

GC/MS/MS による農産物の残留農薬等一斉分析法妥当性評価

山口 玲子

(環境保健研究所 健康科学課)

要 旨 農産物の残留農薬等一斉分析法の使用機器を GC/MS から GC/MS/MS に更新する機会に測定項目の見直しを行い、農産物 8 品目に対する妥当性評価を実施した。その結果、評価した農薬等 168 項目のうち農産物により 138~165 項目で測定可能となった。

Key Words : 妥当性評価, GC/MS/MS, 残留農薬等一斉分析法

1. はじめに

農産物の残留農薬等一斉分析法に使用してきた GC/MS を、GC/MS/MS に更新する機会を得た。それに合わせて、測定項目の見直しを行い、使用する混合標準液を変更するとともに、茶の精製方法を一部変更し、厚生労働省医薬食品局安全部長通知平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号「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」(以下「ガイドライン」という)に基づき妥当性評価を実施したので報告する。

2. 試料

ガイドラインに基づき代表的な食品として以下の農産物 8 品目を選択した。

- (1) キャベツ (イオウ化合物を含むもの)
- (2) にんじん (その他)
- (3) こまつな (葉緑素を多く含むもの)
- (4) ばれいしょ (デンプンを多く含むもの)
- (5) あまなつ (果実)
- (6) 茶
- (7) らっかせい (豆類・種実類)
- (8) 小麦粉 (穀類)

にんじんについては、過去の依頼実績が多いことから評価対象に加えた。

3. 方法

ガイドラインに基づき、添加濃度は 0.01ppm (一律基準値) と 0.1ppm の 2 濃度、真度は添加試料を 6 回測定し得られた結果の平均値の添加濃度に対する比を求め、精度は実施者 1 名が 1 日 1 回 (3 併行) 5 日間実施する枝分かれ実験を行った。また、定量下限値は 0.005 ppm とした。各添加濃度の真度および精度の目

標値を表 1 に示した。

表 1 各添加濃度の真度および精度の目標値

濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)
0.01	70~120	25>	30>
0.1	70~120	15>	20>

4. 試薬・試液・精製カラム

4. 1 試薬・試液

(1) 標準液

富士フィルム和光純薬社製農薬混合標準液 PL-1-2、PL-2-1、PL-3-3、PL-4-2、PL-5-1、PL-6-3、PL-11-2 および PL-12-1 を使用した。各農薬濃度が 2ppm になるようにアセトンと n-ヘキサンを 1:1 で混合した溶液で混合希釈後、同溶液で適宜希釈し使用した。

(2) 試薬・試液

その他の試薬、試液は既報^{2),3),4)}に従った。

4. 2 精製カラム

(1) オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム (以下「C18」という)

InertSep C18FF (1g) 6mL (GLサイエンス社製) (野菜、果実に使用)

InertSep C18FF (2g) 12mL (GLサイエンス社製) (穀類、豆類・種実類、茶に使用)

(2) グラファイトカーボン N-プロピルエチレンジアミンミニカラム (以下「GC/PSA」という)

ENVI-carb II/PSA (500mg/500mg) 6mL (スペルコ社製) (野菜、果実に使用)

InertSep GC/PSA (1g/1g) 20 mL (GLサイエンス社製) (穀類、豆類、種実類に使用)

InertSep GC/PSA (2g/1g) 20mL (GLサイエンス社製) (茶に使用)

- (3) シリカゲルミニカラム (以下「SI」という)
InertSep SIFF (1g) 6mL (GLサイエンス社製) (茶に使用)

5. GC/MS/MS 測定条件

測定機器 (Agilent Technologies 社製)

GC : 7890B GC System

オートサンプラー : 7693A Autosampler

MS : 7000D GC/TQ

(1) GC 部

注入方法 : Multi Mode Injection (MMI)

注入口温度 : 70°C (0.06 min) - 600°C/min - 280°C (5min)

注入量 : 10 μL (Analyte Protectants 溶液
1 μL 2層逆転注入)

カラム : VF-5ms

(0.25mm i.d × 30m, 膜厚 0.25 μm)

カラム温度 : 70°C (2min) - 25°C/min - 150°C (0min) - 3°C/min - 200°C (0min) - 8°C/min - 310°C (5min)

キャリアガス : He

流量 : 基本流量は 1.1 あるいは 1.5 mL/min とし、Retention Time Locking (RTL) でクロロピリホスメチルの保持時間が 17.469 分になるように流量を調整した。

(2) MS 部

トランスファーライン温度 : 290°C

イオン源温度 : 320°C

四重極温度 : 150°C

イオン化モード : EI (70eV)

測定モード : Multiple Reaction Monitoring (MRM)

6. 抽出方法

野菜、果実、豆類・種実類および穀類の試験溶液調製方法は既報^{2),3)}に従った。機器更新により検出感度が向上したことから、野菜および果実は試験溶液の定容量を 0.8mL から 4.0mL に変更した。また、豆類・種実類および穀類は抽出溶液採取量を 40mL から 20mL に、試験溶液の定容量を 0.8mL から 2.0mL に変更した (図 1)。

茶では既報⁴⁾から以下の 3 点を変更した。GC/PSA は GC 充填量を 1g から 2g に増量し、葉緑素の更なる精製を目指した。SI は操作性を考慮し、カートリッジ型からシリンジパレル型に変更した。GC/PSA 溶出溶

媒はアセトン n-ヘキサン混液からアセトニトリルトルエン混液に変更し、精製途中での析出を防止した。また、試験溶液の定容量は検出感度の向上に合わせて 0.5mL から 1.0mL に変更した (図 2)。

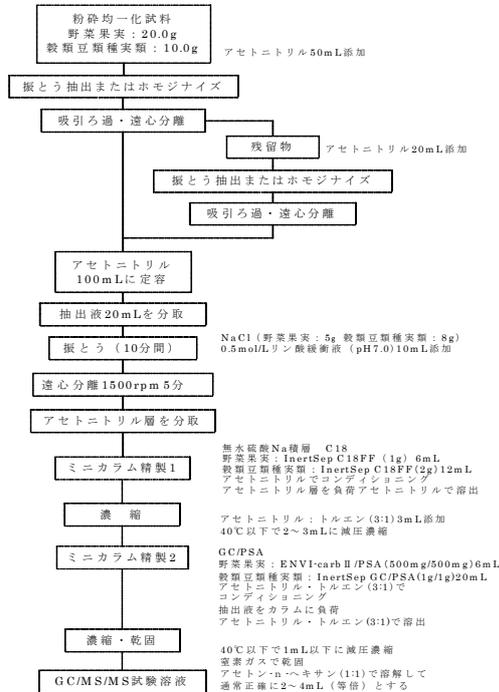


図 1 野菜、果実、豆類・種実類、穀類抽出方法

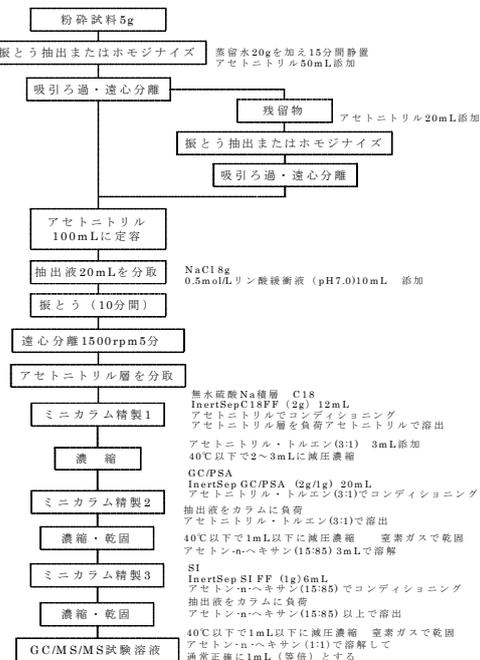


図 2 茶抽出方法

7. 測定項目および妥当性評価結果

測定項目数 168 のうち、適合項目数はキャベツ 161、にんじん 162、こまつな 159、ばれいしょ 157、あま

表 2 つづき

No	項目名	農産物								
		キャベツ 適合項目数	にんじん	こまつな	ばれいしょ	あまなつ	茶	らっかせい	小麦粉	
		161	162	159	157	149	141	139	165	
141	プロマシル	○	○	× (3)	○	○	○	○	○	
142	プロメトリン	○	○	○	○	○	○	○	○	
143	プロモプロピレート	○	○	○	○	○	○	○	○	
144	プロモホス	○	○	○	○	○	○	○	○	
145	プロモホスエチル	○	○	○	○	○	○	× (1)	○	
146	ヘキサクロロベンゼン	× (1) (2)	× (1) (3)	× (1) (3)	× (1) (3)	○	× (1) (2) (3)	× (1) (2) (3)	× (1) (2) (3)	
147	ペナラキシル	○	○	○	○	○	○	○	○	
148	ペノキサコール	○	○	○	○	○	○	○	○	
149	ヘプタクロル	○	○	○	○	○	○	× (1)	○	
150	ベルタン	○	○	○	○	○	○	○	○	
151	ベルメトリン	○	○	○	○	× (1)	○	× (1)	○	
152	ペンコナゾール	○	○	○	○	○	○	○	○	
153	ペンディメタリン	○	○	○	○	○	○	○	○	
154	ペンフルラリン	○	○	○	○	○	○	× (1)	○	
155	ペンフレセート	○	○	○	○	○	○	○	○	
156	ホサロン	○	○	○	○	○	○	○	○	
157	ホスメット	○	○	○	○	○	○	○	○	
158	ホルモチオン	× (1)	× (1) (2) (3)	× (1) (3)	× (1)	× (1) (3)	× (1)	× (1) (2) (3)	× (1) (2) (3)	
159	ホレート	○	○	○	○	○	× (2)	× (1) (3)	○	
160	マラチオン	○	○	○	○	× (1)	○	○	○	
161	ミクロブタニル	○	○	○	○	○	○	○	○	
162	メチダチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	
163	メトキシクロール	○	○	○	○	○	○	○	○	
164	メトラクロール	○	○	○	○	× (1)	○	○	○	
165	メフェナセット	○	○	○	○	○	○	○	○	
166	メフェンビルジエチル	○	○	○	○	○	○	○	○	
167	メブロンル	○	○	○	○	○	○	○	○	
168	レナシル	○	○	○	○	○	○	○	○	

○：目標値適合 ×：目標値を満たさなかったもの

(1)：真度不適合 (2)：併行精度不適合 (3)：室内精度不適合

8. まとめ

4種の野菜（キャベツ、にんじん、こまつな、ばれいしょ）と小麦粉は適合項目数が測定項目数の90%以上となった。一方、あまなつのリモネンや茶のカテキン、らっかせいのピーナッツオイル等、野菜や小麦粉と比較して特有の成分を多く含むこれら3品目は適合項目数が少なくなった。

ホルモチオンはすべての農産物の真度で不適合となり、一斉法での測定は難しいと考えられた。

茶のGC/PSAの溶出溶媒をアセトンヘキササン混液からアセトニトリルトルエン混液に変更したことで精製中の析出はなくなり、また、GCの充填量を多くしたことで試験溶液の色が明らかに薄くなった。変更前には不適合となっていたアザコナゾール、キノクラミン、ミクロブタニルの3項目が適合となったことからある程度効果があったと考えられるが、測定項目が異なるため一概には比較できない。

真度が不適合となった項目では低濃度（0.01ppm）のみが不適合という項目が多くみられた。これは高濃度（0.1ppm）では試験溶液を10倍に希釈して測定するため、夾雑物質の影響がより少なかったことが要因として考えられた。

機器更新に伴い測定項目を変更したことで、以前の測定項目と比較して、実際に検出されている農薬の

測定数を増やすことが可能になると思われる⁵⁾。令和3年度以降の収去検査から測定機器を変更することで、食品安全の向上により一層寄与していきたい。

文献

- 1) 厚生労働省医薬品食品局安全部長通知：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
- 2) 山口 玲子，“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）”，千葉市環境保健研究所年報，第21号：2014，pp.75-78.
- 3) 山口 玲子，“穀類及び種実類の残留農薬一斉分析法の妥当性評価（ガスクロマトグラフ質量分析計）”，千葉市環境保健研究所年報，第22号：2015，pp.63-66.
- 4) 山口 玲子，“ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた茶の残留農薬一斉分析法の検討と妥当性評価”，千葉市環境保健研究所年報，第21号：2014，pp.51-56.
- 5) 厚生労働省，食品中の残留農薬等検査結果，<http://www.mhlw.go.jp>（2021.3.5アクセス）