



## 自動前処理装置を用いた食品中残留農薬 一斉分析法の妥当性評価について

株式会社アイスティサイエンス ○谷澤春奈 佐々野僚一  
高知県衛生研究所 中村秋香 高宮真美 鎌倉温子 西山佳央里  
宅間範雄 西森一誠

AiSTI SCIENCE



## 目 的

### ■自動前処理装置を用いた残留農薬一斉分析法の妥当性評価

#### ①ガイドライン(食安発第1115001号)に基づき、本法の妥当性評価を行う

- 真度(回収率)：試料中濃度0.01ppm、0.1ppmの2濃度
- 精度(併行精度、室内精度)：分析者2名が1日2回、3日間分析 または  
分析者3名が1日2回、2日間分析
- 選択性：定量を妨害するピークの有無を確認する
- 定量限界：各農薬0.01ppmのピークが、 $S/N \geq 10$ であることを確認する

#### ②機関で、本法の妥当性評価を行う

- 2機関：アイスティサイエンス、高知県衛生研究所

AiSTI SCIENCE



## 対象農薬

### ●ポジティブリスト制 GC/MS対象農薬:96種

製品名	農薬数	濃度
農薬混合標準液 22	50種	10ppm
農薬混合標準液 34	46種	10ppm

### ●ポジティブリスト制 LC/MS対象農薬:下記混合標準溶液の内84種

製品名	農薬数	濃度
農薬混合標準液 53	29種	10ppm
農薬混合標準液 54	28種	10ppm
農薬混合標準液 58	35種	10ppm
農薬混合標準液 22	50種	10ppm

\*いずれも関東化学社製

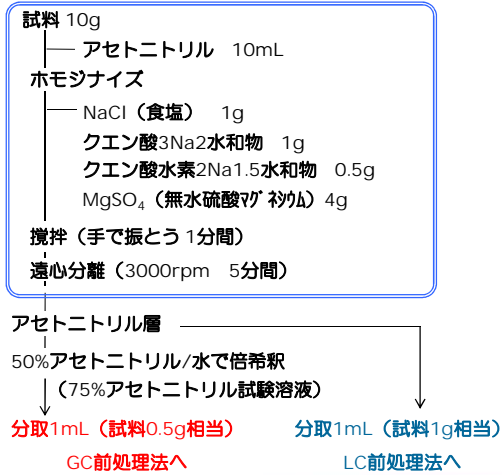
合計 180種

AISTI SCIENCE



## 抽出フロー

### ◎前処理フロー 抽出



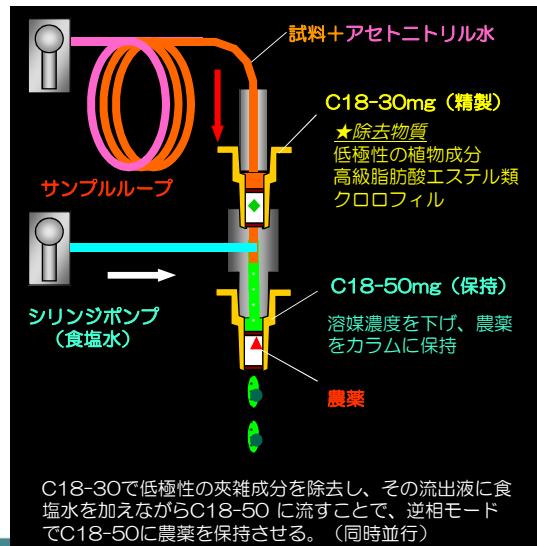
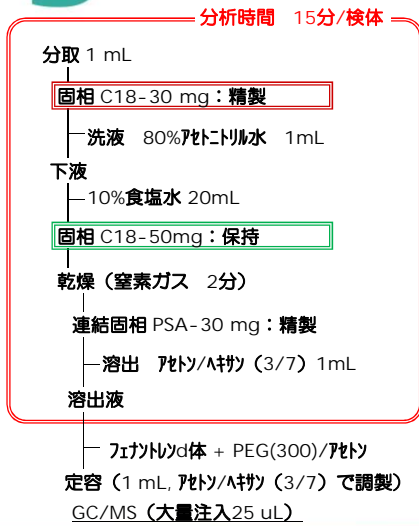
### 抽出



AISTI SCIENCE



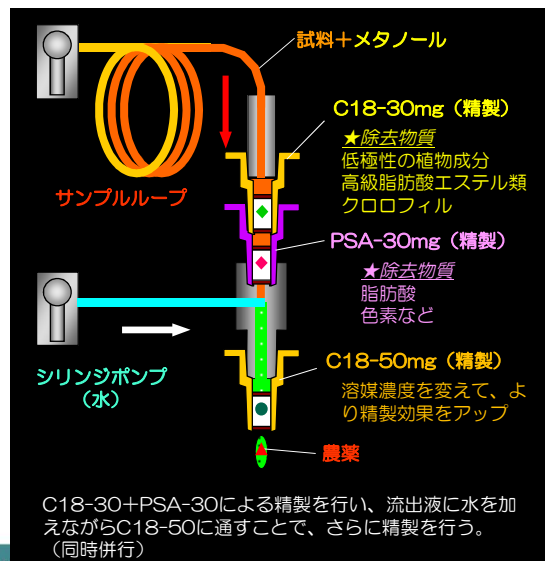
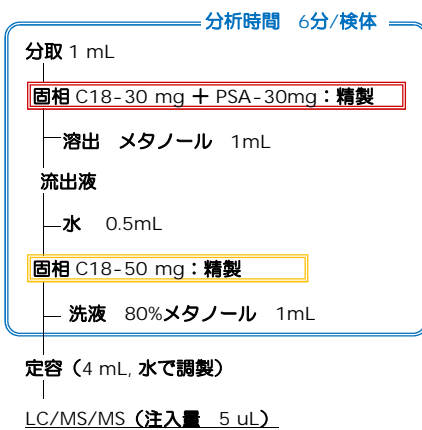
## 自動前処理工程 GC法 精製フロー



AISTI



## 自動前処理工程 LC法 精製フロー



AISTI



## GC/MS測定条件

自動前処理装置  
使用溶媒

**STQ-L200 (AiSTI Science)**

アセトン  
アセトン:ヘキサン (3:7)  
アセトニトリル:水 (80:20)  
水  
食塩水(10%)  
窒素 (圧力 0.6MPa)



乾燥ガス

### GC/MS

PTV Injector

LVI-S200(AiSTI Science); Stomach Insert

Injector Temp.

70°C-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C(38min)

Solvent Purge Time

0.3 min

Auto Sampler

CombiPAL; 50 µL Syringe (AMR)

Injection Volume

25 µL

GC

Agilent 6890N

Column

ENV-5MS, 0.25mm i.d. x 30m, df; 0.25mm

Column Oven Temp.

60°C(4min)-20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-3°C/min-235°C-7°C/min-310°C(8.3min)

MS

JMS-Q1000GC(JEOL)

MS Method

SCAN; 70 - 450 m/z

AiSTI SCIENCE



## LC/MS/MS測定条件

自動前処理装置

**STQ-L200 (AiSTI SCIENCE)**

使用溶媒

アセトン, アセトニトリル,  
80%メタノール/水, メタノール  
超純水 (オルガノ)



LC/MS/MS

**MS : API 3200 system (AB Sciex), Quattro Ultima Pt (Jasco)**

LC : Prominence UFLC(SIMADZU), Alliance 2795 (Waters)

分析カラム

**Waters Atlantis®T3(ODS) T3 2.0\*150mm 3.0µm**

移動相

A : 0.5mM酢酸アンモニウム水溶液, B : 0.5mM酢酸アンモニウム含有メタノール

グラジエント条件

B conc.(%) ; メソッド①②共通

20%(0-1min)→100%(1-17min)→100%(17-23min)→20%(23-30min)

分析時間

30min

流速

0.2mL/min, 注入量 : 5µL

イオン化モード

ESI Positive

測定モード

MRM (Multiple Reaction Monitoring)

AiSTI SCIENCE



## 真度&精度(GC法)

ピーマン:0.01pm

農薬名	AISTI			高知衛研			農薬名	AISTI			高知衛研		
	真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内			真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内	
Acephate	-	-	-	-	-	-	Cyhalothrin-1	104	6	6	95	9	10
Acetamipride	58	-	-	-	-	-	Cyhalothrin-2	101	5	6	94	5	10
Acrinathrin	103	6	7	90	7	9	Cypermethrin-1	93	7	7	85	6	6
Bendiocarb	-	-	-	-	-	-	Cypermethrin-2	93	5	7	101	7	9
Benfuresate	91	11	12	85	4	4	Cypermethrin-3	104	11	12	84	6	7
BHC-alpha	101	4	7	90	6	7	Cypermethrin-4	97	8	9	74	7	7
BHC-beta	98	5	7	91	4	4	Cyproconazole-1	93	8	9	92	5	5
BHC-delta	108	5	6	91	4	4	Cyproconazole-2	103	7	8	102	8	10
BHC-gamma	97	5	6	91	5	5	Deltamethrin	102	6	9	118	4	18
Bitertanol-1	107	5	7	94	3	6	Diazinone	105	4	6	85	4	4
Bitertanol-2	117	6	7	96	4	9	Dichlorfuanid	68	16	16	62	9	21
Butylate	97	4	5	85	5	6	Dichlorvos	-	-	-	-	-	-
Cadusafos	106	5	7	95	5	11	Diethofencarb	93	9	11	92	4	6
Captan	141	-	-	248	17	88	Difenoconazole-1	100	7	8	96	3	4
Captan	50	24	24	129	21	36	Difenoconazole-2	97	5	7	93	3	4
Carbaryl	80	-	-	-	-	-	Dimethipin	-	-	-	78	4	4
Chlorfenvinphos-1	109	7	9	108	2	3	Dimethylvinphos-z	108	6	7	95	3	3
Chlorfenvinphos-2	102	7	9	95	7	8	Edifenphos	121	6	9	114	4	5
Chlorobenzilate	108	5	7	106	4	4	EPN	115	8	8	84	4	7
Chlorpropham	108	6	8	91	4	5	EPTC	106	5	7	90	4	5
Chlorpyrifos	100	5	6	85	6	6	Esprocarb	98	5	6	86	7	8
Cyfluthrin-1	166	-	-	97	33	49	Ethiofencarb	76	24	28	-	-	-
Cyfluthrin-2	97	3	4	89	7	7	Ethoprophos	107	5	7	90	3	3
Cyfluthrin-3	95	9	10	94	18	21	Etrinfos	100	4	7	85	4	4
Cyfluthrin-4	90	10	10	97	6	6	Fenarimol	104	7	8	94	2	5

AISTI SCIENCE



## 真度&精度(GC法)

ピーマン:0.01pm

農薬名	AISTI			高知衛研			農薬名	AISTI			高知衛研		
	真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内			真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内	
Fenitrothion	111	7	9	93	4	4	Methiocarb	148	12	15	101	6	13
Fenobucarb	96	13	14	84	5	5	Metolachlor	109	6	8	92	4	4
Fensulfotthion	104	12	13	95	5	11	Myclobutanil	106	6	7	95	3	3
Fenthion	100	6	7	83	5	6	p,p'-DDD	96	4	5	89	5	6
Fenvalerate-1	102	8	8	82	5	5	p,p'-DDE	84	5	6	81	7	11
Fenvalerate-2	95	5	5	89	14	16	Paclotbutrazol	102	8	8	90	7	8
Flucythrinate-1	101	5	6	91	5	6	Parathion	109	6	8	93	4	4
Flucythrinate-2	102	6	6	92	4	7	Parathion-methyl	99	5	7	95	4	4
Flusilazole	103	5	7	97	4	5	Pendimethalin	109	5	6	97	6	6
Flutolanil	107	6	8	93	4	4	Permethrin-cis	91	6	6	81	5	5
Fluvalinate-1	94	5	5	88	5	8	Permethrin-trans	93	5	6	83	5	5
Fluvalinate-2	94	5	5	88	5	8	Phenthoate	101	4	7	109	2	15
Fosthiazate-1	54	-	-	54	16	18	Phosalone	112	5	6	109	6	7
Fosthiazate-2	62	21	22	63	10	19	Pirimicarb	-	-	-	-	-	-
Halfeprox	85	4	5	81	5	6	Pirimiphos methyl	98	4	6	87	5	5
Imibenconazole	116	33	34	110	4	5	Pretilachlor	107	5	7	94	4	5
Iprodione	114	6	8	110	2	10	Propiconazole-1	93	4	5	111	4	4
Isofenphos	115	6	6	94	5	5	Propiconazole-2	111	5	8	96	3	17
Isofenphos P=O	109	7	8	97	4	5	Prothiophos	90	5	7	85	6	8
Isoprocarbe	50	31	33	52	12	14	Pyraclufos	104	5	7	92	4	4
Lenacil	-	-	-	-	-	-	Pyridaben	97	5	6	88	8	9
Malathion	112	7	8	91	5	5	Pyridenox-1	71	4	5	79	4	4
Mefenacet	110	6	8	98	4	5	Pyridenox-2	90	3	7	82	3	4
Mepronil	103	5	10	100	5	5	Pyrimidifen	107	5	7	100	3	4
Methamidophos	-	-	-	-	-	-	Pyriproxyfen	99	5	6	87	7	7

AISTI SCIENCE



## 真度&精度(GC法)

ピーマン:0.01pm

農薬名	AISTI			高知衛研			農薬名	AISTI			高知衛研		
	真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内			真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内	
Quinolphos	106	5	8	110	6	9	Thenylchlor	95	5	7	105	3	4
Quinomethionate	97	7	7	83	2	4	Thiobencarb	103	5	6	88	4	5
Silafluofen	81	7	8	67	8	9	Thiometon	108	7	7	83	6	7
Tebuconazole	104	6	9	96	2	9	Tolclofos-methyl	93	4	7	85	5	5
Tebuconazole	101	5	6	93	5	5	Triadimenol-1	90	7	8	95	4	8
Tefluthrine	89	6	6	76	6	7	Triadimenol-2	106	10	11	89	5	8
Terbufos	99	4	5	85	6	7	Tricyclazole	87	4	6			

\* - : 回収率50%未満は数値化せず

## 2濃度における真度&精度の分布(GC法)

成分数:114成分

		AISTI			高知衛研		
		0-70	70-120	120以上	0-70	70-120	120以上
0.01 ppm	回収率	13	97	4	15	97	2
	併行精度<25%	3	95	2	5	96	2
	室内精度<30%	3	95	2	5	96	0
0.1 ppm	回収率	14	100	0	17	97	0
	併行精度<15%	0	98	0	7	96	0
	室内精度<20%	0	100	0	7	96	0

AISTI SCIENCE



## 真度&精度(LC法)

ピーマン:0.01pm

農薬名	AISTI			高知衛研			農薬名	AISTI			高知衛研		
	真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内			真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内	
Acephate	92	4	5	56	8	16	Cyflufenamid	88	5	5	92	9	9
Acibenzolar-S-methyl	157	7	25	-	-	-	Cyprodinil	94	6	6	88	8	9
Anilofos	94	5	5	89	7	8	Diallate	94	7	7	92	9	11
Aramite	96	4	5	94	10	11	Diflubenzuron	70	23	23	86	9	9
Azamethiphos	-	-	-	97	10	11	Dimethirimol	76	3	3	72	10	13
Azoxystrobin	86	3	4	90	10	11	DimethomorphE	80	3	4	83	9	12
Bendiocarb	124	3	15	92	11	11	DimethomorphZ	72	3	3	80	9	10
Benzofenap	90	2	2	90	9	9	Diuron	80	4	5	87	9	10
Boscalid	66	4	6	81	8	11	Dymuron	90	4	4	84	9	12
Butafenacil	96	4	5	91	11	11	Epoxiconazole	78	5	5	90	9	9
Carbaryl	92	2	5	81	9	9	Fenamidon	71	5	6	77	11	11
Carbofuran	93	3	4	96	9	10	Fenobcarb	102	4	4	92	11	11
Carpropamid	92	11	11	90	8	9	Fenoxaprop-ethyl	-	-	-	84	8	10
Chloridazon	72	4	5	77	10	10	Fenoxycarb	92	5	5	86	9	9
Chloroxuron	86	3	4	86	10	11	FenpyroximateE	86	3	3	75	10	11
Chromafenozide	83	4	5	88	12	12	FenpyroximateZ	87	3	4	75	10	11
Clofentezine	83	5	6	91	8	9	FerimzoneE_Z	85	3	4	83	9	11
Ciomeprop	89	6	7	88	9	10	Flufenacet	92	4	5	91	11	12
Cloquintocet-mexyl	95	2	2	89	9	9	Flufenoxuron	80	4	5	76	11	12
Clothianidin	92	5	5	93	10	12	Fluridon	80	4	5	89	9	9
Cumyruon	84	4	4	88	9	11	Furametpyr	87	3	3	87	10	13
Cycloate	99	11	11	92	7	8	Furathiocarb	94	4	4	93	9	10

AISTI SCIENCE



## 真度&精度(LC法)

ピーマン:0.01pm

農薬名	AISTI			高知衛研			農薬名	AISTI			高知衛研		
	真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内			真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内		真度(%) 回収率	精度RSD(%) 併行 室内	
Hexythiazox	85	4	5	73	7	9	Phenmedipham	273	4	43	86	8	9
Imazanil	85	4	4	84	11	12	Primicarb	94	2	3	77	9	12
Imidacloprid	122	5	7	94	9	9	Propaquizafop	91	6	6	79	9	10
Indanofan	88	5	6	75	8	11	Pyraclostrobin	94	9	9	93	9	9
Indoxacarb	102	7	7	101	9	9	Pyrazolynate	492	3	47	93	9	9
Iprovalicarb	90	3	3	91	9	9	Pyrifthalid	89	3	3	90	10	11
Isoxaflutole	189	3	30	88	9	9	Quazalofop-ethyl	86	3	3	66	7	15
Lactofen	100	6	7	87	12	13	Simeconazole	77	4	7	82	9	9
Linuron	88	8	8	89	9	10	Spinosyn_A	76	4	4	67	11	12
Mepanipyrim	84	9	9	83	8	11	Spinosyn_D	66	4	5	53	9	12
Methabenzthiazuron	84	2	3	85	10	13	Tebufenozide	112	4	5	97	9	10
Methamidophos	58	4	9	48	8	13	Tebuuthiuron	76	3	4	81	11	12
Methiocarb	88	5	5	85	9	10	Teflubenzuron	88	5	5	97	8	8
Methomyl	113	6	6	99	11	12	Tetrachlorvinphos	80	3	3	94	8	9
Methoxyfenozide	82	2	3	83	11	12	Thiabendazole	83	2	2	82	10	10
Monolinuron	93	4	5	86	8	9	Thiacloprid	91	2	3	90	11	11
Naproanilid	88	5	6	84	9	10	Thiamethoxam	103	4	5	88	10	10
Novalron	86	3	4	87	10	12	Thiodicarb	87	3	8	90	11	12
Oxamyl	112	3	4	102	11	12	Trailoxymid	70	8	11	94	11	12
Oxaziclomefone	94	3	3	93	9	9	Triflumuron	86	4	5	92	8	8
Oxycarboxin	125	3	12	92	11	12	Triticonazole	80	5	6	82	11	12
Pencycuron	88	3	3	88	9	10							

\* - :回収率50%未満は数値化せず

AISTI SCIENCE



## 2濃度における真度&精度の分布(LC法)

成分数:87成分

		AISTI			高知衛研		
		0-70	70-120	120以上	0-70	70-120	120以上
0.01 ppm	回収率	5	75	7	6	81	0
	併行精度<25%	3	75	3	4	81	0
	室内精度<30%	3	75	3	4	81	0
0.1 ppm	回収率	5	78	4	11	76	0
	併行精度<15%	5	78	1	8	76	0
	室内精度<20%	5	78	1	8	76	0

AISTI SCIENCE



## 選択性 & 定量限界

### ■ 選択性

ピーマンの妨害ピークが、定量限界濃度(0.01ppm)に相当するピーク面積値の1/3未満であることを確認する

- GC → キャプタン, カプタホール, シフルトリン-1が× (妨害ピークが1/3以上)
- LC → すべてOK

### ■ 定量限界

各農薬で一律基準値0.01ppmに相当する濃度におけるピークが、 $S/N \geq 10$ であることを確認する

- GC → カプタホールのみ×
- LC → すべてOK

AISTI SCIENCE



## まとめ

自動前処理装置を用いた本法を、2機関(アイスティサイエンス・高知県衛生研究所)でガイドラインに基づき、ピーマンで妥当性評価を行った。

### ■ 真度(回収率), 精度(併行精度・室内精度)について

GC法では、0.01ppmでバリデーションが取れた農薬は、114成分中AISTIで95成分、高知衛研で96成分、0.1ppmではAISTIで98成分、高知衛研で96成分であった。

LC法では、0.01ppmでバリデーションが取れた農薬は、87成分中AISTIで75成分、高知衛研で81成分、0.1ppmではAISTIで78成分、高知衛研で76成分であった。

### ■ 選択性, 定量下限について

LC法は、AISTI・高知衛研ともに測定装置は異なったが、すべてクリアできた。GCで分解性の高いキャプタンやカプタホール、またシフルトリン-1は妨害ピークと重なり、ピーマン中では選択性がとれず分析ができなかったが、それ以外の農薬はすべてクリアできた。

GC法で低回収率であった農薬は、高極性農薬やカルバメート系農薬が多く、これらの農薬はLC法でほとんど分析が可能であった。2機関で妥当性評価を行った結果、GC法・LC法ともに、ほぼ同じ結果が得られ、自動化装置を用いた本法は、分析機関が異なっても精度が取れる方法であることが証明できた。

AISTI SCIENCE