液体クロマトグラフィータンデム質量分析による 水道水中の 140 農薬の一斉分析法の妥当性評価

小 林 憲 弘^{1), ¶} 宮 本 紫 織^{2, 3)} 佐 藤 学⁴⁾
木 下 輝 昭⁵⁾ 高 木 総 吉⁶⁾ 岩 間 紀 知⁷⁾
粕 谷 智 浩⁸⁾ 古 川 浩 司⁹⁾ 堀 池 秀 樹¹⁰⁾
齊 藤 香 織¹¹⁾ 京 野 完 明¹²⁾ 高 原 玲 華¹³⁾
五十嵐 良 明¹⁾

Validation of an Analytical Method of Simultaneous Determination of 140 Agricultural Chemicals in Drinking Water by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)

Norihiro KOBAYASHI^{1), ¶}, Shiori MIYAMOTO^{2, 3)}, Manabu SATO⁴⁾, Teruaki KINOSHITA⁵⁾,
Sokichi TAKAGI⁶⁾, Noritomo IWAMA⁷⁾, Tomohiro KASUYA⁸⁾, Koji FURUKAWA⁹⁾, Hideki HORIIKE¹⁰⁾,
Kaori SAITO¹¹⁾, Yutaka KYONO¹²⁾, Reika TAKAHARA¹³⁾ and Yoshiaki IKARASHI¹⁾

- ¹⁾ Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 3-25-26 Tonomachi, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-9501, Japan
²⁾ Ehime Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, 8-234 Sanban-cho, Matsuyama, Ehime 790-0003, Japan
³⁾ Present Affiliation: Ehime Prefectural, Health and Welfare Department, 4-4-2 Ichiban-cho, Matsuyama, Ehime 790-8570, Japan
⁴⁾ Chemistry Division, Kanagawa Prefectural Institute of Public Health, 1-3-1 Shimomachiya, Chigasaki, Kanagawa 253-0087, Japan
⁵⁾ Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, 3-24-1 Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan
⁶⁾ Division of Hygienic Chemistry, Osaka Institute of Public Health, 1-3-69 Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan
⁷⁾ Gifu Research Center for Public Health, 4-6 Akebono-cho, Gifu-shi, Gifu 500-8148, Japan
⁸⁾ Chiba Pharmaceutical Association, 1-12-11 Chuoko, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0024, Japan
⁹⁾ Mie Prefecture Environmental Conservation Agency, 3258 Ueno, Kawage-cho, Tsu-shi, Mie 510-0304, Japan
¹⁰⁾ Shimadzu Corporation, 380-1 Horiyamashita, Hadano-city, Kanagawa 259-1304, Japan
¹¹⁾ Thermo Fisher Scientific K.K., 3-9 Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-0022, Japan
¹²⁾ Agilent Technologies Japan, Ltd., 9-1 Takakura-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192-8510, Japan
¹³⁾ GL Sciences Inc., 237-2 Sayamagahara, Iruma, Saitama 358-0032, Japan

- 1) 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部 〒210-9501 神奈川県川崎市川崎区殿町 3-25-26
2) 愛媛県立衛生環境研究所 〒790-0003 愛媛県松山市三番町 8 丁目 234
3) (現) 愛媛県 保健福祉部 〒790-8570 愛媛県松山市一番町 4 丁目 4 番地 2
4) 神奈川県衛生研究所理化学部 〒253-0087 神奈川県茅ヶ崎市下町屋 1-3-1
5) 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部 〒169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1
6) 地方独立行政法人大阪健康安全基盤研究所衛生化学部 〒537-0025 大阪府大阪市東成区中道 1-3-69
7) 一般財団法人岐阜県公衆衛生検査センター 〒500-8148 岐阜県岐阜市曙町 4-6
8) 一般財団法人千葉県薬剤師会検査センター 〒260-0024 千葉県千葉市中央区中央港 1-12-11
9) 一般財団法人三重県環境保全事業団 〒510-0304 三重県津市河芸町上野 3258
10) 株式会社島津製作所 〒259-1304 神奈川県秦野市堀山下 380-1
11) サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9
12) アジレント・テクノロジー株式会社 〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
13) ジーエルサイエンス株式会社 〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2
¶ 連絡先: norihiro.kobayashi@nihs.go.jp

Abstract

To expand the liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) analysis method for the simultaneous determination of 140 agricultural chemicals, which was developed in the previous study as an official analytical method of analyzing drinking water in Japan, we have conducted verification tests along with 11 organizations other than the National Institute of Health Sciences to confirm the validity of the analytical method using different apparatus. The validity of the analytical method was evaluated based on the results of the recovery tests performed with two set points, that is, 1/10 of the desired value and 1/100 of the desired value of each agricultural chemical in the Japanese Waterworks Act. For 117 agricultural chemicals, the quantification limits were lower than 1/100 of the desired values of each chemical, and the accuracy (recovery rates) and repeatability of analysis by the majority of the testing organizations satisfied the criteria in the guideline for the validation of the testing method for drinking water provided by the Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan. Therefore, we judged that the simultaneous analytical method that we developed in the present study is applicable to the analysis of the 117 agricultural chemicals in drinking water.

Keywords: Agricultural chemicals; Drinking water; LC/MS/MS; Simultaneous analysis; Validation

1. はじめに

農薬は水質管理目標設定項目に位置付けられており、水道事業体等の水質検査機関は、浄水から検出されるおそれのある農薬を自ら選定し、原則として標準検査方法を用いて各農薬の目標値の1/100まで測定することが求められている¹⁾。しかし、水質検査機関が検出のおそれのある農薬を選定することは非常に困難であることから、検出のおそれによって分類したリストを厚生労働省が公表しているが^{2, 3)}、リストアップされている農薬は200種以上と非常に多く、またそれらの農薬を検査するための標準検査方法は多岐にわたっているため⁴⁾、農薬の水質検査には多大な労力が掛かる。リストアップされている農薬の大部分を簡便かつ一斉に分析可能な方法を標準検査方法として活用できれば、検査労力の削減だけでなく、検査農薬数の増加にも繋がることから、水道水の安全性確保に大きく貢献できる。農薬の一斉分析法に関してはこれまでに多くの研究報告があり、そのうち標準検査方法として使用されている方法としては、食品中の残留農薬検査法等でガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS)、液体クロマトグラフィー質量分析 (LC/MS) あるいは液体クロマトグラフィータンデム質量分析 (LC/MS/MS) を用いた方法が通知されているが⁵⁾、他の媒体で適用されている一斉分析法が水道水のマトリックスにも適用可能かどうか、また、水道水で検査対象となっている農薬を一斉分析可能かどうか明らかにするためには、水道水を用いた検証実験が必要である。

このような観点から著者らは、GC/MSおよびLC/MS/MSを用いた水道水中農薬の一斉分析法を検討するとともに、その分析精度についても評価してきた^{6~17)}、特に、採水した水道水を直接LC/MS/MSで一斉分析を行うことができれば、試料の前処理の時間・コストを削減することができ、高効率に分析が可能である。前報¹⁷⁾で著者らは厚生労働省が対象農薬リスト掲載農薬類、要検討農薬類、その他農薬類、除外農薬類としてリストアップしている農薬およびその異性体・代謝物 (分解物) のうち、標準検査法がない農薬だけでなく、標準検査法では固相抽出による前処理後にガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) や液体クロマトグラフィー質量分析 (LC/MS) で測定する農薬を対象に、水道水を前処理せずにLC/MS/MSによって一斉分析する方法を検討し、一斉分析

条件が確立できた141農薬について、国立医薬品食品衛生研究所 (以下、国立衛研) の水道水 (東京都世田谷区で採水) を用いた添加回収試験を行い、その定量下限や測定精度を明らかにした。しかし、添加に用いる水道水質、カラム・移動相等の分析条件、使用する装置性能の違い等により、農薬によっては試験結果が異なる場合もあると考えられるため、1地点の水道水を用いた1機関による1回のみの試験では、本分析法の実試料への適用可能性を評価するには不十分である。しかし、これらのうちのどの要因が影響を及ぼす可能性があるのかを予測したり明らかにしたりすることは困難であるため、実試料への適用可能性を評価するためには、水質が異なる複数の水を用いて、複数の検査室、検査員、装置等によるバリデーション試験を行うことが必要と考えられる。

そこで本研究では、国立衛研以外の11機関において、各機関の所在地での水道水を用いた添加回収試験を行うことで、本分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するとともに、前報⁸⁾とは異なる装置や分析条件を用いた場合の試験結果についても評価した。

2. 方法

2.1 対象物質

前報⁸⁾で分析条件が最適化できた140農薬を本研究の対象物質とした。前報で検討対象としたテフリトリオン代謝物B (2-クロロ-4-メシル-3-[(テトラヒドロフラン-2-イル)-メトキシ]メチル]安息香酸) は厚生労働省の水質基準逐次改正検討会においてテフリトリオンと同様の毒性を有しないと判断され、水道水質検査の対象とならなかったことから¹⁸⁾、本研究では対象物質から除外した。なお、140農薬の中には、前報⁸⁾での国立衛研での検討において妥当性が確保できなかった農薬も含まれているが、他機関では試験に用いる水道水や試験条件が違うことから、異なる結果が得られる可能性があると考え、本研究の対象物質とした。

本研究の対象農薬には、厚生労働省の「水質管理目標設定項目の検査方法」に掲載されている別添方法5 (固相抽出-GC/MS一斉分析法)、別添方法5の2 (固相抽出-GC/MS一斉分析法)、別添方法18 (固相抽出-LC/MS一斉分析法)、別添方法19 (固相抽出-LC/MS分析法)、別添方法20 (直接注入-LC/MS一斉分析法) の対象となっている129農薬に加え、標準検査方法が設定されてい

表1 本研究の対象農薬

標準検査方法 ^{※1}	農薬名
別添方法5	EPN, EPN オキソン, アトラジン, アニロホス, アラクロール, イソキサチオン, イソキサチオンオキソン, イソフェンホス, イソフェンホスオキソン, イソプロカルブ (MIPC), イソプロチオラン (IPT), イプロベンホス (IBP), エスプロカルブ, エディフェンホス (EDDP), エトフェンブロックス, エトリジアゾール, α -エンドスルファン, β -エンドスルファン, エンドスルフェート, カフェンストロール, クロロニトロフェン (CNP), CNP-アミノ体, クロロピリホス, クロロピリホスオキソン, クロロタロニル (TPN), ジクロロボス (DDVP), ジスルホトン, ジチオビル, シマジン (CAT), ジメタメトリン, ジメトエート, シメトリン, ジメビペレート, ダイアジノン, ダイアジノンオキソン, チオベンカルブ, テニクロール, テルブカルブ (MBPMC), トリクロロホン (DEP), トリフルラリン, トルクロホスメチル, トルクロホスメチルオキソン, ナプロパミド, ピフェノックス, ピペロホス, ピリダフェンチオン, ピリプチカルブ, ピリプロキシフェン, ピロキロン, フェニトロチオン (MEP), MEP オキソン, フェノブカルブ (BPMC), フェントエート (PAP), フサライド, ブタミホス, ブタミホスオキソン, ブプロフェジン, フルトラニル, プレチラクロール, プロシミドン, プロピコナゾール, プロピザミド, プロモブチド, ペンシクロン, ペンディメタリン, ペンフルラリン, マラチオン, マラオキソン, メタラキシル, メチダチオン (DMTP), メチルダイムロン, メフェナセツト, メプロニル, モリネート (74 農薬)
別添方法5の2	ウニコナゾールP, オリサストロビン, カズサホス, キノクラミン (ACN), クロロピリホスメチル, シアノホス (CYAP), ジクロフェンチオン (ECP), (E)-ジメチルビンホス, (Z)-ジメチルビンホス, シンメチリン, パクロブトラゾール, ピラクロホス, ピラゾキシフェン, プタクロール, プロバホス, プロボキシル (PHC), ベンフレセート, ホサロン, ホスチアゼート, メトラクロール (20 農薬)
別添方法5	
別添方法18	イプロジオン, フェンチオン (MPP), MPP オキソン, MPP オキシソンスルホキシド, MPP オキシソンスルホン, MPP スルホキシド, MPP スルホン (7 農薬)
別添方法18	2,4-D (2,4-PA), アシュラム, アゾキシストロビン, カルバリル (NAC), カルプロパミド, カルボフラン, ジウロン (DCMU), シデュロン, ダイムロン, チウラム, チオジカルブ, トリクロビル, トリシクラゾール, ハロスフロメチル, フィプロニル, フラザスフロニル, プロベナゾール, ベノミル ^{※2} , ベンスリド (SAP), ベンスフロメチル, ベンタゾン, メコプロップ (MCP), メソミル (23 農薬)
別添方法19	チオファネートメチル, ベンフラカルブ (2 農薬)
別添方法20	アセフェート, ダラボン (2,2-DPA), ホセチル (3 農薬)
なし	アミトラズ代謝物 ^{※3} , エチプロール, (5Z)-オリサストロビン, テフリルトリオン, フェノキサニル, シベルメトリン, トルフェンピラド, プロパルギット (BPPS), cis-ベルメトリン, trans-ベルメトリン, メタミドホス (11 農薬)

※1: 別添方法5: 固相抽出-GC/MS 一斉分析法, 別添方法5の2: 固相抽出-GC/MS 一斉分析法, 別添方法18: 固相抽出-LC/MS 一斉分析法, 別添方法19: 固相抽出-LC/MS 法, 別添方法20: 直接注入-LC/MS 一斉分析法

※2: 分解物の2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル (MBC) を測定 (ベノミルへの換算は1.52を乗じる)

※3: N-2,4-ジメチルフェニル-N'-メチルホルムアミジン (DMPF)

ない11農薬が含まれる。本研究の対象農薬を表1にまとめた。

2.2 標準品・試薬・溶媒等

対象とした140農薬のうち120農薬の標準品は、和光純薬工業（現：富士フイルム和光純薬）の市販混合標準液（水質-1-2, 水質-2, 水質-3および水質-5）を混合・希釈して使用した。これらの混合標準液に含まれていない α -エンドスルファン, β -エンドスルファン, CNP-アミノ体, カルバリル (NAC), 2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル (MBC), チオファネートメチル, ベンフラカルブ, ホセチル, アセフェート, ダラボン (2, 2-DPA), (5Z)-オリサストロビン, エチプロール, テフリルトリオン, シベルメトリン, トルフェンピラド, フェノキサニル, cis-ベルメトリン, trans-ベルメトリン, メタミドホスおよびアミトラズ代謝物 (N-2,4-ジメチルフェニル-N'-メチルホルムアミジン, DMPF) は、同社の残留農薬試験用あるいは TRM (Traceable Reference Material) 規格の標準品を秤量してアセトニトリルで標準原液を調製し、これを希釈して使用した。ただし、ダラボンおよびホセチル標準品は精製水で、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル (MBC) 標準品はアセトニトリルに溶解しなかったため、メタノールで標準原液を調製した。

2.3 添加回収試験

水道水を用いた添加回収試験は、衛生研究所4機関（愛媛県立衛生環境研究所（愛媛県松山市）、神奈川県衛生研

究所（神奈川県茅ヶ崎市）、大阪健康安全基盤研究所（大阪府大阪市）、東京都健康安全研究センター（東京都新宿区）、登録水質検査機関3機関（岐阜県公衆衛生検査センター（岐阜県岐阜市）、三重県環境保全事業団（三重県津市）、千葉県薬剤師会検査センター（千葉県千葉市））、分析機器メーカー4機関（島津製作所（神奈川県秦野市）、サーモフィッシャーサイエンティフィック（神奈川県横浜市）、アジレント・テクノロジー（東京都八王子市）、ジーエルサイエンス（埼玉県入間市））の合計11機関において実施した。

添加回収試験の方法については、前報⁷⁾で国立衛研において実施した方法と同様であるため、本報ではその概要のみを以下に記載する。

各機関は、水道水 500 mL に対してアスコルビン酸ナトリウム 10 mg を加えてよく攪拌して脱塩素処理を行った後、水道水中の各農薬濃度が 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ の9段階の濃度となるように農薬混合標準液を水道水に添加した試料を各濃度につき5試料ずつ調製した。これを、国立衛研の LC/MS/MS 測定条件を参考に各機関で最適化した LC/MS/MS 測定条件で各試料1回ずつ測定した。また、脱塩素処理後に農薬混合標準液を添加しない水道水試料（以下、水道水ブランク試料と略す）を5つ用意して分析を行うことで、添加した水道水に試験対象農薬が含まれていないかどうか確認するとともに、有意に検出された場合は、水道水添加試料の測定値から水道水ブランク試料の測定値を差し引く

こととした。各農薬について目標値の1/10以下の添加濃度の中で最も高濃度（例えばダラボン（2,2-DPA）の場合は目標値の1/10が $8 \mu\text{g L}^{-1}$ であるため $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ）の添加濃度と、目標値の1/100以下の添加濃度の中で最も高濃度の添加濃度（以下、それぞれ目標値の1/10および目標値の1/100の添加濃度と略す）の2試料の試験結果について解析し、各機関の試験結果の平均値から真度（調製濃度との一致度）を求めるとともに、5試料の試験結果から併行精度（RSD %）を求めた。

検量線標準試料は添加試料と同じく0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ の9段階の濃度で調製し、全ての検量線標準試料を3回以上繰り返し測定した。添加試料中の各農薬の定量にあたっては、全ての検量線標準試料を用いて作成した検量線を使用するのではなく、農薬毎に目標値の1/100と1/10をカバーする範囲の4試料のみの測定結果の平均値を重み付けせずに直線回帰して作成した検量線を使用した。

上記で設定した濃度範囲内における検量線標準試料のピークが定量下限未満であった場合は、検量線の濃度範囲を引き上げることとし、定量下限以上の最も低濃度の検量線標準試料を含む4試料で検量線を作成した。

農薬混合標準液を添加しない標準試料（以下、検量線ブランク試料と略す）も調製して測定し、キャリアオーバー（検査対象物が分析機器の内部に残留し、その後の測定値に影響を与えること）の確認に用いた。各検量線標準試料は低濃度の標準試料から高濃度の標準試料を順番に測定し、最高濃度の標準試料を測定した後に検量線ブランク試料を測定し、キャリアオーバーを評価した。

3. 結果および考察

3.1 各機関が試験に用いた水道水の特徴

各機関が試験に用いた水道水の水源については河川水が最も多く（6機関）、次いで伏流水（3機関）、地下水（2機関）、湖水（1機関）の順であった。浄水処理方法については高度浄水処理（オゾン-活性炭処理）を行っているものもあれば、ろ過、紫外線処理、塩素消毒のみを行っているものまで様々であった。これらの水道水に含まれる有機物の指標として調査あるいは測定した総トリハロメタン、全有機炭素（TOC）はそれぞれ $<0.001\sim0.021$, $0.2\sim0.9 \text{ mg L}^{-1}$ であった。また、無機物の指標として調査あるいは測定した塩化物イオン、硬度、蒸発残留物はそれぞれ $3.6\sim32.4$, $25\sim91$, $71\sim211 \text{ mg L}^{-1}$ と幅広く、国立衛研が試験に用いた東京都世田谷区の水道水よりもマトリックスの多い水道水を用いた機関もあった（表S1）。

なお、残留塩素については、全ての水道水で目標値の 1 mg L^{-1} 以下であった。

3.2 各機関のLC/MS/MS測定条件の比較

各機関のLC/MS/MS測定条件（表S2）の概要を以下に示す。

LCカラムは各機関が農薬分析用として保有しているものを用いたため機関によって様々であるが、いずれの機関も長さ100~150 mm、内径2.0 mmあるいは2.1 mm、粒径 $3 \mu\text{m}$ あるいは $1.8 \mu\text{m}$ のODS（オクタデシルシリル基で表面修飾したシリカゲル）を充填した逆相カラムを使用した。

移動相は全機関が基本的には国立衛研と同じ5 mM 酢酸アンモニウム水溶液と5 mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液を用いたが、機関B, E, F, Gの4機関は軽微な変更を加えて使用した。機関BとEの2機関は0.05%ギ酸添加0.5 mM 酢酸アンモニウム水溶液と0.5 mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液を用いており、移動相Aに低濃度のギ酸を添加し、酢酸アンモニウムの濃度を低く設定した。また、機関Fは5 mM 酢酸アンモニウムとメタノール、機関Gは0.1%ギ酸添加10 mM 酢酸アンモニウム水溶液とメタノールを使用し、移動相Bには酢酸アンモニウムを添加しなかった。

移動相のグラジエント条件も機関によって若干異なったが、いずれの機関も移動相Bの組成を試料注入時に10%（あるいは1%）とし、これを徐々に90~100%まで上昇させて5~10分間保持してから、再び試料注入時の初期条件に戻してカラム内を平衡化して次の試料を測定した。粒径 $3 \mu\text{m}$ のカラムを用いた国立衛研と機関A, D, F, H, I, J, Kの8機関はいずれも51~55分、粒径 $1.8 \mu\text{m}$ のカラムを用いた機関B, C, E, Gの4機関はいずれも20~30分間で1試料を測定した（測定後のカラム平衡化時間含まず）。

試料注入量は、いずれの機関も50 μL か30 μL であったが、機関Dは50 μL 注入に加えて5 μL 注入でも測定を行い、高感度に測定できた農薬は5 μL 注入の測定結果の方を採用した。

測定機器のメーカーは、日本ウォーターズが4機関、サイエックスが3機関、島津製作所とアジレント・テクノロジーが2機関ずつ、サーモフィッシャーサイエンティフィックが1機関であった。LC/MS/MSの場合、装置メーカーによって質量分析計のパラメータ設定が大きく異なるため一概に比較はできないが、各機関で最適化した装置パラメータで測定したところ、各農薬のイオン化方法（ESI ポジティブモードあるいはネガティブモード）は、多くの機関で概ね一致した（表2）。アシュラム、クロロタロニル（TPN）、シアノホス（CYAP）、フサライド、プロシミドン、プロピザミド、ホセチル、エチプロロールについては、1~7機関が前報¹⁷⁾とは異なるイオン化方法を選択して測定した。なお、 α -エンドスルファン、 β -エンドスルファンについては7機関、クロロニトロフェン（CNP）については4機関、クロロタロニル（TPN）、チウラム、ホセチルについては2機関、ジスホトン、(Z)-ジメチルビンホス、(E)-ジメチルビンホス、トリクロピル、トリフルラリン、フサライド、プロシミドン、プロベナゾール、ベンフルラリンについては1機関が、検出器の感度不足あるいは測定条件の最適化ができなかったためピークを検出できず、モニターイオンを設定できなかった（表S3）。

各機関のモニターイオンに関しては、ESI ポジティブモードではプロトン付加分子イオン（ $[\text{M}+\text{H}]^+$ ）、アンモニウムイオン付加分子イオン（ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ）、ナトリウム付加分子イオン（ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ）が、ESI ネガティブモードではプロトン脱離分子イオン（ $[\text{M}-\text{H}]^-$ ）が、主なプリカーサイオンとして選択された。プロダクトイオンに関しては、プリカーサイオンよりも多種（最大で5つ）のモニターイオンが選択された（表2）。

EPN、イソフェンホス、シマジン（CAT）、シメトリ

表2 各農薬のモニターイオンまとめ

#	農薬名	分子式	Exact mass	ポジティブ測定		ネガティブ測定	
				プリカーサイオン (m/z) ^{※1}	プロダクトイオン (m/z) ^{※1}	プリカーサイオン (m/z) ^{※1}	プロダクトイオン (m/z) ^{※1}
1	ダラボン (2,2-DPA)	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₂	142			141 (12)	97 (11), 105 (1)
2	2,4-D (2,4-PA)	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	220			219 (12)	161 (12)
3	EPN	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ PS	323	324 (12)	157 (7), 296 (5)		
4	EPN オキシソ	C ₁₄ H ₁₄ NO ₃ P	307	308 (12)	280 (10), 94 (2)		
5	アシュラム	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	230	231 (4)	156 (4)	229 (6), 231 (2)	197 (5), 156 (1), 133 (1), 92 (1)
6	アセフエート	C ₈ H ₁₀ NO ₂ PS	183	184 (12)	143 (9), 95 (2), 49 (1)		
7	アゾキシストロビン	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403	404 (12)	372 (9), 344 (1), 329 (2)		
8	アトラジン	C ₈ H ₁₁ ClN ₅	215	216 (12)	174 (10), 96 (2)		
9	アニロホス	C ₁₃ H ₁₀ ClNO ₃ PS ₂	367	368 (11)	199 (7), 125 (5)		
10	アラクロール	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269	270 (12)	238 (12)		
11	イソキサチオン	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ PS	313	314 (12)	105 (10), 97 (2)		
12	イソキサチオンオキシソ	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ P	297	298 (12)	242 (10), 270 (2)		
13	イソフェンホス	C ₁₅ H ₁₃ NO ₃ PS	345	346 (7), 368 (3)	245 (4), 267 (3), 217 (2), 287 (1)	344 (2)	256 (2)
14	イソフェンホスオキシソ	C ₁₅ H ₁₂ NO ₃ P	329	330 (12)	229 (6), 201 (6)		
15	イソプロカルブ (MIPC)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193	194 (12)	95 (11), 137 (1)		
16	イソプロチオラン (IPT)	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ S ₂	290	291 (12)	231 (7), 189 (5)		
17	イブプロジオン	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ O ₃	329	330 (12)	245 (9), 288 (2), 243 (1)		
18	イブプロベンホス (IBP)	C ₁₃ H ₁₇ O ₃ PS	288	289 (12)	91 (11), 205 (1)		
19	ウニコナゾール P	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291	292 (12)	70 (11), 125 (1)		
20	エスプロカルブ	C ₁₅ H ₂₂ NOS	265	266 (12)	91 (10), 125 (1), 71 (1)		
21	エディフェンホス (EDDP)	C ₁₄ H ₁₅ O ₃ PS ₂	310	311 (12)	283 (6), 109 (5), 111 (1)		
22	エトフェンブロックス	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	376	394 (12)	177 (9), 107 (2), 359 (1)		
23	エトリジアゾール	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃ S	248	247 (11), 248 (1)	183 (4), 219 (5), 220 (1), 205 (1), 91 (1)		
24	α -エンドスルファン	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃ S	406			419 (4), 405 (1)	287 (4), 341 (1)
25	β -エンドスルファン	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃ S	406			419 (4), 405 (1)	287 (4), 341 (1)
26	エンドスルフェート	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃ S	422			421 (12)	97 (12)
27	オリサストロビン	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ O ₃	391	392 (12)	205 (11), 116 (1)		
28	(5Z)-オリサストロビン	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ O ₃	391	392 (12)	205 (11), 116 (1)		
29	カズサホス	C ₁₀ H ₂₂ PS ₂ O ₂	270	271 (12)	159 (7), 215 (3), 131 (1), 97 (1)		
30	カフェンストール	C ₁₀ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	350	351 (12)	100 (11), 72 (1)		
31	カルバリル (NAC)	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201	202 (12)	145 (9), 117 (2), 127 (1)		
32	カルプロバミド	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ NO	333	334 (10), 336 (2)	139 (10), 103 (2)		
33	カルボフラン	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221	222 (12)	165 (9), 123 (3)		
34	キノクラミン (ACN)	C ₁₀ H ₆ ClNO ₂	207	208 (12)	105 (11), 77 (1)		
35	クロルニトロフェン (CNP)	C ₁₂ H ₈ Cl ₃ NO ₃	319	320 (8)	288 (5), 320 (1), 271 (1), 173 (1)		
36	CNP-アミノ体	C ₁₂ H ₈ Cl ₃ NO	289	288 (10), 290 (2)	93 (11), 66 (1)		
37	クロルビリホス	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ NO ₃ PS	349	350 (11), 352 (1)	198 (7), 97 (4), 200 (1)		
38	クロルビリホスオキシソ	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ NO ₃ P	333	334 (7), 336 (5)	280 (6), 278 (5), 198 (1)		
39	クロルビリホスメチル	C ₇ H ₇ Cl ₂ NO ₃ PS	321	322 (11), 324 (1)	125 (11), 79 (1)		
40	クロロタロニル (TPN)	C ₆ Cl ₄ N ₂	266	265 (1)	105 (1)	245 (9)	175 (7), 217 (1), 182 (1)
41	シアノホス (CYAP)	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS	243	244 (5)	125 (3), 160 (1), 122 (1)	228 (6)	118 (6)
42	ジウロン (DCMU)	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	232	233 (12)	72 (11), 46 (1)		
43	ジクロフェンチオン (ECP)	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ O ₃ PS	314	315 (12)	259 (11), 287 (1)		
44	ジクロルボス (DDVP)	C ₈ H ₇ Cl ₂ O ₃ P	220	221 (12)	109 (10), 79 (2)		
45	ジスルホトン	C ₈ H ₁₀ O ₂ PS ₃	274	275 (11)	89 (9), 247 (1), 125 (1)		
46	ジチオビル	C ₁₃ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₃ S ₂	401	402 (12)	354 (10), 248 (2)		
47	シデュロン ^{※2}	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	232	233 (12)	94 (8), 137 (4)		
48	シマジン (CAT)	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201	202 (12)	96 (4), 124 (3), 68 (3), 104 (2)		
49	ジメタメトリン	C ₁₁ H ₂₁ N ₃ S	255	256 (12)	186 (11), 71 (1)		
50	(Z)-ジメチルビンホス	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ O ₃ P	330	331 (10), 333 (1)	127 (10), 124 (1)		
51	(E)-ジメチルビンホス	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ O ₃ P	330	331 (10), 333 (1)	127 (10), 124 (1)		
52	ジメトエート	C ₈ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229	230 (12)	199 (8), 125 (4)		
53	シメトリン	C ₈ H ₁₅ N ₃ S	213	214 (12)	124 (7), 68 (4), 96 (1)		
54	ジメビレレート	C ₁₃ H ₂₁ NOS	263	264 (9), 286 (3)	146 (6), 168 (3), 119 (3)		
55	シンメチリン	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	274	257 (7), 292 (5)	239 (6), 105 (6)		
56	ダイアジノン	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₃ PS	304	305 (12)	169 (10), 97 (2)		
57	ダイアジノンオキシソ	C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O ₄ P	288	289 (12)	153 (7), 43 (4), 91 (1)		
58	ダイムロン	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	268	269 (12)	151 (9), 91 (3)		
59	チウラム	C ₈ H ₁₂ N ₂ S ₄	240	241 (10)	88 (10)		
60	チオジカルブ	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₃ S ₃	354	355 (9), 377 (3)	88 (9), 64 (3)		
61	チオファネートメチル	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₃ S ₂	342	343 (12)	151 (11), 311 (1)		
62	チオベンカルブ	C ₁₂ H ₁₀ ClNOS	257	258 (12)	125 (11), 89 (1)		
63	テニルクロー	C ₁₀ H ₁₈ ClNO ₃ S	323	324 (12)	127 (11), 59 (1)		
64	テルブカルブ (MBPMC)	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	277	295 (9), 278 (3)	109 (8), 222 (2), 166 (2)		
65	トリクロビル	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃	255			254 (11)	196 (8), 198 (2), 218 (1)
66	トリクロルホン (DEP)	C ₇ H ₆ Cl ₃ O ₃ P	258	259 (6), 257 (6)	109 (9), 187 (3)		
67	トリシクラゾール	C ₈ H ₇ N ₃ S	189	190 (12)	163 (12)		
68	トリフルラリン	C ₁₃ H ₁₇ F ₃ N ₃ O ₄	335	336 (11)	252 (6), 236 (4), 201 (1)		
69	トルクロホスメチル	C ₈ H ₁₁ Cl ₃ O ₃ PS	300	301 (12)	269 (6), 125 (6)		
70	トルクロホスメチルオキシソ	C ₈ H ₁₁ Cl ₃ O ₄ P	284	285 (12)	109 (11), 253 (1)		
71	ナブロバミド	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	271	272 (12)	129 (9), 171 (2), 58 (1)		
72	バクプロトラゾール	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	293	294 (12)	70 (10), 135 (1), 125 (1)		
73	ハロスルフロンメチル	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₃ O ₃ S	434	435 (12)	182 (11), 83 (1)		
74	ビフェノックス	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO ₃	341	359 (9), 342 (3)	310 (11), 342 (1)		
75	ビベロホス	C ₁₄ H ₂₀ NO ₃ PS ₂	353	354 (12)	171 (8), 255 (2), 143 (2)		
76	ビラクロホス	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₃ O ₃ PS	360	361 (12)	257 (10), 138 (2)		
77	ピラゾキシフェン	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₃ O ₃	402	403 (12)	91 (9), 105 (3)		
78	ピリダフェンチオン	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃ PS	340	341 (12)	189 (9), 92 (3)		
79	ピリブチカルブ	C ₁₈ H ₂₂ N ₃ O ₃ S	330	331 (12)	181 (7), 108 (4), 133 (1)		

(continued)

表2 -continued-

#	農薬名	分子式	Exact mass	ポジティブ測定		ネガティブ測定	
				プリカーサイオン (m/z) ^{※1}	プロダクトイオン (m/z) ^{※1}	プリカーサイオン (m/z) ^{※1}	プロダクトイオン (m/z) ^{※1}
80	ビプロキシフェン	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	321	322 (12)	96 (12)		
81	ビロキロン	C ₁₁ H ₁₁ NO	173	174 (12)	117 (7), 132 (5)		
82	フィプロニル	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ N ₂ O ₅ S	436			435 (12)	330 (10), 318 (1), 250 (1)
83	フェントロチオン (MEP)	C ₈ H ₁₂ NO ₂ PS	277	278 (12)	125 (7), 109 (2), 246 (1), 166 (1), 79 (1)		
84	MEP オキシソン	C ₈ H ₁₂ NO ₂ P	261	262 (12)	104 (5), 216 (3), 89 (3), 242 (1)		
85	フェノブカルブ (BPMP)	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207	208 (12)	95 (11), 152 (1)		
86	フェンチオン (MPP)	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278	279 (12)	247 (5), 169 (4), 105 (3)		
87	MPP スルホキシド	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS ₂	294	295 (12)	280 (7), 109 (5)		
88	MPP スルホン	C ₁₀ H ₁₅ O ₅ PS ₂	310	328 (8), 311 (4)	311 (6), 125 (5), 109 (1)		
89	MPP オキシソン	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS	262	263 (12)	231 (12)		
90	MPP オキシソンスルホキシド	C ₁₀ H ₁₅ O ₅ PS	278	279 (12)	264 (8), 104 (4)		
91	MPP オキシソンスルホン	C ₁₀ H ₁₅ O ₆ PS	294	295 (7), 312 (5)	217 (8), 295 (4)		
92	フェントエート (PAP)	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ PS ₂	320	321 (12)	247 (5), 79 (4), 135 (3)		
93	フサライド	C ₈ H ₈ Cl ₄ O ₂	272	273 (2), 271 (1), 270 (1)	243 (1), 182 (1), 142 (1), 119 (1)	271 (3), 269 (3), 215 (1)	243 (3), 241 (3), 35 (1)
94	ブタクロール	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311	312 (12)	238 (10), 252 (1), 57 (1)		
95	ブタミホス	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₄ PS	332	333 (12)	180 (10), 96 (2)		
96	ブタミホスオキシソン	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ O ₅ P	316	317 (12)	244 (11), 216 (1)		
97	プロロフェジン	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₅ S	305	306 (12)	201 (10), 75 (1), 57 (1)		
98	フラザスルフロン	C ₁₃ H ₁₄ F ₂ N ₄ O ₅ S	407	408 (12)	182 (12)		
99	フルトラニル	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₂	323	324 (12)	262 (8), 242 (2), 65 (2)		
100	プレチラクロール	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311	312 (12)	252 (9), 176 (2), 57 (1)		
101	プロシミドン	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	283	284 (4), 285 (1)	256 (4), 127 (1)	314 (4), 316 (1), 300 (1)	282 (4), 256 (1), 160 (1)
102	プロバホス	C ₁₅ H ₂₁ O ₄ PS	304	305 (12)	221 (12)		
103	プロピコナゾール ^{※2}	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	341	342 (12)	159 (8), 69 (4)		
104	プロピザミド	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	255	256 (3), 258 (1)	190 (2), 192 (1), 173 (1)	254 (8)	228 (8)
105	プロベナゾール	C ₁₀ H ₉ NO ₃ S	223	241 (11)	41 (6), 224 (4), 39 (1)		
106	プロボキスル (PHC)	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209	210 (12)	111 (12)		
107	プロモブチド	C ₁₅ H ₂₂ BrNO	311	312 (7), 314 (5)	196 (5), 194 (5), 91 (2)		
108	ベノミル分解物 ^{※3}	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191	192 (12)	160 (10), 132 (1), 85 (1)		
109	ベンシクロン	C ₁₀ H ₂₁ ClN ₂ O	328	329 (12)	125 (11), 218 (1)		
110	ベンスリド (SAP)	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄ PS ₃	397	398 (12)	314 (6), 158 (6)		
111	ベンスルフロンメチル	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	410	411 (12)	149 (11), 182 (1)		
112	ベンタゾン	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	240			239 (12)	132 (12)
113	ベンディメタリン	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄	281	282 (12)	212 (11), 194 (1)		
114	ベンフラカルブ	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅ S	410	411 (12)	195 (9), 252 (2), 190 (1)		
115	ベンフルラリン	C ₁₉ H ₁₆ F ₃ N ₂ O ₄	335	336 (11)	220 (6), 280 (2), 236 (2), 200 (1)		
116	ベンフレセート	C ₁₂ H ₁₆ O ₆ S	256	274 (11), 257 (1)	163 (8), 18 (4)		
117	ホサロン	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₂ PS ₂	367	368 (12)	182 (12)		
118	ホスチアゼート	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS ₂	283	284 (12)	104 (7), 228 (5)		
119	ホセチル	C ₈ H ₁₈ AlO ₃ P ₃	354	373 (1)	267 (1)	109 (9)	81 (9)
120	マラチオン	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330	331 (8), 348 (4)	127 (6), 99 (4), 331 (2)		
121	マラオキシソン	C ₁₀ H ₁₉ O ₇ PS	314	315 (12)	127 (6), 99 (6)		
122	メコブロップ (MCP)	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214			213 (12)	141 (11), 71 (1)
123	メソミル	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162	163 (11), 185 (1)	88 (9), 106 (2), 128 (1)		
124	メタラキシル	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279	280 (12)	220 (8), 192 (4)		
125	メチダチオン (DMTP)	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	302	303 (8), 320 (4)	145 (9), 85 (3)		
126	メチルダイムロン	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	268	269 (12)	151 (8), 134 (4)		
127	メトラクロール	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283	284 (12)	252 (11), 176 (1)		
128	メフェナセツ	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	298	299 (12)	148 (9), 120 (3)		
129	メブロニル	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	269	270 (12)	119 (7), 228 (3), 91 (2)		
130	モリネート	C ₉ H ₁₇ NOS	187	188 (12)	126 (6), 55 (6)		
131	アミトラズ代謝物 ^{※4}	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	162	163 (12)	107 (5), 106 (4), 122 (2), 117 (1)		
132	エチプロール	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ N ₂ O ₅ S	396	397 (6), 395 (1)	351 (3), 255 (3), 330 (1)	395 (5)	330 (5)
133	シベルメトリン ^{※2}	C ₂₁ H ₂₉ Cl ₂ NO ₃	415	433 (10), 416 (2)	191 (10), 416 (2)		
134	テフリルトリオソ	C ₂₀ H ₂₉ ClO ₇ S	442	460 (6), 443 (6)	443 (4), 262 (4), 341 (3), 85 (1)		
135	トルフェンピラド	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	383	384 (7), 385 (5)	197 (12)		
136	フェノキサニル ^{※2}	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₂ O ₂	328	329 (12)	302 (11), 86 (1)		
137	プロバルギット (BPSP)	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S	350	368 (12)	231 (11), 175 (1)		
138	cis-ベルメトリン	C ₂₁ H ₂₉ Cl ₂ O ₃	390	408 (12)	183 (10), 355 (2)		
139	trans-ベルメトリン	C ₂₁ H ₂₉ Cl ₂ O ₃	390	408 (12)	183 (10), 355 (2)		
140	メタミドホス	C ₂ H ₅ NO ₂ PS	141	142 (12)	94 (12)		

※1: 括弧内の数字はそのモニターイオンを採用した機関数を示す

※2: 2本 (あるいは3本) のピーク面積を合計

※3: 2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル (MBC)

※4: *N*-2,4-ジメチルフェニル-*N'*-メチルホルムアミジン (DMPF)

ン, ジメピペレート, チオジカルブ, MPP オキシソンスルホン, プロベナゾール, プロモブチド, ベンフレセート, マラチオン, メチダチオン (DMTP), アミトラズ代謝物, トルフェンピラドの14農薬は, 国立衛研が選択したモニターイオンと, 最も多くの機関が選択したモニターイオンが異なったが, 多くの農薬では各機関が選択したモニターイオンは一致していた (表 S3)。国立衛研と同一の機種 (LCMS-8050, 島津製作所) を用いて分析条件

を最適化した機関 A が選択したモニターイオンは, 国立衛研と全て一致していたことから, 機種によって感度が最大となるプリカーサイオンおよびプロダクトイオンが若干異なるものと考えられる。

各農薬の標準品を測定した結果, 多くの機関では, シデュロン, プロピコナゾール, シベルメトリン, フェノキサニルの4農薬はそれぞれピークが2本に分離した (機関 K のみ, シベルメトリンのピークが3本に分かれた)。

シデュロン、プロピコナゾール、フェノキサニルは2種の異性体、シベルメトリンは8種の異性体があり、今回使用した和光純薬の標準品はいずれも異性体混合物であり、個々の異性体の濃度が不明であることから、これらの農薬については、2本（あるいは3本）のピーク面積を合計して濃度を算出した。全体的な傾向として、粒径3 μm のカラムを用いて1試料を約60分で測定した機関はこれらの農薬のピークが複数に分かれたが、粒径1.8 μm のカラムを用いて1試料を約30分で測定した機関は、これらの農薬のピークが分離しなかった（表S4）。

3.3 各機関の試験結果の真度および併行精度の評価

いずれの機関の測定でも、136農薬については水道水ブランク試料からピークが検出されなかった。また、これらの農薬については、キャリアオーバー確認用の検量線ブランク試料からもピークが検出されず、添加試料および検量線標準試料の測定によるキャリアオーバーはみられなかった。ジチオピル、フィプロニル、ブプロフェジン、プロパルギット（BPPS）の4農薬については、国立衛研を含む一部の機関では水道水ブランク試料からピークが検出されたが、検量線ブランク試料からも同程度の面積のピークが検出されたことから、添加を行った水道水にこれらの農薬が含まれているのではなく、添加試料および検量線標準試料の繰り返し測定によるキャリアオーバーであると判断し、添加試料の測定結果から水道水ブランク試料の測定結果を差し引く等の処理は行わなかった。

各農薬の目標値の1/10および1/100の添加濃度における、各機関の試験結果の真度および併行精度をそれぞれ表S5および表S6に示す。水道水質検査方法の妥当性の評価方法に関しては、厚生労働省から「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」（以下、ガイドライン）¹⁹⁾が発出されている。ガイドラインでは、水道水を用いた添加回収試験を行い、5個以上の試料の試験結果の平均値から真度を、自由度4以上の試験結果から併行精度と室内精度（標準検査方法を新たに検査室へ導入する場合等は省略可）を算出し、それぞれの目標を満たすことを確認することとなっている。農薬の場合、真度は70～130%、併行精度は $\leq 30\%$ 、室内精度は $\leq 35\%$ が目標として示されている。本研究では各機関が5併行で実施した試験結果から各機関の真度（試料数5）と併行精度（自由度4）を算出できるため、これらの2項目について評価した。

目標値の1/10の添加濃度においては、各機関115～130農薬がガイドラインの真度の目標を、116～132農薬が併行精度の目標を満たした。目標値の1/100の添加濃度においては、各機関93～121農薬がガイドラインの真度の目標を、97～127農薬が併行精度の目標を満たした。

目標値の1/10の添加濃度では各機関5～23農薬、目標値の1/100の添加濃度では9～43農薬が検出器の感度不足によりピークが検出できなかった。

検出器の感度不足によりピークが検出できなかった農薬を除くと、ガイドラインの真度の目標を満たさなかった農薬は、目標値の1/10の添加濃度では各機関1～17農薬、目標値の1/100の添加濃度では各機関3～27農薬であったのに対し、併行精度の目標を満たさなかった農薬は目標値の1/10の添加濃度では各機関0～8農薬、目標

値の1/100の添加濃度では各機関0～12農薬であり、併行精度よりも真度の目標を満たさない農薬が多かった。この原因としては、装置の感度変動等によって測定結果がばらつく農薬よりも、後述するように水中での分解と考えられる試験中の濃度減少によって真度が低い農薬が多いためであった。

幾つかの農薬については装置感度の差がみられたものの、各機関の試験結果は概ね類似しており、国立衛研において各農薬の目標値の1/10と1/100の両方の添加濃度においてガイドラインの真度および併行精度の目標を満たした119農薬のうち、イソフェンホス、シアノホス（CYAP）、トリフルラリンおよびアミトラズ代謝物の4農薬を除く115農薬は、他機関においても同様に目標を満たしており、過半数（ ≥ 7 ）の機関がガイドラインの真度および併行精度の両方の目標を満たした。上記の4農薬は一部の機関で目標値の1/100の添加濃度でピークが検出されなかった。

一方、国立衛研では、目標値の1/100の添加濃度においてフェンチオン（MPP）はピークが検出されず、ベンスルフロメチルは真度が低くガイドラインの目標を満たさなかったが、これら2農薬は今回の試験では、過半数の機関がガイドラインの目標を満たした。フェンチオン（MPP）については国立衛研と同一装置および同一条件で測定を行った機関Aでは目標値の1/100においても定量可能であったことから、装置の使用状況や検出器等の汚れによる装置状態の違いによって感度に違いが生じたものと思われる。ベンスルフロメチルについては前報¹⁷⁾での検討ではアスコルビン酸ナトリウムで脱塩素処理した場合にピーク強度が大きく低下したことから、アスコルビン酸ナトリウムとの反応によって分解すると考察したが、今回の試験ではピーク強度の低下が見られたのは機関B、D、Hの3機関のみであった。同量の脱塩素処理剤を添加していても、各機関が用いた水道水に含まれるマトリックスや残留塩素の量によって異なる結果が得られたものと考えられる。

3.4 各農薬の妥当性評価のまとめ

各添加濃度の試験において、ガイドラインの真度および併行精度の両方の目標を満たした機関の数について表3にまとめた（各機関の試験結果の妥当性評価結果については表S7にまとめた）。

48農薬は目標値の1/10と1/100の両方の添加濃度において、全12機関がガイドラインの真度・併行精度の両方の目標を満たした（表3において総合評価Aの農薬）。また、69農薬は目標値の1/10と1/100の両方の添加濃度において、全12機関はガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかったが、過半数（ ≥ 7 ）の機関が目標を満たした（表3において総合評価Bの農薬）。これらを合わせた117農薬については、本分析法によって各農薬の目標値の1/100以下の濃度まで十分な精度で分析できることが示された。

残りの23農薬のうち、アシエラム、イソフェンホス、イプロジオン、エトリジアゾール、シアノホス（CYAP）、ジクロルボス（DDVP）、ジスルホトン、トリクロピル、トリフルラリン、フェニトロチオン（MEP）、フラザスルフロメチル、ベンフルラリン、モリネート、アミトラズ代謝物の14農薬は、目標値の1/10と1/100の両方の添加

表3 各農薬の妥当性評価のまとめ

#	農薬名	目標値の 1/10 の添加濃度				目標値の 1/100 の添加濃度				総合評価
		○	×	N.D.	評価	○	×	N.D.	評価	
1	ダラボン (2,2-DPA)	9	2	1	b	9	2	1	b	B
2	2,4-D (2,4-PA)	12	0	0	a	11	0	1	b	B
3	EPN	10	1	1	b	8	3	1	b	B
4	EPN オキシソン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
5	アシュラム	6	5	1	c	5	6	1	c	C
6	アセフェート	12	0	0	a	11	1	0	b	B
7	アゾキシストロビン	11	1	0	b	12	0	0	a	B
8	アトラジン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
9	アニロホス	12	0	0	a	11	1	0	b	B
10	アラクロール	12	0	0	a	12	0	0	a	A
11	イソキサチオン	11	1	0	b	11	1	0	b	B
12	イソキサチオンオキシソン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
13	イソフェンホス	10	0	2	b	6	2	4	c	C
14	イソフェンホスオキシソン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
15	イソプロカルブ (MIPC)	12	0	0	a	12	0	0	a	A
16	イソプロチオラン (IPT)	10	2	0	b	12	0	0	a	B
17	イブロジオン	7	5	0	b	4	7	1	c	C
18	イブロベンホス (IBP)	12	0	0	a	12	0	0	a	A
19	ウニコナゾール P	12	0	0	a	12	0	0	a	A
20	エスプロカルブ	11	1	0	b	12	0	0	a	B
21	エディフェンホス (EDDP)	10	2	0	b	9	3	0	b	B
22	エトフェンブロックス	12	0	0	a	11	1	0	b	B
23	エトリジアゾール	8	2	2	b	5	2	5	c	C
24	α -エンドスルファン	0	1	11	e	0	0	12	e	E
25	β -エンドスルファン	0	1	11	e	0	0	12	e	E
26	エンドスルフェート	12	0	0	a	11	1	0	b	B
27	オリサストロビン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
28	(5Z)-オリサストロビン	11	0	1	b	11	0	1	b	B
29	カズサホス	12	0	0	a	9	2	1	b	B
30	カフェンストロール	10	2	0	b	7	4	1	b	B
31	カルバリル (NAC)	11	1	0	b	10	1	1	b	B
32	カルプロバミド	12	0	0	a	12	0	0	a	A
33	カルボフラン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
34	キノクラミン (ACN)	12	0	0	a	10	1	1	b	B
35	クロロニトロフェン (CNP)	1	0	11	d	0	0	12	e	E
36	CNP-アミノ体	1	1	10	d	0	1	11	e	E
37	クロルピリホス	11	1	0	b	10	0	2	b	B
38	クロルピリホスオキシソン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
39	クロルピリホスメチル	11	1	0	b	10	2	0	b	B
40	クロロタロニル (TPN)	6	2	4	c	1	3	8	d	D
41	シアノホス (CYAP)	9	1	2	b	5	2	5	c	C
42	ジウロン (DCMU)	12	0	0	a	12	0	0	a	A
43	ジクロフェンチオン (ECP)	11	1	0	b	9	2	1	b	B
44	ジクロロボス (DDVP)	10	2	0	b	4	1	7	c	C
45	ジスルホトン	6	2	4	c	2	3	7	c	C
46	ジチオピル	11	1	0	b	8	3	1	b	B
47	シデュロン ^{*1}	12	0	0	a	12	0	0	a	A
48	シマジン (CAT)	12	0	0	a	11	1	0	b	B
49	ジメタメトリン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
50	(Z)-ジメチルビンホス	11	0	1	b	11	0	1	b	B
51	(E)-ジメチルビンホス	10	0	2	b	10	0	2	b	B
52	ジメトエート	11	1	0	b	12	0	0	a	B
53	シメトリン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
54	ジメピペレート	12	0	0	a	9	2	1	b	B
55	シンメチリン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
56	ダイアジノン	12	0	0	a	11	0	1	b	B
57	ダイアジノンオキシソン	12	0	0	a	10	2	0	b	B
58	ダイムロン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
59	チウラム	0	1	11	e	0	1	11	e	E
60	チオジカルブ	9	2	1	b	10	1	1	b	B
61	チオファネートメチル	4	7	1	c	1	9	2	d	D
62	チオベンカルブ	12	0	0	a	12	0	0	a	A
63	テニルクロール	12	0	0	a	12	0	0	a	A

(continued)

表3 -continued-

#	農薬名	目標値の1/10の添加濃度				目標値の1/100の添加濃度				総合評価
		○	×	N.D.	評価	○	×	N.D.	評価	
64	テルブカルブ (MBPMC)	12	0	0	a	12	0	0	a	A
65	トリクロピル	8	2	2	b	3	3	6	c	C
66	トリクロロホン (DEP)	8	2	2	b	8	2	2	b	B
67	トリシクラゾール	12	0	0	a	12	0	0	a	A
68	トリフルラリン	7	2	3	b	2	2	8	c	C
69	トルクロホスメチル	12	0	0	a	12	0	0	a	A
70	トルクロホスメチルオキソン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
71	ナプロバミド	12	0	0	a	12	0	0	a	A
72	パクロブトラゾール	12	0	0	a	12	0	0	a	A
73	ハロスルフロンメチル	12	0	0	a	12	0	0	a	A
74	ビフェノックス	12	0	0	a	12	0	0	a	A
75	ビペロホス	12	0	0	a	8	2	2	b	B
76	ピラクロホス	11	1	0	b	11	1	0	b	B
77	ピラジキシフェン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
78	ピリダフェンチオン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
79	ピリプチカルブ	12	0	0	a	12	0	0	a	A
80	ピリプロキシフェン	11	1	0	b	11	1	0	b	B
81	ピロキロン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
82	フィプロニル	12	0	0	a	8	2	2	b	B
83	フェントロチオン (MEP)	9	1	2	b	4	1	7	c	C
84	MEP オキソン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
85	フェノブカルブ (BPMC)	12	0	0	a	12	0	0	a	A
86	フェンチオン (MPP)	11	1	0	b	8	1	3	b	B
87	MPP スルホキシド	12	0	0	a	12	0	0	a	A
88	MPP スルホン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
89	MPP オキソン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
90	MPP オキシンスルホキシド	12	0	0	a	12	0	0	a	A
91	MPP オキシンスルホン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
92	フェントエート (PAP)	11	1	0	b	11	1	0	b	B
93	フサライド	8	2	2	b	7	2	3	b	B
94	ブタクロール	12	0	0	a	12	0	0	a	A
95	ブタミホス	12	0	0	a	12	0	0	a	A
96	ブタミホスオキソン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
97	ブプロフェジン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
98	フラザスルフロン	7	4	1	b	5	4	3	c	C
99	フルトラニル	12	0	0	a	12	0	0	a	A
100	ブレチラクロール	12	0	0	a	12	0	0	a	A
101	プロシミドン	10	1	1	b	9	1	2	b	B
102	プロバホス	12	0	0	a	9	2	1	b	B
103	プロピコナゾール ^{*1}	12	0	0	a	12	0	0	a	A
104	プロピザミド	11	1	0	b	11	0	1	b	B
105	プロベナゾール	0	2	10	e	0	1	11	e	E
106	プロボキスル (PHC)	11	0	1	b	11	0	1	b	B
107	プロモブチド	12	0	0	a	12	0	0	a	A
108	ベノミル分解物 ^{*2}	12	0	0	a	10	2	0	b	B
109	ベンシクロン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
110	ベンスリド (SAP)	12	0	0	a	12	0	0	a	A
111	ベンスルフロンメチル	12	0	0	a	8	2	2	b	B
112	ベнтаゾン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
113	ベンディメタリン	10	2	0	b	11	1	0	b	B
114	ベンフラカルブ	11	1	0	b	11	1	0	b	B
115	ベンフルラリン	5	1	6	c	3	2	7	c	C
116	ベンフレセート	11	1	0	b	8	1	3	b	B
117	ホサロン	12	0	0	a	11	1	0	b	B
118	ホスチアゼート	12	0	0	b	11	1	0	b	B
119	ホセチル	1	8	3	d	3	6	3	c	D
120	マラチオン	11	1	0	b	11	1	0	b	B
121	マラオキソン	10	2	0	b	10	2	0	b	B
122	メコプロップ (MCP)	12	0	0	a	11	1	0	b	B
123	メソミル	12	0	0	a	12	0	0	a	A
124	メタラキシル	12	0	0	a	12	0	0	a	A
125	メチダチオン (DMTP)	11	1	0	b	11	0	1	b	B
126	メチルダイムロン	12	0	0	a	12	0	0	a	A

(continued)

表3 -continued-

#	農薬名	目標値の 1/10 の添加濃度				目標値の 1/100 の添加濃度				総合評価
		○	×	N.D.	評価	○	×	N.D.	評価	
127	メトラクロール	12	0	0	a	12	0	0	a	A
128	メフェナセツ	12	0	0	a	12	0	0	a	A
129	メブロン	12	0	0	a	12	0	0	a	A
130	モリネート	10	1	1	b	5	1	6	c	C
131	アミトラズ代謝物 ^{※3}	6	4	2	c	6	4	2	c	C
132	エチプロール	12	0	0	a	12	0	0	a	A
133	シベルメトリン ^{※1}	10	1	1	b	9	2	1	b	B
134	テフリルトリオン	12	0	0	a	9	3	0	b	B
135	トルフェンピラド	12	0	0	a	11	1	0	b	B
136	フェノキサニル ^{※1}	12	0	0	a	12	0	0	a	A
137	プロパルギット (BPPS)	10	1	1	b	8	3	1	b	B
138	cis-ベルメトリン	10	1	1	b	9	2	1	b	B
139	trans-ベルメトリン	10	1	1	b	9	2	1	b	B
140	メタミドホス	11	1	0	b	10	2	0	b	B
a (あるいは A) の数		79				52				48
b (あるいは B) の数		48				65				69
c (あるいは C) の数		6				15				14
d (あるいは D) の数		3				2				3
e (あるいは E) の数		4				6				6

※1: 2本 (あるいは3本) のピーク面積を合計

※2: 2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル (MBC)

※3: *N*-2,4-ジメチルフェニル-*N'*-メチルホルムアミジン (DMPF)

○: ガイドラインの真度 (70~130%) および併行精度 (≤30%) の目標を満たした機関数

×: ガイドラインの真度 (70~130%) あるいは併行精度 (≤30%) の目標を満たさなかった機関数

N.D.: 不検出あるいは定量下限未満であった機関数

a: 全12機関がガイドラインの真度および併行精度の目標を満たした農薬

b: 全12機関はガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかったが、過半数 (≥7) の機関が目標を満たした農薬

c: 過半数 (≥7) の機関はガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかったが、複数 (≥2) の機関が目標を満たした農薬

d: 1機関しかガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかった農薬

e: 1機関もガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかった農薬

A: 目標値の1/10および1/100の両方の添加濃度において、全12機関がガイドラインの真度および併行精度の目標を満たした農薬

B: 目標値の1/10および1/100の両方の添加濃度において、全12機関はガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかったが、過半数 (≥7) の機関が目標を満たした農薬

C: 目標値の1/10および1/100の両方の添加濃度において、過半数 (≥7) の機関はガイドラインの真度・併行精度の両方の目標を満たさなかったが、複数 (≥2) の機関が目標を満たした農薬

D: 目標値の1/10と1/100のいずれかの添加濃度において、1機関しかガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかった農薬

E: 目標値の1/10と1/100のいずれかの添加濃度において、1機関もガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかった農薬

濃度において過半数 (≥7) の機関がガイドラインの真度・併行精度の両方の目標を満たさなかったが、複数 (≥2) の機関が目標を満たした (表3において総合評価Cの農薬)。クロロタロニル (TPN)、チオファネートメチル、ホセチルの3農薬は、目標値の1/10と1/100のいずれかの添加濃度において、1機関しかガイドラインの真度および併行精度の目標を満たさなかった (表3における総合評価Dの農薬)。これら17農薬については、本分析法により分析可能ではあるが、十分な精度を確保できない可能性が高いと考えられる。このうち、イソフェンホス、エトリジアゾール、クロロタロニル (TPN)、シアノホス (CYAP)、ジクロロボス (DDVP)、ジスルホトン、トリクロピル、トリフルラリン、フェニトロチオン (MEP)、ベンフルラリン、モリネートの11農薬は感度が低く、目標値の1/10の添加濃度では精度よく分析できているものの、目標値の1/100の添加濃度ではピークが検出できない、あるいは定量下限未満となった機関が多く存在した。上記の11農薬のうちトリクロピル以外の10農薬については、固相抽出により500倍濃縮した後にGC/MSにより測定する標準検査方法 (別添方法5) が、トリクロピルについては固相抽出により500倍濃縮した後にLC/MSにより測定する標準検査方法 (別添方法18)

が通知されていることから⁴⁾、これらの11農薬を目標値の1/100まで測定するためには、固相抽出による濃縮操作を行った後に、GC/MSまたはLC/MS (あるいはLC/MS/MS) により測定する必要があると考えられる。

イプロジオンおよびアミトラズ代謝物は、水中での分解と思われる経時的なピーク強度の低下によって良好な精度が得られない機関が多く存在した。イプロジオンは前報¹⁷⁾において試験溶液中でイプロジオンが加水分解してイソプロピル基とジクロロフェニル基が入れ替わった代謝物 (*N*-(3,5-ジクロロフェニル)-3-イソプロピル-2,4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド) に変換されることが示唆されたことから、水道水質検査においても食品中の残留農薬検査^{20, 21)}と同様にイプロジオン原体とイプロジオン代謝物の両方を測定し、合算して評価する必要があると考えられる。

アミトラズ代謝物については、水中でさらに *N*-2,4-ジメチルフェニルホルムアミド (DMF) に分解されることが報告されていることから²²⁾、本研究においても試験中にDMFに分解したため、良好な試験結果が得られなかった可能性がある。水道水中のアミトラズを精度よく測定するには、DMPFだけでなくDMFを測定する必要があると考えられる。

アシュラム、チオファネートメチル、フラザスルフロ
ンおよびホセチルの4農薬は、多くの機関で真度が低い
結果となった。このうち、フラザスルフロンはチオ硫酸
ナトリウムで脱塩素処理した場合には良好な精度が得ら
れていることから¹⁷⁾、アスコルビン酸ナトリウムで分解
したのと考えられるが、他の3農薬の真度が低い原因
は不明であった。

α -エンドスルファン、 β -エンドスルファン、クロル
ニトロフェン (CNP)、CNP-アミノ体、チウラム、プロ
ペナゾールの6農薬は、目標値の1/10と1/100のいづれ
かの添加濃度においてガイドラインの真度および併行精
度の目標を満たした機関はなかった(表3における総合
評価Eの農薬)。

これらのうち α -エンドスルファン、 β -エンドスル
ファン、クロルニトロフェン (CNP)、CNP-アミノ体の4
農薬は、いづれの機関においても感度が弱く、ほとん
どの機関は目標値の1/10の添加濃度においてもピークを
検出することができなかった。これら4農薬については、
本分析法を用いて水質検査に適用することは適切では
ないと考えられる。これら4農薬はいずれも、固相抽出に
より500倍濃縮した後にGC/MSにより測定する標準検
査方法(別添方法5)が通知されていることから、GC/
MS等により測定する方が適切であると考えられる。

チウラムおよびプロペナゾールは、水中光分解半減期
が数時間と非常に短く^{23, 24)}、前報での国立衛研での検討¹⁷⁾
と同様に、他の11機関全てにおいて水中での分解と思わ
れる経時的なピーク強度の低下により、目標値の1/10お
よび1/100の添加濃度の試料測定時にピークが消失し、
定量ができなかった。本分析法でこれらの農薬を精度よ
く検査することは困難であるが、水中での分解速度が非
常に速いため水道原水あるいは水道水から検出される可
能性は低く、これらの農薬を検査する必要性も低いと考
えられた。

4. まとめ

前報¹⁷⁾で確立した水道水中140農薬のLC/MS/MS一
斉分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを
検証するために、国立衛研以外に新たに11機関において
水道水を用いた添加回収試験を行い、これら12機関の試
験結果を合わせて解析および評価した。

各機関は、採取した水道水にアスコルビン酸ナトリウ
ムを加えて脱塩素処理した後、140農薬の混合標準液を
目標値の1/10および1/100となるように添加した試料を
調製し、国立衛研のLC/MS/MS測定条件を基に各機関
で最適化したLC/MS/MS測定条件を用いて各濃度の試
料を測定した。

その結果、対象とした140農薬のうち48農薬は目標値
の1/10と1/100の両方の添加濃度において全12機関が
ガイドラインの真度・併行精度の両方の目標を満たし、
69農薬は目標値の1/10と1/100の両方の添加濃度にお
いて過半数(≥ 7)の機関がガイドラインの真度・併行精
度の両方の目標を満たしたことから、本分析法は迅速・
簡便な農薬一斉分析法として全国の水道水質検査に適用
できると考えられる。

本分析法は前処理を行わずに水道水を直接LC/MS/MS
に注入して分析を行うため、迅速・簡便に多成分を一斉

分析することが可能であり、トリクロロホン (DEP) や
メチルダイムロン等の熱分解しやすく²⁵⁾、GC/MSでは分
析が困難な農薬についても高感度に分析できることが大
きな利点と考えられる。また、添加回収試験の結果がガ
イドラインの目標を満たさなかった農薬についても、検
出実態を把握するための調査に本分析法を活用すること
には一定の意義があると考えられる。

本分析法を水道水中の農薬検査に活用することによ
って、検査労力の削減や分析精度の向上に貢献できるだ
けでなく、多成分の一斉分析によって水道水中農薬の存在
実態がより一層明らかになり、水道水の安全性確保に繋
がるのが期待される。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会 科研費 若手研究 (B) (15K
21643) および厚生労働省科学研究費補助金 (H28-健危
一般 005) の援助を受けて行われたことを記して謝意を
表する。

付録：補足資料

補足資料は下記より閲覧可能である。

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jswe/-char/ja/>
(原稿受付 2019年1月21日)
(原稿受理 2019年6月26日)

参 考 文 献

- 1) 厚生労働省, 2019. 水道水質基準について. URL: <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html> (2019年7月時点).
- 2) 厚生労働省, 2019. 水質基準項目と基準値 (51項目). URL: <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> (2019年7月時点).
- 3) 厚生労働省, 2019. 農薬の考え方について. URL: <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05.html> (2019年7月時点).
- 4) 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課, 2018. 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について (平成15年10月10日健水発第1010001号 [最終改正平成30年3月28日生食水発0328第1号]) 水質管理目標設定項目の検査方法. URL: <http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000102486.pdf> (2019年7月時点).
- 5) 厚生労働省, 2005. 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 第2章—一斉試験法— (通知試験法). 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. URL: https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/zanryu3/siken.html (2019年7月時点).
- 6) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治, 2012. 水道水質管理目標設定項目の候補とされている農薬のGC/MS一斉分析法の開発. 環境科学会誌 25(5), 378-390.
- 7) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 杉本直樹, 木村謙治, 林広宣, 山田義隆, 小林利男, 舟洞健二, 三枝慎一郎, 古谷智仁, 杉本智美, 五十嵐良明, 2013. 固相抽出—GC/MSによる水道水中の未規制農薬の一斉分析法の妥当性評価. 水道協会雑誌 82(7), 2-12.
- 8) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 杉本直樹, 塚本多矩, 五十嵐良明, 2014. 水道水中の農薬類のLC/MS/MS一斉分析法の開発. 環境科学会誌 27(1), 3-19.
- 9) 小林憲弘, 久保田領志, 高玲華, 安藤正典, 五十嵐良明, 2014. 液体クロマトグラフィータンデム質量分析 (LC/MS/MS) による水道水中農薬類の一斉分析法の妥当性評価. 水道協会雑誌 83(4), 3-14.

- 10) 小林憲弘, 久保田領志, 木村謙治, 金田智, 茶木哲, 天満一倫, 田中美奈子, 三枝慎一郎, 小林利男, 舟洞健二, 齋藤信裕, 杉本智美, 古谷智仁, 小嶋和博, 平林達也, 五十嵐良明, 2014. 水道水中 11 農薬を対象とした固相抽出 - GC/MS 一斉分析法の妥当性評価. 水道協会雑誌 83(9), 11-22.
- 11) 小林憲弘, 久保田領志, 佐々木俊哉, 五十嵐良明, 2015. 水道水中のイミノクタジン・ジクワット・パラコートの LC/MS/MS 一斉分析法の開発. 環境科学会誌 28(2), 117-125.
- 12) 小林憲弘, 久保田領志, 齋藤信裕, 木村謙治, 宮崎悦子, 平林達也, 水田裕進, 木村慎一, 宮本紫織, 大倉敏裕, 中村弘揮, 粕谷智浩, 古川浩司, 塚本多矩, 市川千種, 高原玲華, 林田寛司, 京野完, 佐久井徳広, 山本五秋, 齊藤香織, 五十嵐良明, 2016. 水道水中のイミノクタジン・ジクワット・パラコート LC/MS/MS 一斉分析法の妥当性評価. 環境科学会誌 29(1), 3-16.
- 13) 木下輝昭, 菱木麻佑, 小杉有希, 鈴木俊也, 保坂三継, 中江大, 2015. 水道水中のグルホシネート・グリホサートおよびアミノメチルリン酸の一斉分析法の検討〜誘導体化-LC/MS/MS 法および誘導体化-固相抽出-LC/MS/MS 法〜. 環境科学会誌 28(6), 415-425.
- 14) 小林憲弘, 木下輝昭, 鈴木俊也, 高木総吉, 吉田仁, 望月映希, 小林浩, 辻清美, 上村仁, 植田紘行, 齋藤信裕, 岩間紀知, 粕谷智浩, 古川浩司, 塚本多矩, 市川千種, 久保田領志, 五十嵐良明, 2016. 水道水中のグルホシネート・グリホサート・AMPA の LC/MS/MS 一斉分析法の妥当性評価. 環境科学会誌 29(3), 137-148.
- 15) 小林憲弘, 久保田領志, 水田裕進, 木村慎一, 木村謙治, 宮崎悦子, 植田紘行, 齋藤信裕, 加登優樹, 古川浩司, 粕谷智浩, 岩間紀知, 高原玲華, 林田寛司, 塚本多矩, 五十嵐良明, 2016. 水道水中のカルタップ・ピラクロニル・フェリムゾン LC/MS/MS 一斉分析法の開発と妥当性評価. 水道協会雑誌 85(10), 7-21.
- 16) 宮本紫織, 石井卓也, 白石泰郎, 望月美菜子, 井上智, 大倉敏裕, 四宮博人, 2018. 水道原水中農薬の GC/MS, LC/TOF-MS 及び LC/ICP/MS によるグループ別一斉分析法の開発と塩素処理性に関する研究. 水環境学会誌 41(6), 159-178.
- 17) 小林憲弘, 土屋裕子, 堀池秀樹, 増田潤一, 五十嵐良明, 2019. 液体クロマトグラフィー・タンデム質量分析による水道水中の 141 農薬の一斉分析法の開発. 水環境学会誌 42(1), 13-25.
- 18) 厚生労働省, 2015. 平成 27 年度第 2 回水質基準逐次改正検討会 資料 2 水道原水での検出濃度が高い農薬への対応について (案). URL. https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-10901000-Kenkoukyoku-Soumuka/0000068171_2.pdf (2019 年 7 月時点).
- 19) 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課長, 2017. 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について (平成 24 年 9 月 6 日健水発 0906 第 1~4 号 [最終改正平成 29 年 10 月 18 日薬生水発 1018 第 1~4 号]). URL. http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618_2.pdf (2019 年 7 月時点).
- 20) 厚生労働省, 2005. 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 第 3 章 - 個別試験法 - (通知試験法) イプロジオン試験法 (農産物). 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. URL. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/2-020.html> (2019 年 7 月時点).
- 21) 外海泰秀, 関口幸弘, 津村ゆかり, 中村優美子, 柴田正, 1995. HPLC による食品中イプロジオン及びその代謝物の分別定量法. 食品衛生学雑誌 36(2), 283-288.
- 22) 木下輝昭, 山崎貴子, 中川慎也, 小田智子, 小西浩之, 守安貴子, 2019. アミトラズおよびその分解物の LC-MS/MS による同時分析および消毒剤による分解挙動. 水環境学会誌 42(2), 73-78.
- 23) 環境省, 2010. 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料 チウラム. 平成 22 年 6 月 22 日. URL. https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/t08_thiram.pdf (2019 年 7 月時点).
- 24) 食品安全委員会, 2018. 農薬評価書 プロベナゾール. 府食第 174 号, 平成 30 年 3 月 27 日. URL. <http://www.fsc.go.jp/fscis/evaluationDocument/show/kya20100812493> (2019 年 7 月時点).
- 25) 日本水道協会, 2011. 上水試験方法 2011 年版. IV. 有機物編, 社団法人日本水道協会, 東京, p. 39.

[論 文 要 旨]

前報で確立した水道水中の 140 農薬の LC/MS/MS 一斉分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために, 国立衛研以外に新たに 11 機関において水道水を用いた添加回収試験を行い, これら 12 機関の試験結果を合わせて解析および評価した。各機関は, 採取した水道水にアスコルビン酸ナトリウムを加えて脱塩素処理した後, 140 農薬の混合標準液を添加し, 各機関で最適化した LC/MS/MS 測定条件を用いて試料を測定した。その結果, 48 農薬は目標値の 1/10 と 1/100 の両方の添加濃度において全 12 機関が厚生労働省の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度・併行精度の両方の目標を満たし, 69 農薬は過半数 (≥7) の機関が同ガイドラインの真度・併行精度の両方の目標を満たしたことから, 本分析法は迅速・簡便な農薬一斉分析法として全国の水道水質検査に適用できると考えられる。

キーワード: 農薬; 水道水; LC/MS/MS; 一斉分析; 妥当性評価