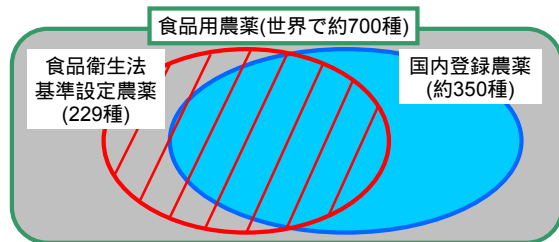


ポジティブリスト制施行に向けた 食品中の残留農薬多成分一斉分析法

兵庫県立健康環境科学研究所
健康科学部 秋山由美

わが国における残留農薬の法規制



残留農薬基準（食品衛生法）
厚生労働省が設定。流通している食品を取り締まるための基準。

登録保留基準（農薬取締法）
環境省が設定。農薬登録時の審査のための基準。

ポジティブリスト制の概要

【対象物質】 農薬、飼料添加物、動物用医薬品

人の健康を損なうおそれのない量として厚生労働大臣が定める量（いわゆる**一律基準値**）を超えて残留する食品（加工食品も含む）は、原則として**流通が禁止**される。

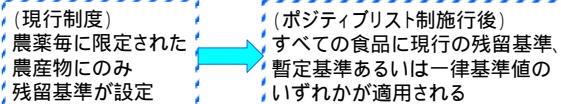
ただし、残留基準（暫定基準を含む）が定められている場合については、この限りでない。

一律基準値：諸外国の設定状況（0.01～0.1ppm）を参考にして、検討中

暫定基準：コーデックス基準、登録保留基準、諸外国の基準を参考にして、第1次案が公表され（2003年10月28日）、意見を募集中。

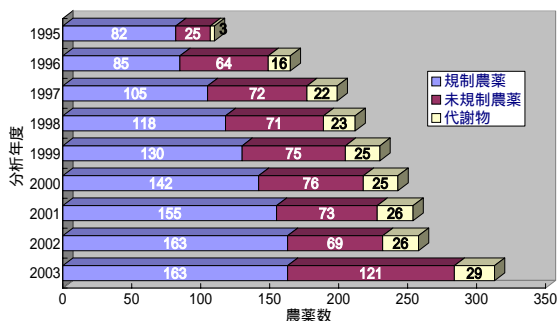
農薬427種、動物用医薬品203種、両方に用いられるもの30種、合計660種に暫定基準値が設定されている。

食品衛生法における残留農薬の規制状況

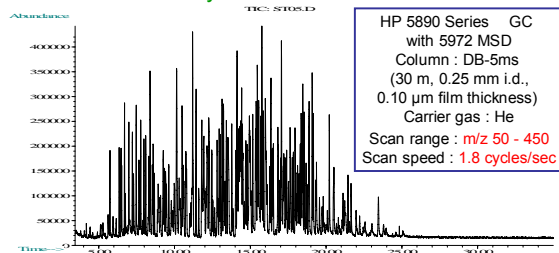


•すべての食品中において「不検出」とする農薬 (現行基準 + 暫定基準)	5種	現行 229 合計 514
•現行基準と一律基準値が適用される農薬	57種	
•現行基準、暫定基準と一律基準値が適用される農薬	167種	
•暫定基準と一律基準値が適用される農薬	285種	
•一律基準値のみが適用される農薬	その他	

GC/MSによる多成分一斉分析の対象とした農薬数

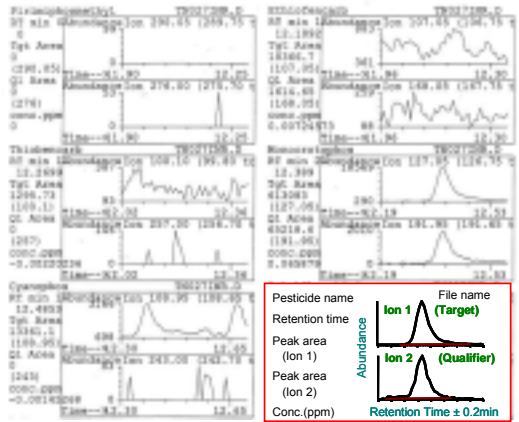


Total Ion Chromatogram (TIC) of Pesticides Monitored by GC/MS with Scan Mode



Oven temp. : 80°(3 min)→30°/min→170°(4 min)→10°/min→270°(15 min)
Injector temp. : 250° ; Interface temp. : 280° ; Ionization energy : 70 eV
Inlet pres. : 30 psi (1 min)→80 psi/min→8 psi (0.2 min)→const. flow (0.9 mL/min)
Initial flow : 4 mL/min ; Injection volume : 4 μL (splitless) ; Purge off time : 1 min

Ion Chromatograms Printed Automatically According to the Original Macro Program

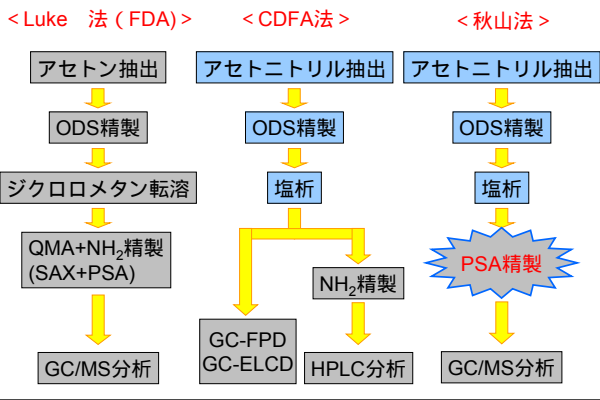


多成分一斉分析へのLC/MSの導入

HPLC	Agilent1100	MS	Agilent1100MSD SL
Column	Inertsil ODS3 (150mm,3.0mm,5 μm)	Ionization	ESI (Positive) ESI (Negative)
Mobile phase	AcCN - CH ₃ COONH ₄ (or Water)	Vcap	4000V (Pos.) 3500V (Neg.)
Post time	5min	Scan range	m/z 50-550
Flow rate	0.5mL/min	Drying gas	10L/min at 350
Column temp	40	Nebulizer gas	50psi
Injection volume	10 L	Fragmentor	100V, 200V
Sample cooler	15		

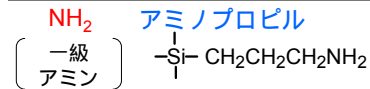
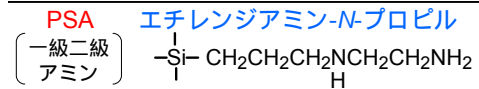
	LC/MSのみ		LC/MS, GC/MS併用		
	農薬	代謝物	農薬	代謝物	
適用可	7	Fenpyroximate, 6	35	Carbaryl, Acephate 4	
ESI(+)		Dymuron, etc.		Acetamidrid, etc.	
検討中	28	Chromafenozide, 6	8	Clofentezine, 4	
		Imidacloprid, etc.		Thiacloprid, etc.	
ESI(-)	検討中	12	Chlorfluazuron, 3	2	Desmedipham, 1
		Fulisulfamide, etc.		Iprodione	

試験溶液の調製法

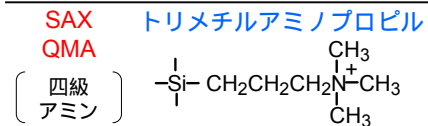


固相抽出法(SPE)に用いられる陰イオン交換樹脂

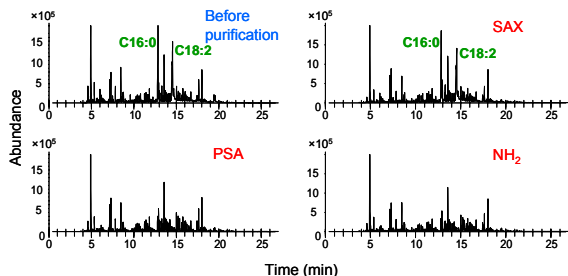
弱塩基性陰イオン交換樹脂



強塩基性陰イオン交換樹脂



TIC for Sample Extract before and after Purification with Anion-exchange Cartridge SAX, PSA, NH₂



Elution Pattern of Pesticides from PSA and NH₂ Cartridge

Pesticide	PSA (%)		NH ₂ (%)	
	first	second	first	second
Acephate	41.2	22.8	31.5	43.6
Trichlamide	50.1	8.9	6.9	15.9

Sample Preparation Method for Multi-pesticide Residue Analysis

CH₃CN Extraction

- Sample 25g
- CH₃CN 60mL
- add internal standard soln. (Triphenylphosphate 5ppm 0.15mL)
- homogenize for 3min
- filter with filter paper (No.5A)

- dehydrate and evaporate
- adj. to 3mL with n-hexane-acetone(1:1)
- centrifuge for 5min

PSA Purification

- load 2mL aliquot on PSA(200mg) cartridge
- add n-hexane-acetone(1:1) 2mL×3

ODS Purification

- pass through ODS(1g) cartridge

- collect all eluate and concentrate to near dryness
- adj. to 2mL with n-hexane-acetone(4:1) (equivalent to sample 5g/mL)

Salting-out

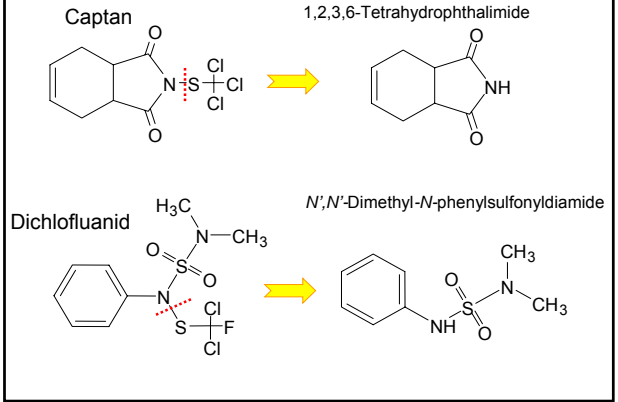
- shake eluate with NaCl 6g and 2M phosphate buffer / sat. brine soln. (pH7.0) 10mL
- collect CH₃CN layer 36mL (equivalent to sample 15g)

GC/MS analysis

添加回収実験

Pesticide (0.1ppm added)	Recovery (%, mean ± s.d., n=3)		
	Brown rice	Lemon	Spinach
Acephate	81.3 ± 8.1	51.9 ± 3.0	58.8 ± 5.6
Chlorpyrifos	93.8 ± 2.9	93.5 ± 4.5	106.9 ± 0.1
Diazinon	101.5 ± 1.7	91.7 ± 6.2	110.8 ± 1.9
Dicofol	94.0 ± 2.1	100.3 ± 7.0	102.8 ± 1.3
Dieldrin	87.6 ± 1.7	77.5 ± 1.6	113.6 ± 2.4
p,p'-DDE	75.8 ± 4.0	90.3 ± 8.1	92.0 ± 1.1
Etofenprox	77.9 ± 2.1	103.6 ± 8.2	81.8 ± 1.9
Fenvalerate	89.3 ± 3.5	108.3 ± 3.3	115.5 ± 2.3
Permethrin	120.4 ± 7.0	103.5 ± 2.7	119.9 ± 6.9
Imazail	86.8 ± 5.9	76.5 ± 5.3	88.3 ± 0.7
Iprodione	92.3 ± 8.4	82.2 ± 4.3	99.6 ± 2.2
Mepronil	103.5 ± 1.9	101.4 ± 5.7	116.6 ± 1.9
Procymidone	99.2 ± 0.9	95.6 ± 1.9	97.7 ± 2.1
Tebufenpyrad	94.6 ± 5.5	99.0 ± 6.3	93.9 ± 2.0
Thiabendazole	94.9 ± 2.6	72.9 ± 3.0	104.0 ± 2.1
Carbaryl	85.5 ± 15.8	97.9 ± 5.3	88.9 ± 1.9
Methomyl	108.1 ± 9.1	81.4 ± 3.4	118.6 ± 5.8
Bromopropylate	107.4 ± 3.8	116.5 ± 1.4	110.9 ± 2.2
o-Phenylphenol	96.2 ± 5.6	96.1 ± 5.2	94.7 ± 3.4

N-トリハロメチルチオ系殺菌剤



農薬分解物・代謝物の添加回収実験

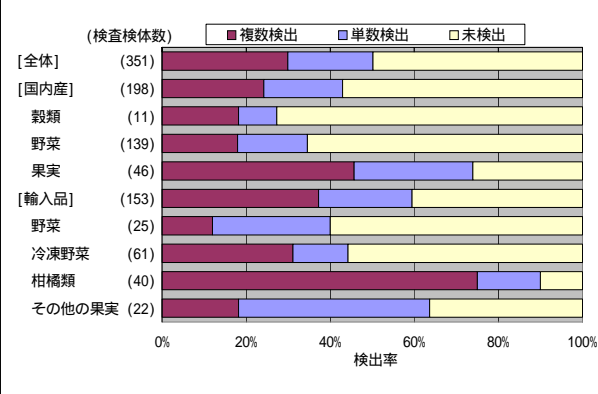
Pesticide (0.1ppm added)	Recovery (%, mean ± s.d., n=3)		
	Brown rice	Lemon	Spinach
1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	115.3 ± 4.3		112.1 ± 4.3
Phthalimide	89.7 ± 4.7		96.7 ± 0.8
N,N'-Dimethyl-N-phenylsulfonyldiamide	117.8 ± 2.6	116.2 ± 6.5	117.8 ± 0.8
N,N'-Dimethyl-N-p-tolylsulfonyldiamide	97.5 ± 5.0	94.1 ± 3.1	100.8 ± 1.5
4,4'-Dichlorobenzophenone	101.4 ± 2.9	125.2 ± 3.4	105.6 ± 2.7
Demeton-S-methylsulfone	90.7 ± 3.1	73.9 ± 5.6	78.3 ± 2.8
Diazinon oxon	95.4 ± 5.1	114.6 ± 6.7	94.2 ± 2.1
Parathionmethyl oxon	123.8 ± 4.5	98.8 ± 5.6	112.7 ± 6.0
Fenitrothion oxon	122.5 ± 6.9	110.9 ± 2.9	112.1 ± 1.4
Malathion oxon	104.9 ± 4.8	99.3 ± 7.4	97.1 ± 2.3
Parathion oxon	107.7 ± 3.2	104.3 ± 13.3	110.5 ± 2.1
Isofenphos oxon	103.1 ± 6.3	109.5 ± 10.3	105.1 ± 4.6
Prothiofos oxon	95.1 ± 4.1	95.6 ± 3.1	97.8 ± 1.7
Isoxathion oxon	117.5 ± 9.9	129.4 ± 9.5	114.2 ± 2.9
EPN oxon	101.4 ± 3.6	76.2 ± 4.9	99.1 ± 5.2

多成分一斉分析法と告示分析法の比較

- 10検体、163農薬を対象 -

	秋山法	告示法	通知法 (GPC法)
試験法数	163農薬 1試験法	163農薬 70試験法	約120農薬 1試験法
試験溶液数	1検体につき 1	1検体につき 70	1検体につき 5
分析機器	GC/MS	GC-FPD,NPD,ECD HPLC-UV,FL (※ 追加) (確認) GC/MS,LC/MS	GC-FPD,NPD,ECD HPLC-FL (※ 追加) (確認) GC/MS
所要日数	3日	200日	5日
溶媒使用量	1 L	400 L	6 L

農産物中の残留農薬実態 (2002-2003年度)



検出頻度の高い農薬 (2002-2003年度)

国産農産物

アセタミプリド(虫)
ベルメトリン(虫)
キャプタン(菌)
アセフェート(虫)
イプロジオン(菌)
クレソキシムメチル(菌)
プロモプロピラート(虫)

輸入農産物

イマザリル(菌)
チアベンダゾール(菌)
クロルピリホス(虫)
シベルメトリン(虫)
オルトフェニルフェノール(菌)
メタミドホス(虫)
イプロジオン(菌)

複数農薬の検出例

(単位 ppm)

ぶどう(国産)			りんご(国産)		
(2002.7)			(2003.11)		
残留値	基準値	(%)	残留値	基準値	(%)
Acetamidrid	0.16 / 5	3.2	Chlorpyrifos	0.04 / 1.0	4.0
Fenitrothion	0.02 / 0.2	10.0	Prothiofos	Tr. / 0.3	
Permethrin	0.01 / 5.0	0.2	Fenpropathrin	0.09 / 5	1.8
Cyprodinil	0.17 / 5	3.4	Cyhalothrin	0.01 / 0.4	2.5
Folpet	0.01 / 2	0.5	Acetamidrid	0.02 / 5	0.4
Fludioxonil	0.09 / 5	1.8	Cyprodinil	0.01 / 5	0.2
Mepanipyrim	0.26 / 15	1.7	Kresoximmethyl	0.02 / 5	0.4
Triflumizole	0.01 / 2.0	0.5			
Pyrimethanil	Tr. / 10				
Total (残留値 / 基準値) %			Total (残留値 / 基準値) %		
21.3			9.3		

基準値: 食品衛生法の残留農薬基準値

複数農薬の検出例

(単位 ppm)

グレープフルーツ(米国)			レモン(チリ)		
(2002.11)			(2003.10)		
残留値	基準値	(%)	残留値	基準値	(%)
Imazalil	0.76 / 5.0	15.2	Imazalil	0.86 / 5.0	17.2
Imazalil met.	0.14		Imazalil met.	0.51	
Thiabendazole	0.17 / 10	1.7	Thiabendazole	1.08 / 10	10.8
o-Phenylphenol	2.46 / 10	24.6	Diphenylamine	0.02	
Azoxystrobin	0.05		Metalaxyl	0.04 / 1	4.0
Chlorpyrifos	0.04 / 0.3	13.3	Chlorpyrifos	0.01 / 0.3	3.3
Ethion	0.08 / 0.3	26.7			
Total (残留値 / 基準値) %			Total (残留値 / 基準値) %		
81.5			35.3		

基準値: 食品衛生法の残留農薬基準値又は農業取締法の登録残留基準値(斜字)

複数農薬の検出例

(単位 ppm)

冷凍未成熟いんげん(中国)			冷凍ほうれんそう(中国)		
(2002.7)			(2002.9)		
残留値	基準値	(%)	残留値	基準値	(%)
Chlorpyrifos	0.01 / 0.2	5.0	Chlorpyrifos	0.01 / 0.01	100.0
Dimethoate	0.03 / 1	3.0	Methamidophos	0.01	
Omethoate	0.11		Parathionmethyl	Tr. / 1.0	
Methamidophos	0.06		DDT	Tr. / 0.2	
Monocrotophos	0.04 / 0.05	80.0	Cypermethrin	1.93 / 2.0	96.5
DDT	0.01 / 0.2	5.0	Fenvalerate	0.04 / 0.5	8.0
Dicofol	0.07 / 2	3.5	Total (残留値 / 基準値) %		
Buprofezin	Tr.		204.5		
Pyridaben	Tr. / 2.0		冷凍えだまめ(中国) (2003.7)		
Methomyl	0.03 / 0.5	6.0	残留値	基準値	(%)
Isoprocarb	Tr.		Cypermethrin	0.34 / 5.0	6.8
Cypermethrin	0.04 / 0.5	8.0	Fenvalerate	0.16 / 1.0	16.0
Fenvalerate	0.03 / 1.0	3.0	Dicofol	0.03 / 2	1.5
Fenpropathrin	0.02		Chlorfenapyr	0.01	
Propargite	0.01		DDT	Tr. / 2.0	
Triadimenol	0.01 / 1	1.0	Dichlorvos	Tr. / 0.5	
Total (残留値 / 基準値) %			Total (残留値 / 基準値) %		
114.5			24.3		

基準値: 食品衛生法の残留農薬基準値又は農業取締法の登録残留基準値(斜字)

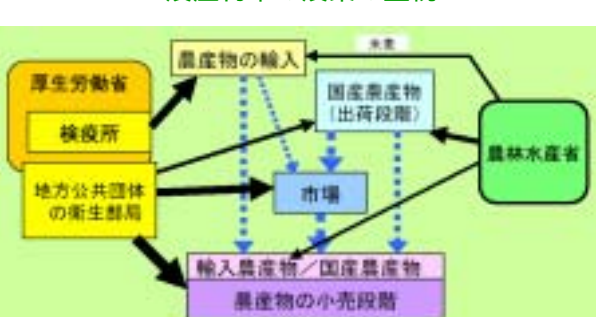
残留農薬モニタリングの国際比較

	兵庫県 (1995-2001)	米国FDA (2000)	EU (1996-2001)	日本(厚労省) (1999)
検出率	58%	40%	30%	0.70% *2
違反率	0.4%	2.6% *1	2-7% *1	0.02% *2

*1: 米国及びEUではポジティブリスト制を導入し、基準のない農薬が検出された場合にも違反となる国が多い。

*2: 厚労省の統計は検査の検体数ではなく、検査項目総数(検体数×検査項目)に対する率としている。

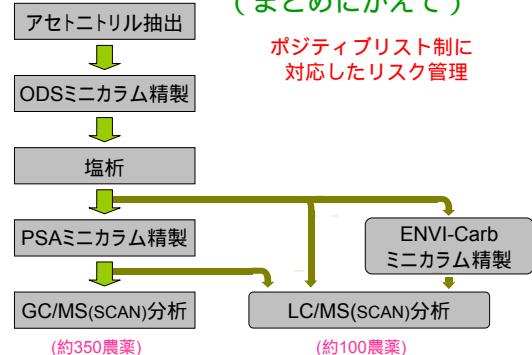
農産物中の農薬の監視



資料「食品に関するリスクコミュニケーション(残留農薬について)」

(農林水産省 消費・安全局)より

残留農薬の多成分一斉分析法の展望 (まとめにかえて)



ポジティブリスト制に対応したリスク管理

(約350農薬)

(約100農薬)