

はっさく中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価

保健科学課 微量分析担当

1 はじめに

平成 18 年 5 月 29 日に食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制度が導入され、新たに多くの農薬について暫定基準が設定された。これに対応するため、当所では高感度で選択性が高いガスクロマトグラフ・タンデム型質量分析計（以下「GC-MS/MS」という。）及び高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計（以下「LC-MS/MS」という。）を用いて農産物中の残留農薬一斉試験を実施している。

一方、平成 22 年 12 月に「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」が改正され^{1) 2)}（以下「ガイドライン」という。）、食品衛生法に定められた規格基準への適合性について判断を行う試験に適用されることとなった。そこで、当所で使用している試験法について、ガイドラインに従って妥当性評価を実施したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

対象農薬が検出されていないことを事前に確認したはっさくを用いた。

2.2 試薬等

農薬混合標準原液：林純薬工業(株)製 PL2005 農薬 GC/MS Mix I～VI及び7, LC/MS Mix4～10

標準品：上記の農薬混合標準原液に含まれていない標準品は和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、Dr. Ehrenstorfer GmbH 社、Riedel de Haën 社製残留農薬分析用を用いた。

0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH7.0)：リン酸水素二カリウム 52.7 g 及びリン酸二水素カリウム 30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層(GC/NH₂)ミニカラム：ジーエルサイエンス(株)製 InertSep GC/NH₂(1g/1g)をあらかじめアセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 10 mL でコンディショニングして使用した。

ろ紙：アドバンテック東洋(株)製ろ紙 5A を使用した。

その他の試薬：残留農薬試験用を使用した。

2.3 装置

2.3.1 GC-MS/MS

Bruker Daltonics 社製 SCION TQ 及び Thermo Fisher 社製 TSQ 8000 Evo を用いた。

2.3.2 LC-MS/MS

液体クロマトグラフは(株)島津製作所製 LC-20ADXR、質量分析装置は AB SCIEX 社製 TQ6500 を用いた。

2.4 測定条件

2.4.1 GC-MS/MS

表 1 に示した。

2.4.2 LC-MS/MS

表 2 に示した。

表 1 GC-MS/MS 条件

ガスクロマトグラフ	
注入口温度	250°C
カラム	Agilent Technologies 社製 DB-5MS+DG (0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm)
カラム温度	50°C(1 min)-25°C/min-125°C-10°C/min-300°C(10 min)
キャリアーガス流量	1 mL/min(ヘリウム)
注入量	2 µL(スプリットレス)
質量分析計	
イオン化電流	70 µA(SCION TQ), 80 µA(TSQ 8000 Evo)
イオン化モード	EI
イオン源温度	225°C(SCION TQ), 280°C(TSQ 8000 Evo)
インターフェース温度	250°C(SCION TQ), 300°C(TSQ 8000 Evo)

表 2 LC-MS/MS 条件

分析カラム	Waters 社製 Atlantis T3 C18 (50 mm×2.1 mm i.d., 3.0 µm)
カラム温度	40°C
注入量	5 µL
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	B液：0%(0 min)-0%(1 min)-90%(20 min)-90%(33 min)-0%(33.1 min)-0%(45 min)
流速	0.2 mL(0-33 min), 0.3 mL(33.1-45 min)
イオン化	ESI
イオンスプレー電圧	ポジティブ5500V/ネガティブ-4500V
イオンソース温度	375°C

2.5 試験溶液の調製

2.5.1 GC-MS/MS 用試験溶液の調製

図 1 に示した。

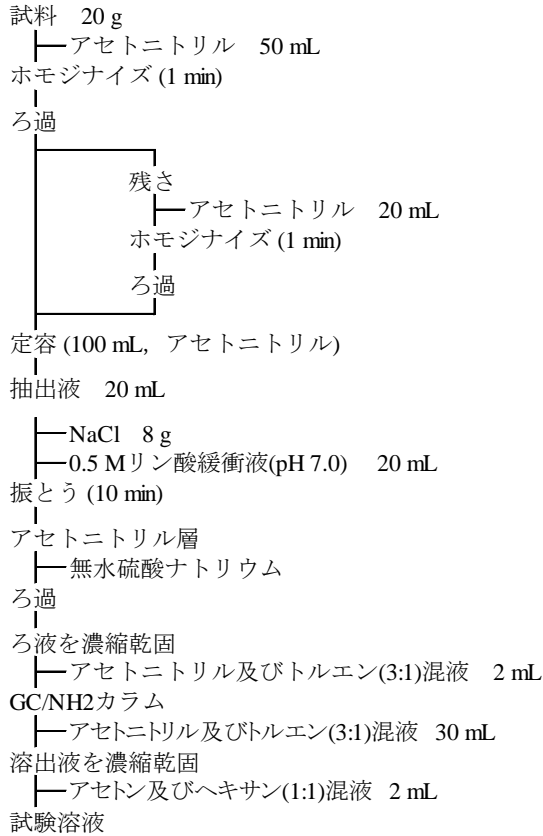


図1 GC-MS/MS 用試験溶液の調製法

2.5.2 LC-MS/MS 用試験溶液の調製

図2に示した。

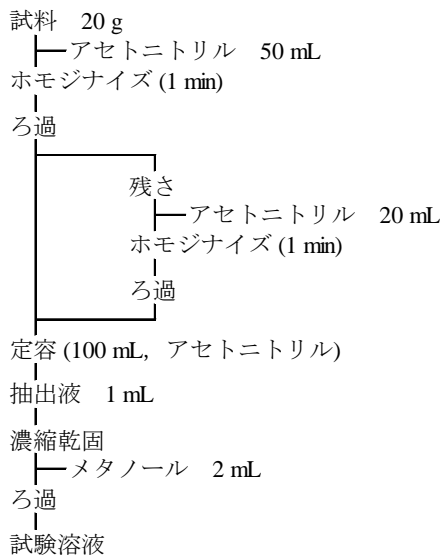


図2 LC-MS/MS 用試験溶液の調製法

3 結果及び考察

3.1 標準品の添加濃度

ガイドラインでは一斉試験法については「各農薬等の基準値に近い一定の濃度」及び「一律基準濃度」の2濃度としてもよいと示されているため、0.1 ppm 及び一律基準濃度(0.01 ppm)の2濃度で評価試験を行った。

3.2 評価結果

結果を表3及び表4に示した。測定ではマトリックス標準液を用いて評価を行った。

4 まとめ

本所で使用している GC-MS/MS 及び LC-MS/MS を用いた農産物中の残留農薬一斉試験法について、ガイドラインに従って妥当性評価を行った。GC-MS/MS では Bruker Daltonics 社製 SCION TQ で225物質, Thermo Fisher 社製 TSQ 8000 Evo で184物質, LC-MS/MS では219物質がガイドラインに示される全てのパラメーターで目標値等に適合した。

文献

- 1)厚生労働省通知食安発第 1115001 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について，平成 19 年 11 月 15 日
- 2)厚生労働省通知食安発 1224 第 1 号：食品中に残留する農薬等に関する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

表3 妥当性評価結果 (GC-MS/MS)

No.	物質名	評価	No.	物質名	評価
1	(E)-メトミノストロピン	○	76	キノキシフェン	○
2	(Z)-メトミノストロピン	○	77	キノクラミン	×
3	1,1-ジクロロ-2,2-ビス (4-エチルフェニル)	○	78	キノメチオネート	×
4	2-(1-ナフチル) アセタミド	○	79	キャプタン	×
5	2,4-ジクロロアニリン	×	80	キントゼン	×
6	cis-クロルデン	○	81	クレソキシムメチル	○
7	cis-ペルメトリン	×	82	クロゾリネート	×
8	EPN	○	83	クロマゾン	○
9	op`-DDD	○	84	クロロエトキシホス	○
10	op`-DDE	○	85	クロルタールジメチル	○
11	op`-DDT	○	86	クロルビリホス	×
12	pp`-DDD	○	87	クロルビリホスメチル	○
13	pp`-DDE	○	88	クロルフェナビル	×
14	pp`-DDT	○	89	クロルフェンゾン	○
15	TCMTB	○	90	クロルプファム	○
16	trans-クロルデン	×	91	クロルプロファム	×
17	trans-ペルメトリン	×	92	クロルベンシド	○
18	XMC	○	93	クロルベンジレート	○
19	α-BHC	×	94	クロロタロニル	×
20	α-エンドスルファン	×	95	クロロネブ	○
21	α-クロルフェンビンホス	○	96	シアナジン	○
22	β-BHC	×	97	シアノホス	○
23	β-エンドスルファン	×	98	ジエトフェンカルブ	○
24	β-クロルフェンビンホス	○	99	ジオキサチオン	×
25	γ-BHC	×	100	ジクロシメット	○
26	δ-BHC	×	101	ジクロトホス	○
27	アクリナトリン	×	102	ジクロフェンチオン	○
28	アザコナゾール	○	103	ジクロフルアニド	×
29	アジンホスメチル	○	104	ジクロホップメチル	○
30	アセタミプリド	×	105	ジクロラン	×
31	アセトクロール	○	106	ジクロルボス	×
32	アセフェート	×	107	ジコホール	×
33	アトラジン	×	108	ジスルホトン	×
34	アニロホス	○	109	ジスルホトンスルホン体	○
35	アメトリン	○	110	シニドンエチル	×
36	アラクロール	○	111	シハロトリン	×
37	アラマイト	○	112	シハロホップブチル	×
38	アルドリン	○	113	ジフェナミド	×
39	イサゾホス	×	114	ジフェノコナゾール	○
40	イソキサチオン	○	115	シフルトリン	○
41	イソキサチオンオキソン	×	116	ジフルフェニカン	○
42	イソキサジフェンエチル	○	117	シプロコナゾール	○
43	イソフェンホス	○	118	シプロジニル	○
44	イソフェンホスオキソン	○	119	シベルメトリン	×
45	イソプロカルブ	×	120	シマジン	○
46	イソプロチオラン	○	121	ジメタメトリン	○
47	イプロベンホス	○	122	ジメチルビンホス	○
48	イマザメタベンズメチルエステル	×	123	ジメテナミド	○
49	イミベンコナゾール	×	124	ジメトエート	×
50	イミベンコナゾール脱ベンジル体	×	125	シメトリン	○
51	ウニコナゾールP	○	126	ジメビベレート	×
52	エスプロカルブ	○	127	スピロキサミン	×
53	エタルフルラリン	×	128	スピロジクロフェン	×
54	エチオン	○	129	ゾキサミド	×
55	エディフェンホス	×	130	ゾキサミド分解物	×
56	エトキサゾール	○	131	ターバジル	○
57	エトフェンブロックス	×	132	ダイアジノン	○
58	エトフメセート	○	133	ダイアレート	○
59	エトプロホス	○	134	チオベンカルブ	○
60	エトリムホス	○	135	チオメトン	×
61	エポキサコナゾール	○	136	チフルザミド	○
62	エンドリン	×	137	ディルドリン	×
63	オキサジアゾン	○	138	テクナゼン	×
64	オキサジキシル	○	139	デスメディファム	×
65	オキサジクロメホン	×	140	テトラクロルビンホス	×
66	オキサミル	×	141	テトラコナゾール	○
67	オキシフルオルフェン	×	142	テトラジホン	×
68	オメトエート	×	143	テニルクロル	○
69	オリザリン	×	144	テブコナゾール	○
70	カズサホス	×	145	テブフェンピラド	○
71	カフェンストロール	○	146	テフルトリン	○
72	カルフェントラゾンエチル	×	147	デメトン-S-メチル	×
73	カルボキシシ	×	148	デルタメトリン	○
74	カルボフラン	○	149	テルプトリン	○
75	キナルホス	×	150	テルブホス	×

(表 3 の続き)

No.	物質名	評価	No.	物質名	評価
151	トラロメトリン	×	218	フルアクリピリム	○
152	トリアジメノール	×	219	フルキンコナゾール	○
153	トリアジメホン	○	220	フルジオキサゾール	○
154	トリアゾホス	×	221	フルシトリネート	○
155	トリアレート	○	222	フルシラゾール	○
156	トリシクラゾール	×	223	フルトラニル	○
157	トリブホス	×	224	フルトリアホール	○
158	トリフルミゾール	×	225	フルバリネート	○
159	トリフルミゾール代謝物	○	226	フルフェンビルエチル	×
160	トリフルラリン	×	227	フルミオキサジン	×
161	トリフロキシストロピン	○	228	フルミオキサジン	×
162	トルクロホスメチル	○	229	フルミクロラックベンチル	×
163	トルフェンピラド	×	230	フルリドン	×
164	ナプロパミド	○	231	ブレチラクロール	○
165	ニトロタールイソプロピル	×	232	プロシミドン	○
166	ノルフルラゾン	○	233	プロチオホス	○
167	パクロプトラゾール	○	234	プロパクロール	○
168	パラチオン	×	235	プロバジン	×
169	パラチオンメチル	○	236	プロパニル	○
170	ハルフェンブロックス	○	237	プロパホス	×
171	ピコリナフェン	○	238	プロバルギット1,2	×
172	ピテルタノール	×	239	プロピコナゾール	×
173	ピフェノックス	×	240	プロビザミド	○
174	ピフェントリン	○	241	プロヒドロジヤスモン	×
175	ピペロニルブトキシド	○	242	プロフェノホス	×
176	ピペロホス	○	243	プロボキシル	○
177	ピラクロホス	○	244	プロマシル	○
178	ピラゾホス	○	245	プロメトリン	×
179	ピラフルフェンエチル	○	246	プロモブチド	○
180	ピリダフェンチオン	○	247	プロモプロビレート	○
181	ピリダベン	○	248	プロモホス(プロモホスメチル)	○
182	ピリフェノックス(E)	×	249	プロモホスエチル	○
183	ピリフェノックス(Z)	×	250	ヘキサコナゾール	○
184	ピリプチカルブ	×	251	ヘキサジノン	○
185	ピリプロキシフェン	×	252	ベナラキシル	○
186	ピリミカーブ	○	253	ベノキサコール	○
187	ピリミジフェン	×	254	ヘプタクロル	○
188	ピリミノバックメチル(E)	○	255	ヘプタクロルエボキシド	○
189	ピリミノバックメチル(Z)	○	256	ペンコナゾール	○
190	ピリミホスメチル	○	257	ペンシクロン	×
191	ピリメタニル	○	258	ベンダイオカルブ	○
192	ピロキロン	○	259	ベンディメタリン	○
193	ピンクロゾリン	○	260	ベンフルラリン	×
194	フィブロニル	○	261	ベンフレセート	○
195	フェナミホス	○	262	ホサロン	○
196	フェナリモル	○	263	ボスカリド	○
197	フェントロチオン	○	264	ホスチアゼート	○
198	フェノキサニル	○	265	ホスファミドン	○
199	フェノチオカルブ	○	266	ホスメット	○
200	フェノトリン1	×	267	ホルモチオン	×
201	フェノブカルブ	○	268	ホレート	×
202	フェンアミドン (フェナミドン)	○	269	マラチオン	○
203	フェンクロルホス	○	270	ミクロブタニル	○
204	フェンスルホチオン	×	271	メカルバム	○
205	フェンチオン	○	272	メタミドホス	×
206	フェントエート	○	273	メタラキシル	×
207	フェンバレレート	○	274	メチダチオン	×
208	フェンブコナゾール	○	275	メトキシクロール	○
209	フェンプロバトリン	○	276	メトブレン	×
210	フェンプロビモルフ	○	277	メトラクロール	○
211	フサライド	○	278	メビホス	○
212	ブタクロール	×	279	メフェナセツト	○
213	ブタミホス	○	280	メフェンビルジエチル	○
214	ブピリメート	×	281	メブロニル	○
215	ブプロフェジン	×	282	モノクロトホス	×
216	フラムブロップメチル	×	283	レスメトリン	×
217	フリラゾール	×	284	レナシル	○

評価はBruker Daltonics 社製 SCION TQ及びThermo Fisher 社製 TSQ 8000 Evoにおいて全てのパラメーターの目標値等に適合したものを○、それ以外を×とした。

表4 妥当性評価結果 (LC-MS/MS)

No.	物質名	評価	No.	物質名	評価
1	1-ナフタレン酢酸	×	76	クロメブロップ	○
2	2,4,6-トリクロロフェノール	×	77	クロランスラムメチル	○
3	2,4-D	○	78	クロリダゾン	○
4	4-クロロフェノキシ酢酸	○	79	クロリムロンエチル	×
5	CPT	×	80	クロルスルフロ	○
6	EPN	○	81	クロルピリホス	○
7	MCPA	○	82	クロルピリホスメチル	×
8	アイオキシニル	○	83	クロルフェンビンホスE	○
9	アザフェニジン	×	84	クロルフェンビンホスZ	○
10	アザメチホス	○	85	クロルフルアズロン	○
11	アシフルオルフェン	○	86	クロロクスロン	○
12	アシベンゾラルSメチル	○	87	シアゾファミド	○
13	アシベンゾラル酸	×	88	シアナジン	○
14	アジムスルフロ	×	89	ジウロン	○
15	アジンホスメチル	○	90	ジエトフェンカルブ	○
16	アセタミプリド	○	91	シクラニリド	○
17	アセフェート	×	92	シクロエート	×
18	アゾキシストロビン	○	93	ジクロスラム	○
19	アニロホス	○	94	シクロスルファミロン	○
20	アラクロール	○	95	ジクロメジン	○
21	アラニカルブ	×	96	ジクロルブロップ	○
22	アラマイト	○	97	ジクロルボス	×
23	アルジカルブ	×	98	シノスルフロ	○
24	アルジカルブスルホキシド	×	99	ジノテフラン	○
25	アルドキシカルブ(アルジカルブスルホン)	×	100	ジフェノコナゾール	○
26	イオドスルフロメチル	○	101	シフルフェナミド	○
27	イソキサフルトール	○	102	ジフルフェニカン	○
28	イソフェンホス	○	103	ジフルベンズロン	○
29	イソプロカルブ	○	104	シプロコナゾール	○
30	イブロジオン	○	105	シブロジニル	○
31	イブロジオン代謝物	○	106	ジベレリン	○
32	イブロバリカルブ	○	107	シメコナゾール	○
33	イマザキン	○	108	ジメチリモール	○
34	イマザリル	×	109	ジメチルビンホスA	○
35	イマズスルフロ	×	110	ジメチルビンホスZ	○
36	イミダクロプリド	○	111	ジメテナミド	○
37	インダノファン	○	112	ジメトエート	○
38	インドキサカルブ	○	113	ジメトモルフE	×
39	ユニコナゾールP	○	114	ジメトモルフZ	×
40	エスプロカルブ	○	115	シメトリン	○
41	エタメツルフロメチル	○	116	シロマジン	○
42	エチプロール	○	117	スピノサドA	○
43	エディフェンホス	○	118	スピノサドD	○
44	エトキサゾール	○	119	スルフェントラゾン	○
45	エトキシスルフロ	×	120	スルホスルフロ	○
46	エトフェンブロックス	○	121	ターバシル	○
47	エトプロホス	○	122	ダイアジノン	○
48	エトリムホス	○	123	ダイアレート	×
49	エボキシコナゾール	○	124	ダイムロン	○
50	オキサジクロメホン	○	125	チアクロプリド	○
51	オキサミル	○	126	チアベンダゾール	○
52	オキシカルボキシ	○	127	チアメトキサム	○
53	オメトエート	○	128	チオベンカルブ	○
54	オリサストロビン	○	129	チジアズロン	○
55	オリサストロビン-(5Z)	○	130	チフェンスルフロメチル	○
56	オリザリン	○	131	テトラクロルビンホス	○
57	カズサホス	○	132	テトラコナゾール	○
58	カフェンストロール	○	133	テニルクロー	○
59	カルタップ□ネライストキシシユウ酸塩)	×	134	テブコナゾール	○
60	カルバリル	○	135	テブチウロン	○
61	カルプロパミド	○	136	テブフェノジド	×
62	カルボフラン	○	137	テフリルトリオン	○
63	キザロホップ	○	138	テフルベンズロン	○
64	キザロホップ-p-テフリル	○	139	テルブホス	○
65	キザロホップエチル	○	140	トラルコキシジム	×
66	キナルホス	○	141	トリアジメノール	○
67	クミルロン	○	142	トリアスルフロ	○
68	クレソキシムメチル	×	143	トリアゾホス	○
69	クロキントセットメキシル	○	144	トリクロピル	○
70	クロジナホップ酸	×	145	トリクロルホン	○
71	クロチアニジン	○	146	トリシクラゾール	○
72	クロフェンセット	○	147	トリチコナゾール	○
73	クロフェンテジン	○	148	トリデモルフ	×
74	クロブロップ	○	149	トリフルスルフロメチル	×
75	クロマフェノジド	○	150	トリフルミゾール	○

(表 4 の続き)

No.	物質名	評価	No.	物質名	評価
151	トリフルミゾール代謝物	○	209	フルトラニル	○
152	トリフルムロン	×	210	フルフェナセット	○
153	トリフロキシスルフロ	×	211	フルフェノクスロン	○
154	トリベヌロンメチル	×	212	フルメツラム	○
155	トルクロホスメチル	○	213	フルリドン	○
156	ナブタラム	×	214	フルロキシビル	○
157	ナブプロアニリド	○	215	ブレチラクロール	○
158	ニテンピラム	×	216	ブロクロラズ	○
159	ノバルロン	○	217	プロスルフロ	×
160	パクロブトラゾール	×	218	プロバキザホップ	○
161	ハロキシホップ	○	219	プロピコナゾール	○
162	ハロスルフロメチル	○	220	プロボキシカルバゾンナトリウム	×
163	ビテルタノール	○	221	プロマシル	○
164	ピラクロストロピン	○	222	プロモキシニル	○
165	ピラクロニル	○	223	フロラスラム	○
166	ピラクロホス	○	224	ヘキサコナゾール	○
167	ピラゾスルフロエチル	○	225	ヘキサフルムロン	○
168	ピラゾリネート	○	226	ヘキシチアゾクス	○
169	ピラフルフェンエチル	×	227	ペノキスラム	○
170	ピリダベン	○	228	ベンコナゾール	○
171	ピリフタリド	○	229	ベンシクロ	○
172	ピリプチカルブ	○	230	ベンスルフロメチル	○
173	ピリミカルブ	○	231	ベンゾビシクロ	○
174	ピリミジフェン	○	232	ベンゾフェナップ	○
175	ピリミノバックメチルE	○	233	ベンダイオカルブ	×
176	ピリミノバックメチルZ	○	234	ベンダゾン	○
177	ピリミホスメチル	○	235	ベンディメタリン	○
178	ピリメタニル	○	236	ホサロン	○
179	ピロキロン	○	237	ボスカリド	○
180	フィプロニル	○	238	ホスチアゼート	○
181	フェナリモル	○	239	ホメサフェン	○
182	フェノキサブロッエチル	○	240	ホラムスルフロ	○
183	フェノキシカルブ	○	241	ホルクロルフェニューロン	○
184	フェノブカルブ	○	242	マラチオン	○
185	フェリムゾンE	×	243	ミクロブタニル	○
186	フェリムゾンZ	×	244	メコブロッ	○
187	フェンアミドン	○	245	メソスルフロメチル	○
188	フェンスルホチオン	○	246	メソミル	○
189	フェンチオン	○	247	メソミルオキシム	○
190	フェントエート	○	248	メタベンズチアズロン	○
191	フェントラザミド	×	249	メタミドホス	○
192	フェンピロキシメートE	×	250	メタラキシル	○
193	フェンピロキシメートZ	○	251	メチオカルブ	○
194	フェンヘキサミド	○	252	メトキシフェノジド	○
195	フェンメディファム	○	253	メトスラム	○
196	フサライド	○	254	メトスルフロメチル	○
197	ブタクロール	○	255	メトラクロー	○
198	ブタフェナシル	○	256	メパニピリム	○
199	ブタミホス	○	257	メビンホス	○
200	ブプロフェジン	○	258	メフェナセット	○
201	フラザスルフロ	×	259	メプロニル	×
202	フラチオカルブ	○	260	モノリニューロン	○
203	フラメトビル	○	261	ラクトフェン	○
204	フラメトビル代謝物	×	262	リニューロン	○
205	プリミスルフロメチル	×	263	ルフエヌロン	○
206	フルアジホップ	○	264	レナシル	○
207	フルジオキソニル	○	265	ワルファリン	○
208	フルシラゾール	○			

評価は全てのパラメーターの目標値等に適合したものを○、いずれかのパラメーターで目標値等に適合しなかったものを×とした。