

残留農薬分析業務における分析法の検討2

一斉試験法（米穀）における調査対象農薬追加のための妥当性検証

青山吉一*¹，白井裕一*¹，加藤直樹*²，守山智章*²，鈴木徹也*³，山田篤司*³

*¹独) 農林水産消費安全技術センター 神戸センター

*²独) 農林水産消費安全技術センター 農薬検査部

*³独) 農林水産消費安全技術センター 本部横浜事務所

一斉試験法（米穀）における妥当性の確認を行っていない9農薬について、厚生労働省の「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、3試験室において単一試験室による妥当性確認（シングルラボバリデーション）を行った結果、すべての試験室において、妥当性評価の分析性能パラメータが、ガイドラインに示されたそれぞれの目標値に適合していることを確認した。

Keywords：残留農薬，米穀，妥当性評価ガイドライン，液体クロマトグラフタンデム型質量分析計

緒 言

独立行政法人農林水産消費安全技術センターでは、「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」1)（以下、通知試験法）の別添 第2章一斉分析法の「GC/MSによる農薬等の一斉分析法（農産物）」および「LC/MSによる農薬等の一斉分析法 I（農産物）」に対応した「農薬実態調査課 GC/MS・LC/MSによる農薬等の一斉試験法（米穀・麦類・大豆）手順書」（以下、一斉試験法（米穀等））により米穀の農薬の分析を行っている。

一斉試験法（米穀等）の米穀において、妥当性の確認を行っていない9農薬について、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（以下、LC/MS/MS）による測定方法の検証を実施した。検証は、「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」（平成22年12月24日付け食安発第1224第1号、（以下、ガイドライン）に基づき、3試験室において単一試験室による妥当性確認（シングルラボバリデーション）を行った。

なお、既存の液体クロマトグラフ質量分析計（以下、LC/MS）分析対象13農薬についてもLC/MS/MSによる測定に変更する検証を併せて行った。

材料および方法

1. 検証を行った試験室

以下の3試験室で検証を行った。

- ・ 農薬検査部農薬実態調査課（以下、小平）
- ・ 本部横浜事務所農薬実態調査課（以下、横浜）
- ・ 神戸センター農薬実態調査課（以下、神戸）

2. 対象農薬

2.1. LC/MS/MS 測定農薬（新規妥当性確認）

クロラントラニリプロール，シラフルオフェン，スピノサド（スピノシン A および スピノシン D），テブフェノジド，ピラクロニル，フィプロニル，ペンシクロン，ベンゾフェナップおよびペントキサゾンの9農薬。

2.2. LC/MS 分析対象農薬（測定方法変更）

アゾキシストロピン，イミダクロプリド，インダノファン，オキサジクロメホン，カルプロパミド，クロチアニジン，クロメプロップ，ダイムロン，チアクロプリド，チアメトキサム，フェノブカルブ（BPMC），フェリムゾンおよびメトキシフェノジドの13農薬。

2.3. GC/MS 分析対象農薬（参考）

EPN，イソプロカルブ（MIPC），イソプロチオラン，イプロベンホス（IBP），ウニコナゾールP，エスプロカルブ，エディフェンホス（EDDP），エトフェンプロックス，オキサジアズン，カフェン

ストロール, キノクラミン (ACN), ジクロシメット, シハロホップブチル, ジメタメトリン, シメトリン, チオベンカルブ (ベンチオカーブ), チフルザミド, テニルクロール, トリシクラゾール, ピリブチカルブ, ピリミノバックメチル, ピロキロン, フェントロチオン (MEP), フェノキサニル, フェンチオン (MPP), フェントエート (PAP), フサライド, プタクロール, プタミホス, ブプロフェジン, フルジオキサニル, フルトラニル, プレチラクロール, プロモプチド (脱臭素体を含む), ベンフレセート, マラチオン (マラソン), メタラキシル, メフェナセットおよびメプロニルの 39 農薬.

3. 試料および添加濃度

3.1. 試料

試料は, 平成 25 年度に残留農薬調査試料として神戸において受領した米穀 (玄米) を供試試料とした.

3.2. 添加濃度

添加濃度は, 一律基準濃度である 0.01 ppm (以下, 低濃度) およびその 10 倍にあたる 0.1 ppm (以下, 高濃度) の 2 濃度とした. 添加回収試験は, 試料に農薬標準溶液を添加し 30 分程度放置した後試験操作を行った.

4. 試薬等

4.1. 農薬標準溶液

LC/MS/MS 測定農薬: クロラントラニプロール (Dr.Ehrenstorfer 社), シラフルオフエン, ピラクロニル, フィプロニル, ペンシクロン, ペントキサゾン (和光純薬工業株式会社), スピノサド (スピノシン A およびスピノシン D), ベンゾフェナップ (林純薬工業株式会社) およびテブフェノジド (関東化学株式会社) の農薬標準品を使用した.

各農薬標準品にアセトニトリルを加えて溶かし, 500 µg/mL の標準原液を調製した.

LC/MS 分析対象農薬: 農薬混合標準溶液 (特注品: 関東化学株式会社) 各 20 ppm, 5 mL アンブル瓶, 溶媒 (アセトニトリル)

これを適宜, アセトニトリルで希釈し試験標準液とした.

GC/MS 分析対象農薬: 農薬混合標準溶液 (特

注品: 関東化学株式会社) 各 20 ppm, 5 mL アンブル瓶, 溶媒 (アセトン).

これを適宜, アセトン及び n-ヘキサン (1:1) 混液で希釈し試験標準液とした.

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), トルエン (残留農薬試験用), 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) 用および高速液体クロマトグラフ分析 (HPLC) 用), リン酸トリフェニル (特級), 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), 水酸化ナトリウム (特級), 塩酸 (特級), 無水硫酸ナトリウム (残留農薬試験用) およびケイソウ土 (セライト 545) 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 及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 水酸化ナトリウム又は 1 mol/L 塩酸を用いて pH 7.0 に調整した後, 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. 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

GL サイエンス製 InertSep GC/NH2 500 mg/500 mg (小平)

SUPELCO 製 ENVI-Carb/LC-NH2 500 mg/500 mg (横浜, 神戸)

4.6. オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム

Waters 製 Sep-Pak Vac 6cc C18 (1 g)

4.7. 水

超純水製造装置 (ミリポア製) を使用した.

4.8. ロータリーエバポレーター

BÜCHI 製 R-200,R210

4.9. 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 (小平, 神戸)

LC部：Waters製 Alliance2795 (横浜)

MS部：Waters製 Premier XE (小平, 横浜, 神戸)

5. 前処理方法

5.1. 抽出

図1のフローのとおり、一斉試験法(米穀等)に従い水を加え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および0.5 mol/Lリン酸緩衝液(pH 7.0)を加えて振とうした後、水層を分離除去した。

5.2. 精製

アセトニトリル層をオクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムで精製し、脱水の後、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で精製し、リン酸トリフェニル(内標準物質) 1 µg/mLを含むアセトンおよび

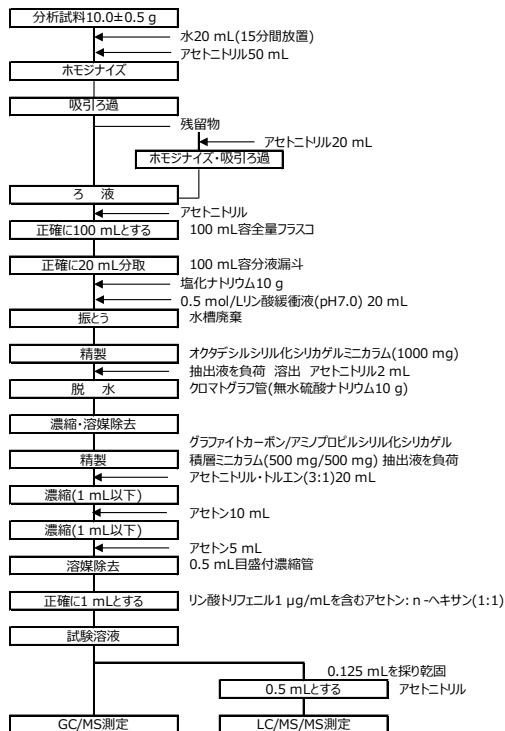


図1. 一斉試験法(米穀等)フロー

n-ヘキサン(1:1)混液を加えて、試験溶液とした(GC/MS用試験溶液, 標準添加法により測定)。

この試験溶液 0.125 mLを採り乾固後、アセトニトリルで0.5 mLとしたものをLC/MS/MS用試験溶液とした。

6. 測定条件

LC/MS/MSによる測定条件およびLC条件は、下表1-1から表1-3.のとおりとした。

表1-1. LC/MS/MS測定条件

| 農薬名 | 測定モード | ブライザー m/z | ブライザー外(定量) m/z | ブライザー外(定性) m/z |
|------------|-------|-----------|----------------|----------------|
| クロラントリブロール | + | 484 | 286 | 177 |
| シラロフェン | + | 426 | 287 | 168 |
| スピリジンA | + | 732.5 | 142 | 98 |
| スピリジンD | + | 746.5 | 142 | 98 |
| テブフェノジド | + | 353 | 297 | 105 |
| ピラコニル | + | 315 | 169 | 241 |
| フィブロール | - | 435 | 330 | 250 |
| ペンタクロン | + | 329 | 125 | 218 |
| ペンタフェナップ | + | 431 | 105 | 119 |
| ペンタチザン | + | 354 | 286 | 186 |

表1-2. LC条件

| | |
|---------|---|
| カラム | : Waters製 Acquity UPLC HSS T3 2.1×100 mm, 1.7 µm (小平) : Waters製 Atlantis T3 C18 2.1×100 mm, 3 µm (横浜) : Wako製 Wakopak Ultra C18-2 2.1×100 mm, 2 µm (神戸) |
| 流量 | : 0.353 mL/min (小平), 0.2 mL/min (横浜, 神戸) |
| カラム温度 | : 40°C |
| 注入量 | : 2 µL (小平, 神戸), 5 µL (横浜) |
| 移動相 | : A液 5 mmol 酢酸アンモニウム水溶液 B液 5 mmol 酢酸アンモニウムメタノール溶液(グラジエント条件: 表1-3) |
| 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 | : 120°C |
| 脱溶媒ガス温度 | : 400°C (小平, 神戸), 350°C (横浜) |
| 脱溶媒ガス流量 | : 800 L/hr (小平, 神戸), 600 L/hr (横浜) |

表1-3. グラジエント条件

| 時間 (min) | 小平 | | 横浜, 神戸 | |
|----------|-------|-------|--------------------|----------------|
| | A (%) | B (%) | 時間 (min) | A (%) B (%) |
| 0 | 85 | 15 | 0 | 85 15 |
| 0.29 | 60 | 40 | 0.67 | 60 40 |
| 1.23 | 60 | 40 | 2.33 | 60 40 |
| 2.18 | 50 | 50 | 4 | 50 50 |
| 2.93 | 45 | 55 | 5.33 | 45 55 |
| 6.52 | 5 | 95 | 11.67 | 5 95 |
| 8.52 | 5 | 95 | 16.5 | 5 95 |
| 10 | 85 | 15 | 20 (神戸) 25 (横浜) | 85 15 85 15 |

7. 試験法の妥当性評価方法

7.1. 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、各試験室において低濃度および高濃度の添加回収試験をそれぞれ2併行で実施し、実施日を変える又は異なる実施者による5回の繰り返し試験を行う。

7.2. 選択性の確認

あらかじめ対象農薬を含まないことを確認した試料（以下、ブランク試料）の試験溶液を作製し、LC/MS/MSで測定して定量を妨害するピークの有無を確認する。

7.3. 検量線の直線性の確認

試験標準液を希釈し、0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05および0.1 µg/mLの溶液を作製する。これらの溶液をLC/MS/MSに注入し、得られたクロマトグラムからピーク面積から検量線を作成し、0.002 µg/mLから順次、測定濃度を大きくして、0.1 µg/mLまで相関係数rが0.995以上を維持していることを確認する。

7.4. 検出限界および定量限界の確認

検出限界の目標値は0.005 ppm、定量限界の目標値は0.01 ppmとする。

ブランク試料に0.005 ppmとなるように混合農薬標準溶液を添加したものを10回、ブランク試料溶液をランダムに5回測定し、正味の測定値（ブランク試料の測定値を差し引いた測定値）から試料中濃度に換算した値の標準偏差σに、係数3.67を乗じた値を検出限界として算出した。定量限界は標準偏差σに係数10を乗じたものとして算出した。

7.5. 真度および精度の確認

ガイドラインに従い、低濃度は真度（回収率）が70～120%、併行精度が25%未満、室内精度が30%未満、高濃度は真度（回収率）が70～120%、併行精度が15%未満、室内精度が20%未満を目標値とし評価を行う。

表2. 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 > |

8. 結果および考察

8.1. LC/MS/MS 測定農薬の妥当性評価の結果

8.1.1. 選択性

ブランク試料について分析を行ったところ、いずれの農薬においても定量の妨害となるピークは認められず、選択性に問題がないことを確認した。

8.1.2. 検量線の直線性

3試験室の直線性の結果を表3に示した。0.002～0.1ppmの範囲で、小平のテブフェノジドと横浜のクロラントラニリプロールが0.997程度の相関係数となった他は、高い直線性（相関係数（r）＝0.999以上）を有しており、すべての農薬について相関係数rが0.995以上であることを確認した。

表3. 直線性の範囲と相関係数

| 農薬名 | 直線性の範囲 (ppm) | 相関係数 (r) | | |
|--------------|--------------|----------|--------|--------|
| | | 小平 | 横浜 | 神戸 |
| クロラントラニリプロール | 0.002-0.1 | 0.9997 | 0.9978 | 1.0000 |
| シラルオフェン | 0.002-0.1 | 0.9995 | 0.9996 | 1.0000 |
| スピリジンA | 0.002-0.1 | 0.9997 | 0.9999 | 1.0000 |
| スピリジンD | 0.002-0.1 | 0.9996 | 0.9999 | 1.0000 |
| テブフェノジド | 0.002-0.1 | 0.9977 | 0.9999 | 1.0000 |
| ピラコニル | 0.002-0.1 | 0.9999 | 1.0000 | 1.0000 |
| フィプロニル | 0.002-0.1 | 0.9996 | 0.9996 | 1.0000 |
| ベンチクロン | 0.002-0.1 | 0.9998 | 0.9994 | 0.9999 |
| ベンゾフェナブ | 0.002-0.1 | 0.9994 | 0.9997 | 0.9999 |
| ベンチキサリオン | 0.002-0.1 | 0.9995 | 0.9999 | 0.9998 |

8.1.3. 検出限界および定量限界

3試験室の検出限界および定量限界の結果を表4に示した。いずれも目標値より低い値を示した。

この結果から定量限界を一律基準である0.01 mg/kgとし、検出限界を0.005 mg/kgとした。

8.1.4. 真度および精度

各試験室の真度（回収率）および精度（併行精度および室内精度）の結果を表5に示した。

真度は、回収率がいずれもガイドラインに示された目標値70～120%の範囲内であった。

併行精度および室内精度は、いずれもガイドラインに示された目標値を満たしていた。

行測定結果の平均値（各試験室5個のデータ）について、真度（回収率）および精度（併行精度および室間精度）の結果を表6に示した。この結果についてもすべてガイドラインの目標値を満たしていた。

8.1.5. 室間再現精度の結果

参考として各試験室における5回繰り返しの併

表4. 検出限界および定量限界

| 農薬名 | 検出限界 (mg/kg) | | | 定量限界 (mg/kg) | | |
|-------------|--------------|---------|---------|--------------|---------|---------|
| | 小平 | 横浜 | 神戸 | 小平 | 横浜 | 神戸 |
| クロラントラニプロール | 0.0018 | 0.00136 | 0.00039 | 0.00492 | 0.00370 | 0.00107 |
| シラフルオフェン | 0.0010 | 0.00063 | 0.00034 | 0.00263 | 0.00172 | 0.00092 |
| スピノシンA | 0.0005 | 0.00041 | 0.00014 | 0.00144 | 0.00112 | 0.00037 |
| スピノシンD | 0.0004 | 0.00037 | 0.00015 | 0.00106 | 0.00101 | 0.00042 |
| テブフェノジド | 0.0007 | 0.00054 | 0.00069 | 0.00184 | 0.00146 | 0.00187 |
| ピラクロニル | 0.0005 | 0.00053 | 0.00028 | 0.00125 | 0.00144 | 0.00076 |
| フィプロニル | 0.0012 | 0.00101 | 0.00078 | 0.00337 | 0.00275 | 0.00212 |
| ベンシクロン | 0.0005 | 0.00025 | 0.00032 | 0.00146 | 0.00068 | 0.00088 |
| ベンゾフェナップ | 0.0007 | 0.00070 | 0.00023 | 0.00178 | 0.00191 | 0.00063 |
| ペントキサゾン | 0.0027 | 0.00111 | 0.00131 | 0.00739 | 0.00302 | 0.00358 |

表5. 回収率、併行精度および室内精度

| 農薬名 | 試験所 | 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 |
| クロラントラニプロール | 小平 | 103.3 | 98.7 | 6.5 | 3.9 | 6.5 | 6.8 |
| | 横浜 | 94.1 | 95.2 | 5.2 | 5.6 | 12.8 | 11.8 |
| | 神戸 | 100.0 | 98.5 | 1.4 | 2.6 | 2.8 | 2.9 |
| シラフルオフェン | 小平 | 90.8 | 78.5 | 4.6 | 3.2 | 6.2 | 5.0 |
| | 横浜 | 81.0 | 87.4 | 3.9 | 9.9 | 11.8 | 14.0 |
| | 神戸 | 84.3 | 81.4 | 5.1 | 2.1 | 5.4 | 6.5 |
| スピノシンA | 小平 | 82.6 | 82.0 | 2.5 | 2.9 | 10.1 | 7.0 |
| | 横浜 | 89.6 | 96.4 | 3.8 | 4.4 | 11.1 | 16.3 |
| | 神戸 | 82.9 | 82.4 | 5.3 | 4.0 | 8.3 | 7.6 |
| スピノシンD | 小平 | 83.3 | 83.2 | 3.4 | 4.1 | 6.5 | 6.5 |
| | 横浜 | 86.8 | 93.1 | 4.1 | 4.8 | 12.7 | 18.2 |
| | 神戸 | 86.1 | 85.0 | 5.1 | 2.7 | 11.9 | 10.6 |
| テブフェノジド | 小平 | 88.2 | 92.8 | 2.8 | 3.1 | 4.8 | 6.4 |
| | 横浜 | 93.3 | 93.8 | 2.5 | 3.3 | 6.4 | 9.0 |
| | 神戸 | 98.0 | 96.0 | 4.3 | 2.3 | 6.7 | 3.3 |
| ピラクロニル | 小平 | 94.9 | 99.1 | 1.9 | 2.0 | 5.0 | 2.8 |
| | 横浜 | 101.4 | 104.0 | 4.4 | 3.5 | 7.2 | 9.2 |
| | 神戸 | 101.3 | 99.7 | 2.2 | 5.2 | 5.9 | 5.7 |
| フィプロニル | 小平 | 99.7 | 95.7 | 2.9 | 4.3 | 3.7 | 5.0 |
| | 横浜 | 101.1 | 103.7 | 7.2 | 4.0 | 7.3 | 8.4 |
| | 神戸 | 89.8 | 89.9 | 4.7 | 5.1 | 11.7 | 9.6 |
| ベンシクロン | 小平 | 95.9 | 100.8 | 3.6 | 1.5 | 4.0 | 4.3 |
| | 横浜 | 98.4 | 102.2 | 3.1 | 3.7 | 5.1 | 8.2 |
| | 神戸 | 101.3 | 100.1 | 2.4 | 1.3 | 5.5 | 3.9 |
| ベンゾフェナップ | 小平 | 96.0 | 97.9 | 3.2 | 2.4 | 7.1 | 3.6 |
| | 横浜 | 98.3 | 103.6 | 5.0 | 4.6 | 5.5 | 8.3 |
| | 神戸 | 102.7 | 101.1 | 2.1 | 2.9 | 4.7 | 5.2 |
| ペントキサゾン | 小平 | 84.2 | 96.1 | 9.7 | 7.0 | 9.7 | 8.1 |
| | 横浜 | 96.1 | 99.9 | 5.0 | 2.2 | 10.7 | 6.6 |
| | 神戸 | 97.6 | 103.2 | 6.9 | 3.4 | 10.8 | 8.5 |

表 6. 3 試験室の測定結果（回収率、併行精度および空間精度）

| 農薬名 | 回収率 (%) n=15 | | 併行精度 (RSD%) | | 空間精度 (RSD%) | |
|--------------|--------------|-------|-------------|------|-------------|------|
| | 低濃度 | 高濃度 | 低濃度 | 高濃度 | 低濃度 | 高濃度 |
| クロラントラニリブロール | 99.1 | 97.5 | 7.4 | 7.4 | 8.1 | 7.4 |
| シラフルオフェン | 85.4 | 82.4 | 7.5 | 8.6 | 8.9 | 9.5 |
| スピノシンA | 85.0 | 86.9 | 9.6 | 11.5 | 9.7 | 13.9 |
| スピノシンD | 85.4 | 87.1 | 10.4 | 12.9 | 10.4 | 13.0 |
| テブフェンジド | 93.2 | 94.2 | 5.6 | 6.3 | 7.3 | 6.3 |
| ピラクロニル | 99.2 | 101.0 | 5.8 | 6.0 | 6.4 | 6.0 |
| フィプロニル | 96.9 | 96.4 | 7.0 | 7.2 | 8.9 | 9.7 |
| ペンシクロン | 98.5 | 101.0 | 4.5 | 5.6 | 4.8 | 5.6 |
| ベンゾフェナップ | 99.0 | 100.8 | 5.2 | 5.6 | 5.8 | 5.7 |
| ベントキサゾン | 92.6 | 99.7 | 8.9 | 7.1 | 11.3 | 7.3 |

8.2. LC/MS 分析対象農薬の妥当性評価の結果

LC/MS/MS 測定への変更は試験法の一部を変更することであるため、ガイドラインに基づき選択性および真度の確認を行った。

8.2.1. 選択性

ブランク試料について分析を行ったところ、いずれの農薬においても定量の妨害となるピークは認められず、選択性に問題がないことを確認した。

められず、選択性に問題がないことを確認した。

8.2.2. 真度

各試験室の繰り返し測定結果 10 回（回収率）の平均値を表 7 に示した。この結果についても 70～120%の基準を満たした。

表 7. LC/MS 分析対象農薬の LC/MS/MS 測定結果の回収 (%)

| 農薬名 | 低濃度 n=10 | | | 高濃度 n=10 | | |
|----------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| | 小平 | 横浜 | 神戸 | 小平 | 横浜 | 神戸 |
| アゾキシストロビン | 94.7 | 98.1 | 102.5 | 98.3 | 101.3 | 101.4 |
| イミダクロプリド | 93.1 | 88.5 | 98.2 | 94.7 | 100.1 | 99.2 |
| インダノファン | 92.3 | 96.9 | 89.5 | 92.4 | 93.0 | 84.9 |
| オキサジクロメホン | 93.0 | 99.9 | 100.3 | 94.7 | 105.4 | 97.9 |
| カルプロパミド | 89.0 | 85.3 | 99.3 | 88.4 | 88.7 | 91.0 |
| クロチアニジン | 88.9 | 87.1 | 97.1 | 93.7 | 100.6 | 96.7 |
| クロメプロップ | 90.0 | 91.8 | 103.9 | 92.9 | 95.4 | 97.3 |
| ダイムロン | 93.2 | 102.1 | 101.7 | 96.4 | 99.9 | 97.5 |
| チアクロプリド | 93.3 | 98.5 | 101.5 | 98.8 | 104.2 | 100.7 |
| チアメトキサム | 84.1 | 93.0 | 92.1 | 88.1 | 93.9 | 91.1 |
| フェノブカルブ (BPMC) | 80.0 | 96.7 | 93.0 | 82.1 | 96.0 | 89.3 |
| フェリムゾン | 83.0 | 89.9 | 90.1 | 90.8 | 98.3 | 96.2 |
| メトキシフェンジド | 92.4 | 100.3 | 92.0 | 99.6 | 103.5 | 89.2 |

8.3. GC/MS 分析対象農薬の真度（参考）

本調査では LC/MS/MS 測定の検証対象農薬（22 農薬（9 農薬+13 農薬））が一斉試験法（米穀）において既に妥当性が確認されている GC/MS 測定対象の 39 農薬に対して影響がないことを確認するため GC/MS 分析対象農薬を同時に加えて添加回収試

験を実施した。

各試験室における GC/MS 分析対象農薬の繰り返し測定結果 10 回の平均値を表 8 に示した。この結果についてもすべての農薬で真度（回収率 70～120%）の基準を満たした。

表 8. GC/MS 分析対象農薬測定結果の回収率 (%)

| 農薬名 | 低濃度 n=10 | | | 高濃度 n=10 | | |
|-----------------|----------|-------|-------|----------|------|------|
| | 小平 | 横浜 | 神戸 | 小平 | 横浜 | 神戸 |
| E P N | 96.7 | 94.8 | 88.6 | 78.1 | 77.9 | 73.9 |
| イソプロカルブ (MIPC) | 84.9 | 86.1 | 95.6 | 82.2 | 84.8 | 76.5 |
| イソプロチオラン | 89.7 | 101.8 | 85.6 | 90.3 | 94.4 | 88.6 |
| イプロベンホス (IBP) | 90.8 | 95.2 | 83.7 | 89.6 | 90.8 | 77.7 |
| ウニコナゾール | 96.0 | 94.1 | 88.1 | 87.7 | 91.7 | 85.5 |
| エスプロカルブ | 88.0 | 100.1 | 99.4 | 92.3 | 95.7 | 91.2 |
| エディフェンホス (EDDP) | 96.9 | 86.3 | 91.7 | 87.6 | 84.3 | 86.8 |
| エトフェンブロックス | 93.4 | 92.0 | 98.0 | 85.8 | 91.9 | 91.3 |
| オキサジアゾン | 106.3 | 102.9 | 97.2 | 93.6 | 92.7 | 99.7 |
| カフェンストロール | 93.0 | 81.7 | 94.9 | 95.4 | 78.0 | 97.0 |
| キノクラミン (ACN) | 85.4 | 87.3 | 84.2 | 79.3 | 79.9 | 75.6 |
| ジクロシメット (異性体計) | 95.1 | 94.3 | 95.5 | 96.1 | 93.7 | 89.5 |
| シハロホップブチル | 96.5 | 100.1 | 91.3 | 97.0 | 87.9 | 88.4 |
| ジメタメトリン | 97.6 | 90.7 | 92.8 | 91.3 | 88.8 | 88.3 |
| シメトリン | 97.1 | 89.1 | 94.4 | 90.5 | 87.8 | 88.3 |
| チオベンカルブ (ベンチカブ) | 89.1 | 89.2 | 86.7 | 92.1 | 90.3 | 89.4 |
| チフルザミド | 92.7 | 91.0 | 85.1 | 89.5 | 82.6 | 82.0 |
| テニルクロール | 99.5 | 86.7 | 89.6 | 92.0 | 94.7 | 95.5 |
| トリシクラゾール | 91.4 | 104.8 | 86.4 | 83.7 | 76.5 | 75.6 |
| ピリブチカルブ | 94.0 | 91.4 | 95.3 | 82.0 | 86.2 | 84.7 |
| ピリミノバックメチル (E体) | 97.2 | 92.7 | 96.0 | 96.8 | 93.8 | 92.9 |
| ピリミノバックメチル (Z体) | 101.7 | 98.0 | 97.0 | 91.9 | 94.1 | 94.0 |
| ピロキロン | 91.0 | 88.3 | 93.7 | 89.0 | 85.7 | 85.2 |
| フェニトロチオン (MEP) | 93.4 | 94.9 | 87.9 | 89.0 | 74.3 | 73.5 |
| フェノキサニル | 96.6 | 103.0 | 94.7 | 98.3 | 96.3 | 95.9 |
| フェンチオン (MPP) | 95.8 | 92.5 | 104.4 | 96.0 | 90.2 | 89.4 |
| フェントエート (PAP) | 91.1 | 97.5 | 88.0 | 90.5 | 80.8 | 79.9 |
| フサライド | 88.4 | 90.4 | 93.2 | 85.6 | 85.2 | 85.3 |
| ブタクロール | 96.4 | 90.1 | 94.4 | 89.6 | 87.7 | 87.0 |
| ブタミホス | 92.4 | 93.5 | 85.3 | 77.2 | 73.5 | 72.7 |
| ブプロフェジン | 94.9 | 88.3 | 94.2 | 88.1 | 89.4 | 88.6 |
| フルジオキシソニル | 92.3 | 94.6 | 97.6 | 94.1 | 92.1 | 91.6 |
| フルトラニル | 96.2 | 103.8 | 97.5 | 92.6 | 91.1 | 90.8 |
| プレチラクロール | 90.9 | 95.8 | 96.7 | 94.5 | 88.5 | 88.7 |
| プロモブチド | 90.1 | 97.1 | 100.8 | 95.7 | 88.3 | 87.9 |
| プロモブチド脱臭素体 | 103.5 | 111.4 | 101.5 | 92.3 | 91.1 | 90.6 |
| ベンフレセート | 94.3 | 94.0 | 93.7 | 96.2 | 94.8 | 94.1 |
| マラチオン(マラソ) | 89.9 | 92.9 | 91.7 | 95.6 | 88.2 | 86.9 |
| メタラキシル | 89.3 | 89.4 | 106.5 | 98.0 | 93.8 | 94.3 |
| メフェナセト | 99.0 | 93.1 | 91.1 | 91.5 | 89.3 | 89.4 |
| メブロニル | 102.8 | 97.4 | 98.9 | 98.8 | 99.0 | 99.4 |

9. まとめ

一斉試験法（米穀）の試料は玄米とし、妥当性の確認を行っていない9農薬について、LC/MS/MSによる測定方法の検証を実施しガイドラインに基づく妥当性評価を行ったところ、9農薬については、すべての試験室において妥当性評価の性能パラメータが、それぞれの目標値等に適合していることを確認した。

従来 LC/MS 測定を行っていた 13 農薬について、LC/MS/MS への測定方法の変更が可能かガイドラインに基づき妥当性評価を行ったところ、検証対象とした 13 農薬については、すべての試験室におい

て妥当性評価の性能パラメータが、それぞれの目標値等に適合していることを確認した。

おわりに

以上の結果から、すべての試験室において、9農薬の一斉試験法（米穀等）による LC/MS/MS 測定が導入できると考えられた。

また、LC/MS 分析対象としてきた 13 農薬についても、LC/MS/MS による測定方法に変更することが可能と考えられた。

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知, 食安発第 0124001 号第 2 章一斉試験法(通知試験法)「GC/MS による農薬等の一斉分析法(農産物)」、「LC/MS による農薬等の一斉分析法 I (農産物)」
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知, 食安発第 12241 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
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知, 食安基 1208 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に関する質疑応答集(Q&A)について

