

## LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)

## Analysis of pesticides in foods using LC/MS

平成 18 年 5 月から、ポジティブリスト制度が施行され、厚生労働省から GC/MS、LC/MS、HPLC を用いた各種の一斉試験法が通知されています。このうち、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」で 42 成分、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 II (農産物)」で 25 成分が測定対象とされました。更に、平成 18 年 10 月には、一斉試験法 I 及び II に、新規農薬が追加指定され、新たに、「LC/MS による農薬等の一斉試験法 (畜水産物)」が加えられました。

今回、「LC-MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」に記載された 42 成分の一斉分析例を紹介致します。Fig.1 に、農薬標準物質(0.01mg/L)の MRM クロマトグラムを示しました。各標準物質は、アセトニトリルで溶解した後、混合し、メタノールで希釈した溶液を測定試料としました。また、Table 1 には、各測定対象物質の MRM 選択イオンの一覧を示しました。ESI(+)で 40 イオン、ESI(-)で 2 イオンを検出しました。

また、測定対象物質の添加回収試験も行いました。前処理法は、一斉試験法 I に準拠し、抽出、塩析、脱水、及びミニカラムによる精製を行いました。Fig.2 に、キュウリをそのまま前処理精製した試料溶液、及びキュウリに農薬を添加した後、前処理精製をした試料溶液(最終溶液中濃度: 0.01mg/L)の MRM クロマトグラムを示しました。測定対象物質のピーク形状は良好であり夾雑成分の影響もなく、また標準品の添加回収率についても 90%以上の良好な結果となりました。

Table 1 モニタリング選択イオン一覧

Pesticides	Ionization	Monitoring ion(m/z)	Pesticides	Ionization	Monitoring ion(m/z)
Azamethiphos	ESI(+)	325.03/182.60	Thiabendazole	ESI(+)	201.92/174.70
Azinphos-methyl	ESI(+)	318.05/159.70	Thiamethoxam	ESI(+)	292.06/210.70
Anilofos	ESI(+)	368.07/198.70	Tralkoxydim-1	ESI(-)	328.40/254.00
Abamectin B1a	ESI(+)	890.70/305.10	Tralkoxydim-2	ESI(+)	330.30/137.60
Isoxaflutole	ESI(+)	359.90/250.80	Triticonazole	ESI(+)	318.10/69.60
Iprovalicarb	ESI(+)	321.29/118.70	Tridemorph-1	ESI(+)	298.38/129.70
Imidacloprid	ESI(+)	256.02/208.90	Tridemorph-2	ESI(+)	298.38/129.70
Indoxacarb	ESI(+)	528.25/149.60	Naproanilide	ESI(+)	292.20/170.60
Oxycarboxin	ESI(+)	268.06/174.70	Pyrazolynate	ESI(+)	439.17/90.60
Oryzalin	ESI(-)	345.30/280.90	Pyrifthalid	ESI(+)	318.90/138.60
Quinalofop-p-tefuryl	ESI(+)	429.10/298.90	Fenoxycarb	ESI(+)	302.20/115.50
Cloquintocet-mexyl	ESI(+)	336.00/237.80	Ferimzone(E)	ESI(+)	255.14/131.60
Clothianidin	ESI(+)	249.96/168.70	Ferimzone(Z)	ESI(+)	255.14/131.60
Chromafenozide	ESI(+)	395.36/174.70	Butanmedipham	ESI(+)	318.20/135.60
Clomeprop	ESI(+)	324.00/119.60	Butafenacil	ESI(+)	492.27/330.80
Chloridazon	ESI(+)	221.96/91.60	Furathiocarb	ESI(+)	383.24/251.80
Cyazofamid	ESI(+)	325.14/107.40	Benzofenap	ESI(+)	431.24/104.50
Cyflufenamide	ESI(+)	413.24/294.90	Milbemectin A3	ESI(+)	511.30/457.20
Simeconazole	ESI(+)	294.19/69.60	Milbemectin A4	ESI(+)	525.30/108.70
Dimethirimol	ESI(+)	210.05/70.50	Methoxyfenozide	ESI(+)	369.31/148.70
Thiacloprid	ESI(+)	253.00/125.60	Lactofen	ESI(+)	479.24/343.80

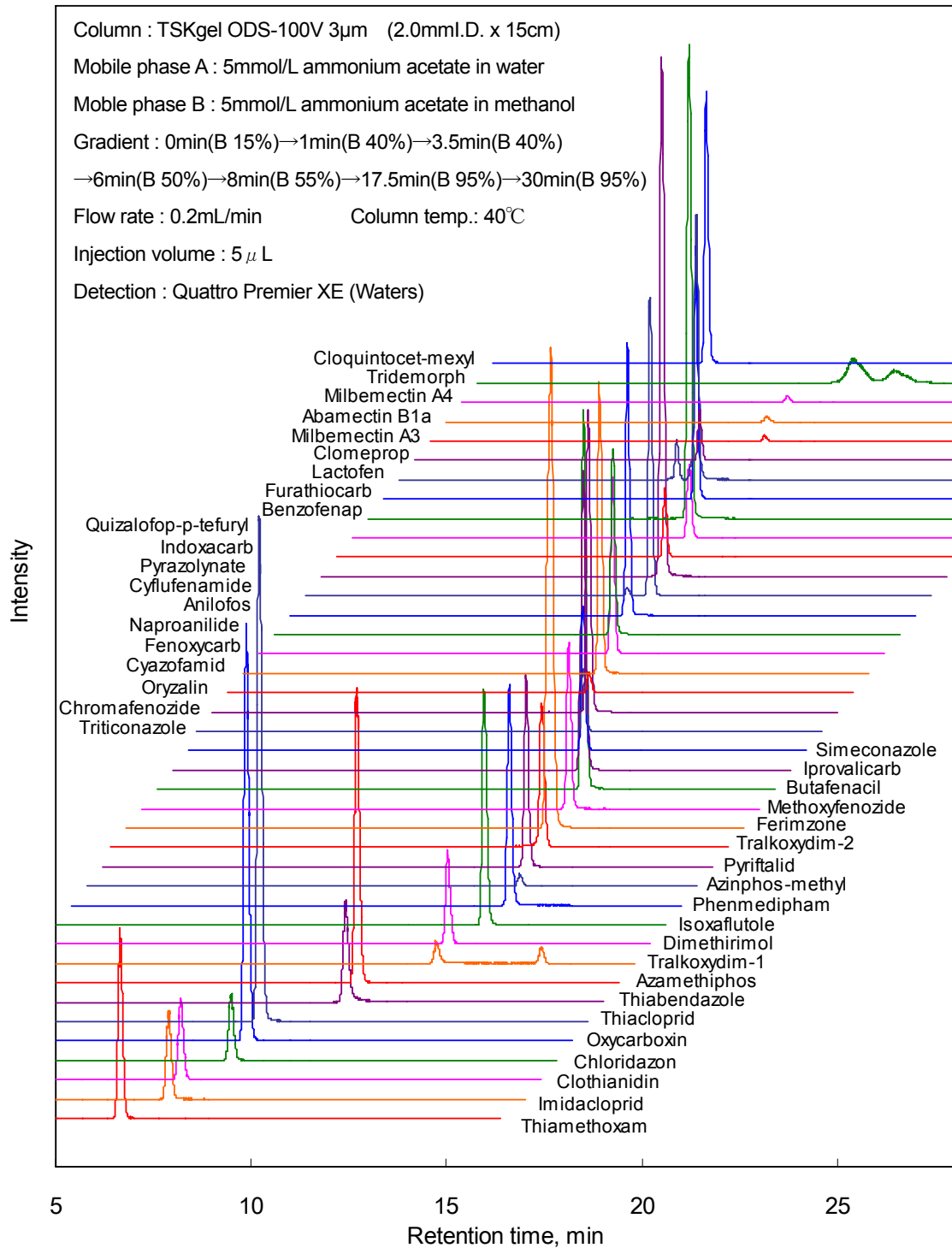


Fig. 1 農薬標準品(0.01mg/L)のMRMクロマトグラム

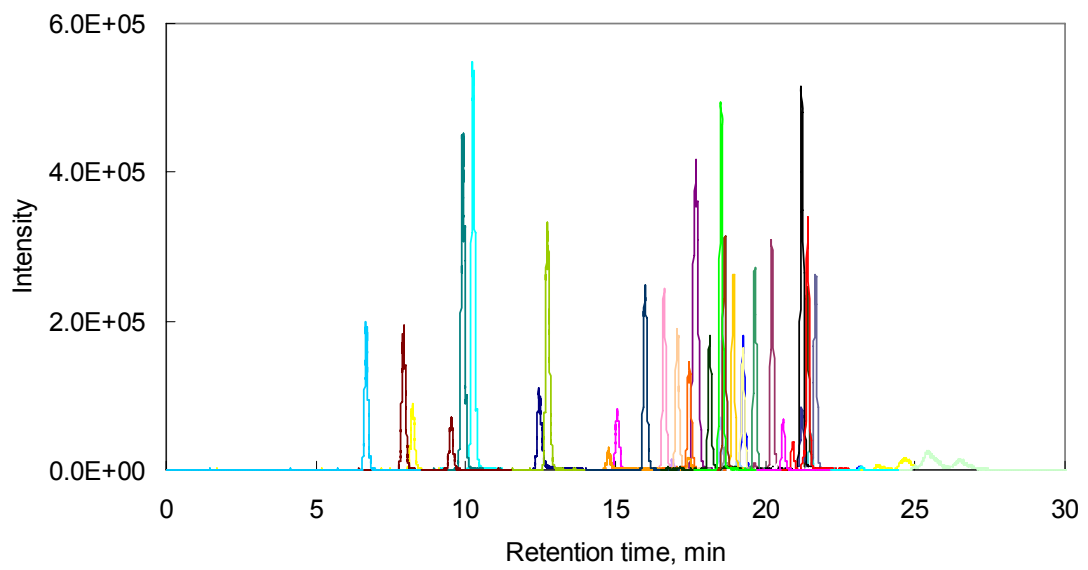
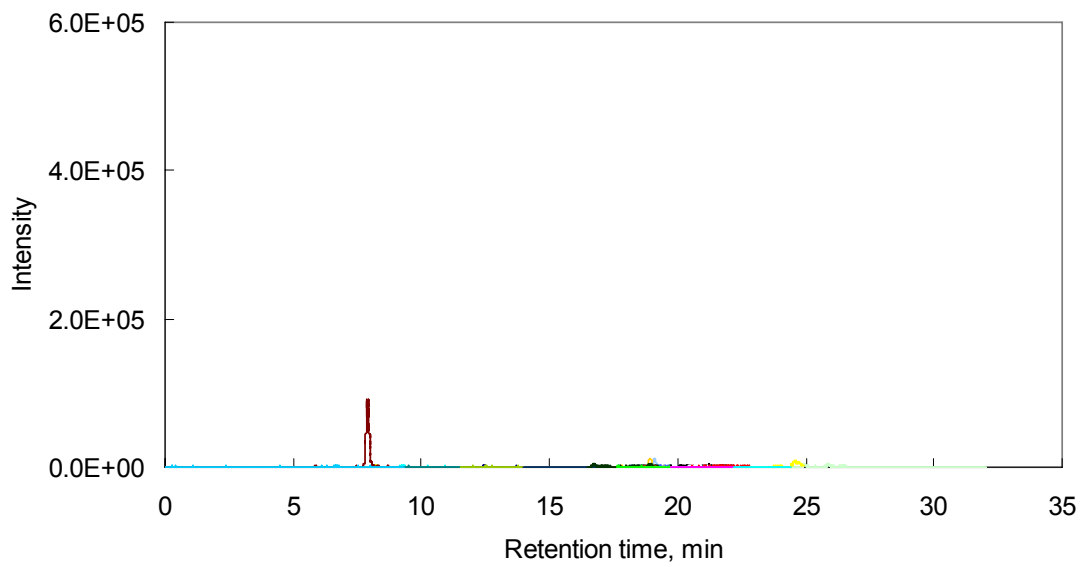


Fig. 2 MRM クロマトグラム

キュウリをそのまま前処理精製した試料溶液(上図)

キュウリに農薬を添加後、前処理精製した試料溶液(下図)

## 試験溶液調製法

### 1) 抽出

試料20.0 gを量り採り水20 mLを加え、15分間放置する。

これにアセトニトリル50 mLを加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。ろ紙上の残留物にアセトニトリル20 mLを加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に100 mLとする。

抽出液20 mLを採り、塩化ナトリウム10 g及び0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH7.0) 20 mLを加え、振とうする。静置した後、分離した水層を捨てる。アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した後、ろ液を40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。残留物にアセトニトリル及びトルエン (3 : 1) 混液 2 mL を加えて溶かす。

### 2) 精製

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム

(Envicarb/NH<sub>2</sub>: スペルコ製, 500 mg/500 mg, 20 ml容) に、アセトニトリル及びトルエン (3 : 1) 混液10 mLを注入し、流出液は捨てる。このカラムに1) で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン (3 : 1) 混液20 mLを注入し、全溶出液を40°C以下で1 mL以下に濃縮する。これにアセトン10 mLを加えて40°C以下で1 mL以下に濃縮し、再度アセトン5 mLを加えて濃縮し、溶媒を除去する。

残留物をメタノールに溶かして、正確に4 mLとしたものを試験溶液とする。