

## 食品中の残留農薬検査における GC/MS 及び GC/MS/MS による比較検討

河野裕子<sup>1)</sup> 高野美紀子 佐久間好恵<sup>2)</sup> 遠藤俊彦<sup>3)</sup> 神尾典子<sup>4)</sup> 大越憲幸<sup>5)</sup>  
 理化学課 <sup>1)</sup> 総務企画課 <sup>2)</sup> 前衛生研究所  
<sup>3)</sup> 県北保健福祉事務所 <sup>4)</sup> 試験検査課 <sup>5)</sup> 食肉衛生検査所

### 要 旨

食品中の残留農薬検査について、妥当性評価ガイドラインに沿って GC/MS 分析法および GC/MS/MS 分析法の比較検討を行なった。試験対象農薬 86 農薬 88 成分，対象農産物 9 種において比較した結果，選択性，精度には差がなく，真度では GC/MS 分析において 17 農薬，GC/MS/MS 分析では 6 農薬が目標値を満たさなかった。定量下限値では，GC/MS 分析において更に 10 農薬が除外となったが GC/MS/MS 分析では除外される農薬はなかった。実際の妥当性評価結果で評価すると，GC/MS 分析で除外された 27 農薬のうち GC/MS/MS 分析では 25 農薬が分析可能となる一方，3 農薬が新たに除外された。

キーワード：残留農薬，GC/MS，GC/MS/MS，妥当性評価

#### はじめに

当所では，2005 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号「食品に残留する農薬，飼料添加物及び動物用医薬品の成分である物質の試験法について」で定める試験法<sup>1)</sup>（以下，“通知試験法”という。）に準拠して，ガスクロマトグラフ質量分析計（以下，“GC/MS”という。）及び液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いて残留農薬検査を行っている。この方法は，厚生労働省から示された「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」<sup>2)</sup>に示された評価の方法（以下，“妥当性評価試験”という。）により平成 25 年度までに評価が終了し，118 農薬のうち，33 農薬（うち GC/MS 分析項目は 32 農薬）が除外される結果となった。このため，平成 26 年度に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。）を導入したことから，現在使用している GC/MS から機器を変更するため，再度妥当性評価試験を行なった。今回 GC/MS 及び GC/MS/MS による機器の妥当性評価試験結果について，妥当性評価試験の項目に基づき比較検討したので報告する。

#### 材料及び方法

##### 1 試料

玄米，大豆，オレンジ，キャベツ，しいたけ，なす，ばれいしょ，ほうれんそう及びりんごの計 9 農産物を対象とした。

##### 2 検査項目

GC/MS による妥当性評価試験時の分析項目 (95 農薬 101 成分)のうち，今回 GC/MS/MS による分析項目と共通している 86 農薬 88 成分を比較対象とした。比較対象項目については表 1 に示す。

##### 3 試験溶液の調製

###### 1) 試験溶液

通知試験法の「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」に準拠した。ただし，最終容量を GC/MS 分析においては 1mL，GC/MS/MS 分析においては 2mL とした。

フローチャートを図 1 に示す。

###### 2) 添加濃度

添加試料の添加濃度は基準値とした。ただし，基準値が GC/MS 分析においては 0.5ppm，GC/MS/MS においては 0.4ppm を超える場合は，それぞれ 0.5ppm 及び 0.4ppm とした。

3) 検量線

GC/MS においては 20 ~ 500ng/mL の範囲で、GC/MS/MS においては 2 ~ 50ng/mL の範囲で調製した。

4) 定量下限値

定量下限値については表 2 に示す。

4 装置

1) GC/MS

GC 部 : Agilent 製 7890A  
MS 部 : Agilent 製 5975C MSD

2) GC/MS/MS

GC 部 : Agilent 製 7890B  
MS/MS 部 : Agilent 製 7000C TripleQuad

表 1 分析項目

分析項目	
EPN	バクロプロトゾール
アクリナトリン	バラチオンメチル
アトラジン	ビテルタノール
アミノホス	ピフェントリン
アメトリン	ピラクロホス
アラクロール	ピリダフェンチオン
イソキサチオン	ピリダベン
イソプロチオラン	ピリプチカルブ
ウニコナゾールP	ピリプロキシフェン
エスプロカルブ	ピリミノバックメチル (E体及びZ体)
エチオン	ピリミホスメチル
エディフェンホス	ピリメタニル
エトキサゾール	ピロキロン
エトフェンプロックス	フェナリモル
キナルホス	フェニトロチオン
クロルピリホス	フェノキサニル
クロルピリホスメチル	フェノチオカルブ
クロルフェナビル	フェントエート
クロルフェンビンホス (E体及びZ体)	フェンプロバトリン
クロルプロファミ	フサライド
クロロベンジレート	ブタクロール
シアナジン	ブタミホス
シアノホス	フルアクリピリム
ジエトフェンカルブ	フルシトリネート
ジクロフェンチオン	プレチラクロール
シハロトリン	プロシミドン
ジフェノコナゾール	プロチオホス
シマジン	プロバニル
ジメタメトリン	プロピザミド
ジメテナミド	プロフェノホス
シメトリン	プロメトリン
ダイアジン	ヘキサコナゾール
チオベンカルブ	ベルメトリン
テトラコナゾール	ペンコナゾール
テニルクロール	ペンディメタリン
テブコナゾール	ペンフレセート
テブフェンピラド	ホサロン
テフルトリン	ホスチアゼート
トリフルラリン	マラチオン
トリフロキシストロビン	ミクロブタニル
トルクロホスメチル	メチダチオン
トルフェンピラド	メプロニル
ナプロバミド	レナシル

86 農薬 88 成分

表 2 定量下限値

	GC/MS	GC/MS/MS
穀類・豆類	0.01ppm	0.002ppm
野菜果実類	0.005ppm	0.001ppm

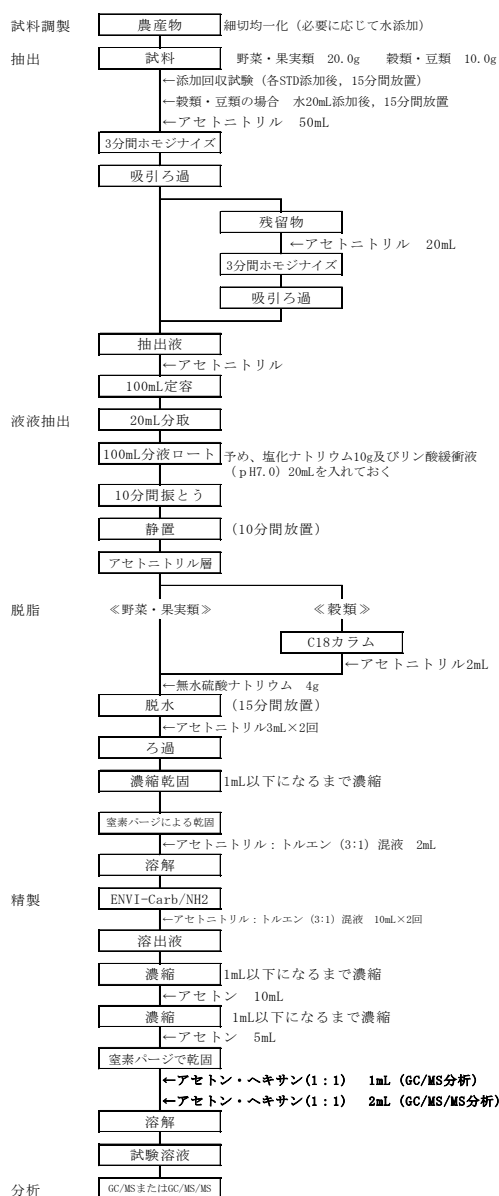


図 1 フローチャート

5 分析条件

1) GC/MS

カラム : HP-5ms (内径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25µm)  
 カラム温度 : 70 °C (2 分) - 25 °C/分 - 150 °C (0 分) - 3 °C/分 - 200 °C (0 分) - 8 °C/分 - 280 °C (5.5 分) - 20 °C/分 - 300 °C (0 分) (合計 38.4 分)  
 注入口温度 : 250 °C  
 トランスファーライン温度 : 280 °C  
 MS イオン源温度 : 230 °C  
 MS 四重極温度 : 150 °C

キャリアガス：ヘリウム

注入方法：スプリットレス

注入量：2 $\mu$ L

## 2) GC/MS/MS

カラム：VF-5ms (内径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)

カラム温度：70 $^{\circ}$ C (2分) - 20 $^{\circ}$ C/分 - 150 $^{\circ}$ C (0分) - 10 $^{\circ}$ C/分 - 300 $^{\circ}$ C (5分) (合計 26分)

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

トランスファーライン温度：280 $^{\circ}$ C

MS イオン源温度：280 $^{\circ}$ C

MS 四重極温度：150 $^{\circ}$ C

キャリアガス：ヘリウム

注入方法：パルスドスプリットレス

注入量：2 $\mu$ L (2500ppmPEG0.2 $\mu$ L 同時添加)

## 6 比較の方法

比較は、妥当性評価試験の目標値等を参考に、以下のパラメータにより行った。

### 1) 選択性

ブランク試料に、妨害ピークがないか、ある場合は許容範囲内であるかを確認する。

### 2) 真度及び精度

真度として基準値添加による回収試験における回収率の平均値が、70%～120%の範囲にあるかを確認する。

精度として併行精度と室内精度を求め、目標値を満たすかを確認する。

### 3) 定量限界

基準値が定量限界と一致している場合、添加試料の試験結果に基づく真度、併行精度、室内精度が目標値を満たしていること、かつ定量限界濃度に対応する濃度から得られるピークは S/N 比 $\geq$ 10であることを確認する。

### 4) マトリックスの影響 (参考)

添加回収試験における回収率 100%相当濃度になるようにブランク試料の試験溶液で調製した標準溶液(マトリックス添加標準溶液)及び溶媒で調製した標準溶液(溶媒標準溶液)をそれぞれ作成し、マトリックス添加標準溶液の溶媒標準溶液に対するピーク面積の比を求めて、試料マトリックスの測定への影響を確認する。

## 結果及び考察

## 1 選択性

GC/MS/MS 分析では除外される農薬はなかったが、GC/MS 分析においては、アニロホス及びトルフェンピラドが除外された。しかし、除外されたのはこの2農薬のみであり、2つの機器ではほとんど差は認められないと考えられる。

## 2 真度及び精度

真度の結果は表3に示す。

3 農産物以上で目標値を超えた農薬数を比較した。86農薬のうち、GC/MS 分析では17農薬が該当したが、GC/MS/MS 分析では6農薬のみであった。うち、共通している農薬は2農薬で、GC/MS 分析で除外された農薬が GC/MS/MS 分析ではほとんどが測定できる結果となった。しかし、アクリナトリンのように GC/MS では分析可能であった農薬が GC/MS/MS では分析が困難になる農薬も存在した。更に今回のように基準値添加による混合標準液を使用した場合では、保持時間及び測定イオンが近いとアニロホスのように別の農薬をその農薬と判断するような誤認識が発生し分析不能になる農薬も存在した。

精度については、いずれの分析でも不適となる農薬はなく、両分析間に差は認められなかった。

## 3 定量限界

定量下限値の真度の結果は表3に示す。

定量限界の評価は、定量限界(定量下限値)と一律基準値(0.01ppm)が一致する場合のみ評価対象となる。

表2に示したように、GC/MS/MS 分析では定量下限値が穀類・豆類でも 0.002ppm と定量下限値が一律基準値よりも低く設定できたため、評価対象農薬に該当しない。一方、GC/MS 分析では、穀類・豆類の定量下限値が 0.01ppm であることから、該当農薬が多く、60農薬が対象となった。真度においては23農薬(うち基準値添加においても除外された農薬13農薬含む)、精度においてはトルフェンピラドが不適となった。このことから、定量限界の評価のみで除外された10農薬は、GC/MS/MS ではすべて分析が可能となった。

#### 4 マトリックスの影響

この項目は妥当性評価試験に含まれていないため除外対象とはならないが、面積比の範囲を 0.7 ~ 1.2 として確認した。GC/MS 分析では 86 農薬のうち 50 農薬の面積比が範囲を超える結果となった。特に玄米、大豆、オレンジ及びばれいしょでマトリックスの影響を大きく受ける農薬が多かった。選択性には問題がなかったため、妨害ピークの影響が上乘せされているわけではなく農薬成分が MS 内でイオン化する際、試料液内に含まれるマトリックスが影響を与えていると考えられる。一方、GC/MS/MS 分析ではマトリックスの影響を受けたのはアクリナトリン、シハロトリン、ピラクロホス、フルシトリネート、ホサロン及びマラチオンの 6 農薬のみとなり、GC/MS 分析に比べて劇的に少なくなった。これは、最終試料溶液の容量を 1mL から 2mL に変更したため、マトリックスの量が GC/MS 分析に比べて半減していること、MS 部を 2 回通過することでよりマトリックスの影響が除外されているためと考えられる。

#### まとめ

今回は GC/MS, GC/MS/MS について 9 農産物で比較検討を行った。GC/MS 分析では、選択性、真度、精度及び定量限界の評価から 86 農薬のうち 26 農薬が除外となった。うち、GC/MS/MS 分析と共通している農薬は 2 農薬のみのため、GC/MS/MS 分析では 24 農薬が再度分析可能となった。今回調査した結果では、GC/MS 分析に比べて、GC/MS/MS 分析ではタンデム型の MS 部であるためマトリックスの影響が少なくなり、より正確な結果が得られるものと考えられる。

GC/MS/MS 分析においては、本来評価対象農産物を 10 として評価を行っているため、4 農産物以上で目標値を超えると除外となる。このことから表 3 で示した 6 農薬のうち、実際除外された農薬数はアクリナトリン、アニコホス及びテフルトリンの 3 農薬のみとなる。GC/MS/MS 分析ではマトリックスの影響も考慮して除外農薬を決定しているため、86 農薬のうち 6 農薬が除外となった。6 農薬

のうち 3 農薬は GC/MS 分析と同様であったが GC/MS 分析可能項目から新たに 3 農薬が除外された。更に基準値添加による混合標準液では、保持時間が変わらず測定イオンが近い場合、高濃度の農薬が低濃度の農薬に大きく影響し、GC/MS 同様、分析が困難になる農薬も認められた。このことから、GC/MS/MS 分析は万能ではなく一斉分析対象農薬の組み合わせによっては分析が不可能な農薬も存在することがわかった。

今後は、GC/MS/MS 分析が主流となり GC/MS 分析では定量下限値未満となっていた低濃度の検出も可能となる。このことから解析時には、これまで以上にマトリックスの影響等に注意を払う必要があると考えられる。

表 3 基準値及び定量限界値における真度の除外農薬

機器	基準値	定量下限値
G C / M S	アニコホス	アニコホス
	エディフェンホス	エディフェンホス エトキサゾール ジエトフェンカルブ
	ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール テブフェンピラド
	トルフェンピラド	トルフェンピラド
	バクプロトラゾール	
	ピテルタノール	ピテルタノール
	ピラクロホス	ピラクロホス
	ピリダフェンチオン	ピリダフェンチオン
	ピリダベン	ピリダベン ピリプチカルブ ピリプロキシフェン ピロキロン フェナリモル
	フェノキサニル	フェノキサニル フェンプロバトリン
	ブタクロール	ブタクロール
	フルアクリピリム	フルアクリピリム ホサロン
G C / M S / M S	フルシトリネート	
	プレチラクロール	
	ホスチアゼート	
	メプロニル	メプロニル
	レナシル	レナシル
	アクリナトリン	除外農薬なし
	<b>アニコホス</b>	
	シハロトリン	
	テフルトリン	
	ピリミノバックメチル (E)	
<b>フルシトリネート</b>		

引用文献

- 1) 食安発第 0124001 号 厚生労働省医薬食品  
局食品安全部長通知：2005/1/24
- 2) 食安発第 1115001 号 厚生労働省医薬食品  
局食品安全部長通知：2007/11/15