

Table 1. LC-MS/MS parameters

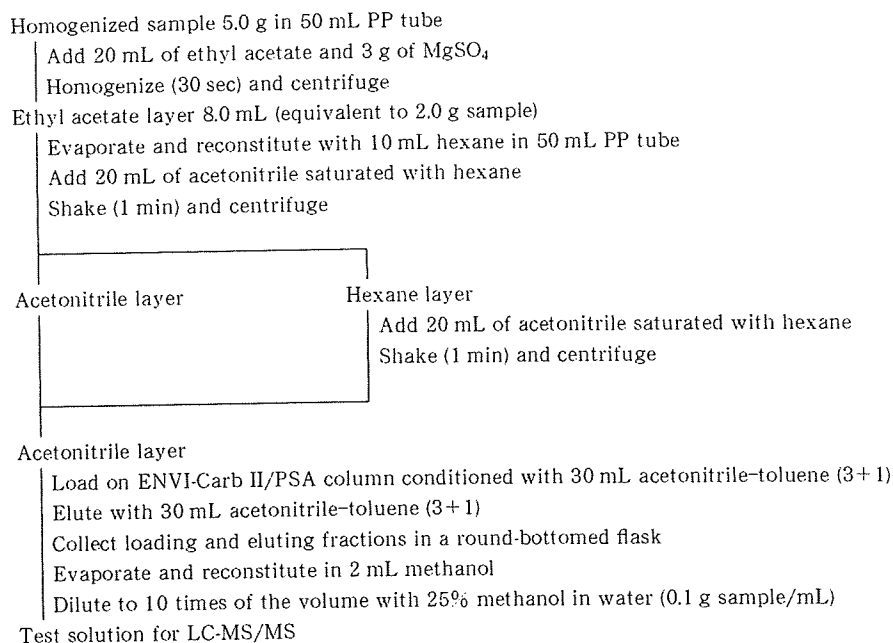
Pesticide	Transition, <i>m/z</i> Q1>Q3 <sup>a)</sup>	IQL <sup>b)</sup> (ng/mL)	Pesticide	Transition, <i>m/z</i> Q1>Q3 <sup>a)</sup>	IQL <sup>b)</sup> (ng/mL)
Acephate	184→143	0.5	Imibenconazole	413→125	1
Acetamiprid	223→126	1	Inabenfide	339→321	0.2
Acetochlor	270→224	0.2	Indanofan	341→175	0.5
Alachlor	270→238	1	Iprovalicarb	321→119	0.2
Allethrin	303→135	0.5	Isoprocarb	194→95	0.1
Atrazine	216→174	0.1	Isoprothiolane	291→231	0.2
Azoxystrobin	404→372	0.1	Isoxathion	314→105	0.2
Bendiocarb	224→167	0.2	Lufenuron	511→158	2
Benfuresate	257→163	1	Mefenacet	299→148	0.1
Bensulide	398→356	0.2	Mepanipyrim	224→106	0.2
Bitertanol	338→269	0.5	Metaxyl	280→190	0.2
Bromobutide	312→194	0.1	Methabenzthiazuron	222→165	0.2
Bupirimate	317→166	0.2	Methamidophos	142→94	1
Buprofezin	306→201	0.2	Methomyl	163→88	0.5
Cafenstrole	351→100	0.2	Metolcarb	166→109	0.5
Carbaryl	202→145	0.2	Molinate	188→126	0.2
Carbofuran	222→165	0.2	Monocrotophos	224→193	0.2
Carfentrazone-ethyl	412→346	0.5	Napropamide	272→129	0.2
Chlorpropham	214→172	0.5	Omethoate	214→183	0.1
Clomeprop	326→120	1	Oxamyl	237→72	0.5
Cumyluron	303→185	0.5	Pacrobutrazol	294→70	0.2
Cyanazine	241→214	0.5	Penconazole	284→70	0.2
Cyflufenamid	413→295	0.5	Pencycuron	329→125	0.5
Cyhalofop-butyl	358→256	0.5	Pentoxazone	354→286	2
Daimuron	269→151	0.1	Phenmedipham	301→168	0.1
Diethofencarb	268→226	0.2	Phoxim	299→129	1
Difenoconazole	406→251	0.5	Pirimicarb	239→182	0.1
Diflubenzuron	311→158	0.1	Pretilachlor	312→252	0.2
Diflufenican	395→266	0.2	Prochloraz	378→310	0.2
Dimepiperate	264→146	0.1	Propamocarb	189→102	0.2
Dimethametryn	256→186	0.2	Propiconazole	342→159	2
Dimethoate	230→199	0.2	Propoxur	210→111	0.2
Dimethomorph	388→301	0.2	Propyzamide	256→90	0.5
Diphenamid	240→134	0.1	Pyriproxyfen	322→96	0.1
Esprocarb	266→91	0.2	Pyroquilon	174→132	0.5
Ethiofencarb	226→107	0.5	Quinoclamine	208→105	1
Ethofumesate	287→121	0.2	Quizalofop-ethyl	373→299	0.5
Etobenzanid	340→179	0.2	Tebuconazole	309→70	0.2
Fenarimol	331→81	1	Tebufenozide	353→297	0.2
Fenbuconazole	337→125	0.5	Tebufenpyrad	334→145	0.2
Fenobucarb	208→95	0.2	Teflubenzuron	383→158	0.5
Fenoxaprop-ethyl	362→288	0.2	Thenylchlor	324→127	0.2
Fenoxycarb	302→116	0.2	Thiachroprid	253→126	0.5
Fenpropimorph	304→147	0.2	Thiobencarb	258→125	0.2
Flufenoxuron	489→158	2	Triadimefon	294→197	0.5
Flusilazole	316→247	0.2	Triadimenol	296→70	0.5
Furathiocarb	383→195	0.1	Tri-allate	306→86	0.2
Hexaconazole	314→70	0.1	Trichlamide	340→121	1
Hexaflumuron	463→158	0.5	Triflumizole	346→278	0.5
Imazalil	297→159	0.5			

<sup>a)</sup> Q1, precursor ion; Q3, product ion

<sup>b)</sup> IQL, instrument quantification limit

あった。その他の農薬のIQLは、0.1~1.0 ng/mLであった。本法では、イオン化抑制/促進を緩和するため、試験液を試料成分換算で0.1 g/mLに希釈した。このため、フルフェノクスロン、ルフェヌロン、ベントキサゾンおよびプロピコナゾールの定量下限は、20 ng/gとなり、その

他の農薬は、一律で10 ng/gとした。定量には、マトリックスを含まない標準混合溶液の希釈系列を25%メタノール水溶液となるよう調製した。当該検量線については、IQL (0.1~2.0)=50 ng/mLの範囲で直線性が認められ、検量線の決定係数 $R^2$ は、0.98~1.00であった。



Scheme 1. Flow chart of the method

## 2. 前処理法の検討

前述のとおり、加工食品は、農産物に比べて脂質を多く含むものもある。厚生労働省による「LC/MSによる農薬等の一斉分析法IおよびII」で抽出に用いているアセトニトリルは、脂質溶解能力が低く、加工食品に多く含まれる脂質の抽出が不完全となる可能性が考えられる。そこで、脂質を効率良く抽出することを期待して、酢酸エチルを抽出溶媒に用いた。また、吸水試薬として無水硫酸ナトリウムより高い吸水能力を有する<sup>8)</sup> 無水硫酸マグネシウムを活用した。

これまでに、農産物に比べて脂質含量の高い加工食品や油脂類に対しては、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)<sup>9)~12)</sup>、あるいはアセトニトリルおよびヘキサンを用いた液-液分配(アセトニトリル/ヘキサン分配法)<sup>13)~15)</sup>により脂質を除去する方法が提案されている。しかしながら、GPCを用いた方法は、多検体を処理する場合は長時間を要し、溶媒を大量に使うことが欠点として挙げられる。一方、アセトニトリル/ヘキサン分配法においては、比較的少量の溶媒で、脂質を効果的に除去することが可能となる。また、小スケールのために並列的な操作を行うことが可能となり、それゆえ多検体処理が迅速である。そこで、本法ではアセトニトリル/ヘキサン分配法を採用した。さらに、色素、脂肪酸およびカロチンなどを除去するために固相(ENVI-CarbII/PSA)による精製を行った。本精製後の全試料に対する残さ重量は、0.1%未満であった。アセトニトリル/ヘキサン分配および精製を行う前の残さ重量が8.9%であったことから、当前処理において、餃子中の脂質除去が十分であると考えられる。

加工食品中の残留農薬の分析法は、モニタリング調査の

みならず、農薬混入事件発生の際の対応分析法としての活用も期待されることから、操作の簡便性と迅速性を重視した。近年、農産物中の残留農薬の一斉分析法では、分析精度を保ちつつ操作の簡便性と迅速性を達成したQuEChERS法が国内外で注目されている<sup>8)</sup>。操作の簡便性と迅速性の一部は、使い捨てのPP製遠心管を使用し、液相の分離に遠心分離を活用する点にある。本法においても、抽出およびアセトニトリル/ヘキサン分配操作にPP製の遠心管を活用し、操作過程の簡便および迅速化を図った。その結果、一人の実験者が12検体を同時処理する場合、試料の採取から試験液の調製に要した時間は、およそ6時間であり、緊急の分析要請に耐えるものと考えられる。また、数百~千 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に達する高濃度の事例に関しては、2008年2月に厚生労働省より提唱された食品中に残留する農薬メタミドホスに係る試験法にならい、精製操作を省いて酢酸エチル抽出液をメタノールに置換および希釈して分析することでより迅速に対応できると思われる。

## 3. 添加回収試験

餃子に対する添加回収試験は、20および100 ng/gの2濃度で試行数5にて実施した。試験結果に基づき、評価対象農薬を4段階の分類表にまとめた。すなわち、20および100 ng/g添加の双方の濃度において、良好な結果(回収率、70~120%; RSD, 20%未満)となった農薬(カテゴリー1)、100 ng/g添加の濃度のみにて良好な結果となった農薬(カテゴリー2)、100 ng/g添加の濃度のみにて検出に支障がないと考えられる結果(回収率、50~69%および121~150%; RSD, 20%未満; ただし、カテゴリー1および2は含まない)となった農薬(カテゴリー3)およびカテゴリー1, 2および3以外(カテゴ

Table 2. Pesticides categorized by recovery and precision

Category 1			Category 2	Category 3
Recovery, 70-120%; RSD, <20% at 20 and 100 ng/g			Recovery, 70-120% RSD, <20% at least 100 ng/g	Recovery, 50-69 or 121-150%; RSD, <20% at least 100 ng/g
Acetochlor	Dimethomorph	Monocrotophos	Acetamidrid	Cumyluron
Allethrin	Diphenamid	Napropamide	Acephate	Esprocarb
Atrazine	Ethofumesate	Omethoate	Alachlor	Methamidophos
Azoxystrobin	Etobenzanid	Paclobutrazol	Clomeprop	Oxamyl
Benfuresate	Fenarimol	Penconazole	Cyflufenamid	(4 compounds)
Bensulide	Fenbuconazole	Pencycuron	Fenobucarb	
Bitertanol	Fenoxycarb	Pirimicarb	Flufenoxuron	
Bromobutide	Fenoxaprop-ethyl	Pretilachlor	Imazalil	
Bupirimate	Flusilazole	Prochloraz	Lufenuron	Category 4
Buprofezin	Furathiocarb	Propoxur	Pentoxazone	Pesticides could not categorize as 1-3
Cafenstrol	Hexaconazole	Pyriproxyfen	Phoxim	
Carfentrazon-ethyl	Hexaflumuron	Pyroquilon	Propyzamide	
Carbaryl	Imibenconazole	Quizalofop-ethyl	Quinoclamine	Bendiocarb
Carbofuran	Inabenfide	Tebuconazole	Tebufenpyrad	Ethiofencarb
Chlorpropham	Indanofan	Tebufenozide	Triflumizole	Fenpropimorph
Cyanazine	Iprovalicarb	Teflubenzuron	(15 compounds)	Molinate
Cyhalohop-butyl	Isoprocarb	Thenylchlor		Phenmedipham
Daimuron	Isoprothiolane	Thiachroprid		Propamocarb
Diethofencarb	Isoxathion	Thiobencarb		Propiconazole
Difenoconazole	Mefenacet	Tri-allate		Trichlamide
Diflubenzuron	Mepanipyrim	Triadimefon		(8 compounds)
Diflufenican	Metalaxyl	Triadimenol		
Dimepiperate	Methabenzthiazuron	(72 compounds)		
Dimethametryn	Methomyl			
Dimethoate	Metolcarb			

リー4) に分類した (Table 2).

カテゴリー1に分類される農薬数は72であり、これらについては、10 ng/gの基準値の評価も可能と考えられる。カテゴリー2に分類される農薬数は15であり、これらについては、50~100 ng/gの基準値の評価は可能と考えられる。カテゴリー3に分類される農薬数は4であり、高濃度の検出事例についてのみ、その農薬の存在を確認する目的で測定可能である。カテゴリー4に分類される農薬数は8であり、これらを正確に検出および定量するためには、他の分析機器を活用するもしくは、分析法の改良などの処置が必要であると考えられる。IQLが2 ng/gである4農薬(フルフェノクスロン、ルフェヌロン、ペントキサゾン、プロピコナゾール)は、カテゴリー2または4に分類された。カテゴリー2に分類されたフルフェノクスロン、ルフェヌロン、ペントキサゾンにおいては、本分析法において試験液を10倍希釈した場合、20 ng/g添加試料は、2 ng/mL相当となり、IQL相当の濃度域で定量することとなる。したがって、低濃度域では正確な定量が困難となり、ばらつきも出やすくなったと考えられる。

#### 4. 餃子中残留農薬の実態調査

本法を用いて、カテゴリー1に分類された農薬について、市販の冷凍またはチルドの餃子(10検体; 国産9検体, 不明1検体)を分析した。また、餃子に類似する試

料として、冷凍またはチルドの焼売(8検体; 国産7検体, 不明1検体)も選定し、併せて分析した。その結果、農薬はいずれの検体からも検出されなかった。

今回は、餃子中毒事件の発生を受けて餃子や焼売を試料としたが、高濃度に含まれる農薬による中毒事件の発生、または中毒事件まで至らなくても、材料として使われる野菜への農薬の残留を想定して、加工食品中の農薬の一斉分析法を確立することが最終的な課題である。そこで、餃子以外の加工食品についても本法が活用可能か検討する必要がある。検討に用いる試料として、電子レンジや鍋・フライパンなどで簡単に調理可能である冷凍、チルドおよびレトルト食品のうち、代表的なものを対象とした本分析法の適応について、検討を行っている。

#### 文 献

- 1) Luke, M. A., Froberg, J. E., Masumoto, H. T. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 58, 1020-1026 (1975).
- 2) Fillion, J., Sauve, F., Selwyn, J. Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection. J. AOAC Int., 83, 698-713 (2000).

- 3) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. *J. AOAC Int.*, **87**, 1003-1015 (2004).
- 4) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H., Tanaka, Y. Rapid method for the determination of 180 pesticide residues in foods by gas chromatography/mass spectrometry and flame photometric detection. *J. Pesticide Sci.*, **30**, 368-377 (2005).
- 5) Hirahara, Y., Kimura, M., Inoue, T., Uchikawa, S., Otani, S., Hirose, H., Suzuki, S., Uchida, Y. Screening method for the determination of 199 pesticides in agricultural products by gas chromatography/ion trap mass spectrometry (GC/MS/MS). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **47**, 213-221 (2006).
- 6) Matsumoto, N., Yoshikawa, M., Eda, K., Kobayashi, A., Yokoshima, M., Murakami, M., Kanekita, H. Simple pre-processing method for multi-determination of 235 pesticide residues in cooked ingredients of foods by GC/MS and LC/MS/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **49**, 211-222 (2008).
- 7) Takatori, S., Okihashi, M., Okamoto, Y., Kitagawa, Y., Kakimoto, S., Murata, H., Sumimoto, T., Tanaka, Y. A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **91**, 871-883 (2008).
- 8) Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., Schenck, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.*, **86**, 412-431 (2003).
- 9) Sannino, A., Mambriani, P., Bandini, M., Bolzoni, L. Multiresidue method for determination of organophosphorus insecticide residues in fatty processed foods by gel permeation chromatography. *J. AOAC Int.*, **78**, 1502-1512 (1995).
- 10) Sannino, A., Mambriani, P., Bandini, M., Bolzoni, L. Multiresidue method for determination of organochlorine insecticides and polychlorinated biphenyl congeners in fatty processed foods. *J. AOAC Int.*, **79**, 1434-1446 (1996).
- 11) Young, S., Clower, M., Jr., Roach, J. A. Method for determination of organohalogen pesticide residues in vegetable oil refinery by-products. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 95-106 (1984).
- 12) Engebretson, J., Hall, G., Hengel, M., Shibamoto, T. Analysis of pendimethalin residues in fruit, nuts, vegetables, grass, and mint by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2198-2206 (2001).
- 13) Nakamura, Y., Tonogai, Y., Tsumura, Y., Ito, Y. Determination of pyrethroid residues in vegetables, fruits, grains, beans, and green tea leaves: applications to pyrethroid residue monitoring studies. *J. AOAC Int.*, **76**, 1348-1361 (1993).
- 14) Amvrazi, E. G., Albanis, T. A. Multiresidue method for determination of 35 pesticides in virgin olive oil by using liquid-liquid extraction techniques coupled with solid-phase extraction clean up and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection and electron capture detection. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 9642-9651 (2006).
- 15) Garrido Frenich, A., Fernandez Moreno, J. L., Martinez Vidal, J. L., Arrebola Liebanas, F. J. Application of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry for the multiresidue analysis of pesticides in olive oil. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 8346-8352 (2007).

## 報 文

## GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討

(平成 20 年 12 月 25 日受理)

北川陽子\* 起橋雅浩 高取 聡 岡本 葉  
 福井直樹 村田 弘 住本建夫 尾花裕孝

Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues  
 in Processed Foods by GC/MS

Yoko KITAGAWA\*, Masahiro OKIHASHI, Satoshi TAKATORI, You OKAMOTO,  
 Naoki FUKUI, Hiroshi MURATA, Tatsuo SUMIMOTO  
 and Hirotaka OBANA

Osaka Prefectural Institute of Public Health: 1-3-69 Nakamichi,  
 Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan; \*Corresponding author

A rapid and simple multiresidue method has been established for determination of pesticide residues in processed foods by GC/MS. The pesticides were extracted with ethyl acetate in the presence of anhydrous  $MgSO_4$  in a disposable tube, using a homogenizer. The extract was concentrated and reconstituted in hexane, followed by acetonitrile-hexane partition to remove lipids. The acetonitrile layer was cleaned up with a double-layered SPE cartridge column (graphite carbon black/PSA silica gel). After removal of the solvent, the residue was dissolved in acetone. The test solution was subjected to GC/MS in the EI mode. Recovery tests of 222 pesticides from five kinds of processed foods (dumpling, curry, French fries, fried chicken, fried fish) were performed at two different fortification levels of 0.02 and 0.1  $\mu g/g$ , and 100 pesticides showed acceptable recovery (70-120%) with low relative standard deviation ( $\leq 20\%$ ) at both concentrations. A survey of pesticide residues in 75 commercial processed foods was carried out. Chlorpropham was detected at 0.04 ppm in a sample of French fries.

(Received December 25, 2008)

**Key words:** 加工食品 processed food; 残留農薬 pesticide residue; 一斉分析法 multiresidue method; ガスクロマトグラフィー/質量分析法 GC/MS

## 緒 言

平成 18 年 5 月に施行された「食品衛生法の一部を改正する法律」により、残留農薬の規制に関してポジティブリスト制度が導入された。この制度により、個別の基準値が設定された場合を除き、すべての食品が原則一律基準の対象となった。加工食品については、綿実油など一部の食品について個別に基準値が設定されているが、ほとんどの加工食品に基準値は設定されていない。これらの加工食品については、一律基準の規制対象となるのが原則であるが、農薬が検出された場合、原材料にさかのぼって食品規格あるいは一律基準に適合しているかが問題となる。そのため、これまで検疫所および地方自治体の衛生研究所などで残留農薬の検査対象となっていたのは原材料である農産物<sup>1)~5)</sup>であり、加工食品についてはほとんど検査されて

いなかった。しかしながら、平成 19 年 12 月から平成 20 年 1 月に中国製冷凍餃子による有機リン系農薬中毒事例が相次いで発生し、この事例を発端として消費者の加工食品に対する不安が増大した。このような状況から、従来検査が行われている原材料の農産物だけでなく、加工食品についても残留農薬の分析が必要とされるようになった。

加工食品を対象とした残留農薬一斉分析法としては、これまでにオリーブオイル<sup>6),7)</sup>などの報告があり、対象農薬数は 30~50 程度であった。多種類の農薬を対象とした報告では、松本ら<sup>8)</sup>が、加工食品原材料を対象として 235 農薬、小林ら<sup>9)</sup>がベビーフードを対象として 196 農薬を分析している。これらの報告で対象とした試料は、いずれの場合も野菜や果実、米などの農産物が主体であり、加工度もゆでるなどの低いものが多かった。中毒事例の原因食材であった餃子などの加工食品は、さまざまな食材の混合物であり、さらに調味料、香辛料、香料、糖分および脂質などを複合的に含んでいる点で農産物とは大きく異なって

\* 連絡先

大阪府立公衆衛生研究所: 〒537-0025 大阪市東成区中道  
 1-3-69

Table 1. Target Ion and Recovery in Pesticides Analysis by GC/MS

Pesticide	Group <sup>a</sup>	Target ion (m/z)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>b</sup>					
			Mean	RSD	0.1 µg/g	Mean	RSD	0.1 µg/g	Mean	RSD	0.1 µg/g	Mean	RSD	0.1 µg/g	Mean	RSD	0.1 µg/g						
Acephate	A	136	95	8	83	12	89	7	76	14	75	5	69	8	76	6	80	7	41	11	50	23	3
Acetochlor	A	146	92	12	85	5	79	8	82	10	85	2	93	2	90	6	89	4	79	9	88	9	5
Acrinathrin	B	181	95	5	66	3	88	1	72	3	97	1	81	2	107	5	84	1	113	5	91	14	4
Alachlor	B	160	90	5	93	3	81	2	81	1	83	1	88	4	102	6	97	1	98	5	98	8	5
Alidochlor	A	138	100	5	75	5	54	13	54	17	41	34	61	7	52	11	61	15	66	1	73	6	1
Ametryn	A	227	86	8	78	4	75	5	79	8	77	5	90	3	73	3	86	5	85	8	87	10	5
Anilofos	B	226	95	4	89	4	83	4	84	1	81	4	89	4	108	5	100	2	99	7	100	9	5
Azinphos-methyl	A	200	89	6	80	3	73	8	79	9	72	3	92	4	72	2	85	5	83	5	87	10	5
Azoxystrobin	B	160	101	2	86	4	88	5	82	1	89	4	85	3	106	7	95	2	98	6	97	8	5
Benalaxyl	B	344	94	6	89	3	75	3	79	3	75	4	81	5	94	5	89	2	87	5	86	2	5
Bendiocarb	A	148	96	5	89	4	69	4	82	8	66	5	95	9	62	12	87	6	94	5	87	9	2
Benfluralin	A	151	87	13	78	4	61	13	73	10	74	4	86	4	76	4	86	4	71	9	83	17	4
Benfuresate	B	292	88	2	82	3	86	3	72	2	100	2	85	3	111	4	97	2	114	4	95	7	5
Benfuresate	B	163	87	3	89	4	79	4	80	2	75	4	79	4	103	7	98	3	94	4	96	8	5
Benfuresate	B	259	90	2	88	5	83	5	77	3	98	7	82	2	105	5	97	3	99	5	99	11	5
Benoxacor	B	181	97	30	91	5	69	26	75	10	68	7	97	5	125	33	98	11	101	6	93	9	1
β-BHC	A	181	108	6	85	4	54	24	76	10	77	6	97	7	83	10	88	6	80	9	89	11	4
β-BHC	A	219	167	63	128	14	82	6	84	10	86	4	91	7	205	8	108	9	84	10	90	10	3
γ-BHC	A	181	82	22	78	3	72	7	81	11	77	9	93	3	72	6	85	6	85	7	86	7	4
Bifenthrin	A	181	85	10	81	3	69	7	78	8	73	5	91	3	65	7	85	5	79	8	83	9	3
Bromacil	B	207	86	6	81	6	77	3	82	4	70	7	77	3	101	7	86	0	92	6	88	13	5
Bromobutide	B	119	85	22	96	5	57	32	75	2	82	9	85	4	118	10	97	1	98	6	97	10	3
Bromophos	B	331	NC <sup>c</sup>	70	10	60	3	58	4	63	8	75	22	66	18	80	4	92	5	98	11	1	1
Bupirimate	A	273	82	11	80	0	70	15	82	8	76	7	94	3	77	5	87	6	81	8	89	11	5
Butachlor	A	176	93	16	80	5	68	10	83	14	83	5	97	2	74	5	87	5	84	5	90	11	4
Butenacil	A	331	85	9	80	1	76	2	88	8	86	6	99	1	78	5	88	4	85	2	84	4	5
Butamifos	B	286	102	7	84	3	90	4	78	2	97	3	85	1	121	8	100	2	114	3	101	11	4
Cadusafos	B	159	NC	—	76	3	NC	—	66	7	87	8	85	5	NC	—	159	14	99	8	97	8	2
Cafenstrole	B	100	96	3	90	4	93	5	84	1	84	12	91	2	NC	—	107	1	84	12	89	6	4
Carbaryl	A	144	77	8	74	4	63	29	73	9	78	4	83	3	60	2	84	8	66	15	83	19	2
Carbofuran	B	164	91	5	86	2	73	5	79	2	78	4	81	5	103	9	91	1	92	8	86	24	4
Carfentrazone-ethyl	B	312	108	5	91	3	90	3	83	2	91	8	89	3	135	16	106	2	102	7	98	9	4
Chlorfenvinphos-E	A	267	98	5	83	5	71	10	85	9	79	11	98	3	78	11	90	5	86	11	89	12	5
Chlorfenvinphos-Z	A	267	98	12	82	3	65	13	84	8	80	5	98	3	78	9	88	2	87	12	89	11	4
Chlorobenzilate	A	251	88	8	86	2	66	12	81	9	78	4	95	2	74	3	89	5	83	6	88	9	4
Chlorpropham	A	127	113	4	93	3	73	12	79	11	75	15	117	6	85	12	87	5	81	2	89	7	4
Chlorpyrifos	A	314	93	7	84	7	63	8	82	9	69	3	91	6	85	4	104	4	96	2	89	11	3
Chlorpyrifos-methyl	A	286	74	4	78	8	59	20	83	9	57	16	126	9	84	2	89	6	83	7	88	10	3
Chlorthal-dimethyl	B	301	NC	—	70	6	62	7	60	6	66	10	74	23	54	11	88	1	92	5	97	8	1
Clodinafop-propargyl	A	349	101	8	77	2	84	8	79	9	99	5	94	2	97	6	87	5	95	7	84	9	5
Clomazone	B	125	NC	—	184	14	80	2	79	1	33	42	79	6	NC	—	167	1	99	5	94	6	2
Clomeprop	A	120	100	10	89	3	68	10	86	9	80	5	95	3	77	3	94	5	83	5	86	6	4
Cloquintocet-methylhexyl	B	192	122	6	95	3	116	3	91	2	100	26	101	4	88	33	105	2	104	3	101	5	2
Cyanazine	A	225	93	4	75	5	62	16	76	9	68	13	87	3	74	9	83	7	83	16	81	10	3
Cyanofenphos	A	157	103	8	89	4	63	14	80	13	86	6	95	1	63	25	86	5	111	5	93	9	3
Cyanophos	A	109	117	5	103	7	72	7	80	8	73	5	90	3	125	7	102	4	84	6	87	10	4

Table 1. continued

Pesticide	Group <sup>a</sup>	Target ion (m/z)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>b</sup>		
			0.02 µg/g	0.1 µg/g	RSD	0.02 µg/g	0.1 µg/g	RSD	0.02 µg/g	0.1 µg/g	RSD	0.02 µg/g	0.1 µg/g	RSD	0.02 µg/g	0.1 µg/g	RSD			
			Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean	Mean		Mean	
Cyflufenamid	B	412	94	1	90	1	82	4	88	2	106	6	99	2	90	4	97	7	5	
Cyhalothrin	B	256	95	4	90	3	82	5	88	2	103	3	104	3	96	6	101	9	5	
Cyhalothrin	A	181	122	5	93	5	96	109	5	101	3	109	8	103	1	102	3	88	3	
Cyproconazole	B	222	80	12	66	3	68	13	81	2	87	6	84	1	88	19	91	14	3	
Cyprodinil	A	224	86	9	82	3	77	5	93	2	75	3	88	5	86	7	90	12	5	
p,p'-DDD	A	235	87	6	86	3	69	6	82	5	100	2	88	5	87	8	89	8	4	
p,p'-DDE	A	246	72	8	72	2	60	11	64	2	84	3	77	5	73	8	75	10	2	
p,p'-DDT	A	235	86	8	71	1	76	27	69	10	76	4	75	5	78	8	77	12	3	
p,p'-DDT	A	235	87	8	75	2	76	27	73	10	82	4	83	4	83	8	81	11	3	
p,p'-DDT	A	179	88	25	88	3	75	13	79	11	76	2	82	8	91	4	88	9	4	
Dichlofenthion	B	279	86	4	87	3	75	3	84	3	99	6	97	2	93	4	97	11	5	
Dichlorvos	B	109	75	6	68	10	29	11	36	23	66	7	80	2	79	8	82	5	2	
Diclobutrazole	A	270	79	9	78	1	70	9	80	8	70	8	86	1	81	6	83	8	4	
Diclofop-methyl	A	253	91	10	88	1	67	7	79	8	81	9	95	2	88	11	89	11	4	
Diethofencarb	A	225	94	14	82	4	73	21	82	9	75	4	94	3	85	12	92	14	4	
Diiflufenican	B	266	88	3	88	4	75	3	80	0	78	4	86	3	97	5	101	11	5	
Dimepiperate	A	119	102	11	84	4	45	40	62	5	54	6	83	9	100	18	90	15	3	
Dimethamethrin	A	212	87	8	81	3	73	9	80	9	77	6	93	2	85	7	89	11	5	
Dimethenamid	B	154	116	0	97	5	76	4	80	1	75	7	85	3	97	8	97	8	4	
Dimethoate	B	87	104	2	121	4	86	13	95	1	91	8	94	9	101	19	101	11	4	
Dimethylvinphos	A	295	91	16	85	4	66	14	83	7	77	5	95	2	81	7	87	11	4	
Diofenolan	B	186	91	6	91	3	80	3	81	2	85	4	96	15	99	4	113	17	4	
Dioxabenzofos	B	216	86	5	86	3	94	8	86	1	76	4	81	3	98	5	95	5	5	
Diphenamid	A	167	87	10	82	3	75	9	77	8	69	5	83	3	67	5	82	12	3	
Diphenyl	B	154	87	1	69	12	55	15	28	32	40	49	45	27	118	6	86	8	2	
Diphenylamine	B	169	79	0	92	4	80	7	78	2	79	7	84	4	97	9	100	5	5	
Dithiopyr	B	354	87	3	90	3	78	5	81	1	82	3	86	2	100	7	100	10	5	
Edifenphos	B	173	91	3	86	6	81	7	80	1	77	7	85	2	87	19	90	12	5	
EPN	A	157	120	6	89	2	82	8	74	6	104	11	97	0	74	12	85	8	4	
Esprocarb	B	222	83	4	84	2	82	4	82	1	74	3	80	3	92	9	94	12	5	
Ethalfuralin	B	276	84	2	83	3	80	3	73	3	92	4	87	3	105	3	98	7	5	
Ethion	A	207	89	8	83	5	75	15	81	9	83	7	96	2	87	7	91	10	5	
Ethofumesate	A	158	78	11	81	5	76	14	77	8	75	5	90	2	71	1	86	8	4	
Ethoprophos	A	179	99	1	91	4	83	14	80	1	NC	91	3	119	3	102	2	95	13	4
Etobenzanid	B	163	90	3	88	4	79	3	82	1	76	2	86	2	100	3	99	10	4	
Etotenprox	B	359	86	3	88	4	70	15	82	11	84	1	96	6	100	5	88	8	5	
Etoxazole	A	292	89	8	83	3	72	6	81	9	75	6	94	2	76	2	89	6	9	
Etrinfos	B	251	93	8	87	4	79	4	80	2	71	6	80	2	151	20	85	4	3	
Fenarimol	B	303	72	10	75	2	71	9	79	9	76	7	86	3	67	3	80	7	3	
Fenamiphos	A	198	69	10	73	3	75	8	79	7	83	3	83	2	74	3	78	5	4	
Fenbuconazole	A	285	86	6	80	10	61	19	81	9	56	16	123	6	82	4	90	6	3	
Fenitrothion	B	277	98	7	87	3	80	6	75	1	98	4	83	4	122	4	98	1	4	
Fenobucarb	A	121	87	7	80	4	84	26	78	10	74	6	87	3	79	5	85	6	4	
Fenothiocarb	A	160	83	6	82	3	70	12	81	9	68	6	86	2	63	12	86	7	3	
Fenoxanil	A	189	90	10	82	2	71	11	84	10	81	6	94	2	83	15	90	17	5	

Table 1. continued

Pesticide	Group <sup>a</sup>	Target ion (m/z)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>b</sup>					
			0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g						
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD				
Fenoxycarb	A	186	96	8	83	4	67	7	78	8	33	29	7	51	19	65	8	74	6	69	11	1	
Fenpropathrin	A	265	127	11	93	2	105	19	89	12	104	18	106	4	101	9	100	7	83	25	93	10	3
Fenpropimorph	A	128	56	15	50	35	34	10	41	10	50	40	60	37	32	7	42	1	40	8	47	11	0
Fensulfothion	A	293	84	7	73	2	68	8	78	8	68	6	80	3	78	8	80	7	75	7	72	8	3
Fenthion	B	278	88	5	88	3	76	4	80	2	79	3	84	4	100	7	99	1	93	5	99	13	5
Fipronil	A	367	103	2	91	9	53	19	106	10	76	7	122	4	92	4	94	1	85	9	88	11	3
Flamprop-methyl	A	335	84	8	81	5	71	16	83	8	72	11	94	3	80	10	86	7	81	16	88	12	5
Fluacrypyrim	B	145	95	4	93	4	83	3	82	1	82	3	88	3	105	10	101	2	98	6	100	8	5
Flucythrinate	A	199	87	7	82	2	87	3	81	9	90	8	96	2	87	7	93	5	NC	NC	NC	NC	4
Fludioxonil	B	248	78	3	82	4	74	2	78	0	74	5	81	4	94	8	87	3	88	7	94	9	5
Flumiclorac-pentyl	B	423	71	11	72	4	71	4	77	2	80	2	84	3	83	9	87	3	83	5	88	4	5
Flumioxazin	B	354	83	5	65	3	88	2	71	3	96	3	76	2	107	2	79	1	95	3	84	10	4
Fluquinconazole	A	340	77	7	78	1	73	7	84	8	75	6	91	2	75	3	85	7	73	8	84	6	5
Flusilazole	B	233	86	4	86	4	79	3	80	1	78	4	83	3	100	7	93	3	95	5	96	10	5
Flutolanil	A	173	90	8	82	3	71	8	82	7	75	7	93	3	75	2	89	6	85	7	88	10	5
Flutriafol	B	123	94	10	87	3	64	15	74	1	41	7	68	2	98	20	83	5	79	13	83	13	4
Fluvalinate	A	250	87	5	79	3	91	3	78	8	102	6	94	2	91	3	87	5	86	4	78	4	5
Fthalide	B	243	42	16	77	5	72	8	69	8	57	17	68	22	80	9	86	3	80	7	99	10	2
Furametpyr	B	157	84	3	85	4	78	2	80	1	67	6	79	3	95	6	88	3	94	12	89	8	4
Furathiocarb	A	163	94	9	83	4	75	9	85	10	82	7	96	2	70	5	81	6	86	6	87	8	5
Furilazole	A	220	86	4	72	4	57	18	80	8	78	8	92	4	83	7	89	2	86	5	90	8	4
Halifenprox	B	263	92	3	72	3	92	3	68	0	99	4	77	1	105	3	88	7	99	8	88	3	4
Hexaconazole	B	214	76	3	81	4	74	5	77	2	71	3	77	2	94	11	87	7	91	8	91	12	5
Hexazinone	B	171	90	5	83	5	82	4	80	4	68	4	68	4	82	7	77	4	72	7	77	8	4
Iprobenfos	A	204	88	10	80	3	74	12	82	8	82	5	94	4	81	8	88	5	83	10	87	10	5
Iprovalicarb	A	134	109	24	92	4	68	17	80	7	77	11	92	1	78	6	85	6	86	8	85	11	3
Isazophos	A	161	107	12	84	3	78	2	82	10	76	8	97	1	96	6	93	5	96	9	88	9	5
Isoprothoconazole	B	213	98	12	92	1	78	6	79	3	86	5	86	2	99	15	102	6	102	7	97	6	5
Isoprothoconazole	A	121	84	9	80	4	79	10	77	7	72	6	86	3	77	4	85	7	71	3	78	6	5
Kresoxim-methyl	A	116	87	3	90	3	83	8	87	0	83	3	94	4	82	2	92	5	85	14	90	12	4
Malathion	B	173	99	9	84	3	55	11	79	10	86	4	93	2	83	2	90	6	89	11	90	11	4
Metenacet	B	192	88	2	86	4	81	1	81	1	75	6	84	3	102	15	94	2	91	4	96	10	5
Mepronil	A	119	100	9	87	4	72	9	83	9	76	5	94	4	76	4	89	5	85	8	89	10	5
Metalaxyl	A	206	82	10	79	3	70	24	78	6	67	14	86	2	67	4	81	7	72	16	76	11	2
Metamidophos	A	141	46	19	63	4	60	16	69	8	72	2	72	6	86	10	65	8	57	8	63	22	1
Methacrifos	A	240	84	5	77	1	71	4	73	9	61	5	78	2	79	8	82	11	73	4	81	6	4
Methidathion	A	145	108	4	83	3	72	7	81	8	81	3	86	2	59	6	90	6	NC	NC	112	11	3
Metminostrobin-Z	A	168	91	7	78	2	71	30	78	9	71	3	86	1	71	2	89	5	85	12	91	17	4
Metminostrobin-E	A	191	87	7	77	4	66	7	76	10	70	6	87	3	75	6	83	5	86	11	81	11	3
Metolachlor	B	162	91	4	90	3	80	3	82	1	79	2	87	4	102	7	98	2	105	5	101	12	4
Metolcarb	B	108	85	2	87	4	70	4	73	2	76	2	79	4	94	6	92	2	86	8	88	9	5
Metribuzin	B	198	94	4	88	3	80	7	76	1	84	3	76	5	111	11	94	2	101	4	95	8	5
Mevinphos	B	127	102	1	91	3	77	5	75	4	81	6	80	3	112	8	97	2	90	7	89	6	5
Molinate	B	126	78	1	77	7	67	3	58	4	66	13	69	3	75	19	79	2	78	4	81	2	3



Table 1. continued

Pesticide	Group <sup>a</sup>	Target ion (m/z)	Dumpling		Curry		French fries		Fried chicken		Fried fish		Frequency <sup>b</sup>								
			0.1 µg/g		0.02 µg/g		0.1 µg/g		0.02 µg/g		0.1 µg/g										
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD		Mean	RSD						
Monocrotophos	B	192	112	5	93	5	93	3	99	6	87	3	109	5	93	3	93	5	85	9	4
Myclobutanil	B	179	94	3	87	2	85	9	69	5	81	4	99	16	90	9	86	4	91	9	4
Naproxamide	A	271	88	2	82	3	75	8	76	6	90	3	75	5	85	5	138	18	97	16	4
Nitrothal-isopropyl	A	236	102	4	82	2	73	9	92	10	96	3	90	4	86	4	96	9	90	12	5
Norfurazon	B	303	80	9	83	5	72	7	74	1	61	4	87	11	82	4	76	8	85	12	4
Omethoate	A	156	82	6	70	6	66	33	82	9	98	7	61	4	84	8	75	16	79	14	2
Oxadiazon	B	258	87	13	89	4	78	3	83	7	80	2	98	11	105	0	103	5	103	11	5
Oxadixyl	A	163	79	9	77	5	47	90	81	15	78	5	78	2	63	29	76	8	69	17	10
Oxyfluorfen	B	252	113	5	86	2	92	2	76	2	102	5	83	4	132	11	99	0	118	5	104
Paclobutrazol	B	236	83	3	84	6	70	7	75	1	62	9	74	4	76	24	82	6	189	4	104
Parathion	B	291	99	3	82	2	94	4	75	2	83	3	116	3	98	3	115	5	99	12	5
Parathion-methyl	B	263	92	2	84	3	87	5	75	1	99	2	82	3	100	3	11	9	100	11	5
Penconazole	B	248	90	3	87	3	78	4	79	2	77	2	102	4	102	9	92	2	91	4	96
Penycuron	B	180	137	34	112	13	54	31	79	3	NC	—	72	7	116	9	88	2	93	7	85
Pendimethalin	B	252	105	2	86	7	92	4	75	2	92	16	82	2	159	5	101	2	111	8	97
Phenothrin	A	183	83	4	76	12	67	7	83	9	70	7	89	2	65	8	72	10	80	13	83
Phenthoate	B	274	90	2	88	2	83	3	80	1	84	2	95	11	96	2	103	6	102	12	5
2-Phenylphenol	B	170	84	2	87	2	76	3	77	1	75	6	81	4	121	10	95	3	94	5	93
Phorate	B	75	85	6	87	1	76	5	73	2	80	6	78	6	93	9	100	1	95	5	96
Phosalone	B	182	90	16	85	6	51	14	63	1	77	5	93	9	103	9	103	1	99	5	95
Phosmet	A	160	67	4	61	4	65	7	71	8	74	9	78	1	55	5	67	19	75	4	75
Phosphamidon	A	264	90	8	77	3	73	23	82	10	84	4	92	5	67	4	82	5	72	21	77
Picolinaten	A	238	86	11	88	1	79	7	86	10	91	9	99	2	100	18	95	2	83	7	88
Piperophos	B	320	103	3	91	4	92	3	85	0	84	5	90	3	110	7	103	3	96	5	97
Pirimiphos-methyl	B	290	86	2	88	3	77	5	80	2	80	3	85	3	101	7	98	2	95	5	8
Pretilachlor	B	238	111	3	93	6	85	4	82	1	82	11	86	4	113	12	99	4	89	8	100
Primicarb	A	166	85	9	78	5	68	8	78	5	76	9	89	3	66	3	84	6	78	8	82
Primiphos-ethyl	A	333	88	10	84	3	68	7	78	10	79	5	94	3	79	2	89	4	85	6	91
Procymidone	A	283	105	10	94	3	61	6	85	12	106	9	104	5	77	6	93	5	134	37	97
Profenofos	B	339	41	24	73	5	60	12	62	10	46	19	82	24	89	15	94	2	98	7	96
Promecarb	A	135	103	15	87	5	64	14	82	9	74	7	88	3	78	3	88	5	79	6	85
Prometryn	A	241	86	10	80	4	72	6	80	9	81	6	93	2	72	5	86	4	84	11	89
Propachlor	A	120	87	7	80	4	74	6	75	9	74	6	86	1	78	3	80	6	77	6	80
Propanil	B	161	89	2	87	3	79	2	76	2	74	0	80	4	101	7	91	4	92	7	94
Propaphos	A	304	88	8	81	2	70	10	81	9	77	9	90	2	71	7	88	5	79	14	89
Propam	A	179	83	6	81	4	69	7	74	9	70	0	81	2	76	7	84	7	76	1	82
Propiconazole	A	259	87	7	80	1	79	7	83	8	82	5	90	2	86	4	87	4	82	4	85
Propoxur	A	110	85	8	78	4	65	11	76	9	71	4	88	4	72	3	84	6	70	7	78
Propyzamide	B	173	23	63	77	4	85	4	78	2	86	8	84	5	NC	—	149	9	102	6	100
Prothiofos	B	309	82	5	82	4	79	4	74	3	74	10	80	5	97	9	93	0	89	4	92
Pyraflufen-ethyl	B	412	42	22	78	15	31	25	60	7	48	17	72	14	92	7	91	1	92	5	99
Pyrazophos	B	221	93	8	90	4	90	2	83	1	82	3	91	3	87	8	100	2	114	5	102
Pyributicarb	B	165	101	6	84	3	75	8	81	10	81	3	94	3	79	6	88	5	330	48	80
Pyridaben	B	147	85	9	85	4	73	1	75	0	73	8	78	1	76	20	97	2	79	1	95
Pyridaphenthion	B	340	87	5	88	5	80	2	80	1	76	4	85	3	100	2	90	2	89	12	90

Table 1. continued

Pesticide	Group <sup>a</sup>	Target ion (m/z)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>b</sup>			
			0.02 µg/g		0.1 µg/g		0.02 µg/g		0.1 µg/g		0.02 µg/g		0.1 µg/g		0.02 µg/g		0.1 µg/g				
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD		
Pyrimethanil	B	198	84	2	88	3	80	1	80	2	85	4	100	6	96	2	95	5	97	11	5
Pyrimidifen	A	184	73	10	79	1	70	6	84	9	81	2	76	3	88	4	73	2	79	4	5
Pyriminobac-methyl-E	B	302	92	5	90	4	83	4	82	1	77	5	99	9	97	2	89	7	98	12	5
Pyriminobac-methyl-Z	B	302	89	4	88	4	80	2	82	1	75	3	101	9	95	3	88	8	96	14	5
Pyriproxyfen	A	136	87	8	85	4	69	10	82	10	77	4	79	5	91	4	81	5	85	7	4
Quinoxifen	A	237	84	9	82	0	63	10	78	9	71	2	69	8	83	4	79	8	83	9	3
Quinalphos	A	146	91	9	84	4	72	8	81	8	75	2	71	3	88	4	85	8	89	12	5
Silaflofen	A	179	75	12	80	3	74	13	81	8	75	5	69	8	87	3	85	3	78	6	4
Simazine	B	201	87	4	87	4	77	10	79	1	77	4	99	9	92	2	90	6	92	9	5
Simeonazole	A	121	78	10	74	4	73	12	75	10	72	3	64	9	82	5	70	14	82	10	4
Simetryn	B	213	93	2	88	4	79	3	78	1	82	4	106	10	100	3	94	5	98	11	5
Sulprofos	B	322	97	1	89	4	77	1	72	9	79	3	106	5	88	3	90	5	93	7	5
Tebuconazole	B	250	90	5	83	3	80	4	77	1	72	2	80	5	90	4	76	7	87	7	5
Tebufenpyrad	A	318	86	13	84	3	29	39	70	12	53	15	79	12	76	8	78	7	76	6	3
Tecnazene	A	203	84	12	77	3	55	19	75	12	73	2	86	3	90	5	81	4	85	9	4
Tefluthrin	A	177	84	7	83	2	71	17	82	11	91	10	66	4	81	7	105	3	83	11	4
Terbacil	A	160	107	3	90	6	71	17	82	11	91	16	66	4	81	7	107	5	95	6	5
Terbufos	B	231	85	6	85	3	76	5	75	2	77	7	97	8	97	1	107	5	95	6	5
Terbutryn	B	226	90	4	89	4	80	2	82	1	82	4	110	9	97	2	95	6	98	11	5
Tetrachlorvinphos	A	329	100	3	86	12	65	25	111	11	90	17	85	4	94	4	81	10	87	12	3
Tetraconazole	B	336	88	4	85	5	76	6	79	0	81	4	103	11	92	2	99	5	94	8	5
Tetraflufenpyrad	B	229	73	7	85	5	58	42	72	7	74	16	95	8	99	4	95	3	101	7	4
Thenylchlor	B	127	119	2	98	5	84	4	81	4	81	5	104	13	98	4	92	6	97	11	4
Thiabendazole	B	201	88	14	80	5	116	4	72	5	112	4	98	10	95	3	99	7	95	4	4
Thifluzamide	B	194	46	48	83	4	76	1	79	2	75	4	96	11	95	2	88	4	97	13	4
Thiobencarb	B	100	92	10	94	6	77	4	79	2	76	3	105	6	100	3	104	3	97	10	5
Thiazopyr	B	327	95	5	89	3	80	0	81	1	79	5	101	6	99	1	93	5	99	12	5
Toicifos-methyl	B	265	86	2	88	3	80	5	80	5	84	3	102	13	95	2	94	5	99	12	5
Triadimefon	B	208	87	8	88	4	87	5	81	2	81	6	102	13	88	4	99	10	91	7	5
Triadimenol	B	168	102	7	84	7	78	9	78	2	72	2	109	13	88	4	99	10	91	7	5
Tri-allate	B	268	74	1	77	2	71	4	69	1	69	2	105	6	100	3	104	3	97	10	3
Triazophos	B	161	97	2	89	4	88	2	84	2	85	1	103	6	98	3	101	7	96	3	5
Tribuphos	B	169	107	15	79	4	81	8	80	4	58	8	106	22	88	4	89	4	87	11	5
Trifluralin	B	306	86	2	84	3	85	4	73	2	85	3	110	4	98	1	114	2	95	5	3
Uniconazole	B	234	77	6	82	5	96	3	91	1	74	5	93	9	86	4	92	5	93	10	5
Vinclozolin	B	212	85	12	87	4	77	6	79	3	77	15	101	1	96	1	101	7	101	9	5
XMC	B	122	82	7	85	2	81	5	77	3	79	3	117	27	100	3	88	3	92	12	4
Xylylcarb	B	122	85	8	88	4	81	4	78	6	77	5	105	10	95	1	86	5	91	12	5

<sup>a</sup> Group=Standard solution group  
<sup>b</sup> Frequency=The number of processed foods with acceptable recovery (70-120%) and RSD (0-20%) at both concentrations  
<sup>c</sup> NC=Not calculated because of matrix interference  
<sup>d</sup> —=No data

Table 2. Pesticides not satisfying the lower limit of quantitation in GC/MS

Group A			Group B	
Aldrin	Deltamethrin	Heptachlor epoxide	Bifenox	Prochloraz
Bioallethrin	Dicofol	Indoxacarb-MP	Dicloran	PyrifenoX-E
Bitertanol	Dieldrin	Iprodione	Endosulfan- $\alpha$	PyrifenoX-Z
Bromopropylate	Difenoconazole	Permethrin	Endosulfan- $\beta$	Tralomethrin
Buprofezin	Endrin	Propargite	Isoxathion	Trifloxystrobin
Chlorfenapyr	Fenvalerate	Quintozene	Lactofen	Triflumizole
Cyfluthrin	Posthiazate		Lenacil	
Cypermethrin	Heptachlor		Metoxychlor	

いる。このような、幅広い加工食品に対応した多種類の農薬の一斉分析法については、ほとんど報告例がないのが現状であった。

これまでに著者らは LC/MS/MS を用いた餃子中の残留農薬一斉分析法について検討を行った<sup>10)</sup>。この方法では、抽出溶媒として酢酸エチルを用い、さらにアセトニトリル/ヘキサン分配および固相抽出により精製を行った。この前処理方法を用いた添加回収試験では、添加した 99 農薬中 72 農薬が良好 (判定基準: 平均回収率 70~120%, 相対標準偏差 20% 以下) となり、餃子中の残留農薬分析に有用な方法であった。この方法をさらに発展させるためには、適用農薬の拡充が必要であり、LC/MS/MS に加えて GC/MS についても検討を行うことは重要である。

そこで本研究では、GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の確立を目的とし、既報<sup>10)</sup> による前処理方法が、より多くの農薬および加工食品に適用可能であるかを検討した。添加農薬は 258 農薬とし、添加対象の加工食品は、餃子のほかに、さまざまな食材を含む食品としてレトルトカレーを選択した。その他脂質含量の高い加工食品として揚げ物 3 種類 (フライドポテト (野菜)、鶏唐揚げ (肉類)、白身魚フライ (魚類)) についても検討を行い、合計 5 種類について評価を行った。

さらに、本分析法を用いて市販されている加工食品 (75 検体) について実態調査を行ったので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

大阪府内で購入した加工食品 (餃子、レトルトカレー、フライドポテト、鶏唐揚げ、白身魚フライ) を用いた。

### 2. 試薬

標準品: 添加農薬一覧を Table 1 および 2 に示した。各農薬標準品は、和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、関東化学(株)、Dr. Ehrenstorfer 社および Riedel-de Haen 社製 (すべて残留農薬試験用) を用いた。それぞれの農薬標準品をアセトンで 1,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  となるように溶解し、農薬標準原液とした。農薬数は、異性体を含め 1 試薬を 1 農薬と数えた。

農薬混合標準溶液: 各農薬標準原液を Table 1 および 2 に示したようにグループ A および B に分けて混合し、5

$\mu\text{g}/\text{mL}$  になるようにアセトンで希釈した。

グラファイトカーボンブラック (GCB)/PSA 積層カラム: SIGMA-ALDRICH 社製 ENVI<sup>TM</sup>-CarbII/PSA (500/500 mg) を用いた。

無水硫酸マグネシウムは、和光純薬工業(株)製特級を用いた。その他の試薬は和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を用いた。

### 3. 装置

高速ホモジナイザー: KINEMATICA 社製ポリトロン PT10

遠心分離機およびローター: (株)日立製作所製 himac SCR20B および R12A

### 4. GC/MS 分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計: (株)島津製作所製 GC/MS QP2010

カラム: RESTEK 社製 Rtx-5MS (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ), カラム温度: 50°C (1 min)  $\rightarrow$  25°C/min  $\rightarrow$  125°C (0 min)  $\rightarrow$  10°C/min  $\rightarrow$  300°C (8.5 min), 注入口温度: 250°C, トランスファーライン温度: 200°C, MS イオン源温度: 200°C, 注入量: 1  $\mu\text{L}$  (スプリットレス), キャリアーガス: He, イオン化法: EI, イオン化電圧: 70 eV, 分析モード: SIM, 各農薬の定量イオンは Table 1 に示した。

### 5. 試験溶液の調製方法

調製方法は既報に準じた<sup>10)</sup>。試料を均一化した後、ポリプロピレン製 (pp 製) 50 mL コニカルチューブに 5 g を採取した。これに無水硫酸マグネシウム 3 g および酢酸エチル 20 mL を加え、ホモジナイザーで 1 分間攪拌抽出した。遠心分離 (3,000 rpm, 10 分間) 後、酢酸エチル層 8 mL をナス型フラスコに分取した。これをエバポレーターで濃縮後、窒素気流下で乾固した。残渣をヘキサン 10 mL に溶解させた後、全量を新たな pp 製コニカルチューブに移した。これにヘキサン飽和アセトニトリル 20 mL を加え分配抽出を行った。遠心分離 (3,000 rpm, 10 分間) 後、アセトニトリル層を分取した。この操作をさらに 1 回繰り返す、得られたアセトニトリル層を合わせた。あらかじめアセトニトリル/トルエン (3/1) でコンディショニングした GCB/PSA 積層カラムにアセトニトリル層を負荷し、さらにアセトニトリル/トルエン (3/1) 30 mL で溶出を行った。ナス型フラスコにカラム負荷液および溶出

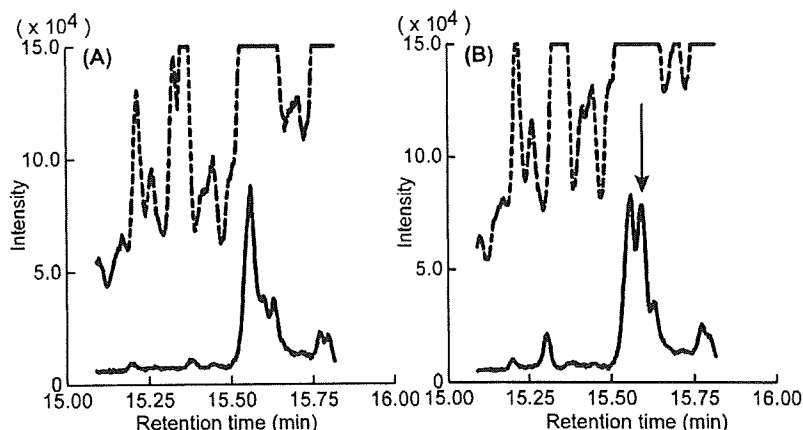


Fig. 1. SIM chromatograms for methidathion [solid line, monitoring ion ( $m/z$  145); broken line, qualifier ion ( $m/z$  85)] of the test solution obtained from the fried fish sample (A) Non-fortified test solution (B), Fortified  $0.02 \mu\text{g/g}$  methidathion test solution. The arrow indicates the fortified methidathion peak.

液を回収し、エバポレーターで濃縮後、窒素気流下で乾固した。これをアセトンで2 mLに定容し、試験溶液とした(試料換算:  $1.0 \text{ g/mL}$ )。

#### 6. 添加回収試験

5種類の加工食品(餃子, レトルトカレー, フライドポテト, 鶏唐揚げ, 白身魚フライ)に農薬混合標準溶液(AおよびB, 合計258農薬)を $0.02$ および $0.1 \mu\text{g/g}$ になるようそれぞれ添加し30分間放置した。その後, 本法に従って操作し回収率を求めた( $n=3$ )。

#### 7. マトリックス添加標準溶液の調製

農薬混合標準溶液(AおよびB)をアセトンで順次希釈し,  $0.02, 0.04, 0.10, 0.20, 0.40 \mu\text{g/mL}$ の標準溶液を調製した。調製した各標準溶液と測定対象農薬が検出されていない無添加試料の試験溶液(試料換算:  $2.0 \text{ g/mL}$ )を等量ずつ混和し,  $0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20 \mu\text{g/mL}$ のマトリックス添加標準溶液を調製した(試料換算:  $1.0 \text{ g/mL}$ )。

#### 8. 試験溶液の定量

調製したマトリックス添加標準溶液をGC/MSに注入し, ピーク面積法により5点検量線を作成した。この検量線を用いて試験溶液の定量を行った。

#### 9. 添加回収試験の結果判定基準

それぞれの試料における各農薬の平均回収率および相対標準偏差を算出した。平均回収率が $70\sim 120\%$ および相対標準偏差 $20\%$ 以下であったものを良好な結果と判定した<sup>3)~5)</sup>。

### 結果および考察

#### 1. 添加回収試験

マトリックス添加標準溶液の測定時において, 本報で目標とした定量下限値である $0.01 \mu\text{g/g}$ を満たした農薬は258農薬中, 222農薬であった。残りの36農薬は感度不足のため, 測定対象外とした。測定対象外となった農薬一

覧をTable 2に示した。ピレスロイド系農薬やドリノ系農薬等が測定対象外となった。また, マトリックス添加標準溶液は, 添加しない場合と比較して $20\sim 40\%$ 程度感度が増加した。

測定対象とした222農薬について各試料に対する添加回収試験の結果をTable 1に示した。添加濃度 $0.1 \mu\text{g/g}$ において良好な結果を示した農薬数は, 餃子210, レトルトカレー205, フライドポテト205, 鶏唐揚げ213, 白身魚フライ214となり, すべての試料について200以上の農薬が良好な結果を得た。一方, 添加濃度 $0.02 \mu\text{g/g}$ において良好な結果を示した農薬数は, 餃子199, レトルトカレー155, フライドポテト181, 鶏唐揚げ172, 白身魚フライ206となり, 添加濃度 $0.1 \mu\text{g/g}$ と比較して良好な結果を示した農薬数が一様に減少した。この原因としては,  $0.02 \mu\text{g/g}$ 添加の試料は,  $0.1 \mu\text{g/g}$ 添加と比較して農薬の濃度が低く, 試料由来の妨害成分の影響を受けやすくなったためと考えられた。例としてFig. 1に白身魚フライに $0.02 \mu\text{g/g}$ のメチダチオンを添加した試験溶液のマスキングクロマトグラムを示した。試料由来の妨害成分が, メチダチオンの定量用イオン( $m/z$ : 145)の保持時間付近に接近し, 正確な定量を行うことが困難であった。さらに確認用イオン( $m/z$ : 85)は妨害成分の中に埋もれてしまい, 判別不能であった。以上のことから, 低濃度の農薬をGC/MSで定量する場合, 試料の種類と農薬の組合せによっては, 定量性を確保することが困難となる場合があり, 注意が必要であると考えられた。

測定対象農薬それぞれについて, 2濃度ともに良好な結果を得た加工食品数を集計し, まとめたものをFig. 2に示した。すべての加工食品について2濃度ともに良好な結果が得られた農薬数は100農薬であった。反対にすべての加工食品について良好な結果を得ることができなかった農薬は, フェンプロピモルフのみで, 濃度によらずすべての添加回収試験において回収率が $34\sim 60\%$ であった。

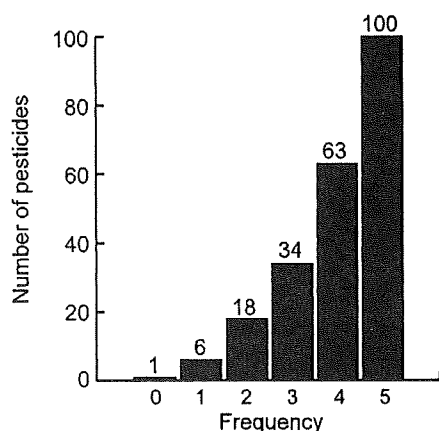


Fig. 2. Summary of recovery tests

Each bar indicates the number of pesticides exhibiting satisfactory recovery (70-120%) and RSD ( $\leq 20\%$ ) at both concentrations (0.02 and 0.1  $\mu\text{g/g}$ ) when tested in the 5 processed foods.

Table 3. Samples of commercial processed foods tested

Processed food	Number
Dumpling · Shaomai	23
French fries	3
Fried chicken	2
Curry · Stew	10
Processed vegetable <sup>a</sup>	18
Others <sup>b</sup>	19
Total	75

<sup>a</sup> Processed vegetable=For example, boiled spinach, *kimmpira*

<sup>b</sup> Others=For example, *okonomiyaki*, pilaf

著者らは過去の報告<sup>3), 4)</sup>において、アセトニトリルによる抽出、塩析、GCB/PSA 積層カラムによる精製工程でフェンプロピモルフが良好な回収率を得ることを確認している。このため過去の報告で用いていないアセトニトリル/ヘキササン分配を損失の原因と推察し、分配率を確認したところ、マトリックスの有無にかかわらずアセトニトリル層への分配率が低かった。これらのことから、フェンプロピモルフは、アセトニトリル/ヘキササン分配により損失し、回収率が低下したと考えられた。

今回、加工食品中の残留農薬の一斉分析法を確立するために、添加回収試験を行った結果、100 農薬がすべての加工食品において良好な結果を得た。これらの農薬については一律基準に対応可能な一斉分析法であると考えられた。本方法の前処理に要する時間は、12 検体で6 時間程度と操作工程も簡便であり、迅速な前処理方法であった。一方で1) 添加した 258 農薬のうち 36 農薬が本報において目標とした定量下限値の 0.01  $\mu\text{g/g}$  を満たすことができず測定対象外となったこと、2) 農薬濃度が低い場合、試料と農薬の組合せによっては、妨害成分の影響により、定量性を確保することが困難であったなどの問題があった。こ

れらの問題を解決するためにはさらなる精製操作を加える、あるいは、より選択性の高い GC/MS/MS を用いた分析等の必要性が考えられた。著者らは、本方法を用いた同様の添加回収試験を GC/MS/MS に適用し、解析を行っている。次報でそれらの結果を報告し、GC/MS の結果と比較を行い、加工食品中の本方法の適用について評価を行う。

## 2. 加工食品中の残留農薬の実態調査

今回検討を行った残留農薬一斉分析法を用いて、市場に流通している加工食品 (75 検体) について、実態調査を行った。検体の詳細を Table 3 に示した。調査を行った 75 検体のうち、フライドポテト 1 検体からクロルプロファミン 0.04 ppm が検出された。加工食品から農薬が検出された場合、原材料にさかのぼって基準に適合しているかが問題となる。今回農薬が検出されたフライドポテトの原材料は主にばれいしょであり、その他たまねぎ、にんじん、牛肉などが含まれていた。食品衛生法におけるばれいしょのクロルプロファミンの残留基準値は 50 ppm であるのに対して、フライドポテトからの検出値は、基準値の 1/1,000 未満であり、基準値と大きな差があった。原材料の具体的な配合率は明記されていなかったが、その他の原材料の配合率を考慮しても、基準値を超過する可能性はほとんどないと考えられた。今回実態調査を行った加工食品の農薬検出率は、農産物からの農薬検出率と比較して少なかった<sup>4)</sup>。この原因としては、1) 比較的高濃度に農薬が残留しやすい野菜や果実の配合割合が低い、2) 加熱調理過程での消失、3) 複数原料との混合による希釈などが要因と考えられた。

なお、本研究の要旨は、日本食品衛生学会第 96 回学術講演会 (2008 年 9 月、神戸市) において発表した。

## 謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金による助成を受け実施した。

## 文 献

- 1) Akiyama, Y., Yano, M., Mitsubayashi, T., Takeda, N., Tsuji, M. Simultaneous determination of pesticides in agricultural products by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), 37, 351-362 (1996).
- 2) Hirahara, Y., Kimura, M., Inoue, T., Uchikawa, S., Otani, S., Haganuma, A., Matsumoto, N., Hirata, A., Maruyama, S., Iizuka, T., Ukyo, M., Ota, M., Hirose, H., Suzuki, S., Uchida, Y. Validation of multiresidue screening methods for the determination of 186 pesticides in 11 agricultural products using gas chromatography (GC). *J. Health Sci.*, 51, 617-627 (2005).
- 3) Okihashi, M., Takatori, S., Kitagawa, Y., Tanaka, Y. Simultaneous analysis of 260 pesticide residues in agricultural products by gas chromatography/triple quad-

- rupole mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **90**, 1165-1179 (2007).
- 4) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Ueda, T., Harada, S., Kimura, Y. Rapid multi-residue method for determination of more than 300 pesticide residues in food. *Food*, **1**, 101-110 (2007).
  - 5) Takatori, S., Okihashi, M., Okamoto, Y., Kitagawa, Y., Kakimoto, S., Murata, H., Sumimoto, T., Tanaka, Y. A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **91**, 871-883 (2008).
  - 6) Guardia-Rubio, M., Fernández-De Córdoba, M. L., Ayora-Cañada, M. J., Ruiz-Medina, A. Simplified pesticide multiresidue analysis in virgin olive oil by gas chromatography with thermoionic specific, electron-capture and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, **1108**, 231-239 (2006).
  - 7) Elpiniki, G., Amvrazi E. G., Albanis, T. A. Multiresidue Method for determination of 35 pesticides in virgin olive oil by using liquid-liquid extraction techniques coupled with solid-phase extraction clean up and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection and electron capture detection. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 9642-9651 (2006).
  - 8) Matsumoto, N., Yoshikawa, M., Eda, K., Kobayashi, A., Yokoshima, M., Murakami, M., Kanekita, H. Simple processing method for multi-determination of 235 pesticide residues in cooked ingredients of foods by GC/MS and LC/MS/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **49**, 211-222 (2008).
  - 9) Kobayashi, M., Takano, I., Tamura, Y., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Sakai, N., Kamijo, K., Ibe, A., Nagayama, T. Survey of pesticide residues in baby foods (1999.4-2005.6). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **48**, 186-193 (2007).
  - 10) Okamoto, Y., Takatori, S., Kitagawa, Y., Okihashi, M., Fukui, N., Murata, H., Sumimoto, T., Tanaka, Y., Obana, H. Determination of pesticides in Chinese dumplings using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **50**, 10-15 (2009).

## ノート

## GC/MS/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討

(平成 20 年 12 月 25 日受理)

北川陽子\* 起橋雅浩 高取 聡 岡本 葉  
 福井直樹 村田 弘 住本建夫 尾花裕孝

Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues  
 in Processed Foods by GC/MS/MS

Yoko KITAGAWA\*, Masahiro OKIHASHI, Satoshi TAKATORI, You OKAMOTO, Naoki FUKUI,  
 Hiroshi MURATA, Tatsuo SUMIMOTO and Hiroataka OBANA

Osaka Prefectural Institute of Public Health: 1-3-69 Nakamichi, Higashinari-ku,  
 Osaka 537-0025, Japan: \* Corresponding author

A rapid and simple multiresidue method has been established for determination of pesticide residues in processed foods by GC/MS/MS. The pesticides were extracted with ethyl acetate, and were cleaned up with a double-layered SPE cartridge column (graphite carbon black/PSA silica gel). Recovery tests of 258 pesticides from five kinds of processed foods (dumpling, curry, French fries, fried chicken, fried fish) were performed at two different fortification levels of 0.02 and 0.1  $\mu\text{g/g}$ , and 184 pesticides showed acceptable recovery (70–120%) with relative standard deviation of  $\leq 20\%$  at both concentrations. The high selectivity of GC/MS/MS gives a very clean chromatogram, making compound identification and confirmation easy. This method could be applied to the determination of pesticide residues in processed foods.

(Received December 25, 2008)

**Key words:** 加工食品 processed food; 残留農薬 pesticide residue; 一斉分析法 multiresidue method; ガスクロマトグラフィー/タンデム型質量分析法 GC/MS/MS

## 緒 言

平成 19 年 12 月から平成 20 年 1 月に発生した中国製冷凍餃子に混入した有機リン系農薬中毒事件を契機に、加工食品の安全性に対する不安が高まっている。著者らは既報<sup>1)</sup>において、GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法について報告した。5 種類の加工食品を対象とした添加回収試験の結果、すべての試料で良好な結果を得た農薬数は、測定対象農薬 222 農薬中 100 農薬であった。一方で、GC/MS を用いた場合の問題点として、1) 添加した 258 農薬中 36 農薬が測定時に感度不足となり、目標とした定量下限値 (0.01  $\mu\text{g/g}$ ) を満たすことができなかったこと、2) 試料由来の妨害成分の影響を受けやすく、特に低濃度の定量精度の確保が困難であったこと、などが挙げられた。

今回、低濃度の農薬を精度よく定量することを目的として、既報<sup>1)</sup>の前処理方法をガスクロマトグラフィー/タンデム型質量分析法 (GC/MS/MS) に適用し、加工食品に対する添加回収試験を行ったので報告する。

## 実験方法

試料、試薬、装置、試験溶液の調製方法、添加回収試験、標準溶液の調製方法、添加回収試験の結果判定基準については、既報<sup>1)</sup>に準じた。すなわち、5 種類の加工食品 (餃子、レトルトカレー、フライドポテト、鶏唐揚げ、白身魚フライ) を対象に 2 濃度の添加回収試験 (添加濃度 0.02 および 0.1  $\mu\text{g/g}$ ,  $n=3$ ) を行った。農薬は既報<sup>1)</sup>と同一のものを扱い、258 農薬 (異性体を含め 1 試薬を 1 農薬とした) を添加した。前処理方法は、試料を酢酸エチルで抽出し、アセトニトリル/ヘキサン分配により脱脂を行った。さらにグラファイトカーボンブラック (GCB)/PSA 積層カラムにて精製を行い、アセトンで定容後 GC/MS/MS により測定を行った。

## 1. GC/MS/MS 分析条件

GC/MS/MS: Waters 社製 Quattro micro GC  
 注入口温度: 250°C, トランスファーライン温度: 250°C, MS イオン源温度: 250°C, キャリヤーガス: He, コリジョンガス: アルゴン, イオン化法: EI, 測定モード: MRM, 各農薬の multiple reaction monitoring (MRM) 条件およびコリジョンエネルギーは Table 1 に示した。

\* 連絡先

大阪府立公衆衛生研究所: 〒537-0025 大阪市東成区中道  
 1 丁目 3 番 69 号

カラム: Agilent社製DB-5 (内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25  $\mu\text{m}$ ), カラム温度: 60°C (1 min)→20°C/min→140°C(0 min)→8°C/min→300°C(5 min), 注入量: 1  $\mu\text{L}$  (スプリットレス)

## 結果および考察

### 1. 添加回収試験

各試料に対する添加回収試験の結果を Table 1 に示した。添加した 258 農薬すべてが GC/MS/MS で測定可能であり, 本報において目標とした定量下限値 0.01  $\mu\text{g/g}$  を満たした。添加濃度 0.1  $\mu\text{g/g}$  において良好な結果を得た農薬数は, 餃子 250, レトルトカレー 250, フライドポテト 239, 鶏唐揚げ 246, 白身魚フライ 249 であった。また, 添加濃度 0.02  $\mu\text{g/g}$  において良好な結果を得た農薬数は, 餃子 236, レトルトカレー 215, フライドポテト 232, 鶏唐揚げ 241, 白身魚フライ 246 であった。GC/MS/MS においては低濃度添加においても高濃度添加と同様に良好な結果を得た。

5種類の加工食品に対する添加回収試験について, 良好な結果を得た加工食品数別の農薬数を集計し, Fig. 1 にまとめた。すべての加工食品において2濃度ともに良好な結果を得た農薬数は, 添加した 258 農薬中 184 農薬であった。一方, すべての加工食品について良好な結果が得られなかった農薬は, アルドリン, ジクロロボス, ジフェニル, フェンプロピモルフの4農薬であった。このうち, アルドリンおよびフェンプロピモルフについては, 固相カラムでの損失は確認されず<sup>2), 3)</sup>, アセトニトリル/ヘキサン分配における損失が主要因であった。ジフェニルおよびジクロロボスについては, 蒸気圧が高いため濃縮時に損失しやすいこと, また保持時間が短く, 試料由来の妨害成分の影響を受けやすいことなどが要因と考えられた。これらの農薬は GC/MS において一部良好な結果を示した<sup>1)</sup>が, 回収率がおおむね低く, レトルトカレーおよびフライドポテトの相対標準偏差が高いなどの点で類似した結果であった。

ジメトエートは当初, MRM 条件の設定値を  $m/z$  229 > 87 (プリカーサーイオン > プロダクトイオン) と設定していた。この条件下では, 低濃度添加回収試験における相対標準偏差値がほとんどの試料で 20% を超えた。GC/MS<sup>1)</sup> ではおおむね良好な結果であったことから, MRM 条件が要因と推察し, 確認用に用いていた  $m/z$  125 > 79 の条件で再定量を行った。その結果, ピーク感度が約 10 倍増加し, 低濃度添加においても良好な結果となった。Fig. 2 にジメトエートのマススペクトルを示した。プリカーサーイオンが  $m/z$  229 の場合, イオン強度が弱く, このことがプロダクトイオンの生成に影響し, 低濃度での相対標準偏差が大きくなったと推察された。プリカーサーイオンを強度の強い  $m/z$  125 に設定することにより, プロダクトイオンの生成およびジメトエートの検出感度が増加し, 低濃度添加においても良好な結果が得られたと考え

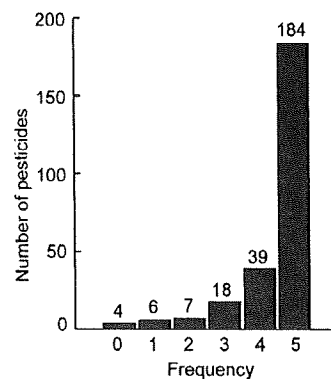


Fig. 1. Summary of recovery tests

Each bar indicates the number of pesticides exhibiting satisfactory recovery (70–120%) and RSD ( $\leq 20\%$ ) at both concentrations (0.02 and 0.1  $\mu\text{g/g}$ ) in the 5 processed foods.

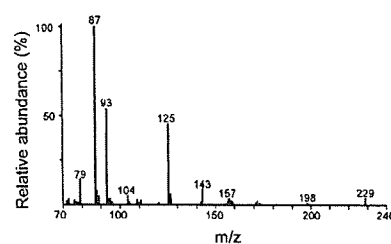


Fig. 2. Mass spectrogram of dimethoate

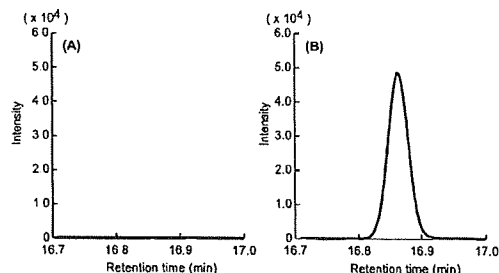


Fig. 3. MRM chromatograms for methidation of the test solutions obtained from the fried fish sample

(A) Non-fortified test solution; (B) Fortified 0.02  $\mu\text{g/g}$  methidation test solution.

られた。以上のことから, GC/MS/MS において測定を行う際には, MRM 条件の最適化が重要であり, プリカーサーイオンには強度が強く, かつ質量数が大きいイオンを優先して選択することが重要であると考えられた。

### 2. GC/MSの結果<sup>1)</sup>との比較

既報<sup>1)</sup>の GC/MS での問題点として 1) 添加した 258 農薬中 36 農薬が測定時に感度不足となり, 目標とした定量下限値 (0.01  $\mu\text{g/g}$ ) を満たすことができなかったこと, 2) 試料由来の妨害成分の影響を受けやすく, 特に低濃度の定量精度の確保が困難であったこと, などが挙げられた。GC/MS/MS を用いて分析を行った結果, 1) については, 添加した 258 農薬すべてについて目標とする定量下限値 (0.01  $\mu\text{g/g}$ ) を満たすことが可能であった。2) については,



妨害成分の影響が低減し、低濃度においても精度の良い定量が可能であった。Fig. 3 に白身魚フライに 0.02  $\mu\text{g/g}$  のメチダチオンを添加した試験溶液の MRM クロマトグラムを示した。GC/MS では、白身魚フライ由来の妨害成分がメチダチオンのピークと重複したが<sup>1)</sup>、GC/MS/MS では、無添加試料ではメチダチオン付近に妨害ピークは存在せず、添加試料についてもメチダチオンのピークのみが検出された。このように GC/MS/MS は GC/MS と比較して選択性の高い分析が可能であった。また、添加回収試験の結果を比較しても、すべての添加回収試験において良好な結果を得た農薬数は 100 農薬 (GC/MS)<sup>1)</sup> から 184 農薬 (GC/MS/MS) に増加した。以上の結果、GC/MS/MS の優れている点として 1) 検出感度、2) 選択性、3) 定量精度 (回収率および相対標準偏差の向上)、が認められた。

本報において 5 種類の加工食品に対して 258 農薬を添加し回収試験を行ったところ、184 農薬がすべての試料について良好な結果を得た。これらの農薬数は添加農薬数の約 7 割に相当することから、本方法は加工食品中の残留農薬の一斉分析法として有用な方法であると考えられた。今後さらなる精製操作を加えることにより、より良い結果が得られるものと考えられた。現在、固相カラムの選択、脂質の除去方法などについて検討中である。

なお、本研究の要旨は、日本食品衛生学会第 96 回学術講演会 (2008 年 9 月、神戸市) において発表した。

#### 謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金による助成を受け実施した。また、GC/MS/MS の分析に際し、ご協力を賜りましたジャスコインタナショナル株式会社に深謝いたします。

#### 文 献

- 1) Kitagawa, Y., Okihashi, M., Takatori, S., Okamoto, Y., Fukui, N., Murata, H., Sumimoto, T., Obana, H. Multi-residue method for determination of pesticide residues in processed foods by GC/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, 50, 198-207 (2009).
- 2) Okihashi, M., Takatori, S., Kitagawa, Y., Tanaka, Y. Simultaneous analysis of 260 pesticide residues in agricultural products by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, 90, 1165-1179 (2007).
- 3) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Ueda, T., Harada, S., Kimura, Y. Rapid multiresidue method for determination of more than 300 pesticide residues in food. *Food*, 1, 101-110 (2007).

## Dispersive SPE を用いた加工食品中の残留農薬迅速一斉分析法の検討

○畠山えり子 阿久津千寿子 梶田弘子 菅原隆志  
(岩手県環境保健研究センター)

### 1. はじめに

国内に流通していた輸入冷凍加工食品を食べた家族に有機リン中毒を発症し、一時期重体となる極めて重篤な健康危機事例が発生した。このことを契機として、消費者の加工食品の安全性についての不安が高まっている。厚生労働省は、今回の薬物中毒事案に対応して、平成20年3月7日付けで「加工食品中の有機リン系農薬に係る試験法について」通知している。しかし、この方法は粉碎した試料を酢酸エチルで抽出する際、同時に硫酸ナトリウムを加えて脱水・抽出したのち、濃縮、溶媒に溶かして測定する方法で、精製は行われていないため、測定へのマトリックスの影響が懸念される。また、今後、有機リン系農薬以外にも多種の農薬による急性中毒の発生が想定されることから、加工食品に対応する農薬の検査体制の整備・拡大が求められている。そこで、食品を介した農薬による急性の健康被害発生対応を目的として、市販の Dispersive SPE を用いた GC/MS 及び LC/MS/MS 一斉分析法について検討を行なったので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 対象試料

冷凍食品(ギョウザ)、レトルト食品(卵丼、リゾット)、清涼飲料水(乳飲料、野菜ジュース)を用いた。

#### 2.2 対象農薬

GC/MS ; 204 成分 (代謝物・異性体を含む)、  
LC/MS/MS ; 85 成分 (代謝物・異性体を含む)  
を対象とした。

#### 2.3 標準品および試薬等

GC/MS 用混合標準品: 関東化学㈱製の残留農薬混合標準液 22, 31, 34, 48 をアセトニトリルで希釈して用いた。

LC/MS/MS 用混合標準品; 和光純薬工業㈱, 林純薬工業㈱, 関東化学㈱, Dr.Eherenstorfer 社製の残留農薬試験用農薬標準品を用いて調製した標準原液をアセトニトリルで希釈して用いた。

Dispersive SPE ; SUPELCO 社製の Citrate Extraction Tube (55227-U), PSA/C18 SPE Clean Up Tube (55229-U), PSA/ENVI-Carb SPE Clean UP Tube (55233-U) を用いた。

有機溶媒等: 有機溶媒は関東化学の残留農薬分析用, その他の試薬は特級を用いた。

#### 2.4 装置及び測定条件

GC/MS ; 6890GC/5973MSD (Agilent 社製)

GC/MS 条件: カラム; DB-XLB (内径 0.25mm×30m, 膜厚 0.1mm, Agilent 社製), ガス; He, オープン温度; 80℃ (1min) →20℃ /min→140℃ →4℃ /min→200℃ →8℃ /min→300℃ (5min), 注入口温度; 230℃, 注入量; 2μL, 測定モード; SIM

LC/MS/MS : LC; Agilent 1100 (Agilent 社製), MS ; API4000 (Applied Biosystems 社製)

LC 条件: カラム; Atlantis™ d-C18 3μm 2.1×150mm (Waters 社製), 移動相; A-0.05% formic acid + 10mM Ammonium Acetate, B-Methanol, グラジェント条件; ポジティブモード: 0分 (A:B, 80:20), 2分~8分 (10:90), 8分~20分 (10:90), 20.01分 (80:20), 20.01分~30分 (80:20), ネガティブモード; 0分, (80:20), 1分~6分 (10:90), 6分~14分 (10:

90), 14.01分 (80:20), 14.01分~22分 (80:20), 注入量: 10 $\mu$ L  
 MS 条件: イオン化モード: ESI (+) および (-),  
 測定モード: MRM, 温度: 600 $^{\circ}$ C, イオンソース: Voltage,  
 5500

## 2.5 試料の調製方法

### 2.5.1 GC/MS 法

図1に操作の概要を示した。均一化したサンプル10gを50mLPTFE遠心管に採取した。これにアセトニトリル10mlを加えよく振って混ぜたのち、Citrate Extraction Tubeに詰めてある硫酸マグネシウムおよびクエン酸緩衝液を加えて、1分間激しく振とうしたのち、3000rpmで5分間遠心分離した。その上清5mLを脂質の多い食品ではPSA/C18 SPE Clean UP Tubeに、クロロフィルなどの色素系の多い食品ではPSA/ENVI-Carb SPE Clean UP Tubeに分注し、1分間激しく振とう後、3000rpmで遠心分離して得られた上清をGC/MS用試験溶液とした。

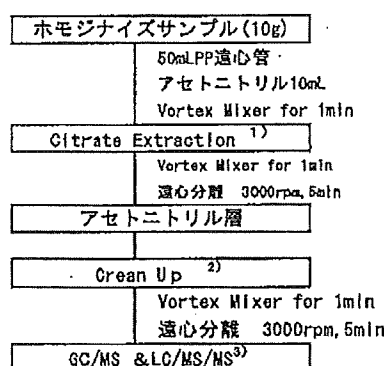


図-1 操作フロー

<sup>1)</sup> 55227-Uを使用

<sup>2)</sup> 油の多い食品は55228-U, 色素を多く含む食品は55233-Uを使用

<sup>3)</sup> GC/MSはそのまま当倍で測定、LC/MS/MSは50%アセトニトリルで10倍に希釈して測定

### 2.5.2 LC/MS/MS 法

GC/MS法により調製した試験溶液200 $\mu$ Lを試験管に採取し、アセトニトリル混液(1:1)で20mLに定容した液をLC/MS/MS用試験溶液とした。

## 2.6 定量及び添加回収試験

定量は、試料のブランク試験溶液に標準品を添

加する方法で作成したマトリックス添加検量線を用いた。添加回収試験は、均一化した試料5gに対し、混合標準液濃度が0.05 $\mu$ g/g相当を添加し、n=3で試験を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 GC/MS 測定における溶媒の影響

GC/MS 測定の場合、最終的にヘキサンやアセトンなどの非極性溶媒に転用したのち測定するため、濃縮操作に時間がかかっている。そこで、検査の迅速化を図るため、抽出溶媒であるアセトニトリル溶液での測定における感度低下やピーク形状等に与える影響について確認した。その結果、ヘキサンやアセトンに比べて感度低下は認められたが、ほとんどの農薬は0.05ppmレベルまで十分に検出可能であることが確認できた。

### 3.2 GC/MS 一斉試験法による添加回収試験

清涼飲料水として乳酸飲料および野菜ジュース、冷凍食品としてギョウザ、レトルト食品として卵井およびリゾットを対象に204成分(異性体を含む)の添加回収試験を行った結果を表-1に示した。回収率が70~120%に入った成分数は卵井が187成分と最も多く、乳酸飲料は132成分と最も少ない結果であった。このことは、水分が多い食品では抽出効率が低下していることが推定された。

表-1 GC/MSによる回収試験結果

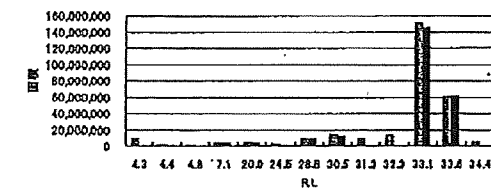
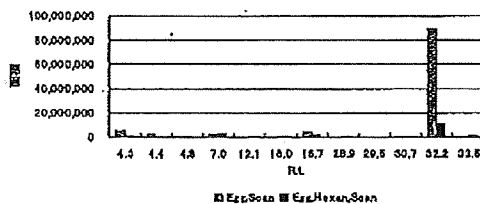
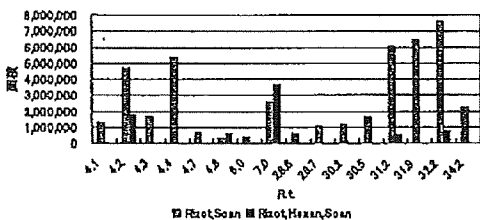
回収率の範囲	乳酸飲料	野菜ジュース	卵井	リゾット	ギョウザ
50%以下	36	16	14	16	14
60~70%	34	18	3	2	6
70~120%	132	155	187	182	176
120~150%	2	7		3	6
>150%		8		1	2

### 3.3 脂肪分除去方法の検討

ギョウザや卵井およびリゾットでは脂肪分が多いため、C18/PSAのみの精製ではマトリックスの影響により定量が困難な農薬があった。そこで、脱脂方法として、①抽出溶液にアセトニトリル飽和ヘキサン2mLを加え、振とうしたのち遠心分離により脂肪をヘキサン層に分配する方法、②抽出溶液にヘキサン2mLを積層したのち遠心分離によりヘキサン層を除去分配する2つの方法を比較

した。その結果、双方とも、おおむね回収率は改善する傾向にあったが、①の方法による場合、回収率が低下する農薬も認められた。特に、極性の低い農薬で回収率が低下する現象が確認された。これらの農薬は、脂質と一緒にヘキサン層に移行していると考えられた。②の方法では、その傾向はあまり顕著ではなく、ほとんどの農薬は回収率が改善されていた。

油分を多く含有するリゾット、卵丼、ギョウザを対象に、C18/PSAによる精製のみとヘキサン/アセトニトリル分配精製を加えた場合のGC/MSのトータルイオンクロマトグラムの面積で比較した結果を図2に示した。リゾットでは、ヘキサン/アセトニトリル分配による精製効果は顕著に認められ、卵丼においても、32分付近で、マトリックスによるピークが顕著に減少していることが観測された。しかし、ギョウザではヘキサン/アセトニトリル分配による精製効果はあまり顕著ではないという結果であった。



### 3.3 LC/MS/MS 一斉分析による添加回収試験

ギョウザ、卵丼およびリゾットを対象に85成分(異性体を含む)の添加回収試験を行った結果を表-2に示した。回収率が70~120%に入った成分

数は卵丼が65成分と最も多く、ギョウザは37成分と最も少なかった。また、極性の高い農薬、PSAにトラップしやすい酸性農薬で回収率が低い傾向を示した。

表-2 LC/MS/MSによる回収試験結果

回収率の範囲	卵丼	リゾット	ギョウザ
50%以下	8	13	16
60~70%	11	11	32
70~120%	65	61	37
120~150%	1		
>150%			

## 4 まとめ

食品への農薬混入などによる健康被害が発生した場合の危機管理対応として、市販のDispersive SPEを用いた加工食品中のGC/MS及びLC/MS/MS迅速分析法について検討し、次の知見が得られた。

- ① GC/MS測定における試験溶液として、抽出溶媒であるアセトニトリル溶液でも、ほとんどの農薬は0.05ppmレベルまで十分に検出可能であることが確認できた。この結果、GC/MS測定における溶媒転用のための濃縮操作を省略することが可能であった。
- ② 加工食品を対象とした添加回収試験の結果、品目によって差は認められたが、6から9割の農薬で回収率が70~120%に入る良好な結果が得られた。
- ③ 油分を多く含む食品においては、アセトニトリル・ヘキサン分配操作を加えることにより、回収率が改善されることが解った。

本試験法は、粉碎した試料と抽出溶媒および秤量添付されている試薬を混合するだけで測定が可能であり、前処理に要する時間は10検体でも1時間程度であった。以上のことから、危機管理対応の試験法としては操作性・迅速性に優れ、有効に使用できると考えられる。