

資料

ガスクロマトグラフィー /  
質量分析計による畜水産物中  
残留農薬試験法の適用性について

甲斐茂美, 赤星 猛\*, 脇ますみ, 藤巻照久

Applicability of analytical method for pesticide  
residues in livestock products and fish using  
gas chromatography / mass spectrometry

Shigemi KAI, Takeshi AKABOSHI,

Masumi WAKI and Teruhisa FUJIMAKI

我々は、食品の安全・安心の確保のため、食品の収去検査を行っている。検査に用いる試験法について、当所では検査実施標準作業書（SOP）作成ガイドライン理化学編を定め、適用性を評価した後に SOP を作成している。当所のガイドラインの概要を表 1 に示した。この度 GC/MS による農薬等一斉試験法（畜水産物）（以下通知法<sup>1)</sup>）について、適用性の評価を実施したので報告する。

試験法の概要は、各農薬等を試料からアセトン：*n*-ヘキサン（1：2）混液で抽出（乳、卵及びはちみつ場合はアセトニトリルで抽出）し、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下 GPC）及びエチレンジアミン - *N*-プロピルシリル化シリカゲルカラム（以下 PSA）で精製した後、ガスクロマトグラフ / 質量分析計（以下 GC/MS）で測定する方法である。詳細は通知法<sup>1)</sup>に準じて実施した。

試料は、茅ヶ崎市内で市販されている牛筋肉、豚筋肉、鶏筋肉、サケおよび乳の 5 品目とした。分析対象農薬は表 2 に示した。標準品は和光純薬(株)、林純薬(株)の残留農薬試験用および関東化学(株)製 Pesticide-Mix1037 を用いた。精製用の PSA カートリッジカラムは Varian 社製 Bond Elut PSA(500mg)を用いた。GPC は島津製作所(株)製 ProminenceGPC クリーンアッ

プシステムを、分取用カラムは Shodex 社製 CLNpak EV-2000 AC（内径 20mm、長さ 300mm）を用いた。GC/MS は Agilent 社製 7890A ガスクロマトグラフ及び 5975C 質量分析装置、分析カラムは J&W 社製 DB-5ms（内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μm）を用いた。GC 測定条件は、カラム温度：50（1分）-25 / 分-125（0分）-10 / 分-300（10分）、注入口温度：250、インターフェイス温度：300、キャリアーガス及び流量：ヘリウム 1ml/min（線速度約 36cm/sec）、注入方式：パルスドスプリットレス（高圧注入）法、注入量：2 μl、MS 測定条件は、イオン化法及びイオン化電圧：EI（電子衝撃イオン化）法 70eV、イオン源温度：230、四重極温度：150 で操作した。

添加量を残留農薬等の一律基準値である 0.01 μg/g と、その 10 倍の 0.1 μg/g の 2 濃度とし、試行回数 5 回の添加回収試験を実施した。なお、各試料を試験法に従って抽出・精製して得られた最終試験溶液を減圧乾固し、標準溶液を加えて調製したマトリックス添加標準溶液と、アセトン：*n*-ヘキサン（1：1）混液で調製した溶媒標準溶液との比較を行い、畜水産物中の夾雑物による影響について確認した。その結果、いくつかの農薬でマトリックス添加標準溶液と溶媒標準溶液の面積比が 0.7 に満たないか 1.2 を超え、夾雑物による影響が見られたことから、定量はマトリックス添加標準溶液で作成した検量線で行った。真度（回収率）、精度（変動係数）、定量限界、その他（特異性等）について検証し、当所におけるガイドラインに照合し、検査に用いる試験法への適用について評価した。

分析対象農薬の GC/MS での保持時間、定量イオン、確認イオン、定量限界について表 2 に示した。今回検討した 26 農薬は主に有機塩素系農薬を選定した。異性体を持つ農薬の BHC、クロルデン、エンドスルファン、DDE、DDD、DDT は、定量イオン、確認イオンが同一であったが、分析カラム DB-5ms を使用した分析で、保持時間が重なることなく十分な分離が得られた。農薬の保持時間付近に試料由来の妨害ピークも見られなかったことから、特異性に問題はなかった。また、分析結果から得られた GC/MS での定量限界を試料中の濃度に換算した値は、一律基準値の判定を十分に満たす値であった。

対象食品ごとの添加回収試験における真度と精度を表 3 に示した。真度は 0.01 μg/g 添加では鶏筋肉の HCB、乳の HCB、アルドリン、トランスノナクロル、pp'-DDT で回収率が 60% に、0.1 μg/g 添加では鶏筋肉の -BHC、HCB、乳の HCB、アルドリンで回

神奈川県衛生研究所 理化学部  
〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋 1-3-1  
\* 前 理化学部

収率が70%に達しなかった。精度は0.01  $\mu$ g/g添加で豚筋肉の $\alpha$ -エンドスルファン、 $\beta$ -エンドスルファンで変動係数が25%を超え、0.1  $\mu$ g/g添加で鶏筋肉のHCBが15%を超えた。

真度、精度、定量限界、特異性から評価し、牛筋肉では26項目、豚筋肉では24項目、鶏筋肉では24項目、サケでは26項目、乳では22項目の農薬について、試験法の適用性が確認された。

なお、本研究は神奈川県保健福祉部生活衛生課食品衛生専門監視班の、平成21年度先行調査事業により実施した。

(平成22年8月20日受理)

#### 文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食安発第1129002号(平成17年11月29日)

表1 SOP作成ガイドラインの判定基準

濃度 ( $\mu$ g/g)	真度 (%)	精度 (%)	定量限界	その他
0.001~0.01	60~120	25以内	試験法に示された定量限界 または一律基準	クロマト上に妨害ピークがない 特徴のあるスペクトルパターンが得られる
0.01~0.1	70~120	15以内		

表2 GS/MSの測定条件

農薬名	分析条件			GC/MSの 定量限界 ( $\mu$ g/mL)	試料あたり 換算値 (mg/kg)	目標 定量限界 (mg/kg)
	保持時間 min	定量イオン m/z	確認イオン m/z			
$\alpha$ -BHC	11.03	219	181	0.0056	0.0023	0.01
HCB	11.10	284	249	0.0038	0.0015	0.01
$\beta$ -BHC	11.55	219	181	0.0048	0.0019	0.01
$\gamma$ -BHC	11.71	219	181	0.0053	0.0021	0.01
$\delta$ -BHC	12.29	219	181	0.0067	0.0027	0.01
ピンクロゾリン	12.93	285	212	0.011	0.0042	0.01
ヘプタクロル	13.16	272	237	0.0051	0.0020	0.006
アルドリル	13.87	263	293	0.0044	0.0017	0.006
オキシクロルデン	14.62	387	185	0.0044	0.0017	0.002
シスヘプタクロルエポキシド	14.62	353	317	0.0056	0.0022	0.01
トランスヘプタクロルエポキシド	14.70	253	183	0.0040	0.0016	0.01
トランスクロルデン	15.08	373	272	0.0046	0.0018	0.002
o,p'-DDE	15.11	246	318	0.0043	0.0017	0.01
シスクロルデン	15.32	373	272	0.0046	0.0018	0.002
$\alpha$ -エンドスルファン	15.37	241	339	0.0045	0.0018	0.004
トランスノナクロル	15.37	409	272	0.0048	0.0019	0.01
p,p'-DDE	15.71	246	318	0.0043	0.0017	0.01
ディルドリン	15.84	263	279	0.0051	0.0021	0.006
o,p'-DDD	15.86	235	165	0.0065	0.0026	0.01
エンドリン	16.24	263	243	0.0073	0.0029	0.005
$\beta$ -エンドスルファン	16.45	241	339	0.0075	0.0030	0.004
シスノナクロル	16.52	409	263	0.0063	0.0025	0.01
p,p'-DDD	16.52	235	165	0.0090	0.0036	0.01
o,p'-DDT	16.56	235	165	0.0052	0.0021	0.01
エンドスルファンスルフェート	17.16	272	387	0.011	0.0042	0.01
p,p'-DDT	17.22	235	165	0.0090	0.0036	0.01

表 3 適用試験結果

農薬名	牛筋肉						豚筋肉						鶏筋肉						さけ						乳																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
	0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度	真度	精度																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
α-BHC	73.1	6.1	77.8	9.2	66.4	11.3	76.8	8.7	64.9	10.1	65.1	11.4	77.5	10.6	81.8	12.6	75.3	8.5	83.9	4.5	60.9	13.1	70.4	6.5	65.9	10.1	73.0	9.1	54.3	14.9	53.1	17.5	79.7	5.6	87.9	1.8	81.6	10.9	86.2	11.9	82.6	7.2	88.8	2.7	80.2	3.4	83.5	5.0	69.8	11.7	78.1	7.9	77.8	5.3	74.8	6.4	82.8	11.2	84.1	12.4	77.3	9.7	86.0	3.9	86.4	0.8	89.3	4.9	66.6	15.8	80.0	7.9	85.5	5.2	87.8	1.7	81.8	11.1	86.7	11.2	74.3	10.3	92.7	4.2	88.0	1.5	90.3	4.7	67.3	13.7	82.7	6.2	85.4	6.4	87.6	1.7	80.9	10.4	86.3	11.6	75.3	9.1	93.5	4.2	77.5	3.6	83.3	4.9	66.2	12.9	78.3	8.9	70.7	7.9	73.0	7.5	79.6	10.6	84.4	12.9	63.5	10.7	74.0	4.0	80.7	3.1	85.5	4.8	68.5	13.5	78.0	9.1	74.9	8.7	74.9	6.2	81.4	10.3	84.1	12.7	58.4	11.3	68.9	3.4	84.5	2.2	88.6	5.3	68.8	13.5	79.4	9.3	83.6	7.9	85.1	2.5	81.1	10.2	86.2	11.9	62.6	10.3	76.7	3.6	86.3	1.0	88.7	5.2	68.6	13.3	79.6	9.1	83.8	7.0	85.8	2.3	83.2	10.7	85.9	11.8	73.1	9.6	81.1	3.6	90.0	1.4	89.3	5.5	70.2	14.0	79.6	9.5	93.4	7.2	86.6	1.9	83.4	11.2	85.6	11.1	73.3	8.5	79.4	3.5	88.5	1.2	89.4	5.1	66.5	7.9	80.0	9.0	87.1	9.2	87.6	1.4	77.7	11.6	86.0	11.8	61.6	11.0	76.3	3.2	88.3	1.2	90.0	5.3	68.7	13.6	80.1	8.6	86.0	6.6	87.7	1.3	84.6	10.6	86.3	11.6	63.7	10.1	73.9	3.1	88.5	1.1	89.8	5.1	68.2	14.3	80.2	8.9	85.1	6.1	87.6	1.3	83.1	10.6	86.5	11.8	64.6	10.0	76.3	3.1	89.8	2.4	90.0	5.5	77.4	29.9	81.1	8.8	87.1	6.4	87.1	1.7	96.7	15.1	86.4	12.1	67.9	10.3	74.5	3.4	88.1	1.4	90.0	5.4	67.9	14.7	79.7	9.7	85.6	6.2	87.7	1.2	82.2	10.8	86.3	11.7	59.7	10.8	74.6	3.2	88.3	1.2	90.0	5.3	68.7	13.6	80.1	8.6	86.0	6.6	87.7	1.3	84.6	10.6	86.3	11.6	63.7	10.1	73.9	3.1	86.6	2.2	89.1	5.3	68.8	11.0	79.6	8.8	86.4	5.6	86.5	1.3	84.5	9.0	86.4	11.6	73.4	9.1	79.7	3.2	88.7	0.7	90.2	5.2	68.1	14.7	80.8	8.0	86.4	6.1	89.8	0.8	84.3	10.9	87.2	11.2	70.2	9.0	79.9	3.0	88.6	2.1	89.7	5.1	67.2	12.4	79.0	8.4	82.4	3.8	88.0	1.2	81.5	11.9	85.7	11.8	70.1	8.0	80.9	4.0	92.6	2.7	89.2	5.8	65.8	28.4	79.9	8.7	83.1	11.9	92.7	0.9	95.3	14.0	87.5	10.9	70.3	7.6	84.1	7.3	87.9	0.9	90.0	5.6	68.1	15.0	80.1	8.8	87.0	6.1	89.3	1.1	83.8	10.7	86.3	11.1	60.5	9.8	75.8	3.0	87.6	1.4	90.6	5.1	64.1	19.4	76.7	10.8	87.4	5.5	90.5	0.8	83.1	10.7	87.1	10.7	68.7	14.8	74.7	11.7	87.2	1.7	89.9	5.2	63.1	21.6	77.6	11.2	86.3	6.8	88.6	1.2	82.8	10.8	87.1	11.1	66.4	16.2	72.6	5.6	87.8	1.8	91.3	4.9	76.6	20.0	80.6	7.3	87.1	5.9	90.9	1.0	90.6	9.5	88.5	10.3	77.4	8.5	92.5	3.9	82.7	1.1	92.1	4.7	67.4	18.4	82.7	6.3	87.0	6.9	91.0	1.5	93.4	10.6	88.1	10.3	56.7	10.2	78.6	3.0

試行回数 n=5  
 真度: 平均回収率(%) 精度: 変動係数(%)  
 0.01 μg/g添加については、回収率が60%未満または120%を超えたもの、変動係数が25%を超えたものを灰色で示した  
 0.1 μg/g添加については、回収率が70%未満または120%を超えたもの、変動係数が15%を超えたものを灰色で示した