

## 農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価について

○石井崇司, 萩原彩子, 山形明広, 立原幹子, 佐藤真由美, 小島健一, 小室道彦, 大曾根圭子

### 要旨

当所で使用する GC/MS および LC/MS/MS による残留農薬一斉試験法について、厚生労働省通知平成 22 年 12 月 24 日付け食安発 1224 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の一部改正について」に基づき、157 農薬を対象に 16 農産物について妥当性評価を実施した。

GC/MS では 129 農薬, LC/MS/MS では 28 農薬を対象に妥当性評価試験を実施した。

各農産物で 100~135 農薬が妥当性評価ガイドラインにおけるすべての性能パラメーターで目標値等に適合した。

キーワード：農産物 残留農薬 一斉試験法 妥当性評価 GC/MS LC/MS/MS

### はじめに

食品中の残留農薬の分析において、食品衛生法に定められている規格基準への適合性についての判断を行う試験法は、平成 22 年 12 月の厚生労働省通知「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」<sup>1)</sup> (以下「ガイドライン」という) により、平成 25 年 12 月 13 日よりこのガイドラインの基準に適合していることが求められる。

当所では、県外産および輸入農産物について GC/MS および LC/MS/MS を用いた残留農薬一斉試験を行っており、本試験法で検査対象としていた農薬を中心に、妥当性評価を実施したので報告する。

### 実験方法

#### (1) 試料

市販のさといも, だいこんの根, キャベツ, カリフラワー, ブロッコリー, レタス, アスパラガス, にんじん, トマト, ピーマン, きゅう

り, かぼちゃ, ほうれんそう, たけのこ, 未成熟えんどう, 未成熟いんげんの計 16 農産物を用いた。

#### (2) 試薬等

農薬標準品は、GC/MS では、林純薬工業(株)製 PL2005 農薬 GC/MS Mix I, II および III を混合しアセトンおよび n-ヘキサン (1:1) 混液で適宜希釈して用いた。LC/MS/MS では、関東化学(株)製 LC/MS 農薬混合標準液 58 をメタノールで適宜希釈し用いた。

リン酸水素二カリウムおよびリン酸二水素カリウムは和光純薬工業(株)製特級試薬を、無水硫酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムは和光純薬工業(株)製残留農薬・PCB 試験用を用いた。

0.5mol/L リン酸緩衝液 (pH7.0) はリン酸水素二カリウム 52.7g およびリン酸二水素カリウム 30.2g を量り採り、水約 500mL に溶解し、1mol/L 塩酸を用いて pH7.0 に調製した後、水を加えて 1L に調製したものをを用いた。

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 (500mg/500mg) はジーエルサイエンス (株) 製 GL-Pak GC/NH<sub>2</sub>(500mg/500mg)をあらかじめ、アセトニトリルおよびトルエン (3:1) 混液でコンディショニングして使用した。

検量線の作成および試験溶液の調製に用いるアセトニトリル, トルエン, アセトン, n-ヘキサンおよびメタノールは和光純薬工業 (株) 製の残留農薬・PCB 試薬用を用いた。

移動相の調製に用いるメタノール, 超純水は和光純薬工業 (株) 製の LC/MS 用を, 酢酸アンモニウムは, 和光純薬工業 (株) 製試薬特級を用いた。

ろ紙は吸引ろ過には桐山製作所 (株) 製ろ紙 GFP を, 無水硫酸ナトリウムのろ別には桐山製作所 (株) 製ろ紙 No.5 B を用いた。

使用するガラス器具は, アセトンおよび n-ヘキサンで洗浄して用いた。

### (3) 装置および測定条件

GC/MS はガスクロマトグラフ部が (株) 島津製作所 GC-2010, MS 部が同社製 GCMS-QP2010Plus, LC/MS/MS は LC 部が waters 製 alliance2695, MS/MS 部が同社製 Quattro PremierXE, 試料の均一化用のミキサーはパナソニック (株) 製 MX-152SP-W, 試料の抽出操作のホモジナイザーは kinematica 社製 PT10-35 を用いた。GC/MS および LC/MS/MS の測定条件をそれぞれ表 1 および 2 に示した。

### (4) 検量線の作成

GC/MS による分析では 20~600ppm, LC/MS/MS による分析では 5~200ppm の範囲で検量線用標準液を作成し, ピーク面積法で検量線を作成した。

### (5) 試料溶液の調製

通知法<sup>2)</sup>の「GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)」および「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」に準拠し調製を行った。各試料を約 1kg ミキサーで均一化し, 20g を測り採った。これにアセトニトリル 50ml を加え, ホモジナイズした後, 上澄み液を吸引ろ過した。残留物にアセトニトリル 20ml を加え, ホモジナイズして吸引ろ過した後, 得られたろ液を合わせ, アセトニトリルを加えて 100ml に定容した。20ml を分取し, 塩化ナトリウム 10g および 0.5mol/L リン酸緩衝液 (pH7.0)20ml を加え 10 分間振とう後, 静置した。アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウム 5g を加え脱水後, ろ過した。ろ液を 40℃以下で濃縮し, 窒素ガスで溶媒除去後, アセトニトリルおよびトルエン(3:1)混液 3ml を加えて溶かし抽出液とした。

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 (500mg/500mg) に抽出液を注入した後, アセトニトリルおよびトルエン (3:1) 混液 30ml を注入し, 全抽出液を 40℃以下で濃縮し, 窒素ガスで溶媒を除去した。

残留物を GC/MS の測定では, アセトンおよび n-ヘキサン (1:1) 混液 1ml に溶解, LC/MS/MS の測定ではメタノール 4ml に溶解して試験溶液とした。

### (6) 妥当性評価試験

実験方法 (1) 試料に示す 16 農産物について, GC/MS で 129 農薬, LC/MS/MS で 28 農薬の計 157 農薬についてガイドラインに従い妥当性評価試験を実施した。

選択性は農産物毎に起源の異なる 3 検体を実施し, ブランク試料の妨害ピークについて農薬標準液 0.01ppm に相当するピーク面積の 1/3

未満を確認した。

定量限界は 0.01ppm 添加した試料（添加試料）で S/N 比 10 以上を確認した。

真度，併行精度，室内精度は添加濃度 0.01ppm および 0.1ppm の 2 濃度について，実施者 2 名が 2 併行，3 日間の枝分かれ実験により実施した。目標値は，添加濃度 0.01ppm のとき真度 70～120%，併行精度 25%未満，室内精度 30%未満，添加濃度 0.1ppm のとき真度 70～120%，併行精度 15%未満，室内精度 20%未満とした。

定量限界値付近で検出感度が不十分な農薬および基準値が一律基準値の 0.01ppm より小さい農薬等の一斉試験が困難な農薬は，あらかじめ妥当性評価試験の対象外とした。

また GC/MS および LC/MS/MS で重複して測定した農薬(アジンホスメチル，アニロホス，クロメプロップ，シフルフェナミド，シメコナゾール)は LC/MS/MS による結果のみを集計した。

## 結果および考察

16 農産物の妥当性評価試験の結果を表 5 に示した。

GC/MS では 129 農薬中 76～111 農薬（59～86%）が適合，最も多く適合した農産物はダイコンの根，少ないのはブロッコリーであった。16 農産物の全てで適合したのは，24 農薬(アトラジン，イサゾホス，イソプロチオラン，ユニコナゾール P，エチオン，エトリムホス，クレソキシムメチル，クロルピリホス，クロルピリホスメチル，クロルフェンソン，ジクロフェンチオン，ジクロブトラトゾール，トルクロホスメチル，ピンクロゾリン，フェンクロルホス，フェントエート，ブプリメート，ブプロフェジン，フルトラニル，プロチオホス，プロフェノホス，ペンコナゾール，マラチオン(マラソン)，

ミクロブタニル)であった。これらは，検出感度が比較的他の農薬より高く，かつマトリクス効化と思われる感度上昇の影響が少ない傾向にあった。

GC/MS のキャベツのブランク試料の測定の 1 つで，試料由来のピークにより，機器フィラメントが OFF となり，妥当性評価試験の一部の農薬分析に影響が出る事例があった(図 1)。SCAN モードによるマススペクトルの類似性検索の結果，Sulforaphane nitrile および Sulforaphane によるものと推察された。それらのベースピークはそれぞれ m/z55 と m/z72 であり，モリネートおよびホスファミドンの確認イオンと同一であることに起因するものである。今後は，必要に応じた測定イオンの変更，または試験溶液希釈等の試験条件の検討が必要となる。

また，枝分かれ実験では，実施者 2 名が同一操作を行ったが，試料由来と思われる妨害ピークの精製度に差が見られる事例があった。GC/MS でのかぼちゃの例を図 2 に示した。多くの農産物で，キナルホスおよびニトロタールイソプロピルの標準品ピークの近傍に見られる妨害ピークでは，実施者 1 の試料は，実施者 2 の試料より小さい傾向にあった。また，同一の実施者においてもこれらの妨害ピークの精製度にバラツキが見られた。

LC/MS/MS では 28 農薬中 24～28 農薬（86～100%）が適合，最も多く適合した農産物はさといも，きゃべつ，レタス，少ないのはブロッコリー，だいこんの根，ピーマン，かぼちゃであった。GC/MS と LC/MS/MS で重複測定したアジンホスメチル，アニロホス，クロメプロップ，シフルフェナミドおよびシメコナゾールの 16 農産物への適合率は，前者ではアニロホスの 44%を除き他は 75%～94%であったが，後者は全て 100%となった。これは，機器の性

能の差に加え、農薬の項目を検出感度が十分に得られるものを選定していたこと、マトリクス効果の影響が少ないとされる LC/MS/MS による MRM 分析であること、また試験溶液希釈率が GC/MS より大きく、精度等への影響が少なかったためと考えられる。

全体では 157 農薬中、100～135 農薬（64～86%）がすべての性能パラメーターの目標値に適合した。最も多く適合した農産物はダイコンの根、少ないのはブロッコリーであった。ガイドラインでは、評価する野菜は、まず葉緑素を多く含むもの、イオウ化合物を含むもの、デンブンを多く含むものの代表を実施し、順次食品毎に評価を行うとされているところであるが、当所では平時において、妥当性評価した 16 農産物のみを検査している。妥当性未評価のこれらに類似性を持つ農産物について、一定の信頼性の確保のあり方について、近年の残留農薬分析の動向等を踏まえたうえで整理し、幅広い農産物に対応できるよう検査の実施を検討したい。

## まとめ

当所で使用する試験法「GC/MS および LC/MS/MS による農産物中の残留農薬一斉試験法」について、ガイドラインに基づき、157 農薬を対象に 16 農産物について妥当性評価試験を実施した。GC/MS では 129 農薬中 76～111 農薬（59～86%）、LC/MS/MS では 28 農薬中 24～28 農薬（86～100%）、全体では、100～135 農薬（64～86%）がすべての性能パラメーターの目標値に適合した。

食品中の残留農薬の分析において、より信頼性のある結果が得られるよう、引き続き、農産物のマトリクスにかかる情報や、試験法の改

良並びに実施者の技能の一層の向上を図る必要があると考えられる。

## 文献

- 1) 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 食安発第1224第1号 平成22年12月24日
- 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、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 食安発第0124001号 平成17年1月24日

### 表1 GC/MS 分析条件

---

カラム：Agilent J&W DB-5ms  
 カラム温度：50℃（1分）→25℃/分→125℃（0分）→10℃/分→300℃（10分）  
 注入口温度：250℃  
 注入量：1μl  
 イオン化モード（電圧）：EI(70eV)  
 測定方法：SIM  
 測定イオン：表3のとおり

---

### 表2 LC/MS/MS 分析条件

---

カラム：WATERS SUNFIRE C18（2.1×150mm, 3.5μm）  
 カラム温度：40℃  
 流速：0.2mL/min  
 注入量：5μL  
 移動相：A液：水，B液：メタノール，C液：100mM 酢酸アンモニウム水溶液  
 グラジエント条件：0分(A/B/C=80/15/5)→1分(A/B/C=55/40/5)→3.5分(A/B=55/40/5)→6分(A/B/C=45/50/5)→8分(A/B/C=40/55/5)→17.5分(A/B/C=0/95/5)→30分(A/B/C=80/15/5)  
 イオン化法：エレクトロスプレーイオン化（ESI）法  
 キャピラリー電圧：3kV  
 イオン源温度：120℃  
 脱溶媒ガス温度：450℃(850L/Hr)  
 測定方法：MRM  
 測定イオン：表4のとおり

---

表3 GC/MSによる分析対象農薬および分析条件

No	品目名	分析対象化合物名	保持時間 (min)	定量イオン (m/z)	定性イオン1 (m/z)	定性イオン2 (m/z)
1	EPN	EPN	17.9	169	141	157
2	アザコナゾール	アザコナゾール	15.7	217	145	173
3	アゾキシストロビン	アゾキシストロビン	22.4	344	388	403
4	アトラジン	アトラジン	11.2	200	58	215
5	アラクロール	アラクロール	12.9	160	188	146
6	イサゾホス	イサゾホス	12.0	161	257	285
7	イソカルホホス	イソカルホホス	13.8	136	94	113
8	イソプロチオラン	イソプロチオラン	15.3	290	204	118
9	ウニコナゾール P	ウニコナゾール P	15.4	234	165	131
10	エタルフルラリン	エタルフルラリン	10.3	276	316	292
11	エチオン	エチオン	16.3	231	384	153
12	エテイフェンホス	エテイフェンホス	16.8	310	173	109
13	エトプロホス	エトプロホス	10.0	158	200	139
14	エトリムホス	エトリムホス	12.0	292	277	181
15	エントスルフファン	エントスルフファン α エントスルフファン β	15.0 16.1	241 241	195 195	237 237
16	オキサジメゾン	オキサジメゾン	15.5	175	302	258
17	オキシフルオルフェン	オキシフルオルフェン	15.6	252	300	331
18	オメトエート	オメトエート	9.6	156	110	141
19	カスサホス	カスサホス	10.6	159	158	213
20	カフェンストロール	カフェンストロール	20.1	100	72	188
21	カルボフェノチオン	カルボフェノチオン	16.7	157	342	121
22	キナルホス	キナルホス	14.5	146	118	157
23	キノキシフェン	キノキシフェン	16.8	237	307	272
24	キノクラミン	キノクラミン	13.4	172	207	209
25	キントゼン	キントゼン	11.6	237	214	249
26	クレゾキシムメチル	クレゾキシムメチル	15.7	116	131	206
27	クロルタルジメチル	クロルタルジメチル	13.8	301	332	221
28	クロルピリホス	クロルピリホス	13.7	314	286	258
29	クロルピリホスメチル	クロルピリホスメチル	12.7	286	125	109
30	クロルフェナピル	クロルフェナピル	15.9	408	247	139
31	クロルフェンゾン	クロルフェンゾン	15.2	302	175	111
32	クロルフェンピホス	クロルフェンピホス (E) クロルフェンピホス (Z)	14.2 14.4	323 323	267 267	269 269
33	クロルプロファミ	クロルプロファミ	10.2	213	154	127
34	サリチオン	サリチオン	10.4	216	183	153
35	シアナジン	シアナジン	13.6	225	212	172
36	シアノフェンホス	シアノフェンホス	16.8	157	169	141
37	シアノホス	シアノホス	11.5	243	109	125
38	ジクロトホス	ジクロトホス	10.4	127	67	193
39	ジクロフェンチオン	ジクロフェンチオン	12.5	279	223	97
40	ジクロフトラゾール	ジクロフトラゾール	15.7	270	272	159
41	ジクロラン	ジクロラン	11.0	206	124	176
42	ジチオピル	ジチオピル	13.1	354	306	286
43	シハトリリン	シハトリリン-1 シハトリリン-2	18.6 18.8	181 181	197 197	449 449
44	シハロホップフェチル	シハロホップフェチル	18.6	256	357	229
45	ジフェノコナゾール	ジフェノコナゾール-1 ジフェノコナゾール-2	21.8 21.9	323 323	265 265	325 325
46	シフルトリリン	シフルトリリン-1 シフルトリリン-2 シフルトリリン-3 シフルトリリン-4	20.1 20.2 20.3 20.3	226 226 226 226	206 206 206 206	163 163 163 163
47	ジフルフェニカン	ジフルフェニカン	17.2	266	394	246
48	シハルメトリリン	シハルメトリリン-1 シハルメトリリン-2 シハルメトリリン-3 シハルメトリリン-4	20.4 20.5 20.6 20.6	163 163 163 163	181 181 181 181	209 209 209 209
49	ジメチピリン	ジメチピリン	11.2	54	53	118
50	ジメトエート	ジメトエート	11.0	87	93	125
51	スルプロホス	スルプロホス	16.5	322	156	140
52	ダイアジノン	ダイアジノン	11.7	179	137	152
53	チオヘンカルブ	チオヘンカルブ	13.4	100	257	125
54	チオメトン	チオメトン	10.9	88	125	158
55	チフルサミト	チフルサミト	15.7	449	194	427
56	テクナゼン	テクナゼン	9.8	203	261	201
57	テトラクロルピホス	テトラクロルピホス	15.0	329	109	240
58	テトラジホス	テトラジホス	18.4	356	159	111
59	テフルトリリン	テフルトリリン	11.9	177	197	383

No	品目名	分析対象化合物名	保持時間 (min)	定量イオン (m/z)	定性イオン 1 (m/z)	定性イオン 2 (m/z)
60	テ <sup>レ</sup> メトン-S メチル	テ <sup>レ</sup> メトン-S メチル	9.9	142	88	109
61	テ <sup>レ</sup> ルタメトリン	テ <sup>レ</sup> ルタメトリン	22.1	181	253	93
62	トリアジ <sup>ン</sup> メノール	トリアジ <sup>ン</sup> メノール-1 トリアジ <sup>ン</sup> メノール-2	14.5 14.6	168 168	128 128	112 112
63	トリアジ <sup>ン</sup> メホン	トリアジ <sup>ン</sup> メホン	13.7	208	181	128
64	トリアゾ <sup>ン</sup> ホス	トリアゾ <sup>ン</sup> ホス	16.5	161	172	257
65	トリアレート	トリアレート	12.0	268	86	128
66	トリブ <sup>ン</sup> ホス	トリブ <sup>ン</sup> ホス	15.4	169	202	258
67	トリフルラリン	トリフルラリン	10.4	306	264	335
68	トリフロキシストロビ <sup>ン</sup>	トリフロキシストロビ <sup>ン</sup>	16.9	116	131	222
69	トルクロホスメチル	トルクロホスメチル	12.8	265	267	125
70	ニトタールイソブ <sup>ン</sup> ロビ <sup>ン</sup> ル	ニトタールイソブ <sup>ン</sup> ロビ <sup>ン</sup> ル	13.8	236	254	212
71	ハ <sup>ル</sup> ラチオン	ハ <sup>ル</sup> ラチオン	13.7	291	261	235
72	ハ <sup>ル</sup> ラチオンメチル	ハ <sup>ル</sup> ラチオンメチル	12.7	263	125	233
73	ハルフェンブ <sup>ン</sup> ロックス	ハルフェンブ <sup>ン</sup> ロックス	20.5	263	265	183
74	ヒ <sup>ド</sup> フェノックス	ヒ <sup>ド</sup> フェノックス	18.2	341	310	189
75	ヒ <sup>ド</sup> フェントリン	ヒ <sup>ド</sup> フェントリン	17.8	181	166	152
76	ヒ <sup>ド</sup> ヘ <sup>ル</sup> ホス	ヒ <sup>ド</sup> ヘ <sup>ル</sup> ホス	17.9	320	140	84
77	ヒ <sup>ド</sup> ラクホス	ヒ <sup>ド</sup> ラクホス	19.2	360	194	139
78	ヒ <sup>ド</sup> ラゾ <sup>ン</sup> ホス	ヒ <sup>ド</sup> ラゾ <sup>ン</sup> ホス	19.1	221	232	265
79	ヒ <sup>ド</sup> リダ <sup>ン</sup> フェンチオン	ヒ <sup>ド</sup> リダ <sup>ン</sup> フェンチオン	17.7	340	97	199
80	ヒ <sup>ド</sup> リダ <sup>ン</sup> ヘ <sup>ル</sup> ン	ヒ <sup>ド</sup> リダ <sup>ン</sup> ヘ <sup>ル</sup> ン	19.7	147	309	117
81	ヒ <sup>ド</sup> リフェノックス	ヒ <sup>ド</sup> リフェノックス (Z) ヒ <sup>ド</sup> リフェノックス (E)	14.4 14.9	262 262	187 187	171 171
82	ヒ <sup>ド</sup> リブ <sup>ン</sup> チカルブ <sup>ン</sup>	ヒ <sup>ド</sup> リブ <sup>ン</sup> チカルブ <sup>ン</sup>	17.6	165	108	181
83	ヒ <sup>ド</sup> リミジ <sup>ン</sup> フェン	ヒ <sup>ド</sup> リミジ <sup>ン</sup> フェン	21.2	184	186	161
84	ヒ <sup>ド</sup> リミホスメチル	ヒ <sup>ド</sup> リミホスメチル	13.3	290	305	233
85	ヒ <sup>ド</sup> ンクローズリン	ヒ <sup>ド</sup> ンクローズリン	12.7	285	187	212
86	フィブ <sup>ン</sup> ロニル	フィブ <sup>ン</sup> ロニル	14.4	367	351	369
87	フェナミホス	フェナミホス	15.1	303	154	217
88	フェナリモル	フェナリモル	19.0	139	219	107
89	フェントロチオン	フェントロチオン	13.2	260	277	109
90	フェンクロールホス	フェンクロールホス	13.0	285	287	125
91	フェンシルホチオン	フェンシルホチオン	16.1	293	308	125
92	フェントエート	フェントエート	14.5	274	246	135
93	フェンハ <sup>ル</sup> レート	フェンハ <sup>ル</sup> レート-1 フェンハ <sup>ル</sup> レート-2	21.4 21.5	419 419	167 167	125 125
94	フェンブ <sup>ン</sup> ロバ <sup>ン</sup> トリン	フェンブ <sup>ン</sup> ロバ <sup>ン</sup> トリン	18.0	181	349	265
95	フサライト <sup>ン</sup>	フサライト <sup>ン</sup>	14.0	243	272	179
96	ブ <sup>ン</sup> タミホス	ブ <sup>ン</sup> タミホス	15.2	286	200	152
97	ブ <sup>ン</sup> ヒ <sup>ド</sup> リメート	ブ <sup>ン</sup> ヒ <sup>ド</sup> リメート	15.7	273	208	316
98	ブ <sup>ン</sup> ブ <sup>ン</sup> ロフェジ <sup>ン</sup>	ブ <sup>ン</sup> ブ <sup>ン</sup> ロフェジ <sup>ン</sup>	15.6	172	105	119
99	フルアクリヒ <sup>ド</sup> リム	フルアクリヒ <sup>ド</sup> リム	16.5	204	145	189
100	フルキンコナゾ <sup>ン</sup> ール	フルキンコナゾ <sup>ン</sup> ール	19.8	340	342	108
101	フルシトリネート	フルシトリネート-1 フルシトリネート-2	20.6 20.8	199 199	157 157	451 451
102	フルトラニル	フルトラニル	15.2	173	323	281
103	フルハ <sup>ル</sup> リネート	フルハ <sup>ル</sup> リネート-1 フルハ <sup>ル</sup> リネート-2	21.5 21.6	250 250	252 252	200 200
104	ブ <sup>ン</sup> ロシミト <sup>ン</sup>	ブ <sup>ン</sup> ロシミト <sup>ン</sup>	14.6	283	212	96
105	ブ <sup>ン</sup> ロチオホス	ブ <sup>ン</sup> ロチオホス	15.3	309	267	113
106	ブ <sup>ン</sup> ロハ <sup>ル</sup> ホス	ブ <sup>ン</sup> ロハ <sup>ル</sup> ホス	14.8	304	220	262
107	ブ <sup>ン</sup> ロビ <sup>ン</sup> サ <sup>ン</sup> ミト <sup>ン</sup>	ブ <sup>ン</sup> ロビ <sup>ン</sup> サ <sup>ン</sup> ミト <sup>ン</sup>	11.6	173	175	145
108	ブ <sup>ン</sup> ロフェノホス	ブ <sup>ン</sup> ロフェノホス	15.4	339	139	97
109	ブ <sup>ン</sup> ロモブ <sup>ン</sup> ロビ <sup>ン</sup> レート	ブ <sup>ン</sup> ロモブ <sup>ン</sup> ロビ <sup>ン</sup> レート	17.8	341	183	185
110	ブ <sup>ン</sup> ロモホス	ブ <sup>ン</sup> ロモホス	14.0	331	125	79
111	ベルメトリン	ベルメトリン-1 ベルメトリン-2	19.6 19.7	183 183	163 163	165 165
112	ベ <sup>ン</sup> ンコナゾ <sup>ン</sup> ール	ベ <sup>ン</sup> ンコナゾ <sup>ン</sup> ール	14.3	248	159	213
113	ベ <sup>ン</sup> ンテ <sup>ン</sup> イメタリン	ベ <sup>ン</sup> ンテ <sup>ン</sup> イメタリン	14.3	252	281	162
114	ベ <sup>ン</sup> ンフルラリン	ベ <sup>ン</sup> ンフルラリン	10.5	292	264	276
115	ホサロン	ホサロン	18.5	182	367	121
116	ホスチアゼ <sup>ン</sup> ート	ホスチアゼ <sup>ン</sup> ート-1 ホスチアゼ <sup>ン</sup> ート-2	14.0 14.0	195 195	283 283	139 139
117	ホスファミト <sup>ン</sup>	ホスファミト <sup>ン</sup> -1 ホスファミト <sup>ン</sup> -2	11.8 12.5	264 264	72 72	127 127
118	ホスメット	ホスメット	17.8	160	161	133
119	ホノホス	ホノホス	11.6	109	137	246
120	ホルモチオン	ホルモチオン	12.3	125	93	126
121	ホレート	ホレート	10.7	75	121	260
122	マラチオン(マラゾン)	マラチオン(マラゾン)	13.4	173	158	93

No	品目名	分析対象化合物名	保持時間 (min)	定量イオン (m/z)	定性イオン 1 (m/z)	定性イオン 2 (m/z)
123	マイクロタニル	マイクロタニル	15.6	179	288	150
124	メカルバム	メカルバム	14.4	131	159	97
125	メタクリホス	メタクリホス	8.6	125	180	93
126	メチダチオン	メチダチオン	14.8	145	302	85
127	メビソホス	メビソホス	7.8	127	192	164
128	モノクロトホス	モノクロトホス	10.5	127	192	164
129	モリネート	モリネート	9.0	126	55	83

表 4 LC/MS/MS による分析対象農薬および分析条件

No	品目名	分析対象 化合物名	保持時間 (min)	ESI	Q1 (m/z)	定量条件			定性条件		
						Q3 (m/z)	Cone (V)	Coll (eV)	Q3 (m/z)	Cone (V)	Coll (eV)
1	アジソホスメチル	アジソホスメチル	18.3	+	318	160	15	5	132	15	19
2	アニコホス	アニコホス	21.4	+	368	199	25	12	125	25	33
3	アハメクチン	アハメクチン B1a	25.3	+	891	305	15	33	567	15	19
4	イソキサフルトール	イソキサフルトール	17.6	+	360	251	25	12	144	25	61
5	イプロバリカルブ	イプロバリカルブ	20.3	+	321	119	15	19	203	15	12
6	イミダクロプリド	イミダクロプリド	9.2	+	256	209	25	19	175	25	19
7	イントキサカルブ	イントキサカルブ	22.3	+	528	150	25	26	203	25	40
8	オキシカルホキシ	オキシカルホキシ	11.5	+	268	175	15	12	147	15	26
9	オリザリン	オリザリン	20.5	-	345	281	35	19	78	35	40
10	クロキントセットメキシル	クロキントセットメキシル	23.4	+	336	238	25	19	192	25	33
11	クロチアニジン	クロチアニジン	9.5	+	250	169	15	12	132	15	12
12	クロマフェノシト	クロマフェノシト	20.2	+	395	175	15	12	339	15	5
13	クロメプロップ	クロメプロップ	23.2	+	324	120	25	26	203	25	12
14	クロリダゾン	クロリダゾン	10.7	+	222	92	35	26	104	35	26
15	シフルフェナミド	シフルフェナミド	21.9	+	413	295	25	19	203	25	47
16	シメコナゾール	シメコナゾール	20.5	+	294	70	25	19	73	25	33
17	シメチリモール	シメチリモール	17.1	+	210	71	35	33	140	35	19
18	チアクロプリド	チアクロプリド	11.7	+	253	126	25	19	90	25	40
19	チアベンタゾール	チアベンタゾール	13.7	+	202	175	35	26	131	35	33
20	チアメトキサム	チアメトキサム	7.8	+	292	211	15	12	181	15	26
21	チプロアネリド	チプロアネリド	20.9	+	292	171	25	12	120	25	26
22	ヒリフタリド	ヒリフタリド	18.5	+	319	139	35	33	179	35	33
23	フェノキシカルブ	フェノキシカルブ	21.0	+	302	116	15	12	88	15	19
24	フェンメデイファム	フェンメデイファム	18.2	+	318	168	15	12	136	15	26
25	ブタフェナシル	ブタフェナシル	20.2	+	492	331	15	26	180	15	47
26	ヘンゾフェナップ	ヘンゾフェナップ	22.8	+	431	105	35	33	119	35	19
27	メトキシフェノシト	メトキシフェノシト	19.7	+	369	149	15	19	91	15	47
28	ラクトフェン	ラクトフェン	23.0	+	479	344	15	12	223	15	40

表 5 GC/MS および LC/MS/MS による農産物中の残留農薬一斉試験法の妥当性評価試験結果

No	品目名	ざいも	だいの根	キャベツ	カリフラ	ブロッコリー	レタス	アスパラガス	にんじん	トマト	ピーマン	きゅうり	かぼちゃ	ほうれんそう	たけのこ	えんどう	未成熟	未成熟
GC-1	EPN																	
2	アサコナリール	○	○	○	○	-	○	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3	アサキストロピン	○	○	-	○	-	○	-	-	○	-	○	-	○	○	○	○	○
4	アトラン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	アラクロール	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6	イソキサ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7	イソキサホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	イソキサチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
9	イソキサチール P	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10	エタラフルリン	-	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
11	エチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
12	エチアフェンホス	○	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
13	エトアホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
14	エトリムホス	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15	エントスルファン	-	-	-	○	-	○	-	-	○	-	○	-	○	-	○	-	○
16	オキサチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
17	オキサチールアフェン	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
18	オキサチール	-	○	-	○	-	○	-	-	○	-	○	-	○	-	○	-	○
19	オキサチール	○	○	-	○	-	○	-	○	○	-	○	-	○	-	○	-	○
20	オキサチール	○	○	-	○	-	○	-	○	○	-	○	-	○	-	○	-	○
21	オキサチール	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
22	オキサチール	○	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
23	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
24	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
25	オキサチール	-	○	-	○	-	○	-	○	○	-	○	-	○	-	○	-	○
26	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
27	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
28	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
29	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
30	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
31	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
32	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
33	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
34	オキサチール	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
35	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
36	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
37	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
38	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
39	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
40	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
41	オキサチール	-	○	-	○	-	○	-	○	○	-	○	-	○	-	○	-	○
42	オキサチール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○



No	品目名	さといも	だい の 根	キャベツ	カリ フラ	ブ ロッ コ	レ タ ス	ア ス パ ラ	に ん じ ん	ト マ ト	ピー マ ン	き ぬ う り	か ぼ ち や	ほう れん そう	た け の こ	未 成 熟 えん ど う	未 成 熟 い ん げ ん
43	シロトリン			○													
44	シロホッップアザチル		○				○										
45	シフエノチノール		○				○										
46	シアルトリン									○							
47	シフルアエニカン		○	○			○										
48	シアルトリン						○										
49	シメヒン						○										
50	シメエート				○		○										
51	ズルアホス	○	○	○				○									
52	ダイシン	○	○					○									
53	チホベノカルア	○			○		○										
54	チオマン																
55	チアルアミト	○	○	○			○										
56	チカセ			○													
57	チトクカロルビノホス	○	○	○			○										
58	チトクホ						○										
59	チアルトリン	○	○	○			○										
60	チメソ-Sメチル			○													
61	チアルタトリン		○														
62	チリアシメノル		○														
63	チリアシメホ	○	○	○			○										
64	チリアホス		○														
65	チリアレート		○	○			○										
66	チリアホス		○	○			○										
67	チリアアル						○										
68	チリアホキシトホビ	○	○	○			○										
69	チルクホホスメチル	○	○	○			○										
70	チロクホホスメチル		○	○			○										
71	ハチチオン	○	○				○										
72	ハチチオンメチル		○				○										
73	ハチチオンアロキ	○	○				○										
74	ヒフエノキ																
75	ヒフエノトリン			○													
76	ヒハロホス		○	○			○										
77	ヒラホホス		○														
78	ヒラホホス	○	○	○			○										
79	ヒラホホスアロキ																
80	ヒラホホス	○	○	○			○										
81	ヒラホホスアロキ		○	○			○										
82	ヒラホホスアロキ	○	○	○			○										
83	ヒラホホスアロキ	○	○	○			○										
84	ヒラホホスアロキ	○	○	○			○										
85	ヒラホホスアロキ	○	○	○			○										
86	チリアホス	○		○			○										

No	品目名	さといも	だい の 根	キャベツ	カリ フラ	ブロッ コ	レタス	アスパ ラ	にんじん	トマト	ピーマン	きゅうり	かぼ ちや	ほう れん	たけのこ	えん どう	未 成 熟	未 成 熟
87	フェチメス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
88	フェカリセル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
89	フェイトロチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
90	フェンコロホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
91	フェンスルホチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
92	フェントエート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
93	フェンハ・レート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
94	フェンブ・ロハ・トリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
95	フサライト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
96	フタホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
97	フビ・リネート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
98	フブ・ロフェジン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
99	フルアクリビ・リム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
100	フルキンコゾール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
101	フルリネート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
102	フルトニル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
103	フルハ・リネート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
104	フロシトリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
105	フロチホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
106	フロハホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
107	フロビ・サミト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
108	フロフェ/ホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
109	フロモブ・ロビ・レート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
110	フロホホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
111	ハルメトリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
112	ペンコナゾール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
113	ペンデ・イメトリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
114	ペンフルアリリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
115	ホチロン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
116	ホスチアビ・レート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
117	ホスチアミトリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
118	ホスチアット	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
119	ホスホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
120	ホスチオチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
121	ホレート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
122	マアチオン(マアリン)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
123	シクロブ・タニル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
124	メカルバム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
125	メタクリホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
126	メチチチオン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
127	メヒンホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
128	モ/クロトホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
129	モリネート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
LC-1	アジンホスチル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

No	品目名	ざといも	だいの根	キャベツ	カリフラ	ブロッコリー	レタス	アスパラガス	にんじん	トマト	ピーマン	きゅうり	かぼちや	ほうれんそう	たけのこ	えんどう	未成熟	未成熟
2	アピホス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3	アハメカチン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	イキサフルトル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	イロバカリカス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6	イタダクアブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7	イントキカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	オキカルホキシン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
9	オリサリン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10	クロキトキットキシル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
11	クロチアニン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
12	クロマエジト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
13	クロマエロツブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
14	クロリダニン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15	シロマエト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
16	シロチアニル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
17	シメチホル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
18	チアアブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
19	チアハシタニル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20	チアトキタ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
21	チアロニト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
22	ヒリカト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
23	フェンキカルブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
24	フェンケイアム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
25	フェンケシル	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
26	ハシリアエツブ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
27	トキアエジト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
28	ヲトアエ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○：適合，－：不適合																		
GC/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法																		
適合数		81	111	91	79	76	100	107	80	93	103	101	90	95	84	95	93	93
適合割合 (%)		63	86	71	61	59	78	83	62	72	80	78	70	74	65	74	72	72
LC/MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉試験法																		
適合数		28	24	28	26	24	28	26	27	27	24	26	24	27	27	26	26	26
適合割合 (%)		100	86	100	93	86	100	93	96	96	86	93	86	96	96	93	93	93
全体																		
適合数		109	135	119	105	100	128	133	107	120	127	127	114	122	111	121	119	119
適合割合 (%)		69	86	76	67	64	82	85	68	76	81	81	73	78	71	77	76	76

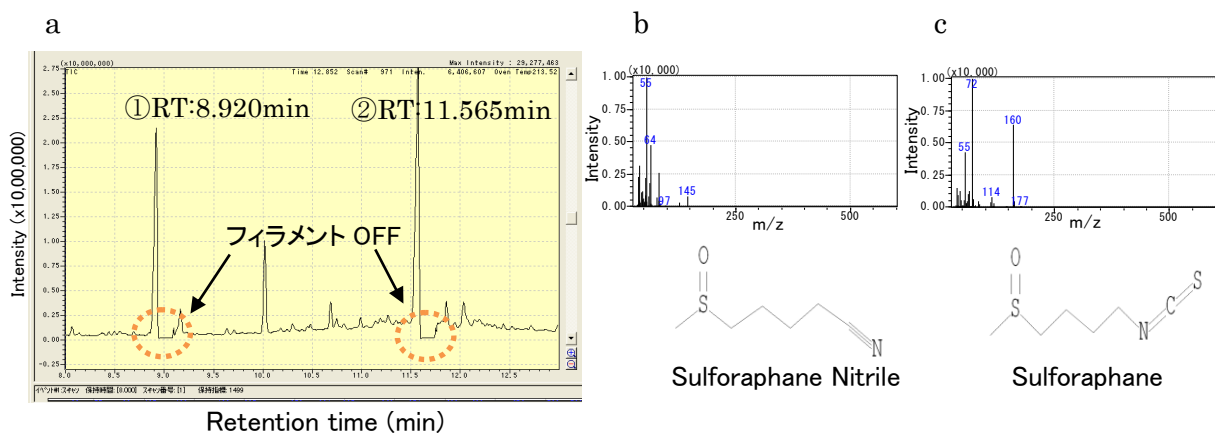


図1 キャベツ試料の GC-MS 測定に影響するピーク  
 (a) SCAN によるクロマトグラフ, (b, c) GC/MS 測定に影響するピークのマススペクトル ((b) ①RT.8.920min および (c) ②RT.11.565min) とその類似性検索結果の化合物

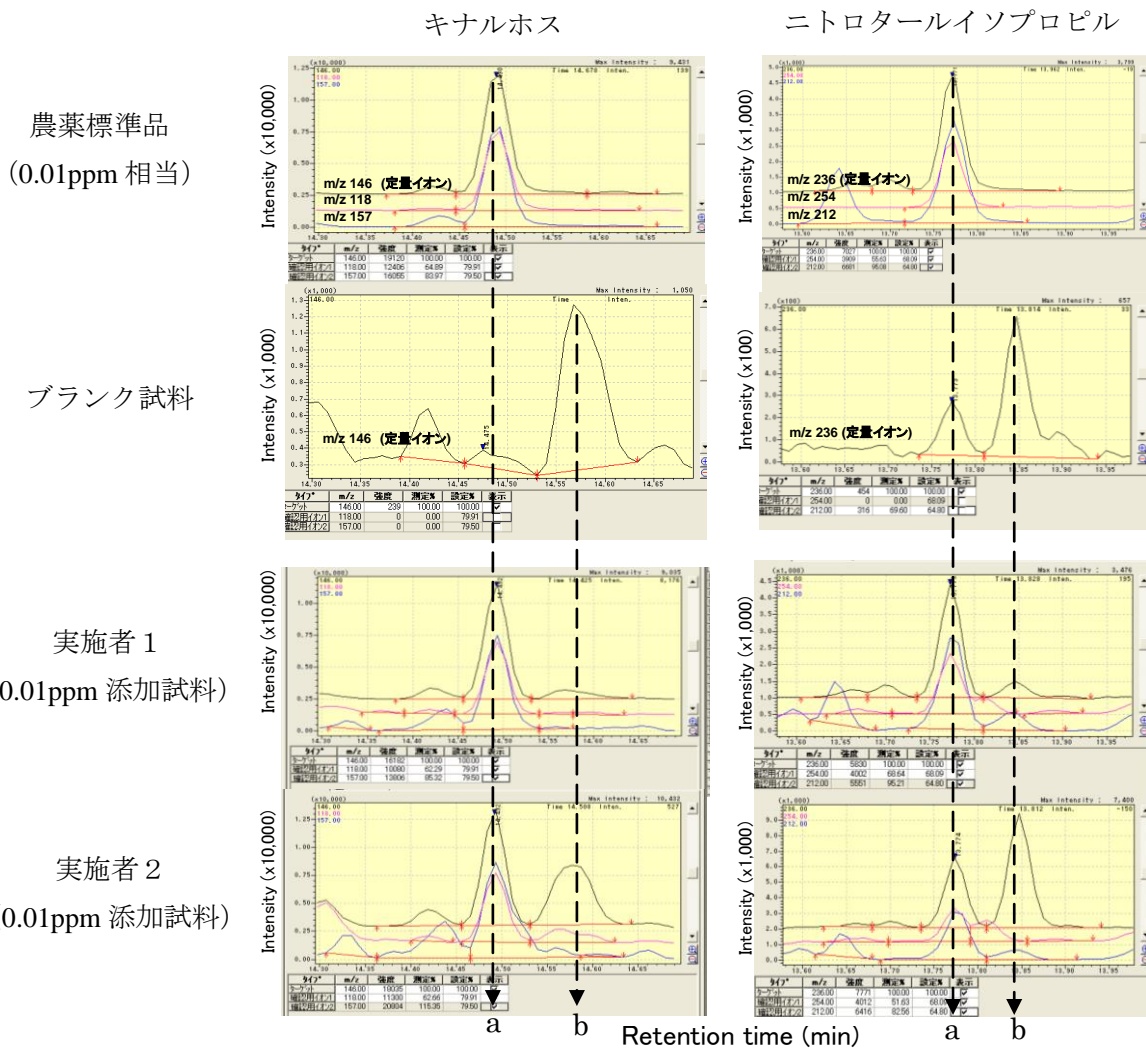


図2 かぼちゃ試料の GC-MS 測定での枝分かれ試験 (実施者) による影響  
 a 標準品のピーク, b かぼちゃ由来と思われる妨害ピーク