

窒素キャリアガスを用いた大気圧ガスクロマトグラフタンデム型質量分析装置による
畜水産物中残留有機塩素系農薬試験法の妥当性評価

大町 勇貴^a, 小林 麻紀^a, 齋藤 友里^a, 森田 有香^a, 平石 勇樹^a, 田原 正一^a

近年のヘリウムガス供給量不足に対応するため、窒素キャリアガスを用いた大気圧ガスクロマトグラフタンデム型質量分析装置による畜水産物中残留有機塩素系農薬（18化合物）試験法について、妥当性評価試験を行った。7品目の畜水産物に有機塩素系農薬濃度が基準値となるように標準溶液を添加し、分析者3名が併行数2で2日間の試験を行った。その結果、本法は「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」の目標値に適合し、試験法の妥当性が確認できた。

キーワード：残留農薬, 畜水産物, 有機塩素系農薬, 妥当性評価試験, 大気圧ガスクロマトグラフタンデム型質量分析装置

はじめに

有機塩素系農薬は、安価で広範な殺虫効果を示すことから戦後復興期の農業生産において広く利用されていた。しかし、これらの農薬は農作物や環境中に残留し、食物連鎖を介した畜水産物や人体への生態系汚染が判明したため、日本を含む先進国では昭和 30（1960）年代以降に使用を規制、禁止した^{1,2)}。以降、すでに 50 年が経過しているが、現在でも世界各地の様々な畜水産物から有機塩素系農薬を検出しており、低濃度での残留が世界規模で続いていると考えられる³⁻⁸⁾。

当センターでは都民の食の安全・安心を守るため、従来ガスクロマトグラフ（電子捕獲型検出器）を用いた試験法で畜水産物中残留有機塩素系農薬の実態調査を行い、結果を報告してきた⁹⁻¹⁴⁾。しかし、近年では測定に用いるヘリウムガスの供給量不足や価格の高騰が問題視されており、限られた予算の中で安定・継続した検査体制の整備が求められている。

そこで今回、当センターが保有する窒素をキャリアガスに用いた大気圧ガスクロマトグラフタンデム型質量分析装置（以下、APGC）を用いて、厚生労働省から通知された

「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」¹⁵⁾（以下、ガイドライン）に従って、畜水産物中有機塩素系農薬の試験法について妥当性評価試験を実施したところ、良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

都内に流通していた牛の筋肉、豚の筋肉、鶏の筋肉、サーモン、うなぎ蒲焼、生乳及び鶏卵の7品目を用いた。

2. 対象化合物及び基準値

有機塩素系農薬類としてBHC（ α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC）、DDT（ p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDT）、アルドリン、ディルドリン、ヘプタクロル（ヘプタクロルエポキシサイドを含む）、クロルデン（*cis*-クロルデン, *trans*-クロルデン, オキシクロルデン）、ヘキサクロロベンゼン、エンドリン及びクロルピリホスの異性体等を含めた18化合物を対象とした。

また、各品目に設定されている化合物毎の基準値を Table 1に示した。

Table 1. List of standard values for organochlorine pesticides

Analyte	Standard Value (ppm)						
	Cattle Muscle	Swine Muscle	Chicken Muscle	Salmon	Eel	Raw Milk	Egg
BHC ¹⁾	0.02	0.02	0.7	1	1	0.01	0.01
DDT ²⁾	1	1	0.3	3	3	0.02	0.1
Aldrin and Dieldrin ³⁾	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.006	0.1
Heptachlor ⁴⁾	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.006	0.05
Chlordane ⁵⁾	0.08	0.08	0.08	0.05	0.05	0.002	0.02
Hexachlorobenzene	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.01	0.5
Endrin	0.05	0.05	0.05	0.005	0.005	0.005	0.005
Chlorpyrifos	0.05	0.01	0.01	0.3	0.3	0.01	0.01

The Standard Values for the Compounds in the Notes are Set by the Sum of Isomers

1) BHC (α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC) 2) DDT (p,p' -DDD, p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDT) 3) Aldrin and Dieldrin

4) Heptachlor (Heptachlor, Heptachlor epoxide) 5) Chlordane (*cis*-Chlordane, *trans*-Chlordane, Oxychlordane)

^a 東京都健康安全研究センター 食品化学部残留物質研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

3. 試薬・装置等

1) 農薬標準品

混合標準品には関東化学（株）製農薬混合標準溶液1598（10 µg/mL）を、その他の標準品には富士フイルム和光純薬（株）製を用いた。

(1) 一律基準値（0.01 ppm）添加用 農薬混合標準溶液1598に含まれていない農薬の各標準品1 mgを精秤し、10 mLメスフラスコに入れ、アセトン・ヘキサン混液（1：4）で溶解したものを一律基準値添加用標準原液とした（100 µg/mL）。ついで、農薬混合標準溶液1598を2 mL、一律基準値添加用標準原液を0.2 mLずつ20 mLメスフラスコに量りとり、ヘキサンで20 mLに定容したものを一律基準値添加用農薬混合溶液とした（1 µg/mL）。これをヘキサンで適宜希釈し、0.0005～0.075 µg/mLの一律基準値検量線作成用農薬混合溶液とした。

(2) 基準値添加用 各標準品10 mgを精秤し、20 mLメスフラスコに入れ、アセトン・ヘキサン混液（1：9）で溶解したものを基準値添加用標準原液とした（500 µg/mL）。これをヘキサンで希釈し、各品目に設定されている基準値の100倍の濃度に調製したものを基準値添加用標準溶液とした。また、基準値添加用標準溶液を各基準値に合わせて適宜ヘキサンで希釈し、基準値検量線作成用農薬混合溶液とした。

2) 試薬

試験溶液の調製に用いた有機溶媒は富士フイルム和光純薬（株）製及び関東化学（株）製の残留農薬試験用を、フ

ロリジル及び無水硫酸ナトリウムは富士フイルム和光純薬（株）製の残留農薬試験用を用いた。

3) 粉碎機

ナイフミルグラインドミックス GM200, ヴァーダー・サイエンティフィック（株）製

4) ホモジナイザー

ポリトロンホモジナイザー PT10-35GT, KINEMATICA 社製

5) 減圧濃縮装置

R-215, ビュッヒ（株）製

6) ゲル浸透クロマトグラフ

PLC761 分取HPLCシステム, ジーエルサイエンス（株）製

7) ガスクロマトグラフタンデム型質量分析装置

Waters社製 APGCシステム（GC-MS/MS）

(1) GC部：Agilent Technologies社製 8890

カラム：DB-5MS（0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚0.25 µm）, カラム温度：80°C（1 min）-（25°C/min）- 150°C（0 min）-（8°C/min）- 270°C（0 min）-（20°C/min）- 320°C（6 min）
注入口温度：250°C, 注入方法：スプリットレス, キャリアガス：窒素, 注入量：1 µL

(2) MS部：Waters社製 Xevo TQ-S micro

イオン化法：APCI, イオン源温度：150°C, インターフェース温度：320°C, コリジョンガス：アルゴン
各化合物のMS測定条件をTable 2に示した。

Table 2. MS analysis conditions for organochlorine pesticides

Analyte	Quantitative Ion				Qualitative Ion			
	Q1 ¹⁾	Q3 ²⁾	CV(V) ³⁾	CE(V) ⁴⁾	Q1 ¹⁾	Q3 ²⁾	CV(V) ³⁾	CE(V) ⁴⁾
α -BHC	180.9	145.0	50	15	216.9	180.9	5	10
β -BHC	180.9	145.0	50	15	216.9	180.9	5	10
γ -BHC	180.9	145.0	50	15	216.9	180.9	5	10
δ -BHC	180.9	145.0	50	15	216.9	180.9	5	10
<i>p,p'</i> -DDD	235.0	165.0	40	25	237.0	165.0	30	25
<i>p,p'</i> -DDE	316.0	246.0	30	20	318.0	246.0	30	20
<i>o,p'</i> -DDT	235.0	165.0	30	25	237.0	165.0	30	25
<i>p,p'</i> -DDT	235.0	165.0	30	25	237.0	165.0	30	25
Aldrin	325.9	290.9	10	10	327.9	292.9	10	10
Dieldrin	345.0	263.0	30	15	380.9	327.0	5	10
Heptachlor	371.8	336.8	10	10	373.8	338.9	10	10
Heptachlor epoxide	353.0	217.0	30	40	355.0	219.0	30	40
<i>cis</i> -Chlordane	408.0	373.0	10	10	410.0	375.0	10	10
<i>trans</i> -Chlordane	408.0	373.0	10	10	410.0	375.0	10	10
Oxychlordane	422.0	387.0	10	10	424.0	389.0	10	10
Hexachlorobenzene	281.8	246.8	10	29	283.8	248.8	10	29
Endrin	379.9	345.0	30	10	344.9	173.0	30	40
Chlorpyrifos	349.9	97.0	10	32	351.9	97.0	10	32

1) Precursor Ion 2) Product Ion 3) Cone Voltage 4) Collision Energy

4. 試験溶液調製方法

1) 食肉, 魚介類及びその加工品

試料を細切・均一化後, 10.0 gを量りとり, 精製水10 mLと石油エーテル・アセトン混液 (2:1) 50 mLを加えてホモジナイズした。遠心分離後有機層をとり, 残さに石油エーテル25 mLを加え, 同様に操作し有機層を合わせた。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水し, 無水硫酸ナトリウムをろ別後, 減圧濃縮し, 脂肪重量を測定した。重量測定後, ヘキサン2 mLに溶解したものを抽出液とした。

抽出液をフロリジルカラムへ負荷した後, 容器をヘキサン2 mLで洗い, 洗液をフロリジルカラムへ負荷する操作を4回繰り返した (なお, 脂肪重量が0.5 gを超過する場合は抽出液をヘキサンで10 mLに定容後, その一定量をフロリジルカラムへ負荷した)。ついで, ジクロロメタン・ヘキサン混液 (3:7) 40 mLで溶出した。

この溶出液を減圧濃縮し, 残留物を酢酸エチル・ヘキサン混液 (1:1) で溶解し, 4 mLに定容後, その2 mLをゲル浸透クロマトグラフに注入して農薬の分画を得た。農薬分画液を減圧濃縮し, ヘキサン2 mLに溶解したものを試験溶液としてAPGCで測定した。

2) 生乳

均一化した試料20.0 gを量りとり, アセトニトリル・メタノール混液 (1:1) 80 mLを加え, 5分間振とうして抽出した。遠心分離後, 抽出液をろ過して分液ロートにとり, 5%硫酸ナトリウム溶液80 mL, ヘキサン80 mLを加え, 振とうして静置した。下層を捨て有機層を精製水50 mLで洗い, 無水硫酸ナトリウムで脱水した。無水硫酸ナトリウムをろ別し, 得られた溶液を抽出液とした。

抽出液をフロリジルカラムへ負荷し, ジクロロメタン・ヘキサン混液 (3:7) 40 mLで溶出した。

この溶出液を減圧濃縮し, 残留物を酢酸エチル・ヘキサン混液 (1:1) で溶解し, 4 mLに定容後, その2 mLをゲル浸透クロマトグラフに注入して農薬の分画を得た。農薬分画液を減圧濃縮し, ヘキサン2 mLに溶解したものを試験溶液としてAPGCで測定した。

3) 鶏卵

均一化した試料10.0 gを量りとり, アセトニトリル30 mLを加えてホモジナイズした。遠心分離後, 抽出液を分液ロートにとり, 残さについて同様に操作し抽出液を合わせた。抽出液に5%硫酸ナトリウム溶液300 mL, 石油エーテル50 mLを加え, 振とうして静置した。下層を捨て有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後, 無水硫酸ナトリウムをろ別し, 減圧濃縮した溶液を抽出液とした。

抽出液をヘキサン2 mLに溶解し, フロリジルカラムへ負荷した後, 容器をヘキサン2 mLで洗い, 洗液をフロリジルカラムへ負荷する操作を4回繰り返した。ついで, ジクロロメタン・ヘキサン混液 (3:7) 40 mLで溶出した。

この溶出液を減圧濃縮し, 残留物を酢酸エチル・ヘキサン混液 (1:1) で溶解し, 4 mLに定容後, その2 mLをゲル浸透クロマトグラフに注入して農薬の分画を得た。農薬

分画液を減圧濃縮し, ヘキサン2 mLに溶解したものを試験溶液としてAPGCで測定した。

5. 妥当性評価試験

添加回収試験は添加濃度を2種類 (①基準値, ②一律基準値0.01 ppm (基準値が0.01 ppmの場合は2つ目の濃度として0.02 ppm)) 設定し, 分析者3名が併行数2で2日間実施した。各試料10.0 gに添加用標準溶液0.1 mLを, 生乳は20.0 gに0.2 mLを添加し, 30分間放置した後, 前項4に従って試験溶液を調製した。試験溶液を前項3. 7) の条件で測定した後, 回収率の平均から真度, 併行精度及び室内精度を算出した。

目標値はガイドラインを参考に基準値添加及び一律基準値 (0.01 ppm) 添加のそれぞれで下記のとおり設定した。

① 基準値添加

添加した濃度に応じてTable 3のとおりA～Cの3種類を設定した。

② 一律基準値 (0.01 ppm) 添加

真度70～120%, 併行精度25%以下及び室内精度30%以下

Table 3. Additive concentration and guideline target value

	Additive Concentration (ppm)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)
A	0.001 < ~ ≤ 0.01	70 ~ 120	25 >	30 >
B	0.01 < ~ ≤ 0.1	70 ~ 120	15 >	20 >
C	0.1 <	70 ~ 120	10 >	15 >

結果及び考察

1. 選択性

各ブランク試料を前項4の試験溶液調製方法に従って操作し, 3. 7)の条件で測定した結果, すべての化合物において定量を妨害するピークがないことを確認した。

2. 真度及び精度

添加回収試験の結果をTable 4に示した。

一律基準値添加では, 真度70.4～117.5%, 併行精度4.0～16.1%, 室内精度4.2～29.8%であった。

基準値添加では, Aの場合, 真度85.2～113.1%, 併行精度2.9～11.7%, 室内精度4.7～12.7%, Bの場合, 真度71.4～108.7%, 3.0～11.0%, 3.4～14.4%, Cの場合, 真度75.7～109.4%, 併行精度3.1～10.0%, 室内精度4.0～11.6%と3種類すべての目標値に適合する結果であった。

3. 定量限界

最も低い添加濃度における化合物のピークは, すべての食品でS/N≥10を満たしていた。

4. 検量線の直線性

一律基準値 (0.01 ppm) 添加において, 最も広い範囲で作成した検量線 (0.005～0.075 µg/mL) の直線性を確認した結果, すべての化合物で決定係数 (r^2) が0.99以上であることを確認した。

Table 4. Validation results of organochlorine pesticide residues in livestock and fishery products

Analyte	Cattle Muscle				Swine Muscle				Chicken Muscle				Salmon				Eel				Raw Milk				Egg		
	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	Within-Laboratory Reproducibility (%RSD)	Trueness (%)	Repeatability (%RSD)	
α -BHC	92.5	6.2	21.4	86.2	9.7	9.7	90.1	9.0	11.1	91.4	4.5	4.5	88.7	9.2	12.9	85.0	12.0	13.4	86.5	6.5	10.9	85.0	12.0	13.4	86.5	6.5	10.9
	93.8	3.9	11.5	89.1	5.0	5.2	100.5	4.7	4.7	102.5	6.0	10.2	75.7	4.8	6.1	109.3	9.6	10.1	96.4	9.2	9.2	109.3	9.6	10.1	96.4	9.2	9.2
β -BHC	84.9	6.4	21.1	95.7	13.7	13.7	96.4	9.2	9.2	94.4	4.6	4.6	89.1	9.5	12.6	71.1	11.8	14.3	89.1	5.8	10.1	71.1	11.8	14.3	89.1	5.8	10.1
	99.1	3.0	14.4	99.5	3.5	3.5	107.8	4.1	4.2	106.2	4.9	8.1	81.2	4.8	5.2	95.1	7.4	9.3	96.5	9.2	9.2	95.1	7.4	9.3	96.5	9.2	9.2
γ -BHC	81.5	6.5	27.2	92.2	13.7	13.7	93.4	9.0	10.1	93.1	4.7	4.7	89.8	8.7	8.8	85.9	12.3	13.7	88.1	6.6	11.7	85.9	12.3	13.7	88.1	6.6	11.7
	97.1	3.0	11.3	94.2	4.2	4.2	104.8	4.0	4.0	105.1	5.5	8.7	79.1	4.6	4.9	108.2	8.3	8.5	97.8	9.4	9.4	108.2	8.3	8.5	97.8	9.4	9.4
δ -BHC	99.7	7.9	25.6	100.0	14.6	18.6	93.7	9.2	9.2	96.3	5.0	5.0	90.8	8.8	8.8	76.2	12.1	14.3	86.8	6.6	10.7	76.2	12.1	14.3	86.8	6.6	10.7
	99.3	3.2	12.9	98.8	3.7	3.7	108.2	4.1	4.1	107.4	5.9	9.0	80.8	4.7	4.9	100.4	8.5	8.7	96.0	9.4	9.4	100.4	8.5	8.7	96.0	9.4	9.4
p,p' -DDD	96.2	7.1	12.5	99.0	9.9	10.3	98.5	9.8	9.8	76.1	6.8	7.4	82.1	8.3	17.3	78.9	14.4	14.9	76.3	7.0	12.1	78.9	14.4	14.9	76.3	7.0	12.1
	99.7	3.1	7.5	102.3	4.1	4.1	104.6	3.6	5.2	101.9	5.4	5.4	93.0	6.1	7.0	108.7	9.8	9.9	93.1	9.3	9.3	108.7	9.8	9.9	93.1	9.3	9.3
p,p' -DDE	79.4	6.1	19.2	90.0	9.3	9.3	93.6	9.3	9.3	85.8	7.5	7.5	71.9	16.1	16.1	77.1	13.8	14.5	76.2	5.6	11.5	77.1	13.8	14.5	76.2	5.6	11.5
	99.7	3.2	6.4	101.9	4.7	4.7	105.1	3.7	5.7	105.9	5.2	5.2	83.1	4.0	6.5	89.5	11.0	11.4	88.5	9.3	9.3	89.5	11.0	11.4	88.5	9.3	9.3
o,p' -DDT	79.7	8.2	23.7	91.2	8.9	9.2	93.6	9.0	12.7	117.5	5.1	6.8	112.0	8.7	8.7	95.9	10.6	10.6	95.9	6.3	13.5	95.9	10.6	10.6	95.9	6.3	13.5
	99.1	4.6	11.6	104.3	4.1	6.5	108.7	5.6	5.9	107.9	5.9	5.9	83.6	4.3	5.0	91.4	8.1	8.1	90.1	10.1	10.1	91.4	8.1	8.1	90.1	10.1	10.1
p,p' -DDT	96.3	6.2	28.3	102.8	9.5	9.5	101.5	9.2	10.4	97.5	7.6	7.9	80.9	6.1	6.1	103.5	11.3	12.3	105.5	5.9	11.9	103.5	11.3	12.3	105.5	5.9	11.9
	101.3	4.1	6.2	104.8	5.2	5.2	109.4	3.6	5.8	108.0	5.1	5.1	81.8	5.1	6.4	99.2	10.9	10.9	94.2	9.3	9.3	99.2	10.9	10.9	94.2	9.3	9.3
Aldrin	77.2	6.7	22.5	92.9	14.2	14.2	91.7	9.9	10.8	96.0	5.3	5.3	88.2	9.2	9.4	77.7	13.3	16.6	74.4	6.9	11.2	77.7	13.3	16.6	74.4	6.9	11.2
	97.7	3.8	7.1	94.5	4.6	4.7	104.1	4.8	5.4	112.6	5.4	5.4	87.3	5.2	10.6	93.7	11.1	11.2	87.9	8.8	8.8	93.7	11.1	11.2	87.9	8.8	8.8
Dieldrin	87.4	6.3	21.7	87.8	14.6	17.2	89.2	9.2	9.6	99.1	4.0	6.7	90.3	9.3	9.3	89.2	12.4	14.9	82.4	6.5	12.1	89.2	12.4	14.9	82.4	6.5	12.1
	96.8	2.9	7.6	96.5	5.2	5.2	105.8	4.5	6.4	107.6	6.4	6.4	87.1	6.1	7.8	106.1	8.8	9.9	87.2	9.1	9.8	106.1	8.8	9.9	87.2	9.1	9.8
Heptachlor	84.9	6.8	26.4	91.0	10.0	10.0	93.6	9.1	11.5	109.3	4.6	4.6	101.4	10.1	10.1	93.0	12.2	14.7	88.3	6.7	13.3	93.0	12.2	14.7	88.3	6.7	13.3
	93.3	5.2	12.0	86.3	5.1	5.1	102.7	5.2	5.6	103.3	8.1	8.1	90.8	4.7	5.7	103.6	9.5	10.5	93.8	9.4	9.4	103.6	9.5	10.5	93.8	9.4	9.4
Heptachlor epoxide	85.8	6.5	12.1	92.6	14.3	14.3	93.1	8.9	9.5	95.5	6.1	6.1	92.4	9.2	10.9	89.8	12.2	14.9	84.2	6.9	12.2	89.8	12.2	14.9	84.2	6.9	12.2
	94.0	4.9	12.1	91.3	4.9	4.9	103.6	3.8	5.4	105.0	9.1	9.1	95.3	6.2	8.0	111.9	9.8	10.0	96.0	9.7	11.4	111.9	9.8	10.0	96.0	9.7	11.4
<i>cis</i> -Chlordane	78.4	7.6	21.9	89.6	9.5	9.5	94.2	9.0	9.0	83.2	11.8	14.5	92.2	8.4	14.5	83.3	13.0	16.1	80.1	5.9	10.5	83.3	13.0	16.1	80.1	5.9	10.5
	97.4	4.0	7.8	100.3	5.5	5.5	101.8	5.7	6.7	103.9	4.9	4.9	81.8	4.0	8.3	102.7	9.3	9.3	92.6	8.9	8.9	102.7	9.3	9.3	92.6	8.9	8.9
<i>trans</i> -Chlordane	83.9	7.0	29.8	91.8	14.3	14.3	94.2	9.5	9.5	92.2	5.3	5.3	89.1	8.2	8.2	85.2	13.3	15.9	80.5	5.9	10.3	85.2	13.3	15.9	80.5	5.9	10.3
	96.9	4.0	8.4	100.5	5.4	5.4	100.8	4.6	5.5	103.8	4.5	4.5	81.6	3.7	7.3	103.1	10.0	10.0	92.2	8.8	8.8	103.1	10.0	10.0	92.2	8.8	8.8
Oxychlordane	77.8	6.9	22.1	92.0	14.0	14.0	94.0	9.4	9.4	94.6	5.1	5.1	89.7	9.8	9.8	85.9	13.5	16.1	82.0	6.2	10.3	85.9	13.5	16.1	82.0	6.2	10.3
	97.1	3.9	9.3	98.5	5.3	5.3	100.2	5.3	6.4	103.3	4.9	5.0	80.4	3.8	8.0	106.0	9.9	12.1	92.5	8.1	8.1	106.0	9.9	12.1	92.5	8.1	8.1
Hexachlorobenzene	74.1	7.2	20.2	82.4	10.9	10.9	85.7	9.6	12.8	86.8	5.3	5.6	79.1	14.5	17.1	70.4	13.3	15.2	71.2	7.0	9.6	70.4	13.3	15.2	71.2	7.0	9.6
	87.0	5.2	10.5	79.3	7.0	7.0	90.1	7.3	7.6	98.5	5.4	6.3	71.4	6.0	9.3	85.2	9.3	9.3	77.6	10.0	10.0	85.2	9.3	9.3	77.6	10.0	10.0
Endrin	104.1	7.4	16.7	101.6	13.9	13.9	97.8	9.1	10.3	103.0	9.2	9.2	115.7	9.9	9.9	104.6	11.9	14.4	104.4	5.8	12.4	104.6	11.9	14.4	104.4	5.8	12.4
	104.8	3.4	3.4	104.0	4.8	4.8	108.7	4.4	4.5	113.1	5.4	5.4	89.8	5.7	9.8	112.1	10.7	10.7	91.9	11.7	12.7	112.1	10.7	10.7	91.9	11.7	12.7
Chlorpyrifos	93.3	14.2	25.1	98.0	14.8	14.8	99.4	9.4	9.4	102.8	4.2	4.2	91.4	8.8	8.8	86.4	15.0	17.7	92.9	6.5	6.5	86.4	15.0	17.7	92.9	6.5	6.5
	100.2	4.3	9.2	101.9	9.2	9.2	100.4	4.9	4.9	86.6	4.7	4.7	79.4	7.9	10.1	108.3	10.9	10.9	92.2	7.7	7.7	108.3	10.9	10.9	92.2	7.7	7.7

n=2 × 2 days × 3 analyst

1) The Upper Row for Each Compound Shows the Results of Adding a Uniformity at the Standard Value

2) The Lower Row for Each Compound Shows the Results of Adding the Standard Value

ま と め

畜水産物中残留有機塩素系農薬（18化合物）の試験法について、窒素キャリアガスを用いたAPGCにより妥当性評価試験を行った。基準値濃度及び一律基準値濃度（基準値が0.01 ppmの場合は0.02 ppm）となるよう標準溶液を添加したところ、7品目（牛の筋肉、豚の筋肉、鶏の筋肉、サーモン、うなぎ蒲焼、生乳及び鶏卵）においてすべての化合物がガイドラインの目標値に適合し、試験法の妥当性が確認できた。

文 献

- 1) 大田博樹：植物防疫，**68**, 497–500, 2014.
- 2) 大田博樹：植物防疫，**68**, 628–632, 2014.
- 3) 橋本秀樹，橋本常生，笹本剛生，他：東京衛研年報，**51**, 144–149, 2000.
- 4) 橋本常生，橋本秀樹，宮崎奉之：東京衛研年報，**52**, 97–99, 2001.
- 5) 橋本常生，鷲 直樹，笹本剛生，他：東京健安研セ年報，**54**, 171–173, 2003.
- 6) 橋本常生，八巻ゆみこ，笹本剛生，他：東京健安研セ年報，**55**, 221–223, 2004.
- 7) 橋本常生，八巻ゆみこ，笹本剛生，他：東京健安研セ年報，**56**, 211–214, 2005.
- 8) 橋本常生：東京健安研セ年報，**64**, 31–37, 2013.
- 9) 小林麻紀，酒井奈穂子，大町勇貴，他：東京健安研セ年報，**69**, 197–202, 2018.
- 10) 森田有香，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研セ年報，**70**, 181–185, 2019.
- 11) 大町勇貴，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研セ年報，**71**, 217–221, 2020.
- 12) 大町勇貴，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研セ年報，**72**, 297–301, 2021.
- 13) 大町勇貴，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研セ年報，**73**, 233–238, 2022.
- 14) 森田有香，小林麻紀，酒井奈穂子，他：東京健安研セ年報，**73**, 239–243, 2022.
- 15) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食安発12-24 第1号，食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について，平成22年12月24日．

**Validation Study of the Analytical Method for Organochlorine Pesticide Residues
in Livestock and Fishery products by the Atmospheric Pressure Gas Chromatograph
Tandem Mass Spectrometer with Nitrogen Carrier Gas**

Yuki OMACHI^a, Maki KOBAYASHI^a, Yuri SAITO^a, Yuka MORITA^a, Yuki HIRAISHI^a, and Shoichi TAHARA^a

In response to the recent shortage of helium gas supply, validation study was conducted for an analytical method for quantifying residual organochlorine pesticides (18 compounds) in livestock and fishery products using an atmospheric pressure gas chromatograph tandem mass spectrometer with nitrogen carrier gas. Standard solutions were added to seven types of livestock and fishery products to achieve the standard concentration of organochlorine pesticides. Three analysts conducted a two days trial with a parallelism factor of two. The results showed that the method met the target values outlined in the Japanese guidelines for analyzing residual agricultural chemicals in foods, validating the analytical method.

Keywords: pesticide residue, livestock/fishery products, organochlorine pesticide, validation study, atmospheric pressure gas chromatograph, tandem mass spectrometer

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan