

## 資料

### ガスクロマトグラフ質量分析計による 農産物中の残留農薬一斉分析法の 検討結果

佐藤久美子, 藤巻照久, 岸 美智子, 伊藤伸一

#### Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Agriculture Products Using Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Kumiko SATO, Teruhisa FUJIMAKI,  
Michiko KISHI and Shin-ichi ITOH

食品中の残留農薬等の試験については、平成18年5月29日よりポジティブリスト制が施行されることにともない、多成分を効率よく分析することが求められている。ガスクロマトグラフ質量分析計等を用いた農薬等の一斉分析法については、平成15年度より国立医薬品食品衛生研究所を中心に、当所を含めた十数カ所の地方衛生研究所等が参加し検討を進めているところである。平成15年度は約120農薬、平成16年度は約130農薬について検討が行われ<sup>1)</sup>、適用可能とされた農薬とともに、分析法が通知されている<sup>2)</sup>。しかし、検討を行った農産物は玄米、大豆、馬鈴薯、ほうれんそう、キャベツ、リンゴ、オレンジの7農産物のみであり、他の農産物に対しても適用試験を行う必要があると考えられた。また、添加濃度は0.1ppmの一点のみであり、一律基準値として0.01ppmが設定される<sup>3)</sup>ことから、一律基準値付近の濃度における検討も行う必要があると考えられた。

そこで我々は、6農産物（いちご、キャベツ、きゅうり、だいこん、トマト、ピーマン）を用い、平成15年度に適用可能とされた約90農薬を対象として検討を行った。試験方法は通知の方法<sup>2)</sup>に従った。添加回収試験は添加濃度0.1ppm、0.01ppmを各々n=3で行った。濃縮率は、通知の方法の4倍濃縮の他に2倍濃縮でも検討を行い、結果を比較した。同時に、溶媒標準溶液に対する農産物中

の夾雑物の影響をみるために、それぞれの試料について抽出、精製後に試料に対して0.1ppmおよび0.01ppmになるように標準溶液を添加して調製したマトリックス標準溶液を調製し、マトリックス標準溶液と溶媒標準溶液の比較を行った。それらの結果を報告する。

プロパニル、プロマシル、キノクラミン、イソキサチオンオキシソンの4農薬で2倍濃縮、4倍濃縮いずれも、一律基準値付近の濃度での感度が得られず、定量することが困難であった。今回は2倍から4倍に濃縮率を上げることで感度が著しく改善された農薬はなかった。

無添加試料では、いちごでXMC、モノクロトホス、きゅうりでオキサジキシル、だいこんでイプロベンホス、トマトでオキサジキシル、ブプロフェジン、ピーマンでナプロバミドの保持時間付近にピークが見られた。トマトのオキサジキシル（試料中濃度0.04ppm）、ブプロフェジン（試料中濃度0.01ppm）はSCANモードでマススペクトルが得られ、検出を確認した。オキサジキシル、ブプロフェジンは平成18年5月29日以降、暫定基準が適用され、トマトの基準値はオキサジキシルが5ppm、ブプロフェジンが1ppmとなる。今回の検出値は基準値の100分の1以下の濃度であった。

2倍濃縮時の0.1ppmおよび0.01ppm添加回収結果を表1に示し、回収率が70%未満または120%を超えたものを灰色で示した。0.1ppm添加では概ね70~120%の良好な回収率であった。なお、0.1ppm添加のときに4倍濃縮より2倍濃縮のほうが120%を超える農薬が少なく良好な結果が得られた。0.01ppm添加ではいずれの濃縮率でも大部分の農薬が120%を超えた。キャピラリーカラムを用いるGCもしくはGC/MS分析では、夾雑物の存在下、ピーク強度が増大し、回収率が100%を超える現象が見られることがあり、低濃度になるほど、農薬成分に対する夾雑物の影響が大きく、回収率が見かけ上高くなったものと考えられた。

次に、2倍濃縮時のマトリックス標準溶液と溶媒標準溶液の比較結果を表2に示した。マトリックス標準溶液／溶媒標準溶液の比が0.7未満または1.2を超えたものを灰色で示した。0.1ppmマトリックス標準溶液では2倍濃縮のほうが4倍濃縮より1.2を超えるものが少なく、良好な結果を得ることができた。0.01ppmマトリックス標準溶液では、いずれの濃縮率でも1.2を超えるものがほとんどであった。

以上の検討結果より、0.1ppm添加では2倍濃縮のほうが、4倍濃縮よりも正確な定量値を出すことが可能と考えられた。一律基準値付近の低濃度領域では回収率が120%を超えるものがほとんどであり、一律基準値が適用される項目では真値が基準値以下の濃度であっても、

見かけ上基準値を超えてしまう可能性が考えられた。検出値を真値に近づけるための検討が必要であり、特異性の高い精製方法の検討、マトリックスを加えた標準溶液

の検量線による定量の検討、GC/MSより特異性が高い機器(GC/MS/MS等)を用いた検討が必要と考えられた。  
(平成18年7月20日受理)

表1 検討農薬の添加回収結果(0.1ppm,0.01ppm添加,2倍濃縮)

農薬名	平均回収率(%) (n=3)											
	いちご		キャベツ		きゅうり		だいこん		トマト		ピーマン	
	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm
DMC	100.0	100.0	101.7	101.3	104.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
アゼコナゾール	98.0	100.0	91.7	100.0	90.2	111.0	91.0	100.0	93.0	100.0	98.0	100.0
アゼトキロール	91.7	100.0	92.2	100.0	90.7	100.0	94.0	100.0	99.0	100.0	91.0	100.0
アトラジン	94.2	100.0	106.3	100.0	94.0	100.0	97.1	100.0	97.0	100.0	91.0	100.0
アメトリン	96.0	100.0	103.1	100.0	98.0	100.0	101.0	100.0	101.0	100.0	91.0	100.0
アレキシン <sup>1)</sup>	104.2	100.0	102.1	100.0	97.2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	97.0	100.0
アレキシン <sup>2)</sup>	106.4	100.0	116.0	100.0	106.2	100.0	114.2	100.0	110.0	100.0	101.0	100.0
イソキサチオンオキシロン	100.0	x <sup>3)</sup>	95.4	x	92.3	x	102.7	x <sup>4)</sup>	103.0	x <sup>4)</sup>	98.0	x <sup>4)</sup>
イソプロピル	98.0	100.0	107.3	100.0	92.4	100.0	96.4	100.0	94.7	100.0	98.0	100.0
イソプロピルナフ	98.2	100.0	96.7	100.0	92.3	100.0	93.0	100.0	94.3	100.0	97.0	100.0
イソプロピルナフ	98.0	100.0	106.0	100.0	98.1	100.0	106.7	100.0	98.0	100.0	91.0	100.0
イソプロピルナフ	107.0	100.0	70.7	95.2	95.7	100.0	111.0	100.0	103.1	100.0	97.0	100.0
メチル	90.0	100.0	98.1	100.0	92.7	100.0	100.7	100.0	96.4	100.0	90.0	100.0
メトフェネート	91.2	100.0	99.2	100.0	92.3	100.0	97.4	100.0	95.4	100.0	99.0	100.0
メンドルファン <sup>1)</sup>	91.7	100.0	90.6	100.0	94.6	100.0	94.0	100.0	93.0	100.0	94.0	100.0
メンドルファン <sup>2)</sup>	93.0	100.0	90.0	100.0	98.0	100.0	91.4	100.0	98.0	100.0	99.0	100.0
オキサジメチル	90.4	100.0	93.0	100.0	90.0	100.0	90.0	100.0	91.0	100.0	94.0	100.0
オキサジメチル	90.1	100.0	102.6	100.0	93.4	100.0	95.0	100.0	92.0	100.0	94.0	100.0
オキサジメチル	93.0	100.0	99.0	100.0	96.0	100.0	110.7	100.0	93.2	100.0	95.0	100.0
カルブエンチン	90.1	100.0	95.7	100.0	93.0	100.0	96.7	100.0	96.0	100.0	92.0	100.0
カルブエンチン	97.0	100.0	111.4	100.0	91.0	100.0	111.0	100.0	97.1	100.0	99.0	100.0
カルブエンチン	91.1	100.0	98.3	100.0	92.4	100.0	90.0	100.0	97.0	100.0	93.0	100.0
カルブエンチン	115.4	x	106.0	x	96.0	x	90.0	x	104.2	x	98.0	x
クロロピリ	79.4	100.0	100.7	100.0	78.0	100.0	93.0	100.0	94.7	100.0	90.0	100.0
クロロピリ	94.0	100.0	106.1	100.0	92.0	100.0	99.4	100.0	99.0	100.0	99.0	100.0
クロロピリ	97.0	100.0	90.4	100.0	99.0	100.0	99.0	100.0	99.1	100.0	97.0	100.0
クロロピリ	98.0	100.0	94.7	100.0	96.0	100.0	97.0	100.0	98.0	100.0	98.0	100.0
クロロピリ	98.6	100.0	96.0	100.0	96.7	100.0	93.6	100.0	92.0	100.0	98.0	100.0
シアンホス	99.1	100.0	114.0	100.0	98.0	100.0	100.0	100.0	94.0	100.0	94.0	100.0
ジクロロピリ	90.2	100.0	97.0	100.0	96.0	100.0	96.0	100.0	96.0	100.0	93.0	100.0
ジクロロピリ	115.1	100.0	101.0	100.0	97.0	100.0	100.0	100.0	96.0	100.0	96.0	100.0
ジクロロピリ	99.7	100.0	97.3	100.0	93.1	100.0	98.0	100.0	99.1	100.0	90.0	100.0
シメジン	102.2	100.0	117.3	100.0	102.0	100.0	106.0	100.0	97.0	100.0	98.0	100.0
ジメチルピリ	94.0	100.0	99.0	100.0	93.4	100.0	101.7	100.0	96.0	100.0	90.4	100.0
ジメチルピリ	92.0	100.0	103.0	100.0	90.0	100.0	100.0	100.0	96.0	100.0	90.1	100.0
チナピリ	74.0	100.0	73.7	94.0	99.0	77.1	90.2	99.0	74.3	92.0	99.0	90.0
チナピリ	96.7	100.0	99.0	100.0	93.7	100.0	91.3	100.0	94.0	100.0	94.7	100.0
チナピリ	98.4	100.0	97.0	100.0	91.0	100.0	92.0	100.0	99.0	100.0	91.7	100.0
トリアジメチル	90.2	100.0	96.4	100.0	92.3	100.0	96.0	100.0	99.0	100.0	90.3	100.0
トリアジメチル	96.0	100.0	99.3	100.0	96.0	97.0	93.0	100.0	93.0	100.0	97.0	100.0
トリアジメチル	90.0	100.0	94.0	100.0	94.0	100.0	100.0	100.0	92.0	100.0	94.0	100.0
トリアジメチル	99.4	100.0	90.0	100.0	93.0	100.0	98.0	100.0	94.0	100.0	99.0	100.0
トルブエンピリ	100.0	100.0	104.0	100.0	107.0	100.0	107.0	100.0	92.7	100.0	100.1	100.0
ナブコピリ	99.0	100.0	95.1	100.0	97.1	100.0	94.4	100.0	90.1	100.0	96.0	100.0
ニトロピリ	79.7	98.0	94.0	100.0	97.3	100.0	107.3	100.0	91.0	100.0	95.0	100.0
メンドルファン	105.4	100.0	100.0	100.0	100.7	95.0	105.0	100.0	91.0	100.0	101.0	100.0
ピリナフ	92.3	100.0	98.0	100.0	92.2	100.0	101.2	100.0	99.0	100.0	91.0	100.0
ピリナフ	94.7	100.0	102.4	100.0	96.0	100.0	106.0	100.0	99.0	100.0	92.7	100.0
ピリナフ	106.1	100.0	100.1	100.0	104.0	100.0	112.3	100.0	97.0	100.0	105.0	100.0
ピリナフ	99.0	100.0	113.0	100.0	102.0	100.0	111.0	100.0	101.0	100.0	102.0	100.0
ピリナフ	99.4	100.0	98.2	100.0	91.1	100.0	94.7	100.0	95.0	100.0	98.7	100.0
ピリナフ	113.0	100.0	97.7	100.0	105.0	100.0	116.0	100.0	103.0	100.0	99.0	100.0
ピリナフ	112.0	100.0	120.0	100.0	112.0	100.0	115.4	100.0	111.4	100.0	101.0	100.0
ピリナフ	107.0	100.0	114.0	100.0	94.2	98.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ピリナフ	96.0	100.0	106.0	100.0	90.2	96.0	106.0	100.0	100.0	100.0	96.4	100.0
ピリナフ	101.0	100.0	118.4	100.0	104.0	100.0	117.7	100.0	109.0	100.0	101.4	100.0
ピリナフ	92.2	100.0	98.3	100.0	92.4	97.4	95.3	100.0	99.0	100.0	95.4	100.0
ピリナフ	94.3	100.0	104.1	100.0	94.0	100.0	93.3	100.0	92.0	100.0	92.0	100.0
ピリナフ	98.1	100.0	71.9	100.0	90.1	100.0	97.0	100.0	97.2	100.0	91.0	100.0
ピリナフ	97.2	100.0	97.3	100.0	90.2	100.0	90.6	100.0	95.0	100.0	91.0	100.0
ピリナフ	97.0	100.0	91.7	100.0	92.0	100.0	98.7	100.0	99.0	100.0	98.0	100.0
ピリナフ	90.0	100.0	96.0	100.0	93.3	100.0	99.3	100.0	99.0	100.0	98.0	100.0
ピリナフ	99.0	100.0	104.0	100.0	99.7	100.0	100.0	100.0	99.0	100.0	94.0	100.0
ピリナフ	114.0	100.0	114.0	100.0	108.0	100.0	100.0	100.0	115.2	100.0	100.0	100.0
ピリナフ	118.4	100.0	106.0	100.0	106.0	100.0	106.0	100.0	106.0	100.0	100.0	100.0
ピリナフ	99.0	100.0	106.4	100.0	98.1	100.0	77.4	100.0	97.0	100.0	93.0	100.0
ピリナフ	100.0	x	103.0	x	103.0	x	103.0	x	107.4	x	115.0	x
ピリナフ	94.4	100.0	110.0	100.0	106.4	100.0	113.4	100.0	92.3	100.0	99.0	100.0
ピリナフ	92.7	100.0	109.0	100.0	92.0	100.0	105.0	100.0	94.0	100.0	92.0	100.0
ピリナフ	93.3	100.0	98.1	100.0	93.0	100.0	97.0	100.0	96.0	100.0	90.7	100.0
ピリナフ	98.0	100.0	102.0	100.0	93.4	100.0	106.1	100.0	90.0	100.0	94.3	100.0
ピリナフ	111.0	x	114.0	x	107.2	x	110.7	x	98.0	x	97.0	x
ピリナフ	99.0	100.0	91.0	100.0	91.0	100.0	92.0	100.0	97.0	100.0	98.0	100.0
ピリナフ	97.0	100.0	95.1	100.0	94.4	100.0	93.0	100.0	91.0	100.0	96.0	100.0
ピリナフ	91.0	100.0	96.0	100.0	93.1	100.0	96.4	100.0	99.0	100.0	91.3	100.0
ピリナフ	90.0	100.0	95.0	100.0	90.0	100.0	93.0	100.0	94.0	100.0	98.0	100.0
ピリナフ	98.0	100.0	104.7	100.0	99.0	95.1	102.0	100.0	97.0	100.0	95.4	100.0
ピリナフ	98.2	100.0	93.4	100.0	93.1	95.1	92.2	100.0	99.0	100.0	99.0	100.0
ピリナフ	98.0	100.0	103.0	100.0	91.4	100.0	96.4	100.0	99.0	100.0	95.7	100.0
ピリナフ	77.1	100.0	78.0	100.0	73.0	98.0	88.3	100.0	81.7	96.0	78.4	91.4
ピリナフ	93.1	100.0	94.1	100.0	94.4	100.0	99.1	100.0	94.0	100.0	92.0	100.0
ピリナフ	93.0	100.0	92.0	100.0	92.0	90.0	92.0	91.4	79			

