

フー注

農作物中残留農薬一斉分析法の検討

大垣有紀, 林 克弘, 川合啓之, 志村恭子

Examination of Determination of Residual Pesticides in Agricultural Products

Yuki OHGAKI, Katsuhiko HAYASHI, Hiroyuki KAWAI, and Kyoko SHIMURA

GC/MS (対象農薬 92 種) および LC/MS/MS (対象農薬 60 種) を用いて農薬 150 種の
一斉分析法について検討した。抽出にアセトン・酢酸エチル・n-ヘキサン混合溶媒を用
いる独自法で, 代表的な 5 農産物を用いて添加回収実験を行ったところ, GC/MS 測定で
は, 92 農薬中 79 農薬で 70% 以上の良好な回収率であった。LC/MS/MS 測定では, 60 農
薬中 38 農薬が回収率 50% 以上で, スクリーニング検査に適用可能と判断され, 合計 117
農薬の一斉分析が可能となった。また, イオン化抑制の影響を受けやすいオレンジサン
プルを用いて, 希釈による LC/MS/MS 測定でのイオン化抑制の軽減を検討したところ,
回収率が改善する傾向が見られた。

キーワード: 残留農薬, 一斉分析法, 農薬混合標準溶液

はじめに

近年, 中国産冷凍ギョウザから有機リン系農薬
の検出, 事故米から農薬・カビ毒の検出, 中国で
起こった粉ミルクへのメラミン混入など, 食の安
全・安心を脅かす事件が発生し, 消費者の食の安
全に対する関心が高まる一方である。このような
背景から, 地方衛生研究所においても農薬等の化
学物質の分析能力を強化することがこれまで以
上に求められている。

当研究所では以前より農薬多成分一斉分析の
検討を行い, ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) を
用いた方法で野菜, 果実, 牛乳, 牛脂肪, 加工食
品中の残留農薬一斉分析を行っている¹⁻⁵⁾。また
著者らは, 環境負荷や分析労力の軽減等のため,
GPC に使用しているジクロロメタンの代替, 市販
の農薬混合標準溶液の利用, 一時的に入手が困難
となったアセトニトリルの代替についての検討
を報告した⁶⁾。そこで, 既報⁶⁾の有機リン系農薬
の一斉分析に加え, GC/MS, LC/MS/MS を用いて
さらに多くの農薬を一斉分析する方法について
検討を行ったので, その詳細を報告する。

実験方法

1. 試料

市販されているほうれんそう, キャベツ, ばれ
いしょ, オレンジおよびりんごの 5 農産物を用い
た。

2. 試薬

1) 農薬標準品, 標準溶液

農薬混合標準液 PL-1-1 (アジンホスメチル, ア
トラジン, -エンドスルファン, オキサジアゾン,
オメトエート, クレソキシムメチル, クロルピリ
ホスメチル, クロルフェナピル, シフルトリン,
ジフルフェニカン, ジメトエート, スピロキサミ
ン, チオベンカルブ, テフルトリン, テルブトリ
ン, テルブホス, トリフルラリン, ノルフルラゾ
ン, ビフェントリン, ピレトリン, フェナミホス,
フェナリモル, フェンプロピカルブ, フルシトリ
ネート, フルバリネート, プロシミドン, ペルメ
トリン, ペンコナゾール, ペンディメタリン, マ
ラチオン, メチダチオン), 農薬混合標準液 PL-2-1
(アラクロール, イソフェンホス, イソフェンホ

スオキソン，イソプロチオラン，エチオン，カルボフラン，キントセン，クロルフェンビンホス，ジフェノコナゾール，シプロコナゾール，テトラクロルビンホス，トリアジメノール，トリアレート，ピラクロホス，ピリプロキシフェン，ピンクロゾリン，フェニトロチオン，フェンチオン，フェンプロコナゾール，プロプロフェジン，フルキンコナゾール，フルリドン，プロバルギット，プロピコナゾール，プロピサミド，プロボキスル，ヘキサジノン，ホスメット，マイクロブタニル，メトキシクロル，メトラクロール），農薬混合標準液 PL-3-1（ γ -BHC，アセタミプリド，アレスリン，エトプロホス， γ -エンドスルファン，オキシフルオルフェン，キノキシフェン，クロルピリホス，クロロベンジレート，シハロトリン，シペルメトリン，シマジン，ダイアジノン，テブコナゾール，デルタメトリン，トリアジメホン，トリアゾホス，パラチオン，パラチオンメチル，ピテルタノール，ピリダベン，ピリミホスメチル，フィプロニル，フェンバレレート，フェンプロパトリン，フルトラニル，プロパニル，プロフェノホス，プロモプロピレート），農薬混合標準液 PL-7-2（アザメチホス，アジンホスメチル，アニロホス，アベルメクチン B1a，イソキサフルトール，イプロバリカルブ，インドキサカルブ，オリザリン，クロキントセツトメキシル，クロチアニジン，クロマフェノジド，クロリダゾン，シアゾファミド，シフルフェナミド，シメコナゾール，ジメチリモール，チアクロプリド，チアベンダゾール，チアメトキサム，ナプロアニリド，ピラゾリネート，ピリフタリド，フェノキシカルブ，フェリムゾン，ブタフェナシル，フラチオカルブ，ベンゾフェナップ，メトキシフェノジド）および農薬混合標準液 PL-14-1（アシベンゾラル-S-メチル，アゾキシストロピン，イマザリル，イミダクロプリド，インダノファン，オキサジクロメホン，オキシカルボキシン，カルプロパミド，クミルロン，クロロクスロン，シクロエート，シクロプロトリン，シラフルオフェン，スピノシン A，スピノシン D，ダイムロン，チオジカルブ，テトラクロルビンホス，トリチコナゾール，ピリミカーブ，フェノキサプロップエチル，フラメトピル，フルフェノクスロン，ヘキサフルムロン，ベンダイオカルブ，ペンシクロン，ペントキサゾン，メソミル，メタベンズチアズロン，メチオカルブ，メパニピリム）は和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を用いた。

農薬混合標準液 PL-1-1，PL-2-1 および PL-3-1 は農薬濃度 $1\mu\text{g}/\text{mL}$ となるようにアセトンで希釈した。必要に応じてさらにこれらをアセトンで希釈して用いた。

農薬混合標準液 PL-7-2 および PL-14-1 は農薬濃

度 $2\mu\text{g}/\text{mL}$ となるようにアセトニトリルで希釈した。必要に応じてさらにこれらをメタノールで希釈して用いた。

2) 有機溶媒

n-ヘキサンおよびアセトンは関東化学(株)製残留農薬試験用，酢酸エチルは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用，シクロヘキサンは関東化学(株)製高速液体クロマトグラフ用を用いた。メタノールおよびアセトニトリルは関東化学(株)製 LC/MS 用を用いた。

3) その他の試薬等

無水硫酸ナトリウムは関東化学(株)製残留農薬試験用を用いた。

GC/NH₂ 積層ミニカラムは GL Sciences(株)製 Inert Sep GC/NH₂ (500mg/500mg/6mL)を用いた。

酢酸アンモニウム溶液は和光純薬工業(株)製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

3. 装置及び測定条件

1) GC/MS

装置：(株)島津製作所製 GC/MS-QP2010 シリーズ
キャピラリーカラム：RESTEK 社製 Rtx-5MS
0.25mm i.d. × 30m, 膜厚 0.25 μm

カラム槽温度：50 (1min) 25 /min 125
10 /min 300 (10min)

注入口温度：250

トランスファーライン温度：250

MS イオン源温度：230

注入量：1 μL (Splitless)

キャリアガス：He

イオン化法：EI

イオン化電圧：70eV

分析モード：SIM

各農薬のモニターイオンは表 1 に示した。

2) LC/MS/MS

装置 (HPLC)：(株)島津製作所製 ProminenceUFLC
(MS)：AB SCIEX 社製 API3200QTRAP

カラム：GL Science 社製 Inertsil ODS-SP 2.1mm i.d.
× 150mm, 粒子径 3 μm

カラム温度：40

流速：0.2mL/min

注入量：3 μL

移動相 A 液：5mM 酢酸アンモニウム水溶液

B 液：5mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液
グラジエント条件：0 分 (A:B=85:15) 1-3.5 分
(A:B=60:40) 6 分 (A:B=50:50) 8 分
(A:B=45:55) 17.5-30 分 (A:B=5:95)

表1 各農薬のモニターイオン，保持時間，検量線の直線性および検出限界

No.	農 薬	モニターイオン	保持時間	濃度範囲	相関係数	検出限界	
		m/z	(min)	($\mu\text{g/mL}$)		($\mu\text{g/mL}$)	(ppm)
1-1	オメトエート	110.0	9.77	0.05 - 1	0.9743	0.05	0.01
1-2	トリフルラリン	306.0	10.61	0.05 - 1	0.9893	0.05	0.01
1-3	ジメトエート	125.0	11.24	0.05 - 1	0.9836	0.05	0.01
1-4	アトラジン	200.0	11.41	0.05 - 1	0.9981	0.05	0.01
1-5	テルブホス	231.0	11.71	0.05 - 1	0.9930	0.05	0.01
1-6	テフルトリン	177.0	12.11	0.05 - 1	0.9993	0.05	0.01
1-7	スピロキサミン	100.0	12.83	0.05 - 1	0.9991	0.05	0.01
1-8	クロルピリホスメチル	288.0	12.92	0.05 - 1	0.9971	0.05	0.01
1-9	テルブトリン	226.0	13.37	0.05 - 1	0.9957	0.05	0.01
1-10	マラチオン	125.0	13.62	0.05 - 1	0.9960	0.05	0.01
1-11	チオベンカルブ	100.0	13.65	0.05 - 1	0.9991	0.05	0.01
1-12	フェンプロピモルフ	128.0	13.77	0.05 - 1	0.9994	0.05	0.01
1-13	ペンディメタリン	252.0	14.48	0.05 - 1	0.9826	0.05	0.01
1-14	ペンコナゾール	248.0	14.51	0.05 - 1	0.9909	0.05	0.01
1-15	プロシミドン	283.0	14.83	0.05 - 1	0.9986	0.05	0.01
1-16	メチダチオン	145.0	14.99	0.05 - 1	0.9876	0.05	0.01
1-17	フェナミホス	303.0	15.34	0.05 - 1	0.9759	0.05	0.01
1-18	オキサジアゾン	175.0	15.67	0.05 - 1	0.9993	0.05	0.01
1-19	クレソキシムメチル	206.0	15.87	0.05 - 1	0.9937	0.05	0.01
1-20	クロルフェナビル	247.0	16.10	0.05 - 1	0.9987	0.05	0.01
1-21	β -エンドスルファン	195.0	16.32	0.05 - 1	0.9993	0.05	0.01
1-22	ピレトリン-1	123.0	16.72	0.05 - 1	0.9917	0.05	0.01
	ピレトリン-2	107.0	18.59	0.05 - 1	0.9950	0.05	0.01
1-23	ノルフルラゾン	145.0	17.04	0.05 - 1	0.9888	0.05	0.01
1-24	ジフルフェニカン	266.0	17.39	0.05 - 1	0.9941	0.05	0.01
1-25	ピフェントリン	165.0	18.00	0.05 - 1	0.9979	0.05	0.01
1-26	アジンホスメチル	160.0	18.73	0.05 - 1	0.9543	0.05	0.01
1-27	フェナリモル	139.0	19.21	0.05 - 1	0.9794	0.05	0.01
1-28	ペルメトリン-1	183.0	19.71	0.05 - 1	0.9914	0.05	0.01
	ペルメトリン-2	183.0	19.83	0.05 - 1	0.9927	0.05	0.01
1-29	シフルトリン-2	163.0	20.36	0.05 - 1	0.9610	0.05	0.01
	シフルトリン-1	163.0	20.28	0.05 - 1	0.9756	0.05	0.01
	シフルトリン-3	163.0	20.45	0.05 - 1	0.9680	0.05	0.01
1-30	フルシトリネート-1	199.0	20.79	0.05 - 1	0.9658	0.05	0.01
	フルシトリネート-2	199.0	20.97	0.05 - 1	0.9623	0.05	0.01
1-31	フルバリネート-1	250.0	21.65	0.05 - 1	0.9693	0.05	0.01
	フルバリネート-2	250.0	21.70	0.05 - 1	0.9491	0.05	0.01
2-1	プロボキスル	110.0	9.96	0.05 - 1	0.9953	0.05	0.01
2-2	カルボフラン	164.0	11.36	0.05 - 1	0.9871	0.05	0.01
2-3	キントセソ	237.0	11.77	0.05 - 1	0.9956	0.05	0.01
2-4	プロピサミド	173.0	11.77	0.05 - 1	0.9863	0.05	0.01
2-5	トリアレート	128.0	12.22	0.05 - 1	0.9981	0.05	0.01
2-6	ピンクロゾリン	285.0	12.89	0.05 - 1	0.9974	0.05	0.01
2-7	アラクロール	160.0	13.05	0.05 - 1	0.9903	0.05	0.01
2-8	フェニトロチオン	277.0	13.45	0.05 - 1	0.9790	0.05	0.01
2-9	メトラクロール	238.0	13.77	0.05 - 1	0.9948	0.05	0.01
2-10	フェンチオン	109.0	13.82	0.05 - 1	0.9963	0.05	0.01
2-11	イソフェンホスオキソン	229.0	13.94	0.05 - 1	0.9758	0.05	0.01
2-12	- クロルフェンピンホス	267.0	14.40	0.05 - 1	0.9922	0.05	0.01
2-13	イソフェンホス	213.0	14.62	0.05 - 1	0.9882	0.05	0.01
2-14	β -クロルフェンピンホス	213.0	14.62	0.05 - 1	0.9880	0.05	0.01
2-15	トリアジメノール-2	168.0	14.83	0.05 - 1	0.9782	0.05	0.01
	トリアジメノール-1	112.0	14.70	0.05 - 1	0.9888	0.05	0.01
2-16	テトラクロルピンホス	109.0	15.16	0.05 - 1	0.9830	0.05	0.01
2-17	イソプロチオラン	162.0	15.53	0.05 - 1	0.9952	0.05	0.01
2-18	ミクロブタニル	179.0	15.77	0.05 - 1	0.9840	0.05	0.01

表1 (続き)

No.	農 薬	モニターイオン	保持時間	濃度範囲	相関係数	検出限界	
		m/z	(min)	($\mu\text{g/mL}$)		($\mu\text{g/mL}$)	(ppm)
2-19	ブプロフェジン	105.0	15.81	0.05 - 1	0.9985	0.05	0.01
2-20	シプロコナゾール	222.0	16.07	0.05 - 1	0.9763	0.05	0.01
2-21	エチオン	231.0	16.48	0.05 - 1	0.9751	0.05	0.01
2-22	プロピコナゾール-2	259.0	17.13	0.05 - 1	0.9870	0.05	0.01
	プロピコナゾール-1	173.0	17.02	0.05 - 1	0.9897	0.05	0.01
2-23	ヘキサジノン	171.0	17.31	0.05 - 1	0.9852	0.05	0.01
2-24	プロパルギット	135.0	17.37	0.05 - 1	0.9945	0.05	0.01
2-25	メトキシクロル	227.0	18.14	0.05 - 1	0.9886	0.05	0.01
2-26	ピリプロキシフェン	96.0	18.72	0.05 - 1	0.9905	0.05	0.01
2-27	ホスメット	160.0	18.98	-	-	-	-
2-28	ピラクロホス	139.0	19.37	0.05 - 1	0.9411	0.05	0.01
2-29	フルキンコナゾール	340.0	19.98	0.05 - 1	0.9780	0.05	0.01
2-30	フェンブコナゾール	129.0	20.34	0.05 - 1	0.9501	0.05	0.01
2-31	フルドリノ	328.0	21.26	0.05 - 1	0.9248	0.05	0.01
2-32	ジフェノコナゾール-2	323.0	22.01	0.05 - 1	0.9294	0.05	0.01
	ジフェノコナゾール-1	265.0	21.94	0.1 - 1	0.9889	0.1	0.02
3-1	エトプロホス	158.0	10.20	0.05 - 1	0.9937	0.05	0.01
3-2	シマジノ	201.0	11.32	0.05 - 1	0.9969	0.05	0.01
3-3	- BHC	181.0	11.67	0.05 - 1	0.9996	0.05	0.01
3-4	ダイアジノン	137.0	11.93	0.05 - 1	0.9967	0.05	0.01
3-5	プロパニル	161.0	12.71	0.05 - 1	0.9957	0.05	0.01
3-6	パラチオンメチル	109.0	12.92	0.05 - 1	0.9903	0.05	0.01
3-7	ピリミホスメチル	290.0	13.45	0.05 - 1	0.9940	0.05	0.01
3-8	クロルピリホス	97.0	13.85	0.05 - 1	0.9933	0.05	0.01
3-9	パラチオン	109.0	13.87	0.05 - 1	0.9819	0.05	0.01
3-10	トリアジメホン	208.0	13.90	0.05 - 1	0.9913	0.05	0.01
3-11	アレスリン-2	123.0	14.61	0.05 - 1	0.9830	0.05	0.01
	アレスリン-1	123.0	14.55	0.05 - 1	0.9966	0.05	0.01
3-12	フィプロニル	367.0	14.63	0.05 - 1	0.9815	0.05	0.01
3-13	- エンドスルフファン	195.0	15.24	0.05 - 1	0.9994	0.05	0.01
3-14	フルトラニル	173.0	15.41	0.05 - 1	0.9914	0.05	0.01
3-15	プロフェノホス	139.0	15.56	0.05 - 1	0.9832	0.05	0.01
3-16	オキシフルオルフェン	252.0	15.77	0.05 - 1	0.9776	0.05	0.01
3-17	クロロベンジレート	251.0	16.22	0.05 - 1	0.9937	0.05	0.01
3-18	トリアゾホス	161.0	16.73	0.05 - 1	0.9743	0.05	0.01
3-19	キノキシフェン	237.0	17.00	0.05 - 1	0.9969	0.05	0.01
3-20	テブコナゾール	125.0	17.34	0.05 - 1	0.9719	0.05	0.01
3-21	プロモプロピレート	341.0	18.01	0.05 - 1	0.9886	0.05	0.01
3-22	アセタミプリド	-	-	-	-	-	-
3-23	フェンプロパトリン	181.0	18.14	0.05 - 1	0.9920	0.05	0.01
3-24	シハロトリン-1	181.0	18.78	0.05 - 1	0.9765	0.05	0.01
	シハロトリン-2	181.0	18.97	0.05 - 1	0.9791	0.05	0.01
3-25	ピテルタノール-1	170.0	19.65	0.05 - 1	0.9772	0.05	0.01
	ピテルタノール-2	170.0	19.75	0.05 - 1	0.9585	0.05	0.01
3-26	ピリダベン	147.0	19.87	0.05 - 1	0.9743	0.05	0.01
3-27	シベルメトリン-1	163.0	20.59	0.05 - 1	0.9810	0.05	0.01
	シベルメトリン-2	163.0	20.67	0.05 - 1	0.9655	0.05	0.01
	シベルメトリン-3	163.0	20.76	0.05 - 1	0.9892	0.05	0.01
	シベルメトリン-4	163.0	20.79	0.05 - 1	0.9541	0.05	0.01
3-28	フェンバレレート-1	125.0	21.50	0.05 - 1	0.9671	0.05	0.01
	フェンバレレート-2	125.0	21.69	0.05 - 1	0.9640	0.05	0.01
3-29	デルタメトリン	181.0	22.27	0.05 - 1	0.9621	0.05	0.01

イオン化モード：ESI(+)

測定モード：MRM

各農薬の詳細なパラメーターは表 2 に示した。

3) GPC

既報のとおり⁶⁾

4) 固相加圧送液装置

既報のとおり⁶⁾

4. 添加回収実験

試料 25g を採取し、農薬混合標準液 PL-1-1, PL-2-1 および PL-3-1 に含まれる農薬は混合標準液各 $1\mu\text{g/mL}$ を 2.5mL 加え、以降、5. 試験溶液の調製法に従って操作したものを添加回収実験の試験溶液とした(各 $0.1\mu\text{g/g}$)。農薬混合標準液

表2 各農薬のLC/MS/MS パラメーター

No.	農薬	保持時間 (min)	定量			確認		
			トランジション (m/z)	DP (V)	CE (V)	トランジション (m/z)	DP (V)	CE (V)
7-1	チアメトキサム	6.66	292.0>211.2	36.0	19.0	292.0>181.2	36.0	31.0
7-2	クロチアニジン	8.25	250.0>132.1	31.0	23.0	250.0>169.1	31.0	21.0
7-3	クロリダゾン(PAC)	9.54	222.1>104.2	60.0	31.0	222.1>77.2	60.0	50.0
7-4	チアクロプリド	10.52	253.0>126.0	58.0	27.0	255>128.3	58.0	30.0
7-5	チアベンダゾール	12.68	202.1>175.1	56.0	37.0	202.1>131.2	56.0	45.0
7-6	アザメチホス	12.76	325.0>183.1	46.0	21.0	325.0>112.1	46.0	51.0
7-7	ジメチリモール	15.06	210.2>71.1	51.0	47.0	210.2>140.1	51.0	29.0
7-8	イソキサフルトール	15.68	360.1>251.1	46.0	19.0	360.1>220.0	46.0	51.0
7-9	アジンホスメチル	16.54	318.0>132.2	26.0	19.0	318.0>77.1	26.0	49.0
7-10	ピリフタリド	16.82	319.1>139.1	60.0	35.0	319.1>93.1	60.0	69.0
7-11	(E)-フェリムゾン	15.55	255.2>91.2	46.0	45.0	255.2>132.2	46.0	27.0
7-12	(Z)-フェリムゾン	15.55	255.2>91.2	41.0	45.0	255.2>132.2	41.0	27.0
7-13	メトキシフェノジド	17.71	369.2>149.2	61.0	23.0	369.2>91.1	61.0	69.0
7-14	クロマフェノジド	18.13	395.2>175.1	41.0	23.0	395.2>91.2	41.0	79.0
7-15	ブタフェナシル	17.99	475.1>331.1	71.0	29.0	475.1>180.2	71.0	57.0
7-16	イプロバリカルブ	17.95	321.2>119.1	26.0	31.0	321.2>91.1	26.0	61.0
7-17	シメコナゾール	18.08	294.1>70.1	41.0	33.0	294.1>73.1	41.0	43.0
7-18	オリザリン	18.16	347.1>288.2	35.0	25.0	347.1>305.2	35.0	19.0
7-19	シアゾファミド	18.42	325.1>108.2	31.0	19.0	326.8>107.9	31.0	16.0
7-20	ナプロアニリド	18.60	292.1>171.3	41.0	17.0	292.1>120.3	41.0	33.0
7-21	フェノキシカルブ	18.70	302.2>88.1	26.0	25.0	302.2>116.1	26.0	15.0
7-22	アニコホス	19.03	368.1>199.1	51.0	19.0	368.1>125.2	51.0	43.0
7-23	シフルフェナミド	19.57	413.0>295.2	45.0	20.0	413.2>241.2	45.0	31.0
7-24	ピラゾリネート	19.83	439.0>91.1	66.0	67.0	439.0>173.0	66.0	25.0
7-25	インドキサカルブ	19.95	528.1>203.2	70.0	51.0	528.1>218.2	70.0	30.0
7-26	ベンゾフェナップ	20.50	431.0>105.2	66.0	45.0	431.0>119.3	66.0	27.0
7-27	フラチオカルブ	20.74	383.2>195.3	69.0	25.0	383.2>252.1	69.0	18.0
7-28	クロキントセットメキシル	20.98	336.2>238.2	36.0	23.0	336.2>192.1	36.0	41.0
7-29	アベルメクチンB1a	22.24	890.6>69.1	60.0	95.0	890.6>305.3	60.0	35.0
14-1	メソミル	6.80	163.0>88.1	21.0	13.0	163.0>106.1	21.0	13.0
14-2	イミダクロプリド	8.03	256.9>210.1	26.0	21.0	256.9>176.1	26.0	29.0
14-3	オキシカルボキシ	9.97	268.0>175.1	26.0	19.0	268.0>147.0	26.0	33.0
14-4	ペンダイオカルブ	13.44	224.0>109.1	21.0	25.0	224.0>167.1	21.0	13.0
14-5	チオジカルブ	15.40	355.0>88.0	21.0	25.0	355.0>108.0	21.0	21.0
14-6	ピリミカーブ	15.35	239.0>72.1	26.0	29.0	239.0>182.2	26.0	23.0
14-7	メタベンズチアズロン	15.47	222.0>165.0	26.0	21.0	222.2>150.2	26.0	43.0
14-8	フラメトビル	15.31	335.0>157.2	41.0	41.0	335.0>291.2	41.0	25.0
14-9	アゾキシストロピン	16.99	404.0>372.0	26.0	19.0	404.0>344.1	26.0	31.0
14-10	メチオカルブ	17.07	226.0>169.1	26.0	15.0	226.0>121.1	26.0	27.0
14-11	アシベンゾラル-s-メチル	17.44	210.9>136.0	41.0	41.0	210.9>211.0	30.0	30.0
14-12	ダイムロン	17.60	269.1>151.2	26.0	17.0	269.1>91.1	26.0	53.0
14-13	クミルロン	17.75	304.0>125.1	31.0	43.0	304.0>185.0	30.0	30.0
14-14	クロロクスロン	17.84	292.0>72.0	46.0	35.0	292.0>73.1	46.0	41.0
14-15	メパニピリム	18.46	224.0>77.1	46.0	55.0	224.0>106.1	46.0	35.0
14-16	トリチコナゾール	17.99	319.0>70.1	26.0	31.0	319.0>71.1	26.0	35.0
14-17	インダノファン	18.39	342.0>176.2	21.0	19.0	342.0>175.1	21.0	19.0
14-18	テトラクロルピンホス	18.76	366.8>127.0	31.0	19.0	366.8>206.0	31.0	47.0
14-19	カルプロパミド	19.13	336.0>103.1	31.0	57.0	336.0>138.9	31.0	25.0
14-20	イマザリル	19.11	298.0>158.9	46.0	33.0	298.0>68.9	46.0	35.0
14-21	ベンシクロン	19.68	330.0>124.9	46.0	35.0	330.0>126.0	46.0	35.0
14-22	ヘキサフルムロン	20.20	462.8>158.1	51.0	27.0	462.8>140.9	51.0	69.0
14-23	シクロエート	20.17	216.1>83.2	26.0	23.0	216.1>55.1	26.0	43.0
14-24	ベントキサゾン	20.64	354.1>286.1	81.0	19.0	354.1>186.0	30.0	30.0
14-25	オキサジクロメホン	20.48	377.0>191.3	41.0	21.0	377.0>190.3	41.0	21.0
14-26	フェノキサプロップエチル	20.47	363.0>289.2	46.0	25.0	363.0>121.2	46.0	39.0
14-27	フルフェノクスロン	21.37	489.7>158.2	36.0	27.0	489.7>140.9	36.0	71.0
14-28	シクロプロトリン	21.63	499.0>181.2	31.0	47.0	499.0>208.2	31.0	23.0
14-29	スピノシンA	23.52	733.1>142.2	71.0	39.0	733.1>98.0	71.0	95.0
14-30	スピノシンD	24.20	747.2>142.0	66.0	41.0	747.2>98.0	66.0	95.0
14-31	シラフルオフェン	25.44	426.1>287.2	21.0	27.0	426.1>59.1	21.0	73.0

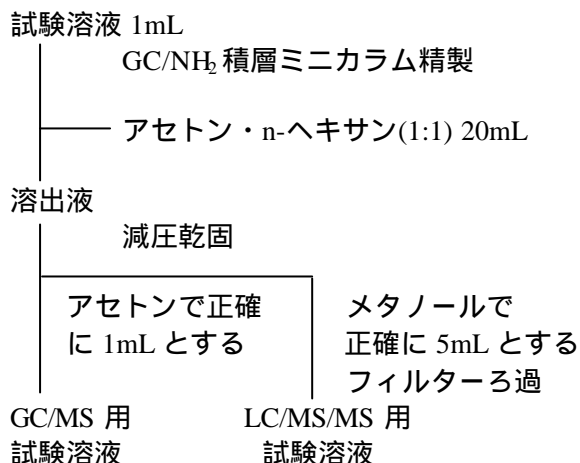


図1 試験溶液の調製法

PL-7-2 および PL-14-1 に含まれる農薬は混合標準液各 2 μ g/mL を 1mL 加え、以降、同様の操作を行った（各 0.08 μ g/g）。

5. 試験溶液の調製法

1) 抽出

既報⁶⁾の独自法に従って調製した。GPC による粗精製では、溶出液のうち 60~130mL の画分を分取し、以降の調製に供した。

2) 精製

前記 1) に従って調製した溶液から 1mL を分取し、乾固した後アセトン・n-ヘキサン(1:1) 1mL で溶解した。あらかじめアセトン・n-ヘキサン(1:1) 10mL でコンディショニングした GC/NH₂ 積層ミニカラム(500mg/500mg/6mL)にこれを負荷し、アセトン・n-ヘキサン(1:1) 20mL を通液してクリーンアップした。溶出液を減圧乾固した後アセトンを用いて正確に 1mL とし、これを GC/MS 用試験溶液とした。また、溶出液を減圧乾固した後メタノールを用いて正確に 5mL とし、0.2 μ m PTFE フィルターでろ過したものを LC/MS/MS 用試験溶液とした。以上の操作法を図 1 に示した。

実験結果および考察

1. 保持時間の確認と検量線および検出限界、定量限界の検討

農薬混合標準液 PL-1-1, PL-2-1 および PL-3-1 の GC/MS による測定を行い、各農薬の保持時間を確認した。アセタミプリドは検出感度が低く確認できなかったが、その他の農薬は良好にピークを確認することができた。表 1 に各農薬の保持時間を示す。

次に GC/MS で検量線の直線性を確認した。0.05~1.0 μ g/mL の濃度範囲で測定を行い、検量線を作成したところ、表 1 に示すとおり、ホスメットを除く農薬で良好な直線性を示した。また検出限界をクロマトグラム上の S/N 比 3 とすると、おおむね 0.05 μ g/mL で、試料 25g に対する検出限界は 0.01ppm となり、ポジティブリスト制度による一律基準を満たすことができた。なお、アセタミプリドおよびホスメットは、この後の検討については除外した。

同様に、農薬混合標準液 PL-7-2 および PL-14-1 について LC/MS/MS による測定を行い、各農薬の保持時間、検量線の直線性を確認した。0.5~200ng/mL の濃度範囲で測定を行い、検量線を作成したところ、表 3 に示す範囲で良好な直線性を示した。またピークが十分確認できる濃度を検出限界とすると、おおむね試料 25g に対する検出限界は 0.01ppm となり、ポジティブリスト制度による一律基準を満たすことができた。なお、検出限界が 0.02ppm の農薬については、注入量を増やして最適化することで 0.01ppm まで確認できる可能性があるが、検出限界が 0.05ppm より大きいアベルメクチン B1a, ペントキサゾン, シクロプロトリン, スピノシン D は感度が低いため、今回の検討項目から除外した。

2. GPC における農薬成分の溶出挙動

GPC 条件に従って、農薬混合標準溶液 PL-7-2 および PL-14-1 各 1 μ g/mL を 4mL 注入し、溶出液 50~135mL を 5mL 毎に分画した。各画分を LC/MS/MS で測定し、溶出画分および溶出率を確認した。その結果を、表 4 に示す。なお、溶出画分の割合は全溶出量を 100%として計算した。

アベルメクチン B1a, スピノシン A, スピノシン D はいずれも分子量が大きく、50~55mL 画分ですでに溶出が始まっていた。また、特に 65mL までは葉緑素などの夾雑成分も同時に溶出し、精製効果は低下する。さらに前述の 3 農薬は、LC/MS/MS 測定感度も低いことから、これらは今回の測定対象農薬からは除外することとし、GPC 精製では 60~130mL を分取することとした。

各農薬の 60~130mL 溶出画分を測定したところ（3 併行）、溶出率はおおむね 70%以上と良好であった。

3. 添加回収率

試料 25g を採取し、農薬混合標準液 PL-1-1, PL-2-1 および PL-3-1 に含まれる農薬は混合標準液各 1 μ g/mL を 2.5mL 加え（試料濃度 0.1ppm）、以降、5. 試験溶液の調製法に従って操作し、そ

それぞれの回収率を求めた（各 3 試行）．
測定の結果を表 5 に示した．

アジンホスメチル，フェンチオン，テトラクロルピンホスについては，一部の農作物において回収率が 50% 未満のものが見られた．ただし，フェンチオンについては既報⁶⁾において良好な結果が得られていることから，FPD(P)-GC を用いて分析可能と判断した．アジンホスメチル，テトラクロルピンホスについては，後述の LC/MS/MS 測定の結果と併せて，後に議論する．

ジメトエート，テフルトリン，フェンプロピモルフ，フェナミホス，ジフルフェニカン，フルバリネート，イソフェンホスオキソン，フィプロニルについては，一部または全部の農作物において回収率が 70% を下回っていた．特にジフルフェニカンは，化学構造にベンゼン環，ピリジン環を含み平面構造を有することから，GC/NH₂ 積層ミニカラムのグラファイトカーボン部分に吸着されたと推測される．これらを除く，79 農薬については，70% 以上の回収率を示した．さらに，うち 28 農薬については，5 農産物すべてにおいて，回収率 70～120% かつ C.V.20% 未満と，非常に良好な結果であった．

農薬混合標準液 PL-7-2 および PL-14-1 に含まれる農薬は混合標準液各 2μg/mL を 1mL 加え（試料濃度 0.08ppm）以降，同様の操作を行った（各 5 試行）．測定の結果を表 6 に示した．

前述のアジンホスメチル，テトラクロルピンホスについて，LC/MS/MS 測定においては良好な結果が得られた．このことから，この 2 農薬については LC/MS/MS を用いて分析可能と判断した．

チアベンダゾール，ナプロアニリド，メパニピリムについては，いずれの農産物の添加回収実験においても回収率は低く分析は困難と考えられた．これは，前述のジフルフェニカンと同様，積層ミニカラムのグラファイトカーボン部分に吸着されたためと推測される．

また，特にオレンジへの添加回収実験は他の農産物に比べて，回収率の低下が顕著であった．これは，オレンジ由来の精油成分がマトリックスとしてイオン化抑制していることが原因と考えられる．このことから，オレンジなどのかんきつ

表3 農薬検量線の直線性および検出限界

No.	農薬	濃度範囲 (ng/mL)	相関係数	検出限界	
				(ng/mL)	(ppm)
7-1	チアメトキサム	1-50	0.9907	1	0.001
7-2	クロチアニジン	1-200	0.9877	1	0.001
7-3	クロリダゾン(PAC)	10-200	0.9860	10	0.01
7-4	チアクロプリド	2-200	0.9906	2	0.002
7-5	チアベンダゾール	2-200	0.9874	2	0.002
7-6	アザメチホス	1-200	0.9937	1	0.001
7-7	ジメチリモール	0.5-200	0.9954	0.5	0.0005
7-8	イソキサフルトール	10-200	0.9845	10	0.01
7-9	アジンホスメチル	1-200	0.9976	1	0.001
7-10	ピリフタリド	1-200	0.9968	1	0.001
7-11	(E)-フェリムゾン	0.5-200	0.9969	0.5	0.0005
7-12	(Z)-フェリムゾン	0.5-200	0.9969	0.5	0.0005
7-13	メトキシフェノジド	5-200	0.9960	5	0.005
7-14	クロマフェノジド	0.5-50	0.9969	0.5	0.0005
7-15	ブタフェナシル	5-200	0.9980	5	0.005
7-16	イプロバリカルブ	0.5-200	0.9958	0.5	0.0005
7-17	シメコナゾール	2-200	0.9969	2	0.002
7-18	オリザリン	20-1000	0.9993	20	0.02
7-19	シアゾファミド	2-200	0.9943	2	0.002
7-20	ナプロアニリド	0.5-200	0.9965	0.5	0.0005
7-21	フェノキシカルブ	0.5-200	0.9951	0.5	0.0005
7-22	アニコロホス	0.5-200	0.9966	0.5	0.0005
7-23	シフルフェナミド	2-200	0.9918	2	0.002
7-24	ピラゾリネート	2-200	0.9907	2	0.002
7-25	インドキサカルブ	5-200	0.9918	5	0.005
7-26	ベンゾフェナップ	1-200	0.9946	1	0.001
7-27	フラチオカルブ	1-200	0.9956	1	0.001
7-28	クロキントセツトメキシル	0.2-200	0.9961	0.2	0.0002
7-29	アベルメクチンB1a	200-1000	0.9979	200	0.2
14-1	メソミル	1-200	0.9995	1	0.001
14-2	イミダクロプリド	5-200	0.9966	5	0.005
14-3	オキシカルボキシ	5-200	0.9927	5	0.005
14-4	ベンダイオカルブ	0.5-200	0.9984	0.5	0.0005
14-5	チオジカルブ	2-200	0.9937	2	0.002
14-6	ピリミカール	0.5-500	0.9985	0.5	0.0005
14-7	メタベンズチアズロン	1-200	0.9948	1	0.001
14-8	フラメトピル	5-200	0.9965	5	0.005
14-9	アゾキシストロピン	1-200	0.9955	1	0.001
14-10	メチオカルブ	1-200	0.9949	1	0.001
14-11	アシベンゾラル-S-メチル	10-100	0.9996	10	0.01
14-12	ダイムロン	0.5-50	0.9989	0.5	0.0005
14-13	クミルロン	20-200	0.9899	20	0.02
14-14	クロロクスロン	20-200	0.9984	20	0.02
14-15	メパニピリム	2-200	0.9981	2	0.002
14-16	トリチコナゾール	20-200	0.9910	20	0.02
14-17	インダノファン	10-200	0.9958	10	0.01
14-18	テトラクロルピンホス	1-100	0.9882	1	0.001
14-19	カルプロバミド	1-200	0.9946	1	0.001
14-20	イマザリル	20-1000	0.9996	20	0.02
14-21	ペンシクロン	1-200	0.9976	1	0.001
14-22	ヘキサフルムロン	10-200	0.9926	10	0.01
14-23	シクロエート	20-200	0.9996	20	0.02
14-24	ペントキサゾン	50-500	0.9913	50	0.05
14-25	オキサジクロメホン	2-200	0.9955	2	0.002
14-26	フェノキサプロップエチル	5-200	0.9947	5	0.005
14-27	フルフェノクスロン	5-200	0.9926	5	0.005
14-28	シクロプロトリン	50-200	0.9346	50	0.05
14-29	スピノシン A	10-1000	0.9992	10	0.01
14-30	スピノシン D	50-1000	0.9986	50	0.05
14-31	シラフルオフェン	5-1000	0.9988	5	0.005

表5 農産物からの農薬の添加回収率 (GC/MS) (n=3)

No.	農薬*	ほうれんそう		オレンジ		キャベツ		ばれいしょ		りんご	
		回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)
1-1	オメトエート	164.3	29.40	182.9	11.19	184.5	6.73	138.1	0.97	566.9	82.57
1-2	トリフルラリン	81.6	8.56	88.9	3.87	153.9	8.99	89.2	4.94	107.0	12.91
1-3	ジメトエート	138.2	6.78	18.3	3.93	121.0	0.66	102.8	2.01	366.0	19.83
1-4	アトラジン	104.7	4.18	113.8	2.78	133.1	4.09	120.1	0.78	190.7	9.20
1-5	テルブホス	89.1	4.25	102.7	3.60	106.8	5.13	71.2	9.02	124.0	11.25
1-6	テフルトリン	28.9	3.56	43.5	3.44	44.7	1.21	43.7	4.82	42.8	2.95
1-7	スピロキサミン	97.7	3.79	104.3	3.91	103.2	5.78	98.4	2.20	135.2	1.15
1-8	クロルピリホスメチル	96.2	5.02	109.1	4.87	105.8	5.45	100.6	2.29	141.5	4.17
1-9	テルブトリン	108.5	3.62	122.5	4.12	124.5	6.29	115.0	2.00	115.2	3.37
1-10	マラチオン	103.7	4.39	112.3	4.00	113.5	5.19	106.4	2.06	133.5	3.54
1-11	チオベンカルブ	97.7	3.79	104.3	3.91	103.2	5.78	98.4	2.20	135.0	0.81
1-12	フェンプロピモルフ	15.8	0.43	25.5	3.82	27.4	1.07	29.8	1.97	106.6	4.48
1-13	ペンディメタリン	99.3	4.00	108.9	5.07	176.3	15.70	98.1	3.38	108.3	9.85
1-14	ペンコナゾール	105.4	4.36	123.5	3.39	111.0	7.73	108.5	2.95	123.1	6.87
1-15	プロシミドン	108.0	3.66	113.2	4.16	111.2	4.89	109.3	1.72	116.9	2.94
1-16	メチダチオン	118.9	2.74	109.1	3.84	94.3	2.93	114.9	1.84	137.5	5.75
1-17	フェナミホス	33.7	7.66	161.5	5.91	145.1	7.59	68.8	9.10	95.1	16.85
1-18	オキサジアゾン	97.6	5.04	115.8	4.62	95.2	5.43	97.1	2.18	110.8	4.40
1-19	クレソキシムメチル	105.8	2.56	116.8	3.43	114.2	5.08	109.3	2.22	117.1	4.49
1-20	クロルフェナビル	94.7	6.33	109.6	3.12	97.4	6.91	97.0	1.91	109.8	5.22
1-21	β-エンドスルファン	95.2	5.07	101.8	5.41	90.2	5.39	90.7	3.04	105.4	3.21
1-22	ピレトリン-1	95.3	3.36	128.5	7.34	110.9	4.55	83.8	5.91	105.5	10.31
	ピレトリン-2	126.5	4.45	136.8	4.66	143.7	9.94	131.7	1.69	163.2	17.95
1-23	ノルフルラゾン	122.1	1.42	117.3	3.87	135.0	5.32	117.1	1.18	117.3	3.88
1-24	ジフルフェニカン	0.0	0.00	12.5	2.39	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
1-25	ピフェントリン	81.0	4.01	97.3	4.54	85.9	3.97	77.4	3.27	81.4	5.97
1-26	アジンホスメチル	133.1	1.41	127.3	1.44	49.6	3.69	131.3	2.83	146.0	8.11
1-27	フェナリモル	113.7	2.31	116.1	0.73	117.6	8.36	111.2	2.52	111.6	8.73
1-28	ベルメトリン-1	111.9	7.17	124.4	6.70	110.4	2.46	99.7	1.97	115.1	7.12
	ベルメトリン-2	105.1	6.79	117.5	6.62	104.3	6.26	73.7	4.88	113.0	6.33
1-29	シフルトリン-2	108.3	2.12	108.4	3.23	117.4	6.29	94.0	4.12	116.3	10.12
	シフルトリン-1	114.3	3.20	110.9	2.88	143.3	13.15	99.9	2.16	112.2	2.98
	シフルトリン-3	119.6	7.01	113.8	3.05	169.4	25.18	91.4	4.17	127.4	4.83
1-30	フルシトリネート-1	106.8	2.84	108.7	3.23	134.2	9.99	94.2	2.42	113.8	11.01
	フルシトリネート-2	103.0	4.95	108.5	3.60	137.3	9.12	93.0	2.75	111.2	10.05
1-31	フルバリネート-1	66.4	2.64	67.7	1.13	97.8	6.43	66.2	4.01	52.7	13.45
	フルバリネート-2	69.1	2.89	71.5	1.40	93.2	4.64	67.9	2.89	57.9	13.06
2-1	プロボキスル	125.4	3.92	114.8	6.82	193.4	3.29	158.5	1.95	188.4	1.96
2-2	カルボフラン	135.4	3.64	143.2	9.25	214.7	5.02	165.6	5.47	240.9	3.31
2-3	キントセン	96.5	2.26	99.5	1.92	150.9	8.57	92.1	7.48	144.2	5.62
2-4	プロピサミド	113.2	2.81	126.0	7.13	147.4	5.20	83.0	3.85	140.6	0.58
2-5	トリアレート	85.0	0.62	108.3	6.08	102.3	0.90	85.8	4.14	125.9	1.91
2-6	ピンクロゾリン	105.0	0.30	111.5	6.29	133.0	2.55	115.1	2.97	143.6	0.91
2-7	アラクロール	103.3	2.43	114.6	8.12	120.4	3.27	109.1	2.41	133.6	2.11
2-8	フェイトロチオン	109.0	2.42	105.0	6.53	207.7	5.88	128.5	6.46	150.2	1.32
2-9	メトラクロール	102.4	1.96	108.4	6.21	117.9	1.92	106.1	1.46	126.6	1.27
2-10	フェンチオン	88.4	0.68	71.0	6.42	99.7	3.33	40.7	2.41	99.2	0.26
2-11	イソフェンホスオキシソン	26.7	1.54	130.1	5.60	105.9	3.98	117.9	1.55	150.0	1.72
2-12	- クロルフェンビンホフ	93.8	1.21	126.4	5.59	129.8	3.39	102.4	0.63	134.0	4.12

* 農薬名は○農産物において回収率が70%以上のものを標準で、それ以外のものを斜体で示した

表5 (続き)

No.	農 薬*	ほうれんそう		オレンジ		キャベツ		ばれいしょ		りんご	
		回収	C.V.	回収	C.V.	回収	C.V.	回収	C.V.	回収	C.V.
		率(%)	(%)	率(%)	(%)	率(%)	(%)	率(%)	(%)	率(%)	(%)
2-13	イソフェンホス	90.6	1.16	105.5	3.34	115.1	3.37	93.6	1.28	127.4	1.91
2-14	β-クロルフェンビンホス	90.9	0.10	106.0	4.05	117.0	1.84	104.6	1.58	131.8	1.85
2-15	トリアジメノール-2	103.6	3.73	113.2	9.10	122.1	2.37	105.3	4.79	142.0	3.80
	トリアジメノール-1	120.7	2.83	114.6	9.46	121.0	4.63	101.8	3.09	121.8	1.16
2-16	テトラクロルビンホス	99.2	1.09	20.7	0.85	116.4	2.36	104.1	2.23	130.8	2.55
2-17	イソプロチオラン	101.6	2.27	102.4	7.49	114.6	3.08	103.2	1.53	119.3	2.44
2-18	マイクロブタニル	99.9	0.98	109.2	7.18	107.4	3.53	98.0	6.17	117.6	1.55
2-19	ブプロフェジン	85.5	1.81	93.4	4.40	96.3	2.28	90.3	2.49	110.6	1.29
2-20	シプロコナゾール	90.9	2.01	107.4	7.05	102.3	3.10	90.6	6.02	115.9	0.23
2-21	エチオン	96.1	1.40	113.7	2.97	117.0	3.33	100.6	1.70	119.5	0.99
2-22	プロピコナゾール-2	91.7	1.66	109.0	8.50	124.7	7.69	100.7	11.26	119.5	0.52
	プロピコナゾール-1	101.5	2.60	115.0	8.03	115.2	4.61	89.1	7.27	119.5	2.21
2-23	ヘキサジノン	106.6	3.43	99.4	8.34	105.8	6.79	101.8	2.14	110.5	2.71
2-24	プロパルギット	91.7	1.14	112.0	6.85	107.4	3.22	97.7	3.11	113.9	3.46
2-25	メトキシクロル	94.7	0.42	98.3	3.32	106.7	4.09	96.7	5.64	126.0	2.16
2-26	ピリプロキシフェン	92.7	0.86	102.7	3.38	106.9	3.46	94.6	2.35	100.1	2.45
2-27	ホスメット	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-28	ピラクロホス	110.1	3.09	124.3	5.22	150.1	8.85	125.7	3.23	138.3	2.68
2-29	フルキンコナゾール	100.5	2.54	103.2	7.99	111.3	5.04	103.4	3.07	111.6	4.31
2-30	フェンブコナゾール	99.0	2.42	98.8	7.81	110.5	6.98	99.1	3.75	105.0	3.06
2-31	フルドリン	99.9	5.71	96.4	10.26	141.4	15.00	112.9	1.23	83.9	9.43
2-32	ジフェノコナゾール-2	84.5	4.52	87.6	6.63	132.4	5.65	93.6	10.70	114.2	11.84
	ジフェノコナゾール-1	99.5	1.12	99.2	6.75	117.6	4.18	94.4	3.30	115.0	11.33
3-1	エトプロホス	123.0	8.09	136.0	19.44	219.1	8.66	151.2	2.10	174.0	3.67
3-2	シマジン	145.8	7.28	156.2	15.14	295.2	5.73	222.2	1.60	251.5	6.64
3-3	- BHC	91.6	10.59	102.7	17.59	140.5	4.33	114.0	2.72	112.4	2.74
3-4	ダイアジノン	96.5	10.96	105.7	16.08	130.9	4.92	119.0	1.79	127.2	1.26
3-5	プロパニル	129.1	9.53	146.3	15.17	250.0	10.31	164.2	0.25	166.0	2.57
3-6	パラチオンメチル	127.7	10.90	99.3	15.77	277.5	9.68	165.0	2.15	143.3	4.90
3-7	ピリミホスメチル	100.5	12.78	110.0	15.44	125.5	7.11	104.9	1.64	128.9	0.96
3-8	クロルピリホス	94.5	11.72	157.6	22.93	111.0	7.54	102.6	2.91	119.8	1.44
3-9	パラチオン	98.2	12.73	114.5	19.94	126.9	10.28	108.4	2.53	83.6	2.94
3-10	トリアジメホン	111.3	7.41	111.5	15.15	120.5	1.42	95.9	30.65	118.5	1.72
3-11	アレスリン-2	96.5	13.30	88.7	14.33	126.8	6.57	97.1	5.63	103.0	3.06
	アレスリン-1	91.1	1.15	129.3	2.92	138.8	7.06	98.0	3.96	0.0	0.00
3-12	フィプロニル	22.7	4.33	29.6	4.58	50.2	0.62	46.5	3.07	39.3	7.74
3-13	- エンドスルファン	91.0	9.78	98.2	10.72	105.7	3.41	89.6	4.07	109.4	2.85
3-14	フルトラニル	117.8	12.19	113.3	18.80	100.1	5.31	107.4	1.93	120.0	2.98
3-15	プロフェノホス	103.8	12.58	119.8	5.63	112.6	2.74	90.0	3.44	131.3	2.59
3-16	オキシフルオルフェン	99.9	12.81	106.1	13.01	138.8	11.09	94.3	3.21	121.8	4.38
3-17	クロロベンジレート	100.2	13.76	101.6	8.35	115.0	4.61	99.5	2.80	112.9	1.70
3-18	トリアゾホス	112.5	13.84	119.7	10.85	118.2	3.18	110.6	2.79	115.1	1.16
3-19	キノキシフェン	94.9	10.09	96.0	9.39	111.4	6.45	91.0	2.92	72.3	6.38
3-20	テブコナゾール	106.8	10.44	111.8	13.94	116.3	2.46	108.4	2.31	113.8	3.39
3-21	プロモプロピレート	106.3	12.76	107.3	12.31	114.9	5.01	98.6	2.58	112.9	2.79
3-22	アセタミプリド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-23	フェンプロパトリン	102.4	11.29	108.8	9.69	109.6	5.38	91.8	2.59	107.3	2.46
3-24	シハクトリン-1	82.6	15.46	92.5	9.23	95.9	3.24	77.3	2.35	75.5	9.25
	シハクトリン-2	74.9	14.28	87.6	11.35	100.5	2.39	74.6	2.23	70.0	9.47

* 農薬名は農産物において回収率が70%以上のものを標準で、それ以外のものを斜体で示した

表5 (続き)

No.	農 薬	ほうれんそう		オレンジ		キャベツ		ばれいしょ		りんご	
		回収	C.V.	回収	C.V.	回収	C.V.	回収	C.V.	回収	C.V.
		率(%)	(%)	率(%)	(%)	率(%)	(%)	率(%)	(%)	率(%)	(%)
3-25	ピテルタノール-1	139.2	15.68	125.0	18.03	99.9	3.43	110.1	3.90	117.9	3.57
	ピテルタノール-2	116.8	3.83	108.0	9.93	91.9	1.24	83.2	1.83	117.2	8.82
3-26	ピリダベン	113.0	13.20	117.3	11.45	113.9	5.45	94.2	3.53	108.6	4.89
3-27	シベルメトリン-1	121.1	15.88	123.2	13.48	127.2	7.48	100.7	2.55	109.6	5.22
	シベルメトリン-2	114.2	10.18	125.3	8.20	100.6	4.82	85.1	4.73	107.8	3.04
	シベルメトリン-3	95.8	5.82	112.6	6.64	120.6	5.97	94.7	3.38	230.5	9.50
	シベルメトリン-4	105.5	3.63	116.6	10.82	119.8	5.49	57.8	2.85	174.8	7.21
3-28	フェンバレレート-1	107.8	11.60	119.0	8.32	122.7	3.03	92.7	2.61	101.3	4.65
	フェンバレレート-2	105.3	10.62	116.4	10.81	116.5	4.52	90.8	3.00	101.3	4.46
3-29	デルタメトリン	108.4	12.50	123.4	10.17	123.2	4.94	95.0	3.14	104.5	5.48

類の定量においては分析値の取扱に注意を要する。回収率 50%以上のもを検出の有無の確認が可能とすると、60 農薬中 38 農薬がこれに該当し、スクリーニング検査に適用できると判断された。

5. マトリックス効果の確認

GC/MS 測定では、マトリックスの影響によって 100%を大きく上回る回収率を示すものが見られるのに対し、LC/MS/MS 測定ではイオン化抑制により実濃度よりも低く検出されることがあり、本来の検出を見落とす恐れがある。そこで、特にイオン化抑制の影響が大きいと考えられるオレンジのサンプルを用いて、希釈によるイオン化抑制の軽減について追加検討を行った。

試験溶液の調製法で調製した試験溶液を、メタノールを用いて 2 倍、4 倍、10 倍に希釈し、それぞれを測定して回収率を求めた。その結果を表 7 に示した。

その結果、試験溶液の希釈を進めるにつれてマトリックスによるイオン化抑制が軽減され、回収率が上昇する傾向にあった。このことから、定量を行う際には、適宜試験溶液の希釈を行うことが有効であると考えられる。ただし、ピークの検出感度にも限界があることから、これを考慮して希釈倍率を検討する必要がある。

まとめ

農産物中残留農薬 (GC/MS 測定農薬 92 種、LC/MS/MS 測定農薬 60 種) の分析法を検討し、以下の結果を得た。

- GC/MS による測定で、アセタミプリド、ホスメットを除く 90 農薬について、検量線は 0.05 ~ 1.0 μ g/mL の範囲で良好な直線性を示した。試料 25g に対する検出限界は 0.01ppm でポジティブリスト制度による一律基準を満たすことができた。
- LC/MS/MS による測定で、アベルメクチン

B1a、ペントキサゾン、シクロプロトリン、スピノシン D を除く 56 農薬について、検量線はおおむね 0.5 ~ 200ng/mL の範囲で良好な直線性を示した。試料 25g に対する検出限界はおおむね 0.01ppm であった。

3. LC/MS/MS 測定農薬 60 種の GPC 溶出パターンを確認したところ、アベルメクチン B1a、スピノシン A、スピノシン D を除く 57 農薬はおおむね 60 ~ 130mL に溶出していた。

4. 代表的な 5 農産物(ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、オレンジ、りんご)を用いて添加回収実験を行ったところ、GC/MS 測定農薬 92 種中 79 農薬で 70%以上の良好な回収率であった。LC/MS/MS 測定農薬 60 種中 38 農薬が回収率 50%以上で、スクリーニング検査に適用できると判断された。

5. オレンジサンプルを用いて、希釈によるイオン化抑制の軽減について検討したところ、希釈を進めるにつれて回収率が上昇する傾向にあった。

本報と既報⁶⁾の検討結果を併せて、今後の行政検査に運用していく予定である。

文 献

- 小川正彦,坂井 亨,大熊和行,佐藤 誠,志村恭子,森 善宣,倉田英雄:ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた農産物中の残留農薬一斉分析,三重県衛生研究所年報, No.41, 93-108 (1995)。
- 小川正彦,坂井 亨,大熊和行,佐藤 誠,志村恭子:GPC 及び GC/MS-SIM を用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析(第 2 報), 三重県衛生研究所年報, No.42, 83-94(1996)。

表6 農産物からの農薬の添加回収率 (LC/MS/MS) (n=5)

No.	農薬*	ほうれんそう		オレンジ		キャベツ		ばれいしょ		りんご	
		回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)	回収率(%)	C.V.(%)
7-1	チアメトキサム 1	95.7	8.4	38.1	9.9	107.6	10.4	114.4	16.4	95.8	4.1
	チアメトキサム 2	95.7	7.4	38.3	8.2	99.0	9.8	110.0	17.6	98.3	3.5
7-2	クロチアニジン 1	104.5	4.4	43.2	5.4	86.1	6.9	100.6	4.8	94.8	3.2
	クロチアニジン 2	101.7	4.7	42.2	5.5	88.2	3.7	98.5	5.7	94.4	3.8
7-3	クロリダゾン(PAC)1	97.1	4.7	55.4	6.1	96.5	8.2	94.9	7.2	80.5	4.3
	クロリダゾン(PAC)2	97.1	5.3	57.2	4.5	98.7	8.3	93.0	5.8	78.4	4.9
7-4	チアクロプリド 1	97.2	3.7	47.6	6.0	92.9	10.4	94.2	10.7	88.5	3.5
	チアクロプリド 2	97.5	3.4	48.3	4.8	94.4	11.9	99.2	12.7	86.3	2.5
7-5	チアベンダゾール 1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
	チアベンダゾール 2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7-6	アザメチホス 1	100.1	6.4	71.6	4.1	108.5	5.6	103.5	3.0	103.1	5.0
	アザメチホス 2	98.6	8.2	71.7	4.2	107.9	6.1	102.8	4.1	102.5	5.9
7-7	ジメチリモール 1	69.2	4.2	74.3	2.4	46.1	7.7	59.7	31.7	82.7	5.4
	ジメチリモール 2	69.6	4.2	72.0	1.7	46.1	6.2	70.7	19.2	84.8	7.4
7-8	イソキサフルトール 1	78.3	4.4	52.4	2.1	84.2	4.8	82.3	2.4	82.9	3.9
	イソキサフルトール 2	77.8	2.3	53.0	1.6	80.7	4.7	79.9	7.5	82.8	5.2
7-9	アジンホスメチル 1	85.2	5.9	68.0	4.7	89.6	5.6	86.5	3.8	97.0	13.2
	アジンホスメチル 2	89.6	5.1	70.7	1.9	88.3	1.1	85.9	6.1	97.6	13.4
7-10	ピリフタリド 1	95.1	5.6	79.5	4.4	87.5	1.4	88.8	1.6	106.0	6.6
	ピリフタリド 2	92.4	2.8	76.0	3.7	92.7	2.0	89.4	1.9	109.3	6.2
7-11	(E)-フェリムゾン 1	93.6	2.6	46.5	1.9	81.2	5.5	78.1	3.0	79.3	3.8
	(E)-フェリムゾン 2	93.4	2.7	46.3	2.5	79.6	5.3	77.4	2.5	78.8	3.1
7-12	(Z)-フェリムゾン 1	93.6	2.6	46.5	1.9	81.2	5.5	78.1	3.0	79.3	3.8
	(Z)-フェリムゾン 2	93.4	2.7	46.3	2.5	79.6	5.3	77.4	2.5	78.8	3.1
7-13	メトキシフェノジド 1	94.4	3.2	76.2	3.1	89.5	4.7	93.3	5.1	120.2	11.5
	メトキシフェノジド 2	91.2	6.3	78.2	3.8	93.4	4.0	90.1	4.8	109.5	5.8
7-14	クロマフェノジド 1	92.0	3.7	69.0	2.7	89.2	4.6	87.0	4.6	106.5	12.9
	クロマフェノジド 2	91.9	3.4	71.7	7.9	90.0	8.0	88.4	6.2	112.2	11.4
7-15	ブタフェナシル 1	81.9	2.7	74.0	2.8	79.5	6.3	82.7	3.8	105.3	9.3
	ブタフェナシル 2	90.1	10.3	78.9	7.5	83.4	9.2	87.4	9.0	113.8	13.1
7-16	イプロバリカルブ 1	41.1	2.6	65.4	3.1	63.4	28.9	73.3	7.7	86.4	4.5
	イプロバリカルブ 2	41.3	2.9	64.6	3.4	76.8	4.6	72.1	5.9	86.5	2.9
7-17	シメコナゾール 1	88.9	2.3	69.6	4.7	90.8	5.5	93.4	3.5	99.1	4.8
	シメコナゾール 2	82.5	4.7	68.7	5.5	87.7	8.2	90.7	5.1	102.9	3.5
7-18	オリザリン 1	81.4	11.0	64.3	10.3	93.2	15.5	96.7	15.9	96.3	5.7
	オリザリン 2	81.3	4.4	69.1	7.2	88.0	12.4	91.6	7.9	96.8	11.7
7-19	シアゾファミド 1	95.7	4.6	37.7	12.0	285.7	133.2	297.2	142.2	119.1	12.1
	シアゾファミド 2	97.4	3.9	38.8	12.2	94.8	3.7	96.9	3.2	119.3	9.9
7-20	ナプロアニリド 1	16.6	5.4	30.2	12.5	2.9	0.3	6.0	3.0	0.9	0.0
	ナプロアニリド 2	19.1	4.0	28.8	14.4	3.2	0.3	5.9	3.1	0.9	0.0
7-21	フェノキシカルブ 1	85.8	5.8	64.9	3.4	77.4	34.5	82.3	4.8	101.2	5.6
	フェノキシカルブ 2	84.8	5.3	65.8	3.0	94.7	5.9	82.9	3.7	102.3	7.9
7-22	アニロホス 1	88.9	5.2	54.4	3.0	82.3	4.8	86.0	5.4	108.0	5.5
	アニロホス 2	87.5	3.9	54.7	2.0	85.8	5.4	88.4	7.0	107.5	3.2
7-23	シフルフェナミド 1	85.9	4.5	71.7	4.0	289.4	141.5	286.8	141.0	95.9	11.7
	シフルフェナミド 2	86.7	5.0	71.0	2.0	98.5	4.2	97.2	5.8	96.4	11.1
7-24	ピラゾリネート 1	79.5	6.8	65.1	3.0	75.5	2.1	75.3	2.8	97.6	3.6
	ピラゾリネート 2	81.3	8.0	63.0	4.1	75.1	3.4	76.4	3.1	94.9	3.5
7-25	インドキサカルブ 1	88.5	2.0	78.8	6.5	80.5	5.6	75.9	3.0	92.5	5.1
	インドキサカルブ 2	89.7	5.6	72.5	5.4	83.9	4.6	76.1	2.9	94.6	4.3

* 農薬名は、定量用で5農産物において回収率が50%以上のものを標準で、それ以外のものを斜体で示した

表6(続き)

No.	農 薬*	ほうれんそう		オレンジ		キャベツ		ばれいしょ		りんご	
		回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)
7-26	ベンゾフェナップ ₁	90.8	3.0	77.4	0.7	64.3	3.7	60.4	2.5	131.7	9.5
	ベンゾフェナップ ₂	90.4	3.2	76.9	1.7	67.0	2.8	51.2	23.0	135.2	12.7
7-27	フラチオカルブ ₁	73.2	13.8	77.7	5.8	78.7	4.8	77.2	2.8	98.0	5.0
	フラチオカルブ ₂	73.7	10.5	78.4	4.0	75.2	5.4	78.3	5.8	99.8	4.8
7-28	クロキントセットメキシル ₁	90.5	2.4	80.7	2.6	65.8	3.4	68.8	1.9	92.1	2.2
	クロキントセットメキシル ₂	87.8	2.6	77.1	1.9	64.4	2.6	68.7	1.9	91.2	2.1
7-29	アベルメクチン _{B1a1}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アベルメクチン _{B1a2}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14-1	メソミル ₁	168.8	12.1	89.2	3.8	89.5	5.9	93.4	3.2	107.9	10.6
	メソミル ₂	171.3	15.0	90.9	6.8	90.7	5.3	97.5	3.4	105.8	11.6
14-2	イミダクロプリド ₁	104.2	14.9	55.6	5.9	100.0	7.9	101.8	9.3	104.6	11.8
	イミダクロプリド ₂	127.6	18.7	59.6	6.8	92.3	9.9	86.0	3.9	106.7	11.1
14-3	オキシカルボキシ ₁	112.8	10.1	82.2	4.7	84.4	11.4	94.2	3.0	121.1	7.5
	オキシカルボキシ ₂	115.8	12.4	81.8	3.6	79.8	9.1	88.9	5.5	118.3	6.0
14-4	ベンダイオカルブ ₁	110.8	8.3	94.7	8.8	97.4	3.6	96.9	3.9	111.1	4.8
	ベンダイオカルブ ₂	109.3	8.1	92.6	5.6	97.8	4.3	96.8	5.1	112.0	5.0
14-5	チオジカルブ ₁	7.1	6.6	54.7	7.1	86.1	4.8	80.0	11.4	113.2	5.8
	チオジカルブ ₂	6.1	6.1	51.8	8.2	84.8	5.4	78.7	11.1	101.4	9.6
14-6	ピリミカーブ ₁	110.9	7.5	90.1	4.3	73.8	33.0	75.1	33.5	117.0	3.9
	ピリミカーブ ₂	113.9	9.4	91.8	4.3	96.3	2.9	96.4	3.7	112.4	3.6
14-7	メタベンズチアズロン ₁	92.2	8.9	71.1	13.3	39.5	12.1	53.4	8.6	2.2	1.0
	メタベンズチアズロン ₂	91.4	6.5	68.4	16.1	38.8	11.6	53.4	10.1	2.4	1.0
14-8	フラメトビル ₁	118.0	7.3	91.8	5.7	93.8	1.5	97.1	3.8	126.9	9.1
	フラメトビル ₂	113.9	10.8	91.3	1.9	89.6	3.3	94.0	2.4	134.5	5.5
14-9	アゾキシストロピン ₁	101.9	3.9	81.3	3.3	96.6	5.1	95.6	5.6	119.4	2.7
	アゾキシストロピン ₂	100.2	5.1	80.7	4.5	89.8	4.3	90.9	4.4	117.7	3.9
14-10	メチオカルブ ₁	105.9	10.1	99.4	13.9	92.5	4.6	90.4	5.8	109.3	2.3
	メチオカルブ ₂	108.1	12.2	86.7	3.7	93.5	3.9	90.9	6.0	116.3	6.3
14-11	アシベンゾラル-S-メチル ₁	70.2	10.2	63.5	7.8	64.4	10.3	67.3	7.4	40.5	7.0
	アシベンゾラル-S-メチル ₂	69.4	8.7	79.3	6.4	35.2	24.1	36.8	25.1	42.1	8.6
14-12	ダイムロン ₁	103.0	5.2	86.9	1.2	55.8	40.6	54.5	39.7	126.6	8.4
	ダイムロン ₂	102.2	6.2	88.1	1.4	93.9	3.2	91.6	4.5	104.3	47.3
14-13	クミルロン ₁	89.0	3.4	80.3	8.5	92.7	4.0	96.3	3.7	123.0	13.1
	クミルロン ₂	99.6	9.2	78.4	6.0	95.3	11.4	94.8	12.0	120.8	15.7
14-14	クロロクスロン ₁	99.2	5.7	75.4	4.7	82.7	2.8	78.3	6.2	115.7	7.3
	クロロクスロン ₂	101.4	11.5	75.4	10.7	98.3	12.0	89.9	13.8	113.9	5.5
14-15	メバニピリム ₁	0.5	0.4	1.6	0.1	27.2	21.4	27.1	21.5	1.0	0.5
	メバニピリム ₂	1.9	2.3	0.0	0.0	0.7	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0
14-16	トリチコナゾール ₁	104.1	11.8	71.3	8.8	95.2	4.7	91.4	5.8	120.5	6.1
	トリチコナゾール ₂	99.6	6.2	84.0	8.9	89.1	8.0	86.3	6.5	131.8	10.8
14-17	インダノファン ₁	115.3	7.7	48.7	11.8	95.2	5.7	102.7	4.8	128.7	4.7
	インダノファン ₂	106.9	3.5	37.7	6.5	94.9	11.8	99.9	5.9	128.4	12.7
14-18	テトラクロルピンホス ₁	100.5	5.3	78.3	5.0	281.5	141.9	280.5	143.0	118.0	6.3
	テトラクロルピンホス ₂	99.8	8.2	79.5	3.4	92.5	3.8	90.1	5.2	112.7	2.6
14-19	カルプロパミド ₁	104.7	9.7	50.4	2.4	97.8	5.5	99.9	3.7	136.0	4.3
	カルプロパミド ₂	105.0	7.5	48.0	4.2	95.6	6.6	97.5	4.4	130.3	2.5
14-20	イマザリル ₁	52.6	4.6	556.5	195.6	13.9	10.5	7.4	2.2	0.0	0.0
	イマザリル ₂	205.0	17.0	969.8	24.0	59.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14-21	ペンシクロン ₁	85.0	3.7	70.7	5.3	84.8	3.2	85.1	2.9	106.0	3.4
	ペンシクロン ₂	84.5	3.4	75.8	8.8	86.4	4.8	86.9	3.8	107.3	5.4

* 農薬名は、定量用で5農産物において回収率が50%以上のものを標準で、それ以外のものを斜体で示した

表6 (続き)

No.	農 薬 *	ほうれんそう		オレンジ		キャベツ		ばれいしょ		りんご	
		回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)	回収 率(%)	C.V. (%)
14-22	ヘキサフルムロン ₁	141.5	42.9	89.5	21.7	78.7	3.3	88.3	13.1	98.3	21.6
	ヘキサフルムロン ₂	142.8	41.2	100.1	22.6	75.1	1.9	81.2	7.1	102.4	18.2
14-23	シクロエート ₁	78.3	7.5	70.1	10.0	80.5	14.4	70.4	25.2	98.3	9.7
	シクロエート ₂	71.9	10.9	66.4	13.8	77.1	8.0	68.6	17.0	99.4	10.7
14-24	ペントキサゾン ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ペントキサゾン ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14-25	オキサジクロメホン ₁	86.0	7.9	77.3	8.6	85.0	2.9	89.6	3.3	125.5	10.2
	オキサジクロメホン ₂	87.2	7.8	77.5	8.9	83.6	3.8	84.9	2.9	122.6	8.3
14-26	フェノキサプロップエチル ₁	60.4	7.7	79.5	7.8	14.2	8.9	14.1	6.3	0.0	0.0
	フェノキサプロップエチル ₂	58.7	4.6	80.3	5.5	21.9	1.7	21.5	3.6	0.0	0.0
14-27	フルフェノクスロン ₁	88.7	5.7	67.2	10.4	89.0	6.0	86.0	6.3	75.4	3.9
	フルフェノクスロン ₂	85.3	10.2	66.7	7.1	84.5	3.3	84.1	2.1	78.5	3.5
14-28	シクロプロトリン ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	シクロプロトリン ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14-29	スピノシンA ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	スピノシンA ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14-30	スピノシンD ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	スピノシンD ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14-31	シラフルオフエン ₁	95.6	7.8	81.4	3.5	92.1	4.2	81.9	0.5	89.1	24.4
	シラフルオフエン ₂	95.7	9.1	71.9	26.4	105.4	14.3	73.8	0.4	88.9	22.2

* 農薬名は、定量用で5農産物において回収率が50%以上のものを標準で、それ以外のものを斜体で示した

表7 希釈によるマトリックスの軽減効果

	農 薬	回収率(%)			
		希釈なし	2倍	4倍	10倍
7-1	チアメトキサム 1	26.9	39.8	49.7	35.1
	チアメトキサム 2	28.4	44.0	24.4	49.9
7-2	クロチアニジン 1	37.1	62.0	54.0	79.6
	クロチアニジン 2	37.4	53.5	58.0	95.4
7-3	クロリダゾン (PAC) 1	48.1	54.8	57.0	83.9
	クロリダゾン (PAC) 2	55.9	52.5	57.0	68.5
7-4	チアクロプリド 1	42.6	53.3	57.0	58.3
	チアクロプリド 2	45.6	46.8	60.5	-
7-5	チアベンダゾール 1	-	-	-	-
	チアベンダゾール 2	-	-	-	-
7-6	アザメチホス 1	68.1	68.0	75.0	56.8
	アザメチホス 2	69.4	72.3	72.5	86.9
7-7	ジメチリモール 1	75.6	75.8	75.0	81.5
	ジメチリモール 2	73.8	79.0	73.0	95.9
7-8	イソキサフルトール 1	54.9	57.8	61.5	64.3
	イソキサフルトール 2	52.7	61.0	67.0	-
7-9	アジンホスメチル 1	73.5	72.5	71.0	79.8
	アジンホスメチル 2	71.8	78.3	80.0	79.9
7-10	ピリフタリド 1	75.3	77.0	73.5	64.3
	ピリフタリド 2	74.3	74.3	78.5	80.0
7-11	(E)-フェリムゾン 1	47.8	52.8	51.5	52.3
	(E)-フェリムゾン 2	46.2	51.8	52.0	52.8
7-12	(Z)-フェリムゾン 1	47.8	52.8	51.5	52.3
	(Z)-フェリムゾン 2	46.2	51.8	52.0	52.8
7-13	メトキシフェノジド 1	80.3	76.3	77.5	108.0
	メトキシフェノジド 2	83.1	77.5	91.5	-
7-14	クロマフェノジド 1	71.5	74.8	73.0	82.6
	クロマフェノジド 2	78.8	73.3	66.5	112.4
7-15	ブタフェナシル 1	77.0	84.3	75.0	-
	ブタフェナシル 2	88.3	83.5	61.5	-
7-16	イプロバリカルブ 1	68.6	63.0	62.5	67.3
	イプロバリカルブ 2	68.8	55.5	65.0	44.1
7-17	シメコナゾール 1	63.4	72.3	71.0	54.9
	シメコナゾール 2	61.8	62.0	72.5	63.4
7-18	オリザリン 1	76.6	78.5	92.0	-
	オリザリン 2	74.5	40.5	26.7	-
7-19	シアゾファミド 1	54.0	56.3	66.5	96.3
	シアゾファミド 2	55.4	66.0	63.0	72.4
7-20	ナプロアニリド 1	13.3	13.7	15.6	-
	ナプロアニリド 2	9.2	14.1	19.2	-
7-21	フェノキシカルブ 1	69.2	73.0	80.0	80.8
	フェノキシカルブ 2	69.9	76.5	73.5	52.0
7-22	アニロホス 1	58.2	62.3	66.5	76.6
	アニロホス 2	57.4	61.3	71.5	70.6
7-23	シフルフェナミド 1	76.9	79.0	73.0	75.0
	シフルフェナミド 2	73.1	77.3	70.5	72.8
7-24	ピラゾリネート 1	68.2	70.8	72.5	67.0
	ピラゾリネート 2	67.2	75.8	73.5	50.5
7-25	インドキサカルブ 1	86.6	71.5	77.5	68.0
	インドキサカルブ 2	77.2	85.8	76.0	127.5
7-26	ベンゾフェナップ 1	76.8	76.0	75.0	89.8
	ベンゾフェナップ 2	78.5	73.8	74.5	104.9
7-27	フラチオカルブ 1	84.7	80.0	74.5	89.8
	フラチオカルブ 2	80.9	82.0	73.0	89.6
7-28	クロキントセットメキシル 1	82.0	74.3	78.5	68.9
	クロキントセットメキシル 2	76.2	76.3	85.0	69.1
7-29	アベルメクチンB1a 1	-	-	-	-
	アベルメクチンB1a 2	-	-	-	-

- 3) 坂井 亨 ,小川正彦 ,大熊和行 ,佐藤 誠 ,志村恭子 : GC/MS-SIM 及び PDA-HPLC を用いた農産物中残留農薬の迅速系統分析 , 三重県衛生研究所年報 , No.42 , 95-110(1996) .
- 4) 大熊和行 ,阪本晶子 ,小川正彦 ,別所敬子 ,佐藤 誠 ,志村恭子 : 脱水抽出法を応用した牛乳中残留有機塩素系農薬の簡易迅速分析法 , 三重県衛生研究所年報(衛生部門) , No.44 , 37-42(1999) .
- 5) 大垣有紀 ,川合啓之 ,林 克弘 ,林崎由美子 ,山中葉子 ,志村恭子 : 加工食品中残留有機リン系農薬の一斉分析法の検討 , 三重県保健環境研究所年報 ,No.53 ,25-30 (2008) .
- 6) 大垣有紀 ,川合啓之 ,林 克弘 ,一色 博 ,川合啓之 ,林崎由美子 ,竹内 浩 ,志村恭子 : 農作物中残留有機リン系農薬の一斉分析法の検討 , 三重県保健環境研究所年報 , No.54 , 36-46 (2009) .