

# GC/MS(SCAN)およびLC/MS(SIM)による野菜・果実中残留農薬の多成分一斉分析法

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
著者名	柿本, 芳久 苗床, 義隆 岩崎, 吉哉 中村, 茂 龍口, 久子
発行元	[日本食品衛生学会]
巻/号	46巻4号
掲載ページ	p. 153-160
発行年月	2005年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## GC/MS (SCAN)-および LC/MS (SIM) による 野菜・果実中残留農薬の多成分一斉分析法

(平成 17 年 2 月 23 日受理)

柿本芳久<sup>\*1,†</sup> 苗床義隆<sup>\*1</sup> 岩寄吉哉<sup>\*1</sup> 中村 茂<sup>\*1</sup> 龍口久子<sup>\*2</sup>

Multiresidue Method for Determination of Pesticides in Fruits and Vegetables  
by GC/MS (SCAN) and LC/MS (SIM)

Yoshihisa KAKIMOTO<sup>\*1,†</sup>, Yoshitaka NAETOKO<sup>\*1</sup>, Yoshinari IWASAKI<sup>\*1</sup>,  
Shigeru NAKAMURA<sup>\*1</sup> and Hisako TATSUGUCHI<sup>\*2</sup>

(<sup>\*1</sup>Center for Food Quality, Labeling and Consumer Services in Moji: 1-3-10, Nishikaigan, Moji-ku,  
Kitakyushu-shi, Fukuoka 801-0841, Japan;

<sup>\*2</sup>Center for Food Quality, Labeling and Consumer Services in Yokohama: 5-57, Kitanakadori,  
Naka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 231-0003, Japan; <sup>†</sup> Corresponding author)

A rapid multiresidue method has been developed for determination of many pesticides in fruits and vegetables using GC/MS and LC/MS. The method of analysis was the same as that reported by Kakimoto *et al.* in 2003 except for the use of LC/MS. Good recoveries in the range of 70–120% were obtained for 70 (32 by GC/MS, 38 by LC/MS) of 113 pesticides spiked at 0.1 µg/g into fruits and vegetables. For screening purposes, the method could be applied to 82 pesticides. Considering the report by Kakimoto *et al.* in 2004, 177 pesticides were suitable for screening by this method. The limits of detection were 0.001–0.015 µg/g (by GC/MS) and <0.001–0.010 µg/g (by LC/MS). The calibration curves were linear for most pesticides, with correlation coefficients of 0.976–1.000 (by GC/MS) and 0.968–1.000 (by LC/MS). The values obtained for fruits and vegetables naturally contaminated with pesticides by this method were nearly equal to those by the official method.

**Key words:** 残留農薬 pesticide residue; 一斉分析 simultaneous determination; ガスクロマトグラフィー/質量分析法 GC/MS; 高速液体クロマトグラフィー/質量分析法 LC/MS; 野菜 vegetable; 果実 fruit

### 緒言

平成 15 年 5 月に食品衛生法が一部改正され、平成 18 年 5 月までにはポジティブリスト制が導入される見込みとなっており、残留農薬基準が現在の 244 種から 500 種以上の農薬に拡大される。それに伴い分析対象農薬も拡大しなければならず、より効率的な多成分一斉分析法が求められる。

現在、多数の検査機関で GC/MS を用いた多成分一斉分析が行われているが、難揮発性農薬や熱に不安定な農薬は GC/MS による分析が難しい。著者らはこれらの農薬の分析を HPLC で対応しているが<sup>1),2)</sup>、マトリックスの多様性、農薬標準品のグループ分けによる解析作業の煩雑さ、および加速度的に増加する対象農薬を考えると、選択

性が高く、より多種類の農薬を効率的に測定できる LC/MS を用いることは、今後残留農薬分析を行う上で必須条件になると思われる。現在、LC/MS による多成分一斉分析は、開発されつつあるが、GC/MS に比較して対象農薬数も少なく、50 種以上の多成分の農薬を分析している例は少ない<sup>3)~5)</sup>。

著者らは、平成 15 年に GC/MS および HPLC を用いた残留農薬の多成分一斉分析法を開発し<sup>1)</sup>、平成 16 年に共同試験を行い、その分析法を評価した。その結果、118 種の農薬について分析可能であった<sup>2)</sup>。

本研究では、既報と同様な分析法<sup>1)</sup>で、対象農薬の適用拡大を目的として、新たに 42 農薬を GC/MS で検討した。また、HPLC に換えて LC/MS で 71 農薬を検討した。さらに、市販品検査で農薬が検出された試料および FAPAS<sup>\*3</sup>の技能試験用試料を用いて本法と公定法<sup>6),7)</sup>を

<sup>†</sup> 連絡先

<sup>\*1</sup> 独立行政法人農林水産消費技術センター門司センター：  
〒801-0841 北九州市門司区西海岸 1-3-10

<sup>\*2</sup> 独立行政法人農林水産消費技術センター横浜センター：  
〒231-0003 横浜市中区北仲通 5-57

<sup>\*3</sup> イギリスの Central Science Laboratory が主催する技能試験のプログラム Food Analysis Performance Assessment Scheme の略称

比較した。

## 実験方法

### 1. 試料

添加回収試験には、市販のハウレンソウ、トマト、リンゴ、ダイコン、キャベツ、ニンジンを用いた。本法と公定法の比較には、市販品検査で農薬が検出されたトマト、レモン、アスパラガス、ピーマン、ナシ、レタスおよびFAPASのシリーズ19ラウンド38(2004)の試料であるトマトピューレを用いた。

### 2. 試薬

農薬標準品：和光純薬工業(株)製、林純薬工業(株)製または関東化学(株)製を用いた。

有機溶媒：アセトニトリル、ヘキサン、トルエンおよび酢酸エチルは和光純薬工業(株)製または関東化学(株)製の残留農薬試験用を用いた。

その他の試薬・器具：塩化ナトリウム(残留農薬試験用)、無水硫酸ナトリウム(残留農薬試験用)、酢酸アンモニウム(特級)およびセライトは関東化学(株)製、リン酸トリフェニル(特級)は和光純薬工業(株)製を用いた。

ミニカラムはスペルコ社製のENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>を用いた。農薬混合標準溶液：GC/MS用混合標準溶液は、Table 1に示した各農薬を500~1,000 µg/mLになるようにアセトンに溶解した後、10 µg/mLになるようアセトンで希釈した。

LC/MS用混合標準溶液はTable 2に示した各農薬を500~1,000 µg/mLになるようにアセトニトリルに溶解した後、10 µg/mLになるようアセトニトリルで希釈した。

### 3. 装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計：GC部6890N, MSD部5973Network (Agilent社製)

液体クロマトグラフ/質量分析計：HPLC部Agilent 1100 series, MSD部Agilent 1100 series SL (Agilent社製)

### 4. GC/MS分析条件

カラム：DB-35MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚0.25 µm, Agilent社製), カラム温度：50°C(1.5 min)→20°C/min→150°C→5°C/min→250°C→12.5°C/min→300°C(10 min), 注入口温度：250°C(パルスドスプリットレス), インターフェイス温度：280°C, イオン源温度：230°C, 注入量：1 µL, キャリヤーガス流量：1.2 mL/min(コンスタントフローモード), 各農薬のターゲットイオンはTable 1に示した。

### 5. LC/MS分析条件

#### 5.1 HPLC

カラム：Atlantis (2.1 mm i.d.×150 mm, Waters社製), カラム温度：40°C, 移動相：A液0.005 mol/L酢酸アンモニウム溶液, B液アセトニトリル, グラジエント条件：A80%(0~8 min), A80%→40%(8~13 min), A40%(13~27 min), A40%→20%(27~32 min), A20%

(32~50 min), A20%→80%(50~55 min), A80%(55~65 min), 直線グラジエント, 注入量5 µL, 流速0.2 mL/min

#### 5.2 MS Detector

イオン化法：ESI, キャピラリー電圧：3000 V, 乾燥ガス流量：10 L/min, 乾燥ガス温度：350°C, 各農薬のイオン化モード, ターゲットイオンおよびフラグメンター電圧はTable 2に示した。

### 6. 試験溶液調製方法

試験溶液の調製は、既報<sup>1)</sup>に従いアセトニトリル抽出、塩析・アセトニトリル/ヘキサン分配、ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>による精製により行った。ただし、試験溶液は1 µg/mLのリン酸トリフェニル・アセトン溶液(GC/MS用内部標準溶液)で2 mLに調製した後、このうち1.0 mLを採り、窒素気流下で乾固させアセトニトリル1.0 mLで再溶解し、LC/MS用試験溶液とした。残りの約1 mLをGC/MS用試験溶液とした。

### 7. 検出下限値および検量線

検出下限値は、標準溶液のピークの高さおよびノイズ幅を測定し、S/N=3を使用して算出した。

検量線は、0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 5.0 µg/mL (GC/MS), 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 µg/mL (LC/MS)の混合標準溶液を用いて作成し直線性の確認を行った。

### 8. 定量

定量は、1.0 µg/mLの混合標準溶液を用いて一点検量線で行い、ピーク面積法の内部標準法(GC/MS)およびピーク面積法の絶対検量線法(LC/MS)で行った。

### 9. 公定法による分析

アセタミプリド、アゾキシストロビン、クロルピリホス、エトフェンプロックスおよびキナルホスの公定法は、食品衛生法の食品の規格基準に定める方法<sup>6)</sup>を、メソミルは環境省告示法<sup>7)</sup>を用いて試験溶液を作製し、アセタミプリドおよびメソミルはGC(Nitrogen Phosphorus Detector), アゾキシストロビンおよびエトフェンプロックスはHPLC(Photo Diode Array), クロルピリホスはGC(Flame Photometric Detector), キナルホスはGC/MSを用いて測定した。

## 結果および考察

### 1. GC/MS分析

各試料に対して0.1 µg/gになるように農薬を添加して回収率を求め、その結果をTable 1に示した。

検出下限値は、0.001~0.015 µg/gで、基準値レベルの分析に対して十分な検出感度を有していた。検量線の相関係数は0.976~1.000で、ブチレート0.767およびEPTC0.726以外は良好な直線性を示した。いずれも原点を含んだ検量線であった。

今回検討した42農薬のうちベンフレセート、ビオレスメトリン、ブタクロール、ブチレート、ジクロロアニリン、EPTC、エチルチオメトン、オメトエート、シラフル

Table 1. Target Ion, Limit of Detection (LOD), Recovery and Applicability of Pesticides Analysis by GC/MS

Pesticides	Target ion (m/z)	LOD (μg/g)	Recovery (%)												Applicability*1
			Spinach		Tomato		Apple		Radish		Cabbage		Carrot		
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	
Benalaxyl	148	0.002	79.1	1.4	95.7	4.3	91.0	0.9	86.8	2.6	84.7	3.1	81.9	0.3	○
Benfuresate	163	0.004	82.9	1.3	95.0	4.3	90.0	0.0	87.5	3.3	84.3	2.8	35.6	19.0	×
Bioresmethrin	171	0.010	70.4	2.1	84.3	2.0	46.7	31.3	69.4	7.8	35.0	9.3	70.7	0.5	×
Butachlor	176	0.002	71.7	1.7	91.3	2.9	87.7	0.5	27.2	4.8	72.7	4.5	75.0	1.8	×
Butylate	174	0.004	56.4	12.2	138.0	15.7	102.3	34.7	130.7	6.6	93.7	40.6	136.4	1.9	×
Carbofuran	164	0.005	79.7	2.8	99.0	2.2	96.0	1.7	91.2	4.3	89.7	4.7	88.4	2.0	○
Cyprodinil	224	0.002	77.7	1.6	90.0	4.2	110.3	14.0	86.5	3.5	81.7	3.2	81.7	1.4	○
Dichloroaniline	161	0.009	36.5	7.6	54.0	34.2	17.3	21.2	*	6.6	56.7	23.4	70.7	19.6	×
Diclocymet	277	0.007	81.0	2.0	96.2	3.0	91.5	1.2	89.0	4.0	84.0	4.2	85.0	1.9	○
Diffufencan	266	0.015	84.4	2.3	94.0	4.3	92.0	1.8	88.0	3.9	82.3	3.0	80.0	1.4	○
Dimethenamid	154	0.002	77.7	0.8	95.7	3.9	90.0	-0.9	86.5	3.8	85.3	2.9	83.8	2.3	○
Dimethylvinphos	295	0.003	83.3	1.5	95.0	2.3	91.0	0.9	76.5	3.8	79.0	2.7	88.1	1.5	○
EPTC	128	0.008	62.8	22.9	185.3	17.3	114.0	54.9	193.1	10.2	119.3	50.6	179.6	13.0	×
Ethylthiometon	274	0.003	71.7	1.3	87.7	3.8	51.3	16.7	83.0	3.0	77.0	7.4	83.5	3.2	△
Etobenzanid	179	0.010	117.1	3.9	102.3	4.9	113.0	1.9	115.7	5.3	102.0	3.7	105.0	0.6	○
Fenamiphos	303	0.003	87.0	1.9	96.7	4.0	75.7	8.7	94.2	4.8	85.3	3.6	92.0	0.8	○
Fenchlorphos	285	0.001	75.6	2.5	88.0	2.5	87.0	1.6	75.2	3.0	77.7	2.2	81.7	2.0	○
Fenoxanyl	189	0.005	80.3	2.7	96.0	3.9	92.0	1.5	89.2	3.8	87.0	2.5	83.8	0.7	○
Fipronil	367	0.002	89.7	1.6	96.7	2.6	96.0	0.9	93.7	4.7	84.3	2.0	87.3	1.6	○
Furametpyr	298	0.002	89.6	1.2	97.0	4.5	91.3	2.1	92.4	4.6	83.0	2.6	87.7	2.0	○
Hexaconazole	214	0.009	82.2	2.3	96.7	4.3	88.3	4.7	99.6	4.5	85.3	3.9	83.3	3.7	○
Isofenphos	213	0.002	76.4	1.7	91.0	3.1	87.3	1.4	84.3	2.5	79.3	4.2	77.9	2.7	○
Methabenzthiazuron	164	0.011	94.2	0.9	100.3	3.1	87.3	7.0	109.3	4.5	87.3	1.4	99.2	5.0	○
Methiocarb	168	0.005	87.5	5.1	97.3	1.9	93.7	1.3	92.7	4.5	89.0	3.3	92.6	1.4	○
Methoxychlor	227	0.001	86.3	2.0	91.0	3.2	88.7	0.5	75.1	4.0	74.0	1.9	74.0	1.8	○
Metolachlor	162	0.002	75.6	1.4	93.3	4.3	86.3	0.5	79.9	3.2	80.0	3.1	84.0	2.0	○
Metribuzin	198	0.005	81.0	0.6	90.0	1.8	78.0	10.9	84.0	5.8	84.3	3.0	90.6	0.9	○
Mevinphos	127	0.012	85.2	2.3	100.0	2.3	95.0	5.5	89.9	4.1	99.5	6.1	89.0	2.1	○
Monocrotophos	127	0.009	76.0	1.1	89.0	2.4	86.7	5.7	84.1	3.1	91.7	4.6	118.2	1.2	○
Myclobutanil	179	0.004	86.1	1.3	97.0	1.5	84.3	4.4	89.5	3.6	83.3	3.0	89.8	0.9	○
Omethoate	156	0.010	100.0	8.6	55.7	11.0	69.0	4.7	71.7	3.7	87.0	3.4	79.9	5.6	△
Piperonyl butoxide	176	0.003	83.7	0.6	92.3	3.7	94.0	0.9	87.1	4.2	81.0	2.7	77.9	0.6	○
Prochloraz	308	0.010	88.0	5.6	94.7	7.3	90.7	2.3	109.3	4.6	81.7	7.1	108.1	7.5	○
Pyributicarb	165	0.004	74.6	2.4	90.7	6.1	82.3	3.8	82.7	6.5	76.7	1.6	77.0	3.4	○
Pyriminobac-methyl	302	0.001	83.8	1.3	99.7	2.9	91.0	0.0	93.7	3.9	83.7	3.9	84.5	1.0	○
Pyriproxyfen	136	0.014	83.7	3.3	92.7	3.6	90.0	1.8	97.5	5.5	82.7	0.6	79.1	2.4	○
Silafluofen	179	0.003	70.4	5.4	72.7	4.5	78.0	2.8	71.2	3.5	62.3	3.3	64.3	1.9	△
Tebuconazole	250	0.007	92.6	0.2	96.7	4.9	83.7	4.5	98.9	3.6	79.7	3.6	87.0	6.6	○
Tetraconazole	336	0.002	78.5	1.6	95.7	2.6	85.0	3.5	87.2	3.2	82.7	3.2	82.1	2.3	○
Thenylchlor	127	0.005	82.3	1.5	100.3	4.6	92.0	1.5	12.4	31.9	78.7	4.7	82.2	1.1	×
Triazophos	161	0.006	92.5	3.3	109.0	5.9	100.0	2.2	91.1	9.7	92.0	4.1	87.2	1.3	○
Vinclozolin	285	0.002	77.7	3.2	92.7	2.5	87.7	3.0	87.2	3.9	84.3	2.8	80.6	2.1	○

\*1 ○ applicable: 70 ≤ Recovery ≤ 120 and RSD ≤ 20, △ applicable for screening purposes: 50 ≤ Recovery ≤ 120 and RSD ≤ 20, × inapplicable: Recovery < 50 or Recovery > 120 or RSD > 20  
 \*2 Recovery could not be calculated because of interfering peak.  
 n = 3

Table 2. Ionization Mode, Target Ion, Limit of Detection (LOD), Recovery and Applicability of Pesticides Analysis by LC/MS

Pesticides	Ionization mode	Target ion (m/z)	LOD (μg/g)	Recovery (%)												Applicability*		
				Spinach		Tomato		Apple		Radish		Cabbage		Carrot				
				Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD			
2-Aminobenzimidazole	nega	132.1	0.003	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	—	—	×
Acetamiprid	posi	223.0	0.002	87.4	3.0	91.7	4.9	105.0	5.9	47.9	4.4	60.3	3.3	94.5	2.0	—	—	×
Aldicarb	posi	116.1	0.004	83.9	3.2	95.2	6.9	77.8	5.8	83.9	0.4	89.3	1.0	72.6	4.4	—	—	○
Azinphos methyl	posi	318.0	<0.001	89.9	2.7	95.1	1.5	91.5	1.2	60.1	2.2	83.3	5.6	70.6	1.0	—	—	△
Benxystrobin	posi	404.1	<0.001	92.1	2.1	104.4	1.7	94.7	1.9	93.6	1.2	93.6	0.3	96.4	3.3	—	—	○
Bensulide	posi	356.0	0.002	97.0	1.8	97.4	1.9	97.4	1.5	90.4	0.8	90.8	0.9	98.2	3.1	—	—	○
Bispyribac sodium	posi	431.1	0.001	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	—	—	×
Carbaryl (NAC)	posi	202.1	<0.001	81.8	1.7	96.4	3.0	94.4	0.8	71.8	3.5	89.6	0.2	92.7	1.7	—	—	○
Carpropamid	nega	334.0	<0.001	91.6	1.8	102.4	2.8	92.4	2.0	91.0	0.1	94.7	0.9	98.7	4.6	—	—	○
Chlorfluazuron	nega	539.9	0.001	77.7	2.3	91.8	1.7	91.5	1.4	84.7	2.3	90.7	4.6	94.0	6.9	—	—	○
Clofentezine	posi	303.0	0.007	87.2	5.6	87.0	6.5	86.0	3.9	87.2	2.2	82.1	3.5	75.5	2.5	—	—	○
Cumyluron	posi	303.1	<0.001	87.6	1.5	91.6	1.5	95.3	0.5	91.0	0.6	96.7	1.3	95.1	1.0	—	—	○
Cyclosulfamuron	posi	222.1	<0.001	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	—	—	×
Cyproconazole	posi	292.1	<0.001	67.4	10.9	89.1	3.2	90.5	2.3	93.8	2.3	83.5	2.1	83.8	4.2	—	—	△
Daminozide	posi	161.1	0.006	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	—	—	×
Diafenthiuron	posi	385.2	<0.001	0.0	—	0.0	—	1.2	13.6	44.0	3.0	29.3	128.6	2.8	38.4	—	—	×
Difenoconazole	posi	406.0	<0.001	76.7	4.7	97.8	4.0	86.5	3.7	88.5	1.0	90.1	0.8	87.3	4.5	—	—	○
Diflubenzuron	nega	309.0	0.001	96.0	0.4	103.0	1.9	93.3	3.6	91.9	0.9	98.6	2.0	105.4	4.9	—	—	○
Dimethirimol	posi	210.1	<0.001	81.7	1.5	77.7	2.5	74.1	10.2	76.1	1.4	85.8	2.9	56.5	2.3	—	—	○
Dimethomorph-E	posi	388.1	<0.001	94.1	12.7	106.3	13.7	110.5	4.6	106.0	4.1	101.4	1.0	97.4	4.7	—	—	○
Dimethomorph-Z	posi	388.1	<0.001	75.5	6.4	105.7	9.7	93.0	3.4	83.5	2.9	77.5	10.2	70.3	0.6	—	—	○
Dinocap	nega	295.1	0.003	1.8	21.8	22.4	14.9	3.7	33.8	5.4	83.8	2.4	34.4	4.2	12.5	—	—	×
Dithianon	nega	296.0	0.002	198.0	44.3	100.3	6.1	90.7	3.8	73.5	1.2	82.2	7.4	86.6	6.4	—	—	×
Diuron (DCMU)	posi	233.0	<0.001	75.2	0.9	92.9	2.7	97.4	1.3	75.9	1.0	83.5	1.4	91.0	1.5	—	—	○
Dodine	posi	228.2	0.001	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	—	—	×
Dymron	posi	269.1	<0.001	91.2	0.9	92.1	1.8	96.5	2.5	94.0	1.1	93.8	1.5	99.9	1.2	—	—	○
Etofenprox	posi	394.2	<0.001	65.5	7.8	92.5	1.6	78.8	4.7	74.0	0.8	74.7	3.1	86.2	3.6	—	—	△
Fenhexamid	nega	300.1	0.001	24.7	10.9	3.8	70.8	47.1	65.6	3.8	8.1	2.5	73.4	2.6	141.4	—	—	×
Fenpyroximate-E	posi	422.1	<0.001	64.6	5.2	113.4	8.7	87.7	4.1	83.0	1.1	87.7	3.3	86.8	3.8	—	—	△
Fenpyroximate-Z	posi	422.2	<0.001	43.8	17.9	93.4	2.6	85.0	2.4	73.2	1.7	79.3	1.0	76.0	2.5	—	—	×
Flazasulfuron	nega	406.0	0.005	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	—	—	×
Fflufenoxuron	nega	487.0	0.001	94.7	3.3	92.7	7.1	88.5	2.6	84.1	2.0	92.9	1.0	100.6	6.1	—	—	○
Hexaflumuron	nega	458.9	<0.001	95.5	2.9	97.6	5.0	96.2	2.1	94.7	1.2	100.1	3.4	100.4	5.8	—	—	○
Hexythiazox	posi	353.1	0.009	87.5	8.0	85.6	1.6	93.0	12.1	96.3	9.5	84.4	4.2	87.1	2.3	—	—	○
Imibenconazole	posi	413.0	0.003	64.2	8.2	95.3	2.4	91.3	5.5	89.4	2.5	91.5	1.7	79.4	2.2	—	—	△
Imidacloprid	posi	256.0	0.002	71.6	8.0	83.5	3.7	80.9	3.7	52.7	141.4	27.5	9.9	84.7	2.3	—	—	×
Iprodione	posi	330.0	0.010	92.4	4.4	176.9	9.5	84.3	1.7	100.9	3.7	90.2	5.3	96.6	4.4	—	—	×
Iprodione-metabolite	nega	328.0	0.001	91.9	1.2	93.6	2.4	91.4	1.9	93.2	2.2	94.9	1.3	111.1	3.8	—	—	○
Isoxathion	posi	314.0	0.001	84.7	0.5	97.7	1.8	94.6	0.4	89.8	0.5	89.6	0.9	85.7	3.7	—	—	○
Linuron	nega	247.0	0.001	89.2	1.0	99.7	0.5	90.7	2.4	85.6	2.1	93.3	0.4	81.4	2.9	—	—	○

Table 2. Continued

Pesticides	Ionization mode	Target ion (m/z)	LOD (μg/g)	Recovery (%)												Applicability*1
				Spinach		Tomato		Apple		Radish		Cabbage		Carrot		
				Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	
Lufenuron	nega	508.9	<0.001	88.7	6.0	97.9	4.5	90.2	2.2	87.3	1.0	93.3	4.3	96.8	3.6	○
MCPA	nega	199.0	0.003	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	×
Methomyl	posi	163.0	<0.001	101.9	2.6	132.5	7.9	109.6	1.9	72.3	11.3	132.3	4.7	109.0	1.8	×
Nicosulfuron	posi	411.1	<0.001	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	×
Nitenpyram	posi	271.1	<0.001	19.3	7.2	7.4	20.4	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	×
Oxamyl	posi	237.1	<0.001	89.6	1.2	96.9	0.7	89.6	4.6	70.8	2.6	85.9	0.4	97.2	2.3	○
Pencycuron	posi	329.1	<0.001	85.8	1.5	95.3	2.2	98.6	0.9	93.9	0.4	96.0	0.7	96.7	4.2	○
Phoxim	posi	299.0	0.003	82.9	0.5	93.5	3.9	99.1	3.5	84.9	4.8	87.5	3.5	101.2	5.1	○
Propamocarb	posi	189.1	<0.001	97.7	2.8	97.9	2.3	98.4	3.6	60.3	0.4	65.5	1.3	103.7	1.3	△
Prosulfuron	posi	420.1	<0.001	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	×
Pymetrozine	posi	218.1	0.001	0.0	—	0.0	—	0.0	—	1.6	141.4	0.0	—	0.0	—	×
Pyraclufos	posi	361.1	<0.001	84.5	2.4	94.7	2.8	96.6	0.3	90.5	1.2	88.2	0.6	86.6	3.2	○
Pyraflufenethyl	posi	413.0	0.002	82.6	1.9	90.5	1.2	92.4	0.9	90.3	0.4	86.1	0.3	90.2	1.3	○
Pyrazoxyfen	posi	403.0	<0.001	87.1	2.0	100.8	1.3	92.6	2.2	90.4	2.0	94.0	1.4	99.1	2.0	○
Pyrethrin	posi	329.2, 373.2*2	0.010	72.0	8.7	86.8	5.8	82.5	7.7	92.7	5.2	80.6	3.5	116.6	2.7	○
Pyrifenoxy-E	posi	295.0	<0.001	83.7	1.6	91.8	3.1	83.8	4.5	86.9	0.8	89.4	0.9	87.5	3.6	○
Pyrifenoxy-Z	posi	295.0	<0.001	85.0	2.1	92.4	2.0	86.5	4.2	91.6	1.0	92.3	0.9	119.8	2.0	○
Pyrimidifen	posi	378.2	<0.001	80.8	3.9	93.7	1.9	87.0	3.1	88.4	1.1	90.7	1.1	91.1	2.6	○
Sethoxydim	nega	326.2	<0.001	11.1	13.5	10.9	11.6	27.7	20.7	0.0	—	32.5	34.8	15.2	38.7	×
Tebufenozide	posi	297.1	<0.001	92.0	0.8	90.7	1.4	94.5	0.6	92.1	1.1	93.9	0.4	98.1	2.0	○
Teflubenzuron	nega	378.9	0.001	84.8	2.8	100.3	3.2	93.7	2.8	92.2	0.7	96.4	2.0	99.0	5.8	○
Thiencysulfuron methyl	posi	388.0	0.001	0.0	—	0.0	—	1.1	73.9	2.6	22.0	0.4	141.4	1.2	70.8	×
Thiifluzamide	nega	526.8	<0.001	94.4	1.9	103.1	3.1	90.4	3.9	96.3	0.7	95.4	1.2	98.3	6.4	○
Thiodicarb	posi	355.0	<0.001	95.3	3.7	74.9	4.6	91.1	5.8	52.0	19.7	93.3	1.0	103.3	4.3	△
Thiophanate methyl	posi	343.0	<0.001	40.2	27.8	14.8	71.6	32.6	22.4	98.3	1.2	26.5	44.9	39.3	20.1	×
Tribenuron methyl	posi	396.1	<0.001	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	×
Trichlamid	nega	340.0	0.001	95.5	3.3	97.4	3.4	90.8	2.8	93.0	1.0	91.1	0.6	62.6	8.7	△
Trichlorfon	posi	256.9	0.001	9.5	141.4	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	0.0	—	×
Tricyclazole	posi	190.1	0.001	85.0	1.8	82.1	0.8	73.1	6.4	78.4	0.1	85.3	2.1	83.8	4.6	○
Triflumizole	posi	346.1	<0.001	74.0	8.6	94.8	2.2	89.1	1.5	90.0	0.7	89.6	0.7	84.6	5.7	○
Triflumizole-metabolite	posi	295.1	<0.001	86.6	2.1	95.4	1.3	87.2	3.2	87.6	0.6	95.7	0.7	99.0	2.6	○

\*1 ○ applicable: 70 ≤ Recovery ≤ 120 and RSD ≤ 20, △ applicable for screening purposes: 50 ≤ Recovery ≤ 120 and RSD ≤ 20, × inapplicable: Recovery < 50 or Recovery > 120 or RSD > 20

\*2 Pyrethrin-1: 329.2, Pyrethrin-2: 373.2

n = 3

オフエンおよびテニルクロールを除く 32 農薬は 6 試料における回収率が 70~120% および RSD が 20% 以下であり良好な結果であった。エチルチオメトンはリンゴにおいて、オメトエートはトマトにおいて、シラフルオフエンはキャベツとニンジンにおいて回収率 70% 以下であったがいずれも 50% 以上の回収率は確保しており、RSD も 20% 以下であったので、上記 3 農薬はスクリーニング分析であれば本法は適用可能であると思われた。ベンフレセート、ピオレスメトリン、ブタクロール、ブチレート、ジクロロアニリン、EPTC およびテニルクロールは、回収率が 50~120% を外れるか RSD が 20% 以上ある試料があったので本法では信頼性のある分析はできないと思われた。

既報<sup>2)</sup>で定量可能であった 91 農薬と、スクリーニング分析であれば適用可能であった 4 農薬を含めると、本法で 123 農薬が定量可能、スクリーニング分析であれば 130 農薬が分析可能であると思われた。

## 2. LC/MS 分析

各農薬の 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  標準溶液を LC/MS に導入し、イオン化モード (positive, negative) およびフラグメンター電圧 (80, 100, 120, 150, 200 V) を変動させ最適な条件を検討した。また、その最適条件における各農薬のターゲットイオンを決定した (Table 2)。

各試料に対して 0.1  $\mu\text{g}/\text{g}$  になるように農薬を添加し回収率を求め、結果を Table 2 に示した。

検出下限値は、 $<0.001\sim 0.010\ \mu\text{g}/\text{g}$  で、基準値レベルの分析に対して十分な検出感度を有していた。検量線の相関係数は、0.968~1.000 で、2-アミノベンジミダゾール 0.945 以外は良好な直線性を示した。いずれも原点を含んだ検量線であった。

今回検討した 71 種の農薬のうち 38 農薬は、6 試料における回収率が 70~120% および RSD が 20% 以下であり良好な結果であった。ハウレンソウおよびトマトのトリフルミゾール、ダイコンのジメトモルフ Z およびピリフェノックス Z は、既報<sup>1), 2)</sup>において HPLC で分析したため、妨害成分の影響で分析できなかったが、本法では LC/MS を用いたため選択性が向上し、回収率 74.0~94.8% と改善した。また、アルジカルブは GC/MS では回収率が低いと報告されている<sup>9)</sup>が、本法では回収率 72.6~95.2% と良好であった。

アジンホスメチル、シプロコナゾール、エトフェンプロックス、フェンピロキシメート E、イミベンコナゾール、プロパモカルブ、チオジカルブおよびトリクラミドは、一部の試料において、回収率 70% 以下であったがいずれも 50% 以上の回収率は確保しており、RSD も 20% 以下であった。また、既報<sup>1), 2)</sup>でも報告したように、チオジカルブはメソミルに分解されるため、メソミルの回収率が 72.3~132.5% とやや高い傾向を示した。したがって、チオジカルブがメソミルへ分解することを十分理解して分析すれば、メソミルも本法でスクリーニング可能であると

Table 3. Recovery of 19 Pesticides Analyzed by LC/MS

Pesticide	Recovery (%)	
	Spike 1* <sup>1</sup>	Spike 2* <sup>2</sup>
2-Aminobenzimidazole	81.9	0.0
Bispyribac sodium	101.8	0.0
Cyclosulfamuron	96.2	0.0
Daminozide	0.0	0.0
Diafenthiuron	69.6	25.5
Dinocap	84.5	9.0
Dodine	93.2	0.0
Fenhexamid	91.9	0.0
Flazasulfuron	98.1	0.0
MCPA	75.1	0.0
Nicosulfuron	50.4	0.0
Nitenpyram	0.0	0.0
Prosulfuron	93.9	0.0
Pymetrozine	71.8	6.6
Sethoxydim	52.0	0.0
Thifensulfuron methyl	77.3	2.3
Thiophanate methyl	53.8	108.5
Tribenuron methyl	0.0	0.0
Trichlorfon	30.2	0.0

\*<sup>1</sup> Spiked at the step of salting-out and partitioning with 20 mL of water.

\*<sup>2</sup> Spiked at the step of cleanup with ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>.

思われた。以上 9 農薬はスクリーニング分析であれば本法は適用可能であると思われた。プロパモカルブは GC/MS では保持時間が大きく変動し同定不能であったと報告されている<sup>9)</sup>が、本法では LC/MS を用いることで保持時間が安定し同定可能であると思われた。

2-アミノベンジミダゾールなど 25 農薬は、回収率が 50~120% を外れるか RSD が 20% 以上ある試料があったので本法では信頼性のある分析はできないと思われた。

## 3. LC/MS 分析における低回収率の原因の検討

LC/MS においてほとんど回収されなかった 19 農薬についてその原因を解明するため、塩析・アセトニトリル/ヘキサン分配の工程に水 20 mL と 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の混合標準溶液 0.2 mL (Spike 1) を、ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub> カラムによる精製工程に 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の混合標準溶液 0.2 mL (Spike 2) を添加し、各工程の回収率を求め、結果を Table 3 に示した。

Spike 1 において、ほとんど回収されなかった 4 農薬は水への溶解度が高い [ダミノジッド 100 g/L (25°C), ニテンピラム 840 g/L (20°C), トリベヌロンメチル 280 g/L (25°C), トリクロルホン 120 g/L (20°C)]<sup>\*4)</sup> ためにほとんど水層へ移行したと思われた。その他の農薬は、50% 以上の回収率を示した。

Spike 2 において、チオファネートメチル以外の農薬は、ほとんど回収されなかった。したがって、添加回収試験でほとんど回収されなかった 19 農薬は、塩析・アセトニトリル/ヘキサン分配の工程もしくは ENVI-Carb/

\*<sup>4</sup> 和光純薬工業株式会社、環境分析用試薬総合カタログ 2004

**Table 4.** The Comparison between Proposed Method and Official Method for Fruits and Vegetables Contaminated with Pesticides

Pesticide	Sample	Proposed method		Official method	
		Residues ( $\mu\text{g/g}$ )	Apparatus	Residues ( $\mu\text{g/g}$ )	Apparatus
Acetamiprid	Tomato	0.06	LC/MS	0.06	GC (NPD)
Azoxystrobin	Tomato puree*	0.13	LC/MS	0.13	HPLC (PDA)
Chlorpyrifos	Lemon	0.05	GC/MS	0.04	GC (FPD)
Chlorpyrifos	Asparagus	0.02	GC/MS	0.03	GC (FPD)
Etofenprox	Bell pepper	0.81	LC/MS	1.04	HPLC (PDA)
Methomyl	Japanese pear	0.16	LC/MS	0.14	GC (NPD)
Methomyl	Lettuce	0.05	LC/MS	0.05	GC (NPD)
Quinalphos	Tomato puree*	0.12	GC/MS	0.14	GC/MS

\* The test material for FAPAS Series 19 Round 38 in June 2004.

LC-NH<sub>2</sub> カラムによる精製工程において損失したと推測された。

#### 4. 公定法との比較

添加回収試験では、試料に含まれている農薬の溶媒への抽出率が回収率に反映されにくい。そこで、16年度の市販品検査で農薬が検出された試料およびFAPASの技能試験用試料を用いて、本法と公定法による分析値を比較し、Table 4に示した。

本法ではピーマンのエトフェンプロックスで若干低い値であったが、その他の農薬はほぼ公定法と一致し、十分な真度で分析可能であった。また、本法により検出した農薬のピークは、いずれも試料由来の妨害成分の影響を受けない良好なピークであった。

FAPASの技能試験用試料であるトマトピューレを本法で分析した結果、アゾキシストロビンが0.13  $\mu\text{g/g}$  (assigned value 0.14  $\mu\text{g/g}$ , Z-score -0.2)\*<sup>5</sup>、キナルホスが0.12  $\mu\text{g/g}$  (assigned value 0.12  $\mu\text{g/g}$ , Z-score -0.3)\*<sup>6</sup>と十分な真度で分析可能であった。なお、Z-scoreはFAPASのラウンドの平均と標準偏差から算出した。

#### まとめ

1. 既報と同様の分析法<sup>1)</sup>で、新たに42種の農薬をGC/MSを用いて検討した結果、32農薬について良好な回収率が得られ本法で定量可能であった。エチルチオメトン、オメトエート、およびシラフルオフェンは、一部の試料で回収率が低かったが、スクリーニング分析として本法は適用可能であると思われた。

2. また、既報のHPLCからLC/MSに替えて71種の農薬を検討した。その結果、38農薬について良好な回収率が得られ本法で定量可能であった。アジンホスメチルなど9農薬は一部の試料で回収率が低かったが、スクリーニング分析として本法は適用可能であると思われた。ほとんど回収されなかった19農薬は、塩析・アセトニトリル/ヘキササン分配もしくはENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>カラムによる精製工程において損失していた。

3. 既報<sup>2)</sup>と合わせて本法で定量可能な農薬は161農薬、スクリーニング分析であれば177農薬が分析可能であると思われた。

4. 農薬が検出された試料およびFAPASの技能試験用試料を用いて、本法と公定法を比較したところ、ほとんどの農薬で公定法の分析値とほぼ一致し、十分な真度で分析可能であった。

#### 謝 辞

本論文の作成にあたり貴重なご意見をいただいた東京都健康安全研究センターの永山敏廣氏に深謝いたします。

#### 文 献

- 1) Kakimoto, Y., Ohtani, Y., Funaki, N., Joh, T., Simultaneous determination of pesticide residues in fruits and vegetables by GC/MS (SCAN mode) and HPLC. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **44**, 253-262 (2003).
- 2) Kakimoto, Y., Naetoko, Y., Hara, H., Miyatake, M., Sato, A., Tatsuguchi, H., Takahata, R., Yamoto, R., Joh, T., Evaluation of method for simultaneous determination of pesticide residues in fruits and vegetables by collaboration study. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **45**, 165-174 (2004).
- 3) Higuchi, M., Hanada, Y., Ishikawa, S., Ueda, E., Takahashi, M., Simultaneous determination of *N*-methylcarbamate and urea pesticides in agricultural products by LC/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **44**, 263-267 (2003).
- 4) Zrostlíková, J., Hájšlová, J., Kovalczuk, T., Štěpán, R., Poustka, J., Determination of seventeen polar/thermolabile pesticides in apple and apricots by liquid chromatography / mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **86**, 612-622 (2003).
- 5) Okimashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H., Hori, S., Determination of seventeen pesticide residues in agricultural products by LC/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **43**, 389-393 (2002).
- 6) 食品衛生研究会編 “食品衛生小六法 平成16年版” 名古屋, 新日本法規出版株式会社, 2003, p. 604-609, 626-628, 630-633, 673-675.

\*<sup>5</sup> PESTICIDE RESIDUES IN FOOD FAPAS® Series 19 Round 38 June-July 2004 Report No. 1938

- 7) 「今月の農業」編集部編 “農業登録基準ハンドブック—作物・水質残留の分析法—” 東京, 化学工業日報社, 2003, p. 909-911.
- 8) Nemoto, S., Sasaki, K., Eto, S., Saito, I., Sakai, H., Takahashi, T., Tonogai, Y., Nagayama, T., Hori, S., Mae-kawa, Y., Toyoda, M., Multi-residue determination of 110 pesticides in agricultural products by GC / MS (SIM). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **41**, 233-241 (2000).
- 9) Ogawa, M., Sakai, T., Ohkuma, K., Matsumoto, T., Hisamatsu, Y., Nakazawa, H., Rapid determination of multiple pesticide residues in agricultural products by GPC clean-up and GC/MS-SIM. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **38**, 48-61 (1997).