

# 農産物（玄米・黒大豆）中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について

濱尾 誠 富田 陽子 河嶋 淳平 近藤 博文 浅井 紀夫

## Validation on a Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Agricultural Products (Unpolished Rice and Black Soybean)

Makoto HAMAO Youko TOMITA Junpei KOHSHIMA Hirohumi KONDOH Norio ASAI

平成 26 年度に高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（以下「LC-MS/MS」という。）を更新したことに伴い、厚生労働省通知の「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）」に準じた試験法について、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、LC-MS/MS 測定対象農薬 67 化合物について、玄米及び黒大豆における妥当性の評価を実施した。その結果、玄米では 51 化合物が目標値に適合し、黒大豆では 52 化合物が適合した。

キーワード：妥当性評価、農産物、残留農薬、一斉分析法、高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計

Keywords：Validation, Agricultural products, Pesticide residue, Multi-residue method,  
High performance liquid chromatograph-tandem mass spectrometer

### はじめに

農産物中の残留農薬等を測定する分析法について、厚生労働省は「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」（厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知、平成 22 年 12 月 24 日、食安発 1224 第 1 号）を策定した。試験機関においては、自らが実施する残留農薬等の分析法について、ガイドラインに基づく妥当性の評価が求められることとなった。当所においても、妥当性評価を実施し報告してきた<sup>1,2)</sup>。

本報では、平成 26 年度に高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（以下「LC-MS/MS」という。）の更新に伴い、玄米及び黒大豆における残留農薬試験法の妥当性評価を実施した結果について報告する。

### 材料と方法

#### 1. 試料

試料は、玄米及び黒大豆約 200 g を粉砕均一化し、425 µm の標準網ふるいを通過したものをを用いた。作成した試料は、ポリエチレン製の袋に 1 回の試験に必要な量（約 60 g）ずつ分けて冷凍保存した。

#### 2. 測定対象農薬

測定対象農薬は、各農薬の京都府内産農産物における使用履歴、検出履歴及び出荷量を考慮し、67 化合物を選定した（表 1）。

#### 3. 試験方法

##### 3-1. 標準溶液の調製

検量線用混合標準溶液（0.0005-0.15 µg/mL）は、農薬混合標準液 PL-3-3、PL-7-2、PL-9-2、PL-10-1、PL-14-2 及び PL-15-1（和光純薬工業製）、エマメクチン安息香酸塩（Sigma-Aldrich 製）、ミルベメクチン A3 及びミルベメクチン A4（林純薬工業製）、トリフルミゾール標準品及びトリフルミゾール代謝物標準品（和光純薬工業製）及びメタミドホス標準品（和光純薬工業製）を使用して既報<sup>1)</sup>のとおり調製した。

添加回収用混合標準溶液（1 µg/mL 及び 0.1 µg/mL）は、上記の農薬混合標準液及び標準品に加え、農薬混合標準液 PL1-1、PL-2-1、PL-4-2、PL-5-1 及び PL-6-3（和光純薬工業製）、農薬混合液 PL-11-2（AccuStandard 製）、クロロタロニル標準品（和光純薬工業製）及びフルジオキシニル標準品（和光純薬工業製）を使用して既報<sup>1)</sup>のとおり調製した。

なお、検量線用及び添加回収用混合標準溶液を調製するために使用した複数の農薬混合標準液には、重複して含まれる農薬があった。そのため、上記 2 つの混合標準溶液におけるアゾキシストロビン、アルジカルブ、イマザリル、カルバリル、チアベンダゾール、ピリミカルブ及びベンダイオカルブ（添加回収用混合標準溶液においては、さらにアジンホスメチル及びカルボフラン）の濃度は、他の農薬の 2 倍となった。

##### 3-2. 試験溶液の調製

試験溶液を既報<sup>1)</sup>のとおり、「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）」（厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知、平成 17 年 1 月 24 日、食安発第 0124001 号）に準じ、以下のとおり調製した。

試料 10 g を採取し、添加回収試験用混合標準溶液を濃度がそれぞれ 0.1 µg/g 又は 0.01 µg/g となるように添加し、室温

（平成 29 年 12 月 18 日受理）

表1 測定対象農薬と高速液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) による農薬ごとの測定条件

測定対象農薬	定量イオン				確認イオン		
	ブリーカー サーイオン (m/z)	プロダクト イオン (m/z)	デクラ		プロダクト イオン (m/z)	デクラ	
			スタリン グ電圧 (V)	コリジョ ン電圧 (V)		スタリン グ電圧 (V)	コリジョ ン電圧 (V)
アシベンゾラル-S-メチル	211.0	135.8	46	35	91.3	46	31
アジンホスメチル	318.1	132.1	36	21	159.9	36	11
アセタミプリド	225.2	128.0	51	27	56.0	51	33
アセフェート	184.0	94.9	40	31	49.0	40	31
アゾキシストロピン	404.1	371.9	11	19	343.8	21	39
アバメクチンB1a	890.5	567.3	41	19	305.3	41	35
アルジガルブ	208.1	116.1	26	11	89.1	26	17
イブロジオン	330.1	244.8	20	21	287.8	20	17
イブロジオン代謝物	329.9	101.1	46	31	143.0	46	23
イブロバリガルブ	321.2	119.0	21	23	203.2	21	13
イマザリル	297.0	158.9	36	33	255.0	36	27
イミダクロプリド	256.2	209.0	21	19	175.1	21	25
インダノファン	341.2	175.1	31	17	186.8	31	17
インドキザガルブ	528.2	150.0	41	33	203.1	41	51
エボキシコナゾール	330.1	121.1	36	29	101.0	36	67
エマメクチン安息香酸塩	886.5	158.1	46	47	82.1	46	47
オリザリル	347.1	305.2	31	19	288.0	31	25
カルバリル	219.1	202.1	16	9	145.1	16	17
カルプロバミド	336.1	139.0	46	25	103.1	46	57
カルボフラン	222.0	164.8	36	17	123.2	36	29
キザロホップエチル	373.1	298.9	51	25	91.2	51	47
クミルロン	303.1	184.9	31	17	125.1	31	45
クロキントセッドメキシル	336.2	238.0	36	21	179.1	36	43
クロチアニジン	250.0	168.9	21	17	132.0	21	23
クロマフェニド	395.3	175.1	26	19	339.3	26	11
クロリダゾ	222.0	65.2	41	53	77.1	41	49
シアゾファミド	325.0	108.0	26	19	261.1	26	15
シクロエート	216.0	83.0	26	23	154.0	26	17
シラルフェチミド	413.2	295.1	26	21	241.0	26	31
シプロジニル	226.2	93.4	26	51	108.0	46	37
シメコチゾール	294.1	70.2	36	39	134.9	36	31
シメチリモール	210.1	71.2	46	45	140.3	46	29
シメトモルブ(E)	388.2	301.2	46	33	165.0	46	45
シメトモルブ(Z)	388.2	301.1	46	33	164.9	46	45
スピノジシA	732.6	142.0	36	49	98.4	36	77
スピノジシD	746.6	142.1	46	51	98.4	46	41
ダイムロン	269.0	151.0	26	17	119.2	26	29
チアクロプリド	253.0	126.0	46	27	90.3	46	51
チアベンダゾール	202.0	175.1	41	35	131.1	41	45
チアメトキサム	292.1	210.9	31	17	131.8	31	31
チオジガルブ	355.0	88.2	30	30	107.9	30	30
チラフェニド	353.2	296.8	16	11	133.0	16	25
トリアルミゾール	346.1	277.9	21	15	73.2	21	25
トリアルミゾール代謝物	295.0	277.8	41	21	214.8	41	31
チプロアニリド	292.1	171.2	46	19	120.1	46	29
ピリラタリド	319.0	139.1	51	39	157.0	51	33
ピリミカルブ	239.3	182.2	36	23	72.4	36	31
ラエノキシガルブ	302.1	116.2	36	17	88.1	36	29
ラエノガルブ	208.0	152.1	36	13	95.6	36	21
ラエリムゾン(E)	255.2	132.0	41	29	91.3	41	45
ラエリムゾン(Z)	255.2	132.1	41	29	91.4	41	45
フェンピロキシメート	422.3	366.0	36	19	214.0	36	36
ラタラエチニル	492.2	330.9	36	31	179.9	36	59
フルフェノクスロン	489.1	157.9	51	27	141.0	51	59
ヘキシチアワクス	353.1	228.1	41	21	168.0	41	35
ベジシグロン	329.2	125.3	46	31	217.9	46	31
ベジゾフェナップ	431.1	105.2	46	49	119.2	46	29
ベシダイオガルブ	224.1	166.9	31	15	81.1	31	43
ホスカリド	342.9	307.0	76	31	140.0	76	31
ミルベメクチンA3	546.3	511.3	36	11	493.3	36	17
ミルベメクチンA4	560.3	525.3	31	11	543.3	31	13
メウミル	162.9	88.2	11	13	106.0	11	13
メタベシズチアエロン	221.9	164.9	26	21	150.1	26	45
メタミドホス	141.9	94.3	28	19	125.1	31	19
メチオカルブ	226.0	169.0	31	13	121.2	31	25
メバニピリム	224.0	106.1	46	37	77.1	46	53
ルフェエロン	511.0	158.0	66	29	140.9	66	79

で10分静置した。これに水20 mLを添加し、室温でさらに20分静置した。対照群については、水10 gを採取し、水20 mLを添加後、添加回収試験用混合標準溶液を添加せずにその後の工程を行った。これにアセトニトリル50 mLを添加し、3分間のホモジナイズ後、吸引ろ過した。ろ過後の残留物にアセトニトリル20 mLを添加し、再度1分間のホモジナイズ後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルで100 mLに定容した。この溶液20 mLに、塩化ナトリウム10 g及び0.5 mol/Lリン酸緩衝液(pH 7.0)20 mLを添加し、10分間の振とう後、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(Bond Elut C18, Agilent Technologies製)を用いて精製した。精製後の溶液は、無水硫酸ナトリウム20 gを添加し脱水後、溶媒を減圧及び窒素乾固により除去した。これをアセトニトリル-トルエン混液(3:1, v/v)2 mLで溶解後、グラファイトカーボン/NH<sub>2</sub>ミニカラム(ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich製)を用いて精製した。溶媒を減圧及び窒素乾固により除去し、0.1 µg/mLアントラセン-d<sub>10</sub>(Cambridge Isotope Laboratories製)含有アセトニトリル-ヘキサン混液(1:1, v/v)2 mLで溶解した。これを1 mL採取し、窒素乾固後、メタノール2 mLに溶解させたものを試験溶液とした。

また、添加回収試験用混合標準溶液を添加しない試料についても同様の操作を行い、試験溶液(以下「無添加試料」とする。)を調製した。

### 3-3. 定量

調製した試験溶液、無添加試料及び検量線用混合標準溶液をLC-MS/MSに注入し、得られたクロマトグラムから各測定対象農薬の保持時間におけるピークの面積を算出した。試験溶液中における測定対象農薬濃度は、検量線用混合標準溶液のピーク面積値から作成した検量線を使用して算出した。

測定には、高速液体クロマトグラフNexera X2(島津製作所製)及びタンデム型質量分析計QTRAP4500(AB SCIEX製)

を用いた。

測定対象農薬の測定条件については、表1及び表2に示す。

### 3-4. 妥当性評価

それぞれの添加濃度について、検査者1名で1日2併行の試験を5日間繰り返し、評価した。

#### 3-4-1. 選択性

無添加試料について測定を行い、測定対象農薬と同じ保持時間に検出されるピーク(以下「妨害ピーク」とする。)の面積が、定量限界濃度に相当する検量線用混合標準溶液のピークの面積の1/3未満であること、または基準値濃度に相当する検量線用標準混合溶液のピークの面積の1/10未満であることを確認した試料について、基準を満足すると評価した。

#### 3-4-2. 真度、併行精度、室内精度及び定量限界

得られた測定値より真度(回収率)、併行精度、室内精度を算出し、ガイドラインに定める目標値(表3)を満足するか評価した。また、定量限界については、添加回収用標準溶液に2倍量含まれる農薬についてはS/N比が20以上を、それ以外の農薬についてはS/N比が10以上を、それぞれ満足できる最低濃度とした。

表3 厚生労働省のガイドラインによる添加濃度ごとの真度及び精度の目標値

試料添加濃度 (µg/g)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
0.01	70-120	<25	<30
0.02	70-120	<15	<20
0.1	70-120	<15	<20
0.2	70-120	<10	<15

表2 LC-MS/MSによる測定対象農薬同時分析測定条件

LC部	
分離カラム	Mightysil RP-18 長さ150 mm、内径2.0 mm(粒径5 µm)(関東化学製)
流量	0.2 mL/分
注入量	5 µL
カラム温度	40°C
移動相	メタノール(A)、0.1%(w/v)ギ酸水溶液(B) 0分(A:B=1:9)→5分(A:B=1:9)→18分(A:B=9:1)→35分(A:B=9:1)(v/v)
MS/MS部	
イオン化法	ESI positive
ターボガス温度	350°C
ターボスプレー圧力	40 psi
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring)
ネブライザーガス圧力	70 psi
カーテンガス流量	25 mL/分
コリジョン反応ガス流量	9 mL/分
イオンスプレー電圧	5500 V
エントランス電圧	10 V
コリジョンセルエグジット電圧	16 V (ただし、アルジカルブ及びエマメクチン安息香酸塩は12 V)

3-4-3. 評価

両濃度の添加回収試験における選択性、真度、併行精度、室内精度及び定量限界のすべてにおいて、目標値を満足するか評価した。

結果及び考察

測定対象農薬の玄米及び黒大豆における妥当性評価の結果を表4に示す。

1. 選択性

測定試料のクロマトグラムにおいて、妨害ピークの面積を算出し、選択性について評価した。その結果、測定対象農薬

全てにおいて、両農産物の妨害ピークの面積は定量限界濃度に相当する検量線用標準溶液のピークの面積の1/3未満であり、目標値を満足した。

2. 真度

試験溶液からの添加した測定対象農薬の回収率を示す真度においては、玄米では55化合物、黒大豆では54化合物が、それぞれ目標値を満足した(表4)。

真度が目標値を満足しなかった測定対象農薬のうち、目標値より低値となった化合物は、マクロライド系農薬や有機リン系農薬の中に多く認められた。その原因としては、試験溶液調製過程における回収不良、高速液体クロマトグラフカラムへの保持不良あるいは農産物特有の成分による測定対象

表4 玄米及び黒大豆中農薬の一斉分析法における妥当性評価の結果

農薬	選択性	玄米									黒大豆								
		添加濃度 0.1 µg/g			添加濃度 0.01 µg/g			定量限界 0.01 µg/g	評価	添加濃度 0.1 µg/g			添加濃度 0.01 µg/g			定量限界 0.01 µg/g	評価		
		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%)				
アジベンゾラル-S-メチル	○	108.7	3.5	6.5	103.8	9.5	12.0	○	○	107.7	2.3	<b>29.0</b>	78.8	10.5	<b>60.2</b>	○	×		
アジンホスメチル	○	99.7	3.4	3.4	99.8	8.8	9.8	○	○	98.5	2.6	2.7	103.8	2.9	2.9	○	○		
アセタミプリド	○	96.8	3.6	3.6	94.7	8.4	8.9	○	○	96.8	2.6	3.2	106.7	3.0	4.0	○	○		
アセフェート	○	<b>50.6</b>	8.4	10.0	<b>49.5</b>	14.6	14.6	×	×	<b>40.4</b>	<b>25.0</b>	<b>30.3</b>	<b>44.5</b>	8.7	<b>30.8</b>	×	×		
アゾキシストロビン	○	108.5	3.7	4.0	101.1	9.8	9.8	○	○	107.2	3.1	5.8	106.8	3.4	4.2	○	○		
アバメクチンB1a	○	83.2	4.0	5.7	86.6	12.4	14.8	○	○	79.9	1.7	5.8	74.5	4.2	10.2	○	○		
アルジカルブ	○	87.2	4.7	5.9	80.4	10.5	13.2	○	○	86.7	3.6	7.1	77.8	8.7	12.0	○	○		
イブロジオン	○	75.3	<b>22.4</b>	<b>27.3</b>	77.5	20.8	20.8	×	×	97.6	6.4	12.0	95.3	11.0	17.5	○	○		
イブロジオン代謝物	○	89.5	12.1	<b>20.9</b>	86.7	<b>34.3</b>	<b>34.3</b>	×	×	76.9	<b>16.2</b>	18.7	<b>19.6</b>	<b>63.4</b>	<b>115.2</b>	×	×		
イブロバリカルブ	○	104.1	4.1	4.4	100.1	10.9	10.9	○	○	100.9	3.0	3.0	104.8	2.2	3.6	○	○		
イマザリル	○	91.7	4.7	4.7	87.0	9.6	9.6	○	○	90.7	3.5	4.1	92.2	2.2	4.3	○	○		
イミダクロプリド	○	100.2	3.8	3.8	95.0	8.9	8.9	○	○	97.2	1.3	2.4	101.2	1.6	4.8	○	○		
インダノファン	○	85.3	6.8	7.3	79.1	10.1	11.2	○	○	88.1	3.4	3.4	98.8	2.3	3.1	○	○		
インドキサカルブ	○	90.8	3.7	3.7	88.9	10.2	11.2	○	○	87.3	1.7	3.1	92.8	3.2	3.2	○	○		
エポキシコナゾール	○	95.3	5.1	5.1	91.2	10.2	10.2	○	○	95.3	2.2	2.2	101.0	4.6	6.1	○	○		
エマメクチン安息香酸塩	○	<b>44.0</b>	11.4	<b>30.2</b>	<b>35.6</b>	23.8	<b>35.7</b>	○	×	<b>32.0</b>	14.1	<b>40.8</b>	<b>20.1</b>	21.2	<b>47.6</b>	○	×		
オリザリル	○	93.2	3.7	3.7	92.2	10.8	10.8	○	○	99.4	3.2	9.5	110.6	2.9	10.9	○	○		
カルバリル	○	104.3	2.6	2.6	92.3	9.5	9.9	○	○	109.4	1.9	3.1	101.4	1.4	2.6	○	○		
カルプロバミド	○	85.9	2.6	3.5	89.4	9.8	10.0	○	○	84.9	2.0	3.2	97.5	3.1	6.4	○	○		
カルボフラン	○	111.3	3.6	3.6	97.7	9.1	9.3	○	○	99.1	2.7	4.7	100.7	2.7	2.7	○	○		
キザロホップエチル	○	92.1	2.5	2.8	82.2	8.9	11.0	○	○	93.2	2.1	2.1	92.3	2.2	3.3	○	○		
クミルロン	○	99.8	4.4	4.4	97.5	10.4	10.4	○	○	96.0	1.4	3.3	102.0	3.7	4.0	○	○		
クロキントセットメキシル	○	109.1	3.5	4.7	91.1	9.2	9.2	○	○	114.7	1.5	3.7	94.4	1.5	2.4	○	○		
クロチアジン	○	97.8	3.4	3.4	94.1	8.9	8.9	○	○	95.6	2.1	2.1	98.9	1.6	4.2	○	○		
クロマフェンジド	○	98.0	3.5	4.4	95.7	8.6	9.3	○	○	98.6	3.1	3.3	99.7	2.5	3.2	○	○		
クロリダゾン	○	98.4	4.2	4.2	92.0	8.8	10.4	○	○	96.8	3.4	3.9	97.6	1.9	4.4	○	○		
シアゾファミド	○	<b>120.4</b>	3.5	5.4	<b>120.8</b>	9.9	11.5	○	×	117.5	1.1	<b>28.1</b>	105.9	4.2	<b>57.7</b>	○	×		
シクロエート	○	<b>52.5</b>	6.4	9.7	<b>45.9</b>	16.0	20.2	○	×	<b>37.6</b>	<b>27.4</b>	<b>32.1</b>	<b>22.3</b>	<b>25.4</b>	<b>55.4</b>	○	×		
シフルフェナミド	○	79.0	3.6	3.6	85.6	8.4	9.4	○	○	81.7	1.3	3.8	94.2	2.4	3.7	○	○		
シプロジニル	○	93.0	3.0	3.2	86.4	8.3	9.6	○	○	87.7	1.5	2.1	90.1	1.7	5.0	○	○		
シメコナゾール	○	104.0	2.9	5.3	92.7	7.2	9.2	○	○	107.0	1.9	4.3	107.3	5.0	8.2	○	○		
ジメチルモルブ	○	85.4	4.5	5.5	77.8	9.1	10.1	○	○	85.1	4.0	7.4	84.8	9.0	9.6	○	○		
ジメトモルブ(E)	○	<b>158.6</b>	4.9	6.9	<b>148.3</b>	11.5	16.3	○	×	<b>148.9</b>	3.7	14.4	<b>153.8</b>	3.0	25.4	○	×		
ジメトモルブ(Z)	○	78.7	4.3	4.5	77.9	8.3	9.7	○	○	77.4	4.0	6.2	86.3	2.4	9.4	○	○		
スピノシンA	○	85.0	5.3	8.9	88.0	8.8	9.5	○	○	78.2	3.6	7.3	93.0	4.0	10.0	○	○		
スピノシンD	○	82.0	5.9	10.2	84.5	5.4	8.3	○	○	77.8	3.0	9.0	90.5	5.9	11.4	○	○		
ダイムロン	○	99.4	4.0	5.0	95.8	10.3	10.3	○	○	99.3	1.0	3.7	104.3	3.6	6.0	○	○		
チアクロプリド	○	101.2	3.2	3.2	96.0	9.1	9.1	○	○	96.6	1.8	3.2	95.9	1.9	7.0	○	○		
チアベンダゾール	○	112.2	<b>11.7</b>	11.7	90.3	10.9	16.0	○	×	77.2	<b>14.7</b>	14.7	<b>68.3</b>	6.3	13.1	○	×		
チアトキサム	○	93.9	4.1	4.1	90.8	10.0	10.0	○	○	95.8	2.7	3.0	116.4	1.7	4.2	○	○		
チオジカルブ	○	<b>0.8</b>	<b>235.0</b>	<b>235.0</b>	<b>27.9</b>	<b>36.3</b>	<b>47.9</b>	○	×	<b>0.7</b>	<b>300.8</b>	<b>300.8</b>	<b>14.9</b>	<b>58.3</b>	<b>58.3</b>	×	×		
テブフェンジド	○	90.3	2.4	3.3	84.7	9.3	10.5	○	○	95.0	3.3	3.3	101.7	2.5	3.7	○	○		
トリフルミゾール	○	97.7	4.9	4.9	87.2	8.1	8.1	○	○	95.2	2.0	3.0	93.8	2.7	4.6	○	○		
トリフルミゾール代謝物	○	100.8	3.9	4.3	94.3	9.4	9.4	○	○	93.6	3.3	4.5	93.0	4.9	4.9	○	○		
ナフロアニリド	○	<b>65.4</b>	4.1	4.2	<b>60.2</b>	8.6	11.8	○	×	86.6	2.3	3.9	97.3	2.2	3.5	○	○		
ピリタリド	○	97.6	4.1	4.1	96.7	9.7	9.8	○	○	94.6	1.9	2.0	103.2	3.1	4.3	○	○		
ピリミカルブ	○	93.6	4.0	6.1	88.8	9.4	10.6	○	○	94.1	2.3	3.1	97.7	1.8	3.7	○	○		
フェノキシカルブ	○	75.6	4.0	4.0	72.4	10.0	11.3	○	○	87.2	2.7	4.5	100.0	2.3	3.6	○	○		
フェノプロカルブ	○	88.6	2.5	3.8	84.6	9.7	11.9	○	○	83.8	4.8	8.8	81.1	7.8	12.2	○	○		
フェリムゾン(E)	○	<b>181.7</b>	3.7	7.7	<b>173.7</b>	16.6	23.4	○	×	<b>146.1</b>	7.1	<b>20.9</b>	<b>138.4</b>	8.5	27.4	○	×		
フェリムゾン(Z)	○	73.0	5.8	7.9	<b>53.3</b>	15.6	15.6	○	×	74.3	6.5	12.7	<b>56.4</b>	5.9	14.5	○	×		
フェンピロキシメート	○	92.3	3.2	4.9	83.7	9.9	9.9	○	○	86.2	3.6	3.6	84.2	2.5	4.4	○	○		
ブタフェナシル	○	93.2	3.7	3.7	96.1	11.2	12.8	○	○	96.4	2.6	6.8	102.5	5.0	6.3	○	○		
フルフェノクスロン	○	89.1	3.1	5.2	82.3	10.4	10.6	○	○	88.2	2.3	5.3	90.1	3.4	9.1	○	○		
ヘキシチアゾクス	○	82.6	2.7	2.7	77.5	8.6	10.0	○	○	81.0	4.6	4.6	80.6	3.2	6.7	○	○		
ベンシクロン	○	84.0	3.8	3.8	81.9	8.8	11.1	○	○	83.3	2.8	3.0	87.0	3.0	4.0	○	○		
ベンゾフェナップ	○	94.2	5.4	5.4	89.1	9.4	10.3	○	○	90.7	2.3	2.3	95.8	2.8	3.5	○	○		
ペンダイオカルブ	○	94.4	4.0	4.0	90.5	9.8	10.0	○	○	93.7	2.4	2.6	94.1	3.5	3.5	○	○		
ボスカリド	○	93.0	3.5	3.9	93.0	11.1	11.1	○	○	91.8	1.9	3.0	99.6	2.3	3.9	○	○		
ミルベメクチンA3	○	<b>67.9</b>	7.3	10.0	<b>68.4</b>	7.8	14.0	○	×	<b>68.9</b>	5.5	5.5	<b>69.6</b>	7.0	10.0	○	×		
ミルベメクチンA4	○	<b>42.6</b>	5.1	6.7	<b>41.5</b>	7.6	14.8	○	×	<b>62.9</b>	4.9	6.0	<b>62.5</b>	5.0	6.6	×	×		
メソミル	○	<b>177.0</b>	4.1	4.8	<b>142.5</b>	11.9	13.9	○	×	<b>166.6</b>	6.2	6.2	<b>150.1</b>	8.4	11.7	○	×		
メタベンズチアズロン	○	98.6	3.7	3.7	91.8	9.4	9.4	○	○	97.1	1.7	3.0	99.1	2.3	2.3	○	○		
メタドホス	○	<b>40.7</b>	5.6	5.6	<b>39.3</b>	10.4	10.4	○	×	<b>35.4</b>	6.0	7.6	<b>34.8</b>	3.9	7.6	×	×		
メチオカルブ	○	94.3	3.6	3.6	93.9	8.8	8.8	○	○	93.3	3.2	5.5	101.1	3.2	4.9	○	○		
マニピリム	○	96.2	4.5																

化合物のイオン化抑制<sup>3)</sup>の影響が予想される。なかでも、アセフェート、エマメクチン安息香酸塩及びメタミドホスについては、他の農産物でも同様の現象が認められた<sup>2)</sup>ことから、試験溶液の精製過程における回収不良あるいは高速液体クロマトグラフカラムへの保持不良に起因するものと推測した。

また、目標値より高値となった測定対象農薬も認められ、その原因としては、他化合物からの生成<sup>4,5)</sup>あるいは農産物特有の成分による測定対象化合物のイオン化促進<sup>3)</sup>の影響が予想される。これらの測定対象農薬のうちジメトモルフ (E) 及びフェリムゾン (E) については、異性体の真度が低値ではなかったこと及び先に妥当性評価を行った枝豆においても同様の現象が認められた<sup>2)</sup>ことから、豆類及び穀類の共通成分によりイオン化が促進され、目標値より真度が高値となったと推測した。

メソミルについては、チオジカルブの真度が低値であったことから、試験溶液の調製過程でチオジカルブがメソミルに分解<sup>4)</sup>したと推測した。

### 3. 精度

試験における値の偏差を示す精度においては、玄米では62化合物、黒大豆では58化合物が、それぞれ目標値を満足した(表4)。目標値を満足しなかった測定対象農薬については、同一試験日に試験を実施した試料間において回収率が安定しなかったためと推測した。

### 4. 定量限界

定量限界が0.01 µg/gを満足した測定対象農薬は、玄米では64化合物、黒大豆では63化合物であり、ほぼ全ての測定対象農薬で満足した(表4)。

定量限界が0.01 µg/gを満足しなかった測定対象農薬においては、添加濃度0.01 µg/gにおいて回収率が低く、十分な

ピーク強度が得られなかったためと推測した。

### 5. 評価

目標値をすべて満足した測定対象農薬は、玄米が51化合物、黒大豆が52化合物であった。したがって、測定対象農薬のうち大部分が、玄米又は黒大豆に含有した場合に当所で行う検査法において測定可能であると評価できた(表4)。

本評価において目標値を満足した測定対象農薬については、当所で行う残留農薬検査の当該農産物及び類似の農産物において報告対象農薬とした。今後も様々な農産物について、妥当性評価を進めていく予定である。

## 引用文献

- 1) 大藤升美, 濱田幸子, 中西理恵, 棟久美佐子, 藤永祐介, 樋口泰則, 小林哲, 大脇成義, 辻真里菜, 茶谷祐行. 2014. 農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について. 京都府保健環境研究所年報, 59, 23-41.
- 2) 濱田幸子, 富田陽子, 河嶋淳平, 藤永祐介, 樋口泰則, 渡邊真弓, 中西理恵, 浅井紀夫. 2016. 農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について (2). 京都府保健環境研究所年報, 61, 29-37.
- 3) 公益社団法人日本分析化学会. 2016. LC/MS, LC/MS/MS Q&A 100 虎の巻. オーム社, 東京.
- 4) 永山敏廣, 小林麻紀, 塩田寛子, 森野雅世, 伊藤正子, 田村行弘. 1994. 農産物中のN-メチルカーバメイト系農薬分析法. 食品衛生学雑誌, 35, 470-478.
- 5) Anisuzzaman A.K.M., Storehalder T., Williams D.C., Ogg N., Kilbourne T. D., Johnsamuel J., Cottrell C.E. 2008. Effect of Alcohols on the Stability of Iprodione in Solution. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56, 502-506.