

## 食品中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について

柳田麻有 石田陽子 小野准子\*1 牧 里江\*2 宮本啓二 宮田 淳

### 要 旨

厚生労働省通知平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号「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」に基づき、GC-MS/MS 及び LC-MS/MS による残留農薬一斉試験法の妥当性評価を行った。GC-MS/MS 測定農薬については、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、オレンジ、りんご、玄米、大豆、茶の 8 作物を対象とし、茶以外ではそれぞれ 196 農薬中 8~9 割、茶では 154 農薬中 6 割が目標値を満たした。LC-MS/MS 測定農薬については、ほうれんそう、オレンジの 2 作物を対象とし、それぞれ 58 農薬中 7~8 割が目標値を満たした。

### 1. 緒 言

本市における残留農薬検査については、当所の製品検査実施標準作業書に基づき行っているところであるが、平成 22 年 12 月 24 日付け「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」(以下「ガイドライン」という。)<sup>1)</sup>により規格基準への適合を判定する全ての試験法について、妥当性評価を行うことが必要となった。このため、当所で実施している残留農薬検査の試験法について、ガイドラインに従い妥当性評価を行った。

今回は、GC-MS/MS 及び LC-MS/MS による残留農薬一斉試験法の妥当性評価について報告する。

### 2. 方 法

#### 2-1 対象試料

GC-MS/MS 一斉試験法については代表的な農作物であるほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、オレンジ、りんご、玄米、大豆、茶の 8 作物を対象とした。LC-MS/MS 一斉試験法についてはほうれんそう、オレンジの 2 作物を対象とした。

#### 2-2 標準液及び試薬

##### (1) 標準液

GC-MS/MS 測定農薬の標準原液は、林純薬工業株式会社製 PL2005 農薬 GC/MSMixI~7 (各 20ppm アセトン溶液) を使用した。上記の混合標準品に含まれない農薬は純度の明らかな単品をアセトン等に溶解して 1000  $\mu$ g/mL の標準原液を調製し、これらをアセトン/ヘキサン(1:1)で希釈して 2  $\mu$ g/mL の混合標準液を調製した。

LC-MS/MS 測定農薬については、純度の明らかな単品をアセトニトリルまたはメタノールに溶解して標準原液を調製し、これを水/メタノール(1:1)で希釈して 2  $\mu$ g/mL の混合標準液を調製した。

##### (2) 試薬等

LC 移動相用の酢酸アンモニウム、リン酸緩衝液に用いたリン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは特級を使用した。その他の試薬は残留農薬試験用または LC/MS 用を使用した。

固相抽出ミニカラムは、アジレント社製 MEGA BE-C18(1000mg、6mL)、アジレント社製 MEGA BE-SAX/PSA(500mg/500mg、6mL)及びジーエルサイエンス社

\*1 保健福祉局衛生研究所生活科学課 (現水質環境係)

\*2 現保健福祉局保健所食の安全推進課

製 Inert-Sep GC/PSA/SI (1g/1g/1g、20mL) を使用した。

## 2-3 測定条件

### (1) GC-MS/MS 条件

#### ① GC 条件

GC : Agilent 7890A

GC オートサンプラー : Agilent 7693

MS : Agilent 7000B

注入モード : スプリットレス (パージタイム 1min)

注入量 : 1  $\mu$ L

注入口温度 : 290°C

カラム : (5%フェニル)-メチルポリシロキサン (HP-5MS) 内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25  $\mu$ m  
ガスタイプ : ヘリウム

カラム温度 : 50°C (1min) - 25°C/min - 125°C - 10°C/min - 300°C (10min) (total 31.5min)

インターフェース温度 : 300°C

ポストラン設定 : 310°C、8min

モード : コンスタントフローモード

#### ② MS 条件

イオン化法 : EI (70eV)

イオン源温度 : 280°C

四重極温度 : 150°C

コリジョンガス (N<sub>2</sub>) : 1.5mL/min

クエンチングガス (He) : 2.25mL/min

MRM 条件 : 表 2 のとおり。

### (2) LC-MS/MS 条件

#### ① LC 条件

装置 : Waters 社製 Acquity UPLC

カラム : ACQUITY UPLC® BEH C18, 2.1 x 100 mm  
I. D. 1.7  $\mu$ m

カラム温度 : 40°C

流速 : 0.2ml/min

注入量 : 5  $\mu$ L

注入モード : Partial Loop

移動相 : A : 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液

B : 5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール  
溶液

分析時間 : 30min (カラム平衡化時間含む)

グラジエント条件 : 表 1 のとおり。

表 1 グラジエント条件

Time	%A	%B
0.0	85	15
1.0	60	40
3.5	60	40
6.0	50	50
8.0	45	55
17.5	5	95
25.0	5	95
25.1	85	15

#### ② MS 条件

装置 : Waters 社製 Quattro Premier XE

イオン化法 : ESI(+), (-)

キャピラリー電圧 : 1kV(+), 1kV(-)

ソース温度 : 120°C

脱溶媒温度 : 400°C

脱溶媒ガス流量 : 900L/h

Curtain Gas 流量 : 50L/h

分析モード : MRM

MRM 条件 : 表 3 のとおり。(フローインジェクションにより決定した。)

表2 GC-MS/MS MRM 条件

分析対象化合物	定量			定性		
	プリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)	プリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)
BHC (α)	217	181	6	219	183	6
BHC (β)	217	181	6	219	183	6
BHC (γ)	217	181	6	219	183	6
BHC (δ)	217	181	6	219	183	6
DDD (4,4')	235	165	24	237	165	24
DDE (4,4')	246	176	30	248	176	30
DDT (2,4')	235	165	24	237	165	24
DDT (4,4')	235	165	24	237	165	24
EPN	169	141	2	169	77	22
アクリナトリン	208	181	2	289	93	2
アジンホスメチル	160	77	20	160	132	2
アセトクロール	223	132	22	223	147	8
アトラジン	215	173	4	215	58	16
アラクロール	188	160	8	237	160	8
アレスリン I	123	81	6	136	93	10
アレスリン II	123	81	6	136	93	10
イソキサチオン	313	177	2	177	130	4
イソフェンホス	213	121	16	213	185	4
イソフェンホスオキソン	229	201	10	229	121	28
イソプロチオラン	290	118	12	290	204	0
イプロジオン	314	245	8	316	247	8
イプロジオン代謝物	329	142	2	331	142	2
イプロベンホス	204	91	6	204	122	14
ユニコナゾール P	234	165	6	234	137	14
エスプロカルブ	222	91	20	222	162	2
エタルフルラリン	276	202	14	316	276	6
エチオン	231	129	26	231	175	12
エディフェンホス	173	109	8	310	173	12
エトキサゾール	300	270	26	300	285	12
エトフェンプロックス	163	107	20	163	135	10
エトフメセート	207	161	4	286	207	4
エトプロホス	158	97	18	158	114	4
エトリムホス	292	181	6	292	153	24
エンドスルファン (α)	205	170	16	241	206	16
エンドスルファン (β)	205	170	16	241	206	16
エンドスルファンサルフェート	272	237	16	270	235	16
エンドリン	263	193	38	263	191	36
オキサジアゾン	258	175	4	302	175	12
オキサジキシル	163	132	4	163	117	24
オキシフルオルフェン	300	223	20	361	300	12
カズサホス	158	97	20	159	97	20
カルフェントラゾンエチル	340	312	8	330	310	8
キナルホス	146	118	12	146	91	28
キノキシフェン	307	237	20	307	272	4
キントゼン	249	214	12	295	237	18
クレソキシムメチル	206	116	2	206	131	16
クロマゾン	125	89	26	204	107	20
クロルピリホス	314	258	14	316	260	14
クロルピリホスメチル	286	93	26	288	93	24
クロルフェナピル	328	247	22	249	112	24
クロルフェンビンホス (E)	323	267	14	325	269	14
クロルフェンビンホス (Z)	323	267	14	325	269	14
クロルプロピレート	251	139	10	251	111	36
クロルプロファミ	213	171	2	213	127	14
クロロニトロフェン	317	287	10	319	289	10
クロロベンジレート	251	139	12	253	141	12
シアナジン	225	189	14	198	91	8
シアノフェンホス	303	141	12	303	169	0

CE : コリジョン電圧

表 2 (続き)

分析対象化合物	定量			定性		
	プリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)	プリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)
シアノホス	243	109	10	243	116	4
ジアリホス	208	181	8	208	89	32
ジエトフェンカルブ	267	225	6	267	168	20
ジオキサベンゾホス	216	201	8	216	137	26
ジクロトホス	193	127	2	127	109	10
ジクロフェンチオン	279	223	16	279	205	32
ジクロフルアニド	224	123	6	226	123	6
ジクロフルアニド代謝物	200	45	4	200	44	24
ジクロホップメチル	253	162	16	340	253	10
ジクロラン	206	176	12	208	178	12
シハロトリン (γ)	197	141	12	197	161	2
シハロトリン (λ)	197	141	12	197	161	2
シハロホップブチル	256	120	8	357	256	8
ジフェニルアミン	169	168	12	168	167	20
ジフェノコナゾール I	323	265	16	325	267	16
ジフェノコナゾール II	323	265	16	325	267	16
シフルトリン I	163	127	2	226	206	12
シフルトリン II	163	127	2	226	206	12
シフルトリン III	163	127	2	226	206	12
シフルトリン IV	163	127	2	226	206	12
ジフルフェニカン	394	266	6	266	218	24
シプロコナゾール	222	125	22	222	82	10
シペルメトリン I	163	91	12	163	127	2
シペルメトリン II	163	91	12	163	127	2
シペルメトリン III	163	91	12	163	127	2
シペルメトリン IV	163	91	12	163	127	2
シマジン	201	173	2	201	186	2
ジメタメトリン	212	94	22	212	122	12
ジメチルビンホス (E)	295	109	18	297	109	18
ジメチルビンホス (Z)	295	109	18	297	109	18
ジメテナミド	230	154	8	232	154	8
ジメトエート	229	87	2	125	47	20
スピロキサミン I	100	58	10	100	43	14
スピロキサミン II	100	58	10	100	43	14
スピロジクロフェン	312	109	16	314	109	16
スルプロホス	322	156	6	322	139	10
ダイアジノン	199	93	16	304	179	8
チオベンカルブ	257	100	2	257	72	20
チオメトン	88	60	4	246	88	2
テクナゼン	261	203	8	213	142	24
テトラクロロビンホス	331	109	24	329	109	24
テトラコナゾール	336	204	40	336	218	20
テトラジホン	354	159	8	356	159	8
テトラメトリン I	164	77	24	164	107	10
テトラメトリン II	164	77	24	164	107	10
テニルクロール	288	141	12	288	174	6
テブコナゾール	250	125	30	250	153	8
テブフェンピラド	333	171	20	276	171	12
テフルトリン	177	127	16	197	141	10
デルタメトリン I	253	93	16	253	172	2
デルタメトリン II	253	93	16	253	172	2
テルブトリン	241	185	0	241	170	12
テルブホス	231	129	26	231	175	12
トリアジメノール I	168	70	6	128	65	22
トリアジメノール II	168	70	6	128	65	22
トリアジメホン	208	181	4	208	111	20
トリアゾホス	257	162	8	285	162	14
トリアレート	268	184	22	270	186	22

CE: コリジョン電圧

表 2 (続き)

分析対象化合物	定量			定性		
	ブリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)	ブリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)
トリフルラリン	306	264	4	306	206	12
トリフロキシストロビン	186	145	14	190	130	6
トルクロホスメチル	265	250	14	265	93	28
トルフェンピラド	383	171	32	383	145	6
ニトラリン	316	274	2	316	216	14
ニトロタールイソプロピル	236	194	6	236	148	16
ニトロフェン	283	162	24	283	253	8
パクロプトラゾール	236	125	12	236	167	6
パラチオン	291	109	10	291	81	38
パラチオンメチル	263	109	12	263	246	0
ハルフェンプロックス	263	235	14	265	237	12
ピコリナフェン	376	238	26	376	239	24
ピテルタノール	170	115	36	170	141	14
ビフェノックス	341	189	22	341	310	8
ビフェントリン	181	165	28	181	166	12
ピペロホス	320	122	10	140	98	10
ピラクロホス	360	97	26	360	194	12
ピラゾホス	221	193	8	232	204	8
ピラフルフェンエチル	412	349	8	349	307	10
ピリダフェンチオン	340	199	6	340	109	18
ピリダベン	147	117	22	147	132	12
ピリフェノックス (E)	262	91	20	262	200	14
ピリフェノックス (Z)	262	91	18	262	200	14
ピリプチカルブ	165	108	6	165	93	26
ピリプロキシフェン	136	78	24	136	96	8
ピリミジフェン	184	169	16	186	171	18
ピリミノバックメチル (E)	302	256	14	302	230	14
ピリミノバックメチル (Z)	302	256	14	302	230	14
ピリミホスメチル	290	125	26	305	180	4
ピリメタニル	199	198	12	198	118	38
ピロキロン	173	130	24	173	144	22
ピンクロゾリン	285	212	10	285	213	2
フィプロニル I	351	255	16	353	257	16
フィプロニル II	351	255	16	353	257	16
フェナミホス	303	195	6	303	288	8
フェナリモル	219	107	12	251	139	14
フェニトロチオン	277	260	2	277	109	16
フェノキサニル	293	155	22	293	198	10
フェノチオカルブ	160	72	12	253	160	0
フェノトリン I	183	168	12	183	153	12
フェノトリン II	183	168	12	183	153	12
フェンクロルホス	285	270	16	287	272	16
フェンスルホチオン	293	97	28	293	125	12
フェントエート	274	121	10	274	125	16
フェンバレレート I	167	125	8	225	119	16
フェンバレレート II	167	125	8	225	119	16
フェンプロパトリン	265	210	8	265	89	40
フェンプロピモルフ	128	70	12	128	110	6
フサライド	243	215	16	241	213	16
ブタクロール	237	160	6	238	162	10
ブタミホス	286	202	14	286	185	28
ブピリメート	273	193	4	273	108	12
ブプロフェジン	172	57	14	175	132	2
フラムプロップメチル	105	77	14	276	105	4
フルアクリピリム	189	129	14	320	183	10
フルジオキソニル	248	127	30	248	154	16
フルシトリネート I	199	107	22	199	157	8

CE : コリジョン電圧

表 2 (続き)

分析対象化合物	定量			定性		
	ブリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)	ブリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	CE (V)
フルシトリネート II	199	107	22	199	157	8
フルトラニル	173	145	16	281	173	8
フルトリアホール	123	95	14	123	75	28
フルバリネート-tau-I	250	55	16	250	200	16
フルバリネート-tau-II	250	55	16	250	200	16
フルマイクロラックペンチル	423	318	10	308	280	10
プレチラクロール	262	202	8	238	162	8
プロシミドン	283	96	6	285	96	6
プロチオホス	267	239	6	309	239	16
プロパニル	217	161	6	219	163	6
プロパホス	304	220	12	304	140	28
プロパルギット	135	107	10	173	135	16
プロピコナゾール I	259	69	10	259	173	14
プロピコナゾール II	259	69	10	259	173	14
プロピザミド	173	145	16	173	109	30
プロヒドロジャスモン I	153	97	6	153	83	12
プロヒドロジャスモン II	153	97	6	153	83	12
プロフェノホス	339	269	12	337	267	12
プロメトリン	226	184	8	241	184	10
ブロモプロピレート	341	183	16	341	185	16
ブロモホス	331	316	16	329	314	16
ブロモホスエチル	359	303	14	357	301	14
ヘキサコナゾール	175	111	16	256	159	22
ヘキサジノン	171	71	18	171	85	16
ベナラキシル	204	176	2	266	148	8
ベノキサコール	259	120	18	261	120	18
ヘブタクロル	272	237	18	274	239	18
ヘブタクロル(EA)	183	155	12	217	182	16
ヘブタクロル(EB)	353	263	16	355	265	14
ペルメトリン(cis)	163	127	2	183	168	12
ペルメトリン(trans)	163	127	2	183	168	12
ペンコナゾール	248	157	26	250	157	26
ペンディメタリン	252	162	8	252	191	4
ベンフルラリン	292	264	8	292	206	12
ホサロン	182	111	4	367	182	4
ホスチアゼート I	195	103	4	195	60	20
ホスチアゼート II	195	103	4	195	60	20
ホスファミドン I	264	127	14	264	193	6
ホスファミドン II	264	127	14	264	193	6
ホスメット	160	77	28	160	133	12
ホノホス	246	109	16	246	137	4
ホルモチオン	170	93	2	198	93	6
ホレート	260	75	10	231	175	12
マラチオン	173	99	16	173	127	4
ミクロブタニル	179	125	16	179	152	4
メタクリホス	208	180	4	240	180	8
メチダチオン	145	85	4	145	58	16
メトキシクロール	227	169	26	227	141	38
メトラクロール	238	162	12	238	133	30
メビンホス	192	127	12	193	127	8
メフェナセツト	192	136	10	192	109	36
メフェンビルジエチル	253	189	28	253	190	18
メプロニル	269	119	12	269	210	2
モノクロトホス	192	127	4	193	127	2
モリネート	187	126	2	126	55	12
レナシル	153	136	14	153	82	16
レプトホス	377	362	24	375	360	22

CE: コリジョン電圧

表3 LC-MS/MS MRM 条件

分析対象化合物	定量				定性1		定性2	
	プリカーサー (m/z)	CV (V)	プロダクト (m/z)	CE (V)	プロダクト (m/z)	CE (V)	プロダクト (m/z)	CE (V)
XMC	179.9	21	107.8	29	122.9	9	94.9	21
アセタミプリド	223.0	30	125.9	20	98.8	35	90.0	35
アゾキシストロビン	404.2	25	372.1	15	344.1	20	329.1	30
アニロホス	368.1	35	199.0	15	124.9	30	170.8	20
アルジカルブ	208.0	10	115.9	5	191.0	5	88.9	15
アルジカルブスルホキシド	207.0	15	131.9	5	88.9	15	86.0	25
アルジカルブスルホン	223.0	25	85.9	15	147.9	10	75.9	10
イソプロカルブ	194.0	25	94.9	15	152.0	10	137.0	10
イプロバリカルブ	321.3	29	119.0	29	203.1	7	186.0	11
イミダクロプリド	256.0	25	209.0	20	175.0	20	83.9	20
インドキサカルブ	528.1	35	149.9	35	203.0	45	131.7	35
エチオフェンカルブ	226.0	20	106.9	15	164.0	10	169.0	5
オキサジクロメホン	376.1	35	190.0	15	160.9	25	132.9	35
オキサミル	237.0	15	72.0	10	90.0	5	220.0	5
オリザリン	-345.2	40	-281.1	20	-146.9	30	-77.9	30
カルバリン	219.1	15	202.0	5	126.9	35	114.9	10
キシリカルブ	179.9	23	107.8	27	122.9	15	94.9	23
クミルロン	303.2	30	185.0	10	124.9	30	90.9	40
クロマフェノジド	395.3	20	175.0	15	339.2	5	146.9	45
クロリダゾン	221.9	40	92.0	30	77.0	30	103.9	20
クロルフルアズロン	-538.0	25	-518.0	15	-355.0	15	-174.8	45
ジウロン	233.0	30	72.0	15	132.9	35	159.9	30
シフルフェナミド	413.2	30	295.1	15	241.0	25	203.0	45
ジフルベンズロン	311.0	20	157.9	15	140.9	30	174.8	25
シプロジニル	226.1	50	93.0	30	108.0	30	92.9	30
ジメチリモール	210.1	37	71.0	25	140.0	23	97.9	27
ジメトモルフE体	388.2	40	301.1	20	165	30	273.2	30
ジメトモルフZ体	388.2	40	301.1	20	165	30	273.2	30
スピノシンA	732.5	30	142.0	50	98.0	45	189.1	30
スピノシンD	746.5	35	142.0	35	98.0	50	189.0	35
ダイムロン	269.1	25	150.9	10	91.0	45	119.0	30
チアクロプリド	253.0	30	125.9	15	89.9	30	186.0	15
チアメトキサム	292.0	25	211.0	15	180.9	20	131.8	25
テブチウロン	229.0	35	172.0	17	115.9	25	88.9	27
トリフルミゾール	346.1	20	278.1	10	73.0	15	55.1	20
トリフルミゾール代謝物	295.1	35	278.0	15	175.9	25	73.0	20
ピリミカーブ	239.1	25	182.1	15	72.0	15	85.0	30
フェノキシカルブ	302.2	30	115.9	10	87.9	20	256.1	15
フェノブカルブ	208.1	25	94.9	15	151.8	10	76.9	30
フェンピロキシメートE体	422.2	23	366.1	17	134.9	33	137.9	31
フェンピロキシメートZ体	422.2	35	366.1	15	214.9	25	134.9	35
フラメトピル	334.2	30	156.9	30	290.2	20	130.9	20
プロポキスル	210.0	25	111.0	15	168.0	10	92.9	25
ヘキサフルムロン	-459.1	30	-439.0	15	-174.9	40	-275.9	25
ヘキシチアゾクス	353.1	25	228.0	15	168.0	25	271.0	10
ペンシクロン	329.2	35	124.9	30	89.0	50	218.0	15
ベンダイオカルブ	224.0	23	166.9	7	108.9	17	80.9	33
ボスカリド	343.1	35	307.1	15	139.9	15	271.4	30
メトキシフェノジド	-367.3	35	-148.9	20	-104.9	35	-164.9	20
メトルカルブ	165.9	17	91.0	25	108.9	13	93.9	25
メパニピリム	224.2	45	105.9	25	77.0	40	182.1	25
メパニピリムプロパノール体	244.1	20	226.1	20	200.0	15	82.0	25
リニューロン	249.0	30	181.9	15	159.9	15	132.8	30
ルフエヌロン	-509.1	35	-326.0	15	-174.9	40	-339.0	15

CV: コーン電圧、CE: コリジョン電圧

## 2-4 試験溶液の調製

図1のフローチャートのとおり行った。

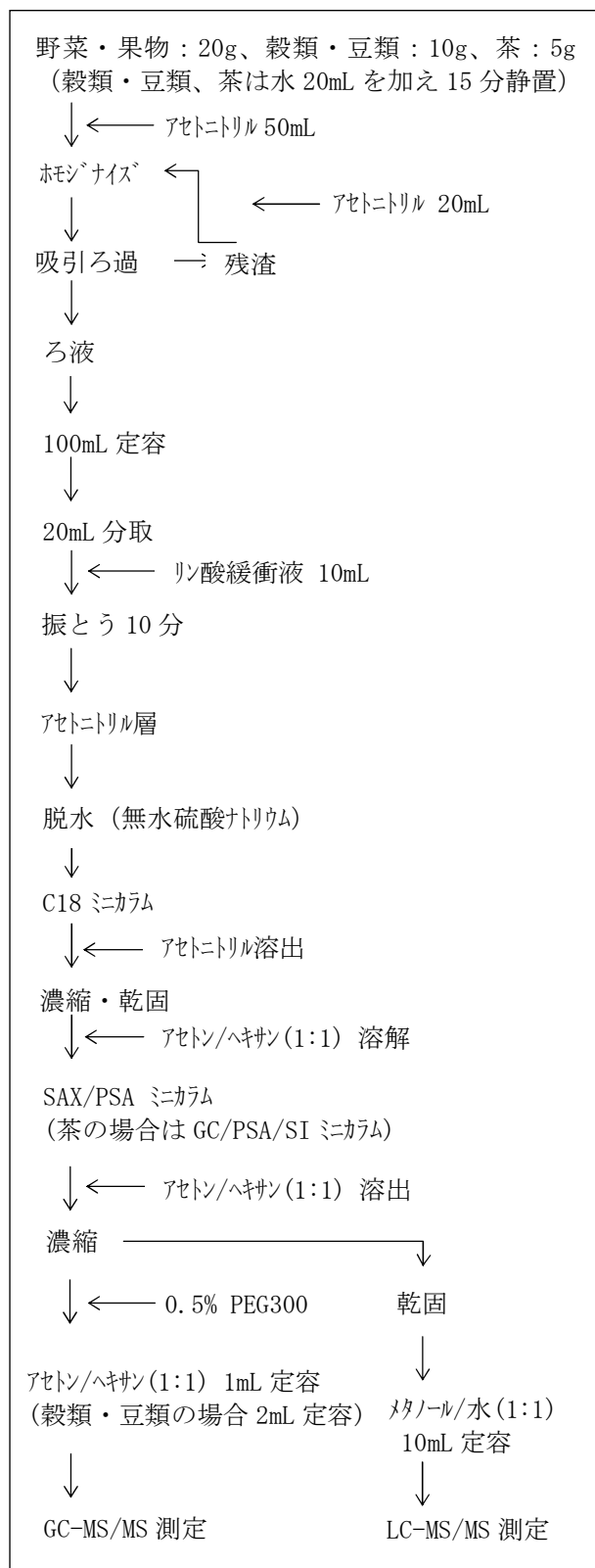


図1 試験溶液調製方法フローチャート

## 2-5 検量線の作成

GC-MS/MS 測定農薬については、 $2\mu\text{g/mL}$  の混合標準液を用い、絶対量で  $500\text{ng}$  注入となるように  $0.5\%$ PEG300 を添加したアセトン/ヘキサン(1:1)混合溶液を数点調製し、検量線を作成した。

LC-MS/MS 測定農薬については、 $2\mu\text{g/mL}$  の混合標準液を用い、水/メタノール(1:1)混合溶液を数点調製し、検量線を作成した。

## 2-6 妥当性評価の方法

実施者1名が1日1回(2併行)5日間、または実施者3名が1日1回(2併行)2日間実施する枝分かれ実験計画に基づき、 $0.01\text{ppm}$  及び  $0.05\text{ppm}$  の2濃度で添加回収試験を行った。ガイドラインに従い、結果について選択性、定量限界、真度、精度の4項目を評価した。

## 3. 結果

### 3-1 選択性

GC-MS/MS 測定農薬については8作物について分析を行い、定量を妨害するピークの有無を確認したところ、玄米2農薬、茶7農薬が目標値に対し不適合であった。LC-MS/MS 測定農薬については対象の2作物のどちらも全て目標値を満たした。

### 3-2 定量限界

添加試料( $0.01\text{ppm}$ )から得られるピークの S/N 比を確認したところ、GC-MS/MS 測定農薬について、目標値である S/N 比 $\geq 10$  を満たさなかったものは、ほうれんそう2農薬、玄米2農薬、茶15農薬であった。LC-MS/MS 測定農薬で目標値を満たさなかったものは、ほうれんそう・オレンジで共通した2農薬であった。

### 3-3 真度・精度

添加濃度  $0.01\text{ppm}$  及び  $0.05\text{ppm}$  の結果をそれぞれガイドラインの目標値(表4)と比較したところ、茶以外では7~9割、茶では6割の農薬が目標値を満たした。



### 3-4 総合評価

評価項目の目標値を全て満たした作物毎の農薬数は表 5 のとおりである。GC-MS/MS 測定農薬及び LC-MS/MS 測定農薬について、いずれも従来の検査農薬数以上の農薬が目標値を満たした。それぞれの結果は表 6(p. 64-66)及び表 7(p. 67)のとおりである。GC-MS/MS 測定農薬について、8 作物に共通して目標値を満たさなかったものはカフェンストロール、ジクロロボス及びナレド、フルアジナム、ホルペットの 4 農薬であった。

表 4：真度及び精度の目標値

濃度 (ppm)	0.01	0.05
真度 (%)	70-120	70-120
併行精度 (RSD%)	25 >	15 >
室内精度 (RSD%)	30 >	20 >

表 5：妥当性評価結果

対象作物	GC-MS/MS	LC-MS/MS
	測定農薬	測定農薬
ほうれんそう	168 (83)	46 (39)
キャベツ	177 (83)	-
ばれいしょ	162 (84)	-
オレンジ	179 (81)	39 (39)
りんご	179 (81)	-
玄米	158 (94)	-
大豆	149 (87)	-
茶	89 (66)	-

( )は従来の検査農薬数

## 4. 考 察

### 4-1 GC-MS/MS 測定農薬について

目標値を満たさなかった農薬については、茶を除き全体で 1~2 割であった。その原因としては、検量線については PEG 共注入による効果や機器のメンテナンスの頻度を上げることにより、ホルペット等一部の農薬を除き概ね良好であったことから、各作物

中の夾雑物による影響が大きいと考えられる。

また、8 作物のうち茶については目標値を満たす農薬数が 6 割程度にとどまり、他の作物よりやや少なかった。この原因として、茶に含まれる成分による妨害が大きかったことや、GC/PSA/SI カラムにより精製する際の溶出溶媒としてアセトン/ヘキサン混液を使用していることから、精製カラムへの吸着が起きてしまっていることが考えられる。より妨害の少ないブランク試料を選択することや、精製時の溶出溶媒をトルエン系にすることなどにより改善できるものと思われる。

### 4-2 LC-MS/MS 測定農薬について

2 作物の結果を比較すると、オレンジの方がほうれんそうより目標値を満たす農薬数が少なかった。これはオレンジ由来の精油成分によりイオン化抑制が起こっていると考えられるため<sup>2)</sup>、試験溶液をさらに希釈することにより改善できるものと思われる。

## 5. 結 語

残留農薬検査の GC-MS/MS 及び LC-MS/MS 一斉試験法について妥当性評価を行ったところ、それぞれの作物で従来の検査農薬数以上の農薬が目標値を満たした。今後も市民の食の安全を守るために、国内外の情勢を見極めながら、検査農薬や試験法の精査・拡充を図っていく予定である。

## 6. 文 献

- 1) 厚生労働省：平成 22 年 12 月 24 日食安発 1224 第 1 号 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 (別添) 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン
- 2) 山辺真一, 肥塚加奈江, 山本淳他：LC/MS/MS による柑橘類中の残留農薬測定におけるイオン化抑制, 岡山県環境保健センター年報, 30, 123-126, 2006

表 6 GC-MS/MS 測定農薬の妥当性評価結果

農薬名	ほうれんそう	キャベツ	ばれいしょ	オレンジ	りんご	玄米	大豆	茶
1 BHC	○	○	○	○	○	○	○	-
2 DDT	○	○	○	○	○	×	×	-
3 EPN	○	○	○	○	○	○	○	×
4 アクリナトリン	○	×	×	○	○	○	○	-
5 アジンホスメチル	○	○	○	×	○	○	○	×
6 アセトクロール	○	○	○	○	○	○	○	-
7 アトラジン	○	○	○	○	○	○	○	○
8 アラクロール	○	○	○	○	○	○	○	○
9 アレスリン	×	○	×	○	○	×	×	×
10 イソキサチオン	×	×	×	×	×	○	×	-
11 イソフェンホス	○	○	○	○	○	○	○	×
12 イソプロチオラン	○	○	○	○	○	○	○	○
13 イプロジオン	×	×	○	×	○	○	×	×
14 イプロベンホス	○	○	○	○	○	○	○	×
15 ウニコナゾールP	○	○	○	○	○	○	○	×
16 エスプロカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○
17 エタルフルラリン	○	○	○	○	○	○	○	○
18 エチオン	○	○	○	○	○	○	○	-
19 エディフェンホス	○	×	×	○	○	○	×	×
20 エトキサゾール	○	○	○	○	○	○	○	○
21 エトフェンブロックス	○	○	○	○	○	○	×	-
22 エトフメセート	○	○	○	○	○	○	○	○
23 エトプロホス	○	○	○	○	○	○	○	○
24 エトリムホス	○	○	○	○	○	○	○	○
25 エンドスルファン	○	○	○	○	○	○	○	×
26 エンドスルファンサルフェート	○	○	○	○	○	○	○	×
27 エンドリン	-	-	-	○	-	-	○	-
28 オキサジアゾン	○	○	○	○	○	○	○	○
29 オキサジキシル	○	○	○	○	○	○	○	○
30 オキシフルオルフェン	○	○	○	○	○	○	○	○
31 カズサホス	○	○	○	○	○	○	○	○
32 カフェンストロール	×	×	×	×	×	×	×	×
33 カルフェントラゾンエチル	○	×	○	○	○	○	○	×
34 キナルホス	○	○	○	○	○	○	×	○
35 キノキシフェン	○	○	○	○	○	○	×	×
36 キントゼン	○	○	○	○	○	○	×	×
37 クレソキシムメチル	○	○	○	○	○	○	○	○
38 クロマゾン	○	○	○	○	○	○	○	○
39 クロルビリホス	○	○	○	○	○	○	○	-
40 クロルビリホスメチル	○	○	○	○	○	○	○	○
41 クロルフェナピル	○	○	○	○	○	○	○	-
42 クロルフェンピンホス	○	○	○	○	○	○	○	×
43 クロルプロピレート	○	○	○	○	○	○	○	○
44 クロルプロファミン	○	○	○	○	○	○	○	○
45 クロロニトロフェン	○	○	○	○	○	○	○	○
46 クロロベンジレート	○	○	○	○	○	○	○	○
47 シアナジン	○	○	○	○	○	○	○	×
48 シアノフェンホス	○	○	○	○	○	○	○	○
49 シアノホス	○	○	○	○	○	○	○	○
50 ジアリホス	○	○	○	○	○	○	○	×
51 ジェトフェンカルブ	○	○	○	○	○	○	○	×
52 ジオキサベンゾホス	○	○	○	○	○	○	○	○
53 ジクロトホス	○	○	○	○	○	○	×	×
54 ジクロフェンチオン	○	○	○	○	○	○	○	○
55 ジクロフルアニド	×	×	○	○	○	×	×	×
56 ジクロフルアニド代謝物	○	×	○	○	○	○	×	○
57 ジクロホップメチル	○	○	×	○	○	○	○	○
58 ジクロラン	○	○	○	○	○	○	○	○
59 ジクロロボス及びナレド	×	×	×	×	×	×	×	×
60 シハロトリン	○	○	○	○	○	○	○	-
61 シハロホップブチル	○	○	×	○	○	○	○	○
62 ジフェニルアミン	×	○	×	○	×	○	×	○
63 ジフェノコナゾール	○	○	○	○	○	○	○	-
64 シフルトリン	○	○	○	○	○	○	○	-
65 ジフルフェニカン	-	-	-	○	○	-	○	-
66 シプロコナゾール	○	○	○	○	○	×	○	○
67 シペルメトリン	○	○	○	○	○	○	○	-
68 シマジン	○	○	○	○	○	○	○	×
69 ジメタメトリン	○	○	○	○	○	○	○	×
70 ジメチルピンホス	○	○	○	○	○	○	○	×
71 ジメテナミド	○	○	○	○	○	○	○	○
72 ジメトエート	○	○	○	○	○	○	○	-
73 スピロキサミン	○	○	×	○	○	×	×	×
74 スピロジクロフェン	○	○	○	×	○	○	○	○
75 スルプロホス	○	○	○	○	○	○	○	○

○：適合、×：不適合、-：分析対象外の農薬

表 6 (続き)

農薬名	ほうれんそう	キャベツ	ばれいしょ	オレンジ	りんご	玄米	大豆	茶
76 ダイアジノン	○	○	○	○	○	○	○	-
77 チオベンカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○
78 チオメトン	×	○	×	○	○	×	×	×
79 テクナゼン	○	○	×	○	×	×	×	○
80 テトラクロルピホス	○	○	×	○	○	○	×	×
81 テトラコナゾール	○	○	○	○	○	○	○	-
82 テトラジホン	○	○	○	○	○	○	○	-
83 テトラメトリン	○	○	○	○	○	○	○	○
84 テニルクロール	○	○	○	○	○	○	○	○
85 テブコナゾール	○	○	○	○	○	○	○	×
86 テブフェンピラド	○	○	○	○	○	○	○	-
87 テフルトリン	○	○	○	○	○	○	×	○
88 デルタメトリン及びトラロメトリン	○	×	×	×	×	×	○	-
89 テルブトリン	○	○	○	○	○	○	○	○
90 テルブホス	-	○	-	-	-	-	×	-
91 トリアジメノール	○	○	○	○	○	○	○	×
92 トリアジメホン	○	○	○	○	○	○	○	○
93 トリアゾホス	○	○	○	○	○	○	○	×
94 トリアレート	○	○	○	○	○	○	○	○
95 トリフルラリン	○	○	○	○	○	○	○	-
96 トリフロキシストロピン	○	○	○	○	○	○	○	○
97 トルクロホスメチル	○	○	○	○	○	○	○	○
98 トルフェンピラド	×	○	○	×	○	×	○	×
99 ニトラリン	○	○	○	×	○	×	×	×
100 ニトタールイソプロピル	○	○	○	○	○	○	○	○
101 ニトロフェン	○	○	○	○	○	○	○	○
102 バクロブトラゾール	○	○	○	○	○	○	○	○
103 バラチオン	○	○	○	○	○	○	○	-
104 バラチオンメチル	○	○	○	○	○	○	○	-
105 ハルフェンブロックス	○	○	○	○	○	×	○	-
106 ビコリナフェン	○	○	○	○	○	○	○	×
107 ビデルタノール	○	○	○	○	○	○	○	○
108 ビフェノックス	×	○	○	○	○	○	○	×
109 ビフェントリン	○	○	○	○	○	○	○	-
110 ビペロホス	×	○	○	○	○	○	○	○
111 ビラクロホス	○	○	○	×	○	○	×	-
112 ビラゾホス	○	○	○	○	○	○	×	×
113 ビラフルフェンエチル	○	×	×	○	○	○	○	○
114 ビリダフェンチオン	×	○	○	○	○	○	○	○
115 ビリダベン	○	○	○	○	○	○	×	-
116 ビリフェノックス	○	○	×	○	×	×	○	-
117 ビリブチカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○
118 ビリプロキシフェン	○	○	○	○	○	○	○	○
119 ビリミジフェン	○	○	○	○	○	○	×	×
120 ビリミノバックメチル	○	○	○	○	○	○	○	○
121 ビリミホスメチル	○	○	○	○	○	○	○	-
122 ビリメタニル	○	○	○	○	○	○	○	×
123 ビロキロン	○	○	○	○	○	×	○	×
124 ビンクログリン	○	○	○	○	○	○	○	○
125 フィプロニル	-	○	×	○	○	×	-	-
126 フェナミホス	○	○	○	○	○	○	×	○
127 フェナリモル	○	○	○	○	○	○	○	○
128 フェニトロチオン	○	○	○	○	○	○	○	-
129 フェノキサニル	○	○	○	○	○	○	○	○
130 フェノチオカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○
131 フェントリン	×	○	×	○	○	×	×	×
132 フェンクロルホス	○	○	○	○	○	○	○	○
133 フェンスルホチオン	○	○	○	×	○	○	○	○
134 フェントエート	○	○	○	○	○	○	○	-
135 フェンバレレート	○	○	○	○	○	○	○	-
136 フェンプロバトリン	○	○	○	○	○	○	○	-
137 フェンプロビモルフ	○	○	○	○	○	○	○	×
138 フサライド	○	○	○	○	○	○	○	×
139 ブタクロール	○	○	○	○	○	○	○	○
140 ブタミホス	○	○	○	○	○	○	○	○
141 ブピリメート	○	○	○	○	○	○	○	×
142 ブプロフェジン	○	○	○	○	○	○	○	×
143 フラムプロップメチル	○	○	○	○	○	○	○	○
144 フルアクリピリム	○	○	○	○	○	○	○	○
145 フルアジナム	×	×	×	×	×	×	×	×
146 フルジオキソニル	○	○	○	○	○	○	○	○
147 フルシトリネート	○	○	○	○	○	○	○	-
148 フルトラニル	○	○	○	○	○	○	○	○
149 フルトリアホール	×	○	×	○	○	×	×	×
150 フルバリネート	○	○	○	○	×	○	×	-

○：適合、×：不適合、－：分析対象外の農薬

表 6 (続き)

農薬名	ほうれんそう	キャベツ	ばれいしょ	オレンジ	りんご	玄米	大豆	茶
151	フルミクロラックペンチル	×	○	×	×	×	×	×
152	ブレチラクロール	○	○	○	○	○	○	○
153	プロシミドン	○	○	○	○	○	○	○
154	プロチオホス	○	○	○	○	○	×	-
155	プロバニル	○	○	○	○	○	○	○
156	プロバホス	○	○	○	○	○	○	○
157	プロバルギット	○	○	○	○	○	○	×
158	プロビコナゾール	○	○	○	○	○	○	-
159	プロピザミド	○	○	○	○	○	○	○
160	プロヒドロジヤスモン	○	○	×	○	×	○	×
161	プロフェノホス	○	×	×	○	×	×	-
162	プロメトリン	○	○	○	○	○	○	○
163	プロモプロピレート	○	○	○	○	○	○	○
164	プロモホス	○	○	○	○	○	○	○
165	プロモホスエチル	○	○	○	○	○	×	○
166	ヘキサコナゾール	○	○	○	○	×	○	○
167	ヘキサジノン	○	○	○	○	○	○	×
168	ペナラキシル	○	○	○	○	○	○	○
169	ペノキサコール	○	○	○	○	○	○	×
170	ヘプタクロル	○	○	○	○	○	×	×
171	ベルメトリン	○	○	○	○	×	○	-
172	ベンコナゾール	○	○	○	○	○	○	×
173	ベンディメタリン	○	○	○	○	○	○	○
174	ベンフルラリン	○	○	○	○	○	○	○
175	ホサロン	×	○	○	○	×	○	-
176	ホスチアゼート	×	×	×	○	×	×	×
177	ホスファミドン	○	○	×	○	○	×	×
178	ホスメット	○	○	○	○	○	○	○
179	ホノホス	○	○	○	○	×	○	○
180	ホルペット	×	×	×	×	×	×	×
181	ホルモチオン	○	×	×	×	×	×	×
182	ホレート	○	○	○	○	×	○	○
183	マラチオン	○	○	○	○	○	○	×
184	ミクロブタニル	○	○	○	○	○	○	-
185	メタクリホス	×	○	×	×	×	×	○
186	メチダチオン	○	○	○	○	○	○	-
187	メトキシクロール	×	○	○	×	×	×	×
188	メトラクロール	○	○	○	○	○	○	○
189	メビンホス	○	○	×	○	×	×	×
190	メフェナセツト	○	○	○	○	○	○	×
191	メフェンビルジエチル	○	○	○	○	○	○	○
192	メプロニル	×	○	○	○	○	○	○
193	モノクロトホス	○	○	×	○	×	×	×
194	モリネート	×	×	×	×	×	×	○
195	レナシル	○	○	○	○	○	○	○
196	レプトホス	○	○	○	○	○	×	×

○：適合、×：不適合、－：分析対象外の農薬

表 7 LC-MS/MS 測定農薬の妥当性評価結果

農薬名	ほうれんそう	オレンジ
1 XMC	○	○
2 アザメチホス	×	×
3 アセタミプリド	○	○
4 アゾキシストロビン	○	○
5 アニロホス	○	×
6 アルジカルブ及びアルドキシカルブ	○	○
7 イソプロカルブ	○	○
8 イプロバリカルブ	○	○
9 イミダクロプリド	○	○
10 インドキサカルブ	○	×
11 エチオフェンカルブ	×	○
12 オキサジクロメホン	○	○
13 オキサミル	○	○
14 オリザリン	○	○
15 カルバリル	○	○
16 キシリカルブ	○	○
17 クミルロン	○	×
18 クロチアニジン	×	×
19 クロマフェノジド	○	○
20 クロリダゾン	○	○
21 クロルフルアズロン	○	○
22 ジアゾファミド	×	×
23 ジウロン	○	○
24 シフルフェナミド	○	○
25 ジフルベンズロン	○	×
26 シプロジニル	○	○
27 ジメチリモール	○	×
28 ジメトモルフ	○	×
29 スピノサド	○	○
30 ダイムロン	○	×
31 チアクロプリド	○	○
32 チアメトキサム	○	○
33 チオジカルブ及びメソミル	×	×
34 テブチウロン	○	○
35 テブフェノジド	×	×
36 テフルベンズロン	×	×
37 トリフルミゾール	○	○
38 トリフルムロン	×	×
39 ビリミカーブ	○	○
40 フェノキシカルブ	○	○
41 フェノブカルブ	○	○
42 フェンピロキシメート	○	○
43 フェンメディファム	×	×
44 プタフェナシル	×	×
45 フラメトピル	○	○
46 フルフェノクスロン	×	×
47 プロボキスル	○	○
48 ヘキサフルムロン	○	○
49 ヘキシチアゾクス	○	○
50 ペンシクロン	○	○
51 バンダイオカルブ	○	○
52 ボスカリド	○	×
53 メチオカルブ	×	×
54 メトキシフェノジド	○	○
55 メトルカルブ	○	○
56 メバニピリム	○	○
57 リニューロン	○	○
58 ルフェヌロン	○	○

○：適合、×：不適合