

9 農産物を用いた “LC/MS (/MS) による農薬等の一斉試験法 I (農産物) “の 40 農薬への適用の妥当性評価

宇梶徳史 八木一真 小林将英*1 福島宏暢*2

はじめに

農産物における残留農薬等の一斉分析は、農薬の誤使用等による健康被害から消費者を守るため、各自治体や JA などの生産者団体により広く一般に実施されている。特に農薬の不適正使用に端を発した平成 18 年施行のポジティブリスト制度により、残留基準が設定されていない農産物について 0.01 ppm の一律基準が採用されたことから、検査対象農薬が大幅に拡大し、多成分一斉分析法の確立や分析精度の向上が求められた。

検査対象農薬は非極性（脂溶性）から極性（水溶性）まで化学的性質の幅が広いとため、残留農薬の一斉分析はガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS(/MS)）および液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS(/MS)）を併用するのが一般的である。実際、当所でも残留農薬分析は GC-MS/MS と LC-MS/MS の 2 系列で行っている^{1),2),3)}。その一方で、近年新たに開発された農薬は安全性の観点から水溶性が高い農薬が大半であることや分析手法の一本化を模索する動きから LC-MS/MS を用いた分析法に重心が移行しつつある傾向がある。

厚生労働省の「食品に残留する農薬等の試験法」（通称通知法）⁴⁾はいくつかの一斉分析法が示されているが、「LC-MS (/MS) による農薬等の一斉試験法 I（農産物）」（以下「通知 I 法」という。）⁵⁾は最も広く用いられている一斉分析法と言える。本研究では、厚生労働省の残留農薬等試験法開発事業に参加し、本一斉分析法の新たな 40 農薬への適用可能性について 9 農産物を対象に検討を行った。なお、この 40 農薬には新たに開発された農薬や現在 GC-MS による一斉分析法の対象農薬とされている成分が多く含まれている。

調査方法

1. 試料

無農薬栽培の 9 農産物（玄米、大豆、らっかせい、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、なす、オレンジ、りんご）を試料として用いた。

2. 分析対象農薬

分析対象農薬 40 成分及びその質量分析計における保

持時間、定量及び定性イオンを表 1 に示した。

3. 分析条件

質量分析計：Xevo TQ-XS（Waters 社製）

カラム：XTerra MS C18 3.5 μ m 2.1 x 150mm（Waters 社製）

A 液：5mM 酢酸アンモニウム溶液

B 液：5mM 酢酸アンモニウム・メタノール溶液

流量：0.2mL/min

注入量：2 μ L

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

グラジエント条件：表 2 のとおり

4. 分析法

穀類（玄米、大豆、らっかせい）については、ミルサーで粉碎し、標準網ふるいにかけて後 10.0 g を秤量し、添加回収用試料については各作物の基準値相当量（基準値がない場合には一律基準の 0.01 ppm 相当量）を予め混合した農薬標準液を添加し 30 分間静置した後、20mL の蒸留水を加えさらに 30 分間静置した。通知 I 法に従い抽出を行い、Mega Bond Elut ODS（オクタデシルシリカゲル）ミニカラム（アジレント製）及び GG/NH₂ 積層ミニカラム（Supelco, MERCK 社製）で精製した後、メタノールで 4 mL に定容した。野菜類（なす、キャベツ、ばれいしょ、ほうれんそう、りんご、オレンジ）についてはフードプロセッサーで摩砕均一化後 20.0 g 採り、添加回収用試料については農薬標準液を添加し 30 分間静置した後、穀類と同様に抽出操作を行った。精製は GG/NH₂ 積層ミニカラムで行い、メタノール 4 mL 分析液とした。

分析は、2 併行 2 反復で行い、マトリックスを含まない絶対検量線法で添加濃度の 25%、50%、75%、100%、125%、150%に相当する濃度の農薬標準溶液でピーク面積法により検量線を作成し、回収率を計算した。

結果及び考察

質量分析計での測定条件を決定するため、分析対象農薬の最適化条件を検討した。各分析対象農薬における最もイオン強度が高いイオンを定量イオンとし、次にイオ

*1 現食肉衛生検査所 *2 現環境生活部環境局環境保全課

表 1 LC-MS/MS のパラメーター (保持時間, 定量イオン及び定性イオン)

No.	分析対象化合物	保持時間 (分)	分子量	定量イオン					定性イオン (m/z)				
				イオン化モード	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コーン電圧 (V)	CE ¹⁴ (eV)	イオン化モード	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コーン電圧 (V)	CE (eV)
1	イソキサジフェンエチル	16.99	295.1	+	296.0	232.1	14	15	+	296.0	263.1	14	9
2	イソフェタミド	16.05	359.2	+	360.1	210.0	24	9	+	360.1	125.0	24	27
3	イミベンコナゾール	19.16	410.0	+	411.0	125.0	30	29	+	411.0	171.0	30	19
4	インビルフルキサム	16.40	333.2	-	332.1	90.9	2	37	-	332.1	131.0	2	25
5	ウニコナゾールP	16.56	291.1	+	292.0	70.0	30	21	+	292.0	125.0	30	31
6	オキサチアピロリン	15.32	539.1	+	540.2	500.1	18	23	+	540.2	163.0	18	49
7	オリサストロビン	15.43	391.2	+	392.2	205.1	22	17	+	392.2	170.1	22	17
8	オリサストロビン5Z異性体	15.94	391.2	+	392.2	205.1	28	11	+	392.2	116.0	28	27
9	オルトフェニルフェノール	14.24	170.1	-	168.6	141.0	6	23	-	168.6	115.0	6	27
10	キノクラミン	9.67	207.0	+	207.7	172.0	30	19	+	207.7	89.0	30	29
11	キンクロラクク代謝物C	14.42	255.0	+	255.8	224.0	10	13	+	255.8	160.9	10	37
12	クロマゾン	14.14	239.1	+	239.8	125.0	24	20	+	239.8	89.2	24	20
13	シクラニプロール	16.49	598.9	+	599.9	283.9	2	15	+	599.9	112.0	2	79
14	ジクロトホス	5.16	237.1	+	237.9	72.0	28	27	+	237.9	112.0	28	7
15	シクロピリモレート	15.57	389.1	+	390.1	114.1	2	15	+	390.1	70.0	2	31
16	ジクロラン	13.50	206.0	-	204.7	174.9	4	17	-	204.7	168.9	4	19
17	シニドンエチル	19.16	393.1	+	394.0	348.0	2	19	+	394.0	366.0	2	13
18	テトラニプロール	13.69	544.1	+	545.1	356.0	2	11	+	545.1	376.1	2	27
19	トリフルメゾピリム	10.87	398.1	+	399.1	279.0	2	19	+	399.1	306.0	2	19
20	ピカルブトラゾクス	16.64	409.2	+	410.2	310.1	4	11	+	410.2	107.1	4	25
21	ピカルブトラゾクス代謝物B	16.46	409.2	+	410.2	310.1	16	13	+	410.2	107.1	16	23
22	ピラジフルミド	15.98	379.1	-	378.0	147.0	6	19	-	378.0	230.0	6	17
23	ピリミジフェン	19.44	377.2	+	378.2	184.0	18	23	+	378.2	150.0	18	31
24	ピロキロン	10.00	173.1	+	173.7	132.0	10	23	+	173.7	117.0	10	29
25	フェナザキン	20.82	306.2	+	307.1	161.1	18	19	+	307.1	57.1	18	19
26	フェノキサニル	16.60	328.1	+	329.0	302.1	16	9	+	329.0	86.0	16	19
27	フェノチオカルブ	16.85	253.1	+	253.9	72.0	14	21	+	253.9	160.1	14	9
28	フサライド	16.05	269.9	-	270.7	242.8	24	15	-	268.7	240.9	4	15
29	ピリメート	16.81	316.2	+	317.1	108.0	2	25	+	317.1	166.1	2	21
30	フルアクリピリム	18.19	426.1	+	427.2	145.0	2	23	+	427.2	205.0	2	7
31	フルキサメタミド	19.43	473.1	+	474.1	400.0	2	19	+	474.1	160.0	2	39
32	フルチアセットメチル	16.99	403.0	+	404.0	85.0	2	23	+	404.0	344.0	2	21
33	フルピリミン	10.66	301.0	+	316.0	126.0	14	17	+	316.0	90.1	14	37
34	プロシミドン	15.76	283.0	-	313.9	282.0	30	13	-	316.0	284.0	20	13
35	フロニカミド	4.73	229.0	+	229.8	203.0	12	17	+	229.8	174.0	12	17
36	フロメトキン	20.23	435.1	+	436.2	376.2	24	35	+	436.2	392.1	24	27
37	ベンゾピンジフルビル	17.21	397.1	-	396.0	91.0	26	39	-	396.0	368.0	26	21
38	メタミホップ	18.79	440.1	+	441.1	288.1	14	19	+	441.1	123.1	14	25
39	メトミノストロビン (E体)	13.66	284.1	+	285.0	238.0	14	9	+	285.0	166.1	14	29
40	メトリブジン	10.29	214.1	+	214.8	187.0	16	15	+	214.8	84.0	16	23

ン強度が高いイオンを定性イオン (表 1) としたが, ピリミジフェン及びフロメトキンについては, 今回の分析溶液が比較的高濃度の農薬を含有していたため, 作物に

表 2 分析における溶液のグラジエント条件の溶出検討

時間 (分)	A 液 (%)	B 液 (%)
0	85	15
1	60	40
3.5	60	40
6	50	50
8	45	55
17.5	5	95
35	5	95
35	0	100
45	0	100
45	85	15
60	85	15

よってはイオン強度が飽和してしまう場合があった。この場合には, その都度定量イオンを表 1 とは異なるイオン強度の低いイオン (ピリミジフェン: 378.2→150.0, フロメトキン: 436.2→198.1) に変更し定量を行った。

分析カラムにおけるグラジエント条件 (表 2) については, 厚生労働省から指定された条件で各分析対象農薬の保持時間 (表 1) を確認し, その前後で分析時間の設定を行った。

添加回収試験の実施に先立ち, 固相カラムからの溶出条件の検討を行った。抽出操作を行ったマトリックス溶液と 1 µg/mL となるように予め混合した農薬標準液とを混合し, Mega Bond Elut ODS ミニカラム又は GG/NH₂ 積層ミニカラムに添加し, 回収率を測定した。

表 4 に Mega Bond Elut ODS ミニカラムの回収率を示す。フラクション 1 (Fr.1) は通知 I 法で示されている画分 (20mL) であり, フラクション 2 (Fr.2) 及びフラクション 3 (Fr.3) はそれぞれ溶出液を 5mL さらに添加し

て溶出した画分である。なお、Mega Bond Elut ODS ミニカラムに添加した農薬標準溶液のマトリックスには玄米の抽出液を用いた。

表 3 Mega Bond Elut ODS ミニカラムにおける
40 農薬の回収率

No	分析対象化合物	≦70%			合計
		Fr.1	Fr.2	Fr.3	
1	イソキサジフェンエチル	104	0	0	104
2	イソフェタミド	93	0	0	93
3	イミベンコナゾール	93	3	0	96
4	インピルフルキサム	103	0	0	103
5	ウニコナゾールP	81	1	0	82
6	オキサチアピロリン	109	0	0	109
7	オリサストロビン	99	0	0	99
8	オリサストロビン5Z異性体	92	0	0	92
9	オルトフェニルフェノール	99	0	0	99
10	キノクラミン	91	0	0	91
11	キンクロラク代謝物C	100	0	0	100
12	クロマゾン	99	0	0	99
13	シクラニプロール	87	0	0	87
14	ジクロトホス	98	0	0	98
15	シクロピリモレート	96	0	0	96
16	ジクロラン	91	0	0	91
17	シニドンエチル	89	0	0	89
18	テトラニプロール	98	0	0	98
19	トリフルメゾピリム	85	1	0	86
20	ピカルトラゾクス	91	0	0	91
21	ピカルトラゾクス代謝物B	93	0	0	93
22	ピラジフルミド	97	0	0	97
23	ピリミジフェン	88	0	0	88
24	ピロキロン	97	0	0	97
25	フェナザキン	82	1	1	84
26	フェノキサニル	91	0	0	91
27	フェノチオカルブ	99	0	0	99
28	フサライド	100	0	0	100
29	プビリメート	96	0	0	96
30	フルアクリピリム	95	0	0	95
31	フルキサメタミド	100	0	0	100
32	フルチアセットメチル	96	0	0	96
33	フルピリミン	93	0	0	93
34	プロシミドン	14	0	0	14
35	フロニカミド	91	2	0	93
36	フロメキン	85	0	0	85
37	ベンゾピンジフルビル	100	0	0	100
38	メタミホップ	99	0	0	99
39	メミノストロビン(E体)	99	0	0	99
40	メトリブジン	92	0	0	92

分析対象農薬の回収率は、プロシミドンを除き Fr.1 で概ね 80%以上の高い回収率であったため、溶出量は通知法と同じ 20mL とした。

表 4 に GG/NH₂ 積層ミニカラムからの回収率を示す。Fr.1 は通知 I 法で示されている画分であり、Fr.2 及び Fr.3 はそれぞれさらに 5mL 添加して溶出した画分である。なお、GG/NH₂ 積層ミニカラムに添加した農薬標準溶液のマトリックスにはオレンジの抽出液を用いた。

農薬は概ね Fr.1 で溶出されたが、回収率が低い農薬も散見された。このため、本試験の前に玄米を試料として

表 4 GG/NH₂ 積層ミニカラムにおける
40 農薬の回収率

No	分析対象化合物	≦70%			合計
		Fr.1	Fr.2	Fr.3	
1	イソキサジフェンエチル	102	0	0	102
2	イソフェタミド	88	0	0	88
3	イミベンコナゾール	97	4	3	104
4	インピルフルキサム	99	0	0	99
5	ウニコナゾールP	83	0	0	83
6	オキサチアピロリン	85	0	0	85
7	オリサストロビン	58	0	0	58
8	オリサストロビン5Z異性体	60	0	0	60
9	オルトフェニルフェノール	111	0	0	111
10	キノクラミン	94	2	2	98
11	キンクロラク代謝物C	101	1	0	102
12	クロマゾン	100	0	0	100
13	シクラニプロール	94	0	0	94
14	ジクロトホス	100	0	0	100
15	シクロピリモレート	40	0	0	40
16	ジクロラン	101	0	0	101
17	シニドンエチル	93	5	2	100
18	テトラニプロール	97	0	0	97
19	トリフルメゾピリム	83	0	0	83
20	ピカルトラゾクス	40	0	0	40
21	ピカルトラゾクス代謝物B	106	0	0	106
22	ピラジフルミド	35	0	0	35
23	ピリミジフェン	30	49	21	100
24	ピロキロン	98	0	0	98
25	フェナザキン	98	1	0	99
26	フェノキサニル	72	0	0	72
27	フェノチオカルブ	100	0	0	100
28	フサライド	77	0	0	77
29	プビリメート	94	0	0	94
30	フルアクリピリム	98	1	0	99
31	フルキサメタミド	103	0	0	103
32	フルチアセットメチル	86	0	0	86
33	フルピリミン	99	0	0	99
34	プロシミドン	30	0	0	30
35	フロニカミド	96	1	0	97
36	フロメキン	95	0	0	95
37	ベンゾピンジフルビル	106	0	0	106
38	メタミホップ	97	0	0	97
39	メミノストロビン(E体)	100	0	0	100
40	メトリブジン	99	0	0	99

添加回収試験を実施したところ、大半の農薬で概ね 90%以上の回収率を示したため、通知 I 法と同じ 20mL で溶出することとした。なお、一部の農薬について合計でも低い回収率が見られたが、この要因については、後述するとおり GG/NH₂ 積層ミニカラムにより失われたのではなくオレンジマトリックスの影響と推測された。添加回収試験の結果を表 5 に示す。回収率は農薬や農産物の種類によって多少変動があるが、概ね 90%程度の高い回収率を示した。妥当性評価ガイドライン⁶⁾により、真度は 70~120%が目標値とされるが、多くの農薬がこの目標値を満たした。また検量線についてもほとんどすべての農薬で良好な直線性 (r²≧0.99) が得られた。

その一方でオルトフェニルフェノールについては、回

表5 9 農産物における回収率の平均と相対標準偏差 (RSD)

No	分析対象化合物	玄米		大豆		らっかせい		ほうれんそう		キャベツ		ばれいしよ		なす		オレンジ		りんご		
		平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	平均値	RSD%	
1	イソキサゾジアセチル	98.7	19.1	108.2	14.1	93.6	19.5	78.0	5.0	91.9	4.1	96.9	5.1	97.8	6.6	98.6	9.7	105.1	5.4	
2	イソキサゾミド	96.9	1.9	91.4	4.1	93.6	11.1	93.6	2.3	93.7	2.9	96.7	2.9	93.9	2.9	78.6	2.8	102.3	2.2	
3	イミペニコナゾール	98.8	2.7	86.8	1.4	87.6	2.9	93.6	5.0	93.2	1.5	90.0	3.5	94.5	2.3	97.2	3.2	91.9	2.7	
4	インピルキサム	108.6	12.5	95.8	4.7	89.2	8.4	95.4	5.1	91.9	7.6	92.8	3.7	95.8	4.1	99.5	4.4	92.0	10.2	
5	ウニコナゾールP	96.9	4.4	33.5	13.3	40.1	10.6	93.1	1.6	90.8	2.6	93.2	2.7	98.4	4.1	77.1	3.6	96.1	4.4	
6	オキサチアピロリン	93.7	3.5	86.1	5.0	59.7	46.7	95.5	2.1	92.1	2.9	91.7	3.6	93.7	1.0	81.5	9.9	97.7	3.1	
7	オリサストロビン	89.7	10.9	92.8	1.1	93.4	15.3	94.2	3.8	97.5	2.4	97.8	2.3	91.9	2.6	41.8	13.1	98.0	3.5	
8	オリサストロビン5Z異性体	83.8	3.0	90.5	2.2	98.8	14.9	92.8	2.2	95.5	2.7	102.8	2.5	92.7	3.2	43.5	2.9	109.7	14.2	
9	オルトフェニルフェノール	91.3	13.9	22.1	89.3	0.0	0.0	102.9	9.8	90.6	17.0	87.9	35.7	0.0	0.0	89.4	2.1	0.0	0.0	
10	キノクミン	95.1	4.9	73.6	4.4	87.9	6.6	73.6	4.5	80.8	0.7	91.1	2.0	94.6	5.8	93.3	3.4	92.6	1.5	
11	キンクロラクク代糖物C	94.4	0.7	89.4	7.2	87.1	3.3	95.1	2.1	95.1	1.8	97.5	4.0	95.3	7.8	100.3	0.6	98.1	2.1	
12	クロマゾン	91.3	3.4	85.4	3.3	88.6	4.0	90.6	2.6	92.5	2.1	88.0	4.2	93.3	4.1	94.8	1.5	92.8	2.3	
13	シクラニプロール	94.6	20.0	88.2	4.3	101.6	13.5	99.5	4.1	94.2	2.4	100.8	4.9	95.1	1.5	92.7	3.5	96.4	1.5	
14	ジクロトホス	84.1	2.7	82.4	2.4	79.9	2.0	87.6	6.0	83.7	1.4	88.7	2.4	89.3	1.4	90.6	1.1	90.0	1.4	
15	シクロピリモレート	81.3	4.5	93.4	3.5	94.4	6.5	94.0	4.2	82.4	4.0	99.2	2.0	90.2	5.1	25.6	5.4	99.7	1.4	
16	ジクロラン	91.2	8.6	87.3	4.2	94.0	6.9	99.2	5.8	94.7	5.9	86.0	2.2	94.1	3.4	87.6	6.8	98.0	5.2	
17	シニドンエチル	93.3	1.5	87.1	4.3	76.2	8.5	92.1	6.6	89.2	1.9	85.1	3.4	88.2	5.2	94.5	2.3	88.6	2.0	
18	テトラニプロール	94.7	2.8	90.7	1.5	94.6	14.3	94.4	7.6	85.8	1.5	95.4	1.0	95.2	2.0	96.7	0.5	96.4	0.4	
19	トリアルメジリム	85.9	7.7	89.9	5.9	89.3	4.6	87.9	3.3	83.8	4.8	91.9	2.4	97.8	2.8	82.3	7.1	93.6	3.6	
20	ピカルプトラゾクス	89.8	3.8	91.3	4.3	93.1	6.0	99.9	6.9	95.5	6.4	93.1	9.9	92.6	2.8	24.4	3.7	99.3	6.9	
21	ピカルプトラゾクス代謝物B	104.4	9.4	88.3	5.0	98.0	12.9	94.3	8.5	90.7	5.3	99.5	2.6	92.9	2.2	102.8	3.4	98.5	2.2	
22	ピラジリミド	90.9	13.2	90.2	1.2	83.9	8.1	100.3	10.7	96.7	2.3	95.4	2.7	98.0	2.0	53.5	14.4	70.6	41.3	
23	ピリジフェン	45.3	26.9	40.1	18.0	23.6	12.5	88.1	4.4	20.3	47.3	13.5	39.1	15.5	61.1	33.7	42.2	3.4	528.7	
24	ピロキロン	91.9	3.5	87.4	5.3	82.1	3.3	88.7	4.4	91.3	4.0	97.6	9.4	89.6	6.7	96.1	3.6	92.7	1.1	
25	フェナザキン	90.7	4.7	77.7	3.0	72.9	5.1	73.2	3.8	87.9	5.6	88.9	2.6	86.1	2.0	96.7	3.6	94.8	1.7	
26	フェノキサニル	90.1	3.7	90.0	4.3	99.0	16.6	95.1	7.1	98.6	4.1	97.5	1.2	88.6	6.6	58.3	3.4	93.8	3.7	
27	フェノチカルブ	93.1	5.5	90.4	4.9	90.4	5.2	94.1	1.6	91.3	2.3	92.0	5.7	93.3	1.7	96.8	2.5	100.1	2.8	
28	フサライド	96.9	4.3	93.6	16.5	78.9	24.4	94.5	4.7	88.0	6.6	102.8	21.0	91.0	9.0	72.4	9.5	85.6	7.2	
29	ピリメート	101.4	5.2	89.3	3.8	82.1	7.8	91.5	1.8	80.4	3.6	96.8	2.7	88.0	4.2	82.2	3.7	98.5	1.2	
30	フルアクリピリム	100.9	1.5	87.1	1.6	90.6	8.9	88.7	2.1	90.2	5.1	99.9	2.1	88.6	1.3	101.5	4.5	96.3	2.0	
31	フルキサメタミド	99.5	8.3	80.2	3.3	84.2	15.5	92.3	6.4	85.7	2.2	93.3	4.4	93.2	2.2	91.8	6.1	89.4	1.5	
32	フルチアセトメチル	65.2	13.7	79.4	3.8	22.6	22.5	65.8	3.2	69.4	6.5	63.0	10.3	42.8	29.5	81.6	3.1	91.5	4.8	
33	フルピリミン	96.0	3.3	94.6	5.1	87.2	3.0	93.6	4.5	86.4	3.3	97.0	1.6	94.1	1.5	99.6	3.5	86.6	0.5	
34	プロシミド	133.4	72.0	89.2	33.3	73.6	15.5	47.7	29.9	3.7	599.9	114.3	27.6	85.7	4.5	7.1	93.1	90.8	19.8	
35	プロニカミド	88.2	4.1	88.2	1.2	83.0	4.9	89.7	2.3	77.9	1.8	92.8	2.9	92.2	1.2	93.2	2.3	93.4	1.2	
36	フロトキシン	91.2	2.1	79.7	2.8	71.0	2.9	76.2	1.6	91.3	0.7	88.4	3.3	92.6	1.9	112.9	25.8	89.4	2.1	
37	ペンゾピンジアルピル	92.1	9.9	94.6	3.2	91.7	1.0	92.6	5.2	86.6	2.8	97.5	3.2	96.6	1.0	89.9	4.3	98.0	3.3	
38	メタミホップ	90.6	2.8	84.1	2.0	90.6	11.0	87.9	3.5	88.3	1.4	87.8	5.0	89.1	1.8	95.7	2.3	86.2	5.2	
39	メトミノストロビン(L体)	97.8	3.2	91.7	6.7	91.4	6.3	94.6	3.3	96.6	4.5	103.5	3.7	94.1	3.8	91.9	2.0	96.7	1.3	
40	メトリブジン	93.7	1.8	90.4	0.2	88.1	5.4	93.2	4.7	89.0	2.3	90.7	2.2	90.7	0.9	92.3	2.4	91.6	1.5	

収率で良い結果が得られた農作物があるものの、感度が低く、十分なピーク強度が得られず、ピークが取れても S/N 比が 10 以下と低いなど、分析には課題が残った。また、フサライドは回収率は良かったが感度が低く、検量線の直線性も若干低めであった。さらにプロシミドンについては、RSD も高く、農産物間でも真度に差が見られた。検量線も高い直線性 ($r^2 \geq 0.99$) を得ることはできなかった。プロシミドンは、ESI ネガティブモードにおい

てメタノール付加分子イオンを測定分子とすることにより、ESI ポジティブモードでプロシミドンを測定するよりも感度が良いとされるため⁷⁾、本研究においてはメタノール付加分子イオンを測定分子としたが、感度は十分でなく、測定分析の精度にも課題が残った。

ピリミジフェンも上記 3 農薬と同様に真度が低かったが、ピリミジフェンは GG/NH₂ 積層ミニカラム精製の際の溶出速度が遅いことが原因であった(表 4)。このため、オレンジを試料に用いて GG/NH₂ 積層ミニカラム精製の際の溶出量を 20mL から 30mL に増やして回収率を検討したところ、回収率が 93%と大幅に改善したその一方で、カラム担体から溶出されにくい性質は C18 の分析カラムでも同様であり、分析時に連続して試料を打ち込むと、農薬を添加していないブランク試料にもピークが見られるいわゆるキャリーオーバーが見られた。このためピリミジフェンについては GG/NH₂ 積層ミニカラム精製の際の溶出量を改良しても、分析上の課題が残ると考えられる。

一方、オルトフェニルフェノール及びピリミジフェンが古くから利用されている農薬であるのに対し、回収率が低かったフルチアセットメチルについては、近年上市された除草剤である。特徴として、疎水性(脂溶性)が高い(LogPow=3.769)ため、LC-MS/MS での分析には不向きな農薬であると思われる。回収率が低かった原因は定かではないが、ミニカラムからの溶出は問題なかったため(表 3, 4) 今回の一斉分析法では疎水性相互作用により C18 の分析カラムから溶出しにくかった可能性が考えられる。

農産物別では、オレンジにおいて、オリサストロビン、オリサストロビン 5Z 異性体、シクロピリモレート、ピカルブトラゾクス、ピラジフルミド及びフェニキサニルの回収率が、他の農産物では見られなかった 70%を下回る低い値を示した。この低い回収率は、オレンジをマトリックスとして使用した GG/NH₂ 積層ミニカラムからの溶出検討の結果(表 4) やオレンジマトリックスと農薬標準液の混合液を用いた試料マトリックスの分析への阻害評価試験(表 5) も同様であったことから、これらの農薬は GG/NH₂ 積層ミニカラム操作等の前処理において消失したのではなく、オレンジに含まれるマトリックス成分に影響を受けて LC-MS/MS による分析において妨害等の何らかの影響を受けた結果と推測される。

ま と め

厚生労働省通知法の「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」を用いて、既存の通知法には含まれない 40 農薬の妥当性評価を行った。マトリックスの影響が見

表 5 オレンジマトリックスを添加した農薬標準溶液における 40 農薬の回収率

No	分析対象化合物	回収率
1	イソキサジフェンエチル	100
2	イソフェタミド	82
3	イミベンコナゾール	104
4	インビルフルキサム	109
5	ウニコナゾールP	80
6	オキサチアピプロリン	71
7	オリサストロビン	36
8	オリサストロビン5Z異性体	44
9	オルトフェニルフェノール	97
10	キノクラミン	93
11	キンクロラック代謝物C	105
12	クロマゾン	105
13	シクラニプロール	95
14	ジクロトホス	102
15	シクロピリモレート	23
16	ジクロラン	103
17	シニドンエチル	107
18	テトラニプロール	95
19	トリフルメゾピリム	85
20	ピカルブトラゾクス	25
21	ピカルブトラゾクス代謝物B	107
22	ピラジフルミド	58
23	ピリミジフェン	110
24	ピロキロン	104
25	フェナザキン	101
26	フェノキサニル	58
27	フェノチオカルブ	102
28	フサライド	78
29	ブピリメート	84
30	フルアクリピリム	105
31	フルキサメタミド	101
32	フルチアセットメチル	93
33	フルピリミン	102
34	プロシミドン	33
35	フロニカミド	100
36	フロメトキン	108
37	ベンゾピンジフルビル	95
38	メタミホップ	102
39	メトミノストロビン (E体)	93
40	メトリブジン	102

られたオレンジを除いて回収率は多くの農薬で 80%から 100%の範囲であり妥当性評価試験の結果として概ね良好だった。多くの農産物で回収率が妥当性評価ガイドライン⁶⁾の真度(70%~120%)に達しなかったオルトフェニルフェノール, ピリミジフェン, フルチアセトメチル及びプロシドンについては, 本通知法による分析法では課題が残った。

本研究は「厚生労働省残留農薬等試験法開発事業」により実施した。

文 献

- 1) 飛野敏明, 松下 豪, 木庭亮一, 西名武士, 杉村千佳夫:熊本県保健環境科学研究所報, 31, 41-49(2001).
- 2) 西名武士, 村川 弘, 福島孝兵, 飛野敏明:熊本県保健環境科学研究所報, 35, 51-56 (2005).
- 3) 富永純司, 本田大輔, 松本理世, 中原優子, 小林将英, 山口奈穂, 西名武士, 福島宏暢:熊本県保健環境科学研究所報, 49, 19-27 (2019).
- 4) 「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, 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 (2005)).
- 5) 「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(一部改正)」(平成 17 年 11 月 29 日付け食安発第 1129002 号 (2005), 平成 18 年 10 月 3 日付け食安発第 1003001 号 (2006), 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知).
- 6) 「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, 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知).
- 7) 小林憲弘, 土屋裕子, 菊池秀樹, 増田潤一, 五十嵐良明:水環境学会誌, 42, 13-25 (2019).