

# GC/MS, LC/MS/MS を用いた農産物中の残留農薬分析条件の検討

伴創一郎<sup>1</sup>, 伴埜行則<sup>1</sup>, 出口夫美子<sup>1</sup>, 塩見哲生<sup>1</sup>,  
筒井達也<sup>1</sup>, 井本幸子<sup>1</sup>, 和田好生<sup>1</sup>, 稲田眞之助<sup>1</sup>, 川勝剛志<sup>1</sup>

## Studies on determination of pesticide residues in agricultural products by GC/MS and LC/MS/MS

Soichiro BAN, Yukinori BANNO, Fumiko DEGUCHI, Tetsuo SHIOMI,  
Tatsuya TSUTSUI, Sachiko IMOTO, Yoshio WADA, Shinnosuke INADA, Tsuyoshi KAWAKATSU

**Abstract :** For the determination of pesticides in agricultural products, GC/MS and LC/MS/MS were tested as multi-residue screening methods. With these methods, good recoveries (70 to 120%, n=5) were obtained on 268 chemicals by GC/MS analysis, and on 96 chemicals by LC/MS/MS in the analysis of tomatoes. The measurement conditions of the GC/MS/MS method were tested for the detection of newly added agricultural chemicals in the screening program. We found that the GC/MS/MS method is more useful to identify unknown chemicals than the routine GC/MS spectrum.

**key Words :** 残留農薬 pesticide residue, 一斉分析法 multi-residue determination, 農産物 agricultural products, 液体クロマトグラフィー/質量分析法 LC/MS, ガスクロマトグラフィー/質量分析法 GC/MS

### I はじめに

平成18年5月29日に食品に残留する農薬等へのポジティブリスト制度が施行<sup>1)</sup>された。ポジティブリスト制度とは、原則規制(禁止)された状態で例外(使用, 残留等)を認めるものについてリスト化するもので、これまで基準のあるものも含め799農薬等について残留基準が設定された。799農薬等の内訳は、暫定基準を設定したものが743農薬等(うち農薬512)、現行基準があり基準を設定しなかったものが41農薬等(内農薬38)、全ての農薬について不検出とするものが15農薬等(内農薬7)である。

当部門では、食品衛生法で残留基準が設定されていた農薬(平成17年11月28日現在で250農薬)を中心に旧厚生省生活衛生局長通知の残留農薬迅速分析法に基づき、当所で検討を加えた方法により試料を前処理し一斉分析を行ってきた。<sup>2) 3)</sup>この方法の概略は、試料をアセトニトリル抽出し珪藻土カラム, GPC カラムで分離精製後、活性炭ミニカラムで精製する方法である。この方法では GPC で有機溶媒使用量が多い点、精製に時間がかかる点、chinomethionate 等の一部農薬が活性炭に吸着し溶出しなない点が問題となった。

ポジティブリスト制施行にあたり厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知(食安発1129002号:平成17年11月29日)

で GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物), LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物), LC/MS による農薬等の一斉試験法 II (農産物) が公表された。<sup>4)</sup>この方法は試料をアセトニトリルで抽出し、農薬の種類によって中性条件と酸性条件で塩析し、それぞれについて、ENVI-Carb/NH<sub>2</sub>カートリッジとシリカゲルカートリッジで精製する方法であり、これまでの GPC を使用する方法と比べて時間、労力、使用溶媒量を軽減できる利点がある。

今回、これまで測定対象にしていた農薬と、ポジティブリスト制度施行で新たに基準が設定された農薬で標準品が入手でき GC/MS あるいは LC/MS で測定可能と思われた農薬について、通知の方法を基に、当所で検討を加えた方法で添加回収試験を行った。また、新たに検討対象に加えた農薬については、LC/MS/MS, GC/MS/MS 測定条件の検討を行ったので報告する。

### II 実験方法

#### 1. 試料

京都市内に流通していたトマトを添加回収試験に使用した。

#### 2. 対象農薬

GC/MS については、300農薬、異性体、代謝物等を含めて340物質を、LC/MS については、151農薬、異性体、代謝物等を含めて160物質を検討対象とした。

<sup>1</sup> 京都市衛生公害研究所 生活衛生部門

### 3. 標準物質

GC/MS 測定農薬については、市販の GC/MS 用農薬混合標準液31(関東化学85種)、32(関東化学57種)を使用した。GC/MS 測定対象農薬のうち市販の農薬混合標準液に含まれていないものについては標準品から1000  $\mu$ g/ml 溶液を調製し、希釈、混合して添加回収試験用に No 1, No 2, No 3 の3種類の標準混合溶液を調製した。内部標準物質としてアセナフテン-d10, フェナントレン-d10, フルオランテン d10, ピレン d10及びリン酸トリフェニルを用いた。LC/MS 測定農薬については、測定対象農薬の標準品から1000  $\mu$ g/ml 標準原液を調製し、混合、希釈して前処理法 I 用に LC I-1, LC I-2の2種類、前処理法 II 用に、1種類 (LC II) の標準混合溶液を調製した。標準混合溶液は目的に応じて希釈、マトリックスマッチング等を行い使用した。

### 4. 試薬

溶媒：アセトニトリル、アセトン、ヘキサン、メタノール、トルエンは残留農薬試験用を使用した。LC/MS 移動相のアセトニトリルは HPLC 用、酢酸は精密分析用を使用した。

塩化ナトリウム：試薬特級のを450°C、3時間加熱処理して使用した。

リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム：試薬特級のものを使用した。

固相抽出カートリッジ：Envicarb / LC-NH2 SPE tubes (500mg/500mg)、LC-Si SPE tubes (1 g)

### 5. 装置

1) ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)

装置:PolarisQ (ThermoQuest)

カラム：関東化学製 ENV-5MS (30m×0.25mm×0.25  $\mu$ m)

カラム温度：50°C (1 min)-20°C/min-150°C-10°C/min-300°C (7 min)

注入口温度：50°C (0.1min)-14.5°C/sec-260°C (5 min)

キャリアガス：He 1 ml/min

イオン源温度：230°C イオン化法：EI,

注入方法：PTV スプリットレス注入法

splitlesstime 3 min splitless flow 50ml/min

注入量：1  $\mu$ l

測定：SCAN m/z：50-500

2) 液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC/MS)

LC 部

装置：Agilent 1100 Series (Agilent Technologies)

カラム：Inertsil ODS-3 (2.1mm×150mm) (GL Sciences)

カラム温度：40°C

移動相：A液 0.5%酢酸水溶液 B液 アセトニトリル  
グラジエント(B液)：15% — (20min) — 95% (10min)

流速：0.2ml/min

注入量：5  $\mu$ l

MS 部

装置：LCQ DECA (ThermoQuest)

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

Spray Voltage：5 kV

Capillary Temp.：300°C

Full Scan MS/MS 分析

各農薬の正・負モード、前駆イオン(precursor ion)、衝突エネルギー、モニターイオン、保持時間は表1のとおりである。

### 6. 試料の前処理

今回の添加回収試験は図1のフローチャートに従って行った。

1) 前処理方法 I (図1)(GC/MSおよびLC/MS/MS測定用)  
細切均一化した試料30g を量り採り、これにアセトニトリル50ml を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル20ml を加え、ホモジナイズした後吸引ろ過し、得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に100ml とした。抽出液50ml を採り、塩化ナトリウム 6 g 及び 2 mol/l リン酸緩衝液(pH7.0)10 ml を加え<sup>4)</sup>、振とう、静置後、分離した水層を捨てアセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した。ろ液を40°C以下で濃縮し、溶媒を除去し、残留物にアセトニトリル/トルエン(3:1)混液 3 ml を加えて溶かしこれを遠心分離した。Envicarb / LC-NH2ミニカラム(500mg/500mg)にアセトニトリル/トルエン(3:1)混液10ml を注入しコンディショニングした後、上清 2 ml (試料10g 相当)を負荷した。次いでアセトニトリル/トルエン(1:1)混液25ml を注入し、溶出液を減圧濃縮後、窒素気流下で溶媒を除去し、残留物をアセトンに溶かし2等分した。半量は溶媒を除去後、内部標準を加え、アセトン/ヘキサン(1:1)溶液で 1 ml に定容し GC/MS 測定用試験液とした。残りの半量も溶媒を除去後、アセトニトリル2.5ml に定容して、LC/MS 測定用試験液 (I)とした。

2) 前処理方法 II (図2) (LC/MS/MS 測定用)

前処理方法 I と同様な手順で得られたアセトニトリル抽出液100mlのうち20mlを採取し、塩化ナトリウム10g及び0.01mol/l 塩酸20mlを加え、振とう、静置後分離した水層を捨てアセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した。ろ液を40°C以下で濃縮し、溶媒を除去し、残留物にアセトン/トリエチルア

ミン/ヘキサン(20 : 0.5 : 80)混液 3 ml を加えて溶かし、これを遠心分離した。シリカゲルミニカラムに、メタノール、アセトン各5ml、ヘキサン10ml でコンディショニング後、上清 2 ml (試料4g 相当) を負荷した。アセトン/トリエチルアミン/ヘキサン(20 : 0.5 : 80)10ml で洗浄後、アセトン/メタノール(1 : 1)混液25ml で溶出し、溶出液を減圧濃縮後、窒素気流下で溶媒を除去し、残留物をアセトニトリル 2 ml に定容して、LC/MS 測定用試験液(Ⅱ)とした。

した。

## 7. 添加回収試験

GC/MS 測定農薬について31(市販品), 32(市販品), No 1, No 2, No 3 の5種類, LC/MS 測定農薬について前処理法Ⅰ用に LCⅠ-1, LCⅠ-2 の2種類, 前処理法Ⅱ用に, 1種類(LCⅡ)の10 $\mu$ g/ml 標準混合溶液を用意して, 農産物(トマト)30g に対して 3 $\mu$ g 添加し, 図1, 図2の前処理法に従って添加回収試験(n=5)を行った。

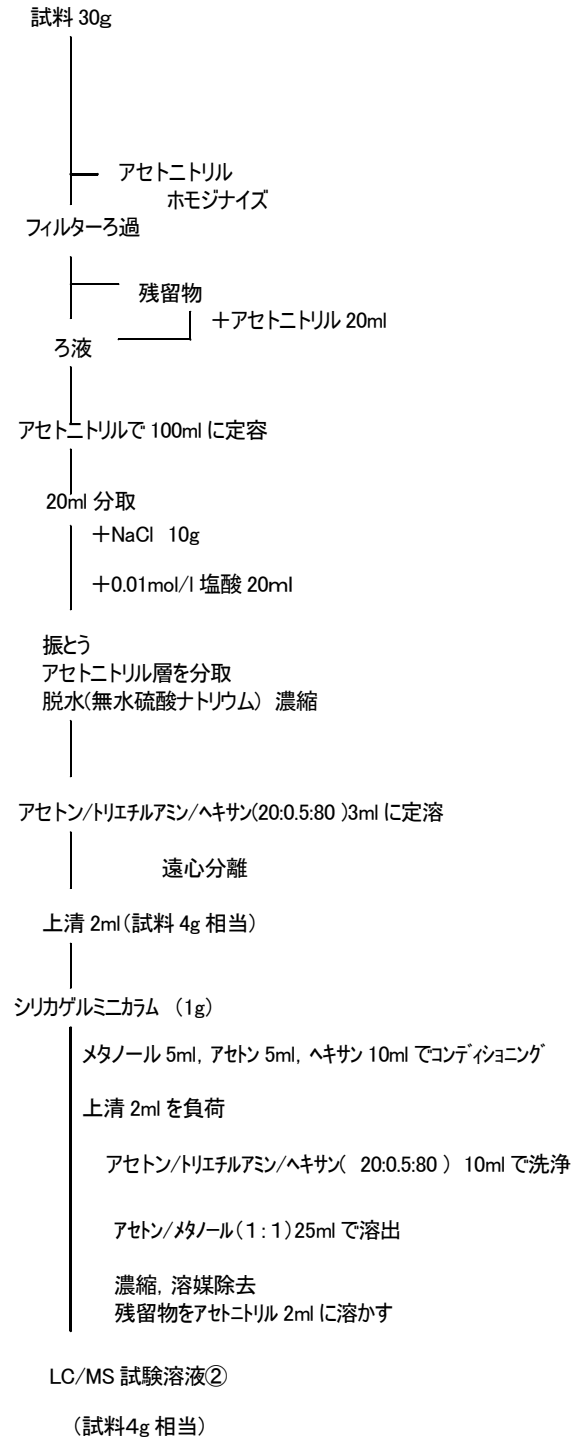
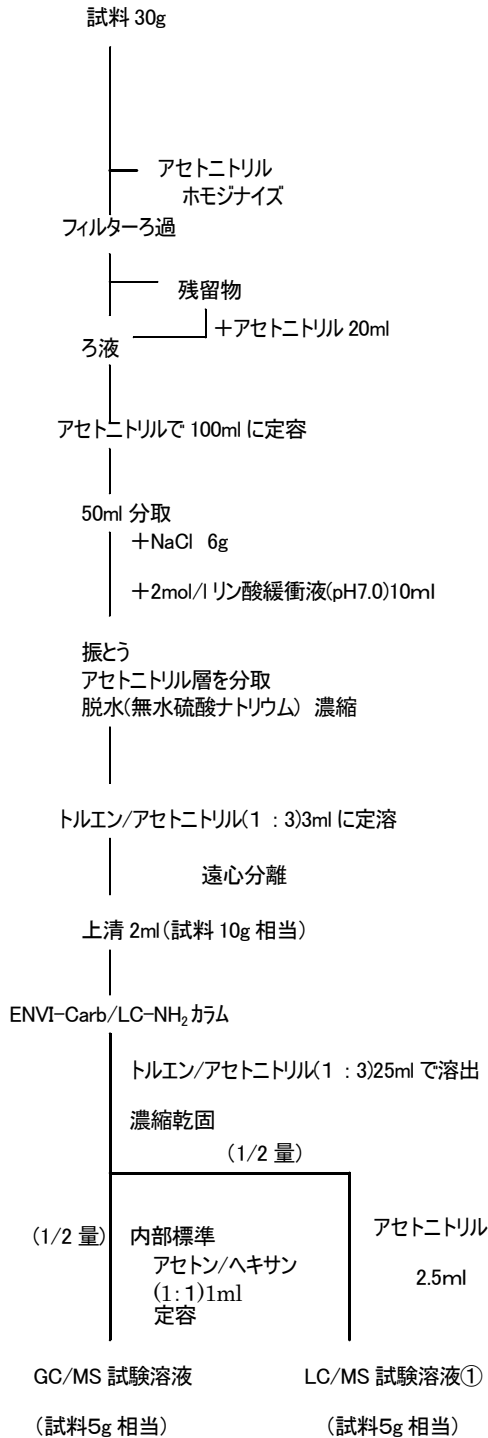


図1 前処理法Ⅰのフローチャート

### Ⅲ 結果及び考察

#### 1. LC/MS/MS 分析条件の検討

イオントラップ型質量分析計による MS/MS 法は、プレカーサーイオン(precursor ion)をイオントラップ内に保持した後、衝突活性化・イオン放出を繰り返し行って最終的なプロダクトイオンを検出する方法である。当部門ではこれまで、LC/MS/MS で102物質について測定条件を検討し、5種類の分析メソッドを作成し測定してきた<sup>3)</sup>が、今回測定対象を160物質に増やすのに伴い、各農薬の前処理方法、測定時の正・負モード、保持時間を考慮して測定メソッド

図2 前処理法Ⅱのフローチャート

を組みなおし、新たに(表1)に示す6種類の分析メソッド(分析メソッド1～4:前処理法Ⅰ用, 分析メソッド5～6:前処理法Ⅱ用)を作製した。今回、新たに測定対象に追加した物質については、インフュージョン測定により各農薬分析時の正・負モード、プレカーサーイオン及び衝突エネルギーを検討し、決定した。プレカーサーイオンは基本的にプロトン化分子・脱プロトン化分子を選択したが、一部の農薬についてはナトリウムイオン付加分子を前駆イオンに設定した。また MS/MS スペクトルが不安定な化合物については SIM で測定した。

表1 各農薬のLC/MS/MS測定条件

	農薬名	polarity	R.T.	precursor ion	energy (eV)	モニタリングイオン				
						m/z	abundance	m/z	abundance	
分析済み	chloridazon	-	10.6	SIM	219.70-221.70					
	isazoxathiazol methyl ester	-	13.3	287.4	29	287.1				
	diuron	-	17.1	232.1	38	180.0	186.0	232.1		
	dithianon	-	20.2	293.2	20	293.3				
	oryzalin	-	20.8	345.4	30	281.1	345.1			
	tebufenozide	-	21.5	351.1	30	149.0				
	triflumuron	-	21.9	357.2	20	153.0	219.0	357.2		
	hexaflumuron	-	22.9	409.3	21	403.1	438.9			
	fentazola	-	23.1	377.1	26	233.0				
	teflubenzuron	-	23.2	378.3	18	339.1	358.0			
	lufenuron	-	24.2	506.9	20	339.1	488.8			
	flufenoxuron	-	24.7	488.9	27	239.2	411.1	488.9		
	分析済み	propamocarb	+	1.7	199.1	29	102.0	142.9		
		formamidine hydrochloride	+	2.2	163.1	40	122.1	132.1		
		methamidophos	+	2.3	142.1	20	112.0			
difenoquat methylsulfate		+	2.5	498.3	45	146.2	193.2	208.1		
metamitron		+	8.8	203.2	30	76.1	106.0	130.1	174.1	
mevinphos-1		+	10.2	225.2	10	192.8	225.2			
imidacloprid		+	10.7	236.7	20	175.3	210.0	236.7		
imazalil		+	10.9	297.3	31	200.9	255.1			
CPF		+	11.1	159.1	35	126.1	126.1	161.1		
acetamiprid		+	11.8	223.2	31	126.1	181.1	187.1	206.1	
mevinphos-2		+	12.1	225.2	18	192.8	225.2			
allidochlor		+	14.5	174.6	26	99.0	174.6			
isouron		+	14.5	212.0	24	167.1	212.0			
dichlorvos		+	15.0	221.1	29	127.0	145.0			
hydramethylnon		+	15.4	495.5	26	323.2	495.5			
thiodicarb		+	15.5	377.5	26	244.7	285.7	335.5	377.5	
fluridone		+	16.8	330.3	40	310.3	330.3			
desmedipham		+	18.9	301.0	20	181.9				
isofenphos_oxon		+	19.1	329.9	22	270.7	297.9			
flumioxazin		+	19.1	355.0	30	327.0	355.0			
simeconazole		+	19.4	294.4	24	135.1	208.1	276.0	294.4	
bifenox		+	20.7	339.1	20	269.0				
benzobicyclon		+	20.7	440.0	26	257.2	411.1	440.0		
iprotbenfos		+	20.7	289.3	14	246.8	289.3			
hexaconazole		+	20.7	314.3	29	244.9				
chromafenozide		+	20.9	395.5	14	339.9	395.5			
fenoxycarb		+	20.9	302.3	20	115.9	250.1	302.3		
fentrazamide		+	22.7	330.0	25	197.0				
famoxadone		+	22.7	379.0	20	218.0	259.6	379.0		
pyrazolynate		+	23.1	440.3	22	173.0	289.2	404.1	440.3	
pericycloprid		+	23.1	329.3	28	120.1	218.1			
clofentazine		+	23.1	333.1	21	138.1				
nevaluron		+	23.2	492.0	35	159.0	391.0	492.0		
cyflufenamid		+	23.0	413.4	21	285.1	359.9	413.0		
emamectin FA B1a		+	24.7	922.6	34	794.5	860.5	904.9		
chlorfluazuron	+	25.2	549.0	23	385.1					
分析済み	formetanate hydrochloride	+	1.6	222.3	28	165.1	222.3			
	pyrimetazine	+	2.1	218.1	30	103.1				
	omethoate	+	2.5	214.2	20	182.9	193.9	214.2		
	acephate	+	2.5	194.0	15	149.0				
	dimethirimol	+	2.7	210.3	30	140.0	150.1	165.1	192.0	
	methiocarb	+	12.8	238.1	18	200.9				
	cymoxanil	+	13.0	198.8	18	138.0				
	emamectin B1a	+	13.0	898.0	25	868.4				
	oxycarboxin	+	13.2	208.3	18	120.1	173.0	208.0		
	tebutiuron	+	13.3	229.3	26	172.1	229.3			
	rimulfuron	+	16.1	432.4	20	192.1	325.2	432.4		
	methabenzthiazuron	+	16.2	222.1	20	165.1				
	fluometuron	+	16.5	233.2	24	72.0	213.0	233.2		
	fnethazate	+	16.7	284.1	20	227.0				
	mefenoxam	+	16.8	280.3	19	220.0	248.0	280.3		
	bensulfap	+	19.4	432.0	24	289.9	432.0			
	isoxaflutole	+	19.4	380.3	18	251.1				
	iprodifen	+	19.4	321.4	16	202.0	321.4			
	cumyluron	+	19.7	303.2	22	185.0				
	phoxim	+	19.9	299.1	24	270.9	271.9			
	dimuron	+	20.0	268.9	24	15.1				
	olonycarb	+	21.1	422.5	22	290.0	422.5			
	butafloracil	+	21.2	SIM		474.80-476.80				
	thifluzamide	+	21.6	528.9	24	368.9				
	cyazofamid	+	21.7	325.9	20	261.1	325.9			
	pyrazoxyfen	+	21.7	405.0	32	261.1	367.0	374.9		
	cyazofamid	+	21.8	325.8	20	261.0				
	pyrethrin-2	+	23.3	373.1	22	143.1	181.0			
	benzofenap	+	23.4	432.3	28	156.0	298.0	396.1	404.0	
	imibenconazole	+	23.9	413.1	28	343.9				
	cinbutacet 1 methyl ester	+	24.0	338.8	24	238.1	338.8			
	hexythiazox	+	25.2	352.1	22	228.0	270.9			
	分析済み	tralkoxydim	+	25.4	330.4	22	284.2	330.4		
		fenpyroximate (Z)	+	25.6	422.1	30	366.1			
		spinosyn_A	+	13.8	SIM			732.7		
tridemorph		+	13.8	298.3	30	130.1	298.3			
aldicarb		+	13.8	213.1	25	115.9	153.9			
tepraloxdim_LMP		+	14.0	245.0	14	213.0	245.0			
spinosyn_D		+	14.2	SIM			746.4			
imibenconazole		+	14.2	271.1	35	167.1	201.9	210.9		
matsushita		+	17.7	329.2	26	221.2				
dichlorvos		+	18.2	SIM						
dimethomorph_(D)		+	18.2	388.0	30	301.0				
clofentacet		+	18.2	279.7	10	278.70-280.70				
dimethomorph_(Z)		+	18.5	398.0	30	301.0				
prochloraz		+	20.2	375.0	20	307.6				
bifenoxate		+	20.4	301.4	20	188.0	301.4			
napropamide		+	20.4	272.4	22	199.0	272.3			
methoxyfenozide		+	20.5	380.5	14	312.8				
diflufenuron		+	20.6	311.1	21	158.1				
fenoxanil		+	21.8	331.0	23	302.0	304.0			
indoxifan		+	21.9	341.1	22	323.0				
primisulfuron-methyl		+	21.9	469.3	16	199.0	254.0	437.0	469.3	
trifluralin		+	22.1	346.0	20	277.6				
bensulfide		+	22.1	SIM			397.50-399.50			
pyraclofos		+	22.4	361.1	21	275.0	219.0	329.9		
tebufenpyrad		+	24.1	354.0	30	147.1	171.1	189.0		
tolfenpyrad		+	24.2	384.9	30	197.1	384.9			
picolinaten		+	24.2	377.3	24	284.1	377.2	359.3	377.3	
cycloxydim		+	24.8	326.1	23	280.2				
difenthiuron		+	24.9	369.2	30	271.1	313.0	327.1		
fenpyroximate_(E)		+	24.5	422.1	30	366.1				
oxaziclorfene		+	24.6	379.0	17	190.0	376.0	379.0		
pyrethrin-1		+	25.0	328.0	22	160.9				
emamectin MFA B1a		+	26.4	936.6	34	808.5	874.6	918.5		
tribufos		+	26.9	315.4	24	189.9	224.9	259.9	315.5	
pyridate		+	31.3	379.1	22	350.9				
分析済み	asulam	-	6.4	229.2	28	197.1	229.2			
	imazapic	-	11.0	274.3	19	230.1	274.3			
	acibenzolar-S-methyl	-	14.7	179.1	25	134.9				
	fluroxypyr	-	15.5	254.0	20	195.1	230.0	254.0		
	sulfentrazone	-	16.4	386.2	36	307.0	309.0	335.0	386.2	
	mesotrione	-	16.6	SIM			337.20-339.20			
	4-CyPA	-	17.0	185.8	20	127.0	141.0	185.8		
	clopropr	-	18.1	189.6	18	127.0	189.6			
	MCPB	-	19.0	227.7	12	141.0	227.7			
	bromoxynil	-	19.6	SIM			373.90-375.90			
	2,4-DB	-	20.0	SIM			247.10-249.10			
	triclopyr	-	21.2	235.5	14	198.0	220.0	235.5		
	2,4-D	-	21.2	219.6	25	181.0				
	dichlorprop	-	22.0	234.1	20	181.0	234.1			
	分析済み	imazapyr	+	8.2	292.3	20	220.1	234.1	292.3	
imazamox-ammonium		+	11.1	306.2	35	261.0	264.1	278.0		
flumetsulam		+	12.4	206.3	30	199.2	144.1	192.1	191.9	
prohexadione-calcium		+	12.7	210.1	10	138.0	157.0			
ethvchlorate CIA		+	13.1	211.0	19	165.0	211.0			
trinavapir-methyl		+	13.6	225.0	21	157.0	225.0			
nicosulfuron		+	13.7	411.1	20	182.1	213.0	228.7	304.0	
thifluzuron		+	14.1	221.3	20	94.0	102.0	128.1	211.3	
emamectin_amin_B1a		+	14.4	994.7	34	788.4	832.5	878.5		
triflusaluron-methyl		+	15.1	398.4	20	167.1	398.4			
floresulam		+	15.0	300.0	20	128.0	181.0			
clinosulfuron		+	13.4	414.4	20	183.1	141.4			
metasulfuron-methyl		+	15.8	380.1	22	167.1				
triasulfuron		+	15.9	402.8	24	141.1	167.1	358.8	402.8	
azimsulfuron		+	17.2	425.2						

の影響でピークが消失したものや, indanofen, pyrethrin-2, fentrazamide, thiodicarb など, 標準品単品のインフュージョン測定では測定可能であったが, 標準混液の組み合わせにより, 混液の状態では感度が低下して測定不能となったもの(表中に#で示した)がいくつかみられた。これらの

農薬の中には標準混液のグループ分けをより細かくして混液中の標準品の数を減らすことにより測定可能となったものもみられたため, 混液の状態では測定不能となった農薬については混液の組み合わせや測定条件について再検討が必要であると考えられた。

表2 GC/MSでの検討対象農薬及びトマトでの添加回収結果(n=5) (その1)

No	濃度	農薬名	回収率%	CV%	判定	No	濃度	農薬名	回収率%	CV%	判定
2	2	perthane	93.5	4.6	A	192	1	cis_chlordane	87.0	4.6	A
4	2	2-(1-naphthyl)acetamide	105.6	7.8	A	192	1	oxy-chlordane	76.6	12.8	A
13	1	op-DDD	99.7	3.7	A	192	1	trans_chlordane	88.2	7.1	A
13	1	op-DDE	90.0	4.3	A	193	32	chlorpyrifos	71.3	9.0	A
13	1	op-DDT	99.5	2.7	A	194	31	chlorpyrifos-methyl	61.4	10.5	B
13	32	pp-DDD	95.0	4.9	A	195	1	chlorfenapyr	82.3	14.2	A
13	32	pp-DDE	80.9	5.2	A	196	2	chlorfenson	95.6	5.3	A
13	1	pp-DDT	95.5	4.8	A	197	32	chlorfenvinphos(a)	101.4	7.5	A
14	3	EPTC	12.1	80.5	C	197	32	chlorfenvinphos(b)	98.2	7.0	A
19	2	TCMTB	95.6	9.4	A	200	2	chlorpropham	71.4	11.1	A
20	31	XMC	56.0	10.9	B	202	2	chlorbenseide	89.3	6.2	A
22	1	acrinathrin	106.2	4.6	A	205	2	chloroxuron	90.3	7.5	A
24	31	azacouazole	99.2	2.1	A	206	1	chlorthalonil	82.5	9.4	A
29	1	acibenzolar-s-methyl	52.4	10.1	B	207	1	chlorobenzilate	106.9	2.6	A
32	32	azinphos-methyl	103.3	2.5	A	208	1	chloronab	22.5	56.4	C
35	32	acetamiprid	90.6	6.8	A	221	2	cyanazine	103.9	6.2	A
36	31	acetochlor	72.5	7.1	A	223	31	cyanophos	60.7	8.5	B
38	1	azoxystrobin	104.2	3.3	A	224	1	diafenthiuron-methimidamide	95.1	12.9	A
39	31	atrazine	84.6	3.7	A	224	3	diafenthiuron-urea	40.0	8.4	C
41	1	anilofos	102.3	3.1	A	228	2	dioxathion	84.7	7.3	A
46	3	amitraz	34.6	15.3	C	233	2	cycloate	37.7	14.4	C
48	31	ametryn	91.5	3.7	A	238	2	dichlofenthion	69.1	6.0	B
50	2	alachlor	86.0	7.3	A	240	1	dichlofuanid	81.0	5.8	A
52	1	aramite-1	109.2	10.5	A	242	1	dichlobenil	9.7	94.6	C
52	1	aramite-2	101.7	10.6	A	243	31	diclofop-methyl	100.0	2.7	A
57	31	allethrin	91.7	3.8	A	244	31	dichloran	63.1	8.2	B
62	31	isazophos	67.1	8.9	B	246	3	dichlorvos	14.8	94.5	C
66	31	isoxathion	92.9	5.8	A	247	3	dichloramid	15.9	75.2	C
70	32	isofenphos	81.5	8.1	A	250	1	dicofol	106.3	14.6	A
71	31	isoprothiolane	89.9	5.6	A	252	1	disulfoton	44.1	15.1	C
73	32	iprodione	38.0	136.9	C	255	2	dithiopyr	82.6	6.0	A
75	31	iprobenfos	83.3	4.4	A	260	2	dinoseb	10.4	223.6	C
80	31	imazamethabenz methyl	54.2	28.2	B	262	2	dinoterb	71.2	11.0	A
82	32	imazalil	85.7	10.2	A	263	32	cyhalothrin-1	93.9	2.0	A
89	2	unicouazole_P	111.7	15.7	A	263	32	cyhalothrin-2	89.9	2.6	A
91	2	ethalfuralin	50.3	9.9	B	265	31	diphenamid	92.4	3.7	A
92	31	ethion	96.3	3.2	A	268	3	biphenyl	6.3	97.8	C
93	3	ethychlozate	97.0	6.9	A	267	1	diphenylamine	42.6	23.4	C
96	2	etoxazole	93.5	10.5	A	268	32	difenoconazole-1	109.9	17.3	A
97	3	ethoxyquin	15.4	15.0	C	268	32	difenoconazole-2	109.2	11.4	A
100	1	etofenprox	91.7	12.2	A	269	2	difenzoquat methyl sulfate	106.4	25.6	A
101	31	ethofumesate	88.2	4.7	A	272	32	cyfluthrin-1	110.0	7.2	A
102	2	ethoprophos	60.2	9.9	B	272	32	cyfluthrin-2	93.2	6.6	A
103	1	echlomezol	11.4	83.6	C	272	32	cyfluthrin-3	75.5	13.3	A
112	32	endosulfan_sulfate	90.0	3.6	A	272	32	cyfluthrin-4	93.3	5.6	A
112	31	α-endosulfan	63.0	11.1	B	274	2	diffufenican	103.8	5.5	A
112	31	β-endosulfan	96.5	3.9	A	278	2	cyproconazole-1	80.8	32.6	A
114	1	endrin	114.2	4.2	A	278	2	cyproconazole-2	83.0	28.5	A
118	31	oxadiazon	100.2	3.2	A	279	3	cyprodinil	91.9	4.0	A
119	31	oxadixyl	95.2	3.4	A	280	32	cypermethrin-1	90.5	11.4	A
127	31	oxyfluorfen	99.3	5.7	A	280	32	cypermethrin-2	91.2	7.7	A
132	2	ornethoate	16.0	97.3	C	280	32	cypermethrin-3	91.7	10.7	A
135	3	2-phenylphenol	49.3	25.3	C	280	32	cypermethrin-4	91.0	4.4	A
140	1	cadusafos	63.4	11.9	B	283	31	simazine	87.3	2.8	A
144	32	carbaryl	99.5	3.6	A	286	31	dimethametryn	95.1	2.2	A
145	31	carfentrazone-ethyl	99.7	2.6	A	287	32	dimethipin	88.9	10.1	A
149	2	carbuxin	66.4	14.4	B	289	1	dirmethenamid	79.7	5.4	A
151	31	carbofuran	85.9	3.7	A	290	32	dimethoate	91.8	5.6	A
152	2	quazalofop-ethyl	98.4	7.3	A	292	31	dimepiperate	81.2	4.5	A
155	1	quinalphos	99.2	5.4	A	298	1	silaflofen	109.2	2.8	A
156	31	quinoxifen	96.0	3.1	A	297	1	cyromazine	118.9	14.7	A
157	31	quinoclamine	90.1	4.4	A	300	1	spiroxamine-1	99.1	4.0	A
150	3	chinomethionat	7.3	3.4	C	300	1	spiroxamine-2	103.4	3.9	A
159	1	captan	88.1	7.3	A	326	1	sulprofos	93.9	3.8	A
161	31	quintozene	29.4	28.8	C	342	2	terbacil	64.2	12.6	B
166	2	kresoxim-methyl	101.4	6.1	A	343	32	diazinon	50.3	19.1	B
173	2	clodinafop-propargyl	98.6	5.1	A	344	1	di-allate	33.6	33.6	C
175	2	chlzolinate	88.5	8.8	A	349	1	thiazopyr	94.3	5.1	A
182	31	clomazone	53.4	12.3	B	350	32	thiabendazole	81.4	7.7	A
184	2	clomeprop	104.2	6.2	A	352	1	thiamethoxam	99.7	5.0	A
186	2	chlolidazon	91.0	11.6	A	355	32	thiobencarb	72.0	10.7	A
191	31	chlorthal-dimethyl	74.4	6.5	A	356	1	thiometon	33.8	26.5	C



表2 GC/MSでの検討対象農薬及びトマトでの添加回収結果(n=5) (続き)

No	温度	農薬名	回収率%	CV%	判定	No	温度	農薬名	回収率%	CV%	判定
361	1	aldrin	63.1	14.5	B	589	31	profenofos	96.7	3.9	A
361	1	dieldrin	69.8	9.5	B	591	2	propetamphos	80.0	6.8	A
363	31	tecnazene	12.2	69.0	C	594	31	propoxur	68.2	7.3	B
367	31	tetrachlorvinphos	104.4	1.6	A	595	31	bromacil	95.3	2.1	A
368	2	tetraconazole	101.2	7.4	A	597	2	promecarb	84.0	7.9	A
369	31	tetradifon	103.7	3.5	A	598	31	prometryn	89.3	5.8	A
370	32	tebuconazole	98.4	3.9	A	601	31	bromobutide	79.0	13.7	A
373	2	tebufenpyrad	103.6	6.5	A	602	31	bromopropylate	110.0	0.9	A
374	2	tepraloxym_DMP	65.5	8.7	B	603	1	bromophos	84.0	5.4	A
374	2	tepraloxym_OH-DMP	90.4	6.8	A	604	31	bromophos-ethyl	77.1	4.3	A
375	32	tefluthrin	51.1	22.7	B	607	1	hexachlorobenzene	11.6	65.0	C
379	32	deltamethrin	101.7	3.5	A	608	2	hexaconazole	102.2	11.9	A
379	1	tralomethrin	118.9	4.3	A	609	31	hexazinone	93.8	2.5	A
381	2	terbutryn	94.1	6.1	A	614	31	benalaxyl	106.0	0.9	A
382	32	terbufos	34.6	31.0	C	615	31	benoxacor	65.6	7.0	B
387	32	triadimenol-1	105.3	5.7	A	617	3	heptachlor	48.0	18.7	C
387	32	triadimenol-2	113.2	8.0	A	617	1	heptachlor_epoxideB	86.0	6.7	A
388	31	triadimefon	99.3	3.0	A	618	1	pebulate	15.6	65.6	C
390	1	triaxophos	103.6	3.3	A	619	32	permethrin-1	95.2	4.6	A
391	31	tri-allate	41.7	13.8	C	619	32	permethrin-2	103.0	2.7	A
399	31	tribuphos	103.2	6.0	A	620	2	penconazole	103.0	6.3	A
401	3	triflumizole_metabolite	89.3	4.9	A	629	2	bendiocarb	90.2	8.2	A
403	1	trifluralin	45.3	20.3	C	631	2	pendimethalin	87.7	6.9	A
404	31	trifloxystrobin	106.3	7.1	A	632	2	benfuracarb	99.1	4.7	A
412	31	tolyfluanid	99.5	2.7	A	633	31	benfluralin	38.5	19.6	C
420	1	naproanilide	110.6	1.6	A	635	1	phosalone	102.1	4.1	A
421	31	napropamide	90.6	4.9	A	638	31	phosphamidon	104.7	1.9	A
432	31	nitrothal-isopropyl	84.5	4.1	A	640	31	phosmet	105.4	2.3	A
440	31	norflurazon	101.1	1.7	A	647	2	folpat	71.4	15.3	A
446	2	paclobutrazol	93.7	6.2	A	649	2	phorate	43.7	11.5	C
450	1	parathion	93.4	4.1	A	652	32	malathion	84.9	0.3	A
451	1	parathion-methyl	78.4	7.6	A	655	32	myclobutanil	89.6	2.3	A
454	3	halfenprox	97.5	12.9	A	660	3	mecarbam	92.6	3.7	A
462	2	bioresmethrin	81.6	10.8	A	667	3	methacrifos	26.5	49.7	C
465	2	picolinafen	106.5	5.4	A	668	3	methazole	63.5	25.4	B
467	32	bitertanol	118.4	10.2	A	669	3	methabenzthiazuron	86.9	3.6	A
473	32	bifenthrin	94.6	2.8	A	670	32	methamidophos	58.9	9.1	B
475	1	piperonyl butoxide	105.2	2.8	A	672	31	metalaxyl	92.2	3.6	A
476	31	piperophos	104.6	1.6	A	673	2	methiocarb	98.3	5.8	A
480	1	pyraclofos	105.5	9.3	A	674	31	methidathion	93.4	2.0	A
482	31	pyrazophos	106.1	3.3	A	678	31	methoxychlor	103.3	3.3	A
484	1	pyraflufen ethyl	103.4	3.3	A	684	31	metominostrobin-(e)	106.5	2.1	A
486	31	pyridafenthion	104.1	3.4	A	684	31	metominostrobin-(z)	108.3	1.3	A
487	32	pyridaben	96.3	2.7	A	685	32	metolachlor	79.8	7.6	A
491	32	pyriproxyfen	93.1	2.3	A	686	1	metribuzin	83.7	5.4	A
492	32	pirimicarb	83.7	8.4	A	686	3	metribuzin_DADK	13.6	137.3	C
493	2	pyrimidifen	34.8	31.2	C	688	1	metribuzin_DK	54.0	7.5	B
494	32	pirimiphos-methyl	67.9	11.4	B	688	1	metribuzinDA	70.0	13.3	A
495	1	pyrimethanil	83.0	6.0	A	697	2	mepanipirim_metabolite	101.8	14.4	A
498	2	pyroquilon	84.2	5.5	A	687	1	mepanipyrim	107.2	2.7	A
499	31	vinclozolin	77.8	8.6	A	696	31	monocrotophos	111.0	11.0	A
500	2	piridone	73.2	10.3	A	697	1	trionlururon	81.1	8.4	A
503	2	tipronil	79.6	15.7	A	703	2	linuron	100.9	6.9	A
504	31	fenamiphos	103.5	1.0	A	709	32	lindane (γ-BHC)	35.5	27.7	C
505	32	fenarimol	96.9	2.4	A	現01	32	α-BHC	33.4	32.6	C
506	32	fenitrothion	75.6	10.9	A	現01	32	β-BHC	80.0	6.3	A
507	2	fenoxaprop-ethyl	103.4	9.1	A	現01	32	δ-BHC	76.4	5.8	A
508	2	fenoxycarb	106.6	6.2	A	現03	1	EPN	103.1	2.9	A
510	31	fenothiocarb	94.4	3.0	A	現04	3	isoprocarb	52.3	20.7	B
511	31	phenothrin-1	114.6	3.0	A	現08	2	esprocarb	78.4	7.1	A
511	31	phenothrin-2	104.6	1.7	A	現09	2	ethiofencarb	65.0	15.3	B
512	2	fenobucarb	67.0	9.0	B	現11	1	edifenphos	100.6	7.2	A
515	1	fenchlorphos	74.1	8.3	A	現12	1	etobenzanid	61.8	18.6	B
516	32	fenthion	71.6	9.1	A	現13	2	etrimfos	71.2	9.0	A
519	1	phenothoate	93.8	0.6	A	現20	2	diethofencarb	103.3	6.0	A
519	1	esfenvalerate	107.2	6.5	A	現21	2	diclocymet -1	103.9	6.6	A
519	32	fenvalerate-1	103.3	7.2	A	現21	2	diclocymet -2	102.8	7.9	A
519	32	fenvalerate-2	108.1	9.4	A	現24	2	cyhalofop-butyl	102.8	5.6	A
521	31	fenbuconazole	100.3	2.0	A	現25	1	dimethylvinphos (e)	96.2	8.4	A
523	32	fenpropathrin	93.6	1.7	A	現25	1	dimethylvinphos (z)	99.1	7.3	A
524	31	fenpropimorph	91.2	3.0	A	現26	1	simetryn	102.1	4.5	A
525	2	fenhexamid	28.5	9.2	C	現27	2	cinmethylin	69.8	8.3	B
528	31	fthalide	84.8	4.0	A	現31	2	thencylchlor	98.5	5.2	A
530	1	butamifos	99.0	4.4	A	現33	1	trichlamide	49.3	28.2	C
534	31	bupirimate	101.3	3.5	A	現34	2	tricyclazole	98.9	6.5	A
535	31	buprofezin	93.1	2.3	A	現35	1	tolclofos-methyl	70.0	0.0	A
541	31	flamprop-methyl	102.9	2.9	A	現40	2	bifenox	107.4	13.0	A
544	2	furilazole	64.9	8.3	B	現43	2	pyrifenoxy (e)	100.5	6.5	A
545	31	flucyprym	105.0	2.4	A	現43	2	pyrifenoxy (z)	96.8	8.3	A
546	3	fluzinam	102.3	7.6	A	現44	2	pyributicarb	100.6	5.6	A
547	2	fluzifop	99.3	3.9	A	現45	2	pyriminobac-methyl (e)	104.6	5.1	A
552	2	fluquinconazole	102.2	7.6	A	現45	1	pyriminobac-methyl (z)	102.8	3.5	A
553	32	fludioxonil	93.8	3.8	A	現47	3	fenoxanil	99.3	3.7	A
554	32	flucythrinate-1	101.5	7.5	A	現48	2	fensulfothion	106.1	10.9	A
554	32	flucythrinate-2	105.7	9.1	A	現50	2	butachlor	104.9	4.4	A
555	32	flusilazole	91.9	1.5	A	現51	3	butylate	9.4	97.2	C
558	32	flutolanil	104.6	4.4	A	現52	1	furametpyr	106.8	3.2	A
559	31	flutriafol	104.2	3.9	A	現52	2	furametpyr_metabolite	69.1	29.5	B
561	32	flualinate-1	101.3	6.2	A	現53	2	pretilachlor	97.7	6.6	A
561	32	flualinate-2	105.9	8.3	A	現54	1	prothiofos	92.6	4.3	A
567	31	flumioxazin	96.7	1.7	A	現56	2	pentoxazone	103.5	10.0	A
568	31	flumiclorac pentyl	101.4	6.1	A	現57	2	benfuresate	83.1	6.1	A
572	2	fluridone	105.6	0.0	A	現58	2	mefenacet	103.9	6.0	A
576	2	procymidone	98.9	5.3	A	現59	2	mepromil	101.4	7.1	A
581	31	propachlor	38.7	20.1	C	現60	2	molinate	32.5	17.3	C
582	1	propazine	95.1	5.9	A	現62	2	fenacil	97.8	8.2	A
583	31	propanil	86.9	3.7	A						
586	31	propargite	115.7	1.9	A						
587	32	propiconazole-1	96.0	3.9	A						
587	32	propiconazole-2	91.7	3.1	A						
588	31	propyzamide	87.2	3.0	A						

A-回収率70-120%,CV% 20%以下の測定農薬数 268  
 B-回収率50-70%の測定農薬数 32  
 C-回収率50%以下の測定農薬数 40

表3 LC/MS/MSでの検討対象農薬及びトマトでの添加回収結果(n=5)

No	group	測定化合物名	回収率平均	CV%	判定	No	group	測定化合物名	回収率平均	CV%	判定
006	II	2,4-D	62.7	17.8	B	399	I	tribuphos	118.9	25.5	A
007	II	2,4-DB	53.1	22.2	B	400	II	triflusalufuron-methyl	77.8	8.1	A
011	II	4-C-PA	72.3	39.1	A	401	I	triflumizole	93.9	22.8	A
016	II	MCPB	79.8	11.0	A	402	I	triflumuron	116.2	24.2	A
029	II	acibenzolar-s-methyl	94.7	4.1	A	407	II	tribenuron-methyl	108.3	8.3	A
030	II	azimsulfuron	74.9	4.8	A	421	I	napropamide	92.9	4.9	A
031	II	asulam	#	#	#	425	II	nicosulfuron	73.7	24.3	A
035	I	acetamiprid	98.6	3.4	A	430	I	CPF	96.9	2.6	A
037	I	acephate	189.8	57.5	D	437	I	novaluron	146.8	157.5	D
046	I	formamidine_hydrochloride	60.6	6.5	B	456	II	haloxypfop	105.8	26.7	A
051	I	alanycarb	44.9	43.0	C	458	II	halosulfuron methyl	86.9	6.7	A
053	I	alidochlor	3.8	223.6	C	465	I	picolinafen	91.9	3.9	A
054	I	aldicarb	44.1	29.6	C	467	I	bitertanol	93.5	8.2	A
063	I	isouron	92.5	4.0	A	468	I	hydramethylnon	#	#	#
067	I	isoxaflutole	#	#	#	472	I	bifenazate	16.9	75.4	C
070	I	isofenphos_oxon	90.6	8.9	A	478	I	pymetrozine	72.3	3.8	A
074	I	iprovalicarb	#	#	#	480	I	pyraclofos	101.4	6.0	A
075	I	iprobenfos	82.5	4.7	A	481	II	pyrazosulfuron-ethyl	112.2	70.6	A
078	II	imazapic	39.7	14.8	C	483	I	pyrazolynate	#	#	#
079	II	imazapyr	36.1	14.3	C	489	I	pyridate	#	#	#
080	I	imazamethabenz methyl	81.3	14.2	A	497	I	pyrethrins-1	110.0	30.4	A
081	II	imazamox-ammonium	51.3	13.5	B	497	I	pyrethrins-2	#	#	#
082	I	imazalil	70.7	3.5	A	502	I	famoxadone	#	#	#
084	I	imidacloprid	123.5	23.0	D	508	I	fenoxycarb	89.6	4.1	A
087	I	imibenconazole	92.5	5.5	A	520	I	fenpyroximate_(E)	99.1	13.1	A
087	I	imibenconazole_desbenzyl	95.6	3.5	A	520	I	fenpyroximate_(Z)	#	#	#
093	II	ethyachlozate_CIA	33.5	30.6	C	529	I	butafenacil	94.5	2.3	A
098	II	ethoxysulfuron	98.9	16.0	A	537	II	flazasulfuron	95.0	5.6	A
107	I	emamectin_FA_B1a	95.7	4.8	A	543	I	primisulfuron-methyl	#	#	#
107	I	emamectin_MFA_B1a	251.7	23.8	D	544	I	furilazole	#	#	#
107	II	emamectin_amino_B1a	#	#	#	549	I	fluometuron	86.2	1.0	A
107	I	emamectin_B1a	#	#	#	563	I	flufenoxuron	108.4	11.9	A
110	I	formetanate hydrochloride	84.7	3.2	A	567	I	flumioxazin	80.7	4.0	A
123	I	oxycarboxin	77.7	4.7	A	570	II	flumetsulam	74.3	6.8	A
132	I	omethoate	86.6	2.1	A	572	I	fluridone	95.1	3.6	A
134	I	oryzalin	146.5	43.0	D	573	II	fluroxypyr	67.7	5.9	B
143	I	bensultap	#	#	#	575	I	prochloraz	87.5	4.7	A
160	II	quinclorac	83.1	12.6	A	577	II	prosulfuron	102.7	14.3	A
170	I	cloquintocet_1_methylhexyle	138.3	45.7	D	585	I	propamocarb	101.9	6.4	A
179	I	clofencet	91.2	4.1	A	590	II	prohexadione-calcium	27.1	35.7	C
180	I	clofentezine	29.7	100.8	C	599	II	bromoxynil	74.6	15.1	A
181	II	cloprop	83.6	12.6	A	605	II	florasulam	#	#	#
183	I	chromafenozide	#	#	#	608	I	hexaconazole	107.5	12.4	A
186	I	chloridazon	#	#	#	610	I	hexaflumuron	94.6	15.0	A
187	II	chlorimuron-ethyl	93.8	7.9	A	611	I	hexythiazox	99.9	7.1	A
199	I	chlorfluazuron	#	#	#	621	I	pencycuron	172.4	17.6	D
220	I	cyazofamid	96.0	24.0	A	624	I	bensulide	141.7	18.3	D
224	I	diafenthiuron	97.2	2.4	A	625	II	bensulfuron-methyl	91.3	5.0	A
227	I	diuron	72.2	37.8	A	627	I	benzobicyclon	76.9	6.9	A
235	I	cycloxydim	19.1	35.1	C	628	I	benzofenap	95.3	7.9	A
237	II	diclosulam	89.3	5.3	A	634	I	phoxim	#	#	#
239	I	diclobutrazol	97.4	1.6	A	637	I	fosthiazate	104.2	5.9	A
245	II	dichlorprop	61.8	13.1	B	664	II	mesotrione	90.1	13.1	A
246	I	dichlorvos	#	#	#	669	I	methabenzthiazuron	91.1	3.0	A
253	I	dithianon	#	#	#	670	I	methamidophos	56.1	11.9	B
259	II	cinosulfuron	89.3	6.0	A	671	I	metamitron	81.4	6.0	A
269	I	difenzoquat_methylsulfate	99.5	7.7	A	672	I	mefenoxam	92.3	2.2	A
273	I	cyflufenamid	55.3	149.0	B	673	I	methiocarb	93.4	4.4	A
276	I	diflubenuron	99.0	9.9	A	679	I	methoxyfenozide	99.4	12.8	A
278	II	cyproconazole	82.2	18.5	A	682	II	metsulfuron-methyl	87.8	9.6	A
285	I	simeconazole	79.2	4.4	A	689	I	mevinphos-1	43.5	23.6	C
288	I	dimethirimol	94.5	3.4	A	689	I	mevinphos-2	#	#	#
291	I	dimethomorph_(E)	85.0	12.0	A	705	I	rimulfuron	#	#	#
291	I	dimethomorph_(Z)	103.9	9.5	A	710	I	lufenuron	90.0	17.3	A
293	I	cymoxanil	#	#	#	現05	I	inabenfide	86.5	3.4	A
298	I	spinosyn_A	83.2	6.6	A	現06	II	imazosulfuron	84.2	4.4	A
298	I	spinosyn_D	54.4	107.4	B	現07	I	indanofan	#	#	#
325	II	sulfentrazone	117.8	8.4	A	現14	I	oxaziclomefone	105.3	6.5	A
357	II	thidiazuron	66.5	17.7	B	現19	I	cumyluron	96.1	4.2	A
366	I	desmedipham	#	#	#	現23	I	diclomezine	#	#	#
371	I	tebuthiuron	93.8	4.4	A	現20	I	daimuron	94.0	2.5	A
372	I	tebufenozide	118.6	14.4	A	現29	I	thifluzamide	97.4	3.4	A
373	I	tebufenpyrad	100.4	5.7	A	現36	I	tolfenpyrad	101.4	9.6	A
374	II	tepraloxymid	125.8	14.8	D	現41	I	pyrazoxyfen	78.3	14.6	A
374	I	tepraloxymid_DMP	58.6	15.2	B	現47	I	fenoxanil	110.7	7.6	A
376	I	teflubenzuron	96.3	13.1	A	現49	I	fentrazamide	#	#	#
386	I	tralkoxydim	149.7	20.1	D	加29	I	thiodicarb	#	#	#
389	II	triasulfuron	94.6	9.2	A						
393	II	triclopyr	70.9	5.5	A						
397	I	tridemorph	72.2	2.5	A						
398	II	trinexapac-ethyl	67.6	8.4	B						

※表2、表3中のNo.は暫定基準値表の番号

A-回収率70-120%の農薬数 96  
 B-回収率50-70%の農薬数 11  
 C-回収率50%以下の農薬数 11



### 3. GC/MS/MS 測定条件の検討

GC/MS/MS 測定はマトリックスの影響を受けにくく、バックグラウンドが減少し高感度分析が期待できる点で食品中の残留農薬を測定するのに非常に有効である。当部門では通常の検査で GC/MS 測定農薬について SCAN 測定でスクリーニングを行い、検出が疑われる農薬について GC/MS/MS で再測定し、定性の確認と定量を行ってきた。<sup>6)</sup>

今回新たに GC/MS 測定対象に追加した農薬で、GC/MS/MS 測定条件が未検討の農薬について MS/MS 条件を検討した。MS/MS 条件の設定にあたっては①プレカーサーイオン (precursor ion) の選択と②プロダクトイオン生成のための解離条件 (コリジョンエネルギー, Q 値) の設定が必要となる。プレカーサーイオンの選択にあたっては、それぞれの標準品単品での EI—SCAN 測定でのスペクトルを確認した後、プレカーサーイオンとして、ベースピーク (相対存在量が100%のピーク) を基本にできるだけ高質量側で強度の強いイオンを選択した。コリジョンエネルギー (excitation voltage) はトラップされたイオンに与える解離エネルギーである。コリジョンエネルギーの値を大き

くすると、前駆イオンがより壊れるが、大きくするとプロダクトイオンもさらに解離してしまう。逆にコリジョンエネルギーを小さくしすぎると前駆イオンが壊れない。最適値の目安はプレカーサーイオンの強度がプロダクトイオンの10~20%の強度比になるときである。<sup>7)</sup> Q 値とはイオンをトラップさせるためのパラメーターであり、Q 値を変えることによってイオントラップに取り込むことができる質量範囲が変わる。Q 値を大きくするとトラップする力も大きくなるがプロダクトイオンの測定下限も大きくなる。各検討対象農薬について保持時間が重ならないように混液を作成し、それぞれの農薬について上記の条件でプレカーサーイオンを選択した後、3段階のQ値 Low(0.225), Middle(0.3), High(0.45)についてコリジョンエネルギーを0.4→0.6→0.8→1.0→1.2→1.5volt の6段階に変化させて標準混液を測定し、プレカーサーイオンの相対強度が10%前後となり、プロダクトイオンのピーク面積が最大になるような条件を MS/MS 測定条件とした。結果について表4に示す。

表4 各農薬のGC/MS/MS測定条件とEI測定時の主なフラグメントイオン

Pesticides	env5 RT (min)	Precursor Ion(m/e)	Product ion(m/e)					Q value	CE (volt)	Fragment ion(m/e)				
			1	2	3	4	5			1	2	3	4	5
2-(1-naphthyl)acetamid.	14.97	141	115					0.45	1.2	141	185	115		
4-aminopyridine	6.95	94	67					0.3	0.8	94	67	41		
acetochlor	14.03	146	131	146	110	91		0.3	1.0	146	174	223		
allethrin	15.80	123	81	95	67	57		0.225	0.8	123	136			
ametryn	14.42	227	185	212	170	152		0.225	0.8	227	212	153		
arsenite	17.15,17.34	191	175	163	135			0.3	1.0	191	334	319	135	
atrazine	12.79	200	122	105	132	172		0.3	1.2	200	215			
azacoxazole	17.36	217	173					0.3	0.8	217	219	173	175	
benalaxyl	10.26	140	133	110	105			0.225	1.2	140	207	234		
benfluralin	11.65	292	264	206	188	160		0.3	1.0	292	264	206		
benfluracarb	12.68	164	149	131	122			0.225	0.8	164	149	121		
benoxacor	13.05	259	120	176	224	259		0.225	0.8	120	259	176	134	
becanoil	14.93	205	185	158				0.3	0.8	205	207	162		
bromobutide	14.10	119	91	115				0.3	1.0	232	120	91	119	
bromophos	15.51	331	315	286	269	220		0.3	1.0	331	329	333		
bromopropylate	19.50	341	185	183	157	155		0.3	1.0	341	339	343	183	185
bupirimate	17.04	273	193	230	138	150		0.3	0.8	193	208	273	316	166
buprofesin	17.11	249	193	192				0.225	0.6	175	172	249	105	305
carbofuran	12.67	164	149	146	131	123		0.3	0.8	164	149	131	121	
carbozin	17.37	235	218	143	190	175		0.3	0.6	235	218	143	87	
carfentrazone-ethyl	10.12	312	272	203	264			0.225	1.0	290	312	340	376	
chlorobenzide	16.51	125	89	99	63			0.45	1.2	125	268			
chlorfenson	16.96	175	111					0.225	0.6	175	302	111		
chloroneb	10.23	191	163	141	113	99	65	0.3	1.0	191	193	208	206	
chloroxuron	14.67	245	182	154	127			0.3	1.0	245	290	72	44	
chlorpyrifos-methyl	14.14	286	271	208	180	136	172	0.3	1.0	286	288			
chlorzoxate	15.77	100	124	147	159			1	0.3	331	259	100		
olomnsoae	12.89	204	107	188	174	91		0.3	1.0	204	125	89		
cyanophos	13.12	243	109	116	148	129		0.225	0.6	243	109	79		
cycloate	11.59	83	55					0.225	0.6	83	154	215		
diallate	12.14, 12.34	234	150	192				0.3	0.8	234	86	43		
dichlobenil	8.70	171	136	100				0.3	1.0	171	136	100		
dichlofenthion	13.95	223	205	159				0.3	1.0	279	251	223	162	97
dichlofen	12.77	206	176	191	148			0.3	0.8	206	176	124	97	
dichlofenid	8.65	172	108	136	144			0.3	0.8	172	166	124		
diclofop-methyl	10.70	340	253	201				0.225	1.0	253	340	104	201	
dimapiperate	16.19	119	91					0.3	0.8	91	119	146		
dimethametryn	15.79	212	122	164	94	117	144	0.3	1.0	212	240	122		
dimoseb	13.41	211	163	147	193			0.225	0.6	211	240	163		
dinoterb	13.21	225	177	161	131	147		0.225	0.8	225	177	131		
dioxathion	12.98	270	197	241	169	116		0.225	0.6	270	97	125	197	
diphenamid	15.55	167	152	165				0.3	1.2	167	239	152	72	
diphenylamine	11.63	169	166	139	140			0.45	1.2	168	169			
disulfoton	13.36	88	60					0.225	0.4	88	274	97		
dithiopyr	14.27	286	238	210	258	266	230	0.3	1.0	286	306	356		

Pesticides	env5 RT <sup>1</sup> (min)	Precursor Ion(m/e)	Product ion(m/e)					Q value	CE (volt)	Fragment ion(m/e)				
			1	2	3	4	5			1	2	3	4	5
acifluorfen	9.66	211	100	140				0.3	0.0	211	100	240		
acifluorfen	16.77	241	206	170				0.3	1.2	159	195	301	340	
acifluorfen	17.98	241	206	170				0.3	1.2	159	195	301	340	
acifluorfen	23.75	226	147	119	190	170	207	0.3	1.0	125	225	419		
acifluorfen	11.46	276	202	248	231	218		0.225	1.0	276	292	316	333	
acifluorfen	17.74	231	175	203	185			0.225	0.8	231	384	153	203	
acifluorfen	14.75	266	207	179	161			0.3	0.8	266	207	161	137	105
acifluorfen	16.13	165	138	111	102			0.3	1.0	165	238			
acifluorfen	18.48	303	195	180	288	260		0.3	0.8	288	195	288	260	243
acifluorfen	21.90	129	102	70				0.3	1.0	129	190			
acifluorfen	14.46	285	270	240	223			0.3	1.0	285	287	270		
acifluorfen	16.55	72	44					0.3	0.8	72	207			
acifluorfen	20.95	361	288	261				0.225	0.8	361	288	261		
acifluorfen	14.99	128	110	86				0.3	1.0	128	110			
acifluorfen	16.99	105	77					0.3	1.0	77	105	230	178	
acifluorfen	19.46	204	189	172	145			0.225	0.8	352	320	394	426	
acifluorfen	25.02	423	318	353	309	280		0.225	0.8	423	353	308	318	
acifluorfen	23.65	354	326	312	204	176		0.225	0.8	354	326	259		
acifluorfen	16.78	123	85	75				0.3	1.0	123	164	219		
acifluorfen	15.69	243	215	179				0.3	1.2	215	241	243	272	
acifluorfen	18.78	171	85	114				0.3	1.0	171	128			
acifluorfen	16.00	250	107	144	214			0.3	0.8	144	107	250	214	
acifluorfen	13.63	204	171	91	186			0.3	0.8	91	107	204	246	
acifluorfen	13.31	257	162	177	120	135		0.3	0.8	285	257	208	172	162
acifluorfen	16.94	290	204	118				0.3	0.6	290	231	204	189	162
acifluorfen	17.38	313	285	177	159			0.225	0.8	313	285	208	177	162
acifluorfen	14.94	61	46	45				0.3	0.6	61	160	187	248	
acifluorfen	15.87	131	86	74				0.3	0.8	131	97	159	329	296
acifluorfen	14.36	249	190	231	172	146		0.3	0.8	45	132	206	249	
acifluorfen	10.01	180	165	147	128	102	93	0.225	0.8	125	180	208		
acifluorfen	16.42	145	85	58				0.225	0.5	85	145	93	58	125
acifluorfen	19.61	227	212	196	101	169		0.3	1.2	227	220	344		
acifluorfen	16.81	191	160	132				0.3	0.8	238	191	195		
acifluorfen	17.21	191	160	132				0.3	0.8	238	191	195		
acifluorfen	12.07	127	109	79				0.45	1.2	127	97	109	164	192
acifluorfen	12.86	61	46					0.3	0.8	61	214	126		
acifluorfen	15.20	236	194					0.225	0.6	254	236	212	194	148
acifluorfen	10.40	300	275	204	260	145		0.3	1.0	300	170	145	102	
acifluorfen	16.87	177	112	147	174	140		0.225	0.8	175	258	302	344	
acifluorfen	17.91	132	117	115	105			0.3	1.0	233	163	132		
acifluorfen	17.01	252	196	224	170	146	155	0.45	1.5	252	361	317		
acifluorfen	9.65	128	72	128	100			0.225	0.8	57	72	41		
acifluorfen	17.48	223	167	179	195			0.3	1.2	223	167	306		
acifluorfen	19.76	183	165	168	153	129	115	0.3	1.2	183	123	81		
acifluorfen	12.17	231	203	175	185			0.225	0.6	75	231	260		
acifluorfen	19.61	160	133	105	77			0.3	1.0	160	133			
acifluorfen	13.68	127	109	95	79			0.3	1.0	264	127	193	109	72
acifluorfen	14.27	173	105	89				0.3	1.2	173	230	146	85	
acifluorfen	18.79	176	161	145	146	131	118	0.225	0.8	176				
acifluorfen	19.46	320	122					0.225	0.8	122	140	320		
acifluorfen	14.99	130	103	77				0.45	1.3	159	130	103	76	
acifluorfen	16.95	339	311	269	297			0.3	0.8	337	339	139		
acifluorfen	12.11	135	107	105	115	117	91	0.3	1.0	135	150			
acifluorfen	14.43	241	199	226	184	166		0.225	0.8	241	226	199	184	
acifluorfen	11.31	120	92	77	103	65		0.3	1.2	120	176	169	196	
acifluorfen	14.75	161	124	126				0.45	1.8	161	163	57	217	
acifluorfen	10.70	135	107	95				0.3	0.0	135	170	350	201	
acifluorfen	12.80	214	172	105	136			0.225	0.8	223	214			
acifluorfen	9.71	120	103	92	77			0.3	1.0	93	120	137	179	
acifluorfen	11.20	110	82	92	64	54		0.45	1.2	110	152			
acifluorfen	13.08	256	228	191	175			0.225	1.0	173	254	256		
acifluorfen	20.53	265	210	182				0.3	0.8	261	265	221	252	207
acifluorfen	19.29	340	199	202	312			0.225	0.8	340	199	197		
acifluorfen	13.42	173	130	144	117			0.3	0.8	173	130	144		
acifluorfen	15.29	207	172	179				0.3	1.0	172	207	144		
acifluorfen	18.54	237	208	182				0.45	1.5	237	272	307		
acifluorfen	12.98	295	265	237				0.3	0.8	237	265	295		
acifluorfen	22.49	372	299	272	244			0.225	0.8	372	299	244		
acifluorfen	12.74	201	173	166	136			0.225	0.6	201	173	136	166	
acifluorfen	14.06	100	72	58				0.3	0.6	72	100	126	144	
acifluorfen	18.14	322	156	280	198			0.3	0.8	322	153	140		
acifluorfen	17.08	180	136	109				0.3	1.0	180	238	136		
acifluorfen	11.24	261	203	231				0.3	1.2	261	203	178	143	108
acifluorfen	14.71	185	170	157	152			0.225	0.8	186	226	241	170	
acifluorfen	16.41	331	316	317	269	201	136	0.3	1.2	329	331	109		
acifluorfen	19.61	356	229	159	161			0.225	0.6	356	159	354	356	357
acifluorfen	15.83	212	182	125	139			0.225	0.8	182	212	247	249	
acifluorfen	14.73	327	277	306	252	263		0.45	1.5	306	327	349		
acifluorfen	15.24	208	181	180	191	172	139	0.3	0.8	208	210	181	57	
acifluorfen	13.48	268	226	184	268			0.3	0.8	268	270			
acifluorfen	17.91	116	89					0.3	1.0	116	222	131		
acifluorfen	14.10	285	213	212	241	240	170	0.3	0.6	285	212	170	190	241
acifluorfen	10.82	122	107	79				0.3	0.8	122	107	91	79	

#### 4. GC/MS/MS 測定の実サンプルへの応用

新たに測定対象に追加した農薬が実試料より検出した例で、農薬の SCAN 測定でのマススペクトルと MS/MS 測定によるマススペクトルを比較した。図3は、はっさくより検出した methidathion (検出値 SCAN : 0.22  $\mu\text{g/g}$  MS/MS : 0.14  $\mu\text{g/g}$ )、図4は、りんごより検出した trifloxystrobin (検出値 SCAN : 0.18  $\mu\text{g/g}$  , MS/MS : 0.17  $\mu\text{g/g}$ )、図5は、れんこんより検出した prometryn (検出値 SCAN : 0.013  $\mu\text{g/g}$  MS/MS : 0.009  $\mu\text{g/g}$ )、図6は、きゅうりより検出した buprofezin (検出値 SCAN : 0.55  $\mu\text{g/g}$  MS/MS : 0.46  $\mu\text{g/g}$ ) の例である。MS/MS 測定ではバックグラウンドが減少し SCAN 測定に比べて S/N 比が大きいピークが得られた。また図5のれんこんの例のように SCAN 測定でのマススペクトルでは試料マトリクスによる妨害スペクトルが見られ、同定が難しい場合があるが、MS/MS 測定では標準と試料でスペクトルがよく一致した。実サンプルの例からも MS/MS 測定は検出農薬の確実な同定に有効であると考えられた。

#### IV まとめ

ポジティブリスト施行に向けて分析対象の拡大と前処理時間の短縮をはかるため前処理法と測定条件の検討を行い添加回収試験を行った結果、トマトについては、GC/MS 測定で検討した340物質のうち268種類が、LC/MS/MS 測定で検討した160物質のうち96種類が今回の検討した方法で分析可能であると考えられた。

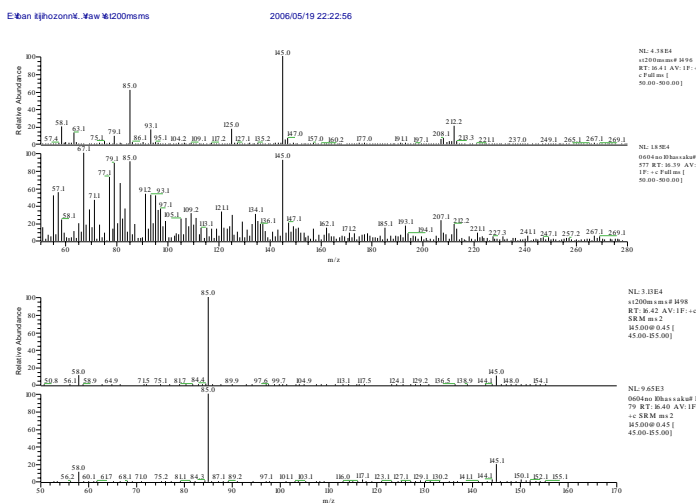
また、新たに測定対象に追加した農薬について MS/MS 測定の設定設定を行った。実試料での適用を検討した結果、MS/MS 測定は検出農薬の確実な同定に有効であることが

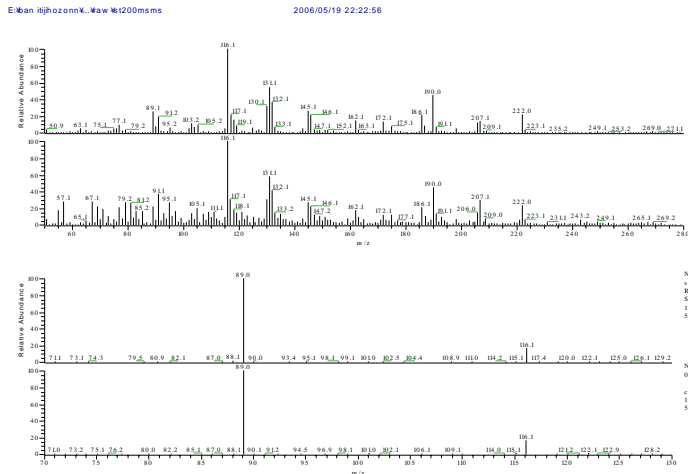
わかった。

ポジティブリスト制施行に伴い、残留農薬と農産物の組み合わせでこれまで基準がなかったものに対しても残留基準が設定されるようになるため、ある農薬がある農産物について高濃度検出するような事例について、これまではその農産物についてその農薬の残留基準がない場合には違反とならなかったが、ポジティブリスト制施行後は暫定基準が設定され、暫定基準や残留基準が設定されていない場合には一律基準が適用されるため、これまでに比べて違反事例が増える可能性がある。今後もポジティブリスト制施行に向け、分析法のバリデーションを行い、大幅に増加した測定対象農薬に対して正確に同定、定量し信頼性、再現性のある検査を行っていく必要があると考えられた。

#### V 参考文献

- 1) 食品，添加物等の規格基準の一部を改正する件 (平成17年厚生労働省告示第499号)
- 2) 橋本貴弘他：京都市衛生公害研究所報，66，103-108 (2000)
- 3) 小谷野貴文他：京都市衛生公害研究所報，68，90-100 (2002)
- 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（一部改正）”食安発第1129002号
- 5) 秋山由美他：第42回全国衛生化学技術協議会年会講演要旨集，44-45
- 6) 伴塾行則他：京都市衛生公害研究所報，69，97-105 (2003)
- 7) サーモエレクトロン株式会社 セミナーテキスト “食品中残留農薬・動物用医薬品などポジティブリスト制に向けて” (2005年7月15日)





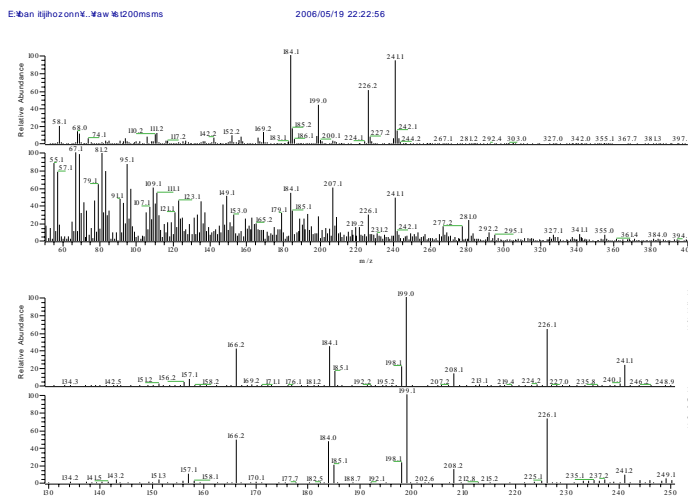
標準溶液のMSスペクトル

りんご試料溶液のMSスペクトル

標準溶液のMS/MSスペクトル

りんご試料溶液のMS/MSスペクトル

図4 trifloxystrobin のMSスペクトルとMS/MSスペクトル



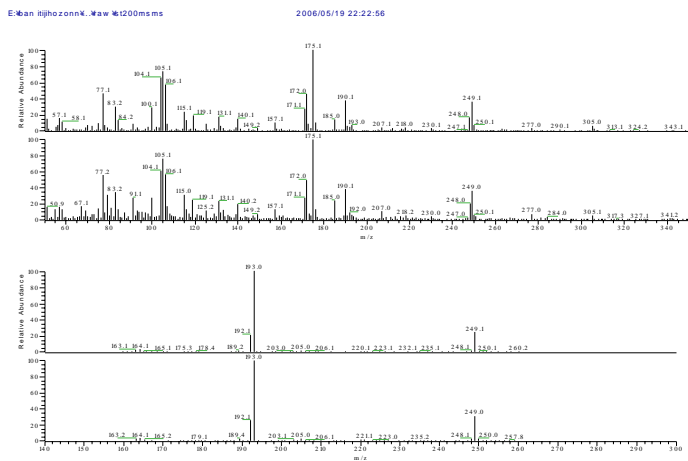
標準溶液のMSスペクトル

れんこん試料溶液のMSスペクトル

標準溶液のMS/MSスペクトル

れんこん試料溶液のMS/MSスペクトル

図5 prometrynのMSスペクトルとMS/MSスペクトル



標準溶液のMSスペクトル

きゅうり試料溶液のMSスペクトル

標準溶液のMS/MSスペクトル

きゅうり試料溶液のMS/MSスペクトル

図6 buprofezinのMSスペクトルとMS/MSスペクトル