

表 1 検討対象農薬の保持時間及び測定イオン

農薬	加工食品基準	RT (min)	測定イオン(m/z)			農薬	加工食品基準	RT (min)	測定イオン(m/z)		
			1	2	3				1	2	3
有機塩素系農薬(29)					ピレスロイド系農薬(17)						
aldrin		16.69	<u>260.8</u>	262.8	acrinathrin-1		21.80	<u>181.0</u>	289.0		
alpha-BHC		13.79	<u>218.9</u>	182.9	acrinathrin-2		22.02	<u>181.0</u>	289.0		
beta-BHC		14.30	<u>218.9</u>	182.9	bifenthrin	+	20.90	<u>181.1</u>			
gamma-BHC		14.48	<u>218.9</u>	182.9	bioresmethrin-1	+	20.34	<u>123.1</u>	171.0		
delta-BHC		15.05	<u>218.9</u>	182.9	bioresmethrin-2	+	20.46	<u>123.1</u>	171.0		
captafol		20.49	<u>79.0</u>	183.0	cyfluthrin-1		23.23	<u>206.0</u>	226.0	199.0	
captan		17.61	<u>79.0</u>	149.0	cyfluthrin-2		23.33	<u>206.0</u>	226.0	199.0	
cis-chlordane	+	18.14	<u>372.8</u>		cyfluthrin-3		23.39	<u>206.0</u>	226.0	199.0	
trans-chlordane	+	17.89	<u>372.8</u>	374.8	cyfluthrin-4		23.43	<u>206.0</u>	226.0	199.0	
chlorobenzilate		19.16	<u>250.9</u>		cyhalothrin-1	+	21.70	<u>197.0</u>	181.0		
chlorothalonil		14.80	<u>265.9</u>	263.9	cyhalothrin-2	+	21.88	<u>197.0</u>	181.0		
chlorthal-dimethyl		16.66	<u>300.9</u>		cypermethrin-1	+	23.56	<u>162.9</u>	181.0	164.9	
p,p'-DDD		19.34	<u>235.0</u>		cypermethrin-2	+	23.66	<u>162.9</u>	181.0	164.9	
p,p'-DDE		18.54	<u>317.9</u>		cypermethrin-3	+	23.72	<u>162.9</u>	181.0	164.9	
o,p'-DDT		19.39	<u>235.0</u>		cypermethrin-4	+	23.76	<u>162.9</u>	181.0	164.9	
p,p'-DDT		20.05	<u>235.0</u>		deltamethrin-1	+	25.28	<u>181.0</u>	252.9		
dicofol	+	21.18	<u>251.0</u>		deltamethrin-2	+	25.55	<u>181.0</u>	252.9		
dicofol-dec.*		16.89	<u>139.0</u>		etofenprox		23.92	<u>163.0</u>	164.0		
dieldrin		18.69	<u>262.8</u>		fenpropathrin	+	21.10	<u>181.1</u>			
alpha-endosulfan	+	18.17	<u>240.9</u>	242.9	fenvalerate-1	+	24.58	<u>225.0</u>	167.0	181.0	
beta-endosulfan	+	19.29	<u>240.9</u>	160.0	fenvalerate-2	+	24.82	<u>225.0</u>	167.0	181.0	
endosulfan sulfate		20.01	<u>271.8</u>	273.8	flucythrinate-1		23.73	<u>199.0</u>	157.0	181.0	
endrin		19.09	<u>262.8</u>		flucythrinate-2		23.94	<u>199.0</u>	157.0	181.0	
heptachlor	+	15.97	<u>271.7</u>		fluvalinate-1		24.69	<u>250.0</u>	252.0	181.0	
heptachlor epoxide	+	17.44	<u>352.8</u>		fluvalinate-2		24.77	<u>250.0</u>	252.0	181.0	
hexachlorobenzene		13.86	<u>283.8</u>	285.8	halfenprox		23.66	<u>262.9</u>	264.9		
methoxychlor		21.07	<u>227.1</u>		permethrin-1	+	22.71	<u>183.0</u>	184.0		
oxychlordane		17.43	<u>388.8</u>		permethrin-2	+	22.84	<u>183.0</u>	184.0		
pentachlorophenol		14.36	<u>265.8</u>	267.8	pyrethrins						
quintozene		14.36	<u>236.8</u>	248.8	pyrethrin I	+	19.62	<u>123.1</u>	133.0	160.0	
カーバメート系農薬(20)					pyrethrin II	+	22.16	<u>160.0</u>	107.0	133.0	
aldicarb**	+	5.75	<u>115.0</u>	100.0	cinerin I		18.67	<u>123.1</u>	150.1		
bendiocarb		13.40	<u>151.0</u>	166.0	cinerin II		21.52	<u>107.0</u>	121.0	167.0	
butylate		10.72	<u>146.0</u>	174.0	jasmolin I		19.37	<u>123.0</u>	164.1	133.0	
carbaryl	+	15.89	<u>115.0</u>	144.0	jasmolin II		22.13	<u>163.1</u>	107.0	167.1	
carbofuran		14.13	<u>164.1</u>	149.0	silafuofen		24.07	<u>286.0</u>	258.0	181.0	
chlorpropham		13.25	<u>213.0</u>	127.0	tefluthrin		14.91	<u>177.0</u>	197.0		
diethofencarb		16.57	<u>267.2</u>		その他の農薬(8)						
EPTC		9.94	<u>128.1</u>	132.1	86.0	benfuresate		15.48	<u>163.0</u>	256.0	
esprocarb		16.43	<u>222.1</u>	162.1	biphenyl		10.33	<u>154.1</u>	153.1		
ethiofencarb		15.34	<u>107.0</u>	168.0	bromopropylate		20.99	<u>340.9</u>			
fenobucarb		12.69	<u>121.0</u>	150.0	dimethipin	+	14.29	<u>118.0</u>	54.1		
isoprocarb		11.91	<u>121.0</u>	136.0	methoprene	+	17.67	<u>73.1</u>	111.0		
methiocarb		16.28	<u>168.0</u>	153.0	o-phenylphenol		11.80	<u>170.1</u>	169.1		
methomyl oxime	+	7.09	<u>88.0</u>	105.0	piperonyl butoxide	+	20.42	<u>176.1</u>	177.1		
oxamyl**		11.85	<u>72.0</u>	161.9	propargite-1	+	20.31	<u>350.1</u>	173.1		
pirimicarb		15.15	<u>166.1</u>	238.1	propargite-2	+	20.34	<u>350.1</u>	173.1		
propamocarb		10.55	<u>58.0</u>	188.1							
propham	+	11.06	<u>179.1</u>	93.1							
propoxur		12.71	<u>110.0</u>	152.0							
thiobencarb		16.61	<u>100.1</u>	257.0							

* dicofolの分解物(4,4'-dichlorobenzophenone). ** 分解物を測定.

下線: 定量イオン. 「+」: 加工食品に残留基準値が設定された農薬.

異性体の存在により複数のピークが検出された場合には、農薬名の後に保持時間順に番号をつけた.

表 1 検討対象農薬の保持時間及び測定イオン(続き)

農薬	加工食品基準	RT (min)	測定イオン(m/z)			農薬	加工食品基準	RT (min)	測定イオン(m/z)		
			1	2	3				1	2	3
有機リン系農薬(56)						有機窒素系農薬(56)					
acephate		10.79	<u>136.0</u>	94.0	141.9	acetamidrid		20.80	<u>126.0</u>	152.0	
azinphos-ethyl		22.27	<u>160.0</u>	132.0		amitraz	+	21.87	<u>293.2</u>	132.0	
azinphos-methyl		21.68	<u>160.0</u>	132.0		amitraz-metabolite	+	12.12	<u>162.1</u>	132.1	
bromophos-ethyl		17.81	<u>358.9</u>			benalaxyl		19.78	<u>206.1</u>	148.1	
butamifos		18.14	<u>286.0</u>			bifenazate	+	21.02	<u>300.2</u>		
cadusafos		13.58	<u>158.9</u>	157.9	126.9	bitertanol-1		22.67	<u>170.1</u>	171.1	
(E)-chlorfenvinphos		17.20	<u>322.9</u>	266.9		bitertanol-2		22.77	<u>170.1</u>	171.1	
(Z)-chlorfenvinphos		17.41	<u>322.9</u>	266.9		boscalid	+	23.67	<u>342.1</u>	344.1	
chlorpyrifos	+	16.56	<u>313.9</u>			chinomethionat		17.93	<u>233.9</u>	205.9	
chlorpyrifos-methyl	+	15.63	<u>285.9</u>	289.9		cyproconazole-1		18.94	<u>222.0</u>	224.0	
coumafos	+	22.86	<u>362.1</u>			cyproconazole-2		18.97	<u>222.0</u>	224.0	
cyanophos		14.55	<u>243.0</u>			dichlofluanid		16.41	<u>223.9</u>	123.0	
diazinon	+	14.65	<u>304.1</u>			2,4-dichloroaniline		9.75	<u>160.9</u>	162.9	
dichlorvos	+	8.75	<u>184.9</u>	109.0	186.9	dicloran		14.04	<u>205.9</u>	176.0	
dimethoate	+	14.03	<u>87.0</u>	125.0	93.0	difenoconazole-1		25.16	<u>323.0</u>	264.9	
(Z)-dimethylvinphos		16.61	<u>294.9</u>			difenoconazole-2		25.25	<u>323.0</u>	264.9	
dioxabenzofos		13.44	<u>215.9</u>	183.0		diphenylamine	+	12.97	<u>169.1</u>	168.1	
disulfoton	+	14.90	<u>88.0</u>	89.0		famoxadone	+	26.08	<u>330.2</u>	196.1	
disulfoton-sulfone	+	18.01	<u>213.1</u>			fenamidone	+	21.13	<u>238.2</u>	268.1	
edifenphos		19.92	<u>310.0</u>	173.0	201.0	fenarimol	+	22.14	<u>219.0</u>	250.9	
EPN		20.96	<u>169.0</u>	157.0	323.0	fludioxonil		18.35	<u>248.0</u>		
ethion		19.32	<u>384.0</u>	230.9		flusilazole	+	18.63	<u>233.0</u>	206.0	234.0
ethoprophos		13.03	<u>157.9</u>	199.9		flutolanil	+	18.27	<u>323.1</u>	173.0	
etrimfos		14.99	<u>292.0</u>			imazalil		18.37	<u>215.0</u>	172.9	
fenamiphos	+	18.21	<u>303.1</u>			imibenconazole		26.98	<u>375.0</u>	377.0	
fenitrothion	+	16.25	<u>277.0</u>			imibenconazole des benzyl		18.71	<u>235.0</u>		
fensulfothion		19.20	<u>293.0</u>	292.0		iprodone		20.75	<u>313.9</u>		
fenthion	+	16.65	<u>278.0</u>			iprodone metabolite		21.42	<u>329.0</u>		
fosthiazate-1		17.04	<u>194.9</u>	103.9		kresoxim-methyl	+	18.64	<u>116.0</u>	206.0	
fosthiazate-2		17.09	<u>194.9</u>	103.9		lenacil		19.98	<u>153.0</u>	234.1	
isofenphos		17.38	<u>213.0</u>			mefenacet		21.83	<u>192.0</u>	136.1	
isofenphos oxon		16.74	<u>228.9</u>	314.1		mepronil		19.57	<u>269.1</u>	119.1	
isoxathion		18.89	<u>313.0</u>	177.0		metalaxyl		15.91	<u>206.1</u>		
malaaxon		15.67	<u>127.0</u>	267.9		metolachlor		16.53	<u>162.1</u>	238.0	
malathion	+	16.42	<u>173.1</u>	127.0		metribuzin		15.63	<u>198.0</u>	144.0	
methamidophos		8.61	<u>94.0</u>	141.0		myclobutanil		18.59	<u>179.0</u>		
methidathion	+	17.83	<u>144.9</u>	85.0		paclobutrazol		18.00	<u>236.0</u>	238.0	
monocrotophos		13.49	<u>127.0</u>	192.0		penconazole	+	17.34	<u>248.1</u>		
omethoate		12.55	<u>156.0</u>	110.0		pendimethalin		17.20	<u>252.1</u>	253.0	
parathion		16.72	<u>291.0</u>	139.0		pretilachlor		18.38	<u>238.1</u>	202.1	
parathion-methyl	+	15.76	<u>262.9</u>	263.9		prochloraz	+	22.91	<u>180.1</u>	310.0	
phenthoate		17.52	<u>273.9</u>			procymidone	+	17.60	<u>283.0</u>		
phorate	+	13.67	<u>260.0</u>	75.0		propanil		15.56	<u>161.0</u>	163.0	217.0
phosalone		21.59	<u>181.9</u>	366.9		propiconazole-1		19.89	<u>259.0</u>	172.9	174.9
phosmet		20.92	<u>160.0</u>	316.9		propiconazole-2		20.01	<u>259.0</u>	172.9	174.9
(E)-phosphamidon		14.67	<u>264.0</u>			pyridaben		22.90	<u>147.1</u>	309.0	
(Z)-phosphamidon		15.45	<u>264.0</u>	127.0		(E)-pyrifenox		17.91	<u>261.9</u>		
pirimiphos-methyl	+	16.18	<u>290.0</u>			(Z)-pyrifenox		17.41	<u>261.9</u>		
profenofos	+	18.45	<u>336.9</u>			pyrimidifen		24.35	<u>184.0</u>	186.0	
prothiofos		18.37	<u>309.0</u>			pyriproxyfen	+	21.74	<u>136.0</u>	226.1	
pyraclofos		22.39	<u>360.0</u>	362.0		tebuconazole	+	20.31	<u>250.0</u>	125.0	
pyridaphenthion		20.74	<u>340.1</u>			tebufenpyrad		21.20	<u>318.0</u>		
quinalphos		17.55	<u>298.0</u>	146.0		thénylchlor		20.22	<u>288.0</u>	127.0	
terbufos	+	14.55	<u>231.0</u>			thiabendazole		17.65	<u>201.0</u>	174.0	
thiometon		13.93	<u>88.0</u>	125.0		triadimefon		16.78	<u>208.0</u>	210.0	
tolclofos-methyl		15.78	<u>264.9</u>			triadimenol		17.62	<u>168.1</u>	112.1	
vamidothion		17.97	<u>145.0</u>	87.0		tricyclazole		18.49	<u>188.9</u>	161.9	
						triflumizole		17.62	<u>278.0</u>		
						trifluralin		13.27	<u>306.1</u>	264.0	
						vinclozolin		15.69	<u>212.0</u>	285.0	

下線: 定量イオン。「+」: 加工食品に残留基準値が設定された農薬。

異性体の存在により複数のピークが検出された場合には、農薬名の後に保持時間順に番号をつけた。

表 2 果実果汁からの農薬の添加回収率

農薬名	添加 濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率(%), n=3				農薬名	添加 濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率(%), n=3			
		方法A		方法B				方法A		方法B	
		平均	RSD	平均	RSD			平均	RSD	平均	RSD
有機塩素系農薬					ピレスロイド系農薬						
aldrin	0.025	34	2	98	6	acrinathrin	0.025	5	74	93	6
alpha-BHC	0.025	98	1	104	2	bifenthrin	0.025	5	46	94	5
beta-BHC	0.025	71	5	79	5	bioresmethrin	0.025	17	4	80	4
gamma-BHC	0.025	95	4	99	4	cyfluthrin	0.025	13	26	97	6
delta-BHC	0.025	85	8	88	4	cyhalothrin	0.025	13	36	90	5
captafol	0.125	妨害		30	6	cypermethrin	0.025	15	72	93	4
captan	0.025	nd		16	24	deltamethrin	0.025	7	35	105	5
cis-chlordane	0.025	48	4	98	6	etofenprox	0.025	16	9	96	6
trans-chlordane	0.025	42	1	94	6	fenpropathrin	0.025	37	10	86	6
chlorobenzilate	0.025	102	0	92	4	fenvalerate	0.025	4	43	98	4
chlorothalonil	0.025	77	13	73	6	flucythrinate	0.025	13	23	90	6
chlorthal-dimethyl	0.025	101	2	99	5	fluvalinate	0.025	3	63	99	6
p,p'-DDD	0.025	44	1	95	6	halfenprox	0.025	3	45	97	6
p,p'-DDE	0.025	17	2	99	7	permethrin	0.025	10	27	97	6
o,p'-DDT	0.025	10	26	98	6	silafuofen	0.025	nd		83	8
p,p'-DDT	0.025	15	23	97	6	tefluthrin	0.025	33	17	88	7
dicofol	0.025	54	55	104	18	pyrethrins	0.125	77	4	86	3
dicofol-dec.	0.025	48	12	94	16	pyrethrin I + pyrethrin II	0.125	72	9	94	4
dieldrin	0.025	95	1	95	5	cinerin I	0.125	84	3	92	5
alpha-endosulfan	0.025	89	2	95	4	cinerin II	0.125	84	9	87	5
beta-endosulfan	0.025	96	4	95	6	jasmolin I	0.125	63	5	78	2
endosulfan sulfate	0.025	94	3	99	4	jasmolin II	0.125	85	5	73	5
endrin	0.025	60	38	103	5	pyrethrin I	0.125	84	1	115	4
heptachlor	0.025	46	8	96	5	pyrethrin II	0.125	59	22	78	5
heptachlor epoxide	0.025	100	1	100	5	カーバメート系農薬					
hexachlorobenzene	0.025	74	0	112	1	aldicarb	0.125	nd		4	50
methoxychlor	0.025	62	16	93	12	bendiocarb	0.025	1	57	5	10
oxychlordane	0.025	59	1	97	5	butylate	0.025	87	6	108	7
pentachlorophenol	0.025	72	11	16	23	carbaryl	0.025	6	18	5	11
quintozene	0.025	93	0	100	2	carbofuran	0.025	5	14	7	14
その他の農薬					chlorpropham	0.025	83	14	77	4	
benfuresate	0.025	78	4	46	5	diethofencarb	0.063	56	4	16	23
biphenyl	0.025	83	7	103	2	EPTC	0.025	89	2	92	7
bromopropylate	0.025	86	5	96	6	esprocarb	0.025	94	3	98	4
dimethipin	0.025	nd		8	12	ethiofencarb	0.025	6	8	5	50
methoprene	0.025	65	5	76	6	fenobucarb	0.025	43	14	24	6
o-phenylphenol	0.025	妨害		27	22	isoprocarb	0.025	17	13	12	6
piperonyl butoxide	0.025	89	3	88	5	methiocarb	0.025	55	31	29	1
propargite	0.025	77	36	93	10	methomyl oxime	0.025	nd		nd	
						oxamyl	0.250	nd		nd	
						pirimicarb	0.025	6	8	7	7
						propamocarb	0.125	nd		22	7
						propham	0.025	54	9	76	4
						propoxur	0.025	6	19	5	3
						thiobencarb	0.025	94	4	96	4

RSD: relative standard deviation, nd: not detected、妨害: 妨害により定量不可。

表 2 果実果汁からの農薬の添加回収率(続き)

農薬名	添加濃度 (µg/g)	回収率(%), n=3				農薬名	添加濃度 (µg/g)	回収率(%), n=3			
		方法A		方法B				方法A		方法B	
		平均	RSD	平均	RSD			平均	RSD	平均	RSD
有機リン系農薬					有機窒素系農薬						
acephate	0.125	nd		11	1	acetamiprid	0.250	15	9	15	11
azinphos-ethyl	0.025	59	26	66	11	amitraz	0.025	nd		nd	
azinphos-methyl	0.025	nd		46	8	amitraz-metabolite	0.125	nd		23	9
bromophos-ethyl	0.025	52	9	98	6	benalaxyl	0.025	87	2	53	4
butamifos	0.025	92	3	93	5	bifenazate	0.025	71	45	72	1
cadusafos	0.025	77	15	89	5	bitertanol	0.025	59	3	24	5
(E)-chlorfenvinphos	0.025	89	8	83	7	boscalid	0.025	48	1	29	2
(Z)-chlorfenvinphos	0.025	83	7	72	5	chinomethionat	0.025	91	3	86	5
chlorpyrifos	0.025	95	8	100	5	cyproconazole	0.025	30	6	16	15
chlorpyrifos-methyl	0.025	89	11	104	7	dichlofluanid	0.025	55	28	100	4
coumafos	0.025	60	7	94	7	2,4-dichloroaniline	0.025	34	36	59	12
cyanophos	0.025	70	20	58	7	dicloran	0.025	62	14	45	4
diazinon	0.025	93	6	93	5	difenoconazole	0.025	91	3	77	2
dichlorvos	0.025	13	27	6	14	diphenylamine	0.025	71	13	91	5
dimethoate	0.025	nd		nd		famoxadone	0.025	66	7	80	9
(Z)-dimethylvinphos	0.025	68	4	41	5	fenamidone	0.025	42	4	19	2
dioxabenzofos	0.025	66	43	77	5	fenarimol	0.025	67	6	31	6
disulfoton	0.025	68	26	88	4	fludioxonil	0.025	58	5	42	3
disulfoton-sulfone	0.025	16	1	11	8	flusilazole	0.025	87	6	65	6
edifenphos	0.025	83	8	78	9	flutolanil	0.025	70	1	40	4
EPN	0.025	82	8	100	4	imazailil	0.125	11	9	84	4
ethion	0.025	79	21	96	7	imibenconazole	0.025	49	3	94	4
ethoprophos	0.025	73	2	50	5	imibenconazole des benzyl	0.250	2	10	4	5
etrimfos	0.025	91	7	94	6	iprodione	0.125	32	103	29	7
fenamiphos	0.025	36	13	13	1	iprodione metabolite	0.250	55	113	98	8
fenitrothion	0.025	87	12	92	7	kresoxim-methyl	0.025	95	1	79	4
fensulfothion	0.025	16	33	5	11	lenacil	0.025	1	6	2	6
fenthion	0.025	88	8	96	6	mefenacet	0.025	58	21	35	3
fosthiazate	0.025	3	14	14	12	mepronil	0.025	69	1	41	4
isofenphos	0.025	91	4	87	3	metalaxyl	0.025	6	6	4	39
isofenphos oxon	0.025	25	10	14	2	metolachlor	0.025	81	1	51	5
isoxathion	0.025	62	45	101	17	metribuzin	0.025	6	7	8	4
malaaxon	0.025	11	10	25	10	myclobutanil	0.025	42	7	18	10
malathion	0.025	69	39	68	7	paclobutrazol	0.025	27	4	16	15
methamidophos	0.125	nd		5	9	penconazole	0.025	88	4	64	6
methidathion	0.025	39	36	40	9	pendimethalin	0.025	93	2	95	4
monocrotophos	0.025	55	14	42	6	pretilachlor	0.025	97	0	85	4
omethoate	0.025	nd		5	23	prochloraz	0.025	48	7	81	4
parathion	0.025	94	10	99	7	procymidone	0.025	92	2	69	5
parathion-methyl	0.025	76	19	81	7	propanil	0.025	36	4	20	4
phenthoate	0.025	91	19	99	13	propiconazole	0.025	84	3	64	4
phorate	0.025	63	58	105	6	pyridaben	0.025	54	6	88	6
phosalone	0.025	66	28	101	8	(E)-pyrifenox	0.025	79	11	88	3
phosmet	0.025	46	9	45	14	(Z)-pyrifenox	0.025	76	11	83	5
(E)-phosphamidon	0.025	nd		nd		pyrimidifen	0.025	99	4	90	5
(Z)-phosphamidon	0.025	nd		nd		pyriproxyfen	0.025	83	8	96	4
pirimiphos-methyl	0.025	93	3	99	6	tebuconazole	0.025	51	9	26	10
profenofos	0.025	84	5	97	6	tebufenpyrad	0.025	93	1	91	4
prothiofos	0.025	40	10	95	6	thenylchlor	0.025	87	1	65	4
pyraclofos	0.025	62	2	80	12	thiabendazole	0.125	nd		12	11
pyridaphenthion	0.025	61	20	38	8	triadimefon	0.025	78	21	49	3
quinalphos	0.025	89	14	94	6	triadimenol	0.025	18	2	10	3
terbufos	0.025	63	61	99	14	tricyclazole	0.125	7	4	2	42
thiometon	0.025	66	27	87	2	triflumizole	0.025	92	21	73	5
tolclofos-methyl	0.025	91	3	102	6	trifluralin	0.025	86	8	100	3
vamidothion	0.250	nd		nd		vinclozolin	0.025	96	1	88	3

RSD: relative standard deviation, nd: not detected、妨害: 妨害により定量不可。

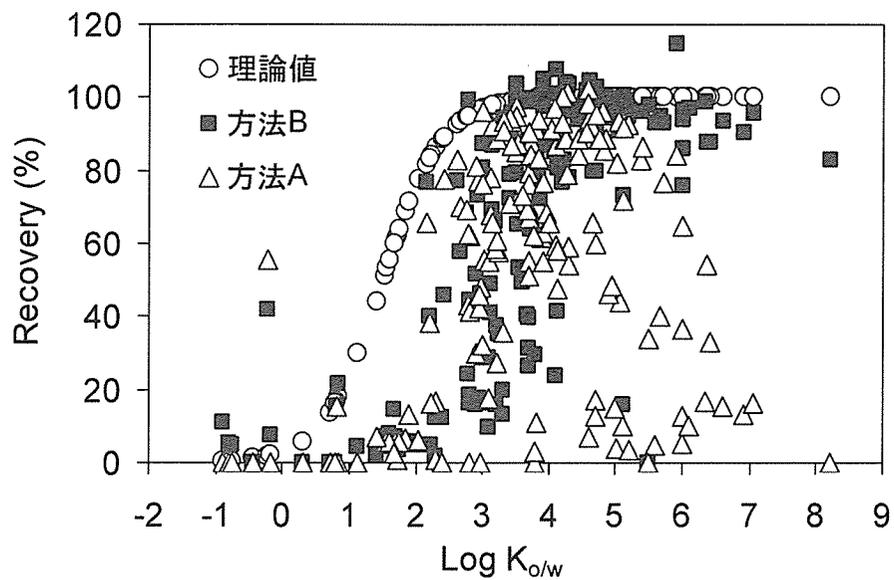


図 1 果実果汁からの農薬の添加回収率と Log K_{ow} との関係

(II) LP-GC を用いた GC/MS/MS 分析法 (LP-GC/MS/MS) の検討

A. 研究目的

残留農薬分析の一層の迅速化・効率化を図るには、測定時間の短縮も効果的である。測定時間を短縮できれば 1 日あたりの分析数を増やすことができ、また分析コストの低減も期待できる。従来のキャピラリーカラム(内径 0.25 mm または 0.32 mm、長さ 30 m)を用いた GC 分析では、農薬の一斉分析に 30~40 分の測定時間が必要であった。従来のキャピラリーカラムでは、測定時間を短縮するためにカラムを短くすると、分離能が低下し十分な結果が得られないという問題があった。これに対して、カラムの入り口側を低圧に、カラムの出口側を減圧状態にして用いる Low-pressure GC (LP-GC: 低圧ガスクロマトグラフィー) の手法を用いれば、分離能の低下を最小限に抑えて測定時間を従来の 1/2 に短縮することが可能となる。近年、内径 0.53 mm のワイドポアキャピラリーカラムに内径 0.1 mm のキャピラリーカラムをリストラクターとして接続したカラムが LP-GC 用のカラムとして開発された¹⁾。そこで、LP-GC カラムの加工食品中の残留農薬分析への応用を検討するために、LP-GC カラムの農薬測定に最適な条件について検討した。

GC/MS を用いた残留農薬分析では、SIM 測定を用いても農薬ピークと食品成分由来の夾雑ピークとの判別が困難な場合があり、その確認には手間と時間がかかる。ポジティブリスト制度の導入により分析対象農薬数が増加したことにより、このようなケースが今後ますます増加し、分析結果を出すまでの時間が長くなることが懸念される。そのため、より選択性の高い GC/MS/MS を測定に用いれば、食品中の夾雑成分による測定妨害を軽減でき、測定結果を得るまでの時間を短縮できるとともに、誤認識の減少が期待できる。そこで、GC/MS/MS の農薬測定に最適な条件について検討した。更に、LP-GC カラムと GC/MS/MS を組み合わせることにより、分析時間の短縮と選択性の向上という両者の特性を同

時に活用でき、測定過程の一層の迅速化・効率化が期待できる。

B. 研究方法

1. 試薬及び試液

試薬:有機溶媒は残留農薬試験用試薬(和光純薬工業㈱または関東化学㈱製)を使用した。

農薬標準品:(I)と同じ。

農薬標準原液:(I)と同じ。

農薬標準混液:表 3 に示した各農薬標準原液をとり、アセトンを加えて 10 mg/L(アルジカルブ、アセフェート、カプタホール及びメタミドホスは 50 mg/L)の濃度に調製し、冷凍庫(-30℃)に保存した。

2. 装置

GC/MS/MS: Varian 社製ガスクロマトグラフ CP-3800 及び質量分析計 1200L Quadruple MS/MS を使用した。オートサンプラーは Combi PAL (CTC Analytics 社)を使用した。

3. 操作条件

(1) LP-GC 条件の検討

GC カラム: Varian 社製の Rapid-MS カラム [VF-5ms カラム(内径 0.53 mm、長さ 10 m、膜厚 0.25 μ m)にキャピラリーカラム(内径 0.10 mm、長さ 0.6 m)を接続したカラム]を使用した。

GC/MS 条件:最終的に得られた条件は以下の通り。オープン温度、50℃(1 min)→30℃/min→300(5.67 min);注入口温度、250℃;キャリアーガス、ヘリウム;注入量、2 μ L;イオン源温度、200℃;マニホールド温度、40℃;トランスファーライン温度、280℃;イオン化電圧、70 eV (EI+モード);フィラメント電流、50 μ A;SCAM time、0.4 sec/scans;マスピーク幅、Q1 = Q3 = 0.7 amu;測定モード、SIM(測定イオンは表 3 参照)。検出器電圧はオートチューニングでの設定値を用いた。

注入方法:パルスドスプリットレス注入(パルス圧、30 psi;パルス時間、0.5 min;ベント時間、0.5 min;注入終了後の流速、1.3 mL/min(定流量モード))。

注入ライナー:不活性化処理済みのシングルテーパ付ライナーに少量の不活性化処理済みの石英ウールを充填したものを使用した。

(2) MS/MS 条件の検討

記載した事項以外は(1)LP-GC 条件の検討と同じ条件を使用した。

GC/MS/MS 条件:最終的に得られた条件は以下の通り。測定モード、MRM(multiple reaction monitoring)モード(測定条件は表 3 参照);アルゴンガス圧、2 mTorr;マスピーク幅、 $Q1 = 1.0$ amu 及び $Q3 = 0.7$ amu。検出器電圧はオートチューニングでの設定値に 400 V を加えた値を使用した。各農薬の MRM 条件は、Varian 社から提供された条件を使用した。

C. 研究結果及び考察

(1) LP-GC 条件の検討

LP-GC 条件の検討は、農薬の保持時間、GC 測定時の分解性、ピークのテーリングの度合い等を考慮して表 3 に示した 15 農薬を用いて、SIM 測定で行った。測定感度及び精度に影響を与える LP-GC 条件として、キャリアーガス流速及び昇温速度について検討するとともに、試料注入量について検討した。

キャリアーガス流速については、0.7~1.8 mL/min の範囲で検討した。ピーク面積は、流速の増加とともに減少したが、ピークの S/N 比は、流速の増加とともに増加し、1.1~1.3 mL/min 以上ではほぼ一定の値となった。流速を 1.3 mL/min より上げても S/N 比の向上は期待できないことから、キャリアーガス流速は 1.3 mL/min を選択した。

昇温速度については、10~80°C/min の範囲で検討した。保持時間の RSD 値を指標とした場合、50°C/min 以上では、RSD 値が大きくなり、ガスクロマトグラフのオープンの温度制御が不十分であることが分かった(図 2 の(A))。また、ピーク面積の RSD 値を指標としたところ、20 °C/min 以下及び 70 °C/min 以上では RSD 値が増加し、30~60°C/min の範囲ではほぼ一定であった(図

2 の(B))。これらの結果から、昇温速度は 30°C/min または 40°C/min が良いことが分かった。保持時間が短すぎると農薬のピークが接近しすぎて測定イオンのグルーピングが難しくなるので、昇温速度は 30°C/min を選択した。これにより、検討した農薬の中で最も保持時間の長い imibenconazole の保持時間は、同種の液相を用いた従来の内径 0.25 mm、長さ 30 m のキャピラリーカラムを使用した時の約 25 分から、LP-GC 測定では約 10 分へと半分以下に短縮された。

試料注入量については、1~8 μ L の範囲で検討した。ピーク面積の RSD 値は 2~6 μ L で小さく、1 μ L 及び 7 μ L 以上では増加した。測定精度からは 2~6 μ L を注入可能と考えられたが、注入量を増やすと注入される試料マトリックス量も多くなり、ライナーやカラムがマトリックスで汚染されるため、通常は 2 μ L を使用し、実際の試験溶液で汚れ具合を考慮しながら注入量は適宜増やす必要がある。

以上の検討より、最適な LP-GC 条件として、以下の条件が得られた。

- ①キャリアーガス流速:1.3 mL/min
- ②昇温速度:30°C/min
- ③注入量:2~6 μ L

(2) MS/MS 条件の検討

MS/MS 条件の検討は、表 3 の農薬のうち、Varian 社より MRM 測定条件が提供されている 11 農薬を用いて行った。

MS/MS 測定に影響を与える因子として、検出器電圧、SCAN time(データの取り込み速度)、フィラメント電流及びアルゴンガス圧の影響について検討した。

検出器電圧については、1400、1600 及び 1800 V(それぞれオートチューニングでの設定値に 400、600 及び 800 V を加えた値)について検討した。その結果、検出器電圧の増加とともにピークの S/N 比が増加するも農薬(図 3 の(A))と、S/N 比が変化しない(図 3 の(B))農薬に分けられた。これは、検出器電圧の増加とともにいず

れの農薬もシグナル強度は増加するが、その際、(A)のグループの農薬はノイズがほとんど変化しないのに対して、(B)のグループの農薬ではノイズがシグナルと同じように増加したためである。このことから、MS/MS 測定では発生するノイズが検出器電圧の影響を受けにくい MRM 条件と、受け易い MRM 条件があることがわかった。MRM 条件として、発生するノイズが検出器電圧の影響を受けにくい条件を選べば分析のより高感度化が可能と思われる。なお、検出器電圧の増加とともに S/N 比が増加するため、検出器電圧の最適値は求められなかった。できるだけ検出器の劣化を避けるため、検出器電圧はチューニング時の値に 400 V を加えた値の範囲内で設定することにした。

SCAN time については、0.2~1.0 sec/scan の範囲で検討した。SCAN time を長くするとノイズが減少し S/N 比は増加するが、ピークのデータポイント数が減少した。データポイント数が減少するとピークの再現性が低下するので、1 ピークあたり最低 10 ポイントは必要であるとされている。ピーク幅は 4~5 sec 程度であるので、1 ピークあたり 10 データポイントを確保するのに必要な値として、SCAN time は 0.4 sec/scan を用いることにした。

フィラメント電流については、50~250 μ A の範囲で検討した。検討した農薬ではフィラメント電流による影響はあまり見られなかった。フィラメントの寿命も考慮して、フィラメント電流は装置の初期値である 50 μ A を用いることにした。

アルゴンガスについては、1~3 mTorr の範囲

で検討した。ピークの S/N 比に対するアルゴンガス圧の影響は、全体的には検出器電圧より小さかった。最適な圧力も農薬により多少異なるが、いくつかの農薬で 2 mTorr のとき S/N 比が最大となったことから、アルゴンガス圧は 2 mTorr を選択した。

以上の検討より、最適な MS/MS 条件として、以下の条件が得られた。

- ①検出器電圧:チューニング時の値に 400 V を加えた値の範囲内で設定する。
- ②SCAN time:0.4 sec/scan
- ③フィラメント電流:50 μ A
- ④アルゴンガス圧:2 mTorr

D. 結論

農薬分析に適した LP-GC 条件及び MS/MS 条件を設定できた。両手法を組み合わせた LP-GC/MS/MS 測定を行えば、測定時間の短縮を図りかつ選択性の高い分析が可能となり、測定過程の一層の迅速化・効率化が期待できる。各農薬の MRM 条件については、今後更に高感度で夾雑成分の影響を受けにくい、食品中の残留農薬分析に適した条件を検討する必要がある。

E. 参考文献

- 1) J. Zeeuw, et. al. A Simple Way to Speed up Separations by GC-MS Using Short 0.53 mm Columns and Vacuum Outlet Conditions. J. High Resol. Chromatogr. 23(12), 677-680 (2000).

表 3 検討対象農薬の保持時間及び SIM 及び MRM 測定イオン

Pesticides	RT (min)	SIM		MRM	
		monitor ion (m/z)	precursor ion (m/z)	product ion (m/z)	collision energy (V)
methamidophos	3.72	94.0	141.0	95.0	-15
dichlorvos	3.78	185.0	185.0	93.0	-20
acephate	4.66	136.0	136.0	42.0	-10
carbofuran	5.84	164.1	-	-	-
pentachlorophenol	5.91	265.8	-	-	-
carbaryl	6.44	144.0	144.0	115.0	-20
chlorpyrifos	6.64	313.9	314.0	258.0	-15
oxychlordane	6.92	388.8	-	-	-
dieldrin	7.34	262.8	263.0	193.0	-25
p,p'-DDD	7.57	235.0	235.0	165.0	-25
o,p'-DDT	7.57	235.0	235.0	165.0	-25
captafol	7.96	79.0	79.0	79.0	-10
dicofol	8.18	251.0	-	-	-
cypermethrin	9.02	181.0	181.0	152.0	-30
imibenconazole	9.94	375.0	253.0	82.0	-10

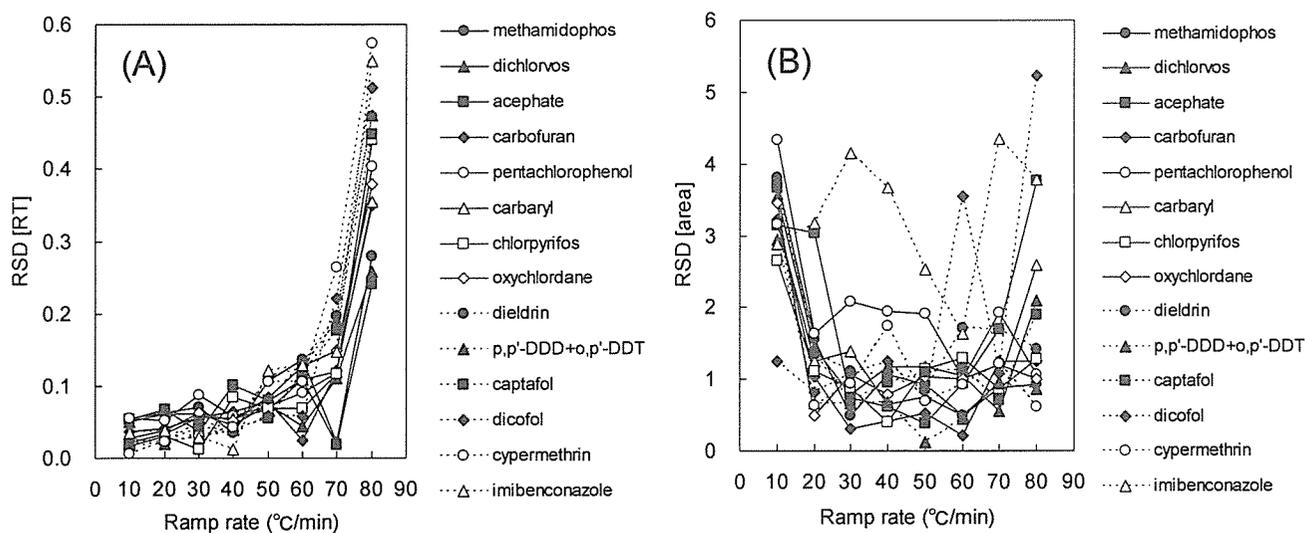


図 2 保持時間(A)及びピーク面積(B)に対する昇温速度の影響

RSD[RT]: 保持時間の相対標準偏差 (n=3)

RSD[area]: ピーク面積の相対標準偏差 (n=3)

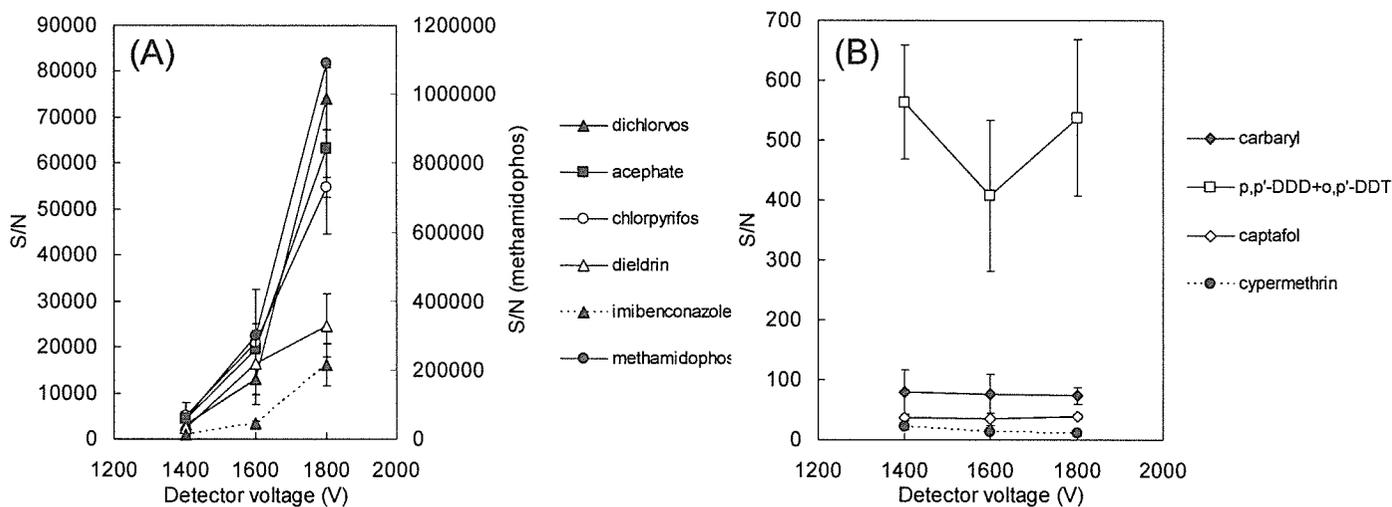


図3 ピークの S/N 比に対する検出器電圧の影響 (n=3)

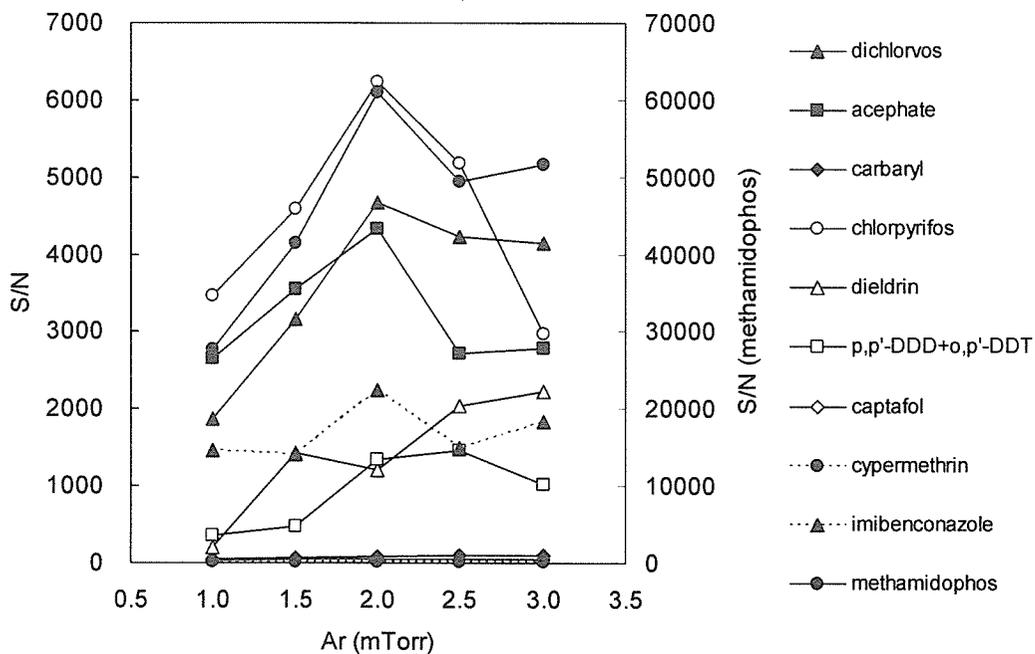


図4 ピークの S/N 比に対するアルゴンガス圧の影響 (n=3)

(Ⅲ)SFE 法を用いる製粉化穀類中の残留農薬スクリーニング分析法の検討

A. 研究目的

残留農薬分析の一層の迅速化・効率化を図るために、(Ⅱ)では測定過程の効果的について検討したが、更に迅速化・効率化を図るためには抽出・精製過程の迅速化・効率化が必要である。従来の溶媒抽出法では農薬以外の多くの食品成分も同時に抽出されるため、精製に多くの時間と労力が必要であった。食品から農薬をより選択的に抽出できれば、精製過程の迅速化・効率化が期待できるが、そのためには、溶媒抽出にかわる新技術の導入が不可欠である。SFE 法は、超臨界状態の流体を抽出媒体に使用する抽出手段であり、溶媒抽出に代わる方法として注目されている。SFE は従来の溶媒抽出法と比べて抽出が速いという特徴を持っているほか、温度と圧力を変化させることにより溶解力を調節することができるため、対象物質の選択的抽出が可能である。そのため、SFE では従来の溶媒抽出に比較して夾雑成分の少ない抽出液が得られ、精製操作の大幅な簡略化が可能となる。従って、SFE を用いることにより分析時間の大幅な短縮が期待されるとともに抽出操作の自動化が可能のため、分析業務の効率化・精度向上に大きく貢献するものと期待される。そこで、残留農薬分析における抽出・精製過程の迅速化と効率化を図る目的で、加工食品のうち製粉化穀類を対象として SFE 法を用いた残留農薬スクリーニング分析法について検討した。また測定には、(Ⅱ)で開発した LP-GC/MS/MS 法を用いた。

B. 研究方法

1. 試料

小麦全粒粉：粒子が概ね 420 μ m の標準網ふるいを通る大きさであったことから、市販品をそのまま使用した。

2. 試薬及び試液

試薬：有機溶媒は残留農薬試験用試薬(和光純薬工業(株)または関東化学(株)製)を使用した。ト

リエチルアミン(TEA)は、和光純薬工業(株)製の特級試薬を使用した。Bond Elut Jr. PSA (500 mg)は Varian 社製を使用した。ガラス繊維ろ紙は Whatman GF/F(Whatman 社)を使用した。SFE では液化炭酸ガス(昭和炭酸(株)製)の純度が 99.999%のものを抽出用に、純度 99.99%のものを冷却用に使用した。

農薬標準品：(Ⅰ)に同じ。

農薬標準原液：(Ⅰ)に同じ。

農薬標準混液：(Ⅰ)に同じ。

3. 装置

GC/MS/MS：(Ⅱ)に同じ。

SFE：HP7680T(Hewlett Packard 社)を使用した。

濃縮装置：溶媒の濃縮には ESC2000(Savant 社)を使用した。

4. LP-GC/MS/MS 条件

GC カラム：Varian 社製の Rapid-MS カラム [VF-5ms カラム(内径 0.53 mm、長さ 10 m、膜厚 0.25 μ m)にキャピラリーカラム(内径 0.10 mm、長さ 0.6 m、Agilent 社)を接続したカラム]に、Agilent 社製の不活性化キャピラリーカラム(内径 0.25 mm、長さ 2.0 m)をガードカラムとして接続した。

測定条件：オープン温度、50 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 320 $^{\circ}$ C (5.0 min)；注入口温度、250 $^{\circ}$ C；キャリアーガス、ヘリウム；イオン源温度、200 $^{\circ}$ C；マニホールド温度、40 $^{\circ}$ C；トランスファーライン温度、280 $^{\circ}$ C；イオン化電圧、70 eV(EI+モード)；フィラメント電流、50 μ A；SCAM time、0.4 sec/scans；マスピーク幅、Q1 = 1.5 amu 及び Q3 = 0.7 amu；測定モード、MRM(測定条件は表 4 参照)；アルゴンガス圧、2 mTorr；注入量、2 μ L。検出器電圧はオートチューニングでの設定値に 400 V を加えた値を使用した。

MRM 条件：プリカーサーイオンとプロダクトイオンは、Varian 社より提供された条件の中で、強度が強く、妨害されにくい条件を選択した。また、MRM 条件がない農薬は、(Ⅰ)で使用した SIM

測定用イオンをプリカーサーイオンに設定し、プロダクトイオンは設定せずに測定した。

注入方法:パルススプリットレス注入[パルス圧、30 psi;パルス時間、0.5 min;ベント時間、0.5 min;注入終了後の流速、1.4 mL/min(定流量モード)]。注入ロライナーは、不活性化処理済みのシングルテーパ付ライナーに少量の不活性化処理済みの石英ウールを充填したものを使用した。

5. SFE 条件

SFE 条件は次の通り。抽出流体、CO₂;CO₂ 密度、0.70 g/mL;抽出温度、40°C;圧力、115 bar (1668 psi);CO₂ 流速、2.0 mL/min;静的抽出時間、3 min;動的抽出時間、30 min;ノズル温度、45°C;プリノズルフィルター温度、45°C;トラップ、30- μ m Hypersil octadecylsilane (ODS, Agilent 製);トラップ温度、30°C;抽出容器、7 mL(ステンレス製)。抽出後トラップをアセトニトリル 1.7 mL (2 mL/min、30°C)で溶出し、これを SFE 抽出液とした。その後トラップは、4%TEA 含有アセトン 5 mL (2 mL/min、50°C)、続いてアセトニトリル 2 mL (2 mL/min、50°C)で洗浄及びコンデューションングした。

6. 試験溶液の調製

試料 4.0 g を抽出容器にとり SFE を行った。この時、抽出容器の両端に試料の微粒子による装置の目詰まりを防ぐために円形に切ったガラス繊維ろ紙を置いた。得られた SFE 抽出液は、窒素気流で溶媒を除去した後、残留物をアセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液 1 mL で溶解し、あらかじめアセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液 10 mL で洗浄した PSA カラムに注入し、アセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液 20 mL で溶出した。溶出液は溶媒を除去後、アセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液 1 mL を加えて溶解し、PSA カラムによる精製を繰り返した。溶出液の溶媒を除いた後、アセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液 2 mL を加えて溶解し、これを試験溶液とした。

7. 添加回収試験

試料をビーカーにとり、試料中 0.1 μ g/g (ジ

エトフェンカルブは 0.25 mg/L、アルジカルブ、プロパモカルブ、カプタホール、アミトラズ代謝物、イマザリル、イプロジオン、チアベンダゾール、トリシクラゾール、アセフェート、メタミドホスビピレトリンは 0.5 mg/L、オキサミル、アセタミプリド、イミベンコナゾール脱ベンジル体、イプロジオン代謝物及びバミドチオンは 1 mg/L)の濃度になるように農薬標準混液を添加し、室温で 10 分間放置して溶媒を揮散させてからよく混合したものを農薬添加試料とした。

8. 定量

ピーク面積を用いて、絶対検量線法で定量を行った。検量線用標準液は、農薬標準混液をアセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液で 25 倍~400 倍希釈して調製した。各農薬の検量線を求めたところ、dicofol、captafol、isoxathion 及び *p,p'*-DDT の相関係数(*r*)がそれぞれ 0.963、0.976、0.984 及び 0.991 だった以外は *r* = 0.997 ~1.000 の良好な直線性が得られた。

C. 研究結果及び考察

187 農薬を用いて小麦全粒粉からの添加回収実験を行い、その結果を表 5 に示した。

captafol 及び captan は、MRM 測定でも食品成分由来の妨害により定量できなかった。より選択性が高い MRM 条件を検討するか、追加精製が必要と思われる。chlorothalonil、dicofol、pentachlorophenol、propamocarb、amitraz、amitraz-metabolite 及び thiabendazole は、回収されなかったが、これらの農薬は溶媒抽出でも抽出操作及び測定中に分解・吸着等により損失しやすい農薬であることから、SFE 法でも回収されなかったものと思われる。

oxamyl、tricyclazole、fenamidone-metabolite (MPID)、acetamiprid、chinomethionat、methamidophos 及び fludioxonil の回収率は 70%未満であった。このうち chinomethionat については、PSA カラムから回収されにくいことが低回収率の主な原因である。そのほかの農薬の低回収率の原因を考察するために、回収率と Log

Ko/w との関係を求め図 5 に示した。oxamyl、tricyclazole、acetamiprid、chinomethionat 及び methamidophos 及び fludioxonil の Log Ko/w 値は、それぞれ -0.44、1.4、0.80、3.78、-0.8 及び 4.12 であり、同程度の Log Ko/w 値を持った農薬には回収されているものもあることから、Log Ko/w のみからは説明できなかった。原因の詳細については不明であるが、これらの農薬の超臨界流体に対する溶解度が低いことが少なくとも原因ではないと思われる。oxamyl、tricyclazole、acetamiprid、methamidophos、fludioxonil は、GC 分析でもテーリングしやすく、カラム液相と相互作用を起こしやすいことから、試料マトリックスとの相互作用により抽出されにくくなっている可能性がある。そのほかの検討した大部分の農薬については、imibenconazole の回収率が 143% となった以外は、70~120% の良好な回収率が得られた。また、回収率の RSD の平均値は 6% (0.5~28%) であり精度の良い結果が得られた。

分析時間については、従来の溶媒抽出とキャピラリーカラム-GC/MS を用いた方法では、試験溶液の調製に 1 検体 4~5 時間、測定に 40~50 分かかったのに対して、今回検討した SFE 法と LP-GC/MS/MS を用いる方法では、それぞれ約 2 時間及び約 20 分であり、約半分に短縮でき、操作も簡略化された。また、SFE は自動で行われるので、その間に別の作業が可能であり非常に効率的である。

MRM 測定については、従来の SIM 測定より選択性は高いものの、感度については、農薬によっては SIM 測定より明らかに低感度の農薬がいくつか見られた。そのため、更に最適な MRM 条件(プリカーサーイオン、プロダクトイオン、コリジョンエネルギー等)の検討が必要である。

LP-GC 法については、予試験として、PSA カラムで 1 回精製後の試験溶液を LP-GC/MS/MS に注入後、標準溶液を注入したところ *p,p'*-DDT が消失した。用いた LP-GC 用のカラムは、分離カラムの前に内径 0.1 mm の細いキャピラリーカラムをリストリクターとして接続し、その先端に更に内径 0.25 mm の不活性化キャピラリーカラムをガードカラムとして接続している。*p,p'*-DDT の消失はガードカラムを交換しても回復せず、リストリクターを交換することにより回復した。LP-GC では、リストリクター部分が内径 0.1 mm と細いため、食品マトリックスが多い試料では農薬の分解や感度低下がおきやすい可能性があることが示唆された。そのため、今回の検討では、PSA 精製を 2 回行った試験溶液を測定に使用した。PSA 精製を 2 回行った場合には、*p,p'*-DDT の消失は見られなかった。LP-GC を使用する場合には、試験溶液中の食品マトリックスの種類や量に留意する必要があり、今後更に食品中の残留農薬分析に適した条件等を検討する必要があると思われる。

D. 結論

SFE 法を用いて抽出し、LP-GC/MS/MS で測定する方法は、試験溶液の調製から測定までの分析時間を大幅に短縮でき、製粉化穀類中の残留農薬スクリーニング分析法として適用可能であることが分かった。開発した方法は従来の溶媒抽出法と比較して迅速性及び簡便性において優れた方法であると考えられる。更に抽出操作の自動化が可能であるため、分析時間の有効活用、分析精度の向上及び個人差の低減が期待される。

表4 検討対象農薬の保持時間及びMRM条件

農薬	加工食品基準	RT (min)	MRM条件 (m/z)		農薬	加工食品基準	RT (min)	MRM条件 (m/z)	
			1	2				1	2
有機塩素系農薬(29)					ピレスロイド系農薬(17)				
aldrin		6.62	<u>263>193 (-30)</u>	263>228 (-30)	acrinathrin		8.43	<u>289>93 (-20)</u>	289>91 (-20)
alpha-BHC		5.66	<u>219>145 (-20)</u>	219>183 (-20)	bifenthrin	+	8.04	<u>181>166 (-10)</u>	181>165 (-10)
beta-BHC + gamma-BHC		5.90	<u>219>145 (-20)</u>	219>183 (-20)	bioresmethrin	+	7.90	<u>171>128 (-10)</u>	171>143 (-10)
delta-BHC		6.13	<u>219>145 (-20)</u>	219>183 (-20)	cyfluthrin		8.88	<u>206>151 (-25)</u>	206>177 (-25)
captafol		7.92	<u>79>79 (-10)</u>	79>77 (-10)	cyhalothrin	+	8.37	<u>197>141 (-5)</u>	197>161 (-5)
captan		6.93	<u>79>79 (-10)</u>	79>77 (-10)	cypermethrin	+	9.00	<u>181>152 (-30)</u>	181>127 (-30)
cis-chlordane	+	7.11	<u>375>266 (-15)</u>	375>301 (-15)	deltamethrin	+	9.50	<u>253>172 (-10)</u>	253>174 (-10)
trans-chlordane	+	7.03	<u>375>266 (-15)</u>	375>301 (-15)	etofenprox		9.06	<u>163>135 (-10)</u>	163>107 (-10)
chlorobenzilate		7.47	<u>251>139 (-20)</u>	251>111 (-20)	fenpropathrin	+	8.11	<u>181>152 (-35)</u>	265>89 (-25)
chlorothalonil		6.12	<u>266>133 (-45)</u>	266>168 (-30)	fenvalerate	+	9.25	<u>419>225 (-10)</u>	225>119 (-15)
chlorthal-dimethyl		6.63	<u>301>273 (-20)</u>	301>223 (-20)	flucythrinate		9.00	<u>199>157 (-15)</u>	199>107 (-15)
p,p'-DDD + o,p'-DDT		7.54	<u>235>165 (-25)</u>	235>199 (-25)	fluvalinate		9.28	<u>250>200 (-25)</u>	250>208 (-25)
p,p'-DDE		7.26	<u>246>176 (-25)</u>	246>211 (-25)	halfenprox		8.96	<u>263>115 (-25)</u>	263>129 (-25)
p,p'-DDT		7.77	<u>235>165 (-25)</u>	235>199 (-25)	permethrin	+	8.70	<u>183>168 (-11)</u>	183>153 (-11)
dicofol	+	8.15	<u>251>139 (-20)</u>	251>111 (-20)	pyrethrins				
dicofol-dec.*		6.75	<u>250>215 (-10)</u>	139>75 (-25)	pyrethrin I	+	7.63	<u>123.0</u>	133.0
dieldrin		7.30	<u>263>193 (-25)</u>	263>228 (-25)	pyrethrin II	+	8.48	<u>91.0</u>	133.0
alpha-endosulfan	+	7.13	<u>195>125 (-25)</u>	241>206 (-25)	cinerin I		7.31	<u>150.1</u>	123.1
beta-endosulfan	+	7.52	<u>195>125 (-25)</u>	241>206 (-25)	cinerin II		8.27	<u>107.0</u>	121.0
endosulfan sulfate		7.75	<u>272>237 (-15)</u>	272>235 (-15)	jasmolin I		7.54	<u>164.1</u>	123.0
endrin		7.43	<u>263>193 (-25)</u>	263>228 (-25)	jasmolin II		8.48	<u>163.1</u>	167.0
heptachlor	+	6.39	<u>272>237 (-15)</u>	272>235 (-15)	silafiuofen		9.09	<u>286>207 (-10)</u>	286>258 (-10)
heptachlor epoxide	+	6.88	<u>353>263 (-15)</u>	353>282 (-15)	tefluthrin		6.05	<u>177>127 (-15)</u>	177>137 (-15)
hexachlorobenzene		5.70	<u>283.8</u>	285.8	カーバメート系農薬(20)				
methoxychlor		8.11	<u>227>169 (-25)</u>	227>141 (-25)	aldicarb**	+	1.99	<u>100.0</u>	115.0
oxychlordane		6.87	<u>186.9>122.9 (-10)</u>	236.8>142.8 (-20)	bendiocarb		5.57	<u>223>166 (-10)</u>	223>151 (-10)
pentachlorophenol		5.89	<u>265.8</u>	267.8	butylate		4.58	<u>174>146 (-10)</u>	174>75 (-10)
quintozene		5.87	<u>295>237 (-15)</u>	249>214 (-20)	carbaryl	+	6.47	<u>144>115 (-20)</u>	144>116 (-20)
その他の農薬(8)					carbofuran		5.82	<u>164.1</u>	149.0
benfuresate		6.25	<u>256>163 (-25)</u>	256>121 (-25)	chlorpropham		5.54	<u>213>171 (-10)</u>	213>127 (-10)
biphenyl		4.48	<u>154>126 (-50)</u>	154>102 (-50)	diethofencarb		6.63	<u>267>168 (-20)</u>	225>124 (-15)
bromopropylate		8.07	<u>341>183 (-30)</u>	341>185 (-30)	EPTC		4.30	<u>189>128 (-5)</u>	128>86 (-10)
dimethipin	+	5.89	<u>54>39 (-10)</u>	118>58 (-20)	esprocarb		6.55	<u>222>91 (-10)</u>	222>162 (-10)
methoprene	+	6.97	<u>153>111 (-5)</u>	278>191 (-10)	ethiofencarb		6.23	<u>107>77 (-15)</u>	168>107 (-25)
o-phenylphenol		5.04	<u>141>115 (-35)</u>	170>141 (-20)	fenobucarb		5.31	<u>150>121 (-15)</u>	150>103 (-25)
piperonyl butoxide	+	7.89	<u>176>131 (-15)</u>	176>117 (-15)	isoprocarb		5.06	<u>121>77 (-20)</u>	121>103 (-20)
propargite	+	7.86	<u>201>81 (-10)</u>	173>115 (-20)	methiocarb		6.56	<u>168>153 (-15)</u>	168>109 (-15)
					methomyl oxime	+	2.39	<u>105.0</u>	88.0
					oxamyli**		5.22	<u>161.9</u>	72.0
					pirimicarb		6.15	<u>238>166 (-10)</u>	166>96 (-25)
					propamocarb		4.51	<u>58.0</u>	188.1
					propham	+	4.77	<u>179>137 (-10)</u>	179>93 (-10)
					propoxur		5.34	<u>152>110 (-10)</u>	110>64 (-20)
					thiobencarb		6.64	<u>125>89 (-20)</u>	125>99 (-20)

MRM条件: precursor ion > product ion (collision energy, V). MRM条件がない場合はprecursor ionのみ設定した。

下線: 定量イオン。 「+」: 加工食品に残留基準値が設定された農薬。

* dicofolの分解物(4,4'-dichlorobenzophenone)。

** 分解物を測定。

表 4 検討対象農薬の保持時間及び MRM 条件(続き)

農薬	加工食品基準	RT (min)	MRM条件 (m/z)		農薬	加工食品基準	RT (min)	MRM条件 (m/z)	
			1	2				1	2
有機リン系農薬(56)					有機窒素系農薬(57)				
acephate		4.80	<u>136>42 (-10)</u>	136>94 (-10)	acetamiprid		8.23	<u>152>116 (-15)</u>	221>56 (-15)
azinphos-ethyl		8.54	<u>160.0</u>	132.0	amitraz	+	8.38	<u>293.2</u>	162.1
azinphos-methyl		8.35	<u>160>132 (-10)</u>	160>104 (-10)	amitraz-metabolite	+	5.21	<u>162.1</u>	132.1
bromophos-ethyl		7.01	<u>358.9</u>	302.8	benalaxyl		7.68	<u>234>174 (-10)</u>	206>132 (-15)
butamifos		7.13	<u>286>258 (-10)</u>	286>202 (-10)	bifenazate	+	8.12	<u>258.1</u>	300.2
cadusafos		5.59	<u>159>131 (-10)</u>	159>97 (-10)	bitertanol		8.67	<u>170>115 (-35)</u>	170>141 (-35)
(E)-chlorfenvinphos		6.82	<u>267>159 (-15)</u>	267>203 (-15)	boscalid	+	9.03	<u>140.0</u>	342.1
(Z)-chlorfenvinphos		6.89	<u>267>159 (-15)</u>	267>203 (-15)	chinomethionat		7.12	<u>206>148 (-20)</u>	234>206 (-20)
chlorpyrifos	+	6.61	<u>314>258 (-15)</u>	314>286 (-15)	cyproconazole		7.42	<u>222>125 (-15)</u>	222>82 (-15)
chlorpyrifos-methyl	+	6.29	<u>286>271 (-20)</u>	288>273 (-20)	dichlofluanid		6.55	<u>224>77 (-35)</u>	123>96 (-11)
coumafos	+	8.74	<u>226.0</u>	362.1	2,4-dichloroaniline		4.30	<u>160.9</u>	162.9
cyanophos		5.96	<u>243>109 (-10)</u>	243>127 (-10)	dicloran		5.86	<u>206>176 (-20)</u>	124>73 (-15)
diazinon	+	5.96	<u>304>179 (-10)</u>	304>162 (-10)	difenoconazole		9.44	<u>323>265 (-25)</u>	323>202 (-25)
dichlorvos	+	3.91	<u>185>93 (-20)</u>	185>109 (-20)	diphenylamine	+	5.45	<u>169>139 (-50)</u>	169>140 (-50)
dimethoate	+	5.83	<u>125>47 (-20)</u>	125>79 (-20)	famoxadone	+	9.68	<u>330>167 (-35)</u>	330>193 (-35)
(Z)-dimethylvinphos		6.63	<u>295>109 (-20)</u>	295>280 (-20)	fenamidone	+	8.15	<u>238.2</u>	268.1
dioxabenzofos		5.59	<u>215.9</u>	183.0	fenamidone-metabolite (MPID)	+	6.47	<u>175>104 (-15)</u>	104>77 (-15)
disulfoton	+	6.04	<u>142>109 (-10)</u>	142>81 (-10)	fenarimol	+	8.48	<u>251>139 (-20)</u>	251>111 (-20)
disulfoton-sulfone	+	7.11	<u>213.1</u>	153.1	fludioxonil		7.33	<u>248>154 (-20)</u>	248>127 (-20)
edifenphos		7.74	<u>173.0</u>	310.0	flusilazole	+	7.31	<u>233>165 (-20)</u>	233>152 (-20)
EPN		8.08	<u>157>110 (-11)</u>	157>139 (-11)	flutolanil	+	7.20	<u>173>145 (-15)</u>	173>95 (-25)
ethion		7.52	<u>231>175 (-15)</u>	231>185 (-15)	imazail		7.21	<u>173>109 (-25)</u>	215>145 (-25)
ethoprophos		5.41	<u>158>114 (-10)</u>	158>130 (-10)	imibenconazole		9.93	<u>253>82 (-10)</u>	375>260 (-20)
etrimfos		6.08	<u>292>181 (-10)</u>	292>153 (-10)	imibenconazole des benzyl		7.39	<u>235.0</u>	83.0
fenamifos	+	7.18	<u>303>260 (-15)</u>	288>243 (-10)	iprodisone		8.02	<u>314>245 (-10)</u>	314>271 (-10)
fenitrothion	+	6.52	<u>277>260 (-10)</u>	277>109 (-10)	iprodisone metabolite		8.25	<u>329>127 (-20)</u>	329>142 (-20)
fensulfotthion		7.51	<u>308>293 (-10)</u>	293>125 (-12)	kresoxim-methyl	+	7.32	<u>206>116 (-10)</u>	206>132 (-10)
fenthion	+	6.64	<u>278>109 (-25)</u>	278>125 (-25)	lenacil		7.81	<u>153>136 (-20)</u>	153>82 (-20)
fosthiazate		6.79	<u>195>103 (-10)</u>	195>139 (-10)	mefenacet		8.41	<u>192>136 (-10)</u>	192>164 (-10)
isofenphos		6.87	<u>213>185 (-10)</u>	213>121 (-10)	mepronil		7.64	<u>269>159 (-10)</u>	269>210 (-10)
isofenphos oxon		6.67	<u>229>201 (-15)</u>	229>121 (-15)	metaxalyl		6.39	<u>249>190 (-15)</u>	249>146 (-15)
isoxathion		7.40	<u>177>130 (-10)</u>	177>116 (-10)	metolachlor		6.59	<u>238>162 (-20)</u>	238>133 (-20)
malaoxon		6.33	<u>267.9</u>	127.0	metribuzin		6.33	<u>198>82 (-15)</u>	198>110 (-15)
malathion	+	6.57	<u>173>99 (-15)</u>	173>127 (-15)	myclobutanil		7.31	<u>179>125 (-10)</u>	179>152 (-10)
methamidophos		4.04	<u>141>95 (-15)</u>	141>80 (-15)	paclobutrazol		7.08	<u>236>125 (-10)</u>	236>167 (-10)
methidathion	+	7.05	<u>145>85 (-15)</u>	145>58 (-15)	penconazole	+	6.87	<u>248>157 (-20)</u>	248>192 (-20)
monocrotophos		5.76	<u>192>127 (-10)</u>	192>164 (-10)	pendimethalin		6.82	<u>252>162 (-10)</u>	252>192 (-10)
omethoate		5.43	<u>156>110 (-10)</u>	156>80 (-15)	pretilachlor		7.21	<u>176>134 (-15)</u>	176>147 (-15)
parathion		6.67	<u>291>109 (-10)</u>	291>137 (-10)	prochloraz	+	8.77	<u>308>70 (-10)</u>	308>85 (-10)
parathion-methyl	+	6.37	<u>263>109 (-10)</u>	263>246 (-6)	procymidone	+	6.97	<u>283>96 (-15)</u>	283>255 (-15)
phenthoate		6.92	<u>274>246 (-10)</u>	274>121 (-10)	propanil		6.39	<u>161>99 (-35)</u>	161>90 (-35)
phorate	+	5.63	<u>121>65 (-6)</u>	121>93 (-6)	propiconazole		7.74	<u>259>191 (-10)</u>	259>69 (-10)
phosalone		8.29	<u>182>138 (-11)</u>	182>111 (-11)	pyridaben		8.72	<u>147>132 (-15)</u>	147>119 (-15)
phosmet		8.09	<u>160>133 (-15)</u>	160>77 (-15)	(E)-pyrifenox		7.06	<u>262>227 (-15)</u>	262>200 (-15)
(E)-phosphamidon		6.10	<u>127.0</u>	264.0	(Z)-pyrifenox		6.90	<u>262>227 (-15)</u>	262>200 (-15)
(Z)-phosphamidon		6.35	<u>127.0</u>	264.0	pyrimidifen		9.20	<u>184>169 (-35)</u>	184>141 (-35)
pirimiphos-methyl	+	6.48	<u>290>125 (-20)</u>	290>151 (-20)	pyriproxyfen	+	8.34	<u>136>78 (-20)</u>	136>96 (-20)
profenofos	+	7.24	<u>339>269 (-10)</u>	339>311 (-10)	tebuconazole	+	8.77	<u>250>125 (-15)</u>	250>170 (-10)
prothiofos		7.20	<u>309>239 (-15)</u>	309>281 (-15)	tebufenpyrad		8.15	<u>318>131 (-15)</u>	318>145 (-15)
pyraclofos		8.58	<u>360>194 (-10)</u>	360>210 (-10)	thénylchlor		7.82	<u>288>141 (-10)</u>	288>174 (-10)
pyridaphenthion		8.02	<u>340>199 (-10)</u>	199>92 (-15)	thiabendazole		7.05	<u>201>174 (-25)</u>	201>130 (-25)
quinalphos		6.93	<u>146>118 (-10)</u>	298>156 (-5)	triadimefon		6.68	<u>208>181 (-10)</u>	208>127 (-10)
terbufos	+	5.92	<u>231>175 (-15)</u>	231>157 (-15)	triadimenol		6.98	<u>168>70 (-10)</u>	168>112 (-10)
thiometon		5.73	<u>125>79 (-11)</u>	125>47 (-15)	tricyclazole		7.39	<u>189>161 (-20)</u>	189>162 (-20)
tolclofos-methyl		6.34	<u>265>220 (-25)</u>	265>250 (-25)	triflumizole		6.97	<u>206>179 (-15)</u>	206>186 (-15)
vamidothion		7.13	<u>87.0</u>	145.0	trifluralin		5.50	<u>306>264 (-15)</u>	306>206 (-15)
					vinclozolin		6.33	<u>212>172 (-20)</u>	212>145 (-20)

MRM条件: precursor ion > product ion (collision energy, V). MRM条件がない場合はprecursor ionのみ設定した。

下線: 定量イオン。 「+」: 加工食品に残留基準値が設定された農薬。

表5 小麦全粒粉からの農薬の添加回収率

農薬	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率(%), n=3		農薬	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率(%), n=3	
		平均	RSD			平均	RSD
有機塩素系農薬				ピレスロイド系農薬			
aldrin	0.1	86	2	acrinathrin	0.1	90	7
alpha-BHC	0.1	102	8	bifenthrin	0.1	91	7
beta-BHC + gamma-BHC	0.1	108	4	bioresmethrin	0.1	99	6
delta-BHC	0.1	103	8	cyfluthrin	0.1	89	8
captafol	0.5	妨害		cyhalothrin	0.1	89	5
captan	0.1	妨害		cypemethrin	0.1	85	6
cis-chlordane	0.1	97	9	deltamethrin	0.1	86	8
trans-chlordane	0.1	98	7	etofenprox	0.1	86	6
chlorobenzilate	0.1	92	7	fenpropathrin	0.1	93	3
chlorothalonil	0.1	nd		fenvalerate	0.1	91	8
chlorthal-dimethyl	0.1	105	2	flucythrinate	0.1	90	7
p,p'-DDD + o,p'-DDT	0.1	96	4	fluvalinate	0.1	76	10
p,p'-DDE	0.1	101	9	halfenprox	0.1	95	8
p,p'-DDT	0.1	83	5	permethrin	0.1	88	5
dicofol	0.1	nd		pyrethrins	0.5	97	13
dicofol-dec.	0.1	254	8	pyrethrin I + pyrethrin II	0.5	118	2
dieldrin	0.1	85	9	pyrethrin I	0.5	143	2
alpha-endosulfan	0.1	83	5	pyrethrin II	0.5	58	4
beta-endosulfan	0.1	81	5	cinerin I	0.5	85	9
endosulfan sulfate	0.1	99	5	cinerin II	0.5	妨害	
endrin	0.1	101	1	jasmolin I	0.5	102	5
heptachlor	0.1	111	3	jasmolin II	0.5	96	2
heptachlor epoxide	0.1	91	0.5	silaflofen	0.1	88	7
hexachlorobenzene	0.1	95	7	tefluthrin	0.1	105	4
methoxychlor	0.1	76	6	カーバメート系農薬			
oxychlordane	0.1	92	4	aldicarb	0.5	86	28
pentachlorophenol	0.1	nd		bendiocarb	0.1	112	3
quintozene	0.1	98	5	butylate	0.1	89	6
その他の農薬				carbaryl	0.1	102	3
benfuresate	0.1	97	6	carbofuran	0.1	106	6
biphenyl	0.1	72	7	chlorpropham	0.1	104	6
bromopropylate	0.1	97	7	diethofencarb	0.3	104	5
dimethipin	0.1	89	2	EPTC	0.1	74	8
methoprene	0.1	106	9	esprocarb	0.1	99	5
o-phenylphenol	0.1	102	4	ethiofencarb	0.1	107	6
piperonyl butoxide	0.1	94	9	fenobucarb	0.1	101	5
propargite	0.1	93	5	isoprocarb	0.1	99	4
				methiocarb	0.1	108	1
				methomyl oxime	0.1	妨害	
				oxamyl	1.0	3	7
				pirimicarb	0.1	105	4
				propamocarb	0.5	nd	
				propham	0.1	102	6
				propoxur	0.1	115	6
				thiobencarb	0.1	106	3

RSD: relative standard deviation, nd: not detected、妨害: 妨害により定量不可。

表 5 小麦全粒粉からの農薬の添加回収率(続き)

農 薬	添加濃度 (µg/g)	回収率(%), n=3		農 薬	添加濃度 (µg/g)	回収率(%), n=3	
		平均	RSD			平均	RSD
有機リン系農薬				有機窒素系農薬			
acephate	0.5	89	4	acetamiprid	1.0	27	12
azinphos-ethyl	0.1	99	6	amitraz	0.1	nd	
azinphos-methyl	0.1	112	2	amitraz-metabolite	0.5	nd	
bromophos-ethyl	0.1	99	4	benalaxyl	0.1	90	5
butamifos	0.1	91	4	bifenazate	0.1	115	5
cadusafos	0.1	99	6	bitertanol	0.1	97	2
(E)-chlorfenvinphos	0.1	102	5	boscalid	0.1	90	8
(Z)-chlorfenvinphos	0.1	96	4	chinomethionat	0.1	30	15
chlorpyrifos	0.1	98	6	cyproconazole	0.1	88	7
chlorpyrifos-methyl	0.1	117	4	dichlofuanid	0.1	108	4
coumafos	0.1	99	1	2,4-dichloroaniline	0.1	75	3
cyanophos	0.1	99	6	dicloran	0.1	102	2
diazinon	0.1	104	7	difenoconazole	0.1	117	5
dichlorvos	0.1	89	3	diphenylamine	0.1	107	7
dimethoate	0.1	98	2	famoxadone	0.1	115	2
(Z)-dimethylvinphos	0.1	109	3	fenamidone	0.1	82	8
dioxabenzofos	0.1	102	7	fenamidone-metabolite (MPID)	0.1	22	4
disulfoton	0.1	97	7	fenarimol	0.1	85	8
disulfoton-sulfone	0.1	73	6	fludioxonil	0.1	66	5
edifenphos	0.1	93	3	flusilazole	0.1	94	2
EPN	0.1	92	5	flutolanil	0.1	94	7
ethion	0.1	93	8	imazalil	0.5	93	3
ethoprophos	0.1	103	4	imibenconazole	0.1	143	7
etrimfos	0.1	104	5	imibenconazole des benzyl	1.0	90	6
fenamiphos	0.1	98	8	iprodione	0.5	97	8
fenitrothion	0.1	105	1	iprodione metabolite	1.0	115	5
fensulfotthion	0.1	108	1	kresoxim-methyl	0.1	98	7
fenthion	0.1	109	7	lenacil	0.1	90	2
fosthiazate	0.1	109	7	mefenacet	0.1	87	6
isofenphos	0.1	102	5	mepronil	0.1	88	7
isofenphos oxon	0.1	106	4	metalaxyl	0.1	102	1
isoxathion	0.1	92	7	metolachlor	0.1	99	6
malaoxon	0.1	107	5	metribuzin	0.1	98	5
malathion	0.1	100	7	myclobutanil	0.1	86	3
methamidophos	0.5	30	9	paclobutrazol	0.1	92	3
methidathion	0.1	103	7	penconazole	0.1	99	3
monocrotophos	0.1	100	10	pendimethalin	0.1	100	6
omethoate	0.1	98	1	pretilachlor	0.1	96	6
parathion	0.1	106	1	prochloraz	0.1	96	4
parathion-methyl	0.1	109	4	procymidone	0.1	98	7
phenthoate	0.1	110	7	propanil	0.1	100	6
phorate	0.1	100	8	propiconazole	0.1	91	9
phosalone	0.1	88	6	pyridaben	0.1	83	8
phosmet	0.1	99	7	(E)-pyrifenox	0.1	106	7
(E)-phosphamidon	0.1	104	1	(Z)-pyrifenox	0.1	110	5
(Z)-phosphamidon	0.1	113	2	pyrimidifen	0.1	98	6
pirimiphos-methyl	0.1	100	5	pyriproxyfen	0.1	89	9
profenofos	0.1	99	5	tebuconazole	0.1	96	7
prothiofos	0.1	94	6	tebufenpyrad	0.1	96	9
pyraclofos	0.1	97	7	thenylchlor	0.1	87	8
pyridaphenthion	0.1	102	4	thiabendazole	0.5	nd	
quinalphos	0.1	87	2	triadimefon	0.1	102	7
terbufos	0.1	99	4	triadimenol	0.1	103	8
thiometon	0.1	98	8	tricyclazole	0.5	11	5
tolclofos-methyl	0.1	104	7	triflumizole	0.1	107	9
vamidothion	1.0	85	5	trifluralin	0.1	108	1
				vinclozolin	0.1	103	7

RSD: relative standard deviation、nd: not detected、妨害: 妨害により定量不可。

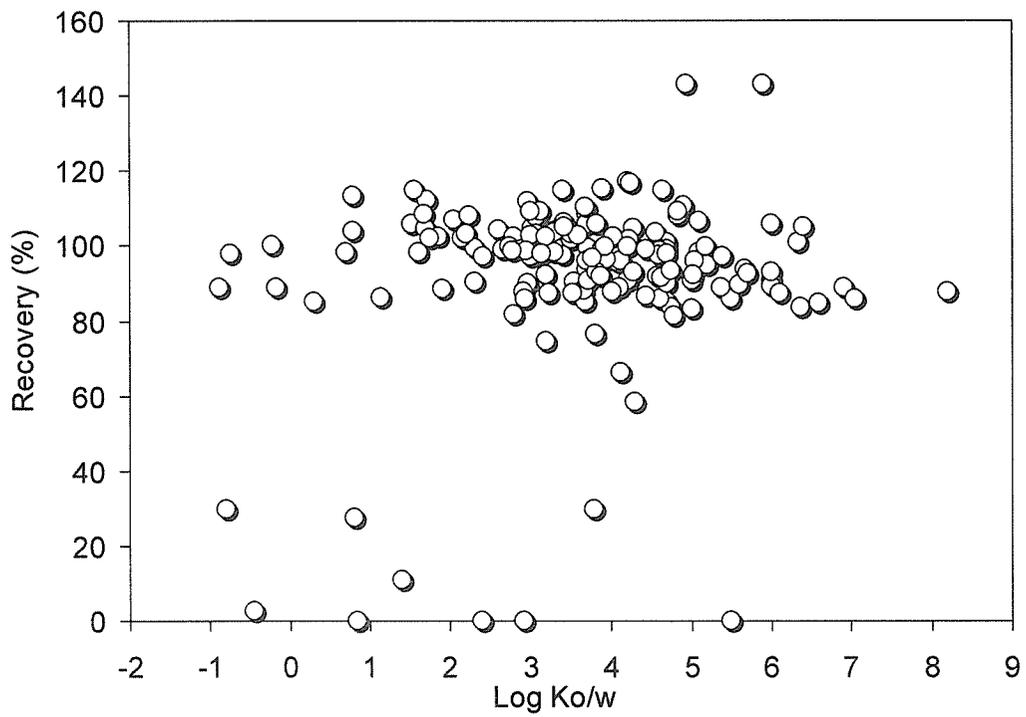


図5 小麦全粒粉からの農薬の添加回収率と Log $K_{o/w}$ との関係

II. 分担研究報告書

2. 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 寺田久屋

平成 18 年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

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 寺田久屋
名古屋市衛生研究所
研究協力者 丸山吉正
加藤陽康
名古屋市衛生研究所
岡 尚男
金城学院大学薬学部

研究要旨

水系 GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）による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、乾燥果実及び香辛料中のカーバメート系農薬 29 種類及び殺菌剤 3 種類（イミダクロプリド、メトキシフェノジド、テブフェノジド）の一斉分析法を開発した。また、高速溶媒抽出装置を用いた抽出法について検討し、乾燥果実及び香辛料の簡便な抽出法として適用した。干しぶどう、乾燥プルーン、乾燥マンゴー、白コショウ、ウコン、マサラ、セージ、タイムおよび赤トウガラシに 0.1 mg/kg となるよう添加したとき、回収率 70-110%、変動係数 15%未満（n=5）であったものは全体の 61%、一律基準値である 0.01 mg/kg となるように添加したとき、回収率 60-120%、変動係数 25%未満（n=5）であったものは全体の 70%であった。さらに本法は、味噌、しょう油など夾雑物質を多量に含有する加工食品にも適用できることを確認した。

A. 研究目的

平成 16 年度および 17 年度は、双方向向流クロマトグラフィーを用いた試料精製法を開発し、食用油、穀物粉及び食パン中の

カーバメート系農薬及び有機リン系農薬の迅速な分析法を確立した。平成 18 年度は、試験対象食品として夾雑物質を多量に含有する乾燥果実及び香辛料を選択し、