

茶の残留農薬一斉分析法の検討と県産茶の残留農薬実態調査

鹿児島県環境保健センター ○黒江 宥治 岩切 真里恵 川路 廉 榎元 清美 松岡 洋一郎

1 はじめに

本県は茶の生産がさかんで、2025年産の荒茶生産量は約3万トンで、2024年に引き続き2年連続で日本一となり、県としても県産茶の消費拡大に取り組んでいるところである。

現在当センターでは、茶の残留農薬試験にGC-MS/MSを用いているが、茶のカフェインが分析上の妨害物質となり、他の農産物と比較して、分析可能な農薬が少ないのが現状である。

また、近年ヒトに対して神経症状を引き起こす可能性があるとの報告等から、国際的に使用を控える動きがあるネオニコチノイド系農薬については、水溶性農薬のため、LC-MS/MSによる分析法が報告されている¹⁾。

そこで、ネオニコチノイド系農薬を含めた水溶性農薬について新たにLC-MS/MSによる分析法の検討を行い、検査項目の拡充を図った。

併せて、県産茶の残留農薬実態調査を行ったので報告する。

2 方法

2.1 対象農薬

ネオニコチノイド系農薬 7 項目及びその代謝物 2 項目を含む 84 項目を分析対象とした。

2.2 試料

県内の量販店等で購入した県産茶 32 検体を用いた。茶葉は高速粉砕器で粉砕し、425 μ m の標準ふるいにかけて均一化した。

2.3 標準品及び試薬等

農薬混合標準液は富士フィルム和光純薬(株)製の PL-7-2、PL-14-2 及び PL-15-1 を用いた。農薬混合標準液に含まれていないアセタミプリド、CPMA 及び CPMF 標準品は富士フィルム和光純薬(株)製、ジノテフラン標準品は関東化学(株)製、ニテンピラム標準

品はスペルコ社製を用いた。

無水硫酸マグネシウムは関東化学(株)製を、その他の試薬は富士フィルム和光純薬(株)製を用いた。

固相抽出カラムは、ジーエルサイエンス(株)製の InertSep GC/PSA (300mg/500 mg/6mL) 及び InertSep PLS-3 (200mg/6mL) をアセトン及びアセトニトリル:トルエン (3:1) 各 5mL でコンディショニングして用いた。

2.4 装置及び測定条件

高速液体クロマトグラフ質量分析装置は(株)エービー・サイエックス製 Exion LC 2.0、4500 QTRAP を用いた。測定条件は表 1 のとおり。

表 1 LC/MS/MS の測定条件

分析カラム	: Shim-pack Velox Biphenyl (株) 島津製作所製 : (内径2.1mm, 長さ150mm, 粒径2.7 μ m)
流速	: 0.3ml/min
注入量	: 5 μ L
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C
移動相	: A) 5mM酢酸アンモニウム水溶液 : B) 5mM酢酸アンモニウムメタノール溶液
移動相条件 (B%)	: 15 (0min) \rightarrow 40 (0.5min) \rightarrow 40 (2.5min) \rightarrow 50 (4.0min) \rightarrow 65 (5.5min) \rightarrow 98 (17.0min) \rightarrow 98 (22.0min) \rightarrow 15 (22.1min) \rightarrow 15 (27.0min)
イオン化法	: エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) (±)
イオンスプレー電圧	: 4500V
イオンソース温度	: 550 $^{\circ}$ C
測定モード	: MRM

2.5 検量線の作成

CPMA 標準品は水に、その他の標準品はアセトニトリルに溶解し、標準原液 (1000 μ g/mL) を調製した後、20 μ g/mL となるように混合した。これを農薬混合標準液と混合し、50%メタノールで適宜希釈し、検量線用標準溶液とした。

2.6 試験溶液の調製

試料 2.0g に水 10mL を加えボルテックスミキサーで混和し、30 分間静置した後、アセトニトリル 25mL を加え、ボルテックスミキサーで 1 分間混和した。

塩化ナトリウム 3g、クエン酸三ナトリウム二水和物 1g、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5g を加えて手で 1 分間振とうし、無水硫酸マグネシウム 4g を加えさらに手で 1 分間振とうした。3000rpm、4°C、30 分間遠心分離した後、アセトニトリル層を分取し、50mL に定容した。InertSep GC/PSA の上に InertSep PLS-3 を連結し、抽出液を 5mL 負荷し、アセトニトリル：トルエン（3：1）25mL で溶出し、全溶出液を 40°C 以下で減圧濃縮し、窒素ガスを吹き付け乾固させた。アセトニトリル 1mL で溶解し、水 1mL 加え、0.22µm フィルターでろ過し、試験溶液とした。

2. 7 分析法の妥当性評価

「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⁾（以下「ガイドライン」という。）に従い、選択性、真度、併行精度、室内精度及び定量限界がガイドラインの目標値に適合するか評価した。添加濃度は 0.01ppm 及び 0.1ppm の 2 濃度とした。

3 結果及び考察

3. 1 LC-MS/MS 条件の検討

山下ら¹⁾の方法を参考に、LC のカラムに汎用性の高い C18 カラムを用いたが、一部のネオニコチノイド系農薬の保持時間がカフェインと重なり、感度低下を起こした。そこで、C18 カラムとは異なる性質を持つビフェニルカラムを用いたところ、すべてのネオニコチノイド系農薬とカフェインの分離が可能となった。

また、カフェインの保持時間に合わせて LC のバルブを切り替え、カフェインが MS に入らないようにすることで、カフェインによる機器への汚染やマトリックスの影響を抑えることができた。

3. 2 前処理法（精製法）の検討

精製を効率的に行うため、3 層タイプの InertSep C18/SAX/PSA (200mg/100 mg/100 mg/1mL) を用いたが、一部のネオニコチノイド系農薬の回収率が低かった。高田ら³⁾の方法を参考に、InertSep GC/PSA 及び InertSep PLS-3 を使用したところ、回収率が目標値である 70～120% を満たした。高田らは、InertSep PLS-3 に含まれる窒素含有メタクリレートにより、

カフェインを含む高極性成分が除去でき、負のマトリックス効果を抑制できるとしている。

3. 3 分析法の妥当性評価

カフェインの保持時間と重なったクロリダゾンを除く 83 項目を評価対象とした。83 項目中ネオニコチノイド系農薬 7 項目及びその代謝物 1 項目を含む 58 項目がガイドラインの目標値を満たした。ネオニコチノイド系農薬の一種であるニテンピラムの代謝物 CPMA は、目標値を満たさなかった。

3. 4 県産茶の残留農薬実態調査

表 2 のとおり、32 検体中 3 検体から農薬が検出されたが、基準値と比較して低い濃度であった。また、検出された農薬は、いずれもネオニコチノイド系農薬であった。

表 2 残留農薬の定量結果

No.	検出物質	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
1	ジノテフラン	0.05	25
2	チアクロプリド	0.01	25
3	チアメトキサム	0.06	20

4 まとめ

これまで当センターでは、茶の残留農薬試験に GC-MS/MS のみを用いていたが、LC-MS/MS による試験を追加することで、検査項目の拡充が期待できる。

また、国際的に使用を控える動きがあるネオニコチノイド系農薬についても検査可能となった。

引き続き、県産茶の残留農薬試験を実施し、県産茶の安全性確保に寄与したい。

5 参考文献

- 1) 山下清佳、吉田純一、他；はちみつ等のネオニコチノイド系農薬の汚染実態調査、鹿児島県環境保健センター所報、20、58～65（2019）
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知；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（食安発 1224 第 1 号）、平成 22 年 12 月 24 日
- 3) 高田朋美、富澤早苗、他；LC-MS/MS を用いた緑茶葉中残留農薬一斉分析法の妥当性評価、食品衛生学雑誌、Vol. 66、No. 3（2025）