

LC-MS/MSによる農産物中残留農薬測定項目拡大の検討 (第2報)

食品薬品部

菅谷 京子 齋藤 仁美 加藤 彩恵子 鈴木 尚子¹
(¹現薬務課)

要旨

農産物中残留農薬のスクリーニング試験において、ヘリウムガスの供給問題等により GC-MS/MS が使用できない時に LC-MS/MS による代替測定が可能か検討し、妥当性評価を実施したことを令和3年度に報告した¹⁾。

令和3年度末に機器が更新されたため改めて妥当性評価を実施したところ、測定可能な項目が更に拡大し198項目が測定できることを確認した。それにより、GC-MS/MS が使用できない時に LC-MS/MS 測定により報告できる項目が163項目から274項目に拡大した²⁾。

キーワード：農産物中残留農薬、GC-MS/MS、LC-MS/MS、妥当性評価

1 はじめに

現在、当センターではいちご等の農産物中残留農薬のスクリーニング試験において、GC-MS/MS (以下GC) のみで測定しているのが227項目、LC-MS/MS (以下LC) のみで測定しているのが64項目、GCとLC両方で測定しているのが12項目、合計で303項目の測定を実施している。

ヘリウムガス不足等によりGCでの測定ができない時に、少しでも多くの項目の検査が継続できるようにするため、現在GCでの測定に使用している標準液に含有される農薬についてもLCで測定できるよう項目拡大の検討を行った結果、新たに87項目について測定可能になり報告したところである¹⁾。

その後、更新されたLCで改めて検討したところ、測定できる項目を大幅に拡大することができたので報告する。

2 方法

2.1 妥当性評価に使用した試料

令和4(2022)年1月に県内保健所が除去したいちごで、対象となる農薬及び妨害成分の含有が最も少ないと推定されたもの。

2.2 試薬類

標準試薬は、現在GCでの測定に使用している関東化学(株)製「農薬混合標準液48」、「同63」、「同70」、「同77」、「同79」を用いた。各混合標準液を合わせ、混合標準溶液を調製した(全261項目)。

混合標準溶液一定量を取り窒素乾固した後、同量のメタノールで溶解し添加用混合標準溶液とし、さらにメタノールで適宜段階希釈し、検量線用標準溶液を調製した。前処理(図1)により得られたマトリックスブランク溶液を一定量取り窒素乾固した後、同量の検量線用標準溶液を加えてLC用マトリックス標準溶液を調製した。既報¹⁾では、一度調製したGC用マトリックス標準溶液の一定量を取り窒素乾固した後、同量のメタノールに溶解してLC用マトリックス標準溶液を調製したが、希釈した状態より濃度の高い状態で乾固する方が損失を抑えられると考え、原液の段階でメタノールに転溶することとした。

その他の試薬は、関東化学(株)製及び富士フィルム和光純薬(株)製、固相抽出カラム(GC/PSA 500mg/500mg/20mL)はジーエルサイエンス(株)製を用いた。

2.3 装置と測定条件

2.3.1 装置(LC-MS/MS) : SCIEX(株)製 Exion LC-QTRAP[®]4500

2.3.2 LC条件

カラム : InertSustainC18 メタルフリー (ジーエルサイエンス(株)製 2.1mm×150mm, 3 μ m)、カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C、
ピークプレカラムフィルター : (ジーエルサイエンス(株)製 2 μ m)、流量 : 0.2mL/min、注入量 : 1 μ L、
移動相 : A液 (0.5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液)、B液 (0.5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液)
グラジエント条件 :

時間(分)	0	1	3.5	6	8	17.5	30	30.1
A液 (%)	85	60	60	50	45	5	5	85
B液 (%)	15	40	40	50	55	95	95	15

2.3.3 MS条件

測定モード: Positive、イオン化モード: ESI
機器の更新に当たり、旧機器での条件等も参考にメーカーに条件を検討してもらったところ、229項目について条件が提供された(表1)。

2.4 妥当性評価

ガイドライン³⁾に従い、一律基準 0.01µg/g と10倍濃度 0.1µg/g での2併行5日間の添加回収試験を行い、評価した。

2.5 試験溶液の調製方法(図1)

当センターのスクリーニング試験で用いている、QuEChERS法と固相抽出を組み合わせた農産物迅速検査法により実施した。

試料 15g を取り添加用混合標準溶液を加えて30分間放置後、1%酢酸含有アセトニトリル 15mL を加え1分間ホモジナイズし、無水酢酸ナトリウム 1.5g と無水硫酸マグネシウム 6g を加え1分間手振りした。3200rpm で5分間遠心分離し、アセトニトリル層 8mL を取りトルエン 3mL と無水硫酸マグネシウム 1g を加え固相抽出カラムに負荷し、アセトニトリル:トルエン(3:1) 20mL で溶出した。溶出液を減圧濃縮し窒素乾固後メタノールで4mL に定容し、LC用試験溶液とした。

既報¹⁾では、一度調製したGC用試験溶液の一部を取り窒素乾固後にメタノールに転溶してLC用試験溶液を調製したが、転溶率の差が回収率のばらつきに結びついた可能性を考え、直接LC用試験溶液を調製することとした。

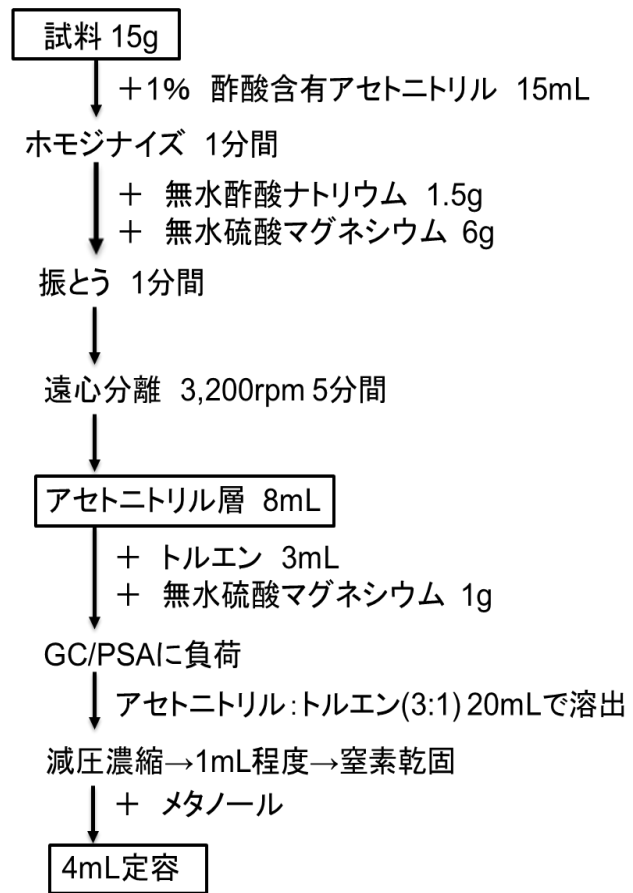


図1 試験溶液の調製方法

3 結果

添加回収試験の結果、229項目中210項目で妥当性評価の目標値(以下、目標値)を満たした(表2)。

このうち12項目については既にLCでも測定していた項目であり、今回新たにLCで測定できるようになったのは198項目であった。

3.1 定量下限値

残留基準値が定量限界と一致しているテルブホス1項目のみが定量限界の評価対象となるが、定量限界濃度に相当するピークのS/N比が旧機器では6.4だったが、新機器では45.1となった。

3.2 選択性

選択性については、ターバシル、ベノキサコールの2項目で妨害ピークの大きさが許容範囲を超えており目標値を満たさなかった。

ターバシルについて旧機器で最適化を行った際には、ネガティブモードの質量分析条件が得られた。新機器では提供されたポジティブモードの質量分析条件で妥当性評価を実施したが、濃度依存性のあるピークは得られなかった。

3.3 真度(回収率)

真度については、旧機器で目標値を満たさなかった項目が21項目あったのに対し、新機器では13項目となり改善が見られた。

3.4 精度

精度については、室内精度・併行精度共に目標値を満たす項目が100項目から210項目に倍増した。

新機器で新たに目標値を満たした項目は、表中の結果に「×→○」で示した。111項目であり、一方旧機器では目標値を満たしたものの新機器で目標値を満たさなかった項目はスピロキサミン1項目であり、真度と室内精度で目標値を満たさなかった。

4 考察

当センターでは、平成26年度から平成30年度までの5年間にGC測定項目から36項目が検出されているが、新機器ではそのうちの31項目について目標値を満たしており、検出される可能性の高い項目のうち9割近くについては、GCが使用できない場合でも試験が継続できるようになった。一方、現在GCで測定しているもののうちLCで測定できなくなる項目は、ほとんどが塩素系農薬であった。

新機器で得られた結果が全体として改善したのは以下の要因によると考えられた。

4.1 定量下限値

定量下限値相当濃度でテルブホスのS/N比が向上したのは、機器の感度が向上したためと考えられた。

4.2 選択性

ターバシルについては、ネガティブモードで測定すれば選択的なピークが得られる可能性が考えられる。しかし測定項目数が多いため、ポジティブ・ネガティブ同時分析を行うと全体的な感度が不足する恐れも考えられる。

ターバシルはウラシル系除草剤であり、いちご・日本なし・ぶどう等で残留基準が定められているが、現在県内では適用作物が樹木等となっている⁴⁾。令和4年度までの12年間に当センターで検出された事例はなく⁵⁾、今後も検出される可能性は高くないと考えられるため、今後の課題としたい。

4.3 真度 (回収率)

真度が目標値を満たした項目数が増えた要因は、今回添加回収に使用した試料の影響と、前処理において転溶の段階を省いた効果等によると考えられた。

4.4 精度

精度の目標値を満たす項目が倍増した要因の一つは、前処理において転溶の段階を省いたことであると考えられた。

5 まとめ

現在GCのみで測定している項目についてLCで測定できないか新機器により改めて検討した結果、198項目について妥当性評価の目標値を満たしていた。

GCによる測定ができない場合にも、現在LCで測定している76項目に、今回検討した198項目を加えた合計274項目についてスクリーニング試験で報告することが可能となった。

塩素系農薬は環境中に長期に残留するとして問題視されているがLCでは測定できなかった。当センターの検査では令和4年度までの12年間で検出された事例はない⁵⁾ものの、その測定についてどう対応していくかは、今後の課題になる可能性がある。

LCで測定できない項目についての課題は残るものの、GCによる測定ができない場合でも現在測定している項目数の約9割について測定を継続することができることとなった。検査実施標準作業書(SOP)を作成し行政検査に適用できるようにした。

今回はいちご等のスクリーニング法について報告したが、凍結リン酸処理を行う「にら」のスクリーニング法と通知法の一斉試験法についても同様に妥当性評価を実施した。

それらについても結果をまとめSOPを作成し、行政検査に適用することとなった。

6 参考文献

- 1) 菅谷京子他、LC-MS/MSによる農産物中残留農薬測定項目拡大の検討、第58回全国衛生化学技術協議会年会講演集、48-49、2021.
- 2) 菅谷京子他、新LC-MS/MSによる農産物中残留農薬測定項目拡大の検討、令和4年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部第35回理化学研究部会総会・研究会抄録、53-58、2023.
- 3) 「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」(厚生労働省医薬食品局食品安全部長、平成22年12月24日、食安発1224第1号)
- 4) 栃木県、農作物等病害虫雑草防除指針、2023年7月5日版
- 5) 齋藤仁美他、栃木県内に流通する農産物の残留農薬検査結果(2011~2022年度)、栃木県保健環境センター年報、28、93-96、2022.

表1 質量分析の条件 (★印: LC標準液と共通する項目)

(m/z)

No.	項目	Q1	Q3	No.	項目	Q1	Q3	No.	項目	Q1	Q3	No.	項目	Q1	Q3
1	EPN	324.0	296.0	59	クロロベンジレート	342.2	138.9	117	ナプロバミド	272.1	129.3	175	フルフェンビルエチル	409.1	334.9
2	EPTC	190.1	128.0	60	シアナジン	241.0	214.1	118	ニトロタールイソプロピル	313.0	167.0	176	フルミオキサジン	372.1	327.1
3	TCMTB	239.0	180.0	61	シアノホス	244.0	125.0	119	ノルフルラゾン	304.0	284.0	177	フルミクロラックベンチル	441.2	308.1
4	XMC	180.1	123.0	62	ジエトフェンカルブ	268.1	226.1	120	バクトロブトゾール	294.0	70.0	178	フルリドン★	330.1	310.1
5	アクリナトリン	559.0	208.0	63	ジオキサチオン	473.8	97.0	121	バラチオンエチル	292.0	236.1	179	プレチラクロール	312.2	252.1
6	アザコナゾール	300.0	231.0	64	ジクロシメット	330.0	173.0	122	バラチオンメチル	264.0	125.0	180	プロシモン	284.0	256.0
7	アジンホスメチル★	318.1	132.0	65	ジクロトホス	238.0	112.0	123	ハルフェンブロックス	494.1	183.1	181	プロチオホス	344.9	240.9
8	アセタミプリド	223.0	126.0	66	ジクロフェンチオン	314.9	258.9	124	ピコリナフェン	377.1	238.0	182	プロバゾール	212.0	170.0
9	アセトクロー	270.1	148.1	67	ジクロフルアニド	350.0	123.0	125	ピテルタノール	338.0	269.0	183	プロバジン	230.1	146.0
10	アセフェート	184.0	49.0	68	ジクロホップメチル	358.0	281.0	126	ピフェノックス	358.9	309.9	184	プロバニル	218.1	162.1
11	アトラジン	216.1	174.0	69	ジクロルホス	221.0	109.0	127	ピフェントリン	440.1	181.2	185	プロバホス	305.0	221.0
12	アニロホス★	368.0	199.1	70	ジスルホトン	275.1	89.0	128	ビヘロニルトキシド	356.2	177.1	186	プロバリキッド	368.1	175.1
13	アメトリン	228.0	186.1	71	ジスルホトンスルホ	307.0	96.8	129	ビヘロホス	354.1	171.1	187	プロビコナゾール	342.0	159.0
14	アラクロー	270.0	238.0	72	シニドエチル	411.1	348.0	130	ピラクロホス	361.0	257.0	188	プロビザミド	256.0	173.1
15	アレスリン	303.2	91.1	73	シハロトリン	467.1	224.9	131	ピラソホス	374.1	222.1	189	プロビトロジヤモン	255.2	153.1
16	イザゾホス	314.0	120.0	74	ジフェナミド	240.1	134.1	132	ピラフルフェンエチル	413.0	339.0	190	プロフェノホス	373.0	303.0
17	イソキサチオン	314.0	105.0	75	ジフェノコナゾール	406.0	251.0	133	ピリダベン	365.1	309.1	191	プロホキシル	210.1	111.1
18	イソキサチオンオキソン	314.1	105.0	76	シフルトリン	451.1	191.0	134	E-ピリフェノックス	295.0	93.0	192	プロマシ	261.0	205.0
19	イソフェンホス	346.1	217.0	77	ジフルフェニカン	395.1	266.1	135	Z-ピリフェノックス	295.1	93.0	193	プロメトリン	242.1	158.1
20	イソフェンホスオキソン	330.1	201.0	78	シプロコナゾール	292.1	70.1	136	ビリブチカルブ	331.1	181.1	194	プロモブチド	312.0	119.2
21	イソプロカルブ	194.1	95.0	79	シプロホップブチル	375.1	256.1	137	ビロピロキシフェン	322.1	96.2	195	プロモプロピレート	410.9	209.2
22	イソプロチオラン	291.1	189.0	80	シベルメトリン	433.1	191.0	138	ビロミカルブ★	239.2	72.1	196	プロモホスエチル	394.9	338.7
23	イプロジオン	330.2	245.2	81	シマジ	202.1	132.1	139	ビロミジフェン	378.2	184.1	197	ヘキサコナゾール	314.1	70.0
24	イプロバホス	289.0	91.0	82	ジメタメトリン	256.2	186.1	140	E-ピリミノバックメチル	362.1	330.1	198	ヘキサジノ	253.2	171.1
25	イマメタベンズメチル	289.1	144.0	83	Z-ジメチルペンホス	330.9	127.1	141	Z-ピリミノバックメチル	362.0	330.0	199	ヘナラキシ	326.2	148.2
26	イミベンコナゾール	410.9	125.0	84	ジメテナミド	276.1	244.1	142	ビロミホスメチル	306.1	108.0	200	ヘノキサコール	277.0	149.1
27	イミベンコナゾールテスベンシル	271.0	174.0	85	ジメトエート	230.0	198.9	143	ビロメタニル	200.1	107.0	201	ベルメトリン	408.2	183.0
28	ウニコナゾール-P	292.1	70.1	86	シメトリン	214.1	124.2	144	ビロキロン	174.1	132.1	202	ベロコナゾール	284.0	159.0
29	エスプロカルブ	266.1	91.0	87	ジメビヘレート	264.1	145.9	145	フェナミホス	304.2	217.1	203	ベンダイオカルブ★	224.1	167.1
30	エチオフェンカルブ	226.1	107.2	88	シラフルオフェン★	426.2	287.2	146	フェナリモル	331.0	268.0	204	ベンディメタリン	282.2	212.1
31	エチオン	385.1	199.1	89	スピロキサミン	298.3	144.2	147	フェニトロチオン	278.0	109.0	205	ベンフルラリン	336.1	220.1
32	エディフェンホス	328.0	109.0	90	スピロジクロフェン	411.1	313.0	148	フェノキサニル	329.1	302.0	206	ベンフレゼート	256.9	163.0
33	エトキサゾール	360.2	141.0	91	ソキサミド	336.0	186.9	149	フェノチオカルブ	254.1	72.1	207	ホサロン	367.9	182.0
34	エトフェンブロックス	394.2	177.2	92	ターバシル	217.1	144.0	150	フェノカルブ★	208.1	95.1	208	ホスチアゼート	284.0	104.0
35	エトメセート	304.1	121.1	93	ダイアジノ	305.1	169.1	151	フェンアミドン★	312.1	92.1	209	ホスファミドン	300.0	127.1
36	エトプロホス	243.0	131.0	94	ダイアレート★	270.0	86.0	152	フェンクローホス	321.0	125.2	210	ホスメット	318.0	160.0
37	エボキシコナゾール	330.0	121.0	95	チオベンカルブ	258.1	125.0	153	フェンフルホチオン	309.0	281.0	211	ホレート	261.1	75.0
38	オキサジアゾン	345.1	303.0	96	チオメト	246.9	89.1	154	フェンチオン	279.1	169.1	212	マラチオン	331.0	127.1
39	オキサジキシ	279.0	219.0	97	テトラクロルペンホス★	366.9	127.0	155	フェントエート	321.0	163.1	213	ミクロブタニル	289.0	70.0
40	オキシフルオフェン	379.0	316.1	98	テトラコナゾール	372.0	159.0	156	フェンバレレート	437.1	167.0	214	メカルバム	330.0	227.0
41	カズサホス	271.0	159.0	99	テニルクロー	324.0	127.0	157	フェンコナゾール	337.1	125.1	215	メタミドホス	142.0	94.0
42	カフエンストール	351.2	100.1	100	テブコナゾール	308.1	70.1	158	フェンプロバトリン	350.2	125.1	216	メタラキシ	280.1	220.0
43	カルバリル★	202.1	145.1	101	テブフェンピラド	334.2	117.0	159	フェンプロビモルフ	304.3	147.1	217	メチオカルブ★	226.1	169.1
44	カルフェントラゾンエチル	412.0	346.1	102	デメトン-S-メチル	231.0	89.0	160	ブタクロー	312.2	238.1	218	メチダチオン	302.9	145.1
45	カルボキシ	236.1	142.9	103	デルタメトリン	523.0	281.0	161	ブタミホス	333.1	180.1	219	メトプレ	311.2	191.3
46	カルボフラン	222.1	165.1	104	テルブトリン	242.1	186.1	162	ブチレート	218.2	156.1	220	E-メトミノストロピン	285.1	194.0
47	カルボフラン-3-ヒドロキシ	238.1	163.1	105	テルブホス	289.0	57.1	163	ブピリメート	317.1	166.1	221	Z-メトミノストロピン	285.1	196.1
48	キナルホス	299.0	163.0	106	トリアジメノール	296.1	70.1	164	ブプロフェジン	306.2	201.1	222	メトラクロー	284.1	251.9
49	キノキサフェン	307.9	162.0	107	トリアジメホス	294.0	197.2	165	フラムプロップメチル	336.1	105.0	223	メビホス	225.0	193.1
50	キノクラミン	208.0	172.0	108	トリアゾホス	314.0	162.0	166	フルアクリピリム	427.2	205.1	224	メフェナゼット	299.0	120.1
51	クレシキシムメチル	314.1	115.9	109	トリアレート	304.0	142.9	167	フルキンコナゾール	376.0	307.0	225	メフェンビルジエチル	373.1	326.9
52	クロマゾン	240.1	125.0	110	トリシクラゾール	190.0	163.1	168	フルジオキシニル	249.1	158.0	226	メブニコ	270.1	119.0
53	クロルピリホス	350.0	198.0	111	トリブホス	315.1	169.0	169	フルシトリン	469.2	412.0	227	モノクロトホス	224.1	127.0
54	クロルピリホスメチル	324.0	125.1	112	トリフルラリン	336.1	252.0	170	フルシラゾール	316.0	247.0	228	レスメトリン	356.2	171.1
55	クロルフェナビル	426.0	287.0	113	トリフロキシストロピン	409.0	206.0	171	フルチアゼットメチル	404.0	343.9	229	レナシル	235.1	153.1
56	(E,Z)-クロルフェンペンホス	358.9	99.0	114	トルクロホスメチル	301.0	268.9	172	フルトラニル	324.1	262.1				
57	クロルプロファミ	241.0	172.1	115	トルフェンピラド	384.2	197.1	173	フルトリアール	302.1	122.9				
58	クロルプロファミ	214.0	172.1	116	1-ナフチルアセトアミド	186.1	141.1	174	フルバリネート	503.1	208.1				

表2 妥当性評価の結果

(1/2)

項目	高濃度(0.1ppm)			低濃度(0.01ppm)			結果	項目	高濃度(0.1ppm)			低濃度(0.01ppm)			結果		
	選択性	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)			室内精度 (RSD%)	選択性	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)		併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
	目標値	70~120	15>	20>	70~120	25>			30>	目標値	70~120	15>	20>	70~120		25>	30>
1 EPN	○	101.7	9.9	14.0	94.8	6.7	6.1	x→○	59 クロロベンジレート	○	117.0	12.6	62.8	119.2	90.1	147.3	x
2 EPTC	○	81.7	11.1	15.7	72.4	8.1	8.7	x→○	60 シアナジン	○	100.1	7.2	8.1	93.1	3.7	5.8	○
3 TCMTB	○	105.7	7.4	6.8	98.1	0.9	6.9	○	61 シアノホル	○	112.4	13.4	24.8	84.1	27.0	28.2	x
4 XMC	○	100.7	7.8	10.0	95.1	2.1	4.8	x→○	62 ジェトフェンカルブ	○	100.2	7.2	9.0	95.7	3.0	5.6	○
5 アクリナトリン	○	109.8	5.7	8.1	106.8	3.2	8.8	x→○	63 イソキサチオン	○	125.2	17.4	27.1	89.3	23.0	30.3	x
6 アザコナゾール	○	103.6	6.0	9.0	95.9	1.4	5.7	○	64 ジクロシメット-1,2	○	101.4	4.6	6.3	94.2	4.8	5.0	x→○
7 アジンホスメチル	○	98.3	5.5	8.4	97.3	11.4	11.7	x→○	65 ジクロトホス	○	99.9	6.4	9.2	94.4	2.7	6.1	○
8 アセタミプリド	○	105.4	6.0	8.0	96.4	2.4	5.2	x→○	66 ジクロフェンチオン	○	98.2	7.6	8.7	91.3	5.3	7.3	○
9 アセトクロール	○	103.9	6.1	10.6	97.6	4.7	7.0	x→○	67 ジクロフルアミド	○	100.2	5.2	7.3	91.7	3.2	12.6	x→○
10 アセエート	○	100.0	7.0	9.9	92.8	6.3	8.4	○	68 ジクロホップメチル	○	102.4	6.2	6.9	95.6	6.4	8.9	x→○
11 アトラジン	○	104.2	7.2	8.7	95.5	1.8	5.8	○	69 ジクロホス	○	103.4	8.2	11.0	87.6	12.2	17.8	x→○
12 アニロホス*	○	101.5	6.1	7.6	95.4	2.1	4.6	○	70 シスルホトン	○	89.2	5.1	9.3	82.9	5.7	10.4	x→○
13 アメトリン	○	103.4	6.5	9.0	95.7	1.9	4.7	x→○	71 シスルホトスルホトン	○	104.1	6.4	8.0	96.1	2.2	4.9	○
14 アラクロール	○	102.5	7.2	9.6	94.4	3.2	4.6	○	72 シニドンエチル	○	101.9	8.4	9.0	94.3	3.5	5.9	○
15 アレスリン	○	103.0	6.2	9.1	93.9	4.8	10.1	x→○	73 シハロトリン	○	106.8	5.4	7.2	100.9	10.2	24.0	x→○
16 イザリホス	○	103.0	8.0	10.4	94.8	2.6	5.9	○	74 シハロホップメチル	○	103.5	6.0	15.4	92.8	5.1	9.0	x→○
17 イソキサチオン	○	103.5	7.4	7.3	96.4	1.5	5.4	x→○	75 ジフェナミド	○	104.4	5.7	8.3	95.5	2.8	5.3	x→○
18 イソキサチオン-オキシソ	○	103.2	7.5	8.4	97.3	1.7	5.9	x→○	76 ジフェノコナゾール	○	101.8	6.4	8.3	95.7	1.2	4.7	○
19 イソフェンホス	○	101.5	9.3	9.3	96.3	8.0	8.1	x→○	77 シフルトリン	○	101.5	8.5	14.8	99.6	16.1	19.1	x→○
20 イソフェンホスオキシソ	○	103.5	6.6	9.2	95.7	3.2	5.0	x→○	78 シフルフェニカン	○	100.8	7.5	9.8	95.0	3.0	4.3	○
21 イソプロカルブ	○	100.3	6.0	9.1	95.4	1.6	3.5	○	79 シプロコナゾール	○	100.4	5.8	7.5	94.2	3.0	7.2	○
22 イソプロチオラン	○	102.8	5.7	6.9	95.6	2.4	5.9	x→○	80 シベルメトリン	○	104.0	8.8	11.3	100.2	5.9	8.6	x→○
23 イプロジオン	○	285.3	7.5	83.1	331.4	1.3	87.5	x	81 シマジン	○	102.1	5.9	8.8	96.3	2.3	4.7	○
24 イプロベンホス	○	101.6	7.2	9.2	94.5	1.7	5.3	x→○	82 ジメタメトリン	○	103.7	6.4	8.0	95.4	3.3	4.8	x→○
25 イマザメタベンズメチル	○	101.7	7.5	8.4	96.1	1.2	7.2	○	83 Z-ジメチルピホス	○	102.5	6.7	8.8	96.8	2.0	3.7	x→○
26 イミベンコナゾール	○	101.3	9.2	7.9	92.8	3.6	9.5	x→○	84 シメチン	○	102.0	7.2	9.7	94.0	2.2	4.2	○
27 イミベンコナゾールデベンジシ	○	99.2	7.5	10.1	93.8	1.9	4.6	○	85 ジメテナミド	○	100.8	6.8	8.9	94.7	2.6	5.1	○
28 ウニコナゾール-P	○	100.5	7.2	8.2	97.5	3.9	3.4	x→○	86 シメトエート	○	99.5	5.8	8.1	95.7	2.2	4.5	x→○
29 エスプロカルブ	○	101.3	5.3	8.2	92.5	4.1	5.2	○	87 ジメビベレート	○	98.7	3.5	7.3	91.8	4.7	5.7	x→○
30 エチオフェンカルブ	○	91.7	6.8	12.1	80.5	4.0	11.8	x→○	88 シラフルフェン*	○	118.1	8.3	15.7	100.5	5.6	12.2	○
31 エチオン	○	100.2	7.3	10.3	91.5	3.2	5.1	x→○	89 スピロキサミン	○	69.3	9.9	25.6	57.3	9.9	40.1	○→x
32 エディフェンホス	○	108.5	14.4	16.8	96.9	13.4	11.7	○	90 スピロジクロフェン	○	102.8	7.3	9.1	93.8	3.5	6.2	x→○
33 エトキサゾール	○	99.2	7.9	7.5	93.5	3.1	5.6	○	91 ソキサミド	○	102.8	7.1	7.9	95.4	2.5	6.3	○
34 エトフェンロックス	○	100.5	7.2	7.7	95.5	3.8	4.1	○	92 ターバシド	x	30.2	1663.3	1757.1	585.3	4.7	282.9	x
35 エトメセート	○	101.4	6.9	9.4	97.4	2.2	5.5	x→○	93 ダイアゾン	○	100.2	5.4	8.7	93.5	2.3	4.2	○
36 エトプロホス	○	102.8	6.0	7.9	93.3	2.2	4.8	x→○	94 ダイアレート*	○	98.2	7.3	9.6	89.5	1.9	5.7	○
37 エホキシコナゾール	○	101.8	7.5	7.6	97.1	3.0	3.3	○	95 チオベカルブ	○	101.4	6.7	7.9	94.0	2.6	3.5	○
38 オキサジアゾン	○	101.5	6.4	6.9	93.7	4.5	5.6	x→○	96 チオメチン	○	98.8	9.1	15.7	79.3	21.1	22.5	x→○
39 オキサジキシル	○	101.7	8.0	8.8	95.3	2.3	6.3	x→○	97 デラクロルピホス*	○	101.5	6.7	8.1	96.6	1.8	3.0	○
40 オキシフルオルフェン	○	106.1	10.5	25.7	96.5	35.9	38.7	x	98 シプロコナゾール	○	100.8	6.8	7.0	94.7	3.3	5.9	x→○
41 カズサホス	○	102.4	7.2	8.0	94.1	2.6	5.7	○	99 デニルカロール	○	101.5	7.6	7.1	96.8	3.2	5.7	x→○
42 カフェンストロール	○	102.1	7.3	8.7	93.3	2.3	6.8	○	100 デプロコナゾール	○	102.0	7.3	6.8	96.1	2.6	5.0	○
43 カルバリル*	○	97.2	5.8	5.8	95.3	7.2	8.4	○	101 デブフェンピラド	○	102.5	6.6	6.7	94.4	3.7	5.5	○
44 カルフェントラゾンエチル	○	102.8	6.5	9.2	98.7	2.9	5.0	○	102 デメトン-s-メチル	○	89.0	12.0	13.6	85.6	12.6	17.1	○
45 カルボキシ	○	91.7	8.7	12.0	80.6	3.5	10.8	x→○	103 デルタメトリン	○	104.1	6.7	7.4	98.3	2.7	6.9	x→○
46 カルボフラン	○	98.6	6.8	8.9	94.2	1.9	4.4	x→○	104 デルトリン	○	106.2	6.8	7.8	95.1	2.1	4.1	○
47 カルボフラン-3-ヒドロキシ	○	103.1	5.9	8.3	95.9	1.9	4.4	x→○	105 テルブホス	○	98.3	6.8	7.9	96.1	6.7	12.8	x→○
48 キナルホス	○	99.7	6.9	8.3	95.4	2.3	4.8	x→○	106 トリアジメノール	○	100.3	7.0	9.0	95.4	6.3	8.2	x→○
49 キノキシフェン	○	99.7	7.2	7.7	94.7	4.0	5.9	○	107 トリアジメホス	○	101.5	7.5	9.8	95.7	6.0	5.3	x→○
50 キノクラミン	○	99.9	5.8	8.7	93.6	6.0	5.9	○	108 トリアジホス	○	104.7	9.2	9.7	96.0	4.3	4.8	○
51 クレソキシメチル	○	101.9	8.9	8.5	95.0	4.1	5.6	x→○	109 トリアレート	○	97.8	5.4	7.1	89.6	5.4	6.7	x→○
52 クロマゾン	○	101.4	7.0	8.7	95.9	2.5	2.6	○	110 トリシクラゾール	○	100.2	6.9	8.3	93.5	1.9	5.2	○
53 クロビリホス	○	100.4	6.1	7.3	92.3	4.3	4.9	○	111 トリブホス	○	98.7	7.0	8.6	92.3	2.3	4.8	x→○
54 クロビリホスメチル	○	100.9	6.9	9.1	94.0	4.0	5.6	x→○	112 トリフルラリン	○	89.9	12.6	20.8	85.1	56.2	49.8	x
55 クロルフェナシル	○	115.5	8.1	17.5	100.3	4.2	9.6	x→○	113 トリプロキシメトピホス	○	104.2	6.1	8.6	94.4	3.7	4.9	○
56 (E, Z)-クロルフェンピホス	○	103.6	6.5	9.2	96.9	5.2	8.3	x→○	114 トルクロホスメチル	○	102.8	5.7	9.2	90.7	2.9	8.6	x→○
57 クロルアファミ	○	104.5	8.8	16.3	95.1	4.0	8.9	x→○	115 トルフェンピラド	○	98.4	7.1	7.1	95.4	2.3	5.4	○
58-1 クロルアファミ	○	101.1	7.9	11.2	93.9	8.2	6.9	○	116 1-ナフチルアセトアミド	○	103.4	6.2	8.2	96.2	2.7	6.2	x→○
58-2 クロルアファミ NH4	○	99.4	10.6	15.8	91.4	11.9	9.9	x→○									

■ : 目標値を満たしていない

表2 妥当性評価の結果

(2/2)

項目	高濃度(0.1ppm)							結果	項目	低濃度(0.01ppm)							結果			
	選択性	真度 (%)		併行精度 (RSD%)		室内精度 (RSD%)				選択性	真度 (%)		併行精度 (RSD%)		室内精度 (RSD%)					
		目標値	70~120	15>	20>	70~120	25>				30>	目標値	70~120	15>	20>	70~120		25>	30>	
117	ナプロバミド	○	99.8	8.0	8.8	96.9	2.8	4.2	x→○	175	フルフェニルエチル	○	105.7	7.3	8.0	100.5	3.7	8.1	○	
118	ニトロタリソプロビル	○	110.1	5.2	7.9	95.6	5.5	5.1	x→○	176	フルメオキサジン	○	103.0	10.8	13.8	97.5	6.4	10.1	x→○	
119	ノルフルラゾン	○	103.6	6.4	8.4	96.0	2.4	5.5	x→○	177	フルミコラックベンチル	○	100.8	9.9	10.3	96.5	2.2	6.4	x→○	
120	バクプロトラソール	○	104.1	6.2	8.9	97.8	3.4	7.2	○	178	フルリドン*	○	100.8	6.2	7.8	93.7	2.1	5.8	○	
121	バラチオン	○	103.3	10.4	12.3	93.4	6.2	12.5	x→○	179	プレチラクロール	○	101.0	6.5	9.8	94.7	2.0	4.4	x→○	
122	バラチオンメチル	○	97.0	17.2	25.5	82.4	49.2	71.7	x	180	プロシモン	○	110.6	16.0	21.1	105.9	22.0	27.6	x	
123	バルフェンブロックス	○	100.8	7.9	11.1	91.0	3.4	11.9	○	181	プロチオホス	○	83.2	6.2	10.0	77.9	4.0	12.0	x→○	
124	ビコリナフェン	○	100.7	7.0	7.8	96.2	2.3	3.9	○	182	プロバコロール	○	100.6	7.6	8.8	94.1	2.9	6.2	○	
125	ビテルタノール	○	102.8	6.9	7.8	97.4	1.2	3.1	x→○	183	プロバジン	○	103.4	6.4	8.1	95.5	3.0	6.1	○	
126	ビフェノックス	○	103.1	8.4	9.2	94.8	4.0	9.2	x→○	184	プロバニル	○	103.8	7.5	10.2	93.6	3.7	6.9	x→○	
127	ビフェントリン	○	107.9	7.8	12.5	97.4	2.7	9.6	x→○	185	プロバホス	○	103.9	6.5	9.3	92.4	2.9	5.8	○	
128	ビヘロニルプロキシド	○	105.5	6.4	7.3	93.0	3.0	5.6	○	186	プロリキット	○	100.4	6.4	7.8	94.2	1.7	5.5	x→○	
129	ビヘロホス	○	101.3	7.4	8.3	95.0	3.0	5.2	x→○	187	プロビコナノール	○	102.7	6.5	6.9	96.4	4.5	6.7	x→○	
130	ビラクロホス	○	102.5	6.6	7.9	96.6	4.0	5.7	○	188	プロビザミド	○	101.6	6.8	9.6	97.5	3.0	2.9	x→○	
131	ビラソホス	○	100.3	7.1	9.0	94.8	3.0	3.7	○	189	プロビドロジヤスモン	○	100.5	8.1	10.1	92.8	6.5	5.6	x→○	
132	ビラフルフェンエチル	○	105.5	6.5	8.6	99.8	3.6	4.6	○	190	プロフェノホス	○	103.0	7.6	7.8	98.1	5.0	5.2	x→○	
133	ビリダベン	○	98.9	7.4	9.7	93.6	2.1	4.4	x→○	191	プロホキスル	○	102.0	6.7	9.1	95.6	2.6	6.2	○	
134	2-ヒリフェノックス	○	103.6	7.9	8.9	94.8	4.0	6.6	○	192	プロマシリン	○	100.8	6.2	8.0	95.6	2.4	4.6	x→○	
135	2-ヒリフェノックス	○	101.9	8.1	8.1	93.3	7.3	6.2	○	193	プロメトリン	○	108.1	6.0	10.7	95.8	2.0	4.9	x→○	
136	ビリアチカルブ	○	101.5	7.6	7.1	93.5	1.7	4.5	○	194	プロモブチド	○	101.5	8.2	9.2	95.5	3.3	9.2	x→○	
137	ビリアロキシルフェン	○	99.0	6.4	7.2	92.8	2.6	4.0	x→○	195	プロモプロピレート(-OH)	○	102.4	12.5	12.4	87.8	8.9	9.9	x→○	
138	ビリミカーブ*	○	100.2	6.7	7.7	92.8	8.5	7.9	○	196	プロモホスエチル	○	68.7	5.9	18.5	65.3	1.1	22.4	x	
139	ビリミジフェン	○	91.8	8.5	8.2	87.4	4.9	6.3	○	197	ヘキサソナノール	○	102.0	7.2	6.6	94.5	3.1	4.0	x→○	
140	2-ヒリミノバクメチル	○	102.5	6.7	7.4	96.1	3.1	5.4	○	198	ヘキサジノン	○	102.2	6.6	7.9	95.3	2.2	5.1	x→○	
141	2-ヒリミノバクメチル	○	105.0	7.3	8.6	96.1	2.1	4.5	○	199	ヘナキシル	○	102.9	7.0	7.7	94.8	2.5	2.9	x→○	
142	ビリミホスメチル	○	101.1	6.7	8.8	95.5	3.4	5.5	x→○	200	ヘノキサコール	x	81.8	20.6	41.5	139.1	16.9	102.5	x	
143	ビリメタニル	○	100.3	8.0	10.1	94.0	3.7	4.9	x→○	201	ベルメトリン	○	92.6	6.9	8.0	85.1	2.8	8.1	○	
144	ビロキロン	○	100.3	7.0	9.9	94.2	3.7	5.8	○	202	ベンコナソール	○	102.0	6.8	6.8	96.1	2.1	5.3	○	
145	フェナミドン*	○	102.0	6.8	8.4	95.7	3.0	4.8	○	203	ベンジメタリン	○	98.9	7.9	9.1	93.6	1.6	3.8	○	
146	フェナミホス	○	101.7	7.1	10.5	94.2	2.8	5.3	○	204	ベンタイオカルブ*	○	99.1	7.1	8.6	95.3	2.0	6.6	○	
147	フェナリモル	○	101.8	6.5	8.5	92.7	4.9	7.5	x→○	205	ベンフルラリン	○	96.0	10.9	14.1	26.2	236.2	231.8	x	
148	フェニトロチオン	○	116.3	21.1	40.8	280.4	29.6	106.6	x	206	ベンプレセート	○	100.7	6.3	10.4	92.5	11.3	13.1	x→○	
149	フェノキサニル	○	103.3	7.3	8.2	96.0	3.0	4.4	○	207	ホサロン	○	101.2	5.6	7.3	97.4	3.0	4.5	x→○	
150	フェノチオカルブ	○	104.1	6.7	8.7	95.7	4.2	6.9	x→○	208	ホスチアゼート	○	100.9	6.8	8.7	95.7	2.4	5.2	○	
151	フェノプロカルブ*	○	101.5	6.5	8.4	95.0	1.7	3.9	○	209	ホスファミドン	○	101.3	7.5	8.2	95.3	3.4	4.9	x→○	
152	フェンクローホス	○	100.6	23.5	36.2	74.3	43.1	72.7	x	210	ホスメット	○	2850.8	9.2	50.0	2443.4	18.9	65.6	x	
153	フェンシルホチオン	○	103.3	7.2	8.9	96.5	3.1	5.7	○	211	ホレート	○	100.4	6.9	9.0	87.6	2.6	4.7	x→○	
154	フェンチオン	○	101.1	8.0	9.9	92.1	2.5	5.4	○	212	マラチオン	○	104.8	6.1	7.4	96.6	3.9	7.0	○	
155	フェントエート	○	101.9	7.0	8.2	96.9	3.8	4.4	○	213	ミクプロタニル	○	101.8	7.3	9.0	94.1	1.8	6.3	○	
156	フェンバレレート	○	96.3	6.9	11.1	90.0	11.7	14.3	x→○	214	メカルバム	○	122.1	8.8	11.2	122.7	2.7	17.3	x	
157	フェンブコナソール	○	101.7	6.4	7.6	96.1	3.0	7.6	x→○	215	メタミドホス	○	92.3	5.1	8.0	88.6	3.1	4.5	○	
158	フェンブプロトリン	○	100.6	7.6	7.6	92.2	5.6	6.0	○	216	メタラキシル	○	102.6	7.0	8.1	95.8	2.5	6.0	x→○	
159	フェンブプロビモルブ	○	99.5	6.7	5.9	91.3	3.1	8.8	x→○	217	メチオカルブ	○	104.0	7.4	8.5	95.2	2.4	6.1	x→○	
160	ブタクロー	○	99.1	8.1	11.4	94.5	6.4	8.0	x→○	218	メチダチオン	○	101.9	8.0	9.9	95.7	2.2	4.3	x→○	
161	ブタミホス	○	103.8	6.9	7.3	94.8	2.3	4.7	○	219	メトブレン(II)	○	105.5	6.2	8.9	91.9	4.5	11.9	x→○	
162	ブチレート	○	86.4	8.2	13.0	76.6	9.8	12.8	x→○	220	E-メトミノストロピン	○	102.4	6.1	7.3	95.6	1.3	5.0	○	
163	ブピリメート	○	101.9	7.1	8.3	97.8	4.9	5.3	x→○	221	Z-メトミノストロピン	○	103.7	6.7	9.2	96.3	1.5	4.0	○	
164	ブプロフェジン	○	102.1	6.8	7.9	93.8	2.1	5.2	x→○	222	メトラクロー	○	102.6	6.3	7.8	94.6	2.3	5.8	○	
165	ブラムプロップメチル	○	103.1	7.0	9.7	95.1	3.8	6.3	○	223	メビンホス	○	99.4	7.2	8.4	90.7	1.7	6.3	○	
166	フルアクリピリム	○	102.6	4.8	9.4	96.9	3.7	4.6	○	224	メフェナゼット	○	102.0	8.6	7.9	95.7	2.6	3.9	x→○	
167	フルキソナソール	○	110.6	6.4	6.8	104.5	2.2	7.4	○	225	メフェンピルジエチル	○	104.3	8.2	7.6	96.6	4.3	7.2	x→○	
168	フルジオキソニル	○	100.5	9.8	10.5	89.1	22.7	32.7	x	226	メブロコ	○	104.0	6.5	8.4	95.0	2.6	5.9	○	
169	フルシトリン	○	102.8	6.9	9.4	98.2	7.3	9.0	x→○	227	モノクロトホス	○	100.9	7.1	8.7	95.7	1.5	5.0	x→○	
170	フルシラゾール	○	103.5	7.6	7.7	96.1	2.7	5.0	x→○	228	レスメトリン	○	67.8	12.7	9.2	71.6	10.1	11.9	x	
171	フルチアゼットメチル	○	101.7	7.0	7.7	97.2	3.3	5.5	x→○	229	レナシル	○	102.1	5.1	8.7	96.4	3.0	3.9	○	
172	フルトラニル	○	102.6	7.6	7.9	95.5	2.0	6.2	○											
173	フルトリアホール	○	102.5	7.2	8.8	96.1	4.0	5.1	○											
174	フルバリネート	○	119.5	6.9	9.2	117.5	1.9	16.5	x→○											

■ : 目標値を満たしていない