

III 報 告

【調査研究】QuEChERS法を基にした食品中の残留農薬一斉分析法における「いちご」を用いた抽出・精製法の比較

俵田 祥太 小笠原 まり 小池 有理子 須藤 和久*

庄司 正 岡田 智行

当センターでは、QuEChERS法の抽出操作を基に塩析及び精製条件の異なる3つの抽出・精製法（A1法、A2法及びB法）を検査対象の品目毎に使い分けて残留農薬検査を実施している。ここでは、本県の農業生産において重点品目に指定されているが検査未対象品目である「いちご」を用いてそれぞれの抽出・精製法により試料を調製し、GC-MS/MS及びLC-MS/MSで測定した。測定結果を、夾雑物の有無・GC-MS/MSにおけるマトリックス効果・添加回収試験結果のそれぞれについて比較したところ、「いちご」に最も適した抽出・精製法はA1法であると考えられた。

Key words : 残留農薬一斉分析法 QuEChERS法 マトリックス効果 固相抽出カラム

はじめに

当センターでは、残留農薬検査を厚生労働省通知の多成分一斉分析法（平成17年1月24日付食安発第0124001号）¹⁾に準拠した試験法により行ってきたが、より簡便で迅速なQuEChERS法²⁾を取り入れた新しい残留農薬一斉分析法を平成29年度に確立し、検査対象の品目毎に塩析及び固相抽出カラムの条件を変えた抽出・精製法（A1法、A2法及びB法）を選んで検査を実施している（表1及び図1）。A1法では「りんご」等の果実類や「きゅうり」といった比較的夾雑物が少ないと考えられる品目を、A2法では果物缶詰を、B法では「ほうれんそう」、「えだまめ」等の夾雑物が多いと考えられる品目を対象としている。

ここでは、本県の農業生産において重点品目に指定されているが検査対象品目となっていなかった「いちご」について、それぞれの抽出・精製法（A1法、A2法及びB法）を適用し、夾雑物の除去効果・GC-MS/MSにおけるマトリックス効果・添加回収試験結果について比較を行った結果を報告する。

表1 抽出・精製法と検査対象品目

抽出・精製法	検査対象品目
A1法	りんご、きゅうり、なし、ぶどう、りんごジュース
A2法	パイナップル缶詰、みかん缶詰、もも缶詰
B法	キャベツ、グレープフルーツ、えだまめ、ほうれんそう、なす、こまつな、しゅんぎく、ブロッコリー、冷凍えだまめ

材料と方法

1 供試試料

県内産の「いちご」を試験に供した。

2 測定農薬項目

当該分析法で測定対象としている301項目のうち、保存条件が他の混合標準液と異なる（酸性条件下で保存する）代謝物をもつメチオカルブ（LC-MS/MS測定対象項目）を除いた300項目について試験を行った（付録表1及び付録表2）。

3 試薬

(1) 標準品

混合標準液として関東化学社製の農薬混合

* 平成30年3月退職

標準液 48、58、63、70、77、79 及び Dr. Ehrenstorfer 社製の農薬混合標準液 1598 を用いた。混合標準液中に含まれない農薬標準品は和光純薬工業社製、林純薬工業社製、Dr. Ehrenstorfer 社製及び Sigma-Aldrich 社製の残留農薬試験用を用いた。

(2) 溶媒

関東化学社製アセトニトリル、アセトン、トルエン、メタノール（残留農薬・PCB 試験用）、塩化ナトリウム（残留農薬・PCB 試験用）、クエン酸三ナトリウム 2 水和物（特級）、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物（一級）、和光純薬工業社製無水硫酸マグネシウム（特級）を用いた。

(3) 固相抽出用ミニカラム

GL サイエンス社製 InertSep C18 (1 g/6 mL) (以下「C18 カラム」という。)、InertSep GC/PSA (500 mg/500 mg/20 mL) (以下「GC/PSA カラム」という。)を用いた。

4 装置

GC-MS/MS は、Agilent 社製 7890B/7000C を用いた。LC-MS/MS は、Agilent 社製 1260 Infinity/SCIEX 社製 QTRAP 4500 を用いた。ホモジナイザーは KINEMATICA 社製ポリトロンホモジナイザー PT10-35GT を、遠心分離機はコクサン製卓上冷却遠心機 H-30R を用いた。

5 測定条件

GC-MS/MS 及び LC-MS/MS の測定条件を表 2 に示した。

表 2 測定条件

GC-MS/MS	
装置	GC 部：Agilent 社製 7890B MSD：Agilent 社製 7000C
カラム	Agilent 社製 VF-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
注入量	1 μL
注入方式	バルブスプリットレス注入法
注入口温度	250 °C
キャリアガス	He
カラム温度	70 °C (2min) -25 °C/min-150 °C-3 °C/min-200 °C-8 °C/min-310 °C (5min)
イオン化モード	EI
LC-MS/MS	
装置	LC 部：Agilent 社製 1260 インフィニティ MSD：SCIEX 社製 QTRAP 4500
カラム	SUPELCO 社製 AscentisC18 (10 cm×2.1 mm×3 μm)
注入量	1 μL
移動相	A 液：5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 B 液：5 mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液
グラジエント条件	B 液：15% (0min) -40% (1min) -70% (4min) -85% (7min) -95% (11min) -15% (29min)
イオン化モード	ESI

6 標準溶液の調製

(1) 添加回収試験用混合標準液

各個別標準液 (1,000 mg/L) を分取・混合し、アセトンで定容して 10 mg/L 個別混合標準液を調製した。調製した個別混合標準液と混合標準液 (10 mg/L) を分取・混合し、アセトンで定容して 1 mg/L 混合標準液を調製し、添加回収試験用混合標準液とした。

(2) GC-MS/MS 測定用検量線標準液 (以下「アセトン標準液」という。)

(1) をもとに、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 及び 0.5 mg/L の濃度溶液を希釈調製した。

(3) LC-MS/MS 測定用検量線標準液 (以下「メタノール標準液」という。)

(1) をもとに、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05 及び 0.1 mg/L の濃度溶液を希釈調製した。

7 試料液の調製

試料液は図 1 に示す方法で調製した。均一化した試料 10 g にアセトニトリルを正確に 10 mL 加え、ホモジナイザーにより 1 分間ホモジナイズした。

(1) A1 法

ホモジナイズ後抽出液に塩化ナトリウム 1 g、クエン酸三ナトリウム 2 水和物 0.5 g、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g、無水硫酸マグネシウム 4 g を加え、1 分間激しく振とうした。これを 3,000 rpm で 10 分間遠心分離し、得られた上清を抽出液とした。GC/PSA カラムをアセトニトリル/トルエン (3:1) 混液 10 mL でコンディショニングし、抽出液 2 mL を負荷し、アセトニトリル/トルエン (3:1) 混液 30 mL で溶出した。溶出液を減圧濃縮しアセトンで 1 mL に定容し、このうち 0.5 mL を GC-MS/MS 測定用試料液とした。残る 0.5 mL を窒素気流下で乾固後、メタノール 1 mL を加え再溶解し LC-MS/MS 測定用試料液とした。

(2) A2 法

A1 法において、ホモジナイズ後抽出液に加える塩化ナトリウムの量を 1 g から 3 g へ変更し、振とう後の遠心分離における回転数を 3,000 rpm から 4,500 rpm へ変更した。その他の調製方法は全て A1 法に準じた。

(3) B 法

A1 法において、抽出液の精製時に用いるミニカラムに C18 カラムを追加した。C18 カラムをアセトニトリル 10 mL で、GC/PSA カラムをアセトニトリル/トルエン (3:1) 混液 10 mL でそれぞれコンディショニングした後、C18 カラムの下に GC/PSA カラムを連結した。抽出液 2 mL を連結カラムに負荷し、アセトニトリル 8 mL で溶出した後に C18 カラムを取り外し、アセトニトリル/トルエン (3:1) 混液 30 mL で溶出した。その他の調製方法は全て A1 法に準じた。

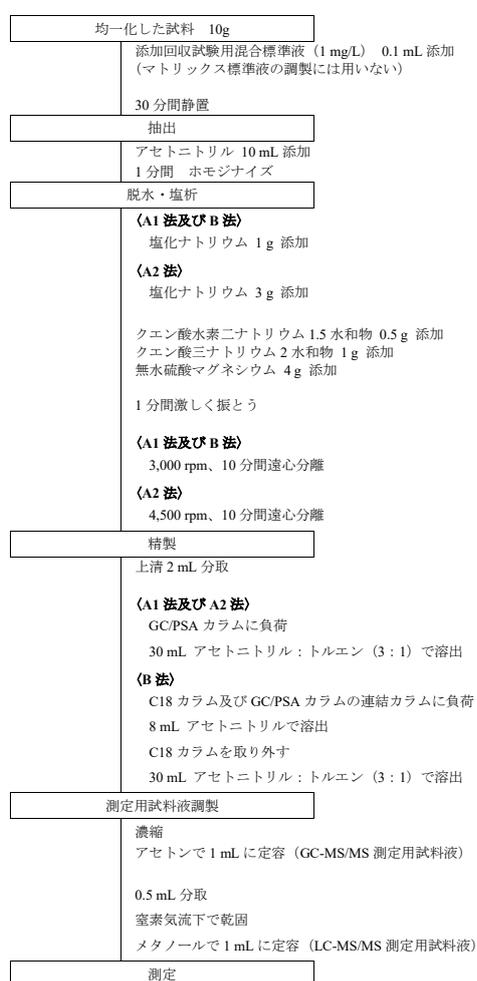


図 1 試料液の調製

8 定量法

(1) GC-MS/MS

マトリックス標準液を測定し、得られたピーク面積から絶対検量線法により定量値を算出した。マトリックス標準液は、試料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 (1 mL 当たり試料 2 g 相当

量) を一定量採り同量のアセトン標準液を混合して調製した。マトリックス標準液は、0.005、0.01、0.025、0.05、0.1、0.25 及び 0.5 mg/L となるように調製した。なお、0.005 mg/L は残留農薬基準値³⁾が一律基準値よりも小さい 0.005 ppm であるテルブホスの定量にのみ用いた。

(2) LC-MS/MS

メタノール標準液を測定し、得られたピーク面積から絶対検量線法により定量値を算出した。

9 夾雑ピークの有無による精製効果の比較

図 1 で抽出・精製した GC-MS/MS 測定用試料液を GC-MS/MS の SCAN 分析により抽出・精製後の夾雑物の有無を比較した。

10 GC-MS/MS におけるマトリックス効果の比較

GC-MS/MS 測定時において問題となるマトリックス効果の原因は、測定系内に存在している活性点にあると推定されている⁴⁾。そこで、抽出・精製法によるマトリックス効果の違いを見るために、8 (1) により調製したマトリックス標準液 (100 ng/mL) とアセトン標準液 (100 ng/mL) を各抽出・精製法毎に GC-MS/MS により測定した。マトリックス効果の比較は、測定対象である付録表 1 の 204 化合物毎にマトリックス標準液のピーク面積とアセトン標準液のピーク面積の比を算出し、相対比が 1.0 に近いほどその化合物はマトリックスによって受ける影響が小さいと考えた。ピーク面積比 (AR) (以下「AR」という。) は以下の式で算出した⁵⁾。

$$AR = \frac{\text{【マトリックス標準液のピーク面積】}}{\text{【アセトン標準液のピーク面積】}}$$

11 添加回収試験結果の比較

均一化した試料 10 g に添加回収試験用混合標準液を 0.01 µg/g となるように添加後、試料液の調製を行った (図 1)。GC-MS/MS 及び LC-MS/MS により測定し、真度、変動係数及び選択性を求めた (n=5)。真度及び選択性は「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」^{6,7)}（以下「妥当性評価ガイドライン」という。）に基づき評価した。変動係数は20%以下を適合とした。

結果と考察

1 夾雑ピークの有無による精製効果の比較

A1法、A2法及びB法におけるSCAN分析の結果を図2に示した。塩析に使用した塩化ナトリウムの量が異なり、精製にGC/PSAカラムのみを用いるA1法及びA2法を比較すると、夾雑物ピークの有無に大きな差は認められなかった。従って、塩析条件の違いは精製効果に大きな影響を与えないと考えられた。一方、極性の低い脂質等を除去する効果があるC18カラム⁸⁾を追加したB法では、A1法及びA2法で確認されたステロール類を示すピークが消失していたことからステロール類を除去できたと考えられた。また、その他のピークでは各抽出・精製法間で大きな差は認められなかった。このことから、C18カラムを追加し精製効果を高めることを目的としたB法が「いちご」において最も高い精製効果が得られると考えられた。

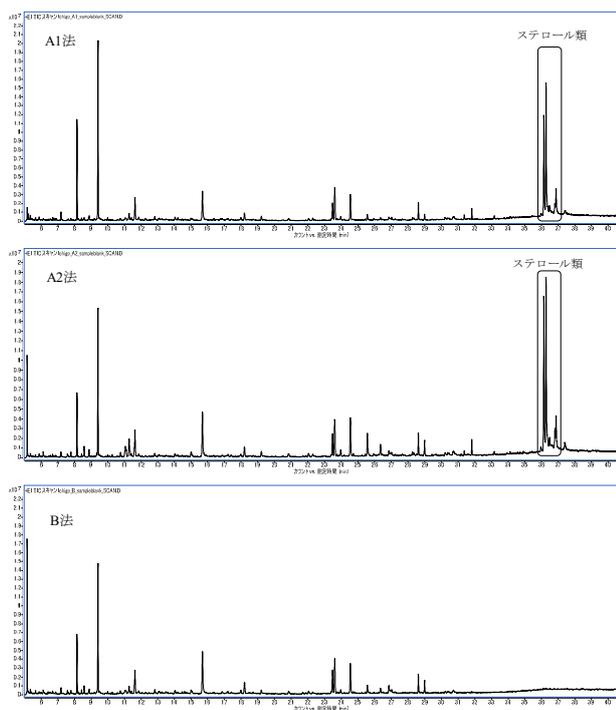


図2 抽出・精製法毎のGC-MS/MSにおけるSCAN分析結果

2 GC-MS/MSにおけるマトリックス効果の比較

GC-MS/MSの分析対象である204化合物についてARを算出し（付録表1）、階級（階級幅0.3）毎にその度数（各階級に入る農薬の個数）を示した度数分布図を作成した（図3）。また、各抽出・精製法毎にARの平均値及び標準偏差を求めた（表3）。

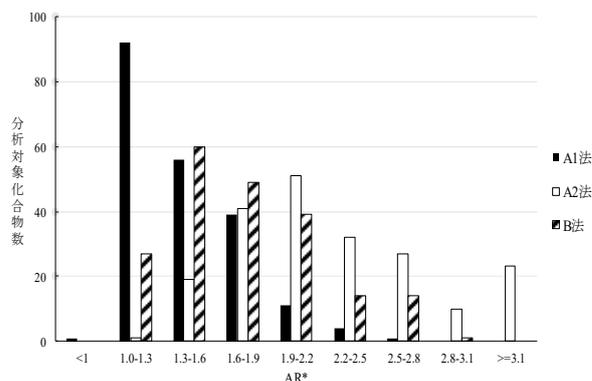


図3 抽出・精製法毎のGC-MS/MSにおけるマトリックス効果の比較（度数分布図）

* 分析対象である204化合物について、

$$AR = \frac{\text{【マトリックス標準液のピーク面積】}}{\text{【アセトン標準液のピーク面積】}}$$

を算出し、階級（階級幅0.3）毎にその度数（各階級に入る分析対象化合物数）を示した

表3 抽出・精製法毎のGC-MS/MSにおけるマトリックス効果の比較（平均値）

	AR*	
	平均値	標準偏差
A1法	1.43	0.310
A2法	2.31	0.746
B法	1.76	0.417

* 分析対象である204化合物について、

$$AR = \frac{\text{【マトリックス標準液のピーク面積】}}{\text{【アセトン標準液のピーク面積】}}$$

を算出し、抽出・精製法毎に平均値及び標準偏差を求めた

図3より、A1法は階級幅1.0-1.3の度数が最も大きく、階級幅が右へずれるにしたがって度数が小さくなっていくことからマトリックス効果の影響を受けにくい分析対象化合物が多いと考えられた。A2法は階級幅1.9-2.2の度数が最も大きく、以降の階級幅における度数が各抽出・精製法中最も大きいことからマトリックス効果を受

けやすい分析対象化合物が多いと考えられた。B法は階級幅1.3-1.6の度数が最も大きく、度数の広がりにはA1法及びA2法の間程度であった。また、表3より、A1法の平均値が最も1.0に近く、標準偏差も他の2法と比較し最も小さいことから分析対象化合物全体のマトリックス効果が小さいと考えられた。A2法は平均値が最も大きく標準偏差も最も大きいことから分析対象化合物全体のマトリックス効果が大きいと考えられた。B法は平均値及び標準偏差ともにA1法及びA2法の間程度であった。前述の精製効果の観点を組み合わせると、B法のステロール類除去による精製効果は「いちご」ではマトリックス効果に与える影響が小さいと考えられた。このことから、A1法が「いちご」において最もマトリックス効果の影響を抑制する抽出・精製法であると考えられた。

既に述べたが、当センターでは QuEChERS 法を基にした食品中の残留農薬一斉分析法による残留農薬検査を実施している。当該分析法では、GC-MS/MS による定量においてマトリックス効果の影響による定量値の過大評価を可能な限り回避するため、検査試料と同種の食品を用いて調製したマトリックス標準液を用いて検量線を作成し定量を行っている。この場合、検査試料とマトリックス標準液の調製に用いた食品では品種等による個体間差が存在するため、両者でマトリックス効果が異なる可能性がある。従って、マトリックス効果の影響が小さい抽出・精製法を採用することはより正確な定量値を算出するうえで重要である。このことから、マトリックス効果の影響を最も小さくすると考えられる A1 法が「いちご」における GC-MS/MS による定量において有効であると考えられた。

3 添加回収試験結果の比較

抽出・精製法毎に全分析対象化合物の結果を付録表 1 及び付録表 2 に示した。そのうち、「材料と方法」11 で述べた適合基準を満たした測定農薬項目数を表 4 に示した。真度、変動係数及び選択性の全ての目標値を満たした項目数（総合評価）は、GC-MS/MS 及び LC-MS/MS で A1 法が最も多く、それぞれ 147 項目及び 122 項目であった。従って、添加回収試験結果の比較

では A1 法が最も優れていた。ただし、試料の個体間差、試験実施者及び機器の状態等により異なる試験結果となる可能性は考えられる。従って、今後は妥当性評価ガイドラインに従って複数の試験実施者による室内精度を含む妥当性評価試験を実施し、可能な限り確実に検査可能な測定農薬項目を選別する必要があると考えられた。

表 4 抽出・精製法毎の添加回収試験結果

	GC-MS/MS (170項目)			LC-MS/MS (130項目)		
	A1法	A2法	B法	A1法	A2法	B法
真度 ^{*1}	154	132	132	122	119	118
変動係数 ^{*2}	155	135	147	124	123	123
選択性 ^{*3}	169	169	169	130	130	130
総合評価 ^{*4}	147	114	129	122	118	118

均一化した試料 10 g に添加回収試験用混合標準液を 0.01 µg/g とするように添加した (n=5)。

^{*1} 目標値である 70~120%を満たした項目数を示した（妥当性評価ガイドラインに基づく）

^{*2} 目標値である 20%以下を満たした項目数を示した

^{*3} マトリックス試料液を測定し、定量を妨害するピーク（妨害ピーク）の有無を確認した。妨害ピークを認める場合は、以下の条件①から③を満たした項目数を示した

- ① 定量限界が基準値の1/3以下の場合、基準値に相当するピークの面積（又は高さ）の1/10未満
- ② 定量限界が基準値の1/3を超える場合は、定量限界に相当するピークの面積（又は高さ）の1/3未満
- ③ 農薬等の残留基準告示において「不検出」とされる場合は、施行通知に示された検出限界（本ガイドラインにおける定量限界）に相当するピークの面積（又は高さ）の1/3未満

^{*4} 真度、変動係数及び選択性すべてを満たした項目数を示した

まとめ

以上の結果より、B法が精製効果の比較において最も優れていたがマトリックス効果に与える影響が小さいこと、また、A1法がGC-MS/MSにおけるマトリックス効果の比較及び添加回収試験結果の比較において最も優れていたことから、「いちご」においてはA1法による抽出・精製法が最適であると考えられた。今後はA1法による妥当性評価試験を実施することとし、その結果をもとに「いちご」の行政検査を実施する予定である。本検討は当センターで実施している QuEChERS法を基にした食品中の残留農薬一斉分析法による残留農薬検査の検査品目拡充のために行ったものである。今後は検査未対象品目について、精製効果・GC-MS/MSにおけるマトリッ

クス効果の比較・添加回収試験結果の比較を行うことで最適な抽出・精製法を選択し、検査品目を拡充させていきたい。

理解して、より上手に分析するためには～、食品衛生学雑誌、57、（4）、J119-J124、2016

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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、食安発第 0124001 号.
- 2) Michelangelo Anastassiades, Steven J. Lehotay, Darinka Stajnbaher and Frank J. Schenck: Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, **86**, (2) , 412 –431, 2003.
- 3) 公益財団法人 日本食品化学研究振興財団事務局：残留農薬基準値検索システム-食品中の基準値（いちご）、https://db.ffcr.or.jp/front/food_group_detail?id=10100
- 4) 保母敏行、古野正浩：ガスクロ自由自在 Q&A～準備・試料導入編～、133－135、丸善株式会社、東京、2007
- 5) 福井 直樹、高取 聡、山口 聡子、北川 陽子、吉光 真人、小阪田 正和、梶村 計志、尾花 裕孝：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
- 6) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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、食安発第 1115001 号.
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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.
- 8) 高柳 学、瀧川 義澄：食品中の残留農薬の分析法について考える～公示一斉試験法を

付録表1 測定農薬項目の測定条件及び抽出・精製法毎の添加回収試験結果一覧 (GC-MS/MS) (1/2)

測定農薬項目名	分析対象化合物名	保持時間(分)	ターゲットイオン(m/z)	A1法			A2法			B法		
				真度(%)	変動係数(%)	ピーク面積比(AR)	真度(%)	変動係数(%)	ピーク面積比(AR)	真度(%)	変動係数(%)	ピーク面積比(AR)
2-(4-ナフチル)アセタミド	2-(2-ナフチル)アセタミド	18.9	185.0→141.0	92.2	9.3	1.735	92.7	9.4	2.787	96.4	5.5	2.341
BHC ¹		20.6		84.5	5.5		69.8	6.8		70.8	4.8	
	BHC (a)	13.2	217.0→181.0	79.8	6.1	1.078	57.7	8.5	1.574	56.1	6.5	1.249
	BHC (b)	14.3	217.0→181.0	90.6	6.2	1.091	81.0	7.5	1.441	86.1	5.2	1.230
	BHC (γ)	14.6	217.0→181.0	84.1	6.7	1.089	61.7	8.1	1.564	62.3	5.7	1.233
	BHC (δ)	16.0	217.0→181.0	83.5	5.8	1.221	78.9	5.4	1.822	78.6	5.7	1.353
γ-BHC	γ-BHC	14.6	217.0→181.0	84.1	6.7	1.089	61.7	8.1	1.564	62.3	5.7	1.233
DDT ¹				58.7	12.1		59.7	5.3		58.5	4.3	
	DDT (Z,F)	26.4	246.0→176.0	79.6	14.7	1.076	83.7	4.0	1.753	82.3	4.7	1.147
	DDT (4,F)	27.6	235.0→165.0	78.4	11.6	1.358	80.5	6.4	1.974	79.5	4.2	1.288
	DDD (4,F)	26.4	178.0→152.0	0	計算不能	1.250	0	計算不能	1.814	0	計算不能	1.293
	DDE (4,F)	24.9	246.0→176.0	76.7	10.8	1.108	74.7	6.3	1.616	72.0	6.1	1.300
EPN	EPN	29.0	169.0→141.0	84.0	11.9	1.838	89.1	2.3	2.236	84.2	1.2	1.470
EPTC	EPTC	7.3	128.0→43.0	72.8	5.6	1.111	0	計算不能	1.244	0	計算不能	1.263
アクリナトリン ²	アクリナトリン I	30.7	208.0→181.0	0	計算不能	1.744	0	計算不能	3.239	0	計算不能	2.077
	アクリナトリン II	30.4	208.0→181.0	0	計算不能	1.042	0	計算不能	3.379	0	計算不能	1.888
アトラジン	アトラジン	14.2	215.0→173.0	101.9	4.0	1.231	86.7	11.4	1.856	0	計算不能	1.779
アフラトキシン	アフラトキシン	17.9	188.0→160.0	88.0	6.8	1.178	81.0	5.0	1.746	81.0	5.6	1.424
アルドリノン及びデルドリノン ¹				62.0	28.8		66.9	8.4		48.6	36.7	
	アルドリノン	20.0	263.0→193.0	48.8	57.8	1.125	60.7	11.6	1.780	22.3	137.0	1.198
	デルドリノン	25.0	263.0→193.0	75.2	10.2	1.112	73.0	8.2	1.462	72.8	9.7	1.260
イソキサチオン	イソキサチオン	25.7	313.0→177.0	93.9	14.9	2.029	74.1	17.3	2.712	83.1	9.9	1.626
イソフェンホス ¹				88.8	14.2		84.3	10.6		85.2	4.9	
	イソフェンホス	22.3	215.0→121.0	85.0	10.0	1.205	83.1	7.1	2.095	78.1	2.0	1.732
	イソフェンホス オキソン	20.6	229.0→201.0	92.4	18.3	1.940	85.4	13.8	3.978	92.0	7.8	2.798
イソプロチオラン	イソプロチオラン	24.7	290.0→118.0	82.7	16.6	1.291	90.0	16.9	1.913	88.1	11.6	1.454
イプロベンホス	イプロベンホス	16.4	204.0→91.0	86.3	11.7	1.742	79.7	7.9	2.587	84.7	5.4	2.613
エタルフルリン	エタルフルリン	11.9	276.0→202.0	74.2	16.5	1.241	68.1	8.9	1.756	23.2	137.0	1.900
エチオン	エチオン	26.4	231.0→129.0	77.3	14.5	1.391	82.1	5.9	2.669	84.2	3.3	1.893
エディフェンホス	エディフェンホス	27.3	173.0→109.0	84.3	11.1	2.022	91.1	6.0	3.072	86.0	3.1	2.606
エトキシゾール	エトキシゾール	29.3	300.0→270.0	83.2	14.6	1.310	84.8	17.1	2.221	86.7	3.0	1.547
エトフェンブロックス	エトフェンブロックス	31.1	163.0→135.0	83.6	9.3	1.607	87.7	4.1	2.452	82.7	4.1	2.134
エトプロホス	エトプロホス	11.7	158.0→97.0	88.0	4.3	1.293	68.5	6.4	1.779	64.7	5.1	1.907
エトリジアゾール	エトリジアゾール	8.5	211.0→183.0	71.9	7.0	1.171	20.3	137.0	1.595	0	計算不能	1.300
エボキシシノナゾール	エボキシシノナゾール	28.4	192.0→138.0	93.7	9.5	1.386	85.8	6.7	2.317	91.1	4.3	1.790
エンドスルファン ¹				81.3	11.6		80.8	4.1				
	エンドスルファン (a)	23.8	205.0→170.0	81.9	12.9	0.971	73.0	6.9	1.437	69.4	7.1	1.205
	エンドスルファン (b)	26.1	205.0→170.0	80.6	10.7	1.054	88.5	2.2	1.510	82.6	2.5	1.195
	エンドスルファン (E)	25.7	263.0→193.0	78.6	18.1	1.463	74.6	10.1	1.761	76.3	8.9	1.390
エンドリン	エンドリン	26.4	163.0→132.0	93.3	3.6	1.228	92.1	4.0	1.826	94.4	2.0	1.560
オキサジキシル	オキサジキシル	30.4	300.0→223.0	76.1	10.9	1.631	89.3	15.4	2.251	91.2	8.4	1.362
カズホス	カズホス	12.7	158.0→97.0	82.1	6.4	1.335	69.5	6.5	1.837	63.8	5.1	1.949
キナルホス	キナルホス	22.7	146.0→118.0	84.6	10.7	1.221	87.3	5.0	1.652	85.7	3.9	1.454
キノクラミン	キノクラミン	19.6	207.0→172.0	91.0	6.9	1.205	89.4	8.0	1.990	88.1	4.4	1.461
キノメチオナート	キノメチオナート	23.4	234.0→206.0	0	計算不能	1.151	0	計算不能	1.987	0	計算不能	1.356
キントゼン	キントゼン	14.4	240.0→214.0	74.0	13.2	1.274	54.0	8.3	1.564	31.8	91.4	1.175
クレスキシメチル	クレスキシメチル	25.3	206.0→116.0	85.8	8.3	1.143	88.2	9.5	1.707	85.1	5.1	1.379
クロソリネート	クロソリネート	22.3	331.0→259.0	73.6	14.1	1.235	69.7	17.1	1.820	41.0	91.8	1.329
クロルエトキシホス	クロルエトキシホス	11.3	153.0→97.0	68.1	9.0	1.083	32.1	91.4	1.608	0	計算不能	1.405
クロルタルジメチル	クロルタルジメチル	20.2	301.0→223.0	78.5	12.1	1.115	78.4	14.3	1.927	80.7	8.9	1.231
クロルデン ¹				75.1	17.6		71.9	15.6		71.2	6.7	1.055
	クロルデン (cb)	23.9	375.0→266.0	75.0	16.6	1.079	70.7	17.8	1.588	71.2	6.7	1.055
	クロルデン (cm)	23.3	375.0→266.0	75.1	18.9	1.187	73.7	13.7	1.803	76.2	6.5	1.110
クロルピリホス	クロルピリホス	20.0	314.0→258.0	73.3	16.6	1.246	76.2	16.5	2.341	75.7	11.5	1.458
クロルピリホスメチル	クロルピリホスメチル	17.5	286.0→93.0	78.5	12.9	1.262	68.4	9.6	2.168	71.7	5.2	1.509
クロルフェナピル	クロルフェナピル	24.6	328.0→247.0	91.7	15.8	1.240	86.0	24.4	1.762	80.5	10.1	1.281
クロルフェンソリン	クロルフェンソリン	25.5	302.0→175.0	81.1	17.9	1.135	83.2	12.4	1.695	84.3	11.4	1.255
クロルフェンピホス ²		21.9	323.0→267.0	79.3	16.5	1.701	83.3	18.2	2.548	89.5	6.0	2.202
	クロルフェンピホス (a) (E)	22.4	323.0→267.0	79.3	16.5	1.674	83.3	18.2	2.562	89.5	6.0	2.234
	クロルフェンピホス (b) (Z)	12.1	213.0→171.0	91.1	10.4	1.283	75.7	10.0	1.828	71.9	5.4	1.782
クロルプロファミ	クロルプロファミ	23.3	268.0→125.0	71.3	11.5	1.196	75.1	9.2	2.135	65.0	6.7	1.456
クロルベンシド	クロルベンシド	9.3	191.0→113.0	81.3	4.0	1.047	45.4	56.2	1.449	0	計算不能	1.236
クロルネブ	クロルネブ	20.4	225.0→189.0	98.5	8.6	1.195	88.3	11.1	2.196	92.7	13.2	1.664
シアナジン	シアナジン	14.9	243.0→109.0	87.7	8.6	1.180	74.4	8.1	1.877	81.0	5.1	1.651
シアノホス	シアノホス	31.8	270.0→97.0	77.8	10.7	1.909	0	計算不能	3.148	79.2	7.4	1.824
ジオキシチオン	ジオキシチオン	12.2	193.0→127.0	88.8	9.8	1.795	88.4	11.3	2.552	98.8	6.5	2.588
ジクロロホス	ジクロロホス	17.2	279.0→223.0	76.6	13.3	1.197	71.4	9.9	2.088	66.1	8.1	1.535
ジクロロフェンチオン	ジクロロフェンチオン	28.1	253.0→162.0	84.9	12.0	1.318	86.6	10.1	1.995	88.2	3.4	1.507
ジクロロホップメチル	ジクロロホップメチル	13.7	206.0→176.0	83.7	8.2	1.478	76.4	7.3	1.826	75.8	3.9	1.420
ジスホルトン ¹				76.3	8.2		58.6	27.8		43.5	5.0	
	ジスホルトン	15.6	88.0→60.0	62.8	7.5	1.224	33.0	91.7	1.856	0	計算不能	1.699
	ジスホルトンスホソ	23.8	213.0→97.0	91.3	9.5	1.364	87.3	9.6	2.351	92.2	5.0	1.866
シニドニエチル	シニドニエチル	36.0	330.0→302.0	77.1	17.3	1.918	80.3	16.5	3.505	83.5	4.4	2.261
シハロトリン ²		30.4	197.0→141.0	88.3	9.2	1.505	84.9	3.8	2.544	88.2	2.4	2.085
	シハロトリン (γ)	30.2	197.0→141.0	1.505					2.814			2.019
シハロホップメチル	シハロホップメチル	30.3	256.0→120.0	88.6	11.6	1.469	80.7	11.1	2.748	85.7	6.6	1.915
ジフェナミド	ジフェナミド	21.2	167.0→165.0	100.1	3.8	1.181	94.0	5.3	1.793	92.3	3.7	1.503
シフルトリン ²		32.3	163.0→127.0			1.759			2.860			2.191
	シフルトリン I	32.4	163.0→127.0	89.2	5.8	1.848	87.7	4.9	2.852	85.7	6.5	2.313
	シフルトリン II	32.5	163.0→127.0			1.684			2.689			2.088
	シフルトリン III	32.5	163.0→127.0			1.747			2.961			2.249
ジフルフェニカン	ジフルフェニカン	28.2	394.0→266.0	81.5	15.6	1.747	82.2	22.3	2.715	90.6	3.3	1.753
シベルメトリン ²		32.7	163.0→127.0			1.764			2.722			2.054
	シベルメトリン I	32.8	163.0→127.0	87.5	7.0	1.750	86.4	3.9	2.725	84.6	5.1	2.141
	シベルメトリン II	32.9	163.0→127.0			1.779			2.793			2.183
	シベルメトリン III	33.0	163.0→127.0			1.698			2.524			2.067
	シベルメトリン IV	14.3	118.0→58.0	97.9								

付録表 1 測定農薬項目の測定条件及び抽出・精製法毎の添加回収試験結果一覧 (GC-MS/MS) (2/2)

測定農薬項目名	分析対象化合物名	保持時間(分)	ターゲットイオン(m/z)	A1法			A2法			B法		
				真度(%)	変動係数(%)	ピーク面積比(AR)	真度(%)	変動係数(%)	ピーク面積比(AR)	真度(%)	変動係数(%)	ピーク面積比(AR)
トリアジメノール ^{1,2}	トリアジメノール I	22.9	168.0→70.0	0	計算不能	1.756	0	計算不能	2.867	0	計算不能	2.793
	トリアジメノール II	23.2	168.0→70.0			1.994			3.898			2.422
トリアジメホシ	トリアジメホシ	20.6	208.0→181.0	91.9	8.4	1.216	90.7	6.7	2.123	92.2	3.9	1.645
トリアート	トリアート	27.0	161.0→134.0	88.8	8.8	1.507	89.0	5.4	2.207	85.5	11.4	1.801
トリブホス	トリブホス	16.0	268.0→184.0	73.6	10.8	1.112	56.7	8.3	2.150	32.9	91.5	1.360
トリシクラゾール	トリシクラゾール	24.6	189.0→162.0	91.0	7.2	1.663	88.0	7.0	2.167	81.0	7.0	1.464
トリブホス	トリブホス	25.0	202.0→147.0	80.5	12.1	1.423	80.5	5.3	2.347	82.1	2.7	1.778
トリフルタリン	トリフルタリン	12.2	306.0→264.0	73.4	20.9	1.184	64.8	16.2	1.603	59.7	4.5	1.506
トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	17.8	265.0→250.0	79.1	14.4	1.135	70.9	10.4	1.912	74.1	5.4	1.357
トルフェンピラド	トルフェンピラド	35.3	383.0→171.0	79.5	20.9	2.337	82.5	22.8	4.272	85.1	3.4	2.046
ニトータルイソプロピル	ニトータルイソプロピル	21.0	236.0→194.0	79.1	14.2	1.623	84.9	12.9	2.089	79.0	7.8	1.452
パラチオン	パラチオン	20.4	291.0→109.0	81.4	18.3	1.681	79.0	16.6	2.724	81.5	11.4	1.623
パラチオンメチル	パラチオンメチル	17.8	263.0→109.0	83.4	17.6	1.629	76.5	11.7	2.478	80.6	4.6	1.572
ピロリサフェン	ピロリサフェン	29.1	376.0→238.0	85.7	16.3	1.320	82.3	28.8	2.326	92.2	7.3	1.604
ピフェノックス	ピフェノックス	29.5	341.0→189.0	75.2	18.4	1.887	84.4	23.5	2.518	88.8	11.8	1.581
ピフェントリン	ピフェントリン	29.0	181.0→165.0	82.9	9.7	1.329	83.4	4.4	2.021	81.6	4.3	1.851
ピベロニルブトキシド	ピベロニルブトキシド	28.3	176.0→103.0	87.9	10.1	1.631	86.5	4.2	2.703	83.3	4.7	2.547
ピベロホス	ピベロホス	29.1	320.0→122.0	80.4	16.9	1.818	80.8	16.8	3.281	83.6	2.3	2.279
ピラクホス	ピラクホス	31.1	360.0→97.0	83.7	18.8	2.769	81.1	22.7	3.963	82.3	14.2	2.711
ピラゾホス	ピラゾホス	30.7	221.0→193.0	85.6	12.8	1.533	82.3	7.5	3.070	85.2	7.5	2.056
ピラフルフェンエチル	ピラフルフェンエチル	27.7	412.0→349.0	84.0	17.5	1.345	82.9	23.0	2.360	87.4	7.8	1.447
ピリダフェンチオン	ピリダフェンチオン	28.8	340.0→199.0	83.1	16.8	1.667	84.2	20.2	3.167	92.7	10.0	1.816
ピリダベン	ピリダベン	31.7	147.0→117.0	87.6	7.7	1.549	86.8	4.4	2.268	84.2	4.4	2.179
ピリダフェンチオン ¹	ピリダフェンチオン (E)	23.6	262.0→91.0	85.0	11.9	1.199	80.9	11.6	1.809	84.7	3.1	1.747
	ピリダフェンチオン (Z)	22.3	262.0→91.0	87.8	13.4	1.233	81.6	13.4	2.140	82.9	5.1	1.536
ピリプロキシフェン	ピリプロキシフェン	30.2	136.0→78.0	90.6	5.1	1.276	86.9	3.3	1.908	85.6	2.8	1.767
ピリミノバックメチル ¹	ピリミノバックメチル (E)	27.5	302.0→256.0	87.5	15.5	1.576	88.5	16.0	2.247	93.1	3.4	2.095
	ピリミノバックメチル (Z)	26.1	302.0→256.0	88.2	16.1	1.374	82.2	14.7	2.209	94.1	4.1	1.840
ピリミナメチル	ピリミナメチル	19.1	290.0→125.0	80.4	15.0	1.257	79.6	14.8	1.965	76.8	7.9	1.583
ピリメタニル	ピリメタニル	15.4	199.0→198.0	89.9	5.0	1.283	80.4	7.5	1.565	84.8	4.9	1.550
ピロキロン	ピロキロン	15.1	173.0→130.0	96.1	1.4	1.200	84.1	3.9	1.605	87.7	2.3	1.484
ピクロゾリン	ピクロゾリン	17.7	285.0→212.0	85.7	10.6	1.204	79.1	15.5	2.120	74.8	2.8	1.454
フィプロニル	フィプロニル	22.1	367.0→213.0	86.5	17.0	1.621	85.9	26.3	2.123	85.6	8.9	2.019
フェナホス	フェナホス	20.8	245.0→215.0	83.1	20.6	2.474	83.1	24.4	3.816	76.0	11.8	2.656
フェナリモル	フェナリモル	30.7	219.0→107.0	94.1	9.4	1.362	85.6	9.1	2.380	92.5	8.9	1.897
フェニトクロチオン	フェニトクロチオン	19.2	277.0→260.0	83.1	16.1	1.487	77.1	17.1	2.350	84.7	6.4	1.568
フェノトリン ²	フェノトリン I	29.7	183.0→168.0	0	計算不能	1.428	0	計算不能	2.440	0	計算不能	2.181
	フェノトリン II	29.9	183.0→168.0	0	計算不能	1.402	0	計算不能	2.433	0	計算不能	2.103
フェンキロールホス	フェンキロールホス	18.3	285.0→270.0	78.2	16.3	1.214	70.0	12.1	2.022	71.0	5.4	1.389
フェンキロールホスチオン	フェンキロールホスチオン	26.9	285.0→97.0	87.7	13.9	2.020	85.1	17.3	3.843	96.1	10.0	1.905
フェンチエート	フェンチエート	22.7	274.0→121.0	78.2	11.8	1.335	79.8	12.9	2.035	79.9	8.4	1.562
フェンバレート ²	フェンバレート I	33.8	167.0→125.0	88.6	7.9	1.772	84.9	6.7	2.817	84.2	3.0	2.144
	フェンバレート II	34.1	167.0→125.0			1.628			2.938			2.130
フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	29.3	265.0→210.0	78.9	13.5	1.351	83.3	7.7	2.246	88.3	9.1	1.587
フェンプロピセルフ	フェンプロピセルフ	20.4	128.0→70.0	87.3	5.7	1.190	91.1	7.6	1.987	86.3	4.6	1.745
フキサトド	フキサトド	20.8	245.0→215.0	87.0	10.5	1.257	85.5	10.9	1.663	85.4	4.1	1.249
フタクロール	フタクロール	23.8	237.0→160.0	81.7	13.4	1.293	80.3	10.0	1.990	80.7	7.7	1.719
ブチレート	ブチレート	8.2	156.0→57.0	68.8	6.2	1.069	10.1	223.6	1.454	0	計算不能	1.363
ブチレート	ブチレート	25.2	273.0→193.0	82.2	17.4	1.182	83.6	14.8	2.047	85.8	4.8	1.761
ブプロジェン	ブプロジェン	25.2	172.0→57.0	86.2	8.3	1.085	90.6	5.8	1.969	80.3	5.0	1.457
フラムプロップメチル	フラムプロップメチル	25.1	107.0→70.0	80.5	10.4	1.139	86.9	6.8	1.605	82.8	3.1	1.514
フルアクリピリム	フルアクリピリム	26.8	189.0→129.0	88.0	11.1	1.572	89.2	4.2	2.467	84.7	5.2	2.145
フルキンコゾール	フルキンコゾール	31.7	340.0→108.0	89.1	15.2	1.373	87.3	14.6	2.303	88.3	7.5	1.685
フルジオキソニル	フルジオキソニル	24.7	248.0→127.0	89.5	11.0	1.317	90.0	11.7	2.144	91.0	3.4	1.657
フルシトリネート ²	フルシトリネート I	32.9	199.0→107.0	86.1	8.6	2.081	83.7	5.3	3.601	87.4	5.2	2.507
	フルシトリネート II	33.1	199.0→107.0			1.866			3.425			2.310
フルチセツトメチル	フルチセツトメチル	36.3	403.0→56.0	80.5	15.8	2.269	81.8	30.7	4.831	87.1	8.0	2.335
フルトリアアホール	フルトリアアホール	24.2	123.0→95.0	94.0	12.5	1.493	93.2	8.2	2.490	92.9	4.2	2.108
フルバリネート ²	フルバリネート-tau-d	33.9	250.0→55.0	85.3	12.2	1.865	83.1	8.2	3.621	83.7	5.2	2.029
	フルバリネート-tau-ll	34.0	250.0→55.0			1.875			3.687			2.088
フルフェンピルエチル	フルフェンピルエチル	26.2	408.0→345.0	81.0	18.3	2.267	83.7	20.0	2.589	86.7	4.9	1.699
フルミオキサジン	フルミオキサジン	33.9	287.0→259.0	87.7	14.9	1.836	81.9	13.9	3.336	90.7	4.3	2.073
フルメタクロクサベンチル	フルメタクロクサベンチル	34.9	423.0→318.0	84.1	18.0	1.883	81.9	28.8	4.529	84.6	11.6	2.316
フルリピシ	フルリピシ	33.4	329.0→328.0	92.8	13.4	2.491	82.5	15.7	4.412	94.5	3.9	2.935
フレチラクロール	フレチラクロール	24.6	262.0→202.0	81.7	17.9	1.371	86.6	8.1	2.200	80.3	8.1	1.574
フロシメド	フロシメド	22.8	283.0→96.0	84.8	11.9	1.254	84.7	14.3	1.952	84.3	4.9	1.351
フロチオホス	フロチオホス	24.6	267.0→239.0	75.3	12.0	1.255	74.3	12.5	2.041	77.0	5.8	1.507
フロバホシ	フロバホシ	14.4	214.0→172.0	97.4	6.2	1.161	87.8	7.1	1.660	86.5	6.7	1.348
フロバホス	フロバホス	21.7	217.0→164.0	94.7	6.6	1.338	95.8	4.7	2.166	96.9	2.9	1.896
フロバホス	フロバホス	23.6	304.0→220.0	70.8	18.8	1.845	71.5	19.7	3.035	68.2	5.3	2.760
フロバギット	フロバギット	28.1	135.0→107.0	86.3	11.7	1.556	0	計算不能	2.521	79.2	9.0	2.405
フロバギッド	フロバギッド	15.0	173.0→145.0	91.2	4.7	1.243	87.4	5.1	1.858	89.1	4.0	1.638
フロヒドロジャクソン ²	フロヒドロジャクソン I	15.7	153.0→83.0	0	計算不能	1.261	0	計算不能	1.595	0	計算不能	1.650
	フロヒドロジャクソン II	16.5	153.0→97.0			1.313			1.795			1.932
フロフェノホス	フロフェノホス	19.1	339.0→260.0	81.2	17.1	1.399	76.7	17.5	2.528	83.9	6.9	1.819
フロバナゾール	フロバナゾール	19.4	158.0→103.0	0	計算不能	1.223	0	計算不能	1.721	0	計算不能	1.476
フロメトリン	フロメトリン	18.5	226.0→184.0	86.5	12.0	1.180	84.0	8.6	2.135	86.5	1.7	1.668
フロモプロピレート	フロモプロピレート	29.1	341.0→183.0	82.2	15.2	1.618	82.4	20.1	2.560	88.2	1.9	2.042
フロモホス	フロモホス	21.1	331.0→316.0	77.7	9.6	1.172	80.3	16.5	2.200	77.1	5.5	1.346
フロモホスエチル	フロモホスエチル	21.7	359.0→309.0	76.3	15.9	1.847	78.4	16.6	2.894	79.0	6.1	1.542
ヘキサクロロベンゼン	ヘキサクロロベンゼン	13.3	284.0→249.0	46.3	56.1	2.134	10.0	223.6	1.561	0	計算不能	1.175
ヘキサジノ	ヘキサジノ	27.8	171.0→71.0	97.6	4.2	1.325	95.2	3.9	2.058	94.9	1.7	1.906
ヘナラキシル	ヘナラキシル	27.2	204.0→176.0	92.4	8.0	1.260	93.1	5.5	2.153	87.5	8.3	1.

付録表 2 測定農薬項目の測定条件及び抽出・精製法毎の添加回収試験結果一覧 (LC-MS/MS) (1/2)

測定農薬項目名	分析対象化合物名	保持時間 (分)	イオンモード (ESI +/-)	ターゲットイオン (m/z)	A1法		A2法		B法	
					真度 (%)	変動係数 (%)	真度 (%)	変動係数 (%)	真度 (%)	変動係数 (%)
TCMTB	TCMTB	12.58	+	239 → 180	91.7	2.2	97.5	4.4	82.6	3.9
XMC	XMC	11.52	+	180.1 → 123	92.0	5.1	73.4	4.3	75.9	3.3
アザコナゾール	アザコナゾール	12.06	+	300 → 158.9	95.4	3.7	99.9	2.9	90.9	6.6
アザメチホス	アザメチホス	10.71	+	325 → 183	102.0	2.7	103.4	4.2	85.6	6.9
アジンホスメチル	アジンホスメチル	12.15	+	318 → 160	111.3	8.5	99.0	11.5	105.8	12.0
アセタミプリド	アセタミプリド	9.31	+	223 → 126	102.4	1.7	110.5	1.6	104.0	5.4
アセフェート	アセフェート	3.63	+	184 → 143	97.1	1.2	94.4	1.5	93.0	5.1
アゾキシストロピン	アゾキシストロピン	12.16	+	404.1 → 372.1	107.5	2.4	112.0	2.3	104.2	5.8
アニロホス	アニロホス	13.89	+	368 → 199.1	93.8	5.0	107.8	5.1	95.7	5.3
アメトリン	アメトリン	12.67	+	228 → 186.1	100.9	3.0	96.3	2.6	88.0	5.8
アルジカルブ及びアルドキシカルブ*	アルジカルブ	10.34	+	208.1 → 116	99.5	2.8	101.0	3.6	98.5	5.7
	アルジカルブスルホキシンド	5.41	+	207.1 → 132.1	112.9	3.7	74.4	4.3	62.4	4.6
	アルドキシカルブ	6.72	+	223.1 → 86.1	106.6	2.8	112.2	2.4	131.6	7.1
アレスリン	アレスリン	15.59	+	303.2 → 135.1	93.2	9.3	111.8	4.5	104.9	5.5
イサゾホス	イサゾホス	13.10	+	316 → 122	94.1	9.5	84.1	8.9	88.2	6.4
イソプロカルブ	イソプロカルブ	11.82	+	194.2 → 137.2	82.4	4.7	66.0	7.7	72.3	16.0
イブロジオン*	イブロジオン	13.62	-	328.01 → 242.8	96.8	3.5	103.0	2.3	63.2	3.9
	イブロジオン (代謝物)	15.00	-	327.993 → 140.9	92.1	2.7	93.0	3.9	94.5	5.4
イプロバリカルブ	イプロバリカルブ	13.21	+	321.2 → 119	101.4	4.8	113.1	2.2	86.6	7.6
イマザメタベンズメチル	イマザメタベンズメチル	11.11	+	289.1 → 144	104.4	3.3	108.6	2.7	102.5	3.9
イマザリル	イマザリル	14.01	+	297 → 159	102.8	1.8	105.8	3.0	97.7	4.0
イミダクロプリド	イミダクロプリド	8.83	+	256 → 209	93.5	9.8	73.0	21.9	99.9	5.3
インドキサカルブ	インドキサカルブ	14.45	+	528.1 → 203.1	88.6	4.1	97.5	3.3	85.9	4.9
エスプロカルブ	エスプロカルブ	15.51	+	266.1 → 91	92.0	10.5	110.5	3.0	92.8	4.4
エチオフェンカルブ	エチオフェンカルブ	11.49	+	226.1 → 107.2	83.8	4.0	81.7	5.7	70.8	4.3
オキサジアゾン	オキサジアゾン	15.58	+	345.1 → 303	0	計算不能	0	計算不能	0	計算不能
オキサミル	オキサミル	7.08	+	257.1 → 72.1	87.6	6.1	98.3	5.3	90.9	5.0
オキシカルボキシ	オキシカルボキシ	9.74	+	268 → 175	105.5	1.7	109.3	2.0	104.0	5.2
オリザリル	オリザリル	13.28	+	347.1 → 305.1	95.9	4.2	99.8	2.9	94.8	7.2
カフェンストロール	カフェンストロール	12.91	+	351.2 → 100.1	98.1	8.4	101.8	4.1	97.6	13.3
カルバリル	カルバリル	11.23	+	202.1 → 145.1	109.8	7.8	98.2	6.2	98.0	5.5
カルフェントラゾンエチル	カルフェントラゾンエチル	13.76	+	428.849 → 411.7	100.4	2.6	103.6	1.8	95.7	6.8
カルプロバミド	カルプロバミド	14.03	+	336.1 → 139.1	97.3	7.5	98.1	5.7	92.4	4.5
カルボスルファン*	カルボスルファン	17.74	+	381.2 → 118.1	97.2	2.6	97.1	3.1	89.6	8.6
	カルボフラン	10.99	+	222.1 → 165.1	0	計算不能	0	計算不能	0	計算不能
	3-ヒドロキシカルボフラン	9.33	+	238.075 → 181	144.0	1.7	140.4	2.9	135.7	3.7
カルボフラン*	カルボフラン	10.99	+	222.1 → 165.1	107.7	4.1	111.1	3.3	104.5	5.8
	3-ヒドロキシカルボフラン	9.33	+	238.075 → 181	127.0	2.6	126.0	3.1	121.0	4.4
キノキシフェン	キノキシフェン	16.03	+	308 → 162	144.0	1.7	140.4	2.9	135.7	3.7
クロキントセットメキシル	クロキントセットメキシル	15.50	+	336.1 → 238.1	107.7	4.1	111.1	3.3	104.5	5.8
クロチアニジン	クロチアニジン	8.94	+	250 → 169	89.2	4.9	98.9	7.9	85.1	7.6
クロフェンテジン	クロフェンテジン	14.47	+	303 → 138	96.0	4.8	105.7	4.1	93.8	4.7
クロマゾン	クロマゾン	12.38	+	240.1 → 125	96.6	3.3	101.1	3.4	92.4	3.8
クロマフェノジド	クロマフェノジド	13.07	+	395.2 → 175.1	82.5	3.0	93.3	6.5	64.3	13.3
クロメプロップ	クロメプロップ	15.40	+	324.054 → 203	86.8	2.2	74.7	3.3	71.0	5.3
クロリダゾン	クロリダゾン	9.44	+	222 → 92	104.7	3.7	110.2	4.9	104.6	4.6
クロルブファム	クロルブファム	12.59	+	241 → 172.1	94.3	4.7	101.1	4.9	92.9	5.8
クロルフルアズロン	クロルフルアズロン	16.44	+	540 → 383	103.9	1.9	112.9	4.1	100.0	5.0
ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	13.32	+	325 → 108	99.6	6.2	111.6	12.1	94.0	17.5
ジクロロメット	ジクロロメット	12.45	+	268.1 → 226.1	85.6	2.8	91.5	5.9	76.7	14.1
ジクロロフルアニド	ジクロロフルアニド	13.46	+	330 → 173	106.2	4.8	106.6	3.2	83.3	4.2
ジクロプロトリン	ジクロプロトリン	13.18	+	499.1 → 188.1	98.5	2.5	103.3	3.0	97.3	3.6
ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール	14.53	+	406 → 251	107.4	4.6	105.3	2.6	94.1	7.0
シフルフェナミド	シフルフェナミド	14.16	+	413.1 → 295.1	80.0	15.0	65.4	14.0	59.3	16.9
シフルベンズロン	シフルベンズロン	13.59	+	311.1 → 158.1	92.7	5.2	104.2	2.3	93.5	4.4
シプロコナゾール	シプロコナゾール	13.10	+	292.1 → 70.1	96.3	5.7	106.8	6.1	96.5	6.3
シプロジニル	シプロジニル	14.16	+	226.1 → 93	94.1	8.1	104.1	5.5	94.2	7.7
シマジン	シマジン	11.02	+	202 → 104	98.4	5.0	102.2	6.6	84.9	9.5
シメコナゾール	シメコナゾール	13.31	+	294.1 → 70.1	99.7	4.2	102.2	5.7	95.7	3.5
ジメタメトリン	ジメタメトリン	13.94	+	256.2 → 186.1	98.5	2.6	99.6	5.1	100.1	5.6
ジメチルモール	ジメチルモール	11.80	+	210.2 → 71	90.9	2.6	99.6	5.1	87.7	5.6
ジメトモルフ	ジメトモルフ	12.69	+	388.2 → 301.1	89.2	1.3	89.3	2.8	85.1	4.4
シメトリン	シメトリン	11.86	+	214.1 → 124.2	108.7	3.5	106.5	3.0	99.5	5.0
シモキサニル	シモキサニル	9.76	+	216 → 128.1	86.3	3.4	89.1	3.1	82.6	3.7
シラフルオフェン	シラフルオフェン	20.37	+	426.2 → 287.2	96.8	2.6	97.9	1.8	88.6	6.7
シメチリン	シメチリン	15.70	+	292.2 → 105.2	85.4	5.3	90.5	8.0	83.0	4.6
スピロジクロフェン	スピロジクロフェン	16.45	+	411.2 → 71.1	125.8	7.3	80.3	5.6	73.8	3.1
チアクロプリド	チアクロプリド	9.70	+	253 → 126	86.1	5.3	95.7	5.9	81.5	7.2
チアベンダゾール	チアベンダゾール	10.44	+	202 → 175	104.7	0.9	109.5	1.5	103.7	4.7
チアメトキサム	チアメトキサム	7.97	+	292 → 211	0	計算不能	0	計算不能	68.3	6.6
					108.6	2.3	110.8	3.0	103.7	6.0

1) 真度 (%) で [] を付した値は、妥当性評価ガイドラインの目標値 (70~120%) から逸脱したもの。定量下限値未満のものは 0 としている

2) 変動係数 (%) で [] を付した値は、20%以下から逸脱したもの

3) 真度 (%) が 0 のため、変動係数が算出できない化合物については、計算不能としている

* 代謝物を親化合物に換算または異性を合算して真度及び変動係数を算出する項目であるため、「分析対象化合物名」「保持時間」及び「ターゲットイオン (m/z)」欄は空欄としている

付録表 2 測定農薬項目の測定条件及び抽出・精製法毎の添加回収試験結果一覧 (LC-MS/MS) (2/2)

測定農薬項目名	分析対象化合物名	保持時間 (分)	イオンモード (ESI +/-)	ターゲットイオン (m/z)	A1法		A2法		B法	
					真度 (%)	変動係数 (%)	真度 (%)	変動係数 (%)	真度 (%)	変動係数 (%)
チオベンカルブ	チオベンカルブ	14.58	+	258.1 → 125	82.1	6.5	85.0	4.8	75.7	6.4
テトラコナゾール	テトラコナゾール	13.22	+	372 → 159	92.4	3.1	95.1	4.1	93.1	9.7
テブコナゾール	テブコナゾール	13.96	+	308.1 → 70	99.3	0.9	101.3	4.1	98.3	5.2
テブフェノジド	テブフェノジド	13.56	+	353.1 → 133.1	107.1	4.0	111.2	2.9	99.4	8.2
トラルコキシジム*	トラルコキシジム (異性体1)	11.53	+	330.2 → 284.2	0	計算不能	0	計算不能	0	計算不能
	トラルコキシジム (異性体2)	12.60	+	330.2 → 284.2	0	計算不能	0	計算不能	0	計算不能
トリフルミゾール*	トリフルミゾール	14.92	+	346.1 → 278.2	85.0	7.9	91.1	12.7	90.6	5.6
	トリフルミゾール (代謝物)	13.30	+	295 → 215	85.5	4.5	93.0	5.7	82.4	6.8
トリフロキシストロビン	トリフロキシストロビン	14.60	+	409.1 → 186.1	84.5	14.4	89.5	25.2	97.7	6.5
ナプロアニリド	ナプロアニリド	13.56	+	292.1 → 171.1	95.4	4.5	104.2	4.2	94.1	3.3
ナプロバミド	ナプロバミド	13.39	+	272.1 → 129.3	98.7	6.4	103.3	2.2	91.3	5.2
バクロプトラゾール	バクロプトラゾール	12.81	+	294.1 → 70.1	96.2	4.4	107.3	5.1	91.1	4.5
ハルフェンプロックス	ハルフェンプロックス	18.92	+	494.1 → 183.1	98.7	2.4	111.8	3.5	94.1	4.9
ビデルタノール	ビデルタノール	14.30	+	338.2 → 70	96.7	4.6	81.8	9.7	74.3	5.7
ビメトロジン	ビメトロジン	7.94	+	218.1 → 105.1	99.2	8.7	115.0	9.6	98.8	8.0
ピラゾキシフェン	ピラゾキシフェン	13.91	+	403.1 → 91	0	計算不能	0	計算不能	0	計算不能
ピラゾリネート	ピラゾリネート	14.33	+	439 → 91	103.5	3.8	108.3	3.7	95.3	6.6
ピリダリド	ピリダリド	19.38	+	490 → 109	77.2	9.3	82.6	13.4	49.0	57.3
ピリフタリド	ピリフタリド	12.23	+	319.1 → 139.1	81.6	4.4	84.8	10.7	52.1	60.3
ピリブチカルブ	ピリブチカルブ	15.73	+	311.1 → 181	96.4	4.0	106.2	6.4	99.1	4.3
ピリミカール	ピリミカール	11.68	+	331.1 → 181	85.7	5.3	98.3	4.0	83.8	4.5
ピリミジフェン	ピリミジフェン	13.92	+	239.2 → 72.1	97.3	1.8	97.3	0.9	93.2	6.0
フェノキサドソ	フェノキサドソ	15.62	+	378.2 → 184.1	83.8	1.6	91.0	7.1	71.0	17.1
フェノキサニル	フェノキサニル	13.40	+	392 → 331	103.7	2.7	109.9	5.4	93.2	7.4
フェノキサカルブ	フェノキサカルブ	13.61	+	329.1 → 302	98.7	2.8	109.2	1.6	93.3	3.8
フェノチオカルブ	フェノチオカルブ	13.77	+	302.2 → 88.1	99.2	6.2	104.6	7.3	96.4	3.7
フェノブカルブ	フェノブカルブ	12.52	+	254.1 → 72.1	91.7	2.3	104.7	3.2	87.8	6.0
フェリムゾン	フェリムゾン	12.72	+	208.1 → 95.1	92.2	2.7	83.5	4.8	77.2	6.2
フェナミド	フェナミド	12.58	+	255.1 → 132.1	74.3	8.2	66.5	18.0	80.1	9.8
フェンピロキシメート	フェンピロキシメート	16.34	+	312.1 → 92.2	87.3	3.6	95.9	4.8	90.6	4.3
フェンプロナゾール	フェンプロナゾール	13.39	+	422.2 → 366.3	88.4	3.3	92.6	4.9	84.7	5.3
フェンヘキサミド	フェンヘキサミド	13.16	+	337.1 → 125.1	95.9	5.4	114.5	5.1	97.0	4.1
フェンメデアファム	フェンメデアファム	12.03	+	302 → 97	0	計算不能	0	計算不能	0	計算不能
ブタフェナシル	ブタフェナシル	13.02	+	301.1 → 136	97.3	4.4	99.8	5.2	97.3	5.8
ブタミホス	ブタミホス	14.24	+	492.1 → 331.1	104.2	5.7	112.5	3.7	102.3	4.8
フラチオカルブ*	フラチオカルブ	15.22	+	333.1 → 180.1	94.2	1.5	103.7	4.3	88.5	3.8
	カルボフラン	10.99	+	120.0	2.5	121.0	2.6	115.0	4.5	
	3-ヒドロキシカルボフラン	9.33	+	383.2 → 195.2	97.4	3.0	104.5	2.5	97.6	5.6
	フラメトビド	11.63	+	222.1 → 165.1	144.0	1.7	140.4	2.9	135.7	3.7
	フルシラゾール	13.53	+	238.075 → 181	107.7	4.1	111.1	3.3	104.5	5.8
	フルトラニル	12.72	+	334.1 → 157.1	105.7	2.3	110.6	1.8	101.6	5.7
	フルフェノクスロン	15.94	+	316.1 → 247.1	89.7	4.1	97.6	4.0	97.2	6.1
	プロピコナゾール	14.13	+	324.1 → 262	101.8	2.1	107.1	3.0	101.5	6.8
	プロボキシル	10.95	+	489.1 → 158.1	99.7	3.9	103.2	3.8	96.3	4.7
	プロマシル	11.03	+	342 → 159	95.8	3.4	96.2	4.3	91.8	6.0
	プロモブチド*	13.43	+	210.1 → 111.1	96.3	1.7	87.5	3.3	87.8	4.4
	ヘキサコナゾール	13.01	+	261 → 205	96.3	3.4	104.3	2.9	96.1	4.8
	ヘキシチアゾクス	15.89	+	94.2	4.8	90.3	2.2	83.8	3.8	
	ベンコナゾール	13.97	+	312.1 → 194.1	95.4	4.2	91.2	5.7	85.1	2.8
	ベンシクロン	14.45	+	234.1 → 119	93.3	5.9	89.7	3.0	82.9	6.1
	ベンゾフェナップ	14.94	+	314.1 → 70.1	97.6	4.7	102.5	5.7	97.0	8.1
	ベンダイオカルブ	10.96	+	353.1 → 228.1	95.3	3.2	97.5	4.5	90.9	6.1
	ベンディメタリン	16.12	+	284.1 → 158.9	110.4	8.9	110.2	10.2	99.5	7.1
	ベンアラカルブ*	15.03	+	329.1 → 125.1	94.7	3.1	101.8	7.5	90.3	5.3
	カルボフラン	10.99	+	431.1 → 105.1	93.0	5.4	105.3	1.4	94.9	7.2
	ホサロン	14.31	+	224.1 → 167.1	102.5	2.6	94.2	1.7	91.6	4.3
	ホスチアゼート	11.49	+	282 → 212	82.3	4.3	91.7	6.0	75.0	5.9
	ミクロブタニル	12.94	+	98.9	2.6	98.7	3.1	94.3	4.4	
	メタミドホス	2.86	+	411.1 → 190.15	0	計算不能	0	計算不能	0	計算不能
	メタラキシル及びメフェノキサム	11.89	+	222.1 → 165.1	144.0	1.7	140.4	2.9	135.7	3.7
	メトキシフェノジド	12.78	+	238.075 → 181	107.7	4.1	111.1	3.3	104.5	5.8
	メトブレン	17.60	+	367.9 → 182	107.7	4.1	111.1	3.3	104.5	5.8
	メトミノストロビン	12.03	+	369.2 → 149.1	105.5	6.7	109.1	6.0	104.5	5.8
	メトラクロール	13.60	+	367.9 → 182	94.3	3.6	105.9	7.8	91.2	9.2
	メフェナセット	13.00	+	284 → 104	105.2	2.3	106.0	2.9	98.8	5.0
	メブニル	12.87	+	289.1 → 70.1	108.6	6.5	111.1	4.9	99.5	8.1
	モノクロトホス	8.31	+	142 → 94	84.3	3.3	77.4	4.5	73.2	6.9
	ラクトフェン	15.13	+	280.1 → 220	105.5	1.9	109.1	2.7	100.2	5.7
	リニロン	12.60	+	369.2 → 149.1	105.5	6.7	109.1	6.0	103.6	7.2
	レナシル	11.88	+	311.1 → 191.1	86.7	7.9	92.1	4.8	86.4	5.5
				285.1 → 196	107.7	2.9	109.0	2.0	103.0	4.7
				284.1 → 251.9	91.0	5.8	95.8	4.0	88.8	4.7
				299.1 → 148.1	97.9	3.5	102.8	3.0	95.4	3.4
				270.1 → 119	99.5	3.9	108.5	6.6	95.9	6.3
				224.1 → 127	103.4	2.1	108.0	2.1	101.8	5.2
				479.1 → 344.1	93.2	3.0	102.5	3.9	90.7	7.8
				249 → 160	95.2	2.2	102.8	4.2	92.0	7.5
				235.1 → 153.1	41.3	55.9	10.3	223.6	0	計算不能

- 1) 真度 (%) で [] を付した値は、妥当性評価ガイドラインの目標値 (70~120%) から逸脱したもの。定量下限値未満のものは 0 としている
- 2) 変動係数 (%) で [] を付した値は、20%以下から逸脱したもの
- 3) 真度 (%) が 0 のため、変動係数が算出できない化合物については、計算不能としている

* 代謝物を親化合物に換算または異性体を合算して真度及び変動係数を算出する項目であるため、「分析対象化合物名」「保持時間」及び「ターゲットイオン (m/z)」欄は空欄としている

【調査研究】QuEChERS法を基にした食品中の残留農薬一斉分析法における日本なしの検体部位の比較

小笠原まり 悴田祥太 小池有理子 須藤和久*
庄司正 岡田智行

平成30年2月に食品、添加物等の規格基準の仁果類（西洋なし、日本なし、マルメロ及びりんご）の検体部位が、「花おち、しん及び果梗の基部を除去したもの」から「果梗を除去したもの」に変更された。日本なしの変更後の検体部位について、既に妥当性評価試験を実施済みのりんごの類似食品としてQuEChERS法を基にした食品中の残留農薬一斉分析法における妥当性を確認するとともに、変更前の検体部位についても同様の添加回収試験を実施して変更前後の検体部位を比較した。その結果、GC-MS/MSで測定した農薬項目の真度と変動係数の評価結果が変更前後の検体部位で顕著に異なり、変更前の検体部位における回収率が変更後の検体部位と比較して低かったことによるものと考えられた。

Key words : QuEChERS法 残留農薬一斉分析法 日本なし 検体部位
妥当性評価試験

はじめに

平成30年2月に食品、添加物等の規格基準の仁果類（西洋なし、日本なし、マルメロ及びりんご）の検体部位が、「花おち、しん及び果梗の基部を除去したもの」から「果梗を除去したもの」に変更された¹⁾。「西洋なし、日本なし、マルメロ及びりんご」の検体部位を変更するにあたって薬事・食品衛生審議会で作物に残留する濃度について検討された結果、規格基準値は変更されなかったが、残留農薬検査に用いる試験法の妥当性評価試験の結果への影響については何も示されなかった²⁾。

当センターではQuEChERS法を基にした残留農薬一斉分析法を用いて検査対象の食品ごとに「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^{3), 4)}」（以下「妥当性評価ガイドライン」という。）に基づいて妥当性評価試験を実施し、その結果を反映した残留農薬検査を実施している。りんごと日本なしは検査対象になっていたため、検体部位変更に対応

する必要があった。りんごについては検体部位変更前に代表的な食品として妥当性評価試験を実施済みであったが、変更後の検体部位についても改めて妥当性評価試験を実施し、検体部位変更による妥当性評価試験結果への影響を検討した⁵⁾。その結果、りんごの検体部位の変更への対応としては、妥当性評価結果を類似食品に適用する場合と同様に、選択性、真度及び必要があれば併行精度について事前に評価することが有効と考えられた。

そこで、日本なしの変更後の検体部位について、りんごの類似食品として妥当性を確認することとし、りんごの変更後の検体部位の妥当性評価試験で適合した農薬項目について選択性、真度及び変動係数を評価した。また、変更前の検体部位についても同様の添加回収試験を実施して、変更前後の検体部位の評価結果を比較したので報告する。

材料と方法

1 供試試料

市販の日本なし5個体を個体ごとに縦に8分

* : 平成30年度3月退職

割し2切れずつ取り合わせ、変更後の検体部位として果梗を除去した試料（以下「全量」という。）と同じ個体から変更前の検体部位として花おち、しん及び果梗基部を除去した試料（以下「可食部」という。）を供試した。

2 測定項目

当センターではりんごの類似食品として日本なしの妥当性を確認するため、りんごの全量を対象とした妥当性評価試験の結果が適合した農薬項目（229項目）を測定項目とした。ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下「GC-MS/MS」という。）の測定項目は124項目（付録表1）、高速液体クロマトグラフ質量分析装置（以下「LC-MS/MS」という。）の測定項目は105項目（付録表2）とした。

3 試薬

固相抽出用ミニカラムは、グラファイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピル（以下「GC/PSA」という。）カラム（0.5 g/0.5 g/20 mL）として、GLサイエンス社製のInertSep GC/PSAを用いた。その他の試薬は関東化学社製または和光純薬工業社製の残留農薬用、特級または1級品を用いた。

4 標準品

混合標準液として関東化学社製の農薬混合標準液48、58、63、70、77、79及びDr. Ehrenstorfer社製の農薬混合標準液1598を用いた。混合標準液中に含まれない農薬標準品は和光純薬工業社製、林純薬工業社製、Dr. Ehrenstorfer社製及びSigma-Aldrich社製の残留農薬試験用を用いた。

5 標準溶液

各個別標準液はトルエン、アセトンまたはメタノールで溶解させ1,000 mg/Lとし標準原液とした。農薬混合標準液と標準原液を混合しアセトンで1 mg/Lとなるように調製し添加用標準溶液とした。これをアセトンで0.01、0.02、0.05、0.1、0.2及び0.5 mg/Lに調製しGC-MS/MS測定のための検量線用標準液とし、メタノールで0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05及び0.1 mg/Lに調製しLC-MS/MS測定のための検量線用標準

液とした。

6 測定条件

GC-MS/MS及びLC-MS/MSの測定条件を表1に示した。

7 GC-MS/MS及びLC-MS/MS測定用試料液の調製

粉碎、均一化した後の試料10 gにアセトニトリル10 mLを加え、ジェネレーター型ホモジナイザー（KINEMATICA社製ポリトロンPT10-35GT）を用いて20,000 rpmで1分間ホモジナイズ抽出した。次いで塩化ナトリウム1 g、無水硫酸マグネシウム4 g、クエン酸水素2ナトリウム1.5水和物0.5 g、クエン酸3ナトリウム2水和物1 gを加え、1分間激しく振とう抽出した。これをコクサン社製卓上冷却遠心機H-30R（RF-110ロータ、MC-110バケットケース）を用いて3,000 rpmで10分間遠心分離し、得られた上清を抽出液とした。抽出液2 mLをコンディショニング済みのGC/PSAカラムへ負荷し、アセトニトリル：トルエン（3:1）30 mLで溶出した。溶出液を40℃以下の水浴下で減圧濃縮及び窒素気流下での濃縮を行った。溶出液が0.1 mL以下になるよう濃縮した後にアセトンで1 mLに定容し、このうち0.5 mLをGC-MS/MS測定用試料液とした。残る0.5 mLを窒素気流下で乾固させ、メタノールで1 mLに定容しLC-MS/MS測定用試料液とした。

8 定量方法

(1) GC-MS/MS測定のための検量線法

GC-MS/MS測定における検量線は、試料由来のマトリックス（以下「サンプルマトリックス」という。）添加標準液を用いた。まず、試料液の調製と同様の手法で抽出、精製し、2倍濃縮サンプルマトリックス溶液を作製した。これに同量のGC-MS/MS測定用の検量線用標準液または添加用標準液を添加し、サンプルマトリックス添加標準液を調製した。各濃度のサンプルマトリックス添加標準液を測定し、得られたピーク面積から絶対検量線法により定量した。

(2) LC-MS/MS測定のための検量線法

各濃度のLC-MS/MS測定用の検量線用標準

表 1 GC-MS/MS 及び LC-MS/MS の測定条件

GC-MS/MS		LC-MS/MS	
装置	GC部：Agilent社製 7890B MSD：Agilent社製 7000C	装置	LC部：Agilent社製 1260 Infinity MSD：SCIEX社製 QTRAP4500
カラム	VF-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	カラム	Ascentis C18 (100 mm × 2.1 mm × 3 μm)
注入量	1 μL	流量	0.2 mL/min
注入モード	パルスドスプリットレス注入法	注入量	1 μL
注入口温度	250 °C	移動相	A液：5 mM酢酸アンモニウム水溶液 B液：5 mM酢酸アンモニウムメタノール溶液
キャリアガス	He	濃度勾配 (B液)	15% → 40%(1min) → 70%(4min) → 85%(7min) → 95%(11min) → 95%(20.5min) → 15%(20.6min)
カラムオープン	70 °C(2min) → [25 °C/min] → 150 °C → [3 °C/min] → 200 °C → [8 °C/min] → 310 °C(5min)	イオン化モード	ESI

液を測定し、得られたピーク面積から絶対検量線法により定量した。

9 添加回収試験

添加回収試験は添加濃度を 0.01 μg/g と 0.05 μg/g の 2 濃度とし、それぞれ 5 試行とした。ただし可食部の添加濃度 0.05 μg/g は、試験の途中で欠損したため、4 試行とした。

10 添加回収試験の評価項目

選択性と真度は妥当性評価ガイドラインに従って評価した。試験結果と添加濃度の一致の程度を回収率とし、農薬項目ごとの回収率の平均値を真度として妥当性評価ガイドラインの目標値 70～120%の範囲を適合とした。変動係数は 20%以下を適合とした。回収率と変動係数について定量下限値未満は 0 として計算した。総合評価は選択性、真度及び変動係数が全て適合している農薬項目を適合とした。

結果と考察

1 選択性

日本なしの全量と可食部について、GC-MS/MS と LC-MS/MS で測定した項目の選択性を比較した (表 2)。GC-MS/MS で測定した 124 項目のうち、全量の適合項目数は 122 項目で、可食部は 123 項目であった。不適合となった項目は、全量ではクロルフェナピルとピフェントリン、可食部ではピフェントリンで、いずれも日本なしが適用作物であり、定量イオンと確認イオンの比率が標準液と一致していたことから

農薬由来のピークと考えられた。LC-MS/MS で測定した 105 項目は両検体部位で全て適合した。測定した項目において、全量と可食部の選択性に差は認められなかった。

表 2 選択性の評価結果に関する日本なしの検体部位の比較

	GC-MS/MS測定農薬項目		LC-MS/MS測定農薬項目	
	適合 項目数	不適合 項目数	適合 項目数	不適合 項目数
全量	122	2	105	0
可食部	123	1	105	0

2 真度と変動係数

日本なしの全量と可食部を用いて、添加濃度 0.01 μg/g と 0.05 μg/g の添加回収試験を実施し、真度と変動係数を比較した。GC-MS/MS で測定した 124 項目のうち、全量の真度の適合項目数は添加濃度 0.01 μg/g と 0.05 μg/g のいずれも 123 項目であり、添加濃度による差は認められなかった (表 3)。可食部は添加濃度 0.01 μg/g の適合項目数が 0.05 μg/g より 90 項目少なく、添加濃度によって顕著な差があった。LC-MS/MS で測定した 105 項目は、両検体部位で添加濃度によらず 100～104 項目が適合し、検体部位による差は認められなかった。測定した項目のうち、添加濃度 0.01 μg/g の GC-MS/MS で測定した項目において、可食部の適合項目数が全量より顕著に少なかった。

全量と可食部の真度の度数分布(階級幅 10%)を添加濃度別に図 1 に示した。添加濃度 0.01 μg/g の GC-MS/MS で測定した項目の分布は、全量のほとんどが 70%以上に分布したのに対して可食部のほとんどが 70%未満に分布し、真度の

表 3 添加回収試験の真度の評価結果に関する日本なしの検体部位の比較

	GC-MS/MS測定農薬項目				LC-MS/MS測定農薬項目			
	0.01 µg/g添加		0.05 µg/g添加		0.01 µg/g添加		0.05 µg/g添加	
	適合項目数	不適合項目数	適合項目数	不適合項目数	適合項目数	不適合項目数	適合項目数	不適合項目数
全量	123	1	123	1	104	1	104	1
可食部	20	104	110	14	101	4	100	5

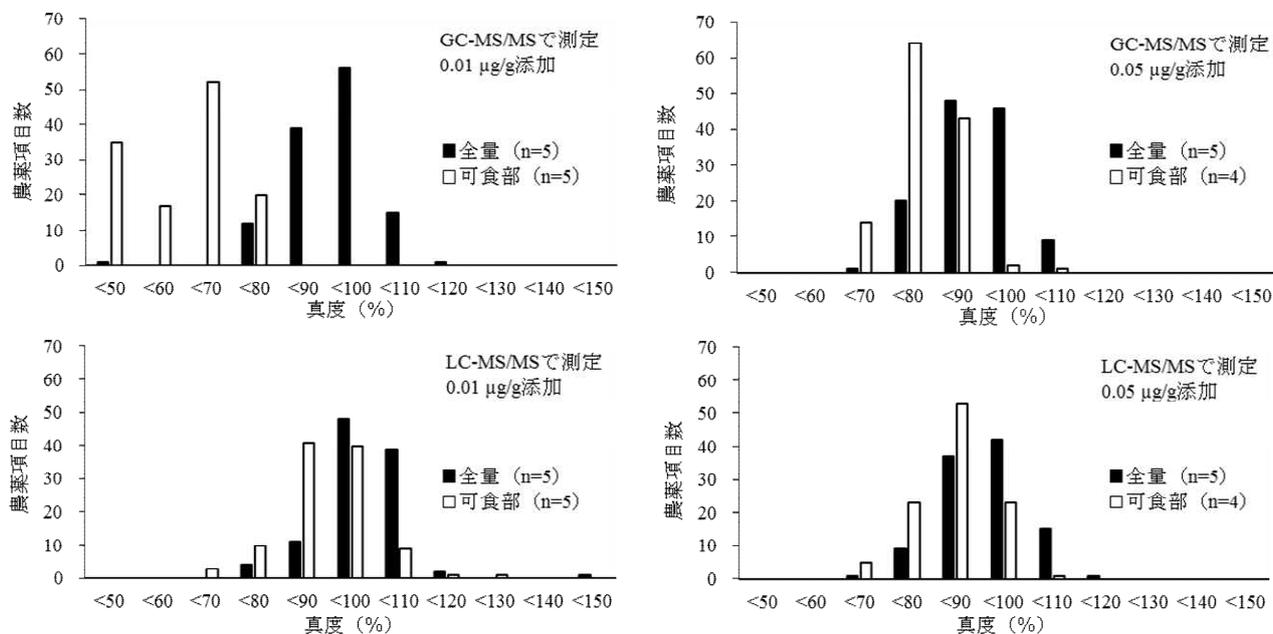


図 1 添加回収試験の真度に関する日本なしの検体部位の比較

目標値の下限値である 70%を境界にして全量と可食部の分布が異なった。添加濃度 0.05 µg/g の可食部の真度も全量より低かったが、ほとんどが 70%以上に分布した。その他では、全量と可食部の分布に顕著な差は認められなかった。添加濃度 0.01 µg/g において GC-MS/MS で測定した項目の全量と可食部の評価結果が顕著に異なった要因は、可食部の真度が全量より低く、そのほとんどが 70%未満であったことによると考えられた。

全量と可食部の変動係数の評価結果を表 4 に示した。GC-MS/MS で測定した 124 項目のうち、全量の変動係数の適合項目数は添加濃度 0.05 µg/g が 0.01 µg/g より 40 項目少なく、添加濃度によって顕著な差があった。可食部も同様に、添加濃度 0.05 µg/g の適合項目数が 0.01 µg/g より少なかった。添加濃度 0.05 µg/g は全量 5 試行、可食部 4 試行で行ったが、両検体部位とも 1 試行の回収率が他の試行より極端に低かった。このことにより変動係数が 20%を超え

る項目が多くなり、添加濃度 0.05 µg/g の適合項目数が 0.01 µg/g より少なくなったと考えられた。また、添加濃度 0.01 µg/g の可食部の適合項目数が全量より少なかった。可食部では定量下限値未満となる項目が多く、それらの定量値を 0 として計算したため、変動係数が 20%を超える項目が全量より多くなったと考えられた。LC-MS/MS で測定した 105 項目は両検体部位で添加濃度によらず全て適合した。

GC-MS/MS で測定した項目で可食部の回収率が全量より低かった原因と他の試行より回収率が極端に低かった試行があった原因はわからなかったが、LC-MS/MS で測定した項目では認められなかったことから、GC-MS/MS の測定条件の影響を受けていると考えられた。本試験法では GC-MS/MS 測定のみでサンプルマトリックス添加標準液を用いた検量線による定量を採用していることから、サンプルマトリックス添加標準液の影響が示唆された。

表 4 添加回収試験の変動係数の評価結果に関する日本なしの検体部位の比較

	GC-MS/MS測定農薬項目				LC-MS/MS測定農薬項目			
	0.01 µg/g添加		0.05 µg/g添加		0.01 µg/g添加		0.05 µg/g添加	
	適合 項目数	不適合 項目数	適合 項目数	不適合 項目数	適合 項目数	不適合 項目数	適合 項目数	不適合 項目数
全量	119	5	79	45	105	0	105	0
可食部	88	36	11	113	105	0	105	0

3 総合評価

日本なしの全量について、りんごの類似食品として妥当性を確認するため、選択性、真度及び変動係数を評価し、全て適合した農薬項目を総合評価で適合とした。全量の総合評価の結果は、測定した 229 項目のうち 178 項目が適合した（表 5、付録表 1、付録表 2）。本試験法を用いた日本なしの残留農薬検査は、この 178 項目を検査対象とすることとした。

可食部についても同様の添加回収試験を実施し、全量の総合評価の結果と比較した。GC-MS/MS で測定した 124 項目のうち、可食部の適合項目数は 5 項目で、ほとんどの項目が不適合だった（表 5）。GC-MS/MS で測定した項目の総合評価の結果は全量と可食部で顕著に異なった。総合評価の結果が検体部位で異なった 70 項目

表 5 総合評価結果に関する日本なしの検体部位の比較

	GC-MS/MS測定農薬項目		LC-MS/MS測定農薬項目	
	適合 項目数	不適合 項目数	適合 項目数	不適合 項目数
全量	75	49	103	2
可食部	5	119	99	6

表 6 GC-MS/MS で測定した農薬項目のうち日本なしの検体部位によって総合評価結果が異なった農薬項目*

適用	該当 項目数	農薬項目*				
あり	18	アラクロール シフルトリン フェナリモル ベルメトリン	エトフェンブロックス シベルメトリン フェンバレレート マラチオン	クレソキシムメチル ダイアジノン ブプロフェジン メチダチオン	シアノホス ピラフルフェンエチル フルアクリピリム	シハロトリン ピリダベン フルバリネート
無し	52	2-(1-ナフチル)アセタミド エディフェンホス キノクラミン ジフェナミド トリアゾホス ピラゾホス フィプロニル プリメート プロバジン プロモホス メトキシクロール	EPN エボキシコナゾール クロルフェンピホス ジメピバレート トリシクラゾール ピリダフェンチオン フェナミホス フルシトリネート プロバホス ヘキサジノン メフェンビルジエチル	イソフェンホス エンドスルファン クロルプロファミン ゾキサミド トリブホス ピリミノバックメチル フェンスルホチオン フルチアセットメチル プロバルギット ベナラキシル	イプロベンホス オキシフルオルフェン ジクロラン チフルザミド ピベロニルプトキシド ピリメタニル フェンプロピモルフ フルトリアホル プロビザミド ホスファミドン	エチオン キナルホス シハロホップブチル テトラクロルピホス ピラクロホス ピロキロン フサライド フルフェンビルエチル プロメトリン ホスメット

*当該農薬項目は全て全量で適合、可食部で不適合

のうち 18 項目は日本なしが適用作物であり、検体部位の変更が妥当性評価試験の結果に影響する可能性があると考えられた（表 6）。LC-MS/MS で測定した 105 項目は、全量と可食部の評価結果に顕著な差は認められなかった。総合評価の結果が検体部位で異なった 4 項目（エスプロカルブ、ピラゾリネート、ハルフェンプロックス及びペンディメタリン）は全て日本なしが適用作物ではなかった。

まとめ

平成 30 年 2 月に食品、添加物等の規格基準の仁果類（西洋なし、日本なし、マルメロ及びりんご）の検体部位が可食部から全量に変更された。日本なしの全量について、既に妥当性評価試験を実施済みのりんごの類似食品として QuEChERS 法を基にした食品中の残留農薬一斉分析法における妥当性を確認するとともに、可食部についても同様の添加回収試験を実施して全量の評価結果と比較した。その結果、全量と可食部の選択性に差は認められなかった。ま

た、GC-MS/MS で測定した項目の真度と変動係数の評価結果が全量と可食部で顕著に異なり、可食部の回収率が全量よりも低かったことによると考えられた。LC-MS/MS で測定した項目は全量と可食部で差は認めらなかったことから、GC-MS/MS 測定のみで採用しているサンプルマトリックス添加標準液の影響が示唆された。全量の総合評価は、測定した 229 項目のうち 178 項目が選択性、真度及び変動係数が全て適合した。GC-MS/MS で測定した 124 項目の総合評価の結果は全量と可食部で顕著に異なった。総合評価の結果が検体部位で異なった 70 項目のうち 18 項目は日本なしが適用作物であり、検体部位の変更が妥当性評価試験の結果に影響する可能性があると考えられた。

文献

- 1) 厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」平成 30 年 2 月 28 日、生食発 0228 第 1 号.
- 2) 薬事・食品衛生審議会 食品衛生分科会農薬・動物用医薬品部会長 穂山浩「薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会農薬・動物用医薬品部会報告について」平成 29 年 8 月 2 日.
- 3) 厚生労働省医薬食品安全局食品安全部長「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、食安発第 1115001 号.
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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.
- 5) 岡田智行、小池有理子、小笠原まり、庄司正、須藤和久：りんごの検体部位変更に伴う QuEChERS 法を基にした残留農薬一斉分析法の妥当性の再確認、第 55 回全国衛生化学技術協議会年会講演集、66-67、2018.

付録表 1 GC-MS/MS で測定した農薬項目の測定条件及び日本なしの変更前後の検体部位における総合評価結果

農薬項目	分析対象化合物*1	保持時間 (分)	定量イオン		確認イオン		総合評価*2	
			イオン(m/z)	CE (V)	イオン(m/z)	CE (V)	全量	可食部
2-(1-ナフチル)アセタミド	2-(1-ナフチル)アセタミド	18.94	185 > 141	26	185 > 142	4	適合	不適合
EPN	EPN	29.04	169 > 141	2	169 > 77	22	適合	不適合
アラクロール	アラクロール	17.86	188 > 160	8	237 > 160	8	適合	不適合
イソキサチオン	イソキサチオン	25.65	313 > 177	2	177 > 130	4	不適合	不適合
イソフェンホス	イソフェンホス	22.31	213 > 121	16	213 > 185	4	適合	不適合
	イソフェンホスオキソン	20.56	229 > 201	10	229 > 121	28		
イソプロチオラン	イソプロチオラン	24.69	290 > 118	12	290 > 204	0	不適合	不適合
イプロベンホス	イプロベンホス	16.36	204 > 91	6	204 > 122	14	適合	不適合
エチオン	エチオン	26.42	231 > 129	26	231 > 175	12	適合	不適合
エディフェンホス	エディフェンホス	27.33	173 > 109	8	310 > 173	12	適合	不適合
エトキサゾール	エトキサゾール	29.25	300 > 270	26	300 > 285	12	不適合	不適合
エトフェンプロックス	エトフェンプロックス	33.10	163 > 135	10	163 > 107	20	適合	不適合
エボキシコナゾール	エボキシコナゾール	28.44	192 > 138	14	194 > 140	10	適合	不適合
エンドスルフアン	エンドスルフアン (α)	23.84	205 > 170	16	241 > 206	16	適合	不適合
	エンドスルフアン (β)	26.15	205 > 170	16	241 > 206	16		
オキサジキシル	オキサジキシル	26.37	163 > 132	4	163 > 117	24	適合	適合
オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	25.25	300 > 223	20	361 > 300	12	適合	不適合
キナルホス	キナルホス	22.68	146 > 118	12	146 > 91	28	適合	不適合
キノグラミン	キノグラミン	19.65	207 > 172	12	209 > 172	10	適合	不適合
クレソキシムメチル	クレソキシムメチル	25.34	206 > 116	2	206 > 131	16	適合	不適合
クロタルジメチル	クロタルジメチル	20.21	301 > 223	24	299 > 221	24	不適合	不適合
クロルデン	クロルデン (cis)	23.86	375 > 266	20	373 > 266	20	不適合	不適合
	クロルデン (trans)	23.29	375 > 266	20	373 > 266	20		
クロルピリホス	クロルピリホス	19.98	314 > 258	14	316 > 260	14	不適合	不適合
クロルピリホスメチル	クロルピリホスメチル	17.46	286 > 93	26	288 > 93	24	不適合	不適合
クロルフェナビル	クロルフェナビル	25.57	328 > 247	22	249 > 112	24	不適合	不適合
クロルフェンソン	クロルフェンソン	24.46	302 > 175	4	302 > 111	22	不適合	不適合
クロルフェンビンホス	クロルフェンビンホス (α) (E)	21.88	323 > 267	14	325 > 269	14	適合	不適合
	クロルフェンビンホス (β) (Z)	22.41	323 > 267	14	325 > 269	14		
クロルプロファミ	クロルプロファミ	12.14	213 > 171	2	213 > 127	14	適合	不適合
クロルベンシド	クロルベンシド	23.34	268 > 125	14	270 > 125	14	不適合	不適合
シアナジン	シアナジン	20.38	225 > 189	14	198 > 91	8	適合	適合
シアノホス	シアノホス	14.86	243 > 109	10	243 > 116	4	適合	不適合
ジクロホップメチル	ジクロホップメチル	28.10	253 > 162	16	340 > 253	10	不適合	不適合
ジクロラン	ジクロラン	13.73	206 > 176	12	208 > 178	12	適合	不適合
シニドエチル	シニドエチル	36.00	330 > 302	18	358 > 330	10	不適合	不適合
シハロトリン	シハロトリン (γ)	30.45	197 > 141	12	197 > 161	2	適合	不適合
	シハロトリン (λ)	30.20	197 > 141	12	197 > 161	2		
シハロホップブチル	シハロホップブチル	30.27	256 > 120	8	357 > 256	8	適合	不適合
ジフェナミド	ジフェナミド	21.24	167 > 165	22	167 > 152	22	適合	不適合
シフルトリン	シフルトリン I	32.27	163 > 127	2	226 > 206	12	適合	不適合
	シフルトリン II	32.40	163 > 127	2	226 > 206	12		
	シフルトリン III	32.47	163 > 127	2	226 > 206	12		
	シフルトリン IV	32.53	163 > 127	2	226 > 206	12		
ジフルフェニカン	ジフルフェニカン	28.16	394 > 266	6	266 > 218	24	不適合	不適合
シベルメトリン	シベルメトリン I	32.69	163 > 127	2	165 > 127	2	適合	不適合
	シベルメトリン II	32.83	163 > 127	2	165 > 127	2		
	シベルメトリン III	32.90	163 > 127	2	165 > 127	2		
	シベルメトリン IV	32.95	163 > 127	2	165 > 127	2		
ジメチピン	ジメチピン	14.32	118 > 58	2	124 > 76	4	適合	適合
ジメチルビンホス	ジメチルビンホス (E)	19.40	295 > 109	18	297 > 109	18	不適合	不適合
	ジメチルビンホス (Z)	20.11	295 > 109	18	297 > 109	18		
ジメビベレート	ジメビベレート	22.82	119 > 91	12	145 > 112	4	適合	不適合
ゾキサミド	ゾキサミド	28.46	258 > 187	10	187 > 159	14	適合	不適合
ダイアジノン	ダイアジノン	15.17	199 > 93	16	304 > 179	8	適合	不適合
チフルザミド	チフルザミド	25.02	194 > 166	8	194 > 125	26	適合	不適合
テトラクロルビンホス	テトラクロルビンホス	23.66	331 > 109	24	329 > 109	24	適合	不適合
テトラジホン	テトラジホン	29.80	354 > 159	8	356 > 159	8	不適合	不適合
テニルクロール	テニルクロール	27.87	288 > 141	12	288 > 174	6	不適合	不適合
テフルトリン	テフルトリン	15.88	177 > 127	16	197 > 141	10	不適合	不適合
テルブトリン	テルブトリン	19.16	241 > 185	0	241 > 170	12	不適合	不適合
トリアゾホス	トリアゾホス	26.96	161 > 134	6	257 > 162	8	適合	不適合
トリシクラゾール	トリシクラゾール	24.57	189 > 162	10	189 > 161	18	適合	不適合
トリブホス	トリブホス	25.01	202 > 147	2	202 > 113	16	適合	不適合
トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	17.83	265 > 250	14	265 > 93	28	不適合	不適合
トルフェンピラド	トルフェンピラド	35.31	383 > 171	32	383 > 145	6	不適合	不適合
ニトータルイソプロピル	ニトータルイソプロピル	20.97	236 > 194	6	236 > 148	16	不適合	不適合
パラチオン	パラチオン	20.43	291 > 109	10	291 > 81	38	不適合	不適合
パラチオンメチル	パラチオンメチル	17.82	263 > 109	12	263 > 246	0	不適合	不適合
ピコリナフェン	ピコリナフェン	29.11	376 > 238	26	376 > 239	24	不適合	不適合
ピフェノックス	ピフェノックス	29.53	341 > 189	22	341 > 310	8	不適合	不適合

*1: 分析対象化合物の分析結果を用いて農薬項目としての定量値を求めた。

*2: 総合評価は選択性、真度及び変動係数が全て適合している農薬項目を適合とした。真度と変動係数は添加濃度0.01 µg/gと0.05 µg/gの2濃度でそれぞれ5試行の添加回収試験の結果を評価した。ただし可食部の添加濃度0.05 µg/gは4試行とした。

付録表 1 続き

農薬項目	分析対象化合物*1	保持時間 (分)	定量イオン		確認イオン		総合評価*2	
			イオン(m/z)	CE (V)	イオン(m/z)	CE (V)	全量	可食部
ピフェントリン	ピフェントリン	29.02	181 > 165	28	181 > 166	12	不適合	不適合
ピペロニルブトキシド	ピペロニルブトキシド	28.30	176 > 103	26	176 > 131	10	適合	不適合
ピペロホス	ピペロホス	29.09	320 > 122	10	140 > 98	10	不適合	不適合
ピラクロホス	ピラクロホス	31.10	360 > 97	26	360 > 194	12	適合	不適合
ピラゾホス	ピラゾホス	30.69	221 > 193	8	232 > 204	8	適合	不適合
ピラフルフェンエチル	ピラフルフェンエチル	27.66	412 > 349	8	349 > 307	10	適合	不適合
ピリダフェンチオン	ピリダフェンチオン	28.76	340 > 199	6	340 > 109	18	適合	不適合
ピリダベン	ピリダベン	31.75	147 > 117	22	147 > 132	12	適合	不適合
ピリフェノックス	ピリフェノックス (E)	23.58	262 > 91	20	262 > 200	14	不適合	不適合
	ピリフェノックス (Z)	22.34	262 > 91	18	262 > 200	14		
ピリミノバックメチル	ピリミノバックメチル (E)	27.53	302 > 256	14	302 > 230	14	適合	不適合
	ピリミノバックメチル (Z)	26.14	302 > 256	14	302 > 230	14		
ピリミホスメチル	ピリミホスメチル	19.06	290 > 125	26	305 > 180	4	不適合	不適合
ピリメタニル	ピリメタニル	15.38	199 > 198	12	198 > 118	38	適合	不適合
ピロキロン	ピロキロン	15.14	173 > 130	24	173 > 144	22	適合	不適合
ピンクロゾリン	ピンクロゾリン	17.70	285 > 212	10	285 > 213	2	不適合	不適合
フィプロニル	フィプロニル	22.14	367 > 213	25	369 > 215	25	適合	不適合
フェナミホス	フェナミホス	24.34	303 > 195	6	303 > 288	8	適合	不適合
フェナリモル	フェナリモル	30.72	219 > 107	12	251 > 139	14	適合	不適合
フェントロチオン	フェントロチオン	19.17	277 > 260	2	277 > 109	16	不適合	不適合
フェンクロルホス	フェンクロルホス	18.34	285 > 270	16	287 > 272	16	不適合	不適合
フェンスルホチオン	フェンスルホチオン	26.18	293 > 97	28	293 > 125	12	適合	不適合
フェントエート	フェントエート	22.66	274 > 121	10	274 > 125	16	不適合	不適合
フェンバレレート	フェンバレレート I	33.83	167 > 125	8	225 > 119	14	適合	不適合
	フェンバレレート II	34.09	167 > 125	8	225 > 119	14		
フェンプロバトリン	フェンプロバトリン	29.31	265 > 210	8	265 > 89	40	不適合	不適合
フェンプロピモルフ	フェンプロピモルフ	20.36	128 > 70	12	128 > 110	6	適合	不適合
フサライド	フサライド	20.84	243 > 215	16	241 > 213	16	適合	不適合
ブタクロール	ブタクロール	23.80	237 > 160	6	238 > 162	10	不適合	不適合
ブピリメート	ブピリメート	25.24	273 > 193	4	273 > 108	12	適合	不適合
ブプロフェジン	ブプロフェジン	25.19	172 > 57	14	175 > 132	12	適合	不適合
フルアクリピリム	フルアクリピリム	26.79	189 > 129	14	320 > 183	10	適合	不適合
フルキンコナゾール	フルキンコナゾール	31.74	340 > 108	40	340 > 298	22	不適合	不適合
フルジオキサニル	フルジオキサニル	24.65	248 > 127	30	248 > 154	16	不適合	不適合
フルシトリネート	フルシトリネート I	32.89	199 > 107	22	199 > 157	8	適合	不適合
	フルシトリネート II	33.14	199 > 107	22	199 > 157	8		
フルチアセットメチル	フルチアセットメチル	36.33	403 > 56	16	403 > 84	10	適合	不適合
フルトリアホール	フルトリアホール	24.16	123 > 95	14	123 > 75	28	適合	不適合
フルバリネート	フルバリネート-tau-I	33.95	250 > 55	16	250 > 200	16	適合	不適合
	フルバリネート-tau-II	34.04	250 > 55	16	250 > 200	16		
フルフェンビルエチル	フルフェンビルエチル	26.18	408 > 345	14	321 > 286	14	適合	不適合
フルミオキサジン	フルミオキサジン	33.85	287 > 259	12	354 > 326	6	適合	適合
フルミクロラックベンチル	フルミクロラックベンチル	34.95	423 > 318	10	308 > 280	10	不適合	不適合
フルリドン	フルリドン	33.41	329 > 328	16	328 > 259	28	不適合	不適合
ブレチラクロール	ブレチラクロール	24.64	262 > 202	8	238 > 162	8	不適合	不適合
プロシミドン	プロシミドン	22.84	283 > 96	6	285 > 96	6	不適合	不適合
プロチオホス	プロチオホス	24.55	267 > 239	6	309 > 239	16	不適合	不適合
プロバジン	プロバジン	14.41	214 > 172	10	229 > 58	14	適合	不適合
プロパニル	プロパニル	17.31	217 > 161	6	219 > 163	6	適合	適合
プロパホス	プロパホス	23.57	304 > 220	12	304 > 140	28	適合	不適合
プロパルギット	プロパルギット	28.13	135 > 107	10	173 > 135	16	適合	不適合
プロピザミド	プロピザミド	15.02	173 > 145	16	173 > 109	30	適合	不適合
プロフェノホス	プロフェノホス	24.74	339 > 269	12	337 > 267	12	不適合	不適合
プロメトリン	プロメトリン	18.49	226 > 184	8	241 > 184	10	適合	不適合
プロモプロピレート	プロモプロピレート	29.07	341 > 183	16	341 > 185	16	不適合	不適合
プロモホス	プロモホス	21.13	331 > 316	16	329 > 314	16	適合	不適合
プロモホスエチル	プロモホスエチル	23.32	359 > 303	14	357 > 301	14	不適合	不適合
ヘキサジノン	ヘキサジノン	27.79	171 > 71	18	171 > 85	16	適合	不適合
ペナラキシル	ペナラキシル	27.15	204 > 176	2	266 > 148	8	適合	不適合
ペノキサコール	ペノキサコール	16.58	259 > 120	18	261 > 120	18	不適合	不適合
ペルタン	ペルタン	25.86	223 > 167	14	223 > 193	34	不適合	不適合
ペルメトリン	ペルメトリン (cis)	31.72	163 > 127	2	183 > 168	12	適合	不適合
	ペルメトリン (trans)	31.55	163 > 127	2	183 > 168	12		
ベンフレセート	ベンフレセート	17.13	256 > 163	8	163 > 121	4	不適合	不適合
ホスファミドン	ホスファミドン I	15.16	264 > 127	14	264 > 193	6	適合	不適合
	ホスファミドン II	17.06	264 > 127	14	264 > 193	6		
ホスメット	ホスメット	28.95	160 > 77	28	160 > 133	12	適合	不適合
マラチオン	マラチオン	19.72	173 > 99	16	173 > 127	4	適合	不適合
メカルバム	メカルバム	22.59	329 > 131	12	329 > 159	0	不適合	不適合
メチダチオン	メチダチオン	23.32	145 > 85	4	145 > 58	16	適合	不適合
メトキシクロール	メトキシクロール	29.25	227 > 169	26	227 > 141	38	適合	不適合
メフェンビルジエチル	メフェンビルジエチル	28.53	253 > 189	28	253 > 190	18	適合	不適合

*1: 分析対象化合物の分析結果を用いて農薬項目としての定量値を求めた。

*2: 総合評価は選択性、真度及び変動係数が全て適合している農薬項目を適合とした。真度と変動係数は添加濃度0.01 µg/gと0.05 µg/gの2濃度でそれぞれ5試行の添加回収試験の結果を評価した。ただし可食部の添加濃度0.05 µg/gは4試行とした。

付録表 2 LC-MS/MS で測定した農薬項目の測定条件及び日本なしの変更前後の検体部位における総合評価結果

農薬項目	分析対象化合物*1	保持時間 (分)	定量イオン		確認イオン		総合評価*2	
			イオン(m/z)	CE (V)	イオン(m/z)	CE (V)	全量	可食部
TCMTB	TCMTB	12.58	239.0 > 180.0	18	239.0 > 136.0	37	適合	適合
アザコナゾール	アザコナゾール	12.06	300.0 > 158.9	35	300.0 > 231.0	23	適合	適合
アザメチホス	アザメチホス	10.71	325.0 > 183.0	21	325.0 > 112.1	51	適合	適合
アセタミプリド	アセタミプリド	9.31	223.0 > 126.0	27	223.0 > 90.0	49	適合	適合
アゾキシストロビン	アゾキシストロビン	12.16	404.1 > 372.1	19	404.1 > 344.1	29	適合	適合
アニロホス	アニロホス	13.89	368.0 > 199.1	19	368.0 > 125.0	42	適合	適合
アメトリン	アメトリン	12.67	228.0 > 186.1	25	228.0 > 96.1	33	適合	適合
アレスリン	アレスリン	15.59	303.2 > 135.1	16	303.2 > 91.1	49	適合	適合
イプロバリカルブ	イプロバリカルブ	13.21	321.2 > 119.0	23	321.2 > 203.2	12	適合	適合
イマザメタベンズメチルエステル	イマザメタベンズメチルエステル	11.11	289.1 > 144.0	45	289.1 > 86.0	31	適合	適合
イミダクロプリド	イミダクロプリド	8.83	256.0 > 209.0	21	256.0 > 175.0	25	適合	適合
インドキサカルブ	インドキサカルブ	14.45	528.1 > 203.1	51	528.1 > 150.1	35	適合	適合
エスプロカルブ	エスプロカルブ	15.51	266.1 > 91.0	35	266.1 > 65.0	79	適合	不適合
オキサジアゾン	オキサジアゾン	15.58	345.1 > 303.0	20	362.1 > 220.0	31	適合	適合
オキサミル	オキサミル	7.08	237.1 > 72.1	25	237.1 > 90.1	11	適合	適合
オキシカルボキシシン	オキシカルボキシシン	9.74	268.0 > 175.0	19	268.0 > 147.0	29	適合	適合
オリザリン	オリザリン	13.28	347.1 > 305.1	20	347.1 > 288.1	24	適合	適合
カフェンストロール	カフェンストロール	12.91	351.2 > 100.1	21	351.2 > 72.0	39	適合	適合
カルバリル	カルバリル	11.23	202.1 > 145.1	16	202.1 > 127.1	39	不適合	不適合
カルフェントラゾンエチル	カルフェントラゾンエチル	13.76	428.8 > 411.7	19	412.0 > 366.1	25	適合	適合
カルプロバミド	カルプロバミド	14.03	336.1 > 139.1	27	336.1 > 103.1	55	適合	適合
キノキシフェン	キノキシフェン	16.03	308.0 > 162.0	57	308.0 > 197.0	49	適合	適合
クロキントセットメキシル	クロキントセットメキシル	15.50	336.1 > 238.1	21	336.1 > 192.1	37	適合	適合
クロチアニジン	クロチアニジン	8.94	250.0 > 169.0	17	250.0 > 132.0	21	適合	適合
クロフェンテジン	クロフェンテジン	14.47	303.0 > 138.0	21	303.0 > 102.0	47	適合	適合
クロマフェノジド	クロマフェノジド	13.07	395.2 > 175.1	23	395.2 > 147.1	61	適合	適合
クロメブロップ	クロメブロップ	15.40	324.1 > 203.0	21	324.1 > 120.0	29	適合	適合
クロリダゾン	クロリダゾン	9.44	222.0 > 92.0	35	222.0 > 65.1	56	適合	適合
クロルブファム	クロルブファム	12.59	241.0 > 172.1	17	224.0 > 172.1	12	適合	適合
シアゾファミド	シアゾファミド	13.32	325.0 > 108.0	19	325.0 > 261.0	15	適合	適合
ジエトフェンカルブ	ジエトフェンカルブ	12.45	268.1 > 226.1	15	268.0 > 180.0	23	適合	適合
ジクロシメット	ジクロシメット	13.46	330.0 > 173.0	31	330.0 > 137.0	49	適合	適合
シクロプロトリン	シクロプロトリン	16.18	499.1 > 181.1	55	499.1 > 229.1	27	適合	適合
ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール	14.53	406.0 > 251.0	37	406.0 > 337.0	23	適合	適合
シフルフェナミド	シフルフェナミド	14.16	413.1 > 295.1	21	413.1 > 203.1	57	適合	適合
ジフルベンズロン	ジフルベンズロン	13.59	311.1 > 158.1	21	311.1 > 141.1	37	適合	適合
シプロコナゾール	シプロコナゾール	13.10	292.1 > 70.1	35	292.0 > 125.0	47	適合	適合
シプロジニル	シプロジニル	14.16	226.1 > 93.0	45	226.1 > 77.0	63	適合	適合
シマジン	シマジン	11.02	202.0 > 104.0	34	202.0 > 68.0	46	適合	適合
シメコナゾール	シメコナゾール	13.31	294.1 > 70.1	35	294.1 > 73.1	45	適合	適合
ジメタメトリン	ジメタメトリン	13.94	256.2 > 186.1	27	256.2 > 68.0	61	適合	適合
ジメチリモール	ジメチリモール	11.80	210.2 > 71.0	45	210.2 > 140.2	31	適合	適合
ジメトモルフ	ジメトモルフ	12.69	388.2 > 301.1	27	388.2 > 165.1	43	適合	適合
シメトリン	シメトリン	11.86	214.1 > 124.2	27	214.0 > 144.0	27	適合	適合
シモキサニル	シモキサニル	9.76	216.0 > 128.1	17	199.1 > 111.1	23	適合	適合
シラフルオフェン	シラフルオフェン	20.37	426.2 > 287.2	23	426.2 > 168.2	47	適合	適合
シンメチリン	シンメチリン	15.70	292.2 > 105.2	35	292.2 > 153.2	15	不適合	不適合
スピロジクロフェン	スピロジクロフェン	16.45	411.2 > 71.1	25	411.2 > 313.1	17	適合	適合
チアクロプリド	チアクロプリド	9.70	253.0 > 126.0	29	253.0 > 90.0	35	適合	適合
チアメトキサム	チアメトキサム	7.97	292.0 > 211.0	17	292.0 > 181.0	31	適合	適合
チオベンカルブ	チオベンカルブ	14.58	258.1 > 125.0	25	258.1 > 89.0	67	適合	適合
テトラコナゾール	テトラコナゾール	13.22	372.0 > 159.0	45	372.0 > 70.0	55	適合	適合
テブコナゾール	テブコナゾール	13.96	308.1 > 70.0	50	310.1 > 70.0	50	適合	適合

*1：分析対象化合物の分析結果を用いて農薬項目としての定量値を求めた。全ての分析対象化合物はポジティブモードで測定した。

*2：総合評価は選択性、真度及び変動係数が全て適合している農薬項目を適合とした。真度と変動係数は添加濃度0.01 µg/gと0.05 µg/gの2濃度でそれぞれ5試行の添加回収試験の結果を評価した。ただし可食部の添加濃度0.05 µg/gは4試行とした。

付録表 2 続き

農薬項目	分析対象化合物*1	保持時間 (分)	定量イオン		確認イオン		総合評価*2	
			イオン(m/z)	CE (V)	イオン(m/z)	CE (V)	全量	可食部
テブフェノジド	テブフェノジド	13.56	353.1 > 133.1	23	353.1 > 297.1	15	適合	適合
トリフロキシストロビン	トリフロキシストロビン	14.60	409.1 > 186.1	23	409.0 > 206.0	21	適合	適合
ナブロアニリド	ナブロアニリド	13.56	292.1 > 171.1	20	292.1 > 120.1	35	適合	適合
ナブロパミド	ナブロパミド	13.39	272.1 > 129.3	21	272.0 > 171.0	23	適合	適合
パクロブトラゾール	パクロブトラゾール	12.81	294.1 > 70.1	39	294.1 > 125.0	45	適合	適合
ハルフェンブロックス	ハルフェンブロックス	18.92	494.1 > 183.1	27	496.1 > 183.0	23	適合	不適合
ビテルタノール	ビテルタノール	14.30	338.2 > 70.0	25	338.2 > 99.2	21	適合	適合
ピラゾキシフェン	ピラゾキシフェン	13.91	403.1 > 91.0	61	405.1 > 91.0	61	適合	適合
ピラゾリネート	ピラゾリネート	14.33	439.0 > 91.0	63	439.0 > 173.0	25	適合	不適合
ピリフタリド	ピリフタリド	12.23	319.1 > 139.1	40	319.1 > 179.1	40	適合	適合
ピリプチカルブ	ピリプチカルブ	15.73	331.1 > 181.0	20	331.1 > 108.0	45	適合	適合
ピリミカーブ	ピリミカーブ	11.68	239.2 > 72.1	34	239.2 > 182.2	21	適合	適合
ファミキサドン	ファミキサドン	13.92	392.0 > 331.0	15	392.2 > 238.0	23	適合	適合
フェノキサニル	フェノキサニル	13.60	329.1 > 302.0	19	329.1 > 86.2	35	適合	適合
フェノキシカルブ	フェノキシカルブ	13.61	302.2 > 88.1	28	302.2 > 116.2	16	適合	適合
フェノチオカルブ	フェノチオカルブ	13.77	254.1 > 72.1	29	254.1 > 160.2	13	適合	適合
フェリムゾン	フェリムゾン	12.72	255.1 > 132.1	27	255.1 > 91.1	45	適合	適合
フェンアミドン	フェンアミドン	12.58	312.1 > 92.2	33	312.1 > 65.0	71	適合	適合
フェンピロキシメート	フェンピロキシメート	16.34	422.2 > 366.3	23	422.2 > 135.2	43	適合	適合
フェンブコナゾール	フェンブコナゾール	13.39	337.1 > 125.1	37	337.1 > 70.0	35	適合	適合
フェンメディファム	フェンメディファム	12.03	301.1 > 136.0	26	301.1 > 168.1	14	適合	適合
ブタフェナシル	ブタフェナシル	13.02	492.1 > 331.1	29	492.1 > 180.1	63	適合	適合
ブタミホス	ブタミホス	14.24	333.1 > 180.1	15	335.1 > 182.1	14	適合	適合
フラメトビル	フラメトビル	11.63	334.1 > 157.1	39	334.1 > 290.1	23	適合	適合
フルシラゾール	フルシラゾール	13.53	316.1 > 247.1	25	316.1 > 165.1	39	適合	適合
フルトラニル	フルトラニル	12.72	324.1 > 262.0	25	324.1 > 242.0	40	適合	適合
フルフェノクスロン	フルフェノクスロン	15.94	489.1 > 158.1	27	489.1 > 141.1	57	適合	適合
プロビコナゾール	プロビコナゾール	14.13	342.0 > 159.0	45	344.0 > 161.0	45	適合	適合
プロボキスル	プロボキスル	10.95	210.1 > 111.1	19	210.1 > 168.1	11	適合	適合
プロマシル	プロマシル	11.03	261.0 > 205.0	19	261.0 > 188.0	37	適合	適合
プロモブチド	プロモブチド	13.43	312.1 > 194.1	20	312.1 > 138.0	35	適合	適合
	プロモブチドデブプロモ	13.01	234.1 > 119.0	21	234.1 > 116.3	9		
ヘキサコナゾール	ヘキサコナゾール	14.33	314.1 > 70.1	39	314.1 > 159.1	39	適合	適合
ヘキシチアゾクス	ヘキシチアゾクス	15.89	353.1 > 228.1	21	353.1 > 168.1	33	適合	適合
ベンコナゾール	ベンコナゾール	13.97	284.1 > 158.9	39	284.1 > 70.0	31	適合	適合
ベンシクロン	ベンシクロン	14.45	329.1 > 125.1	33	329.1 > 89.1	87	適合	適合
ベンゾフェナップ	ベンゾフェナップ	14.94	431.1 > 105.1	45	431.1 > 119.1	27	適合	適合
ベンダイオカルブ	ベンダイオカルブ	10.96	224.1 > 167.1	12	224.1 > 109.1	25	適合	適合
ベンディメタリン	ベンディメタリン	16.12	282.0 > 212.0	15	282.0 > 194.0	23	適合	不適合
ホサロン	ホサロン	14.31	367.9 > 182.0	21	368.0 > 111.0	54	適合	適合
ホスチアゼート	ホスチアゼート	11.49	284.0 > 104.0	27	284.0 > 228.0	15	適合	適合
ミクロブタニル	ミクロブタニル	12.94	289.1 > 70.1	33	289.1 > 125.2	39	適合	適合
メタラキシル及びメフェノキサム	メタラキシル及びメフェノキサム	11.89	280.1 > 220.0	20	280.1 > 192.0	26	適合	適合
メトキシフェノジド	メトキシフェノジド	12.78	369.2 > 149.1	23	369.2 > 91.1	65	適合	適合
メトブレン	メトブレン	17.60	311.1 > 191.1	20	311.1 > 219.1	20	適合	適合
メトミノストロビン	メトミノストロビン	12.03	285.1 > 196.0	25	285.1 > 194.0	35	適合	適合
メトラクロール	メトラクロール	13.60	284.1 > 251.9	19	284.1 > 176.2	33	適合	適合
メフェナセット	メフェナセット	13.00	299.1 > 148.1	19	299.0 > 120.1	35	適合	適合
メブロンル	メブロンル	12.87	270.1 > 119.0	35	270.1 > 91.0	65	適合	適合
モノクロトホス	モノクロトホス	8.31	224.1 > 127.0	21	224.0 > 98.0	17	適合	適合
ラクトフェン	ラクトフェン	15.13	479.1 > 344.1	21	479.1 > 223.1	49	適合	適合
リニュロン	リニュロン	12.60	249.0 > 160.0	25	249.0 > 182.0	21	適合	適合
レナシル	レナシル	11.88	235.1 > 153.1	21	235.1 > 136.2	43	適合	適合

*1: 分析対象化合物の分析結果を用いて農薬項目としての定量値を求めた。全ての分析対象化合物はポジティブモードで測定した。

*2: 総合評価は選択性、真度及び変動係数が全て適合している農薬項目を適合とした。真度と変動係数は添加濃度0.01 µg/gと0.05 µg/gの2濃度でそれぞれ5試行の添加回収試験の結果を評価した。ただし可食部の添加濃度0.05 µg/gは4試行とした。

【調査研究】乾燥食品のウェルシュ菌汚染実態調査

齋藤美香 河合優子 大場浩美* 坪井公志**
大澤剛*** 森尾和美**** 砂長千晶 山口貴史

ウェルシュ菌食中毒事例の原因食材として食肉や魚介類が注目されている中、乾燥食品からエンテロトキシン（CPE）産生菌が検出された事例が報告されている。しかし、乾燥食品が原因とされる事例は少なく、その汚染状況は十分に把握されていない。また、CPE と異なる新型エンテロトキシン産生菌による事例が 2000 年頃から報告されているが、食材の汚染状況は不明である。そこで、県内に流通する乾燥食品について、ウェルシュ菌の汚染実態調査を行った。方法として、ウェルシュ菌保有遺伝子、CPE 産生遺伝子及び新型エンテロトキシン産生遺伝子を検出するマルチプレックス PCR を実施した。その結果、乾燥食品全体の 14.0% からウェルシュ菌が分離され、全体の 1.9% で CPE 産生遺伝子が検出された。

Key words : ウェルシュ菌 乾燥食品 CPE 新型エンテロトキシン
マルチプレックス PCR 法

はじめに

ウェルシュ菌は偏性嫌気性の芽胞形成菌であり、ヒトや動物の腸管、土壌、下水、海底、塵埃など自然界に広く分布している。ウェルシュ菌食中毒の起因物質は、ウェルシュ菌が産生するエンテロトキシン（*Clostridium perfringens* enterotoxin : CPE）であり、全体の数%が CPE 産生菌である¹⁾。

ウェルシュ菌による食中毒の原因食品としては、CPE 産生菌で汚染された食肉、魚介類等を食材とした煮物や大量調理食品が多くを占める^{1,2)}。そのような中で、食材に使用された乾燥食品から CPE 産生菌が検出された事例が報告されている³⁾。乾燥食品は調理食品をはじめ、食育教材や災害時の備蓄食品としても利用されることから、ウェルシュ菌による汚染状況を把握することは重要である。また、2000 年頃から新型エンテロトキシン産生菌による食中毒事例が報告されている^{4,5)}。

これまで、ウェルシュ菌による乾燥食品の汚染実態は十分に把握されておらず、新型エンテロトキシン産生菌による食材の汚染状況も不明である。

そこで、当センターでは乾燥食品のウェルシュ菌汚染について実態を把握するため、県内に流通する乾燥食品のウェルシュ菌及び本菌の CPE 産生遺伝子並びに新型エンテロトキシン産生遺伝子の保有状況について調査した。

試料及び方法

1 試料

平成 30 年 5 月から令和元年 12 月に県内で流通している乾燥食品 107 検体（野菜加工品（しいたけ、切干大根、きくらげ等）31 検体、加工海藻類（昆布、わかめ、あおさ等）24 検体、香辛料（唐辛子、パクチー、バジル等）16 検体、加工魚介類（えび・あみ、かたくちいわし等）10 検体、果実加工品（柿、りんご等）7 検体、粉類（そば粉、米粉）5 検体及びその他 14 検体）を試料とした。

2 方法

試験手順について図 1 に示す。試料 5g を無菌

* 現 衛生環境研究所
** 現 前橋市保健所
*** 現 環境保全課
**** 現 高崎市保健所

的に秤量し、0.1%ペプトン加生理食塩水（エルメックス）を加えて20倍乳剤を作成した。パウチ法により、乳剤10mLとクロストリジア測定用培地（日水製薬）15mLを混和して $35.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 、 24 ± 2 時間の培養を行った。パウチ内部に発生した黒色集落を釣菌して、卵黄加CW寒天培地（日研生物医学研究所・日水製薬）に画線塗抹し、 $37.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ 、18～24時間の嫌気培養を行った。培地上に発育した疑わしい集落については大型のグラム陽性桿菌を確認した後、PCRを行った。アルカリ熱抽出法によりDNAを抽出し、余野木ら⁹⁾の方法に従いウェルシュ菌保有遺伝子、CPE産生遺伝子及び新型エンテロトキシン産生遺伝子を検出するマルチプレックスPCR法を実施した。試薬にはQIAGEN Multiplex PCR Plus Kit（QIAGEN）及び各遺伝子を増幅する4組のプライマー（ウェルシュ菌保有遺伝子：*plc*（324bp）、CPE：*cpe*（233bp）、新型エンテロトキシン：*becA*（499bp）及び*becB*（416bp））（SIGMA 作製）を用いて25 μL 系でPCRを行った。反応条件は、 95°C 5分、 95°C 30秒、 60°C 90秒、 72°C 30秒）30サイクル、 68°C 10分とした。

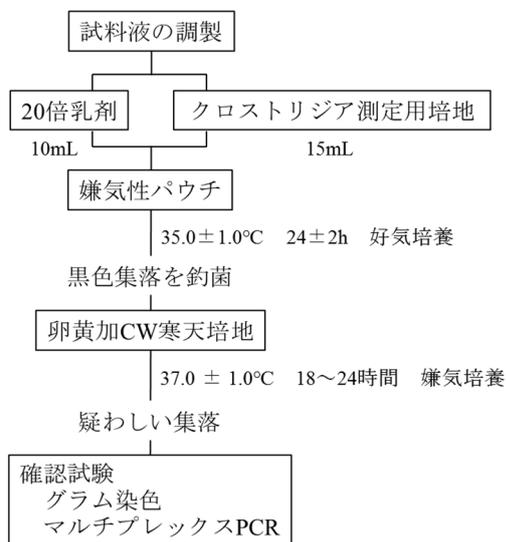


図1 乾燥食品のウェルシュ菌試験手順

結果

乾燥食品のウェルシュ菌及びCPE産生遺伝子並びに新型エンテロトキシン産生遺伝子の検出結果を表1に示す。乾燥食品107検体のうち15検

体からウェルシュ菌（ウェルシュ菌保有遺伝子陽性）が分離され、検出率は14.0%であった（図2）。内訳は、野菜加工品31検体のうち4検体（切干大根、芋がら、かき菜）、加工海藻類24検体のうち4検体（わかめ、あおさ、天草）、香辛料16検体のうち5検体（唐辛子、バジル、オレガノ、ローズマリー）、加工魚介類10検体のうち1検体（えび・あみ）、粉類5検体のうち1検体（そば粉）から分離された。

また、CPE産生遺伝子が陽性であったのは2検体（1.9%）であり、内訳は加工魚介類1検体（えび・あみ）及び粉類1検体（そば粉）であった。

なお、新型エンテロトキシン産生遺伝子は全ての検体で検出されなかった。

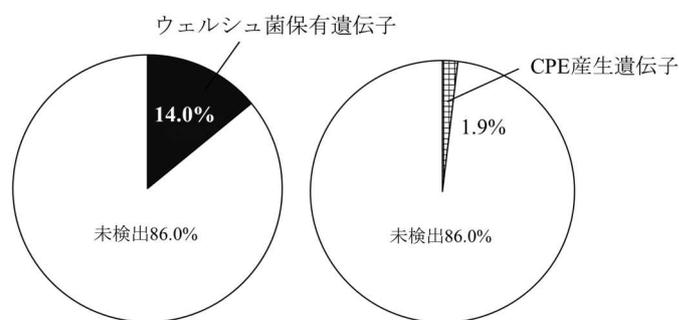


図2 乾燥食品のウェルシュ菌検出結果

考察

ウェルシュ菌食中毒の原因食品として、食肉及び魚介類を食材とした調理食品が注目されている。今回の調査では、県内に流通する様々な乾燥食品からウェルシュ菌が検出され、うち2検体からCPE産生遺伝子を保有するウェルシュ菌が検出された。自然界に存在するウェルシュ菌のうち数%はCPE産生菌である。乾燥食品がCPE産生菌に汚染される可能性は十分にあると考えられ、調理の状況によっては食中毒の原因となることが示唆された。

過去に食材の乾燥食品からウェルシュ菌が検出された食中毒事例では、調理食品の温度管理の欠陥が報告されている⁸⁾。そのため、食品中でウェルシュ菌を増殖させない温度管理が必要である。食中毒の発生要因として、特に加熱調理食品

表1 乾燥食品の分類別ウェルシュ菌検出結果

分類※	検体数	遺伝子検出検体数			
		ウェルシュ菌 <i>plc</i>	毒素遺伝子		
			<i>cpe</i>	<i>becA</i>	<i>becB</i>
野菜加工品	31	4	0	0	0
しいたけ	7	0	0	0	0
切干大根	6	2	0	0	0
きくらげ	4	0	0	0	0
芋がら	2	1	0	0	0
トマト	2	0	0	0	0
かき菜	1	1	0	0	0
えのき・まいたけ・しめじ・ピーマン・ 菊芋・ごぼう・ケール・ゴーヤ・茄子の葉	9	0	0	0	0
加工海藻類	24	4	0	0	0
昆布	7	0	0	0	0
わかめ	5	2	0	0	0
あおさ	3	1	0	0	0
ひじき	3	0	0	0	0
寒天	2	0	0	0	0
ふのり	2	0	0	0	0
天草	1	1	0	0	0
めかぶ	1	0	0	0	0
香辛料	16	5	0	0	0
唐辛子	7	2	0	0	0
バクチー	2	0	0	0	0
バジル	2	1	0	0	0
パセリ	2	0	0	0	0
オレガノ	1	1	0	0	0
ナツメグ	1	0	0	0	0
ローズマリー	1	1	0	0	0
加工魚介類	10	1	1	0	0
えび・あみ	4	1	1	0	0
かたくちいわし	4	0	0	0	0
かつお削節	2	0	0	0	0
果実加工品	7	0	0	0	0
柿・柿皮	4	0	0	0	0
ゆず皮粉末・カリン・りんご	3	0	0	0	0
粉類	5	1	1	0	0
そば粉	4	1	1	0	0
米粉	1	0	0	0	0
その他	14	0	0	0	0
ハーブティー	3	0	0	0	0
麦茶	2	0	0	0	0
ごぼう茶	2	0	0	0	0
高野豆腐	2	0	0	0	0
ライスペーパー	2	0	0	0	0
菊芋茶・もち麦・どくだみ	3	0	0	0	0
総計	107	15	2	0	0

※食品表示基準⁷⁾による

の長時間の常温放置や不十分な再加熱等がある。このことから、食肉や魚介類と同様に、乾燥食品もウェルシュ菌食中毒の原因食材としての可能性を考慮し、調理食品の速やかな消費、冷却及び十分な再加熱により食品の温度管理を徹底することが食中毒予防対策として重要であると考えられる。

文 献

- 1) 門間千枝: 10 *Clostridium perfringens*. 莊村明彦、仲西寿男他 (監): 食品由来感染症と食品微生物、380-400、中央法規出版株式会社、2009.
- 2) 上田成子: 食水系感染症病原体の検査法—16 ウェルシュ菌、モダンメディア、**64** (4)、14-19、2018.
- 3) 久米田裕子: 分担研究報告書 (遺伝子検出法と培養法を用いたエンテロトキシン産生性非産生性ウェルシュ菌の食品汚染実態調査)、平成 26 年度厚生労働科学研究費補助金 (食品の安全確保推進研究事業) 食品中の食中毒菌等の遺伝特性及び制御に関する研究、2014.
- 4) 門間千枝: ウェルシュ菌食中毒—事例から考える課題と予防—、食品衛生研究 **69**、21-36、2019.
- 5) 門間千枝、尾畑浩魅、小西典子、下島優香子、甲斐明美: ウェルシュ菌食中毒、病原微生物検出情報、29、216-217、2008.
- 6) S. Yonogi, M. Kanki, T. Ohnishi, M. Shiono, T. Iida, Y. Kumeda: Development and application of a multiplex PCR assay for detection of the *Clostridium perfringens* enterotoxin-encoding genes *cpe* and *becA*, J. Microbiol. Methods, **127**, 172-175, 2016.
- 7) 消費者庁: 早わかり食品表示ガイド〈事業者向け〉～食品表示基準に基づく表示～、<https://www.caa.go.jp/>.
- 8) 椿本亮、財津修一、池田嘉子、石北隆一: 市販かつおだし等のウェルシュ菌汚染状況について、福岡市保健環境研究所年報 **24**、95-98、1999.