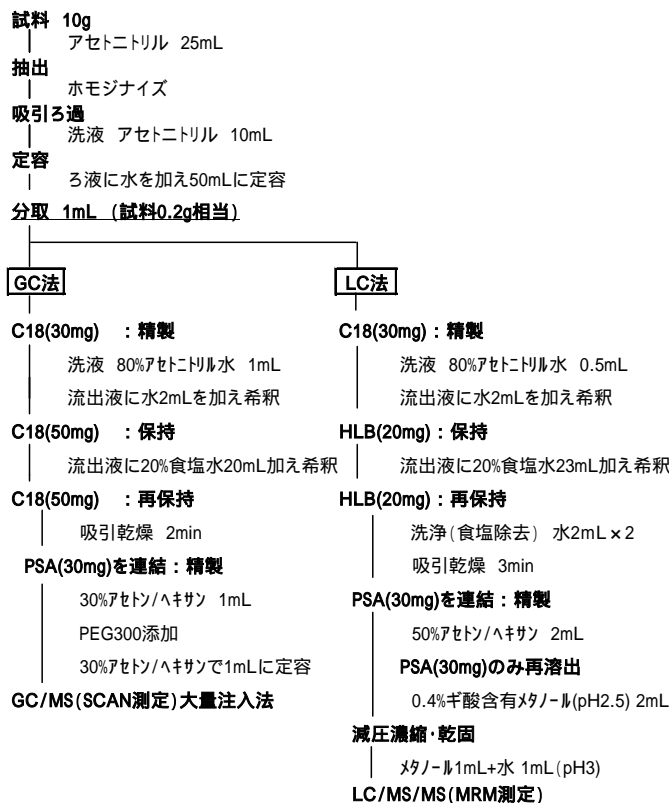


GC/MS 大量注入及び LC/MS/MS を用いた農作物中残留農薬の迅速一斉分析法

(財) 雑賀技術研究所 谷澤春奈 佐々野僚一 島三記絵 佐藤元昭 色摩信義 小畑雅一 中西豊

【目的】2006年5月のポジティブリスト制の施行を間近に控え、当研究所では前処理の迅速化を目的とし、GC 大量注入法による試料の少量化と固相抽出(逆相モード)による再濃縮を組合せた作物中残留農薬の多成分一斉分析法を報告した^{1,2)}。また、LC/MS/MSによる一斉分析法も報告した^{3,4)}が、抽出溶媒がメタノールであったことから GC 法とは別分析法であった。今回、前処理のさらなる迅速化と簡便化を図るため、GC 法と LC 法の抽出の一本化を試みた。特に LC 法において固相充填量もさらに少量化を検討した結果、一部の高極性農薬を除き、良好な結果が得られたので報告する。

【方法】1.対象農薬:GC 対象 120 成分、LC 対象 92 成分 2.試料:ほうれん草他 3.試料調製:Scheme1.に従った。固相ミニカラム;SAIKA SPE (EMINET 社製)に C18, PSA (Varian 社製)、HLB (Waters 社製)の各充填剤を充填し使用した。



Scheme1. 試験溶液の調製法

3.測定条件:GC; AT6890N (Agilent)、MS; JMS-K9 (日

本電子)、SCAN 法; m/z=50-450、GC 注入口; LaviStoma (EMINET) 胃袋型インサート、注入量; 25 μ L、以下は前回と同条件²⁾。LC; Waters2695Alliance、MS; Micromass Quattro micro、カラム; L-column (粒径 5 μ m, 2.1 \times 150mm)、移動相 A: 2mM 酢酸アンモニウム/水、B: 2mM 酢酸アンモニウム/メタノール、分析時間; ヌッド 40分(82成分)、ヌッド 20分(17成分、内7成分は ヌッド と共通)、イオン化モード; ESI(+)(-)

【結果と考察】LC法の検討内容を中心に述べる。

1.抽出溶媒の一本化; GC 法と LC 法の抽出を一本化するため、LC法をアセトニトリル抽出液で検討した。アセトニトリルはメタノールに比べ逆相モードにおいて溶媒強度が強く、水による希釈では高極性農薬が HLB に保持されにくかった。そこで 2 回目の希釈は 20%食塩水を用い、塩析効果により HLB に農薬を保持させることができた。

2.固相充填量の少量化; 固相充填量を前回⁴⁾よりさらに少量化(C18, PSA: 50mg 30mg, HLB: 60mg 20mg)することで、各カラムからの溶出量がより少なくなった。また SAIKA SPE は構造上短時間で乾燥可能なため、HLB からの農薬の溶出溶媒をアセトニトリルから 50%アセトン/ヘキサンに変更し、濃縮時間も短縮できた。このことから、前処理のさらなる迅速かつ簡便化につながった。

3.固相 HLB ミニカラムによる保持; 極性の農薬は C18 より HLB のほうが良好に保持されたため、LC 法は保持カラムに HLB を用いることにした。また GC 法と同様に、負荷溶媒濃度の希釈率を 2 段階にすることにより、高~低極性の農薬を 1 つのカラムに保持させることができた。

4.添加回収試験; ほうれん草を用い Scheme1. に従い分析を行った結果、良好な回収率(70~120%)が得られたのは、LC 法で 63 成分、GC 法で 117 成分であった。相対標準偏差(n=5)は LC 法で 7 成分、GC 法で 1 成分を除き、すべて 10%未満と良好であった。また、シリンスパイク試験における回収率はほぼ 85%以上であったことから、機器におけるマトリックス効果はほとんど認められず、十分な精製効果が確認できた。LC 法で回収率が 50%未満であった農薬は、主に高極性農薬(LogPow < 0)であり、HLB では保持されにくく、現在他の固相充填剤で検討中である。

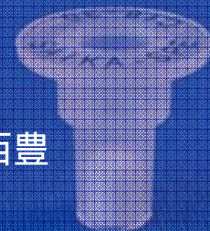
参考文献 1,2)佐々野, 佐藤, 中西; 食衛学第 87, 88 回講演要旨集、

3,4)谷澤, 島, 池原; 食衛学第 86, 87 回講演要旨集

GC/MS大量注入及びLC/MS/MSを用いた農作物中残留農薬の迅速一斉分析法

(財)雑賀技術研究所

谷澤春奈 佐々野僚一 島三記絵
色摩信義 佐藤元昭 小畑雅一 中西豊

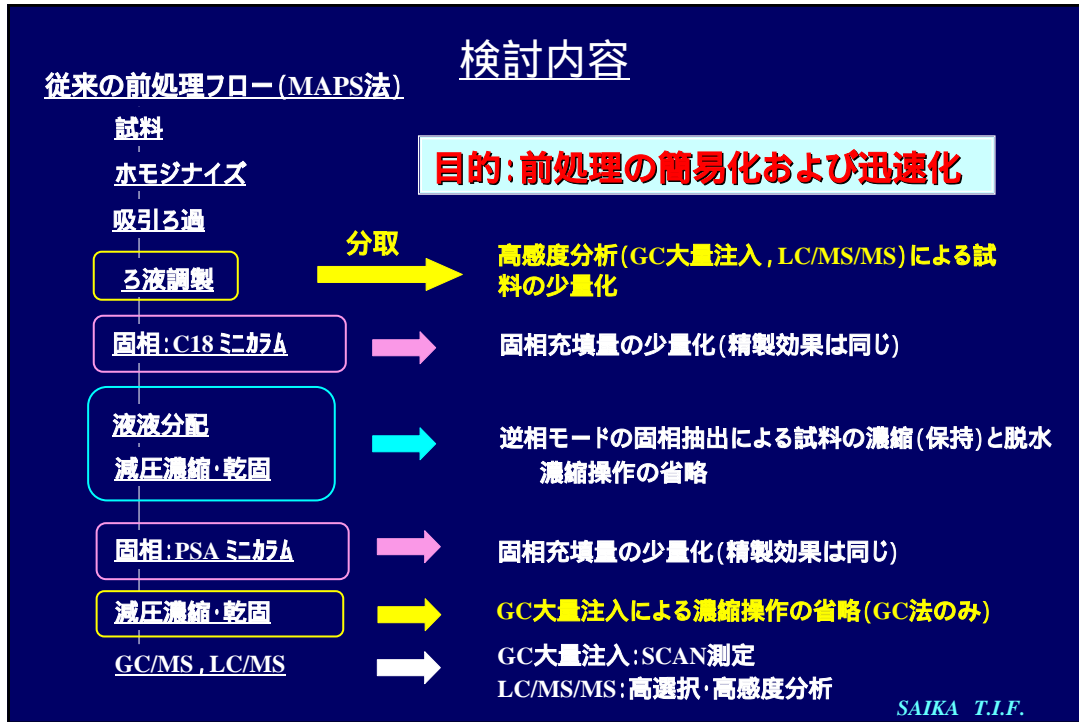


SAIKA T.I.F.

緒言

2006年5月のポジティブリスト制の施行を間近に控え、当研究所では**前処理の迅速化**を目的とし、**GC大量注入法による試料量の少量化**と**固相抽出(逆相モード)による再濃縮**を組み合わせた作物中残留農薬の多成分一斉分析法を検討し報告した。また、LC/MS/MSによる一斉分析法も報告したが、抽出溶媒がメタノールであったことからGC法とは別分析法であった。今回、前処理のさらなる迅速化と簡便化を図るため、**GC法とLC法の抽出の一本化**を試みた。特にLC法を中心に検討を行い良好な結果が得られたので報告する。

SAIKA T.I.F.





GC/MS条件

PTV Injector	LVI-S200 (EMINET) ; Stomach insert
Injection Temp.	70 -120 /min-240 (3min)-50 /min-260 (20min)
Solvent Purge Time	15 sec.
Auto Injector	Agilent 7683 ; 50 μ L syringe
Injection Volume	25 μL
GC	Agilent 6890N
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm \times 0.3m
Column	Inert Cap 5MS 0.25 mm i.d. \times 30 m, df 0.25 μ m
Column Oven Temp.	60 (3min)-20 /min-160 -7 /min-230 -2 /min-235 - 10 /min-310 (8min)
Splitpurge Flow	50 mL/min(6min)-20mL/min
Splitless Time	4 min
MS	JMS-K9 (JEOL)
Detector Temp.	280
MS Method	SCAN;50-450

SAIKA T.I.F.

LC/MS/MS条件

HPLC conditions:

column : L column ODS, 2.1 × 150mm, 5 μm
(Chemicals Evaluation Research Institute, Japan)

mobile phase: A is 2mM ammonium acetate in water,
B is 2mM ammonium acetate in methanol.

gradient mode (%; concentration of B)

method-1: 10%(0min) 40%(2min) 90%(19min) 90%(27min) 10%(27-40min)

method-2: 10%(0min) 60%(8min) 60%(10min) 10%(10-20min)

flow rate: 0.2mL/min, injection volume: 10 μL, column temp.: 40 ,
detector: PDA 210-300nm

MS conditions:

ionization mode: ESI(+),(-), capillary voltage: 3.2kV(+), 2.8kV(-),
analytical mode: MRM(Multiple Reaction Monitoring), source temp.: 120 ,
cone gas: N₂, 50L/hr, desolvation temp.: 250 , desolvation gas: N₂, 600L/hr

SAIKA T.I.F.

前処理方法 GC法





GC法, LC法 , LC法 共通

1. 抽出・ろ過

試料 10g
 アセトニトリル 25 mL
 ホモジナイズ
 吸引ろ過
 洗液 アセトニトリル 10 mL
 ろ過液
 定容
 (ろ過液に水を加え 50 mL に定容)

吸引ろ過

定容

GC法, LC法 , LC法 共通

2. 分取 & 精製

分取 1mL (試料 0.2 g 相当)
C18 -30mg (精製)
 洗液
 GC法: 80%アセトニトリル水 1 mL
 LC法 : 80%アセトニトリル水 0.5 mL
 流出液

除去物質
 極性の低い植物成分
 高級脂肪酸エステル類
 クロロフィル

固相 C18

農薬
 無極性の夾雑物はC18 ミニカラムにトラップさせ、農薬はスルーさせる。

1 mL分取

C18 30mgに通液


洗液 GC:1mL, LC:0.5mLを通液

GC法

3. 保持 & 乾燥

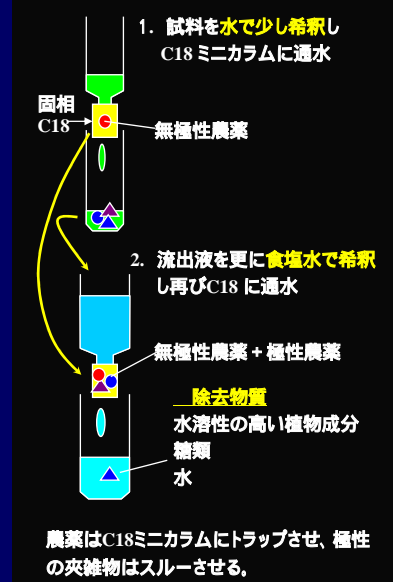
流出液 (2 mL; 75%)
 水 2 mL を加え希釈 (約37%)
 C18 -50mg (保持)

流出液
 20%食塩水 20 mL を加え希釈 (6%)
 C18 -50mg (再保持)
 吸引乾燥 2min



水2mLを加え、C18に保持

食塩水を加え、再びC18に保持



GC法

4. 溶出 & 精製

連結 固相 PSA 30 mg (精製)

溶出液
 溶出 30%アセトン/ヘキサン 1mL
 1%PEG(300) 2 μL 添加
 定容 (1mL, 30%アセトン/ヘキサンで調製)

GC/MS (25 μL 大量注入; SCAN測定)



C18
 PSA

C18 に-PSAを連結し、30%アセトン/ヘキサンで溶出

定容 (1mL)



LC法

3. 保持 & 乾燥

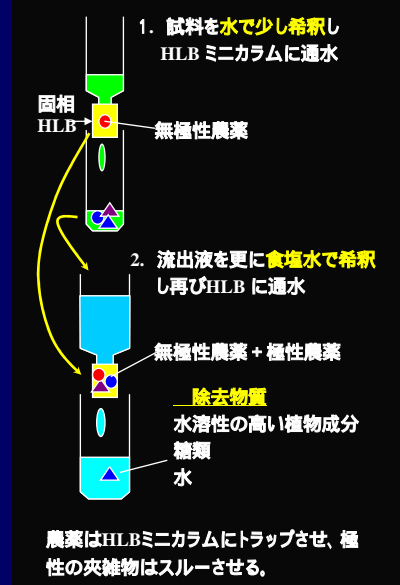
流出液 (1.5 mL; 約73%)
 水 2 mL を加え希釈 (約30%)
 HLB-20mg (保持)

流出液
 20%食塩水 23 mL を加え希釈 (約4%)
 HLB-20mg (再保持)

洗浄 (食塩除去) 水 2 mL × 2
 吸引乾燥 2min



水2mLを加え、HLB に保持 食塩水を加え、再びHLB に保持




LC法

4. 溶出 & 精製

連結 固相 PSA-30 mg (精製)

溶出 50%アセト/ヘキサン 2mL
 PSAのみ 再溶出 0.4% 酢酸メタノール (pH2.5) 2 mL

各溶出液
 DRY UP
 メタノール 1 mL + 水 (pH3) 1 mL
 LC/MS/MS (MRM測定)



HLB PSA

HLB を取り外し、PSAのみ0.4% 酢酸メタノール (pH2.5) で再溶出

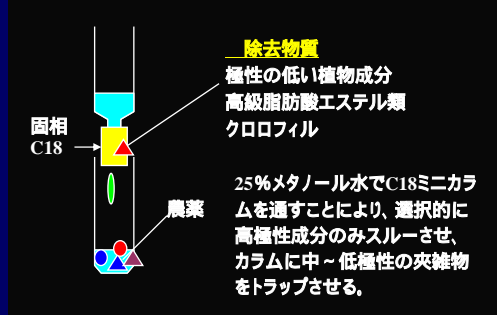
HLBに-PSAを連結し、50%アセト/ヘキサンで溶出



LC法

3. 濃縮 & 精製

流出液 (1.5 mL; 約73%)
 DRY UP
 アセトニトリル 4 mLを加え共沸
 25%メタノール水 1 mL に溶解
 C18 -30mg (精製)
 洗液 25%メタノール水 1 mL
 20%酢酸水 (pH3) 50 μL 添加
 定容 (2 mL, 25%メタノール水で調製)



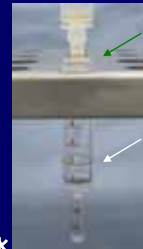
LC/MS/MS (MRM測定)



流出液にアセトニトリルを加えて共沸 (濃縮)



25%メタノール試験液をC18に通水



C18 -30mg

2mLに定容

添加回収試験 (GC) -再現性試験-

(単位:%)

農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.	農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.
Dichlorvos	93.3	91.6	92.2	90.7	94.2	92.4	1.5	Chloropyrifos-methyl	94.5	89.5	91.6	89.4	91.2	91.2	2.2
Metolcarb	86.6	85.2	85.3	86.5	85.9	85.9	0.8	Propanil	97.4	93.4	92.8	91.9	92.2	93.5	2.4
Methacrifos	92.8	88.6	87.9	89.2	88.5	89.4	2.2	Alachlor	98.0	94.3	95.5	94.9	95.4	95.6	1.5
Isoprocarb	96.8	92.5	93.0	92.7	93.4	93.7	1.9	Tolclofos methyl	95.1	91.3	92.2	90.7	91.1	92.1	1.9
XMC	97.3	93.1	94.1	93.0	93.5	94.2	1.9	Methyl parathion	95.5	90.7	93.3	93.2	94.0	93.4	1.9
Xylycarb	95.1	94.4	94.4	93.3	91.6	93.8	1.5	Heptachlor	78.8	82.8	84.2	80.4	83.4	81.9	2.7
Fenobcarb	97.7	93.0	94.1	92.9	93.2	94.2	2.1	Simetryn	89.4	85.8	85.3	85.8	85.7	86.4	2.0
Propoksuru	97.0	93.0	93.1	92.6	93.6	93.9	1.9	Metalaxyl-(R)	95.5	93.7	92.7	92.7	95.3	94.0	1.5
Ethoprophos	95.8	90.8	92.8	91.8	90.8	92.4	2.2	Carbaryl	127.6	112.0	137.6	125.6	134.5	127.4	7.8
Trifluralin	78.5	83.9	85.5	83.0	85.5	83.3	3.5	Pirimiphos methyl	95.3	90.3	92.5	90.5	92.3	92.2	2.2
Chloroproprham	95.1	91.5	91.6	91.7	90.7	92.1	1.8	Fenitrothion	97.0	91.4	96.3	91.6	96.1	94.5	2.9
Cadusafos	99.8	95.7	96.1	95.2	96.5	96.6	1.9	Esprocarb	95.3	90.5	91.8	91.0	90.3	91.8	2.2
Salthion	95.1	93.2	93.0	93.2	93.9	93.7	0.9	Dimethylvinphos 1	94.7	90.8	91.6	90.7	91.9	92.0	1.7
Bendiocarb	103.5	98.0	102.3	100.7	102.5	101.4	2.1	Malathion	112.7	99.5	112.9	102.7	110.7	107.7	5.7
Phorate	93.0	92.2	91.8	91.1	90.8	91.8	1.0	Chlorpyrifos	88.6	86.7	89.4	86.9	88.9	88.1	1.4
alpha-BHC	95.4	92.9	94.1	94.0	94.3	94.1	1.0	Benthiocarb	98.1	92.7	95.5	93.1	94.0	94.7	2.3
Hexachlorobenzene	78.8	78.6	79.3	77.2	78.1	78.4	1.0	Aldrin	76.8	81.3	81.8	76.7	82.0	79.7	3.4
Dimethoate	30.7	30.5	31.6	33.5	31.8	31.6	3.8	Diethofencarb	97.1	91.1	93.7	92.5	93.3	93.5	2.4
Carbofuran	97.1	83.1	98.0	85.8	95.7	91.9	7.6	Dimethylvinphos 2	96.7	92.9	93.7	93.1	94.4	94.2	1.6
Atrazine	97.4	92.2	95.4	93.1	92.5	94.1	2.4	Fenthion	94.5	87.2	89.6	87.5	89.6	89.7	3.3
beta-BHC	95.4	90.7	90.5	90.0	90.9	91.5	2.4	Parathion	99.0	93.0	98.0	93.4	96.4	96.0	2.8
Swep	96.7	89.6	89.2	88.7	91.5	91.1	3.6	Triadimefon	98.1	95.8	97.2	93.6	97.1	96.3	1.8
Terbufos	88.7	88.5	91.0	89.6	89.0	89.4	1.1	4,4'-Dichlorobenzophenone	87.5	76.9	73.9	79.0	80.7	79.6	6.4
gamma-BHC	95.1	90.7	91.0	90.1	91.8	91.7	2.2	Isocarbofos	97.7	92.7	95.7	92.6	95.1	94.7	2.3
Cyanophos	96.0	92.0	93.1	92.7	93.0	93.3	1.6	Diphenamid	99.0	93.4	94.5	93.5	94.9	95.1	2.4
Fonofos	94.8	91.5	93.5	93.4	93.3	93.3	1.3	Phosthiazate1	97.5	92.7	95.6	91.8	95.2	94.5	2.4
Diazinon	98.5	95.2	94.7	93.7	94.1	95.3	2.0	Phosthiazate2	97.0	95.0	95.4	92.6	95.9	95.2	1.7
Pyrimetaniil	96.1	92.4	91.5	91.2	92.0	92.6	2.2	Pendimethalin	92.8	87.9	90.4	89.8	91.2	90.4	2.0
Teftuthrin	77.4	84.3	84.9	79.6	82.5	81.7	3.9	cis-Chlorfenvinphos	97.9	92.4	94.0	90.4	93.4	93.6	2.9
Isazophos	96.3	94.0	93.4	93.9	92.8	94.1	1.4	Isophenphos	96.2	88.4	93.4	90.0	91.9	92.0	3.3
Etrifimos	97.1	93.8	94.7	93.5	93.7	94.5	1.6	Heptachlor epoxide	91.5	87.2	88.8	86.1	88.4	88.4	2.3
Iprobenfos	97.0	93.3	94.2	93.4	93.1	94.2	1.7	trans-Chlorfenvinphos	98.4	93.7	95.0	93.3	95.6	95.2	2.1
delta-BHC	115.8	101.3	121.4	108.0	116.9	112.7	7.1	Hexachlor epoxid	90.8	87.1	88.3	86.2	88.5	88.2	2.0
Pirimicarb	84.8	85.1	84.1	79.3	83.2	83.3	2.8	Quinalphos	98.9	93.7	95.0	94.4	95.1	95.4	2.1
Dichlofenthion	84.5	81.7	82.4	80.7	82.1	82.3	1.7	Phenthoate	96.8	90.0	90.1	89.2	91.0	91.4	3.4

ホウレンソウ抽出液の分取液に、各農薬を試料中 0.1 μg/g となるように添加, n=5

添加回収試験 (GC) -再現性試験-

(単位:%)

農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.	農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.	
Procydimone	95.1	91.0	90.5	89.3	90.9	91.4	2.4	Bifenthrin	71.2	75.9	74.4	70.3	76.3	73.6	3.7	
Triadimenol	91.9	88.6	89.6	89.0	90.4	89.9	1.5	Bromopropylate	91.4	81.3	83.6	82.4	85.4	84.8	4.7	
Propaphos	96.0	93.2	92.4	92.6	93.8	93.6	1.5	EPN	96.4	88.3	94.0	90.2	93.3	92.4	3.5	
Methidathion	97.6	94.1	96.2	94.3	95.9	95.6	1.5	Fenpropathrin	87.4	80.9	82.4	81.0	83.9	83.1	3.3	
Butachlor	95.3	89.3	89.9	90.0	90.0	90.9	2.7	Tebufenpyrad	114.4	94.8	118.7	100.7	107.7	107.2	9.1	
Pacloutrazol	97.9	94.0	95.6	91.4	95.2	94.8	2.5	Bifenox	97.7	87.8	93.5	88.5	92.6	92.0	4.4	
Tetrachlorvinphos	96.0	93.0	92.8	91.9	92.7	93.3	1.7	Phosalone	98.1	90.0	95.8	91.5	95.2	94.1	3.5	
Endosulfan	86.3	86.6	93.1	85.3	89.8	88.2	3.6	Cyhalothrin	88.8	77.8	91.9	89.8	95.9	88.9	7.6	
Butamifos	97.0	88.1	92.2	89.1	93.3	91.9	3.8	Acrinathrin	85.3	75.9	92.7	89.6	102.5	89.2	11.0	
Prothiofos	80.7	82.6	84.8	80.8	83.7	82.5	2.2	Fenarimol	94.1	88.0	89.6	87.5	89.8	89.8	2.9	
Flutolanil	100.5	93.1	96.1	93.5	96.2	95.9	3.1	Pyraclolos	96.1	95.7	94.0	92.5	96.7	95.0	1.8	
Profenofos	97.6	94.1	100.5	93.4	94.9	96.1	3.0	Fenoxaprop-ethyl	94.6	88.0	88.6	87.2	89.4	89.5	3.3	
p,p'-DDE	76.6	80.9	81.3	77.1	79.2	79.0	2.7	Bitertanol 1	96.1	91.2	93.4	91.0	94.0	93.2	2.2	
Dieldrin	95.4	92.8	95.0	93.1	95.1	94.3	1.3	Permethrin 1	78.8	78.8	79.8	75.7	80.4	78.7	2.3	
Buprofezin	94.9	86.4	86.6	86.7	88.7	88.7	4.1	Bitertanol 2	93.8	88.4	90.0	83.7	89.1	89.0	4.0	
Myclobutanil	94.8	90.1	91.6	91.2	91.7	91.9	1.9	Pyridaben	90.6	82.2	83.8	82.2	85.9	85.0	4.1	
Kresoxim-methyl	99.0	93.4	96.6	93.7	95.1	95.6	2.4	Permethrin 2	83.5	79.0	80.4	79.7	81.2	80.8	2.2	
Chlorfenapyr	92.4	82.9	86.0	83.3	87.4	86.4	4.4	Coumaphos	97.3	90.3	94.4	90.5	93.6	93.2	3.1	
Endrin	93.1	87.1	90.3	88.3	89.0	89.6	2.5	Cyfluthrin 1	86.7	83.7	84.0	79.5	82.6	83.3	3.1	
Chloropropylate	95.8	87.7	90.8	88.4	91.8	90.9	3.5	Cyfluthrin 2	91.7	83.3	97.8	84.0	95.3	90.4	7.3	
Endosulfan	88.7	88.3	89.4	88.7	91.0	89.2	1.2	Cyfluthrin 3	86.3	78.3	82.4	79.0	83.6	81.9	4.0	
Fensulfothion	98.8	93.4	99.5	94.9	98.6	97.0	2.8	Cyfluthrin 4	83.5	75.6	80.1	76.6	81.9	79.5	4.3	
Ethion	91.9	84.1	88.4	86.8	88.2	87.9	3.2	Halfenprox	65.1	68.3	66.4	62.7	70.1	66.5	4.3	
p,p'-DDD	89.1	86.6	95.2	87.7	88.6	89.4	3.8	Cypermethrin 1	85.5	78.6	81.3	79.4	83.2	81.6	3.4	
o,p'-DDT	84.5	86.2	86.6	85.4	90.2	86.6	2.5	Cypermethrin 2	86.0	77.1	84.2	79.6	86.1	82.6	4.9	
Oxadixyl	94.0	91.4	88.1	90.0	91.3	91.0	2.4	Cypermethrin 3	86.1	76.2	79.4	79.1	85.3	81.2	5.3	
Mepronil	99.9	95.9	98.3	95.3	98.4	97.6	1.9	Flucythrinate 1	85.0	72.0	79.0	79.0	75.8	81.4	78.6	6.4
Triazophos	101.3	96.1	99.6	96.0	98.6	98.3	2.3	Cypermethrin 4	84.9	77.4	83.0	81.1	83.9	82.1	3.6	
Cyanophenphos	97.4	90.9	93.8	90.2	93.5	93.2	3.0	Flucythrinate 2	86.0	71.2	81.5	77.3	84.9	80.2	7.5	
Edifenphos	94.9	93.7	95.3	93.9	94.8	94.5	0.7	Fenvalerate 1	88.1	80.1	85.0	85.0	89.0	85.5	4.1	
Endosulfan sulfate	101.0	92.8	103.9	95.6	103.4	99.3	4.9	Fluvalinate 1	89.2	81.5	90.9	89.5	98.9	89.9	6.8	
p,p'-DDT	83.5	85.0	90.4	84.6	88.5	86.4	3.4	Fluvalinate 2	89.4	80.8	90.2	89.5	99.5	89.9	7.4	
Pyraflufen-ethyl	94.2	88.5	90.0	87.4	89.8	90.0	2.9	Fenvalerate 2	85.5	75.4	78.8	76.4	78.6	78.9	5.0	
Thenylchlor	96.3	92.3	93.4	92.1	92.5	93.3	1.9	Pyrazoxyfen	99.1	96.1	100.7	95.5	102.5	98.8	3.0	
Pyridanthion	96.1	86.6	92.6	92.1	91.2	91.7	3.7	Deltamethrin	86.2	80.2	89.4	89.8	97.2	88.6	7.0	

ホウレンソウ抽出る過液の分取液に、各農薬を試料中 0.1 μg/g となるように添加, n=5

合計 140 成分

添加回収試験 (LC) -再現性試験-

(単位:%)

農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.	spike	農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.	spike
Acephate	56.7	55.2	54.3	56.3	54.6	55.4	1.9	58.8	Clethodim sulfone	85.3	82.9	111.4	108.8	104.7	98.6	13.7	116.9
Acetamidiprid	78.4	81.5	81.0	80.2	80.2	80.3	1.4	100.4	Clotianidin	68.0	67.0	69.7	68.2	68.9	68.3	1.5	98.5
Acibenzolar acid	135.7	130.5	128.1	125.0	128.5	129.5	3.0	127.7	Cymuluron	92.9	93.4	93.1	93.4	90.8	92.7	1.2	101.9
Acibenzolar-S-methyl	87.9	89.4	82.6	83.7	80.6	84.8	4.4	95.0	Cyazoflamido	88.7	91.2	93.5	90.6	93.7	91.5	2.3	100.3
Aldicarb	78.4	74.5	66.6	73.5	73.2	73.2	5.8	91.8	Cyclosulfamuron	102.4	93.1	95.7	98.7	94.4	96.9	3.9	102.3
Aldicarb-sulfone	82.9	82.4	80.7	78.1	79.0	80.6	2.6	83.1	Cycloxydim	12.3	19.3	27.3	22.1	32.3	22.6	33.7	89.6
Aldicarb-sulfoxide	93.9	89.4	91.1	88.1	87.8	90.1	2.8	92.1	Cymoxanil	86.1	81.8	80.0	77.1	80.4	81.1	4.1	88.5
Azimsulfuron	102.2	103.1	105.7	98.5	99.3	101.7	2.9	117.9	Cyprodinil	90.7	89.4	90.4	91.0	90.0	90.3	0.7	99.7
Azoxystrobin	93.3	91.8	93.0	91.9	92.8	92.6	0.7	99.2	Diflubenzuron	96.0	100.4	101.1	93.3	101.9	98.5	3.8	112.1
Bendiocarb	85.9	87.4	90.0	90.0	88.2	88.3	2.0	96.5	Dimethirimol	72.8	73.5	79.4	81.0	80.0	77.4	5.0	99.4
Benomyl	71.7	72.0	75.2	72.4	72.1	72.7	2.0	100.6	Dimethoate	82.2	80.9	78.7	79.0	80.2	80.2	1.8	86.1
Bensulfuron-methyl	107.1	105.9	103.7	103.2	100.7	104.1	2.4	105.5	Dimetomorph(E,Z)	90.6	90.0	89.4	91.5	89.2	90.2	1.1	97.3
Bentazone	112.7	110.9	111.2	107.6	107.8	110.0	2.1	113.2	Diuron	92.5	90.1	92.2	95.1	92.7	92.5	1.9	99.6
Butafenacil	93.0	88.8	89.3	94.7	91.8	91.5	2.7	97.2	Dymron	91.3	91.7	90.0	92.7	91.8	91.5	1.0	98.4
Carbaryl	88.4	89.5	90.5	89.2	90.5	89.6	1.0	96.0	Ethiofencarb	7.5	18.4	24.5	18.4	31.0	20.0	43.6	103.4
Carbofuran	80.3	80.4	81.9	81.9	79.5	80.8	1.3	99.2	Ethiofencarb-sulfone	75.8	76.1	75.0	73.7	73.9	74.9	1.4	77.8
3-OH carbofuran	73.0	68.0	73.0	67.8	70.9	70.6	3.6	76.3	Ethiofencarb-sulfoxide	89.9	93.2	88.6	86.1	88.8	89.3	2.9	80.6
Carpropamid	91.3	89.8	89.1	90.2	91.6	90.4	1.2	92.7	Famoxadone	88.2	94.5	84.0	96.1	99.6	92.5	6.8	95.8
Chlorfluazuron	69.2	70.4	68.9	70.2	69.3	69.6	1.0	83.4	Fenhexamid	86.2	88.5	83.8	87.0	88.8	86.9	2.4	98.9
Chlorimuron-ethyl	105.3	101.1	103.3	96.9	98.5	101.0	3.4	106.9	Fenobucarb	81.4	82.6	84.1	89.7	82.1	84.0	4.0	99.3
Chlorsulfuron	114.7	101.6	133.8	122.9	120.0	118.6	9.9	136.2	Fenpyroximate(E)	75.4	76.9	75.8	77.8	77.9	76.8	1.5	92.7
Chromafenozide	91.0	90.0	87.8	91.0	92.3	90.4	1.8	98.0	Fenpyroximate(Z)	81.4	87.4	84.1	84.1	88.3	85.0	3.3	99.1
Clethodim	21.4	27.4	35.9	30.6	40.0	31.1	23.4	88.1	Ferimzone (E,Z)	89.2	90.6	89.1	91.1	92.3	90.5	1.5	100.6

*ホウレンソウ抽出る過液の分取液に、各農薬を試料中 0.25 μg/g となるように添加, n=5

*黄字:LC法 で分析した農薬

添加回収試験(LC) -再現性試験-

(単位:%)

農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.	spike	農薬名	1	2	3	4	5	Ave.	R.S.D.	spike
Flazasulfuron	138.6	123.7	122.4	113.3	121.5	123.9	7.4	152.3	Methoxyfenozide	91.1	92.8	88.9	93.3	92.4	91.7	1.9	97.6
Fluazifop-acid	103.8	100.0	100.2	93.1	92.6	97.9	5.0	100.3	Metsulfuron-methyl	100.5	95.5	115.9	103.6	94.3	102.0	8.5	121.8
Fluazifop-butyl	91.8	88.3	86.5	88.8	84.4	87.9	3.1	93.0	Monocrotophos	89.5	88.2	89.0	86.0	86.6	87.9	1.7	94.1
Flufenoxuron	91.3	90.4	92.9	89.5	95.9	92.0	2.7	94.2	Nitenpyram	105.0	104.8	107.2	106.6	105.1	105.7	1.0	112.1
Flusulfamide	67.8	70.4	65.0	68.1	62.2	66.7	4.7	94.1	Omethoate	90.0	87.1	87.1	83.0	88.9	87.2	3.1	88.6
Halosulfuron-methyl	105.7	98.4	103.9	98.5	97.0	100.7	3.8	112.7	Oxamyl	87.4	84.7	83.1	86.8	85.3	85.5	2.0	87.6
Hexaflumuron	90.3	90.1	89.5	88.0	88.6	89.3	1.1	93.8	Pencycuron	89.2	91.2	88.1	91.7	89.3	89.9	1.7	97.3
Imazaryl	80.9	81.1	79.9	81.8	85.3	81.8	2.6	100.4	Pymetrozine	82.9	83.0	84.9	82.0	84.8	83.5	1.5	87.6
Imazosulfuron	145.3	133.3	126.4	115.2	124.6	129.0	8.7	150.4	Pyrazasulfuron-ethyl	99.8	96.4	99.7	95.3	92.5	96.7	3.2	100.3
Imidacloprid	89.1	88.5	90.8	83.4	86.7	87.7	3.2	86.3	Pyributicarb	76.6	80.7	80.0	78.9	83.1	79.9	2.9	91.5
Inabenfide	82.7	81.4	84.2	83.0	84.2	83.1	1.4	90.9	Pyridate	52.2	53.6	50.6	53.3	50.7	52.1	2.7	89.6
Indanofan	87.4	89.6	88.2	87.6	90.9	88.7	1.7	94.4	Pyridate Metabolite	63.1	64.2	61.9	61.9	59.7	62.2	2.7	83.8
Indoxacarb MP	81.2	81.0	79.7	75.8	78.1	79.2	2.8	83.1	Quinclorac	45.6	45.0	46.9	45.1	49.0	46.3	3.6	47.7
Iprodion	99.4	97.4	95.7	102.7	103.8	99.8	3.4	99.5	Quizalofop-ethyl	82.9	82.0	80.2	86.8	82.5	82.9	2.9	93.7
Linuron	84.9	84.2	83.0	88.2	83.5	84.8	2.4	91.5	Sethoxydim	20.6	26.5	34.3	27.7	36.7	29.2	22.0	79.5
Lufenuron	96.2	81.6	85.5	96.9	85.0	89.0	7.9	89.4	Tebufenozide	93.6	93.5	93.9	92.7	92.9	93.3	0.5	97.4
Mepanipyrim	90.9	92.5	90.1	95.6	89.4	91.7	2.7	101.8	Teflubenzuron	89.4	97.0	89.4	91.5	89.3	91.3	3.6	97.5
Mepanipyrim metabolite	92.7	95.7	93.6	94.8	92.9	93.9	1.4	102.7	Thiacloprid	88.4	89.6	93.9	92.6	91.8	91.3	2.5	99.6
Methabenzthiazuron	84.2	84.9	86.6	86.5	89.0	86.2	2.1	90.2	Thifensulfuron-methyl	106.1	95.2	114.9	105.4	95.4	103.4	8.0	128.6
Methamidophos	51.3	48.2	51.4	48.4	51.8	50.2	3.5	54.8	Thiodicarb	93.5	94.4	96.5	97.9	98.9	96.2	2.4	101.9
Methiocarb	84.8	86.1	85.9	89.6	87.3	86.7	2.1	93.6	Tribenuron-methyl	81.9	81.6	78.3	73.9	70.9	77.3	6.2	87.2
Methiocarb-sulfone	86.1	88.3	85.0	85.9	85.4	86.1	1.5	98.1	Trichlamide	88.0	86.3	87.2	85.2	84.3	86.2	1.7	89.4
Methiocarb-sulfoxide	64.8	65.0	66.7	65.5	63.5	65.1	1.8	97.6	Trichlorfon	81.1	77.5	78.0	77.5	79.0	78.6	1.9	85.2
Methomyl	84.0	81.5	81.2	81.7	82.2	82.1	1.3	86.9	Trifloxystrobin	85.6	87.9	84.2	91.5	93.3	88.5	4.4	103.6

* ホウレンソウ抽出液の分取液に、各農薬を試料中 0.25 μg/gとなるように添加、n=5

合計 94 成分

* 黄字:LC法 で分析した農薬

作物別添加回収試験(LC)

(単位:%)

農薬名	りんご		ばれいしょ		玄米		農薬名	りんご		ばれいしょ		玄米	
	回収率	spike	回収率	spike	回収率	spike		回収率	spike	回収率	spike	回収率	spike
Acephate	98.7	104.1	74.9	76.2	94.0	91.4	Clethodim sulfone	80.1	96.2	88.8	104.8	65.6	84.7
Acetamiprid	80.9	96.6	83.8	95.2	79.1	90.4	Clofianidin	72.6	97.1	74.7	93.2	69.9	88.4
Acibenzolar acid	96.1	103.0	109.6	116.2	113.3	120.7	Cumyluron	95.0	98.0	91.4	100.9	91.6	95.2
Acibenzolar-S-methyl	84.9	92.2	79.0	91.6	90.2	90.4	Cyazofamido	96.9	88.4	95.2	90.5	86.4	88.3
Aldicarb	64.7	101.5	72.9	99.8	80.9	99.5	Cyclosulfamuron	88.7	93.9	89.2	97.6	79.0	89.1
Aldicarb-sulfone	92.8	101.8	93.3	96.3	91.2	92.3	Cycloxydim	52.3	92.0	57.7	88.9	51.8	83.8
Aldicarb-sulfoxide	94.2	100.8	97.9	100.4	95.7	96.7	Cymoxanil	82.2	94.5	85.7	94.1	79.9	90.6
Azimsulfuron	86.8	96.9	86.0	96.9	73.7	93.6	Cyprodinil	90.8	98.7	92.8	99.1	85.9	94.7
Azoxystrobin	91.6	96.8	92.0	94.5	91.7	94.0	Diflubenzuron	106.8	96.1	102.2	100.9	94.3	94.8
Bendiocarb	85.1	94.7	86.1	97.0	87.6	95.2	Dimethirimol	58.3	91.4	78.7	64.9	82.2	89.8
Benomyl	77.3	107.4	82.0	106.3	79.4	97.4	Dimethoate	82.9	95.8	87.4	95.0	84.8	91.0
Bensulfuron-methyl	93.9	100.2	95.9	100.4	86.9	94.9	Dimethomorph(E,Z)	91.7	96.6	91.9	94.9	91.6	92.8
Bentazone	97.2	104.5	100.5	107.4	97.8	100.9	Diuron	86.2	92.3	89.6	73.3	87.3	92.2
Butafenacil	92.1	92.7	92.0	98.1	85.5	83.6	Dymron	92.8	95.3	90.9	97.9	92.6	94.5
Carbaryl	90.9	96.0	91.5	98.1	86.7	90.8	Ethiofencarb	55.7	95.8	64.1	97.8	43.5	90.3
Carbofuran	82.4	94.5	82.7	96.6	83.8	94.8	Ethiofencarb-sulfone	92.4	101.7	93.1	95.0	85.0	87.1
3-OH carbofuran	84.4	96.4	87.6	94.4	85.4	92.3	Ethiofencarb-sulfoxide	84.2	98.6	108.5	98.1	87.3	94.7
Carpropamid	91.1	96.7	88.5	94.2	91.3	95.6	Famoxadone	98.6	101.3	98.1	101.9	95.6	95.5
Chlorfluazuron	85.3	88.3	84.2	99.4	70.1	77.3	Fenhexamid	95.9	93.9	94.4	97.6	82.2	82.8
Chlorimuron-ethyl	93.3	99.3	93.3	100.8	76.4	93.9	Fenobucarb	72.9	94.1	79.7	95.1	80.5	92.3
Chlorisulfuron	98.3	96.2	98.3	101.2	75.1	108.7	Fenpyroximate(E)	85.9	96.0	85.8	96.4	70.1	77.0
Chromafenozide	92.1	94.4	90.4	98.7	85.9	87.1	Fenpyroximate(Z)	76.5	93.7	97.5	101.4	84.0	86.6
Clethodim	58.4	89.5	62.6	93.3	58.4	88.3	Ferimzone (E,Z)	87.2	96.1	87.6	99.1	90.7	94.7

*りんご、ばれいしょ、玄米抽出液の分取液に、各農薬を試料中0.25 μg/gとなるように添加、n=1

* 黄字:LC法 で分析した農薬

作物別添加回収試験 (LC)

(単位: %)

農薬名	りんご		ばれいしょ		玄米		農薬名	りんご		ばれいしょ		玄米	
	回収率	spike	回収率	spike	回収率	spike		回収率	spike	回収率	spike	回収率	spike
Flazasulfuron	93.2	97.7	93.0	98.4	77.9	96.5	Methoxyfenozide	91.9	98.3	92.2	97.8	92.6	93.9
Fluazifop-acid	94.0	100.4	87.4	99.4	59.6	97.0	Metsulfuron-methyl	96.9	97.7	87.7	99.2	72.9	111.1
Fluazifop-buthyl	89.4	97.0	93.6	97.0	91.1	95.9	Monocrotophos	86.0	100.1	96.6	92.3	90.1	94.3
Flufenoxuron	82.4	87.8	83.9	93.9	77.5	83.8	Nitenpyram	98.0	108.1	98.0	103.7	87.9	95.8
Flusulfamide	73.2	88.0	76.1	97.6	86.5	87.0	Omethoate	95.6	101.1	95.3	97.5	90.9	95.6
Halosulfuron-methyl	88.7	96.5	83.5	97.4	79.5	87.2	Oxamyl	98.2	101.3	99.0	103.8	93.0	97.4
Hexaflumuron	91.8	91.4	98.3	96.9	89.8	94.3	Penycuron	93.9	96.4	98.4	99.7	90.0	91.3
Imazaryl	85.9	96.3	87.3	95.6	80.3	94.0	Pymetrozine	92.7	97.6	103.0	107.0	91.5	97.3
Imazosulfuron	104.3	99.3	105.2	105.9	70.2	92.3	Pyrazasulfuron-ethyl	91.3	97.1	87.7	96.9	84.5	90.8
Imidacloprid	92.7	102.3	97.5	99.3	87.9	94.3	Pyributicarb	76.0	92.5	91.8	99.9	83.1	88.1
Inabentfide	90.1	99.3	88.8	95.2	88.2	89.5	Pyridate	63.7	27.2	61.4	40.4	35.5	25.0
Indanofan	92.0	96.2	88.3	94.4	81.7	89.1	Pyridate Metabolite	77.9	95.2	79.4	97.4	57.5	62.6
Indoxacarb MP	85.8	87.0	98.3	102.3	86.3	89.6	Quinclorac	80.5	82.8	77.3	79.5	58.7	62.2
Iprodion	100.4	113.6	100.7	105.3	90.7	88.3	Quizalofop-ethyl	74.3	94.8	94.1	102.8	85.7	88.4
Linuron	91.3	97.4	92.5	97.0	89.3	93.3	Sethoxydim	59.8	93.1	68.3	97.6	60.8	86.7
Lufenuron	83.9	88.0	89.0	97.8	84.0	84.8	Tebufenozide	91.4	96.8	94.2	97.6	82.0	93.6
Mepanipyrim	94.3	97.2	87.2	96.9	79.9	85.8	Teflubenzuron	71.6	105.7	97.7	104.3	87.2	83.9
Mepanipyrim metabolite	90.5	97.7	91.8	77.1	92.2	94.3	Thiacloprid	94.0	99.3	95.7	98.3	88.7	88.3
Methabenzthiazuron	76.1	92.4	87.6	53.0	88.0	87.5	Thifensulfuron-methyl	86.6	98.0	87.0	99.8	71.4	109.8
Methamidophos	80.2	83.0	63.5	68.8	68.5	77.7	Thiodicarb	91.8	96.1	91.8	99.1	89.6	94.6
Methiocarb	90.1	96.4	92.6	96.4	88.4	93.6	Tribenuron-methyl	85.4	94.5	85.5	102.6	75.7	91.3
Methiocarb-sulfone	88.0	90.3	84.8	100.1	80.4	95.1	Trichlamide	95.1	101.0	91.2	101.5	83.1	83.3
Methiocarb-sulfoxide	87.3	102.8	94.2	101.5	90.6	102.1	Trichlorfon	83.0	94.2	83.4	88.1	74.9	79.6
Methomyl	83.2	96.3	88.6	92.2	92.9	90.8	Trifloxystrobin	95.4	90.8	91.5	101.6	79.6	88.9

* りんご、ばれいしょ、玄米抽出る過液の分取後に、各農薬を試料中0.25 µg/gとなるように添加、n=1
* 黄色:LC法 で分析した農薬

極性農薬 -LC法 分析対象農薬-

Pesticide	Solubility in water (g/L pH7)	LogPow	pKa
Acephate	790	-0.89	-
Acibenzolar acid	0.25	-	-
Aldicarb	4.93	-	-
Aldicarb-sulfone	10	-	-
Aldicarb-sulfoxide	> 330	-	-
Bentazone	0.57	-0.46	3.3
Cymoxanil	0.89	0.67	9.7
Dimethoate	23.8	0.704	-
Ethiofencarb-sulfone	-	-	-
Ethiofencarb-sulfoxide	-	-	-
Imidacloprid	0.61	0.57	-
Indoxacarb MP	-	-	-
Methamidophos	> 200	-0.8	-
Methomyl	57.9	0.0093	-
Monocrotophos	-	-0.22	-
Nitenpyram	840	-0.64	3.1, 11.5
Omethoate	-	-0.74	-
Oxamyl	280	-0.44	-
Pymetrozine	0.29	-0.18	-
Quinclorac	0.000065	-1.15	4.34
Trichlorfon	120	0.43	-
3-OH carbofuran	-	-	-

SAIKA T.I.F.

まとめ

- 2段階の希釈により極性から無極性まで幅広い農薬を、GC対象農薬はC18ミカラム、LC対象農薬はHLBミカラムへそれぞれ保持させることができた。
- 一部の高極性農薬はC18およびHLBへの保持が困難であったため、高極性農薬対象としてLC法を確立した。
- 本法の前処理は分液ロートによる液-液分配を行わず、GC法ではエバポレーターによる濃縮操作も含まないため、前処理の迅速化および簡易化を達成できた。
- 分取後の前処理時間は、一人で行った場合、1検体あたりGC法が15分、LC法が20分、LC法が10分であった。
- ホウレンソウを用いた添加回収試験 (n=5) では、234成分中 (GC140成分・LC94成分)、221成分において回収率70%以上、228成分においてRSD10%未満と良好な回収率を得ることができた。
- 本法は、精製効果の高い前処理の迅速かつ簡便化を可能にした、非常に有用な多成分一斉分析法であると思われる。

SAIKA T.I.F.