LC-MS/MSを用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第1報）

赤木正章，浅田幸男，難波順子，北村雅美，吉岡敏行，浦山豊弘*（衛生化学科）
*水質科

岡山県環境保健センター年報　40，103-110，2016

【資　　料】

LC-MS/MSを用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第１報）

Validation Study on a Method for Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Vegetables and Fruits by LC-MS/MS (1)

赤木正章，浅田幸男，難波順子，北村雅美，吉岡敏行，浦山豊弘*（衛生化学科）
*水質科
Masaaki Akaki，Yukio Asada，Junko Namba，Masami Kitamura，Toshiyuki Yoshioka，Toyohiro Urayama*（Food and Drug Chemical Research Section)
*Water Section

要　　旨

LC-MS/MS を用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性を，妥当性評価ガイドラインに従い評価した。ばれいしょ，キャベツ，ほうれんそう，オレンジ及びりんごに農薬を高濃度（0.1ppm）又は低濃度（0.01ppm）で添加し，厚生労働省の通知法である LC/MS による農薬等の一斉試験法Ⅰ（農産物）に準拠し，各農薬を測定した。その結果，5 農産物全てでガイドラインの目標値を満たした農薬は 25 種類であった。

［キーワード：残留農薬，一斉分析法，妥当性評価，液体クロマトグラフタンデム質量分析計］
［Key Words：pesticide residues,simultaneous determination,validation study,LC-MS/MS］

1　はじめに

食品中の残留農薬等のポジティブリスト制度導入により，従前残留基準がなかった農薬に一律基準（0.01ppm）が設けられた。このため，検査対象となる農薬の数が大幅に増加し，より効率的な一斉分析法による検査が求められるようになった。現在，岡山県では，農産物中の残留農薬を，通知試験法[1]の LC/MS による農薬等の一斉試験法Ⅰ（農産物）及び GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）に準拠した一斉分析法を用いて，機器分析を行っている。

また，平成 19 年 11 月 15 日付け，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について」[2]（以下「ガイドライン」という。）が平成 22 年 12 月 24 日に改正され[3]，通知試験法により残留農薬検査を実施する場合であっても，妥当性評価をすることとされた。今回，ガイドラインに具体的に示された 5 種類の野菜及び果実で，LC-MS/MS を用いた残留農薬の一斉分析法の妥当性を評価したので報告する。

2　方法

2.1　試料

ばれいしょ，キャベツ，ほうれんそう，オレンジ，りんご

2.2　試薬及び標準品

農薬標準品：林純薬工業製農薬混合標準液（PL2005 農薬 LC/MS Mix 4 ～ 6（各濃度 20 μ g/mL アセトニトリル溶液），PL2005 農薬 LC/MS Mix 7（各濃度 50 μ g/mL アセトニトリル溶液））

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：

SUPELUCO製 ENVI-Carb/LC-NH_2カラム（500mg/500mg）6mLをアセトニトリル及びトルエン（3：1）混液10mLでコンディショニングして使用した。

その他の試薬は，和光純薬工業製又は関東化学製の残留農薬試験用，LC/MS 用又は特級品を用いた。

2.3　LC-MS/MS 装置及び条件

1）LC 条件

LC 機種：島津製作所製 LC-20A 高圧グラジエントシステム
カラム：Waters 製 XTerra MS C18 3.5 μ m（2.1mmI.D.x15cm）
カラム温度：40℃
移動相：A 液（5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液）
　　B 液（5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液）
グラジエント条件：A/B=85/15（0min）→ 60/40（1-3.5min）→ 50/50（6min）→ 45/55（8min）→ 5/95（17.5-30min）
移動相流量：0.2mL/min

試料注入量：5 μ L

2）MS 条件

MS 機種：Applied Biosystems 製 API3200 QTrap

インターフェース：Turbo V source

測定法：MRM モード

条件 1

イオン化モード：ESI positive mode

イオン源温度：400℃

イオン化電圧：5500V

測定イオン（precursor ion ＞ product ion）：表 1 に示した

条件 2

イオン化モード：ESI positive mode

イオン源温度：600℃

イオン化電圧：5500V

測定イオン（precursor ion ＞ product ion）：表 2 に示した

2.4　検量線の作成

混合標準液をメタノールで適宜希釈し，検量線用の 5, 10, 20, 50, 100, 200ng/mL の混合標準液を調製し，検量線を作成した。

2.5　試験溶液の調製

各農作物に混合標準液を添加し，30 分経過後，既報[4]に従い，試験溶液を調製した。

表 1　分析条件 1

	農薬名	定量イオン(m/z) precursor ion＞product ion			確認イオン(m/z) precursor ion＞product ion		
1	アジンホスメチル	318	＞	132	318	＞	160
2	アゾキシストロビン	404	＞	372	404	＞	329
3	アニロホス	368	＞	125	368	＞	199
4	アラマイト	352	＞	191	352	＞	105
5	アルジカルブ	208	＞	116	208	＞	89
6	イソキサフルトール	360	＞	251	360	＞	144
7	イプロバリカルブ	321	＞	119	321	＞	116
8	インダノファン	341	＞	175	341	＞	187
9	インドキサカルブ	528	＞	203	528	＞	218
10	オキサジクロメホン	376	＞	190	376	＞	161
11	オキサミル	237	＞	72	237	＞	90
12	カルバリル	219	＞	145	219	＞	127
13	カルプロパミド	336	＞	139	336	＞	103
14	カルボフラン	222	＞	165	222	＞	123
15	クミルロン	303	＞	185	303	＞	125
16	クロキントセットメキシル	336	＞	238	336	＞	192
17	クロマフェノジド	395	＞	175	395	＞	91
18	クロメプロップ	324	＞	120	324	＞	203
19	シアゾファミド	325	＞	108	325	＞	217
20	シフルフェナミド	413	＞	295	413	＞	241
21	シラフルオフェン	426	＞	287	426	＞	168
22	ダイムロン	269	＞	151	269	＞	91
23	チアメトキサム	292	＞	211	292	＞	181
24	チオジカルブ	355	＞	88	355	＞	108
25	テトラクロルビンホス	367	＞	127	367	＞	241
26	テブフェノジド	353	＞	133	353	＞	105
27	トラルコキシジム	330	＞	138	330	＞	284
28	ピラクロストロビン	388	＞	194	388	＞	163
29	フェノキサプロップエチル	362	＞	288	362	＞	121
30	フェノブカルブ	208	＞	95	208	＞	152
31	ブタフェナシル	492	＞	180	492	＞	331
32	フラチオカルブ	383	＞	195	383	＞	167
33	フラメトピル	334	＞	157	334	＞	290
34	フルフェナセット	364	＞	152	364	＞	194
35	プロパキザホップ	444	＞	100	444	＞	163
36	ヘキサフルムロン	461	＞	158	461	＞	141
37	ペンシクロン	329	＞	125	329	＞	89
38	ベンダイオカルブ	224	＞	167	224	＞	109
39	ボスカリド	343	＞	307	343	＞	140
40	メソミル	163	＞	88	163	＞	106
41	メタベンズチアズロン	222	＞	165	222	＞	150
42	メチオカルブ	226	＞	169	226	＞	121
43	メトキシフェノジド	369	＞	149	369	＞	91
44	メパニピリム	224	＞	106	224	＞	77
45	モノリニュロン	215	＞	126	215	＞	148
46	ラクトフェン	479	＞	344	479	＞	223
47	リヌロン	249	＞	182	249	＞	160

表２　分析条件２

	農薬名	定量イオン（m/z）precursor ion＞product ion			確認イオン（m/z）precursor ion＞product ion		
1	アザフェニジン	338	＞	264	338	＞	112
2	アザメチホス	325	＞	183	325	＞	112
3	アシベンゾラル-S-メチル	211	＞	136	211	＞	91
4	アルドキシカルブ	223	＞	86	223	＞	148
5	イマザリル	297	＞	159	297	＞	255
6	イミダクロプリド	256	＞	175	256	＞	209
7	エポキシコナゾール	330	＞	121	330	＞	101
8	オキシカルボキシン	268	＞	175	268	＞	147
9	オリザリン	347	＞	288	347	＞	305
10	キザロホップエチル	373	＞	299	373	＞	91
11	クロチアニジン	250	＞	169	250	＞	132
12	クロフェンテジン	303	＞	138	303	＞	102
13	クロリダゾン	222	＞	104	222	＞	77
14	クロロクスロン	291	＞	72	291	＞	72
15	ジウロン	233	＞	72	233	＞	160
16	シクロエート	216	＞	154	216	＞	83
17	ジフルベンズロン	311	＞	158	311	＞	141
18	シプロジニル	226	＞	93	226	＞	77
19	シメコナゾール	294	＞	70	294	＞	73
20	ジメチリモール	210	＞	71	210	＞	140
21	ジメトモルフE	388	＞	301	388	＞	165
22	ジメトモルフZ	388	＞	301	388	＞	165
23	スピノシンA	732	＞	142	732	＞	98
24	スピノシンD	746	＞	142	746	＞	98
25	ダイアレート	270	＞	86	270	＞	109
26	チアクロプリド	253	＞	126	253	＞	128
27	チアベンダゾール	202	＞	175	202	＞	131
28	テブチウロン	229	＞	172	229	＞	116
29	テフルベンズロン	381	＞	158	381	＞	141
30	トリチコナゾール	318	＞	70	318	＞	70
31	トリフルムロン	359	＞	156	359	＞	139
32	ナプロアニリド	292	＞	171	292	＞	120
33	ノバルロン	493	＞	158	493	＞	141
34	ピラゾリネート	439	＞	91	439	＞	173
35	ピリフタリド	319	＞	139	319	＞	93
36	ピリミカルブ	239	＞	72	239	＞	182
37	フェノキシカルブ	302	＞	88	302	＞	116
38	フェリムゾン	255	＞	91	255	＞	132
39	フェンアミドン	312	＞	92	312	＞	65
40	フェンピロキシメートE	422	＞	366	422	＞	135
41	フェンピロキシメートZ	422	＞	366	422	＞	135
42	フェンメディファム	301	＞	136	301	＞	168
43	フルフェノクスロン	489	＞	158	489	＞	141
44	フルリドン	330	＞	310	330	＞	259
45	ヘキシチアゾクス	353	＞	228	353	＞	168
46	ベンゾフェナップ	431	＞	105	431	＞	119
47	ルフェヌロン	511	＞	158	511	＞	141

2.6　評価の方法

実験者１名が２併行５日間実施する枝分かれ試験計画に基づき，添加濃度 0.1ppm 及び 0.01ppm の２濃度で添加回収試験を行った。ガイドラインに示された目標に従い，定量限界，選択性，真度，精度を評価した。

3　結果及び考察

3.1　定量限界

添加濃度 0.01ppm 相当の 10ng/mL 混合標準液を MRM 測定したところ，すべての農薬でピーク面積の S/N 比 10 以上が得られた。

3.2　選択性

ブランク試料から試験溶液を測定し，定量を妨害するピークの有無を確認した。5 農産物ともに，定量を妨害するピークはなかった。

3.3　真度

真度の結果を表３に示す。真度の目標値（70 ～ 120%）を両添加濃度で満たす農薬は，ばれいしょで 83 種類，キャベツで 86 種類，ほうれんそうで 82 種類，オレンジで 52 種類，りんごで 79 種類であった。オレンジで目標値を満たした農薬数が他の農産物に比べて少なかったのは，イオン化抑制の影響[5)] と考えられる。

3.4　精度

精度の結果を表４に示す。併行精度は，５農産物とも，ほとんどの農薬で目標値を満たす良好な結果が得られた。一方，室内精度では，オレンジ以外の農作物では，９割以上の農薬で目標値を満たしたものの，オレンジでは，３割の農薬が目標値を満たさなかった。

3.5　妥当性評価結果

妥当性評価の結果，両添加濃度で真度及び精度のガイドラインの目標値を全て満たした農薬をＡ，0.01ppm 添加時のみ目標値を満たした農薬をＢ，0.1ppm 添加時のみ目標値を満たした農薬をＣ，両濃度とも目標値を満たさなかった農薬をＤ，定量限界又は選択性が許容範囲外の農薬をＥに分類した。各農産物別の集計結果を表５に，農産物別の詳細結果を表６－１～表６－３に示す。目標値を全て満たしたＡの農薬は，ばれいしょ 80 種類，キャベツ 83 種類，ほうれんそう 77 種類，オレンジ 46 種類，りんご 75 種類であった。野菜３農産物ともにＡであった農薬は 63 種類，果実２農産物ともにＡであった農薬は 35 種類で，５農産物ともにＡであった農薬は 25 種類であった。

3.6　県内流通農産物の残留農薬の状況

平成 25 ～ 27 年度に，県内で販売されていた野菜 326 検体及び果実 78 検体，合計 404 検体について本法を用いて検査を行った。野菜は，妥当性評価の結果，野菜３農産物で目標値を満たした 63 種類の農薬を検査した。果実は，果実２農産物で目標値を満たした 35 種類の農薬を検査した。検査の結果，野菜 22 検体，果実 11 検体の 33 検体から農薬が延べ 37 種類検出された。検出された農薬は全て基準値以下であった。最も高濃度で検出された農薬は，野菜ではトマトからボスカリド 0.18ppm（基準 5ppm），果実ではぶどうからシアゾファミド 0.18ppm（基準 10ppm）であった。いずれかの農薬を検出した割合は，野菜は 6.7%，果実は 14.1%であった。

表３　真度結果

真度 (%)	ばれいしょ		キャベツ		ほうれんそう		オレンジ		りんご	
	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm	0.01ppm	0.1ppm
<50	2	1	2	0	1	0	17	10	0	0
50-70	6	1	5	4	10	3	22	17	11	0
70-120	83	90	86	89	82	90	53	66	79	92
120-150	2	0	0	0	0	0	1	0	2	0
150<	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1

添加濃度0.1ppm及び0.01ppmにおける目標値　真度：70-120%

表４　精度の目標値を満たした農薬数

精度	ばれいしょ	キャベツ	ほうれんそう	オレンジ	りんご
併行精度	85	92	92	86	88
室内精度	82	86	80	65	86

添加濃度0.1ppm目標値　併行精度：RSD%＜15, 室内精度：RSD%＜20

添加濃度0.01ppm目標値　併行精度：RSD%＜25, 室内精度：RSD%＜30

表５　妥当性評価結果まとめ

グループ	判定		農薬数					
	0.01ppm	0.1ppm	ばれいしょ	キャベツ	ほうれんそう	オレンジ	りんご	5種まとめ
A	○	○	80	83	77	46	75	25
B	○	×	1	0	3	2	0	2
C	×	○	8	5	6	14	17	27
D	×	×	4	5	7	31	1	39
E	定量限界,選択性 ×		0	0	0	0	0	0

表６－１　農産物別の評価結果

	農薬名	ぱれいしょ							キャベツ						
		評価	0.01ppm			0.1ppm			評価	0.01ppm			0.1ppm		
			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	アザフェニジン	A	95	4	10	91	4	4	A	96	8	17	90	3	8
2	アザメチホス	D	62	18	18	62	16	22	C	68	9	9	72	5	5
3	アシベンゾラル-S-メチル	A	92	10	20	83	4	6	A	80	9	9	79	8	13
4	アジンホスメチル	B	91	11	16	95	6	25	C	85	19	43	92	6	13
5	アゾキシストロビン	A	95	4	4	94	1	2	A	90	8	11	93	1	3
6	アニロホス	A	91	4	4	95	1	3	A	86	8	8	91	3	4
7	アラマイト	A	89	6	11	98	3	6	A	92	8	8	93	3	6
8	アルジカルブ	A	92	8	13	86	4	6	A	83	5	19	91	4	9
9	アルドキシカルブ	A	82	7	14	98	5	20	A	86	5	8	85	6	6
10	イソキサフルトール	C	134	11	82	89	4	7	A	77	9	9	80	2	6
11	イプロバリカルブ	A	93	3	6	94	1	2	A	89	6	8	90	2	3
12	イマザリル	A	76	4	13	83	4	6	D	60	9	38	69	3	32
13	イミダクロプリド	A	91	10	18	91	2	6	A	75	23	23	82	3	10
14	インダノファン	A	97	5	9	93	3	5	A	79	7	10	90	3	6
15	インドキサカルブ	A	100	5	22	94	4	6	A	95	13	17	88	3	5
16	エポキシコナゾール	A	92	2	12	94	2	2	A	82	5	10	87	2	6
17	オキサジクロメホン	A	94	4	7	93	2	4	A	90	4	12	92	2	4
18	オキサミル	A	85	5	8	87	2	4	A	80	9	9	87	3	6
19	オキシカルボキシン	A	80	2	5	84	2	6	C	63	4	18	72	3	17
20	オリザリン	A	90	17	23	91	3	6	C	98	23	48	86	6	14
21	カルバリル	A	93	5	7	93	2	4	A	88	7	10	91	2	4
22	カルプロパミド	A	98	3	5	97	1	4	A	80	10	12	91	1	4
23	カルボフラン	A	93	4	7	95	3	4	A	92	4	7	93	1	3
24	キザロホップエチル	A	75	16	24	85	4	5	A	85	7	8	90	2	4
25	クミルロン	A	93	5	7	93	2	4	A	82	7	12	89	2	8
26	クロキントセットメキシル	A	95	3	5	95	2	3	A	83	3	9	91	2	4
27	クロチアニジン	A	91	11	16	88	4	7	D	58	27	30	70	5	25
28	クロフェンテジン	D	39	14	24	48	11	16	A	81	5	5	87	2	5
29	クロマフェノジド	A	88	6	11	96	3	4	A	84	10	11	90	2	4
30	クロメプロップ	A	85	11	26	95	5	6	A	77	5	14	90	2	6
31	クロリダゾン	A	92	5	9	95	2	4	A	92	7	11	91	3	3
32	クロロクスロン	A	91	6	11	91	2	2	A	86	7	7	91	2	6
33	シアゾファミド	A	88	6	7	89	2	4	A	77	8	10	85	3	6
34	ジウロン	A	92	5	13	91	2	3	A	87	4	10	89	2	6
35	シクロエート	A	84	9	28	79	10	10	A	81	23	23	80	7	10
36	シフルフェナミド	A	96	4	6	95	1	3	A	81	4	9	86	2	6
37	ジフルベンズロン	A	88	3	8	93	4	6	A	81	5	10	87	3	5
38	シプロジニル	C	74	33	47	94	3	3	A	100	14	14	93	2	3
39	シメコナゾール	A	87	5	11	93	4	4	A	74	9	17	87	3	5
40	ジメチリモール	C	59	46	63	86	4	5	D	49	8	88	57	6	62
41	ジメトモルフE	A	86	8	11	86	3	5	A	79	7	14	85	3	4
42	ジメトモルフZ	A	101	7	10	103	2	5	A	84	10	10	90	3	6
43	シラフルオフェン	A	103	13	15	98	11	20	A	80	8	24	88	6	13
44	スピノシンA	A	87	4	7	92	3	4	A	72	8	14	84	2	13
45	スピノシンD	A	86	5	6	92	2	4	A	76	5	17	80	2	14
46	ダイアレート	A	92	7	20	87	5	5	A	81	12	12	81	5	9
47	ダイムロン	A	92	4	5	94	2	2	A	84	7	8	90	2	2
48	チアクロプリド	A	91	5	10	93	3	3	A	82	6	6	89	1	3
49	チアベンダゾール	C	62	35	43	87	3	3	A	87	13	17	84	3	6
50	チアメトキサム	A	76	8	15	84	5	6	D	45	18	38	62	7	30
51	チオジカルブ及びメソミル	A	93	6	14	90	3	3	A	86	6	8	87	3	4
52	テトラクロルビンホス	A	92	3	8	93	3	4	A	88	3	14	93	1	3
53	テブチウロン	A	89	2	4	92	1	2	A	88	3	5	92	1	4
54	テブフェノジド	A	90	5	8	98	10	10	A	86	8	8	94	2	11
55	テフルベンズロン	A	91	5	20	92	5	7	A	70	13	16	84	4	7
56	トラルコキシジム	D	142	18	72	1037	24	202	A	74	11	14	100	3	15
57	トリチコナゾール	A	87	10	13	93	2	4	A	74	13	13	86	5	5
58	トリフルムロン	A	91	7	7	94	2	3	A	75	5	15	83	2	12
59	ナプロアニリド	A	88	2	5	95	2	2	A	85	4	7	89	2	4
60	ノバルロン	A	86	6	9	94	3	7	A	78	8	8	83	2	6
61	ピラクロストロビン	A	96	4	9	93	3	3	A	90	5	8	92	2	6
62	ピラゾリネート	D	0	0	0	77	14	22	D	60	14	15	65	4	4
63	ピリフタリド	A	95	1	7	96	2	4	A	89	6	6	91	2	5
64	ピリミカルブ	A	90	3	7	92	3	3	A	84	5	17	89	3	8
65	フェノキサプロップエチル	C	62	23	44	82	7	8	A	85	5	7	90	1	5
66	フェノキシカルブ	A	91	7	9	93	3	3	A	86	6	10	90	4	4
67	フェノブカルブ	A	95	10	15	92	2	5	A	83	5	11	91	2	5
68	フェリムゾン	C	60	6	27	84	4	4	A	82	3	12	88	1	5
69	フェンアミドン	A	88	5	11	92	2	4	A	83	10	10	89	1	4
70	フェンピロキシメートE	A	78	7	18	94	3	5	A	84	5	6	87	3	5
71	フェンピロキシメートZ	A	92	2	6	94	2	4	A	78	6	7	86	1	4
72	フェンメディファム	A	98	5	11	94	4	8	A	109	7	18	93	2	5
73	ブタフェナシル	A	91	6	9	94	2	4	A	80	10	10	91	2	6
74	フラチオカルブ	A	92	2	5	93	3	5	A	85	9	9	88	2	5
75	フラメトピル	A	93	4	7	94	2	2	A	86	5	5	90	2	5
76	フルフェナセット	A	94	3	8	94	2	4	A	82	3	8	91	2	5
77	フルフェノクスロン	A	96	5	19	91	3	3	A	83	8	12	89	3	6
78	フルリドン	A	92	3	7	93	4	5	A	90	5	7	92	3	4
79	プロパキザホップ	C	55	27	60	76	10	11	A	83	8	8	85	3	7
80	ヘキサフルムロン	A	91	6	14	98	6	7	C	83	20	40	79	5	6
81	ヘキシチアゾクス	A	93	7	12	92	2	3	A	86	6	10	87	2	5
82	ペンシクロン	A	93	5	7	94	2	2	A	84	3	7	88	2	4
83	ペンゾフェナップ	A	89	4	7	94	1	3	A	87	6	11	89	2	5
84	ペンダイオカルブ	A	85	3	5	93	4	5	A	86	10	10	91	3	5
85	ボスカリド	A	86	9	9	91	2	3	A	75	13	14	86	4	4
86	メタベンズチアズロン	A	95	4	8	95	4	4	A	86	9	12	92	2	5
87	メチオカルブ	A	91	4	9	93	2	3	A	91	7	10	92	2	2
88	メトキシフェノジド	A	86	9	11	97	4	11	A	78	13	13	86	3	5
89	メパニピリム	C	84	33	33	92	3	4	A	88	7	16	90	2	4
90	モノリニュロン	A	94	5	9	94	2	4	A	92	10	13	89	2	3
91	ラクトフェン	A	86	7	14	91	3	5	A	78	15	20	85	2	4
92	リヌロン	A	94	14	14	92	4	4	A	90	16	16	92	2	7
93	ルフェヌロン	A	90	7	11	95	2	4	A	77	14	21	81	4	10
	妥当性評価目標値		70-120	<25	<30	70-120	<15	<20		70-120	<25	<30	70-120	<15	<20

表６－２　農産物別の評価結果

	農薬名	ほうれんそう							オレンジ						
		評価	0.01ppm			0.1ppm			評価	0.01ppm			0.1ppm		
			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	アザフェニジン	A	83	14	14	86	2	8	A	74	7	11	83	4	5
2	アザメチホス	A	71	5	6	70	5	8	D	61	5	11	66	4	7
3	アシベンゾラル-S-メチル	A	78	16	23	84	7	9	A	104	10	20	88	3	8
4	アジンホスメチル	C	69	7	26	89	8	10	D	56	16	26	73	6	22
5	アゾキシストロビン	A	87	7	13	90	3	6	D	55	5	13	64	5	19
6	アニロホス	A	88	6	6	88	2	7	C	63	7	7	74	4	4
7	アラマイト	A	88	4	9	87	2	8	A	77	7	10	87	3	3
8	アルジカルブ	D	67	11	32	71	7	29	A	87	10	29	81	8	20
9	アルドキシカルブ	A	79	9	12	80	8	10	A	79	11	21	81	9	13
10	イソキサフルトール	A	81	7	20	79	4	14	A	85	7	28	80	2	7
11	イプロバリカルブ	A	88	3	3	89	2	8	D	25	5	34	38	4	15
12	イマザリル	C	62	14	30	74	6	25	D	59	6	48	59	4	68
13	イミダクロプリド	A	79	14	18	88	4	8	C	62	9	42	81	6	14
14	インダノファン	A	82	9	21	85	1	6	C	64	15	26	77	2	8
15	インドキサカルブ	A	90	7	23	82	4	13	A	80	18	19	87	4	6
16	エポキシコナゾール	A	84	7	9	86	3	5	C	58	6	26	73	3	6
17	オキサジクロメホン	A	87	7	9	88	2	9	A	86	5	12	88	2	5
18	オキサミル	A	87	6	12	84	2	4	A	80	10	10	80	5	8
19	オキシカルボキシン	A	73	7	11	81	3	3	A	80	16	18	88	5	15
20	オリザリン	A	118	21	21	87	6	9	A	75	19	21	85	6	11
21	カルバリル	A	91	9	12	87	4	8	A	89	8	8	90	5	8
22	カルプロパミド	A	84	9	12	86	2	8	C	68	8	8	78	3	4
23	カルボフラン*2	A	108	6	11	102	3	6	A	87	6	9	90	2	5
24	キザロホップエチル	A	83	9	17	88	4	9	A	80	5	12	83	2	4
25	クミルロン	A	87	6	6	89	3	7	D	14	11	101	32	7	45
26	クロキントセットメキシル	A	72	5	27	81	3	17	A	76	3	8	88	3	4
27	クロチアニジン	A	75	12	15	85	6	14	D	55	18	45	65	6	32
28	クロフェンテジン	A	95	15	15	79	5	10	D	38	33	45	58	7	12
29	クロマフェノジド	A	84	5	10	89	5	7	D	21	18	78	41	5	29
30	クロメプロップ	A	78	8	9	87	3	10	A	83	7	10	85	4	4
31	クロリダゾン	A	95	8	8	84	3	7	B	81	16	19	91	21	21
32	クロロクスロン	A	84	8	17	88	2	4	D	30	9	45	43	3	10
33	シアゾファミド	A	80	6	10	85	3	4	A	76	5	22	76	4	12
34	ジウロン	A	88	7	7	90	2	6	C	115	4	43	89	4	7
35	シクロエート	A	101	16	30	78	8	13	C	69	12	12	78	5	10
36	シフルフェナミド	A	93	7	7	86	3	5	A	73	6	16	85	3	6
37	ジフルベンズロン	A	80	6	11	86	2	6	D	41	9	17	56	2	4
38	シプロジニル	A	92	19	19	91	2	4	A	94	21	21	89	2	4
39	シメコナゾール	A	77	5	10	87	1	4	D	42	16	64	64	4	25
40	ジメチリモール	D	49	9	32	57	5	18	C	62	5	24	71	3	12
41	ジメトモルフE	A	79	5	17	81	7	13	D	58	9	24	67	5	19
42	ジメトモルフZ	A	94	5	5	92	3	6	C	143	12	19	77	3	8
43	シラフルオフェン	D	87	19	34	99	10	46	D	82	16	42	94	22	28
44	スピノシンA	C	68	5	33	76	2	9	A	75	8	18	78	4	10
45	スピノシンD	C	64	7	44	71	4	14	A	73	10	16	77	4	8
46	ダイアレート	A	79	11	13	90	7	11	C	77	35	35	83	7	9
47	ダイムロン	A	83	5	15	88	3	7	D	27	13	80	37	6	73
48	チアクロプリド	A	80	15	15	89	3	9	A	76	8	8	82	8	8
49	チアベンダゾール	A	84	3	15	84	4	5	A	80	5	11	85	3	6
50	チアメトキサム	A	70	11	18	80	4	8	C	66	11	25	81	4	10
51	チオジカルブ及びメソミル	A	98	5	6	92	4	13	A	78	6	13	86	2	5
52	テトラクロルビンホス	A	88	10	15	89	2	3	A	74	6	27	74	3	18
53	テブチウロン	A	83	5	14	87	2	7	A	72	2	12	80	1	17
54	テブフェノジド	A	90	6	19	85	10	10	D	44	21	40	48	9	12
55	テフルベンズロン	D	67	20	28	80	11	22	A	85	14	19	86	5	5
56	トラルコキシジム	B	71	13	17	81	8	22	D	21	37	116	35	28	79
57	トリチコナゾール	A	74	5	23	86	3	7	D	28	17	100	55	4	31
58	トリフルムロン	A	84	10	10	87	3	4	A	74	8	15	83	3	6
59	ナプロアニリド	A	83	7	11	87	2	5	D	35	13	14	49	1	23
60	ノバルロン	A	74	10	22	75	4	13	A	78	5	21	81	2	7
61	ピラクロストロビン	A	88	7	8	89	2	8	A	83	7	16	90	1	5
62	ピラゾリネート	D	62	7	20	66	3	9	D	58	3	13	59	4	12
63	ピリフタリド	A	87	8	12	90	2	6	D	74	28	28	82	19	19
64	ピリミカルブ	A	83	5	12	86	3	6	A	93	4	19	98	4	10
65	フェノキサプロップエチル	A	84	10	15	88	2	8	A	82	7	7	88	1	3
66	フェノキシカルブ	A	84	4	6	89	2	5	D	54	5	65	62	3	32
67	フェノブカルブ	A	84	6	10	89	4	9	A	79	9	16	84	5	7
68	フェリムゾン	A	85	4	12	86	1	7	D	49	4	35	69	3	12
69	フェンアミドン	A	83	6	10	90	1	4	D	48	8	48	66	4	22
70	フェンピロキシメートE	C	69	7	16	74	3	11	A	83	5	10	87	3	5
71	フェンピロキシメートZ	D	59	15	60	66	6	38	A	74	4	19	81	4	7
72	フェンメディファム	B	105	19	28	106	12	23	C	95	9	36	93	4	17
73	ブタフェナシル	A	88	8	11	89	2	6	D	27	18	63	46	2	14
74	フラチオカルブ	A	77	13	19	72	6	20	A	87	6	9	88	4	6
75	フラメトピル	A	86	4	11	89	4	9	C	69	5	13	77	3	9
76	フルフェナセット	A	89	5	12	89	2	5	D	61	5	37	72	3	23
77	フルフェノクスロン	B	72	8	28	85	20	30	A	73	6	20	80	3	11
78	フルリドン	A	84	7	17	89	4	5	B	73	21	21	82	22	22
79	プロパキザホップ	A	82	7	16	89	3	4	A	83	11	15	87	3	9
80	ヘキサフルムロン	A	74	15	22	82	4	9	C	69	11	19	80	2	12
81	ヘキシチアゾクス	D	76	14	37	78	14	31	A	77	8	23	79	4	10
82	ペンシクロン	A	77	6	18	81	1	10	A	80	4	5	86	3	3
83	ベンゾフェナップ	A	78	5	14	83	2	8	A	77	6	10	83	3	4
84	ベンダイオカルブ	A	84	5	13	92	7	7	A	82	11	18	91	1	5
85	ボスカリド	A	91	9	10	89	3	8	D	53	10	29	68	2	5
86	メタベンズチアズロン	A	91	2	7	88	1	8	D	55	7	29	64	2	24
87	メチオカルブ	A	88	4	11	90	1	8	A	74	5	19	82	4	13
88	メトキシフェノジド	A	89	8	18	86	10	18	D	29	17	95	38	4	87
89	メパニピリム	A	85	8	9	86	3	7	D	52	9	21	64	3	12
90	モノリニュロン	A	88	9	10	90	5	8	A	87	4	5	91	3	3
91	ラクトフェン	A	84	14	14	84	2	9	A	79	7	21	81	2	12
92	リヌロン	A	90	8	14	91	4	9	D	38	21	23	64	11	11
93	ルフェヌロン	C	70	10	60	76	10	20	A	74	7	27	84	2	5
	妥当性評価目標値		70-120	<25	<30	70-120	<15	<20		70-120	<25	<30	70-120	<15	<20

表６－３　農産物別の評価結果

	農薬名	評価	りんご					
			0.01ppm			0.1ppm		
			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	アザフェニジン	A	90	17	19	104	8	8
2	アザメチホス	A	80	13	14	83	10	13
3	アシベンゾラル-S-メチル	A	103	20	20	102	4	10
4	アジンホスメチル	A	108	14	14	89	3	5
5	アゾキシストロビン	A	92	6	7	102	5	5
6	アニロホス	A	95	4	4	100	4	4
7	アラマイト	A	77	12	12	84	5	5
8	アルジカルブ	A	90	7	13	86	7	8
9	アルドキシカルブ	C	68	32	32	92	13	13
10	イソキサフルトール	A	73	6	10	83	5	8
11	イプロバリカルブ	A	92	5	5	97	3	3
12	イマザリル	A	85	17	23	99	7	8
13	イミダクロプリド	C	58	15	27	102	8	12
14	インダノファン	A	107	11	11	97	5	5
15	インドキサカルブ	C	68	6	19	80	7	8
16	エポキシコナゾール	A	81	9	10	98	4	7
17	オキサジクロメホン	A	98	6	6	98	4	4
18	オキサミル	A	82	15	15	92	4	4
19	オキシカルボキシン	C	71	33	36	102	12	18
20	オリザリン	C	127	31	34	113	14	14
21	カルバリル	A	98	4	8	100	6	7
22	カルプロパミド	A	94	7	7	92	4	4
23	カルボフラン	A	97	7	11	101	6	6
24	キザロホップエチル	C	68	16	17	80	7	9
25	クミルロン	A	98	4	8	96	5	6
26	クロキントセットメキシル	A	98	4	6	100	4	4
27	クロチアニジン	C	82	27	38	105	14	15
28	クロフェンテジン	A	87	12	12	85	7	10
29	クロマフェノジド	A	85	4	8	93	4	4
30	クロメプロップ	C	68	10	22	71	6	9
31	クロリダゾン	C	114	22	31	86	12	12
32	クロロクスロン	A	87	10	11	110	8	10
33	シアゾファミド	A	90	7	8	87	2	3
34	ジウロン	A	102	16	16	100	5	10
35	シクロエート	C	81	49	49	95	8	8
36	シフルフェナミド	A	85	4	7	92	5	5
37	ジフルベンズロン	A	95	9	18	93	4	7
38	シプロジニル	A	90	16	16	112	4	7
39	シメコナゾール	A	93	8	9	102	9	9
40	ジメチリモール	C	66	13	30	82	7	9
41	ジメトモルフE	A	71	11	17	112	7	8
42	ジメトモルフZ	A	106	14	14	113	5	9
43	シラフルオフェン	A	87	21	21	101	4	5
44	スピノシンA	C	64	15	15	84	4	6
45	スピノシンD	C	65	14	14	87	5	7
46	ダイアレート	A	99	18	18	98	11	11
47	ダイムロン	A	86	6	10	95	4	6
48	チアクロプリド	A	97	15	22	102	10	10
49	チアベンダゾール	C	66	16	22	95	5	7
50	チアメトキサム	A	82	14	15	86	2	4
51	チオジカルブ及びメソミル	A	83	7	7	98	5	5
52	テトラクロルビンホス	A	95	5	7	96	4	4
53	テブチウロン	A	93	14	17	109	10	11
54	テブフェノジド	A	102	6	6	98	5	5
55	テフルベンズロン	A	84	14	19	95	6	7
56	トラルコキシジム	D	290	14	73	187	7	76
57	トリチコナゾール	A	83	22	27	94	3	5
58	トリフルムロン	A	92	10	10	99	4	6
59	ナプロアニリド	A	92	11	15	98	4	7
60	ノバルロン	A	72	17	17	96	7	7
61	ピラクロストロビン	A	101	7	8	101	6	6
62	ピラゾリネート	A	70	8	10	81	7	9
63	ピリフタリド	A	104	14	16	96	5	8
64	ピリミカルブ	A	106	10	10	109	9	10
65	フェノキサプロップエチル	A	95	8	9	94	3	4
66	フェノキシカルブ	A	92	11	14	95	3	5
67	フェノブカルブ	A	88	8	8	95	4	4
68	フェリムゾン	A	72	13	19	100	5	8
69	フェンアミドン	A	88	13	15	120	3	6
70	フェンピロキシメートE	A	86	9	9	96	3	5
71	フェンピロキシメートZ	A	80	14	14	102	1	6
72	フェンメディファム	C	134	4	10	119	5	5
73	ブタフェナシル	A	99	10	10	93	5	7
74	フラチオカルブ	A	81	7	9	84	4	5
75	フラメトピル	A	92	7	9	93	3	4
76	フルフェナセット	A	106	5	8	101	4	4
77	フルフェノクスロン	A	73	13	13	90	3	5
78	フルリドン	A	95	14	16	107	4	6
79	プロパキザホップ	C	67	14	18	81	5	7
80	ヘキサフルムロン	A	83	15	15	85	7	7
81	ヘキシチアゾクス	A	73	10	10	91	3	5
82	ペンシクロン	A	85	4	8	91	3	4
83	ペンゾフェナップ	A	92	7	13	98	3	6
84	ベンダイオカルブ	A	96	10	12	93	4	5
85	ボスカリド	A	97	8	8	94	4	4
86	メタベンズチアズロン	A	95	5	6	98	3	3
87	メチオカルブ	A	88	7	7	94	5	5
88	メトキシフェノジド	A	99	10	10	99	3	3
89	メパニピリム	A	98	8	8	96	4	4
90	モノリニュロン	A	102	6	6	97	6	6
91	ラクトフェン	C	56	22	22	76	6	9
92	リヌロン	A	90	4	12	90	5	5
93	ルフェヌロン	A	96	12	15	106	5	6
	妥当性評価目標値		70-120	<25	<30	70-120	<15	<20

4　まとめ

LC-MS/MSを用いた野菜及び果実中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価を，野菜（ばれいしょ，キャベツ，ほうれんそう），果実（オレンジ，りんご）を用いて，厚生労働省の妥当性評価ガイドラインに従って実施した。

90種類の農薬のうち，野菜全てで妥当性評価の目標を満たしたのは63種類，果実全てで満たしたのは35種類，5農産物とも満たしたのは25種類であった。

野菜及び果実404検体（平成25～27年度）の検査を行い，33検体から延べ37種類の農薬が検出されたが，全て基準値以下であった。

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，食安発第0124001号，平成17年1月24日，2005

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について，食安発第1115001号，平成19年11月15日，2007

3）　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，食安発1224第1号，平成22年12月24日，2010

4）　難波順子，浅田幸男，赤木正章，北村雅美，肥塚加奈江：GC/MS/MSを用いた野菜類及び果実類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価（第1報），岡山県環境保健センター年報，38，69-81，2014

5）　山辺真一，肥塚加奈江，山本　淳，田邉英子，今中雅章：LC/MS/MSによる柑橘類中の残留農薬測定におけるイオン化抑制，岡山県環境保健センター年報，30，123-126，2006