

件下における両者の保持時間、MS スペクトル等を比較し、完全に一致したとき、当該物質の可能性が非常に高い。

E. 結論

残留農薬を含んだ食品を摂取する場合を考慮し、ヒトへの健康影響リスクをより適切に管理する観点から、(1)残留基準値の適用部位及び検査部位が国内と国際基準で異なる農産物について、両基準に基づく残留値の相互換算を可能にするため、両基準による測定値を比較した。西洋なしの検討では、西洋なしを他の仁果類（りんご及び日本なし）から区別して扱う必要のないことが実証されたほか、未成熟とうもろこしについて基礎情報を得た。(2)残留基準値

(MRL) の設定法に関し、国内の作物残留試験データを用いて、OECD 法を検討し、不適切 MRL を生じる割合と試験例数との関係、国内の現行手法との比較データを得た。現行の国内標準手法は OECD 法に比べて、HR よりも小さな不適切 MRL を与える確率が高かった。(3)調理加工に伴う残留農薬の分解生成物を把握する試験系を OECD のガイドライン 507 を参考にして、考案し、放射性物質を用いない試験法案に纏めた。非放射性物質による試験は未同定分解物等の量的な把握ができないことから、放射性物質を用いる試験法が適切と考えられる。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

- 1) 「農薬の部位別分析における前処理について」、矢島智成：第 4 回農薬残留分析研究会談話会、平塚市（2011 年 7 月）
- 2) 「根菜類の葉部、根部及びその接合部の部位別残留調査」、矢島智成、藤田眞

弘、飯島和昭、佐藤清、加藤保博：第 34 回農薬残留分析研究会、高知市（2011 年 11 月）

3) “Effect of seed weight on estimation of pesticide residue levels in stone fruits”, K. Iijima, T. Yajima, M. Nagata, S. Sugimoto, M. Fujita, K. Sato, Y. Kato: J. Pestic. Sci., 36(4), 492–494 (2011)

4) 「調理加工に伴うマラチオンの分解」、田中康宏、小林麻紀、大塚健治、富澤早苗、木下輝明、上條恭子、岩越景子、佐藤千鶴子、永山敏廣、高野伊知郎：第 102 回日本食品衛生学会学術講演会、秋田市（2011 年 9 月）

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1-1 西洋なし果実における残留農薬の分布

農薬名	分析部位	平均試料重量	平均残留値	換算係数*	全果実での実測残留値／ 部位別測定値から算出した 全果実の残留値(%)
		(g/個)	(mg/kg)		
イミダクロプリド	可食部	339	0.28	1.21	111
	除去部	103	0.39		
	全果	443	0.34		
シメコナゾール	可食部	339	0.16	1.25	108
	除去部	103	0.27		
	全果	443	0.20		
ピラクロストロビン	可食部	339	0.14	1.29	117
	除去部	103	0.20		
	全果	443	0.18		
フルフェノクスロン	可食部	339	0.15	1.07	99
	除去部	103	0.20		
	全果	443	0.16		
フルベンジアミド	可食部	339	0.19	1.16	112
	除去部	103	0.22		
	全果	443	0.22		
ボスカリド	可食部	339	0.30	1.30	118
	除去部	103	0.44		
	全果	443	0.39		

* 換算係数:国内慣行での残留値(可食部のみ)を国際基準(全果実)に換算するための係数

表 1-2 未成熟とうもろこし子実における残留農薬の分布

作物	農薬名	分析部位	平均試料重	平均	部位別の残留量／ 試料全体の残留量 (%)*
			量 (g/個)	残留値 (mg/kg)	
未成熟とうもろこし (茨城)	アセタミプリド	芯	83.3	0.03	<1
		穀粒	176	<0.01	-
		花柱	7.00	25.9	58
		外皮	45.3	2.80	41
	アセフェート	芯	83.3	0.08	3
		穀粒	176	0.07	6
		花柱	7.00	14.2	45
		外皮	45.3	2.24	46
	エトフェンプロックス	芯	83.3	<0.01	-
		穀粒	176	<0.01	-
		花柱	7.00	12.00	70
		外皮	45.3	0.79	30
	クロマフェンジド	芯	83.3	<0.01	-
		穀粒	176	<0.01	-
		花柱	7.00	8.96	56
		外皮	45.3	1.08	44
トルクロホスメチル	芯	83.3	<0.01	-	
	穀粒	176	<0.01	-	
	花柱	7.00	0.05	100	
	外皮	45.3	<0.01	-	
メタミドホス	芯	83.3	0.01	3	
	穀粒	176	0.02	11	
	花柱	7.00	2.74	60	
	外皮	45.3	0.19	27	
未成熟とうもろこし (千葉)	アセタミプリド	芯	77.3	0.02	<1
		穀粒	175	<0.01	-
		花柱	8.20	0.56	2
		外皮	52.0	5.20	98
	アセフェート	芯	77.3	0.03	<1
		穀粒	175	0.02	1
		花柱	8.20	1.14	4
		外皮	52.0	4.56	94
	エトフェンプロックス	芯	77.3	<0.01	-
		穀粒	175	<0.01	-
		花柱	8.20	0.20	2
		外皮	52.0	1.34	98
	クロマフェンジド	芯	77.3	<0.01	-
		穀粒	175	<0.01	-
		花柱	8.20	0.15	1
		外皮	52.0	1.76	99
トルクロホスメチル	芯	77.3	<0.01	-	
	穀粒	175	<0.01	-	
	花柱	8.20	<0.01	-	
	外皮	52.0	0.01	100	

* 分析値が定量限界未満の場合、無残留として算出。

表 1-3 未成熟とうもろこし穂における残留農薬の分布

作物	農薬名	子実		芯+子実		芯+子実+花柱	
		残留値 (mg/kg)	分布率 (%)	残留値 (mg/kg)	分布率 (%)	残留値 (mg/kg)	分布率 (%)
未成熟とうもろこし (茨城)	アセタミプリド	<0.01	-	0.01	<1	0.69	59
	アセフェート	0.07	6	0.07	8	0.45	50
	エトフェンプロックス	<0.01	-	<0.01	-	0.32	70
	クロマフェンジド	<0.01	-	<0.01	-	0.24	56
	トルクロホスメチル	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	100
未成熟とうもろこし (千葉)	アセタミプリド	<0.01	-	0.01	<1	0.02	2
	アセフェート	0.02	1	0.02	2	0.06	6
	エトフェンプロックス	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	2
	クロマフェンジド	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	1
	トルクロホスメチル	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	-

表 2-1 当研究で利用した残留農薬レベル

はくさい						ほうれんそう												
農薬	年次	調製場所	残留濃度 mg/kg	農薬	年次	調製場所	残留濃度 mg/kg	農薬	年次	調製場所	残留濃度 mg/kg							
農薬 1	H 21	青森	0.44	農薬 4	H 21	青森	0.11	農薬 1	H2 1	福島	5.36	農薬 6	H2 1	福島	2.92			
		岩手	0.16			岩手	0.09			茨城	12.2			茨城	5.00			
		茨城	0.60			茨城	0.16			千葉	5.62			千葉	3.33			
		群馬	0.12			群馬	0.06			山梨	4.84			山梨	3.78			
		千葉	0.17			千葉	0.07			三重	4.80			三重	2.80			
		山梨	0.40			山梨	0.28			徳島	10.8			徳島	5.65			
		高知	0.68			高知	0.12			高知	10.6			高知	2.34			
		宮崎	0.66			宮崎	0.36			宮崎	5.90			宮崎	2.14			
	H 22	岩手	0.36	農薬 5	H 22	岩手	0.08		農薬 4	H2 2	福島		3.58	農薬 7	H2 2	福島	4.27	
		茨城	0.36			茨城	0.18				茨城		5.84			茨城	4.30	
		群馬	0.39			群馬	0.16				千葉		6.08			千葉	3.20	
		千葉	0.64			千葉	0.20				山梨		4.98			山梨	3.86	
		山梨	0.29			山梨	0.10				長野		2.15			長野	1.17	
		石川	0.16			石川	0.06				奈良		8.96			奈良	4.21	
		高知	0.66			高知	0.12				高知		10.4			高知	1.05	
		宮崎	0.84			宮崎	0.28				宮崎		6.13			宮崎	1.63	
農薬 2	H 21	青森	0.13	農薬 5	H 21	青森	1.72	農薬 4	H2 1	福島	3.02	農薬 7	H2 1	福島	1.56			
		岩手	0.14			岩手	1.00			茨城	8.64			茨城	3.37			
		茨城	0.23			茨城	0.56			千葉	3.81			千葉	2.20			
		群馬	0.08			群馬	0.24			山梨	3.42			山梨	1.84			
		千葉	0.10			千葉	0.34			三重	2.78			三重	1.44			
		山梨	0.36			山梨	1.54			徳島	6.18			徳島	2.86			
		高知	0.16			高知	1.56			高知	5.38			高知	1.86			
		宮崎	0.60			宮崎	2.52			宮崎	3.95			宮崎	1.56			
	H 22	岩手	0.14	農薬 5	H 22	岩手	0.72		農薬 4	H2 2	福島		2.78	農薬 7	H2 2	福島	1.44	
		茨城	0.26			茨城	1.08				茨城		4.12			茨城	2.24	
		群馬	0.18			群馬	0.68				千葉		4.31			千葉	2.07	
		千葉	0.36			千葉	1.26				山梨		2.25			山梨	1.73	
		山梨	0.22			山梨	0.68				長野		1.69			長野	0.94	
		石川	0.10			石川	0.66				奈良		4.28			奈良	2.12	
		高知	0.28			高知	1.00				高知		3.53			高知	1.07	
		宮崎	0.55			宮崎	1.56				宮崎		3.07			宮崎	1.42	
農薬 3	H 21	青森	0.44	農薬 3	H 21	青森	0.44	農薬 3	H 21	青森	0.44	農薬 3	H 21	青森	0.44			
		岩手	0.38			岩手	0.38			岩手	0.38			岩手	0.38			
		茨城	0.56			茨城	0.56			茨城	0.56			茨城	0.56			
		群馬	0.24			群馬	0.24			群馬	0.24			群馬	0.24			
		千葉	0.34			千葉	0.34			千葉	0.34			千葉	0.34			
		山梨	0.75			山梨	0.75			山梨	0.75			山梨	0.75			
		高知	0.61			高知	0.61			高知	0.61			高知	0.61			
		宮崎	1.09			宮崎	1.09			宮崎	1.09			宮崎	1.09			
	H 22	岩手	0.31		H 22	岩手	0.31		H 22	岩手	0.31		H 22	岩手	0.31	H 22	岩手	0.31
		茨城	0.30			茨城	0.30			茨城	0.30			茨城	0.30			
		群馬	0.23			群馬	0.23			群馬	0.23			群馬	0.23			
		千葉	0.66			千葉	0.66			千葉	0.66			千葉	0.66			
		山梨	0.28			山梨	0.28			山梨	0.28			山梨	0.28			
		石川	0.31			石川	0.31			石川	0.31			石川	0.31			
		高知	0.40			高知	0.40			高知	0.40			高知	0.40			
		宮崎	0.72			宮崎	0.72			宮崎	0.72			宮崎	0.72			

表 2-2 OECD 方式による MRL

	OECD-MRL(mg/kg)	
	はくさい	ほうれんそう
農薬1	1.5 (0.84)	20 (12.2)
農薬2	0.9 (0.60)	-
農薬3	1.5 (1.09)	-
農薬4	0.5 (0.36)	15 (8.64)
農薬5	4 (2.52)	-
農薬6	-	10 (5.65)
農薬7	-	6 (3.37)

試験例数は16。括弧内数値はHR

表 2-3 不適切な MRL を与える頻度に対する試験例数増加の効果

	例数	ケース	農薬1	農薬2	農薬3	農薬4	農薬5	農薬6	農薬7
はくさい	3	MRL(3)<MRL(16)	18%	60%	24%	37%	34%	-	-
		MRL(3)<HR(16)	6%	18%	24%	2%	8%	-	-
	4	MRL(4)<MRL(16)	-	53%	17%	-	-	-	-
		MRL(4)<HR(16)	-	12%	17%	-	-	-	-
	5	MRL(5)<MRL(16)	-	36%	-	-	-	-	-
MRL(5)<HR(16)		-	9%	-	-	-	-	-	
ほうれんそう	3	MRL(3)<MRL(16)	46%	-	-	33%	-	30%	33%
		MRL(3)<HR(16)	4%	-	-	4%	-	1%	7%
	4	MRL(4)<MRL(16)	-	-	-	29%	-	-	-
		MRL(4)<HR(16)	-	-	-	2%	-	-	-

MRL(n) : 試験例数nのデータ母集団から求めたOECD方式のMRL::

HR(n) : 試験例数nのデータ母集団における最高濃度値(HR)

表 2-4 不適切な MRL を与える頻度 : OECD 法と現行方式の比較 (試験例数=3)

	ケース	農薬1	農薬2	農薬3	農薬4	農薬5	農薬6	農薬7
はくさい	OECD-MRL(Jpn)	3%	18%	24%	2%	8%	-	-
	MHLW-MRL(標準)	12%	94%	68%	17%	46%	-	-
	MHLW-MRL(最大)	2%	10%	32%	2%	0%	-	-
ほうれんそう	OECD-MRL(Jpn)	4%	-	-	4%	-	1%	0%
	MHLW-MRL(標準)	81%	-	-	12%	-	37%	13%
	MHLW-MRL(最大)	34%	-	-	0%	-	5%	2%

OECD-MRL(Jpn): OECD方式による最大残留量を厚生省の残留基準値クラスに適用したものの。

MHLW-MRL(標準)及びMHLW-MRL(最大):

厚生労働省の経験則による基準値設定法によるMRLの標準値と最大値。

不適切なMRL: 16例の試験におけるHR未達のMRL

表 2-5 基準値等級表

OECD ¹²⁾	Codex ⁷⁾	日本	EU ¹⁾	NAFTA ⁴⁾	OECD ¹²⁾	Codex ⁷⁾	日本	EU ¹⁾	NAFTA ⁴⁾
0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	1	1	1	1	0.51~2.00
0.015					1.5				0.1単位、有意数2桁
0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	2	2	2	2	2.0、2.5
0.03	0.03	0.03		0.03	3	3	3	3	3.0、3.5
0.04				0.04	4	5			4.0、4.5
0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	5		5	5	5.0
0.06				0.06	6				6.0
0.07	0.07	0.07		0.07	7	7	7		7.0
0.08				0.08	8				8.0
0.09				0.09	9				9.0
0.1	0.1	0.1	0.1	0.10	10	10	10	10	10
0.15				0.15	15	15	15		11,12,13,14,15,16,17,18,19
0.2	0.2	0.2	0.2	0.20	20	20	20	20	20
				0.25			25		25
0.3	0.3	0.3	0.3	0.30	30	30	30		30
				0.35	40	40	40		30.01~100.00
0.4				0.40	50	50	50	50	5.0単位で
				0.45				100	有意数2桁
0.5	0.5	0.5	0.5	0.50					
0.6				0.60					
0.7	0.7	0.7		0.70					
0.8				0.80					
0.9				0.90					

表 3-1 課題 3 で調査対象とした農薬の主な物理的・化学的性状

農薬	オクタノール・水 分配係数	水溶解度	蒸気圧
	Log Pow	mg/L	mPa
マラチオン	2.75	145	5.3
アセフェート	-0.89	790,000	0.023
クロルピリホス	4.7	1.4	2.7
シベルメトリン	6.6	0.004	0.00020

表 3-2 調査農薬の加熱処理による減衰（処理前の農薬量を 1.00 とした場合）

温度	加熱時間	pH	アセフェート	クロルピリホス	シベルメトリン
90°C	20分	pH 4	0.989	0.243	0.534
100°C	60分	pH 5	0.983	0.160	0.413
120°C	20分	pH 6	0.800	0.087	0.225

表 3-3 クロルピリホスの加熱処理による TCP の生成（ブランク溶液を 1 とした場合）

温度	加熱時間	pH	TCP生成量
90°C	20分	pH 4	58
100°C	60分	pH 5	147
120°C	20分	pH 6	230

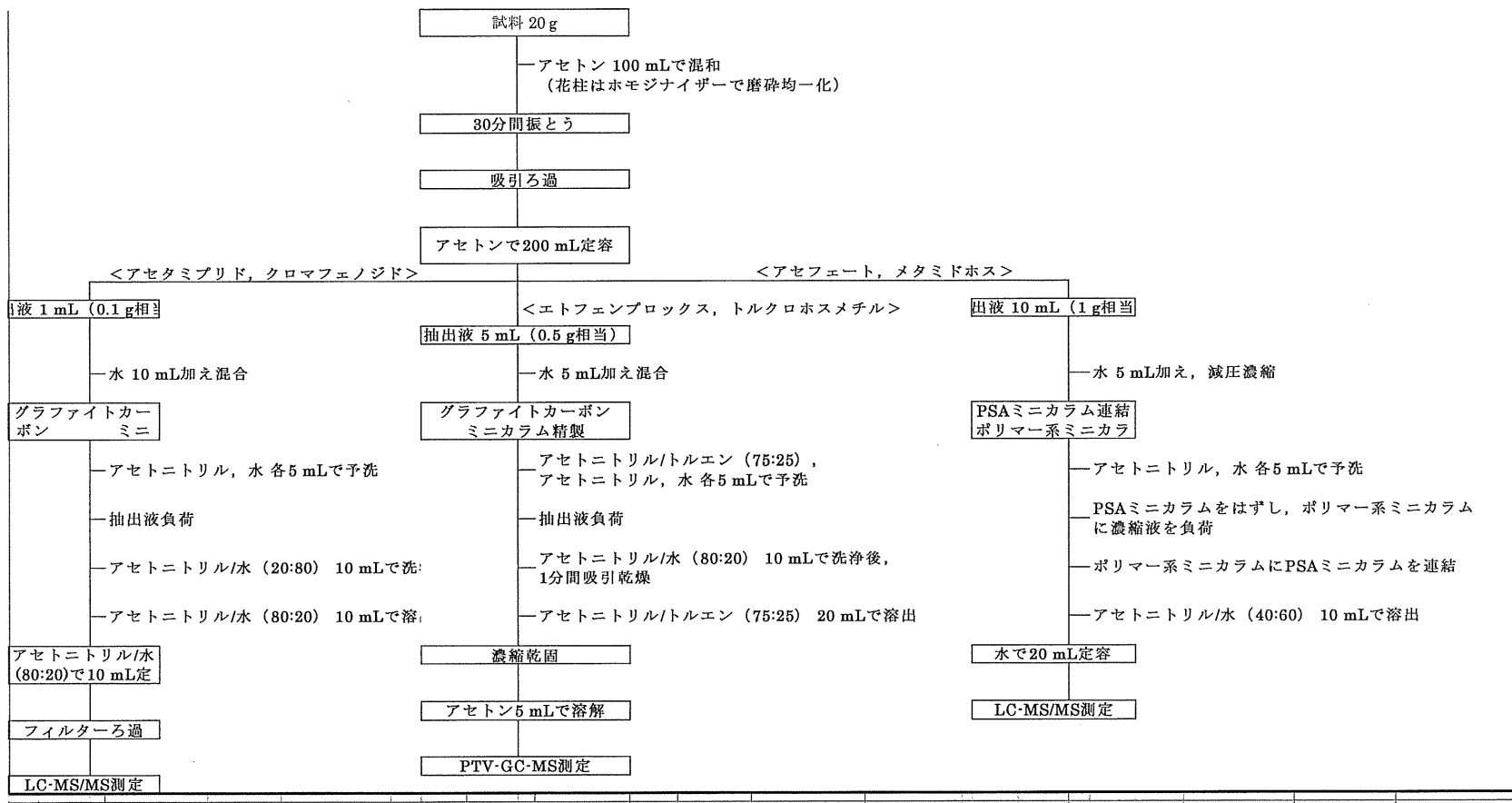


図 1-1 未成熟とうもろこしにおける残留分析工程の概要

図 3 内部裂果の有無における部位別の残留値の比較

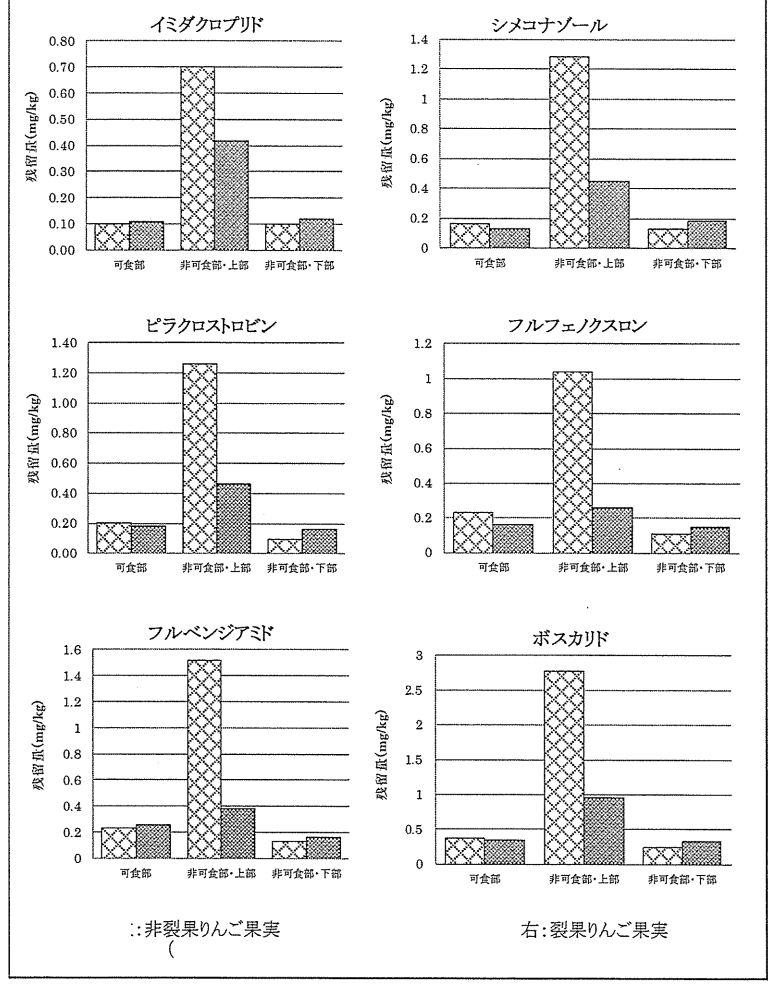


図 1-2 りんご果実中の残留農薬の分布と内部裂果
H23 山梨試料は西洋なし, その他はりんご試料

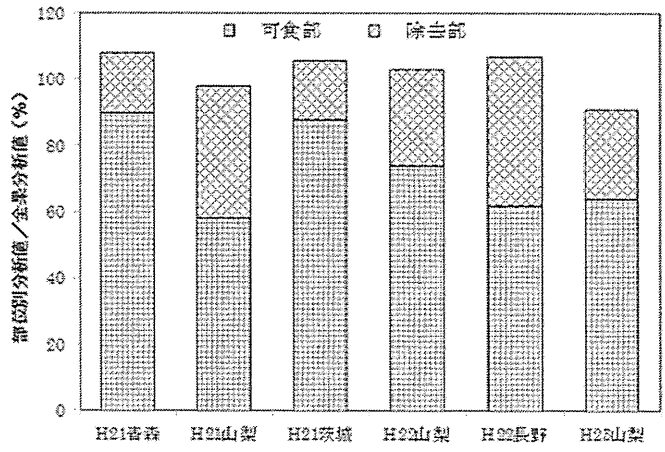


図 1-3. 仁果類における 6 農薬の平均残留値の部位別分布
H21 茨城試料は日本なし,

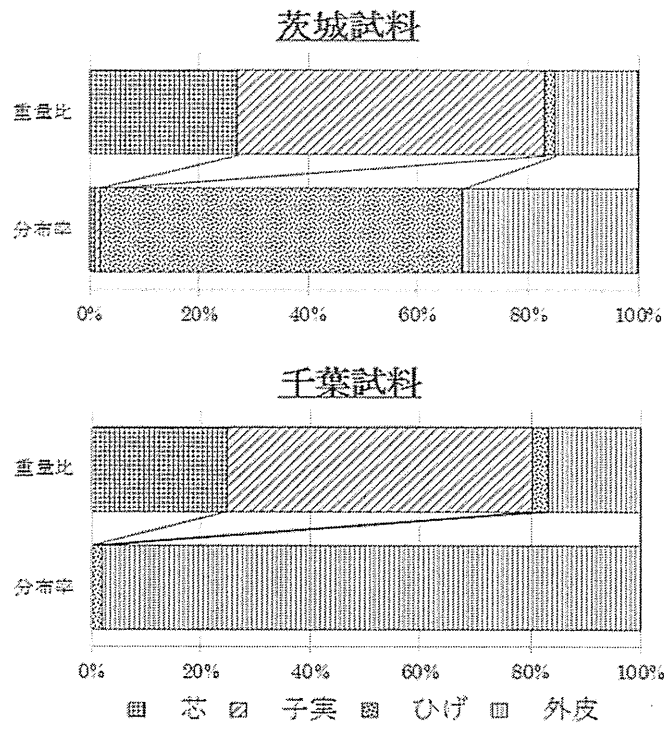


図 1-4. 未成熟とうもろこしにおける部位別の重量比率及び残留農薬分布率

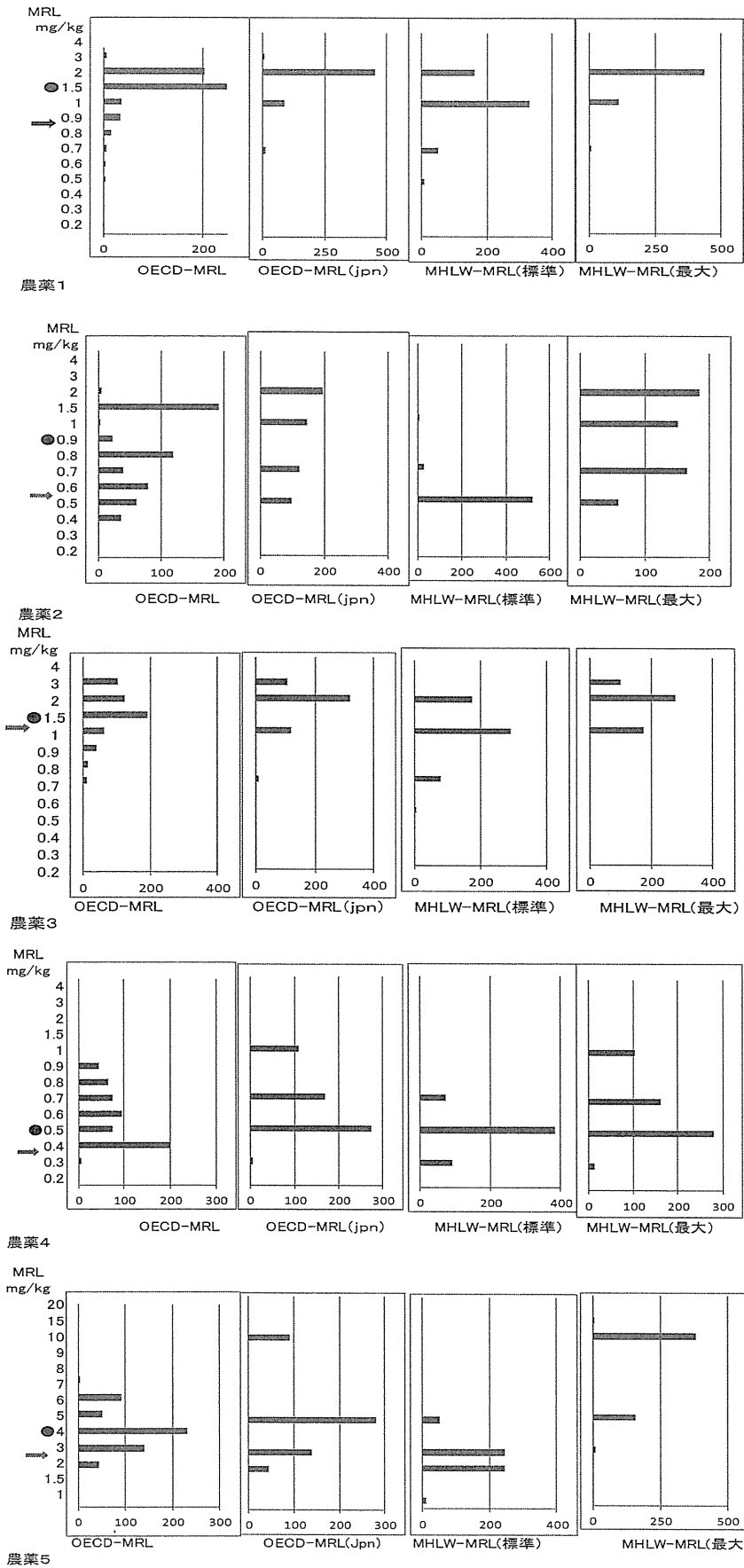
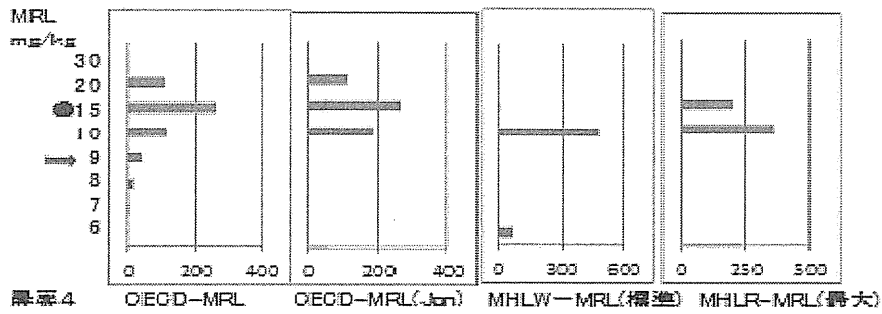
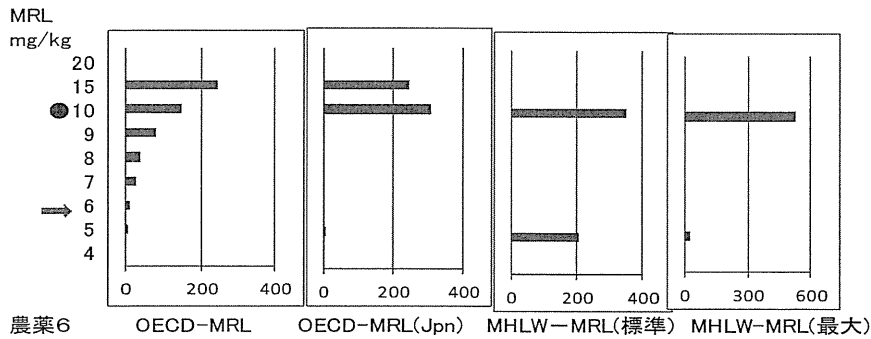


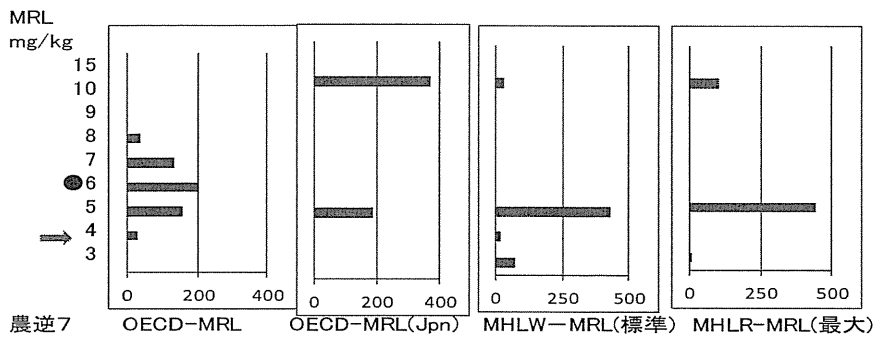
図2-1-1 16例中3例のデータの組み合わせに基づく OECD-MRLと現行MRLの比較:はくさい(図3-1-2の脚注参照)



農薬4



農薬6



農薬7

図 2-1-2 16 例中 3 例のデータの組み合わせに基づく OECD-MRL と現行 MRL の比較：
ほうれんそう

OECD-MRL 及び OECD-MRL(Jpn)：OECD 法により推定される最大残留量を OECD の基準値等級に適用して求めた MRL および同最大残留量を厚生労働省の残留基準値等級に適合させた場合の MRL。 MHLW-MRL(標準)および MHLW-MRL(最大)：厚生労働省の残留基準値設定法による MRL の標準値と最大値。●及び⇒：16 例の場合の OECD-MRL 及び HR。

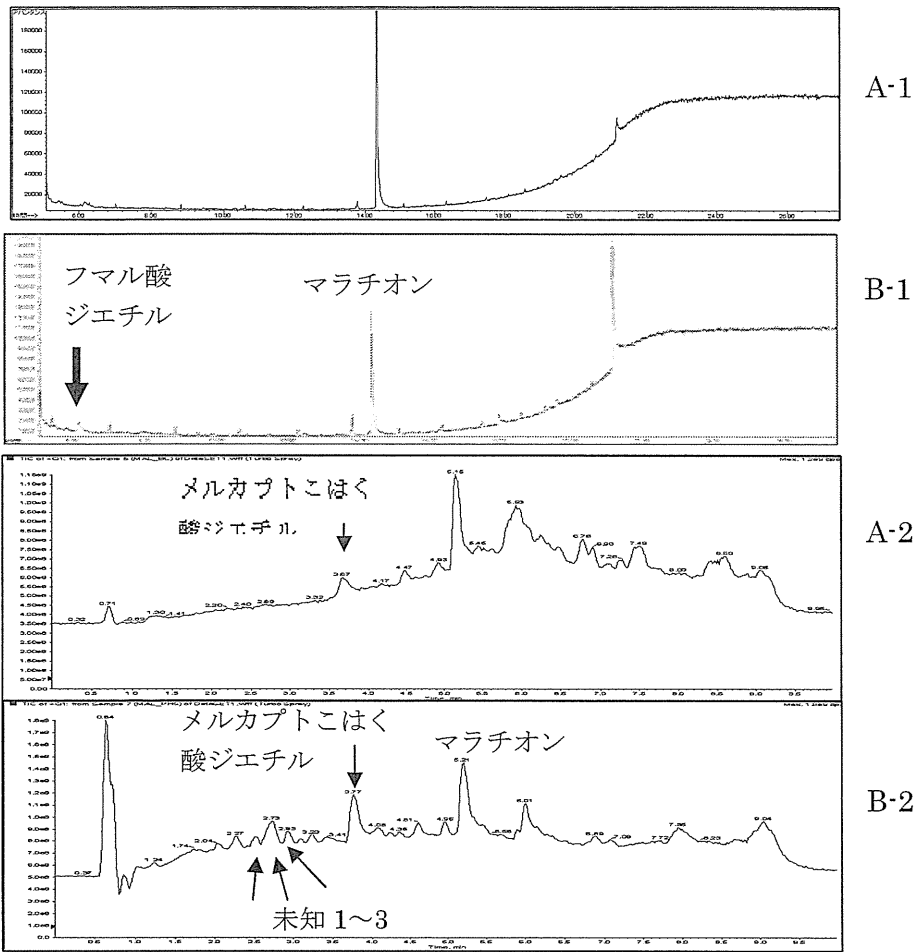


図 3-1 マラチオンの開封状態での加熱処理前 (A) 及び加熱後 (B; 100°C、60 分、pH5) の GC/MS(1)および LC-MS(2) トータルイオンクロマトグラム

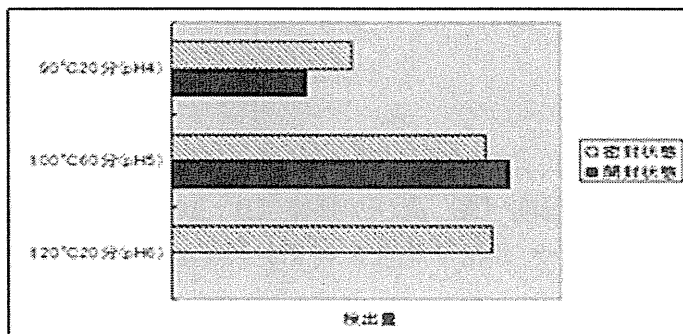
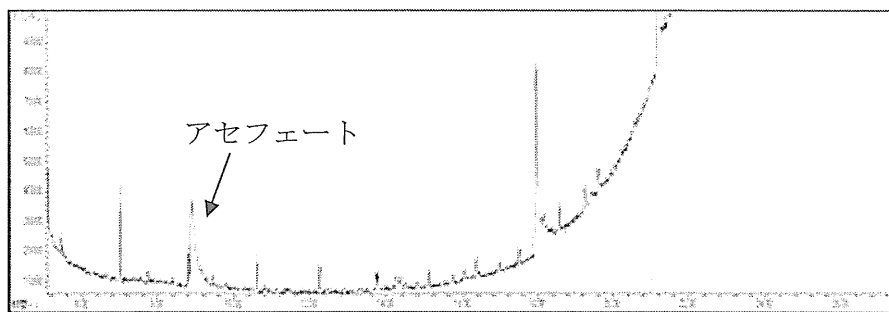
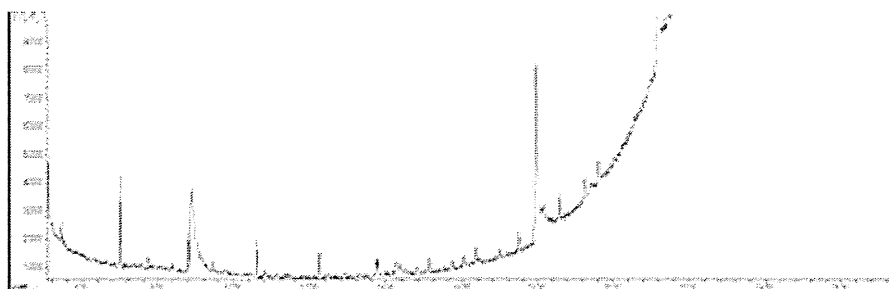


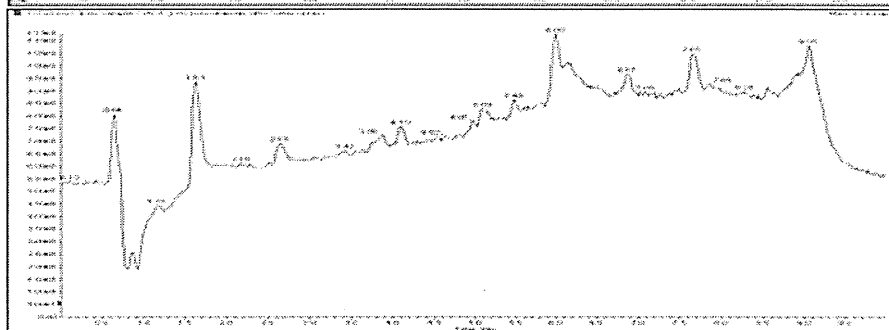
図 3-2 加熱処理によるフマル酸ジエチルの生成量



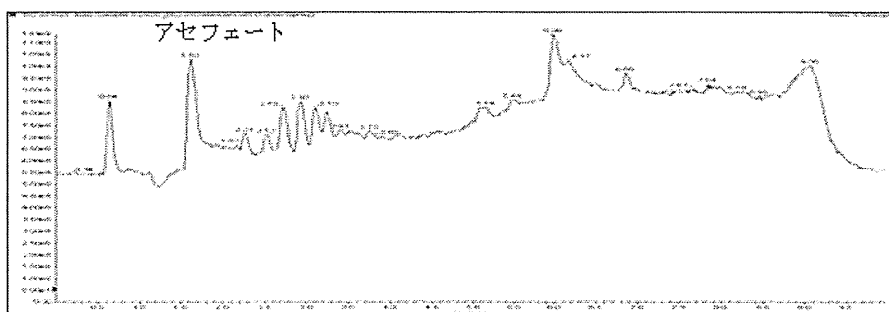
A-1



B-1



A-2



B-2

図 3-3 アセフェートの開封状態での加熱処理前 (A) 及び加熱後 (B ; 100°C、60 分、pH5) の GC/MS(1)および LC-MS(2)トータルイオンクロマトグラム

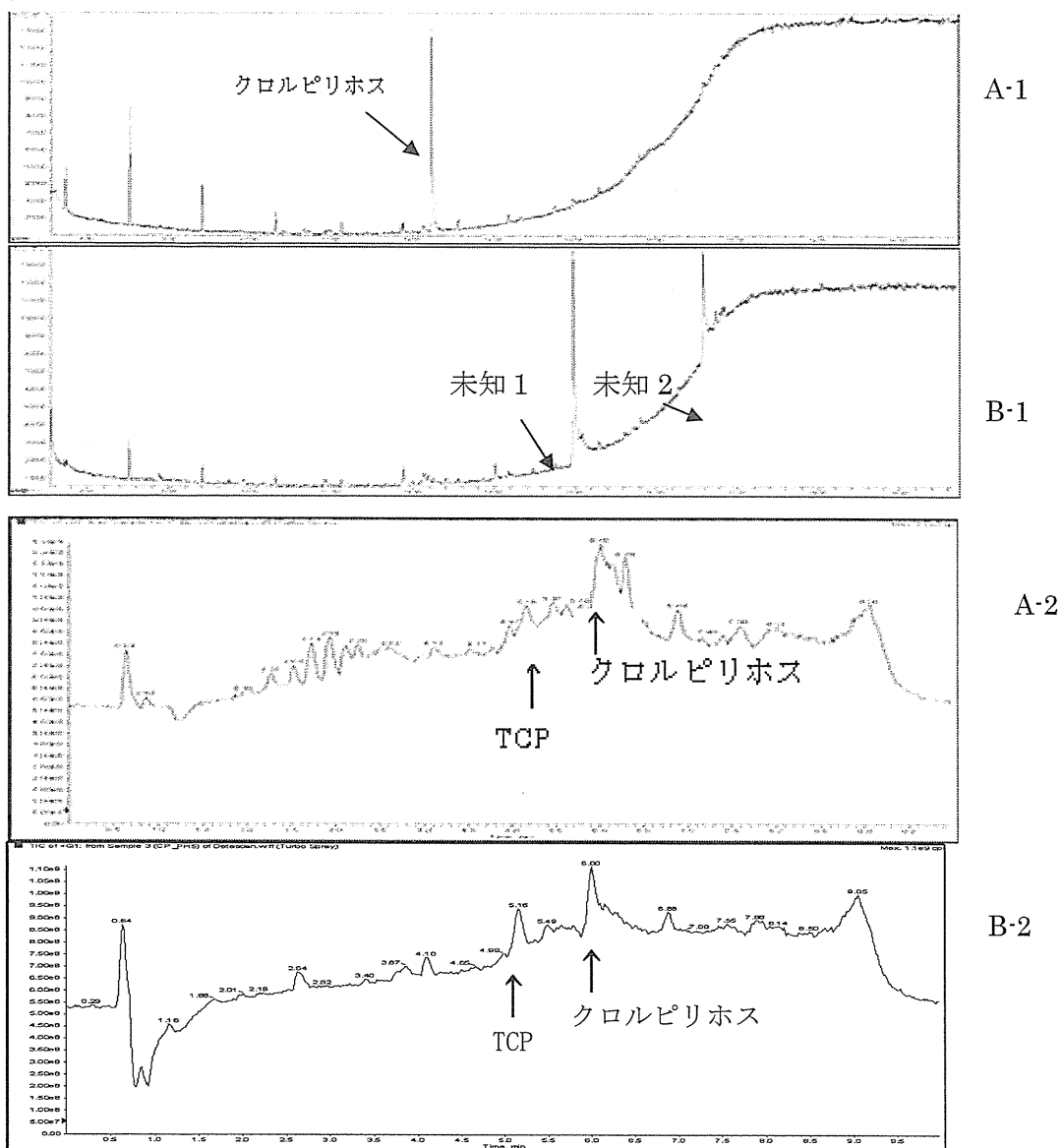


図 3-3 クロルピリホスの開封状態での加熱処理前 (A) 及び加熱後 (B ; 100℃、60分、pH5) の GC/MS(1)および LC-MS(2) トータルイオンクロマトグラム

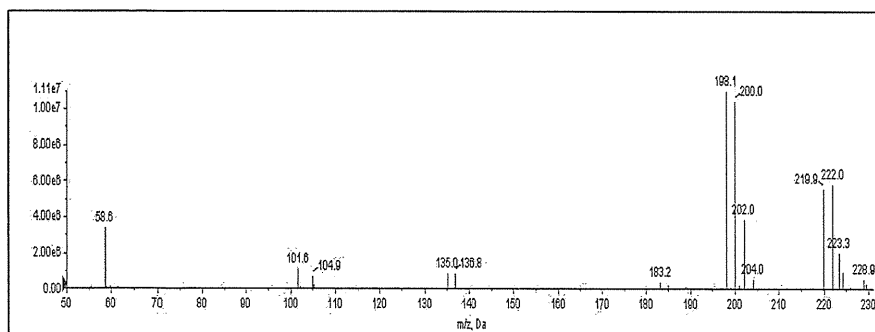
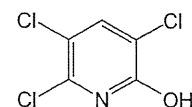


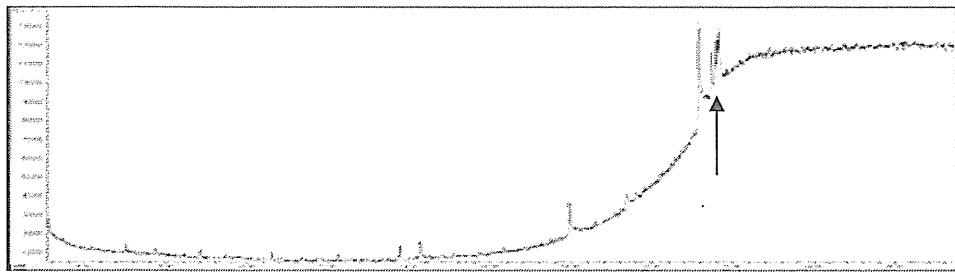
図 3-4. TCP*の LC/MS クロマトグラム

*化学名 3,5,6-trichloro-2-pyridinol

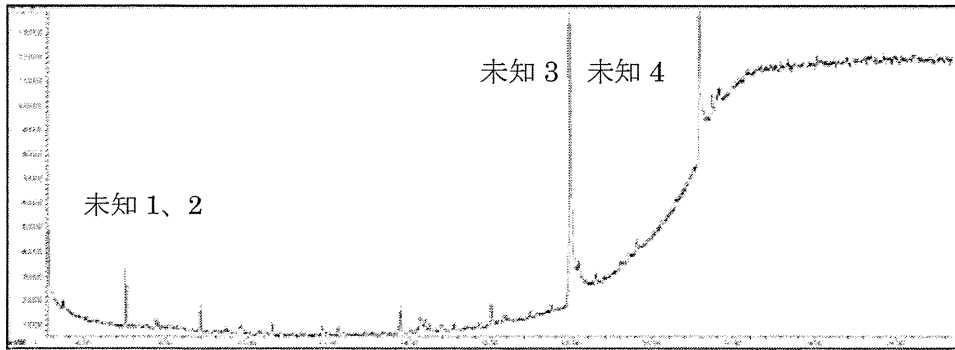
CAS No. 6515-38-4

構造式





A



B

図 3-5 シペルメトリの開封状態での加熱処理前 (A) 及び加熱後 (B; 100°C、60 分、pH5) の GC/MS トータルイオンクロマトグラム

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)

Ⅱ. 平成 23 年度分担研究報告書

食品中残留農薬のリスク管理手法の精密化と国際化対応に関する研究

1 残留基準適用部位・分析部位の比較研究

研究分担者 飯島和昭
(財団法人残留農薬研究所)

厚生労働省科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)

Ⅱ. 平成 23 年度分担研究報告書

食品中残留農薬のリスク管理手法の精密化と国際化対応に関する研究:

1. 残留基準適用部位・分析部位の比較研究

分担研究者 飯島和昭 財団法人残留農薬研究所 化学部残留第 1 研究室長

研究要旨

各種農産品の残留基準値の分析部位を、国際標準に調和させるために必要な基礎的知見を得ることを目的として、仁果類（西洋なし）の分析部位の相違が残留値に与える影響に関するデータ補充、及び未成熟とうもろこしの分析部位の取り扱いの影響に関する作物残留調査を行った。H21-22 年度に実施したりんごや日本なしと形状の異なる西洋なしでの残留調査では、全果実での残留値と可食部での残留値の間に有意な差異は認められないことを確認した。未成熟とうもろこしの分析部位を、芯（穂軸）、子実、ひげ（花柱）及び外皮の部位別とした残留調査では、a) 農薬の主な残留部位が花柱及び外皮であること、b) 花柱における残留傾向は圃場間で大きく異なること、c) アセタミプリド及びアセフェートの 2 種農薬ではわずかではあるが子実より芯で高い残留傾向が確認された。これらの結果から、分析部位の国際調和として芯の取り扱いや、明確な分析対象としての定義のないひげの取り扱いが残留基準判定や、国際貿易上での整合性不良などでは課題となる可能性が示唆された。

研究協力者：藤田真弘，矢島智成

残留農薬研究所化学部残留第 1 研究室

A. 研究目的

農産品中の残留農薬基準については、FAO（国連食糧農業機関）、WHO（世界保健機関）及び OECD（経済協力開発機構）などの国際機関を中心に、各国間の調和を図ってきている^{1,2)}。そのような状況下で、我が国における食品中の残留農薬のリスク評価では、残留基準の適用部位や検査部位（以降は分析部位の総称で記載）、食品分類^{3,4)}が諸外国と異なる農産品もあることから、国際的なリスク管理上の整合性に欠ける可能性がある。具体的には、各国の残留

農薬データの相互活用に問題を生ずる可能性や、異なる分析部位の残留農薬検査により国際貿易上の問題を生ずる懸念が想定される。

そこで、本研究は国際的に流通する農産品の残留基準値の分析部位を、国際的な標準に対応させるために必要な基礎的知見を得ることを目的とする。具体的には、① 国際的なガイドラインや背景情報（処理率、輸出入率他）の収集・整理、② 既存データの解析、又は作物残留性調査による実験データを得ることにより、我が国の試験法（以降は国内慣行と記載）^{3,4)}を国際標準に調和させた場合の影響を推定する。

B. 研究方法

1. 検討概要

前年度の本研究では、とうもろこしの既存データを基にした調査、仁果類における作物残留性調査で分析部位の相違が残留値に与える影響の再評価ならびに根菜類（かぶ）における根と葉とその境界部分の作物残留性調査を行い、国内慣行及び国際標準での分析部位を適用した場合の残留値への影響評価を試みた。本年度は、①仁果類における作物残留性調査で分析部位の相違が残留値に与える影響を西洋なしでも行い、データを拡充するとともに、②未成熟とうもろこしにおいて芯（穂軸）、種子、ひげならびに外皮の部位別の作物残留性調査を行い、国内慣行と国際標準の分析部位の相違が残留値へ与える影響の評価を試みた。

2. 仁果類における作物残留性調査

平成 21 年度ならびに平成 22 年度に実施した調査同様、西洋なし（品種；シルバーベル）で国内慣行（花落ち及び芯を除く）と国際標準（果梗を除いた全果実）の両者に従い作物残留性調査を行い、得られた残留値を比較した。

2.1. 供試農薬

過去 2 年間と同様の市販の 5 種農薬（ナリア水和剤、アドマイヤー顆粒水和剤、サンリット水和剤、カスケード乳剤、フェニックス顆粒水和剤）を新規購入し、国内慣行に従い散布した（資料 1 参照）。

2.2. 圃場試験

試料調製は、社団法人日本植物防疫協会に委託し、山梨県の 1 圃場で調製した（資料 1 参照）。

2.3. 試薬

前年度と同等品を使用した。

2.4. 装置

前年度と同じ。

2.5. 試料調製

前年度と同じ。

2.6. 標準溶液の調製

前年度と同じ。

2.7. 分析操作

前年度と同じ。（表 1 及び図 1 参照）

3. 未成熟とうもろこしにおける作物残留性調査

未成熟とうもろこしでの作物残留性調査を行い、芯、種子、ひげ及び外皮における残留農薬の分布実態を調査した。

3.1. 供試農薬

市販の 5 種農薬（モスピラン水溶剤、トレボン乳剤、マトリックフロアブル、リゾレックス水和剤、オルトラン水溶剤）を購入し、国内慣行に従い散布した（資料 2 参照）。

3.2. 圃場試験

試料調製は社団法人日本植物防疫協会に委託し、茨城県及び千葉県の 2 圃場で調製した（資料 2 参照）。

3.3. 試薬

検討対象とした 6 種農薬成分（アセタミプリド、エトフェンプロックス、クロマフェノジド、トルクロホスメチル、アセフェート及びメタミドホス、表 2 参照）の各標準品は市販の高純度品（99.1%以上）を購入して使用した。

一般試薬及び有機溶媒は特級品、残留農薬試験用又はそれに準ずる等級のものを使用した。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。グラファイトカーボンミニカラムはジールサイエンス製の InertSep GC (0.5 g/6 mL) を使用した。ポリマー系ミニカラムはジールサイエンス製の InertSep PLS-2 (1 g/6 mL) を使用した。PSA ミニカラムはジールサイエンス製の InertSep SlimJ PSA (500 mg) を使用した。フィルターユニットは Millipore 製の Millex-LG を使用した。

3.4. 装置

電子天秤: AG245 型, PG4002-S 型他 (メトラー・トレド製)。台秤: FG-60KBM (エー・アンド・デイ製)。ミキサー: ロボクープ BLIXER-5Plus (エフ・エム・アイ製) (外皮, 種子及び芯分析時), グラインドミックス GM-200 (レッチェ製) (ひげ分析時)。LC-MS/MS システム (Agilent 製, 1200 シリーズ高速液体クロマトグラフ, 6460 タンデム四重極質量分析計, Masshunter ワークステーション)。PTV-GC-MSD システム (Agilent Technologies 製, 6890N ガスクロマトグラフ, 5973 inert 四重極型質量分析計, ChemStation ワークステーション及び ATAS GL 製, Focus オートインジェクター, Optic 3 試料導入装置)

3.5. 試料調製

試料は, 外皮及びひげを取り除き, 種子を芯から削り取り, 外皮, ひげ, 種子及び芯に分別した (資料 3 参照)。外皮及び芯は細切後, 無作為に取った試料の一部, ひげは細切した全量, 種子は全量から無作為に取った試料の一部をそれぞれ密閉容器に入れて凍結保存 (-20°C) した。分析直前にミキサーで均一化した。

3.6. 標準溶液の調製

各標準品 10 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, アセトニトリルに溶解して定容とし, 200 mg/L の各標準原液を調製した。これらの標準原液の一定量を合わせ, アセトニトリルで希釈して各農薬 10 mg/L 濃度の混合標準溶液を調製した。

3.7. 分析操作

分析操作の詳細を以降に記す。又, 分析操作全体の概要を図 2 に示す。

3.7.1. 抽出

芯, 種子及び外皮は均一化試料 20.0 g にアセトン 100 mL を加え, 30 分間振とうした。ひげは均一化試料 10.0 g にアセトン 70 mL を加え, ホモジナイザーで磨砕抽出し, シャフトに付着した試料をアセトン 30 mL で洗浄後, 洗浄液を合わせ, 30 分間振とうした。抽出物をろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し, 残渣をアセトン 50 mL で洗い, 同様にろ過した。ろ液を合せアセトンを加えて 200 mL 定容とした。

3.7.2. アセタミプリド及びクロマフェノジドの分析

3.7.2.1. グラファイトカーボンミニカラム精製

グラファイトカーボンミニカラムにアセトニトリル及び水を順次 5 mL ずつ流下し前処理した。抽出液 1 mL (ひげは 2 mL, 試料 0.1 g 相当) に水 10 mL を加え混合した後, 前処理済のグラファイトカーボンミニカラムに流下した。さらに, アセトニトリル/水(20:80, v/v)混液 10 mL で容器内を洗浄し, これをグラファイトカーボンミニカラム移して流下し, その流出液を捨てた。さらに, アセトニトリル/水(80:20, v/v)混液 10 mL を流下し, 溶出液を分取し

た。

3.7.2.2. 定量

グラファイトカーボンミニカラム溶出液をアセトニトリル/水(80:20, v/v)混液で 10 mL 定容(必要に応じて同混液で希釈)し、シリンジフィルターを用いてろ過後、第 4.7.5 項で示す操作条件の LC-MS/MS に注入してピーク面積を求め、検量線より各農薬成分の重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。

3.7.3. エトフェンプロックス及びトルクロホスメチルの分析

3.7.3.1. グラファイトカーボンミニカラム精製

グラファイトカーボンミニカラムにアセトニトリル/トルエン(75:25, v/v)混液、アセトニトリル及び水を順次 5 mL ずつ流下し前処理した。抽出液 5 mL (ひげは 10 mL, 試料 0.5 g 相当) に水 5 mL を加え混合した後、前処理済のグラファイトカーボンミニカラムに流下した。さらに、アセトニトリル/水(80:20, v/v)混液 10 mL で容器内を洗浄し、これをグラファイトカーボンミニカラム移して流下し、その流出液を捨て、1 分間吸引乾燥した。アセトニトリル/トルエン(75:25, v/v)混液 20 mL を流下し、溶出液を取り、40°C 以下の水浴中で減圧濃縮し、最後は窒素気流下で溶媒を留去した。

3.7.3.2. 定量

残留物を適量のアセトンで溶解し、第 3.7.6 項で示す操作条件の PTV-GC-MS に注入してピーク面積を求め、検量線より各農薬成分の重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。

3.7.4. アセフェート及びメタミドホスの分

析

3.7.4.1. PSA ミニカラム連結ポリマー系ミニカラム精製

ポリマー系ミニカラムの溶出口に PSA ミニカラムを連結し、アセトニトリル及び水を順次 5 mL ずつ流下し前処理し、PSA ミニカラムを取り外した。抽出液 10 mL (ひげは 20 mL, 試料 1 g 相当) に水 5 mL を加え減圧濃縮し、溶媒を留去した後、前処理済のポリマー系ミニカラムに流下し、その流出液を捨てた。ポリマー系ミニカラムの溶出口に PSA ミニカラムを再び連結し、アセトニトリル/水(40:60, v/v)混液 10 mL で容器内を洗浄し、これを PSA ミニカラム連結ポリマー系ミニカラム移して流下し、溶出液を分取した。

3.7.4.2. 定量

PSA ミニカラム連結ポリマー系ミニカラム溶出液を水で 20 mL 定容(必要に応じてアセトニトリル/水(20:80, v/v)混液で希釈)し、第 4.7.7 項で示す操作条件の LC-MS/MS に注入してピーク面積を求め、検量線より各農薬成分の重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。

3.7.5. LC-MS/MS の操作条件 (アセタミプリド及びクロマフェノジド測定時)

3.7.5.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム: ZORBAX Eclipse Plus C18 1.8 μm (2.1 mm i.d. \times 100 mm, Agilent 製)。移動相: アセトニトリル/5 mmol 酢酸アンモニウム [20:80 (1 min) \cdot 4 min \cdot 90:10, v/v]。流速: 0.3 mL/min。カラム温度: 40°C。注入量: 5 μL 。

3.7.5.2. 質量分析計

イオン化法: エレクトロスプレーイオン化法 (ESI), 乾燥ガス温度: 300°C, 乾燥ガ