

加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法の検討 —レトルトカレーでの性能評価—

常松順子・藤井優寿・河野嘉了・宮地夏海・井邊早春

福岡市保健環境研究所保健科学課

Performance evaluation on Rapid Analysis Method of Pesticide Contamination in Processed Foods (retort-packed curry)

Junko TSUNEMATSU, Masatoshi FUJII, Yoshinori KAWANO,
Natsumi MIYACHI and Saharu IBE

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

近年、加工食品への農薬混入事例が発生している。そのため、健康危機管理上の検査体制強化の一環として、厚生労働省（以下、「厚労省」という。）の事務連絡「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について」¹⁾（以下、事務連絡という。）に準拠し、レトルトカレーに対して添加回収試験(n=3)を行い、性能評価を行った。その結果、GC-MS/MSでは、性能パラメータの目標値（回収率 50~200%, RSD<30%, 以下「目標値」という。）を満足していた化合物数は 171 で、そのうち 159 化合物の回収率が 70~120%であった。GC-FPDでは、目標値を満足していた化合物数は 16 で、そのうち 15 化合物の回収率が 70~120%であった。LC-Q/TOFMSでは、目標値を満足していた化合物数は、厚労省が示した LC-MS による農薬の一斉分析法の I 法が 68, II 法が 16 となり、I 法に比べ II 法は目標値を満足する化合物が少なかった。

Key Words : 農薬 pesticide, 迅速 rapid, 加工食品 processed food, ガスクロマトグラフ・タンデム型質量分析計 GC-MS/MS, 炎光検出器付ガスクロマトグラフ GC-FPD, 高速液体クロマトグラフ・飛行時間型質量分析計 LC-Q/TOFMS

1 はじめに

近年、加工食品への農薬混入事例が発生しており、平成 20 年には中国産冷凍餃子に混入した農薬メタミドホス（有機リン系殺虫剤）による中毒事例が発生した。さらに、平成 25 年には国内産冷凍食品に混入したマラチオン（有機リン系殺虫剤）による健康被害の訴えが散発し、加工食品への消費者の不安が高まる事態に陥った。

農薬による中毒の場合、比較的短時間で健康被害が現れ重篤になる場合も多く、加工食品に混入された場合はその社会的影響も大きい。

一方、加工食品は、穀類及び野菜、肉、魚など様々な食品成分と共に、分析上妨害となる脂肪や香辛料も含まれるため、農産物を対象とした残留農薬試験法では測定

が困難になることが予想される。

このような問題に対し、厚労省は、健康被害の拡大防止の観点から、加工食品中に高濃度に含まれる農薬等を簡便かつ迅速に検出することを目的として、平成 25 年 3 月 26 日事務連絡により、迅速検出法を示した。ただし、これらの方法は、対象食品ごとに評価する必要があることが明記されている。

そこで、当所での健康危機管理上の検査体制強化のため、分析上の妨害となる様々な食品成分や脂肪、香辛料を含むレトルトカレーに対し、3 種類の分析機器を用い、性能評価試験を実施したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市内で販売されているレトルトカレーを購入し、細切均一化したものを用いた。

2.2 試薬等

2.2.1 検量線作成用標準溶液の作成

GC-MS/MS 及び FPD 用混合標準溶液：林純薬工業(株)製 PL2005 農薬 GC/MS Mix I～VI及び7と和光純薬工業(株)製 農薬混合液 PL-11-2 を全て混合し、アセトンを用いて 1.0mg/L に調製した。

GC-MS/MS 及び FPD 用検量線作成用標準液：上記混合標準溶液を、アセトンを用いて適宜希釈し、0.005～0.2mg/L の濃度範囲となるよう段階的に調製した。検量線作成時は、1% (w/v)PEG アセトン溶液を 25 μ L 入れた後、前述の各標準液を 1mL 加えたものを調製した。

LC-Q/TOFMS I 法用混合標準溶液：林純薬工業(株)製 PL2005 農薬 LC/MSMix4～7と和光純薬工業(株)製ネオニコチノイド系農薬混合標準液を全て混合し、メタノールを用いて 1.0mg/L (イミダクロプリド・チアクロプリド・チアメトキサムは 2.0mg/L) に調製した。

LC-Q/TOFMS I 法用検量線作成用標準液：上記混合標準溶液を、メタノールを用いて適宜希釈し、0.001～0.02mg/L (イミダクロプリド・チアクロプリド・チアメトキサムは 0.002～0.04mg/L) の濃度範囲となるよう段階的に調製した。

LC-Q/TOFMS II 法用混合標準溶液：林純薬工業(株)製 PL2005 LC/MSMix8～10 を全て混合し、メタノールを用いて 1.0mg/L に調製した。

LC-Q/TOFMS II 法用検量線作成用標準液：上記混合標準溶液を、メタノールを用いて適宜希釈し、0.001～0.02mg/L の濃度範囲となるよう段階的に調製した。

2.2.2 その他試薬等

GC-SPD 測定 RT 確定用標準品：フェニトロチオン、テルブホス、クロロピリホス、マラチオン、和光純薬工業(株)製有機りん農薬混合液 FA-3, RESTEK 社製 GC Multiresidue Pesticide Standard #9-OPP, すべての標準品は残留農薬試験用を用いた。

1% (w/v)PEG アセトン溶液：ポリエチレングリコール 300 (平均分子量 300：一級品) を 1g 秤とり、アセトンで 100mL にメスアップする。

カートリッジカラム：

ケイソウ土カラム：ジーエルサイエンス(株)製 (2mL)

C18 カラム：ジーエルサイエンス(株)製 InertSep

C18FF(1g/6mL)

GC/PSA カラム：ジーエルサイエンス(株)製 InertSep GC/PSA (50mg/200mg/6mL)

0.2 μ m フィルター：アドバンテック東洋(株)製 PTFE

13HP020AN を使用した。

ガラス繊維ろ紙：アドバンテック東洋(株)製 GA200 を使用した。

その他の試薬：HPLC 用又は残留農薬試験用を使用した。

2.3 装置及び測定条件

2.3.1 GC-MS/MS

ガスクロマトグラフ：Thermo Fisher社製TRACE1300

注入口温度：270 $^{\circ}$ C

カラム：DB-5MS+DG(0.25mmi.d. \times 30m, 0.25 μ m)

カラム温度：50 $^{\circ}$ C(1min)–25 $^{\circ}$ C/min–125 $^{\circ}$ C–10 $^{\circ}$ C/min–300 $^{\circ}$ C(10min)–10 $^{\circ}$ C/min–310 $^{\circ}$ C(5min)

キャリアーガス流量：1mL/min

注入量：2.0 μ L(スプリットレス；1min)

タンデム型質量分析計：Thermo Fisher社製 TSQ8000Evo

イオン化電流：100 μ A

イオン化モード(電圧)：EI(70eV)

イオン源温度：300 $^{\circ}$ C

インターフェース温度：280 $^{\circ}$ C

2.3.2 GC-SPD

ガスクロマトグラフ：SIMAZU FPD-GC2010 Plus

注入口温度：270 $^{\circ}$ C

カラム：Rtx-OPPesticides (0.32mmi.d. \times 30m, 0.50 μ m)

カラム温度：60 $^{\circ}$ C(1min)–40 $^{\circ}$ C/min–140 $^{\circ}$ C–6 $^{\circ}$ C/min–310 $^{\circ}$ C(5min)

キャリアーガス流量：2.5mL/min

注入量：3.0 μ L(スプリットレス；1min)

検出器温度：310 $^{\circ}$ C

2.3.2 LC-Q/TOFMS

液体クロマトグラフ：Agilent 社製 1260Infinity

分析カラム：Waters 社製 Atrantis T3

2.1mm i.d. \times 100mm, 3.0 μ m

移動相：A 液：5 mmol/L 酢酸アンモニウム

B 液：アセトニトリル

グラジエント条件：表 1 に示した。

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

注入量：5 μ L

飛行時間型質量分析計：Agilent 社

6530Accurate-Mass Q-TOF

イオン化法及びキャピラリー電圧：ESI

正イオンモード：4000 V 負イオンモード：-4000V

ネブライザ圧力：50 psi, 乾燥ガス：10L/min (280 $^{\circ}$ C)

シーガス：12L/min (400 $^{\circ}$ C)

フラグメンター電圧：130 V

スキャン範囲：m/z 100-1000

リファレンスマス

正イオンモード：121.0509 及び 922.0098

負イオンモード：112.9856 及び 980.0614

表1 LC-Q/TOFMSによるグラジエント条件

時間 (min)	A (%)	B (%)	流速 (mL/min)
0.0	100	0	0.2
10.0	100	0	0.2
20.0	10	90	0.2
33.0	10	90	0.2
33.1	100	0	0.3
45.0	100	0	0.3

2.4 試験溶液の調製

試験溶液調製のフローチャートを図1に示す。

サンプル量については、健康危機管理事案発生時に検体量が十分に取れない可能性も考慮し、厚労省の迅速検出法-2の1/2スケールの5gとした。抽出過程で用いる酢酸エチルと無水硫酸ナトリウムについてもスケールダウンし、抽出操作を行った。

精製操作については、厚労省の迅速検出法-2に準拠して行った。

2.5 性能評価試験

レトルトカレーにおいて、①GC-MS/MS及びGC-FPD用、②LC-Q/TOFMS I法用、③LC-Q/TOFMS II法用の3種類について、それぞれ評価濃度0.1ppmになるように添加試料3個を調製した。添加試料はサンプル中の脂肪が分離しないよう40℃程度に温めながら調製し、図1のフローチャートに従い分析を行い、事務連絡に従い選択性・回収率・併行精度を評価した。また、検量線の最下点濃度についても、試験法の信頼性保証として繰返し測定(n=3)を行い、RSD>10%でバラツキが大きい化合物は、評価対象から外した。

3 結果及び考察

3.1 GC-MS/MSでの性能評価試験結果

GC-MS/MSでは、農薬265化合物について、添加回収試験(n=3)を行った。表2に各回収率範囲の成分数を表3

表2 GC-MS/MS及びGC-FPDでの各回収率の成分数

回収率	成分数	
	GC-MS/MS	GC-FPD
<50%	6	0
≥50<70%	12	1
≥70<120%	159	15
≥120<150%	0	0
≥150<200%	0	0
>200%	0	0
評価基準 (50~200)	171	16

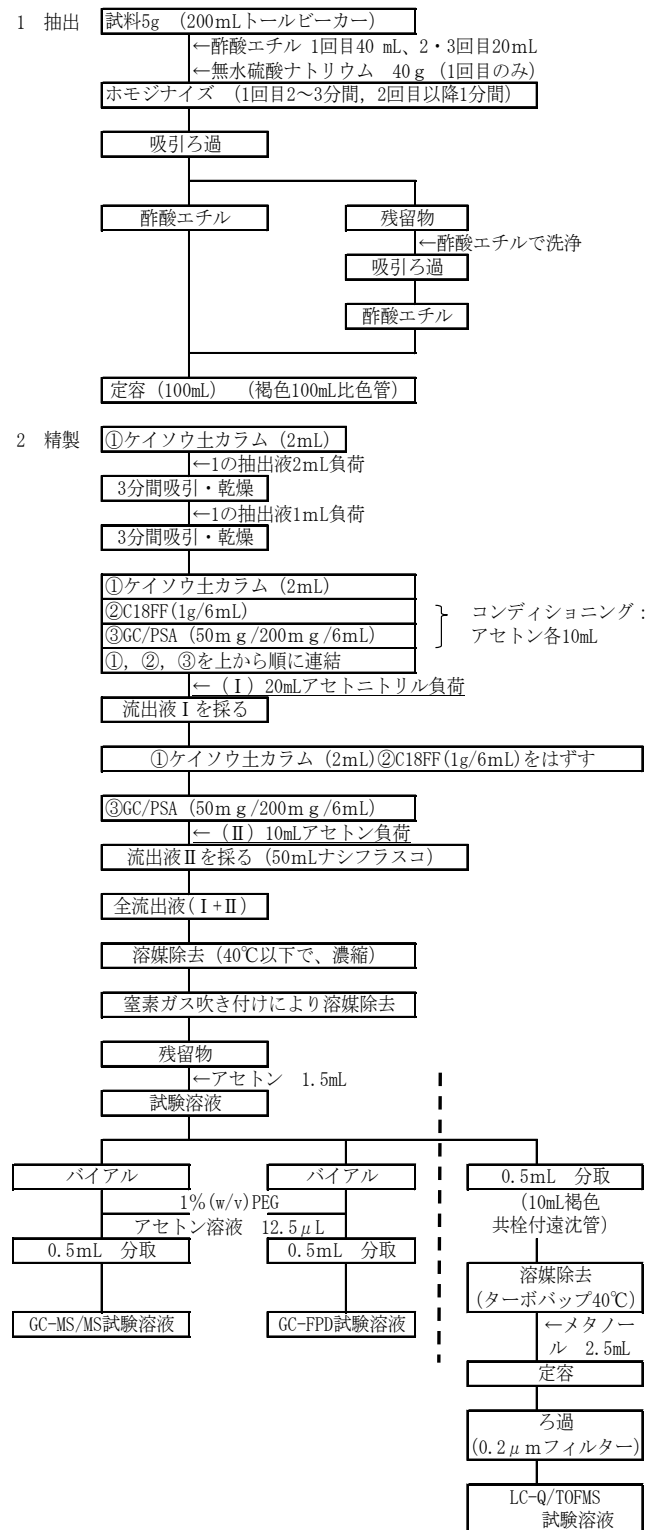


図1 試験溶液調製のフローチャート

に目標値を満足した成分の性能評価試験結果 (平均値) を示す。これらの値について、事務連絡で示された性能パラメータの目標値 (回収率 50~200%, RSD<30%, 以下「目標値」という。) と比較した結果、目標値を満足していた化合物数は171で、そのうち159化合物の回収

表3 GC-MS/MS で目標値を満足した成分の性能評価試験結果(平均値)

化合物	CV (%)	回収率 (%)	化合物	CV (%)	回収率 (%)	化合物	CV (%)	回収率 (%)
alpha_BHC	8.0	67.2	Disulfoton	5.4	71.0	Omethoate	8.8	88.5
beta_BHC	1.5	102.7	Edifenphos	4.6	81.5	Oxadiazon	3.9	80.1
gamma_BHC	8.3	74.6	Endosulfan, alpha-	17.9	70.1	Oxadixyl	10.1	87.5
pp_DDD	15.9	76.7	Epoxiconazole	5.9	92.3	Paclbutrazol	5.0	94.4
pp_DDE	11.1	90.8	Esprocarb	7.2	86.5	Parathion ethyl	8.6	98.8
pp_DDT	9.4	90.1	Ethalfuralin	5.0	78.9	Parathion methyl	4.0	84.6
op_DDT	9.6	89.2	Ethion	9.9	92.5	Penconazole	5.8	93.6
Acetamiprid	4.4	88.4	Ethofumesate	4.7	90.3	Pendimethalin	8.2	90.7
Acetochlor	7.4	87.3	Ethoprophos	4.1	62.2	Perthane(Ethylan)	8.4	86.6
Alachlor	2.0	85.2	Etofenprox	7.8	86.3	Phenothrin 1,2	2.8	88.3
Aldrin	10.7	71.2	Etrimfos	3.9	81.9	Phenthoate	10.8	91.5
alpha_Chlorfenvinphos	5.8	95.6	Fenamidon	8.0	81.7	Phorate	8.8	64.0
beta_Chlorfenvinphos	3.0	84.8	Fenamiphos	12.0	90.6	Phosalone	19.3	79.3
Ametryn	3.7	92.8	Fenarimol	5.7	96.4	Phosphamidon	5.6	94.3
Atrazine	10.2	98.3	Fenchlorfos(Ronnel)	1.3	77.7	Piperonyl butoxide(PBO)	5.6	88.8
Benalaxyl	9.8	96.4	Fenitrothion	9.4	80.4	Piperophos	6.9	92.0
Benfluralin	9.1	80.1	Fenothiocarb	2.3	90.9	Pirimiphos methyl	5.5	91.0
Benfuresate	9.2	88.2	Fenpropathrin	12.3	91.6	Pretilachlor	7.8	85.3
Benoxacor	6.7	86.9	Fenpropimorph	3.9	90.3	Procymidone	1.9	92.8
Bifenthrin	7.0	89.5	Fensulfiothion	14.0	73.9	Profenofos	12.0	80.0
Bitertanol 1,2	6.4	92.2	Flamprop methyl	9.6	87.3	Prohydrojasmon 1,2	5.9	83.0
Bromacil	4.3	82.3	Fluacrypyrim	9.2	85.1	Propachlor	1.3	67.6
Bromobutide	6.4	111.0	Fludioxonil	13.9	88.1	Propanil	2.7	93.2
Bromophos methyl	1.9	83.7	Flumiclorac pentyl	9.6	82.4	Propargite 1,2	7.7	84.7
Bromopropylate	5.8	93.7	Fluridone	6.5	87.9	Propazine	6.7	100.0
Bupirimate	12.0	96.0	Flutolanil	4.3	88.2	Propoxur	13.5	63.4
Buprofezin	11.1	90.5	Flutriafol	3.4	98.5	Propyzamide	3.9	99.8
Butachlor	3.0	91.0	Fthalide	9.4	85.0	Pyrazophos	13.1	75.1
Butamifos	5.8	93.5	Furilazole	16.1	78.3	Pyributicarb	5.6	97.9
Cadusafos	4.7	77.1	Halfenprox	8.8	92.8	Pyridaben	6.7	91.4
Cafenstrole	21.5	72.4	Heptachlor	9.6	72.0	Pyrimethanil	5.1	87.7
Chlorbenseide	8.0	73.1	Hexaconazole	5.0	84.4	Pyriminobac methyl,E-	6.3	77.4
Chlorbufam	6.2	96.8	Hexazinone	4.1	91.3	Pyriminobac methyl,Z-	11.7	87.5
Chlorobenzilate	10.4	84.8	Imibenconazole desbenzyl	10.9	89.5	Pyriproxyfen	6.1	87.1
Chlorpyrifos	3.2	89.2	Iprobenfos	7.9	92.4	Pyroquilon	3.3	88.5
Chlorpyrifos methyl	19.9	71.8	Isazophos(Miral)	6.4	91.4	Quinoxifen	6.3	75.0
Chlorthal dimethyl(DCPA)	10.4	79.4	Isofenphos	5.1	84.5	Simazine	5.1	94.9
Cimidon ethyl	18.6	52.7	Isofenphos_oxon	3.5	88.9	Simetryn	5.4	91.6
cis_Permethrin	0.8	95.8	Isoprocarb	5.3	64.4	Tebuconazole	7.2	89.6
trans_Permethrin	5.1	91.4	Isoprothiolane	8.7	91.6	Tefluthrin	8.6	92.9
Clomazone	5.9	86.7	Isoxadifen_ethyl	4.3	90.4	Terbacil	6.3	98.7
Cyanazine	1.1	91.7	Isoxathion	2.5	89.9	Terbufos	9.1	74.3
Cyanophos	2.0	78.9	Kresoxim methyl	8.3	84.6	Terbutryn	1.9	93.3
Cyhalofop butyl	10.4	89.8	Lenacil	8.4	93.4	Tetrachlorvinphos	4.8	86.6
Cyproconazole	11.6	88.2	Malathion	5.5	88.2	Tetradifon	11.4	83.9
Demeton-S-methyl(Methyldemeton)	8.8	54.4	Mecarbam	5.9	91.9	Thifluzamide	7.3	77.5
Diallate 1,2	13.7	65.0	Mefenacet	9.3	86.8	Thiobencarb	10.7	88.2
Dichlofenthion	4.9	81.9	Mefenpyr diethyl	8.3	86.8	Thiometon	1.7	69.5
Dichloran	3.6	78.2	Mepronil	7.3	94.8	Tolclofos methyl	6.5	84.3
Diclofop methyl	3.6	90.3	Methidathion	10.6	82.1	Tolfenpyrad	1.6	95.8
Dicrotophos	5.8	103.3	Methoxychlor	6.6	93.2	Triadimefon	4.4	92.8
Dicyclomet 1,2	3.0	94.7	Metolachlor	4.4	89.7	Triadimenol 1,2	10.2	88.9
Dieldrin	13.8	67.3	Metominostrobin,E-	6.5	88.1	Tribuphos	4.0	87.9
Diethofencarb	2.2	94.5	Metominostrobin,Z-	8.3	88.2	Tricyclazole	8.1	84.0
Dimpiperate	4.7	91.5	Meviphos	2.3	65.9	Trifluralin	10.9	80.9
Dimethenamid	7.5	86.3	Monocrotophos	5.7	103.2	Uniconazole_P	13.5	72.2
Dimethoate	2.2	115.5	Myclobutanil	7.5	77.9	Vinclozolin	8.7	88.9
Dimethylvinphos E,Z	5.9	89.7	Naphthylacetamide,1-(NAD)	2.2	93.9	XMC	7.6	71.6
Dioxathion	20.1	84.8	Napropamide	14.6	85.0			
Diphenamid	8.9	89.6	Nitrothal-isopropyl(Nitrothal)	5.6	97.1			

率が70~120%であった。

評価濃度0.1ppmに対し、回収率の最低は50%であったため、検量線の最下点濃度を0.005mg/Lに設定した。この濃度は、収去検査時に使用する農産物の農薬等試験の検量線最下点濃度より低い濃度であることから、繰返し測定(n=3)を行い、化合物毎の感度を確認した。

その結果、53化合物については、RSD>10%でバラツキが大きかったため、感度不足として今回の評価対象から外したが、添加回収試験(n=3)(測定濃度:0.01mg/L)の結果50~200%であり、そのうち47化合物の回収率は70~120%であった。評価濃度0.1ppmは、急性参照用量が示されている農薬等の中で最も小さな値であるトリアゾホスの急性参照用量(0.001 mg/kg 体重/日)を用いたことから、今回の結果で感度不足となった化合物のうち回収率50~200%の53化合物については、定性結果として原因物質の推定が可能な化合物と考えられた。

3.2 GC-FPD での性能評価試験結果

当所でのFPDによる有機リン系農薬の分析は、多くの有機リン系農薬を一度に測定するために開発されたRESTCK社製のRtx-OPPesticidesを使用している²⁾。このカラムはEPA法8141A規定の53成分が測定可能である。厚生省は迅速検出法を行うにあたって、信頼性保証として、添加試料を少なくとも1個同時に分析し、回収率を確認することとしている。そこで、添加回収試験を迅速に実施できる検査体制とするため、GC-FPDでも、GC-MS/MSと同じ混合標準液を使用し、回収率を確認した。

各有機リン農薬化合物のRT確定については、4種類の標準品(フェントロチオン、テルブホス、クロロピリホス、マラチオン)の測定とともに、Restek社のPro EZGC Chromatogram Modelerを用いたRtx-OPPesticidesでの化合物のRT情報と、上野ら³⁾のRtx-OPPesticidesでのRetention Index情報を用いた。その結果、直接測定によりRTを確定したテルブホス、クロロピリホス、マラチオンを含む23成分のRTを確定した。なお、フェントロチオンについては、混合標準液では他の成分と重なってしまい、確定できなかった。

評価濃度0.1ppmに対し、回収率の最低は50%であったため、検量線の最下点濃度を0.005mg/Lに設定した。その濃度における繰返し測定(n=3)を行った結果は、全てRSD≤10%と良好であった。性能評価試験での添加回収試験(n=3)結果として、表2に各回収率範囲の成分数を、表4に目標値を満足した成分の性能評価試験結果(平均値)を示す。これらの値について、目標値を満足していた成分は16成分で、そのうち15成分の回収率が70~120%であった。

表4 GC-FPDで目標値を満足した成分の性能評価試験結果(平均値)

確認 RT (min)	化合物名	分離	CV (%)	回収率 (%)
10.95	Mevinphos		3.1	74.9
12.45	Ethoprophos	×	3.4	85.7
12.53	Phorate	×	7.5	76.3
13.66	Diazinon		4.3	95.1
13.83	Terbufos		4.1	87.7
13.96	Fonofos		5.4	95.0
14.42	Omethoate	×	2.4	111.8
15.33	Dichlofenthion		5.0	92.3
15.76	Monocrotophos	×	3.1	111.7
16.31	Cyanophos		3.4	106.8
16.79	Chlorpyrifos		7.8	106.3
17.02	Fenthion		7.0	104.4
17.89	Parathion methyl	×	3.3	110.4
18.10	Malathion		3.3	105.1
18.82	Isofenphos		2.9	119.1
21.64	Isoxathion		4.1	112.9
22.39	Edifenphos	×	1.5	118.1
23.71	Cyanofenphos		2.0	104.2
23.88	Leptophos		8.7	68.7
24.03	Fensulfothion		1.1	108.7
25.32	Piperophos	×	1.6	114.2
26.02	Azinphos-methyl		6.6	79.4
26.27	Phosalone		7.5	98.2

なお、RTを確定した23成分のうち7成分は、分離が十分でなかったため評価対象から外したが、添加回収試験(n=3)の結果は目標値を満たしていた。これら7成分は、今回の検討では分離が十分ではなかったが、健康危機管理事案発生時には、単独の化合物を推定する可能性が高いことから、迅速検出法で推定可能な化合物であると考えられた。

また、小林ら⁴⁾は、有機リン系農薬39種類を含む57種類に対し、GC-MS及びGC-FPDを用いた加工食品中農薬の迅速分析法について報告している。今回の当所の結果は、GC-FPDで対象となる農薬が小林らの報告より少なかったが、回収率70~120%以外の農薬の占める割合はGC-MS/MSの結果よりも少なく、GC-FPDでの測定の方がやや安定して定量できる傾向が見られたという小林らの報告と同様の結果であった。

3.3 LC-Q/TOFMS での性能評価試験結果

当所での食品中の残留農薬試験法ではLC-MS/MSを使用している。LC-MS/MS分析は、選択性が高く高感度であるが、化合物同定については、GC/MSで汎用されているようなライブラリの整備は十分でない。一方、LC-Q/TOFMSでは、精密質量による化合物同定が可能で

ある。

健康危機管理事案が発生した場合、迅速に原因物質を推定できることが重要であるため、未知物質の精密質量による化合物同定が可能な LC-Q/TOFMS を用いた。

また、前述のとおり、添加回収試験を迅速に実施できる検査体制とするため、収去検査の残留農薬試験で使用している LC-MS/MS と同じ混合標準液と分析カラム

(Waters 社製 Atrantis T3) で検討した。

厚労省の LC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物) では、対象農薬が I 法と II 法と 2 つのグループに分かれている。標準品の林純薬工業(株)製 PL2005 LC/MSMix は 4~7 が I 法対応、8~10 が II 法対応で調製されており、当所ではそれぞれの対象農薬を 2 つのグループに分けて分析している。そこで今回も分けて分析することとし、I 法グループにはネオニコチノイド系農薬を混合した。ただし、II 法については、LC/MS による農薬等の一斉試験法 II (農産物) で行う酸添加は行わず、2 法とも同じ分析操作とした。

測定条件については、① I 法と II 法の農薬混合標準液 20ppb についてそれぞれスキャンモードでの正イオン・負イオンの測定を行い、② Agilent 社の Molecular Feature データベース検索によりターゲットイオンで一致率 90% 以上の化合物だけを抽出し、③②で得られた化合物リストの情報により定量用メソッドを作成した。これら①~③については、性能評価試験データを用いた。

データベース検索により一致率 90% 以上の化合物数は、I 法正イオン : 99, I 法負イオン : 39, II 法正イオン : 46, II 法負イオン : 44 であった。なお、I 法正イオンのうち、カルボキシとメタクリホスについては、回収率は 78% であったが、今回は MS/MS による化合物確定は行わなかったため評価対象から外した。

表 5 LC-Q/TOFMS での各回収率範囲の成分数

回収率	I 法		II 法	
	Posi	Nega	Posi	Nega
<50%	14	0	14	8
≥50<70%	16	5	7	4
≥70<120%	35	20	10	5
≥120<150%	0	2	0	0
≥150<200%	0	0	0	0
>200%	0	0	0	1
評価基準 (50~200)	51	27	17	9

性能評価試験としては、I 法 II 法それぞれで添加回収試験(n=3)を行った。表 5 に各回収率範囲の成分数を、表 6 及び表 7 に目標値を満足した化合物の性能評価試験結果(平均値)を示す。今回の結果で、これらの値について

目標値を満足していた化合物数は、I 法正イオン : 51, I 法負イオン : 27, II 法正イオン : 17, II 法負イオン : 9 であった。これら化合物のうち、正イオン負イオン両方で目標値を満足しているものが、I 法で 10 化合物、II 法で 9 化合物存在した。従って、目標値を満足していた化合物数は、I 法が 68, II 法が 17 であり、I 法に比べ II 法で目標値を満足する化合物が少なかった。

4 まとめ

健康危機管理上の検査体制強化のため、様々な食品成分と共に分析で妨害となる脂肪や香辛料を含むレトルトカレーに対して、厚労省の迅速検出法-2 に準拠し、GC-MS/MS, FPD, LC-Q/TOFMS の 3 種類の分析機器を用いて性能評価試験を行った結果、以下の結果が得られた。

1. GC-MS/MS では、目標値を満足していた化合物数は 171 で、そのうち 159 化合物の回収率が 70~120% であった。また、今回の結果で感度不足となった化合物のうち回収率 50~200% の 53 化合物については、定性結果として原因物質の推定が可能な化合物と考えられた。

2. GC-SPD では、GC-MS/MS と同じ混合標準液を使用し、テルブホス、クロロピリホス、マラチオンを含む 23 化合物の RT を確定した。目標値を満足していた化合物数は 16 で、そのうち 15 化合物の回収率が 70~120% であった。なお、RT を確定した 23 成分のうち 7 成分は、混合標準液での今回の検討では分離が十分ではなかったが、添加回収試験(n=3)結果は目標値を満たしていたことから、迅速検出法で推定可能な化合物であると考えられた。

3. LC-Q/TOFMS では、対象農薬を I 法と II 法の 2 つのグループに分けたが、2 法とも同じ分析操作で行った。

I 法と II 法それぞれで、Molecular Feature データベース検索で一致率 90% 以上の化合物による定量メソッドを作成し測定条件とした。正イオン負イオン両方で目標値を満足しているものが、I 法で 10 化合物、II 法で 9 化合物存在したため、目標値を満足していた化合物数は、I 法が 68, II 法が 17 となり、I 法に比べ II 法で目標値を満足する化合物が少なかった。

文献

- 1) 厚労省事務連絡:加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について、平成 25 年 3 月 26 日
- 2) 畑野 和広:キャピラリー・ガスクロマトグラフ/ 共注入法の PEG 農産物中の有機リン系農薬同時定量法への適用,福岡市保健環境研究所報, 28, 74~78, 2002

3) 上野英二, 大島晴美, 斎藤 勲, 松本 浩: デュアルカラム GC-FPD, NPD による野菜・果実中の有機リン系農薬の多成分分析, 食品衛生学雑誌 42, 385~393, 2001

4) 小林麻紀, 大塚健治, 田村康宏, 富澤早苗, 上條恭子 岩越景子, 佐藤千鶴子, 永山敏廣 高野伊知郎: GC-MS 及び GC-FPD を用いた加工食品中混入農薬の迅速分析法の検討, 食品衛生学雑誌 52, 226~236, 2011

表 6 LC-Q/TOFMS で目標値を満足した成分の性能評価試験結果 (I 法・平均値)

		ポジティブ測定				ネガティブ測定					
		CV%	回収率%	CV%	回収率%	CV%	回収率%	CV%	回収率%		
Acetamiprid	(M+H)+	1.2	98.5	Indanofan	(M+H)+	9.6	54.9	Acetamiprid	(M-H)-	1.2	103.0
Anilofos	(M+H)+	7.1	62.8	Iprovalicarb	(M+H)+	0.9	99.6	Boscalid	(M-H)-	2.1	86.5
Azafenidin	(M+H)+	2.2	80.2	Isoxadifen-ethyl	(M+NH4)+	7.1	80.7	Carpropamid	(M-H)-	6.6	67.8
Azoxystrobin	(M+H)+	0.7	88.6	Linuron	(M+H)+	12.8	68.3	Chloridazon	(M-H)-	3.4	100.8
Butafenacil	(M+H)+	3.5	85.5	Mepanipyrim	(M+H)+	3.8	57.2	Chloroxuron	(M-H)-	2.3	110.0
Carbaryl	(M+H)+	5.0	85.5	Methiocarb	(M+H)+	12.9	69.1	Chromafenozide	(M-H)-	13.4	126.4
Carbofuran	(M+H)+	4.0	90.0	Methomyl	(M+H)+	6.9	57.9	Clomeprop	(M-H)-	1.8	66.6
Chloridazon	(M+H)+	0.1	90.7	Methoxyfenozide	(M+H)+	11.3	62.8	Clothianidin	(M-H)-	2.9	94.6
Chromafenozide	(M+H)+	1.9	93.3	Monolinuron	(M+H)+	2.9	82.9	Cumyluron	(M-H)-	2.0	97.4
Cloquintocet mexyl	(M+H)+	4.9	80.5	Nitenpyram	(M+H)+	0.8	64.2	Cyflufenamid	(M-H)-	5.0	101.0
Cumyluron	(M+H)+	2.9	77.4	Oxamyl	(M+H)+	18.8	82.1	Dimethirimol	(M-H)-	2.6	111.5
Cyazofamid	(M+H)+	4.9	66.1	Oxaziclomefone	(M+H)+	2.7	86.8	Diuron	(M-H)-	3.8	106.7
Cyflufenamid	(M+H)+	10.6	56.2	Oxycarboxine	(M+H)+	1.2	96.0	Dymuron	(M-H)-	0.8	94.2
Cyprodinil	(M+H)+	1.0	88.9	Pencycuron	(M+H)+	7.6	66.4	Flufenoxuron	(M-H)-	4.3	109.7
Dimethirimol	(M+H)+	5.1	87.9	Pirimicarb	(M+H)+	1.9	102.1	Hexaflumuron	(M-H)-	7.4	58.4
Dimethomorph(E)1	(M+H)+	6.4	99.5	Pyrifthalid	(M+H)+	2.8	90.5	Imidacloprid	(M-H)-	2.3	83.9
Diuron	(M+H)+	4.0	84.1	Pyriproxyfen	(M+NH4)+	7.7	73.1	Iprovalicarb	(M-H)-	1.4	123.6
Dymuron	(M+H)+	2.4	82.7	Simeconazole	(M+H)+	18.4	52.3	Lufenuron	(M-H)-	2.5	70.5
Fenoxycarb	(M+H)+	13.5	56.9	Tebufenozide	(M+H)+	0.9	97.7	Methoxyfenozide	(M-H)-	7.2	92.8
Fenpyroximate(Etype)1	(M+H)+	2.2	80.8	Tebuthiuron	(M+H)+	0.1	98.3	Novaluron	(M-H)-	3.4	95.5
Fenpyroximate(Ztype)2	(M+H)+	6.3	72.3	Tetrachlorvinphos	(M+H)+	10.9	68.6	oryzalin	(M-H)-	3.0	65.2
Flufenacet	(M+H)+	7.0	67.0	Thiacloprid	(M+H)+	0.8	96.6	Parathion-ethyl	(M-H)-	10.6	61.8
Fluridon	(M+H)+	1.5	86.7	Thiamethoxam	(M+H)+	3.8	75.2	Pencycuron	(M-H)-	6.1	104.6
Furametpyr	(M+H)+	1.8	89.9	Thiodicarb	(M+H)+	4.9	64.1	Simeconazole	(M-H)-	1.7	100.6
Furathiocarb	(M+H)+	2.3	88.2					Thiacloprid	(M-H)-	2.0	92.5
Imazalil	(M+H)+	2.3	75.7					Triflumuron	(M-H)-	1.0	99.4
Imidacloprid	(M+H)+	0.4	79.6					Triticonazole	(M-H)-	3.0	92.8

表 7 LC-Q/TOFMS で目標値を満足した成分の性能評価試験結果 (II 法・平均値)

		ポジティブ測定				ネガティブ測定					
		CV%	回収率%	CV%	回収率%	CV%	回収率%	CV%	回収率%		
Flumetsulam	(M+H)+	12.7	51.2	Chlorimuron ethyl	(M+H)+	4.1	73.6	Chlorsulfuron	(M-H)-	1.7	60.2
Chlorsulfuron	(M+H)+	4.6	67.2	Penoxsulam	(M+H)+	1.5	98.1	Halosulfuron methyl	(M-H)-	10.6	91.5
Trifloxystrobin	(M+Na)+	4.3	65.7	Cloransulam-methyl	(M+H)+	4.4	80.9	Penoxsulam	(M-H)-	1.7	88.4
Sulfosulfuron	(M+H)+	3.6	95.5	Diclosulam	(M+H)+	5.2	81.0	Primisulfuron methyl	(M-H)-	10.1	87.4
Florasulam	(M+H)+	7.6	79.8	Primisulfuron methyl	(M+H)+	2.7	91.4	Prosulfuron	(M-H)-	2.1	85.9
Pyrazosulfuron-ethyl	(M+H)+	2.6	66.8	Triflusulfuron methyl	(M+H)+	8.2	54.1	Pyrazosulfuron-ethyl	(M-H)-	2.1	82.6
Tribenuron methyl	(M+H)+	1.9	65.0	Sulfentrazone	(M+H)+	2.3	102.3	Sulfentrazone	(M-H)-	4.9	66.7
Halosulfuron methyl	(M+H)+	3.9	90.8					Sulfosulfuron	(M-H)-	2.3	65.5
Prosulfuron	(M+H)+	0.3	94.7					Tribenuron methyl	(M-H)-	9.4	53.2