

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

Ⅱ．分担研究報告書

食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の精密化に関する研究

2.1 畜水産食品中残留農薬分析法の開発：GC/MS

分担研究者 坂真智子
（財団法人 残留農薬研究所）

食品中に残留する農薬等のリスク管理手法の精密化に関する研究:

2-1 畜水産食品中残留農薬分析法の開発:GC/MS

分担研究者 坂真智子 財団法人 残留農薬研究所化学部 残留第2研究室長

研究要旨

畜水産食品に残留基準の設定されていない約 200 種農薬成分の分析法を開発する一環として、GC で分析可能な 130 種農薬成分 (3 種異性体を含む) について、通知一斉分析法 (「GC/MS による農薬の一斉試験法 (畜水産物)」) の適用性を検討した。分析法の適用性は、7 種試料 (牛の筋肉、脂肪、肝臓、えび、うなぎ、牛乳、鶏卵) における 2 濃度 (0.1 mg/kg 及び 0.01 mg/kg) での平均回収率 (例数 14) の中央値で評価した。平均回収率の中央値が 70~120% の範囲内で、当該分析法の適用が可能と判断された分析対象数は 72 成分であった。許容基準を 70~200% とした場合には、83 成分が分析可能と評価された。これに、乳及び卵についてのみ分析可能な 5 成分を加えると、最終的に総計 88 成分について通知一斉分析法の適用が可能と評価された (2 種異性体を含む)。一方、当該分析法の適用が困難と評価した分析対象成分の主な要因は、検量線の直線性や検出感度等の GC/MS 測定上の問題であった。0.01 mg/kg 添加での平均回収率は、120% 以上となった例が多く、全体的に 0.1 mg/kg 添加での結果よりも高かった。1 濃度 (0.25 µg/mL) で調査したマトリックス効果は比較的良好であったが、低濃度域では分析成分の測定感度に対するマトリックスの影響が大きくなると推測された。

研究協力者

飯島和昭 財団法人残留農薬研究所化学部
残留第2研究室主任

矢島智成 財団法人残留農薬研究所化学部
残留第2研究室

A. 研究目的

ポジティブリスト制度の下で約 270 種の農薬については畜水産食品にも残留基準が定められており、その分析法も概ね開発されているが、基準を定めず、一律基準が適用される約 200 種の農薬については畜水産食品に適用できる分析法は無い (平成 18

年 4 月 1 日時点)。このため検査対象とすることが困難な状況にあり、その分析法の開発が急務となっている。本研究では、食の安全を確保するため、上述の一律基準が適用される農薬のうち GC 分析に適したものについて、GC/MS による一斉分析法を主体とした畜水産品の分析法を開発する。初年度である平成 18 年度は、対象農薬の分析に必要な基礎情報を収集する他、既存の GC/MS による通知一斉試験法の適用性を主として検討する。

B. 研究方法

1. 検討対象成分

畜水産物に暫定基準値が設定されていない農薬で通知一斉試験法による適用性が未検証の 197 種の内、既存情報から GC 測定の適用事例があるものと、測定方法が確認出来なかったもの総計 127 種農薬成分を検討対象成分とした（別表 1 参照）。

2. 検討概要

各農薬について、マススペクトル、検出感度、検量線、7 種の畜水産物（牛の筋肉、牛の脂肪、牛の肝臓、うなぎ、えび、牛乳、鶏卵）での回収試験及びマトリックスの影響に関するデータを採取し、検討対象農薬の通知一斉試験法への適性を検討した。

3. 農薬標準品

検討対象とした農薬標準品の入手先、およびその純度または溶液濃度は別表 1 にまとめて示す。

4. 検討対象試料

市販の 7 種の畜水産物を、別表 2 に従い前処理したものを検討対象試料とした。

5. 試薬

一般試薬および有機溶媒は特級品またはそれに準ずる等級のもの、または残留農薬試験用のものを使用した。水は、日本ミリポア・リミテッド製の Milli-Q 純水製造装置で調製した高純度水を用いた。

n-アルカン標準溶液は林純薬工業製の環境分析用試薬（C₇～C₁₄、C₁₆～C₂₉: 100 mg/L、C₁₅、C₃₀～C₃₃: 200 mg/L、ヘキサン溶液）を、エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム（以降、PSA

ミニカラムと略）は Varian 製の Bond Elut PSA（500 mg/3 mL）を、シリカゲルミニカラムは Waters 製の Sep-Pak シリカゲルカートリッジ、プラスを使用した。

6. 装置

電子天秤：AG245 型、PG4002-S 型他（メトラー・トレド製）。ミンサー：EH-8802（トレーディングセンター製）。ミキサー：MX-V100（松下電器産業製）。ホモジナイザー：ポリトロン（Kinematica 製）。遠心分離機：KUBOTA 7930（株式会社久保田製作所製）。ゲル浸透クロマトグラフ（以降、GPC と略）精製装置（島津製作所製、SCL-10APvp コントローラー、SIL-10AP オートサンプラー、LC-6AD ポンプ、CTO-10Avp カラムオーブン、SPD-10AVvp UV-VIS 検出器、FRC-10A フラクションコレクター、Class VP ワークステーション）。6890 GC-MSD システム（Agilent Technologies 製、6890 ガスクロマトグラフ、7683 オートインジェクター、5973 inert 四重極型質量分析計、ChemStation ワークステーションワークステーション）

7. 標準溶液の調製

表 1 に示した各標準品 50 mg 相当量を、それぞれ別々の 50 mL 容のメスフラスコに量り取り、アセトンに溶解し定容として 1000 mg/L の各標準原液を調製した（溶液として入手した標準品を除く、別表 1 参照）。これらの標準原液の一定量を表 1 に示した測定グループ別に 50 mL 容のメスフラスコに量り取り、アセトンで希釈して各分析対象成分 20 mg/L 濃度の 2 グループの混合標準溶液を調製した。

8. 分析操作

分析操作は「GC/MS による農薬の一斉試験法（畜水産物）」に従った。分析操作全体の概要を付図 1 に、分析対象試料及び分析工程別の概要を付図 2～5 に示す。そして、分析操作の詳細を以降に記す。

8.1. 添加回収用試料の調製

第 7 項で調製した混合標準溶液をアセトンで希釈して、2 mg/L および 0.2 mg/L 濃度の添加用混合溶液を調製した。均質化した試料 20.0 g（脂肪の場合は 5.0 g）をガラス製遠沈管に量りとった。各添加用混合標準溶液 1.0 mL（脂肪の場合は 0.25 mL）を添加して 30 分間放置し、添加濃度 0.01 mg/kg 及び 0.1 mg/kg の添加回収用試料とした。

8.2. 抽出

8.2.1. 筋肉、脂肪、肝臓、えび及びうなぎ

試料 20.0 g（脂肪は 5.0 g）に水 20 mL を加え、ホモジナイズした後、アセトン及び *n*-ヘキサン（1:2, v/v）混液 100 mL を加え、さらにホモジナイズした後、1000×*g*（2500 rpm）で 5 分間遠心分離し、有機層を分取した。残留物に *n*-ヘキサン 50 mL を加え、ホモジナイズした後、1000×*g* で 5 分間遠心分離した。得られた有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した。ろ液を 40℃以下で濃縮し、溶媒を除去した後、残留物の重量を測定し、抽出脂肪重量を求めた。

筋肉、肝臓およびえびの場合は、残留物をアセトン及びシクロヘキサン（1:4, v/v）

混液 20 mL に溶解した。うなぎの場合は残留物を同混液 60 mL に、脂肪の場合は残留物を同混液 50 mL に、それぞれ溶解した。

8.2.2. 乳及び卵

試料 20.0 g を量り採り、アセトニトリル 100 mL を加えて、ホモジナイズした後、1000×*g* で 5 分間遠心分離し、有機層を分取した。残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、1000×*g* で 5 分間遠心分離した。得られた有機層を合わせ、塩化ナトリウム 10 g を加え、振とうした。静置した後、分離した水層を捨てた。ニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した後、ろ液を 40℃以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセトン及びシクロヘキサン（1:4, v/v）混液 20 mL に溶解した。

8.3. 精製

8.3.1. 筋肉、えび、乳及び卵

8.3.1.1. GPC 精製

第 8.2 項で得た抽出液を 1400×*g*（3000 rpm）で 5 分間遠心分離し、上澄液 5 mL（試料 5 g 相当）を GPC 精製装置に注入し、アセトン及びシクロヘキサン（1:4, v/v）混液で溶出した。GPC 溶出液の 58.5～165 mL の画分を分取し、40℃以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物にアセトン及び *n*-ヘキサン（1:1, v/v）混液 2 mL を加えて溶解した。

8.3.1.2. PSA ミニカラム精製

PSA ミニカラムにアセトン及び *n*-ヘキサン（1:1, v/v）混液 10 mL を注入し、流

出液を捨てた。このミニカラムに第 8.3.1.1 項で得た精製液を流下し、さらに、アセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 18 mL を流下して、全溶出液を採り、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 1 mL に溶解して試験溶液とした。

8.3.2. 脂肪及びうなぎ

8.3.2.1. GPC 精製

第 8.2 項で得た抽出液を 1400 × *g* (3000 rpm) で 5 分間遠心分離した。脂肪抽出は上澄液 20 mL (試料 2 g 相当) を、5 mL ずつ 4 回に分けて、うなぎ抽出液は上澄液 15 mL (試料 5 g 相当) を、5 mL ずつ 3 回に分けて、それぞれ GPC 精製装置に注入し、アセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液で溶出した。GPC 溶出液の 58.5~165 mL 画分を分取した。3 回分の溶出液を合わせて、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物にアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 2 mL を加えて溶解した。

8.3.2.2. PSA ミニカラム精製

PSA ミニカラムにアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 10 mL を注入し、流出液を捨てた。このミニカラムに第 8.3.2.1 項で得た精製液を流下し、さらに、アセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 18 mL を流下して、全溶出液を採り、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物を、うなぎの場合はアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 1 mL に、脂肪の場合は同混液 0.5 mL に溶解して試験溶液とした。

8.3.3. 肝臓

8.3.3.1. GPC 精製

第 8.2 項で得た抽出液を 1400 × *g* で 5 分間遠心分離し、その上澄液 5 mL を GPC 精製装置に注入し、アセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液で溶出した。GPC 溶出液の 58.5~65 mL の画分 (画分 I) 及び 65~165 mL の画分 (画分 II) を別々に分取した。

8.3.3.2. PSA ミニカラム精製

PSA ミニカラムにアセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液 10 mL を流下し、流出液を捨てた。このカラムに画分 I を注入し、さらに、アセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液 5 mL を流下して、全溶出液を採り、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物を *n*-ヘキサン 1 mL に溶解した。

8.3.3.3. シリカゲルミニカラム精製

予め、*n*-ヘキサン 10 mL で予洗いしたシリカゲルミニカラムを第 8.3.3.2 項で得た精製液を流下し、さらに、*n*-ヘキサン 10 mL を流下し、それらの流出液を捨てた。次いで、カラムにエーテル及び *n*-ヘキサン (1:19, v/v) 混液 15 mL を流下し、その溶出液を第 8.3.3.1 項で得た画分 II に合わせ、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 1 mL に溶解し、試験溶液とした。

8.4. GPC 精製装置の操作条件

ガードカラム: CLNpak EV-F (20 mm i.d. × 100 mm, 昭和電工製)。カラム: CLNpak EV-2000 (20 mm i.d. × 300 mm, 昭和電工

製)。移動相：アセトン/シクロヘキサン (1:4, v/v)。流速：5 mL/min。カラム温度：40°C。注入量：5 mL。分取範囲：肝臓以外 58.5~165 mL (計 106.5 mL)，肝臓；第 I 画分 58.5~65 mL (計 6.5 mL)，第 II 画分 65~165 mL (計 100 mL)

8.5. GC/MS の操作条件

8.5.1. ガスクロマトグラフ

プレカラム：不活性化処理フェーズドシリカカラム，30-cm×0.53-mm i.d. (GLサイエンス製)。カラム：HP-5ms (Agilent Technologies 製)，内径 0.25 mm，長さ 30 m，膜厚 0.25 μm。カラム昇温条件：50°C (1 min) - 25°C/min - 125°C (0 min) - 10°C/min - 300°C (6.5 min)。注入方式：パルスド・スプリットレス (パルス時間 0.5 min，スプリットレス時間 1 min)。注入量：2 μL。注入口温度：250°C。キャリアー：高純度ヘリウム，1 mL/min 定流量。

8.5.2. 質量分析計

イオン化方式：電子衝撃法 (EI)。加速電圧：70 eV。インターフェース温度：300°C。イオン源温度：230°C。SCAN 測定時の走査範囲：50~550 amu。定量測定モード：選択イオン検出法 (SIM，各農薬成分の定量および参照用のモニタリングイオンは表 1 を参照)

8.6. 検量線の作成

各混合標準溶液を，アセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液で希釈して各分析成分濃度が 0.03, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5 および 1 mg/L の検量線用の混合標準溶液を調製した。その混合標準溶液の 2 μL を第 8.5

項の操作条件の GC/MS に注入し，各分析対象成分の定量イオンのマスクロマトグラムを解析してピーク面積値を求めた。各分析対象成分の重量を横軸に，同ピーク面積値を縦軸にとり，絶対検量線法により各検量線を作成した。

8.7. 回収率の算出

試料溶液を，第 8.5 項の操作条件の GC/MS に注入して，ピーク面積を測定し，各農薬成分の添加濃度に対する回収率を算出した。なお，ブランク試料において妨害ピークが確認された場合には，その値を差し引いて回収率を算出した。

9. GC/MS 測定

9.1. マススペクトルの確認

検討対象とした 128 種農薬成分の個別標準溶液 (10 mg/L) を調製し，第 8.5 項の操作条件の GC/MS に注入して SCAN 測定して，各分析対象成分のマススペクトルを得た。そして，GC-MS 測定装置付属プログラムによるライブラリ検索を実施した。また，炭化水素標準溶液の測定を行ない，農薬ピークの直前に溶出する *n*-アルカンの炭素数 (*Z*)，農薬ピークの保持時間 (*T_X*)，農薬ピークの直前に溶出する *n*-アルカンの保持時間 (*T_Z*)，農薬ピークの直後に溶出する *n*-アルカンの保持時間 (*T_{Z+1}*) から，次式により各分析対象成分の保持指標を求めた。

$$\text{保持指標} = 100 \times Z + 100 \times (T_X - T_Z) / (T_{Z+1} - T_Z)$$

9.2. 定量測定時の注入順序

各試験溶液は，ブランク試料 (BL)，検量線用標準溶液 (STD)，添加回収試料 (R)

及びマトリックス添加標準溶液（マトリックス-STD）を、次の順序で注入した。

注入順序： BL-1 → BL-2 → STD-0.03 → BL-3 → STD-0.0625 → BL-4 → STD-0.125 → R-1 → STD-0.25 → R-2 → STD-0.5 → R-3 → STD-1 → マトリックス-STD-a → STD-0.25-a → マトリックス-STD-0.25-b → STD-0.25-b

9.2.1. ブランク試料

各ブランク試料は、BL-1 及び BL-2 を GC-MS 装置を安定させるための起爆注入用、BL-3 は SCAN 測定によるバックグラウンド解析用、そして BL-4 を定量限界評価用とした。

9.2.2. 最小検出量の算出

最小検出量評価用の各標準溶液は、各分析対象成分の検出感度に応じて、 $S/N < 10$ となるように検量線用の標準溶液を適切に希釈（0.0002～0.5 $\mu\text{g/mL}$ ）して使用した。各農薬成分の定量用モニタリングイオンのノイズ幅（N：ベースラインノイズの最大値と最小値の差の 2/5）及び各農薬成分のピーク高さ（S：ベースラインの中央値からピークトップまで）から、最小検出量（ $S/N=3$ ）を求めた。

9.2.3. マトリックス標準溶液

マトリックス標準溶液の 2 回測定（マトリックス-STD-a, b）の平均値と、検量線用標準溶液の 2 回測定（STD-0.25-a, b）との比を求めた。なお、マトリックス標準溶液は、ブランク試験溶液 200 μL をマイクロバイアルにとり、窒素気流下で溶媒留去し

た後、0.25 mg/L 濃度の検量線用標準溶液に溶解して調製した。

10. 物理化学的特性値の算出

分析対象成分の蒸気圧、沸点、オクタノール/水分配係数（ $\log P_{ow}$ ）及び水溶解度の各種物理化学的特性値は、それらの化学構造式から計算プログラム EPI Suite™（ver. 3.20）を用いて算出した。同計算プログラムは、米国環境保護庁のウェブサイト³⁾から入手した。

C. 研究結果

1.1. 検討対象成分

畜水産物に暫定基準値が設定されている農薬で通知一斉試験法による適用性が未検証の 197 種、測定法別の既存情報^{1, 2)}は別表 1 にまとめた。その内、GC もしくは GC/MS 測定の適用事例があるものと、LC もしくは LC/MS による測定方法が確認出来なかったもの総計 130 種分析対象成分（3 種異性体を含む）を本研究の検討対象とした。

検討対象とした 130 種の分析対象成分の標準溶液を GC/MS で SCAN 測定した結果、クロプロップ、クロランスラムメチル、クロリムロンエチル、シクロキシジム、ジメチリモール、シラフルオフエン、デスメディファム、フェリムゾンおよびメタアルデヒドの 9 成分は、不検出もしくは複数ピークが認められたため、GC/MS 測定困難と判断して、実試料を用いた調査対象から除外した。

従って、GC/MS での SCAN 測定でピークが確認された 118 種農薬を、GC-MS 測定法による実検討の評価対象とした。なお、

標準品を異性体（E体およびZ体）ごとに入手したメトミノストロビンと、クロマトグラム上で明瞭に2本の異性体ピークが確認されたホスチアゼートおよびイプロバリカルブの3種農薬については、各種検討結果の解析を異性体ごとに実施した。これらの3種異性体を含む合計121種分析対象成分のマスペクトルを図1に、各グループ別の混合標準溶液（10 mg/L）のトータルイオンクロマトグラムの例を図3にそれぞれ示す。

1.2. GC/MS 測定条件

各農薬成分のグループ分け、保持時間、保持指標、モニターイオン、最小検出量のGC-MS測定情報は、表1にまとめた。121種の分析対象成分は、保持時間順に2つにグループ分けて混合標準溶液を調製し、添加回収試料を別途に調製した。SIM測定は、各混合標準溶液グループ内でさらに2つのグループに分けて行い、最終的に4つのグループごとに定量した。

1.3. 最小検出量

最小検出量を求めるのに使用した各農薬成分のマスキロマトグラムを図2に、算出した各分析対象成分の最小検出量を表1に示す。

各分析対象成分の機器の検出感度から予測した実試料における測定限界値（S/N比の10倍相当量）は、0.05 ng以下（実試料濃度として0.01 mg/kg以下）が90成分、0.06～0.1 ngが15成分、0.1 ngよりも大きいと評価されたものが16成分であった（表3）。

1.4. 検量線および回帰式

7種の分析対象試料の回収率算出時に作成した検量線の回帰式における傾き、切片および相関係数（ r^2 ）を表2にまとめた。また、各分析対象成分の検量線の一例を図1に示す。

回帰式の相関係数（ r^2 ）は、全7種試料の測定で0.995以上が62成分、6種試料の測定で0.995以上が16成分、5種試料の測定で0.995以上が8成分、4種試料の測定で0.995以上が10成分、3種試料の測定で0.995以上が8成分、2種試料の測定で0.995以上が6成分、1種試料の測定で0.995以上が7成分であり、4-アミノピリジン、キノクラミン、ヒメキサゾール及びプロパモカルブの4成分は全て0.995未満であった（表4）。

実測定時における農薬成分の最小検出量（0.03 ng）の検出においては、アニラジン、4-アミノピリジン、ジクロスラム、ヒメキサゾール、フルスルファミド、プロパモカルブ及びフロラスラムの7成分が、全7種試料の測定で不検出であった。

1.5. 添加回収率の算出

7種の畜水産物（筋肉、脂肪、肝臓、うなぎ、えび、乳及び卵）での0.01 mg/kg及び0.1 mg/kg相当添加における回収率の算出結果を、それぞれ表5-1～5-7にそれぞれ示す。また、図2に各分析対象試料別の0.01 mg/kg相当添加試料のマスキロマトグラムを示す。ただし、0.01 mg/kgレベルでの標準溶液の検出及び解析が困難な農薬成分については、0.1 mg/kg相当添加試料のマスキロマトグラムを示した。

1.5.1. 0.1 mg/kg 添加の平均回収率

0.1 mg/kg 相当添加においては 55 (肝臓) ~91 成分 (乳) の平均回収率 (n=3) が良好な範囲内 (70~120%) であった (表 6)。逆に, 14 (乳) ~49 成分 (肝臓) の回収率は明らかに不良 (<70%, >200%) であった。

平均回収率の評価基準を 70~120% (A) とした場合, 全 7 種試料で平均回収率が良好であったのは 27 成分であり, 6 種試料が 23 成分, 5 種試料が 16 成分, 4 種試料が 7 成分, 3 種試料が 10 成分, 2 種試料が 12 成分, 1 種試料が 13 成分で, 全 7 種試料全てで平均回収率が不良 (<70%, >120%) は 13 成分であった (表 8, 上段・左側)。

平均回収率の評価基準を 70~200% (A+B-1) とした場合には, 全 7 種試料に適應可が 45 成分, 6 種試料に適應可が 18 成分, 5 種試料に適應可が 6 成分, 4 種試料に適應可が 7 成分, 3 種試料に適應可が 15 成分, 2 種試料に適應可が 16 成分, 1 種試料に適應可が 5 成分, 全 7 種試料全てで適應不可 (<70%, >200%) が 9 成分であった (表 8, 中段・左側)。

平均回収率の評価基準をさらに拡大し, 50~200% (A+B-1+B-2) とした場合には, 全 7 種試料に適應可が 63 成分, 6 種試料に適應可が 12 成分, 5 種試料に適應可が 5 成分, 4 種試料に適應可が 9 成分, 3 種試料に適應可が 7 成分, 2 種試料に適應可が 13 成分, 1 種試料に適應可が 4 成分, 全 7 種試料全てで適應不可 (<50%, >200%) が 8 成分であった (表 8, 下段・左側)。

1.5.2. 0.01 mg/kg 添加の平均回収率

0.01 mg/kg 相当添加においては 13 (筋

肉) ~62 成分 (うなぎ) の平均回収率が良好な範囲内 (70~120%) であった (表 7)。逆に, 28 (脂肪) ~41 成分 (肝臓, えび) の平均回収率は明らかに不良 (<50%, >200%) であった。

平均回収率の評価基準を 70~120% (A) とした場合, 全 7 種試料で平均回収率が良好であったのはジフェナミドのみであり, 5 種試料が 5 成分, 4 種試料が 13 成分, 3 種試料が 26 成分, 2 種試料が 26 成分, 1 種試料が 24 成分で, 全 7 種試料全てで平均回収率が不良 (<70%, >120%) は 26 成分であった (表 8, 上段・右側)。

平均回収率の評価基準を 70~200% (A+B-1) とした場合には, 全 7 種試料に適應可が 54 成分, 6 種試料に適應可が 13 成分, 5 種試料に適應可が 12 成分, 4 種試料に適應可が 7 成分, 3 種試料に適應可が 6 成分, 2 種試料に適應可が 4 成分, 1 種試料に適應可が 5 成分, 全 7 種試料全てに適應不可 (<70%, >200%) が 20 成分であった (表 8, 中段・右側)。

平均回収率の評価基準をさらに拡大し, 50~200% (A+B-1+B-2) とした場合には, 全 7 種試料に適應可が 64 成分, 6 種試料に適應可が 9 成分, 5 種試料に適應可が 11 成分, 4 種試料に適應可が 8 成分, 3 種試料に適應可が 1 成分, 2 種試料に適應可が 4 成分, 1 種試料に適應可が 5 成分, 全 7 種試料全てに適應不可 (<50%, >200%) が 19 成分であった (表 8, 下段・右側)。

1.5.3. 回収率の中央値評価

各種検討対象試料ごとの平均回収率から求めた総平均値, 最小値, 25 パーセンタイル値 (25p%), 中央値, 75 パーセンタイル

値（75p%）および最大値などの統計解析値を表9に示す。総平均値と中央値の差は、概ね±10%の範囲内であった。

平均回収率の中央値の評価基準を70～120%（A）とした場合、0.1 mg/kg 相当添加では80成分が、0.01 mg/kg 相当添加では31成分が、それぞれ許容範囲内であった（表10）。

平均回収率の中央値の評価基準を70～200%（A+B-1）とした場合には、0.1 mg/kg 相当添加では82成分が、0.01 mg/kg 相当添加では91成分が許容範囲内であった（表10）。

平均回収率の中央値の評価基準をさらに拡大し50～200%（A+B-1+B-2）とした場合には、0.1 mg/kg 相当添加では92成分が、0.01 mg/kg 相当添加では92成分が許容範囲内であった（表10）。

なお、中央値評価の対象から除外した平均回収率の例数が5未満の分析対象成分数は、0.1 mg/kg 相当添加で16成分、0.01 mg/kg 相当添加で28成分であった。

1.5.4. 変動係数

表11に回収率の標準偏差パーセント（RSD）の算出結果を試料別にまとめて示す。0.1 mg/kg 相当添加の回収率（n=3）の変動（RSD）は、87（うなぎ）～109成分（筋肉）が20%以下の許容範囲内であった。0.01 mg/kg 相当添加の回収率の変動は、83（肝臓）～99成分（乳）が30%以下の許容範囲内であった。

うなぎにおいては、回収率の変動が許容範囲外（評価対象外は除外）であった分析対象成分数が0.1 mg/kg 添加で16成分（>20%）と、他の検討対象試料と比較し

て多かった。その要因としては、最終検液中の夾雑成分が他試料よりも多いことが推定された。

1.6. マトリックス効果

マトリックス調製標準溶液（A）と0.25 µg/mL 濃度の通常の標準溶液（B）の測定感度の比較結果を表12に示す。分析対象試料別に標準溶液に対するマトリックス調製標準溶液の比率（A/B）をみると、57（乳）～93成分（脂肪）で良好な範囲内（0.90～1.10）であった（表13）。逆に、10（脂肪）～24成分（えび）については、その比率が1.5以上もしくは0.5未満（不検出もしくは妨害成分の影響で評価不能を含む）と著しく不良であった。

標準溶液に対するマトリックス調製標準溶液の比率（A/B）の評価基準を0.90～1.10とした場合には、全7種試料で良好が10成分、6種試料で良好が25成分、5種試料で良好が22成分、4種試料で良好が15成分、3種試料で良好が19成分、2種試料で良好が18成分、1種試料で良好が10成分、全7種試料全てで不良（<0.90, >1.10）がジクロラムおよびフロラムの2成分であった（表14の上段）。

標準溶液に対するマトリックス調製標準溶液の比率（A/B）の評価基準を0.80～1.20とした場合には、全7種試料で良好が43成分、6種試料で良好が23成分、5種試料で良好が18成分、4種試料で良好が12成分、3種試料で良好が11成分、2種試料で良好が9成分、1種試料で良好が3成分、全7種試料全てで不良（<0.80, >1.20）が2成分であった（表14の中段）。

標準溶液に対するマトリックス調製標準

溶液の比率 (A/B) の評価基準をさらに拡大し、0.50~1.50 とした場合には、全 7 種試料で 77 成分が範囲内となり、14 成分が 6 種試料で、9 成分が 5 種試料で、10 成分が 4 種試料で、4 成分が 3 種試料で、4 成分が 2 種試料でそれぞれ範囲内となり、2 成分が 1 種試料で、フロラスラムは全 7 種試料全てで範囲外 (<0.50, >1.50) であった (表 14 の下段)。

1.7. 分析工程での損失確認

分析試料を含まない各分析対象成分 (0.1 µg/mL 相当) のみを精製水に添加したコントロール試料を用いて、3 種の分析対象試料別の各分析法と、濃縮乾固、GPC 及び PSA の 3 種分析工程での回収率を算出した結果を表 15 に示す。

ジクロベニル、ジフェニル及びペブレートの 3 成分は、全般的にコントロール試料の回収率が低かった。しかしながら、これら 3 成分の実試料における回収率は、全般に良好であった。これら 3 成分は、分析対象成分の中で比較的沸点 (252~303°C) 及び蒸気圧 (78~43456 mPa) が高いことから、実試料においては夾雑成分が揮発損失を抑制するために良好な回収率が得られるものと推察された。

アリドクロールについては GPC 精製工程での損失が、キノメチオナートについては PSA ミニカラム精製工程での損失が認められた。キノメチオナートは、肝臓試料の分析操作においては、GPC 工程の第 2 画分に溶出されることから、肝臓試料の分析操作における回収率のみは 123% と良好であった。

1.8. 乳及び卵のみに適応可能な分析対象成分

オキサジキシル、オキシカルボキシン、2-(1-ナフチル)アセタミド、ホスファミドン及びメタミトロン の 5 成分は、乳及び卵に対する分析操作においてのみ良好な回収率 (90~123%) が得られ、この結果は実試料においても同様であった。これら 5 成分は、分析対象成分の中で比較的水溶解度が高く (0.539~379 g/L) 及び log Pow が小さい (0.38~1.72) ものであった。従って、これら 5 成分は、乳及び卵に対する分析法でのアセトニトリル抽出では良好な回収が得られるが、その他の試料に対するヘキサン転溶抽出では抽出効率が低いものと推察された。

1.9. ブランク試料の妨害状況

GPC クロマトグラフィーにおけるアクリナトリン及びトリシクラゾールの両基準物質、7 種の畜水産物 (筋肉、脂肪、肝臓、うなぎ、えび、乳及び卵) の各ブランク試料の 254 nm の UV 吸収クロマトグラム例を、図 3 及び図 4 にそれぞれ示す。各ブランク試料のクロマトグラムの比較からは、肝臓、脂肪及びうなぎ試料抽出液の夾雑成分が多く、逆に、乳及び卵では夾雑成分が少ないことが推察された。

SIM 測定グループ別の各種分析対象成分の混合標準溶液 (10 mg/L)、及び 7 種の畜水産物の各ブランク試料のトータルイオンクロマトグラムの例を図 5 および図 6 にそれぞれ示す。全てのブランク試料のトータルイオンクロマトグラムにおける保持時間 24 分付近には、主にコレステロール類に由来する妨害ピークが認められた。

脂肪のブランク試料で検出されたアイオキシニルオクタノエート及びパクロブトラゾール、うなぎのブランク試料で検出されたターバシルの計3成分が検出された。これらの検出ピークについては、SCAN測定における当該保持時間のマススペクトル(図7)を装置付属のライブラリ検索ソフトで解析した。その解析結果は、いずれも分析対象成分以外の脂肪酸などの試料由来の夾雑成分や、試薬及び装置由来のフタル酸エステル類であり、既存の標準品データとの同一性は認められなかった。従って、当該試料のGC/MSにおいて検出された未知ピークは、いずれも妨害ピーク由来と推察され、他分析法による確認等は実施しなかった。なお、ライブラリ検索には、農薬MSライブラリ(林純薬工業)およびNIST(National Institute of Standard, EPA in USA)質量スペクトルライブラリを使用した。前者のデータベースには、農薬を中心に652化合物の質量スペクトルが、後者には一般化学物質を中心には107886化合物の情報が掲載されている。

D. 考察

1. GC/MS 測定

実測定7例の内、半数以上の4測定で直線性もしくは検出感度のいずれかで問題($r^2 < 0.995$, $LOD > 0.03$ ng)が認められた分析対象成分は、総計33成分であった。それらの分析対象成分名及びその要因等は表16にまとめた。

それらの内、回収率の算出結果が比較的良好であったデメトン-S-メチル、ホルモチオン、メパニピリム、ラクトフェン及びXMCの5成分については、規定の全濃度

範囲(0.03~1 mg/L)での検量線評価に加えて、さらに低濃度域(0.03~0.25 mg/L)での検量線の傾き、切片および相関係数も算出した。その結果は、表2の各分析パラメーターに括弧を付して示した。検量線パラメーターの追加評価において、デメトン-S-メチルの回帰式の相関係数は、規定を満たす例数が3から5例となり、XMCでは3から4例となることが確認された。よって、これら2成分については、検量線の直線性に留意することが必要となるものの、GC/MS測定可能と評価した。一方、ホルモチオン、メパニピリム及びラクトフェンについては、検量線範囲を狭めても、相関性の規定を満たす事例が3例にしかならなかったため、定量的なGC/MS測定は困難であると評価した。

ジクロトホス、トラルコキシジム、フルオルイミド、ホルモチオンならびにメパニピリムについては、比較的検出感度は良好(7種試料中6種試料以上で最小検出量を検出)であったが、検量線の直線性のみが不良(7種試料中5種試料以上で $r^2 < 0.995$)であった。

ジオキサチオン、ジクロルミド、ニトロータールイソプロピル、バミドチオン、メタミトロン及びメトミノストロビン-Z体の6成分については、実測定7種試料の内、3種試料で直線性もしくは検出感度のいずれかに問題があり、GC/MS測定の定量性に留意する必要が認められた。

2. 回収率の総合評価

2.1. 平均回収率

表17に示すように、全検討対象成分の7種試料における平均回収率を段階別の評

価基準を満たす例数が4以上であることを目安に整理した。ここで、いずれかの規定に適合した分析対象は、総計89成分であった。GC/MS測定で基準外例数が比較的多い3例であった7成分(メトミノストロビン(Z), ジオキサチオン, ジクロルミド, ニトロタールイソプロピル, XMC, ペンシクロン, デメトン・S・メチル)及び試料別の適用性に注意を要する分析対象(7種試料の平均回収率の内, 3例で基準外)については、その旨の注釈を付した。

なお、GC/MSによる通知一斉分析法の適用が困難と評価した分析対象成分、即ち、7種試料における平均回収率を段階別の評価基準外例数が4以上、または、GC/MS測定困難(表16参照)と評価した成分は、表17の下段に別枠で整理した。

添加濃度0.1 mg/kg及び0.01 mg/kgいずれにおいても良好な平均回収率(70~120%)の分析対象数は17成分であった。平均回収率の評価基準を70~200%に拡大した場合に、いずれの設定濃度でも許容基準範囲内であった分析対象数は75成分であった。さらに、平均回収率の評価基準を50~200%に拡大した場合に、いずれの設定濃度でも許容基準範囲内であった分析対象数は82成分であった。

2.2. 平均回収率の中央値

平均回収率の中央値を、段階別の評価基準を目安に分類し、全検討対象成分を表18に整理した。ここで、いずれかの規定に適合した分析対象は、総計92成分であった。また、GC/MS測定に注意が必要な7成分、及び試料別の適用性に注意を要する分析対象成分(ジクロフルアニドのみ)につ

いては、その旨の注釈を付した。GC/MS測定が困難、または、回収率が著しく不良なものは、前項と同様に表18の下段に別枠で整理した。

添加濃度0.1 mg/kg及び0.01 mg/kgいずれにおいても良好な平均回収率(70~120%)の分析対象数は21成分であった。平均回収率の評価基準を70~200%に拡大した場合に、いずれの設定濃度でも許容基準範囲内であった分析対象数は74成分であった。さらに、平均回収率の評価基準を50~200%に拡大した場合に、いずれの設定濃度でも許容基準範囲内であった分析対象数は83成分であった。

3. 添加設定濃度の比較

0.1 mg/kgと0.01 mg/kg相当添加での平均回収率を比較した場合、0.01 mg/kg相当添加では平均回収率が高めに算出される傾向(Enhancement Recovery^{4,6)})が認められた。そのため、本来GPC精製工程で50%近くが損失しているはずのアクリナトリンの平均回収率の中央値(うなぎ)が、0.1 mg/kg相当添加では53%であるのに対して、0.01 mg/kg相当添加では90%であった。

0.1 mg/kg濃度では評価基準外(>200%, <50%)の回収率であったのに、0.01 mg/kg添加では回収率50~200%となった分析対象成分は、アリドクロール、オキサジキシル、オキシカルボキシン、2-(1-ナフチル)アセタミド及びTCMTBの5成分であった。

逆に、ジクロトホス、フルオメツロン及びジクロフルアニドの3成分については、0.1 mg/kg濃度では評価基準内の回収率が得られたが、0.01 mg/kg添加では基準外と

なった。これらの成分については、吸着や分解など低濃度域での損失が疑われた。

4. 試料別の回収評価

キナルホス、フェントエート及びメカルバムの3成分は、肝臓試料における回収率が特異的に低かった。ピラフルフェンエチル及びフルフェンピルエチルは、肝臓及びえび試料における回収率が特異的に低かった。イソキサジフェンエチル及びモノクロトホスは、うなぎ試料における回収率が特異的に低かった。

これらの特定試料において明らかな回収損失が認められる現象は、いずれの添加濃度でも共通して認められた。また、メカルバム及びフルフェンピルエチルについては、別途に報告するLC/MS測定による一斉分析法の検討においても同様の結果であった。これらの低回収の要因としては、各試料由来の分解などが疑われた。

5. 総括

最終的な通知一斉分析法の適用性評価を、7種畜水産物試料での2段階の設定濃度(0.1 mg/kg, 0.01 mg/kg)での平均回収率の中央値で評価し、表19に示す。その結果、平均回収率の中央値が70~120%(A)の範囲内で良好に分析可能と評価された分析対象数は72成分であった。平均回収率の評価基準を70~200%(A+B-1)に拡大した場合に、分析可能と評価された分析対象数は83成分であった。さらに、これに、乳及び卵についてのみ分析可能であると評価された3成分を加えると、総計88成分について、通知一斉分析法の適用が可能と判断された。

本最終評価においては、GC/MS測定が困難と評価した33成分(表16参照)、実測値の例数が10例に満たない25成分は、分析不可(C)とした。さらに、特定の設定濃度でのみ回収不良と評価された成分も分析不可とした。これらの適用可否の判断事由や注意事項等は、表19の備考欄に記載した。具体的には、平均回収率の中央値が50~69%(B-2)の範囲内となったアリドクロール及びTCMTBは、0.1 mg/kg添加における回収率が不良であることから、分析法の適応は不可(C)と評価した。また、同様に全試料種による評価ではB-2となるホスファミドンについては、乳及び卵以外の試料における回収率が明らかに不良であることから、乳及び卵についてのみ分析可能と評価した。従って、最終的にB-2に該当する成分は本検討対象にはなかった。

分析法の正確度の判断基準は、本来であれば、添加回収率が70~120%の範囲内であることが望ましい。今回の検討結果における0.1 mg/kg添加では、73成分の平均回収率の中央値が70~120%の範囲内であり、最終評価結果と大きな相違は認められなかった。しかしながら、定量下限値に相当する一律基準値濃度(0.01 mg/kg)では、最終的にA評価とした分析対象成分においても、その多くの回収率は高めに算出された。一般的に、測定感度に余裕のある高濃度での分析精度に比べ、定量限界相当における分析精度は低下すると考えられる。従って、0.1 mg/kg添加の回収結果から、当該分析操作において分析対象成分は定量的に回収されていると考えられるが、0.01 mg/kg添加においてはGC/MS測定上の問題により回収率が高めに算出されているも

のと推察された。

今回のマトリックス効果の比較検討結果 (0.25 µg/mL 濃度) は比較的良好であったが、一律基準値レベル (0.01 mg/kg) でのマトリックスの影響はより大きいものと推察された。この点については次年度で再度調査し、今回の「GC/MS による農薬の一斉試験法 (畜水産物)」の適用性を再評価し、改善策等を検討する。

E. 結論

「GC/MS による農薬の一斉試験法 (畜水産物)」の 130 種農薬成分に対する適性を検討した。7 種畜水産物試料における 2 濃度 (0.1 mg/kg 及び 0.01 mg/kg) での平均回収率 (例数 14) の中央値が 70~120% の範囲内で、当該分析法の適用が可能と判断された分析対象数は 72 成分 (イプロバリカルブ及びメトミノストロビンの異性体を含む) であった。評価基準を 70~200% とした場合の分析可能成分数は 83 成分であった。これに、乳及び卵についてのみ分析可能な 5 成分を加えると、最終的に総計 88 成分について通知一斉分析法の適用が可能と判断された。

F. 参考文献

- 1) 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 (平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 2) 食品、添加物等の規格基準 (昭和 34 年厚生省告示第 370 号) に規定する試験法
- 3) <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/index.htm>

4) H.M. Muller and H.J. Stan: *J. High. Resol. Chromatogr.*, **13**, 697 (1990).

5) D.R. Erney, A.M. Gillespie, D.M. Gilvydis and C.F. Poole: *J. Chromatogr.*, **638**, 57 (1993).

6) 奥村為男: 環境化学会誌 **5**, 575 (1995).

G. 健康危険情報

なし

H. 研究発表

1) “Elution patterns of multiclass pesticides from three types of anion exchange cartridges”, K. Iijima, M. Saka, Y. Odanaka and, Y. Kato: 11th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, Kobe (August, 2006).

I. 知的財産権の出願・登録状況

なし

図表の一覧

- 表 1. 保持時間, 保持指標, モニターイオン, 最小検出量
- 表 2. 検量線の確認
- 表 3. 測定限界値の評価
- 表 4. 検量線の直線性評価
- 表 5. 添加回収試験結果 (試料別)
- 表 6. 0.1 mg/kg 添加における平均回収率の試料別評価
- 表 7. 0.01 mg/kg 添加における平均回収率の試料別評価
- 表 8. 平均回収率による総合評価
- 表 9. 平均回収率の統計解析
- 表 10. 平均回収率の中央値評価
- 表 11. 回収率の変動 (RSD: 標準偏差パーセント) の試料別評価
- 表 12. 溶媒 STD とマトリックス STD の比較
- 表 13. マトリックス効果の試料別評価
- 表 14. マトリックス効果の総合評価
- 表 15. コントロール試料による分析工程での損失確認
- 表 16. GC/MS 測定が適用できなかった農薬
- 表 17. 平均回収率による総合評価
- 表 18. 平均回収率の中央値による総合評価
- 表 19. GC/MS による農薬の一斉試験法 (畜水産物) の検討結果

- 図 1. マススペクトルおよび検量線
- 図 2. 最小検出量評価, 標準品, 回収試料のマスキングクロマトグラム
- 図 3. アクリナトリン及びトリシクラゾールの GPC クロマトグラム
- 図 4. ブランク試料の GPC クロマトグラム
- 図 5. 混合標準溶液のトータルイオンクロマトグラムの例
- 図 6. ブランク試料のトータルイオンクロマトグラムの例
- 図 7. 妨害ピークの保持時間におけるバックグラウンドのマススペクトル

- 付図 1. GC/MS による通知一斉分析法 (畜水産品) の全体概要
- 付図 2. 筋肉, 脂肪, 肝臓及び魚介類の抽出工程の概要
- 付図 3. 乳及び卵の抽出工程の概要
- 付図 4. 精製及び定量工程の概要 (肝臓を除く)
- 付図 5. 肝臓の精製及び定量工程の概要

- 別表 1. 畜水産物に暫定基準を設定しない農薬一覧
- 別表 2. 検討対象試料情報

表1. 保持時間、保持指標、モニターイオン、最小検出量

No.	GC/MS SIM グループ*	分析対象	保持時間 (分)	保持指標	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)	最小検出量 (注入量 2μL, S/N = 3)					測定限界 S/N × 10 (ng)		
							濃度 (ng/mL)	ピーク高さ (S)	最大値 (E1)	最小値 (E1)	W/F幅			
1	G1a-19	アイオキシニルオクタノエート	19.8	2641	127	57	10	65	59	47	5	13.5	0.004	0.01
2	G2a-02	アクリナリン	19.8	2644	181	289	4	45	112	95	7	6.5	0.004	0.01
3	G1b-04	アゾナソール	16.5	2237	217	173	5	26	46	40	2	10.8	0.003	0.009
4	G1a-02	アシベンツァール-S-メチル	13.7	1928	182	135	10	52	45	40	2	25.8	0.002	0.008
5	G2a-04	アジムスルフロン	7.5	1337	154	155	5	31	67	48	8	4.0	0.007	0.02
6	G2a-01	アゼトクロー	13.5	1907	146	223	2	54	64	54	4	13.5	0.002	0.007
7	G2a-03	アラジン	15.2	2082	239	178	20	18	61	49	5	3.8	0.03	0.1
8	G1b-03	アニコホス	19.3	2583	226	125	10	89	60	50	4	22.3	0.003	0.009
9	G1a-01	4-アミロピリン	5.8	1164	94	67	100	118	70	58	5	24.6	0.1	0.4
10	G1b-02	アラニカルブ	10.6	1623	91	106	50	70	188	152	14	4.9	0.06	0.2
11	G1a-03	アリドクロー	7.1	1301	188	56	5	50	118	100	7	6.9	0.004	0.01
12	G1b-18	イサゾホス	12.9	1843	161	257	5	66	55	45	4	16.5	0.002	0.006
13	G1a-20	イノキサジフェンエチル	17.4	2337	204	165	2	36	64	54	4	9.0	0.001	0.004
14	G1b-19	イノキサチオン	16.6	2247	313	105	10	18	59	47	5	3.8	0.02	0.05
15	G1b-16	イブロバカルブ (1)	16.3	2210	134	116	10	17	58	51	3	6.6	0.009	0.03
16	G1b-17	イブロバカルブ (2)	16.5	2231	134	116	10	18	58	51	3	6.6	0.009	0.03
17	G2b-17	イブペンホス	13.0	1860	204	91	5	62	49	40	4	17.1	0.002	0.006
18	G2b-16	イマザメベンズメチルエステル	16.5	2235	187	214	125	77	96	83	5	14.7	0.008	0.03
19	G2a-09	ウニコナソールP	16.3	2206	234	131	5	48	42	38	2	30.0	0.001	0.003
20	G2b-10	エタフルラリン	11.1	1671	276	316	10	44	41	38	2	36.3	0.002	0.006
21	G1b-11	エチカゾート	15.2	2080	165	238	50	196	93	56	15	13.2	0.02	0.08
22	G1b-12	エトフェンブロックス	21.6	2892	163	376	5	168	160	95	26	6.4	0.005	0.02
23	G2a-23	オキサジキシル	17.2	2307	163	132	20	130	80	60	8	16.3	0.007	0.02
24	G1a-26	オキニカルボキシ	18.2	2441	175	267	50	100	49	41	3	31.3	0.01	0.03
25	G1b-22	オリザリン	20.3	2707	275	317	200	35	48	39	4	9.6	0.1	0.4
26	G1b-26	キナルホス	15.4	2101	146	167	2	13	49	42	3	4.5	0.003	0.009
27	G2b-28	キノクラン	14.3	1985	207	144	250	790	260	180	32	24.7	0.001	0.004
28	G1a-07	キノチオナート	15.6	2133	234	206	5	44	42	39	1	36.3	0.0008	0.003
29	G2a-09	クロマゾン	12.1	1772	204	125	1	27	45	41	2	16.9	0.0004	0.001
30	G2b-03	クロメロップ	19.0	1361	288	120	2	17	53	43	4	4.3	0.01	0.05
31	G1b-06	クロルプロファミ	11.0	1663	213	127	2	30	59	49	4	7.5	0.004	0.01
32	G2a-10	シアナジン	14.5	2007	225	212	10	18	50	43	3	6.3	0.01	0.03
33	G2b-04	シアノホス	12.4	1795	243	109	1	8	42	39	1	6.3	0.001	0.003
34	G1a-11	ジオキサチオン	12.3	1787	270	97	10	11	42	39	1	8.8	0.007	0.02
35	G2b-05	ジクロエート	10.9	1650	154	83	1	47	59	49	4	11.8	0.0005	0.002
36	G2a-12	ジクロホス	11.2	1684	127	237	20	99	74	48	10	9.5	0.03	0.1
37	G2b-08	ジクロスラム	23.2	3108	188	190	500	380	92	44	19	19.8	0.2	0.5
38	G1a-09	ジクロフェンチオン	13.4	1893	279	223	1	20	42	39	1	16.3	0.0004	0.001
39	G1b-08	ジクロリアニド	14.3	1985	123	167	5	95	91	84	3	33.8	0.0009	0.003
40	G1a-08	ジクロベニル	7.8	1363	171	173	0.2	27.5	52	45	3	9.8	0.0001	0.0004
41	G1a-10	ジクロロ	11.9	1745	206	176	10	17	51	40	4	3.8	0.02	0.05
42	G2a-11	ジクロロミド	7.8	1369	172	124	2	20	45	41	2	12.5	0.001	0.003
43	G1b-09	ジクロロ	12.7	1827	191	226	125	41	102	88	6	7.3	0.8	2.7
44	G2b-09	ジチオピル	14.0	1958	354	306	0.5	13.0	41	39	0.8	16.3	0.0002	0.0006
45	G1b-07	ジニドエチル	24.6	3241	330	358	50	89	107	89	7	12.4	0.02	0.08
46	G1a-12	ジフェナミド	14.9	2049	167	239	1	21	50	45	2	10.3	0.0006	0.002
47	G1a-05	ジフェニル	8.1	1394	154	76	2	359	80	62	7	49.9	0.0002	0.0008
48	G2b-06	ジフルフェナミド	16.7	2252	91	55	5	121	168	148	8	15.1	0.002	0.007
49	G2a-18	ジメタメリン	15.1	2074	212	255	1	26	43	40	1	21.3	0.0003	0.0009
50	G2a-14	ジメチナミド	13.4	1898	230	154	2	111	54	44	4	27.8	0.0002	0.0007
51	G1b-10	ジメビレート	15.4	2102	119	145	1	22	97	85	5	4.6	0.001	0.004
52	G2a-28	スルプロホス	17.4	2334	322	156	5	27	44	38	2	11.3	0.003	0.009
53	G2a-31	ソキサミド	18.3	2447	187	258	4	71	88	73	6	11.8	0.0005	0.002
54	G2b-29	ターバシ	12.8	1837	161	117	2	28	67	56	4	6.3	0.002	0.006
55	G1a-30	チアノピル	14.4	2004	327	60	5	30	71	54	7	4.3	0.007	0.02
56	G1b-28	テトラジホ	19.2	2562	356	159	2	81	150	133	7	11.8	0.003	0.008
57	G1b-27	テブフェンピラド	17.9	2521	318	333	5	32	48	39	4	8.8	0.003	0.01
58	G2b-07	テトメチル-S-メチル	10.7	1636	142	109	5	8	56	50	2	3.3	0.009	0.03
59	G2a-29	トラルコキシジム	19.6	2613	137	289	10	46	128	111	7	6.7	0.04	0.1
60	G1b-30	トリネキサバクエチル	14.0	1958	151	224	20	40	60	45	6	6.6	0.02	0.06
61	G1b-29	トリフルアニド	15.2	2089	137	238	50	26	55	45	4	6.5	0.009	0.3
62	G2b-22	ナブタラム	20.2	2699	273	228	50	29	51	41	4	7.3	0.04	0.1
63	G1b-01	2-(1-ナフチル)アセタミド	14.0	1958	141	185	50	180	88	52	14	12.5	0.02	0.08
64	G2a-22	ナブリアニド	19.8	2642	291	171	10	24	42	38	2	15.0	0.004	0.01
65	G1a-23	ナブリアミド	16.1	2182	271	128	5	16	43	40	1	12.9	0.002	0.008
66	G1a-24	ニコスルフロ	7.5	1337	154	155	5	50	66	50	6	7.8	0.004	0.01
67	G1a-25	ニトタルイソプロピル	14.6	2023	236	254	5	29	46	40	2	11.7	0.003	0.009
68	G2b-23	バクプロタゾール	15.7	2144	236	167	5	21	44	41	1	17.1	0.002	0.006
69	G1a-31	バミドチオン	15.8	2146	145	87	31.25	215	210	152	23	9.3	0.06	0.2
70	G2b-15	バルフェンブロックス	21.3	2858	263	265	10	55	48	41	3	19.5	0.003	0.01
71	G2b-25	ベロホス	18.8	2509	320	140	5	16	42	38	2	10.0	0.003	0.01
72	G2a-19	ヒメキサソール	6.2	1205	99	71	500	99	124	94	12	8.3	0.4	1.2
73	G2a-27	ビラフルフェンエチル	17.8	2384	412	349	5	16	40	38	0.8	20.0	0.002	0.005
74	G2b-27	ビリダフェンチオン	18.6	2482	340	199	20	41	47	40	3	14.5	0.008	0.03
75	G1b-25	ビロキロン	12.5	1805	173	130	2	23	44	40	2	14.4	0.0008	0.003
76	G1b-13	フェノキシカルブ	18.7	2494	116	88	5	19	59	50	4	5.1	0.006	0.02
77	G1a-13	フェノチオカルブ	16.7	2142	160	72	2	43	72	60	5	9.0	0.001	0.004
78	G2b-11	フェンキロールホス	13.8	1942	285	125	1	28	47	40	3	9.8	0.0006	0.002
79	G2b-24	フェントエート	15.4	2102	274	246	5	45	42	39	1	17.1	0.0008	0.003
80	G2a-16	フサライド	14.9	2053	243	272	2	48	51	43	3	85.0	0.0008	0.003
81	G2a-07	フタミホス	16.0	2179	286	200	5	24	42	39	1	19.6	0.002	0.005
82	G2b-02	フビメート	16.5	2232	273	208	5	29	42	39	1	23.8	0.001	0.004
83	G2a-17	フリラゾール	12.0	1756	220	262	2	13	43	39	2	8.1	0.007	0.02
84	G1a-15	フルアクリピリム	17.3	2329	145	204	5	66	82	66	6	10.3	0.003	0.01
85	G1b-14	フルオメツロン	10.8	1648	72	232	10	23	60	42	7	3.2	0.02	0.06
86	G2a-15	フルオリミド	11.8	1741	259	180	31.25	20	59	53	2	8.3	0.1	0.5
87	G2b-12	フルスルファミド	18.9	2522	179	243	500	261	142	96	18	14.2	0.2	0.7
88	G2b-13	フルチアセツメチル	24.9	3269	403	84	100	54	149	124	10	5.4	0.1	0.4
89	G1a-16	フルフェンビルエチル	16.9	2276	408	335	5	13	42	38	2	8.1	0.004	0.01
90	G1a-28	フロバジン	12.1	1772	214	229	2	25	42	39	1	20.4	0.0006	0.002
91	G2b-26	フロバホス	15.6	2131	304	220	5	23	41	39	0.8	28.8	0.001	0.003
92	G2a-26	フロバモカルブ	8.2	1400	58	188	100	865	920	750	68	12.7	0.05	0.2
93	G1b-24	フロベナゾール	14.2	1982	130	103	5	113	60	51	4	31.3	0.001	0.003
94	G1a-06	フロモブチド	13.4	1900	119	232	2	52	99	86	5	9.9	0.001	0.004
95	G2a-06	フロモホス	14.9	2048	331	1								

表2 検査線の推移

分析対象	① 1年の推移			② 2年の推移			③ 3年の推移			④ 4年連続			⑤ 5年連続			⑥ 牛乳			⑦ 鶏卵		
	検査	切欠	検査	検査	切欠	検査	検査	切欠	検査	検査	切欠	検査	検査	切欠	検査	検査	切欠	検査	検査	切欠	検査
アイスクリーム(ラクトアイス)	1034639	25081	0.9994	403877	7208	0.9990	1021251	9850	0.9992	235540	3082	0.9986	936898	19999	0.9901	372043	4231	0.9980	938476	8017	0.9981
アイスクリーム(アイス)	8414706	24243	0.9994	276268	116	0.9999	871251	2510	0.9986	626021	13974	0.9996	883072	16553	0.9999	639850	14447	0.9998	796269	35782	0.9916
アイスクリーム(ソフト)	2459319	26216	0.9993	912487	10937	0.9998	2745859	90949	0.9992	822888	36621	0.9986	255299	69671	0.9986	2040887	61204	0.9985	2040887	61204	0.9985
アイスシュークリーム	893213	28216	0.9987	361664	461	0.9996	955768	17882	0.9955	217208	4580	0.9988	885717	9590	0.9988	3209960	4578	0.9997	878996	16337	0.9985
アイスシュークリーム(ソフト)	210802	65259	1.0000				172921	3121	0.9990	166494	11389	0.9917	105840	23320	1.0000	63926	24670	1.0000	144216	13099	0.9446
アイスシュークリーム(アイス)	549055	5591	0.9999	102267	4892	0.9949	489267	6835	0.9995	618250	7617	0.9996	485108	4689	0.9990	534265	26680	0.9998	634070	30757	0.9889
アイスシュークリーム(アイス)	9770	826	0.9880	7397	6910	0.7246	17472	419.75	0.9997	21795	2228	0.8850	673	970	0.9994	2177	980	0.9986	1456	6887	0.9259
アイスシュークリーム(アイス)	725553	21608	0.9984	276185	603	0.9999	551547	1284.00	0.9989	155544	1415	0.9998	740285	18483	0.9988	218816	187	0.9965	594458	20728	0.9968
アイスシュークリーム(アイス)										81000	36068	1.0000				87448	3041	1.0000			
アイスシュークリーム(アイス)	503462	15530	0.9799	98945	4709	0.9932	68748	1126	0.9993	68748	1126	0.9993	489071	24726	0.9885	146688	573	0.9988	91664	21342	0.7614
アイスシュークリーム(アイス)	278548	1549	0.9998	125881	750	0.9995	379210	3382	0.9998	79579	97	1.0000	340324	1262	0.9995	105830	1085	0.9999	329944	4288	0.9992
アイスシュークリーム(アイス)	744265	2423	0.9994	63890	116	0.9999	271854	4087	0.9990	177352	1247	0.9997	721646	7312	0.9998	294132	362	0.9960	91915	7334	0.9998
アイスシュークリーム(アイス)	319129	16974	0.9920	364854	357	0.9991	982082	2372	0.9990	103987	2987	0.9991	546315	2018	0.9973	380442	948	0.9999	862923	17654	0.9996
アイスシュークリーム(アイス)	524391	27254	0.9956	220989	10116	0.9934	588712	26585	0.9951	102482	4498	0.9961	503590	21590	0.9956	117384	698	0.9961	117384	698	0.9961
アイスシュークリーム(アイス)	971038	14452	0.9997	222310	1253	0.9987	675495	9814	0.9992	116417	876	0.9997	622995	11910	0.9996	151722	2525	0.9974	428081	16585	0.9879
アイスシュークリーム(アイス)	630270	17417	0.9997	253992	2441	0.9992	743769	19992	0.9991	189925	2727	0.9984	681843	13317	0.9997	171781	3423	0.9976	108210	18865	0.9872
アイスシュークリーム(アイス)	1516067	30443	0.9985	666344	18094	0.9945	1519246	29935	0.9992	1655159	31671	0.9987	954420	39228	0.9997	1206261	47019	0.9997	597939	32461	0.9976
アイスシュークリーム(アイス)	106838	2648	0.9987	7387	629	0.9902	58649	1225	0.9989	66625	1071	0.9978	31654	1848	0.9969	77880	6999	0.9913	42565	1358	0.9883
アイスシュークリーム(アイス)	1877767	36403	0.9996	471892	16743	0.9971	1521135	33753	0.9988	1038444	49151	0.9989	11514419	29487	0.9989	1527116	47176	0.9998	1527116	47176	0.9998
アイスシュークリーム(アイス)	319666	9321	0.9989	71768	53	0.9993	278510	9677	0.9974	371676	8120	0.9989	215623	7843	0.9973	261438	11167	0.9990	123418	7911	0.9968
アイスシュークリーム(アイス)	1540288	61918	0.9989	565455	9526	0.9996	1798143	45276	0.9978	347970	10910	0.9955	1665373	64402	0.9915	407909	15193	0.9995	559425	67199	0.9971
アイスシュークリーム(アイス)	4274629	49400	0.9997	1344430	9899	0.9997	3997051	36404	0.9996	696375	1744	0.9990	4787902	17991	0.9995	1666621	16798	0.9988	5604956	63809	0.9986
アイスシュークリーム(アイス)	744470	2423	0.9994	63890	116	0.9999	271854	4087	0.9990	177352	1247	0.9997	544674	7312	0.9998	294132	362	0.9960	91915	7334	0.9998
アイスシュークリーム(アイス)	1818435	41942	0.9928	685358	16445	0.9966	1561618	35999	0.9985	329352	18110	0.9999	1332703	69911	0.9989	899302	6470	0.9999	1812877	60791	0.9970
アイスシュークリーム(アイス)	40211	894	0.9994	18372	598	0.9990	61875	1945	0.9923	15572	1244	0.9996	42274	1852	0.9992	4732	958	0.9961	62735	2338	0.9990
アイスシュークリーム(アイス)	2104908	29846	0.9994	771687	1571	1.0000	2180240	31146	0.9992	482478	8225	0.9992	2062580	17857	0.9998	713722	11641	0.9986	1813829	29927	0.9992
アイスシュークリーム(アイス)	709362	166869	0.9839	227688	63396	1.0000	611856	62048	0.9882	939834	40590	0.9880	953159	53130	0.9959	494146	60546	0.9997	353079	34738	0.9534
アイスシュークリーム(アイス)	1423590	39012	0.9999	800371	1496	0.9997	1022810	27467	0.9993	291086	6724	0.9981	1210286	3878	0.9981	445097	992	0.9998	1181299	5828	0.9994
アイスシュークリーム(アイス)	2065381	10674	0.9914	648395	222	0.9956	1745146	33866	0.9993	2379981	26384	0.9998	1430829	27846	0.9998	1806169	32149	0.9996	1766653	46499	0.9974
アイスシュークリーム(アイス)	748186	21154	0.9984	178079	556	0.9972	492670	10464	0.9992	586328	9774	0.9991	458200	18182	0.9982	635243	28406	0.9976	464200	19212	0.9984
アイスシュークリーム(アイス)	701959	7922	0.9996	269188	530	0.9999	764873	13544	0.9996	165322	984	0.9999	640203	11254	0.9993	175426	2014	0.9989	548596	4047	0.9990
アイスシュークリーム(アイス)	743757	23626	0.9987	200827	4946	0.9990	827897	14963	0.9989	706024	14610	0.9985	461043	13868	0.9988	874236	10511	0.9990	559292	21090	0.9960
アイスシュークリーム(アイス)	1397999	91588	0.9982	444310	26484	0.9871	1112358	36501	0.9964	1432995	39467	0.9973	760085	38997	0.9993	1038247	60768	0.9995	843391	31213	0.9881
アイスシュークリーム(アイス)	709292	16974	0.9920	364854	357	0.9991	103987	2372	0.9990	103987	2372	0.9990	546315	2018	0.9973	380442	948	0.9999	862923	17654	0.9996
アイスシュークリーム(アイス)	1656138	9198	0.9994	448434	3717	0.9995	1236590	14892	0.9997	1622949	11007	0.9999	1018999	29295	0.9993	692267	6918	0.9994	1190	996	0.9990
アイスシュークリーム(アイス)	18724	3961	1.0000	6290	1376	1.0000	1567132	47717	0.9978	9351	456	0.9167	16356	3545	0.9251	20924	6588	1.0000	1190	996	0.9990
アイスシュークリーム(アイス)	1851898	19576	0.9760	332522	4740	0.9959	1481789	13572	0.9997	1737672	83550	0.9926	1060656	93418	0.9998	1220982	75419	0.9976	1040717	122584	0.9481
アイスシュークリーム(アイス)	1354941	7602	0.9999	560023	3252	0.9998	1481789	13572	0.9997	337805	4117	0.9991	1299000	13338	0.9976	417241	3940	0.9991	1160585	11033	1.0000
アイスシュークリーム(アイス)	2284911	37099	0.9996	907041	1041	1.0000	2417290	16176	0.9999	611859	7484	0.9996	2512466	26578	0.9996	930146	3920	0.9994	2235942	99607	0.9997
アイスシュークリーム(アイス)	2956118	16458	1.0000	1013074	6385	0.9998	3188712	16614	0.9995	673349	1271	0.9999	2841044	9581	0.9987	918002	2742	0.9995	2871424	4464	1.0000
アイスシュークリーム(アイス)	670500	28868	0.9998	289392	1780	0.9999	789993	21763	0.9992	165173	3983	0.9985	636784	17320	0.9992	218041	7705	0.9997	620532	20196	0.9979
アイスシュークリーム(アイス)	334668	16533	0.9914	86446	2029	0.9976	304928	766	0.9989	389038	7604	0.9992	213730	6995	0.9985	219639	10080	0.9986	265649	9420	0.9938
アイスシュークリーム(アイス)	7125	182	0.9981	3182	271.8	0.9723	5207	80	0.9999	2220	312	0.6099	4633	408	0.9869	6009	341	0.9731	6291	1047	0.8201
アイスシュークリーム(アイス)	1209106	4918	0.9982	55814	2630	0.9996	1190360	13013	0.9994	1451622	14194	0.9995	827649	11348	0.9997	1197879	21481	0.9988	906990	13907	0.9889
アイスシュークリーム(アイス)	409287	47973	0.9998	339124	1476	0.9994	849298	18159	0.9994	444713	3612	0.9990	388527	3872	0.9996	672997	3872	0.9998	672997	3872	0.9998
アイスシュークリーム(アイス)	484758	5470	0.9994	163969	1438	0.9979	47348	211	0.9999	127916	1626	0.9999	127916	1626	0.9999	1018699	5499	0.9984	1023558	12913	0.9988
アイスシュークリーム(アイス)	1000747	11725	0.9994	969691	1676	0.9989	2593079	20333	0.9990	651320	7691	0.9993	2767718	14646	0.9976	3304626	3236	0.9998	33		

表 3. 測定限界値の評価

測定限界* (mg/kg)	分析対象数	対象農薬
≦0.01	86	—
0.02~0.1	28	アニラジン他
>0.1	7	ジクロスラム他

* 機器の検出感度(S/N比の10倍相当量)から予測した実試料における定量限界

表 4. 検量線の直線性評価

評価条件	分析対象数	対象農薬
全7測定で良	62	メタベンズチアズロン他
6測定で良	16	モノクロトホス他
5測定で良	8	メチオカルブ他
4測定で良	10	メタミロン他
3測定で良	8	ラクトフェン他
2測定で良	6	メパニピリム他
1測定で良	7	フルスルファミド他
全7測定で不良	4	プロパモカルブ他

良: $r^2 \geq 0.995$, 不良: $r^2 < 0.995$

表 5-1. 添加回収試験結果(牛の筋肉)

分析対象	添加濃度 (mg/kg)	牛の筋肉							添加濃度 (mg/kg)	牛の筋肉						
		Blank値								回収率(%)						
		1	2	3	平均	SD	RSD	1		2	3	平均	SD	RSD		
アイオキシニルオクタノエート	0.1	ND	118	117	113	116	2.7	2	0.01	151	147	138	145	6.8	5	
アリナリン	0.1	ND	72	74	74	73	1.4	2	0.01	141	146	154	147	6.7	5	
アゾナール	0.1	ND	55	60	59	58	3.0	5	0.01	89	112	78	93	17.5	19	
アズナール-S-メチル	0.1	ND	100	103	101	101	1.5	2	0.01	141	140	138	140	1.3	1	
アジメスルフロン	0.1	ND	13	12	11	12	1.0	9	0.01	-	-	-	-	-	-	
アセトクロール	0.1	ND	102	104	100	102	2.0	2	0.01	141	147	153	147	5.7	4	
アニラジン	0.1	ND	112	108	106	109	2.7	2	0.01	-	-	-	-	-	-	
アニロホス	0.1	ND	112	119	116	115	3.6	3	0.01	161	160	155	159	3.1	2	
4-アミノピリジン	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
アラニカルブ	0.1	ND	168	155	145	156	11.5	7	0.01	-	-	-	-	-	-	
アリドクロール	0.1	ND	50	55	55	54	3.0	6	0.01	57	79	72	69	11.3	16	
イサゾホス	0.1	ND	101	106	116	108	7.7	7	0.01	129	126	131	129	2.2	2	
イソキサジフェンエチル	0.1	ND	107	107	103	106	2.2	2	0.01	133	128	124	128	4.4	3	
イソキサチオン	0.1	ND	99	107	103	103	4.2	4	0.01	145	152	144	147	4.4	3	
イプロバカルブ (1)	0.1	ND	98	106	104	103	4.1	4	0.01	138	146	157	147	9.7	7	
イプロバカルブ (2)	0.1	ND	96	101	99	98	2.5	9	0.01	132	142	125	134	7.1	5	
イソキサチオン	0.1	ND	106	109	108	108	1.4	1	0.01	132	135	142	136	5.0	4	
イソキサチオン-S-メチルエステル	0.1	ND	27	28	25	27	1.4	5	0.01	-	-	-	-	-	-	
イソキサチオンP	0.1	ND	98	101	98	99	1.9	2	0.01	190	207	212	203	12.0	6	
エナルフルラン	0.1	ND	101	103	106	103	2.6	2	0.01	133	136	136	135	1.6	1	
エチクロゼート	0.1	ND	65	72	71	69	3.6	5	0.01	134	135	135	134	0.5	0	
エトフェンブロックス	0.1	ND	105	112	108	109	3.2	3	0.01	136	142	137	138	3.0	2	
オキサジキシル	0.1	ND	18	18	18	18	0.4	2	0.01	84	92	92	89	4.3	5	
オキシカルボキシン	0.1	ND	20	21	20	20	0.8	4	0.01	63	102	69	78	21.0	27	
オリザリン	0.1	ND	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
キナルホス	0.1	ND	107	113	110	110	3.0	3	0.01	135	130	135	133	2.7	2	
キノキサミン	0.1	ND	63	62	62	62	0.7	1	0.01	-	-	-	-	-	-	
キノキサチオン	0.1	ND	14	27	17	20	6.7	34	0.01	70	54	51	58	10.1	17	
クロマソリン	0.1	ND	101	104	101	102	1.6	2	0.01	160	173	174	169	7.5	4	
クロメフロップ	0.1	ND	111	112	111	111	0.4	0	0.01	162	165	163	164	1.7	1	
クロロプロアム	0.1	ND	104	111	108	108	3.3	3	0.01	135	128	140	135	6.4	5	
クロロピリジン	0.1	ND	49	48	50	49	1.1	2	0.01	135	127	125	129	2.7	2	
シメナホス	0.1	ND	101	101	105	102	2.4	2	0.01	146	160	163	156	6.2	6	
シオキサチオン	0.1	ND	131	130	128	130	1.5	1	0.01	181	96	186	155	50.7	33	
シクロエート	0.1	ND	100	104	107	104	3.5	3	0.01	136	136	141	138	3.0	2	
シクロスラム	0.1	ND	122	111	113	115	5.5	5	0.01	-	-	-	-	-	-	
シクロトホス	0.1	ND	7	7	7	7	0.1	1	0.01	-	-	-	-	-	-	
シクロフェンチオン	0.1	ND	110	112	108	110	2.1	2	0.01	139	146	121	135	12.9	10	
シクロフルアニド	0.1	ND	3	3	3	3	0.1	2	0.01	-	-	-	-	-	-	
シクロベニル	0.1	ND	66	78	78	74	7.1	10	0.01	70	93	75	79	12.1	15	
シクロラン	0.1	ND	95	97	95	95	1.2	1	0.01	140	136	131	136	4.5	3	
シクロルミド	0.1	ND	52	64	70	62	9.2	15	0.01	276	277	271	274	3.0	1	
シクロリン	0.1	ND	108	202	194	168	51.8	31	0.01	-	-	-	-	-	-	
シクロピリジン	0.1	ND	102	104	105	104	1.6	2	0.01	118	124	125	122	3.9	3	
シクロピリジン-S-メチル	0.1	ND	122	131	125	127	4.3	3	0.01	176	185	168	176	8.8	5	
シクロピリジン	0.1	ND	82	83	82	83	0.3	0	0.01	116	115	107	113	4.9	4	
シクロピリジン	0.1	ND	70	83	83	79	7.2	9	0.01	69	91	71	77	12.0	16	
シフルフェナミド	0.1	ND	99	96	103	99	3.2	3	0.01	147	150	150	149	1.6	1	
シメタトリン	0.1	ND	103	105	102	103	1.5	1	0.01	144	154	158	152	7.5	5	
シメタナミド	0.1	ND	102	102	99	101	2.2	2	0.01	133	151	152	145	10.4	7	
シメピベレート	0.1	ND	106	112	117	112	5.5	5	0.01	135	133	135	134	0.7	1	
スルプロホス	0.1	ND	106	105	106	106	0.5	0	0.01	160	177	178	172	9.9	6	
ソキサミド	0.1	ND	106	104	108	106	1.9	2	0.01	190	197	193	193	3.5	2	
ターバシル	0.1	ND	64	68	66	66	1.8	3	0.01	118	147	125	130	15.3	12	
チアゾピリジン	0.1	ND	106	111	104	107	3.4	3	0.01	133	128	136	132	3.9	3	
チトラジホリン	0.1	ND	106	111	109	109	2.8	3	0.01	133	129	120	127	6.9	5	
チラフェンピラド	0.1	ND	108	113	110	110	2.6	2	0.01	142	144	143	143	1.0	1	
チラフェン-S-メチル	0.1	ND	60	64	66	63	3.1	5	0.01	105	132	143	127	19.7	16	
チラフェン-S-メチル	0.1	ND	625	667	659	664	37.1	6	0.01	263	302	275	280	20.1	7	
トリフルアニド	0.1	ND	6	6	6	6	0.1	2	0.01	35	52	51	46	9.4	21	
ナブタラム	0.1	ND	17	17	17	17	0.4	2	0.01	-	-	-	-	-	-	
2-(1-ナフチル)アセタミド	0.1	ND	13	16	14	14	1.6	11	0.01	52	54	58	55	2.8	5	
ナブアニリド	0.1	ND	108	106	111	108	2.3	2	0.01	210	216	226	217	8.5	4	
ナブロバミド	0.1	ND	97	105	98	100	4.2	4	0.01	132	139	128	133	5.5	4	
ニコスルフロン	0.1	ND	22	24	25	24	1.7	7	0.01	-	-	-	-	-	-	
ニトリアルイソプロピル	0.1	ND	100	102	98	100	1.9	2	0.01	141	135	135	137	3.6	3	
バクプロトラゾール	0.1	ND	97	102	101	100	2.6	3	0.01	118	119	139	125	11.8	9	
バクドチオン	0.1	ND	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
ハルフェンブロックス	0.1	ND	114	116	115	115	1.3	1	0.01	161	171	171	168	5.8	3	
ピベロホス	0.1	ND	111	113	112	112	1.0	1	0.01	161	164	164	163	2.0	1	
ピキサチオン	0.1	ND	101	102	102	102	0.6	1	0.01	160	173	178	170	8.8	5	
ピキサチオン-S-メチル	0.1	ND	103	105	103	104	1.1	1	0.01	157	163	166	162	4.6	3	
ピロキロン	0.1	ND	39	44	42	42	2.3	6	0.01	68	77	65	69	7.0	10	
フェノキシカルブ	0.1	ND	107	112	110	110	2.6	2	0.01	174	188	183	182	6.7	4	
フェノキシカルブ	0.1	ND	103	105	101	103	2.0	2	0.01	155	143	144	147	6.7	5	
フェンコロールホス	0.1	ND	110	109	114	111	2.6	2	0.01	136	144	142	141	4.4	3	
フェントエート	0.1	ND	104	104	107	105	1.3	1	0.01	128	135	136	133	4.4	3	
フサライド	0.1	ND	100	95	98	98	2.7	3	0.01	154	173	168	165	9.8	6	
プタミホス	0.1	ND	97	101	99	99	1.8	2	0.01	155	166	171	164	8.0	5	
ピリメト	0.1	ND	104	105	107	105	1.4	1	0.01	114	124	123	120	5.3	4	
ピラゾール	0.1	ND	97	100	96	97	2.1	2	0.01	162	170	171	168	4.9	3	
フルアクリリム	0.1	ND	111	112	108	110	1.9	2	0.01	153	144	148	148	4.7	3	
フルオメロン	0.1	ND	73	79	87	79	7.0	9	0.01	346	342	341	343	2.9	1	
フルオロイミド	0.1	ND	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
フルオロピリジン	0.1	ND	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
フルチアセチルメチル	0.1	ND	109	104	101	105	4.0	4	0.01	218	247	229	231	14.7	6	
フルフェンピルエチル	0.1	ND	108	108	105	107	1.6	1	0.01	154	147	145	149	4.8	3	
プロバジン	0.1	ND	99	101	98	100	1.6	2	0.01	125	119	120	121	3.1	3	
プロバホス	0.1	ND	100	100	102	101	1.3	1	0.01	135	145	143	141	5.5	4	
プロバモカルブ	0.1	ND	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
プロベナゾール	0.1	ND	46	58	46	50	6.9	14	0.01	99	90	82	90	8.5	9	
プロモブチド	0.1	ND	106	109	105	107	2.3	2	0.01	122	120	120	121	1.5	1	
プロモホス	0.1	ND	108	108	105	107	1.6	2	0.01	156	164	167	162	6.0	4	
プロモホスエチル	0.1	ND	103	104	105	104	0.9	1	0.01	123	128	130	127	3.9	3	
プロラスタム	0.1	ND	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	
ヘキサコナゾール	0.1	ND	93	98	98	96	2.9	3	0.01	132	141	163	145	15.8	11	
ベニキサコリン	0.1	ND	105	106	103	105	1.4	1	0.01	143	131	129	134	7.7		