

GC/MS/MS による農作物中の残留農薬一斉分析法の検討

生活科学部

はじめに

平成 18 年 5 月 29 日より、農薬、動物用医薬品および飼料添加物（農薬等）についてポジティブリスト制が施行され、約 800 種類の農薬等について残留基準が設定された。

当研究所では、炎光光度検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FPD)、ガスクロマトグラフ・質量分析装置 (GC/MS) 及び高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析装置 (LC/MS/MS) により、現在 170 農薬の検査を実施している。このうち、GC/MS では 110 農薬 (GC-FPD 項目との重複あり) を分析しているが、試料中のきょう雑成分の妨害ピークが多く、解析に時間を要し、再測定の高頻度も高い。

そこで、分析項目の拡充と分析時間の短縮化を目的として、新たに導入したガスクロマトグラフ・タンデム質量分析装置 (GC/MS/MS) を用いた一斉分析法について検討したので報告する。

方法

1 試料

小松菜、さつまいも、グレープフルーツおよびりんご

2 試薬

農薬混合標準液：林純薬工業 (株) 製 PL2005 農薬 GC/MS Mix I ~ 7 (各 $20 \mu\text{g/ml}$)、アセトン溶液、(混合成分数 354) 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積層ミニカラム：Supelco 社製 ENVI-Carb II/PSA (500/500mg, 6ml) の上部に、無水硫酸ナトリウム (上) および無水硫酸マグネシウム (下) を積層したフリット付きリザーバーを連結し、あらかじめアセトニトリル・トルエン (3:1) 混液 10ml でコンディショニングして用いた。

アセトニトリル、トルエン、アセトン、ヘキサンおよび塩化ナトリウム：残留農薬試験用を用いた。

無水硫酸マグネシウム：特級を用いた。

3 装置

GC/MS/MS：Waters 社製 Quattro micro GC

GC：Agilent 社製 7890A

大量注入装置：アイスティサイエンス社製

LVI-S200

4 測定条件

(1) GC 条件

注入量： $25 \mu\text{l}$ (アセトン・ヘキサン (1:1))

注入方法：PTV

注入口温度： 70°C (0.2min) - $120^\circ\text{C}/\text{min}$ - 240°C - $50^\circ\text{C}/\text{min}$ - 280°C (42min)

カラム：(株) J&W 社製 DB-5MS (0.25mm i. d. \times 30m, $0.25 \mu\text{m}$)

キャリアーガス：ヘリウム

オープン昇温： 70°C (4min) - $25^\circ\text{C}/\text{min}$ - 125°C - $5^\circ\text{C}/\text{min}$ - 300°C (9min) (Total 150.2min)

カラム流量： $1\text{ml}/\text{min}$

(2) MS/MS 条件

イオン化モード：EI

測定モード：MRM

イオン源温度： 250°C

インターフェイス温度： 250°C

コリジョンガス：アルゴン

検出器電圧： 500V

5 試験溶液の調製

フードプロセッサーで細切均一化した試料 10g をガラス製ネジ口沈殿管に採取し、アセトニトリル 20ml を加えて混和後、30 分間超音波処理した。これに、無水硫酸マグネシウム 4g および塩化ナトリウム 1g を加えて直ちに攪拌後、10 分間振とうした。 2800rpm で 10 分間遠心分離した後、上層 2ml を ENVI-Carb II/PSA カラムに負荷し、アセトニトリル・トルエン (3:1) 混液 30ml で溶出した。負荷した際の通過液及び溶出液を 40°C で 1ml 以下に減圧濃縮した。これに、アセトン 10ml を加え、再度、 40°C で 1ml 以下に減圧濃縮後、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をアセトン・ヘキサン (1:1) 混液 4ml に溶解したものを試験溶液とした。

分析方法のフローチャートを図に示した。

6 検量線の作成

混合標準液 Mix I ~ III と IV ~ 7 の 2 グループに分けて、検量線用の混合標準液を調製した。アセトン・ヘキサン (1:1) 混液で 2.5, 5, 10, 25 及び 50ng/ml の混合標準液を調製し、それぞれ GC/MS/MS に注入し、ピーク面積法で検量線を作成した。

7 マトリックス標準液の調製

試料（農作物）から調製した試験溶液をそれぞれ 1ml 分取し、窒素気流下で溶媒を除去した後、添加回収試験の測定濃度 (2.5ng/ml) に相当する混合標準溶液 1ml で再溶解し、マトリックス標準液とした。

結 果

「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」¹⁾に従って、本法の妥当性を評価した。

添加を行う農産物として、葉緑素を多く含む野菜を代表して小松菜、デンブンを多く含む野菜を代表してさつまいも、果実を代表してグレープフルーツを選択した。

添加濃度は、一律基準濃度 (0.01 μg/g) とした。

1 選択性

ブランク試料について操作を行い、定量を妨害するピークの有無を確認した。Chloroneb については 3 作物とも、Resmethrin についてはグレープフルーツにおいて、定量を妨害するピークが認められた。

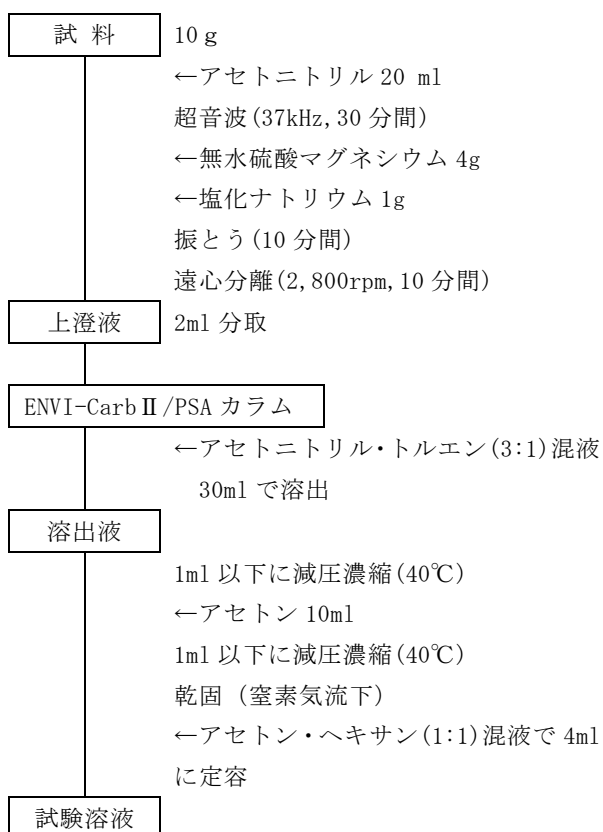


図 分析法のフローチャート

2 定量限界

一律基準濃度 (0.01 μg/g) に対応する測定濃度 (2.5ng/ml) の混合標準液を測定し、各農薬のピークが S/N ≥ 10 であるかを確認した。S/N < 10 であったものは 11 成分 (Naled (Dibrom), Allethrin, Nereistoxin, Etobenzanid (metabolite), Phenmedipham, Prohydrojasmon, Captafol, Acetamiprid, Phenothrin, Oryzalin, Pyrazoxyfen, Fluthiacetmethyl) であった。

3 真度 (回収率)

選択性および定量限界の条件を満足した農薬について、回収率の評価を行った。

添加濃度 0.01 μg/g、試行回数 5 回で添加回収試験を行った結果を表 1 に示した。

溶媒標準液で定量した場合、平均回収率が 120% を超える農薬が小松菜では 155 成分、さつまいもでは 105 成分、グレープフルーツでは 275 成分であったが、マトリックス標準液 (2.5ng/ml) と溶媒標準液 (2.5ng/ml) のピークの面積比で補正したところ、平均回収率が 120% を超える農薬は小松菜では 6 成分、さつまいもでは 5 成分、グレープフルーツでは超えるものはなかった。

マトリックス効果を補正した平均回収率がガイドラインの目標値の 70 から 120% の範囲にあった農薬は、小松菜では 264 農薬 (296 成分)、さつまいもでは 261 農薬 (293 成分)、グレープフルーツでは 253 農薬 (288 成分) であった。

4 精度

小松菜について、1 日 2 回、5 日間分析する枝分かれ実験を行い、併行精度および室内精度の結果を表 1 に示した。ガイドラインの目標値である平均回収率が 70 から 120% の範囲で、併行精度 25% 未満、室内精度 30% 未満の条件に適合した農薬は 256 農薬 (284 成分) であった。

さつまいも及びグレープフルーツについては、5 回分析より算出した併行精度を表 1 に示した。平均回収率が 70 から 120% の範囲で、併行精度 25% 未満条件に適合した農薬は、さつまいもでは 260 農薬 (291 成分)、グレープフルーツでは 252 農薬 (286 成分) であった。

3 作物すべてにおいて条件に適合したものは 208 農薬 (232 成分) であった。

5 実試料による比較

実際に農薬が 4 種類残留したりんごを用いて通知法²⁾と比較を行った。結果を表 2 に示した。

表 1-1 添加回収試験結果

農 薬 名	小 松 菜			さつまいも		グレープフルーツ	
	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*2}	室内精度 (%) ^{*2}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}
2-(1-Naphtyl)acetamide	72.8	4.1	13.4	78.9	11.5	78.9	5.5
2,6-Dichlorobenzamide	80.1	1.8	11.1	80.4	5.0	79.4	4.2
Acetamiprid	54.3	13.5	24.0	-	-	-	-
Acetochlor	85.4	6.7	12.5	80.9	8.5	100.6	7.6
Acrinathrin	67.6	7.5	11.7	79.6	10.2	73.2	11.2
Alachlor	84.6	5.4	7.5	95.4	4.7	83.1	6.3
Allethrin	-	-	-	-	-	-	-
Allidochlor	81.6	17.6	43.3	30.8	9.8	61.6	11.1
Ametryne	81.5	3.3	13.3	95.3	9.5	93.6	8.3
Amitraz	60.7	4.5	10.4	64.2	22.1	43.2	15.2
Anilofos	76.0	8.7	12.9	81.3	7.4	60.9	6.0
Atrazine	86.0	3.9	5.1	90.5	5.6	90.1	5.5
Azaconazole	86.8	2.6	2.6	94.5	4.7	80.7	2.5
Azamethiphos	28.4	17.5	31.1	50.1	14.4	80.7	17.4
Azinphos ethyl	73.2	3.6	12.3	71.3	9.1	67.3	5.4
Azinphos-methyl	74.8	14.3	20.2	70.6	9.7	50.2	19.0
Azoxystrobin	83.7	5.0	15.3	82.6	14.2	80.2	5.0
Benalaxyl	88.6	8.8	14.0	84.1	8.1	89.4	3.6
Benfluralin	80.6	5.0	7.0	76.8	5.7	81.8	4.6
Benfuresate	83.3	4.7	12.1	88.3	6.5	92.5	5.2
Benoxacor	81.3	6.5	13.3	75.2	9.5	88.3	7.3
Bifenazate	99.1	11.3	34.0	119.2	12.3	82.9	9.6
Bifenox	106.4	23.2	23.2	103.6	12.1	75.9	5.9
Bifenthrin	85.0	4.2	7.8	87.9	7.4	79.4	4.8
Biphenyl	64.4	31.2	31.2	19.0	29.7	-	-
Bitertanol	73.1	9.7	19.1	69.7	11.7	84.1	4.9
Bromacil	89.3	6.8	15.0	83.0	13.0	77.2	8.3
Bromobutide	93.8	10.8	10.8	94.9	13.1	80.7	7.2
Bromophos	83.5	9.1	15.4	85.3	5.3	75.2	5.6
Bromophos-ethyl	74.8	5.5	13.3	84.3	11.0	87.3	9.0
Bromopropylate	83.9	4.2	12.1	82.1	9.7	78.1	1.9
Bromuconazole (1)	81.4	5.2	15.6	86.0	14.0	74.0	1.8
(2)	78.6	11.0	13.9	69.8	12.1	72.4	11.2
Bupirimate	93.9	9.7	9.7	90.8	11.4	82.8	10.0
Buprofezin	113.5	14.2	14.2	114.7	6.5	94.9	3.7
Butachlor	80.6	7.9	10.7	78.7	9.6	90.9	20.0
Butafenacil	80.3	6.4	18.9	75.3	13.2	81.7	3.4
Butamifos	95.9	8.0	15.8	91.5	7.6	76.9	3.9
Butylate	86.9	21.8	59.3	25.2	13.1	58.3	22.4
Cadusafos	86.2	4.5	7.7	83.9	5.7	86.9	9.6
Cafenstrole	76.8	10.2	12.7	67.5	6.9	64.3	11.5
Captafol	-	-	-	-	-	-	-
Captan	-	-	-	54.7	17.6	63.5	8.3
Carbetamide	65.9	10.6	35.1	75.7	7.1	96.0	10.0
Carbofuran	88.5	5.9	13.7	89.0	4.5	67.1	4.6
Carbophenothion	73.0	5.5	5.5	84.6	11.9	73.3	8.2
Carboxin	23.6	22.2	35.9	77.4	38.2	68.6	7.4
Carfentrazone-ethyl	81.4	5.8	15.0	84.8	9.7	82.7	8.4
Chinomethionate	-	-	-	-	-	-	-
Chlomethoxynil	74.1	18.2	18.2	80.8	18.7	82.1	20.5
Chlorbenside	66.3	5.6	9.7	79.9	10.8	84.7	7.4
Chlorbufam	76.7	8.0	18.3	79.9	8.9	82.9	3.7
Chlorethoxyphos	88.0	14.5	33.2	51.2	10.2	66.2	10.5
Chlorfenson	94.1	3.5	10.5	87.0	11.2	83.8	5.9
Chlorfenvinphos (E)	92.1	9.5	9.9	88.7	8.8	75.0	5.5
(Z)	81.2	9.2	9.6	85.6	7.9	73.8	3.4
Chloridazon	59.7	3.5	23.3	82.0	8.9	74.2	8.4
Chlormefos	81.6	28.4	42.2	26.6	27.1	60.1	17.2
Chlornitrofen	70.3	9.0	11.1	88.1	5.4	104.1	11.2
Chloroneb	-	-	-	-	-	-	-
Chlorothalonil	-	-	-	-	-	-	-
Chlorphenapyr	96.2	18.4	18.4	85.2	9.5	48.7	8.2
Chlorpropham	97.8	6.6	7.4	81.7	4.8	86.8	3.5
Chlorpropylate+Chlorbenzilate	80.8	3.3	12.5	85.9	10.3	84.5	5.8
Chlorpyrifos	78.8	7.8	10.3	107.8	1.9	84.4	4.2
Chlorpyrifos-methyl	88.7	8.4	12.9	94.5	7.1	77.7	5.8

*1: マトリックス補正回収率, *2: 1日2回5日間分析より算出, *3: 1日5回分析より算出

表 1-2 添加回収試験結果

農 薬 名	小 松 菜			さつまいも		グレープフルーツ	
	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*2}	室内精度 (%) ^{*2}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}
Chlorthal-dimethyl	88.8	10.1	10.1	128.3	8.6	77.5	5.5
Chlorthionhos	81.3	4.0	8.5	83.1	7.7	83.4	6.8
Chlozolate	70.6	13.1	18.6	74.4	4.7	83.0	11.0
Cinidon-ethyl	80.7	6.2	18.7	73.9	11.5	71.7	4.4
Cinmethylin	120.1	11.7	18.4	93.6	14.0	90.5	13.7
Clofentezine	162.1	19.2	65.9	60.9	18.6	85.1	34.6
Clomazone	86.4	8.9	13.0	80.7	10.8	86.9	4.2
Clomeprop	78.8	18.9	18.9	97.1	20.2	105.6	10.2
Crimidine	87.6	10.5	21.5	60.2	2.9	78.5	6.1
Cyanazine	85.4	8.8	10.9	94.4	11.3	73.8	8.4
Cyanofenphos	85.2	7.8	9.3	89.9	6.9	73.0	6.0
Cyanophos	84.8	3.5	12.4	85.8	3.5	72.8	3.9
Cyflufenamid	89.5	5.7	6.5	87.3	7.1	79.1	5.0
Cyfluthrin	89.1	6.9	7.1	83.6	6.1	76.9	3.6
Cyhalofop-butyl	85.4	1.6	12.0	96.3	6.9	80.7	3.7
Cyhalothrin	(1) 81.1	5.9	9.0	82.5	5.5	77.6	6.8
	(2) 85.2	6.1	12.2	99.5	8.1	93.4	17.4
Cypermethrin	86.6	6.5	7.3	93.6	8.6	76.6	9.0
Cyproconazole	81.7	1.6	16.5	84.4	10.2	83.5	6.7
Cyprodinil	86.2	5.0	13.3	86.2	8.8	88.3	5.4
DCIP	-	-	-	-	-	-	-
Deltamethrin	65.2	10.5	15.3	59.6	7.8	74.1	7.9
Demeton-S-methyl	41.6	11.0	30.5	89.5	13.6	63.2	3.8
Desmedipham	68.2	7.1	17.9	71.5	19.7	71.4	7.9
Dialifos	67.1	9.0	15.4	72.4	10.3	70.7	5.2
Di-allate	(1) 91.5	7.3	24.4	58.7	5.0	84.6	8.4
	(2) 89.0	7.0	19.4	64.8	5.1	86.1	3.6
Diazinon	95.7	8.0	8.0	86.6	5.2	81.6	6.1
Dichlobenil	57.5	24.9	47.2	17.3	69.6	42.1	16.8
Dichlofenthion	84.7	4.9	7.0	91.5	4.8	83.0	6.6
Dichlofluanid	3.7	-	-	62.5	8.7	74.4	8.8
	(metabolite) 135.6	6.5	9.3	111.5	7.7	86.0	8.1
Dichlorvos	64.0	14.8	20.8	33.8	24.7	43.1	17.0
Diclobutrazol	84.5	8.3	12.1	83.6	6.5	84.3	5.8
Diclocymet	(1) 91.0	3.5	14.6	83.8	5.5	88.9	5.4
	(2) 90.9	6.7	12.1	91.4	4.2	79.7	7.5
Diclofop-methyl	85.7	11.4	11.4	107.4	6.4	101.3	4.1
Dicloran	77.2	4.8	5.2	77.2	5.2	69.0	5.3
Dicrotophos	71.8	5.1	29.7	77.5	4.8	62.2	4.1
Diethofencarb	80.3	4.7	15.9	85.6	12.0	86.6	4.0
Difenoconazole	78.5	7.1	21.4	68.1	16.5	81.4	5.8
Diflufenican	92.6	3.5	6.3	97.6	6.0	81.3	3.6
Dimepiperate	87.5	7.5	13.0	84.7	6.4	88.7	0.7
Dimethametryn	88.3	6.4	12.3	87.1	7.0	89.6	4.3
Dimethenamid	82.3	6.6	14.8	82.4	8.6	80.1	3.7
Dimethipin	83.4	16.1	22.4	91.8	8.3	75.2	11.9
Dimethoate	108.2	16.9	39.3	135.6	10.6	115.7	16.2
Dimethomorph	(1) 82.3	9.0	15.9	89.3	13.4	83.6	4.7
	(2) 78.1	5.4	17.7	84.9	13.0	81.4	4.0
Dimethylvinphos	(E) 79.7	5.4	14.9	100.3	4.1	64.0	6.3
	(Z) 81.4	5.8	16.8	95.4	3.5	65.4	4.0
Diniconazol	59.7	6.7	12.4	74.8	7.9	78.1	7.3
Dioxathion	84.6	14.5	24.2	75.8	19.0	99.4	4.5
Diphenamid	84.2	4.8	14.2	92.1	6.9	90.9	3.3
Diphenylamine	112.0	23.2	27.9	95.8	5.0	-	-
Disulfoton	61.2	6.7	26.3	97.8	14.7	84.5	7.8
	sulfone 83.1	7.0	18.6	87.9	8.5	72.5	5.9
Ditalimfos	10.3	-	-	12.9	38.3	19.3	24.7
Dithiopyr	91.7	6.7	6.9	96.5	9.1	86.6	6.8
Edifenphos	73.0	3.5	16.5	75.9	5.7	60.8	4.7
	(a) 80.3	4.8	8.3	73.5	12.0	94.5	11.3
Endosulfan	(b) 102.4	10.1	11.4	85.9	8.4	85.9	11.4
	sulphate 99.4	9.2	17.9	89.0	7.8	80.4	8.0
EPN	77.2	5.3	6.4	88.6	7.0	71.6	3.1
Epoxiconazole	77.2	7.4	13.8	77.5	7.6	85.4	6.5
EPTC	75.9	31.3	51.5	21.3	15.1	56.4	26.0

*1: マトリックス補正回収率, *2: 1日2回5日間分析より算出, *3: 1日5回分析より算出

表 1-3 添加回収試験結果

農 薬 名	小 松 菜			さつまいも		グレープフルーツ		
	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*2}	室内精度 (%) ^{*2}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}	
Esfenvalerate	75.8	2.9	7.3	69.6	10.9	79.3	2.1	
Esprocarb	86.7	3.7	16.5	81.4	7.5	92.4	3.8	
Ethalfuralin	72.5	6.4	9.7	76.3	11.9	76.9	4.9	
Ethion	88.0	4.4	4.4	88.5	7.4	75.9	3.8	
Ethofumesate	89.8	4.2	12.0	94.6	8.6	92.5	6.7	
Ethoprophos	89.1	6.3	9.7	89.8	6.3	75.9	3.5	
Ethychlozate	73.4	10.7	14.7	80.8	7.7	84.3	4.7	
Etobenzanid	35.5	15.7	25.1	20.8	5.1	32.3	11.1	
(metabolite)	-	-	-	-	-	-	-	
Etofenprox	82.8	5.3	11.4	84.2	9.2	85.7	3.6	
Ettoxazole	81.1	6.1	12.3	82.3	16.0	81.2	6.5	
(metabolite)	88.4	49.1	51.9	30.5	31.8	27.9	45.3	
Etridiazole	67.6	23.9	31.7	17.8	73.4	39.0	21.9	
Etrimfos	87.8	3.2	7.7	80.2	5.2	76.1	4.9	
Famoxadone	72.1	8.1	25.6	105.3	22.8	68.3	6.8	
Fenamidone	88.3	4.3	17.7	106.3	6.4	85.1	4.7	
Fenamiphos	81.9	4.9	18.7	99.6	31.2	82.8	5.5	
Fenarimol	79.6	5.1	15.9	93.7	9.3	78.7	1.8	
Fenbuconazole	78.4	5.6	16.1	73.4	7.8	86.1	3.9	
Fenchlorphos	85.3	8.6	14.4	93.2	5.6	72.5	7.4	
Fenitrothion	85.2	6.8	8.6	106.9	3.3	74.9	5.3	
Fenothiocarb	81.3	3.4	10.0	88.6	4.8	84.9	3.6	
Fenoxanil	83.0	3.3	8.4	77.1	12.2	78.7	4.7	
Fenoxaprop-ethyl	73.1	7.2	18.9	73.8	15.0	71.6	6.2	
Fenoxycarb	78.7	10.7	11.3	105.6	10.3	91.1	3.8	
Fenpropathrin	78.7	8.8	8.8	87.7	2.8	75.2	4.3	
Fenpropimorph	86.1	3.4	14.8	86.7	8.6	89.2	5.6	
Fensulfothion	72.2	8.8	8.8	85.9	7.8	64.7	3.8	
Fenthion	79.9	3.8	11.1	94.8	7.5	79.9	5.1	
Fenvalerate	(1) 89.4	9.1	18.3	93.3	9.1	75.5	3.7	
(2)	73.0	2.2	12.6	68.8	10.2	76.3	2.6	
Ferimzone (E) + Ferimzone(Z)	237.8	33.8	45.1	94.2	19.6	84.0	18.7	
Fipronil	133.0	15.9	15.9	80.6	10.9	86.8	9.1	
Flamprop-methyl	80.4	7.4	16.7	90.3	7.2	95.4	8.3	
Fluacrypyrim	89.1	4.7	7.0	86.4	6.1	78.4	6.1	
Flucythrinate	(1) 81.4	5.0	8.9	81.6	7.8	75.3	2.6	
(2)	87.2	5.4	14.3	81.6	10.2	72.8	6.6	
Fludioxonil	90.1	7.8	14.0	86.7	11.1	88.4	8.1	
Flufenpvl-ethyl	76.7	5.1	13.4	97.1	6.7	75.3	7.1	
Flumiclorac-pentvl	77.6	15.3	25.4	77.5	13.2	85.9	9.7	
Flumioxazin	79.2	6.1	14.2	83.4	11.3	70.1	8.0	
Fluquinconazole	86.3	9.0	16.6	75.8	10.5	77.3	4.1	
Fluridone	75.6	8.3	17.9	74.6	15.0	79.6	3.9	
Flusilazole	88.2	6.2	15.2	84.0	11.9	85.4	9.1	
(metabolite)	77.8	48.1	48.1	83.6	14.4	80.4	9.9	
Fluthiacet-methyl	72.3	19.8	30.7	54.2	30.4	-	-	
Flutolanil	89.4	2.7	6.8	90.0	8.1	77.3	5.8	
Flutriafol	90.7	10.2	21.2	79.5	12.4	79.6	7.1	
Fluvalinate	76.5	3.8	21.7	70.4	11.3	64.4	7.3	
Folpet	-	-	-	34.9	17.8	44.8	30.7	
Fonofos	83.4	4.0	5.8	82.1	4.9	83.4	2.9	
Formothion	38.1	15.5	37.7	48.3	19.2	39.0	20.0	
Fosthiazate	73.1	10.8	19.0	84.2	9.1	60.3	3.3	
Fthalide	84.4	9.1	9.1	87.6	10.2	79.9	7.7	
Furametpyr	74.5	7.4	10.1	80.2	12.6	88.7	7.6	
(metabolite)	85.0	4.0	12.9	93.2	12.5	78.4	7.5	
Furilazole	78.0	9.8	14.9	79.9	5.2	104.2	4.9	
Halfenprox	84.1	6.2	10.4	79.2	13.7	80.6	4.0	
(a)	90.5	9.9	22.3	59.6	6.8	87.7	5.1	
(b)	83.7	7.8	16.7	79.3	10.1	87.1	4.7	
HCH	Lindane	82.3	6.9	20.5	67.9	8.0	92.2	3.4
(d)	78.6	7.6	16.6	84.0	5.1	67.7	10.6	
Hexaconazole	93.9	12.5	21.6	64.0	9.1	74.4	9.2	
Hexazinone	79.5	7.5	12.5	94.7	7.8	82.3	4.1	
Imazamethabenz-methyl	69.8	8.1	14.6	75.4	7.8	76.3	5.1	

*1: マトリックス補正回収率, *2: 1日2回5日間分析より算出, *3: 1日5回分析より算出

表 1-4 添加回収試験結果

農 薬 名	小 松 菜			さつまいも		グレープフルーツ	
	回収率 (%)*1	併行精度 (%)*2	室内精度 (%)*2	回収率 (%)*1	併行精度 (%)*3	回収率 (%)*1	併行精度 (%)*3
Imibenconazole	73.2	7.3	14.8	55.8	13.1	77.1	6.5
(debenzylated)	85.4	8.1	16.2	68.8	7.8	87.8	11.5
Indanofan	72.4	4.9	11.7	77.9	5.1	90.1	7.1
Indoxacarb MP	69.9	11.0	14.8	76.7	12.0	74.3	6.9
Iprobenfos	81.5	8.1	16.7	84.2	7.0	86.8	4.4
Iprodione	61.3	10.7	15.9	70.6	11.2	80.4	4.8
(metabolite)	66.7	13.4	13.4	68.5	6.8	82.1	14.6
Isazophos	90.3	9.5	9.5	83.1	8.6	67.8	7.4
Isocarbophos	87.8	11.3	15.6	90.0	17.8	81.3	9.5
Isophenphos	87.9	4.7	4.9	88.0	5.4	76.6	4.3
(oxon)	75.3	6.1	15.4	77.5	10.5	81.4	5.2
Isoprocarb	88.5	6.8	17.6	78.2	3.5	84.8	4.0
Isoprothiolane	96.3	2.7	12.7	89.8	5.4	83.7	9.8
Isoxadifen-ethyl	74.6	5.5	15.6	74.5	10.8	79.5	3.9
Isoxathion	76.0	4.3	11.4	79.3	14.2	63.4	8.3
Kresoxim-methyl	84.0	7.0	7.0	84.9	2.6	78.9	4.2
Lenacil	82.5	3.1	13.8	82.6	10.2	86.9	8.1
Leptophos	75.1	7.9	16.8	68.5	14.3	75.8	11.8
Malathion	79.9	6.6	18.5	91.9	4.5	55.3	5.1
MCPB	89.6	8.2	11.8	79.8	7.6	82.5	9.0
MCPB ethyl	89.5	4.3	13.1	85.4	6.0	90.1	2.2
Mecarbam	85.6	12.2	20.5	88.5	24.1	89.5	12.7
Mefenpvr-diethyl	90.0	6.7	11.7	90.1	8.0	84.2	8.8
Mephenacet	73.3	5.9	14.1	74.3	6.5	74.6	2.8
Mepronil	83.4	3.7	14.2	88.5	8.7	90.3	6.7
Metalaxyl	86.1	9.2	15.1	101.1	12.0	89.5	8.2
Methacrifos	86.7	12.2	13.1	58.5	16.3	71.5	7.9
Methidathion	77.2	4.0	19.3	80.2	3.9	48.2	5.4
Methoprene	76.8	20.1	20.2	85.6	24.1	78.3	8.3
Methoxychlor	81.1	4.9	13.8	78.7	12.0	78.2	7.3
Metolachlor	84.3	4.5	15.8	83.5	9.3	88.7	5.3
Metominostrobin (E)	82.5	9.0	15.5	78.9	11.1	88.9	7.1
(Z)	80.9	5.5	13.3	84.5	7.0	81.9	3.1
Metribuzin	76.4	3.7	7.4	88.4	8.2	81.5	6.5
Mevinphos	81.4	10.4	21.9	65.6	8.6	65.6	6.0
Molinate	83.8	11.0	16.8	51.1	22.0	61.4	16.1
Monochlotophos	69.8	5.5	24.6	75.9	9.3	67.7	6.2
Myclobutanil	85.5	4.7	6.3	84.4	6.1	79.4	5.6
Naled (Dibrom)	-	-	-	-	-	-	-
Napropamide	84.1	4.7	15.3	79.6	10.0	79.1	9.3
Nereistoxin	-	-	-	-	-	-	-
Nitralin	72.3	11.8	15.8	86.1	14.9	82.5	7.2
Nitrofen	73.2	12.9	19.4	89.4	20.6	77.8	8.6
Nitrothal-isopropyl	89.1	9.1	9.1	82.7	11.6	92.7	5.8
Norflurazon	74.4	3.0	12.5	84.5	11.2	82.8	4.9
Omethoate	59.7	5.8	34.3	58.9	10.6	51.9	4.0
OPP	98.9	5.4	11.8	89.7	3.0	81.1	5.2
Oryzalin	-	-	-	-	-	-	-
Oxabetrinil	85.4	8.0	16.0	88.8	5.9	72.2	5.4
Oxadiazon	97.5	7.2	7.2	100.1	7.5	87.2	5.0
Oxadixyl	78.5	5.6	12.6	83.5	9.4	85.6	5.2
Oxpoconazole	95.8	7.8	14.8	89.7	10.8	87.9	11.3
(metabolite)	88.4	5.7	16.9	91.5	8.0	84.6	1.3
Oxyfluorfen	62.1	11.5	23.4	88.0	18.3	54.9	14.8
Paclobutrazol	81.5	7.2	8.7	84.6	9.1	87.6	7.9
Parathion	90.3	6.4	8.0	89.0	20.9	82.3	5.0
Parathion-methyl	85.9	2.4	16.2	84.9	5.6	62.9	7.0
Penconazol	104.1	11.3	11.3	85.7	8.1	70.1	6.4
Pendimethalin	117.2	10.1	10.1	80.3	9.0	83.2	12.9
Pentoxazone	82.5	8.9	12.1	75.9	10.1	93.9	7.8
Permethrin (trans)	116.4	12.0	24.1	76.6	7.5	82.2	7.7
(cis)	88.2	7.9	12.3	80.4	8.9	81.9	7.6
Perthane	84.2	4.1	11.6	78.8	10.2	88.9	4.3
Phenmedipham	59.5	9.0	20.3	58.4	14.6	-	-
Phenothiol	78.9	7.8	16.3	77.0	5.1	84.8	7.6

*1: マトリックス補正回収率, *2: 1日2回5日間分析より算出, *3: 1日5回分析より算出

表 1-5 添加回収試験結果

農 薬 名		小 松 菜			さつまいも		グレープフルーツ	
		回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*2}	室内精度 (%) ^{*2}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}	回収率 (%) ^{*1}	併行精度 (%) ^{*3}
Phenothrin	(1)	-	-	-	-	-	-	-
	(2)	79.4	11.6	14.6	83.0	9.5	80.9	15.0
Phenthoate		96.9	7.4	8.8	80.5	7.8	73.2	4.4
Phorate		69.7	4.3	12.8	80.2	11.4	75.7	9.4
Phosalone		73.5	7.4	13.9	78.9	17.4	61.5	9.3
Phosmet		69.8	3.3	15.2	76.6	9.0	55.6	8.4
Phosphamidon	(1)	68.7	4.2	19.0	87.0	7.0	77.6	4.1
	(2)	82.2	7.2	26.0	92.8	3.2	67.7	5.8
Picolinafen		74.9	3.4	12.1	82.6	11.4	80.6	7.0
Piperonyl butoxide		80.2	4.9	10.8	85.4	10.8	83.9	7.6
Piperophos		84.7	7.1	8.5	84.3	12.2	67.8	5.4
Pirimifos-methyl		84.9	6.5	8.0	107.8	11.1	84.0	7.9
Pretilachlor		77.2	6.4	18.7	83.6	12.6	77.9	5.5
Procymidone		97.9	6.9	6.9	95.1	7.6	86.7	8.4
Profenofos		86.0	9.1	13.6	103.5	9.6	64.4	6.3
Prohydrojasmon	(1)	90.3	10.1	15.7	104.1	12.3	99.1	16.4
	(2)	-	-	-	-	-	-	-
Prometryn		78.7	5.1	15.7	93.9	7.0	88.3	2.7
Propachlor		88.1	9.4	19.9	70.4	4.6	85.5	5.8
Propanil		80.2	7.4	16.3	83.4	3.0	94.6	10.4
Propaphos		76.1	3.0	8.6	93.6	9.7	77.1	4.1
Propargite		85.9	8.7	12.5	100.5	7.1	79.8	32.2
Propazine		80.6	6.4	15.0	89.3	7.7	89.7	4.5
Propiconazole	(1)	86.9	15.2	20.7	88.1	9.5	84.3	8.7
	(2)	87.8	10.4	15.8	96.2	7.4	103.4	2.7
Propoxur		77.9	8.3	16.8	77.1	4.4	80.4	2.2
Propyzamide		87.6	4.3	4.6	89.4	2.7	84.5	3.3
Prothiofos		75.5	4.5	6.2	81.0	11.4	74.3	6.0
Pvraclofos		66.8	9.5	10.8	71.9	14.8	53.8	8.9
Pvraclostrobin		69.2	11.4	20.1	60.8	12.3	-	-
Pvraflufen-ethyl		90.5	10.8	18.1	74.5	9.4	83.5	5.8
Pvrazonhos		76.6	5.3	5.3	85.4	10.1	71.1	5.6
Pvrazoxyfen		-	-	-	-	-	-	-
Pvributycarb		86.3	4.0	6.2	92.7	5.5	79.7	3.2
Pyridaben		86.3	8.4	15.4	83.4	7.6	81.4	1.7
Pvridaphenthion		81.5	4.5	11.9	86.1	5.5	73.2	3.6
Pyrifenoxy	(Z)	69.2	9.0	15.9	93.1	23.1	77.3	15.4
	(E)	86.0	13.0	13.8	96.9	13.6	86.7	9.1
Pvrimethanil		85.1	5.1	13.6	85.0	6.5	88.7	3.3
Pvrimidifen		54.6	8.2	15.0	37.2	9.2	47.5	13.3
Pvriminobac-methyl	(E)	82.3	6.4	10.4	88.2	7.7	73.2	6.5
	(Z)	86.9	6.7	8.8	87.1	9.1	78.5	4.8
Pvriproxvfen		85.3	7.1	12.4	83.2	8.7	87.9	5.0
Pvroquilon		79.8	6.2	13.4	77.2	3.7	84.0	10.1
Quinalphos		83.3	5.9	6.2	86.5	4.7	74.2	2.6
Quinoclamine		82.0	3.5	9.4	95.6	4.8	77.2	4.8
Quinoxvfen		92.0	4.1	9.8	91.5	6.5	80.7	6.0
Quintozene		74.1	13.2	15.1	75.7	6.2	77.3	7.2
Quizalofop-ethyl		80.9	6.0	16.1	75.8	15.1	82.0	4.0
Resmethrin	(1)	-	-	-	92.7	11.8	75.1	15.2
	(2)	-	-	-	76.8	9.5	-	-
Salithion		79.4	4.8	8.8	83.7	2.9	81.2	6.6
Silafluofen		82.0	6.4	12.7	81.6	13.9	81.7	5.5
Simazine		89.2	5.9	13.5	92.8	6.5	78.2	7.0
Simeconazole		71.7	7.9	10.3	109.1	14.5	83.4	5.5
Simetryn		81.8	4.4	12.4	93.8	6.4	97.1	4.7
Spirodiclofen		63.0	23.3	24.2	53.3	24.7	101.1	17.0
Spiroxamine	(1)	79.8	8.9	20.1	150.9	5.6	98.4	5.8
	(2)	76.3	5.4	15.2	127.9	5.6	93.3	5.8
Sulfotep		88.4	6.8	19.5	61.4	2.5	94.9	8.6
Sulprofos		77.7	4.8	7.5	85.9	7.8	82.6	5.7
Swep		74.1	7.4	15.7	83.0	13.3	89.6	5.9
TCMTB		37.7	10.4	19.5	65.0	10.0	61.9	10.7
Tebuconazole		80.4	9.0	12.4	97.6	16.0	83.3	5.3
Tebufenpyrad		81.8	8.9	18.1	79.5	12.4	88.5	7.9
Tebupirimfos		92.3	6.7	18.6	77.4	6.3	87.8	6.5

*1: マトリックス補正回収率, *2: 1日2回5日間分析より算出, *3: 1日5回分析より算出

表 1-6 添加回収試験結果

農 薬 名	小 松 菜			さつまいも		グレープフルーツ	
	回収率	併行精度	室内精度	回収率	併行精度	回収率	併行精度
	(%) ^{*1}	(%) ^{*2}	(%) ^{*2}	(%) ^{*1}	(%) ^{*3}	(%) ^{*1}	(%) ^{*3}
Tecnazene	70.2	13.9	17.4	45.2	24.3	75.8	15.5
Tefluthrin	88.6	5.9	5.9	92.2	6.0	76.3	4.8
Terbacil	67.9	7.4	20.1	75.6	10.5	85.1	6.4
Terbucarb	77.5	5.4	14.7	83.3	7.0	90.7	4.8
Terbufos	79.8	5.9	9.9	86.0	8.0	79.2	4.5
Terbutryn	88.1	4.4	13.3	89.3	7.2	85.1	6.9
Tetrachlorvinphos	78.9	8.0	16.0	77.6	6.2	63.6	4.7
Tetraconazole	79.5	9.6	15.2	88.6	11.8	90.7	7.1
Tetradifon	90.2	9.2	10.3	96.1	11.0	83.3	4.1
Tetramethrin	(1) 73.8	8.1	15.2	89.6	7.3	89.7	2.8
	(2) 72.5	4.2	12.4	81.7	8.3	81.4	5.1
Thenylchlor	85.5	6.1	10.6	79.9	9.6	83.1	3.7
Thiabendazole	13.0	-	-	47.6	59.8	65.2	8.3
Thiamethoxam	85.8	6.2	12.2	81.4	7.8	80.8	6.4
Thifluzamide	89.4	5.5	9.3	79.1	11.2	83.4	9.3
Thiobencarb	84.9	7.9	7.9	106.3	4.4	79.0	3.9
Thiocyclam	33.5	10.0	56.7	52.7	12.5	68.1	8.4
Thiometon	50.9	8.8	27.1	77.0	12.3	74.6	5.6
Tolclofos-methyl	91.5	4.6	12.5	96.7	3.6	77.5	8.7
Tolfenpyrad	82.5	4.6	16.1	79.5	15.6	92.2	5.7
Tolylfluanid	8.0	43.1	72.8	63.3	11.5	79.6	6.3
	(metabolite) 150.9	7.7	12.5	117.6	7.8	109.0	7.5
Triadimefon	89.2	7.9	7.9	93.9	10.8	84.8	5.4
Triadimenol	86.6	14.8	15.0	97.0	7.1	59.1	4.9
Tri-allate	93.6	5.1	5.9	87.7	8.8	80.7	7.9
Triazophos	83.2	3.9	10.2	82.0	5.7	73.2	2.7
Tribuphos	77.7	10.2	10.2	96.5	13.2	79.5	5.0
Triclamide	4.9	-	-	-	-	-	-
Tricyclazole	80.2	3.1	11.0	71.9	6.6	79.4	5.1
Trifloxystrobin	81.1	6.9	13.9	89.0	18.3	73.8	6.2
Trifluralin	87.3	6.7	8.3	76.1	7.8	88.4	3.1
Uniconazole P	101.0	9.3	13.2	82.2	19.4	79.9	3.3
Vinclozoline	86.9	9.6	9.6	123.8	11.6	79.8	6.5
XMC	80.9	4.1	18.2	76.0	5.5	78.0	5.5
Xvlycarb	81.7	5.4	19.3	77.4	4.2	79.2	7.1
Zoxamide (decomposed)	100.2	12.7	38.5	79.6	21.5	82.2	7.9

*1: マトリックス補正回収率, *2: 1日2回5日間分析より算出, *3: 1日5回分析より算出

表 2 実試料による通知法との比較 (n=5)

農 薬 名	試料中の濃度 (μg/g)	
	本 法	通知法
Kresoxim-methyl	0.02	0.02
Chlorpyrifos	0.01	0.01
Trifloxystrobin	0.06	0.06
Fenpropathrin	0.11	0.08

Fenpropathrin で本法のほうが高い値となったが、通知法の定量値とほぼ一致した。

ま と め

GC/MS/MS 測定においては、試料中のきょう雑成分の妨害ピークはほとんどなく、解析にかかる時間は短縮された。GC/MS/MS を用いることにより、より多くの農薬を高感度かつ迅速に測定すること

ができた。

添加回収試験の結果は、3 作物すべてにおいてガイドラインの目標値に適合したものは 208 農薬であった。

4 種類の農薬が残留していた試料（りんご）について、通知法と比較分析した結果は、ほぼ一致した。

本法は残留農薬の分析法として有用であると考えられる。

文 献

- 1) 厚生労働省通知食安発第 1115001 号, 平成 19 年 11 月 15 日
- 2) 厚生労働省通知食安発第 1129002 号, 平成 17 年 11 月 29 日