

令和4年度・衛生研究所研究費事業報告

高分解能 GC-MS を用いた農産物中の残留農薬一斉試験法に関する研究

(計画年度：令和3年度～令和4年度)

研究代表者

食品化学担当 神原萌

共同研究者

食品化学担当 鎌苅有華 茂呂寛紀 小林保志  
化学検査室長 今井浩一

はじめに

残留農薬一斉分析法における分析機器は変遷をたどり、現在の主流は、MS/MSによるSRM分析となっている。SRM分析は、選択性は向上したが、測定対象農薬を拡大する程、条件設定が煩雑となり、夾雑成分との分離も必要となる等、測定者の操作性に影響を与えている。

一方、近年活躍の幅を広げている高分解能精密質量分析は条件設定が容易であり、精密質量で目的成分の分離が可能である等、分離能力と操作性共に優れている。

当所の従来法であるGC-MS/MSによる農薬の検査項目は100成分となっている。今回、従来法から分析機器のみオービトラップ型GC-MSに変更し、妥当性評価を実施することで、検査項目数の拡大や、日常検査への導入が図れるかについて検討した。

材料および方法

1 試料

埼玉県内で市販されていた、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、だいこん、りんご、しいたけ、および長ねぎの農産物7作物を用いた。

2 分析対象農薬

345成分(林純薬工業(株)製のPL2005農薬GC/MS MIX I～VIおよび7)。

3 装置および測定条件

装置は、Thermo Fisher Scientific製のExactive GC Orbitrapを用いた。分析カラムはTG-5SILMS(内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 μm, Thermo Fisher Scientific製)を用いた。昇温条件は70℃(2分)→25℃/分→125℃(0分)→10℃/分→310℃(10分)とした。注入口温度は260℃, 注入量は2 μLとした。イオン化法はEI法, 測定モードは分解能60,000のフルスキャン( $m/z$  92~450)とした。

4 試験溶液の調製

試料をアセトニトリルでホモジナイズ抽出した。抽出液の一部をC18ミニカラムに負荷し、アセトニトリルおよび水(4:1)混液で洗浄した後、溶出液に水を添加し、PLS3

ミニカラムに負荷した。溶出液に20 w/v%塩化ナトリウム溶液を加え、先のPLS3ミニカラムに再負荷した。PLS3ミニカラムを乾燥させた後、下部にPSAミニカラムを連結し、アセトンおよびヘキサン(3:7)混液で溶出し、2.5 w/v%PEG300アセトン溶液を加え、定容した。

結果および考察

1 検量線

検量線用標準溶液0.001~0.03 mg/Lについて、ピーク面積法による絶対検量線の相関係数( $r$ )が0.990以上を良好とした。独立した5回の測定における $r$ の平均が0.990を下回ったのは6成分であった。その他、ピーク強度が低いまたはブロード化している等の測定に適さない成分が4成分認められた。以上の結果より、評価対象からこれらの10成分を除外した。

2 選択性

各ブランク試料の測定において、いずれかの農産物で妨害ピークが認められたのは8成分であった。そのうち7成分は農産物への使用が疑われたため、評価対象から除外した。

3 真度, 精度および定量限界

実施者1名, 1日2併行で5日間の枝分かれ添加回収試験を実施した。0.01 mg/kg添加で真度70~120%、併行精度25%未満および室内精度30%未満, 0.1 mg/kg添加で真度70~120%、併行精度15%未満および室内精度20%未満を良好とした。前述の検量線と選択性の評価に加え、全農作物で真度および精度を満たした農薬は144成分であった。さらに、いずれの成分についても各農産物の0.01 mg/kg添加試料において、S/N比はすべて10以上であったため、定量限界値は0.01 mg/kgと設定した。試料マトリックスの測定への影響を確認したところ、いずれの農産物においても顕著なマトリックス効果は認められなかった。

結論

当所の従来法と比較して、一斉分析可能な残留農薬の検査項目数は約1.4倍にまで拡大した。本法は残留農薬一斉分析法として日常検査に有用であり、食の安全・安心のより一層の向上に資する可能性が示唆された。