

# 農産物中残留農薬の新規一斉試験法に係る精製方法の検討

(令和2年度～令和5年度経常研究課題)

生活衛生科

1

## 1 課題選定の理由 — 残留農薬検査 —

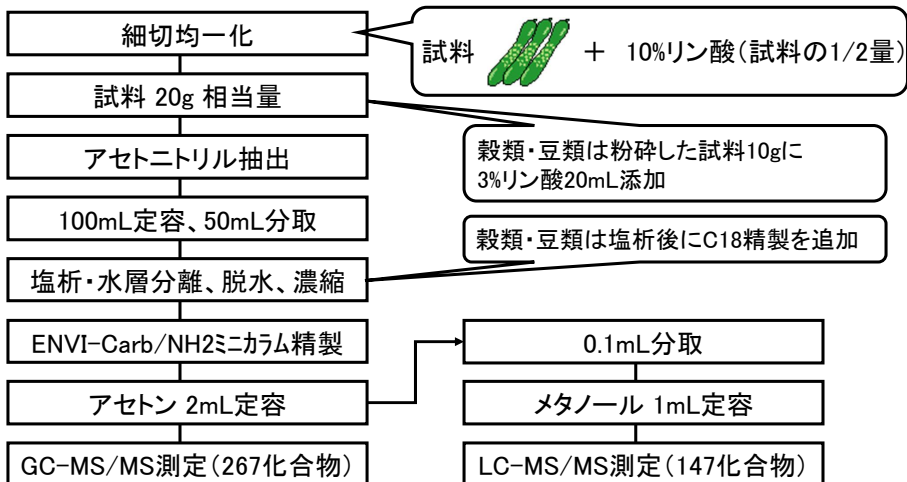
- 消費者庁では、**食品中に残留する農薬**が人の健康に害を及ぼすことのないよう、残留基準値を設定し、これを超えて農薬が残留する食品の販売等を、食品衛生法により、禁止している。
- **残留基準値を超えて農薬が残留する食品**があった場合は、回収等の措置を取る場合がある  
→**迅速な検査とその結果公表**が求められる。
- **多種類の農薬成分を一つの試験法**で測定できれば、県民の安心安全及び健康被害の防止に貢献可能。

当所では、一斉試験法による初回検査をスクリーニング検査に位置づけ、基準値超過が疑われる事例では個別法等で再検査を実施している。

2

## 1 課題選定の理由 — 当科一斉法 —

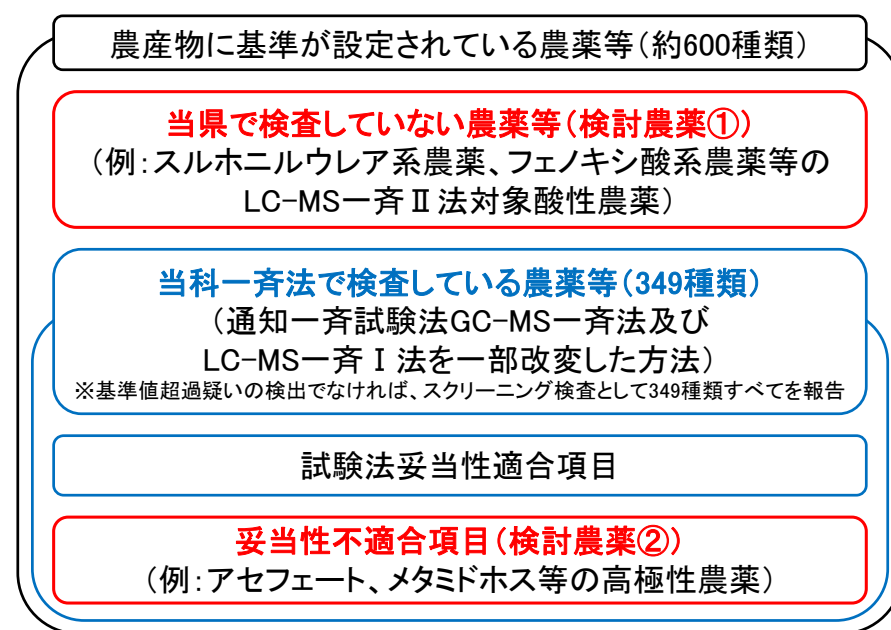
当科残留農薬一斉試験法(通知一斉試験法を一部改変した方法)



本法では試験不可の農薬が多数あるため、対応可能な一斉試験法を開発する必要がある

3

## 1 課題選定の理由 — 検討対象 —



4

## 2 研究目的・概要

検討農薬①を試験対象とし、検討農薬②の妥当性を向上するために、当科一斉法での精製条件を再構築し、効率的かつ精度良く試験できる新規一斉法を確立する。

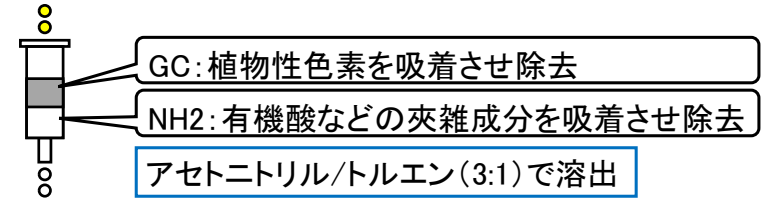


- 過去の検討及び文献情報を基に、当科一斉法において、**検討農薬①**についてはミニカラム精製を、**検討農薬②**については塩析・水層分離の条件をそれぞれ検討する。
- 検討結果を踏まえ、新規一斉法にて各種農産物を用いた添加回収試験を、妥当性評価ガイドラインに準じて行い、**真度、併行精度**（少なくとも代表作物5種類）**及び室内精度**（少なくとも代表作物1種類）の**確認**を行う。

5

## 3 研究概要 —ミニカラム精製の検討—

当科一斉法によるENVI-Carb/NH2ミニカラム精製



フェノキシ酸系及びスルホニルウレア系の**酸性農薬(検討農薬①)**は、この条件では溶出されない



溶出溶媒に**ぎ酸**を加え、**溶出**する方法を検討

※**検討対象農薬**

- ・和光純薬混合標準液PL-8-1又はPL-16-1中に含まれる農薬
  - ・LC-MS一斉II法測定対象農薬
  - ・H29~30年度経常研究検討農薬
  - ・LC-MS一斉II改良法測定対象農薬
- から収去検体に対して基準がない及び混合標準溶液1ppm(アセトニトリル溶液)にて消失が認められたものを除いた**計46農薬**

6

## 参考: 検討農薬①内訳

1-Naphthaleneacetic acid	Diclomezine	Imazamox	Propyrisulfuron
2,4-D	Ethametsulfuron methyl	Imazaquin	Prosulfuron
4-Chlorophenoxyacetic acid	Fenhexamide	Iodosulfuron methyl	Pyrazosulfuron ethyl
Acifluorfen	Fluazifop butyl	Ioxynil	Pyrimisulfan
Azimsulfuron	Flumetsulam	MCPA	Sulfentrazone
Bensulfuron methyl	Fluroxypyr	MCPB	Tefuryltrione
Bentazone	Flusulfamide	Mecoprop	Thifensulfuron methyl
Bromoxynil	Fomesafen	Mesotrione	Triasulfuron
Chlorimuron ethyl	Forchlorfenuron	Metsulfuron methyl	Triclopyr
Chlorsulfuron	Gibberellin	Nicosulfuron	Triflusulfuron methyl
Cyclosulfamuron	Halosulfuron methyl	Penoxsulam	計46農薬
Dichlorprop	Haloxypop	Primisulfuron methyl	

和光純薬混合標準液PL-8-1又はPL-16-1中に含まれる農薬

国検討法(LC II改良法)測定対象農薬

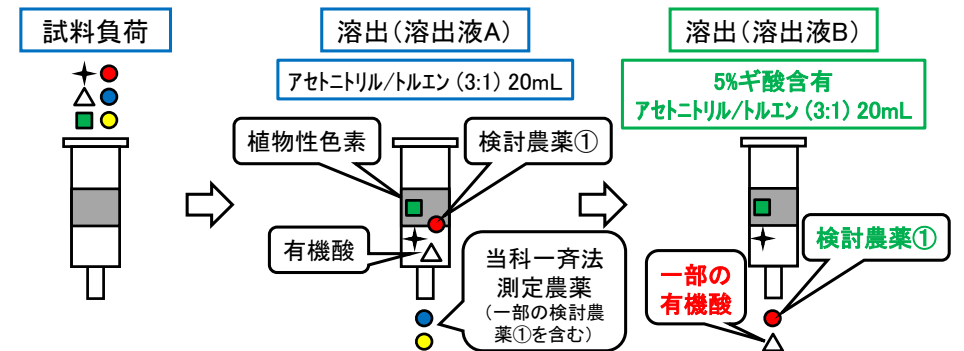
通知一斉試験法(LC II法)測定対象農薬

過去経常研究検討農薬

7

## 3 研究概要 —ミニカラム精製の検討の結果—

検討の結果、当科一斉法のアセトニトリル/トルエン(3:1)20mL溶出後に、**5%ぎ酸含有アセトニトリル/トルエン(3:1)20mL**でさらに溶出させることにより、**検討農薬①46農薬**を溶出させることができた。

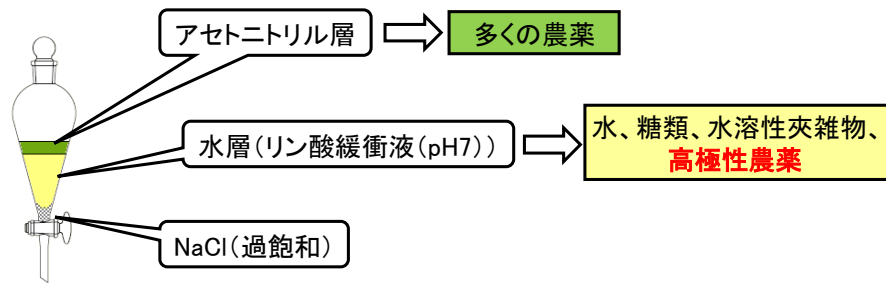


溶出液Bでは一部の有機酸が含まれるため、溶出液AとBを混合して測定すると、試料によっては**当科一斉法よりも夾雑物の影響が強くなる**ことが懸念される。

8

### 3 研究概要 — 塩析・水層分離の検討 —

当科一斉法による塩析・水層分離



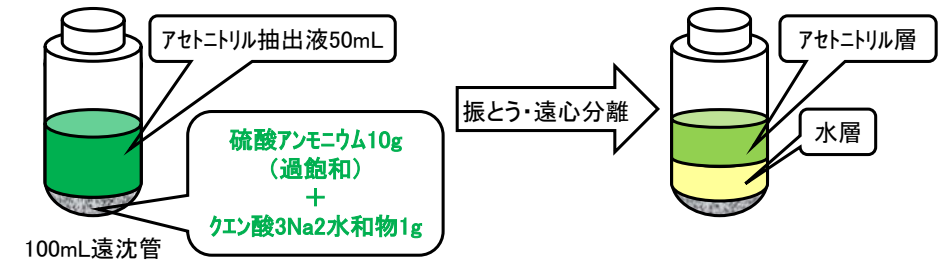
Acephate、Aldicarb sulfoxid、Dichlorvos、Dinotefuran、Methamidophos、Omethoateの**高極性農薬(検討農薬②)**が、**水層(緩衝液側)に移行し回収率が低くなる**

緩衝液を使用せずに、試薬添加のみで塩析する方法を検討

9

### 3 研究概要 — 塩析・水層分離の検討の結果 —

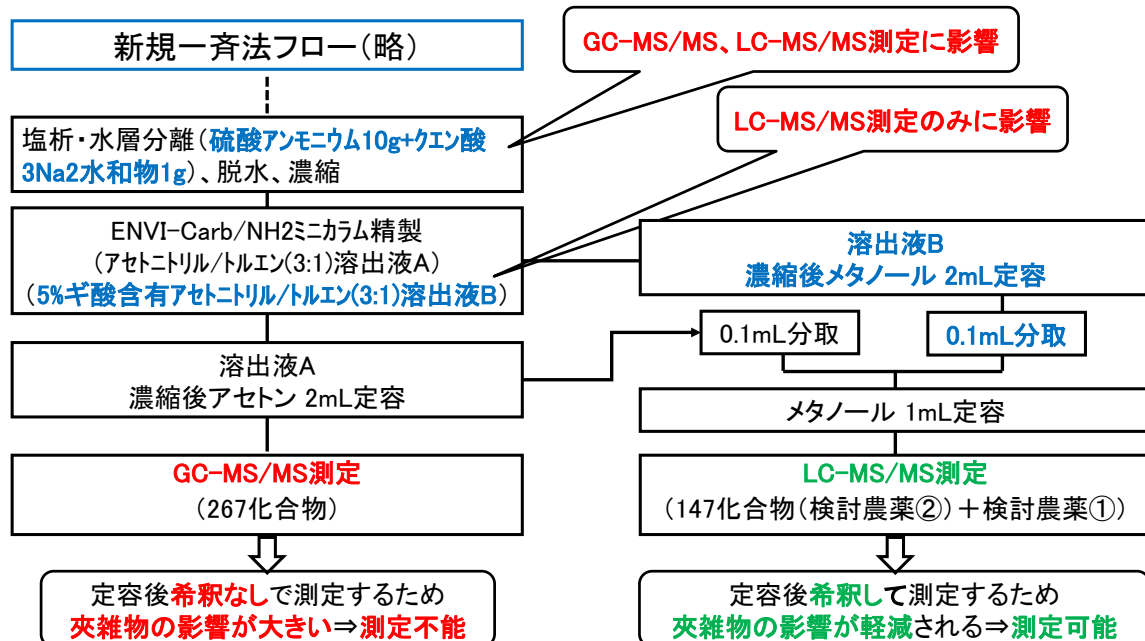
検討の結果、当科一斉法のアセトニトリル抽出液50mLに**硫酸アンモニウム10g**及びpH調整のため**クエン酸3ナトリウム2水和物1g**を加え、振とう(5分)・遠心分離(3,000rpm、5分)することにより、検討農薬②**6農薬の回収率を向上**させることができた。



本法は当科一斉法よりも、**塩析・水層分離の効果が弱い**ため、試料によっては**当科一斉法よりも夾雑物の影響が強くなる**ことが懸念される。

10

### 4 研究成果 — 測定方法に対する適否 —



11

### 4 研究成果 — 妥当性評価結果 —

代表作物きゅうり及びきゅういにて添加回収試験を実施(n=2(1施行のみn=5)5施行)

真度、併行精度及び室内精度が目標値を満たした農薬数

	検討農薬①	当科一斉法対象化合物(LC-MS/MS)		計
		検討農薬②	その他	
きゅうり	当科一斉法	—	0 / 6	133 / 141
	新規一斉法 (溶出液A+B)	39 / 46	5 / 6	133 / 141
	新規一斉法 (溶出液Aのみ)	—	6 / 6	135 / 141
きゅうい	当科一斉法	—	0 / 6	132 / 141
	新規一斉法 (溶出液A+B)	38 / 46	2 / 6	129 / 141
	新規一斉法 (溶出液Aのみ)	—	5 / 6	134 / 141

12

## 4 研究成果 —妥当性評価結果—

代表作物キャベツ、ばれいしょ、ねぎ及び玄米で添加回収試験を実施(n=5)

新規一斉法 : 真度及び併行精度が目標値を満たした農薬数  
 当科一斉法 : 真度、併行精度及び室内精度が目標値を満たした農薬数

		検討農薬①	当科一斉法対象化合物(LC-MS/MS)		計
			検討農薬②	その他	
キャベツ	当科一斉法	—	0 / 6	131 / 141	131 / 147
	新規一斉法 (溶出液A+B)	41 / 46	3 / 6	133 / 141	177 / 193
	新規一斉法 (溶出液Aのみ)	—	5 / 6	134 / 141	139 / 147
ばれい しょ	当科一斉法	—	0 / 6	130 / 141	130 / 147
	新規一斉法 (溶出液A+B)	41 / 46	3 / 6	125 / 141	169 / 193
	新規一斉法 (溶出液Aのみ)	—	3 / 6	131 / 141	134 / 147

13

## 4 研究成果 —妥当性評価結果—

代表作物キャベツ、ばれいしょ、ねぎ及び玄米で添加回収試験を実施(n=5)

新規一斉法 : 真度及び併行精度が目標値を満たした農薬数  
 当科一斉法 : 真度、併行精度及び室内精度が目標値を満たした農薬数  
 (当科一斉法において、ねぎ及び玄米では、23農薬の妥当性評価が未了)

		検討農薬①	当科一斉法対象化合物(LC-MS/MS)		計
			検討農薬②	その他	
ねぎ	当科一斉法	—	0 / 6	110 / 141	110 / 147
	新規一斉法 (溶出液A+B)	40 / 46	3 / 6	132 / 141	175 / 193
	新規一斉法 (溶出液Aのみ)	—	5 / 6	135 / 141	140 / 147
玄米	当科一斉法	—	0 / 6	101 / 141	101 / 147
	新規一斉法 (溶出液A+B)	39 / 46	4 / 6	106 / 141	149 / 193
	新規一斉法 (溶出液Aのみ)	—	5 / 6	130 / 141	135 / 147

14

## 4 研究成果 —まとめ—

- 検討により、LC-MS/MS測定において、ミニカラム精製については、ぎ酸含有溶媒を用いることにより**検討農薬①を溶出する条件を定めることができました**。塩析・水層分離については、緩衝液を用いず硫酸アンモニウムを用いることにより**検討農薬②の回収率を向上させることができました**。
- 新規一斉法を用いて、4種類の代表作物で真度及び併行精度を、2種類の代表作物で真度、併行精度及び室内精度を確認し、妥当性評価を実施した。その結果、検討農薬①については、**46農薬中38～41農薬**が、検討農薬②については、**6農薬中2～5農薬**が適合した。

15

## 参考：行政検査への適応

GC-MS/MS測定に影響

	当科一斉法からの 変更点	GC-MS/MS 測定対象	LC-MS/MS 測定対象
当科一斉法	—	267化合物	147化合物 (検討農薬②は妥当性評価不適合)
新規一斉法	+塩析・水層分離 条件変更 +ミニカラム精製 追加溶出	測定不能	147化合物(検討農薬②) +検討農薬①(46農薬)
新規 行政検査 方法(案)	+ミニカラム精製 追加溶出	267化合物	147化合物(検討農薬②) +検討農薬①(46農薬) (妥当性評価不適合となる 可能性あり)

同一の検体に併行して実施すればそれぞれの機器で測定可能  
↓  
作業量、検査時間の増加

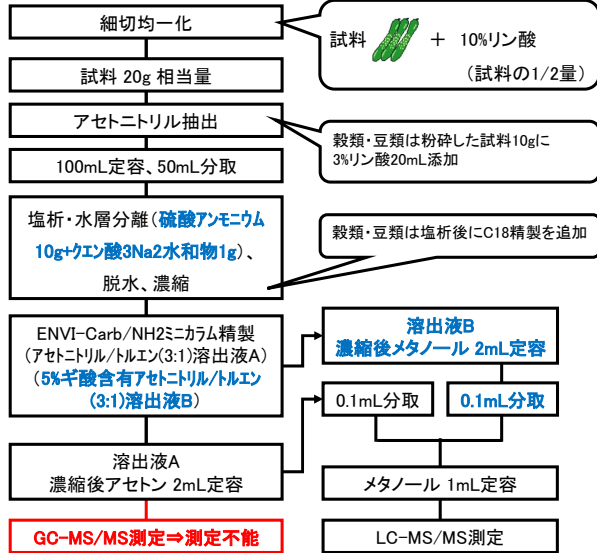
395種類の農薬のスクリーニング検査が可能

※ 基準値超過疑いの検出でなければ、スクリーニング検査としてすべてを報告  
 基準値超過が疑われる場合は、妥当性評価が適合である試験法を用いて再検査を実施

16

# 参考：行政検査への適応

## 経常研究 新規一斉法



## 新規行政検査方法(案)

