〔短　報〕

LC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価

石川県保健環境センター　健康・食品安全科学部　小澤　祐子・細川　明香・山森　泰大
竹田　正美

〔和文要旨〕

当センターで食品中の残留農薬分析に使用していたGC-MSをGC-MS/MSに更新したため，新たに検討したGC-MS/MS及びLC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法について，妥当性評価を実施する必要が生じた。このうちLC-MS/MS測定について，MS/MS条件を最適化し，MS内部の汚染を抑制する目的で注入量について検討を行った結果，その少量化を図ることができた。この方法を用いてLC-MS/MS測定対象121成分の妥当性評価を実施した結果，玄米で105成分，ほうれんそうで111成分，キャベツで108成分，ばれいしょで109成分，トマトで112成分，オレンジで89成分が評価基準に適合した。

キーワード：残留農薬，妥当性評価，農産物，LC-MS/MS

1　はじめに

平成22年に「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」[1]（以下，ガイドラインという。）が改正され，食品衛生法に定められている規格基準[2]への適合性について判断を行う試験法については，試験機関ごとに試験法の妥当性を評価することが求められている。

当センターでは，農産物中の残留農薬試験を，「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」[3]（以下，通知法という。）に定める試験法を一部変更したGC-MS及びLC-MS/MSによる一斉試験法により行っており，その妥当性評価について報告してきた[4)~6)]。

今般，従来のGC-MSに代わってGC-MS/MSを導入したため，新たに検討したGC-MS/MS及びLC-MS/MSによる一斉試験法について，妥当性評価を実施した。このうち，精製方法の検討ならびにGC-MS/MS測定対象成分の妥当性評価結果については別途報告した[7]。本報では，LC-MS/MS測定条件の検討ならびにLC-MS/MS測定対象成分の妥当性評価結果について報告する。

2　材料と方法

2・1　試　料

ガイドラインの例示を参考に，当センターで行政試験を実施している玄米，ほうれんそう，キャベツ，ばれいしょ，トマト，オレンジを試料とした。

2・2　測定対象成分

富士フイルム和光純薬㈱製農薬混合標準液「PL-7-2」，「PL-14-2」及び「PL-15-1」に含有される88成分に，既報[4)5)]の測定対象である成分のうちGC-MS/MSで測定可能となった成分を除く21成分，ならびに新規にLC-MS/MSで測定可能と考えられる22成分を加えた計131成分を検討対象とした。

2・3　試薬等

標準品は，Sigma-Aldorich Co.LLC，関東化学㈱，林純薬工業㈱，富士フイルム和光純薬㈱製を使用した。

有機溶媒については，残留農薬試験用及びLC-MS用

Validation study of Simultaneous Determination Method for Pesticide Residues in Agricultural Products by Using LC-MS/MS. *by OZAWA Yuko, HOSOKAWA Sayaka, YAMAMORI Yasuhiro and TAKEDA Masami (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)*

Key words : Pesticide residues, Validation study, Agricultural products, LC-MS/MS

を使用した。その他試薬は，残留農薬試験用または試薬特級を使用した。精製水は，超純水（Mili-Q水）を使用した。

固相カラムは，ジーエルサイエンス㈱製InertSep C18（1g/20mL），アジレント・テクノロジー㈱製Bond Elut Carbon/PSA（500mg/500mg/6mL）（以下，GC/PSAカラムという。）を使用した。

2・4　標準溶液の調製

標準品をアセトニトリルまたはアセトンで溶解して200μg/mLの標準原液を調製した。各標準原液を混合してアセトニトリルで希釈し，各成分1μg/mLの混合標準溶液を調製した。

2・5　装置及び測定条件

（1）HPLC条件

装　置：アジレント・テクノロジー㈱製1260 Infinity

分析カラム：アジレント・テクノロジー㈱製
Poroshell 120 EC-C18
（内径2.1mm×長さ100mm，粒径2.7μm）

カラム温度：40℃

移動相A液：5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液

移動相B液：メタノール

グラジエント条件：B液：10%（0min）→50%（2min）→98%（18-25min）→10%（25.01-35min）

流　速：0.3mL/min

注入量：1μL

（2）MS/MS条件

装置：アジレント・テクノロジー㈱製
6460 Triple Quad LC/MSD

イオン化法：ESIポジティブモード

測定モード：Multiple Reaction Monitoring（MRM）

ネブライザー：N_2　50psi

ドライガス：300℃　10mL/min

シースガス：400℃　12mL/min

キャピラリー電圧：3500V

2・6　定　量

混合標準溶液をメタノールで適宜希釈し，検量線用の2～40ng/mLの混合標準液を作成した。

混合標準液及び試験溶液1μLをLC-MS/MSに注入し，得られたピーク面積から絶対検量線法により定量した。

異性体混合物のイプロバリカルブ，ジメトモルフについては，1ピークとしてまとめて定量した。スピノサドはスピノシンAとスピノシンDの混合物であり，単品の標準品から各標準原液を調製したことから，個別に定量した。

2・7　試験溶液の調製

試験溶液の調製は，通知法を一部改良した方法で行った。フローチャートを図1に示す。

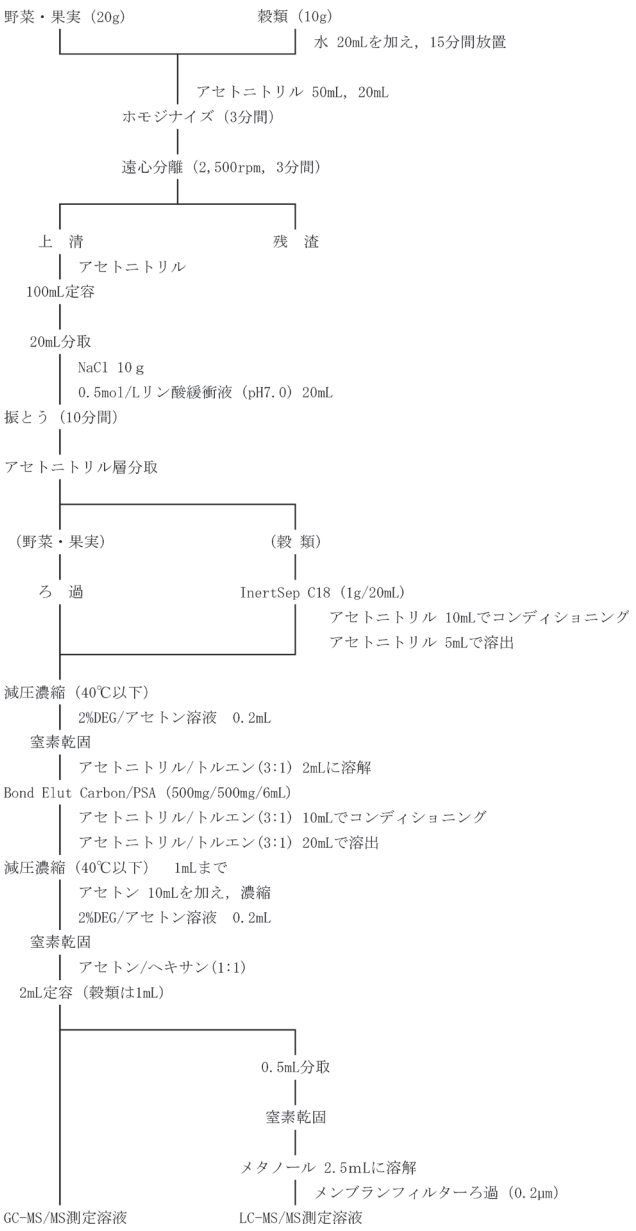

図1　試験溶液の調製

2・8　妥当性評価

ガイドラインに従い，選択性，定量限界，真度及び精度の4項目について評価を行った。

選択性は，ブランク試料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。妨害ピークが，一律基準0.01ppmに相当する標準溶液から得られるピーク面積の1/3未満のものを適合とした。

定量限界は，一律基準値である0.01ppmを目標値として設定した。ブランク試料の試験溶液に0.01ppmとなるように各成分を添加したマトリックス標準溶液を測定し，得られたピークがS/N比≧10であるものを適合とした。

真度及び精度については，選択性，定量限界が目標値に適合した成分について評価を行った。試料に各成分を

検体中濃度が0.05ppm及び0.01ppm（一律基準）となるように添加し，分析者２名が１日２併行３日間または分析者３名が１日２併行２日間の枝分かれ試験を行った。各濃度の真度及び精度の目標値を表１に示す。

表１　真度及び精度の目標値

添加濃度（ppm）	真　度（%）	併行精度（RSD%）	室内精度（RSD%）
0.05	70～120	15＞	20＞
0.01	70～120	25＞	30＞

3　結果及び考察

3・1　測定条件の検討

（1）移動相

既報[4)5)]では0.1％ギ酸＋10mmol/Lギ酸アンモニウム水溶液－アセトニトリルによるグラジエント分析を行っていた。当センターでは，他の農薬分析で5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液及びメタノールを移動相として使用していることから，移動相の置換や安定化時間の短縮を目的として，5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液－メタノールによるグラジエント分析とした。

（2）MS/MS条件

メタノールで1μg/mLとなるように標準原液を希釈し，ESIポジティブモードで，機器付属の自動最適化ソフトMassHunter Optimizerによりフラグメンター電圧とコリジョンエネルギーを最適化した。検討した131成分のうち，アバメクチン，アルジカルブ，アルジカルブスルホキシド，クロマフェノジド，トリデモルフ，トリホリン，フェンメディファム，フルアジナム，フルベンジアミド，ベンスリドの10成分は，感度が低く，測定が困難であった。最適化した121成分のMRM条件を表２に示す。

（3）その他HPLC条件

分析カラムについて，既報[4)5)]で用いた全多孔性カラムアジレント・テクノロジー㈱製ZORBAX Eclipse plus C18（2.1mm×100mm，1.8μm）と，コアシェルカラムアジレント・テクノロジー㈱製Poroshell 120 EC-C18（2.1mm×100mm，2.7μm）で検討を行った。メタノールを移動相として使用する場合，カラム圧の上昇が問題となるが，Poroshellのカラム圧はZORBAXの７割以下と低く，グラジエント分析により35分で121成分を分離，測定できたことから，Poroshellを採用することとした。

MS内部の汚染を抑制する目的で，注入量の少量化について検討を行った。注入量を１μL，２μL，３μLに設定し，定量限界，検量線の直線性，繰返し再現性について検証した。定量限界0.01ppm相当の混合標準液の測定では，いずれの注入量においてもS/N比≧10が確保できた。検量線の直線性については，1μL注入ではすべての成分で検量線の決定係数が0.999以上と良好だったが，２μL注入時に１成分，３μL注入時に４成分が0.999未満となった。定量限界0.01ppm相当の混合標準液の繰返し再現性（n=5）の検証では，すべての成分でピーク面積の変動係数が10％以内に収まることが確認できた。以上のことから，１μL注入でも分析に必要な感度及び精度が担保できると考え，MS内部の汚染による感度低下を抑制するため，注入量は１μLとした。

以上の条件検討の結果から，検討対象とした131成分のうち，LC-MS/MSで測定可能で，検量線の直線性が確認できた121成分について，妥当性評価を実施した。

3・2　妥当性評価結果

６種類の農産物すべてにおいて評価基準に適合したのは，121成分のうち76成分であった。不適合となる項目があった45成分を表３に示した。

（1）選択性

妨害ピークを認め，目標値を超えていたのは，玄米のシラフルオフェンとバーバン，キャベツのトリクラミド，ばれいしょのシクロエートであった。

また，オレンジのブランク試料から，イマザリル，クロチアニジン，チアベンダゾールの３成分が検出されたため，評価対象から除外した。

（2）定量限界

目標値のS/N比≧10に適合しなかったものは，玄米６成分，ほうれんそう２成分，キャベツ３成分，ばれいしょ１成分，トマト２成分，オレンジ４成分であった。

シクロエート，シラフルオフェンは５農産物，バーバンは３農産物で不適合となった。これらの成分はピーク強度が弱いため，マトリックスの影響を強く受けたと考えられた。

（3）真度及び精度

エトベンザニド，トリクラミドは，５農産物で真度が目標値より低く，室内精度が目標値を超えていた。エトベンザニドは平面構造を有する化合物であり活性炭に強く吸着することから，GC/PSAカラムから溶出できなかったと考えられた。トリクラミドは他の農薬成分よりPSAカラムからの溶出が遅れるとの報告[8)]があることから，GC/PSAカラムから溶出できなかったと考えられた。

真度が適合であり，併行精度または室内精度が不適合となった成分はなかった。

（4）総合評価

ガイドラインの評価基準に適合した成分は，玄米で105成分，ほうれんそうで111成分，キャベツで108成分，ばれいしょで109成分，トマトで112成分，オレンジで89成分であった。

表 2　LC-MS/MS MRM条件

No.	成分名	プリカーサー (m/z)	定量イオン プロダクト (m/z)	定量イオン CE (V)	確認イオン プロダクト (m/z)	確認イオン CE (V)
1	3-OHカルボフラン	255.1	163.1	12	220.0	4
2	アザメチホス	325.0	182.9	16	112.0	40
3	アシベンゾラルS-メチル	211.0	135.9	32	69.1	55
4	アジンホスメチル	318.0	124.9	16	260.9	4
5	アセタミプリド	223.1	126.0	20	56.2	12
6	アゾキシストロビン	404.1	372.0	12	344.0	24
7	アニロホス	368.0	198.9	12	124.9	36
8	アミスルブロム	466.0	226.9	20	148.1	55
9	アルドキシカルブ	240.1	223.0	4	86.2	16
10	イソウロン	212.1	72.2	24	167.1	12
11	イソキサフルトール	360.1	250.9	12	219.9	44
12	イナベンフィド	339.1	321.0	16	80.2	36
13	イプロバリカルブ	321.2	119.1	20	91.2	55
14	イマザリル	297.1	158.9	24	69.2	20
15	イミシアホス	305.1	201.0	20	235.0	16
16	イミダクロプリド	256.1	209.0	12	175.0	16
17	インダノファン	341.1	175.0	12	187.0	8
18	インドキサカルブMP	528.1	203.0	44	150.0	24
19	エチプロール	397.0	350.9	20	254.9	40
20	エトベンザニド	340.1	149.0	24	179.0	16
21	エポキシコナゾール	330.1	121.0	24	101.1	55
22	オキサジアルギル	341.1	229.9	12	151.0	28
23	オキサジクロメホン	376.1	190.0	12	161.0	28
24	オキサミル	237.1	72.2	16	90.2	4
25	オキシカルボキシン	268.1	174.9	8	146.9	20
26	オリサストロビン	392.2	205.0	12	116.0	28
27	オリサストロビン5Z異性体	392.2	205.0	12	129.1	16
28	オリザリン	347.1	305.0	12	288.0	16
29	カルバリル	202.1	145.0	4	127.1	28
30	カルプロパミド	334.1	139.0	20	103.1	48
31	カルボフラン	222.1	165.0	8	123.0	20
32	キザロホップエチル	373.1	299.0	16	91.1	36
33	クミルロン	303.1	185.0	12	125.0	36
34	クロキンセットメキシル	336.1	238.0	16	192.0	32
35	クロチアニジン	250.0	169.0	8	131.9	12
36	クロフェンテジン	303.0	138.0	12	102.1	40
37	クロメプロップ	324.1	120.1	20	202.9	12
38	クロラントラニリプロール	482.0	283.8	12	450.8	16
39	クロリダゾン	222.0	77.2	36	65.2	44
40	クロルブファム	224.0	172.0	4	144.1	24
41	クロルフルアズロン	540.0	382.8	20	158.0	20
42	クロロクスロン	291.1	72.2	20	218.0	28
43	シアゾファミド	325.1	108.0	12	261.1	8
44	ジウロン	233.0	72.2	20	159.9	28
45	シエノピラフェン	394.2	310.1	28	254.1	36
46	シクロエート	216.1	83.2	16	55.1	28
47	シクロプロトリン	499.1	181.2	44	256.9	12
48	シフルフェナミド	413.1	295.0	12	203.0	48
49	ジフルベンズロン	311.0	158.0	12	141.0	36
50	シプロジニル	226.1	93.1	36	77.2	55
51	シメコナゾール	294.2	70.2	16	73.2	36
52	ジメチリモール	210.2	71.2	36	140.1	20
53	ジメトモルフ	388.1	301.0	20	165.0	36
54	シラフルオフェン	426.2	287.0	8	167.8	36
55	スピロシンA	732.5	142.1	32	98.2	55
56	スピロシンD	746.5	142.1	32	98.2	55
57	ダイムロン	269.2	151.0	8	91.1	48
58	チアクロプリド	253.0	126.0	20	90.1	40
59	チアベンダゾール	202.0	175.0	24	131.0	36
60	チアメトキサム	292.0	211.0	8	181.0	20
61	チオジカルブ	355.1	88.1	12	108.0	12
62	テトラクロルビンホス	364.9	127.0	12	203.9	48
63	テブチウロン	229.1	172.0	12	62.2	40
64	テブフェノジド	353.2	133.0	24	297.1	4
65	テフルベンズロン	381.0	158.0	16	141.0	44
66	トリクラミド	340.0	121.0	12	265.8	4
67	トリチコナゾール	318.1	70.2	16	125.0	40
68	トリフルミゾール	346.1	278.0	8	73.2	16
69	トリフルミゾール代謝物	295.1	73.2	16	215.0	24
70	トリフルムロン	359.0	156.0	16	139.0	40
71	ナプロアニリド	292.1	171.0	12	120.1	28
72	ノバルロン	493.0	158.0	20	141.0	55
73	バーバン	275.0	258.0	4	178.1	8
74	ピラクロストロビン	388.1	194.0	8	163.0	24
75	ピラクロニル	315.1	169.0	32	241.0	20
76	ピラゾキシフェン	403.1	91.1	48	105.1	20
77	ピラゾリネート	439.0	91.1	44	172.9	16
78	ピリフタリド	319.1	139.0	32	83.2	52
79	ピリミカーブ	239.1	72.2	20	182.1	12
80	フェノキシカルブ	302.1	88.1	20	116.1	8
81	フェノキシプロップエチル	362.1	288.0	16	91.2	44
82	フェリムゾン(E体)	255.2	91.1	36	132.1	16
83	フェリムゾン(Z体)	422.2	366.1	16	138.0	32
84	フェンアミドン	312.1	92.1	28	236.0	12
85	フェンピロキシメート(E体)	422.2	366.1	16	138.0	32
86	フェンピロキシメート(Z体)	255.2	91.1	36	132.1	16
87	ブタフェナシル	492.1	330.9	24	179.9	52
88	フラチオカルブ	383.2	195.0	16	252.0	8
89	フラメトピル	334.1	157.0	36	290.0	16
90	フルオピコリド	383.0	172.9	24	144.9	55
91	フルオメツロン	233.1	72.2	20	145.0	36
92	フルフェナセット	364.1	194.0	8	152.0	20
93	フルフェノクスロン	489.1	158.0	20	141.0	55
94	フルリドン	330.1	309.1	40	309.6	32
95	プロパキザホップ	444.1	100.1	16	371.0	12
96	ヘキサフルムロン	461.0	158.0	16	141.0	52
97	ヘキシチアゾクス	353.1	227.9	12	168.0	24
98	ペンシクロン	329.1	125.0	24	89.1	55
99	ベンゾフェナップ	431.1	105.1	40	119.1	20
100	ベンダイオカルブ	224.1	109.1	16	167.0	4
101	ベンチアバリカルブイソプロピル	382.2	180.0	36	116.1	20
102	ペンチオピラド	360.1	276.0	12	177.0	36
103	ペントキサゾン	371.1	285.9	16	354.1	4
104	ホキシム	299.1	77.2	40	129.0	8
105	ボスカリド	343.0	307.0	20	139.9	20
106	マンジプロパミド	412.1	328.1	12	356.0	8
107	ミルベメクチンA3	511.2	95.2	40	493.4	8
108	ミルベメクチンA4	525.3	507.3	8	109.3	32
109	メソミル	163.1	88.1	4	106.1	8
110	メソミルオキシム	106.0	58.2	12	59.2	55
111	メタベンズチアズロン	222.1	165.0	12	150.0	36
112	メチオカルブ	226.1	169.0	4	121.1	16
113	メチオカルブスルホキシド	242.1	185.0	8	122.1	28
114	メチオカルブスルホン	275.1	122.1	20	258.0	4
115	メトキシフェノジド	369.2	149.0	16	313.1	4
116	メパニピリム	224.1	77.2	44	106.1	24
117	メパニピリム代謝物	244.1	226.1	16	200.1	16
118	モノリニュロン	215.1	126.0	16	99.0	36
119	ラクトフェン	479.1	343.9	12	222.9	40
120	リニュロン	249.0	159.9	12	182.0	12
121	ルフェヌロン	511.0	158.0	20	141.0	55

イオン極性：ポジティブ
CE：コリジョンエネルギー

表 3　妥当性評価結果（不適合となる項目があったもの）

成分名	玄米									ほうれんそう										キャベツ								
			0.05ppm			0.01ppm						0.05ppm			0.01ppm							0.05ppm			0.01ppm			
	選択性	定量限界	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	総合評価	選択性	定量限界	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	総合評価	選択性	定量限界	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	総合評価
アザメチホス	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	○	182.5	3	5	172.7	4	4	×	○	○	80.3	4	9	82.8	3	8	○
アシベンゾラルS-メチル	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	○	97.9	4	6	100.5	8	8	○	○	○	84.6	3	3	97.7	5	11	○
アゾキシストロビン	○	○	104.2	3	2	105.6	3	3	○	○	○	99.4	4	3	100.3	2	3	○	○	○	88.9	2	2	92.6	1	4	○
イソキサフルトール	○	○	82.8	5	19	80.6	7	22	○	○	○	85.0	3	3	87.6	4	5	○	○	○	71.2	6	12	70.4	3	12	○
イナベンフィド	○	○	94.5	3	3	85.7	4	5	○	○	○	85.7	4	4	80.8	2	4	○	○	○	66.2	2	6	54.1	5	9	×
イプロバリカルブ	○	○	105.4	3	3	102.9	4	4	○	○	○	100.6	3	3	97.8	2	3	○	○	○	90.9	2	2	90.2	1	3	○
イマザリル	○	○	87.9	4	3	83.8	4	4	○	○	○	53.0	7	16	63.5	7	14	×	○	○	74.8	2	3	77.8	2	4	○
エトベンザニド	○	○	17.0	10	20	18.3	13	31	×	○	○	100.9	4	3	99.6	2	3	○	○	○	10.6	95	103	8.9	8	26	×
オキシカルボキシン	○	○	67.5	6	17	67.8	6	17	×	○	○	78.8	2	3	81.1	3	6	○	○	○	63.1	5	9	68.4	4	12	×
オリサストロビン	○	○	104.6	3	2	106.4	3	4	○	○	○	99.3	4	3	100.3	2	3	○	○	○	89.9	2	2	92.3	1	3	○
オリザリン	○	○	101.0	4	5	106.8	3	17	○	○	○	98.4	5	5	104.9	10	14	○	○	○	89.7	4	7	93.7	7	7	○
カルプロパミド	○	○	106.8	3	3	98.1	4	5	○	○	○	101.1	4	3	97.5	2	2	○	○	○	92.2	3	3	85.5	2	2	○
カルボフラン	○	○	114.6	4	5	112.0	4	5	○	○	○	121.8	6	6	119.0	3	4	×	○	○	109.6	3	4	111.8	2	6	○
クミルロン	○	○	106.2	4	3	101.7	3	4	○	○	○	101.2	4	3	98.6	2	3	○	○	○	90.1	3	2	88.5	2	4	○
クロチアニジン	○	○	97.3	4	3	98.7	3	5	○	○	○	93.5	3	3	94.0	2	3	○	○	○	54.0	6	8	50.3	4	8	×
クロフェンテジン	○	○	92.3	4	5	87.0	4	7	○	○	○	100.3	4	3	99.0	3	4	○	○	○	81.2	1	4	79.8	3	8	○
クロルフルアズロン	○	○	64.0	2	7	64.1	6	14	×	○	○	95.0	3	2	93.5	1	3	○	○	○	53.2	12	16	49.8	5	11	×
クロロクスロン	○	○	106.3	3	3	101.2	3	4	○	○	○	101.8	3	3	98.4	2	3	○	○	○	91.9	2	2	89.0	1	3	○
シアゾファミド	○	○	167.1	3	3	161.2	4	4	×	○	○	116.3	4	3	115.1	1	4	○	○	○	88.5	2	2	89.3	1	4	○
シクロエート	○	○	84.7	4	7	73.0	6	14	○	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	×	−	−	−	−	−	−	×
シプロジニル	○	○	103.8	3	2	105.0	2	3	○	○	○	99.3	4	3	101.5	3	3	○	○	○	88.1	2	2	92.8	3	2	○
ジメチリモール	○	○	99.4	3	3	97.5	2	3	○	○	○	88.1	3	3	88.9	2	4	○	○	○	71.3	2	7	72.0	1	10	○
ジメトモルフ	○	○	105.5	3	3	104.9	3	3	○	○	○	100.8	4	3	98.0	2	2	○	○	○	90.6	2	2	90.5	1	3	○
シラフルオフェン	×	×	−	−	−	−	−	−	×	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	×	−	−	−	−	−	−	×
スピロシンD	○	○	68.3	5	6	75.1	2	3	×	○	○	84.3	4	3	91.5	2	3	○	○	○	77.3	2	4	97.3	3	3	○
ダイムロン	○	○	106.5	3	2	103.6	4	5	○	○	○	100.3	3	3	99.2	2	3	○	○	○	90.0	2	2	89.8	1	3	○
チアベンダゾール	○	○	86.8	3	2	75.7	3	5	○	○	○	89.2	3	3	89.7	2	2	○	○	○	75.0	1	1	74.8	1	3	○
チオジカルブ	○	○	6.6	51	43	13.6	13	36	×	○	○	19.4	7	40	30.0	12	26	×	○	○	87.5	2	2	91.4	1	2	○
テブチウロン	○	○	103.5	4	3	102.8	3	4	○	○	○	97.2	3	3	100.5	2	3	○	○	○	87.8	2	2	92.2	1	3	○
トリクラミド	○	○	4.3	82	121	6.6	12	102	×	○	○	3.3	26	38	9.9	10	83	×	×	○	−	−	−	−	−	−	×
バーバン	×	×	−	−	−	−	−	−	×	○	○	104.1	6	10	94.7	14	19	○	○	×	−	−	−	−	−	−	×
ピラゾリネート	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	○	100.2	4	5	101.2	5	8	○	○	○	54.9	9	15	60.5	5	15	×
フルオピコリド	○	○	106.6	3	2	101.2	5	5	○	○	○	100.5	3	3	98.4	3	4	○	○	○	91.2	3	2	87.1	2	3	○
ベンチアバリカルブイソプロピル	○	○	106.3	3	2	102.0	4	5	○	○	○	100.7	4	3	98.5	4	3	○	○	○	91.5	2	2	89.9	2	4	○
ペントキサゾン	○	○	101.5	5	8	97.1	7	10	○	○	○	98.6	6	7	95.2	14	19	○	○	○	83.9	7	6	69.3	7	16	×
ホキシム	○	○	101.0	3	2	103.0	4	4	○	○	○	89.0	5	5	91.1	2	4	○	○	○	81.3	2	3	83.4	2	4	○
マンジプロパミド	○	○	106.5	3	3	104.1	3	4	○	○	○	101.6	4	3	97.9	4	4	○	○	○	90.5	2	2	90.8	3	3	○
ミルベメクチンA3	○	○	68.6	2	11	70.9	3	6	×	○	○	53.3	3	5	60.0	2	3	×	○	○	81.7	2	2	87.7	1	5	○
ミルベメクチンA4	○	○	66.5	7	9	67.9	3	7	×	○	○	81.5	4	3	80.2	1	5	○	○	○	76.4	2	2	80.6	2	5	○
メソミル	○	○	169.1	3	3	166.5	4	3	×	○	○	149.8	4	5	147.6	2	5	×	○	○	84.5	2	2	89.2	1	2	○
メチオカルブスルホキシド	○	○	101.6	4	11	99.9	3	9	○	○	○	97.3	4	3	100.0	2	2	○	○	○	47.5	5	8	53.8	1	8	×
メチオカルブスルホン	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	○	121.5	3	9	114.6	4	6	×	○	○	66.3	4	14	67.0	5	15	×
メトキシフェノジド	○	○	107.5	3	2	98.8	4	7	○	○	○	97.1	4	3	102.2	5	8	○	○	○	86.8	4	4	89.2	3	5	○
メパニピリム	○	○	105.5	3	2	103.6	4	8	○	○	○	100.1	4	3	100.1	1	3	○	○	○	90.9	2	2	88.3	3	2	○
リニュロン	○	○	104.9	5	4	101.0	3	5	○	○	○	98.6	4	3	97.7	3	5	○	○	○	89.6	3	3	90.0	2	4	○

選択性，定量限界欄：「○」は目標値に適合，「×」は目標値に不適合，「−」はブランク試料から検出されたため評価できなかったもの
真度，併行精度及び室内精度欄：網かけは目標値に不適合，「−」は選択性または定量限界が不適合のため評価しなかったもの
総合評価欄：「○」は評価項目すべてに適合，「×」は評価項目のうち不適合の項目があったもの

表3　妥当性評価結果（不適合となる項目があったもの）

成分名	ばれいしょ									トマト									オレンジ								
	選択性	定量限界	0.05ppm			0.01ppm			総合評価	選択性	定量限界	0.05ppm			0.01ppm			総合評価	選択性	定量限界	0.05ppm			0.01ppm			総合評価
			真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)				真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)				真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	真度(%)	併行精度(%)	室内精度(%)	
アザメチホス	○	○	109.8	3	6	113.1	4	9	○	○	○	87.8	5	15	84.0	3	12	○	○	○	82.0	11	14	84.8	2	12	○
アシベンゾラルS-メチル	○	○	92.2	3	4	98.7	6	7	○	○	○	86.8	4	4	92.3	5	10	○	○	○	85.4	3	5	93.6	10	8	○
アゾキシストロビン	○	○	94.5	4	3	97.4	4	3	○	○	○	93.2	3	2	94.0	2	3	○	○	○	47.4	5	6	55.5	0	1	×
イソキサフルトール	○	○	81.5	4	5	81.0	5	6	○	○	○	77.6	4	6	74.3	4	4	○	○	○	54.5	12	17	54.9	3	16	×
イナベンフィド	○	○	71.2	6	6	53.2	7	8	×	○	○	79.8	3	5	62.6	7	10	×	○	○	72.1	3	4	65.7	3	5	×
イプロバリカルブ	○	○	96.5	3	3	94.4	6	5	○	○	○	94.8	3	2	90.7	3	3	○	○	○	53.9	1	4	51.4	1	3	×
イマザリル	○	○	86.1	4	3	83.7	5	7	○	○	○	84.6	4	4	81.8	3	5	○	×	−	−	−	−	−	−	−	×
エトベンザニド	○	○	12.1	11	20	18.5	5	17	×	○	○	6.8	13	30	6.4	24	38	×	○	○	49.5	30	24	53.1	8	13	×
オキシカルボキシン	○	○	72.2	4	5	72.2	4	4	○	○	○	69.1	5	9	69.2	4	4	×	○	○	59.2	9	19	61.5	3	18	×
オリサストロビン	○	○	94.8	4	3	97.7	4	4	○	○	○	94.1	3	2	95.4	3	3	○	○	○	24.5	2	3	27.2	1	3	×
オリザリン	○	○	91.3	8	7	101.0	9	8	○	○	○	88.3	5	4	90.6	10	8	○	○	○	60.1	4	7	65.4	5	11	×
カルプロパミド	○	○	96.4	4	3	92.0	5	5	○	○	○	95.7	2	2	87.9	4	4	○	○	○	64.8	2	4	57.6	2	6	×
カルボフラン	○	○	103.8	2	3	103.4	6	6	○	○	○	101.7	3	3	98.8	5	5	○	○	○	98.1	2	6	98.5	2	4	○
クミルロン	○	○	95.9	4	3	93.8	6	6	○	○	○	95.8	2	2	88.7	4	3	○	○	○	71.6	1	4	68.5	2	3	×
クロチアニジン	○	○	91.2	3	3	93.1	5	4	○	○	○	89.9	3	3	86.0	2	3	○	×	−	−	−	−	−	−	−	×
クロフェンテジン	○	○	41.2	19	29	44.5	11	18	×	○	○	80.0	4	6	73.7	5	7	○	○	○	50.7	5	24	43.3	11	26	×
クロルフルアズロン	○	○	60.0	6	7	63.5	5	5	×	○	○	54.3	4	11	47.8	10	17	×	○	○	84.3	9	7	86.8	3	6	○
クロロクスロン	○	○	96.2	4	3	90.8	6	6	○	○	○	97.1	2	2	91.5	3	3	○	○	○	17.0	2	2	10.8	6	7	×
シアゾファミド	○	○	101.2	3	3	101.8	4	4	○	○	○	95.5	3	2	91.6	2	4	○	○	○	52.7	2	5	54.6	2	6	×
シクロエート	×	×	−	−	−	−	−	−	×	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	×	−	−	−	−	−	−	×
シプロジニル	○	○	9.3	82	114	21.6	24	66	×	○	○	92.6	3	3	96.3	3	3	○	○	○	90.8	1	4	92.7	3	3	○
ジメチリモール	○	○	3.2	117	130	8.6	39	83	×	○	○	84.6	2	2	82.8	2	4	○	○	○	83.6	2	4	81.3	2	3	○
ジメトモルフ	○	○	96.3	3	3	95.4	4	4	○	○	○	94.4	3	2	89.7	3	3	○	○	○	40.3	1	4	41.4	0	5	×
シラフルオフェン	○	○	59.4	7	13	69.5	7	10	×	○	×	−	−	−	−	−	−	×	○	×	−	−	−	−	−	−	×
スピロシンD	○	○	81.1	4	5	95.3	4	4	○	○	○	82.8	4	4	89.5	4	3	○	○	○	74.8	2	4	81.1	2	3	○
ダイムロン	○	○	96.3	3	3	93.6	5	4	○	○	○	94.8	2	2	90.5	3	4	○	○	○	11.9	3	4	8.0	1	35	×
チアベンダゾール	○	○	32.2	32	51	16.9	13	59	×	○	○	80.4	3	3	73.1	2	3	○	×	−	−	−	−	−	−	−	×
チオジカルブ	○	○	92.1	4	3	95.3	4	4	○	○	○	91.4	3	2	91.5	2	3	○	○	○	84.9	2	3	85.9	2	3	○
テブチウロン	○	○	93.8	4	3	94.4	4	4	○	○	○	92.5	2	2	92.5	2	2	○	○	○	69.9	1	3	71.5	1	2	×
トリクラミド	○	○	1.1	34	149	4.3	16	155	×	○	○	0.9	20	156	4.3	13	155	×	○	○	1.6	23	35	6.7	12	30	×
バーバン	○	○	93.5	4	4	90.4	11	17	○	○	○	96.1	7	5	89.2	8	14	○	○	×	−	−	−	−	−	−	×
ピラゾリネート	○	○	65.8	5	11	66.4	6	9	×	○	○	58.7	8	15	58.2	5	7	×	○	○	53.1	13	18	57.1	5	11	×
フルオピコリド	○	○	97.2	3	3	94.4	5	5	○	○	○	95.3	3	3	88.8	3	4	○	○	○	25.5	15	14	19.3	5	6	×
ベンチアバリカルブイソプロピル	○	○	96.8	4	3	93.0	6	6	○	○	○	94.6	3	3	91.9	4	3	○	○	○	8.2	2	3	5.2	8	11	×
ペントキサゾン	○	○	95.4	7	7	84.1	19	22	○	○	○	96.4	5	6	92.2	6	9	○	○	○	91.6	5	6	89.5	4	13	○
ホキシム	○	○	88.7	3	3	92.2	5	5	○	○	○	78.7	4	7	77.7	5	7	○	○	○	52.7	5	17	54.4	8	13	×
マンジプロパミド	○	○	96.4	3	3	95.9	5	5	○	○	○	95.4	3	2	91.8	3	3	○	○	○	48.6	17	15	45.4	3	3	×
ミルベメクチンA3	○	○	87.9	4	3	95.5	4	3	○	○	○	91.8	2	2	90.3	3	4	○	○	○	85.5	2	3	88.1	2	2	○
ミルベメクチンA4	○	○	82.1	4	5	87.8	5	4	○	○	○	86.5	3	3	78.3	6	5	○	○	○	76.2	2	4	75.8	2	4	○
メソミル	○	○	90.5	3	3	91.8	4	4	○	○	○	87.1	3	2	87.7	2	3	○	○	○	89.9	2	5	90.7	2	3	○
メチオカルブスルホキシド	○	○	91.4	3	3	93.9	4	5	○	○	○	83.4	4	4	83.7	2	2	○	○	○	83.3	5	8	86.6	1	5	○
メチオカルブスルホン	○	○	89.1	4	8	91.3	6	9	○	○	○	71.7	5	15	65.3	4	11	×	○	○	62.2	19	25	67.9	3	21	×
メトキシフェノジド	○	○	96.4	3	5	104.3	6	5	○	○	○	97.5	3	3	89.9	3	4	○	○	○	12.0	8	6	16.9	6	8	×
メパニピリム	○	○	38.4	24	74	42.0	19	63	×	○	○	93.4	3	3	93.6	5	5	○	○	×	−	−	−	−	−	−	×
リニュロン	○	○	95.1	4	3	97.9	6	5	○	○	○	93.5	3	2	92.7	3	2	○	○	○	47.9	6	7	52.9	2	7	×

選択性，定量限界欄：「○」は目標値に適合，「×」は目標値に不適合，「－」はブランク試料から検出されたため評価できなかったもの
真度，併行精度及び室内精度欄：網かけは目標値に不適合，「－」は選択性または定量限界が不適合のため評価しなかったもの
総合評価欄：「○」は評価項目すべてに適合，「×」は評価項目のうち不適合の項目があったもの

4　まとめ

(1) 新たに検討したGC-MS/MS及びLC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法のうち，LC-MS/MS測定についてMS/MS条件を最適化し，MS内部の汚染を抑制する目的で注入量について検討したところ，分析に必要な感度及び精度を得られたことから，注入量を1μLとした。

(2) LC-MS/MS測定対象121成分について妥当性評価を実施した結果，玄米で105成分，ほうれんそうで111成分，キャベツで108成分，ばれいしょで109成分，トマトで112成分，オレンジで89成分が評価基準に適合した。

文　　献

1）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

2）厚生労働省告示第340号：食品，添加物等の規格基準，昭和34年

3）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

4）水口竜人，小澤祐子，由田洋一，新家薫子，砺波和子：LC-MS/MSを用いた農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について（第1報），石川県保健環境センター研究報告書，**52**，26-44（2015）

5）水口竜人，小澤祐子，由田洋一，新家薫子，砺波和子：LC-MS/MSを用いた農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について（第2報），石川県保健環境センター研究報告書，**54**，1-11（2017）

6）小澤祐子，竹田正美，萩原明香，水口竜人：GC-MSを用いた農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について，石川県保健環境センター研究報告書，**54**，21-37（2017）

7）竹田正美，小澤祐子，細川明香，山森泰大：GC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価，石川県保健環境センター研究報告書，**56**，17-25（2019）

8）秋山由美，矢野美穂，三橋隆夫，武田信幸，辻正彦：固相抽出法を用いた農産物中残留農薬のGC/MSによる多成分一斉分析，食品衛生学雑誌，**37**，351-362（1996）