

## GC/MSMS による農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価

Validation Study on a Simultaneous Determination of Pesticide Residues  
in Agricultural Products by GC/MSMS

安永 恵                      上田 淳司                      紙本 佳奈                      氏家 あけみ  
Megumi YASUNAGA      Atsushi UETA              Kana KAMIMOTO          Akemi UJIKE

## 要 旨

県内に流通している農産物 17 品目について、GC/MSMS による残留農薬の一斉分析法の妥当性評価を行った。品目ごとに、農薬約 300 成分について、2 濃度、2 併行 5 日間の枝分かれ実験を行い、真度、併行精度、室内精度を求めて目標値と比較した。その結果、併行精度、室内精度よりも、真度に問題があり、一律基準濃度で目標値 (70~120%) を上回る品目が多かった。ただし、すべての品目で、90%以上の農薬成分が 50~150%の回収率で検出されており、スクリーニング検査としては有効である。

キーワード：GC/MSMS 残留農薬 一斉分析 妥当性評価

## I はじめに

食品中に残留する農薬等に関する試験法については、その妥当性評価を実施するようガイドライン<sup>1) 2)</sup>で定められている。当所では、通知試験法<sup>3)</sup>である「GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)」、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」の 2 つの一斉試験法に準じて一次試験を行い、必要に応じて告示法や個別試験法等による定量を行っている。ガイドラインでは対象食品ごとに試験法の妥当性を確認することが求められているため、代表的な食品としてガイドラインに示された野菜(ほうれんそう等葉緑素を多く含むもの、キャベツ等イオウ化合物を含むもの、ばれいしょなどデンプンを多く含むもの)及び果実(オレンジ等)に加え、県内に流通している食品衛生監視上要望の多い農産物から順次検討を行っている。今回、ガスクロマトグラフタンデム型質量分析計 (GC/MSMS) で測定可能な農薬約 300 成分について、17 品目の農産物を対象とした妥当性評価の実施結果を取りまとめたので報告する。

## II 方法

## 1 試料

県内で入手したばれいしょ、キャベツ、こまつな、ブロッコリー、レタス、ねぎ、にら、ピーマン、なす、きゅうり、かぼちゃ、ほうれんそう、えだまめ、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、バナナ計 17 品目の野菜果実等を試料とした。

## 2 対象農薬

GC/MS 一斉分析用農薬混合標準液 関東化学製 61 (旧 22)、63 (旧 34)、31 (新 70)、48、51、和光純薬製 PL-11-2 及び個別農薬成分、計 307 種 (異性体、代謝物含む) を対象とした。添加量は 0.01  $\mu\text{g/g}$ 、0.05  $\mu\text{g/g}$  の 2 濃度とした。ただし、メタミドホス、アセフェート、アセタミプリドは 5 倍、p,p'-DDE、p,p'-DDD は 2 倍、ピレトリンは 4 倍濃度となっている。また、一部品目については、LC/MS 一斉法の対象であるアゾキシストロピンを追加した。

農薬混合標準液 31 (85 成分) については、第 1 種特定化学物質に指定されたエンドスルファンを含まない後継品に切替えられたため、平成 27 年度以降の実試料の検査からは混合標準液 70 (83 成分) に  $\alpha$  及び  $\beta$ -エンドスルファンを追加した標準液を用いている。

## 3 装置

使用した装置及び分析条件については、表 1 に示す。個々の農薬成分の SRM 条件については前報<sup>4)</sup> 参照。

## 4 試験溶液の調製

試験溶液の調製方法を図 1 に示す。抽出及び精製法は、通知法<sup>3)</sup> に準じた。

## III 結果及び考察

## 1 試料について

ガイドラインを満たすブランク試料を、収去検体だけでは確保できなかったため、自家製・自家用野菜果実を

表1 装置及び分析条件

GC/MSMS : Thermo Fisher製 TSQ QUANTUM GC
カラム : Agilent製 DB-5MS(0.25mm×0.25μm×30m)
カラム温度 : 50°C(1min)-25°C/min-150°C(0min)-5°C/min-250°C(0min)-10°C/min-280°C(10min) -20°C/min-300°C(7min)
注入口温度 : 240°C(スプリットレス:注入量:1μl) イオン源温度 : 200°C イオン化法 : EI
トランスファーライン温度 : 280°C

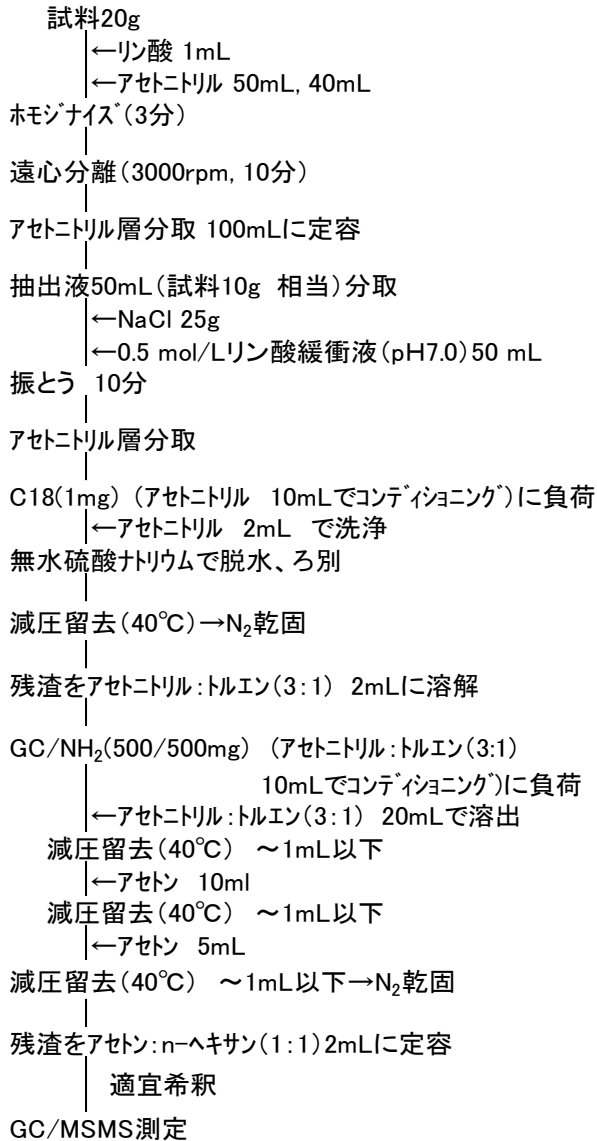


図1 試料調製法フロー図

持ち寄った。内訳は収去品3検体(ブロッコリー、レタス、ほうれんそう)、自家栽培品11検体(ばれいしよ、キャベツ、こまつな、ねぎ、にら、ピーマン、なす、きゅうり、かぼちゃ、えだまめ、レモン)、自家用品3検体(グレープフルーツ、オレンジ、バナナ)であった。それでも完全に無農薬の検体を得るのは困難で、自家製無農薬栽培の野菜も含め5検体(ばれいしよ、にら、えだ

まめ、グレープフルーツ、バナナ)から、いずれも基準値の1/10、定量下限値の1/3未満ではあったが農薬成分が検出された。妥当性評価実施に際し、使用するブランク試料の確保が一番の課題であった。

## 2 添加回収試験結果について

ガイドラインに沿って、添加濃度0.01ppm及び0.05ppmで、分析者1名、2併行5日間の枝分かれ試験を行い、真度、併行精度、室内精度を算出した。品目ごとのマトリックスの影響が大きく異なるため、定量にはそれぞれのマトリックス添加標準を用いた。一斉試験法においては、品目ごとの農薬等の基準値が大きく異なり、基準値濃度での添加が困難である。そのため、「一律基準濃度」と「各農薬等の基準値に近い一定の濃度」の2濃度での添加が認められている。各農薬の基準値の範囲は1品目中5桁以上に及ぶ場合があるため、市販の農薬混合標準液では対応しきれない。また、多成分一斉分析においては、試料由来成分だけでなく、各農薬成分が相互にマトリックス作用を示す場合があり、どのみち正確な定量値を求めるためには、別途個別に農薬の種類と濃度レベルを合わせた添加回収試験を追加して確認する必要がある。よって、主にスクリーニング目的で使用する本法においては、添加濃度を一律基準値と、よく検出される濃度レベルに設定して妥当性評価を行った。その結果を表2に示す。また、食品添加物(防かび剤)としての使用が認められて以来検出頻度が増加しているアゾキシストロピンを、平成26年度からGC/MSMSによるスクリーニング検査の項目に追加した。

選択性については、ブロッコリーのイソキサチオンオキソン、レモンのアジンホスエチル、グレープフルーツのXMC、ゾキサミド、アジンホスエチルの保持時間(RT)に夾雑物による妨害ピークが重なった。また、ばれいしよ、にらからペルメトリンが、えだまめからフェントロチオン、ペルメトリン、ジフェノコナゾール及びイミベンコナゾールが、グレープフルーツからピリプロキシフ

エン、シペルメトリン及びピリダベンが、バナナからクロルピリホスがわずかに検出されたが、すべてガイドラインが示す妨害ピークの許容範囲内であった。

真度及び精度については、品目や添加濃度によって目標値達成農薬成分数が大きく異なっていた。いずれの添加濃度でも8割以上の農薬成分が目標値を満たしていたのは、キャベツ、ブロッコリー、ほうれんそう、レモン、グレープフルーツの5品目のみで、その他は0.01ppmレベルで真度が120%を超えるものが多かった。GC/MSMSは選択性と感度に優れ、多くの農薬成分において、報告定量下限値以下の濃度でも十分検出可能である。検出された農薬の大半は別法で再定量するので、スクリーニング目的の予試験であれば、見落とさないレベルであれば十分だと思われる。併行精度と室内精度の目標値を満たした上で、回収率50～150%の範囲にある農薬成分は284～305成分とどちらの添加濃度でも9割以上を占めており、スクリーニング検査法としては十分適用できると考える。

### 3 残留農薬検出実態について

平成26年度からは、妥当性評価済農産物のみ残留農薬の検査を行っている。平成26年4月～平成27年9月までに分析した16品目130検体について本法で分析を行った全品目92検体から77成分の残留農薬が検出された。その結果を表3に示す。本法で真度と精度の目標値を満たしていない成分については、あらためて告示法、通知法(個別法、LC/MS一斉法)など適当な別法で確認定量した数値を報告しているため、定量下限値未満となっているものが多いが、7割の検体から何らかの農薬が検出されている。このうち8品目12検体については、報告対象外の系列から検出された12成分をそれぞれ追加報告している。内訳は、ばれいしょのクロルプロファム(2検体)、にらのシペルメトリン(2検体)及びプロシミドン、ピーマンのエトフェンプロックス、なすのトルフェンピラド、かぼちゃのエンドリン、キノキシフェン及びディルドリン、ほうれんそうのディルドリン、えだまめのアゾキシストロビン、ジフェノコナゾール、パクロブトラゾール、プロシミドン及びマイクロブタニル、グレープフルーツのシペルメトリンであった。ほうれんそうのディルドリンについては、不検出基準であったため告示法通りGC(ECD)2条件で確認定量した。

ポジティブリスト制度施行後の検査で、残留基準を超過したことは殆どないが、一律基準を中心に基準値の

1/2以上検出される事例は少なくない。速やかに確認定量を行うには、迅速なスクリーニング検査が必要であり、GC/MSMS、GC(FPD)、GC/MS(SIM)で同一試料を並行測定することで、妨害成分の影響等を互いに補完でき、確認同定に要する時間が短縮可能となった。結果、従来GC(FPD、ECD、FTD等)3台GC/MS(SIM)2台で9系列5日以上費やしていたスクリーニング検査が概ね3日に短縮でき、速やかに確認定量に移行できるようになった意義は大きい。

## IV まとめ

県内に流通している農産物17品目について、GC/MSMSによる残留農薬一斉分析法の妥当性評価を行った。すべての品目で、90%以上の農薬成分が50～150%の真度で検出されており、スクリーニング検査としては有効である。

この試験法を用いて検査を実施した農産物130検体中92検体から、定量下限値未満を含め77成分の農薬が検出された。

## 文献

- 1) 「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について」(平成19年11月15日付食安発第1115001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 2) 「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」(平成22年12月24日付食安発第1224号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 3) 「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について」(平成17年1月24日付食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 4) 安永恵他：日常食品中の残留農薬分析法について(妥当性の検討) 香川県環境保健研究センター所報, 11, 99～108(2012)

表2 妥当性評価結果

農薬成分数(異性体、代謝物含む)

品目	目標値達成数 添加0.01/0.05	真度 (回収率%)	0.01ppm添加			0.05ppm添加			品目	目標値達成数 添加0.01/0.05	真度 (回収率%)	0.01ppm添加			0.05ppm添加		
			真度分布	併行精度 目標値×	室内精度 目標値×	真度分布	併行精度 目標値×	室内精度 目標値×				真度分布	併行精度 目標値×	室内精度 目標値×			
ハレインヨ	98/254	×	2			2			キュウリ	237/278	×	2			2		
		<20%	3	2	3	3	3	3			<20%	3	2	2	4	4	4
		<50%	2			4	2	2			<50%	9	1	2	7	1	1
		<70%	5		1	4		1			<70%	8		1	13		1
		70~120%	98			254					70~120%	238		1	279		1
		120%<	188			39					120%<	47			2		
150%<	9			1			150%<	0			0						
300%<	0			0			300%<	0			0						
キャハツ	253/280	×	5			5			カボチャ	185/269	×	2			2		
		<20%	1	1	1	0					<20%	1		1	2	2	2
		<50%	3			6	2	2			<50%	3		1	6	2	2
		<70%	6	2	3	6					<70%	7	1	1	9	1	1
		70~120%	256	2	3	290	3	9			70~120%	186	1		270		1
		120%<	35			0					120%<	104			17		
150%<	1			0			150%<	3			1						
300%<	0			0			300%<	1			0						
コマツナ	93/241	×	2			2			ホウレンソウ	260/266	×	2			2		
		<20%	0			0					<20%	1	1	1	0		
		<50%	5	3	3	3	2	1			<50%	5	2	3	4	1	2
		<70%	3			7	1	1			<70%	26	2	1	11	1	1
		70~120%	93			242					70~120%	267	7	4	277	11	4
		120%<	194	1	1	52	1	1			120%<	5	1		10		
150%<	10			1			150%<	1			3						
300%<	0			0			300%<	0			0						
ブロッコリー	255/258	×	6			4			エタマメ	111/278	×	2			2		
		<20%	1	1	1	0					<20%	0			1	1	1
		<50%	4	1	1	4	2	1			<50%	2	1	1	2	1	
		<70%	7		1	5					<70%	4		2	13	4	3
		70~120%	257	2	2	261	3	1			70~120%	113	1	2	278		
		120%<	31			30					120%<	182			11		
150%<	1			3			150%<	4			0						
300%<	0			0			300%<	0			0						
レタス	155/286	×	2			2			レモン	273/289	×	4			4		
		<20%	0			0					<20%	0			0		
		<50%	8	2	1	7	5	4			<50%	5			6		
		<70%	2			5	1	1			<70%	22	1	1	6		
		70~120%	157	2	1	286					70~120%	275	2	1	291	2	1
		120%<	127			7					120%<	1			0		
150%<	11			0			150%<	0			0						
300%<	0			0			300%<	0			0						
ネギ	138/273	×	3			3			オレンジ (ネーブル)	167/194	×	2			2		
		<20%	1		1	0					<20%	0			0		
		<50%	2	1	1	5		1			<50%	1			0		
		<70%	7		1	9					<70%	1			1		
		70~120%	138			273					70~120%	168	1		195	1	
		120%<	152			17					120%<	134			89		
150%<	4			0			150%<	1			20						
300%<	0			0			300%<	1			1						
ニラ	152/284	×	3			2			グレープ フルーツ	291/288	×	4			4		
		<20%	0			1	1	1			<20%	0			0		
		<50%	1	1	1	5	1	2			<50%	2			2		
		<70%	8	1	1	9	1				<70%	6			6		
		70~120%	152			285		1			70~120%	293	2	2	288		
		120%<	139			4					120%<	1			7		
150%<	4			0			150%<	2			1						
300%<	0			1	1	1	300%<	0			0						
ピーマン	182/285	×	2			2			バナナ	125/272	×	2			2		
		<20%	1	1		0					<20%	0			0		
		<50%	5			6	3	2			<50%	1			1		
		<70%	7			8	1	1			<70%	1			6		
		70~120%	182			286	1				70~120%	125			272		
		120%<	111	1		6					120%<	169			27		
150%<	0			0			150%<	9			0						
300%<	0			0			300%<	1			0						
ナス	107/284	×	5			4											
		<20%	0			0											
		<50%	2	1		6											
		<70%	7			11											
		70~120%	107			285											
		120%<	184	1		1											
150%<	2			0													
300%<	0			0													

<目標値> 濃度 0.001<~<=0.01ppm : 真度(%) 70~120% 併行精度(RSD%) <25% 室内精度(RSD%) <30%  
 濃度 0.01<~<= 0.1ppm : 真度(%) 70~120% 併行精度(RSD%) <15% 室内精度(RSD%) <20%  
 濃度 0.1ppm< : 真度(%) 70~120% 併行精度(RSD%) <10% 室内精度(RSD%) <15%

