

資料

はちみつ等のネオニコチノイド系農薬の汚染実態調査

Research on Neonicotinoid Pesticide Contamination in Honey and Other Crops

山下清佳 吉田純一¹ 二石大介

1 はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、有機リン系農薬の代替農薬として1990年代半ばより日本を含む各国で広く使用されている。ネオニコチノイド系農薬はニコチン様物質を意味し、ヒトへの毒性は低いとされているが、神経症状を引き起こす可能性があるとの報告もある。また、浸透移行性や残効性が高く、花粉や蜜に移行するため、これらを餌とするミツバチの大量死との因果関係が指摘されている。そのため、EUにおいては2013年よりネオニコチノイド系農薬3種類の使用を暫定禁止にしている。一方、日本における残留基準値はEUや欧州と比較して非常に高く、農産物におけるネオニコチノイド系農薬の残留の可能性は高い。

しかし、現在当センターにおいて実施している残留農薬検査の項目にはネオニコチノイド系農薬が一部含まれていない。そこで、当センターで確立しているLC-MS/MSを用いた農産物中の残留農薬迅速分析法¹⁾(以下「迅速法」という。)で、ネオニコチノイド系農薬を追加した検査法を検討し、はちみつ及びネオニコチノイド系農薬をよく使用する農作物で妥当性評価を実施したので報告する。さらに、はちみつ等のネオニコチノイド系農薬の汚染実態調査を実施したので、併せて報告する。

2 方法

2.1 試料

試料には、はちみつ、茶、みかん及びピーマンを使用した。

はちみつについては、結晶化しているものは、40℃の温浴で溶かしてからよく混和して、均一化した。

茶については、高速ミルで細切、均一化したのち、さらにふるいにかけて。

みかんについては、果皮を除去し、フードプロセッサーで細切、均一化した。

ピーマンについては、へたを取り除いてフードプロセッサーで細切、均一化した。

2.2 対象農薬

迅速法で検査法を確立している82農薬86物質に含まれていなかったネオニコチノイド系農薬のアセタミプリド、ジノテフラン及びニテンピラムを追加した合計85農薬89物質を対象とした。農薬混合標準溶液は和光純薬工業(株)製のPL-7-2, PL-14-2, PL-15-1を用いた。

2.3 試薬

ネオニコチノイド系農薬標準品は林純薬(株)製、和光純薬工業(株)製及びシグマアルドリッチ社製を用いた。

アセトニトリル、アセトン、トルエン、*n*-ヘキサンは関東化学(株)製及び和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用を用いた。メタノール(LC/MS用)及び酢酸アンモニウム溶液(HPLC用)は和光純薬工業(株)製を用いた。塩化ナトリウム(残留農薬試験用)、クエン酸三ナトリウム二水和物(特級)、クエン酸二水素ナトリウム1.5水和物(特級)、無水硫酸マグネシウム(特級)は関東化学(株)製及び和光純薬工業(株)製を用いた。

固相抽出カラムはジーエルサイエンス(株)製InertSep C18 (1g, 6mL), InertSep GC/PSA (500mg/500mg, 6mL) InertSep GC (2g, 12mL), InertSep GC/PSA (1g/1g, 20mL) 及びInertSep Si (1g, 6mL)を用いた。

1 退職 (2019年3月)

2. 4 装置

高速液体クロマトグラフは、(株)島津製作所製 Prominence LCシリーズを、質量分析装置は、AB Sciex社製4000QTRAPを使用した。

2. 5 測定条件

分析装置及び分析条件は表1に示すとおりである。なお、今回新たに追加したネオニコチノイド系農薬についての各種パラメーターは表2に示すとおりである。

表1 LC/MS/MSの測定条件

分析カラム	ジーエルサイエンス(株)製 InertSustain C18 (内径3mm, 長さ150mm, 粒径3 μ m)	
流速	0.2mL/min	
注入量	5 μ L	
カラム温度	40 $^{\circ}$ C	
移動相	A: 5mmol酢酸アンモニウム水溶液 B: 5mM酢酸アンモニウムメタノール溶液	
グラジェント条件	B%: 15(0分)→40(1分)→40(3.5分) →50(6分)→55(8分)→95(17.5分) →95(30分)→15(30.1分)	
イオン化法	エレクトロスプレーイオン法 (ESI) ポジティブ ネガティブ	
イオンスプレー電圧	5.5kV	-4.5kV
イオンソース温度	500 $^{\circ}$ C	500 $^{\circ}$ C
測定モード	MRM (Multiple Reaction Monitoring)	

表2 化合物ごとのパラメーターと保持時間

	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP (V)	CE (V)	RT (min)
アセタミプリド	223.1	126.2	66	29	12.2
ジノテフラン	203.2	129.1	46	17	7.6
ニテンピラム	271.1	125.9	56	30	11.2

2. 6 試験溶液の調製

均一化した試料10.0gをキャップ付きポリプロピレン製50mL容遠心管に採取し、図1のフローチャートに従って試験溶液を調製した。

2. 7 検量線の作成

混合標準液をメタノールで希釈し、0.001~0.1 μ g/mLの検量線用標準液を調製した。

2. 8 妥当性評価のための実験計画

分析結果の信頼性を確保するために国が定めた「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」²⁾ (以下「ガイドライン」という。)に基づき、2濃度で妥当性評価を行うこととした。各ブランク試料に

対し、各農薬の試料中濃度として、1つは当該試験法の定量限界である0.01 μ g/gとし、もう1つの濃度は各農薬の平均的な基準値に近い0.1 μ g/gとなるように混合標準溶液を添加し、30分間以上経過した後抽出操作を行った。分析者1名が1日2併行5日間行う計画とした。

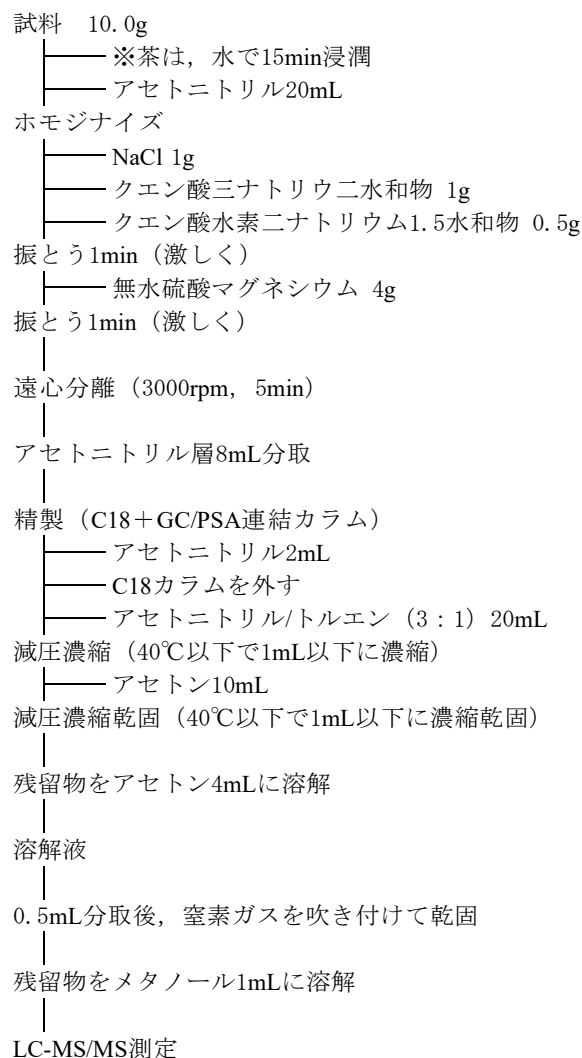


図1 試験フロー

3 結果及び考察

3. 1 前処理法の検討

はちみつ、ピーマン及びみかんについては、迅速法の前処理方法(図1の試験フロー)で実施できた。しかしながら、茶については図1の試験フローのとおり試料調製を行ったが着色等があり、明らかに機器を汚染することが予測されたため、精製カラムを再検討した。

茶の精製法については、まず試料を4gに減らし、GC/PSAミニカラム(500mg/500mg, 6mL)から、GCミニカラム(2g, 12mL)とGC/PSAミニカラム(1g/1g, 20mL)の連結カラムに変更することで、脱色にはある程度成功した。

しかしながら、夾雑物は取り除けなかったため、正確な定量が不可能だった。そこでさらに、茶の夾雑物の主な成分であるカフェイン除去に効果があるSiミニカラム(1g, 6mL)³⁾を追加して精製を実施したところ、夾雑物の除去には成功したが、目的のネオニコチノイド系農薬まで除去されてしまった。今回、茶に関しては検査法の確立ができなかった。

3. 2 妥当性評価

3. 2. 1 選択性

ブランク試料については、定量を妨害するピークの有無を確認した。妨害ピークを認めた農薬は、表3のガイドラインの許容範囲に基づき評価した。今回、ガイドラインの許容範囲外のものはない。

表3 妨害ピークの許容範囲

定量限界と基準値の関係	妨害ピークの許容範囲
定量限界 ≤ 基準値1/3	< 基準値濃度相当ピークの1/10
定量限界 > 基準値1/3	< 定量限界濃度相当ピークの1/3
不検出	< 定量限界濃度相当ピークの1/3

3. 2. 2 真度および精度

真度及び精度のガイドラインの目標値は表4に示した。

表4 真度及び精度の目標値

濃度 (µg/g)	真度(回収率) (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
0.01	70~120	25>	30>
0.1	70~120	15>	20>

今回検討を行った89物質の結果は表5のとおり。

真度が70~120%の範囲内であったのは、はちみつが0.01µg/g添加の場合で77物質、0.1µg/g添加の場合で78物質、みかんが0.01µg/g添加の場合で74物質、0.1µg/g添加の場合で74物質、ピーマンが0.01µg/g添加の場合で75物質、0.1µg/g添加の場合で77物質であった。なお、ネオニコチノイド系農薬は全て70~120%の範囲内であった。

併行精度が目標値を満たしたのは、はちみつが0.01µg/g添加の場合で82物質、0.1µg/g添加の場合で82物質、みかんが0.01µg/g添加の場合で83物質、0.1µg/g添加の場合で79物質、ピーマンが0.01µg/g添加の場合で82物質、0.1µg/g添加の場合で76物質であった。

室内精度がガイドラインの目標値を満たしたのは、はちみつが0.01µg/g添加の場合で79物質、0.1µg/g添加の場合で73物質、みかんが0.01µg/g添加の場合で78物質、

0.1µg/g添加の場合で75物質、ピーマンが0.01µg/g添加の場合で77物質、0.1µg/g添加の場合で73物質であった。

併行精度に比べて室内精度が不適となる項目が多い傾向が見られた。

3. 2. 3 定量限界

基準値が「不検出」または定量限界である0.01µg/gの場合については、ガイドラインに基づき定量限界を評価し表5に示した。

添加濃度0.01µg/gの試料溶液から得られるピークがS/N比 ≥ 10を満たさなかったのは、はちみつで8物質、みかん5物質、ピーマンで2物質であった。

3. 2. 4 妥当性評価結果について

妥当性評価は、ガイドラインに基づき当センターの検査実施標準作業書に定めている評価方法(表6)に基づいて評価した。結果は表5のとおり。

妥当性評価に適合しなかったのは、はちみつで21物質、みかん18物質、ピーマン19物質であった。なお、ネオニコチノイド系農薬は全て適合であった。

表6 妥当性評価の方法

基準値と濃度 (µg/g) の関係	満たすべき項目
基準値 < 0.01	評価不能*
基準値 = 0.01	選択性、定量限界及び濃度0.01µg/g時の真度と精度
基準値 = 0.1	選択性及び濃度0.1µg/g時の真度と精度
0.01 < 基準値 < 0.1 0.1 < 基準値	選択性、濃度0.1µg/g及び濃度0.01µg/g時の真度と精度

* 定量限界が0.01µg/gであるため

3. 3 ネオニコチノイド系農薬の汚染実態調査についてはちみつ、みかん及びピーマンにおいて、ネオニコチノイド系農薬の妥当性評価は全て適合だったので、実態調査を実施した。なお、定量下限値は0.01µg/gとした。

3. 3. 1 はちみつ

国内産を16検体と輸入物を4検体、計20検体の実態調査を実施した結果、全て定量下限値の0.01µg/g未満であった。

ただし、検量線の最低濃度0.001µg/mL(試料中濃度0.002µg/g)以上検出された検体が5検体あった。また、検量線の最低濃度0.001µg/mL(0.002µg/g)未満のわずかな痕跡がみられた検体も含むと、No. 12を除く19検体からネオニコチノイド系農薬を検出した(表7)。

表7 はちみつのネオニコチノイド系農薬の汚染実態調査結果

(単位: µg/g)

	蜜源	採取場所	採取月	アセタミプリド	イミダクロプリド	クロチアニジン	ジノテフラン	チアクロプリド	チアメトキサム	ニテンピラム
1	レンゲ						☆			
2	アカシア	秋田県					☆	☆		
3	レンゲ						☆			
4	アカシア						☆			
5	レンゲ						☆			
6	百花蜜						☆			
7	百花蜜	鹿児島県					☆			
8	レンゲと雑木	鹿児島県	4月末~6月					☆		
9	れんげ	鹿児島県霧島市	4月末	0.006						
10	百花蜜			0.003	0.002	☆	☆	☆		
11	レンゲ等	鹿児島県さつま町		☆						
12	アカシア	北海道	6月							
13	アカシア	山形県酒田市	6月	☆						
14	アカシア	秋田県大館市	6月初旬	0.008						
15	レンゲ	鹿児島県出水市	4月末				0.008			
16	みかん	長崎県諫早市	5月初旬	0.008	0.005	☆	☆	☆	☆	
17	アカシア	中国		☆						
18	不明	中国		☆						
19	不明	中国		☆						
20	不明	アルゼンチン					☆			

☆は検量線の最低濃度0.001µg/mL (0.002µg/g) 未満で検出されたもの

3. 3. 2 みかんとピーマン

みかんとピーマンを2検体、ピーマンを4検体実施した。今回は、農薬の使用履歴書が入手できた検体のみ調査を実施した。結果については表8のとおり。

みかん1からジノテフランが0.105µg/g (基準値2µg/g)、チアメトキサムが0.014µg/g (基準値0.3µg/g) 検出された。みかん2からは、アセタミプリドが0.119µg/g (基準値0.5µg/g) 検出された。使用していても痕跡が残らない農薬もあった。

その中で、みかん2からは使用されていないはずのクロチアニジンが定量下限値0.01µg/g未満ながら検量線の最低濃度0.001µg/mL (0.002µg/g) 以上検出された。この原因としてこの地区のみかんには、クロチアニジンを含む農薬の使用実態もあることから、近くの別の畑からのドリフトの可能性が示唆された。

表8 ネオニコチノイド系農薬の使用状況と検出結果

(単位: µg/g)

	アセタミプリド	イミダクロプリド	クロチアニジン	ジノテフラン	チアクロプリド	チアメトキサム	ニテンピラム
みかん	1		0.002	0.105		0.014	
	2	0.119	0.005				
ピーマン	1		☆				
	2						
	3						
	4						

農薬を使用している

☆は検量線の最低濃度0.001µg/mL (0.002µg/g) 未満で検出されたもの

4 今後の課題

茶の夾雑物の主な成分であるカフェイン除去に効果が

あるSiミニカラムでは、目的のネオニコチノイド系農薬成分まで除去されてしまったため、Siミニカラムにかわる夾雑物の除去方法の検討が必要である。

今回は、ネオニコチノイド系農薬と他の農薬との一斉分析を従来とあまり変わらない方法で実施できることを目的としたため、ネオニコチノイド系農薬のニテンピラムの代謝物であるCPFMとCPF及びチアクロプリドの代謝物であるチアクロプリドアミドの分析は行っていない。そのため、これらの代謝物も含めた一斉分析法の検討も必要である。

5 まとめ

現在、確立している迅速法で代謝物を除いたネオニコチノイド系農薬の分析が可能であることをはちみつ、みかん及びピーマンで確認できた。果実(みかん)と野菜(ピーマン)の妥当性評価で良好な結果が得られたので、茶のような夾雑成分が多いもの以外の果実と野菜はこの方法で分析が可能だと示唆された。

今回ののはちみつの汚染実態調査では、ネオニコチノイド系農薬は全て、定量下限値以下であり痕跡程度の検出しかなかった。そのなかでも、みかん蜜からは、他の蜜源のはちみつより多くのネオニコチノイド系農薬の痕跡を検出した。これはみかんに対してネオニコチノイド系農薬の使用割合が高いこと、今回の調査で唯一、定量下限値以上のネオニコチノイド系農薬の検出が(基準値以下)みかんからあったこととも概ね一致した。

表5 妥当性評価結果 (その1)

農薬名	基準値 ($\mu\text{g/g}$)	選択性	定量 限界	はちみつ						妥当性 評価
				0.01 $\mu\text{g/g}$			0.1 $\mu\text{g/g}$			
				真度 (%)	併行 精度 (%)	室内 精度 (%)	真度 (%)	併行 精度 (%)	室内 精度 (%)	
[ポジティブ モード]										
1 アザメチホス	0.01	○	○	37.5	51.0	53.3	34.7	21.8	37.7	×
2 アシベンゾラルSメチル	0.01	○	×	67.0	6.9	14.0	59.6	19.0	26.2	×
3 アジンホスメチル	0.01	○	○	83.2	20.6	34.6	89.5	6.7	31.4	×
4 アセタミプリド	0.2	○	○	103.8	1.9	5.9	96.7	3.7	6.6	○
5 アゾキシストロビン	0.01	○	○	112.5	5.7	7.6	97.8	3.7	8.5	○
6 アニロホス	0.01	○	○	111.4	5.6	9.1	99.1	3.7	10.4	○
7 アルジカルブ	0.01	○	○	81.5	14.5	17.5	65.3	8.5	25.0	○
8 アルドキシカルブ	0.01	○	○	107.0	3.4	7.7	96.6	2.6	10.2	○
9 イソキサフルトール	0.01	○	○	66.4	13.4	17.0	54.8	11.1	26.9	×
10 イプロバリカルブ	0.01	○	○	112.6	3.3	10.6	100.5	3.3	10.0	○
11 イマザリル	0.01	○	○	81.8	13.7	14.8	86.5	4.4	10.5	○
12 イミダクロプリド	0.01	○	○	112.8	7.1	10.9	98.4	3.6	13.8	○
13 インダノファン	0.01	○	×	100.7	20.1	29.2	111.6	5.6	9.9	×
14 インドキサカルブ	0.01	○	○	109.3	4.4	8.0	99.6	2.8	9.6	○
15 エボキシコナゾール	0.01	○	○	96.6	4.7	4.9	90.5	3.9	7.5	○
16 オキサジクロメホン	0.01	○	○	122.2	8.1	42.9	122.5	6.1	53.7	×
17 オキサミル	0.01	○	○	106.0	3.1	7.3	95.0	2.5	8.7	○
18 オキシカルボキシ	0.01	○	○	104.3	4.7	11.2	92.2	4.4	14.6	○
19 カルバリル	0.01	○	○	105.4	3.1	7.1	98.1	3.5	6.9	○
20 カルプロバミド	0.01	○	○	108.2	2.4	6.5	103.5	4.2	9.8	○
21 カルボフラン	0.01	○	○	99.6	4.0	5.4	90.9	3.3	6.6	○
22 キザロホップエチル	0.01	○	○	102.2	3.5	7.6	92.9	5.0	10.1	○
23 クミロン	0.01	○	○	93.5	8.0	8.4	85.2	4.0	4.4	○
24 クロキントセツトメキシル	0.01	○	○	94.7	3.6	4.8	85.8	4.7	5.9	○
25 クロチアニジン	0.01	○	○	94.9	4.3	8.5	85.2	3.7	10.5	○
26 クロフェンテジン	0.01	○	○	70.8	19.6	21.9	74.6	7.2	17.7	○
27 クロリダゾ	0.01	○	○	104.7	2.2	7.5	95.1	3.7	9.8	○
28 クロロクスロン	0.01	○	○	116.7	5.5	9.3	98.6	4.1	6.8	○
29 シアゾファミド	0.01	○	○	95.5	4.2	6.5	89.8	3.8	6.8	○
30 ジウロン	0.01	○	○	110.8	6.5	9.1	99.7	4.0	12.1	○
31 シクロエート	0.01	○	×	31.5	57.0	68.1	16.5	21.7	51.3	×
32 ジノチフラン	0.01	○	○	108.0	5.3	10.5	94.3	3.8	10.4	○
33 シフルフェナミド	0.01	○	○	111.8	12.1	19.2	105.6	2.1	22.1	×
34 シプロジニル	0.01	○	○	97.0	2.3	4.4	89.5	3.8	6.9	○
35 シメコナゾール	0.01	○	○	106.1	2.8	3.6	98.8	4.0	4.2	○
36 ジメチリモール	0.01	○	○	95.1	6.2	6.6	87.5	3.6	3.8	○
37 ジメトモルフ (E)	0.01	○	○	124.8	11.9	13.8	107.7	3.6	17.1	×
38 ジメトモルフ (Z)	0.01	○	○	88.1	6.0	9.8	92.6	3.6	4.8	○
39 スピノシンA	0.01	○	○	69.4	12.5	14.6	68.0	2.7	10.5	×
40 スピノシンD	0.01	○	○	47.7	27.9	59.4	65.1	16.2	22.5	×
41 ダイムロン	0.01	○	○	99.0	4.7	5.4	84.2	4.2	6.8	○
42 チアクロプリド	0.01	○	○	112.8	4.2	7.1	99.3	3.9	8.3	○
43 チアベンダゾール	0.02	○	○	39.1	34.4	74.7	69.3	7.4	27.3	×
44 チアメトキサム	0.01	○	○	114.1	6.7	14.5	96.6	4.1	17.1	○
45 メソミル	0.01	○	○	100.6	4.4	6.2	90.2	3.1	8.0	○
46 チオジカルブ	0.01	○	○	83.9	7.4	8.3	75.2	4.4	5.1	○
47 テトラクロロピリホス	0.01	○	○	106.9	2.3	5.6	99.6	4.1	7.6	○
48 テブチウロン	0.01	○	○	102.3	1.7	4.5	93.3	3.5	6.1	○
49 トリチコナゾール	0.01	○	○	93.7	6.1	7.3	91.3	2.5	2.9	○
50 トリフルムロン	0.01	○	○	111.9	4.2	10.9	102.6	3.3	12.7	○
51 ナプロアニリド	0.01	○	○	112.0	3.2	8.1	102.7	3.9	8.2	○
52 ニテンピラム	0.01	○	○	89.8	6.3	10.4	82.5	3.7	13.4	○
53 ビラゾリネート	0.01	○	×	38.4	36.0	37.1	29.0	32.6	49.3	×
54 ビリフタリド	0.01	○	○	99.9	6.6	8.4	92.8	4.2	4.9	○
55 ビリミカルブ	0.01	○	○	90.6	6.3	6.8	81.9	3.6	6.4	○
56 フェノキサプロップエチル	0.01	○	○	102.2	2.3	6.7	91.3	4.5	10.4	○
57 フェノキシカルブ	0.01	○	○	111.7	3.5	6.4	105.2	3.3	6.6	○
58 フェリムゾン (E)	0.01	○	○	58.2	45.4	57.8	83.6	11.1	30.3	×
59 フェリムゾン (Z)	0.01	○	○	59.9	43.4	55.4	81.0	10.8	30.4	×
60 フェンアミド	0.01	○	○	109.6	4.2	10.4	107.8	3.4	6.8	○
61 フェンピロキシメート(E)	0.01	○	×	104.1	5.0	7.3	92.8	3.8	10.8	×
62 フェンピロキシメート(Z)	0.01	○	×	104.1	5.0	7.3	92.8	3.8	10.8	×
63 プタフェナシル	0.01	○	○	112.7	3.2	6.1	97.0	3.4	7.6	○
64 フラチオカルブ	0.01	○	○	107.7	8.0	10.2	96.7	4.1	11.8	○
65 フラメトビル	0.01	○	○	103.5	4.8	6.7	96.4	3.9	5.5	○
66 フルフェナセット	0.01	○	○	103.5	2.5	5.2	95.9	2.5	8.6	○
67 フルリドン	0.01	○	○	102.1	6.3	7.0	93.5	4.1	4.8	○
68 プロバキサゾップ	0.01	○	○	97.9	4.6	6.0	90.6	4.8	9.5	○
69 ヘキシチアゾクス	0.01	○	○	115.7	14.4	26.8	100.8	22.2	34.5	×
70 ベンシクロン	0.01	○	○	75.6	8.4	16.5	68.0	22.6	24.3	×
71 ベンゾフェナップ	0.01	○	○	97.0	2.2	4.1	86.6	5.2	6.5	○
72 ベンダイオカルブ	0.01	○	○	93.0	6.3	6.7	84.5	3.5	8.6	○
73 ベントキサゾン	0.01	○	×	102.1	16.3	38.4	98.1	13.5	27.9	×
74 ボスカリド	0.01	○	○	111.5	1.0	8.3	103.2	3.3	9.7	○
75 メタベンズチアズロン	0.01	○	○	105.6	2.9	8.7	96.0	3.8	11.1	○
76 メチオカルブ	0.01	○	○	100.3	3.7	5.4	93.4	3.3	6.1	○
77 メトキシフェノジド	0.01	○	○	115.5	7.2	7.7	100.8	3.2	11.9	○
78 メバニピリム	0.01	○	○	101.6	2.3	6.3	95.1	4.3	9.5	○
79 モノリニユロン	0.01	○	○	94.2	7.0	8.1	85.9	4.3	8.8	○
80 リニユロン	0.01	○	○	105.8	4.1	5.7	95.3	4.2	8.0	○
[ネガティブ モード]										
1 オリザリン	0.01	○	×	111.5	4.4	24.7	101.4	4.6	12.5	×
2 クロマフェノジド	0.01	○	○	108.0	5.9	11.5	97.6	2.8	3.2	○
3 ジフルベンズロン	0.01	○	○	97.6	5.9	6.1	96.0	6.1	7.5	○
4 テブフェノジド	0.01	○	○	104.7	7.3	7.5	98.1	4.2	5.3	○
5 テフルベンズロン	0.01	○	○	102.5	11.8	14.0	96.1	4.2	5.0	○
6 ノバルロン	0.01	○	○	113.9	13.6	15.6	101.0	2.8	6.0	○
7 フルフェノクスロン	0.01	○	○	118.1	4.8	5.4	102.9	1.5	7.4	○
8 ヘキサフルムロン	0.01	○	○	114.6	6.5	18.8	109.5	4.2	8.5	○
9 ルフェヌロン	0.01	○	○	100.6	6.7	16.0	98.6	5.8	6.0	○

ネオニコチノイド系農薬成分

「○」は各評価の適合、「×」は各評価の不適合、「-」は基準値が定量限界以上のため評価しない

表5 妥当性評価結果 (その2)

農薬名	基準値 ($\mu\text{g/g}$)	選択性	定量 限界	みかん			みかん			妥当性 評価
				0.01 $\mu\text{g/g}$			0.1 $\mu\text{g/g}$			
				真度 (%)	併行 精度 (%)	室内 精度 (%)	真度 (%)	併行 精度 (%)	室内 精度 (%)	
[ポジティブ モード]										
1 アザメチホス	0.01	○	○	3.7	8.3	91.5	1.0	62.9	92.8	×
2 アシベンゾラルSメチル	0.01	○	×	31.5	37.9	45.2	32.7	16.4	37.9	×
3 アジンホスメチル	0.01	○	×	69.2	21.5	24.3	54.7	28.9	31.6	×
4 アセタミプリド	0.5	○	—	102.0	1.3	4.2	97.5	1.9	5.0	○
5 アゾキシストロピン	1	○	—	98.1	3.1	6.7	90.1	2.7	7.6	○
6 アニロホス	0.01	○	○	94.7	4.5	6.4	88.6	5.1	10.7	○
7 アルジカルブ	0.01	○	○	95.1	6.6	7.6	87.6	4.6	7.3	○
8 アルドキシカルブ	0.01	○	○	95.5	4.3	6.7	88.3	4.3	11.3	○
9 イソキサフルトール	0.01	○	○	0.0	0.0	0.0	0.6	102.7	121.3	×
10 イプロバリカルブ	0.01	○	○	112.8	3.4	9.5	105.4	2.9	6.9	○
11 イマザリル	0.01	○	○	92.8	7.0	9.5	89.0	2.8	6.0	○
12 イミダクロプリド	0.3	○	—	101.6	5.2	12.0	95.1	3.1	13.3	○
13 インドノファン	0.01	○	×	102.0	10.4	29.4	115.3	6.1	9.7	×
14 インドキサカルブ	0.01	○	○	104.8	3.5	7.2	98.6	1.9	7.9	○
15 エボキシコナゾール	0.01	○	○	91.3	3.4	4.8	89.1	3.8	6.7	○
16 オキサジクロメホン	0.01	○	○	135.7	29.5	44.5	125.7	20.4	56.4	×
17 オキサミル	3	○	—	98.1	4.6	5.8	90.9	2.1	5.9	○
18 オキシカルボキシ	0.01	○	○	72.0	11.4	25.0	64.3	14.9	45.9	×
19 カルバリル	1	○	—	95.2	3.2	6.5	90.3	3.5	7.5	○
20 カルプロバミド	0.01	○	○	106.2	2.2	8.0	103.9	2.5	8.2	○
21 カルボフラン	0.3	○	—	99.1	3.2	3.4	93.0	2.7	3.4	○
22 キザロホップエチル	0.01	○	○	90.4	4.7	5.9	89.5	2.9	6.5	○
23 クミルロン	0.01	○	○	93.9	2.0	2.6	85.6	2.3	2.7	○
24 クロキントセットメキシル	0.01	○	○	88.4	0.8	4.0	84.9	2.5	4.8	○
25 クロチアニジン	1	○	—	123.3	4.7	9.9	99.6	2.6	10.8	○
26 クロフェンテジン	0.01	○	○	65.2	12.9	22.0	57.3	13.0	31.1	×
27 クロリダゾン	0.01	○	○	99.9	2.4	7.7	93.3	2.2	7.8	○
28 クロロクソロン	0.01	○	○	112.1	3.7	9.0	99.3	1.7	5.8	○
29 シアゾファミド	0.7	○	—	56.0	15.0	15.5	52.1	28.2	34.8	×
30 ジウロン	0.05	○	—	97.5	4.4	12.6	94.8	2.1	12.8	○
31 シクロエート	0.01	○	×	54.7	18.3	20.6	50.3	9.8	11.9	×
32 ジノデフラン	2	○	—	115.8	19.4	22.1	86.4	6.5	19.6	×
33 シフルフェナミド	0.01	○	○	104.9	9.3	22.3	107.0	3.0	18.0	○
34 シプロジニル	0.1	○	—	89.4	1.3	3.5	87.1	3.0	4.3	○
35 シメコナゾール	0.1	○	—	107.1	2.9	5.2	103.0	3.7	3.7	○
36 ジメチリモール	0.01	○	○	95.5	2.0	3.8	87.7	2.3	2.5	○
37 ジメトモルフ (E)	0.5	○	—	81.3	5.4	5.5	74.0	3.8	5.3	○
38 ジメトモルフ (Z)	0.5	○	—	104.8	4.0	11.1	107.5	3.3	13.1	○
39 スピノシンA	0.01	○	○	67.2	15.9	17.8	64.0	2.9	8.8	×
40 スピノシンD	0.01	○	○	60.1	26.3	27.7	64.5	23.4	32.7	×
41 ダイムロン	0.01	○	○	90.4	2.4	6.1	81.2	1.7	4.1	○
42 チアクロプリド	0.01	○	○	108.0	1.4	7.1	100.9	2.5	7.0	○
43 チアベンダゾール	10	○	—	15.0	35.1	71.6	27.6	19.7	26.9	×
44 チアメトキサム	0.3	○	—	118.6	15.4	34.3	99.8	3.1	18.7	○
45 メソミル	1	○	—	107.5	2.2	5.0	103.1	2.9	3.4	○
46 チオジカルブ	1	○	—	35.9	23.3	24.5	31.6	8.2	25.5	×
47 テトラクロロピルホス	0.01	○	○	72.9	18.1	20.0	70.1	16.0	21.4	×
48 テブチウロン	0.01	○	○	87.2	0.9	3.7	81.6	2.8	4.1	○
49 トリチコナゾール	0.01	○	○	96.7	4.8	4.9	93.4	1.7	4.3	○
50 トリフルムロン	0.02	○	—	101.9	3.8	9.9	100.1	2.8	10.8	○
51 ナプロアニリド	0.01	○	○	104.0	2.8	7.0	101.0	2.0	7.7	○
52 ニテンピラム	0.3	○	—	99.7	4.1	10.5	93.2	2.5	8.7	○
53 ビラゾリネート	0.02	○	—	3.4	3.9	7.0	0.5	105.7	106.3	×
54 ビリフタリド	0.01	○	○	89.6	4.1	4.2	95.5	2.2	5.9	○
55 ビリミカルブ	0.05	○	—	79.3	8.9	10.2	84.3	2.8	3.3	○
56 フェノキサプロップエチル	0.1	○	—	79.9	4.6	6.3	77.2	5.3	12.6	○
57 フェノキシカルブ	0.05	○	—	113.5	1.0	6.0	109.0	3.3	6.9	○
58 フェリムゾン (E)	0.01	○	○	88.2	10.4	15.4	82.8	2.4	14.3	○
59 フェリムゾン (Z)	0.01	○	○	89.3	10.5	14.8	83.0	2.1	14.1	○
60 フェアマリド	0.01	○	○	107.5	3.4	9.0	110.5	3.6	8.3	○
61 フェンピロキシメート(E)	0.5	○	—	94.6	2.2	6.7	90.9	2.6	8.2	○
62 フェンピロキシメート(Z)	0.5	○	—	94.6	2.2	6.7	90.9	2.6	8.2	○
63 ブタフェナシル	0.1	○	—	93.8	10.8	14.2	82.6	7.6	19.6	○
64 フラチオカルブ	0.01	○	○	97.9	3.2	7.7	94.1	1.7	9.3	○
65 フラメトピル	0.01	○	○	100.3	2.0	5.0	95.5	3.3	5.2	○
66 フルフェナセット	0.01	○	○	97.2	2.3	4.6	92.4	2.2	5.6	○
67 フルリド	0.01	○	○	99.1	3.6	3.9	92.4	3.1	3.3	○
68 プロバキサホップ	0.01	○	○	85.8	3.6	7.4	85.1	3.9	8.3	○
69 ヘキサチアゾクス	0.1	○	—	102.8	19.3	41.5	117.0	7.5	13.4	○
70 ペンシクロン	0.01	○	○	61.1	24.2	32.0	52.2	4.2	40.2	×
71 ペンゾフェナップ	0.01	○	○	89.2	1.7	5.4	85.2	2.4	6.6	○
72 ペンダイオカルブ	0.01	○	○	88.6	3.9	4.4	83.3	3.8	5.0	○
73 ペントキサゾン	0.01	○	×	101.3	8.6	41.4	102.2	9.3	18.9	×
74 ボスカリド	1	○	—	96.0	4.7	7.9	97.4	3.0	9.8	○
75 メタベンズチアズロン	0.01	○	○	81.4	6.3	7.1	78.1	2.3	8.7	○
76 メチオカルブ	0.01	○	○	92.3	2.9	3.6	88.7	2.7	3.4	○
77 メトキシフェノジド	0.01	○	○	107.2	7.1	8.5	100.1	3.5	12.9	○
78 メバニピリム	0.1	○	—	92.6	3.9	6.5	91.8	1.9	5.7	○
79 モノリニユロン	0.01	○	○	98.3	2.4	5.0	93.7	2.9	3.8	○
80 リニユロン	0.2	○	—	99.9	2.2	5.0	95.9	3.1	5.6	○
[ネガティブ モード]										
1 オリザリン	0.08	○	○	116.1	2.3	5.9	108.3	5.3	5.9	○
2 クロマフェノジド	0.01	○	○	111.9	4.4	5.9	97.9	2.6	2.9	○
3 ジフルベンズロン	0.5	○	○	85.4	5.3	12.6	90.5	7.9	8.4	○
4 テブフェノジド	0.01	○	○	103.4	4.3	5.6	95.8	6.2	7.2	○
5 テフルベンズロン	0.05	○	○	87.6	4.2	7.8	87.7	6.7	7.0	○
6 ノバルロン	0.01	○	○	114.7	1.1	6.5	103.6	4.9	5.6	○
7 フルフェノクソロン	0.3	○	○	109.1	3.8	8.6	103.7	5.3	6.0	○
8 ヘキサフルムロン	0.01	○	○	115.9	4.5	5.9	111.7	4.3	4.6	○
9 ルフェスロン	0.02	○	○	101.8	5.0	5.4	101.1	4.6	4.7	○

ネオニコチノイド系農薬成分

「○」は各評価の適合, 「×」は各評価の不適合, 「-」は基準値が定量限界以上のため評価しない

表5 妥当性評価結果 (その3)

農薬名	基準値 ($\mu\text{g/g}$)	選択性	定量 限界	ピーマン						妥当性 評価
				0.01 $\mu\text{g/g}$			0.1 $\mu\text{g/g}$			
				真度 (%)	併行 精度 (%)	室内 精度 (%)	真度 (%)	併行 精度 (%)	室内 精度 (%)	
[ポジティブ モード]										
1 アザメチホス	0.01	○	○	32.6	22.9	59.1	32.7	45.1	73.3	×
2 アシベンゾラルSメチル	1	○	○	47.7	34.4	42.2	53.8	10.8	22.2	×
3 アジソンホスメチル	0.01	○	○	86.4	34.2	37.6	71.1	23.5	26.1	×
4 アセタミプリド	1	○	○	100.6	5.3	7.5	96.1	5.6	6.3	○
5 アンキシストロピン	3	○	○	91.2	12.9	19.4	95.3	4.6	7.6	○
6 アニロホス	0.01	○	○	102.0	8.1	10.3	96.4	5.1	8.5	○
7 アルジカルブ	0.01	○	○	60.5	9.9	13.4	65.5	21.4	26.3	×
8 アルドキシカルブ	0.01	○	○	99.1	8.3	10.4	93.8	5.6	8.0	○
9 イソキサフルトール	0.01	○	○	17.6	33.4	67.6	27.9	29.8	40.4	×
10 イプロバリカルブ	0.01	○	○	107.6	8.1	11.7	99.4	5.5	8.0	○
11 イマザリル	0.5	○	○	80.1	2.9	12.6	76.2	4.2	11.3	○
12 イミダクロプリド	3	○	○	101.2	10.2	15.1	94.0	5.2	11.8	○
13 インダノファン	0.01	○	○	83.0	21.8	41.6	106.2	20.9	22.7	×
14 インドキサカルブ	1	○	○	100.3	5.8	10.0	95.8	5.9	8.3	○
15 エポキシコナゾール	0.01	○	○	94.3	4.3	4.7	87.8	3.3	5.9	○
16 オキサジクロメホン	0.01	○	○	120.9	19.8	52.7	94.6	13.9	29.8	×
17 オキサミル	2	○	○	97.6	6.7	8.2	91.5	4.8	6.0	○
18 オキシカルボキシ	0.01	○	○	89.2	9.8	16.7	85.2	7.7	14.9	○
19 カルバリル	5	○	○	101.0	6.3	9.6	96.9	5.8	7.1	○
20 カルプロバミド	0.01	○	○	103.3	7.8	10.3	100.6	5.7	8.0	○
21 カルボフラン	0.5	○	○	95.1	6.2	6.9	91.9	6.4	7.4	○
22 キザロホップエチル	0.01	○	○	91.0	7.0	8.9	80.0	37.0	41.7	×
23 クミルロン	0.01	○	○	95.5	6.6	7.4	85.0	4.3	6.1	○
24 クロキントセットメキシル	0.01	○	○	90.7	6.0	8.3	85.1	4.7	5.4	○
25 クロチアニジン	3	○	○	104.5	8.1	12.4	96.8	5.5	9.3	○
26 クロフェンテジン	0.01	○	○	33.0	27.7	47.0	31.6	24.6	36.1	×
27 クロリダゾン	0.1	○	○	98.0	7.2	10.5	93.6	3.5	8.5	○
28 クロロクソロン	0.01	○	○	107.6	6.2	11.2	96.9	4.2	6.0	○
29 シアゾファミド	1	○	○	88.1	6.3	10.6	87.9	5.5	6.3	○
30 ジウロン	0.05	○	○	100.4	9.6	13.7	96.3	4.9	9.6	○
31 シクロエート	0.01	○	×	21.7	57.1	67.3	21.6	47.1	62.3	×
32 ジノテフラン	3	○	○	104.7	7.0	10.5	95.3	5.5	8.9	○
33 シフルフェナミド	1	○	○	94.9	13.2	24.0	96.4	6.1	16.8	○
34 シプロジニル	0.5	○	○	87.6	7.1	7.3	85.2	4.9	6.0	○
35 シメコナゾール	0.01	○	○	101.5	6.8	7.4	100.0	5.4	5.9	○
36 ジメチルモール	0.01	○	○	83.9	5.1	6.7	77.7	3.9	7.8	○
37 ジメトモルフ (E)	1	○	○	100.4	12.1	15.7	98.2	7.4	14.4	○
38 ジメトモルフ (Z)	1	○	○	81.1	8.0	11.8	88.1	3.4	6.3	○
39 スピノシンA	0.01	○	○	62.4	11.7	14.1	61.8	4.9	6.9	×
40 スピノシンD	0.01	○	○	55.8	16.6	40.2	65.6	16.1	22.3	×
41 ダイムロン	0.01	○	○	91.3	3.4	5.5	81.4	4.6	5.9	○
42 チアクロプリド	5	○	○	104.2	7.0	9.7	98.0	4.8	7.5	○
43 チアベンダゾール	2	○	○	41.6	8.2	28.9	54.9	4.7	22.1	×
44 チアメトキサム	1	○	○	104.9	11.5	19.1	96.3	5.2	14.2	○
45 メソミル	0.7	○	○	106.4	7.2	7.3	102.5	7.7	9.6	○
46 チオジカルブ	0.7	○	○	59.3	13.0	18.2	52.7	3.8	17.3	×
47 テトラクロルピホス	0.01	○	○	101.8	5.1	8.2	97.8	5.6	6.0	○
48 テブチウロン	0.01	○	○	94.3	5.6	6.4	89.2	5.0	6.0	○
49 トリチコナゾール	0.01	○	○	91.1	7.1	7.3	91.1	5.7	7.2	○
50 トリフルムロン	0.02	○	○	100.1	7.2	12.4	97.2	4.8	9.7	○
51 ナプロアナリド	0.01	○	○	103.8	6.5	9.6	99.6	5.0	7.8	○
52 ニテンピラム	0.5	○	○	88.0	9.7	15.9	81.2	3.9	11.2	○
53 ピラソリネート	0.02	○	○	6.6	28.3	42.2	17.3	45.7	64.2	×
54 ビリフタリド	0.01	○	○	103.2	6.6	8.6	96.5	5.2	7.2	○
55 ビリミカルブ	1	○	○	79.3	8.7	10.1	78.0	6.7	8.6	○
56 フェノキサプロップエチル	0.1	○	○	90.7	8.6	10.4	86.1	5.6	8.2	○
57 フェノキシカルブ	0.05	○	○	109.2	5.7	8.5	104.7	5.8	6.8	○
58 フェリムゾン (E)	0.01	○	○	92.1	14.7	23.5	86.4	3.2	18.2	○
59 フェリムゾン (Z)	0.01	○	○	91.8	14.9	23.1	83.3	3.2	18.4	○
60 フェンアミド	1	○	○	105.7	6.4	10.9	106.2	5.5	8.0	○
61 フェンピロキシメート (E)	1	○	○	93.5	6.5	9.8	88.6	5.4	7.8	○
62 フェンピロキシメート (Z)	1	○	○	93.5	6.5	9.8	88.6	5.4	7.8	○
63 プタフェナシル	0.01	○	○	100.1	7.4	11.2	92.2	5.7	8.2	○
64 フラチオカルブ	0.01	○	○	95.4	7.7	12.1	89.3	4.7	9.2	○
65 フラメトビル	0.01	○	○	100.7	6.1	8.2	96.0	4.9	6.1	○
66 フルフェナセット	0.01	○	○	97.0	6.0	7.7	93.4	5.3	6.6	○
67 フルリドン	0.1	○	○	103.1	4.6	6.4	94.3	5.7	6.3	○
68 プロバキサホップ	0.01	○	○	89.2	5.8	8.3	85.0	5.6	8.9	○
69 ヘキシチアソクス	1	○	○	93.7	24.9	40.1	93.3	23.6	25.9	×
70 ベンシクロン	0.01	○	○	64.2	12.8	28.3	55.8	30.5	33.7	×
71 ベンゾフェナップ	0.01	○	○	65.5	76.9	102.4	92.7	17.4	24.5	×
72 ベンダイオカルブ	0.01	○	○	89.1	6.2	8.1	84.3	5.8	6.5	○
73 ベントキサゾン	0.01	○	○	85.2	8.5	9.6	82.6	6.8	9.0	○
74 ボスカリド	10	○	○	118.0	7.4	10.8	100.6	5.9	9.7	○
75 メタベンズチアズロン	0.01	○	○	95.0	6.6	10.1	91.9	5.9	9.1	○
76 メチオカルブ	2	○	○	94.5	6.7	7.3	91.6	5.1	5.8	○
77 メトキシフェノジド	3	○	○	109.2	9.9	13.5	95.7	2.7	7.6	○
78 メバニピリム	5	○	○	92.7	6.1	8.0	90.6	4.1	7.5	○
79 モノリニユロン	0.01	○	○	88.7	8.6	8.7	85.9	7.2	9.3	○
80 リニユロン	0.2	○	○	99.2	5.4	9.2	95.0	5.5	7.1	○
[ネガティブ モード]										
1 オリザリン	0.01	○	×	114.3	8.4	16.1	102.6	10.0	10.5	×
2 クロマフェノジド	1	○	○	108.6	6.2	6.5	95.7	2.9	5.0	○
3 ジフルベンズロン	0.7	○	○	86.3	10.4	12.1	89.3	6.3	6.7	○
4 テブフェノジド	1	○	○	105.5	6.4	6.6	99.2	4.5	6.2	○
5 テフルベンズロン	0.01	○	○	88.9	5.7	8.4	89.2	1.1	4.4	○
6 ノバルロン	0.7	○	○	116.0	8.1	8.9	104.9	4.0	7.1	○
7 フルフェノクスロン	1	○	○	111.9	5.1	10.0	106.2	3.9	6.5	○
8 ヘキサフルムロン	0.01	○	○	117.1	3.1	7.9	110.0	7.0	8.0	○
9 ルフェスロン	1	○	○	102.8	5.6	5.8	102.8	5.4	8.1	○

ネオニコチノイド系農薬成分

「○」は各評価の適合, 「×」は各評価の不適合, 「-」は基準値が定量限界以上のため評価しない

参考文献

- 1) 榎元清美, 岩屋あまね, 他; LC-MS/MSを用いた農産物中の残留農薬迅速分析法の検討, 本誌, 15, 58~64 (2014)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知; 食品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 (食安発第1224号1号), 平成22年12月24日
- 3) 岩屋あまね, 下堂菌栄子, 他; 茶の残留農薬一斉分析における精製法の検討, 本誌, 11, 102~105 (2010)