

## 残留農薬分析業務における分析法の検討

### LC/MS/MS を用いた大豆中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価

佐々木秀幸\*1, 代市守\*2, 鈴木徹也\*3, 岸田繁二\*3, 白井裕一\*4, 野村哲也\*4

液体クロマトグラフトンデム型質量分析計 (LC/MS/MS) を用いた大豆中の残留農薬一斉試験法について、33 農薬を対象とし、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、3 試験室において妥当性評価を行った。その結果、全ての試験室において、妥当性評価の性能パラメータがガイドラインに示された目標値等に適合していた。

**Keywords** : 残留農薬, 大豆, 妥当性評価, 液体クロマトグラフトンデム型質量分析計

#### 結 言

独立行政法人農林水産消費安全技術センター農薬実態調査課 (以下、センター) 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及び残留状況について調査を行っている。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、農薬を効率よく分析することが重要である。

大豆の調査は、最近では平成 24 年度に実施しており、当時は、厚生労働省通知<sup>1)</sup>の一斉試験法を基にした「GC/MS・LC/MS による農薬等の一斉試験法 (米穀・麦類・大豆)」(以下、従来法)及び厚生労働省通知による個別試験法で分析していた。今回、平成 30 年度の調査対象品目に大豆が再び選定されたことから、調査対象農薬の拡大と分析の効率化を図るため、LC/MS/MS で分析可能な農薬について検討を行った。

調査対象農薬の拡大を図る観点から、センターの分析対象としていない農薬 (18 農薬) について、また、分析の効率化を図る観点から、従来法の LC/MS により分析を行っていた農薬 (14 農薬) 及び個別試験法で分析を行っていた農薬 (1 農薬) についても、検討を行った。

試験法については、抽出及び精製は従来法に準

じ、測定は LC/MS/MS に変更した。

妥当性は「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、試験室毎に評価した。

#### 材料および方法

##### 1. 試験室

以下の 3 試験室で実施した。

- ・農薬検査部農薬実態調査課 (以下、小平)
- ・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. 一斉試験法のうち、センターの分析対象としていない農薬

DCMU (ジウロン), アセタミプリド, イソキサチオン, イミシアホス, エチプロール, オキサミル, クロラントラニプロール, ジフェノコナゾール, ジメトモルフ (E 体及び Z 体), ファモキサドン, フェンピロキシメート (E 体及び Z 体), フェンブコナゾール, フルフェノクスロン, フルベンジアミド, ベンチアパリカルブイソプロピル, ボスカリド, マンジプロパミド及びルフェエノンの 18 農薬。

\*1 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, 現 さいたま本部

\*2 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

\*3 独立行政法人農林水産消費安全技術センター横浜事務所

\*4 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

## 2.2. 個別試験法で分析を行っていた農薬

ペンディメタリン

## 2.3. LC/MS（従来法）で分析を行っていた農薬

アゾキシストロビン、イミダクロプリド、インドキサカルブ、クロチアニジン、クロマフェノジド、シアゾファミド、シメコナゾール、シモキサニル、チアメトキサム、テブフェノジド、テフルベンズロン、ヘキシチアゾクス、メトキシフェノジド及びリニュロンの14農薬。

## 3. 試料および添加濃度

### 3.1. 試料

試験対象の農薬が検出されていない国産大豆を小平にて粉碎し、3試験室で用いた。

### 3.2. 添加濃度

一律基準である0.01 mg/kg（以下、低濃度）およびその10倍にあたる0.1 mg/kg（以下、高濃度）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：農薬混合標準溶液（特注品：林純薬工業株式会社、各20 µg/mL、5 mLアンプル瓶、溶媒（アセトニトリル））を使用した。農薬混合標準溶液に含まれないペンディメタリンは、林純薬工業製の標準溶液（1,000 µg/mL、1 mLアンプル瓶、溶媒（ヘキサン））を使用した。

混合標準液：50 µg/mLとなるようヘキサンで希釈したペンディメタリン標準溶液をアセトニトリルに溶媒置換し、これに農薬混合標準溶液を混合し、10 µg/mLとなるようアセトニトリルで希釈した。

添加回収試験用標準液及び検量線用標準液：混合標準液をアセトニトリルで適宜希釈して調製した。

### 4.2. 試薬

アセトニトリル（残留農薬試験用及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）、トルエン（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）、リン酸トリフェニル（1級）、リン酸水素二カリウム（特級）、リン酸二水素カリウム（特級）、無水硫酸ナトリウム（残留農薬試験用）、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）及びケイソウ土（セライト545）を使用した。水は超純水製造装置（Merck Millipore製）で製造した超純水又は超純水（LC/MS用）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

桐山ルート用ろ紙 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（以下、C18 ミニカラム）は、Waters 製 Sep-Pak Vac C18（1000 mg）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（以下、グラファイトカーボンミニカラム）は、Sigma-Aldrich 製 ENVI-Carb/LC-NH2（500 mg/500 mg）を使用した。C18 ミニカラムはアセトニトリル 10 mL で、グラファイトカーボンミニカラムはアセトニトリル・トルエン（3:1）10 mL でそれぞれコンディショニングしたものをを用いた。

## 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（小平、神戸、横浜）

MS 部：Waters 製 Premier XE（小平、神戸）  
：Waters 製 ACQUITY TQD（横浜）

## 6. 前処理方法

### 6.1. 抽出

図1の分析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及び0.5 mol/Lリン酸緩衝液 (pH7.0) 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分放置した後抽出を開始した。

### 6.2. 精製

C18 ミニカラムで油分を除去し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水したアセトニトリル層をグラファイトカーボンミニカラムで精製し、リン酸トリフェニル 1 µg/mL を含むアセトン・n-ヘキサン (1:1) 混液に溶解したものを試験溶液とした。

### 6.3. LC/MS/MS 測定用試験溶液

試験溶液から溶媒を除去し、残留物をアセトニトリルで1 mLとしたものをLC/MS/MS測定用試験溶液とした。

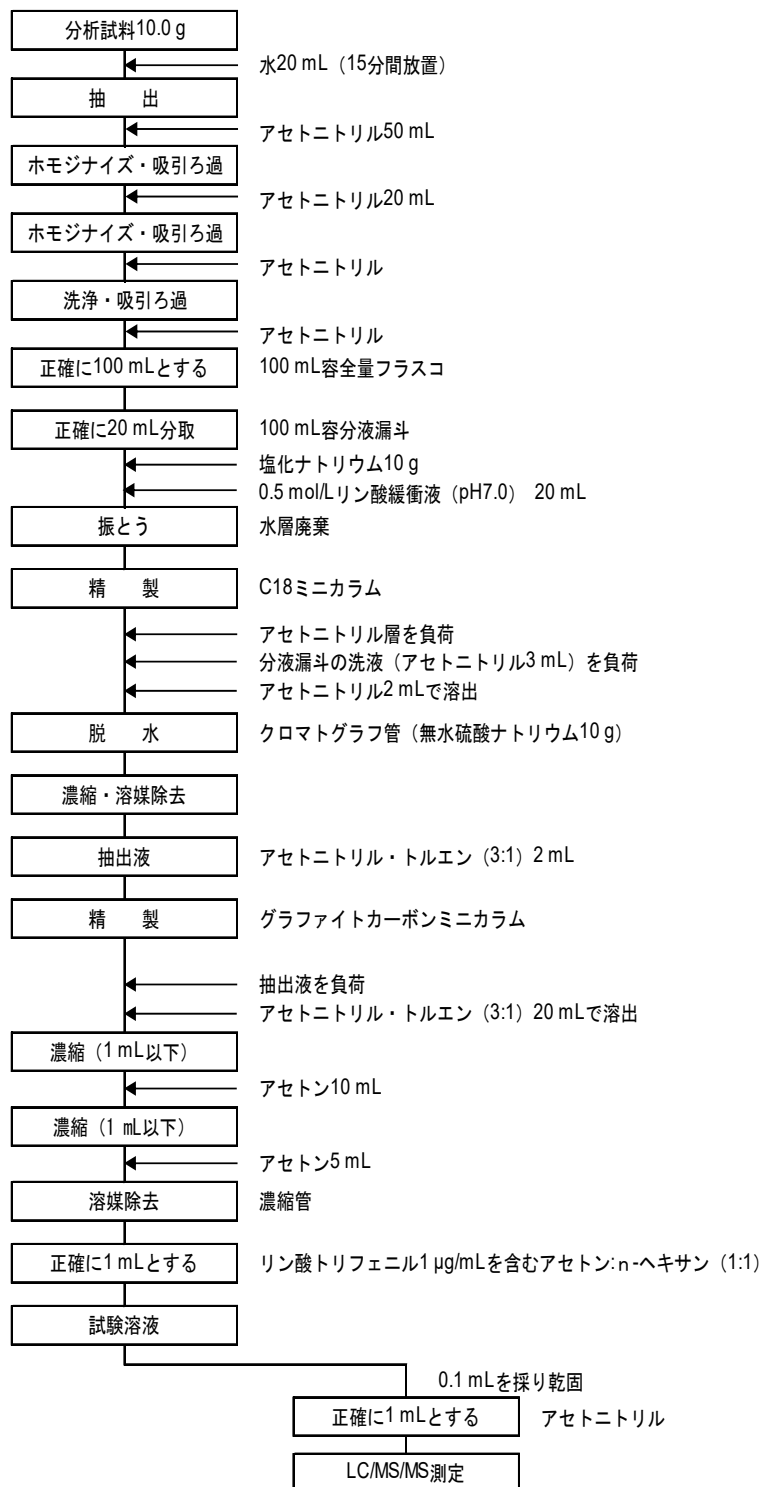


図1. LC/MS/MSによる一斉試験法 (大豆) フローチャート

## 7. 測定条件

LC/MS/MSによる測定イオン及び測定条件は、表1から表3のとおりとした。

表1. LC/MS/MS 測定イオン

農薬名	測定 モード	モニターイオン	
		(定量) m/z	(定性) m/z
DCMU (ジクロロ)	+	233 > 72	233 > 160
7セタミド	+	223 > 126	223 > 90
7メキソトピリン	+	404 > 372	404 > 344
イキサチオン	+	314 > 105	314 > 97
イシメキス	+	305 > 201	305 > 235
イミダクロピリド	+	256 > 209	256 > 175
イントキサカルブ	+	528 > 203	528 > 293
エチアロール	+	397 > 351	397 > 255
オキサミル	+	237 > 72	237 > 90
クロチアジン	+	250 > 169	250 > 132
クロマフェニド	+	395 > 175	395 > 339
クロラントラニリブロール	+	484 > 286	484 > 453
シアゾファミド	+	325 > 108	325 > 261
ジフェノコナゾール	+	406 > 251	406 > 337
シメコナゾール	+	294 > 70	294 > 73
ジメトモル (E 体及び Z 体)	+	388 > 301	388 > 165
シモキサニル	+	199 > 128	199 > 111
チアキサム	+	292 > 211	292 > 181
チアフェニド	+	353 > 297	353 > 105
チアベンズロン	-	379 > 339	379 > 196
チアキサトロン	+	392 > 331	392 > 238
フェニロキサメート (E)	+	422 > 366	422 > 214
フェニロキサメート (Z)	+	422 > 366	422 > 214
フェンコナゾール	+	337 > 70	337 > 125
フルフェノキサロン	+	489 > 158	489 > 141
フルベソファミド	-	681 > 254	681 > 274
ヘキサチアゾクス	+	353 > 228	353 > 168
ベンチアバリカルブイソプロピル	+	382 > 116	382 > 180
ベンチイメタリン	+	282 > 212	282 > 194
ホスカリド	+	343 > 307	343 > 140
マンコプロパミド	+	412 > 328	412 > 356
メトキシフェニド	-	367 > 149	367 > 105
リニエロン	+	249 > 160	249 > 182
ルフェエロン	-	509 > 326	509 > 175

表2. LC/MS/MS 測定条件

LC部	:	Waters製 ACQUITY UPLC System
MS部	:	Waters製 Premier XE (小平、神戸)、ACQUITY TQD (横浜)
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 (グラジエント条件: 表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
脱溶媒ガス流量	:	800 L/hr

表3. グラジエント条件

時間 (min)	A液:B液 (比)		A液:B液 (比)
0 ~ 0.29	85:15	→	60:40
~ 1.23			60:40
~ 2.18	60:40	→	50:50
~ 2.93	50:50	→	45:55
~ 6.52	45:55	→	5:95
~ 10			5:95

## 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、各試験室において低濃度及び高濃度の添加回収試験をそれぞれ2併行で、異なる実施日又は実施者で5回繰り返した。

### 8.2. 選択性の確認

検討対象農薬を含まない試料 (以下、ブランク試料) の試験溶液を6. 前処理方法に従い調製し、LC/MS/MS で測定して定量を妨害するピークの有無を確認した。

### 8.3. 検量線の直線性の確認

測定対象農薬を混合した検量線用標準溶液 (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. 検出限界及び定量限界の確認

定量限界の目標値を 0.01 mg/kg, 検出限界の目標値を 0.005 mg/kg とした。

ブランク試料溶液に 0.001 µg/mL となるように標準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  $\sigma$  を求めた。標準偏差  $\sigma$  に 3.67<sup>4)</sup> を乗じた値を検出限界とし、定量限界は標準偏差  $\sigma$  に係数 10 を乗じたものとした。

### 8.5. 真度及び精度の確認

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, 高濃度は真度が 70~120%, 併行精度が 15%未満, 室内精度が 20%未満を目標値(表 4 参照)とした。

表 4. ガイドラインに示された真度及び精度の目標値

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 >

## 結果及び考察

### 9. 妥当性評価結果

一斉試験法のうち、センターの分析対象としていない農薬及び個別試験法で分析を行っていた農薬(以下、新規対象農薬)は、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、検出限界及び検量線の直線性の評価を行った。

LC/MS により分析を行っていた農薬について、測定方法を LC/MS/MS に変更することは、ガイド

ラインに示された「試験法の一部を変更する場合」に該当する。このため、ガイドラインに基づき、選択性及び真度の評価を行った。

### 9.1. 選択性

ブランク試料の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。

### 9.2. 検量線の直線性

各試験室で作成した検量線の相関係数 (r) は表 5 に示すとおりであり、全ての農薬について、0.0005~0.1 µg/mL の範囲で直線性(相関係数 (r) が 0.995 以上)が確認された。

### 9.3. 検出限界および定量限界

各試験室の検出限界及び定量限界の結果は表 6 に示すとおりであり、いずれも目標値を満たしていた。

### 9.4. 真度および精度

新規対象農薬について、各試験室の真度(回収率)の平均値及び精度(併行精度及び室内精度)の結果を表 7 に示した。また、LC/MS で分析を行っていた農薬の LC/MS/MS による結果について、試験室の真度(回収率)の平均値を表 8 に示した。

この結果、新規対象農薬については、真度及び精度は全ての農薬で目標値を満たした。

また、LC/MS 測定で分析を行っていた農薬の LC/MS/MS 測定による結果について、全ての農薬で目標値を満たした。

### 9.5. 室間再現性(参考)

新規対象農薬について、全ての結果(3 試験室それぞれにおいて 1 回当たり 2 併行、異なる実施日又は異なる実施者で 5 回繰り返しの枝分かれ試験)から求めた真度(回収率)及び精度(併行精度及び室間精度)を表 9 に示した。この結果についても全ての農薬でガイドラインの目標値を満たした。

表 5. 直線性の範囲と相関係数

農薬名	直線性の範囲 ( $\mu\text{g/mL}$ )	相関係数 (r)		
		小平	横浜	神戸
DCMU (ジウロン)	0.0005 - 0.1	0.9995	0.9995	0.9996
アセタミプリド	0.0005 - 0.1	0.9998	0.9996	0.9999
イソキサチオン	0.0005 - 0.1	1.0000	0.9998	0.9998
イミシアホス	0.0005 - 0.1	0.9999	0.9999	0.9998
エチプロール	0.0005 - 0.1	0.9996	0.9992	0.9996
オキサミル	0.0005 - 0.1	1.0000	0.9996	0.9994
クロラントラニリプロール	0.0005 - 0.1	0.9995	0.9993	0.9996
ジフェノコナゾール	0.0005 - 0.1	0.9998	0.9997	0.9998
ジメトモルフ (E体及びZ体)	0.0005 - 0.1	0.9999	1.0000	0.9998
ファモキサドン	0.0005 - 0.1	1.0000	0.9998	0.9998
フェンピロキシメート (E)	0.0005 - 0.1	0.9998	0.9999	0.9998
フェンピロキシメート (Z)	0.0005 - 0.1	0.9997	0.9995	0.9998
フェンブコナゾール	0.0005 - 0.1	0.9989	0.9994	0.9997
フルフェノクスロン	0.0005 - 0.1	0.9998	1.0000	1.0000
フルベンジアミド	0.0005 - 0.1	0.9993	0.9992	0.9983
ベンチアバリカルブイソプロピル	0.0005 - 0.1	0.9997	0.9993	0.9987
ペンディメタリン	0.0005 - 0.1	0.9998	0.9999	1.0000
ボスカリド	0.0005 - 0.1	0.9996	0.9992	0.9998
マンジプロパミド	0.0005 - 0.1	0.9993	0.9993	0.9996
ルフェヌロン	0.0005 - 0.1	0.9999	0.9969	0.9989

表 6. 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
DCMU (ジウロン)	0.0004	0.0024	0.0033	0.0012	0.0064	0.0091
アセタミプリド	0.0009	0.0011	0.0009	0.0024	0.0031	0.0024
イソキサチオン	0.0012	0.0014	0.0013	0.0033	0.0038	0.0034
イミシアホス	0.0003	0.0008	0.0004	0.0009	0.0022	0.0011
エチプロール	0.0014	0.0021	0.0018	0.0037	0.0058	0.0050
オキサミル	0.0006	0.0025	0.0025	0.0015	0.0068	0.0068
クロラントラニリプロール	0.0012	0.0014	0.0015	0.0033	0.0037	0.0042
ジフェノコナゾール	0.0007	0.0009	0.0011	0.0019	0.0023	0.0030
ジメトモルフ (E体及びZ体)	0.0020	0.0015	0.0012	0.0054	0.0040	0.0033
ファモキサドン	0.0010	0.0022	0.0022	0.0027	0.0060	0.0059
フェンピロキシメート (E)	0.0008	0.0008	0.0008	0.0022	0.0022	0.0021
フェンピロキシメート (Z)	0.0010	0.0007	0.0009	0.0028	0.0019	0.0025
フェンブコナゾール	0.0028	0.0020	0.0025	0.0077	0.0054	0.0067
フルフェノクスロン	0.0008	0.0025	0.0015	0.0022	0.0067	0.0040
フルベンジアミド	0.0010	0.0011	0.0032	0.0028	0.0030	0.0088
ベンチアバリカルブイソプロピル	0.0011	0.0012	0.0015	0.0031	0.0032	0.0041
ペンディメタリン	0.0015	0.0010	0.0016	0.0040	0.0028	0.0043
ボスカリド	0.0016	0.0023	0.0020	0.0044	0.0062	0.0054
マンジプロパミド	0.0025	0.0020	0.0018	0.0068	0.0054	0.0048
ルフェヌロン	0.0018	0.0025	0.0025	0.0050	0.0068	0.0067

表 7. 新規対象農薬の回収率、併行精度及び室内精度

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
		目標値	70~120	70~120	< 25	< 15	< 30
DCMU (ジウロン)	小平	99.0	97.7	4.0	4.2	4.2	7.4
	横浜	100.2	99.8	3.3	2.8	12.1	4.5
	神戸	93.1	98.1	7.4	3.3	8.4	4.7
アセタミプリド	小平	96.0	96.0	4.6	3.5	5.9	6.3
	横浜	97.6	96.8	2.9	2.9	3.9	2.9
	神戸	97.0	96.4	5.5	2.6	8.2	3.0
イソキサチオン	小平	93.9	95.9	7.3	3.8	7.3	6.7
	横浜	99.0	96.0	3.9	2.5	3.9	2.7
	神戸	92.4	97.5	5.5	4.2	10.4	4.8
イミシアホス	小平	100.2	98.0	3.8	3.3	4.9	6.2
	横浜	98.6	98.5	2.5	2.9	3.4	2.9
	神戸	98.3	99.6	2.6	0.8	3.6	2.5
エチプロール	小平	102.2	97.3	12.1	4.7	12.1	5.3
	横浜	95.1	97.6	4.4	3.9	4.4	3.9
	神戸	97.2	99.7	6.6	2.9	11.6	3.0
オキサミル	小平	90.6	89.1	4.5	3.0	6.2	6.2
	横浜	92.4	92.3	2.2	5.5	5.6	5.5
	神戸	84.6	91.6	4.8	2.4	8.4	4.8
クロラントラニリプロール	小平	95.1	92.8	8.3	3.6	8.3	7.8
	横浜	93.2	92.5	5.3	4.7	11.3	5.3
	神戸	96.9	96.9	4.5	5.6	8.4	5.6
ジフェノコナゾール	小平	92.6	92.9	4.0	2.6	6.6	6.1
	横浜	95.7	92.9	3.9	2.2	4.4	3.5
	神戸	91.6	91.6	3.9	2.9	6.9	4.9
ジメトモルフ (E体及びZ体)	小平	99.4	99.2	5.9	2.6	6.0	8.0
	横浜	101.6	97.8	4.3	3.4	4.3	3.4
	神戸	95.4	98.9	7.9	2.1	8.1	5.9
ファモキサドン	小平	99.1	94.7	4.3	3.5	5.4	5.9
	横浜	98.7	92.9	9.9	2.3	10.7	2.9
	神戸	95.0	94.3	10.8	2.9	10.8	4.7
フェンピロキシメート (E)	小平	87.1	87.9	4.6	4.0	4.6	6.7
	横浜	86.8	84.0	2.6	2.8	5.2	9.0
	神戸	80.0	82.6	1.5	4.0	6.4	8.9
フェンピロキシメート (Z)	小平	94.9	94.4	2.9	3.8	3.7	5.7
	横浜	93.3	91.3	2.5	2.6	3.7	4.1
	神戸	92.7	93.8	5.6	3.5	5.6	4.2

フェンブコナゾール	小平	96.3	95.0	8.1	2.8	10.2	8.2
	横浜	92.8	97.1	4.8	3.1	4.8	3.1
	神戸	93.2	93.0	10.0	6.5	13.8	7.0
フルフェノクスロン	小平	93.8	96.7	4.8	6.3	8.2	10.5
	横浜	102.3	98.5	4.8	3.1	10.4	13.0
	神戸	83.9	91.4	6.9	2.5	13.9	7.2
フルベンジアミド	小平	100.9	99.2	7.4	4.4	7.4	4.6
	横浜	100.6	100.5	5.8	4.7	6.7	4.7
	神戸	92.6	100.1	7.8	3.7	7.9	5.7
ベンチアバリカルブイソプロ	小平	98.3	98.4	9.0	3.6	9.0	6.4
	横浜	96.7	99.4	6.3	2.8	6.3	2.8
	神戸	99.9	97.8	8.1	1.9	9.6	3.8
ベンディメタリン	小平	84.8	85.9	6.6	9.2	6.6	9.2
	横浜	91.2	86.7	5.2	2.9	6.4	5.6
	神戸	88.0	87.9	10.7	5.1	12.3	5.1
ボスカリド	小平	97.5	95.8	9.2	3.8	9.2	6.9
	横浜	96.9	94.8	7.6	3.8	8.3	4.4
	神戸	91.0	98.8	8.9	3.8	15.6	4.4
マンジプロパミド	小平	96.7	98.2	5.5	3.0	7.3	4.9
	横浜	100.3	97.2	7.7	2.7	7.7	3.6
	神戸	93.2	94.5	14.9	4.5	14.9	7.6
ルフェヌロン	小平	94.0	96.8	4.6	4.7	8.7	6.2
	横浜	96.6	96.6	9.5	4.4	10.0	5.3
	神戸	92.2	94.3	16.2	4.9	16.2	6.3

表 8. LC/MS 測定対象農薬の LC/MS/MS 測定による回収率 (%)

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
アゾキシストロピン	99.5	100.4	98.0	97.6	99.3	97.8
イミダクロプリド	98.6	96.6	96.7	96.1	98.3	98.1
インドキサカルブ	97.4	96.5	98.8	96.3	97.7	93.8
クロチアニジン	97.3	97.2	92.7	92.9	95.8	94.0
クロマフェノジド	106.4	97.9	100.1	102.0	97.7	105.6
シアゾファミド	95.9	96.9	94.0	93.1	98.0	100.7
シメコナゾール	98.2	92.2	90.9	96.4	93.1	96.4
シモキサニル	85.3	94.6	90.9	85.4	97.7	87.0
チアメトキサム	91.0	92.7	90.8	91.8	90.6	87.9
テブフェノジド	100.5	97.0	94.9	97.9	98.4	107.1
テフルベンズロン	94.7	92.3	91.6	94.6	94.0	100.9
ヘキシチアゾクス	91.9	92.1	89.0	90.9	88.9	91.5
メトキシフェノジド	101.4	95.8	96.7	97.3	98.3	100.6
リニューロン	99.3	100.5	96.9	96.4	98.9	94.9



表 9. 3 試験室の回収率, 併行精度及び室間精度

農薬名	回収率 (%) n=30		併行精度 (RSD %)		室間精度 (RSD %)	
	低濃度	高濃度	低濃度	高濃度	低濃度	高濃度
	目標値	70~120	70~120	< 25	< 15	< 30
DCMU (ジウロン)	97.4	98.5	5.1	3.5	9.0	5.4
アセタミプリド	96.9	96.4	4.4	3.1	6.0	4.1
イソキサチオン	95.1	96.5	5.7	3.6	7.6	4.8
イミシアホス	99.0	98.7	3.0	2.6	3.9	3.9
エチプロール	98.1	98.2	8.6	3.9	8.9	4.2
オキサミル	89.2	91.0	4.0	3.9	7.4	5.3
クロラントラニリプロール	95.1	94.1	6.2	4.7	8.6	6.2
ジフェノコナゾール	93.3	92.4	3.9	2.6	6.0	4.7
ジメトモルフ (E体及びZ体)	98.8	98.7	6.2	2.8	6.6	5.7
ファモキサドン	97.6	94.0	8.7	2.9	8.7	4.5
フェンピロキシメート (E)	84.6	84.8	3.2	3.7	6.5	8.1
フェンピロキシメート (Z)	93.6	93.2	3.9	3.4	4.3	4.7
フェンブコナゾール	94.1	95.1	7.9	4.4	9.9	6.3
フルフェノクスロン	93.3	95.5	5.5	4.3	13.2	10.4
フルベンジアミド	98.1	99.9	7.0	4.3	8.0	4.8
ベンチアバリカルブイソプロピル	98.3	98.5	7.9	2.8	7.9	4.4
ベンディメタリン	88.0	86.8	7.8	6.3	8.8	6.3
ボスカリド	95.1	96.5	8.6	3.8	10.8	5.4
マンジプロパミド	96.7	96.6	10.0	3.5	10.0	5.5
ルフェヌロン	94.2	95.9	11.0	4.7	11.0	5.7

## 10. まとめ

センターで分析対象としていない 18 農薬及び個別試験法対象の 1 農薬の計 19 農薬について、LC/MS/MS 測定による一斉試験法 (大豆) の妥当性評価を行った。この結果、19 農薬については、全ての試験室で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。

また、LC/MS で測定を行っていた 14 農薬について、測定方法を LC/MS/MS に変更する妥当性評価を併せて行ったところ、全ての試験室で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。

以上の結果から、合計 33 農薬について、全ての試験室で LC/MS/MS による一斉試験法 (大豆) の適用が可能であり、大豆における分析対象農薬の拡大と効率化が図られた。

## 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) JIS K 0136 : 2015, 高速液体クロマトグラフィー質量分析通則。