

表1 農薬の暫定基準が設定される加工食品*

食品分類	暫定基準 設定品目数	基準値案 (ppm)	
		最小値	最大値
粗製植物油	(45)	0.01	80
綿実油(粗製)	15	0.01	3
大豆油(粗製)	7	0.05	1
ピーナッツ油(粗製)	4	0.05	15
ヒマワリ油(粗製)	5	0.05	1
コーン油(粗製)	3	0.1	80
オリーブ油(初搾)	4	0.7	25
オリーブ油(粗製)	1	0.05	0.05
なたね油(粗製)	4	0.05	0.5
亜麻油(粗製)	1	0.05	0.05
野菜油(粗製)	1	0.05	0.05
食用植物油(精製油)	(30)	0.01	15
綿実油(食用)	14	0.01	0.5
大豆油(精製)	4	0.02	0.5
ピーナッツ油(食用)	4	0.01	15
ヒマワリ油(食用)	3	0.05	1
コーン油(食用)	4	0.02	0.5
野菜油(食用)	1	0.5	0.5
穀類製粉画分	(46)	0.03	170
小麦粉	17	0.03	10
小麦ふすま	17	0.3	80
小麦麦芽	4	2	90
米ぬか	4	10	170
トウモロコシ粉	1	0.2	0.2
小麦胚芽	1	1	1
ライ麦粉	1	3	3
ライ麦ふすま	1	10	10
乾燥果実	(24)	0.01	250
乾燥ぶどう	11	0.2	100
乾燥ブルーベリー	4	2	20
乾燥果実	4	0.01	30
乾燥イチジク類	2	10	250
乾燥なつめやし	2	0.5	100
乾燥もも	1	50	50
果実ジュース	(8)	0.01	10
トマトジュース	3	0.01	3
りんごジュース	2	0.2	10
オレンジジュース	1	0.3	0.3
ぶどうジュース	1	1	1
柑橘類ジュース	1	0.05	0.05
植物由来の多種の派生の可食製品	(2)		
オリーブ加工品	2	0.05	1
動物飼料を目的とした果実と野菜加工に派生する副産物	(2)		
柑橘類乾燥果肉	2	10	10
乾燥肉および干し魚	(1)		
干し魚	1	8	8
乾燥野菜	(1)		
乾燥野菜	1	0.01	0.01
その他	(2)	0.1	10
乳製品	1	0.1	0.1
トマトペースト	1	10	10

*食品中に残留する農薬等の暫定基準(第2次案),平成16年8月20日.

表2 加工食品に暫定基準が設定される農薬

No.	品目名	農薬	基準値案 (ppm)		基準設定 食品数	主な用途
			最小値	最大値		
1	アミトラズ	amitraz N-(2,4-dimethylphenyl)-N'-methylformamidine	0.05	0.05	1	農薬・ダニ駆除剤・殺虫剤
2	アルジカルブ	aldicarb	0.01	0.01	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤・線虫駆除剤
3	イミダクロプリド	imidacloprid	0.03	10	3	農薬・殺虫剤
4	エテホン	ethephon	5	10	2	農薬・成長調整剤
5	エンドスルファン	alpha-endosulfan beta-endosulfan endosulfan sulphate	0.5	0.5	1	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
6	カルバリル	carbaryl	0.05	170	12	農薬・殺虫剤・成長調整剤
7	グリホサート	glyphosate	0.05	20	4	農薬・除草剤
8	グルホシネート	glufosinate-ammonium	0.05	0.05	2	農薬・除草剤
9	クレソキシムメチル	kresoxim-methyl	0.7	0.7	1	農薬・殺菌剤
10	クレトジム	clethodim	0.1	1	6	農薬・除草剤
11	クロルデン	cis-chlordane trans-chlordane oxychlordane	0.02	0.05	4	農薬・殺虫剤
12	クロルピリホス	chlorpyrifos	0.05	2	4	農薬・殺虫剤
13	クロルピリホスメチル	chlorpyrifos-methyl	2	20	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
14	クロルメコート	chlormequat	0.1	10	5	農薬・成長調整剤
15	酸化フェンブタスズ	fenbutatin oxide	10	20	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
16	ジクロルボス及びナレド	dichlorvos naled	10	10	2	農薬・動物薬・殺虫剤
17	ジクワット	diquat cation (dibromide)	0.05	5	3	農薬・除草剤
18	ジコホール	g.P'-dicofol	0.5	3	3	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
19	シハロトリン	cyhalothrin	0.02	0.02	2	農薬・動物薬・殺虫剤
20	ジフェニルアミン	diphenylamine	10	10	1	農薬・殺菌剤
21	シベルメトリン	cypermethrin	0.5	0.5	1	農薬・動物薬・殺虫剤
22	ジメチピン	dimethipin	0.1	0.1	2	農薬・除草剤・成長調整剤
23	ジメトエート	dimethoate	0.05	0.05	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
24	臭素(臭化メチル)	bromide	20	250	6	農薬・殺虫剤
25	スピノサド	spinosyn A spinosyn D	0.01	0.01	2	農薬・殺虫剤
26	ダイアジノン	diazinon	2	2	1	農薬・動物薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
27	テブコナゾール	tebuconazole	3	3	1	農薬・殺菌剤
28	テブフェンジド	tebufenozide	2	2	1	農薬・殺虫剤
29	デルタメトリン及びトラロメトリン	deltamethrin tralomethrin	0.3	5	2	農薬・動物薬・殺虫剤
30	テルブホス	terbufos	0.05	0.05	1	農薬・殺虫剤・線虫駆除剤
31	パラコート	paraquat cation	0.05	0.05	3	農薬・除草剤
32	パラチオンメチル	parathion-methyl	1	1	1	農薬・殺虫剤
33	ピオレスメトリン	bioresmethrin	1	5	3	農薬・殺虫剤
34	ビフェントリン	bifenthrin	0.2	2	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
35	ピペロニルブトキッド	piperonyl butoxide	0.05	90	7	農薬/動物薬・殺虫剤相乗剤
36	ピリプロキシフェン	pyriproxyfen	0.01	0.01	2	農薬・殺虫剤
37	ピリミホスメチル	pirimiphos-methyl	0.5	20	6	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
38	ピレトリン	pyrethrin I cinerin I jasmolin I pyrethrin II cinerin II jasmolin II	0.2	0.2	1	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
39	フェナミホス	fenamiphos	0.05	0.05	2	農薬・線虫駆除剤
40	フェナリモル	fenarimol	0.2	0.2	1	農薬・殺菌剤
41	フェニトロチオン	fenitrothion	1	20	3	農薬・動物薬・殺虫剤
42	フェンチオン	fenthion	1	1	1	農薬・殺虫剤
43	フェンバレレート	fenvalerate	0.1	5	4	農薬・動物薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
44	フェンプロパトリン	fenpropathrin	3	3	1	農薬・ダニ駆除剤・殺虫剤
45	フルシラゾール	flusilazole	1	1	1	農薬・殺菌剤
46	フルトラニル	flutolanil	10	10	1	農薬・殺菌剤
47	プロシミドン	procymidone	0.5	0.5	1	農薬・殺菌剤
48	プロバルギット	propargite	0.2	12	11	農薬・ダニ駆除剤
49	プロフェノホス	profenofos	0.05	0.05	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
50	ヘプタクロル	heptachlor heptachlor epoxide	0.02	0.5	2	農薬・殺虫剤
51	ペルメトリン	permethrin	0.1	5	7	農薬・動物薬・殺虫剤
52	ペンコナゾール	penconazole	0.5	0.5	1	農薬・殺菌剤
53	ホスファミドン	(E)-phosphamidon (Z)-phosphamidon	0.1	0.1	1	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
54	ホレート	phorate	0.05	0.05	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤・線虫駆除剤
55	馬拉チオン	malathion	0.01	20	3	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
56	メソミル及びチオオジカルブ	methomyl thiodicarb methomyl oxime	0.02	0.2	4	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
57	メチダチオン	methidathion	2	2	2	農薬・殺虫剤・ダニ駆除剤
58	メトレン	methoprene	0.2	10	3	農薬・殺虫剤
59	リン化水素	hydrogen phosphide	0.01	0.01	1	農薬・殺虫剤・殺菌剤

表 3 エンドリンの分解率

農薬	検出化合物	RT (min)	面積比 (%)	
			条件A	条件B
endrin	endrin	17.10	96.8	79.7
	endrin aldehyde	17.57	0.5	9.1
	unknown	17.93	0.0	2.7
	endrin ketone	17.91	2.7	8.4

表 4 GC/MS 測定における分解性

農薬	検出化合物	RT (min)	面積比 (%)	
			条件A	条件B
aldicarb	aldicarb-dec.1	3.85	97.3	88.6
	aldicarb-dec.2	4.10	0.5	1.0
	aldicarb-dec.3	5.20	2.2	10.5
carbaryl	carbaryl	13.70	98.4	3.8
	carbaryl-dec.	9.52	1.6	96.2
naled	naled	11.26	75.7	79.6
	naled-dec. (dichlorvos)	6.74	24.3	20.4
<i>p,p'</i> -dicofol	<i>p,p'</i> -dicofol	19.18	90.5	71.9
	<i>p,p'</i> -dicofol-dec. (4,4'-dichlorobenzophenone)	14.89	9.5	28.1
tralomethrin	tralomethrin-dec.1 (deltamethrin-1)	23.25	1.2	16.0
	tralomethrin-dec.2 (deltamethrin-2)	23.53	98.8	48.8
	tralomethrin-dec.3	11.89	0.0	24.0
	tralomethrin-dec.4	22.09	0.0	11.2
bioresmethrin	bioresmethrin-1	18.35	1.3	1.2
	bioresmethrin-2	18.47	98.7	98.5
	bioresmethrin-dec.	16.20	0.0	0.4
fenvalerate	fenvalerate-1	22.57	53.7	67.4
	fenvalerate-2	22.81	45.0	30.6
	fenvalerate-dec.	21.63	1.2	2.1
(<i>E</i>)-phosphamidon	(<i>E</i>)-phosphamidon	12.67	17.3	7.9
(Z)-phosphamidon	(Z)-phosphamidon	13.45	81.1	51.4
	phosphamidon-dec.	7.69	1.5	40.7
methomyl	methomyl	10.20	94.0	87.5
	methomyl-dec. (methomyl oxime)	5.09	6.0	12.5
thiodicarb	thiodicarb?	13.86	50.0	0.0
	methomyl	10.30	11.0	0.0
	methomyl-dec. (methomyl oxime)	5.09	39.1	100.0

dec.: decomposition product.

表5 GC/MS測定モニターイオンの検討

農 薬	測定化合物	RT (min)	モニターイオン (amu)							
			1	2	3	4	5	6	7	8
amitraz	amitraz	19.87	<u>293.2</u>	162.1	132.0	121.1	147.1	120.1	161.1	106.1
amitraz metabolite [N-(2,4-dimethylphenyl)-N'-methylformamidine]	amitraz metabolite	10.02	<u>162.1</u>	<u>132.1</u>	106.0	120.1	147.1	118.0	121.1	117.0
aldicarb	aldicarb-dec.1	3.86	<u>115.0</u>	<u>100.0</u>	68.0	73.0	52.0	116.0	69.0	117.0
	aldicarb-dec.2	4.10	<u>115.0</u>	<u>100.0</u>	73.0	102.1	74.0	99.1	58.9	68.0
	aldicarb-dec.3	5.19	<u>87.0</u>	<u>86.0</u>	133.0	85.0	99.9	89.0	88.0	68.0
alpha-endosulfan	alpha-endosulfan	16.17	<u>240.9</u>	170.0	<u>242.9</u>	194.9	172.0	160.0	236.8	159.0
beta-endosulfan	beta-endosulfan	17.29	<u>240.9</u>	194.9	160.0	170.0	159.0	242.9	172.0	236.8
endosulfan sulphate	endosulfan sulphate	18.01	<u>271.8</u>	<u>273.8</u>	386.8	228.9	269.8	388.8	275.8	384.8
carbaryl	carbaryl	13.70	<u>144.0</u>	<u>115.0</u>	116.0	89.0	145.0	61.9	63.0	114.0
	carbaryl-dec.	9.52	<u>144.0</u>	<u>115.0</u>	116.0	63.0	145.0	89.0	62.0	51.0
kresoxim-methyl	kresoxim-methyl	16.65	<u>206.0</u>	<u>116.0</u>	131.0	132.0	59.0	117.0	89.0	90.0
cis -chlordane	cis -chlordane	16.14	<u>372.8</u>	374.8	376.8	370.8	378.8	271.8	273.8	236.8
trans -chlordane	trans -chlordane	15.89	<u>372.8</u>	374.8	376.8	370.8	378.8	271.8	273.8	236.8
oxychlordane	oxychlordane	15.44	<u>388.8</u>	386.8	115.0	186.9	236.8	184.9	117.0	238.8
chlorpyrifos	chlorpyrifos	14.56	<u>313.9</u>	315.9	196.9	198.9	257.8	259.9	200.9	285.9
chlorpyrifos-methyl	chlorpyrifos-methyl	13.63	<u>285.9</u>	287.9	289.9	124.9	286.9	288.9	196.9	63.0
dichlorvos	dichlorvos	6.75	<u>184.9</u>	<u>109.0</u>	<u>186.9</u>	219.9	144.9	79.0	221.9	112.9
p,p'-dicofol	p,p'-dicofol	19.18	<u>251.0</u>	139.0	252.9	141.0	111.0	75.0	255.0	252.0
	p,p'-dicofol-dec. (4,4'-dichlorobenzophenone)	14.89	<u>139.0</u>	250.0	75.0	111.0	252.0	141.0	76.0	113.0
cyhalothrin	cyhalothrin-1	19.70	<u>197.0</u>	<u>181.0</u>	199.0	141.0	180.1	182.0	208.0	152.0
	cyhalothrin-2	19.88	<u>197.0</u>	<u>181.0</u>	199.0	141.0	180.1	182.0	208.0	152.0
diphenylamine	diphenylamine	10.97	<u>169.1</u>	<u>168.1</u>	167.1	170.1	51.1	65.8	166.1	141.1
cypermethrin	cypermethrin-1	21.56	<u>181.0</u>	<u>162.9</u>	<u>164.9</u>	127.0	180.0	91.0	77.0	182.0
	cypermethrin-2	21.66	<u>181.0</u>	<u>162.9</u>	<u>164.9</u>	127.0	180.0	91.0	77.0	182.0
	cypermethrin-3	21.72	<u>181.0</u>	<u>162.9</u>	<u>164.9</u>	127.0	180.0	91.0	77.0	182.0
	cypermethrin-4	21.76	<u>181.0</u>	<u>162.9</u>	<u>164.9</u>	127.0	180.0	91.0	77.0	182.0
dimethipin	dimethipin	12.29	<u>118.0</u>	<u>54.1</u>	53.1	59.0	51.1	76.0	90.0	50.0
dimethoate	dimethoate	12.04	<u>87.0</u>	<u>125.0</u>	<u>93.0</u>	62.9	88.0	143.0	58.0	229.0
diazinon	diazinon	12.65	<u>304.1</u>	179.1	276.0	152.1	137.0	199.0	227.0	153.1
tebuconazole	tebuconazole	18.31	<u>250.0</u>	<u>125.0</u>	252.0	127.0	70.1	89.0	163.0	103.0
deltamethrin	deltamethrin-1	23.25	<u>181.0</u>	<u>252.9</u>	<u>254.8</u>	250.8	171.9	173.9	182.0	180.1
	deltamethrin-2	23.54	<u>181.0</u>	<u>252.9</u>	<u>254.8</u>	250.8	171.9	173.9	182.0	180.1
terbufos	terbufos	12.55	<u>231.0</u>	153.0	232.9	125.0	186.0	129.0	202.9	97.0
parathion-methyl	parathion-methyl	13.76	<u>262.9</u>	124.9	109.0	263.9	63.0	199.9	62.0	232.9
bioresmethrin	bioresmethrin-1	18.34	<u>123.1</u>	<u>171.0</u>	128.0	143.1	172.0	338.1	141.0	115.0
	bioresmethrin-2	18.46	<u>123.1</u>	<u>171.0</u>	128.0	143.1	172.0	338.1	141.0	115.0
	bioresmethrin-dec.	16.20	<u>123.1</u>	<u>294.1</u>	124.0	81.0	91.1	127.9	58.0	141.8
bifenthrin	bifenthrin	18.90	<u>181.1</u>	166.1	165.1	182.1	180.1	178.1	179.1	167.1
piperonyl butoxide	piperonyl butoxide	18.42	<u>176.1</u>	<u>177.1</u>	193.1	119.1	338.2	147.1	149.1	89.1
pyriproxyfen	pyriproxyfen	19.74	<u>136.0</u>	77.9	<u>226.1</u>	51.0	77.0	96.0	137.0	67.0
pirimiphos-methyl	pirimiphos-methyl	14.18	<u>290.0</u>	305.1	276.0	262.0	291.0	232.9	180.0	124.9
pyrethrin I	pyrethrin I	17.62	<u>123.1</u>	<u>133.0</u>	<u>160.0</u>	162.0	105.0	117.0	91.0	115.0
pyrethrin II	pyrethrin II	20.16	<u>107.0</u>	<u>160.0</u>	<u>133.0</u>	91.0	161.0	167.0	105.0	65.0
cinerin I	cinerin I	16.68	<u>123.1</u>	<u>150.1</u>	121.0	93.0	133.0	105.0	107.0	91.0
cinerin II	cinerin II	19.52	<u>107.0</u>	<u>121.0</u>	<u>167.0</u>	93.0	91.0	149.0	150.0	105.0
jasmolin I	jasmolin I	17.37	<u>123.0</u>	<u>164.1</u>	<u>133.0</u>	93.0	107.0	91.0	121.0	105.0
jasmolin II	jasmolin II	20.13	<u>107.0</u>	<u>163.1</u>	<u>167.1</u>	135.0	121.0	164.1	93.0	91.0

表 5 GC/MS 測定モニターイオンの検討(続き)

農 薬	測定化合物	RT (min)	モニターイオン (amu)							
			1	2	3	4	5	6	7	8
fenamiphos	fenamiphos	16.21	<u>303.1</u>	288.0	154.0	260.0	217.0	304.1	305.1	122.0
	fenamiphos-dec.	9.34	<u>154.0</u>	139.0	155.0	95.0	77.0	156.1	66.0	63.0
fenarimol	fenarimol	20.14	<u>219.0</u>	<u>250.2</u>	138.9	330.0	252.9	107.0	332.0	140.9
fenitrothion	fenitrothion	14.25	<u>277.0</u>	259.9	124.9	109.0	278.0	63.0	93.0	62.0
fenthion	fenthion	14.66	<u>278.0</u>	279.0	279.9	169.0	125.0	153.0	262.9	63.0
fenvalerate	fenvalerate-1	22.57	<u>181.0</u>	<u>167.0</u>	<u>225.0</u>	419.1	152.0	169.0	125.0	115.0
	fenvalerate-2	22.81	<u>181.0</u>	<u>167.0</u>	<u>225.0</u>	419.1	152.0	169.0	125.0	115.0
	fenvalerate-dec.	21.63	<u>197.0</u>	<u>141.0</u>	115.0	198.0	124.9	168.9	76.0	77.0
fenpropathrin	fenpropathrin	19.10	<u>181.1</u>	125.1	97.1	141.1	265.0	180.1	152.1	208.1
flusilazole	flusilazole	16.63	<u>233.0</u>	<u>206.0</u>	234.0	315.0	314.1	300.0	220.0	235.0
flutolanil	flutolanil	16.27	<u>323.1</u>	<u>173.0</u>	281.0	145.0	174.0	324.1	282.1	146.0
procymidone	procymidone	15.60	<u>283.0</u>	285.0	96.1	67.1	68.1	53.1	124.0	284.0
propargite	propargite-1	18.31	<u>350.1</u>	<u>173.1</u>	135.1	201.0	335.1	174.1	107.0	81.1
	propargite-2	18.34	<u>350.1</u>	<u>173.1</u>	135.1	201.0	335.1	174.1	107.0	81.1
profenofos	profenofos	16.45	<u>336.9</u>	338.9	205.9	139.0	207.9	373.9	296.9	294.9
heptachlor	heptachlor	13.97	<u>271.7</u>	336.8	273.8	275.7	236.8	338.8	269.8	100.0
heptachlor epoxide	heptachlor epoxide	15.44	<u>352.8</u>	350.8	354.8	356.8	236.8	262.8	260.8	234.8
permethrin	permethrin-1	20.71	<u>183.0</u>	<u>184.0</u>	165.0	162.9	127.0	168.0	89.0	153.0
	permethrin-2	20.84	<u>183.0</u>	<u>184.0</u>	165.0	162.9	127.0	168.0	89.0	153.0
penconazole	penconazole	15.34	<u>248.1</u>	159.0	161.0	250.1	249.1	186.0	160.0	163.0
(E)-phosphamidon	(E)-phosphamidon	12.67	<u>264.0</u>	127.0	72.1	138.0	226.9	114.0	158.0	58.0
	(Z)-phosphamidon	13.45	<u>264.0</u>	<u>127.0</u>	72.1	138.0	158.0	265.0	226.9	109.0
(Z)-phosphamidon	phosphamidon-dec.	7.69	<u>114.0</u>	<u>72.1</u>	58.1	156.0	100.0	149.0	151.0	56.0
phorate	phorate	11.68	<u>260.0</u>	<u>75.0</u>	121.0	231.0	65.0	128.9	76.0	96.9
malathion	malathion	14.42	<u>173.1</u>	<u>127.0</u>	125.0	158.0	93.0	63.0	99.0	143.0
methomyl oxime	methomyl oxime	5.09	<u>105.0</u>	88.0	58.0	59.0	61.0	106.0	57.0	71.0
methidathion	methidathion	15.83	<u>144.9</u>	<u>85.0</u>	93.0	146.0	125.0	63.0	75.0	301.9
methoprene	methoprene	15.68	<u>73.1</u>	<u>111.0</u>	191.1	107.1	153.1	79.1	80.1	77.1

二重下線: 定量用イオン. 下線: 定性用イオン.

表 6 溶出液中に混入する油脂量

Oil* (g)	Lipid in the eluate (mg)		
	GPC	Extrelut NT3	Extrelut NT3 + C18 cartridge
0.5	20.0	39.3	6.4
1.0	150.0	50.0	9.2
1.5	360.0	55.3	10.9
2.0	—	55.6	10.2

* Amounts of oil applied to the three systems investigated.

—: not tested.

表 7 植物油からの農薬の添加回収率

Pesticides	Spiking level (µg/g)	Recovery (%), n=3		Pesticides	Spiking level (µg/g)	Recovery (%), n=3	
		Mean	RSD			Mean	RSD
<i>Organochlorine pesticides</i>				<i>Carbamate pesticides</i>			
alpha-endosulfan	0.05	99.2	6.0	aldicarb-dec.1	0.25	101.8	9.7
beta-endosulfan	0.05	93.4	8.7	carbaryl	0.05	26.6	4.8
endosulfan sulfate	0.05	80.5	8.6	<i>Organophosphorus pesticides</i>			
cis-chlordane	0.05	97.3	3.9	chlorpyrifos	0.05	90.6	4.3
trans-chlordane	0.05	92.2	4.2	chlorpyrifos-methyl	0.05	88.3	5.4
oxychlordane	0.05	93.1	4.9	dichlorvos	0.05	97.7	4.6
p,p'-dicofol	0.05	nd		dimethoate	0.05	88.7	5.7
p,p'-dicofol-dec.	0.05	115.9	3.9	diazinon	0.05	92.1	3.1
heptachlor	0.05	81.0	3.3	terbufos	0.05	85.0	5.4
heptachlor epoxide	0.05	93.9	4.2	parathion-methyl	0.05	82.8	4.7
<i>Pyrethroid pesticides</i>				pirimiphos-methyl	0.05	93.1	5.1
cyhalothrin	0.05	84.9	1.1	fenamiphos	0.05	87.8	3.9
cypermethrin	0.05	73.1	7.1	fenitrothion	0.05	90.7	6.8
deltamethrin	0.05	59.1	1.8	fenthion	0.05	85.4	5.0
bioresmethrin	0.05	108.1	3.7	profenofos	0.05	82.7	4.0
bifenthrin	0.05	88.2	4.2	(E)-phosphamidon	0.05	92.9	4.7
pyrethrins*	0.10	107.8	2.3	(Z)-phosphamidon	0.05	97.3	2.5
cinerin I	0.10	105.2	2.1	phorate	0.05	80.7	7.4
cinerin II	0.10	163.6	2.5	malathion	0.05	97.1	3.4
jasmolin I	0.10	126.4	5.5	methomyl oxime	0.05	98.8	4.4
jasmolin II	0.10	28.2	46.1	methidathion	0.05	93.2	4.5
pyrethrin I	0.10	84.9	16.7	<i>Organonitrogen pesticides</i>			
pyrethrin II	0.10	35.0	28.2	amitraz	0.05	nd	
fenvalerate	0.05	71.9	3.3	amitraz-metabolite	0.25	41.9	4.3
fenpropathrin	0.05	82.8	4.3	kresoxim-methyl	0.05	96.3	5.6
permethrin	0.05	88.5	6.2	diphenylamine	0.05	97.2	4.6
<i>Other pesticides</i>				tebuconazole	0.05	83.1	3.8
dimethipin	0.05	70.1	9.3	pyriproxyfen	0.05	95.5	3.6
piperonyl butoxide	0.05	94.5	4.9	fenarimol	0.05	96.9	3.2
propargite	0.05	107.5	2.5	flusilazole	0.05	83.3	3.8
methoprene	0.05	85.2	7.9	flutolanil	0.05	95.1	4.8
				procymidone	0.05	94.3	5.8
				penconazole	0.05	88.4	3.2

RSD: relative standard deviation. nd: not detected.

* Sum of cinerin I, cinerin II, jasmolin I, jasmolin II, pyrethrin I and pyrethrin II.

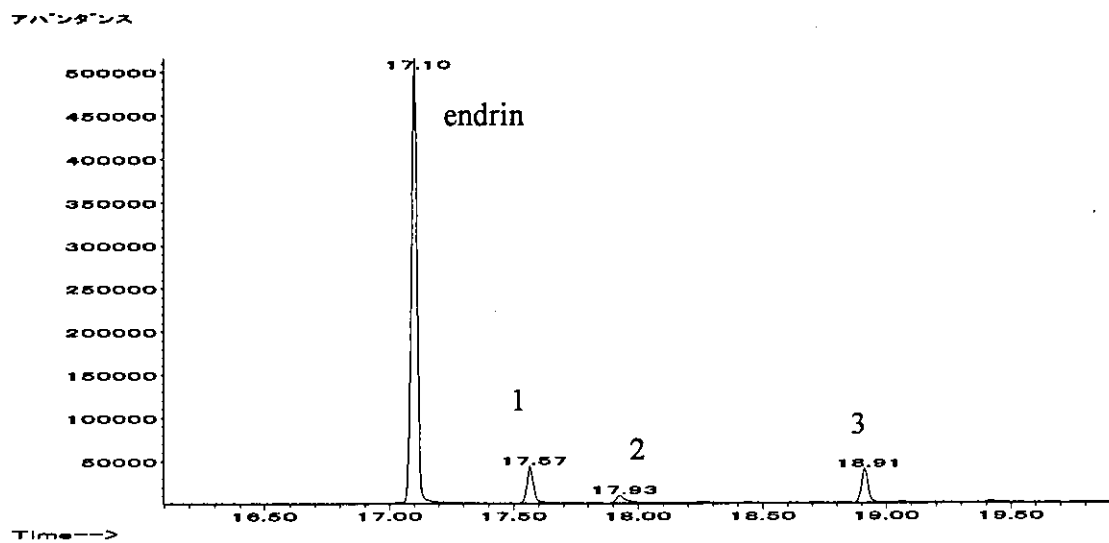


図1 エンドリンのGC/MS測定における分解性

注入条件Bでスキャン測定したときのトータルイオンクロマトグラム

1: endrin aldehyde, 2: unknown peak, 3: endrin ketone.

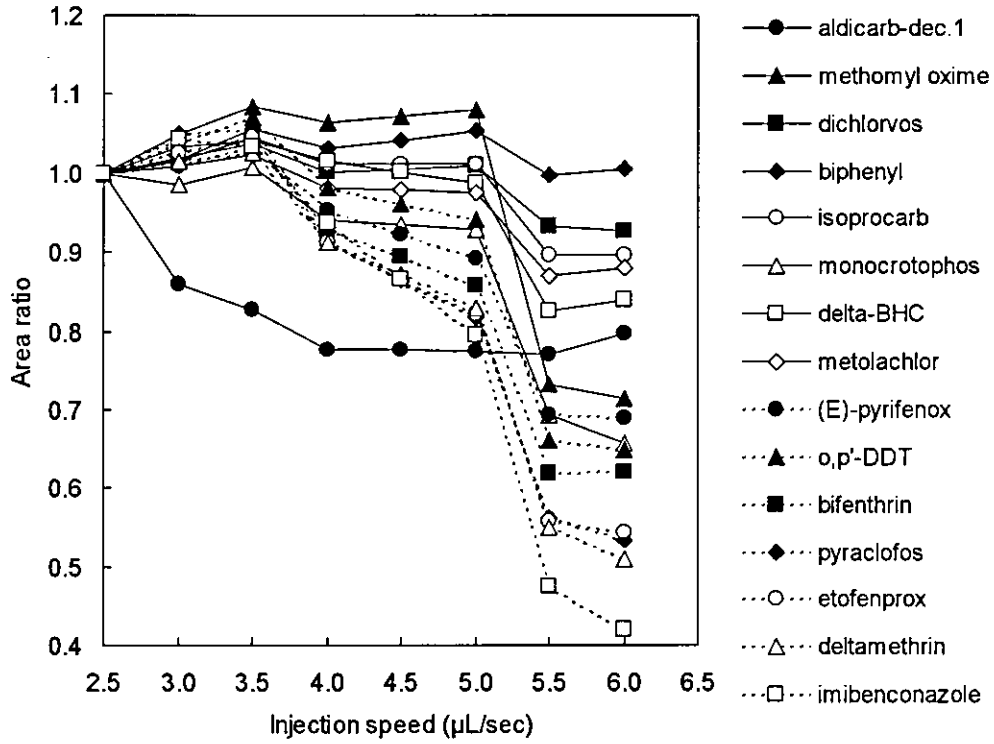


図2 注入速度のピーク面積に対する影響

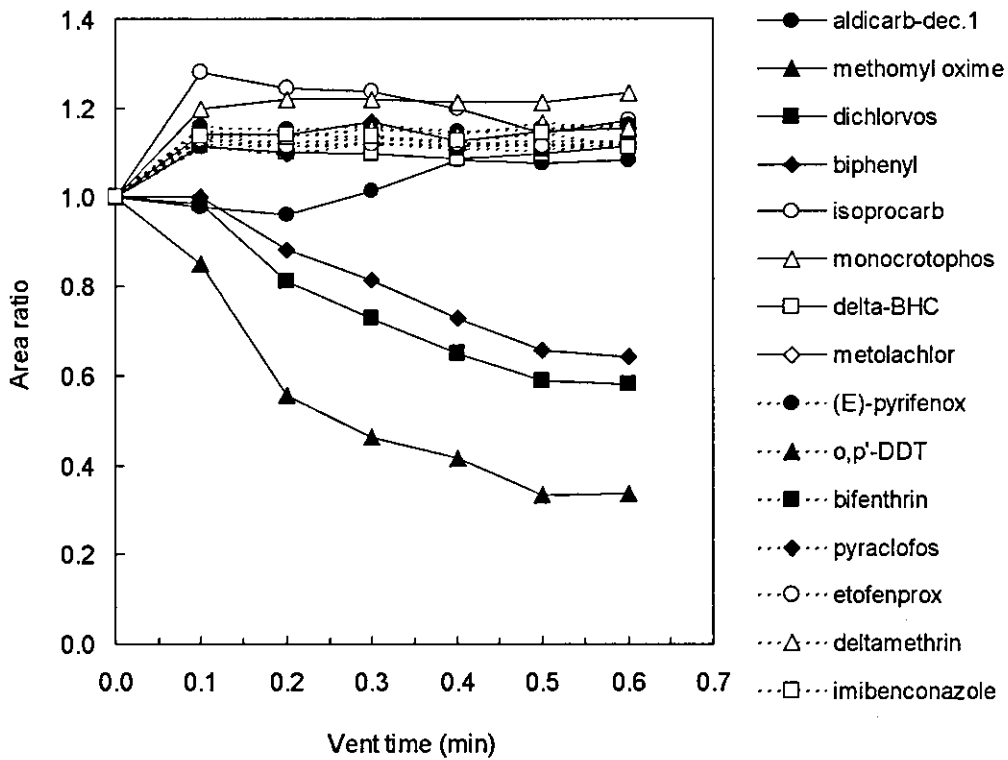


図3 注入終了後の溶媒排気時間のピーク面積に対する影響

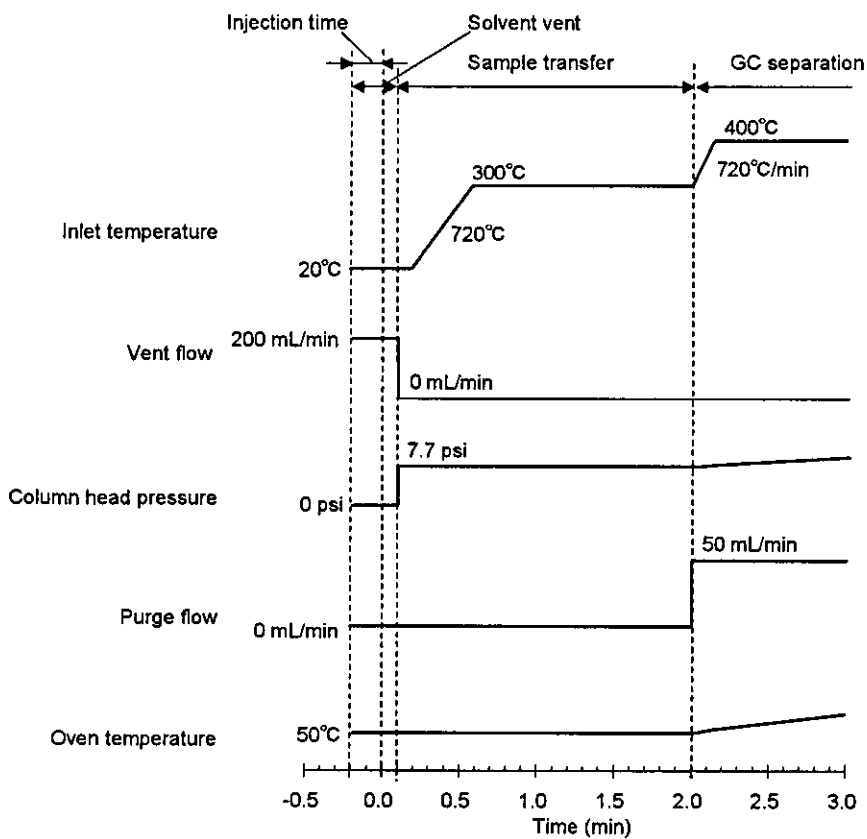


図 4 LVI 法における各種パラメーターの時間関係

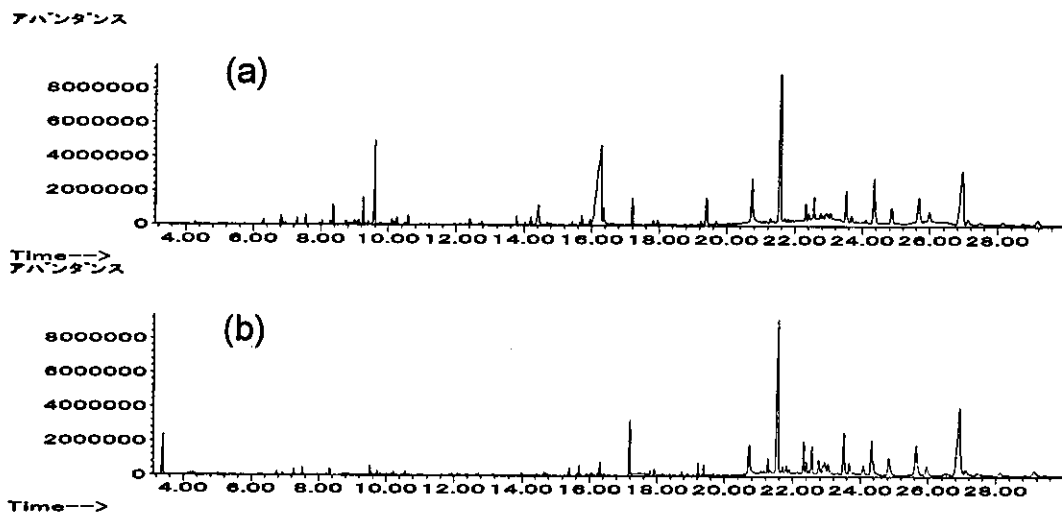


図 5 Extrelut NT3 + C18 カラムで脱脂後の植物油試料の GC/MS (SCAN) 測定
 のトータルイオンクロマトグラム
 (a) PSA 精製なし. (b) PSA 精製あり.

Ⅱ. 分担研究報告書

4. LC/MS による加工食品中の残留農薬分析法の開発

分担研究者 伊藤 裕子

平成16年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安全性高度化推進研究事業）

分担研究報告書

農薬等の一律基準と加工食品基準及び急性暴露評価に関する研究

LC/MS による加工食品中の残留農薬分析法の開発

主任研究者 米谷民雄

国立医薬品食品衛生研究所

分担研究者 伊藤裕子

愛知県衛生研究所

研究協力者 後藤智美

岡 尚男

研究要旨

双方向向流クロマトグラフィー（Dual CCC）を用いた試料精製法と液体クロマトグラフ/タンデム型質量分析計（LC/MS/MS）を組み合わせることにより、食用油、穀物粉及び食パン中の9種のカーバメート系農薬の迅速な分析法を開発した。ごま油、オリーブ油及びなたね油に0.5及び0.1 mg/kgの濃度で添加したときの回収率は78-118%、変動係数は1.3-12.8%であり、小麦粉、ライ麦粉及び全粒小麦粉に0.1及び0.01 mg/kgの濃度で添加したときの回収率は52-122%、変動係数は0.5-9.4%であった（n=5）。また、白食パン、ライ麦食パン及び全粒食パンに0.5及び0.1 mg/kgの濃度で添加したときの回収率は76-137%、変動係数は0.9-11.4%であった（n=5）。本法では、試料調製から分析結果を得るまでの所要時間は、食用油で約15分、穀物粉と食パンで約25分程度であった。

A. 研究目的

平成17年までに食品中に残留する農薬のポジティブリスト制が導入され、422品目の残留基準が設定される予定である。それと同時に個別農薬について分析法が通知される。しかし、これらの分析法は一次農産物に対するものであり、複雑なマトリックスを含有する加工食品に適用できる分

析法とは言い難い。一方、実際に今日流通している食品の多くは加工食品であり、食品衛生行政の現場では、簡便で信頼性が高く、高感度な加工食品中の残留農薬分析法の開発が必要とされている。

我々はこれまでに、食品中に残留する農薬を迅速に分析するために、双方向向流クロマトグラフィー（Dual countercurrent

chromatography, Dual CCC) を用いた試料精製法を開発している。この方法では、互いに混じり合わない二液相 (アセトニトリルと n-ヘキサン) を互いが逆方向になるように、それぞれ分離カラム内へ送液することにより、試験溶液中の農薬類がアセトニトリル相に、夾雑物質が n-ヘキサン相に移行し、別々の出口から溶出される。夾雑物質の溶出時間を全く考慮する必要がないため、多数の試料を連続して短時間のうちに精製することが可能である。この試料精製法とフローインジェクションによるタンデム型質量分析計 (MS/MS) とを組み合わせることにより、カーバメート系農薬のうちメソミル、フェノブカーブ、カルバリルについて、効率的で迅速な分析法の確立に成功している。この分析法は、一部の植物油中の農薬分析に成功していることから、加工食品への応用が期待できるが、複雑なマトリックスを考慮すると液体クロマトグラフィーによる分離が必要となることは、容易に予想できる。また、カーバメート系農薬のうち3種のみを対象としている上、その3種すべてについてそれぞれの安定同位元素標識体を内部標準に用いており、このまま分析対象農薬を拡大することは困難である。そこで、この方法を改良し、分析対象農薬を拡大した実際的な油脂含有加工食品中のカーバメート系農薬の分析法の開発を試みた。

B. 研究方法

1. 試薬

アルディカーブ、アルディカーブスルフォキシド、アルディカーブスルフォン、メチオカーブ、メソミル、オキサミル：Riedel-de Haen 社製。

フェノブカーブ、カルバリル、ピリミカーブ：和光純薬工業社製。

メソミル-d3、フェノブカーブ-d3 及びカルバリル-d7：林純薬工業社製。

その他の試薬はすべて残留農薬測定用または LC/MS 用を用いた。

2. 試料

平成 16 年 8 月に名古屋市内で購入した食用油 (ごま油、オリーブ油、なたね油)、穀物粉 (小麦粉、ライ麦粉、全粒小麦粉) 及び食パン (白食パン、ライ麦食パン、全粒食パン)。オーストラリア産小麦、日本産玄米、中国産大豆及びアメリカ産トウモロコシ。

3. 操作方法

3-1. Dual CCC 条件

Dual CCC 装置：Pharma-tech research 社製プロトタイプモデル (Figure 1)。

移動相：ヘッド側；アセトニトリル飽和 n-ヘキサン、テイル側；n-ヘキサン飽和アセトニトリル。

流速：各 2 ml/min。

回転数：415 rpm。

試料注入量：100 μ l。

捕集：テイル側流出液 1~4 分。

3-2. LC/MS/MS 条件

MS 装置：Micromass 社製 QUATTRO micro。

カラム：Xterra MS C18 (2.1x10 mm)。

移動相：A 液；2 mM ギ酸水溶液、B 液；
2 mM ギ酸メタノール溶液。

グラジエント条件：0-0.5 分；A 液 100 %、
0.5-2 分；A 液 85 %、2-3 分；A 液 50 %、
3-7 分；リニアグラジエント A 液 25 %、
7-8 分；A 液 0 %、8-14 分；A 液 100 %。

流速：0.2 ml/min。

カラム温度：30 °C。

イオン化モード：ESI (+)。

デソルベーション温度：200°C。

検出方法：選択反応検出法 (MRM)。

その他の条件は、Table 1 に示した。

3-3. 試験溶液調製法

食用油は、試料 1 g に内部標準液（各 2 mg/kg、n-ヘキサン溶液）を 0.2 ml 添加し、酢酸エチルで 5 ml に定容した。その他の試料は、Scheme 1 に示した。

C. 結果と考察

1. 分析対象農薬の選択と LC/MS/MS 条件の検討

安定同位元素標識体を内部標準に用いることは、MS/MS 検出感度を一定に補正するばかりでなく、試料採取直後に添加することによって、前処理操作による対象物質の損失についても補正することが可能である。現在市販されているカーバメート系農薬の安定同位元素標識体は、メソミル-d3、フェノブカーブ-d3 及びカルバリル-d7 の 3 種である。これらを内部標準にすることが可能な、すなわち物理化学的性質が比較的類似した農薬を検索したところ、同じカーバメート系農薬のうち Figure 2 に示し

た 9 種であった。次いで、これら農薬それぞれについて MS/MS 条件を最適化した結果を Table 1 に示した。

MS/MS は選択性に優れた検出法であるが、加工食品由来の複雑なマトリックスを考慮すると液体クロマトグラフィーによる分離が不可欠である。一方、迅速分析するためには、クロマトグラフィーに掛かる時間は短い程良い。そこで、9 種の対象農薬をクロマトグラフィーによりある程度分離し、溶出時間が重なる物質については、質量分離により分析することとした。分離条件検討に際しては、定量性を考慮し 1 ピークあたりのデータポイント数を概ね 15 ポイント以上確保することとした。種々検討した結果、上記『3-2』に示した条件により、9 種の農薬を 3 つのグループに分けそれぞれ質量分離した。すなわち、メソミル-d3 を内部標準物質としてアルディカーブスルフォン、アルディカーブスルフォキシド、オキサミル、メソミルを、カルバリル-d7 を内部標準物質としてピリミカーブ、アルディカーブ、カルバリルを、そして、フェノブカーブ-d3 を内部標準物質としてメチオカーブとフェノブカーブをそれぞれ定量することとした。

2. Dual CCC 条件の検討と溶出位置の確認

我々はこれまでの研究により、n-ヘキサンとアセトニトリルを溶媒系として選択した Dual CCC が、分析妨害物質となる油脂の除去に有効であることを得ている。Dual CCC では、使用する二相溶媒に対す

る分配係数を測定することにより分離状態の推定が可能である¹⁾。各対象農薬の分配係数を測定した結果、その値は 0.005～0.074 であり、すべての農薬が Dual CCC カラム内にほとんど保持されることなくテイル側に流出することが推測できた。すなわち、油脂は農薬と分離してヘッド側に流出し、9種のカーバメート系農薬は、テイル側に同時にかつ迅速に流出すると推定できた。これは、迅速な前処理が可能であることを意味しており、実際に Dual CCC により各農薬の溶出位置を確認したところ、1～4分のテイル側流出液にすべての農薬が90%以上溶出した。

3. 添加回収実験

実試料として、市販食用油、穀物粉及び食パンそれぞれ3種ずつについて、添加回収実験を行った (n=5)。ごま油、オリーブ油及びなたね油に 0.5 mg/kg 及び 0.1 mg/kg となるよう添加したとき、回収率は 78-118%、変動係数は 1.3-12.8% であり、小麦粉、ライ麦粉及び全粒小麦粉に 0.1 mg/kg 及び 0.01 mg/kg となるよう添加したとき、回収率は 52-122%、変動係数は 0.5-9.4% であった (Table 2、3)。また、白食パン、ライ麦食パン、全粒食パンに 0.5 mg/kg 及び 0.1 mg/kg となるよう添加したとき、回収率は 76-137%、変動係数は 0.9-11.4% であった (Table 4)。

この実験で得られた MRM プロファイルのうち、なたね油に各農薬を 0.1 mg/kg となるように添加したときに得られた

MRM プロファイルを、農薬を全く添加しなかったブランク試料のプロファイルと共に Figure 3、4 に示した。農薬を添加した試料からは、9種の農薬と3種の内部標準物質がそれぞれ明瞭なピークとして観察された。また、ブランク試料からは、添加した内部標準物質のみが良好に検出され、定量を妨害する物質は検出されなかった。

また、この方法での一次農産物に対する分析例はこれまでにないため、玄米、小麦、大豆及びトウモロコシについても同様の実験を行った (n=5)。それぞれ 0.5 mg/kg 及び 0.01 mg/kg となるよう添加したとき、回収率は 74-117%、変動係数は 0.4-11.3% であった (Table 5)。

なお、試料調製から分析結果を得るまでの所要時間は、食用油で約 15 分、穀物粉と食パン、豆類及び穀類で約 25 分程度であった。

D. 結論

以上のように、Dual CCC を用いた試料調製法と LC/MS/MS を組み合わせた方法により、加工食品中の9種のカーバメート農薬の分析法を開発した。Dual CCC を用いた試料調製法は、農薬と測定妨害物質が同じ出口から溶出することがなく、妨害物質の溶出時間を考慮する必要がないため、多数の検体を短時間で処理することが可能であった。また、安定同位元素標識体を内部標準に用いた LC/MS/MS 分析は、加工食品中の農薬を簡易に前処理したのみで高感度かつ精度の高い分析を可能にした。これらの方法は、複雑なマトリックスを含有

する加工食品を対象とした分析に非常に有効な手段であると考える。

E. 参考文献

1) Ito, Y., Conway, W. D.: “High-Speed Countercurrent Chromatography”, (1995), (John Wiley & Sons, Inc., Chichester).

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 学会発表

双方向高速向流クロマトグラフィーを前処理に用いた豆類及び穀類中のカーバメート系農薬のハイスループット分析：後藤智美、伊藤裕子、岡 尚男（愛知衛研）、永瀬久光（岐阜薬大）、日本食品衛生学会第 88 回学術講演会、2004 年、11 月 12 日、広島。

2. 論文

現在執筆中。

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む。）

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

Sample 10 g

add internal standards

homogenize with 100 ml of ethyl acetate

centrifuge (3100 rpm, 5~10 min)

evaporate

make up to 5 ml with ethyl acetate

Dual CCC

Acetonitrile layer (1~4 min)

evaporate

dissolve in 1 ml of water

Test solution

ESI LC/MS/MS

**Scheme 1. Analytical procedure of carbamate pesticides
in flour and bread**

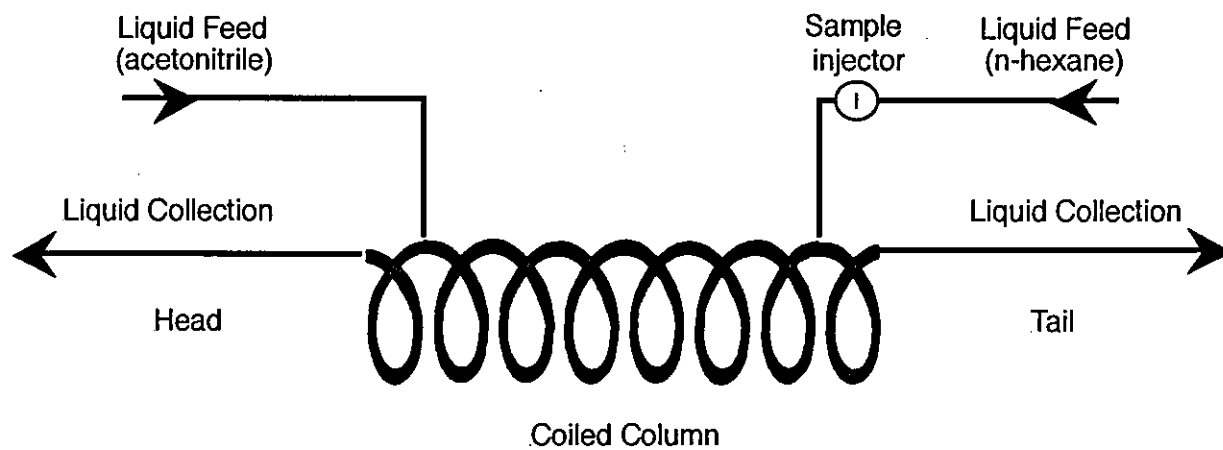


Figure 1. Column design of dual CCC

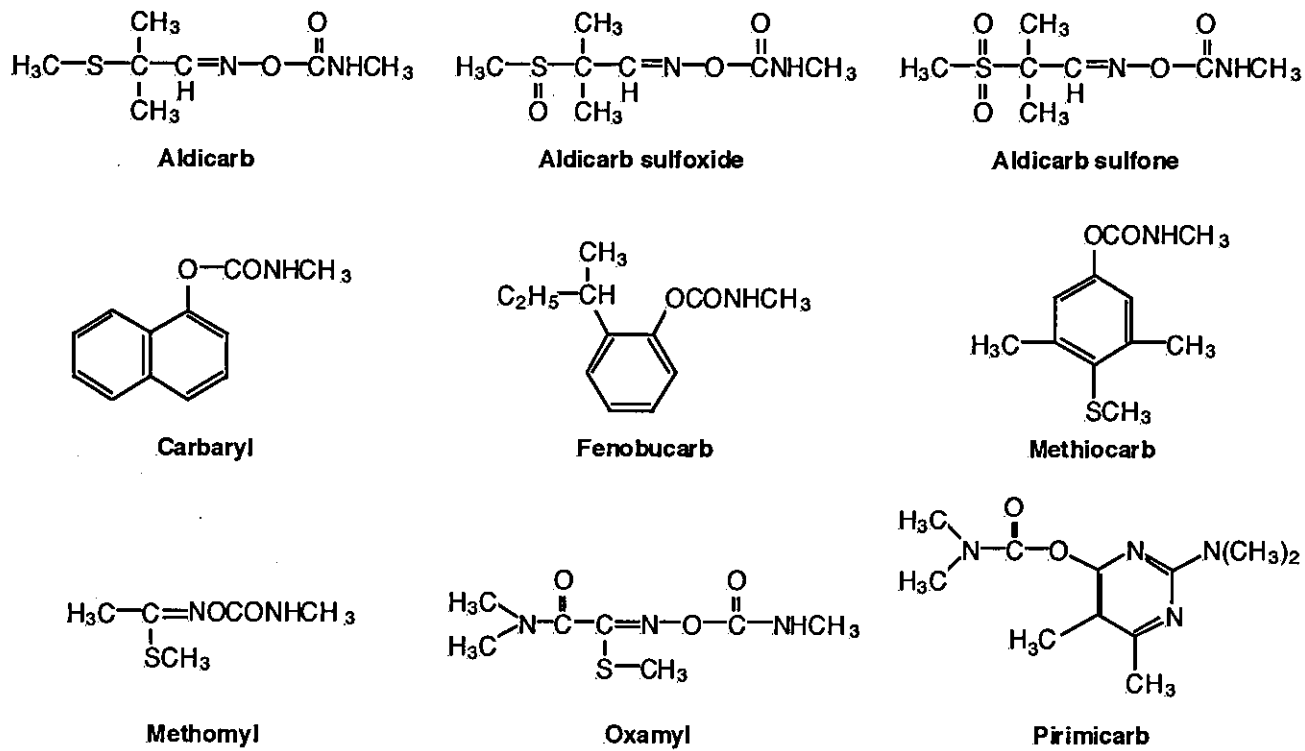


Figure 2. Chemical structures of carbamate pesticides

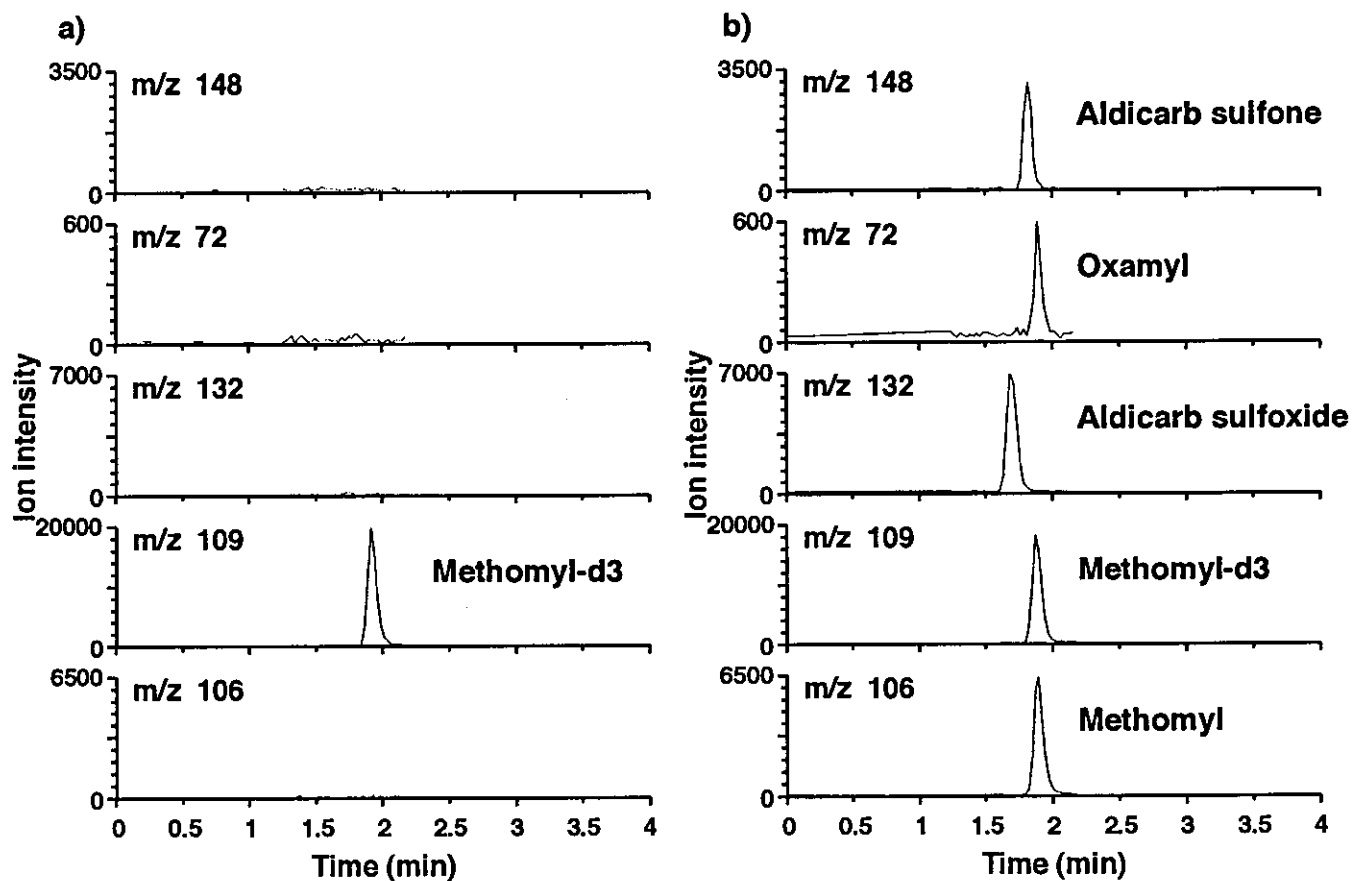


Figure 3. Typical MRM profiles of the fortified rape seed oil sample under ESI LC/MS/MS conditions (I)
a) Rape seed oil (control). b) Fortified with the carbamate pesticides at the concentration of 0.1 mg/kg.

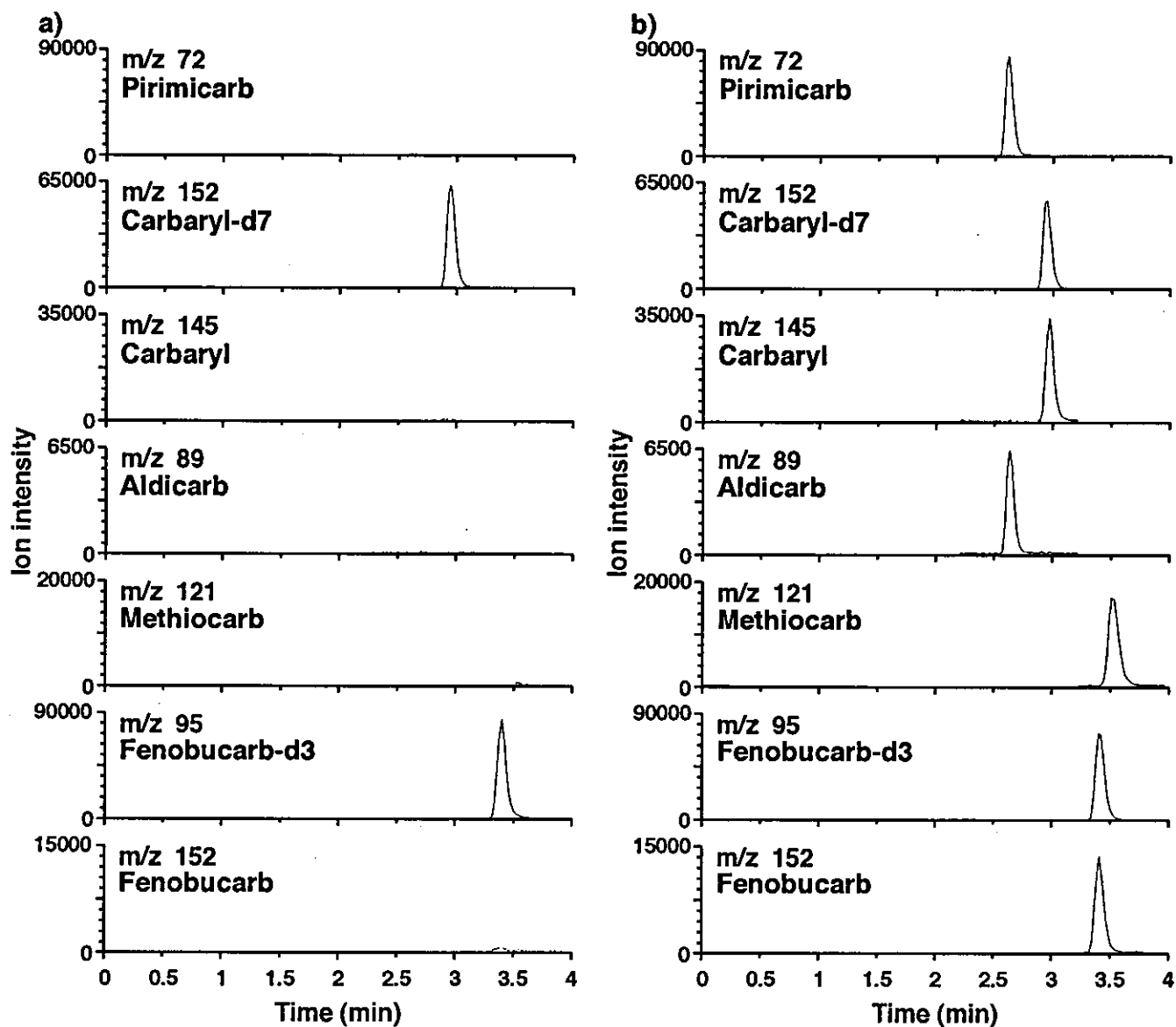


Figure 4. Typical MRM profiles of the fortified rape seed oil sample under ESI LC/MS/MS conditions (II)

a) Rape seed oil (control). b) Fortified with the carbamate pesticides at the concentration of 0.1 mg/kg.