

LC/MS/MS による加工食品中の有機リン系農薬一斉分析法の検討

松渕亜希子 珍田尚俊 松田恵理子

平成 19 年 12 月～平成 20 年 1 月にかけて発生した輸入冷凍食品の有機リン系農薬中毒事件を発端として、加工食品中の残留農薬を迅速かつ精度よく検査することが求められている。そこで、加工食品の検査の取り組みのひとつとして、有機リン系農薬 58 成分について、LC/MS/MS の高感度・高選択性という特性を活かした簡便かつ迅速な分析法を検討した。LC および MS 条件を検討したところ、58 成分中 50 成分について定量分析が可能であった。また、良好な結果が得られた前処理法は、試料を含水アセトニトリルで抽出し、その抽出液を希釈して夾雑物の影響を低減する方法であった。試料に市販の冷凍加工食品を用い、添加回収試験を実施したところ、70～120%の回収率が得られたのは、50 成分中 45 成分であった。

1. はじめに

食品衛生法改正による残留農薬等のポジティブリスト制度が平成 18 年 5 月から施行され、規制農薬等が大幅に増大している。また対象食品も生鮮食品に加え、加工食品にも拡大した。以前にも増して効率的な検査が求められ、主に農産物では、簡便で迅速な分析法が数多く考案され、実施されている¹⁻³⁾。一方、加工食品は、油脂やタンパク質等の分析を阻害する成分を多く含むため、分析自体が難しく、また検出された農薬の起因食材を突き止めるのが困難であり、ほとんど検査されていないのが実情であった。しかし、平成 19 年 12 月～平成 20 年 1 月に発生した輸入冷凍食品の有機リン系農薬中毒事件を契機に、消費者の加工食品に対する不安が大きくなり、加工食品の検査の必要性がより高まることとなった。加工食品の試験法は、有機リン系農薬を対象とした分析法⁴⁾が厚生労働省から提示されている。この試験法は、迅速性を優先しているために、食品の種類によっては分析を阻害する成分の除去が不十分であり、また GC/FPD, GC/MS を用いた測定が中心で、比較的高極性の農薬については良好な結果が得られにくい。そこで今回、加工食品の検査の取り組みのひとつとして、高感度・高選択性の特性を有する LC/MS/MS を用い、有機リン系農薬について、簡便で迅速な一斉分析法を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は、市販の冷凍加工食品（ギョウザ）を使用し、フードプロセッサーを用いて、磨砕均一化した。

2.2 対象農薬

表 1 および脚注に示した、有機リン系農薬 58 成分を対象とした。

2.3 試薬等

各農薬標準品は、和光純薬工業、関東化学、林純薬工業、Dr.Ehrenstorfer GmbH 社製のいずれかの残留農薬試験用標準品を用いた。

溶媒は、関東化学製のアセトニトリル、メタノール、水（いずれも LC/MS 用）、和光純薬工業製のヘキサン（残留農薬試験用）を用いた。

標準原液は、各標準品をアセトニトリルまたはメタノールに溶解して 500 µg/mL に調製した。また、これらの標準原液を混合し 2 µg/mL となるようにアセトニトリルで調製し、混合標準液とした。

前処理に使用する限外ろ過膜は、Millipore 社製 Amicon Ultra-0.5（分子分画量 30000）、メンブランフィルターは ADVANTEC 社製 DISMIC（孔径 0.2 µm, 親水性 PTFE）を用いた。

2.4 装置

高速液体クロマトグラフは Agilent 社製

表1 LC/MS/MSの測定条件

農薬名	保持時間 (min)	MRMトランジション (m/z)	DP ¹⁾ (V)	CE ²⁾ (V)	CXP ³⁾ (V)	定量下限 (ng/mL)
EPN	14.4	324>296	76	19	8	0.05
アジンホスメチル	13.3	318>132	51	21	8	0.01
アセフェート	7.1	184>143	46	13	10	0.05
アザメチホス	12.1	325>183	66	23	12	0.01
アニロホス	13.9	368>199	66	21	14	0.01
イソキサチオン	14.2	314>105	61	21	8	0.01
イソフェンホス	14.1	346>245	41	19	18	0.01
イプロベンホス	13.9	289>91	51	27	8	0.01
エチオン	14.9	385>199	71	15	12	0.01
エディフェンホス	14.1	311>283	61	19	20	0.01
エトプロホス	13.8	243>131	66	29	8	0.01
エトリムホス	14.2	293>125	71	35	8	0.01
オメトート	7.9	214>183	56	17	12	0.01
カスサホス	14.4	271>159	56	21	10	0.01
キナルホス	14.1	299>163	71	35	10	0.01
クマホス	14.2	363>227	81	35	16	0.01
クロルピリホス	15.1	350>198	71	29	14	0.05
クロルピリホスメチル	14.5	322>125	76	29	8	0.05
クロルフェンピホス(Z)	14.0	359>155	71	19	10	0.05
シアノフェンホス	13.8	304>276	71	19	8	0.05
ジクロフェンチオン	15.0	315>259	71	23	18	0.05
ジクロロホス	12.2	221>109	61	25	2	0.05
ナレート	13.0	381>127	61	21	8	0.05
ジメチルピホス	13.5	333>127	61	19	8	0.01
ジメトート	10.9	230>199	26	13	14	0.01
スルプロホス	15.1	323>219	71	23	16	0.05
ダイアジノン	14.2	305>169	66	31	10	0.01
チオメトン	12.9	247>89	31	15	6	0.05
テルブホス	14.8	289>103	41	13	6	0.01
トルクロホスメチル	14.4	301>125	81	25	8	0.05
バミトチオン	10.7	288>146	56	19	10	0.01
ピラクロホス	14.2	361>257	96	33	18	0.01
ピリダフェンチオン	13.5	341>189	76	31	12	0.01
ピリミホスメチル	14.3	306>108	86	43	6	0.01
フェナミホス	13.8	304>217	71	31	14	0.01
フェンシルホチオン	12.9	309>281	71	21	20	0.01
フェンチオン	14.1	279>169	66	25	12	0.05
フェントート	13.9	321>247	51	15	16	0.05
ブタミホス	14.1	333>180	61	15	12	0.01
プロチオホス	16.1	345>241	66	27	16	0.05
プロパホス	14.0	305>221	61	21	16	0.01
プロフェノホス	14.7	373>303	76	27	22	0.01
ホサロン	14.1	368>182	61	19	12	0.01
ホスチアゼート	12.7	284>104	66	29	6	0.01
ホスメット	13.3	318>160	66	17	10	0.01
ホレート	14.3	261>75	41	21	4	0.01
マラチオン	13.5	331>285	71	11	20	0.05
メタミホス	5.8	142>94	51	21	8	0.1
メチダチオン	13.2	303>145	61	15	10	0.01
モノクロホス	9.8	224>193	56	13	12	0.01

※ 上記50農薬の他、8農薬(サリチオン、プロモホス、シアノホス、フェニトロチオン、ホルモチオン、ジスルホトン、パラチオン、パラチオンメチル)についても検討したが、最終的に対象農薬からは削除したため、これらの8農薬の測定条件は示していない。

※ 1)Declustering potential 2)Collision potential 3)Collision cell exit potential

Agilent1100, 質量分析装置は AB Sciex 社製 API4000, 振とう機はヤマト科学製 Shaker A320, 遠心分離機は, 久保田製作所製 KUBOTA8850 を使用した。

2.5 LC 条件および MS 条件

分析カラムは, 農薬分析で用いることの多い ODS 系カラムを使用することとし, 東ソー社製 TSK-GEL ODS-100V (2.0 mm i.d.×150 mm, 粒子径 3 μm), Waters 社製 Atlantis dC18 (2.1 mm i.d.×150 mm, 粒子径 3 μm), および Atlantis T3 (2.1 mm i.d.×150 mm, 粒子径 3 μm) の 3 種類について, 感度, ピーク形状および保持性を比較検討した。

移動相はメタノール, 水, 添加剤はギ酸, 酢酸アンモニウムを用いた。添加剤については, イオン化の促進および安定化のため, 最適な濃度を検討した。

イオン化法はエレクトロスプレーイオン化法ポジティブモード, 分析モードは Multiple Reaction Monitoring (MRM) とした。イオンスプレー電圧 5.5 kV, イオン源温度 500 °C, ネブライザーガス 50 psi, カーテンガス 30 psi, コリジョンガス 6 psi とした。

2.6 検量線の作成と定量下限

検量線は, 0, 0.01, 0.05, 0.1, 1, 10 ng/mL からなる絶対検量線を作成した。定量下限は検量線の直線性が得られる下限の濃度であり, またその濃度のピークの S/N 比が 10 以上であることを条件とした。

2.7 前処理法

2.7.1 抽出溶媒および限外ろ過膜精製における試料の希釈倍率の検討

試料 5.0 g に 90%メタノール溶液 20 mL を加え, 30 分間の振とう抽出後, 3000 rpm で 10 分間遠心分離し, 上清を 90%メタノール溶液を用いて 25 mL に定容した。これを適量分取し, 50%メタノール溶液を用いて, 最終的に試料が 25 および 50 倍に希釈されるよう調製した。次に, 各希釈液を限外ろ過膜に移し, 12000 rpm で 30 分間遠心分離し, 得られたろ液を試験液とした。また, 90%アセトニトリル溶液を用いて抽出し, 上記と同様に処理した試験液も調製した。以上を前

処理 1 とし, 図 1 に示す。

2.7.2 希釈およびヘキサンによる脱脂精製の検討

試料 5.0 g に 90%アセトニトリル溶液 20 mL を加え, 30 分間の振とう抽出後, 3000 rpm で 10 分間遠心分離した。次に, 上清を 90%アセトニトリル溶液で 25 mL に定容した (これを a 液と示す)。

a 液を適量分取し, 50%メタノール溶液を用いて, 試料が 25 倍に希釈されるよう調製し, メンブランフィルターでろ過したものを試験液とした。これを前処理 2 とする。

また, a 液 5 mL を分取し, アセトニトリル飽和ヘキサン 1 mL を加え, 1 分間振とう後, 3000 rpm で 10 分間遠心分離し, ヘキサン層を除去した。次に, 下層を適量分取し, 50%メタノール溶液を用いて, 試料が 25 倍に希釈されるよう調製し, メンブランフィルターでろ過したものを試験液とした。これを前処理 3 とする。前処理 2 および 3 を図 2 に示す。

3. 結果および考察

3.1 LC/MS/MS 条件の検討

3.1.1 LC 条件

3 種の分析カラムについて, 感度, ピーク形状, 保持性を比較検討した。Atlantis T3 は高極性の農薬の保持が良好であったが, 全体的にピーク形状が不良であった。他の 2 種についても, 全体的に良好であったが, 比較的ピークの分離が良かった TSK-GEL ODS-100V を選択することにした。

添加剤の濃度において, ギ酸は, 0.01, 0.05, 0.1%の 3 濃度, 酢酸アンモニウムは 1, 5, 10 mmol/L の 3 濃度を検討し, 至適濃度を求めた。ギ酸は, 0.1, 0.05%のとき, 酢酸アンモニウムは, 5 mmol/L のとき, 感度が良好であった。したがって, ギ酸 0.05%, 酢酸アンモニウム 5 mmol/L とし, 移動相を A 液は 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有 0.05%ギ酸水溶液, B 液は 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有 0.05%ギ酸メタノールとした。

また, 移動相のグラジエント条件についても検討し, 最終的に 0 分 (A 95%) →10 分 (A 5%) →19 分 (A 5%) →20 分 (A 95%) →25 分 (A 95%), 流速 0.2 mL/min とした。なお, カラム温度は 40 °C, 試験液の注入量は 5 μL とした。

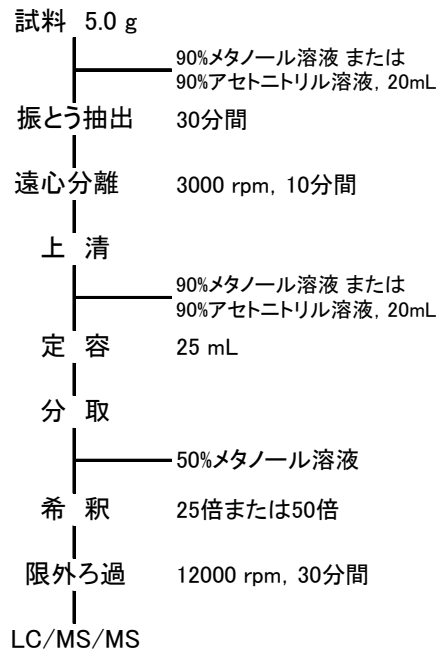


図1 抽出溶媒および限外ろ過膜精製における試料の希釈倍率の検討（前処理1）

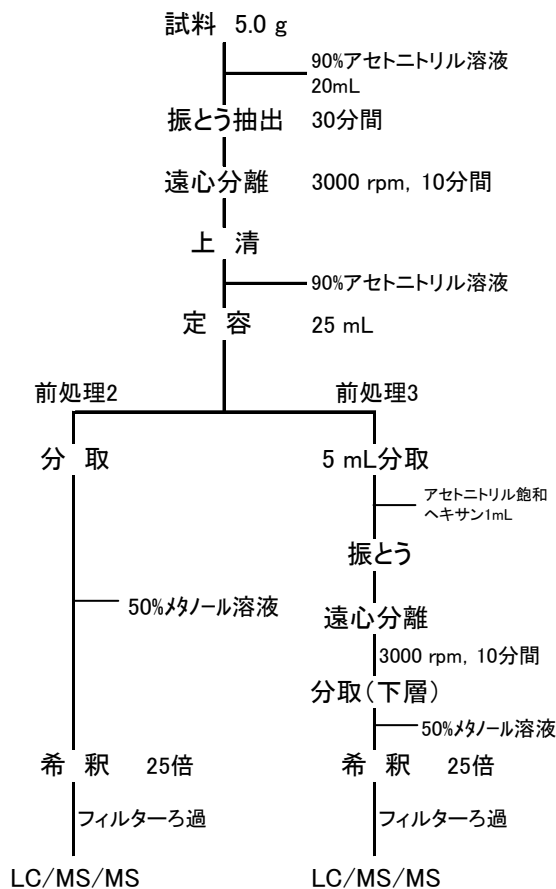


図2 希釈およびヘキサンによる脱脂精製の検討（前処理2, 3）

3.1.2 MS 条件

MRM 条件は、50～100 ng/mL の範囲で調製した各農薬の標準溶液をシリンジポンプを用いて直接 MS/MS に注入し、自動最適化より決定した。自動最適化の結果、感度が最も良好であったイオンを選択し、定量用イオンに用いた（表1）。

サリチオン、プロモホスは最適な定量用イオンと、その MRM 条件が得られなかったため、対象農薬から除外した。

3.1.3 検量線と定量下限

ほとんどの農薬は、概ね 0.01～10 ng/mL の範囲で良好な直線性 ($r = 0.999$ 以上) が得られたが、シアノホス、フェニトロチオン、ホルモチオン、ジスルホトン、パラチオン、パラチオンメチルの6農薬については良好な直線性が得られず、対象農薬から除外した。

定量下限については、0.01～0.1 ng/mL の範囲にあり、各農薬の基準値レベルに対して十分な感度を有していた（表1）。

最終的に、対象とした58成分のうち、感度、定量性および再現性等の観点から、結果が良好でなかった8成分を除く50成分を対象農薬とした。

3.2 前処理法の検討

3.2.1 抽出溶媒および限外ろ過膜精製における試料の希釈倍率の検討

抽出溶媒については、加工食品が野菜、果実類に比べ、脂質、タンパク質を多く含有することを踏まえて検討した。抽出の際、脂質の溶解をなるべく防ぐことと、タンパク質が凝固して試料が不均一になるのを避けるため、抽出溶媒に水を混合することとし、90%メタノール溶液および90%アセトニトリル溶液の2種類について試すことにした。

限外ろ過膜は、比較的大きな分子量で測定妨害となる食品中の夾雑物と、夾雑物より小さい分子量の農薬を分離することができるが、その際、限外ろ過膜の分離能に適するように、試料抽出液を希釈し、夾雑物の粒子径を調節することが必要である^{1,5)}。また、試料を希釈することは、夾雑物の影響を低減することにも繋がる。今回は50%メタノール溶液を用いて、試料を25または50倍に希釈し、限外ろ過膜（分子分画量30000）に通液したものを試験液として試すことにした。

以上の各前処理条件について検討するため、混合標準液を試料あたり 10 ng/g となるように添加し、前処理 1 により試験液を調製して測定し、回収率を求めた。すなわち、90%メタノール溶液で抽出後、25、50 倍に希釈し、限外ろ過膜精製したもの、および 90%アセトニトリル溶液で抽出後、25、50 倍に希釈し、限外ろ過膜精製したものの計 4 種類について添加回収試験を行った。結果を表 2 に示す。

各抽出溶媒の結果を比較すると、EPN、イソキサチオン、エチオン、クマホス、ジクロロフェンチオン、テルブホス、ホサロンについて、90%アセトニトリル溶液で抽出した方の回収率が 25、50 倍ともに良好であった。その他の農薬についても 90%アセトニトリル溶液の回収率が高い傾向にあった。比較的高極性であるアセフェート、メタミドホス等は、90%メタノール溶液でも良好な回収率であった。

また、25 倍と 50 倍の希釈の効果を比較してみると、各抽出溶媒ともに、特に回収率に大きな差はみられなかった。このことから、25 倍希釈でも十分、夾雑物の影響が抑えられていることが示唆された。

これらの結果から、限外ろ過膜による精製効果よりも、90%アセトニトリル溶液による抽出効率や希釈による夾雑物の低減が、高回収率に大きく寄与していると考えられた。

そこで、抽出溶媒を 90%アセトニトリル溶液、希釈倍率を 25 倍とし、より簡便・迅速で精製効果の高い前処理法とするため、限外ろ過膜精製を省略した方法やヘキサンのような脱脂を組み入れた方法を検討してみることにした。

また、フェンチオン、ホレートは、夾雑物由来のピークと重なったため、定量用イオンを変更することにした（表 1 には変更後の MRM 条件を示している）。

3.2.2 希釈およびヘキサンによる脱脂精製の検討

90%アセトニトリル溶液で抽出後、25 倍に希釈し、フィルターろ過を行う方法と、この方法にヘキサンによる脱脂を組み入れた方法の 2 法を検討した。混合標準液を試料あたり 10 ng/g となるように添加し、前処理 2、3 により試験液を調製して測定し、回収率を求めた。

表 2 抽出溶媒および限外ろ過膜精製における試料の希釈倍率の検討結果

農薬名	回収率(%)			
	50倍希釈		25倍希釈	
	メタノール	アセトニトリル	メタノール	アセトニトリル
EPN	49.7	73.0	51.8	81.5
アジンホスメチル	80.5	103.5	78.5	96.3
アセフェート	95.0	104.0	94.3	103.8
アザメチホス	93.5	105.5	96.8	114.0
アニロホス	82.0	91.5	84.8	91.0
イソキサチオン	68.0	81.0	66.5	73.0
イソフェホス	83.5	86.0	71.0	80.3
イプロベンホス	85.5	96.5	87.5	89.5
エチオン	45.7	76.5	47.3	77.3
エディフェンホス	87.5	96.5	92.3	90.5
エトプロホス	78.0	86.0	72.3	72.0
エトリムホス	69.0	85.5	75.3	82.0
オメエート	82.0	77.0	95.0	96.3
カズサホス	86.5	92.0	84.8	89.0
キナルホス	83.0	93.0	73.0	87.0
クマホス	64.0	80.5	68.8	91.3
クロルピリホス	19.7	55.0	25.0	56.8
クロルピリホスメチル	74.0	96.5	75.5	92.0
クロルフェンビンホス(Z)	80.0	89.5	88.0	93.8
シアノフェホス	62.5	66.5	52.8	58.0
ジクロロフェンチオン	42.3	94.5	56.0	95.3
ジクロロホス	128.0	137.5	123.0	137.3
ナレド	23.7	30.4	28.5	21.1
ジメチルビンホス	103.0	98.5	82.8	91.3
ジメエート	86.5	90.5	87.5	98.5
スルプロホス	20.9	59.5	19.3	49.5
ダイアジノン	78.5	94.0	72.5	85.5
チオメトン	79.0	105.5	93.5	83.0
テルブホス	53.0	85.5	56.5	80.3
トルクロホスメチル	72.5	95.5	60.8	75.5
バミチオン	94.5	98.5	92.0	95.8
ピラクロホス	82.5	84.0	86.0	76.0
ピリダフェンチオン	82.5	97.5	91.3	94.3
ピリミホスメチル	81.0	98.0	80.0	86.8
フェナミホス	59.5	60.5	54.0	54.3
フェンシルホチオン	102.0	113.0	94.0	102.5
フェンチオン	-	-	-	-
フェントエート	72.5	95.5	71.8	88.5
ブタミホス	76.0	85.5	70.3	88.8
プロチオホス	29.1	47.3	23.8	23.4
プロパホス	83.5	89.5	85.5	93.8
プロフェノホス	75.5	91.5	81.8	91.5
ホサロン	60.0	81.0	59.3	85.8
ホスチアゼート	96.5	97.0	95.3	97.5
ホスメット	162.0	262.5	145.3	260.0
ホレート	-	-	-	-
マラチオン	84.5	87.0	97.5	96.0
メタミドホス	104.0	103.5	91.8	96.8
メタダチオン	85.0	97.0	85.3	97.3
モノクロホス	93.0	105.0	86.8	99.3

* 試料あたりの濃度 10 ng/g

希釈、フィルターろ過処理では、概ね回収率が良好であり、希釈だけでも測定に耐えうることが確認できた。結果を表3に示す。

ヘキサンの脱脂を行ったものについては、全体的に回収率が低く、脱脂効果よりも農薬がヘキサン層へ移行する影響の方が大きいことがわかった。

したがって、最終的に前処理は90%アセトニトリル溶液で抽出し、25倍に希釈する方法（前処理2）を用いることにした。

3.3 シリンジスパイク試験による夾雑物の影響の確認

夾雑物の影響を確認するために、試験液に標準液を添加して測定する方法（シリンジスパイク試験）を実施した。前処理2に従い調製した試験液に、混合標準液を試料あたり10 ng/g, 50 ng/gに相当するよう添加し、測定した。結果を表4に示す。シアノフェンホス、フェナミホス、ホスメットに夾雑物による顕著な影響がみられた。その他の農薬については、概ね70～120%の回収率であり、夾雑物による大きな影響はなかった。

3.4 添加回収試験

前処理2の90%アセトニトリル溶液で抽出し、25倍に希釈する方法を用いて、添加回収試験を実施した。試料あたり10 ng/g, 50 ng/gの2濃度および各試行数n=3で行った。結果を表5に示す。

シアノフェンホス、フェナミホス、ホスメット、ジクロロボス、ナレドの5農薬を除いて、回収率70～120%、相対標準偏差（以下RSD）が15%以下であり、概ね良好な結果が得られた。

シアノフェンホス、フェナミホス、ホスメットについては、3.3の検討結果から夾雑物の影響を受けていると考えられた。ジクロロボス、ナレドについては、3.3の検討より夾雑物の影響が少ないことから、含水溶媒で抽出する際の水との接触によって、ナレドが分解しジクロロボスに変化する反応が促進され⁶⁾、回収率に反映したものと考えられた。

本法による試料あたりに換算した定量下限は0.25～2.5 ng/gとなり、一律基準（0.01ppm）に対して耐えうる十分な感度と精度を得ることが可能であった。

表3 25倍希釈処理の添加回収試験結果

農薬名	回収率(%)
EPN	86.8
アジンホスメチル	104.3
アセフェート	92.0
アザメチホス	100.3
アニコホス	97.3
イソキサチオン	79.3
イソフェンホス	80.5
イプロホホス	99.0
エチオン	82.0
エディフェンホス	90.3
エトプロホス	65.5
エトリムホス	78.3
オメエート	93.3
カズサホス	90.5
キナルホス	93.3
クマホス	103.8
クロルピリホス	68.8
クロルピリホスメチル	83.8
クロルフェンピホス(Z)	98.3
シアノフェンホス	52.5
ジクロフェンチオン	97.5
ジクロロボス	139.3
ナレド	3.9
ジメチルピホス	93.3
ジメエート	80.8
スルプロホス	66.0
ダイアジノン	83.5
チオメトン	111.5
テルブホス	74.3
トルクロホスメチル	94.8
バミドチオン	99.3
ピラクロホス	73.3
ピリダフェンチオン	92.3
ピリミホスメチル	84.3
フェナミホス	47.8
フェンシルホチオン	100.8
フェンチオン	85.3
フェントエート	88.3
ブタミホス	82.5
プロチオホス	80.0
プロパホス	93.8
プロフェノホス	84.3
ホサロン	91.0
ホスチアゼート	97.5
ホスメット	131.5
ホレート	92.5
マラチオン	89.0
メタミホス	91.8
メチダチオン	88.3
モノクロホス	97.8

* 試料あたりの濃度 10 ng/g

表4 シリンジスパイク試験結果

回収率(%)	
10ng/g	50ng/g
88.2	93.2
105.2	98.4
96.0	102.0
99.4	102.0
90.4	93.6
85.2	86.8
81.6	90.0
93.6	94.0
76.4	90.0
92.0	91.2
73.2	68.4
82.4	82.8
89.0	95.2
83.6	84.4
94.4	90.4
95.4	97.2
76.4	81.6
96.2	91.2
91.4	94.0
50.2	44.4
78.4	93.6
101.2	98.8
91.4	94.8
93.0	90.0
90.2	85.2
69.6	79.2
85.4	84.8
116.6	96.8
95.0	87.6
98.2	104.0
102.4	98.8
81.4	85.2
89.0	95.6
87.4	90.0
55.8	54.0
100.0	99.2
100.4	96.4
91.0	90.4
78.2	85.6
105.2	100.8
95.2	91.6
77.8	84.4
86.4	90.8
98.6	94.0
135.8	141.2
85.2	89.6
100.8	94.4
92.0	96.0
96.8	92.4
100.4	99.2

* 25倍希釈調製

表 5 添加回収試験結果

農薬名	回収率(%) n = 3			
	10ng/g		50ng/g	
	平均	RSD(%)	平均	RSD(%)
EPN	85.1	7.0	91.3	2.7
アジンホスメチル	93.3	5.7	98.0	1.1
アセフェート	92.2	2.6	97.5	1.7
アザメチホス	97.4	2.4	98.8	0.8
アニロホス	97.4	3.2	95.1	0.5
イソキサチオン	85.9	3.9	85.9	0.3
イソフェンホス	88.6	3.6	82.7	2.4
イプロベンホス	98.1	3.8	93.5	1.1
エチオン	84.9	3.4	87.1	2.4
エチフェンホス	86.3	3.4	90.0	1.6
エトプロホス	72.6	4.4	70.8	2.9
エトリムホス	76.3	3.2	80.8	0.9
オメエート	83.1	1.7	92.7	0.2
カスサホス	87.7	1.9	85.3	2.0
キナルホス	87.3	3.6	88.4	1.2
クマホス	97.1	1.4	98.8	1.1
クロルピリホス	72.6	9.4	74.1	1.4
クロルピリホスメチル	84.3	5.2	95.5	6.8
クロルフェンピホス(Z)	90.3	1.6	95.5	1.1
シアノフェンホス	49.5	2.4	50.1	17.7
ジクロフェンチオン	80.3	12.9	88.8	2.8
ジクロロホス	135.1	2.5	128.4	6.7
ナレド	10.9	49.3	28.7	50.4
ジメチルピホス	91.5	3.0	93.7	2.1
ジメエート	84.2	5.0	82.0	1.3
スルプロホス	75.0	5.4	74.0	7.1
ダイアジノン	86.7	3.2	84.0	2.1
チオメトン	97.4	3.7	87.3	2.4
テルブホス	83.7	2.8	84.8	3.9
トリクロロホスメチル	82.7	2.0	97.5	6.4
バミドチオン	95.0	2.1	98.4	2.2
ピラクロホス	86.5	1.8	89.3	1.8
ピリダフェンチオン	95.9	2.8	96.1	1.9
ピリミホスメチル	84.3	2.9	87.7	1.8
フェナミホス	52.4	2.9	53.6	2.7
フェンシルホチオン	97.3	1.2	102.0	1.2
フェンチオン	88.7	1.6	94.9	1.7
フェントエート	89.1	3.8	92.0	1.3
ブタミホス	82.5	1.2	86.0	2.1
プロチオホス	87.9	2.0	83.2	3.8
プロパホス	90.1	1.8	92.3	2.4
プロフェノホス	88.1	3.8	86.4	0.8
ホサロン	93.1	3.2	90.0	1.5
ホスチアゼート	97.9	3.1	97.3	1.3
ホスメット	143.2	7.5	146.3	1.8
ホレート	81.6	5.1	85.6	1.7
マラチオン	85.7	2.5	95.3	1.0
メタミドホス	89.7	2.5	88.8	3.0
メチダチオン	91.2	1.5	94.9	1.9
モノクロホス	95.7	5.1	96.5	0.6

4. まとめ

有機リン系農薬について、LC/MS/MS を用いた一斉分析法の検討をしたところ、90%アセトニトリル溶液を用いて抽出した試料を 25 倍に希釈して測定する方法が最も迅速・簡便で、結果が良好であった。この方法を用いて、試料あたり 10 ng/g および 50 ng/g の 2 濃度、各試行数 n=3 で添加回収試験を実施したところ、70～120%の回収率が得られたのは、50 成分中 45 成分であり、各 RSD は 15%以下であった。以上のことから本法は加工食品中の有機リン系農薬の一斉分析法として有用であると考えられる。

参考文献

- 1) 畠山 えりこ 他：限外ろ過膜を用いた LC/MS/MS による農薬物中の残留農薬一斉分析，食品衛生学雑誌，**47**, 4, 2006, 137-145.
- 2) 石井里枝他：LC/MS/MS による農作物中の残留農薬一斉分析法，食品衛生学雑誌，**47**, 5, 2006, 201-212.
- 3) 平原嘉親他：農作物中 140 農薬の GC, GC/MS および LC/MS/MS を用いたスクリーニング法への適用性の検討，食品衛生学雑誌，**47**, 5, 2006, 225-231.
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課：事務連絡「食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法について」，平成 20 年 3 月 7 日.
- 5) 梶田弘子：食品中の残留農薬および動物用医薬品分析における限外ろ過膜の利用とその留意点，食品衛生学雑誌，**48**, 1, 2007, J5-6.
- 6) 伊吹幸代他：LC/MS/MS による果実・野菜中のジクロロホス，トリクロロホンおよびナレドの同時分析，食品衛生学雑誌，**48**, 5, 2007, 139-143.