

## . 分担研究報告

### 2 . 効率的・網羅的な分析法の開発

研究分担者 齊籐静夏

根本 了



厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)  
平成 25 年度分担研究報告書

2. 効率的・網羅的な分析法の開発

研究分担者 齊藤静夏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官  
根本 了 国立医薬品食品衛生研究所 食品部第一室長

**研究要旨**

残留農薬分析に適した飛行時間型質量分析計(LC-(Q)TOF-MS、GC-TOF-MS)を用いた効率的・網羅的な分析法の検討を行った。LC-(Q)TOF-MS 法の検討では、残留農薬分析に適した測定条件及び定量解析条件を確立し、フラグメントイオンによる確認方法についても検討した。151 農薬を用いてピーク面積の再現性や検量線の直線性について評価したところ、9 割以上で良好な結果が得られた。GC-TOF-MS 法の検討では、ほうれんそう及び玄米のマトリックス標準溶液を用いて定量解析条件を確立した。184 農薬について定量性、選択性、検出限界、検量線の直線性について評価したところ、検討農薬の約 9 割で良好な結果が得られた。

**A. 研究目的**

食品に残留する農薬等(農薬、動物用医薬品および飼料添加物)に関するポジティブリスト制度が平成 18 年 5 月に施行され、現在約 800 品目の農薬等に基準値が設定されている。食品の安全確保のためには、これらの膨大な数の品目について精確かつ効率的に分析値を求める必要がある。

食品中の残留農薬等の分析では、高感度かつ高選択的な測定が可能な LC-MS/MS や GC-MS/MS 等の四重極型質量分析計が汎用されているが、化合物ごとに測定イオンや MS パラメーターを設定する必要があり、データポイント数の制約により同時に測定可能な化合物数に制限がある等の問題点がある。

本研究では、「効率的・網羅的な分析法」について検討を行った。すなわち、網羅的な測定が可能な飛行時間型質量分析計を用いた方法(LC-(Q)TOF-MS 法及び GC-TOF-MS 法)を残留農薬分析に適用するため、本年度は残留農薬一斉分析に適した LC-(Q)TOF-MS 及び GC-TOF-MS の測定条件及び定量解析条件を確立し、定量性や選択性等について評価したの

で報告する。

**B. 研究方法**

**・LC-QTOF-MS 法の検討**

**1. 試料**

市販のキャベツをフードカッターで細切均一化したものを用いた。

**2. 試薬及び試液**

(1) 有機溶媒及び試薬

試験溶液の調製に用いたアセトニトリル、トルエン及びメタノールは関東化学(株)製の残留農薬試験用試薬、水は超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものを用いた。移動相溶媒は、関東化学(株)製の LC-MS 用蒸留水及びメタノールを用いた。

塩化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。酢酸アンモニウム、リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは、和光純薬工業(株)製の特級を用いた。ろ紙は桐山製作所製 No.5B、ケイソウ土は和光純薬工業(株)製のセライト 545 を用いた。

リファレンス(ロックマス)用試薬は、ロイシンエンケファリン酢酸塩水和物(Sigma-Aldrich 社

製)を水及びメタノール(1:1)混液に溶解したものをを用いた。

#### (2) 農薬標準品及び標準溶液

検討には表 1 に示した 151 化合物を用いた。各農薬標準品は、林純薬工業(株)、関東化学(株)、和光純薬工業(株)、Sigma-Aldrich 社、Dr. Ehrenstorfers 社及び Riedel-de Haën 社及び AccuStandard 社の残留農薬試験用試薬を用いた。標準原液(1000 mg/L)は、各農薬 10 mg を精秤し、アセトニトリル(アセトニトリルへの溶解性が低い場合はメタノール)10 mL に溶解して調製した。混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合し、メタノールで適宜希釈して調製した。

#### (3) 精製ミニカラム

オクタデシルシリル化シリカゲル(ODS)ミニカラムは、Agilent 社製 Mega Bond Elut C18(担体量 1000 mg)を用いた。グラファイトカーボン/エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル(PSA)積層ミニカラムは、ジーエルサイエンス社製の InertSep GC/PSA(充てん量 500mg/500 mg)を用いた。

#### (4) 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH7.0)の調製

リン酸水素二カリウム( $K_2HPO_4$ )52.7 g 及びリン酸二水素カリウム( $KH_2PO_4$ )30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウムまたは 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。

### 3. 装置

フードカッターは Retsch 社製 Grindomix GM200、ホモジナイザーは Kinematica 社製 Polytron PT 10-35 GT を用いた。LC-QTOF-MS は、ACQUITY UPLC I-Class 及び Xevo G2-S QTOF(Waters 社製)を使用した。蒸留水精製装置は、藤原製作所(株)製の超高純度蒸留水精製装置 NZJ-2DSYW を用いた。濃縮装置は東京理化学器械(株)製のロータリーエバポレーター(NVC-2100/DPE-1300/CCA-1111)を使用した。

### 4. 測定条件

#### (1) MS 条件

イオン化法 ESI(+); キャピラリー電圧 1000

V; コーン電圧 20 V; ソース温度 120 ; 脱溶媒ガス温度 450 ; 脱溶媒ガス 800 L/h( $N_2$ ); コーンガス 50 L/h( $N_2$ ); コリジョンガス Ar; コリジョンエネルギー 4 eV(低エネルギー)及び 10 - 40 eV(高エネルギー); スキャン範囲  $m/z$  50 ~ 1000; リファレンス(ロックマス) ロイシン エンケファリン; 分解能 > 30,000 FWHM、 $m/z$  556.2766; 定量イオン 表 1 に示した。

#### (2) LC 条件

カラム Inertsil ODS-4(内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒子径 2  $\mu$ m、ジーエルサイエンス社製); カラム温度 40 ; 注入量 3  $\mu$ L; 移動相 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液(A 液)及び 5 mmol/L 酢酸アンモニウム・メタノール溶液(B 液); 流速 0.30 mL/min; グラジエント条件 0 分(A:B = 95:5)→10 分(A:B = 5:95)→13 分(A:B = 5:95)→13.01 分(A:B = 0:100)→18 分(A:B = 0:100)→18.01 分(A:B = 95:5); 保持時間表 1 に示した。

### 5. 試験溶液の調製

通知「農薬等の LC-MS 一斉試験法」において、以下の ~ を変更した以外は試験法に従って試験溶液を調製した。

塩析後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

ODS ミニカラム精製(溶出溶媒: アセトニトリル 5 mL)を追加した。

グラファイトカーボン/ $NH_2$  積層ミニカラム精製をグラファイトカーボン/PSA 積層ミニカラム精製に変更した。

#### (1) 抽出

試料 20.0 g を量り採った。これにアセトニトリル 50 mL を加え、約 1 分間ホモジナイズした後、ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した。残留物を採り、アセトニトリル 20 mL を加え、上記と同様にホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。

抽出液 20 mL を採り、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0)20 mL を加えて

10 分間振とう後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

ODS ミニカラムにアセトニトリル 10 mL を注入し、流出液は捨てた。このカラムに上記のアセトニトリル層を注入し、さらにアセトニトリル 5 mL を注入した。全溶出液を採り、40 °C 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、残留物をアセトニトリル/トルエン(3:1)2 mL に溶解した。

## (2) 精製

グラファイトカーボン/PSA 積層ミニカラムにアセトニトリル/トルエン(3:1)を 10 mL 注入し、流出液は捨てた。このカラムに(1)で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル/トルエン(3:1)20 mL (うち 2 mL で 3 回容器を洗浄した)を注入した。全溶出液を採り、40 °C 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、メタノール 4 mL に溶解して試験溶液(試料 1.0 g/mL)とした。

## 6.マトリックス標準溶液の調製

ブランク試験溶液 100 µL をバイアルに採り、窒素を吹き付けて乾固した後、残留物を 0.01 (試料中濃度 0.01 ppm 相当)の混合標準溶液 100 µL に溶解した。

## 7. 検量線

標準溶液(0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 µg/mL)を調製し、それぞれ 3 µL を LC-QTOF-MS に注入して、ピーク面積法で検量線を作成した。

## GC-TOF-MS 法の検討

### 1. 試料

市販のほうれんそう及び玄米を用いた。ほうれんそうはフードカッターで細切均一化したものを用いた。玄米は遠心粉砕機で粉砕して、425 µm の標準網ふるいに通したのものを用いた。

### 2. 試薬及び試液

#### (1) 有機溶媒及び試薬

試験溶液の調製に用いたアセトニトリル、アセトン、トルエン及びヘキサンは関東化学(株)製の

の残留農薬試験用試薬、水は超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものをを用いた。塩化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは、和光純薬工業(株)製の特級を用いた。ろ紙は桐山製作所製 No.5B、ケイソウ土は和光純薬工業(株)製のセライト 545 を用いた。

#### (2) 農薬標準品及び標準溶液

検討には表 2 に示した 184 化合物を用いた。各農薬標準品は、林純薬工業(株)、関東化学(株)、和光純薬工業(株)、Sigma-Aldrich 社、Dr. Ehrenstorfers 社及び Riedel-de Haën 社及び AccuStandard 社の残留農薬試験用試薬を用いた。標準原液(1000 mg/L)は、各農薬 10 mg を精秤し、ヘキサン(ヘキサンへの溶解性が低い場合はアセトン/ヘキサンの混合溶媒)10 mL に溶解して調製した。混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合し、アセトン/ヘキサン(1:1)で適宜希釈して調製した。

#### (3) 精製ミニカラム

オクタデシルシリル化シリカゲル(ODS)ミニカラムは、Agilent 社製 Mega Bond Elut C18(担体量 1000 mg)を用いた。グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル(NH<sub>2</sub>)積層ミニカラムは、ジーエルサイエンス社製の InertSep GC/NH<sub>2</sub>(充てん量 500mg/500 mg)を用いた。

#### (4) 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH7.0)の調製

リン酸水素二カリウム(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)52.7 g 及びリン酸二水素カリウム(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウムまたは 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。

## 3. 装置

遠心粉砕機は Retsch 社製 ZM200、ホモジナイザーは Kinematica 社製 Polytron PT 10-35 GT を用いた。GC-TOF-MS は、JMS-T100GCV(日本電子(株)製)を使用した。蒸留水精製装置は、藤原製作所(株)製の超高純度蒸留水精製装置 NZJ-2DSYW を用いた。濃縮装置は東京理化工器

械(株)製のロータリーエバポレーター (NVC-2100/DPE-1300/CCA-1111)を使用した。

#### 4. 測定条件

カラム DB-5ms(内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、Agilent 社製); ガードカラム 不活性キャピラリー(内径 0.25 mm、長さ 2 m、Agilent 社製); ライナー 不活性化処理済みのシングルテーパ付ライナーに石英ウールを充填したものの; カラム温度 50 (1 min) - 25 /min - 125 (0 min) - 10 /min - 300 (8.5 min); 注入口温度 250 ; トランスファーライン温度 300 ; イオン源温度 230 ; キャリヤーガス ヘリウム; キャリヤーガス流量 1 mL/min; 注入量 2  $\mu\text{L}$ ; イオン化法 EI(+); スキャン範囲  $m/z$  50-550; 定量イオン及び保持時間 表 2 に示した。

#### 5. ブランク試験溶液の調製

通知「農薬等の GC-MS 一斉試験法」において、及び を変更した以外は試験法に従って試験溶液を調製した。

塩析後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

ほうれんそうにおいて ODS ミニカラム精製を追加した。また、ODS ミニカラム精製の溶出溶媒量を 5 mL とした。

##### (1) 抽出

ほうれんそうの場合は、試料 20.0 g を量り採った。玄米の場合は、試料 10.0 g を量り採り、水 20 mL を加えて 30 分間放置した。これにアセトニトリル 50 mL を加え、約 1 分間ホモジナイズした後、ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した。残留物を採り、アセトニトリル 20 mL を加え、上記と同様にホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。

抽出液 20 mL を採り、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) 20 mL を加えて 10 分間振とう後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

ODS ミニカラムにアセトニトリル 10 mL を注入

し、流出液は捨てた。このカラムに上記のアセトニトリル層を注入し、さらにアセトニトリル 5 mL を注入した。全溶出液を採り、40 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、残留物をアセトニトリル/トルエン(3:1) 2 mL に溶解した。

##### (2) 精製

グラファイトカーボン/ $\text{NH}_2$  積層ミニカラムにアセトニトリル/トルエン(3:1)を 10 mL 注入し、流出液は捨てた。このカラムに(1)で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル/トルエン(3:1) 20 mL (うち 2 mL で 3 回容器を洗浄した)を注入した。全溶出液を採り、40 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、残留物をアセトン/ヘキサン(1:1)に溶解(ほうれんそうの場合は 2 mL、玄米の場合は 1 mL)して試験溶液(試料 2.0 g/mL)とした。

#### 6. マトリックス標準溶液の調製

ブランク試験溶液 100  $\mu\text{L}$  をバイアルに採り、窒素を吹き付けて乾固した後、残留物を 0.01 (試料中濃度 0.005 ppm 相当)または 0.1  $\mu\text{g/mL}$  (試料中濃度 0.05 ppm 相当)の混合標準溶液 100  $\mu\text{L}$  に溶解した。

#### 7. 検量線の作成

低濃度(0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01, 0.0125, 0.015  $\mu\text{g/mL}$ )及び高濃度(0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15  $\mu\text{g/mL}$ )の標準溶液をアセトン/ヘキサン(1:1)で調製し、それぞれ 2  $\mu\text{L}$  を GC-TOF-MS に注入して、ピーク面積法で検量線を作成した。

### C. 研究結果及び考察

#### . LC-QTOF-MS 法の検討

##### 1. 測定条件の検討

農薬は様々な構造や分子量を持つことから、各農薬に最適な TOF-MS 条件は異なると予想される。しかしながら、TOF-MS による測定では、原則として化合物ごとにコーン電圧やキャピラリー電圧等の MS パラメーターを設定することは困難である。したがって、LC-TOF-MS を用いて残

留農薬の一斉分析を行う際には、幅広い農薬に適した代表的な TOF-MS 条件を設定する必要がある。そこで、用いた TOF-MS 装置で設定可能であり、且つ、化合物により最適値が異なると予想されたキャピラリー電圧、コーン電圧及びコリジョンエネルギーの 3 種類のパラメーターについて最適化を行った。

まず、キャピラリー電圧について検討した。キャピラリー電圧 500 ~ 3000 V の範囲で、各農薬のピーク面積への影響を検討した。コーン電圧は 20 V、コリジョンエネルギーは 4 eV に設定した。検討には農薬の分子量範囲を想定して分子量約 200 から 700 の 6 農薬を用いた(図 1)。その結果、検討した農薬は 500 ~ 1000 V でピーク面積が最大となり、電圧を高くするとピーク面積が減少した。この結果から、本研究ではキャピラリー電圧を 1000 V に設定して測定することとした。

次に、コーン電圧について検討した。キャピラリー電圧は 1000 V、コリジョンエネルギーは 4 eV に設定し、コーン電圧を 10 ~ 120 V の範囲で検討した。その結果、検討した農薬は 10 ~ 40 V でピーク面積が最大となった(図 2)。アクリナトリンは 40 V 以上でピーク面積が減少したことから、コーン電圧を 20 V に設定することとした。

コリジョンエネルギーの検討を行った。キャピラリー電圧は 1000 V、コーン電圧は 20 V に設定して、コリジョンエネルギーを 0 ~ 50 V の範囲で検討した。その結果、検討した農薬は 0 ~ 8 eV でピーク面積が最大となり、フラグメンテーションを起こしやすい農薬では 8 eV 以上でピーク面積が大幅に減少した(図 3)。また、エチオンなど一部の農薬では、0 eV にしてもピーク面積が減少したことから、定量イオンの測定では 4 eV に設定することとした。

## 2. 確認方法の検討

LC-QTOF-MS 法を用いた主な確認方法としては、プロダクトイオンスキャン(MS/MS スキャン)測定や、フラグメントイオン及び同位体イオンの測定(MS スキャン)がある。本研究では、フラグメ

ントイオン及び同位体イオンによる確認方法の検討を行った。

### (1) フラグメントイオン測定のためのコリジョンエネルギーの最適化

まず、フラグメントイオンを測定するためのコリジョンエネルギーの最適化を行った。図 4 にアゾキシストロピン ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  404.1241) のピーク面積の最大値を 100%としたときのフラグメントイオン Fr.1 ( $[C_{21}H_{14}N_3O_4]^+$ ,  $m/z$  372.0979) 及び Fr.2 ( $[C_{19}H_{11}N_3O_3]^+$ ,  $m/z$  329.0795) のピーク面積比を示した。その結果、Fr.1 及び Fr.2 は、それぞれ 10 及び 30 eV でピーク面積が最大となった。そのほかの農薬についても、主なフラグメントイオンのピーク面積は 10 ~ 40 eV で最大となるものが多かった。これらの結果から、定量イオンは 4 eV に測定し、フラグメントイオンは 10 ~ 40 eV の範囲で走査して測定を行うこととした。なお、定量イオンとフラグメントイオンは同時に測定を行うことにした。

### (2) フラグメントイオン及び同位体イオンによる確認

フラグメントイオン及び同位体イオンを用いた確認方法について、151 農薬を用いて検討した。なお、同位体イオンの測定においては、コリジョンエネルギーは 4 eV に設定した。標準溶液 0.01  $\mu\text{g/mL}$  (試料中濃度 0.01 ppm 相当) を測定した結果、フラグメントイオンまたは同位体イオンを 1 つ以上検出できた農薬 ( $S/N > 10$ ) は約 93% (140 化合物) となり、一律基準相当濃度においても検討農薬のほとんどで検出することができた。しかしながら、フラグメントイオンの測定では、同じ部分構造を有する農薬同士の保持時間が近接していると、フラグメントイオンが重なる場合があり(図 5)、確認方法としては不十分と考えられた。これに対し、プロダクトイオンスキャンや LC-MS/MS での SRM 測定は、プリカーサーイオンとプロダクトイオンの組み合わせで検出を行う方法であることから、同じ部分構造を有する化合物についても分離を行うことができるため、フラグメントイオンの測定よりも選択性が高いと考えら

れる。したがって、確認の際にはプロダクトイオンスキャンや LC-MS/MS での SRM 測定等の他の方法で行う方が良いと考えられた。

### 3. 抽出質量幅

抽出質量幅を狭くすると選択性は向上するが、過剰に狭くすると測定精密質量のわずかなずれにより定量性が低下する可能性があり、低感度の化合物では検出できなくなるおそれもある。そこで、最適な抽出質量幅を検討した。

溶媒標準溶液 (0.05 µg/mL) を 5 回繰り返し測定し、抽出質量幅を 2、5、10 及び 20 mDa に設定してピーク面積の変動を比較した。その結果、2 mDa では検討農薬のほとんどで RSD 5% となったのに対し、5 mDa 以上では検討農薬の大部分で RSD < 5% となった (図 6)。

図 7 にキャベツのマトリックス標準溶液 (試料中濃度 0.01 ppm 相当) 中のイマザリル ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  297.0556) の抽出イオンクロマトグラムを示した。質量幅 1、10、20 及び 100 mDa を比較したところ、質量幅が狭いほど選択性が高くなったが、1 mDa まで狭めるとピークがかけた。10 mDa と 20 mDa を比較すると、10 mDa の方がノイズレベルが下がり、S/N 比が向上した。これらの結果から、定量性及び選択性が良く、且つ、S/N 比も良い 10 mDa に設定して定量を行うこととした。

### 4. 検量線

標準溶液 (0.001 ~ 0.5 µg/mL) を測定し、検量線を作成した。その結果、検討した 151 農薬のうち、 $r^2$  0.99 となる濃度範囲は、0.001 ~ 0.5 µg/mL 8 農薬、0.001 ~ 0.2 µg/mL 47 農薬、0.001 ~ 0.1 µg/mL 96 農薬 (Acetamiprid 及び Methidathion は 0.002 ~ 0.2 µg/mL、Indanofan、Iprovalicarb、Methiocarb 及び Triadimenol は 0.002 ~ 0.1 µg/mL、Chromafenozide、Fludioxonil、Kresoxim-methyl 及び Pentoxazone は 0.005 ~ 0.1 µg/mL) となり、0.1 µg/mL 以下の濃度では検討農薬の大部分で良好な直線性が得られた。 $(r^2 < 0.99$  となったのは Fenoxycarb、Fludioxonil 及び Methiocarb の 3 農薬のみであった。) しかしながら、0.1 µg/mL を超える濃度で

は、検討農薬のほとんどで飽和してしまうため、試験溶液を希釈して測定する必要があると考えられた。

### GC-TOF-MS 法の検討

GC-TOF-MS 法の残留農薬一斉分析への適用性を検討するため、溶媒標準溶液及びマトリックス標準溶液を用いて定量性、選択性、検出限界、検量線の直線性について検討した。

#### 1. ピーク面積の再現性及び選択性

試料中濃度 0.005 ppm 及び 0.05 ppm 相当のマトリックス標準溶液を 5 回測定し、抽出質量幅を 10、20、50 及び 100 mDa に設定して、ピーク面積の変動を比較した (表 3 及び図 8)。

(1) 抽出質量幅を 10 mDa または 20 mDa に設定した場合

いずれの場合も定量を妨害するピークは観測されず、選択性に問題はなかった。10 mDa では、ほうれんそう 8 農薬、玄米 5 農薬で RSD > 20% となった。20 mDa では、玄米において 1 農薬 (bromobutide) のみで RSD > 20% となった。また、ほうれんそう中の chlorfenson 及び chlorthal dimethyl、玄米中の chlorthal dimethyl 及び trifloxystrobin は検出されなかった。これは、測定精密質量と計算精密質量とのずれが、検討した質量幅よりも大きかったことが原因と考えられた。

(2) 抽出質量幅を 50 mDa に設定した場合

ほうれんそう中の mepronil で定量を妨害するピークが認められたものの (図 9)、その他の農薬については選択性に問題はなかった。

(3) 抽出質量幅を 100 mDa に設定した場合

抽出質量幅を 100 mDa に設定した場合は、10 または 20 mDa に設定した場合と比較してノイズレベルが高くなり (図 10)、感度不足となる農薬が多かった。また、ほうれんそうにおいて 4 農薬 (cafenstrole、mecarbam、mepronil、metalaxyl) で定量を妨害するピークが認められた。

(1) ~ (3) の結果から、ピーク面積の再現性や選択性が良く、且つ、S/N 比も良い 20 ~ 50 mDa



に設定して定量を行うのが良いと考えられた。

## 2. 検出限界

試料中濃度 0.005 ppm (低感度の農薬は 0.05 ppm) のマトリックス標準溶液を 5 回測定し、抽出質量幅を 50 mDa に設定してピーク面積を求め、 $3\sigma$  値から検出限界 (LOD) 濃度を算出した (表 3)。その結果、ほうれんそうでは 2 農薬 (bifenox 及び cyfluthrin)、玄米では 8 農薬 (acrinathrin、bromobutide、buprofezin、cyfluthrin、cyhalothrin、cypermethrin、permethrin 及び phenothrin) を除き、0.01 ppm 未満であった。

## 3. 検量線

高濃度 (0.025 ~ 0.15  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 及び低濃度 (0.0025 ~ 0.015  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) の標準溶液を測定し、検量線を作成した。その結果、高濃度では検討した全ての農薬で  $r^2$  0.993 となり、良好な直線性が得られた。低濃度では、6 農薬 (bifenox、cyfluthrin、fenpropathrin、fosthiazate、phosphamidon 及び phosphamidon) で  $r^2 < 0.99$  となったものの、その他の農薬では良好な直線性が得られた。

## D. 結論

### ・LC-TOF-MS 法の検討

残留農薬一斉分析に適した LC-QTOF-MS 測定条件 (キャピラリー電圧、コーン電圧、コリジョンエネルギー) や定量解析条件を確立した。今後、農薬及び動物用医薬品を対象に LC-TOF-MS を用いて妥当性評価試験を行い、LC-TOF-MS 法の一斉分析への適用性について検討を行う予定である。

### ・GC-TOF-MS 法の検討

ほうれんそう及び玄米のマトリックス標準溶液を用いて、ピーク面積の再現性や選択性につい

て検討した結果、試料中濃度 0.005ppm 相当 (一律基準の 1/2 濃度、試験溶液の濃縮倍率試料 2 g 相当/mL) においても、検討農薬の約 9 割で良好な結果が得られた。また、0.0025 ~ 0.015  $\mu\text{g}/\text{mL}$  及び 0.025 ~ 0.15  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の範囲で検量線を作成したところ、検討農薬の大部分で良好な直線性が得られた。これらの結果から、GC-TOF-MS を用いて妥当性評価試験を行い、妥当性が示されれば、スクリーニングのみならず、基準値判定にも GC-TOF-MS 法を用いることが可能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 を用いた茶熱湯浸出液中の残留農薬一斉分析法、日本食品化学学会誌、**20**(3)、221-225 (2013)

### 2. 学会発表

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子、手島玲子: 超臨界流体抽出及び GC-MS/MS を用いた野菜・果実中の残留農薬一斉分析の検討、第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子、手島玲子: LC-MS/MS を用いた茶熱湯浸出液中の残留農薬一斉分析法、第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子、手島玲子: LC-QTOF-MS を用いた野菜・果実中の残留農薬一斉分析の検討、第 106 回日本食品衛生学会学術講演会 (2013.11)

## F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1 LC-QTOF-MS 法の検討農薬の保持時間及び定量イオン

化合物	組成式		計算精密質量 ( <i>m/z</i> )	保持時間 (min)
Acetamiprid	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	223.0745	5.5
Acetochlor	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	270.1256	9.3
Acibenzolar- <i>S</i> -methyl	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	210.9995	9.1
Acrinathrin	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>5</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	559.1663	11.0
Ametryn	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	228.1278	8.8
Anilofos	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	368.0305	9.6
Aramite	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>4</sub> S	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	352.1345	10.4
Atrazine	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	216.1011	8.1
Azoxystrobin	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	404.1241	8.7
Benalaxyl	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	326.1751	9.7
Bendiocarb	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	224.0918	7.1
Benzofenap	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	431.0924	10.3
Bitertanol	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	338.1863	9.8
Boscalid	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	343.0400	8.7
Bromacil	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	261.0233	7.1
Buprofezin	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	306.1635	10.4
Butafenacil	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	492.1144	9.1
Cadusafos	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	271.0950	10.0
Carbaryl	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	202.0863	7.3
Carpropamid	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	334.0527	9.6
Chlorfenvinphos ( <i>E, Z</i> )	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	358.9768	9.7, 9.8
Chloridazon	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	222.0429	5.6
Chloroxuron	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	291.0895	9.0
Chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	351.9307	10.7
Chlorpyrifos methyl	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	321.9023	10.1
Chromafenozide	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	395.2329	9.2
Clomeprop	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	324.0553	10.4
Cloquintocet mexyl	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	336.1361	10.5
Clothianidin	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	250.0160	5.0
Cumyluron	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	303.1259	9.0
Cyanazine	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	241.0963	6.9
Cyazofamid	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	325.0521	9.3
Cycloprothrin	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	499.1187	10.9
Cyflufenamid	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	413.1283	9.8
Cyproconazole	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	292.1211	8.8, 9.0
Cyprodinil	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	226.1339	9.9
Daimuron	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	269.1649	8.9
Deltamethrin	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	523.0052	11.0
Diazinon	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	305.1083	9.8
Difenoconazole	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	406.0720	10.0
Diflubenzuron	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	311.0394	9.3
Diflufenican	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	395.0814	10.1
Dimethirimol	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	210.1601	7.8
Dimethoate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	230.0069	5.4
Dimethomorph ( <i>E, Z</i> )	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	388.1310	8.6, 8.8
Diuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	233.0243	8.1
Edifenphos	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	311.0324	9.7
Epoxiconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	330.0804	9.2
Ethion	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	384.9949	10.6

表 1 (つづき)

化合物	組成式		計算精密質量 ( $m/z$ )	保持時間 (min)
Ethiprole	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	396.9899	8.5
Etoxazole	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	360.1770	10.8
Etrimfos	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	293.0720	9.8
Fenamidone	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	312.1165	8.7
Fenamiphos	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	304.1131	10.8
Fenarimol	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	331.0400	9.2
Fenbuconazole	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	337.1215	9.2
Fenbucarb	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	208.1332	8.5
Fenoxaprop ethyl	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	362.0790	10.3
Fenoxycarb	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	302.1387	9.5
Fenpropathrin	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	350.1751	10.8
Fenpropimorph	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	304.2635	11.4
Ferimzone ( <i>E, Z</i> )	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	255.1604	8.9, 9.0
Fipronil	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	453.9726	9.3
Flamprop methyl	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClFNO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	336.0797	9.0
Fludioxonil	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	266.0736	8.8
Flufenacet	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	364.0738	9.1
Fluquinconazole	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>5</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	376.0163	9.1
Fluridone	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	330.1100	8.6
Fluvalinate	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	503.1344	11.1
Furametpyr	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	334.1317	7.9
Hexaconazole	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	314.0822	9.7
Hexaflumuron	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	460.9889	10.1
Hexythiazox	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	353.1085	10.6
Imazalil	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	297.0556	9.6
Imibenconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	412.9971	10.4
Indanofan	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	341.0939	9.3
Indoxacarb	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	528.0780	10.0
Iprovalicarb	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	321.2173	9.1
Isoprocarb	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	194.1176	7.9
Isoxathion	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	314.0611	10.0
Kresoxim methyl	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	314.1387	9.6
Lactofen	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>7</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	479.0828	10.3
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	249.0192	8.7
Lufenuron	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	510.9857	10.5
Malathion	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	331.0434	9.1
Mepanipyrim	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	224.1182	9.4
Metalaxyl	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	280.1544	8.0
Methabenzthiazuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	222.0696	8.1
Methidathion	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	302.9692	8.4
Methiocarb	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	226.0896	8.7
Metolachlor	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	284.1412	9.4
Monolinuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	215.0582	7.7
Myclobutanil	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	289.1215	8.8
Naproanilide	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	292.1332	9.5
Napropamide	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	272.1645	9.3
Norflurazon	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	304.0459	8.3
Novaluron	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	493.0196	10.1
Oxadixyl	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	279.1340	6.6
Oxaziclomefone	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	376.0866	10.3
Paclobutrazol	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	294.1368	8.7

表 1 (つづき)

化合物	組成式		計算精密質量 ( <i>m/z</i> )	保持時間 (min)
Penconazole	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	284.0716	9.5
Pencycuron	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	329.1415	9.9
Pentoxazone	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClFNO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	354.0903	10.3
Phenmedipham	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	301.1183	8.3
Phenthoate	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	321.0379	9.6
Phosalone	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	367.9942	9.8
Phosphamidon	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>5</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	300.0762	6.7
Piperonyl butoxide	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	356.2432	10.6
Pirimicarb	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	239.1503	7.9
Pirimiphos methyl	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	306.1036	10.0
Prochloraz	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	376.0381	9.8
Profenofos	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrClO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	374.9402	10.3
Prometryn	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	242.1434	9.3
Propachlor	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO	[M+H] <sup>+</sup>	212.0837	8.1
Propanil	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	218.0134	8.6
Propaquizafop	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	444.1321	10.4
Propargite	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	368.1891	10.7
Propiconazole	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	342.0771	9.6
Propyzamide	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	256.0291	8.9
Pyraclufos	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	361.0537	9.8
Pyraclostrobin	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	388.1059	9.9
Pyrazophos	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	374.0934	10.1
Pyrifthalid	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	319.0747	8.7
Pyrimethanil	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	200.1182	8.9
Pyriproxyfen	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	322.1438	10.7
Quinalphos	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	299.0614	9.7
Quinoxifen	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FNO	[M+H] <sup>+</sup>	308.0040	10.7
Quizalofop ethyl	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	373.0950	10.3
Simazine	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	202.0854	7.3
Simeconazole	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> OSi	[M+H] <sup>+</sup>	294.1433	9.0
Spinosyn A	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	732.4681	11.4
Spinosyn D	C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	746.4838	11.7
Spiroxamine	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	298.2741	10.3, 10.4
Tebuconazole	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	308.1524	9.5
Tebufenpyrad	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	334.1681	10.4
Tebuthiuron	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	229.1118	7.2
Teflubenzuron	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	380.9815	10.4
Terbutryn	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	242.1434	9.4
Tetrachlorvinphos	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	366.9037	9.4
Tetraconazole	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	372.0288	9.1
Thiacloprid	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	253.0309	6.0
Tolfenpyrad	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	384.1474	10.5
Triadimefon	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	294.1004	8.9
Triadimenol	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	296.1161	8.9
Triazophos	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	314.0723	9.2
Tricyclazole	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	190.0434	6.4
Tridemorph	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	298.3105	11.9, 12.3
Trifloxystrobin	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	409.1370	10.1
Triflumizole	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	346.0929	10.1
Triflumuron	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	359.0405	9.8
Triticonazole	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	318.1368	9.1

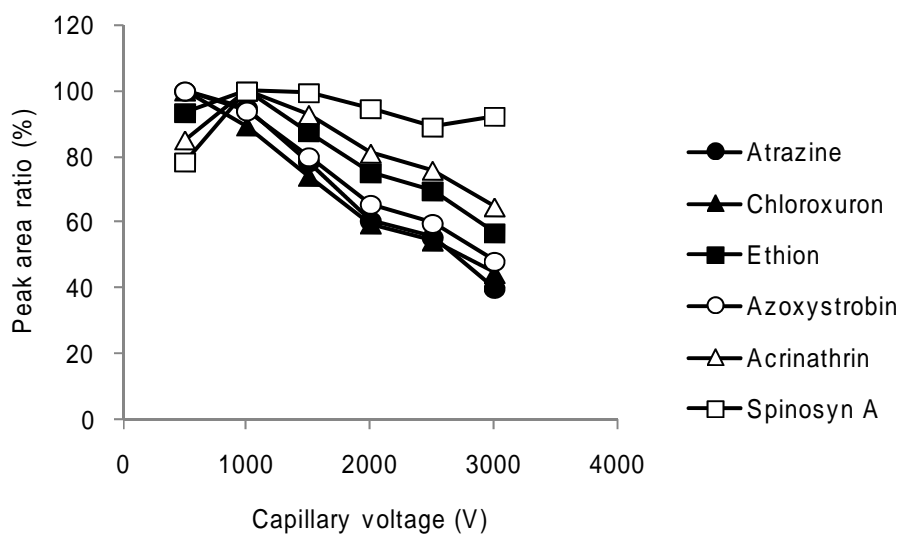


図1 各農薬のピーク面積に対するキャピラリー電圧の影響  
(コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー4 eV)

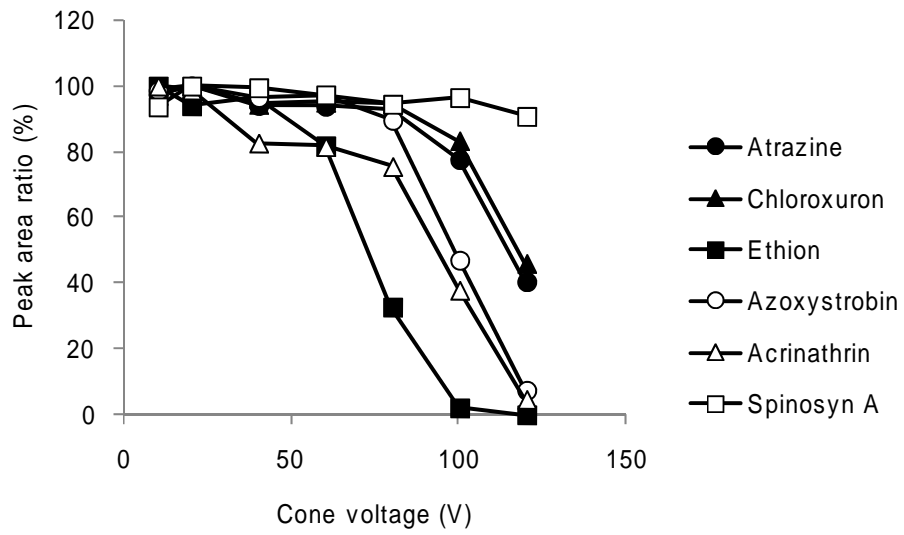


図2 各農薬のピーク面積に対するコーン電圧の影響  
 (キャピラリー電圧 1000 V、コリジョンエネルギー4 eV)

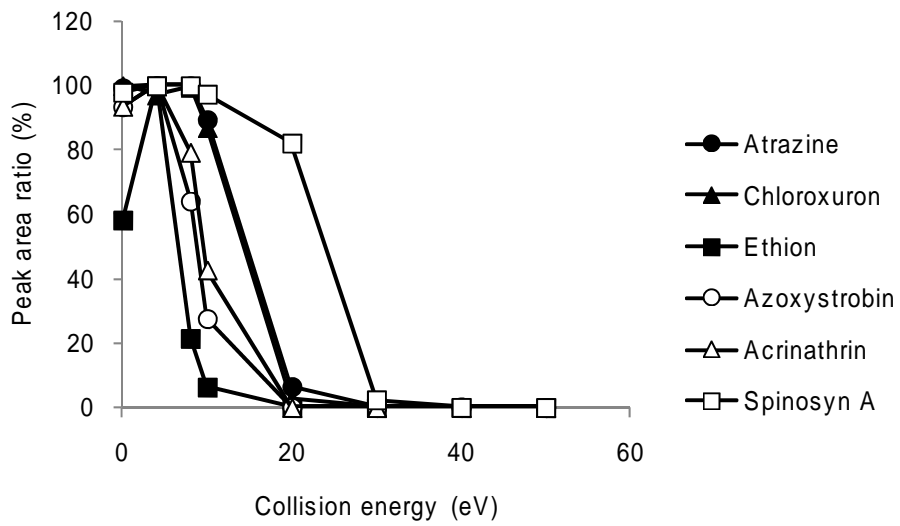


図3 各農薬のピーク面積に対するコリジョンエネルギーの影響  
(キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V)

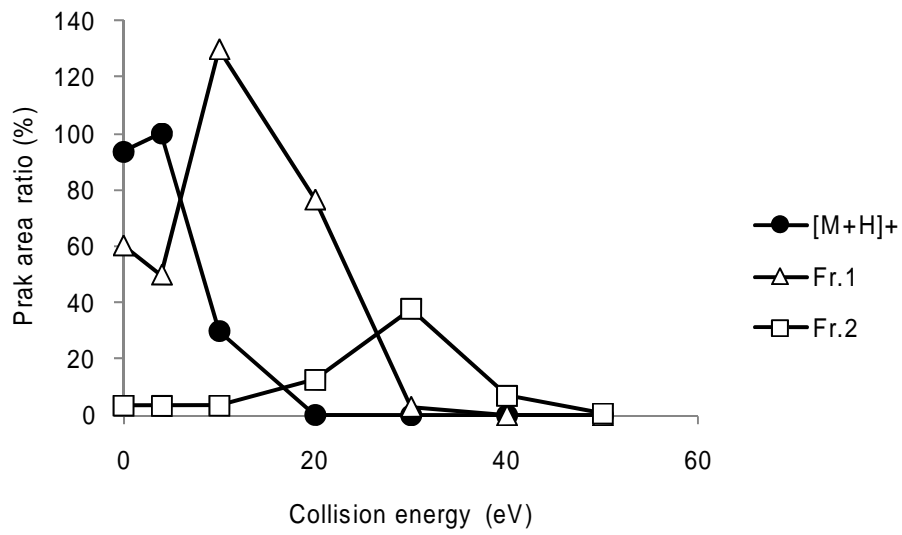


図 4 アゾキシストロピンとそのフラグメントイオン Fr.1 ( $m/z$  372.0979) 及び Fr.2 ( $m/z$  329.0795) のピーク面積に対するコリジョンエネルギーの影響  
 アゾキシストロピンのピーク面積の最大値を 100% と示した。  
 (キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V)



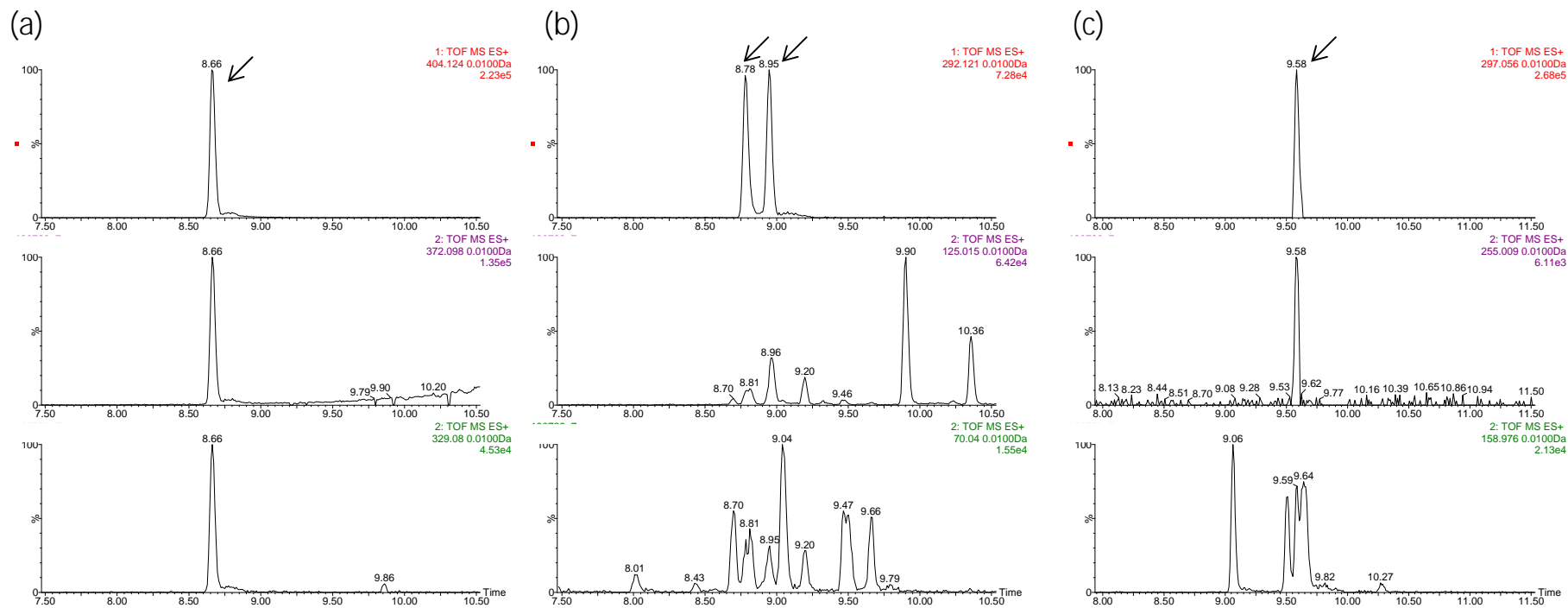


図5 標準溶液(0.01 µg/mL)における定量イオン及びそのフラグメントイオンの抽出イオンクロマトグラム(質量抽出幅 10 mDa)

- (a) azoxystrobin (上:  $[M+H]^+$ , 中: フラグメントイオン  $[C_{21}H_{14}N_3O_4]^+$ , 下: フラグメントイオン  $[C_{19}H_{11}N_3O_3]^+$ )
- (b) cyproconazole (上:  $[M+H]^+$ , 中: フラグメントイオン  $[C_7H_6Cl]^+$ , 下: フラグメントイオン  $[C_2H_4N_3]^+$ )
- (c) imazalil (上:  $[M+H]^+$ , 中: フラグメントイオン  $[C_{11}H_9N_2OCl_2]^+$ , 下: フラグメントイオン  $[C_7H_5Cl_2]^+$ )

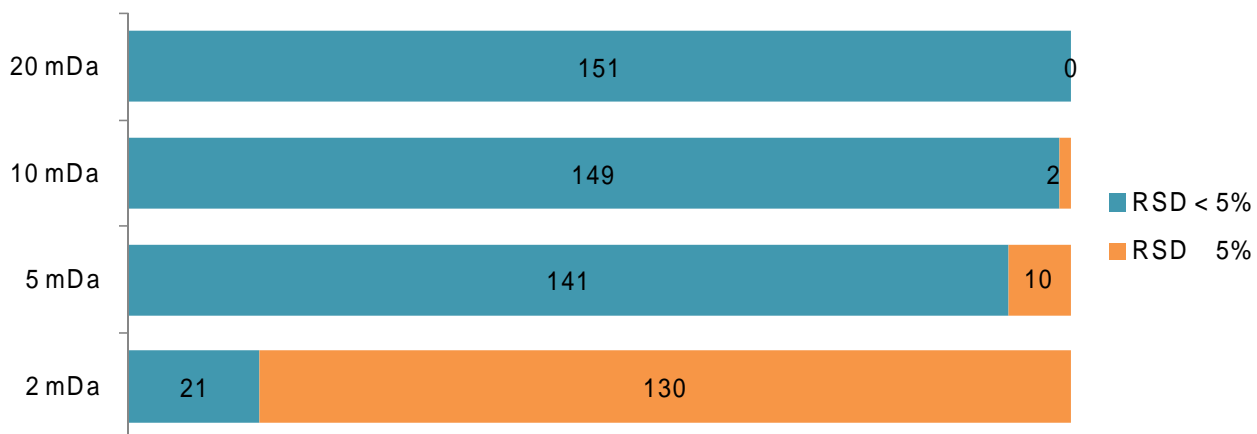


図 6 抽出質量幅による各農薬のピーク面積の再現性の影響

0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の溶媒標準溶液(151 農薬)を 5 回繰り返し測定し、各農薬のピーク面積を抽出質量幅 2、5、10、20 mDa に設定して定量し、再現性(RSD%)を求めた。図中の数字は農薬数を示した。

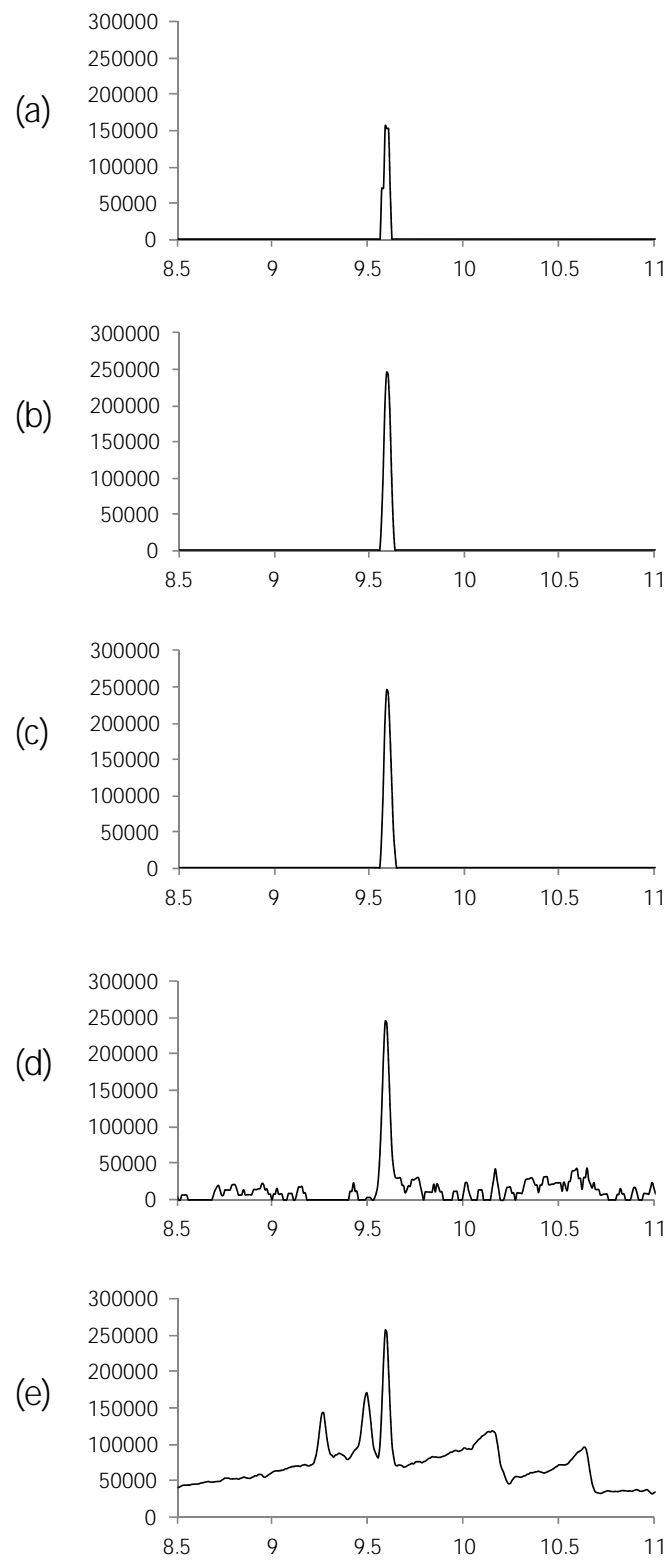


図 7 キャベツのマトリックス標準溶液におけるイマザリル ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  297.0556) の抽出イオンクロマトグラム

抽出質量幅 (a) 1 mDa, (b) 5 mDa, (c) 10 mDa, (d) 20 mDa, (e) 100 mDa

表2 GC-TOF-MS法の検討農薬の保持時間、定量イオン及び確認イオン

	Compound	Retention time (min)	Quatitation (m/z)	Confirmation (m/z)
1	ACETOCHLOR	13.63	162.0919	223.0764
2	ACRINATHRIN	19.89	181.0653	208.0762
3	ALACHLOR	13.81	188.1075	160.1126
4	ALDRIN	14.74	262.8564	293.9346
5	AMETRYN	13.96	227.1205	212.0970
6	ANILOFOS	19.26	226.0457	124.9826
7	ARAMITE	16.74, 16.93	185.0039	334.1006
8	ATRAZINE	12.29	200.0703	215.0938
9	AZACONAZOLE	16.78	216.9823	172.9561
10	AZINPHOS METHYL	19.69	160.0511	132.0449
11	AZOXYSTROBIN	23.75	344.1035	388.0934
12	BENFLURALIN	11.38	292.0545	264.0232
13	BENFURESATE	13.52	163.0759	256.0769
14	BENOXACOR	13.33	120.0449	259.0167
15	BHC ( )	11.85	182.9349	218.9116
16	BHC ( )	12.34	182.9349	218.9116
17	BHC ( )	13.09	182.9349	218.9116
18	BHC ( )	12.53	182.9349	218.9116
19	BIFENOX	19.27	309.9674	340.9858
20	BIFENTHRIN	18.92	181.1017	166.0783
21	BITERTANOL	20.69	170.0732	171.0766
22	BROMOBUTIDE	13.68	232.1701	119.0861
23	BROMOPHOS	15.05	330.8781	328.8804
24	BROMOPHOS ETHYL	15.84	358.9094	302.8468
25	BROMOPROPYLATE	19.01	340.9000	182.9446
26	BUPIRIMATE	16.65	273.1021	208.1450
27	BUPROFEZIN	16.7	172.1034	105.0579
28	BUTACHLOR	16.01	176.1075	160.1126
29	BUTAFENACIL	20.98	331.0097	179.9852
30	BUTAMIFOS	16.17	286.1031	200.0113
31	CADUSAFOS	11.62	158.9703	157.9625
32	CAFENSTROLE	21.17	100.0762	188.1188
33	CARFENTRAZONE ETHYL	17.75	312.0596	340.0909
34	CHLORBENSIDE	15.92	125.0158	127.0129
35	CHLORDANE ( )	16.19	372.8254	374.8225
36	CHLORDANE ( )	15.94	372.8254	374.8225
37	CHLORFENAPYR	16.83	247.0483	59.0497
38	CHLORFENSON	16.37	301.9571	176.9777
39	CHLORFENVINPHOS (E)	15.23	266.9381	323.0007
40	CHLORFENVINPHOS (Z)	15.44	266.9381	323.0007
41	CHLOROBENZILATE	17.19	251.0031	138.9951
42	CHLORPROPHAM	11.29	127.0189	213.0557
43	CHLORPYRIFOS	14.6	313.9574	196.9202
44	CHLORPYRIFOS METHYL	13.67	285.9261	287.9232
45	CHLORTAL DIMETHYL	14.7	300.8629	298.8836
46	CHLOZOLINATE	15.37	258.9803	331.0014
47	CLOMAZONE	12.39	204.1025	125.0158
48	CLOMEPROP	19.37	288.0791	120.0813
49	COUMAPHOS	20.85	362.0145	210.0084
50	CYANAZINE	14.65	212.0703	225.0656

表2 (つづき)

	Compound	Retention time (min)	Quatitation (m/z)	Confirmation (m/z)
51	CYANOPHOS	12.59	243.0119	109.0081
52	CYFLUFENAMID	16.84	412.1210	294.0780
53	CYFLUTHRIN	21.23, 21.33, 21.42, 21.44	163.0081	206.0606
54	CYHALOTHRIN	19.71, 19.89	181.0653	197.0345
55	CYPERMETHRIN	21.57, 21.67, 21.74, 21.77	181.0653	163.0081
56	CYPROCONAZOLE	17	222.0434	138.9951
57	CYPRODINIL	15.27	224.1188	225.1266
58	p,p'-DDD	17.38	235.0081	237.0048
59	p,p'-DDE	16.57	246.0003	247.9970
60	o,p'-DDT	17.43	235.0081	237.0048
61	p,p'-DDT	18.09	235.0081	237.0048
62	DELTAMETHRIN	23.54	252.9051	250.9071
63	DI-ALLATE	11.7, 11.9	234.0719	86.0606
64	DIAZINON	12.69	304.1011	179.1184
65	DICHLORAN	12.09	205.9650	123.9954
66	DIELDRIN	16.73	262.8564	264.8535
67	DIETHOFENCARB	14.6	267.1471	225.1001
68	DIFLUFENICAN	18.32	266.0429	394.0741
69	DIMETHAMETRYN	15.35	212.0970	255.1518
70	DIMETHENAMID	13.57	230.0406	154.0690
71	DIMETHOATE	12.07	124.9826	87.0143
72	DIMETHYLVINPHOS (E)	14.36	294.9694	296.9666
73	DIMETHYLVINPHOS (Z)	14.64	294.9694	296.9666
74	DISULFOTON	12.94	88.0347	274.0285
75	DITHIOPYR	14.04	354.0587	286.0473
76	EDIFENPHOS	17.94	310.0251	172.9826
77	Endosulfan sulfate	16.21	240.9030	194.9480
78	ENDOSULFAN ( )	17.33	240.9070	194.9480
79	ENDOSULFAN ( )	18.04	271.8102	386.8400
80	ENDRIN	17.14	262.8564	264.8535
81	EPN	18.98	156.9877	185.0190
82	EPOXICONAZOLE	18.58	192.0329	165.0220
83	ESPROCARB	14.47	222.0953	162.1283
84	ETHION	17.35	230.9737	153.0139
85	ETHOPROPHOS	11.08	157.9625	200.0095
86	ETOFENPROX	21.92	163.1123	183.0810
87	ETOXAZOLE	19.08	141.0152	300.1200
88	FENARIMOL	20.16	138.9951	219.0325
89	FENCHLORPHOS	14.02	284.9309	286.9280
90	FENITROTHION	14.29	277.0174	260.0146
91	FENOXANIL	17	188.9874	293.1057
92	FENPROPATHRIN	19.11	265.0739	181.0653
93	FENPROPIIMORPH	14.74	128.1075	129.1107
94	FENVALERATE	22.57, 22.81	125.0158	167.0628
95	FIPRONIL	15.28	366.9435	368.9406
96	FLAMPROP METHYL	16.58	105.0340	77.0391
97	FLUCYTHRINATE	21.74, 21.94	199.0935	157.0465
98	FLUDIOXONIL	16.35	248.0397	154.0531
99	FLUQUINCONAZOLE	20.87	340.0401	342.0377
100	FLUTOLANIL	16.29	173.0214	145.0265

表2 (つづき)

	Compound	Retention time (min)	Quatitation (m/z )	Confirmation (m/z )
101	FLUVALINATE	22.69	250.0610	209.0841
102	FOSTHAZATE	15.07	195.0119	283.0466
103	FTHALIDE	14.99	242.8752	240.8782
104	INDOXACARB	23.28	203.0219	150.0111
105	IPROBENFOS	13.25	204.0010	91.0548
106	ISAZOPHOS	12.94	161.0356	256.9791
107	ISOFENPHOS	15.41	213.0317	255.0786
108	ISOFENPHOS OXON	14.77	229.0266	200.9953
109	ISOPROCARB	9.96	121.0653	136.0888
110	ISOPROTHIOLANE	16.41	290.0647	117.9911
111	ISOXADIFEN ETHYL	17.76	294.1130	222.0919
112	ISOXATHION	16.91	105.0340	313.0538
113	KRESOXIM METHYL	16.67	116.0500	131.0735
114	LENACIL	17.99	153.0664	136.0399
115	MALATHION	14.44	173.0814	127.0395
116	MECARBAM	15.48	131.0041	159.0354
117	MEFENACET	19.85	192.0119	120.0813
118	MEFENPYR DIETHYL	18.58	252.9935	254.9907
119	MEPRONIL	17.59	119.0497	269.1416
120	METALAXYL	13.96	249.1365	206.1181
121	METHIDATHION	15.86	145.0072	85.0402
122	METHOXYCHLOR	19.08	227.1072	228.1106
123	METOLACHLOR	14.57	238.0999	162.1283
124	MYCLOBUTANIL	16.63	179.0310	150.0111
125	OXADIAZON	16.53	174.9592	258.0327
126	OXADIXYL	17.32	163.0997	233.0926
127	PACLOBUTRAZOL	16.02	236.0591	125.0158
128	PARATHION	14.75	291.0330	109.0055
129	PARATHION METHYL	13.63	263.0017	247.0068
130	PENCONAZOLE	19.89	248.0955	158.9768
131	PENDIMETHALIN	13.81	252.0984	281.1376
132	PERMETHRIN	13.96, 14.74	183.0810	163.0081
133	PHENOTHRIN	16.93, 19.26	183.0810	123.1174
134	PHENTHOATE	12.29	273.9887	245.9938
135	PHOSALONE	16.78	182.0009	366.9869
136	PHOSMET	19.69	160.0399	161.0477
137	PHOSPHAMIDON	12.71, 13.48	264.1001	127.0160
138	PIPERONYL BUTOXIDE	11.38	176.0837	177.0916
139	PIRIMIPHOS METHYL	13.52	290.0728	276.0572
140	PRETILACHLOR	13.33	238.0999	176.1075
141	PROCYMIDONE	11.85	283.0167	96.0575
142	PROFENOFOS	12.34	338.9643	336.9663
143	PROMETRYN	13.09	241.1361	184.0657
144	PROPAPHOS	12.53	219.9959	304.0898
145	PROPICONAZOLE	18.92, 19.27	259.0293	172.9561
146	PROPOXUR	20.69	110.0368	152.0837
147	PROPYZAMIDE	13.68	172.9561	174.9532
148	PROTHIOFOS	15.05	308.9940	266.9470
149	PYRAFLUFEN ETHYL	15.84	412.0205	414.0178
150	PYRAZOPHOS	19.01	221.0800	232.1086

表2 (つづき)

	Compound	Retention time (min)	Quatitation (m/z)	Confirmation (m/z)
151	PYRIBUTICARB	16.65	108.0449	165.0664
152	PYRIDABEN	16.7	147.1174	309.0828
153	PYRIDAFENTHION	16.01	340.0647	199.0871
154	PYRIFENOX (E)	20.98	262.0065	264.0037
155	PYRIFENOX (Z)	16.17	262.0065	264.0037
156	PYRIMETHANIL	11.62	198.1031	199.1110
157	PYRIMINOBAC METHYL (E)	21.17	302.1141	256.0722
158	PYRIMINOBAC METHYL (Z)	17.75	302.1141	256.0722
159	PYRIPROXYFEN	15.92	136.0762	226.0994
160	QUINALPHOS	16.19	146.0480	157.0766
161	QUINOXYFEN	15.94	237.0590	272.0278
162	QUINTOZENE	16.83	236.8413	248.8413
163	SILAFLUOFEN	16.37	179.0892	286.1189
164	SIMECONAZOLE	15.23	121.0454	195.0641
165	TEBUCONAZOLE	15.44	250.0747	125.0158
166	TEBUFENPYRAD	17.19	318.1373	333.1608
167	TECNAZENE	11.29	202.8803	214.8803
168	TEFLUTHRIN	14.6	177.0327	197.0345
169	TERBUFOS	13.67	230.9737	153.0139
170	TETRACHLORVINPHOS	14.7	328.9304	330.9276
171	TETRACONAZOLE	15.37	336.0527	338.0501
172	TETRADIFON	12.39	355.8814	158.9671
173	THENYLCHLOR	19.37	288.1058	127.0218
174	THIOBENCARB	20.85	100.0762	125.0158
175	TOLCLOFOS METHYL	14.65	264.9855	266.9827
176	TOLFENPYRAD	12.59	383.1401	171.0325
177	TRIADIMEFON	16.84	208.0278	57.0704
178	TRI-ALLATE	21.23	268.0330	270.0300
179	TRIAZOPHOS	21.33	257.0024	161.0589
180	TRIBUPHOS	21.44	258.0336	314.0962
181	TRIFLOXYSTROBIN	19.71	116.0500	145.0265
182	TRIFLURALIN	19.89	306.0702	264.0232
183	UNICONAZOLE	21.57	234.0434	236.0407
184	VINCLOZOLIN	21.67	284.9960	212.0034

表3 マトリックス標準溶液のピーク面積の再現性(試料中濃度 0.005 ppm 相当、n=5)及び検出限界  
(下線(赤字): 試料中濃度 0.05 ppm 相当)

	Compound	Spinach					Brown rice				
		RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)	RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa	
1	ACETOCHLOR	7	6	3	4	<1	5	5	5	— <sup>b</sup>	1
2	ACRINATHRIN	6	6	6	12	1	<u>8</u>	<u>8</u>	<u>8</u>	<u>6</u>	25
3	ALACHLOR	4	5	5	5	1	1	1	1	6	<1
4	ALDRIN	1	1	1	1	<1	3	3	3	3	1
5	AMETRYN	3	3	3	3	<1	4	4	4	4	1
6	ANILOFOS	6	7	7	7	1	9	9	9	8	1
7	ARAMITE	6	6	6	5	1	4	4	4	5	1
8	ATRAZINE	3	3	3	3	<1	3	3	4	3	1
9	AZACONAZOLE	5	5	5	7	1	6	6	6	8	1
10	AZINPHOS METHYL	11	11	11	9	2	9	9	9	9	1
11	AZOXYSTROBIN	91	11	11	11	2	13	10	10	10	1
12	BENFLURALIN	6	6	6	6	1	4	4	4	4	1
13	BENFURESATE	2	2	2	1	<1	4	3	3	3	<1
14	BENOXACOR	9	8	8	5	1	2	2	2	— <sup>b</sup>	<1
15	BHC ( )	2	2	2	2	<1	2	2	2	2	<1
16	BHC ( )	4	4	4	4	1	3	3	3	3	<1
17	BHC ( )	5	5	5	5	1	4	4	4	4	1
18	BHC ( )	3	3	3	3	1	3	4	4	4	1
19	BIFENOX	<u>20</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>3</u>	13	14	14	14	14	2
20	BIFENTHRIN	5	5	5	5	1	6	6	5	5	1
21	BITERTANOL	11	11	11	15	2	11	11	11	26	2
22	BROMOBUTIDE	3	3	3	3	<1	66	66	66	— <sup>b</sup>	10
23	BROMOPHOS	5	5	5	5	1	4	4	4	4	1
24	BROMOPHOS ETHYL	4	5	5	5	1	4	4	4	4	1
25	BROMOPROPYLATE	7	6	6	6	1	6	6	6	6	1
26	BUPIRIMATE	4	4	4	4	1	4	4	4	4	1
27	BUPROFEZIN	4	5	5	5	1	<u>9</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	16
28	BUTACHLOR	6	6	6	8	1	3	3	3	16	1
29	BUTAFENACIL	6	9	9	9	1	8	8	8	8	1
30	BUTAMIFOS	11	11	11	11	2	6	6	6	6	1
31	CADUSAFOS	4	4	4	4	1	3	3	3	3	<1
32	CAFENSTROLE	8	8	8	— <sup>a</sup>	1	6	6	8	7	1
33	CARFENTRAZONE ETHYL	7	8	8	8	1	6	7	5	5	1
34	CHLORBENSIDE	6	6	6	6	1	4	4	4	10	1
35	CHLORDANE ( )	4	3	3	3	<1	9	2	2	2	<1
36	CHLORDANE ( )	2	3	3	3	<1	3	3	3	3	<1
37	CHLORFENAPYR	3	3	3	3	<1	7	6	5	8	1
38	CHLORFENSON	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>	6	6	1	4	4	4	4	1
39	CHLORFENVINPHOS (E)	8	7	7	7	1	9	9	9	9	1
40	CHLORFENVINPHOS (Z)	8	8	8	8	1	8	8	8	8	1
41	CHLOROBENZILATE	6	6	6	6	1	4	4	4	3	1
42	CHLORPROPHAM	3	3	3	2	<1	3	3	3	7	<1
43	CHLORPYRIFOS	5	5	5	5	1	4	4	4	4	1
44	CHLORPYRIFOS METHYL	5	4	4	4	1	4	4	4	4	1
45	CHLORTHAL DIMETHYL	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>	3	3	<1	— <sup>c</sup>	— <sup>c</sup>	3	3	1
46	CHLOZOLINATE	4	4	4	4	1	2	2	2	2	<1
47	CLOMAZONE	2	2	2	2	<1	3	3	3	3	<1
48	CLOMEPROP	7	8	8	8	1	7	7	7	7	1
49	COUMAPHOS	18	10	10	10	2	9	9	9	9	1
50	CYANAZINE	7	6	6	6	1	6	5	4	4	1



表3 (つづき)

	Compound	Spinach					Brown rice				
		RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)	RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa	
51	CYANOPHOS	3	3	3	3	<1	4	4	4	4	1
52	CYFLUFENAMID	64	8	8	8	1	4	4	4	4	1
53	CYFLUTHRIN	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	11*	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	12*
54	CYHALOTHRIN	6	6	6	8	1*	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	13*
55	CYPERMETHRIN	8	8	7	4	2*	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	11*
56	CYPROCONAZOLE	5	5	5	7	1	5	5	5	13	1
57	CYPRODINIL	5	6	4	4	1	3	3	3	6	<1
58	p,p'-DDD	3	3	3	3	<1	4	4	4	4	1
59	p,p'-DDE	3	3	3	3	<1	4	4	4	4	1
60	o,p'-DDT	9	9	9	9	1	4	4	4	4	1
61	p,p'-DDT	8	8	8	8	1	7	7	7	7	1
62	DELTAMETHRIN	10	10	10	10	2	10	10	10	10	1
63	DI-ALLATE	4	4	4	4	1*	3	3	3	3	1*
64	DIAZINON	3	3	3	4	<1	3	3	3	3	<1
65	DICHLORAN	12	12	12	12	2	5	5	5	5	1
66	DIELDRIN	1	1	1	1	<1	3	3	3	3	<1
67	DIETHOFENCARB	5	5	5	5	1	3	3	3	3	<1
68	DIFLUFENICAN	6	6	5	5	1	6	5	5	5	1
69	DIMETHAMETRYN	3	3	3	3	1	3	3	3	4	<1
70	DIMETHENAMID	3	2	3	3	<1	3	2	3	3	<1
71	DIMETHOATE	7	6	5	8	1	3	5	4	4	1
72	DIMETHYLVINPHOS (E)	6	6	6	6	1	4	4	4	4	1
73	DIMETHYLVINPHOS (Z)	8	8	8	7	1	5	5	5	4	1
74	DISULFOTON	4	4	4	4	1	5	6	4	4	1
75	DITHIOPYR	2	2	2	2	<1	3	4	4	4	1
76	EDIFENPHOS	6	7	6	6	1	9	7	8	6	1
77	ENDOSULFAN SULFATE	5	6	6	6	1	5	5	5	5	1
78	ENDOSULFAN ( )	8	4	4	4	1	6	5	5	5	1
79	ENDOSULFAN ( )	6	4	4	4	1	7	6	6	6	1
80	ENDRIN	9	9	9	9	1	4	4	4	4	1
81	EPN	8	8	8	6	1	7	7	7	7	1
82	EPOXICONAZOLE	4	4	6	11	1	5	5	5	4	1
83	ESPROCARB	2	6	2	2	<1	3	7	9	10	1
84	ETHION	6	6	6	6	1	5	5	5	5	1
85	ETHOPROPHOS	4	4	4	4	1	3	3	3	3	<1
86	ETOFENPROX	8	8	8	8	1	15	15	15	7	2
87	ETOXAZOLE	5	5	5	5	1	5	5	5	5	1
88	FENARIMOL	7	7	7	7	1	9	9	9	9	1
89	FENCHLORPHOS	4	4	4	4	1	5	5	5	5	1
90	FENITROTHION	15	15	15	15	2	4	5	5	5	1
91	FENOXANIL	4	4	4	9	1	3	3	3	3	1
92	FENPROPATHRIN	7	7	7	9	1	6	6	6	4	1
93	FENPROPIMORPH	3	3	3	3	<1	3	3	3	3	1
94	FENVALERATE	18	10	10	8	2*	8	12	11	10	2*
95	FIPRONIL	6	7	7	7	1	7	7	7	7	1
96	FLAMPROP METHYL	2	2	2	4	<1	4	4	4	4	1
97	FLUCYTHRINATE	6	7	8	8	2*	17	17	17	17	3*
98	FLUDIOXONIL	6	5	6	8	1	7	6	7	7	1
99	FLUQUINCONAZOLE	25	8	8	8	1	9	8	8	8	1
100	FLUTOLANIL	6	6	6	6	1	4	4	4	4	1

表3 (つづき)

	Compound	Spinach					Brown rice				
		RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)	RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa	
101	FLUVALINATE	9	9	9	9	2*	8	8	9	9	1*
102	FOSTHAZATE	13	9	9	10	1	14	14	14	16	2
103	FTHALIDE	6	6	6	6	1	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	—
104	INDOXACARB	33	10	13	11	2	25	13	8	10	1
105	IPOBENFOS	4	4	4	4	1	3	3	3	3	<1
106	ISAZOPHOS	8	8	5	4	1	7	5	6	6	1
107	ISOFENPHOS	4	3	5	3	1	5	5	5	7	1
108	ISOFENPHOS OXON	5	5	5	5	1	4	4	4	4	1
109	ISOPROCARB	3	3	4	4	1	8	6	6	6	1
110	ISOPROTHIOLANE	3	3	3	3	<1	4	4	4	4	1
111	ISOXADIFEN ETHYL	6	6	6	6	1	6	5	5	5	1
112	ISOXATHION	10	10	10	16	2	8	8	8	— <sup>b</sup>	1
113	KRESOXIM METHYL	7	4	5	5	1	224	7	7	7	1
114	LENACIL	6	6	6	6	1	27	12	12	13	9*
115	MALATHION	5	3	3	3	<1	3	3	3	3	<1
116	MECARBAM	4	4	4	— <sup>a</sup>	1	5	5	5	5	1
117	MEFENACET	8	7	7	7	1	9	10	7	7	1
118	MEFENPYR DIETHYL	5	6	5	4	1	4	6	5	5	1
119	MEPRONIL	7	7	7 <sup>a</sup>	— <sup>a</sup>	1	8	8	8	— <sup>b</sup>	1
120	METALAXYL	2	2	5	— <sup>a</sup>	1	8	7	6	7	1
121	METHIDATHION	7	7	7	7	1	5	5	5	5	1
122	METHOXYCHLOR	8	8	8	8	1	12	6	9	10	1
123	METOLACHLOR	4	4	4	4	1	4	4	4	4	1
124	MYCLOBUTANIL	224	4	9	8	1	69	5	5	5	1
125	OXADIAZON	4	4	4	4	1	3	3	3	3	<1
126	OXADIXYL	11	11	11	12	2	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	9
127	PACLOBUTRAZOL	12	12	12	12	2	5	5	5	5	1
128	PARATHION	13	15	15	15	2	2	2	2	2	<1
129	PARATHION METHYL	16	12	12	12	2	5	5	5	5	1
130	PENCONAZOLE	4	5	5	5	1	5	5	5	5	1
131	PENDIMETHALIN	5	5	5	5	1	4	4	4	4	1
132	PERMETHRIN	7	7	7	8	1*	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	11*
133	PHENOTHRIN	6	6	6	6	1*	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>5</u>	10*
134	PHENTHOATE	6	6	6	6	1	4	4	4	4	1
135	PHOSALONE	7	7	7	7	1	7	7	7	7	1
136	PHOSMET	6	7	7	7	1	8	8	8	8	1
137	PHOSPHAMIDON	15	17	17	17	3	9	9	9	9	1
138	PIPERONYL BUTOXIDE	6	6	6	5	1	3	5	4	4	1
139	PIRIMIPHOS METHYL	3	3	3	3	1	3	3	3	3	<1
140	PRETILACHLOR	8	8	8	8	1	3	3	3	3	1
141	PROCYMIDONE	4	5	5	3	1	9	3	3	5	<1
142	PROFENOFOS	18	6	7	7	1	7	7	7	7	1
143	PROMETRYN	3	3	3	3	<1	5	5	5	5	1
144	PROPAPHOS	8	8	8	8	1	4	4	4	4	1
145	PROPICONAZOLE	6	5	5	5	1*	6	6	6	5	2
146	PROPOXUR	2	2	2	2	<1	3	3	3	5	<1
147	PROPYZAMIDE	2	2	2	2	<1	4	4	2	2	<1
148	PROTHIOFOS	3	3	3	3	<1	5	6	5	4	1
149	PYRAFLUFEN ETHYL	55	5	5	5	1	5	5	5	5	1
150	PYRAZOPHOS	6	8	8	8	1	9	9	9	8	1

表3 (つづき)

	Compound	Spinach					Brown rice				
		RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)	RSD%				LOD <sup>e</sup> (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa	
151	PYRIBUTICARB	6	6	5	7	1	5	10	6	— <sup>b</sup>	1
152	PYRIDABEN	14	12	13	11	2	8	7	8	7	1
153	PYRIDAFENTHION	11	5	6	6	1	8	8	6	5	1
154	PYRIFENOX (E)	8	8	8	9	1	5	5	6	5	1
155	PYRIFENOX (Z)	5	5	5	5	1	5	5	6	5	1
156	PYRIMETHANIL	3	3	3	3	<1	4	4	4	3	1
157	PYRIMINOBAC METHYL (E)	8	8	8	8	1	6	6	6	6	1
158	PYRIMINOBAC METHYL (Z)	6	6	6	6	1	5	5	5	5	1
159	PYRIPROXYFEN	5	5	5	4	1	6	6	6	5	1
160	QUINALPHOS	5	5	7	7	1	14	14	14	14	2
161	QUINOXYFEN	5	5	5	5	1	5	5	5	5	1
162	QUINTOZENE	10	10	10	10	2	3	3	3	3	<1
163	SILAFLUOFEN	8	9	9	10	1	7	7	8	8	1
164	SIMECONAZOLE	5	6	10	3	1	4	4	4	4	1
165	TEBUCONAZOLE	5	6	6	6	1	5	5	5	5	1
166	TEBUFENPYRAD	6	6	6	6	1	6	5	5	5	1
167	TECNAZENE	5	6	6	6	1	4	4	4	4	1
168	TEFLUTHRIN	3	3	3	3	<1	4	4	4	3	1
169	TERBUFOS	2	2	2	2	<1	4	4	4	4	1
170	TETRACHLORVINPHOS	9	9	9	11	1	7	6	6	8	1
171	TETRACONAZOLE	5	5	5	5	1	4	4	4	4	1
172	TETRADIFON	32	6	6	6	1	7	7	7	7	1
173	THENYLCHLOR	10	10	10	10	1	4	4	4	4	1
174	THIOBENCARB	4	4	4	4	1	2	2	2	6	<1
175	TOLCLOFOS METHYL	2	2	3	2	<1	3	3	4	4	1
176	TOLFENPYRAD	50	13	13	13	2	15	11	11	11	2
177	TRIADIMEFON	16	9	8	8	1	15	3	3	9	<1
178	TRI-ALLATE	3	3	3	3	<1	3	3	3	4	<1
179	TRIAZOPHOS	6	5	5	5	1	11	11	11	11	2
180	TRIBUPHOS	3	3	3	3	<1	3	3	3	3	<1
181	TRIFLOXYSTROBIN	10	7	5	5	1	— <sup>c</sup>	12	5	5	1
182	TRIFLURALIN	4	4	4	4	1	3	3	3	3	<1
183	UNICONAZOLE P	10	10	10	10	1	6	6	5	5	1
184	VINCLOZOLIN	3	3	3	3	<1	4	4	3	3	<1

a: 妨害

b: 感度不足

c: 測定精密質量のずれにより、設定した質量幅では検出されなかった

d: 試料中に残留

e: 抽出質量幅 50 mDa で定量した結果を用いて算出

\* 全ての異性体が検出可能な濃度

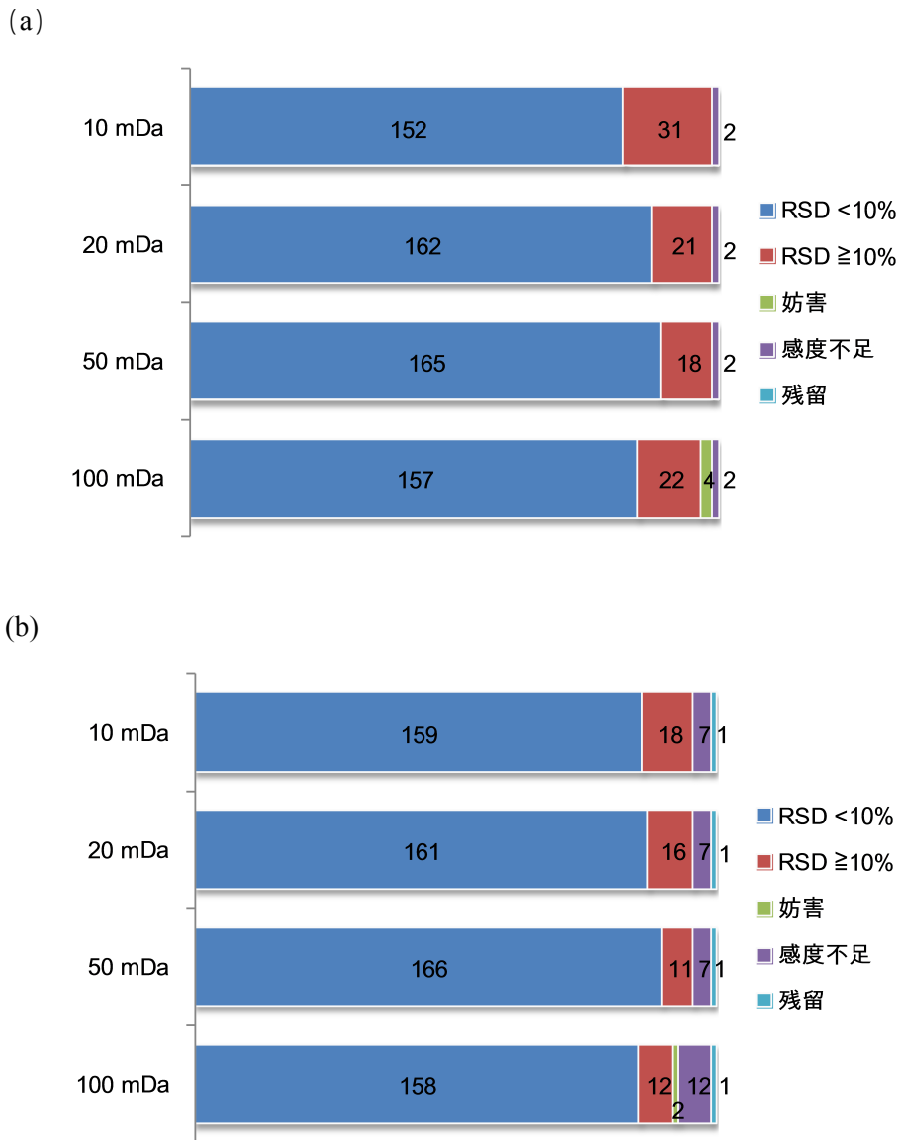


図 8 (a) ほうれんそう及び(b) 玄米のマトリックス標準溶液(試料中濃度 0.005 ppm 相当, n=5)のピーク面積の変動(RSD%)  
 図内の数字は農薬数を示した。

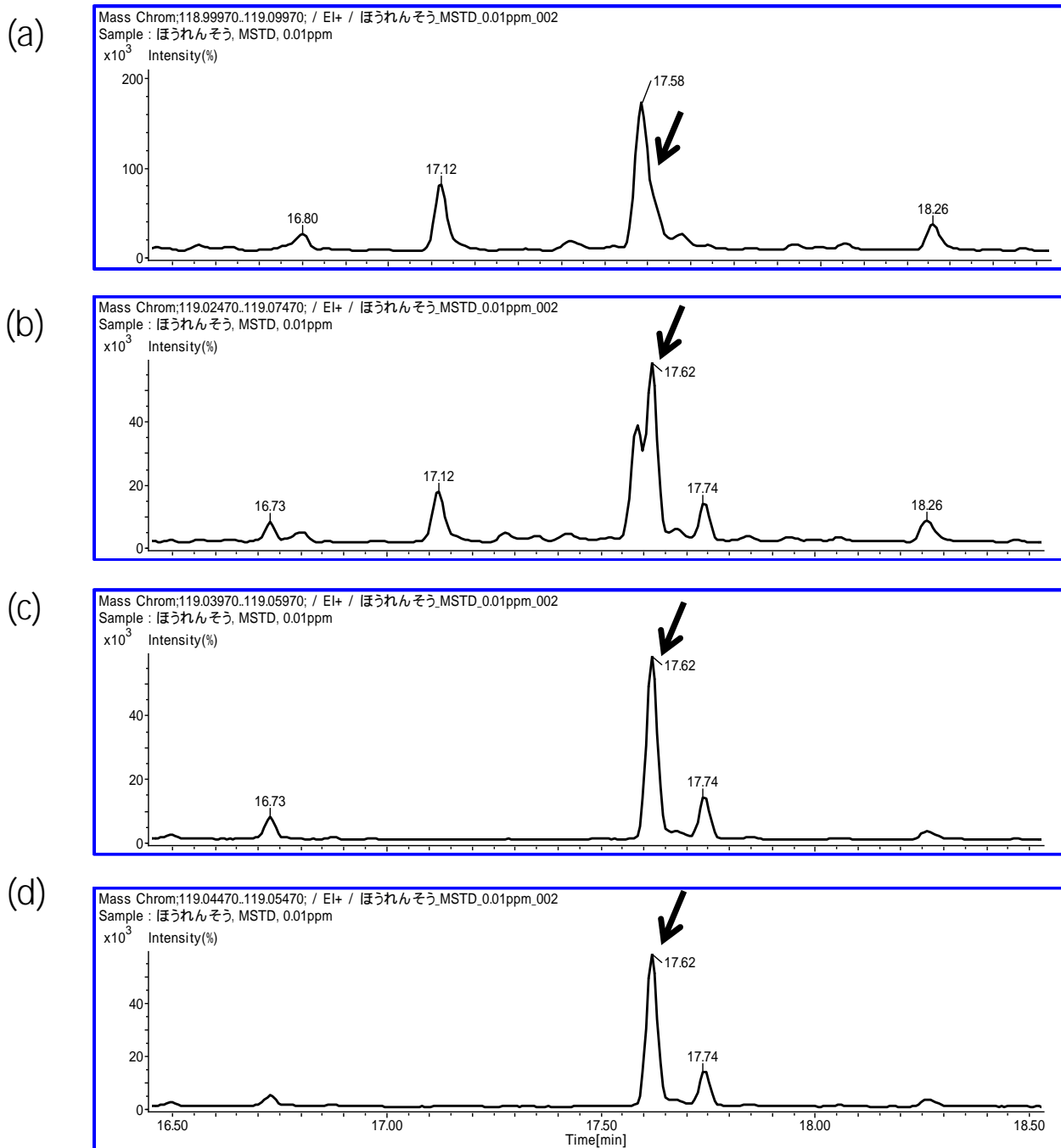


図9 ほうれんそうのマトリックス標準溶液の mepronil ( $m/z$  249.1365) の抽出イオンクロマトグラム  
(a) 100 mDa, (b) 50 mDa, (c) 20 mDa, (d) 10 mDa

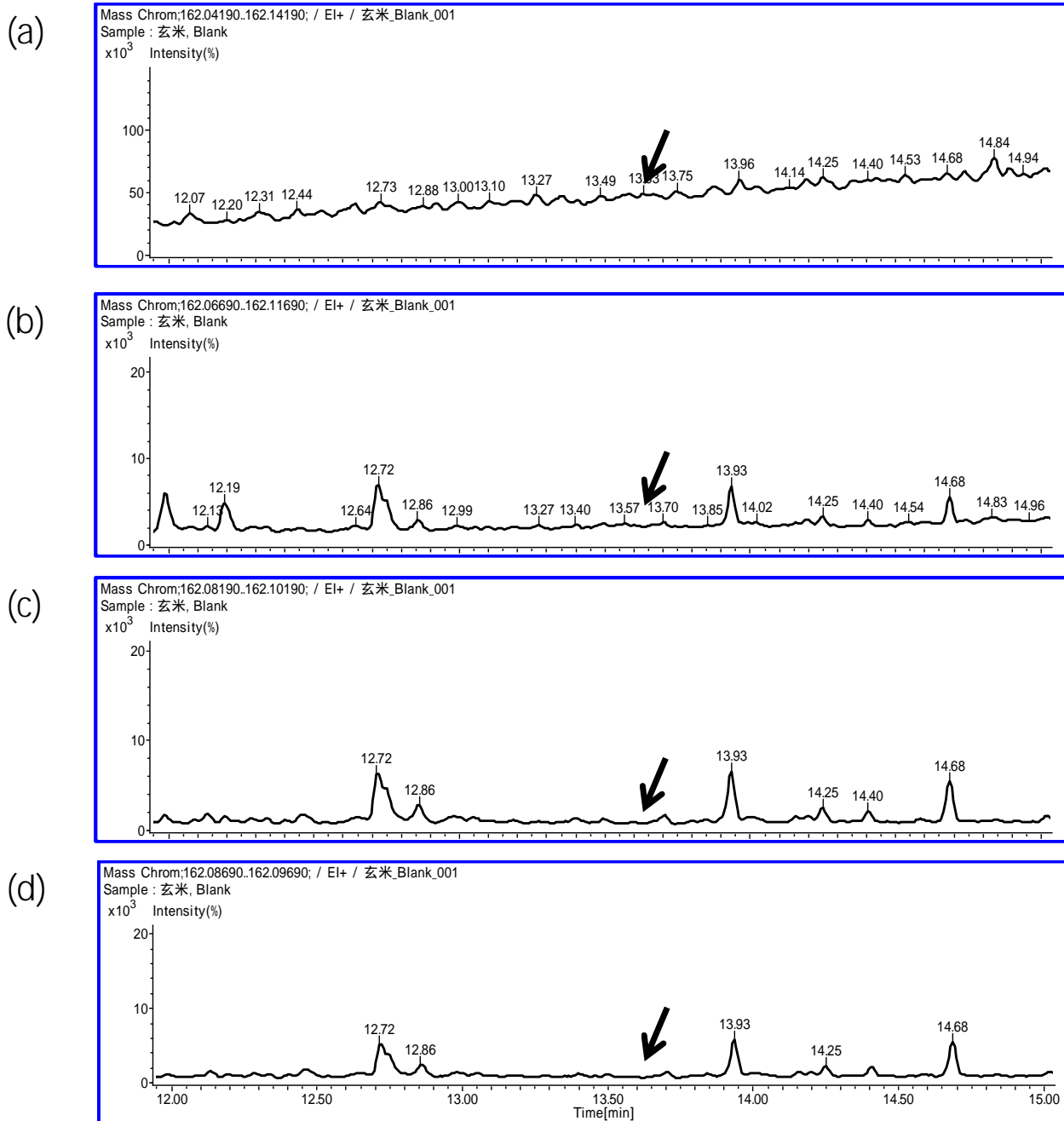


図 10-1 玄米のblank試験溶液の acetochlor ( $m/z$  162.0919) の抽出イオンクロマトグラム  
(a) 100 mDa, (b) 50 mDa, (c) 20 mDa, (d) 10 mDa

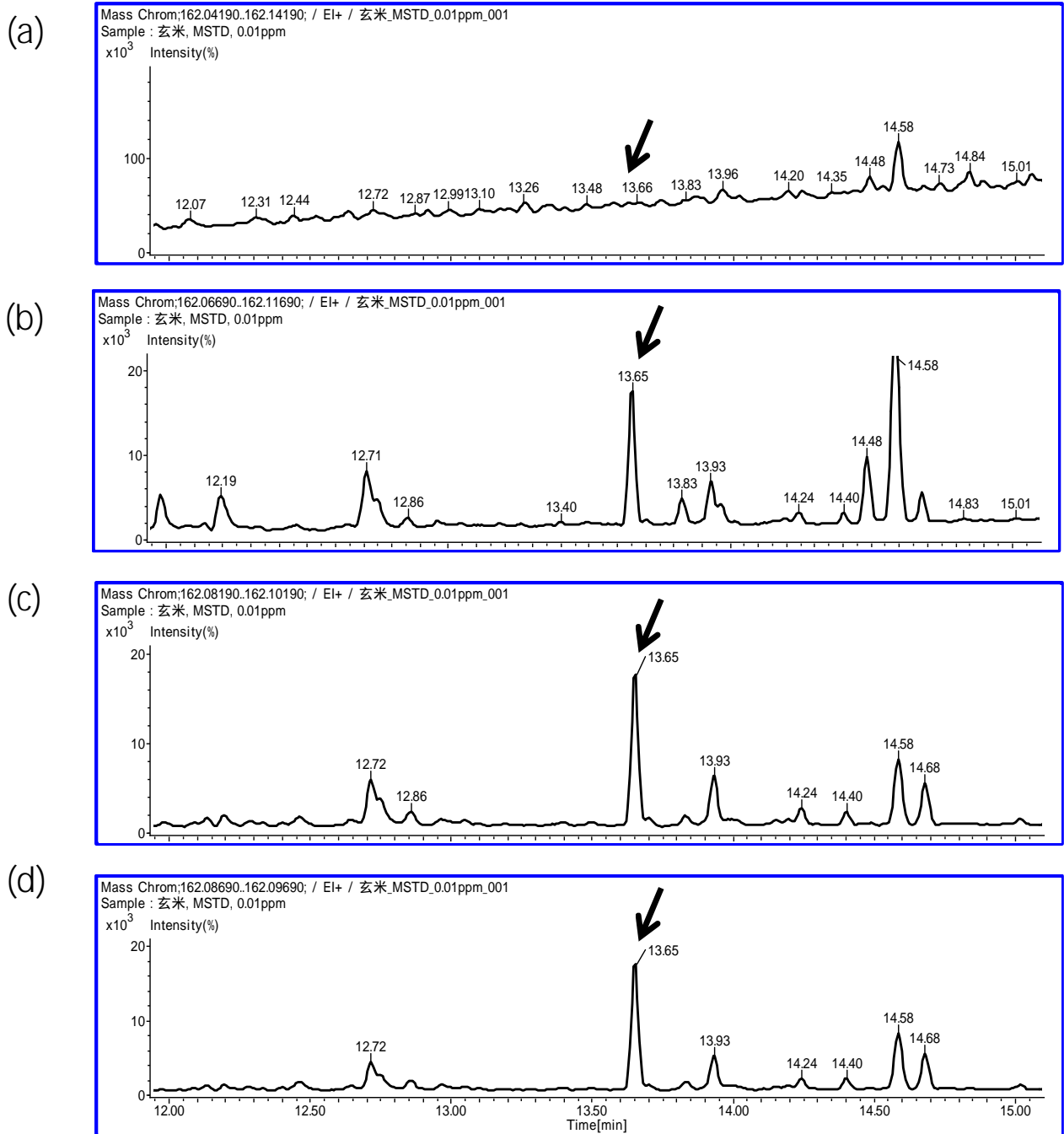


図 10-2 玄米のマトリックス標準溶液 (0.01 ppm) の acetochlor ( $m/z$  162.0919) の抽出イオンクロマトグラム  
 (a) 100 mDa, (b) 50 mDa, (c) 20 mDa, (d) 10 mDa