

課題2. 公示試験法の精製操作の簡便化・迅速化及び自動化に向けた検討
研究分担者 志田(齊藤)静夏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部第三室長

研究要旨

食品中の残留農薬一斉試験法(通知一斉試験法)として「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」等が公示されているが、溶媒や試薬の使用量が多く、操作時間も長いため、試験法の簡便化が望まれている。本研究では、通知一斉試験法の抽出方法は変更せず、精製方法のみを改良することにより、通知一斉試験法と同等の分析値が得られ、規格基準への適否判定に用いることができる簡便・迅速な一斉分析法を検討した。本分析法は①C18 ミニカラムで低極性夾雑成分を除去後、②溶出液を食塩水で希釈して別の C18 ミニカラムで精製することにより、高極性夾雑成分を除去し、③PSA ミニカラムで酸性夾雑成分や色素を除去した後、GC-MS/MS で測定する方法である。一連の精製操作は自動前処理装置を用いて行った。玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご、オレンジ及び茶を用いて、151 化合物を対象に添加濃度 0.01 ppm で妥当性評価試験を行った結果、大豆では検討農薬の 87%、その他の食品では 93%以上で妥当性評価ガイドラインの選択性、真度及び精度の目標値を満たした。本改良により、操作時間の大幅な短縮だけではなく、精製における溶媒・試薬の使用量を削減することができた。また、自動前処理装置で行うことができるため、検査担当者の熟練度等による個人差が生じにくく、検査の効率化が期待できる方法と考えられた。

研究協力機関

株式会社アイスティサイエンス

A. 研究目的

食品中の残留農薬一斉試験法(通知一斉試験法)として「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」等が公示されているが、溶媒や試薬の使用量が多く、操作時間も長いため、試験法の簡便化が望まれている。一方、海外で汎用されている QuEChERS 法は通知一斉試験法と比べ操作時間が短く、簡便であるが、夾雑成分の影響を受けやすく、測定装置への負担が大きい。加えて、試料に対する抽出溶媒量が少なく、且つ、振とう抽出であるため、食品と農薬の組み合わせによっては通知一斉試験法と比べて抽出効率が低いことが指摘

されている。このため、通知一斉試験法と QuEChERS 法では分析値に差が生じる可能性があり、QuEChERS 法は我が国の規格基準への適否判定に適しているとは言えない。そこで本研究では、通知一斉試験法の抽出方法は変更せず、精製方法のみを改良することにより、規格基準への適否判定に用いることができる簡便・迅速な一斉分析法を確立することを目的とした。試薬や溶媒を少量化するとともに、一連の精製操作の自動化を図ることとした。本年度は、通知一斉試験法「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」の精製操作を改良し、確立した分析法の性能を評価した。

B. 研究方法

1. 試料

キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご及びオレンジは東京都内の小売店で購入した。玄米、大豆及び茶はインターネットを介して購入した。玄米、大豆及び茶は、425 µm の標準網ふるいに通るように遠心粉碎機で粉碎したものをを用いた。キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご及びオレンジは磨碎装置を用いて細切均一化したものをを用いた。

2. 試薬及び試液

(1) 有機溶媒及び試薬

アセトニトリル、アセトン及びヘキサンは関東化学製の残留農薬試験用、試験溶液調製用の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。塩化ナトリウムは富士フィルム和光純薬製の残留農薬試験用試薬を用いた。ろ紙はアドバンテック製の定量ろ紙 No.5A、ケイソウ土は富士フィルム和光純薬製のセライト 545 をを用いた。

(2) 農薬標準溶液

林純薬工業、関東化学、富士フィルム和光純薬、Chem Service、LGC standards、Honeywell Riedel-de-Haen 及び Merck 製の残留農薬試験用試薬を用いた。

(3) 精製ミニカラム

精製ミニカラムは、オクタデシルシリル化シリカゲル(ODS)ミニカラム(30 mg 及び 50 mg; それぞれ Smart-SPE C18-30 及び Smart-SPE C18-50)、エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル(PSA)ミニカラム(Smart-SPE PSA-30; 30 mg) (いずれもアイスティサイエンス製)を用いた。

3. 装置

遠心粉碎機は ZM200 (Verder Scientific 製)、磨碎装置は Grindomix GM200 (Verder Scientific 製)を用いた。ホモジナイザーは Polytron PT 10-35 GT (Kinematica 製)を用いた。振とう機は SR-2DW (タイテック製)、遠心分離機はフロア型冷却遠心機

S700FR (久保田商事製)を使用した。自動前処理装置は残留農薬分析用自動前処理装置 ST-L400 (アイスティサイエンス製)を使用した。

GC-MS/MS はガスクロマトグラフ 7890 (Agilent Technologies 製) 及び質量分析計 Xevo TQ-XS (Waters 製)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 µm: Agilent Technologies 製)

ガードカラム Rxi ガードカラム(フェーズドシリカチューブ、内径 0.25 mm、長さ 2 m: Restek 社製)

ライナー Topaz (シングルテーパ付、ウール入り: Restek 製)

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

キャリアーガス 窒素

キャリアーガス流量 1.5 mL/min

注入方式 パルスドスプリットレス

注入量 2 µL

注入口温度 260°C

トランスファーライン温度 300°C

イオン源温度 150°C

イオン化モード APCI (+)

コロナ電流 2 µA

コーンガス流量 270 L/h

AUX ガス流量 300 L/h

メイクアップガス流量 300 mL/min

コリジョンガス アルゴン

測定モード 選択反応モニタリング (SRM)

5. 試験溶液の調製

試験溶液の調製方法の概要を図 1 に示した。

(1) 果実・野菜の場合

試料 20.0 g 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 (抽出液)とした。抽出液をバイアルに入れ、自動前処理装置にセットした。

(2) 穀類・豆類の場合

試料 10.0 g に水 20 mL を加え、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 (抽出液)とした。抽出液をバイアルに入れ、自動前処理装置にセットした。

(3) 茶の場合

試料 5.00 g に水 20 mL を加え、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 (抽出液)とした。抽出液をバイアルに入れ、自動前処理装置にセットした。

(4) 自動前処理

以下の精製は自動前処理装置を用いて行った(図 1 及び図 2)。

C18 (30 mg: 一段目)ミニカラムの下にノズル及び C18 (50 mg: 二段目)ミニカラムを連結し、アセトン及びアセトニトリル/水 (9:1) 各 1 mL で順次コンディショニングした。これに抽出液 1 mL を負荷した後、アセトニトリル/水 (9:1) 0.6 mL を注入した。この溶出液(負荷液を含む)を、ノズルから注入した 10 w/v%塩化ナトリウム溶液 25 mL で希釈しながら

C18 (50 mg)に負荷し、溶出液は捨てた。ノズルからさらに水 1 mL を注入し、C18 (50 mg)ミニカラムを洗浄した。C18 (30 mg)ミニカラムを取り外した後、C18 (50 mg)ミニカラムを窒素気流下で 2 分間乾燥させた。

PSA (30 mg)ミニカラムをアセトン及びアセトン/ヘキサン (15:85) 各 1 mL でコンディショニングし、前述の C18 (50 mg)ミニカラムの下部に連結した。この連結カラムにアセトン/ヘキサン (15:85) 1 mL を注入し、溶出液を得た。果実・野菜の場合は、得られた溶液にアセトン/ヘキサン (15:85) を加えて 1 mL に定容し、試験溶液とした。穀類、豆類及び茶の場合は得られた溶液を窒素乾固し、アセトン/ヘキサン (15:85) 0.5 mL (茶の場合は 0.25 mL) を加えて溶解し、試験溶液とした。

C. 研究結果及び考察

1. 測定条件

本検討では GC-MS/MS で測定可能な農薬を対象とした。測定は高感度な測定が可能な APCI 法を用いて行った。EI 法では通常、キャリアーガスとしてヘリウムを用いるが、APCI 法ではヘリウムの代わりに窒素を用いても大きな感度低下は見られないため、窒素を用いた。最終試験溶液は、試料中濃度が 0.01 ppm のとき、0.002 µg/mL となるように試験溶液の調製方法を検討した。

2. 試験溶液調製方法の検討

(1) 抽出

本検討では簡便且つ規格基準への適否判定に用いることができる一斉分析法を開発することを目的とした。このため、抽出は通知一斉試験法「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」に従って行い、果実・野菜(試料 20.0 g)ではアセトニトリル(1回目 50 mL、2回目 20 mL)で 2 回ホモジナイズ、穀類・豆類(試料 10.0 g)では水(20 mL)を

加えて膨潤した後、アセトニトリル(1回目 50 mL、2回目 20 mL)で2回ホモジナイズ、茶(試料 5.00 g)では水(20 mL)を加えて膨潤した後、アセトニトリル(1回目 50 mL、2回目 20 mL)で2回ホモジナイズを行い、抽出することとした。

(2) 精製

GC-MS/MS を用いて食品中の残留農薬を測定する際、マトリックスの影響を受けずに定量するためには測定前に脂質等の低極性夾雑成分や、高極性夾雑成分、酸性夾雑成分、色素等を除去する必要がある。通知一斉試験法は塩析により高極性夾雑成分を除去した後、ODS ミニカラムで低極性夾雑成分を除去し(穀類、豆類、茶の場合)、PSA 及びグラファイトカーボンで酸性夾雑成分及び色素を除く方法であり、海外で広く用いられている QuEChERS 法よりも精製効果が高いと考えられる。しかしながら、通知一斉試験法は精製に供する抽出液量が多いため、充填剤量が 500~1000 mg のミニカラムを用いており、使用する溶媒量も多い。また、塩析や、沸点が比較的高い水やトルエンを濃縮・乾固する操作があるため、時間を要する。そこで、溶媒や試薬の使用量を削減するとともに、操作時間の短縮を図ることとした。また、一連の精製操作を自動前処理装置を用いて行うことができるよう検討した。

① 低極性夾雑成分の除去方法の検討

低極性夾雑成分を除去するため、C18 ミニカラム精製を検討した。操作時間を短縮するため、濃縮は行わず、抽出液をそのままミニカラムに負荷することとした。また、精製に用いるミニカラムの充填剤量を削減するため、精製に供する抽出液量を 1 mL(通知一斉試験法の 1/20)とし、C18 ミニカラムは充填剤量 30 mg(通知一斉試験法の約 1/33)のものを用いることとした。通知一斉試験法では塩析後のアセトニトリル層を C18 ミニカラムに負荷し、

アセトニトリルで溶出する。しかし、本条件では農薬とともに多くの低極性夾雑成分も溶出してしまう可能性が高い。そこで、C18 ミニカラム精製における溶出溶媒/溶媒量の農薬回収率及び精製効果への影響について検討した。溶出溶媒としてアセトニトリル/水(8:2)、(9:1)、(19:1)及びアセトニトリルを用いて溶出溶媒量 0.1~1 mL で農薬の回収率を確認した。図 3 に極性が低い silafluofen(log P_{ow} 8.2)の回収率を示した。アセトニトリル/水(8:2) 0.6 mL では低回収率(約 70%)であったが、アセトニトリル/水(9:1)、(19:1)及びアセトニトリルでは 0.5 mL 以上で良好な回収率($\geq 95\%$)が得られた。C18 ミニカラムからの溶出溶媒としてアセトニトリル/水(9:1)、アセトニトリル/水(19:1)及びアセトニトリル(いずれも 0.6 mL)を用いて、図 1 に従って(C18 ミニカラム(一段目)からの溶出溶媒/溶媒量を除く)大豆のブランク試験溶液を調製し、GC-(EI)MS でスキャン測定して TIC クロマトグラムを比較した。その結果、アセトニトリル/水(9:1)及び(19:1)の方がアセトニトリルよりも精製効果が高いことが示された(図 4)。アセトニトリル/水(9:1)及び(19:1)では TIC クロマトグラムに大きな違いは認められなかった。溶出に用いるアセトニトリル量が多いと、後述する二段目の C18 ミニカラム精製での洗浄の際に農薬が保持されず、溶出されやすくなっていくことから、アセトニトリル/水(9:1) 0.6 mL で溶出することとした。なお、本条件で低回収率($< 80\%$ 、マトリックス存在下)となったのは fenpropimorph(75%)のみであった。

② 高極性夾雑成分の除去方法の検討

通知一斉試験法では塩析により、高極性夾雑成分を除去する方法を採用しているが、操作がやや煩雑である。そこで、①で得られた溶出液を水または塩化ナトリウム溶液で希釈しながら、C18 ミニカラム(二段目)に負荷することで、農薬は保持させ、

高極性夾雑成分のみ溶出して除去し、その後、保持した農薬を低極性溶媒で溶出する方法を検討した。なお、C18 ミニカラム(二段目)への負荷・洗浄の際、充填剤量が多いカラムを用いた方が農薬をカラムに保持させやすいと考えられたため、C18 ミニカラムは充填剤量 50 mg のものを用いた。溶出液を希釈する際は、水よりも塩化ナトリウム溶液を用いた方が、塩析効果により農薬が C18 ミニカラム(二段目)に保持されやすくなるものと推測された。そこで、希釈溶媒として水、5 w/v%塩化ナトリウム溶液及び 10 w/v%塩化ナトリウム溶液を検討した。C18 ミニカラム(二段目)からの溶出にはアセトン/ヘキサン(15:85)1 mL を用いた。

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、C18 ミニカラム(一段目)に負荷した。溶出液に 10 w/v%塩化ナトリウム溶液 25 mL を加えて希釈しながら、C18 ミニカラム(二段目)に負荷し、水で洗浄後、アセトン/ヘキサン(15:85)1 mL で溶出した。その結果、cyanazine、dimethoate、lenacil、fenpropimorph、oxadixyl、phosphamidon 及び propoxur で回収率 70%未満となったが(図 5-1)、その他の農薬では良好な回収率が得られた。低回収率の農薬のうち、fenpropimorph は①で述べたように C18 ミニカラム(一段目)から十分溶出されないことが主な原因と考えられた。一方、cyanazine、dimethoate、lenacil、oxadixyl、phosphamidon 及び propoxur は比較的極性の高い農薬($\log P_{ow} \leq 2.1$)であるため、C18 ミニカラム(二段目)での負荷・洗浄の際に一部溶出してしまうことが原因と考えられた。これらの農薬は希釈溶媒として水を用いると回収率が 1~26% 低下したこと(図 5-1)、希釈溶媒として 10 w/v%塩化ナトリウム溶液を用いると塩析効果によって若干回収率が向上することが確認された。また、ピレスロイド系農薬(fluvalinate、permethrin 等)や有機塩素系農薬(DDT、DDE 等)は、希釈する

溶媒を 10 w/v%塩化ナトリウム溶液から水に変更すると回収率が低下した(図 5-2)。これらの農薬は低極性であるため、水のみで希釈するとミニカラムの内壁または充填剤に吸着し、アセトン/ヘキサン(15:85)を加えても溶出されにくくなることが示唆された。

以上の結果から、C18 ミニカラム(一段目)からの溶出液を 10 w/v%塩化ナトリウム溶液で希釈しながら、C18 ミニカラム(二段目)に負荷し、水で洗浄後、低極性溶媒で農薬を溶出することとした。なお、本条件で低回収率となる農薬(fenpropimorph を除く)は、昨年度確立した LC-MS/MS を用いた一斉分析法で分析が可能であった。

③酸性夾雑成分及び色素の除去方法の検討

酸性夾雑成分を除去するため、②で得られた C18 ミニカラム(50 mg; 二段目)の下に PSA ミニカラム(30 mg)を接続し、農薬を C18 ミニカラムから溶出するとともに、PSA ミニカラムで精製する方法を検討した。まず、C18 ミニカラム(50 mg)の下に PSA ミニカラム(30 mg)を接続し、アセトン/ヘキサン(15:85)で負荷・溶出したところ(負荷及び溶出溶媒量 1 mL)、比較的極性が高い dimethoate (42%)及び oxadixyl (63%)を除き、良好な回収率が得られた。次に、ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 に従って(PSA の溶出溶媒/溶媒量を除く)試験溶液を調製し、PSA の溶出溶媒及び溶媒量による回収率への影響を検討した。溶出溶媒/溶媒量はアセトン/ヘキサン(15:85)、(20:80)、(25:75)及び(30:70)0.6~1 mL を検討した。図 6 に各溶媒での azoxystrobin の回収率を示した。アセトン/ヘキサン(15:85)及び(20:80)では 1 mL で溶出することにより 90%以上の回収率が得られた。また、アセトン/ヘキサン(25:75)では 0.8 mL 以上、アセトン/ヘキサン(30:70)では 0.7 mL 以上で溶出することにより、90%以上の回収率が得られた。

C18 ミニカラム(30 mg; 一段目)からの回収率が低い農薬やC18ミニカラム(50 mg; 二段目)への負荷及び洗浄の際に溶出してしまう高極性農薬を除き、アセトン/ヘキサン(15:85) 1 mL を溶出溶媒として用いた場合に PSA ミニカラムから十分溶出せず、低回収率となるのは fludioxonil のみであった。fludioxonil はアセトン/ヘキサン(20:80)では 1 mL、アセトン/ヘキサン(25:75)では 0.9 mL 以上、アセトン/ヘキサン(30:70)では 0.7 mL 以上で溶出した場合、80%以上の回収率が得られた(図 7)。

図 8 に各溶出溶媒を用いて得られたほうれんそうのブランク試験溶液の写真を示した。溶出溶媒のアセトン濃度を高くするほど、試験溶液の色が濃くなり、色素が溶出することが示された。

これらの結果から、fludioxonil を除き高い回収率が得られ、精製効果も高いアセトン/ヘキサン(15:85) 1 mL で溶出することとした。なお、本溶出条件では、茶においても試験溶液は薄い黄色であったことから、グラファイトカーボンによる追加精製は不要と考えられた。

確立した試験溶液の調製方法を図 1 に示した。グラファイトカーボンを精製に用いる場合、平面構造を有する農薬を溶出させるため、トルエンを溶出溶媒として用いる必要があり、濃縮操作に時間がかかるが、本方法はグラファイトカーボン精製を行わない方法であるため、操作時間を短縮することができた。

2. 妥当性評価試験

玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご、オレンジ及び茶について添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の妥当性評価試験を行った。キャベツ中の etofenprox(残留濃度 0.01 ppm、基準値 0.9 ppm)、tolclofos methyl(残留濃度 0.006 ppm、基準値 2 ppm)、りんご中の acrinathrin(残留濃度 0.004 ppm、基準値 0.7 ppm)、cypermethrin

(残留濃度 0.006 ppm、基準値 2 ppm) 及び tebufenpyrad(残留濃度 0.006 ppm、基準値 1 ppm)、オレンジ中の fludioxonil(残留濃度 0.2 ppm、基準値 10 ppm)、pyrimethanil(残留濃度 0.4 ppm、基準値 10 ppm)、茶中の etoxazole(残留濃度 0.004 ppm、基準値 15 ppm)の残留が認められたため、評価対象外とした。なお、いずれも基準値未満であった。妥当性評価試験結果を表 1 及び図 9 に示した。大豆中の triadimenol 及び茶中の isoprocarb で妨害ピークが認められた以外はいずれの食品/農薬の組み合わせにおいても妥当性評価ガイドラインの選択性の目標値を満たした。真度、併行精度、室内精度及び選択性の目標値を満たしたのは、玄米 151 中 142 化合物(94%)、大豆 151 中 132 化合物(87%)、キャベツ 149 中 140 化合物(94%)、ほうれんそう 151 中 143 化合物(95%)、ばれいしょ 151 中 141 化合物(93%)、りんご 148 中 140 化合物(95%)、オレンジ 149 中 142 化合物(95%)、茶 150 中 139 化合物(93%)であった。いずれの食品/農薬の組み合わせも真度は 120%以下であった。

マトリックスの測定への影響を表 2 及び図 10 に示した。茶において一部の農薬でマトリックスの影響が大きかったものの、その他の食品/農薬では大きな影響はなく、本方法は精製効果が高いことが示された。茶の deltamethrin を除き、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は 0.8 以上であった。したがって、茶の deltamethrin(真度 62%)を除き、真度が<70%となり、妥当性評価ガイドラインの目標値を満たさなかった化合物はいずれもマトリックスの影響が原因ではないと考えられた。

全ての食品で真度が低かった農薬を表 3 に示した。fludioxonil は PSA ミニカラムから十分溶出されないことが原因と考えられた。一方、fludioxonil 以

外の農薬は極性が比較的高いことから(log P_{ow} が 2.1 以下)、二段目の C18 への負荷及び洗浄の際に溶出することが原因と考えられた。なお、log P_{ow} が 2.1 未満であっても dimethenamid (log P_{ow} 1.9)、fosthiazate (log P_{ow} 1.7)、metalaxyl (log P_{ow} 1.8) は良好な回収率が得られたことから、log P_{ow} 1~2 程度の農薬が二段目の C18 に保持されるか否かは log P_{ow} の情報のみでは判別できないと考えられた。

大豆では、これらの農薬に加えて log P_{ow} が 5.4 以上の低極性の農薬の回収率が低かった(表 4)。これらの農薬を大豆抽出液に添加して回収率を求めたところ、いずれの農薬も良好な回収率が得られたことから、アセトニトリル(1 回目 50 mL、2 回目 20 mL)を抽出溶媒として用いると大豆のような脂質の多い試料から十分に回収できないものと考えられた。これらの低極性農薬を抽出する場合は、アセトニトリル量を多くするか、アセトンなどの溶媒を用いる必要があると考えられた。

D. 結論

通知一斉試験法「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」の精製操作を改良し、簡便化・迅速化した。使用する溶媒量を削減するため、精製に供する抽出液量を通知一斉試験法の 1/20 にした。抽出液をそのまま C18 ミニカラムに負荷し、アセトニトリル/水(9:1)で溶出することで、低極性夾雑成分を除去することができた。また、一段目の C18(30 mg)ミニカラムからの溶出液に塩化ナトリウム溶液を混合後、二段目の C18(50 mg)ミニカラムで精製することで、高極性夾雑成分を除去することができたため、塩析を省略することができた。さらに、PSA ミニカラム精製を行うことで、酸性夾雑成分や C18 ミニカラム精製では除くことができなかった色素を除去することができ、茶のように色素が多い食品においてもグラファイトカーボンミニカラムに

よる精製は不要であった。濃縮は、GC-MS/MS 装置の感度に応じ、最終試験溶液の濃縮倍率を変更する場合のみ行うこととした。一連の精製操作は自動前処理装置を用いて行った。以上により、操作時間が大幅に短縮しただけではなく、精製における溶媒・試薬の使用量を削減することができた。

玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご、オレンジ及び茶を用いて、151 化合物を対象に添加濃度 0.01 ppm で妥当性評価試験を行った。その結果、大豆では検討農薬の 87%、その他の食品では 93%以上で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。なお、極性が比較的高い農薬は、二段目の C18 ミニカラムでの負荷・洗浄の際に溶出し、真度が低くなる傾向が見られたが、これらの農薬は昨年度確立した LC-MS/MS を用いた一斉分析法で分析が可能である。本分析法は、抽出方法を変更していないため、通知一斉試験法と同等と認められ、規格基準の適否判定に用いることができる方法である。加えて、本精製操作は自動前処理装置で行うことができるため、検査担当者の熟練度等による個人差が生じにくく、検査の効率化が期待できる方法と考えられた。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

志田(齊藤)静夏、齋藤真希、古宮友恵、田口貴章、堤智昭:GC-MS/MSを用いた残留農薬一斉試験法の簡便化の検討~通知一斉試験法の精製方法の改良~、日本食品衛生学会第 119 回学術講演会(2023.10.12)

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1-1 妥当性評価試験結果(玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう)

	玄米			大豆			キャベツ			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Acetochlor	91	5	6	91	6	6	86	3	4	88	3	6
Acrinathrin	94	4	5	80	6	7	89	4	5	90	3	9
Alachlor	91	4	5	92	6	6	85	3	6	85	8	8
Aldrin	86	4	5	57	10	13	83	4	5	83	5	8
Ametryn	72	6	6	73	6	6	68	5	6	71	6	10
Atrazine	79	8	10	77	6	9	70	4	6	70	8	11
Azinphos methyl	104	3	5	104	5	8	91	6	6	93	7	7
Azoxystrobin	86	3	4	82	5	5	83	4	4	82	3	3
α -BHC	87	5	5	84	5	7	86	3	6	88	2	7
β -BHC	89	4	4	84	5	6	84	4	5	85	5	8
γ -BHC	90	3	7	88	6	8	86	5	6	91	3	10
δ -BHC	93	7	7	89	6	7	87	5	5	90	3	7
Benalaxyl	92	5	6	92	5	5	88	3	3	89	6	8
Benfluralin	91	4	6	81	4	7	86	2	4	87	4	6
Benfuresate	90	5	5	89	6	6	84	4	5	87	4	9
Benoxacor	90	7	7	92	7	7	85	4	5	87	7	8
Bifenox	99	8	8	95	4	7	86	4	5	90	4	10
Bifenthrin	90	3	5	66	8	11	86	6	6	84	4	5
Bromobutide	90	3	4	92	6	7	84	4	5	85	6	8
Bromopropylate	92	3	5	86	5	9	84	6	6	89	8	10
Bupirimate	84	5	5	80	4	5	77	3	5	79	7	9
Buprofezin	86	5	5	76	7	7	81	5	5	82	4	8
Butachlor	90	2	3	85	4	6	86	3	4	87	8	8
Butamifos	96	5	5	89	5	5	87	4	4	89	4	8
Cadusafos	93	5	5	93	7	7	89	4	4	92	6	9
Cafenstrole	69	4	5	98	4	5	88	5	5	91	7	8
Chlordane (<i>cis</i>)	90	5	5	68	5	9	84	4	5	88	5	6
Chlordane (<i>trans</i>)	91	5	5	68	7	10	84	4	5	89	3	6
Chlorfenapyr	91	5	7	90	8	8	85	4	5	89	7	12
Chlorfenvinphos	94	3	3	94	3	4	86	3	5	90	3	8
Chlorpropham	95	3	5	93	6	7	91	4	6	92	3	7
Chlorpyrifos	93	5	5	85	4	6	86	5	5	91	3	9
Chlorpyrifos methyl	96	7	7	91	8	8	89	2	5	89	5	8
Chlorthal dimethyl	93	3	5	91	5	6	87	6	6	93	4	10
Clomazone	89	6	6	89	8	8	84	3	7	89	5	8
Cyanazine	47	10	12	46	11	11	50	5	6	40	9	14
Cyfluthrin	95	5	5	84	6	7	88	4	4	90	3	7
Cyhalothrin	90	6	6	80	6	7	88	3	3	87	5	8
Cypermethrin	94	4	4	80	5	7	87	3	3	86	2	3
Cyprodinil	83	3	4	79	5	6	76	4	4	79	3	7
<i>p,p'</i> -DDD	93	4	4	76	6	6	85	5	5	90	3	6
<i>p,p'</i> -DDE	87	4	5	57	8	12	87	2	3	89	4	7
<i>o,p'</i> -DDT	87	7	7	56	4	8	83	4	8	84	4	8
<i>p,p'</i> -DDT	93	5	5	66	5	8	84	5	5	86	5	6
Deltamethrin	90	6	9	78	4	6	83	5	5	80	3	10
Diazinon	89	4	5	86	6	6	85	4	4	87	5	7
Dichloran	89	6	7	88	6	6	84	6	7	86	5	10
Dieldrin	87	8	8	81	9	13	91	11	16	93	5	8
Diffenican	94	5	5	90	4	6	85	2	2	91	4	6
Dimethametryn	84	1	5	80	6	6	79	4	4	78	4	6

表 1-1 (つづき)

	玄米			大豆			キャベツ			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Dimethenamid	88	6	6	92	6	8	85	3	4	85	8	8
Dimethoate	2	18	144	4	6	44	7	5	71	4	4	57
Dimethylvinphos (E)	93	4	4	92	3	4	86	6	6	88	4	6
Dimethylvinphos (Z)	94	4	4	94	5	7	87	4	5	92	5	7
Disulfoton	90	4	4	84	7	7	82	3	5	87	3	8
EPN	99	5	6	91	7	7	87	7	7	84	6	8
Edifenphos	98	5	6	86	5	7	89	6	6	95	3	10
α -Endosulfan	93	7	7	80	7	9	88	4	5	90	6	9
β -Endosulfan	91	4	4	83	6	6	86	2	5	90	4	11
Endrin	92	4	4	77	4	8	84	6	6	89	3	7
Esprocarb	92	6	6	89	9	9	89	5	5	90	6	8
Ethion	93	3	3	84	7	7	87	4	4	88	2	8
Ethoprophos	93	4	4	91	6	7	88	4	5	91	6	6
Etofenprox	92	5	6	72	8	12	—*	—*	—*	88	5	10
Etoxazole	92	5	6	83	7	8	86	6	6	87	6	6
Fenarimol	78	4	6	76	6	6	77	4	4	77	6	7
Fenitrothion	96	2	3	96	6	6	89	4	5	90	4	6
Fenoxanil	95	3	4	91	4	6	87	5	5	92	3	7
Fenpropathrin	91	7	7	82	7	7	87	5	5	86	5	5
Fenpropimorph	41	6	6	37	8	8	48	4	8	50	6	10
Fenvalerate	94	4	4	80	7	9	87	3	3	87	2	8
Fipronil	92	3	3	91	4	4	89	6	6	92	7	12
Flamprop methyl	91	3	3	91	7	7	86	5	5	90	8	9
Flucythrinate	96	4	4	86	6	7	87	4	4	89	2	8
Fludioxonil	37	6	6	32	15	15	36	8	10	44	28	28
Fluquinconazole	87	3	4	89	4	6	85	5	5	84	7	7
Flutolanil	90	4	4	86	5	5	86	4	4	87	2	8
Fluvalinate	94	5	6	77	7	9	89	3	3	88	3	7
Fosthiazate	83	9	9	82	8	8	80	8	8	79	10	12
Fthalide	98	4	5	97	4	6	88	4	6	94	7	11
Heptachlor	87	5	5	66	5	7	85	4	5	86	7	7
Heptachlor epoxide A	92	3	3	81	8	8	85	3	4	86	2	7
Heptachlor epoxide B	91	4	4	81	7	8	84	5	5	87	6	8
Hexachlorobenzene	76	4	5	50	11	13	82	5	6	85	5	8
Indoxacarb	96	4	4	96	4	7	93	5	5	87	4	5
Iprobenfos	93	5	5	95	7	7	89	3	5	90	3	5
Isofenphos	92	5	7	92	7	7	87	6	6	92	3	9
Isofenphos oxon	91	3	3	89	5	5	87	7	7	91	8	8
Isoprocarb	90	10	10	93	12	13	79	7	11	85	4	8
Isoprothiolane	91	5	5	88	5	6	88	4	6	90	5	8
Isoxathion	97	5	6	93	5	8	89	6	7	94	3	7
Kresoxim methyl	92	6	8	91	6	7	89	6	6	88	6	11
Lenacil	50	9	12	49	16	16	53	7	7	49	14	14
Malathion	86	6	6	94	5	6	90	4	4	91	8	8
Mefenacet	97	3	3	98	5	5	92	8	8	96	9	10
Mefenpyr diethyl	94	3	5	91	4	5	88	3	4	90	6	8
Mepronil	94	3	5	92	5	5	86	4	5	90	4	7
Metalaxyl	84	10	10	85	8	8	78	4	6	82	7	11
Methidathion	97	3	3	99	6	6	91	6	6	91	11	11
Methoxychlor	97	3	3	88	6	8	86	3	4	88	5	10

表 1-1 (つづき)

	玄米			大豆			キャベツ			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Metolachlor	91	4	4	94	5	6	87	5	5	88	8	8
Oxadiazon	93	4	4	85	4	6	86	2	4	87	5	8
Oxadixyl	36	15	15	40	13	15	44	3	8	33	7	11
Paclobutrazol	83	5	5	73	9	9	80	5	5	83	8	8
Parathion	94	5	5	92	6	7	87	4	6	90	5	7
Parathion methyl	95	6	7	97	6	6	88	6	7	92	2	7
Penconazole	86	2	4	83	4	4	82	4	5	82	5	6
Pendimethalin	95	3	5	84	5	6	85	5	5	90	4	7
Permethrin	92	7	7	73	7	10	87	4	4	90	3	4
Phenothrin	90	6	6	70	5	10	87	5	5	85	4	7
Phenthoate	109	6	8	110	7	9	93	5	7	98	8	9
Phosalone	100	4	4	98	6	6	88	6	6	96	2	6
Phosmet	94	4	5	97	7	9	89	4	4	91	10	10
Phosphamidon	53	14	15	52	10	13	56	8	8	48	7	11
Piperonyl butoxide	95	3	4	92	5	5	91	6	6	93	3	8
Pirimiphos methyl	88	5	5	83	5	5	81	2	4	85	6	9
Procymidone	91	4	6	77	6	6	85	6	6	88	5	5
Profenofos	96	5	5	92	6	6	89	6	6	91	7	7
Prometryn	79	3	5	78	4	4	75	4	5	76	5	6
Propiconazole	92	3	4	87	4	4	84	5	5	87	5	6
Propoxur	62	10	13	58	12	12	57	11	11	53	10	14
Propyzamide	90	7	7	93	8	8	87	5	6	88	10	13
Prothiofos	94	5	5	74	6	9	86	4	6	89	4	8
Pyraclufos	107	4	4	106	5	8	93	6	6	96	3	5
Pyraflufen ethyl	89	3	4	91	8	8	80	5	5	90	5	5
Pyributicarb	93	7	7	84	7	7	86	3	4	88	5	6
Pyridaben	91	2	2	80	5	7	86	4	4	86	4	9
Pyrimethanil	80	4	6	78	4	4	73	4	8	72	3	7
Pyriminobac methyl (E)	90	3	5	90	6	6	87	5	5	87	3	6
Pyriminobac methyl (Z)	90	5	6	88	4	4	85	5	5	87	6	12
Pyriproxyfen	93	4	4	84	8	10	88	4	4	89	10	10
Quinalphos	96	3	3	93	6	6	87	4	5	92	3	8
Quinoxifen	90	3	4	78	4	7	84	3	3	86	2	8
Quintozene	86	6	6	74	6	9	86	2	5	90	2	6
Silafluofen	89	6	6	57	10	12	85	4	4	83	4	6
Tebufenpyrad	91	4	4	87	5	6	88	5	5	92	5	9
Tefluthrin	90	6	6	76	5	9	86	4	6	89	6	6
Terbufos	90	4	4	84	6	8	87	4	6	89	5	10
Tetrachlorvinphos	97	3	3	95	4	4	89	6	6	93	7	8
Tetradifon	94	3	4	84	4	7	86	3	5	89	3	6
Thenylchlor	94	5	6	93	6	6	86	3	3	87	6	6
Thiobencarb	94	5	5	93	5	6	88	4	5	91	5	8
Tolclofos methyl	95	5	5	94	8	8	—*	—*	—*	92	7	9
Triadimefon	92	5	5	90	6	8	85	6	6	88	6	12
Triadimenol	78	1	3	—**	—**	—**	74	3	3	80	8	8
Triallate	87	6	6	79	7	7	87	5	5	88	8	9
Triazophos	103	5	5	97	4	6	91	3	6	94	5	6
Tribuphos	95	6	7	85	8	10	88	5	5	89	8	8
Trifloxystrobin	92	7	7	95	8	9	90	5	5	90	9	10
Trifluralin	90	5	5	82	6	6	85	3	5	85	6	7
Vinclozolin	91	4	5	90	5	6	87	4	5	88	5	8

*試料中に残留

**妨害

表 1-2 妥当性評価試験結果(ばれいしょ、りんご、オレンジ、茶)

	ばれいしょ			りんご			オレンジ			茶		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Acetochlor	87	6	6	89	3	5	83	4	4	89	2	5
Acrinathrin	87	5	5	—*	—*	—*	93	5	6	87	4	7
Alachlor	87	5	8	88	4	6	84	4	4	87	3	5
Aldrin	84	5	9	86	7	9	79	6	7	67	8	8
Ametryn	69	3	4	68	5	12	66	4	11	71	6	6
Atrazine	73	5	5	79	5	11	74	4	9	81	4	5
Azinphos methyl	86	5	6	92	3	8	96	5	5	107	4	10
Azoxystrobin	86	3	5	89	3	10	91	3	3	80	6	6
α -BHC	87	3	7	87	3	7	84	4	4	93	4	5
β -BHC	86	3	7	86	5	7	85	5	6	95	6	6
γ -BHC	86	3	8	87	5	6	83	5	5	97	4	6
δ -BHC	87	3	4	88	4	7	87	4	5	100	3	4
Benalaxyl	88	2	7	92	3	7	89	3	4	92	3	4
Benfluralin	85	3	7	89	4	9	82	5	5	87	5	5
Benfuresate	85	6	6	88	7	8	83	6	6	90	4	7
Benoxacor	87	3	6	88	4	7	82	5	5	81	5	7
Bifenox	85	4	7	89	5	8	85	5	7	96	6	7
Bifenthrin	90	5	7	92	5	9	87	8	8	76	5	5
Bromobutide	85	5	7	86	6	9	82	6	6	90	6	6
Bromopropylate	87	5	6	87	6	8	88	7	7	87	5	6
Bupirimate	81	3	5	82	3	10	80	3	5	81	4	5
Buprofezin	79	6	6	81	3	4	79	5	5	77	6	6
Butachlor	86	6	6	89	6	9	84	7	7	86	9	9
Butamifos	86	3	5	89	2	5	86	6	6	89	2	7
Cadusafos	90	5	7	94	5	9	90	5	7	99	5	5
Cafenstrole	90	5	5	95	2	9	98	6	6	103	3	7
Chlordane (<i>cis</i>)	83	4	5	86	5	5	81	5	5	78	6	6
Chlordane (<i>trans</i>)	85	4	6	88	4	4	82	5	5	78	5	6
Chlorfenapyr	94	4	8	91	9	12	86	8	13	89	11	12
Chlorfenvinphos	90	5	6	92	4	11	90	5	7	92	4	5
Chlorpropham	89	1	8	92	3	8	90	3	3	100	4	4
Chlorpyrifos	87	5	9	91	4	7	85	5	5	84	1	5
Chlorpyrifos methyl	88	4	8	89	5	5	89	6	7	92	6	7
Chlorthal dimethyl	87	5	8	88	3	7	85	5	5	88	10	10
Clomazone	88	2	5	90	4	6	81	6	7	92	6	7
Cyanazine	47	3	7	45	4	35	46	7	8	45	10	10
Cyfluthrin	86	3	4	91	3	7	91	2	5	87	5	7
Cyhalothrin	89	4	6	98	7	14	88	3	5	84	6	7
Cypermethrin	85	4	6	—*	—*	—*	89	4	4	85	4	7
Cyprodinil	78	5	7	80	6	10	77	3	4	79	5	7
<i>p,p'</i> -DDD	86	6	9	87	2	11	85	5	5	87	7	7
<i>p,p'</i> -DDE	86	3	4	87	2	8	81	5	5	72	8	8
<i>o,p'</i> -DDT	83	3	7	87	3	6	78	7	7	70	7	8
<i>p,p'</i> -DDT	88	2	7	89	5	6	82	4	4	78	7	8
Deltamethrin	84	3	6	90	3	6	88	3	4	62	5	9
Diazinon	84	5	7	87	4	9	82	4	5	89	9	9
Dichloran	84	3	6	87	4	8	83	6	6	100	5	5
Dieldrin	85	11	11	89	11	17	84	4	9	82	10	14
Diffenican	87	2	5	90	3	8	91	4	4	93	4	4
Dimethametryn	79	5	7	81	5	8	79	6	6	79	7	7

表 1-2 (つづき)

	ばれいしょ			りんご			オレンジ			茶		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)									
Dimethenamid	88	3	8	91	3	8	83	5	5	91	4	7
Dimethoate	6	7	23	4	9	58	4	7	76	4	4	53
Dimethylvinphos (E)	87	3	6	90	2	7	87	4	4	93	3	6
Dimethylvinphos (Z)	89	6	7	91	4	10	89	5	5	93	5	7
Disulfoton	72	4	9	90	5	9	89	3	5	83	5	5
EPN	85	5	8	89	6	7	84	6	6	89	8	8
Edifenphos	88	2	6	89	3	6	95	5	7	97	6	7
α -Endosulfan	84	4	7	87	4	8	85	6	7	83	7	7
β -Endosulfan	86	3	6	89	2	6	83	5	5	88	6	6
Endrin	83	5	8	87	4	4	84	4	4	83	6	10
Esprocarb	90	6	9	91	7	9	93	4	6	88	7	9
Ethion	85	4	6	89	4	6	84	4	4	80	4	5
Ethoprophos	90	2	5	93	5	10	86	4	6	102	4	4
Etofenprox	88	4	7	89	5	7	87	3	6	81	5	7
Etoxazole	88	8	8	89	6	8	88	6	7	—*	—*	—*
Fenarimol	78	5	6	80	3	6	80	5	6	79	3	4
Fenitrothion	87	4	8	89	3	9	85	4	4	97	3	6
Fenoxanil	91	2	4	91	2	6	88	4	4	90	3	4
Fenpropathrin	85	3	6	91	3	8	87	5	5	84	5	5
Fenpropimorph	46	7	7	72	6	10	73	3	3	36	6	9
Fenvalerate	88	3	5	90	3	7	91	4	4	87	3	7
Fipronil	92	5	6	93	8	12	92	7	7	91	5	6
Flamprop methyl	87	4	5	89	4	8	84	3	4	91	4	4
Flucythrinate	89	5	6	94	4	5	94	3	4	88	3	7
Fludioxonil	36	5	9	40	12	14	—*	—*	—*	34	11	13
Fluquinconazole	84	4	6	89	3	6	86	4	4	88	3	6
Flutolanil	87	3	5	90	3	6	86	7	7	87	6	6
Fluvalinate	89	2	5	93	3	5	94	5	5	85	4	8
Fosthiazate	77	3	6	85	6	12	88	5	8	83	5	8
Fthalide	88	1	5	89	3	7	88	5	5	100	4	5
Heptachlor	84	6	7	88	4	7	84	5	8	73	3	5
Heptachlor epoxide A	86	4	9	86	4	7	81	4	5	80	6	6
Heptachlor epoxide B	87	5	9	87	6	9	80	7	7	83	7	7
Hexachlorobenzene	86	3	7	85	4	5	80	4	4	70	4	4
Indoxacarb	91	3	5	98	3	8	106	3	6	94	4	10
Iprobenfos	88	3	4	91	3	9	92	4	4	101	5	6
Isofenphos	88	5	7	92	4	8	86	6	6	88	3	6
Isofenphos oxon	86	5	7	92	3	11	91	5	6	86	6	6
Isoprocarb	88	8	10	90	4	16	78	9	13	—**	—**	—**
Isoprothiolane	87	5	9	90	5	9	85	5	5	91	6	6
Isoxathion	88	4	7	92	3	7	93	5	5	98	6	10
Kresoxim methyl	87	8	8	89	5	5	83	4	4	90	6	6
Lenacil	50	7	7	58	6	11	51	7	14	50	9	9
Malathion	90	5	8	93	5	9	88	6	6	93	6	8
Mefenacet	87	5	5	94	3	5	93	4	4	104	5	5
Mefenpyr diethyl	85	3	7	90	5	6	90	4	5	91	6	6
Mepronil	87	5	5	91	4	7	93	4	5	98	4	4
Metalaxyl	79	6	8	86	4	13	81	6	8	84	4	6
Methidathion	88	5	6	92	5	8	88	6	6	103	5	7
Methoxychlor	84	6	6	90	3	5	85	6	6	86	3	3

表 1-2 (つづき)

	ばれいしょ			りんご			オレンジ			茶		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Metolachlor	87	5	8	90	7	9	85	6	7	93	3	6
Oxadiazon	83	3	9	88	2	6	85	3	4	84	8	8
Oxadixyl	39	6	7	43	5	7	39	7	13	31	9	10
Paclobutrazol	78	2	5	85	5	7	83	3	4	80	4	4
Parathion	86	5	7	89	4	7	86	6	6	93	5	7
Parathion methyl	89	3	8	92	3	8	86	6	7	96	6	7
Penconazole	83	3	7	83	6	7	87	5	5	85	3	3
Pendimethalin	85	4	5	89	3	8	80	4	4	84	7	7
Permethrin	88	3	5	92	5	9	88	3	3	84	5	7
Phenothrin	87	4	8	92	3	8	87	7	7	73	8	8
Phenthoate	86	7	7	90	2	9	86	5	7	98	5	15
Phosalone	88	6	6	90	5	8	91	5	5	95	5	7
Phosmet	88	5	5	91	6	9	92	7	7	102	7	7
Phosphamidon	51	4	8	55	4	10	55	6	7	57	10	27
Piperonyl butoxide	89	6	8	94	3	7	92	4	6	91	6	7
Pirimiphos methyl	80	2	8	83	4	10	78	3	3	81	5	6
Procymidone	86	4	5	87	3	7	83	3	5	91	3	5
Profenofos	87	4	6	90	2	9	88	4	4	93	5	6
Prometryn	78	3	5	78	3	8	73	6	6	76	6	7
Propiconazole	86	5	5	88	4	6	90	4	5	85	4	5
Propoxur	55	5	5	59	7	10	50	6	8	61	7	15
Propyzamide	87	4	7	90	7	11	84	5	5	99	5	5
Prothiofos	83	8	11	92	6	12	86	7	7	79	8	8
Pyraclufos	92	5	6	97	3	5	107	4	7	110	3	9
Pyraflufen ethyl	61	9	12	91	4	5	90	5	7	91	6	6
Pyributicarb	87	2	4	91	4	7	85	3	3	85	6	6
Pyridaben	85	4	7	91	2	8	86	4	5	83	5	8
Pyrimethanil	74	2	4	73	2	8	—*	—*	—*	85	3	5
Pyriminobac methyl (E)	90	4	7	89	4	6	90	5	5	86	6	6
Pyriminobac methyl (Z)	88	3	5	90	4	4	85	5	5	86	7	7
Pyriproxyfen	87	3	6	93	6	9	86	6	6	90	5	7
Quinalphos	87	3	6	89	5	7	86	5	5	91	7	7
Quinoxifen	82	3	6	84	4	7	83	4	4	84	4	5
Quintozene	84	3	8	86	6	8	84	4	4	87	5	5
Silafluofen	87	5	7	88	5	5	87	6	6	78	5	8
Tebufenpyrad	89	6	7	—*	—*	—*	87	4	4	87	6	6
Tefluthrin	86	5	6	89	5	8	85	5	5	81	6	6
Terbufos	82	5	8	90	6	11	85	4	6	87	5	6
Tetrachlorvinphos	87	7	10	92	5	10	92	4	5	98	4	6
Tetradifon	87	3	5	88	5	7	83	7	7	88	8	8
Thenylchlor	88	4	5	89	3	7	86	3	3	93	8	8
Thiobencarb	90	5	5	91	4	9	87	5	5	92	6	8
Tolclofos methyl	86	8	10	92	6	10	85	5	6	94	7	9
Triadimefon	85	6	7	87	6	10	86	3	5	91	6	8
Triadimenol	76	3	3	80	2	10	81	5	5	72	9	9
Triallate	85	3	8	89	7	9	84	4	5	87	5	6
Triazophos	89	4	6	93	1	8	99	5	6	102	3	7
Tribuphos	89	5	8	91	4	9	85	6	6	86	7	9
Trifloxystrobin	89	8	8	94	6	8	91	6	7	93	9	9
Trifluralin	85	3	7	89	3	8	81	5	5	83	6	6
Vinclozolin	88	4	7	88	5	10	83	4	4	88	6	8

*試料中に残留

**妨害

表 2 試料マトリックスの測定への影響 (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)

	玄米	大豆	キャベツ	ほうれんそう	ばれいしょ	りんご	オレンジ	茶
Acetochlor	1.06	1.08	0.99	1.06	1.05	1.03	1.00	1.03
Acrinathrin	1.04	1.05	1.03	1.08	1.02	—*	1.08	1.05
Alachlor	1.07	1.07	1.02	1.07	1.01	1.02	1.02	1.03
Aldrin	1.06	1.02	1.01	1.04	1.06	1.03	0.99	0.99
Ametryn	1.07	1.03	1.01	1.11	1.04	1.03	1.04	1.07
Atrazine	1.16	1.11	1.02	1.08	1.11	1.09	1.08	1.14
Azinphos methyl	1.20	1.18	1.15	1.17	1.09	1.09	1.18	1.26
Azoxystrobin	1.10	1.08	1.04	1.10	1.07	1.04	1.18	1.10
α -BHC	1.03	1.02	1.01	1.05	1.08	1.04	1.01	1.15
β -BHC	1.05	1.08	1.02	1.06	1.07	1.02	1.02	1.17
γ -BHC	1.04	1.01	1.00	1.11	1.06	1.01	1.04	1.15
δ -BHC	1.05	1.07	0.99	1.09	1.08	1.03	1.02	1.16
Benalaxyl	1.09	1.02	1.01	0.98	1.06	1.07	1.04	1.03
Benfluralin	1.06	1.02	1.00	1.05	1.10	1.04	1.01	1.12
Benfuresate	1.03	1.04	1.02	1.07	1.07	1.06	1.04	1.06
Benoxacor	1.07	1.04	1.01	1.05	1.05	1.01	1.01	1.02
Bifenox	1.14	1.10	1.06	1.11	1.06	1.08	1.07	1.15
Bifenthrin	1.03	1.01	1.00	1.05	1.05	1.01	1.00	1.02
Bromobutide	1.07	1.05	1.00	1.11	1.07	1.01	1.04	1.06
Bromopropylate	1.12	1.05	0.99	1.02	1.08	1.04	1.00	1.11
Bupirimate	1.08	1.03	0.96	1.09	1.03	1.01	1.04	1.10
Buprofezin	1.06	1.03	1.00	1.04	1.10	1.01	1.00	1.03
Butachlor	1.03	0.99	1.03	1.02	1.06	1.04	1.02	1.01
Butamifos	1.09	1.02	1.06	1.06	1.02	1.00	1.06	1.00
Cadusafos	1.10	1.07	1.00	1.06	1.07	1.04	1.04	1.15
Cafenstrole	1.14	1.11	1.08	1.12	1.12	1.13	1.16	1.17
Chlordane (<i>cis</i>)	1.03	1.01	0.98	1.04	1.06	1.03	1.01	0.99
Chlordane (<i>trans</i>)	1.05	1.01	1.00	1.07	1.06	1.05	1.00	1.05
Chlorfenapyr	1.05	1.06	1.00	1.05	1.04	1.08	1.06	1.01
Chlorfenvinphos	1.08	1.04	1.04	1.07	1.10	1.04	1.06	1.09
Chlorpropham	1.11	1.08	1.09	1.13	1.09	1.11	1.11	1.21
Chlorpyrifos	1.09	1.04	1.01	1.05	1.08	1.06	1.04	1.11
Chlorpyrifos methyl	1.05	1.08	1.01	1.09	1.08	1.05	1.07	1.08
Chlorthal dimethyl	1.06	1.06	1.00	1.09	1.08	1.03	1.02	1.06
Clomazone	1.05	1.05	1.03	1.08	1.07	1.02	1.03	1.07
Cyanazine	1.10	1.08	1.00	1.04	1.09	1.06	1.09	1.12
Cyfluthrin	1.09	1.04	1.04	1.04	1.08	1.05	1.06	1.06
Cyhalothrin	1.06	1.03	1.01	1.03	1.07	1.05	1.05	1.00
Cypermethrin	1.07	1.08	1.03	1.07	1.07	—*	1.08	1.04
Cyprodinil	1.05	1.03	1.01	1.06	1.11	1.05	1.05	1.07
<i>p,p'</i> -DDD	1.10	1.04	1.07	1.09	1.14	1.03	1.03	1.09
<i>p,p'</i> -DDE	1.04	1.01	1.02	1.06	1.06	1.07	1.05	1.02
<i>o,p'</i> -DDT	1.04	0.94	0.98	1.04	1.04	1.02	1.00	0.95
<i>p,p'</i> -DDT	1.03	1.04	1.05	1.06	1.04	1.08	1.00	1.07
Deltamethrin	1.01	1.04	0.99	0.92	1.05	1.03	1.08	0.72
Diazinon	1.06	1.02	1.02	1.09	1.09	1.04	1.03	1.08
Dichloran	1.10	1.12	1.07	1.12	1.10	1.09	1.08	1.33
Dieldrin	1.04	1.07	0.99	1.06	1.03	1.01	0.91	1.07
Diflufenican	1.12	1.06	1.05	1.08	1.10	1.05	1.10	1.10
Dimethametryn	1.12	1.06	1.01	1.07	1.08	1.01	1.02	1.08

表 2 (つづき)

	玄米	大豆	キャベツ	ほうれんそう	ばれいしょ	りんご	オレンジ	茶
Dimethenamid	1.08	1.10	1.00	1.04	1.06	1.01	1.00	1.09
Dimethoate	1.11	1.11	1.08	1.11	1.08	1.08	1.06	1.22
Dimethylvinphos (E)	1.08	1.09	1.02	1.14	1.08	1.05	1.09	1.05
Dimethylvinphos (Z)	1.10	1.12	1.02	1.09	1.09	1.05	1.05	1.11
Disulfoton	1.04	1.06	1.02	1.06	1.13	1.07	1.07	1.14
EPN	1.09	1.03	1.07	1.01	1.05	1.02	0.98	1.07
Edifenphos	1.14	1.13	1.05	1.10	1.12	1.04	1.12	1.10
α -Endosulfan	1.10	1.03	0.95	1.02	1.07	1.03	1.02	1.09
β -Endosulfan	1.03	1.00	1.00	1.07	1.08	1.02	1.00	1.04
Endrin	1.05	1.01	1.03	1.04	1.04	1.00	1.06	1.06
Esprocarb	1.10	1.10	1.00	1.09	1.06	1.03	1.07	1.06
Ethion	1.08	1.01	1.01	1.08	1.08	1.08	1.01	1.05
Ethoprophos	1.09	1.06	1.00	1.07	1.10	1.04	1.03	1.18
Etofenprox	1.07	1.03	—*	1.06	1.09	1.04	1.07	1.06
Etoxazole	1.08	1.03	0.99	1.11	1.10	1.08	1.06	1.10
Fenarimol	1.07	1.02	1.02	1.05	1.08	1.02	1.07	1.07
Fenitrothion	1.10	1.09	1.03	1.10	1.08	1.07	1.08	1.14
Fenoxanil	1.07	1.07	1.02	1.07	1.07	1.07	1.05	1.07
Fenpropathrin	1.08	1.04	1.03	1.05	1.04	1.06	1.02	1.03
Fenpropimorph	1.02	0.99	1.01	1.01	1.08	1.02	1.00	1.05
Fenvalerate	1.10	1.07	1.05	1.06	1.08	1.03	1.09	1.05
Fipronil	1.08	1.07	0.99	1.09	1.10	1.04	1.06	1.10
Flamprop methyl	1.05	1.01	1.00	1.05	1.06	1.04	1.02	1.02
Flucythrinate	1.10	1.06	1.01	1.08	1.06	1.08	1.13	1.08
Fludioxonil	1.14	1.12	1.07	1.11	1.09	1.07	—*	1.15
Fluquinconazole	1.04	1.07	1.01	1.04	1.07	1.05	1.10	1.07
Flutolanil	1.09	1.02	1.02	1.10	1.07	1.04	1.06	1.09
Fluvalinate	1.10	1.08	1.04	1.06	1.10	1.07	1.09	1.05
Fosthiazate	1.20	1.16	1.09	1.15	1.10	1.08	1.19	1.16
Fthalide	1.11	1.10	1.06	1.09	1.06	1.06	1.04	1.15
Heptachlor	1.05	1.01	1.01	1.05	1.10	1.02	1.02	1.06
Heptachlor epoxide A	1.06	1.00	0.99	1.07	1.06	1.06	1.04	1.05
Heptachlor epoxide B	1.03	1.02	1.03	1.03	1.05	1.02	1.00	1.04
Hexachlorobenzene	1.09	1.05	1.03	1.09	1.04	1.05	1.04	1.13
Indoxacarb	1.15	1.11	1.11	1.06	1.10	1.11	1.19	1.14
Iprobenfos	1.09	1.08	1.06	1.12	1.09	1.07	1.05	1.21
Isofenphos	1.05	1.06	1.03	1.06	1.04	1.08	1.04	1.05
Isofenphos oxon	1.13	1.15	1.04	1.11	1.10	1.03	1.07	1.10
Isoprocarb	1.18	1.15	0.98	1.02	1.09	1.03	0.96	—**
Isoprothiolane	1.06	1.03	1.04	1.07	1.07	1.02	1.03	1.05
Isoxathion	1.14	1.10	1.09	1.12	1.10	1.07	1.18	1.19
Kresoxim methyl	1.10	0.98	1.00	1.04	1.01	1.02	1.03	1.02
Lenacil	1.11	1.09	1.06	1.12	1.11	1.08	1.09	1.14
Malathion	1.14	1.06	1.02	1.07	1.07	1.06	1.03	1.06
Mefenacet	1.18	1.11	1.06	1.11	1.10	1.11	1.09	1.22
Mefenpyr diethyl	1.05	1.03	1.04	1.08	1.08	1.09	1.08	1.02
Mepronil	1.12	1.09	1.01	1.11	1.10	1.08	1.13	1.15
Metalaxyl	1.10	1.06	0.99	1.08	1.08	1.06	1.01	1.11
Methidathion	1.14	1.11	1.08	1.14	1.08	1.07	1.08	1.16
Methoxychlor	1.11	1.06	1.01	1.04	1.07	1.08	1.02	1.09

表 2 (つづき)

	玄米	大豆	キャベツ	ほうれんそう	ばれいしょ	りんご	オレンジ	茶
Metolachlor	1.07	1.06	1.00	1.04	1.07	1.04	0.97	1.08
Oxadiazon	1.07	1.01	1.03	1.03	1.03	1.03	1.08	0.99
Oxadixyl	1.08	1.13	0.99	1.07	1.07	1.02	1.04	1.06
Paclobutrazol	1.10	1.07	1.03	1.03	1.08	1.03	1.04	1.07
Parathion	1.05	1.00	1.04	1.09	1.07	1.02	1.02	1.02
Parathion methyl	1.14	1.10	1.05	1.08	1.10	1.07	1.08	1.11
Penconazole	1.09	1.02	0.99	1.04	1.07	1.04	1.08	1.06
Pendimethalin	1.09	1.03	1.06	1.08	1.05	1.00	1.02	1.06
Permethrin	1.09	1.06	1.02	1.08	1.10	1.05	1.09	1.14
Phenothrin	1.07	1.01	1.03	1.06	1.08	1.08	1.05	0.94
Phenthoate	1.25	1.19	1.05	1.12	1.11	1.04	1.07	1.11
Phosalone	1.10	1.09	1.05	1.08	1.08	1.05	1.12	1.14
Phosmet	1.18	1.05	1.07	1.08	1.10	1.09	1.14	1.16
Phosphamidon	1.13	1.15	1.06	1.11	1.07	1.06	1.13	1.14
Piperonyl butoxide	1.12	1.10	1.08	1.13	1.09	1.04	1.08	1.10
Pirimiphos methyl	1.06	1.06	1.02	1.08	1.07	1.04	1.02	0.99
Procymidone	1.04	0.88	1.01	1.09	1.04	1.00	1.05	1.09
Profenofos	1.12	1.06	1.02	1.09	1.06	1.03	1.06	1.09
Prometryn	1.09	1.02	1.01	1.12	1.07	0.99	1.07	0.98
Propiconazole	1.09	1.06	1.01	1.09	1.07	1.05	1.07	1.09
Propoxur	1.19	1.18	1.06	1.16	1.12	1.09	1.06	1.32
Propyzamide	1.12	1.12	1.02	1.10	1.07	1.06	1.03	1.17
Prothiofos	1.13	1.06	0.98	1.01	1.09	1.07	1.03	1.07
Pyraclufos	1.20	1.19	1.11	1.19	1.09	1.14	1.18	1.30
Pyraflufen ethyl	1.12	1.07	1.03	1.14	1.08	1.08	1.08	1.06
Pyributicarb	1.03	1.05	1.02	1.03	1.07	1.05	1.07	1.07
Pyridaben	1.06	1.04	1.00	1.00	1.05	1.03	1.04	0.99
Pyrimethanil	1.13	1.14	1.07	1.14	1.12	1.07	—*	1.24
Pyriminobac methyl (E)	1.06	1.02	1.03	1.07	1.07	1.05	1.07	1.05
Pyriminobac methyl (Z)	1.06	1.01	1.00	1.05	1.08	1.05	1.05	1.02
Pyriproxyfen	1.10	1.06	1.02	1.07	1.11	1.06	1.04	1.11
Quinalphos	1.08	1.08	1.04	1.08	1.08	1.06	1.06	1.07
Quinoxifen	1.08	1.02	1.06	1.07	1.06	1.03	1.08	1.09
Quintozene	1.05	1.04	1.03	1.08	1.09	1.04	1.03	1.14
Silafluofen	1.08	1.02	1.03	1.05	1.11	1.02	1.07	1.07
Tebufenpyrad	1.07	0.98	1.06	1.14	1.07	—*	1.06	1.04
Tefluthrin	1.01	0.99	1.00	1.07	1.04	1.01	1.03	1.09
Terbufos	1.06	1.04	1.01	1.08	1.08	1.04	1.07	1.07
Tetrachlorvinphos	1.17	1.08	1.03	1.10	1.09	1.08	1.06	1.14
Tetradifon	1.04	1.01	1.01	1.03	1.04	1.04	1.04	1.11
Thenylchlor	1.07	1.06	1.03	1.03	1.06	1.03	1.04	1.04
Thiobencarb	1.05	1.07	1.05	1.13	1.13	1.06	1.06	1.07
Tolclofos methyl	1.13	1.06	—*	1.05	1.08	1.04	1.01	1.15
Triadimefon	1.12	1.05	1.01	1.08	1.07	1.04	1.03	1.10
Triadimenol	1.11	—**	1.04	1.10	1.10	1.09	1.10	1.05
Triallate	1.05	1.06	0.99	1.01	1.09	1.03	1.03	1.10
Triazophos	1.19	1.12	1.10	1.16	1.09	1.08	1.18	1.24
Tribuphos	1.06	1.11	1.01	1.09	1.09	1.08	1.05	1.11
Trifloxystrobin	1.10	1.04	0.99	1.07	1.06	1.07	1.05	1.11
Trifluralin	1.06	1.02	1.00	1.04	1.06	1.01	0.99	1.11
Vinclozolin	1.06	1.06	0.99	1.09	1.08	1.04	1.05	1.03

*試料中に残留

**妨害

表 3 妥当性評価試験において検討した全ての食品で真度が低かった農薬とその logP_{ow}

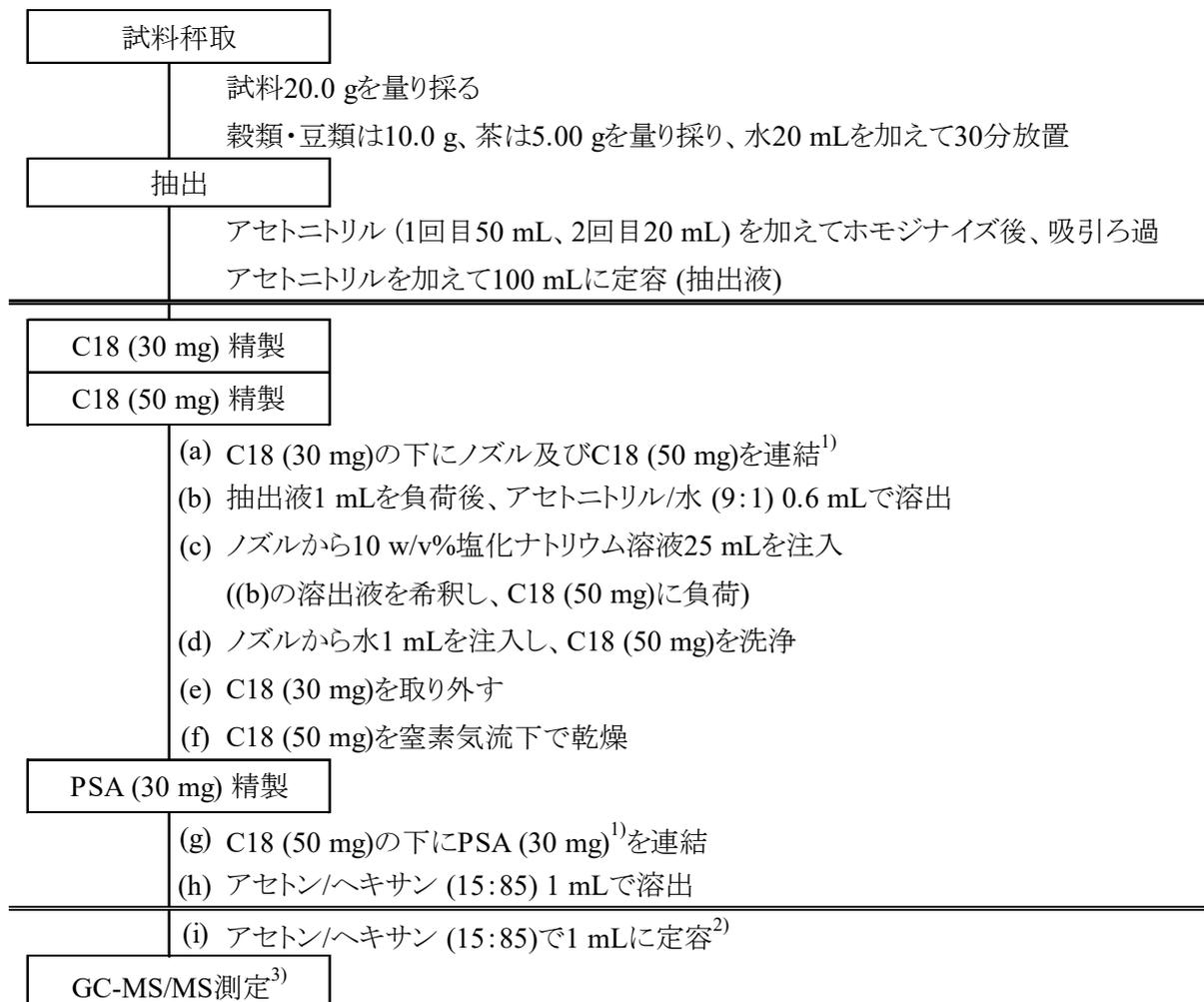
農薬	log P _{ow}
Oxadixyl	0.7
Dimethoate	0.8
Phosphamidon	0.8
Propoxur	1.6
Lenacil	1.7
Cyanazine	2.1
Fludioxonil	4.1

表 4 妥当性評価試験において大豆のみ真度が低かった農薬とその logP_{ow}

農薬	①	②	log P _{ow}
Heptachlor	66	89	5.4
Hexachlorobenzene	50	82	5.7
Chlordane (<i>trans</i>)	68	94	5.9
Chlordane (<i>cis</i>)	68	94	6.2
Bifenthrin	66	100	>6.0
<i>o,p'</i> -DDT	56	92	6.8
<i>p,p'</i> -DDT	66	89	6.9
<i>p,p'</i> -DDE	57	95	7.0
Silafluofen	57	89	8.2

①妥当性評価試験における真度(%)

②抽出液に添加した場合の回収率(%)



1)使用溶媒でコンディショニング

2)茶及び穀類・豆類では窒素乾固後、それぞれアセトン/ヘキサン (15:85) 0.25及び0.5 mLに溶解

3)APCI法(キャリアーガス: 窒素)

図 1 精製方法の概要

精製は自動前処理装置を用いて行った。

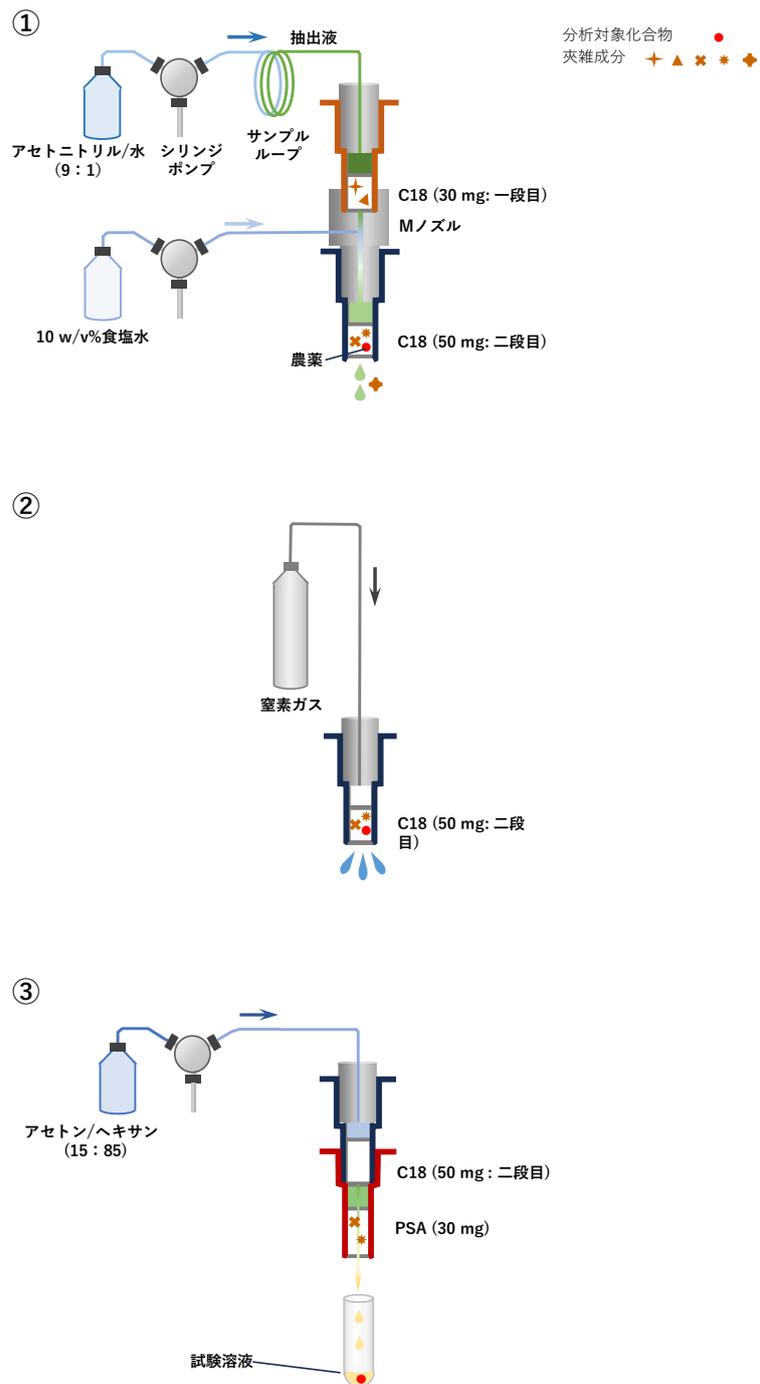


図2 自動前処理装置による精製

①: 図1(a)～(d)

②: 図1(e)～(f)

③: 図1(g)～(i)

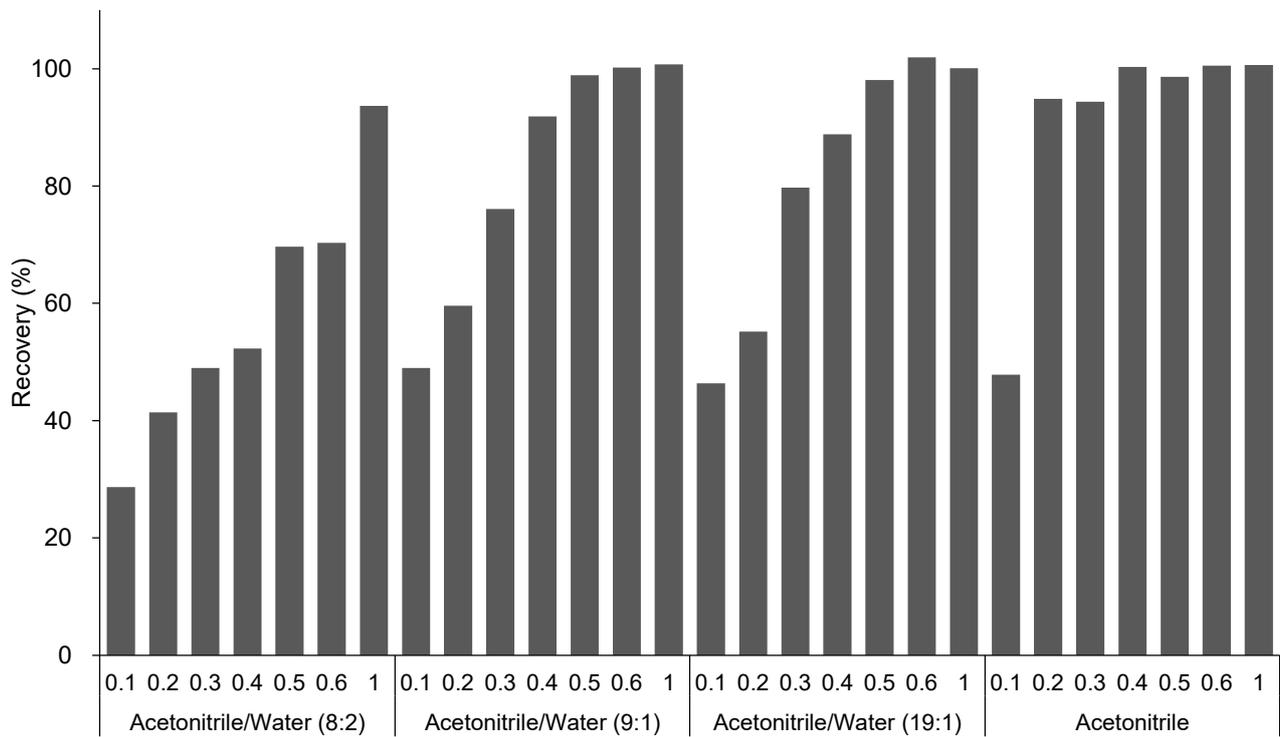


図3 ODS ミニカラムからの溶出溶媒/溶媒量と silafluofen の回収率* (%)

*マトリックス非存在下での回収率

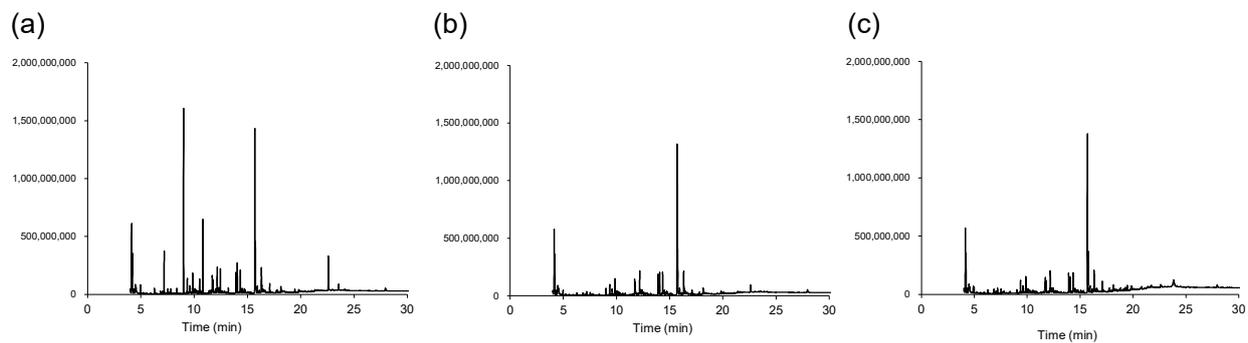


図4 大豆のブランク試験溶液の TIC クロマトグラム*

大豆抽出液に農薬を添加し、図1(C18 ミニカラム(一段目)からの溶出溶媒及び溶媒量を除く)に従って試験溶液を調製した。

C18 ミニカラム(一段目)からの溶出溶媒及び溶媒量 (a) アセトニトリル 0.6 mL、(b) アセトニトリル/水(19:1)0.6 mL、(c) アセトニトリル/水(9:1)0.6 mL

*GC-(EI)MS、スキャン範囲 m/z 40-500

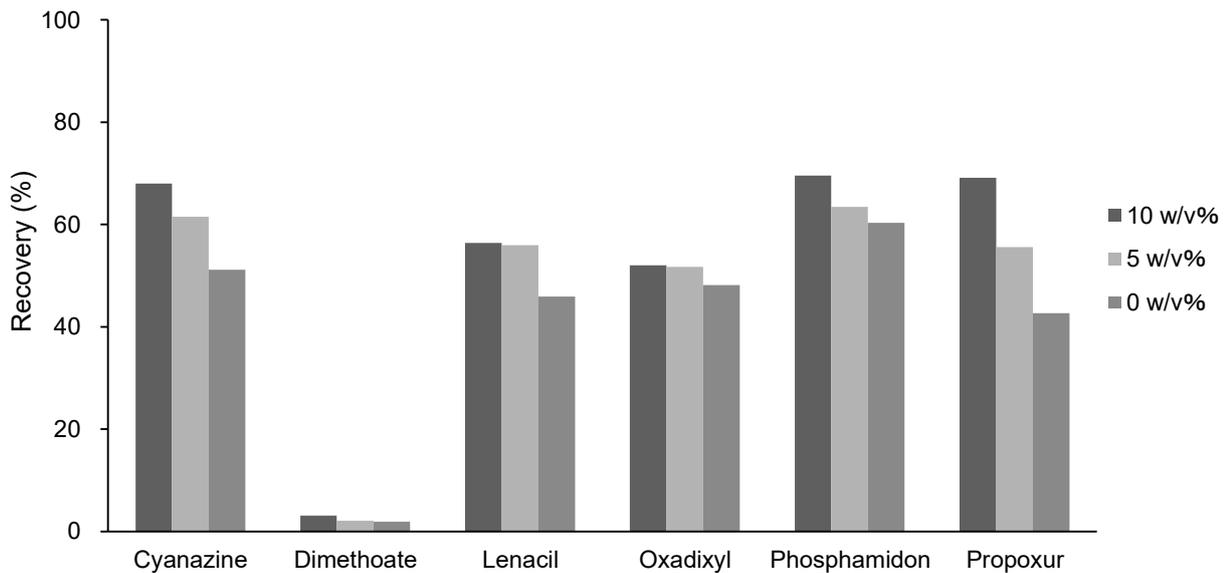


図 5-1 C18 (50 mg)からの溶出液の希釈に用いる塩化ナトリウム溶液濃度 (0 w/v%、5 w/v%、10 w/v%)と農薬の回収率 (%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 に従って試験溶液を調製した。ただし、塩化ナトリウム溶液の濃度は 0 w/v%、5 w/v%及び 10 w/v%とし、PSA ミニラカムによる精製は省略した。

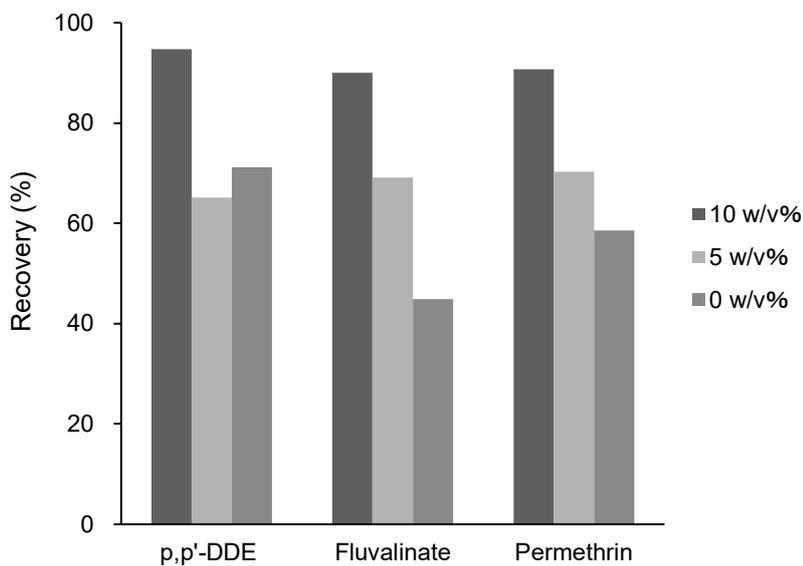


図 5-2 C18 (50 mg)からの溶出液の希釈に用いる塩化ナトリウム溶液濃度 (0 w/v%、5 w/v%、10 w/v%)と農薬の回収率 (%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 に従って試験溶液を調製した。ただし、塩化ナトリウム溶液の濃度は 0 w/v%、5 w/v%及び 10 w/v%とし、PSA ミニラカムによる精製は省略した。

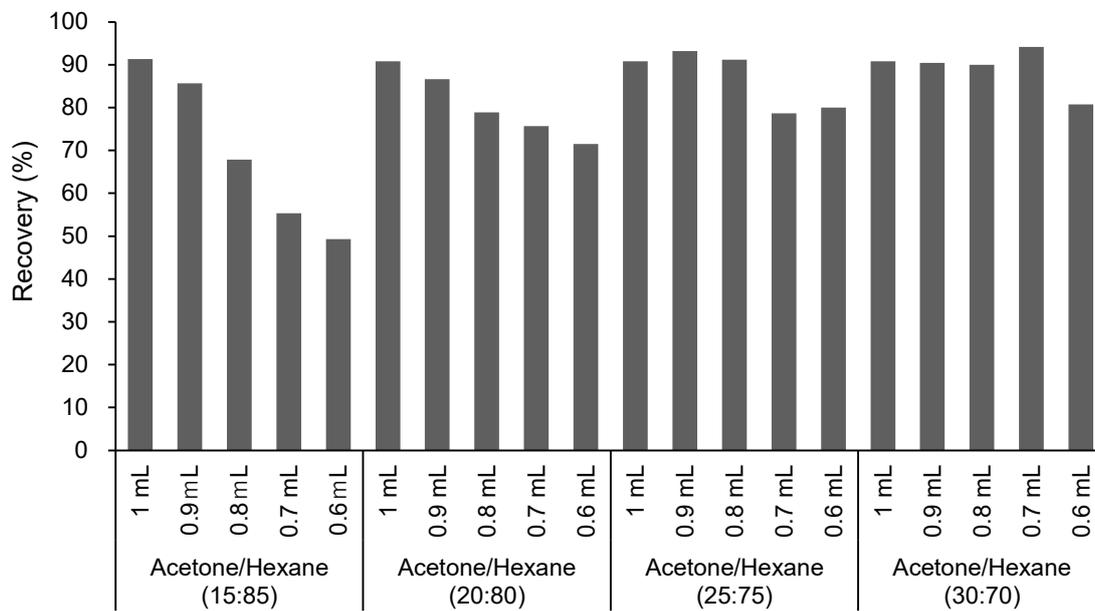


図 6 PSA ミニカラムからの溶出溶媒/溶媒量と azoxystrobin の回収率(%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 (PSA ミニカラムからの溶出溶媒及び溶媒量を除く)に従って試験溶液を調製した。

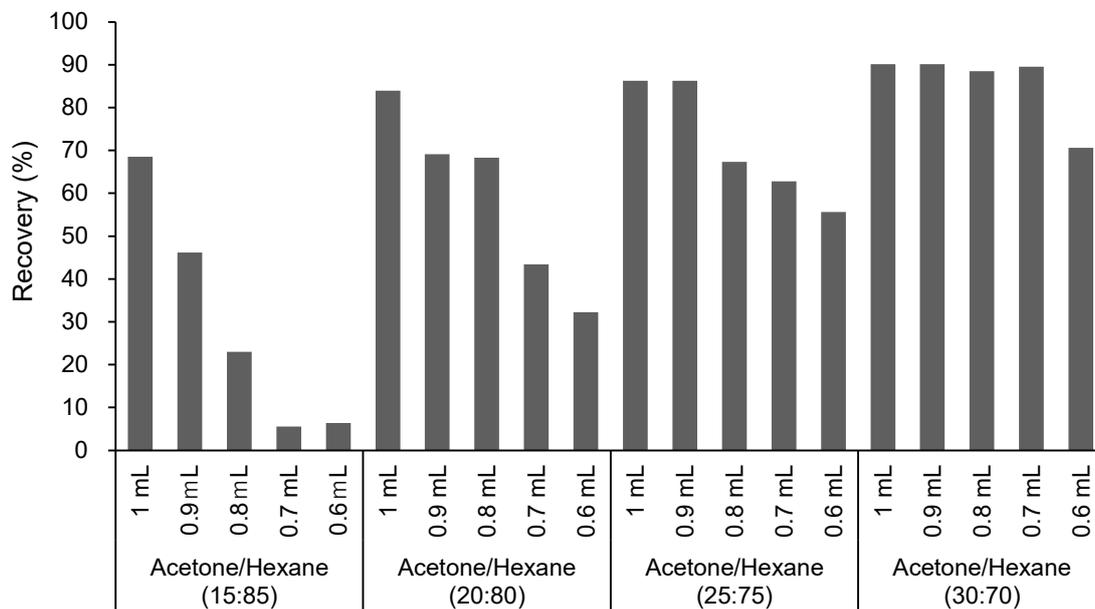


図 7 PSA ミニカラムからの溶出溶媒/溶媒量と fludioxonil の回収率 (%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 (PSA ミニカラムからの溶出溶媒及び溶媒量を除く) に従って試験溶液を調製した。

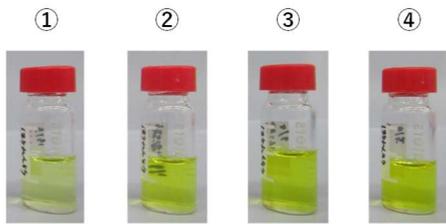


図 8 ほうれんそうの blanks 試験溶液

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 に従って試験溶液を調製した。ただし、PSA ミニカラムからの溶出には①アセトン/ヘキサン(15:85)、②アセトン/ヘキサン(20:80)、③アセトン/ヘキサン(25:75)、④アセトン/ヘキサン(30:70)各 1 mL を用いた。

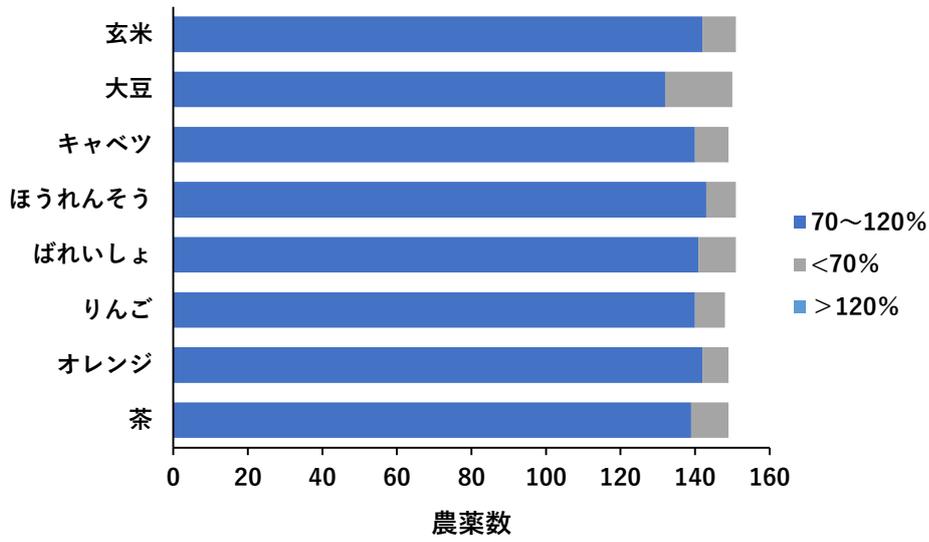


図 9-1 妥当性評価試験結果(真度)

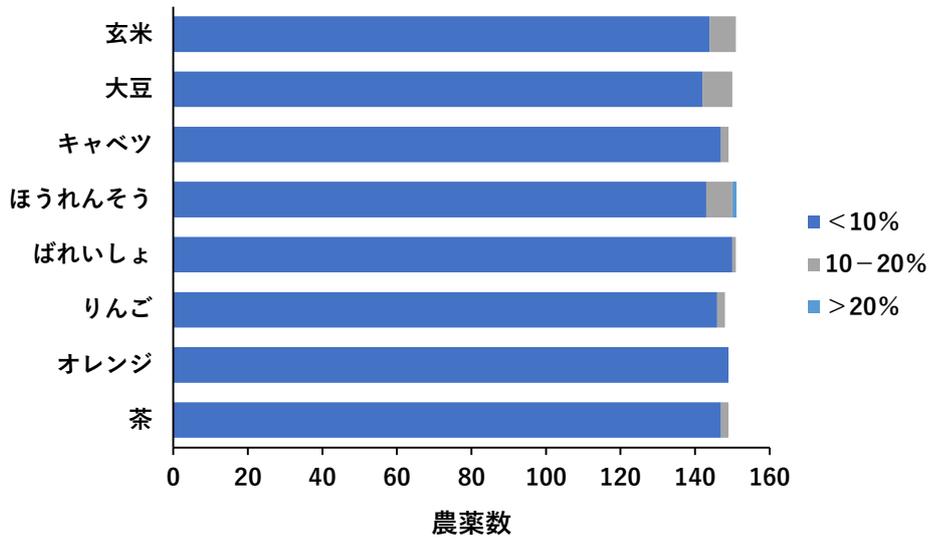


図 9-2 妥当性評価試験結果(併行精度)

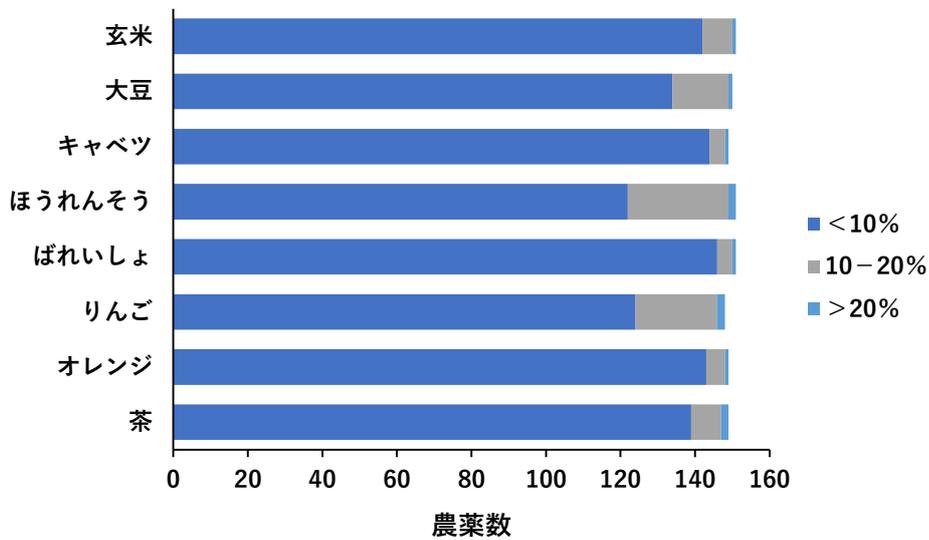


図 9-3 妥当性評価試験結果(室内精度)

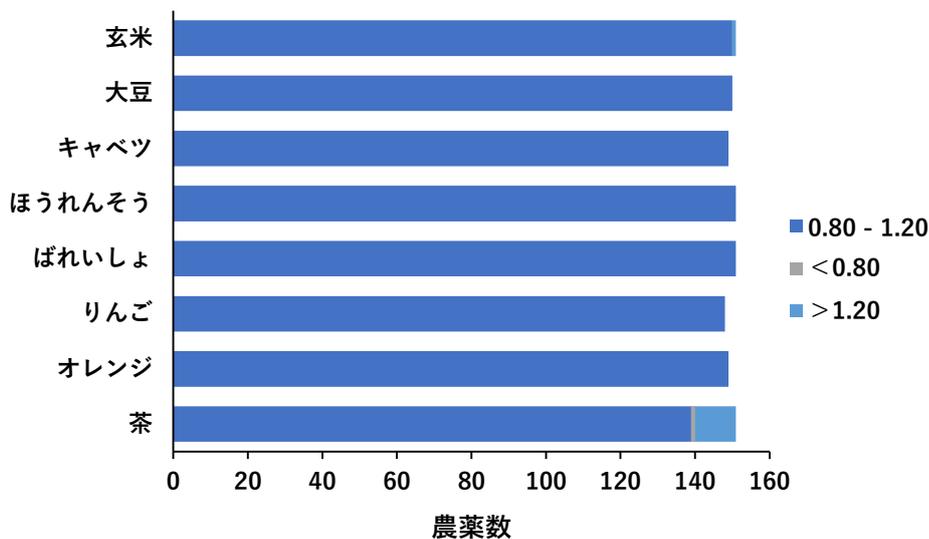


図 10 試料マトリックスの測定への影響

*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