

図14 クライテリア化合物の挙動(機関別、測定回数別)の比較—その1

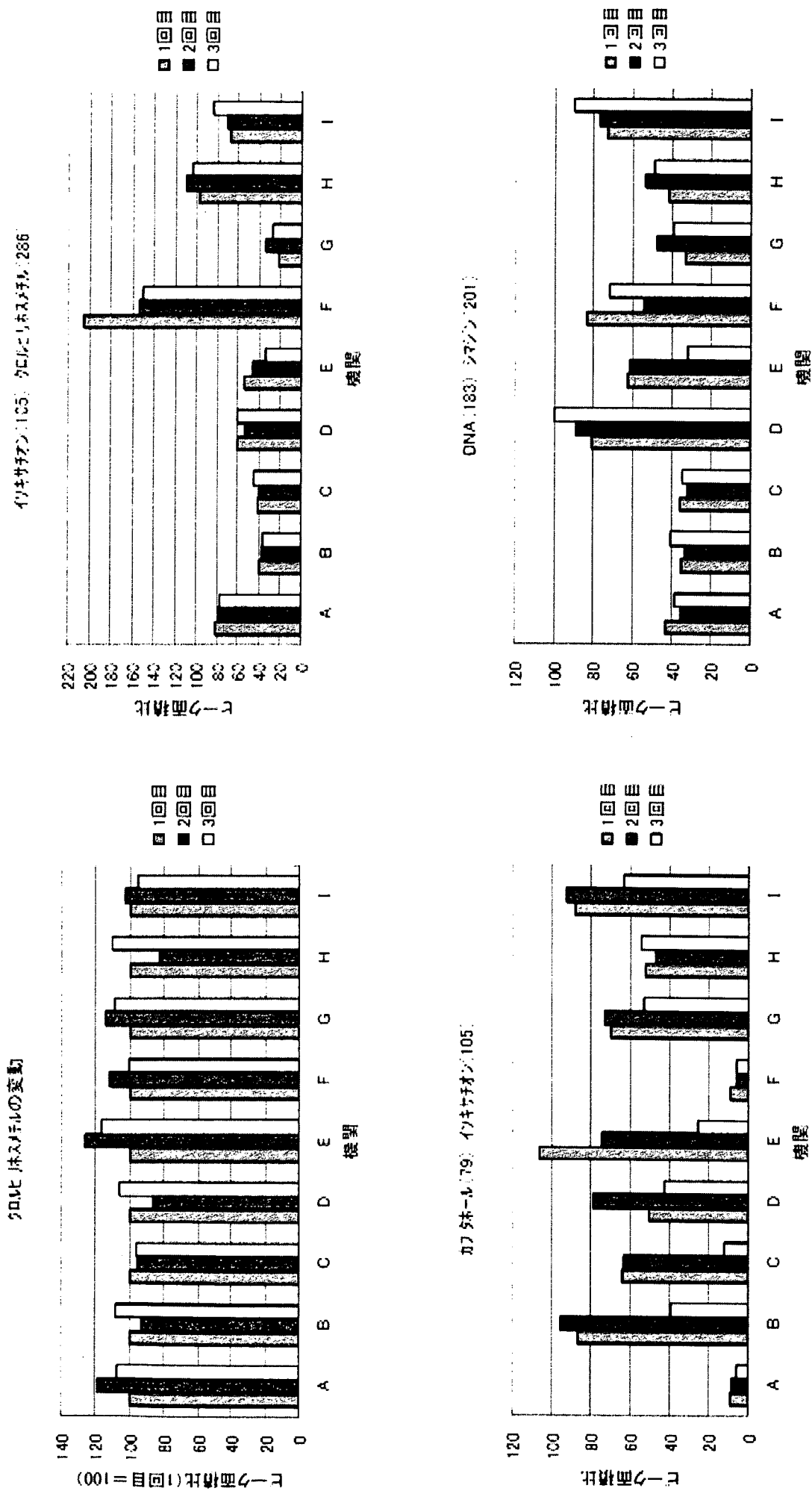
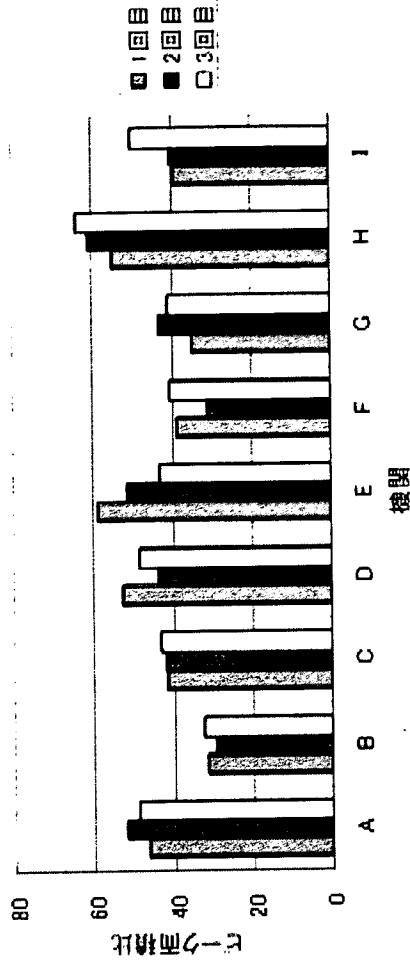
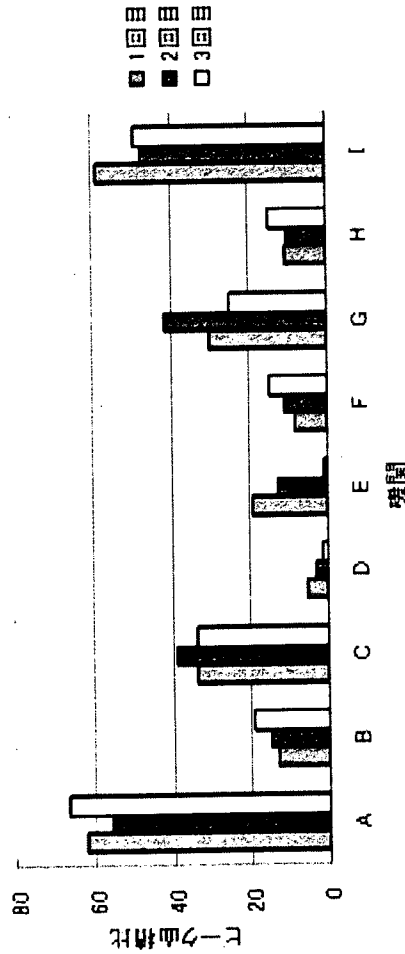


図14 クライテリア化合物の挙動(機関別、測定回数別)の比較—その2

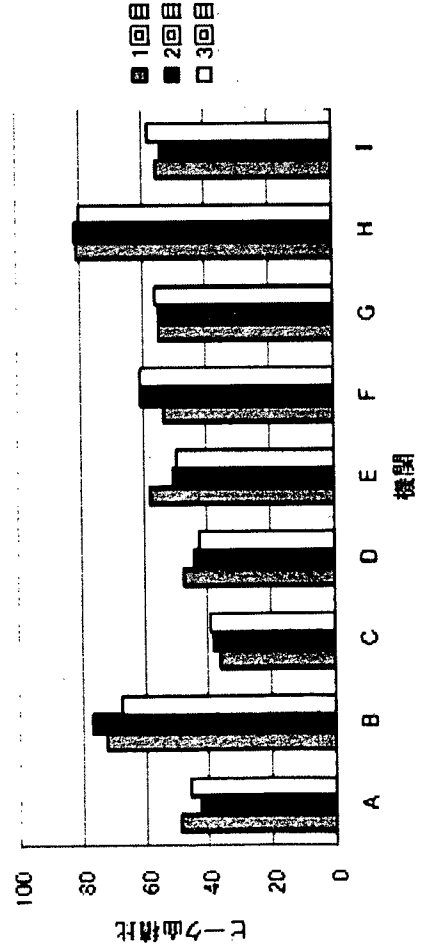
MEP(277): クロヒリスチル(286)



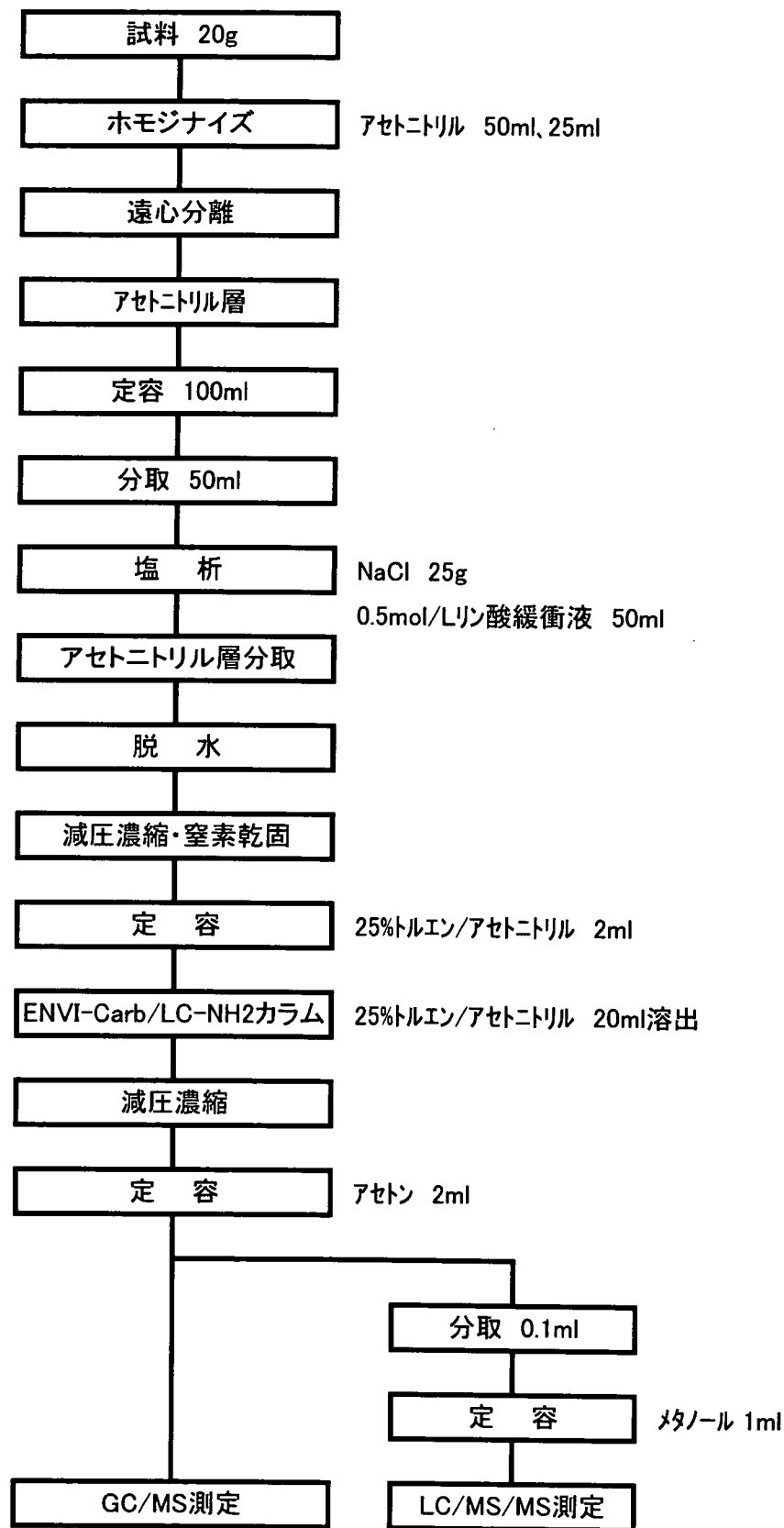
PCP(266): クロヒリスチル(286)



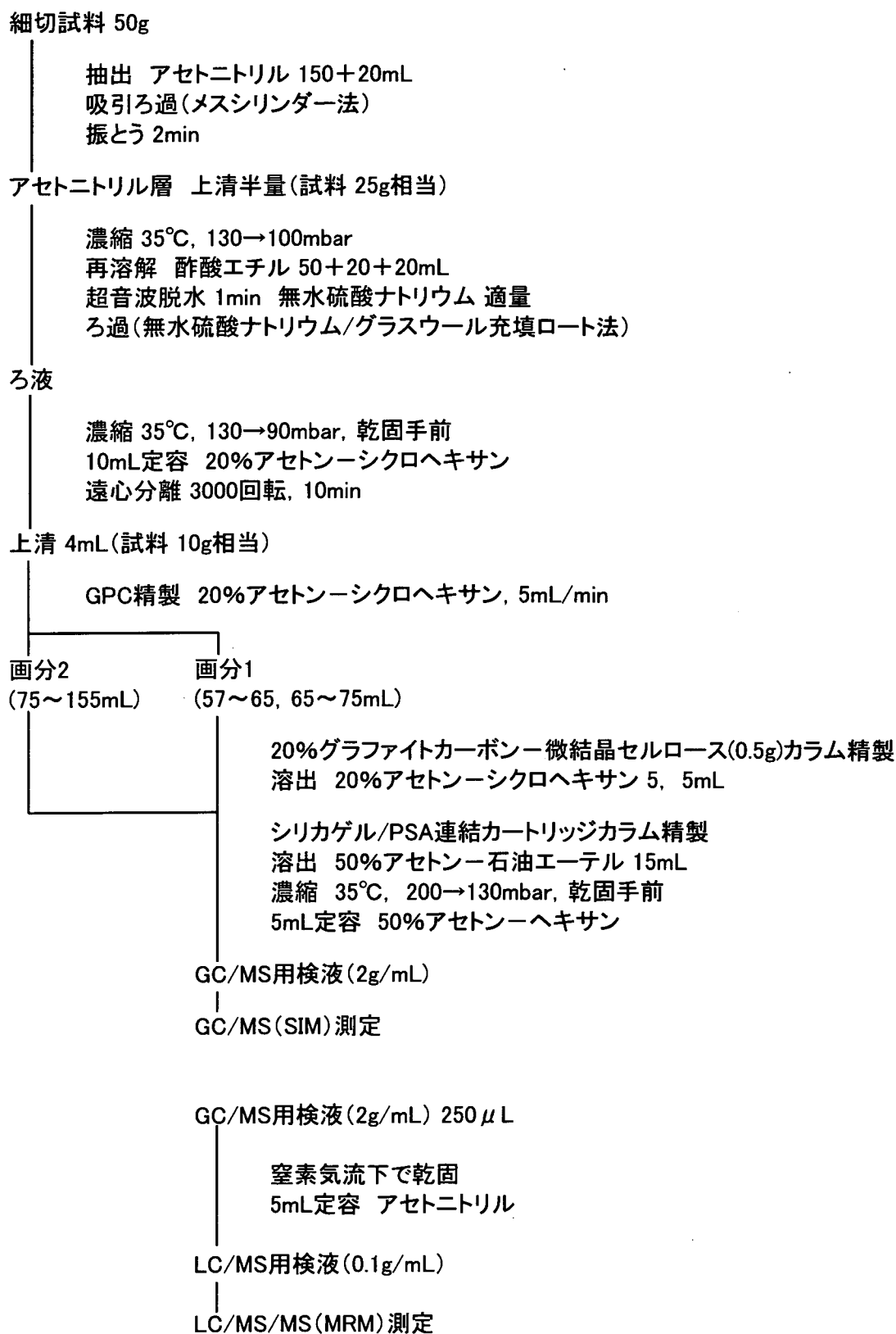
クマリン(201): クロヒリスチル(286)



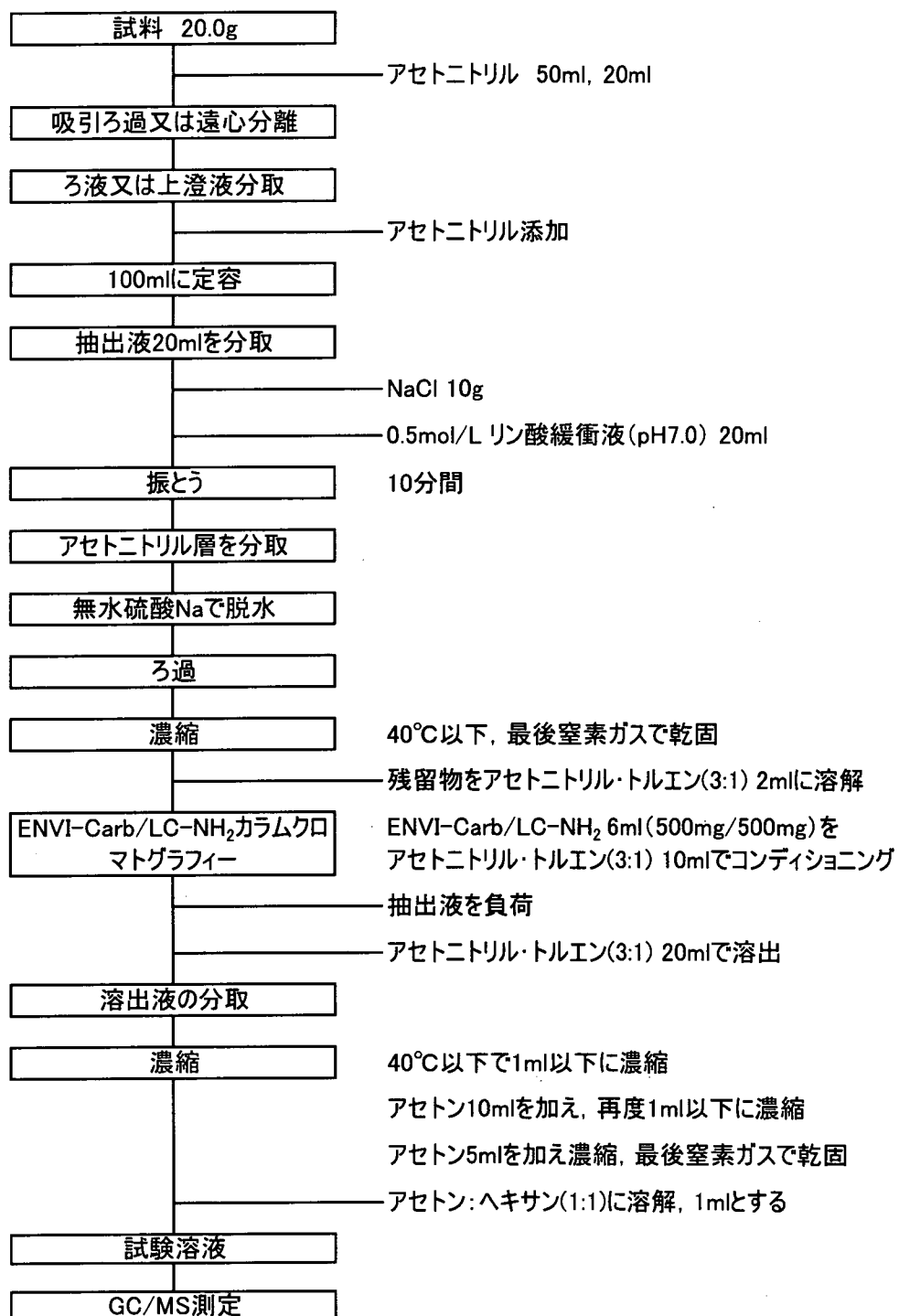
資料1-1 A機関 分析フロー

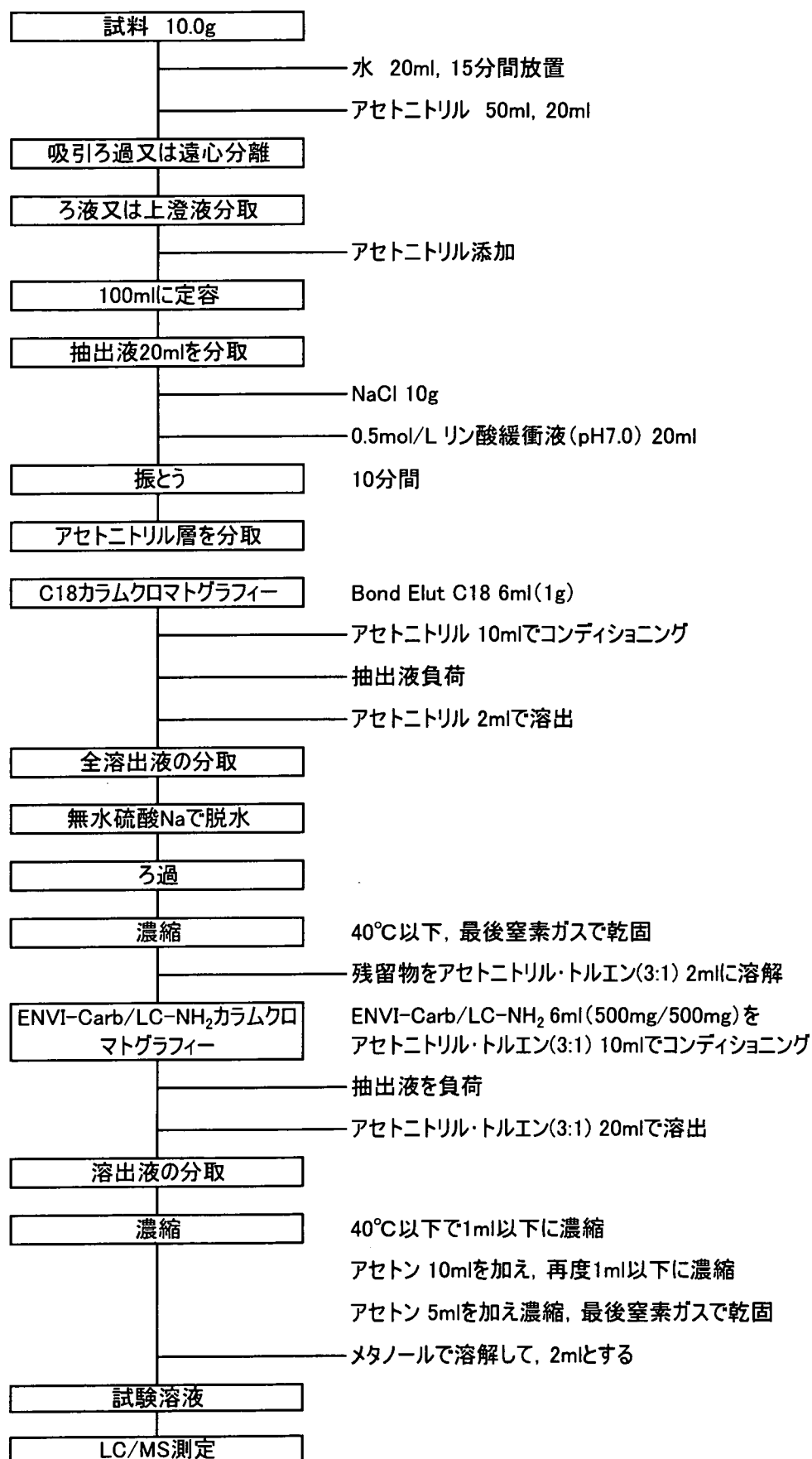


資料1-2 B機関 残留農薬分析スキーム

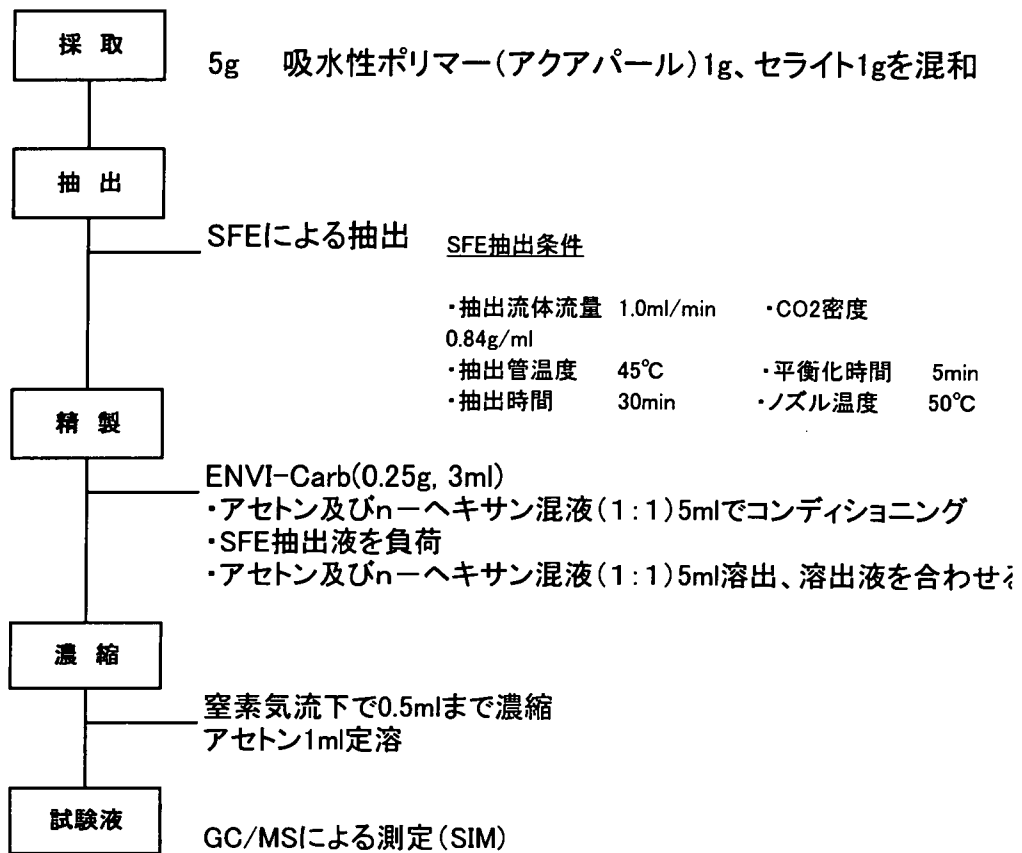


資料1-3-1 C機関 農作物中の残留農薬GC/MSによる一斉試験法(野菜果物の場合)

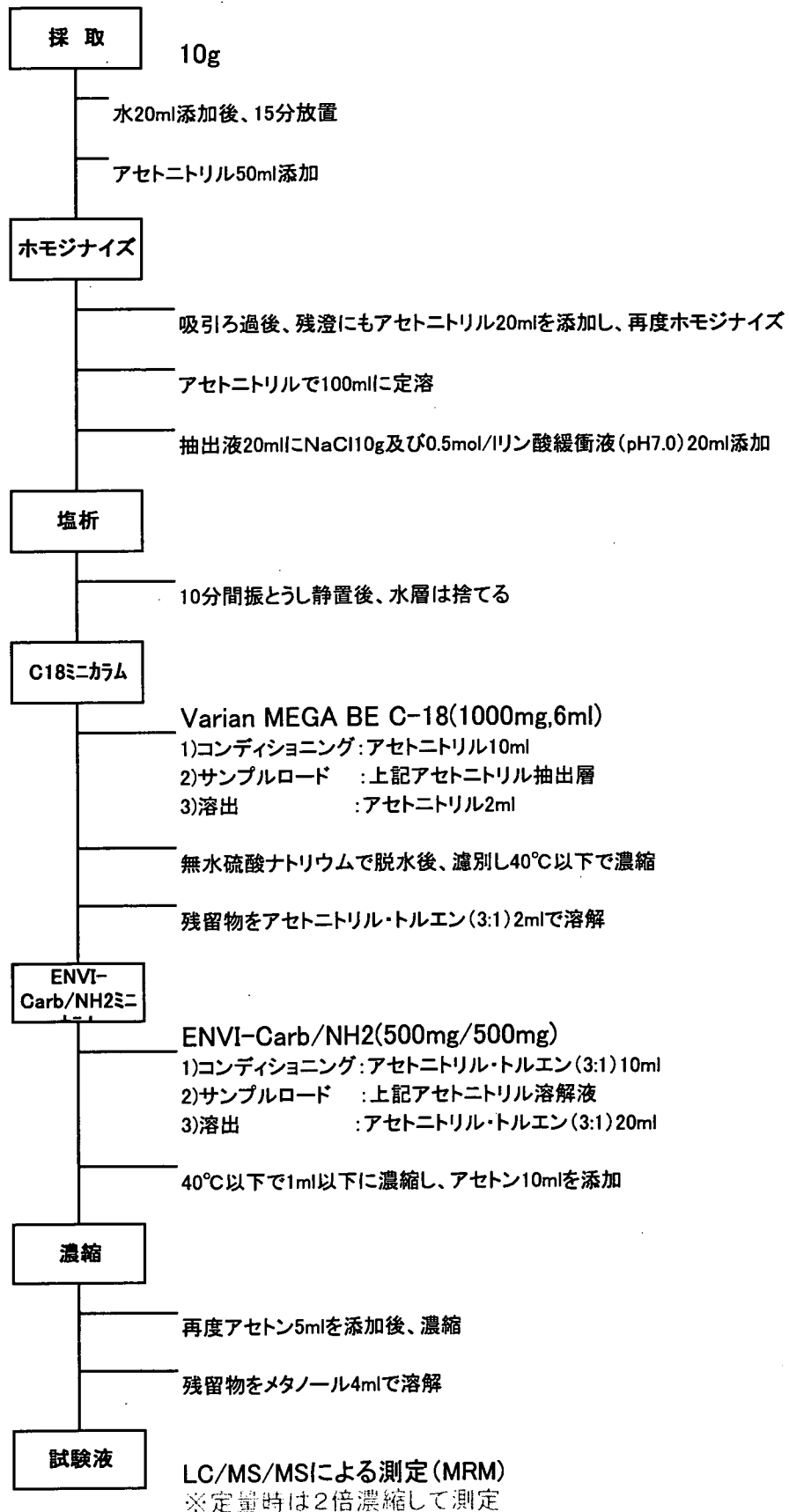




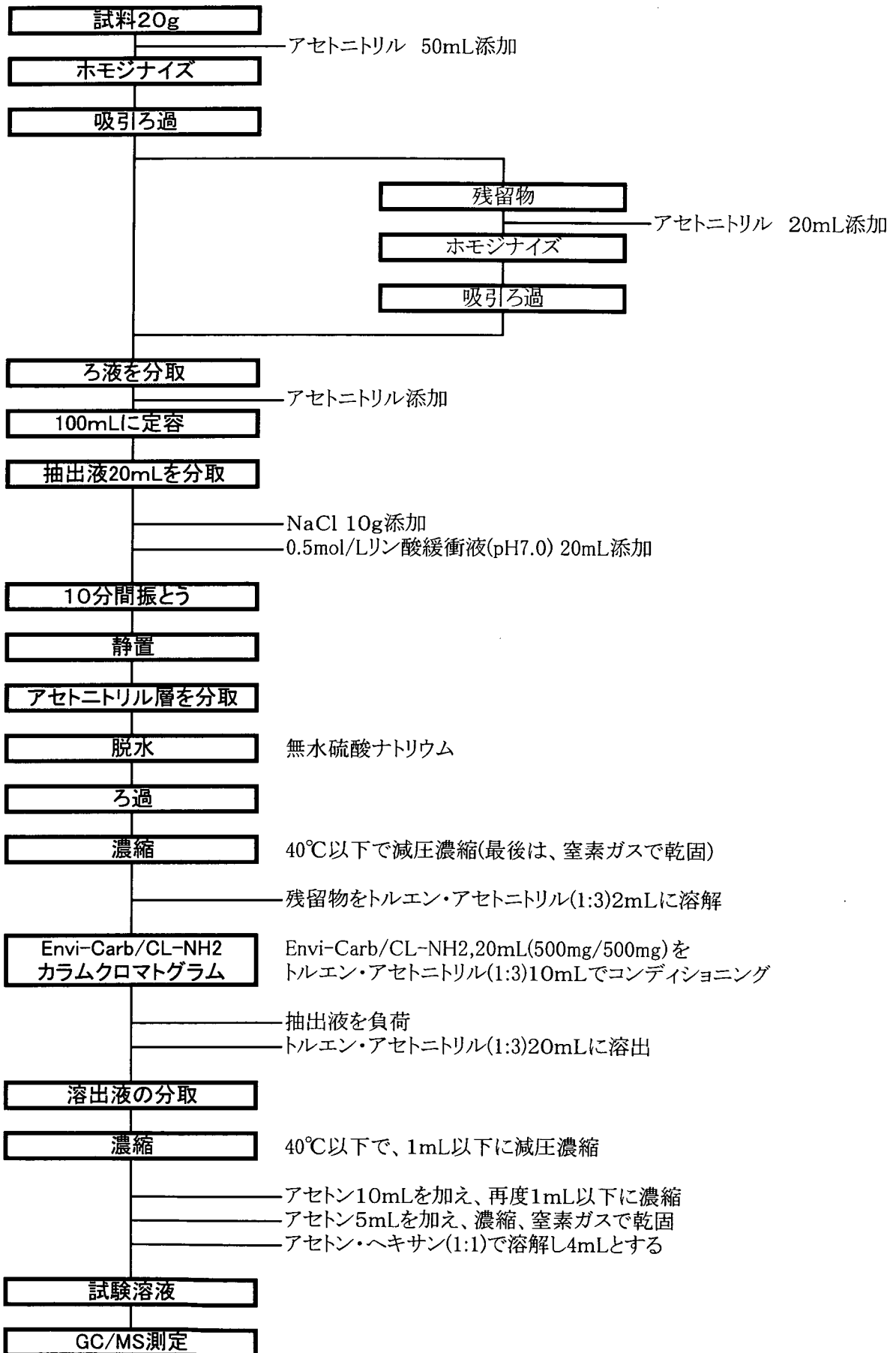
資料1-4-1 D機関 分析法フローシート(GC/MS)



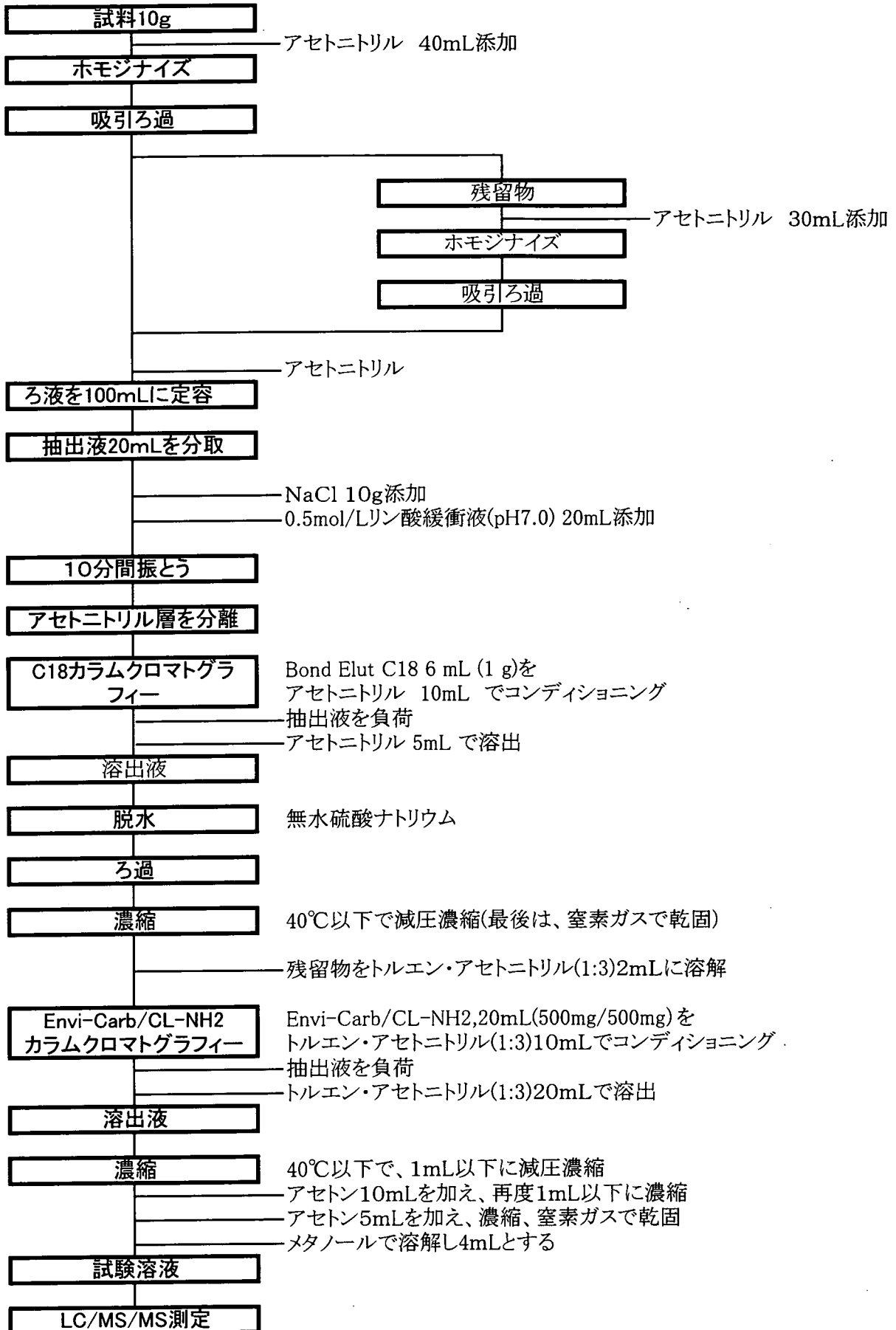
資料1-4-2 D機関 分析法フローシート(LC/MS/MS 一斉分析法 I)



資料1-5-1 E機関

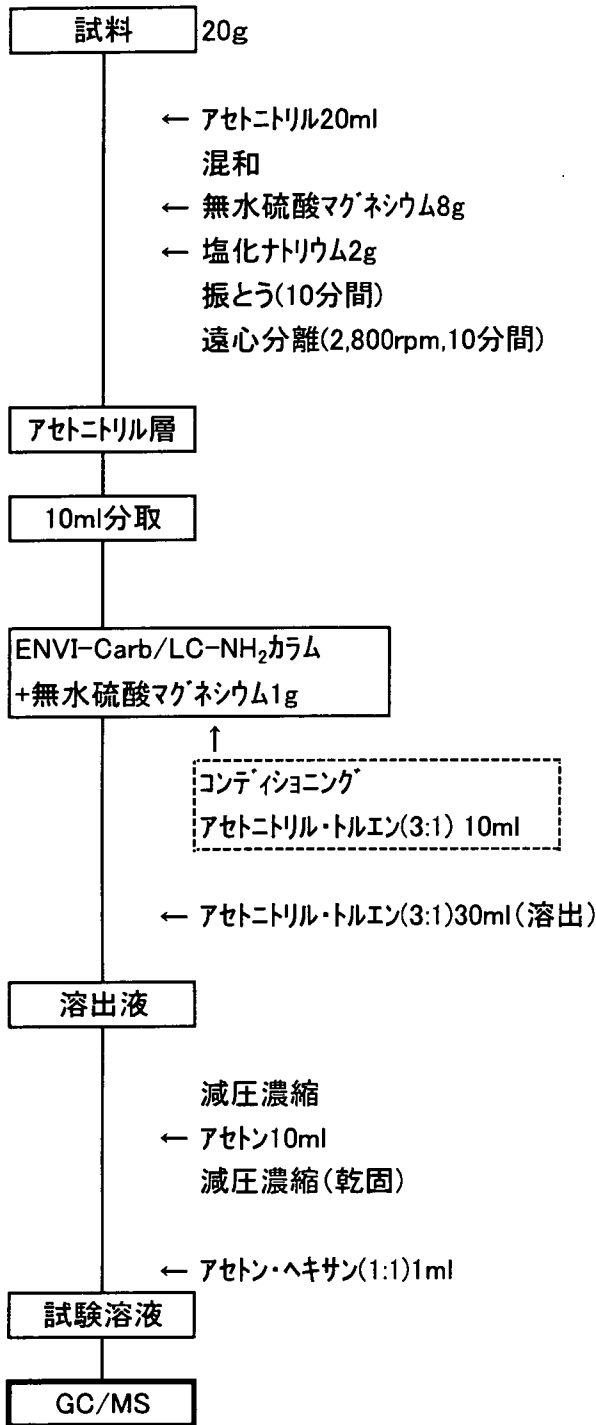


資料1-5-2 E機関

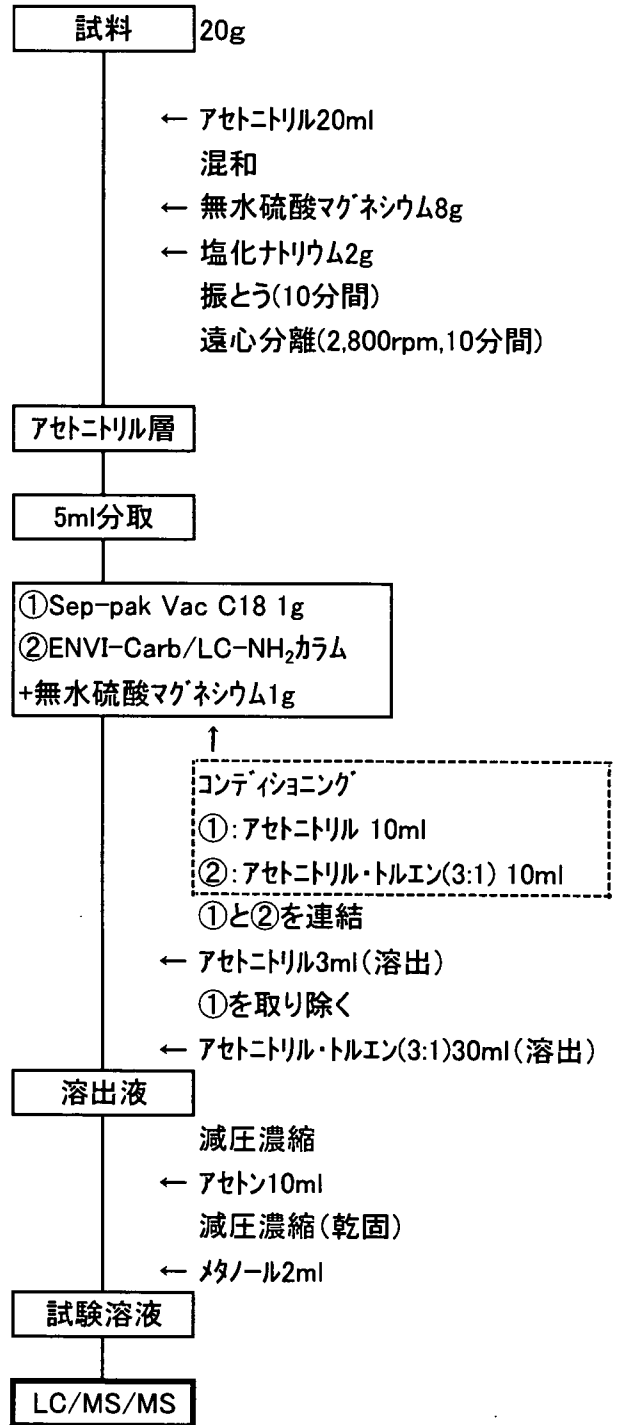


資料1-6 F機関

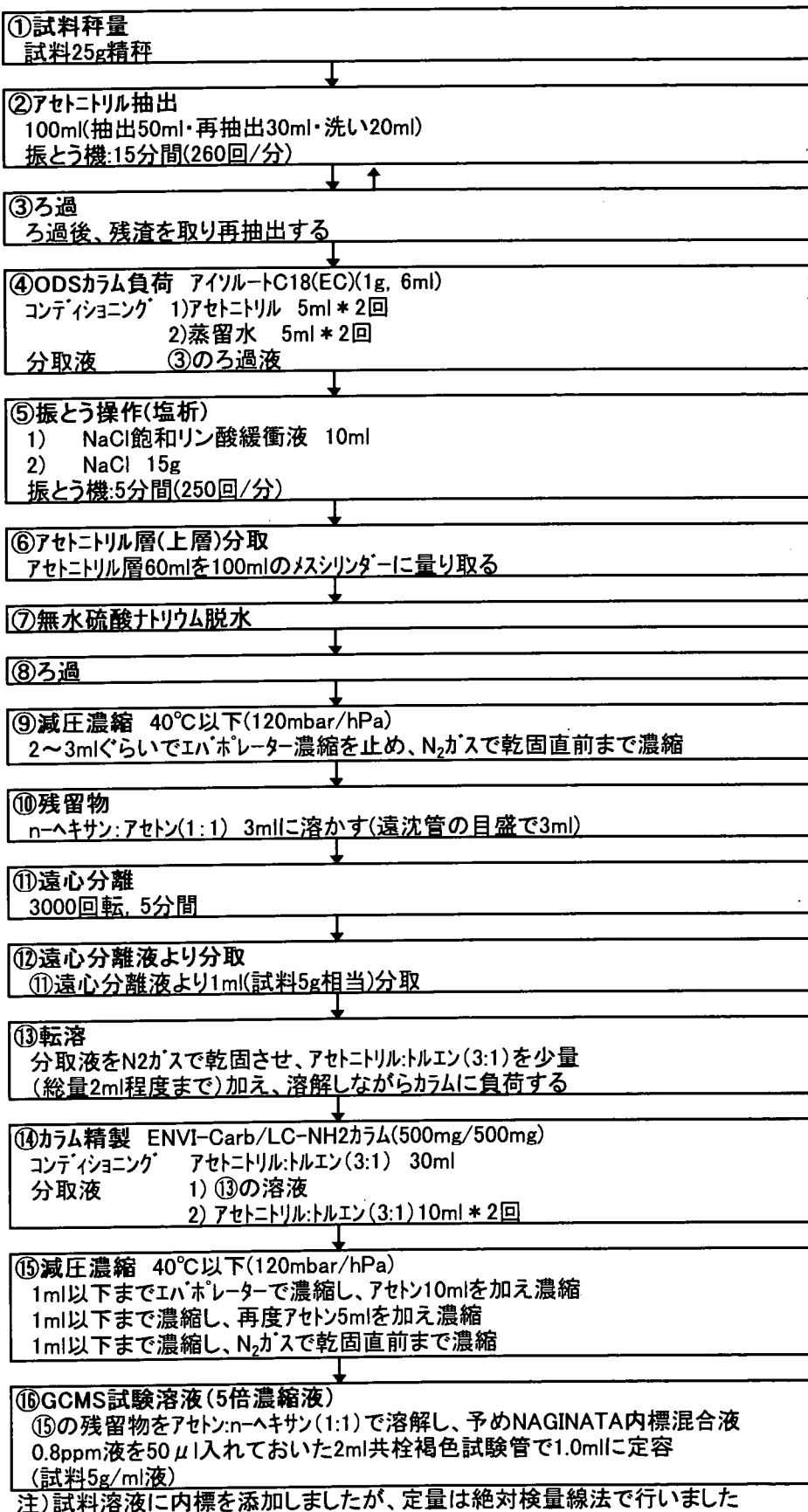
【野菜・果実】



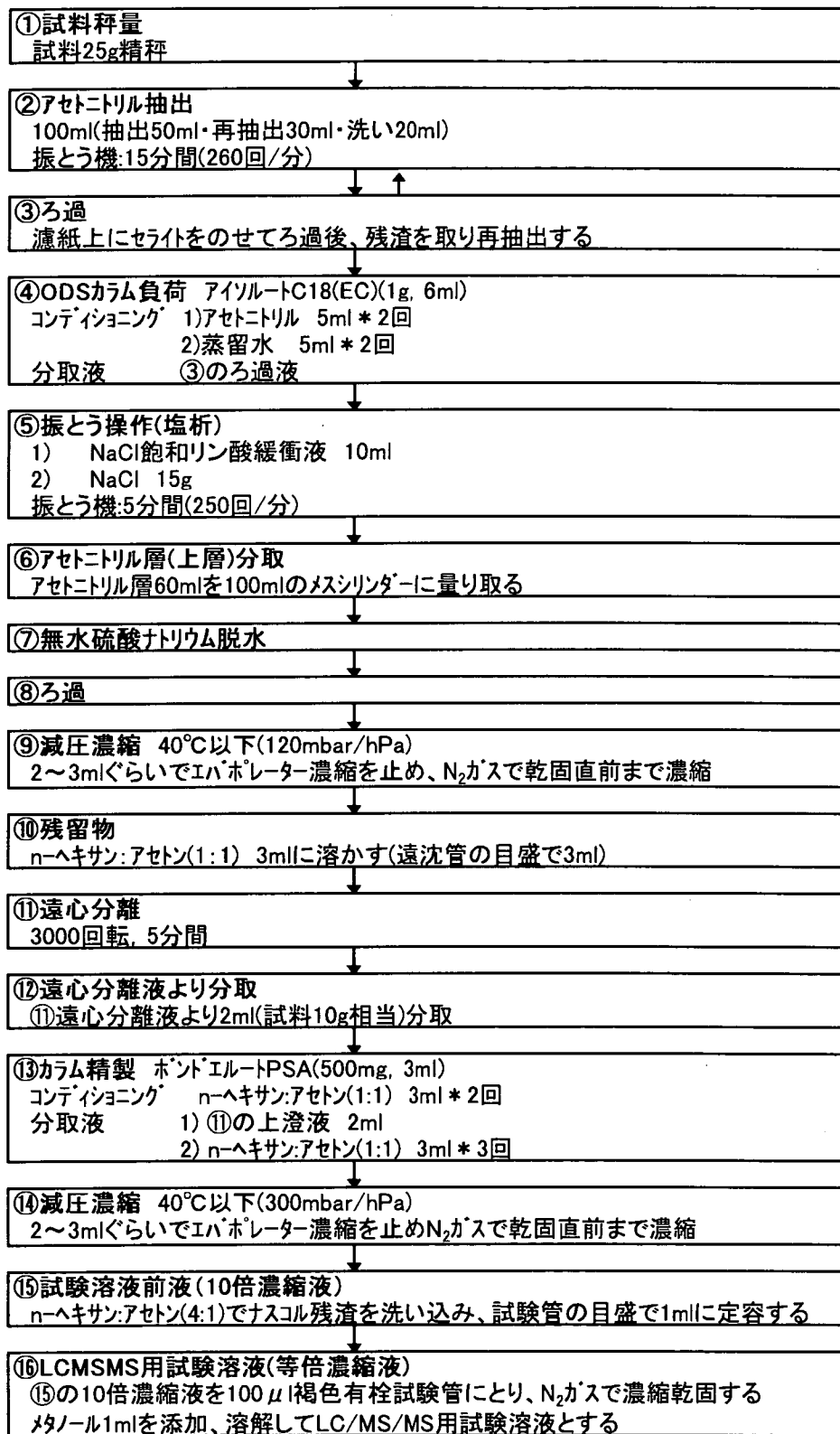
【とうもろこし】



資料1-7-1 G機関 分析法フローシート(ほうれんそう)



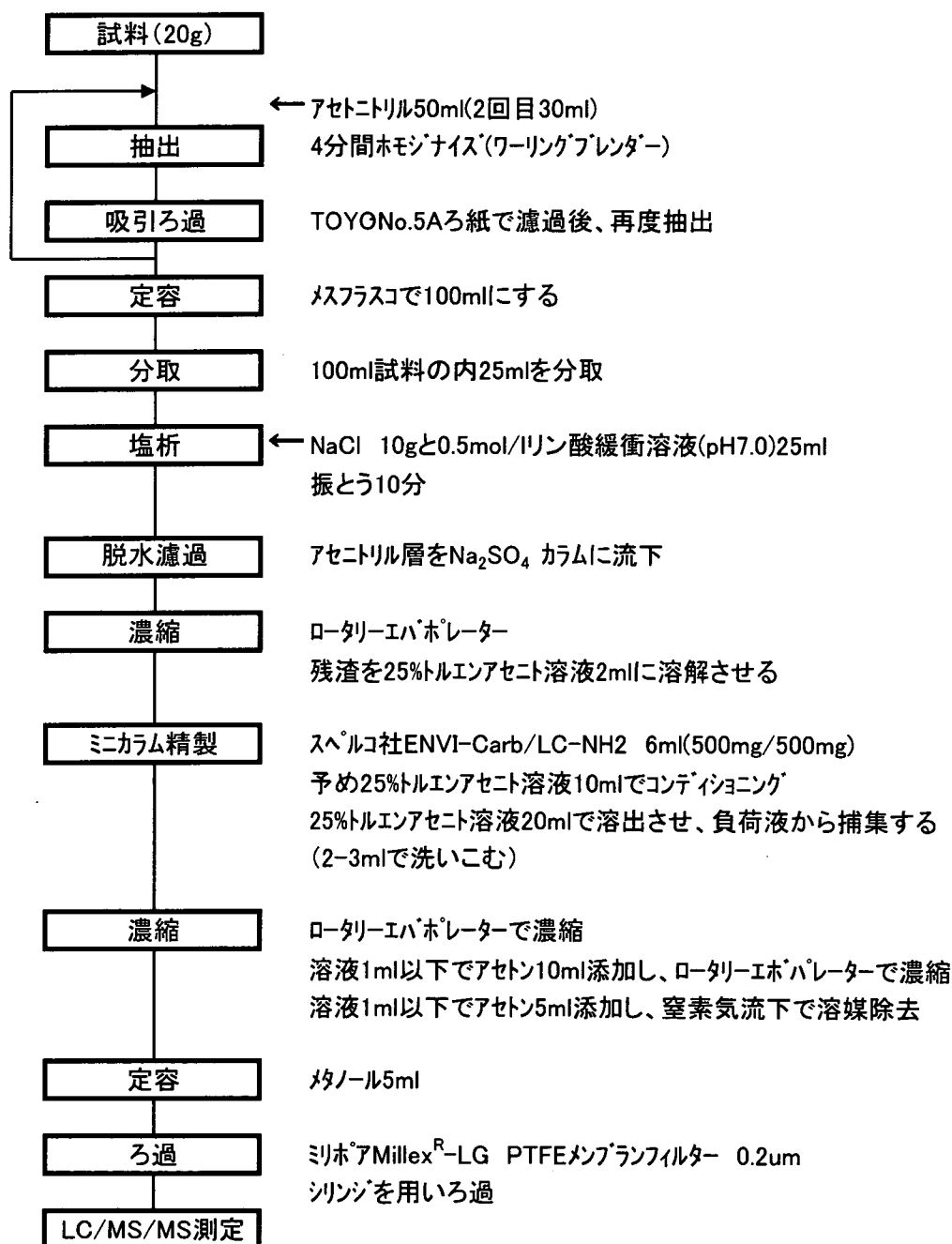
資料1-7-2 G機関 分析法フローシート(とうもろこし)



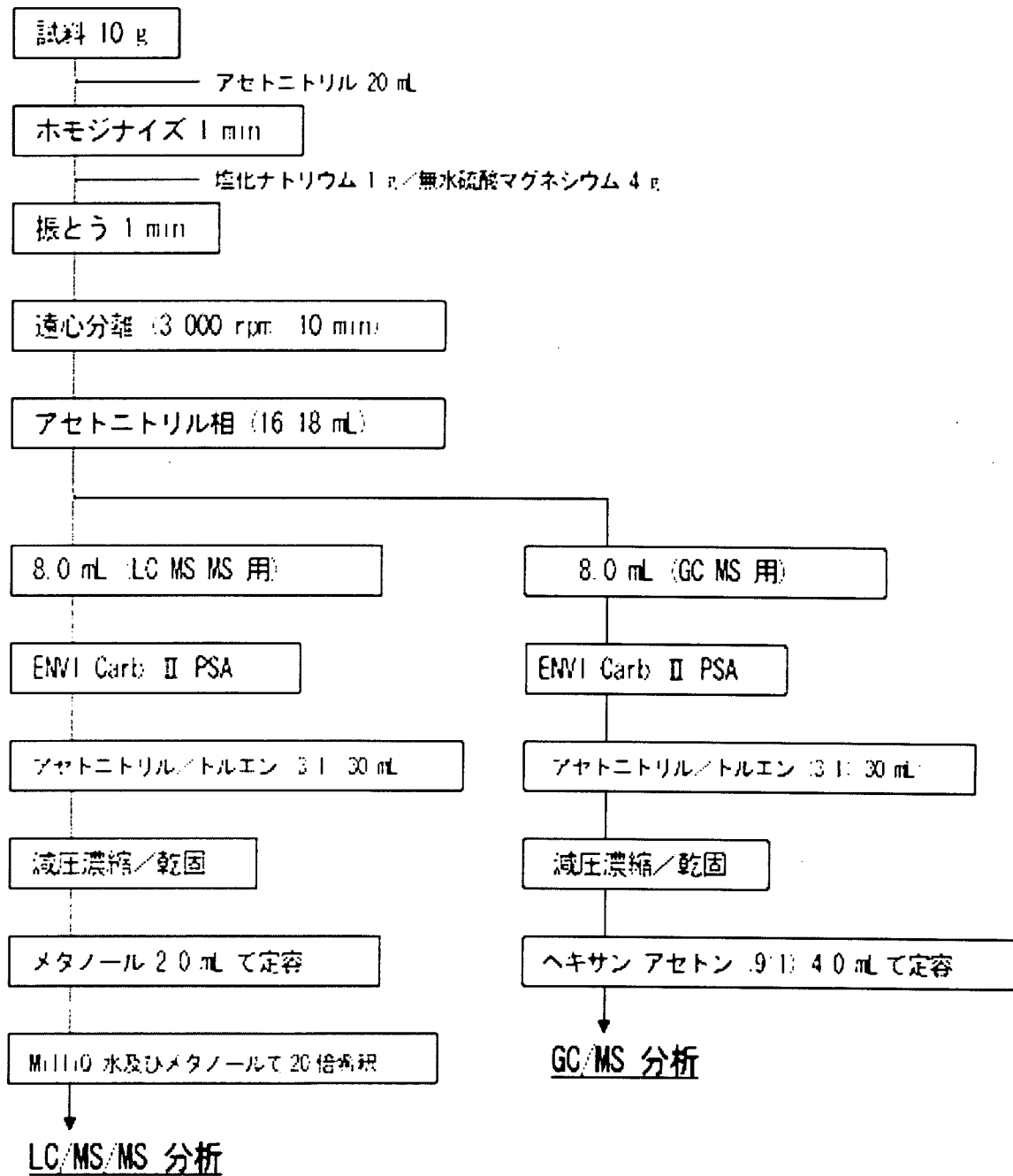
資料1-8-1 H機関 農作物中の残留農薬GC/MS一斉分析法

野菜, 果実	試料	20 g
	抽出	
		アセトニトリル 50 ml
		4~5分間ホモジナイズ(ワーリンブブレンダー)
	吸引ろ過	
		ろ紙(No5A)の上にセライトを厚さ1cm位のせる
		ろ紙上の残さにアセトニトリル 20 mlを加えてホモジナイズ
		ろ液(上清)にアセトニトリルを加え, 100 mlに定容
	塩析	
		抽出液 25 mL(試料 5 g 相当)をとる
		NaCl10 g
		0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) 20 ml
		振とう 10分間
		水層を捨てる
	脱水	
		適量の無水硫酸ナトリウムを加えたカラムに通して脱水する
		(アセトニトリルで無水硫酸ナトリウムを洗う)
	濃縮	
		40°C以下で減圧濃縮(最後は, 窒素ガスで乾固する)
		残さを 25%トルエン-アセトニトリル 2 ml に溶解
	ENVI-Carb/LC-NH2カラム	
		スペルコ社製, 6 ml (500 mg/500 mg)
		予め, 25%トルエン-アセトニトリル10 ml でコンディショニング
		抽出液を負荷する
		25%トルエン-アセトニトリル 20 ml で溶出
		(20 ml のうちの 2~3 ml で洗い込む)
	濃縮	
		40°C以下で, 1 ml 以下に減圧濃縮
		アセトン 10 mlを加え, 再度 1 ml 以下に濃縮する
		アセトン 5 mlを加え, 濃縮する
		窒素ガスで乾固する
		アセトン-ヘキサン(1:1)で溶解して, 1 ml とする
	試験溶液 (5 g/ml)	
	GC/MS	

資料1-8-2 H機関 分析法のフローシート



資料1-9 I機関 分析スキーム



資料2-1 GC/MS 分析条件

機種名	A	B	C	D	E	F	G	H	I
メーカー	(株)島津製作所	Shimadzu	Agilent	Agilent	Varian	SHIMADZU	Agilent	Agilent Technologies	島津
機種	SHIMADZU GC-2010	GC2010	6890	HP6890	CP-3800	GC-17A	6890N	Agilent GC 6890	GC-2010
使用カラムのメーカー	Restek	J&W	Agilent(J&W)	Agilent	ジーエルサイエンス	J&W	Agilent (カートがらL, RESTEK)	Agilent Technologies	RESTEC
使用カラムの名称	Rtx-5MS	DB-5MS+DG	DB-5MS	HP-5ms	InertCap	DB-5ms	HP-5MS (カートがらL: Guard Column 0.25mm)	DB-5MS +DG	Rt-5MS
カラム内径	0.25mm	0.25mm	0.25mm	0.25mm	0.25mm	0.25mm	0.25mm (カートがらL: 0.25mm)	0.25mm	0.25mm
カラム長さ	30m	30m	30m	30m	30m+5m(カートがらL)	30m	30m (カートがらL: 約2m)	30m (カートがらL: 4.7m付き)	30m
カラム厚	0.25 μm	0.25 μm	0.25 μm	0.25 μm	0.25 μm	0.25 μm	0.25 μm	0.25 μm	0.25 μm
キャリアーガスの種類	ヘリウム	ヘリウム	He Zero-U	He	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム
流量制御の方法 (定圧or定流量)	定流量	定流量	定流量	定流量	定流量	定圧	定流量	定流量	定流量
流量または圧力	1.69 ml/min	1.2ml/min	1.0ml/min	1.2ml/min	1.0 ml/min	圧力68kPa(2min)→ 3kPa/min→ 150kPa(6.7min)	1.2ml/min	1ml/min	1.47ml/min
注入方式	スプリットレス	スプリットレス(1min)	スプリットレス (バージオンタイム2.0min)	Pulsed splitless	PTV	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス	バルブスプリットレス
試料注入量	1 μl	2 μl	2 μl	2.0 μl	40 μl	2 μl	2.0 μl	2 μl	1 μl
注入口温度	280°C	250°C	250°C	250°C	53°C(1.5min) → 200°C/min → 260°C(40min)	290°C	250°C	250°C	250°C
昇温条件 (注入例: 50°C(1min) → 25°C/min → 125°C(1min) → 10°C/min → 200°C(10 min))	50°C(1 min)→25°C/min→ 125°C(1 min)→10°C/min→ 200°C(10 min)	60°C(1 min)→20°C/min→ 160°C→2°C/min→240°C→ 10°C/min→310°C(10min)	昇温条件 Method325 50°C (1min)→25°C/min→125°C→10°C /min→300°C(5min) #スプリットレス(1.5min,300°C) 昇温条件 Method325 160°C→3°C /min→200°C→10°C/min→300°C (5min) #ストランドタイム 13.67min(300°C)	50°C(1.5min)→20°C/min→ 150°C→10°C/min→ 280°C(1.5min)	53°C(3min)→25°C/min→ 170°C→3°C/min→220°C→ 10°C/min→300°C(10min)	50°C(2 min)→20°C/min→ 120°C(10 min)→7°C/min→ 290°C(6.2 min)	70°C(2min)→25°C/min→ 150°C→3°C/min→200°C→ 8°C/min→280°C(11min)	昇温条件 50°C(1min)→25°C/min→ 125°C→10°C/min→ 200°C(10min)→ 300°C(5min)	50°C(1min)→25°C/min→ 125°C→10°C/min→ 200°C(6.5min)

機種名	A	B	C	D	E	F	G	H	I
メーカー	(株)島津製作所	Shimadzu	Agilent	Agilent	Varian	SHIMADZU	Agilent	日本電子	島津
機種	SHIMADZU GCMS-OP2010	QP2010	5973N-Inert	5972A	Saturn 2000	QP-5000	5973Network	JMS-AM SUN 200	OP2010
インターフェース温度	280°C	300°C	300°C	280°C	280°C	270°C	250°C	250°C	250°C
イオン源温度	200°C	200°C	230°C	169°C	220°C	200°C	230°C	210°C	200°C
測定方式(SCAN or SIM)	SIM	SIM	SIM	SIM	MSMS	SIM	SIM	SIM (BHCのみSCAN)	SIM

資料2-2 GC/MS測定イオン

測定項目	A		B		C		D		E		F		G		H		I	
	GC/MS(EI)	Ion (M/Z)	Ion(M/Z)	Ion(M/Z)	GC/MS(EI)	Ion(M/Z)	Ion(M/Z)	Ion(M/Z)	GC/MS/MS(EI)	Ion(M/Z)	Ion(M/Z)	GC/MS(EI)	Ion (M/Z)	Ion (M/Z)	GC/MS(EI)	Ion(M/Z)	Ion (M/Z)	Ion (M/Z)
クロルピリホスメチル	286	288	286	288	286	288	286	288	208	241	286	125	286	125	286	125	286	125
プロモホス	331	333	331	329	331	329	331	329	286	316	331	329	331	125	331	125	331	329
ジクロホップメチル	340	281	340	342	340	255	340	253	253	254	340	253	340	253	340	253	340	253
フェンブコナゾール	198	129	198	129	198	199	198	129	102	78	198	129	129	198	129	198	129	198
γ-BHC	219	181	219	181	219	183	219	181	183	181	219	181	219	181	219	181	219	181
γ-BHC-13C6	225	187	225	187	225	187	225	187	152	151	225	187	225	187	225	187	225	187
クロルピリホス	314	286	314	199	314	199	314	199	258	286	314	199	314	199	314	199	314	199
クロルピリホス-d10	324	260	324	200	324	200	324	200	260	292	324	200	324	200	324	200	324	200
ダイアジン	304	179	304	179	304	179	304	179	121	135	304	179	304	179	304	179	304	179
ダイアジン-d10	314	183	314	183	314	183	314	183	183	166	314	183	314	183	314	183	314	183

資料3-1 LC/MS/MS 条件

HPLC

機器名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
HPLC装置	Acuity UPLC (Waters)	Shimadzu Prominence LC	API 4000 Orap (Applied Biosystems)	Alliance2695 (Waters)	Agilent1100	Shimadzu Prominence	NANOSPACE (養生堂)	AQUITY UPLC™ システム (Waters)	Agilent1100	
カラム	Acuity UPLC BEH C18 (1.7 μm, 2.1 x 50mm) (Waters)	Shiseido CAPOCELL PAK C18 AQ (150 x 10mm x 2mmid, 3 μm)	Waters Xbridge C18 3.5 μm 2.1 x 150mm	Cadence CD-C18 (2.1 x 100mm) (Imtakt)	waters Atlantis d-C18 (2.1 x 150mm, 3 μm)	Xtreme MS C18 (3.5 μm, 2.1 x 150mm) (Waters)	CAPOCELL PAK C18 AQ 5 μm 2.0mm ID, x 150mm (養生堂)	AQUITY UPLC™ BEH C18 1.7 μm (2.1 x 100mm) (Waters)	Cadence CDC18 2.0x150mm 3μm (Imtakt)	
移動相	A: 5mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: 5mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液	A: H ₂ O (5mM 酢酸アンモニウム含有) B: MeOH (5mM 酢酸アンモニウム含有)	A: H ₂ O (5mM 酢酸アンモニウム含有) B: MeOH (5mM 酢酸アンモニウム含有)	A: 50mM 酢酸アンモニウム B: メタノール C: 水	A: 5mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: 5mM 酢酸アンモニウムメタノール	A: 5mM 酢酸アンモニウム含有水:メタノール(95:5) B: 5mM 酢酸アンモニウム含有水:メタノール(6:95)	A: 10mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: メタノール	A: 5mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: 5mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液	A: 5mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: 5mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液	
流速 (ml/min)	0.25 mL/min	0.2mL/min (0.2mL/min)15min+0.3mL/min15min	0.2ml/min	0.2mL/min	0.2mL/min	0.2mL/min	200 μL/min	0.3mL/min	0.2	
インジェクション量 (μl)	5 μL	5 μL	5 μL	10 μL	10 μL	5 μL	5.0 μL	5 μL	5	
カラムオーブ温度 (°C)	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40	
移動相	グラジエント: BK(min)=5(0) → 4(01) → 4(02.5) → 5(06) → 5(8) → 95(17.5) → 95(19.5)	MeCN-10mM CH ₃ COONH ₄ [(10:90) → (95:5)] 25min+(95:5)7min	グラジエント: BK(min)=15(0) → 15(0.5) → 4(06) → 5(8) → 95(17.5) → 95(33) → 15(35.1) → 15(47)	グラジエント: A:(min)=75 BK(min)=15.0(min)=1(0) → A:(min)=50 BK(min)=40.0(min)=1(0.1) → A:(min)=50 BK(min)=50.0(min)=1(0.1) → A:(min)=50 BK(min)=55.0(min)=1(0.1) → A:(min)=50 BK(min)=55.0(min)=1(0.1) → A:(min)=50 BK(min)=60.0(min)=1(0.1) → A:(min)=50 BK(min)=60.0(min)=1(0.1) → A:(min)=75	グラジエント: A:(min)=5(0) → 5(4) → 5(12) → 95(17) → 95(40)	グラジエント: BK(min)=10(0) → 4(01) → 4(02.5) → 5(06) → 5(8) → 95(17.5) → 95(30)	グラジエント: BK(min)=5(0) → 95(15) → 95(25) → 5(25.1) → 5(35)	グラジエント: BK(min)=20(0) → 20(1) → 6(02) → 100(12) → 100(25) → 20(26) → 20(30)		

MS

機器名	A	B	C	D	E	F	G	H	I
質量分析装置	Quattro Premier XE (Waters)	Applied Biosystems API4000	API 4000 Orap (Applied Biosystems)	API3000 (Applied Biosystems)	API3000 (Applied Biosystems)	API4000 (Applied Biosystems)	Quantum ULTRA (Thermo)	Quattro Premier XE (Waters)	API3000
イオン化モード	ESI+	ESI Positive	ESI positive	エレクトロスプレー正イオンモード(ESI+)	Positive	エレクトロスプレー正イオンモード(ESI+)	エレクトロスプレー正イオンモード(ESI+)	エレクトロスプレー正イオンモード(ESI+)	ESI(+)
イオンスプレー電圧(V)	1000V	5000V	5500V	4000V	5000V	4000V	3000V	1000V	4000V
イオン源温度(°C)	400°C	600°C	450°C	500°C	500°C	400°C	300°C	400°C	500°C

資料3-2 LC/MS/MS測定イオン

農薬名	A			B			C					
	MRMモニターイオン		測定時間 (分)	コリジョン 電圧(eV)	MRMモニターイオン		測定時間 (分)	コリジョン 電圧(eV)	MRMモニターイオン			
	Q1	Q3			Q1	Q3			Q1	Q3		
メトキシフェノジド	148.88	313.05	8.5 ~ 11.5	15(Q1),10(Q3)	369.3	148.9	0~32.0	27	369.0	313.0	16.2	11
シメコナゾール	69.96	134.91	8.5 ~ 11.5	15(Q1),20(Q3)	294.0	70.2	0~32.0	41	294.0	70.0	16.9	43
シフルフェナミド	295.03	241.01	11.5 ~ 14.5	15(Q1),25(Q3)	413.2	295.1	0~32.0	23	413.1	294.9	18.3	23

農薬名	D			E			F					
	MRMモニターイオン		測定時間 (分)	コリジョン 電圧(eV)	MRMモニターイオン		測定時間 (分)	コリジョン 電圧(eV)	MRMモニターイオン			
	Q1	Q3			Q1	Q3			Q1	Q3		
メトキシフェノジド	369.2	149.2	17.8~18.5	31	369.1	313.2	13.5~13.7	11	369	149	0~25	31
シメコナゾール	294.1	70.1	18.6~19.1	61	294.2	135.1	13.9~14.1	40	294	70	0~25	49
シフルフェナミド	413	295.2	20.5~21.1	20	413.1	295.1	14.7~14.9	21	413	295	0~25	23

農薬名	G			H			I					
	MRMモニターイオン		測定時間 (分)	コリジョン 電圧(eV)	MRMモニターイオン		測定時間 (分)	コリジョン 電圧(eV)	MRMモニターイオン			
	Q1	Q3			Q1	Q3			Q1	Q3		
メトキシフェノジド	369.1	149	0~35	16	369.2	149.0	4.3~5.5	20	369	313	0~30	11
シメコナゾール	294.1	70.1	0~35	17	294.1	69.9	4.3~5.5	20	294	70	0~30	41
シフルフェナミド	413.1	203	0~35	37	413.1	203.0	5.3~8.0	40	413	295	0~30	21