

## トータルダイエツト調査試料等を用いた食品中の残留農薬検査法の検討の迅速化

## Streamlining the inspection of pesticide residues in food using total diet survey samples, etc

三好 淳子	櫻井 麻里南	山下 未来
Junko MIYOSHI	Marina SAKURAI	Miku YAMASHITA
山本 貴美子*	藤田 直希**	安永 恵
Kimiko YAMAMOTO	Naoki FUJITA	Megumi YASUNAGA

## 要 旨

トータルダイエツト調査試料等を用いて GC-MS/MS による残留農薬一斉分析法の検討を行った。

QuEChERS 法による抽出や、精製に用いるカラム種類の変更等を検討した結果、1 群から 13 群の食品群において検討した検査法は、厚生労働省通知に基づく残留農薬一斉分析法と比較して、1 検体あたりの検査時間を約 70 分短縮することができた。また、添加回収試験において、新たに目標値(回収率 70~120%)を満たした農薬は、最大で 135 増加した。

過去の研究及び今回得られた成果をもとに、食品群・農薬ごとに有用な検査法を整理、系統化したため、今後の個別食品の試験へ活用する。

## Abstract

A simultaneous analysis was conducted for GC-MS/MS pesticide residues using samples from total diet studies.

Comparing sampled data and column types using the QuEChERS method, for each food group 1-13, testing time was approximately 70 minutes shorter compared to the simultaneous analysis method for pesticide residues recommended by the Ministry of Health, Labour and Welfare. In addition, a spike and recovery test showed an increase in the number of pesticides that met the target (70-120% recovery) by up to 135.

Based on past research and the results obtained in this study, we have organized and systematized useful testing methods for each food group and pesticide, and will utilize them in future testing of individual foods.

キーワード：残留農薬 TDS 試料 GC-MS/MS

## I はじめに

食品中の残留農薬検査は、「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」<sup>1)2)</sup> (以下「ガイドライン」という。)に沿って妥当性確認が求められている。しかし、食品や農薬の種類によっては検査法の検討に時間を費やすものもあるため、あらゆる食品の検査法を検討し、その妥当性評価を実施することは現実的に困難である。

当センターでは、1985 年から参加している国立医薬品食品衛生研究所を中心とした「日常食の汚染物質摂取量調査研究(トータルダイエツトスタディ; TDS)」の分析用試料として、トータルダイエツト調査試料(以下「TDS 試料」という。)を作製している。

厚生労働省通知に基づく残留農薬一斉分析法<sup>3)</sup>(以下「通知法」という。)を個別食品のスクリーニング検査に応用するため、TDS 試料を用いて GC-MS/MS による残留農薬一斉分析法(以下「従来法」という。)の検討<sup>4)</sup>を平成 23 年度に行った結果、添加回収試験において真度や精度が目標値を満たさない農薬があり、その多くは真度不適合であった。

今回、検査法の迅速化及び検査可能な農薬数の増加を目的に、GC-MS/MS による残留農薬一斉分析法の検討を行ったので、その結果を報告する。

\* 香川県健康福祉部東讃保健福祉事務所

\*\* 香川県健康福祉部薬務課

## II 方法

### 1 試料

試料の内訳を表1に示す。

TDS 試料は、厚生労働省の国民健康・栄養調査食品摂取量地域別集計結果の四国地区食品摂取量リストに基づき、高松市内でマーケットバスケット方式により購入した食品を、食品の性状ごとに分類し、混合・均一化したものである。

表1 TDS 試料の内訳

群	食品群名	主な食品
1	米、米加工品	米(めし)、赤飯
2	雑穀・芋類	小麦粉類、パン類、麺類、その他穀類、種実類、さつまいも、じゃがいも、その他芋類
3	砂糖・菓子類	砂糖、和菓子類、ケーキ類、ビスケット、キャンデー類、その他菓子類
4	油脂類	バター、マーガリン、植物油、動物性油脂、その他油脂
5	豆・豆加工品	豆腐、油揚げ類、納豆、その他大豆加工品、その他の豆及び加工品
6	果実類	いちご、柑橘類、バナナ、りんご、その他果実、ジャム、果汁
7	有色野菜	トマト、にんじん、ほうれん草、ピーマン、その他緑黄色野菜、野菜ジュース
8	野菜・海藻類	大根、たまねぎ、白菜、その他淡色野菜、葉類漬物、たくあん・その他漬物、きのこ類、海藻類
9	嗜好飲料	日本酒、ビール、洋酒、その他、茶、コーヒー・ココア、その他の嗜好飲料
10	魚介類	あじ・いわし類、さけ・ます、たい・かわい類、まぐろ・かじき類、その他生魚、貝類、いか・たこ類、えび・かに類、魚介(塩蔵、干し)、魚介(缶詰、佃煮、練製品)、魚肉ハム・ソーセージ
11	肉・卵類	肉(牛、豚、鶏)、肉類(内臓)、その他の畜肉、ハム、ソーセージ、その他の肉・加工品、卵類
12	乳・乳製品	牛乳、チーズ、発酵乳・乳酸菌飲料、その他乳製品、その他の乳類
13	調味料・その他	ソース、しょうゆ、塩、マヨネーズ、味噌、その他の調味料、香辛料・その他
14	水	水道水

### 2 装置及び分析条件

装置：ガスクロマトグラフ・タンデム型質量分析装置

(GC-MS/MS) (SHIMADZU 製 GCMS-TQ8040)

カラム：SH-Rxi-5Si1 MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm

カラム温度：50 °C(1 min)→25 °C/min→125 °C(0 min)  
→10 °C/min→300 °C(15 min)

注入口温度：250 °C(スプリットレス：注入量：1 μL)

インターフェース温度：250 °C

イオン源温度：230 °C

イオン化法：EI 法

### 3 試薬等

#### (1) 試薬

アセトニトリル、アセトン、塩化ナトリウム、トルエン、ヘキサン、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用、クエン酸三ナトリウム二水和物、無水硫酸マグネシウムは特級、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物は一級を使用した。

#### (2) 対象農薬標準品

##### ① 農薬混合標準液

関東化学株式会社製 GC/MS 一斉分析用農薬混合標準液 48(61 種)、63(44 種)、70(83 種)、73(29 種)、77(25 種)、79(48 種)、富士フィルム和光純薬株式会社製農薬混合液 PL-11-2(15 種(内重複 2 種)) 計 303 種

##### ② 個別農薬標準品

林純薬工業株式会社製、富士フィルム和光純薬株式会社製 計 26 種

##### ③ 精製用ミニカラム

ジーエルサイエンス株式会社製

Inert Sep C18 (1 g/6 mL)

Inert Sep GC/PSA/SI (500 mg/500 mg/500 mg/20 mL)

Inert Sep GC/SAX/PSA (500 mg/500 mg/500 mg/20 mL)

メルク株式会社製

ENVI-Carb/NH<sub>2</sub> (500 mg/500 mg/6 mL)

ENVI-Carb/PSA (500 mg/500 mg/6 mL)

### 4 試験溶液の調製について

#### (1) 1 群～13 群

試験溶液の調製方法を図1に示す。

抽出は通知法から QuEChERS 法に変更し、精製は通知法に準じた上で、カラム種類の変更等を検討した。

また、通知法では C18 カラムによる精製後、脱水及び濃縮を経て GC/NH<sub>2</sub> カラムによる精製を行うが、C18 カラム精製後の濃縮工程を省略し、検査時間の短縮を図った。食品群ごとに検討した内容は、以下のとおりである。

##### ① 低脂肪群(1 群、6 群、7 群及び 8 群)

平成 23 年度の研究で GC/NH<sub>2</sub> カラムによる精製で良好な結果を得ていたことから、QuEChERS 法で抽出し、通知法に準じて C18 カラム及び GC/NH<sub>2</sub> カラムによる精製を行った。さらに、GC/NH<sub>2</sub> カラムをより保持力の強い GC/PSA カラムに変更する検討も行った。

##### ② 高脂肪群(3 群、4 群、10 群、11 群、12 群及び 13 群)

脂肪を多く含むため、QuEChERS 法で抽出する際に、アセトニトリル飽和ヘキサンによる洗浄(脱脂)<sup>5)6)</sup>をあわせて行い、その後 C18 カラム及び GC/PSA カラムに

よる精製を行った。

3群、4群及び10群は、より幅広い夾雑成分を取り除くため、GC/PSA カラムを3層カラム(GC/SAX/PSA カラム)に変更する検討も行った。

③ カフェイン含有群(9群)

QuEChERS法で抽出し、C18 カラム及びGC/PSA カラムによる精製を行った後、カフェイン除去のため、試料溶液をヘキサンに転溶<sup>7)</sup>した。また、カフェイン除去効率を上げるため、GC/PSA カラムをGC/PSA/SI カラムに変更する検討も行った。

別途、GC/PSA/SI カラムと溶出溶媒(アセトン：ヘキサン(15:85))を組み合わせた図2の検査法も検討した。

④ その他(2群及び5群)

QuEChERS法で抽出し、C18 カラム及びGC/PSA カラムによる精製を行った。さらにGC/PSA カラムから3層カラム(GC/SAX/PSA カラム)に変更する検討も行った。

(2) 14群

試験溶液の調製方法を図3に示す。

飲料水である14群は、平成23年度の研究では、通知法の対象ではないため検査を実施していなかったが、今回は参考としてヘキサン抽出法で実施した。

5 添加回収試験

試料10g(4群は5g、14群は1L)に、農薬混合標準液及び個別農薬標準品(計371種(異性体、代謝物含む))の混合標準液を試料中濃度0.01 µg/g(4群は0.02 µg/g、14群は0.1 µg/L)となるよう添加し、3併行で添加回収試験を行った。(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。)

3併行の添加回収試験結果の真度の平均値が、ガイドラインの真度の目標値と同じ70~120%を満たす農薬数を求めた。

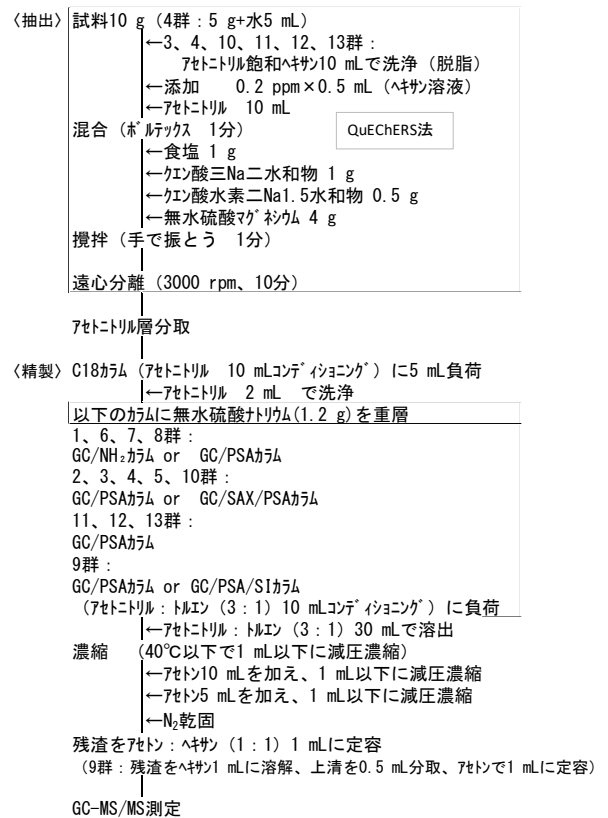


図1 試験溶液の調製方法(1群~13群)

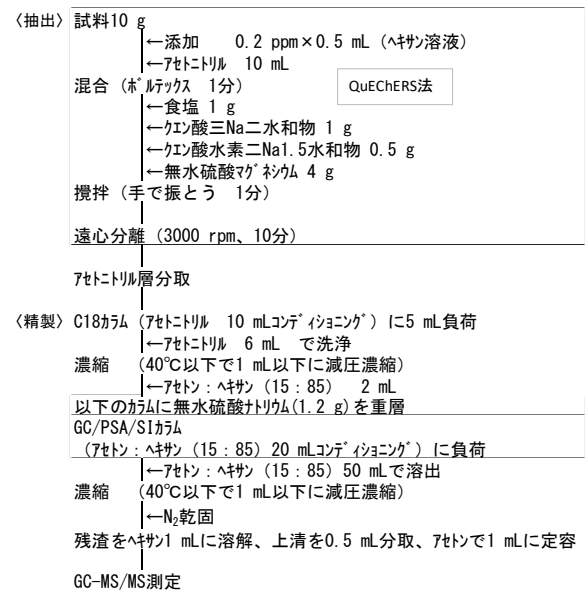


図2 試験溶液の調製方法(9群 別途)

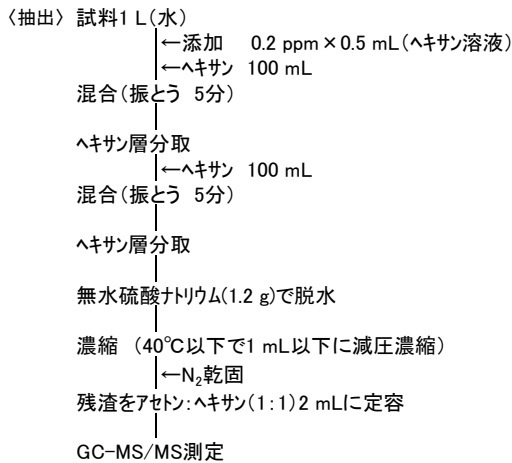


図3 試験溶液の調製方法(14群)

### III 結果及び考察

#### 1 検査時間の短縮について

1群から13群において図1で検討した検査法は、抽出にQuEChERS法を採用したことや、濃縮過程の一部を省略したことにより、通知法と比較して検査時間が1検体あたり約70分短縮し、迅速な検査結果の提示につなげることが可能となった。

#### 2 添加回収試験結果について

添加回収試験の結果、目標値を満たした農薬数を表2に示す。なお、表2中の「両検査法」は、従来法と今回の検討法のいずれかで目標値を満たした農薬数であり、「増加数」は、検討法で新たに目標値を満たした農薬数(「両検査法」の数から「従来法」の数を引いた数)である。

低脂肪群の1群、6群、7群及び8群は、増加数が少ない結果となったが、従来法より検討法が適している農薬を把握することができた。

5群及び13群は、増加数が100を超えた。これは、いずれの食品群も水分含有量が多い試料であるため、水分含有量が多い検体(80%以上)を対象に開発されたQuEChERS法での抽出が適していたと考えられる。

9群は、カラム精製後の増加数が31であり、カラム種類別ではGC/PSAカラムでの増加数が10、GC/PSA/SIカラムでの増加数が21だった。精製前の脱水効果が薄く、ヘキサン転溶のみではカフェインが十分に除去しきれなかったことから、GC/PSA/SIカラムや、溶出溶媒の変更を検討した。その結果、従来法で目標値を満たさなかった一部の農薬について目標値を満たすことができた。

その他、極性や熱分解性、マトリックスの影響などに

より目標値を満たさなかった一部の農薬は、通知法によるLC-MS/MSによる分析法の方が適当であると考えられた。

表2 目標値(回収率70~120%)を満たした農薬数

群	従来法(H23)	検討法(今回)	両検査法	増加数
1	258	68	276	18
2	104	180	193	89
3	247	262	291	44
4	225	221	270	45
5	172	261	307	135
6	262	120	287	25
7	240	126	283	43
8	246	165	287	41
9	271	175	302	31
10	206	193	276	70
11	252	249	275	23
12	210	238	267	57
13	161	230	263	102
14	-	185	185	185

これまでの成果をもとに、食品群・農薬ごとに有用な検査法を図4のとおり系統化整理した。これにより、今後緊急性の高い検査依頼があった際は、本成果を活かすことで、検査法の探索・構築に要する時間の短縮が期待できる。

今後は、真度が良好な食品群について精度等の検証を行い、個別食品の試験に活用したい。

### IV まとめ

TDS 試料等を用いて、通知法の抽出、精製方法の一部を変更した残留農薬一斉分析法の検討を行った。

1群から13群の食品群において検討した検査法で、通知法と比較して検査時間が短縮され、従来法で目標値を満たさなかった一部の農薬で目標値を満たした。

また、食品群・農薬ごとに有用な検査法を整理、系統化することができ、迅速に対応できる体制に一步近づくことができた。

食の安全確保に資する検査体制の確立に向け、引き続き本成果を個別食品の試験に活用していく。

## 文献

- 1) 厚生労働省：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, 食安発第1115001号(平成19年11月15日)
- 2) 厚生労働省：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)
- 3) 厚生労働省：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, 食安発第0124001号(平成17年1月24日)
- 4) 安永恵：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)
- 5) 北川陽子：GC/MSを用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討, 食衛誌, 50(5), 198-207, (2009)
- 6) 北川陽子：GC/MS/MSを用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討, 食衛誌, 50(5), 243-252, (2009)
- 7) 株式会社島津製作所：アプリケーションノート No.2(食品), 「緑茶に残留している農薬の分析」, [https://www.an.shimadzu.co.jp/sites/an.shimadzu.co.jp/files/pim/pim\\_document\\_file/an\\_jp/applications/application\\_note/18845/ap\\_aplnote2-jp.pdf](https://www.an.shimadzu.co.jp/sites/an.shimadzu.co.jp/files/pim/pim_document_file/an_jp/applications/application_note/18845/ap_aplnote2-jp.pdf) (2024/4/1 閲覧)

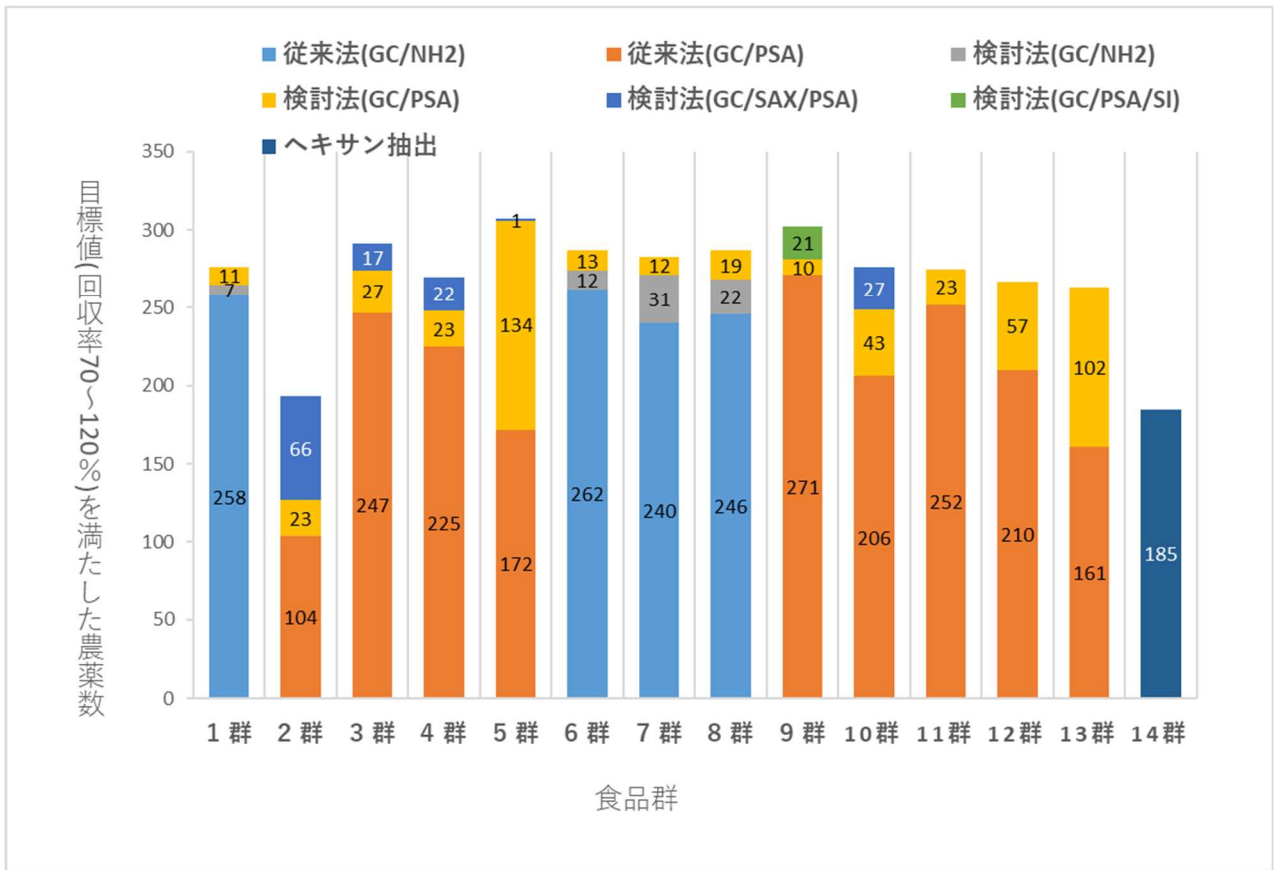


図4 食品群別目標値適合状況