

3) 液体クロマトグラフィータンデム質量分析計による高極性農薬の一斉分析法の開発

福島宏暢 澤田愛 富永純司*1 本田大輔*2 松本理世*3
山口奈穂*2 小林将英 中原優子*4 西名武士*2

要 旨

逆相系カラムでは保持しにくく分析が困難であった高極性農薬 25 成分について、逆相とイオン交換性の双方の性質を有するマルチモードカラムを用いて、LC/MS/MS による一斉分析法を検討した。その結果、23 成分の農薬について分析可能な測定条件を設定することができた。また、5 農産物において分析法の妥当性評価試験を実施し、約 20 成分についてその妥当性が確認できたことから、本法は LC/MS/MS による高極性農薬の一斉分析において有効な手法であると考えられた。

キーワード：高極性農薬, LC/MS/MS, マルチモードカラム,
リン酸コーティング, 妥当性評価

はじめに

農産物を生産するにあたって、病虫害による被害の抑制は重要な課題であり、1つの農産物を生産する過程では、複数の農薬を組み合わせて使用されることが一般的である。そのため、短時間で多様な成分を一度に分析できる一斉分析法は、農産物に残留する農薬を網羅的に分析するにあたって有効な手法である。特に質量分析計 (MS) を用いた一斉分析法は、多くの分析機関で用いられており、厚生労働省の通知法としても LC/MS(/MS)および GC/MS(/MS)を用いた一斉分析法が示されている¹⁾。

LC/MS/MS による残留農薬の一斉分析では、分離カラムとして C18 カラム (ODS カラム) 等の逆相系カラムを用いた逆相クロマトグラフィーによる分析が良く行われており、この手法は対象物質とカラムの充填剤との間に生じる疎水結合の強さを利用して分離するため、成分が多様で、極性の幅も広い農薬の分離に有効である。一方で、疎水結合が起こりにくい高極性農薬は、カラムに保持されにくく、また保持されても性質が似ているため、クロマトグラフィーの目的である成分の分

離が難しく、逆相系カラムを用いた一斉分析法では分析が困難であった。そこで、これまで LC/MS/MS による高極性農薬の分析については、HILIC カラムやイオン交換性カラム等の高極性成分の分析に適したカラムを用いた一斉分析法が報告されてきた²⁻⁵⁾。

しかし、これらの手法により分析ができる成分数は一度に数種類であり、多成分の一斉分析法についてはこれまで報告がない。一方で、先述のとおり農産物の生産過程においては多様な農薬が使用されており、また高極性の除草剤に対して抵抗性を持つ農産物が作出・生産されることにより⁶⁾、今後、高極性農薬の使用頻度は増加する可能性があることから、高極性農薬を対象とした多成分一斉分析法の確立は重要な課題である。

そこで今回、農産物に残留する高極性農薬の一斉分析法の開発を目的として、殺虫剤、殺菌剤、除草剤及び植物成長調整剤 (以下「PGR」という。)のうち極性が高く分析が困難である 25 成分を対象とした LC/MS/MS による一斉分析法について検討を行った。また、「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」⁸⁾ (以下「ガイドライン」という。)に基づ

*1 現農林水産部生産経営局農業技術課 *2 現健康福祉部健康局薬務衛生課 *3 現県南広域本部保健福祉環境部
*4 現県北広域本部保健福祉環境部

く妥当性評価試験を実施したところ、良好な結果が得られたので報告する。

調査方法

1. 分析対象農薬

分析対象農薬は、当所での過去の試験検査等を参考に、表 1 で示した 25 成分とした。

2. 試薬等

2.1 標準品

標準品は、林純薬工業（株）製、関東化学（株）製、富士フィルム和光純薬（株）製、Dr. Ehrenstorfer GmbH 製及び sigma-aldrich 製を用いた。

2.2 混合標準液

混合標準液は、各標準品を秤量し、水、メタノールもしくはアセトンに溶解後混合して作製した。なお、質量分析計における感度等を考慮し、カルタップ、チオシクラム、ネライストキシン、グリホサート、グルホシネート、AMPA、MPPA 及びホセチルの 8 農薬については、他の農薬成分の 10 倍量を混合した。また、混合標準液の希釈にはメタノールを用いた。

2.3 その他の試薬等

メタノール：富士フィルム和光純薬（株）製（HPLC 用）

アセトニトリル (ACN)：富士フィルム和光純薬（株）製（HPLC 用）

ギ酸：富士フィルム和光純薬（株）製（LC/MS 用）

ギ酸アンモニウム：関東化学（株）製（鹿特級）

リン酸：関東化学（株）製（特級）

3. 試料

試料には、対象農薬が残留していないことを確認した農産物（玄米、キャベツ、ハウレンソウ、トマト及び温州ミカン）を用いた。玄米は、試料重量と等量の水を加え 30 分間放置後、ホモジナイザーで粉碎・均一化したものを用いた。その他の農産物に関しては、フードプロセッサーで細断後、ホモジナイザーで均一化したものを用いた。なお、キャベツ及びハウレンソウは試料重量の半量に相当する水を添加し細断した。試料は調整後全て -20℃ で保存し、分析開始時に解凍して用いた。

4. 実験器具

対象農薬のうち、ジクワット及びパラコートはガラスのシラノール基に吸着することが報告されている⁴⁾ことから、分析中に農薬に触れる可能性のある実験器具は全てポリプロピレン製を用いた。

5. 測定機器

LC：Nexera X2（（株）島津製作所製）

MS/MS：Triple Quad™ 5500（（株）エービー・サイエックス製）

6. LC 流路のリン酸コーティング

既報⁸⁾を参考に、LC 流路（移動相ポジションからエレクトロードまで）に 2%リン酸液を 0.2mL/min で通液し、コーティングを行った。コーティング時間はオーバーナイトとした。コーティング後は純水を 0.5mL/min で 1 時間通液し、余分なリン酸液を除去した後、測定を行った。

結果と考察

1. LC/MS/MS の測定条件の検討

まず、MS 部の測定条件を決定するため、各標準溶液をインフュージョンにより直接 MS 部に導入し、イオン化条件を検討した。なお、イオンの選定は 1 農薬成分当たり定量用と定性用を各 1 イオンとした。検討の結果、表 1 に示した条件が各成分のイオン化測定条件となった。

表 1 分析対象農薬の測定条件一覧

No.	化合物名	種類	極性 (+/-)	定量イオン(m/z)		
				Q1	Q3(1)	Q3(2)
1	アセフェート	殺虫剤	+	184.0	49.0	142.9
2	メタミドホス	殺虫剤	+	141.9	94.0	125.0
3	オキサミル	殺虫剤	+	237.1	72.0	90.0
4	カルタップ	殺虫剤	+	237.9	116.0	150.0
5	チオシクラム	殺虫剤	+	182.0	73.0	136.9
6	ネライストキシン	殺虫剤	+	149.9	71.1	61.2
7	ジノテフラン	殺虫剤	+	203.1	113.1	129.2
8	チアメトキサム	殺虫剤	+	292.0	211.0	181.0
9	ニテンピラム	殺虫剤	+	271.0	125.9	89.9
10	CPMA	殺虫剤	+	256.0	125.8	90.0
11	CPMF	殺虫剤	+	212.0	126.0	89.9
12	ピメトロジン	殺虫剤	+	218.1	105.0	78.0
13	MCCP	除草剤	-	213.0	140.9	35.0
14	カルベタミド	除草剤	+	237.0	117.9	120.0
15	グリホサート	除草剤	-	167.8	63.0	78.9
16	グルホシネート	除草剤	+	182.1	56.0	135.8
17	AMPA	除草剤	-	109.9	62.9	79.0
18	MPPA	除草剤	-	150.9	62.9	107.0
19	ジクワット	除草剤	+	183.0	157.0	130.0
20	パラコート	除草剤	+	93.0	170.9	50.9
21	プロバモカルブ	殺菌剤	+	189.1	102.0	73.9
22	ホセチル	殺菌剤	-	108.9	81.0	62.9
23	イナベンフィド	PGR	+	339.1	80.0	321.0
24	クロルメコート	PGR	+	123.1	58.9	57.9
25	メビコートクロリド	PGR	+	114.0	98.1	70.0

Q1：プリカーサーイオン

Q3(1)：プロダクトイオン(定量イオン)

Q3(2)：プロダクトイオン(定性イオン)

：農薬成分10倍量使用

続いて、高極性農薬は ODS カラムでは保持が弱く分析が困難であるため、分離カラムの検討を行った。各種カラムを検討した結果、逆相とイオン交換性の双方の性質を持つマルチモードカラムである Scherzo SS-C18 (インタクト (株) 製) を用いることで、全ての対象農薬の保持が確認できたことから、本研究では当カラムを用いて分析を行うこととした。その他、移動相、カラム温度、流速等を検討し、対象農薬の全てのピークが確認できる最適な測定条件を設定した。設定した測定条件を表 2 に、以上の条件で測定した際の各農薬成分のクロマトグラムを図 1 に示す。

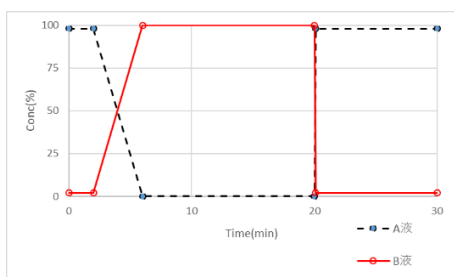
表 2 LC / MS / MS 測定条件

LC 条件	
機器	Nexera X2 (島津)
Mobile Phase	A 水 with 10mM ギ酸アンモニウム
	B 水/ACN(1:1) with 0.05% ギ酸
	80mM ギ酸アンモニウム
グラジエント条件	下表参照
流量	0.4mL/min
LC カラム	Scherzo SS-C18 (インタクト) (2.0x50mm, 3μm)
カラム温度	30°C
注入量	2μL

MS/MS 条件	
機器	TRIPLE QUAD5500 (AB Sciex)
イオン化モード	ESI
スキャンタイプ	sMRM (2 ions/pesticide)
GS1/2	70/50 psi
CUR	15 psi
CAD	10 psi
温度	600°C

線形グラジエント溶出

時間 (min)	0	2	6	20	20.1	30
濃度	A 98	98	0	0	98	98
	B 2	2	100	100	2	2



2. グリホサートのピーク形状の改善

1.の測定条件により、ほとんどの農薬成分については良好なピークが確認できたが、グリホサートのピークはブロードになったため、ピーク形状の改善を試みた(図 2)。グリホサートは金属に吸着しやすい性質があり、LC で測定する際は、流路をリン酸でコーティングする

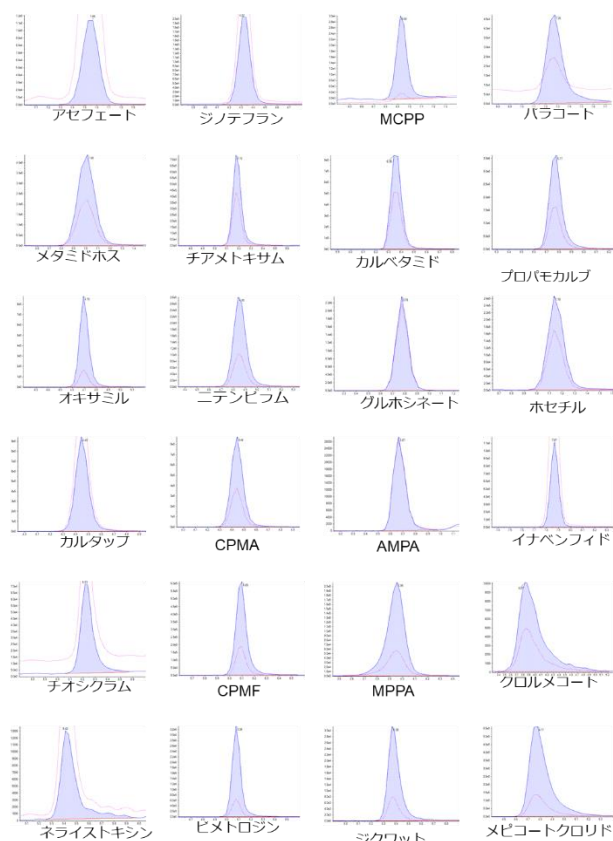


図 1 分析した各農薬成分のクロマトグラム

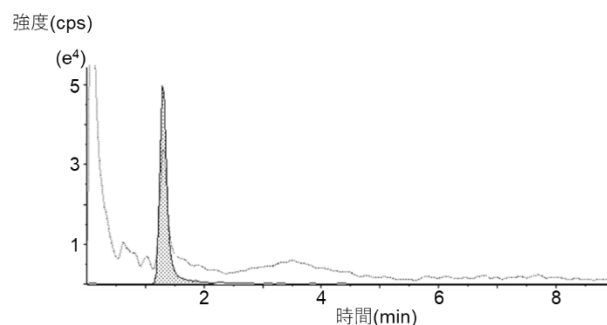
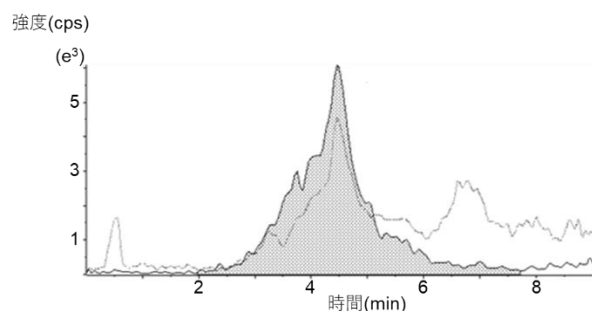


図 2 リン酸コーティングによるグリホサートのピーク形状 (上: コーティング前 下: コーティング後)

ことにより吸着を抑制できることが報告されている⁸⁾。

今回見られたブロードなピークも金属吸着によるものと考えられたため、同報を参考に、LC 流路をリン酸でコーティングし、グリホサートを測定した。その結果、良好なピークが得られ(図 2)、また、リン酸コーティングによる他の農薬のピーク形状を確認したところ、コーティングによる影響は見られなかったことから、全ての農薬について良好なピークが確認できる LC/MS/MS の測定条件が設定できた。

3. 定量範囲の確認

定量範囲を確認するために、混合標準液をアセフェートの濃度で 0.05, 0.25, 0.5, 2 及び 10ng/mL に調製し、本条件で測定した。各成分の保持時間 (RT)、S/N 比で 10 以上となる定量値のうち最も低い定量値 (定量下限値 (LOQ)) 及び得られた検量線の相関係数 (CC) を表 3 に示す。定量下限値は、チオシクラム及びネライストキシンでやや高くなったものの、良好な値が得られた。また相関についても、全ての成分で定量下限値から上限値までの相関係数が 0.993~0.999 と良好な結果となったことから、この範囲での定量が可能であると考えられた。

表 3 分析対象農薬の保持時間、定量下限界 (LOQ)、及び相関係数 (CC)

No.	化合物名	RT (min)	LOQ (ng/mL)	CC (r)
1	アセフェート	1.53	1	0.9995
2	メタミドホス	0.99	1	0.9996
3	オキサミル	4.68	1	0.9993
4	カルタップ	4.42	10	0.9974
5	チオシクラム	6.23	50	0.9980
6	ネライストキシン	5.43	50	0.9950
7	ジノテフラン	4.30	1	0.9970
8	チアメトキサム	5.17	1	0.9988
9	ニテンピラム	4.81	1	0.9987
10	CPMA	4.42	1	0.9990
11	CPMF	6.09	1	0.9992
12	ピメトロジン	5.09	1	0.9982
13	MCPP	6.90	5	0.9965
14	カルベタミド	6.34	1	0.9992
15	グリホサート	1.28	10	0.9980
16	グルホシネート	0.79	10	0.9964
17	AMPA	0.83	10	0.9994
18	MPPA	4.18	10	0.9977
19	ジクワット	5.39	1	0.9928
20	パラコート	7.23	1	0.9997
21	プロバモカルブ	5.77	1	0.9979
22	ホセチル	1.16	10	0.9984
23	イナベンフィド	7.82	1	0.9987
24	クロルメコート	3.84	1	0.9979
25	メピコートクロリド	4.78	1	0.9978

4. 抽出条件の検討

4.1 含水率の検討

高極性農薬の抽出には、その性質から水を用いた溶媒抽出法が適していると考えられる。実際に吉田ら²⁾は、ニテンピラム及びその代謝物である CPMA 及び CPMF の抽出に 35%含水アセトニトリルが適していることを報告しており、他にもグリホサート等の抽出に含水メタノールを用いた報告⁵⁾もある。当所においても、LC/MS/MS による残留農薬の一斉分析法に含水アセトニトリルを用いており、約 300 種類の多様な農薬成分が抽出できることから⁹⁾、本研究においても、含水アセトニトリルによる溶媒抽出を用いることとし、最適な含水率について検討した。

検討試料としてキャベツを用い、アセフェートの濃度で 0.1mg/kg となるように混合標準液を添加して、含水率 0, 20, 35, 50, 65, 80, 100%の含水アセトニトリルで抽出する添加回収試験を実施した。

試験の結果、殺虫剤、殺菌剤及び植物成長調整剤では含水率が減少するにつれて回収率が改善される傾向がみられた(図 3-1, 図 3-2 及び表 4)。また除草剤でも、

MCPP, カルベタミド及びジクワットでは同様の傾向がみられたが、グリホサート、グルホシネート及び AMPA では、含水率の減少に伴い回収率が低下した(図 3-3)。ガイドラインにおける回収率の目標値は 70~120%であり、今回試験した含水率では、35%が最も多く目標値を達成したため、本研究では溶媒抽出に 35%含水アセトニトリルを用いることとした。

4.2 抽出効率の改善

吉田ら²⁾は、ニテンピラム等の抽出に 35%含水アセトニトリルが適している理由として、水のみ(含水率 100%)より有機溶媒を用いることで農作物の細胞内への溶媒の浸透がよくなったのではないかと考察している。本研究においても含水率が低下することにより回収率が良くなる成分が多く、これは同様の理由によるものと考えられる。一方で、グリホサート等で回収率が低下した原因としては、有機溶媒の含有率が高い抽出溶媒に成分が溶出しにくかったことが考えられる。例えば、グリホサートは 4 段階で酸解離 (pKa₁: 0.8, pKa₂: 2.3, pKa₃: 5.6, pKa₄: 11.0)⁵⁾するが、pH > 2.3 (2 段階目の酸解離後)ではマイナスイオンとして存在し、pH が高くなるに従い、より価数が増えるため、有機溶媒よりもより水に溶けやすく、含水率の減少に伴い回収率が低下したのと考えられる。そこで、抽出溶媒の pH を変更し、農薬成分をより分子形に近づけることで、抽出効率の改善が図れるか検討した。

今回、回収率が低下した農薬は全て分子内にリン酸

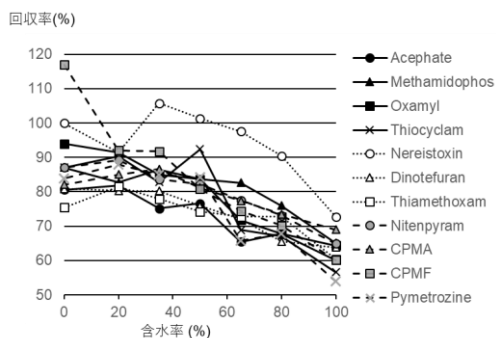


図 3-1 含水率による殺虫剤の回収率の変化

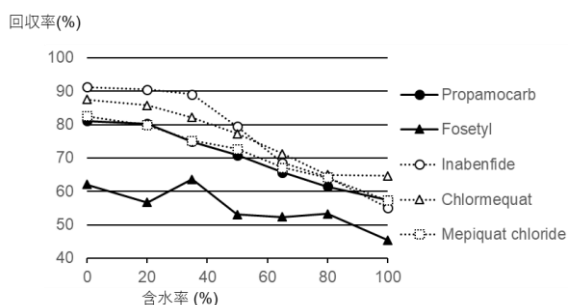


図 3-2 含水率による殺虫剤と PGRs の回収率の変化

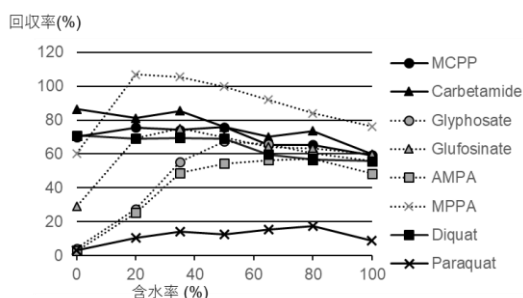


図 3-3 含水率による除草剤の回収率の変化

基を有していることから、抽出溶媒を酸性に傾けるためにギ酸を添加することとし、ギ酸の添加割合について検討した。35%含水アセトニトリルに、添加割合が0.5%もしくは1%となるようにギ酸を添加し、その溶媒を用いてキャベツでの添加回収試験を実施したところ、0.5%ギ酸添加により、ガイドラインの目標値である70~120%の回収率を達成する成分数が、19成分から23成分に増加した(図4)。その一方で、1%ギ酸添加では回収率が低下する農薬があったため、目標値を達成した成分数が最も多かったのは、含水率35%及び50%であり、それぞれ19であった。この19成分を2つの含水率間で比較すると、14成分で含水率35%の方がより回収率が高かったことから、本研究では、0.5%ギ酸含有35%含水アセトニトリル(以下「抽出液」という。)で抽出することとした。

表 4 含水率の違いによる農薬の回収率

No.	化合物名	含水率 (%)						
		0	20	35	50	65	80	100
1	アセフェート	81	82	75	77	65	68	60
2	メタミドホス	87	83	87	84	83	76	65
3	オキサミル	94	91	85	84	72	68	64
4	カルタップ	-	-	-	-	-	-	-
5	チオシクラム	87	90	83	92	69	67	57
6	ネライストキシシン	100	91	106	101	98	90	73
7	ジノテフラン	81	80	80	76	72	66	64
8	チアメトキサム	75	81	78	74	73	73	60
9	ニテンピラム	87	89	84	82	78	73	65
10	CPMA	82	85	87	81	77	74	69
11	CPMF	117	92	92	81	74	70	60
12	ピメロジン	84	88	85	84	66	68	54
13	MCPP	70	76	74	76	65	65	59
14	カルベタミド	86	81	85	76	70	74	60
15	グリホサート	4	28	55	67	66	61	56
16	グルホシネート	29	69	75	70	64	63	60
17	AMPA	3	25	49	54	56	57	48
18	MPPA	60	107	106	100	92	84	76
19	ジクワット	71	69	69	69	60	57	56
20	パラコート	3	11	14	13	16	18	9
21	プロパモカルブ	81	80	75	71	66	61	57
22	ホセチル	62	57	64	53	52	53	45
23	イナベンフィド	91	91	89	79	69	64	55
24	クロルメコート	87	86	82	77	71	65	65
25	メピコートクロリド	83	80	75	73	67	64	57
数*		18	18	19	19	11	8	2

※目標値を達成した農薬の数 - : 回収率が非常に悪いため

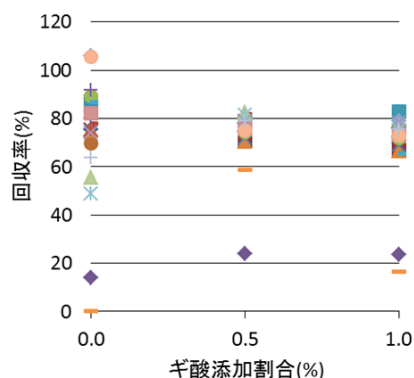


図 4 ギ酸添加割合による農薬の回収率

図5に本法の抽出フローを示す。抽出後の精製作業は、それを行うことによる農薬の消失が懸念されることから省略し、抽出した溶液を希釈してLC/MS/MSで分析する手法とした。そのため、分析に要する時間は2時間/4検体で、短時間で抽出できる手法となった。一方で、農作物由来の夾雑物によるクロマトグラムへの影響が懸念されることから、定量に用いる検量線はマトリックスマッチ検量線とした。

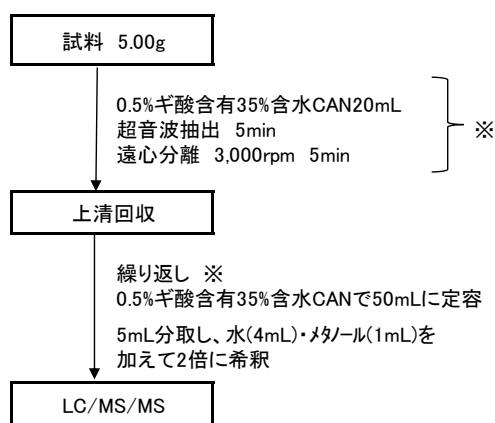


図 5 農薬分析の分析手順

ま と め

逆相系カラムでは保持しにくく分析が困難であった高極性農薬 25 成分について、逆相とイオン交換性の双方の性質を有するマルチモードカラムを用いて、LC/MS/MS による一斉分析法を検討した。その結果、23 成分の農薬について分析可能な測定条件を設定することができた。また、5 農産物において分析法の妥当性評価試験を実施し、20 以上の成分についてその妥当性が確認できたことから、本法は LC/MS/MS による高極性農薬の一斉分析において有効な手法であると考えられた。

文 献

5. 妥当性評価試験

本法の妥当性を評価するために、玄米、キャベツ、ホウレンソウ、トマト及び温州ミカンを用いて、ガイドラインに基づいた妥当性評価試験を実施した。分析者 5 名による 2 併行の添加回収試験を行い、真度、併行精度及び室内精度を算出した。添加量はアセフェートの濃度で、定められた残留農薬の一律基準値である 0.01mg/kg もしくはその 10 倍量に当たる 0.1mg/kg とした。なお、カルタップ等の 10 倍量を混合している農薬については、添加量が 0.1mg/kg もしくは 1mg/kg となる。

評価試験の結果、パラコートは全ての農産物で、真度不足によりガイドラインの目標値を達成できなかった(表 5)。また、ネライストキシン及びグリホサートも感度が悪く、良好なクロマトグラムが得られなかったことから、キャベツのグリホサートを除き、0.1mg/kg において真度もしくは精度不良により目標値を達成できなかった。

作物別では、玄米で達成数が少なく、カルタップ、グルホシネート及び MPPA については、0.1mg/kg 及び 1mg/kg で目標値を達成できなかった。一方で、その他の作物では概ね目標値を達成しており、添加した 2 水準の濃度とも目標値を達成した成分数は、キャベツ及びホウレンソウで 22 成分、トマトおよび温州ミカンで 21 成分であった。達成数が少なかった玄米であっても、17 成分が 2 水準での目標値を達成しており、21 成分が 0.1mg/kg もしくは 1mg/kg で目標値を達成したことから、本法が高極性農薬の多成分一斉分析法として有効な手法であることが示された。

- 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 第 2 章 一斉試験法(平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)。
- 2) 吉田達雄, 村川弘:熊本県保健環境科学研究所報, 41, 41-7(2011)。
- 3) 吉田達雄, 村川弘:熊本県保健環境科学研究所報, 42, 40-45(2012)。
- 4) 小林憲弘, 久保田領志, 佐々木俊哉, 五十嵐良明:環境科学会誌, 28(2), 117-125(2015)。
- 5) サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社アプリケーションノート No.661.
<https://www.thermofisher.com/content/dam/tfs/Country%20Specific%20Assets/ja-ja/CMD/IC/Application-Notes/IC661-JA.pdf>(2020 年 3 月閲覧)。
- 6) INTERNATIONAL HERBICIDE-RESISTANT WEED DATABASE.
<http://www.weedscience.org/Home.aspx>(2020 年 3 月閲覧)。
- 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)。
- 8) 小西賢治, 栢木春奈, 佐々野僚一:第 36 回農薬残留分析研究会講演要旨集, 119-124。
- 9) 西名武士, 村川弘, 福島孝兵, 飛野敏明:熊本県保健環境科学研究所報, 35 51-56(2005)。

表5 妥当性評価試験

化合物名	濃度 (ppm)	玄米				キャベツ			
		真度 (%)	精度(RSD%)		判定	真度 (%)	精度(RSD%)		判定
			併行	室内			併行	室内	
アセフェート	0.01	84.7	5.8	5.8	○	82.9	3.4	5.8	○
	0.1	89.0	1.7	3.1	○	85.7	2.3	3.5	○
メタミドホス	0.01	89.0	2.0	3.6	○	85.0	2.5	5.1	○
	0.1	92.3	1.6	1.9	○	91.1	2.6	4.2	○
オキサミル	0.01	81.7	8.0	6.9	○	84.9	2.0	4.9	○
	0.1	105.9	6.1	7.3	○	89.3	1.3	3.7	○
カルタップ	0.1	36.6	5.2	5.0	×	85.2	4.0	6.1	○
	1	51.5	3.5	5.2	×	116.0	2.7	2.7	○
チオシクラム	0.1	78.2	6.2	6.1	○	88.5	3.2	3.2	○
	1	73.1	4.1	3.9	○	84.6	3.4	4.5	○
ネライストキシシン	0.1	189.0	65.5	53.9	×	-	-	-	×
	1	110.4	6.0	4.8	○	82.8	5.0	5.6	○
ジノテフラン	0.01	85.0	8.8	6.5	○	83.8	6.6	7.9	○
	0.1	95.2	5.2	4.9	○	85.6	3.8	4.0	○
チアメトキサム	0.01	92.0	10.9	8.6	○	79.4	5.2	5.1	○
	0.1	101.2	2.0	3.0	○	82.3	2.8	4.1	○
ニテンピラム	0.01	80.4	9.7	8.4	○	88.3	4.7	5.7	○
	0.1	101.9	3.9	4.0	○	80.9	4.5	6.0	○
CPMA	0.01	82.7	4.3	4.5	○	86.4	5.1	6.7	○
	0.1	94.4	4.8	5.7	○	111.3	1.6	2.5	○
CPMF	0.01	91.7	1.9	1.9	○	88.9	1.5	4.2	○
	0.1	94.3	1.5	2.2	○	73.5	2.3	4.1	○
ピメトロジン	0.01	88.9	10.0	10.4	○	82.6	4.5	4.5	○
	0.1	97.7	10.9	8.6	○	74.1	3.3	4.0	○
MCPP	0.01	86.5	9.5	7.6	○	78.8	2.7	4.1	○
	0.1	92.6	2.8	3.6	○	97.5	3.3	3.3	○
カルベタミド	0.01	98.9	2.2	2.4	○	81.7	4.9	5.4	○
	0.1	99.2	1.8	2.9	○	84.8	2.7	3.6	○
グリホサート	0.1	-	-	-	×	72.9	2.3	2.8	○
	1	80.4	5.8	4.7	○	82.0	9.5	10.8	○
グルホシネート	0.1	-	-	-	×	83.1	6.7	5.3	○
	1	28.3	14.1	12.2	×	78.7	6.6	5.4	○
AMPA	0.1	73.4	5.8	8.4	○	76.5	7.3	7.6	○
	1	74.4	2.5	3.8	○	86.6	3.5	3.4	○
MPPA	0.1	38.5	20.3	15.4	×	83.1	3.4	5.8	○
	1	40.6	2.8	2.6	×	83.2	4.0	4.1	○
ジクワット	0.01	0.0	14.7	13.3	×	-	-	-	×
	0.1	115.1	4.7	4.4	○	-	-	-	×
パラコート	0.01	12.9	6.5	70.8	×	-	-	-	×
	0.1	12.8	4.0	44.9	×	34.2	4.3	21.6	×
プロパモカルブ	0.01	94.5	2.1	1.8	○	76.4	3.5	6.3	○
	0.1	98.1	1.3	1.2	○	83.1	1.1	2.2	○
ホセチル	0.1	88.8	1.2	5.5	○	80.2	4.9	4.2	○
	1	86.0	4.1	4.4	○	88.3	2.7	3.3	○
イナベンフィド	0.01	99.3	6.2	6.4	○	75.7	4.6	3.7	○
	0.1	100.5	3.2	2.6	○	81.6	2.9	4.0	○
クロルメコート	0.01	45.4	27.6	20.6	×	74.9	2.8	5.3	○
	0.1	90.4	3.8	7.4	○	85.8	5.3	4.6	○
メピコートクロリド	0.01	93.6	3.2	4.9	○	86.5	5.0	6.0	○
	0.1	101.6	1.7	3.0	○	91.1	1.1	2.1	○

※判定は、ガイドラインの目標値を達成した場合、○と標記した。

表5 妥当性評価試験(続き)

化合物名	濃度 (ppm)	ほうれん草				判定	トマト			
		真度 (%)	精度(RSD%)		判定		真度 (%)	精度(RSD%)		判定
			併行	室内				併行	室内	
アセフェート	0.01	92.3	3.4	6.2	○	79.2	9.8	8.6	○	
	0.1	95.4	2.7	3.4	○	87.6	4.5	4.6	○	
メタミドホス	0.01	91.2	4.9	7.5	○	78.2	6.7	4.8	○	
	0.1	96.4	2.0	2.8	○	85.5	2.8	3.4	○	
オキサミル	0.01	84.1	2.5	5.2	○	80.5	2.5	3.6	○	
	0.1	91.2	2.6	3.4	○	88.0	2.9	2.6	○	
カルタップ	0.1	90.3	2.8	6.5	○	106.7	7.2	6.0	○	
	1	116.5	1.9	1.9	○	116.6	2.0	1.8	○	
チオシクラム	0.1	85.1	10.3	10.5	○	93.1	4.2	5.0	○	
	1	95.1	2.5	4.3	○	85.4	3.4	3.8	○	
ネライストキシシン	0.1	92.6	43.7	43.6	×	-	-	-	×	
	1	91.9	5.9	6.0	○	85.9	6.0	7.2	○	
ジノテフラン	0.01	94.0	4.6	6.0	○	85.3	5.4	5.4	○	
	0.1	91.1	1.7	2.6	○	84.7	6.3	5.1	○	
チアメトキサム	0.01	92.7	4.1	8.0	○	85.6	4.7	4.0	○	
	0.1	92.1	4.0	4.3	○	86.4	1.7	2.4	○	
ニテンピラム	0.01	84.3	6.8	8.2	○	82.3	4.2	4.1	○	
	0.1	88.0	2.5	3.9	○	90.8	2.1	2.2	○	
CPMA	0.01	89.7	7.8	7.2	○	83.8	11.0	10.0	○	
	0.1	106.2	1.8	3.7	○	97.6	3.9	4.6	○	
CPMF	0.01	83.1	4.9	5.5	○	75.6	2.7	2.5	○	
	0.1	71.7	2.3	1.8	○	73.4	2.2	2.3	○	
ピメトロジン	0.01	90.8	6.3	5.3	○	85.3	3.6	4.9	○	
	0.1	89.0	3.4	4.9	○	76.7	6.6	5.6	○	
MCPP	0.01	83.7	8.3	8.0	○	86.9	8.7	7.1	○	
	0.1	91.0	7.1	7.0	○	87.5	3.4	3.4	○	
カルベタミド	0.01	86.9	5.2	6.3	○	83.5	4.5	4.0	○	
	0.1	92.9	2.3	2.5	○	88.5	2.4	3.0	○	
グリホサート	0.1	66.1	29.6	22.6	×	67.2	26.7	22.9	×	
	1	76.7	4.9	6.3	○	112.5	5.0	4.6	○	
グルホシネート	0.1	91.6	8.7	7.6	○	82.0	11.0	9.8	○	
	1	82.5	6.6	6.0	○	89.6	6.1	7.0	○	
AMPA	0.1	77.4	7.2	7.1	○	85.7	8.1	7.1	○	
	1	78.3	4.1	4.9	○	100.3	3.4	3.8	○	
MPPA	0.1	88.5	6.9	8.2	○	76.4	5.2	5.8	○	
	1	80.6	8.9	9.5	○	92.8	9.6	9.1	○	
ジクワット	0.01	81.3	9.9	11.1	○	67.0	7.7	9.9	×	
	0.1	116.9	2.1	2.1	○	114.0	3.6	3.1	○	
パラコート	0.01	-	-	-	×	-	-	-	×	
	0.1	39.1	2.7	24.2	×	26.1	3.9	23.7	×	
プロパモカルブ	0.01	92.2	2.3	7.1	○	74.6	1.5	3.0	○	
	0.1	98.5	3.1	3.4	○	81.2	2.8	3.0	○	
ホセチル	0.1	78.7	6.6	6.4	○	87.7	6.9	7.0	○	
	1	89.7	2.3	4.1	○	84.1	4.7	4.3	○	
イナベンフィド	0.01	87.3	5.9	7.9	○	77.6	3.6	6.3	○	
	0.1	93.6	4.5	4.3	○	79.4	3.2	2.3	○	
クロルメコート	0.01	79.7	6.2	4.8	○	82.5	8.5	7.9	○	
	0.1	91.7	2.9	4.0	○	93.0	6.7	5.6	○	
メピコートクロリド	0.01	91.2	5.0	5.2	○	85.0	4.3	3.4	○	
	0.1	98.3	1.4	3.2	○	90.2	3.9	3.0	○	

※判定は、ガイドラインの目標値を達成した場合、○と標記した。

表 5 妥当性評価試験 (続き)

化合物名	濃度 (ppm)	温州みかん			判定
		真度 (%)	精度 (RSD%)		
			併行	室内	
アセフェート	0.01	80.7	4.6	5.0	○
	0.1	87.8	3.2	3.4	○
メタミドホス	0.01	79.7	6.5	5.5	○
	0.1	87.5	2.6	3.7	○
オキサミル	0.01	82.6	2.7	6.3	○
	0.1	92.1	2.8	3.2	○
カルタップ	0.1	96.8	1.4	3.2	○
	1	107.2	1.7	1.9	○
チオシクラム	0.1	-	-	-	×
	1	88.3	4.7	4.4	○
ネライストキシシン	0.1	-	-	-	×
	1	94.0	7.5	7.6	○
ジノテフラン	0.01	86.1	6.8	7.7	○
	0.1	90.2	3.2	3.7	○
チアメトキサム	0.01	77.3	7.0	6.3	○
	0.1	83.1	2.9	4.9	○
ニテンピラム	0.01	81.2	7.2	8.9	○
	0.1	92.6	2.7	3.9	○
CPMA	0.01	82.2	5.8	8.5	○
	0.1	87.0	1.7	2.8	○
CPMF	0.01	80.6	7.0	8.1	○
	0.1	84.5	2.9	3.5	○
ピメトロジン	0.01	73.9	3.6	3.7	○
	0.1	70.7	0.8	0.9	○
MCPP	0.01	85.6	6.3	5.9	○
	0.1	85.0	6.0	5.5	○
カルベタミド	0.01	82.9	3.7	3.6	○
	0.1	88.3	2.7	2.6	○
グリホサート	0.1	44.6	33.2	29.7	×
	1	94.0	4.0	4.8	○
グルホシネート	0.1	85.1	4.0	8.5	○
	1	86.6	6.5	8.0	○
AMPA	0.1	78.6	8.3	7.2	○
	1	85.3	1.7	5.2	○
MPPA	0.1	96.0	7.4	6.9	○
	1	112.4	6.4	4.9	○
ジクワット	0.01	83.6	5.9	6.9	○
	0.1	102.1	3.1	3.6	○
パラコート	0.01	-	-	-	×
	0.1	15.4	2.2	32.0	×
プロパモカルブ	0.01	87.7	2.5	5.0	○
	0.1	95.2	1.0	1.9	○
ホセチル	0.1	80.2	3.5	4.5	○
	1	95.3	4.2	7.7	○
イナベンフィド	0.01	79.1	6.8	7.9	○
	0.1	87.0	4.0	3.3	○
クロルメコート	0.01	82.4	5.0	4.9	○
	0.1	86.2	1.7	3.9	○
メピコートクロリド	0.01	84.8	2.8	4.2	○
	0.1	91.8	2.6	3.0	○

※判定は、ガイドラインの目標値を達成した場合、○と標記した。