

ス流量:5 L/min, ネブライザー圧力:45 psi, シースガス温度:400°C, シースガス流量:11 L/min, イオン導入電圧:3500 V, コリジョンガス:窒素, イオン検出法:MRM法(各農薬成分のモニタリングイオン, フラグメンタ電圧及びコリジョン電圧は表3を参照)

3.7.6. PTV-GC-MS の操作条件(エトフェンプロックス及びトルクロホスメチル測定時)

3.7.6.1. PTV 注入/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.(ジーエルサイエンス製)。カラム:HP-5ms(Agilent製), 内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm。カラム昇温条件:70°C・20°C/min・300°C(3.5 min)。注入方式:アトカラム注入法(溶媒排気時間 1.5 min)。注入量:マトリックス検量線;10 µL(ブランク試料溶液 5 µL + 混合標準溶液 5 µL), 分析試料;5 µL。注入口温度:66°C(1.5 min)・5°C/sec・250°C。スプリット流量:20 mL/min。キャリアー:高純度ヘリウム, 1 mL/min 定流量。

3.7.6.2. 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。定量測定モード:選択イオン検出法(SIM, 各農薬成分の定量及び参照用のモニタリングイオンは表4を参照)

3.7.7. LC-MS/MS の操作条件(アセフェート及びメタミドホス測定時)

3.7.7.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム:Atlantis dC18 3 µm(2.1 mm i.d.×150 mm, waters製)。移動相:アセ

トニトリル/5 mmol 酢酸アンモニウム[2:98(4 min)・4 min・50:50, v/v]。流速:0.3 mL/min。カラム温度:40°C。注入量:2 µL。

3.7.7.2. 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:350°C, 乾燥ガス流量:10 L/min, ネブライザー圧力:45 psi, シースガス温度:400°C, シースガス流量:12 L/min, イオン導入電圧:2000 V, コリジョンガス:窒素, イオン検出法:MRM法(各農薬成分のモニタリングイオン, フラグメンタ電圧及びコリジョン電圧は表3を参照)

3.7.8. 検量線の作成

アセタミプリド及びクロマフェノジドの各標準原液をそれぞれ一定量取り, アセトニトリル/水(80:20, v/v)混液で希釈して各成分の濃度が 0.00005, 0.0001, 0.0004, 0.001 及び 0.002 mg/L の検量線用の混合標準溶液を調製した。その混合標準溶液を第4.7.5項の操作条件のLC-MS/MSに注入し, 各農薬成分のMRMクロマトグラムを解析してピーク面積値を求めた。また, エトフェンプロックス及びトルクロホスメチルの各標準原液をそれぞれ一定量取り, アセトンで希釈して各成分の濃度が 0.001, 0.002, 0.008, 0.02 及び 0.04 mg/L の検量線用の混合標準溶液を調製した。その混合標準溶液を第4.7.6項の操作条件のPTV-GC-MSでブランク試料溶液と5 µLずつ連続注入(ブランク試料→混合標準溶液の順)し, PTV-GC注入口内で混合してマトリックス標準溶液とした。得られた各農薬成分のSIMクロマトグラムを解析してピーク面積値を求めた。さらに, アセフ

ェート及びメタミドホスの各標準原液をそれぞれ一定量取り、アセトニトリル/水(20:80, v/v)混液で希釈して各成分の濃度が 0.00025, 0.0005, 0.002, 0.005 及び 0.01 mg/L の検量線用の混合標準溶液を調製した。その混合標準溶液を第 4.7.7 項の操作条件の LC-MS/MS に注入し、各農薬成分の MRM クロマトグラムを解析してピーク面積値を求めた。各農薬の重量を横軸に、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。

3.7.9. 保存安定性の確認

均一化した芯、種子及び外皮の無処理試料 20 g を 200 mL 容の三角フラスコにはかりとり、2 mg/L 混合標準溶液 1 mL 及び 2 mg/L メタミドホス標準溶液 1 mL をそれぞれ別々に添加して-20℃に保存した。全試料の分析終了後、実試料と同様に分析して残存率を求めた。なお、ひげは得られた無処理試料が少量であったため、保存安定性の確認は実施しなかった。

4. 内部裂果の有無における農薬残留分布の影響調査

前年度の本研究におけるりんご(山梨ほ場, 品種; ふじ)の残余試料を用いて、目視で内部裂果が確認できない試料(非裂果試料)と確認できる試料(裂果試料, 資料 4 参照)に分け、それぞれを部位別分析し、残留農薬の分布実態を調査した。

4.1. 供試農薬

前年度の分担報告書を参照。

4.2. 圃場試験

前年度の分担報告書を参照(山梨県の圃場のみ)。

4.3. 試薬

前年度と同じ。

4.4. 装置

前年度と同じ。

4.5. 試料調製

試料は、目視により非裂果試料と内部裂果試料に分別した(資料 4 参照)。各々を縦に 4 分割以上したものから対角の 2 つを取り合わせ、果肉及び果皮(可食部)、果梗の基部(除去部・上部)と、花落及び芯(除去部・下部)の 3 つに分別し、それぞれ細切した。なお、内部裂果試料は得られた量が少ないため、全試料を使用した。それらの一部を無作為に取り、密閉容器に入れて凍結保存(-20℃)した。分析直前にミキサーで均一化した。

4.6. 標準溶液の調製

前年度と同じ。

4.7. 分析操作

前年度と同じ。(表 1 及び図 1 参照)

C. 研究結果

1. 仁果類の作物残留性調査結果

1.1. 分析法の妥当性確認

分析法の妥当性確認結果を表 5 に示す。6 種農薬を可食部(果肉及び果皮)、除去部(花落ち及び芯)及び全果実の 3 種部位別試料に 0.01~0.5 mg/kg 濃度添加して算出した平均回収率(n=3)は 82~115%の範囲で、それらの標準偏差パーセントは 9.5%以下と良好であった。又、無処理区の実験結果は全て定量限界未満(<0.01 mg/kg)であった。又、クロマトグラム上に分析を妨害する夾雑ピークは認められなかった。

1.2. 処理区試料における残留値

処理区試料の平均残留値(n=2)を表 6

に示す。イミダクロプリドの残留値は、可食部（果肉及び果皮）で、0.28 mg/kg、除去部（国内慣行の除去部：花落ち及び芯）で0.39 mg/kg、全果実で0.34 mg/kgであった。シメコナゾールの残留値は、可食部で0.16 mg/kg、除去部で0.27 mg/kg、全果実で0.20 mg/kgであった。ピラクロストロビンの残留値は、可食部で0.14 mg/kg、除去部で0.20 mg/kg、全果実で0.18 mg/kgであった。フルフェノクスロンの残留値は、可食部で0.15 mg/kg、除去部で0.20 mg/kg、全果実で0.16 mg/kgであった。フルベンジアミドの残留値は、可食部で0.19 mg/kg、除去部で0.22 mg/kg、全果実で0.22 mg/kgであった。ボスカリドの残留値は、可食部で0.30 mg/kg、除去部で0.44 mg/kg、全果実で0.39 mg/kgであった。

1.3. 保存安定性の確認

各試料における保存安定性の確認結果を表5に示す。保存期間は60日間であった。保存安定性試料での平均残存率（n=2）はイミダクロプリド 102~104%、シメコナゾール 88~90%、ピラクロストロビン 86~88%、フルフェノクスロン 84%、フルベンジアミド 100~102%、ボスカリド 88~98%の範囲であり、いずれの農薬においても保存期間中の安定性に問題は認められなかった。

2. 未成熟とうもろこしの作物残留性調査結果

2.1. 分析法の妥当性確認

分析法の妥当性確認の結果を表7に示す。6種農薬を芯、種子、ひげ及び外皮の4種部位別試料に0.01~40 mg/kg濃度添加して算出した平均回収率（n=3）は74~108%

の範囲で、それらの標準偏差パーセント（RSD）も7.3%以下と良好であった。又、すべての無処理区試料の分析結果は定量限界未満（<0.01 mg/kg）であり、それらのクロマトグラム上に分析を妨害する夾雑ピークは認められなかった。

2.2. 処理区試料における残留値

処理区試料の平均残留値（n=2）を表8に示す。茨城及び千葉試料のアセタミプリドの残留値は、それぞれ芯で0.03, 0.02 mg/kg、種子で共に定量限界以下（<0.01 mg/kg）、ひげで25.9, 0.56 mg/kg、外皮で2.80, 5.20 mg/kgであった。アセフェートの残留値は、芯で0.08, 0.03 mg/kg、種子で0.07, 0.02 mg/kg、ひげで14.2, 1.14 mg/kg、外皮で2.24, 4.56 mg/kgであった。エトフェンプロックスの残留値は、芯ならびに種子で共に<0.01 mg/kg、ひげで12.4, 0.20 mg/kg、外皮で0.79, 1.34 mg/kgであった。クロマフェノジドの残留値は、芯ならびに種子で共に<0.01 mg/kg、ひげで8.96, 0.15 mg/kg、外皮で1.08, 1.76 mg/kgであった。トルクロホスメチルの残留値は、芯ならびに種子で共に<0.01 mg/kg、ひげで0.05, <0.01 mg/kg、外皮で<0.01, 0.01 mg/kgであった。メタミドホスの残留値は、芯で0.01, <0.01 mg/kg、種子で0.02, <0.01 mg/kg、ひげで2.74, 0.22 mg/kg、外皮で0.19, 0.31 mg/kgであった。芯ではアセタミプリド及びアセフェートが検出され、種子ではアセフェートのみが検出された。トルクロホスメチルは茨城試料ではひげのみ検出され、千葉試料では外皮のみで検出された。その他の農薬はひげ及び外皮で検出された。

2.3. 保存安定性の確認

各試料における保存安定性の確認結果を表 7 に示す。保存期間は茨城試料で 76 日間、千葉試料で 88 日間であった。保存安定性試料での平均残存率 (n=2) はアセタミプリド 89~100%, アセフェート 90~96%, エトフェンプロックス 95~104%, クロマフェノジド 82~94%, トルクロホスメチル 74~100%, メタミドホス 20~30% であり、メタミドホスの保存期間中の消失が認められたが、その他の農薬では保存期間中の安定性に問題は認められなかった。

3. 内部裂果の有無における農薬残留分布の影響調査結果

3.1. 各分析部位における残留値

部位別分析処理区りんご試料の平均残留値 (n=2) を図 3 に示す。イミダクロプリドの残留値は、非裂果試料の可食部 (果肉及び果皮) で 0.10 mg/kg, 除去部・上部 (果梗の基部) で 0.70 mg/kg, 除去部・下部 (花落及び芯) で 0.10 mg/kg, 裂果試料の可食部で 0.11 mg/kg, 除去部・上部で 0.42 mg/kg, 除去部・下部で 0.12 mg/kg であった。シメコナゾールの残留値は、非裂果試料の可食部で 0.16 mg/kg, 除去部・上部で 1.28 mg/kg, 除去部・下部で 0.13 mg/kg, 裂果試料の可食部で 0.13 mg/kg, 除去部・上部で 0.45 mg/kg, 除去部・下部で 0.18 mg/kg であった。ピラクロストロビンの残留値は、非裂果試料の可食部で 0.20 mg/kg, 除去部・上部で 1.26 mg/kg, 除去部・下部で 0.09 mg/kg, 裂果試料の可食部で 0.18 mg/kg, 除去部・上部で 0.46 mg/kg, 除去部・下部で 0.16 mg/kg であった。フルフェノクスロンの残留値は、非裂果試料の可食部で 0.23 mg/kg, 除去部・上

部で 1.04 mg/kg, 除去部・下部で 0.11 mg/kg, 裂果試料の可食部で 0.16 mg/kg, 除去部・上部で 0.26 mg/kg, 除去部・下部で 0.15 mg/kg であった。フルベンジアミドの残留値は、非裂果試料の可食部で 0.24 mg/kg, 除去部・上部で 1.52 mg/kg, 除去部・下部で 0.14 mg/kg, 裂果試料の可食部で 0.26 mg/kg, 除去部・上部で 0.39 mg/kg, 除去部・下部で 0.17 mg/kg であった。ボスカリドの残留値は、非裂果試料の可食部で 0.37 mg/kg, 除去部・上部で 2.78 mg/kg, 除去部・下部で 0.24 mg/kg, 裂果試料の可食部で 0.35 mg/kg, 除去部・上部で 0.96 mg/kg, 除去部・下部で 0.34 mg/kg であった。

D. 考察

1. 仁果類の作物残留性調査

西洋なしの分析部位を国際標準 (全果実) 及び国内慣行 (花落ち及び芯を除く可食部) とした場合の各残留値の比率 (全果実/可食部) を換算係数として表 6 に示す。換算係数の変動は 1.07~1.30 (フルフェノクスロン~ボスカリド) であった。西洋なしにおける 6 農薬の平均値は 1.19 であり、この値は本事業において過去 2 年間で得た仁果類のデータ (りんご 4 種, 日本なし 1 種) の平均値 1.19 (0.80~2.00) と非常に近い結果であった。しかしながら、H21・23 年度の結果から、花落ち、芯及び果梗の基部の除去による影響は圃場間での差が大きいことが確認されている (図 4 参照)。また、各農産物を比較すると形状や表面の様子の違いがあり、実残留値では差が見られたが、換算係数つまり残留農薬の分布にはあまり相違がみられなかった。

全果実での残留値を、全果実を分析部位として求めた場合（国際標準方式）と、可食部と除去部に分別して求めた部位別試料重量及び残留値から算出した場合の変動は、99～118%（フルフェノクスロン～ボスカリド）の範囲で、概ね一致することが確認された。昨年度までのりんごや日本なしのデータとも併せ、仁果類農産物における部位別分析の結果から全果実の残留値が推定可能であった。

2. 未成熟とうもろこしの作物残留性調査

分析対象農薬は散布した5種薬剤の各有効成分に加え、アセフェートの代謝物メタミドホスを含めた6化合物とした。（表4を参照）しかし、保存安定性の確認においてメタミドホスでは本試験における保存期間中の安定性が確認できなかったため、結果の評価対象から除外した。

残留値と試料重量から算出した部位別の残留量及び試料全体の残留量の比率（部位別／試料全体）を表8に、部位別の重量比及び分布率を図5に示す。2圃場間の5農薬において、芯には最大3%（茨城・アセフェート）、種子には最大6%（茨城・アセフェート）、ひげには1%～100%（茨城試料では45～100%、千葉試料では1～4%）、外皮には0～100%（茨城試料では0～46%、千葉試料では94～100%）が分布していた。重量としては80%以上を占める芯及び種子には数パーセント程度しか分布していなかった。アセフェートならびにアセタミプリドでは芯の残留値がより外側にある種子よりも僅かではあるが高く、これらの浸透移行性が見受けられ、芯の取り扱いが残留値に影響を及ぼすことが示唆され

た。また、ひげ及び外皮における残留農薬の分布は圃場により大きな違いが見られ、茨城試料では主にひげに分布し、千葉試料では主に外皮に分布していた。これは散布処理とその際の農産物の生育時期の差（ひげの広がり具合等）によるものと推察される。

国内慣行の分析対象部位である種子と、残留値と各部位の重量から算出した「芯+種子」、「芯+種子+ひげ」における残留値ならびに分布率を表9に示す。「芯+種子」、「芯+種子+ひげ」は諸外国における分析対象部位を想定したものであり、芯が残留値に与える影響を確認した。また、ひげについては分析対象として定義されておらず、その取り扱いが残留値に与える影響についても確認した。「芯+種子」で残留値を推定した場合、アセタミプリドは種子のみでは定量限界未満であったが、定量限界程度（0.01 mg/kg）検出されることが推測され、アセフェートでは種子のみ残留値から変動はなかったが検出されると推測された。「芯+種子+ひげ」で残留値を推定した場合、茨城試料ではトリクロホスメチルでは定量限界未満であったが、その他の農薬では0.24～0.69 mg/kg相当検出されると推測され、千葉試料ではアセタミプリドとアセフェートでそれぞれ0.02, 0.06 mg/kg相当検出され、それ以外は定量限界未満と推測された。この場合、茨城試料のアセタミプリドならびにクロマフェノジドでは残留基準値（表2参照）を超えており、ひげが残留値に与える影響は大きく、その取り扱いに注意を払うべきであり、分析対象としての定義の必要性が示唆された。

本研究においては、分析値が定量限界未

満の場合、無残留と仮定して分布率等の評価を行った。本分析値の取り扱い、仮に定量限界未満の分析値を定量限界相当量の残留としても、比較的残留性の低かったトルクロホスメチルを除き、分布率の算出結果に影響を与えないこと。逆に、トルクロホスメチルの分布率の算出において、定量限界未満の分析値を定量限界相当量の残留とした場合には、その影響が大きすぎて妥当な数値処理ではないと判断されたこと。また、分析対象部位を、国内慣行に従い「子実のみ」とした場合と、国際標準に従い「子実と芯」とした場合の基準値判定時への影響評価に際しては、一律基準値相当での比較を想定した場合においても、定量限界未満の分析値を定量限界相当量の残留とした場合には、その影響が大きすぎて妥当な数値処理ではないと判断されたことによる。

3. 内部裂果の有無における農薬残留分布の影響調査

非裂果試料と裂果試料の残留値を図 3 に示す。可食部においては、非裂果試料と裂果試料の間に差は認められず、裂果試料／非裂果試料の残留値の比率は平均 0.92 であった。除去部・上部においては、6 種農薬全てで非裂果試料の方が残留値は高く、裂果試料／非裂果試料の残留値の比率は平均 0.36 であった。除去部・下部においては除去部・上部とは反して 6 種農薬全てで裂果試料の方が残留値は高く、裂果試料／非裂果試料の残留値の比率は平均 1.39 であった。以上のことから、りんごの場合、果実の肥大により生じた裂果により、果梗の基部に溜まっていた農薬が果実内部に浸透し、農薬の残留分布に影響を与えた可能性

があることが考えられた。但し、重量の大きい可食部や全果実で換算した時の残留値への影響は小さく、最終的な残留評価に大きな影響を与える可能性は低いと示唆された。

E. 結論

仁果類（西洋なし）の調査では、昨年度までとは形状の異なる西洋なしについては、分析部位の相違に由来する残留性評価に、りんごや日本なしとは差が生じる可能性が示唆された。しかしながら、国内慣行の分析部位（可食部のみ）から、国際基準の分析部位（全果実）への換算係数 1.0～1.3 はりんごや日本なしと同程度（0.8～2.0、平均 1.2）であることから、仁科類の分析部位の国際標準への移行において、農薬の使用法が同じであれば、西洋なしを形状が異なるりんごや日本なしと区別して取り扱う必要は無いと推察された。

未成熟とうもろこしの残留調査では、一部農薬で種子よりも芯で残留値が高い場合が確認されたことから、一律基準での残留性評価においては、我が国の現行分析部位が国際標準と相違していることが、国際貿易上の問題となる可能性が示唆された。但し、とうもろこしの輸出入の多くは、乾燥種子であることから、この分析部位の不整合が及ぼす影響は比較的小さいものと考えられる。一方、とうもろこしのひげについては、比較的高濃度の農薬残留が特異的に存在することが確認され、その取扱いが残留性評価に与える影響が大きいのと推察された。とうもろこしのひげの取り扱いについては、我が国の現行試験指針ならびに国際標準のいずれにおいても不明瞭である

ことから、早急に両者においてとうもろこしの分析部位を明確に定義する必要があると考えられる。

追加で実施したりんごにおける内部裂果の残留分布への影響の調査では、試料の肥大などに伴う内部裂果は、試料中の残留農薬の分布に多少なりとも影響し、特に重量の少ない除去部内の分布が顕著に異なることが明らかとなった。但し、最終的な残留評価（国内慣行における可食部、国際標準における全果実）では著しく大きな影響を与える可能性は低いと示唆された。

F. 参考文献

- 1) “Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed”: FAO Plant Production and Protection Paper 197, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (2009).
- 2) “Draft new test guideline: crop field trial”: ENV/JM/TG(2009)28, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris (2009).
- 3) 分析部位（検体）：厚生労働省告示第239号（平成4年10月27日）
- 4) 分析部位（検体）及び試料の調製：環境省告示第75号（平成8年10月29日）

G. 健康危険情報

なし

H. 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)

I. 知的財産権の出願・登録状況

なし

図表の一覧

- 表 1. 仁果類の作物残留性調査における分析対象農薬情報
- 表 2. 未成熟とうもろこしの作物残留性調査における分析対象農薬情報
- 表 3. 未成熟とうもろこし測定時の LC-MS/MS 設定値
- 表 4. 未成熟とうもろこし測定時の PTV-GC-MS 設定値
- 表 5. 仁果類での添加回収率の算出及び保存安定性の確認結果
- 表 6. 仁果類での残留分析結果
- 表 7. 未成熟とうもろこしでの添加回収率の算出及び保存安定性の確認結果
- 表 8. 未成熟とうもろこしでの残留分析結果
- 表 9. 未成熟とうもろこしでの分析対象部位による残留値の推定

- 図 1. 仁果類での残留分析工程の概要
- 図 2. 未成熟とうもろこしでの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 4. 仁果類における 6 農薬の平均残留値の部位別分布
- 図 5. 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

- 資料 1. 仁果類の試料調製明細書
- 資料 2. 未成熟とうもろこしの試料調製明細書
- 資料 3. 未成熟とうもろこしの分析部位の写真
- 資料 4. 裂果が認められたりんご試料の写真

表 1. 仁果類の作物残留性調査における分析対象農薬情報

検討対象農薬名	英名	分子量	保持時間 (分)	プリカー サイオン (m/z)	プロダク トイオン (m/z)	フラグメン タ電圧 (V)	コリジ ョン電圧 (eV)	測定 モード
イミダクロプリド	Imidacloprid	255.7	2.1	256.1	209.1	100	10	+
シメコナゾール	Simeconazole	293.4	3.2	294.2	70.1	100	15	+
ピラクロストロビン	Pyraclostrobin	387.8	4.2	388.2	163.1	100	23	+
フルフェノクスロン	Flufenoxuron	488.8	5.1	489.0	158.1	100	15	+
フルベンジアミド	Flubendiamide	682.4	3.8	680.9	254.1	150	25	-
ボスカリド	Boscalid	343.2	3.4	343.0	307.1	150	15	+

表 2. 未成熟とうもろこしの作物残留性調査における分析対象農薬情報

検討対象農薬名	英名	分子量	組成式	logPow	測定機器	とうもろこしMRL (mg/kg)	備考
アセタミプリド	Acetamiprid	222.7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	0.80	LC-MS/MS	0.2	
アセフェート	Acephate	183.2	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	-0.89	LC-MS/MS	0.5	
エトフェンプロックス	Ethofenprox	376.5	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	6.9(20°C)	PTV-GC-MS	0.5	
クロマフェノジド	Chromafenozone	394.5	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	2.7	LC-MS/MS	0.05	
メタミドホス	Methamidophos	141.1	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	-0.8(20°C)	LC-MS/MS	0.1	アセフェートの代謝物
トルクロホスメチル	Tolclofos-methyl	301.1	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ PS	4.56(25°C)	PTV-GC-MS	0.1	

表 3. 未成熟とうもろこし測定時の LC-MS/MS 設定値

検討対象農薬名	英名	分子量	保持時間 (分)	プリカー サイオン (m/z)	プロダク トイオン (m/z)	フラグメン タ電圧 (V)	コリジ ョン電圧 (eV)	測定 モード
アセタミプリド	Acetamiprid	222.7	3.2	223.0	126.1	100	15	+
アセフェート	Acephate	183.2	5.5	184.0	143.1	50	1	+
クロマフェノジド	Chromafenozone	394.5	5.4	395.2	175.1	100	10	+
メタミドホス	Methamidophos	141.1	3.5	142.0	94.1	50	10	+

表 4. 未成熟とうもろこし測定時の PTV-GC-MS 設定値

検討対象農薬名	英名	分子量	保持時間 (分)	定量用 イオン (m/z)	参照用 イオン (m/z)	備考
エトフェンプロックス	Ethofenprox	376.5	12.9	163.0	376.0	芯, 子実及び外皮測定時
				376.0	163.0	ひげ測定時
トルクロホスメチル	Tolclofos-methyl	301.1	8.7	265.0	125.0	

表 5. 仁果類での添加回収率の算出及び保存安定性の確認結果

作物	農薬名	分析部位	無処理区 測定値 (mg/kg)	回収率 (%)				保存 安定性 (%)
				0.01 mg/kg添加		0.5 mg/kg添加		
				平均値	RSD	平均値	RSD	
西洋なし (山梨)	イミダクロプリド	可食部	<0.01	100	5.2	89	2.2	104
		除去部	<0.01	115	3.6	109	3.0	102
		全果実	<0.01	90	6.1	102	4.5	102
	シメコナゾール	可食部	<0.01	104	2.5	91	5.6	90
		除去部	<0.01	115	0.5	103	2.8	88
		全果実	<0.01	101	3.0	100	2.1	88
	ピラクロストロビン	可食部	<0.01	102	2.3	89	3.6	88
		除去部	<0.01	115	1.0	98	2.1	86
		全果実	<0.01	99	3.6	95	1.6	87
	フルフェノクスロン	可食部	<0.01	82	9.5	89	5.3	84
		除去部	<0.01	94	6.8	95	3.4	84
		全果実	<0.01	85	5.4	91	6.1	84
	フルベンジアミド	可食部	<0.01	97	4.9	95	5.3	100
		除去部	<0.01	111	4.1	99	2.9	102
		全果実	<0.01	99	2.7	92	2.9	100
	ボスカリド	可食部	<0.01	108	6.9	93	3.9	93
		除去部	<0.01	114	3.7	104	2.5	88
		全果実	<0.01	107	2.8	97	3.1	98

表 6. 仁果類での残留分析結果

作物	農薬名	分析部位	平均試料 重量 (g/個)	平均 残留値 (mg/kg)	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(%)
西洋なし (山梨)	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 7. 未成熟とうもろこしでの添加回収率の算出及び保存安定性の確認結果

農薬名	分析部位	無処理区 測定値 (mg/kg)	回収率 (%) *												保 存 安定性 (%)
			0.01 mg/kg添加		0.5 mg/kg添加		1 mg/kg添加		10 mg/kg添加		20 mg/kg添加		40 mg/kg添加		
			平均値	RSD	平均値	RSD	平均値	RSD	平均値	RSD	平均値	RSD	平均値	RSD	
茨城															
アセタミプリド	芯	<0.01	103	5.9	99	4.2	-	-	-	-	-	-	-	-	94
	子実	<0.01	96	3.0	96	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	97
	ひげ	<0.01	100	1.7	-	-	96	1.6	-	-	-	-	-	-	-
アセフェート	外皮	<0.01	101	1.7	99	3.8	-	-	101	2.0	-	-	-	-	98
	芯	<0.01	101	2.1	100	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	94
	子実	<0.01	97	6.7	98	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	96
エトフェンブロック	ひげ	<0.01	102	1.7	-	-	101	1.0	-	-	-	-	-	-	-
	外皮	<0.01	103	0.0	98	1.6	-	-	102	2.3	-	-	-	-	96
	芯	<0.01	88	1.7	83	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	96
クロマフェノジド	子実	<0.01	101	3.2	104	3.1	-	-	-	-	-	-	-	-	95
	ひげ	<0.01	99	2.5	-	-	97	0.6	-	-	-	-	-	-	-
	外皮	<0.01	95	2.7	84	1.4	-	-	96	2.4	-	-	-	-	98
トルクロホスメチル	芯	<0.01	108	2.4	98	5.6	-	-	-	-	-	-	-	-	82
	子実	<0.01	99	2.1	95	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	94
	ひげ	<0.01	103	1.7	-	-	96	2.2	-	-	-	-	-	-	-
メタミドホス	外皮	<0.01	102	1.5	95	0.6	-	-	97	1.8	-	-	-	-	86
	芯	<0.01	96	1.8	91	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	98
	子実	<0.01	81	4.5	77	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	74
メタミドホス	ひげ	<0.01	102	1.1	-	-	93	0.0	-	-	-	-	-	-	-
	外皮	<0.01	102	2.5	89	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	芯	<0.01	94	0.6	97	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	28
メタミドホス	子実	<0.01	79	7.3	92	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	ひげ	<0.01	77	0.7	-	-	97	0.6	-	-	-	-	-	-	-
	外皮	<0.01	94	1.8	98	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	26
千葉															
アセタミプリド	芯	<0.01	100	2.3	98	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	93
	子実	<0.01	108	3.5	102	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	89
	ひげ	<0.01	97	4.2	-	-	96	2.2	-	-	-	-	98	3.9	-
アセフェート	外皮	<0.01	98	4.1	100	2.0	-	-	98	3.6	-	-	-	-	100
	芯	<0.01	100	3.2	99	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	90
	子実	<0.01	108	1.9	105	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	95
エトフェンブロック	ひげ	<0.01	102	1.0	-	-	99	0.0	-	-	99	2.9	-	-	-
	外皮	<0.01	103	1.7	97	0.6	-	-	100	2.6	-	-	-	-	96
	芯	<0.01	99	3.1	87	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	104
クロマフェノジド	子実	<0.01	96	4.2	94	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	98
	ひげ	<0.01	97	2.7	-	-	86	0.7	-	-	86	5.5	-	-	-
	外皮	<0.01	86	3.1	83	5.5	-	-	100	2.6	-	-	-	-	98
トルクロホスメチル	芯	<0.01	96	0.0	94	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	84
	子実	<0.01	101	1.7	98	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	94
	ひげ	<0.01	96	1.6	-	-	92	3.5	-	-	-	-	94	2.8	-
メタミドホス	外皮	<0.01	94	1.2	99	3.0	-	-	95	2.8	-	-	-	-	82
	芯	<0.01	100	0.6	89	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	97
	子実	<0.01	82	0.0	74	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	75
メタミドホス	ひげ	<0.01	94	3.1	-	-	85	2.4	-	-	-	-	-	-	-
	外皮	<0.01	97	3.3	91	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	芯	<0.01	93	2.2	95	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	24
メタミドホス	子実	<0.01	81	1.4	99	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	22
	ひげ	<0.01	74	2.8	-	-	95	1.1	-	-	98	2.4	-	-	-
	外皮	<0.01	83	3.5	89	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	30

* 3連で実施。表中の「-」は検討対象外。

表 8. 未成熟とうもろこしでの残留分析結果

ほ場	農薬名	分析部位	平均試料 重量 (g/個)	平均 残留値 (mg/kg)	部位別の残留量/ 試料全体の残留量 (%)*
茨城	アセタミプリド	芯	83.3	0.03	<1
		子実	176	<0.01	-
		ひげ	7.00	25.9	58
		外皮	45.3	2.80	41
	アセフェート	芯	83.3	0.08	3
		子実	176	0.07	6
		ひげ	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	-
		子実	176	<0.01	-
		ひげ	7.00	12.0	70
		外皮	45.3	0.79	30
	クロマフェノジド	芯	83.3	<0.01	-
		子実	176	<0.01	-
		ひげ	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	-	
	子実	176	<0.01	-	
	ひげ	7.00	0.05	100	
	外皮	45.3	<0.01	-	
千葉	アセタミプリド	芯	77.3	0.02	<1
		子実	175	<0.01	-
		ひげ	8.20	0.56	2
		外皮	52.0	5.20	98
	アセフェート	芯	77.3	0.03	<1
		子実	175	0.02	1
		ひげ	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	-
		子実	175	<0.01	-
		ひげ	8.20	0.20	2
		外皮	52.0	1.34	98
	クロマフェノジド	芯	77.3	<0.01	-
		子実	175	<0.01	-
		ひげ	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	-	
	子実	175	<0.01	-	
	ひげ	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 9. 未成熟とうもろこしでの分析対象部位による残留値の推定

ほ場	農薬名	子実		芯+子実		芯+子実+ひげ	
		残留値 (mg/kg)	分布率 (%)	残留値 (mg/kg)	分布率 (%)	残留値 (mg/kg)	分布率 (%)
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
	クロマフェノジド	<0.01	-	<0.01	-	0.24	56
	トルクロホスメチル	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	100
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
	クロマフェノジド	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	1
	トルクロホスメチル	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	-

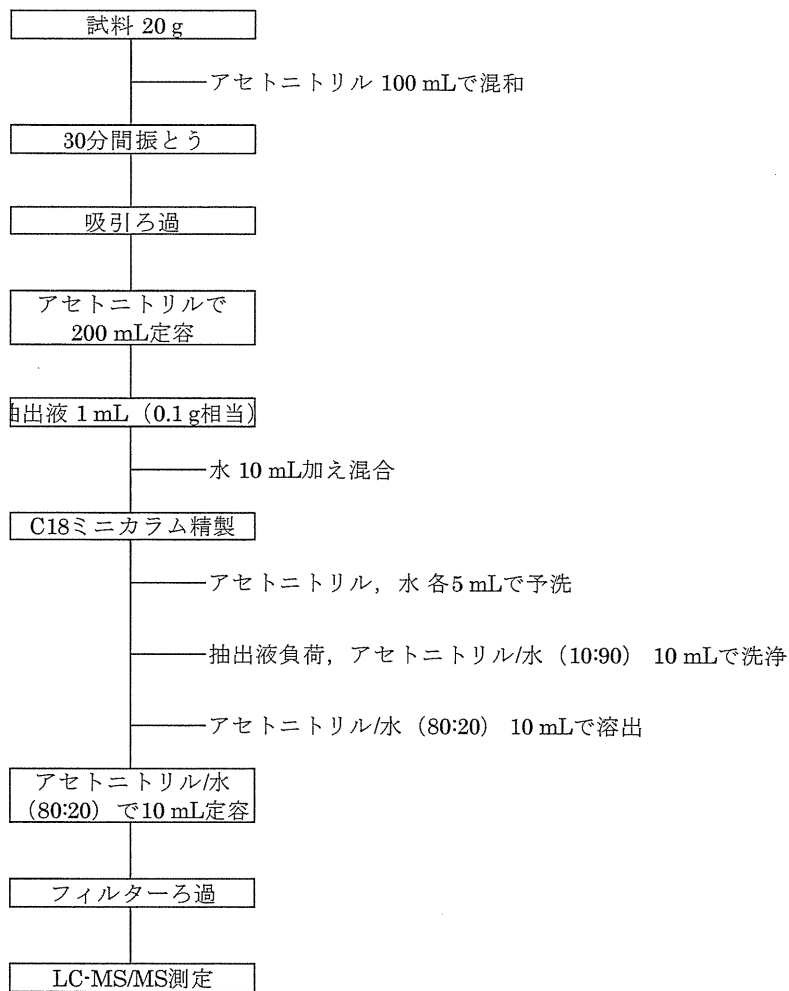


図 1. 仁果類での残留分析工程の概要

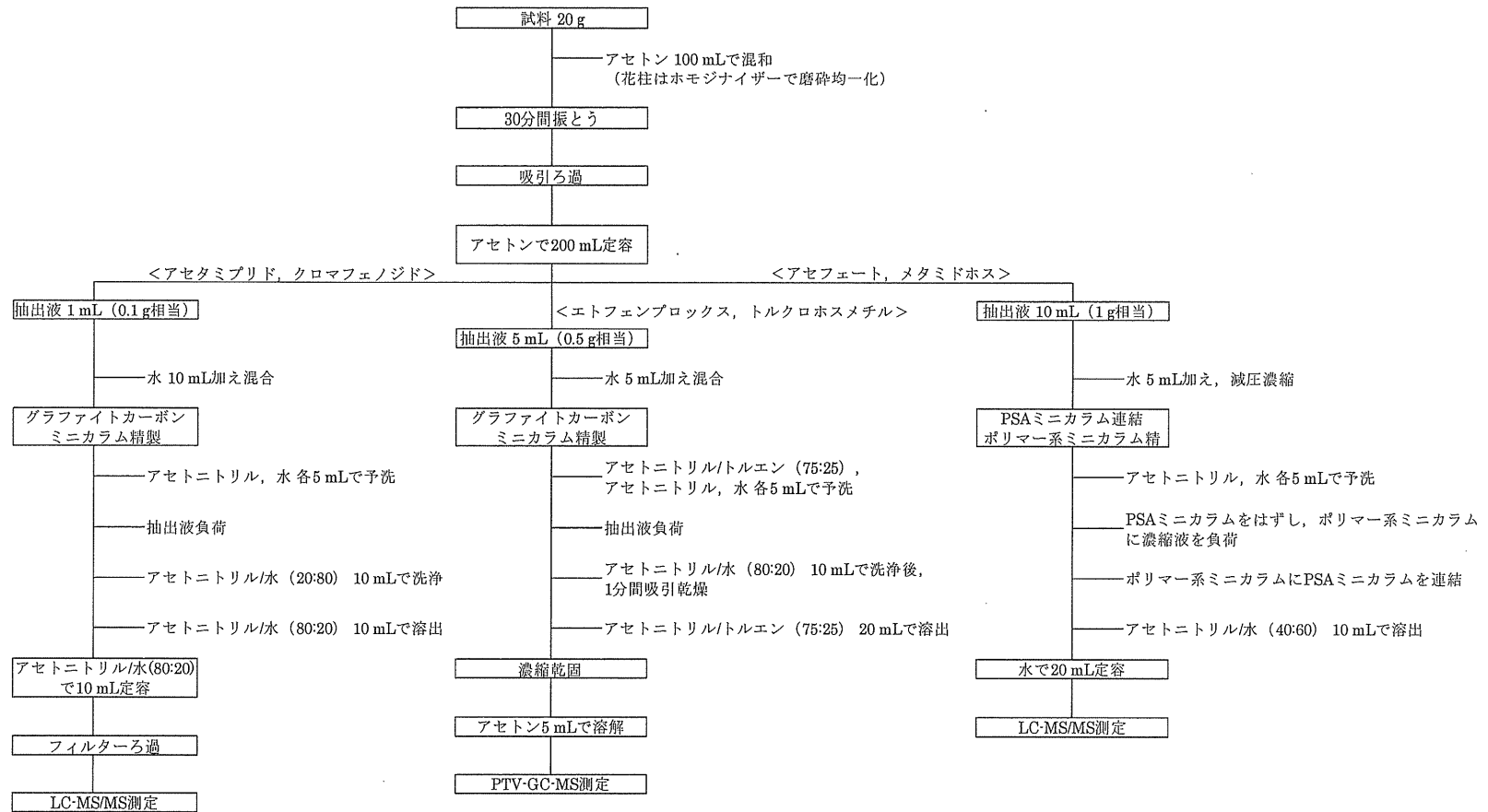


図 2. 未成熟とうもろこしでの残留分析工程の概要

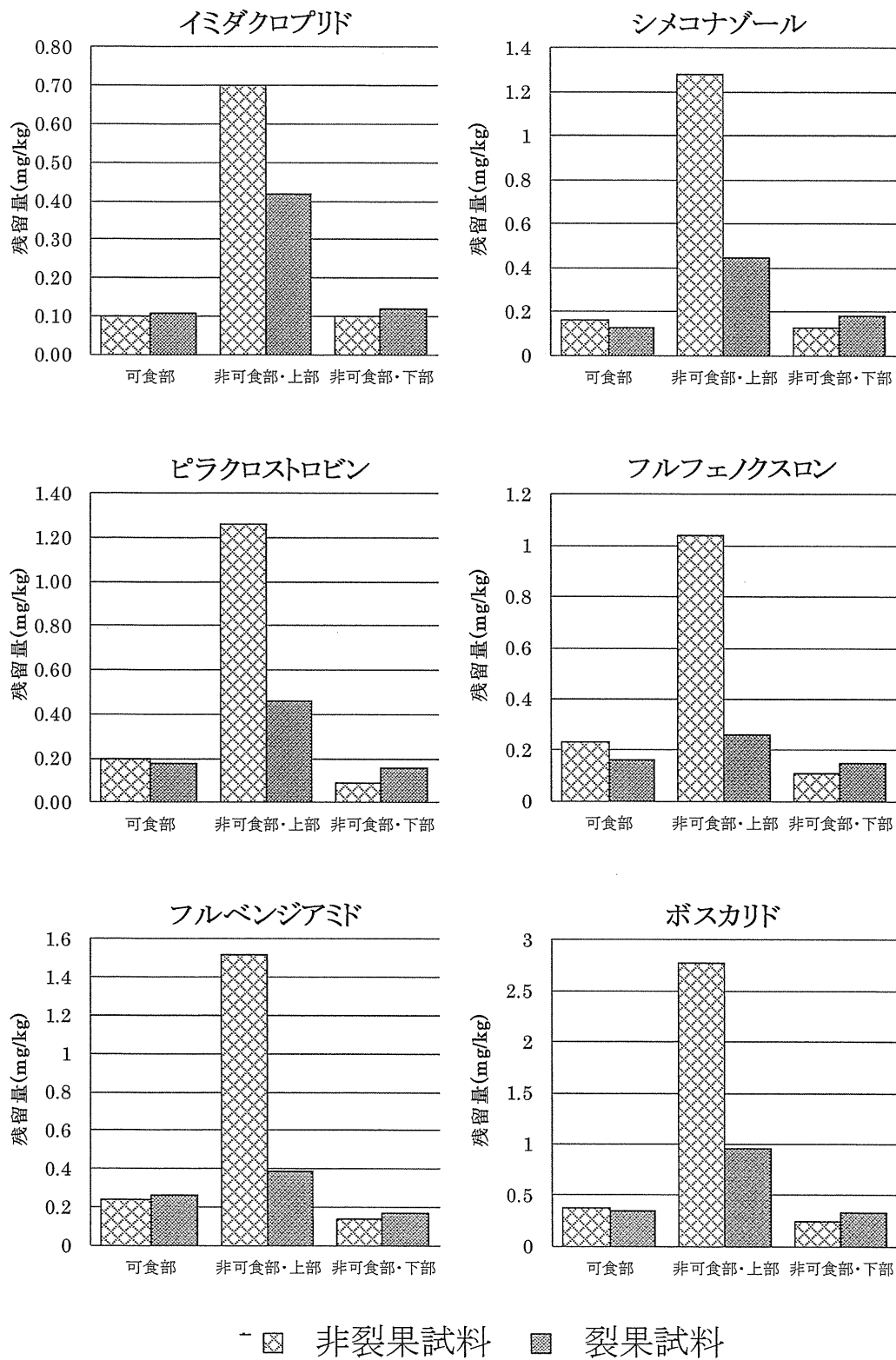


図 3. 内部裂果の有無における部位別の残留値の比較

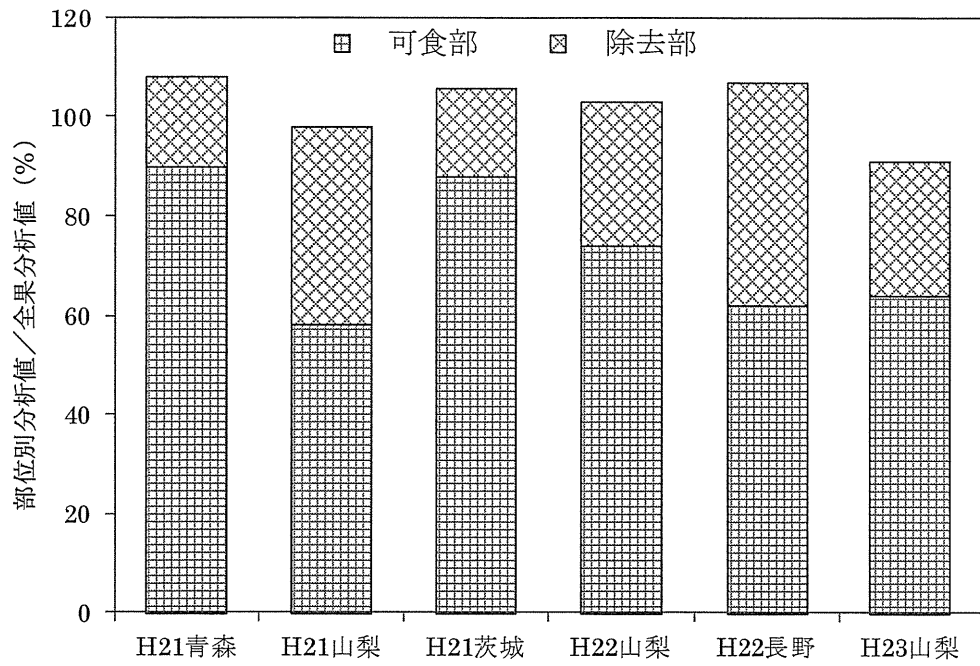
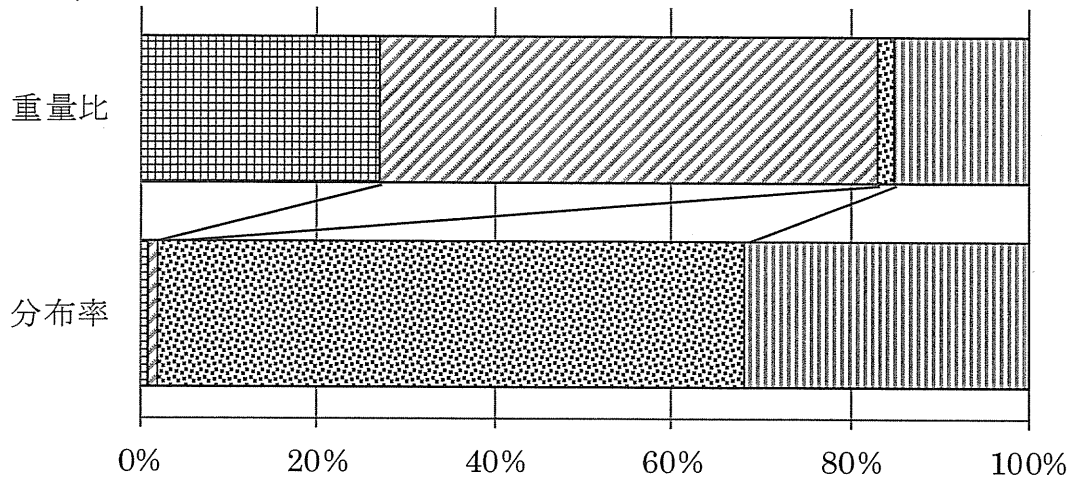
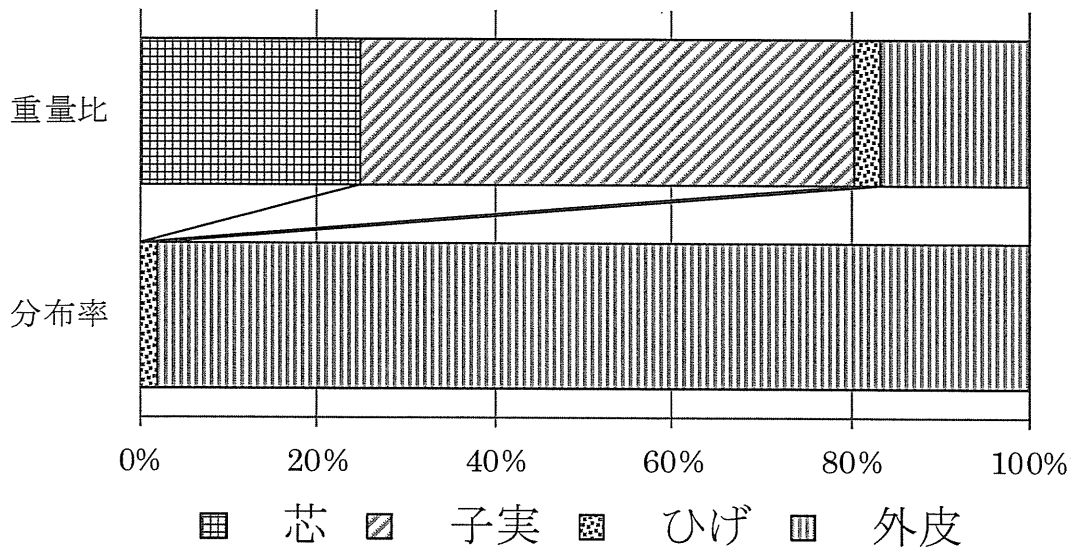


図 4. 仁果類における 6 農薬の平均残留値の部位別分布
 H21 茨城試料は日本なし，H23 山梨試料は西洋なし，その他はりんご試料

茨城試料



千葉試料



■ 芯 ■ 子実 ■ ひげ ■ 外皮

図 5. 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

