

残留農薬試験法のゴーヤー、マンゴー、カラシナ、未成熟インゲンにおける妥当性確認

古謝あゆ子

Validation on a Method for Analysis of Pesticides in Bitter Melon, Mango, Mustard Green and Green Beans

Ayuko KOJA

要旨： GC/MS による農薬等の一斉分析法（通知法）について、厚生労働省の「妥当性評価ガイドライン」に基づく妥当性評価をゴーヤー、マンゴー、カラシナおよび未成熟インゲンと 262 農薬の組み合わせについて行い、農産物ごとに 180~200 農薬について妥当性を確認した。また、35~59 種類の農薬については、真度が 50%以上 70%未満もしくは 120%超過となったがその他のパラメータが許容範囲又は目標値を満たしており、基準値以下の判断は可能かと思われた。

Key words: 残留農薬, Pesticide residues, ガスクロマトグラフ質量分析装置, GC/MS, 野菜, Vegetables, 果実, Fruits, 妥当性確認, Method validation

I はじめに

2010年12月24日に厚生労働省から食安発1224号第1号「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」（以下「ガイドライン」とする）が通知され、通知試験法及び告示試験法に従って試験を行う場合についても、食品の多様性等にも配慮の上、当該試験法の妥当性を確認すること、各試験機関にあっては、遅くとも、平成25(2013)年12月13日までに試験法の評価方法に関する業務管理規程等の事業所内文書を整備した上で試験法の妥当性評価を行い、試験を実施することとなった。当所では2006年より厚生労働省通知法であるGC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）により県産野菜・果実を対象とした残留農薬分析を行っている。今回、ガイドラインに基づき、ゴーヤー、マンゴー、カラシナ、未成熟インゲンの4種類について妥当性評価を行ったので報告する。

II 方法

1. 対象農産物

対象農薬の残留のないことを確認した沖縄県産ゴーヤー、マンゴー、カラシナ、未成熟インゲン。なお、残留基準値は、「農産物等の食品分類表」（厚生労働省食品安全部）に基づく分類により、ゴーヤーが「その他のうり科野菜」、カラシナが「その他のハーブ」となる。

2. 対象農薬

農薬混合標準液 34, 48, 51, 61, 63（関東化学製）を用い、代謝物、異性体含む 265 種類の農薬を対象とした。

ただし、混合標準液中のキャプタン、イソキサチオンオキソン、オリザリンについては、標準品の感度不足等により混合標準液中でのピークが確認できず、対象から除外した。

3. 分析方法

検体はそれぞれ、厚生省告示 370 号²⁾に従い、必要に応じて種等を取り除いた後、包丁で細かく切り、ミキサーを用いて均一化した。均一化試料は、袋に小分け冷凍し、試験前日に冷蔵庫に移して解凍した。農薬成分の抽出、精製は厚生労働省通知法³⁾に基づく当所の標準作業書（SOP）に従った。ただし、最後の濃縮操作の前に、GC/MS 内部標準として d10-フェナントレン、d12-ペリレンおよび内部標準物質混合原液 3（関東化学製）を加えた。分析条件は表 1 のとおりとした。

表 1 GC/MS 測定条件

機種：JEOL JMS-K9
カラム：HP-5MS
カラム温度：80℃(2分)→30℃/分→180℃(1分)→2℃/分→200℃(0分)→3℃/分→280℃(8分)
注入口温度：250℃
インターフェース温度：250℃
イオン源温度：200℃
キャリアガス（流速）：He(1.0 ml/min)
イオン化モード（電圧）：EI(70 eV)
注入方法：パルスドスプリットレス
注入量：3 µl

表2. 妥当性評価のパラメータおよびそれぞれの目標値または許容範囲

パラメータ	許容範囲または目標値
選択性	定量限界 ≤ 基準値1/3の場合：妨害ピーク < 基準値濃度に相当するピークの1/10 定量限界 > 基準値1/3の場合：妨害ピーク < 定量限界濃度に相当するピークの1/3 基準値が不検出の場合：妨害ピーク < 定量限界濃度に相当するピークの1/3
真度および精度	0.01 ppm添加回収試験において 真度（回収率）：70% 以上 120%以下 併行精度（RSD）：25%未満 室内精度（RSD）：30%未満 0.1 ppm添加回収試験において 真度（回収率）：70% 以上 120%以下 併行精度（RSD）：15%未満 室内精度（RSD）：20%未満
定量限界	（真度および精度が目標値を満たした上で） 基準値が定量限界と一致している場合あるいは農薬等の残留基準告示において「不検出」とされる場合 定量限界濃度に対応する濃度から得られるピークは、S/N比 ≥ 10であること。

4. 妥当性評価方法

妥当性評価試験は、ガイドラインに従って行い、ブランク試料に対して各農薬を試料中濃度 0.01 ppm および 0.1 ppm となるように添加し、30分以上経過してから試験を実施した。ただし、市販混合標準液中の濃度が5倍である農薬（アセタミプリド、アセフェート、メタミドホス）は添加濃度も5倍となった。添加回収試験は1人2併行5日間行い、その結果から、真度および精度を求めた。結果については、一元配置の分散分析による解析を行い、併行精度と室内精度を求めた。データ解析にはExcelの分析ツールおよびマクロ機能を用いた。

定量限界および選択性については、ブランク試料および標準液の測定結果から判断した。ただし、添加回収試験の添加濃度を考慮し、基準値が 0.1 ppm 超過の農薬に対しては、基準値濃度ではなく、0.1 ppm（アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは 0.5 ppm）相当の濃度の標準液の面積との比較で選択性の判断を行い、基準値が 0.01 ppm（アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは 0.05 ppm）未満の農薬については、今回の試験では妥当性が確認できないと考え、対象から外した。

得られた真度、精度、定量限界、選択性の値は、ガイドラインに基づき評価した。表2に、ガイドラインに基づく各パラメータの許容範囲または目標値について示す。なお、代謝物については、代謝前の物質の基準値による評価を行った。

Ⅲ 結果

1. 内部標準物質について

当所で行っている残留農薬分析は、内部標準物質として、d10-フェナントレン、d12-ペリレンおよび内部標準物

質混合原液(d10-アントラセン, 9-プロモフェナントレン, d12-クリセン)を加えている。これは、最終量が 1ml と少量であることから、定容時の誤差を少なくすることと、いわゆるマトリックス効果により保持時間の長い農薬が過大評価されるのを防ぐことを目的としている。マトリックス効果とは、ガスクロマトグラフィー内部へのマトリックス（夾雑物）の吸着により、見かけの定量値が変化する現象を言う。農薬分析においては、定量限界に近い低濃度の成分の分析やキャピラリカラムへの保持時間の長い成分において、試料に含まれる目的物質が過大に定量される現象が見られる。今回の添加回収試験においても、農薬 0.01 ppm 添加時と 0.1 ppm 添加時の真度では、0.01 ppm 添加時の方が真度が高くなっており、また、保持時間が長い物質ほど、真度が高くなる傾向が見られた。

今回の妥当性評価は、まず d10-フェナントレン、d12-ペリレンによる内部標準法および絶対検量線法の3通りで真度、精度を求めた。真度については、d10-フェナントレンが最も高く、次点が絶対検量線法となり、d-12 ペリレンによる真度が最も低い傾向が見られた。これは、ペリレン自体の保持時間が長いこと、マトリックス効果の影響を受けて試料液中のピーク面積が過大となり、相対的に農薬の定量値が低くなったことによるものと思われる。また、精度については、d12-ペリレンのばらつきが最も少なく、次いで d10-フェナントレン、絶対検量線法となった。

2. 妥当性確認結果

表3に妥当性評価試験結果の真度について、A（70%以上 120%以下）、B-1（50%以上 70%未満）、B-2（120%以上）、C（50%未満）の4通りに分けて一覧を示した。選択性、定量限界が許容範囲外となったもの、基準値が

表3. 残留農薬分析法の妥当性確認試験結果一覧

Ph10: d10-フェナントレンを内部標準として計算. P12: d12-ペリレンを内部標準として計算.

A: 真度70%以上120%以下. B-1: 真度50%以上70%未満. B-2: 真度120%以上超過. C: 真度50%未満.

—: 選択性、定量限界が許容範囲外である、もしくは基準値が低すぎるなどの理由で妥当性確認ができなかったもの.

斜体および枠付: 精度が目標値を満たさなかったもの.

農薬名	ゴーヤー			マンゴー			カラシナ			未成熟インゲン			備考
	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	
1,1-ジクロロ-2,2-ビス (4-エチルフェニル) エタン	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
2-(1-ナフチル) アセタミド	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
3-ヒドロキシカルボフラン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
EPN	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
EPTC	Ph10	C	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	
p,p'-DDE	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
p,p'-DDD	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
TCMTB	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	A	A	
XMC	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
δ-BHC	—	—	—	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
アクリナトリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
アザコナゾール	P12	A	B-1	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
アジンホスメチル	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	Ph10	C	C	
アセタミプリド	P12	A	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	5倍量添加
アセトクロール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
アセフェート	Ph10	B-2	B-1	—	—	—	Ph10	A	B-1	Ph10	A	C	5倍量添加
アトラジン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
アニロホス	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	Ph10	A	A	
アメトリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
アラクロール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
アラマイト	—	—	—	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	A	A	
アレスリン	P12	A	B-1	P12	A	B-1	P12	A	B-1	P12	A	A	
イサゾホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
イソキサチオン	P12	A	A	Ph10	A	A	Ph10	C	A	Ph10	B-2	A	
イソフェンホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
イソフェンホスオキソン	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	
イソプロカルブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
イソプロチオラン	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	B-1	P12	A	A	
イプロジオン	Ph10	B-2	B-1	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
イプロベンホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	B-1	P12	A	B-1	
イマザメタベンズ	P12	A	B-1	Ph10	A	A	—	—	—	P12	A	A	
メチルエステル	P12	A	B-1	Ph10	A	A	—	—	—	P12	A	A	
イミベンコナゾール	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
イミベンコナゾール	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
脱ベンジル体	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ウニコナゾールP	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
エスプロカルブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
エタルフルラリン	Ph10	A	B-1	Ph10	B-1	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	A	B-1	
エチオフェンカルブ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
エチオン	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
エディフェンホス	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	A	A	P12	B-2	A	
エトキサゾール	Ph10	B-2	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
エトフェンブロックス	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	
エトフメセート	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	A	
エトプロホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
エトリムホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
エボキシコナゾール	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
α-エンドスルファン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
β-エンドスルファン	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	
エンドスルファンスル	Ph10	B-2	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ファート	Ph10	B-2	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
オキサジアゾン	P12	A	B-1	P12	A	B-1	P12	A	B-1	P12	A	A	
オキサジキシル	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	
オキシフルオルフェン	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
カズサホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
カフェンストロール	—	—	—	—	—	—	P12	B-2	A	P12	B-2	A	
カプタホール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	P12	B-2	A	
カルバリル	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
カルフェントラゾンエチル	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	
カルボキシ	Ph10	C	C	Ph10	A	B-1	Ph10	B-1	C	Ph10	C	C	
カルボフラン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
キナルホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
キノキシフェン	P12	A	B-1	P12	A	B-1	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
キノクラミン	P12	A	B-1	P12	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
キノメチオネート	Ph10	C	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	

表3. 続き.

農薬名	ゴーヤー			マンゴー			カラシナ			未成熟インゲン			備考
	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	
キントゼン	Ph10	A	B-1	Ph10	B-1	B-1	—	—	—	Ph10	A	B-1	
クレソキシムメチル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
クロゾリネート	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
クロマゾン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
クロルエトキシホス	Ph10	B-1	B-1	Ph10	C	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	
クロルタールジメチル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
クロルピリホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
クロルピリホスメチル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
クロルフェナピル	Ph10	B-2	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
クロルフェンソン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
クロルフェンビンホス	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
クロルブファム	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
クロルプロファム	Ph10	A	A	—	—	—	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
クロルベンサイド	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
クロロベンジレート	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
クロロネブ	Ph10	B-1	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	
シアナジン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
シアノホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジエトフェンカルブ	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
ジオキサチン	Ph10	A	A	Ph10	B-1	B-1	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジクロシメット	—	—	—	Ph10	A	A	Ph10	A	B-1	P12	A	A	
ジクロトホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ジクロフェンチオン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジクロフルアニド	—	—	—	—	—	—	Ph10	C	C	Ph10	C	C	
ジクロホップメチル	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ジクロラン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジクロルボス	Ph10	C	C	Ph10	C	C	—	—	—	Ph10	C	C	
ジコホール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジスルホトン	Ph10	C	C	Ph10	B-1	B-1	Ph10	C	B-1	Ph10	C	C	
ジスルホトンスルホン	P12	B-2	B-1	P12	B-2	A	Ph10	B-2	A	P12	B-2	B-1	
シニドシエチル	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	
シハロトリン	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
シハロホップブチル	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	A	A	
ジフェナミド	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジフェノコナゾール	—	—	—	P12	A	A	P12	A	A	P12	B-2	A	
シフルトリン	P12	B-2	A	—	—	—	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	
ジフルフェニカン	—	—	—	—	—	—	P12	A	A	—	—	—	
シプロコナゾール	P12	A	B-1	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
シベルメトリン	P12	A	B-1	P12	B-2	A	P12	A	A	—	—	—	
シマジン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジメタメトリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジメチピン	Ph10	A	A	P12	A	B-1	P12	A	B-1	P12	A	B-1	
ジメチルビンホス	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ジメテナミド	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジメトエート	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	
シメトリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ジメピペレート	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
シラフルオフェン	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	
スピロキサミン	Ph10	C	C	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
スピロジクロフェン	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ゾキサミド	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	
ターバシル	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	B-1	
ダイアジノン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ダイアレート	Ph10	A	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	A	B-1	
チオベンカルブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
チオメトン	Ph10	C	C	P12	C	C	Ph10	B-1	B-1	Ph10	C	C	
チフルザミド	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
テクナゼン	Ph10	B-1	B-1	Ph10	C	C	Ph10	C	C	Ph10	C	C	
テトラクロルビンホス	P12	A	A	P12	B-2	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	
テトラコナゾール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
テトラジホン	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
テニルクロール	P12	A	A	P12	A	A	—	—	—	P12	A	A	
テブコナゾール	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	
テブフェンピラド	Ph10	B-2	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
テフルトリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
デメトン-S-メチル	Ph10	C	C	Ph10	A	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	C	C	
デルタメトリン	P12	A	A	P12	B-2	A	Ph10	B-2	A	P12	B-2	B-2	

表3. 続き.

農薬名	ゴーヤー			マンゴー			カラシナ			未成熟インゲン			備考
	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	
テルブトリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
テルブホス		—	—	Ph10	B-1	B-1	Ph10	A	B-1		—	—	
トリアジメノール	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
トリアジメホソ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
トリアゾホス		—	—	P12	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	
トリアレート	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
トリシクラゾール	Ph10	A	A	Ph10	C	C	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
トリブホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
トリフルラリン	P12	A	B-1	Ph10	B-1	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	A	A	
トリフロキシストロピン	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	
トルクロホスメチル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
トルフェンピラド	P12	A	B-1	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	B-2	A	
ナプロバミド	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ニトロタールイソプロピル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ノルフルラゾン	P12	A	B-1	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
バクプロトラゾール		—	—	P12	A	A		—	—	P12	B-2	A	
パラチオン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
パラチオンメチル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
ハルフェンプロックス	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ピコリナフェン	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ピテルタノール	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	A	A	
ピフェノックス	P12	A	A		—	—		—	—		—	—	
ピフェントリン	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ピペロニルブトキシド	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	
ピペロホス	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ピラクロホス	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	
ピラゾホス	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	
ピラフルフェンエチル	P12	A	B-1	P12	A	A	P12	A	B-1	P12	A	A	
ピリダフェンチオン	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ピリダベン	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	
E-ピリフェノックス	Ph10	A	A	Ph10	A	B-1	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
Z-ピリフェノックス	P12	A	B-1	Ph10	A	A		—	—	Ph10	A	A	
ピリブチカルブ	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ピリプロキシフェン	P12	B-2	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	
ピリミカーブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ピリミジフェン	Ph10	A	B-1	P12	C	C	Ph10	A	A	Ph10	C	C	
E-ピリミノバックメチル	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
Z-ピリミノバックメチル	P12	A	A	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	
ピリミホスメチル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ピリメタニル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ピロキロン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ピンクロゾリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フィプロニル		—	—	Ph10	A	A	Ph10	A	A		—	—	
フェナミホス	P12	A	C	P12	A	B-1	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
フェナリモル	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
フェニトロチオン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フェノキサニル	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	P12	A	A	
フェノチオカルブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フェノトリン	P12	A	A		—	—	P12	A	A	Ph10	A	A	
フェノブカルブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フェンアミドン	P12	A	A	P12	B-2	A	Ph10	B-2	A	P12	A	B-1	
フェンクロルホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フェンスルホチオン	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
フェンチオン	P12	B-1	C	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フェントエート	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フェンバレレート	P12	A	A		—	—	Ph10	B-2	A	P12	B-2	A	
フェンブコナゾール	P12	A	A	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	
フェンプロバトリン	P12	A	A	P12	B-2	B-2	P12	A	A	P12	A	A	
フェンプロピモルフ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フサライド	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ブタクロール	P12	A	B-1	P12	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
ブタミホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ブチレート		—	—		—	—	Ph10	C	C	Ph10	C	C	
ブプリメート	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
ブプロフェジン	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
フラムブロップメチル	Ph10	A	A	P12	A	B-1	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
フルアクリピリム	P12	A	B-1	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	

表3. 続き.

農薬名	ゴーヤー			マンゴー			カラシナ			未成熟インゲン			備考
	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	IS	0.01	0.1	
フルキンコナゾール	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	A	A	P12	A	A	
フルジオキサソニル	Ph10	B-2	A	P12	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フルシトリネート	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
フルシラゾール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
フルチアセットメチル	Ph10	A	A		—	—	P12	A	A	P12	A	A	
フルトラニル	P12	A	B-1	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	
フルトリアホール	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
フルバリネート	P12	A	B-1		—	—	P12	A	A	P12	A	A	
フルフェンピルエチル	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	B-1	P12	A	A	
フルミオキサジン		—	—	Ph10	B-2	A	P12	A	A	P12	B-2	A	
フルミクロラックペンチル	P12	A	B-1	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	B-2	A	
フルリドン	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	
ブレチラクロール	P12	A	B-1	P12	A	B-1	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
ブロシミドン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	B-1	A	Ph10	A	A	
プロチオホス	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
プロパクロール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
プロバジン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
プロパニル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
プロパホス	P12	A	C	P12	A	B-1	P12	A	A	Ph10	A	A	
プロパルギット	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	
プロピコナゾール	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
プロピザミド	Ph10	A	A		—	—	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
プロヒドロジャスモン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
プロフェノホス	P12	A	B-1	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	A	A	
プロボキスル	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
プロマシル	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
プロメトリン	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	P12	B-2	B-1		—	—	
プロモブチド	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
プロモプロピレート	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	
プロモホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
プロモホスエチル	P12	A	A	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ヘキサコナゾール	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ヘキサジン	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	B-2	A	
ベナラキシル	Ph10	B-2	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
ベノキサコール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ベルメトリン	P12	B-2	A	P12	B-2	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	
ペンコナゾール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ペンダイオカルブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ペンディメタリン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ベンフルラリン	Ph10	A	B-1	Ph10	B-1	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	A	A	
ベンフレセート	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
ホサロン	P12	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	
ホスチアゼート	P12	A	A	P12	B-2	A	Ph10	B-2	A	P12	B-2	A	
ホスファミドン	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	A	A	
ホスメット	P12	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	Ph10	B-2	A	
ホレート	Ph10	A	B-1		—	—	Ph10	A	A	P12	A	B-1	
ホルモチオン	Ph10	B-1	C	Ph10	B-1	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	B-1	B-1	
マラチオン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
マイクロブタニル	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	Ph10	B-2	A	P12	A	A	
メカルバム	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
メタミドホス	Ph10	B-1	C		—	—	Ph10	B-1	C	Ph10	C	C	5倍量添加
メタラキシル	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
メチオカルブ	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
メチダチオン	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
メトキシクロール	P12	A	A	P12	A	A	Ph10	B-2	A	Ph10	A	A	
メトプレン	Ph10	C	A	Ph10	B-1	A	Ph10	C	B-1	Ph10	A	A	
E-メトミノストロビン	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
Z-メトミノストロビン	P12	A	B-1	Ph10	A	A	P12	A	B-1	Ph10	A	A	
メトラクロール	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	Ph10	A	A	
メビホス	Ph10	B-1	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	A	B-1	Ph10	B-1	B-1	
メフェナセット		—	—	P12	B-2	A	P12	B-2	A		—	—	
メフェンピルジエチル	P12	A	A	P12	A	A	P12	B-2	A	P12	B-2	A	
メプロニル	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	
モノクロトホス	Ph10	A	A	Ph10	A	A		—	—	Ph10	A	A	
レスメトリン	Ph10	C	C	Ph10	B-2	A	Ph10	B-1	C	Ph10	C	C	
レナシル	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	P12	A	A	

表4. 残留農薬分析法の妥当性確認結果まとめ

	ゴーヤー	マンゴー	カラシナ	未成熟インゲン
妥当性が確認された農薬総数	195	193	180	200
0.01 ppm添加時, 0.1 ppm添加時ともに 全てのパラメータが許容範囲(目標値)内 であったもの	165	183	156	193
基準値が0.01 ppmで0.01 ppm添加時の パラメータのみが許容範囲(目標値)内 であったもの	27	7	19	4
基準値が0.1 ppmで0.1 ppm添加時の パラメータのみが許容範囲(目標値)内 であったもの	3	3	5	3
妥当性は確認されなかったが、定量限界 以下の場合残留基準値以下であると の判断は可能と思われるもの	36	39	59	36
0.01 ppm添加時, 0.1 ppm添加時ともに 真度が50~70%もしくは120%以上 であり、他のパラメータが許容範囲 (目標値)内であったもの	35	37	59	36
基準値が0.1 ppm超過で0.1 ppm 添加時のパラメータのみが許容範囲 (目標値)内であったもの	1	2	0	0
真度が50%以下もしくは、その他の パラメータが許容範囲(目標値)外 であったもの	31	30	23	26
基準値が添加濃度を下回ったもの	2	3	0	3
定量限界が基準値未満となったもの	2	1	1	1
選択性が許容範囲外であったもの	12	13	9	4
真度が50%以下又は精度が目標値 を満たさなかったもの	15	13	13	18

添加濃度を下回ったものについては、真度評価を行わなかった。また、精度が目標値を満たさなかったものは、斜体で示した。内部標準物質は、真度および精度ができるだけ目標値に近くなるものを選択した。2つの内部標準がともに目標値を満たす場合は、d10-フェナントレンを優先した。今回、絶対検量線法については、精度、真度ともに内部標準法を上回る農薬がなかったため、使用しなかった。

真度は0.01 ppm添加時に1~2割の農薬で120%を超えた。これは、前述したようにマトリックス効果の影響であると見られる。0.1 ppm添加時には逆に、1~2割の農薬で50%を切る結果となった。また、基準値が0.1 ppm以上の農薬については、妨害ピーク面積が0.1 ppm標準液ピーク面積の1/10をわずかに下回り、選択性では許容範囲内となるものの、0.01 ppm添加時の真度が正しく判断できないものが見られた。

表4に農産物ごとの集計結果を示す。ガイドラインによれば、添加濃度は基準値もしくは、一斉試験法の場合は「各農薬等の基準値に近い一定の濃度」および一律基準の2濃度とすることもできるとされている。今回、添加回収試験を2濃度で行ったが、基準値が0.01 ppmもしくは0.1 ppmのものは、基準値1濃度による判断も併せて行い、妥当性を確認した。妥当性が確認できたものは、今回評価を行った262農薬のうち180~200農薬となった。

妥当性確認ができなかった農薬についても、真度以外のパラメータが許容範囲または目標値を満たしており、真度が50%以上だったものについては、正確に定量することは困難であるが、定量限界以下であれば基準値以下であるとの判断は可能と考えられる。さらに、基準値が0.1 ppmを超える農薬で妨害ピークにより0.01 ppmの真度が目標値を満たさなかったものも、基準値以下の判断は問題ないものと思われる。この条件を満たす農薬は、35~59農薬となった。

基準値が添加濃度(0.01 ppm, アセタミプリド, アセフェート, メタミドホスは0.05 ppm)を下回った農薬は0~3種類であり、一部の農産物でジフルフェニカン, テルブホス, フィプロニルの基準値が0.01 ppmを, アセフェート, メタミドホスの基準値が0.05 ppmを下回った。SN比から求めた定量限界が基準値を上回っている農薬は1~2種類で, アラマイト, カプタホール, ビフェノックスが感度不足となった。選択性については、農産物ごとに異なる農薬が許容範囲外とされたが、エチオフェンカルブは全ての農産物で許容範囲外となった。

精度が目標値を満たさないもしくは真度が50%未満の農薬は、13~18種類となった。精度が目標値を満たさなかった農薬の多くは、真度も目標値を満たさなかった。EPTC, カルボキシシン, キノメチオネート, クロルエトキシホス, クロロネブ, ジクロルボス, ジスルホトン, チ

オメトン, テクナゼン, デメトン-S-メチル, メタミドホス, レスメトリンについては, 3種以上の農産物で, この2つのパラメータが目標値を満たさなかった.

IV 参考文献

1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部 (2010) 食品に残留する農薬, 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について. 平成

22年12月24日食安発1224第1号.

2) 厚生省 (1959) 食品, 添加物等の規格基準. 昭和34年12月厚生省告示第370号.

3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部 (2005) 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 (一部改正). 平成17年11月29日食安発第1129002号.