

# 残留農薬分析業務における分析法の検討

## 希釈の効果をを用いた LC-MS/MS による茶中の残留農薬一斉試験法

山本謙吾\*<sup>1</sup>, 友成真菜\*<sup>1</sup>, 金丸正\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター農薬検査部

高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) を用いた茶中の 56 農薬の残留農薬一斉試験法を検討した。茶にはカフェイン等の妨害成分が多く含まれているため、LC-MS/MS 測定への悪影響が大きいという問題があった。そこで、塩析負荷量の減少および試験溶液量の増加による希釈倍率の拡大、C18 ミニカラムの省略、GC/PSA から GC/NH<sub>2</sub> ミニカラムへの変更、ならびにシリカゲルミニカラムの追加を検討した。その結果、通知一斉試験法に対して、夾雑成分を低減させ、LC-MS/MS への悪影響を回避するとともに、分析対象農薬の同時分析および拡大を図ることができた。厚生労働省通知の「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」に基づき試験法の妥当性評価を行ったところ、53 農薬がガイドラインに示された目標値等に適合していることを確認した。

Keywords : 残留農薬, 茶, 妥当性評価, 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計, 一斉試験法

### 結 言

独立行政法人農林水産消費安全技術センター農薬検査部農薬実態調査課では、農林水産省の指示に基づき、国内産農産物における農薬の使用状況および残留状況について調査を行っている。調査の特徴としては、農薬を適正に使用した農産物に対して、農薬がどの程度残留しているかどうかを把握するために、定量限界値以上を正確に分析することが求められている。農産物に使用される農薬は、作物や栽培地域によって異なることから、調査においては、多くの農薬を効率的に分析することが必要であり、同時分析法は最重要な手法となっている。

令和 4 年度、茶の調査を実施するにあたり、厚生労働省通知一斉試験法<sup>1)</sup>の導入を検討したが、次の 3 つの課題を解決する必要があった。通知一斉試験法は、①基準値レベルでの妥当性確認をしており、低濃度での妥当性確認をする必要があること、②国内で茶の栽培に使用することができる農薬のうち、45 農薬 (代謝物の妥当性確認が出来ていないものを除く。) を対象とするが、同時分析を保証していないこと、③精製が不十分であり、カフェイン等の妨害成分の影響により、LC-MS/MS 測定への悪影響が大きいこと、から通知一斉試験法を参考とする改良法を検討した。

改良法については、「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について」<sup>2, 3)</sup> (以下、ガイドライン) に基づき、妥当性評価を行ったのでその結果を報告する。

### 材料および方法

#### 1. 試験室

農薬検査部農薬実態調査課

#### 2. 対象農薬

国内で茶の栽培に使用することができる農薬のうち、通知一斉試験法で分析できる可能性がある、アクリナトリン、アセタミプリド、アゾキシストロビン、イソキサチオン、イミダクロプリド、エチプロール、エトキサゾール、エトフェンプロックス、クレソキシムメチル、クロチアニジン、クロマフェノジド、クロラントラニリプロール、クロルピリホス、クロルフェナピル、シアントラニリプロール、ジウロン、ジエトフェンカルブ、シエノピラフェン、ジフェノコナゾール、ジフルベンズロン、シメコナゾール、シラフルオフエン、スピノサド、ダイアジノン、チアクロプリド、チアメトキサム、テトラコナゾール、テブコナゾール、テブフェノジド、テブフェンピラド、テフルベンズロン、トリフルミゾール、トリフロキシストロビン、トルフェンピラド、ビフェントリン、ピラクロストロビン、ピラフルフェンエチル、ピ

リダベン, ピリプロキシフェン, ピリベンカルブ, フェントエート, フェンピロキシメート, フェンブコナゾール, フェンプロパトリン, ブプロフェジン, フルアジナム, フルバリネート, フルフェノクスロン, フルベンジアミド, プロバルギット, プロフェノホス, ボスカリド, ミクロブタニル, メチダチオン, メトキシフェノジド, ルフェヌロンの 56 農薬を検討対象とした。

### 3. 試料および添加濃度

#### 3.1. 試料

対象農薬が検出されないことを確認したせん茶 (以下, ブランク試料) を用いた。

#### 3.2. 添加濃度

0.02 mg/kg および 1 mg/kg の 2 濃度とした。ただし, LC-MS/MS においてイオン化しにくかったアクリナトリン, クロルピリホス, クロルフェナピル, シアントラニリプロール, テフルベンズロン, フルアジナム, フルバリネート, ルフェヌロンの 8 農薬については, 0.3 mg/kg および 1 mg/kg の 2 濃度とした。

### 4. 試薬および器具

#### 4.1. 標準品

農薬標準品:アクリナトリン, クロルピリホス, シアントラニリプロール, テフルベンズロン, ピラフルフェンエチル, フルアジナム, フルバリネート, プロバルギットおよびルフェヌロンは富士フィルム和光純薬製の, クロルフェナピル, ピリベンカルブおよびピリベンカルブ代謝物は林純薬製の, 残留農薬試験用を用いた。各農薬標準品をアセトニトリルで溶解して 500 µg/mL の標準原液を調製した。それ以外の農薬は特注農薬混合標準溶液 (林純薬工業株式会社製) を用いた。

添加回収試験用および検量線用標準液:標準原液および特注農薬混合標準溶液をアセトニトリルで適宜希釈し, 混合して調製した。

内標準品:リン酸トリフェニルは, 富士フィルム和光純薬製の和光一級を用いた。アセトンで溶解して 100 µg/mL の内標準原液を調製した。

内標準液:内標準原液をアセトン/n-ヘキサン (1:1) で希釈して, 1 µg/mL に調製した。

#### 4.2. 試薬

アセトニトリル (残留農薬試験用および液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) 用), アセトン (残留農薬試験用), n-ヘキサン (残留農薬試

験用), メタノール (液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) 用), 塩化ナトリウム (残留農薬試験用), リン酸水素二カリウム (特級), リン酸二水素カリウム (特級), 酢酸アンモニウム溶液 (高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用) およびケイソウ土 (セライト545) を使用した。水は超純水製造装置 (Merck Millipore製) で製造した超純水を使用した。

### 4.3. 調製試薬

0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0): リン酸水素二カリウム 52.7 g およびリン酸二水素カリウム 30.2 g を量り採り, 水約 500 mL に溶解し, 1 mol/L 水酸化ナトリウムまたは 1 mol/L 塩酸を用いて pH 7.0 に調製した後, 水を加えて 1 L とした。

### 4.4. ろ紙

桐山ロート用ろ紙 No.5A-60

### 4.5. 固相抽出ミニカラム

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムは, Waters 製 Sep-Pak Vac C18 (1000 mg) (以下, C18 ミニカラム) を, グラファイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムは, GL Science 製 InertSep GC/PSA (500 mg/500 mg) (以下, GC/PSA ミニカラム) を, グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムは, Sigma-Aldrich 製 ENVI-Carb/LC-NH2 (500 mg/500 mg) (以下, GC/NH2 ミニカラム) を, シリカゲルミニカラムは, Waters 製 Sep-Pak Vac Silica (500 mg) を使用した。C18 および GC/NH2 ミニカラムはアセトニトリル 10 mL で, GC/PSA ミニカラムはアセトニトリル/トルエン (3:1) 10 mL で, シリカゲルミニカラムは溶出時に使用するアセトン/n-ヘキサン 10 mL でコンディショニングしたものをを用いた。

### 4.6. メンブレンフィルター

アドバンテック東洋製 DISMIC-13HP (孔径 0.2 µm, 直径 13 mm, 親水性 PTFE)

### 5. 装置

#### 5.1. ホモジナイザー

日本精機製作所製 エースホモジナイザー

#### 5.2. 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計

LC 部: Waters 製 ACQUITY UPLC System

MS 部: Waters 製 ACQUITY TQD

## 6. 前処理方法

### 6.1. 抽出

図1の試験法フローチャートに従い、水を加えて膨潤させた試料から農薬をアセトニトリルで抽出し、抽出液に塩化ナトリウム、0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH7.0) およびアセトニトリルを加えて振とうしたのち、水層を分離除去した。

添加回収試験は、ホモジナイザー用容器に採取した試料に添加回収試験用標準液を添加し 30 分放置した後に抽出を開始した。

### 6.2. 精製

GC/NH2 ミニカラムおよびシリカゲルミニカラムで精製し、アセトニトリルに溶解させメンブレンフィルター処理したものを試験溶液とした。

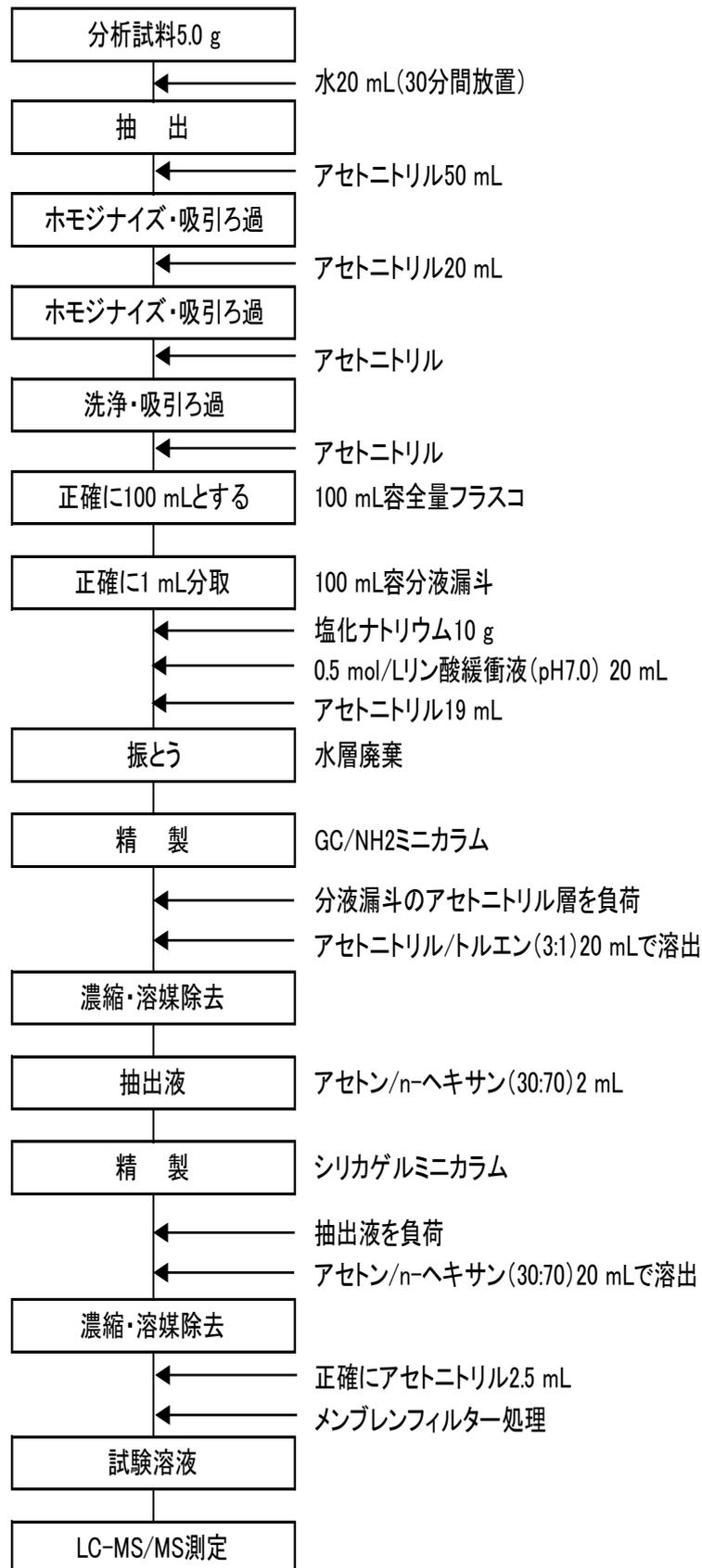


図1. LC-MS/MSによる一斉試験法(茶)フローチャート

## 7. 測定条件

LC-MS/MSによる各農薬の測定イオンおよび測定条件は、表1から表3のとおりとした。

表1. 測定イオン

農薬名	保持時間 (min)	測定 モード	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)
アクリナトリン	16.4	+	559 > 208	559 > 181
アセタミプリド	5.8	+	223 > 126	223 > 90
アゾキシストロビン	10.2	+	404 > 372	404 > 344
イソキサチオン	13.2	+	314 > 105	314 > 97
イミダクロプリド	5.0	+	256 > 209	256 > 175
エチプロール	10.3	+	397 > 351	397 > 255
エトキサゾール	15.6	+	360 > 141	360 > 304
エトフェンプロックス	17.6	+	394 > 177	394 > 135
クレソキシムメチル	12.4	+	314 > 116	314 > 131
クロチアニジン	5.1	+	250 > 169	250 > 132
クロマフェノジド	11.3	+	395 > 175	395 > 339
クロラントラニリプロール	9.7	+	484 > 453	484 > 286
クロルピリホス	15.2	+	350 > 198	352 > 200
クロルフェナビル	13.9	-	349 > 131	349 > 81
シアントラニリプロール	8.7	+	475 > 444	475 > 286
ジウロン	9.5	+	233 > 72	233 > 160
ジエトフェンカルブ	10.1	+	268 > 226	268 > 124
シエノピラフェン	15.7	+	394 > 310	394 > 254
ジフェノコナゾール	13.3	+	406 > 251	406 > 337
ジフルベンズロン	11.9	+	311 > 158	311 > 141
シメコナゾール	11.3	+	294 > 70	294 > 73
シラフルオフェン	18.7	+	426 > 287	426 > 168
スピノシンA	17.2	+	732 > 142	732 > 98
スピノシンD	17.7	+	747 > 142	747 > 98
ダイアジノン	12.7	+	305 > 169	305 > 153
チアクロプリド	6.8	+	253 > 126	253 > 90
チアメトキサム	3.8	+	292 > 211	292 > 181
テトラコナゾール	11.3	+	372 > 159	372 > 70
テブコナゾール	12.3	+	308 > 70	308 > 125
テブフェノジド	11.9	+	353 > 297	353 > 105
テブフェンピラド	14.4	+	334 > 117	334 > 145
テフルベンズロン	14.8	-	379 > 339	379 > 196
トリフルミゾール	13.8	+	346 > 278	346 > 73
トリフルミゾール代謝物	11.3	+	295 > 73	295 > 278
トリフロキシストロビン	13.7	+	409 > 186	409 > 145
トルフェンピラド	14.7	+	384 > 197	384 > 91
ピフェントリン	17.6	+	440 > 181	440 > 166
ピラクロストロビン	13.0	+	388 > 194	388 > 163
ピラフルフェンエチル	12.6	+	413 > 339	413 > 253
ピリダベン	16.3	+	365 > 309	365 > 147
ピリプロキシフェン	15.2	+	322 > 96	322 > 227

ピリベンカルブ	11.2	+	362 > 239	362 > 207
ピリベンカルブ代謝物	10.4	+	362 > 122	362 > 239
フェントエート	12.3	+	321 > 247	321 > 163
フェンピロキシメート	15.9	+	422 > 366	422 > 214
フェンブコナゾール	11.6	+	337 > 70	337 > 125
フェンプロパトリン	15.8	+	350 > 125	367 > 125
ブプロフェジン	14.6	+	306 > 201	306 > 106
フルアジナム	13.8	-	463 > 398	463 > 416
フルバリネート	16.7	+	503 > 181	503 > 208
フルフェノクスロン	15.5	+	489 > 158	489 > 141
フルベンジアミド	12.1	-	681 > 254	681 > 274
プロパルギット	15.5	+	368 > 231	368 > 175
プロフェノホス	14.1	+	375 > 305	373 > 303
ボスカリド	10.5	+	343 > 307	343 > 140
ミクロブタニル	10.8	+	289 > 70	289 > 125
メチダチオン	9.8	+	303 > 145	303 > 85
メトキシフェノジド	10.8	-	367 > 149	367 > 105
ルフェヌロン	14.9	-	509 > 175	509 > 326

表 2. 測定条件

LC部	:	Waters製 ACQUITY UPLC System
MS部	:	Waters製 ACQUITY TQD
カラム	:	Wako製 Wakopak Ultra C18-2 内径2.1 mm, 長さ100 mm, 2 μm
流量	:	0.353 mL/min
カラム温度	:	40 °C
注入量	:	2 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
イオン化法	:	エレクトロスプレーイオン化法 (ESI+, ESI-)
測定法	:	多重反応モニタリング法 (MRM)
イオン源温度	:	150 °C
脱溶媒ガス温度	:	400 °C
脱溶媒ガス流量	:	800 L/hr

表 3. グラジエント条件

時間(分)	0	0.25	6.5	7.0	18.0	22.0
A 液(%)	85	85	55	40	1	1
B 液(%)	15	15	45	60	99	99

## 8. 妥当性評価

### 8.1. 枝分かかれ試験

ガイドラインに示された実験例に基づき、各濃度の添加回収試験をそれぞれ2併行で、異なる実施日または実施者で5回繰り返した。

### 8.2. 選択性の確認

ブランク試料を6. 前処理方法に従って調製した試験溶液（以下、ブランク試料溶液）について、LC-MS/MSで測定し、対象農薬の定量を妨害するピークの有無を確認した。

### 8.3. 検量線の直線性の確認

対象農薬を混合した検量線用標準液（0.0002, 0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 および 0.1 µg/mL）を LC-MS/MS に注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積から検量線を作成した。各対象農薬の検量線について、相関係数（r）が 0.995 以上であることをもって、検量線の直線性を確認した。

### 8.4. 検出限界および定量限界の確認

定量限界の目標値を 0.02 mg/kg、検出限界の目標値を 0.01 mg/kg とした。また、イオン化しにくかった 8 農薬については、残留農薬基準値を考慮し、定量限界の目標値を 0.3 mg/kg、検出限界の目標値を 0.1 mg/kg とした。

マトリックス添加標準液を測定して得られたピークの高さ(S)とピーク近傍のノイズ(N)の高さから S/N 比 3 相当および 10 相当の濃度を求め、試料中濃度換算したものをそれぞれ検出限界および定量限界とした。検出限界および定量限界の算出式を以下に示す。

・検出限界 =  $3 \times (\text{ノイズの最大と最小の幅} \times 1/2) \times \text{標準液濃度} / \text{標準液ピーク高さ} \times 1 / \text{試験法における濃縮倍率}$

・定量限界 =  $10 \times (\text{ノイズの最大と最小の幅} \times 1/2) \times \text{標準液濃度} / \text{標準液ピーク高さ} \times 1 / \text{試験法における濃縮倍率}$

### 8.5. 真度および精度の確認

ガイドラインに従い、各濃度について真度（回収率）、併行精度および室内精度が表 4 の目標値を満たすかどうかを確認した。

表 4. ガイドラインに示された真度および精度の目標値

濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD %)	室内精度 (RSD %)
≤0.001	70~120	30 >	35 >
0.001 < ~ ≤0.01	70~120	25 >	30 >
0.01 < ~ ≤0.1	70~120	15 >	20 >
0.1 <	70~120	10 >	15 >

## 結果および考察

### 9. 改良法における各検討

#### 9.1. 測定およびグラジエント条件

農薬実態調査課では、通知一斉試験法を分析する場合、通知一斉試験法に例示されている条件よりも高速かつ高分離能で分析できる坂部ら<sup>4)</sup>によるUHPLC条件で測定を行っている。今回、この条件で検討したところ、5~8分の間に農薬が集中し、多数のイオンを同時に測定する必要があり、感度が低下した。このため、坂部らの条件よりもグラジエントの勾配を緩やかにし、表3のとおり設定した。その結果、各農薬を分離させることで妥当性評価を行うための十分な感度を得ることができた。

#### 9.2. 希釈の効果

通知一斉試験法では、夾雑成分の非常に多い茶に対する精製が不十分であるため、LC-MS/MS測定におけるイオン化阻害や機器汚染による感度低下を生じやすいなどの問題点があり、改良の必要性があった。そこで、精製工程の検討の前段階において、最も簡単に妨害成分による悪影響を低減できる方法として、希釈率を上げることにした。通知一斉試験法によるGC/PSAミニカラムでは、大量の色素が除去できずに溶出し、試験溶液に色素が残ることから、負荷する色素等夾雑成分の量そのものの低減を図った。具体的には、アセトニトリル100 mLから5 mLを分取して塩析を行っているが、1 mLに変更した。また、検量線の最小濃度および検出限界の目標値から算出して試験溶液の量を1 mLから2.5 mLに変更し、全体として通知一斉試験法よりも12.5倍希釈した。その結果、希釈の効果により、色素は溶出せずに試験溶液は無色透明に改善された。

### 9.3. C18 ミニカラム

通知一斉試験法では、C18 ミニカラムにより脂質等の低極性物質を除去する工程があり、溶出確認として、添加回収試験を実施した。方法は、アセトニトリルで調製した 0.005 µg/mL の標準液 20 mL を C18 ミニカラムに負荷し、通知一斉試験法の条件により溶出させて乾固後、アセトニトリル 2 mL に溶解させた溶液を LC-MS/MS で測定とした。各ミニカラムの回収率に対しては、改良法がガイドラインを満たすために、80 %以上を目標とした。表 7 に示すとおり、シメコナゾール 13.6 %、スピノシン A 0.0 %、スピノシン D 0.0 %、テブコナゾール 4.9 % およびトリフルミゾール 76.2 % の回収率が 80 %未満であった。この結果から C18 ミニカラムでの精製により 5 成分がガイドラインを満たさない可能性があり、C18 ミニカラムを省略できるかどうかを検討した。文部科学省の食品成分データベース<sup>5)</sup>による各作物の脂質含量および試験溶液中の脂質濃度を表 6 に示した。えだまめ、スイートコーン、ほうれんそう等に対する通知一斉試験法では、C18 ミニカラムによる脂質の除去を行っていない。脂質が除去されずにすべて残留すると仮定した場合、各試験溶液中の脂質濃度は、えだまめ 0.062 g/mL、スイートコーン 0.017 g/mL、およびほうれんそう 0.004 g/mL であり、9.2. 希釈の効果によるせん茶 0.00094 g/mL および玉露 0.00082 g/mL は非常に小さい値であった。この結果から、茶中の脂質による悪影響を考慮する必要はないと判断し、改良法においては C18 ミニカラムを省略することにした。

### 9.4. グラファイトカーボンおよび陰イオン交換ミニカラム

通知一斉試験法では、GC/PSA ミニカラムによる色素や有機酸を除去する工程があり、溶出確認として、添加回収試験を実施した。方法は、アセトニトリル/トルエン(3:1)で調製した 0.05 µg/mL の標準液 2 mL を GC/PSA ミニカラムに負荷し、通知一斉試験法の条件により溶出させて乾固後、アセトニトリル 2 mL に溶解させた溶液を LC-MS/MS で測定とした。表 7 に示すとおり、シアントラニプロール 73.9 %、スピノシン A 70.8 %、スピノシン D 71.5 % およびフルアジナム

0.0 % の回収率が 80 %未満であり、4 成分がガイドラインを満たさない可能性があった。そこで、GC/PSA ミニカラムよりも精製効果が弱い GC/NH<sub>2</sub> ミニカラムに変更することで 4 成分の回収率が改善できるかどうかを確認するために、添加回収試験を実施した。方法は GC/PSA ミニカラム時と同様とした。その結果、全ての対象農薬について、回収率が 80 %以上となった。GC/NH<sub>2</sub> ミニカラムは精製効果が弱くなるが、9.2. 希釈の効果により通知一斉試験法よりも夾雑成分を低減させていること、およびガイドラインを満たす可能性のある農薬が拡大することから、GC/NH<sub>2</sub> ミニカラムに変更することにした。

### 9.5. シリカゲルミニカラム

#### 9.5.1 溶出確認

通知一斉試験法では、茶の主要な妨害成分であるカフェインの除去は難しいことが分かっている。そこで、岩屋ら<sup>6)</sup>によるカフェイン除去を参考とし、高極性の物質をよく吸着し、汎用性のあるシリカゲルミニカラムによる精製の追加を検討するため、アセトン/n-ヘキサンによる対象農薬の溶出確認として、添加回収試験を実施した。方法は、各アセトン/n-ヘキサン(15:85, 20:80, 25:75, 30:70 および 35:65)で調製した 0.05 µg/mL の標準液 2 mL をシリカゲルミニカラムに負荷し、対応したアセトン/n-ヘキサンの混合液 20 mL で溶出させて乾固後、アセトニトリル 2 mL に溶解させた溶液を LC-MS/MS で測定とした。表 7 に示すとおり、アセトン/n-ヘキサン(15:85)では、アセタミプリド 0.4 %、イミダクロプリド 0.4 %、エチプロール 69.3 %、クロチアニジン 3.2 %、チアクロプリド 1.4 %、チアメトキサム 0.0 %、フェンブコナゾール 25.7 % およびマイクロブタニル 77.2 % の回収率が 80 %未満であった。アセトン/n-ヘキサン(20:80)ではアセタミプリド 63.0 %、イミダクロプリド 68.5 %、チアクロプリド 77.1 % およびチアメトキサム 0.0 % の回収率が 80 %未満であった。アセトン/n-ヘキサン(25:75)では、チアメトキサム 20.7 % の回収率が 80 %未満であり、アセトン/n-ヘキサン(30:70)および(35:65)では、すべての対象農薬が 80 %以上の回収率であった。

#### 9.5.2 カフェイン除去効果

アセトン/n-ヘキサンにおけるシリカゲルミニ

カラムのカフェイン除去効果の確認として、茶からの抽出液を用いて、GC/MSを用いた内標準法によりカフェイン量を比較した。シリカゲルミニカラムの追加は、山口<sup>7)</sup>を参考にしてGC/NH2ミニカラムの後とした。茶の抽出液は、図1の試験法フローチャートに従い、各アセトン/n-ヘキサンに変更してシリカゲルミニカラムで処理して乾固後、内標準液 2.5 mL に溶解させたものをGC/MS 試験溶液とした。GC/MS の測定条件は、通知一斉試験法によるものとし、カフェイン(*m/z* 194)とリン酸トリフェニル(*m/z* 326)の面積比(以下、カフェイン比)を求めた。シリカゲルミニカラムで無処理のカフェイン比を 100 として、各アセトン/n-ヘキサンにおけるカフェイン残量の割合(%)を表5に示した。その結果、アセトン/n-ヘキサン(15:85)ではカフェイン残量の割合が 3.7% であり、強い除去効果がみられたが、その他のアセトン/n-ヘキサンでは、除去効果が期待できなかった。

表 5. 各アセトン/n-ヘキサンのカフェイン除去効果

アセトン/n-ヘキサン (比)	カフェイン残量の割合 (%)
無処理	100
(15:85)	3.7
(20:80)	84.5
(25:75)	94.5
(30:70)	95.2
(35:65)	95.4

### 9.5.3 着色挙動確認

次に、カフェイン以外の夾雑成分に対する精製の効果として、アセトン/n-ヘキサンにおけるシリカゲルミニカラム内の着色挙動を比較した。方法は、9.5.2 で使用したミニカラムを目視により確認した。その結果の一部を図2に示した。アセトン/n-ヘキサン(35:65)では着色がミニカラムの最下層まで達しており、夾雑成分がミニカラムから溶出したが、それ以外のアセトン/n-ヘキサンについては、着色はミニカラム内に留まっていた。着色挙動による精製効果および 9.5.1 溶出確認の結果により、カフェインの除去はできないが、その他

の夾雑成分を除去できたアセトン/n-ヘキサン(30:70) 20 mL によるシリカゲルミニカラムの精製を追加することとした。

なお、シリカゲルミニカラムの製造日からの経過期間によるロット間差がみられ、カラム内の着色挙動が異なる事例がみられた。そのため、細かい溶出画分による条件設定では改良法の頑健性を損なう可能性があるため、溶出液量 20 mL に限定した溶出確認および着色挙動確認の実施にとどめた。



図 2. シリカゲルにおける着色の挙動

### 9.5.4 溶解性の差による精製効果

茶を用いた GC/NH2 ミニカラムからの溶出液の乾固物に対してアセトン/n-ヘキサン(30:70) 2 mL で溶解しようとしたところ、ナスフラスコの表面に固着して溶解しない残留物があつた。齊藤ら<sup>8)</sup>によると、大量に含まれるタンニン等の高極性の夾雑成分がアセトニトリル/トルエン(3:1)に溶解せず、固着したことを述べており、山口<sup>7)</sup>によるアセトン/n-ヘキサン(15:85)においても同様の現象がみられている。上記現象は、置換溶媒に対する溶解性の差により、一部の夾雑成分が溶解できなくなり、その夾雑成分が GC/PSA またはシリカゲルミニカラムでろ過されるため、精製効果の一つになっていると推察された。改良法では、アセトニトリル/トルエン(3:1)への置換工程を省略しているが、アセトン/n-ヘキサン(30:70)への置換時において、同様の現象が起り、通知一斉試験法と同等の精製効果があつた。これら固着した残留物については、超音波処理により溶液中に回収し、シリカゲルミニカラムに負荷することでもろ過された。

### 9.6. メンブレンフィルター

シリカゲルミニカラム精製後、溶媒を濃縮・除

去し、茶の残留物にアセトニトリル 2.5 mL を加えて溶解させた溶液については、目視による析出物の確認はできなかったが、LC-MS/MS への汚染等を回避し、良好な状態で継続的に分析ができるように維持するために、孔径の小さい 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター処理の追加を検討した。目詰まりせずに通液を確認できたため、メンブランフィルター処理を追加した。

### 9.7 予備試験による添加回収試験

改良法について、茶の夾雑成分による影響を確認するために、予備試験として、添加回収試験 (1 mg/kg) を実施した。参考として、アセトン/n-ヘキサン(25:75)による添加回収試験も実施した。回収率については、ガイドラインを満たす 70 ~120 % を目標とした。表 7 に示すとおり、改良法では、チアメトキサム 40.1 % およびフルバリネート 63.7 % の回収率が 70 % 未満であった。アセトン/n-ヘキサン(25:75)では、シエノピラフェン 68.1 %、チアメトキサム 8.8 %、フルアジナム 46.2 % およびフルバリネート 25.3 % の回収率が 70 % 未満であり、ガイドラインを満たさない可能性のある農薬が拡大した。この改良法の結果から、チアメトキサムを除いた回収率が 60 % 以上の対象農薬 55 種類に対して、真度および精度の妥当性確認を実施することとした。

## 10. 妥当性評価結果

9.7.により決定した対象農薬について、ガイドラインに定められた選択性、真度、精度、定量限界に加え、検出限界および検量線の直線性の評価を行った。

### 10.1. 選択性

ブランク試料溶液の分析を行ったところ、いずれの対象農薬においても定量の妨害となるピークは認められず、選択性に問題はないことが確認された。

### 10.2. 検量線の直線性

検量線の相関係数 (r) は表 8 に示すとおり、全ての対象農薬について、定量限界の目標値を含んだ範囲で直線性 (相関係数 (r) が 0.995 以上) が確認された。

### 10.3. 検出限界および定量限界

検出限界および定量限界の結果を表 8 に示した。全ての対象農薬が目標値を満たしていた。

以上の結果から、検出限界は 0.01 mg/kg、定量限界は 0.02 mg/kg とし、イオン化しにくかったアクリナトリン、クロルピリホス、クロルフェナピル、シアントラニリプロール、テフルベンズロン、フルアジナム、フルバリネート、ルフェヌロンの検出限界は 0.1 mg/kg、定量限界は 0.3 mg/kg とした。

### 10.4. 真度および精度

対象農薬について、真度 (回収率) の平均値および精度 (併行精度および室内精度) の結果を表 9 に示した。フルアジナムおよびフルバリネートを除く 53 の対象農薬については、ガイドラインの目標値を満たしていた。

表 6. 各農作物の成分含量および試験溶液中の脂質濃度

食品成分	可食部 100 g あたりの含量 (g)				試験溶液中の脂質濃度 (g/mL)	
	水分	たんぱく質	炭水化物	脂質	通知一斉 試験法 (野菜・果実)	改良法
えだまめ/生	71.7	11.7	8.8	6.2	0.062	—
スイートコーン/未熟種子/生	77.1	3.6	16.8	1.7	0.017	—
さつまいも/塊根/皮つき/生	64.6	0.9	33.1	0.5	0.005	—
ほうれんそう/葉/通年平均/生	92.4	2.2	3.1	0.4	0.004	—
しゅんぎく/葉/生	91.8	2.3	3.9	0.3	0.003	—
りんご/皮つき/生	83.1	0.2	16.2	0.3	0.003	—
アスパラガス/若茎/生	92.6	2.6	3.9	0.2	0.002	—
キャベツ/結球葉/生	92.7	1.3	5.2	0.2	0.002	—
こまつな/葉/生	94.1	1.5	2.4	0.2	0.002	—
にんじん/根/皮つき/生	89.1	0.7	9.3	0.2	0.002	—
スナップえんどう/若ざや/生	86.6	2.9	9.9	0.1	0.001	—
セロリ/葉柄/生	94.7	0.4	3.6	0.1	0.001	—
チンゲンサイ/葉/生	96.0	0.6	2.0	0.1	0.001	—
すいか/赤肉種/生	89.6	0.6	9.5	0.1	0.001	—
日本なし/生	88.0	0.3	11.3	0.1	0.001	—
温室メロン/生	87.8	1.1	10.3	0.1	0.001	—
もも/白肉種/生	88.7	0.6	10.2	0.1	0.001	—
せん茶/茶	2.8	24.5	47.7	4.7	—	0.00094
玉露/茶	3.1	29.1	43.9	4.1	—	0.00082

表 7. 各ミニカラム等における添加回試験結果

農薬名	回収率(%) n=1									
	C18	GC/ PSA	GC/ NH2	シリカゲル (アセトン:n-ヘキサン)					予備試験 (アセトン:n-ヘキサン)	
				(15:85)	(20:80)	(25:75)	(30:70)	(35:65)	(25:75)	(30:70)
アクリナトリン	100.4	95.4	101.4	94.9	100.2	93.2	94.1	93.4	87.4	88.0
アセタミプリド	99.3	98.2	101.0	0.4	63.0	99.6	102.3	99.7	93.5	90.5
アゾキシストロピン	99.2	99.7	97.6	99.8	99.2	98.2	100.0	99.4	92.5	91.9
イソキサチオン	97.9	97.7	100.3	98.3	98.4	102.1	98.3	99.9	91.0	93.0
イミダクロプリド	99.1	96.1	101.5	0.4	68.5	100.5	99.0	99.7	93.1	90.2
エチプロール	100.8	102.0	98.8	69.3	97.5	99.6	99.2	96.8	94.4	86.9
エトキサゾール	101.8	97.7	104.4	99.5	101.1	99.1	100.9	104.5	114.8	102.0
エトフェンプロックス	105.0	100.0	104.0	101.5	103.0	95.9	101.1	101.6	88.1	85.0
クレソキシムメチル	97.9	100.1	98.5	101.1	98.5	100.4	98.1	97.3	95.9	94.5
クロチアニジン	103.0	98.4	103.4	3.2	87.4	100.3	99.1	93.9	90.8	90.7
クロマフェノジド	100.7	98.0	99.6	102.0	100.1	101.8	101.0	99.9	92.6	91.3

クロラントラニプロール	101.7	104.2	104.8	102.3	99.5	98.7	102.0	101.1	93.0	79.0
クロルピリホス	103.0	93.8	95.7	99.1	99.4	96.5	101.2	96.6	79.8	85.6
クロルフェナビル	99.7	100.9	102.6	102.4	97.3	106.9	101.6	100.7	87.5	94.1
シアントラニプロール	100.1	73.9	95.9	90.5	101.6	102.1	103.3	97.9	85.8	95.0
ジウロン	98.2	96.1	100.1	96.9	97.6	102.6	97.5	96.0	92.2	91.9
ジエトフェンカルブ	97.1	98.6	96.7	101.3	100.1	101.0	100.0	99.7	86.7	92.9
シエノピラフェン	108.5	93.6	103.7	106.2	110.1	106.4	107.9	110.9	68.1	84.1
ジフェノコナゾール	96.0	98.0	103.1	90.7	98.0	98.7	98.0	100.8	92.9	90.9
ジフルベンズロン	100.7	100.9	103.7	100.8	99.4	101.2	102.9	100.8	86.9	87.8
シメコナゾール	13.6	98.6	100.4	91.9	96.9	99.5	98.1	94.0	90.9	90.3
シラフルオフェン	104.3	101.3	102.5	100.4	101.6	97.3	101.2	98.3	82.9	83.0
スピノシン A	0.0	70.8	98.4	95.6	94.6	93.3	93.9	94.1	76.7	80.4
スピノシン D	0.0	71.5	96.2	90.5	92.8	91.2	92.5	92.4	76.2	75.0
ダイアジノン	97.8	95.6	96.3	93.7	93.8	95.7	92.5	91.1	85.5	79.7
チアクロプリド	97.7	97.3	102.0	1.4	77.1	99.5	100.7	100.2	92.0	91.8
チアメトキサム	99.1	97.5	101.3	0.0	0.0	20.7	91.9	101.7	8.8	40.1
テトラコナゾール	100.7	98.4	100.3	91.9	101.7	100.5	99.5	97.6	95.8	91.7
テブコナゾール	4.9	100.3	100.6	95.7	96.2	98.1	96.3	94.8	91.9	93.9
テブフェノジド	99.8	98.0	99.0	102.2	99.5	101.6	99.0	100.8	91.6	89.5
テブフェンピラド	100.9	96.2	102.3	98.0	100.1	99.0	97.8	101.6	99.6	89.5
テフルベンズロン	106.8	103.6	102.4	99.4	97.7	104.2	98.8	103.1	91.4	87.7
トリフルミゾール	76.2	100.1	102.0	99.1	98.7	99.8	100.4	100.1	84.4	88.0
トリフルミゾール代謝物	94.0	97.0	99.5	99.1	97.1	99.6	97.7	96.6	90.2	89.1
トリフロキシストロビン	100.1	99.8	100.8	101.2	99.9	97.4	98.8	101.9	97.2	102.2
トルフェンピラド	102.2	98.4	108.0	98.3	99.7	100.4	100.2	102.5	90.0	90.4
ビフェントリン	110.0	95.7	104.9	98.0	100.4	97.8	97.0	98.2	79.6	98.2
ピラクロストロビン	99.3	99.0	99.5	100.6	98.9	98.8	100.7	99.2	90.8	89.7
ピラフルフェンエチル	100.7	100.2	102.9	103.0	100.7	100.7	99.8	102.8	97.8	92.2
ピリダベン	101.6	96.1	100.7	99.3	102.5	98.1	99.7	99.8	84.5	86.1
ピリプロキシフェン	101.6	98.6	101.8	100.9	99.2	99.9	99.8	99.9	100.6	102.9
ピリベンカルブ	97.6	100.7	99.0	101.4	99.3	100.4	99.5	100.6	94.6	98.0
ピリベンカルブ代謝物	98.0	98.7	97.6	98.7	98.6	99.0	98.5	99.8	92.0	95.8
フェントエート	100.5	97.5	95.3	100.2	97.1	98.3	99.7	96.6	93.2	92.0
フェンピロキシメート	102.6	99.7	104.7	102.0	102.2	99.5	101.8	100.2	83.8	83.1
フェンブコナゾール	99.3	100.4	99.7	25.7	90.7	100.8	97.9	97.0	91.0	85.7
フェンプロパトリン	101.0	101.4	105.9	97.9	99.0	98.3	97.4	101.5	89.2	98.4
ブプロフェジン	100.4	98.0	102.2	99.9	98.5	99.3	99.0	101.4	98.9	87.2
フルアジナム	99.3	0.0	99.9	98.4	96.5	102.2	100.3	102.5	46.2	70.1
フルバリネート	105.0	99.4	104.9	99.1	104.2	93.4	103.1	103.6	25.3	63.7
フルフェノクスロン	103.9	99.7	107.8	99.9	97.5	97.8	103.2	102.0	87.7	85.3
フルベンジアミド	100.8	99.6	98.6	101.1	100.1	101.1	98.3	95.9	94.0	95.8

プロパルギット	100.2	101.9	100.7	98.5	101.4	94.7	98.4	101.0	113.6	95.5
プロフェノホス	101.4	96.8	104.0	99.5	98.3	100.8	99.9	101.7	86.1	89.1
ボスカリド	98.8	104.1	101.5	104.2	98.7	98.9	98.8	98.5	93.0	91.9
ミクロブタニル	99.3	100.8	100.2	77.2	97.7	101.4	99.8	100.5	94.1	95.2
メチダチオン	96.7	97.4	98.9	100.0	99.0	100.6	100.1	99.4	90.9	92.7
メトキシフェンジド	99.7	100.8	100.8	102.8	97.5	99.9	99.8	99.7	93.7	90.9
ルフェヌロン	98.7	97.1	109.5	91.6	110.0	100.8	94.4	95.8	94.7	95.2

表 8. 各農薬の検量線，検出限界および定量限界

農薬名	直線性の範囲 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	相関係数 ( $r$ )	検出限界 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	定量限界 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	(参考) 基準値 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )
アクリナトリン	0.002-0.1	0.9991	0.0097	0.0324	10
アセタミプリド	0.0002-0.1	0.9998	0.0009	0.0030	30
アゾキシストロビン	0.0002-0.1	0.9992	0.0004	0.0013	10
イソキサチオン	0.0002-0.1	0.9998	0.0003	0.0011	0.5
イミダクロプリド	0.0002-0.1	0.9999	0.0012	0.0041	10
エチプロール	0.0002-0.1	0.9989	0.0024	0.0081	10
エトキサゾール	0.0002-0.1	0.9995	0.0009	0.0030	15
エトフェンブロックス	0.0002-0.1	0.9997	0.0041	0.0135	10
クレソキシムメチル	0.0002-0.1	0.9999	0.0018	0.0059	15
クロチアニジン	0.0002-0.1	0.9997	0.0017	0.0058	50
クロマフェンジド	0.0002-0.1	0.9982	0.0003	0.0010	20
クロラントラニリプロール	0.0002-0.1	0.9994	0.0004	0.0014	50
クオルピリホス	0.002-0.1	0.9998	0.0035	0.0118	10
クオルフェナピル	0.002-0.1	0.9999	0.0374	0.1246	40
シアントラニリプロール	0.002-0.1	1.0000	0.0012	0.0041	30
ジウロン	0.0002-0.1	1.0000	0.0021	0.0070	1
ジエトフェンカルブ	0.0002-0.1	0.9999	0.0008	0.0028	5
シエノピラフェン	0.0002-0.1	0.9998	0.0022	0.0073	60
ジフェノコナゾール	0.0002-0.1	0.9996	0.0003	0.0010	15
ジフルベンズロン	0.0002-0.1	0.9996	0.0008	0.0025	20
シメコナゾール	0.0002-0.1	0.9989	0.0016	0.0054	10
シラフルオフエン	0.0002-0.1	0.9997	0.0003	0.0011	80
スピノシン A	0.0002-0.1	0.9996	0.0004	0.0015	9
スピノシン D	0.0002-0.1	0.9996	0.0009	0.0031	9
ダイアジノン	0.0002-0.1	0.9998	0.0011	0.0038	0.1
チアクロプリド	0.0002-0.1	0.9999	0.0005	0.0017	25
テトラコナゾール	0.0002-0.1	0.9990	0.0004	0.0015	20
テブコナゾール	0.0002-0.1	1.0000	0.0006	0.0020	80
テブフェンジド	0.0002-0.1	0.9992	0.0011	0.0037	25
テブフェンピラド	0.0002-0.1	0.9995	0.0008	0.0028	2
テフルベンズロン	0.002-0.1	0.9999	0.0016	0.0053	20
トリフルミゾール	0.0002-0.1	0.9996	0.0006	0.0020	15

トリフルミゾール代謝物	0.0002-0.1	0.9992	0.0015	0.0051	15
トリフロキシストロビン	0.0002-0.1	0.9992	0.0004	0.0014	5
トルフェンピラド	0.0002-0.1	0.9996	0.0009	0.0031	30
ビフェントリン	0.0002-0.1	0.9993	0.0032	0.0108	30
ピラクロストロビン	0.0002-0.1	0.9996	0.0002	0.0005	25
ピラフルフェンエチル	0.0002-0.1	0.9990	0.0017	0.0057	0.05
ピリダベン	0.0002-0.1	0.9998	0.0007	0.0023	10
ピリプロキシフェン	0.0002-0.1	0.9997	0.0002	0.0007	15
ピリベンカルブ	0.0002-0.1	0.9993	0.0003	0.0010	40
ピリベンカルブ代謝物	0.0002-0.1	0.9995	0.0022	0.0072	40
フェントエート	0.0002-0.1	0.9998	0.0022	0.0072	0.02
フェンピロキシメート	0.0002-0.1	0.9996	0.0006	0.0020	40
フェンブコナゾール	0.0002-0.1	0.9997	0.0003	0.0009	30
フェンプロパトリン	0.0002-0.1	0.9996	0.0008	0.0026	25
ブプロフェジン	0.0002-0.1	0.9999	0.0029	0.0098	30
フルアジナム	0.002-0.1	1.0000	0.0052	0.0172	6
フルバリネート	0.002-0.1	0.9997	0.0041	0.0138	10
フルフェノクスロン	0.0002-0.1	0.9994	0.0003	0.0011	15
フルベンジアミド	0.0002-0.1	0.9994	0.0002	0.0006	50
プロバルギット	0.0002-0.1	1.0000	0.0008	0.0028	5
プロフェノホス	0.0002-0.1	1.0000	0.0008	0.0026	0.2
ボスカリド	0.0002-0.1	1.0000	0.0013	0.0043	60
ミクロブタニル	0.0002-0.1	0.9992	0.0007	0.0024	20
メチダチオン	0.0002-0.1	0.9994	0.0019	0.0062	1
メトキシフェノジド	0.0002-0.1	0.9996	0.0006	0.0020	40
ルフェヌロン	0.002-0.1	0.9998	0.0092	0.0307	10

表 9. 各農薬の回収率, 併行精度および室内精度

農薬名	回収率(%) n=10		併行精度 RSD(%)		室内精度 RSD(%)	
	低濃度	高濃度	低濃度	高濃度	低濃度	高濃度
アクリナトリン	85.3	81.0	6.1	8.1	10.6	9.3
アセタミプリド	94.6	90.5	7.1	2.7	7.1	5.3
アゾキシストロビン	90.1	88.8	7.1	5.3	7.1	6.6
イソキサチオン	95.0	89.8	8.3	4.2	8.3	4.9
イミダクロプリド	99.0	90.5	8.5	4.1	11.0	8.9
エチプロール	86.7	88.1	14.1	6.9	14.1	7.3
エトキサゾール	93.7	89.2	5.9	5.0	6.3	5.4
エトフェンプロックス	91.2	86.2	4.5	6.9	4.5	7.8
クレソキシムメチル	101.7	91.2	12.1	4.2	12.1	4.2
クロチアニジン	82.4	83.8	10.4	2.0	10.4	5.0
クロマフェノジド	91.4	92.4	3.7	3.7	9.3	6.4
クロラントラニリプロール	99.9	102.0	8.0	5.3	10.3	7.1
クロルピリホス	88.9	81.8	8.4	6.4	11.4	8.8

クロルフェナビル	94.0	85.2	9.9	7.3	9.9	7.8
シアントラニリプロール	98.6	89.9	6.8	5.4	10.9	8.2
ジウロン	94.0	90.8	4.6	3.4	8.8	3.7
ジエトフェンカルブ	95.5	89.9	4.8	3.4	10.9	3.9
シエノピラフェン	88.4	104.5	11.0	3.9	12.3	7.4
ジフェノコナゾール	92.7	88.6	7.3	4.0	10.7	5.4
ジフルベンズロン	96.1	83.3	10.2	6.5	13.0	7.7
シメコナゾール	95.8	91.3	7.7	4.7	9.4	6.0
シラフルオフェン	82.5	75.0	9.1	6.9	11.2	6.9
スピノシン A	88.7	83.3	4.8	5.6	6.2	7.7
スピノシン D	79.1	80.9	5.8	5.3	6.1	8.2
ダイアジノン	99.0	80.8	10.0	6.2	14.2	6.2
チアクロプリド	97.4	90.1	2.3	2.9	6.9	5.8
テトラコナゾール	92.0	92.0	5.3	4.3	6.3	5.3
テブコナゾール	112.8	91.8	5.7	4.3	5.7	5.2
テブフェノジド	92.6	94.0	11.9	6.3	11.9	8.8
テブフェンピラド	93.1	89.2	10.5	4.3	10.5	4.4
テフルベンズロン	96.2	97.8	4.7	7.5	7.7	7.5
トリフルミゾール	91.3	85.2	4.3	4.8	11.2	5.2
トリフルミゾール代謝物	97.2	89.4	13.3	4.4	13.3	5.9
トリフロキシストロビン	91.7	90.7	6.7	4.0	6.7	5.4
トルフェンピラド	89.9	89.4	13.0	5.0	13.0	5.0
ビフェントリン	91.7	80.8	7.9	2.9	8.2	6.0
ピラクロストロビン	83.6	89.4	12.4	4.4	12.4	5.1
ピラフルフェンエチル	97.9	90.1	12.1	4.3	12.1	4.3
ピリダベン	87.1	85.1	5.6	2.3	7.7	4.9
ピリプロキシフェン	96.9	89.4	10.3	4.9	10.3	5.0
ピリベンカルブ	85.8	90.7	10.4	3.7	10.4	5.7
ピリベンカルブ代謝物	94.9	89.0	10.5	3.1	11.3	4.8
フェントエート	97.3	89.5	8.9	4.5	8.9	5.7
フェンピロキシメート	88.5	85.8	13.3	5.9	13.3	6.2
フェンブコナゾール	90.9	89.6	12.5	2.6	12.7	5.0
フェンプロパトリン	97.1	89.4	11.6	7.1	11.9	7.7
ブプロフェジン	103.7	89.5	6.2	4.5	6.2	4.9
フルアジナム	65.5	68.9	7.8	18.4	17.6	18.4
フルバリネート	73.1	68.1	7.0	10.8	15.2	13.2
フルフェノクスロン	101.4	88.2	5.3	6.6	7.8	7.5
フルベンジアミド	93.9	90.9	10.6	5.0	11.6	6.4
プロパルギット	86.0	89.2	10.1	5.6	11.9	6.0
プロフェノホス	97.4	88.7	13.6	4.3	13.6	4.3
ボスカリド	98.4	90.1	6.0	5.5	9.2	5.5

ミクロブタニル	93.6	91.4	14.2	4.5	14.2	5.0
メチダチオン	101.6	91.1	4.7	5.8	8.2	6.1
メトキシフェノジド	105.4	89.6	10.6	5.2	10.6	5.8
ルフエヌロン	86.0	91.6	9.5	4.3	11.1	6.2

## 10. まとめ

通知一斉試験法を改良し、茶を対象として LC-MS/MS による残留農薬一斉試験法を開発した。試料を水で膨潤後、アセトニトリル抽出および塩析を行い、GC/NH<sub>2</sub> およびシリカゲルミニカラムで精製し、希釈の効果を用いた試験溶液をより高速かつ高分解能な UHPLC 条件の LC-MS/MS で分析する方法である。希釈の効果およびミニカラムの変更等により、夾雑成分を低減させ、LC-MS/MS への悪影響を回避するとともに、分析対象農薬の同時分析および拡大を図った。国内で茶の栽培に使用することができる農薬のうち、通知一斉試験法で分析できる可能性がある 56 農薬を対象とし、予備試験の結果により、回収率が低かったチアメトキサムを除く 55 農薬を妥当性評価の対象農薬とした。ガイドラインに基づき試験法の妥当性評価を行ったところ、フルアジナムおよびフルバリネートを除く 53 農薬について、妥当性評価のパラメータが目標値等に適合した。

以上の結果から、53 農薬について改良した一斉試験法による分析が可能であることが確認された。(表 10)

応答集 (Q&A) について、平成 23 年 12 月 8 日付け食安基発 1208 第 1 号。

- 4) 坂部亮介, 篠田隆祥, 友成真菜, 岸田繁二, 小塚健志, 塚田政範, 野村哲也, 竹村浩一: LC-MS/MS を用いたきゅうり中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価, 農薬研究報告, 第 13 号, 49-54(2020).
- 5) 文部科学省, 食品成分データベース, <https://fooddb.mext.go.jp/>.
- 6) 岩屋あまね, 下堂菌栄子, 福司山郁恵, 榎元清美, 佐久間弘匡: 茶の残留農薬一斉分析における精製法の検討, 鹿児島県環境保健センター所報, 第 11 号, 102-108(2010).
- 7) 山口玲子: ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた茶の残留農薬一斉分析法の検討と妥当性評価, 千葉市環境保健研究所年報, 第 21 号, 51-56(2014).
- 8) 齊藤静夏, 根本了, 松田りえ子: LC-MS/MS による緑茶中の残留農薬一斉試験法, 日本食品化学学会誌, Vol.19(2), 104-110(2012).

## 参考文献

- 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, 平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号.
- 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の一部改正について, 平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 第 1 号.
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知: 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関する質疑

表 10. 結果のまとめ

農薬名	選択性	真度	精度 (併行)	精度 (室内)	定量 限界	判定
アクリナトリン	○	○	○	○	○	○
アセタミプリド	○	○	○	○	○	○
アゾキシストロビン	○	○	○	○	○	○
イソキサチオン	○	○	○	○	○	○
イミダクロプリド	○	○	○	○	○	○
エチプロール	○	○	○	○	○	○
エトキサゾール	○	○	○	○	○	○
エトフェンブロックス	○	○	○	○	○	○
クレソキシムメチル	○	○	○	○	○	○
クロチアニジン	○	○	○	○	○	○
クロマフェノジド	○	○	○	○	○	○
クロラントラニリプロール	○	○	○	○	○	○
クオルピリホス	○	○	○	○	○	○
クオルフェナピル	○	○	○	○	○	○
シアントラニリプロール	○	○	○	○	○	○
ジウロン	○	○	○	○	○	○
ジエトフェンカルブ	○	○	○	○	○	○
シエノピラフェン	○	○	○	○	○	○
ジフェノコナゾール	○	○	○	○	○	○
ジフルベンズロン	○	○	○	○	○	○
シメコナゾール	○	○	○	○	○	○
シラフルオフェン	○	○	○	○	○	○
スピノシン A	○	○	○	○	○	○
スピノシン D	○	○	○	○	○	○
ダイアジノン	○	○	○	○	○	○
チアクロプリド	○	○	○	○	○	○
テトラコナゾール	○	○	○	○	○	○
テブコナゾール	○	○	○	○	○	○
テブフェノジド	○	○	○	○	○	○
テブフェンピラド	○	○	○	○	○	○
テフルベンズロン	○	○	○	○	○	○
トリフルミゾール	○	○	○	○	○	○
トリフルミゾール代謝物	○	○	○	○	○	○
トリフロキシストロビン	○	○	○	○	○	○
トルフェンピラド	○	○	○	○	○	○
ビフェントリン	○	○	○	○	○	○
ピラクロストロビン	○	○	○	○	○	○
ピラフルフェンエチル	○	○	○	○	○	○

ピリダベン	○	○	○	○	○	○
ピリプロキシフェン	○	○	○	○	○	○
ピリベンカルブ	○	○	○	○	○	○
ピリベンカルブ代謝物	○	○	○	○	○	○
フェントエート	○	○	○	○	○	○
フェンピロキシメート	○	○	○	○	○	○
フェンブコナゾール	○	○	○	○	○	○
フェンプロバトリン	○	○	○	○	○	○
ブプロフェジン	○	○	○	○	○	○
フルアジナム	○	×	×	×	○	×
フルバリネート	○	×	×	○	○	×
フルフェノクスロン	○	○	○	○	○	○
フルベンジアミド	○	○	○	○	○	○
プロパルギット	○	○	○	○	○	○
プロフェノホス	○	○	○	○	○	○
ボスカリド	○	○	○	○	○	○
マイクロブタニル	○	○	○	○	○	○
メチダチオン	○	○	○	○	○	○
メトキシフェノジド	○	○	○	○	○	○
ルフェヌロン	○	○	○	○	○	○