

表9 (つづき)

	Compound	Spinach					Brown rice				
		RSD%				LOD [®] (ppb)	RSD%				LOD [®] (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	— ^d	— ^d	— ^d	— ^d	—
104	INDOXACARB	33	10	13	11	2	25	13	8	10	1
105	IPROBENFOS	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	— ^b	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	— ^a	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 ^a	— ^a	1	8	8	8	— ^b	1
120	METALAXYL	2	2	5	— ^a	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	6	6	6	7	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*	6	6	6	7	11*
133	PHENOTHRIN	6	6	6	6	1*	6	6	6	5	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9 (つづき)

	Compound	Spinach					Brown rice				
		RSD%				LOD ^e (ppb)	RSD%				LOD ^e (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa	
151	PYRIBUTICARB	6	6	5	7	1	5	10	6	— ^b	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 (<i>E</i>)	8	8	8	9	1	5	5	6	5	1
155	PYRIFENOX (<i>Z</i>)	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 (<i>E</i>)	8	8	8	8	1	6	6	6	6	1
158	PYRIMINOBAC METHYL (<i>Z</i>)	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	— ^c	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

表 10 マトリックス標準溶液のピーク面積の再現性(試料中 0.005 ppm 相当)、検出限界及び定量限界

	Compound	RSD%				LOD ^c (ppb)	LOQ ^c (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		
1	Acetochlor	5.2	6.3	4.0	3.7	1	2
2	Acrinathrin	6.9	6.9	6.9	9.7	1	3
3	Alachlor	6.4	5.5	6.5	5.8	1	3
4	Aldrin	0.6	0.6	0.6	0.6	<1	<1
5	Ametryn	3.8	1.2	1.2	1.2	<1	1
6	Anilofos	6.3	6.3	6.4	8.0	1	3
7	Aramite	3.2	3.2	3.2	3.2	<1	2
8	Atrazine	0.6	0.4	0.4	0.4	<1	<1
9	Azaconazole	2.7	4.3	2.9	1.7	<1	1
10	Azinphos methyl	2.8	2.8	2.8	6.8	<1	1
11	Azoxystrobin	142.4	8.3	8.4	8.3	1	4
12	Benfluralin	2.9	2.9	2.9	2.9	<1	1
13	Benfuresate	2.4	2.7	2.8	2.3	<1	1
14	Benoxacor	3.6	1.6	2.3	9.7	<1	1
15	α-BHC	1.0	1.0	1.0	1.0	<1	1
16	β-BHC	1.5	1.5	1.5	1.5	<1	1
17	γ-BHC	2.4	2.4	2.4	2.4	<1	1
18	δ-BHC	0.7	0.7	0.7	0.7	<1	<1
19	Bifeno ^a	22.4	4.1	12.5	5.0	19	63
20	Bifenthrin	1.8	1.9	2.5	2.5	<1	1
21	Bitertanol	6.5	6.5	6.6	8.3	1	3
22	Bromobutide	2.8	2.8	2.3	3.6	<1	1
23	Bromofos	1.4	1.4	1.4	1.4	<1	1
24	Bromophos ethyl	1.9	1.9	1.9	1.9	<1	1
25	Bromopropylate	4.3	4.3	4.3	4.3	1	2
26	Bupirimate	1.4	1.4	1.4	1.4	<1	1
27	Buprofezin	2.6	3.4	2.5	2.3	<1	1
28	Butachlor	1.1	1.1	1.1	2.3	<1	1
29	Butafenacil	9.4	9.4	9.4	9.4	1	5
30	Butamifos	1.0	1.0	1.0	1.0	<1	<1
31	Cadusafos	3.2	3.2	3.2	3.2	<1	2
32	Cafenstrole	6.8	6.8	4.5	7.6	1	2
33	Cafentrazone ethy	49.9	2.8	2.8	2.8	<1	1
34	Chlorbenside	2.9	2.5	2.5	5.6	<1	1
35	Chlordane (cis)	0.9	0.9	0.9	0.9	<1	<1
36	Chlordane (trans)	0.3	0.3	0.3	0.3	<1	<1
37	Chlorfenapyr	3.1	3.1	2.8	2.8	<1	1
38	Chlorfenson	1.4	1.8	1.8	1.5	<1	1
39	Chlorfenvinphos (E)	2.8	2.8	2.8	2.8	<1	1
40	Chlorfenvinphos (Z)	4.5	4.5	4.5	4.5	1	2
41	Chlorobenzilate	0.9	0.9	2.2	1.3	<1	1
42	Chlorpropham	2.8	2.9	2.9	3.2	<1	1
43	Chlorpyrifos	4.0	4.0	4.0	4.0	1	2
44	Chlorpyrifos methyl	0.9	0.9	0.9	0.9	<1	<1
45	Chlorthal dimethyl	— ^b	— ^b	0.4	0.4	<1	<1
46	Chlozolinate	2.5	2.5	2.5	1.4	<1	1
47	Clomazone	1.7	1.5	1.6	2.6	<1	1
48	Clomeprop	5.6	5.9	6.2	6.2	1	3
49	Coumaphos	7.7	7.7	7.7	7.7	1	4
50	Cyanazine	4.7	4.6	4.6	4.6	1	2

表 10 (つづき)

	Compound	RSD%				LOD ^c (ppb)	LOQ ^c (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		
51	Cyanophos	1.0	0.6	0.6	0.6	<1	<1
52	Cyflufenamid	8.0	4.9	4.9	4.9	1	2
53	Cyfluthrin ^a	5.8	5.3	11.3	8.4	17	56
54	Cyhalothrin	6.2	6.2	6.2	8.8	1	3
55	Cypermethrin	2.0	5.2	5.8	8.7	1	3
56	Cyproconazole	3.7	3.7	3.7	3.6	1	2
57	Cyprodinil	0.7	1.3	1.9	1.1	<1	1
58	pp'-DDD	1.6	1.6	1.6	1.6	<1	1
59	pp'-DDE	0.4	0.4	0.4	0.4	<1	<1
60	op'-DDT	2.0	2.0	2.0	2.0	<1	1
61	pp'-DDT	3.1	3.1	3.1	3.1	<1	2
62	Deltamethrin	7.1	9.6	9.6	9.6	1	5
63	Di-allate	2.4	2.4	2.4	2.4	<1	1
64	Diazinon	1.2	1.2	1.2	1.2	<1	1
65	Dichloran	2.8	2.8	2.8	2.8	<1	1
66	Dieldrin	2.7	2.7	2.7	2.7	<1	1
67	Diethofencarb	3.6	3.6	3.6	3.6	1	2
68	Diflufenican	1.5	1.7	2.0	2.1	<1	1
69	Dimethametryn	1.1	1.1	1.1	1.1	<1	1
70	Dimethenamid	3.3	2.2	1.5	1.6	<1	1
71	Dimethoate	2.8	3.4	2.3	2.3	<1	1
72	Dimethylvinphos (E)	0.5	0.5	0.5	0.5	<1	<1
73	Dimethylvinphos (Z)	1.6	1.6	1.8	1.9	<1	1
74	Disulfoton	4.3	4.3	3.6	4.7	1	2
75	Dithiopyr	1.5	1.5	1.5	1.5	<1	1
76	Edifenphos	7.6	5.2	5.1	3.1	1	3
77	Endosulfan sulfate	6.0	6.0	6.0	6.0	1	3
78	α -Endosulfan	0.7	1.1	1.1	1.1	<1	1
79	β -Endosulfan	6.7	4.4	4.4	4.4	1	2
80	Endrin	1.6	1.6	1.6	1.6	<1	1
81	EPN	5.2	5.2	5.2	3.0	1	3
82	Epoxiconazole	4.2	4.2	4.2	4.7	1	2
83	Esprocarb	2.8	8.5	2.6	2.6	<1	1
84	Ethion	2.0	2.0	2.0	2.0	<1	1
85	Ethoprophos	2.7	2.7	2.7	2.7	<1	1
86	Etofenprox	5.9	5.9	5.9	6.7	1	3
87	Etoxazole	2.2	2.2	2.2	2.2	<1	1
88	Fenarimol	6.8	6.8	6.8	7.0	1	3
89	Fenchlorphos	0.4	0.4	0.4	0.4	<1	<1
90	Fenitrothion	0.7	0.7	0.7	0.7	<1	<1
91	Fenoxanil	1.8	1.8	1.8	1.8	<1	1
92	Fenpropathrin	4.8	4.8	4.8	8.0	1	2
93	Fenpropimoph	3.4	3.5	3.5	3.2	1	2
94	Fenvalerate	9.6	6.8	7.7	8.5	1	4
95	Fipronil	2.9	2.9	2.9	2.9	<1	1
96	Flamprop methyl	2.7	2.7	2.7	5.4	<1	1
97	Flucythrinate	8.8	8.3	8.5	8.5	1	4
98	Fludioxonil	5.5	5.5	5.9	5.8	1	3
99	Fluquinconazole	7.8	9.0	9.0	9.0	1	5
100	Flutolanil	2.1	2.0	2.3	2.3	<1	1

表 10 (つづき)

	Compound	RSD%				LOD ^c (ppb)	LOQ ^c (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		
101	Fluvalinate	5.4	4.5	4.5	4.5	1	2
102	Fosfthiazate	6.0	3.0	3.0	9.3	<1	2
103	Fthalide	1.4	1.7	1.4	1.4	<1	1
104	Indoxacarb	46.5	4.2	9.3	6.8	1	5
105	Iprobenfos	1.9	1.9	1.9	1.9	<1	1
106	Isazophos	6.9	0.9	1.0	1.0	<1	<1
107	Isofenphos	2.7	1.2	1.4	1.0	<1	1
108	Isofenphos oxon	0.2	0.2	0.2	0.2	<1	<1
109	Isoprocarb	4.3	4.3	4.0	7.4	1	2
110	Isoprothiolane	2.0	2.0	2.0	2.0	<1	1
111	Isoxadifen ethyl	2.9	2.9	2.9	2.5	<1	1
112	Isoxathion	2.6	2.6	2.6	18.7	<1	1
113	Kresoxim methyl	2.3	3.5	2.7	2.7	<1	1
114	Lenacil	1.6	4.3	4.3	4.3	1	2
115	Malathion	3.4	2.2	2.6	2.6	<1	1
116	Mecarbam	3.4	3.4	3.4	— ^b	1	2
117	Mefenacet	4.2	7.0	5.7	5.7	1	3
118	Mefenpyr diethyl	4.2	2.2	3.6	5.4	1	2
119	Mepronil	2.2	2.2	2.2	— ^b	<1	1
120	Metalaxyl	0.5	1.2	6.2	— ^b	1	3
121	Methidathion	2.4	2.4	2.4	2.4	<1	1
122	Methoxychlor	3.7	3.3	3.6	3.6	1	2
123	Metolachlor	3.7	2.5	2.5	2.5	<1	1
124	Myclobutanil	97.9	3.8	5.3	3.8	1	3
125	Oxadiazon	22.2	1.1	3.8	3.4	1	2
126	Oxadixyl	2.8	7.5	2.6	10.1	<1	1
127	Paclbutrazol	1.9	1.6	1.6	1.6	<1	1
128	Parathion	0.9	0.9	0.9	0.9	<1	<1
129	Parathion methyl	3.2	3.2	3.2	3.2	<1	2
130	Penconazole	1.8	1.8	1.8	1.8	<1	1
131	Pendimethalin	0.3	0.4	0.3	0.3	<1	<1
132	Permethrin	6.7	7.4	7.0	9.3	1	4
133	Phenothrin	5.6	5.5	5.6	6.4	1	3
134	Phenthoate	5.5	5.5	5.5	5.5	1	3
135	Phosalone	4.6	4.6	4.6	4.6	1	2
136	Phosmet	4.2	4.2	4.2	5.5	1	2
137	Phosphamidon	0.8	0.8	0.8	0.8	<1	<1
138	Piperonyl butoxide	0.8	1.1	0.6	0.3	<1	<1
139	Pirimiphos methyl	2.7	2.7	2.7	2.7	<1	1
140	Pretilachlor	2.4	2.4	2.4	2.4	<1	1
141	Procymidone	7.1	5.8	1.6	1.7	<1	1
142	Profenofos	4.3	4.6	4.6	4.6	1	2
143	Prometryn	0.5	0.3	0.3	0.3	<1	<1
144	Propaphos	2.5	2.5	2.5	3.6	<1	1
145	Propiconazole	3.9	3.9	3.9	3.9	1	2
146	Propoxur	3.0	3.0	3.0	2.9	<1	2
147	Propyzamide	1.6	2.7	2.7	2.7	<1	1
148	Prothiofos	0.9	0.9	2.0	3.2	<1	1
149	Pyraflufen ethyl	83.6	4.8	4.8	4.8	1	2
150	Pyrazophos	3.6	3.6	3.6	3.6	1	2

表 10 (つづき)

	Compound	RSD%				LOD ^c (ppb)	LOQ ^c (ppb)
		10mDa	20mDa	50mDa	100mDa		
151	Pyributicarb	4.7	3.8	3.0	2.6	<1	2
152	Pyridaben	6.6	6.6	6.6	6.6	1	3
153	Pyridafenthion	2.4	2.4	4.5	4.5	1	2
154	Pyrifenox (E)	2.0	2.0	2.0	2.0	<1	1
155	Pyrifenox (Z)	0.7	0.7	0.7	0.7	<1	<1
156	Pyrimethanil	1.6	1.6	1.6	1.4	<1	1
157	Pyriminobac methyl (E)	3.2	3.2	3.2	3.2	<1	2
158	Pyriminobac methyl (Z)	1.5	1.5	1.5	1.5	<1	1
159	Pyriproxyfen	5.0	7.9	4.1	5.3	1	2
160	Quinalphos	2.8	2.8	2.8	— ^b	<1	1
161	Quinoxifen	2.5	3.8	4.0	3.4	1	2
162	Quintozene	1.1	1.1	1.1	1.1	<1	1
163	Silafluofen	5.4	8.9	9.1	9.1	1	5
164	Simeconazole	4.5	4.5	6.3	6.3	1	3
165	Tebuconazole	4.6	4.7	4.7	4.7	1	2
166	Tebufenpyrad	3.3	4.0	4.0	4.0	1	2
167	Tecnazene	1.7	1.7	1.7	1.7	<1	1
168	Tefluthrin	1.7	1.7	1.7	1.4	<1	1
169	Terbufos	2.1	2.1	2.1	2.1	<1	1
170	Tetrachlorvinphos	2.8	2.2	3.1	2.3	<1	2
171	Tetraconazole	0.3	0.1	0.1	0.1	<1	<1
172	Tetradifon	5.9	6.7	6.7	6.7	1	3
173	Thenylchlor	1.6	1.6	1.6	1.6	<1	1
174	Thiobencarb	3.6	3.5	3.4	3.2	1	2
175	Tolclofos methyl	2.2	2.2	1.9	1.8	<1	1
176	Tolfenpyrad	107.2	9.2	9.4	9.4	1	5
177	Triadimefon	20.9	2.9	1.6	3.5	<1	1
178	Triallate	2.1	2.1	2.1	1.5	<1	1
179	Triazophos	4.3	3.7	3.7	3.7	1	2
180	Tribuphos	1.5	1.5	1.5	1.5	<1	1
181	Trifloxystrobin	5.1	3.5	5.5	7.6	1	3
182	Trifluralin	2.1	2.1	2.1	2.1	<1	1
183	Uniconazole P	2.6	2.6	2.6	2.6	<1	1
184	Vinclozolin	1.3	0.8	0.8	1.8	<1	<1

a: 試料中 0.05 ppm 相当

b: 検出せず

c: 抽出質量幅 50 mDa での結果を用いて算出

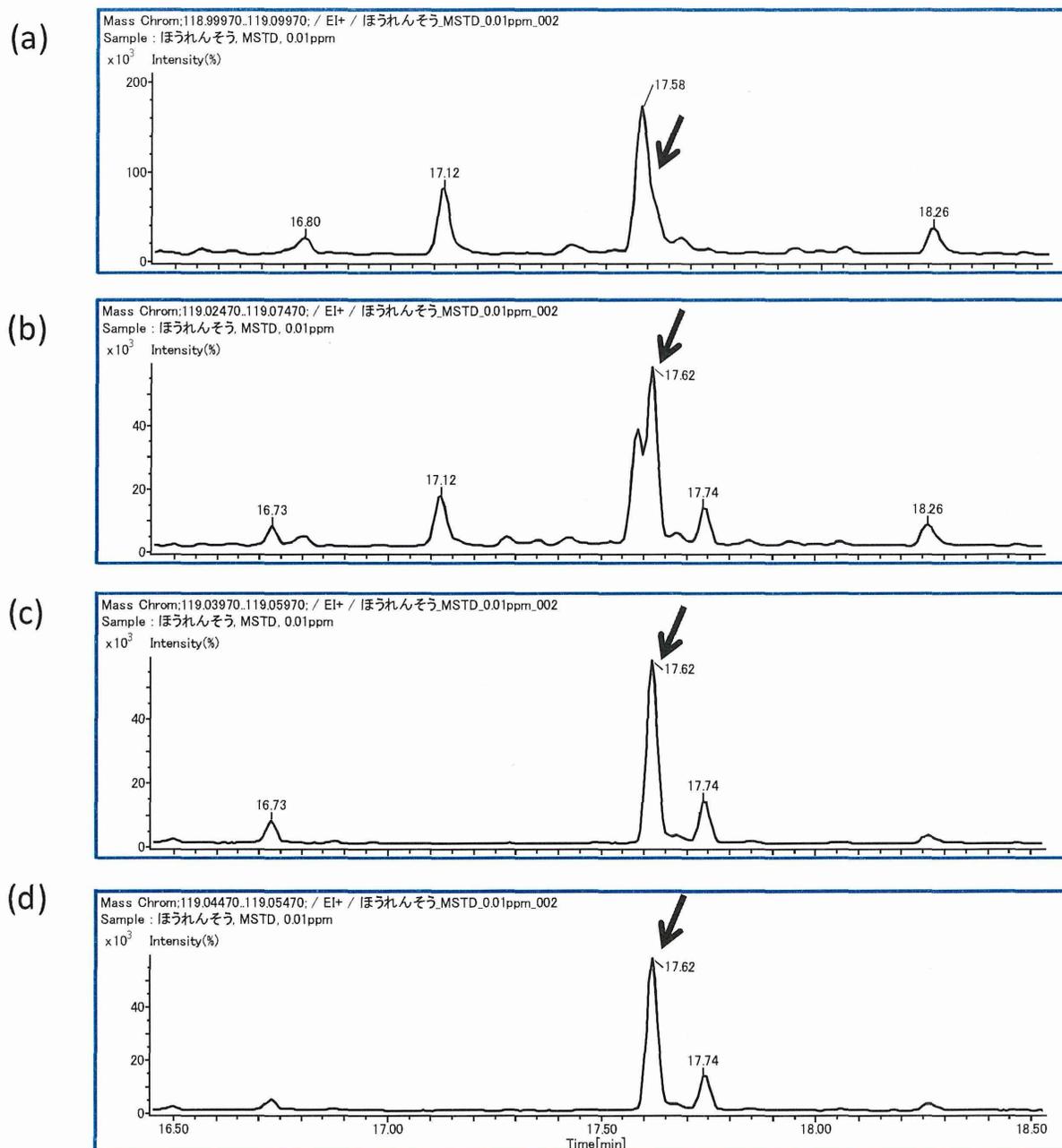


図 15 ほうれんそうのマトリックス標準溶液の mepronil (m/z 249.1365) の抽出イオンクロマトグラム
 (a) 100 mDa, (b) 50 mDa, (c) 20 mDa, (d) 10 mDa

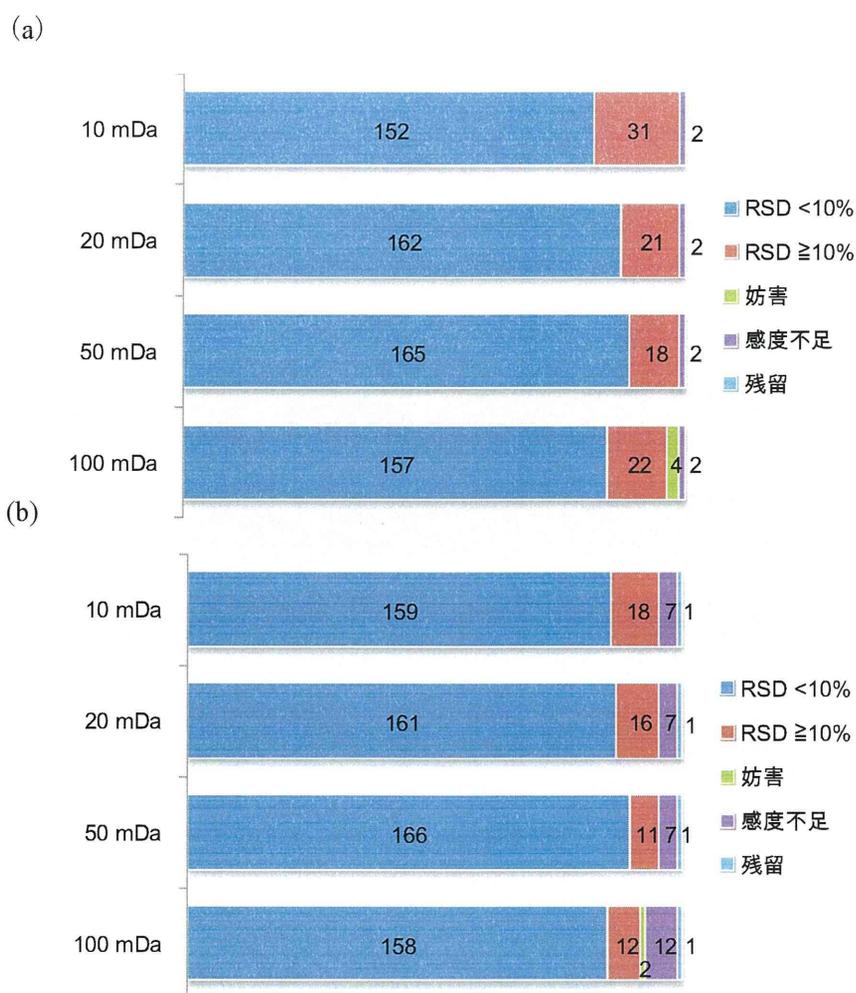


図 16 (a) ほうれんそう及び(b) 玄米のマトリックス標準溶液 (試料中濃度 0.005 ppm 相当, n=5) のピーク面積の変動 (RSD%)
 図内の数字は農薬数を示した。

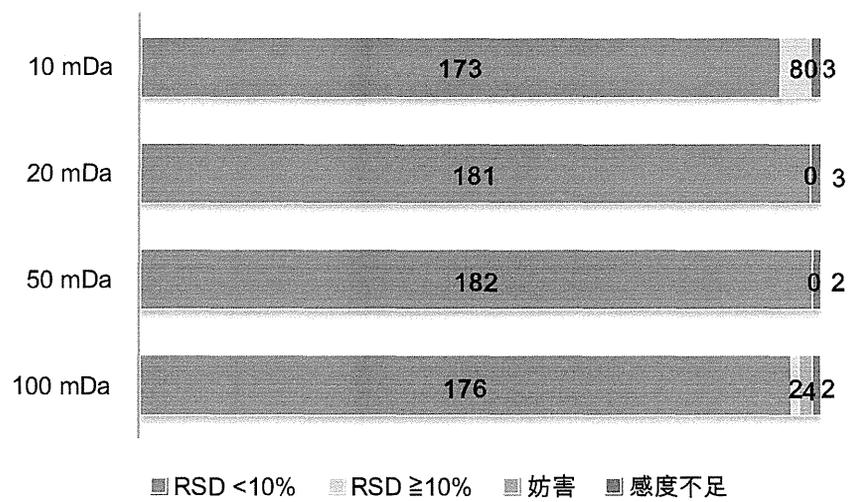


図 17 オレンジのマトリックス標準溶液(試料中 0.005 ppm 相当)のピーク面積の変動
(図内の数字は農薬数を示した。)

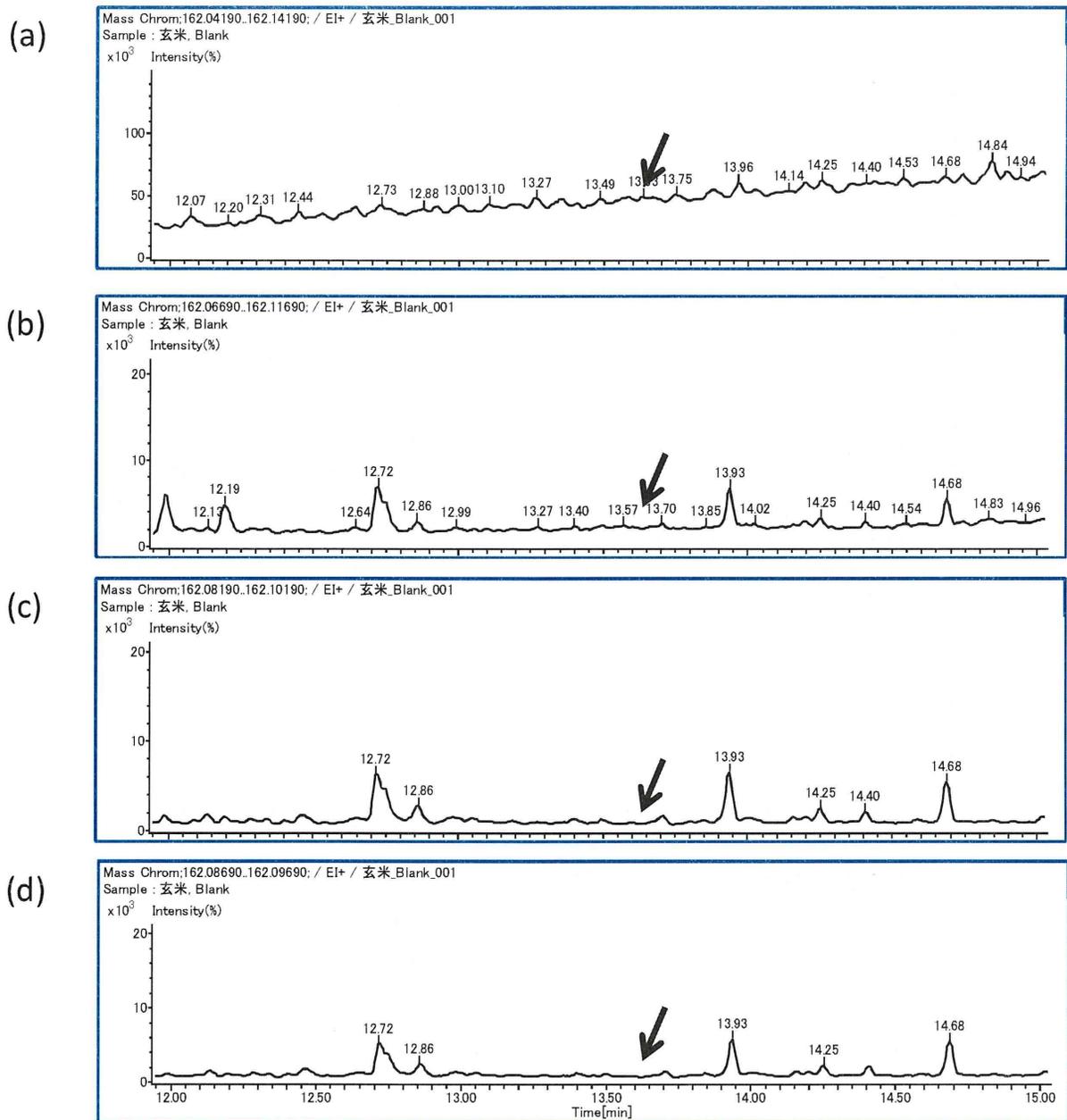


図 18-1 玄米のブランク試験溶液の acetochlor (m/z 162.0919) の抽出イオンクロマトグラム
(a) 100 mDa, (b) 50 mDa, (c) 20 mDa, (d) 10 mDa

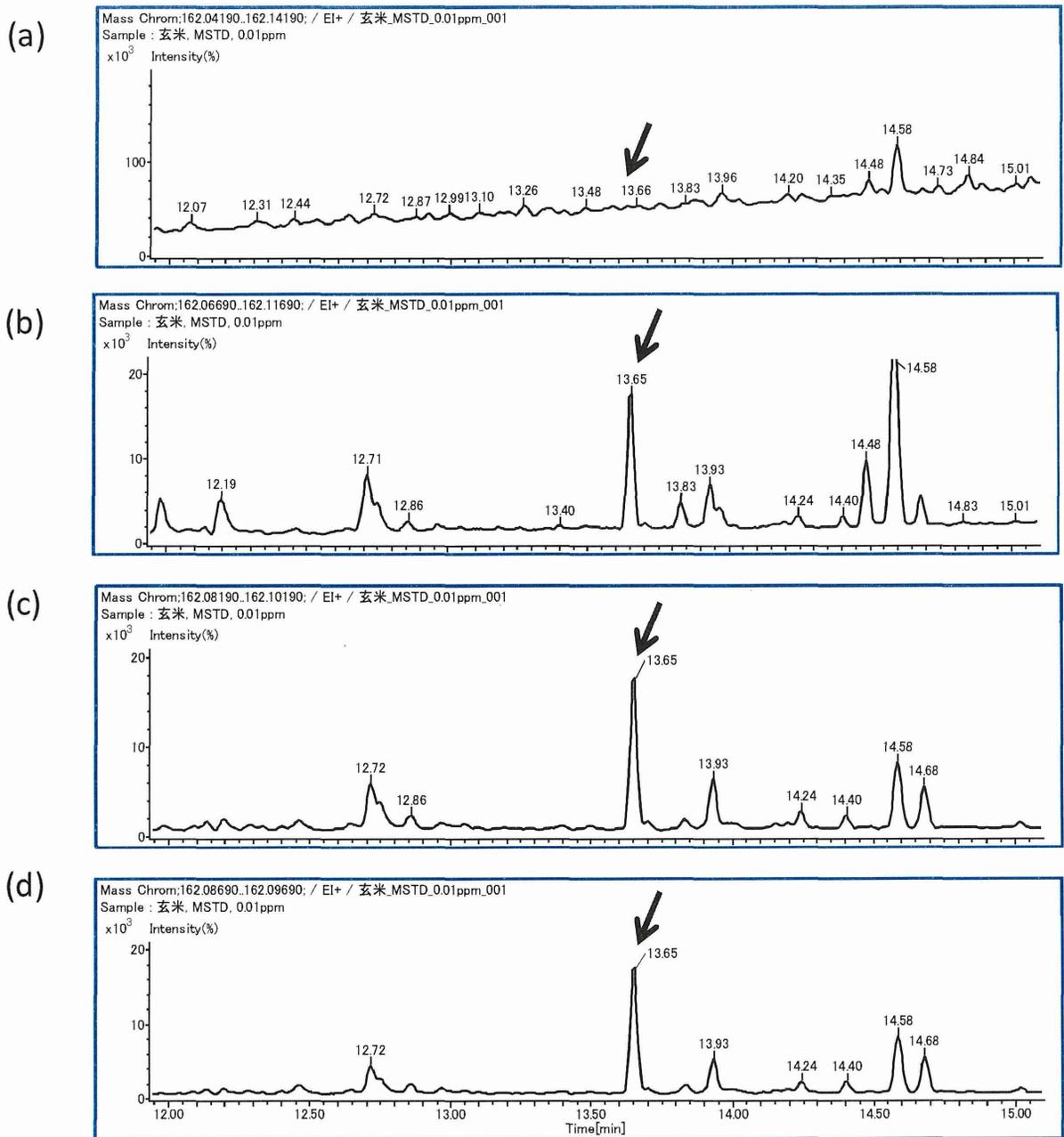


図 18-2 玄米のマトリックス標準溶液 (0.01 ppm) の acetochlor (m/z 162.0919) の抽出イオンクロマトグラム
(a) 100 mDa, (b) 50 mDa, (c) 20 mDa, (d) 10 mDa

Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
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
齊藤静夏、根本了、松田りえ子	LC-MS/MS を用いた茶中の残留農薬一斉分析法～厚生労働省通知一斉試験法の改良～	日本食品化学学会誌	21	27-36	2014
Saito-Shida, S., Nemoto, S., and Matsuda, R	Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by supercritical fluid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry.	Food Hygiene and Safety Science	55	142-151	2014
Shida, S., Nemoto, S., and Matsuda, R.	Simultaneous determination of acidic pesticides in vegetables and fruits by liquid chromatography-tandem mass spectrometry.	<i>Journal of Environmental Science and Health, Part B</i>	50	151-162	2015
Saito-Shida, S., Nemoto, S., and Teshima, R.	Multiresidue determination of pesticides in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry.	<i>Journal of Environmental Science and Health, Part B</i>	50	760-776	2015

IV. 研究成果の刊行物・別刷

LC-MS/MS を用いた茶熱湯浸出液中の残留農薬一斉分析法

(2013年8月7日受付)

(2013年11月1日受理)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子

国立医薬品食品衛生研究所 食品部

Multiresidue method for determination of pesticides in tea infusion by LC-MS/MS

(Received August 7, 2013)

(Accepted November 1, 2013)

Shizuka Saito, Satoru Nemoto, Rieko Matsuda

Division of Foods, National Institute of Health Sciences

Abstract

An LC-MS/MS multiresidue method for the determination of pesticides in tea infusion was developed. An aliquot of tea infusion was cleaned up by macroporous diatomaceous earth column prior to LC-MS/MS determination. The recoveries for the tested pesticides (43 compounds) from infusion of green tea, oolong tea, and black tea after spiking at 0.05 ppm (0.1 ppm for lufenuron and triflumizole) were within the range 71–108%, with the relative standard deviations <15%, except for acrinathrin in oolong tea and black tea. No interfering peak was observed in the chromatograms of the blank extracts, indicating high selectivity of the method. The developed method is an efficient and reliable tool for the determination of pesticide residues in tea infusion.

Keywords: 農薬、茶、一斉分析法、浸出液、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計
pesticide, tea, multiresidue method, infusion, LC-MS/MS

I 緒言

抹茶以外の茶(茶葉)の規格基準への適否判定においては、農薬を茶葉から有機溶媒等で直接抽出し、茶葉中の農薬の濃度により判定する方法と、茶葉を熱湯で浸出し、その浸出液中の農薬の濃度により判定する方法がある。茶葉中の農薬の試験法については、「GC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)」¹⁾、「LC-MSによる農薬等の一斉試験法I(農産物)」¹⁾および「LC-MSによる農薬等の一斉試験法II(農産物)」²⁾の3試験法が一斉試験法として公示されている。一方、熱湯浸出液中の農薬の試験法については、個別試験法のみが公示されており、一斉試験法は整備されていない。

我々は前報³⁾において、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)」を改良し、LC-MS/MSを用いた有機溶媒抽出法による茶葉中の残留農薬一斉分析法を報告した。本研究では、茶に基準値が設定されている農薬のうち熱湯浸出液を用いて試験する農薬約90品目からLC-MS/MS測定が可能な42品目(43化合物)を選択し、熱湯浸出液中の残留農薬一斉分析法を検討したので報告する。

II 実験方法

1. 試料

市販の茶葉(煎茶、烏龍茶および紅茶)を粉砕せずにそのまま均一化したものの熱湯浸出液を用いた。

2. 試薬・試液

有機溶媒は、関東化学(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。試験溶液の調製で用いた水は、超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものを用いた。LC-MS/MSの移動相溶媒は、関東化学(株)製のLC-MS用蒸留水およびメタノールを用いた。酢酸アンモニウムは和光純薬工業(株)製の特級、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。多孔性ケイソウ土カラムは、ジーエルサイエンス(株)製のInertSep K-solute(5 mL保持用)を用いた。ろ紙は、桐山製作所製No.5Bを用いた。

Table 1に検討に用いた農薬を示した。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)、Dr. Ehrenstorfer社およびRiedel-de Haën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

連絡先: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀1-18-1 国立医薬品食品衛生研究所、食品部 齊藤静夏

Corresponding author: Shizuka Saito, Division of Foods, National Institute of Health Sciences,
1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan

Table 1. LC-MS/MS parameters of the tested pesticides

Pesticide	Retention time (min)	Polarity of ESI	Quantitation				Confirmation			
			Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Cone voltage (V)	Collision energy (eV)
Acephate	5.0	+	184	143	20	6	184	95	20	24
Acetamiprid	11.4	+	223	126	30	24	223	90	30	36
Acrinathrin	24.6	+	559	208	20	12	559	181	20	30
Alanycarb	21.7	+	400	238	10	12	400	91	10	30
Carbaryl	16.5	+	202	145	26	13	202	127	26	29
Chlorfluazuron	24.5	+	540	383	30	18	540	158	30	18
Chlorpyrifos	23.9	+	352	97	20	36	352	200	20	18
Clofentezine	22.9	+	303	138	26	13	303	102	26	37
Diazinon	22.1	+	305	169	30	24	305	153	30	18
Dichlofuanid	20.7	+	350	123	10	30	350	224	10	18
Difenoconazole	22.4	+	406	251	40	24	406	188	40	42
Diflubenzuron	21.0	+	311	158	26	13	311	141	26	29
Dimethoate	11.2	+	230	199	20	12	230	125	20	24
Diuron	18.1	+	233	72	34	21	233	160	34	29
Ethion	23.7	+	385	199	20	12	385	143	20	24
Etofenprox	26.4	+	394	177	20	18	394	107	20	42
Fenobucarb	19.0	+	208	95	20	18	208	152	20	6
Fenpropathrin	24.3	+	350	125	20	18	350	97	20	36
Fenpyroximate (<i>E</i>)	24.8	+	422	366	26	13	422	215	26	29
Fenpyroximate (<i>Z</i>)	23.8	+	422	366	26	13	422	215	26	29
Flufenoxuron	23.9	+	489	158	30	18	489	141	30	48
Hexythiazox	23.8	+	353	228	26	13	353	168	26	29
Imibenconazole	23.0	+	413	125	40	36	413	127	40	36
Isoxathion	22.5	+	314	105	20	12	314	97	20	36
Lufenuron	23.6	-	509	326	26	21	509	175	26	37
Methidathion	18.8	+	303	145	20	12	303	85	20	18
Myclobutanil	19.8	+	289	70	30	18	289	125	30	36
Nitenpyram	7.7	+	271	126	20	30	271	130	20	12
Parathion	21.5	+	292	236	20	12	292	94	20	30
Phenthoate	21.6	+	321	135	20	18	321	107	20	24
Phosalone	22.1	+	368	182	20	18	368	111	20	36
Pirimiphos methyl	22.5	+	306	164	40	24	306	108	40	36
Profenofos	23.1	+	375	305	30	18	375	347	30	12
Propiconazole	21.7	+	342	159	30	24	342	69	30	24
Prothiofos	25.3	+	345	241	20	18	345	161	20	30
Pyraclufos	22.1	+	361	257	40	24	361	138	40	42
Pyridaben	24.9	+	365	147	20	24	365	309	20	12
Silafluofen	28.7	+	426	287	10	12	426	168	10	42
Tebufenozide	21.2	+	353	133	10	18	353	297	10	6
Tebufenpyrad	23.0	+	334	145	50	24	334	117	50	36
Teflubenzuron	23.5	+	381	158	26	13	381	141	26	37
Tetraconazole	20.4	+	372	159	40	30	372	70	40	24
Triflumizole	22.4	-	344	276	20	12	344	301	20	12

を精秤し、アセトニトリルに溶解して調製した。添加回収試験用の混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合して調製した。検量線作成用の混合標準溶液は、添加回収試験用の混合標準溶液をメタノールで適宜希釈して用時調製した。

3. 装置

LC-MS/MSは、Waters社製の液体クロマトグラフ Alliance 2695 および同社製質量分析計 Micromass Quattro Premier 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。

電子天秤は、Sartorius社製の CP225D および CP3202S を用いた。

4. LC-MS/MS 測定条件

1) LC 条件

LC-MS/MS 測定は、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)」に示された条件で行った。

カラム: Inertsil ODS-4 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μ m、ジーエルサイエンス社製)、ガードカラム: Inertsil ODS-4 (内径 1.5 mm、長さ 10 mm、粒子径 3 μ m、ジーエルサイエンス社製)、カラム温度: 40°C、注入量: 5 μ L、移動相: 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (A 液) および 5 mmol/L 酢酸アンモニウム - メタノール溶液 (B 液)、移動相流速: 0.20 mL/min、グラジエント条件: 0 分 (A : B = 85 : 15) \rightarrow 1 分 (A : B = 60 : 40) \rightarrow 3.5 分 (A : B = 60 : 40) \rightarrow 6 分 (A : B = 50 : 50) \rightarrow 8 分 (A : B = 45 : 55) \rightarrow 17.5 分 (A : B = 5 :

95) → 33分 (A:B = 5:95) → 33.1分 (A:B = 0:100) → 43分 (A:B = 0:100) → 43.1分 (A:B = 85:15)、保持時間: Table 1 に示した。なお、試料マトリックスのキャリーオーバーによる影響を防ぐため、全ての検討農薬が溶出した後、B液 100% で 10 分間のカラム洗浄を行った。

2) MS 条件

イオン化モード: エレクトロスプレーイオン化法ポジティブモード (ESI (+)) およびネガティブモード (ESI (-))、測定モード: selected reaction monitoring (SRM)、キャピラリー電圧: 3 kV、ソース温度: 120°C、コーンガス: 50 L/h (N₂)、脱溶媒温度: 400°C、脱溶媒ガス: 800 L/h (N₂)、コリジョンガス: 3.1×10^{-3} mbar (Ar)、測定イオン、コーン電圧およびコリジョンエネルギー: Table 1 に示した。

5. 試験溶液の調製

試料 5.00 g を 100°C の水 300 mL に浸した。室温で 5 分間放置した後、吸引ろ過し、室温に冷後、ろ液に水を加えて正確に 300 g とした。

パスツールピペットを用いて電子天秤上で試験管に浸出液 3.00 g (試料 0.05 g 相当) を量り採り、塩化ナトリウム 1 g を加えてよく混合した後、多孔性ケイソウ土カラム (5 mL 保持用) に注入した。10 分間放置した後、酢酸エチル 40 mL (うち 5 mL で 3 回答器を洗浄した) 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た。残留物をメタノール 1 mL に溶解して試験溶液とした。

6. 添加回収試験

1) 低濃度

煎茶、烏龍茶および紅茶の熱湯浸出液を用いて 0.05 ppm (トリフルミゾールおよびルフェヌロンは 0.1 ppm) で 5 併行の添加回収試験を行った。添加試料は、5 に従って得られた浸出液 3.00 g を量り採り、添加回収試験用の混合標準溶液 25 μ L を添加してよく混合したものをを用いた。

2) 基準値濃度

煎茶、烏龍茶および紅茶の熱湯浸出液を用いて、基準値濃度で 5 併行の添加回収試験を行った。基準値が 1 ppm 以下の農薬 (グループ A) と 1 ppm を超える農薬 (グループ B) の 2 つのグループに分け、それぞれについて行った。グループ B の添加回収試験においては、5 で得られた溶液 0.5 mL を採り、メタノールで正確に 5 mL としたものを試験溶液 (試料 0.005 g 相当 / mL) とした。高濃度の標準溶液を浸出液に添加すると析出してしまうため、添加試料は添加回収試験用の混合標準溶液 0.25 mL を採り、窒素気流により溶媒を除去後、5 に従って得られた浸出液 3.00 g を加えてよく混合したものをを用いた。

7. 定量

添加回収試験における回収率 25、50、75、100、125 および 150% 相当濃度の標準溶液をメタノールで調製し、それぞれ 5 μ L を LC-MS/MS に注入して、ピーク面積法で検量線を

作成した。試験溶液 5 μ L を LC-MS/MS に注入し、検量線から絶対検量線法により濃度を求めた。

8. 試料マトリックスの測定への影響

ブランク試験溶液 (農薬を添加していない試料を用いて試験法に従って調製した試験溶液) 100 μ L をバイアルに採り、窒素を吹き付けて乾固した後、残留物を添加回収試験における回収率 100% 相当濃度の溶媒標準溶液 (溶媒で調製した標準溶液) 100 μ L に溶解してマトリックス標準溶液とした。マトリックス標準溶液と溶媒標準溶液を交互に各 2 回測定し、溶媒標準溶液のピーク面積の平均値に対するマトリックス標準溶液のピーク面積の平均値の比を求めて試料マトリックスの測定への影響を評価した。

III 結果および考察

1. 試験溶液調製方法の検討

公示試験法 (熱湯浸出液を用いる試験法) では、茶を熱湯に浸し、得られた浸出液を定容等の操作をせずにその一部を分取する方法が採用されている。例えば、BHC 等試験法⁴⁾は、試料 9.00 g を 100°C の水 540 mL に浸し、5 分間放置した後、ろ過し、冷後ろ液 360 mL を採り、凝固処理、転溶、カラム精製により試験溶液を調製する方法である。しかしながら、浸出液量は、蒸発や茶葉への吸収、温度による体積変化 (水の密度⁵⁾ は 100°C で 0.95835 g/mL、25°C で 0.99705 g/mL) によって減少することから、定容等の操作を行わずに一部を分取する方法では精確な分析値は得られない。そこで本研究では秤量法を採用した。すなわち、茶 5.00 g を 100°C の水 300 mL (約 288 g) に浸し、その浸出液 (260 ~ 270 g) の重量を 300 g に調整した後、その一部 (3.00 g、試料 0.05 g 相当) を分取することとした。

公示試験法の多くでは、農薬を浸出液からヘキサンや酢酸エチル等を用いて転溶する方法を採用している。しかし、アセフェート ($\log P_{ow}$ -0.89)⁶⁾ やニテンピラム ($\log P_{ow}$ -0.66)⁷⁾ 等の高極性化合物は転溶では十分な回収率が得られないことから、多孔性ケイソウ土カラムを用いた抽出を検討した。溶出溶媒は比較的極性の高い疎水性溶媒である酢酸エチルを用いた。塩析効果により多孔性ケイソウ土カラムからの回収率を向上させるため、浸出液 (3.00 g) に加える塩化ナトリウム量について 0、0.5、1.0 g を検討した。塩化ナトリウムを加えずに浸出液を多孔性ケイソウ土カラムに負荷した場合は、検討した農薬の多くが酢酸エチル 40 mL で回収率 80% 以上となったが、アセフェートおよびジクロフルアニドは低回収率となった (Table 2)。浸出液に塩化ナトリウム 1.0 g を加えた場合は、酢酸エチル 40 mL で溶出することにより検討した全ての農薬で良好な回収率が得られた。塩化ナトリウムを 1.5 g 以上加えると多孔性ケイソウ土カラムが詰まる場合があることから、本法では電子天秤上で浸出液 3.00 g を秤取し、これに塩化ナトリウム 1.0 g を加えたものを多孔性ケイソウ土カラムに負荷することとした。煎茶、烏龍茶および紅茶の浸

Table 2. Effects of sodium chloride on the recoveries of acephate and dichlofluanid from a macroporous diatomaceous earth column

Pesticide	Sodium chloride (g)	Recovery (%)					Total
		0-10 mL	10-20 mL	20-30 mL	30-40 mL	40-50 mL	
Acephate	0	4	14	21	20	21	80
	0.5	10	33	32	20	10	105
	1	21	52	26	7	— ¹⁾	106
Dichlofluanid	0	25	2	0	0	0	27
	0.5	40	40	7	2	0	89
	1	43	40	2	0	— ¹⁾	85

¹⁾ not determined

出液を用いて検討したところ、色素の大部分は多孔性ケイソウ土カラムに保持され、酢酸エチル 40 mL では溶出されなかった。また溶出液の溶媒を除去後、メタノール 1 mL に溶解したところ、いずれの試料においても不溶物等は認められなかった。これらの結果から、ミニカラム等による精製を行わずに LC-MS/MS 測定することとした。

2. 添加回収試験

茶に基準値が設定されている農薬のうち熱湯浸出液を用いて試験する農薬約 90 品目から LC-MS/MS 測定が可能な 42 品目 (43 化合物) を選択し、0.05 ppm (トリフルミゾールおよびルフェヌロンは 0.1 ppm) で 5 併行による熱湯浸出液からの添加回収試験を行った。なお、極性の低い農薬 (ピレスロイド系農薬等) は熱湯での浸出率が低いことが知られていることから^{8,9)}、添加回収試験は茶葉中の農薬が熱湯浸出液に完全に移行したと仮定し、浸出液に各農薬標準品を添加する方法で実施した。その結果、アクリナトリン (烏龍茶および紅茶) を除き、真度 71 ~ 108%、併行精度 (RSD) 15% 未満となり、良好な結果が得られた (Table 3)。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を求めたところ、アクリナトリンは烏龍茶 0.59、紅茶 0.64 となり、マトリックスによるイオン化阻害が真度が低い主な原因と考えられた。いずれも定量を妨害するピークはなく、選択性に問題はなかった。また、測定においてカフェイン (保持時間約 8.2 分) による影響は認められなかった。

基準値濃度 (0.1 ppm ~ 35 ppm) での熱湯浸出液からの添加回収試験結果を Table 4 に示した。高濃度で標準品を浸出液に添加した場合、水への溶解性が低い農薬は浸出液中に均一に分散しない。このため、多孔性ケイソウ土カラムへの負荷の際にカラム上部に析出あるいは容器内に残存し、その後酢酸エチルを加えた際に溶解してカラムから溶出した可能性がある。したがって、参考値ではあるが、真度 70 ~ 111%、併行精度 10% 未満となり、良好な結果が得られた。

IV まとめ

茶熱湯浸出液中の残留農薬一斉分析法として、浸出液を多孔性ケイソウ土カラムで精製した後、LC-MS/MS で定量および確認する簡便な方法を開発した。本法では精確な分析値を得るため、浸出液の一部を分取する際、温度による水の

Table 3. Recovery of the tested pesticides from tea infusion after spiking at 0.05 ppm (0.1 ppm for lufenuron and triflumizole)

Pesticide	Recovery					
	Green tea		Oolong tea		Black tea	
	Mean (%)	RSD (%)	Mean (%)	RSD (%)	Mean (%)	RSD (%)
Acephate	92	3	82	4	90	8
Acetamiprid	77	4	73	3	73	5
Acrinathrin	83	10	50	21	50	18
Alanycarb	94	7	90	9	81	6
Carbaryl	89	3	97	9	95	13
Chlorfluazuron	72	12	71	14	71	7
Chlorpyrifos	92	4	94	9	99	8
Clofentezine	78	6	99	7	95	10
Diazinon	90	3	97	6	95	4
Dichlofluanid	72	12	99	11	88	11
Difenoconazole	74	4	95	3	84	10
Diffubenzuron	95	5	99	6	91	12
Dimethoate	97	6	90	7	88	10
Diuron	84	4	95	5	90	10
Ethion	83	4	87	6	86	6
Etofenprox	77	11	72	6	71	7
Fenobucarb	108	8	98	6	96	14
Fenpropathrin	76	10	76	11	75	7
Fenproximate (E)	73	11	71	13	72	13
Fenproximate (Z)	77	10	74	8	71	8
Flufenoxuron	75	10	71	10	72	9
Hexythiazox	94	8	93	11	90	7
Imibencconazole	91	12	87	9	82	14
Isoxathion	89	3	99	5	89	10
Lufenuron	76	13	71	14	72	5
Methidathion	106	6	96	3	94	11
Myclobutanil	71	5	99	4	97	2
Nitenpyram	95	7	72	7	72	9
Parathion	93	9	80	5	84	5
Phenthoate	84	4	99	11	98	13
Phosalone	80	2	99	5	98	7
Pirimiphos methyl	93	3	98	7	96	8
Profenofos	85	3	99	5	92	7
Propiconazole	76	3	96	11	98	11
Prothiofos	72	14	77	6	81	11
Pyraclufos	86	3	97	6	93	9
Pyridaben	72	8	71	9	72	5
Silafluofen	72	10	71	6	71	6
Tebufenozide	87	3	98	4	91	8
Tebufenpyrad	88	5	96	9	93	9
Teflubenzuron	97	8	99	11	89	13
Tetraconazole	96	4	95	6	90	10
Triflumizole	83	1	93	9	79	14

Table 4. Recovery of the tested pesticides from tea infusion after spiking at the Japanese maximum residue limits (MRLs)

Pesticide	MRL (mg/ kg)	Recovery						Group ¹⁾
		Green tea		Oolong tea		Black tea		
		Mean (%)	RSD (%)	Mean (%)	RSD (%)	Mean (%)	RSD (%)	
Acephate	10	97	2	97	2	95	1	B
Acetamiprid	30	86	5	93	4	97	8	B
Acrinathrin	10	78	6	71	2	95	4	B
Alanycarb	5	88	8	89	7	87	5	B
Carbaryl	1	89	5	92	6	92	8	A
Chlorflazuron	10	78	4	76	3	94	4	B
Chlorpyrifos	10	87	6	85	3	94	4	B
Clofentezine	20	90	4	88	3	94	1	B
Diazinon	0.1	91	9	100	7	93	5	A
Dichlofluanid	5	76	7	102	9	104	6	B
Difenoconazole	10	93	4	90	3	94	2	B
Diiflubenzuron	20	95	4	90	5	97	3	B
Dimethoate	1	94	5	83	5	92	5	A
Diuron	1	90	7	88	8	98	3	A
Ethion	0.3	79	4	81	5	91	3	A
Etofenprox	10	77	5	78	2	94	3	B
Fenobucarb	0.5	97	6	95	8	111	3	A
Fenpropathrin	25	79	4	80	3	94	6	B
Fenpyroximate (E)	10	75	4	70	4	89	5	B
Fenpyroximate (Z)	10	80	2	81	1	93	3	B
Flufenoxuron	15	79	5	79	3	93	4	B
Hexythiazox	35	86	5	85	4	96	3	B
Imibenconazole	15	86	6	82	3	91	4	B
Isoxathion	5	88	6	88	4	94	3	B
Lufenuron	10	78	6	73	4	93	7	B
Methidathion	1	94	5	97	3	98	4	A
Myclobutanil	20	85	6	94	5	96	9	B
Nitenpyram	10	84	5	88	3	89	2	B
Parathion	0.3	90	7	99	5	91	4	A
Phenthoate	0.1	96	9	101	5	101	7	A
Phosalone	2	96	4	102	1	104	3	A
Pirimiphos methyl	10	92	3	92	2	96	5	B
Profenofos	1	94	8	100	2	100	1	A
Propiconazole	0.1	99	5	98	6	96	3	A
Prothiofos	5	76	3	77	4	90	5	B
Pyraclufos	5	93	4	93	2	95	3	B
Pyridaben	10	78	4	73	3	91	5	B
Silafluofen	35	75	5	77	3	95	2	B
Tebufenozide	25	95	5	92	6	94	6	B
Tebufenpyrad	2	82	9	88	6	88	3	B
Teflubenzuron	20	87	4	91	2	97	6	B
Tetraconazole	20	95	3	95	6	93	5	B
Triflumizole	15	100	6	92	8	98	9	B

¹⁾ A: 0.05 g sample/mL, B: 0.005 g sample/mL

体積変化等を考慮して秤量法を採用した。煎茶、烏龍茶および紅茶の浸出液を用いて、42品目 (43化合物) について0.05 ppm (トリフルミゾールおよびルフェスロンは0.1 ppm) で5併行の添加回収試験を行った結果、アクリナトリン (烏龍茶および紅茶) を除き、真度71~108%、併行精度15%未満の良好な結果が得られた。いずれも選択性に問題はなかった。

V 謝辞

本研究は「平成24年度厚生労働省医薬食品局食品安全部残留農薬等に関するポジティブリスト制度導入に係る分析法開発事業」により実施した。

VI 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」平成17年11月29日、食安発第1129002号(2005)(平成18年10月3日、食安発第1003001号一部改正)。
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」平成17年11月29日、食安発第1129002号(2005)(平成18年10月3日、食安発第1003001号および平成18年11月29日、食安発第1129004号一部改正)。
- 3) Saito, S., Nemoto, S., Matsuda, R.: Multiresidue method for determination of pesticides in green tea by LC-MS/MS. *Nippon Shokuhin Kagaku Gakkaishi (Jpn. J. Food Chem. Safety)*, 19, 104-110 (2012).
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」平成17年1月24日、食安発第0124001号(2005)(平成18年3月15日、食安発第0315001号一部改正)。
- 5) 日本化学会編「化学便覧 基礎編Ⅱ」5版、東京、丸善、2003. p. 4. (ISBN 4-621-07341-9)
- 6) Tomlin, C. D. S. ed., "The Pesticide Manual", 15th ed., Hampshire, UK, BCPC, 2009, p. 6-7. (ISBN 978-1-901396-18-8)
- 7) Tomlin, C. D. S. ed., "The Pesticide Manual", 15th ed., Hampshire, UK, BCPC, 2009, p. 817-818. (ISBN 978-1-901396-18-8)
- 8) 上路雅子、永山敏廣「食品安全性セミナー3 残留農薬」細貝祐太郎、松本昌雄監修、東京、中央法規出版、2002. p. 258-265. (ISBN 978-4-8058-2123-7)
- 9) Sharma, A., Gupta, M., Shanker, A.: Fenvalerate residue level and dissipation in tea and in its infusion. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 25, 97-104 (2008).

LC-MS/MS を用いた茶中の残留農薬一斉分析法
～厚生労働省通知一斉試験法の改良～

(2013年10月15日受付)

(2014年1月18日受理)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子

国立医薬品食品衛生研究所 食品部

Simultaneous determination of pesticide residues in tea by LC-MS/MS
-Modification of Japanese official multiresidue method-

(Received October 15, 2013)

(Accepted January 18, 2014)

Shizuka Saito, Satoru Nemoto, Rieko Matsuda

Division of Foods, National Institute of Health Sciences

Abstract

An LC-MS/MS method for the simultaneous determination of pesticide residues in tea was developed by modifying the Japanese official multiresidue method. In the optimal sample preparation procedure, the following sequence of steps was adopted: (1) swelling of the sample in water; (2) extraction with acetonitrile; (3) removal of water by salting-out; (4) cleanup on an ODS column and then on a tandem graphitized carbon/PSA column. The resulting test solution was subjected to LC-MS/MS and determined by external solvent standard calibration. The recoveries for 135 pesticides from fortified green tea, black tea, oolong tea, and matcha (powdered green tea) after spiking at the Japanese maximum residue limits were mostly within the range 70–120%, with relative standard deviations of <20%. The test solutions obtained by the modified method were cleaner than those obtained by the original multiresidue method and contained relatively smaller amounts of pigments and other matrix components. No interfering peak was observed in the blank chromatograms, indicating the high selectivity of the modified method. Therefore, the developed method is considered to be highly efficient and suitable for the quantitative analysis of pesticide residues in tea.

Keywords: 農薬、茶、一斉分析法、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計
pesticide, tea, multiresidue method, LC-MS/MS

I 緒言

現在、約 820 品目の農薬、飼料添加物および動物用医薬品について、食品衛生法に基づく規格基準が設定されている。このような膨大な数の農薬等の検査を行うためには、簡便かつ信頼性の高い一斉分析法が不可欠である。農産物を対象とした LC-MS (MS) による残留農薬一斉試験法としては、「LC-MS (MS) による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」¹⁾ (以下、通知 I 法) および「LC-MS (MS) による農薬等の一斉試験法 II (農産物)」²⁾ (以下、通知 II 法) が公示されている。通知 I 法は、Fillion らによって報告された野菜・果実を対象とした一斉分析法³⁾ を基に開発された試験法である。一方、通知 II 法は、通知 I 法では分析ができない主に酸性置換基を有する農薬を対象とした試験法である。いず

れの試験法も夾雑成分の非常に多い茶に対しては精製が不十分であり、LC-MS (MS) 測定においてマトリックスによる影響を受けやすい、装置が著しく汚染する等の問題点が指摘されている。

我々は既報⁴⁾において、煎茶を対象とした通知 I 法の改良法を報告した。これは、試料を水で膨潤した後、アセトニトリル抽出および塩析による水層分離を行い、ODS (オクタデシルシリル化シリカゲル) ミニカラム (1000 mg) および、グラフアイトカーボン/PSA (エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル) 積層ミニカラム (500 mg/500 mg) とグラフアイトカーボンミニカラム (500 mg) の連結カラムで精製して LC-MS/MS で定量する方法である。煎茶を用いて添加回収試験を行ったところ、検討した農薬の約 9 割で良好な結果が得られた。しかしその後の検討で、特に烏龍茶や紅茶のような

連絡先: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1 国立医薬品食品衛生研究所 食品部 齊藤静夏

Corresponding author: Shizuka Saito, Division of Foods, National Institute of Health Sciences,

1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan