャブタン、メチ

Table 3. Continued

No.	Pesticide	Frequency			Relative frequency (%)	Cumulative relative frequency (%)	Residue ( $\mu\text{g/g}$ )		Number of kinds of commodities	Representative commodity (Frequency of pesticide)
		Domestic	Imported	Total			Range	Median		
56	Tolclofos-methyl	7		7	0.4	93.0	Tr- 0.22	Tr	3	Lettuce (4)
57	Cyhalothrin	5	2	7	0.4	93.4	Tr- 0.06	0.02	5	Apple (3)
58	Trifluralin	6	1	7	0.4	93.8	Tr- 0.02	0.009	6	Cucumber (2)
59	Metaxyl	6	1	7	0.4	94.2	0.01- 0.11	0.05	5	Cucumber (3)
60	Bromopropylate	7		7	0.4	94.5	Tr- 0.15	0.03	3	Japanese pear (5)
61	Isoxathion	6	1	7	0.4	94.9	Tr- 0.57	0.007	5	Komatsuna (3)
62	Pendimethalin	6		6	0.3	95.3	Tr- 0.05	0.02	4	Cabbage (2)
63	Trichlorfon	4	2	6	0.3	95.6	Tr- 0.34	0.04	5	Kiwifruit (2)
64	Tetraconazole	6		6	0.3	95.9	Tr- 0.12	0.01	3	Tomato (3)
65	Silaflofen	3	1	4	0.2	96.1	0.008-0.15	0.03	2	Persimmon (3)
66	Pirimiphos-methyl	3	1	4	0.2	96.3	Tr- 0.06	0.006	4	Beans with pods (1)
67	Flucythrinate	4		4	0.2	96.6	0.005-0.73	0.32	3	Cabbage (2)
68	Chlorfenvinphos	2	2	4	0.2	96.8	0.008-0.45	0.01	4	Celery (1)
69	HCH	4		4	0.2	97.0	Tr	Tr	3	Wax gourd (2)
70	Parathion-methyl		4	4	0.2	97.2	Tr	Tr	1	Avocado (4)
71	Pyridafenthion	3		3	0.2	97.4	0.02- 0.10	0.05	3	Perilla (1)
72	Dichlorvos	3		3	0.2	97.5	Tr- 0.02	0.02	3	Cucumber (1)
73	Pyriproxyfen	3		3	0.2	97.7	0.02- 0.19	0.04	1	Egg plant (3)
74	Etoxazole	2		2	0.1	97.8	0.02- 0.07	—	2	Dekopon (1)
75	DDT	2		2	0.1	97.9	Tr	—	2	Cucumber (1)
76	Flusilazole		2	2	0.1	98.0	0.01- 0.06	—	1	Peas with pods (2)
77	Azinphos-methyl		2	2	0.1	98.1	0.007-0.05	—	1	American cherry (2)
78	Chlorpropham		2	2	0.1	98.3	0.09- 0.24	—	1	Kiwifruit (2)
79	Probenazole	2		2	0.1	98.4	0.15- 1.9	—	2	Komatsuna (1)
80	Triazophos		2	2	0.1	98.5	0.01- 0.02	—	2	Peas with pods (1)
81	Mepronil	2		2	0.1	98.6	0.005-0.47	—	2	Apple (1)
82	Quinaiphos	2		2	0.1	98.7	0.02- 0.28	—	2	Hassaku (1)
83	Sulprofos	2		2	0.1	98.8	0.005-0.02	—	1	Egg plant (2)
84	Endrin		1	1	0.1	98.9	0.005	—	1	Pumpkin
85	Fenothiocarb	1		1	0.1	98.9	Tr	—	1	Kinkan
86	Methomyl	1		1	0.1	99.0	0.26	—	1	Egg plant
87	Omethoate		1	1	0.1	99.0	0.53	—	1	Peas with pods
88	Chlorpyrifos-methyl	1		1	0.1	99.1	0.02	—	1	Chinese cabbage
89	Pyrazophos	1		1	0.1	99.1	0.03	—	1	Burdock
90	Fthalide	1		1	0.1	99.2	Tr	—	1	Cucumber
91	Phosalone	1		1	0.1	99.2	0.01	—	1	Egg plant
92	Iprobenfos		1	1	0.1	99.3	0.03	—	1	Peas with pods
93	Profenofos		1	1	0.1	99.3	0.01	—	1	Peas with pods
94	Dichlofenthion	1		1	0.1	99.4	0.01	—	1	Japanese radish leaves
95	Propiconazole	1		1	0.1	99.5	0.005	—	1	Fig
96	Demeton-S-methyl	1		1	0.1	99.5	0.05	—	1	Spinach
97	Fenthion	1		1	0.1	99.6	Tr	—	1	Soybeans
98	2,4-D		1	1	0.1	99.6	0.05	—	1	Lemon
99	Fenoxycarb		1	1	0.1	99.7	0.21	—	1	Lemon
100	Chlorobenzilate		1	1	0.1	99.7	Tr	—	1	Mango
101	Fenobucarb	1		1	0.1	99.8	0.008	—	1	Egg plant
102	Flutoalanil	1		1	0.1	99.8	0.02	—	1	Okra
103	Uniconazole		1	1	0.1	99.9	Tr	—	1	Banana
104	Vinclozolin	1		1	0.1	99.9	24	—	1	Perilla
105	Edifenphos	1		1	0.1	100.0	0.006	—	1	Japanese pear
Total		1448	385	1833						

<sup>\*)</sup> Trace level (Tr) indicated that remains from 0.001 to less than 0.005  $\mu\text{g/g}$  could be confirmed.

ダチオン、アゾキシストロビン、ベルメトリン、カルバリル、ミタロブタニルなどは、国産品、輸入品のどちらからも多く検出された。

残留濃度については、中央値を指標とすると、0.01～0.05  $\mu\text{g/g}$  の範囲に含まれる農薬が多かったが、イマザリル、チアベンダゾール、フルシトリネートは0.32～0.47

$\mu\text{g/g}$  と高い値を示した。

検出頻度の高い農薬ほど、より多種類の食品から検出される傾向を示したが、イマザリル、チアベンダゾール、エチオンについては、かんきつ系果実を主流とした4、5種類程度の食品に限られており、これらの農薬は、外国で使用割合が高く、用途も限定されていることが示された。



Table 4. Rate of the detected pesticides and combinations of agricultural commodities and pesticides with high frequency detected

Agricultural commodity	Number of samples		Rate (%)	Number of kinds of pesticides	Pesticides with high frequency detected (number of pesticides)		
	Investigated	Detected					
<b>Domestic</b>							
<b>Vegetables</b>							
Cabbage	26	22	88	23	Chlorfenapyr (9)	Acephate (7)	Oxadixyl (7)
Carrot	6	2	33	3	Acephate (1)	Methamidophos (1)	Prothiophos (1)
Chinese cabbage	11	10	91	17	Fenvalerate (3)	Chlorfenapyr (2)	Ethofenprox (2)
Cucumber	29	28	97	29	Chlorfenapyr (18)	Procymidone (17)	Endosulfan (10)
Egg plant	33	28	85	28	Chlorfenapyr (16)	Chlorothalonil (8)	Acephate (4)
Japanese radish	7	2	29	2	Acephate (2)	Trichlorfon (1)	
Japanese radish leaves	6	3	63	6	Acephate (2)	Fenitrothion (1)	Prothiophos (1)
Japanese yam	9	3	33	6	Acephate (2)	Acetamiprid (2)	Methamidophos (2)
Komatsuna	28	16	57	24	Cypermethrin (5)	Chlorfenapyr (3)	Isoxathion (3)
Lettuce	33	28	85	24	Chlorfenapyr (9)	Oxadixyl (9)	Chlorothalonil (8)
Mizuna	6	2	33	3	Chlorfenapyr (1)	Chlorothalonil (1)	Pendimethalin (1)
Onion	8	1	13	1	Ethofenprox (1)		
Parsley	9	7	78	17	Fenitrothion (4)	Acephate (3)	Diazinon (2)
Perilla	24	17	71	20	Chlorothalonil (3)	Fenitrothion (3)	Procymidone (3)
Pimento	11	11	100	16	Chlorfenapyr (7)	Procymidone (6)	Iprodione (3)
Pumpkin	7	2	29	4	Dieldrin (1)	Triadimefon (1)	Triadimenol (1)
Qing gang cai	16	14	88	9	Chlorfenapyr (9)	Cypermethrin (5)	Acetamiprid (2)
Spinach	50	18	36	18	Cypermethrin (7)	Acephate (5)	Methamidophos (3)
Spring onion	17	8	47	10	Cypermethrin (5)	Acephate (2)	EPN (1)
Tomato	32	31	97	22	Procymidone (11)	Buprofezin (8)	Chlorothalonil (8)
Wax gourd	6	3	50	6	HCH (2)	Oxadixyl (1)	Endosulfan (1)
<b>Fruits</b>							
Apple	26	24	92	32	Chlorpyrifos (16)	Fenpropathrin (14)	Captan (13)
Fig	9	8	89	13	Myclobutanil (6)	Oxadixyl (5)	Chlorfenapyr (5)
Grape	13	13	100	18	Tralomeftrin (5)	Captan (4)	Acephate (3)
Japanese pear	16	16	100	33	Captan (14)	Cypermethrin (8)	Fenitrothion (8)
Peach	10	10	100	20	Chlorpyrifos (9)	Iprodione (7)	Cyanophos (6)
Pear	9	9	100	22	Captan (7)	Kresoxim-methyl (6)	Diazinon (4)
Persimmon	17	15	88	15	Cypermethrin (8)	Fenvalerate (4)	Prothiophos (4)
Plum	7	7	100	13	Iprodione (5)	Chlorpyrifos (3)	Tralomeftrin (3)
Strawberry	19	18	95	23	Chlorfenapyr (6)	Fluvalinate (6)	Procymidone (5)
Unshu orange	12	12	100	18	Methidathion (12)	Chlorfenapyr (10)	Pyridaben (7)
<b>Imported</b>							
<b>Vegetables</b>							
Broccoli	13	1	8	2	Cypermethrin (1)	Fenvalerate (1)	
Garlic	10	0	0	—	—		
Paprika	5	5	100	5	Chlorfenapyr (2)	Azoxystrobin (1)	Trifluralin (1)
Peas with pods	6	7	88	27	Chlorothalonil (3)	Cypermethrin (3)	Triadimenol (3)
Pumpkin	8	3	38	4	Dieldrin (2)	Endosulfan (2)	Endrin (1)
Spring onion	7	3	43	3	Dimethoate (1)	Triadimenol (1)	Triazophos (1)
<b>Fruits</b>							
American cherry	6	5	83	6	Myclobutanil (3)	Azinphos-methyl (2)	Iprodione (2)
Avocado	19	16	84	12	Cypermethrin (8)	Captan (5)	Permethrin (5)
Banana	13	9	69	7	Chlorpyrifos (8)	Bitertanol (4)	Tralomeftrin (1)
Grapfruit	24	24	100	9	Imazalil (14)	Thiabendazole (10)	Ethion (9)
Kiwifruit	14	14	100	20	Iprodione (12)	Diazinon (8)	Permethrin (6)
Lemon	14	12	86	9	Imazalil (9)	Thiabendazole (5)	Chlorpyrifos (3)
Mango	12	12	100	12	Azoxystrobin (11)	Chlorpyrifos (9)	Cypermethrin (7)
Orange	21	17	81	7	Imazalil (14)	Chlorpyrifos (10)	Thiabendazole (9)
Strawberry	6	6	100	6	Iprodione (5)	Myclobutanil (5)	Carbaryl (4)

農産物と残留する農薬の種類や濃度との関係を明確化することは、検査対象とする食品および農薬の選択、また測定データの解析を行う上で非常に有用な情報となる。そこで、分析した試料数が5以上ある食品については、食品ごとに農薬検出率（分析した試料数に対する農薬が検出された試料数の割合(%)）を示し、検出される頻度が高い農

薬を順に3つ示した (Table 4)。農薬検出率が50%を超える食品のうち、農薬が検出された試料数に対する検出頻度(度数)の割合が50%を超える農薬の組み合わせを以下に示した。国産野菜の群については、{クロルフェナピル/キョウリ・ナス・ビーマン・チンゲンサイ}、{ブロンミド/キョウリ}、{フェントロチオン/パセリ}、国産果実の

群については、{クロルピリホス/りんご・もも}、{ミクロブタニル/いちじく}、{キャブクン/日本なし・西洋なし・りんご}、{イプロジオン/すもも・もも}、{メナグチオン/みかん}、{フェンプロバトリン/りんご}、{クロルフェナピル/みかん}、{クレスキシムメチル/西洋なし}、{シベルメトリン/かき}、{ピリクベン/みかん} など、輸入果実の群については、{ミクロブタニル/アメリカンチェリー・いちじ}、{クロルピリホス/バナナ・マンゴー・オレンジ}、{イプロジオン/キウィー・いちじ}、{イマザリル/レモン・オレンジ・グレープフルーツ}、{アゾキシストロピン/マンゴー}、{シベルメトリン/マンゴー}、{ダイアジノン/キウィー}、{カルバリル/いちじ} などであった。輸入野菜の群のうち、パプリカ、未成熟えんどうでは農業検出率が高かったが、農業が検出された試料数に対する検出頻度(度数)の割合が50%を超える特異的な農業はなく、未成熟えんどうでは検出された農業の種類数が極めて多かった。

## 2. 農業検出率の年次推移

2001~2005年度に調査した822検体について、国産品および輸入品別に、分析した試料数、農業が検出された試料数および農業検出率の年次推移をTable 5に示した。国産品600検体、および輸入品222検体について調査した結果、国産品は444検体(74.0%)から、輸入品は159検体(71.6%)からそれぞれ検出値以上の農業が検出された。秋山らの報告<sup>9)</sup>によると、2002~2004年度の農産物(穀類、豆類、および野菜・果実類)を対象とした農業検出率は、国産品47%、輸入品61%であった。この報告と比較して農業検出率が高い理由としては、食品の種類が多く、多種類の農業が検出されやすい野菜・果実のみを調査対象としていることが考えられた。また、検出限界を低く設定していること、分析対象農業数が多いことも農業検出率が高くなる要因と考えられた<sup>10)</sup>。

農業検出率と年度間の関連について、国産品と輸入品別に独立性の $\chi^2$ 検定を用いて統計解析した結果、国産品からの農業検出率は、年度間で有意な差が認められた( $p < 0.001$ )。輸入品については差が認められなかった( $p > 0.05$ )。また、農業検出率の年次推移に傾向性があるかどうかを、Mantel-extension検定を用いて解析した結果、国産品については有意性が認められた( $p < 0.001$ )。輸入品については有意性が認められなかった( $p > 0.05$ )。国産品についての傾向の有意性をさらに詳細に検討するために、野菜・果実別に層別化して同様に解析を行った。その結果、国産野菜については、独立性の $\chi^2$ 検定、傾向性のMantel-extension検定ともに有意性が認められた( $p < 0.001$ )。一方、国産果実については、両検定ともに有意性が認められなかった( $p > 0.05$ )。このことから、国産品について認められた傾向は、国産野菜についての傾向を反映していることが分かった。輸入品についても野菜・果実別に層別化して同様に解析したが、いずれも有意性は認められなかった( $p > 0.05$ )。

Table 5. Number of investigated samples and in which detected pesticides

Number of samples	Fiscal year					Total
	2001	2002	2003	2004	2005	
Domestic						
Investigated	123	128	146	162	43	600
Detected pesticides	104	94	122	91	33	444
%	84.6	74.6	83.6	56.2	76.7	74.0
Imported						
Investigated	62	58	49	23	30	222
Detected pesticides	42	40	38	18	21	159
%	67.7	69.0	77.6	78.3	70.0	71.6

Table 6. Number of investigated domestic samples and in which detected pesticides

Number of domestic samples	Fiscal year					Total
	2001	2002	2003	2004	2005	
Vegetables						
Investigated	94	94	80	137	91	436
Detected pesticides	76	64	61	67	21	289
%	80.9	68.1	76.3	48.9	67.7	66.3
Fruits						
Investigated	29	32	66	25	12	164
Detected pesticides	28	30	61	24	12	155
%	96.6	93.8	92.4	96.0	100	94.5

食品からの農業検出率は、病害虫の発生状況による農業の使用頻度や気象条件などに影響される。国産野菜における農業検出率については、年度間のみならず、年次推移に傾向の有意性も認められたことから、年度間で増減しながらも緩やかに減少する傾向にあるものと考えられる(Table 6)。この要因の1つとして、国内における食品の安全性に対する関心の高まりを背景に、国産野菜については農業の使用が全体的に控えられてきていることが考えられる。

## 3. 1試料当たりから検出された農業の種類数

野菜・果実においては、1試料当たりから検出される農業の種類が複数である場合が米や穀物<sup>11), 12)</sup>などの農産物に比べて多い。そこで、1試料当たりから検出された農業の種類数の概要と特色を把握するための検討を行った。農業が検出値を含め1種類以上検出された603検体を、国産野菜、国産果実、輸入野菜、輸入果実の4群に分類し、各群における1試料当たりから検出された農業の種類数のヒストグラムをFig. 1に示した。また農業の種類数に関する統計量をTable 7に示した。

農業の種類数の分布については、いずれの群も左側(値の小さい側)に偏った左右非対称の分布型を示したが、国産果実はピークが他の3群よりも右側(値の大きい側)にシフトした分布となった。

統計量について、最頻値は、国産野菜、輸入野菜の1に対し、輸入果実は2、国産果実は4であった。中央値は、国産野菜、輸入野菜、輸入果実の3群はいずれも2であったが、国産果実は4であった。これらの群におけ

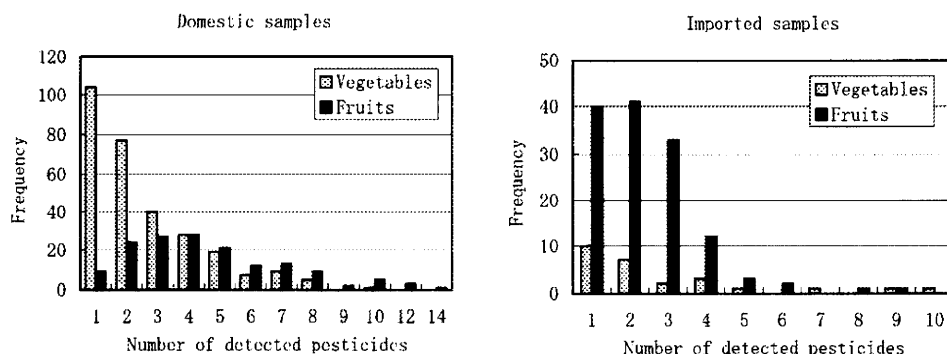


Fig. 1. Distribution of the number of different pesticides detected in each sample

Table 7. Sample statistic about the number of different detected pesticides detected in each sample

Sample statistic	Domestic		Imported	
	Vegetables	Fruits	Vegetables	Fruits
Total frequency	289	155	26	133
Kind number of detected pesticides				
Minimum	1	1	1	1
Maximum	10	14	10	9
Range	9	13	9	8
Mode	1	4	1	2
Median	2	4	2	2

る1試料当たりから検出された農薬の種類数の分布は、検定によりいずれも正規性が棄却されたことから、独立した多群の代表値の差を同時に比較する検定法であるKruskal-Wallis検定を用いて、4群間で差があるかどうかを解析した。その結果、1試料当たりから検出された農薬の種類数は、国産野菜、輸入野菜、輸入果実の3群と比較して、国産果実において有意に高いことが判明した( $p < 0.001$ )。

#### 4. ポジティブリスト制度下の基準値に基づく過去の農薬残留データの再判定と、相対値による分類

822検体中603検体から検出された痕跡値以上の1,833農薬について、検査当時の基準値で判定した場合は12検体(累計13農薬)が基準を超えた。一方、このデータを現在のポジティブリスト制度で設定された基準値(2007.8.21時点の値に基づく)に照らして再判定した場合には、42検体(累計63農薬)が基準を超えることになる。これは、ポジティブリスト制度導入以前には基準が設定されておらず、残留濃度による基準への適合を判定することができなかった農薬についても、同制度下においては、原則すべての農薬に基準が設定され、判定が可能となるためである。そこで過去5年間に検出された農薬を、現在のポジティブリスト制度下での基準値に基づき、再判定し、“基準値の10%以下”、“基準値以下”、“基準値超過”の相対値により分類した結果をTable 8に示す。5年

Table 8. Classification of detected pesticides in samples for 5 fiscal years (2001-2005) by relative value to the maximum residue limits (MRL) enforced on May, 2006

Number of pesticides	Fiscal year					Total
	2001	2002	2003	2004	2005	
Under 10% of MRL	382	369	445	209	142	1547
%	78.9	85.8	85.7	85.6	91.0	84.4
Under MRL	69	54	58	28	14	223
%	14.3	12.6	11.2	11.5	9.0	12.2
Excess of MRL	33	7	16	7	0	63
%	6.8	1.6	3.1	2.9	0	3.4
Total	484	430	519	244	156	1833

間の総和で、検出農薬の84.4%が“基準値の10%以下”、12.2%が“基準値以下”となり、合わせて96.6%が基準値以内、3.4%が基準を超えた。さらに各検出農薬について3つの分類の割合と年度間に関連があるかどうかを独立性の $\chi^2$ 検定を用いて解析した。また、年次推移に傾向性があるかどうかをMantel-extension検定を用いて解析した。その結果、両検定ともに有意性が認められた( $p < 0.001$ )。これは2001~2005年度にかけて基準値を超える濃度の農薬が検出される割合は増減しながらも減少する傾向を示し、基準値の10%以下の濃度の農薬が検出される

Table 9. Combinations of pesticides and agricultural Commodities in which the MRL were more likely to be exceeded

Pesticide	Number	Agricultural commodity (number of pesticides detected at levels that exceed present MRL)
Chlorpyrifos	5	Mango (3), Mangostin (1), Peas with pods (1)
Fenprothrin	5	<u>Peas with pods (2)</u> , <u>Ashitaba (1)</u> , <u>Beans with pods (1)</u> , Perilla (1)
Pyridaben	5	Unshu orange (4), Perilla (1)
Prothiophos	5	Unshu orange (2), Japanese radish leaves (1), <u>Komatsuna (1)</u> , <u>Spring onion (1)</u>
Methamidophos	4	Carrot (1), Komatsuna (1), Peas with pods (1), Spring onion (1)
Acephate	3	<u>Carrot (1)</u> , Komatsuna (1), Spring onion (1)
Cypermethrin	3	Mango (2), Avocado (1)
Dieldrin	3	Cucumber (1), <u>Komatsuna (1)</u> , <u>Spinach (1)</u>
EPN	3	<u>Parsley (2)</u> , <u>Komatsuna (1)</u>
Fenitrothion	2	<u>Parsley (2)</u>
Flucythrinate	2	Japanese radish leaves (1), Lettuce (1)
Fluvalinate	2	<u>Japanese yam (1)</u> , <u>Komatsuna (1)</u>
Isoxathion	2	Komatsuna (1), Spring onion (1)
Phenthoate	2	Carrot leaves (1), Parsley (1)
Probenazole	2	Komatsuna (1), Parsley (1)
Chinomethionate	1	<u>Parsley</u>
Chlorothalonil	1	Mizuna
Difenoconazole	1	<u>Peas with pods</u>
Ethofenprox	1	Komatsuna
Fenoxycarb	1	Lemon
Flusilazole	1	<u>Peas with pods</u>
Flutolanil	1	Okra
Fosthiazate	1	Perilla
Imazali	1	Peas with pods
Iprobenfos	1	<u>Peas with pods</u>
Iprodione	1	Perilla
Mepronil	1	<u>Ashitaba</u>
Triadimefen	1	Peas with pods
Triadimenol	1	Strawberry
Vinclozolin	1	Perilla
Total	63	

Underline: The pesticide is applied to "uniform limit" in this food.

Double underline: The pesticide is stipulated as "not detected" in this food.

割合は増加する傾向が有意であることを示す。

ポジティブリスト制度が2006年5月から施行されて2年が経過した。この間、数多く違反事例が報告され、その件数は施行以前に比べ増加している。しかし、このデータが示すように、5年前の2001年にポジティブリスト制度が施行されていたと仮定すると、基準値を超える濃度の農薬が検出される割合は減少していることになり、市場に流通する野菜・果実については、消費者の食の安全・安心に対する関心の高まりを背景に、生産者が適切な農薬の選択や散布方法を考慮していることがうかがわれる。

ポジティブリスト制度で設定された基準値(2007.8.21時点の値に基づく)に照らして過去のデータを再判定した場合に基準値超過となる累計63農薬と、各農薬が検出された食品をTable 9に示した。これらの分析はポジティブリスト制度施行以前に行われたので、63農薬中50農薬は実際には基準を超過したわけではない。ただし、現行のポジティブリスト制度下において厚生労働省がとりまとめた“食品中の残留農薬等の検査結果”<sup>\*6</sup>の基準値超過事例、および輸入食品監視業務ホームページ<sup>\*7</sup>に掲載されている“輸入食品等の食品衛生法違反事例”として報告され

た農薬と食品の組み合わせが本研究の結果にも含まれており(クロルピリホス/マンゴー・輸入未成熟えんどう)、(フェンプロバトリン/輸入未成熟いんげん)、(シベルメトリン/マンゴー)、(ジフェノコナゾール・フルシラゾール/輸入未成熟えんどう)、検査対象とする食品および農薬の選択に有用な情報を提供すると考えられる。特に(クロルピリホス/マンゴー)、(フェンプロバトリン/輸入未成熟えんどう)、(ピリダベン/みかん)、(プロチオホス/みかん)、(シベルメトリン/マンゴー)、(EPN・フェニトロチオン/パセリ)は、基準値を超える可能性が高い農薬と食品の組み合わせと考えられる。また、一律基準の対象となる農薬と食品の組み合わせとして、上記の(フェンプロバトリン/輸入未成熟えんどう)、(EPN・フェニトロチオン/パセリ)に加え、(フェンプロバトリン/輸入未成熟いんげん)、(プロチオホス/こまつな・ねぎ)、(アセフェート/にんじん)、(フルバネート/こまつな)、(ジ

\*6 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長及び同部監視安全課長送付“食品中の残留農薬等の検査結果について”平成19年10月16日、食安基発第1016001号、食安監発第1016001号

\*7 <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tp0130-1.html>

フェノコナゾール・フルシラゾール・イプロベンホス/輸入未成熟えんどう)なども基準値超過の可能性があり、今後残留実態をさらに調査する必要があると考えられる。

#### まとめ

2001～2005年度の愛知県における野菜・果実中の農薬残留データに基づき、ポジティブリスト制度下において効率的かつ効果的な監視・検査業務を行うための適切な食品および対象農薬の選択を可能にした。また、農薬検出率(分析試料数に対する農薬検出試料数の割合)の年次推移と傾向性、1試料当たりから検出された農薬の種類数について、国産野菜、国産果実、輸入野菜、輸入果実別に統計解析を行った。その結果、国産野菜における農薬検出率は、年度間で増減しながらも緩やかに減少する傾向を示すこと( $p < 0.001$ )、1試料当たりから検出された農薬の種類数は、国産野菜、輸入野菜、輸入果実の3群と比較して国産果実において有意に高いこと( $p < 0.001$ )が判明した。また、ポジティブリスト制度で設定された基準値に照らして過去のデータを再判定し、“基準値の10%以下”、“基準値以下”、“基準値超過”の相対値により分類し、各検出農薬について3つの分類の割合と年度間との関連、および年次推移の傾向性について統計解析を行った。その結果、2001～2005年度にかけて基準値を超える濃度の農薬が検出される割合は増減しながらも減少する傾向を示し、基準値の10%以下の濃度の農薬が検出される割合は緩やかに増加する傾向を示すことが判明した( $p < 0.001$ )。さらに、再判定した結果から、基準を超える可能性が高い農薬と食品の組み合わせを抽出し、検査対象とする食品および農薬の選択に有用な知見を得た。

#### 謝辞

ご指導いただきました国立保健医療科学院疫学部今井博久部長、中尾裕之研究員、技術評価部の皆様ならびに山口大学医学部地域医療学福田吉治教授に深謝いたします。

#### 文献

- 1) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Multiresidue analysis of pesticides in foods using acetonitrile extraction, GPC and mini-column cleanup, and dual-column GC-ECD. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **41**, 178-187 (2000).
- 2) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Multiresidue analysis of organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using dual-column GC-FPD, NPD. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **42**, 385-393 (2001).
- 3) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Multiresidue analysis of nitrogen-containing and sulfur containing pesticides in agricultural products using dual-column GC-NPD/FPD. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **43**, 60-89 (2002).
- 4) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Determination of nitrogen- and phosphorus containing pesticide residues in vegetables by gas chromatography with nitrogen-phosphorus and flame photometric detection after gel permeation chromatography and a two-step minicolumn cleanup. *J. AOAC Int.*, **86**, 1241-1251 (2003).
- 5) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. *J. AOAC Int.*, **87**, 1003-1015 (2004).
- 6) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H., Nakazawa, H. Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC-ECD after GPC and graphitized carbon column cleanup. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **45**, 212-217 (2004).
- 7) 古川俊之, 丹後俊郎. 新版 医学への統計学. 東京, 朝倉書店, 1993, 317p. (ISBN 4 254 12546-1).
- 8) 大橋満一, 青木康男, 生川善雄, 浅川進人, 松木秀明. SPSSによる看護・福祉・医学統計学入門 (改訂版). 東京, 福村出版, 2004, 217p. (ISBN 4-571-50004-1).
- 9) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Ichihashi, K. Study of Pesticide residues in agricultural products towards the "Positive List" System. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **46**, 305-318 (2005).
- 10) Amakawa, E., Yamada, Y., Aoyagi, Y., Miyakoda, M., Kasuya, Y., Nagayama, T. Survey of pesticide residues in agricultural products cultivated in Tama Region, Tokyo. *Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health Annual Reports*, **58**, 221-226 (2007).
- 11) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Tsuji, M. Pesticide residues in agricultural products monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995-1999. *J. AOAC Int.*, **85**, 692-703 (2002).
- 12) Kobayashi, M., Takano, I., Tamura, Y., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Sakai, N., Kamijo, K., Ibe, A. Survey of pesticide residues in rice (April, 1995-March, 2005). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **48**, 35-40 (2007).

## ノート

データベースソフトウェアを用いたGC/MSによる  
農産食品中残留農薬の多成分一斉分析法の検討

(平成19年12月14日受理)

上野英二\* 梶島由佳 大島晴美 大野 勉

Multiresidue Analysis of Pesticides in Agricultural Products  
by GC/MS Coupled with Database Software

Eiji UENO\*, Yuka KABASHIMA, Harumi OSHIMA and Tsutomu OHNO

Aichi Prefectural Institute of Public Health: 7-6 Nagare, Tsuji-machi,  
Kita-ku, Nagoya 462-8576, Japan; \*Corresponding author

We evaluated a multiresidue method for determination of pesticides in agricultural products by SCAN mode GC/MS coupled with three kinds of database for 253 pesticides: relative retention time, mass spectra and calibration curve (SCAN method). Twenty-six pesticides, a total of 131 pesticides were detected in samples by the SCAN method. The detection results agreed closely with those of the SIM mode GC/MS method using calibration standards (SIM method). The ratios of the SCAN method to the SIM method ranged from 0.3 to 3.1 with SD values of 0.63. It was judged that the SCAN method could be applied to the screening analysis of pesticide residues in agricultural products, provided that the sample preparation method makes it possible to effectively remove sample matrixes with minimal loss of analytes.

(Received December 14, 2007)

**Key words:** 残留農薬 pesticide residue; 農産食品 agricultural product; ガスクロマトグラフィー gas chromatography (GC); 質量分析法 mass spectrometry (MS); スキャン SCAN; 選択イオンモニタリング selected ion monitoring (SIM); データベースソフトウェア database software

## 緒 言

食品衛生法改正による残留農薬規制等のポジティブリスト制度が2006年5月29日から導入され、GC/MSによる多成分一斉分析法が普及してきている。しかし、高い分離能力を有するSIMモードGC/MSであっても、農産食品中の100種類を超えるような農薬成分を一斉に測定して精度良く定量することは困難である。そのため著者らは、残留実態に即した100種類程度の農薬成分を選択した上で、簡便で効率の高いアセトニトリル抽出/水層分離法、農薬成分の損失が少なく、かつ妨害成分を効率良く除去するGPC (gel permeation chromatography, ゲル浸透クロマトグラフィー)の選別分画とSPE (solid-phase extraction, 固相抽出)を効果的に組み合わせた精製法、農薬成分の安定同位体を内標準とするSIMモードGC/MS (以下、SIM法)などを用いて、頑健性を有し、定量性に優れた多成分系統分析法<sup>1)</sup>を作成している。

今回、SIM法で対象としていない農薬成分についても

スクリーニング分析を可能とするために、253種類の農薬成分の保持時間、マススペクトルおよび検量線情報が登録しており、定性・定量用の標準品測定を行うことなく、残留農薬の有無、およびその濃度を確認することができるデータベースソフトウェアを用いたSCANモードGC/MSによる多成分一斉分析法 (以下、SCAN法)を作成して、日常の残留分析への応用を試みたので、その検討結果について報告する。

## 実験方法

## 1. 試料

農産食品として市販の生鮮野菜・果実類およびその水煮などの加工品を用いた。

## 2. 試薬および標準品

試薬は、和光純薬工業(株)の残留農薬試験用、水は脱イオン水を蒸留したものを用いた。

標準品および内標準品は、和光純薬工業(株)および林純薬工業(株)の残留農薬試験用を用い、アセトン-ヘキサン(50:50)で適宜希釈して検量線作成用の混合標準溶液とした。n-アルカン溶液、内標準溶液およびGC/MS性能評価

\* 連絡先

愛知県衛生研究所 〒462-8576 名古屋市中区辻町字流7-6

標準溶液は、林純業工業(株)のそれぞれ *n*-アルカン混合標準溶液 II (C7~C33)、内部標準混合溶液 II およびクライテリオン標準溶液を用いた。

グラファイトカーボン SPE カラムは、ガラスリザーバー (Varian 社製, 8.5 mL) に、グラファイトカーボン (Supelco 社製 Supelclean ENVI-Carb)-微結晶セルロース (Merck 社製 Avicel) 混合物 (25:75) 0.5 g, 次の無水硫酸ナトリウム 1 g を充てんしたものを GPC/SPE 装置のコレクター部に装着して用いた<sup>1)</sup>。シリカゲル/PSA SPE カラムは、Varian 社製 Bond Elut Jr-PSA (500 mg) の手前に Waters 社製 Sep-Pak Plus Silica (690 mg) を連結して用いた<sup>1)</sup>。

### 3. 装置および条件

GPC/SPE 装置: (株)島津製作所製 GPC クリーンアップシステムを用いた。GPC 条件は、既報<sup>1)</sup>に準じて設定した。

GC/MS 装置: (株)島津製作所製 GCMS-QP2010 システム (島津ワークステーション GCMSsolution 付) に、Restek 社製の不活性処理済インサート (Custom Shimadzu liner), J & W 社製 DB-5 ms カラム (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25  $\mu$ m) を装着して用いた。SIM 法の測定条件は、既報<sup>1)</sup>に準じて設定した。SCAN 法の測定条件は、注入温度 250°C, カラム温度プログラム 40°C (2 min)  $\rightarrow$  8°C/min  $\rightarrow$  310°C (5 min), キャリヤガス He, キャリヤガス線速度 40 cm/sec, インターフェース温度 300°C, イオン源温度 200°C, イオン化法 EI, チューニングメソッド US EPA method 625, スキャン範囲 33~600 amu, インターバル 0.3 sec, 注入量 1  $\mu$ L に設定した。

データベースソフトウェア: (株)島津製作所製 Compound Composer Ver. 1.1, データベース (農薬 253 成分), および林純業工業(株)の農薬 MS ライブラリー 2006 を用いた。あらかじめ *n*-アルカン溶液を測定して保持時間を求めておき, Compound Composer を用いて登録してある農薬成分の保持時間を *n*-アルカンとの相対値を用いた保持指標 (リテンションインデックス) により修正したのち, データベースを島津ワークステーション

GCMSsolution に読み込んでデータ解析に使用した。

### 4. 試験操作

#### a. 抽出

細切試料 20 g から既報<sup>1)</sup>に準じて抽出し, アセトン-シクロヘキサン (20:80) で 8 mL に定容して試料原液とした (Table 1)。

#### b. 精製

試料原液を 3,000 回転/分で 10 分間遠心分離後, 上清 4 mL を既報<sup>1)</sup>に準じて GPC の導引分画およびグラファイトカーボン SPE により精製し, さらにシリカゲル/PSA SPE により精製したのち, アセトン-ヘキサン (50:50) で 2 mL に定容して試験原液 (試料濃度 5 g/mL) とした (Table 1)。

#### c. 測定および解析

SIM 法では, 試験原液 100  $\mu$ L に内標準としてアセフェート-*d*<sub>6</sub>をはじめ 14 種類の安定同位元素標識農薬の混合溶液 (10  $\mu$ g/mL) 10  $\mu$ L をシリンジスパイクして試験溶液とし, GC/MS 測定した<sup>1)</sup>。

SCAN 法では, 試験原液 100  $\mu$ L に内標準として 4-クロロトルエン-*d*<sub>4</sub>, 1,4-ジクロロベンゼン-*d*<sub>4</sub>, ナフタレン-*d*<sub>8</sub>, フェナントレン-*d*<sub>10</sub>, アセナフテン-*d*<sub>10</sub>, フルオランテン-*d*<sub>10</sub>, クリセレン-*d*<sub>12</sub> およびピリレン-*d*<sub>12</sub> の混合溶液 (10  $\mu$ g/mL) 10  $\mu$ L をシリンジスパイクして試験溶液とし, GC/MS 測定した。ワークステーションのデータ解析画面上で, 253 種類の農薬成分テーブル, および農薬成分ごとに定量用イオンの SIM クロマトグラムを表示させ, ピークを自動認識させるとともにバックグラウンド補正された MS スペクトルを表示させた。目視により保持時間, ピーク形状, QP-2010 で測定されデータベース登録してある農薬成分のマススペクトル, イオン比, および市販の農薬 MS ライブラリーを用いたシミュレーション検査での標準マススペクトルとの類似度を確認することにより定性し, ベースラインが不適切な場合には切り直してピーク面積を再計算したのち, データベース登録してある検量線 (およそ 0.01~1  $\mu$ g/g) により保持時間の近い内標準を農薬成分に割り当てる内標準法を用いて定量した。

Table 1. Present method and QuEChERS method

	Present method	QuEChERS method
Sample volume	20 g	10 g
Internal standard	Stable isotopes	Triphenyl phosphate
Extraction volume	Acetonitrile, 60 + 20 mL	Acetonitrile, 10 mL
Method	Homogenization	Shaking
Salting-out	NaCl 7 g, phosphate buffer (pH 7.0)	Anh. MgSO <sub>4</sub> 4 g, NaCl 1 g
Concentration	Rotary vacuum evaporation	---
Re-extraction	Ethyl acetate	---
Dehydration	Anh. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Anh. MgSO <sub>4</sub>
Clean-up 1	GPC/graphitized carbon column SPE	PSA dispersive SPE
Clean-up 2	Tandem: silica gel/PSA column SPE	---
Sample solution	Acetone-hexane (50:50)	Acetonitrile
Concentration	ca. 5 g sample/mL	ca. 1 g sample/mL

Table 2. GC/MS performance test

Compound <sup>a)</sup>	Present method		QuEChERS method	
	Retention time	Peak height	Retention time	Peak height
	after <sup>b)</sup> - before, min	after/before, %	after - before, min	after/before, %
Iscoxathion	-0.004	90.4	0.047	5.9
Captafol	-0.007	102.9	0.039	13.3
p,p'-DDT	-0.007	99.8	0.033	67.3
2,4-Dinitro benzenamine	-0.008	92.4	0.047	35.2
Pentachlorophenol	-0.010	93.7	0.037	51.9
Simazine	-0.004	98.9	0.023	69.3
Fenitrothion	-0.008	86.9	0.038	44.5
Chlorpyrifos-methyl	-0.005	97.3	0.021	79.0

<sup>a)</sup> Each compound (1 µg/mL×1 µL) was injected into the SCAN mode GC/MS system.

<sup>b)</sup> Each compound was injected after the 10th injection of a spinach extract.

Table 3. Pesticide residues found in agricultural products by the SCAN method, and the ratio to the SIM method

Pesticide residue	No. of found	Residue found, µg/g		Ratio to SIM method		Representative commodity
		Range	Average	Range	Average	
Chlorfenapyr	21	0.01-0.04	0.02	0.6-1.0	0.9	Egg plant
Cypermethrin	14	0.04-0.19	0.12	0.8-1.0	0.9	Spinach
Iprodion	12	0.02-0.19	0.11	0.3-0.8	0.5	Tomato
Chlorpyrifos	11	0.01-0.44	0.15	1.0-2.0	1.3	Apple
Fenvalerate	11	0.01-0.10	0.06	0.5-0.9	0.7	Apple
Kresoxim-methyl	9	0.01-0.22	0.06	0.3-1.4	0.8	Apple
Procymidone	7	0.03-0.14	0.08	1.0-1.9	1.5	Cucumber
Cyhalothrin	5	0.01-0.04	0.02	0.5-1.7	1.0	Apple
Fenpropathrin	5	0.01-0.15	0.09	0.3-1.0	0.7	Apple
Captan	4	0.01-0.08	0.04	0.3-3.0	1.7	Egg plant
Buprofezin	3	0.02-0.12	0.07	0.7-1.7	1.2	Pear
Chlorothalonil	3	0.01-0.18	0.07	0.4-2.7	1.7	Green perilla
Diazinon	3	0.05-0.10	0.08	0.5-1.0	0.8	Kiwifruit
Etofenprox	3	0.05-0.54	0.30	0.8-2.5	1.6	Peas with pods
Permethrin	3	0.05-1.2	0.85	0.4-1.6	1.1	Peas with pods
Pyridaben	3	0.01-0.03	0.02	1.0-3.0	2.0	Tomato
Tebufofenpyrad	3	0.01-0.05	0.03	0.3-1.0	0.7	Apple
Metalaxyl	2	0.02-0.04	0.03	0.3-0.8	0.5	Qing gin cai
Methidathion	2	0.08-0.67	0.38	0.7-1.3	1.0	Iyo orange
Deltamethrin	1	0.09		0.6		Litchi
Difenoconazole	1	0.02		0.3		Persimmon
Fenarimol	1	0.02		0.3		Apple
Fenitrothion	1	0.01-0.02		1.0		Iyo orange
Fludioxonil	1	0.01		1.0		Grape
Mepanipyrim	1	0.24		---		Tomato
Tolclofos-methyl	1	2.4		3.1		Lettuce
Total	131	0.01-2.4	0.11	0.3-3.1	0.98	

"-" not tested.

## 結果および考察

### 1. GC/MS 性能評価試験

定性・定量結果に影響を与える大きな要因として、GC/MS 装置の汚染や劣化が挙げられる。特に SCAN 法では装置の状態が良好に保たれる必要があると考えられた。そこで、本試料調製法、および対照として精製操作などを簡略化した試料調製法の代表として QuEChERS 法<sup>3),4)</sup> (Table 1) により得られたホウレンソウの試験溶液について、それぞれ 10 回連続して測定する GC/MS 装置の性能評価試験を実施した。すなわち、50%アセトン/ヘキサソル溶液、性能評価標準溶液、ホウレンソウの試験溶液 (10

回連続)、50%アセトン/ヘキサソル溶液、次いで性能評価標準溶液の順に測定し、測定後の性能評価標準品ピークの保持時間の遅れと減衰について検証した。なお、性能評価標準には、GC/MS 装置の汚染部位などにより感度低下を起こしやすいものを選択した<sup>\*)</sup>。

その結果を Table 2 に示したように、QuEChERS 法では、注入口インサートやカラム先端部分へのタクロフィル色素の付着などによって感度低下を起こしやすいイソキサ

<sup>\*)</sup> 厚生労働科学研究費補助金 食品の安全・安心確保推進研究事業「検査機関の信頼性確保に関する研究」平成 18 年度総括・分指研究報告書、p. 29, 69-71, 108 (2007)。



チオン、カブタホールおよび *o,p'*-DDT、カラムの不活性度の低下などによって感度低下を起しやすいため、2,4-ジニトロアニリン、ペンタクロロフェノールおよびシマジン、イオン源の汚染などによって感度低下を起しやすいためフェニトロチオンで測定後のピーク強度が著しく減衰した。このように QuEChERS 法は、酢酸エチル不溶物を除去するといった濃縮後の溶媒置換などがないために、試験溶液中に夾雑物が多く残存しやすく、試料によっては GC/MS 装置の汚染などが予想以上に進むものと考えられた。これに対して本試料調製法は、およそ 5 倍濃縮の試験溶液を用いながら保持時間の遅れがなく、ピーク強度の減衰率も低いレベルにあり、GC/MS 装置の汚染などが少ないことが確認されたことから、SCAN 法にとって適切な試料調製法であると考えられた。なお、SIM 法で対象としている農薬成分<sup>1)</sup>の SCAN 法での検出限界 ( $S/N=3$ ) の多くは 0.002~0.01 g/g の範囲にあった。

## 2. 市販農産食品への応用

2006 年 1 月~6 月に、野菜・果実類など 102 検体 (20~30 検体/回) の残留モニタリングを実施し、SCAN 法により 26 種類の農薬成分、延べ 131 成分を検出した (Table 3)。検出された農薬成分は、実験方法に示した手法による確認が困難な場合、その農薬成分の GPC 溶出画分のみを選択的に分取して SPE により精製する選択的 GPC/SPE 法<sup>2)</sup>を用いて高度に精製/濃縮したのち、異なる分離カラムを装着したシングルインジェクション-デュアルカラム GC-NPD/FPD<sup>3)</sup>などで確認した。EI モード GC/MS では感度の低いシベルメトリンや選択性の高いイオンが見当たらないクロルフェナピルなどにおいて SCAN 法により同定が困難となる場合も見受けられたが、SCAN 法と SIM 法の定性結果は良く一致した。また、SIM 法の対象としていなかったトマト中メバニピリムを除く延べ 130 成分について、SCAN 法と SIM 法で得られた両分析値を比較したところ、Table 3 に示したように (SCAN 法/SIM 法) 比は 0.3~3.1 (平均値 0.98, 標準偏差 0.63, 相関係数 0.89) と、SCAN 法は半定量法としておおむね満足すべき範囲にあった。農薬成分の損失が少なく、精製度が高く、かつ試料濃縮倍率の高い試験溶液が得られる試料調製法を採用することによって、SCAN 法はスクリーニング分析法としての実用性が示唆される結果が得られた。

SCAN 法は、定量法としてまだ検討すべき点が多い。しかし、日常の残留分析において複雑な標準品の使用などを大きく低減できる。また、健康危機管理状況下での未知成分の同定および、およそその濃度を確認できると考えられ、今後の発展的展開が期待される。

## まとめ

253 種類の農薬成分が登録しており、標準品測定を行うことなく、残留農薬の有無、およそその濃度を確認することができるデータベースソフトウェアを用いた SCAN モード GC/MS による農産食品中残留農薬の多成分一斉分析法を作成し、残留分析への応用を試みた。その結果、適切な試料調製法を採用することによって、本法はスクリーニング分析法としての実用性が示唆される結果が得られた。

## 文 献

- 1) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. *J. AOAC Int.*, **87**, 1003-1015 (2004).
- 2) Ueno, E., Oshima, H., Matsumoto, H., Saito, I., Tamura, H. Determination of spinosad in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with UV and mass spectrometric detection after gel permeation chromatography and solid-phase extraction cleanup on a 2-layered column. *J. AOAC Int.*, **89**, 1641-1649 (2006).
- 3) Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaber, D., Schonck, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.*, **86**, 412-431 (2003).
- 4) Lehotay, S. J., Kok, A., Hiemstra, M., Bodegraven, P. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J. AOAC Int.*, **88**, 595-614 (2005).
- 5) Ueno, E. Application of dual column GC for pesticide residues analysis in foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **47**, J-299-J-304 (2006).

## 報 文

NCI モード GC/MS およびデュアルカラム GC-マイクロ ECD による  
畜水産物中残留農薬の多成分分析

(平成 20 年 5 月 26 日受理)

上野英二\* 梶島由佳 大島晴美 大野 勉

Multiresidue Analysis of Pesticides in Animal and Fishery Products  
by NCI mode GC/MS and Dual-column GC-micro ECD

Eiji UENO\*, Yuka KABASHIMA, Harumi OSHIMA and Tsutomu OHNO

Aichi Prefectural Institute of Public Health: 7-6 Nagare, Tsuji-machi,  
Kita-ku, Nagoya 462-8576, Japan; \* Corresponding author

A sensitive and quantitative multiresidue method using NCI mode GC/MS and GC-micro ECD for determining pesticides in animal and fishery products was established. The crude sample extract obtained by acetone-hexane extraction for solid samples or acetonitrile extraction for liquid samples was cleaned up with a GPC/SPE system. The first GPC pesticide fraction containing lipids and pigments was selectively collected, and loaded directly onto a graphitized carbon/PSA 2-layered column. After the second GPC pesticide fraction was collected, the 2-layered column was eluted with acetone-hexane (3:7). The combined eluate was subjected to NCI-SIM/Scan mode GC/MS for semi-quantification. After fractionation by Florisil cartridge column SPE, each fraction was subjected to dual-column GC-micro ECD for quantification. Average recoveries ( $n=5$ ) of pesticides, except for chlorothalonil and some others, from fortified samples ranged from 76.8% to 107.9% with RSD values of <9.7%.

(Received May 26, 2008)

**Key words:** 残留農薬 pesticide residue; 畜水産物 animal and fishery product; ゲル浸透クロマトグラフィー gel permeation chromatography (GPC); 固相抽出 solid-phase extraction (SPE); 負化学イオン化 negative chemical ionization (NCI); ガスクロマトグラフィー gas chromatography (GC); 質量分析法 mass spectrometry (MS); マイクロ電子捕獲型検出器 micro-electron capture detector (micro ECD)

## 結 言

食品に残留する農薬等のポジティブリスト制度が、平成 18 年 5 月 29 日より導入され、畜水産物に対しても農薬成分の基準値が設定された<sup>\*1</sup>。これに対応するために、厚生労働省から EI (electron ionization, 電子イオン化) モード GC/MS による農薬等の一斉試験法 (畜水産物) (以下、通知法) などが通知されている<sup>\*2</sup>。しかし、EI モード GC/MS は、塩素系やピレスロイド系など電子親和性の高い農薬成分に対して感度が低い場合が多い。その

上、基準値の多くは 0.1 ppm 以下であり、畜水産物から抽出される大量の脂質成分などの影響もあって、性状多岐にわたる多くの残留農薬を確実に定性し、精度良く定量することが困難となる場合も少なくない。著者らは、平成 4 年度より厚生省 (現・厚生労働省) の畜産物中残留農薬の実態調査などに協力しながら、GPC (gel permeation chromatography, ゲル浸透クロマトグラフィー)、SPE (solid-phase extraction, 固相抽出)、およびデュアルカラム GC-ECD などを組み合わせた多成分系統分析法<sup>1)-3), \*3</sup>を開発している。

そこで今回、さまざまな畜水産物に対応可能な頑健性を有し、特に、高感度かつ定量性に優れた多成分系統分析法を構築するために、電子親和性の高い農薬成分を選択的に

\* 連絡先

愛知県衛生研究所: 〒462-8576 名古屋市中区辻町字流 7-6

\*1 厚生省告示第 370 号 (1959) “食品、添加物等の規格基準” 昭和 34 年 12 月 28 日。

\*2 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 “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” 平成 17 年 1 月 24 日、食安発第 0124001 号 (2005)。

\*3 厚生労働科学研究費補助金 食品の安全・安心確保推進研究事業 “食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の精密化に関する研究” 平成 18 年度総括・分括研究報告書, p. 11-21 (2007)。

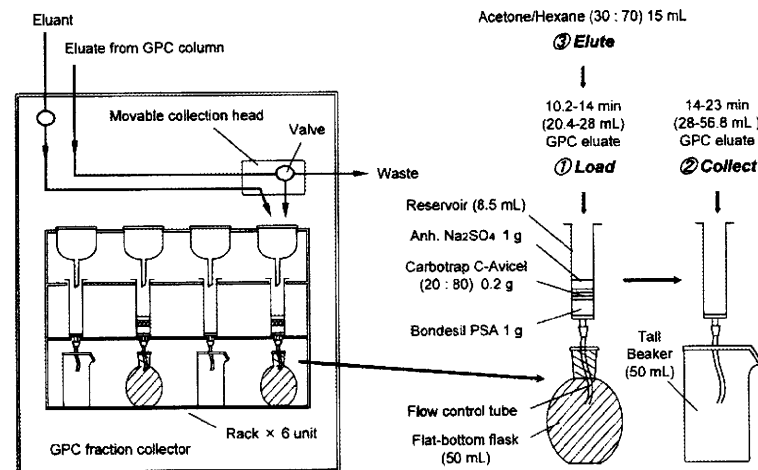


Fig. 1. Graphitized carbon-PSA two-layered column SPE after GPC

感度良く検出可能なNCl (negative chemical ionization, 負化学イオン化) モードGC/MSおよびデュアルカラムGC-マイクロECD (以下、GC- $\mu$ ECD) を用いた多成分分析法について検討したところ、その有用性が確認されたので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

牛肉、豚肉、鶏肉などの食肉、サケ、シジミ、エビなどの魚介類、牛乳、鶏卵などは愛知県内の小売店で購入した。

### 2. 試薬および標準品

試薬は和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用、水は脱イオン水を蒸留し、ヘキサンで洗浄したものをを用いた。

標準品は和光純薬工業(株)製および林純薬工業(株)製の残留農薬試験用を用い、原則としてトルエンに溶解して1 mg/mL標準原液とし、アセトン-ヘキサン(5:95)で適宜希釈して検量線作成用の混合標準溶液とした。また、標準原液を2グループに分けてアセトンで希釈し、添加回収試験用の混合標準溶液とした (Table 2)。

グラファイトカーボン/PSA二層式SPEカラムは、Fig. 1に示したようにリザーバー (Varian社製Bond Elut Reservoir, 8.5 mL, フリット付) に、PSA (Varian社製Bondesil PSA) 1,000 mg、グラファイトカーボン (Supelco社製Carbotrap C, 表面積10 m<sup>2</sup>/g)・微結晶セルロース (Merck社製Avicel) (20:80) 200 mg、次いで無水硫酸ナトリウム1,000 mgを乾式充てんし、流量調整管 (Supelco社製Valve Liner) を付け、GPC/SPE装置に装着して用いた。フロリジルカートリッジカラムは、和光純薬工業(株)製のPresep-C Florisil (750 mg)を用いた。

### 3. 装置および条件

吸引ろ過装置: 125 mL容の円筒形分液漏斗に減圧用連結管、次いで桐山ローテ (60 mm $\phi$ , No. 5Aろ紙) を装着し、これを12連装できる木製の専用スタンドで固定して用いた。

試料濃縮装置: Büchi Labortechnik社製の多検体エバポレーター Syncore Analyst (200 mL容の濃縮管, 200 mL容の貯留槽(0.5 mL)付き濃縮管, 12検体ラック, 還流モジュール, ポンプV-500, パキュームコントローラーV-305付), およびロータリーエバポレーター Rotavapor (ポンプV-700, パキュームコントローラーV-855付) を用いた。

GPC/SPE装置: ジョエルサイエンス(株)製のG-Prep GPC 8100 Single システム (脱気ユニット, 溶媒添加モジュールおよびSPEラック付きフラクションコレクター/ポンプ, 内径1 mm, 長さ7 mのプレヒート配管および内径0.5 mm, 長さ1 mのポストヒート配管付きカラムオープン, オートサンプラー Midas Prep, UV-VIS検出器UV 702, コントローラソフトウェア GP-Link for GPC付) に、スチレンジビニルベンゼン共重合体のハードタイプゲル (粒径16  $\mu$ m, ポアサイズ30 Å) を充てんした分級カラム (10 mm i.d.  $\times$  25 cm, 特注品) (昭和電工(株)製) を2本連結して装着し、以下の条件により用いた。カラム温度40°C, 溶出液アセトン-シクロヘキサン(15:85), 流速2 mL/min (0-14 min)  $\rightarrow$  3.2 mL/min (14-23 min)  $\rightarrow$  2 mL/min (23-25 min), 測定波長254 nm。

GC/MS装置: (株)島津製作所製のGCMS-QP 2010 (オートインジェクターAOC-201, オートサンプラーAOC-20s, ワークステーションGCMSsolution付), カラムRestek社製Stx-CLPesticides2 (0.25 mm i.d.  $\times$  30 m, 0.20  $\mu$ m, 5 mガードカラム付), Restek社製のインサー

ト (3.5 mm i.d., テーパー型), 注入口温度 250°C, カラム温度プログラム 80°C (1 min)→20°C/min→180°C→4°C/min→300°C (7 min), インターフェイス温度 300°C, イオン源温度 200°C, イオン化法 NCI, イオン化電圧 70 eV, 試薬ガスメタン, キャリヤーガスヘリウム, キャリヤーガス線速度 40 cm/sec, 注入量 2 μL, 測定モード (インターバル) SIM/スキャン同時取込 (0.2/0.3 sec), スキャン範囲 60~400 m/z.

GC-μECD 装置: Agilent Technologies 社製の 6890 GC plus (オートサンプレー 7673, GC ケミステーション付), シングルインジェクションデュアルカラム① Restek 社製 Stx-CLPesticides (0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 μm) ② Restek 社製 Stx-CLPesticides2 (0.25 mm i.d.×30 m, 0.20 μm). Restek 社製のガードカラム (0.32 mm i.d.×2 m), Y コネクターおよびインサート (4 mm i.d., テーパー型), 注入口温度 250°C, カラム温度プログラム 80°C (1 min)→20°C/min→180°C→4°C/min→280°C (12 min), 検出器温度 300°C, キャリヤーガスヘリウム, キャリヤーガス圧力プログラム 300 kPa (1 min)→108 kPa→8 kPa/min→148 kPa→1.6 kPa/min→188 kPa (12 min), メイクアップガス窒素, メイクアップガス流量 30 mL/min, 注入量 2 μL.

#### 4. 試験操作

##### a 抽出 (固体試料)

食肉, 魚介類などの固体試料は, 必要により肉ひき機ですじ切りし, フードカッターで細切均一化した 20 g を量り採り, 水 10 g を加えてホモジナイズしたのち, アセトン-ヘキサン (40:60) 100 mL を加えてホモジナイズ抽出した. 3,000 回転/分で 5 分間遠心分離後, 上層 (ヘキサン層) を濃縮管に分取した. 残さはさらにヘキサン 50 mL で抽出し, 遠心分離した. 上層を合わせ, 水平方向に円運動する多検体エバポレーターでかくはんしながら適量の無水硫酸ナトリウムを加えて 5 分間脱水し, 貯留槽 (0.5 mL) 付き濃縮管にろ過後, 無水硫酸ナトリウムをヘキサン 10 mL で 2 回洗浄し, ろ液を合わせた. ろ液は多検体エバポレーターで減圧濃縮後, 残さをアセトン-シクロヘキサン (15:85) で 10 mL に定容し, 試料原液とした.

##### b 抽出 (液体試料)

牛乳, 鶏卵などの液体試料は, 必要によりフードカッターでかくはん均一化した 10 g を量り採り, アセトニトリル 70 mL を加えてホモジナイズ抽出した. 3,000 回転/分で 5 分間遠心分離後, 吸引ろ過装置を用いて, あらかじめ塩化ナトリウム 5 g および 1 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 5 mL を加えておいた 125 mL 容の円筒形分液漏斗中に吸引ろ過した. 残さはアセトニトリル 20 mL で洗い込み, 吸引ろ過した. 振とう機で 5 分間振とう後, 静置し, 分離したアセトニトリル層を濃縮管に分取して多検体エバポレーターで減圧濃縮した. 残さは水平方向に円運動する多検体エバポレーターでかくはんしながら, 酢酸エチル 50 mL を加えて溶解し, 適量の無水硫酸ナトリウムを

加えて 5 分間脱水後, 貯留槽 (0.5 mL) 付き濃縮管にろ過した. 無水硫酸ナトリウムは, 酢酸エチル 10 mL で 2 回洗浄し, ろ液を合わせた. ろ液は多検体エバポレーターで減圧濃縮後, 残さをアセトン-シクロヘキサン (15:85) で 5 mL に定容し, 試料原液とした.

##### c 精製

試料原液中の残さが 2 g (液体試料では 1 g) を超える場合には, 残さの GPC への負荷量が 0.25 g になるようにアセトン-シクロヘキサン (15:85) でさらに希釈した. 試料原液を 3,000 回転/分で 10 分間遠心分離後, 上清 1.25 mL を GPC/SPE 装置に注入し, 次のとおり操作した. Fig. 1 に示したように, ① GPC カラムからの 10.2~14 分 (20.4~28 mL) の画分はグラファイトカーボン/PSA 二層式 SPE カラムを通過させて 50~100 mL 容のナスフラスコ中に分取した. 次いで, ② 14~23 分 (28~56.8 mL) の画分は 50 mL 容のトルビーカー中に直接分取した. その後コレクターヘッドをグラファイトカーボン/PSA 二層式 SPE カラム上に戻し, ③ 溶媒添加モジュールでアセトン-ヘキサン (30:70) 15 mL を添加してグラファイトカーボン/PSA 二層式 SPE カラムから④のナスフラスコ中に溶出した. トルビーカー中の試料溶液をナスフラスコ中に合わせたのち, ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し, アセトン-ヘキサン (5:95) で 1 mL に定容して GC/MS 用の試験溶液とした.

この試験溶液 0.4 mL をフロリジルカートリッジカラムに負荷し, ジエチルエーテル-ヘキサン (50:50) 20 mL, 次いでアセトン-ヘキサン (30:70) 20 mL で溶出した. 各溶出液はそれぞれロータリーエバポレーターで減圧濃縮後, アセトン-ヘキサン (5:95) で 1 mL に定容して GC-μECD 用の試験溶液 (第 1 画分, 第 2 画分) とした.

##### d 定性および定量

GC/MS ワークステーションのデータ解析画面上で, SIM クロマトグラムと MS スペクトルを表示させ, 目視により保持時間, イオンの強度比, および MS ライブラリーを用いたシミュラティブ検索での標準マススペクトルとの類似度を確認することにより定性したのち, 絶対検量線法により定量して参考値とした.

次いで, GC-μECD ワークステーションのデータ解析画面上で, 混合標準溶液と試験溶液 (第 1 画分, 第 2 画分) のクロマトグラムをそれぞれ並列させ, 目視により保持時間, 溶出画分, およびテーリングの有無などピーク形状を確認することにより定性したのち<sup>5)</sup>, 原則として Stx-CLPesticides2 カラムから得られたクロマトグラムを用いて, 絶対検量線法により定量した. なお, 各異性体, および第 1 画分, 第 2 画分の両方に溶出する農薬成分 (Table 1) については, ピーク面積の和により定量した.

#### 結果および考察

##### 1. 対象農薬と分析法

著者らが 2006 年 9 月~2007 年 8 月に, 肉類, 魚介