

表3. GC/MS一斉分析法の添加回収実験におけるブランク値

No.	農薬名	ブランク値(mg/kg)* <sup>1</sup>						
		玄米	大豆	ジャガイモ	ほうれんそう	キャベツ	りんご	オレンジ
1	EPTC	0	0	0	0	0	0	0
2	アクリナトリン	0	0	0	0	0	0	0
3	アセタミプリド	0	0	0	0.01	0	0	0
4	アラクロール	0	0	0	0	0	0	0
5	イソプロカルブ	0.01	0.01	0	0	0	0	0.01
6	クレソキシムメチル	0	0	0	0	0	0	0
7	ジエトフェンカルブ	0	0	0	0	0	0	0
8	シフルトリン	0	0	0.01	0	0	0	0
9	テニルクロール	0	0	0.01	0	0	0	0
10	テブフェンピラド	0	0	0	0	0	0	0
11	デルタメトリン	0	0	0	0	0	0	0
12	トリアゾホス	0	0	0	0	0	0	0
13	トルクロホスメチル	0	0	0	0	0	0	0
14	バクロフトラゾール	0	0	0	0	0	0	0
15	パラチオン	0	0	0	0	0	0	0
16	パラチオンメチル	0	0	0	0	0	0	0
17	ピテルタノール	0.01	0.01	0	0	0	0	0
18	ピフェントリン	0	0	0	0	0	0	0
19	ピラクロホス	0	0	0	0	0	0	0
20	ピリプロキシフェン	0	0	0	0	0	0	0
21	ピリミホスメチル	0	0	0	0	0	0	0
22	ピレトリン	0.09	0.09	0.03	0.20	0.04	0.18	0.01
23	フェントロチオン	0	0	0	0	0	0	0
24	フェンシルホチオン	0	0	0	0	0	0	0
25	フェンチオン	0	0	0	0	0	0	0
26	フェントエート	0	0	0	0	0.01	0	0
27	ブタミホス	0	0	0	0	0	0	0
28	フルシトリネート	0	0	0	0	0	0	0
29	フルバリネート	0	0	0	0	0	0	0
30	プロチオホス	0	0	0	0	0	0	0
31	ホサロン	0.01	0.01	0	0	0	0.04	0
32	ホスチアゼート	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	0
33	マラチオン	0	0	0	0	0.01	0	0
34	メタミドホス	0	0	0	0	0	0	0.01
101	イソキサジフェン-エチル	0	0.02	0	0	0	0	0.02
102	オキサジクロメホン1,2&3	0	0	0	0	0	0.01	0.01
103	オリザリン	0	0	0	0	0	0	0
104	シアナジン	0.01	0	0	0	0	0	0
105	ジクロシメット1&2	0.01	0	0	0	0	0.02	0
106	ジクロルボス	0.01	0	0	0	0	0	0
107	シハロホップブチル	0	0	0	0	0	0.03	0
108	ジフルフェニカン	0	0	0.01	0	0	0.01	0
109	ジメテナミド	0	0	0	0	0	0.01	0
110	スピロジクロフェン	0	0	0	0	0	0	0
111	ソキサミド1&2	0.01	0	0	0	0	0	0
112	ターバシル	0	0	0.05	0	0.03	0.02	0.03
113	トリシクラゾール	0.03	0	0	0	0	0.03	0.03
114	ピフェノックス	0.02	0	0	0	0.02	0	0
115	ピラゾキシフェン	0	0	0	0	0	0	0
116	ピラフルフェンエチル	0	0	0	0	0	0.02	0
117	ピリダベン	0	0	0	0	0	0	0.01
118	ピリフェノックス1&2	0	0	0	0	0	0	0
119	ピリミジフェン	0	0	0.03	0	0	0.03	0
120	ピリメタニル	0	0	0	0.02	0	0.01	0
121	フィプロニル	0	0	0	0	0	0	0
122	フェナミドン	0	0	0	0	0	0	0
123	フェノキサニル	0	0	0	0	0	0	0
124	フリラゾール	0	0	0	0	0	0.01	0.01
125	フルアジナム1&2	0.13	0	0	0	0.16	0	0
126	フルリドン	0.03	0.29	0	0.18	0.37	0.31	0.34
127	プロシミドン	0	0	0	0	0	0	0
128	プロヒドロキサモン1&2	0	0.01	0	0.01	0.17	0.01	0
129	ベンフレセート	0	0.01	0	0	0	0.01	0
130	ミクロブタニル	0	0.02	0.01	0	0	0.02	0.03
131	メトブレ	0.06	0.07	0	0	0.02	0.02	0.02
132	メフェンビルジエチル	0	0	0	0	0	0.02	0

\*<sup>1</sup>各作物について、No.1-34の農薬とNo.101-132の農薬を分析した分析機関及び作物試料は異なる。

表4. 残留基準設定農薬について通知された野菜・果実(一般)に対する定量限界

単位:mg/kg

No.	農薬	定量限界 <sup>*1</sup>	No.	農薬	定量限界	No.	農薬	定量限界
1	2, 4, 5-T	0.05 <sup>*2</sup>	82	ジクロメジン	0.02	163	ピリデート	0.01
2	2, 4-D	0.005	83	ジクロロボス	0.01	164	ピリフェノックス	0.01
3	BHC	- <sup>*3</sup>	84	ジコホール	-	165	ピリプチカルブ	0.01
4	DCIP	0.01	85	シハロトリン	0.02	166	ピリプロキシフェン	0.01
5	DDT	-	86	シハロホップブチル	0.02	167	ピリミカーブ	0.005
6	EPN	0.02	87	ジフェノコナゾール	0.01	168	ピリミジフェン	0.01
7	EPTC	0.01	88	ジフェンゾコート	0.05	169	ピリミノバックメチル	0.01
8	MCPA	0.002	89	シフルトリン	0.05	170	ピリミホスメチル	0.01
9	アクリナトリン	0.01	90	ジフルフェニカン	0.01	171	ピリメタニル	0.01
10	アシベンゾラルSメチル	0.01	91	ジフルベンズロン	0.05	172	ピレトリン	0.2
11	アジムスルフロン	0.01	92	シプロコナゾール	0.005	173	ファミキサドン	0.01
12	アセキノシル	0.02	93	シプロジニル	0.003	174	フィロニル	0.01
13	アセタミプリド	0.01	94	シヘキサチン	0.02	175	フェナリモル	0.02
14	アセフェート	0.01	95	シベルメトリン	0.01	176	フェニトロチオン	0.01
15	アゾキシストロピン	0.02	96	ジメチピン	0.04	177	フェノキサニル	0.01
16	アミトラズ	0.01	97	ジメチルピンホス	0.04	178	フェノキサプロップエチル	0.05
17	アミトール	0.025	98	ジメテナミド	0.01	179	フェノプカルブ	0.01
18	アラクロール	0.005	99	ジメエート	0.02	180	フェンシルホチオン	0.02
19	アルジカルブ	0.005	100	ジメモルフ	0.01	181	フェンチオン	0.01
20	アルドリ	0.005 <sup>*4</sup>	101	シメトリン	0.01	182	フェントエート	0.01
21	イソフェンホス	0.002	102	シモキサニル	0.05	183	フェントラザミド	0.01
22	イソプロカルブ	0.1	103	臭素	1	184	フェンバレレート	0.005
23	イナベンフィド	0.005	104	シラフルオフェン	0.05	185	フェンピロキシメート	0.02
24	イブロジノ	0.05	105	シロマジン	0.02	186	フェンプロバトリン	0.01
25	イマザモックスアンモニウム塩	0.01	106	シメチリン	0.005	187	フェンヘキサミド	0.01
26	イマザリル	0.01	107	スピノサド	0.01	188	ブタミホス	0.01
27	イマゾスルフロン	0.01	108	セトキシジム	0.01	189	ブチレート	0.01
28	イミノクタジン	0.02	109	ターバシル	0.01	190	ブタクロール	0.05
29	イメベンコナゾール	0.01	110	ダイアジノ	0.01	191	フラザスルフロン	0.02
30	インダナファン	0.01	111	ダイムロン	0.01	192	フラマトピル	0.1
31	ウニコナゾールP	0.01	112	ダミノジド	0.1	193	フルアジナム	0.01
32	エスプロカルブ	0.01	113	チオベンカルブ	0.05	194	フルアジホップ	0.01
33	エチオフェンカルブ	0.005	114	チオメト	0.01	195	フルオルイミド	0.04
34	エチクローゼート	0.05	115	チフルザミド	0.01	196	フルジオキシニル	0.005
35	エチプロール	0.02	116	ディルドリン	0.005 <sup>*4</sup>	197	フルシトリン	0.005
36	エディフェンホス	0.02	117	テクロフタラム	0.01	198	フルシラゾール	0.01
37	エトキサゾール	0.02	118	デスメディファム	0.01	199	フルスルファミド	0.005
38	エトキシキン	0.05	119	テトラコナゾール	0.02	200	フルトラニル	0.025
39	エトフェンプロックス	0.02	120	テニルクロール	0.01	201	フルバリネート	0.01
40	エトプロホス	0.005	121	テブコナゾール	0.005	202	フルフェノックスロン	0.02
41	エトベンザニド	0.01	122	テブフェノジド	0.05	203	フルミオキサジン	0.01
42	エトリンホス	0.01	123	テブフェンピラド	0.01	204	プレチラクロール	0.01
43	エマメクチン安息香酸	0.01	124	テブプロキシジム	0.05	205	プロクローラズ	0.01
44	エンドリン	-	125	テフルトリン	0.01	206	プロシミドン	0.01
45	オキサジメクロホン	0.02	126	テフルベンズロン	0.02	207	プロチオホス	0.01
46	オキサミル	0.005	127	テルタメトリン	0.01	208	プロバモカルブ	0.01
47	カズサホス	0.01	128	テルブホス	0.005	209	プロピコナゾール	0.01
48	カフェンストール	0.01	129	テレフタル酸銅	0.5	210	プロヘキサジオンCa塩	0.02
49	カブタホール	0.01	130	トラメトリン	0.01	211	ヘキサコナゾール	0.01
50	カルバリル	-	131	トリアジメノール	0.01	212	ヘキサフルムロン	0.02
51	カルプロキサミド	0.1	132	トリアゾホス	0.05	213	ヘキシチアゾクス	0.01
52	キサロホップエチル	0.005	133	トリクラミド	0.1	214	ベルメトリン	0.02
53	キナルホス	0.01	134	トリクロロホン	0.01	215	ベンコナゾール	0.01
54	キノメチオネート	0.01	135	トリシクラゾール	0.02	216	ベンシクロン	0.1
55	キャブタン	-	136	トリネキサバックエチル	0.02	217	ベンシルフロメチル	0.02
56	キンクローラック	0.01	137	トリフルミゾール	0.05	218	ベンダイオカルブ	0.005
57	クミルロン	0.02	138	トリフルラリン	0.005	219	ベンタノ	0.02
58	グリホサート	0.01	139	トリベヌロンメチル	0.01	220	ベンディメタリン	0.01
59	グルホシネート	0.01	140	トルクロホスメチル	0.02	221	ベントキサゾン	0.01
60	クレソキシムメチル	0.01	141	鉛	-	222	ベンフレセート	0.02
61	クレトジム	0.01	142	ニチンピラム	0.025	223	ホキシム	0.02
62	クロフェンテジン	0.02	143	ノバルロン	0.02	224	ホサロン	0.02
63	クロリムロンエチル	0.01	144	バクロフトラゾール	0.005	225	ボスカリド	0.01
64	クロルスルフロン	0.01	145	バラチオンメチル	0.01	226	ホスチアゼート	0.02
65	クロルピリホス	0.01	146	バミドチオン	0.02	227	ホセチル	0.5
66	クロルフェナビル	0.01	147	バラチオン	0.01	228	ホルベット	0.01
67	クロルフェンピンホス	0.02	148	ハルフェンプロックス	0.02	229	マラチオン	0.01
68	クロルフルアズロン	0.05	149	ハロスルフロメチル	0.02	230	マレイン酸ヒドラジド	0.2
69	クロルプロファム	0.01	150	ピオレスメトリン	0.01	231	ミクロブタニル	0.02
70	クロルベンジレート	0.02	151	ピクロラム	0.01	232	メタベンズチアズロン	0.01
71	クロルメコート	0.1	152	ビスピリバックNa	0.01	233	メタミドホス	0.01
72	クロロタロニル	0.01	153	ヒ素	-	234	メチオカルブ	0.004
73	酸化フェンブタスズ	0.05	154	ピテルタノール	0.01	235	メスルフロメチル	0.01
74	シアナジン	0.01	155	ピフェノックス	0.005	236	メブレン	0.02
75	ジアフェンチウロン	0.02	156	ピフェントリン	0.01	237	メトラクロール	0.005
76	ジエトフェンカルブ	0.01	157	ピメトジン	0.005	238	メトリブジン	0.01
77	ジカンバ	0.005	158	ピラクロホス	0.05	239	メバニピリム	0.01
78	シクロキシジム	0.05	159	ピラゾキシフェン	0.01	240	メフェナセト	0.01
79	シクロシメット	0.01	160	ピラフルフェンエチル	0.02	241	メプロニル	0.01
80	シクロスルファミロン	0.01	161	ピリダベン	0.01	242	モリネート	0.02
81	ジクロルアニド	0.01	162	ピリダリル	0.02	243	ルフェヌロン	0.02
						244	レナシル	0.05

\*1 野菜・果実対象または対象作物を限定せずに通知されている値を記載した。

\*2 斜字体は不検出基準の農薬

\*3 記載なし

\*4 アルドリ、ディルドリンはばれいしよときゅうりの場合

表5. 検査機関における定量限界の最大値、中央値及び最小値

単位:mg/kg

No.	区分	農薬	果実、野菜のLOQ			穀類のLOQ			抹茶以外の茶のLOQ					
			機関数	最大値	中央値	最小値	機関数	最大値	中央値	最小値	機関数	最大値	中央値	最小値
1	1	2, 4, 5-T	9	0.05	0.05	0.005	10	0.05	0.05	0.01	4			
2	1	2, 4-D	10	0.01	0.0075	0.005	10	0.01	0.01	0.005	4			
3	1	BHC	18	0.02	0.005	0.004	19	0.05	0.005	0.004	9	0.06	0.01	0.005
4	1	DDT	17	0.05	0.01	0.004	18	0.05	0.01	0.004	9	0.06	0.01	0.005
5	1	EPN	15	0.05	0.02	0.005	15	0.05	0.02	0.005	8	0.1	0.03	0.02
6	1	EPTC	8	0.04	0.01	0.01	7	0.04	0.02	0.01	1			
7	1	アクリナトリン	11	0.02	0.01	0.005	11	0.02	0.01	0.01	4			
8	1	アセタミプリド	13	0.2	0.02	0.01	9	0.05	0.01	0.01	6			
9	1	アセフェート	17	0.05	0.01	0.01	15	0.05	0.01	0.01	7	0.5	0.1	0.01
10	1	アゾキシストロピン	8	0.1	0.02	0.01	8	0.1	0.04	0.02	3			
11	1	アミラズ	8	0.05	0.01	0.01	6				1			
12	1	アラクロール	9	0.025	0.005	0.005	10	0.05	0.005	0.005	3			
13	1	アルジカルブ	10	0.01	0.01	0.005	11	0.05	0.01	0.005	3			
14	1	アルドリ	18	0.01	0.005	0.004	16	0.01	0.005	0.004	9	0.06	0.005	0.005
15	1	イソフェンホス	9	0.02	0.01	0.002	9	0.02	0.005	0.002	3			
16	1	イソプロカルブ	10	0.1	0.04	0.01	11	0.1	0.1	0.02	3			
17	1	イプロジオン	14	0.1	0.05	0.01	13	0.1	0.05	0.05	4			
18	1	イマザリル	13	0.5	0.01	0.005	12	0.1	0.01	0.01	2			
19	1	イミノクタジン	6				7	0.02	0.02	0.02	3			
20	1	ウニコナゾールP	5				7	0.01	0.01	0.01	0			
21	1	エスプロカルブ	10	0.05	0.01	0.01	12	0.1	0.01	0.01	1			
22	1	エチオフェンカルブ	11	0.05	0.01	0.005	10	0.05	0.01	0.005	6			
23	1	エディフェンホス	14	0.02	0.015	0.002	15	0.05	0.02	0.005	5			
24	1	エトキシキン	8	0.1	0.05	0.01	5				0			
25	1	エトフェンブロックス	14	0.05	0.02	0.005	15	0.05	0.02	0.005	6			
26	1	エトプロホス	15	0.01	0.005	0.000	13	0.01	0.005	0.005	3			
27	1	エトリムホス	14	0.01	0.01	0.003	12	0.02	0.01	0.005	3			
28	1	エンドリン	19	0.01	0.005	0.004	19	0.01	0.005	0.004	9	0.06	0.005	0.005
29	1	オキサミル	10	0.05	0.01	0.005	10	0.05	0.01	0.005	3			
30	1	カズサホス	8	0.01	0.01	0.01	7	0.01	0.01	0.01	3			
31	1	カフェンストール	4				8	0.01	0.01	0.01	2			
32	1	カプタホール	15	0.01	0.01	0.004	12	0.02	0.01	0.004	6			
33	1	カルバリル	14	0.05	0.01	0.005	13	0.05	0.01	0.005	7	0.1	0.05	0.005
34	1	キナルホス	12	0.01	0.01	0.005	10	0.02	0.01	0.01	7	0.04	0.01	0.01
35	1	キノメチオネート	8	0.05	0.01	0.01	8	0.05	0.01	0.01	1			
36	1	キャブタン	15	0.1	0.01	0.01	12	0.05	0.01	0.005	5			
37	1	グリホサート	8	0.05	0.035	0.01	9	0.05	0.05	0.01	5			
38	1	グルホシネート	8	0.1	0.02	0.005	9	0.05	0.02	0.01	5			
39	1	クレソキシムメチル	11	0.025	0.01	0.01	10	0.05	0.01	0.01	2			
40	1	クロルピリホス	21	0.02	0.01	0.001	17	0.05	0.01	0.005	9	0.1	0.01	0.01
41	1	クロルフェナピル	9	0.01	0.01	0.005	9	0.01	0.01	0.005	5			
42	1	クロルフェンピホス	13	0.05	0.01	0.005	11	0.05	0.02	0.01	5			
43	1	クロルフルアズロン	11	0.1	0.05	0.01	11	0.05	0.05	0.005	7	0.1	0.05	0.01
44	1	クロルプロファミ	8	0.05	0.01	0.01	9	0.05	0.01	0.01	2			
45	1	クロルベンジレート	11	0.1	0.02	0.004	8	0.05	0.02	0.004	3			
46	1	クロロタロニル	15	0.05	0.01	0.005	14	0.05	0.01	0.01	5			
47	1	ジエトフェンカルブ	11	0.05	0.01	0.01	9	0.1	0.01	0.005	2			
48	1	ジクロルフルアニド	8	0.05	0.01	0.01	8	0.05	0.01	0.01	4			
49	1	ジクロルボス	18	0.05	0.01	0.005	17	0.05	0.01	0.005	7	0.1	0.02	0.01
50	1	ジコホール	16	0.1	0.01	0.004	11	0.05	0.01	0.004	7	0.1	0.05	0.01
51	1	シハロトリン	15	0.02	0.02	0.005	13	0.05	0.02	0.02	6			
52	1	ジフェノコナゾール	7	0.02	0.01	0.01	8	0.02	0.01	0.01	6			
53	1	シフルトリン	14	0.05	0.05	0.02	12	0.05	0.05	0.02	7	0.2	0.05	0.02
54	1	ジフルベンズロン	6				8	0.05	0.05	0.01	5			
55	1	シプロコナゾール	7	0.02	0.01	0.005	7	0.02	0.005	0.005	3			
56	1	シヘキサチン	13	0.02	0.02	0.01	12	0.02	0.02	0.02	7	0.2	0.02	0.02
57	1	シベルメトリン	18	0.02	0.01	0.005	17	0.05	0.01	0.01	8	0.05	0.04	0.01
58	1	ジメチピ	7	0.05	0.04	0.01	6				0			
59	1	ジメチルピホス	4				7	0.05	0.04	0.01	2			
60	1	ジメトエート	17	0.1	0.02	0.005	15	0.1	0.02	0.01	7	0.08	0.04	0.02
61	1	シメトリン	6				8	0.05	0.01	0.01	2			
62	1	シラフルオフェン	7	0.05	0.05	0.01	8	0.05	0.05	0.01	3			
63	1	セトキシジム	8	0.05	0.05	0.01	10	0.05	0.04	0.01	0			
64	1	ダイアジナン	17	0.05	0.01	0.001	15	0.05	0.01	0.01	8	0.1	0.02	0.01
65	1	ダミノジッド	13	0.5	0.1	0.01	13	0.5	0.1	0.01	6			
66	1	チオベンカルブ	10	0.05	0.05	0.005	10	0.1	0.05	0.01	2			
67	1	チオメト	10	0.01	0.01	0.005	9	0.02	0.01	0.01	3			
68	1	ディルドリン	19	0.01	0.005	0.004	18	0.01	0.005	0.004	9	0.06	0.005	0.005
69	1	テニルクロール	6				9	0.05	0.01	0.01	2			
70	1	テブコナゾール	6				7	0.05	0.005	0.005	2			

No.	区分	農 薬	果実、野菜のLOQ				穀類のLOQ				抹茶以外の茶のLOQ			
			機関数	最大値	中央値	最小値	機関数	最大値	中央値	最小値	機関数	最大値	中央値	最小値
71	1	デブフェンピラド	10	0.05	0.015	0.01	8	0.05	0.03	0.005	5			
72	1	デフルトリン	9	0.01	0.01	0.01	7	0.01	0.01	0.005	2			
73	1	デフルベンズロン	6				7	0.05	0.02	0.02	4			
74	1	デルタメトリン	15	0.05	0.01	0.005	14	0.05	0.01	0.01	8	0.04	0.04	0.01
75	1	テルブホス	10	0.05	0.005	0.002	9	0.05	0.005	0.005	2			
76	1	トラロメトリン	11	0.05	0.01	0.01	10	0.01	0.01	0.01	6			
77	1	トリアジメノール	7	0.05	0.01	0.01	7	0.1	0.01	0.01	2			
78	1	トリアゾホス	8	0.05	0.05	0.001	9	0.05	0.05	0.005	2			
79	1	トリクロルホン	14	0.1	0.01	0.005	15	0.1	0.01	0.005	7	0.5	0.04	0.01
80	1	トリシクラゾール	4				9	0.1	0.05	0.02	0			
81	1	トリフルミゾール	7	0.05	0.05	0.01	9	0.05	0.05	0.02	4			
82	1	トリフルラリン	11	0.1	0.01	0.005	11	0.05	0.005	0.005	4			
83	1	トルクロホスメチル	14	0.05	0.02	0.005	14	0.05	0.02	0.01	3			
84	1	ニテンピラム	6				7	0.05	0.05	0.025	4			
85	1	バクロブトラゾール	7	0.025	0.01	0.005	8	0.05	0.0075	0.005	2			
86	1	バミドチオン	6				7	0.1	0.02	0.02	0			
87	1	バラチオン	18	0.05	0.01	0.005	17	0.05	0.01	0.01	9	0.1	0.01	0.01
88	1	バラチオンメチル	17	0.05	0.01	0.001	15	0.05	0.01	0.01	8	0.1	0.015	0.01
89	1	ハルフェンブロックス	8	0.05	0.02	0.01	5				5			
90	1	ピテルタノール	12	0.05	0.01	0.01	13	0.1	0.02	0.01	3			
91	1	ピフェントリン	9	0.02	0.01	0.01	8	0.05	0.01	0.005	4			
92	1	ピラクロホス	9	0.05	0.05	0.003	5				4			
93	1	ピリダベン	7	0.05	0.01	0.01	5				4			
94	1	ピリフェノックス	7	0.02	0.01	0.01	5				4			
95	1	ピリプロキシフェン	7	0.05	0.01	0.01	5				2			
96	1	ピリミカルブ	10	0.02	0.01	0.005	10	0.05	0.01	0.005	3			
97	1	ピリミホスメチル	16	0.05	0.01	0.005	15	0.05	0.01	0.01	8	0.1	0.025	0.01
98	1	ピレトリン	11	0.4	0.2	0.01	10	0.2	0.2	0.05	4			
99	1	ヒ素	8	0.5	0.15	0.1	9	0.5	0.2	0.1	2			
100	1	フィプロニル	5				7	0.01	0.01	0.005	1			
101	1	フェナリモル	9	0.05	0.02	0.01	8	0.1	0.035	0.02	2			
102	1	フェントロチオン	20	0.05	0.01	0.001	18	0.05	0.01	0.01	9	0.1	0.01	0.01
103	1	フェノカルブ	12	0.1	0.01	0.005	13	0.1	0.01	0.005	6			
104	1	フェンスルホチオン	10	0.02	0.015	0.001	10	0.02	0.02	0.01	4			
105	1	フェンチオン	16	0.05	0.01	0.003	16	0.05	0.01	0.005	5			
106	1	フェントエート	16	0.05	0.01	0.005	15	0.05	0.01	0.01	5			
107	1	フェンバレート	18	0.05	0.008	0.005	14	0.05	0.005	0.005	8	0.05	0.02	0.005
108	1	フェンプロバトリン	12	0.01	0.01	0.01	10	0.02	0.01	0.005	5			
109	1	ブタミホス	11	0.05	0.01	0.001	11	0.05	0.01	0.01	3			
110	1	フルジオキソニル	7	0.02	0.005	0.005	7	0.05	0.01	0.005	1			
111	1	フルシトリン	11	0.05	0.01	0.005	11	0.05	0.01	0.005	4			
112	1	フルトラニル	11	0.05	0.025	0.01	12	0.1	0.0375	0.01	2			
113	1	フルバリネート	12	0.02	0.01	0.01	11	0.05	0.01	0.01	5			
114	1	ブレチラクロール	9	0.05	0.01	0.01	12	0.1	0.01	0.01	2			
115	1	プロシミドン	9	0.02	0.01	0.005	7	0.02	0.01	0.005	3			
116	1	プロチオホス	13	0.01	0.01	0.005	11	0.02	0.01	0.005	8	0.1	0.025	0.01
117	1	プロピコナゾール	8	0.05	0.01	0.01	7	0.1	0.01	0.01	3			
118	1	ヘキサコナゾール	7	0.01	0.01	0.01	6				2			
119	1	ベルメトリン	16	0.02	0.02	0.01	14	0.05	0.02	0.02	8	0.08	0.08	0.02
120	1	ベンコナゾール	7	0.05	0.01	0.01	5				2			
121	1	ベンジクロン	5				7	0.1	0.1	0.01	0			
122	1	ベンスルフロンメチル	4				8	0.05	0.02	0.01	0			
123	1	ベンダイオカルブ	8	0.01	0.01	0.005	8	0.05	0.01	0.005	3			
124	1	ベンタゾン	4				7	0.1	0.02	0.02	0			
125	1	ベンディメタリン	15	0.05	0.01	0.005	14	0.1	0.01	0.01	2			
126	1	ホキシム	11	0.05	0.02	0.005	11	0.05	0.02	0.01	4			
127	1	ホサロン	13	0.05	0.02	0.001	10	0.05	0.02	0.01	7	0.08	0.04	0.02
128	1	ホスチアゼート	9	0.05	0.02	0.01	8	0.05	0.02	0.01	3			
129	1	ホセチル	7	2	0.5	0.005	5				0			
130	1	マラチオン	19	0.1	0.01	0.001	17	0.1	0.01	0.01	5			
131	1	ミクロブタニル	7	0.05	0.02	0.01	8	0.05	0.02	0.02	4			
132	1	メタミドホス	16	0.1	0.01	0.005	12	0.05	0.01	0.01	5			
133	1	メチオカルブ	7	0.01	0.01	0.004	7	0.02	0.01	0.004	0			
134	1	メブレン	5				7	0.5	0.02	0.02	0			
135	1	メトラクロール	12	0.05	0.0075	0.005	12	0.05	0.0075	0.005	3			
136	1	メフェナセット	8	0.05	0.01	0.01	11	0.1	0.02	0.01	2			
137	1	メプロニル	12	0.05	0.025	0.01	13	0.1	0.05	0.01	3			
138	1	ルフェヌロン	5				7	0.1	0.02	0.005	4			
139	1	レナシル	9	0.05	0.05	0.01	7	0.1	0.05	0.005	3			
140	1	鉛	7	0.5	0.1	0.05	8	0.5	0.1	0.05	2			
141	1	酸化フェンブタズ	10	0.1	0.05	0.01	9	0.1	0.05	0.02	8	0.4	0.05	0.05

No.	区分	農薬	果実、野菜のLOQ				穀類のLOQ				抹茶以外の茶のLOQ			
			機関数	最大値	中央値	最小値	機関数	最大値	中央値	最小値	機関数	最大値	中央値	最小値
142	1	臭素	10	5	1	0.1	12	5	1	1	4			
143	2	アトラジン	4				7	0.02	0.01	0.005	1			
144	2	イソキサチオン	9	0.05	0.01	0.01	11	0.05	0.01	0.01	5			
145	2	イミダクロプリド	11	0.1	0.02	0.01	10	0.05	0.02	0.01	4			
146	2	エチオン	9	0.05	0.01	0.005	9	0.05	0.01	0.005	5			
147	2	エンドスルファン	8	0.05	0.02	0.01	9	0.05	0.02	0.005	4			
148	2	オキサジキシル	5				7	0.1	0.05	0.01	1			
149	2	オキソニリック酸	6				8	0.05	0.05	0.02	1			
150	2	オメトエート	4				7	0.05	0.05	0.01	2			
151	2	カルタップ	4				7	0.05	0.02	0.01	3			
152	2	カルベンダジム	8	0.05	0.05	0.01	7	0.05	0.05	0.005	2			
153	2	カルボフラン	7	0.05	0.05	0.01	7	0.05	0.05	0.01	0			
154	2	キントゼン	7	0.01	0.01	0.01	7	0.01	0.01	0.005	2			
155	2	クロルピリホスメチル	9	0.05	0.01	0.005	11	0.05	0.01	0.005	4			
156	2	シアノホス	8	0.05	0.01	0.003	7	0.05	0.01	0.005	1			
157	2	ジクワット	8	0.1	0.025	0.005	7	0.05	0.03	0.02	4			
158	2	ジスルホトン	5				7	0.05	0.01	0.01	2			
159	2	チアベンダゾール	7	1	0.05	0.01	7	1	0.1	0.01	2			
160	2	チオファネートメチル	9	0.1	0.05	0.05	9	0.1	0.05	0.05	1			
161	2	テトラクロルピホス	8	0.05	0.015	0.005	8	0.05	0.025	0.005	2			
162	2	バラコート	7	0.1	0.03	0.02	8	0.5	0.025	0.005	4			
163	2	ヒメキサゾール	5				7	0.05	0.05	0.01	1			
164	2	ピリダフェンチオン	6				7	0.02	0.01	0.005	1			
165	2	フサライド	5				8	0.1	0.05	0.005	1			
166	2	ブプロフェジン	5				7	0.05	0.02	0.005	4			
167	2	プロベナゾール	5				9	0.05	0.05	0.01	1			
168	2	ベノミル	13	0.1	0.05	0.005	10	0.05	0.05	0.005	4			
169	2	ヘブタクロル	6				8	0.02	0.01	0.005	3			
170	2	ホスメット	6				7	0.05	0.01	0.01	3			
171	2	メソミル	10	0.05	0.05	0.01	8	0.05	0.05	0.01	4			
172	2	メタラキシル	8	0.05	0.02	0.01	9	0.05	0.02	0.005	1			
173	2	メチダチオン	11	0.05	0.01	0.01	9	0.05	0.01	0.005	5			
174	2	モノクロトホス	8				7	0.05	0.01	0.01	2			
175	2	リニユロン	7	0.05	0.02	0.01	8	0.05	0.02	0.005	2			

7機関以上から回答があった農薬について集計した。

区分1は残留基準がある農薬、2は残留基準がない農薬

表6. 諸外国のモニタリングにおける検出限界またはReporting level

単位:mg/kg

No.	農 薬	LOD		Reporting level*1					MRL=LOD*2		
		米国USDA		オランダ	ポルトガル	デンマーク	スウェーデン	豪州			
		最小値	最大値	2000年	1998年	2002年	2000年	最小値	最大値		
1	Abamectin										
2	Acephate	0.002	0.008	0.02		0.02	0.01	0.005	0.002	0.01	
3	Acetamiprid								0.05		
4	Acibenzolar-S-methyl								0.02		
5	Aclonifen							0.1			
6	Acrinathrin			0.03							
7	Alachlor	0.01	0.018	0.05							
8	Aldicarb	0.002	0.021	0.01				0.03	0.02	0.05	
9	Aldicarb sulfone	0.002	0.038	0.05							
10	Aldicarb sulfoxide	0.002	0.038								
11	Aldrin	0.002	0.002	0.01		0.01	0.008	0.02	0.01		
12	Aldrin/dieldrin					0.02					
13	Aldoxycarb								0.02		
14	Alfamethrin					0.02					
15	Allethrin	0.015	0.03	0.05							
16	Alloxydim								0.1		
17	Ametryn	0.01	0.025						0.05		
18	Aminocarb							0.1			
19	Amitraz								0.1		
20	Amitrole								0.01	0.05	
21	Anilazine	0.011	0.011	0.05				0.2			
22	Aspon							0.05			
23	Asulam								0.1		
24	Atrazine	0.002	0.025	0.10		0.01			0.01	0.1	
25	Azaconazole			0.05							
26	Azamephos			0.02							
27	Azinphos ethyl			0.02		0.05	0.01	0.05	0.1		
28	Azinphos methyl	0.002	0.02	0.02		0.05	0.5	0.05	0.06	0.05	
29	Aziprotryn			0.10							
30	Azolamide			0.05							
31	Azoxystrobin			0.05		0.01			0.01	0.02	
32	Benalaxyl			0.05		0.05		0.05	0.01		
33	Bendiocarb			0.01				0.03	0.02		
34	Benfluralin								0.05		
35	Benfuracarb			0.05		0.01					
36	Benodanil			0.05							
37	Benomyl group					0.1		0.1			
38	Bensulfuron-methyl								0.02	0.05	
39	Bensulide								0.1		
40	Bentazone							0.5	0.03	0.1	
41	Benzofenap								0.01		
42	Benzoximate			0.05							
43	Benzoylprop ethyl			0.05							
44	a-BHC			0.02					0.005		
45	b-BHC			0.02					0.005		
46	d-BHC								0.005		
47	Bifenox			0.05							
48	Bifenthrin	0.003	0.018	0.03		0.02	0.05	0.1	0.01	0.1	
49	Binapacryl			0.05		0.05	0.02	0.3			
50	Bioallethrin			0.05							
51	Bioresmethrin			0.10							
52	Biphenyl			0.03							
53	Bitertanol			0.05			0.05	0.5	1	0.05	
54	Bromacil	0.015	0.029	0.05					0.04		
55	Bromide (inorganic)								5		
56	Bromophos			0.02			0.03	0.05	0.1		
57	Bromophos ethyl			0.05		0.05	0.01	0.05	0.07		
58	Bromopropylate			0.03		0.05	0.05	0.1			
59	Bromoxynil										
60	Bupirimate			0.03	0.05	0.10	0.03		0.1	0.2	
61	Buprofezin	0.009	0.015	0.05				0.05	0.01		
62	Butafenacil								0.02		
63	Butocarboxim			0.01					0.03		
64	Butoxycarboxim							0.03			
65	Butoxydim								0.01		
66	Butylate	0.01	0.018	0.05							
67	Cadusafos	0.005	0.025					0.02	0.01		
68	Captafol	0.015	0.035	0.02		0.05	0.06	0.03	0.05		
69	Captan	0.008	0.32	0.03		0.05			0.05		
70	Carbaryl	0.001	0.021	0.01			0.01	0.1	0.4	0.05	
71	Carbendazim			0.05		0.10				0.05	
72	Carbofuran	0.002	0.031	0.01			0.3		0.03	0.05	0.1
73	Carbophenothion	0.001	0.002	0.02			0.01		0.05		
74	Carbosulfan			0.05			0.08				
75	Carboxin	0.008	0.018	0.05							
76	Carfentrazone-ethyl									0.05	
77	Chinomethionat			0.05		0.05	0.01		0.05		
78	Chlorbenside			0.05							
79	Chlorbromuron			0.05							
80	Chlorbufam			0.05							
81	Chlordane cis	0.001	0.01	0.02		0.02		0.05	0.02		
82	Chlordane trans	0.001	0.01								
83	Chlordimeform								0.1		
84	Chlorethoxyfos	0.01	0.018								
85	Chlorfenox			0.02			0.01		0.05		
86	Chlorfenvinphos beta	0.001	0.003	0.03		0.05	0.03	0.05	0.1		
87	Chlorfluzuron			0.02					0.05	0.05	
88	Chloridazon								0.05		

No.	農 薬	LOD		Reporting level*1					MRL=LOD*2	
		米国USDA		オランダ	ポルトガル	デンマーク	スウェーデン	豪州		
		最小値	最大値	2000年	1998年	2002年	2000年	最小値	最大値	
89	Chlormephos			0.02		0.01		0.02		
90	Chloromequat			0.05		0.05	0.05	0.3		
91	Chloroaniline(3-)			0.05						
92	Chlorobenzilate			0.03		0.01		0.5		
93	Chloropicrin								0.1	
94	Chlorothalonil	0.002	0.008	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.1
95	Chloroxuron			0.05						
96	Chlorpropham	0.006	0.025	0.03	0.10	0.03		0.1	0.05	
97	Chloropropylate					0.01		0.5		
98	Chlorpyrifos	0.001	0.1	0.03	0.05	0.05	0.05	0.01	0.01	0.05
99	Chlorpyrifos methyl			0.03	0.05	0.05	0.05	0.02	0.01	
100	Chlorsulfuron								0.05	
101	Chlorthal dimethyl			0.01						
102	Chlorthiophos			0.05						
103	Chlortoluron			0.05						
104	Chlzolinate			0.03				0.05		
105	Clodinafop acid								0.1	
106	Clodinafop-propargyl								0.05	
107	Clofentezine			0.01				0.1	0.01	0.2
108	Clomazone	0.008	0.015						0.01	0.05
109	Cloquintocet acid								0.1	
110	Cloquintocet-mexyl								0.05	
111	Coumaphos	0.001	0.009	0.05						
112	Coumaphos oxygen analog	0.004	0.012							
113	Cruformate			0.05						
114	Cyanamide								0.05	0.1
115	Cyanazine	0.035	0.035	0.05			0.1	0.05	0.01	0.02
116	Cyanofenphos			0.05			0.05	0.5		
117	Cyanophos							0.05		
118	Cyclanilide								0.01	
119	Cycloate	0.018	0.016	0.05						
120	Cyfluthrin	0.023	0.14	0.02	0.05	0.02		0.1	0.05	
121	Cyhalothrin, Lambda Total	0.003	0.016	0.03		0.02			0.01	0.05
122	Cyhalothrin, Lambda	0.06	0.06	0.02	0.02			0.1		
123	Cyhalothrin, Lambda epimer	0.003	0.003							
124	Cyhexatin							0.05		
125	Cypermethrin	0.016	0.17	0.03	0.05	0.05		0.2	0.01	0.05
126	Cyproconazole			0.05					0.02	
127	Cyprodinil	0.008	0.025	0.03					0.01	
128	Cyprofuran			0.05						
129	Cyromazine	0.068	0.11	0.05						
130	2,4-D								0.05	
131	Danifos							0.05		
132	2,4-DB								0.02	
133	DCPA	0.001	0.007							
134	DDD o,p'	0.001	0.001							
135	DDD p,p'	0.001	0.008							
136	DDE p,p'	0.002	0.007							
137	DDT o,p'	0.001	0.005							
138	DDT p,p'	0.002	0.008	0.05	0.05	0.01	0.03	0.02		
139	DEF - Tribufos	0.001	0.001							
140	Deltamethrin	0.011	0.13	0.03	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05	
141	Demeton-O			0.05						
142	Demeton-S sulfone	0.003	0.015							
143	Demeton-S-methyl-sulfone			0.05	0.05					
144	Desmedipham	0.026	0.088							
145	Desmetryn			0.05				0.1		
146	Dialifos			0.05		0.01		0.1		
147	Diallate			0.05						
148	Diazinon	0.001	0.011	0.02	0.02	0.03		0.02		
149	Diazinon oxygen analog	0.001	0.025							
150	Dicamba								0.05	
151	Dichlobenil	0.012	0.025	0.02			0.05	0.02		
152	Dichlorvos	0.001	0.013	0.02	0.02	0.01		0.02		
153	Dichlofenthion			0.02						
154	Dichlofluanid			0.03	0.05	0.03		0.05	0.02	
155	Dicloran,Dichloran	0.002	0.01	0.01		0.01		0.05		
156	Diclofop-methyl			0.05						
157	Dicofol o,p'	0.003	0.01	0.02	0.05	0.20	0.3	0.1		
158	Dicofol p,p'	0.003	0.028							
159	Dicrotophos			0.10				0.05		
160	Dieldrin	0.001	0.018			0.01	0.03	0.008		
161	Dienochlor			0.01						
162	Diethyl-ethyl			0.05						
163	Diethofencarb			0.03						
164	Difenoconazole	0.072	0.072	0.05					0.01	0.05
165	Difenoxuron			0.05						
166	Diflubenzuron	0.008	0.007	0.05				0.05		
167	Diflufenican			0.05					0.002	
168	Dimefox			0.02						
169	Dimethachlor			0.02						
170	Dimethenamid	0.016	0.016							
171	Dimethipin			0.01					0.1	
172	Dimethoate	0.001	0.009	0.03	0.02	0.02		0.02	0.05	
173	Dimethomorph	0.003	0.03						0.02	
174	Diniconazole			0.05						
175	Dinobuton			0.05				0.2		
176	Dinocap			0.05						
177	Dinoseb			0.05				0.2		
178	Dinoterb			0.05				0.1		

No.	農 薬	LOD		Reporting level*1				MRL=LOD*2	
		米国USDA		オランダ	ポルトガル	デンマーク	スウェーデン	柔州	
		最小値	最大値	2000年	1998年	2002年	2000年	最小値	最大値
179	Dioxathion			0.05		0.03		0.1	
180	Diphenamid	0.006	0.025						0.1
181	Diphenylamine	0.003	0.025	0.03		0.05		0.1	
182	Diquat							0.01	0.05
183	Disulfoton	0.001	0.013	0.02					
184	Disulfoton sulfone	0.001	0.01						
185	Ditalimfos			0.02	0.02	0.03		0.05	
186	Dithianon							0.1	0.2
187	Dithiocarbamates (as CS2)			0.02				0.05	
188	Diuron							0.05	
189	DNOC			0.05				0.2	
190	Dodemorph			0.05					
191	2,2-DPA (dalapon)								0.1
192	Edifenphos			0.02					
193	Emamectin								0.01
194	Endosulfan I	0.002	0.007	0.01	0.05	0.05	0.01	0.02	
195	Endosulfan II	0.002	0.04						
196	Endosulfan sulfate	0.002	0.08						
197	Endrin	0.002	0.002	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	
198	Eprinomectin								0.04
199	EPN			0.10				0.05	
200	Epoxyconazole			0.05					
201	EPTC	0.063	0.065	0.02					
202	Esfenvalerate	0.003	0.097		0.02	0.02		0.1	
203	Esfenvalerate+Fenvalerate Total	0.003	0.099						
204	Ethalfuralin	0.011	0.017						
205	Ethametsulfuron methyl								0.02
206	Ethephon								0.1
207	Ethidimuron			0.05					
208	Ethiofencarb	0.016	0.11	0.01			0.03		
209	Ethion	0.001	0.005	0.02	0.05	0.03		0.02	
210	Ethion di oxon	0.001	0.001						
211	Ethion mono oxon	0.001	0.002						
212	Ethoate-methyl				0.02				
213	Ethofumesate			0.05					0.02
214	Ethoprop	0.001	0.016						0.1
215	Ethoprophos			0.02					0.05
216	Ethoxyquin			0.05			0.05		
217	Ethroprophos				0.05				
218	Etofenprox			0.01					
219	Ethylene dichloride								0.1
220	Etridiazole	0.002	0.002	0.05					0.02
221	Etrifos			0.05	0.02	0.01	0.03	0.01	
222	Famoxadone			0.10					
223	Fenamiphos	0.001	0.015	0.05	0.10			0.05	0.2
224	Fenamiphos sulfone	0.001	0.02						
225	Fenamiphos sulfoxide	0.001	0.006						
226	Fenarimol	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03		0.03	
227	Fenazaquin			0.05					
228	Fenbutatin oxide							0.05	
229	Fenbuconazole	0.014	0.03						
230	Fenclorazole-ethyl								0.05
231	Fenclorphos			0.02		0.03		0.05	
232	Fenfuram			0.05					
233	Fenhexamid			0.10					
234	Fenitrothion	0.001	0.006	0.02	0.02	0.03	0.05	0.03	
235	Fenitrothion oxygen analog	0.002	0.002						
236	Fenoxaprop-ethyl								0.01
237	Fenoxycarb			0.05					0.02
238	Fenpiclonil			0.05					
239	Fenpropathrin	0.01	0.02	0.03		0.3		0.05	
240	Fenpropimorph			0.03		0.05			
241	Fenson			0.02		0.01		0.05	
242	Fensulfthion			0.02				0.05	
243	Fentin								0.05
244	Fenthion	0.002	0.002	0.03	0.05	0.03	0.1	0.05	0.1
245	Fenvalerate	0.005	0.099	0.05	0.05	0.02	0.1	0.3	0.05
246	Fipronil								0.01
247	Flamprop methyl								0.05
248	Fluazifop-butyl			0.05					0.01
249	Fluazinam			0.05				0.2	0.05
250	Flucycloxuron			0.05					
251	Flucythrinate			0.02		0.05			0.1
252	Fludioxonil	0.001	0.038	0.03					0.05
253	Flufenoxuron			0.02				0.05	
254	Flumetsulam								0.05
255	Fluometuron			0.05					0.1
256	Fluorchloridone			0.05					0.5
257	Fluquinconazole								0.01
258	Fluridone	0.013	0.088						0.05
259	Flusilazole			0.03					0.02
260	Flutolanil			0.02					
261	Flutriafol								0.01
262	Fluvalinate			0.03	0.05				0.05
263	Folpet	0.01	0.068	0.03	0.05				
264	Fonofos	0.001	0.025	0.05				0.05	
265	Fonofos oxygen analog	0.001	0.001						
266	Formothion			0.10	0.05	0.01		0.1	
267	Fuberidazole			0.05				0.4	
268	Furalaxyl			0.03					



No.	農薬	LOD		Reporting level*1				MRL=LOD*2	
		米国USDA		オランダ	ポルトガル	デンマーク	スウェーデン	豪州	
		最小値	最大値	2000年	1998年	2002年	2000年	最小値	最大値
269	Furathiocarb			0.05		0.05			
270	Furmecycloz			0.05					
271	Glufosinate and Glufosinate ammonium							0.05	0.1
272	Glyphosata						0.1	0.01	0.1
273	Halosulfuron-methyl							0.05	
274	Haloxypop							0.05	
275	Heptachlor	0.001	0.006	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	
276	Heptachlor epoxide	0.001	0.006						
277	Heptanefos			0.02		0.01		0.05	
278	Hexachlorobenzene - HCB	0.001	0.003	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	
279	Hexaconazole	0.02	0.025	0.05					
280	Hexaflumuron			0.10				0.05	
281	Hexazinone	0.01	0.014	0.10				0.2	0.1
282	3-Hydroxycarbofuran	0.002	0.021						
283	Imazail	0.01	0.044	0.05	0.10	0.05	0.2	0.3	
284	Imazamox							0.05	
285	Imazapic							0.05	0.1
286	Imazapyr							0.05	
287	Imazethapyr							0.05	0.1
288	Imidacloprid	0.01	0.044	0.05				0.02	0.05
289	Iodofenphos			0.02		0.01		0.05	
290	Iodosulfuron methyl							0.01	
291	Ioxynil							0.02	
292	Iprodione	0.008	0.056	0.02	0.05	0.02	0.2	0.4	0.01
293	Iprodione metabolite	0.051	0.17						0.1
294	Isofenphos			0.05		0.06	0.05	0.01	0.01
295	Isoprocarb							0.03	
296	Isoxaflutole							0.01	0.05
297	Kresoxim-methyl			0.10		0.01			
298	Lenacil			0.10					
299	Leptophos							0.05	
300	Lindane - BHC gamma	0.001	0.006	0.01	0.01	0.01		0.002	
301	Linuron	0.008	0.2	0.05			0.08	0.9	0.05
302	Lufenuron			0.10				0.05	
303	Malathion	0.002	0.018	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	
304	Malathion oxygen analog	0.002	0.028						
305	Maleic hydrazide						2		
306	Maneb group				0.05	0.02	0.1	0.1	
307	Mecarbam			0.03	0.05	0.05		0.05	
308	Mephosfolan							0.05	
309	Mepiquat							0.3	
310	Mepronil			0.05					
311	Metaxyl	0.006	0.1	0.03	0.10	0.05	0.1	0.4	
312	MCPA							0.02	
313	MCPB							0.02	
314	Mecoprop							0.05	
315	Mefenpyr-diethyl							0.01	
316	Mesosulfuron-methyl							0.02	
317	Metamitron			0.05					
318	Metaxyl							0.02	0.05
319	Metazachlor			0.05					
320	Methabenzthiazuron			0.05			0.2	0.05	0.1
321	Methacnifos			0.05	0.02			0.01	
322	Methamidophos	0.001	0.01	0.02	0.02	0.01		0.02	0.01
323	Methazole							0.1	
324	Methidathion	0.001	0.01	0.02	0.02	(****) 0.05		0.02	0.01
325	Methiocarb	0.002	0.043	0.01			0.03	0.3	
326	Methomyl	0.001	0.02	0.01				0.03	0.02
327	Methoprene	0.013	0.022	0.05					0.1
328	Methoprotryn			0.02					
329	Methoxychlor Total	0.002	0.02	0.05		0.01		0.2/0.1	
330	Methoxychlor olefin	0.001	0.001						
331	Methoxychlor p,p'	0.008	0.02						
332	Methyl bromide							0.05	
333	Metobromuron			0.05					
334	Metolachlor	0.001	0.02	0.05				0.01	0.05
335	Metosulam							0.02	
336	Metoxuron			0.05			0.4		
337	Metribuzin	0.013	0.03	0.10			0.05	0.01	0.05
338	Metsulfuron-methyl							0.02	0.05
339	Mevinphos Total	0.004	0.012	0.03	0.02	0.01		0.03	
340	Mevinphos E	0.001	0.003						
341	Mevinphos Z	0.001	0.003						
342	Mirex			0.10					
343	Molinate							0.05	
344	Monalide			0.10					
345	Monocrotophos	0.003	0.007	0.03		0.01	0.03		
346	Myclobutanil	0.003	0.04	0.03		0.02			
347	Naled							0.02	
348	Napropamide	0.007	0.02					0.1	
349	Naptalam							0.1	
350	Nicotine			0.05					
351	Nitrapyrin	0.016	0.035						
352	Nitrofen			0.01					
353	Nitrothal isopropyl			0.05					
354	Norflurazon	0.005	0.03					0.2	
355	Norflurazon desmethyl	0.01	0.03						
356	Nuarimol			0.01	0.05	0.01			
357	Ofurace			0.05					
358	Omethoate	0.002	0.018	0.02	0.05	0.01	0.02	0.05	

No.	農 薬	LOD		Reporting level* <sup>1</sup>					MRL=LOD* <sup>2</sup>	
		米国USDA		オランダ	ポルトガル	デンマーク	スウェーデン	豪州		
		最小値	最大値	2000年	1998年	2002年	2000年	最小値	最大値	
359	Oryzalin								0.01	0.05
360	Oxadixyl	0.008	0.015	0.03						
361	Oxamyl	0.001	0.021	0.01				0.03	0.02	0.05
362	Oxycarboxin			0.05						
363	Oxychloridane	0.002	0.002							
364	Oxydemeton methyl	0.023	0.023						0.01	
365	Oxydemeton methyl sulfone	0.002	0.09							
366	Oxyfluorfen	0.003	0.03						0.01	0.05
367	Paclbutrazol								0.01	
368	Paraquat								0.01	0.05
369	Parathion	0.001	0.033	0.02		0.01	0.06	0.05	0.08	
370	Parathion methyl	0.001	0.008	0.02		0.01	0.03		0.05	0.1
371	Parathion methyl oxygen analog	0.002	0.016							
372	Parathion oxygen analog	0.002	0.041							
373	Pebulate	0.015	0.015						0.1	
374	Penconazole			0.02						
375	Pencycuron			0.03						
376	Pendimethalin	0.016	0.02	0.05				0.05	0.5	0.05
377	Pentachloroanisole								0.01	
378	Pentachlorophenol								0.01	
379	Permethrin Total	0.015	0.038	0.03		0.05	0.05	0.05	0.9	0.05
380	Permethrin cis	0.001	0.029							
381	Permethrin trans	0.001	0.029							
382	Perthane			0.10						
383	Phenkapton								0.03	
384	Phenmedipham	0.016	0.097							0.1
385	Phenothrin	0.015	0.03	0.05						
386	Phenthoate	0.004	0.006	0.05				0.03	0.05	0.01
387	o-Phenylphenol	0.003	0.025	0.03					1	0.1
388	Phorate	0.001	0.014	0.05					0.3	
389	Phorate oxygen analog	0.001	0.001							
390	Phorate sulfone	0.002	0.024							
391	Phorate sulfoxide	0.004	0.02							
392	Phosalone	0.001	0.04	0.03	0.02	0.05	0.03		0.05	
393	Phosmet	0.001	0.018	0.03		0.05	0.03		0.1	0.05
394	Phosphamidon	0.001	0.029	0.05	0.05	0.10	0.01	0.05	0.1	
395	Phosphine									0.01
396	Phoxim								0.03	
397	Picloram									0.01
398	Picolinafen									0.02
399	Piperonyl butoxide	0.005	0.025	0.03						
400	Pirimicarb	0.01	0.01	0.03	0.1	0.2	0.01	0.05	0.1	0.02
401	Pirimiphos ethyl			0.02		0.05	0.01		0.05	
402	Pirimiphos methyl	0.001	0.016	0.03		0.05	0.05		0.05	
403	Prallethrin	0.007	0.046							
404	Prochloraz			0.05						
405	Proclonol			0.01						
406	Proconazole			0.05					0.2	0.05
407	Procymidone	0.004	0.015	0.02		0.02	0.02		0.1	0.01
408	Profenofos	0.001	0.011	0.02			0.05		0.1	
409	Promecarb								0.03	
410	Prometryn	0.007	0.049	0.03						0.1
411	Pronamide	0.005	0.018							
412	Propachlor			0.05						0.02
413	Propamocarb			0.05					0.1	0.1
414	Propaquizafop									0.05
415	Propargite	0.008	0.049	0.05					0.1	
416	Propazine			0.05						0.1
417	Propetamphos	0.002	0.01	0.05						
418	Propham			0.03		0.05	0.06		0.05	
419	Propiconazole	0.014	0.036	0.05		0.10	0.03	0.2	0.02	0.01
420	Propiconazole I	0.015	0.015							0.05
421	Propiconazole II	0.02	0.02							
422	Propoxur			0.01					0.03	
423	Propyzamide			0.02					0.1	0.2
424	Prothiofos			0.02					0.03	0.05
425	Prothoate			0.05						
426	Pymetrozine	0.01	0.01							0.02
427	Pyraclifos								0.1	
428	Pyrazophos			0.02		0.05	0.05		0.05	
429	Pyrethrins			0.05					0.6	
430	Pyridaben	0.025	0.031	0.02						0.05
431	Pyridaphenthion			0.02						
432	Pyridate			0.05						0.1
433	Pyrifenox			0.05						
434	Pyrimethanil			0.03			0.01			0.01
435	Pyproxyfen	0.015	0.031	0.02						0.01
436	Pyriothiac sodium									0.01
437	Quizalofop-ethyl			0.05						0.01
438	Quizalofop-p-tefuryl									0.01
439	Qunalphos			0.02		0.02	0.05		0.05	
440	Quinoxifen			0.10						
441	Quintozene	0.001	0.004	0.01		0.01	0.02		0.03	
442	Resmethrin	0.007	0.045							
443	Rimsulfuron									0.05
444	Sethoxydim									0.1
445	Simazine	0.002	0.025	0.05			0.01		0.1	0.1
446	Spinosad									0.01
447	Spiroxamine			0.10						0.25
448	Sulfosulfuron									0.01

No.	農 薬	LOD		Reporting level*1					MRL=LOD*2	
		米国USDA		オランダ	ポルトガル	デンマーク	スウェーデン		豪州	
		最小値	最大値	2000年	1998年	2002年	2000年		最小値	最大値
449	Sulfotep			0.01		0.01	0.03	0.01		
450	Sulfur(S8)			0.10						
451	Sulprofos			0.10						
452	Tebuconazole	0.002	0.002	0.05		0.03			0.01	
453	Tebufenozide	0.006	0.01							
454	Tebufenpyrad			0.03						
455	Tecnazene	0.001	0.032	0.01	0.01	0.03		0.03		
456	Teflubenzuron			0.05				0.05		
457	Tefluthrin	0.01	0.01	0.05						
458	TEPP	0.003	0.006			0.06		0.03		
459	Tepraloxydim								0.1	
460	Terbacil	0.006	0.025						0.04	0.1
461	Terbufos	0.001	0.015	0.01					0.05	
462	Terbufos sulfone	0.001	0.048							
463	Terbutryn								0.05	0.1
464	Terbutylazine							0.05		
465	Terbutryn			0.05				0.1		
466	Tetrachlorvinphos	0.002	0.01	0.02	0.05	0.03		0.05		
467	Tetraconazole			0.03						
468	Tetradifon	0.004	0.029	0.03	0.05	0.01		0.02		
469	Tetramethrin	0.015	0.15	0.05						
470	Tetrasul					0.01		0.1		
471	Thiabendazole	0.016	0.045	0.05	0.1	0.2	0.05	0.2		
472	Thiamethoxam								0.02	
473	Thiendiazuron								0.02	
474	Thidiazuron								0.5	
475	Thiobencarb	0.01	0.02						0.05	
476	2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole								0.01	
477	Thiodicarb see also Methomyl			0.01					0.1	
478	Thiometon			0.02		0.03		0.04	0.05	
479	Thionazin							0.05		
480	Thiophanate							0.4		
481	Thiram							0.5		
482	Tolclofos-methyl			0.03	0.05	0.01	0.03	0.2	0.01	
483	Tolyfluanid			0.03	0.10	0.03		0.05		
484	Tralkoxydim								0.02	
485	Tralomeftrn	0.015	0.015							
486	Tri-Allate	0.01	0.015	0.05						0.05
487	Triadimefon	0.003	0.028	0.03	0.10			0.1	0.05	
488	Triadimenol	0.015	0.015	0.06	0.10			0.2	0.01	0.05
489	Triamiphos			0.02				0.05		
490	Triasulfuron								0.02	
491	Triazophos			0.02	0.02	0.02		0.02		
492	Tribenuron-methyl								0.01	0.05
493	Trichlorfon			0.05		0.06		0.1	0.05	
494	Trichloroethylene								0.1	
495	Trichloronat			0.02		0.03		0.3		
496	Triclopyr								0.1	
497	Tridemorph								0.05	
498	Trifenmorph			0.01						
499	Trifloxystrobin					0.01				
500	Trifloxysulfuron sodium								0.01	
501	Triflumizole			0.05						
502	Triflururon			0.10				0.05	0.05	
503	Trifluralin	0.001	0.017	0.01					0.05	
504	Trimethacarb							0.03		
505	Trinexapac-ethyl								0.05	
506	Triticonazole								0.05	
507	Uniconazole-p								0.02	
508	Vamidithion			0.05		0.06				
509	Vernolate	0.018	0.05	0.05						
510	Vinclozolin	0.002	0.014	0.03	0.02	0.05	0.05	0.06		

\*1 ポルトガルとスウェーデンは農薬によっては、-でLODが示されているため2列に分けて記載した。

\*2 豪州は農作物基準=LODの場合の残留基準値

出典

- 1 <http://www.ams.usda.gov/science/pdp/Summary2002.pdf>  
Pesticide Data Program 2002 (USDA)
- 2 [http://www.vwa.nl/download/rapporten/Voedselveiligheid/011025\\_residuen\\_bestrijdingsmiddelen\\_2001.pdf](http://www.vwa.nl/download/rapporten/Voedselveiligheid/011025_residuen_bestrijdingsmiddelen_2001.pdf)  
Report of Pesticide Residue Monitoring Results  
Concerning Directive 90/642/EEC, 86/362/EEC  
and Recommendation 2000/43/EU of the Netherlands for 2000
- 3 [http://www.dgpc.min-agricultura.pt/fitofarmaceuticos/Residuos/pesticide\\_residue\\_monitoring98\\_tableA.htm](http://www.dgpc.min-agricultura.pt/fitofarmaceuticos/Residuos/pesticide_residue_monitoring98_tableA.htm)  
PESTICIDE RESIDUE MONITORING IN FRUITS AND VEGETABLES IN PORTUGAL 1998  
Report concerning Directives 90/642/EEC, 86/362/EEC and Commission Recommendation 97/822/CE
- 4 [http://www.dfvf.dk/Files/Filer/Pesticid/EU2002PesticideMonitoring\\_DK\\_Print.pdf](http://www.dfvf.dk/Files/Filer/Pesticid/EU2002PesticideMonitoring_DK_Print.pdf)  
Pesticide Residues in Fruits, Vegetables and Cereals in Denmark -2002
- 5 [http://www.slv.se/upload/dokument/Rapporter/Bekampningsmedel/slvrap16\\_2001/slvrap16\\_2001\\_pesticide\\_residues.pdf](http://www.slv.se/upload/dokument/Rapporter/Bekampningsmedel/slvrap16_2001/slvrap16_2001_pesticide_residues.pdf)  
The Swedish Monitoring of Pesticide Residues in Food of Plant Origin: 2000
- 6 <http://www.apvma.gov.au/residues/mrl1.pdf>

図1. 果実・野菜(一般)について通知で示された定量限界

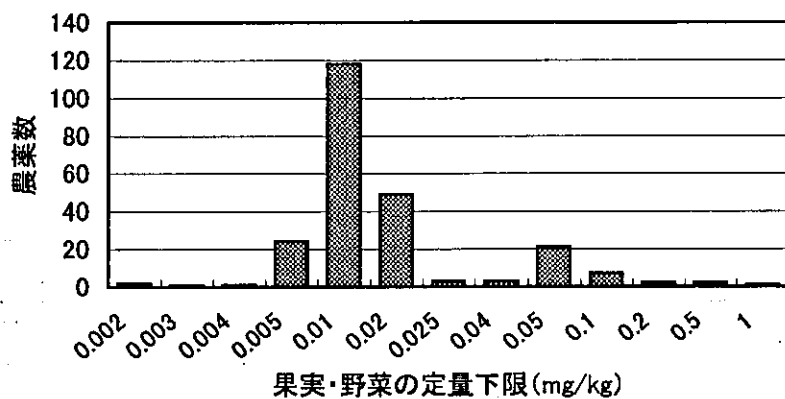


図2. 分析機関における定量限界中央値の分布

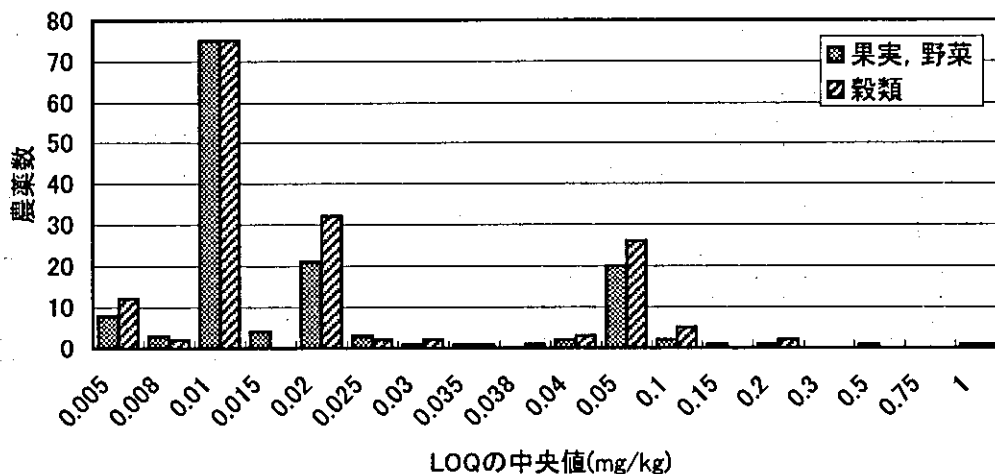
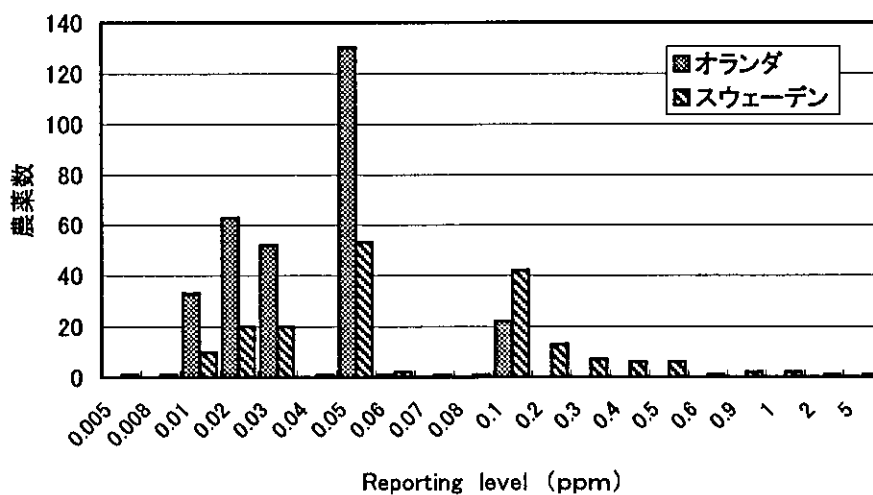


図3. オランダ及びスウェーデンにおけるReporting levelの分布



## Ⅱ. 分担研究報告書

### 3. GC/MS による加工食品中の残留農薬分析法の開発

分担研究者 根本 了

平成 16 年度厚生労働科学研究費補助金(食品の安全性高度化推進研究事業)  
分担研究報告書

GC/MS による加工食品中の残留農薬分析法の開発

分担研究者 根本 了 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官

研究要旨

平成 16 年度は、加工食品に暫定基準値が設定される農薬の GC/MS 測定法について検討し、分析対象となる 76 農薬中 58 農薬を一斉分析可能な GC/MS 測定法を確立した。確立した測定法を用いて、加工食品の中で暫定基準値の設定品目数が最も多い植物油に対する残留農薬分析法について検討し、珪藻土カラムと C18 カラムの連結カラムで脱脂後、PSA カラムで精製し GC/MS 測定する簡便で迅速な方法を開発した。また、分析法開発にあたっては、GC 大量注入を用いた GC/MS 測定法について検討し、一般のスプリットレス分析の数十倍量となる試験溶液 40  $\mu$ L を注入可能な GC 大量注入法を開発した。大量注入を行うことにより、PSA カラム精製後の溶出液を濃縮せずにそのまま GC/MS 測定することが可能であった。

A. 研究目的

平成 15 年 5 月に改正食品衛生法が公布され、農薬・動物薬等にポジティブリスト制が導入されることになった。これにともない、これまで残留基準が設定されていなかった加工食品に対しても新たに基準値が設定されることになった。また近年、加工食品の輸入が増加する傾向にあり、食品の安全に関心が高まるなか、加工食品中の残留農薬も注目されている。今回のポジティブリスト制の導入にあたっては、主に加工程度が低く、かつ流通量が多い加工食品について基準値が設定されることから、これらの加工食品に対する残留農薬分析法を開発することを企図した。基準値が設定される加工食品としては、植物油、小麦粉等の穀類製品、乾燥果実・野菜、果実ジュースなどがある。平成 16 年度は、これらの食品のうち基準値が設定される品目数が最も多い植物油に対する残留農薬分析法を開発することにした。分析法の開発にあたっては、GC/MS 測定法を用いた一斉分析法について検討し、また、分析法の効率化・精度向上を図るために GC 大量注入(LVI: large volume injection)法の適用についても検討した。

B. 研究方法

1. 試料

東京都内で購入した綿実油、オリーブ油(初搾)及びサラダ油(なたね油と大豆油の混合物)を重量比で等量ずつ混合したものを検討用試料とした。検討用試料は、冷蔵庫に保存した。

2. 試薬及び試液

試薬:有機溶媒は残留農薬試験用試薬(和光純薬工業(株)または関東化学(株))を使用した。

珪藻土カラム:Extrelut® NT3(Merck 社製)を使用した。

カートリッジカラム:Sep-Pak® Plus C18(Waters 社製)及びBond Elut Jr. PSA(500 mg, Varian 社製)を使用した。

農薬標準品:林純薬工業(株)、関東化学(株)、和光純薬工業(株)、Riedel-de Haën 社または Dr. Ehrenstorfer 社製の残留農薬試験用試薬を用いた。

農薬標準原液:各農薬標準品をヘキサンで溶解して(溶解しにくい場合にはできるだけ少量のアセトンで溶解後ヘキサンで希釈して)1 mg/mL の濃度に調製し冷凍庫(-30°C)に保存した。

農薬標準混液:各農薬標準原液をとり、アセトンを加えて 2 mg/L(ピレトリンは 4 mg/L, アミトラ

ズ代謝物, アルジカルブは 10 mg/L) の濃度に調製し, 冷凍庫 (-30°C) に保存した.

試料マトリックス溶液: ポジティブリスト制導入に係る農産物中に残留する農薬に対する GC/MS による一斉分析法(提案法)及び畜水産物中に残留する農薬に対する GC/MS による一斉分析法(提案法)<sup>1)</sup>により得られたバレিশョ, キャベツ, ホウレンソウ, オレンジ, リンゴ, 玄米, 筋肉(牛), 肝臓(牛)及び脂肪(牛)の各試験溶液の等量混合溶液を調製し, 試料マトリックス溶液とした.

### 3. 装置

GC/MS: Agilent Technologies 社製ガスクロマトグラフ GC6890 (Gerstel 社製のオートサンプラーMPS2 付)及び同社製質量分析計 5973MSD を使用した. また, GC の注入口には昇温気化 (PTV: programmed temperature vaporizing) 注入口 (Gerstel 社製 CIS4) を使用し, 液化炭酸ガスを冷却に用いた.

GPC 装置: システムコントローラーSCL-10A (島津製作所製), フラクションコレクターFRC-10A (島津製作所製), オートインジェクターSIL-10A (島津製作所製), ポンプ LC-6A (島津製作所製)及び検出器 PD-6AV (島津製作所製)を使用した.

濃縮装置: ESC2000 (Savant 社製)を使用した.

### 4. GC/MS 条件

GC カラム: J&W Scientific 社製のキャピラリーカラム DB-5MS (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm), ガードカラム: Agilent Technologies 社製の不活性化キャピラリーカラム (内径 0.25 mm, 長さ 2 m), トランスファーライン温度: 300°C, イオン源温度: 230°C, 四重極温度: 150°C, キャリヤーガス: ヘリウム, イオン化電圧: 70 eV (EI モード), 測定方法: SIM (selected ion monitoring) モード (モニターイオンは表 5 参照) 及びスキャン (スキャン範囲 50~550 amu, スキャンスピード 2.94 scans/sec), エレクトロンマルチプライヤ電圧: 2800 V (SIM 測定) またはオートチューニン

グでの設定値 (スキャン測定).

### 5. GC/MS 注入条件

#### 1) スプリットレス注入法

オープン温度: 50°C (1 min) → 25°C/min → 125°C → 10°C/min → 300°C (8.5 min), 注入口温度: 250°C, 注入量: 2 µL.

条件 A: パルスドスプリットレス注入 (パルス圧: 40 psi, パルス時間: 0.8 min, パージ時間: 0.75 min, 注入終了後 1 mL/min で定流量モード), 注入口ライナー: 不活性化処理済みのシングルテーパ付ライナーに少量の不活性化処理済みの石英ウールを充填したもの.

条件 B: スプリットレス注入 (定流量モード: 1 mL/min), 注入口ライナー: 不活性化処理済みのシングルテーパ付ライナーに未処理のガラスウールを充填したもの.

#### 2) LVI 法

オープン温度: 50°C (2 min) → 25°C/min → 125°C → 10°C/min → 300°C (8.5 min), ライナー: マルチバップルライナー, 注入口温度: 20°C (0.2 min) → 720°C/min → 300°C (1.41 min) → 720°C/min → 400°C (10 min), 溶媒排気流速: 200 mL/min, 注入速度: 3.5 µL/sec, 注入終了後のライナー内の溶媒排気時間: 0.1 min, パージ開始時間: 2.0 min, 注入量: 40 µL.

### 6. ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 条件

カラム: CLNpak EV-2000 (内径 20 mm, 長さ 300 mm, 昭和電工(株)製)に CLNpak EV-G (内径 20 mm, 長さ 100 mm, 昭和電工(株)製)を接続, カラム温度: 40°C, 流速: 5.0 mL/min, 移動相: アセトン/シクロヘキサン (1:4), 注入量: 4.0 mL, 分取範囲: アクリナトリンの保持時間からトリシクラゾールの溶出が終了するまでの範囲 (概ね 58~165 mL).

### 7. 試験溶液調製法

植物油をヘキサンで 0.67 g/mL になるように希釈し, その 3 mL (2.0 g 相当) を珪藻土カラムに負荷した. 吸引して大部分のヘキサンを除いたのち, 珪藻土カラムの出口に C18 カラムを接続した. カラムにヘキサン飽和アセトニトリルを

添加して自然流下で溶出させ、溶出液 15 mL を採取した。溶出液は、大部分の溶媒を濃縮装置で除去したのち窒素ガス気流下で濃縮乾固し、残留物にアセトン・ヘキサン(1:1) 2 mL を添加して溶解した。この溶液を予めアセトン・ヘキサン(1:1) 5 mL でコンディショニングしたPSAカラムに負荷した。カラムをアセトン・ヘキサン(1:1) で溶出し、負荷液と洗液を含めて溶出液 20 mL を採取し、正確に 20 mL としてこれを試験溶液とした。

## 8. 添加回収実験

検討用試料に 0.05 µg/g(ピレトリンは 0.1 µg/g, アミラズ代謝物, アルジカルブは 0.25 µg/g) になるように農薬標準混液を添加し、30 分放置したものを試料とした。

## 9. 定量

定量は SIM 測定により得られたピーク面積を用いて絶対検量線法で行った。

## C. 研究結果及び考察

### 1. 農薬の暫定基準が設定される加工食品

平成 16 年 8 月 20 日に厚生労働省より食品中に残留する農薬等の暫定基準(第 2 次案)が示された。その中で、農薬に暫定基準が設定される加工食品を Codex の食品分類を参考にして分類し表 1 に示した。加工食品の中で農薬の暫定基準が設定される品目数が最も多いのは植物油であり、ついで穀類製粉画分、乾燥果実、果実ジュースの順であった。平成 16 年度は、これらの食品の中で設定品目数が最も多かった植物油に対する残留農薬分析法について検討した。また、表 2 には加工食品に暫定基準が設定される農薬を示した。品目数としては 59 品目であるが、異性体や代謝物を含め 76 農薬について検討した。

### 2. GC/MS 測定法の検討

#### 2-1 GC/MS 測定における農薬の分解性

GC/MS 一斉分析法を開発するために、検討対象とした 76 農薬について GC/MS 測定の可否を検討した。その結果、イミダクロプリド、エテホ

ン、グリホサート、グルホシネート、クレトジム、クロルメコート、酸化フェンブタスズ、ジクワット、臭素、スピノサド(スピノシン A 及びスピノシン B)、テブフェノジド、パラコート及びリン化水素の 14 農薬については、そのままでは GC/MS 測定が困難なため測定対象から除外した。このほかの農薬については、更に GC/MS 測定における分解性について検討した。即ち、各農薬の 10 mg/L 溶液をスプリットレス注入法の条件 A 及び条件 B を用いて注入してスキャン測定し、両条件で得られるピークを比較した。通常のスプリットレス注入では、条件 A のように不活性化処理済みの石英ウールを充填しているが、条件 B はライナー内に未処理のガラスウールを充填しているため、条件 A より農薬が分解しやすい状態になっている。そのため、例えばエンドリンを条件 B で測定した場合には、図 1 に示したように、エンドリン由来の分解物としてエンドリンアルデヒド、エンドリンケトン及び未知ピークが観察された。エンドリンの分解率を条件 A と条件 B で比較した結果を表 3 に示したが、条件 A では分解率は 4%未満であったが、条件 B では 20%以上であった。注入条件 A 及び B で注入して、観察されるピークを比較することにより、GC/MS 測定における農薬の分解性について検討した。その結果、表 4 に示した 11 農薬では分解物が観察された。アルジカルブは GC 注入時に容易に分解するためすべて分解物を測定した。ナレドは分解によりジクロロボスを生じるが、ジクロロボス自身も分析対象となっているため、ナレドを同時に分析すると、ジクロロボスの正確な定量ができなくなる。そのため、ナレドは一斉分析から除外した。トラロメトリンは、分解によりデルタメトリンを生じるが、デルタメトリン自身も分析対象となっているため、ナレドと同様の理由でトラロメトリンは一斉分析から除外した。メソミル及びチオジカルブの両者からは、分解によりメソミルオキシムが生じるが、メソミルオキシム自身も分析対象となっているため、同様にメソミル及びチオジカルブは一斉分析から除外した。表 4 中のそのほかの農薬について



は、条件 A での分解率が 10%未満であったため、一斉分析の検討対象とした。最終的には、76 農薬中 58 農薬を GC/MS 一斉分析の対象とした。

## 2-2 モニターイオンの検討

試料マトリックス溶液をスキャン測定し、そのマス chromatogram から各イオンのノイズを測定して S/N 比を求め、S/N 比が大きく夾雑成分の影響を受けにくいモニターイオンを各農薬 8 イオンずつ選択した(表 5)。このうち、他の農薬の干渉を受けないイオンを用いて SIM 測定(二重下線: 定量用イオン、下線: 定性用イオン。)を行った。また、分解性の農薬の測定にあたっては、分解状況を把握するために分解物もモニターした。

## 2-3 LVI 法の検討

キャピラリーGC を用いた残留農薬分析で通常使用されるスプリットレス注入法では、注入量が数  $\mu\text{L}$  であるのに対して、LVI 法では数十～数百  $\mu\text{L}$  を注入することが可能である。LVI 法を用いる利点としては、試料の注入量を多くすることによる分析感度の上昇と試料調製の省力化が上げられる。従来の GC 分析では、必要な測定感度を得るために、試験溶液を濃縮する操作が不可欠であったが、LVI 法を用いて注入量を増やせば、必要な測定感度を維持したまま濃縮操作を省略することができる。試験溶液調製において濃縮操作は、揮発性の高い農薬の損失や人為的なミスによる損失などを引き起こしやすい操作である。LVI 法を用いることにより、濃縮操作を省略(あるいは簡略化)することができれば、試験溶液の調製時間を短縮することができるのみならず、残留農薬分析の一層の精度向上が期待できる。

植物油の残留農薬分析法開発に当たっては、後述するように、脱脂後の精製法に PSA カラムを用いている。PSA カラム精製では、アセトン・ヘキサン(1:1)溶出液 20 mL を採取している。通常のスプリットレス注入法を用いた GC/MS 測定では、十分な感度を得るために溶出液を 1 mL 程度に濃縮し、その 2  $\mu\text{L}$  を注入している。従って、LVI 法を用いて 40  $\mu\text{L}$  を注入すれば、濃縮

操作を省略することができる。そこで、LVI 法の植物油中の残留農薬分析法への適用を試みた。

LVI 法にはいくつかの手法があるが、今回は注入速度を制御して 1 回で多量の試験溶液を注入する方法(speed-controlled injection)について検討した。この方法は、溶媒の気化速度と注入速度を最適化することによって、注入口内で保持される溶媒量を最適な状態にする手法である。注入条件に影響を与える主なパラメーターとしては、①注入口初期温度、②溶媒排気流速、③注入速度、④注入終了後の溶媒排気時間がある。これらのパラメーターについて、農薬のピーク面積を最大にする条件を求めた。また、溶媒の気化速度は溶媒の沸点によって変わるため、溶媒の種類毎に最適な注入条件が異なる。そのため PSA カラム精製での溶出溶媒であるアセトン・ヘキサン(1:1)を検討溶媒とし、注入量は 40  $\mu\text{L}$  とした。

注入口初期温度については、アセトン・ヘキサン(1:1)混合溶媒の沸点が約 50°C であったことから、10~40°C の範囲で検討した。このほか、溶媒排気流速、注入速度及び注入終了後の溶媒排気時間については、それぞれ 20~300 mL/min、1~9  $\mu\text{L}/\text{sec}$  及び 0.1~0.6 min の範囲で検討した。その結果、溶媒の沸点付近では、揮発性の高いジクロロボスの損失が起こり、10°C では溶媒の気化が不十分でピーク面積が減少した。揮発性の高いジクロソボスでは 20°C 付近で、また、より揮発性の低いデルタメリンでは 40°C 付近で良好な結果が得られた。農薬により最適な温度が異なったが、揮発性農薬の損失を考慮し、注入口初期温度は 20°C を用いることにした。

次に、注入口初期温度を 20°C として、溶媒排気流速と注入速度との関係について検討した。溶媒排気流速については、ジクロロボスでは 100 mL/min で、またデルタメリンでは 300 mL/min で良好な結果が得られたが、100 mL/min と 300 mL/min とでピーク面積差は大きく

なかったことから、200 mL/min を用いることにした。一方、注入速度に関しては、わずかな変化でピーク面積が大きく変動し、至適範囲が狭かった。ピーク面積に影響を与えるパラメーターとしては、検討した条件では、溶媒排気流速よりも注入速度の影響の方が大きいことがわかった。そこで、注入口初期温度 20℃及び溶媒排気流速 200 mL/min における注入速度のピーク面積に対する影響を検討し結果を図 2 に示した。検討は、アルジカルブ分解物 1 からイミベンコナゾールまで、保持時間が約 1.5 分間隔になるように 15 農薬を選択して行った。その結果、アルジカルブを除き、注入速度が 3.5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  でピーク面積が最大となった。揮発性の高い農薬(メソミルオキシム, ジクロロボス, ビフェニルなど)では、5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  まで大きな変化は見られなかったのに対し、揮発性の低い農薬(エトフェンプロックス, デルタメトリン, イミベンコナゾールなど)では、4  $\mu\text{L}/\text{sec}$  以上では急速にピーク面積が減少した。これは、注入速度が 2.5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  では、溶媒の気化速度の方が注入速度より速く、ライナー内で農薬を保持するための溶媒膜の形成が不十分であったのに対して、3.5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  では十分な溶媒膜が形成されたためと思われる。一方、注入速度 4  $\mu\text{L}/\text{sec}$  以上では、溶媒の気化速度よりも注入速度の方が速くなり始めるため、ライナー内に残る溶媒量が増加し、ライナー内で保持しきれなくなった過剰な溶媒が農薬とともに排気出口から排出されるため、ピーク面積が減少したものである。アルジカルブでは、注入速度 2.5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  のとき面積が最大となった。これは、アルジカルブは、その分解物を測定しているため、注入速度 2.5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  では十分な溶媒膜が形成されず、熱分解しやすい状態にあったためと推察された。以上の検討から、注入速度は 3.5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  が良いことがわかった。

LVI 法では、注入終了後 PTV 注入口を 300℃まで加熱し、加熱脱着することによって、農薬をカラムへ導入するが、この時カラムは 50℃に保持されているため、農薬及び溶媒はカ

ラム先端で再濃縮される。注入終了後、ライナー内には溶媒が残ることになるため、残った溶媒が過剰な場合には、カラムでの再濃縮の際にフラッディング(洪水様現象)を起こし、ピークが広がったり、ピーク割れを生じたりする。そのため、注入終了後の溶媒排気時間について検討した。その結果を、図 3 に示したが、メソミルオキシムでは 0.1 min から、ジクロロボス及びビフェニルでは 0.2 min から、時間とともにピーク面積が減少した。これは、揮発性の高い農薬では、ライナーに保持されずに溶媒の気化とともに排気されるためと思われた。それ以外の農薬では、アルジカルブを除き、0.1 min で面積が増加したのち 0.6 min までほぼ一定の面積となった。そのため、注入終了後の溶媒排気時間を 0 min とした場合には、カラム先端での再濃縮の際に溶媒が過剰な状態であると思われた。よって、注入終了後の溶媒排気時間は、0.1 min が良いことがわかった。

以上の検討から、LVI 法の条件として、①注入口初期温度: 20℃、②溶媒排気流速: 200 mL/min、③注入速度: 3.5  $\mu\text{L}/\text{sec}$  及び④注入終了後の溶媒排気時間: 0.1 min が得られた。GC/MS 測定に開発した LVI 法を用いることにより、試験溶液を 40  $\mu\text{L}$  注入することが可能であった。なお、図 4 には、LVI 法における各種パラメーターの時間関係を示した。

### 3. 試験溶液調製法の検討

植物油中の残留農薬 GC/MS 一斉分析のための試験溶液調製法について検討した。植物油はそのほとんどが油脂であるため、まず脱脂する必要がある。脱脂法としては、アセトニトリル-ヘキサン分配が基本的に用いられる方法であるが、エマルジョンが発生しやすい欠点がある。また、脱脂法として厚生労働省の牛肉中の有機塩素系農薬の分析法の通知法<sup>2)</sup>で使用されているシリカゲルドライカラム法があるが、極性の高い農薬は回収されず、対象農薬は比較的低極性の農薬に限定される。また、このほかの脱脂法としては、珪藻土カラム(Extrelut NT3)を用いた方

法がある。珪藻土カラムを用いた脱脂法は、エマルジョンも発生せず少数の検体を分析するには優れた方法であるが、使用済みカラムの廃棄や、再充填した場合にはカラム調製に手間がかかるといった短所もある。また、GPC 法は、使用するカラムが比較的高価で、溶媒使用量が多いといった欠点があるが、カラムの繰り返し使用や自動化が可能であるといった利点がある。脱脂法としては、珪藻土カラム法及び GPC 法ともに優れた方法であることから、どちらの方法が植物油の脱脂により適した方法か検討した。

検討は、検討用試料 0.5~2.0 g を両方法で脱脂し、溶出液中に混入する油脂量を比較することにより実施した。この時、GPC 法では、移動相で植物油を溶解して、カラムへの注入量が 4 mL になるようにした。また、珪藻土カラム法では、植物油をヘキサンで溶解して、カラムへの注入量が 3 mL になるようにした(操作法の詳細については B. 研究方法 7. 試験溶液調製法を参照)。表 6 にその結果を示したが、GPC 法では、溶出液中の混入油脂量は、植物油 0.5 g では 20 mg であったが、1.0 g では 150 mg と 7 倍以上に増加し、明らかにオーバーロードであった。一方、珪藻土カラム法では、植物油 0.5 g を脱脂した場合の混入油脂量は、39 mg と GPC 法の約 2 倍であったが、植物油 1.0~2.0 g では 50~56 mg と GPC 法の 1/3~1/6 以下と非常に少なかった。従って、GPC 法よりも脱脂できる試料量が多いことから、植物油の脱脂には珪藻土カラム法を用いることにした。また、Di Muccio ら<sup>3)</sup> は、珪藻土カラムに C18 カラムを接続すると混入油脂量を更に減らすことができると報告していることから、今回の検討でもその効果を検討した。その結果、珪藻土カラムと C18 カラムを連結して用いることにより、混入油脂量を珪藻土カラム単独使用の約 1/5 に減らすことができた(表 6)。そのため、脱脂には珪藻土カラムと C18 カラムの連結カラムを用いることにした。

珪藻土カラムと C18 カラムの連結カラムから農薬を溶出するのに必要なヘキサン飽和アセトニ

トリルの量については、農薬を添加した検討用試料をカラムに負荷し、5 mL 間隔で 4 フラクション採取して検討した。その結果、大部分の農薬は 10 mL までに溶出されたが、一部の農薬では 15 mL まで必要であったことから、カラムからの溶出液 15 mL を集めることにした。

図 5-(a)には、Extrelut NT3 + C18 連結カラムで脱脂後の検討用試料の GC/MS (SCAN) 測定によるトータルイオンクロマトグラムを示したが、脂肪酸等のピークが観察され、測定が妨害されるおそれがあった。そのため、PSA カラムを用いた精製を追加したところ、図 5-(b)のように、保持時間 16 min 付近のピークを除去することができ、ベースラインも全体的に低下した。

以上の検討から、植物油を珪藻土カラムと C18 カラムの連結カラムで脱脂し、PSA カラムで精製し、LVI 法を用いて PSA カラム精製後の溶出液を濃縮せずに GC/MS 測定する簡便な植物油中の残留農薬分析法を開発した。

#### 4. 添加回収実験

検討用試料に農薬を添加し、開発した方法を用いて植物油からの農薬の回収率を求めた。その結果を農薬の種類別にまとめ表 7 に示した。ジコホールとアミトラズは全く回収されなかった。ジコホールについては、その分解物である 4,4'-ジクロロベンゾフェノンとしては 116%の回収率が得られており、標準溶液及び試験溶液中のジコホールは、分析中にほとんどすべて分解してしまったものと考えられた。このほか、カルバリル、アミトラズ代謝物及びデルタメトリンの回収率は、それぞれ 27%、42%及び 59%と低回収率であった。また、ピレトリンは、シネリン I、シネリン II、ジャスモリン I、ジャスモリン II、ピレトリン I 及びピレトリン II の混合物である。ピレトリンの各成分の回収率は、28~164%と非常にばらつきが大きかったが、各成分の面積の総和を用いて求めた回収率は 108%(RSD=2.3%)であり、良好な回収率が得られた。ピレトリンの各成分の回収率がばらついた原因は不明だが、分析操作中に各成分間で構造変換が生じる可能性が示唆され

た。しかし、この場合でも各成分の面積の総和を用いて定量すれば良いと思われる。これら以外の農薬については、回収率 70~108%及び RSD 1.1~9.7%(平均 4.9%)の良好な結果が得られた。

#### D. 結論

- 1)加工食品に暫定基準値が設定される農薬のうち GC 測定可能な約 60 農薬を LVI 法を用いて一斉分析する GC/MS 測定法を確立した。
- 2)植物油を珪藻土カラムと C18 カラムの連結カラムで脱脂後、PSA カラムで精製し、その溶出液を濃縮せずに LVI-GC/MS 測定する迅速で簡便な植物油中の残留農薬分析法を開発した。開発した分析法は、簡便な操作で短時間で分析できることから、実際の行政検査の現場での残

留農薬検査への活用が期待される。

3)今回用いた珪藻土カラムを用いた脱脂方法は、GPC 法などのような自動化は困難であるものの、特殊な装置は不要で、GPC 法よりも溶媒使用量が少ないことなどから、他の高脂肪含有食品の脱脂操作への応用が期待される。

#### E. 参考文献

- 1) 食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制に係る分析法(案)の検討について(厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課,平成16年8月6日)
- 2) 牛肉中の有機塩素系農薬の分析法(衛乳第42号,1987).
- 3) Di Muccio, A., et. al., A. Analyst, 115, 1167-1169 (1990).