

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, *kimpira*

<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、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 検体からクロロプロファミン 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ロ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. Variation 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, I.*, 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 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/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>と同一のものを用い、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)  $\rightarrow$  20°C/min  $\rightarrow$  140°C (0 min)  $\rightarrow$  8°C/min  $\rightarrow$  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

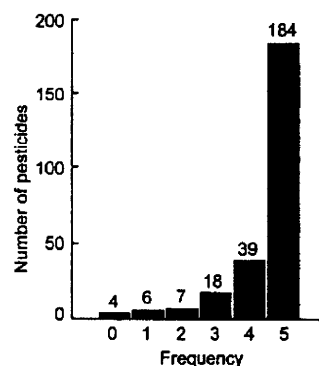


Fig. 1. Summary of recovery tests

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.

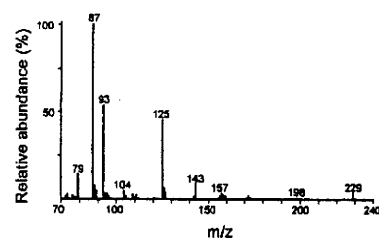


Fig. 2. Mass spectrogram of dimethoate

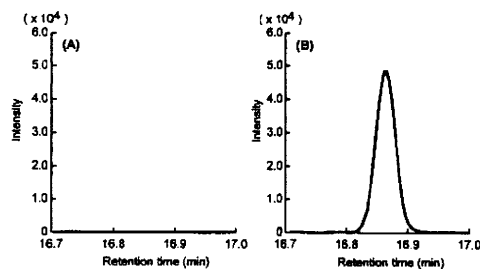


Fig. 3. MRM chromatograms for methidation of the test solutions obtained from the fried fish sample

(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,

Table 1. Mean recovery (%) and relative standard deviation (%)

Pesticide	Group <sup>a</sup>	MRM <sup>b</sup> (m/z)	Collision energy (V)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>c</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			
Acephate	A	136>94	10	92	7	59	12	63	12	71	5	69	12	65	12	87	17	56	16	54	9	1	
Acetochlor	A	224>148	8	119	13	99	4	77	7	91	13	94	7	90	11	104	12	85	10	104	12	102	9
Acinathrin	B	209>181	6	106	17	80	20	97	38	97	11	87	17	82	8	63	11	85	6	95	22	91	10
Alachlor	B	189>160	8	111	9	89	8	84	4	87	9	84	7	83	4	99	14	94	7	111	5	85	3
Aldrin <sup>d</sup>	A	263>193	22	54	10	61	10	60	10	61	12	59	17	62	7	71	10	61	5	74	24	71	3
Allidochlor	A	132>56	4	69	11	83	22	43	6	41	10	26	43	43	5	72	10	61	10	103	8	85	8
Ametryn	A	227>185	4	85	10	83	10	87	3	92	13	81	3	86	8	109	7	87	8	97	3	99	7
Anilofos	B	226>184	4	116	6	88	9	87	6	91	9	89	4	81	5	92	13	92	11	109	5	91	3
Atrazine	A	215>200	4	90	22	79	7	65	13	89	9	84	8	84	8	107	14	96	7	100	9	98	8
Azinphos-methyl	B	160>77	12	111	5	90	12	83	5	89	9	92	3	85	4	94	5	88	9	107	6	85	2
Azoxystrobin	B	344>329	10	91	4	82	10	81	5	86	10	82	5	82	6	88	6	84	9	95	2	85	4
Benalaxyl	A	204>176	4	85	9	93	8	84	6	94	17	85	13	93	9	105	13	91	10	101	6	98	7
Bendiocarb	A	166>151	10	89	8	79	6	69	10	83	12	72	2	83	11	98	6	78	8	89	5	88	10
Benfluralin	B	292>264	6	113	6	85	7	97	11	82	10	79	8	82	7	88	7	97	9	105	5	83	4
Benturesate	B	256>163	8	106	6	86	9	82	6	85	11	83	6	74	4	102	10	90	13	116	7	87	2
Benoxacor	B	259>120	12	114	7	85	11	86	0	88	10	81	11	80	2	89	13	93	9	108	7	85	3
α-BHC	A	219>183	6	83	5	80	9	68	3	82	14	79	5	88	9	97	5	82	9	102	11	99	8
β-BHC	A	219>183	6	91	6	87	7	78	14	95	14	89	6	96	10	99	2	89	8	104	5	102	7
δ-BHC	A	219>183	6	81	10	83	9	75	10	85	11	87	11	95	10	100	3	82	12	98	13	98	9
γ-BHC	A	219>183	6	85	14	86	12	71	8	88	11	88	5	91	9	102	2	87	8	103	2	100	8
Bifenox <sup>*</sup>	B	341>310	6	103	7	91	10	96	7	84	6	80	13	80	9	100	10	95	9	118	13	86	6
Bifenthrin	A	181>166	10	84	7	87	9	80	7	88	13	86	7	93	9	101	3	87	7	92	9	94	6
Bioallethrin <sup>*</sup>	A	123>81	6	89	7	85	10	71	27	90	13	92	6	90	12	121	8	90	5	90	12	99	5
Bifertanol <sup>*</sup>	A	170>141	18	95	13	93	7	69	18	92	13	74	5	84	11	97	10	82	13	93	8	91	6
Bromacil <sup>*</sup>	B	205>188	12	106	5	79	9	72	3	84	11	81	12	76	6	83	8	79	11	91	7	72	2
Bromobutide	B	232>176	8	108	10	87	9	110	12	89	5	101	5	85	2	102	4	96	11	104	10	81	6
Bromophos	B	331>316	10	102	9	86	9	88	5	84	8	89	4	84	5	95	6	93	8	101	1	87	4
Bromopropylate <sup>*</sup>	A	341>185	12	96	11	99	5	77	1	94	12	93	4	94	10	112	2	89	9	102	10	98	5
Bupirimate	A	273>193	4	86	12	82	9	78	3	88	13	82	14	94	8	103	5	87	12	103	12	100	6
Buprofezin <sup>*</sup>	A	105>104	8	92	12	88	4	75	12	92	14	83	3	91	11	108	4	86	9	100	7	98	7
Butachlor	A	237>160	8	112	23	101	4	74	2	89	16	96	7	96	11	112	3	89	8	112	12	102	8
Butafenacil	A	331>180	14	100	9	96	7	86	5	104	13	91	7	101	9	114	5	99	10	103	11	102	5
Butamifos	B	286>202	12	104	3	92	12	87	3	89	10	90	7	84	8	96	5	101	7	108	5	86	4
Cadusafos	B	159>97	12	103	6	80	9	83	2	83	7	79	8	78	4	93	11	91	9	101	3	82	1
Cafenstrole	B	100>72	4	105	5	92	10	88	3	92	8	84	12	88	4	97	11	93	10	98	5	83	4
Carbaryl	A	144>115	20	85	10	80	9	71	7	83	13	81	9	86	9	97	6	78	10	95	9	89	12
Carbofuran	B	164>149	10	103	9	83	4	82	10	82	7	79	4	75	5	90	12	88	12	102	4	72	4
Carfentrazone-ethyl	B	340>312	8	115	12	94	9	88	11	92	9	94	3	85	5	98	13	99	10	109	9	88	3
Chlorfenapyr <sup>*</sup>	A	247>227	10	78	8	96	6	94	16	87	17	78	10	95	10	107	7	86	19	115	7	102	10
Chlorfenvinphos α	A	323>267	12	94	11	89	8	78	3	91	15	89	8	91	10	102	4	87	9	102	7	99	6

Table 1. (continued)

Pesticide	Group <sup>a</sup>	MRM <sup>b</sup> (m/z)	Collision energy (V)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>c</sup>					
				0.1 µg/g			0.02 µg/g			0.1 µg/g			0.02 µg/g			0.1 µg/g				0.02 µg/g				
				Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD	Mean	RSD		
Chlorfenvinphos β	A	323>267	12	96	13	86	8	75	10	90	14	89	5	92	13	96	2	87	9	105	2	96	5	5
Chlorobenzilate	A	251>139	12	97	13	96	7	73	8	91	15	87	6	93	10	107	1	89	9	105	8	100	5	5
Chlorpropham	A	213>171	6	90	7	88	4	81	5	91	12	86	1	87	7	113	7	85	7	99	9	100	11	5
Chlorpyrifos	A	314>258	12	87	4	88	9	75	10	89	15	90	4	97	9	111	7	90	9	107	5	102	7	5
Chlorpyrifos-methyl	A	286>93	16	91	13	76	13	75	9	86	12	91	4	90	11	109	7	84	11	101	11	100	6	5
Chlorthal-dimethyl	B	299>221	18	99	4	85	8	82	6	88	7	83	4	86	6	93	10	95	10	108	6	88	4	5
Ciodinafop-propargyl	A	349>266	6	92	11	87	2	69	16	89	13	92	3	98	7	107	3	87	10	109	15	102	7	4
Ciomazone	B	125>89	12	99	6	82	8	88	2	83	9	75	4	78	5	92	10	92	9	106	6	84	1	5
Clomeprap	A	288>169	12	97	13	96	10	82	2	105	10	90	6	103	8	112	6	96	9	102	12	100	5	5
Cloquintoxet-1-methylhexyl	B	192>162	18	110	8	88	10	83	5	89	10	85	4	82	5	95	8	91	9	109	5	86	3	5
Cyanazine	A	225>189	10	104	4	90	9	71	16	84	20	85	5	81	15	107	17	86	19	85	13	91	7	5
Cyanofenphos	A	303>141	12	86	21	87	11	75	10	93	15	88	7	100	8	108	15	96	9	108	24	97	9	3
Cyanophos	A	243>109	10	90	6	85	7	75	8	89	11	79	3	86	10	109	5	84	6	97	8	96	9	5
Cyflufenamid	B	223>203	10	110	7	91	9	74	13	89	13	88	3	84	3	95	13	96	10	106	11	86	1	5
Cyfluthrin*	A	163>127	4	100	6	97	7	84	9	94	11	87	5	100	8	112	2	94	12	95	11	101	8	5
Cyhalofop-butyl	B	256>120	6	105	6	92	11	89	6	94	9	94	8	88	3	97	11	99	8	107	10	89	4	5
Cyhalothrin	A	208>181	8	95	13	97	7	83	8	95	13	92	9	100	11	103	7	90	8	106	9	102	7	5
Cypermethrin*	A	163>127	4	104	3	98	7	81	4	97	13	94	7	101	13	111	11	96	10	103	11	103	6	5
Cyproconazole	B	222>125	18	100	4	85	10	79	9	84	13	74	4	72	5	85	12	83	9	95	6	76	2	5
Cyprodinil	A	225>224	8	88	10	83	10	77	8	90	13	88	7	91	8	108	4	89	9	102	9	101	7	5
p,p'-DDD	A	235>165	18	94	12	89	6	80	9	91	13	87	9	95	10	107	5	91	8	105	9	103	9	5
p,p'-DDE	A	246>176	26	77	11	75	7	66	9	79	14	77	3	83	10	90	5	78	7	86	9	85	6	4
o,p'-DDT	A	235>165	18	92	12	88	5	66	3	83	17	79	2	87	10	99	2	80	5	93	9	89	4	4
p,p'-DDT	A	235>165	18	97	10	96	7	76	6	88	14	88	3	93	9	101	5	88	9	100	9	96	4	5
Deltamethrin*	A	253>174	8	85	2	79	9	67	7	78	7	90	6	81	5	88	0	67	15	100	14	95	6	3
Diazinon	A	199>93	16	87	5	86	12	71	8	87	13	84	10	89	13	102	6	88	8	98	5	97	5	5
Dichlofenthion	B	279>223	12	100	6	83	8	81	9	85	10	82	4	82	7	93	10	96	9	110	4	87	3	5
Dichlorvos	A	185>93	10	41	59	79	29	38	17	34	5	122	123	37	11	114	21	119	18	146	17	170	14	0
Diclobutrazol	A	270>159	8	96	9	89	8	79	10	85	15	81	7	80	8	103	2	83	11	100	8	94	7	5
Diclofop-methyl	A	340>253	8	63	54	88	8	76	2	90	13	86	10	93	11	107	8	90	8	106	9	103	6	4
Dicloran*	B	206>176	8	98	7	91	10	84	7	89	6	82	3	79	3	90	8	93	9	103	9	82	5	5
Dicofol*	A	250>139	8	231	4	234	8	191	31	277	24	94	12	113	10	202	16	162	5	102	9	111	7	2
Dieldrin*	A	263>193	22	100	9	84	6	73	9	89	18	71	5	96	14	100	10	88	7	96	7	90	10	5
Diethofencarb	A	267>225	8	102	9	100	9	86	7	94	14	89	5	95	11	111	13	95	8	109	12	101	5	5
Difenoconazole*	A	323>265	12	88	13	83	6	66	12	90	11	77	3	82	8	102	4	85	10	94	11	97	3	4
Diflufenican	B	266>246	10	107	9	85	9	88	7	89	9	85	4	82	4	95	10	95	9	106	4	87	1	5
Dimepiperate	A	145>112	6	112	5	97	5	55	21	73	10	65	5	54	13	109	1	85	7	103	10	95	7	3
Dimethametryn	A	212>122	8	89	11	79	9	78	2	89	13	83	6	90	11	103	6	87	6	101	10	99	6	5
Dimethenamid	B	230>154	8	108	5	85	9	95	3	87	10	85	2	82	6	89	7	92	10	107	4	85	2	5
Dimethoate	B	125>79	6	134	3	111	11	94	16	103	15	100	9	93	1	108	6	112	12	120	9	88	4	4

Table 1. (continued)

Pesticide	Group <sup>a</sup>	MRM <sup>b</sup> (m/z)	Collision energy (V)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>c</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				
				Mean	RSD	Frequency	Mean	RSD	Frequency	Mean	RSD	Frequency	Mean	RSD	Frequency	Mean	RSD	Frequency		Mean	RSD	Frequency		
Dimethyvinphos	A	295>109	16	92	6	81	8	78	7	88	11	88	4	91	7	94	6	88	10	92	9	92	4	5
Diofenolan	B	300>186	6	104	13	87	17	89	18	90	6	89	8	79	2	93	9	100	8	98	13	92	6	5
Dioxabenzofos	B	216>138	10	100	6	80	9	92	1	83	10	73	8	80	5	94	11	94	5	98	9	82	4	5
Diphenamid	A	167>165	16	82	10	78	7	74	12	85	13	75	11	82	12	98	2	81	8	90	6	88	8	5
Diphenyl	B	154>153	10	58	12	44	1	104	21	36	30	NC <sup>c</sup>	—	13	14	104	21	72	28	104	1	69	5	0
Diphenylamine	B	169>168	10	94	5	88	11	89	4	84	9	77	5	79	7	104	9	101	10	111	7	85	3	5
Dithiopyr	B	354>306	6	107	8	86	8	94	3	89	7	86	5	88	7	98	6	102	11	113	3	92	1	5
Edifenphos	B	173>109	6	111	7	87	8	89	4	89	12	83	3	77	4	90	8	90	9	104	1	81	3	5
Endosulfan α*	B	241>206	12	96	12	81	8	77	11	80	8	84	12	80	12	89	6	93	5	113	5	85	3	5
Endosulfan β*	B	241>206	12	117	6	88	8	90	4	96	11	97	14	83	3	91	10	102	14	108	5	90	1	5
Endrin*	A	263>193	22	95	10	90	5	63	6	89	13	69	4	91	12	108	7	86	5	90	12	94	10	3
EPN	A	169>141	8	109	17	97	7	74	6	91	14	95	8	96	3	116	7	93	7	103	6	95	5	5
Esprocarb	B	222>91	12	111	10	85	12	77	11	84	8	83	4	79	4	88	12	94	7	109	3	86	3	5
Ethalfuralin	B	276>202	12	114	6	89	8	91	6	84	12	79	5	81	6	91	10	98	12	113	8	85	5	5
Ethion	A	231>175	10	99	8	95	8	82	9	93	13	87	5	94	10	110	8	92	8	107	7	102	8	5
Ethofumesate	A	207>161	6	88	8	85	8	82	10	90	14	78	13	86	9	104	3	89	10	101	10	99	10	5
Ethoprophos	A	158>114	6	89	11	80	9	74	10	87	11	86	5	85	9	99	5	84	8	101	10	95	9	5
Etofenprox	B	179>149	6	112	5	80	12	80	5	88	6	88	9	92	3	103	15	103	9	109	5	91	2	5
Etoxazole	B	163>107	20	103	8	80	14	86	4	76	6	78	6	92	16	103	6	92	10	97	14	97	7	5
Etrifos	A	292>181	6	96	17	85	8	71	12	87	14	81	3	88	8	93	7	84	7	104	14	101	10	5
Fenamiphos	A	303>195	4	83	14	92	11	40	9	77	15	50	12	53	4	119	7	107	9	66	14	76	13	2
Fenarimol	B	251>139	14	109	5	88	13	92	7	89	11	72	7	78	3	95	7	88	9	101	6	85	4	5
Fenbuconazole	A	198>129	8	81	12	83	9	95	7	93	12	83	3	91	9	104	7	86	12	97	9	93	6	5
Fenchlorphos	A	285>270	10	81	10	82	10	75	2	89	13	82	3	91	9	98	6	86	7	101	8	99	7	5
Fenitrothion	B	277>260	4	104	6	88	12	94	5	86	15	87	7	79	3	89	8	93	10	104	3	84	4	5
Fenobucarb	A	121>77	18	88	8	80	9	62	6	85	11	74	5	83	9	95	4	79	6	95	7	91	8	4
Fenothiocarb	A	160>72	6	87	7	86	9	74	3	93	13	81	9	87	12	105	3	90	7	99	7	101	8	5
Fenoxanil	A	189>125	8	91	15	93	3	79	11	89	13	81	10	92	11	93	2	87	11	105	6	97	4	5
Fenoxycarb	A	255>186	6	68	26	68	14	79	20	88	18	86	8	82	9	104	22	87	14	96	3	102	8	3
Fenpropathrin	A	265>210	10	89	10	90	11	85	2	91	13	82	5	92	10	99	3	89	8	101	3	100	8	5
Fenpropimorph	A	128>110	6	71	17	56	35	46	1	44	8	62	36	58	36	73	4	55	4	39	9	47	11	0
Fensulfothion	A	293>125	12	89	20	83	10	59	15	81	15	84	2	80	12	101	3	78	12	95	10	83	8	4
Fenthion	B	278>109	16	110	5	90	11	100	5	78	17	86	2	76	25	129	4	120	8	117	8	86	16	3
Fenvalerate*	A	167>125	6	99	12	92	7	78	11	96	11	90	7	100	9	103	6	90	11	101	15	103	6	5
Fipronil	A	367>213	22	98	10	88	4	73	3	87	13	90	3	91	13	108	3	89	9	115	11	95	4	5
Fiamprop-methyl	A	276>105	4	94	12	89	12	90	6	90	10	83	11	88	13	94	6	82	7	106	12	95	6	5
Fluacrypyrim	B	189>129	10	108	4	89	10	89	6	93	5	88	5	85	5	103	7	95	8	108	3	88	5	5
Flucythrinate	A	199>157	8	98	11	92	5	79	8	97	16	92	7	104	8	112	5	96	9	99	12	102	4	5
Fludioxonil	B	248>127	22	103	9	82	11	76	5	84	12	76	13	79	5	93	12	88	11	106	1	83	2	5

Table 1. (continued)

Pesticide	Group <sup>a</sup>	MRM <sup>b</sup> (m/z)	Collision energy (V)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish								
				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	RSD	Mean	Mean	RSD	Mean	Mean	RSD	Mean	Mean	RSD	Mean	Mean	RSD						
Flumiclorac-pentyl	B	423>318	6	89	17	73	17	61	25	82	7	93	17	84	6	84	17	76	4	99	9	87	4	4
Flumioxazin	B	287>259	10	86	10	70	9	87	7	82	10	79	11	80	8	73	9	74	8	96	8	82	2	5
Fluquinconazole	A	340>268	14	93	13	86	10	74	7	95	15	80	10	94	9	104	7	91	10	96	13	98	6	5
Flusilazole	B	233>165	16	103	2	82	12	84	11	84	10	78	12	81	7	91	8	90	10	97	6	83	5	5
Flutolanil	A	173>145	14	91	14	87	6	78	5	93	14	85	5	94	12	106	6	88	9	102	8	100	6	5
Flutriafol	B	219>123	10	96	4	78	10	75	8	81	12	67	4	64	4	84	12	75	12	85	7	69	4	3
Fluvalinate	A	250>55	14	101	10	92	6	78	7	93	13	85	3	96	7	109	2	90	7	98	12	96	6	5
Fosthiazate <sup>*</sup>	A	195>103	6	109	12	83	8	71	17	86	10	83	6	82	7	117	3	84	10	89	17	90	6	5
Fthalide	B	243>215	14	94	2	79	10	83	1	84	9	84	3	81	3	89	12	88	12	103	6	83	5	5
Furametypr	B	157>76	18	107	10	90	11	90	6	92	12	82	6	85	5	98	13	92	10	99	4	78	2	5
Furathiocarb	A	163>107	10	105	8	107	5	79	6	101	12	101	11	99	7	99	7	92	9	99	5	95	7	5
Furilazole	A	262>220	4	117	10	97	5	81	2	92	12	85	7	89	11	141	10	120	5	118	8	99	5	4
Halfenprox	B	263>117	10	100	7	86	11	90	2	90	10	81	6	85	3	95	4	98	11	103	6	87	3	5
Heptachlor <sup>*</sup>	A	272>237	12	90	3	80	7	63	13	74	13	75	2	75	9	98	2	77	8	96	11	90	8	4
Heptachlor epoxide <sup>*</sup>	A	353>263	12	93	23	92	6	71	12	90	14	85	7	88	8	83	9	91	6	107	16	97	7	4
Hexaconazole	B	256>159	16	100	10	80	16	79	6	84	12	80	6	72	9	80	26	78	12	89	13	80	4	4
Hexazinone	B	171>71	12	95	4	80	8	83	6	88	12	70	6	64	4	75	8	74	11	78	4	68	1	3
Hexoxacarb-MP <sup>*</sup>	A	218>203	6	99	13	89	8	65	14	92	12	87	7	92	7	115	3	85	9	103	16	98	4	4
Iprobenfos	A	204>91	6	99	14	90	8	84	2	90	13	84	8	88	10	106	6	83	9	103	6	92	7	5
Iprodione <sup>*</sup>	A	314>245	10	89	8	76	10	74	8	85	4	77	21	88	5	91	12	75	13	105	9	96	7	4
Iprovalicarb	A	116>98	4	100	18	93	13	85	14	90	15	84	3	82	9	99	5	82	10	98	5	90	11	5
Isazophos	A	257>162	4	90	16	84	9	68	8	87	13	80	11	91	12	107	5	86	5	97	13	98	7	4
Isafenphos	B	213>185	14	104	4	87	9	84	11	88	11	84	5	86	6	99	12	96	9	105	8	86	5	5
Isoprocarb	A	136>121	6	87	9	82	10	67	9	79	11	75	3	79	12	94	6	77	6	94	5	91	9	4
Isoprothiolane	A	290>118	10	101	24	90	8	90	3	100	11	88	1	88	10	111	5	96	7	98	6	105	11	4
Isoxathion <sup>*</sup>	B	177>130	6	121	0	90	12	85	14	87	14	92	6	82	6	100	10	94	9	104	7	82	2	4
Kresoxim-methyl	B	206>116	4	108	7	91	9	79	21	88	11	82	18	83	7	91	12	97	7	103	3	88	6	4
Lactofen <sup>*</sup>	B	344>223	12	121	11	99	8	93	12	83	13	72	9	67	4	83	9	75	12	92	11	72	5	4
Lenacil <sup>*</sup>	B	153>136	12	101	8	82	13	75	12	83	13	72	9	67	4	83	9	99	3	92	9	109	4	4
Malathion	A	173>127	6	105	22	88	3	90	9	88	11	79	2	91	9	99	3	92	9	109	4	104	3	4
Mefenacet	B	192>136	12	106	4	90	10	86	10	90	9	80	4	82	2	95	14	92	11	104	7	83	3	5
Mepronil	A	269>119	10	87	6	86	7	78	3	94	13	83	6	90	8	110	3	92	8	99	9	100	8	5
Metaaxyl	A	206>132	14	84	9	82	11	80	10	86	11	77	14	87	13	97	4	79	8	86	10	84	10	5
Methacrifos	A	208>180	4	80	4	79	11	59	14	73	12	64	11	70	6	92	3	76	8	98	11	95	9	3
Methamidophos	A	141>95	6	75	9	67	10	58	5	77	8	69	11	75	14	66	5	64	9	88	4	79	8	1
Methidathion	A	145>85	6	104	10	94	7	81	6	90	13	88	6	88	12	107	2	89	9	106	8	101	7	5
Methiocarb	A	168>153	6	89	7	84	10	76	6	86	13	79	13	84	9	104	5	83	10	93	8	91	9	5
Methoxychlor <sup>*</sup>	B	227>169	22	108	4	90	10	83	7	90	13	89	5	86	4	95	9	93	11	111	3	87	4	5
Metolachlor	B	238>162	10	103	7	87	9	91	3	87	10	85	4	83	5	92	5	96	11	108	5	88	3	5
Metolcarb	B	108>107	12	93	1	79	11	85	10	76	10	67	4	67	7	81	14	86	11	101	3	78	1	4



Table 1. (continued)

Pesticide	Group <sup>a</sup>	MRM <sup>b</sup> (m/z)	Collision energy (V)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish								
				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					
Metaminostrobin-E	A	191>160	8	99	10	88	7	80	6	89	12	81	11	85	10	95	8	81	12	95	7	88	6	5
Metaminostrobin-Z	A	191>160	8	97	4	96	5	75	13	83	12	83	7	90	10	98	8	84	11	91	9	88	8	5
Metribuzin	B	198>82	10	116	4	85	9	87	12	74	8	87	11	74	5	89	8	88	16	93	8	78	3	5
Mevinphos	B	192>127	8	103	2	77	8	91	3	82	8	68	8	72	6	75	11	82	8	100	8	76	2	4
Molinate	B	126>55	14	77	6	74	5	82	7	62	8	37	22	60	3	86	7	88	6	109	2	80	2	3
Monochlorophos	B	127>109	10	113	5	84	9	83	6	83	8	89	4	73	4	82	15	77	9	97	6	72	3	5
Myclobutanil	B	179>125	14	100	7	84	12	83	9	85	10	81	7	79	5	82	8	86	11	96	6	78	5	5
Napropamide	A	271>128	4	86	7	87	8	80	19	85	17	83	12	91	12	103	12	80	8	85	16	95	13	5
Nitrothal-isopropyl	A	236>194	6	103	9	100	6	78	7	92	14	88	7	95	8	116	5	94	9	112	7	107	7	5
Norflurazon	B	303>145	14	103	4	82	16	76	11	82	10	63	8	70	3	90	6	83	13	94	11	74	4	4
Omethoate	A	156>110	8	97	9	73	6	75	7	81	12	88	3	85	7	104	5	80	8	87	5	83	10	5
Oxadiazon	B	175>112	8	106	7	90	8	90	7	92	10	83	6	86	3	94	8	98	6	105	8	89	4	5
Oxadixyl	A	163>132	8	93	14	85	6	77	7	89	13	85	6	86	10	91	5	76	9	81	8	76	5	5
Oxyfluorfen	B	300>223	12	107	9	96	6	88	8	95	14	97	8	86	17	112	12	94	7	106	4	88	4	5
Paclolbutrazol	B	236>125	10	100	8	81	13	81	6	84	13	80	8	72	4	86	5	85	9	100	7	77	4	5
Parathion	B	291>109	10	103	9	86	14	95	7	89	8	100	6	79	5	101	7	105	11	107	6	87	2	5
Parathion-methyl	B	263>109	10	106	6	84	9	84	9	89	10	79	3	82	5	91	7	87	9	110	11	86	3	5
Penconazole	B	248>157	18	101	8	83	9	89	7	86	8	80	11	80	5	94	13	89	11	100	8	84	4	5
Pencyuron	B	180>125	8	109	2	93	5	82	12	74	3	79	7	94	11	90	7	94	7	107	3	78	4	5
Pendimethalin	B	252>162	8	106	7	89	6	92	11	81	12	88	2	84	4	90	11	89	6	101	3	82	7	5
Permethrin*	A	183>168	12	91	10	86	5	91	6	90	10	88	2	96	10	103	9	92	14	97	3	98	7	5
Phenothrin	A	123>81	5	95	13	87	9	77	9	92	11	98	1	97	5	119	9	94	8	105	10	103	6	5
Phenthoate	B	274>121	8	111	6	87	7	95	3	87	11	92	5	82	6	90	11	92	12	106	5	85	4	5
2-Phenylphenol	B	170>169	16	108	2	87	8	89	3	83	10	77	8	82	5	110	9	105	11	106	3	84	5	5
Phorate	B	260>75	8	100	15	99	17	96	34	80	20	60	28	60	42	125	17	108	14	109	18	70	21	1
Phosalone	B	367>182	8	118	12	92	10	88	10	94	9	92	5	90	2	108	8	99	7	110	7	88	2	5
Phosmet	A	160>77	18	77	3	69	4	62	9	77	7	68	11	78	10	79	9	66	21	91	9	88	9	1
Phosphamidon	A	264>127	10	100	8	85	5	74	7	85	11	76	3	87	11	107	6	78	6	82	6	81	6	5
Picolinafen	A	376>239	10	86	7	88	5	62	3	91	15	85	4	96	11	111	3	92	9	90	6	96	4	4
Piperophos	B	320>122	8	100	7	88	12	83	10	87	9	92	7	84	3	98	5	96	8	101	1	86	5	5
Pirimicarb	A	238>166	6	86	10	79	11	82	9	90	10	87	5	89	13	110	10	83	7	92	5	93	5	5
Pirimiphos-ethyl	A	304>168	10	92	9	88	14	73	5	87	16	86	7	90	10	104	7	88	5	102	1	101	7	5
Pirimiphos-methyl	B	290>151	14	104	9	88	11	87	6	89	10	89	5	85	7	89	14	95	10	113	5	89	3	5
Pretilachlor	B	162>147	10	104	4	89	8	93	7	90	11	93	7	87	9	94	13	96	8	105	10	87	4	5
Prochloraz*	B	308>70	14	109	22	84	8	72	7	87	9	84	7	88	4	114	7	92	10	88	14	96	4	5
Procymidone	A	283>96	6	105	16	83	6	80	15	92	9	86	11	88	14	107	7	92	10	88	14	96	4	5
Profenofos	B	337>267	12	105	9	83	7	87	12	87	8	92	8	88	5	92	6	95	3	112	3	89	7	5
Promecarb	A	150>135	8	90	8	85	9	72	7	87	11	79	9	87	10	103	5	83	6	98	8	95	8	5
Prometryn	A	226>184	6	88	9	83	8	78	6	88	12	86	2	90	10	108	5	87	5	101	11	96	5	5
Propachlor	A	196>120	6	93	18	85	4	81	6	83	11	84	13	79	11	92	7	79	15	98	10	93	9	5

Table 1. (continued)

Pesticide	Group <sup>a</sup>	MRM <sup>b</sup> (m/z)	Collision energy (V)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish								
				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					
Propanil	B	217>161	8	93	8	84	9	85	9	85	6	80	5	79	7	82	15	88	11	104	5	78	3	5
Propaphos	A	220>140	8	102	14	93	4	54	30	93	12	61	11	66	8	132	3	117	6	80	10	88	10	2
Propargite*	A	135>107	10	135	28	98	12	87	13	90	15	85	12	94	12	219	7	97	15	100	17	104	7	3
Propham	A	179>137	4	56	21	82	14	131	38	74	18	78	6	78	16	99	12	78	5	153	33	107	14	2
Propiconazole	A	259>69	8	87	5	85	2	80	15	89	11	94	12	88	7	108	2	86	10	69	7	50	8	4
Propoxur	A	110>64	14	91	10	81	9	70	9	87	12	76	5	85	9	98	6	78	9	93	5	88	8	5
Propyzamide	B	173>145	12	103	7	85	8	89	0	88	8	82	6	85	4	92	8	94	10	104	5	84	3	5
Prothiofos	B	267>239	8	101	3	82	9	86	7	86	12	90	5	86	7	90	9	91	4	102	6	85	7	5
Pyraclolos	B	360>194	8	113	5	92	10	75	5	90	9	89	4	80	2	100	13	99	11	115	10	85	5	5
Pyraflufen-ethyl	B	412>349	8	102	3	93	13	96	11	91	9	79	7	88	6	95	5	92	8	114	9	90	4	5
Pyrazophos	B	221>193	6	111	5	90	9	88	3	91	10	94	4	86	5	105	11	100	8	111	6	88	3	5
Pyributicarb	A	181>108	8	94	9	94	6	74	7	88	14	79	9	87	10	118	4	98	8	98	10	99	6	5
Pyridaben	B	147>117	18	118	6	94	8	102	2	93	9	97	3	87	5	133	9	126	10	112	3	87	5	4
Pyridaphenthion	B	340>199	6	102	12	85	12	83	3	86	11	83	5	82	2	87	10	86	11	104	7	85	1	5
Pyritenox-E*	B	262>200	14	102	10	87	11	98	12	91	13	92	7	84	11	94	16	91	11	108	6	85	7	5
Pyritenox-Z*	B	262>200	14	105	4	86	13	84	22	82	8	69	3	79	5	93	5	85	11	109	3	91	4	3
Pyrimethanil	B	199>198	8	102	8	85	9	93	1	87	7	80	7	81	5	91	10	92	9	107	5	85	4	5
Pyrimidifen	A	184>169	16	88	13	85	4	67	10	93	14	86	8	94	8	103	5	86	10	96	11	97	5	4
Pyriminobac-methyl-E	B	302>256	12	112	7	88	12	85	3	89	8	83	8	80	2	90	7	91	11	107	8	87	3	5
Pyriminobac-methyl-Z	B	302>256	12	106	7	88	10	86	4	89	11	89	5	82	5	91	9	92	9	105	5	84	2	5
Pyriproxyfen	A	136>96	8	71	34	89	10	75	8	97	13	92	5	96	9	114	6	90	7	90	23	100	9	3
Quinalphos	A	146>118	10	92	14	87	8	80	5	90	15	91	3	94	10	105	6	88	7	102	8	99	7	5
Quinoxifen	A	272>237	10	89	12	82	7	70	14	86	14	80	6	89	11	100	2	86	9	95	10	96	8	5
Quintozene*	A	249>214	10	89	7	87	6	60	10	77	11	76	12	80	7	98	3	80	8	101	8	95	6	4
Slaflofen	A	286>258	10	75	13	81	11	73	14	89	12	84	9	92	8	103	3	86	10	89	8	92	7	5
Simazine	B	201>173	4	115	6	81	12	87	13	87	18	83	7	82	7	101	10	83	11	99	17	77	5	5
Simeconazole	A	195>75	10	91	5	87	8	74	16	85	13	77	12	79	8	101	4	81	12	107	9	88	9	5
Simecryn	B	213>170	8	107	5	84	9	89	7	88	8	83	8	79	8	91	10	93	12	101	8	82	3	5
Sulprofos	B	322>156	8	109	3	94	10	78	10	77	18	90	29	76	20	135	7	131	2	122	11	89	13	2
Tebuconazole	B	250>125	14	102	3	83	10	84	13	84	9	74	3	74	4	88	9	81	13	104	3	82	3	5
Tebufenpyrad	A	276>171	16	83	7	88	6	70	10	91	17	88	14	88	12	104	3	88	12	98	8	100	6	5
Tecnazene	A	261>203	8	83	18	82	10	51	21	71	11	55	9	67	1	92	1	76	9	106	5	93	7	3
Tefluthrin	A	177>127	14	84	9	82	10	74	6	85	11	82	7	91	10	100	4	81	7	96	9	94	9	5
Terbacil	A	161>88	16	97	11	76	9	68	4	84	15	87	6	83	11	98	2	79	10	90	4	83	9	4
Terbufos	B	231>175	10	111	5	89	9	82	10	73	16	77	27	70	30	115	10	116	7	112	7	79	15	4
Terbutryn	B	241>185	4	111	4	85	9	93	3	88	9	78	3	80	3	92	9	93	12	107	1	82	5	5
Tetrachlorvinphos	A	329>109	18	88	9	82	8	80	11	93	13	86	8	90	9	96	1	87	10	101	4	97	6	5
Tetraconazole	B	336>218	12	102	9	80	11	76	19	89	7	83	8	79	5	93	10	92	8	97	5	85	4	5
Tetradifon	A	354>159	8	91	23	91	8	82	9	94	18	86	12	100	4	125	15	91	7	100	13	97	12	3
Thenylchlor	B	288>141	10	106	10	92	11	90	8	90	8	82	6	82	5	93	11	93	11	107	4	88	3	5

Table 1. (continued)

Pesticide	Group <sup>a</sup>	MRM <sup>b</sup> (m/z)	Collision energy (V)	Dumping			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency <sup>c</sup>					
				0.1 µg/g			0.02 µg/g			0.1 µg/g			0.02 µg/g			0.1 µg/g				0.02 µg/g				
				Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD	Mean	RSD		
Thiabendazole	B	201>174	10	100	3	74	13	65	12	69	16	83	11	55	4	37	3	42	26	80	11	54	4	1
Thiazopyr	B	327>277	24	126	6	91	5	80	16	86	16	77	21	91	8	95	16	101	14	129	10	90	10	2
Thifluzamide	B	194>125	18	106	7	91	10	81	11	88	11	82	9	82	5	85	9	93	9	104	7	85	3	5
Thiobencarb	B	100>72	4	117	2	89	8	79	2	85	9	80	6	80	6	92	11	94	10	103	7	81	6	5
Tolclofos-methyl	B	265>250	12	104	3	84	7	83	7	88	8	84	3	83	5	89	11	95	10	110	3	88	3	5
Tralometrin*	B	253>93	14	85	7	69	12	73	13	74	6	78	19	85	5	70	14	68	7	108	9	95	7	3
Triadimefon	B	208>181	6	112	5	86	7	99	7	86	8	83	2	79	2	91	10	93	10	100	3	83	3	5
Triadimenol	B	168>70	8	98	11	85	16	78	4	85	12	85	14	77	9	77	18	84	12	94	3	79	7	5
Tri-allate	B	268>184	16	95	3	74	9	77	7	72	11	72	5	73	8	85	10	84	8	96	8	77	2	5
Triazophos	B	161>134	6	111	11	92	9	90	5	89	8	86	2	83	6	91	15	93	8	104	3	81	3	5
Tribuphos	B	202>147	4	99	9	82	6	85	4	72	10	75	6	70	0	88	2	86	9	95	4	74	6	5
Trifloxystrobin*	B	190>130	6	120	8	95	9	82	20	98	13	89	17	89	5	81	16	98	11	112	7	84	7	5
Triflumizole*	B	206>179	12	96	9	86	14	84	9	87	8	90	4	94	6	94	5	93	11	102	3	86	1	5
Trifluralin	B	306>264	6	110	4	90	8	93	3	83	10	90	6	79	6	96	11	99	9	107	5	84	3	5
Uniconazole P	B	234>165	6	103	7	85	11	85	4	85	13	71	4	74	6	87	15	84	13	97	3	81	3	5
Vinclozolin	B	285>212	8	102	15	84	2	80	21	93	10	90	5	83	11	102	8	98	3	110	12	86	5	4
XMC	B	122>107	8	101	6	80	8	90	2	80	10	78	2	73	6	90	10	88	11	103	6	80	1	5
Xyltcarb	B	122>107	10	102	6	80	9	88	5	81	9	73	6	70	3	91	8	88	11	102	3	79	2	5

<sup>a</sup>Group=Standard solution group

<sup>b</sup>MRM=Precursor>product ion (m/z)

<sup>c</sup>Frequency=The number of processed foods with acceptable recovery (70-120%) and RSD (0-20%) at both concentrations

\*\*=The pesticide which did not monitored in GC/MS<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>NC=Not calculated because of matrix interference

L=No data

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

○ 岡山えり子 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が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: 和光純薬工業製, 林純薬工業製, 関東化学製, 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°C (1min) → 20°C /min → 140°C → 4°C /min → 200°C → 8°C /min → 300°C (5min), 注入口温度 ; 230°C, 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<sup>TM</sup> 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。

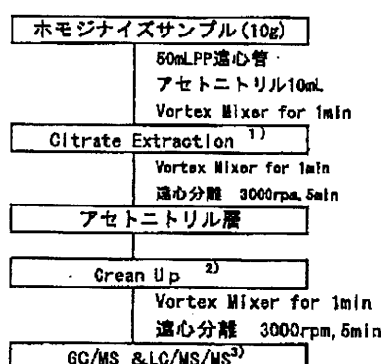


図-1 操作フロー

<sup>1)</sup> 55227-Uを使用

<sup>2)</sup> 油の多い食品は55229-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LCMS/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丼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丼が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

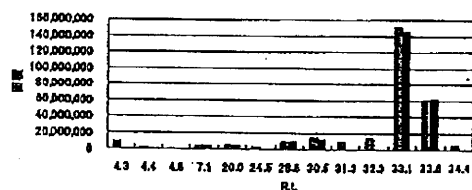
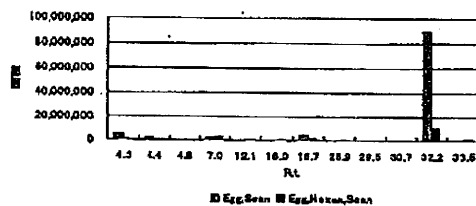
回収率の範囲	乳酸飲料	野菜ジュース	卵丼	リゾット	ギョウザ
50%以下	36	16	14	16	14
60~70%	34	18	3	2	6
70~120%	132	155	187	182	176
120~150%	2	7		3	6
>150%		8		1	2

### 3.3 脂肪分除去方法の検討

ギョウザや卵丼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、卵井、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、卵井においても、32分近辺で、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、卵井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

数は卵井が 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	卵井	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。

表3 GC/MS-分析による回収試験結果

No.	成分名	EWI-CarbPSA						C18LPSA							
		清涼飲料水		野菜ジュース		卵黄		卵白		C18LPSA-enry		70:30水和物分配		40:60水和物	
		回収率	Cv.	回収率	Cv.	回収率	Cv.	回収率	Cv.	回収率	Cv.	回収率	Cv.	回収率	Cv.
1	a-BHC	94.3	8.1	87.3	0.6	87.3	5.4	106.7	5.9	93.7	2.3	70.5	7.2	79.3	5.0
2	b-BHC	94.1	4.7	83.6	4.0	98.7	7.1	99.8	8.7	90.1	6.4	84.0	3.7	87.2	2.4
3	d-BHC	98.9	3.9	89.2	8.5	77.6	3.2	106.6	12.1	118.6	10.9	90.9	2.7	76.7	5.1
4	γ-BHC	89.6	2.2	90.7	6.1	100.0	14.8	98.6	6.8	102.0	2.7	71.3	9.5	80.2	1.8
5	EPTC	95.4	10.6	83.4	13.1	90.1	14.1	84.6	12.9	0.0	—	49.3	11.9	59.0	21.6
6	α-エンドスルファン	98.2	1.6	96.8	3.9	97.1	7.1	92.0	3.8	97.5	11.1	81.8	6.1	84.4	2.0
7	β-エンドスルファン	94.7	7.7	116.6	6.0	98.9	6.2	97.0	12.9	123.1	34.9	90.9	8.6	94.9	5.9
8	p,p'-DDD	82.6	6.8	86.7	1.2	92.8	2.0	92.7	3.2	84.4	4.8	59.2	8.5	71.7	0.4
9	p,p'-DDE	84.9	6.7	93.4	2.0	84.2	0.7	84.9	1.7	79.3	3.0	23.0	0.6	55.2	1.0
10	TCMTB	0.0	—	153.3	7.2	0.0	—	46.1	37.9	19.5	98.4	39.4	43.8	82.7	7.2
11	α-エンドスルファン	83.3	7.6	84.6	10.1	84.3	17.9	87.6	4.3	95.9	1.7	64.2	11.8	82.9	8.1
12	β-エンドスルファン	78.6	6.9	89.2	8.0	88.1	16.8	113.7	21.2	93.3	11.6	85.3	12.1	79.7	3.1
13	アクリナトリン	77.8	14.8	96.0	1.8	83.6	17.1	112.4	2.1	86.2	6.8	83.8	7.0	82.2	16.5
14	アジノホスメチル	0.0	—	102.0	66.9	90.6	13.9	112.0	10.2	78.4	26.2	90.8	18.7	83.9	6.6
15	α-セトロール	84.8	8.4	93.7	8.5	108.3	9.0	96.8	2.6	120.2	5.4	78.6	8.0	82.9	6.1
16	アトラジン	87.1	4.6	87.4	2.4	90.2	4.0	96.3	4.2	88.0	4.6	87.9	8.0	86.6	3.7
17	アミノホス	95.9	10.6	83.2	3.6	95.3	3.1	98.9	11.6	84.3	16.0	98.2	8.6	83.0	2.7
18	アラクロール	88.4	8.4	95.1	4.7	94.8	2.6	99.9	9.0	104.7	13.2	63.9	9.5	83.6	6.7
19	イサリホス	93.1	6.6	103.4	8.7	93.7	6.0	91.5	4.8	92.4	9.3	82.8	8.7	87.3	11.1
20	イソキサチオン	53.4	32.6	69.8	20.4	87.1	9.0	108.8	8.1	81.2	37.9	74.6	46.9	98.2	14.2
21	イソフェンホス	87.8	8.9	95.8	0.4	95.4	1.0	94.9	4.8	88.8	7.3	82.3	12.6	85.2	0.9
22	イソフェンホスオクソン	25.8	110.1	0.0	—	96.1	4.9	103.6	8.3	108.3	39.6	91.1	34.5	90.9	2.7
23	イソプロチオラン	87.7	3.3	88.4	8.5	100.1	2.1	104.9	10.0	106.6	6.8	83.9	8.9	83.8	3.8
24	イプロジオン	83.9	7.0	98.1	8.2	61.9	16.5	105.7	18.6	82.9	9.5	82.1	4.3	87.6	7.4
25	イプロベンホス	98.2	7.6	129.3	23.3	97.1	2.6	101.8	8.1	93.0	21.7	85.6	8.9	84.8	2.6
26	エチオソール	111.8	12.8	136.3	27.3	94.8	0.9	98.5	11.3	79.1	7.4	88.7	7.8	86.0	3.4
27	エスプロカルブ	90.3	6.0	82.3	3.9	97.7	8.5	97.9	4.1	95.4	8.4	51.9	8.8	77.9	4.0
28	エタフルラリン	81.6	14.6	83.3	10.8	103.0	2.9	84.2	3.5	88.6	5.6	60.3	10.3	76.3	10.1
29	エチオン	85.9	2.0	83.8	1.4	95.0	6.3	91.8	6.9	90.7	18.7	64.1	14.8	72.4	1.3
30	エチフェンホス	100.2	8.1	85.1	14.6	94.7	10.7	102.9	10.7	76.0	25.2	87.8	17.6	89.9	0.7
31	エトキサゾール	70.1	7.8	74.0	8.5	99.6	2.3	84.0	13.8	95.6	6.9	68.6	5.0	67.4	17.6
32	エトフェンプロックス	67.6	7.4	58.3	6.3	82.3	3.1	98.2	10.3	85.3	7.4	46.8	8.5	66.2	4.1
33	エトフェメート	101.5	8.6	96.7	6.8	84.4	10.4	99.8	6.7	97.6	1.8	83.8	1.8	86.6	3.9
34	エトプロホス	89.7	23.7	151.5	13.1	88.5	5.5	100.4	5.1	138.3	13.7	83.1	4.4	80.9	1.4
35	エトリムホス	78.7	7.3	78.9	6.8	99.4	3.3	100.3	9.2	87.2	8.6	63.7	2.4	78.3	8.4
36	オキサジアゾール	89.7	9.0	80.2	9.9	85.8	14.0	98.5	7.9	92.3	2.6	67.1	5.4	79.4	2.3
37	オキシプロフェン	74.7	16.3	72.6	10.1	88.0	8.8	98.4	6.0	88.0	10.1	75.9	7.8	85.3	0.6
38	カズサホス	93.0	8.4	103.0	1.3	97.9	12.4	118.4	8.9	104.4	6.6	84.9	4.2	74.5	18.3
39	カファンストロール	0.0	—	64.5	102.2	0.0	—	185.4	33.1	90.0	21.0	99.7	30.7	62.4	46.4
40	カルフェントラソルエチル	82.9	7.6	82.8	4.8	104.6	5.0	101.6	5.5	82.3	12.7	89.8	3.6	93.5	4.9
41	カルボキシシ	118.0	11.6	166.9	4.4	86.8	4.7	110.3	7.2	86.2	4.8	88.7	11.6	78.3	10.5
42	キナルホス	86.0	8.1	68.7	8.7	94.3	3.4	91.0	2.0	89.7	8.2	77.9	18.5	84.1	3.9
43	キノキシフェン	85.1	14.6	48.2	7.0	88.2	2.9	86.9	6.9	77.1	4.5	46.8	1.9	67.3	1.4
44	クレソキシメチル	83.8	6.3	85.3	4.0	97.4	2.0	98.6	8.6	87.3	6.8	80.4	4.9	89.3	3.0
45	クロタルジメチル	91.4	4.2	91.8	6.1	97.4	6.0	95.1	4.5	99.7	4.1	67.8	5.6	81.0	3.4
46	クロマソリン	106.2	4.6	98.3	12.8	0.0	—	0.0	—	115.5	7.3	77.9	10.1	85.2	0.9
47	クロルピリホスメチル	64.4	6.8	74.1	4.8	95.1	6.5	96.9	5.7	83.2	7.9	68.9	6.7	82.3	3.8
48	クロルフェナピル	88.6	16.0	81.6	7.2	95.0	14.1	89.6	18.4	111.7	15.6	78.7	7.9	82.2	10.3
49	クロルフェンピルホス1	0.0	—	130.9	38.8	113.1	9.3	84.2	26.2	24.5	18.8	136.8	22.6	94.0	4.9
50	クロルフェンピルホス2	61.5	34.4	111.4	6.1	92.2	3.5	99.9	3.3	104.4	27.2	91.6	11.7	83.4	4.1
51	クロルプロファン	0.0	—	164.0	1.9	79.2	4.6	107.9	14.9	88.9	33.3	69.2	46.3	85.4	7.4
52	クロルベジレート	91.8	2.7	112.3	8.1	87.3	2.6	98.8	6.0	87.2	12.9	77.1	2.1	79.7	0.9
53	クロルピリホス	51.6	3.1	68.0	3.9	92.1	1.2	86.5	6.8	93.6	7.9	54.7	6.0	71.2	2.5
54	クロルプロファミ	91.8	18.9	76.3	4.7	99.1	5.1	101.0	3.5	107.0	8.4	78.6	9.3	88.7	4.7
55	シナジジン	63.4	7.2	0.0	—	30.2	7.0	93.1	20.4	68.0	15.2	97.6	11.9	88.8	4.3
56	シアンホス	99.4	0.7	104.4	3.9	94.2	5.1	98.7	7.5	98.2	12.5	87.3	8.7	89.5	3.8
57	ジエトフェンカルブ	68.5	35.5	96.4	17.9	100.6	2.8	102.0	3.0	89.0	87.7	102.1	17.2	82.8	4.4
58	ジクロシメット1	84.1	14.0	89.9	10.4	93.2	8.1	97.2	2.9	109.3	3.6	88.2	12.1	100.1	6.7
59	ジクロシメット2	96.4	0.9	99.6	6.7	94.3	7.4	89.6	13.8	108.2	1.6	88.6	13.7	80.1	2.7
60	ジクロフェンチオン	69.2	0.8	78.0	2.0	94.7	2.9	97.9	6.3	89.0	4.9	50.5	3.8	69.3	1.6
61	ジクロホップメチル	85.2	9.4	86.3	9.0	93.9	7.2	94.6	8.4	93.2	5.7	65.2	7.5	75.3	2.0
62	ジクロラリン	62.4	18.3	75.3	20.2	83.7	3.2	87.8	24.1	96.2	14.6	71.6	18.6	88.8	8.8
63	ジクロロベンゾフェン	66.6	16.2	79.0	3.3	85.7	2.9	97.6	5.2	92.7	4.2	40.2	12.2	68.0	5.5
64	シハロトリン1	70.2	11.4	95.2	4.4	82.6	8.9	113.6	11.7	85.0	7.8	74.5	11.4	82.1	4.0
65	シハロトリン2	58.1	26.2	73.8	18.7	88.0	8.4	64.3	22.8	94.1	12.1	72.9	22.8	91.2	8.5
66	シハロホップメチル	69.8	37.8	72.6	3.5	99.1	1.7	103.8	9.2	97.1	12.1	80.7	6.5	84.0	1.4
67	ジフェナミド	106.7	2.5	105.9	8.7	98.9	4.7	93.6	3.0	111.8	8.9	83.5	4.0	80.5	1.4
68	シフルトリン1	72.9	10.9	80.8	15.6	91.0	51.5	107.4	36.6	82.7	10.3	88.5	1.5	78.7	17.2
69	シフルトリン2	73.3	12.0	78.1	20.0	90.2	15.9	0.0	—	100.3	16.8	67.7	7.1	80.2	17.8
70	シフルトリン3	61.8	10.3	78.1	20.0	88.9	16.0	0.0	—	100.3	16.8	67.7	7.1	80.2	17.8
71	シフルトリン4	81.7	7.2	69.3	16.6	84.9	14.7	0.0	—	88.2	9.8	73.4	7.1	72.9	11.8
72	ジフルフェニカン	0.0	—	7.0	173.2	83.9	6.3	100.3	7.8	93.3	6.8	80.5	5.4	87.7	0.6
73	シプロコナソール2	0.0	—	189.3	22.4	88.6	6.8	98.9	8.0	145.4	35.2	114.2	11.3	86.5	12.7
74	シプロコナソール1	0.0	—	0.0	—	100.2	12.4	0.0	—	49.3	90.2	138.7	51.0	88.9	2.0
75	シベルメトリン4	43.5	4.3	130.1	1.7	0.0	—	0.0	—	87.2	10.0	83.6	7.4	74.1	6.8
76	シベルメトリン3	47.1	40.5	53.5	4.6	0.0	—	0.0	—	82.6	17.6	72.5	18.1	78.5	10.9
77	シベルメトリン2	50.6	26.1	118.6	12.8	0.0	—	0.0	—	107.6	3.6	70.6	1.7	73.4	6.3
78	シベルメトリン1	68.5	27.0	87.5	10.0	0.0	—	140.3	15.1	93.6	18.7	85.4	35.2	66.1	11.1
79	シマジン	68.6	1.8	103.6	12.6	88.0	2.4	98.4	6.8	112.5	6.1	108.3	16.8	89.2	5.6
80	ジメタメトリン	91.1	7.8	91.9	6.4	94.0	3.3	93.7	4.6	95.4	5.2	73.3	3.1	81.8	2.2
81	ジメチルピ	94.5	13.8	96.2	26.9	78.0	31.8	78.1	86.8	102.7	6.4	80.5	3.2	76.5	16.9
82	ジメチルピルホス	72.6	6.4	118.0	26.7	98.7	10.4	97.9	8.6	11.9	173.2	182.8	27.4	90.5	1.6
83	ジメチルピ	87.2	3.3	97.7	2.6	94.4	6.1	99.7	6.7	107.7	7.7	74.7	0.8	81.9	0.2
84	ジメトエート	0.0	—	49.8	2.6	73.6	5.1	78.0	19.5	497.8	22.9	78.4</			



No.	成分名	BNI-CarbPSA						G184PSA							
		清涼飲料水		野菜ジュース		卵黄		卵白		G184PSA-Cov		卵黄			
		回収率	Cv	回収率	Cv	回収率	Cv	回収率	Cv	回収率	Cv	回収率	Cv		
103	テロブトリン	84.6	6.6	88.9	6.1	86.0	5.2	88.7	7.2	94.4	6.9	72.9	3.9	80.8	4.4
104	テロブホス	99.6	10.9	89.9	4.9	81.6	4.9	94.7	3.8	64.3	6.9	63.4	6.9	76.8	6.8
105	トリアシメノール1	46.7	99.9	6.0		95.2	5.7	99.2	3.0	69.6	126.2	98.2	28.9	38.4	0.3
106	トリアシメノール2	76.6	87.4	31.8	87.1	96.3	13.3	102.0	8.0	41.8	89.9	198.9	12.9	87.9	3.2
107	トリアソホス	93.0	7.4	84.9	16.3	96.8	3.1	99.4	3.1	71.9	8.6	76.3	8.8	96.4	3.0
108	トリアレート	86.4	6.0	87.0	4.3	86.7	6.6	98.4	6.0	99.0	4.2	33.9	4.0	84.7	3.5
109	トリブホス (DEF)	101.6	12.9	104.6	2.3	87.7	4.0	86.6	6.1	82.1	13.3	35.2	6.4	71.6	5.6
110	トリフルラリン	87.3	4.3	90.4	6.9	97.0	4.3	83.6	1.7	83.6	4.9	61.4	1.0	78.0	2.7
111	トリフロキシストロピン	89.7	4.9	78.6	9.6	98.0	6.3	87.4	1.9	89.3	13.3	86.3	3.3	90.6	1.0
112	トルクルホスメチル	80.6	8.7	78.0	2.3	82.1	3.1	87.6	4.6	87.3	4.7	70.6	2.0	79.8	3.7
113	トルフェンピラド	89.2	4.4	64.9	16.4	0.0		0.0		0.0		61.6	12.7	96.6	5.2
114	ナプロバキド	79.4	9.7	80.6	1.1	100.3	1.1	96.9	4.6	106.2	9.7	97.4	2.9	93.6	8.3
115	ニトケルイソプロピル	66.9	7.1	74.7	4.3	111.4	6.6	66.3	4.9	95.4	10.9	86.6	14.2	76.6	4.8
116	バクロブトラゾール	78.2	17.1	112.6	26.8	98.3	2.3	101.8	6.0	34.9	173.2	110.9	16.0	90.6	2.1
117	パラチオン	86.0	6.7	72.0	11.4	97.6	6.4	93.8	1.2	88.2	14.0	78.8	3.3	86.7	1.6
118	ハロフェンプロックス	60.4	14.0	84.6	6.9	81.6	4.7	80.4	4.8	80.9	11.2	36.3	7.8	66.1	0.9
119	ピコリチアフェン	0.0		7.9	173.2	87.8	0.7	100.8	0.9	89.6	11.7	71.1	6.2	83.3	3.8
120	ピチルタノール1	0.0		106.7	87.3	109.9	2.6	98.2	6.0	81.4	16.0	87.1	18.9	81.0	2.0
121	ピチルタノール2	0.0		81.4	64.1	79.2	10.0	36.1	26.6	69.9	24.6	68.6	26.6	181.9	93.6
122	ピフェノックス	81.6	22.9	91.2	21.6	76.1	14.4	106.4	21.6	81.4	10.8	87.7	14.2	88.7	3.4
123	ピフェントリン	74.6	7.6	76.3	1.1	90.7	3.2	93.3	0.1	83.4	6.6	83.6	2.9	87.3	0.6
124	ピベロホス	110.6	16.1	78.4	8.0	102.8	3.4	96.9	8.3	81.6	18.7	76.0	7.6	82.3	1.2
126	ピラソホス	6.9	173.2	36.0	26.7	98.1	6.6	94.6	10.9	83.7	9.6	89.0	13.1	84.3	13.2
126	ピラルフェンチオン	67.6	8.2	80.6	2.8	101.9	1.2	111.8	6.9	98.3	4.6	81.3	6.2	89.8	6.4
127	ピリダフェンチオン	111.1	11.6	121.2	14.0	87.6	6.6	95.3	9.8	82.1	26.4	90.4	9.1	94.6	1.9
128	ピリダベン	67.4	14.3	89.4	6.8	81.3	6.3	91.4	8.9	79.0	8.1	60.6	14.1	74.9	2.0
129	ピリフェノックス E	103.9	34.1	189.9	16.6	93.1	2.8	89.9	2.7	136.4	77.6	103.8	3.6	81.3	0.3
130	ピリフェノックス Z	97.8	16.6	160.0	11.9	93.3	1.1	88.8	6.9	88.4	26.1	78.1	11.7	78.9	1.9
131	ピリフチカルブ	83.6	11.4	87.3	0.4	99.6	2.6	92.7	6.6	83.8	8.3	80.3	3.1	71.6	6.0
132	ピリロキシフェン	67.7	16.2	72.0	4.9	84.7	3.0	93.1	6.0	86.6	8.6	64.0	4.7	77.7	4.0
133	ピリミノバクメチル(B)	79.7	7.6	80.3	2.8	95.9	0.4	108.0	7.6	89.0	7.9	84.8	4.6	94.0	1.6
134	ピリミノバクメチル(C)	89.0	6.0	81.9	0.7	101.4	1.4	101.6	7.7	96.6	6.0	82.0	6.8	93.2	2.6
135	ピリミホスメチル	86.0	6.8	79.1	3.0	84.8	6.9	94.6	4.9	96.6	8.5	74.1	2.6	80.2	4.1
136	ピリメタニル	48.8	12.2	69.3	10.2	90.6	3.7	94.0	4.6	91.3	11.8	84.8	18.3	80.9	4.4
137	ピロキロン	122.6	11.2	0.0		92.2	3.9	93.6	7.8	67.6	24.0	84.9	38.3	80.4	6.7
138	フィロニル	89.3	6.9	84.6	0.3	100.8	0.7	100.6	6.4	100.6	11.8	90.6	2.9	83.4	1.6
139	フェナリモル	44.6	61.6	153.9	6.9	82.9	3.9	105.0	10.7	88.9	11.2	78.3	2.7	84.1	8.4
140	フェニトチオン	83.4	7.9	80.0	7.0	94.4	7.2	100.4	7.8	99.1	12.6	91.0	11.2	90.8	6.6
141	フェノキサニル	94.0	11.6	83.6	12.3	86.8	19.2	118.4	16.7	95.1	6.6	82.8	3.6	88.9	4.6
142	フェノチオカルブ	104.4	17.7	133.9	7.8	88.9	6.0	85.6	10.0	101.2	22.0	49.6	17.6	95.0	18.6
143	フェノトリニル	76.9	9.6	66.7	14.0	0.0		87.2	6.3	90.2	4.0	38.9	4.8	40.4	6.3
144	フェノトリニル2	80.2	6.7	81.7	6.4	90.4	6.6	95.4	3.1	81.7	11.4	40.1	11.3	73.0	4.1
145	フェンアミドン	83.9	1.4	77.9	9.9	100.7	3.1	104.4	12.6	92.6	11.9	82.9	3.2	92.0	1.7
146	フェンアルホチオン	60.7	24.3	86.6	40.3	104.6	12.6	102.7	3.4	98.3	18.6	98.4	24.0	92.7	7.4
147	フェンチオン	89.8	4.0	83.0	2.8	96.9	0.9	86.1	5.6	88.6	6.4	74.8	3.8	83.6	2.8
148	フェントレート	84.2	1.8	92.7	4.6	82.3	1.9	94.8	4.9	90.6	7.1	89.3	6.1	88.3	1.4
149	フェンバレート1	92.6	12.0	88.6	16.9	88.1	39.6	73.0	89.3	84.6	16.7	86.0	31.0	82.6	10.1
160	フェンバレート2	68.3	23.0	70.9	20.0	114.1	28.9	107.1	8.1	82.3	2.8	66.1	3.2	86.4	6.4
161	フェンプロバトリン	76.9	8.8	81.2	1.3	94.0	6.9	103.9	14.7	88.9	6.0	69.9	6.7	85.0	1.6
162	フェンプロモルブ	87.9	2.1	86.4	7.6	83.6	4.6	82.1	5.7	89.8	4.3	0.0		64.6	1.9
163	フサライド	28.3	10.8	38.6	11.0	96.9	8.4	97.6	7.6	96.4	6.1	66.7	18.1	82.1	3.0
164	フタケロール	88.7	10.1	81.9	6.1	86.2	2.3	98.1	9.6	101.4	17.1	61.0	4.3	80.6	2.2
165	フタキホス	88.3	6.4	73.6	2.4	87.6	1.7	99.0	0.6	85.8	6.2	79.6	6.1	86.3	2.6
166	フチレート	89.9	12.2	86.3	7.8	77.1	14.8	76.9	13.0	100.6	0.6	34.3	16.3	96.4	4.9
167	フチリメート	83.6	6.4	82.8	7.8	86.0	2.1	86.2	6.2	94.2	12.6	78.9	2.2	84.1	1.0
168	フクロフェジン	82.4	3.6	96.6	9.0	89.0	8.1	87.9	3.2	100.4	10.6	60.2	4.4	80.0	1.8
169	フラムフロップメチル	96.8	3.3	89.9	8.8	98.6	2.3	82.1	1.6	88.3	8.1	83.9	2.1	87.7	2.8
160	フルアケルピリム	93.2	6.1	82.7	7.9	97.6	1.6	91.9	6.2	79.9	9.2	89.4	12.9	89.3	4.7
161	フルキソコナゾール	89.6	7.4	71.2	2.0	96.7	8.2	106.1	7.4	92.8	6.6	83.2	2.8	89.6	7.7
162	フルジチオキソニル	0.0		86.3	21.3	93.6	6.9	101.8	9.7	83.6	12.8	68.8	64.0	109.0	1.7
163	フルシトリネート1	49.9	16.7	87.4	3.6	90.2	18.1	119.0	11.6	86.2	9.6	90.9	17.6	92.0	3.2
164	フルシトリネート2	44.8	17.0	49.9	18.4	101.7	6.3	101.6	13.6	86.7	22.6	87.8	6.2	84.6	4.2
165	フルシラゾール	43.3	27.3	134.4	24.6	99.9	1.4	100.7	4.6	129.8	26.8	86.9	20.1	94.4	1.0
166	フルトラニル	81.2	21.0	106.6	4.3	96.9	2.0	97.6	3.2	93.2	11.6	84.7	11.2	89.6	2.4
167	フルバリネート1	46.9	16.9	92.3	12.7	0.0		134.6	14.6	89.0	6.6	83.4	11.4	74.0	22.7
168	フルバリネート2	47.7	16.7	73.4	13.1	0.0		60.8	28.7	88.9	8.4	144.3	6.8	80.7	20.4
169	フルモキササジン	100.8	13.1	84.8	11.2	86.1	8.7	103.2	16.8	89.6	10.3	86.0	8.2	86.6	9.6
170	フルニコラックベンゼン	77.1	26.9	83.6	14.0	97.6	16.7	103.9	8.6	88.7	10.6	78.9	10.3	87.2	8.0
171	フルドリン	0.0		36.3	103.7	96.6	10.1	103.0	18.9	68.6	42.6	120.6	6.9	106.2	2.0
172	プレチラクロール	33.0	6.9	72.0	6.7	89.6	3.1	84.9	6.0	80.0	7.4	8.8	173.2	61.3	0.4
173	プロシメジン	82.1	2.6	101.2	2.4	103.7	2.2	102.3	3.7	101.1	6.6	60.7	6.1	83.2	3.6
174	プロチオホス	62.6	13.6	60.9	6.6	91.0	1.1	88.0	3.9	77.1	4.8	30.7	7.0	83.6	1.1
175	プロバクロール	81.0	10.7	96.6	1.0	92.6	6.6	99.0	4.7	118.4	6.6	82.9	9.3	90.9	6.7
176	プロバジン	86.7	1.8	160.6	7.6	96.3	6.4	91.8	4.6	102.0	11.6	83.2	6.1	83.1	6.6
177	プロバニル	86.0	28.6	91.1	7.7	88.2	6.2	109.6	4.6	164.4	10.4	66.1	8.4	83.7	6.3
178	プロビザミド	89.0	3.4	96.4	2.8	96.0	7.8	88.6	9.1	99.9	6.7	86.3	3.9	86.3	2.6
179	プロフェノホス	90.4	8.6	86.9	3.8	82.0	10.7	101.6	13.4	72.2	24.3	66.2	22.6	81.8	4.4
180	プロメトリン	88.7	2.1	83.8	3.9	96.7	4.0	98.6	7.8	96.3	4.6	76.6	8.7	79.8	4.6
181	プロモブチド	89.6	13.7	98.3	7.9	101.0	8.4	90.2	3.7	93.6	7.4	87.2	6.4	87.4	12.4
182	プロモプロピレート	100.0	6.2	99.9	6.3	92.8	2.6	92.6	8.6	77.6	13.8	68.4	6.8	81.2	1.7
183	プロモホスメチル	66.6	2.7	70.9	7.6	90.6	6.2	91.2	3.8	89.7	8.6	68.7	4.2	73.3	2.4
184	ベキサコナゾール	0.0		88.1	69.7	86.0	3.2	99.8	14.8	101.6	23.3	122.0	86.7	82.3	6.7
185	ベナラキシル	80.4	2.7	89.7	8.3	101.9	3.3	93.9	6.7	94.6	9.8	81.1	3.8	87.9	2.0
186	ベノキサニル	100.6	6.6	97.0	3.6	93.2	6.6	98.4	3.0	10					

表4 LG/MS/MS-斉分析による添加回収試験結果

No.	農薬名	GT&PSA					
		卵芥		リョウ		キヨウ	
		回収率	Cv.	回収率	Cv.	回収率	Cv.
1	EPH	89.9	6.4	86.6	10.0	75.6	3.3
2	アジムスルフロ	49.3	4.3	62.3	3.7	61.7	8.1
3	アセタミプリド	78.6	26.1	84.9	23.6	62.9	9.1
4	アゾキシストロピン	66.2	4.3	89.3	8.3	85.5	3.6
5	アルジカルブ	83.5	37.1	93.8	44.9	53.9	8.1
6	イソキサチオン	86.2	4.4	90.2	8.7	72.6	3.6
7	イソプロカルブ	85.7	15.0	96.4	25.1	60.4	10.5
8	イソプロチオラン	80.8	7.4	100.7	16.0	80.3	6.9
9	イナベンフィド	88.7	2.9	76.1	5.0	74.2	9.2
10	イマザリル	70.3	6.9	76.1	7.6	65.1	2.7
11	イマズスルフロ	51.0	6.2	43.7	3.7	50.2	12.3
12	イミダクロプリド	76.3	27.1	94.3	33.5	73.6	11.3
13	イミベニコナゾール	87.1	4.3	84.9	7.9	75.1	4.0
14	インダノファン	93.3	3.6	83.0	3.0	71.8	12.1
15	エトキシキン	93.8	10.0	95.3	12.6	58.5	6.4
16	エトベンザニド	89.4	8.5	84.1	3.9	74.5	3.9
17	オキサジキシル	74.6	8.3	104.6	42.8	64.3	10.1
18	オキサジクロメホン	82.2	4.3	87.9	4.6	81.8	3.3
19	カルバリル	85.5	9.9	98.2	31.9	62.1	9.1
20	カルベンダジム	85.1	29.2	74.0	24.6	61.9	1.3
21	チオファンートメチル	84.5	6.6	95.1	13.9	83.9	6.7
22	ベノミル	28.8	8.3	32.1	3.7	14.1	17.9
23	キサロホップエチル	93.8	7.0	86.9	7.8	75.1	1.6
24	キノメチオホート	5.9	0.2	18.9	5.6	2.8	3.7
25	クロルスルフロ	40.7	6.1	49.1	5.3	39.7	7.0
26	ジエトフェンカルブ	84.4	7.4	95.2	19.0	67.7	6.2
27	シクロスルファミロン	60.1	4.4	63.0	6.6	68.7	6.0
28	ジクロルボス	80.7	17.0	96.2	22.5	67.6	4.9
29	ジフェニコナゾール	85.6	5.5	82.7	5.7	81.0	4.4
30	ジフルベズロン	79.0	3.6	93.4	12.8	76.3	0.6
31	シプロジニル	79.5	6.4	83.4	11.2	65.3	4.1
32	ジメトエート	82.3	31.7	100.6	38.6	55.6	8.8
33	スピノシンA	51.5	6.2	51.3	4.0	44.5	12.5
34	スピノシンD	46.1	9.4	55.0	2.6	41.3	14.3
35	セトキシジム	46.4	4.0	66.2	1.4	46.9	11.1
36	ダイムロン	84.2	6.0	95.5	14.7	76.1	4.6
37	チアベンダゾール	82.1	19.1	70.6	17.1	66.7	3.8
38	チオジカルブ	63.6	1.3	73.7	14.5	69.3	8.2
39	チアメトキサム	67.9	31.6	96.4	20.8	65.1	7.1
40	テトラコナゾール	93.1	6.7	92.9	10.2	84.4	3.9
41	テブコナゾール	86.7	7.8	86.3	11.1	79.9	1.7
42	テブフェノジド	77.1	6.4	122.6	18.9	0.0	0.0
43	テブフェンピラド	87.9	7.1	82.6	5.6	73.3	4.1
44	トリアジメホン	80.6	9.5	95.9	14.1	80.3	2.9
45	トリクロルホン	57.9	25.8	64.3	18.8	49.6	2.9
46	トリシクラゾール	82.1	21.3	75.7	19.0	66.8	4.3
47	トリフルミゾール	101.1	6.1	79.9	10.3	69.3	6.7
48	トリフルミゾールメタボライト	77.1	4.4	82.0	7.3	72.1	6.7
49	ニテンピラム	78.7	35.6	72.1	21.5	43.7	8.6
50	バミダチオン	75.1	23.6	86.7	24.4	63.2	9.6
51	ハロスルフロエチル	64.9	6.0	76.7	9.0	71.1	8.9
52	ピメトロジン	60.8	11.0	49.3	17.5	29.3	2.5
53	ピラクロホス	82.7	3.1	84.6	3.1	72.2	6.4
54	ピラソルフロエチル	60.9	4.9	78.7	8.5	65.7	7.7
55	ピリダフェンチオン	90.7	7.6	95.0	14.6	81.5	1.5
56	ピリプチカルブ	85.2	6.5	88.1	7.9	74.0	2.5
57	ピリミカルブ	84.9	11.9	91.9	16.9	66.9	5.6
58	ピリミジフェン	68.0	3.4	68.7	0.7	59.2	9.6
59	フェンブカルブ	63.7	10.7	84.9	25.1	36.7	15.9
60	フェリムゾン	79.3	8.1	85.5	12.8	76.6	1.7
61	フェンピロキシメート	77.3	4.9	77.3	3.9	72.5	5.3
62	フェンヘキサミド	41.7	5.0	63.7	4.0	49.3	6.7
63	フルフェノクスロン	89.5	6.2	91.3	8.6	77.7	2.9
64	プロクロラズ	69.6	3.8	81.5	18.2	81.4	7.1
65	プロバモカルブ	0.0	0.0	44.7	16.1	6.1	0.0
66	プロピコナゾール	81.1	3.7	82.9	3.5	72.7	6.8
67	プロベナゾール	0.0	0.0	30.6	17.2	16.9	2.1
68	プロボキスル	73.5	12.5	107.0	38.7	62.7	7.4
69	ヘキサコナゾール	80.6	4.5	80.0	5.3	69.1	9.3
70	ヘキシチアソクス	87.2	8.1	86.1	7.0	65.9	3.6
71	ベンシクロン	85.7	5.7	89.3	7.3	76.1	5.1
72	ベンシスルフロメチル	36.9	1.9	53.3	3.7	47.1	7.3
73	ベンダイオカルブ	0.0	0.0	120.1	69.9	0.0	0.0
74	ボスカリド	88.7	4.7	83.9	8.0	76.1	8.6
75	ボスタアゼート	73.3	5.9	100.4	29.1	70.7	11.7
76	メソミル	76.3	24.5	47.4	10.2	74.5	3.2
77	メタベンズチアズロン	81.1	8.7	84.7	11.8	69.7	5.7
78	メタラキシル	84.9	13.4	87.4	27.2	81.6	10.6
79	メチオカルブ	79.1	7.2	100.9	22.7	62.5	7.2
80	メチダチオン	92.8	7.0	81.7	38.4	59.7	15.2
81	メトスルフロエチル	36.8	3.4	51.7	8.0	42.9	6.6
82	メトラクロール	90.1	10.9	93.5	17.0	76.2	1.2
83	モリネート	80.3	10.4	81.3	16.8	66.7	3.3
84	リニューロン	68.3	5.9	93.6	13.3	70.7	1.9
85	ペンフラカルブ	46.9	3.2	63.1	5.9	50.5	3.3

平行試験数: n=3, 添加濃度: 0.05mg/kg

## 加工食品中の残留農薬分析法の検討

小林ゆかり, 土田由里子, 岩崎奈津美, 丹治敏英

## Determination of Residual Pesticides in Processed Foods

Yukari Kobayashi, Yuriko Tsuchida, Natsumi Iwasaki and Toshihide Tanji

Keywords: 加工食品, 有機リン系農薬, カルバメート系農薬, GC/MS, LC/MS/MS

## 1 はじめに

2008年1月に発生した中国産冷凍ギョウザによる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関心が高まったことから, 新潟県においても加工食品中の残留農薬の調査を行うこととなった。

加工食品中の残留農薬の試験法については, 有機リン系農薬を対象に, 試料を無水硫酸ナトリウムで脱水しながら酢酸エチルで抽出して測定する方法が, 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課から示された<sup>1)</sup>。しかし, この方法では, 精製操作を行わないため分析機器が汚れやすく, 多くの試料を安定して測定するには問題があった。また, 大垣<sup>2)</sup>がゲル浸透クロマトグラフ (GPC) による精製方法で良好な結果を得ているが, この方法は大量の溶媒が必要となる短所がある。

本研究では, 有機リン系農薬42種及びカルバメート系農薬7種を対象に, 簡便な精製操作によって加工食品中の残留農薬を分析する方法を検討した。

## 2 試験方法

## 2.1 試料

市販の冷凍ギョウザ及びピレトルトカレーを用いた。

## 2.2 試薬等

農薬標準品: 和光純薬工業(株), 林純薬工業(株), 関東化学(株), Dr. Ehrenstorfer GmbH及びRiedel-de Haën製の残留農薬試験用標準品を用いた。

有機溶媒等: アセトン, 酢酸エチル及びメタノールは関東化学(株)製, ヘキサンは和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用, その他は試薬特級を用いた。

ミニカラム: VARIAN製 MEGA BOND ELUT C18 (1000mg) (以下, C18) 及びVARIAN製 BOND ELUT PSA (500mg) (以下, PSA) を用いた。

0.2 µmフィルター: Waters製Acrodisc GIPを用いた。

## 2.3 装置及び測定条件

## 2.3.1 GC/MS

装置: (株)島津製作所製 GCMS-QP5050A

カラム: Agilent Technologies製 DB-5MS (0.25mm

i. d. × 30m, 膜厚0.25 µm)

プレカラム: ヒューズドシリカチューブ (2m)

カラム温度: 50°C (1min) → 25°C/min → 125°C (0min) → 10°C/min → 300°C (8.5min)

注入口温度: 250°C

インターフェース温度: 280°C

キャリアガス: 高純度ヘリウム, 1.6 mL/min

注入量: 2 µL (スプリットレス)

イオン化法: EI

測定モード: SIM

## 2.3.2 LC/MS/MS

装置: Waters製 Micromass Quattro Premier XE 及びAcquity UPLC system

カラム: Waters製 XTerra MS C18 (3.5 µm, 2.1 × 150mm)

カラム温度: 40°C

注入量: 5 µL

移動相: (A) 5mmol/L酢酸アンモニウム溶液, (B) メタノール, グラジエント条件: (B) 5% (0min) → 90% (15min) → 90% (25min), 流速: 0.2 mL/min

イオン化法: ESI (ポジティブ)

測定モード: MRM

キャピラリー電圧: 1kV

イオン源温度: 120°C

## 2.4 試験溶液調製法

試験溶液調製法を図1から3に示した。A法 (図1) は, 厚生労働省の方法<sup>1)</sup>をもとに, アセトニトリル/ヘキサン分配による脱脂操作及びミニカラムによる精製操作を加えたものである。ミニカラムの選択にあたっては, 厚生労働省の通知試験法<sup>3)</sup>及び吉岡らの方法<sup>4)</sup>を参考とし, 脂質等を除去するためにC18を, 色素や脂肪酸等を除去するためにPSAを用いた。B法 (図2) は, A法における抽出からアセトニトリル/ヘキサン分配までの操作の短縮を試みたものである。C法 (図3) は, B法での検討結果から, 精製条件の一部変更を行ったものである。

## 2.5 添加回収試験

試料中0.1 µg/gとなるよう農薬混合標準液を添加し, 2.4試験溶液調製法に示した方法で, n=3の併行試験を行った。

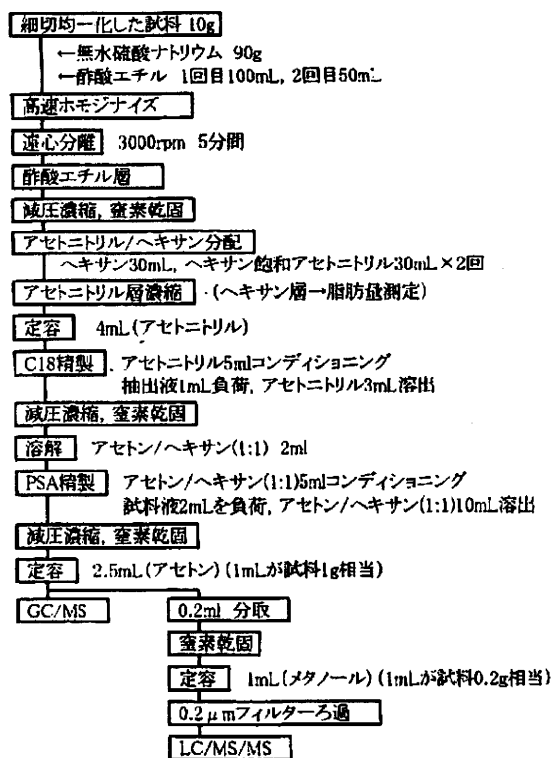


図1 試験溶液調製法(A法)

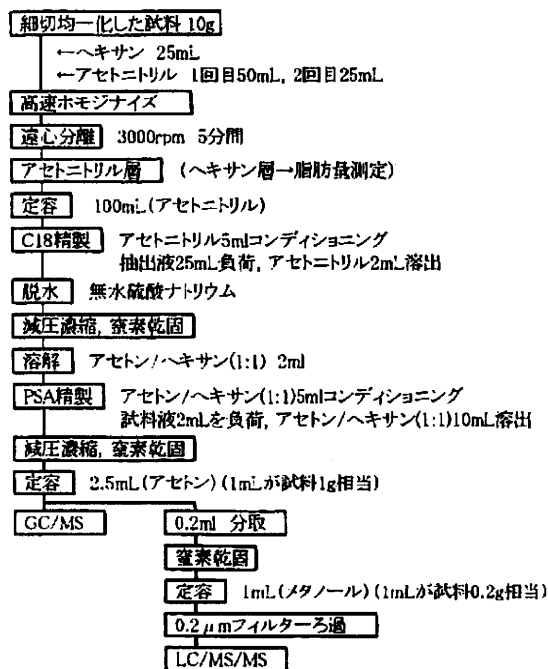


図2 試験溶液調製法(B法)

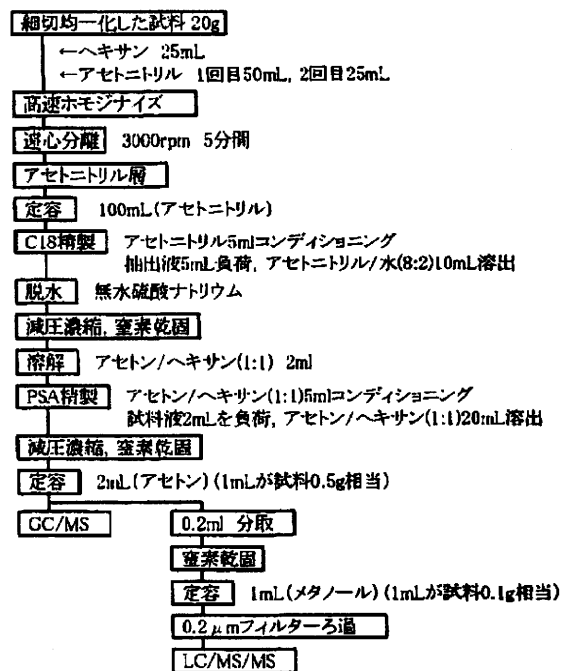


図3 試験溶液調製法(C法)

## 2.6 試料マトリックスの影響の検討

農薬が含まれない試料を用いて、2.4試験溶液調製法に示した方法で調製した試験溶液に、農薬混合標準液を添加し、2.5添加回収試験における回収率100%に相当する濃度にしたもの(以下、マトリックス標準)を調製した。通常の溶媒で調製した標準液(以下、溶媒標準)とマトリックス標準とを比較し、試料マトリックスが測定に及ぼす影響について検討した。

## 3 結果と考察

## 3.1 脂肪抽出量の比較

試料のサンプリング誤差を確認するため、抽出効率の参考とするため、A法、B法それぞれの抽出過程で得られるヘキサン層を濃縮乾固し、脂肪量の測定を行った。結果を表1に示した。

表1 ヘキサン層に抽出された脂肪量の比較(n=5)

	冷凍ギョウザ		レトルトカレー	
	脂肪量(mg/g)	RSD(%)	脂肪量(mg/g)	RSD(%)
A法	96.8	1.56	41.4	1.60
B法	92.1	3.30	41.8	1.37

脂肪量のばらつきは、冷凍ギョウザのB法で相対標準偏差(RSD)が3.3%となった他は1.5%前後であり、10gの試料量で十分サンプリング誤差を無視できることがわかった。

A法とB法の脂肪量を比較すると、レトルトカレーではほ