

LC/MS/MS による農産物中の残留農薬の一斉分析

小西友彦・赤木浩一・畑野和広

福岡市保健環境研究所保健科学部門

Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Agricultural Products by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry

Tomohiko KONISHI , Kouichi AKAKI and Kazuhiro HATANO

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

残留基準が設定されている農薬 99 項目について、LC/MS/MS による農産物中の一斉分析を検討した。試験溶液は、国の通知に準拠してアセトニトリルで抽出し、前処理の塩析とカラム精製を省略し調製した。玄米、大豆、ほうれんそう、オレンジについて添加回収試験を実施したところ、回収率 70 ~ 120%を満たす項目は、それぞれ 62, 34, 85, 87 項目であった。4 作物すべてで回収率が 50%以上であったものは 77 項目であった。また、定量下限はいずれもポジティブリスト制度による一律基準 0.01ppm を満足し、試料由来成分による妨害ピークの影響もみられなかった。

Key Words : 高速液体クロマトグラフ - タンデム質量分析装置 LC/MS/MS ,
残留農薬 pesticide residue , 一斉分析 simultaneous determination , 農産物 agricultural product

はじめに

ポジティブリスト制度の導入に伴い、農薬の残留基準が大幅に増加するため、迅速かつ効果的な分析法が求められている。平成 17 年、国の通知により残留農薬の一斉分析法（通知法）¹⁾が示された。高速液体クロマトグラフ - 質量分析装置(LC/MS)による方法では、試料をアセトニトリルで抽出した後、農薬の種類によって中性条件と酸性条件で塩析し、それぞれについて ENVI-Carb/NH₂ カートリッジとシリカゲルカートリッジで精製し試験溶液を調製することとなっている。ところが、この方法では 1 試料につき 2 種類の前処理が必要となるため操作が煩雑となり、分析に長時間を要する。また、測定対象とする農薬すべてにおいて良好な回収率が得られるとも限らないので、それぞれの検査施設において独自にバリデーションが必要となり、状況によって

は、標準添加法やマトリックス標準液を用いて定量することが必要となる。

そこで、残留基準が設定されている農薬 99 項目について、前処理を簡略化した高速液体クロマトグラフ - タンデム質量分析装置(LC/MS/MS)による農産物中の一斉分析を検討した。

実験方法

1. 試料

市販の玄米、大豆、ほうれんそう、オレンジを用いた。

2. 試薬等

標準品：残留農薬試験用を使用した。

標準原液：標準品をアセトニトリルに溶解して 1000mg/L を調製した。

標準溶液：標準原液をアセトニトリルで希釈し調製し

た。

0.2 μ m フィルター：関東化学（株）製 HLC-DISK13 を使用した。

ろ紙：アドバンテック東洋（株）製ろ紙 5A を使用した。

その他の試薬：HPLC 用または残留農薬試験用を使用した。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ（LC）：Agilent 社製 Agilent1100 シリーズを使用した。

質量分析装置（MS/MS）：Applied Biosystems 社製 API4000 を使用した。

ホモジナイザー：KINEMATICA 社製 PT10-35 を使用した。

4. 測定条件

1) LC

分析カラム：GL サイエンス社製 ODS-3 (2.1mm i.d. × 50mm, 5 μ m)

流速：0.2mL/min

カラム温度：40

注入量：5 μ L

移動相：A 液：2mmol/L 酢酸アンモニウム

B 液：アセトニトリル

グラジエント条件：分析開始時は B 液 30%，20 分間のリニアグラジエントで B 液 90%，7 分間保持（測定終了後，B 液 30% で 18 分間保持）

2) MS/MS

(1) イオン化：ESI（+）の場合

イオンスプレー電圧：5500V

イオンソース温度：750

農薬ごとの条件：表 1 に示した。

(2) イオン化：ESI（-）の場合

イオンスプレー電圧：- 4500V

イオンソース温度：450

農薬ごとの条件：表 1 に示した。

5. 試験溶液の調製

1) 玄米および大豆

試料 10g に水 20mL を加え，15 分放置した後アセト

ニトリル 50mL を加え，ホモジナイズしろ過した。残さをアセトニトリルで洗浄し 100mL に定容した。うち 20mL を分取し，アセトニトリル飽和 n-ヘキサン 10mL を加えて脱脂した。アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後 40 で濃縮乾固し，メタノール 2mL に溶解した。この溶液を 0.2 μ m フィルターでろ過し，等倍試験溶液とした。また，同じ操作を行って濃縮乾固した後メタノール 10mL に溶解し，0.2 μ m フィルターでろ過したものを 5 倍希釈試験溶液とした。

2) ほうれんそうおよびオレンジ

試料 20g にアセトニトリル 50mL を加え，ホモジナイズしろ過した。残さをアセトニトリルで洗浄し 100mL に定容した。うち 20mL を分取し，無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後 40 で濃縮乾固し，メタノール 4mL に溶解した。この溶液を 0.2 μ m フィルターでろ過し，等倍試験溶液とした。また，同じ操作を行って濃縮乾固した後メタノール 20mL に溶解し，0.2 μ m フィルターでろ過したものを 5 倍希釈試験溶液とした。

実験結果及び考察

1. LC/MS/MS 条件の検討

LC 条件は，カラムに ODS-3 を使用し，移動相に 2mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液（A 液）およびアセトニトリル（B 液）を用いた。A 液および B 液の比を 70 : 30 から 10 : 90 に 20 分間でリニアグラジエント分析した結果，ピーク形状が良好なクロマトグラムを得た。表 1 に各農薬の保持時間を示す。なお，次の検体の測定の影響をできるだけ少なくするため，測定終了後は B 液 30% で 18 分間保持し，機器を安定化させた。

イオン化はエレクトロスプレー（ESI）により，農薬によってポジティブモードまたはネガティブモードで行い，選択反応検出法（SRM）を使用した。各農薬ごとの最適条件については，インフュージョンポンプを用いて最大感度が得られる条件を表 1 のとおり求めた。定量イオンは，高い感度が得られたプロダクトイオンの中から，試料溶液中で S/N が最大となるイオンを選択した。また，イオンスプレー電圧やイオンソース温度など，測定中固定した条件については，フローインジェクションを用いてすべての農薬の感度が平均的に高く得られるように求めた。

表1 各農薬の保持時間および測定条件

No.	項目名	保持時間 (min)	モニターイオン (m/z)		オリフィス プレート電圧(V)	コリジョン エネルギー(eV)
(ポジティブイオン化)						
1	Acetamiprid	2.7	223.0	126.1	61	29
2	Alachlor	15.6	270.0	238.2	51	17
3	Azoxystrobin	14.6	404.1	372.3	61	19
4	Bendiocarb	8.3	224.0	167.2	51	13
5	Bensulfuron methyl	8.0	411.1	149.0	61	29
6	Bitertanol	15.8	338.2	269.2	41	13
7	Butachlor	19.9	312.1	238.2	36	13
8	Butamifos	18.7	333.1	180.2	41	15
9	Cadusafos	17.3	271.0	159.2	56	21
10	Cafenstrole	15.8	350.9	100.1	41	25
11	Carbaryl	9.7	202.1	145.2	51	15
12	α -Chlorfenvinphos	17.0	358.5	155.1	66	19
13	β -Chlorfenvinphos	16.4	358.5	155.1	66	19
14	Chlorpyrifos	20.4	350.2	198.0	46	25
15	Chlorpyrifos methyl	18.3	321.9	125.0	61	29
16	Clofentezine	18.9	303.2	138.3	56	21
17	Cyanazine	6.5	240.9	214.3	76	25
18	Cyproconazole	13.7	292.0	70.0	61	39
19	Diazinon	17.5	305.0	169.2	61	29
20	Diethofencarb	13.6	268.2	226.1	56	15
21	Difenoconazole	17.2	406.2	251.1	71	33
22	Dimethenamid	13.6	276.0	244.2	46	19
23	Dimethoate	2.5	229.8	199.0	46	13
24	Dimethylvinphos	14.4	330.9	127.1	61	17
25	Dymron	14.6	268.9	151.1	51	19
26	Edifenphos	16.4	311.0	282.9	61	19
27	EPN	18.9	324.1	157.2	56	31
28	Esprocarb	19.6	266.0	91.1	61	33
29	Ethoprophos	14.5	242.9	131.1	61	29
30	Etoxazole	21.0	360.0	141.3	76	43
31	Etrimfos	17.1	292.9	125.1	61	35
32	Fenarimol	14.0	331.0	268.1	66	31
33	Fenhexamid	14.7	301.7	97.2	76	35
34	Fenobucarb	13.2	208.2	95.0	56	21
35	Fenpyroximate	20.8	422.3	366.3	61	21
36	Fensulfothion	2.9	312.1	217.3	36	33
37	Fenthion	17.3	278.8	169.2	56	25
38	Flusilazole	15.5	316.3	165.3	71	37
39	Flutolanil	15.8	324.1	262.1	66	25
40	Fosthiazate	10.0	283.8	104.1	56	29
41	Hexaconazole	15.5	314.0	70.1	71	47
42	Hexythiazox	20.3	353.2	228.1	61	21
43	Imazalil	15.1	297.2	159.3	76	31
44	Indanofan	16.5	341.0	175.1	61	19
45	Isofenphos	18.8	346.1	245.1	36	19
46	Isoprocarb	11.2	194.0	95.0	56	21
47	Kresoxim methyl	16.9	314.2	267.2	56	11
48	Lenacil	7.7	235.1	153.2	41	21
49	Malathion	15.6	330.9	99.1	61	29
50	Mefenacet	14.5	298.9	148.1	41	21
51	Mepronil	15.4	270.1	119.2	66	33
52	Methabenzthiazuron	8.8	222.1	165.3	56	23
53	Metolachlor	15.5	283.9	252.1	46	19
54	Myclobutanil	14.4	289.1	70.1	56	35
55	Paclobutrazole	13.2	294.1	70.0	56	45
56	Parathion	17.3	292.0	236.1	61	21
57	Penconazole	15.5	284.1	70.0	56	31
58	Pencycuron	18.0	329.1	125.2	76	35

表 1 (続き)

59	Pendimethalin	20.4	281.9	212.2	36	17
60	Phenthoate	17.5	321.1	247.1	56	15
61	Phosalone	18.3	367.8	182.3	66	21
62	Pirimicarb	9.0	239.1	72.1	51	33
63	Pirimiphos methyl	18.5	306.0	164.3	51	31
64	Pretilachlor	18.5	312.2	252.1	56	21
65	Propiconazole	16.1	342.1	159.3	71	49
66	Prothiofos	22.6	344.8	241.0	61	29
67	Pyraclufos	17.3	360.9	256.9	76	31
68	Pyraflufen ethyl	17.5	413.0	339.1	76	29
69	Pyributicarb	20.4	331.1	181.2	41	23
70	Pyridaben	22.0	364.9	309.2	51	19
71	Pyrimethanil	12.8	200.1	107.3	51	35
72	Pyrimidifen	18.7	378.1	184.3	91	33
73	Pyriminobac methyl E	14.8	361.8	330.2	56	19
74	Pyriminobac methyl Z	13.4	361.8	330.2	56	19
75	Quinalphos	16.8	298.8	163.3	56	33
76	Simetryn	9.2	214.0	124.2	76	27
77	Tebuconazole	15.2	308.0	70.1	61	49
78	Tebufozide	16.5	353.3	297.5	31	13
79	Terbufos	20.0	288.8	103.2	51	13
80	Tetraconazole	15.2	371.7	159.2	76	41
81	Thenylchlor	15.9	324.1	127.2	36	19
82	Thiifluzamide	16.8	528.7	148.2	101	59
83	Thiobencarb	17.8	257.9	125.1	56	25
84	Tolclofos methyl	18.2	300.9	125.1	66	27
85	Triadimenol	13.2	296.2	70.1	36	33
86	Triazophos	15.8	313.9	162.3	56	27
87	Tricyclazole	2.5	189.9	163.3	71	31
88	Triflumizole	17.6	346.1	278.1	46	15
89	Triflumizole metabolite	15.0	295.2	278.1	66	21
90	Uniconazole P	14.4	292.2	70.1	61	75
(ネガティブイオン化)						
91	Chlorfluazuron	20.9	537.8	517.8	-55	-16
92	Diflubenzuron	15.0	308.8	156.1	-55	-14
93	Diflufenican	18.2	392.9	272.0	-50	-30
94	Fludioxonil	13.4	246.9	179.9	-75	-38
95	Flufenoxuron	20.3	486.9	156.1	-60	-20
96	Hexaflumuron	18.0	458.7	438.8	-45	-16
97	Lufenuron	19.6	508.8	326.0	-55	-26
98	Teflubenzuron	18.0	379.1	338.8	-45	-16
99	Terbacil	4.9	214.8	159.0	-75	-22

2. 添加回収試験

LC/MS 分析を行う場合、イオン源や機器の調整の状態はいうまでもなく、試料由来のマトリックス成分によりイオン化が抑制または促進され検出感度が変化することが報告されている^{2),3)}。マトリックス成分の除去にあたっては、イオン交換樹脂を用いるクリーンアップ法などを組み合わせて高度な精製を行うことも考えられるが、分析対象のすべての薬剤についてマトリックス成分を選択的に除去することは困難であり、分析を複雑化することで回収率の低下や分析の迅速性の面において問題を残す。

LC/MS/MS は、選択性や感度がかかなり高いので、前処理における精製操作を省略しても、試験溶液を単に希釈

することにより、試料由来マトリックス成分によるイオン化の影響をある程度抑えることができると考えられる。そこで、通知法から塩析とカラム精製を省略し、玄米、大豆、ほうれんそうおよびオレンジに各薬剤を 0.1µg/g 添加して回収試験を行った。また、マトリックスによるイオン化の影響を低減させる目的で、5 倍希釈試験溶液を調製した。玄米および大豆については、通知法でも併せて回収試験を行った。結果を表 2 に示す。等倍試験溶液では、作物別で回収率 70 ~ 120% を満たす項目は、玄米、大豆、ほうれんそうおよびオレンジでそれぞれ 11、4、27、48 項目で、4 作物すべてで回収率が 50% 以上であったものは 25 項目であった。5 倍希釈試験溶液では、作物別で回収率 70 ~ 120% を満たす項目

はそれぞれ 62, 34, 85, 87 項目, 4 作物すべてで回収率 50%以上であったものは 77 項目となった。また, いずれの農薬においても, 定量に支障をきたすような試料由来の妨害ピークはみられなかった。一方, 通知法により試験溶液を調製した場合は, 回収率 70 ~ 120%を満たす項目は, 玄米で 15 項目, 大豆で 35 項目であった。

以上の結果, 前処理における精製操作を省略しても, 5 倍希釈試験溶液を調製することにより, 通知法とほぼ同等の回収率を得ることができた。さらに, いずれの農薬においても, 一律基準の 0.01ppm 以下まで定量することができることから, 残留農薬のスクリーニング試験として有用であると考えられる。

表 2 添加回収試験結果 (n=3)

No.	項目名	回収率 (%)									
		玄米			大豆			ほうれんそう		オレンジ	
		x 1*	x 5**	通知法	x 1*	x 5**	通知法	x 1*	x 5**	x 1*	x 5**
(ポジティブイオン化)											
1	Acetamiprid	50.8	92.5	58.6	30.5	52.3	67.5	41.3	71.1	47.9	84.4
2	Alachlor	54.6	72.8	64.2	51.5	68.2	65.2	65.5	80.1	74.5	90.3
3	Azoxystrobin	54.9	93.2	69.0	64.4	87.2	76.2	81.1	102.0	84.4	110.7
4	Bendiocarb	69.2	88.2	70.2	52.1	66.3	64.1	65.1	78.9	71.1	86.1
5	Bensulfuron methyl	65.9	104.8	0.0	39.4	92.2	0.0	66.0	94.2	67.5	108.3
6	Bitertanol	50.9	77.0	67.0	41.6	79.5	73.5	56.9	99.6	62.8	91.3
7	Butachlor	48.2	66.5	62.6	40.8	53.4	67.6	61.9	77.2	76.3	85.6
8	Butamifos	52.4	86.8	67.8	45.8	77.0	71.6	55.5	89.5	77.5	97.5
9	Cadusafos	35.9	51.2	61.9	36.2	45.7	64.1	54.9	65.6	62.1	69.9
10	Cafenstrole	51.1	85.8	67.0	42.9	79.7	74.8	73.1	101.5	72.0	106.0
11	Carbaryl	61.5	87.3	69.6	36.8	47.9	66.8	60.9	87.0	58.2	83.7
12	α-Chlorfenvinphos	24.6	49.8	38.0	33.9	48.6	39.0	56.6	73.5	67.5	75.6
13	β-Chlorfenvinphos	20.4	41.4	36.7	28.3	43.0	41.3	69.0	82.5	76.3	88.7
14	Chlorpyrifos	39.9	51.3	72.2	36.0	47.5	64.7	65.5	80.6	- ***	- ***
15	Chlorpyrifos methyl	53.4	55.3	66.8	57.0	59.5	58.0	76.8	69.0	87.4	84.2
16	Clofentezine	31.2	57.3	47.7	12.3	23.5	52.9	37.1	73.9	15.0	47.6
17	Cyanazine	65.0	96.7	65.9	38.9	64.8	67.4	54.2	87.7	44.4	78.5
18	Cyproconazole	58.1	78.5	68.5	48.5	74.8	73.3	65.8	83.3	36.0	56.2
19	Diazinon	49.6	56.8	65.8	51.1	54.3	63.4	71.4	68.2	82.1	79.5
20	Diethofencarb	73.8	87.3	68.2	62.2	84.3	67.9	78.4	89.2	73.1	90.9
21	Difenoconazole	19.0	44.9	61.6	29.2	59.2	67.2	39.1	71.7	48.7	84.0
22	Dimethenamid	69.6	81.7	64.6	64.8	78.3	65.7	75.7	78.6	74.1	86.8
23	Dimethoate	47.1	72.3	69.7	31.2	46.2	66.7	42.7	59.1	50.0	70.5
24	Dimethylvinphos	54.4	86.2	70.7	48.6	72.3	75.9	63.1	86.1	71.5	92.2
25	Dymron	28.3	57.5	65.5	54.0	80.8	72.4	63.7	85.6	71.1	101.5
26	Edifenphos	45.2	80.0	64.7	43.3	77.3	67.7	71.9	97.5	79.9	105.3
27	EPN	37.0	67.3	70.3	31.6	50.0	70.7	35.3	63.4	63.2	87.1
28	Esprocarb	39.3	49.5	59.5	34.9	45.3	66.1	60.4	76.5	79.9	83.7
29	Ethoprophos	45.7	61.7	61.2	52.1	60.8	64.6	58.9	65.1	67.5	73.5
30	Etoxazole	69.0	68.8	51.7	43.0	55.8	61.6	75.5	95.4	63.5	71.6
31	Etrimfos	58.9	77.2	45.5	84.8	88.7	47.7	74.7	68.9	89.7	78.8
32	Fenarimol	49.7	87.8	67.3	33.6	56.8	71.4	46.7	83.9	32.3	59.4
33	Fenhexamid	26.9	51.5	16.5	35.8	61.8	28.7	50.8	83.4	62.8	91.7
34	Fenobucarb	54.4	72.8	68.3	59.1	66.3	68.4	56.1	63.3	56.9	71.6
35	Fenpyroximate	57.1	51.4	56.3	42.1	47.1	55.9	51.5	77.2	67.0	86.1
36	Fensulfothion	54.8	88.7	68.0	37.7	58.5	69.4	45.1	70.2	51.9	82.7
37	Fenthion	41.7	68.0	49.4	50.2	65.0	33.8	64.0	76.3	80.9	93.5
38	Flusilazole	42.9	83.3	64.2	39.7	71.3	71.4	54.9	90.4	51.1	88.3
39	Flutolanil	42.8	77.3	71.5	43.8	75.7	74.2	63.1	94.7	71.6	99.6
40	Fosthiazate	76.0	88.2	66.9	47.6	59.5	69.1	78.1	84.8	67.7	82.0
41	Hexaconazole	37.9	79.2	66.1	35.2	66.2	69.5	50.7	94.9	49.7	89.0
42	Hexythiazox	42.2	70.5	67.1	35.5	58.2	71.1	48.7	89.6	72.9	91.1
43	Imazalil	58.4	73.8	53.0	57.1	74.7	69.9	64.3	77.6	- ***	- ***
44	Indanofan	31.2	54.7	62.1	35.3	68.3	68.2	41.3	74.9	56.4	87.8
45	Isofenphos	53.0	87.5	71.6	39.8	63.8	77.8	66.1	73.7	68.8	94.8
46	Isoprocarb	56.3	69.3	61.0	50.0	67.7	59.4	55.4	63.1	53.7	67.8
47	Kresoxim methyl	14.6	31.3	65.5	24.1	44.5	69.5	41.3	72.5	55.9	82.4
48	Lenacil	47.0	81.5	71.1	27.4	47.8	72.3	43.4	76.2	41.5	79.7

表 2 (続き)

49	Malathion	59.7	84.2	68.1	55.6	71.8	64.4	69.5	85.8	76.5	94.1
50	Mefenacet	49.6	79.5	63.7	57.9	75.0	70.0	70.5	86.0	76.8	96.6
51	Mepronil	63.6	94.7	67.5	52.6	89.3	73.9	72.3	108.3	77.5	107.0
52	Methabenzthiazuron	51.0	79.2	67.5	29.2	48.2	66.2	44.4	76.8	46.1	74.4
53	Metolachlor	61.9	82.8	65.3	56.8	75.5	68.9	70.2	84.9	79.5	93.1
54	Myclobutanil	51.1	91.5	68.6	40.7	62.7	72.3	60.1	93.2	67.3	97.6
55	Paclbutrazole	44.9	82.8	65.0	42.2	48.2	67.7	51.9	76.9	38.9	67.5
56	Parathion	36.3	53.8	74.5	43.1	64.3	72.4	59.6	76.0	66.6	89.9
57	Penconazole	49.4	86.2	66.3	42.4	75.8	74.8	58.5	103.3	59.3	96.6
58	Pencycuron	54.4	85.8	66.7	46.6	71.7	68.8	61.7	84.1	72.9	93.4
59	Pendimethalin	40.3	54.2	67.4	32.5	47.8	63.4	62.7	77.3	77.3	85.3
60	Phenthoate	29.9	57.3	68.3	45.3	67.5	70.2	52.5	75.4	66.1	82.0
61	Phosalone	52.5	85.3	63.3	41.6	75.7	61.7	50.1	88.0	73.6	93.7
62	Pirimicarb	72.7	85.0	62.5	57.0	71.7	68.2	73.3	82.6	85.2	93.3
63	Pirimiphos methyl	56.4	66.0	68.5	52.8	60.0	66.6	73.3	76.5	89.1	90.0
64	Pretilachlor	58.2	74.5	64.0	48.0	66.0	65.8	65.5	83.2	78.2	90.2
65	Propiconazole	31.2	58.8	64.4	29.5	55.5	65.9	47.5	79.8	54.4	84.2
66	Prothiofos	8.2	15.8	27.5	6.3	8.9	27.5	22.8	43.4	32.3	52.7
67	Pyraclufos	50.9	85.3	61.6	48.9	76.0	65.3	62.4	83.7	75.9	95.7
68	Pyraflufen ethyl	22.9	46.3	62.8	36.0	70.2	58.3	47.6	81.2	56.1	88.0
69	Pyributicarb	45.2	68.3	67.1	34.4	55.2	64.4	55.8	81.3	73.2	89.3
70	Pyridaben	45.5	60.2	59.9	39.4	51.1	66.1	59.6	75.7	79.9	83.7
71	Pyrimethanil	67.0	75.5	69.8	69.6	72.0	69.1	76.1	79.2	76.1	86.0
72	Pyrimidifen	49.8	72.5	21.7	41.9	62.7	28.9	62.5	86.7	74.8	94.6
73	Pyriminobac methyl E	57.9	81.0	71.0	59.7	76.0	75.8	73.9	83.0	80.4	94.5
74	Pyriminobac methyl Z	71.0	84.3	68.9	67.5	76.2	71.8	78.0	82.8	34.7	52.1
75	Quinalphos	17.4	35.5	70.7	31.5	47.6	67.1	51.4	64.1	68.3	83.3
76	Simetryn	71.4	82.2	68.2	36.7	63.3	71.3	77.9	83.4	71.8	86.5
77	Tebuconazole	38.0	72.8	65.8	34.0	54.2	71.2	49.0	85.6	45.3	87.2
78	Tebufenozide	38.5	82.2	61.3	46.0	82.3	77.7	72.4	107.9	89.2	112.3
79	Terbufos	28.3	29.5	57.7	27.6	29.0	38.8	52.3	67.0	76.5	86.2
80	Tetraconazole	37.5	68.5	72.0	35.2	53.3	75.0	43.1	72.8	42.9	78.3
81	Thenylchlor	47.4	77.7	69.7	49.8	75.0	71.6	66.4	93.8	74.9	99.3
82	Thifluzamide	15.5	29.3	58.6	23.4	37.0	66.2	36.6	65.4	42.3	65.9
83	Thiobencarb	43.6	58.3	72.3	45.1	56.8	70.6	64.6	71.9	79.5	85.6
84	Tolclofos methyl	53.8	62.8	65.3	54.4	59.2	60.6	73.9	76.9	83.4	86.4
85	Triadimenol	44.9	77.5	65.8	36.3	54.0	69.4	50.5	73.9	29.4	52.5
86	Triazophos	34.1	64.8	67.5	38.8	66.3	67.8	63.7	84.7	66.9	91.3
87	Tricyclazole	47.1	78.7	59.0	27.1	46.2	62.1	37.8	61.2	42.3	70.9
88	Triflumizole	41.1	74.2	50.6	44.5	69.5	53.4	59.3	82.1	54.0	74.4
89	Triflumizole metabolite	53.5	79.0	66.4	46.8	63.7	71.4	55.9	78.2	51.3	79.5
90	Uniconazole P	30.4	78.3	68.9	20.9	40.9	80.2	42.3	81.0	42.7	76.6
(ネガティブイオン化)											
91	Chlorfluazuron	75.5	59.0	61.9	40.2	51.0	63.2	54.7	73.4	60.9	79.3
92	Diflubenzuron	79.2	81.7	67.4	70.5	75.2	71.1	86.9	80.7	90.7	94.0
93	Diflufenican	67.0	76.2	65.8	59.6	66.0	69.9	78.9	83.1	85.7	91.3
94	Fludioxonil	93.8	96.0	59.0	81.6	92.3	73.4	106.3	85.6	102.3	96.0
95	Flufenoxuron	61.0	76.2	68.7	44.0	60.7	72.5	56.3	76.8	65.9	80.7
96	Hexaflumuron	80.2	76.0	74.4	73.5	71.5	81.3	83.4	85.1	87.2	93.9
97	Lufenuron	63.5	75.7	76.8	53.0	63.7	81.6	68.1	77.7	77.2	88.8
98	Teflubenzuron	73.4	78.7	116.3	63.8	68.3	121.3	79.1	85.9	86.3	95.2
99	Terbacil	74.2	80.2	65.2	68.6	72.3	71.8	79.0	81.9	85.1	88.6
70%以上 120%以下の項目数		11	62	15	4	34	35	27	85	48	87
120%を超える項目数		0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
50%以上 70%未満の項目数		39	27	75	27	45	54	52	13	31	9
50%未満の項目数		49	10	9	68	20	9	20	1	18	1

* : 等倍試験溶液 (試料 1g 相当量を試験溶液 1mL にした)

** : 5 倍希釈試験溶液 (試料 1g 相当量を試験溶液 5mL にした)

*** : 欠測

文 献

- 1)厚生労働省通知 食安発第 1129002 号：食品に残留する農薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について 平成 17 年 11 月 29 日
- 2)Blanchflower, W. J., Hewitt, S. A., Kennedy, D. G., Confirmatory assay for the simultaneous detection of five penicillins in muscle, kidney and milk using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Analyst*, 119, 2,595 ~ 2,601, 1994
- 3)Riediker, S., Stadler, R. H., Simultaneous determination of five β -lactam antibiotics in bovine milk using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 73, 1,614 ~ 1,621, 2001