

農産物の残留農薬一斉分析法妥当性評価

(ガスクロマトグラフ質量分析計、液体クロマトグラフタンデム質量分析計)

山口 玲子

(健康科学課)

要 旨 告示が一部改正され、通知試験法及び告示試験法についても、各試験機関において妥当性を確認することが求められた。そこで、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) 及び液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC-MS/MS) による農産物の残留農薬一斉分析法の妥当性評価を行った。

Key Words : GC-MS, LC-MS/MS, 妥当性評価

1. はじめに

平成 22 年 12 月に告示が一部改正され、告示で定められた試験法についても、同等以上の性能を有する試験法による試験を可能としたことに伴い、「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」が改正された。

この中では、「通知試験法及び告示試験法に従って試験を行う場合について、食品の多様性等にも配慮の上、当該試験法の妥当性を確認すること」となっており、当所で行っている通知試験法¹⁾に則した、農産物中の残留農薬一斉分析法についても妥当性評価を行うことが必要となった。

そこで、標準作業書に基づき、現在使用している農薬混合標準液に含まれている農薬について (通知試験法適応外項目も含む) 妥当性の評価を行ったので、報告する。

2. 試料

ガイドラインに示されている食品群毎に以下の品目を用いた。

- ① 葉緑素を多く含むもの：ほうれんそう
- ② イオウを多く含むもの：キャベツ
- ③ デンプンを多く含むもの：ばれいしょ (GC-MS)
さといも
(LC-MS/MS)
- ④ 果実：いちご
- ⑤ その他：にんじん

いちごとにんじんは、過去の依頼実績が多い為、評価対象品目とした。

3. 試薬・試液

試薬、試液等は標準作業書に従った。

4. GC-MS 分析条件

GPC.GC-MS : 島津製作所製 Prep-Q

GPC : LC-10AVp system

GC-MS : QP2010

GPC カラム : Shodex CLNPak EV200

(150mm×2.0mmI.D.)

GC カラム : uncoated : deactivated silica tubing

(5m×0.53mmI.D.)

Pre-column : InertCap-5MS/Sil

(5m×0.25mmI.D. df=0.25mm)

Analysis : InertCap-5MS/Sil

(25m×0.25mmI.D. df=0.25mm)

GPC 部

移動相 : アセトン・シクロヘキサン (3 : 7)

流速 : 0.1mL/min

サンプル量 : 10µL

分取量 : 200µL

GC 部

Injection Method : Programmed Temperature

Vaporization

120°C (5 分) -80°C/min-250°C (27.87min)

カラム温度：82℃（5分）-8℃/min-300℃（4.25min）

キャリアガス：He 120kPa

MS部

インターフェイス温度：250℃

イオン源温度：200℃

Scan Range：m/z=90-350

Scan Interval：0.5秒

5. LC-MS/MS 分析条件

LC-MS/MS：Waters 社製 Quattro micro API System

LCカラム：Supelco Discovery HS C18

GL Sciences InertSustain C18

(2.1mm×150mm 3μm)

LC部

カラム温度：40℃

流速：0.2mL/min

グラジェント条件

移動相 A 10mM 酢酸アンモニウム

移動相 B メタノール

A：B=85：15（初期）→50：50（6分）→25：75

（15分）→5：95（30分 10分間ホールド）

サンプル量：10μL

MS/MS部

ESI-Positive モード

イオン源温度：120℃

脱溶媒温度：400℃

Cone ガス流速：50L/h

脱溶媒ガス流速：800L/h

6. 抽出方法

抽出方法を図1に示した。

7. 評価方法

GC-MSでは混合標準液に含まれる186項目のうち、LC-MS/MSの混合標準液に含まれる5項目（エチオフェンカルブ、ピリミカルブ、フェノブカルブ、ベンダイオカルブ、カルバリル）は評価対象外とした。この181項目のうち通知試験法適用項目は160項目だった。また、ばれいしょではアルドリン、エンドリン、ディルドリン、パラチオン、ほうれんそうといちごではアルドリン、エンドリン、ディルドリン、キャベツではエンドリンで検出限界値を確保できないことから評価対象外とした。

LC-MS/MSでは混合標準液に含まれる14項目を評価対象とした。このうち通知試験法適用項目は12項目だった。

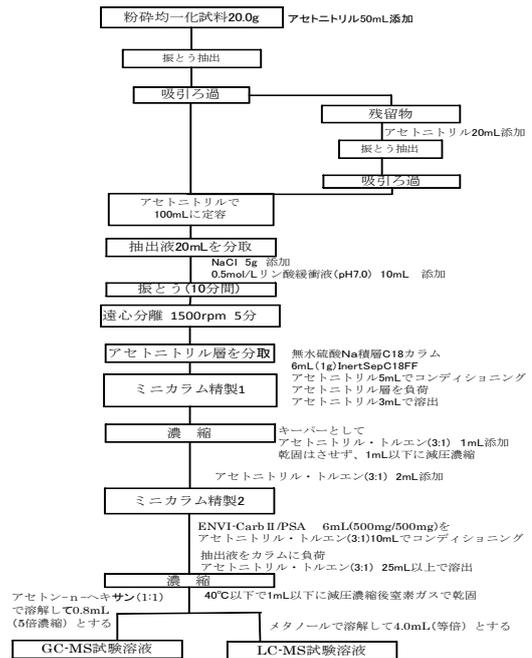


図1 抽出方法

添加濃度は一律基準値の0.01μg/g（低濃度）と、その10倍の0.1μg/g（高濃度）の2濃度で実施した。

施行回数、真度（回収率）は6回、精度は分析者1名が1日3回5日間分析する枝分かれ実験をおこなった2）。

8. 結果

GC-MSでは、全ての品目で目標値を達成した項目数は154項目だった。このうち通知試験法適用項目は147項目、通知試験法適用外項目は7項目だった。

品目別では、ばれいしょ157項目、いちご163項目、キャベツ160項目、にんじん169項目、ほうれんそう163項目で目標値を達成した。このうち通知試験法適用項目での目標値達成割合は、ばれいしょ94%、いちご97%、キャベツ95%、にんじん99%、ほうれんそう97%であった（表1、2）。

真度について全ての品目で目標値を達成できなかった項目は、EPTC、アセフェート、キノメチオネート、ジクロロボス、トリシクラゾール、ブチレート、メタミドホスの7項目だった。これらは全て通知試験法適用外項目だった。このうちアセフェートは50%前後、メタミドホス60%前後であったが、他の項目では50%以下となった（表2）。

併行精度について全ての品目で目標値を達成できなかった項目は、EPN、ジクロロボス、トリシクラゾール、ブチレートの4項目だった。このうちEPNのみが通知試験法適用項目だった（表1、2）。

室内精度について全ての品目で目標値を達成できなかった項目は、EPN、テクナゼン、ジクロロボス、トリシクラゾール、ブチレートの5項目だった。このうちEPN、テクナゼンが通知試験法適用項目だった(表1、2)。

LC-MS/MSでは、全ての品目で目標値を達成した項目数は13項目だった。また、通知試験法適用項目はすべての品目で目標値を達成した(表3、4)。

さといもいちごでは通知試験法適用外項目のエチオフェンカルブが目標値を達成出来なかったが、他の品目では目標値を達成した(表4)。

9. 考察

GC-MSの通知試験法適用項目は目標達成率が全ての品目で90%以上となり概ね良好な結果と言える。しかし、テクナゼンは、全ての品目で一つ以上の目標値を達成できず、また、EPNは併行精度、室内精度ともに全ての品目で目標値を達成できなかった。この2項目は一斉試験法での分析は難しいと考える。テクナゼンとEPN以外では、項目による結果の偏りはなく、品目による影響が考えられた。

通知試験法適用外項目は目標達成率がどの品目も50%前後となった。ジクロロボス、トリシクラゾール、ブチレートの3項目については、全ての品目で真度、併行精度、室内精度ともに目標値を達成できなかった為、一斉試験法での分析は難しいと考える。また、EPTCとメタミドホスは真度のみが目標値を達成できず、このうちメタミドホスは全ての品目で添加回収率が60%程度取れていることからスクリーニング検査としての分析は可能と考えるが、EPTCはどの品目も添加回収率が50%以下でありスクリーニング検査としても適用は難しいと考える。

LC-MS/MSの通知試験法適用項目は12項目全てで目標値を達成した。このうちオキサミルについてはクロマトグラフでピーク形状が2峰性になっており、分析条件の検討が必要と考える。

通知試験法適用外項目は、エチオフェンカルブのいちごでは真度は60%以上であったが高濃度でのばらつきが大きく、また、さといもでも高濃度でのばらつきが大きかった為、目標値が達成できなかった。イオン化阻害の影響があった可能性がある。

10. まとめ

評価を行った。通知試験法で分析可能な項目については概ね良好な結果だった。

今後は通知試験法適用項目のうち妥当性が確認できなかった項目の運用の仕方や、通知試験法適用外の項目で妥当性が確認された項目の活用について検討し、また、今回評価を行った5品目以外の品目について評価等を行ってきたい。

文献

- 『GC/MSによる農薬等の一斉試験法』
食安発第1129002号 平成17年11月29日
- 『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』
食安発第1224第1号 平成22年12月24日

表1 GC-MS通知法適応項目結果一覧

No	項目名	ばれいしよ	いちご	キャベツ	にんじん	ほうれんそう
	通知試験法対象項目	156	157	159	160	157
	適合項目数	147	153	151	158	152
1	BHC(リンデンを除く)(和)	○	○	○	○	○
2	DDT	○	○	○	○	○
3	EPN	×(2,3)	×(2,3)	×(2,3)	×(2,3)	×(2,3)
4	XMC	○	○	○	○	○
5	アクリナトリン	○	○	○	○	○
6	アザヨナゾール	○	○	○	○	○
7	アセタミプリド	○	○	○	○	○
8	アセトクロール	○	○	○	○	○
9	アトラジン	○	○	×(3)	○	○
10	アメトリン	○	○	○	○	×(1,3)
11	アルドリシ	※	※	○	○	※
12	イサゾホス	○	○	○	○	○
13	イソキサチオン(代謝体)	○	○	○	○	○
14	イソフェンホス	○	○	○	○	○
15	イソプロカルブ	○	○	○	○	○
16	イソプロチオラン	○	○	○	○	○
17	イソベンホス	○	○	○	○	○
18	イマザメタベンズメチルエステ	○	○	○	○	○
19	イミベンコナゾール	○	×(2,3)	○	○	○
20	エスプロカルブ	○	○	○	○	○
21	エチオン	○	○	○	○	○
22	エディフェンホス	○	○	○	○	○
23	エトフメセート	○	○	○	○	○
24	エトプロホス	○	○	○	○	○
25	エトリムホス	○	○	○	○	○
26	エンドスルファン(和)	○	○	○	○	○
27	エンドリン	※	※	※	○	※
28	オキサジアゾン	○	○	○	○	○
29	オキサジキシル	○	○	○	○	○
30	オキシフルオルフェン	○	○	○	○	○
31	カズサホス	○	○	○	○	○
32	カルフェントラゾンエチル	○	○	○	○	○
33	カルボフラン	○	○	○	○	○
34	キナルホス	○	○	○	○	×(1,2,3)
35	キノキシフェン	○	○	○	○	○
36	キノクラミン	○	○	○	○	×(3)
37	キントゼン	×(1)	○	○	○	○
38	クロマゾン	○	○	○	○	○
39	クロルタールジメチル(TCTP)	○	○	○	○	○
40	クロルピリホス	○	○	○	○	○
41	クロルピリホスメチル	○	○	○	○	○
42	クロルフェンピルホス(合算)	○	○	○	○	○
43	クロルプロファミン	○	○	○	○	○
44	クロルベンジレート	○	○	○	○	○
45	シアノホス	○	○	○	○	○
46	ジエトフェンカルブ	○	○	○	○	○
47	ジクロホップメチル	○	○	○	○	○
48	ジクロラン	○	○	○	○	○
49	ジコホル(合算)	×(1,2,3)	○	○	○	○
50	シハロトリン(合算)	○	○	○	○	○
51	ジフェナミド	○	○	○	○	○
52	ジフェノコナゾール(合算)	○	○	○	○	○
53	シフルトリン(合算)	○	○	○	○	○
54	シプロコナゾール(合算)	○	○	○	○	○
55	シベルメトリン(合算)	○	○	○	○	○
56	シマジン	○	○	○	○	○
57	ジメタメトリン	×(3)	○	○	○	○
58	ジメチルピルホス(合算)	○	○	○	○	○
59	ジメトエート	○	○	○	○	○
60	ジメピベレート	○	○	○	○	○
61	ダイアジノン	○	○	○	○	○
62	チオベンカルブ	○	○	○	○	○
63	チオメトリン	×(1,2,3)	○	○	○	○
64	ディルドリン	※	※	×(2,3)	○	※
65	テクナゼン	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(3)
66	テトラクロルピルホス	○	○	○	○	○
67	テトラジホス	○	○	○	○	○
68	テニクロー	○	○	○	○	○

表 1 続き

No	項目名	ばれいしよ	いちご	キャベツ	にんじん	ほうれんそう	No	項目名	ばれいしよ	いちご	キャベツ	にんじん	ほうれんそう
69	テブコナゾール	○	○	○	○	○	116	フラムブロップメチル	○	○	○	○	○
70	テブフェンピラド	○	○	○	○	○	117	フルアクリリビム	○	○	○	○	○
71	テフルトリン	○	○	○	○	○	118	フルントリネート(合算)	○	○	○	○	○
72	デルタメトリン	○	○	○	○	○	119	フルトラニル	○	○	×(3)	○	○
73	テルブホス	○	○	○	○	○	120	フルトリアホル	○	○	○	○	○
74	トリアジメノール(合算)	○	○	○	○	○	121	フルバリネート(合算)	○	○	○	○	○
75	トリアジメホス	○	○	○	○	○	122	フルミオキサジン	○	○	○	○	○
76	トリアゾホス	○	○	○	○	○	123	フルミクロラックベンチル	○	○	×(1)	○	○
77	トリアレート	○	○	○	○	○	124	フレチラクロール	○	○	○	○	○
78	トリブホス(DEF)	○	○	○	○	○	125	ブロシミドン	○	○	○	○	○
79	トリフロキシストロビン	○	○	○	○	○	126	ブロンホス	○	○	○	○	○
80	トルクロホスメチル	○	○	○	○	○	127	トルバクロー	×(1)	○	○	○	○
81	トルフェンピラド	○	○	○	○	○	128	プロバニル(DCPA)	○	○	×(2,3)	○	○
82	ナプロバミド	○	○	○	○	○	129	プロバルギット(合算)	○	○	○	○	○
83	ニトターニソプロピル	○	○	○	○	○	130	プロビコナゾール(合算)	○	○	○	○	○
84	ノフルラゾン	○	○	○	○	○	131	プロビザミド	○	○	○	○	○
85	パクロブトラゾール	○	○	○	○	○	132	プロフェノホス	○	○	○	○	○
86	パラチオン	※	○	○	○	○	133	プロボキスル	○	○	○	○	○
87	パラチオンメチル	○	○	○	○	○	134	プロマシル	○	○	○	○	○
88	ハルフェンブロックス	○	○	○	○	○	135	プロメトリン	○	○	○	○	○
89	ピテルタノール(合算)	○	○	○	○	○	136	プロモブチド	○	○	○	○	○
90	ピフェントリン	○	○	○	○	○	137	プロモプロビレート	○	○	○	○	○
91	ピペロホス	○	○	○	○	○	138	ヘキサジノン	○	○	○	○	○
92	ピラクロホス	○	○	○	○	○	139	ペナラキシル	○	○	○	○	○
93	ピラゾホス	○	○	○	○	○	140	ペノキサコル	○	○	○	○	○
94	ピリダフェンチオン	○	○	○	○	○	141	ペルメトリン(合算)	○	○	○	○	○
95	ピリダベン	○	○	○	○	○	142	ペンディメタリン	○	○	○	○	○
96	ピリフェノックス(和)	○	○	○	○	○	143	ペンフルラン	×(1)	○	○	○	○
97	ピリプロキシフェン	○	○	○	○	○	144	ペンフレセート	○	○	○	○	○
98	ピリミホスメチル	○	○	○	○	○	145	ホサロン	○	○	○	○	○
99	ピンクロゾリン	○	○	○	○	○	146	ピリフェン(合算)	○	○	○	○	○
100	フェナミホス	○	○	○	○	○	147	ホスファミドン	○	○	○	○	○
101	フェナリモル	○	○	○	○	○	148	ホスメット	○	○	×(2,3)	○	○
102	フェントロチオン	○	○	○	○	○	149	ホレート	×(1)	○	○	○	○
103	フェノチオカルブ	○	○	○	○	○	150	マラチオン	○	○	○	○	○
104	フェノトリン(合算)	○	○	○	○	○	151	ミクロブタニル	○	○	○	○	○
105	フェンスルホチオン	○	○	○	○	○	152	メタラキシル	○	○	○	○	○
106	フェンチオン	○	○	○	○	○	153	メチダチオン	○	○	○	○	○
107	フェントエート	○	○	○	○	○	154	メトキシクロ	○	○	○	○	○
108	フェンバレート(合算)	○	○	○	○	○	155	メトミノストロビン(和)	○	○	○	○	○
109	フェンブコナゾール	○	○	○	○	○	156	メトラクロー	○	○	○	○	○
110	フェンプロバトリン	○	○	○	○	○	157	メフェナセット	○	○	○	○	○
111	フェンプロピキル	○	○	○	○	○	158	メフロニル	○	○	○	○	○
112	フサライド	○	○	○	○	○	159	モノクロホス	○	○	○	○	○
113	ブタミホス	○	○	○	○	○	160	レナシル	○	○	×(3)	○	○
114	ブピリメート	○	○	○	○	○	※	: 評価対象外項目(検出限界値確保できず)					
115	ブプロフェジン	○	○	○	○	○	○	: 適合					
							×	: 不適合(不適合の内訳は真度不適合:1、併行精度不適合:2、室内精度不適合:3)					

表 2 GC-MS 通知法適応外項目結果一覧

No	項目名	ばれいしよ	いちご	キャベツ	にんじん	ほうれんそう	
	通知試験法対象外項目	21	21	21	21	21	
	適合項目数	10	10	9	11	11	
1	EPTC	×(1)	×(1)	×(1)	×(1)	×(1)	
2	アセフェート	×(1)	×(1)	×(1)	×(1)	×(1,3)	
3	アレシリン(合算)	○	○	×(3)	○	×(1,2,3)	
4	イブロジオン	○	○	○	○	○	
5	カブタホル	×(1,2,3)	×(1,2,3)	○	×(1)	×(1,2,3)	
6	キノメチオネート	×(1,3)	×(1)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1)	
7	キャプタン	×(1,2,3)	○	×(1,2,3)	○	×(1,2,3)	
8	クオルチン	○	○	○	○	○	
9	ジクロファンニド	○	×(3)	×(1,3)	○	○	
10	ジクロルボス	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	
11	ジメチピル	×(2,3)	○	×(2,3)	×(3)	○	
12	シラフルオフェン	○	○	○	○	○	
13	トリシタラゾール	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	
14	ピリミジフェン	○	×(3)	○	○	○	
15	ブチレート	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	
16	フルシラゾール	○	○	○	○	○	
17	プロモホスメチル	○	○	○	○	○	
18	ハククロペンゼン	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	×(1,2,3)	○	
19	ハクサール	○	○	○	○	○	
20	メタミドホス	×(1)	×(1)	×(1)	×(1)	×(1)	
21	メチオカルブ	○	○	○	○	○	
○	: 適合						
×	: 不適合(不適合の内訳は真度不適合:1、併行精度不適合:2、室内精度不適合:3)						

表 3 LC-MS/MS 通知法適応項目結果一覧

No	項目名	さといも	いちご	キャベツ	にんじん	ほうれんそう	
	通知試験法対象項目	12	12	12	12	12	
	適合項目数	12	12	12	12	12	
1	アルジカルブ	○	○	○	○	○	
2	イブロバカルブ	○	○	○	○	○	
3	オキサミル	○	○	○	○	○	
4	カルバリル	○	○	○	○	○	
5	ジフルベンズロン	○	○	○	○	○	
6	テブフェノジド	○	○	○	○	○	
7	テフルベンズロン	○	○	○	○	○	
8	ピリミカルブ	○	○	○	○	○	
9	フェノブカルブ	○	○	○	○	○	
10	フルフェノクスロン	○	○	○	○	○	
11	ペンダイオカルブ	○	○	○	○	○	
12	ルフェヌロン	○	○	○	○	○	
○	: 適合						
×	: 不適合(不適合の内訳は真度不適合:1、併行精度不適合:2、室内精度不適合:3)						

表 4 LC-MS/MS 通知法適応外項目結果一覧

No	項目名	さといも	いちご	キャベツ	にんじん	ほうれんそう	
	通知試験法対象外項目	2	2	2	2	2	
	適合項目数	1	1	2	2	2	
1	エチオフェンカルブ	×(3)	×(1,2,3)	○	○	○	
2	クロフルアズロン	○	○	○	○	○	
○	: 適合						
×	: 不適合(不適合の内訳は真度不適合:1、併行精度不適合:2、室内精度不適合:3)						