

40℃とした。

1.2.3 抽出時間

抽出時間について、10～30 分の範囲で検討 (CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40℃、モディファイヤーとしてメタノール 0.2 mL) した。その結果、抽出時間 15 分と 30 分では、大部分の農薬は回収率に大きな違いは見られなかった (図 6)。しかし、アセフェートやメタミドホスのような高極性化合物は抽出時間を長くするほど回収率が上昇したことから、抽出時間は 30 分とすることとした。

1.2.4 トラップからの溶出条件

SFE により抽出された農薬は、トラップ (ODS、4.6×50 mm、30 μm、充填量 0.45 g) で捕集される。トラップからの溶出溶媒として、夾雑成分との分離を考慮して、アセトニトリルを用いて各農薬の回収率を検討した結果、大部分の農薬は 5 mL (2 mL/min) で高回収率が得られた。表 2 にトラップからの回収率 (アセトニトリル 5 mL で溶出) が 80% 未満の農薬を示した。塩基性農薬であるジメチリモール、イマザリル及びチアベンダゾールは、溶出溶媒としてアセトニトリルを用いると低回収率であったが、メタノールでは回収率が改善した。しかしながら、メタノールの方が、アセトニトリルよりも夾雑成分の溶出量が若干多くなるため、アセトニトリルを溶出溶媒として用いることとした。

1.2.5 モディファイヤーの検討

超臨界流体として用いた CO₂ はヘキサン程度の低極性であるため、高極性化合物は抽出されにくい。しかしながら、流体あるいは試料に少量の極性溶媒をモディファイヤーとして添加し、極性を調整すれば比較的極性の高い化合物の抽出効率が上がることが知られている。そこでモディファイヤーを試料 (抽出容器の底部、CO₂ の流入側) に直接添加し、最適なモディファイヤー

の種類及び量を検討することとした。なお、試料中の水分量等により最適なモディファイヤーの種類及び量は異なると予想されたため、果実・野菜、穀類及び茶のそれぞれの場合について検討を行うこととした。

1) 果実・野菜の場合

まず、最適なモディファイヤーの種類を検討するため、メタノール、アセトン及びアセトニトリル各 0.2 mL を試料混合物 (トマト) に添加し、農薬の回収率を比較した。図 7 に代表的な農薬の結果を示した。アセフェートやメタミドホス等の高極性化合物はモディファイヤー無添加では低回収率であったが、モディファイヤーの添加により回収率が大幅に向上した。検討した溶媒のうち、アセフェート及びメタミドホスが最も高回収率となったメタノールをモディファイヤーとして用いることとした。

次に、添加するメタノールの量を 0～0.5 mL の範囲で検討した。その結果、メタノールを 0.1～0.2 mL 添加すると高極性化合物の回収率が大幅に向上した (図 8)。一方、メタノール 0.5 mL では回収率が若干低下する傾向が見られた。よって、果実・野菜の場合は試料にメタノール 0.2 mL を添加して抽出を行うこととした。

2) 穀類の場合

果実・野菜の場合と同様に、モディファイヤーとしてメタノールを選択し、試料混合物 (玄米/セライト (1:1)) に 0～0.5 mL 添加して各農薬の回収率を比較した (図 9)。その結果、メタノールを添加しても回収率はほとんど改善されなかった。穀類は、果実・野菜と比較して水分含量が少ないことが原因と予想した。そこで、試料混合物に水 0.2 mL を添加して各農薬の回収率を求めたところ、メタノールを添加した場合よりも高回収率となる化合物が多かった。フルリドンは、水 0.2

mL のみを添加した場合よりも水及びメタノール各 0.2 mL 添加した方が高回収率となった。また、水を 0.5 mL 以上添加しても回収率に大きな違いは見られなかった。これらの結果から、穀類においては試料混合物に水及びメタノール各 0.2 mL を添加して抽出を行うこととした。

3) 茶の場合

穀類の場合と同様に、モディファイヤーとして水及びメタノールを選択し、試料混合物(茶/セライト(1:3))に添加して各農薬の回収率を検討した。モディファイヤーとして水を 0.2~0.5 mL 添加したところ、多くの農薬で大幅に回収率が向上したが、アセフェート等の高極性化合物の回収率は改善されなかった(図 10)。水を 1 mL 以上添加すると、試料中の水分量が過剰となり、SFE に供することができなかった。一方、メタノールをモディファイヤーとして用いた場合は、0.5 mL 添加することにより、高極性化合物を含めた大部分の検討農薬で大幅に回収率が改善した。しかし、メタノール 0.5 mL を添加すると、無添加の場合と比べて SFE 抽出液中の色素等の夾雑成分の量が多くなった。これは、メタノールの場合、溶媒量が多いとトラップ(ODS)の保持能が低下し、低極性の夾雑成分が溶出されやすくなるためと考えられた。そこで、低極性成分のトラップへの保持を高めるため、水及びメタノール各 0.2 mL をモディファイヤーとして添加した。その結果、メタノール 0.5 mL 添加とほぼ同等の回収率が得られ、溶出される夾雑成分の量も減少した。これら結果から、穀類の場合と同様に、試料混合物(試料/セライト(1:3))に水及びメタノール各 0.2 mL をモディファイヤーとして添加することとした。

2. 添加回収試験

確立した方法により、市販のトマト、きゅうり、レ

モン、玄米及び茶を用いて、123 化合物について添加濃度 0.01 ppm で 5 併行の添加回収試験を行った(表 3、4)。また、溶媒抽出法(通知一斉試験法)での添加回収試験も合わせて行い(表 5)、SFE 法と溶媒抽出法を比較した。

2.1 果実・野菜の場合

検討した 123 化合物のうち、トマト、レモン及びきゅうりの 3 食品いずれも真度の目標値(70~120%)を満たさなかった農薬は、SFE 法では 9 化合物(約 7%)、溶媒抽出法では 7 化合物(約 6%)であり、両法とも検討した農薬の大部分は目標値に適合した。真度の目標値に適合した農薬の併行精度(RSD)は、いずれも目標値(<25%)を満たした。また、各併行精度を平均した値は、SFE 法では 9%、溶媒抽出法では 7%であり、両法の精度に大きな違いは見られなかった。SFE 法で真度が低かった化合物は、トラップからの回収率が低いイマザリル、ジメチリモール、スピノシン A、スピノシン D、チアベンダゾール及びトリデモルフに加え、オキサミル、クロチアニジン及びニテンピラムであった。一方、溶媒抽出法では、オキシカルボキシシン、クロロフルアズロン、チアベンダゾール、ピリミジフェン、アセフェート、ニテンピラム及びメタミドホスの真度が 70%以下となった。オキシカルボキシシン、クロロフルアズロン、チアベンダゾール及びピリミジフェンは GC/PSA 積層ミニカラムから溶出されにくいことが真度の低い原因と推察された。アセフェート、ニテンピラム及びメタミドホスは $\log P_{ow}$ がそれぞれ -0.89、-0.8 及び -0.66 と高極性であるため、塩析の際に水層へ一部移行したことが真度の低い原因と考えられた。SFE 法では、乾燥剤やモディファイヤーを加えて抽出することによりアセフェート及びメタミドホスについても良好な真度が得られたことから、SFE 法は溶媒抽出法(通知一斉

試験法)では分析が困難な高極性化合物にも適用可能であることが示された。

溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液の比を求め、マトリックスの測定への影響を評価した。その結果、SFE 法では溶媒抽出法と同様に、検討した農薬の大部分が 0.8~1.2 の範囲となり、マトリックスの測定への影響はほとんど認められず、SFE 後、精製操作なしで LC-MS/MS 測定が可能であった。SFE 法、溶媒抽出法ともに、0.01 ppm の添加回収試験においては選択性に問題はなかった。

2.2 乾燥試料(玄米及び茶)の場合

SFE 法では、玄米及び茶のいずれも真度の目標値(70~120%)を満たさなかった農薬は、26 化合物(約 21%)であり、果実・野菜の場合よりも多かった。真度の目標値に適合した農薬の併行精度(RSD)は、いずれも目標値(<25%)を満たした。マトリックスの測定への影響を評価するため、溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液の面積比を求めた。その結果、SFE 法では、玄米で 12 化合物(約 10%)、茶で 4 化合物(約 3%)が 0.8 以下または 1.2 以上となり、マトリックスの影響を受けていた。そこで、添加回収試験における真度を、溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比で除して、マトリックスの影響を補正した。その結果、SFE 法において玄米及び茶いずれも補正真度が 70%以下となった農薬は、果実・野菜の場合において真度が低かった 9 化合物に加えて、アセフェート、アベルメクチン B1a、フェリムゾン、フルリドン、アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド及びチアメキサムの合計 17 化合物であり、果実・野菜の場合と比べて多かった。ネオニコチノイド系農薬の真度が低い傾向があったことから、共通構造部分が試料成分と相互作用をし、抽出され

にくい状態となっている可能性が考えられた。これらの結果から、SFE 法は、試料中の水分含量や試料中の成分により抽出効率が大きく異なることが示唆され、試料毎に SFE に供する試料調製方法を検討する必要があると考えられた。添加濃度 0.01 ppm の添加回収試験においては検討した農薬はいずれも選択性に問題はなかった。

3. 分析値の比較

農薬が残留した試料を用いて、SFE 法と溶媒抽出法の分析値を比較した。

3.1 果実・野菜の場合

トマト、レモン、キャベツ及びほうれんそうの 5 試料から、延べ 9 農薬が検出され、チアメキサム、シアゾファミド及びフルフェノクスロンの 3 農薬を除き、SFE 法と溶媒抽出法でほぼ同等の分析値が得られた(表 6)。各併行精度(RSD)を平均した値は、SFE 法では 8%、溶媒抽出法では 6%であり、両法で精度に大きな差は認められなかった。チアメキサムは、SFE 法による添加回収試験において食品によっては真度 30%以下となったことから、試料中の成分や水分含量が抽出効率に大きく影響していると推察された。シアゾファミド及びフルフェノクスロンが SFE 法でやや低い値となった原因は不明である。なお、検出された農薬はいずれも基準値未満であった。

3.2 穀類の場合

小麦及び大麦の 3 試料から、延べ 4 農薬が検出され、SFE 法と溶媒抽出法でほぼ同等の分析値が得られた(表 7)。また、各併行精度(RSD)を平均した値は、SFE 法では 3%、溶媒抽出法では 5%であり、両法で精度に大きな差は認められなかった。なお、検出された農薬はいずれも基準値未満であった。

3.3 茶の場合

煎茶3試料から延べ16農薬が検出された(表8)。溶媒抽出法による分析値に対するSFE法による分析値の比を求めたところ、12農薬が0.80以下となり、多くの農薬でSFE法の方が分析値が低い値となった。各併行精度(RSD)を平均した値は、SFE法では5%、溶媒抽出法では4%であり、両法で精度に大きな差は認められなかった。茶については、今後、試料調製方法をさらに検討する必要があると考えられた。なお、検出された農薬はいずれも基準値未満であった。

D. 結論

LC-MS(/MS)で測定可能な123化合物を用いてSFE法用の試料調製方法及びSFE条件(CO₂密度、抽出温度、抽出時間、モディファイヤー等)を最適化し、試料をSFE後、精製操作を行わずにLC-MS(/MS)で測定する簡便な方法を開発した。確立した方法により農産物を用いて添加回収試験を行った結果、検討した農薬の大部分は真度及び併行精度の目標値を満たした。また、農薬が検出された試料を用いてSFE法と溶媒抽出法の分析値を比較した結果、果実・野菜及び穀類では検討した農薬の大部分でほぼ同等の結果が得られた。これらの結果から、SFE法はGC-MS(/MS)測定対象化合物のみならず、LC-MS(/MS)測定対象化合物についても適用可能であることが示された。SFE法は溶媒抽出法と比較して大幅に操作が簡略化され、迅速・効率的な残留農薬スクリーニング分析法として有効であると考えられる。また、SFE法は自動化が可能であることから、分析精度の向上、個人差に由来する変動の低減が期待される。しかしながら、茶ではSFE法と溶媒抽出法の分析値に差が認められる農薬もあったことや、試料中の成分や水分含量などによって抽出効率が大きく異なる場

合があることから、SFE法を用いる場合には農薬が残留した試料を用いて溶媒抽出法と同等の分析値が得られることを確認する必要があると考えられた。

E. 研究発表

1. 論文発表

齊藤静夏、根本了、松田りえ子:LC-MS/MSによる農産物中のピンドン分析法、食品衛生学雑誌、52(4)、237-243(2011)

齊藤静夏、坂井隆敏、根本了、松田りえ子:LC-MS/MSによる畜水産物およびはちみつ中の4-ヒドロキシクマリン系殺鼠剤分析法、食品衛生学雑誌、52(4)、244-250(2011)

齊藤静夏、坂井隆敏、根本了、松田りえ子:LC-MS/MSによる畜水産物およびはちみつ中のピンドン分析法、食品衛生学雑誌、52(5)、294-298(2011)

2. 学会発表

齊藤静夏、坂井隆敏、根本了、松田りえ子:農産物中のピンドン試験法の開発、第101回日本食品衛生学会学術講演会(2011.5)

齊藤静夏、根本了、松田りえ子:LC-TOFMSを用いた農産物中残留農薬分析の検討、第102回日本食品衛生学会学術講演会(2011.9)

坂井隆敏、坂井英里、齊藤静夏、根本了、松田りえ子:畜水産物中のヒドロコルチゾン分析法の開発、第102回日本食品衛生学会学術講演会(2011.9)

坂井隆敏、齊藤静夏、根本了、松田りえ子:加工食品中に高濃度に残留する農薬等試験法の検討-III、第48回全国衛生化学技術協議会年会(2011.11)

齊藤静夏、坂井隆敏、根本了、松田りえ子:畜水産物中のブロディファコウム及びワルファリ

ン試験法の開発、第 48 回全国衛生化学技術協
議会年会 (2011.11)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子:LC-MS/MS
による茶中の残留農薬一斉分析の検討、第 34

回農薬残留分析研究会 (2011.11)

F. 知的財産権の出願・登録状況
なし

表 1 検討農薬の保持時間及び測定イオン

		保持時間 (min)	イオン化 モード	定量イオン				定性イオン			
				プリカーサー イオン (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)	プリカーサー イオン (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)
1	acephate	4.3	ESI(+)	183.9	142.8	20	6	183.9	94.6	20	24
2	acetamidiprid	10.8	ESI(+)	223.1	125.9	30	24	223.1	90.0	30	36
3	acibenzolar-S-methyl	20.4	ESI(+)	211.0	135.9	30	30	211.0	91.0	30	18
4	acrinathrin	24.4	ESI(+)	559.1	207.9	20	12	559.1	181.0	20	30
5	aldoxycarb	7.2	ESI(+)	239.9	147.7	18	13	239.9	85.5	18	21
6	anilofos	21.6	ESI(+)	368.0	198.8	20	12	368.0	124.8	20	30
7	aramite	23.4	ESI(+)	352.1	191.0	20	12	352.1	57.3	20	30
8	atrazine	17.6	ESI(+)	216.1	174.0	30	18	216.1	95.9	30	24
9	avermectin B1a	25.0	ESI(+)	890.5	305.1	20	28	890.5	567.1	20	14
10	azinphos-methyl	19.1	ESI(+)	318.2	132.2	10	12	318.2	160.2	10	6
11	azoxystrobin	19.4	ESI(+)	404.1	372.1	26	13	404.1	329.0	26	29
12	bendiocarb	15.6	ESI(+)	223.9	166.8	26	13	223.9	108.5	26	21
13	benzofenap	23.2	ESI(+)	431.2	104.9	34	37	431.2	118.8	34	21
14	boscalid	19.5	ESI(+)	343.0	307.1	34	21	343.0	271.1	34	29
15	buprofezin	23.2	ESI(+)	306.2	200.9	20	12	306.2	115.9	20	18
16	butafenacil	20.4	ESI(+)	492.1	331.0	26	21	492.1	349.0	26	13
17	carbaryl	16.5	ESI(+)	201.8	144.7	26	13	201.8	126.6	26	29
18	carbofuran	15.6	ESI(+)	221.8	164.8	26	13	221.8	122.6	26	21
19	carpropamid	21.7	ESI(+)	334.1	138.9	26	21	334.1	102.8	26	45
20	chlorfluazuron	24.3	ESI(+)	539.9	382.8	30	18	539.9	157.9	30	18
21	chloridazon	11.4	ESI(+)	222.2	104.2	40	24	222.2	92.2	40	24
22	chloroxuron	20.3	ESI(+)	291.0	163.8	34	21	291.0	71.5	34	21
23	chlorpyrifos	23.8	ESI(+)	351.9	96.9	20	36	351.9	199.8	20	18
24	chlorpyrifos-methyl	22.5	ESI(+)	323.9	124.8	30	18	323.9	291.7	30	18
25	chromafenozide	20.6	ESI(+)	395.3	175.0	18	13	395.3	90.8	18	61
26	clofentezine	22.9	ESI(+)	302.9	137.6	26	13	302.9	101.5	26	37
27	clomeprop	23.4	ESI(+)	324.1	119.8	26	21	324.1	202.9	26	13
28	cloquintocet-mexyl	23.6	ESI(+)	336.1	237.9	26	13	336.1	191.7	26	29
29	clothianidin	10.0	ESI(+)	249.9	168.7	26	13	249.9	131.5	26	13
30	cumyluron	20.2	ESI(+)	303.2	185.0	26	13	303.2	124.8	26	37
31	cyazofamid	20.9	ESI(+)	325.0	107.8	20	12	325.0	216.9	20	18
32	cyflufenamid	22.1	ESI(+)	413.0	202.9	30	36	413.0	294.9	30	18
33	cyprodinil	22.4	ESI(+)	226.0	92.5	42	29	226.0	107.5	42	29
34	daimuron	20.1	ESI(+)	269.2	150.9	26	13	269.2	90.8	26	37
35	diazinon	21.9	ESI(+)	305.2	169.0	30	24	305.2	152.9	30	18
36	difenoconazol	21.37, 22.15	ESI(+)	406.0	250.9	40	24	406.0	187.8	40	42
37	diflubenzuron	21.1	ESI(+)	311.0	157.7	26	13	311.0	140.6	26	29
38	dimethirimol	17.3	ESI(+)	210.1	71.0	40	30	210.1	98.0	40	24
39	dimethomorph	19.4, 19.8	ESI(+)	388.0	301.0	34	21	388.0	164.7	34	29
40	diuron	18.1	ESI(+)	232.8	71.5	34	21	232.8	159.6	34	29
41	epoxiconazole	20.8	ESI(+)	330.0	120.9	30	18	330.0	101.0	30	48
42	ethion	23.4	ESI(+)	385.0	198.8	20	12	385.0	142.8	20	24
43	ethofenprox	26.2	ESI(+)	394.2	177.0	20	18	394.2	106.9	20	42
44	etoxazole	24.0	ESI(+)	360.2	140.9	40	30	360.2	303.9	40	18
45	fenamidone	19.5	ESI(+)	312.0	236.0	26	13	312.0	91.5	26	29
46	fenbuconazole	20.3	ESI(+)	337.1	70.0	30	18	337.1	124.8	30	30
47	fenobucarb	19.0	ESI(+)	208.3	95.2	20	18	208.3	152.1	20	6
48	fenoxaprop-ethyl	23.1	ESI(+)	362.0	287.9	30	18	362.0	118.9	30	24
49	fenoxycarb	21.3	ESI(+)	302.1	88.0	20	18	302.1	115.9	20	12
50	fenpropathrin	24.0	ESI(+)	350.2	124.9	20	18	350.2	97.0	20	36
51	fenpyroximate (E)	25.0	ESI(+)	422.1	366.1	26	13	422.1	214.9	26	29
52	fenpyroximate (Z)	23.9	ESI(+)	422.1	366.1	26	13	422.1	214.9	26	29
53	ferimzone	19.9, 20.2	ESI(+)	255.2	91.0	40	30	255.2	131.9	40	18
54	flufenacet	20.6	ESI(+)	364.0	151.9	20	18	364.0	193.9	20	12
55	flufenoxuron	23.9	ESI(+)	489.0	157.9	30	18	489.0	140.9	30	48
56	fluridone	19.2	ESI(+)	330.0	309.8	60	30	330.0	259.0	60	48
57	furametpyr	17.6	ESI(+)	334.0	156.9	30	36	334.0	290.0	30	18
58	furathiocarb	23.3	ESI(+)	383.2	194.8	26	21	383.2	252.0	26	13
59	halfenprox	26.7	ESI(+)	496.1	183.0	20	18	496.1	460.7	20	12
60	hexythiazox	24.0	ESI(+)	353.1	227.9	26	13	353.1	167.8	26	29
61	imazalil	21.7	ESI(+)	297.0	158.9	40	24	297.0	69.0	40	18
62	imidacloprid	9.8	ESI(+)	255.9	208.8	26	13	255.9	174.8	26	21
63	indoxacarb	22.5	ESI(+)	527.9	202.8	34	45	527.9	149.7	34	21
64	iprovalicarb	20.5	ESI(+)	321.2	118.9	20	18	321.2	203.0	20	6
65	isoxathion	22.1	ESI(+)	314.1	104.8	20	12	314.1	96.8	20	36

表 1 (つづき)

		保持時間 (min)	イオン化 モード	定量イオン				定性イオン			
				プリカーサー イオン (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)	プリカーサー イオン (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)
66	kresoxim-methyl	21.3	ESI(+)	314.2	205.9	20	6	314.2	115.8	20	12
67	lactofen	23.2	ESI(+)	479.0	343.9	20	12	479.0	222.9	20	36
68	linuron	19.5	ESI(+)	248.8	159.9	26	21	248.8	181.9	26	13
69	malathion	19.6	ESI(+)	331.1	126.8	20	12	331.1	98.8	20	24
70	mepanipirim	21.3	ESI(+)	224.1	106.0	50	24	224.1	77.1	50	36
71	methabenzthiazuron	18.0	ESI(+)	222.0	165.0	30	18	222.0	149.9	30	30
72	methamidophos	3.8	ESI(+)	141.9	94.0	20	12	141.9	124.8	20	12
73	methidathion	18.3	ESI(+)	303.0	144.8	20	12	303.0	84.9	20	18
74	methiocarb	19.5	ESI(+)	226.3	169.4	20	12	226.3	121.4	20	18
75	methomyl	8.3	ESI(+)	162.8	105.5	10	13	162.8	87.5	10	13
76	methoxyfenozide	20.1	ESI(+)	369.2	148.9	18	21	369.2	90.8	18	45
77	monocrotophos	8.3	ESI(+)	224.1	192.8	20	6	224.1	126.8	20	18
78	monolinuron	17.0	ESI(+)	214.8	125.9	26	21	214.8	147.9	26	13
79	myclobutanil	19.4	ESI(+)	289.2	70.1	30	18	289.2	124.8	30	36
80	nitfenpyram	7.2	ESI(+)	271.1	125.8	20	30	271.1	129.7	20	12
81	novaluron	22.7	ESI(+)	492.8	157.7	34	21	492.8	140.6	34	45
82	oxamyl	7.6	ESI(+)	237.3	90.3	10	6	237.3	72.3	10	12
83	oxaziclomefone	23.2	ESI(+)	376.2	190.0	18	13	376.2	161.0	18	29
84	oxycarboxine	11.9	ESI(+)	268.3	175.1	20	12	268.3	147.1	20	18
85	pencycuron	22.4	ESI(+)	329.2	124.8	34	29	329.2	88.9	34	61
86	pentoxazone	23.3	ESI(+)	354.2	286.2	34	13	354.2	185.9	34	29
87	phenmedipham	18.6	ESI(+)	318.2	168.0	20	12	318.2	136.0	20	24
88	phosalone	21.7	ESI(+)	368.0	181.8	20	18	368.0	110.8	20	36
89	pirimicarb	17.6	ESI(+)	239.2	72.0	30	18	239.2	182.0	30	18
90	prochloraz	21.7	ESI(+)	376.0	307.8	20	12	376.0	70.0	20	24
91	profenofos	22.8	ESI(+)	374.9	304.7	30	18	374.9	346.7	30	12
92	propaquizafop	23.5	ESI(+)	444.0	99.9	30	18	444.0	70.0	30	36
93	propargite (BPPS)	23.7	ESI(+)	368.2	231.0	20	12	368.2	175.0	20	18
94	propiconazole	21.3	ESI(+)	342.1	158.8	30	24	342.1	69.1	30	24
95	propoxur	14.9	ESI(+)	210.1	110.9	20	12	210.1	167.9	20	6
96	pyraclostrobin	22.3	ESI(+)	388.0	193.9	20	12	388.0	163.0	20	24
97	pyrazophos	22.2	ESI(+)	374.1	221.9	30	24	374.1	193.9	30	30
98	pyridaben	24.7	ESI(+)	365.1	147.0	20	24	365.1	308.9	20	12
99	pyrifthalid	19.4	ESI(+)	319.1	139.0	50	30	319.1	82.9	50	42
100	pyrimidifen	24.2	ESI(+)	378.1	184.0	40	24	378.1	150.1	40	36
101	pyriproxyfen	23.7	ESI(+)	322.1	95.9	20	18	322.1	184.9	20	24
102	quinalphos	21.5	ESI(+)	299.1	162.9	30	18	299.1	146.9	30	18
103	quizalofop-ethyl	23.3	ESI(+)	373.1	298.9	30	18	373.1	91.0	30	30
104	simeconazole	20.4	ESI(+)	294.2	69.8	26	21	294.2	72.8	26	29
105	spinosyn A	26.4	ESI(+)	732.5	141.8	42	29	732.5	97.8	42	61
106	spinosyn D	27.2	ESI(+)	746.5	141.8	50	29	746.5	97.9	50	53
107	spiromesifen	23.7	ESI(+)	388.2	273.0	10	12	388.2	255.0	10	30
108	tebuconazole	20.9	ESI(+)	308.2	70.0	30	24	308.2	124.8	30	36
109	tebufenozide	21.2	ESI(+)	353.2	132.9	10	18	353.2	297.0	10	6
110	tebuthiuron	15.9	ESI(+)	229.3	172.2	30	18	229.3	116.2	30	24
111	teflubenzuron	23.6	ESI(+)	380.8	157.7	26	13	380.8	140.6	26	37
112	tetrachlorvinphos	21.3	ESI(+)	367.0	127.1	30	12	367.0	206.0	30	36
113	tetraconazole	20.0	ESI(+)	372.0	158.8	40	30	372.0	70.0	40	24
114	thiabendazole	15.1	ESI(+)	201.8	174.7	50	29	201.8	130.6	50	29
115	thiacloprid	12.4	ESI(+)	252.8	125.5	34	21	252.8	89.5	34	37
116	thiamethoxam	8.2	ESI(+)	291.9	210.7	26	13	291.9	180.6	26	21
117	triadimefon	19.6	ESI(+)	294.1	69.1	30	24	294.1	196.9	30	18
118	triadimenol	19.6	ESI(+)	296.2	70.0	10	12	296.2	98.9	10	12
119	tridemorph	27.7, 28.9	ESI(+)	298.3	130.0	50	24	298.3	57.2	50	30
120	trifloxystrobin	22.4	ESI(+)	409.1	185.9	20	18	409.1	144.9	20	48
121	triflumuron	20.4	ESI(+)	358.9	155.7	26	13	358.9	138.6	26	37
122	triticonazole	20.6	ESI(+)	318.1	70.0	20	12	318.1	124.9	20	36
123	xmc	16.4	ESI(+)	180.1	122.9	20	12	180.1	107.8	20	24

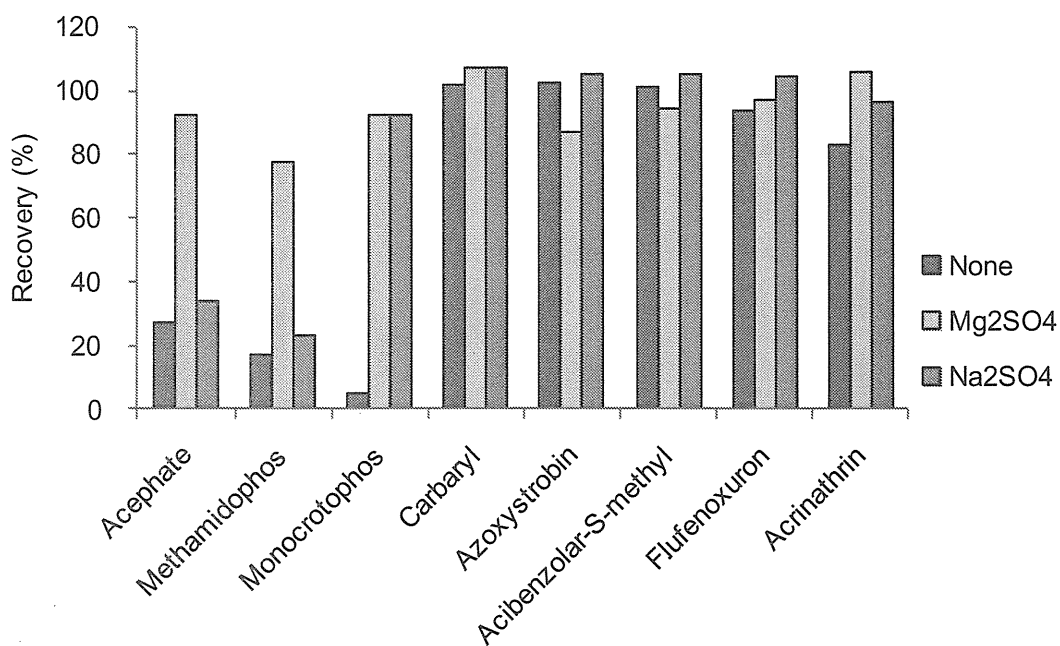


図1 果実・野菜における乾燥剤の種類の影響

SFE 条件: 試料混合物 4.5 g [トマト/セライト/乾燥剤 (1:1:1)], モディファイヤー (メタノール 0.2 mL)、CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40°C、抽出時間 30 分

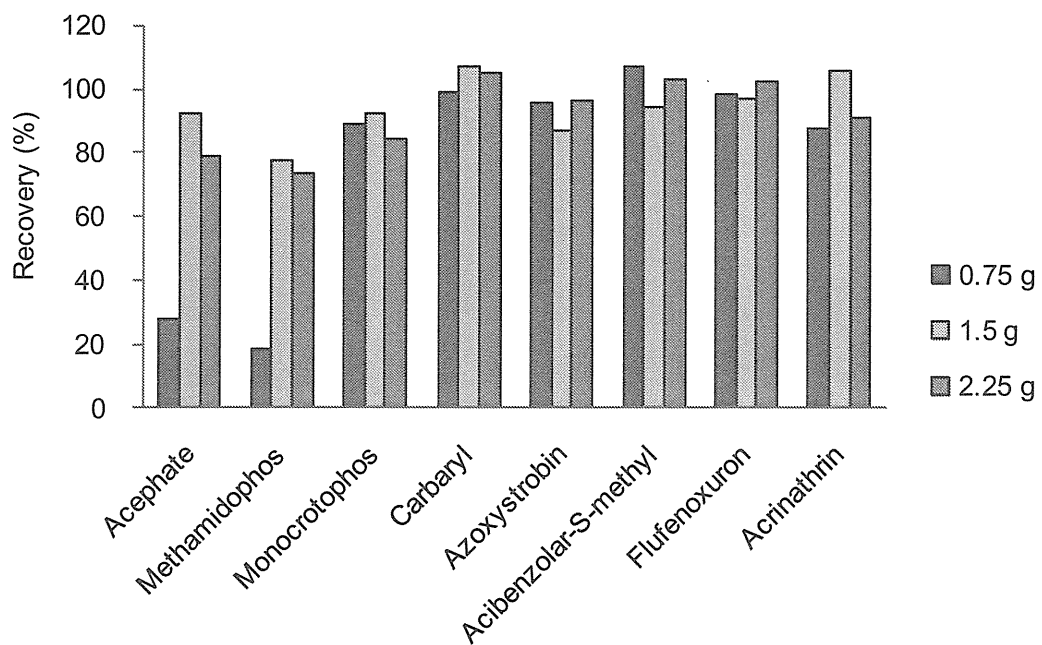


図2 果実・野菜における乾燥剤(無水硫酸マグネシウム)の量の影響
 SFE条件:試料混合物3g[トマト/セライト(1:1)],モディファイヤー(メタノール0.2mL)、
 CO₂密度0.8g/mL、抽出温度40℃、抽出時間30分

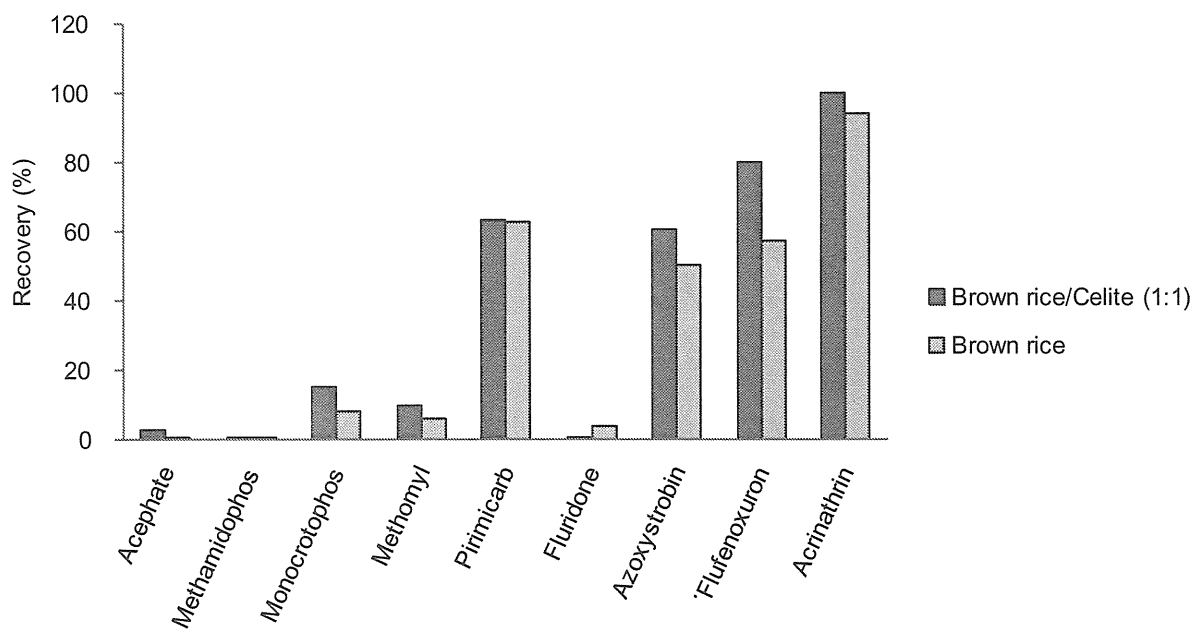


図3 玄米におけるセライトの量の検討

SFE 条件: モディファイヤー(水及びメタノール各 0.2 mL)、CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40°C、抽出時間 30 分

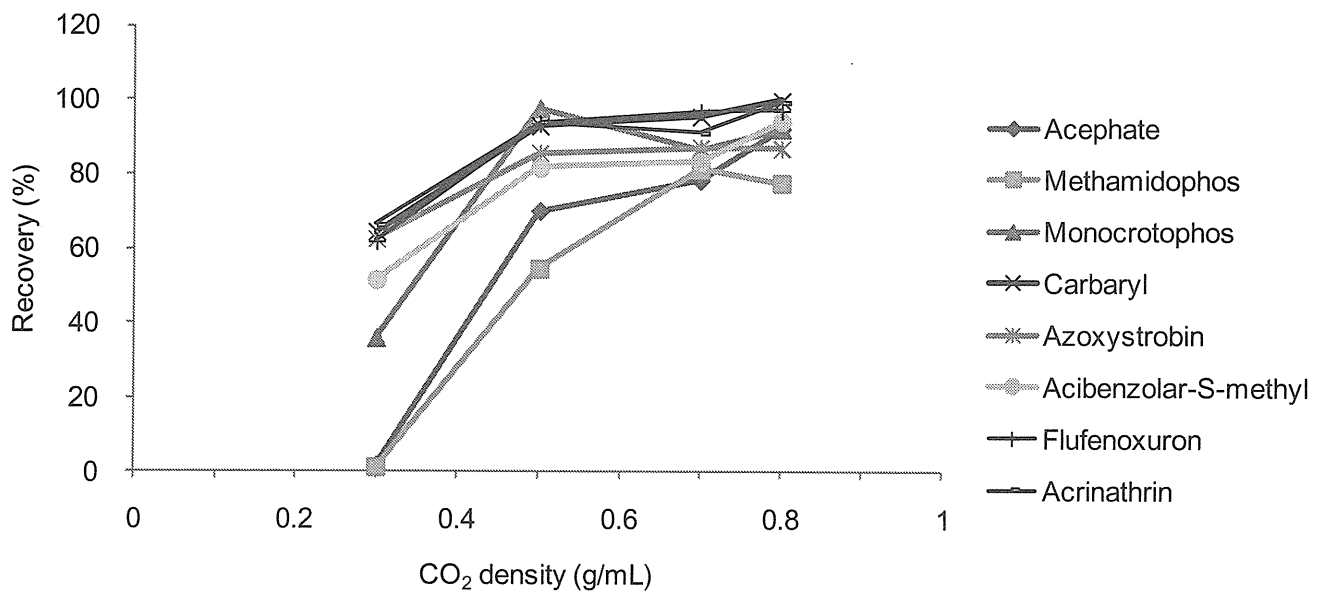


図4 CO₂密度の影響

SFE 条件: 試料混合物 4.5 g [トマト/セライト/硫酸マグネシウム (1:1:1)]、モディファイヤー (メタノール 0.2 mL)、抽出温度 40°C、抽出時間 30 分

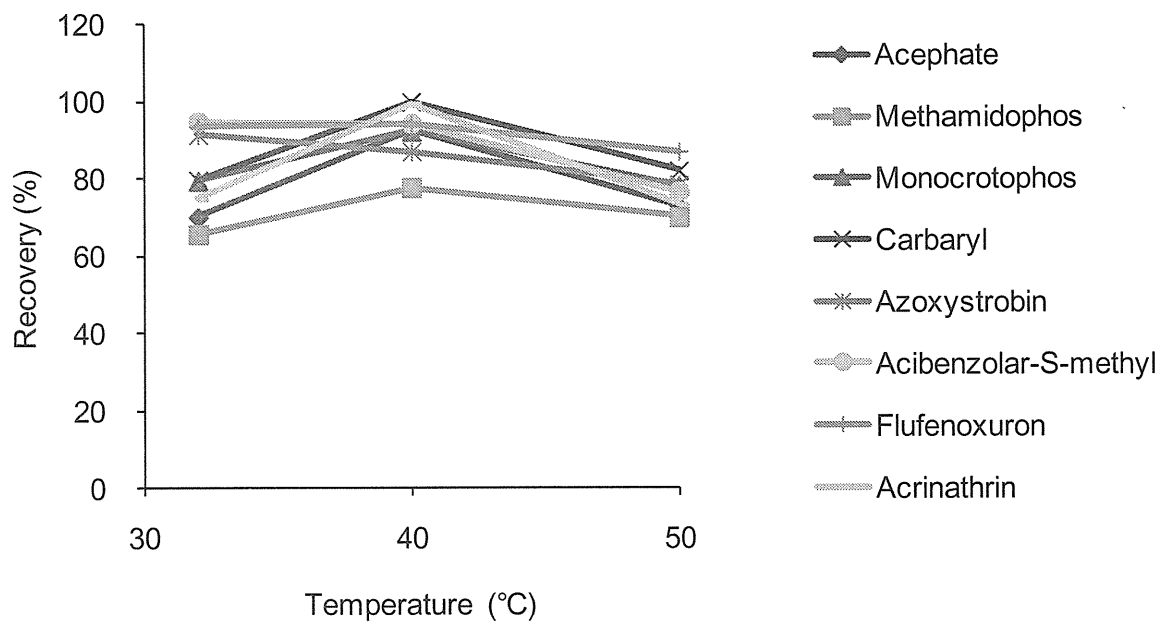


図5 抽出温度の影響

SFE 条件: 試料混合物 4.5 g[トマト/セライト/硫酸マグネシウム(1:1:1)], モディファイヤー (メタノール 0.2 mL)、CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出時間 30 分

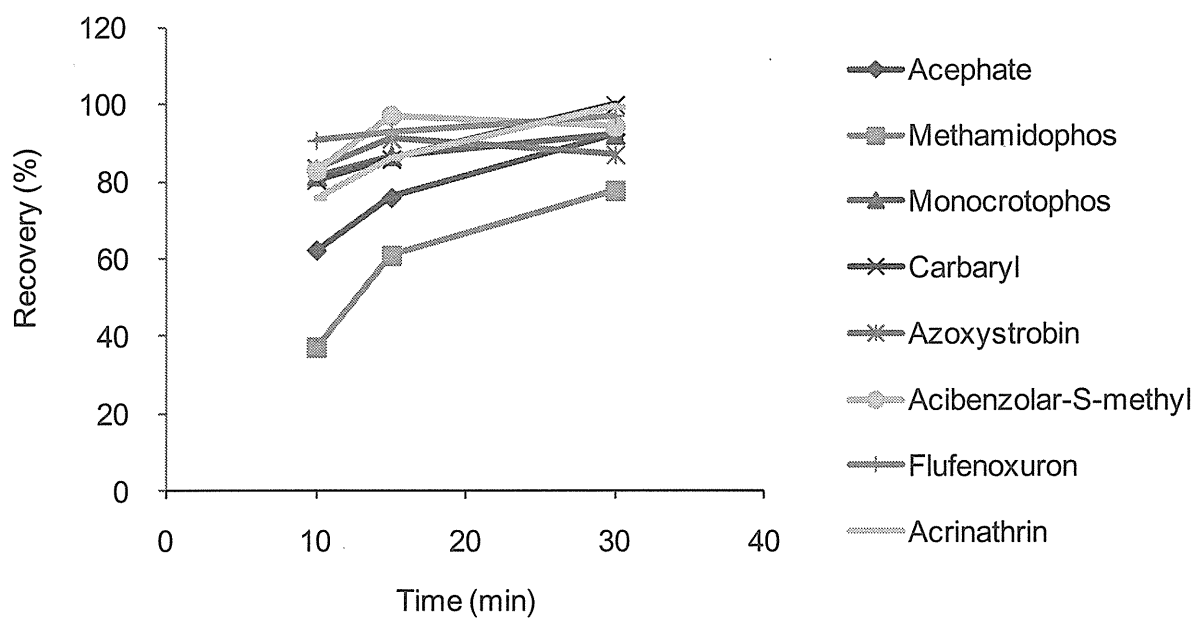


図 6 抽出時間の影響

SFE 条件: 試料混合物 [トマト/セライト/乾燥剤 (1:1:1)] 4.5 g、モディファイヤー (メタノール 0.2 mL)、
CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40°C

表 2 トラップからの回収率

	Recovery (%)		
	MeCN	MeOH	Acetone/ Hexane
dimethirimol	35	97	96
imazalil	0	95	0
spinosyn_A	0	0	0
spinosyn_D	0	0	0
thiabendazole	51	75	1
tridemorph	0	0	0

溶出溶媒としてアセトニトリルを用いた場合に回収率が 80%未満の農薬
(溶出条件: 5 mL (2.0 mL/min)、2.5 分間)

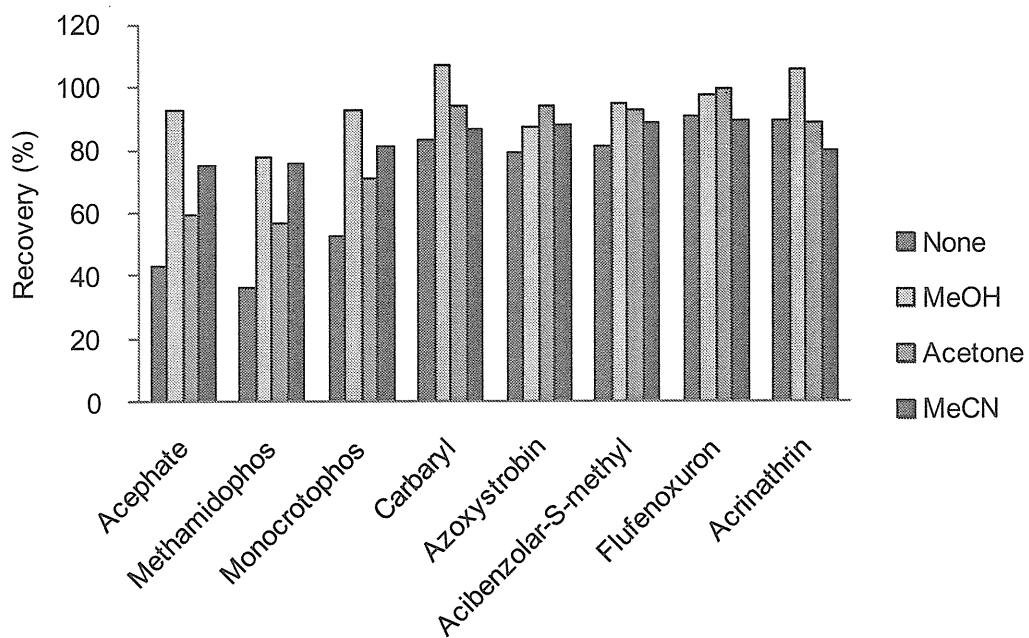


図7 トマト試料におけるモディファイヤーの影響

SFE 条件: 試料混合物[トマト/セライト/硫酸マグネシウム(1:1:1)]4.5 g にモディファイヤーを各 0.2 mL 添加、CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40°C、抽出時間 30 分

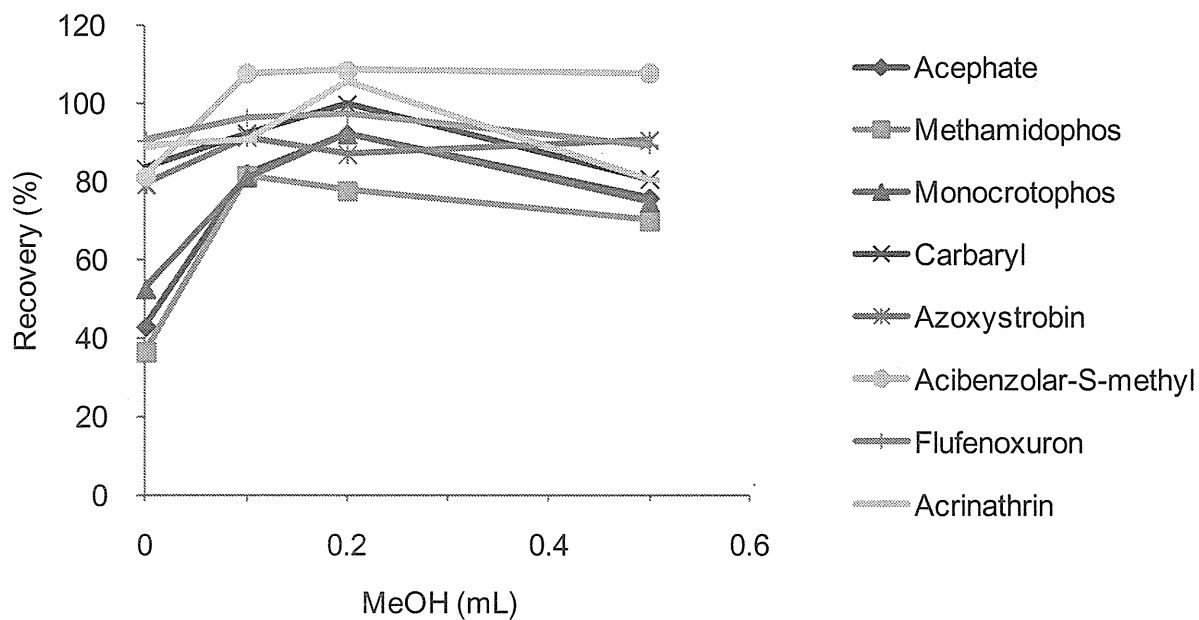


図 8 トマト試料におけるモディファイヤー(メタノール)の添加量の影響

SFE 条件: 試料混合物[トマト/セライト/硫酸マグネシウム(1:1:1)]4.5 g、CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40°C、抽出時間 30 分

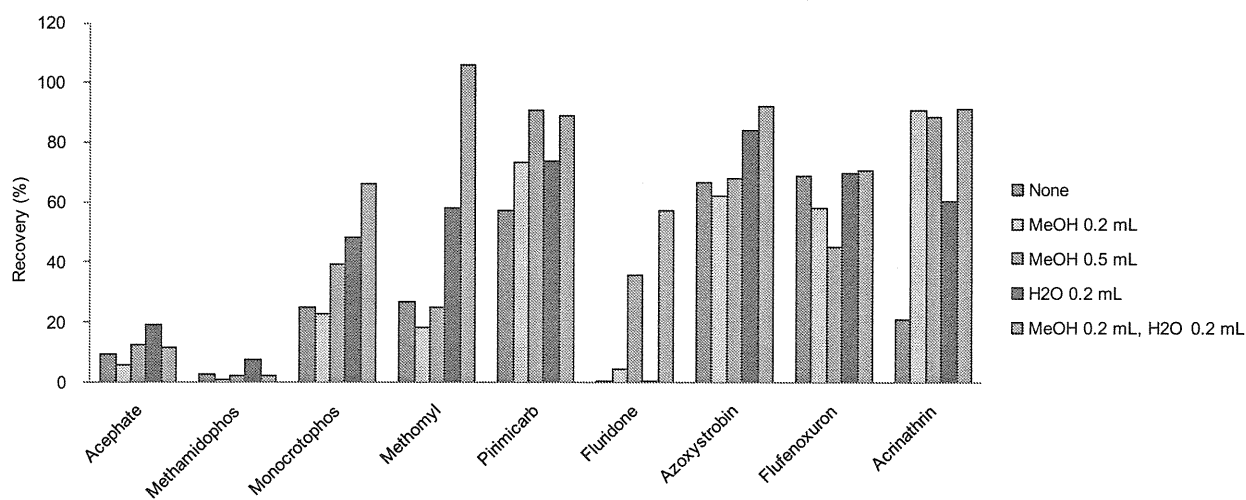


図9 玄米におけるモディファイヤー(メタノール及び水)の添加量の影響

SFE 条件: 試料混合物[玄米/セライト(1:1)]4 g、CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40°C、抽出時間 30 分

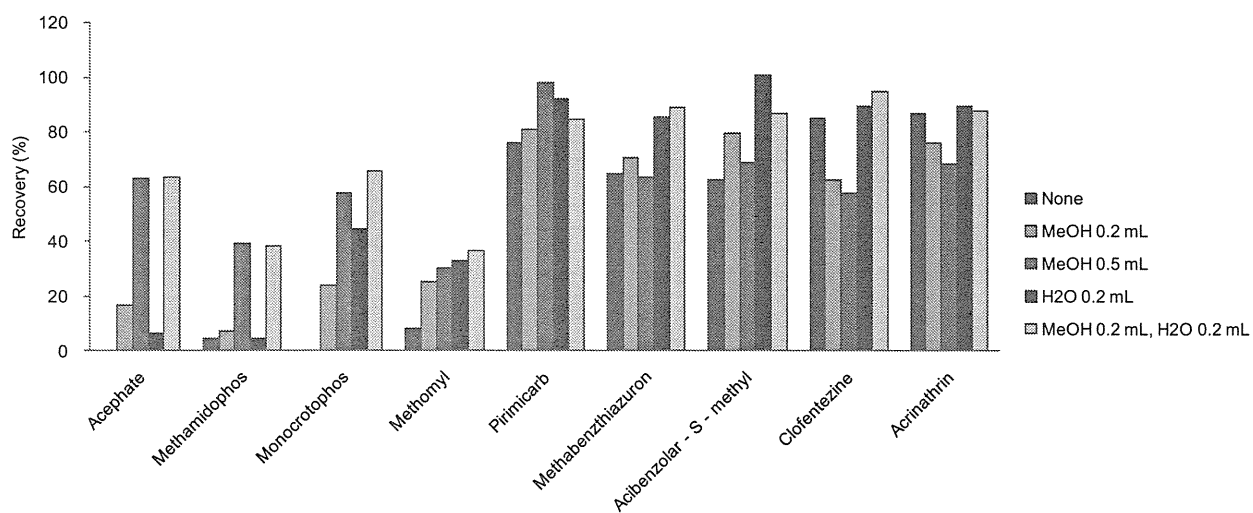


図 10 茶におけるモディファイヤー(メタノール及び水)添加の影響

SFE 条件: 試料混合物[茶/セライト(1:3)]4 g、CO₂ 密度 0.8 g/mL、抽出温度 40℃、抽出時間 30 分

表3 SFE法による果実・野菜における添加回収試験結果

		トマト				レモン				きゅうり			
		真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)
1	acephate	92	4	0.91	101	78	14	0.96	81	93	6	0.96	97
2	acetamiprid	99	3	1.00	99	66	9	0.96	69	90	5	0.96	94
3	acibenzolarS-methyl	98	13	1.19	82	117	16	1.00	117	86	15	1.13	76
4	acrinathrin	92	8	1.12	82	61	7	0.54	114	86	15	0.84	102
5	aldoxycarb	105	8	1.08	97	84	8	1.04	80	92	4	1.04	88
6	anilofos	79	9	0.95	84	90	7	1.00	89	93	4	0.95	98
7	aramite	77	8	0.97	79	90	5	1.04	86	88	3	0.89	99
8	atrazine	90	3	0.93	97	85	6	0.94	91	88	4	0.98	90
9	avermectinB1a	89	11	1.19	74	112	11	1.75	64	40	54	1.13	36
10	azinphos_methyl	86	4	0.84	103	86	7	1.12	77	91	11	0.93	97
11	azoxystrobin	90	9	0.95	94	85	3	0.92	92	90	4	1.00	90
12	bendiocarb	82	7	0.94	88	93	6	0.88	107	87	6	0.96	91
13	benzofenap	84	9	0.89	94	89	5	1.01	88	78	9	1.00	78
14	boscalid	72	10	0.98	74	88	4	0.86	103	78	7	0.87	90
15	buprofezin	83	4	0.96	86	90	6	0.92	98	81	6	1.00	81
16	butafenacil	85	6	0.95	89	87	6	0.94	93	87	4	0.98	89
17	carbaryl	90	12	1.04	86	36	10	0.39	92	84	6	1.01	84
18	carbofuran	86	7	0.92	93	84	7	0.92	90	97	3	1.00	98
19	carpropamid	83	9	1.04	79	87	9	0.95	92	84	6	0.90	93
20	chlorflazuron	77	4	0.97	79	80	7	0.86	93	73	4	0.91	80
21	chloridazon	79	8	0.88	90	34	6	0.99	35	69	7	1.05	66
22	chloroxuron	86	7	0.89	97	81	7	0.99	82	88	8	1.06	83
23	chlorpyrifos	77	13	1.06	73	101	10	1.15	88	92	5	0.97	95
24	chlorpyrifos-methyl	70	14	0.85	83	97	8	0.98	99	98	12	0.88	111
25	chromafenozide	90	8	0.96	94	87	5	1.03	84	90	5	0.98	91
26	clofentezine	66	8	0.80	83	89	8	0.92	96	18	20	0.92	20
27	clomeprop	77	10	0.91	84	89	5	0.87	101	81	10	1.01	81
28	cloquitoset_mexyl	86	6	0.99	87	90	7	1.00	90	90	4	1.06	85
29	clothianidin	34	20	0.85	40	10	35	0.82	12	32	31	0.97	33
30	cumyluron	91	8	0.94	96	91	4	0.97	94	87	8	1.08	80
31	cyazofamid	84	9	0.92	91	86	10	0.85	100	87	7	1.00	87
32	cyflufenamid	85	17	1.00	86	76	6	1.02	74	74	9	0.90	82
33	cyprodinil	92	12	0.99	93	94	6	0.96	98	70	20	0.99	71
34	daimuron	92	9	1.03	90	92	10	1.02	90	88	3	1.12	78
35	diazinon	87	10	0.91	96	82	8	0.95	86	90	6	1.09	83
36	difenoconazol	73	7	0.92	80	89	9	1.01	88	73	5	0.93	78
37	diflubenzuron	84	10	0.93	89	82	8	0.94	87	81	4	0.89	91
38	dimethirimol	63	22	0.97	65	3	78	1.01	3	69	10	1.00	69
39	dimethomorph_EZ	91	4	0.95	97	84	8	1.00	84	87	5	0.96	91
40	diuron	91	3	0.95	96	80	10	0.86	93	84	1	1.01	84
41	epoxiconazole	80	12	0.92	88	85	8	0.94	90	77	6	0.89	86
42	ethion	79	7	0.89	88	52	4	0.59	87	85	1	1.06	79
43	ethofenprox	77	9	0.95	81	93	3	1.01	92	72	5	0.94	76
44	etoxazole	73	7	0.90	81	80	6	0.97	83	69	6	0.96	72
45	fenamidone	79	8	0.83	95	89	9	1.02	87	14	35	0.97	14
46	fenbuconazole	71	5	0.96	74	75	3	0.98	76	72	5	0.85	85
47	fenobucarb	94	7	0.93	101	89	11	0.99	90	92	12	1.13	81
48	fenoxaprop_ethyl	84	11	1.02	83	84	10	0.96	88	86	6	0.92	93
49	fenoxycarb	84	6	1.03	82	89	5	0.96	92	87	4	0.93	94
50	fenpropathrin	71	6	0.88	81	86	3	0.94	92	81	8	0.94	85
51	fenpyroximate_E	78	6	0.93	84	85	4	0.87	98	79	4	0.96	82
52	fenpyroximate_Z	78	6	0.97	81	66	6	0.80	82	79	4	0.99	80
53	ferimzone_EZ	82	7	1.02	81	67	13	0.99	68	77	3	0.96	80
54	flufenacet	77	7	0.87	88	86	6	0.87	99	84	12	0.93	90
55	flufenoxuron	75	10	0.97	78	69	5	0.71	97	70	4	0.93	75
56	fluridone	91	4	0.96	95	75	11	1.06	70	90	6	1.09	82
57	furametpyr	98	5	0.90	110	93	9	0.98	95	65	11	0.98	66
58	furathiocarb	81	7	1.00	81	93	3	1.03	90	69	6	0.96	71
59	halfenprox	76	10	0.87	88	83	3	0.94	88	61	3	0.80	77
60	hexythiazox	75	13	0.89	84	53	6	0.56	94	70	10	0.86	81
61	imazalil	12	86	1.07	11	0	-	0.98	0	24	26	1.12	21
62	imidacloprid	80	11	0.91	88	35	5	0.97	36	81	10	0.91	89
63	indoxacarb	78	13	0.91	86	90	18	0.95	95	78	9	0.88	89
64	iprovalicarb	82	10	0.89	91	91	9	0.89	102	95	5	1.11	86
65	isoxathion	85	6	0.97	88	98	2	0.97	100	85	8	1.07	80

表3 (つづき)

		トマト				レモン				きゅうり			
		真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)
66	kresoxim-methyl	83	10	0.84	98	78	6	0.95	81	88	7	1.01	87
67	lactofen	79	13	1.08	74	101	5	1.02	99	82	4	0.95	87
68	linuron	85	5	1.07	80	86	7	0.88	97	84	7	0.97	87
69	malathion	92	6	0.99	92	90	5	0.99	91	83	8	0.98	84
70	mepanipyrim	88	7	0.90	97	92	7	0.88	104	89	13	0.92	97
71	methabenzthiazuron	90	5	0.90	99	66	9	0.73	90	90	5	0.95	94
72	methamidophos	94	6	0.97	97	74	8	1.01	73	88	5	1.00	88
73	methidathion (DMTP) pe mix	91	4	0.93	98	89	4	0.94	94	88	4	0.91	97
74	methiocarb	86	8	1.15	75	93	9	0.95	97	80	5	0.89	90
75	methomyl	8	64	0.86	10	9	32	0.98	9	86	23	0.94	92
76	methoxyfenozide	84	7	0.91	92	84	8	0.95	89	89	5	1.02	87
77	monocrotophos	100	6	1.05	96	90	8	0.99	91	89	5	0.97	92
78	monolinuron	83	6	1.02	81	92	13	1.16	79	87	8	1.01	86
79	myclobutanil	82	7	0.93	88	88	6	0.96	92	81	4	0.91	89
80	nitfenpyram	0	-	1.02	0	0	-	1.00	0	22	75	1.01	22
81	naproanilide	75	9	0.81	93	82	6	0.89	93	81	9	0.99	82
82	novaluron	74	13	0.99	75	83	11	0.95	87	64	2	0.83	77
83	oxamyl	12	33	0.93	13	11	19	0.98	11	60	47	0.86	69
84	oxaziclofene	82	6	0.99	82	91	5	1.00	91	84	5	1.03	82
85	oxycarboxine	86	3	0.97	89	89	4	0.96	93	88	4	0.87	100
86	pencycuron	83	10	0.95	87	90	6	0.97	92	80	4	0.97	82
87	phemedipham	91	11	0.97	94	91	10	1.08	84	91	6	0.99	92
88	phosalone	79	8	0.92	85	85	6	0.93	92	78	5	0.99	78
89	pirimicarb	74	6	0.95	79	69	11	0.91	76	83	11	1.09	76
90	prochloraz	72	6	0.94	77	75	11	0.97	78	59	7	0.97	61
91	profenofos	89	6	0.94	95	97	1	1.02	96	90	2	0.95	95
92	propaquizafop	80	9	0.96	83	91	7	1.06	86	80	4	0.94	85
93	propargite (BPPS)	75	13	0.90	83	87	6	0.89	97	87	4	1.04	84
94	propiconazole	80	6	0.87	92	87	8	1.01	86	81	4	0.90	90
95	propoxur	88	2	0.99	89	88	3	0.93	94	86	4	1.03	84
96	pyraclostrobin	88	4	0.98	90	90	6	0.93	96	89	6	0.97	92
97	pyrazophos	83	5	0.89	93	93	4	1.00	93	89	2	0.96	93
98	pyridaben	74	7	0.90	82	67	5	0.72	93	75	4	0.94	80
99	pyrifthalid	90	10	0.86	105	86	9	1.00	86	94	5	1.11	85
100	pyrimidifen	87	5	0.97	90	86	7	0.98	88	81	4	1.01	80
101	pyriproxyfen	75	9	0.91	83	96	3	0.95	102	81	3	0.96	84
102	quinalphos	88	6	0.95	93	98	7	0.97	100	92	5	1.06	86
103	quizalofop_ethyl	83	7	0.97	86	89	6	1.02	88	77	4	1.03	75
104	simeconazole	87	6	0.98	89	86	3	0.97	88	80	4	0.96	83
105	spinosyn_A	0	-	0.99	0	2	4	1.00	2	2	27	1.04	2
106	spinosyn_D	0	-	0.96	0	3	0	1.01	3	0	-	1.05	0
107	spiromesifen	83	8	0.92	90	86	2	0.91	94	78	3	0.94	83
108	tebuconazole	79	6	0.92	85	81	5	0.94	86	77	4	0.92	83
109	tebufenozide	94	7	0.98	97	91	6	1.03	88	85	6	0.87	97
110	tebuthiuron	94	3	0.97	97	75	6	0.92	81	91	4	0.98	93
111	teflubenzuron	79	7	1.07	74	76	9	0.90	85	85	13	0.87	98
112	tetrachlorovinphos	79	8	0.86	92	82	10	0.96	86	75	9	0.99	76
113	tetraconazole	87	9	0.90	97	85	6	1.05	81	69	5	0.82	84
114	thiabendazole	55	29	0.94	58	-	-	0.95	-	22	49	1.05	21
115	thiacloprid	73	6	0.90	81	23	10	0.83	28	78	2	0.92	85
116	thiamethoxam	77	8	0.96	79	28	5	0.96	29	77	8	1.01	77
117	triadimefon	83	9	0.96	86	87	4	0.95	92	91	5	0.94	97
118	triadimenol	83	7	0.91	91	85	5	0.91	93	82	6	0.88	93
119	tridemorph	3	0	0.96	3	0	-	1.02	0	0	-	1.03	0
120	trifloxystrobin	82	9	0.89	92	92	5	0.98	94	85	4	0.98	88
121	triflumuron	73	9	0.94	77	81	8	0.86	94	81	12	0.93	86
122	triticonazole	78	6	0.86	90	78	7	1.01	77	70	5	0.87	80
123	xmc	90	5	0.97	92	90	4	1.02	88	86	6	1.02	84

* マトリックス標準溶液/溶媒標準溶液