

## 農作物における残留農薬分析法の検討について

## Examination of the Analysis of Pesticide Residues in Agricultural Products

石川 順子                      安永 恵                      氏家 あけみ                      西岡 千鶴  
 Junko ISHIKAWA    Megumi YASUNAGA    Akemi UJIKE                      Chizuru NISHIOKA

## 要 旨

従来の前処理方法と比較して、迅速かつ簡便であるとされる QuEChERS 法を残留農薬の試験に導入するための検討を行った。

今回、県内に多く流通する農作物について、メタミドホス等 LC/MS/MS を用い測定する約 120 種の農薬の添加回収試験を行い、約 9 割の農薬については良好な回収率が得られ、残留農薬のスクリーニング検査として十分対応できると考えられるが、一部の農薬については検討が必要である。引き続き他の食品についても検討していきたい。

キーワード：残留農薬 ポジティブリスト制度 QuEChERS 法 LC/MS/MS

## I はじめに

平成 18 年にポジティブリスト制度が施行され、規制の対象となる農薬等は約 800 種類にのぼり、多成分を迅速に分析することが求められている。しかし、分析対象が食品であることから、油分等の様々な妨害物質が含まれるため、分析には困難を伴う。農薬類の分析方法には個別法、一斉分析法<sup>1), 2)</sup>、また、GC/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS などの高度な機器を用いる方法等さまざまである。

当研究センターに、高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS) が導入されたことに伴い、迅速に多成分の検査を実施できるよう通知法に QuEChERS 法<sup>3)</sup>を取り入れた分析方法について検討を行うこととした。今回は、県内で多く流通している農作物について検討したところ、若干の知見を得たので報告する。

## II 方法

## 1 試料

県内で多く流通している農作物 レタス、ダイコン、ホウレンソウ、タマネギ、ジャガイモ、キュウリ、レモン、イチゴ、バナナ、トマト、ブロッコリー、サトイモについて試料とした。

## 2 調査項目

アセフェート、オメトエート及びメタミドホスの 3 項目、カルバメート系農薬 16 項目、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農作物)」に分類される農薬等 98 項目、総計 117 項目について実施した。

## 3 試薬及び標準品

農薬標準品：和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、

Dr. Ehrenstorfer 社、Riedel-de Haën 社製農薬分析用標準品。

有機溶媒等：アセトニトリル、トルエン(和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用)、メタノール(HPLC 用)、塩化ナトリウム、クエン酸 3 ナトリウム・2H<sub>2</sub>O、クエン酸水素 2 ナトリウム 1.5H<sub>2</sub>O(和光純薬工業(株)製残留農薬試験用、試薬特級、試薬 1 級)を無水硫酸マグネシウム(関東化学(株)製試薬特級)

移動相用有機溶媒：アセトニトリル(シグマアルドリッチジャパン社製の LC/MS 用)、ギ酸、1mol/L ギ酸アンモニウム溶液(和光純薬工業(株)製 HPLC 用)、酢酸アンモニウム(メルク社製 LC/MS 用)

ミニカラム：SUPELCO 社製 ENVI-Carb/LC-NH2 6ml Tube (500 mg/500 mg)

## 4 装置および測定条件

高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS)：Waters 社装置 ACQUITY TQD UPLC

(1) アセフェート、オメトエート及びメタミドホス  
 分析カラム：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 × 100mm, 粒子径 1.8 μm),

移動相：A 液—水・アセトニトリル・0.2%酢酸溶液・200mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (900 : 5 : 2.5 : 2.5), B 液—水・アセトニトリル・

0.2%酢酸溶液・200mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (55 : 40 : 2.5 : 2.5),  
 グラジエント条件 : B液濃度 0% (1分) → 100% (7分) → Stop (8分),  
 カラム温度 : 40°C, 流速 : 0.2ml/min,  
 試料注入量 : 10 μl,  
 イオン化法 : エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法  
 ポジティブモード,  
 デソルベーション温度 : 250°C,  
 検出方法 : Multiple Reaction Monitoring (MRM)

(2) カルバメート系農薬 16 項目

分析カラム : Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 × 100mm, 粒子径 1.7 μm),  
 移動相 : A液-アセトニトリル・水・0.2mol/L ギ酸アンモニウム緩衝液 pH6.0 (1 : 18 : 1), B液-アセトニトリル・水・0.2mol/L ギ酸アンモニウム緩衝液 pH6.0 (18 : 1 : 1),  
 グラジエント条件 : 0% → 100% (8分) → 100% (9分) → 0% (9.01分) → Stop (12分),  
 カラム温度 : 40°C, 流速 : 0.3ml/min,  
 試料注入量 : 5 μl,  
 イオン化法 : エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法  
 ポジティブモード,  
 デソルベーション温度 : 350°C,  
 検出方法 : Multiple Reaction Monitoring (MRM)

(3) 「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農作物)」に分類される農薬等 98 項目

分析カラム : Waters ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 × 100mm, 粒子径 1.7 μm),  
 移動相 : A液-水・アセトニトリル・0.2%酢酸溶液・200mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (900 : 5 : 2.5 : 2.5), B液-水・アセトニトリル・0.2%酢酸溶液・200mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (55 : 40 : 2.5 : 2.5),  
 グラジエント条件 : B液濃度 10% → 50% (2分) → 80% (11分) → 98% (12.5分) → 98% (14分) → 10% (14.1分) → Stop (17.5分),  
 カラム温度 : 40°C, 流速 : 0.3ml/min,  
 試料注入量 : 5 μl  
 イオン化法 : エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法,

ポジティブモード, ネガティブモード  
 デソルベーション温度 : 400°C  
 検出方法 : Multiple Reaction Monitoring (MRM)  
 測定条件は表1から表3に示す。

(4) 分析方法

原則として通知法に従い分析しているが, 抽出方法について一部 QuEChERS 法を取り入れ, 図1の方法により実施した。[QuEChERS ( Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 法は残留農薬の前処理方法として, Anastassiades らが開発したもので従来の前処理方法に比較して簡便, 迅速な方法である。

カルバメート系農薬については, 「LC/MS/MS による加工食品中のカルバメート系農薬分析法」<sup>4)</sup> を参考にした。

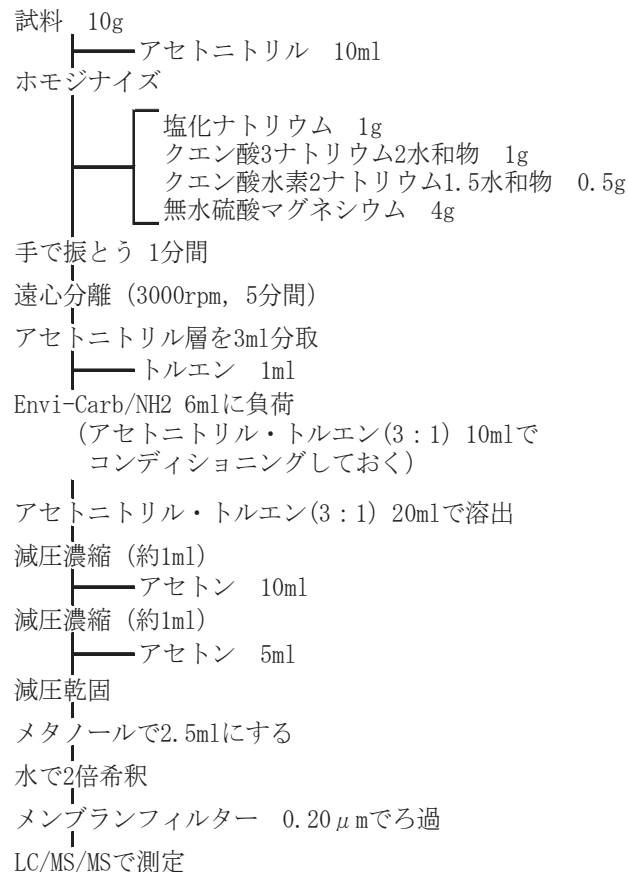


図1 前処理方法フロー

III 結果及び考察

1 アセフェート, オメトエート及びメタミドホス

ジャガイモ, レタス等 8 農作物について, アセフェート, オメトエート, メタミドホスの添加回収試験を実施した。その結果を表4に示す。

表1 測定条件 (メタミドホス, アセフェート, オメトエート)

物質名	保持時間(分)	LC/MS/MS測定イオン(m/z)			
		プレカーサー	プロダクト(定量)	Cv(V)	Ce(eV)
メタミドホス	3.16	142	94	25	15
アセフェート	3.41	184	143	20	10
オメトエート	3.60	214	183	20	10

Cv(V): コーン電圧  
Ce(eV): コリジョンエネルギー

表2 測定条件 (カルバメート系農薬)

物質名	保持時間(分)	LC/MS/MS測定イオン(m/z)			
		プレカーサー	プロダクト(定量)	Cv(V)	Ce(eV)
メソミル	2.79	163	106	16	10
メトルカルブ	4.66	166	109	20	10
アルジカルブ	4.31	191	116	14	2
アルドキシカルブ	2.62	223	86	27	14
メチオカルブスルホキシド	3.21	242	185	30	10
メチオカルブスルホン	4.03	275	122	20	30
キシリカルブ	5.28	180	95	20	20
XMC	5.28	180	123	19	8
イソプロカルブ	5.72	194	95	25	14
カルバリル	5.33	202	145	19	7
プロホキスル	4.95	210	111	18	17
オキサミル	5.28	219	145	13	20
ペンタジオカルブ	5.06	224	167	21	8
フェノカルブ	6.17	208	95	24	14
エチオフエンカルブ	5.45	226	107	18	19
メチオカルブ	6.17	226	121	22	20

Cv(V): コーン電圧  
Ce(eV): コリジョンエネルギー

表3 測定条件 (「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I (農作物)」に分類される農薬)

物質名	保持時間(分)	LC/MS/MS測定イオン(m/z)				LC/MS/MS測定イオン(m/z)			
		プレカーサー	プロダクト(定量)	Cv(V)	Ce(eV)	プレカーサー	プロダクト(定性)	Cv(V)	Ce(eV)
アザフェニジン	5.25	338	264	50	29	338	299	50	20
アザメチホス	3.76	325	183	40	15	325	112	40	35
アジベンゾラルSメチル	6.13	211	136	44	30	211	69	44	52
アジンホスメチル	5.61	318	132	20	15	318	77	20	36
アゾキシストロビン	6.16	404	372	40	15	404	344	40	25
アニコホス	8.95	368	125	40	35	368	199	40	15
アバメクチン	13.19	891	305	20	26	891	567	20	14
アラマイト	11.39	352	191	30	15	352	57	30	30
アルジカルブ	3.42	208	116	10	7	208	89	10	15
アルドキシカルブ	2.01	240	86	20	20	240	76	20	15
イソキサフルトール	5.16	360	251	40	14	360	220	40	40
イプロバリカルブ	7.45	321	119	30	20	321	203	30	10
イマザリル	8.86	297	69	40	19	297	255	40	15
イミダクロプリト	2.66	256	209	30	15	256	175	30	15
インダノファン	7.72	341	187	22	14	341	175	22	14
インドキサカルブ	10.42	528	203	40	40	528	150	40	13
エホキシコナゾール	7.80	330	121	40	20	330	101	40	40
オキサジクロメホン	10.90	376	190	40	15	376	161	40	30
オキサミル	2.08	237	72	20	10	237	90	20	10
オキシカルボキシ	3.10	268	175	40	15	268	147	40	25
オリザリン	7.96	-345	-281	46	19	-345	-147	46	25
カルバリル	4.31	202	145	30	10	202	127	30	30
カルプロバミド	8.83	336	139	30	20	336	103	30	42
カルボフラン	4.01	222	165	30	10	222	123	30	20
キサロホップエチル	10.73	373	299	40	20	373	271	40	25
クミルロン	7.17	303	185	40	15	303	125	40	30
クロキントセットメキシル	11.45	336	238	40	15	336	179	40	30
クロチアニジン	2.71	250	169	26	14	250	132	26	18
クロフェンテジン	9.42	303	138	24	16	303	102	24	40
クロマフェニトド	7.49	395	175	20	15	395	339	20	5
クロメプロップ	11.09	324	120	40	20	324	203	40	15

物質名	保持時間(分)	LC/MS/MS 測定イオン(m/z)				LC/MS/MS 測定イオン(m/z)			
		プレカーサー	プロダクト外(定量)	Cv(V)	Ce(eV)	プレカーサー	プロダクト外(定性)	Cv(V)	Ce(eV)
クロロダシン	2.96	222	92	60	30	222	77	60	30
クロウズロン	7.35	291	72	40	25	291	164	40	15
シアゾファミド	7.94	325	108	30	10	325	261	30	10
シラフルオフェン	13.91	426	287	20	11	426	168	20	40
シウロン	5.27	233	72	40	20	233	160	40	25
ダイムロン	6.92	269	91	30	40	269	151	30	10
シクロエート	9.84	216	83	28	16	216	154	28	12
シクロプロリン	12.66	499	257	26	14	499	181	26	36
シフルフェミド	9.64	413	295	40	15	413	203	40	35
シフルベンズロン	8.21	311	158	26	14	311	141	26	34
シプロジニル	8.67	226	93	60	34	226	108	60	25
シメチゾール	7.76	294	70	40	20	294	73	40	40
シメチモール	4.83	210	71	50	30	210	140	50	20
ジメモルブ(EZ)	6.43 6.98	388	301	50	20	388	165	50	30
スピラン A	13.12	733	142	60	35	733	98	60	40
スピラン D	13.39	747	142	60	30	747	98	60	40
ダイアレート	10.27	270	86	28	16	270	109	28	28
チアクロプリド	3.10	253	126	40	16	253	90	40	40
チアベンダゾール	3.51	202	175	60	25	202	131	60	30
チアチキサム	2.33	292	211	30	10	292	181	30	20
チオジカルブ	4.41	355	88	30	15	355	108	30	15
トクロロピリンホス	8.48	367	127	40	15	367	206	40	40
テブチウロン	4.15	229	172	40	15	229	116	40	25
テブフェバド	8.39	353	133	20	20	353	297	20	5
テフルベンズロン	11.52	381	158	28	20	381	141	24	40
トラルコキシム(異性体 1)	4.99	-328	-254	38	24	-328	-284	38	18
トラルコキシム(異性体 2)	6.60	330	138	28	22	330	284	28	12
トリチオナゾール	7.73	318	70	40	20	318	125	40	35
トリテモルブ(異性体 1.2)	13.77 14.00	298	130	60	25	298	98	60	30
トリアルムロン	9.53	359	156	40	15	359	139	40	30
ナプロアニド	8.17	292	171	40	15	292	120	40	25
ハバルロン	10.87	493	158	40	19	493	141	40	35
ピラクロストピリン	9.38	388	163	30	25	388	105	30	40
ピラゾリネート	9.75	439	91	50	42	439	173	50	20
ピリファリド	5.79	319	139	60	25	319	179	60	30
ピリミカルブ	4.78	239	72	40	21	239	182	40	15
フェキサプロップエチル	10.79	362	288	50	20	362	121	50	25
フェキシカルブ	8.42	302	116	30	10	302	88	30	19
フェブカルブ	6.11	208	95	30	16	208	152	30	10
フェリムゾン(EZ)	E 6.36 Z 6.47	255	132	50	20	255	91	50	30
フェニアミン	6.47	312	92	30	25	312	236	30	15
フェンピロキシメート E	12.57	422	366	40	15	422	135	40	30
フェンピロキシメート Z	11.56	422	366	30	15	422	214	30	30
フェンメチイアム	5.67	318	136	20	26	318	168	20	14
ブタフェナシル	7.53	492	180	40	40	492	331	40	25
ブチチオカルブ	11.02	383	195	40	15	383	252	40	10
ブチヒル	4.94	334	157	40	30	334	290	40	15
フルフェナセット	7.71	364	152	30	15	364	194	30	10
フルフェクスロン	12.52	489	158	40	20	489	141	40	40
フルリドン	5.79	330	310	80	30	330	259	80	40
プロバキサホップ	11.16	444	100	40	20	444	163	40	60
ヘキサフルムロン	10.60	-459	-439	24	12	-459	-175	24	38
ヘキシチアゾクス	11.86	353	228	30	15	353	168	30	25
ヘンクロン	9.83	329	125	50	20	329	89	50	60
ベンゾフェナブ	10.64	431	119	50	20	431	105	50	30
ベンダイオカルブ	3.99	224	167	30	10	224	109	30	15
ベンチキサゾン	10.89	354	286	32	14	354	186	32	26
ボスカリド	6.62	343	307	40	19	343	140	40	15
ボミル	2.26	163	88	20	10	163	106	20	10
メタヘンスタアスロン	4.93	222	165	30	15	222	150	30	30
メチオカルブ	6.38	226	169	30	9	226	121	30	20
メキシフェジド	6.97	369	149	20	15	369	91	20	40
メニヒリム	7.31	224	106	60	25	224	77	60	35
モリニユロン	4.47	215	126	40	20	215	148	40	15
ラクトフェン	11.39	479	344	40	15	479	223	40	35
リニユロン	6.15	249	160	40	17	249	182	40	20
ルフェヌロン	11.81	-509	-339	22	10	-509	-326	22	20

Cv(V):イオン電圧 Ce(eV):イオンエネルギー

表4 メタミドホス, アセフェート, オメトエート添加回収試験結果

	ジャガイモ 回収率(%)		キュウリ 回収率(%)		レモン 回収率(%)		イチゴ 回収率(%)		レタス 回収率(%)		ダイコン 回収率(%)		タマネキ 回収率(%)		ホウレンソウ 回収率(%)	
	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加
1 メタミドホス	80.6	80.0	81.2	83.1	73.6	69.5	82.7	82.9	55.4	69.7	54.0	71.0	58.0	73.2	55.2	70.2
2 アセフェート	86.9	88.6	89.8	88.9	87.1	84.0	90.4	88.5	39.1	52.7	30.6	46.2	40.2	55.3	39.1	51.8
3 オメトエート	91.0	87.3	90.1	86.8	88.2	80.4	91.4	87.7	41.7	53.0	34.2	51.8	36.1	53.4	35.6	51.0

(n=3)

表5 カルバメート系農薬添加回収試験結果

	ジャガイモ 回収率(%)		キュウリ 回収率(%)		レモン 回収率(%)		イチゴ 回収率(%)		レタス 回収率(%)		ダイコン 回収率(%)		タマネキ 回収率(%)		ホウレンソウ 回収率(%)	
	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加
1 アルトキシカルブ	117.8	103.1	116.7	99.9	116.7	100.1	91.1	99.7	90.0	92.0	90.0	87.7	82.2	89.3	90.0	85.9
2 メソミル	82.2	102.0	91.1	99.1	84.4	97.1	84.4	93.8	90.0	88.8	88.9	84.2	90.0	86.7	91.1	83.0
3 メチオカルブスルホキント	90.0	91.3	88.9	96.9	104.4	85.3	108.9	89.7	78.9	81.6	72.2	78.0	74.4	84.7	74.4	75.8
4 メチオカルブスルホン	63.3	56.1	81.1	85.1	63.3	53.3	107.8	92.7	40.0	44.4	151.1	62.1	27.8	65.9	33.3	49.8
5 アルジカルブ	84.4	124.3	135.6	137.8	65.6	101.7	94.4	122.7	90.0	82.3	113.3	117.6	122.2	107.8	146.7	101.6
6 トルカルブ	68.9	77.0	56.7	88.0	78.9	85.6	80.0	89.9	71.1	71.0	88.9	74.7	91.1	74.1	87.8	92.9
7 プロボキスル	108.9	155.4	143.3	153.0	195.6	126.2	137.8	130.4	48.9	82.2	50.0	86.6	46.7	82.7	46.7	85.1
8 ベンダイオカルブ	124.4	141.9	151.1	144.6	158.9	130.4	145.6	121.8	88.9	84.9	82.2	81.8	90.0	82.4	96.7	96.0
9 オキサミル	114.4	81.3	82.2	81.0	77.8	72.9	91.1	89.3	56.7	76.3	53.3	79.0	56.7	79.8	60.0	79.7
10 XMC	81.1	76.4	68.9	76.1	55.6	68.8	65.6	80.8	55.6	75.4	56.7	82.1	64.4	76.1	63.3	76.0
11 キシリカルブ	102.2	70.0	63.3	64.4	43.3	59.3	78.9	72.8	96.7	86.9	82.2	100.4	90.0	100.8	103.3	90.0
12 カルバリル	78.9	88.6	56.7	77.7	64.4	59.3	85.6	90.1	87.8	86.0	96.7	88.1	90.0	87.8	87.8	100.2
13 エチオフェンカルブ	102.2	137.7	110.0	120.0	173.3	143.1	92.2	94.1	54.4	56.2	91.1	100.6	102.2	101.0	103.3	86.0
14 イソプロカルブ	64.4	85.2	90.0	75.1	51.1	85.7	63.3	82.1	61.1	73.8	57.8	77.8	53.3	76.4	62.2	73.0
15 メチオカルブ	121.1	120.8	131.1	121.4	122.2	118.7	116.7	109.6	58.9	78.1	66.7	79.4	56.7	73.8	60.0	89.6
16 フェノプロカルブ	110.0	97.8	123.3	101.3	126.7	94.0	115.6	96.8	101.1	82.4	101.1	92.8	103.3	87.6	116.7	87.4

(n=3)

表6 「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ(農作物)」に分類される農薬添加回収試験結果

	バナナ 回収率(%)		トマト 回収率(%)		タマネキ 回収率(%)		ホウレンソウ 回収率(%)		ブロッコリー 回収率(%)		サトイモ 回収率(%)	
	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加	0.01 μg/g 添加	0.1 μg/g 添加
1 メソミル	90.6	89.4	92.8	86.9	119.7	139.9	148.9	139.5	145.6	142.6	136.7	135.7
2 クロリダゾン	86.1	92.1	98.9	87.0	96.1	89.1	88.3	83.4	79.4	81.8	87.8	82.2
3 オキサミル	93.3	89.3	88.3	89.5	84.4	91.1	80.0	79.9	84.4	81.8	80.6	79.8
4 アルトキシカルブ	86.7	93.2	91.1	94.7	81.1	94.8	85.6	82.5	81.7	84.5	81.1	81.4
5 クロチアニジン	93.3	87.5	98.3	87.6	102.2	90.7	80.0	80.6	81.7	86.3	77.2	84.6
6 チアクロプリド	96.7	91.9	97.2	89.6	96.7	90.6	87.2	83.5	83.3	80.7	78.3	79.0
7 イミダクロプリド	99.4	88.8	72.8	87.9	79.4	87.7	128.3	87.6	67.2	81.1	87.8	82.6
8 オキシカルボキシ	72.8	84.3	73.3	78.6	86.1	84.7	86.1	81.9	79.4	78.7	56.1	62.2
9 チアメキサム	82.2	91.8	73.3	83.8	72.2	85.3	73.9	81.7	73.9	85.9	75.0	84.3
10 チアベンゾゾール	68.3	81.1	86.1	82.8	42.8	58.6	39.4	60.0	72.8	78.4	55.0	68.8
11 カルバリル	87.8	92.4	90.6	87.9	85.6	91.2	92.2	79.8	81.7	84.7	63.3	64.9
12 アルジカルブ	83.9	82.6	90.6	89.4	88.3	82.8	103.3	94.2	91.1	94.3	83.3	101.5
13 モリニユロン	100.6	90.4	82.8	86.7	80.0	88.8	108.3	96.0	80.6	95.2	102.2	97.7
14 カルボフラン	91.7	94.2	93.9	92.7	89.4	98.6	117.8	121.2	125.0	118.3	102.8	105.1
15 ベンダイオカルブ	98.3	100.0	87.8	96.8	88.3	102.8	86.1	84.2	78.3	81.6	67.8	73.9
16 テブチウロン	96.1	90.5	92.8	89.5	86.1	88.9	87.8	85.5	85.0	85.7	83.9	84.8
17 アザメチホス	11.1	9.2	13.9	10.9	70.0	69.3	77.2	68.9	73.9	70.8	35.6	37.0
18 チオジカルブ	76.7	86.6	51.1	54.6	32.8	20.0	0.0	0.2	0.0	1.2	6.1	6.0
19 タハンスチアスロン	93.9	94.9	93.9	92.8	92.2	92.4	81.7	84.2	88.3	85.8	76.7	83.2
20 ジメチリモール	83.3	92.1	90.6	98.7	85.0	98.4	82.2	86.2	78.9	80.1	85.6	85.9
21 ジウロン	100.0	90.0	87.2	88.5	92.8	88.5	87.2	85.6	85.0	83.6	83.9	83.1
22 ピリミカルブ	89.4	88.1	90.6	87.6	82.8	86.8	83.9	87.2	77.2	83.7	81.7	86.1
23 フラメヒル	97.2	96.4	95.6	96.7	82.8	96.1	90.0	87.9	83.3	84.6	84.4	84.3
24 アザフェニジン	90.6	96.2	78.3	95.6	93.9	97.1	87.2	87.2	80.6	88.6	90.6	88.2
25 イソキサフルトール	38.3	33.4	15.0	0.1	73.3	87.9	72.8	72.1	70.0	64.7	6.7	0.2
26 トラルコキシジム (異性体1+異性体2)	156.7	128.3	167.8	100.4	128.2	111.8	188.3	158.8	162.8	157.9	171.1	163.5
27 フェンメチファム	90.2	90.1	80.7	31.7	85.6	91.8	82.8	75.9	72.8	72.7	1.7	2.1
28 アジンホスメチル	93.9	95.3	103.9	90.8	77.8	100.4	69.4	90.1	78.9	83.7	71.1	76.7
29 ビリフタリド	97.2	92.5	98.3	89.6	87.8	88.1	92.2	88.6	90.0	87.3	86.7	86.6
30 フルリドン	96.7	96.3	95.6	92.1	90.6	91.6	93.9	87.8	92.2	87.6	88.9	86.2
31 フェノプロカルブ	89.4	97.5	100.0	92.3	88.3	92.2	70.6	84.0	80.6	83.2	82.8	80.9
32 アシベンゾラールSメチル	72.2	63.9	65.6	49.3	82.8	86.9	97.8	84.7	90.0	89.2	63.9	68.9
33 リニユロン	107.8	99.7	89.4	95.1	74.4	94.8	76.7	78.3	75.0	78.4	77.8	77.0
34 アゾキシストロビン	98.3	94.4	96.1	90.5	88.9	87.3	130.6	92.3	92.2	87.3	87.2	82.0
35 メチオカルブ	97.8	95.4	102.8	96.6	93.3	95.4	86.7	86.4	81.7	89.5	65.0	78.7

	ハナナ		トマト		タマネギ		ホウレンソウ		ブロッコリー		サトイモ	
	0.01 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.01 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.01 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.01 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.01 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.01 $\mu\text{g/g}$ 添加	0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加
36 フェリムゾン(E)	72.8	84.4	77.8	83.2	90.6	101.9	73.9	74.2	74.4	73.2	74.4	77.2
37 フェリムゾン(Z)	101.1	99.8	101.1	99.9	86.7	93.1	88.3	91.8	91.7	90.4	83.9	87.9
38 フェンアミド <sup>ト</sup>	96.7	95.7	91.7	92.9	85.6	94.3	92.2	88.1	93.3	88.8	100.0	85.8
39 ホスカリト <sup>ト</sup>	90.6	93.9	91.1	89.6	86.7	92.7	75.0	87.1	81.1	87.8	78.9	83.7
40 シメトモルフ (E+Z)	187.8	186.3	181.7	180.1	175.6	181.9	172.8	177.5	177.8	170.5	170.0	172.1
41 ダイムロン	92.2	93.4	89.4	90.5	88.9	93.4	78.9	88.0	83.9	88.8	77.8	84.2
42 トキシフェノイド <sup>ト</sup>	92.2	88.3	92.2	87.1	82.8	89.6	87.8	84.1	83.3	86.2	81.7	83.7
43 クミロン	97.2	96.4	94.4	93.0	92.8	98.8	94.4	91.4	85.6	91.2	79.4	85.8
44 マニヒリム	98.3	92.6	99.4	88.7	91.1	84.9	81.7	86.4	80.0	89.0	84.4	84.3
45 クロクストロン	95.6	93.7	93.3	92.2	88.3	91.3	85.6	85.9	81.1	84.3	80.0	82.7
46 イソキサリカルブ <sup>ト</sup>	99.4	97.4	99.4	96.4	91.7	94.0	82.8	90.0	88.9	89.9	75.6	90.8
47 クロマフェノイド <sup>ト</sup>	90.0	94.8	96.1	94.3	86.7	97.2	78.9	87.7	80.0	86.3	81.1	87.6
48 ブタフェナシル	92.2	94.6	92.8	90.7	89.4	94.3	92.8	94.5	92.8	84.2	56.7	60.3
49 シメコナゾール	103.9	95.8	100.0	97.1	98.9	98.2	85.0	86.7	81.1	91.4	86.1	91.7
50 トリチコナゾール	101.7	100.8	104.4	99.8	93.9	102.6	82.2	91.4	93.9	95.6	82.8	87.9
51 エホキシコナゾール	96.1	97.9	98.9	98.6	87.8	97.3	81.1	86.7	88.3	86.4	81.1	85.1
52 インダノファン	101.1	96.0	93.9	92.2	95.0	92.9	89.4	83.8	81.7	90.6	88.9	90.4
53 フルフェナセット	97.2	94.9	92.2	94.6	94.4	95.1	90.0	88.7	82.8	88.4	82.8	85.5
54 オリザリリン	97.8	74.7	93.1	68.6	88.0	74.4	92.8	84.2	93.3	82.3	84.4	73.8
55 シアゾファミド <sup>ト</sup>	67.2	68.8	68.3	56.5	61.7	65.4	78.9	81.4	73.3	85.4	40.6	49.4
56 ナフロニド <sup>ト</sup>	80.6	101.0	95.0	101.7	82.2	99.9	87.2	93.8	83.9	90.8	79.4	90.0
57 フェノキシカルブ <sup>ト</sup>	98.3	101.0	94.4	100.1	91.7	99.7	84.4	87.1	84.4	86.4	85.0	86.2
58 ジフルベンス <sup>ト</sup> ロン	95.0	98.1	95.0	97.5	91.1	97.8	91.7	86.2	86.1	86.8	85.0	87.7
59 テブフェノイド <sup>ト</sup>	95.0	100.7	92.2	99.6	91.7	98.3	82.8	88.8	86.1	89.9	88.3	83.4
60 シプロシニル	83.9	95.2	95.6	90.7	86.7	91.3	14.5	56.1	81.1	91.9	76.1	86.0
61 イマザリル	90.6	100.1	78.3	86.3	80.0	97.1	80.6	84.8	80.6	88.6	80.0	87.4
62 テトラクロロピヒンホス	96.1	100.2	91.1	99.3	83.9	96.9	86.1	88.4	86.1	88.9	77.8	87.5
63 アニロホス	93.9	91.9	89.4	90.6	81.7	89.7	91.1	89.2	87.2	89.0	81.7	87.6
64 シクロエート	85.3	87.1	75.3	79.9	72.4	79.0	77.8	79.3	69.4	77.4	62.2	64.6
65 クロフェンテジン	72.8	76.7	60.0	63.6	66.7	68.9	76.1	66.6	68.3	64.6	16.7	16.9
66 ベンゾフェナップ <sup>ト</sup>	101.1	93.7	92.8	89.8	87.2	90.6	86.1	84.3	84.4	86.7	79.4	86.3
67 ベンジクロン	97.2	96.8	91.1	93.0	89.4	94.6	80.0	82.7	81.7	84.8	73.9	83.3
68 トリフルムロン	95.6	95.2	96.8	92.2	88.9	93.6	86.7	84.8	83.3	89.8	82.8	85.8
69 ピラクロストロピン	96.1	95.1	93.3	92.1	85.6	92.8	84.4	84.2	80.0	86.9	81.7	83.5
70 シフルフェナミド <sup>ト</sup>	93.9	101.4	88.3	98.6	89.4	97.8	91.7	89.5	90.0	87.6	84.4	86.6
71 ピラゾリネート	15.0	12.3	5.6	0.8	71.7	73.8	64.4	58.1	66.7	55.2	0.6	0.4
72 ダイアレート	90.0	87.4	82.2	80.7	70.4	79.7	83.9	84.6	80.0	83.4	76.1	74.4
73 カルプロロパミド <sup>ト</sup>	97.2	97.1	92.8	93.9	88.3	92.5	86.1	86.2	77.2	85.9	65.0	83.2
74 インドキサカルブ <sup>ト</sup>	116.1	84.1	127.8	92.4	109.4	84.6	79.4	84.1	80.6	82.0	85.0	84.9
75 ヘキサフルムロン	98.4	81.2	94.7	77.1	90.7	80.5	88.3	86.5	92.8	91.1	93.9	85.7
76 フェノキサップ <sup>ト</sup> エチル	86.7	90.7	83.9	87.6	78.3	86.6	86.1	89.2	86.1	87.9	90.6	87.2
77 キザ <sup>ト</sup> ロホップ <sup>ト</sup> エチル	91.7	100.1	92.2	97.0	82.2	96.1	81.7	84.8	79.4	87.6	77.8	87.4
78 ベンチキサゾン	89.4	102.2	92.8	96.9	91.7	97.7	96.1	89.3	97.8	94.5	93.9	94.5
79 オキサジ <sup>ト</sup> クロメホン	103.3	97.7	98.3	92.7	86.1	93.3	78.3	89.6	86.1	89.1	83.9	87.7
80 フラチオカルブ <sup>ト</sup>	95.6	95.6	97.2	91.2	83.3	83.1	22.8	23.9	20.0	32.3	44.4	49.8
81 ノバルロン	95.0	98.0	93.9	94.3	94.4	96.5	90.6	90.7	91.7	91.2	92.2	89.2
82 クロメブ <sup>ト</sup> ロップ <sup>ト</sup>	87.2	97.1	92.2	93.7	65.6	69.5	75.0	82.6	88.9	86.1	91.7	85.1
83 アラマイト	97.8	98.2	89.4	96.3	90.6	97.5	85.6	82.7	81.1	85.6	90.6	87.7
84 プロパキザ <sup>ト</sup> ホップ <sup>ト</sup>	95.0	95.3	93.9	92.2	83.3	93.6	85.6	85.1	83.9	87.0	85.0	85.4
85 ラクトフェン	92.2	96.6	87.8	91.9	90.0	100.7	87.8	100.0	93.9	104.1	88.3	97.6
86 クロキントセットメキシル	91.7	89.7	90.0	89.1	81.7	91.3	76.7	83.3	75.0	86.4	76.7	87.2
87 テフルベンス <sup>ト</sup> ロン	97.2	97.7	94.4	90.2	83.3	91.4	92.8	85.8	87.8	87.6	87.2	83.3
88 フェンピロキシメート(Z)	95.6	96.1	90.0	93.2	88.3	93.5	89.4	87.1	88.3	88.4	87.8	90.1
89 ヘキシチアゾ <sup>ト</sup> クス	94.4	97.4	92.8	93.6	87.8	94.9	82.2	82.1	85.6	87.3	90.6	87.4
90 ルフェエロン	96.2	85.4	91.1	88.2	92.4	90.1	97.8	88.4	97.2	89.5	96.7	86.1
91 フェンピロキシメート(E)	94.4	97.2	88.9	93.6	86.1	94.8	77.8	72.3	78.3	81.7	79.4	87.1
92 フルフェノクスロン	97.8	98.9	92.8	96.0	91.1	98.0	76.1	73.9	78.3	80.6	83.3	85.7
93 シクロプロ <sup>ト</sup> トリン	92.8	86.3	84.4	84.8	103.3	97.5	80.0	65.6	80.0	80.3	91.7	75.8
94 スピ <sup>ト</sup> ジンA	97.2	99.4	94.4	98.0	90.6	96.5	75.6	85.4	69.4	86.4	69.4	85.7
95 スピ <sup>ト</sup> ジンD	93.9	95.4	93.9	97.9	87.2	97.4	72.2	81.9	70.0	81.9	66.7	83.6
96 アバメクチン	97.6	107.1	94.0	80.7	96.4	88.6	103.9	103.6	50.0	113.3	100.6	116.8
97 トリデ <sup>ト</sup> モルフ (異性体1+異性体2)	191.1	188.9	165.3	170.9	184.7	203.4	135.6	149.3	140.0	153.1	138.9	151.4
98 シラフルオフェン	95.8	91.4	99.8	93.8	86.7	96.7	76.7	81.6	81.7	77.4	78.3	94.6

(n=3)

メタミドホスの回収率は0.01  $\mu\text{g/g}$  添加の場合 55.2~82.7%, 0.1  $\mu\text{g/g}$  添加の場合 69.5~83.1%, アセフェートの回収率は 0.01  $\mu\text{g/g}$  添加の場合 30.6~90.4%, 0.1  $\mu\text{g/g}$  添加の場合 51.8~88.9%, オメトエートの回収率

は 0.01  $\mu\text{g/g}$  添加の場合 34.2~91.4%, 0.1  $\mu\text{g/g}$  添加の場合 51.0~87.7%である。レタス、ダイコン、タマネギ、ホウレンソウについて低濃度の添加回収は低い、全平均は 64.7%, 0.1  $\mu\text{g/g}$  添加の場合 71.1%であり、回収

率の低い農作物に注意を払えばスクリーニングには問題ないと考えられる。

## 2 カルバメート系農薬 16 項目

ジャガイモ、レタス等 8 農作物について、アルドキシカルブ等 16 成分の添加回収試験を実施した。その結果を表 5 に示す。

レタス、タマネギ、ホウレンソウのメチオカルブスルホンの回収率及びレモンのキシリルカルブ、イソプロカルブの回収率がやや低いが、総平均は  $0.01 \mu\text{g/g}$  添加の場合 88.5%、 $0.1 \mu\text{g/g}$  添加の場合 90.6% である。回収率が 60~120% の範囲内であるものは、 $0.01 \mu\text{g/g}$  添加の場合全体の 69%、 $0.1 \mu\text{g/g}$  添加の場合 85% であり、カルバメート系農薬のスクリーニング分析には十分対応できると思われる。

## 3 「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農作物)」に分類される農薬等 98 項目

バナナ、トマト、タマネギ等 6 農作物について 98 成分の添加回収試験を実施した。その結果を表 6 に示す。チオジカルブ、ピラゾリネートは回収率が低い農作物が多い。また、サトイモは他の農作物に比較して、回収率が低いものが多い。

今回検討した総計 117 項目の回収率の平均は  $0.01 \mu\text{g/g}$  添加の場合 80.1%、 $0.1 \mu\text{g/g}$  添加の場合 83.4% であり、回収率が 60~120% の範囲内であるものは、 $0.01 \mu\text{g/g}$  添加の場合 89%、 $0.1 \mu\text{g/g}$  添加の場合 90% であった。

今回検討した 117 成分の農薬について検査頻度の高い農作物については、前述の結果から、一部回収率が低い農作物や成分があるものの、スクリーニング試験としては十分に対応できると考えられた。

## IV まとめ

県内に多く流通している農作物について、通知法の一斉分析法の一部を QuEChERS 法に変更して前処理を行い、LC/MS/MS で測定したところ、検討した 117 成分の添加回収率の平均は 80% 以上であり、また回収率が 60~120% の範囲に約 9 割が入っていた。農作物や農薬の種類によっては回収率の低いものもあるが、スクリーニング検査としては概ね十分対応できると考えられる。

今後は、検討する食品の範囲を広げ、加工食品等を試料として検討を実施していきたい。

## 文 献

- 1) 「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」(平成 17 年 1 月 24 日付食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 2) 「有機リン系農薬試験法」(平成 20 年 3 月 7 日付け厚生労働省医薬食品局基準審査課事務連絡)
- 3) Anastassiades, M., Lehotray, S. J. et al.: J. AOAC Int., 86, 412-431 (2003)
- 4) 寺田久屋他: LC/MS/MS による加工食品中のカルバメート系農薬分析法, 食品衛生学雑誌, 49, (3), 125-135, 2008