報 文

GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討

(平成 20 年 12 月 25 日受理)

北川陽子* 起橋雅浩 高取 聡 岡本 葉
福井直樹 村田 弘 住本建夫 尾花裕孝Multiresidue Method for Determination of Pesticide Residues
in Processed Foods by GC/MSYoko KITAGAWA*, Masahiro OKIHASHI, Satoshi TAKATORI, You OKAMOTO,
Naoki FUKUI, Hiroshi MURATA, Tatsuo SUMIMOTO
and Hirotaka OBANAOsaka Prefectural Institute of Public Health: 1-3-69 Nakamichi,
Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan; *Corresponding author

A rapid and simple multiresidue method has been established for determination of pesticide residues in processed foods by GC/MS. The pesticides were extracted with ethyl acetate in the presence of anhydrous MgSO_4 in a disposable tube, using a homogenizer. The extract was concentrated and reconstituted in hexane, followed by acetonitrile-hexane partition to remove lipids. The acetonitrile layer was cleaned up with a double-layered SPE cartridge column (graphite carbon black/PSA silica gel). After removal of the solvent, the residue was dissolved in acetone. The test solution was subjected to GC/MS in the EI mode. Recovery tests of 222 pesticides from five kinds of processed foods (dumpling, curry, French fries, fried chicken, fried fish) were performed at two different fortification levels of 0.02 and 0.1 $\mu\text{g/g}$, and 100 pesticides showed acceptable recovery (70–120%) with low relative standard deviation ($\leq 20\%$) at both concentrations. A survey of pesticide residues in 75 commercial processed foods was carried out. Chlorpropham was detected at 0.04 ppm in a sample of French fries.

(Received December 25, 2008)

Key words: 加工食品 processed food; 残留農薬 pesticide residue; 一斉分析法 multiresidue method; ガスクロマトグラフィー/質量分析法 GC/MS

緒 言

平成 18 年 5 月に施行された「食品衛生法の一部を改正する法律」により、残留農薬の規制に関してポジティブリスト制度が導入された。この制度により、個別の基準値が設定された場合を除き、すべての食品が原則一律基準の対象となった。加工食品については、綿実油など一部の食品について個別に基準値が設定されているが、ほとんどの加工食品に基準値は設定されていない。これらの加工食品については、一律基準の規制対象となるのが原則であるが、農薬が検出された場合、原材料にさかのぼって食品規格あるいは一律基準に適合しているかが問題となる。そのため、これまで検疫所および地方自治体の衛生研究所などで残留農薬の検査対象となっていたのは原材料である農産物^{1)~5)}であり、加工食品についてはほとんど検査されて

いなかった。しかしながら、平成 19 年 12 月から平成 20 年 1 月に中国製冷凍餃子による有機リン系農薬中毒事例が相次いで発生し、この事例を発端として消費者の加工食品に対する不安が増大した。このような状況から、従来検査が行われている原材料の農産物だけでなく、加工食品についても残留農薬の分析が必要とされるようになった。

加工食品を対象とした残留農薬一斉分析法としては、これまでにオリーブオイル^{6), 7)}などの報告があり、対象農薬数は 30~50 程度であった。多種類の農薬を対象とした報告では、松本ら⁸⁾が、加工食品原材料を対象として 235 農薬、小林ら⁹⁾がベビーフードを対象として 196 農薬を分析している。これらの報告で対象とした試料は、いずれの場合も野菜や果実、米などの農産物が主体であり、加工度もゆでるなどの低いものが多かった。中毒事例の原因食材であった餃子などの加工食品は、さまざまな食材の混合物であり、さらに調味料、香辛料、香料、糖分および脂質などを複合的に含んでいる点で農産物とは大きく異なっ

* 連絡先

大阪府立公衆衛生研究所: 〒537-0025 大阪市東成区中道 1-3-69

Table 1. Target Ion and Recovery in Pesticides Analysis by GC/MS

Pesticide	Group ^a	Target ion (<i>m/z</i>)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency ^b					
			0.02 µg/g			0.1 µg/g			0.02 µg/g			0.1 µg/g			0.02 µg/g				0.1 µg/g				
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD				
Acephate	A	136	95	8	83	12	89	7	76	14	75	5	69	8	76	6	80	7	41	11	50	23	3
Acetochlor	A	146	92	12	85	5	79	8	82	10	85	2	93	2	90	6	89	4	79	9	88	9	5
Acrinathrin	B	181	95	5	66	3	88	1	72	3	97	1	81	2	107	5	84	1	113	5	91	14	4
Alachlor	B	160	90	5	93	3	81	2	81	1	83	1	88	4	102	6	97	1	98	5	98	8	5
Alidochlor	A	138	100	5	75	5	54	13	54	17	41	34	61	7	52	11	61	15	66	1	73	6	1
Ametryn	A	227	86	8	78	4	75	5	79	8	77	5	90	3	73	3	86	5	85	8	87	10	5
Anilofos	B	226	95	4	89	4	83	4	84	1	81	4	89	2	108	5	100	2	99	7	100	9	5
Atrazine	A	200	89	6	80	3	73	8	79	9	72	3	92	4	72	2	85	5	83	5	87	10	5
Azinphos-methyl	B	160	101	2	86	4	88	5	82	1	89	4	85	3	106	7	95	2	98	6	97	8	5
Azoxystrobin	B	344	94	6	89	3	75	3	79	1	75	4	81	3	94	5	89	2	87	5	86	2	5
Benalaxyl	A	148	96	5	89	4	69	9	82	8	66	5	95	9	62	12	87	6	94	5	87	9	2
Bendiocarb	A	151	87	13	78	4	61	13	73	10	74	4	86	4	76	4	86	4	71	9	83	17	4
Benfluralin	B	292	88	2	82	3	86	3	72	2	100	2	85	3	111	4	97	2	114	4	95	7	5
Benfuresate	B	163	87	3	89	4	79	4	80	2	75	4	79	4	103	7	98	3	94	4	96	8	5
Benoxacor	B	259	90	2	88	5	83	5	77	3	98	7	82	2	105	5	97	3	99	5	99	11	5
α-BHC	A	181	97	30	91	5	69	26	75	10	68	7	97	5	125	33	98	11	101	6	93	9	1
β-BHC	A	181	108	6	85	4	54	24	76	10	77	6	97	5	83	10	88	6	80	9	89	11	4
δ-BHC	A	219	167	63	128	14	82	6	84	10	86	4	91	7	205	8	108	9	84	10	90	10	3
γ-BHC	A	181	82	22	78	3	72	7	81	11	77	9	93	3	72	6	85	5	85	7	86	7	4
Bifenthrin	A	181	85	10	81	3	69	7	78	8	73	5	91	3	65	7	85	5	79	8	83	9	3
Bromacil	B	207	86	6	81	6	77	3	82	4	70	7	77	3	101	7	86	0	92	6	88	13	5
Bromobutide	B	119	85	22	96	5	57	32	75	2	82	9	85	4	118	10	97	1	98	6	97	10	3
Bromophos	B	331	NC ^c	7	10	60	60	3	58	4	63	8	75	22	66	18	80	4	92	5	98	11	1
Bupirimate	A	273	82	11	80	0	70	15	82	8	76	7	94	3	77	5	87	6	81	8	89	11	5
Butachlor	A	176	93	16	80	5	68	10	83	14	83	5	97	2	74	5	87	5	84	5	90	11	4
Butafenacil	A	331	85	9	80	1	76	2	88	8	86	6	99	1	78	5	88	4	85	2	84	4	5
Butamifos	B	286	102	7	84	3	90	4	78	2	97	3	85	4	121	8	100	2	114	3	101	11	4
Cadusafos	B	159	NC	—	76	3	NC	—	66	7	87	8	85	5	NC	—	159	14	99	8	97	8	2
Cafenstrole	B	100	96	3	90	4	93	5	84	1	84	12	91	2	NC	—	107	1	84	12	89	6	4
Carbaryl	A	144	77	8	74	4	63	29	73	9	78	4	83	3	60	2	84	8	66	15	83	19	2
Carbofuran	B	164	91	5	86	2	73	5	79	2	78	4	81	5	103	9	91	1	92	8	86	24	4
Carfentrazone-ethyl	B	312	108	5	91	3	90	3	83	2	91	8	89	3	135	16	106	2	102	7	98	9	4
Chlorfenvinphos- <i>E</i>	A	267	98	5	83	5	71	10	85	9	79	11	98	3	78	11	90	5	86	11	89	12	5
Chlorfenvinphos- <i>Z</i>	A	267	98	12	82	3	65	13	84	8	80	5	98	3	78	9	88	2	87	12	89	11	4
Chlorobenzilate	A	251	88	8	86	2	66	12	81	9	78	4	95	2	74	3	89	5	83	6	88	9	4
Chlorpropham	A	127	113	4	93	3	73	12	79	11	75	15	91	4	144	4	104	3	96	2	89	7	4
Chlorpyrifos	A	314	93	7	84	7	63	8	82	9	69	3	117	6	85	12	87	5	81	9	90	11	3
Chlorpyrifos-methyl	A	286	74	4	78	8	59	20	83	9	57	16	126	9	84	2	89	6	83	7	88	10	3
Chlorthal-dimethyl	B	301	NC	—	70	6	62	7	60	6	66	10	74	23	54	11	88	1	92	5	97	8	1
Clodinafop-propargyl	A	349	101	8	77	2	84	8	79	9	99	5	94	2	97	6	87	5	95	7	84	9	5
Clomazone	B	125	NC	—	184	14	80	2	79	1	33	42	79	6	NC	—	167	1	99	5	94	6	2
Cloquintocet-methylhexyl	A	120	100	10	89	3	68	10	86	9	80	5	95	3	77	3	94	5	83	5	86	6	4
Cyanazine	B	192	122	6	95	3	116	3	91	2	100	26	101	4	88	33	105	2	104	3	101	5	2
Cyanofenphos	A	225	93	4	75	5	62	16	76	9	68	13	87	3	74	9	83	7	83	16	81	10	3
Cyanophos	A	157	103	8	89	4	63	14	80	13	86	6	95	1	63	25	86	5	111	5	93	9	3
Cyanophos	A	109	117	5	103	7	72	7	80	8	73	5	90	3	125	7	102	4	84	6	87	10	4

Table 1. continued

Pesticide	Group ^a	Target ion (<i>m/z</i>)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency ^b					
			0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g						
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD				
Cyflufenamid	B	412	94	1	90	1	74	3	79	1	82	4	88	2	106	6	99	2	90	4	97	7	5
Cyhalofop-butyl	B	256	95	3	90	4	82	5	82	3	82	5	88	2	103	3	104	3	96	6	101	9	5
Cyhalothrin	A	181	122	9	93	5	109	32	89	9	96	5	101	3	109	8	103	1	102	3	88	8	3
Cyproconazole	B	222	80	12	66	3	92	13	72	3	68	13	81	2	87	6	84	1	88	19	91	14	3
Cyprodinil	A	224	86	9	82	3	71	9	79	10	77	5	93	2	75	3	88	5	86	7	90	12	5
<i>p,p</i> '-DDD	A	235	87	6	86	3	69	6	82	9	78	5	100	2	82	5	88	5	87	8	89	8	4
<i>p,p</i> '-DDE	A	246	72	8	72	2	60	11	70	9	67	2	84	3	69	3	77	5	73	8	75	10	2
<i>o,p</i> '-DDT	A	235	86	8	71	1	64	27	69	10	76	1	76	4	56	5	75	4	78	8	77	12	3
<i>p,p</i> '-DDT	A	235	87	8	75	2	76	27	73	11	82	3	78	4	57	6	83	4	83	8	81	11	3
Diazinon	A	179	88	25	88	3	75	13	79	11	76	7	90	2	82	8	90	5	91	4	88	9	4
Dichlofenthion	B	279	86	4	87	3	75	3	78	1	78	3	84	3	99	6	97	2	93	4	97	11	5
Dichlorvos	B	109	75	6	68	10	29	11	36	23	66	20	66	7	75	8	80	2	79	8	82	5	2
Diclobutrazole	A	270	79	9	78	1	70	9	80	8	70	8	86	1	67	9	81	5	81	6	83	8	4
Diclofop-methyl	A	253	91	10	88	1	67	7	79	8	81	9	95	2	77	12	80	8	88	11	89	11	4
Diethofencarb	A	225	94	14	82	4	73	21	82	9	75	4	94	3	85	12	94	6	87	13	92	14	4
Diffenican	B	266	88	3	88	4	75	3	80	0	78	4	86	3	97	8	98	2	99	5	101	11	5
Dimethiporate	A	119	102	11	84	4	45	40	62	5	54	13	58	6	83	9	92	7	100	18	90	15	3
Dimethamethrin	A	212	87	8	81	3	73	9	80	9	77	6	93	2	73	3	87	4	85	7	89	11	5
Dimethenamid	B	154	116	0	97	5	76	4	80	1	75	7	85	4	123	13	100	3	97	8	97	8	4
Dimethoate	B	87	104	2	121	4	86	13	95	1	91	8	94	9	100	8	114	0	101	19	101	11	4
Dimethylvinphos	A	295	91	16	85	4	66	14	83	7	77	5	95	2	75	6	91	3	81	7	87	11	4
Diofenolan	B	186	91	6	91	3	80	3	81	2	85	27	88	4	96	15	99	4	113	17	107	4	4
Dioxabenzofos	B	216	86	5	86	3	94	8	86	1	76	4	81	3	98	5	96	1	90	4	95	5	5
Diphenamid	A	167	87	10	82	3	75	9	77	8	69	5	83	3	67	5	82	7	76	8	81	12	3
Diphenyl	B	154	87	1	69	12	55	15	28	32	40	49	45	27	118	6	86	3	88	10	83	8	2
Diphenylamine	B	169	79	0	92	4	80	7	78	2	79	7	84	4	97	9	100	2	105	3	97	5	5
Dithiopyr	B	354	87	3	90	3	78	5	81	1	82	3	86	2	100	7	100	2	98	4	97	10	5
Edifenphos	B	173	91	3	86	6	81	7	80	1	77	7	85	2	87	19	90	4	93	5	94	12	5
EPN	A	157	120	6	89	2	82	8	74	6	104	11	97	0	74	12	85	5	122	36	88	8	4
Esprocarb	B	222	83	4	84	2	82	4	82	1	74	3	80	3	92	9	94	2	91	7	95	12	5
Ethalfuralin	B	276	84	2	83	3	80	3	73	3	92	4	87	3	105	3	98	0	114	4	100	7	5
Ethion	A	231	92	7	85	3	72	6	81	9	83	7	96	2	87	7	91	4	93	9	90	10	5
Ethofumesate	A	207	89	8	83	5	75	15	79	9	68	6	86	4	75	5	87	5	78	8	90	10	4
Ethoprophos	A	158	78	11	81	5	76	14	77	8	75	5	90	2	71	1	86	4	78	7	84	8	5
Etobenzanid	B	179	99	1	91	4	83	14	80	1	NC	—	91	3	119	3	102	2	95	13	96	4	4
Etofenprox	B	163	90	3	88	4	79	3	82	1	76	2	86	2	100	3	99	2	85	10	94	3	5
Etoxazole	A	359	86	3	88	4	70	15	82	11	84	1	96	2	109	6	100	5	88	8	87	8	5
Etrimfos	A	292	89	8	83	3	72	6	81	9	75	6	94	2	76	2	89	5	82	6	89	9	5
Fenarimol	B	251	93	8	87	4	79	4	80	2	71	6	80	2	151	20	85	4	NC	—	93	3	3
Fenamiphos	A	303	72	10	75	2	71	9	79	9	76	7	86	3	67	3	80	7	75	6	79	11	4
Fenbuconazole	A	198	69	10	73	3	75	8	79	7	83	3	83	2	74	3	78	5	72	5	75	3	4
Fenchlorphos	A	285	86	6	80	10	61	19	81	9	56	16	123	6	82	4	90	6	81	7	87	10	3
Fenitrothion	B	277	98	7	87	3	80	6	75	1	98	2	83	4	122	4	98	1	106	5	99	11	4
Fenobucarb	A	121	87	7	80	4	84	26	78	10	74	6	87	3	79	5	85	6	78	5	82	7	4
Fenothiocarb	A	160	83	6	82	3	70	12	81	9	68	6	86	2	63	12	86	6	88	7	90	13	3
Fenoxanil	A	189	90	10	82	2	71	11	84	10	81	6	94	2	83	15	90	4	86	17	88	11	5

Table 1. continued

Pesticide	Group ^a	Target ion (<i>m/z</i>)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency ^b					
			0.02 µg/g		Mean	0.1 µg/g		Mean	0.02 µg/g		Mean	0.1 µg/g		Mean	0.02 µg/g		Mean		RSD				
			Mean	RSD		Mean	RSD		Mean	RSD		Mean	RSD		Mean	RSD			Mean	RSD			
Fenoxycarb	A	186	96	8	83	4	67	7	78	8	33	29	70	7	51	19	65	8	74	6	69	11	1
Fenpropathrin	A	265	127	11	93	2	105	19	89	12	104	18	106	4	101	9	100	7	83	25	93	10	3
Fenpropimorph	A	128	56	15	50	35	34	10	41	10	50	40	60	37	32	7	42	1	40	8	47	11	0
Fensulfothion	A	293	84	7	73	2	68	8	78	8	68	6	80	3	78	8	80	7	75	7	72	8	3
Fenthion	B	278	88	5	88	3	76	4	80	2	79	3	84	4	100	7	99	1	93	5	99	13	5
Fipronil	A	367	103	2	91	9	53	19	106	10	76	7	122	4	92	4	94	1	85	9	88	11	3
Flamprop-methyl	A	335	84	8	81	5	71	16	82	8	72	11	94	3	80	10	86	7	81	16	88	12	5
Fluacrypyrim	B	145	95	4	93	4	83	3	83	1	82	3	88	3	105	10	101	2	98	6	100	8	5
Flucythrinate	A	199	87	7	82	2	87	3	81	9	90	8	96	2	87	7	93	5	NC	—	NC	—	4
Fludioxonil	B	248	78	3	82	4	74	2	78	0	74	5	81	4	94	8	87	3	88	7	94	9	5
Flumiclorac-pentyl	B	423	71	11	72	4	71	4	77	2	80	2	84	3	83	9	87	3	83	5	88	4	5
Flumioxazin	B	354	83	5	65	3	88	2	71	3	96	3	76	2	107	2	79	1	95	3	84	10	4
Fluquinconazole	A	340	77	7	78	1	73	7	84	8	75	6	91	2	75	3	85	7	73	8	84	6	5
Flusilazole	B	233	86	4	86	4	79	3	80	1	78	4	83	3	100	7	93	3	95	5	96	10	5
Flutolanil	A	173	90	8	82	3	71	8	82	7	75	7	93	3	75	2	89	6	85	7	88	10	5
Flutriafol	B	123	94	10	87	3	64	15	74	1	41	7	68	2	98	20	83	5	79	13	83	13	4
Fluvalinate	A	250	87	5	79	3	91	3	78	8	102	6	94	2	91	3	87	5	86	4	78	4	5
Fthalide	B	243	42	16	77	5	72	8	69	8	57	17	68	22	80	9	86	3	80	7	99	10	2
Furametpyr	B	157	84	3	85	4	78	2	80	1	67	6	79	3	95	6	88	3	94	12	89	8	4
Furathiocarb	A	163	94	9	83	4	75	9	85	10	82	7	96	2	70	5	81	6	85	6	87	8	5
Furilazole	A	220	86	4	72	4	57	18	80	8	78	8	92	4	83	7	89	7	86	5	90	8	4
Halfenprox	B	263	92	3	72	3	92	3	68	0	99	4	77	1	105	3	88	2	99	8	88	3	4
Hexaconazole	B	214	76	3	81	4	74	5	77	2	71	3	77	2	94	11	87	7	91	8	91	12	5
Hexazinone	B	171	90	5	83	5	82	4	80	1	68	4	68	4	82	7	77	4	72	7	77	8	4
Iprobenfos	A	204	88	10	80	3	74	12	82	8	82	5	94	4	81	8	88	5	83	10	87	10	5
Iprovalicarb	A	134	109	24	92	4	68	17	80	7	77	11	92	1	78	6	85	6	86	8	85	11	3
Isazophos	A	161	107	12	84	3	78	2	82	10	76	8	97	1	96	6	93	5	96	9	88	9	5
Isofenphos	B	213	98	12	92	1	78	6	79	3	86	5	86	2	99	15	102	6	102	7	97	6	5
Isoprocarb	A	121	84	9	80	4	79	10	77	7	72	6	86	3	77	4	85	7	71	3	78	6	5
Isoprothiolane	A	162	91	5	81	4	69	11	84	11	83	2	94	4	82	2	92	5	85	14	90	12	4
Kresoxim-methyl	B	116	87	3	90	3	83	8	87	0	83	3	87	3	109	7	100	2	94	4	101	10	5
Malathion	A	173	99	9	84	3	55	11	79	10	86	4	93	2	83	2	90	6	89	11	90	11	4
Mefenacet	B	192	88	2	86	4	81	1	81	1	75	6	84	3	102	15	94	2	91	4	96	9	5
Mepronil	A	119	100	9	87	4	72	9	83	9	76	5	94	4	76	4	89	5	85	8	89	10	5
Metaxalyl	A	206	82	10	79	3	70	24	78	6	67	14	86	2	67	4	81	7	72	16	76	11	2
Metamidophos	A	141	46	19	63	4	60	16	69	8	72	2	72	6	86	10	65	8	57	8	63	22	1
Methacrifos	A	240	84	5	77	1	71	4	73	9	61	5	78	2	79	8	82	11	73	4	81	6	4
Methidathion	A	145	108	4	83	3	72	7	81	8	81	1	93	2	59	6	90	6	NC	—	112	11	3
Methiocarb	A	168	91	7	78	2	71	30	78	9	71	3	86	4	71	2	89	5	85	12	91	17	4
Metminostrobin-E	A	191	87	7	77	4	66	7	76	10	70	6	87	3	75	6	83	5	86	11	81	11	3
Metminostrobin-Z	A	191	80	11	74	4	77	14	79	11	82	4	83	1	68	6	80	6	79	18	79	12	4
Metolachlor	B	162	91	4	90	3	80	3	82	1	79	2	87	4	102	7	98	2	105	5	101	12	5
Metolcarb	B	108	85	2	87	4	70	4	73	2	76	2	79	4	94	6	92	2	86	8	88	9	5
Metribuzin	B	198	94	4	88	3	80	7	76	1	84	3	76	5	111	11	94	2	101	4	95	8	5
Mevinphos	B	127	102	1	91	3	77	5	75	4	81	6	80	3	112	8	97	2	90	7	89	6	5
Molinate	B	126	78	1	77	7	67	3	58	4	66	13	69	3	75	19	79	2	78	4	81	2	3

Table 1. continued

Pesticide	Group ^a	Target ion (<i>m/z</i>)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency ^b					
			0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g						
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD				
Monocrotophos	B	192	112	5	93	5	NC	—	93	3	99	6	87	3	109	5	93	3	93	5	85	9	4
Myclobutanil	B	179	94	3	87	2	85	9	92	1	69	5	81	4	99	16	90	9	86	4	91	9	4
NaNapromamide	A	271	88	2	82	3	75	8	81	8	76	6	90	3	75	5	85	5	138	18	97	16	4
Nitrothal-isopropyl	A	236	102	4	82	2	73	7	77	9	92	10	96	3	90	4	86	4	96	9	90	12	5
Norflurazon	B	303	80	9	83	5	72	7	74	1	61	6	74	4	87	11	82	4	76	8	85	12	4
Omethoate	A	156	82	6	70	6	66	33	82	9	98	12	89	7	61	4	84	8	75	16	79	14	2
Oxadiazon	B	258	87	13	89	4	78	3	88	3	83	7	80	2	98	11	105	0	103	5	103	11	5
Oxadixyl	A	163	79	9	77	5	47	90	81	15	78	5	87	2	63	29	76	8	69	17	69	10	2
Oxyfluorfen	B	252	113	5	86	2	92	2	76	2	102	5	83	4	132	11	99	0	118	5	104	13	4
Paclobutrazol	B	236	83	3	84	6	70	7	75	1	62	9	74	4	76	24	82	6	189	4	104	10	2
Parathion	B	291	99	3	82	2	94	4	75	2	105	2	83	3	116	3	98	3	115	5	99	12	5
Parathion-methyl	B	263	92	2	84	3	87	5	75	1	99	2	82	3	115	6	100	3	11	9	100	11	5
Penconazole	B	248	90	3	87	3	78	4	79	2	77	2	81	4	102	9	92	2	91	4	96	9	5
Pencycuron	B	180	137	34	112	13	54	31	79	3	NC	—	72	7	116	9	88	2	93	7	85	5	2
Pendimethalin	B	252	105	2	86	7	92	4	75	2	92	16	82	2	159	5	101	2	111	8	97	12	4
Phenothrin	A	183	83	4	76	12	67	7	83	9	70	7	89	2	65	8	72	10	80	13	83	9	4
Phenthoate	B	274	90	2	88	2	83	3	80	1	84	2	84	2	95	11	96	2	103	6	102	12	5
2-Phenylphenol	B	170	84	2	87	2	76	3	77	1	75	6	81	4	121	10	95	3	94	5	93	6	4
Phorate	B	75	85	6	87	1	76	5	73	2	77	6	78	6	93	9	100	1	95	5	96	9	5
Phosalone	B	182	90	16	85	6	51	14	63	1	77	5	87	2	93	9	103	1	99	5	95	4	4
Phosmet	A	160	67	4	61	4	65	7	71	8	74	9	78	1	55	5	67	19	75	4	75	7	2
Phosphamidon	A	264	90	8	77	3	73	23	82	10	84	4	92	5	67	4	82	5	72	21	77	12	2
Picolinafen	A	238	86	11	88	1	79	7	86	10	91	9	99	2	100	18	95	2	83	7	88	7	5
Piperophos	B	320	103	3	91	4	92	3	85	0	84	5	90	3	110	7	103	3	96	5	97	7	5
Pirimiphos-methyl	B	290	86	2	88	3	77	5	80	2	80	3	85	3	101	7	98	2	95	5	95	8	5
Pretilachlor	B	238	111	3	93	6	85	4	82	1	82	11	86	4	113	12	99	4	89	8	100	12	5
Primicarb	A	166	85	9	78	5	68	8	78	5	76	9	89	3	66	3	84	6	78	8	82	10	3
Primiphos-ethyl	A	333	88	10	84	3	68	7	78	10	79	5	94	3	79	2	89	4	85	6	91	13	4
Procymidone	A	283	105	10	94	3	61	6	85	12	106	9	104	5	77	6	93	5	134	37	97	11	3
Profenofos	B	339	41	24	73	5	60	12	62	10	46	19	82	24	89	15	94	2	98	7	96	11	2
Promecarb	A	135	103	15	87	5	64	14	82	9	74	7	88	3	78	3	88	5	79	6	85	9	4
Prometryn	A	241	86	10	80	4	72	6	80	9	81	6	93	2	72	5	86	4	84	11	89	11	5
Propachlor	A	120	87	7	80	4	74	6	75	9	74	6	86	1	78	3	80	6	77	6	80	8	5
Propanil	B	161	89	2	87	3	79	2	76	2	74	0	80	4	101	7	91	4	92	7	94	10	5
Propaphos	A	304	88	8	81	2	70	10	81	9	77	9	90	2	71	7	88	5	79	14	89	12	5
Propham	A	179	83	6	81	4	69	7	74	9	70	0	81	2	76	7	84	7	76	1	82	5	3
Propiconazole	A	259	87	7	80	1	79	7	83	8	82	5	90	2	86	4	87	4	82	4	85	8	5
Propoxur	A	110	85	8	78	4	65	11	76	9	71	4	88	4	72	3	84	6	70	7	78	10	4
Propyzamide	B	173	23	63	77	4	85	4	78	2	86	8	84	5	NC	—	149	9	102	6	100	10	3
Prothiofos	B	309	82	5	82	4	79	4	74	3	74	10	80	5	97	9	93	0	89	4	92	12	5
Pyraclofos	B	360	109	2	93	4	111	3	91	2	110	5	102	5	114	6	104	4	90	6	93	4	5
Pyraflufen-ethyl	B	412	42	22	78	15	31	25	60	7	48	17	72	14	92	7	91	1	92	5	99	11	4
Pyrazophos	B	221	93	8	90	4	90	2	83	1	82	3	91	3	87	8	100	2	114	5	102	7	5
Pyributicarb	A	165	101	6	84	3	75	8	81	10	81	3	94	3	79	6	88	5	330	48	62	80	4
Pyridaben	B	147	85	9	85	4	73	1	75	0	73	8	78	1	76	20	97	2	79	1	95	7	5
Pyridaphenthion	B	340	87	5	88	5	80	2	80	1	76	4	85	3	100	2	90	2	89	12	90	2	5

Table 1. continued

Pesticide	Group ^a	Target ion (m/z)	Dumpling			Curry			French fries			Fried chicken			Fried fish			Frequency ^b					
			0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g	0.02 µg/g		0.1 µg/g						
			Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean	RSD	Mean		RSD				
Pyrimethanil	B	198	84	2	88	3	80	3	80	1	80	2	85	4	100	6	96	2	95	5	97	11	5
Pyrimidifen	A	184	73	10	79	1	70	6	84	9	81	5	91	2	76	3	88	4	73	2	79	4	5
Pyriminobac-methyl-E	B	302	92	5	90	4	83	4	82	1	77	5	86	3	99	9	97	2	89	7	98	12	5
Pyriminobac-methyl-Z	B	302	89	4	88	4	80	2	82	1	75	3	84	3	101	9	95	3	88	8	96	14	5
Pyriproxyfen	A	136	87	8	85	4	69	10	82	10	77	4	93	2	79	5	91	4	81	5	85	7	4
Quinoxifen	A	237	84	9	82	0	63	10	78	9	71	2	89	2	69	8	83	4	79	8	83	9	3
Quinalphos	A	146	91	9	84	4	72	8	81	9	79	6	95	2	71	3	88	4	85	8	89	12	5
Silaflofen	A	179	75	12	80	3	74	13	81	8	75	5	90	3	69	8	87	3	85	3	78	6	4
Simazine	B	201	87	4	87	4	77	10	79	1	77	4	79	5	99	9	92	2	90	6	92	9	5
Simeconazole	A	121	78	10	74	4	73	12	75	10	72	3	81	1	64	9	82	5	70	14	82	10	4
Simetryn	B	213	93	2	88	4	73	10	80	2	74	3	81	4	102	7	92	3	98	6	97	12	5
Sulprofos	B	322	97	1	89	4	79	3	78	1	82	4	85	3	106	10	100	2	94	5	98	11	5
Tebuconazole	B	250	90	5	83	3	80	4	77	1	72	9	79	3	99	5	88	3	90	5	93	7	5
Tebuconazole	A	318	86	13	84	3	70	9	83	10	74	8	91	2	80	5	90	4	76	7	87	7	5
Tebuconazole	A	203	84	12	77	3	29	39	70	12	53	15	88	6	79	12	76	8	78	7	76	6	3
Tecnazene	A	177	84	7	83	2	55	19	75	12	73	2	93	3	86	3	90	5	81	4	85	9	4
Tefluthrin	A	160	107	3	90	6	71	17	82	11	91	10	102	16	66	4	81	7	105	3	83	11	4
Terbacil	A	160	107	3	90	6	71	17	82	11	91	10	102	16	66	4	81	7	105	3	83	11	4
Terbufos	B	231	85	6	85	3	76	5	75	2	77	7	80	4	97	8	97	1	107	5	95	6	5
Terbutryn	B	226	90	4	89	4	80	2	82	1	82	4	85	4	110	9	97	2	95	6	98	11	5
Tetrachlorvinphos	A	329	100	3	86	12	65	25	111	11	90	17	125	2	85	4	94	4	81	10	87	12	3
Tetraclorvinphos	B	336	88	4	85	5	76	6	79	0	81	4	81	3	103	11	92	2	99	5	94	8	5
Tetradifon	B	229	73	7	85	5	58	42	72	7	74	16	91	1	95	8	99	4	95	3	101	7	4
Thenylchlor	B	127	119	2	98	5	84	4	81	1	75	14	87	5	104	13	98	4	92	6	97	11	5
Thiabendazole	B	201	88	14	80	5	116	4	72	5	112	4	71	3	52	10	56	2	111	7	95	4	4
Thiifuzamide	B	194	46	48	83	4	76	1	79	2	75	4	84	3	98	11	95	3	99	7	100	12	4
Thiobencarb	B	100	92	10	94	6	77	4	79	2	76	3	84	4	96	9	97	2	88	4	97	13	5
Thvazopyr	B	327	95	5	89	3	80	0	81	1	79	5	85	2	105	6	100	3	104	3	97	10	5
Tolclofos-methyl	B	265	86	2	88	3	80	5	80	1	81	5	84	3	101	6	99	1	93	5	99	12	5
Triadimefon	B	208	87	8	88	4	87	5	81	2	81	6	84	3	102	13	95	2	94	5	99	12	5
Triadimenol	B	168	102	7	84	7	78	9	78	2	72	2	76	5	109	13	88	4	99	10	91	7	5
Tri-allate	B	268	74	1	77	2	71	4	69	1	69	2	73	3	84	8	82	3	83	6	83	7	3
Triazophos	B	161	97	2	89	4	88	2	84	2	85	1	87	3	103	6	98	3	101	7	96	3	5
Tribuphos	B	169	107	15	79	4	81	8	80	4	58	8	73	3	106	22	88	4	89	4	87	11	3
Trifluralin	B	306	86	2	84	3	85	4	73	2	99	2	85	4	110	4	98	1	114	2	95	5	5
Uniconazole	B	234	77	6	82	5	96	3	91	1	74	5	79	3	93	9	86	4	92	5	93	10	5
Vinclozolin	B	212	85	12	87	4	77	6	77	3	77	15	84	1	101	1	96	1	101	7	101	9	5
XMC	B	122	82	7	85	2	81	5	77	3	79	3	83	4	117	27	100	3	88	3	92	12	4
Xylcarb	B	122	85	8	88	4	81	4	78	6	77	5	81	4	105	10	95	1	86	5	91	12	5

^a Group=Standard solution group^b Frequency=The number of processed foods with acceptable recovery (70–120%) and RSD (0–20%) at both concentrations^c NC=Not calculated because of matrix interference^d —=No data

Table 2. Pesticides not satisfying the lower limit of quantitation in GC/MS

Group A			Group B	
Aldrin	Deltamethrin	Heptachlor epoxide	Bifenox	Prochloraz
Bioallethrin	Dicofol	Indoxacarb-MP	Dicloran	Pyrifeno- <i>E</i>
Bitertanol	Dieldrin	Iprodione	Endosulfan- α	Pyrifeno- <i>Z</i>
Bromopropylate	Difenoconazole	Permethrin	Endosulfan- β	Tralomethrin
Buprofezin	Endrin	Propargite	Isoxathion	Trifloxystrobin
Chlorfenapyr	Fenvalerate	Quintozone	Lactofen	Triflumizole
Cyfluthrin	Fosfiazate		Lenacil	
Cypermethrin	Heptachlor		Metoxychlor	

いる。このような、幅広い加工食品に対応した多種類の農薬の一斉分析法については、ほとんど報告例がないのが現状であった。

これまでに著者らは LC/MS/MS を用いた餃子中の残留農薬一斉分析法について検討を行った¹⁰⁾。この方法では、抽出溶媒として酢酸エチルを用い、さらにアセトニトリル/ヘキサン分配および固相抽出により精製を行った。この前処理方法を用いた添加回収試験では、添加した 99 農薬中 72 農薬が良好（判定基準：平均回収率 70～120%，相対標準偏差 20% 以下）となり、餃子中の残留農薬分析に有用な方法であった。この方法をさらに発展させるためには、適用農薬の拡充が必要であり、LC/MS/MS に加えて GC/MS についても検討を行うことは重要である。

そこで本研究では、GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の確立を目的とし、既報¹⁰⁾による前処理方法が、より多くの農薬および加工食品に適用可能であるかを検討した。添加農薬は 258 農薬とし、添加対象の加工食品は、餃子のほかに、さまざまな食材を含む食品としてレトルトカレーを選択した。その他脂質含量の高い加工食品として揚げ物 3 種類（フライドポテト（野菜）、鶏唐揚げ（肉類）、白身魚フライ（魚類））についても検討を行い、合計 5 種類について評価を行った。

さらに、本分析法を用いて市販されている加工食品（75 検体）について実態調査を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

大阪府内で購入した加工食品（餃子、レトルトカレー、フライドポテト、鶏唐揚げ、白身魚フライ）を用いた。

2. 試薬

標準品：添加農薬一覧を Table 1 および 2 に示した。各農薬標準品は、和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、関東化学(株)、Dr. Ehrenstorfer 社および Riedel-de Hën 社製（すべて残留農薬試験用）を用いた。それぞれの農薬標準品をアセトンで 1,000 $\mu\text{g/mL}$ となるように溶解し、農薬標準原液とした。農薬数は、異性体を含め 1 試薬を 1 農薬と数えた。

農薬混合標準溶液：各農薬標準原液を Table 1 および 2 に示したようにグループ A および B に分けて混合し、5

$\mu\text{g/mL}$ になるようにアセトンで希釈した。

グラファイトカーボンブラック (GCB)/PSA 積層カラム：SIGMA-ALDRICH 社製 ENVITM-CarbII/PSA (500/500 mg) を用いた。

無水硫酸マグネシウムは、和光純薬工業(株)製特級を用いた。その他の試薬は和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を用いた。

3. 装置

高速ホモジナイザー：KINEMATICA 社製ポリトロン PT10

遠心分離機およびローター：(株)日立製作所製 himac SCR20B および R12A

4. GC/MS 分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計：(株)島津製作所製 GC/MS QP2010

カラム：RESTEK 社製 Rtx-5MS（内径 0.25 mm，長さ 30 m，膜厚 0.25 μm ），カラム温度：50°C(1 min)→25°C/min→125°C(0 min)→10°C/min→300°C(8.5 min)，注入口温度：250°C，トランスファーライン温度：200°C，MS イオン源温度：200°C，注入量：1 μL （スプリットレス），キャリアーガス：He，イオン化法：EI，イオン化電圧：70 eV，分析モード：SIM，各農薬の定量イオンは Table 1 に示した。

5. 試験溶液の調製方法

調製方法は既報に準じた¹⁰⁾。試料を均一化した後、ポリプロピレン製（pp 製）50 mL コニカルチューブに 5 g を採取した。これに無水硫酸マグネシウム 3 g および酢酸エチル 20 mL を加え、ホモジナイザーで 1 分間攪拌抽出した。遠心分離（3,000 rpm，10 分間）後、酢酸エチル層 8 mL をナス型フラスコに分取した。これをエバポレーターで濃縮後、窒素気流下で乾固した。残渣をヘキサン 10 mL に溶解させた後、全量を新たな pp 製コニカルチューブに移した。これにヘキサン飽和アセトニトリル 20 mL を加え分配抽出を行った。遠心分離（3,000 rpm，10 分間）後、アセトニトリル層を分取した。この操作をさらに 1 回繰り返し、得られたアセトニトリル層を合わせた。あらかじめアセトニトリル/トルエン（3/1）でコンディショニングした GCB/PSA 積層カラムにアセトニトリル層を負荷し、さらにアセトニトリル/トルエン（3/1）30 mL で溶出を行った。ナス型フラスコにカラム負荷液および溶出

Fig. 1. SIM chromatograms for methidathion [solid line, monitoring ion (m/z 145); broken line, qualifier ion (m/z 85)] of the test solution obtained from the fried fish sample
(A) Non-fortified test solution (B), Fortified 0.02 $\mu\text{g/g}$ methidathion test solution. The arrow indicates the fortified methidathion peak.

液を回収し、エバポレーターで濃縮後、窒素気流下で乾固した。これをアセトンで 2 mL に定容し、試験溶液とした（試料換算；1.0 g/mL）。

6. 添加回収試験

5 種類の加工食品（餃子、レトルトカレー、フライドポテト、鶏唐揚げ、白身魚フライ）に農薬混合標準溶液（A および B、合計 258 農薬）を 0.02 および 0.1 $\mu\text{g/g}$ になるようそれぞれ添加し 30 分間放置した。その後、本法に従って操作し回収率を求めた ($n=3$)。

7. マトリックス添加標準溶液の調製

農薬混合標準溶液（A および B）をアセトンで順次希釈し、0.02, 0.04, 0.10, 0.20, 0.40 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液を調製した。調製した各標準溶液と測定対象農薬が検出されていない無添加試料の試験溶液（試料換算：2.0 g/mL）を等量ずつ混和し、0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20 $\mu\text{g/mL}$ のマトリックス添加標準溶液を調製した（試料換算；1.0 g/mL）。

8. 試験溶液の定量

調製したマトリックス添加標準溶液を GC/MS に注入し、ピーク面積法により 5 点検量線を作成した。この検量線を用いて試験溶液の定量を行った。

9. 添加回収試験の結果判定基準

それぞれの試料における各農薬の平均回収率および相対標準偏差を算出した。平均回収率が 70~120% および相対標準偏差 20% 以下であったものを良好な結果と判定した^{3)~5)}。

結果および考察

1. 添加回収試験

マトリックス添加標準溶液の測定時において、本報で目標とした定量下限値である 0.01 $\mu\text{g/g}$ を満たした農薬は 258 農薬中、222 農薬であった。残りの 36 農薬は感度不足のため、測定対象外とした。測定対象外となった農薬一

覧を Table 2 に示した。ピレスロイド系農薬やドリノ系農薬等が測定対象外となった。また、マトリックス添加標準溶液は、添加しない場合と比較して 20~40% 程度感度が増加した。

測定対象とした 222 農薬について各試料に対する添加回収試験の結果を Table 1 に示した。添加濃度 0.1 $\mu\text{g/g}$ において良好な結果を示した農薬数は、餃子 210、レトルトカレー 205、フライドポテト 205、鶏唐揚げ 213、白身魚フライ 214 となり、すべての試料について 200 以上の農薬が良好な結果を得た。一方、添加濃度 0.02 $\mu\text{g/g}$ において良好な結果を示した農薬数は、餃子 199、レトルトカレー 155、フライドポテト 181、鶏唐揚げ 172、白身魚フライ 206 となり、添加濃度 0.1 $\mu\text{g/g}$ と比較して良好な結果を示した農薬数が一様に減少した。この原因としては、0.02 $\mu\text{g/g}$ 添加の試料は、0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加と比較して農薬の濃度が低く、試料由来の妨害成分の影響を受けやすくなったためと考えられた。例として Fig. 1 に白身魚フライに 0.02 $\mu\text{g/g}$ のメチダチオンを添加した試験溶液のマスプロトグラムを示した。試料由来の妨害成分が、メチダチオンの定量用イオン (m/z ; 145) の保持時間付近に接近し、正確な定量を行うことが困難であった。さらに確認用イオン (m/z ; 85) は妨害成分の中に埋もれてしまい、判別不能であった。以上のことから、低濃度の農薬を GC/MS で定量する場合、試料の種類と農薬の組合せによっては、定量性を確保することが困難となる場合があり、注意が必要であると考えられた。

測定対象農薬それぞれについて、2 濃度ともに良好な結果を得た加工食品数を集計し、まとめたものを Fig. 2 に示した。すべての加工食品について 2 濃度ともに良好な結果が得られた農薬数は 100 農薬であった。反対にすべての加工食品について良好な結果を得ることができなかった農薬は、フェンプロピモルフのみで、濃度によらずすべての添加回収試験において回収率が 34~60% であった。

Fig. 2. Summary of recovery tests

Each bar indicates the number of pesticides exhibiting satisfactory recovery (70–120%) and RSD ($\leq 20\%$) at both concentrations (0.02 and $0.1 \mu\text{g/g}$) when tested in the 5 processed foods.

Table 3. Samples of commercial processed foods tested

Processed food	Number
Dumpling · Shaomai	23
French fries	3
Fried chicken	2
Curry · Stew	10
Processed vegetable ^a	18
Others ^b	19
Total	75

^a Processed vegetable=For example, boiled spinach, *kimmpira*

^b Others=For example, *okonomiyaki*, pilaf

著者らは過去の報告^{3), 4)}において、アセトニトリルによる抽出、塩析、GCB/PSA 積層カラムによる精製工程でフェンプロピモルフが良好な回収率を得ることを確認している。このため過去の報告で用いていないアセトニトリル/ヘキサン分配を損失の原因と推察し、分配率を確認したところ、マトリックスの有無にかかわらずアセトニトリル層への分配率が低かった。これらのことから、フェンプロピモルフは、アセトニトリル/ヘキサン分配により損失し、回収率が低下したと考えられた。

今回、加工食品中の残留農薬の一斉分析法を確立するために、添加回収試験を行った結果、100 農薬がすべての加工食品において良好な結果を得た。これらの農薬については一律基準に対応可能な一斉分析法であると考えられた。本方法の前処理に要する時間は、12 検体で 6 時間程度と操作工程も簡便であり、迅速な前処理方法であった。一方で 1) 添加した 258 農薬のうち 36 農薬が本報において目標とした定量下限値の $0.01 \mu\text{g/g}$ を満たすことができず測定対象外となったこと、2) 農薬濃度が低い場合、試料と農薬の組合せによっては、妨害成分の影響により、定量性を確保することが困難であったなどの問題があった。こ

れらの問題を解決するためにはさらなる精製操作を加える、あるいは、より選択性の高い GC/MS/MS を用いた分析等の必要性が考えられた。著者らは、本方法を用いた同様の添加回収試験を GC/MS/MS に適用し、解析を行っている。次報でそれらの結果を報告し、GC/MS の結果と比較を行い、加工食品中の本方法の適用について評価を行う。

2. 加工食品中の残留農薬の実態調査

今回検討を行った残留農薬一斉分析法を用いて、市場に流通している加工食品 (75 検体) について、実態調査を行った。検体の詳細を Table 3 に示した。調査を行った 75 検体のうち、フライドポテト 1 検体からクロルプロファム 0.04 ppm が検出された。加工食品から農薬が検出された場合、原材料にさかのぼって基準に適合しているかが問題となる。今回農薬が検出されたフライドポテトの原材料は主にばれいしょであり、その他たまねぎ、にんじん、牛肉などが含まれていた。食品衛生法におけるばれいしょのクロルプロファムの残留基準値は 50 ppm であるのに対して、フライドポテトからの検出値は、基準値の $1/1,000$ 未満であり、基準値と大きな差があった。原材料の具体的な配合率は明記されていなかったが、その他の原材料の配合率を考慮しても、基準値を超過する可能性はほとんどないと考えられた。今回実態調査を行った加工食品の農薬検出率は、農産物からの農薬検出率と比較して少なかった⁴⁾。この原因としては、1) 比較的高濃度に農薬が残留しやすい野菜や果実の配合割合が低い、2) 加熱調理過程での消失、3) 複数原料との混合による希釈などが要因と考えられた。

なお、本研究の要旨は、日本食品衛生学会第 96 回学術講演会 (2008 年 9 月、神戸市) において発表した。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金による助成を受け実施した。

文 献

- 1) Akiyama, Y., Yano, M., Mitsubayashi, T., Takeda, N., Tsuji, M. Simultaneous determination of pesticides in agricultural products by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **37**, 351–362 (1996).
- 2) Hirahara, Y., Kimura, M., Inoue, T., Uchikawa, S., Otani, S., Haganuma, A., Matsumoto, N., Hirata, A., Maruyama, S., Iizuka, T., Ukyo, M., Ota, M., Hirose, H., Suzuki, S., Uchida, Y. Validation of multiresidue screening methods for the determination of 186 pesticides in 11 agricultural products using gas chromatography (GC). *J. Health Sci.*, **51**, 617–627 (2005).
- 3) Okihashi, M., Takatori, S., Kitagawa, Y., Tanaka, Y. Simultaneous analysis of 260 pesticide residues in agricultural products by gas chromatography/triple quad-

- rupole mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **90**, 1165–1179 (2007).
- 4) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Ueda, T., Harada, S., Kimura, Y. Rapid multi-residue method for determination of more than 300 pesticide residues in food. *Food*, **1**, 101–110 (2007).
 - 5) Takatori, S., Okihashi, M., Okamoto Y., Kitagawa, Y., Kakimoto, S., Murata, H., Sumimoto, T., Tanaka, Y. A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **91**, 871–883 (2008).
 - 6) Guardia-Rubio, M., Fernández-De Córdova, M. L., Ayora-Cañada, M. J., Ruiz-Medina, A. Simplified pesticide multiresidue analysis in virgin olive oil by gas chromatography with thermoionic specific, electron-capture and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, **1108**, 231–239 (2006).
 - 7) Elpiniki, G., Amvrazi E. G., Albanis, T. A. Multiresidue Method for determination of 35 pesticides in virgin olive oil by using liquid–liquid extraction techniques coupled with solid-phase extraction clean up and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection and electron capture detection. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 9642–9651 (2006).
 - 8) Matsumoto, N., Yoshikawa, M., Eda, K., Kobayashi, A., Yokoshima, M., Murakami, M., Kanekita, H. Simple processing method for multi-determination of 235 pesticide residues in cooked ingredients of foods by GC/MS and LC/MS/MS. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **49**, 211–222 (2008).
 - 9) Kobayashi, M., Takano, I., Tamura, Y., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Sakai, N., Kamijo, K., Ibe, A., Nagayama, T. Survey of pesticide residues in baby foods (1999.4–2005.6). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **48**, 186–193 (2007).
 - 10) Okamoto, Y., Takatori, S., Kitagawa, Y., Okihashi, M., Fukui, N., Murata, H., Sumimoto, T., Tanaka, Y., Obana, H. Determination of pesticides in Chinese dumplings using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **50**, 10–15 (2009).