

資料

高極性農薬を含めた農産物中の残留農薬一斉分析法の検討

井原 紗弥香, 渡部 緑, 川崎 恭寛, 菅田 和子, 中島 安基江

Study on Simultaneous Determination Method for Pesticide Residues including Highly Polar Pesticides in Agricultural Products

IHARA Sayaka, WATANABE Midori, KAWASAKI Yasuhiro,
SUGETA Wako and NAKASHIMA Akie

(Received December 8, 2022)

当センターにおけるLC-MS/MSを用いた残留農薬検査体制の構築を図るため、高極性農薬を含む91項目の一斉分析法を検討した。りんご、なす、ほうれんそう及びみかんを用いて妥当性評価を実施した結果、みかん(皮アリ)を除いて8割以上が目標値に適合し、概ね良好な結果が得られた。

Key words : 残留農薬, 一斉分析, 妥当性評価

緒 言 方 法

農産物中に残留する農薬の基準値への適合を判断するため、当県ではGC-MSを用いて厚生労働省通知の「GC/MSによる農薬の一斉分析法(農産物)」により、県立保健所等にて行政検査を実施している。基準値違反の疑いがある場合には、添加回収試験及び5回の並行試験と併せてマススペクトルによる定性分析を行うことを標準作業書で定めている。しかし、食品中の夾雑成分により正確な測定値やマススペクトルの取得が困難な場合には、当センターが行政検査結果を補足する体制となっている。そこで、GC-MSよりも高感度で高選択性のあるLC-MS/MSを用いた残留農薬分析法の検討を行うこととした。また、当県の行政検査対象項目のうち一般的に高極性農薬に分類される acephate, methamidophos 及び omethoate (Log Pow 値: 順に -0.8, -0.85 及び -0.74) は、厚生労働省通知の「LC/MSによる農薬等の一斉試験法 I (農産物)」(以下通知法)では、真度(回収率)が「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」(以下ガイドライン) [1] の目標値である70%未満であることが報告されている [2]。

そこで、これら高極性農薬及び近年検出事例の増加がみられる [2-4] ネオニコチノイド系農薬8項目を加えた一斉分析法を検討した。また、検討した分析法に対する妥当性評価試験を実施したので、その結果を報告する。

1 試料

りんご、なす、ほうれんそう及びみかんを用いた。いずれも県内の量販店から購入した。

2 標準品及び試薬

対象農薬の標準品は、和光純薬工業(株)、関東化学(株)及び林純薬工業(株)製の残留農薬試験用を用いた。各農薬標準品は10mg相当量を精密に量り、アセトンに溶解し1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準原液とした。混合標準溶液は、各農薬の標準原液1 mLを混合しメタノールで100mLに定容した。また、ネオニコチノイド系農薬は、富士フィルム和光純薬(株)製の混合標準溶液(各20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)を使用した。

アセトン、メタノール、アセトニトリル、トルエンは、関東化学(株)製の残留農薬・PCB試験用、塩化ナトリウムはキシダ化学(株)製の残留農薬分析用、リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは、ナカライテスク(株)製の特級品を用いた。

固相抽出カラムは、SUPELCO社製の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(500mg/500mg)を用いた。

移動相の調製は、ギ酸は富士フィルム和光純薬(株)製、超純水、アセトニトリル及びメタノールはいずれも関東化学(株)製で、LC/MS用を用いた。

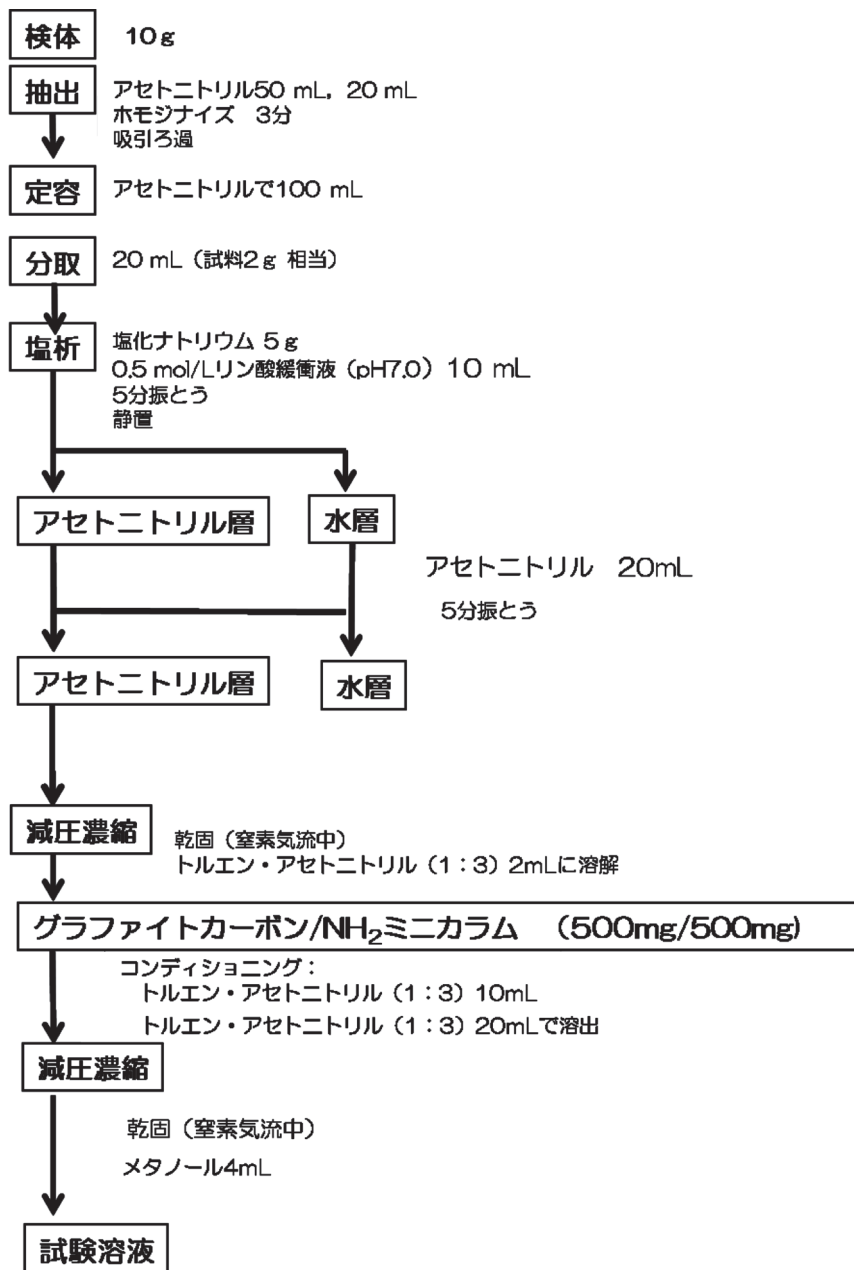


図1 分析フロー (本法)

3 装置

高速液体クロマトグラフは、アジレント・テクノロジー(株)製の Agilent 1290, 質量分析装置はアジレント・テクノロジー(株)製の Agilent 6470 を使用した。

4 試験溶液の調製

試料からの抽出は、通知法を改良した方法(本法)にて調製した(図1)。試料量は残品が少ない場合を想定し、通知法の20gから10gに変更した。

5 対象項目の選定と測定条件

5.1 対象項目

行政検査にて検査対象としている107項目(表1)について、以下の移動相①及び②によりイオン化条件の最適化を行った。また、ネオニコチノイド系農薬8項目は、以下の移動相③によりイオン化条件の最適化を行った。

5.2 移動相①と測定条件

移動相①は、0.1%ギ酸含有水溶液(A液)及び0.1%ギ酸含有メタノール(B液)とした。グラジエント条件

表1 当県の残留農薬検査対象項目

No.	Cpd Name	移動相条件	No.	Cpd Name	移動相条件
1	α - BHC	-	55	isoprothiolane	①②
2	β - BHC	-	56	isoxathion	①②
3	γ - BHC	-	57	kresoxim-methyl	①②
4	δ - BHC	-	58	lenacil	①
5	acephate	①②	59	malathion	①②
6	acetochlor	①②	60	mefenacet	①②
7	acrinathrin	②	61	mepronil	①②
8	alachlor	①②	62	metalaxyl	①②
9	aldrin	-	63	metamidophos	①②
10	atrazine	①②	64	metolachlor	①②
11	benfluralin	-	65	myclobutanil	①②
12	bifenox	②	66	omethoate	①②
13	bifenthrin	②	67	op' -DDT	-
14	bromobutide	①②	68	oxadixyl	-
15	bromopropylate	-	69	parathion	①
16	buprofezin	①②	70	parathion-methyl	-
17	butamifos	①②	71	pendimethalin	①
18	cadusafos	①②	72	phenthoate	①②
19	chlorfenapyr	②	73	phorate	①
20	chlorpropham	①②	74	phosalone	①②
21	chlorpyrifos	①②	75	pirimiphos-methyl	①②
22	chlorpyrifos-methyl	①②	76	pp' -DDD	-
23	cis-permethrin	②	77	pp' -DDE	-
24	cyanophos	①	78	pp' -DDT	-
25	cypermethrin	②	79	pretilachlor	①②
26	deltamethrin	-	80	procymidone	-
27	diazinon	①②	81	prohydrojasmon	①
28	dichlorvos	-	82	prometryn	①②
29	dieldrin	-	83	propiconazole	①②
30	diethofencarb	①②	84	prothiofos	①②
31	difenoconazole	①②	85	pyraflufen-ethyl	①②
32	dimethenamid	①②	86	pyridaphenthion	①②
33	dimethoate	①②	87	pyrimethanil	①②
34	edifenphos	①②	88	pyriproxyfen	①②
35	endrin	-	89	pyroquilon	①②
36	EPN	①②	90	quinalphos	①②
37	ethofenprox	②	91	simazine	①②
38	ethoprophos	①②	92	spirodiclofen	①②
39	etoxazole	①②	93	tebuconazole	①②
40	etrimfos	①②	94	tebufenpyrad	①②
41	fenarimol	②	95	tefluthrin	-
42	fenitrothion	①	96	terbufos	-
43	fenothiocarb	①②	97	tetraconazole	①②
44	fenpropathrin	①②	98	tetradifon	-
45	fenthion	①	99	thenylchlor	①②
46	fluacrypyrim	①②	100	tolclofos-methyl	①
47	fludioxonil	②	101	trans-permethrin	②
48	flumioxazin	②	102	triadimefon	①②
49	fluquinconazole	①	103	tricyclazole	①②
50	flutolanil	①②	104	trifloxystrobin	①②
51	fthalide	-	105	trifluralin	-
52	halfenprox	-	106	uniconazole P	①
53	hexaconazole	①②	107	XMC	②
54	isoprocarb	①			

- : イオン化条件の取得が困難であった物質

表2 MS/MSの測定条件

	Parameter	Value (+)	Value (-)
移動相①	Gas Temp (°C)	300	300
	Gas Flow (L/min)	10	10
	Nebulizer (psi)	50	50
	SheathGasHeater	400	400
	SheathGasFlow	12	12
	Capillary (V)	3000	0
	VCharging	0	0
移動相②	Gas Temp (°C)	300	300
	Gas Flow (L/min)	10	10
	Nebulizer (psi)	50	50
	SheathGasHeater	400	400
	SheathGasFlow	12	12
	Capillary (V)	3000	2000
	VCharging	0	0
移動相③	Gas Temp (°C)	300	300
	Gas Flow (L/min)	10	10
	Nebulizer (psi)	50	50
	SheathGasHeater	400	400
	SheathGasFlow	12	12
	Capillary (V)	3000	0
	VCharging	0	0

表3 妥当性ガイドラインに記載の目標値

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

は, B液0分(15%) - 1分(40%) - 3.5分(40%) - 6分(50%) - 8分(55%) - 17.5分(95%) - 25分(99%)とした。分析カラムはGLサイエンス(株)製のInertsil® ODS - 4 HP (3.0mm i.d. × 150mm, 3μm), カラム温度は40°C, 流速0.2mL/min, 注入量は2μLとした。また, MS/MS条件は表2に示した。

5.3 移動相②と測定条件

移動相②は, 0.1%酢酸アンモニウム含有水溶液(A液)及び0.1%酢酸アンモニウム含有メタノール(B液)とした。グラジエント条件及び分析カラム, カラム温度, 流速及び注入量は, 移動相①の条件と同じとした。また, MS/MS条件は表2に示した。

5.4 移動相③と測定条件

移動相③は, 0.1%ギ酸含有水溶液(A液)及び0.1%ギ酸含有アセトニトリル(B液)とした。グラジエント条件はB液0分(15%) - 1分(15%) - 7分(40%) - 11分(70%) - 17分(99%)とした。分析カラムはGLサイエンス(株)製のInertsil® AQ-C18HP (2.1mm i.d. × 150mm, 3μm), カラム温度は40°C, 流速0.2mL/min, 注入量は2μLとした。また, MS/MS条件は表2に示した。

6 妥当性評価

妥当性ガイドライン[5]に準じて, 妥当性評価試験を行った。りんご, なす, ほうれんそう, みかんについて, 本法で0.01μg/gならびにりんご0.05μg/g, みかん0.1μg/g, 分析者3名が添加試料1日1回(2併行), 2日間の添加回収試験を実施した。厚生労働省食品基準審査課では, 国際基準と整合させた基準値の設定が進められており, その一つにみかんが挙げられている[6]。そのため, 今回みかんは外果皮なし(みかん(皮ナシ))と果実全体(みかん(皮アリ))を評価対象とした。

ガイドラインにおける真度, 併行精度及び室内精度の目標値は表3に示した。

結果及び考察

1 対象項目の選定

行政検査の対象項目107項目のうち, イオン化条件を最適化し, 1ng/mLから10ng/mLの範囲で作成した検量線の相関係数が0.99以上であった項目を選択した。その結果, 移動相①で72項目, 移動相②で71項目であり, 少なくとも一方の相関係数が0.99以上であった83項目を対象とした(表4-1, 2)。

表4-1 測定項目とMRM条件(移動相①)

No.	Cpd Name	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (V)	Polarity	No.	Cpd Name	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (V)	Polarity
1	acephate	184.0	142.9	4	+	37	mefenacet	299.1	148.0	12	+
		184.0	49.1	24	+			299.1	120.0	32	+
2	acetochlor	270.1	224.1	8	+	38	mepronil	270.2	119.0	28	+
		270.1	148.1	16	+			270.2	91.1	52	+
3	alachlor	270.1	238.1	12	+	39	metalaxyl	280.2	220.1	12	+
		270.1	162.1	20	+			280.2	192.1	20	+
4	atrazine	216.1	174.0	20	+	40	methamidophos	142.0	125.0	8	+
		216.1	68.0	44	+			142.0	94.0	16	+
5	bromobutide	312.1	194.0	8	+	41	metolachlor	284.1	252.1	16	+
		312.1	91.0	55	+			284.1	176.1	28	+
6	buprofezin	306.2	201.1	12	+	42	myclobutanil	289.1	125.0	40	+
		306.2	57.1	24	+			289.1	70.1	20	+
7	butamifos	333.1	180.0	8	+	43	omethoate	214.0	182.9	8	+
		333.1	96.0	36	+			214.0	124.9	24	+
8	cadusafos	271.1	158.9	12	+	44	parathion	292.0	236.0	16	+
		271.1	96.9	44	+			292.0	94.1	44	+
9	chlorpropham	214.1	172.0	4	+	45	pendimethalin	282.2	212.0	8	+
		214.1	154.0	20	+			282.2	194.0	20	+
10	chlorpyrifos	349.9	197.9	16	+	46	phenthoate	321.0	135.0	20	+
		349.9	97.0	40	+			321.0	79.1	52	+
11	chlorpyrifos-methyl	321.9	289.9	16	+	47	phorate	261.0	75.0	8	+
		321.9	124.9	24	+			261.0	47.1	44	+
12	cyanophos	244.0	211.9	16	+	48	phosalone	368.0	182.0	16	+
		244.0	125.0	16	+			368.0	111.0	48	+
13	diazinon	305.1	169.0	20	+	49	pirimiphos-methyl	306.1	164.1	24	+
		305.1	153.1	20	+			306.1	108.0	36	+
14	diethofencarb	268.2	226.1	8	+	50	pretilachlor	312.2	252.1	16	+
		268.2	124.0	36	+			312.2	176.1	32	+
15	difenoconazole	406.1	337.0	16	+	51	prohydrojasmon	255.2	153.1	12	+
		406.1	251.0	28	+			255.2	93.1	24	+
16	dimethenamid	276.1	244.0	12	+	52	prometryn	242.1	200.0	20	+
		276.1	168.0	28	+			242.1	158.0	24	+
17	dimethoate	230.0	198.9	8	+	53	propiconazole	342.1	69.1	24	+
		230.0	124.9	20	+			342.1	41.1	48	+
18	edifenphos	311.0	283.0	12	+	54	prothiofos	345.0	240.9	20	+
		311.0	109.0	44	+			345.0	160.9	40	+
19	EPN	324.1	296.0	12	+	55	pyraflufen-ethyl	413.0	338.9	20	+
		324.1	156.9	28	+			413.0	253.1	40	+
20	ethoprophos	243.1	130.9	20	+	56	pyridapfenthion	341.1	189.0	24	+
		243.1	96.9	40	+			341.1	92.0	44	+
21	etoxazole	360.2	304.1	20	+	57	pyrimethanil	200.1	107.0	28	+
		360.2	141.0	36	+			200.1	42.1	52	+
22	etrimfos	293.1	265.0	16	+	58	pyriproxyfen	322.2	96.0	16	+
		293.1	124.9	28	+			322.2	78.0	55	+
23	fenitrothion	278.0	246.0	16	+	59	pyroquilon	174.1	132.0	28	+
		278.0	124.9	20	+			174.1	117.0	40	+
24	fenothiocarb	254.1	160.0	8	+	60	quinalphos	299.1	147.0	24	+
		254.1	72.1	20	+			299.1	96.9	40	+
25	fenpropathrin	350.2	125.1	12	+	61	simazine	202.1	68.1	40	+
		350.2	55.1	55	+			202.1	43.1	48	+
26	fenthion	279.0	247.0	12	+	62	spirodiclofen	411.1	313.0	8	+
		279.0	169.0	16	+			411.1	71.1	20	+
27	fluacrypyrim	427.2	205.1	8	+	63	tebuconazole	308.2	125.0	48	+
		427.2	145.0	32	+			308.2	70.1	24	+
28	fluquinconazole	376.0	349.0	20	+	64	tebufenpyrad	334.2	145.0	32	+
		376.0	307.0	32	+			334.2	117.0	44	+
29	flutolanil	324.1	262.1	20	+	65	tetraconazole	372.0	158.9	36	+
		324.1	242.0	28	+			372.0	70.1	36	+
30	hexaconazole	314.1	158.9	44	+	66	thenylchlor	324.1	127.0	12	+
		314.1	70.1	20	+			324.1	59.0	44	+
31	isoprocarb	194.1	95.0	16	+	67	tolclofos-methyl	301.0	174.9	32	+
		194.1	77.1	44	+			301.0	124.9	16	+
32	isoprothiolane	291.1	231.0	8	+	68	triadimefon	294.1	197.0	16	+
		291.1	188.9	24	+			294.1	69.1	24	+
33	isoxathion	314.1	105.0	16	+	69	tricyclazole	190.0	163.0	24	+
		314.1	96.9	55	+			190.0	136.0	32	+
34	kresoxim-methyl	314.1	267.1	4	+	70	trifloxystrobin	409.1	186.0	20	+
		314.1	222.1	16	+			409.1	145.0	52	+
35	lenacil	235.1	153.0	16	+	71	uniconazole P	292.1	125.0	40	+
		235.1	135.6	40	+			292.1	70.1	28	+
36	malathion	331.1	285.0	4	+	72	XMC	180.1	123.0	12	+
		331.1	127.0	12	+			180.1	108.0	32	+

各物質の上部に定量イオン,下部に定性イオンを示した.
 CE: コリジョンエネルギー
 移動相: 0.1%ギ酸及び0.1%ギ酸・メタノール

表4-2 測定項目とMRM条件(移動相②)

No.	Cpd Name	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (V)	Polarity	No.	Cpd Name	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (V)	Polarity
1	acephate	184.0	143.0	4	+	37	isoprocarb	194.1	95.1	16	+
		184.0	49.1	24	+			194.1	77.1	44	+
2	acetochlor	270.1	224.1	9	+	38	isoprothiolane	291.1	231.1	8	+
		270.1	148.2	21	+			291.1	189.0	24	+
3	acrinathrin	559.2	208.0	12	+	39	isoxathion	314.1	105.1	13	+
		559.2	181.1	40	+			314.1	97.0	49	+
4	alachlor	270.1	238.2	9	+	40	kresoxim-methyl	314.1	267.2	5	+
		270.1	162.2	21	+			314.1	222.2	12	+
5	atrazine	216.1	174.1	17	+	41	malathion	331.1	285.1	4	+
		216.1	104.1	37	+			331.1	127.1	12	+
6	bifenox	359.0	342.0	4	+	42	mefenacet	299.1	148.1	16	+
		359.0	310.0	12	+			299.1	120.1	32	+
7	bifenthrin	440.2	181.1	8	+	43	mepronil	270.2	228.2	13	+
		440.2	166.1	48	+			270.2	119.1	25	+
8	bromobutide	312.1	194.0	8	+	44	metalaxyl	280.2	220.2	13	+
		312.1	119.1	20	+			280.2	192.2	17	+
9	buprofezin	306.2	201.1	8	+	45	metamidophos	142.0	125.0	12	+
		306.2	106.1	36	+			142.0	94.0	16	+
10	butamifos	333.1	180.1	8	+	46	metolachlor	284.1	252.2	16	+
		333.1	96.1	36	+			284.1	176.2	28	+
11	cadusafos	271.1	159.0	12	+	47	myclobutanil	289.1	125.1	41	+
		271.1	131.0	24	+			289.1	70.2	17	+
12	chlorfenapyr	349.0	131.0	44	-	48	omethoate	214.0	183.0	8	+
		349.0	80.9	36	-			214.0	124.9	24	+
13	chlorpropham	214.1	172.1	5	+	49	phenthoate	321.0	135.1	20	+
		214.1	154.0	21	+			321.0	107.1	32	+
14	chlorpyrifos	349.9	125.0	17	+	50	phosalone	368.0	182.0	13	+
		349.9	97.0	41	+			368.0	111.0	49	+
15	chlorpyrifos-methyl	324.0	125.0	21	+	51	pirimiphos-methyl	306.1	164.2	24	+
		321.9	125.0	21	+			306.1	108.1	36	+
16	cis-permethrin	408.1	183.1	24	+	52	pretilachlor	312.2	252.2	16	+
		408.1	165.0	55	+			312.2	176.2	32	+
17	cypermethrin	433.1	191.0	12	+	53	prometryn	242.1	200.1	20	+
		433.1	91.0	55	+			242.1	158.1	28	+
18	diazinon	305.1	169.1	24	+	54	propiconazole	342.1	159.0	32	+
		305.1	153.1	24	+			342.1	69.2	20	+
19	diethofencarb	268.2	226.2	8	+	55	prothiofos	345.0	240.9	16	+
		268.2	124.1	36	+			345.0	160.9	40	+
20	difenoconazole	406.1	251.1	28	+	56	pyraflufen-ethyl	413.0	338.9	37	+
		406.1	188.1	17	+			413.0	253.0	21	+
21	dimethenamid	276.1	244.1	12	+	57	pyridaphenthion	341.1	205.1	24	+
		276.1	219.3	20	+			341.1	189.1	24	+
22	dimethoate	230.0	199.0	5	+	58	pyrimethanil	200.1	107.1	25	+
		230.0	125.0	21	+			200.1	82.2	29	+
23	edifenphos	311.0	283.1	12	+	59	pyriproxyfen	322.2	227.2	12	+
		311.0	109.1	44	+			322.2	185.1	24	+
24	EPN	324.1	296.1	12	+	60	pyroquilon	174.1	132.1	25	+
		324.1	157.0	24	+			174.1	117.1	41	+
25	ethofenprox	394.2	177.1	12	+	61	quinalphos	299.1	163.1	25	+
		394.2	107.0	52	+			299.1	97.0	33	+
26	ethoprophos	243.1	173.0	12	+	62	simazine	202.1	132.1	21	+
		243.1	131.0	20	+			202.1	124.1	21	+
27	etoxazole	360.2	304.1	16	+	63	spirodiclofen	411.1	313.1	8	+
		360.2	141.1	32	+			411.1	71.2	16	+
28	etrimfos	293.1	265.1	17	+	64	tebuconazole	308.2	125.1	45	+
		293.1	125.0	29	+			308.2	70.1	25	+
29	fenarimol	331.0	268.0	24	+	65	tebufenpyrad	334.2	145.0	32	+
		331.0	81.0	32	+			334.2	117.0	44	+
30	fenothiocarb	254.1	160.1	5	+	66	tetraconazole	372.0	159.0	40	+
		350.2	125.1	12	+			372.0	70.1	24	+
31	fenpropathrin	350.0	125.1	9	+	67	thenylchlor	324.1	127.1	12	+
		350.0	55.2	53	+			324.1	59.1	48	+
32	fluacrypyrim	427.2	205.1	8	-	68	trans-permethrin	408.1	183.0	16	+
		427.2	145.1	28	-			408.1	168.0	52	+
33	fludioxonil	247.0	180.0	32	+	69	triadimefon	294.1	197.1	13	+
		247.0	126.0	36	+			294.1	69.2	20	+
34	flumioxazin	355.1	299.1	32	+	70	tricyclazole	190.1	163.1	25	+
		355.1	327.1	20	+			190.1	136.1	33	+
35	flutolanil	324.1	262.1	20	+	71	trifloxystrobin	409.1	186.1	17	+
		324.1	242.1	28	+			409.1	145.1	55	+
36	hexaconazole	314.1	158.9	41	+						
		314.1	70.2	21	+						

各物質の上部に定量イオン,下部に定性イオンを示した.
 CE: コリジョンエネルギー
 移動相: 0.1%酢酸アンモニウム及び0.1%酢酸アンモニウム・メタノール

表4-3 測定項目とMRM条件(移動相③)

No.	Cpd Name	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (V)	Polarity
1	acetamiprid	223.1	126.0	24	+
		223.1	56.1	16	+
2	clothianidin	250.0	169.0	12	+
		250.0	131.9	16	+
3	dinotefuran	203.1	129.0	12	+
		203.1	43.1	55	+
4	imidacloprid	256.1	209.0	16	+
		256.1	175.1	20	+
5	nitenpyram	271.1	225.1	8	+
		271.1	196.0	20	+
6	sulfoxaflor	278.1	174.0	4	+
		278.1	154.0	36	+
7	thiacloprid	253.0	126.0	24	+
		253.0	90.0	44	+
8	thiamethoxam	292.0	211.0	12	+
		292.0	181.0	24	+

各物質の上部に定量イオン, 下部に定性イオンを示した.
 CE: コリジョンエネルギー
 移動相: 0.1%ギ酸及び0.1%ギ酸・アセトニトリル

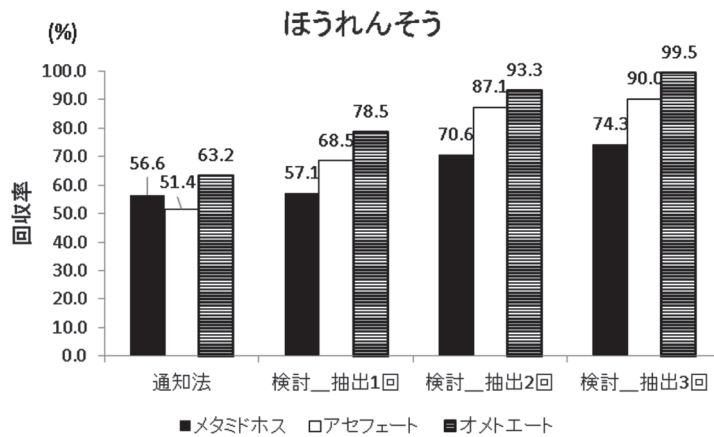
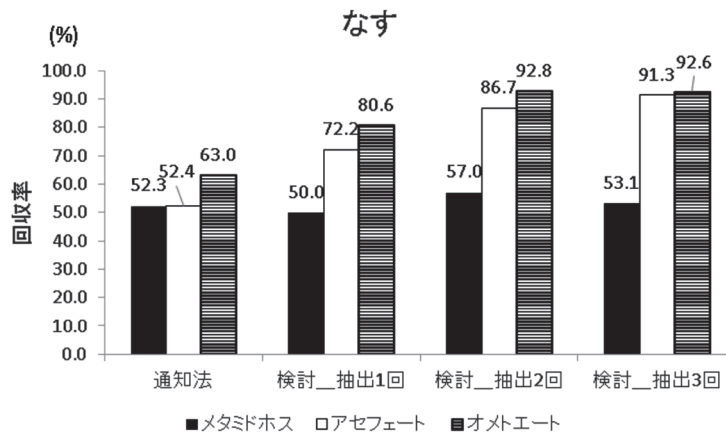


図2 塩析時のリン酸バッファの量と液液分配による抽出回数検討 (n = 3)
 添加濃度 0.01µg/g, 移動相②

表5-1 妥当性評価結果(移動相①)

Cpd Name	りんご						なす			ほうれんそう			みかん(皮ナシ)			みかん(皮アリ)		
	添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.05 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.01 μg/g		
	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%)	真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)	真度(%)	併行精度(RSD%)	室内精度(RSD%)
1 acephate	72.8	2.8	11.5	89.5	1.3	2.6	102.5	2.7	11.4	84.6	1.8	1.9	72.3	1.8	2.6	76.2	5.4	6.5
2 acetochlor	92.7	2.2	3.9	98.5	1.7	2.4	97.1	3.6	7.8	87.4	3.4	3.4	91.9	2.5	4.2	4.3	20.3	26.2
3alachlor	91.5	4.6	4.7	98.0	2.9	3.4	97.6	3.6	6.5	84.9	1.9	3.3	91.9	3.0	3.2	1.9	39.3	56.2
4 atrazine	94.4	1.4	2.9	97.3	1.6	1.8	100.4	2.1	4.7	90.7	1.8	1.9	96.6	2.0	2.3	92.6	6.6	7.6
5 bromobutide	92.1	3.3	4.3	99.8	2.4	3.1	97.2	2.3	6.5	86.0	2.1	3.5	94.9	2.4	4.2	40.1	7.6	12.5
6 buprofezin	93.0	2.5	2.6	96.7	1.7	1.8	95.6	2.3	5.3	92.1	2.0	2.0	93.3	2.3	4.5	88.3	4.3	7.7
7 butamifos	89.4	4.2	8.8	98.5	2.8	3.2	94.1	3.2	5.8	73.1	2.5	3.9	91.5	1.3	3.7	15.2	4.6	27.4
8 cadusafos	89.5	3.9	4.3	92.8	1.8	4.9	86.9	6.1	7.8	84.3	2.5	2.6	83.1	2.0	2.2	84.6	5.1	9.3
9 chlorpropham	79.3	5.3	5.3	92.4	4.5	5.2	92.5	3.6	8.4	65.6	4.0	8.2	90.0	4.4	4.4	80.7	6.3	6.9
10 chlorpyrifos	67.8	13.5	13.5	73.4	4.0	4.0	73.5	5.5	6.8	33.7	2.9	7.1	76.3	8.0	8.9	73.4	6.1	7.4
11 chlorpyrifos-methyl	64.0	6.6	15.2	71.8	5.0	5.4	75.3	7.2	8.5	60.8	5.3	5.6	76.5	6.7	6.7	61.1	1.9	5.5
12 cyanophos	89.8	3.0	5.9	87.9	1.5	3.6	100.4	3.9	11.0	88.5	6.2	6.6	89.7	3.7	4.9	86.4	8.1	9.3
13 diazinon	95.7	2.5	6.0	97.9	1.0	3.3	99.1	2.4	5.3	94.0	1.7	2.1	95.6	2.0	2.9	52.3	3.7	15.7
14 diethofencarb	93.8	1.4	2.6	98.1	1.8	2.1	102.1	1.4	7.5	69.3	2.1	4.1	95.8	1.7	2.8	85.7	6.6	7.7
15 difenoconazole	94.1	1.7	2.5	102.2	1.6	2.0	107.2	2.2	6.9	92.0	1.3	1.9	94.8	2.5	4.4	58.7	4.7	16.2
16 dimethenamid	91.2	2.6	3.3	96.4	1.5	2.4	97.3	2.0	5.4	78.9	2.1	3.2	95.6	1.3	2.8	88.2	3.6	5.9
17 dimethoate	90.5	1.6	4.2	98.1	1.2	1.9	102.9	2.2	3.3	95.8	1.1	1.5	96.9	2.2	2.2	96.9	6.0	6.4
18 edifenphos	94.5	3.0	5.3	102.0	1.9	1.9	98.8	2.7	4.7	83.7	2.3	3.1	96.8	2.5	3.1	82.1	6.1	8.0
19 EPN	85.7	2.6	6.5	86.2	2.8	3.2	93.3	2.9	6.0	71.9	4.8	4.8	87.1	4.7	6.3	75.0	5.0	5.4
20 ethoprophos	90.9	5.5	5.8	97.3	2.3	5.5	94.6	3.8	9.3	89.2	2.4	3.8	93.0	3.0	3.8	16.0	8.1	11.9
21 etoxazole	93.1	7.9	7.9	98.3	1.7	1.7	97.2	2.4	3.1	88.9	1.4	1.5	93.8	3.5	5.5	94.7	6.0	9.1
22 etrimfos	95.1	2.6	5.2	96.4	1.4	3.2	99.0	1.9	6.4	92.9	1.7	2.1	93.8	2.6	3.7	58.4	4.1	20.3
23 fenitrothion	90.3	2.6	3.6	96.8	1.8	2.2	97.8	1.7	5.4	78.2	1.6	2.7	94.7	1.9	2.5	87.9	3.3	5.1
24 fenothiocarb	91.1	3.9	8.2	100.1	2.2	2.5	98.1	2.9	6.2	73.9	1.5	3.6	98.4	2.0	3.4	71.8	4.7	7.6
25 fenpropathrin	78.7	18.3	18.3	77.2	4.5	4.5	75.0	4.7	6.6	32.7	4.0	7.3	77.7	8.1	8.7	75.0	5.8	6.5
26 fenthion	72.4	4.6	9.8	82.4	2.8	5.3	84.5	3.2	17.6	65.1	2.8	4.5	82.1	3.8	15.4	10.6	11.9	12.8
27 fluacrypyrim	93.7	3.4	4.0	103.8	2.9	3.6	97.4	2.2	4.3	85.6	2.2	2.5	94.0	1.7	2.6	38.5	2.9	6.9
28 fluquinconazole	77.3	4.1	11.6	86.1	2.2	7.4	107.7	4.1	9.8	66.7	2.9	3.4	90.4	3.2	6.8	69.6	4.3	5.2
29 flutolanil	88.3	2.7	6.5	97.6	2.2	2.5	96.2	2.1	3.8	75.0	2.4	2.8	94.9	2.2	4.3	90.6	6.1	8.3
30 hexaconazole	94.7	2.3	5.8	97.2	2.0	2.0	105.8	2.9	7.3	90.5	1.1	1.9	95.4	2.6	2.9	89.5	6.2	9.5
31 isoprocarb	85.2	3.3	4.4	88.5	4.4	5.2	93.8	3.4	6.7	87.8	2.2	2.3	90.9	2.4	3.0	85.9	7.3	9.2
32 isoprothiolane	95.0	2.3	4.7	102.4	1.7	2.1	99.7	2.4	6.2	74.8	2.9	4.5	98.7	2.0	4.2	77.5	3.8	3.9
33 isoxathion	90.9	2.9	5.0	105.2	3.1	3.6	93.5	1.5	4.8	80.0	1.6	3.1	91.9	3.0	4.6	38.9	2.7	4.9
34 kresoxim-methyl	95.1	4.9	9.0	102.5	3.7	3.7	94.5	3.6	5.6	69.1	2.7	4.9	96.0	3.1	4.3	78.0	5.7	8.2
35 lenacil	79.8	2.4	8.0	87.6	3.0	3.8	106.9	3.6	9.6	83.0	2.5	2.9	90.7	1.5	2.4	56.5	5.0	5.0
36 malathion	92.9	2.4	3.9	102.0	2.0	2.0	98.1	2.2	5.3	64.9	2.7	4.4	97.0	1.5	3.7	71.0	3.7	5.4
37 mefenacet	94.0	2.7	4.1	102.9	2.2	2.2	99.3	2.4	5.7	87.0	2.3	2.7	97.8	2.4	3.6	76.1	5.8	7.3
38 mepronil	92.0	2.0	3.6	101.1	2.2	2.7	101.6	2.7	5.9	56.2	2.4	6.2	96.3	1.9	3.9	63.9	2.6	4.6
39 metalaxyl	95.7	1.3	2.8	99.7	1.1	1.5	101.8	2.4	3.8	90.4	1.5	2.9	97.5	1.8	2.4	96.4	6.2	7.0
40 methamidophos	68.9	4.4	15.4	91.4	2.1	6.0	97.4	3.8	12.8	71.1	1.9	7.4	62.2	4.6	6.3	69.2	7.0	7.8
41 metolachlor	94.5	3.4	4.1	100.9	2.2	2.2	98.4	3.1	7.1	89.0	2.7	3.0	95.3	2.4	3.2	17.9	2.9	12.7
42 myclobutanil	97.3	1.6	5.9	97.8	1.5	1.5	114.4	2.3	11.1	93.9	1.7	1.7	95.9	2.4	3.2	93.8	5.1	7.1
43 omethoate	79.7	2.6	9.6	90.1	1.3	2.5	106.5	2.2	8.6	85.0	1.2	2.6	78.6	2.0	3.2	76.0	4.6	6.5
44 parathion	74.7	2.8	6.3	71.9	1.3	1.7	96.7	3.0	9.1	82.4	3.0	3.0	91.7	2.2	3.5	70.8	5.9	11.2
45 pendimethalin	68.7	7.1	8.7	75.2	2.8	3.6	82.6	4.2	4.6	42.8	1.7	1.7	71.9	2.2	3.7	70.6	6.1	6.8
46 phenthoate	85.6	3.4	7.2	88.6	1.7	2.3	96.2	2.0	6.5	75.3	3.5	5.2	94.8	2.3	3.7	61.3	3.8	7.3
47 phorate	71.5	8.8	11.1	80.4	3.1	9.7	63.6	7.1	20.8	52.2	2.3	3.7	64.3	2.9	14.7	54.1	2.4	12.1
48 phosalone	81.5	3.7	11.3	92.7	3.2	3.5	94.2	3.4	4.8	65.1	4.4	4.8	91.2	2.9	4.1	6.7	2.6	11.2
49 pirimiphos-methyl	97.4	1.9	3.7	98.9	1.5	2.2	99.9	1.9	5.9	94.7	1.5	2.2	96.0	2.3	4.8	66.7	4.4	8.7
50 pretilachlor	92.5	4.6	4.6	95.6	2.0	2.0	93.9	2.4	8.8	87.2	1.9	2.3	90.1	2.5	8.4	81.3	4.3	9.7
51 prohydrojasmon	79.0	4.4	5.7	93.3	2.7	3.6	88.3	5.8	8.1	75.4	2.3	2.9	83.9	2.7	2.9	61.1	4.6	14.7
52 prometryn	97.5	1.4	1.4	109.2	2.3	3.9	101.7	2.3	3.8	97.7	1.5	1.5	97.7	2.1	2.9	97.6	6.4	7.8
53 propiconazole	92.4	2.4	4.6	99.3	2.6	2.7	105.9	3.2	6.4	92.8	9.5	9.5	96.4	2.3	4.4	92.0	8.9	9.2
54 prothiofos	48.5	2.0	2.8	50.5	3.0	4.9	53.4	3.2	8.8	19.4	2.2	5.5	49.9	2.3	13.3	44.9	3.7	15.3
55 pyraflufen-ethyl	78.2	3.6	5.6	80.7	2.6	3.0	100.7	3.4	7.2	75.3	2.2	2.4	93.6	1.5	3.0	60.1	4.1	10.5
56 pyridapfenthion	88.5	2.8	6.2	97.8	2.2	2.2	104.0	3.0	6.8	74.7	2.3	4.8	94.5	2.1	2.7	85.1	4.9	6.8
57 pyrimethanil	94.0	1.3	2.2	95.2	1.6	2.1	94.3	3.5	4.3	90.8	1.7	1.8	94.6	1.8	2.6	91.4	7.7	7.7
58 pyriproxyfen	82.2	14.3	14.3	92.8	2.4	2.4	91.6	3.6	4.1	74.8	1.7	2.1	88.9	6.8	7.5	89.8	5.5	8.4
59 pyroquilon	79.8	1.8	5.9	87.8	2.5	3.3	106.6	2.6	7.0	90.5	1.2	2.0	94.1	1.7	1.8	87.8	6.1	6.7
60 quinalphos	80.0	2.8	8.4	93.8	2.4	2.7	96.3	3.9	4.9	76.0	1.5	3.4	92.0	3.0	3.2	16.1	2.1	22.3
61 simazine	94.0	1.6	1.7	96.9	1.4	1.8	101.0	2.7	4.5	95.8	1.4	1.6	97.0	1.9	2.4	96.1	6.5	7.7
62 spirodiclofen	83.4	11.3	11.3	89.2	2.2	5.0	88.2	3.3	5.3	66.1	3.6	4.2	84.9	3.8	5.7	84.2	5.9	8.1
63 tebuconazole	87.9	2.5	4.5	96.1	1.2	1.7	107.3	2.9	9.1	92.4	2.3	2.3	95.1	3.0	3.0	63.5	5.0	21.7
64 tebufenpyrad	84.4	11.2	11.4	90.1	2.5	2.9	87.9	3.9	3.9	69.7	2.3	3.0	85.1	4.5	5.8	89.5	7.1	8.1
65 tetraconazole	93.5	0.8	4.1	97.1	2.2	2.7	106.2	5.3	11.9	83.1	2.2	2.8	91.8	2.3	8.9	90.3	5.7	15.3
66 thenylchlor	93.2	4.0	4.9	102.6	1.8	2.1	98.7	3.5	7.1	87.5	2.7	3.9	95.1	2.2	3.5	7.2	11.3	15.8
67 tolclofos-methyl	72.8	5.2	7.0	77.4	4.1	4.5	83.2	4.3	4.3	65.1	3.7	5.3	81.5	2.6	3.6	63.9	5.6	7.1
68 triadimefon	97.0	1.7	6.6	98.5	1.3	1.5	113.1	2.6	9.4	87.5	1.6	2.4	95.2	1.9	2.7	86.6	4.9	9.5
69 tricyclazole	82.6	2.0	3.4	91.4	1.3	2.3	118.4	2.6	13.6	93.2	1.8	1.9	92.1	2.2	2.6	93.1	5.8	7.3
70 trifloxystrobin	80.2	3.9	6.5	88.3	3.8	4.4	78.2	5.9	6.3	63.0	3.1	3.5	73.0	2.8	2.8	65.1	3.4	10.5
71 uniconazole P	96.9	2.5	6.7	98.6	1.7	1.8	105.2	2.6	8.8	92.5	2.7	2.7	94.3	2.7				

表5-2 妥当性評価結果(移動相②)

Cpd Name	りんご									なす			ほうれんそう			みかん(皮ナシ)			みかん(皮アリ)		
	添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.05 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.01 μg/g					
	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%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			
1 acephate	88.9	9.7	9.7	87.8	1.1	2.1	87.1	2.8	4.1	88.1	1.9	2.0	79.6	4.8	6.6	89.8	7.9	8.0			
2 acetochlor	95.9	9.2	9.2	96.3	1.5	2.2	94.6	1.6	2.9	90.1	2.6	4.0	94.1	6.6	6.6	13.4	14.0	35.6			
3 acrinathrin	84.2	11.1	16.5	99.6	2.9	6.2	82.1	3.2	6.9	62.4	4.0	5.4	77.9	8.1	11.5	51.5	13.4	45.7			
4 alachlor	96.5	8.6	8.6	95.3	1.8	2.2	95.5	2.5	2.7	88.8	2.6	2.9	92.3	7.0	7.0	11.2	10.1	13.9			
5 atrazine	99.2	8.3	8.3	93.9	1.7	1.9	96.3	2.3	2.9	85.1	1.5	2.1	95.9	5.3	5.3	86.3	6.9	6.9			
6 bifenox	99.2	8.3	12.0	89.0	4.1	4.7	95.8	5.2	8.1	82.0	6.7	8.7	90.9	8.7	12.1	55.8	15.3	26.1			
7 bifenthrin	92.2	6.0	8.2	84.9	2.0	3.6	94.4	3.9	6.2	71.9	2.8	3.9	85.9	4.5	5.7	83.1	7.4	7.4			
8 bromobutide	98.2	8.8	8.8	96.9	1.4	1.9	97.1	2.5	3.2	93.7	1.2	2.8	95.8	5.3	5.6	69.6	7.5	7.5			
9 buprofezin	82.3	21.3	23.2	87.9	4.4	4.4	83.8	4.3	5.7	68.5	4.4	8.5	74.3	8.8	9.0	61.4	16.2	16.5			
10 butamifos	96.8	7.9	7.9	94.1	1.6	2.2	95.8	1.7	3.0	80.6	1.2	2.9	85.8	8.1	10.3	45.2	6.3	7.6			
11 cadusafos	97.0	10.7	10.7	89.5	2.2	4.4	91.7	2.4	5.5	92.6	1.7	2.1	85.4	2.5	3.4	71.4	10.3	11.4			
12 chlorfenapyr	117.1	6.9	11.1	93.3	3.6	3.6	97.9	11.9	11.9	90.2	9.2	9.2	81.1	19.3	38.6	78.7	15.2	18.7			
13 chlorpropham	102.5	9.6	10.1	98.2	5.6	8.5	89.1	8.6	10.8	80.2	12.6	12.6	95.6	10.3	10.3	88.6	11.3	11.3			
14 chlorpyrifos	92.3	7.5	8.9	110.4	3.7	4.5	91.2	3.1	3.1	78.9	3.8	4.0	83.0	12.8	12.8	54.9	17.3	36.4			
15 chlorpyrifos-methyl	93.5	8.3	8.3	94.7	7.9	7.9	88.1	12.8	13.4	80.6	16.3	16.3	95.7	12.5	12.7	60.8	24.1	28.4			
16 cis-permethrin	77.2	7.2	7.2	78.4	3.0	5.2	73.2	1.3	14.3	29.7	21.6	24.4	73.3	2.9	16.2	64.3	5.7	13.8			
17 cypermethrin	71.7	16.8	25.1	106.3	7.8	8.3	99.5	3.8	8.2	64.4	4.2	4.2	79.3	6.7	7.0	50.9	17.6	47.3			
18 diazinon	95.7	8.1	8.1	93.5	2.0	3.8	96.7	3.8	6.0	98.2	3.1	4.6	80.6	11.9	15.8	57.2	9.3	10.8			
19 diethofencarb	98.9	8.1	8.1	95.6	1.7	1.7	96.6	1.6	2.8	91.4	1.0	1.8	96.6	4.9	4.9	91.3	7.4	7.4			
20 difenconazole	105.6	8.0	8.8	96.0	1.7	2.0	94.7	2.3	4.4	87.8	1.2	3.9	90.8	2.6	9.0	57.4	4.3	11.3			
21 dimethenamid	97.6	8.9	8.9	93.4	1.6	2.1	96.8	2.5	3.1	93.2	1.6	2.1	95.8	4.9	4.9	93.0	5.3	6.3			
22 dimethoate	98.8	8.3	8.3	96.4	1.4	1.4	97.7	1.6	2.2	96.6	0.8	1.3	97.1	5.4	5.4	99.0	7.5	7.8			
23 edifenphos	96.0	8.6	8.6	95.0	1.5	1.6	95.7	1.3	2.3	87.4	1.8	1.8	88.6	10.6	11.1	84.8	7.8	7.8			
24 EPN	100.8	4.0	6.2	96.6	2.2	2.2	93.6	3.8	4.7	90.3	3.4	3.4	95.8	6.6	7.7	71.4	11.8	15.7			
25 ethofenprox	106.1	6.8	9.5	96.3	0.5	2.0	99.0	2.2	2.8	74.9	1.3	3.5	95.1	4.7	6.4	91.8	8.1	9.1			
26 ethoprophos	95.1	9.2	9.2	91.5	2.1	5.1	91.1	3.4	4.9	91.1	2.5	2.7	92.3	6.5	6.5	27.2	5.7	17.4			
27 etoxazole	98.5	8.9	9.6	104.0	2.3	3.7	94.9	2.6	3.3	80.3	0.7	2.2	86.1	4.7	8.6	73.0	8.3	14.0			
28 etrimfos	95.5	10.0	10.0	93.4	3.1	3.4	97.1	4.3	6.4	94.3	4.0	5.1	73.4	15.3	18.4	57.7	5.8	6.1			
29 fenarimol	100.7	7.1	7.8	97.9	3.0	3.0	95.2	4.2	5.4	91.7	2.4	4.9	91.2	4.4	4.4	83.2	10.2	10.2			
30 fenothiocarb	96.7	7.9	7.9	97.6	1.0	2.3	95.2	3.2	3.3	79.3	2.1	3.3	90.2	7.1	9.4	81.6	7.0	7.0			
31 fenpropathrin	98.7	21.6	23.7	116.4	5.6	7.4	92.0	5.0	6.3	72.2	3.7	3.9	83.9	8.6	8.6	55.7	13.9	35.4			
32 fluacrypyrim	103.1	7.7	7.7	97.8	1.3	3.2	93.8	2.5	3.9	87.0	2.9	3.2	89.4	6.7	12.7	46.8	9.0	15.4			
33 fludioxonil	98.6	6.9	6.9	100.4	1.9	1.9	98.0	3.1	4.3	91.9	1.7	2.4	105.6	5.6	6.3	97.6	8.6	8.6			
34 flumioxazin	98.5	8.1	8.6	93.7	1.5	2.2	96.0	3.2	3.3	90.1	2.7	2.9	92.8	4.6	5.1	89.4	7.3	7.4			
35 flutolanil	98.5	8.0	8.0	96.8	1.4	1.5	97.6	1.5	2.7	92.8	1.3	1.7	96.0	5.5	5.7	94.2	7.9	8.9			
36 hexaconazole	99.8	9.6	9.6	95.2	1.6	2.2	97.0	2.5	3.2	84.7	2.3	3.4	87.6	6.4	7.9	86.0	9.2	9.2			
37 isoprocarb	94.2	10.0	10.0	89.9	2.0	4.7	94.5	2.7	3.8	94.5	1.4	2.0	94.4	4.9	4.9	93.6	7.2	8.6			
38 isoprothiolane	100.0	8.8	8.8	97.1	1.4	1.6	98.3	2.1	2.6	92.8	1.4	2.3	97.1	5.4	5.4	87.8	6.4	6.4			
39 isoxathion	101.6	7.9	8.0	96.0	1.3	1.8	96.3	2.0	2.7	88.7	1.3	2.2	93.5	3.7	8.4	54.1	9.5	12.6			
40 kresoxim-methyl	96.9	13.1	13.1	95.7	2.1	2.4	95.5	2.6	2.7	83.9	2.1	2.1	89.2	5.7	6.3	82.2	7.7	7.7			
41 malathion	97.4	8.0	8.0	97.5	1.5	1.5	98.1	1.8	2.6	93.7	1.7	1.7	97.2	5.0	5.7	86.9	6.2	6.9			
42 mefenacet	98.3	9.1	9.1	97.1	1.3	1.6	98.5	1.8	2.7	94.2	1.2	2.5	96.8	5.7	5.7	84.3	7.2	7.2			
43 mepronil	99.2	8.3	8.3	97.4	1.4	1.7	99.4	2.0	2.4	91.5	1.4	1.9	96.2	5.2	5.4	81.7	5.3	5.6			
44 metalaxyl	99.1	8.3	8.3	96.6	1.2	1.3	98.0	1.3	2.3	91.5	1.1	2.0	96.6	5.2	5.2	96.4	7.7	8.1			
45 metamidophos	79.4	9.4	9.4	74.4	1.2	3.9	68.6	2.4	5.8	76.9	1.0	6.4	72.5	4.3	11.7	63.4	5.3	5.3			
46 metolachlor	99.3	9.3	9.3	96.3	1.4	2.1	97.0	1.7	2.7	92.6	0.7	1.7	94.1	4.5	4.5	15.9	4.5	15.4			
47 myclobutanil	98.0	8.7	8.8	96.5	1.4	2.1	98.5	2.6	3.3	93.7	1.6	2.3	95.9	5.6	5.6	92.3	5.7	6.0			
48 omethoate	93.8	9.3	9.3	91.7	1.1	1.6	89.4	2.0	3.3	89.9	1.9	3.0	89.4	5.1	5.1	91.0	7.6	7.6			
49 phenthoate	92.5	8.1	8.1	92.1	2.0	2.6	94.1	2.9	3.6	94.6	3.0	3.0	90.7	4.5	5.1	78.2	7.0	7.0			
50 phosalone	96.5	9.8	9.8	93.2	1.1	2.0	95.9	2.9	3.7	79.5	2.2	3.0	83.5	10.2	13.8	25.0	5.8	13.7			
51 pirimiphos-methyl	95.3	7.5	7.5	97.2	2.6	3.2	95.9	3.9	4.2	95.3	3.9	3.9	85.8	3.8	8.0	75.2	23.3	23.3			
52 pretilachlor	93.7	5.9	6.0	95.6	3.8	3.8	89.4	3.5	4.9	86.3	2.7	3.4	85.6	6.1	6.1	70.2	9.8	12.3			
53 prometryn	99.1	8.9	8.9	96.4	1.4	1.6	97.5	1.9	2.5	93.8	1.3	1.7	95.6	3.7	3.7	16.5	2.1	12.2			
54 propiconazole	97.3	9.0	9.0	96.6	2.3	3.8	95.1	2.9	4.1	88.8	4.4	6.2	87.9	10.9	12.5	88.7	11.7	11.7			
55 prothiofos	104.4	13.6	13.6	95.2	3.5	3.7	100.4	7.7	10.3	88.9	12.8	12.8	89.5	9.8	11.8	84.0	12.7	13.4			
56 pyraflufen-ethyl	86.6	10.5	10.5	84.4	3.4	3.4	84.8	22.0	28.5	83.9	4.0	4.0	87.9	7.3	8.7	70.1	9.9	9.9			
57 pyridaphenthion	96.1	9.3	9.3	95.4	1.6	1.7	96.5	2.0	3.2	89.9	2.2	2.4	95.1	5.7	5.7	86.6	6.1	6.1			
58 pyrimethanil	95.7	12.4	12.4	95.7	2.2	2.2	96.0	4.3	4.8	99.3	4.5	4.6	98.7	6.8	6.8	91.6	6.6	9.0			
59 pyriproxyfen	99.1	9.3	10.4	104.4	3.3	4.6	91.2	3.2	3.3	74.1	1.1	2.8	85.8	6.2	6.2	66.9	9.4	19.0			
60 pyroquilon	96.4	8.6	8.6	91.7	2.2	2.4	97.7	1.9	3.0	95.9	1.3	1.3	96.0	4.8	4.8	93.5	7.2	7.3			
61 quinalphos	98.8	9.2	9.2	92.8	1.6	1.7	95.9	1.4	4.2	88.6	1.4	2.3	81.7	8.9	15.0	29.0	5.4	16.2			
62 simazine	99.7	7.9	7.9	94.8	1.7	1.8	96.9	1.9	2.5	93.4	1.6	2.2	97.2	5.2	5.2	92.4	7.4	7.5			
63 spirodiclofen	90.3	9.6	9.6	96.5	4.5	7.9	84.2	2.7	7.1	58.8	4.4	6.5	81.0	8.2	8.2	63.6	7.7	16.1			
64 tebuconazole	96.3	10.6	10.6	94.2	1.5	1.9	98.7	2.4	2.6	93.0	2.6	3.5	93.2	4.7	4.7	48.4	5.7	14.0			
65 tebufenpyrad	94.2	11.7	13.0	92.5	5.3	5.3	88.6	2.0	4.3	72.2	1.8	3.2	82.5	4.4	6.2	60.7	20.2	24.9			
66 tetraconazole	98.4	8.3	8.9	96.2	2.0	2.0	95.9	7.1	7.1	83.4	1.8	3.6	91.0	5.1	11.4	85.5	6.9	11.6			
67 thienylchlor	100.2	8.6	8.6	97.7	1.5	2.0	97.9	2.4	3.2	91.6	1.2	2.3	96.0	5.2	5.2	26.4	6.7	12.6			
68 trans-permethrin	91.9	7.2	11.0	83.8	1.6	2.3	91.1	2.8	5.6	62.6	2.7	4.2	84.3	3.6	3.6	81.9	7.5	7.5			
69 triadimefon	101.2	8.6	8.6	97.7	1.4	1.6	98.8	2.9	3.4	97.8	1.6	2.3	96.1	5.3	5.5	86.3	5.9	5.9			
70 tricyclazole	89.8	8.4	8.4	90.6	1.3	1.7	98.2	1.7	2.6	97.1	1.4	1.5	96.9	5.4	5.4	97.2	8.0	8.6			
71 trifloxystrobin	109.9	8.2	9.4	88.3	1.6																

表5-3 妥当性評価結果(移動相③)

Cpd Name	りんご			なす			ほうれんそう			みかん(皮ナシ)			みかん(皮アリ)								
	添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.05 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.1 μg/g			添加濃度0.01 μg/g			添加濃度0.1 μg/g					
	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%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)			
1 dinotefuran	90.1	20.0	20.0	81.1	2.1	6.3	79.1	2.0	2.7	95.9	12.1	12.1	98.3	4.6	4.6	93.9	15.0	15.0	100.1	6.0	6.0
2 nitenpyram	75.9	19.5	25.4	63.5	7.8	22.4	68.4	7.7	13.9	76.4	16.9	7.0	85.2	9.7	10.9	72.2	15.4	24.0	86.4	7.9	11.4
3 thiamethoxam	82.9	15.3	15.3	78.8	3.9	10.0	75.2	1.9	2.0	81.6	14.0	5.9	97.8	3.8	3.8	82.2	10.9	13.3	101.8	6.8	6.8
4 clothianidin	80.5	13.9	13.9	78.0	3.1	9.8	80.5	1.5	2.1	77.8	13.9	5.9	94.4	3.5	3.5	75.8	9.9	14.1	94.0	6.5	6.5
5 imidacloprid	76.6	14.2	14.7	77.4	8.5	11.4	66.5	2.5	4.2	74.9	13.1	7.0	92.4	4.2	4.4	107.9	10.8	10.8	125.9	5.9	5.9
6 acetamiprid	95.4	17.6	17.6	89.6	3.6	3.9	106.2	1.7	2.5	94.0	8.7	5.2	98.3	3.3	3.3	97.2	10.6	10.6	104.9	6.7	6.7
7 sulfoxaflor	88.0	13.8	13.8	82.0	4.5	8.6	82.2	2.3	3.2	86.3	17.3	5.7	100.3	3.1	3.1	79.4	11.3	15.4	104.5	6.1	6.1
8 thiacloprid	94.3	17.3	17.3	88.3	3.9	5.5	88.1	1.2	2.2	91.7	11.1	5.1	97.4	3.3	3.3	88.8	9.5	10.0	97.5	6.2	6.2

網掛け：ガイドラインの目標値から外れた値
移動相：0.1%ギ酸及び0.1%ギ酸・アセトニトリル

ネオニコチノイド系農薬8項目は、1ng/mLから10ng/mLの範囲で検量線を作成したところ、相関係数は0.90以上であり、全てを対象項目とした(表4-3)。

2 塩析時の抽出回数の検討

acephate, methamidophos及びomethoateの回収率向上を目的に、通知法を参考にして塩析時のリン酸緩衝液の量とアセトニトリルによる抽出回数、最終溶液中の試料量を検討した。分析法の検討には、なすとほうれんそうを用いた。

通知法に従いリン酸緩衝液20mLに塩化ナトリウムを加え、アセトニトリル抽出液20mLによる1回抽出を行ったところ、acephate, methamidophos及びomethoateの回収率は70%未満であった。そこで、リン酸緩衝液を20mLから10mLに変更し、抽出回数を1,2または3回繰り返した時の回収率を比較した(図2)。その結果、抽出回数を増やすことで、回収率の向上を確認した。これは、水層をアセトニトリル層の半量にし、アセトニトリルによる抽出回数を1回以上にすることで高極性農薬がアセトニトリル層へより多く分配され、回収率が向上したと考えられた。しかし、抽出回数2回と3回では同等の回収率であったため、本法は抽出回数を2回とした。

また、なすについて、通知法どおり最終溶液1mL中に試料量1gの場合、methamidophosの回収率は57.0%であったが、希釈することで回収率は65.2%に改善したことから、本法では最終溶液1mL中に試料0.5g相当になるよう調製することとした。

以上のことから、本法は塩析時にリン酸緩衝液を10mLに対して抽出溶媒20mLで抽出し、抽出回数は2回行うこととした。

3 妥当性評価

ブランク試料として用意したりんごからkresoxim-methyl, fenpropathrin, cypermethrin, acetamipridが定量下限値0.002 μg/g以上検出されたため、りんごの真度の算出はBL値を差し引いて求めた。測定条件ごとに得られた真度、併行精度及び室内精度を表5-1, 2, 3に示した。ガイドラインの目標値に適合した項目数及び適合割合について移動相①及び②の結果を表6, 移動相③の結果を表7に示した。なお、適合割合は目標値に適合した項目数を選定した項目数で除した数値とした。

りんご、なす、みかん(皮アリ)の妥当性評価の結果は概ね良好であった。

ほうれんそうは、移動相①の条件で目標値に適合した項目は72項目中54項目であった。移動相①の条件

表6 ガイドライン目標値適合項目数(移動相①②)

項目名	添加濃度0.01 μg/g					添加濃度0.05 μg/g
	りんご	なす	ほうれんそう	みかん (皮ナシ)	みかん (皮アリ)	りんご
移動相①(72項目)	67 (0.93)	70 (0.97)	54 (0.75)	69 (0.96)	41 (0.57)	71 (0.99)
移動相②(71項目)	71 (1.00)	70 (0.99)	65 (0.92)	70 (0.99)	42 (0.59)	71 (1.00)
①もしくは②(83項目)	82 (0.99)	81 (0.98)	72 (0.87)	80 (0.96)	53 (0.64)	83 (1.00)

数字の横の()内の数字は適合割合を示した。
適合割合: 目標値適合項目数/選定項目数

表7 ガイドライン目標値適合項目数(移動相③)

添加濃度0.01 μg/g					添加濃度0.1 μg/g	
りんご	なす	ほうれんそう	みかん(皮ナシ)	みかん(皮アリ)	みかん(皮ナシ)	みかん(皮アリ)
7 (0.88)	7 (0.88)	6 (0.75)	8 (1.00)	8 (1.00)	8 (1.00)	7 (0.88)

数字の横の()内の数字は適合割合を示した。
適合割合: 目標値適合項目数/選定項目数

で不適合であった項目のうち、移動相②の条件で適合する項目がみられ、移動相①及び②を組み合わせで測定する場合、目標値を満たす項目は、83項目中72項目(適合割合0.87)であった(表6)。

みかん(皮アリ)は、いずれの移動相条件でも目標値に適合した項目は少なく(表6)、真度について目標値に満たない項目が多くみられた(表5-1, 2)。本法は、最終溶液1mL中に試料0.5g相当になるよう調製しているが、マトリクスによるイオン化抑制(マトリクス比0.1から0.7)を確認した。マトリクス効果の低減の手法として希釈が考えられるが、本法からさらに最終溶液の希釈を行うと、定量限界の評価において不適合となる可能性がある。そのため、一般的にマトリクス効果の低減が期待できるマトリクス検量線を用いた定量法の導入や、精製方法の追加などさらに検討が必要である。

ネオニコチノイド系農薬で目標値に適合した項目は、ほうれんそうで6項目であったが、その他の農産物では概ね良好な結果であった(表5-3, 表7)。

ま と め

当センターにおけるLC-MS/MSを用いた残留農薬検査体制の構築を図るため、厚生労働省通知の「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I(農産物)」を改良し、高極性農薬を含む一斉分析法を検討した。りんご、なす、ほうれんそう及びみかんを用いて妥当性評価を実施した結果、行政検査対象項目83項目については、移動相①もしくは②の条件の場合にみかん(皮アリ)を

除いて8割以上が適合し、ネオニコチノイド系農薬8項目についても6項目以上適合し、概ね良好な結果が得られた。

みかん(皮アリ)については、マトリクスの影響を低減させるために更なる検討が必要であるが、妥当性評価に供したその他の農産物では、本法の有用性が示され、当センターにおける高極性農薬及びネオニコチノイド系農薬を含む残留農薬検査体制が構築できた。

今後も全国の検出事例や農薬使用量等を参考に検査対象農薬の拡充に努め、県民の食の安全・安心の確保に寄与していきたい。

文 献

- [1] 厚生労働省医薬食品局食品安全部部長通知. 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日食安発1224第1号
- [2] LC-MSによる農薬等の一斉試験法I(農産物)の妥当性評価試験結果(平成22~24年度). 厚生労働省. https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/zanryu3/siken.html, 参照2022-08-20.
- [3] 中川光, 山路章他. 農産物中の残留農薬の検査結果(平成25~31年度). 神戸市環境保健研究所報. 2020, 48, 56-68.
- [4] 富澤早苗, 大塚健治, 他. 国内産野菜・果実類中の残留農薬実態調査-平成26年度-. 東京健康安全研究センター年報. 2015, 66, 189-195.

- [5] 増渕珠子, 富澤早苗, 他. 国内産野菜・果実類中の残留農薬実態調査(平成29年度). 東京健康安全研究センター年報. 2018, 69, 191-196.
- [6] 資料10農産物の検体部位および基準値適用部位の見直しについて. 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会農薬・動物用医薬品部会資料. 厚生労働省. https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000209806_00006.html, 参照2022-08-20.