

# 「残留農薬（農産物のGC-MS/MSによる一斉分析）」試験法の 妥当性評価について

食品薬品部

菅谷 京子 齋藤 仁美<sup>1</sup> 荒井 久子  
(<sup>1</sup>前保健環境センター)

## 1 はじめに

農産物中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)2)</sup>（以下、「ガイドライン」という。）に基づいて妥当性評価を行い、目標値を満たした項目が残留基準への適合判定に使用することができる。

平成30（2018）年12月にGC-MS/MS（ガスクロマトグラフ タンデム質量分析計）が更新され、旧機器で報告対象であった項目について新機器で「機器変更の妥当性評価」を行った。その際、通知法<sup>3)</sup>に準ずる一斉試験法である「残留農薬（農産物のGC-MS/MSによる一斉分析）」試験法では19項目で目標値を満たしておらず行政試験で結果を報告することができなくなっていた。その19項目について報告できるようにするためには、改めて「項目追加の妥当性評価」を実施する必要があるがあった。

今回、新機器についての「機器変更の妥当性評価」で目標値を満たさなかった19項目と、旧機器で報告対象外であった35項目について「項目追加の妥当性評価」を実施したので、その結果について報告する。

## 2 試験方法

### 2.1 試料

令和5（2023）年1月に県内保健所が収去したいちご  
あらかじめ対象となる農薬が検出されないことを確認して使用した。

### 2.2 試薬類

#### 2.2.1 標準試薬

関東化学（株）製「農薬混合標準液48」、「同63」、「同70」、「同77」及び「同79」を用いた。各混合標準液を合わせ、各農薬が2.0µg/mLとなるよう混合標準溶液を調製した（ただし、アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは10.0µg/mL）。

混合標準溶液をアセトン：n-ヘキサン（1：1）で段階的に希釈し、検量線用混合標準溶液を調製した。

定量下限値は0.005µg/g相当である（ただし、アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは0.025µg/g）。

#### 2.2.2 その他の試薬

関東化学（株）及び富士フィルム和光純薬（株）製の残留農薬用あるいは特級の試薬を用いた。

#### 2.2.3 固相抽出カラム

ジーエルサイエンス（株）製 InertSep GC/PSA（500mg/500mg/20mL）を用いた。

### 2.3 装置と測定条件

表1に示した。

表1 装置と測定条件

|   |
|---|
| 装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 TSQ9000 GC-MS/MS システム  |
| GC 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 30m×0.25mm 膜厚0.25µm、<br>注入量：2µL（スプリットレス）、注入口温度：240℃、カラム流量：1.0mL/min、<br>カラム温度：50℃（1min）-25℃/min-150℃（0min）-5℃/min-250℃（0min）-10℃/min-280℃（12min） |
| MS 条件   |
| イオン化モード：電子衝撃イオン化法（EI）、インターフェース温度：260℃、イオン源温度：250℃、<br>測定モード：選択反応検出（SRM）法（Selected Reaction Monitoring）  |

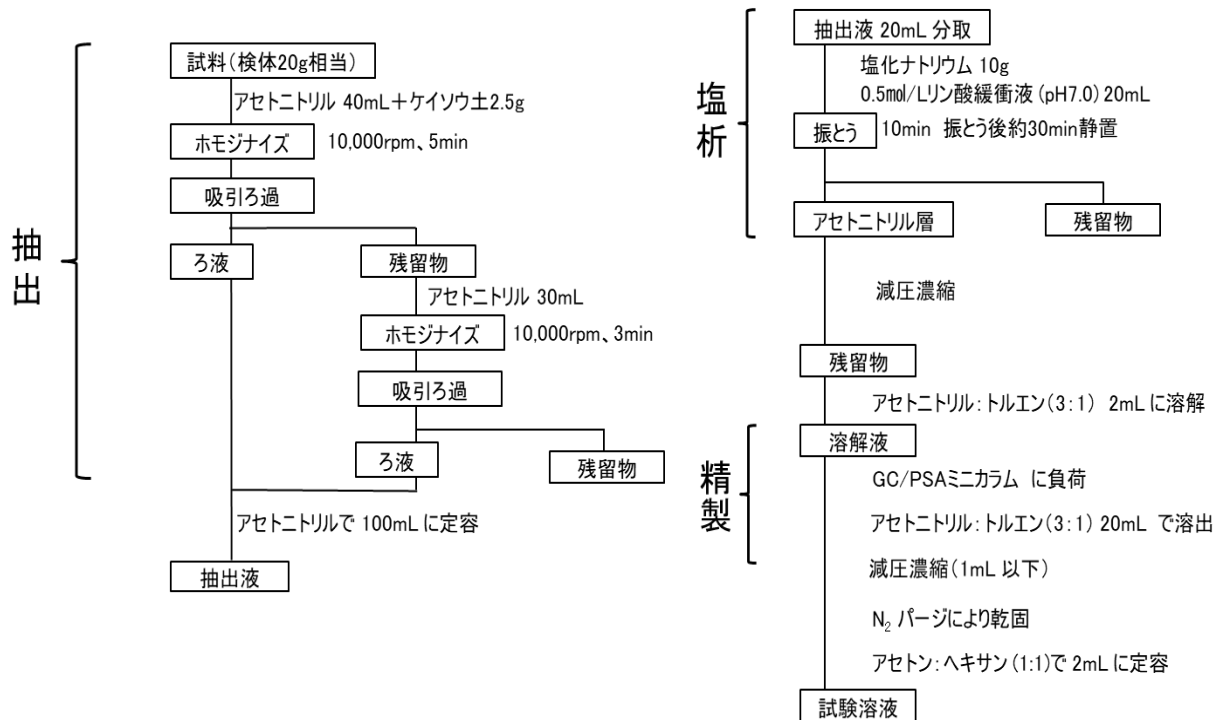


図1 試験溶液の調製方法

2.4 試験溶液の調製方法 (図1)

「残留農薬 (農産物のGC-MS/MSによる一斉分析)」試験法により実施した。

2.4.1 抽出

試料 (検体として20g相当) をホモジナイザーカップにとり、アセトニトリル40mLとケイソウ土2.5gを加え、10,000rpmで5分間ホモジナイズ抽出した。次に、桐山ルート (ろ紙:桐山ルート用No.5A) を用いて、100mL容短径メスフラスコに吸引ろ過した。ろ紙上の残留物をホモジナイザーカップに回収し、アセトニトリル30mLを加え再度10,000rpmで3分間抽出し、同様に吸引ろ過してろ液を合わせ、アセトニトリルを加え100mLにメスアップし抽出液とした。

2.4.2 塩析

抽出液20mLを100mL容分液漏斗にとり、塩化ナトリウム10g及び0.5mol/Lリン酸緩衝液 (pH7.0) 20mLを加え、振とう機で10分間振とうした。

約30分静置した後、水層 (下層) を捨て、アセトニトリル層を100mL容ナス型フラスコに受け、ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で1mL程度まで濃縮した。濃縮後の残留物にアセトニトリル:トルエン (3:1) 2mLを加えて溶かした。

2.4.3 精製

アセトニトリル:トルエン (3:1) 20mLでコンディショニングを行ったGC/PSAカラムに、2.4.2で得られた溶液を負荷し、50mL容ナス型フラスコに流出液を得た。次に、100mL容ナス型フラスコを洗い込んだアセトニトリル:トルエン (3:1) 20mL (3mL, 3mL, 3mL, 3mL, 8mLの計5回) で溶出し、50mL容ナス型フラスコに合わせた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で1mL以下に濃縮し、窒素ガスで乾固し、得られた残留物をアセトン:n-ヘキサン (1:1) で2mLに定容し試験溶液とした。

2.5 マトリックス標準溶液の調製方法

前処理により得られた試料液一定量を取り、窒素ガスを吹き付けて乾固し得られた残留物に、試料液の一定量と同量の検量線用混合標準溶液を加え、マトリックス標準溶液を調製した。

2.6 妥当性評価方法

ガイドラインに従い、添加濃度0.01µg/g (低濃度) と0.1µg/g (高濃度) の2濃度 (ただし、アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスについては、0.05µg/g (低濃度) と0.5µg/g (高濃度)) 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、目標値 (表2、表3) を満たしているか評価した。

表2 選択性における妨害ピークの許容範囲

| 定量限界と基準値の関係    | 妨害ピークの許容範囲           |
|----------------|----------------------|
| 定量限界 ≤ 基準値の1/3 | < 基準値濃度に相当するピークの1/10 |
| 定量限界 > 基準値の1/3 | < 定量限界濃度に相当するピークの1/3 |
| 不検出            | < 定量限界濃度に相当するピークの1/3 |

表3 真度及び精度の目標値

| 濃度 (ppm)         | 真度 (%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) |
|------------------|--------|-------------|-------------|
| ≤ 0.001          | 70~120 | 30>         | 35>         |
| 0.001 < ~ ≤ 0.01 | 70~120 | 25>         | 30>         |
| 0.01 < ~ ≤ 0.1   | 70~120 | 15>         | 20>         |
| 0.1 <            | 70~120 | 10>         | 15>         |

### 3 結果及び考察

妥当性評価の結果、「機種変更の妥当性評価」で目標値を満たしていなかった19項目のうち15項目について、標準作業手順書 (SOP) 対象外の35項目のうち22項目について目標値を満たした。

#### 3.1 選択性

ブランク試料を試験法に従って試験し、定量を妨害するピークがないこと、妨害ピークがある場合には目標値を満たしていることを確認した結果、全ての項目で適合していた。

#### 3.2 真度 (回収率)

「機種変更の妥当性評価」で目標値を満たしていなかった19項目のうち、15項目で目標値を満たす結果となった。

一方、SOP 対象外項目で真度の目標値を満たす項目は35項目のうち26項目あった。目標値を満たさなかった項目のうち、特にキノメチオネートでは回収率が10%を下回った。前処理の過程で損失しやすい項目であると考えられた。

#### 3.3 精度 (併行精度及び室内精度)

機種変更の妥当性評価では精度については評価の対象外であるが、今回評価したところすべての項目で目標値を満たした。

SOP 対象外の項目では、35項目のうち28項目が目標値を満たした。低濃度添加ではすべての項目で併行精度の目標値を満たしており、室内精度の目標値を満たさない項目が4項目あった。これに対して、高濃度添加では併行精度でも目標値を満たさない項目が見られた。併行精度は同日に測定して得られた結果を評価しており、対象項目によっては高濃度でイオン化がばらつきやすいためと考えられた。

### 4 まとめ

平成30 (2018) 年に機器が更新された際に、「残留農薬 (農産物のGC-MS/MSによる一斉分析)」試験法について「機種変更の妥当性評価」を行った。その際に目標値を満たさなかった19項目について、改めて「項目追加の妥当性評価」を実施したところ、19項目のうち15項目で目標値を満たす結果となった。この15項目については改めて報告可能とする一方で、目標値を満たさなかった4項目については報告不可としSOPから削除した。

また、SOP 対象外だった35項目についても併せて妥当性評価を実施したが、このうち目標値を満たした22項目についてはSOPの対象項目に追加した。

今回の検討でSOPの対象項目を18項目増加させることができた。「残留農薬 (農産物のGC-MS/MSによる一斉分析)」試験法はスクリーニング法の結果が基準値超過等の際にのみ行う方法ではあるが、今回の成果を今後の行政検査に役立てていきたい。

### 5 参考文献

- 1) 平成19年11月15日付け食安発第1115001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品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について」
- 2) 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」
- 3) 令和5年3月29日付け生食発0329第2号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 第2章 一斉試験法 ・GC/MSによる農薬等の一斉試験法 (農産物)」

表3 妥当性評価の結果

|              | モニターイオン(m/z)         | 目標値       |                |                |           |                |                | 妥当性<br>評価結果 |      |   |
|--------------|----------------------|-----------|----------------|----------------|-----------|----------------|----------------|-------------|------|---|
|              |                      | 低濃度       |                |                | 高濃度       |                |                |             |      |   |
|              |                      | 真度<br>(%) | 併行精度<br>(RSD%) | 室内精度<br>(RSD%) | 真度<br>(%) | 併行精度<br>(RSD%) | 室内精度<br>(RSD%) |             |      |   |
|              |                      | 70~120    | 25>            | 30>            | 70~120    | 15>            | 20>            |             |      |   |
| Q1           | Q3                   | ※15>      | ※20>           | ※10>           | ※15>      |                |                |             |      |   |
| 機器変更時不適項目    | アセタミブリド※             | 152.00    | 116.00         | 104.8          | 14.1      | 13.8           | 77.6           | 5.1         | 7.3  | ○ |
|              | エチオフェンカルブ            | 168.06    | 107.04         | 68.1           | 8.3       | 16.3           | 75.1           | 8.9         | 11.8 | × |
|              | エポキシコナゾール            | 192.04    | 138.03         | 91.1           | 4.2       | 4.2            | 68.1           | 3.2         | 4.6  | × |
|              | カルボキシ                | 235.07    | 143.04         | 66.2           | 6.8       | 7.4            | 66.5           | 6.9         | 9.4  | × |
|              | キャプタン                | 148.97    | 70.00          | 67.6           | 7.8       | 15.8           | 76.3           | 7.0         | 8.6  | × |
|              | クロルエトキシホス            | 152.95    | 96.97          | 83.8           | 6.6       | 6.7            | 87.7           | 3.8         | 9.1  | ○ |
|              | ジクロトホス               | 127.04    | 109.04         | 91.8           | 9.4       | 11.1           | 85.4           | 7.7         | 10.4 | ○ |
|              | ジスルフオン               | 274.03    | 88.01          | 79.1           | 6.9       | 10.6           | 84.8           | 5.6         | 8.3  | ○ |
|              | シニドンエチル              | 358.00    | 330.00         | 88.7           | 8.0       | 13.3           | 77.1           | 10.8        | 10.8 | ○ |
|              | スピロジクロフェン            | 312.08    | 259.07         | 86.5           | 5.0       | 5.9            | 84.8           | 4.6         | 6.0  | ○ |
|              | チオメトン                | 88.00     | 60.00          | 79.4           | 7.7       | 9.3            | 84.0           | 5.1         | 8.7  | ○ |
|              | テクナゼン                | 260.88    | 202.90         | 85.2           | 8.7       | 9.5            | 87.0           | 3.5         | 8.8  | ○ |
|              | デメトン-S-メチル           | 142.01    | 79.01          | 84.2           | 6.4       | 10.3           | 83.5           | 7.7         | 11.0 | ○ |
|              | トリシクラゾール             | 189.00    | 162.00         | 97.4           | 10.6      | 14.8           | 81.2           | 7.7         | 7.8  | ○ |
|              | トルフェンピラド             | 383.14    | 171.06         | 96.3           | 9.2       | 10.9           | 83.9           | 9.0         | 9.5  | ○ |
|              | フルミオキサジン             | 354.10    | 326.09         | 94.0           | 6.9       | 7.3            | 82.1           | 8.4         | 7.4  | ○ |
| フルミクロラックベンチル | 423.18               | 318.05    | 93.3           | 7.1            | 7.2       | 82.5           | 8.2            | 8.9         | ○    |   |
| モノクロトホス      | 127.03               | 109.03    | 95.6           | 11.9           | 12.2      | 83.4           | 9.5            | 11.6        | ○    |   |
| 硫酸ジスルホトン     | 213.01               | 153.01    | 94.3           | 7.3            | 6.7       | 89.6           | 4.8            | 8.3         | ○    |   |
| SOP対象外項目     | EPTC                 | 128.08    | 86.05          | 67.0           | 14.4      | 14.2           | 75.3           | 3.5         | 15.1 | × |
|              | アセフェート※              | 136.01    | 94.01          | 59.4           | 14.7      | 23.1           | 46.8           | 9.3         | 11.0 | × |
|              | イブプロゾン               | 314.00    | 245.00         | 93.0           | 6.3       | 4.6            | 87.2           | 5.5         | 6.5  | ○ |
|              | イマザメタベンズメチル          | 187.09    | 144.00         | 71.6           | 16.7      | 13.8           | 75.3           | 13.0        | 15.7 | ○ |
|              | イミベンコナゾール            | 374.99    | 260.00         | 92.6           | 12.7      | 21.2           | 84.3           | 18.9        | 20.5 | × |
|              | イミベンコナゾール-デスベンジル     | 272.00    | 237.00         | 87.0           | 7.1       | 10.2           | 92.5           | 4.1         | 7.9  | ○ |
|              | ウニコナゾール              | 234.00    | 137.00         | 93.4           | 5.6       | 4.9            | 89.1           | 4.5         | 7.7  | ○ |
|              | エンドスルファン             | 240.89    | 205.91         | 101.8          | 8.0       | 9.1            | 92.9           | 4.7         | 9.0  | ○ |
|              | オリザリン                | 317.09    | 275.08         | 102.7          | 14.7      | 36.8           | 77.8           | 8.1         | 15.4 | × |
|              | カプタホール               | 312.92    | 78.98          | 67.4           | 7.9       | 13.8           | 70.6           | 9.0         | 9.8  | × |
|              | カルフェントラゾン-エチル        | 340.03    | 312.03         | 90.5           | 6.2       | 6.5            | 87.9           | 4.4         | 8.5  | ○ |
|              | カルボフラン               | 221.11    | 164.08         | 97.0           | 8.8       | 9.7            | 93.5           | 4.9         | 9.1  | ○ |
|              | カルボフラン-3-ヒドロキシ       | 180.08    | 137.06         | 95.1           | 9.7       | 9.4            | 89.7           | 6.9         | 11.2 | ○ |
|              | カルボフラン-3-ヒドロキシ (代謝物) | 180.08    | 137.06         | 94.5           | 5.3       | 7.2            | 90.6           | 6.7         | 5.0  | ○ |
|              | キノメチオネート             | 234.00    | 206.00         | 4.0            | 7.8       | 158.2          | 6.1            | 3.3         | 52.3 | × |
|              | クロルベンジド              | 124.99    | 89.00          | 90.1           | 5.2       | 6.1            | 90.0           | 5.0         | 8.4  | ○ |
|              | ジオキサチオン              | 197.00    | 141.00         | 89.9           | 4.1       | 10.9           | 89.0           | 6.9         | 8.9  | ○ |
|              | ジクロフルアニド             | 223.97    | 122.99         | 68.3           | 7.9       | 12.0           | 77.4           | 6.8         | 6.2  | × |
|              | ジクロルボス               | 205.97    | 175.97         | 82.5           | 8.5       | 9.7            | 80.8           | 4.1         | 11.9 | ○ |
|              | ジクロロベンゾフェノン          | 138.97    | 110.97         | 90.8           | 5.8       | 6.4            | 91.1           | 4.1         | 7.8  | ○ |
|              | ジメチルピホス              | 294.96    | 109.03         | 94.7           | 6.6       | 7.0            | 91.7           | 4.7         | 9.2  | ○ |
|              | 1-ナフチルアセトアミド         | 141.07    | 115.06         | 103.3          | 9.6       | 7.5            | 89.5           | 6.5         | 8.6  | ○ |
|              | ピコリナフェン              | 376.08    | 256.06         | 95.6           | 23.7      | 32.6           | 75.7           | 11.7        | 24.0 | × |
|              | ピリミジフェン              | 184.09    | 169.08         | 58.5           | 4.0       | 6.4            | 53.1           | 17.0        | 16.4 | × |
|              | フェノチオカルブ             | 160.07    | 72.03          | 90.9           | 6.9       | 6.5            | 88.6           | 5.4         | 7.2  | ○ |
|              | ブチレート                | 127.03    | 109.02         | 76.6           | 11.7      | 10.8           | 80.5           | 2.5         | 11.1 | ○ |
|              | ブプロフェジン              | 249.13    | 193.10         | 90.1           | 3.8       | 5.3            | 90.2           | 4.4         | 8.1  | ○ |
|              | フルチアセトメチル            | 403.00    | 84.10          | 102.3          | 14.9      | 16.9           | 85.9           | 16.9        | 17.1 | × |
| プロモブチド       | 119.00               | 91.00     | 89.2           | 5.4            | 7.8       | 91.5           | 4.3            | 8.1         | ○    |   |
| ホルモチオン       | 170.00               | 93.00     | 55.8           | 9.6            | 20.9      | 53.9           | 16.3           | 13.0        | ×    |   |
| メカルバム        | 329.05               | 131.02    | 92.1           | 4.2            | 5.9       | 89.9           | 4.6            | 9.1         | ○    |   |
| メタミドホス※      | 141.00               | 95.00     | 55.2           | 9.5            | 16.3      | 45.4           | 5.4            | 6.7         | ×    |   |
| メタラキシル       | 206.10               | 132.00    | 88.1           | 4.9            | 8.1       | 90.4           | 3.8            | 7.8         | ○    |   |
| メトブレン-1, 2   | 153.00               | 111.00    | 89.3           | 4.8            | 7.9       | 86.8           | 4.7            | 8.0         | ○    |   |
| レスメトリン       | 171.11               | 128.08    | 43.7           | 4.2            | 10.8      | 50.2           | 6.3            | 11.6        | ×    |   |

※添加濃度が5倍なので目標値が異なる。

：目標値を満たさない項目