

GC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いた穀類及び 豆類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第1報）

難波順子, 吉岡敏行, 浅田幸男, 赤木正章, 北村雅美（衛生化学科）

【調査研究】

GC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いた穀類及び豆類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第1報）

Validation Study on a Method for Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Grains and Beans by GC-MS/MS and LC-MS/MS (1)

難波順子, 吉岡敏行, 浅田幸男, 赤木正章, 北村雅美 (衛生化学科)

Junko Namba, Toshiyuki Yoshioka, Yukio Asada, Masaaki Akaki, Masami Kitamura
(Food and Drug Chemical Research Section)

要 旨

GC-MS/MS 及び LC-MS/MS を用いた穀類及び豆類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価を厚生労働省の妥当性評価ガイドラインに従って行った。添加を行う穀類及び豆類として玄米及び大豆の2種類を選び、検討した分析法を用いて試験を行った。添加濃度は試料中0.1ppm及び0.01ppmの2濃度とし、添加試料を2併行で5日間実施する枝分かれ試験で行った。その結果、ガイドラインの目標値を満たしたのは、GC-MS/MS項目では玄米で197種類、大豆で176種類、LC-MS/MS項目では玄米で68種類、大豆で58種類であり、合計すると玄米で265種類、大豆で234種類であった。

[キーワード：残留農薬, 一斉分析法, 妥当性評価,

ガスクロマトグラフトンデム質量分析計, 液体クロマトグラフトンデム質量分析計]

[Key Words : pesticide residues, simultaneous determination,
validation study, GC-MS/MS, LC-MS/MS]

1 はじめに

平成18年5月29日から食品の規格基準に残留農薬等のポジティブリスト制度が導入され、現在では約800品目の農薬の残留基準が設定されている。また、残留基準が設定されていない農薬等を含む食品については一律基準(0.01ppm)が適用され、それを超えた濃度で含まれる食品の販売等が禁止されている。これに伴い監視対象農薬が大幅に増加し、一斉分析法を用いた迅速かつ高感度な農産物中の残留農薬分析が求められようになった。岡山県でも、通知試験法であるGC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)及びLC/MSによる農薬等の一斉試験法I(農産物)¹⁾に示された試験溶液調製法に準拠した一斉分析法により、野菜類及び果実類中の残留農薬検査をGC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いて実施している。

また、平成19年11月15日付け食品安全部長通知「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」²⁾(以下「ガイドライン」という。)が平成22年12月24日に改正された³⁾ことにより、通知試験法¹⁾に基づき残留農薬検査を実施する場合においても食品の多様性等にも配慮の上、検査機関ごとに妥当性評価を実施する必要が生じた。そのため、岡山県でも野菜類及び果実類の妥当性評価を行っている^{4)~6)}。今回、野菜類及び果実

類とは試験溶液調製法が一部異なる穀類及び豆類を試料として用い、通常の混合標準溶液に加えてマトリックス添加(玄米又は大豆)混合標準溶液を用いて妥当性評価を行ったので報告する。

2 方法

2.1 試料

試料としては、ガイドラインに例示してある穀類及び豆類の代表的な食品である玄米及び大豆の2種類を用いた。

2.2 標準品及び試薬

マトリックス添加混合標準溶液：玄米及び大豆のブランク試料を用いて作成した。

GC-MS/MS試験溶液及びLC-MS/MS試験溶液に混合標準溶液を添加し、検体濃度でそれぞれ0.01ppm及び0.1ppmになるように作成した。

その他の標準品及び試薬等は既報等^{4)~7)}のとおり行った。

2.3 試験溶液調製方法

試料20.0gを量り取り、精製水20mLを加え、15分間放置した。これにアセトニトリル50mLを加えてホモジナイズした後、GF/Bで吸引ろ過した。残渣をアセトニトリルで洗い、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセト

ニトリルを加えて正確に100mLとした。

抽出液20mLを分取し、塩化ナトリウム10g及び0.5mol/Lリン酸緩衝液(pH 7.0)20mLを加え、10分間振とうした。静置した後、分離した水層を捨て、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。無水硫酸ナトリウムを石英ウールを用いてろ別した後、ろ液を減圧濃縮し溶媒を除去した。残留物にアセトニトリル2mLを加えて溶かし、抽出液とした。

MultiSep PR カラム及びENVI-Carb/LC-NH₂ カラムに、それぞれアセトニトリル10mLを注入しコンディショニングした。上側にMultiSep PR、下側にENVI-Carb/LC-NH₂を連結し、抽出液を全量負荷した。容器をアセトニトリル5mLで洗い込み、アセトニトリル10mLを追加し、溶出液を得た。上側のMultiSep PRカラムは取り外し、ENVI-Carb/LC-NH₂カラムにアセトニトリル：トルエン(3:1)20mLを加え、溶出した。溶出液を溶媒が乾固する直前まで濃縮し、アセトン：ヘキサン(1:1)約5mLを添加し、再度、乾固直前まで濃縮した。この操作を2回繰り返し、溶媒をアセトン：ヘキサン(1:1)に置換し、アセトン：ヘキサン(1:1)で2mLに定容した。この内、1mLを正確に分取してGC-MS/MS測定用試験溶液とした。また、残り1mLを溶液が乾固する直前まで濃縮し、メタノールで2mLに定容し、0.45 μmのシリジフィルターでろ過したものをLC-MS/MS測定用試験溶液とした。

2.4 装置及び条件

既報等^{4)~7)}のとおり行った。

2.5 妥当性評価の方法

真度及び精度は通常の検量線から求めた値(以下「STD」という。)及びマトリックス添加(玄米又は大豆)混合標準溶液で算出した補正值(以下「matrix」という。)をそれぞれガイドライン²⁾に従って評価を行い、真度が100%に近いことを精度が小さいことより優先し、いずれか良好な値を採用した。

3 結果及び考察

3.1 GC-MS/MS測定

3.1.1 定量限界値とマトリックス添加混合標準溶液

異性体を含めて229種類の農薬成分をmultiple reaction monitoring(以下「MRM」という。)測定を行った。これらの農薬の0.02ppmの濃度の混合標準溶液(検体濃度では0.01ppm)から得られるピークのS/N比を確認したところ、全ての農薬が目標値のS/N比 ≥ 10 を満たしていた。また、検量線は良好な直線性(相関係数0.99以上)が得られた。

マトリックス添加混合標準溶液ではマトリックスの影響で混合標準溶液と比較してピーク形状の改善が見られる農薬が多かった。図1に混合標準溶液及びマトリックス添加(玄米及び大豆)混合標準溶液中のピロキロン標準品(0.02ppm)のクロマトグラムを示す。混合標準溶液中のピロキロン標準品(0.2ppm及び0.02ppm)の面積値を100とした場合のマトリックス添加混合標準溶液中の農薬の面積の比(%)は、玄米で113%及び128%、大豆で142%

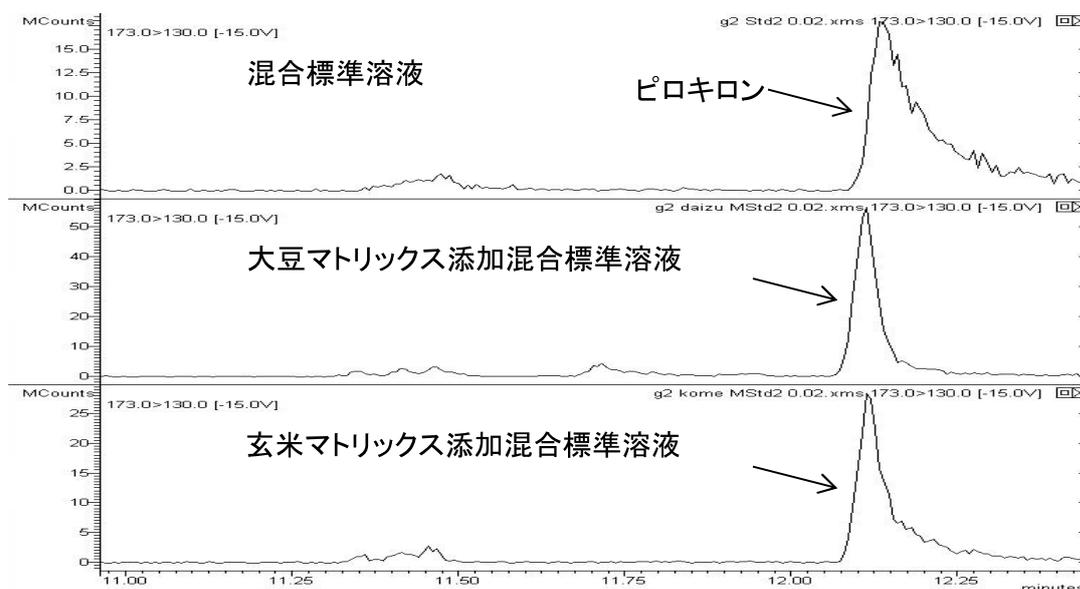


図1 ピロキロン標準品(0.02ppm)のクロマトグラム(MRM)

及び237%であった。高濃度より低濃度、玄米より大豆の方がマトリックスの影響を与えやすいことが推測された。

3.1.2 カートリッジカラムの溶出条件

過去に行った野菜類及び果実類では使用していないが、今回の穀類及び豆類の試験溶液調製方法で採用したMultiSep PR カラムの溶出溶媒（アセトニトリル）の量を検討した。アセトニトリル1mLに混合標準溶液を0.1ppmになるように添加し、アセトニトリル10mLで溶出後、5mL追加して溶出させた。結果を表1に示す。アセトニトリル5mLを追加することで10%以上回収率が増加した農薬は、ジフェノコナゾール、ペンコナゾール、プロピコナゾールの3種類であった。アセトニトリル15mLで溶出させることで、229種類の内、203種類の農薬が70%以上溶出した。

表1 MultiSep PR カラム溶出結果 (GC-MS/MS)

回収率 (%)	農薬数
50<	21
50-70	5
70-120	185
>120	18

3.1.3 選択性

ブランク試料を試験法に従って測定し、定量を妨害するピークの有無を確認したが、ガイドラインに示された選択性の目標値を超えるような妨害成分は認められなかった。

3.1.4 真度及び精度

真度の結果を表2に示す。真度の目標値（70～120%）を満たす農薬は、玄米及び大豆で添加濃度が0.01ppmで208種類及び200種類、0.1ppmで200種類及び185種類であった。両添加濃度で目標値を満たす農薬は、玄米199種類、大豆181種類であった。目標値から外れる農薬は、70%未満の農薬がほとんどであり、70%を下回った農薬は3.1.2で検討したMultiSep PR カラムからの溶出が困難な農薬であった。添加濃度で比較すると、玄米及び大豆共に目標値を満たす農薬は0.01ppm添加時の方が19農薬多く、特に大豆では16農薬で0.01ppm添加時のみ目標値を満たしていた。また、スクリーニングとして真度の範囲を50～150%に広げた場合、いずれの農産物でも206種類以上と90%以上が満たし、既報⁵⁾と同様にスクリーニングとしての有用性も示された。

図2に大豆ブランク試料、玄米ブランク試料及び果実

表2 真度結果 (GC-MS/MS)

真度 (%)	農薬数			
	玄米		大豆	
	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm
<50	11	23	16	15
50-70	9	6	12	29
70-120	208	200	200	185
120-150	1	0	1	0

添加濃度0.01ppm及び0.1ppmにおける目標値 真度:70-120%

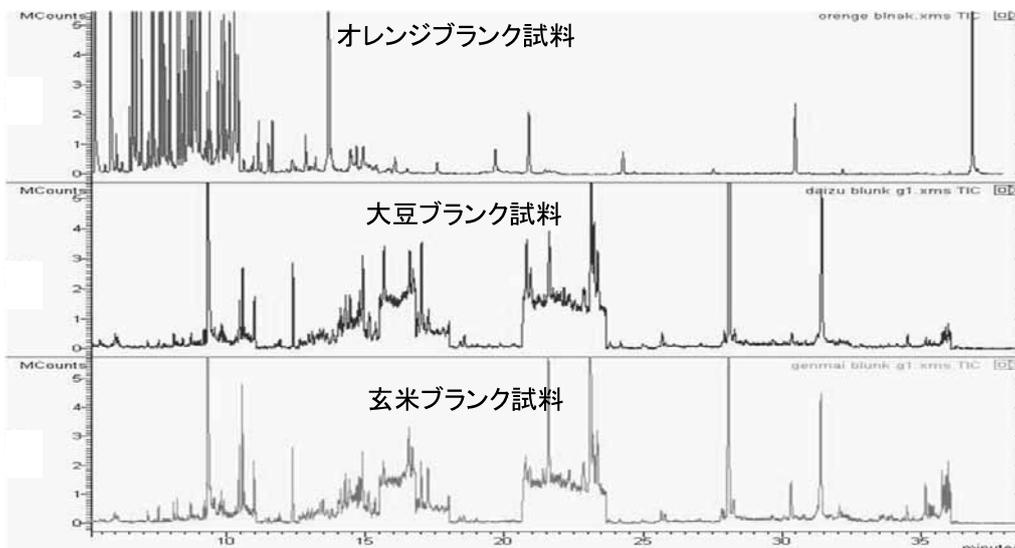


図2 オレンジ、大豆、玄米の各ブランク試料のクロマトグラム (MRM)

類の評価時に用いたオレンジブランク試料のクロマトグラム (MRM) を示す。大豆及び玄米のブランク試料では、オレンジブランク試料と比較して、約7割の農薬の保持時間である約11分から24分の保持時間にマトリックス由来のピークが多く見られた。野菜類及び果実類の評価時はマトリックス添加混合標準溶液を用いて定量しておらず、オレンジでは真度が120%を超える農薬が多かった。玄米及び大豆では測定用試験溶液にマトリックスが多いが、マトリックス添加混合標準溶液を用いて補正すれば、真度が120%を超える農薬は4農薬（玄米中のベンフルラリン、玄米及び大豆のメトキシクロル、大豆のジクロトホス）のみであった。

精度の結果を表3に示す。真度の目標値を満たす農薬はほぼ精度の目標値を満たした。真度の目標値を満たす農薬であって精度の目標値を満たさない農薬は、玄米で3種類、大豆で6種類のみであった。室内精度は併行精度よりも目標値を満たさない農薬が多かった。また、併行精度及び室内精度共に目標値を満たす農薬は、0.01ppm添加時の方が多かった。これは、真度の目標値を満たす農薬が0.01ppm添加時の方が多かったためと推測される。

3.1.5 妥当性評価結果

妥当性評価において適合と判定される両添加濃度で真度及び精度の目標値を全て満たす農薬をグループA、0.01ppm添加時のみ目標値を満たす農薬をグループB、0.1ppm添加時のみ目標値を満たす農薬をグループC、両濃度添加時共に目標値を満たさない農薬をグループDに分類した。各農産物別の集計結果を表4に、農薬別の詳細結果を表5に

示す。MultiSep PR カラムからの溶出率が50%以下の農薬に*、50-70%の農薬に**を記載した。グループAの農薬は、玄米は197種類、大豆は176種類であった。グループA以外の目標値を満たさない農薬は、MultiSep PR カラムからの溶出率が低い農薬が多く、MultiSep PR カラムからの溶出条件を検討することにより改善できる農薬があると思われる。また、目標値を満たさない農薬でMultiSep PR カラムからの溶出率が高い農薬は、玄米は6種類、大豆は26種類であった。これらの農薬は、真度の目標値を数%程度外れる場合が多いものの、スクリーニングとしては十分満足できる結果であった。

定量に用いる混合標準溶液の比較検討を行ったところ、玄米はSTD 88種類、matrix 141種類であり、大豆はSTD 112種類、matrix 117種類であった。この内目標値を全て満たすグループAの農薬は、玄米はSTD 63種類、matrix 134種類の計197種類であり、大豆はSTD 72種類、matrix 104種類の計176種類であった。マトリックス添加混合標準溶液を用いて補正した方が良好な結果が得られる農薬の方が多く、マトリックス添加混合標準溶液で補正することの有用性が示された。また、農薬毎に標準溶液を選択することにより、ガイドラインの目標値を満たす農薬が増加した。野菜類及び果実類中のマトリックスに対して、多種類に及ぶ食品に供用できる汎用マトリックスを活用することの有効性が報告されており⁸⁾、今後は穀類および豆類中のマトリックス効果に対する補正能力のある汎用マトリックスの検討を行っていく予定である。

表3 精度の目標値を満たした農薬数 (GC-MS/MS)

精度	農薬数			
	玄米		大豆	
	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm
併行精度	212	204	209	207
室内精度	209	202	205	198

添加濃度0.01ppm目標値 併行精度:RSD%<25, 室内精度:RSD%<30

添加濃度0.1ppm目標値 併行精度:RSD%<15, 室内精度:RSD%<20

表4 妥当性評価結果まとめ (GC-MS/MS)

グループ	判定		農薬数	
	0.01ppm	0.1ppm	玄米	大豆
A	○	○	197	176
B	○	×	10	24
C	×	○	1	4
D	×	×	21	25

表5 妥当性評価結果詳細 (GC-MS/MS)

	農薬名	玄米								大豆							
		評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液	評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液
			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
1	(E)-Clorfenvinfos	A	108	3	6	77	4	6	STD	A	109	5	10	76	6	11	STD
2	(E)-PyrifenoX	A	113	4	7	105	2	7	STD	A	84	3	6	74	4	6	matrix
3	(E)-Pyriminobac-methyl	A	90	4	4	92	3	3	matrix	A	101	5	5	100	3	6	STD
4	(Z)-Clorfenvinfos	A	110	3	3	79	2	5	STD	A	108	4	5	80	3	6	STD
5	(Z)-Dimethylvinphos	B	93	6	22	51	9	15	STD	B	91	9	26	49	11	34	STD
6	(Z)-PyrifenoX	A	94	5	5	85	2	3	matrix	A	84	5	5	75	3	5	matrix
7	(Z)-Pyriminobac-methyl	A	80	2	3	88	3	3	matrix	A	88	2	4	95	3	7	STD
8	1,1-Dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethar	A	110	1	4	81	2	6	STD	A	101	5	5	76	3	4	STD
9	1-Naphthylacetamide	B*	82	12	28	60	28	39	STD	B*	108	14	17	88	11	29	STD
10	Acetochlor	A	101	3	3	100	3	8	STD	A	82	4	9	76	2	9	matrix
11	Acrinathrin	A	87	8	11	89	5	5	STD	A	84	11	16	79	4	8	STD
12	Alachlor	A	96	3	5	84	2	4	matrix	A	93	2	2	83	3	3	matrix
13	Aldrin	A	98	2	7	90	2	2	matrix	D	68	9	13	60	5	8	matrix
14	alpha-BHC	A	99	4	7	93	3	4	matrix	A	81	3	10	76	4	7	matrix
15	alpha-Endosulfan	A	86	7	14	78	4	5	matrix	A	80	2	4	73	2	5	matrix
16	Ametryn	A	99	3	4	88	1	3	matrix	A	84	5	10	76	4	9	matrix
17	Anilofos	A	85	4	6	82	2	3	matrix	A	71	5	6	75	3	8	matrix
18	Atrazine	A	93	3	5	85	2	3	matrix	A	89	5	5	84	3	5	matrix
19	Azaconazole	A	78	8	14	87	10	18	STD	A	85	8	8	83	6	11	STD
20	Azinophos-methyl	A	78	7	8	78	2	5	matrix	A	78	6	9	77	5	8	matrix
21	Benalaxyl	A	78	6	8	86	3	3	matrix	A	78	6	7	93	3	7	STD
22	Benfluralin	C	125	9	12	92	2	3	matrix	A	77	5	17	83	4	7	matrix
23	Benfuresate	A	98	9	10	88	4	4	matrix	A	81	9	10	79	3	6	matrix
24	Benoxacor	A	101	3	4	86	2	2	matrix	A	84	2	9	78	3	6	matrix
25	beta-BHC	A	99	3	3	87	2	3	matrix	A	78	5	8	72	3	9	matrix
26	beta-Endosulfan	A	106	3	4	82	4	7	STD	A	105	4	4	76	5	5	STD
27	Bifenox	A	93	4	11	93	1	3	matrix	A	80	13	17	81	3	7	matrix
28	Bifenthrin	A	96	2	4	109	1	6	STD	A	77	9	9	100	4	7	STD
29	Bioallethrin1	A	103	12	16	87	4	6	matrix	A	73	9	11	78	5	5	matrix
	Bioallethrin2		105	15	20	84	12	13			107	6	7	80	5	6	
	Bioallethrin3		103	2	10	81	2	6			93	8	16	77	2	6	
	Bioallethrin4		145	4	10	93	2	4			86	6	6	77	3	3	
30	Bitertanol1	D*	40	42	59	28	33	89	matrix	D*	64	42	57	58	52	90	STD
	Bitertanol2		94	8	12	131	11	13			0	-	-	32	26	69	
31	Bromacil	D*	15	136	150	20	52	138	STD	D*	0	-	-	0	-	-	-
32	Bromobutide	A	92	5	7	87	3	3	matrix	A	79	4	16	80	4	8	matrix
33	Bromophos	A	94	3	5	86	3	4	matrix	B	72	6	12	69	3	8	matrix
34	Bromophos-ethyl	A	90	1	2	82	1	5	matrix	A	84	4	4	73	4	4	matrix
35	Bromopropylate	D*	54	26	43	45	29	56	matrix	D*	54	41	41	68	14	49	STD
36	Bupirimate	A	100	6	12	86	3	4	matrix	A	81	13	14	90	4	10	STD
37	Buprofezin	A	101	5	6	78	6	8	STD	C	0	-	-	79	3	3	STD
38	Butachlor	A	107	2	2	94	2	8	STD	A	80	3	9	74	3	7	matrix
39	Butamifos	A	106	2	5	95	2	7	STD	A	103	4	4	82	3	6	STD
40	Cadusafos	A	95	4	8	90	2	3	matrix	A	76	7	13	76	2	4	matrix
41	Cafenstrole	A	81	10	12	82	3	7	matrix	A	84	10	15	78	3	8	matrix
42	Carbofuran	A	71	3	5	78	2	4	matrix	D	63	3	6	70	3	4	matrix
43	Carboxin	A	84	10	25	83	5	18	matrix	C	42	45	48	86	4	13	STD
44	Carfentrazone-ethyl	A	93	14	14	104	3	6	STD	A	90	9	10	105	3	4	STD
45	Chlorbenside	A	102	3	5	93	2	4	STD	A	90	5	5	80	3	5	STD
46	Chlorethoxyfos	A	97	2	5	88	2	6	STD	A	92	4	6	92	6	8	STD
47	Chlorfenapyr	A	100	8	13	105	9	16	STD	A	72	20	30	81	6	9	matrix
48	Chlorobenzilate	D*	62	26	41	46	27	57	STD	D*	61	26	31	57	13	49	STD
49	Chlorofenson	A	92	6	6	82	1	3	matrix	A	93	12	12	79	5	5	matrix
50	Chlorpropham	A	96	4	9	89	1	2	matrix	A	78	4	14	78	3	6	matrix
51	Chlorpyrifos	A	93	2	3	84	1	4	matrix	A	86	11	11	76	2	4	matrix
52	Chlorpyrifos-methyl	A	98	2	4	82	3	5	matrix	A	86	6	6	81	3	6	matrix
53	Chlorthal-dimethyl	A	102	2	3	87	2	5	matrix	A	78	3	11	74	3	8	matrix
54	Cinidon-ethyl	B	71	11	20	69	3	8	matrix	C	83	52	66	119	5	10	STD
55	Clomazone	A	94	6	7	88	2	3	matrix	A	100	4	4	86	4	5	matrix
56	Cyanazine	A	91	7	8	106	3	6	STD	A	85	5	10	92	4	7	STD
57	Cyanophos	A	99	2	4	87	1	3	matrix	A	83	2	9	78	3	7	matrix
58	Cyfluthrin1	A	91	5	7	84	1	4	matrix	A	99	7	7	96	4	9	matrix
	Cyfluthrin2		86	7	8	83	1	4			87	6	10	74	4	8	
	Cyfluthrin3		92	5	7	84	1	4			96	8	8	90	4	9	
	Cyfluthrin4		91	7	7	95	3	6			102	10	13	110	8	14	

	農薬名	玄米								大豆							
		評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液	評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液
			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
59	Cyhalofop-butyl	A	91	5	5	90	2	3	matrix	A	109	7	7	105	3	6	STD
60	Cyhalothrin1	A	84	3	4	85	1	3	matrix	A	81	8	10	78	3	7	matrix
	Cyhalothrin2		92	6	6	89	1	2			89	4	8				
61	Cypermethrin1	A	92	3	5	87	2	5	matrix	A	85	6	9	79	4	7	matrix
	Cypermethrin2		90	3	5	90	1	4			93	9	9	98	5	9	
	Cypermethrin3		97	2	6	95	1	4			95	8	9	88	4	7	
	Cypermethrin4		94	7	7	88	2	5			87	10	10	83	4	7	
62	Cyproconazole1	D*	62	23	38	50	30	68	STD	D*	63	28	35	65	13	59	STD
Cyproconazole2	26		74	85	30	39	103	24			58	69	49	36	83		
63	delta-BHC	A	89	3	5	86	2	3	matrix	A	83	3	12	71	3	8	matrix
64	Deltamethrin	A	83	1	4	79	3	4	matrix	A	110	5	9	107	5	9	STD
65	Diazinon	A	102	4	5	90	1	4	matrix	A	92	4	5	85	3	5	matrix
66	Dichlocymet1	A	98	7	10	112	2	7	STD	A	81	4	6	93	4	7	STD
	Dichlocymet2		81	5	12	110	3	6			68	7	7	94	4	7	
67	Dichlofenthion	A	98	3	6	90	2	2	matrix	A	79	4	11	75	4	7	matrix
68	Diclofop-methyl	A	84	6	6	86	3	3	matrix	A	77	5	6	96	3	7	STD
69	Dicofol (Kelthane) (deg.)	A	94	6	6	87	6	6	STD	B	103	6	6	66	6	9	STD
70	Dicropthos	B**	108	6	12	45	8	29	STD	D**	121	7	12	61	15	41	STD
71	Diethofencarb	A	106	3	5	98	3	7	STD	A	110	3	5	78	3	4	STD
72	Difenoconazole1	A	88	8	8	72	6	9	matrix	A	84	7	12	71	8	13	matrix
	Difenoconazole2		82	7	8	77	3	6			91	8	9	79	6	10	
73	Diflufenican	A	105	4	8	107	1	7	STD	A	106	5	5	97	3	5	STD
74	Dimepiperate	A	98	2	6	88	2	3	matrix	A	82	4	10	74	4	7	matrix
75	Dimethametryn	A	104	2	6	97	2	7	STD	A	97	3	3	72	3	6	STD
76	Dimethenamid	A	99	2	5	88	1	2	matrix	A	84	2	7	79	3	6	matrix
77	Dimethoate	A	112	5	6	106	3	6	matrix	A	100	2	4	113	5	6	matrix
78	Diphenamid	A	103	5	8	103	2	8	STD	A	87	3	6	76	4	7	matrix
79	Edifenphos	D*	18	64	177	7	49	87	STD	D*	11	54	183	19	40	142	STD
80	Endrin	A	95	3	4	84	2	3	matrix	B	75	5	12	68	5	6	matrix
81	EPN	A	90	5	10	112	3	7	STD	A	94	8	8	95	3	7	STD
82	Epoxiconazole	A	85	5	7	78	2	4	matrix	A	113	7	7	100	3	6	STD
83	Esprocarb	A	95	2	4	86	1	2	matrix	A	81	3	8	72	3	8	matrix
84	Ethalfuralin	A	114	9	12	93	2	4	matrix	A	78	8	28	81	4	6	matrix
85	Ethion	A	105	1	10	89	1	7	STD	A	101	6	6	95	3	5	STD
86	Ethofenprox	A	93	3	4	89	2	4	matrix	A	110	7	7	95	4	9	STD
87	Ethofumesate	A	93	3	3	82	1	4	matrix	A	90	4	4	82	2	3	matrix
88	Ethoprophos	A	105	8	11	105	4	7	STD	A	82	14	15	79	6	8	matrix
89	Ethylthiomethone	A	95	8	11	83	2	2	matrix	A	87	7	7	81	3	4	matrix
90	Etoxazole	A	89	10	12	90	3	4	matrix	A	105	13	13	97	3	6	STD
91	Fenamidone	A	82	4	6	78	1	3	matrix	A	89	5	6	89	2	5	STD
92	Fenamiphos	A	76	4	11	83	1	4	matrix	A	102	7	7	105	5	8	STD
93	Fenarimol	B*	88	7	12	84	18	32	STD	B*	95	13	16	86	8	22	STD
94	Fenbuconazole	A	96	3	5	82	2	5	matrix	A	97	4	7	83	6	9	matrix
95	Fenchlorphos	A	96	3	7	85	1	5	matrix	A	93	4	4	81	3	4	matrix
96	Fenitrothion	A	99	5	7	89	2	2	matrix	A	90	8	8	94	5	7	matrix
97	Fenothiocarb	A	111	3	9	96	2	8	STD	A	105	3	4	75	4	6	STD
98	Fenoxanil	A	89	5	5	87	3	4	matrix	A	98	3	4	96	3	7	STD
99	Fenpropathrin	A	91	16	16	85	2	4	matrix	A	91	18	21	88	7	8	STD
100	Fenpropimorf	A	93	2	4	85	1	4	matrix	A	84	4	4	75	3	4	matrix
101	Fensulfothion	A	92	6	6	90	3	5	matrix	A	79	5	13	83	3	6	matrix
102	Fenthion	A	91	2	2	82	2	4	matrix	A	85	2	4	82	3	4	matrix
103	Fenvalerate1	A	92	5	6	86	1	4	matrix	A	87	11	11	77	5	11	matrix
	Fenvalerate2		88	5	6	85	1	3			79	9	12	77	5	9	
104	Fipronil	A	100	2	7	102	2	9	STD	A	93	7	7	92	4	5	STD
105	Flamprop methyl	A	96	10	14	105	3	9	STD	A	80	12	12	83	5	9	STD
106	Fluacrypyrim	A	83	4	7	111	3	7	STD	A	89	3	6	93	3	8	STD
107	Flucythrinate1	A	93	3	6	88	1	4	matrix	A	94	7	9	87	4	8	matrix
	Flucythrinate2		89	4	6	86	1	4			90	7	8	84	5	8	
108	Flufenpyr-ethyl	A	92	6	18	104	2	11	STD	A	96	7	11	90	3	6	STD
109	Flumiclorac-pentyl	A	81	5	10	76	4	6	matrix	A	109	5	7	98	4	8	STD
110	Flumioxazin	A	98	4	7	82	3	7	matrix	A	76	6	9	74	2	7	matrix
111	Fluquinconazole	A	106	3	6	103	2	10	STD	A	89	5	8	82	4	8	matrix
112	Fluridon	D	67	4	9	63	4	7	matrix	A	74	6	12	77	5	8	matrix
113	Fluthiacet-methyl	A	81	16	22	97	5	5	STD	A	104	10	10	98	5	13	STD
114	Flutolanil	A	97	2	8	103	1	8	STD	A	96	3	4	92	3	4	matrix
115	Flutriafol	D*	28	107	114	27	35	115	STD	D*	19	83	101	38	41	92	STD

	農薬名	玄米							大豆								
		評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液	評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液
			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
116	Fluvalinate1	A	86	6	10	83	2	4	matrix	A	87	11	13	102	5	10	matrix
	Fluvalinate2		85	4	6	81	2	4		84	9	10	79	5	9		
117	Formothion	D*	0	-	-	0	-	-	-	D*	0	-	-	0	-	-	-
118	Fosmet	A	99	8	19	82	5	5	STD	A	86	9	17	86	6	11	STD
119	Fosthiazate1	D**	85	6	30	34	18	21	STD	D**	83	6	29	35	15	51	STD
	Fosthiazate2		61	7	38	33	19	24			60	15	44	37	15	51	
120	Fthalide	A	95	5	7	77	4	6	STD	B	91	4	9	58	30	35	STD
121	gamma-BHC	A	114	4	7	88	2	6	matrix	B	87	4	7	84	3	24	matrix
122	Halfenprox	A	93	4	5	91	2	4	matrix	A	99	9	9	94	4	9	STD
123	Heptachlor	A	102	4	11	92	2	3	matrix	B	72	5	14	68	4	8	matrix
124	Heptachlor Epoxide (isomer A)	A	97	3	3	87	2	4	matrix	A	80	3	10	71	3	7	matrix
125	Heptachlor Epoxide (isomer B)	A	100	3	3	86	1	3	matrix	B	80	3	7	64	4	6	matrix
126	Hexazinone	A	112	3	7	109	1	10	STD	A	93	3	5	91	3	6	matrix
127	Imibenconazole	A	98	7	7	95	2	5	matrix	A	75	6	15	79	4	8	matrix
128	Iprobenfos	A	99	1	3	86	2	2	matrix	A	87	2	7	77	3	6	matrix
129	Isazophos	A	99	4	5	82	4	5	matrix	A	99	4	4	84	3	4	matrix
130	Isofenphos	A	90	2	3	80	2	4	matrix	A	94	3	3	80	2	2	matrix
131	Isofenphos oxon	A	111	2	6	78	3	8	STD	A	110	2	4	72	4	9	STD
132	Isoprocarb	A	91	6	7	91	3	3	matrix	A	78	4	14	84	3	7	matrix
133	Isoprothiolane	A	112	5	5	90	4	5	STD	A	102	10	10	81	3	5	STD
134	Isoxathion	A	89	3	13	92	2	4	matrix	A	101	4	6	96	4	5	STD
135	Kresoxim-methyl	A	103	4	11	87	3	6	STD	A	98	3	4	88	2	4	STD
136	Lenacil	B*	72	16	27	71	23	45	STD	B*	89	21	28	77	10	38	STD
137	Malathion	B	78	3	12	54	4	11	matrix	B	112	7	14	68	8	18	STD
138	Mecarbam	A	111	3	4	79	3	5	STD	A	109	5	5	77	3	6	STD
139	Mefenacet	A	94	5	5	91	2	3	matrix	A	80	4	10	84	2	6	matrix
140	Mefenpyr diethyl	A	87	7	7	90	3	3	matrix	A	94	5	5	99	3	8	STD
141	Mepronil	A	91	3	6	89	3	4	matrix	A	79	5	16	82	4	8	matrix
142	Metalaxyl	A	93	3	7	87	1	2	matrix	A	82	3	8	79	3	6	matrix
143	Methidathion	A	90	2	2	80	2	4	matrix	A	88	3	3	82	3	3	matrix
144	Methoxychlor	A	103	3	5	107	1	6	STD	A	97	7	7	101	3	5	STD
145	Methoprene	A	103	3	5	107	1	6	STD	A	97	7	7	101	3	5	STD
146	Metolachlor	A	94	2	2	82	1	4	matrix	A	90	2	2	83	3	3	matrix
147	Mevinphos	D*	21	76	174	7	42	80	STD	D*	0	-	-	22	28	127	STD
148	Monocrotophos	B**	90	9	16	49	8	29	STD	B**	110	12	14	60	13	42	matrix
149	Myclobutanil	A	101	4	7	102	2	8	STD	A	95	4	5	101	4	6	STD
150	Napropamide	A	91	3	4	85	2	2	matrix	A	115	2	4	83	3	6	STD
151	Nitrothal-isopropyl	A	113	2	2	101	2	7	STD	A	79	2	10	73	3	8	matrix
152	Norflurazon	A	93	11	13	87	1	3	matrix	A	93	4	5	87	4	6	matrix
153	o,p'-DDT	A	95	1	2	89	2	8	STD	B	86	6	6	56	5	6	STD
154	Omethoate	B*	95	6	13	15	18	45	STD	B*	103	6	6	34	22	59	STD
155	Oxadiazon	A	107	2	6	82	2	9	STD	A	101	4	4	83	2	3	STD
156	Oxadixyl	A	80	4	10	107	3	7	STD	A	83	7	8	97	4	8	STD
157	Oxychlordane	A	95	11	11	85	2	4	matrix	B	80	4	17	64	5	6	matrix
158	Oxyfluorfen	A	103	5	6	102	3	7	STD	A	83	9	11	91	5	13	STD
159	p,p'-DDD	A	80	3	3	85	2	3	matrix	D	62	6	6	68	5	8	STD
160	p,p'-DDE	A	105	2	3	91	2	7	STD	B	90	5	5	53	5	5	STD
161	p,p'-DDT	A	86	2	10	95	2	6	STD	D	64	8	8	65	5	7	STD
162	Paclobutrazol	D*	56	27	46	59	30	58	STD	D*	55	30	39	61	12	50	STD
163	Parathion	A	96	4	4	85	2	3	matrix	A	90	4	6	91	7	11	matrix
164	Parathion-methyl	A	98	5	8	89	2	4	matrix	A	88	3	5	78	5	8	matrix
165	Penconazole	A	115	3	4	83	5	8	STD	A	113	2	3	82	3	5	STD
166	Pendimethalin	A	92	1	3	83	2	4	matrix	A	114	5	5	86	4	8	STD
167	Permethrin1	A	89	4	6	83	1	3	matrix	A	97	15	16	108	4	11	STD
	Permethrin2		92	4	9	84	1	4			103	9	11	105	4	9	
168	Phenothrin1	A	88	12	16	95	2	3	matrix	A	79	14	14	92	5	10	STD
	Phenothrin2		107	4	7	91	1	2			83	11	11	87	5	11	
169	Phenthoate	A	96	1	2	85	2	2	matrix	A	82	2	8	76	3	6	matrix
170	Phorate	A	88	8	9	92	2	3	matrix	C	0	-	-	81	4	7	matrix
171	Phosalone	A	97	1	5	92	2	4	matrix	A	106	5	5	108	3	7	matrix
172	Phosphamidon1	D*	68	8	60	19	22	36	STD	B*	90	8	29	28	24	92	STD
	Phosphamidon2		79	9	26	22	21	32			75	9	28	28	20	78	
173	Picolinafen	A	113	3	3	110	3	8	STD	A	98	21	21	99	4	6	STD
174	Piperophos	A	96	4	5	91	2	4	matrix	A	111	3	4	106	4	7	STD
175	Pretilachlor	A	92	7	12	74	2	8	STD	B	86	4	8	59	4	16	STD
176	Procymidon	A	91	3	6	82	1	4	matrix	A	78	18	18	83	2	5	matrix

	農薬名	玄米								大豆							
		評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液	評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液
			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
177	Profenofos	D*	50	38	79	6	22	31	STD	D*	0	-	-	0	-	-	-
178	Prometryn	A	94	3	3	86	1	2	matrix	B	79	3	5	70	4	5	matrix
179	Propachlor	A	100	4	6	110	2	4	STD	A	80	5	14	79	4	6	matrix
180	Propanil	A	90	6	6	89	5	7	matrix	A	98	7	8	94	6	6	matrix
181	Propaphos	A	89	1	3	81	1	3	matrix	A	113	4	4	89	3	5	STD
182	Propargite1	A	93	5	7	106	2	9	STD	A	89	21	21	109	5	8	STD
	Propargite2		90	7	9	106	1	6			90	7	13	112	5	5	
183	Propazine	A	92	2	3	88	2	2	matrix	A	80	3	4	77	3	6	matrix
184	Propiconazole1	A	96	10	19	100	4	7	STD	A	96	7	15	102	5	7	STD
	Propiconazole2		105	6	8	106	1	7			106	6	7	105	5	10	
185	Propoxur	A	107	2	5	99	2	4	STD	A	97	3	4	84	3	6	matrix
186	Propyzamide	A	94	2	3	83	1	3	matrix	A	89	1	2	83	3	4	matrix
187	Prothiofos	A	88	3	4	81	1	2	matrix	B	115	3	3	68	5	6	STD
188	Pyraclifos	D**	61	40	85	40	19	26	STD	D**	42	24	80	57	16	48	STD
189	Pyraflufenethyl	A	93	10	10	91	5	6	matrix	A	87	13	16	100	4	9	STD
190	Pyrazophos	A	89	5	5	90	2	3	matrix	A	83	6	14	83	2	7	matrix
191	Pyributicarb	A	80	5	6	111	2	7	STD	A	92	6	6	95	3	7	STD
192	Pyridaben	A	88	5	6	86	1	4	matrix	A	82	9	11	78	4	9	matrix
193	Pyridaphenthion	A	94	7	7	92	2	3	matrix	A	82	3	14	85	4	7	matrix
194	Pyrimethanil	A	95	3	5	88	1	2	matrix	A	74	2	9	76	3	6	matrix
195	Pyrimiphos-methyl	A	96	2	6	89	2	3	matrix	A	92	4	4	83	3	4	matrix
196	Pyriproxyfen	A	86	4	5	86	1	4	matrix	A	97	9	9	100	4	8	STD
197	Pyroquilon	A	111	3	4	104	1	4	matrix	A	79	3	8	78	3	6	matrix
198	Quinolphos	A	89	2	3	85	1	2	matrix	A	80	2	9	79	3	5	matrix
199	Quinoxifen	A	95	6	12	93	2	6	STD	A	80	7	7	91	4	6	matrix
200	Quintozene	A	88	8	13	84	1	7	matrix	A	105	12	18	104	9	9	STD
201	Simazine	A	91	6	10	87	4	5	matrix	A	89	7	8	93	2	4	matrix
202	Simetryn	A	97	7	7	85	2	3	matrix	A	82	3	12	84	5	7	matrix
203	Spirodiclofen	D	34	35	58	40	17	20	matrix	D	0	-	-	0	-	-	STD
204	Spiroxamine1	D*	0	-	-	0	-	-	-	D*	0	-	-	0	-	-	-
	Spiroxamine2		0	-	-	0	-	-			0	-	-	0	-	-	
205	Tebufenpyrad	A	94	3	3	91	2	3	matrix	A	101	4	5	98	4	7	STD
206	Tecnazene	A	80	6	8	72	3	8	matrix	D	67	14	21	56	7	10	matrix
207	Tefluthrine	A	99	2	4	84	2	4	matrix	A	94	3	3	80	5	5	matrix
208	Terbacil	B*	91	10	18	65	26	46	STD	B*	104	13	16	65	10	37	STD
209	Terbuconazole	D*	50	28	42	47	30	75	STD	D*	50	41	48	55	50	77	STD
210	Terbufos	A	102	3	8	90	1	4	matrix	A	95	5	8	99	4	5	matrix
211	Terbutryn	A	97	4	4	83	2	6	matrix	A	90	3	3	81	4	4	matrix
212	Tetrachlorvinphos	D**	54	12	52	28	16	26	STD	D**	36	15	53	34	19	55	matrix
213	Tetraconazole	A	107	6	8	95	2	6	STD	A	105	7	7	81	2	7	STD
214	Thenylchlor	A	82	4	5	90	2	3	matrix	A	89	6	6	104	3	6	STD
215	Thiobencarb	A	94	3	4	83	1	4	matrix	A	85	4	5	81	2	5	matrix
216	Tolclofos-methyl	A	102	3	5	88	2	2	matrix	A	80	4	8	76	3	6	matrix
217	Tolfenpyrad	A	100	7	7	91	3	6	matrix	A	77	3	12	78	4	7	matrix
218	Tralomethrin	A	92	2	4	85	3	4	matrix	B	89	6	9	79	35	35	STD
219	Triadimefon	A	93	4	4	82	3	5	matrix	A	92	4	4	80	4	5	matrix
220	Triadimenol1	D*	73	22	22	36	33	84	STD	D*	0	-	-	49	53	78	STD
	Triadimenol2		62	32	47	46	34	77			0	-	-	66	19	66	
221	Triallate	A	103	3	7	89	2	4	matrix	A	85	6	7	79	4	5	matrix
222	Triazophos	A	111	5	9	107	2	6	STD	A	108	7	7	102	4	7	STD
223	Tribufos	A	115	10	10	87	4	9	STD	B	117	3	15	63	4	9	STD
224	Trifloxystrobin	A	83	9	11	89	2	3	matrix	A	85	7	7	99	3	9	STD
225	Trifluralin	A	112	6	8	96	2	2	matrix	A	85	8	11	84	5	5	matrix
226	Uniconazole P	D*	23	67	89	43	33	89	STD	D*	0	-	-	48	23	75	STD
227	Vinclazoline	A	95	3	6	80	3	7	matrix	A	88	3	3	77	3	6	matrix
228	XMC	A	91	6	7	90	2	4	matrix	A	76	9	18	82	3	7	matrix
229	Zoxamide	A	91	3	3	92	3	4	matrix	A	81	5	13	81	3	6	matrix

3.2 LC-MS/MS 測定

3.2.1 定量限界値とマトリックス添加混合標準溶液

異性体を含めて 93 種類の農薬成分を 2 つのグループ (グループ 1 及び 2) に分けて MRM 測定を行った。これらの農薬の 0.01ppm の濃度の混合標準溶液 (検体濃度で 0.01ppm) から得られるピークの S/N 比を確認したところ、全ての農薬が目標値の S/N 比 ≥ 10 を満たしていた。また、検量線は良好な直線性 (相関係数 0.99 以上) を得ることが出来た。

一方、マトリックス添加混合標準溶液では混合標準溶液と比較して、GC-MS/MS 測定の様な明らかなピーク形状の改善は認められなかった。表 6 に混合標準溶液中の農薬の面積値を 100 とした場合のマトリックス添加混合標準溶液中の農薬の面積の比 (%) を示した。2 種類の農薬 (スピノシン A 及びスピノシン D) を除き、標準溶液の濃度 (0.01ppm 又は 0.1ppm) やマトリックスの種類 (玄米又は大豆) によらず面積値の違いが $\pm 20\%$ 以内であった。これは LC-MS/MS 測定の方が一律基準濃度 (検体濃度で 0.01ppm) でのピーク形状が整っており、マトリックス効果によるピーク形状の変化が GC-MS/MS 測定よりも小さいためであることが推測された。

3.2.2 カートリッジカラムの溶出条件

MultiSep PR カラムの溶出溶媒 (アセトニトリル) の量を検討した。アセトニトリル 1mL に混合標準溶液を 0.1ppm になるように添加し、アセトニトリル 10mL で溶出後、5mL 追加して溶出させた。結果を表 7 に示す。アセトニトリル 5mL を追加することで 10% 以上回収率が増加した農薬は、クロチアニジン、イミダクロプリドの 2 種類であった。したがって、アセトニトリル 15mL で溶出させることで、90 種類の内、70 種類の農薬が 70% 以上溶出した。

3.2.3 選択性

ブランク試料を試験法に従って測定し、定量を妨害するピークの有無を確認したが、ガイドラインに示された選択性の目標値を超えるような妨害成分は認められなかった。

3.2.4 真度及び精度

真度の結果を表 8 に示す。真度の目標値 (70 ~ 120%)

を満たす農薬は、玄米及び大豆で添加濃度が 0.01ppm で 68 種類及び 61 種類、0.1ppm で 70 種類及び 63 種類であった。両添加濃度で目標値を満たす農薬は、玄米 69 種類、大豆 59 種類であった。目標値から外れる農薬は真度が 70% 未満の農薬がほとんどであり、70% を下回った農薬は GC-MS/MS 測定と同様に穀類及び豆類の検査法で採用した MultiSep PR カラムからの溶出が困難な農薬であった。また、スクリーニングとして真度の範囲を 50 ~ 150% に広げた場合、いずれの農産物でも 70 種類の農薬が目標値を満たし、GC-MS/MS 測定と同様にスクリーニングとしての有用性が示された。

精度の結果を表 9 に示す。真度の目標値を満たす農薬は全て精度の目標値を満たしており、精度の目標値を満たす農薬は併行精度と室内精度であまり差はなかった。

3.2.5 妥当性評価結果

妥当性評価の判定を GC-MS/MS 測定と同様に行い、各農産物別の集計結果を表 10 に、農薬別の詳細結果を表 11 に示す。グループ A 以外の農薬は、GC-MS/MS 測定と同様に MultiSep PR カラムからの溶出率が低い農薬がほとんどであり、MultiSep PR カラムからの溶出条件を検討することにより改善できると思われる。また、目標値を満たさない農薬で MultiSep PR カラムからの溶出率が高い農薬は、玄米は 2 種類、大豆は 12 種類であった。これらの農薬は、真度の範囲が目標値を数% 程度外れることが多いものの、GC-MS/MS 測定と同様にスクリーニングとしては十分満足できる結果であった。

定量に用いる混合標準溶液の比較検討を行ったところ、玄米は STD 91 種類、matrix 2 種類であり、大豆は STD 89 種類、matrix 4 種類であった。この内、目標値を全て満たすグループ A の農薬は、玄米は STD 66 種類、matrix 2 種類の計 68 種類であり、大豆は STD 54 種類、matrix 4 種類の計 58 種類であった。LC-MS/MS 測定では、GC-MS/MS 測定と比較してマトリックス添加混合標準溶液を用いて補正することによる明らかな有用性は示されなかった。

表 6 マトリックス添加による面積値の変化

面積値の比(%)*	農薬数			
	玄米		大豆	
	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm
70-80	2	1	2	2
80-90	6	3	4	2
90-110	81	90	86	90
110-120	5	0	2	0

*混合標準溶液中の農薬の面積値を 100 とした場合のマトリックス添加混合標準溶液中の農薬の面積の比

表7 MultiSep PR カラム溶出結果 (LC-MS/MS)

回収率(%)	農薬数
<50	20
50-70	3
70-120	66
>120	4

表8 真度結果 (LC-MS/MS)

真度 (%)	農薬数			
	玄米		大豆	
	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm
<50	23	22	23	21
50-70	2	1	9	9
70-120	68	70	61	63
120<	0	0	0	0

添加濃度0.01ppm及び0.1ppmにおける目標値 真度: 70-120%

表9 精度の目標値を満たした農薬数 (LC-MS/MS)

精度	農薬数			
	玄米		大豆	
	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm
併行精度	74	71	70	71
室内精度	69	70	69	70

添加濃度0.01ppm目標値 併行精度: RSD%<25, 室内精度: RSD%<30

添加濃度0.1ppm目標値 併行精度: RSD%<15, 室内精度: RSD%<20

表10 妥当性評価結果まとめ (LC-MS/MS)

グループ	判定		農薬数	
	0.01ppm	0.1ppm	玄米	大豆
A	○	○	68	58
B	○	×	0	2
C	×	○	2	5
D	×	×	23	28

表 11 妥当性評価結果詳細 (LC-MS/MS)

	農薬名	玄米								大豆							
		評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液	評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液
			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
1	(EZ)-Ferimzone	A	80	3	9	89	3	4	STD	A	77	4	8	82	5	7	STD
2	Acibenzolar-S-methyl	A	82	6	11	79	7	8	STD	D	68	10	11	70	5	12	STD
3	Aldicarb(NH3)	A	95	6	10	84	2	6	STD	A	88	11	14	76	5	7	STD
4	Aldoxycarb	D**	27	22	73	38	14	21	STD	D**	24	43	81	40	18	37	STD
5	Anilofos	A	88	7	8	88	2	5	STD	A	83	5	7	78	5	5	STD
6	Aramite	A	84	7	17	80	5	7	STD	A	84	18	18	72	6	8	STD
7	Azafenidin	A	90	11	13	92	2	3	STD	A	81	9	9	83	7	10	STD
8	Azamethiphos	D*	0	—	—	0	—	—	STD	D*	0	—	—	0	—	—	STD
9	Azinphos-methyl	A	88	6	9	92	2	6	STD	A	78	9	13	83	7	9	STD
10	Azoxystrobin	A	103	9	9	91	3	7	STD	A	87	5	5	81	4	7	STD
11	Bendiocarb	A	96	13	13	89	5	5	STD	A	88	9	9	80	3	7	STD
12	Benzofenap	A	78	6	9	86	5	5	STD	A	70	12	14	72	5	10	matrix
13	Boscalid	A	98	10	13	91	4	5	STD	A	87	12	12	80	6	8	STD
14	Butafenacil	A	93	5	7	91	4	6	STD	A	79	6	9	83	7	8	STD
15	Carbaryl	A	96	9	11	98	3	4	STD	A	86	6	10	93	7	9	STD
16	Carbofuran	A	89	5	5	92	2	4	STD	A	79	7	8	82	3	7	STD
17	Carpropamide	A	78	11	11	89	2	8	STD	C	67	14	14	78	6	11	STD
18	Chloridazon (PAC)	A	85	12	14	94	4	5	STD	A	71	10	18	78	6	10	STD
19	Chloroxuron	A	88	13	13	86	6	6	STD	A	83	3	10	81	6	7	STD
20	Chromafenozide	A	100	5	14	92	3	6	STD	A	84	13	13	86	8	8	STD
21	Clofentezine	A	87	11	16	89	5	5	STD	A	85	12	13	76	8	9	STD
22	Clomeprop	A	76	18	19	82	5	7	STD	D	61	7	12	68	10	10	STD
23	Cloquintocet-mexyl	C	18	152	152	75	7	17	STD	C	53	8	21	74	5	10	STD
24	Clothianidin	A	84	7	9	93	7	10	STD	A	75	12	14	83	3	8	STD
25	Cumyluron	A	85	8	10	88	3	5	STD	A	75	10	12	81	6	7	STD
26	Cyazofamid	A	85	9	11	77	5	6	STD	A	82	11	11	73	3	6	STD
27	Cycloate	C	70	21	21	75	7	8	STD	D	53	25	25	64	13	13	STD
28	Cyflufenamide	A	96	12	16	87	1	6	STD	A	82	17	18	76	4	10	STD
29	Cyprodinil	A	84	7	11	91	2	3	STD	C	68	9	9	75	7	8	STD
30	Daimuron	A	90	7	8	90	4	4	STD	A	77	6	8	81	4	7	STD
31	Diallate	A	103	12	14	74	8	8	STD	D	88	31	31	68	9	14	STD
32	Diflubenzuron	D*	13	100	128	20	42	116	STD	D*	17	108	112	29	47	97	STD
33	Dimethirimol	D*	0	—	—	0	—	—	STD	D*	0	—	—	0	—	—	STD
34	Dimethomorph E	A	74	15	15	81	3	4	STD	A	75	8	16	77	4	8	STD
35	Dimethomorph Z	A	100	8	8	94	4	5	STD	A	92	7	7	88	5	6	STD
36	Diuron	A	100	10	10	86	3	4	STD	A	91	8	8	79	4	6	STD
37	Epoxiconazole	A	80	6	6	80	4	4	STD	A	77	5	6	75	6	7	STD
38	Fenamidone	A	112	6	12	82	2	3	STD	A	87	6	9	76	4	6	STD
39	Fenobucarb	A	87	6	10	87	2	6	STD	A	84	8	8	81	6	9	STD
40	Fenoxaprop-ethyl	A	83	15	15	89	4	5	STD	A	72	9	9	79	6	10	STD
41	Fenoxycarb	A	105	7	9	84	4	4	STD	A	99	5	9	76	6	7	STD
42	Fenpyroximate E	A	75	11	11	89	4	5	STD	A	71	9	9	75	4	12	matrix
43	Fenpyroximate Z	A	84	7	8	81	4	6	STD	B	72	10	11	69	7	11	STD
44	Flufenacet	A	94	9	9	92	2	6	STD	A	87	8	8	84	7	8	STD
45	Flufenoxuron	D*	43	21	69	47	34	62	STD	D*	39	41	70	50	15	51	STD
46	Fluridon	A	93	4	5	88	2	3	STD	A	86	6	8	81	4	6	STD
47	Furametpyr	A	87	6	6	91	2	5	STD	A	77	6	9	81	6	9	STD
48	Furathiocarb	A	84	5	11	88	1	7	STD	A	80	10	10	84	5	7	STD
49	Hexaflumuron	D*	14	73	152	20	36	129	STD	D*	14	135	135	30	47	97	STD
50	Hexythiazox	A	88	10	15	88	5	5	STD	C	69	16	16	73	6	9	STD

	農薬名	玄米								大豆							
		評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液	評価	0.01ppm			0.1ppm			標準溶液
			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	
51	Imazalil	D*	0	—	—	0	—	—	STD	D*	0	—	—	0	—	—	STD
52	Imidacloprid	A	73	12	23	88	8	10	STD	C	54	18	29	77	5	10	STD
53	Indanofan	A	78	6	27	92	6	6	STD	A	71	11	23	82	8	8	STD
54	Indoxacarb	A	83	13	13	83	4	11	STD	A	76	13	15	74	10	13	STD
55	Iprovalicarb	A	91	7	7	87	3	6	STD	A	82	6	7	82	6	7	STD
56	Isoxaflutole	D*	11	47	178	2	47	90	STD	D*	10	69	181	8	37	165	STD
57	Lactofen	A	82	14	14	88	2	11	STD	A	72	24	25	80	8	8	STD
58	Linuron	A	97	17	17	89	5	7	STD	A	84	13	16	79	5	8	STD
59	Lufenuron	D*	55	17	59	54	30	38	STD	D*	45	34	62	56	16	28	STD
60	Mepanipyrim	A	86	13	13	82	3	8	STD	A	74	7	10	72	3	6	STD
61	Methabenzthiazuron	A	91	8	8	88	1	5	STD	A	82	6	8	79	4	7	STD
62	Methiocarb	A	85	7	7	84	2	5	STD	A	76	9	9	75	4	7	STD
63	Methomyl	A	96	3	10	115	9	20	STD	A	78	3	10	88	9	20	STD
	Thiodicarb																
64	Methoxyphenozone	A	104	14	14	93	3	7	STD	A	87	8	12	83	7	7	STD
65	Monolinuron	A	91	11	11	99	3	6	STD	A	83	11	13	90	6	8	STD
66	Naproanilide	A	76	4	9	76	3	6	STD	A	76	8	8	74	4	8	STD
67	Novaluron	D*	24	48	104	26	47	105	STD	D*	24	74	94	32	41	90	STD
68	Oryzalin	D*	27	58	115	36	34	92	STD	D*	34	60	93	40	23	74	STD
69	Oxamyl	A	74	9	17	70	6	9	matrix	D	56	9	24	64	7	10	STD
70	Oxaziclomefone	A	92	3	4	94	3	4	STD	A	81	10	10	84	3	8	STD
71	Oxycarboxine	D*	0	—	—	10	38	43	STD	D*	0	—	—	12	27	58	STD
72	Pencycuron	A	94	7	7	93	2	6	STD	A	82	5	10	75	9	15	STD
73	Phenmedipham	D**	32	29	98	17	21	47	STD	D**	28	22	93	21	33	92	STD
74	Pirimicarb	A	89	5	6	95	4	5	STD	A	83	6	7	88	6	8	STD
75	Propaquizafop	A	73	14	17	93	4	6	STD	A	72	12	26	72	10	12	matrix
76	Pyraclostrobin	A	85	8	11	92	3	4	STD	A	71	11	14	80	6	7	STD
77	Pyrazolynate	D*	0	—	—	0	—	—	STD	D*	0	—	—	0	—	—	STD
78	Pyrifthalid	A	92	6	6	84	4	4	STD	A	81	5	6	76	3	6	STD
79	Quizalofop-ethyl	A	87	8	11	88	4	5	STD	A	78	12	12	78	8	8	STD
80	Silaflofen	A	108	12	13	98	4	8	STD	B	73	10	11	70	6	12	STD
81	Simeconazole	D*	20	41	100	32	36	79	STD	D*	18	106	110	39	22	67	STD
82	SpinosynA	D*	0	—	—	0	—	—	STD	D*	0	—	—	0	—	—	STD
83	SpinosynD	D*	0	—	—	0	—	—	STD	D*	0	—	—	0	—	—	STD
84	Tebufenozide	A	91	7	9	86	2	4	STD	A	83	11	11	80	2	6	STD
85	Tebutiuron	A	93	2	5	87	1	4	STD	A	86	4	8	82	6	8	STD
86	Teflubenzuron	D*	28	24	94	34	41	83	STD	D*	27	44	89	38	15	69	STD
87	Tetrachlorvinphos	D**	37	21	71	27	16	23	STD	D**	32	25	68	30	15	45	STD
88	Thiabendazole	D*	0	—	—	17	39	93	STD	D*	0	—	—	24	34	81	STD
89	Thiacloprid	A	91	9	9	87	2	4	STD	A	81	7	7	77	3	7	STD
90	Thiamethoxam	A	74	12	15	83	5	13	matrix	A	85	25	25	74	14	19	matrix
91	Tralkoxydim	D*	0	—	—	0	—	—	STD	D*	0	—	—	0	—	—	STD
92	Triflururon	D*	22	53	110	27	46	105	STD	D*	13	98	103	34	32	80	STD
93	Triticonazole	D*	12	98	125	26	39	97	STD	D*	12	98	125	26	39	97	STD

4 まとめ

GC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いた穀類及び豆類中残留農薬の一斉分析法のカラムの検討及び厚生労働省のガイドラインに従った妥当性評価を行い、次の結果を得た。

- (1) GC-MS/MS測定では229種類、LC-MS/MS測定では93種類の農薬のMRM測定を行ったところ、試料中濃度0.01ppmで十分な定量感度が全ての農薬で得られた。
- (2) GC-MS/MS測定で201種類、LC-MS/MS測定で70種類の農薬は、MultiSep PRカラムからアセトニトリル15mLで溶出させることで70%以上の回収率が得られた。
- (3) 選択性は、GC-MS/MS測定及びLC-MS/MS測定で検討した全ての農薬で満たしていた。
- (4) 真度の目標値を両添加濃度で満たす農薬は、GC-MS/MS測定では玄米199種類、大豆181種類であり、LC-MS/MS測定では玄米69種類、大豆59種類であった。目標値から外れる農薬は、真度が70%未満の農薬がほとんどであり、これらは穀類及び豆類の検査法で採用したMultiSep PRカラムからの溶出が困難な農薬であった。真度の目標値を満たす農薬はほぼ精度の目標値を満たしていた。
- (5) 妥当性評価で適合と判定される両添加濃度で真度及び精度の目標値を全て満たす農薬は、GC-MS/MS測定では玄米197種類（STD 63種類、matrix 134種類）、大豆176種類（STD 72種類、matrix 104種類）であった。LC-MS/MS測定では玄米68種類（STD 66種類、matrix 2種類）、大豆58種類（STD 54種類、matrix 4種類）であった。GC-MS/MS測定ではマトリックス添加混合標準溶液を用いて補正した方が良好な結果が得られる農薬が多く、マトリックス添加混合標準溶液で補正することの有用性が示された。一方LC-MS/MS測定では、GC-MS/MS測定と比較してマトリックス添加混合標準溶液を用いて補正することによる明らかな有用性は示されなかった。

今後とも妥当性評価を継続して行い、適正に検査項目の選定を行っていく予定である。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食品に残留する農薬、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、食安発第0124001号、平成17年1月24日、2005
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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、食安発第1115001号、平成19年11月15日、2007

- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：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、食安発1224第1号、平成22年12月24日、2010
- 4) 難波順子，浅田幸男，赤木正章，北村雅美，肥塚加奈江：GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第1報），岡山県環境保健センター年報，38，69-81，2014
- 5) 難波順子，浅田幸男，赤木正章，北村雅美，吉岡敏行：GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第2報），岡山県環境保健センター年報，39，143-152，2015
- 6) 赤木正章，浅田幸男，難波順子，北村雅美，吉岡敏行ら：LC-MS/MSを用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第1報），岡山県環境保健センター年報，40，103-110，2016
- 7) 吉岡敏行，難波順子，浅田幸男，赤木正章，北村雅美：食品と医薬品等に含まれる有害物質等の分析技術の開発に関する研究－水産物及び穀類等の残留農薬分析法の検討について－，岡山県環境保健センター年報，40，77-83，2016
- 8) 福井直樹，高取聡，山口聡子，北川陽子，吉光真人ら：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，56，178-184，2015