

Ⅱ. 分担研究報告

課題4. 検査部位の変更が残留農薬等の検査及び分析結果に及ぼす影響と対処法の検討

研究分担者 根本 了

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)
令和2年度 分担研究報告書

食品や環境からの農薬等の摂取量の推計と国際標準を導入するための研究
課題4. 検査部位の変更が残留農薬等の検査及び分析結果に及ぼす影響と対処法の検討

研究分担者 根本 了 国立医薬品食品衛生研究所 食品部第一室長

研究要旨

令和2年度(2020年度)は、検査部位の変更が残留農薬等の分析結果に及ぼす影響について検討した。すなわち、みかん、すいか、びわを検討対象食品として、これら食品の検査部位変更前後の試料を調製した。検討対象農薬等39化合物を調製した試料に添加し、「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I(農産物)」を用いて試験溶液を調製した。調製した試験溶液をLC-MS/MSで測定し、添加した各農薬等の回収率を求めた。検査部位変更前後の調製試料における回収率を比較し、検査部位の変更が農薬等の分析結果に及ぼす影響について検討した。

研究協力者

坂井隆敏(国立医薬品食品衛生研究所
食品部主任研究官)

菊地博之(国立医薬品食品衛生研究所
食品部主任研究官)

志田(齊藤)静夏(国立医薬品食品衛生研究所
食品部主任研究官)

る必要がある。

そこで本研究では、検査機関における変更後の検査部位の円滑な導入及び運用を目的として、検査部位変更前後の試料を調製し、調製試料の状態や添加回収試験結果等を比較することにより、検査部位の変更によって起こり得る検査への影響や問題点を把握するとともに、それらの対処法について提案する。

A. 研究目的

国内の残留農薬等の検査における検査部位は『食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)』に規定されているが、一部の食品はCODEX基準と一致していない。検査部位の不一致は輸出入の際に係争の原因となるため、国際的な整合を図る必要がある。

CODEX基準の検査部位を採用した場合、現行の検査部位とは試料マトリックス等が異なるため、試験操作や分析結果に影響を及ぼす可能性がある。そのため、検査部位の変更の影響の有無や程度を明らかにするとともに対処法について提案す

令和2年度(2020年度)は、検査部位変更前後の試料を用いて添加回収試験を行い、得られた結果を比較することにより、検査部位の変更が分析結果に及ぼす影響について検討した。

B. 研究方法

①検討対象食品

検討対象食品として、検査部位が変更される食品のうち、みかん、びわ及びすいかを選択した。

②試料調製

試料調製機はBraun社製Multiquick7を用いた。検査部位変更前後の検討対象食品をそれぞれ

試料調製機で均質化した。

③検討対象農薬等

検討対象農薬等は、検査部位が変更される食品(キウイ、すいか、みかん、もも、びわ、まくわうり、メロン類果実)に共通して基準値が設定されている農薬等のうち、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」の別表 1 に記載された 39 化合物(アセタミプリド、アトラジン、イプロジオン、イミダクロプリド、エチオン、オキサジキシル、カルバリル、カルフェントラゾンエチル、キナルホス、クロチアニジン、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、ジウロン、ジメトエート、チアベンダゾール、メソミル、トリアジメノール、トリアジメホン、トリデモルフ、トリフルムロン、トリフロキシストロビン、ビテルタノール、ピペロニルブトキシド、ピリミカーブ、ピリミホスメチル、フェノキサプロップエチル、フェノキシカルブ、フェンプロピモルフ、ブタフェナシル、ブプロフェジン、フルオメツロン、プロクロラズ、プロポキスル、バナラキシル、ホキシム、ボスカリド、メチダチオン、メキシフェノジド、リニュロン)を選択した。なお、上記の化合物のうち、イプロジオン、メソミル、フェノキサプロップエチル及びプロクロラズについては、代謝物や関連化合物など、親化合物以外の化合物も規制対象に含まれているが、本研究では親化合物のみを対象として検討を実施した。

本検討における検討対象農薬等及び検査部位が変更される果実類における残留基準値を表 1 に示した。

④添加回収試験

添加回収試験は、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」を用いて行った。以下、試験溶液調製法の詳細を示した。

検査部位変更前後の調製試料 20.0 g を採り、検討対象農薬等の混合標準溶液 1 mL を添加、攪拌し、室温で 30 分間放置した。これにアセトニトリル

50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 20 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。この溶液から正確に 20 mL を分取し、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) 20 mL を加え、10 分間振とうした。静置した後、分離した水層を捨てた。アセトニトリル層を 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物にアセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 2 mL を加えて溶かした。

次いで、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(500 mg/500 mg)に、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 10 mL を注入し、流出液は捨てた。このカラムに、上記で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 20 mL を注入し、全溶出液を 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物をメタノールに溶かし、正確に 4 mL としたものを試験溶液とした。

得られた試験溶液を LC-MS/MS に注入し、各検討対象農薬等のピーク面積値を求めた。得られたピーク面積値から、絶対検量線法により各検討対象化合物の回収率を求めた。

⑤装置及び測定条件

以下に、本研究で使用した装置及び測定条件を示した。

・LC 装置及び測定条件

高速液体クロマトグラフ:Nexera X2(島津製作所製)

分析カラム:XTERRA MS C18(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 µm、Waters 製)

カラム温度:40°C

移動相:5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液(A 液)及び 5 mmol/L 酢酸アンモニウム・メタノール溶液(B

液)

グラジエント条件(t:時間(分))

t₀, B=15%; t₁, B=40%; t_{3.5}, B=40%; t₆, B=50%; t₈,

B=55%; t_{17.5}, B=95%; t₃₅, B=95%

流速:0.2 mL/分

注入量:5 µL

・質量分析装置及び測定条件

タンデム型質量分析計:LCMS-8060

イオン化モード:ESI(+)及びESI(-)

インターフェイス電圧:4.0 kV(ESI(+))及び-3.0 kV(ESI(-))

インターフェイス温度:300°C

DL 温度:250°C

ネブライザーガス:3 L/min

ドライイングガス:10 L/min

ヒーティングガス:10 L/min

ヒートブロック温度:400°C

コリジョンガス:アルゴン(270 kPa)

また、各検討対象農薬等の保持時間、タンデム質量分析における測定イオン等を表 2 に示した。

C. 研究結果及び考察

①一斉試験法の適用性について

先ず、本検討で用いた一斉試験法の適用性について検討した。本検討における検討対象農薬等は、検査部位が変更される果実類に基準値が設定されている農薬等の内、本検討で用いた一斉試験法(LC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物))の別表 1 に記載された農薬等を選択した。したがって、本検討における検討対象農薬等について、抽出や転溶操作においては概ね良好な回収率が得られることが予想されたが、精製用ミニカラムにおいてはロットによる保持・溶出のばらつきが問題になることもあることから、精製用ミニカラム(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、500 mg/500 mg)からの回収率を確認した。

予め、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 10 mL で洗浄した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(ジーエルサイエンス(株)製 InertSep GC/NH₂, 500 mg/500 mg)に検討対象農薬等各 100 ng を添加した。次いで、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 20 mL を注入した。続いて、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 5 mL ずつを 2 回注入した。各溶出液を採り、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物をメタノール 4 mL に溶解し、LC-MS/MS で測定した。

結果を表 3 に示した。チアベンダゾールを除き、検討対象農薬等は使用した精製用ミニカラムから良好に回収された。なお、チアベンダゾールについて、標準溶液のみを負荷した場合には良好な回収率が得られなかったが、検討対象食品を用いた添加回収試験においては比較的良好的な回収率が得られたことから、試料マトリックス共存下においては良好なカラム回収率が得られると推察された。

以上の結果から、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」を用いることで、検討対象農薬等を精確に測定可能であり、検査部位の変更の影響の有無を正確に評価することが可能であることが期待された。

②分析結果に及ぼす検査部位の変更の影響

②-1 びわ

検査部位変更前後の試料を調製し、それぞれの調製試料に 0.01 ppm の濃度となるように検討対象農薬等を添加した。それぞれの添加試料から試験溶液を調製し、LC-MS/MS で測定した。結果を表 4 に示した。アトラジンでは、検査部位の変更に伴い回収率が低下した(変更前 83%、変更後 63%)。検査部位変更前のピーク面積比(「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準

溶液のピーク面積値)が 0.83、変更後のピーク面積比が 0.64 であったことから、検査部位の変更により試料中のマトリックス成分が変わり、測定の際のイオン化抑制の影響が大きくなったことが示唆された。びわにおけるアトラジンの基準値が 0.02 ppm であることを考慮すると、実際の検査等において測定の際の影響により良好な回収率が得られない場合には、試験溶液を希釈して測定するなどの対応が効率的であると考えられた。イプロジオンにおいても、検査部位の変更に伴う回収率の低下が確認された(変更前 93%、変更後 72%)。一方、ピーク面積比は同等であったことから(変更前 0.91、変更後 0.92)、回収率低下の原因は測定の際の試料マトリックスの影響が大きくなったためではなく、変更後の試料に含まれる成分によるイプロジオンの分解などによるものと推察された。びわにおけるイプロジオンの基準値が 10 ppm であることを考慮すると、実際の検査で基準値濃度を分析する場合には、検査部位変更の影響はほとんどないと考えられた。

その他の検討対象農薬等については、検査部位の変更に伴う回収率の大きな変動は確認されなかったことから、分析結果に及ぼす影響は小さいことが予想された。

②-2 すいか

検査部位変更前後の試料を調製し、それぞれの調製試料に 0.01 ppm の濃度となるように検討対象農薬等を添加した。それぞれの添加試料から試験溶液を調製し、LC-MS/MS で測定した。

結果を表 5 に示した。メソミルにおいては、ブランク試料にピークが検出されたため(0.01 ppm の回収率 100%に相当する標準溶液で得られるピーク面積値の 4 倍程度)、良好な回収率及びピーク面積比が得られなかった。しかしながら、検査部位変更前後の試料におけるブランク値は大きく変わら

なかったことから、分析結果に及ぼす影響は小さいことが予想された。

その他の検討対象化合物については、検査部位の変更に伴う回収率の大きな変動は確認されなかったことから、分析結果に及ぼす影響は小さいことが予想された。

②-3 みかん

検査部位変更前後の試料を調製し、それぞれの調製試料に 0.01 ppm の濃度となるように検討対象農薬等を添加した。それぞれの添加試料から試験溶液を調製し、LC-MS/MS で測定した。なお、みかんについては、予備検討の際に検査部位変更後の試料において回収率が大きく低下する農薬等が確認されたことから、変更前後の試料についてそれぞれ 5 併行の添加回収試験を実施した。

検査部位変更前の試料における結果を表 6 に示した。ジウロンでは、測定の際の試料マトリックスの影響により(ピーク面積比 0.76)、良好な真度が得られなかった(真度 66%)。ジウロンを除く検討対象農薬等については、比較的良好な真度、併行精度及びピーク面積比が得られた。

検査部位変更後の試料における結果を表 7 に示した。イプロジオン(真度 47%、ピーク面積比 0.51)、トリアジメノール(真度 40%、ピーク面積比 0.43)、トリアジメホン(真度 39%、ピーク面積比 0.38)、ブタフェナシル(真度 34%、ピーク面積比 0.35)及びメトキシフェノジド(真度 38%、ピーク面積比 0.39)においては、測定の際の試料マトリックスの影響が大きくなった結果、回収率が大幅に低下した。また、カルフェントラジンエチル(真度 86%、ピーク面積比 0.86)、キナルホス(真度 81%、ピーク面積比 0.87)、メソミル(真度 68%、ピーク面積比 0.86)、フェノキシカルブ(真度 75%、ピーク面積比 0.79)においても、測定の際の試料マトリックスの影響が若干大きくなった結果、回収率が低下した。また、ク

ロチアニジン(真度 63%、ピーク面積比 0.94)については、測定の際の試料マトリックスの影響はほとんど変わらないが、回収率が低下した。検査部位変更前の試料における真度が 81%であったことから、試験溶液調製操作における損失が若干増えた可能性があることが推察された。

実際の検査においては、基準値濃度における分析結果への影響の有無が重要と考えられることから、検査部位変更後の 0.01 ppm 添加試料において回収率の低下が確認された上記 10 化合物について、基準値濃度での添加回収試験を実施した。検査部位変更前の試料における結果を表 8、検査部位変更後の試料における結果を表 9、検査部位変更後の添加回収試験結果を、添加濃度が 0.01 ppm の場合と基準値濃度の場合とで比較した結果を表 10 に示した。イプロジオン、トリアジメノール、トリアジメホン及びブタフェナシルについては、基準値濃度においても良好な真度が得られなかった。このことから、これらの化合物については、実際の検査において誤判定を生じる可能性が高くなることが予想された。

③良好な分析結果が得られない際の対応等

みかんにおいては、検査部位の変更に伴い試料中のマトリックス成分が大きく変わったことにより、回収率が大幅に低下する化合物が確認された(イプロジオン、トリアジメノール、トリアジメホン、ブタフェナシル及びメキシフェノジド)。これらの化合物については、実際の検査において誤判定の結果を生じる可能性が高くなることが予想されたため、対応等について検討した。

本検討で用いた「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」は、試験溶液調製操作に塩析及び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精製を含むため、比較的精製効果が高い試験法である。試料マトリックスの影

響により良好な分析結果が得られない場合の対応としては、精製操作の追加が一般的且つ優先的と考えられるが、本検討では実際の検査における効率等を考慮し、先ず試験溶液の希釈の有効性について検討した。

すなわち、検査部位変更後のみかん試料の添加回収試験(添加濃度:基準値)で得られた試験溶液を 4 倍希釈して再測定した。結果を表 11 に示した。イプロジオン、トリアジメノール及びブタフェナシルについては、試験溶液を希釈することにより比較的良好的な回収率が得られた。トリアジメホンについては、若干ではあるが回収率が改善されたことから、更に高倍率の希釈を行うことで更に回収率が改善されることが期待された。メキシフェノジドについては、回収率・ピーク面積値ともに 4 倍希釈での改善は認められなかったものの、基準値が 2 ppm と高いことから、更に高倍率の希釈を行うことで回収率が改善される可能性があると考えられた。

以上、検査部位の変更に伴い良好な回収率が得られなくなった場合、本検討で用いた一斉試験法と同等に精製効果が高い分析法であれば、使用する LC-MS/MS における測定感度に応じて試験溶液を希釈することで効率的な対応が可能であると考えられた。

D. 結論

検査部位の変更が残留農薬等の分析結果に及ぼす影響について検討した。みかん、びわ、すいかを検討対象食品として、これら食品の検査部位変更前後の試料を調製した。検討対象農薬等 39 化合物を調製した試料に添加し、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」を用いて添加回収試験を実施した。検査部位変更前後の回収率を比較した結果、びわ及びすいかについては、検査部位の変更に伴う回収率の変化の程度は小

さく、検査部位の変更が分析結果に及ぼす影響は小さいことが推察された。一方、みかんについては、検査部位の変更に伴いイプロジオン、トリアジメノール、トリアジメホン、ブタフェナシル及びメキシフェノジドにおいて回収率が大幅に低下したことから、実際の検査において誤判定の結果を生じる可能性が高くなることが予想された。

このような場合の効率的な対応としては、使用する LC-MS/MS の測定感度に応じて試験溶液を希釈することが有用である可能性が高いと考えられ

た。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表1 検討対象農薬等及び残留基準値

No.	検討対象農薬等	基準値(ppm)						
		みかん	キウイ	すいか	メロン類果実	もも	びわ	まくわうり
1	アセタミプリド	0.5	0.2	0.3	0.5	2	2	0.2
2	アトラジン	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
3	イプロジオン	10	5	10	10	10	10	10
4	イミダクロプリド	0.3	0.2	0.5	0.2	0.5	0.5	0.1
5	エチオン	5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
6	オキサジキシル	1	1	1	1	1	1	1
7	カルババリル	1	10	2	3	1	5	3
8	カルフェントラジンエチル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.08	0.08	0.1
9	キナルホス	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
10	クロチアニジン	1	0.03	0.2	0.3	0.7	1	0.05
11	クロルピリホス	1	2	0.01	0.01	1	0.5	0.01
12	クロルピリホスメチル	1	0.05	0.05	0.05	0.5	0.5	0.05
13	ジウロン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
14	ジメトエート	1	1	1	1	1	1	1
15	チアベンダゾール	10	3	3	3	3	3	3
16	メソミル	1	2	1	0.3	2	2	0.2
17	トリアジメノール	0.1	0.1	2	0.5	0.1	0.5	0.5
18	トリアジメホン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1
19	トリデモルフ	0.05	0.05	0.08	0.08	0.05	0.05	0.08
20	トリフルムロン	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
21	トリフロキシストロピン	0.1	0.02	0.3	0.3	0.2	0.7	0.3
22	ピテルタノール	0.05	0.05	0.05	1	1	0.6	0.5
23	ピペロニルブトキシド	5	8	1	1	8	8	1
24	ピリミカーブ	0.05	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1
25	ピリミホスメチル	0.1	1	0.1	0.1	0.1	1	0.1
26	フェノキサプロップエチル	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
27	フェノキシカルブ	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	2	0.05
28	フェンプロピモルフ	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
29	ブタフェナシル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
30	ブプロフェジン	0.3	0.5	0.1	0.05	1	3	3
31	フルオメツロン	0.5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
32	ブロクロラズ	10	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
33	プロボキスル	1	1	1	1	1	1	1
34	ベナラキシル	0.05	0.05	0.2	0.1	0.05	0.05	0.1
35	ホキシム	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
36	ボスカリド	1	0.1	0.2	0.2	0.2	3	0.2
37	メチダチオン	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
38	メキシフェノジド	2	0.5	0.3	0.3	2	2	0.3
39	リニューロン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表2 検討対象農薬等の保持時間、測定イオン等

No.	検討対象農薬等	保持時間 (分)	相対保持 時間 ^{*1}	モノイット ピック質量	イオン化 モード	プリカーサー イオン(m/z)	定量用プロダクト イオン(m/z)	定性用プロダクト イオン(m/z)
1	アセタミプリド	5.6	0.46	222.0672	+	223.1	126.3	90.3
2	アトラジン	12.2	0.98	215.0938	+	216.1	174.3	96.3
3	イプロジオン	15.7	1.27	329.0334	+	330.0	245.2	288.3
4	イミダクロプリド	4.8	0.39	255.0523	+	256.1	209.3	175.4
5	エチオン	18.2	1.47	383.9876	+	385.0	199.3	143.2
6	オキサジキシル	8.4	0.68	278.1267	+	279.1	219.4	132.3
7	カルバピリル	10.7	0.86	201.0790	+	202.1	145.4	127.3
8	カルフェントラゾンエチル	16.0	1.30	411.0364	+	429.1	346.2	384.2
9	キナルホス	16.1	1.30	298.0541	+	299.1	147.3	163.3
10	クロチアニジン	5.0	0.41	249.0087	+	250.0	132.2	169.3
11	クロルピリホス	18.5	1.50	348.9263	+	349.9	198.2	97.15
12	クロルピリホスメチル	17.2	1.39	320.8950	+	321.9	125.3	290.2
13	ジウロン	12.5	1.01	232.0170	-	231.2	150.2	122.2
14	ジメトエート	5.8	0.47	228.9996	+	230.3	199.2	125.3
15	チアベンダゾール	8.6	0.70	201.0361	+	202.0	175.3	131.4
16	メソミル	4.1	0.33	162.0463	+	163.1	88.3	106.3
17	トリアジメノール	14.9	1.21	295.1088	+	296.4	70.3	99.4
18	トリアジメホン	14.6	1.18	293.0931	+	294.1	197.3	69.3
19	トリデモルフ	21.3	1.72	297.3032	+	298.3	130.4	98.3
20	トリフルムロン	16.7	1.35	358.0332	+	359.0	156.3	139.3
21	トリフロキシストロピン	17.3	1.40	408.1297	+	409.1	186.3	145.3
22	ピテルタノール	16.8	1.35	337.1790	+	338.2	70.3	99.3
23	ピペロニルブトキシド	18.2	1.47	338.2093	+	356.2	177.4	119.4
24	ピリミカーブ	11.7	0.95	238.1430	+	239.2	72.3	182.4
25	ピリミホスメチル-2	16.9	1.37	305.0963	+	306.1	108.3	164.4
26	フェノキサプロップエチル	17.7	1.43	361.0717	+	362.1	288.3	91.3
27	フェノキシカルブ	15.8	1.28	301.1314	+	302.1	88.3	116.3
28	フェンプロピモルフ	20.4	1.65	303.2562	+	304.3	147.4	117.3
29	ブタフェナシル	15.0	1.21	474.0805	+	492.1	331.2	180.2
30	ブプロフェジン	18.1	1.47	305.1562	+	306.2	201.4	57.3
31	フルオメツロン	11.4	0.92	232.0823	-	231.3	166.2	146.2
32	ブロクロラズ	16.8	1.36	375.0308	+	376.0	308.3	70.3
33	ブロボキシル	9.7	0.78	209.1052	+	210.1	111.3	93.3
34	ベナラキシル	16.4	1.33	325.1678	+	326.2	148.4	91.3
35	ホキシム	16.7	1.35	298.0541	+	299.1	77.2	129.3
36	ボスカリド	14.1	1.14	342.0327	+	343.0	307.3	271.3
37	メチダチオン	12.9	1.04	301.9619	+	320.0	85.3	145.3
38	メトキシフェノジド	14.6	1.18	368.2100	-	367.2	149.3	105.3
39	リニューロン	13.7	1.11	248.0119	-	247.0	160.1	215.1

*1: イソキサフルトールの保持時間(12.4分)に対する相対値

表3 各検討対象農薬等の精製用ミニカラムからの回収率

No.	検討対象農薬等	回収率(%)			合計
		溶出画分1	溶出画分2	溶出画分3	
		溶出液 0 - 20 mL	溶出液 20 - 25 mL	溶出液 25 - 30 mL	
1	アセタミプリド	98	0	0	98
2	アトラジン	99	0	0	99
3	イプロジオン	109	0	0	109
4	イミダクロプリド	96	0	0	96
5	エチオン	95	0	0	95
6	オキサジキシル	100	0	0	100
7	カルメタリル	99	0	0	99
8	カルフェントラゾンエチル	88	0	0	88
9	キナルホス	91	0	0	91
10	クロチアニジン	100	0	0	100
11	クローピリホス	98	0	0	98
12	クローピリホスメチル	102	0	0	102
13	ジウロン	100	7	9	116
14	ジメトエート	99	0	0	99
15	チアベンダゾール	48	9	8	65
16	メノミル	96	0	0	96
17	トリアジメノール	101	0	0	101
18	トリアジメホン	104	0	0	104
19	トリデモルフ	100	0	0	100
20	トリフルムロン	99	0	0	99
21	トリフロキシストロピン	97	0	0	97
22	ピテルタノール	91	0	0	91
23	ピペロニルブトキシド	94	0	0	94
24	ピリミカール	99	0	0	99
25	ピリミホスメチル	90	0	0	90
26	フェノキサプロップエチル	106	0	0	106
27	フェノキシカルブ	105	0	0	105
28	フェンプロピモルフ	100	0	0	100
29	ブタフェナシル	102	0	0	102
30	ブプロフェジン	92	0	0	92
31	フルオメタゾン	99	0	0	99
32	ブロクロラズ	92	0	0	92
33	プロボキスル	94	0	0	94
34	ベナラキシル	98	0	0	98
35	ホキシム	96	0	0	96
36	ボスカリド	102	0	0	102
37	メチダチオン	97	0	0	97
38	メトキシフェノジド	101	0	0	101
39	リニューロン	103	0	0	103

精製用ミニカラム: InertSep GC/NH₂ (500 mg/500 mg)

表 4 びわにおける添加回収試験結果

No.	検討対象農薬等	添加濃度 (ppm)	検査部位変更前		検査部位変更後	
			回収率(%)	ピーク面積比 ^{*1}	回収率(%)	ピーク面積比 ^{*1}
1	アセタミプリド	0.01	96	1.00	93	1.00
2	アトラジン	0.01	83	0.83	63	0.64
3	イプロジオン	0.01	93	0.91	72	0.92
4	イミダクロプリド	0.01	88	0.99	86	0.93
5	エチオン	0.01	98	1.00	97	1.01
6	オキサジキシル	0.01	100	1.00	95	0.98
7	カルバザリル	0.01	98	1.00	99	0.98
8	カルフェントラゾンエチル	0.01	98	1.02	92	1.02
9	キナルホス	0.01	101	0.99	94	0.99
10	クロチアニジン	0.01	87	0.95	72	0.84
11	クロルピリホス	0.01	100	0.98	94	0.99
12	クロルピリホスメチル	0.01	95	0.94	90	1.02
13	ジウロン	0.01	68	0.78	71	0.81
14	ジメトエート	0.01	97	1.02	96	1.00
15	チアベンダゾール	0.01	87	0.96	72	0.99
16	メノミル	0.01	83	0.98	80	0.94
17	トリアジメノール	0.01	100	1.03	95	1.05
18	トリアジメホン	0.01	98	0.99	95	0.99
19	トリデモルフ	0.01	103	1.04	94	1.01
20	トリフルムロン	0.01	100	1.02	102	1.00
21	トリフロキシストロピン	0.01	101	0.97	96	0.99
22	ピテルタノール	0.01	110	1.10	103	1.06
23	ピペロニルブトキシド	0.01	102	1.02	99	0.99
24	ピリミカーブ	0.01	97	0.97	92	0.94
25	ピリミホスメチル	0.01	102	0.99	98	1.03
26	フェノキサブロッブエチル	0.01	101	1.00	97	1.00
27	フェノキシカルブ	0.01	100	1.01	98	1.00
28	フェンプロピモルフ	0.01	101	0.97	94	0.96
29	ブタフェナシル	0.01	103	1.00	95	1.01
30	ブプロフェジン	0.01	100	1.00	95	0.98
31	フルオメツロン	0.01	103	1.02	103	1.03
32	ブロクロラズ	0.01	95	1.00	95	1.00
33	プロボキスル	0.01	95	0.99	96	0.96
34	ベナラキシル	0.01	101	1.02	94	0.99
35	ホキシム	0.01	101	0.98	96	0.99
36	ボスカリド	0.01	103	1.04	95	1.00
37	メチダチオン	0.01	98	0.94	93	0.95
38	メトキシフェナゾド	0.01	99	1.00	98	0.99
39	リニユロン	0.01	98	1.03	95	1.02

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」

表 5 すいかにおける添加回収試験結果

No.	検討対象農薬等	添加濃度 (ppm)	検査部位変更前		検査部位変更後	
			回収率(%)	ピーク面積比 ^{*1}	回収率(%)	ピーク面積比 ^{*1}
1	アセタミプリド	0.01	94	1.00	96	1.06
2	アトラジン	0.01	100	0.97	99	1.04
3	イプロジオン	0.01	92	0.98	77	1.00
4	イミダクロプリド	0.01	93	0.99	95	1.04
5	エチオン	0.01	92	0.93	92	1.02
6	オキサジキシル	0.01	100	1.00	99	1.00
7	カルバザリル	0.01	99	0.97	97	1.01
8	カルフェントラゾンエチル	0.01	98	0.97	96	1.03
9	キナルホス	0.01	99	0.98	96	1.04
10	クロチアニジン	0.01	86	0.94	91	1.02
11	クロルピリホス	0.01	98	0.97	100	1.02
12	クロルピリホスメチル	0.01	97	1.02	98	1.04
13	ジウロン	0.01	78	0.87	77	0.82
14	ジメトエート	0.01	97	0.99	98	1.04
15	チアベンダゾール	0.01	90	1.01	93	1.05
16	メノミル	0.01	65	0.19	71	0.27
17	トリアジメノール	0.01	94	0.93	95	1.01
18	トリアジメホン	0.01	101	0.97	98	1.07
19	トリデモルフ	0.01	101	1.02	97	1.07
20	トリフルムロン	0.01	98	1.01	97	1.05
21	トリフロキシストロビン	0.01	98	0.95	100	1.07
22	ピテルタノール	0.01	89	0.90	89	1.01
23	ピペロニルブトキシド	0.01	100	1.00	96	1.02
24	ピリミカーブ	0.01	98	1.00	95	1.04
25	ピリミホスメチル	0.01	99	1.02	96	1.08
26	フェノキサブロップエチル	0.01	99	0.99	95	1.07
27	フェノキシカルブ	0.01	102	1.01	102	1.03
28	フェンプロピモルフ	0.01	100	1.00	97	1.04
29	ブタフェナシル	0.01	103	1.03	102	1.06
30	ブプロフェジン	0.01	96	0.96	93	1.01
31	フルオメツロン	0.01	100	1.00	103	1.05
32	ブロクロラズ	0.01	88	0.90	88	1.02
33	プロボキスル	0.01	97	0.98	95	1.04
34	ベナラキシル	0.01	95	0.95	95	1.01
35	ホキシム	0.01	100	0.96	87	1.09
36	ボスカリド	0.01	97	0.98	100	1.02
37	メチダチオン	0.01	95	0.95	95	1.00
38	メトキシフェナゾド	0.01	101	1.01	102	1.05
39	リニューロン	0.01	101	1.02	102	1.09

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」

表 6 検査部位変更前のみかん試料における添加回収試験結果(添加濃度:0.01 ppm)

No.	検討対象農薬等	添加濃度 (ppm)	検査部位変更前							
			回収率(%)					真度 (%)	併行精度 (RSD%)	ピーク 面積比 ^{*1}
			S1	S2	S3	S4	S5			
1	アセタミプリド	0.01	90	92	92	92	99	93	3.7	0.98
2	アトラジン	0.01	94	92	95	93	98	94	2.4	0.97
3	イプロジオン	0.01	104	91	107	108	76	97	14.0	0.99
4	イミダクロプリド	0.01	88	91	93	96	100	94	4.7	1.06
5	エチオン	0.01	103	97	99	96	98	99	2.9	1.01
6	オキサジキシル	0.01	96	97	100	100	102	99	2.4	1.02
7	カルメピリル	0.01	95	96	96	98	103	97	3.3	1.00
8	カルフェントラゾンエチル	0.01	112	95	101	105	101	103	6.1	1.07
9	キナルホス	0.01	100	98	98	99	103	100	1.9	1.02
10	クロチアニジン	0.01	77	82	80	81	88	81	5.0	0.98
11	クロルピリホス	0.01	100	104	97	97	102	100	2.9	1.04
12	クロルピリホスメチル	0.01	94	100	98	95	95	96	2.9	1.01
13	ジウロン	0.01	62	67	72	64	67	66	5.7	0.76
14	ジメトエート	0.01	97	94	98	98	101	98	2.7	1.06
15	チアベンダゾール	0.01	81	81	83	83	83	82	1.5	1.00
16	メノミル	0.01	82	82	85	85	86	84	2.1	1.00
17	トリアジメノール	0.01	93	93	99	96	98	96	3.1	1.01
18	トリアジメホン	0.01	100	96	97	100	99	98	1.9	1.00
19	トリデモルフ	0.01	100	95	101	97	103	99	3.4	1.00
20	トリフルムロン	0.01	95	96	100	95	99	97	2.6	1.00
21	トリフロキシストロピン	0.01	111	109	111	109	111	110	0.9	0.99
22	ピテルタノール	0.01	97	93	103	95	97	97	4.2	1.01
23	ビペロニルプロキシド	0.01	104	98	99	99	98	100	2.5	0.99
24	ピリミカーブ	0.01	100	98	98	97	100	98	1.6	1.01
25	ピリミホスメチル	0.01	101	97	99	95	106	100	4.1	0.99
26	フェノキサプロップエチル	0.01	104	97	98	99	106	101	4.1	1.03
27	フェノキシカルブ	0.01	98	100	100	99	103	100	1.8	1.02
28	フェンプロピモルフ	0.01	102	100	101	98	98	100	2.0	1.00
29	ブタフェナシル	0.01	98	97	95	98	101	98	2.1	0.99
30	ブプロフェジン	0.01	105	97	101	97	110	102	5.6	1.00
31	フルオメツロン	0.01	98	97	102	99	102	99	2.4	1.02
32	プロクロラズ	0.01	92	85	91	91	89	90	3.1	0.99
33	プロボキシル	0.01	92	93	97	95	98	95	2.5	1.00
34	ベナラキシル	0.01	96	95	95	92	98	95	2.2	0.98
35	ホキシム	0.01	106	95	103	97	100	100	4.5	1.02
36	ボスカリド	0.01	97	95	96	101	99	97	2.5	1.03
37	メチダチオン	0.01	90	102	93	99	105	98	6.2	1.00
38	メトキシフェノジド	0.01	96	96	99	99	102	99	2.8	1.00
39	リニユロン	0.01	96	100	101	99	106	100	3.6	0.99

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」

表7 検査部位変更後のみかん試料における添加回収試験結果(添加濃度:0.01 ppm)

No.	検討対象農薬等	添加濃度 (ppm)	検査部位変更後							
			回収率(%)					真度 (%)	併行精度 (RSD%)	ピーク 面積比 ^{*1}
			S1	S2	S3	S4	S5			
1	アセタミプリド	0.01	93	95	95	95	95	95	1.0	1.06
2	アトラジン	0.01	94	97	95	97	98	96	1.6	1.00
3	イブロジオン	0.01	58	36	55	46	40	47	19.9	0.51
4	イミダクロプリド	0.01	73	77	75	79	79	77	3.6	0.99
5	エチオン	0.01	97	98	97	101	102	99	2.1	1.07
6	オキサジキシル	0.01	98	101	101	103	103	101	1.8	1.14
7	カルメチル	0.01	99	97	95	96	96	97	1.5	1.03
8	カルフェントラゾンエチル	0.01	85	86	85	85	87	86	1.3	0.86
9	キナルホス	0.01	79	80	81	81	82	81	1.3	0.87
10	クロチアニジン	0.01	62	66	60	63	63	63	3.5	0.94
11	クロルピリホス	0.01	100	98	95	100	101	99	2.6	1.05
12	クロルピリホスメチル	0.01	100	102	100	100	102	101	1.1	1.09
13	ジウロン	0.01	68	62	70	70	66	67	4.8	0.81
14	ジメトエート	0.01	95	96	95	98	96	96	1.3	1.06
15	チアベンダゾール	0.01	91	92	93	91	93	92	1.0	1.03
16	メノミル	0.01	69	69	68	67	69	68	1.1	0.86
17	トリアジメノール	0.01	42	34	44	41	38	40	9.6	0.43
18	トリアジメホン	0.01	41	39	39	38	39	39	3.1	0.38
19	トリデモルフ	0.01	101	103	103	101	99	101	1.7	1.01
20	トリフルムロン	0.01	98	94	95	93	93	95	2.1	1.01
21	トリフロキシストロピン	0.01	85	91	92	91	94	91	3.8	0.96
22	ピテルタノール	0.01	96	95	93	94	96	95	1.5	0.99
23	ピペロニルブトキシド	0.01	99	103	104	103	104	103	2.0	1.08
24	ピリミカーブ	0.01	94	96	96	97	97	96	1.1	1.04
25	ピリミホスメチル	0.01	96	99	102	96	95	98	3.0	1.08
26	フェノキサプロップエチル	0.01	94	93	95	96	96	95	1.6	1.05
27	フェノキシカルブ	0.01	74	75	75	76	75	75	0.6	0.79
28	フェンプロピモルフ	0.01	101	102	103	100	100	101	1.1	1.08
29	ブタフェナシル	0.01	33	33	33	34	35	34	3.2	0.35
30	ブプロフェジン	0.01	95	94	98	101	95	97	2.9	1.04
31	フルオメツロン	0.01	100	99	100	102	101	100	0.9	1.06
32	ブロクロラズ	0.01	80	80	79	83	85	81	3.0	0.91
33	プロボキシル	0.01	98	99	97	99	97	98	1.3	1.05
34	ベナラキシル	0.01	92	92	90	95	93	92	1.7	0.99
35	ホキシム	0.01	92	95	95	99	93	95	2.8	1.02
36	ボスカリド	0.01	88	97	97	95	98	95	4.4	1.01
37	メチダチオン	0.01	81	91	79	78	83	83	5.8	1.10
38	メトキシフェノジド	0.01	37	38	37	37	38	38	1.3	0.39
39	リニユロン	0.01	98	100	99	96	97	98	1.4	1.03

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」

表 8 検査部位変更前のみかん試料における添加回収試験結果(添加濃度:基準値)

No.	検討対象農薬等	添加濃度 (ppm)	検査部位変更前							
			回収率(%)					真度 (%)	併行精度 (RSD%)	ピーク 面積比 ^{*1}
			S1	S2	S3	S4	S5			
3	イプロジオン	10	98	96	98	102	87	96	6.0	0.99
8	カルフェントランエチル	0.1	104	95	97	98	97	98	3.7	1.00
9	キナルホス	0.02	100	98	96	98	98	98	1.3	1.01
10	クロチアニジン	1	89	89	90	88	89	89	0.9	0.98
16	メノミル	1	85	86	87	84	82	85	2.4	0.97
17	トリアジメノール	0.1	95	98	100	98	100	98	2.1	0.99
18	トリアジメホン	0.1	104	100	101	103	103	102	1.8	0.99
27	フェノキシカルブ	0.05	100	98	100	102	100	100	1.3	1.01
29	ブタフェナシル	0.1	105	98	99	98	98	100	3.2	0.99
38	メトキシフェノビド	2	103	104	105	107	104	105	1.2	1.02

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」

表9 検査部位変更後のみかん試料における添加回収試験結果(添加濃度:基準値)

No.	検討対象農薬等	添加濃度 (ppm)	検査部位変更後							
			回収率(%)					真度 (%)	併行精度 (RSD%)	ピーク 面積比 ^{*1}
			S1	S2	S3	S4	S5			
3	イプロジオン	10	50	53	47	48	47	49	5.2	0.63
8	カルフェントランエチル	0.1	81	82	78	81	77	80	2.7	0.84
9	キナルホス	0.02	81	80	77	78	81	79	2.4	0.81
10	クロチアニジン	1	76	77	75	76	75	76	1.2	0.91
16	メノミル	1	82	81	81	80	77	80	2.4	0.95
17	トリアジメノール	0.1	38	39	42	38	40	39	3.7	0.39
18	トリアジメホン	0.1	42	39	40	41	39	40	3.8	0.47
27	フェノキシカルブ	0.05	73	73	71	72	73	72	1.2	0.75
29	ブタフェナシル	0.1	34	33	33	33	32	33	2.5	0.36
38	メトキシフェノジド	2	69	67	68	67	69	68	1.5	0.75

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」

表 10 検査部位変更後のみかん試料の各添加濃度における添加回収試験結果の比較

No.	検討対象農薬等	0.01 ppm添加試料				基準値濃度添加試料			
		添加濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	ピーク 面積比 ^{*1}	添加濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	ピーク 面積比 ^{*1}
3	イブロジオン	0.01	47	19.9	0.51	10	49	5.2	0.63
8	カルフェントランエチル	0.01	86	1.3	0.86	0.1	80	2.7	0.84
9	キナルホス	0.01	81	1.3	0.87	0.02	79	2.4	0.81
10	クロチアニジン	0.01	63	3.5	0.94	1	76	1.2	0.91
16	メノミル	0.01	68	1.1	0.86	1	80	2.4	0.95
17	トリアジメノール	0.01	40	9.6	0.43	0.1	39	3.7	0.39
18	トリアジメホン	0.01	39	3.1	0.38	0.1	40	3.8	0.47
27	フェノキシカルブ	0.01	75	0.6	0.79	0.05	72	1.2	0.75
29	ブタフェナシル	0.01	34	3.2	0.35	0.1	33	2.5	0.36
38	メトキシフェナゾド	0.01	38	1.3	0.39	2	68	1.5	0.75

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」

表 11 添加回収試験結果に及ぼす試験溶液の希釈の影響(検査部位変更後のみかん試料)

No.	農薬等	添加濃度 (ppm)	希釈前		4倍希釈	
			真度 (%)	ピーク 面積比 ^{*1}	回収率 (%)	ピーク 面積比 ^{*1}
3	イブロジオン	10	49	0.63	115	0.77
8	カルフェントラゾンエチル	0.1	80	0.84	72	0.98
9	キナルホス	0.02	79	0.81	91	1.00
10	クロチアニジン	1	76	0.91	82	1.04
16	メノミル	1	80	0.95	88	1.07
17	トリアジメノール	0.1	39	0.39	73	0.75
18	トリアジメホン	0.1	40	0.47	55	0.67
27	フェノキシカルブ	0.05	72	0.75	98	1.09
29	ブタフェナシル	0.1	33	0.36	77	1.01
38	メトキシフェナゾド	2	68	0.75	69	0.74

*1:「マトリックス添加標準溶液のピーク面積値」/「溶媒標準溶液のピーク面積値」