

## 資料

## GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）の適合性調査（第I報）

小原 健二      西村 修一      下堂 蘭 栄子  
 大小田 修司    愛甲 武仁      宮田 義彦

## 1 はじめに

2006年5月29日に食品中の農薬等のポジティブリスト制度が施行され、一定量以上の農薬等が残留する食品の流通が禁止されることになった。また、残留基準の定められていない農薬等については、一律基準として0.01ppmが設定された。この制度により食品中の残留農薬の分析対象項目が大幅に増大し、多成分試験法である「GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）」（以下、「一斉法」という。）が、厚生労働省から通知された<sup>1)</sup>。これに伴い、ポジティブリスト制度施行後の行政依頼の残留農薬試験は、事業主務課から一斉法を用いて行うことを求められた。

試験機関は、公定試験法を用いて試験を実施する場合でも、当該農薬と各食品の組合せにおいて、あらかじめ適用の可否を検証することを必要とされているが、この一斉法は、分析対象となっている農薬すべての同時分析を保証しているわけではなく<sup>2)</sup>、また、0.01ppmレベルで試験法が開発されていない<sup>3)</sup>。一方、食品毎に異なるが、一律基準が設定されている農薬はまだ多数存在する。したがって、一斉法を採用して試験を行う場合、0.01ppmレベルにおける農薬の多成分同時分析の妥当性について確認する必要があると考えられた。

今回、GC/MSのPTV (Programmed Temperature Vaporizing) 注入口による溶媒排出昇温気化大容量注入（以下、「PTV注入」という。）を用いることで、GC/MSへの注入量が増加し、SCANモード測定によっても低濃度成分の定性・定量を行うことが可能になったので、一律基準濃度における多成分同時分析の適用の可否について、検量線の直線性、定量限界、回収率及び相対標準偏差を調査したので報告する。

## 2 調査方法

## 2.1 試料

2006年5月29日以降に行政試験依頼のあった12農作物

（玄米、ばれいしょ、だいこんの根、ねぎ、にんじん、トマト、ピーマン、にがうり、みかん、ネーブルオレンジ、いちご及びバナナ）を用いた。

## 2.2 対象農薬

一斉法だけで結果報告が可能な農薬のうち、表1の192項目の基準値設定農薬を対象とした。

## 2.3 試薬及び試液

農薬標準品：アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ジコホール、*op*'-DDT、*pp*'-DDT、*pp*'-DDD及び*pp*'-DDEは、ジーエルサイエンス㈱、林純薬工業㈱又は和光純薬工業㈱製を用いた。

市販農薬混合液：和光純薬工業㈱製の農薬混合液PL-1-1からPL-6-1までの6種類（各20μg/mL、アセトン溶液）を用いた。

有機溶媒：アセトン、*n*-ヘキサン、アセトニトリル及びトルエンは、和光純薬工業㈱製の残留農薬試験用を用いた。

その他の試薬等：塩化ナトリウム（残留農薬試験用）及びりん酸トリフェニル（特級）は、関東化学㈱製を、無水硫酸ナトリウム（残留農薬試験用）、りん酸二水素カリウム（特級）及びりん酸水素二カリウム（特級）は、和光純薬工業㈱製を用いた。オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム（1000mg）は、Varian社製 Mega Bond ElutC18を用いた。グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム（500mg/500mg）は、SUPELCO社製Supelclean ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>を使用した。その他の試液については、一斉法に従った。

農薬混合液：各農薬標準品をそれぞれ1mg/mLとなるようにアセトンに溶かして標準原液を調製し、冷蔵庫（10℃以下）に保存した。これらを混合して、各20μg/mLとなるようにアセトンで調製し、冷蔵庫（10℃以下）に保存した。

農薬混合標準液：各市販農薬混合液及び農薬混合液を混合して、各2 µg/mLとなるようにアセトンで調製し、冷凍庫(-30°C)に保存した。

検量線用農薬混合標準液：各農薬(0.01, 0.02, 0.1, 0.5及び1 µg/mL)及びシリンジスパイクとしてりん酸トリフェニル(0.5 µg/mL)を含むアセトン及び*n*-ヘキサン(1:1)混液を調製し、冷凍庫(-30°C)に保存した。

## 2. 4 装置

超純水装置は日本ミリポア(株)製Milli-Q Gradient A-10を使用した。

フードプロセッサーは、松下電器産業(株)製MK-K57を使用した。

粉砕器は松下電器産業(株)製MX-X62を使用した。

ホモジナイザーは、KINEMATICA社製ポルトロンホモジナイザーPT-3100(ジェネレータシャフト:DA3020/2)を使用した。

濃縮装置は、柴田科学(株)製ロータリーエバポレーターR-200, バキュームシステムB-179及び低温循環水槽C-503を使用した。

GC/MSシステムは、Agilent Technologies社製ガスクロマトグラフHP6890, 同社製オートサンプラーHP7683及び同社製質量分析装置HP5973MSDを使用した。また、注入口は、液化炭酸ガス(純度99.99%)を冷却に用いる同社製PTV注入口を使用した。

## 2. 5 試験溶液の調製

一斉法に準拠し、以下のとおり実施した。なお、試験フローを図1に示した。

野菜・果実はフードプロセッサーで細切・均一化後、20.0gを、穀類は425µmの標準ふるいを通して粉砕した後10.0gをとり試験に供した。添加回収試験を行う試料には、2 µg/mLの農薬混合標準液を100µL(穀類は50µL)加え(試料中0.01µg/g)、30分室温放置後同様に試験に供した。

試料(穀類は水10mL添加し、15分放置した後)にアセトニトリル50mLを加え、3分間ホモジナイズした後、ろ紙(No. 5A)を用いて吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル20mLを加え、再度ホモジナイズした後吸引ろ過した。得られたろ液をメスフラスコに合わせ、アセトニトリルで100mLに定容し、抽出液とした。

あらかじめ塩化ナトリウム10g及び0.5mol/Lりん酸緩衝液(pH7.0)20mLを入れた分液ろうとに抽出液20mL(試料4g(穀類は2g)相当)を移し、10分間振とう

し、静置した後、分離した水層を除去した。

アセトニトリル層(穀類は、アセトニトリル層をあらかじめアセトニトリル10mLで洗浄した Mega Bond Elut C18に注入し、さらにアセトニトリル2mLで分液ろうとを洗浄し、その洗浄液を注入し、全溶出液を採った。)を無水硫酸ナトリウムカラム(20~30g)を通過させて脱水し、さらにアセトニトリル2mLで分液ろうとを3回洗浄し、その洗浄液もカラムを通過させた。全溶出液を40°C以下で乾固直前まで減圧濃縮し、窒素ガス(純度:99.999%)で溶媒を除去した。残留物にアセトニトリル及びトルエン(3:1)混液2mLを加え、超音波処理により溶解した。

この溶液をあらかじめアセトニトリル及びトルエン(3:1)混液10mLで洗浄した Supelclean ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>に注入した後、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液20mLを注入し、全溶出液を40°C以下で1mL以下まで減圧濃縮した。アセトン10mLを加え、40°C以下で1mL以下まで減圧濃縮し、再度アセトン5mLを加えて40°C以下で1mL以下まで減圧濃縮し、窒素ガスで溶媒を除去した。残留物に0.5 µg/mLりん酸トリフェニル含有アセトン及び*n*-ヘキサン(1:1)混液1mLを加え、超音波処理により溶解したものを試験溶液とした。

## 2. 6 測定条件

GCカラムは、Agilent Technologies社製キャピラリーカラムDB-5MS+DG(長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 µm, DG:不活性化処理済みガードカラム(長さ10m, 内径0.25mm))を用いた。カラムは分析毎にガードカラムの先端を約30cm切った。

カラム温度は、50°Cで1.52分保持した後、25°C/分で125°Cまで昇温し、さらに、10°C/分で300°Cまで昇温し、10分間保持した。

PTV注入については、文献<sup>9)</sup>を参考にした。まず、注入口温度を液化炭酸ガスで10°Cに冷却し、試験溶液を5 µL注入する。10°Cに保持したままキャリアガスにより50mL/分で0.12分間パージし、溶媒の大部分を排出する。その後、パージを止め、720°C/分で300°Cまで注入口を昇温し、1分間保持した。さらに、720°C/分で400°Cまで注入口を昇温させると同時にパージを再開し、10分間保持し、ライナーから高沸点化合物の焼き出しを行った。その後、8.4°C/分で300°Cまで冷却し、分析終了まで保持した。

試験溶液の注入は、添加農薬を含まない試料の試験溶液を2回注入して起爆注入とし、その後、試料と検量線

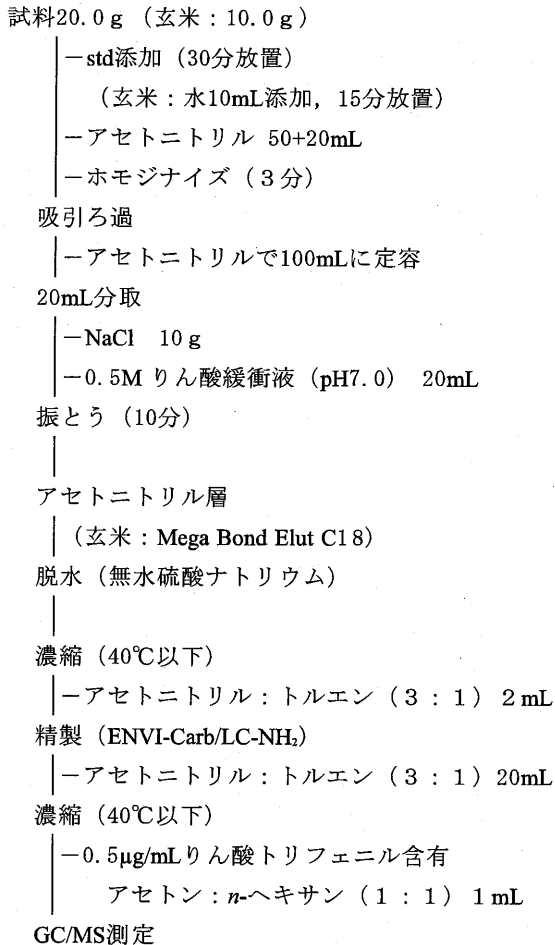


図1 試験フロー

用標準液を低濃度側から交互に注入した。

ライナーはAgilent Technologies社製不活性処理済みマルチバツフルライナーを使用し、分析の都度交換した。

トランスファーライン温度は300°C、イオン源は230°C、イオン化法はEIモード、イオン化電圧は70eV、測定モードはSCANモード ( $m/z=50-500$ , 3.22scan/秒) で測定した。キャリアガスはヘリウムガス (線速度: 36cm/秒, 定流量モード) を使用した。

## 2.7 定性及び定量

GC/MSへの注入量を予備試験により検討した結果、5 µLの1回注入で、0.01µg/mLでの十分なSCAN感度があり、かつ、バイアルセプタムからのブリードを低く抑えることができた。したがって、試験溶液5 µLをGC/MSに注入し、得られた各化合物の溶出時間及びマススペクトルのライブラリ検索の結果から各農薬を同定した。試

料の妨害により農薬固有のマススペクトルが得られない場合は、定量用及び定性用のモニターイオン ( $m/z$ ) の強度比により同定した。これらのモニターイオンは、農薬相互及び試料の妨害を受けないものを可能な限り選択した。

定量は、各農薬のピーク面積とシリンジスパイクであるりん酸トリフェニルのピーク面積との比から内標準法により検量線を作成して行った。また、1種の農薬が複数のピークに分かれるもの (シフルトリン、ゾキサミド等) はピークの面積和から検量線を作成し、定量した。

なお、定量後合算するもの (クロルフェンビンホスE体及びZ体等) や換算後合算するもの (イソフェンホス及びイソフェンホスオキソン等) については、それぞれの合算値を定量値とした。

## 3 結果及び考察

### 3.1 検量線の直線性

アジンホスメチル、アニロホス及びホスメットは、0.01~0.1µg/mL (試料中0.0025~0.025µg/mL)、その他の農薬は、0.01~1 µg/mL (試料中0.0025~0.25µg/mL) の範囲で良好な直線性が得られた。相関係数 ( $r$ ) は、ほとんどの農薬で0.99以上であった。

アジンホスメチル、アニロホス及びホスメットが、0.1µg/mL超で直線性が得られなかった原因については、GC/MSのオートサンプラーのサンプルトレイに設置中に自己分解したのか、又は他の農薬との相互作用により分解したのか、あるいはPTV注入によるものなのか特定できなかった。

また、ジコホールは分解物である2,4-ジクロロベンゾフェノン測定のためか、検量線が二次曲線となった。ジコホールと分解物とのピーク面積和による検量線作成を検討する必要があると考えられた。

### 3.2 定量限界

定量限界は、検量線用農薬混合標準液を用いて各農薬の定量用イオンのクロマトグラムから、 $S/N=10$ となる濃度を求め、試料中濃度に換算した。ピークが複数に分かれるものは、最小値をその農薬の定量限界とした。なお、Nには、ピーク近傍ノイズ幅の2/5の値を使用した<sup>4)</sup>。

厚生労働省の通知<sup>1)</sup>によると、基準値と比較する値は分析値であり、その分析値を求める際には、基準値より1けた多く求め、その多く求めた1けたについて四捨五入するものと規定されている。定量値が0.005~0.014 ppmのときに、分析値は0.01ppmとなる。したがって、

表1 各調査対象農薬の添加回収率及び相対標準偏差

基準値設定農薬	玄米		ばれいしょ		だいこん(根)		ねぎ		にんじん		トマト	
	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)
BHC ( $\alpha, \beta, \gamma$ 及び $\delta$ の総和)	71	5.9	100	2.2	101	3.0	102	4.0	93	2.8	84	2.7
$\gamma$ -BHC (リンデンをいう。)	60	6.2	96	5.5	104	7.3	207	9.8	93	4.2	78	4.1
DDT (DDD及びDDEを含む。)	87	5.3	113	1.8	111	3.7	104	2.4	104	4.0	87	2.2
EPN	103	5.5	62	1.7	80	5.4	107	3.6	79	5.5	109	4.3
XMC	102	4.8	102	2.9	112	1.9	-	-	102	2.8	90	1.5
アクリナトリン	116	5.5	76	7.0	52	13.7	99	4.8	75	28.9	84	6.5
アザコナゾール	94	11.2	85	3.0	95	5.2	82	6.7	158	2.6	86	2.9
アジンホスメチル	118	16.7	139	17.6	-	-	84	7.6	105	22.1	81	6.6
アセトクロール	92	3.1	107	3.7	78	4.4	108	3.4	98	4.1	92	7.5
アトラジン	89	5.1	103	4.2	101	3.4	-	-	101	3.0	95	1.8
アニロホス	112	10.2	117	5.9	-	-	95	5.3	102	11.2	92	3.9
アメトリン	94	4.9	98	2.4	117	1.2	-	-	92	5.6	88	4.7
アラクロール	84	4.7	106	3.7	72	3.4	90	3.3	102	3.0	86	5.0
アルドリン及びディルドリン(総和)	63	5.9	101	3.2	99	3.7	74	8.3	91	5.1	78	5.7
イソキサチオン	96	7.4	82	5.0	54	11.0	104	4.3	112	3.4	94	1.7
イソフェンホス	89	4.9	86	4.1	98	2.0	104	2.4	99	4.5	89	5.9
イソプロカルブ	84	6.4	102	1.3	111	4.4	-	-	82	2.2	84	2.9
イソプロチオラン	84	3.2	94	4.7	98	2.9	107	4.4	102	4.2	86	2.5
イプロベンホス	57	44.1	103	1.4	112	2.7	113	2.5	75	8.5	103	2.8
イマザメタベンズメチルエステル	113	12.0	103	8.2	121	4.9	100	47.0	129	13.1	-	-
ウニコナゾールP	102	5.9	89	3.1	96	3.1	75	9.8	106	3.2	90	2.7
エスプロカルブ	92	4.3	110	3.8	114	3.9	100	7.5	99	1.9	91	2.7
エタルフルラリン	82	6.7	70	5.1	106	4.9	115	2.8	84	3.4	77	1.8
エチオン	104	6.4	102	4.0	74	7.9	103	3.3	97	2.1	87	2.7
エディフェンホス	101	5.9	89	2.7	-	-	100	3.9	105	6.3	84	4.4
エトキサゾール	98	6.2	88	5.6	105	4.6	11	91.9	105	3.8	92	3.7
エトフェンプロックス	93	11.1	102	2.0	117	2.4	106	3.6	107	1.1	88	1.5
エトプロホス	96	5.8	105	4.3	120	1.9	108	5.0	101	3.0	87	2.0
エンドスルファン	60	9.3	107	6.3	103	7.3	85	4.4	93	2.6	77	5.7
エンドリン	64	10.3	111	1.5	104	5.1	33	21.7	95	4.8	73	7.5
オキサジアゾン	86	5.3	106	4.1	101	6.7	100	2.4	95	4.5	91	4.9
オキサジキシル	82	12.5	91	4.4	100	7.6	-	-	104	14.7	87	6.5
オキシフルオルフェン	101	4.9	71	3.0	100	4.5	112	4.2	92	1.8	108	8.7
オメトエート	92	12.7	68	7.0	-	-	-	-	45	9.3	70	7.7
カズサホス	95	4.2	112	2.1	114	2.0	100	4.1	104	1.9	96	4.0
カフェンストロール	113	3.3	89	3.8	100	4.8	48	23.0	93	8.4	87	2.8
キナルホス	96	5.6	98	1.8	101	2.4	67	12.4	98	3.4	88	3.9
キノキシフェン	97	5.4	107	4.1	103	2.7	37	10.9	92	3.6	85	3.6
キノグラミン	89	8.8	58	2.5	96	4.8	-	-	77	4.6	94	5.5
キントゼン	121	13.9	93	3.9	115	2.8	97	6.1	90	5.3	83	2.9
クレソキシムメチル	94	6.1	109	1.7	102	3.9	104	3.8	91	2.8	91	2.2
クロルタルジメチル	76	4.1	103	1.2	103	3.3	105	3.5	95	1.9	82	2.6
クロルピリホス	81	6.2	106	2.9	106	3.8	106	2.6	96	2.0	86	2.6
クロルピリホスメチル	72	8.1	108	1.6	84	2.6	106	3.4	98	0.6	84	2.0
クロルフェナビル	98	6.7	119	3.1	77	4.3	88	6.1	109	1.4	97	7.7
クロルフェンビンホス	105	6.3	98	5.0	108	4.2	103	3.3	106	3.2	94	6.4
クロルプロファミ	99	5.7	98	3.1	112	3.5	-	-	98	3.7	90	5.0
クロルベンジレート	98	5.6	101	1.3	106	2.5	107	1.0	102	1.6	88	2.9
シアナジン	57	24.4	72	22.2	67	9.6	-	-	78	18.9	93	10.0
シアノホス	83	4.5	97	2.5	79	4.9	112	3.4	104	1.4	88	1.6
ジエトフェンカルブ	115	8.6	87	1.6	111	3.5	101	3.0	96	2.5	115	2.1
ジクロシメット	90	7.0	80	30.5	85	22.3	114	6.2	105	3.7	70	3.8
ジクロフェンチオン	81	4.6	107	1.8	108	3.1	108	3.3	96	1.6	81	2.3
ジクロホップメチル	94	5.0	23	11.7	107	2.3	106	3.1	49	2.8	87	3.0
ジクロラン	94	5.6	72	3.2	101	13.8	115	12.5	85	4.3	94	5.6
ジコホール	977	8.9	97	7.8	117	6.4	134	5.4	120	3.8	147	31.4
シハロトリン	121	7.4	90	24.3	101	12.6	110	35.5	107	8.8	81	4.8
シハロホップブチル	110	5.7	8	137.0	108	2.9	111	2.8	96	1.8	89	2.8
ジフェナミド	102	9.1	91	5.2	96	2.5	108	1.5	96	2.8	86	5.3
ジフェノコナゾール	123	7.8	87	2.6	107	2.9	61	5.3	111	1.8	93	4.7
シフルトリン	-	-	76	16.2	92	9.3	118	27.2	72	5.7	70	6.7
ジフルフェニカン	104	5.1	96	3.2	105	3.4	107	1.8	99	2.5	82	3.4
シプロコナゾール	94	5.2	91	3.0	99	2.6	81	2.9	103	2.8	90	3.1
シパルメトリン	128	9.9	64	8.0	83	7.3	103	27.6	62	19.0	76	4.8
シマジン	96	7.3	94	5.8	101	6.2	-	-	101	4.9	93	1.8
ジメタメトリン	96	4.4	101	1.8	108	2.4	106	4.6	91	7.7	87	2.1
ジメテナミド	84	6.0	102	2.2	97	3.5	109	4.0	103	2.8	89	3.0
ジメトエート	103	5.8	99	2.4	-	-	-	-	110	5.5	93	6.2
シメトリン	97	4.8	96	3.7	99	22.2	-	-	95	5.6	87	5.1
ジメビペレート	101	10.5	112	1.9	114	2.7	100	3.2	110	1.1	89	2.3

表1 各調査対象農薬の添加回収率及び相対標準偏差(つづき)

基準値設定農薬	ピーマン		にがうり		みかん		ネーブルレモン		いちご		バナナ	
	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)
BHC( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ 及び $\delta$ の総和)	89	6.5	83	4.7	87	2.0	83	4.0	104	3.6	92	3.6
$\gamma$ -BHC(リンデンをいう。)	87	6.4	86	5.6	84	5.1	83	4.2	102	3.9	88	3.5
DDT(DDD及びDDEを含む。)	96	3.1	91	1.1	98	4.1	94	2.4	113	3.5	94	2.6
EPN	88	4.3	93	5.9	81	4.6	96	6.4	75	6.4	80	23.8
XMC	103	2.7	89	4.8	99	4.9	111	3.6	-	-	131	3.5
アクリナトリン	86	15.1	84	12.3	100	1.7	71	2.8	91	17.8	74	25.4
アザコナゾール	100	2.8	90	1.7	98	2.8	105	2.6	98	5.1	88	12.0
アジンホスメチル	119	6.7	104	7.6	107	14.5	38	16.3	123	9.5	69	9.2
アセトクロール	95	2.6	82	3.6	100	5.3	98	4.0	112	4.1	101	1.7
アトラジン	102	3.3	89	3.2	100	5.3	105	2.3	101	5.3	105	0.6
アニロホス	126	2.9	119	4.8	120	8.2	65	5.6	115	6.5	87	25.6
アメトリン	98	4.5	91	1.4	100	3.4	100	1.6	106	6.3	112	2.1
アラクロール	97	3.1	88	6.9	105	5.1	104	0.8	111	3.6	103	2.7
アルドリノ及びディルドリン(総和)	84	7.6	71	6.3	86	4.0	77	7.4	109	4.3	88	1.0
イソキサチオン	102	5.8	90	3.7	99	6.7	95	4.0	96	4.7	97	2.6
イソフェンホス	98	3.4	100	4.3	104	6.5	98	2.0	102	4.8	105	5.6
イソプロカルブ	101	3.8	94	3.0	92	4.8	103	4.2	109	4.4	96	6.0
イソプロチオラン	97	5.6	92	6.0	103	3.5	99	2.1	105	6.3	110	3.9
イプロベンホス	89	6.2	103	5.4	106	5.4	114	4.8	111	3.3	115	1.3
イマザメタベンズメチルエステル	95	15.1	74	13.3	125	7.2	117	3.9	123	5.9	69	51.7
ユニコナゾール-P	107	3.6	92	2.8	108	3.0	106	3.6	116	3.4	85	15.1
エスプロカルブ	95	5.5	89	5.0	99	2.4	99	2.4	115	4.6	101	3.3
エタルフルラリン	95	3.8	76	2.7	77	5.2	79	8.0	90	7.4	94	3.7
エチオン	102	4.0	87	7.1	105	2.8	97	2.4	107	5.0	105	2.0
エディフェンホス	107	3.8	93	3.4	103	3.9	82	5.7	101	6.9	90	7.0
エトキサゾール	98	5.6	100	6.7	105	4.7	103	4.1	114	5.1	69	14.4
エトフェンプロックス	105	3.5	98	2.8	114	3.2	103	3.0	118	3.8	88	10.2
エトプロホス	107	4.9	95	2.7	95	4.6	99	2.6	115	5.4	108	1.7
エンドスルフアン	85	6.2	91	6.4	89	8.0	86	1.8	104	7.2	80	5.1
エンドリン	85	7.9	82	6.4	94	7.9	90	2.9	109	5.2	85	6.7
オキサジアゾン	95	3.8	88	11.0	99	5.1	93	3.9	104	3.4	98	3.2
オキサジキシル	86	7.1	87	6.7	96	6.7	90	2.9	85	7.2	85	5.4
オキシフルオルフェン	96	3.9	94	4.5	92	4.6	109	6.5	86	3.4	119	5.6
オメトエート	90	3.1	71	4.8	72	4.3	78	6.6	62	3.5	106	5.6
カズサホス	105	5.2	99	8.9	94	5.7	96	5.4	115	2.7	104	0.3
カフェンストロール	99	5.2	102	5.5	104	4.3	65	7.1	107	5.5	54	6.8
キナルホス	96	3.1	91	4.2	100	3.9	97	2.6	105	5.1	102	3.2
キノキシフェン	99	2.8	92	2.3	101	5.8	98	2.1	109	8.2	84	14.8
キノクラミン	90	2.7	91	3.8	91	4.5	143	7.3	77	5.9	146	2.3
キントゼン	92	3.6	73	3.6	86	6.3	85	4.8	107	4.3	96	3.3
クレソキシムメチル	81	0.5	88	4.2	103	3.5	97	2.4	74	10.0	101	1.9
クロルタルジメチル	91	3.8	83	2.8	94	3.9	93	1.6	104	3.2	97	1.8
クロルピリホス	96	3.1	87	3.1	97	3.0	99	3.3	108	4.6	112	0.5
クロルピリホスメチル	95	4.9	86	2.6	92	6.8	91	5.5	112	5.9	92	3.3
クロルフェナピル	105	3.5	96	1.7	103	6.6	99	3.4	109	4.7	92	3.6
クロルフェンビンホス	102	6.9	86	4.4	107	5.2	103	5.0	114	8.2	112	1.4
クロルプロファム	107	3.5	95	3.9	105	4.7	107	3.4	113	4.8	116	3.0
クロルベンジレート	103	4.3	90	2.7	104	4.3	101	3.3	110	4.7	98	3.7
シアナジン	84	7.8	80	6.3	77	13.6	63	9.7	86	15.8	52	91.7
シアノホス	98	4.8	89	2.6	96	4.7	97	4.1	104	6.4	99	3.8
ジエトフェンカルブ	101	3.5	81	2.1	106	4.1	101	3.1	105	6.2	108	2.2
ジクロシメット	103	3.1	192	2.9	103	5.1	96	3.1	107	7.7	87	10.3
ジクロフェンチオン	95	4.4	83	2.9	93	3.8	96	2.3	112	4.7	97	3.5
ジクロホップメチル	101	3.9	68	21.7	102	3.5	96	7.1	107	5.0	76	25.7
ジクロラン	99	4.6	90	2.8	92	3.6	108	6.6	92	4.6	102	4.8
ジコホール	455	1.9	187	18.3	494	7.7	339	3.3	113	6.1	356	1.1
シハロトリン	108	6.0	77	5.9	119	5.3	112	7.0	111	6.3	54	7.1
シハロホップブチル	106	2.9	93	3.1	111	6.3	114	2.5	105	6.0	89	15.0
ジフェナミド	90	3.6	93	6.6	98	2.9	100	3.4	100	3.5	103	3.7
ジフェノコナゾール	113	3.2	102	1.6	111	6.2	115	3.0	109	6.2	114	4.0
シフルトリン	120	16.5	5	12.7	189	33.4	145	6.3	102	27.7	-	-
ジフルフェニカン	103	3.3	86	3.5	105	4.9	97	1.5	103	5.6	76	17.1
シプロコナゾール	118	3.8	87	4.9	103	3.6	105	4.3	111	5.0	89	5.8
シベルメトリン	81	21.8	104	6.8	84	21.3	108	10.0	74	14.4	-	-
シマジン	103	4.5	91	2.6	100	3.5	103	4.3	103	5.5	99	1.8
ジメタメトリン	101	4.6	86	2.9	104	2.9	103	1.4	108	3.8	103	1.9
ジメテナミド	98	4.6	90	3.5	95	4.9	98	2.1	110	3.9	98	2.3
ジメトエート	105	5.3	92	3.5	100	3.8	96	6.1	104	7.0	106	2.7
シメトリン	100	2.9	91	5.5	105	4.5	103	1.0	111	2.9	119	1.6
ジメピペレート	108	2.9	102	7.0	108	3.5	107	2.6	123	3.0	108	2.3

表1 各調査対象農薬の添加回収率及び相対標準偏差(つづき)

基準値設定農薬	玄米		ばれいしょ		だいこん(根)		ねぎ		にんじん		トマト	
	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)
スピロキサミン	96	7.9	155	32.7	105	38.6	33	7.7	96	33.1	88	3.3
ゾキサミド	78	11.8	175	10.5	21	14.5	50	11.8	81	53.7	144	6.8
ターバシル	88	15.5	92	4.9	108	11.0	113	4.5	84	3.5	83	6.0
ダイアジノン	83	4.9	104	2.1	110	2.3	79	9.0	100	3.7	89	5.4
チオベンカルブ	85	5.8	105	3.3	-	-	-	-	104	1.4	86	2.5
チフルザミド	74	13.0	78	2.7	92	3.3	108	0.8	79	15.2	96	2.5
テクナゼン	84	6.5	89	8.8	116	1.6	118	4.0	92	3.2	77	7.1
テトラクロロピビンホス	92	6.4	67	14.4	10	57.0	103	3.5	104	10.9	84	2.9
テトラコナゾール	91	5.9	83	2.8	90	4.6	100	3.9	95	3.9	85	2.3
テトラジホン	80	8.4	102	2.1	98	8.6	99	3.6	96	3.4	91	4.8
テニルクロール	96	4.5	101	1.7	-	-	106	2.2	111	3.0	93	3.6
テブコナゾール	99	5.2	116	8.8	87	10.6	64	12.9	109	3.5	88	5.9
テブフェンピラド	103	5.1	102	1.4	115	3.3	109	2.7	101	2.1	88	1.7
テフルトリン	90	6.6	119	1.8	114	3.6	106	2.9	100	2.1	85	2.8
デルタメトリン及びトラロメトリン(総和)	89	4.6	63	18.6	70	4.8	81	3.1	89	9.7	79	5.6
テルブトリン	97	6.3	104	1.7	114	1.2	-	-	97	4.7	89	2.3
テルブホス	88	5.5	91	3.4	116	1.9	75	5.8	96	1.8	85	2.8
トリアジメノール	117	10.1	108	49.0	99	43.5	72	7.7	156	34.9	104	2.8
トリアジメホン	92	7.7	88	3.1	95	5.2	105	2.8	92	4.5	92	7.2
トリアゾホス	93	9.8	93	4.2	35	18.0	69	20.6	105	5.2	94	1.7
トリアレート	81	7.5	115	2.6	114	2.7	108	2.1	100	3.5	85	2.9
トリシクラゾール	115	7.6	85	8.9	117	5.4	-	-	81	7.9	100	8.2
トリブホス	90	6.8	119	3.5	114	5.1	107	2.7	91	2.6	86	7.4
トリフルラリン	81	5.6	74	6.0	104	3.0	113	2.3	83	2.8	77	3.0
トリフロキシストロビン	102	9.0	96	4.1	106	5.1	105	2.5	103	2.9	85	10.0
トルクロホスメチル	79	6.3	103	1.4	97	1.9	102	1.6	98	2.1	84	1.8
トルフェンピラド	126	6.7	84	3.0	116	2.0	96	8.1	103	4.7	103	1.3
ナプロパミド	95	9.2	101	3.4	117	5.4	108	3.7	108	2.8	89	3.4
ニトタールイソプロピル	84	5.3	56	3.4	100	3.4	111	1.9	94	2.9	90	3.4
ノルフルラゾン	102	5.4	64	5.6	99	6.2	97	4.3	100	2.6	100	3.0
パクロブトラゾール	104	4.7	93	1.1	95	5.2	98	4.5	102	2.8	94	1.5
パラチオン	93	4.7	69	3.8	101	2.4	112	3.5	91	3.0	94	4.8
パラチオンメチル	87	5.1	75	3.1	60	12.0	112	4.1	97	2.4	102	9.9
ハルフェンプロックス	112	4.0	83	2.5	113	3.8	107	2.9	100	1.7	93	1.7
ピテルタノール	-	-	72	61.0	150	4.7	34	16.0	122	47.4	103	2.1
ピフェノックス	112	9.1	57	3.1	93	3.2	109	3.2	84	3.2	121	4.8
ピフェントリン	104	5.5	117	1.8	120	3.7	109	4.2	108	1.8	88	2.7
ビペロホス	110	5.3	92	4.1	83	5.3	92	10.4	100	2.4	93	2.4
ビラクロホス	125	3.9	104	4.9	22	56.4	111	1.8	119	4.0	90	3.3
ビラゾホス	118	5.1	118	2.2	50	17.8	106	2.6	126	3.7	89	3.6
ビラフルフェンエチル	101	6.3	-	-	97	6.0	110	3.8	51	6.4	82	4.1
ビリダフェンチオン	115	5.3	87	6.6	48	13.8	111	2.4	128	2.5	87	1.2
ビリダベン	112	5.5	98	1.0	113	3.6	112	2.4	105	1.9	89	4.0
ビリフェノックス	95	8.1	79	3.0	118	2.8	102	4.3	24	56.0	95	3.8
ビリブチカルブ	108	5.8	97	5.5	114	3.5	98	6.9	91	7.8	86	2.6
ビリプロキシフェン	108	3.8	104	2.8	118	2.7	104	2.7	110	1.0	94	2.0
ビリミノバックメチル	98	4.8	92	1.4	99	2.9	107	1.0	100	2.3	88	2.1
ビリミホスメチル	91	7.1	107	3.0	106	3.0	83	4.9	102	2.6	87	2.2
ビリメタニル	98	6.1	76	6.6	113	4.4	87	57.2	103	3.8	89	2.0
ビロキロン	120	8.8	110	6.6	118	4.9	-	-	104	5.3	89	3.1
ピンクロゾリン	91	5.9	101	1.9	110	5.2	107	7.8	103	4.4	90	2.3
フィプロニル	103	4.9	74	2.4	94	5.3	105	4.0	93	4.7	95	2.5
フェナミホス	117	4.7	66	1.9	98	4.4	101	1.3	92	1.6	97	2.1
フェナリモル	114	9.0	99	1.2	109	3.4	6	223.6	117	6.9	96	19.8
フェニトロチオン	90	5.1	82	6.5	57	18.4	114	2.3	107	3.2	102	13.0
フェノキサニル	89	5.2	96	1.4	99	4.3	105	3.8	99	4.2	90	3.5
フェノチオカルブ	101	3.8	81	2.7	119	3.0	114	2.0	110	2.5	96	2.8
フェントリン	99	4.1	67	25.1	181	4.3	135	24.6	129	25.9	80	8.3
フェンスルホチオン	123	7.7	79	1.7	75	8.4	110	5.9	151	1.4	105	3.3
フェンチオン	83	5.2	72	3.2	88	4.0	106	3.8	81	3.8	85	2.1
フェントエート	88	4.3	99	2.9	37	26.8	106	4.7	115	7.2	88	6.9
フェンバレレート	106	8.7	88	5.9	109	6.3	119	4.9	99	6.2	94	4.9
フェンブコナゾール	-	-	150	6.3	215	4.3	-	-	139	2.6	122	3.4
フェンプロバトリン	91	7.1	104	5.1	105	2.6	87	1.7	103	1.2	94	7.9
フェンプロピモルフ	87	5.7	145	2.8	135	3.8	-	-	115	3.2	89	2.1
フサライド	109	5.9	96	4.1	99	4.5	104	3.2	92	3.0	84	3.5
ブタクロール	98	4.9	117	1.6	39	2.4	82	8.7	105	2.9	89	3.8
ブタミホス	108	6.4	71	4.0	100	4.1	111	3.5	102	3.0	94	2.4
ブピリメート	106	4.0	92	2.4	90	3.2	-	-	101	5.1	91	2.3
ブプロフェジン	86	12.9	94	7.8	111	1.2	37	19.8	102	4.3	102	5.7

表1 各調査対象農薬の添加回収率及び相対標準偏差(つづき)

基準値設定農薬	ピーマン		にがうり		みかん		ネーアオレンジ		いちご		バナナ	
	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)
スピロキサミン	94	7.5	72	2.3	105	4.1	102	2.3	140	4.0	105	3.2
ゾキサミド	206	7.2	136	9.1	117	6.7	91	7.1	132	10.9	31	4.4
ターバシル	91	7.6	88	6.5	99	3.5	-	-	96	3.5	116	4.8
ダイアジノン	98	5.2	101	1.3	94	4.1	115	5.2	106	4.6	106	2.7
チオベンカルブ	101	3.9	90	1.6	102	4.6	103	2.5	116	3.0	100	1.5
チフルザミド	100	3.6	88	3.1	98	2.8	105	6.0	92	2.9	86	25.7
テクナゼン	85	5.7	83	4.5	77	6.1	88	6.2	110	7.2	115	1.6
テトラクロロビンホス	110	4.7	88	3.9	101	3.2	65	7.7	109	7.2	99	3.8
テトラコナゾール	97	3.8	85	3.2	99	3.2	98	2.5	99	7.4	102	3.9
テトラジホン	93	1.5	87	5.9	99	2.2	93	3.0	110	4.8	50	24.8
テニルクロール	102	2.5	93	2.5	107	6.4	98	5.0	108	3.9	84	11.6
テブコナゾール	102	4.7	101	2.6	103	4.2	110	2.7	107	4.8	63	25.0
テブフェンピラド	104	5.2	98	2.3	110	3.7	107	2.2	114	4.3	73	14.3
テフルトリン	97	2.5	87	2.7	99	3.4	102	2.1	117	4.1	99	0.9
デルタメトリン及びトラロメトリン(総和)	96	6.8	105	17.4	110	6.0	88	5.4	103	31.5	59	14.8
テルブトリン	100	3.3	84	2.1	106	5.6	100	2.6	112	4.3	103	0.9
テルブホス	94	3.3	85	3.3	95	5.2	102	2.0	113	4.7	102	1.9
トリアジメノール	139	4.0	84	91.4	119	6.5	119	1.9	185	32.3	109	9.6
トリアジメホン	97	2.9	92	9.6	100	5.0	88	2.2	103	3.3	98	4.6
トリアゾホス	100	5.3	83	3.8	101	11.0	99	6.3	98	9.7	85	22.4
トリアレート	96	4.2	81	4.7	93	4.2	97	2.3	117	6.0	99	3.1
トリシクラゾール	97	4.3	82	6.4	101	7.3	95	5.5	92	2.8	86	17.6
トリブホス	100	2.8	100	7.6	98	5.1	102	11.2	109	4.8	100	7.8
トリフルラリン	91	3.5	79	2.2	78	4.3	81	6.1	91	5.3	93	3.5
トリフロキシストロビン	105	2.9	88	3.1	104	4.1	102	9.7	103	2.8	90	17.4
トルクロホスメチル	94	3.8	82	2.4	94	4.4	94	3.6	108	4.1	96	2.1
トルフェンピラド	107	4.0	98	2.8	114	6.0	124	5.3	112	3.0	111	16.9
ナプロバミド	-	-	94	4.2	107	3.3	108	4.6	110	5.8	118	0.5
ニトタールイソプロピル	87	5.0	82	2.7	80	4.2	86	9.9	76	14.9	118	2.5
ノルフルラゾン	103	3.2	125	11.0	101	4.3	104	5.3	99	5.3	51	39.3
バクプロトラゾール	109	5.0	96	1.8	109	3.8	103	2.6	115	5.2	96	5.4
バラチオン	93	5.8	83	4.1	91	3.6	89	7.8	83	4.4	120	3.0
バラチオンメチル	94	3.0	80	3.3	85	4.5	85	7.6	92	7.0	118	3.3
ハルフェンプロックス	101	2.1	90	2.2	106	3.4	106	2.4	106	4.3	76	4.8
ビテルタノール	140	49.9	209	19.8	143	31.3	121	3.8	151	5.4	14	-
ビフェノックス	93	3.0	112	9.0	89	6.3	115	4.5	74	10.3	89	1.8
ビフェントリン	107	5.5	89	1.6	111	3.5	105	3.2	117	4.2	93	10.0
ビペロホス	104	4.6	90	2.3	105	4.0	103	3.1	104	4.4	81	16.3
ビラクロホス	117	3.7	101	3.1	122	2.9	96	3.5	115	5.9	98	3.4
ビラゾホス	115	4.3	100	1.3	114	4.1	93	2.0	120	5.7	92	6.4
ビラフルフェンエチル	100	5.8	85	10.5	107	4.6	110	4.2	104	3.0	77	24.6
ビリダフェンチオン	111	6.4	96	4.6	104	2.1	90	4.4	106	5.4	81	9.4
ビリダベン	102	2.8	96	3.5	113	3.2	99	1.5	112	3.4	58	11.7
ビリフェノックス	113	5.0	85	2.8	90	19.6	101	2.4	128	6.9	87	6.7
ビリブチカルブ	103	4.3	82	1.5	104	3.4	99	3.7	109	4.3	90	9.6
ビリブプロキシフェン	107	5.0	94	2.1	114	3.4	110	1.4	117	3.5	81	6.7
ビリミノバックメチル	99	2.9	90	2.1	104	4.5	99	2.8	103	4.2	106	3.2
ビリミホスメチル	101	3.7	88	2.4	102	2.6	100	2.9	114	4.4	103	2.0
ビリメタニル	103	4.8	88	2.3	101	3.5	103	1.9	93	3.7	103	2.0
ピロキロン	119	0.8	82	4.5	106	4.5	108	5.4	111	3.8	119	1.3
ピンクロゾリン	98	5.1	82	2.0	99	5.9	100	2.1	115	2.8	105	3.1
フィプロニル	97	4.9	84	2.8	99	4.9	105	2.3	97	3.0	58	43.3
フェナミホス	120	2.2	79	5.1	102	6.2	116	4.2	99	2.9	108	20.5
フェナリモル	104	5.2	109	3.6	112	5.9	92	4.6	120	6.7	28	88.0
フェニトロチオン	99	4.2	81	1.9	89	4.9	86	6.2	97	4.6	112	3.8
フェノキサニル	102	4.0	85	1.9	103	4.8	102	1.2	105	6.6	89	5.6
フェノチオカルブ	111	4.5	105	2.3	107	3.6	109	1.1	109	4.5	113	2.3
フェノトリン	82	6.4	114	5.4	86	28.1	113	3.4	166	21.5	73	36.0
フェンスルホチオン	126	3.5	91	1.9	125	7.3	102	2.9	101	3.2	120	9.5
フェンチオン	90	3.2	77	5.5	95	2.7	96	3.3	100	4.2	94	3.8
フェントエート	99	3.6	90	4.1	96	4.2	87	4.0	110	6.9	95	2.3
フェンバレレート	100	7.7	91	7.5	107	4.2	105	4.7	113	3.7	-	-
フェンブコナゾール	-	-	90	3.0	-	-	120	9.5	133	5.6	-	-
フェンプロバトリン	105	8.3	101	4.4	102	5.3	103	4.6	108	4.8	72	31.5
フェンプロピモルブ	97	3.2	85	2.5	104	3.2	103	2.2	131	3.1	103	1.9
フサライド	91	5.6	88	14.2	95	4.4	92	3.0	97	6.1	98	2.0
ブタクロール	103	3.6	88	3.9	107	2.6	98	1.5	117	3.7	106	0.8
ブタミホス	101	3.9	90	1.6	96	4.2	106	3.8	91	1.8	123	4.1
ブピリメート	103	3.7	79	2.1	105	4.3	99	2.8	104	4.5	95	3.0
ブプロフェジン	99	3.8	91	5.0	103	6.1	97	5.4	116	5.1	97	3.7

表1 各調査対象農薬の添加回収率及び相対標準偏差(つづき)

基準値設定農薬	玄米		ばれいしょ		だいこん(根)		ねぎ		にんじん		トマト	
	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)
フラムフロップメチル	88	4.5	121	1.2	104	7.1	92	4.1	111	1.9	89	3.2
フルアクリピリム	112	6.5	99	2.3	102	4.6	77	11.7	-	-	90	1.7
フルキンコナゾール	100	4.4	84	3.3	96	4.6	74	2.6	98	1.5	89	4.4
フルシトリネート	115	5.4	88	4.8	104	3.1	150	3.0	99	5.5	80	2.7
フルチアセットメチル	107	8.7	-	-	-	-	92	2.0	-	-	71	6.1
フルトラニル	117	4.9	95	2.0	103	3.5	98	5.9	106	3.2	92	2.1
フルバリネート	118	5.2	83	7.3	91	3.0	115	2.8	80	24.6	85	2.4
フルミオキサジン	122	6.4	61	2.5	93	2.4	7	223.6	97	3.6	87	2.1
フルミクロラックペンチル	120	4.5	12	137.0	99	3.6	107	1.3	85	5.5	94	2.8
フルリドン	129	5.1	76	4.7	112	2.0	101	4.1	98	2.1	96	2.2
プレチラクロール	93	7.8	109	2.6	26	10.2	107	2.8	105	2.2	94	3.8
プロシミドン	89	7.3	100	3.7	105	2.6	107	3.9	100	1.3	93	4.2
プロチオホス	91	4.8	110	3.4	105	1.3	105	1.7	99	2.8	84	2.9
プロパクロール	74	5.2	102	2.7	76	7.2	105	5.2	98	3.3	84	2.6
プロバジン	95	3.9	98	3.2	104	2.3	-	-	95	4.7	87	2.9
プロパニル	93	5.3	84	4.6	113	4.6	109	5.3	99	1.8	93	4.1
プロパルギット	90	4.0	72	4.4	-	-	-	-	99	3.0	87	12.0
プロピコナゾール	104	9.4	104	14.2	95	34.9	103	6.9	106	3.5	80	4.1
プロピザミド	98	6.2	98	3.2	108	6.1	0	0.0	101	1.7	89	4.5
プロヒドロジヤモン	90	9.6	62	41.1	114	6.7	104	9.9	81	42.8	75	1.9
プロフェノホス	108	4.9	109	3.9	101	2.9	109	3.4	106	4.7	93	1.8
プロボキシル	89	7.0	95	1.8	104	4.9	107	3.5	97	4.4	89	1.9
プロマシル	36	223.6	89	2.5	71	13.7	-	-	92	6.9	94	21.4
プロメトリン	96	8.5	105	3.4	116	9.9	22	223.6	105	3.4	95	2.5
プロモブチド	108	6.7	104	2.2	107	2.9	101	9.3	99	3.0	87	8.2
プロモプロピレート	96	5.5	99	1.6	105	2.5	106	2.1	99	2.7	87	3.6
プロモホス	79	8.1	124	4.2	62	10.6	108	1.2	111	2.7	86	2.7
ヘキサコナゾール	96	7.5	88	3.8	93	3.6	98	5.4	98	2.4	85	2.9
ヘキサジノン	103	5.3	95	0.7	-	-	73	7.3	106	2.2	86	2.8
ベナラキシル	97	5.8	104	1.1	103	5.7	109	2.3	104	2.4	85	2.4
ベノキサコール	88	7.0	92	3.3	104	4.6	106	3.3	101	1.7	89	4.5
ペルメトリン	-	-	86	1.9	122	3.0	119	2.0	105	1.7	83	3.6
ペンコナゾール	89	4.4	93	3.3	103	3.1	101	3.4	94	2.9	87	2.8
ペンディメタリン	89	2.5	68	5.3	108	1.8	111	5.0	88	1.7	88	2.4
ベンフルラリン	79	6.6	73	4.4	104	3.1	113	1.6	87	1.8	77	2.5
ベンフルセート	84	6.1	92	1.7	100	2.5	110	2.0	101	1.5	91	4.1
ホサロン	121	6.2	105	2.9	20	42.5	103	2.4	122	3.3	96	2.8
ホスチアゼート	99	8.8	98	5.8	72	4.5	112	3.1	-	-	100	4.4
ホスファミドン	102	2.8	98	6.2	59	10.8	109	5.4	109	8.3	95	2.2
ホスメット	99	13.9	113	9.7	-	-	95	2.8	107	15.8	84	1.5
馬拉チオン	85	1.9	58	13.1	48	17.8	102	5.1	107	4.1	90	7.8
ミクロブタニル	92	10.2	85	4.2	91	3.8	96	10.5	99	4.2	86	2.2
メタラキシル及びメフェノキサム(総和)	85	6.0	96	4.9	97	8.7	101	7.2	93	3.8	104	10.0
メチダチオン	96	5.4	101	4.3	-	-	81	5.1	114	7.8	94	1.6
メトキシクロール	93	6.1	99	2.6	101	2.8	106	3.4	99	1.7	85	2.7
メトラクロール	88	5.6	108	1.9	97	1.8	110	5.1	102	3.2	86	2.0
メビンホス	81	4.4	97	2.6	24	223.6	-	-	102	1.8	82	5.9
メフェナセット	116	4.8	90	3.4	73	12.9	34	21.0	110	2.5	94	4.5
メフェンピルジエチル	100	5.4	44	7.2	110	2.4	110	2.8	101	2.7	88	2.0
メブロニル	99	6.3	86	4.4	106	3.8	93	6.1	104	2.3	94	1.1
モノクロトホス	102	6.3	-	-	-	-	-	-	-	-	76	7.6
レナシル	130	11.8	86	5.5	110	2.2	109	3.1	105	3.3	100	7.6
回収率:70-120%,かつ, RSD:20%以下の項目数	169		157		149		142		167		186	

一律基準0.01ppmを超えているかどうかを判断するためには、定量限界が一律基準の1/2以下にあることが望ましく、少なくとも0.014mg/kg以下であることが必要と考えられた。

結果は、ほとんどの農薬の定量限界が、野菜・果実で概ね0.003mg/kg、玄米で概ね0.005mg/kgであったので、一律基準が設定されている農薬の結果報告は可能と考えられた。ジコホール(分解物)とトリアジメノールは農産物との組合せによっては、定量限界が0.014mg/kgを超

過するものもあったが、その農産物における基準値が定量限界以上であれば、結果報告は可能と考えられた。

一方、ジフルフェニカンのように基準値が今回の定量限界よりも低い場合(0.002ppm)がある農薬は、回収率等が良好でも、結果を報告できない場合があることが分かり、試料量、抽出液使用量又は注入量の増量あるいは測定手法の変更(SCAN→SIM)等を検討する必要があると考えられた。



表1 各調査対象農薬の添加回収率及び相対標準偏差 (つづき)

基準値設定農薬	ピーマン		にがうり		みかん		ネーブル		いちご		バナナ	
	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)	平均(%)	RSD(%)
フラムフロップメチル	101	4.8	89	1.6	103	2.3	101	1.7	110	4.7	101	1.2
フルアクリピリム	105	4.9	84	4.4	106	4.4	103	6.6	108	3.5	84	20.0
フルキンコナゾール	100	4.6	87	5.0	104	4.7	94	2.8	101	4.8	100	5.3
フルシトリネート	102	11.1	79	4.5	113	3.8	97	1.6	106	6.1	57	7.1
フルチアセットメチル	71	49.3	64	25.1	98	3.7	59	58.3	106	8.1	-	-
フルトラニル	106	2.7	92	3.3	110	2.5	98	1.4	103	5.0	84	20.5
フルバリネート	94	15.5	85	4.9	-	-	92	6.7	100	16.1	104	15.9
フルミオキサジン	95	6.3	87	6.2	93	8.2	111	7.1	84	5.4	113	16.5
フルミクロラックペンチル	103	3.8	88	4.0	107	5.7	104	4.3	107	4.9	103	2.5
フルリドン	108	3.1	100	1.1	115	4.0	108	3.1	98	3.4	111	1.0
プレチラクロール	98	3.3	87	3.0	104	4.1	112	3.8	111	4.0	98	2.4
プロシミドン	-	-	89	3.8	103	5.4	95	3.0	111	18.3	103	2.4
プロチオホス	98	5.5	87	5.1	100	2.7	101	3.8	110	4.5	102	4.2
プロパクロール	97	4.0	83	2.7	87	4.5	89	2.7	105	5.7	96	2.0
プロバジン	98	4.9	86	1.5	97	5.0	99	10.7	105	6.6	96	1.5
プロパニル	107	5.6	104	6.0	100	5.1	102	5.3	95	5.4	104	4.3
プロパルギット	81	6.0	67	15.8	81	22.2	73	11.9	122	12.5	78	8.8
プロピコナゾール	111	5.5	95	4.5	96	31.1	95	3.9	100	19.4	73	24.7
プロピザミド	100	4.2	91	5.4	101	4.8	94	7.2	104	7.2	104	0.8
プロヒドロジヤモン	106	9.7	64	6.4	111	3.8	109	1.8	116	10.0	97	1.6
プロフェノホス	106	4.9	87	3.8	110	4.0	99	4.0	114	4.6	113	4.8
プロボキスル	97	5.1	97	3.0	95	5.6	102	2.7	102	3.3	101	3.0
プロマシル	-	-	103	10.8	-	-	-	-	107	5.2	115	16.1
プロメトリン	101	3.3	114	17.3	101	5.2	101	3.0	113	4.9	107	0.7
プロモブチド	101	3.7	90	3.8	106	4.2	91	1.5	120	3.9	107	3.2
プロモプロビレート	101	3.4	89	2.9	101	3.9	95	2.1	105	3.7	78	12.3
プロモホス	100	5.5	84	2.5	96	3.8	85	5.8	115	5.9	95	3.3
ヘキサコナゾール	101	5.2	95	2.8	102	4.1	124	5.9	103	3.9	95	5.7
ヘキサジノン	98	2.6	-	-	108	3.2	97	1.6	105	5.2	67	0.8
ベナラキシル	102	2.6	79	6.7	106	5.2	98	2.2	109	5.1	86	10.7
ベノキサコール	98	4.8	82	2.9	96	4.0	90	4.8	104	5.9	100	1.3
ペルメトリン	128	5.4	101	6.8	125	3.8	109	2.4	120	4.5	70	9.4
ベンコナゾール	99	3.8	87	1.6	99	3.8	101	2.3	103	5.1	99	1.4
ベンディメタリン	96	1.7	80	1.4	85	5.1	90	5.7	87	8.0	110	2.6
ベンフルラリン	92	2.7	74	2.2	80	4.4	80	7.4	91	3.9	95	1.9
ベンフルセート	97	4.6	91	2.0	100	3.3	98	2.3	102	8.6	100	1.8
ホサロン	113	4.2	95	4.9	118	4.8	82	4.9	112	6.3	63	6.2
ホスチアゼート	105	7.6	107	4.5	106	6.3	116	8.7	106	5.6	118	12.6
ホスファミドン	110	5.5	89	4.8	99	4.4	94	7.0	109	7.7	114	0.9
ホスメット	132	6.0	96	6.1	109	10.9	43	10.8	107	8.0	73	17.3
マラチオン	101	5.4	98	13.2	104	3.2	94	4.0	114	5.9	101	3.6
ミクロブタニル	95	5.2	91	5.0	98	2.0	96	2.1	79	8.0	72	21.5
メタラキシル及びメフェノキサム(総和)	96	1.2	84	5.1	98	5.9	121	2.8	107	4.4	99	6.7
メチダチオン	116	5.8	98	3.3	121	4.1	86	5.9	114	5.2	101	8.4
メトキシクロール	100	3.8	88	1.7	100	3.9	92	3.0	103	4.3	73	17.9
メトラクロール	99	3.5	87	3.5	100	4.2	97	1.5	111	4.0	101	2.2
メビンホス	109	3.7	78	13.0	94	8.8	101	2.8	114	5.5	104	5.2
メフェナセット	109	3.1	101	1.1	115	3.3	107	3.7	106	3.8	94	9.8
メフェンビルジエチル	90	5.9	87	2.3	106	3.6	100	1.9	108	4.2	83	19.3
メブロニル	94	7.7	132	6.2	107	5.1	109	4.5	102	7.7	81	23.5
モノクロトホス	-	-	96	1.5	91	6.4	115	3.4	87	10.7	153	4.0
レナシル	91	2.9	96	13.5	120	5.0	111	1.9	100	5.0	66	22.5
回収率: 70-120%, かつ, RSD: 20%以下の項目数	177		179		177		176		176		148	

※ - : 試料の妨害やピークの消失等により定性・定量できなかったもの。(トマトは未調査)

### 3. 3 添加回収率及び相対標準偏差

添加回収試験は、各試料に対して農薬が0.01µg/gとなるように添加し、5回試行(バナナは3回)で実施し、平均回収率及び相対標準偏差(RSD)を求めた(表1)。なお、トマトにおいては、イマザメタベンズメチルエステルについて未調査だったので、結果から除外した。また、ピーマンにはプロシミドンが既に検量線範囲以上に残留していたため、ピーマンにおけるプロシミドンの結果は採用しなかった。平均回収率が70~120%, かつ、

相対標準偏差(RSD)が20%以下であったものを良好とした<sup>5)</sup>。192項目中すべての農産物で良好であったものは71項目、半数以上の農産物で良好であったものは112項目であった。過半数の農産物において、良好でなかったものは、イマザメタベンズメチルエステル、ジコホール、シフルトリン、シペルメトリン、ゾキサミド、ピテルタノール、フェノトリン、フェンブコナゾール及びフルチアセットメチルの9項目であった。イマザメタベンズメチルエステルは、大根(根)、にんじん、みかん及びい

ちごで回収率が120%を超え、ねぎとバナナではRSDが20%を超えた。ジコホールは、玄米、ピーマン、みかん、ネーブルオレンジ及びバナナでは回収率が300%を超えた。ジコホールはGC中で分解するために、分解物である2,4-ジクロロベンゾフェノンと測定したが、農産物によって、標準液と試料液とで分解に差が生じることが推定された。シフルトリン及びシベルメトリンは、それぞれピークが4本に分かれ、個々のピークが試料により妨害を受けたり、受けなかったりしたために定性及び定量が困難になり、回収率やRSDが良好でなかった。ゾキサミドは分解物も定量するため、本体と分解物のどちらかが妨害を受けると結果に影響が出た。ピテルタノールはピークが2つに分かれるが、後に出るピークの強度が先に出るピークに比べかなり小さいこと、また、マススペクトル中の特徴的イオンが $m/z=170$ であり、試料の妨害を受けやすかったことなどから定性及び定量が困難であった。フェノトリンもピークが2つに分かれ、また、特徴的なイオン $m/z=123$ , 183が妨害を受けやすく結果に影響があった。フェンブコナゾールは、ピークと重なって出現する妨害ピークがあり、かつ、フェンブコナゾールの定量・定性イオンの強度比とほぼ同一の強度比を持っていたため、定性・定量できない場合が多かった。フルチアセットメチルはピークの消失等により、定量値のばらつきが大きくなる場合があった。

良好な結果が得られた農薬の項目数は、ねぎで最少の142項目、トマトで最多の186項目であった。ねぎにおいては試料成分との反応によると推測されたピークの消失や回収率の低下が見られ、バナナにおいては試料成分によると推定されたカラム性能の変化により、ピーク形状の変化が見られた。

以上により、0.01ppmレベルでは良好な結果が得られる農薬項目が作物によって異なるため、実際の行政試験等においては、農産物毎に回収率及び相対標準偏差の確認が必要と考えられた。

#### 4 まとめ

今回、一斉法において、PTV注入口を用いた溶媒排出大容量注入により、192の基準値設定農薬について、一律基準濃度での農薬多成分同時分析をSCANモードで測定可能かどうか、検量線の直線性、定量限界、添加回収率及び相対標準偏差について調査した結果、以下の知見

が得られた。

- 1) 検量線の直線性については、一部の農薬を除き、ほとんどの農薬が0.01~1 $\mu\text{g/mL}$ の間で良好な直線性があった ( $r \geq 0.99$ )。
- 2) 定量限界は、ごく一部の農薬と農産物との組合せを除いて、玄米で概ね0.005mg/kg、野菜・果実で概ね0.003mg/kgであり、一律基準の判定には十分であることがわかった。しかし、ジフルフェニカン等基準値が定量限界よりも小さいものがあり、検討を要することが判明した。
- 3) 0.01ppmレベルでの添加回収率及び相対標準偏差は農産物で異なり、良好だった項目数は、最少がねぎの142項目、最高がトマトの186項目だったため、農産物毎に添加回収試験を行うことが必要であることが示唆された。

今後は、今回調査できなかった一斉法の対象農薬について、調査を拡大していく予定である。

なお、本調査の一部は、九州衛生環境技術協議会(2007年、鹿児島市)において発表した。

#### 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知；食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について、平成17年11月29日、食安発第1129002号(2005)
- 2) 佐々木久美子；農産物中の農薬の試験法について、食品に残留する農薬等のポジティブリスト制度導入に伴う試験法説明会資料、平成18年1月
- 3) 根本 了；各種手法による残留農薬分析の効率化と精度向上に関する研究(1)昇温気化注入を用いたGC大量注入法の検討、平成14年度厚生労働科学研究費補助金(食品・化学物質安全総合研究事業)残留農薬分析の効率化と精度向上に関する研究報告書、52~68(2002)
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部、平成18年度食品安全行政講習会資料、平成18年5月
- 5) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知；残留農薬迅速分析法の利用について、平成9年4月8日、衛化第43号(1997)