

穀類及び種実類の残留農薬一斉分析法の妥当性評価について (ガスクロマトグラフ質量分析計)

山口 玲子

(環境保健研究所 健康科学課)

要 旨 食品、添加物の規格基準(昭和34年厚生労働省告示第370号。以下「告示」という)が一部改正され、通知試験法及び告示試験法についても、各試験機関において妥当性を確認することが求められた。そこで、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)による穀類及び種実類の残留農薬一斉分析法の妥当性評価を行った。

Key Words : GC-MS, 妥当性評価

1. はじめに

平成22年12月に告示が一部改正され、告示で定められた試験法についても、同等以上の性能を有すると認められる試験法による試験を可能としたことに伴い、「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」が改正された。

この中では、「通知試験法及び告示試験法に従って試験を行う場合について、食品の多様性等にも配慮の上、当該試験法の妥当性を確認すること」となっており、当所で行っている通知試験法¹⁾に則した、農産物中の残留農薬一斉分析法についても妥当性評価を行うことが必要となった。

そこで、操作性向上のために標準作業書の一部を改正し、現在使用している農薬混合標準液に含まれている農薬について(通知試験法適応外項目も含む)妥当性の評価を行ったので報告する。

2. 試料

依頼件数の多い品目として、穀類は小麦粉、種実類は落花生を使用した。

3. 試薬・試液

試薬、試液等は標準作業書に従った。

4. GC-MS 分析条件

GPC-GC-MS : 島津製作所製 Prep-Q

GPC : LC-10AVp system

GC-MS : QP2010

GPC カラム : Shodex CLNPak EV200
(150mm×2.0mmI.D.)

GC カラム : uncoated : deactivated silica tubing
(5m×0.53mmI.D.)

Pre-column : InertCap-5MS/Sil
(5m×0.25mmI.D. df=0.25mm)

Analysis : InertCap-5MS/Sil
(25m×0.25mmI.D. df=0.25mm)

GPC 部

移動相 : アセトン・シクロヘキサン (3 : 7)

流速 : 0.1mL/min

サンプル量 : 10µL

分取量 : 200µL

GC 部

Injection Method : Programmed Temperature
Vaporization

120°C (5 min) -80°C/min-250°C (27.87min)

カラム温度 : 82°C (5 min) -8°C/min-300°C (4.25min)

キャリアガス : He 120kPa

MS 部

インターフェイス温度 : 250°C

イオン源温度 : 200°C

Scan Range : m/z=90-350

Scan Interval : 0.5sec

5. 操作方法

操作方法を図1に示した。

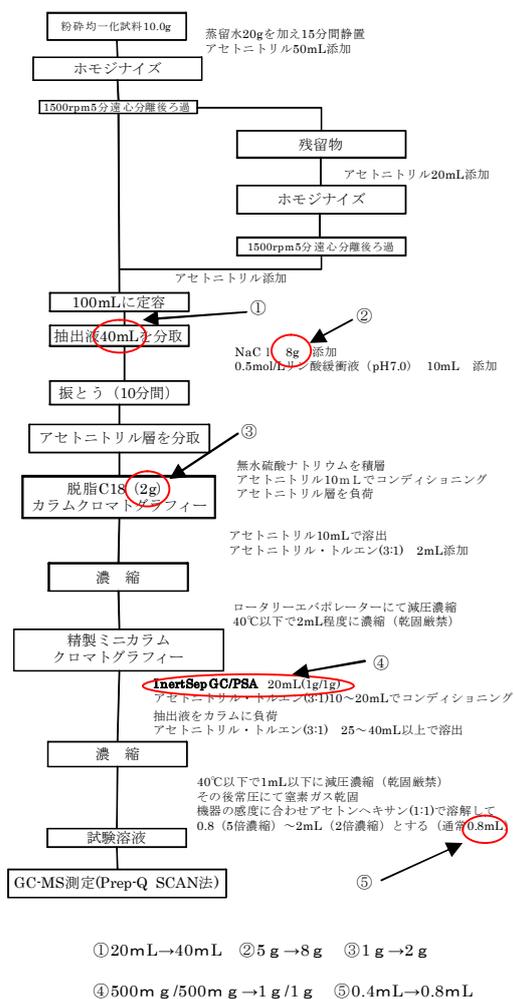


図1 操作方法

操作性を向上する為に、一部変更を行った。(図1の①～⑤参照)

6. 評価方法

混合標準液に含まれる186項目を評価対象とした。

添加濃度は0.05µg/gの1濃度で実施した。施行回数は、真度(回収率)は6回、精度は分析者1名が1日3回5日間分析する枝分かれ実験をおこなった²⁾。

7. 結果

2品目ともに目標値を達成した項目数は155項目だった。このうち通知試験法適応項目は145項目、通知試験法適応外項目は10項目だった。品目別では、小麦粉173項目、落花生157項目で目標値を達成した。このうち通知試験法適応項目での目標値達成割合は、小麦粉98%、落花生92%であった(表1、2)。

真度について2品目ともに目標値を達成できなかった

項目は、テクナゼン、EPTC、アセフェート、カプタホール、キノメチオネート、キャプタン、ジクロフルアニド、ジクロロボス、ブチレート、ヘキサクロロベンゼン、メタミドホスの12項目だった。このうちテクナゼン以外は、通知試験法適用外項目だった。またメタミドホスは2品目共に65%前後、ヘキサクロロベンゼンは小麦粉で66%となった(表1、2)。

併行精度について2品目ともに目標値を達成できなかった項目は、EPTC、カプタホール、キャプタン、ジクロフルアニド、ジクロロボス、ブチレートの6項目だった。(表2)。

室内精度について2品目ともに目標値を達成できなかった項目は、EPTC、カプタホール、キノメチオネート、ジクロフルアニド、ジクロロボス、ブチレートの6項目だった。(表2)。

併行精度、室内精度の目標値を達成できなかった項目は全て通知試験法適用外項目だった(表2)。

8. 考察

通知試験法適応項目は目標達成率が2品目とも90%以上となり概ね良好な結果と言える。テクナゼンは、今回の2品目以外の農産物でも目標値が達成できなかったことから³⁾、一斉試験法での分析は難しいと考える。

落花生の通知試験法適応項目で目標値を達成できなかった13項目のうち、10項目は真度のみが目標値に達しなかった。これらの項目の多くは、脂溶性の高い項目で、脂肪分が多いという検体の特性が影響しているものと思われる。精度については目標値を達成しているので、スクリーニング検査として参考にすることは可能であると考えられる。

小麦粉の通知試験法適応外項目は、今回の2品目以外の農産物とほぼ同じ結果だった³⁾。

落花生の通知試験法適応外項目でクロルデンとヘブタクロールは、真度のみが目標値に達しなかった。この2項目も脂溶性の高いことが原因と考えられた。

ジクロロボス、ブチレートは、真度、併行精度、室内精度ともに目標値を達成できなかった為、一斉試験法での分析は難しいと考える。

9. まとめ

小麦粉については概ね良好な結果だった。

落花生では脂肪分が多いという検体の特性が、妥当性評価の結果に影響していると考えられる。

今後は落花生の精製方法について検討を重ね、一斉試験法で分析できる項目数を増やしていきたい。

表1 通知法適応項目結果一覧

| No. | 項目名 | 小麦粉 | 落花生 | No. | 項目名 | 小麦粉 | 落花生 | No. | 項目名 | 小麦粉 | 落花生 |
|-----|-------------------|----------|--------|-----|--------------|------|------|-----|--------------|-----|------|
| 1 | BHC(リンデンを除く)(和) | ○ | ○ | 55 | シベルメトリン(合算) | ○ | ×(3) | 108 | フェンバレート(合算) | ○ | ○ |
| 2 | DDT | ○ | ×(1) | 56 | シマジン | ○ | ○ | 109 | フェンプロナゾール | ○ | ○ |
| 3 | EPN | ○ | ○ | 57 | ジメタメトリン | ○ | ○ | 110 | フェンプロパトリン | ○ | ○ |
| 4 | XMC | ○ | ×(1) | 58 | ジメチルビンホス(合算) | ○ | ○ | 111 | フェンプロピモルフ | ○ | ×(1) |
| 5 | アクリナトリン | ○ | ○ | 59 | ジメトエート | ○ | ○ | 112 | アサライド | ○ | ○ |
| 6 | アザコナゾール | ○ | ○ | 60 | ジメビバレート | ○ | ○ | 113 | ブタミホス | ○ | ○ |
| 7 | アセタミプリド | ×(1,2,3) | ○ | 61 | ダイアジン | ○ | ○ | 114 | ブピリメート | ○ | ○ |
| 8 | アセトクロール | ○ | ○ | 62 | チオベンカルブ | ○ | ○ | 115 | ブプロフェジン | ○ | ○ |
| 9 | アトラジン | ○ | ○ | 63 | チオメトン | ○ | ○ | 116 | フラムプロップメチル | ○ | ○ |
| 10 | アメトリン | ○ | ○ | 64 | ディルドリン | ○ | ○ | 117 | フルアクリピリム | ○ | ○ |
| 11 | アルドリン | ○ | ×(1) | 65 | テクナゼン | ×(1) | ×(1) | 118 | フルシトリネート(合算) | ○ | ○ |
| 12 | イサゾホス | ○ | ○ | 66 | テトラクロルビンホス | ○ | ○ | 119 | フルトラニル | ○ | ○ |
| 13 | イソキサチオン(代謝体含) | ○ | ○ | 67 | テトラジホシ | ○ | ○ | 120 | フルトリアール | ○ | ○ |
| 14 | イソフェンホス | ○ | ○ | 68 | テニルクロール | ○ | ○ | 121 | フルバリネート(合算) | ○ | ○ |
| 15 | イソプロカルブ | ○ | ○ | 69 | テブコナゾール | ○ | ○ | 122 | フルミオキサジン | ○ | ○ |
| 16 | イソプロチオラン | ○ | ○ | 70 | テブフェンピラド | ○ | ○ | 123 | フルミクロラックペンチル | ○ | ○ |
| 17 | イブレンホス | ○ | ○ | 71 | テフルトリン | ○ | ○ | 124 | プレチラクロール | ○ | ○ |
| 18 | イマザメタベンズメチルエステル | ○ | ×(2,3) | 72 | デルタメトリン | ○ | ○ | 125 | プロシミドン | ○ | ○ |
| 19 | イミペンコナゾール | ○ | ○ | 73 | デルブホス | ○ | ○ | 126 | プロチオホス | ○ | ×(1) |
| 20 | エスプロカルブ | ○ | ○ | 74 | トリアジメノール(合算) | ○ | ○ | 127 | プロバクロール | ○ | ○ |
| 21 | エチオン | ○ | ○ | 75 | トリアジメホシ | ○ | ○ | 128 | プロバニル(DCPA) | ○ | ○ |
| 22 | エディフェンホス | ○ | ○ | 76 | トリアゾホス | ○ | ○ | 129 | プロバレット(合算) | ○ | ○ |
| 23 | エトフメセート | ○ | ○ | 77 | トリアレート | ○ | ×(1) | 130 | プロピコナゾール(合算) | ○ | ○ |
| 24 | エトプロホス | ○ | ○ | 78 | トリブホス(DEF) | ○ | ○ | 131 | プロピザミド | ○ | ○ |
| 25 | エトリムホス | ○ | ○ | 79 | トリフロキシストロビン | ○ | ○ | 132 | プロフェノホス | ○ | ○ |
| 26 | エンドスルファン(和) | ○ | ○ | 80 | トルクロホスメチル | ○ | ○ | 133 | プロボキシル | ○ | ○ |
| 27 | エンドリン | ○ | ○ | 81 | トルフェンピラド | ○ | ○ | 134 | プロマシル | ○ | ○ |
| 28 | オキサジアゾン | ○ | ○ | 82 | ナプロバミド | ○ | ○ | 135 | プロメトリン | ○ | ○ |
| 29 | オキサジキシル | ○ | ○ | 83 | ニトターールイソプロピル | ○ | ○ | 136 | プロモブチド | ○ | ○ |
| 30 | オキシフルオルフェン | ○ | ○ | 84 | ノルフルラゾン | ○ | ○ | 137 | プロモプロピレート | ○ | ○ |
| 31 | カズサホス | ○ | ○ | 85 | バクプロトラゾール | ○ | ○ | 138 | ヘキサジノン | ○ | ○ |
| 32 | カルフェントラゾンエチル | ○ | ○ | 86 | バラチオン | ○ | ○ | 139 | ペナラキシル | ○ | ○ |
| 33 | カルボフラン | ○ | ○ | 87 | バラチオンメチル | ○ | ○ | 140 | ペノキサコル | ○ | ○ |
| 34 | キナルホス | ○ | ○ | 88 | ハルフェンブロックス | ○ | ×(1) | 141 | ベルメトリン(合算) | ○ | ×(2) |
| 35 | キノキシフェン | ○ | ○ | 89 | ビテルタノール(合算) | ○ | ○ | 142 | ベンディメタリン | ○ | ○ |
| 36 | キノクラミン | ○ | ○ | 90 | ビフェントリン | ○ | ○ | 143 | ベンフルラリン | ○ | ○ |
| 37 | キントゼン | ○ | ×(1) | 91 | ビペロホス | ○ | ○ | 144 | ペンフレセート | ○ | ○ |
| 38 | クロマゾン | ○ | ○ | 92 | ピラクロホス | ○ | ○ | 145 | ホサロン | ○ | ○ |
| 39 | クロルターールジメチル(TCTP) | ○ | ○ | 93 | ピラゾホス | ○ | ○ | 146 | ホスチアゼート(合算) | ○ | ○ |
| 40 | クロルピリホス | ○ | ○ | 94 | ピリダフェンチオン | ○ | ○ | 147 | ホスファミドン | ○ | ○ |
| 41 | クロルピリホスメチル | ○ | ○ | 95 | ピリダベン | ○ | ○ | 148 | ホスメット | ○ | ○ |
| 42 | クロルフェンビンホス(合算) | ○ | ○ | 96 | ピリフェノックス(和) | ○ | ○ | 149 | ホレート | ○ | ○ |
| 43 | クロルプロファミ | ○ | ○ | 97 | ピリプロキシフェン | ○ | ○ | 150 | マラチオン | ○ | ○ |
| 44 | クロルベンジレート | ○ | ○ | 98 | ピリミホスメチル | ○ | ○ | 151 | ミクロブタニル | ○ | ○ |
| 45 | シアノホス | ○ | ○ | 99 | ピンクソリン | ○ | ○ | 152 | メタラキシル | ○ | ○ |
| 46 | ジエトフェンカルブ | ○ | ○ | 100 | フェナミホス | ○ | ○ | 153 | メチダチオン | ○ | ○ |
| 47 | ジクロホップメチル | ○ | ○ | 101 | フェナリメル | ○ | ○ | 154 | メトキシクロル | ○ | ○ |
| 48 | ジクロラン | ○ | ○ | 102 | フェニトロチオン | ○ | ○ | 155 | メトミノストロビン(和) | ○ | ○ |
| 49 | ジコホール(合算) | ×(1,3) | ○ | 103 | フェノチオカルブ | ○ | ○ | 156 | メトラクロール | ○ | ○ |
| 50 | シハロトリン(合算) | ○ | ○ | 104 | フェノトリン(合算) | ○ | ×(1) | 157 | メフェナセット | ○ | ○ |
| 51 | ジフェナミド | ○ | ○ | 105 | フェンシルホチオン | ○ | ○ | 158 | メブロンル | ○ | ○ |
| 52 | ジフェノコナゾール(合算) | ○ | ○ | 106 | フェンチオン | ○ | ○ | 159 | モノクロトホス | ○ | ○ |
| 53 | シフルトリン(合算) | ○ | ○ | 107 | フェントエート | ○ | ○ | 160 | レナシル | ○ | ○ |
| 54 | シプロコナゾール(合算) | ○ | ○ | | | | | | | | |

○ : 適合
 × : 不適合 (不適合の内訳は真度不適合 : 1、併行精度不適合 : 2、室内精度不適合 : 3)

表2 通知法適応外項目結果一覧

| No. | 項目名 | 小麦粉 | 落花生 | No. | 項目名 | 小麦粉 | 落花生 |
|-----|-----------|----------|----------|-----|------------|----------|----------|
| 1 | EPTC | ×(1,2,3) | ×(1,2,3) | 14 | シラフルオフェン | ○ | ×(1) |
| 2 | アセフェート | ×(1,2,3) | ×(1) | 15 | トリシクラゾール | ○ | ×(1,2,3) |
| 3 | アレスリン(合算) | ○ | ○ | 16 | ピリミカルブ | ○ | ○ |
| 4 | イプロジオン | ○ | ○ | 17 | ピリミジフェン | ○ | ×(1,3) |
| 5 | エチオフェンカルブ | ○ | ×(3) | 18 | フェノブカルブ | ○ | ○ |
| 6 | カブタホール | ×(1,2,3) | ×(1,2,3) | 19 | ブチレート | ×(1,2,3) | ×(1,2,3) |
| 7 | カルバリル | ○ | ○ | 20 | フルシラゾール | ○ | ○ |
| 8 | キノメチオネート | ×(1,3) | ×(1,2,3) | 21 | プロモホスメチル | ○ | ○ |
| 9 | キャプタン | ×(1,2) | ×(1,2,3) | 22 | ヘキサクロロベンゼン | ×(1) | ×(1) |
| 10 | クロルデン | ○ | ×(1) | 23 | ヘプタクロール | ○ | ×(1) |
| 11 | ジクロフルアニド | ×(1,2,3) | ×(1,2,3) | 24 | ペンダイオカルブ | ○ | ○ |
| 12 | ジクロルボス | ×(1,2,3) | ×(1,2,3) | 25 | メタミドホス | ×(1) | ×(1) |
| 13 | ジメチベン | ○ | ○ | 26 | メチオカルブ | ○ | ○ |

○ : 適合
 × : 不適合 (不適合の内訳は真度不適合 : 1、併行精度不適合 : 2、室内精度不適合 : 3)

文 献

- 1) 『GC/MS による農薬等の一斉試験法』
食安発第 1129002 号 平成 17 年 11 月 29 日
- 2) 『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』
食安発第 1224 第 1 号 平成 22 年 12 月 24 日
- 3) 『農産物の残留農薬一斉分析法妥当性評価』
千葉県環境保健研究所年報 第 21 号 75-78
(2014)