多検体自動固相抽出装置を用いた残留農薬簡易・迅速分析法の検討

○島三記絵[1)]、西岡紀子[2)]、川上正美[1)]、小西賢治[1)]、黒田愛子[2)]、
松尾俊介[1)]、森口仁文[2)] 、斎藤勲[1)]、佐々野僚一[1)]
([1)]株式会社アイスティサイエンス、[2)]和歌山県農業協同組合)

【目的】

現在、社会全体として人手不足が深刻な問題となる中、生産力の向上や効率化が求められている。残留農薬分析においても同様であり、これらの課題に対して演者らは残留農薬分析に携わる関係者と意見交換の場を設け、分析方法の検討を行うことにした。本報告では従来の STQ 法※1)を基に更なる簡便化・自動化を目指して分析系の小スケール化と多検体自動固相抽出装置を用いた農薬の一斉分析法の検討を行った。

※Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method

【方法】

1．試料

ほうれんそう、玄米、大豆

2．試薬

標準溶液：PL2005 農薬 LC/MS Mix4～14、STQ-LC 法用農薬混合標準溶液(林純薬工業社製)、上記以外の成分については個別の標準品を混合した混合標準溶液を用いた(富士フイルム和光純薬社製、関東化学社製、林純薬工業社製、シグマアルドリッチ社製、Toronto Research Chemicals 社製、LGC Standards 社製、Honeywell 社製)。これらの中から 362 成分を今回の対象成分とした。

固相カートリッジ：Smash-SPE C18、Smash-SPE PSA(アイスティサイエンス社製)

3．装置

凍結粉砕機：フレステント FST-4000(アイスティサイエンス社製)

多検体自動固相抽出装置：ST-R100(アイスティサイエンス社製)

LC-MS/MS 装置：LC：ACQUITY UPLC H-Class PLUS System(Waters 社製)

MS：Xevo TQ-S micro System(Waters 社製)

4．実験方法

4-1．対象農薬の選定

実用的な分析法とするためいくつかの機関に分析対象成分のヒアリングを行い、その結果も考慮して上記の標準溶液を用いた。

4-2．前処理

予冷式ドライアイス凍結粉砕法にて均一に粉砕した試料を秤量し、抽出後、充填量が

数mgの固相カートリッジ Smash-SPE を用い、4 検体ずつ同時に処理が可能な多検体自動固相抽出装置 ST-R100 で精製を行った(図 1)。約 40 分で 8 検体の処理を行った。検液は LC-MS/MS で測定した。添加回収試験は併行数 n=5、添加濃度(試料中濃度)はいずれも 0.01 ppm で行った。最終検液はほうれんそうが 4 倍希釈、玄米および大豆は 8 倍希釈である。

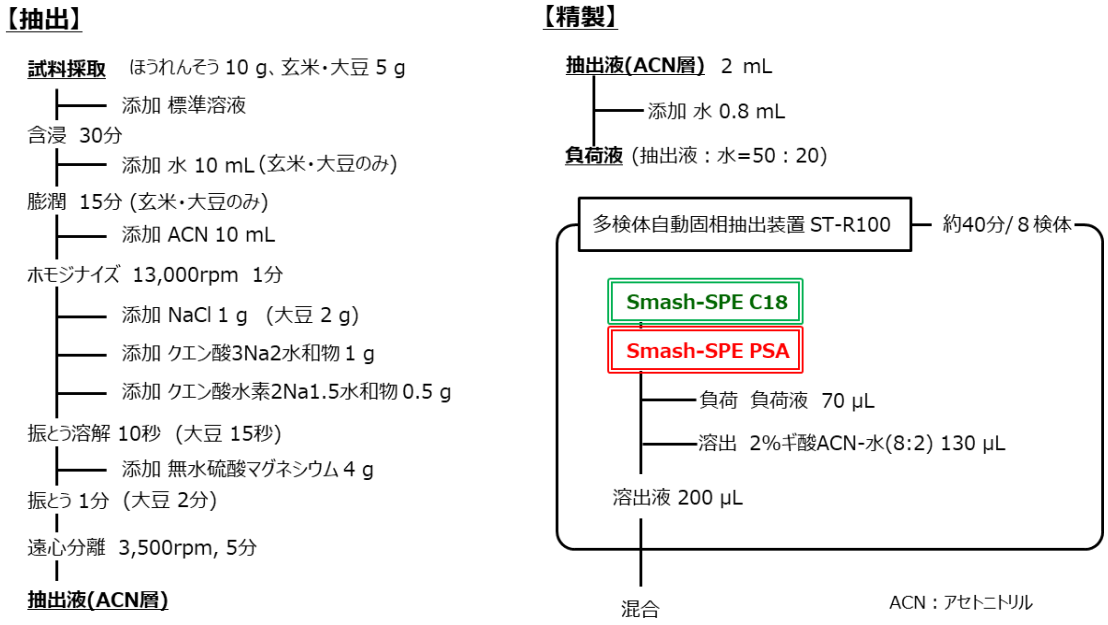


図 1. 前処理フロー

4-3. 測定条件

カラム：ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mm i.d×100 mm、粒子径 1.8 µm)
(Waters 社製)

カラム温度：40℃

注入量：2.5 µL

移動相：A 液(0.5 mM 酢酸アンモニウム・20%メタノール水)
B 液(0.5 mM 酢酸アンモニウム・メタノール)

グラジェント条件：
B 液(%)：0%→10% (2.5 min)→100% (15-17 min)→0% (17.5-22.5 min)

流量：0.4 mL/min

測定モード：SRM

【結果および考察】

1. 精製工程の負荷液および溶出液の検討

葉緑素を多く含むほうれんそうとタンパク質・脂質を多く含む大豆を用いて負荷液と

溶出液の検討を行った。負荷液は抽出液(水添加なし)、抽出液に水を 50 : 10 または 50 : 20 で混合したものを比較した。溶出液は 2%ギ酸メタノール及びそれに水を 9 : 1 または 8 : 2 で混合したもの、2%ギ酸アセトニトリル及びそれに水を 9 : 1 または 8 : 2 で混合したものを比較した。そのうち一部の結果を表 1、2 に示す。

まず測定時のマトリックスの影響を調べるため精製後添加を行った。ほうれんそうでは負荷液、溶出液ともに水を含まない場合は保持時間が遅い成分(logPow:5 以上)で回収率が低い傾向が見られた。これらは水の比率を増やすことで改善傾向がみられ、特にアセトニトリルを用いた方がその効果が大きかった。大豆では負荷液、溶出液ともに水を含まない場合もそのような傾向はみられなかった。これにより C18 での精製効果を高めるため負荷液は抽出液：水=50：20、溶出液は溶媒：水=8：2 とした(表 1)。

次に固相からの回収率を調べるため抽出後添加を行った。上記で選択した条件のもと、溶出液の溶媒の種類としてメタノールとアセトニトリルの比較を行った。概ね同等の結果であったが、保持時間の遅い成分(logPow:5.6 以上)ではアセトニトリルの方が良好な回収率が得られた(表 2)。以上の結果から負荷液は抽出液：水=50：20、溶出液は 2%ギ酸アセトニトリル-水=8：2 を採用した。

2. 添加回収試験

ほうれんそう、玄米、大豆を用いて上記 1. で採用した条件を基に添加回収試験を行った。その結果を表 3 に示す。いずれの試料も対象とした 362 成分のうち約 320 成分(約 88%)で回収率 70～120%、RSD20%未満の良好な結果が得られた。

回収率が 70%未満または 120%以上となった成分のうち、半数以上はマトリックス std を用いた場合の回収率が良好であることから測定時にマトリックスの影響を受けていると推測された。参考として、これらの成分の一部を過去に行った STQ-LC 法の結果と比較すると本法の方が測定時にマトリックスの影響を受けていることが示された。特にほうれんそうと大豆では極性の高い(LogPow:-1.7～2)スルホニルウレア系の成分で高回収率になる傾向が、玄米では比較的極性の低い(LogPow:5～6)成分で低回収率となる傾向がみられた。これは使用固相の数や通液の溶媒比などの違いが影響していると考えられる。

その他の成分では抽出時の損失が推測されたが、ピリダリルは LogPow が 8.1 と極性が低いことから今回の条件では固相から溶出されていないと考えられた。

【まとめ】

多検体自動固相抽出装置 ST-R100 を使用することで短時間に多検体処理を行うことができた。対象成分の約 9 割で良好な回収率と再現性が得られ、本法は生産力の向上や効率化に有用であると考えられた。今後も実用的な運用を視野に入れ試料適用範囲の拡大、試験法の検討を行う予定である。

表１　精製後添加における負荷液と溶出液の比較

値は精製後添加回収率(%)

ほうれんそう	負荷液	抽出液：水					抽出液：水				
		50:0	50:10		50:20		50:0	50:10		50:20	
	溶出液	2％ギ酸MeOH：水					2％ギ酸ACN：水				
成分名	logPow	RT(分)	10:0	9:1	8:2	9:1	8:2	10:0	9:1	8:2	9:1	8:2
Pendimethalin	5.18	14.13	59	78	75	79	79	68	99	102	96	103
Fenpyroximate	5.01	14.60	43	68	79	72	84	56	74	83	78	88
Pyridaben	6.37	14.93	42	80	86	82	86	32	90	96	94	101

大豆	負荷液	抽出液：水					抽出液：水				
		50:0	50:10		50:20		50:0	50:10		50:20	
	溶出液	2％ギ酸MeOH：水					2％ギ酸ACN：水				
成分名	logPow	RT(分)	10:0	9:1	8:2	9:1	8:2	10:0	9:1	8:2	9:1	8:2
Pendimethalin	5.18	14.13	96	85	83	89	94	89	115	123	113	109
Fenpyroximate	5.01	14.60	84	80	79	80	91	82	88	93	90	90
Pyridaben	6.37	14.93	92	84	85	89	92	85	104	105	106	105

MeOH：メタノール、ACN：アセトニトリル

表２　抽出後添加における負荷液と溶出液の比較

値は抽出後添加回収率(%)

	ほうれんそう				大豆	
	負荷液		抽出液：水=50：20		抽出液：水=50：20	
	溶出液		2％ギ酸MeOH：水	2％ギ酸ACN：水	2％ギ酸MeOH：水	2％ギ酸ACN：水
成分名	logPow	RT(分)	8：2	8：2	8：2	8：2
Spirodiclofen	5.8	14.71	74	90	73	92
Pyridaben	6.37	14.93	62	85	62	91
Prothiofos	5.67	14.98	50	88	52	91

MeOH：メタノール、ACN：アセトニトリル

表３　添加回収試験結果

試料	ほうれんそう				玄米				大豆			
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法
	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]
No. 化合物名	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)
1 1-Naphthyl-acetamide	**51**	92	*1.5*	79	**93**	102	*2.1*	94	**91**	97	*2.9*	53
2 2,4-D	**103**	97	*8.1*	73	**87**	84	*6.3*	72	**74**	68	*11.4*	51
3 3-Hydroxycarbofuran	**102**	96	*2.4*	/[3]	**100**	99	*2.2*	/	**96**	104	*5.8*	/
4 4-Chlorophenoxyacetic Acid	**101**	101	*7.0*	75	**78**	109	*10.6*	76	**76**	74	*5.9*	51
5 8,9-Z-AbamectinB1a	**91**	90	*3.2*	/	**84**	96	*4.5*	/	**103**	93	*3.4*	/
6 Abamectin-B1a	**87**	89	*2.8*	/	**88**	94	*5.6*	/	**93**	90	*5.5*	/
7 Acephate	**65**	82	*0.8*	68	**69**	87	*2.1*	81	**61**	82	*3.0*	68
8 Acetamiprid	**103**	99	*1.4*	89	**102**	98	*1.7*	94	**95**	98	*2.6*	76
9 Acibenzolar-S-methyl	**51**	51	*20.3*	80	**89**	91	*3.6*	93	**78**	90	*6.0*	79
10 Aldicarb	**26**	73	*13.5*	104	**76**	113	*10.3*	88	**87**	92	*6.9*	84
11 Aldicarb-sulfoxide	**77**	91	*6.8*	/	**85**	85	*2.7*	/	**75**	89	*4.7*	/
12 Aldoxycarb	**91**	97	*0.7*	/	**96**	101	*2.4*	/	**102**	105	*2.5*	/
13 Ametoctradin	**89**	89	*2.1*	/	**86**	92	*1.6*	/	**87**	89	*2.5*	/
14 Ametryn	**92**	89	*1.8*	/	**88**	95	*1.6*	/	**91**	87	*3.0*	/
15 Amisulbrom	**92**	88	*2.5*	/	**91**	99	*3.9*	/	**87**	86	*3.5*	/
16 Anilofos	**101**	99	*1.5*	98	**99**	109	*2.9*	97	**104**	99	*3.5*	80
17 Atrazine	**99**	97	*1.3*	95	**100**	108	*2.7*	97	**101**	101	*2.4*	84
18 Azamethiphos	**96**	94	*2.0*	98	**95**	104	*2.0*	93	**76**	81	*4.9*	68
19 Azimsulfuron	**116**	91	*6.6*	81	**102**	98	*2.4*	76	**103**	98	*1.8*	65
20 Azinphos-methyl	**88**	97	*1.6*	88	**91**	109	*3.2*	96	**100**	99	*3.3*	77

1)添加サンプル÷溶媒std×100

2)添加サンプル÷マトリクスstd×100

3)データなし

表3　添加回収試験結果

試料	ほうれんそう				玄米				大豆			
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法
	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]
No. 化合物名	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)
21 Azoxystrobin	**106**	94	*2.2*	107	**100**	98	*3.0*	96	**108**	104	*3.0*	82
22 Bendiocarb	**92**	98	*1.4*	95	**96**	108	*2.9*	92	**104**	106	*3.1*	81
23 Bensulfuron-methyl	**118**	104	*2.0*	99	**126**	111	*3.5*	97	**120**	106	*3.2*	87
24 Bentazone	**84**	85	*2.3*	/[3]	**96**	93	*3.1*	/	**88**	91	*6.3*	/
25 Benthiavalicarb-isopropyl	**92**	92	*1.8*	/	**97**	97	*3.5*	/	**101**	97	*2.6*	/
26 Benzofenap	**92**	95	*1.6*	86	**96**	106	*3.5*	91	**95**	94	*2.7*	77
27 Bitertanol	**88**	93	*2.2*	/	**90**	96	*1.3*	/	**96**	94	*2.2*	/
28 Boscalid	**96**	95	*2.0*	87	**92**	88	*4.5*	100	**97**	97	*3.5*	86
29 Bromacil	**73**	95	*1.4*	87	**88**	105	*2.6*	90	**37**	94	*4.9*	81
30 Bromobutide Debromation Form	**97**	91	*1.6*	/	**86**	100	*2.8*	/	**96**	93	*1.8*	/
31 Bromoxynil	**101**	98	*2.3*	100	**94**	114	*3.7*	119	**95**	91	*4.8*	89
32 Buprofezin	**90**	88	*1.8*	/	**70**	89	*2.6*	/	**85**	82	*3.7*	/
33 Butachlor	**87**	84	*4.9*	/	**72**	85	*9.6*	/	**93**	91	*6.6*	/
34 Butafenacil	**96**	99	*0.7*	97	**96**	113	*3.7*	96	**106**	103	*4.6*	80
35 Butamifos	**94**	92	*2.1*	/	**78**	98	*3.4*	/	**91**	89	*1.5*	/
36 Butralin	**87**	88	*1.8*	/	**65**	94	*3.4*	/	**75**	77	*3.2*	/
37 Cadusafos	**92**	91	*2.6*	/	**84**	99	*3.2*	/	**95**	93	*2.8*	/
38 Cafenstrole	**92**	88	*3.2*	/	**82**	88	*3.1*	/	**98**	95	*1.8*	/
39 Carbaryl	**78**	103	*7.6*	/	**97**	97	*2.4*	/	**99**	98	*2.8*	/
40 Carbendazim	**89**	86	*1.2*	/	**113**	96	*3.5*	/	**90**	87	*2.7*	/
41 Carbofuran	**88**	102	*1.3*	95	**109**	120	*2.9*	96	**100**	106	*3.7*	81
42 Carboxin	**106**	94	*1.5*	106	**97**	102	*2.4*	90	**99**	94	*3.9*	72
43 Carpropamid	**96**	91	*1.3*	91	**91**	92	*3.7*	93	**93**	95	*4.8*	82
44 Chlorantraniliprole	**—**[4]	**—**[4]	**—**[4]	/	**89**	92	*1.7*	/	**80**	91	*2.8*	/
45 Chlorfenvinphos-E	**100**	89	*3.2*	/	**95**	94	*3.5*	/	**98**	97	*3.2*	/
46 Chlorfenvinphos-Z	**92**	89	*8.5*	/	**88**	94	*4.1*	/	**96**	97	*8.0*	/
47 Chlorfluazuron	**72**	85	*5.1*	/	**27**	84	*4.7*	/	**80**	84	*2.1*	/
48 Chloridazon	**95**	96	*1.1*	83	**99**	103	*0.7*	91	**89**	97	*2.4*	75
49 Chlorimuron-ethyl	**125**	101	*1.2*	135	**109**	113	*3.5*	93	**112**	109	*3.4*	76
50 Chloroxuron	**96**	99	*1.4*	101	**97**	109	*1.6*	94	**101**	98	*4.5*	78
51 Chlorpyrifos	**102**	90	*14.2*	/	**81**	81	*8.2*	/	**83**	82	*3.6*	/
52 Chlorpyriphos-methyl	**102**	89	*4.8*	/	**78**	86	*15.0*	/	**86**	98	*9.9*	/
53 Chlorsulfuron	**171**	99	*2.2*	94	**116**	107	*1.0*	79	**151**	103	*3.4*	74
54 Chromafenozide	**102**	96	*4.4*	94	**102**	97	*3.3*	93	**103**	97	*2.7*	79
55 ClA(Ethychlozate metabolite)	**91**	106	*5.9*	/	**124**	100	*9.6*	/	**99**	95	*4.3*	/
56 Cinosulfuron	**127**	107	*1.7*	90	**107**	111	*2.3*	88	**151**	108	*3.4*	89
57 Clodinafop acid	**113**	95	*2.6*	73	**104**	109	*2.6*	78	**37**	94	*5.0*	71
58 Clofencet	**95**	88	*3.4*	/	**84**	91	*2.5*	/	**82**	82	*1.4*	/
59 Clofentezine	**95**	98	*2.1*	87	**88**	106	*4.3*	86	**60**	63	*9.8*	50
60 Clomeprop	**88**	96	*1.2*	90	**86**	102	*3.0*	94	**87**	88	*3.6*	79
61 Cloquintocet-mexyl	**86**	90	*1.3*	92	**88**	105	*3.3*	91	**91**	90	*2.9*	77
62 Cloransulam-methyl	**174**	99	*1.6*	94	**108**	100	*3.4*	98	**117**	107	*3.9*	78
63 Clothianidin	**105**	89	*2.1*	154	**96**	95	*1.9*	86	**81**	96	*1.5*	68
64 Coumaphos	**95**	92	*1.6*	/	**86**	99	*3.5*	/	**94**	91	*2.5*	/
65 Cumyluron	**98**	99	*1.3*	89	**95**	109	*2.7*	90	**100**	101	*3.7*	80
66 Cyanazine	**92**	98	*0.5*	76	**97**	109	*1.9*	94	**105**	103	*3.3*	41
67 Cyantraniliprole	**88**	82	*0.7*	/	**93**	93	*1.3*	/	**95**	98	*2.2*	/
68 Cyazofamid	**96**	89	*2.1*	97	**93**	94	*3.6*	85	**103**	97	*2.5*	81
69 Cyclanilide	**79**	95	*4.7*	86	**88**	81	*3.2*	84	**12**	53	*15.8*	62
70 Cyclaniliprole	**91**	85	*2.8*	/	**86**	89	*4.9*	/	**105**	96	*3.4*	/
71 Cycloate	**98**	97	*1.4*	85	**94**	106	*5.2*	94	**84**	84	*3.3*	63
72 Cycloprothrin	**78**	70	*11.1*	/	**73**	69	*10.4*	/	**80**	85	*16.7*	/
73 Cyclosulfamuron	**104**	99	*1.2*	92	**104**	113	*3.4*	95	**108**	103	*2.8*	82
74 Cyenopyrafen	**82**	89	*1.7*	/	**29**	82	*3.9*	/	**84**	87	*2.1*	/
75 Cyflufenamid	**97**	95	*2.3*	97	**81**	96	*5.0*	89	**100**	95	*1.9*	82
76 Cyflumetofen	**92**	85	*1.7*	/	**89**	90	*4.5*	/	**93**	93	*2.0*	/
77 Cymoxanil	**84**	92	*2.5*	/	**98**	97	*2.5*	/	**98**	98	*1.5*	/
78 Cyproconazole-1	**87**	88	*2.3*	/	**92**	95	*1.8*	/	**86**	92	*4.7*	/
79 Cyproconazole-2	**87**	86	*3.7*	/	**90**	94	*1.6*	/	**95**	93	*2.8*	/
80 Cyprodinil	**98**	97	*2.6*	93	**90**	94	*2.9*	84	**87**	85	*5.4*	64

1)添加サンプル÷溶媒std×100

2)添加サンプル÷マトリクスstd×100

3)データなし

4)未知試料からピークが検出されたため評価不可

表3　添加回収試験結果

試料	ほうれんそう				玄米				大豆			
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法
	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]
No. 化合物名	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)
81 Daimuron	**96**	89	*1.4*	/[3]	**98**	99	*3.2*	/	**102**	100	*1.7*	/
82 Demeton-S-methyl	**69**	93	*5.3*	98	**103**	105	*2.6*	91	**81**	105	*7.7*	74
83 Diallate	**93**	95	*5.1*	103	**70**	112	*2.3*	93	**78**	83	*6.7*	79
84 Diazinon	**52**	73	*6.9*	/	**23**	120	*19.5*	/	**47**	86	*12.2*	/
85 Dichlorvos	**89**	80	*9.0*	104	**54**	53	*3.7*	91	**16**	15	*8.7*	36
86 Diclomezine	**95**	96	*4.8*	78	**101**	111	*5.5*	112	**83**	87	*3.1*	57
87 Diclosulam	**158**	93	*5.5*	101	**115**	112	*5.5*	93	**106**	102	*9.7*	81
88 Diethofencarb	**92**	92	*2.6*	/	**97**	95	*2.3*	/	**100**	97	*2.0*	/
89 Difenoconazole	**86**	95	*3.2*	/	**91**	97	*3.0*	/	**92**	94	*3.2*	/
90 Diflubenzuron	**90**	84	*2.0*	96	**91**	94	*3.0*	83	**96**	96	*2.9*	75
91 Dimethenamid	**95**	83	*4.6*	/	**69**	90	*3.8*	/	**89**	94	*3.1*	/
92 Dimethirimol	**96**	94	*0.6*	93	**96**	95	*2.3*	93	**90**	89	*3.5*	75
93 Dimethoate	**96**	98	*1.5*	87	**100**	99	*1.7*	93	**90**	101	*2.3*	81
94 Dimethomorph-E	**100**	96	*2.2*	/	**99**	99	*2.2*	/	**102**	101	*4.1*	/
95 Dimethomorph-Z	**104**	99	*2.4*	/	**104**	99	*2.9*	/	**111**	98	*2.6*	/
96 Dinotefuran	**—**[4]	**—**[4]	**—**[4]	/	**101**	100	*2.2*	/	**92**	89	*2.2*	/
97 Diuron	**95**	97	*1.3*	/	**97**	97	*1.8*	/	**97**	95	*2.6*	/
98 Edifenphos	**94**	88	*2.6*	/	**96**	94	*5.3*	/	**73**	67	*3.1*	/
99 Emamectin-B1a	**86**	90	*0.7*	/	**56**	86	*2.9*	/	**87**	83	*3.7*	/
100 Emamectin-B1b	**83**	87	*1.7*	/	**75**	90	*4.6*	/	**82**	85	*8.8*	/
101 EPN	**101**	85	*8.7*	/	**90**	98	*10.7*	/	**86**	81	*9.7*	/
102 Epoxiconazole	**89**	95	*1.2*	87	**93**	104	*1.0*	86	**94**	102	*2.2*	77
103 Ethaboxam	**88**	91	*2.0*	/	**88**	99	*2.1*	/	**94**	94	*1.5*	/
104 Ethametsulfuron-methyl	**114**	98	*1.5*	81	**99**	108	*1.9*	91	**114**	106	*3.1*	77
105 Ethiofencarb	**86**	88	*1.8*	/	**85**	93	*1.8*	/	**90**	90	*1.8*	/
106 Ethiprole	**92**	93	*2.1*	/	**93**	94	*2.7*	/	**103**	94	*1.9*	/
107 Ethoxysulfuron	**105**	98	*1.2*	95	**101**	113	*3.2*	92	**105**	103	*4.0*	75
108 Ethychlozate	**92**	82	*3.8*	/	**97**	100	*4.4*	/	**69**	66	*3.2*	/
109 Etobenzanid	**92**	91	*1.5*	/	**84**	98	*4.5*	/	**88**	83	*4.1*	/
110 Etoxazole	**191**	103	*2.3*	/	**167**	154	*4.1*	/	**177**	107	*3.8*	/
111 Famoxadone	**94**	101	*5.0*	/	**90**	86	*6.5*	/	**93**	86	*4.4*	/
112 Fenamidone	**92**	98	*1.3*	91	**93**	109	*2.5*	85	**86**	91	*5.2*	71
113 Fenamiphos	**96**	98	*1.3*	97	**89**	104	*2.8*	93	**101**	101	*3.7*	79
114 Fenarimol	**75**	83	*3.7*	/	**86**	95	*6.7*	/	**85**	88	*6.0*	/
115 Fenbuconazole	**92**	92	*0.7*	92	**96**	91	*3.8*	91	**101**	101	*2.6*	84
116 Fenhexamid	**96**	97	*1.1*	81	**103**	103	*3.1*	87	**91**	92	*7.6*	68
117 Fenobucarb	**87**	97	*3.7*	92	**53**	98	*2.8*	93	**73**	95	*4.8*	83
118 Fenoxaprop-ethyl	**97**	98	*1.4*	91	**99**	115	*2.9*	91	**99**	99	*3.0*	77
119 Fenoxasulfone	**96**	93	*1.2*	/	**86**	103	*2.0*	/	**95**	95	*2.0*	/
120 Fenoxycarb	**94**	100	*1.4*	93	**85**	104	*2.6*	85	**98**	97	*4.2*	78
121 Fenpropathrin	**89**	91	*3.6*	/	**59**	89	*4.7*	/	**85**	82	*4.5*	/
122 Fenpyrazamine	**92**	90	*2.1*	/	**90**	103	*2.7*	/	**96**	94	*2.0*	/
123 Fenpyroximate-E	**75**	96	*3.7*	75	**15**	82	*8.3*	57	**79**	83	*3.8*	66
124 Fensulfothion	**97**	97	*1.7*	93	**99**	108	*3.8*	92	**112**	103	*3.9*	83
125 Fenthion	**94**	85	*3.4*	/	**89**	98	*5.6*	/	**83**	88	*5.8*	/
126 Fentrazamide	**94**	90	*4.7*	/	**89**	102	*3.4*	/	**89**	85	*2.5*	/
127 Ferimzone-EZ	**95**	91	*1.2*	/	**99**	105	*1.7*	/	**100**	98	*2.8*	/
128 Fipronil	**82**	96	*6.0*	/	**81**	91	*5.8*	/	**100**	101	*2.6*	/
129 Flazasulfuron	**119**	98	*1.2*	80	**105**	113	*1.7*	89	**122**	107	*2.4*	75
130 Flometoquin	**80**	81	*3.1*	/	**34**	90	*4.3*	/	**79**	85	*5.2*	/
131 Flonicamid	**80**	100	*1.5*	/	**91**	93	*2.3*	/	**89**	97	*2.9*	/
132 Florasulam	**137**	99	*2.0*	79	**108**	109	*2.2*	89	**154**	105	*3.4*	79
133 Fluacrypyrim	**92**	95	*2.3*	/	**86**	100	*3.1*	/	**96**	95	*2.2*	/
134 Fluazifop-butyl	**91**	91	*1.7*	/	**84**	98	*3.6*	/	**90**	90	*1.8*	/
135 Fluazinam	**87**	96	*12.6*	/	**78**	81	*17.4*	/	**86**	99	*7.2*	/
136 Flubendiamide	**91**	88	*5.4*	/	**89**	91	*7.4*	/	**95**	92	*2.7*	/
137 Fludioxonil	**84**	103	*6.7*	/	**74**	83	*15.5*	/	**93**	95	*4.8*	/
138 Flufenacet	**100**	99	*1.0*	98	**97**	114	*2.7*	95	**105**	100	*4.4*	83
139 Flufenoxuron	**33**	59	*9.4*	28	**74**	87	*5.1*	91	**89**	91	*2.7*	81
140 Flumetsulam	**97**	92	*2.7*	86	**98**	103	*2.9*	93	**112**	103	*5.6*	72

1)添加サンプル÷溶媒std×100

2)添加サンプル÷マトリクスstd×100

3)データなし

4)未知試料からピークが検出されたため評価不可

表3　添加回収試験結果

試料	ほうれんそう				玄米				大豆			
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法
	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]
No. 化合物名	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)
141 Fluopicolide	**97**	93	*2.4*	/[3]	**90**	103	*2.0*	/	**96**	91	*2.5*	/
142 Fluopyram	**97**	90	*1.9*	/	**95**	95	*4.4*	/	**101**	99	*3.1*	/
143 Fluoxastrobin	**92**	94	*1.7*	/	**87**	101	*1.8*	/	**98**	96	*2.2*	/
144 Flupyradifurone	**113**	94	*2.8*	/	**91**	96	*1.0*	/	**83**	89	*2.2*	/
145 Fluridone	**100**	99	*1.0*	96	**98**	111	*2.9*	98	**101**	101	*3.0*	83
146 Fluroxypyr	**74**	93	*2.3*	79	**79**	103	*8.8*	72	**77**	88	*7.8*	49
147 Flusilazole	**91**	98	*0.9*	88	**94**	112	*2.8*	80	**101**	102	*4.4*	73
148 Flusulfamide	**96**	114	*7.9*	/	**98**	93	*3.6*	/	**101**	91	*6.0*	/
149 Flutianil	**93**	92	*2.0*	/	**87**	99	*3.4*	/	**97**	93	*2.2*	/
150 Flutolanil	**93**	85	*1.6*	/	**89**	92	*4.3*	/	**100**	94	*2.3*	/
151 Flutriafol	**82**	96	*0.9*	79	**92**	106	*1.8*	89	**96**	102	*2.9*	77
152 Fluxapyroxad	**97**	95	*1.7*	/	**86**	99	*4.8*	/	**94**	94	*5.4*	/
153 Foramsulfuron	**243**	100	*2.7*	65	**108**	111	*1.7*	76	**134**	96	*2.1*	31
154 Forchlorfenuron	**75**	89	*1.8*	81	**91**	95	*1.9*	88	**84**	93	*2.6*	76
155 Fosthiazate	**95**	88	*3.5*	94	**99**	98	*2.2*	94	**103**	102	*2.0*	83
156 Furametpyr	**95**	88	*1.2*	91	**101**	97	*1.9*	96	**103**	98	*2.2*	80
157 Furathiocarb	**85**	90	*1.0*	87	**74**	89	*3.8*	94	**90**	89	*1.4*	73
158 Halosulfuron_methyl	**100**	94	*0.7*	89	**101**	108	*2.8*	87	**111**	101	*3.3*	75
159 Haloxyfop	**99**	100	*1.5*	74	**101**	133	*3.1*	87	**103**	93	*2.7*	63
160 Hexaconazole	**81**	85	*1.9*	82	**91**	94	*1.8*	84	**91**	92	*3.0*	73
161 Hexaflumuron	**93**	97	*1.3*	114	**91**	105	*5.6*	99	**99**	97	*3.5*	83
162 Hexazinone	**88**	97	*1.6*	92	**99**	102	*2.5*	91	**103**	104	*1.9*	80
163 Hexythiazox	**69**	96	*2.1*	86	**78**	88	*3.2*	75	**82**	76	*2.2*	69
164 Imazalil	**92**	94	*1.1*	92	**91**	106	*4.2*	104	**106**	98	*4.5*	95
165 Imazamethabenzmethylester	**97**	99	*1.2*	97	**100**	106	*2.2*	97	**102**	103	*2.8*	82
166 Imazaquin	**95**	95	*0.9*	85	**95**	104	*2.1*	83	**97**	95	*3.0*	/
167 Imazosulfuron	**148**	97	*1.2*	76	**102**	110	*1.8*	75	**114**	104	*3.1*	73
168 Imibenconazole	**57**	87	*2.5*	78	**70**	100	*3.7*	86	**93**	89	*2.9*	75
169 Imicyafos	**89**	92	*1.7*	/	**92**	97	*1.5*	/	**100**	100	*1.8*	/
170 Imidacloprid	**132**	93	*2.7*	96	**105**	99	*1.9*	90	**130**	99	*2.3*	77
171 Inabenfide	**85**	85	*2.2*	/	**91**	95	*1.9*	/	**88**	87	*3.5*	/
172 Indanofan	**97**	95	*2.0*	100	**94**	104	*2.2*	107	**93**	95	*4.5*	98
173 Indaziflam	**93**	93	*1.2*	/	**87**	96	*0.4*	/	**96**	92	*2.1*	/
174 IndoxacarbMP	**96**	94	*2.2*	108	**99**	92	*6.5*	97	**100**	98	*5.3*	87
175 Iodosulfuron-methyl	**198**	95	*1.2*	90	**104**	108	*2.5*	89	**151**	107	*4.3*	108
176 Ioxynil	**92**	95	*2.8*	92	**89**	110	*5.9*	100	**80**	90	*2.5*	76
177 Ipconazole	**83**	89	*0.9*	/	**89**	90	*1.8*	/	**88**	89	*2.7*	/
178 Ipfencarbazone	**93**	93	*1.8*	/	**89**	99	*3.3*	/	**94**	90	*2.1*	/
179 Iprobenphos	**87**	84	*2.6*	/	**78**	96	*2.5*	/	**89**	95	*2.3*	/
180 Iprovalicarb	**101**	100	*1.6*	93	**97**	109	*2.4*	94	**107**	104	*3.8*	82
181 Isoprocarb	**94**	93	*1.0*	99	**96**	97	*3.0*	96	**101**	100	*1.8*	83
182 Isoprothiolane	**94**	86	*1.2*	/	**93**	93	*3.2*	/	**96**	92	*1.5*	/
183 Isopyrazam	**93**	91	*1.5*	/	**90**	100	*2.2*	/	**96**	93	*3.6*	/
184 Isotianil	**82**	93	*8.8*	/	**89**	95	*7.2*	/	**95**	94	*8.4*	/
185 Isouron	**91**	89	*2.2*	/	**93**	97	*0.9*	/	**96**	95	*2.4*	/
186 Isoxaflutole	**98**	96	*1.3*	92	**94**	109	*2.1*	88	**109**	100	*4.9*	122
187 Isoxathion	**94**	86	*2.3*	/	**91**	93	*4.2*	/	**97**	95	*1.9*	/
188 Isoxathion-oxon	**9**	9	*31.6*	60	**29**	32	*5.2*	94	**35**	35	*15.9*	39
189 Kresoxim-methyl	**88**	82	*4.2*	/	**86**	95	*2.2*	/	**87**	95	*4.9*	/
190 Lactofen	**66**	90	*2.9*	98	**77**	109	*6.6*	92	**99**	98	*3.6*	80
191 Lenacil	**87**	95	*1.3*	84	**88**	98	*1.1*	92	**87**	95	*3.1*	85
192 Linuron	**96**	99	*1.2*	94	**95**	112	*3.2*	98	**84**	96	*4.7*	84
193 Lufenuron	**104**	118	*5.3*	77	**65**	107	*19.0*	96	**106**	87	*6.3*	79
194 Malathion	**96**	90	*2.0*	/	**85**	84	*4.5*	/	**107**	96	*3.8*	/
195 Mandestrobin	**92**	94	*1.9*	/	**86**	98	*1.9*	/	**92**	91	*2.9*	/
196 Mandipropamid	**98**	95	*3.2*	/	**103**	93	*3.5*	/	**105**	98	*3.4*	/
197 MCPB-ethyl	**83**	92	*6.6*	/	**68**	61	*21.3*	/	**119**	100	*20.2*	/
198 Mefenacet	**90**	83	*2.0*	/	**96**	92	*2.6*	/	**94**	93	*2.1*	/
199 Mepanipyrim	**100**	93	*3.0*	93	**99**	99	*3.3*	91	**93**	86	*3.8*	81
200 Mepanipyrim Propanol	**91**	92	*1.2*	/	**92**	93	*1.6*	/	**97**	93	*2.0*	/

1)添加サンプル÷溶媒std×100

2)添加サンプル÷マトリクスstd×100

3)データなし

表3　添加回収試験結果

試料	ほうれんそう				玄米				大豆			
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法
	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]
No. 化合物名	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)
201 Mepronil	**96**	90	*3.0*	/[3]	**95**	94	*3.4*	/	**99**	93	*2.2*	/
202 Mesosulfuron-methyl	**196**	96	*2.2*	86	**106**	112	*1.1*	89	**159**	110	*3.5*	75
203 Metaflumizone-E	**119**	80	*4.3*	/	**142**	129	*4.7*	/	**130**	117	*5.7*	/
204 Metaflumizone-MetaboD	**65**	76	*4.7*	/	**67**	88	*2.4*	/	**76**	85	*8.7*	/
205 Metaflumizone-Z	**73**	86	*1.9*	/	**76**	84	*4.1*	/	**98**	92	*2.8*	/
206 Metalaxyl	**94**	92	*2.2*	/	**94**	96	*1.2*	/	**102**	98	*1.8*	/
207 Metamitron	**86**	90	*1.9*	/	**87**	93	*1.4*	/	**62**	87	*1.2*	/
208 Metconazole	**90**	94	*1.1*	/	**90**	102	*2.8*	/	**94**	98	*2.4*	/
209 Methabenzthiazuron	**96**	97	*0.6*	87	**97**	107	*2.7*	94	**96**	98	*3.5*	79
210 Methamidophos	**56**	73	*1.0*	58	**72**	79	*2.5*	58	**60**	73	*2.9*	49
211 Methidathion	**91**	85	*1.8*	/	**96**	95	*2.8*	/	**96**	93	*2.6*	/
212 Methiocarb	**99**	98	*1.0*	96	**96**	106	*2.2*	93	**101**	100	*3.0*	77
213 Methomyl[5]	**111**	121	*2.0*	119	**167**	175	*1.2*	98	**163**	183	*1.9*	127
214 Methomyl-oxime	**90**	93	*3.1*	/	**88**	94	*3.2*	/	**84**	91	*6.8*	/
215 Methoxyfenozide	**98**	102	*2.7*	91	**101**	115	*2.5*	93	**101**	104	*4.1*	84
216 Metolachlor	**89**	82	*3.6*	/	**84**	91	*6.4*	/	**96**	92	*2.7*	/
217 Metosulam	**156**	95	*1.5*	100	**109**	115	*2.6*	100	**126**	105	*2.3*	80
218 Metsulfuron-methyl	**146**	98	*1.7*	119	**110**	108	*2.6*	78	**147**	110	*3.9*	69
219 Mevinphos	**71**	71	*6.4*	106	**83**	84	*3.7*	90	**51**	51	*4.7*	60
220 Monocrotophos	**99**	96	*1.5*	96	**99**	98	*2.0*	100	**104**	101	*1.8*	80
221 Monolinuron	**94**	98	*2.1*	97	**99**	107	*3.2*	90	**97**	99	*1.8*	81
222 Myclobutanil	**91**	87	*3.5*	90	**94**	96	*3.8*	92	**99**	98	*2.9*	82
223 Naproanilide	**95**	101	*1.3*	86	**90**	107	*3.2*	84	**95**	95	*4.2*	74
224 Napropamide	**92**	90	*1.7*	/	**91**	99	*3.7*	/	**97**	92	*3.2*	/
225 Naptalam	**160**	94	*0.6*	56	**103**	108	*1.4*	70	**123**	97	*3.8*	56
226 Nitenpyram	**89**	86	*0.7*	/	**98**	89	*0.9*	/	**90**	81	*2.7*	/
227 Norflurazon	**98**	99	*1.1*	92	**98**	110	*3.0*	90	**104**	103	*3.7*	81
228 Novaluron	**84**	98	*1.6*	94	**86**	120	*5.4*	100	**101**	102	*4.5*	81
229 Omethoate	**86**	93	*0.9*	81	**91**	88	*3.8*	84	**88**	90	*4.0*	71
230 Orysastrobin-5Z	**97**	94	*1.1*	/	**92**	99	*1.5*	/	**100**	95	*2.2*	/
231 Orysastrobin-E	**98**	96	*2.3*	/	**92**	101	*1.3*	/	**100**	97	*2.8*	/
232 Oryzalin	**103**	105	*3.9*	102	**83**	97	*12.2*	82	**101**	105	*3.9*	70
233 Oxadixyl	**89**	89	*4.7*	92	**103**	99	*2.7*	92	**108**	103	*2.3*	78
234 Oxamyl	**91**	94	*2.7*	86	**95**	95	*2.0*	87	**93**	96	*2.1*	73
235 Oxaziclomefone	**96**	97	*2.5*	95	**91**	91	*4.3*	89	**92**	88	*2.3*	75
236 Oxdemeton-methyl	**101**	94	*3.5*	/	**102**	92	*2.5*	/	**101**	97	*3.8*	/
237 Oxpoconazole-formyl	**77**	87	*1.9*	/	**93**	94	*0.7*	/	**77**	89	*3.0*	/
238 Oxycarboxine	**97**	96	*2.1*	88	**101**	109	*2.6*	89	**111**	104	*2.4*	79
239 Paclobutrazol	**79**	89	*2.4*	/	**82**	97	*1.3*	/	**85**	92	*2.6*	/
240 Pefurazoate	**80**	95	*8.0*	/	**87**	94	*14.0*	/	**105**	102	*12.7*	/
241 Penconazole	**79**	84	*1.9*	/	**77**	100	*1.9*	/	**79**	88	*3.7*	/
242 Pencycuron	**93**	92	*2.0*	88	**95**	94	*3.4*	89	**92**	90	*2.3*	75
243 Pendimethalin	**98**	83	*4.8*	/	**77**	94	*6.2*	/	**85**	83	*5.1*	/
244 Penflufen	**89**	95	*3.3*	/	**94**	101	*6.3*	/	**98**	92	*3.6*	/
245 Penoxsulam	**135**	99	*2.0*	109	**108**	114	*2.2*	100	**120**	104	*3.4*	78
246 Penthiopyrad	**92**	93	*1.2*	/	**84**	99	*1.9*	/	**96**	94	*3.2*	/
247 Pentoxazone	**86**	91	*4.0*	/	**88**	123	*9.3*	/	**94**	94	*9.7*	/
248 Phenmedipham	**96**	99	*1.2*	86	**98**	110	*2.9*	93	**100**	102	*3.1*	78
249 Phenthoate	**100**	101	*7.3*	/	**96**	99	*8.0*	/	**92**	93	*6.2*	/
250 Phosalone	**94**	95	*2.9*	/	**88**	89	*7.3*	/	**98**	91	*2.7*	/
251 Phosphamidon-1	**102**	100	*2.2*	/	**99**	104	*2.9*	/	**105**	107	*3.1*	/
252 Phosphamidon-2	**99**	100	*2.2*	/	**95**	99	*2.1*	/	**108**	105	*2.0*	/
253 Phoxim	**95**	86	*1.4*	/	**89**	98	*2.5*	/	**89**	87	*2.1*	/
254 Picoxystrobin	**97**	93	*1.9*	/	**87**	100	*3.2*	/	**98**	94	*3.0*	/
255 Pirimicarb	**101**	98	*1.3*	89	**99**	100	*2.1*	93	**105**	101	*3.3*	85
256 Pirimiphos-methyl	**98**	92	*2.8*	/	**91**	91	*2.5*	/	**88**	86	*2.4*	/
257 Pretilachlor	**87**	90	*1.8*	/	**81**	98	*2.8*	/	**87**	87	*2.5*	/
258 Primisulfuron-methyl	**130**	82	*1.9*	116	**110**	122	*2.5*	99	**119**	112	*4.6*	61
259 Probenazole	**95**	95	*1.6*	/	**94**	95	*4.0*	/	**100**	97	*2.6*	/
260 Prochloraz	**94**	95	*3.6*	/	**90**	90	*2.1*	/	**93**	91	*1.6*	/

1)添加サンプル÷溶媒std×100

2)添加サンプル÷マトリクスstd×100

3)データなし

5)ThiodicarbからMeyhomylへの分解の可能性あり

表3　添加回収試験結果

試料	ほうれんそう				玄米				大豆			
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法
	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]
No. 化合物名	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)
261 Profenofos	**92**	88	*2.0*	/[3]	**88**	88	*4.0*	/	**85**	86	*1.9*	/
262 Profenofos	**90**	92	*0.7*	/	**84**	97	*3.2*	/	**86**	85	*2.1*	/
263 Prohydrojasmon	**90**	102	*9.7*	109	**100**	111	*5.9*	101	**131**	119	*7.4*	80
264 Prometryn	**94**	88	*1.5*	/	**90**	91	*1.2*	/	**92**	87	*2.3*	/
265 Propamocarb	**86**	87	*2.4*	/	**84**	81	*2.0*	/	**75**	74	*1.3*	/
266 Propaquizafop	**87**	95	*1.0*	95	**90**	108	*5.0*	94	**96**	95	*2.2*	77
267 Propetamphos	**88**	84	*3.7*	/	**90**	102	*3.5*	/	**88**	99	*9.8*	/
268 Propham	**90**	78	*8.5*	/	**81**	105	*15.5*	/	**72**	84	*4.0*	/
269 Propiconazole	**86**	90	*2.1*	/	**90**	93	*1.3*	/	**89**	89	*2.3*	/
270 Propoxur	**89**	98	*0.7*	99	**100**	105	*3.4*	98	**102**	103	*2.9*	83
271 Propoxycarbazone sodium	**150**	100	*0.8*	211	**109**	110	*2.2*	147	**123**	95	*2.0*	112
272 Propyzamide	**97**	89	*1.9*	/	**96**	94	*2.7*	/	**99**	96	*3.8*	/
273 Prosulfocarb	**91**	89	*1.9*	/	**80**	96	*3.1*	/	**83**	83	*2.1*	/
274 Prosulfuron	**131**	101	*1.7*	94	**110**	108	*2.9*	100	**120**	106	*3.4*	82
275 Prothiofos	**78**	82	*5.2*	/	**48**	79	*7.5*	/	**61**	63	*8.0*	/
276 Pyflubumide	**78**	91	*2.0*	/	**84**	91	*4.5*	/	**95**	93	*2.6*	/
277 Pymetrozine	**77**	72	*2.0*	/	**72**	73	*4.3*	/	**59**	53	*6.7*	/
278 Pyraclofos	**95**	97	*2.8*	/	**94**	89	*6.1*	/	**97**	93	*1.6*	/
279 Pyraclonil	**91**	92	*1.8*	/	**87**	100	*1.5*	/	**95**	96	*2.3*	/
280 Pyraclostrobin	**101**	102	*2.8*	96	**98**	93	*4.1*	90	**101**	93	*3.7*	75
281 Pyrazolynate	**95**	97	*0.7*	96	**94**	108	*4.4*	80	**96**	96	*2.7*	84
282 Pyrazosulfuron-ethyl	**99**	95	*1.0*	83	**103**	109	*2.8*	88	**109**	103	*2.8*	76
283 Pyrazoxyfen	**92**	92	*1.7*	/	**90**	101	*1.0*	/	**97**	91	*3.2*	/
284 Pyribencarb	**95**	95	*2.2*	/	**96**	96	*1.8*	/	**103**	96	*2.0*	/
285 Pyribencarb-metaboliteB	**98**	98	*1.7*	/	**97**	95	*2.0*	/	**98**	95	*2.2*	/
286 Pyributicarb	**76**	85	*1.8*	/	**39**	93	*7.3*	/	**81**	81	*2.2*	/
287 Pyridaben	**75**	79	*2.3*	/	**27**	79	*7.0*	/	**71**	72	*3.5*	/
288 Pyridalyl	**31**	47	*4.9*	/	**40**	50	*8.8*	/	**30**	32	*8.7*	/
289 Pyrifluquinazon	**85**	78	*1.8*	/	**64**	66	*1.5*	/	**89**	93	*2.0*	/
290 Pyrifluquinazon-metaboB	**83**	88	*0.8*	/	**139**	143	*1.5*	/	**83**	93	*0.7*	/
291 Pyriftalid	**99**	98	*1.7*	93	**96**	111	*2.8*	97	**98**	103	*4.4*	82
292 Pyrimethanil	**97**	92	*3.4*	/	**93**	102	*12.4*	/	**80**	76	*4.7*	/
293 Pyrimidifen	**80**	85	*2.0*	/	**54**	89	*3.9*	/	**80**	80	*2.7*	/
294 Pyriofenone	**96**	92	*1.7*	/	**87**	96	*2.1*	/	**88**	86	*1.7*	/
295 Pyriproxifen	**79**	81	*2.4*	/	**71**	85	*5.3*	/	**79**	79	*3.6*	/
296 Pyroquilon	**90**	90	*1.6*	83	**99**	97	*1.7*	96	**95**	95	*2.4*	82
297 Pyroxasulfone	**98**	93	*1.6*	/	**89**	102	*2.6*	/	**101**	98	*2.5*	/
298 Quinalphos	**90**	89	*2.2*	/	**168**	106	*4.5*	/	**94**	91	*3.3*	/
299 Quinoclamine	**74**	89	*6.0*	66	**91**	101	*2.9*	107	**68**	70	*11.6*	67
300 Quizalofop-ethyl	**88**	97	*0.9*	90	**91**	107	*3.4*	86	**89**	94	*3.4*	75
301 Sethoxydim-1	**87**	87	*3.8*	/	**98**	79	*14.9*	/	**83**	80	*3.9*	/
302 Sethoxydim-2	**88**	88	*2.1*	/	**83**	93	*1.9*	/	**76**	78	*2.2*	/
303 Siduron	**92**	90	*2.3*	/	**91**	101	*2.4*	/	**92**	92	*2.2*	/
304 Simazine	**94**	97	*2.0*	90	**101**	99	*1.3*	97	**99**	97	*2.4*	81
305 Simeconazole	**86**	87	*4.1*	84	**91**	96	*1.2*	87	**97**	99	*2.2*	76
306 Simetryne	**99**	99	*2.0*	/	**97**	96	*1.2*	/	**98**	94	*2.3*	/
307 Spinetoram-J	**76**	84	*1.3*	/	**80**	87	*2.0*	/	**77**	81	*2.0*	/
308 Spinetoram-L	**71**	78	*0.6*	/	**79**	84	*0.7*	/	**76**	76	*2.4*	/
309 Spinosyn-A	**87**	82	*1.3*	/	**93**	93	*1.7*	/	**89**	91	*3.5*	/
310 Spinosyn-D	**85**	86	*1.0*	/	**92**	89	*2.1*	/	**87**	88	*4.2*	/
311 Spirodiclofen	**85**	86	*2.3*	/	**56**	81	*4.9*	/	**78**	77	*2.7*	/
312 Spiromesifen	**81**	97	*18.4*	/	**37**	95	*10.3*	/	**86**	99	*12.5*	/
313 Spiromesifen_metabo	**88**	91	*2.2*	/	**99**	97	*4.4*	/	**95**	96	*2.6*	/
314 Spirotetramat	**96**	91	*2.6*	/	**81**	78	*1.0*	/	**84**	77	*3.5*	/
315 Spirotetramat-metabo	**122**	85	*3.0*	/	**120**	115	*1.0*	/	**152**	119	*1.7*	/
316 Spiroxamine	**91**	93	*1.6*	92	**86**	101	*2.3*	80	**101**	100	*4.0*	74
317 Sulfentrazone	**152**	96	*3.4*	85	**102**	113	*3.7*	91	**108**	102	*6.3*	80
318 Sulfosulfuron	**133**	100	*1.2*	92	**106**	110	*1.3*	86	**136**	101	*4.1*	92
319 Sulfoxaflor-E	**76**	90	*2.9*	/	**93**	105	*7.8*	/	**78**	105	*10.1*	/
320 Sulfoxaflor-Z	**83**	95	*5.7*	/	**88**	89	*6.2*	/	**93**	105	*6.3*	/

1)添加サンプル÷溶媒std×100

2)添加サンプル÷マトリクスstd×100

3)データなし

表3　添加回収試験結果

試料	ほうれんそう				玄米				大豆			
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法	0.01ppm			【参考】STQ-LC法
	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]	溶媒stdを用いた場合[1]	ﾏﾄﾘｸｽstdを用いた場合[2]		溶媒stdを用いた場合[1]
No. 化合物名	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)	回収率 (%)	回収率 (%)	*RSD* (RSD%)	回収率 (%)
321 TCMTB	**66**	67	*2.7*	72	**44**	51	*2.0*	93	**8**	10	*14.9*	23
322 Tebuconazole	**79**	87	*1.8*	/[3]	**85**	92	*1.9*	/	**88**	91	*2.4*	/
323 Tebufenozide	**95**	97	*8.5*	94	**97**	91	*3.9*	97	**99**	101	*5.6*	82
324 Tebufenpyrad	**68**	84	*0.8*	/	**82**	91	*2.8*	/	**82**	80	*2.7*	/
325 Tebuthiuron	**69**	83	*1.2*	88	**99**	102	*2.4*	92	**102**	102	*2.5*	78
326 Teflubenzuron	**75**	92	*2.8*	/	**86**	94	*5.4*	/	**89**	92	*3.4*	/
327 Terbacil	**66**	83	*4.3*	/	**94**	96	*3.3*	/	**84**	96	*3.8*	/
328 Tetrachlorvinphos	**95**	98	*1.4*	91	**94**	109	*3.8*	89	**100**	99	*3.1*	72
329 Tetraconazole	**87**	89	*2.4*	78	**90**	99	*1.9*	83	**96**	101	*1.9*	73
330 Thiabendazole	**95**	91	*4.2*	84	**103**	94	*4.5*	87	**94**	79	*8.1*	78
331 Thiacloprid	**88**	102	*0.9*	86	**101**	98	*1.6*	90	**106**	100	*2.7*	77
332 Thiamethoxam	**97**	94	*4.8*	245	**99**	96	*2.4*	83	**101**	97	*2.7*	71
333 Thidiazuron	**94**	93	*2.3*	73	**97**	101	*3.8*	83	**86**	95	*4.3*	65
334 Thifensulfuron-methyl	**147**	101	*1.7*	106	**109**	108	*2.3*	71	**149**	108	*4.3*	67
335 Thifluzamide	**92**	100	*9.1*	113	**97**	92	*5.9*	102	**100**	98	*5.0*	95
336 Thiobencarb	**95**	92	*2.6*	/	**71**	100	*3.7*	/	**77**	79	*2.9*	/
337 Thiodicarb[5]	**43**	39	*9.9*	60	**1**	1	*14.7*	83	**0**	0	*31.6*	0
338 Thiophanate-methyl	**87**	85	*1.8*	/	**92**	92	*1.6*	/	**93**	93	*4.7*	/
339 Tiadinyl	**85**	87	*2.6*	/	**91**	98	*2.8*	/	**82**	89	*8.4*	/
340 Tralkoxidym	**92**	95	*1.5*	/	**88**	105	*2.7*	/	**80**	81	*5.3*	/
341 Triadimefon	**89**	85	*2.6*	/	**88**	94	*3.6*	/	**94**	93	*2.7*	/
342 Triadimenol	**86**	97	*1.6*	78	**86**	103	*1.7*	92	**91**	97	*4.2*	75
343 Triafamone	**91**	94	*1.7*	/	**88**	98	*2.5*	/	**95**	94	*2.3*	/
344 Triasulfuron	**178**	101	*1.7*	82	**108**	113	*2.4*	90	**129**	107	*4.5*	75
345 Triazophos	**93**	92	*2.0*	/	**88**	101	*1.7*	/	**95**	94	*3.1*	/
346 Tribenuron-methyl	**90**	89	*1.7*	67	**140**	144	*2.0*	85	**117**	112	*2.8*	84
347 Trichlorfon	**90**	88	*2.0*	/	**97**	93	*0.8*	/	**80**	93	*1.9*	/
348 Tricyclazole	**79**	81	*1.0*	77	**95**	95	*1.4*	92	**92**	92	*2.2*	77
349 Tridemorph-1	**91**	92	*2.0*	83	**88**	96	*2.7*	73	**91**	90	*2.3*	65
350 Tridemorph-2	**94**	93	*2.5*	81	**89**	99	*3.9*	70	**87**	94	*2.9*	63
351 Trifloxystrobin	**95**	92	*2.9*	/	**91**	91	*4.0*	/	**98**	94	*1.3*	/
352 Trifloxysulfuron	**121**	98	*1.2*	92	**112**	109	*2.7*	92	**117**	105	*2.5*	76
353 Triflumezopyrim	**120**	99	*3.6*	/	**96**	100	*3.1*	/	**102**	99	*3.9*	/
354 Triflumizole	**91**	86	*2.1*	/	**92**	92	*2.1*	/	**93**	91	*1.4*	/
355 Triflumizole-metaboliteFM-6-1	**91**	94	*2.4*	/	**102**	90	*6.1*	/	**109**	95	*6.4*	/
356 Triflumuron	**95**	98	*1.1*	93	**90**	108	*2.5*	85	**98**	98	*3.8*	80
357 Triflusulfuron-methyl	**115**	98	*0.7*	107	**106**	115	*2.4*	90	**122**	104	*4.1*	79
358 Triforine-1	**80**	85	*1.0*	/	**86**	98	*4.8*	/	**76**	94	*2.5*	/
359 Triforine-2	**82**	84	*3.5*	/	**90**	94	*3.3*	/	**84**	92	*4.8*	/
360 Triticonazole	**87**	96	*1.1*	84	**92**	105	*2.0*	89	**92**	100	*3.9*	77
361 Vamidothion	**95**	92	*1.5*	/	**94**	93	*0.8*	/	**85**	93	*1.3*	/
362 XMC	**87**	102	*1.7*	/	**96**	97	*2.4*	/	**92**	98	*2.6*	/

1)添加サンプル÷溶媒std×100
2)添加サンプル÷マトリクスstd×100
3)データなし
5)ThiodicarbからMeyhomylへの分解の可能性あり

【参考文献】

1） STQ 法ガイドブック 2024

【謝辞】

本研究は、関係各位のご助力と先駆的産業技術研究開発支援事業補助金の助成により実施されたものであり、ここに深く感謝申し上げる。

Application of a Multi-Sample Automated Solid-Phase Extraction System for Simplified and Rapid Analysis of Pesticide Residues

Mikie Shima[1)], Noriko Nishioka[2)], Masami Kawakami[1)], Kenji Konishi[1)], Aiko Kuroda[2)], Shunsuke Matsuo[1)], Yoshifumi Moriguchi[2)], Isao Saito[1)], Ryoichi Sasano[1)] (1)AiSTI SCIENCE CO.,Ltd.，2)Wakayama Prefectural Agricultural Cooperative)

多検体自動固相抽出装置を用いた残留農薬簡易・迅速分析法の検討

○島三記絵[1)]、西岡紀子[2)]、川上正美[1)]、小西賢治[1)]、黒田愛子[2)]、
松尾俊介[1)]、森口仁文[2)]、斎藤勲[1)]、佐々野僚一[1)]
([1)]株式会社アイスティサイエンス、[2)]和歌山県農業協同組合)

1.はじめに

現在、社会全体として人手不足が深刻な問題となる中、生産力の向上や効率化が求められている。残留農薬分析においても同様であり、これらの課題に対して演者らは残留農薬分析に携わる関係者と意見交換の場を設け、分析方法の検討を行うことにした。本報告では従来のSTQ法※を基に更なる簡便化・自動化を目指して分析系の小スケール化と多検体自動固相抽出装置を用いた農薬の一斉分析法の検討を行った。

※Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method

2.実験方法

(1)前処理方法

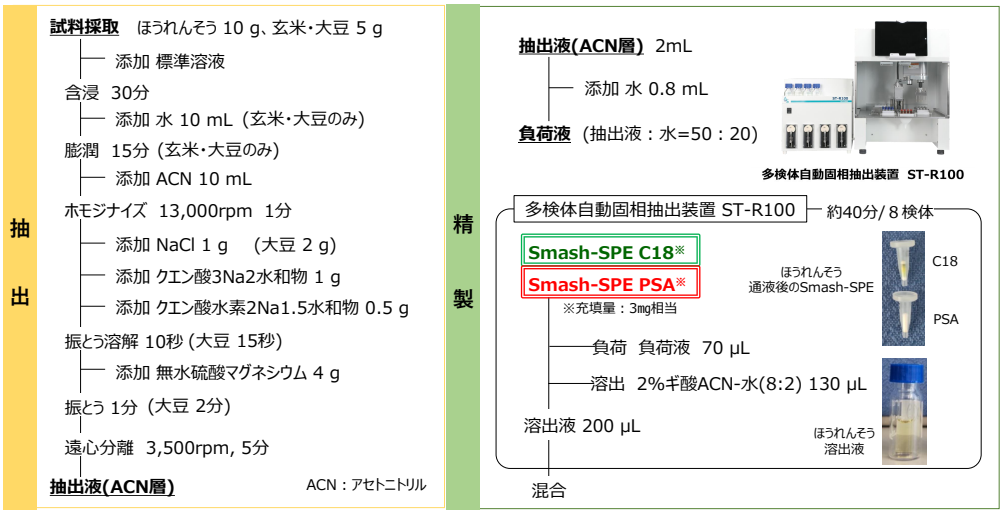


図1 前処理フロー

(2)測定条件

LC：ACQUITY UPLC H-Class PLUS System
(Waters社製)
MS：Xevo TQ-S micro System(Waters社製)
カラム：ACQUITY UPLC HSS T3
(2.1 mm i.d×100 mm、粒子径1.8 µm)
(Waters社製)
カラム温度：40°C
移動相：
<A液>
0.5 mM酢酸アンモニウム-20%メタノール水
<B液>
0.5 mM酢酸アンモニウム-メタノール
グラジェント条件：
B液(%)：0%→10% (2.5 min)→100% (15-17 min)
→0% (17.5-22.5 min)
注入量：2.5 µL
流量：0.4 mL/min
測定モード：SRM

3.結果

(1)ほうれんそうと大豆を用いた精製工程の負荷液および溶出液の検討

【検討1】精製後添加における負荷液と溶出液の比較

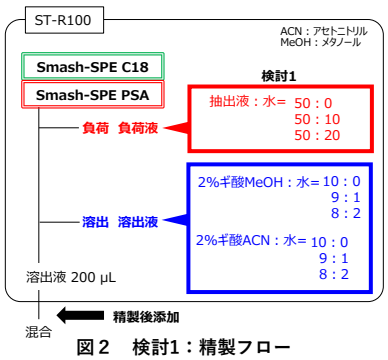


図２ 検討1：精製フロー

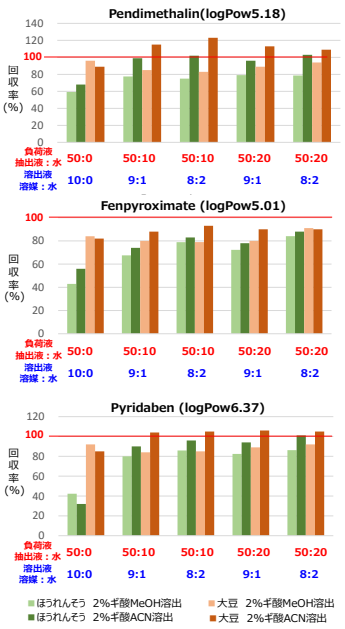


図3 精製後添加における負荷液および溶出液の比較(検討1)

【検討2】抽出後添加における溶出液の比較

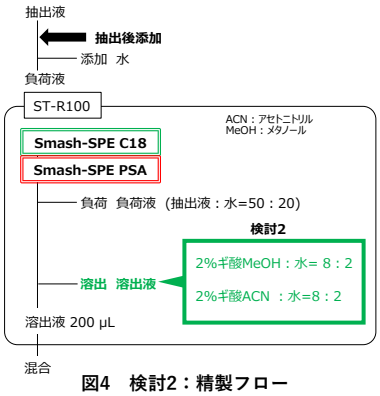


図4 検討2：精製フロー

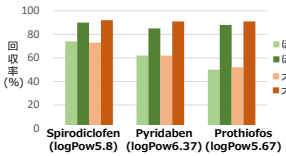


図5 抽出後添加における溶出液の比較(検討2)

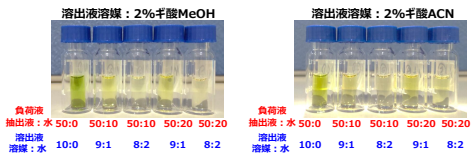


図6 ほうれんそう溶出液の比較(検討1)

【検討1】ほうれんそうでは一部の比較的極性の低い成分で負荷液・溶出液の水の比率が低い場合に測定時のマトリックスの影響により低回収率の傾向がみられた。そこで負荷液を抽出液:水=50:20、溶出液を溶媒:水=8:2を選択した。

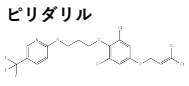
【検討2】溶出液の溶媒：水が同じ比率の場合、logPow5以上の一部の成分ではほうれんそう、大豆ともに溶出力の強いアセトニトリルの方がメタノールより良好な回収率となる傾向が確認された。

(2)添加回収試験

ほうれんそう、玄米、大豆を用いて添加回収試験を行った(併行数n=5、添加濃度:試料中0.01ppm)。いずれの試料も対象とした362成分のうち約320成分(約88%)で回収率70～120%、RSD20%未満の良好な結果が得られた。回収率が70%未満または120%以上となった成分のうち、半数以上はマトリックスstdを用いた場合の回収率が良好であることからこれらの異常回収率は測定時のマトリックスの影響によるものと推測された。

大豆では約10成分で抽出時の損失がみられた。大豆の抽出効率を向上するためには状況に応じて繰り返し抽出定容法も検討する予定である。

またピリダリルではすべての試料で精製時の損失がみられた。ピリダリルはLogPowが8.1と極性が低いことから今回の条件ではC18から溶出されなかったと推測される。



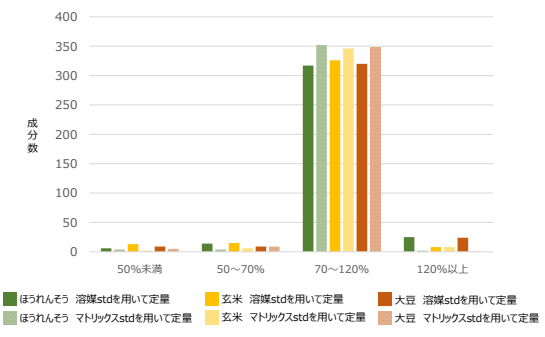


図7 回収率の分布

4.まとめ

多検体自動固相抽出装置ST-R100を使用することで短時間に多検体処理を行うことができた。対象成分の約9割で良好な回収率と再現性が得られ、本法は生産力の向上や効率化に有用であると考えられた。今後も実用的な運用を視野に入れ試料適用範囲の拡大、試験法の検討を行う予定である。

5.謝辞

本研究は、関係各位のご助力と先駆的産業技術研究開発支援事業補助金の助成により実施されたものであり、ここに深く感謝申し上げる。