



## 振とう条件の違いによる塩析効果と 農薬の挙動について

○谷澤春奈、佐々野僚一 株式会社アイスティサイエンス



AiSTI SCIENCE



## 目的

### - 塩析時の振とう条件について -

QuEChERS法ではVigorously(勢い良く)振ると書かれているが、塩析時の振とうの強さにより、農薬の抽出効率が変わるのか？



AiSTI SCIENCE



## 実験方法

1. 試料: 枝豆(水分量が少なくかさ高い)、きゅうり(水分量が多い)



水分量: 71.7%



水分量: 95.4%

2. 塩析時の振とう条件 : 4種類の塩を添加後、下記内容で検討を行った。

①手で勢いよく振とう? (以下、手強い): 1分間

②手でゆるく振とう (以下、手弱い): 1分間

③振とうせず、薬さじで混合のみ (以下、振とう無): 塩と試料が軽く混ざる程度に10秒ほど

\*①については農薬の添加位置を3パターン行うことで振とう条件が回収率に及ぼす影響を確認した。

A : 振とう前に添加

B : 振とう後に添加

C : 精製後、GC/MS, LC/MS/MS測定直前に添加

AISTI SCIENCE



## 農薬標準品・試薬

■ GC/MS: 268成分

GC/MS対象農薬混合標準溶液22, 31, 34, 48, 51 (関東化学社製)

■ LC/MS/MS: 26成分

アセフェートなどの高極性農薬26成分を単品から混合溶液を作成 (林純薬社製)

\* GC/MS対象268成分の内、アセフェートなどの高極性農薬26成分はLCMSMSでも測定を行った。

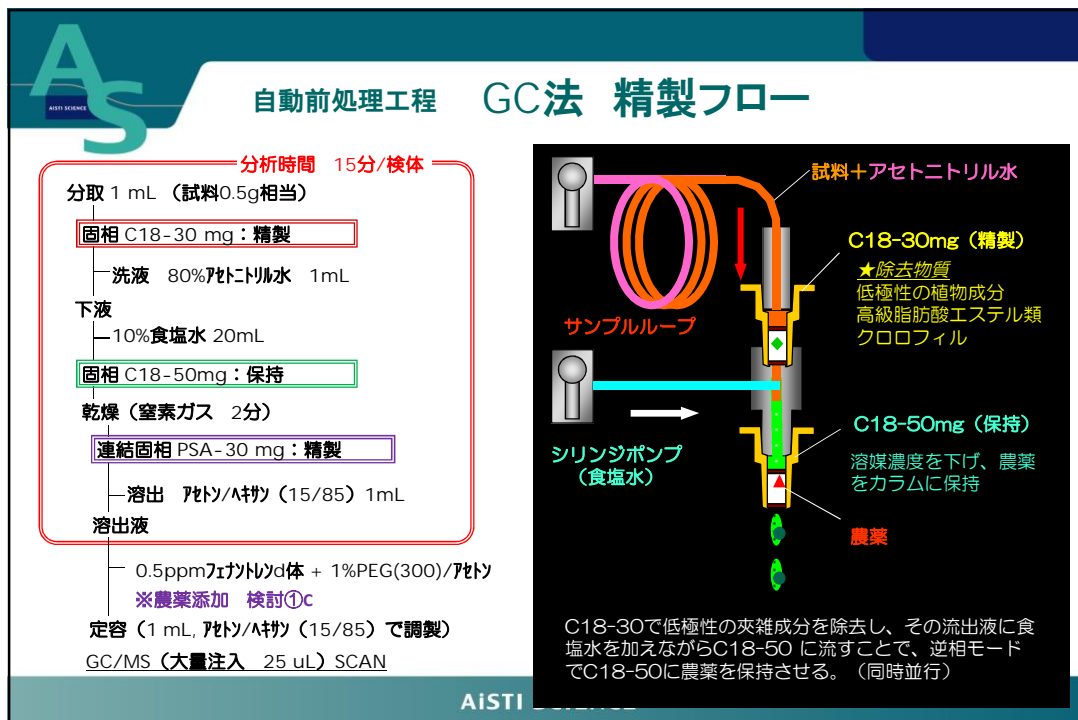
■ その他試薬

食塩、無水硫酸Mg、クエン酸3Na2水和物、クエン酸水素2Na1.5水和物 (関東化学社製)

■ 固相ミニカラム

Smart-SPE C18-30mg, Smart-SPE C18-50mg, Smart-SPE PSA-30mg (AISTI Science社製)

AISTI SCIENCE





## ミニカラム精製工程の自動化について

-前処理の小スケール化とGC大量注入法による感度の担保-

### ★前処理の小スケール化のメリット

- 充填量の少ない固相ミニカラム(20~50mg)で分析可能
- 溶媒使用量の大幅な削減
- ミニカラム精製工程の自動化が可能
- 前処理時間の大幅な削減(GC法:15分/検体、LC法:10分/検体)



### ★GC大量注入法のメリット

- 前処理操作の小スケール化
- 溶媒濃縮操作(エバポレーター, 窒素パージ)の省略
- 10~100倍の感度向上
- SCAN分析が可能

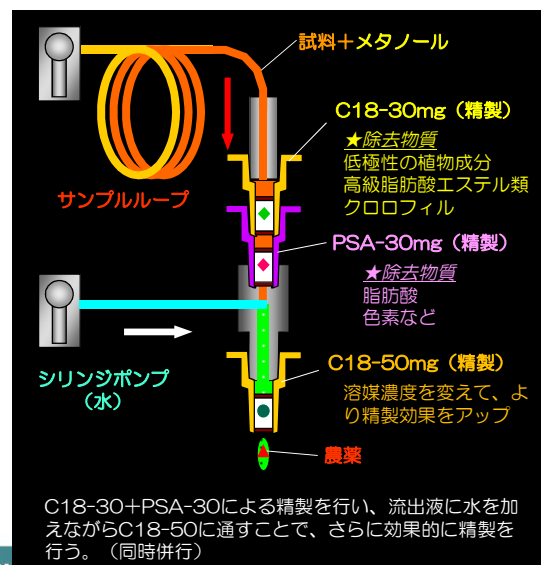
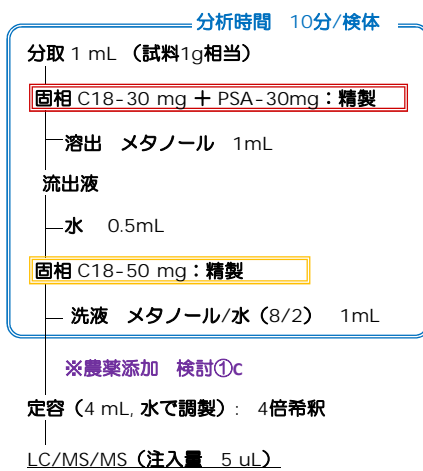


胃袋型インサート

AISTI SCIENCE



## 自動前処理工程 LC法 精製フロー

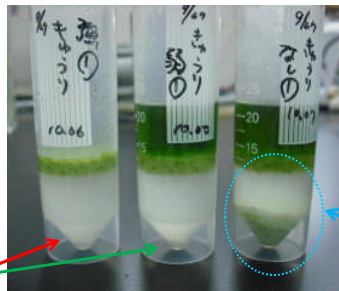


AISTI SCIENCE

## 遠心分離後の写真

- ①手で勢よく振とう? (以下、手強い):1分間
- ②手でゆるく振とう (以下、手弱い):1分間
- ③振とうせず、葉さじで混合のみ (以下、振とう無):塩と試料が軽く混ざる程度に10秒ほど

遠心分離後  
(5分間・3000rpm)



①②の塩の溶解度合いは  
見た目はほぼ同じ。

かなり塩が解け残っている。  
特に無水硫酸Mgが固まって  
残っている様子。

AISTI SCIENCE

## 自動前処理装置測定条件

自動前処理装置 STQ-L200 (AISTI SCIENCE)

**【GC法】**

使用溶媒 アセトン, アセトニトリル, アセトニトリル/水 (8/2)  
アセトン/ヘキサン (15/85), 10%食塩水, 超純水  
乾燥ガス 窒素  
処理時間 15分/検体



**【LC法】**

使用溶媒 アセトニトリル, メタノール, メタノール/水 (8/2)  
アセトン, 超純水  
処理時間 10分/検体



①サンプルとメス試験管をセット



②固相ミニカラムをセット



③溶媒をセット




④タッチパネルで方法を選択、スタート。

AISTI SCIENCE




## GC/MS測定条件

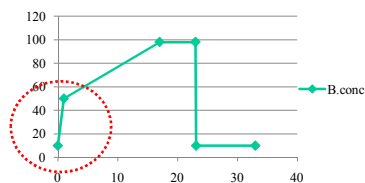
<b>PTV Injector</b>	<b>LVI-S200 (AiSTI Science) ; Stomach Insert</b>	
Injector Temp.	70°C (0.3min) -120°C/min-240°C-50°C/min-290°C (30min)	
Auto Samplor	CombiPAL; 25 µL Syringe (AMR)	
Injection Volume	25 µL	
<b>GC/MS</b>	<b>JMS-Q1000GC (JEOL)</b>	
Pre-column	Deactivated silica capillary tube, 0.25mm × 0.3m	
Column	BPX5, 0.25mm i.d. × 30m, df; 0.25mm (SGE)	
Column Oven Temp.	60°C (4min) -20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-3°C/min-235°C-7°C/min-310°C (8min)	
Inlet Mode	Solvent Vent Mode	
Vent Flow	150 mL/min	
Vent Press	70 kPa	
Vent End Time	0.25 min	
Purge Flow	50 mL/min	
Purge Time	4 min	
Gas Saver Flow	20 mL/min	
Gas Saver Time	6 min	
Detector Temp.	290°C	
MS Method	<b>SCAN; 55- 420 m/z</b>	

AiSTI SCIENCE



## LC/MS/MS測定条件

<b>装置</b>	<b>MS : 3200Q TRAP® system (Applied Biosystems)</b>	
	LC : Prominence (SIMADZU)	
<b>分析カラム</b>	L-column2 2.0 × 150mm 3.0µm (化学物質評価研究機構)	
<b>移動相</b>	A : 0.5mM酢酸アンモニウム水溶液 B : 0.5mM酢酸アンモニウム含有メタノール	
<b>グラジエント条件</b>	B conc. (%) <b>10%→50% (0-1min) →98% (1-17min) →98% (17-23min) →10% (23-30min)</b>	
<b>分析時間</b>	30min (Positive)	
<b>流速</b>	0.2mL/min	
<b>注入量</b>	5µL	
<b>イオン化モード</b>	ESI Positive	
<b>イオンスプレー電圧</b>	5500V	
<b>イオンソース温度</b>	350°C	
<b>測定モード</b>	MRM (Multiple Reaction Monitoring)	



? アセフェートなどの高毒性農薬のピーク形状が改善

AiSTI SCIENCE

**添加回収試験 GC/MS-枝豆①-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
1	1-Naphthylacetamide	0	0	0	0	0	0	0	0	103	
2	3-Hydroxycarbofuran	0	0	0	0	0	0	0	0	121	
3	4,4'-Dichlorobenzophenone	68	76	74	71	74	67	73	79	96	
4	Acephate	0	0	0	0	0	0	0	0	106	LC/MS/MSでも分析
5	Acetamipride	17	19	18	18	19	16	14	15	113	LC/MS/MSでも分析
6	Acetochlor	88	95	98	98	103	100	94	93	101	
7	Acrinathrin	87	93	71	73	77	73	90	91	114	
8	Alachlor	88	93	99	96	105	101	90	87	100	
9	Allethrin-1,2	100	112	106	102	104	95	86	98	114	
10	Allethrin-3,4	80	85	86	84	84	78	80	80	94	
11	Ametryn	77	83	87	84	92	88	81	78	98	
12	Anilofos	93	99	103	99	109	101	108	107	120	
13	Aramite-3	79	85	86	88	90	77	83	83	99	
14	Aramite-4	84	84	93	86	94	80	85	80	100	
15	Atrazine	55	61	59	55	58	44	60	49	100	LC/MS/MSでも分析
16	Azaconazole	77	84	86	84	88	79	83	78	98	
17	Azinphos-Methyl	96	102	108	106	116	107	118	119	133	
18	Benalaxyl	89	96	101	98	106	102	96	93	102	
19	Bendiocarb	31	37	29	29	28	17	32	21	109	
20	Benfluranlin	81	86	82	83	80	71	77	82	106	
21	Benfuresate	88	95	101	97	106	100	91	87	98	
22	Benoxacor	87	93	91	89	97	90	81	79	99	
23	BHC-alpha	77	85	82	84	87	83	81	87	99	
24	BHC-beta-gamma	79	85	83	81	86	80	78	81	94	
25	BHC-delta	84	92	86	87	96	90	87	92	105	

\*定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\*添加濃度:試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

**添加回収試験 GC/MS-枝豆②-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
26	Bifenox	98	103	102	97	104	93	99	101	124	
27	Bifenthrin	67	72	60	59	52	51	66	82	101	LogP>6, 水溶解度<1μg/L
28	Bitertanol-1	62	69	79	87	80	80	107	107	122	
29	Bitertanol-2	48	54	62	75	62	62	104	107	128	
30	Bromacil	3	5	4	5	3	3	5	4	106	LC/MS/MSでも分析
31	Bromobutide	86	93	96	95	101	96	90	88	99	
32	Bromofos methyl	73	81	75	73	75	66	74	81	102	
33	Bromophos-ethyl	71	75	66	64	62	57	67	81	99	水溶解度0.14mg/L
34	Bromopropylate	77	81	80	77	80	70	82	88	107	
35	Bupimate	88	94	100	97	107	100	90	88	102	
36	Buprofezin	78	86	87	85	88	81	82	87	101	
37	Butachlor	78	85	86	84	87	79	80	83	97	
38	Butamifos	96	99	100	94	100	92	90	88	106	
39	Butylate	77	84	81	81	84	77	79	83	98	
40	Cadusafos	87	95	97	95	102	97	94	93	106	
41	Cafenstrole	115	122	149	154	156	166	121	122	135	
42	Captafol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	アルカリ性で不安定
43	Captan	0	0	0	0	0	0	0	59	87	アルカリ性で不安定
44	Carbaril	56	67	46	50	55	35	50	38	114	
45	Carbofuran	27	33	26	27	26	15	28	18	104	
46	Carboxin	30	32	33	33	40	24	38	29	100	LC/MS/MSでも分析
47	Carfentrazone ethyl	88	95	101	100	107	101	96	93	104	LogP=5.59, 水溶解度0.2mg/L
48	Chlorbenside	63	70	65	63	65	56	65	80	99	
49	Chlorbufam	91	99	100	110	121	111	87	84	101	
50	Chlorethoxyphos	77	85	74	73	72	64	75	86	103	

\*定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\*添加濃度:試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

**添加回収試験 GC/MS-枝豆③-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
51	Chlorfenapyr	84	91	76	75	74	67	68	67	102	
52	Chlorfenson	85	93	94	93	95	88	79	83	99	
53	Chlorfenvinphos-1	87	96	98	94	109	99	94	90	105	
54	Chlorfenvinphos-2	84	92	98	94	103	98	90	86	96	
55	Chlorobenzilate	85	91	91	88	94	83	85	86	102	
56	Chloroneb	88	95	86	88	94	92	83	85	91	
57	Chlorpropham	89	92	99	102	104	99	95	98	105	
58	Chlorpyrifos	75	82	79	78	81	72	78	82	105	
59	Chlorpyrifos-methyl	84	92	86	85	90	81	82	84	103	
60	Chlothol-dimethyl	80	88	87	85	89	82	83	83	96	
61	Chlozolate	88	96	91	91	101	96	92	88	99	
62	Cinidon-ethyl	86	95	99	97	100	90	99	102	123	
63	Clomazone	85	90	95	92	99	94	90	86	100	
64	Cyanazine	18	22	18	19	16	10	20	13	102	LC/MS/MSでも分析
65	Cyanophos	90	97	99	96	103	95	91	86	98	
66	Cyfluthrin-1	72	72	117	114	104	117	106	115	138	
67	Cyfluthrin-2	83	95	73	61	74	52	85	92	114	
68	Cyfluthrin-3	85	89	80	77	74	68	88	85	111	
69	Cyfluthrin-4	79	80	95	84	76	65	97	101	116	
70	Cyhalofop-butyl	86	93	91	89	95	85	93	89	106	
71	Cyhalothrin-1	82	88	77	76	76	69	89	94	116	
72	Cyhalothrin-2	79	84	82	77	74	68	83	88	107	
73	Cypermethrin-1	74	82	73	69	66	60	78	88	108	
74	Cypermethrin-2	83	87	77	77	76	68	88	92	114	
75	Cypermethrin-3	85	88	71	76	78	71	98	98	118	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

**添加回収試験 GC/MS-枝豆④-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
76	Cypermethrin-4	74	84	78	66	73	62	71	87	109	
77	Cyproconazole-1	90	96	99	99	104	100	92	89	102	
78	Cyproconazole-2	78	85	89	92	90	88	87	90	100	
79	DEF	72	79	75	74	75	69	78	86	105	
80	Deltamethrin	83	86	74	78	73	56	106	114	147	
81	Demeton-S-methyl	22	26	25	26	24	16	21	15	104	LC/MS/MSでも分析
82	Diallate-1	80	87	83	82	84	78	82	87	104	
83	Diallate-2	79	89	83	80	86	76	87	89	108	
84	Diazinone	82	90	95	89	100	93	86	87	99	
85	Dichlofenthion	75	82	71	71	75	68	69	75	96	
86	Dichlofluanid	0	0	0	0	0	0	0	85	97	アルカリ性で不安定
87	Dichlorvos	8	11	8	9	9	5	10	6	97	LC/MS/MSでも分析
88	Diclocymet-1	88	95	99	97	105	100	83	86	93	
89	Diclocymet-2	88	87	110	108	122	112	85	86	97	
90	Diclofop-methyl	77	83	84	82	85	76	81	83	99	
91	Dicloran	65	66	62	62	58	42	63	48	107	
92	Dicrotofos	0	0	0	0	0	0	0	0	115	LC/MS/MSでも分析
93	Diethofencarb	92	101	104	99	109	106	95	90	102	
94	Difenoconazole-1	88	89	101	95	104	96	97	97	114	
95	Difenoconazole-2	93	97	102	97	103	95	98	97	111	
96	Diflufenican	83	87	89	86	91	82	84	83	98	
97	Dimepiperate	79	85	85	84	87	80	79	81	94	
98	Dimethametryn	83	89	95	92	98	92	93	90	101	
99	Dimethenamid	89	96	99	97	104	100	92	90	99	
100	Dimethipin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	STでピーク無

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)



**添加回収試験 GC/MS-枝豆⑤-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
101	Dimethoate	0	0	0	0	0	0	0	0	97	LC/MS/MSでも分析
102	Dimethylvinphos-z	89	96	107	104	111	106	96	93	104	
103	Dioxathion	85	92	86	82	89	80	87	85	105	
104	Diphenamide	86	91	96	92	100	92	90	83	99	
105	Disulfoton	89	93	92	89	101	93	84	82	103	
106	Disulfoton sulfone	88	95	107	108	106	88	97	88	104	
107	Edifenphos	85	94	102	100	108	104	92	90	100	
108	Endosulfan	64	71	65	66	66	60	66	80	96	LogP=4.47, 水溶解度0.32mg/L
109	Endosulfan II	80	86	90	87	90	77	77	89	98	
110	Endosulfan sulfate	90	92	90	88	97	88	86	86	98	
111	EPN	103	111	104	101	111	100	91	96	114	
112	Epoxiconazole	93	98	102	98	107	101	97	94	103	
113	EPTC	86	93	92	93	97	92	88	90	98	
114	Esprocarb	75	84	82	80	83	74	80	83	102	
115	Ethalfuralin	88	94	86	85	85	76	81	86	110	
116	Ethiofencarb	95	109	131	123	154	102	54	41	113	
117	Ethion	85	92	88	86	88	78	86	88	109	
118	Ethofumesate	95	101	108	104	112	109	99	95	103	
119	Ethoprophos	89	95	101	98	105	103	96	94	103	
120	Etofenprox	2747	3168	2743	2480	2498	2208	2301	2446	2437	枝豆から検出(検量線外)
121	Etoxazole	74	82	77	75	76	70	79	84	101	
122	Etrimfos	81	87	91	90	94	90	85	86	98	
123	Fenamidone	86	88	103	102	118	113	95	94	106	
124	Fenamiphos	76	81	94	96	105	100	100	96	106	
125	Fenarimol	79	86	91	92	95	91	91	94	100	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

**添加回収試験 GC/MS-枝豆⑥-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
126	Fenbuconazole	70	78	86	91	88	86	99	98	109	
127	Fenchlorphos	75	81	75	74	76	69	73	80	99	
128	Fenitrothion	101	108	106	103	115	109	91	90	108	
129	Fenobucarb	88	96	103	99	106	101	94	89	101	
130	Fenothiocarb	86	93	97	95	102	96	89	88	99	
131	Fenoxanil	86	93	102	103	110	104	91	89	101	
132	Fenpropathrin	71	78	73	72	72	65	74	79	102	
133	Fenpropemorph	84	89	95	93	95	90	86	87	102	
134	Fensulfthion	91	96	104	104	110	100	102	98	111	
135	Fenthion	79	85	83	80	94	87	79	80	100	
136	Fenvalerate-1	75	82	74	72	71	68	76	83	105	
137	Fenvalerate-2	74	81	80	73	69	66	79	90	108	
138	FIPRONIL	87	97	108	105	112	105	98	91	98	
139	Fiamprop-methyl	91	101	103	100	109	106	90	89	98	
140	Fluacrypyrim	90	99	99	96	103	92	95	89	105	
141	Flucythrinate-1	86	92	85	82	84	75	91	90	111	
142	Flucythrinate-2	80	82	78	72	75	66	84	80	99	
143	Fludioxonil	74	81	87	86	86	79	67	70	90	
144	Flufenpyl-ethyl	99	101	104	101	109	102	96	89	102	
145	Flumiclorac-pentyl	89	98	108	106	108	97	100	100	119	
146	Flumioxazin	115	116	126	118	124	113	119	118	133	
147	Fluquinconazole	88	95	103	100	110	105	99	100	111	
148	Fluridone	25	29	38	56	36	38	79	79	107	
149	Flusilazole	94	99	102	100	106	101	94	91	101	
150	Fluthiacet-methyl	91	106	111	115	125	119	115	117	135	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

No. 化合物名		振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
151	Flutolanil	91	96	106	101	109	102	95	91	101	
152	Flutriafol	39	44	47	58	49	40	71	65	102	
153	Fluvalinate-1	80	87	74	73	72	70	79	87	106	
154	Fluvalinate-2	83	89	74	74	71	70	78	84	106	
155	Formothion	26	32	24	23	24	19	28	25	114	
156	Fosthiazate-1	70	78	69	64	70	48	68	57	107	
157	Fosthiazate-2	71	79	71	67	74	55	72	59	105	
158	Halfenprox	64	67	54	53	46	44	62	83	108	LogP=7.7, 水溶解度0.05µg/L
159	Hexaconazole	83	90	96	96	99	95	91	91	99	
160	Hexazinone	10	13	11	13	9	7	16	14	99	LC/MS/MSでも分析
161	Imazamethabenz methyl	20	27	24	26	22	14	26	20	111	LC/MS/MSでも分析
162	Imibenconazole	86	98	103	103	105	98	116	127	159	
163	Imibenconazole-des-benzyl	0	0	4	5	3	3	9	5	108	
164	Iprobenfos	91	97	101	98	106	102	94	91	101	
165	Iprodione	92	102	100	101	114	110	100	99	112	
166	Isazophos	90	95	96	95	103	96	89	85	97	
167	Isofenphos	89	98	99	96	103	92	89	83	101	
168	Isofenphos P=O	98	104	110	106	117	110	98	93	104	
169	Isoprocarb	65	73	70	66	68	50	69	56	99	LC/MS/MSでも分析
170	Isoprothiolane	92	98	103	100	109	103	97	92	101	
171	Isoxathion	91	92	91	88	93	83	84	83	104	
172	Isoxathion-ox	88	97	116	110	130	121	92	92	102	
173	Kresoxim-methyl	86	94	98	95	103	96	92	88	99	
174	Lenacil	26	32	30	34	28	19	38	32	99	LC/MS/MSでも分析
175	Malathion	94	101	105	103	111	107	97	93	104	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

No. 化合物名		振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
176	Mecarbam	87	94	104	97	100	94	83	78	96	
177	Mefenacet	88	92	99	95	103	99	99	99	112	
178	Mefenpyr-diethyl	82	90	97	94	102	95	90	89	103	
179	Mepronil	94	98	94	102	110	102	110	103	113	
180	Metalaxyl	74	82	83	77	84	70	83	69	97	
181	Methamidophos	0	0	0	0	0	0	1	1	108	LC/MS/MSでも分析
182	Methidathion	87	93	93	95	96	92	88	85	100	
183	Methiocarb	96	108	103	105	123	114	101	102	111	
184	Methoprene-1	73	75	77	76	75	69	75	83	99	
185	Methoprene-2	101	98	108	117	120	127	83	80	100	
186	Methoxychlor	74	80	78	75	77	69	65	72	96	
187	Metolachlor	89	97	101	99	107	103	91	89	101	
188	Metominostrobin	90	94	100	100	105	95	94	86	102	
189	Metominostrobin-z	80	85	86	83	87	69	83	71	102	
190	Mevinphos	0	0	2	3	2	2	0	0	106	LC/MS/MSでも分析
191	Monocrotophos	0	0	0	0	0	0	0	0	106	LC/MS/MSでも分析
192	Myclobutanil	88	94	102	100	104	102	96	91	100	
193	Napropamide	92	93	98	98	104	101	94	90	102	
194	Nitrothal-isopropyl	95	102	98	95	101	90	82	82	102	
195	Norflurazon	48	54	65	74	66	56	77	72	100	
196	Oryzalin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	STでピーク無
197	Oxadiazone	77	86	85	86	85	78	79	78	93	
198	Oxadixyl	17	21	19	19	17	12	17	13	100	LC/MS/MSでも分析
199	Oxyfluorfen	93	98	88	86	90	79	83	83	105	
200	p,p'-DDD	70	77	69	67	66	58	72	84	104	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
201	p,p'-DDE	55	59	48	47	44	40	53	78	97	LogP=6.51, 水溶解度1.3µg/L
202	Paclobutrazol	88	94	101	101	107	101	95	93	131	
203	Parathion	95	103	101	97	106	97	89	85	102	
204	Parathion-methyl	101	105	109	106	114	109	95	94	108	
205	Penconazole	87	93	98	95	102	97	89	88	97	
206	Pendimethalin	84	89	81	79	81	73	73	80	104	
207	Permethrin-cis	67	74	63	60	56	53	82	105	125	
208	Permethrin-trans	70	75	65	63	59	55	77	95	115	
209	Perthane	68	76	68	67	65	59	69	80	99	LogP=6.02
210	Phenothrin-1	72	78	67	65	64	60	79	96	113	
211	Phenothrin-2	66	72	64	63	59	56	73	89	111	
212	Phenthoate	100	103	102	101	101	94	120	122	136	
213	Phorate	83	92	89	87	98	88	89	90	107	
214	Phosalone	91	100	100	97	104	95	103	105	123	
215	Phosmet	94	101	107	105	116	109	107	102	115	
216	Phosphamidon	23	29	25	26	23	15	24	17	102	LC/MS/MSでも分析
217	Phthalide	84	90	91	87	97	92	83	86	102	
218	Picolinafen	80	87	86	84	89	79	85	86	104	
219	Piperonyl butoxide	83	90	90	87	92	83	85	86	100	
220	Piperophos	85	92	102	98	107	96	94	90	107	
221	Pirimicarb	18	20	19	20	20	23	20	16	97	LC/MS/MSでも分析
222	Pirimiphos methyl	82	90	88	86	94	85	81	82	99	
223	Pretilachlor	84	91	95	91	97	92	88	87	99	
224	Procymidone	85	92	95	92	99	95	84	82	95	
225	Profenofos	83	88	95	92	97	89	89	90	106	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
226	Prohydrojasmon-1	85	92	92	90	95	88	91	90	102	
227	Prohydrojasmon-2	77	99	88	99	88	91	64	66	84	
228	Prometryn	82	88	93	91	98	95	84	85	97	
229	Propachlor	70	78	76	74	78	65	76	65	98	
230	Propanil	82	88	93	90	96	82	83	78	99	
231	Propaphos	83	88	97	95	105	98	93	90	99	
232	Propargite(BPPS)	77	85	87	85	84	77	86	86	105	
233	Propazine	82	88	91	88	96	88	86	83	101	
234	Propiconazole-1	90	96	100	98	105	101	92	90	100	
235	Propiconazole-2	89	95	99	96	103	97	89	87	98	
236	Propoxur	19	23	18	19	16	9	19	12	100	LC/MS/MSでも分析
237	Propyzamide	87	92	97	94	101	94	87	83	97	
238	Prothiophos	66	73	60	59	58	53	64	80	99	LogP=5.67, 水溶解度0.07mg/L
239	Pyraclufos	84	92	101	95	102	93	95	96	111	
240	Pyraflufen-ethyl	86	92	98	94	101	93	91	86	99	
241	Pyrazophos	99	104	99	96	104	95	105	103	121	
242	Pyributicarb	80	84	86	82	85	78	82	84	103	
243	Pyridaben	71	76	71	68	67	61	79	90	113	
244	Pyridafenthion	104	111	117	113	126	119	106	104	115	
245	Pyrifeno-x-1	81	85	88	86	94	92	83	82	95	
246	Pyrifeno-x-2	81	85	90	87	94	92	83	84	97	
247	Pyrimethanil	76	81	84	81	89	86	81	79	97	
248	Pyrimidifen	75	84	90	85	89	82	86	90	105	
249	Pyriminobac-methyl-1	91	97	104	101	110	105	93	87	98	
250	Pyriminobac-methyl-2	91	97	99	99	106	103	88	84	95	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

**添加回収試験 GC/MS-枝豆⑪-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
251	Pyriproxyfen	72	79	76	73	74	66	80	87	107	
252	Pyroquilon	10	13	12	11	11	9	10	9	97	LC/MS/MSでも分析
253	Quinoclamine	0	0	0	0	0	0	0	0	112	
254	Quinolphos	81	88	90	86	98	88	88	86	96	
255	Quinomethionate	56	64	59	58	63	60	61	76	102	
256	Quinoxifen	67	72	69	68	70	63	68	78	94	
257	Quintozen	69	75	66	64	64	56	65	80	103	LogP=5.1, 水溶解度0.1mg/L
258	Resmethrin-1	9	11	8	8	11	10	60	78	99	LogP=5.43, 水溶解度0.038mg/L
259	Resmethrin-2	8	8	5	5	8	8	61	79	102	同上
260	Silafuofen	51	52	46	47	37	37	49	66	103	LogP=8.2, 水溶解度0.001mg/L
261	Simazin	9	11	11	12	10	7	11	7	101	LC/MS/MSでも分析
262	Simetryn	47	51	55	52	55	52	54	48	101	LC/MS/MSでも分析
263	Spirodiclofen	71	77	73	70	74	69	73	77	96	
264	Spiroxamine-1	95	102	118	120	125	124	86	83	104	
265	Spiroxamine-2	94	108	124	120	129	128	87	83	105	
266	TCMTB	43	59	24	26	82	81	76	105	131	LogP=5.67, 水溶解度0.07mg/L
267	Tebuconazole	85	92	96	95	101	97	92	91	100	
268	Tebufenpyrad	73	78	84	82	87	77	82	83	102	
269	Tecnazene	78	83	73	71	72	65	73	81	99	
270	Tefluthrine	72	79	71	69	68	63	73	81	97	
271	Terbacil	71	73	74	70	74	66	73	75	99	LC/MS/MSでも分析
272	Terbufos	83	92	87	86	90	79	83	86	107	
273	Terbutryn	87	93	97	94	103	97	86	88	100	
274	Tetrachlorvinphos	89	96	103	99	108	104	95	91	100	
275	Tetraconazole	89	95	104	101	108	102	93	88	98	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

AISTI SCIENCE

**添加回収試験 GC/MS-枝豆⑫-**

No.	化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
		①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前	
		①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C	
276	Tetradifon	75	82	76	74	76	68	78	88	105	
277	Thenylchlor	86	92	94	91	98	95	88	85	100	
278	Thiobencarb	79	87	87	86	91	83	82	84	99	
279	Thiometon	86	93	102	99	117	115	88	90	103	
280	Tolclofos-methyl	81	89	85	83	88	80	82	83	98	
281	Tolfenpyrad	79	86	88	87	87	79	85	87	104	
282	Toriadimefon	83	90	95	93	100	96	92	88	99	
283	Triadimenol-1	71	74	90	99	94	90	90	86	95	
284	Triadimenol-2	75	77	86	92	81	87	95	90	98	
285	Triallate	69	76	68	68	69	61	70	80	100	
286	Triazophos	98	100	108	104	117	108	100	98	112	
287	Tricyclazole	0	0	0	0	0	0	0	0	98	
288	Trifloxystrobin	90	96	97	95	102	91	97	92	109	
289	Trifluralin	82	91	86	81	81	72	81	86	107	
290	Trifluzamide	31	34	35	54	36	36	71	71	107	
291	Uniconazole	79	87	96	100	100	98	89	93	104	
292	Vinclozoline	89	94	96	95	101	96	90	85	99	
293	XMC	44	50	46	45	44	28	48	35	105	LC/MS/MSでも分析
294	Zoxamide	92	99	99	97	107	100	103	101	117	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

AISTI SCIENCE

化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			LogPow	備考
	①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう前	振とう後	測定前		
	①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①A	①B	①C		
Acephate	70	75	72	71	72	74	76	77	88	-0.89	差なし
Acetamiprid	61	64	61	61	68	71	70	67	77	0.80	
Atrazine	60	64	62	63	63	62	69	69	78	2.5	
Bromacil	64	81	78	63	93	87	78	68	80	1.88 (pH 5)	
Carboxin	53	56	56	52	75	75	73	80	97	2.2	
Cyanazine	75	83	78	78	77	81	69	73	73	2.1	
Dichlorvos	73	86	97	86	109	106	106	85	118	1.9	
Diclotopos	87	87	88	88	89	95	86	82	89	-0.49	
Dimethoate	85	90	84	85	89	93	85	84	90	0.704	
Dimeton-s-methyl	99	97	103	93	115	113	100	96	110	1.32	
Hexazinone	91	94	92	93	95	93	92	82	91	1.2	
Imazamethabenz-methyl	92	94	92	92	95	97	96	92	97	1.54, 1.82	
Isoprocarb	95	96	97	95	96	101	90	82	93	2.30	
Lenacil	60	62	62	60	65	64	48	49	56	2.31	イオン化阻害
Methamidophos	65	65	61	60	63	66	70	87	91	-0.8	差なし
MevinphosE	95	98	93	98	98	107	100	86	97	0.127	
MevinphosZ	85	92	103	88	102	104	100	95	101	0.127	
Monocrotophos	79	83	82	78	84	84	85	83	85	-0.22	
Oxadixyl	93	94	93	95	97	101	91	89	93	0.65-0.8	
PhosphamidoneE	97	97	96	94	99	109	101	95	102	0.79	
PhosphamidoneZ	91	96	87	92	91	104	90	98	96	0.79	
Primingcarb	95	97	97	95	101	104	95	94	101	1.7	
Propoxur	103	105	104	95	103	108	97	94	103	1.56	
Pyroquilon	83	87	83	86	86	91	83	81	86	1.57	
Simazine	80	83	79	80	88	80	80	76	82	2.1	
Simetorin	87	86	84	85	85	89	93	96	100	2.6	
Terbacil	86	101	63	76	87	64	80	110	124	1.91	
XMC	94	92	101	108	105	109	105	99	111	2.3	

\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

化合物名	振とう条件						農薬の添加位置			備考
	①手強い		②手弱い		③振とう無		振とう後	測定前		
	①-1	①-2	②-1	②-2	③-1	③-2	①B	①C		
Acephate	75	73	76	76	61	61	69	78	振とう無やや低め	
Acetamiprid	91	91	93	90	87	93	83	91		
atrazine	88	85	90	87	82	87	82	91		
bromacil	94	93	101	111	90	123	100	81		
carboxin	70	72	76	77	70	68	92	96		
cyanazine	93	91	93	90	91	90	82	90		
DDVP	102	100	104	98	105	91	82	107		
Diclotopos	100	96	96	99	94	94	91	97		
Dimethoate	84	82	84	83	77	83	73	79		
Dimeton-s-methyl	98	96	91	102	89	92	102	102		
hexazinone	92	92	94	93	90	86	89	95		
imazamethabenz-methyl	97	92	92	90	92	90	88	92		
Isoprocarb	99	96	102	100	91	95	95	99		
Lenacil	85	82	88	86	84	87	75	82	振とう無やや低め	
Methamidophos	85	85	87	82	75	78	85	93		
mevinphosE	98	97	103	102	93	95	92	98		
mevinphosZ	101	97	105	105	96	98	95	99		
monocrotophos	93	91	96	90	89	86	79	92		
oxadixyl	97	94	100	97	94	95	84	97		
PhosphamidoneE	102	94	100	99	95	97	88	98		
PhosphamidoneZ	90	92	94	93	89	84	91	82		
Primingcarb	96	96	98	98	92	92	92	102		
propoxur	106	96	101	103	100	106	94	100		
pyroquilon	96	95	92	91	90	93	85	93		
Simazine	88	94	95	88	86	88	83	89		
Simetorin	95	91	96	93	89	91	90	99		
terbacil	108	88	113	90	80	98	93	113		
XMC	104	103	113	110	106	95	96	105		

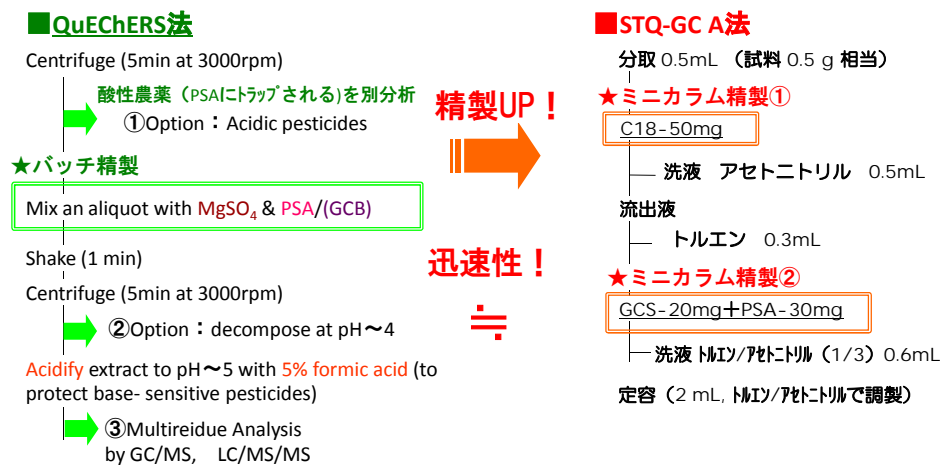
\* 定量は絶対検量線で行った(マトリックス検量線は使用せず)  
\* 添加濃度: 試料中濃度0.02ppm(バイアル中濃度0.005ppm)

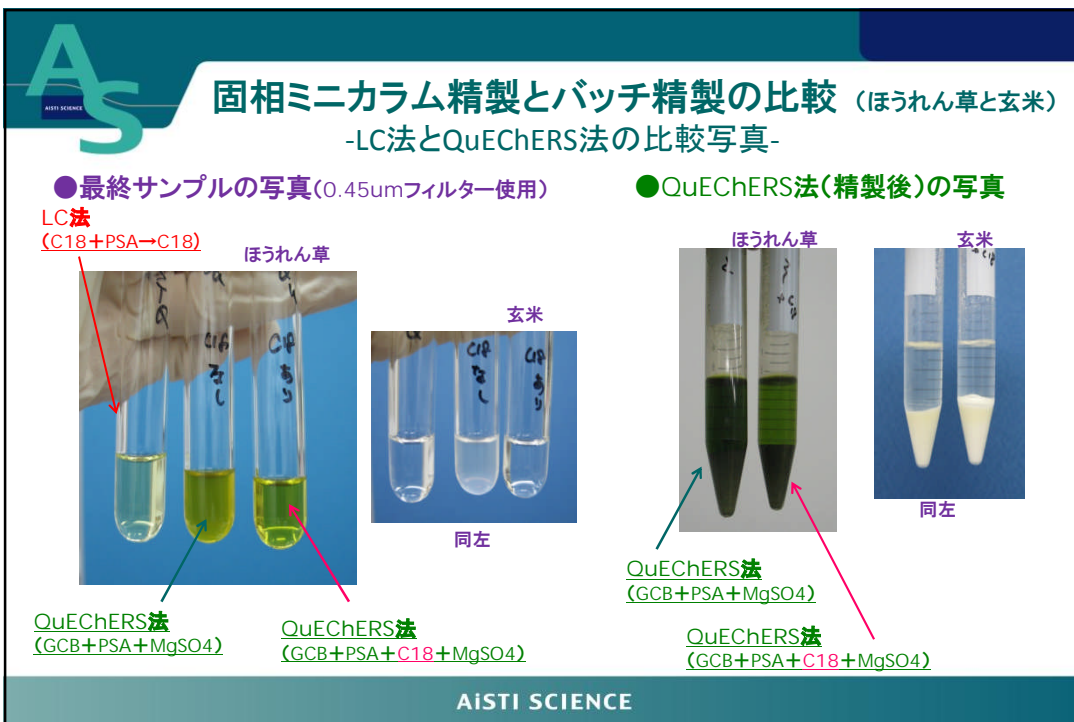
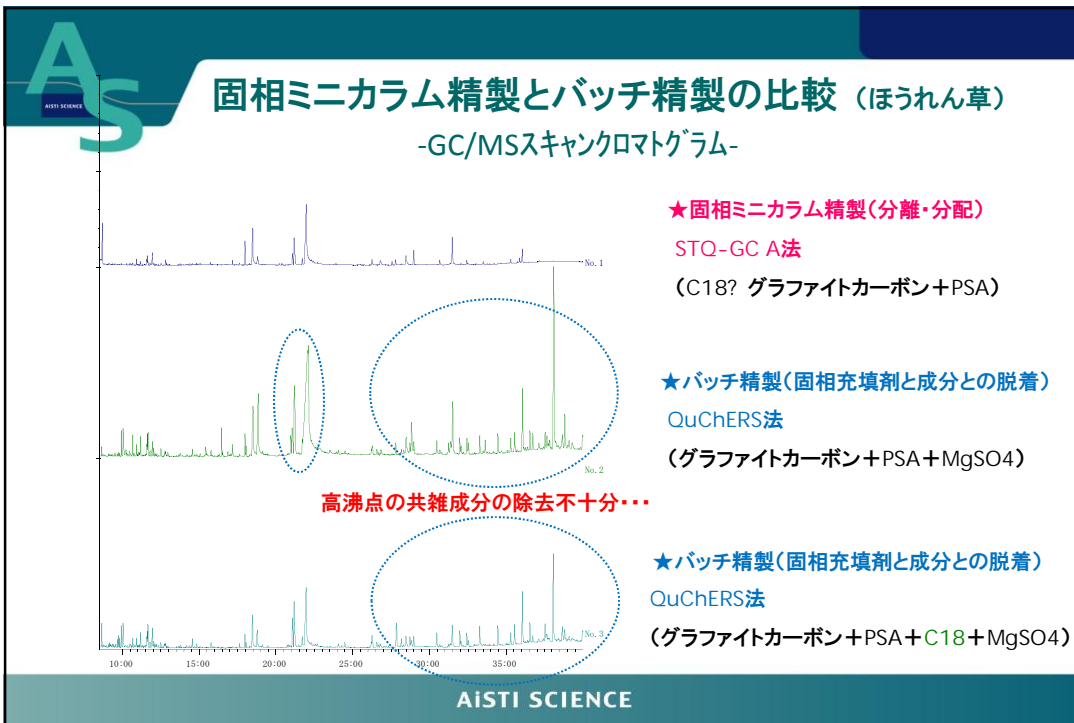
## 添加回収試験(結果&考察)

- 塩析時の振とうの強さ(①強い、②弱い、③振とう無)で、水分量の少ない枝豆と水分量の多いきゅうりの2作物のGC/MS測定・LC/MS/MS測定ともに、ほとんどの農薬で大きな差は認められなかった。
- ③振とう無では遠心分離後の塩の残り具合が①②に比べて多かったが、塩析の影響を受けやすい高極性農薬のアセフェートやメタミドホスでも枝豆ではほとんど差がなかった。水分量の多いきゅうりではこれらの高極性農薬は約10%ほど③は低い回収率となった。
- ③振とう無では、カルバリルなどのカルバメート系農薬らデルタメトリンのバラつきが大きく、これらは酸性条件下では安定だが、塩の混合が不十分な③ではpHが酸性に安定せずバラつきが大きくなったのではないかと考えられた。
- アルカリ条件下で不安定なキャプタン、ジクロフルアニドは①②③のどの方法でも回収されなかったが、添加位置を変更した結果、振とう後の添加(①B, C)では回収率があり、塩析時に分解したものと考えられた。
- ピフェントリンやエンドスルファンなど疎水性の高い農薬が、振とう後(①B)に添加したほうがやや回収率が向上する結果となった。
- アセフェートやDDVPなどの高極性農薬はGC法では分析が難しかったが、これらの26農薬はLC法で十分分析できた。

## 固相ミニカラム精製とバッチ精製の比較 (ほうれん草)

- QuEChERS法とGC-A法との比較 -

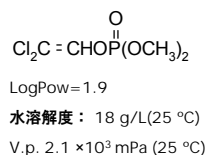
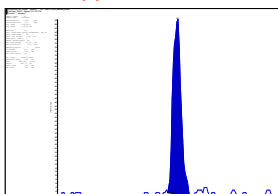




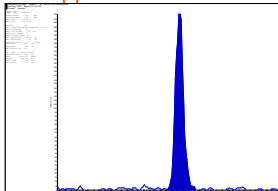
## GC法で分析が難しい高極性農薬のLC/MS/MS分析

●Dichlorvos (DDVP) : RT8.9min

St 2.5ppb (試料中濃度0.01ppm)



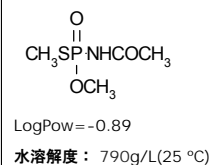
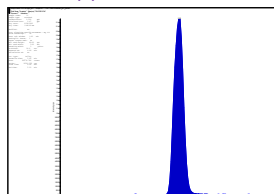
St 5ppb



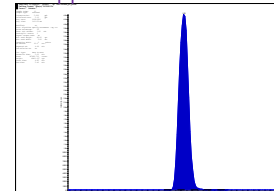
水溶性大。揮発性も高いため、エバポレーターなどの濃縮操作で減少してしまう。LC/MS/MSで分析できる。

●Acephate : RT5.5min

St 2.5ppb (試料中濃度0.01ppm)



St 5ppb



水溶性かなり大。注入時の溶媒濃度が高いとカラムに保持されにくくピークが滑ることがあるが、本法のグラジエント条件ではピークは滑らず分析できた。

## まとめ

- 異なる振とう条件(①強い、②弱い、③振とう無)で、塩析効果と農薬の挙動について検討した結果、もっとも影響が出ると思われた高極性農薬をはじめ、ほとんどの農薬で回収率に大きな差は認められなかった。水分量の多いきゅうりでは、アセフェートとメタミドホスの2農薬が③では約10%ほど回収率が下がったが、その他の高極性農薬に差はなかった。
- 振とうの強さは塩析効果と農薬の分配に大きな影響はないものと考えられるが、振とうが不十分な場合、一部の農薬でバラつきが見られたため、振とうの強弱にかかわらず塩の溶解の均一化は必要であると思われた。
- 再現性の良いデータを得るためには、振とう機などを用いて一定条件で振とうすることが好ましいと考えられる。
- QuEChERS法と固相ミニカラム精製を組み合わせることで、精製効果をより高めた濃縮操作のない迅速で簡便な多成分一斉分析法を確立することができ、抽出後10~15分/検体の精製工程の自動化も可能になった。