

# 柑橘類の残留農薬多成分一斉分析法に関する検討

○立原幹子<sup>1</sup>、吉岡健<sup>1</sup>、櫻井正晃<sup>1</sup>、岡崎千里<sup>1</sup>、石井崇司<sup>2</sup>、青木和子<sup>3</sup>、湯浅全世<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>茨城県衛生研究所、<sup>2</sup>古河保健所、<sup>3</sup>つくば保健所)

## 【目的】

当所では、食品中に残留する農薬の一斉試験法として、「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」(平成17年1月24日付け食安発第0124001号)により示された試験法(以下「通知試験法」という)に準拠した分析法で試験を行っている。しかし、通知試験法は操作が煩雑であるため多くの時間を要し、さらに溶媒の使用量が多いという問題がある。

そこで、迅速分析法のひとつである QuEChERS 法を取り入れた残留農薬多成分一斉分析法について検討し、柑橘類を用いて妥当性評価試験を実施したので、その結果を報告する。

## 【方法】

### 1. 試料

オレンジ、グレープフルーツ及びレモン

### 2. 農薬標準物質、内部標準物質

林純薬工業(株)製の混合標準液 PL2005 農薬 GC/MS Mix I ~ III 及び PL 農薬サロゲート混合標準溶液 I (10種類混合)を用い、148項目を測定対象とした。

### 3. 試験溶液の調製

以下の3通りの方法で調製した。

前処理 I (準 AOAC 法): QuEChERS 法の AOAC 法 (AOAC 2007.01.1) に準じて調製。

前処理 II (改 AOAC 法): 抽出・塩析・脱水は前処理 I と同様に行い、精製に固相カラムを用いた。

前処理 III (改 EN 法): 抽出・塩析・脱水は、

QuEChERS 法の EN 法 (EN15662:2008) に準じ、精製に固相カラムを用いた。表 1 に前処理の概要を示す。

表 1 前処理の概要

	前処理 I (準 AOAC 法)	前処理 II (改 AOAC 法)	前処理 III (改 EN 法)
試料	15.0g	15.0g	10.0g
抽出※1	1%酢酸アセトニトリルで振とう	1%酢酸アセトニトリルで振とう	アセトニトリルで振とう
塩析・脱水※2	MgSO <sub>4</sub> 6g 酢酸Na 1.5g	MgSO <sub>4</sub> 6g 酢酸Na 1.5g	MgSO <sub>4</sub> 4g NaCl 1g クエン酸Na 1g クエン酸二Na 1.5水和物 0.5g
精製	分散固相※1※3 PSA 400mg GC 400mg C <sub>18</sub> 400mg MgSO <sub>4</sub> 1200mg ホモジナイザー使用	固相カラム※4 GC 500mg NH <sub>2</sub> 500mg	固相カラム※4 GC 500mg NH <sub>2</sub> 500mg

※1 攪拌にセラミックホモジナイザーを使用(アジレント・テクノロジー(株)製)

※2 Bond Elut QuEChERS抽出キットを使用(アジレント・テクノロジー(株)製)

※3 Bond Elut QuEChERS分散SPEキットを使用(アジレント・テクノロジー(株)製)

※4 GL-Pak GC/NH<sub>2</sub>(ジールサイエンス(株)製)

### 4. 検量線の作成

農薬混合標準液の濃度が 5、10、50、100、150、200ppb、サロゲート物質(内部標準として9種使用)の濃度が 25ppb となるように 0.02%PEG300 を含むアセトン:ヘキサン(1:1)溶液で希釈し、内部標準検量線とした。

### 5. 装置及び測定条件

#### GC条件

装置: TRACE GC Ultra (Thermo Fisher Scientifics 製)  
カラム: TR-PESTICIDE (0.25mm × 30m 膜厚 0.2µm) (Thermo Fisher Scientifics 製)  
キャリアガス: ヘリウム (1.0mL/min)  
注入口温度: 240°C  
カラム昇温: 50°C (1min) → 25°C/min → 125°C (0min) → 10°C/min → 300°C (10min)  
注入量: 2µL  
注入方法: スプリットレス  
トランスファーライン: 280°C

#### MS条件

装置: TSQ Quantum (Thermo Fisher Scientific 製)  
イオン源温度: 250°C

### 6. 妥当性評価試験

検体濃度は、0.01ppm 及び 0.1ppm の 2 濃度で実施した。妥当性評価ガイドラインに従って真度、

精度、定量限界及び選択性を評価した。

**【結果及び考察】**

前処理 I ~ III の方法で試験溶液を調製し、148 項目の妥当性評価試験を実施した。すべての性能パラメーターが目標値を満たした項目を「適合」と判定した。結果を表 2 に示す。

表 2 試料ごとの妥当性評価適合数

	オレンジ	グレープフルーツ	レモン
前処理 I	71	143	109
前処理 II	81	—	—
前処理 III	119	119	109

1. 妥当性評価試験の結果について

前処理 I のグレープフルーツが 143 と最も多く適合した。これは、9 種のサロゲート物質を内部標準として各項目へ割り当てる際にグレープフルーツの結果を用いたためと考えられる。一方、前処理 I のオレンジが 71 と最も少なかった。0.01ppm の試料で真度が 120% を超えた項目が多く見られたことから、精製工程を変更した前処理 II を試したが、前処理 I と同程度の結果であった。そのため、グレープフルーツ及びレモンでは前処理 II の試験は実施しなかった。前処理 III では抽出工程を変更し、3 食品全てが適合数 100 を超える結果となった

2. 精製効果について

前処理 I ~ III の方法でブランク試験溶液を調製し、SCAN モード (50 < m/z < 650) で測定を行い、トータルイオンクロマトグラム (TIC) の比較により、精製効果を確認した。(図 1) オレンジは、9 分から 16 分に見られる試料由来ピークの強度が I > II > III の順に小さくなっていったが、グレープフルーツとレモンでは大きな違いは見られなかった。

3. 通知試験法との比較 (作業時間等)

現在当所で行っている通知試験法と前処理 III について、妥当性評価試験 1 回あたりを比較した。その結果、通知試験法と比べて作業時間は 1/2、有機溶媒使用量は 1/3、ガラス器具の使用個数は 1/5 に低減した。

**【まとめ】**

迅速かつ簡便に多成分一斉分析をすることを目的に、QuEChERS 法を取り入れた分析法を検討した。オレンジ、グレープフルーツ及びレモンを対象とした妥当性評価試験では、70~80% が適合となり、また、通知試験法と比べて作業時間、有機溶媒使用量、ガラス器具の使用個数を低減することができた。今後は、当所の行政検査に導入していく予定である。

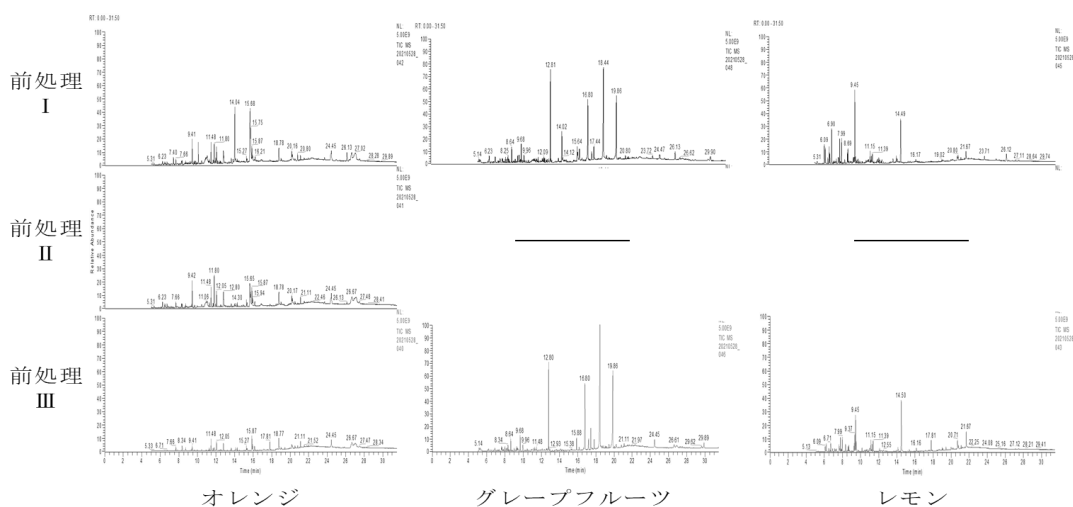


図 1 試料ごとの TIC 比較