

それぞれに対して、まずは基本となる精製操作の追加を検討した。

抽出において得られる各層に対する精製操作の追加に当たって、まず、抽出の際における検討対象化合物の各層への分配率について調査した。すなわち、食品マトリックスが存在しない条件で抽出操作を行い、水層中の検討対象化合物量を測定することにより、水層分配率 (%) を求めた。図1に、各検討対象化合物の水層分配率と、本研究で用いた測定条件における保持時間との関係を示した。図1に示されるように、保持時間が25分よりも遅い化合物、すなわち、ODSカラムからの溶出が遅い低極性化合物については、一部の化合物を除いて水層への分配は認められず、ほとんどが有機層に分配していることが確認された。また、保持時間が25分よりも早い化合物については、保持時間の増加に伴い水層分配率が低下する傾向が確認された。化合物の官能基等の影響が無い場合には、各化合物のlog Pow値と保持時間には相関関係があり、水層への分配率はlog Powに依存することから、得られた結果は概ね妥当なものであると推察された。

次に、抽出において得られる有機層及び水層に対する精製法について検討した。本年度は、実際の検査における検査効率を考慮して、まずは基本となる精製操作のみの追加を検討し、以降、必要に応じて精製操作を追加することとした。

有機層の精製については、平成19年度の検討において種々の分子量の化合物に対して適用可能であると推察され、簡便に脂肪類の除去が可能であると考えられたアセトニトリル/n-ヘキサン分配を採用した。

水層の精製については、多くの化合物に適用可能であり、適切に溶出条件を設定することで効率的な精製が可能であると考えられた逆相系のポリマー樹脂ミニカラム (Oasis HLB) を採用することとした。

Oasis HLBを用いた精製条件は、以下のように設定した。まず、B. 研究方法に示した通り、アセトニトリル及び水各比率の溶出液を用いた際の各検討対象化合物のOasis HLBからの溶出率 (%) を算出した。

次に、得られた溶出率及び先の検討で得られた抽出の際における検討対象化合物の水層分配率を用いて、次式から各検討対象化合物の予想回収率 (%) を算出した。なお、ここで算出した予想回収率は、有機層に分配した検討対象化合物が、アセトニトリル/n-ヘキサン分配や濃縮操作における損失が無いものと仮定し、また、測定においても試料によるマトリックスの影響を受けないと仮定した場合の回収率とした。

$$\begin{aligned} \text{予想回収率 (\%)} &= (\text{有機層における回収率\%}) + (\text{水層における回収率\%}) \\ &= (100 - \text{水層分配率\%}) + (\text{水層分配率\%} \times \text{Oasis HLB溶出率\%/100}) \end{aligned}$$

Oasis HLBからの溶出に用いたアセトニトリル及び水混液の各比率について、予想回収率70%以上が得られる検討対象化合物数を調査し、表2に示した。表2に示された通り、アセトニトリル及び水 (5:5) 混液を用いることにより、全172検討対象化合物のうち163化合物 (全検討対象化合物の95%) において70%以上の予想回収率が得られることが示された。また、アセトニトリル比率を増加させた場合においても、70%以上の予想回収率が得られる化合物数は一定であることが示された。以上の結果、ならびにアセトニトリル比率が高い溶出液を用いた場合には、Oasis HLBに保持された低～中極性の夾雑物も検討対象化合物と共に溶出され、精製効果が低下する可能性があることを考慮し、Oasis HLBの溶出には、アセトニトリル及び水 (5:5) 混液 10 mLを用いることとした。

続いて、構築した分析法を用いて、牛の筋肉及び肝臓試料を対象として、検討対象化合物の添加回収試験を行った。各検討対象化合物の保持時間と牛の筋肉及び肝臓試料からの回収率との関係をそれぞれ図2及び3に示した。牛の筋肉試料においては、図2に示されるように、保持時間が20～30分の化合物については比較的良好な回収率 (70～120%) が得られた化合物が多かったが、保持時間が20分よりも早い化合物及び保持時間が30分よりも遅い化合物については概ね低い回収率 (50%程度) であった。また、牛の肝臓試料においては、図3に示されるように、化合物の保持時間に関わらず、概ね25～50%と低い回収率であった。

また、ネガティブ及びポジティブイオンモード (共に、測定範囲m/z 100～1000, コーン電圧30 V) のプリカーサーイオンスクリーン測定において得られたクロマトグラムをそれぞれ図4及び5に示した。混合標準溶液で得られたクロマトグラムと比較すると、筋肉ブランク試験溶液で得られたクロマトグラムにおいては、ネガティブ及びポジティブイオンモード共に、保持時間10～20分の位置にシグナル強度は弱いが多数の夾雑物が、また、保持時間30～40分の位置に極めて強度の高い多数の夾雑物が溶出していることが確認された。肝臓ブランク試験溶液で得られたクロマトグラムにおいては、ネガティブ及びポジティブイオンモード共に、広い保持時間範囲においてシグナル強度の高い夾雑物が溶出していることが確認された。

#### D. 考察

前年度（平成20年度）までの研究により、試料を水及びアセトン/*n*-ヘキサン混液中でホモジナイズし、得られる有機層及び水層をそれぞれ以降の測定に供することで、幅広い物性を有する農薬等を効率的に抽出可能であることが推察されたことから、本年度は、抽出において得られた有機層及び水層それぞれに対して基本となる精製操作の追加を検討した。

まず、抽出において得られた各層に対する精製操作の追加に先立ち、抽出の際における検討対象化合物の水層分配率（%）について調査した。その結果、多くの化合物については、保持時間が25分よりも遅い化合物については水層に分配されず、保持時間が25分よりも早い化合物については、保持時間の増加に伴い水層分配率が低下する傾向が認められた。化合物の官能基や構造等の影響が無い場合には、各化合物のlog Pow値と保持時間には相関があり、また、水層分配率はlog Pow値に依存することから、得られた結果は概ね妥当なものであると考えられた。一方で、保持時間は遅いが水層に分配され易い化合物や、保持時間は早い水層に分配され難い化合物の存在も確認されたが、原因としては、化合物とODSカラムの間で疎水性相互作用以外の相互作用などにより、実際に得られた保持時間とlog Pow値から予想される保持時間に差が生じたことによるものと推察された。

次に、抽出において得られた各層に対する精製操作の追加について実際に検討を行った。実際の検査における検査効率を考慮して、まずは基本となる精製操作のみの追加について検討し、その後必要に応じて精製操作を追加することとした。

有機層の精製については、平成19年度の検討において種々の分子量の化合物に対して適用可能であると推察され、簡便且つ迅速に脂肪類を除去可能であると考えられたアセトニトリル/*n*-ヘキサン分配を採用した。

水層の精製については、ポリマー系合成樹脂を充填したミニカラム（Oasis HLB）を用いて検討を行うこととした。本ミニカラムは、一般的に用いられている逆相系C18ミニカラムよりも高い保持効果が期待され、また、疎水性相互作用以外の化合物とカラムの相互作用が少ないことから、幅広い物性を有する化合物に適用可能であると考えられた。本ミニカラムを用いて効果的な精製を行うために、最適な溶出液の組成、すなわち、アセトニトリル及び水混液の比率について検討した。各比率の溶出液（アセトニトリル及び水混液）で得られた各

検討対象化合物のOasis HLBからの溶出率（%）を求めたところ、高極性化合物、すなわち水層分配率が高い化合物については、多くがアセトニトリル比率の低い溶出液で溶出可能であるが、水層分配率が低い低極性化合物については、アセトニトリル及び水（8：2）混合を用いた場合においても溶出率が低いものが大半であった。これら溶出率の低い低極性化合物を溶出するためには、溶出液のアセトニトリル比率を更に増加させる必要があるが、その場合には、カラムに保持された夾雑物も同様に溶出されるため、精製効果はほとんど期待できないものと推察された。また、本精製操作は低極性化合物が分配され難い水層の精製を目的としているため、アセトニトリル比率の高い溶出液を用いて低極性化合物を完全に溶出させる必要は無いものと考えられた。そこで、各溶出液で得られた溶出率に加え、先の調査で得られた各検討対象化合物の水層分配率を考慮し、構築した分析法を用いた際の予想回収率（%）を算出した。予想回収率が70%以上となる検討対象化合物数を調査した結果、溶出液のアセトニトリル比率の増加に伴い、予想回収率70%以上の検討対象化合物数も増加する傾向にあったが、アセトニトリル及び水（5：5）以上のアセトニトリル比率においては、予想回収率70%以上の化合物数はほぼ一定となった。溶出液のアセトニトリル比率が低い程、Oasis HLBに保持された夾雑物は溶出し難いため、精製効果は高いと考えられることから、溶出液にはアセトニトリル及び水（5：5）混液を用いることとした。以上の検討結果から、水層の精製操作は、抽出操作で得られた水層の溶媒置換を行い、Oasis HLBに負荷及び水5 mLで洗浄を行った後、アセトニトリル及び水（5：5）混液10 mLで溶出する操作とした。

なお、本操作における予想回収率が70%以上の検討対象化合物は163化合物であり、全検討対象化合物（172化合物）の95%であった。また、予想回収率が70%に満たない化合物は9化合物であり、低回収率であった原因としては、水層分配率が高いにも関わらずOasis HLBからの溶出率が低い化合物（オキシクロザニド：水層分配率40%・溶出率0%、マラカイトグリーン：水層分配率60%・溶出率1%以下、ジアベリジン：水層分配率70%・溶出率70%以下、クロキサシリン：水層分配率90%・溶出率60%以下など）があったことや、極性が高いためOasis HLBに保持され難く、負荷の際に溶出が認められた化合物（クロルメコート）があったことなどが考えられた。

最後に、精製操作を追加して構築した分

析法を用いて、牛の筋肉及び肝臓試料を対象として添加回収試験を行った。牛の筋肉試料においては、保持時間が20～30分の化合物については比較的良好な回収率（70～120%）が得られたが、保持時間が20分よりも早い化合物及び保持時間が30分よりも遅い化合物については概ね50%程度の低い回収率であった。また、牛の肝臓試料においては、化合物の保持時間に関わらず、概ね25～60%と低い回収率であった。

本分析法を用いて調製した試験溶液中に試料由来の夾雑物がどの程度溶解しているかを調査するために、混合標準溶液、筋肉及び肝臓試料のブランク試験溶液をブリーカーイオンスクリーン測定（ネガティブ及びポジティブイオンモード、測定範囲 $m/z$  100～1000, コーン電圧30 V）に供した。混合標準溶液で得られたクロマトグラムと比較すると、筋肉のブランク試験溶液で得られたクロマトグラムにおいては、ネガティブ及びポジティブイオンモード共に保持時間10～20分の位置にシグナル強度は弱い多数の夾雑物が、また、保持時間30～40分の位置には極めて強度の高い多数の夾雑物が溶出していることが確認された。また、肝臓のブランク試験溶液で得られたクロマトグラムにおいては、ネガティブ及びポジティブイオンモード共に、広い保持時間範囲においてシグナル強度の高い多数の夾雑物が溶出していることが確認された。更に、これら試料由来夾雑物の分析カラムからの溶出時間（保持時間）は、添加回収試験において低い回収率が得られた化合物の保持時間範囲と概ね一致していた。このことから、本研究で検討を行った精製操作では除去できなかった試料由来夾雑物が検討対象化合物と共に分析カラムから溶出し、質量分析におけるイオン化の際に検討対象化合物のイオン化を阻害することにより、絶対検量線法による回収率が実際の回収率よりも低く算出されている可能性があることが推察された。

実際の検査における効率などを考えると、標準添加法やマトリックス検量線法を用いることなく、絶対検量線法によって分析対象化合物を定量できる分析法が望ましい。しかしながら、本研究で検討した分析法を用いた場合には、絶対検量線法では多くの化合物が低回収率となることが明示された。したがって、絶対検量線法によって試料中の農薬等の含量を正確に求めるためには、本研究で検討した基本となる精製操作に加え、より効果的且つ効率的に試料由来夾雑物を除去し得る精製操作の追加が必須であると考えられた。

#### E. 結論

畜水産食品に残留する農薬及び動物用医薬品の包括的一斉分析法の開発を目的として、水及びアセトン/ $n$ -ヘキサン混液を用いて検討対象化合物を抽出した後、得られた抽出液に対する基本となる精製操作の追加を試みた。抽出操作において得られる有機層については、脂肪類の除去を目的としてアセトニトリル/ $n$ -ヘキサン分配を追加し、水層については、低～中極性夾雑物の除去を目的としてOasis HLBミニカラムを用いた精製を追加した。構築した分析法を用いて添加回収試験を行った結果、筋肉試料においては、試料由来夾雑物の溶出が少ない保持時間20～30分の化合物については比較的良好な回収率（70～120%）が得られたが、それ以外の保持時間の化合物は概ね50%程度の低い回収率となった。また、肝臓試料においては、保持時間に関わらずほとんどの化合物が25～60%と低い回収率であった。

以上の結果から、本年度に検討した精製操作では試料由来夾雑物の除去が不十分であるため、多くの検討対象化合物のイオン化を阻害し、絶対検量線法による検討対象化合物の回収率を低下させていることが推察された。したがって、本研究で検討した基本の精製操作に加え、試料由来夾雑物、特に、肝臓試料由来の夾雑物等を効果的且つ効率的に除去し得る精製操作の追加が必須であることが示された。

#### F. 健康危険情報

特になし

#### G. 研究発表

特になし

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

特になし

表1 本研究で用いた検討対象化合物の測定条件等 (①)

化合物名	保持時間 (分)	分子量	プリカー サーイオン	コーン電 圧 (V)	プロダク トイオン	コリジョンエネ ルギー (eV)	イオン化 モード
アザペロン	19.0	327.4	328.3	30	164.9	20	+
アシフルオルフェン	21.6	361.7	360.1	10	315.9	10	-
アセタミプリド	17.4	222.7	223.0	30	126.0	20	+
アゾキシストロビン	25.6	403.4	404.0	20	372.1	10	+
アベルメクチンB1a	34.2	873.1	890.8	20	305.1	30	+
アミトラズ	34.3	293.4	294.0	20	163.2	10	+
アミトラズ代謝物	14.5	162.2	163.0	30	107.0	20	+
アメトリン	24.2	227.3	228.1	40	186.0	20	+
アルドキシカルブ	13.5	222.3	223.0	20	148.1	10	+
イソキサフルトール	25.6	359.3	358.1	20	78.7	20	-
イソフェンホス	30.6	345.4	346.0	20	245.0	10	+
イソフェンホスオキソン	25.3	329.3	330.0	20	229.1	10	+
イソプロチオラン	27.2	290.4	291.2	20	188.9	20	+
イベルメクチン	37.5	875.1	892.9	50	307.1	30	+
イマザリル	25.1	297.2	297.0	40	159.0	20	+
インドキサカルブ	30.4	527.8	528.0	30	203.1	50	+
エチオン	32.6	384.5	385.0	20	199.1	10	+
エトキサゾール	33.1	359.4	360.2	30	140.9	30	+
エトキシスルフロロン	22.5	398.4	399.1	30	261.0	20	+
エトパベート	18.9	237.3	236.1	40	192.0	20	-
エブリノメクチン	32.9	914.0	914.8	20	186.0	20	+
エマメクチンB1a 8,9-Z異性体	30.0	1008.3	886.8	40	158.2	30	+
エマメクチンB1a	29.0	1008.3	886.8	40	158.2	30	+
エマメクチンB1b 8,9-Z異性体	27.9	994.2	872.7	30	158.1	40	+
エマメクチンB1b	27.9	994.2	872.8	50	158.0	30	+
エリスロマイシン	20.0	733.9	734.6	30	158.0	30	+
オキサミル	13.8	219.3	237.0	20	71.8	10	+
オキシクロザニド	27.0	401.5	400.0	30	175.9	30	-
オキシデメトンメチル	13.7	246.3	247.0	30	169.1	10	+
オキシベンダゾール	21.0	249.3	250.1	30	218.0	20	+
オルメトブリム	15.1	274.3	275.2	40	122.9	20	+
オレアンドマイシン	19.3	686.9	688.6	30	158.0	30	+
カラゾロール	17.8	298.4	299.2	40	115.9	20	+
カルバリル	22.0	201.2	202.0	20	145.1	10	+
カルフェントラゾンエチル	28.3	412.2	412.0	40	345.8	20	+
カルベンダジム	16.4	191.2	192.0	40	160.1	20	+
カルボスルファン	36.1	380.6	381.3	30	117.9	20	+
キシラジン	16.3	220.3	221.2	40	89.8	20	+
キノキシフェン	31.5	308.1	308.0	50	161.9	50	+
クマホス	29.7	362.8	362.9	40	226.9	30	+
クレソキシムメチル	33.8	313.4	304.3	40	147.0	30	+
クレンプテロール	16.3	277.2	277.1	20	202.9	20	+
クロキサシリン	20.0	434.9	468.1	30	159.9	20	+
クロキントセットメキシル	31.2	335.8	336.1	30	238.0	20	+
クロサンテル	30.7	663.1	661.0	60	126.9	50	-
クロステボル	31.6	322.9	365.1	40	142.9	30	+
クロルスロン	18.6	380.7	341.9	40	142.0	20	-
クロルメコート	2.1	158.1	122.0	40	57.9	30	+
ゲトプロフェン	21.9	254.3	255.1	30	104.8	20	+
サリノマイシン	36.6	751.0	750.0	50	241.3	30	-
ジアフェンチウロン	33.6	384.6	385.2	30	329.1	20	+
ジアフェンチウロンメタンイミドアミド体	25.4	352.5	353.3	40	297.2	20	+
ジアフェンチウロン尿素体	31.8		369.0	40	229.1	30	+
ジアベリジン	14.1	260.3	261.1	40	245.0	30	+
ジクロキサシリン	21.3	469.3	502.1	30	159.9	20	+
ジスルホトンスルホン体	24.4	306.4	307.0	20	153.1	10	+
ジニトルミド	17.1	225.2	224.0	20	180.9	10	-
ジノセブ	23.8	240.2	239.0	40	194.1	20	-

表1 本研究で用いた検討対象化合物の測定条件等 (2)

化合物名	保持時間 (分)	分子量	プリカー サーイオン	コーン電 圧 (V)	プロダク トイオン	コリジョンエネ ルギー (eV)	イオン化 モード
ジノテルブ	24.6	240.2	239.1	40	207.0	20	-
シプロロジニル	28.0	225.3	226.4	30	92.7	30	+
シマジン	20.1	201.7	202.1	30	131.9	20	+
ジメトエート	17.1	229.3	230.0	20	124.9	20	+
ジョサマイシン	24.4	828.0	828.7	40	174.0	40	+
スルファジミジン	15.7	278.3	279.1	30	186.0	20	+
スルファジメトキシ	19.1	310.3	311.2	40	155.9	20	+
スルファドキシ	17.3	310.3	311.0	30	155.9	20	+
スルファニトラン	21.1	335.3	334.1	50	136.1	30	-
スルファベンズアミド	16.5	276.3	277.1	20	155.9	10	+
スルファメトキシピリダジン	15.7	280.3	281.1	30	155.9	20	+
スルファモイルダブソン	15.6		311.0	40	107.8	20	+
スルファモノメトキシ	16.4	280.3	281.1	30	155.9	20	+
セトキシジム	31.6	327.5	328.2	20	178.0	20	+
センデュラマイシン	33.2	873.1	890.8	30	629.3	30	+
ダイアジノン	29.6	304.4	305.0	30	169.2	20	+
チアクロプリド	18.8	252.7	253.0	40	126.0	20	+
チアベンダゾール	17.3	201.3	202.0	50	131.0	30	+
5-ヒドロキシチアベンダゾール	14.4	217.3	218.0	50	191.1	20	+
チアムリン	21.2	493.7	494.4	30	192.1	20	+
チアメトキサム	15.2	291.7	292.0	20	211.0	10	+
チオジカルブ	21.1	354.5	355.0	30	87.9	10	+
チオファネート	23.7	370.5	371.0	30	151.1	20	+
チオファネートメチル	20.7	342.4	343.0	30	151.0	20	+
チオベンカルブ	29.8	257.8	258.0	30	124.9	20	+
デコキネート	31.9	417.5	416.4	50	275.1	20	-
テトラクロルピンホス	27.3	366.0	367.0	30	127.0	10	+
テブフェノジド	28.0	352.5	353.0	30	133.1	20	+
テフルベンズロン	30.3	381.1	379.0	20	338.8	10	-
テメホス	32.1	466.5	467.0	30	418.0	20	+
トリアジメノール	24.5	295.8	296.2	20	69.7	10	+
トリアジメホン	26.1	293.8	294.0	30	68.8	20	+
トリアゾホス	27.1	313.3	314.0	30	162.1	20	+
トリクラベンダゾール	28.4	359.7	360.9	50	345.6	30	+
トリクロルホン	15.9	257.4	257.0	30	108.8	20	+
トリブホス	34.6	314.5	315.0	30	169.0	20	+
トリフルミゾール	29.4	345.8	346.1	20	277.9	10	+
トリフロキシストロビン	30.6	408.4	409.2	20	186.0	20	+
トリフロキシスルフロ	22.1	436.3	438.1	30	182.0	20	+
トリベレナミン	19.0	291.8	256.2	20	211.1	10	+
トリメトプリム	14.5	290.3	291.3	40	230.1	20	+
トルフェナム酸	26.5	261.7	260.1	30	216.0	10	-
ナイカルバジン	25.4	302.3	301.2	20	137.0	10	-
ナフシリン	19.7	414.5	415.1	20	199.0	10	+
ナレド	23.7	380.8	382.7	30	127.0	10	+
ノルフルラゾン	23.1	303.7	304.2	50	283.9	20	+
ビペロニルプトキシド	31.6	338.4	356.3	20	177.0	10	+
ビメトロジン	13.5	217.2	218.1	30	104.8	20	+
ピラクロストロビン	29.4	387.8	388.0	20	194.1	10	+
ピラクロホス	29.0	360.8	361.0	40	257.0	20	+
ピラゾホス	29.3	373.4	374.0	40	222.1	20	+
ピリダベン	34.3	364.9	365.0	20	147.1	30	+
ピリプロキシフェン	32.2	321.4	322.2	20	95.8	20	+
ピリミカルブ	22.1	238.3	239.0	30	71.8	20	+
ピリミホスメチル	30.6	305.3	306.0	40	107.9	30	+
ピリメタミン	18.1	246.7	249.1	40	177.0	30	+
ピルリマイシン	17.1	411.0	411.2	30	111.9	30	+
ファミフル	25.0	325.3	326.0	30	216.9	20	+
フェナミホス	25.8	303.4	304.0	30	217.0	20	+

表1 本研究で用いた検討対象化合物の測定条件等 (3)

化合物名	保持時間 (分)	分子量	プリカー サーイオン	コーン電 圧 (V)	プロダク トイオン	コリジョンエネ ルギー (eV)	イオン化 モード
フェノキサプロップエチル	30.7	361.8	362.2	40	287.9	20	+
フェノブカルブ	25.0	207.3	208.0	20	94.8	20	+
フェンピロキシメート (E)	32.8	421.5	422.0	20	366.1	20	+
フェンピロキシメート (Z)	31.5	421.5	422.2	20	366.1	20	+
フェンブコナゾール	26.8	336.8	337.1	30	124.9	30	+
フェンプロピモルフ	33.8	303.5	304.4	50	147.1	30	+
フェンヘキサミド	26.2	302.2	302.0	40	97.0	20	+
フェンメディファム	24.7	300.3	318.0	20	136.0	30	+
ブトロキシジム	31.3	399.5	400.3	30	137.9	20	+
ブラジクアンテル	23.8	312.4	313.2	30	203.1	20	+
フラムプロップメチル	26.8	335.8	336.1	20	104.8	20	+
プリミスルフロンメチル	23.0	468.3	469.1	30	254.0	20	+
フルアズロン	31.6	506.2	506.0	40	348.9	20	+
フルトラニル	27.2	323.3	324.2	30	262.0	20	+
フルバリネート (各異性体の和)	35.3	502.9	474.2	30	169.1	20	-
フルフェナセト	27.5	363.3	364.1	20	151.9	20	+
フルベンダゾール	21.6	313.3	314.1	40	281.9	20	+
ブレドニゾロン	19.4	360.5	329.2	40	295.0	20	-
ブクロラズ	27.9	376.7	376.0	20	308.0	10	+
プロピコナゾール	27.7	342.2	342.1	30	159.0	30	+
プロフェノホス	30.7	373.6	375.0	30	304.8	20	+
プロベタンホス	27.8	281.3	280.1	20	109.8	20	-
プロボキスル	21.3	209.2	210.0	20	110.9	20	+
プロメトリン	26.3	241.4	242.2	40	158.0	20	+
プロモキシニル	18.3	276.9	276.0	40	80.7	20	-
ヘキサジノン	19.3	252.3	253.2	20	171.0	20	+
ベナラキシル	28.5	325.4	326.2	30	148.1	20	+
ベノミル	16.4	290.3	192.0	40	160.0	20	+
ベンジルペニシリン	17.3	356.4	367.1	20	159.9	20	+
ベンスルフロンメチル	23.3	410.4	411.1	30	148.9	20	+
ベンダイオカルブ	21.3	223.2	224.0	20	108.8	20	+
ベンフラカルブ	31.5	410.5	411.2	30	195.0	30	+
ホキシム	26.1	298.3	299.0	20	103.9	30	+
ホスメット	25.4	317.3	318.0	20	160.0	20	+
マデュラマイシン	36.7	934.2	934.9	40	629.3	30	+
マラカイトグリーン	23.9	329.5	329.2	50	313.2	40	+
マラチオン	27.2	330.4	331.0	20	127.0	10	+
メソミル	14.1	162.2	163.0	20	87.8	10	+
メチダチオン	25.1	302.3	303.0	20	145.0	10	+
メトキシフェノジド	26.7	368.5	367.0	30	149.1	20	-
メトスラム	21.9	418.3	418.1	50	174.9	30	+
メトスルフロンメチル	17.5	381.4	382.1	30	167.0	20	+
メビンホス (E)	18.0	224.2	225.0	20	126.9	20	+
メビンホス (Z)	16.6	224.2	225.0	20	126.9	20	+
メフェンビルジエチル	29.9	373.2	373.1	30	326.9	10	+
メロキシカム	19.7	351.4	352.0	30	114.9	20	+
モランテル	15.6	220.4	221.2	40	122.9	40	+
ラクトパミン	15.1	301.4	302.2	20	284.0	10	+
ラサロシド	31.4	590.8	589.6	40	235.2	30	-
ラフオキサニド	33.0	626.0	624.0	60	126.7	50	-
リンコマイシン	13.9	406.5	407.2	30	126.0	30	+
ルフェヌロン	31.3	511.2	509.0	20	325.9	20	-
ロイコマラカイトグリーン	34.0	330.5	331.3	40	239.2	30	+
ロベニジン	26.5	370.7	334.0	40	154.9	20	+
ワルファリン	23.3	308.3	309.1	30	162.9	20	+

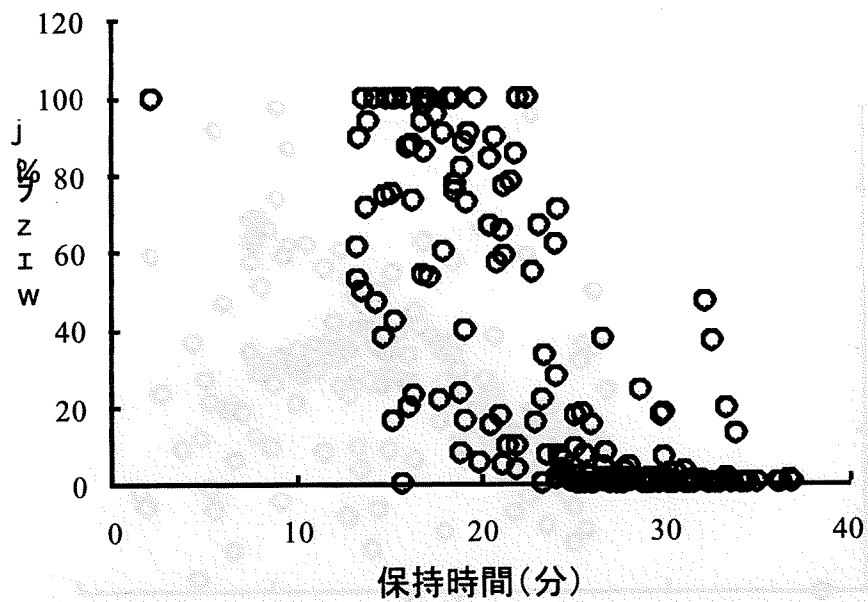


図1. 各検討対象化合物の水層分配率と保持時間の関係

表2 各比率のOasis HLB溶出液における予想回収率70%以上が得られる検討対象化合物数及び全検討対象化合物に対する割合

	溶出液におけるアセトニトリル及び水の比率					
	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2
化合物数	143	158	163	165	164	165
全検討対象化合物数 に対する割合 (%)	83	92	95	96	95	96

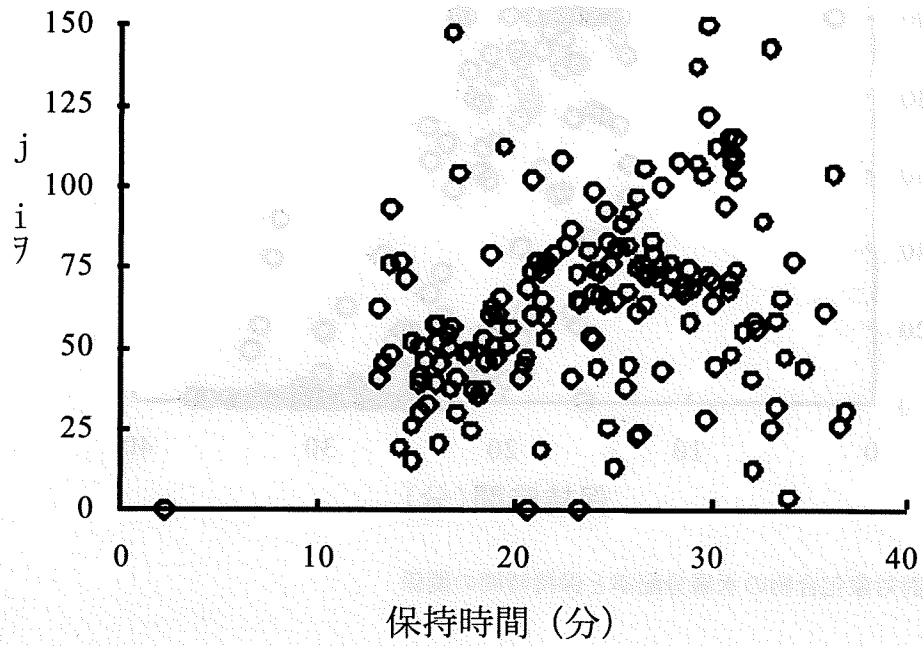


図 2. 各検討対象化合物の牛の筋肉試料からの回収率と保持時間の関係

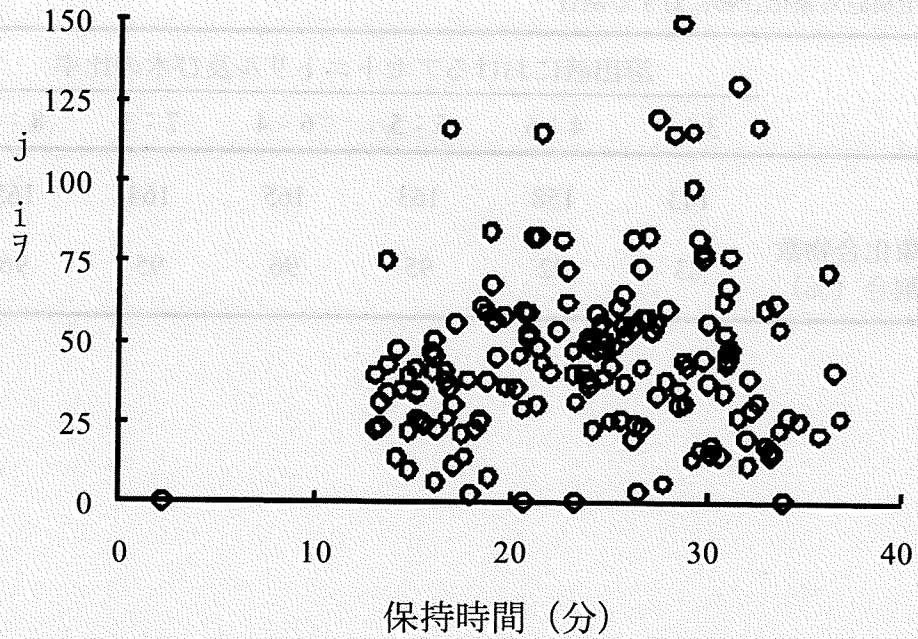


図 3. 各検討対象化合物の牛の肝臓試料からの回収率と保持時間の関係



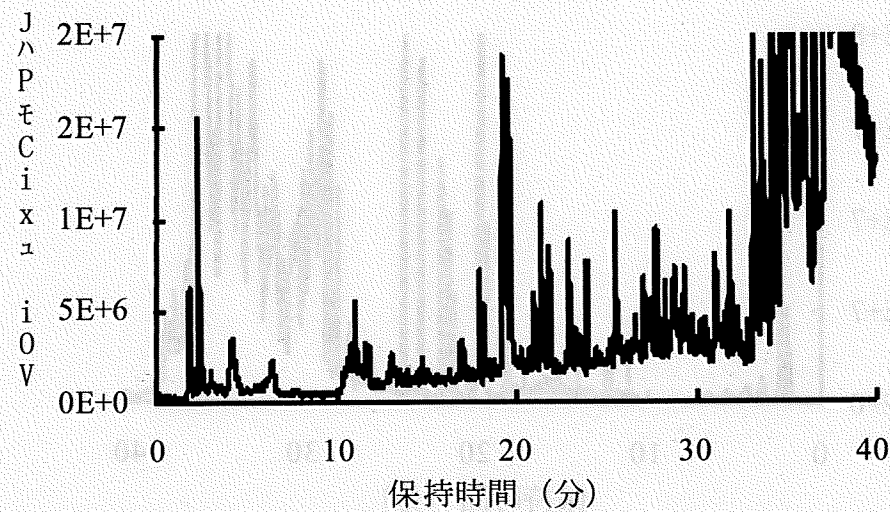
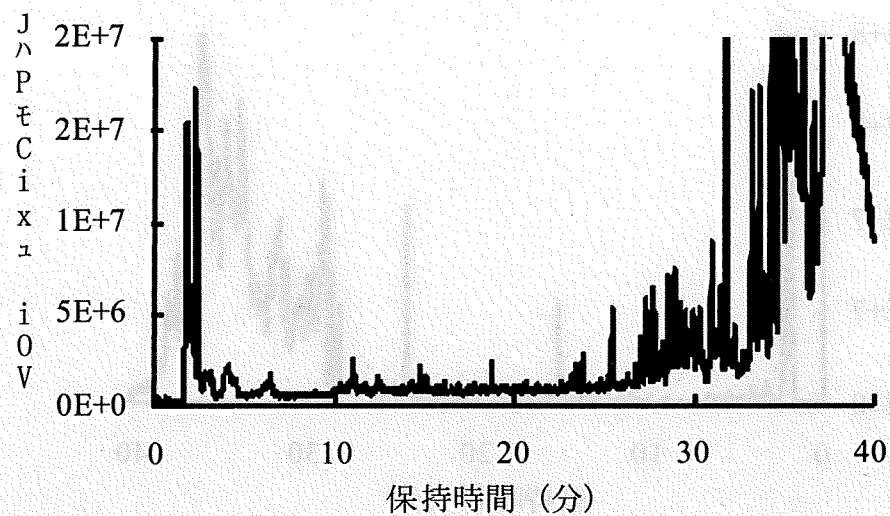
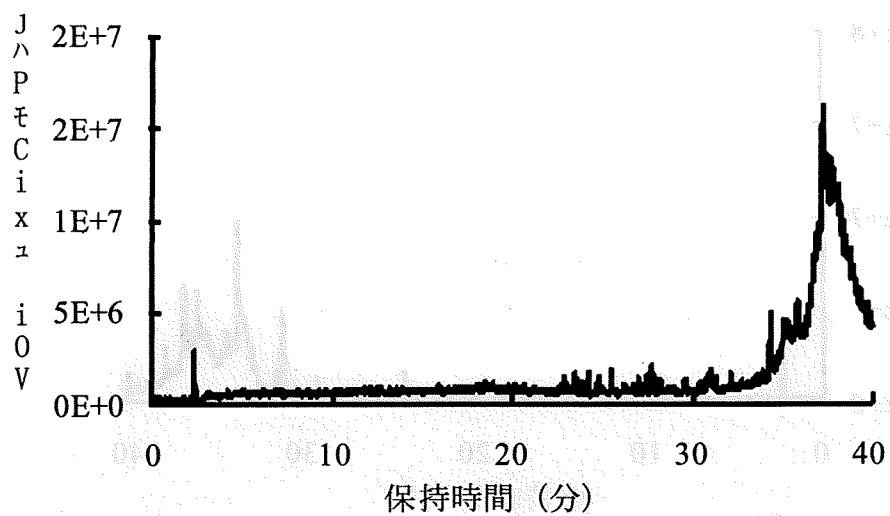


図4. ネガティブイオンモードにおけるプリカーサーイオンスキャン測定クロマトグラム  
 上段：混合標準溶液，中段：筋肉ブランク試験溶液，下段：肝臓ブランク試験溶液

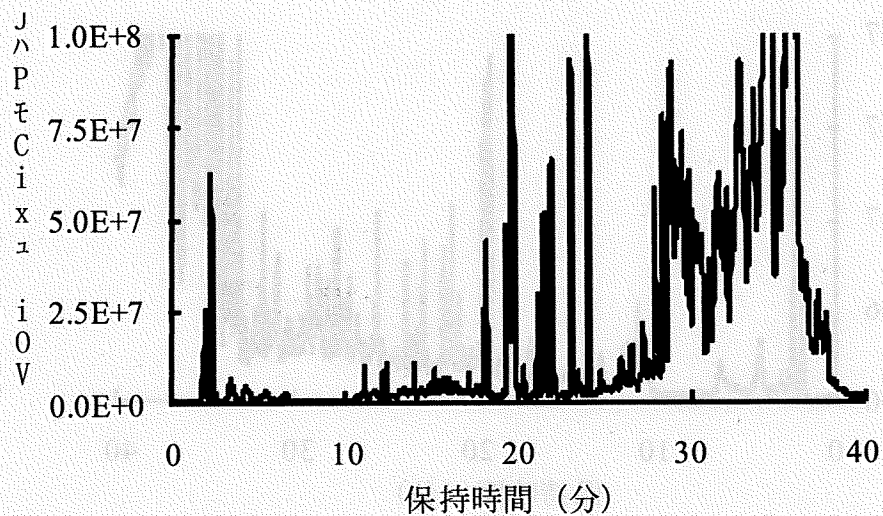
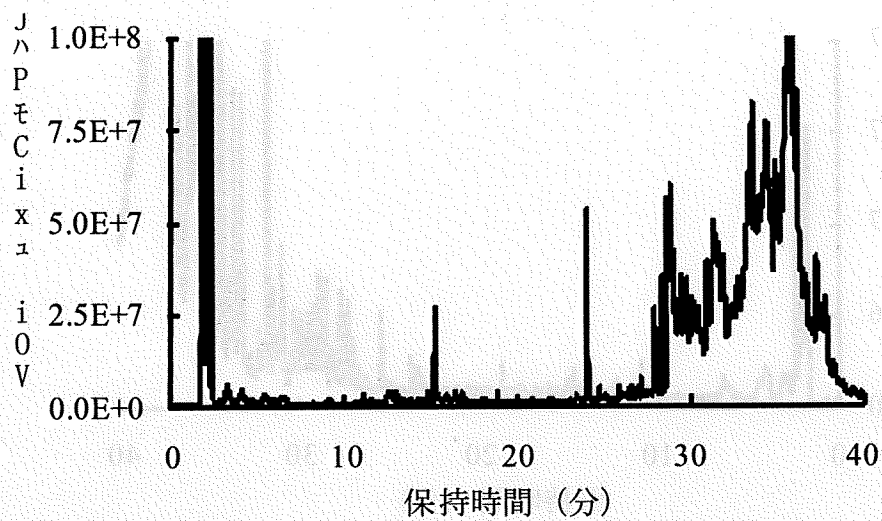
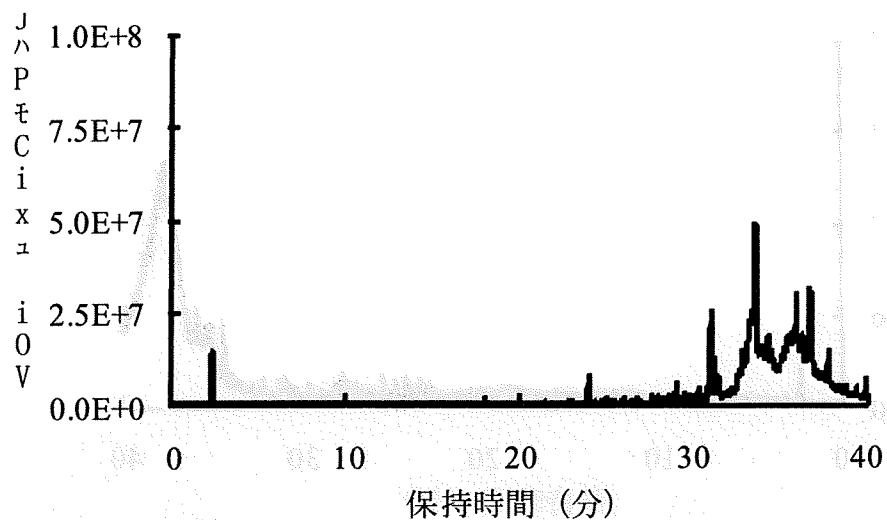


図5. ポジティブイオンモードにおけるプリカーサーイオンスキャン測定クロマトグラム  
 上段：混合標準溶液，中段：筋肉ブランク試験溶液，下段：肝臓ブランク試験溶液

## II. 分担研究報告

### 3. 農産物中残留農薬のGC・LC併用による残留実態解析

分担研究者 米谷 民雄

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）  
平成21年度分担研究報告書

農産物中残留農薬のGC・LC併用による残留実態解析

分担研究者 米谷民雄 静岡県立大学・食品栄養科学部 客員教授

研究要旨

農産物やその加工食品中にどれくらいの数と種類の残留農薬が含まれているか、その実態を把握するために、GC/MS および LC/MS を併用して残留農薬の一斉分析を実施した。今年度は緑茶や玉露などのツバキ科チャ製品および他の植物からの茶の製品を対象とし、各種茶につき、異なる3地域・業者の製品を混合した試料を調製し、茶葉および熱湯抽出液（飲茶）について分析を行った。通知試験法に準拠した方法により、429品目の残留農薬の分析を試みたが、茶製品ではLC-MS-II法が適用できず、378品目を対象とした。茶葉と熱湯抽出液の両方で検出された農薬については、熱湯中への移行比率に大きな差が見られた。今回の調査により、加工食品中から検出された農薬につき原材料に戻って適否を判定するための加工係数の必要性や、茶製品に統一的に適用する一斉試験法の必要性、ツバキ科チャ以外の茶の食品分類の重要性が再認識された。

A. 研究目的

農薬等のポジティブリスト制度の導入により、基準値が設定された農薬等の数が大幅に増加し、スタート時には799に達した。これら農薬等においては、当然ながら分析対象化合物の極性により、GC測定が適している品目とLC測定が適している品目がある。そのため、農薬の残留実態を調査するためには、両法を併用して分析する必要がある。

本分担課題では、今後の検査（試験）方針を考える際の資料とするため、どれくらいの種類の農薬が農産物やその加工食品中に残留しているかのデータを収集する目的で、GC/MSおよびLC/MSによる一斉試験法を用いて、残留農薬を調査した。同一農産物や加工食品でも、栽培時に使用される農薬が異なることを考え、異なる3地域または3業者からの製品の混合試料を調製して分析を行った。

一昨年度は中国産農産物と国内産農産物の比較に重点をおき、昨年度は、①緑茶製品の分析、②ポストハーベスト農薬の使用が考えられる果実や、果皮も含めて基準値が設定されている果実の分析、③農産物—加工食品の組み合わせについての分析を実施した。今年

度は、緑茶や玉露などのツバキ科チャ製品および他の植物からの茶製品を対象とした。

検出農薬としては、定量限界の0.01ppm以上の数値が得られた農薬に加え、定量限界の1/10以上検出された農薬についても検出農薬に含めた。

B. 研究方法

各種茶につき、異なる地域・業者の3製品を都内スーパーおよび百貨店で購入した。購入した製品とその生産地を表1に示す。緑茶（煎茶）、かぶせ茶、玉露、はと麦茶、甜茶、そば茶、黒豆茶、グァバ茶、杜仲茶の9種の茶である。

各茶の3製品を混合した試料を作成し、GC/MSおよびLC/MSにより、残留農薬の一斉分析を行った。製品の購入と分析は、(株)住化分析センターに委託して実施した。同社では、厚生労働省が通知したポジティブリスト制度のための3つの一斉試験法（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）<sup>1)</sup>に準じた方法で分析を実施している。すなわち、GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）をもとに193

成分、LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物) をもとに 185 成分、LC/MS による農薬等の一斉試験法 II (農産物) をもとに 51 成分、合計 429 成分の分析を実施している。しかし、下記のように、茶では LC/MS による農薬等の一斉試験法 II (農産物) が適用できなかつたため、対象農薬は 378 成分となつた。表 2 に 378 成分のリストを示す。

各種茶に LC-MS 通知一斉試験法を適用した際の適用性を、カフェインの有無とともに、表 3 に示す。カフェインの有無については、一斉試験法を適用した際に、処理の過程でカフェインの白い結晶が析出したかどうかで、定性的に判定した。LC-MS 分析法としては、ツバキ科チャではカフェインが含まれているため、カフェインを除去する工程を加えた方法(「お茶」と表示)を用い、他の茶においてはカフェインが含まれていなかったため、通常のポジティブリスト制度に対応した方法(「通常」と表記)を適用した。結果的に、今回の茶試料については、LC/MS 一斉試験法 II (農産物) が適用できなかつたため、対象農薬は 378 成分となつた。

図 1 に茶葉に対する GC-MS 法および LC-MS-I 法の分析フロー、図 2 に熱湯抽出液に対する GC-MS 法および LC-MS-I 法の分析フロー、図 3 に適応不可であった LC-MS-II 法の分析フローを、それぞれ示す。

茶の熱湯抽出方法は、以下の通りである。検体 9.00 g を 100°C の水 540 mL に浸し、室温で 5 分間放置した後、ろ過し、冷後ろ液 300 mL (5 g 相当) (※) を 500 mL の三角フラスコに移した。再抽出には一斉試験法における方法を用い、アセトニトリルで再抽出し、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で精製して、分析に供した。(※) 通知試験法では 360 mL であるが、濃度を算出する都合上、5 g 相当になるように 300 mL とした。

GC/MS と LC/MS (/MS) の測定条件を以下に記す。

GC/MS 測定条件：カラム；DB-5MS 0.25 mm φ × 30 m 0.25 mm 膜圧 (J&W 社製)、キャリアガス；He、注入量；2.0 μL。

LC/MS/MS 測定条件 I：カラム；AQUITY UPLC™

BEH C<sub>18</sub> (1.7 μM) 2.1 × 10 mm (Waters 社製)、移動層；Solvent A: 5 mmol/L ammonium acetate Solvent B: MeOH、注入量；10 μL。

検出された農薬の確認は、以下の方法で行つた。

<GC/MS 測定の場合>

検出されたピークのスペクトルを確認し、ライブラリもしくは標準品測定のスぺクトルと比較、または GC-MS/MS を測定して、確認した。

<LC-MS/MS の場合>

測定イオン数を増やして (2 イオン → 5 イオン) 再測定し、標準品測定結果と比較して確認した。

なお、分析委託先では定量限界を 0.01 ppm と設定していたが、それ未満で検出された農薬も参考とするため、試料と標準品につき定量イオンと確認イオンのピーク面積比を算出し、それぞれの比の相対値が 0.7~1.3 の範囲にあれば検出されたとして、小数点以下 4 桁目で四捨五入して値を求めた (定量限界の 1/10 以上検出されるものに限つた)。ただし、農薬を検出したことを確実にするためには、別途、個別試験により確認することが必要である。

### C. 研究結果

各種茶につき 3 地域または 3 業者の製品を入手し、それらを混合した試料について、GC-MS および LC-MS/MS により残留農薬の一斉分析を実施した。分析値は基準値とは関係なく、小数点以下 2 桁まで求めた。

ツバキ科チャ試料で定量限界 (0.01 ppm) 以上定量された農薬を表 4 に、同様に他の茶で定量された農薬を表 5 に示す。ツバキ科については、茶の基準値も示してあるが、その中のアクリナトリン、イソキサチオン、クロロフェナピル、ピフェントリン、ピリミホスメチル、フェンプロパトリン、プロチオホス、ホサロンについては、本来は「GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)」を用いて抹茶以外の茶を分析する場合には、個別試験法を用いて分析するように、通知試験法<sup>1)</sup>に注意点として示されている農薬である。その個別試

験法では、検体 9.00 g を 100°C の水 540 mL に浸し、室温で 5 分間放置した後にろ過した液、すなわち熱湯抽出液について分析することになっている。表 4 においては基準値を超えて検出された農薬はなかった。

一方、その他の茶においては、定量限界の 0.01 ppm を超えて、甜茶で 3 種、そば茶、黒豆茶、グアバ茶で各 1 種の農薬が検出された (表 5)。このうち、黒豆茶については、原料が黒豆 (黒大豆) であるため、食品名「黒大豆」、食品分類「大豆」、検体部分「豆」の基準が適用されると考えられる<sup>2)</sup> ため、プロシミドンの基準値は 2 ppm である。

甜茶については食品名「テンヨウケンコウシ (甜葉懸鉤子) (甜茶葉)」、食品分類「その他の野菜」であり、検体部分は「可食部」となる<sup>2)</sup>。甜茶葉が可食部として「その他の野菜」の基準値を適用すると、DDT 0.5 ppm、ジコホール 3 ppm、ブプロフェジン 5 ppm の基準値がある。しかし、フェンプロパトリンには基準値はないため、一律基準となる。なお、熱湯抽出でプロパニルが 0.01 ppm 検出されているが、その基準値は (茶葉として) 0.1 ppm である。茶葉では検出されていないが、これは通常分析法では甜茶中の妨害成分の存在のために、プロパニルの回収率が低くなり、測定不能となったためと考えられる。一方、熱湯抽出液中には妨害成分が少なかったために、検出可能になったと考えられた。

そば茶については、そばの実を焙煎加工するため、食品名「そば」、食品分類「そば」、検体部分は「脱穀した種子」<sup>2)</sup> の基準が対象となるが、ジクロランの基準値は設定されていない。また、グアバ茶では、グアバ (果実) についてはシマジンに 0.1 ppm の基準値が設定されている。グアバの葉は食品分類「その他の野菜」に対応し、検体部分は「可食部」となる<sup>2)</sup>。「その他の野菜」については、シマジン 0.05 ppm の基準値が設定されている。このグアバ茶に関連しては、ポリフェノールを関与成分とした特定保健用食品も許可されているという現状もある。

次に、ツバキ科チャ試料中に定量限界未満ではあるが検出された農薬を表 6 に、同様に、

その他の茶試料中に定量限界未満で検出された農薬を表 7 に示す。ツバキ科の茶については、0.01 ppm 未満の基準値として、「アルドリリンおよびディルドリン」、エンドリンは不検出 (検出限界 0.005 ppm)、エトプロホス 0.005 ppm、ジフルフェニカン 0.002 ppm、テルブホス 0.005 ppm、ピアラホス 0.004 ppm、ピンドン 0.001 ppm、フィプロニル 0.002 ppm、ブロディファコウム 0.001 ppm、ワルファリン 0.001 ppm の基準値がある。これら 0.01 ppm 未満の基準値が設定されている農薬は検出されなかった。

#### D. 考察

3 製品混合試料について分析すると、個別製品と比べ濃度が 1/3 になり、検出できなくなる農薬がある一方で、異なる 3 地域・業者の製品で違った農薬が残留している場合には、同時に検出できる可能性がある。一長一短ではあるが、どれくらいの種類の農薬が残留しているかを調査する今回の目的では、混合試料を作成する方法を選択した。

今回の分析結果で、食品分類からの基準値を単純に適用すると、基準値を超える可能性が考えられたのは、甜茶のフェンプロパトリンと、そば茶のジクロランであった。3 種類の製品を混合して分析したため、どの製品かは不明であるが、少なくとも 1 つの製品が基準値を超えていた可能性がある。ただし、各種の茶製品においては、もとの農産物を焙煎加工しているため、原材料から製品に加工された時の残留農薬濃度がどのように変化するか、加工係数 (希釈係数や濃縮係数) の情報が必要になる。そのため、今後において個々の製品の分析を行い適否を判定する際には、この加工係数が重要な因子になると考えられる。また、最近健康茶として、各種の茶を混合した製品も多く摂取されている。その場合には、各茶の混合割合のデータも必要になる。

同じ試料において、茶葉と熱湯抽出液で同一の農薬が定量限界以上検出されたのは、緑茶 (煎茶) でテブコナゾール、かぶせ茶でクロマフェノジド、シメコナゾール、テブコナ

ゾール、玉露でテブコナゾールであった。この3種の茶全てで観測されたテブコナゾールの熱湯抽出液での分析値は茶葉の5/16、1/4、8/27と、当然ながらほぼ同様の比率で熱湯中に移行して検出された。他の農薬ではかぶせ茶のシメコナゾールが2/3、クロマフェノジドが1/5移行した。

定量限界未満で検出された農薬の値も採用して比較すると、緑茶（煎茶）でシメコナゾール（3/5）、フルフェノクスロン（3/70）、かぶせ茶でヘキシチアゾクス（1/60）、メトキシフェノジド（3/10）、ルフェヌロン（3/130）、玉露でテフルベンズロン（1/25）、メトキシフェノジド（1/3）、ルフェヌロン（1/50）が、茶葉と熱湯抽出液で検出された。緑茶におけるシメコナゾールの熱湯への移行比率は上述のかぶせ茶の場合と一致して高かった。メトキシフェノジドの2例およびルフェヌロンの2例では、それぞれ約1/3、約1/50の移行比率であった。その他の農薬では1/20以下の移行比率であった。

このように、茶葉で検出されても熱湯抽出液で検出されない農薬も多く、また、検出されても移行比率が低い農薬が多かったが、シメコナゾール、テブコナゾール、メトキシフェノジドなどの水溶解性が高い農薬では移行比率が高いことが再確認された。一斉試験法では茶葉中の農薬で分析できないものが多いため、個別分析法を適用した調査も必要と考えられた。

今回、通知一斉試験法に準じた方法で茶試料の分析を試みたが、一般食品とくらべ、分析対象が429成分から378成分に減少した。ツバキ科チャの製品においては、抹茶以外の茶を分析する場合は、採用された基準値との関係から、通知法の「GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）」を用いずに、指定された個別試験法を用いて熱湯抽出液について分析することになっている<sup>1)</sup>。このように、ツバキ科チャに対しては、茶葉基準と飲茶基準の基準値が混在しており、当然ながら分析法も異なっている。今後、再検討する必要があると思われる。近年は抹茶以外にもお茶を食べることが多くなっている。食べるお茶の摂食

量の情報収集も必要かもしれない。

一方、その他の茶の原材料の多くが食品分類として「その他の野菜」や「その他の穀類」（はと麦茶）になるため、基準値が設定されていない農薬もある。今回も甜茶でフェンブトパトリンが検出されたが、甜茶が分類される「その他の野菜」には基準値は設定されていないが、茶には25 ppmの基準値が設定されている。ツバキ科以外の各種茶製品については、今後残留農薬調査も実施されるかもしれないが、食品分類について整理しておく必要があるかもしれない。

現在、厚生労働省で、冷凍餃子事件をきっかけに加工食品中の残留農薬分析法が検討されているが、基準値があるにしろ、一律基準が適用されるにしろ、如何に原材料に戻って適否を判定するかが問題となる。加工係数や混合比が重要になるが、加工食品の試験法が通知される前に方針を決めておく必要があると考えられる。

## E. 結論

各種茶の3製品を混合した試料を作成し、茶葉と熱湯抽出液につき、GC/MSおよびLC/MSによる一斉試験法を用いて、残留農薬を一斉分析した。茶葉と熱湯抽出物の両方で検出された農薬では、シメコナゾールのように飲茶に移行しやすい農薬から、移行しにくい農薬まで検出された。

加工食品から農薬が検出されたため、原材料に戻って適否を判定するために、原材料に残留している農薬濃度が加工工程によりどのように変化するか加工係数（希釈率、濃縮率）が必要なことも再認識された。現在、加工食品中の残留農薬分析法を国レベルで開発中であるが、分析法が設定されれば、検査結果から製品の適否を判定するために、加工係数や混合比のデータが今後益々必要になってくると思われる。

今回の分析では、通知試験法に準拠した方法を各種茶製品に適用したが、LC-MS-II法が適用出来ないため、一般の食品の場合よりも分析可能な農薬数が減少した。茶に適用できる一般試験法の開発・充実が望まれる。

抹茶以外の茶を分析する場合には、農薬により茶葉として分析する場合と、熱湯抽出して分析する場合がある。基準値を含め、整理・統一することが望ましいと考えられた。

#### F. 参考文献

1) 厚生労働省「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」

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anken/zanryu3/siken.html>

2) 厚生労働省食品安全部「農産物等の食品分類表」(平成19年5月版)

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anken/zanryu2/dl/070516-1.pdf>

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

なし

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

なし



表1. 購入食品リスト

	検体	植物分類	産地*
1	緑茶(煎茶)	ツバキ科	静岡
2	緑茶(煎茶)	ツバキ科	伊勢
3	緑茶(煎茶)	ツバキ科	狭山
4	かぶせ茶	ツバキ科	静岡
5	かぶせ茶	ツバキ科	八女
6	かぶせ茶	ツバキ科	宇治
7	玉露	ツバキ科	宇治
8	玉露	ツバキ科	宇治
9	玉露	ツバキ科	伊勢
10	はと麦茶	イネ科	-
11	はと麦茶	イネ科	-
12	はと麦茶	イネ科	-
13	甜茶	バラ科	中国
14	甜茶	バラ科	中国
15	甜茶	バラ科	中国
16	そば茶	タデ科	-
17	そば茶	タデ科	-
18	そば茶	タデ科	山形県
19	黒豆茶	マメ科	北海道
20	黒豆茶	マメ科	北海道
21	黒豆茶	マメ科	北海道
22	グァバ茶	フトモモ科	中国
23	グァバ茶	フトモモ科	-
24	グァバ茶	フトモモ科	-
25	杜仲茶	トチュウ科	-
26	杜仲茶	トチュウ科	中国
27	杜仲茶	トチュウ科	長野県

\*産地確認方法 容器包装表示で確認。-：不明。

表2. 一斉分析した残留農薬378成分-1

株式会社 住化分析センター

No.	成分名	Res. Name	検出			No.	成分名	Res. Name	検出		
			17	18	19				17	18	19
1	2-(1-ナフチル)アセタミド	NAPHTHYL-ACETAMIDE		○	○	75	カルプロハミド	CARPROPAMID		○	○
2	BHC	BHC	○	○*	○*	76	カルベタミド	CARBETAMIDE			○
3	DDT	DDT	○	○	○	77	カルボキシ	CARBOXIN		○	○
4	EPN	EPN	○	○	○	78	カルボスルファン	CARBOSULFAN		○	○
5	EPTG	EPTG		○	○	79	カルボフラン	CARBOFURAN	○	○	○
6	XMC	XMC	○	○	○	80	キサロホップエチル	QUIZALOFOP-ETHYL		○	○
7	アクリナトリン	ACRINATHRIN	○	○	○	81	キノホル	QUINALPHOS	○	○	○
8	アザコナゾール	AZACONAZOLE	○	○	○	82	キノキシファン	QUINOXYFEN	○	○	○
9	アザメチホス	AZAMETHIPHOS		○	○	83	キノクミン	QUINOCLAMINE	○	○	○
10	アジベンゾラル-S-メチル	ACIBENZOLAR-S-METHYL		○	○	84	キノゼン	QUINTOZENE	○	○	○
11	アジンホスメチル	AZINPHOS-METHYL	○	○	○	85	クマホス	COUMAPHOS		○	○
12	アセタミプリド	ACETAMIPRID		○	○	86	クミロン	CUMYLURON		○	○
13	アセトクロール	ACETOCHLOR	○	○	○	87	クレソキシムメチル	KRESOXIM-METHYL	○	○	○
14	アゾキシストロビン	AZOXYSTROBIN	○	○	○	88	クロキントセツメキシル	CLOQUINTOCET-MEXYL	○	○	○
15	アトラジン	ATRAZINE	○	○	○	89	クロシナホッププロパルギル	CLODINAFOP-PROPARGYL	○	○	○
16	アニロホス	ANILOFOS	○	○	○	90	クロチアニジン	CLOTHIANIDIN		○	○
17	アミトラズ	AMITRAZ		○	○	91	クロフェンジン	CLOFENTEZINE		○	○
18	アメトリン	AMETRYN	○	○	○	92	クロマゾン	CLOMAZONE	○	○	○
19	アラクロール	ALACHLOR	○	○	○	93	クロマフェノジド	CHROMAFENOZIDE		○	○
20	アラニカルブ	ALANYCARB		○	○	94	クロメプロップ	CLOMEPROP	○	○	○
21	アラマイト	ARAMITE		○	○	95	クロリダゾン	CHLORIDAZON		○	○
22	アリドクロール	ALLIDOCHLOR	○			96	クロルタルジメチル	CHLORTHAL-DIMETHYL	○	○	○
23	アルドリン及びデルタリン	DIELDRIN, ALDRIN	○	○	○	97	クロルテン	CHLORDANE	○	○	○
24	アレスリン	ALLETHRIN	○	○	○	98	クロルピリホス	CHLORPYRIFOS	○	○	○
25	イザゾホス	ISAZOPHOS	○	○	○	99	クロルピリホスメチル	CHLORPYRIFOS-METHYL	○	○	○
26	イソウロン	ISOURON		○	○	100	クロルフェナピル	CHLORFENAPYR	○	○	○
27	イソキサジフェンエチル	ISOXADIFEN-ETHYL		○	○	101	クロルフェンソ	CHLORFENSON		○	○
28	イソキサチオン	ISOXATHION		○	○	102	クロルフェンビンホス	CHLORFENVINPHOS	○	○	○
29	イソキサフルトール	ISOXAFLUTOLE		○	○	103	クロルブファム	CHLORBUFAM		○	○
30	イソフェホス	ISOFENPHOS	○	○	○	104	クロルフルアズロン	CHLORFLUAZURON		○	○
31	イソプロカルブ	ISOPROCARB	○	○	○	105	クロルプロファム	CHLORPROPHAM	○	○	○
32	イソプロチオラン	ISOPROTHIOLANE	○	○	○	106	クロルベンシド	CHLORBENSIDE		○	○
33	イプロジオン	IPIRODIONE		○	○	107	クロロクスロン	CHLOROXSURON		○	○
34	イプロバリカルブ	IPIROVALICARB	○	○	○	108	クロロベンジレート	CHLOROBENZILATE	○	○	○
35	イプロベンホス	IPIROBENFOS	○	○	○	109	サリチオン	SALITHION	○	○	○
36	イマザメタベンズメチルエステル	IMAZAMETHABENZ METHYL ESTER		○	○	110	シアゾファミド	CYAZOFAMID		○	○
37	イマザリル	IMAZALIL		○	○	111	シアナジン	CYANAZINE	○	○	○
38	イミダクロプリド	IMIDACLOPRID		○	○	112	シアノフェンホス	CYANOFENPHOS		○	○
39	イミベンコナゾール	IMIBENCONAZOLE		○	○	113	シアノホス	CYANOPHOS		○	○
40	インダノファン	INDANOFAN		○	○	114	ジウロン	DIURON		○	○
41	インドキサカルブ	INDOXACARB	○	○	○	115	ジエトホエンカルブ	DIETHOFENCARB	○	○	○
42	ユニコナゾールP	UNICONAZOLE-P	○	○	○	116	ジオキサチオン	DIOXATHION		○	○
43	エクロメゾール	ECLOMEZOL (ETRIDIAZOLE)		○	○	117	ジオフェラン	DIOFENOLAN		○	○
44	エスプロカルブ	ESPROCARB	○	○	○	118	ジクロエート	CYCLOATE		○	○
45	エタルフルアリン	ETHALFLURALIN	○	○	○	119	ジクロシメツ	DICLOCYMET		○	○
46	エチオフェンカルブ	ETHIOFENCARB		○	○	120	ジクロホス	DICROTOPHOS		○	○
47	エチオン	ETHION	○	○	○	121	ジクロフェンチオン	DICHLOFENTHION	○	○	○
48	エチクロゼート	ETHYCHLOZATE		○	○	122	ジクロブトラゾール	DICLOBUTRAZOL		○	○
49	エディフェンホス	EDIFENPHOS	○	○	○	123	ジクロプロトリン	CYCLOPROTHRIN		○	○
50	エトキサゾール	ETOXAZOLE	○	○	○	124	ジクロベニル	DICHLORBENIL		○	○
51	エトキシキン	ETHOXYQUIN		○	○	125	ジクロホップメチル	DICLOFOP-METHYL	○	○	○
52	エトフェンプロックス	ETOFENPROX		○	○	126	ジクロラン	DICLORAN	○	○	○
53	エトフメセート	ETHOFUMESATE		○	○	127	ジクロルボス及びナレド	DICHLORVOS, NALED	○*2	○*2	○
54	エトプロホス	ETHOPROPHOS	○	○	○	128	ジクロルミド	DICHLORMID		○	○
55	エトベンザニド	ETOBENZANID	○	○	○	129	ジコホール	DICOFOL (METABOLITE)	○	○	○
56	エトリムホス	ETRIMFOS	○	○	○	130	ジスルホト	DISULFOTON	○	○	○
57	エポキシコナゾール	EPOXICONAZOLE		○	○	131	ジチオピル	DITHIOPYR	○	○	○
58	エンドスルファン	ENDOSULFAN	○	○	○	132	ジニドンエチル	CINIDON-ETHYL		○	○
59	エンドリン	ENDRIN	○	○	○	133	ジノテフラン	DINOTEFURAN		○	○
60	オキサジアゾン	OXADIAZON	○	○	○	134	シハロリン	CYHALOTHRIN	○	○	○
61	オキサジキシル	OXADIXYL		○	○	135	シハロホップブチル	CYHALOFOP-BUTYL	○	○	○
62	オキサジクロメホン	OXAZICLOMEFONE		○	○	136	ジフェナミド	DIPHENAMID	○	○	○
63	オキサベトリニル	OXABETRINIL		○	○	137	ジフェニルアミン	DIPHENYLAMINE	○	○	○
64	オキサミル	OXAMIL		○	○	138	ジフェノコナゾール	DIFENOCONAZOLE	○	○	○
65	オキシカルボキシ	OXYCARBOXIN		○	○	139	ジフェンゾコト	DIFENZOQUAT		○	○
66	オキシデメトンメチル	OXYDEMETON-METHYL		○	○	140	シフルトリン	CYFLUTHRIN	○	○	○
67	オキシフルオルフェン	OXYFLUORFEN	○	○	○	141	シフルフェナミド	CYFLUFENAMID	○	○	○
68	オメトエート	OMETHOATE		○	○	142	シフルフェニカン	DIFLUFENICAN		○	○
69	オリザリン	ORYZALIN		○	○	143	シフルベンズロン	DIFLUBENZURON		○	○
70	オルトフェニルフェノール	ORTHOPHENYLPHENOL		○	○	144	シプロコナゾール	CYPROCONAZOLE		○	○
71	カスサホス	CADUSAFOS	○	○	○	145	シプロニル	CYPRODINIL	○	○	○
72	カフェンストロール	CAFENSTROLE	○	○	○	146	シハルメトリン	CYPERMETHRIN	○	○	○
73	カルバaryl	CARBARYL		○	○	147	シマジン	SIMAZINE	○	○	○
74	カルフェントラゾンエチル	CARFENTRAZONE-ETHYL	○	○	○	148	シメコナゾール	SIMECONAZOLE	○	○	○

表2. 一斉分析した残留農薬378成分-2

株式会社 住化分析センター

番号	成分名	Reg. Name	検出率	検出率	検出率	番号	成分名	Reg. Name	検出率	検出率	検出率
149	ジメタメリン	DIMETHAMETRYN	○	○	○	223	ピコリナフェン	PICOLINAFEN	○	○	○
150	ジメチピン	DIMETHIPIN	○	○	○	224	ピテルタノール	BITERTANOL	○	○	○
151	ジメチリモール	DIMETHIRIMOL	○	○	○	225	ビフェノックス	BIFENOX	○	○	○
152	ジメチルビンホス	DIMETHYLVINPHOS(E,Z)	○	○	○	226	ビフェントリン	BIFENTHRIN	○	○	○
153	ジメチナミド	DIMETHENAMID	○	○	○	227	ピペロニルブトキシド	PIPERONYL BUTOXIDE	○	○	○
154	ジメトエート	DIMETHOATE	○	○	○	228	ピペロホス	PIPEROPHOS	○	○	○
155	ジメトモルフ	DIMETHOMORPH	○	○	○	229	ピラクロストロビン	PYRACLOSTROBIN	○	○	○
156	ジメトリン	SIMETRYN	○	○	○	230	ピラクロホス	PYRACLOFOS	○	○	○
157	ジメピペレート	DIMEPIPERATE	○	○	○	231	ピラゾキシフェン	PYRAZOXYFEN	○	○	○
158	ジモキサニル	CYMOXANIL	○	○	○	232	ピラゾホス	PYRAZOPHOS	○	○	○
159	ジラフルオフェン	SILAFLUOFEN	○	○	○	233	ピラゾリネート	PYRAZOLYNATE	○	○	○
160	ジメチリン	CINMETHYLIN	○	○	○	234	ピラフルフェンエチル	PYRAFLUFEN ETHYL	○	○	○
161	スピノサド	SPINOSAD	○	○	○	235	ピリダフェンチオン	PYRIDAFENTHION	○	○	○
162	スピロキサミン	SPIROXAMINE	○	○	○	236	ピリダベン	PYRIDABEN	○	○	○
163	スピロクローフェン	SPIRODICLOFEN	○	○	○	237	ピリフェノックス	PYRIFENOX(E,Z)	○	○	○
164	スルプロホス	SULPROFOS	○	○	○	238	ピリタリド	PYRIFTALID	○	○	○
165	スルホテブ	SULFOTEP	○	○	○	239	ピリブチカルブ	PYRIBUTICARB	○	○	○
166	ゾキサミド	ZOXAMIDE	○	○	○	240	ピリプロキシフェン	PYRIPROXYFEN	○	○	○
167	ターバシル	TERBACIL	○	○	○	241	ピリミカブ	PIRIMICARB	○	○	○
168	ダイアジン	DIAZINON	○	○	○	242	ピリミジフェン	PYRIMIDIFEN	○	○	○
169	ダイアレート	DI-ALLATE	○	○	○	243	ピリミノバクメチル	PYRIMINOBAC-METYL(E,Z)	○	○	○
170	ダィムロン	DAIMURON	○	○	○	244	ピリミホスメチル	PIRIMIPIHOS-METHYL	○	○	○
171	チアクロプリド	THIACLOPRID	○	○	○	245	ピリメタニル	PYRIMETHANIL	○	○	○
172	チアジニル	TIADINIL	○	○	○	246	ピレトリン	PYRETHRINS	○	○	○
173	チアゾピル	THIAZOPYR	○	○	○	247	ピロキロン	PYROQUILON	○	○	○
174	チアムリン	TIAMULIN	○	○	○	248	ビンクゾリン	VINCLOZOLIN	○	○	○
175	チアメトキサム	THIAMETHOXAM	○	○	○	249	フィプロニル	FIPRONIL	○	○	○
176	チオベンカルブ	THIOBENCARB	○	○	○	250	フェニホス	FENAMIPHOS	○	○	○
177	チフルザミド	THIFLUZAMIDE	○	○	○	251	フェナリモール	FENARIMOL	○	○	○
178	テクナゼン	TECNAZENE	○	○	○	252	フェントロチオン	FENITROTHION	○	○	○
179	デスメディファム	DESMEDIPHAM	○	○	○	253	フェノキサニル	FENOXANIL	○	○	○
180	テトラクロルビンホス	TETRACHLORVINPHOS	○	○	○	254	フェノキサプロップエチル	FENOXPAPROP-ETHYL	○	○	○
181	テトラコナゾール	TETRACONAZOLE	○	○	○	255	フェノキシカルブ	FENOXYCARB	○	○	○
182	テトラジフォン	TETRADIFON	○	○	○	256	フェノチオカルブ	FENOTHIOCARB	○	○	○
183	テトラメトリン	TETRAMETHRIN	○	○	○	257	フェトリン	PHENOTHRIN	○	○	○
184	テニルクロール	THENYLCHLOR	○	○	○	258	フェノカルブ	FENOUCARB	○	○	○
185	テブコナゾール	TEBUCONAZOLE	○	○	○	259	フェリムゾン	FERIMZONE(E,Z)	○	○	○
186	テブチウロン	TEBUTHIURON	○	○	○	260	フェンクロルホス	FENCHLORPHOS	○	○	○
187	テブフェノジド	TEBUFENOZIDE	○	○	○	261	フェンセルホチオン	FENSULFOTHION	○	○	○
188	テブフェンピラド	TEBUFENPYRAD	○	○	○	262	フェンチオン	FENTHION	○	○	○
189	テフルトリン	TEFLUTHRIN	○	○	○	263	フェントエート	PHENTHOATE	○	○	○
190	テフルベンズロン	TEFLUBENZURON	○	○	○	264	フェントラザミド	FENTRAZAMIDE	○	○	○
191	デメトン-S-メチル	DEMETON-S-METHYL	○	○	○	265	フェンバレレート	FENVALERATE	○	○	○
192	デルタメトリン	DELTAMETHRIN	○*3	○*3	○*3	266	フェンピロキシメート	FENPYROXYMATE(E, Z)	○	○	○
193	テルブトリン	TERBUTRYN	○	○	○	267	フェンブコナゾール	FENBUCONAZOLE	○	○	○
194	テルブホス	TERBUFOS	○	○	○	268	フェンプロパトリン	FENPROPATHRIN	○	○	○
195	トリアジメノール	TRIADIMENOL	○	○	○	269	フェンプロピモルフ	FENPROPIMORPH	○	○	○
196	トリアジメフォン	TRIADIMEFON	○	○	○	270	フサライト	FTHALIDE	○	○	○
197	トリアゾホス	TRIAZOPHOS	○	○	○	271	ブタクロール	BUTACHLOR	○	○	○
198	トリアレート	TRI-ALLATE	○	○	○	272	ブタフェナシル	BUTAFENACIL	○	○	○
199	トリシクラゾール	TRICICLAZOLE	○	○	○	273	ブタミホス	BUTAMIFOS	○	○	○
200	トリデモルフ	TRIDEMORPH	○	○	○	274	ブチレート	BUTYLATE	○	○	○
201	トリブホス	TRIBUPHOS	○	○	○	275	ブピリメート	BUPIRIMATE	○	○	○
202	トリフルミゾール	TRIFLUMIZOLE	○	○	○	276	ブプロフェジン	BUPROFEZIN	○	○	○
203	トリフルムロン	TRIFLUMURON	○	○	○	277	フラチオカルブ	FURATHIOCARB	○	○	○
204	トリフルラリン	TRIFLURALIN	○	○	○	278	フラムプロップメチル	FLAMPPOP-METHYL	○	○	○
205	トリフロキシストロビン	TRIFLOXYSTROBIN	○	○	○	279	フラメトピル	FURAMETPYR	○	○	○
206	トリホリン	TRIFORINE	○	○	○	280	フリラゾール	FURILAZOLE	○	○	○
207	トリフルアニド	TOLYFLUANID	○	○	○	281	フルアクリピリム	FLUACRYPYRIM	○	○	○
208	トルクロホスメチル	TOLCLOFOS-METHYL	○	○	○	282	フルアズロン	FLUAZURON	○	○	○
209	トルフェンピラド	TOLFENPYRAD	○	○	○	283	フルオメツロン	FLUOMETURON	○	○	○
210	ナプロアニリド	NAPROANILIDE	○	○	○	284	フルキノナゾール	FLUQUINCONAZOLE	○	○	○
211	ナプロパミド	NAPROPAMIDE	○	○	○	285	フルシオキノニル	FLUDIOXONIL	○	○	○
212	ニテンピラム	NITENPYRAM	○	○	○	286	フルシトリン	FLUCYTHRINATE	○	○	○
213	ニトラピリン	NITRAPYRIN	○	○	○	287	フルシラゾール	FLUSILAZOLE	○	○	○
214	ニトロタルイソプロピル	NITROTHAL-ISOPROPYL	○	○	○	288	フルチアセツメチル	FLUTHIACET-METHYL	○	○	○
215	ノバルロン	NOVALURON	○	○	○	289	フルトリアニル	FLUTOLANIL	○	○	○
216	ノルフルラゾン	NOFLURAZON	○	○	○	290	フルトリアノール	FLUTRIAFOL	○	○	○
217	バーバン	BARBAN	○	○	○	291	フルバリネート	FLUVALINATE	○	○	○
218	パクロブトラゾール	PACLOBUTRAZOL	○	○	○	292	フルフェナセツ	FLUFENACET	○	○	○
219	パミドチオン	VAMIDOTHION	○	○	○	293	フルフェノクスロン	FLUFENOXURON	○	○	○
220	パラチオン	PARATHION	○	○	○	294	フルミオキサジン	FLUMIOXAZIN	○	○	○
221	パラチオンメチル	PARATHION-METHYL	○	○	○	295	フルミクロラックペンチル	FLUMICLORAC PENTYL	○	○	○
222	ハルフェンプロックス	HALFENPROX	○	○	○	296	フルリドン	FLURIDONE	○	○	○

表2. 一斉分析した残留農薬378成分-3

株式会社 住化分析センター

番号	成分名	Reg. Name	検出	検出	検出	番号	成分名	Reg. Name	検出	検出	検出
297	プレチアクロール	PRETILACHLOR	○	○	○	371	モノリニロン	MONOLINURON		○	○
298	プロクロラズ	PROCHLORAZ	○	○	○	372	モリネート	MOLINATE	○	○	○
299	プロシミドン	PROCYMIDONE	○	○	○	373	ラクトフェン	LACTOFEN	○	○	○
300	プロチオホス	PROTHIOFOS	○	○	○	374	リニユロン	LINURON		○	○
301	プロバキザホップ	PROPAQUIZAFOP		○	○	375	ルフェヌロン	LUFENURON		○	○
302	プロバクロー	PROPACHLOR	○	○	○	376	レスメトリン	RESMETHRIN		○*5	○*5
303	プロパジン	PROPAZINE		○	○	377	レナシル	LENACIL		○	○
304	プロパニル	PROPANIL		○	○	378	塩酸ホルメタネート	FORMETANATE-HYDROCHLORIDE			
305	プロパホス	PROPAPHOS	○	○	○		合計		204	349	353
306	プロパルギット	PROPARGITE		○	○						
307	プロピコナゾール	PROPICONAZOLE	○	○	○						
308	プロピザミド	PROPYZAMIDE	○	○	○						
309	プロトロシヤモン	PROHYDROJASMON		○	○						
310	プロファム	PROPHAM	○	○	○						
311	プロフェノホス	PROFENOFOS	○	○	○						
312	プロホキシル	PROPOXUR	○	○	○						
313	プロマシル	BROMACIL			○						
314	プロメカルブ	PROMECARB	○	○	○						
315	プロメトリン	PROMETRYN	○	○	○						
316	プロモブチド	BROMOBUTIDE	○	○	○						
317	プロモプロピレート	BROMOPROPYLATE	○	○	○						
318	プロモホス	BROMOPHOS	○	○	○						
319	プロモホスエチル	BROMOPHOS-ETHYL		○	○						
320	ヘキサクロロベンゼン	HEXACHLORO BENZENE		○	○						
321	ヘキサコナゾール	HEXACONAZOLE		○	○						
322	ヘキサジノン	HEXAZINONE		○	○						
323	ヘキサフルムロン	HEXAFLUMURON		○	○						
324	ヘキシチアゾクス	HEXYTHIAZOX	○	○	○						
325	ヘナラキシル	BENALAXYL	○	○	○						
326	ヘノキサコール	BENOXACOR	○	○	○						
327	ヘプタクロール	HEPTACHLOR		○	○						
328	ヘブレート	PEBULATE									
329	ヘルメトリン	PERMETHRIN	○	○	○						
330	ペンコナゾール	PENCONAZOLE	○	○	○						
331	ペンシクロン	PENCYCURON	○	○	○						
332	ペンズリド	BENSULIDE		○	○						
333	ベンゾフェナップ	BENZOFENAP			○						
334	ベンダイオカルブ	BENDIOCARB	○	○	○						
335	ペンディメタリン	PENDIMETHALIN	○	○	○						
336	ペントキサゾン	PENTOXAZONE		○	○						
337	ベンフラカルブ	BENFRACARB			○						
338	ベンフルラリン	BENFLURALIN	○	○	○						
339	ベンフルセート	BENFURESATE		○	○						
340	ホキシム	PHOXIM		○	○						
341	ホサロン	PHOSALONE	○	○	○						
342	ホスカリド	BOSCALID		○	○						
343	ホスチアゼート	FOSTHIAZATE	○	○	○						
344	ホスファミドン	PHOSPHAMIDON	○	○	○						
345	ホスメット	PHOSMET		○	○						
346	ホノホス	FONOFOS	○	○	○						
347	ホレート	PHORATE	○	○	○						
348	マラチオン	MALATHION	○	○	○						
349	ミクロブタンイル	MYCLOBUTANIL	○	○	○						
350	メカルバム	MECARBAM		○	○						
351	メソミル	METHOMYL		○	○						
352	メタクリホス	METHACRIFOS	○	○	○						
353	メタベンズチアズロン	METHABENZTHIAZURON		○	○						
354	メタミドホス	METHAMIDOPHOS	○	○	○						
355	メタミトロン	METAMITRON			○						
356	メタラキシル	METALAXYL	○*4	○*4	○*4						
357	メチオカルブ	METHIOCARB		○	○						
358	メチダチオン	METHIDATHION	○	○	○						
359	メキシクロール	METHOXYCHLOR		○	○						
360	メキシフェノジド	METHOXYFENOZIDE		○	○						
361	メフレン	METHOPRENE		○	○						
362	メミノストロビン	METOMINOSTROBIN(E,Z)	○	○	○						
363	メトラクロール	METOLACHLOR	○	○	○						
364	メトリブジン	METRIBUZIN		○	○						
365	メパニピリム	MEPANIPYRIM		○	○						
366	メビンホス	MEVINPHOS(E,Z)	○	○	○						
367	メフェナセト	MEFENACET		○	○						
368	メフェンピルジエチル	MEFENPYR-DIETHYL		○	○						
369	メプロニル	MEPRONIL	○	○	○						
370	モノクロトホス	MONOCROTOPHOS		○	○						

- \*1: γ-BHCを含む
- \*2: 検疫所項目はジクロロホスのみ
- \*3: 検疫所項目はデルタメトリン及びトラメトリン
- \*4: 検疫所項目はメタラキシル及びメフェンピリム
- \*5: ヒオスメトリンを含む