

4) 超臨界流体抽出及びGC/MS法による農産物中の残留農薬迅速分析法の検討 (第6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。また、ガイドラインでは、妥当性評価試験に用いる代表的な食品の種類として、農産物では穀類、豆類、野菜、果実等8種類が示されており、当所において農産物中残留農薬迅速分析法として使用している超臨界流体抽出及びGC/MS法(以下「SFE-GC/MS法」という。)について、玄米(穀類)、ホウレンソウ(野菜)及びリンゴ(果実)を試料に用いて妥当性評価試験を実施した^{2),3)}。さらに今回、大豆(豆類)を用いて同様に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 試料

大豆はミルサーで粉砕・均質化したものを試料とした。

2 装置及び分析条件

1) SFE

既報^{2),3)}のとおり

2) GC/MS

GC: 7890A(Agilent), MS: 5975C(Agilent)

カラム: HP-5MS, 0.25 mmφ×30m, 膜厚: 0.25 µm,
昇温条件: 80°C(2分)-30°C/分-180°C(10分)-2°C/分
-200°C/(0分)-3°C/分-280°C(10分)

流量: 1 mL/min (定流量モード),

注入口温度: 250°C, 注入量: 4 µL

注入方法: パルスドスプリットレス

MS イオン源温度: 230°C, MS 四重極温度: 150°C,

3 添加回収試験

試料 2 g に農薬混合標準溶液(表1に示す 371 農薬成分)を10及び50 ng/g(メタミドホス, アセフエート及びアセタミプリドは50 ng/g 及び 250 ng/g)になるよう

に添加し、分析者3名で、SFE-GC/MS法により、それぞれ添加試料を1日2回、2日間分析した。なお、抽出液の脱脂操作等は前報³⁾のとおり実施した。

結果及び考察

今回の妥当性評価試験の結果を表1に示す。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、添加濃度50 ng/gでは304成分、10 ng/gでは280成分であった。また、真度が不適合であった農薬成分数は、50 ng/gで67成分、10 ng/gで91成分であった。このように、真度不適合農薬成分数は添加濃度50 ng/gより10 ng/gに多く認められた。

また、前報³⁾の玄米試料を用いた妥当性評価試験では、高濃度の50 ng/gにおける真度が不適合となるが、低濃度の10 ng/gでは適合となる農薬成分が17成分認められたが、今回の大豆試料ではカルバリル1のみであった。

さらに、真度が適合で精度が不適合の農薬成分は、50 ng/gで3成分、10 ng/gで4成分であり、玄米試料の結果(50 ng/gで20成分、10 ng/gで8成分)より、ばらつきが小さいものであった。これは、両試料ともに脂肪等のマトリックスの影響が考えられるため、抽出に脱脂操作を加えているが、大豆試料に対しては、この脱脂操作がより効果的であったと考えられた。

今回の大豆試料を使用したSFE-GC/MS法の妥当性評価試験では、ガイドラインの目標値に適合した農薬成分数は、添加濃度50 ng/gで301成分、10 ng/gで272成分であり、本試験法は、農産物中残留農薬迅速分析法として、一定の妥当性が確認できた。

参考文献

- 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) 村川 弘, 吉田達雄, 吉元秀和, 飛野敏明: 熊本県保健環境科学研究所報, **37**, 29-35 (2007).
- 3) 村川 弘, 吉田達雄, 濱田寛尚, 吉元秀和, 飛野敏明: 熊本県保健環境科学研究所報, **39**, 78-83 (2009).

表1-1 妥当性評価試験結果

No.	農薬成分名	50ng/g		10ng/g		No.	農薬成分名	50ng/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	2,3,5-トリメタカルブ	79.03	○	73.96	○	94	キノメチオナート	35.47		33.26	
2	2,4-ジクロロアニリン	57.70		57.59		95	キャブタン	61.69		65.49	
3	2,6-ジクロロベンザミド	42.02		42.82		96	キントゼン	72.22	○	74.75	○
4	3,4,5-トリメタカルブ	69.38		65.80		97	グミルロン	66.72		61.43	
5	EPN	87.50	○	90.07	○	98	グロシキシムメチル	95.32	○	91.32	○
6	EPTC	50.22		55.06		99	クロマツン	89.39	○	88.90	○
7	MPMC	72.44	○	68.59		100	クロマトキシニル	89.74	○	95.03	○
8	o,p'-DDT	72.89	○	68.64		101	クロリダゾン	4.05			
9	p,p'-DDD	91.17	○	87.81		102	クロルタルジメチル	89.81	○	86.12	○
10	p,p'-DDE	72.38	○	74.70	○	103	クロルニトロフェン	89.51	○	85.77	○
11	p,p'-DDT	75.24	○	68.98		104	クロルピリノス	86.40	○	86.92	○
12	swep	84.74	○	78.85	○	105	クロルピリノスメチル	87.99	○	86.30	○
13	XMC	72.40	○	68.88		106	クロルフェナニル	96.08	○	93.14	○
14	α-BHC	84.70	○	80.14	○	107	クロルプロファム	89.96	○	83.26	○
15	α-エンドスルファン	81.70	○	83.70	○	108	クロロクロニル	32.68			
16	α-クロルフェンビンホス	92.22	○	92.50		109	クロロネブ	79.96	○	76.47	○
17	β-BHC	85.92	○	82.08	○	110	クロロベンジレート	93.00	○	89.62	○
18	β-エンドスルファン	87.26	○	68.45		111	サイネピリン1	90.50	○	80.42	○
19	β-クロルフェンビンホス	90.94	○	87.03	○	112	サイネピリン2	87.13	○	86.15	○
20	γ-BHC	84.74	○	79.34	○	113	サリチオン	86.13	○	83.33	○
21	δ-BHC	76.17	○	60.87		114	シアナジン	92.18	○	81.19	○
22	アクリナトリン1	102.38	○	98.71	○	115	シアノフェノホス	95.32	○	88.88	○
23	アクリナトリン2	88.24	○	81.15	○	116	シアノホス	89.50	○	86.79	○
24	アザコナゾール	94.04	○	93.70	○	117	シアノフェンチクロン	86.22	○		
25	アジノホスエチル	94.68	○	93.93	○	118	シエトフェンカルブ	91.31	○	87.86	○
26	アジノホスメチル	89.17	○	84.60	○	119	シオキサカルブ1	88.64	○	83.49	○
27	アセタミプリド					120	シオキサカルブ2	62.51		67.40	
28	アセトクロール	92.51	○	85.05	○	121	シクロエート	71.00	○	60.00	
29	アセフェート	53.11		34.91		122	ジクロシメット1	89.65	○	88.87	○
30	アゾキシストロビン	92.24	○	93.37	○	123	ジクロシメット2	92.21	○	88.68	○
31	アトラジン	90.66	○	86.59	○	124	ジクロフェンチオン	87.02	○	85.29	○
32	アニロホス	91.45	○	87.63	○	125	ジクロフルアノール	71.12	○	68.83	
33	アミトラス	60.72		45.27		126	ジクロヘニル	58.03		55.03	
34	アミカルブ	67.96		64.46		127	ジクロネップメチル	94.35	○	87.41	
35	アモリン	87.68	○	86.05	○	128	ジクロラン	77.01	○	75.56	○
36	アラクロール	89.75	○	85.81	○	129	ジクロロホス	29.58		24.57	
37	アルドリッ	54.51		55.73		130	ジコホール	53.94		51.55	
38	アレスリン1	90.66	○	90.21	○	131	ジスルホトン	73.81	○	73.31	○
39	アレスリン2	87.35	○	84.94	○	132	ジチオピル	94.60	○	95.92	○
40	イサゾホス	86.87	○	89.72	○	133	シハロトリン1	92.73	○	88.13	○
41	イソカルホホス	85.01	○	85.21	○	134	シハロトリン2	96.34	○	94.39	○
42	イソキサチオン	94.56	○	90.93	○	135	シハロネップメチル	96.60	○	93.04	○
43	イソキサチオンオキソリン	85.44	○	86.76	○	136	ジフェナミド	88.71	○	83.92	○
44	イソフェノホス	90.86	○	90.19	○	137	ジフェニル	50.38		48.84	
45	イソフェノホスオキソリン	88.04	○	80.62	○	138	ジフェニル7メシ	81.07	○	51.68	
46	イソプロカルブ	79.79	○	77.74	○	139	ジフェノコナゾール1	97.53	○	109.91	○
47	イソプロチオラン	95.36	○	89.14	○	140	ジフェノコナゾール2	92.39	○	104.12	○
48	イソプロバリン	77.33	○	85.23	○	141	ジフェンチナート				
49	イナベンファイト					142	ジフルトリン1	93.52	○	96.15	○
50	イプロジオン	67.76		60.00		143	ジフルトリン2	87.58	○	86.25	○
51	イプロジオン代謝物	54.20		49.80		144	ジフルトリン3	92.31	○	90.98	○
52	イプロホホス	89.65	○	88.88		145	ジフルトリン4	91.50	○	84.52	○
53	イマザメタホホスメチルエステル	97.92	○	95.73	○	146	ジフルフェニカン	97.09	○	94.28	○
54	イマザリル	88.39	○	83.96	○	147	ジフルハホホスリン	79.38	○	81.60	○
55	イメベンコナゾール	48.27		61.82		148	ジフルコナゾール	93.82	○	94.28	○
56	イメベンコナゾール脱ベンジル体	65.72		65.89		149	ジフルジニル	82.19	○	83.55	○
57	インドキサカルブ	97.88	○	90.38	○	150	シハルメトリン1	91.87	○	95.11	○
58	ウニコナゾールP	92.59	○	91.64	○	151	シハルメトリン2	90.03	○	97.99	○
59	エスプロカルブ	84.46	○	79.29	○	152	シハルメトリン3	92.82	○	93.60	○
60	エチオフェンカルブ	40.32		44.90		153	シハルメトリン4	82.36	○	79.98	○
61	エチオン	96.19	○	94.33	○	154	シマジン	91.64	○	83.84	○
62	エチロゼート	64.62		69.30		155	シメタトリン	89.16	○	85.56	○
63	エチプロール	98.15	○	96.91	○	156	シメチン	84.18	○	79.18	○
64	エディフェノホス	71.46	○	63.45		157	シメチルビンホス	84.49	○	79.03	○
65	エトキサゾール	88.77	○	91.17	○	158	シメチナミド	91.51	○	89.35	○
66	エトフェンロックス	81.68	○	82.80	○	159	シメエート	87.37	○	86.87	○
67	エトメセート	91.74	○	95.43	○	160	シメトル71	83.99	○	82.00	○
68	エトプロホス	83.68	○	79.91	○	161	シメトル72	60.22		56.25	
69	エトベンザミド	87.81	○	88.45	○	162	シメトリン	85.79	○	84.63	○
70	エトリジアゾール	59.20		55.44		163	シメドハレート	86.22	○	87.28	○
71	エトリムホス	87.85	○	84.44	○	164	シラフルオフェン	82.39	○	81.27	○
72	エンドスルファンサルフェート	89.23	○	80.57	○	165	シメチリン	84.14	○	85.43	○
73	エンドリン	85.34	○	84.76	○	166	スルプロホホス	88.68	○	89.20	○
74	オキサジアゾン	92.81	○	88.81	○	167	セクアメトン	99.10	○	86.64	○
75	オキサジキシル	88.22	○	82.53	○	168	ターハシル	79.57	○	82.56	○
76	オキサジクロメホス	253.91		319.66		169	ダイアジノ	86.43	○	89.79	○
77	オキサミル	59.79		41.53		170	ダイムロ	66.27			
78	オキシフルオルフェン	96.75	○	99.69	○	171	チアベンダゾール	13.78		17.52	
79	オルトフェニルフェノール					172	チアメトキサム	3.75			
80	カズサホス	84.66	○	81.08	○	173	チオベンカルブ	83.42	○	85.65	○
81	カフエンストロール	75.40	○	68.51		174	チオメトン	72.70	○	72.96	○
82	カブタホール					175	チフルザミド	95.39	○	95.68	○
83	カルハリル1	68.35		86.97		176	チイルドリッ	86.92	○	24.54	
84	カルハリル2	46.85		50.41		177	テクナゼン	70.56	○	70.86	○
85	カルフェントラジンエチル	97.19	○	95.45	○	178	テクロタラマ	16.83		19.79	
86	カルプロバミド	93.19	○	86.09	○	179	テストリン	87.01	○	88.45	○
87	カルバタミド					180	テトラクロルビンホス	80.07	○	70.64	○
88	カルホキシ	67.18		68.63		181	テトラコナゾール	90.17	○	95.53	○
89	カルホスルファン	85.77	○	85.78	○	182	テトラジニン	89.76	○	87.71	○
90	カルホフリン	59.34		47.63		183	テトラメトリン1	93.47	○	86.85	○
91	キナルホス	88.28	○	88.60	○	184	テトラメトリン2	89.83	○	87.65	○
92	キノキシフェン	85.89	○	83.33	○	185	テニルクロール	92.37	○	89.11	○
93	キノラミン	69.55		98.63	○	186	テフコナゾール	94.59	○	97.77	○

*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	50ng/g		10ng/g		No.	農薬成分名	50ng/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
187	テブフェンピラド	89.34	○	87.06	○	280	フルシトリエート1	95.94	○	95.69	○
188	テフルトリン	84.34	○	81.77	○	281	フルシトリエート2	98.61	○	96.28	○
189	テルタメトリン1	92.32	○	100.62	○	282	フルシラゾール	97.15	○	91.56	○
190	テルタメトリン2	88.52	○			283	フルトラニル	95.72	○	90.95	○
191	テルブカルブ	88.03	○	85.43	○	284	フルトリアホル	92.14	○	92.77	○
192	テルブトリン	90.51	○	87.68	○	285	フルハリエート1	79.10	○	89.29	○
193	テルブホス	82.21	○	83.00	○	286	フルハリエート2	89.00	○	93.24	○
194	テルブメト	89.19	○	85.75	○	287	フルミオキサジン	96.07	○	99.67	○
195	トラルコキシシム	86.14	○	64.49	○	288	フルミクロラックベンチル	89.64	○	90.35	○
196	トリアジメノール1	81.49	○	94.23	○	289	フレチラクロール	91.64	○	95.41	○
197	トリアジメノール2	71.06	○	29.98	○	290	フロクロラス	90.65	○	96.90	○
198	トリアジメホソ	91.31	○	88.73	○	291	フロシミン	94.06	○	86.64	○
199	トリアゾホス	95.70	○	91.12	○	292	フロチオホス	84.74	○	79.14	○
200	トリアレート	72.16	○	71.70	○	293	フロハクロール	86.67	○	80.47	○
201	トリシクソール	35.09	○	32.78	○	294	フロハニル	71.25	○	69.98	○
202	トリブホス	79.42	○	77.13	○	295	フロハホス	79.88	○	81.17	○
203	トリフルシソール	88.02	○	96.94	○	296	フロハモカルブ	48.54	○	55.05	○
204	トリフルシソール代謝物	91.51	○	89.18	○	297	フロハルキッド1	102.94	○	111.57	○
205	トリフルラリン	81.85	○	85.93	○	298	フロハルキッド2	100.23	○	110.00	○
206	トリフロキシストロビン	97.31	○	97.39	○	299	フロビコナゾール1	100.34	○	103.87	○
207	トルクロホスメチル	87.80	○	87.83	○	300	フロビコナゾール2	96.70	○	98.60	○
208	トルフェンピラド	77.52	○	87.25	○	301	フロビサミド	89.80	○	89.32	○
209	ナブフロアニド	88.72	○	87.21	○	302	フロブタム	84.17	○	80.08	○
210	ナブフロニド	94.92	○	89.10	○	303	フロブエホス	81.45	○	75.55	○
211	ニトラリン	70.56	○	65.69	○	304	フロベチゾール1	84.74	○	81.13	○
212	ニトラールイソプロピル	75.70	○	84.06	○	305	フロベチゾール2	71.34	○	71.64	○
213	ノルフルラリン	82.64	○	83.76	○	306	フロベキスル	65.43	○	63.69	○
214	ハクフロトラゾール	89.33	○	93.54	○	307	フロマシ	76.00	○	80.56	○
215	ハミドチオン	67.10	○	54.81	○	308	フロマカルブ1	49.44	○		
216	ハラチオン	95.55	○	95.82	○	309	フロマカルブ2	72.04	○	65.83	○
217	ハラチオンメチル	82.57	○	85.92	○	310	フロマトリン	87.66	○	89.90	○
218	ハルフェンプロックス	86.80	○	92.63	○	311	フロマトン	89.57	○	89.71	○
219	ビテルタノール1	86.58	○	92.31	○	312	フロモフチド	86.54	○	87.32	○
220	ビテルタノール2	72.12	○	73.94	○	313	フロモフチド脱臭素体	88.58	○	87.29	○
221	ビフェナゼート	69.76	○	62.14	○	314	フロモフロレート	93.20	○	87.38	○
222	ビフェノックス	85.63	○	83.40	○	315	フロモホス	85.42	○	81.65	○
223	ビフェトリン	86.15	○	82.02	○	316	フロモホスエチル	83.72	○	80.41	○
224	ビヘロニルプロキッド	93.49	○	92.77	○	317	ヘキサクロロヘキセン	39.09	○	40.25	○
225	ビヘロホス	95.77	○	93.41	○	318	ヘキサコナゾール	94.50	○	95.56	○
226	ビメキサゾール					319	ヘキサジノ	69.29	○	67.52	○
227	ビラクロホス	88.01	○	84.19	○	320	ヘキサチアゾクス	82.13	○	81.47	○
228	ビラジキシン	89.65	○	93.57	○	321	ヘナキシル	95.47	○	91.01	○
229	ビラジホス	96.90	○	93.43	○	322	ヘノキヤコ	88.23	○	89.26	○
230	ビラフルフェンエチル	97.27	○	93.25	○	323	ヘアタクロ	71.63	○	68.54	○
231	ビラダフェンチオン	86.69	○	86.11	○	324	ヘアタクロエホキサイド	86.51	○	81.50	○
232	ビラタヘン	86.04	○	99.05	○	325	ヘルマトリン1	57.32	○		
233	ビラフェノックス1	86.55	○	89.68	○	326	ヘルマトリン2	86.88	○	83.48	○
234	ビラフェノックス2	87.60	○	88.73	○	327	ヘンコナゾール	88.17	○	92.59	○
235	ビラブチカルブ	88.94	○	88.72	○	328	ヘンシクロン				
236	ビラブキシフェン	86.93	○	82.26	○	329	ヘンダイオカルブ	62.21	○	67.29	○
237	ビラブカーブ	84.68	○	79.12	○	330	ヘンダイメタリン	74.52	○	79.39	○
238	ビラビフェン	80.41	○	84.34	○	331	ヘンラカルブ	95.43	○	97.84	○
239	ビラミ/ハックメチル-E	97.73	○	95.45	○	332	ヘンフルラリン	81.53	○	83.48	○
240	ビラミ/ハックメチル-Z	99.73	○	94.30	○	333	ヘンフレセート	94.26	○	88.20	○
241	ビラミホスメチル	89.12	○	87.19	○	334	ホサリン	94.31	○	90.75	○
242	ビラメタニル	84.80	○	83.82	○	335	ホスカリド	79.52	○	83.92	○
243	ビロキリン	84.17	○	82.25	○	336	ホスチアゼート1	73.54	○	69.88	○
244	ビロクソリン	90.12	○	87.76	○	337	ホスチアゼート2	73.27	○	68.12	○
245	ブホキサイド	56.24	○	61.17	○	338	ホスチアジン	85.75	○	79.68	○
246	ブイロニル	89.12	○	92.41	○	339	ホスメット	90.90	○	87.93	○
247	ブホミホス	89.26	○	86.12	○	340	ホノホス	84.14	○	82.62	○
248	ブホナリホス	88.83	○	90.34	○	341	ホルハット	66.32	○	66.56	○
249	ブホトリチオン	93.78	○	94.59	○	342	ホレート	78.89	○	73.84	○
250	ブホキサン1	93.38	○	88.85	○	343	マラオキソ	76.41	○	67.30	○
251	ブホキサン2	93.60	○	90.18	○	344	マラチオン	89.91	○	88.68	○
252	ブホキサフロップエチル	94.47	○	92.13	○	345	ミクロプロタニル	92.46	○	78.87	○
253	ブホチオカルブ	87.70	○	87.55	○	346	メタアルデヒド	40.87	○	51.75	○
254	ブホトリン1	87.83	○	88.63	○	347	メタクリホス	79.81	○	75.95	○
255	ブホトリン2	85.91	○	82.28	○	348	メタヘンズチアズリン	90.82	○	37.88	○
256	ブホブカルブ	84.07	○	73.70	○	349	メタミドホス	25.13	○	26.23	○
257	ブホリムゾン-E	83.93	○	94.26	○	350	メタラキシル	93.13	○	89.70	○
258	ブホリムゾン-Z	79.43	○	69.92	○	351	メチオカルブ	69.11	○	82.54	○
259	ブホクローホス	84.88	○	84.38	○	352	メチタチオン	89.59	○	90.90	○
260	ブホスルホチオン	101.59	○	104.63	○	353	メチルタイムロン	79.64	○	69.57	○
261	ブホチオン	87.69	○	86.00	○	354	メトキシクロール	84.70	○	78.00	○
262	ブホトエート	90.53	○	92.16	○	355	メトアレン	60.49	○	61.55	○
263	ブホハレレート1	85.75	○	84.81	○	356	メトプロリン	93.06	○	89.73	○
264	ブホハレレート2	85.20	○	80.28	○	357	メトミストロビン-Z	97.49	○	93.10	○
265	ブホブコナゾール	88.16	○	92.53	○	358	メトミストロビン-E	94.20	○	92.01	○
266	ブホブプロトリン	92.25	○	90.66	○	359	メトラクロール	91.24	○	90.88	○
267	ブホブロビモルブ	38.63	○	39.13	○	360	メトリジン	85.45	○	85.13	○
268	ブホホキサミド					361	メトカルブ	71.93	○	70.14	○
269	ブホライト	82.59	○	82.75	○	362	メハニヒリム	83.80	○	83.90	○
270	ブタクロール	91.18	○	88.79	○	363	メビホス	94.48	○	81.13	○
271	ブタミホス	95.35	○	101.05	○	364	メフェナセト	88.46	○	82.22	○
272	ブチレート	48.98	○	48.93	○	365	メブロニル	89.35	○	86.60	○
273	ブヒリメート	93.59	○	93.59	○	366	モノクロホス	70.66	○	64.23	○
274	ブブフロジン	93.68	○	91.54	○	367	モリネート	68.36	○	63.51	○
275	ブブチオカルブ	95.43	○	92.20	○	368	リニロン	87.58	○	77.03	○
276	ブラムフロップメチル	92.14	○	87.58	○	369	レスマトリン1	90.76	○	95.03	○
277	ブラメトニル	90.60	○	88.35	○	370	レスマトリン2	88.09	○	85.45	○
278	フルアクリヒリム	96.94	○	92.04	○	371	レナシ	48.59	○	51.42	○
279	フルシキソニル	35.32	○	32.97	○						

*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。