

を起こしやすい農薬では 20 V、そのほかの農薬では 30~50 V に設定するのが良いと考えられた。

II. SFE 及び LC-MS/MS を用いた残留農薬一斉分析の検討

1. SFE 法の開発

1.1 試料調製方法の検討

1) 水分含量の多い食品(果実・野菜)の場合

まず、果実・野菜のような水分含量の多い食品の試料調製方法について検討を行った。SFE では、試料に過剰な水が存在すると流体の流れが阻害され、ノズルやトラップが詰まるなどの影響を受ける。このため、試料にセライト等のケイソウ土や、硫酸マグネシウム等の乾燥剤を混合したものを抽出に用いることが多い。本研究では、水分含量の多い試料としてトマトを選択し、最適な乾燥剤の種類及び混合比を検討した。

乾燥剤の種類による影響を図 6 に示した。試料/セライト(1:1)混合物を用いて各農薬の回収率を求めたところ、アセフェート、メタミドホス、モノクロトホス等の高極性化合物が低回収率となった。これに対し、試料/セライト(1:1)に乾燥剤として硫酸マグネシウム(無水)や硫酸ナトリウム(無水)を加えたところ、極性の高い化合物の回収率が向上した。これは、試料中の水が乾燥剤に水和されて除去されたことにより、水相に溶解していた高極性化合物が CO₂ に分配されたためと推察された。特にアセフェートやメタミドホスは、硫酸マグネシウムを加えることにより大幅に回収率が向上したことから、乾燥剤として硫酸マグネシウムを用いることとした。なお、乾燥剤として硫酸マグネシウム等の塩を用いると高極性化合物の回収率が改善する一方、低極性化合物の回収率は塩への吸着により低下することが報告され

ているが、今回検討に用いた農薬では低極性化合物においても乾燥剤添加による回収率の低下は見られなかった。

試料に混合する硫酸マグネシウム及びセライト量について検討した。図 7 に硫酸マグネシウムの量の影響を示した。試料混合物(試料/セライト(1:1))3 g に硫酸マグネシウム 0.75 g を混合した場合はアセフェートやメタミドホス等の高極性化合物が低回収率であったが、硫酸マグネシウム量を 1.5 g または 2.25 g に増量したところ、いずれも高回収率が得られた。また、混合するセライト量を減らすと、試料混合物の粘性が高くなり、SFE に供することができなかった。これらの結果から、果実・野菜の場合は、試料混合物(試料/セライト/硫酸マグネシウム(1:1:1))4.5 g を用いて抽出を行うこととした。

2) 乾燥試料(穀類及び茶)の場合

乾燥試料は試料をそのまま抽出することが可能であるが、セライト等の分散剤を試料と混合して表面積を大きくすると抽出効率が向上することが知られている。また、穀類のような脂質含量の多い食品では、過剰の夾雑成分によってトラップの保持能が低下し、低回収率となる可能性がある。そこで、玄米を試料として用いて、試料/セライト(1:1)混合物 4 g(試料 2 g 相当)と試料のみ(4 g)での各農薬の回収率を比較した。その結果、試料/セライト(1:1)混合物の方が、試料のみと比べて高回収率となる化合物が多かった。よって、穀類の場合は試料/セライト(1:1)の試料混合物 4 g を用いて抽出を行うこととした。

茶はマトリックス量が非常に多いため、試料量を多くすると、トラップが過負荷となり、低極性の夾雑成分が溶出してしまう可能性が高い。このため、茶の場合は試料/セライト(1:3)の試料混合物 4 g(茶 1 g 相当)を用いて抽出を行うことと

した。

2. SFE 条件の検討

トマトを試料として用いて、確立した試料調製方法により試料混合物を調製し、最適な SFE 条件 (CO₂ 密度、抽出温度、抽出時間、モディファイヤー等) を検討した。

2.1 CO₂ 密度

CO₂ 密度の最適化を行うため、抽出温度を 40℃、抽出時間を 30 分に設定し、CO₂ 密度 0.3、0.5、0.7 及び 0.8 g/mL (圧力はそれぞれ 8.2、9.1、11.4 及び 16.4 MPa) における各農薬の回収率を比較した。代表的な結果を図 8 に示した。大部分の農薬は、CO₂ 密度が高いほど高回収率となった。CO₂ 密度 0.9 g/mL では、用いた装置の圧力の上限である 30 MPa 付近となるため、CO₂ 密度は 0.8 g/mL とすることとした。

2.2 抽出温度

抽出温度の影響について検討するため、抽出温度 32 (CO₂ の臨界温度は 31.5℃であるため)、40 及び 50℃ (圧力は、それぞれ 12.4、16.4、21.4 MPa) を検討した。検討は CO₂ 密度 0.8 g/mL で一定にして、抽出時間は 30 分で行った。その結果、40℃で回収率が最大となる農薬が多かったことから、抽出温度は 40℃とした。

2.3 抽出時間

抽出時間について、10~30 分の範囲で検討した。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。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。

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。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。

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。その結果、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9)。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。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、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。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、メタノールのみの場合、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4、5)。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6)、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、併行精度の平均は、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、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、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が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が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。そこでマトリックスの影響を補正した補正真度を用いて SFE 法と溶媒抽出法の回収率の比較を行った。なお、補正真度は、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補正して求めた。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トキサム合計 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、チオトキサム、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 法と溶媒抽出法ではほぼ同等の分析値が得られた(表 7)。併行精度(RSD)の平均

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。チアトキサムは、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。

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 8)。また、併行精度(RSD)の平均は、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。

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 9)。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。併行精度(RSD)の平均は、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。

III. SFE 及び GC-MS/MS を用いた残留農薬一斉分析の検討

1. 測定条件の検討

ホットニードル法による注入条件について、*n*-アルカン混合標準溶液を用いて検討した。まず、Pre-injection time を最適化するため、注入口温度を 240°C、Post-injection time を 0.5 秒に設定し、Pre-injection time 0、1、2、4 秒での *n*-アルカンのピーク面積値(*n*=2)を比較した。その結果、炭

素鎖 20 以下の *n*-アルカンは、Pre-injection time 0~1 秒の場合でも面積値に変化はなかった。これに対し、炭素鎖 30 以上の長鎖 *n*-アルカンは高沸点であるため、Pre-injection time 0~1 秒での面積値は、4 秒での面積値と比較して小さくなった。Pre-injection time 2 秒以上では、炭素鎖 10~33 の検討した全ての *n*-アルカンで面積値に差は見られなかったことから、本研究では Pre-injection time を 3 秒に設定することとした。

次に、注入口温度について最適化するため、Pre-injection time を 3 秒、Post-injection time を 0.5 秒に設定し、注入口温度 200、220 及び 240°Cを検討(各 *n*=2)した。その結果、200°Cでは、高沸点である炭素鎖 33 の *n*-アルカンの面積値が低下したが、220 及び 240°Cでは面積値に差は見られなかった。これらの結果から、注入口温度を 230°Cに設定することとした。

2. SFE 試料の調製方法の検討

果実・野菜のような水分を多く含む試料では、試料中の水により、超臨界流体の流れが阻害されたり、ノズルやトラップなどが詰まったりすることがある。このため、乾燥剤やケイソウ土などを試料に混合して過剰な水分を吸収させる必要がある。昨年度は LC-MS/MS で測定可能な農薬 123 化合物について検討を行い、試料/セライト(1:1) 3.0 g に無水硫酸マグネシウム 1.5 g を混合したものを抽出することにより、アセフェートやメタミドホス等の高極性農薬についても良好な回収率が得られることを示した。本検討は GC-MS/MS で測定可能な中~低極性農薬を対象としており、LC-MS/MS 測定対象農薬とは最適な無水硫酸マグネシウム量は異なると予想された。そこで、トマトを用いて試料/セライト(1:1) 3.0 g に対し、無水硫酸マグネシウムを 0、0.75、1.5、2.25 g を加えて各農薬の回収率を比較した。その結果、無

水硫酸マグネシウムを混合せずに抽出を行った場合においても検討した農薬の多くで80%以上の回収率が得られたが、無水硫酸マグネシウム量を混合することによりさらに回収率が向上した。無水硫酸マグネシウムを2.25 g 混合した場合は、1.5 gを混合した場合と比較して若干回収率が低下する農薬が多かったことから、昨年度開発したLC-MS/MS 法と同様に試料/セライト(1:1)3.0 g に無水硫酸マグネシウムを1.5 gを混合して抽出を行うこととした。

3. SFE 条件の検討

SFE の抽出効率には CO_2 密度によって大きく変わることが知られている。そこで、抽出温度を 40°C 、抽出時間を30分に設定し、 CO_2 密度0.3、0.5、0.7 及び 0.8 g/mL (圧力はそれぞれ 8.2、9.1、11.4 及び 16.4 MPa) における各農薬の回収率を比較した。なお、後述するようにモディファイヤーとしてメタノール 0.2 mL を試料に添加して検討を行なった。その結果、 CO_2 密度 0.3 g/mL では低回収率となる農薬が多かったが、 CO_2 密度を高くするほど高回収率となり、 0.7 g/mL 以上では検討した農薬の多くで良好な結果が得られた。 CO_2 密度 0.9 g/mL では、用いた装置の圧力の上限である 30 MPa 付近となるため、 CO_2 密度は 0.8 g/mL になるように設定することとした。

次に、抽出温度について最適化するため、抽出温度 32°C (CO_2 の臨界温度は 31.5°C であるため)、 40°C 及び 50°C における各農薬の回収率を比較した。なお、抽出時間は30分、抽出圧力は CO_2 密度が 0.8 g/mL となるように設定した (32°C 12.4 MPa ; 40°C 16.4 MPa ; 50°C 21.4 MPa)。また、モディファイヤーとしてメタノール 0.2 mL を試料に添加して検討を行った。その結果、 32°C では回収率が80%以下となる農薬が多かったが、 40°C 以上では改善し、検討した農薬の多くで良

好な回収率が得られた。 40°C 及び 50°C での結果を比較したところ、回収率に大きな差は見られなかったことから、抽出温度は 40°C とし、抽出圧力は CO_2 密度 0.8 g/mL となる 16.4 MPa に設定することとした。

抽出時間について $10\sim 30$ 分の範囲で検討した。その結果、抽出時間10分では低回収率となる農薬が多かったが、15分以上では良好な回収率が得られた。本研究では抽出時間を30分に設定することとした。

超臨界流体として用いた CO_2 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、前年度の検討において、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、極性を調製すればアセフェートやメタミドホス等の比較的極性の高い化合物の抽出効率が向上することを示した。本検討はGC-MS/MS で測定可能な中～低極性化合物を対象としているため、モディファイヤーを添加しなくても大部分の農薬で80%以上の回収率が得られたが、回収率をさらに向上させるため、モディファイヤーの添加を検討した。まず、モディファイヤーとして添加する極性溶媒の種類を選択するため、試料(抽出容器の底部、 CO_2 の流入側)に直接、メタノール、アセトニトリル及びアセトン各 0.2 mL を添加し、各農薬の回収率を比較した。その結果、検討した農薬の多くはモディファイヤーを添加しなくても良好な回収率が得られたが、マイクロブタニル等の一部の農薬はモディファイヤーを添加することによって回収率が向上したことから、特に効果の高か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。添加するメタノール量を $0\sim 0.5 \text{ mL}$ の範囲で検討した結果、検討した農薬の多くで高回収率が得られた 0.2 mL を添加することとした。

ODS トラップカラムからの溶出溶媒についてアセトニトリル及びメタノールを比較したところ、アセトニトリルの方が緑色色素等の低極性夾雑成分が溶出されにくく、精製効果が高かった。溶出溶媒としてアセトニトリル(溶出溶媒量2 mL)を用いて各農薬の ODS トラップカラムからの回収率を求めたところ、ビフェニル(回収率 56%)を除いた全ての農薬で 80%以上の良好な回収率が得られた。これらの結果から、ODSトラップカラムからアセトニトリル 2 mL で溶出を行うこととした。

GC-MS/MS 測定は夾雑成分の影響を受けやすいことから、SFE で得られた抽出液を PSA ミニカラムで精製し、酸性の夾雑成分を除去した後、測定を行うこととした。SFE 抽出液(2 mL)を濃縮せずにそのまま PSA ミニカラムに負荷し、さらにアセトニトリル 4 mL で溶出を行うことにより、黄色色素等を除去することができた。PSA ミニカラムからの各農薬の回収率を求めたところ、ビフェニル(41%)を除いた全ての化合物で良好な回収率が得られた。

4. SFE 法での添加回収試験

市販のトマト及びほうれんそうを用いて、101 化合物について添加濃度 0.1 及び 0.01 ppm で 5 併行の添加回収試験を行った(表 11)。その結果、ビフェニル及びピリフェノックス(E)を除き、検討した農薬では真度(目標値 70~120%)及び併行精度(目標値 添加濃度 0.1 ppm < 15%; 添加濃度 0.01 ppm < 25%)の目標値を満たした。ほうれんそう及びトマトいずれも回収率が 70%未満であったのはビフェニルのみであり、ODS トラップカラム及び PSA ミニカラムからの回収率が低いことが真度が低い原因と考えられた。また、ピリフェノックスは弱塩基化合物であることから、トマトのような弱酸性条件下ではセライト及

び硫酸マグネシウムに保持された水分に分配され、抽出されにくいことがやや真度が低い原因と考えられた。

5. 分析値の比較

農薬が残留した試料を用いて、確立した SFE 法と溶媒抽出法での分析値の比較を行った。溶媒抽出法は通知一斉試験法「LC-MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」(食安発第 1129002 号 平成 17 年 11 月 29 日)に従って行った。マトリックスの影響により、溶媒標準溶液を用いた絶対検量線法では正確な分析値は得られないと考えられたことから、1 点標準添加法によって分析値を求めた。結果を表 12 に示した。果実・野菜 3 試料から延べ 4 農薬が検出され、いずれも SFE 法と溶媒抽出法でほぼ同等の分析値が得られた。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

農産物中の残留農薬の迅速で効率的なスクリーニング分析法を開発するため、「測定」と「抽出・精製」の両面から分析法の効率化・迅速化を図った。「測定」に関しては、GC-MS/MS 及び LC-TOFMS を用いた選択性の高い測定法、「抽出・精製」に関しては、自動化が可能な SFE を用いた効率的な抽出・精製方法を確立した。本法は、迅速かつ効率的な農産物中の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)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子：LC-MS/MS
による緑茶中の残留農薬一斉試験法、日本食
品化学学会誌、19(2)、104-110(2012)

Shizuka Saito, Satoru Nemoto, Rieko Matsuda:
Multi-residue Analysis of Pesticides in Agricul-
tural Products by Liquid Chromatography
Time-of-Flight Mass Spectrometry, Food Hy-
giene and Safety Science, 53(6), 255-263 (2012)

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)

齊藤静夏、坂井隆敏、根本 了、松田りえ子：
畜水産物中のプロディオ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)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子：超臨界流
体抽出及び LC-MS/MS を用いた野菜・果実中
の残留農薬一斉分析法の検討、第 103 回日本
食品衛生学会学術講演会(2012.5)

Shizuka Saito, Satoru Nemoto, Rieko Matsuda:
Multi-residue method for the determination of
pesticides in tea by LC-MS/MS, 9th European
Pesticide Residue Workshop(2012.6)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子：LC-MS/MS
を用いた野菜・果実中酸性農薬の一斉分析法
の検討、第 104 回日本食品衛生学会学術講演
会(2012.9)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子：超臨界流
体抽出及び LC-MS/MS を用いた穀類及び茶中
の残留農薬一斉分析法の検討、第 49 回全国衛
生化学技術協議会年会(2012.11)

F. 知的所有権の取得状況

なし。

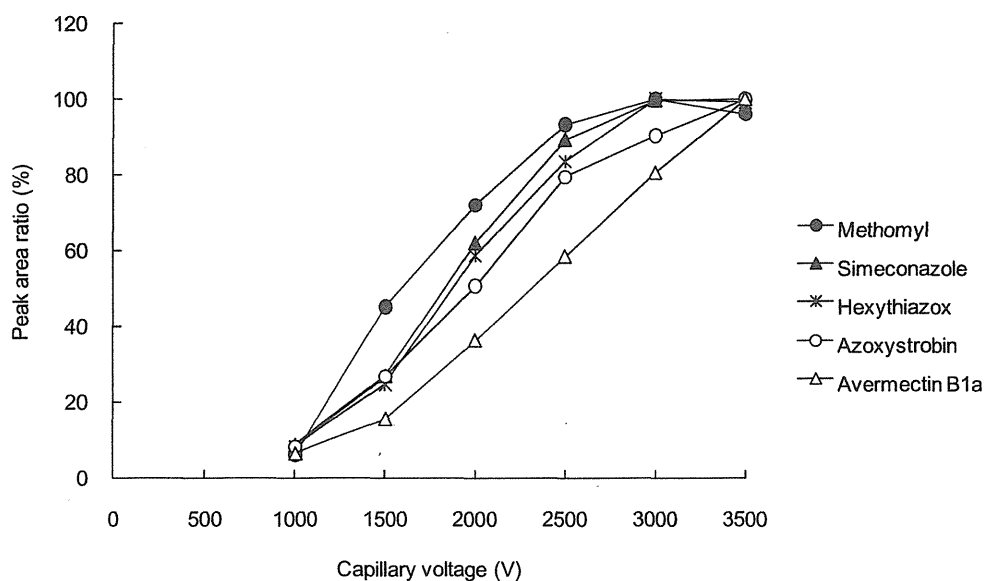


図 1-1 各農薬のピーク面積に対するキャピラリー電圧の影響(ESI(+))
(コーン電圧 25 V、アパーチャー1 電圧 5 V)

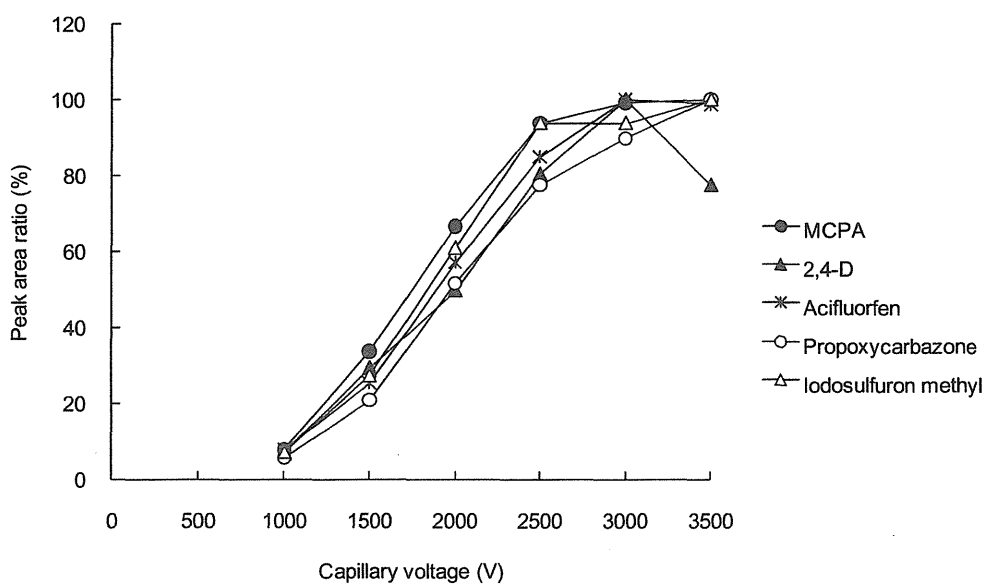


図 1-2 各農薬のピーク面積に対するキャピラリー電圧の影響(ESI(-))
(コーン電圧 25 V、アパーチャー1 電圧 5 V)

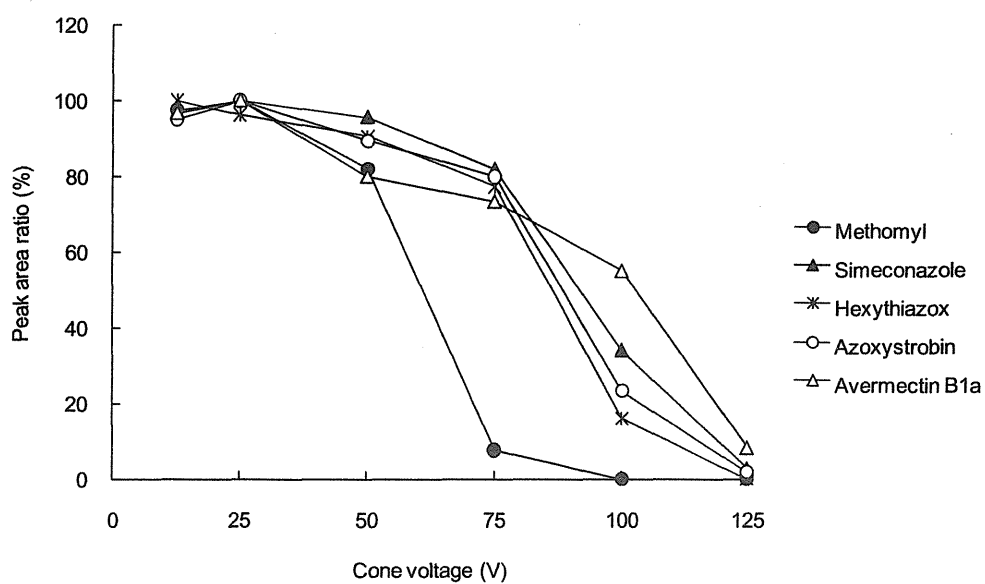


図 2-1 各農薬のピーク面積に対するコーン電圧の影響(ESI(+))
(キャピラリー電圧 3000 V、アパーチャー1 電圧 5 V)

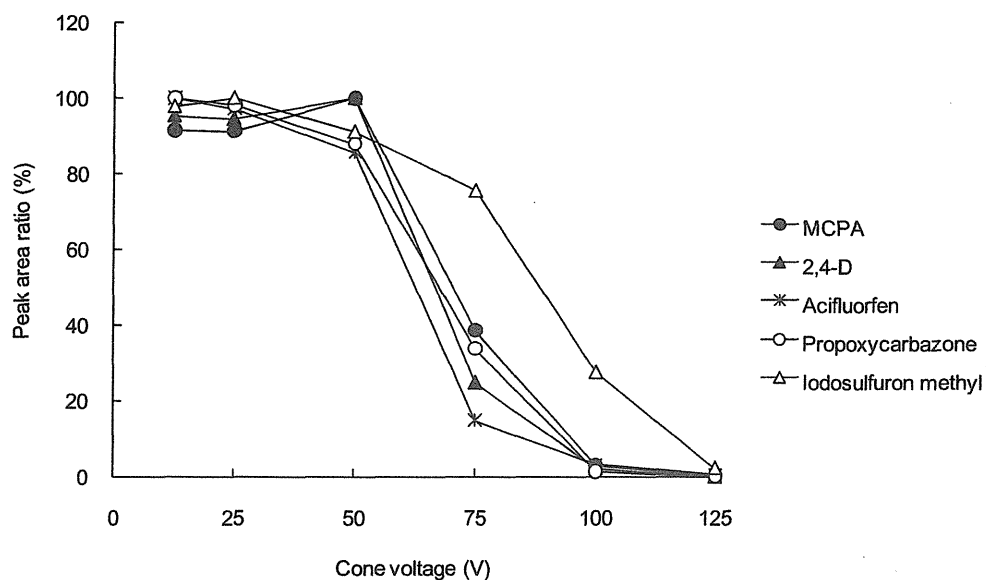


図 2-2 各農薬のピーク面積に対するコーン電圧の影響(ESI(-))
(キャピラリー電圧 3000 V、アパーチャー1 電圧 5 V)

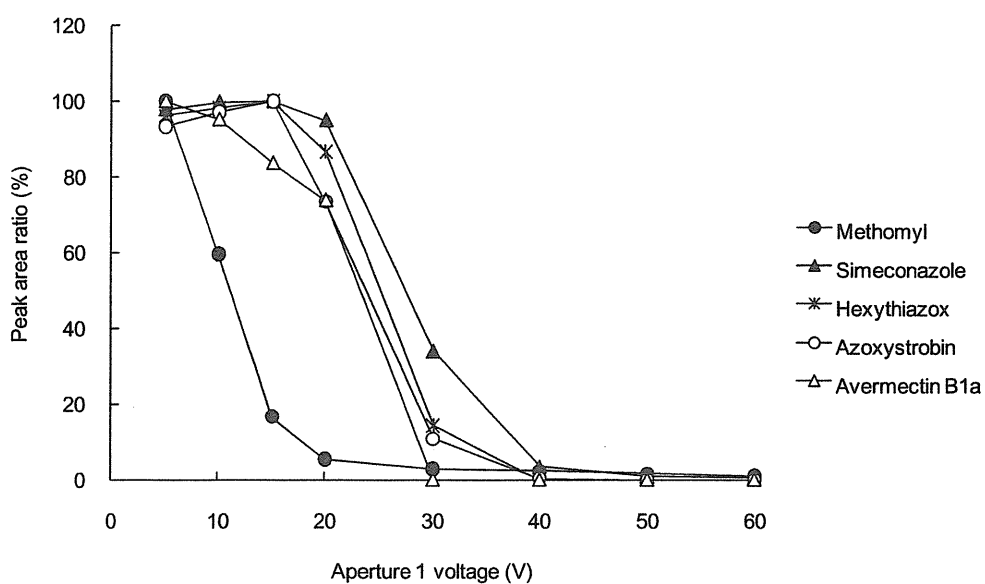


図 3-1 各農薬のピーク面積に対するアパーチャー1 電圧の影響(ESI(+))
(キャピラリー電圧 3000 V、コーン電圧 25 V)

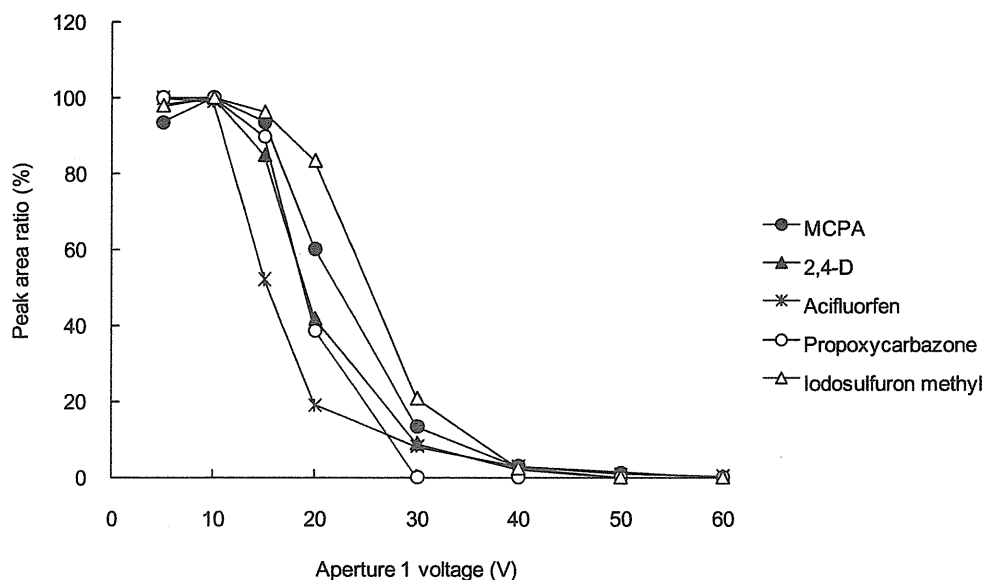


図 3-2 各農薬のピーク面積に対するアパーチャー1 電圧の影響(ESI(-))
(キャピラリー電圧 3000 V、コーン電圧 25 V)

表 1 検討に用いた農薬の定量イオン及び保持時間

Compound	Elemental composition ^{a)}	Retention time (min) ^{b)}	ESI (+)		ESI (-)	
			Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass	Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass
Azamethiphos	C ₉ H ₁₀ ClN ₂ O ₅ PS	6.50	[M+H] ⁺	324.9809		
Acibenzolar-S-methyl	C ₈ H ₆ N ₂ OS ₂	8.34	[M+H] ⁺	210.9994		
Azoxystrobin	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	8.16	[M+H] ⁺	404.1241		
Anilofos	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	9.39	[M+H] ⁺	368.0305		
Aldicarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	5.94	[M+NH ₄] ⁺	208.1114		
Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	4.57	[M+H] ⁺	256.0596		
Indanofan	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	8.96	[M+H] ⁺	341.0939		
Epoxiconazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	8.96	[M+H] ⁺	330.0804		
Oxaziclomefone	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₂	10.09	[M+H] ⁺	376.0866		
Carpropamid	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ NO	9.41	[M+H] ⁺	334.0527	[M-H] ⁻	332.0381
Cumyluron	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O	8.69	[M+H] ⁺	303.1259		
Clothianidin	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	4.65	[M+H] ⁺	250.0160	[M-H] ⁻	248.0014
Chloridazon	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	5.09	[M+H] ⁺	222.0429	[M-H] ⁻	220.0283
Chloroxuron	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	8.80	[M+H] ⁺	291.0895		
Simeconazole	C ₁₄ H ₂₀ FN ₃ OSi	8.94	[M+H] ⁺	294.1432		
Dimethomorph	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	8.31	8.58	[M+H] ⁺	388.1310	
Spinosyn A	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	11.20	[M+H] ⁺	732.4681		
Spinosyn D	C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀	11.41	[M+H] ⁺	746.4838		
Thiodicarb	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃	7.18	[M+H] ⁺	355.0563		
Tebuthiuron	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	6.90	[M+H] ⁺	229.1118		
Tebufenozide	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	9.15	[M+H] ⁺	353.2224	[M-H] ⁻	351.2078
Novaluron	C ₁₇ H ₉ ClF ₈ N ₂ O ₄	9.91			[M-H] ⁻	491.0050
Pyrifthalid	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	8.05	[M+H] ⁺	319.0747		
Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	7.39	[M+H] ⁺	239.1503		
Fenoxaprop-ethyl	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₅	10.07	[M+H] ⁺	362.0790		
Fenamidone	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	8.35	[M+H] ⁺	312.1165		
Benzo fenap	C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₃	10.02	[M+H] ⁺	431.0924		
Methomyl	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	3.65	[M+H] ⁺	163.0536		
Mepanipyrim	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	8.82	[M+H] ⁺	224.1182		
Lactofen	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇	10.17	[M+NH ₄] ⁺	479.0827		
Azinphos-methyl	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	7.95	[M+NH ₄] ⁺	335.0396		
Aldoxycarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	3.25	[M+NH ₄] ⁺	240.1013		
Iprovalicarb	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	8.78	[M+H] ⁺	321.2173		
Imazalil	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	9.42	[M+H] ⁺	297.0556		
Oxycarboxine	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄ S	5.43	[M+NH ₄] ⁺	285.0904		
Carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	7.05	[M+NH ₄] ⁺	219.1128		
Cloquintocet-mexyl	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	10.29	[M+H] ⁺	336.1361		
Clofentezine	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₄	9.64	[M+H] ⁺	303.0199		
Cyazofamid	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S	9.02	[M+H] ⁺	325.0521		
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	7.78	[M+H] ⁺	233.0243	[M-H] ⁻	231.0097

表 1 検討に用いた農薬の定量イオン及び保持時間(続き)

Compound	Elemental composition ^{a)}	Retention time (min) ^{b)}	ESI (+)		ESI (-)	
			Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass	Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass
Cycloprothrin	C ₂₆ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄	10.66	[M+NH ₄] ⁺	499.1186		
Cyprodinil	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	9.42	[M+H] ⁺	226.1339		
Thiacloprid	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	5.51	[M+H] ⁺	253.0309		
Thiamethoxam	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	3.87	[M+NH ₄] ⁺	309.0531		
Teflubenzuron	C ₁₄ H ₆ Cl ₂ F ₄ N ₂ O ₂	10.35			[M-H] ⁻	378.9670
Triflumuron	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃	9.59	[M+H] ⁺	359.0405	[M-H] ⁻	357.0259
Pyraclostrobin	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	9.53	[M+H] ⁺	388.1059		
Pyrazolynate	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	9.69	[M+H] ⁺	439.0281		
Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	8.20	[M+NH ₄] ⁺	225.1598		
(<i>E</i>)-Fenpyroximate	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	10.69	[M+H] ⁺	422.2074		
(<i>Z</i>)-Fenpyroximate	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	10.30	[M+H] ⁺	422.2074		
Flufenacet	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	8.90	[M+H] ⁺	364.0737		
Flufenoxuron	C ₂₁ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O ₃	10.58	[M+H] ⁺	489.0435	[M-H] ⁻	487.0290
Fluridone	C ₁₉ H ₁₄ F ₃ NO	8.01	[M+H] ⁺	330.1100		
Hexythiazox	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S	10.47	[M+H] ⁺	353.1085		
Boscalid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	8.42	[M+H] ⁺	343.0399	[M-H] ⁻	341.0254
Methabenzthiazuron	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	7.53	[M+H] ⁺	222.0696		
Methoxyfenozide	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	8.57	[M+H] ⁺	369.2173	[M-H] ⁻	367.2027
Monolinuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	7.17	[M+H] ⁺	215.0582		
Azafenidin	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₂	7.72	[M+H] ⁺	338.0458		
Aramite	C ₁₅ H ₂₃ ClO ₄ S	10.26	[M+NH ₄] ⁺	352.1344		
Isoxaflutole	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO ₄ S	7.67			[M-H] ⁻	358.0366
Indoxacarb	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	9.81	[M+H] ⁺	528.0780		
Oxamyl	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	3.37	[M+NH ₄] ⁺	237.1016		
Carbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	6.74	[M+H] ⁺	222.1125		
Quizalofop-ethyl	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	10.09	[M+H] ⁺	373.0950		
Chromafenozide	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	8.80	[M+H] ⁺	395.2329		
Clomeprop	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂	10.21	[M+H] ⁺	324.0553	[M-H] ⁻	322.0407
Cyflufenamid	C ₂₀ H ₁₇ F ₅ N ₂ O ₂	9.58	[M+H] ⁺	413.1283		
Diflubenzuron	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	9.15	[M+H] ⁺	311.0393	[M-H] ⁻	309.0248
Dimethirimol	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O	7.44	[M+H] ⁺	210.1601		
Daimuron	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	8.60	[M+H] ⁺	269.1648		
Thiabendazole	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	6.15	[M+H] ⁺	202.0433		
Tetrachlorvinphos	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P	9.24	[M+NH ₄] ⁺	383.9301		
Triticonazole	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O	8.92	[M+H] ⁺	318.1368		
Naproanilide	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂	9.12	[M+H] ⁺	292.1332	[M-H] ⁻	290.1187
Fenoxycarb	C ₁₇ H ₁₉ NO ₄	9.20	[M+H] ⁺	302.1387		
Ferimzone	C ₁₅ H ₁₈ N ₄	8.34	[M+H] ⁺	255.1604		
Butafenacil	C ₂₀ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₆	8.75	[M+NH ₄] ⁺	492.1144		
Furathiocarb	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₅ S	10.14	[M+H] ⁺	383.1635		

表 1 検討に用いた農薬の定量イオン及び保持時間(続き)

Compound	Elemental composition ^{a)}	Retention time (min) ^{b)}		ESI (+)		ESI (-)	
				Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass	Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass
Furametpyr	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	7.50		[M+H] ⁺	334.1317		
Propaquizafop	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₅	10.20		[M+H] ⁺	444.1321		
Pencycuron	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O	9.74		[M+H] ⁺	329.1415		
Bendiocarb	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	6.73		[M+NH ₄] ⁺	241.1183		
Pentoxazone	C ₁₇ H ₁₇ ClFNO ₄	10.08		[M+NH ₄] ⁺	371.1168		
Methiocarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	8.37		[M+NH ₄] ⁺	243.1162		
Linuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	8.28		[M+H] ⁺	249.0192		
Avermectin Bla	C ₄₈ H ₇₂ O ₁₄	11.05		[M+NH ₄] ⁺	890.5260		
Oryzalin	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₆ S	9.02				[M-H] ⁻	345.0874
Cycloate	C ₁₁ H ₂₁ NOS	9.87		[M+H] ⁺	216.1417		
Silafluofen	C ₂₅ H ₂₉ FO ₂ Si	11.91		[M+NH ₄] ⁺	426.2259		
Di-allate	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₂ NOS	9.97		[M+H] ⁺	270.0481		
Tralkoxydim	C ₂₀ H ₂₇ NO ₃	7.57	8.18	[M+H] ⁺	330.2064	[M-H] ⁻	328.1918
Tridemorph	C ₁₉ H ₃₉ NO	11.80	12.09	[M+H] ⁺	298.3104		
Phenmedipham	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	7.96		[M+NH ₄] ⁺	318.1448		
Hexaflumuron	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃	9.86				[M-H] ⁻	458.9743
Lufenuron	C ₁₇ H ₈ Cl ₂ F ₈ N ₂ O ₃	10.26				[M-H] ⁻	508.9711
Azimsulfuron	C ₁₃ H ₁₆ N ₁₀ O ₅ S	4.58		[M+H] ⁺	425.1099	[M-H] ⁻	423.0953
Iodosulfuron-methyl	C ₁₄ H ₁₄ IN ₅ O ₆ S	6.03		[M+H] ⁺	507.9782	[M-H] ⁻	505.9637
Imazaquin	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₃	4.78		[M+H] ⁺	312.1343	[M-H] ⁻	310.1197
Ethametsulfuron-methyl	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	5.39		[M+H] ⁺	411.1081	[M-H] ⁻	409.0936
Ethoxysulfuron	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	6.56		[M+H] ⁺	399.0969	[M-H] ⁻	397.0823
Clodinafop	C ₁₄ H ₁₁ ClFNO ₄	7.17		[M+H] ⁺	312.0433	[M-H] ⁻	310.0288
Cloransulam-methyl	C ₁₅ H ₁₃ ClFN ₅ O ₅ S	6.50		[M+H] ⁺	430.0383	[M-H] ⁻	428.0237
Chlorimuron-ethyl	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₄ O ₆ S	6.33		[M+H] ⁺	415.0474	[M-H] ⁻	413.0328
Chlorsulfuron	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S	4.86		[M+H] ⁺	358.0371	[M-H] ⁻	356.0226
Diclosulam	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ FN ₅ O ₃ S	6.67		[M+H] ⁺	405.9938	[M-H] ⁻	403.9793
Sulfentrazone	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ F ₂ N ₄ O ₃ S	6.57		[M+NH ₄] ⁺	404.0157	[M-H] ⁻	384.9746
Sulfosulfuron	C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₇ S ₂	5.11		[M+H] ⁺	471.0751		
Thifensulfuron-methyl	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₆ S ₂	4.40		[M+H] ⁺	388.0380	[M-H] ⁻	386.0234
Triasulfuron	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₅ O ₅ S	5.23		[M+H] ⁺	402.0633	[M-H] ⁻	400.0488
Triflurosulfuron-methyl	C ₁₇ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₆ S	7.01		[M+H] ⁺	493.1112	[M-H] ⁻	491.0966
Trifloxysulfuron	C ₁₄ H ₁₄ F ₃ N ₅ O ₆ S	5.33		[M+H] ⁺	438.0690	[M-H] ⁻	436.0544
Haloxypfop	C ₁₅ H ₁₁ ClF ₃ NO ₄	8.24		[M+H] ⁺	362.0401	[M-H] ⁻	360.0256
Flumetsulam	C ₁₂ H ₉ F ₂ N ₅ O ₂ S	3.75		[M+H] ⁺	326.0518	[M-H] ⁻	324.0372
Florasulam	C ₁₂ H ₈ F ₃ N ₅ O ₃ S	4.79		[M+NH ₄] ⁺	377.0638	[M-H] ⁻	358.0227
Penoxsulam	C ₁₆ H ₁₄ F ₃ N ₅ O ₅ S	6.29		[M+H] ⁺	484.0709	[M-H] ⁻	482.0563
Forchlorfenuron	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₃ O	7.74		[M+H] ⁺	248.0585	[M-H] ⁻	246.0440
2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	6.18				[M-H] ⁻	218.9621
MCPA	C ₉ H ₉ ClO ₃	6.21				[M-H] ⁻	199.0167

表 1 検討に用いた農薬の定量イオン及び保持時間(続き)

Compound	Elemental composition ^{a)}	Retention time (min) ^{b)}	ESI (+)		ESI (-)	
			Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass	Type of molecular ion	<i>m/z</i> , calculated exact mass
MCPB	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃	7.53			[M-H] ⁻	227.0480
Ioxynil	C ₇ H ₃ I ₂ NO	5.99			[M-H] ⁻	369.8231
Acifluorfen	C ₁₄ H ₇ ClF ₃ NO ₅	7.97			[M-H] ⁻	359.9892
Cloprop	C ₉ H ₉ ClO ₃	5.49			[M-H] ⁻	199.0167
4-Chlorophenoxyacetic acid	C ₈ H ₇ ClO ₃	4.86			[M-H] ⁻	185.0011
Cyclanilide	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ NO ₃	7.29			[M-H] ⁻	271.9887
Dichlorprop	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	6.90			[M-H] ⁻	232.9778
Gibberellic acid	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	4.26			[M-H] ⁻	345.1344
Triclopyr	C ₇ H ₄ Cl ₃ NO ₃	6.61			[M-H] ⁻	253.9184
1-Naphthylacetic acid	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	5.39	[M+NH ₄] ⁺	204.1019		
Fluroxypyr	C ₇ H ₅ Cl ₂ FN ₂ O ₃	4.15			[M-H] ⁻	252.9588
Bromoxynil	C ₇ H ₃ Br ₂ NO	4.89			[M-H] ⁻	275.8488
Fomesafen	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₆ S	7.95	[M+NH ₄] ⁺	456.0238	[M-H] ⁻	436.9827
Mecoprop	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	6.83			[M-H] ⁻	213.0324
Imazosulfuron	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₆ O ₅ S	5.10	[M+H] ⁺	413.0429	[M-H] ⁻	411.0284
Cyclosulfamuron	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₆ S	7.22	[M+H] ⁺	422.1129	[M-H] ⁻	420.0983
Diclofop	C ₁₁ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	9.16	[M+H] ⁺	255.0086		
Cinosulfuron	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₇ S	4.74	[M+H] ⁺	414.1078	[M-H] ⁻	412.0932
Thidiazuron	C ₉ H ₈ N ₄ OS	6.73	[M+H] ⁺	221.0492	[M-H] ⁻	219.0346
Tribenuron-methyl	C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₆ S	5.01	[M+H] ⁺	396.0972	[M-H] ⁻	394.0827
Naptalam	C ₈ H ₁₃ NO ₃	5.93	[M+H] ⁺	292.0968	[M-H] ⁻	290.0823
Halosulfuron-methyl	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₆ O ₇ S	6.01	[M+H] ⁺	435.0484	[M-H] ⁻	433.0339
Pyrazosulfuron-ethyl	C ₁₄ H ₁₈ N ₆ O ₇ S	5.72	[M+H] ⁺	415.1030	[M-H] ⁻	413.0885
Fenhexamid	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂	8.79	[M+H] ⁺	302.0709	[M-H] ⁻	300.0564
Flazasulfuron	C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₅ S	4.98	[M+H] ⁺	408.0584	[M-H] ⁻	406.0438
Primisulfuron-methyl	C ₁₅ H ₁₂ F ₄ N ₄ O ₇ S	7.22	[M+H] ⁺	469.0436	[M-H] ⁻	467.0290
Fluazifop	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ NO ₄	7.16	[M+H] ⁺	328.0791	[M-H] ⁻	326.0646
Prosulfuron	C ₁₅ H ₁₆ F ₃ N ₅ O ₄ S	6.83	[M+H] ⁺	420.0948	[M-H] ⁻	418.0802
Propoxycarbazone	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	5.31	[M+NH ₄] ⁺	416.1234	[M-H] ⁻	397.0823
Bensulfuron-methyl	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	6.73	[M+H] ⁺	411.0969	[M-H] ⁻	409.0823
Foramsulfuron	C ₁₇ H ₂₀ N ₆ O ₇ S	4.66	[M+H] ⁺	453.1187	[M-H] ⁻	451.1041
Mesosulfuron-methyl	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₉ S ₂	5.05	[M+H] ⁺	504.0853	[M-H] ⁻	502.0708
Metosulam	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ N ₅ O ₄ S	6.24	[M+H] ⁺	418.0138	[M-H] ⁻	415.9993
Metsulfuron-methyl	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	4.41	[M+H] ⁺	382.0816	[M-H] ⁻	380.0670

a) Elemental composition correspond to the neutral molecule.

b) Gradient method a

表 2-1 食品マトリックスによる測定への影響及び定量限界(ESI(+))

Compound	Matrix effect ^{a)}				LOQ (mg/kg) ^{b)}	
	Soybean		Spinach		Soybean	Spinach
	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)		
Azamethiphos	0.82	0.53	0.83	0.94	0.001	0.001
Acibenzolar-S-methyl	1.11	— ^b	1.09	— ^b	0.07	0.02
Azoxystrobin	1.03	0.98	0.97	1.03	0.001	0.001
Anilofos	1.07	1.01	0.95	1.11	0.001	0.001
Aldicarb	0.99	1.00	0.90	0.96	0.006	0.002
Imidacloprid	0.99	0.80	1.01	0.83	0.003	0.002
Indanofan	0.97	— ^b	1.03	— ^b	0.06	0.04
Epoxiconazole	1.03	0.97	0.96	0.97	0.001	0.001
Oxaziclomefone	1.02	1.00	1.00	0.96	0.001	0.001
Carpropamid	1.04	0.95	1.04	0.64	0.004	0.002
Cumyluron	1.03	0.92	0.97	1.00	0.001	0.001
Clothianidin	1.00	0.84	1.04	0.96	0.002	0.004
Chloridazon	0.98	1.01	0.98	0.97	0.001	0.001
Chloroxuron	1.02	0.99	1.00	0.91	0.001	0.001
Simeconazole	1.01	1.00	0.94	1.06	0.001	0.001
Dimethomorph	1.03	0.94	0.97	1.04	0.002	0.005
Spinosyn A	0.86	0.87	0.84	0.83	0.002	0.003
Spinosyn D	0.99	0.80	0.88	0.99	0.002	0.003
Thiodicarb	1.07	0.93	0.92	0.99	0.002	0.005
Tebuthiuron	1.01	0.99	0.87	0.95	0.001	0.002
Tebufenozide	1.03	1.07	1.00	1.04	0.001	0.001
Pyrifthalid	1.04	1.00	0.95	1.02	0.001	0.001
Pirimicarb	1.05	0.91	0.90	0.98	0.003	0.001
Fenoxaprop-ethyl	0.98	0.97	1.00	0.99	0.003	0.002
Fenamidone	1.01	0.95	0.96	0.98	0.001	0.001
Benzo fenap	0.99	0.87	0.97	1.06	0.002	0.002
Methomyl	1.00	1.05	1.00	0.98	0.005	0.005
Mepanipyrim	1.06	1.01	0.95	0.99	0.001	0.001
Lactofen	0.98	0.92	1.03	1.04	0.002	0.001
Azinphos-methyl	1.02	1.07	0.93	1.01	0.001	0.001
Aldoxycarb	1.02	1.08	1.00	0.99	0.003	0.002
Iprovalicarb	1.04	1.00	1.00	1.05	0.001	0.002
Imazalil	1.07	1.01	0.99	0.99	0.001	0.001
Oxycarboxine	1.01	0.91	0.87	0.97	0.001	0.001
Carbaryl	1.01	1.04	0.92	0.95	0.003	0.002
Cloquintocet-mexyl	1.08	1.05	0.98	0.96	0.001	0.001
Clofentezine	1.01	0.93	1.05	0.65	0.007	0.003
Cyazo famid	0.94	0.92	1.00	0.97	0.006	0.001
Diuron	0.99	0.97	0.90	1.00	0.004	0.001
Cycloprothrin	0.89	0.83	1.03	0.84	0.004	0.003

表 2-1 食品マトリックスによる測定への影響及び定量限界 (ESI(+)) (続き)

Compound	Matrix effect ^{a)}				LOQ (mg/kg) ^{b)}	
	Soybean		Spinach		Soybean	Spinach
	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)		
Cyprodinil	1.08	1.05	0.95	0.97	0.001	0.002
Thiacloprid	1.00	0.99	0.92	0.96	0.003	0.002
Thiamethoxam	1.00	1.02	1.00	0.88	0.002	0.002
Triflumuron	1.02	0.97	1.10	0.93	0.003	0.003
Pyraclostrobin	1.08	1.07	0.98	0.99	0.001	0.001
Pyrazolynate	0.92	0.70	0.90	0.85	0.005	0.001
Fenobucarb	0.96	1.10	0.98	0.99	0.002	0.003
(E)-Fenpyroximate	0.96	0.97	0.95	1.06	0.001	0.001
(Z)-Fenpyroximate	1.03	0.99	0.95	0.97	0.001	0.001
Flufenacet	1.02	1.01	0.98	0.95	0.001	0.001
Flufenoxuron	1.01	1.04	— ^c	— ^c	0.001	— ^c
Fluridone	1.02	1.03	0.91	0.99	0.001	0.001
Hexythiazox	0.90	0.88	0.84	0.90	0.003	0.002
Boscalid	1.02	0.97	1.02	0.95	0.003	0.003
Methabenzthiazuron	1.05	1.01	0.90	1.07	0.004	0.004
Methoxyfenozide	1.02	0.92	0.98	1.00	0.001	0.001
Monolinuron	0.89	1.03	0.91	0.95	0.005	0.003
Azafenidin	1.00	0.95	0.92	1.02	0.002	0.001
Aramite	0.93	0.98	1.04	0.98	0.002	0.002
Indoxacarb	0.95	0.83	1.16	1.02	0.005	0.002
Oxamyl	1.03	1.06	1.04	0.95	0.009	0.008
Carbofuran	1.01	1.02	0.90	0.99	0.008	0.01
Quizalofop-ethyl	0.96	0.97	0.99	1.01	0.003	0.003
Chromafenozide	1.04	0.96	1.00	1.01	0.001	0.002
Clomeprop	0.98	0.97	0.83	0.98	0.003	0.002
Cyflufenamid	1.02	0.89	1.02	1.01	0.001	0.001
Diflubenzuron	1.05	1.14	0.98	0.80	0.005	0.003
Dimethirimol	1.06	1.01	0.90	0.99	0.003	0.001
Daimuron	0.99	0.96	0.97	1.02	0.001	0.001
Thiabendazole	1.00	1.00	0.88	1.02	0.001	0.001
Tetrachlorvinphos	1.04	1.03	0.93	1.01	0.002	0.001
Triticonazole	1.00	0.98	0.95	1.04	0.001	0.002
Naproanilide	1.01	0.89	0.99	0.95	0.002	0.002
Fenoxycarb	1.03	0.99	0.99	1.01	0.003	0.003
Ferimzone	0.99	0.99	0.96	1.00	0.002	0.001
Butafenacil	1.02	0.98	0.98	0.84	0.001	0.001
Furathiocarb	1.00	1.03	0.99	0.99	0.001	0.001
Furametpyr	1.05	1.01	0.90	0.98	0.001	0.001
Propaquizafop	1.02	1.02	0.98	0.96	0.001	0.001
Pencycuron	1.05	0.94	0.96	1.01	0.002	0.001

表 2-1 食品マトリックスによる測定への影響及び定量限界 (ESI(+)) (続き)

Compound	Matrix effect ^{a)}				LOQ (mg/kg) ^{b)}	
	Soybean		Spinach		Soybean	Spinach
	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)		
Bendiocarb	0.99	1.01	0.90	0.99	0.005	0.002
Pentoxazone	0.91	— ^b	0.92	— ^b	0.07	0.08
Methiocarb	1.01	0.97	0.95	1.05	0.005	0.005
Linuron	1.15	0.93	1.04	1.06	0.005	0.003
Avermectin B1a	0.89	— ^b	0.98	— ^b	0.02	0.02
Cycloate	1.01	0.99	1.19	0.96	0.004	0.002
Silafluofen	0.84	1.02	1.04	1.02	0.005	0.003
Di-allate	0.96	0.89	1.07	0.74	0.008	0.01
Tralkoxydim	1.00	— ^b	0.88	— ^b	0.02	0.02
Tridemorph	0.98	1.02	1.01	0.98	0.004	0.004
Phenmedipham	1.09	1.07	0.97	1.00	0.002	0.002
Azimsulfuron	0.98	0.94	0.97	0.94	0.001	0.001
Iodosulfuron-methyl	0.94	0.93	0.86	0.96	0.002	0.003
Imazaquin	1.00	1.00	1.01	0.96	0.001	0.001
Ethametsulfuron-methyl	0.97	0.97	0.91	0.99	0.001	0.001
Ethoxysulfuron	1.01	0.99	0.90	0.98	0.001	0.001
Clodinafop	1.08	0.90	0.95	0.96	0.004	0.005
Cloransulam-methyl	1.03	1.01	0.91	0.73	0.003	0.001
Chlorimuron-ethyl	1.00	0.97	0.90	0.98	0.001	0.001
Chlorsulfuron	1.01	0.82	0.96	0.91	0.001	0.001
Diclosulam	1.10	1.04	0.97	1.00	0.01	0.002
Sulfentrazone	1.03	1.04	0.92	1.28	0.002	0.001
Sulfosulfuron	1.07	0.93	0.93	1.02	0.007	0.002
Thifensulfuron-methyl	1.01	0.92	0.97	0.95	0.001	0.001
Triasulfuron	0.94	0.83	0.63	0.57	0.001	0.001
Triflusulfuron-methyl	1.03	1.00	0.90	0.92	0.001	0.001
Trifloxy sulfuron	1.00	0.95	0.84	0.87	0.001	0.001
Haloxy fop	1.10	0.98	1.00	1.22	0.007	0.005
Flumetsulam	0.97	0.97	1.01	0.95	0.003	0.001
Florasulam	1.06	0.92	0.99	0.91	0.003	0.001
Penoxsulam	1.02	1.00	0.95	0.96	0.001	0.001
Forchlorfenuron	1.02	0.93	0.85	1.01	0.002	0.002
1-Naphthylacetic acid	0.92	0.73	0.89	0.70	0.006	0.002
Fomesafen	1.00	0.91	0.98	1.02	0.004	0.001
Imazosulfuron	0.97	0.93	0.85	0.96	0.001	0.001
Cyclosulfamuron	1.03	0.98	0.93	1.00	0.001	0.001
Diclomezine	0.99	0.85	1.02	1.08	0.005	0.003
Cinosulfuron	1.00	0.98	1.00	1.00	0.001	0.001
Thidiazuron	0.89	0.77	0.90	0.89	0.001	0.002
Tribenuron-methyl	1.06	1.14	0.88	0.98	0.002	0.001

表 2-1 食品マトリックスによる測定への影響及び定量限界 (ESI(+)) (続き)

Compound	Matrix effect ^{a)}				LOQ (mg/kg) ^{b)}	
	Soybean		Spinach		Soybean	Spinach
	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)		
Naptalam	0.97	0.97	0.89	0.91	0.004	0.002
Halosulfuron-methyl	0.99	0.95	0.88	0.94	0.001	0.001
Pyrazosulfuron-ethyl	0.94	0.86	0.87	1.00	0.002	0.001
Fenhexamid	0.97	1.01	1.00	1.04	0.002	0.001
Flazasulfuron	0.96	0.90	0.92	0.89	0.001	0.001
Primisulfuron-methyl	1.07	0.89	0.92	0.98	0.003	0.001
Fluazifop	1.06	0.97	0.95	0.98	0.002	0.001
Prosulfuron	1.00	0.96	0.87	0.96	0.001	0.001
Propoxycarbazone	1.03	0.83	0.81	0.48	0.001	0.001
Bensulfuron-methyl	1.00	0.95	0.89	0.95	0.001	0.001
Foramsulfuron	0.97	0.92	0.98	0.85	0.002	0.002
Mesosulfuron-methyl	0.92	0.94	0.82	0.57	0.002	0.001
Metosulam	1.03	0.96	0.88	0.97	0.002	0.001
Metsulfuron-methyl	1.00	0.81	0.96	0.71	0.001	0.002

a) Peak area ratio of matrix standard to that of standard in solvent.

b) S/N=10

c) S/N<10

d) Found in blank sample.

表 2-2 食品マトリックスによる測定への影響及び定量限界 (ESI(-))

Compound	Matrix effect ^{a)}				LOQ (mg/kg) ^{b)}	
	Soybean		Spinach		Soybean	Spinach
	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)	0.1 (µg/mL)	0.01 (µg/mL)		
Carpropamid	1.19	— ^c	1.15	— ^c	0.03	0.03
Clothianidin	0.99	0.90	1.02	1.13	0.002	0.001
Chloridazon	1.08	— ^c	1.10	— ^c	0.02	0.02
Tebufenozide	1.13	1.07	1.10	1.19	0.004	0.006
Novaluron	1.06	0.92	1.08	1.16	0.001	0.001
Diuron	1.16	0.93	1.17	1.14	0.002	0.003
Teflubenzuron	1.07	0.83	1.10	1.11	0.002	0.001
Triflumuron	1.13	0.95	1.14	1.19	0.001	0.001
Flufenoxuron	1.07	1.04	— ^d	— ^d	0.002	— ^d
Boscalid	1.20	0.98	1.19	1.17	0.006	0.006
Methoxyfenozide	1.17	1.06	1.19	1.09	0.008	0.007
Isoxaflutole	1.12	0.82	1.10	0.93	0.004	0.004
Clomeprop	1.17	— ^c	1.19	— ^c	0.02	0.03
Diflubenzuron	1.12	0.99	1.13	0.98	0.002	0.001
Naproanilide	1.04	— ^c	1.05	— ^c	0.02	0.02
Oryzalin	1.14	1.00	1.04	1.13	0.007	0.001
Tralkoxydim	1.10	0.89	1.05	0.97	0.007	0.007
Hexaflumuron	1.10	0.92	1.01	1.10	0.001	0.001
Lufenuron	1.10	1.05	1.03	1.20	0.001	0.001
Azimsulfuron	1.07	— ^c	0.93	— ^c	0.03	0.03
Iodosulfuron-methyl	1.04	1.04	0.85	1.09	0.008	0.009
Imazaquin	1.05	0.98	0.88	1.00	0.006	0.006
Ethametsulfuron-methyl	1.11	— ^c	1.07	— ^c	0.03	0.03
Ethoxysulfuron	1.08	— ^c	0.95	— ^c	0.02	0.02
Clodinafop	1.14	0.82	1.07	1.15	0.01	0.01
Cloransulam-methyl	0.98	1.10	0.88	1.10	0.005	0.01
Chlorimuron-ethyl	1.03	0.84	0.94	0.83	0.004	0.009
Chlorsulfuron	1.08	— ^c	0.94	— ^c	0.03	0.02
Diclosulam	0.93	0.90	0.98	1.20	0.007	0.008
Sulfentrazone	1.04	1.18	1.02	1.25	0.008	0.008
Thifensulfuron-methyl	1.01	— ^c	0.93	— ^c	0.02	0.02
Triasulfuron	1.10	— ^c	0.94	— ^c	0.02	0.02
Triflurosulfuron-methyl	1.13	— ^c	1.03	— ^c	0.02	0.02
Trifloxysulfuron	1.14	— ^c	0.96	— ^c	0.02	0.02
Haloxyfop	0.98	— ^c	0.81	— ^c	0.02	0.02
Flumetsulam	1.15	— ^c	0.93	— ^c	0.04	0.02
Florasulam	0.98	0.86	0.91	1.09	0.006	0.006
Penoxsulam	0.92	1.04	0.92	1.13	0.005	0.003
Forchlorfenuron	0.93	0.94	1.08	1.11	0.001	0.001
2,4-D	1.06	1.03	0.96	1.05	0.008	0.008