

LC-MS/MS による農産物中の残留農薬の一斉分析(2008)

小西友彦 ・ 中村正規

福岡市保健環境研究所保健科学課

Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Agricultural Products by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry(2008)

Tomohiko KONISHI , Masanori NAKAMURA

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

厚生労働省の通知試験法である「LC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」が適用可能な 58 農薬について、LC-MS/MS による農産物中の一斉分析法を検討した。試験溶液の調製は試料をアセトニトリルで抽出した後、抽出液を濃縮乾固し 5 倍希釈相当のメタノールに溶解して行った。この方法で玄米、大豆、ほうれんそう、オレンジおよび茶について添加回収試験を行い、回収率および定量限界を求めた。また、試料中の成分によるイオン化の影響を少なくするため、マトリックス標準溶液を用いた回収率の測定も行った。その結果、マトリックス標準溶液を使用して定量すると、良好な回収率の農薬数が増加した。このことから、本法はカラム処理による精製がないため試料中のマトリックスの影響を受けるものの、簡易かつ迅速に分析できることから、検討した 58 農薬中、一律基準の確認が可能な 48 農薬については、スクリーニング試験として適用可能であると考えられた。

Key Words: 高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 LC-MS/MS ,
残留農薬 pesticide residues ,一斉分析 simultaneous determination ,農産物 agricultural products

1 はじめに

平成 18 年 5 月に食品中に残留する農薬等にポジティブリスト制度が導入され、残留基準が設定された農薬数が大幅に増加した。これに伴い厚生労働省は、効率的に検査を実施できるようガスクロマトグラフ・質量分析計(GC-MS)や液体クロマトグラフ・質量分析計(LC-MS)による農薬等の一斉試験法¹⁾(以下「通知法」とする)を通知した。しかし、「LC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」では、試料をアセトニトリルで抽出した後、抽出液を酸性条件で塩析しカートリッジカラムを用いて精製し、試験溶液を調製することとなっているため、前処理に長時間を要するという問題がある。このため、

著者らは LC-MS に比べて選択性があり相対感度が高く得られる液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)を用い、99 農薬について簡易かつ迅速に分析する方法を開発した²⁾。

そこで、今回は「LC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」が適用可能な 58 農薬について、既報の簡易・迅速一斉分析法が適用できるかを検討した。

2 実験方法

2.1 試料

市販の玄米、大豆、ほうれんそう、オレンジおよび茶

を用いた。

2.2 試薬等

標準品：表1に示したとおり、「LC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）」が適用可能な58農薬について、林純薬工業（株）または関東化学（株）製を使用した。

標準原液：各標準品2mgを精秤し、100mg/Lとなるようにアセトニトリルまたはメタノールで溶解し調製した。

標準溶液：各標準原液を混合しメタノールで1mg/Lとなるように希釈し、さらにメタノールで適宜希釈し調製した。

0.2 μm フィルター：アドバンテック東洋（株）製 DISMIC-13HP。

その他の試薬：特級品あるいはHPLC用。

2.3 装置

高速液体クロマトグラフ：Agilent社製 Agilent 1200 シリーズ。

質量分析計：Applied Biosystems社製 4000 Q TRAP。

ホモジナイザー：KINEMATICA社製 POLYTRON PT3100。

超高速窒素濃縮装置：Zymark社製 TurboVap LV。

2.4 測定条件

LC-MS/MS条件は表2および表3に示した。

2.5 試験溶液の調製

2.5.1 玄米および大豆

試料10gに水20mLを加え、15分間放置した後アセトニトリル50mLを加え、ホモジナイズ後ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル20mLを加え、ホモジナイズ後ろ過し、ろ液を合わせた。ろ液をアセトニトリルで100mLに定容した後2mLを分取し、40℃で窒素を吹き付けて溶媒を除去した後メタノール1mLに溶解した。この溶液を0.2 μm フィルターでろ過したものを試験溶液とした。

2.5.2 ほうれんそうおよびオレンジ

試料20gにアセトニトリル50mLを加え、ホモジナイズ後ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル20mLを加え、ホモジナイズ後ろ過し、ろ液を合わせた。ろ液をアセトニトリルで100mLに定容した後2mLを分取し、40℃で窒素を吹き付けて溶媒を除去した後メタノール2mLに溶解した。この溶液を0.2 μm フィルターでろ過したものを試験溶液とした。

2.5.3 茶

試料5gに水20mLを加え、15分間放置した後アセトニトリル50mLを加え、ホモジナイズ後ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル20mLを加え、ホモジナイズ後ろ過し、ろ液を合わせた。ろ液をアセトニトリルで100mLに定容した後2mLを分取し、40℃で窒素を吹き付けて溶媒を除去した後メタノール5mLに溶解した。この溶液を0.2 μm フィルターでろ過したものを試験溶液とした。

表1 分析対象農薬

農薬名	主な用途	農薬数
2,4-D, MCPA, MCPB, アイオキシニル, アシフルオルフェン, アジムスルフロン, イオドスルフロンメチル, イマザキン, イマゾスルフロン, エタメツルフロンメチル, クロジナホップ酸, クロランスラムメチル, クロリムロンエチル, クロルスルフロン, ジクロスラム, シクロスルファミロン, ジクロロプロップ, シノスルフロン, スルフェントラゾン, スルホスルフロン, チフェンスルフロンメチル, トリアスルフロン, トリクロピル, トリフルスルフロンメチル, トリベヌロンメチル, ナプタラム, ハロキシホップ, ハロスルフロンメチル, ピラゾスルフロンエチル, フラザスルフロン, プリミスルフロンメチル, フルアジホップ, フルメツラム, フルトキシピル, プロスルフロン, プロボキシカルバゾン Na 塩, プロモキシニル, フロラスラム, ペノキススラム, ベンスルフロンメチル, ホメサフェン, ホラムスルフロン, メコプロップ, メソスルフロンメチル, メトスラム, メトスルフロンメチル	除草剤	46
クロフェンセット, クロプロップ, 4-クロロフェノキシ酢酸, ジベレリン, シクラニリド, チジアズロン, 1-ナフタレン酢酸, ホルクロルフェニユロン	植物成長調整剤	8
フェンヘキサミド, ジクロメジン	殺菌剤	2
トリフロキシスルフロン	抗菌剤	1
エトキシスルフロン	殺虫剤	1

表2 LC-MS/MS 条件

分析カラム	XTerra MS C18 (Waters 社製) (50 mm×2.1 mm i.d., 3.5 μm)	
カラム温度	40	
移動相	A液: 5 mmol/L 酢酸アンモニウム B液: アセトニトリル	
移動相流量	0.2 mL/min	
グラジエント条件	0% B(0 min) 0% B(1 min) 90% B(25 min) 90% B(30 min) 0% B(30 min) 0% B(45 min)	
注入量	5 μL	
イオン化	ESI (ポジティブ測定) (ネガティブ測定)	
イオンスプレー電圧	5,500 V	4,500 V
イオンソース温度	750	500

3 結果および考察

3.1 LC MS/MS 条件の検討

カラムおよび移動相は, LC-MS に一般に汎用されており,さらに通知法に記載がある ODS カラムおよび酢酸

アンモニウムを使用し検討を行った. 質量分析計の条件のうち, イオンスプレー電圧およびイオンソース温度などの条件については, 感度が最も低いジクロメジン (ポジティブ測定時) および 1-ナフトレン酢酸 (ネガティブ測定時) の感度が最大となるよう設定した.

以上の条件での検量線は, いずれの農薬も 0.01 ~ 0.2 μg/mL の範囲で相関係数 0.993 以上であった.

3.2 添加回収試験

あらかじめ検討対象とした農薬が含まれていないことを確認した玄米, 大豆, ほうれんそう, オレンジおよび茶に各標準品を 0.1 μg/g 添加し試験溶液を調製し, 回収試験を n=3 で行った. 併せて, 一律基準値相当が分析できるかを確認する目的で玄米, 大豆, ほうれんそうおよびオレンジについて 0.01 μg/g の添加回収試験を実施した. 添加回収試験および定量限界の算出結果を表 4 に示した. なお, すべての農薬において, 定量に支障を与えるような試料由来の妨害ピークはみられなかった.

表3 各農薬の測定条件

No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP	CE
1	2,4-D	218.9	160.9	45	-16
2	MCPA	199.0	140.9	45	-16
3	MCPB	227.0	140.9	40	-6
4	アイオキシニル	369.7	126.8	125	40
5	アシフルオルフェン	359.9	315.8	45	-10
6	アジムスルフロ	425.1	182.1	81	25
7	イオドスルフロメチル	508.0	167.1	71	29
8	イマザキン	312.2	199.1	91	41
9	イマゾスルフロ	413.0	153.1	56	21
10	エタメツフロメチル	411.1	196.1	76	25
11	エトキシスルフロ	399.1	261.1	81	25
12	クロジナホップ酸	312.1	266.1	76	25
13	クロフェンセット	279.1	261.1	51	23
14	クロプロップ	199.0	126.9	45	-14
15	クロラスタラムメチル	430.0	398.0	81	21
16	クロリムロンエチル	415.0	186.1	81	29
17	クロルスルフロ	358.1	141.1	46	27
18	4-クロロフェノキシ酢酸	184.9	126.9	45	-16
19	シクラニリド	271.9	159.8	65	-24
20	ジクロスタラム	406.0	161.0	81	37
21	シクロスルファミロン	422.1	261.0	81	27
22	ジクロメジン	255.1	141.1	121	45
23	ジクロルプロップ	232.9	160.9	45	-14
24	シノスルフロ	414.1	183.1	76	25
25	ジベレリン	345.1	239.1	75	-18
26	スルフエントラゾン	387.0	307.0	106	31
27	スルホスルフロ	471.1	211.1	76	23
28	チジアズロン	218.9	99.9	45	-12
29	チフェンスルフロメチル	388.1	167.2	61	25

DP : Declustering potential (V)

CE : Collision Energy (eV)

No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP	CE
30	トリアスルフロ	402.1	167.1	81	29
31	トリクロピル	256.2	209.9	46	23
32	トリフルスルフロメチル	493.1	264.1	86	31
33	トリフロキシスルフロ	438.1	182.1	76	29
34	トリベヌロンメチル	396.1	155.2	76	21
35	ナブタラム	292.1	144.1	61	17
36	1-ナフトレン酢酸	-185.0	-140.9	-35	-8
37	ハロキシホップ	362.0	316.1	91	27
38	ハロスルフロメチル	435.1	182.1	71	31
39	ピラズスルフロエチル	415.1	182.0	66	31
40	フェンヘキサミド	302.1	97.2	96	37
41	フラザスルフロ	408.0	182.1	71	29
42	プリミスルフロメチル	469.1	254.0	81	29
43	フルアジホップ	328.1	282.0	91	29
44	フルメツラム	326.1	129.1	96	41
45	フルロキシピル	255.0	209.0	66	25
46	プロスルフロ	420.1	141.1	81	31
47	プロボキシカルバゾン Na 塩	-397.0	-112.9	-50	-34
48	プロモキシニル	-275.8	-78.8	-70	-42
49	フロラスタラム	360.1	129.1	71	31
50	ペノキススタラム	484.1	195.1	106	41
51	ベンスルフロメチル	411.1	149.1	81	29
52	ホメサフェン	-436.9	-194.9	-85	-48
53	ホラムスルフロ	453.1	182.1	76	29
54	ホルクロルフェニロン	248.1	129.1	61	29
55	メコプロップ	-212.9	-140.9	-50	-16
56	メソスルフロメチル	503.8	182.0	91	35
57	メトスタラム	417.8	175.0	106	39
58	メトスルフロメチル	381.8	167.1	61	27

回収率については、絶対検量線法で定量すると一部の農薬で30%程度のもや、100%を大きく超過したものがみられた。この原因については、試料中のマトリックスがイオン化に影響を及ぼしたことが考えられたため、標準品未添加の5種の作物を本法にしたがってアセトニトリルで抽出し、濃縮乾固した後0.1 µg/mLの標準溶液を加えてマトリックス標準溶液を作製し回収率の算出を行った。その結果を表5に示したが、70~120%の回収率が得られた農薬の数が増加した。

一方、定量限界については、試験した5種の作物すべ

てで0.01 µg/g(茶のみ0.1 µg/g)を満足したものは48農薬、1種の作物でも満足しなかったものは10農薬であった。また、一律基準が確認できた農薬の相対標準偏差(RSD)はいずれも15%未満であった。

これらのことから、本法はカラム処理による精製がないため、マトリックスの影響を受ける一部の農薬については、マトリックス標準溶液による定量が必要になるが、簡易かつ迅速に分析できることから、絶対検量線法でも一律基準の確認が可能な48農薬については、スクリーニング試験として適用可能であると考えられた。

表4 添加回収試験結果(n=3)および定量限界

No. *1	農薬名	玄米		大豆		ほうれんそう		オレンジ		茶		平均回収率(%)*2	定量限界(µg/g)	
		回収率(%)*2	RSD(%)*2	回収率(%)*2	RSD(%)*2	回収率(%)*2	RSD(%)*2	回収率(%)*2	RSD(%)*2	回収率(%)*2	RSD(%)*2		茶以外の最大値	茶
1 *	2,4-D	44.7	6.1	47.8	3.2	141.0	3.7	104.8	3.7	93.2	6.2	86.3	0.0076	0.0173
2 *	MCPA	58.7	7.2	54.7	5.6	147.7	4.3	116.3	1.4	117.3	3.6	98.9	0.0057	0.0109
3 *	MCPB	82.8	0.9	77.7	2.7	93.3	1.6	97.7	3.6	85.2	3.2	87.3	0.0050	0.0142
4 *	アイオキシニル	73.5	4.5	79.7	1.6	80.8	3.6	50.2	3.3	66.0	11.2	70.0	0.0049	0.0297
5 *	アシフルオルフェン	85.2	8.0	92.5	7.5	99.0	3.0	105.8	3.8	94.2	6.1	95.3	0.0019	0.0200
6 *	アジムスルフロ	113.3	4.4	98.0	8.4	51.3	1.5	36.2	2.8	57.5	8.3	71.3	0.0006	0.0053
7 *	イオドスルフロメチル	113.7	3.2	127.0	12.0	57.2	7.1	35.1	4.1	70.5	6.2	80.7	0.0009	0.0016
8 *	イマザキン	103.5	2.1	98.3	5.0	76.7	2.3	31.4	3.1	65.5	7.5	75.1	0.0014	0.0162
9 *	イマゾスルフロ	112.3	2.9	113.7	7.1	43.4	1.1	39.2	2.0	61.8	9.7	74.1	0.0097	0.0451
10 *	エタメツルフロメチル	145.2	2.3	143.7	4.9	70.8	3.2	48.9	2.6	71.5	6.7	96.0	0.0032	0.0016
11 *	エトキシスルフロ	108.5	4.6	111.5	3.1	65.5	5.3	51.3	1.5	93.2	5.0	86.0	0.0017	0.0049
12 *	クロジナホップ酸	77.2	1.9	68.5	2.6	98.2	0.6	89.5	1.5	75.8	7.6	81.8	0.0033	0.0386
13	クロフェンセット	91.2	7.7	73.2	8.6	53.7	1.9	(41.9)	(1.0)	(78.8)	(6.7)	(67.7)	0.1146	0.1145
14	クロブロッツ	59.8	1.0	63.7	11.2	(127.7)	(3.3)	129.3	3.5	152.5	4.6	(106.6)	0.1093	0.0431
15 *	クロラクスラムメチル	118.8	3.2	116.7	6.1	84.3	2.9	89.8	3.3	111.2	6.0	104.2	0.0010	0.0061
16 *	クロリムロンエチル	137.3	1.8	108.8	4.4	73.5	2.0	56.2	3.7	99.8	8.1	95.1	0.0007	0.0032
17 *	クロルスルフロ	123.0	8.9	118.7	8.1	65.2	3.2	42.4	4.2	73.2	11.1	84.5	0.0031	0.0176
18	4-クロロフェノキシ酢酸	(35.2)	(4.2)	(36.8)	(5.0)	117.2	1.9	109.2	1.0	62.8	7.1	(72.2)	0.0354	0.0814
19 *	シクラニリド	69.7	3.2	70.3	8.2	103.5	3.2	101.8	4.1	75.5	7.0	84.2	0.0005	0.0088
20 *	ジクロスラム	100.7	4.0	92.3	1.6	82.3	0.4	66.3	3.4	65.5	6.8	81.4	0.0008	0.0170
21 *	シクロスルファミロン	116.0	6.1	103.5	9.6	85.2	1.7	64.7	4.3	93.7	3.7	92.6	0.0003	0.0027
22	ジクロメジン	(77.7)	(4.3)	(71.8)	(9.5)	(82.3)	(2.7)	(61.5)	(4.1)	(0.0)	-	(58.7)	0.0696	>0.5
23 *	ジクロブロッツ	57.3	0.5	56.0	5.0	143.5	2.9	70.5	2.8	108.2	9.0	87.1	0.0066	0.0176
24 *	シノスルフロ	125.5	2.1	107.7	8.4	47.3	2.7	58.5	0.9	73.3	7.8	82.5	0.0005	0.0050
25	ジベレリン	(70.5)	(11.4)	(55.0)	(9.2)	92.8	5.2	90.7	3.7	(88.8)	(3.6)	(79.6)	0.0232	0.1943
26 *	スルフエントラゾン	92.5	8.4	97.0	7.4	99.3	3.3	99.3	2.5	94.3	9.5	96.5	0.0026	0.0375
27 *	スルホスルフロ	125.7	2.9	127.0	5.3	36.0	1.4	53.8	2.8	62.3	4.7	81.0	0.0055	0.0259
28 *	チジアズロン	71.0	11.6	64.7	4.0	88.2	1.7	56.2	1.4	105.7	7.1	77.1	0.0008	0.0027
29 *	チフェンスルフロメチル	145.8	4.7	155.7	8.5	87.7	2.2	32.9	1.4	63.7	1.6	97.1	0.0038	0.0049
30 *	トリアスルフロ	123.3	3.5	115.8	5.0	50.7	1.5	44.1	1.5	68.8	10.6	80.6	0.0049	0.0133
31	トリクロピル	(60.3)	(10.2)	(61.2)	(11.3)	(101.2)	(5.9)	(0.0)	-	(0.0)	-	(44.5)	0.4922	>0.5
32 *	トリフルスルフロメチル	120.3	4.8	113.2	7.6	90.8	0.3	67.3	2.4	101.3	9.7	98.6	0.0002	0.0017
33 *	トリプロキシスルフロ	128.8	5.5	118.7	4.4	59.7	1.7	51.7	1.5	94.5	10.3	90.7	0.0002	0.0041
34	トリベヌロンメチル	120.8	4.6	138.7	3.2	(0.0)	-	(28.2)	(5.1)	51.9	22.6	(67.9)	>0.5	0.0383
35 *	ナブタラム	88.7	2.5	99.0	14.8	79.8	2.5	47.5	8.3	54.2	9.7	73.8	0.0021	0.0634
36	1-ナフタレン酢酸	(86.0)	(5.5)	(72.7)	(8.8)	(106.0)	(3.7)	(100.3)	(2.7)	(124.5)	(10.8)	(97.9)	0.1892	0.4464
37 *	ハロキシホップ	83.2	3.5	76.5	2.8	91.3	2.5	83.7	3.5	81.8	4.6	83.3	0.0043	0.0439
38 *	ハロスルフロメチル	111.3	9.9	107.7	7.0	66.0	4.2	53.8	5.1	96.8	10.7	87.1	0.0013	0.0109
39 *	ピラゾスルフロエチル	105.7	7.1	96.5	8.5	59.8	2.7	44.0	1.9	63.0	2.9	73.8	0.0003	0.0030
40 *	フェンヘキサミド	92.2	3.6	91.0	6.7	91.2	2.2	89.3	4.0	79.5	4.4	88.6	0.0033	0.0204
41 *	フラザスルフロ	107.5	3.4	109.3	1.4	45.3	3.3	43.9	3.2	53.2	5.2	71.8	0.0016	0.0139
42 *	プリミスルフロメチル	109.7	5.5	117.5	7.4	111.5	7.8	72.3	4.7	107.7	2.7	103.7	0.0075	0.0066
43 *	フルアジホップ	89.3	3.7	86.7	0.9	99.7	1.3	87.7	1.7	88.8	14.5	90.4	0.0033	0.0322
44 *	フルメツラム	127.0	4.3	115.8	5.6	87.7	1.4	35.6	4.4	72.0	7.2	87.6	0.0005	0.0067
45	フルロキシピル	(54.2)	(2.3)	(48.1)	(7.8)	(88.3)	(5.6)	(67.2)	(6.1)	(0.0)	-	(51.6)	0.1613	>0.5
46 *	プロスルフロ	124.2	1.7	115.7	5.0	93.0	2.8	86.5	0.6	127.0	9.9	109.3	0.0005	0.0073
47	プロボキシカルバソノ塩	83.5	7.8	81.8	2.0	(96.8)	(2.6)	(95.8)	(3.8)	70.5	6.3	(85.7)	0.0224	0.0523
48 *	プロモキシニル	85.3	8.5	84.2	4.8	92.5	2.4	61.3	0.5	62.8	5.6	77.2	0.0052	0.0406
49 *	フロラスラム	93.5	2.8	83.5	4.9	97.0	0.9	86.5	3.8	93.3	6.6	90.8	0.0026	0.0248
50 *	ベノキスラム	136.2	0.8	121.5	4.7	85.7	2.6	83.0	1.8	109.2	9.1	107.1	0.0003	0.0036
51 *	ベンスルフロメチル	112.8	4.9	111.0	4.6	80.2	2.2	52.5	1.9	90.7	5.5	89.4	0.0016	0.0086
52 *	ホメサフェン	93.8	1.3	102.7	11.2	120.7	4.2	114.7	6.1	124.2	5.9	111.2	0.0029	0.0301
53 *	ホラムスルフロ	160.3	6.2	137.2	6.3	68.5	1.9	43.2	0.6	86.2	8.0	99.1	0.0008	0.0075
54 *	ホルクローフェニユロン	91.2	3.9	81.8	9.8	84.7	2.8	59.5	1.5	75.7	8.9	78.6	0.0009	0.0088
55 *	メコブロッツ	63.3	5.1	59.2	3.4	119.2	3.4	132.0	1.7	139.5	10.7	102.6	0.0093	0.0436
56 *	メソスルフロメチル	173.0	4.7	133.7	7.6	60.3	4.6	64.7	4.7	86.2	11.7	103.6	0.0002	0.0010
57 *	メトスラム	115.8	2.4	90.8	4.4	66.8	3.5	53.0	2.5	81.3	7.8	81.6	0.0004	0.0058
58 *	メトスルフロメチル	141.2	6.9	145.0	4.7	71.5	7.4	43.4	0.7	63.3	6.6	92.9	0.0005	0.0049

7.0%以上12.0%以下の農薬数 30 36 31 19 33

1 全ての作物で0.01 µg/g(茶は0.1 µg/g)が定量できるものには「」印を付した

*2 添加回収試験で0.01 µg/g(茶は0.1 µg/g)が定量できないものは()書きで表し、1作物でも()書きがあるものは平均値を()書きで表した

表5 マトリックス標準溶液で算出した添加回収試験結果

No.	農薬名	回収率(%)*					平均値
		玄米	大豆	ほうれんそう	オレンジ	茶	
1	2,4-D	42.0	41.2	89.0	88.8	86.3	69.5
2	MCPA	49.7	49.7	87.1	90.2	95.0	74.3
3	MCPB	78.5	87.3	84.5	87.6	96.8	86.9
4	アイオキシニル	58.8	65.8	85.1	86.6	109.1	81.1
5	アシフルオルフェン	79.6	81.9	88.8	90.1	90.5	86.2
6	アジムスルフロ	103.0	88.7	80.8	81.8	77.7	86.4
7	イオドスルフロメチル	101.0	116.0	75.7	85.6	82.5	92.2
8	イマザキン	84.1	80.3	80.3	81.3	78.0	80.8
9	イマゾスルフロ	102.1	103.8	81.9	84.9	85.9	91.7
10	エタメツルフロメチル	121.0	119.2	86.4	87.4	81.3	99.0
11	エトキシスルフロ	97.3	103.2	77.1	86.3	79.0	88.6
12	クロジナホップ酸	66.8	56.4	93.5	89.9	80.2	77.4
13	クロフェンセット	81.0	63.9	83.2	(92.3)	(79.6)	(80.0)
14	クロブロッツ	45.2	48.6	(99.0)	92.1	90.0	(74.9)
15	クロラシラムメチル	97.0	105.1	84.3	89.8	81.1	91.5
16	クロリムロンエチル	112.6	101.2	82.1	83.8	83.5	92.7
17	クロルスルフロ	107.4	109.9	83.0	77.7	90.3	93.7
18	4-クロロフェノキシ酢酸	(29.6)	(29.2)	86.2	90.2	86.7	(64.4)
19	シクラニリド	61.9	67.6	85.2	86.7	72.9	74.9
20	ジクロシラム	101.2	93.7	85.8	87.9	81.4	90.0
21	シクロスルファミロン	108.9	94.5	84.7	89.2	80.1	91.5
22	ジクロメジン	(83.1)	(62.5)	(85.8)	(91.1)	(0.0)	(64.5)
23	ジクロブロッツ	50.3	50.5	90.8	95.3	94.5	76.3
24	シノスルフロ	119.5	106.1	85.3	85.4	82.4	95.7
25	ジベレリン	(68.8)	(53.3)	84.8	89.8	(103.9)	(80.1)
26	スルフェントラゾン	82.6	82.6	93.3	94.2	96.3	89.8
27	スルホスルフロ	108.3	113.9	81.4	85.4	78.4	93.5
28	チアジアゾン	58.0	61.3	85.6	89.2	89.5	76.7
29	チフェンスルフロメチル	116.7	121.1	84.3	84.6	85.5	98.4
30	トリアスルフロ	113.7	109.8	85.2	87.3	81.5	95.5
31	トリクロピル	(52.0)	(61.2)	(83.3)	(0.0)	(0.0)	(39.3)
32	トリフルスルフロメチル	102.8	94.7	89.1	85.8	75.9	89.7
33	トリフロキシスルフロ	108.7	99.7	87.1	86.1	81.8	92.7
34	トリベスロンメチル	119.0	115.6	(0.0)	(69.2)	64.9	(73.7)
35	ナブタラム	85.3	91.7	84.9	81.8	67.0	82.1
36	1-ナフトレン酢酸	(72.6)	(63.2)	(88.3)	(88.4)	(100.0)	(82.5)
37	ハロキシホップ	85.7	81.0	86.6	87.2	86.6	85.4
38	ハロスルフロメチル	90.9	91.6	83.5	87.5	83.1	87.3
39	ピラソスルフロエチル	87.0	81.1	78.7	85.4	86.9	83.8
40	フェンヘキサミド	89.0	80.9	89.4	89.3	78.3	85.4
41	フラザスルフロ	97.3	103.6	83.9	79.8	76.0	88.1
42	プリミスルフロメチル	101.1	105.4	96.5	85.1	74.5	92.5
43	フルアジホップ	88.9	85.0	90.6	89.9	81.5	87.2
44	フルメツラム	109.0	107.3	85.9	82.0	83.7	93.6
45	フルロキシピル	(52.3)	(53.7)	(85.3)	(92.0)	(0.0)	(56.7)
46	プロスルフロ	103.5	98.4	90.3	86.5	83.8	92.5
47	プロボキシカルバゾンNa塩	70.5	76.8	(88.4)	(89.1)	87.0	(82.4)
48	プロモキシニル	77.2	81.3	79.4	78.6	73.9	78.1
49	フロラシラム	91.2	79.1	89.0	91.5	81.9	86.6
50	ベノキスラム	116.4	109.0	82.0	86.5	86.0	95.9
51	ベンスルフロメチル	102.6	105.7	84.4	89.0	83.2	93.0
52	ホメサフェン	74.2	89.7	78.9	91.0	81.7	83.1
53	ホラムスルフロ	130.9	120.9	82.5	84.6	80.9	100.0
54	ホルクホルフェニロン	101.3	81.0	86.4	87.5	82.7	87.8
55	メコブロッツ	66.7	59.8	93.8	87.7	104.9	82.6
56	メソスルフロメチル	132.1	116.7	79.4	85.7	79.1	98.6
57	メトシラム	93.4	87.8	75.5	84.1	83.8	84.9
58	メトスルフロメチル	115.2	119.3	81.3	87.8	88.0	98.3
70%以上120%以下の農薬数		40	40	51	51	50	

* () 書きの内容については表4と同様

文献

1) 厚生労働省通知食安発第0124001号：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

2) 小西友彦, 赤木浩一, 畑野和広：LC/MS/MSによる農産物中の残留農薬の一斉分析, 福岡市保健環境研究所報, 31, 99~105, 2006