

# 残留農薬分析用の認証標準物質 (CRM) を 用いた抽出条件の確立

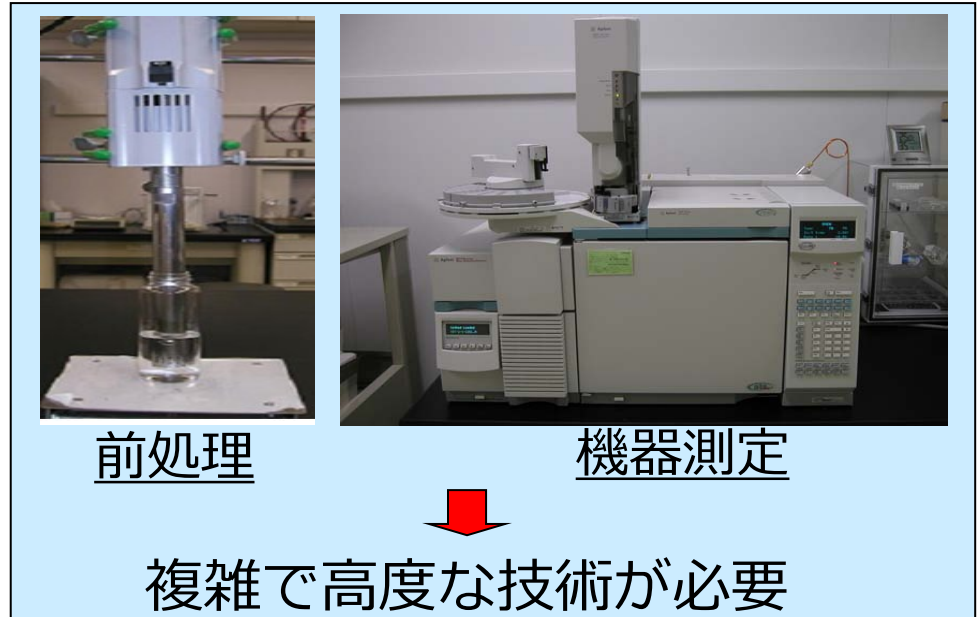
関連するCRM:

NMIJ CRM 7504-a 玄米粉末 (残留農薬分析用)

# 残留農薬分析と精度管理・妥当性確認

残留農薬分析 →

農薬登録のための残留試験  
食品の残留農薬検査  
曝露量評価 など



信頼性を高めるには？ →

分析値を出すこと責任

**精度管理が必須**

内部精度管理、分析法の妥当性確認：添加回収試験、CRMの使用など  
外部精度管理：技能試験など

**ここでは、新規抽出法の条件確立にCRMを使用した例をご紹介します**

# 添加回収試験とCRMの比較

## ○添加回収試験：

- ターゲットの食品にあとから分析対象農薬を添加したものを分析試料として使用。
- ・多種類の農薬の評価が可能です。
  - ・抽出工程において、日頃分析している試料中の農薬とは挙動が異なります。  
(あとから添加しているので、抽出しやすいです)

## ○残留農薬分析用のNMIJ食品CRM：

- 分析対象農薬があえて残留するように散布して栽培した農産物を原料として使用。
- ・実試料に近く、抽出工程も含めた分析法の評価が可能です。
  - ・多成分の評価は難しいです。



それぞれを適切に組み合わせて精度管理や妥当性確認を行うことが必要ですが、本資料の結果のように、CRMを使用しないとわからないこともあります。



原料の栽培  
(適当量が残留するように散布)

# ネギ中農薬へのマイクロ波抽出法の適用



マイクロ波抽出装置

マイクロ波抽出:  
Microwave-Assisted Extraction  
(MAE)

- 使用溶媒量が少ない
- バッチ処理 (e.g., 13試料) が可能
- 自動化が可能



NMIJ CRM 7507-a  
ネギ粉末 (\*)

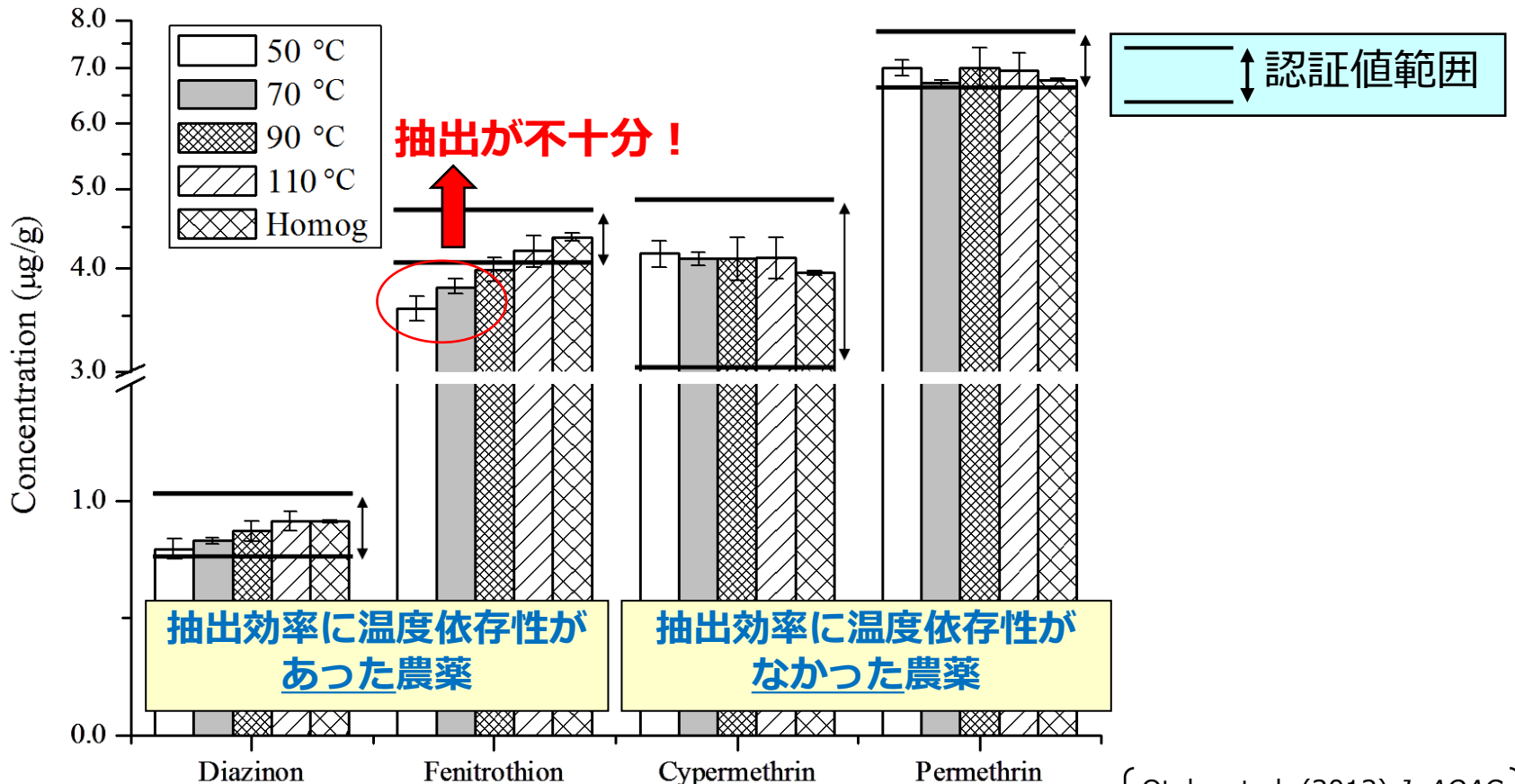
食品中の残留農薬分析への適用例は少ないです

➔ ネギ中有機リン系農薬及びピレスロイド系農薬を対象とし、MAEの条件検討を行いました。

(\*) 在庫がなくなった等のため、現時点で頒布できる残留農薬分析用の食品CRMは玄米のみになります。(今後、開発予定もあります。)

# ネギ中農薬へのマイクロ波抽出法の適用

## ● MAE抽出温度の最適化 (CRMの使用)



MAEの抽出温度とネギCRM中農薬の定量値の関係

[ Otake et al. (2012) J. AOAC Int. 95, 232-237 ]

[ Homog: ホモジナイズ抽出 (ACN使用); 棒グラフは平均値、エラーバーは標準偏差をあらわす; MAEの溶媒はアセトニトリル, 時間は10分; n=3 ]

# ネギ中農薬へのマイクロ波抽出法の適用

## ● 抽出温度

- ・ 90, 110 °Cで抽出したとき、すべての対象農薬の定量値はネギCRMの認証値の不確かさの範囲内でした
- ・ Homogの結果と比較すると、90 °Cで抽出したときのFenitrothionの定量値が有意に低くなりました

➡ 110 °Cが、より望ましい抽出温度

抽出効率の温度依存性は、農薬の種類により異なりました

- ➡ 有機リン系農薬 (Diazinon, Fenitrothion)では温度依存性が見られたが、ピレスロイド系農薬 (Cypermethrin, Permethrin) では見られませんでした
- ➡ ネギ組織への浸透度合いの違いが影響？

溶媒や時間も  
検討した結果 . . .

溶媒にACNを用い、温度を110 °C、時間を10分間とした条件が適していました

# 添加回収試験では・・・

抽出法 (添加濃度：μg/g-sample)	MAE_50 °C (0.2)			MAE_110 °C (0.2)		
	Mean	±	SD	Mean	±	SD
	(% )			(% )		
有機リン系農薬						
Butamifos	92.1	±	0.5	108.3	±	1.5
Chlorpyrifos	85.0	±	1.2	94.8	±	1.7
Diazinon	83.1	±	0.8	96.6	±	2.2
EPN	86.4	±	1.5	105.3	±	1.3
Fenitrothion	89.3	±	1.4	79.7	±	2.5
Fenthion	80.6	±	1.0	85.6	±	1.9
Fosthiazate (isomer 1, 2)	87.7	±	0.7	94.7	±	1.9
Isofenphos	83.3	±	0.9	95.8	±	1.6
Isofenphos oxon	85.0	±	1.1	98.3	±	2.3
Malathion	83.2	±	0.7	76.0	±	2.0
Phenthoate	87.0	±	1.6	82.9	±	1.9
Pirimifos–methyl	84.6	±	1.5	93.0	±	2.1
Prothiofos	85.5	±	1.2	95.6	±	1.9
Quinalphos	86.0	±	1.4	101.9	±	4.7
Terbufos	76.9	±	1.9	89.6	±	2.6
Tolclophos–methyl	82.4	±	1.7	89.5	±	2.0

(MAEの溶媒はACN, 温度は50 °Cまたは110 °C, 時間は10分で行った; SD: 標準偏差; n=3)

# 添加回収試験では . . .

抽出法 (添加濃度 : $\mu\text{g/g-sample}$ )	MAE_50 °C (0.2)			MAE_110 °C (0.2)		
	Mean	±	SD	Mean	±	SD
	(%)			(%)		
ピレスロイド系農薬						
Acinathrin	81.6	±	1.1	73.5	±	2.8
Bifenthrin	85.5	±	1.8	98.4	±	1.3
Cyfluthrin (isomer 1–4)	91.7	±	0.8	89.2	±	3.7
Cyhalothrin (isomer 1, 2)	86.6	±	1.2	101.1	±	1.3
Cypermethrin (isomer 1–4)	85.4	±	0.8	101.4	±	1.4
Deltamethrin	72.0	±	1.8	72.4	±	4.8
Fenvalerate (isomer 1, 2)	88.6	±	5.2	90.5	±	0.4
Flucythrinate (isomer 1, 2)	86.2	±	0.9	98.6	±	0.8
Fluvalinate	83.0	±	0.6	90.2	±	1.6
Permethrin (isomer 1, 2)	91.5	±	2.9	107.3	±	2.0

(MAEの溶媒はACN, 温度は50 °Cまたは110 °C, 時間は10分で行った; SD: 標準偏差;  $n=3$ )



# 添加回収試験とCRMによる条件検討の結果比較

## ○添加回収試験

- ➡ 50 °Cも110 °Cも十分な回収率（一般的に70 %～120 %であれば問題なし）であったため、50 °Cの方が適しているとも判断できます。

## ○CRM

- ➡ 温度が低いとき（50 °C等の場合）に、十分に抽出できていないと考えられる農薬がありました。
- ➡ 農薬の種類ごとの、抽出温度依存性を示すことができました。



農薬が残留した原料を用いて調製したCRMを使用したからこそ、明らかにできました。

添加回収試験のみでは、特に抽出操作の評価が不十分な場合もあるため、食品CRM（組成型CRM）を使用して分析法の評価をする必要があります。