

徳島県における QuEChERS 法を用いた残留農薬検査法の検討

徳島県立保健製薬環境センター

中村 哲也・富永 智子・長谷 良子

Pesticide Residue Analysis using QuEChERS Method in Tokushima Prefecture

Tetsuya NAKAMURA, Tomoko TOMINAGA and Ryoko HASE

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

当センターでは、農産物、農産物加工品を対象とした残留農薬検査を実施している。しかし、前処理法（以下「当所スクリーニング法」という。）は煩雑であり、迅速性に課題があった。本研究は、当センターにおける残留農薬検査に、QuEChERS 法を導入し、より迅速化、簡便化された試験法について検討することを目的とした。抽出工程に QuEChERS 法を導入し、精製工程に固相抽出ミニカラムを用いた前処理法（以下「QuEChERS 導入法」という。）について検討した。農薬 141 項目、4 品目（かんしょ、キャベツ、ほうれんそう、すだち）を対象とした妥当性評価試験を実施した結果、かんしょとほうれんそうは 98 項目、キャベツは 99 項目、すだちは 106 項目の妥当性が確認された。QuEChERS 導入法は、当所スクリーニング法に近い項目数で妥当性が確認されたこと、より迅速で簡便な手法であることから、その有用性が示唆された。

Key words : 残留農薬 pesticide residue, QuEChERS 法 QuEChERS method, 妥当性確認 validation

I はじめに

食品中に残留する農薬等が、人の健康に害を及ぼすことのないよう、全ての農薬等について、残留基準が設定されている¹⁾。消費者の「食の安全・安心」に対する関心が高まるなか、安全・安心な農作物を提供するためには、多成分の残留農薬を迅速かつ正確に分析する技術が求められている。

徳島県における食品中の有害物質等の検査は、「徳島県食品衛生監視指導計画」に基づき実施され、当センターでは、主に農産物²⁾、農産物加工品を対象とした残留農薬検査を中心に実施している。一斉分析法として、既報³⁾に準じた前処理法を用いているが、迅速性に課題があった。

近年、残留農薬検査の前処理法として QuEChERS 法が注目されている。同法は、抽出、塩析、脱水を同時に行った後、分散固相抽出で精製を行う簡便で迅速な一斉分析法であり、2003年に米国で最初に報告された⁴⁾。しかし、QuEChERS 法による振とう抽出は抽出効率が低くなることや、分散型固相抽出による精製が不十分になるといった欠点が指摘されてい

る⁵⁾。そのため、近年では QuEChERS 法をベースとして、独自に応用した方法が報告されている⁶⁾。いずれの試験法も、新しい試験法により法適合性を判断するためには、「食品中に残留する農薬等の妥当性評価ガイドライン」（以下「妥当性評価ガイドライン」という。）に基づき、食品及び農薬ごとの妥当性確認が要求されている⁷⁾。

本研究は、当センターにおける残留農薬検査に QuEChERS 法の導入を検討するとともに、現行のスクリーニング法と比較し、より迅速化、簡便化された試験法について考案することを目的とした。本稿では、予備試験に基づく検討から、妥当性評価試験の結果について報告する。

II 方法

1 試料

分析対象品目は、当所スクリーニング法で、妥当性評価が終了している、かんしょ、キャベツ、ほうれんそう、すだちとした。かんしょ、キャベツ、ほうれんそうは、「徳島県食

品衛生監視指導計画」に基づき収去または買上され、残留農薬検査に供された農産物を使用した。すだちは、ブランク試料の入手が困難であったため、職員が家庭栽培したものを使用した。

2 検査対象農薬

当所スクリーニング法で検査を実施している141項目を対象とした。内訳は、殺虫剤84項目、殺菌剤39項目、除草剤17項目、成長調整剤1項目である²⁾。

3 試薬

(1) 農薬標準品

混合標準液として、農薬混合標準液63及び79（関東化学株式会社製）を用いた。その他の標準品は、富士フィルム和光純薬株式会社または関東化学株式会社の残留農薬分析用標準品もしくはその同等品を用いた。

(2) その他

アセトニトリル、トルエン、アセトン、ヘキサン、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を、メタノールはHPLC用を、酢酸アンモニウムは特級を用いた（富士フィルム和光純薬株式会社製または関東化学株式会社製）。

QuEChERS抽出キットは、EN15662メソッド抽出キット（硫酸マグネシウム4g、塩化ナトリウム1g、クエン酸ナトリウム1g、クエン酸二ナトリウム1.5水和物0.5g/包、Agilent Technologies社製）を使用した。

精製用カラムは、オクタデシルシリル化シリカゲル（C18）カラム（IsoluteC18（EC）2g、6mL、Biotage社製）及びグラファイトカーボン（GCB）/PSA積層カラム（ENVI-Carb II/PSA 500mg/500mg、6mL、SPELCO社製）を使用した。

4 器具及び機器

均一化には、フードプロセッサ（松下電器産業株式会社製）を用いた。ポリプロピレン製50mL遠心チューブ（CORNING LIFE SCIENCES社製）、50mLチューブ用セラミックホモジナイザ（Agilent Technologies社製）、高速ホモジナイザーは、PolytronPT3100または3100D（KINEMATICA社製）を用いた。遠心分離機は、KUBOTA5930（株式会社久保田製作所製）を用いた。

5 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ・タンデム型質量分析装置（以下「GC-MS/MS」という。）は、7890GC/7000B（Agilent Technologies社製）を用いた。高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析装置（以下「LC-MS/MS」という。）は、予備試験で、HPLC部 NANOSPACE SI-2（資生堂社製）、MS部 TSQ Quantum Ultra（Thermo Fisher Scientific社製）を、

妥当性評価試験で、ExionLC AC/QTRAP4500（SCIEX社製）を用いた。

GC-MS/MS（7890GC/7000B）とLC-MS/MS（NANOSPACE SI-2, TSQ Quantum Ultra）の測定条件は、既報²⁾のとおりである。LC-MS/MS（ExionLC AC/QTRAP4500）の測定条件は、次のとおりである。

(HPLC部)

カラム：Inert Sustain AQ-C18（2.1mm I.D. × 100mm, 粒子径1.9µm）

カラム温度：40°C

移動相：A液 10mM 酢酸アンモニウム水溶液、

B液 メタノール

グラジエント組成 A:B：95:5（0min）→（0.75min）→ 80:20→（2.25min）→55:45→（19min）→2:98（4min）→（0.1min）→95:5（5.9min）

流速：200µL/min

注入量：1µL

(MS部)

イオン化法：ESI（+）/（-）

測定モード：Scheduled MRM

イオンスプレー電圧：5500V（+）/ -4500V（-）

Curtain Gas：35psi

Collision Gas：10psi

Capillary Temperature：450°C

Ion Source Gas1：60psi

Ion Source Gas2：70psi

6 標準溶液の調製

各農薬標準品を1,000µg/mLになるようにアセトンまたはメタノールで溶解して農薬標準原液とした。農薬混合標準溶液は、各農薬標準原液を混合し、GC-MS/MS用は、20µg/mL（一部40µg/mL）、LC-MS/MS用は、10µg/mLになるようにアセトンで調製した。GC-MS/MS用混合標準溶液は、これを農薬混合標準液63及び79と適宜混合し、アセトンで希釈して、各成分1µg/mLとした。さらに、ヘキサン4：アセトン1の比率で適宜希釈して、検量線用溶液（8, 20, 40, 60ng/mL）を作成した。マトリックス標準液は、試験液と同様の手法で抽出、精製を行った試料由来のマトリックス試料液を用いて、検量線用溶液（8, 20, 40, 60ng/mL）を作成した。なお、添加するマトリックス濃度は、測定する試験液の濃縮度に合わせて調製した。LC-MS/MS用混合標準溶液は、メタノールで適宜希釈して、検量線用溶液（5, 10, 20, 50ng/mL）を作成した。

7 前処理法の検討

抽出工程にQuEChERS法を導入し、精製工程は、当所スクリーニング法に準じて固相抽出ミニカラムを用いた。次に示

す3通りの方法(A法, B法, C法)について検討した(図1)。

(1) 抽出工程

フードプロセッサで均一化した試料10.0gを50mLのポリプロピレン製遠心管に精秤した。これにアセトニトリルを正確に10mL加え、振とう(セラミックホモジナイザー入り, A法), または高速ホモジナイザー(B法, C法)を用いて1分間抽出した。次に抽出キット1包を添加し1分間振とうした後、遠心分離(4000rpm, 5分間)した。得られた上清を抽出液とした。

なお、試料がかんきつ類の場合、アセトニトリルを加えた後、酢酸ナトリウムを適宜添加しpHを5-5.5に調製した。

(2) 精製工程

① A法, B法

あらかじめアセトニトリル10mLでコンディショニングしたC18カラムに、抽出液4mLを負荷し、アセトニトリル10mLで溶出した。抽出液を注入した際の通過液と溶出液は、30mLの比色管に回収し、アセトニトリルで正確に18mLに定容した。これに、トルエンを6mL加えて計24mL(アセトニトリル-トルエン(3:1)混合溶液)とした。これを、あらかじめアセトニトリル-トルエン(3:1)混合溶液20mLでコンディショニングしたGCB/PSA積層カラムに全量注入し、アセトニトリル-トルエン(3:1)混合溶液20mLで溶出した。抽出液を注入した際の通過液と溶出液は、50mLのナス型フラスコに回収した。

② C法

既報⁹⁾を参考にして、GCB/PSA積層カラムの上方にC18カラムを接続して使用した。あらかじめC18カラム及びGCB/PSA積層カラムは、それぞれアセトニトリル10mL及びアセトニトリル-トルエン(3:1)混合溶液20mLでコンディショニングした後、連結して用いた。これに抽出液4mLを負荷し、アセトニトリル10mLで溶出した。溶出後、C18カラムを取り除き、残ったGCB/PSA積層カラムに対してアセトニトリル-トルエン(3:1)混合溶液20mLで溶出した。抽出液を注入した際の通過液と溶出液は、50mLのナス型フラスコに回収した。

(3) 試験溶液調製

ナス型フラスコに回収した溶液は、40℃以下の水浴上で減圧濃縮した。乾固手前で減圧濃縮を終了し、残余の溶媒は、窒素気流下で除去し、ヘキサン-アセトン(4:1)混合溶液で2mLに定容した(GC-MS/MS試験溶液, 2倍濃縮液)。次に、GC-MS/MS試験溶液を別の試験管に正確に0.5mL採取し、窒素気流下で乾固した。これをメタノールで1mLに定容した(LC-MS/MS試験溶液, 等倍濃縮液)。

試料秤量

10.0g (50mL 遠心管)

抽出

アセトニトリル 10mL 添加

<A法>

1分間 振とう (セラミックホモジナイザー入り)

<B法, C法>

1分間 ホモジナイズ (高速ホモジナイザー)

脱水・塩析

抽出キット1包 (硫酸マグネシウム4g, 塩化ナトリウム1g, クエン酸ナトリウム1g, クエン酸二ナトリウム1.5水和物0.5g) 添加

1分間 振とう

遠心分離 (4000rpm, 5分間)

精製

<A法, B法>

上清4mL分取 (抽出液)

C18カラムに負荷

アセトニトリル10mLで溶出

回収液の溶媒組成をアセトニトリル-トルエン(3:1)に調製

GC/PSAカラムに負荷

アセトニトリル-トルエン(3:1)混合溶液20mLで溶出

<C法>

上清4mL分取 (抽出液)

C18カラム及びGC/PSAカラムの連結カラムに負荷

アセトニトリル10mLで溶出

C18カラムを取り外す

アセトニトリル-トルエン(3:1)混合溶液20mLで溶出

試験溶液調製

濃縮

ヘキサン-アセトン(4:1)混合溶液で2mLに定容 (GC-MS/MS試験溶液)

0.5mL分取

窒素気流下で乾固

メタノールで1mLに定容 (LC-MS/MS試験溶液)

図1 前処理工程 (QuEChERS導入法)

8 予備試験

妥当性評価に用いる前処理法を決定するため、添加回収試験による予備試験を実施した。試料(かんしょ)に、各農薬の濃度が0.01µg/gとなるよう添加し、30分以上経過後に、3通りの前処理法(A法, B法, C法)で試験溶液の調製を行った(各n=3)。

測定化合物(GC-MS/MSで129化合物, LC-MS/MSで42化合物)について、真度と選択性を評価した。真度は、試験結果の平均値の添加濃度に対する比を求めて算出し、70%未満, 70~120%, 120%超過の3群に分類した。

GC-MS/MS測定化合物については、溶媒検量線とマトリックス検量線の両者を比較した。LC-MS/MS測定化合物については、溶媒検量線を用いた。

また、GC-MS/MS測定化合物については、溶媒標準溶液と試料マトリックス添加標準溶液(いずれも60ng/mL)の測定データを用いて、次式に示すピーク面積比によりマトリックス効果を検証した。

$$\text{ピーク面積比(\%)} = a \div b \times 100$$

a: マトリックス標準溶液を測定し得られたピーク面積

b: 溶媒標準溶液を測定し得られたピーク面積

選択性は、ブランク溶液の測定を行い、定量を妨害するピーク（妨害ピーク）がないことを確認した。妨害ピークの許容範囲は、妥当性評価ガイドラインに準じて、定量限界濃度に相当するピークの1/3未満とした。

当所スクリーニング法との比較のため、過去に当センターで実施された妥当性評価試験の結果を後方視的に調査した。

9 妥当性評価

試料（かんしょ、キャベツ、ほうれんそう、すだち）に、各農薬の濃度が0.01 µg/g及び0.1 µg/gになるよう添加した。添加後、30分以上経過後に、予備試験で決定した前処理法で試験溶液の調製を行った。妥当性評価は、ガイドラインに示された枝分かれ実験計画に従い、3名で1日2併行試験を2日間行った。

測定化合物を、農薬項目別に分類し、計141項目を評価した。基準値に近い濃度で、妥当性評価ガイドラインの要求項目（選択性、真度、併行精度、室内精度、定量限界）と当センターの標準作業書の要求事項（検量線、保持時間）の全てを満たした場合、総合評価で適合とした。真度の目標値は、70～120%とした。併行精度と室内精度の目標値は、添加濃度が0.1 µg/gの場合は、それぞれ15%未満、20%未満、0.01 µg/gの場合は、25%未満、30%未満とした。定量限界は、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」とされる場合に該当するカプタホールについて、定量限界濃度のS/N比が10以上であることを確認した。なお、GC-MS/MSとLC-MS/MSの両機種で評価した11項目については、一方が適合した場合、総合評価で適合とした。

当所スクリーニング法との比較のため、過去に当センターで実施された妥当性評価試験の結果を後方視的に調査した。

10 前処理法の簡便性評価

当所スクリーニング法とQuEChERS導入法について、前処理工程の簡便性等を評価した。評価指標は、操作時間、洗浄器具数、試薬コスト、アセトニトリル使用量とした。

操作時間は、すだちの妥当性評価試験を調査した。洗浄器具は、洗浄して繰り返し使用する器具のほか、前もってヘキササン洗浄して使用する使い捨てのパストゥールピペットを含めた。試薬コストは、溶媒や固相抽出ミニカラム等の価格を購入実績から算出した。アセトニトリル使用量は、抽出から精製までに要する量を調査した。

III 結果及び考察

1 予備試験

選択性は、A法、B法、C法のいずれも、トリクロロホンを除く全ての測定化合物で、妥当性評価ガイドラインに基づ

く評価を満たした。

真度を表1に示した。GC-MS/MS測定化合物について、溶媒検量線を用いてA法とB法を当所スクリーニング法と比較したところ、真度が70～120%の目標値に適合した化合物数はA法が多かった。しかし、いずれの方法も120%を超過した化合物が多く認められた。GC-MS/MSによる測定は、試料由来成分の影響により定量値が実際の濃度より大きくなる、マトリックス効果を考慮する必要があるとされる^{9,11)}。そこで、C法を含めてマトリックス検量線を用いて再評価した。その結果、B法とC法は、当所スクリーニング法に近い化合物数で真度の目標値を満たした。

B法とC法について、溶媒標準溶液と試料マトリックス添加標準溶液のピーク面積比により、マトリックス効果を検証したところ、それぞれ122化合物、121化合物で面積比が120%を超過した。溶媒検量線による定量では、正確な分析値が得られないことが示唆された。そこで、妥当性評価試験におけるGC-MS/MS測定は、マトリックス検量線を適用することとした。

LC-MS/MS測定化合物については、いずれの方法でも、当所スクリーニング法に近い化合物数で真度の目標値を満たした。

なお、QuEChERS法による振とう抽出は、抽出効率が低くなることが懸念されており、高速ホモジナイザーを使用している報告が散見される^{5,8)}。

以上のことから、抽出効率を確保し、精製工程をより簡便化したC法を既報⁸⁾に準じた前処理法としてQuEChERS導入法に決定した。

表1 予備試験における真度分類

(1) GC-MS/MS 測定（溶媒検量線）

| | 当所スクリーニング法 | A法 | B法 |
|---------|------------|----|-----|
| 70%未満 | 11 | 15 | 10 |
| 70～120% | 15 | 58 | 10 |
| 120%超過 | 99 | 56 | 109 |

測定化合物（129化合物）の真度を3群に分類した。

(2) GC-MS/MS 測定（マトリックス検量線）

| | 当所スクリーニング法 | A法 | B法 | C法 |
|---------|------------|----|-----|-----|
| 70%未満 | 8 | 65 | 29 | 19 |
| 70～120% | 111 | 63 | 100 | 109 |
| 120%超過 | 7 | 1 | 0 | 1 |

測定化合物（129化合物）の真度を3群に分類した。

(3) LC-MS/MS 測定（溶媒検量線）

| | 当所スクリーニング法 | A法 | B法 | C法 |
|---------|------------|----|----|----|
| 70%未満 | 3 | 9 | 8 | 11 |
| 70～120% | 30 | 32 | 32 | 30 |
| 120%超過 | 8 | 1 | 2 | 1 |

測定化合物（42化合物）の真度を3群に分類した。

2 QuEChERS 導入法による妥当性評価

かんしょ、キャベツ、ほうれんそう、すだちを対象とした、QuEChERS導入法による妥当性評価試験の結果を表2に示した。総合評価では、141項目中、かんしょとほうれんそうは98項目、キャベツは99項目、すだちは106項目の妥当性が確認された。妥当性が確認された項目を表3に示した。

3 当所スクリーニング法とQuEChERS導入法の妥当性評価の比較

当所スクリーニング法では、総合評価で141項目中、かんしょは104項目、キャベツとほうれんそうは105項目、すだちは114項目の妥当性が確認された。いずれの品目についても、QuEChERS導入法は、当所スクリーニング法に近い項目数で、妥当性が確認された。しかし、当所スクリーニング法で適合した一部の項目で妥当性が確認されなかったことから、一斉分析法として行政検査に適用するためには、さらに検討を要すると考える。

妥当性評価ガイドラインは、規格基準への適合性を判断するため、正確な分析値を得ることを目的としている。適切な判定結果を出すうえで、その結果の正当性を示す必要があり、妥当性評価の検証には多くの時間と労力を要する。近年、正確な分析値を得ることよりも、判定の正確さ確保に重点をおいた、スクリーニング分析の導入が検討されている¹²⁾。今後、本邦におけるスクリーニング検査を前提としたガイドラインが整備され、より短時間で基準適否の判断が可能となることが期待される。

本研究の限界として、分析者間の試験操作の違いや、装置の状態によっても、妥当性評価の結果は変動することが挙げられる。特に、GC-MS/MS測定化合物については、連続注入によるGC、インサート、カラム等への試料マトリックスの吸着による、測定機器の感度変動が認められた。また、GC-MS/MSによる分析では、マトリックス検量線を適用したが、ブランク試料の確保が困難であること、処理が煩雑である等の課題がある。本研究で妥当性評価を実施した農薬は141項目、試料は4品目と限られる。今後は、装置の更新等に合わせて、検査対象とする農薬項目や品目について、分析法の妥当性を再検証する必要があると考える。

4 前処理法の簡便性評価

操作時間は、約7検体の同時処理において、当所スクリーニング法で約11時間、QuEChERS導入法で約5時間であった。QuEChERS導入法は、より簡便で操作時間を半分程度に減らすことができた。

洗浄器具数は、8検体を同時処理する場合、当所スクリーニング法で240個を要したところ、QuEChERS導入法では128個を要した。洗浄器具を半数程度に削減することができ、器具の準備に要する時間も減ることが期待される。職員の業務軽減につながると考えられる。

試薬コストは、1検体あたり、当所スクリーニング法で約2,500円、QuEChERS導入法で約2,300円であり、コストは大きく下がらなかった。QuEChERS法における精製法で、d-SPE (dispersive solid phase extraction, 分散固相抽出)を採用すれば、固相抽出ミニカラムよりも簡便で安価と思われる⁹⁾。しかし、夾雑物が多い場合、精製が不十分になるといった欠点が指摘されており⁹⁾、本研究では当所スクリーニング法で用いている固相抽出ミニカラムを使用した。固相抽出ミニカラムは、試薬購入費に占める割合が高いため、大きなコスト削減には至らなかったと考える。

アセトニトリル使用量は、1検体あたり、当所スクリーニング法で約200mL、QuEChERS導入法で約60mLであった。溶媒の使用量を削減することができ、環境への負荷をより低減できると考えられる。

以上のことより、QuEChERS導入法は、当所スクリーニング法と比較し、より迅速で簡便な手法であると考えられた。

IV まとめ

抽出工程にQuEChERS法を導入し、精製工程に固相抽出ミニカラムを用いた前処理法(QuEChERS導入法)について検討した。農薬141項目、4品目を対象とした妥当性評価試験において、QuEChERS導入法は、当所スクリーニング法に近い項目数で妥当性が確認された。QuEChERS導入法は、より迅速で簡便な手法として、その有用性が示唆された。行政検査への適用については、今後の課題である。

表2 QuEChERS 導入法による妥当性評価の適合数

| 選択性 | 0.01 µg/g 添加 | | | 0.1 µg/g 添加 | | | 総合評価 |
|--------|--------------|------|------|-------------|------|------|------|
| | 真度 | 併行精度 | 室内精度 | 真度 | 併行精度 | 室内精度 | |
| かんしょ | 140 | 95 | 130 | 119 | 130 | 129 | 98 |
| キャベツ | 140 | 115 | 128 | 118 | 122 | 98 | 99 |
| ほうれんそう | 137 | 119 | 131 | 118 | 112 | 83 | 98 |
| すだち | 138 | 121 | 136 | 108 | 131 | 131 | 106 |

農薬141項目中の適合数を示す。
いずれの品目も、カプタホールは定量限界の基準を満たさなかった。

表3 QuEChERS 導入法による妥当性評価結果 (総合評価)

| No. | 農薬項目 | 機種 | かんしょ | キャベツ | ほうれんそう | すだち | No. | 農薬項目 | 機種 | かんしょ | キャベツ | ほうれんそう | すだち |
|-----|--------------|-----|------|------|--------|-----|-----|------------------|-----|------|------|--------|-----|
| 1 | BHC | G | ○ | | | ○ | 71 | テブフェノジド | L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2 | γ-BHC | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 72 | テブフェンピラド | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 3 | DCIP | G | | | | | 73 | テフルトリン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | EPN | G | ○ | ○ | | ○ | 74 | テフルベンズロン | L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | EPTC | G | | | ○ | | 75 | デルタメトリン及びトラロメトリン | G | | | | |
| 6 | アクリナトリン | G | | | | ○ | 76 | テルブホス | G | | ○ | ○ | ○ |
| 7 | アセタミプリド | G,L | ○ | ○ | ○ | | 77 | トリアジメノール | G | ○ | | ○ | ○ |
| 8 | アセフェート | G,L | ○ | ○ | ○ | | 78 | トリクロロホン | G | | | | |
| 9 | アゾキシストロビン | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ | 79 | トリシクラゾール | G | | | ○ | |
| 10 | アラクロール | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 80 | トリフルミゾール | G,L | | ○ | ○ | ○ |
| 11 | アラニカルブ | L | | | | | 81 | トリフルラリン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 12 | イソキサチオン | G | ○ | | ○ | | 82 | トルクロホスメチル | G | ○ | ○ | | ○ |
| 13 | イソフェンホス | G | ○ | | ○ | | 83 | トルフェンピラド | G | ○ | | ○ | |
| 14 | イソプロカルブ | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 84 | バクプロトラゾール | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 15 | イプロジオン | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ | 85 | バラチオン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 16 | イミダクロプリド | L | ○ | ○ | ○ | ○ | 86 | バラチオンメチル | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 17 | イミベンコナゾール | G | | | | | 87 | ハルフェンブロックス | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 18 | インドキサカルブ | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ | 88 | ピテルタノール | G | | | ○ | |
| 19 | エスプロカルブ | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 89 | ピフェントリン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 20 | エチオフェンカルブ | G | | ○ | ○ | ○ | 90 | ピメトロジン | L | | | | |
| 21 | エディフェンホス | G | | ○ | ○ | ○ | 91 | ピラクロホス | G | ○ | | ○ | |
| 22 | エトキサゾール | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 92 | ピリダベン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 23 | エトフェンブロックス | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 93 | ピリフェノックス | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 24 | エトプロホス | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 94 | ピリプロキシフェン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 25 | エトリムホス | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 95 | ピリミカブ | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 26 | オキサジキシル | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 96 | ピリミジフェン | G | | | | |
| 27 | カズサホス | G | ○ | ○ | | | 97 | ピリミホスメチル | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 28 | カブタホール | G | | | | | 98 | フェナリモル | G | | | ○ | ○ |
| 29 | カルバリル | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ | 99 | フェニトロチオン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 30 | キナルホス | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 100 | フェノチオカルブ | G | | ○ | ○ | ○ |
| 31 | キノメチオネート | G | | | | | 101 | フェノプロカルブ | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 32 | キャプタン | G | | | | ○ | 102 | フェンスルホチオン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 33 | クレソキシムメチル | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 103 | フェンチオン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 34 | クロチアニジン | L | ○ | ○ | ○ | ○ | 104 | フェントエート | G | | ○ | ○ | ○ |
| 35 | クロマフェノジド | L | ○ | ○ | ○ | ○ | 105 | フェンバシレート | G | ○ | | ○ | ○ |
| 36 | クロルピリホス | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 106 | フェンピロキシメート | L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 37 | クロルフェナピル | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 107 | フェンプロバトリン | G | ○ | | ○ | ○ |
| 38 | クロルフェンビンホス | G | | | | | 108 | ブチレート | G | | | | |
| 39 | クロルフルアズロン | L | | | | ○ | 109 | ブプロフェジン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 40 | クロルプロファム | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 110 | フルジオキサニル | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 41 | クロロベンジレート | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 111 | フルシトリネート | G | ○ | | ○ | ○ |
| 42 | クロロタロニル | G | | | | | 112 | フルシラゾール | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 43 | シアゾファミド | L | | | ○ | ○ | 113 | フルスルファミド | L | | | ○ | ○ |
| 44 | ジウロン | L | ○ | ○ | ○ | ○ | 114 | フルトラニル | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 45 | ジエトフェンカルブ | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 115 | フルバリネート | G | | | | |
| 46 | ジクロフェンチオン | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 116 | フルフェノクスロン | L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 47 | ジクロフルアニド | G | | | | ○ | 117 | ブレチラクロール | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 48 | ジクロロホス | G | | | | ○ | 118 | プロシミドン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 49 | ジスルホトン | G | ○ | ○ | | | 119 | プロチオホス | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 50 | シハロトリン | G | | ○ | ○ | ○ | 120 | プロピコナゾール | G | | ○ | ○ | ○ |
| 51 | ジフェノコナゾール | G | | | ○ | | 121 | ヘキサコナゾール | G | | ○ | ○ | ○ |
| 52 | シフルトリン | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 122 | ベルメトリン | G | ○ | | ○ | ○ |
| 53 | ジフルベンズロン | L | ○ | ○ | ○ | | 123 | ベンシクロン | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 54 | シプロコナゾール | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 124 | ベンダイオカルブ | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 55 | シバルメトリン | G | | | | ○ | 125 | ベンディメタリン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 56 | ジメチピン | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 126 | ベンフレセート | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 57 | ジメチルビンホス | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 127 | ホサロン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 58 | ジメトエート | G | | | | | 128 | ホスチアゼート | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 59 | ジメトモルフ | L | ○ | ○ | ○ | ○ | 129 | ホルベット | G | | | | ○ |
| 60 | シモキサニル | L | ○ | ○ | ○ | ○ | 130 | マラチオン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 61 | シラフルオフェン | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ | 131 | マイクロブタニル | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 62 | スピノサド | L | | | | | 132 | メタミドホス | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 63 | ダイアジノン | G | ○ | ○ | | ○ | 133 | メチオカルブ | G | ○ | | | ○ |
| 64 | チアメトキサム | L | ○ | ○ | ○ | ○ | 134 | メチダチオン | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 65 | チオジカルブ及びメソミル | L | | | | | 135 | メトラクロール | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 66 | チオベンカルブ | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 136 | メバニピリム | G,L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 67 | チオメトン | G | | ○ | | | 137 | メフェナセツト | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 68 | テトラコナゾール | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 138 | メブロニル | G | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 69 | テニルクロール | G | ○ | ○ | ○ | ○ | 139 | リニューロン | L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 70 | テブコナゾール | G | | | ○ | ○ | 140 | ルフェスロン | L | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | | | | | | | 141 | レナシル | G | ○ | ○ | ○ | ○ |

機種Gは、GC-MS/MS、Lは、LC-MS/MSによる測定項目である。
総合評価で妥当性が確認された項目を「○」で示した。

参考文献

- 1) 厚生労働省ホームページ：食品中の残留農薬等,
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/index.html (2022年7月25日現在)
- 2) 富永智子, 中村哲也, 吉田理恵, 他：徳島県における残留農薬検査結果：平成29,30年度に実施した農産物について, 徳島県立保健製薬環境センター年報, **9**, 26-31 (2019)
- 3) 秋山由美, 矢野美穂, 三橋隆夫, 他：固相抽出法を用いた農産物中残留農薬の GC/MS による多成分一斉分析, 食品衛生学雑誌, **37** (6), 351-362 (1996)
- 4) Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., *et al.* : Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, J. AOAC Int., **86**(2), 412-431 (2003)
- 5) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., *et al.* : Rapid method for the determination of 180 pesticide residues in foods by gas chromatography/mass spectrometry and flame photometric detection, J. Pestic. Sci., **30**(4), 368-377 (2005)
- 6) 永井雄太郎：QuEChERS を見直してみよう, 日本農薬学雑誌, **37** (4), 362-371 (2012)
- 7) 「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について」(平成19年11月15日付け食安発第1115001号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知, 平成22年12月24日改正)
- 8) 高取聡, 山本遥菜, 福井直樹, 他：LC-MS/MS を用いた迅速な野菜類および果実類中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価, 食品衛生学雑誌, **54** (3), 237-249 (2013)
- 9) Sugitate, K., Nakamura, S., Orikata, N., *et al.* : Search of components causing matrix effects on GC/MS for pesticide analysis in food, J. Pestic. Sci., **37**(2), 156-163 (2012)
- 10) 福井直樹, 高取聡, 山口聡子, 他：汎用マトリックス添加標準溶液を活用した野菜類および果実類中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価, 食品衛生学雑誌, **56** (4), 178-184 (2015)
- 11) 大久保祥嗣, 向井健悟：3層固相ミニカラムを用いた GC-MS/MS による農産物中残留農薬分析法の検討, 食品衛生学雑誌, **61** (6), 239-246 (2020)
- 12) 小川麻子：食品中に残留する農薬等の試験法開発について, 食品衛生研究, **70** (9), 17-22 (2020)