

ガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計(GC-MS/MS)等を活用した食品残留物質一斉分析法の確立に関する研究

健康・食品安全科学部 食品残留物質グループ

はじめに

平成18年のポジティブリスト制度*施行後、食品中の農薬及び動物用医薬品（農薬等）すべてに残留基準が設定され、検査対象農薬数が大幅に増加しました。本県では、平成28年の時点で農産物について306農薬の検査を実施していましたが、検査対象農薬の増加に伴って、新たな試験法の確立が求められていました。

このため、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）に替わって平成29年に導入したガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計（GC-MS/MS）*を活用し、現在検査に使用している液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（LC-MS/MS）と併せて運用することにより検査対象農薬の拡大と検査体制の効率化を目的とし、本研究を実施しました。

農産物中の残留農薬検査の流れ



研究内容と結果

1.GC-MS/MS測定条件の検討

GC-MS/MSで農薬を測定する場合、試料中の夾雑物（マトリックス）の影響で、実際の値より測定値が高くなる現象がみられます。

この問題を解消するため、

- ① 定量方法として測定溶液に疑似マトリックスAP(グラノラクトン、ソルビトールなどの混合物)を添加して測定する方法
- ② 夾雑物を吸着して除去する精製カラムをGC/NH2からGC/PSAに変更

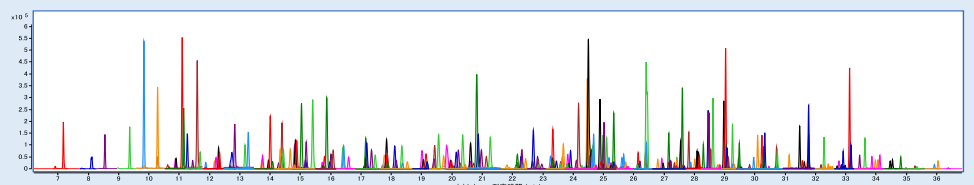
の2点について添加回収試験により比較検討しました。

GC/PSAカラムで精製し、APを添加した場合に、マトリックスの影響で回収率が100%を超える農薬数が一番少なかったため、この方法を採用することにしました。

添加回収試験結果

【試験方法】 農産物：キャベツ
添加濃度：0.01ppm
対象農薬：296成分(245農薬)

測定方法	絶対検量線		AP添加	
	GC/NH2	GC/PSA	GC/NH2	GC/PSA
精製カラム				
回収率 (%)	<70	15	15	19
	70~100	33	29	158
	100~120	128	123	115
	120<	120	129	4



2.ネオニコチノイド系農薬試験法の検討

ネオニコチノイド系農薬は、幅広い害虫に効果がある、脊椎動物への急性毒性が低い、環境中で分解されにくく殺虫効果が長持ちするといった特徴から、様々な農作物に使用されています。しかしながら、ネオニコチノイド系農薬は水溶性が極めて高く、従来の一斉試験法では分析が困難なため、試験法について検討を行いました。

(1)抽出溶媒の検討

ネオニコチノイド系農薬の残留が確認できた農産物を試料として、アセトニトリル、アセトニトリルと水の混合溶液、水でそれぞれ抽出し、LC-MS/MSで測定し比較しました。その結果、最も抽出効率がよかったアセトニトリル：水(6：4)で抽出することとしました。

(2)精製法の検討

精製カラムの種類について比較検討した結果、脂質等の疎水性夾雑物の除去には一斉試験法と同じC18カラムを、水溶性夾雑物の除去には対象農薬の保持・溶出がともに良好だったHLBカラムを採用することとしました。

この方法により、日本で農薬登録されている7殺虫剤を一度に分析することが可能となりました。



ネオニコチノイド系農薬の分析フロー図

3.試験法の妥当性評価

平成25年12月以降、食品中の農薬等の残留基準への適合を判定するための試験は、妥当性が確認された分析法によるものとなりました。

GC-MS/MSで測定可能な農薬が大幅に増加したことから、LC-MS/MS測定対象農薬についても見直しを行い、農産物中の農薬等の一斉試験法について妥当性評価を実施しました。

妥当性が確認された農薬数

試験法	測定対象農薬	穀類(玄米)	野菜				果実(オレンジ)(りんご)
			葉緑素の多いもの(ほうれん草)	硫黄分の多いもの(キャベツ)	デンプンの多いもの(馬鈴薯)	その他(トマト)	
GC-MS/MS一斉試験法	235	202	224	217	225	221	218
LC-MS/MS一斉試験法Ⅰ法	106	94	99	96	96	99	76
LC-MS/MS一斉試験法Ⅱ法	54	45	44	32	41	54	29
ネオニコチノイド系農薬試験法	7	6	7	6	6	7	7

4.残留農薬の検査体制の効率化

(1)GC-MS/MSによる農薬等の一斉試験法

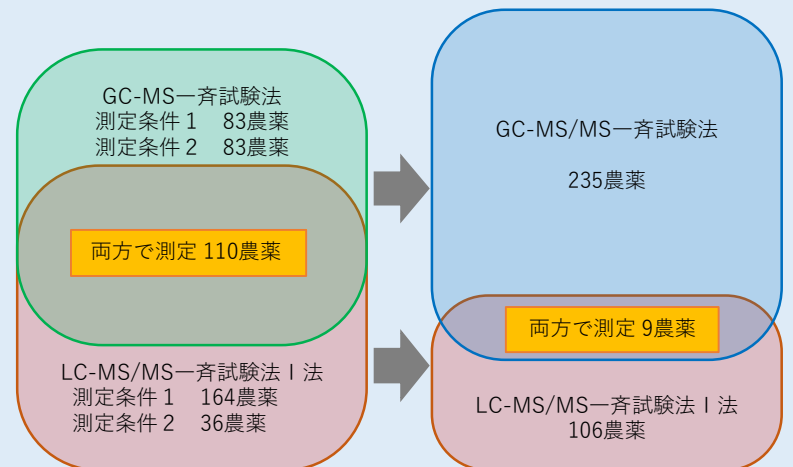
GC-MSでは対象農薬を2回に分けて測定していましたが、GC-MS/MSの導入により1回で測定が可能となり、測定時間は1/2に短縮されました。

(2)LC-MS/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ法

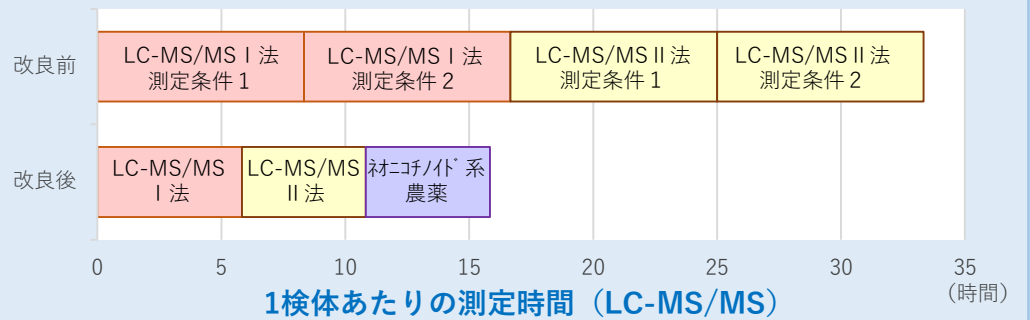
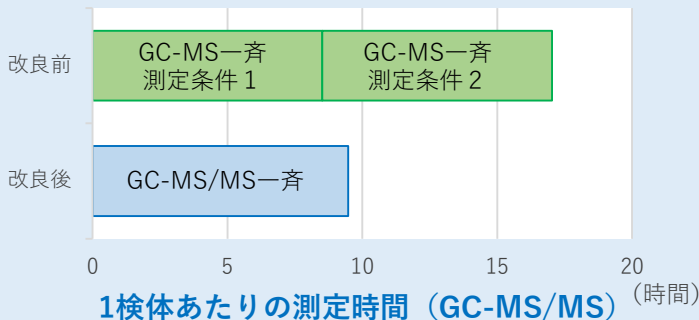
測定対象農薬が多いため2回に分けて測定していましたが、GC-MSとLC-MS/MSの両方で測定していた農薬をGC-MS/MSに移行して測定対象農薬を106農薬に減らしたことで1回で測定が可能になり、測定時間は1/3に短縮されました。

(3)LC-MS/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅱ法

対象農薬を2回に分けて測定していましたが、測定条件を見直して1回で測定することで、測定時間を1/3に短縮しました。



GC-MS(/MS)及びLC-MS/MSⅠ法の測定対象農薬数



まとめ

- 新たに確立したGC-MS/MSによる農薬等の一斉試験法で235農薬の妥当性が確認できました。これにより、LC-MS/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ法・Ⅱ法、ネオニコチノイド系農薬試験法と合わせて、当センターで検査可能な農薬が306農薬から388農薬へと拡大しました。
- 1検体あたりの測定に要する時間が、GC-MS/MSではGC-MSの1/2に、LC-MS/MSではⅠ法・Ⅱ法・ネオニコチノイド系農薬試験法の3試験法の合計で従来の1/2に短縮され、より迅速な検査が可能となりました。

用語の説明

※ ポジティブリスト制度

すべての農薬等について、食品ごとに残留基準が設定され、農薬等が基準を超えて残留する食品の販売、輸入などは、食品衛生法により禁止されています。

※ ガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計 (GC-MS/MS)

ガスクロマトグラフ (GC) に2つの質量分析計 (MS) をタンデム (直列) に組み合わせた機器で、気化しやすい化学物質を分離し、測定します。加工食品など夾雑物の多い試料についても、多くの農薬等をppb (10億分の1) レベルで一斉に分析することが可能です。

