

## 新 GC-MS/MS によるにらの残留農薬迅速検査法の妥当性評価

食品薬品部

徳田 侑子<sup>1</sup> 菅谷 京子 渡辺 真美子<sup>2</sup>  
齋藤 仁美 亀田 陽亮 市本 範子

(<sup>1</sup>現県南健康福祉センター) (<sup>2</sup>現県東健康福祉センター)

### 1 はじめに

農産物の残留農薬の試験法は、「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」<sup>1)</sup> (以下、ガイドライン) に基づいて評価を行い、その試験法において目標値を満たした項目が食品規格への適合判定のために使用できる。

当センターでは、GC-MS/MS を用いた農産物の残留農薬迅速検査法 (スクリーニング検査法) として2つの試験法があり、農産物の性質によって選択している。1つはいちごやトマト等の検査に用いており、217項目がガイドラインの目標値を満たしている。もう1つはにら等の硫黄成分を多く含む農産物に用いており、夾雑物の影響を低減させる前処理 (凍結リン酸処理) を行っているが、目標値を満たした項目が190項目といちご等で用いている試験法より27項目少ない。その要因として凍結リン酸処理のみでは硫黄成分等の夾雑物の影響が除去できず、測定に影響を与えることが考えられた。

今回、平成30(2018)年12月に機器を更新したことにより、農薬の検出能力が向上し、夾雑物の影響下でもガイドラインの目標値を満たす項目が増える可能性が考えられた。そこで、にら等の検査項目数を他の農産物と同等まで増やすことを目的として妥当性評価を行ったところ、項目数を拡大することができたので報告する。

### 2 試験方法

#### 2.1 試料

県内産のにらのうち、残留農薬が検出されないことを確認できたもの

#### 2.2 試薬類

標準試薬には、関東化学(株)製「農薬混合標準液48」、「同63」、「同70」、「同77」及び「同79」並びに富士フィルム和光純薬(株)、AccuStandard, Inc.、Dr. Ehrenstorfer GmbH 及び Riedel-de Haën 製残留農薬分析用標準品を用いた。各農薬が2 µg/mL となるようアセトン/*n*-ヘキサン(1:1)を用いて混合標準液を調製した (ただし、一部の項目では5倍濃度)。その他の試薬は、関東化学(株)及び富士フィルム和光純薬(株)製を、固相抽出カラム (GC/PSA) はジーエルサイエンス(株)製を用いた。

#### 2.3 検討項目

GC-MS/MS 272項目

#### 2.4 装置及び測定条件

##### 2.4.1 装置

旧機種：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析装置  
TSQ QuantumGC

新機種：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析装置  
TSQ 9000

##### 2.4.2 測定条件

カラム：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製 TR-PESTICIDE (φ 0.25 mm×30 m, 0.25 µm)

キャリアガス：He、注入量：2 µL (スプリットレス)、カラム流量：1.0 mL/min

カラム温度：50°C (1 min) → 25°C/min → 150°C → 5°C/min → 250°C → 10°C/min → 280°C (12 min)

注入口温度：240°C、イオン源温度：250°C、インターフェース温度：260°C

イオン化モード：EI、測定モード：SRM、コリジョンガス：Ar

#### 2.5 試験溶液の調製方法

当センターで検討した、QuEChERS 法と固相抽出を組み合わせた農産物迅速検査法により実施した。

##### ① 凍結リン酸処理

試料を約-40°Cで一昼夜以上凍結し、凍結したまま300 gを採取し、3分の1量の3%リン酸溶液を加え、細切均一化した。

## ② 抽出

凍結リン酸処理後、試料 20 g を 100 mL 遠沈管にとり、1% 酢酸含有アセトニトリル 15 mL を加え、ポリトロン<sup>®</sup>で1分間ホモジナイズした。その後、無水酢酸ナトリウム 1.5 g、無水硫酸マグネシウム 8 g を加え、手で1分間激しく振とうした後、遠心分離 (3200 rpm、5分間) し、アセトニトリル層を得た。

## ③ 精製

②で得られたアセトニトリル層 8 mL にトルエン 3 mL 及び無水硫酸マグネシウム 1.5 g を加え、攪拌し、GC/PSA カラム(1 g/1 g/20 mL)に負荷した後、アセトニトリル/トルエン (3 : 1) 20 mL で溶出させた。溶出液をエバポレーターを用いて 40°C以下で 1 mL 以下に濃縮し、窒素ガスで乾固した。残留物をアセトン/*n*-ヘキサン (1 : 1) に溶解し、4 mL に定容したものを GC-MS/MS 用試験溶液とした。

## 2.6 定量法

マトリックス添加標準液を GC-MS/MS で測定し、得られたピーク面積から絶対検量線法により定量値を算出した。マトリックス添加標準液は、「2.5 試験溶液の調製方法」により得られた試験溶液の一定量を採り、乾固した後、同量の混合標準液に再溶解して調製した。なお、定量下限値は、0.005 µg/g とした (ただし、一部の項目では 0.025 µg/g)。

## 2.7 妥当性評価方法

ガイドラインに従い、添加濃度 0.01 µg/g (低濃度) 及び 0.1 µg/g (高濃度) の 2 濃度 (ただし、一部の項目では 5 倍濃度) で、1日1回 (2 併行)、5 日間の添加回収試験を実施し、選択性、真度 (回収率)、併行精度、室内精度及び定量限界についてガイドラインの目標値を満たしているかどうか評価した。

## 3 結果及び考察

妥当性評価の結果を表 1 に示した。

### 3.1 選択性

それぞれの項目について、ブランク試料で評価した結果、定量を妨害するピークが認められないか、認められても妨害ピークの許容範囲であることを確認した。

### 3.2 真度及び精度

目標値を全て満たした項目は 272 項目中 226 項目であった。そのうち 187 項目が旧機種、新機種ともに目標値を満たした項目、39 項目が新たに目標値を満たした項目であった。旧機種で目標値を満たしていた項目のうち、今回目標値を満たすことができなかつたのは 3 項目であったが、旧機種での妥当性評価時も真度 (回収率) が目標値の下限に近かつたことから、この試験法では回収しにくいことが要因であると考えられた。

### 3.3 定量限界

定量限界は、基準値が定量下限値と一致している時に評価を求められる項目である。今回検討した項目ではテルブホス (基準値 0.005ppm) が該当するが、定量下限値の混合標準液から得られたピークの S/N 比は約 136 であり、目標値である S/N 比 10 以上を満たした。

## 4 まとめ

GC-MS/MS の新機種によるこれらの残留農薬迅速検査法の妥当性評価を実施した結果、ガイドラインの目標値を満たした項目は 226 項目であった。これは、旧機種と比較し 36 項目の増加で、いちご等の試験法と遜色のない項目数が検査可能となった。追加となった項目のうち  $\gamma$ -BHC、カルボフラン、ジクロルボス、ジスルホトン、ジメチピン、ディルドリン、テクナゼン、ピペロニルブトキシド、プロチオホス、プロボキスルの 10 項目に、これらの残留基準値が設定されており、残留の可能性の高い項目も追加することができた。この結果を基に標準作業手順書を改定し、今後の検査に適用していく。

## 5 資料

1) 平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号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」

表1 妥当性評価結果

農薬名	IG-GC-MS/MS結果	新GC-MS/MS						農薬名	IG-GC-MS/MS結果	新GC-MS/MS						農薬名	IG-GC-MS/MS結果	新GC-MS/MS															
		0.01 µg/g			0.1 µg/g					0.01 µg/g			0.1 µg/g					0.01 µg/g			0.1 µg/g												
		真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)	真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)			真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)	真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)			真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)	真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)										
		ガイドラインの目標値								ガイドラインの目標値								ガイドラインの目標値															
		70~	120	25>	30>	70~	120	25>	30>	70~	120	25>	30>	70~	120	25>	30>	70~	120	25>	30>	70~	120	25>	30>	70~	120	25>	30>				
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%					
001_Methamidophos	○	81.8	9.6	11.0	75.2	7.5	6.4	092_Thiobencarb	○	77.0	5.2	4.9	88.9	6.8	7.7	183_Flufenpyr-ethyl	○	72.7	7.7	9.2	85.9	7.1	12.8										
002_Dichlorvos	×→○	71.1	9.1	13.7	92.1	8.3	10.3	093_Diethofencarb	○	80.8	6.4	5.0	91.9	7.1	7.8	184_Fensulfothion	○	82.0	7.3	6.6	95.1	7.6	7.7										
003_EPTC	×	62.3	9.4	18.7	82.2	8.2	8.0	094_Aldrin	×	64.2	4.0	13.8	73.9	6.1	6.6	185_DDT,o,p'	×	69.1	5.4	7.8	81.8	7.0	6.2										
004_Butylate	×	62.7	7.5	14.7	81.3	8.0	8.0	095_Metolachlor	○	79.5	5.7	4.7	94.9	7.1	7.9	186_Pyriminobacetyl-Z-	○	80.8	6.3	5.2	92.6	7.0	8.2										
005_Mevinphos	○	83.6	7.7	7.9	99.6	7.4	8.6	096_Fenproprymorph	○	80.8	5.7	4.9	91.9	7.2	8.1	187_DDT,p,p'	×	67.4	4.0	9.3	78.5	6.7	5.9										
006_Acephate	○	78.5	12.0	10.6	71.5	6.9	9.8	097_Fenthion	○	75.5	4.7	5.1	89.6	6.6	7.0	188_Ethion	○	76.8	5.8	5.9	88.8	7.2	6.6										
007_Carbofuran-3-Hydroxy(Metazolin)	×→○	81.9	7.9	7.0	96.7	8.3	10.4	098_Dimethylvinphos	×→○	78.6	5.7	5.2	92.6	6.6	6.8	189_Oxadixyl	○	79.5	5.8	5.0	92.9	7.4	8.6										
008_Chloroneb	○	77.3	4.5	6.9	92.5	7.1	7.5	099_Chlorpyrifos	○	74.5	5.4	6.6	85.3	6.6	6.8	190_Mepronil	○	80.3	6.3	5.9	92.6	8.0	8.2										
009_Isoprocarb	○	79.8	6.3	4.8	92.7	7.1	8.3	100_Parathion	○	79.1	4.5	3.7	91.1	7.7	7.6	191_Fluacrypyrim	×→○	80.0	6.2	4.9	91.6	7.1	7.4										
010_XMC	×→○	78.6	9.1	7.2	95.6	7.0	10.6	101_Cyanazine	×	68.1	3.4	9.7	83.8	6.9	7.0	192_Triazophos	○	79.3	6.3	4.8	92.6	8.0	7.7										
011_Fenobucarb	○	79.7	6.2	4.9	92.7	7.0	8.4	102_Triadimefon	○	81.9	5.7	4.5	92.5	7.0	7.5	193_Benflaxalyl	○	79.7	5.7	4.6	91.5	7.4	8.1										
012_Propruxur	×→○	76.3	8.1	7.3	92.7	7.4	11.2	103_Dichlorobenzophenone	×→○	76.1	5.4	5.9	88.5	6.7	6.2	194_Carfenrazon-ethyl	○	78.4	5.2	4.0	90.4	7.7	7.7										
013_Tecnazene	×→○	70.8	4.5	9.1	84.6	7.0	6.5	104_Chlorothalidimethyl	○	77.7	5.3	5.6	88.9	6.7	8.4	195_Ediphenfos	○	74.3	7.0	9.7	91.2	7.3	13.7										
014_Proprachlor	○	77.1	5.9	5.3	89.2	6.9	9.5	105_Isofenphos P=O	×→○	81.2	7.3	5.7	93.4	7.6	7.6	196_Quinoxifen	○	70.7	6.2	6.2	82.1	7.9	7.9										
015_Chloretoxyfos	○	71.1	5.5	10.5	84.7	7.5	6.7	106_Nitrothalisopropyl	○	78.1	5.8	4.7	88.7	7.2	7.0	197_Propiconazole-1,2	×→○	79.0	5.5	5.7	90.9	7.0	9.0										
016_Dameton-S-methyl	○	81.5	6.5	6.0	92.4	6.9	6.3	107_Tetraconazole	○	81.4	7.0	5.2	91.7	7.1	8.1	198_Endosulfan sulfate	×	63.5	16.3	19.1	82.9	7.1	15.6										
017_Ethiofophos	○	81.3	6.8	6.0	91.8	7.5	7.5	108_Fthalide	×	56.9	9.8	9.8	71.5	9.2	11.2	199_Lenacil	○	79.6	6.1	6.5	92.3	8.0	7.5										
018_Chlorpropham	○	79.7	5.4	4.7	92.2	6.7	6.9	109_Bromofos	○	72.5	4.3	4.4	85.6	6.4	6.0	200_Norfurazon	○	82.9	7.1	7.5	93.3	8.4	8.7										
019_Ethalfuralin	○	76.4	4.4	7.9	87.0	7.4	6.0	110_Fosthiazate-1,2	○	79.6	5.9	5.9	93.5	7.0	7.6	201_DDD,p,p'	×	65.1	4.2	9.9	78.9	7.0	6.9										
020_Dicrotophos	○	82.9	7.1	6.0	94.4	6.9	6.9	111_Diphenamid	○	80.7	6.2	5.2	92.8	7.0	8.2	202_Trifloxystrobin	○	78.9	5.0	3.7	90.3	7.4	7.3										
021_Trifluralin	○	74.0	5.4	7.5	85.5	7.5	6.7	112_Chlorfenvinphos-E,Z	○	80.3	6.0	4.8	92.9	7.1	6.9	203_Pyralufen-ethyl	○	78.0	5.9	4.5	88.9	7.6	8.9										
022_Bendiocarb	×→○	72.0	11.2	12.9	91.1	7.1	18.4	113_Dimethametryn	○	79.6	5.7	4.6	91.2	6.9	7.3	204_Pyriminobacetyl,E-	○	80.6	5.5	4.6	93.0	7.2	8.3										
023_Benfluralin	○	74.8	4.8	7.2	84.9	7.2	6.6	114_Pendimethalin	○	75.4	6.4	7.5	85.3	7.4	6.6	205_Hexadionone	○	79.9	6.4	5.0	91.4	7.6	7.5										
024_Monocrotophos	○	80.5	8.7	8.3	94.9	7.2	8.7	115_Penconazole	○	79.4	6.6	5.1	90.1	7.1	8.0	206_Tebuconazole	○	78.8	7.2	6.1	90.9	7.8	7.8										
025_Cadusafos	○	79.9	5.4	5.3	90.4	7.1	7.7	116_Chlozolinate	○	69.8	6.2	13.6	82.5	6.7	17.6	207_Thenylchlor	○	75.4	6.4	5.5	89.1	6.5	7.2										
026_Diallate-1,2	○	75.8	4.3	7.0	85.7	7.0	7.2	117_Pyrioxen-E	○	78.1	5.5	4.9	87.9	8.0	10.5	208_Diclofopmethyl	○	76.1	6.4	5.5	88.2	7.5	7.1										
027_Phorate	○	74.4	5.1	7.8	87.7	6.9	7.4	118_Allethrin-1,2,3,4	×→○	77.5	6.5	6.6	89.5	6.9	6.7	209_Propargite-1,2	○	72.5	5.2	7.3	87.5	8.1	7.8										
028_α-BHC	×→○	73.0	4.1	7.4	88.2	6.7	6.3	119_Isofenphos	○	77.8	5.5	4.9	90.0	6.5	7.8	210_Diflufenican	○	70.1	6.5	6.5	82.8	8.6	9.4										
029_Thiometon	×→○	72.6	2.7	6.4	87.7	6.7	6.2	120_Fipronil	○	74.7	3.7	7.1	85.7	5.6	8.0	211_Piperonyl butoxide	×→○	76.6	5.0	5.3	90.2	7.8	7.3										
030_Dicloran	○	81.7	6.5	5.7	93.4	8.2	7.2	121_Mecarbarn	○	77.2	7.3	5.9	89.5	7.1	7.9	212_Captalol	×				ピーク不明												
031_Dimethoate	○	88.4	6.1	7.2	106	6.9	5.4	122_Captan	×	73.9	74.9	75.1	92.6	12.6	13.9	213_Resmethrin	×	45.9	5.8	19.0	52.6	16.3	17.4										
032_Simazine	○	75.7	4.4	7.3	89.4	5.7	6.1	123_Diclofopmet-1,2	○	80.4	5.9	5.3	92.0	6.8	8.4	214_Zoxamide	×	62.3	10.2	18.6	89.3	7.9	21.1										
033_Chlorbufan (BIPC)	○	78.8	7.4	6.2	94.2	7.1	7.3	124_Dimepatep	×→○	81.4	6.9	12.0	89.3	6.4	7.7	215_Dicofol	○	75.8	8.6	8.4	91.3	7.1	8.3										
034_Carbofuran	×→○	71.0	11.3	11.4	91.1	6.4	16.7	125_Triadimenol-1,2	○	81.2	7.2	6.2	92.8	7.4	8.0	216_Epoxyconazole	○	79.4	5.5	5.6	84.6	6.6	6.2										
035_Atrazine	○	78.7	4.8	3.9	89.0	6.3	7.2	126_Quinalphos	○	79.9	6.2	5.5	91.1	6.6	7.8	217_Mefenpyr-diethyl	○	77.9	6.4	4.6	79.8	7.1	7.3										
036_Dimethipin	×→○	69.9	8.0	8.7	86.7	8.2	13.1	127_Phenthoate	○	78.6	4.9	4.0	90.9	7.5	8.3	218_Pyributycarb	○	75.3	5.4	6.1	86.4	6.9	6.7										
037_Clomazone	○	80.4	6.2	5.5	92.7	6.7	7.7	128_Methoprene-1,2	×→○	73.7	7.6	9.3	79.2	6.7	6.8	219_Iprodione	×	59.5	12.5	22.0	81.0	8.4	20.6										
038_Proprazine	○	78.7	6.1	4.9	89.1	6.8	7.3	129_Procymidone	○	79.6	5.7	4.7	90.8	7.2	8.4	220_Pyridaphenthion	○	81.7	7.4	6.2	93.6	7.9	8.5										
039_β-BHC	×→○	76.1	3.8	4.3	90.3	6.4	6.7	130_Chlorbenside	○	71.8	6.0	10.1	84.6	7.7	6.1	221_Acetamiprid	○	99.4	10.4	21.5	96.7	10.8	10.1										
040_Dioxathion	×→○	76.2	8.2	6.5	88.3	6.3	7.2	131_Quinometionate	×	3.6	9.1	747	19.7	4.1	52.2	222_Phosmet	×	68.6	5.5	20.3	84.1	6.8	21.3		</								