

3) LC/MS/MSを用いた食品中の残留農薬迅速分析法の検討 (第4報)

- 大豆試料を用いた妥当性評価試験 -

濱田寛尚 吉田達雄 飛野敏明 村川 弘

はじめに

食品中に残留する農薬等の検査については、厚生労働省が示している「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」¹⁾ (以下「ガイドライン」という。)により、使用する試験法の妥当性を確認することが求められている。当所で開発した35%含水アセトニトリル抽出と液体クロマトグラフ/タンデム型質量分析計を用いた食品中の残留農薬迅速分析法 (以下「溶媒抽出-LC/MS/MS法」という。)²⁾について、ガイドラインで示される妥当性評価試験に用いる代表的な食品のうち、玄米 (穀類)、ホウレンソウ (野菜) 及びリンゴ (果実) 試料を用いた妥当性評価試験を行い、その結果を報告した^{3),4)}。さらに今回、大豆試料による妥当性評価試験を実施したので、その結果を報告する。

実 験

1 試薬

混合標準液：表1に示す各標準を秤量、メタノール又はアセトンに溶解し、1,000 mg/l あるいは100 mg/l を調製した。これらを混合し、メタノールで500 µg/l に調整した。検量線は、既報^{3),4)}のとおりマトリックス一致検量線を用いた。

2 装置及び分析条件

既報^{3),4)}のとおり。

3 試験方法

1) 試料

大豆をミルサーで粉碎・均質化して試料とした。

2) 添加回収試験

試料5gに混合標準液 (表1に示す330農薬成分) を40及び 10 ng/g になるように添加し、溶媒抽出-LC/MS/MS法により、分析者3名でそれぞれ添加試料を1日2回、2日間分析した。

結果及び考察

今回実施した妥当性評価試験の結果を表1に示す。添加濃度40 ng/gでは、ガイドラインに示されている目標値

のうち、真度が適合した農薬成分数は40 ng/gでは291成分、10 ng/gでは249成分であった。そのうち、精度も適合であった農薬成分は、40 ng/gでは199成分、10 ng/gでは238成分であった。目標値に適合する農薬成分の真度の平均値は、両添加濃度とも86 %程度であり、真度に大きな差がある適合成分はほとんどなかった。しかしながら、不適合農薬成分のうち、真度不適合の農薬成分数は、40 ng/gで41成分、10 ng/gで83成分であり、真度適合で精度不適合の農薬成分数は、40 ng/gで92成分、10 ng/gで9成分認められた。精度が不適合となった理由の一つとして、試料マトリックスのイオン化阻害による定量値のばらつき等が推測され、さらに、高濃度の添加量の場合はガイドラインで要求される精度の目標値が低いいため、両濃度における精度が同程度であっても高濃度の添加量の場合に不適合が多くなったと考えられた。

また、今回の妥当性評価試験では、既報^{3),4)}の玄米、ホウレンソウ及びリンゴ試料を用いたものと比較して、適合農薬成分数が少なかったものの、本法の食品中残留農薬迅速分析法としての一定の妥当性が確認できた。

最後に、今後の課題として、大豆試料や玄米試料のような、水分が少なく、脂肪含有量の大きい試料については、試料マトリックスを軽減するために抽出・精製法の検討が必要と考えられた。

参考資料

- 1) 厚生労働省：厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知，食安発第1115001号，平成19年11月15日。
- 2) 西名武士，村川 弘，福島孝兵，飛野敏明：熊本県保健環境科学研究所報，35，51-56 (2005)。
- 3) 福島孝兵，増永ミキ，宮原喜子，飛野敏明：熊本県保健環境科学研究所報，37，36-47 (2007)。
- 4) 村川 弘，飛野敏明：熊本県保健環境科学研究所報，39，71-73 (2009)。

表1 - 1 妥当性評価試験結果

No.	農薬成分名	40ng/g		10ng/g		No.	農薬成分名	40ng/g		10ng/g	
		平均 回収率(%)	判定	平均 回収率(%)	判定			平均 回収率(%)	判定	平均 回収率(%)	判定
1	1-Naphthaleneacetic acid	85.00				84	Clopropr	72.79		72.33	
2	2,4-D	90.42		103.00		85	Chromafenozide	78.98		85.75	
3	4-CPA	97.08		70.25		86	Clomeprop	74.50			
4	DBEDC					87	Cloransulam-Methyl	92.65		92.00	
5	EPTC	88.35		88.08		88	Chloridazon	83.27		82.08	
6	MCPA Ethylester	115.40				89	Chlorimuron-Ethyl	76.02		86.75	
7	MCPA	91.58		94.33		90	Chlorsulfuron	84.94		72.58	
8	MCPB	75.71				91	Chlorbufam	82.96		56.42	
9	TCMTB	56.79		37.60		92	Chlorfluzuron	84.15		81.92	
10	Ioxynil	63.58		58.33		93	Chlormequat				
11	Azamethiphos	92.48		95.67		94	Chloroxuron	87.29		91.67	
12	Acifluorfen	83.60		60.75		95	Fenbutatin Oxide				
13	Acibenzolaric acid	80.19		72.83		96	Cyazofamid	87.94		87.83	
14	Acibenzolar-S-Methyl	93.06		86.00		97	Cyanazine	86.75		74.17	
15	Azimsulfuron	86.00		85.83		98	Diafenthiuron	56.77		58.33	
16	Asulam	89.31		90.25		99	Dioxathion				
17	Azinphos-Methyl	81.65		78.25		100	Cyclanilide	69.94		55.75	
18	Acequinocyl	46.56				101	Cycloate	80.29		72.67	
19	Acetamiprid	85.25		85.33		102	Cycloxydim1	69.33			
20	Acephate	100.58				103	Cycloxydim2	67.92		77.42	
21	Azoxystrobin	92.25		86.67		104	Diclosulam	85.31		81.58	
22	Anilazine	73.94				105	Dicrofluanide				
23	Anilofos	86.94		91.67		106	Cycloprothrin	97.60			
24	Abamectin B1a	104.54				107	Dichlorprop	90.48		87.00	
25	Alanycarb	87.40		85.08		108	Dichlorvos	86.65		98.50	
26	Aramite	90.46		90.58		109	Naled				
27	Ardicarb	91.67		113.67		110	Cinosulfuron	81.25		73.00	
28	Aldoxycarb	88.63		88.50		111	Dinotefuran	108.15		97.75	
29	Iodosulfuron-Methyl	88.35		97.25		112	Difenoconazole	74.19		87.00	
30	Isouron	97.27		98.42		113	Difenzoquat	83.44		92.25	
31	Isxadifen-Ethyl	90.08				114	Cyflufenamid	87.94		86.58	
32	Isioxathion	85.10		79.83		115	Diflufenican				
33	Isoxaflutole	88.10		89.08		116	Diflubenzuron	86.15		74.08	
34	Iprodione	99.81		109.42		117	Cyproconazol1	91.06		90.00	
35	Iprodion Metaborite					118	Cyproconazol2	88.08		91.67	
36	Iprovalicarb	80.10		85.42		119	Cyprodinil	74.06		83.33	
37	Imazaquin	84.29		69.42		120	Gibberellic acid	80.85			
38	Imazamethabenz Methyl ester	84.23		72.42		121	Simeconazole	88.73		88.75	
39	Imazamox	78.85		73.83		122	Dimethirimol	92.85		88.42	
40	Imazalil	96.77		110.00		123	Dimethoate	82.46		74.25	
41	Imidacproprid	88.90		85.25		124	Dimethomorph1	83.65		91.17	
42	Imibenconazole	80.33		83.17		125	Dimethomorph2	74.42		88.83	
43	Imibenconazole-debenzyl	86.23		84.75		126	Cymoxanil	82.25		75.25	
44	Indoxacarb	75.71		78.92		127	Silafluofen	45.81		40.67	
45	Ethametsulfuron-Methyl	84.67		76.58		128	Spinocyn A	79.56		96.33	
46	Ethychlozate	79.71		90.67		129	Spinocyn D	102.92		100.75	
47	Ethoxysulfuron	81.06		83.83		130	Spiroxamine1	84.38		80.67	
48	Ethofenprox	73.88		71.25		131	Spiroxamine2	84.38		80.67	
49	Epoxiconazole	82.29		85.75		132	Spirodiclofen	75.58			
50	Emamectin Benzoate B1a	87.83		80.25		133	Sulfentrazone	80.46		65.75	
51	Emamectin Benzoate B1b	88.94		84.33		134	Sulfosulfuron	94.06			
52	Emamectin N-methylamino B1a	97.29		105.67		135	Sethoxydim	77.08		79.17	
53	Emamectin N-methylamino B1b	96.81				136	Zoxamide	89.17		80.17	
54	Emamectin Amino B1a	89.77		81.83		137	Terbacil	82.48		66.42	
55	Emamectin Amino B1b	93.38				138	Di-Allate	76.67		81.58	
56	Emamectin Formylamino B1a	83.56				139	Thiacroprid	88.56		93.00	
57	Emamectin Formylamino B1b					140	Tiadinil	83.23		89.83	
58	8,9-Z Emamectin B1a	90.52		84.50		141	Thiazopyr	90.71		89.83	
59	Oxadixyl	85.69		79.50		142	Thiabendazole	90.69		89.25	
60	Oxamyl	99.04		100.67		143	Thiamethoxam	83.75		80.42	
61	Oxycarboxin	85.90		83.50		144	Thidiazuron	93.13		90.00	
62	Oryzalin					145	Thifensulfuron-Methyl	81.54		71.00	
63	Cartap	88.02		96.42		146	Desmedipham	77.31		89.25	
64	Thiocyclam	56.35				147	Tetrachlorvinphos	82.98		89.75	
65	Nereistoxin	82.96		91.67		148	Tetraconazole	81.17		91.75	
66	Carbaryl	91.40		89.58		149	Tebuconazole	87.48		84.33	
67	Carbendazim	97.98		81.83		150	Tebuthiuron	85.50		77.83	
68	Thiofanate-Methyl	84.77		74.08		151	Tebufenozid	85.08		86.75	
69	Thiophanate	91.46		87.92		152	Tebuphenpyrad	86.46		83.00	
70	Carbofuran	98.75		103.33		153	Tepraloxymid1	88.08		82.58	
71	Quizalofop-Ethyl	81.98		82.08		154	Tepraloxymid2	73.56		75.75	
72	Quinoclamine	85.04				155	Teflubenzuron	84.63		81.08	
73	Chinomethionat	70.50		70.50		156	Demeton-S-Methyl	84.06		68.50	
74	Kresoxim-Methyl	84.08				157	Tralomethrin1				
75	Clethodim1	80.15		103.83		158	Tralomethrin2				
76	Clethodim2	72.33		78.08		159	Tralkoxydim1	85.63		92.08	
77	Cloquintocet-Mexyl	82.25		84.08		160	Tralkoxydim2	78.40		81.50	
78	Clodinafop Acid	93.85		109.17		161	Triadimenol	89.15		69.83	
79	Clodinafop-Propagyl	88.06		89.58		162	Triadimefon	92.73		89.67	
80	Clothianidin	80.06		88.92		163	Triasulfuron	82.77		69.58	
81	Clopyralid					164	Triclopyr	65.08			
82	Clofencet	86.02		103.17		165	Trichlorfon	79.58		86.83	
83	Clofentezine	76.65		67.50		166	Triticonazole	84.10		95.92	

* ガイドラインにおける真度及び精度の目標値を満たすものをとした。

表1 - 2 妥当性評価試験結果

No.	農薬成分名	40ng/g		10ng/g		No.	農薬成分名	40ng/g		10ng/g	
		平均 回収率(%)	判定	平均 回収率(%)	判定			平均 回収率(%)	判定	平均 回収率(%)	判定
167	Tridemorph1					250	Hexaconazole	86.10		84.75	
168	Tridemorph2					251	Hexazinone	86.85		73.25	
169	Trinexapac					252	Hexaflumuron	82.58			
170	Triflusalufuron-Methyl	90.94		86.58		253	Hexythiazox	80.08		75.42	
171	Triflumizole	89.27		88.92		254	Penconazole	93.92		104.67	
172	Triflumuron	63.96		52.64		255	Pencycuron	77.83		82.00	
173	Trifloxysulfuron	83.96		73.50		256	Bensulfuron-Methyl	92.46		85.58	
174	Naptalam	87.06		100.25		257	Benzobicyclon	76.79		81.92	
175	Naproanilide	80.94		82.00		258	Benzofenap	86.96		79.50	
176	Nicosulfuron	80.69		66.92		259	Bendiocarb	86.71		74.00	
177	Nitenpyram	91.25				260	Boscalid	84.52		94.17	
178	Novaluron	88.33		83.50		261	Fosthiazate	85.81		73.75	
179	Norflurazon	82.25		88.25		262	Phosmet	77.48		84.42	
180	Paclobutorazol	80.27		95.00		263	Fomesafen	90.73		97.73	
181	Vamidithion	88.48		83.50		264	Foramsulfuron	88.98		98.75	
182	Vamidithion Sulfone	93.98		94.75		265	Forchlorfenuron	86.02		91.42	
183	Haloxypop	90.50		94.17		266	Myclobutanil	81.60		93.50	
184	Halosulfuron Methyl	82.40		90.17		267	Milbemectin A3				
185	Bioresmethrin	73.73		72.58		268	Milbemectin A4				
186	Picolinafen	82.17		82.08		269	Mecarbam	87.94		83.67	
187	Bitertanol	89.02		90.58		270	Mecoprop	86.90		90.30	
188	Hymexazol	91.67				271	Mesosulfuron-Methyl	82.71		72.00	
189	Pymetrozine	96.31		97.08		272	Thiodicarb	24.25			
190	Pyraclostrobin	78.67		88.58		273	Methomyl	126.81		142.33	
191	Pyrazosulfuron-Ethyl	76.83		86.92		274	Methomyl-Oxime	128.65		117.42	
192	Pyrazolynate	90.81		81.92		275	Metaldehyde	80.83		83.00	
193	Piridafenthion	78.27		86.42		276	Methabenzthiazuron	81.27		94.00	
194	Piridaben	76.15		73.92		277	Methamidophos1	87.35		88.75	
195	Pyriithiobac-Sodium	84.10		82.08		278	Methamidophos2	93.75			
196	Pyriftalid	78.04		87.83		279	Metamitron	96.13			
197	Pirimicarb	85.58		76.67		280	Methiocarb	89.06		89.83	
198	Pirimethanil	87.50		87.42		281	Methoxyfenozide	79.23		87.92	
199	Pyrethrin1	84.40		83.67		282	Metosulam	84.48		68.92	
200	Pyrethrin2	101.10				283	Metsulfuron Methyl	82.96		70.08	
201	Pyroquilon	86.79		75.67		284	Mepanipyrim	85.52		83.92	
202	Fenamidophos	89.15		88.42		285	Mepiquat-Chloride	53.95		60.25	
203	Fenarimol	81.71		78.25		286	Mefenpyr-Diethyl	88.83		84.67	
204	Fenoxaprop-Ethyl					287	Monocrotophos	83.94		85.00	
205	Fenoxycarb	92.58		80.67		288	Monolinuron	89.69		95.42	
206	Fenobucarb	89.92		89.42		289	Lactofen	84.40		73.42	
207	Ferimzone	78.10		85.17		290	Linuron	87.25		86.83	
208	Fenamidone	96.65		87.92		291	Rimsulfuron	85.98		72.50	
209	Fenthion	82.10				292	Lufenuron	92.13		85.25	
210	Fenpyroximate	83.38		81.75		293	Benthiavalicarb-Isopropyl	89.77		95.00	
211	Fenbuconazole	79.42		79.83		294	Cyflumetofen	75.83		82.75	
212	Fenhexamide	81.25		87.08		295	Cyflumetofen Metabolite B1	85.00			
213	Fenmedipham	75.96		84.58		296	Flubendiamide				
214	Butafenacil	86.35		93.92		297	Flonicamid	94.44		88.58	
215	Buprofezin	77.85		82.75		298	Fronicamide Metabolite TFNA	87.19		90.36	
216	Oxpoconazole	96.15				299	Fronicamide Metabolite TFNG				
217	Flazasulfuron	93.96		91.92		300	Metoconazol (cis)	82.17		89.58	
218	Furathiocarb	85.40		69.92		301	Metoconazol (trans)	83.29		91.50	
219	Flamprop-Methyl	86.44		88.42		302	Cyhexatin				
220	Primisulfuron-Methyl	96.21		95.67		303	Isoprocarb	92.83		86.75	
221	Furilazole	99.73				304	Inabentide	73.27		66.42	
222	Fluazinam	85.94		81.58		305	Imazosulfuron	79.13		86.83	
223	Fluazifop	96.35		101.75		306	Indanofan	80.52		78.67	
224	Fluometuron	94.50		92.83		307	Ethiofencarb	91.83		90.25	
225	Fluquinconazole	78.73		78.50		308	Etobenzanid	69.79		76.17	
226	Fludioxonil	71.17		64.58		309	Oxaziclonofone	83.08		86.25	
227	Flusirazole	84.63		92.17		310	Carpropamide	90.67		93.92	
228	Flusulfamide	84.88		76.33		311	Cumyluron	85.90		85.33	
229	Fluthiacet-Methyl	89.31		94.00		312	Diethofencarb	77.77		91.00	
230	Flufenacet	81.02		86.33		313	Cyclosulfamuron	90.40		86.00	
231	Flufenoxuron	87.94		81.92		314	Daimuron	92.33		89.50	
232	Flufenpyr-Ethyl	90.81		94.67		315	Tecloftalam	76.58			
233	Flumetsulam	90.06		86.00		316	Trichlamide				
234	Fluridone	90.33		93.67		317	Tricyclazole	83.02		77.17	
235	Fluroxypyr	102.50				318	Pyridalyl	45.52			
236	Prochloraz	89.94		83.83		319	Pirifenox E	89.98		87.58	
237	Prosulfuron	94.35		102.58		320	Pirifenox Z	93.23		92.08	
238	Propaquizafop	88.38		87.42		321	Fentrazamide	86.00		86.25	
239	Propachlor	94.60		91.42		322	Butylate	74.90		81.58	
240	Propanil	73.00		76.22		323	Furametpyr	95.42		90.83	
241	Propamocarb	97.35		100.75		324	Prohydrojasmon	86.17			
242	Propiconazole	86.40		87.92		325	Pentoxazone	84.15		91.50	
243	Profenofos	78.85		88.08		326	Molinate	84.15		86.75	
244	Prohexadione-Calsium	85.50				327	Lenacil	79.63		86.08	
245	Propoxycarbazon	88.29		86.42		328	Spiromesifen	83.33		90.42	
246	Propoxur	92.71		94.50		329	Spiromesifen Metabolite	95.94		101.08	
247	Bromacil	85.58		89.25		330	Orysastrobilin	87.44		89.17	
248	Bromoxynil	53.65				331	Orysastrobilin 5Z	88.40		91.17	
249	Florasuram	86.27		75.42		332	Pyraclonil	95.27		92.75	

* ガイドラインにおける真度及び精度の目標値を満たすものをとした。