

# GC-MS/MS 更新による農産物（いちご等）の残留農薬迅速検査法の妥当性評価

食品薬品部

齋藤 仁美 菅谷 京子 小篠 智恵 市本 範子

## 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対象となる。

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。スクリーニング検査法1はいちごやトマト等の検査に用いており、スクリーニング検査法2はにら等の硫黄成分を多く含む農産物に用いる凍結リン酸処理を行う方法である。

平成30（2018）年12月に機器を更新したが、その際、旧機種で妥当性が取れていた項目については妥当性評価を行った。また、令和元年度にスクリーニング検査法2についてにらを試料として妥当性評価を行った結果、項目数を増やすことができた<sup>2)</sup>。その後、残留農薬検査を日々行う中で、新機種は農薬の検出能力が高いことから、スクリーニング検査法1について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、スクリーニング検査法1を代表する農産物であるいちごを試料として改め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

県内産のいちごのうち、検討項目の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10 µg/mL）。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（表1）

試料から検出された174\_Kresoxim-methyl を除く271項目（便宜上、農薬名の前には保持時間順に通し番号をつけた。）

### 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の残留農薬迅速検査法（スクリーニング検査法1）により実施した。

#### ① 試料

約300 gを採取し、細切均一化した。

## ② 抽出

試料 15 g を 50 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®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 6 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 g を加え攪拌し、GC/PSA カラム (500 mg/500 mg/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 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) と 0.1 µg/g (高濃度) の2濃度で、枝分かれ実験計画により、1日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

検討した 271 項目のうち、ピークが検出されなかった 272\_Imibenconazole を除く 270 項目の妥当性評価結果を表 1 に示した。

### 3.1 選択性

それぞれの項目について、ブランク試料を用いて確認したところ、6項目が許容範囲を超えており、不適合となったが、他の項目では定量を妨害するピークは認められなかった。

### 3.2 真度及び精度

目標値を全て満たした項目は 251 項目であった。そのうち 211 項目が旧機種新機種ともに目標値を満たし、40 項目が新たに目標値を満たした。一方、旧機種での妥当性評価時に目標値を満たしていた項目のうち 5 項目は、今回は目標値を満たすことができなかった。このうち 4 項目は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ったことから、この試験法では回収しにくいことが考えられ、1項目は新機種において、注入口で吸着が起きている等の可能性が考えられた。

### 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 178\_Endrin (基準値 不検出=告示試験法における検出限界 0.005 ppm) と 042\_Terbufos (基準値 0.005 ppm) 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 比は目標値である 10 以上を満たした。

## 4 まとめ

GC-MS/MS の新機種を用いた残留農薬迅速検査法 (スクリーニング検査法 1) について、いちごを試料として妥当性評価を実施した結果、ガイドラインの目標値を全て満たした項目は 249 項目であった。これは、旧機種と比較し 33 項目の増加になり、より多くの項目数が検査可能となった。追加となった項目のうち 21 項目 (002\_Dichlorvos、013\_Tecnazene、028\_α-BHC、031\_Dimethoate、034\_Carbofuran、039\_β-BHC、041\_γ-BHC、044\_Quintozene、053\_δ-BHC、075\_Carbaryl、079\_Metalaxyl、120\_Fipronil、158\_Uniconazole、161\_DDE, p, p', 162\_Dieldrin、178\_Endrin、185\_DDT, o, p', 187\_DDT, p, p', 201\_DDD, p, p', 219\_Iprodione 及び 262\_Pyrimidifen) には、今回試料としたいちご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 参考文献

- 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」
- 2) 栃木県保健環境センター年報、25、83-85、2020。

