

資料

LC/MS/MSによる農産物中の残留農薬の同時分析法

杉村 光永, 豊田 安基江, 礪池 千恵子

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

MITSUNORI SUGIMURA, AKIE TOYOTA and CHIEKO MOCHIIKE

(Received Nov. 1, 2005)

高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析装置 (LS/MS/MS) による農産物中の23農薬の同時分析法を検討した。

分析対象23農薬を0.1 $\mu\text{g/g}$ の濃度で、玄米、大豆、バレイショ、キャベツ、ハウレンソウ、リンゴ及びオレンジに添加した試験では、回収率が70%~120%の農薬は、23農薬の中で15農薬 (イソキサフルトール、ラクトフェン、ナプロアニリド、オリザリン、フェンメジファム、プロファム、ピリフタリド、キザロホップ-p-テフルル、シメコナゾール、チアベンダゾール、チアクロプリド、チアメトキサム、トラルコキシジム1,2、トリデモルフ1,2及びトリコナゾール) であった。

また、LC/MS/MS (MRM) クロマトグラムには、今回検討した7農産物で、分析に支障となる妨害ピークは現れなかった。

キーワード：残留農薬同時分析, 農産物, LC/MS/MS, C18カラム, ENVI-Carb/CL-NH₂カラム

緒 言

平成15年5月30日の食品衛生法改正に伴い、647の農薬や動物用医薬品等 (農薬等) に、暫定基準値 (第一次案) が定められた。この改正で農薬等の残留基準に、ポジティブリスト制が導入され、その移行が公布後3年以内と定められた。このため厚生労働省では、平成15年2月に地方衛生研究所を含めた全国の28研究機関の協力を得て、残留農薬等分析法検討会 (検討会) を組織し、第一次案が定められた農薬の分析法の検討を行っている。

今回、この研究の一環として、先の検討会で示された方法を基にLC/MS/MSによる農産物中の23農薬の同時分析法を検討したので報告する。

実験方法

1 試料

広島県内で購入した玄米、大豆、バレイショ、キャベツ、ハウレンソウ、リンゴ及びオレンジの計7農産物。

2 試薬等

(1) 標準品: isoxaflutole (IFT), oxycarboxin (OCB), propham (PRP) 及びpyrifthalid (PFL) はシグマアルドリッチ社製を、lactofen (LCF), naproanilide (NPA), oryzalin

(OZL), oxydemeton-methyl (ODT-M), phenmedipham (PMD), pyriithiobac-sodium (PTB-S), tralkoxydim1,2 (TKD1,2), tridemorph 1,2 (TDM1,2), triticonazole (TCZ) 及びquizalofop-p-tefuryl (QZF-P) は関東化学(株)製を、methoxyfenozide (MFZ), milbemectin A3 (MBM-A3) 及びmilbemectin A4 (MBM-A4) は林純薬工業(株)製を、pyrazolynate (PZN), simeconazole (SMZ), thiabendazole (TBZ), thiacloprid (TCP), thiamethoxam (TMX) 及びthiophanate-methyl (TPN-M) は和光純薬工業(株)製を用いた。

なお、TKD1,2及びTDM1,2は異性体の混合標準品を、TCZは10 $\mu\text{g/mL}$ (イソオクタン溶液) を、QZF-Pは10 $\mu\text{g/mL}$ (アセトニトリル溶液) を用いた。

(2) 標準溶液: 各標準品をアセトニトリルに溶解し、10 $\mu\text{g/mL}$ の23農薬混合標準溶液 (mix-STD) を調製した。このmix-STDをメタノールで希釈して、0.01 $\mu\text{g/mL}$ ~0.15 $\mu\text{g/mL}$ の検量線用標準溶液 (cal-STD) を調製した。ただし、TDM1,2のcal-STDは0.02 $\mu\text{g/mL}$ ~0.15 $\mu\text{g/mL}$ とした。

なお、TBZは、アセトニトリルには容易に溶解しないため、少量のメタノールで溶解後、アセトニトリルで希釈した。

TCZは、溶媒のイソオクタンを窒素気流中で100 μL ~200 μL まで濃縮し、アセトニトリルで希釈した。

- (3) C18カラムはVarian社製Bond ElutC18 6 mL (1 g)を、予めアセトニトリル10mLでコンディショニングして用いた。
- (4) ENVI-Carb/LC-NH₂カラムはスペルコ社製 6 mL (500 mg/500mg) を、予め25%トルエン・アセトニトリル溶液10mLでコンディショニングして用いた。
- (5) 0.5mol/Lリン酸緩衝液 (pH7.0) はn-ヘキサンで洗浄して用いた。
- (6) その他の試薬等：食品衛生法通知分析法[1]に準じた。

3 装置

LC/MS/MSは、API3000 (Applied Biosystems社製), LC部はAgilent1100 (Agilent社製)を用いた。

4 分析条件

LC条件及びMS/MS条件は、表1及び表2に示した。

5 試験溶液の調製方法等

- (1) 試験溶液の調製は、平成16年7月に開催された検討会において採用した方法を用いた。その方法を図1に示した。

表1 LC/MS/MS条件

LC conditions	
Analytical column:	XTerra MS C18, 3.5 μm, 150×2.1mm (Waters)
Mobile phase flow rate:	0.20mL/min
Mobile phase	
Solvent A:	5m mol/L ammonium acetate/methanol
Solvent B:	5m mol/L ammonium acetate/water
Gradient profile:	15% A→45% A(1min)→45% A(3.5min)→50% A(6min)→55% A(8min)→85% A(17.5min)→85%A(30min)
Column temperature:	40°C
Acquisition time:	30min
Injection volume:	5 μL
MS/MS conditions	
Scan Type:	MRM
Ion Source:	ESI
Desolvation gas:	N ₂ , 6L/min
Polarity:	Negative Positive
Nebulizer Gas	10 12
Curtain Gas	8 8
Ion Transfer Voltage	-3000 3000
Temperature	500 450
Collision Gas	4 3
Entrance Potential	-10 10
Focusing Lens 1	11 11
Prefilter	15 15
Focusing Lens 2	20 20
Dwell Time (msec)	120 50

表2 MS/MS条件, モニターイオン, 保持指標及び検出限界

農薬名	分子量	保持指標	Q1イオン (m/z)	定量条件			定性条件			最小検出量 (pg)
				Q3イオン (m/z)	DP	CE	Q3イオン (m/z)	DP	CE	
isoxaflutole	359.04	1.00	358	79	-30	-20	108	-75	-55	0.7
lactofen	461.05	0.74	479	344	40	30	223	31	53	0.6
methoxyfenozide	368.48	0.88	367	149	-60	-30	105	-51	-44	0.2
milbemectin A3	528.31	0.68	551	240	100	55	337	80	49	8.3
milbemectin A4	542.32	0.67	565	240	90	55	337	80	49	6.2
naproanilide	291.13	0.83	290	143	-40	-30	93	-60	-30	0.3
oryzalin	346.36	0.84	345	78	-40	-72	281	-30	-20	0.2
oxycarboxin	267.06	1.62	268	175	40	30	147	40	30	1.3
oxydemeton-methyl	246.01	2.49	247	169	20	20	127	40	30	0.4
phenmedipham	300.11	0.96	301	136	40	30	168	110	20	1.7
propham	179.09	1.03	180	138	20	20	120	20	20	7.5
pyrazolynate	438.02	0.78	439	91	40	60	229	86	41	0.4
pyrifthalid	318.07	0.94	319	139	40	40	93	51	75	0.4
pyrithiobac-sodium	326.01	1.24	325	155	-10	-10	281	-16	-16	0.9
quizalofop-p-tefuryl	428.88	0.75	429	299	40	30	85	80	55	0.4
simeconazole	293.14	0.85	294	70	40	50	73	80	55	0.8
thiabendazole	201.04	1.33	202	175	60	40	131	40	30	0.8
thiacloprid	252.02	1.59	253	126	40	30	73	40	50	1.5
thiamethoxam	291.02	2.37	292	211	40	30	181	60	40	3.8
thiophanate-methyl	342.05	1.23	343	151	40	30	93	60	40	0.7
tralkoxydim 1	329.20	0.91	328	254	-40	-30	66	-75	-55	0.1
tralkoxydim 2		1.04	328	254	-40	-30	66	-75	-55	0.4
tridemorph 1	297.30	0.63	299	130	60	40	98	80	55	22.3
tridemorph 2		0.60	299	130	60	40	98	80	55	31.6
triticonazole	317.13	0.85	318	70	40	50	125	80	43	8.3

DP : Declustering Potential (V) CE : Collision Energy (V)
 最小検出量 : 注入量を 5 μL, S/N=3 の時の各農薬の絶対量 (pg)
 保持指標 : isoxaflutoleの保持時間を1としたときの相対保持時間

結果及び考察

(2) 試料ブランク (BL) は、予め分析対象23農薬が検出されないことを確認した7農産物について、図1にしたがって試験溶液を調製した。

(3) マトリックス添加標準溶液 (max-STD) は、各BLを調製するために用いるメタノールの代わりに、cal-STD (0.1 μ g/L) 4 mL (玄米, 大豆の場合 2 mL) を加えて溶解した。

(4) 標準添加試験溶液 (std-SP) は、予め分析対象23農薬が検出されないことを確認した7農産物について、0.1 μ g/gとなるようにmix-STDを添加した後、図1にしたがって調製した。

(5) LC/MS/MSへの試験溶液等の注入は、BL→cal-STD (0.01 μ g/mL) →BL→cal-STD (0.05 μ g/mL) →std-SP1 →cal-STD (0.075 μ g/mL) →std-SP2→cal-STD (0.1 μ g/mL) →std-SP3→cal-STD (0.15 μ g/mL) →max-STD→cal-STD (0.1 μ g/mL) の順に行った。

6 定量法

試験溶液 5 μ LをLC/MS/MSに注入し、得られたMRM (Multiple Reaction Monitoring) クロマトグラムのピーク面積から、絶対検量線法により作成した検量線を用いて23農薬の濃度を定量した。

1 LC/MS/MS条件の検討

(1) LC条件

LCによる農薬の分析は一般にODS系カラムを用いて行われている[1][2]。今回、カラムはXTerra MS C18を用い、移動相には、イオン化を促進するため5 mmol/L酢酸アンモニウムを添加したメタノール-水系でグラジエント分析を検討した。その結果、全ての農薬で、ピーク形状が良好なMRMクロマトグラムが得られた。

(2) MS/MS条件

分析対象23農薬のイオン化は、エレクトロスプレー (ESI) によるネガティブモードまたは、ポジティブモードで行い、得られたMRMクロマトグラムを用いて定量を行った。

表1に示すMS/MSの各パラメータの最適化は、ネガティブモードについてはIFTを、ポジティブモードについてはPRPを用いてFIA (Flow Injection Analysis) によって行った。

表2に示すその他の農薬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プレカササー (Q1) イオンスキャンを行い、観測される[M+H]⁺及び[M-H]⁻等をQ1イオンとして、最大感度が得られたプロダクト (Q3) イオンを定量用モニターイオン (m/zQ1イオン→Q3イオン) とした。また、2番目に強い感度が得られたQ3イオンを定性用モニターイオンとした。ただし、[M+H]⁺では感度が悪いLCFは[M+18]⁺を、MBM-A3及びMBM-A4は[M+23]⁺をQ1イオンとした。

各農薬の定量用モニターイオンを用いた検量線は、TDM1, 2 (m/z299→130) が0.02 μ g/mL～0.150 μ g/mLの範囲で、その他の農薬が0.01 μ g/mL～0.15 μ g/mLの範囲で、いずれもr=0.9992以上であった。

(3) 保持指標

表2に示すとおり、IFTの保持時間を1としたときの、各農薬の相対保持時間を保持指標とした。

2 精製操作

(1) C18カラムによる脱脂操作

食品中の残留農薬分析において、脱脂操作は、主にアセトニトリル/n-ヘキサン分配法が用いられている[1][2]。今回、この操作を簡略化するため、mix-STD (0.1 μ g/mL) のアセトニトリル溶液を調製し、その2 mLを、市販のC18カラムに負荷した後、アセトニトリル 2 mLで溶出した。溶出率は93.0%～106.7% (n=3) の範囲であった。

(2) ENVI-Carb/LC-NH₂カラムによる精製

mix-STD (0.1 μ g/mL) の25%トルエン・アセトニトリル溶液を調製し、その4 mLをENVI-Carb/LC-NH₂カラム

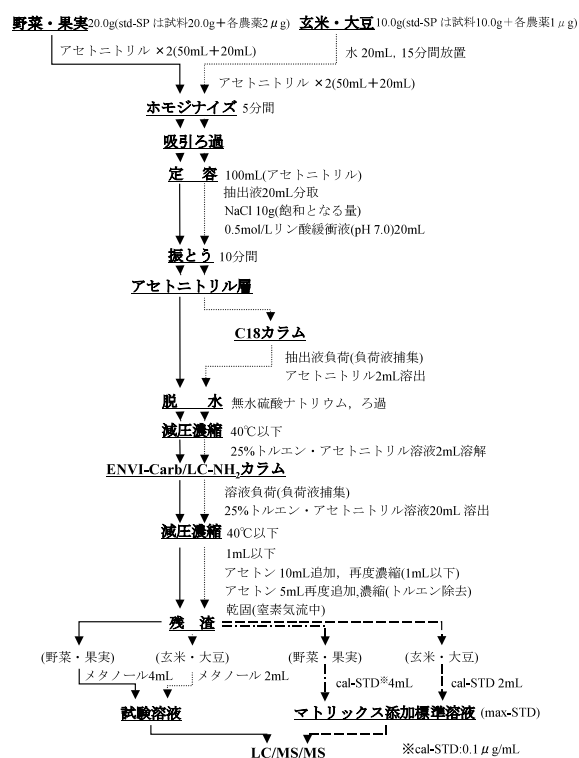


図1 試験方法

に負荷した後、25%トルエン・アセトニトリル溶液20mLで溶出した。THP-M及びPYT-Sを除く21農薬は、溶出率が87.9%~109.0% (n=3) の範囲であった。THP-M、57.4% (n=3) と溶出率が悪く、さらにPYT-Sについては、今回の溶出溶媒では、溶出できなかった。

3 検出限界値及び定量限界値

一般に食品中の残留農薬分析では、分析法の検出限界値は、S/N (シグナル対ノイズの比) = 3, 定量限界値は、S/N=10となる濃度と定義されている[1]。今回検討した分析法の検出限界値及び定量限界値を求めた。

(1) 検出限界値

S/N<10となる濃度のmix-STD 5 µLをLC/MS/MSに注入し、得られた定量用モニターイオンのクロマトグラムから、S/N=3となる最小検出量 (pg) を求めた。最も検出感度の良かった農薬は、TKD1 (m/z328→254) で、0.1pgであり、最も感度の悪かった農薬は、TDM2 (m/z299→130) で31.6pgであった。各農薬の検出限界値を表2に示した。

(2) 定量限界値

平成15年5月30日の食品衛生法の改正で、食品中の残留農薬に一律基準が定められることとなり、薬事・食品衛生審議会において、その濃度を0.01µg/gとする方向で審議がなされている。

このため、S/N<10となる濃度のmax-STD 5 µLをLC/MS/MSに注入し、得られたクロマトグラムから、定量用モニターイオンでは0.01µg/gがS/N=10 (定量限界値) 以上、定性用モニターイオンにおいては、S/N=3 (検出限界値) 以上の検出感度が得られているか検証した。

定量用モニターイオンでは、TDM1, 2 (m/z299→130) の定量限界値は0.02µg/gであったが、その他の農薬では0.01µg/gの定量が可能であった。

定性用モニターイオンでは、TDM1, 2 (m/z299→98) 及びTPN-M (m/z343→98) の検出限界値は0.02µg/gであったが、その他の農薬では0.01µg/gの検出が可能であった。

4 農産物中のマトリックス成分のイオン化への影響

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[3][4]。今回の分析法において、マトリックス成分による影響を検証するため、各々農産物のmax-STD (0.1µg/mL) と、cal-STD (0.1µg/mL) を交互に分析し面積値 (n=2) を比較した。

7農産物の測定結果で、表3に示すとおりmax-STD/cal-STDの面積比が100±10%の範囲であった農薬は、8種類 (OZL, ODT-M, PTB-Z, QZF-P, TBZ, TMX, TPN-M, TDM1, 2) であった。

表3 農産物中のマトリックス成分のイオン化への影響 (max-STD/cal-STD)

(%)

農 薬 名	農 産 物 名							
	玄 米	大 豆	ジャガイモ	ホウレンソウ	キャベツ	リンゴ	オレンジ	
isoxaflutole	104	101	101	108	92	97	73	
lactofen	105	89	95	96	93	99	90	
methoxyfenozide	91	96	101	102	85	99	63	
milbemectin A3	51	63	93	63	86	96	91	
milbemectin A4	86	69	84	86	79	90	83	
naproanilide	91	98	101	99	93	99	73	
oryzalin	105	102	100	101	97	100	105	
oxycarboxin	106	88	97	104	89	98	85	
oxydemeton-methyl	100	94	101	102	96	98	101	
phenmedipham	94	75	107	103	100	93	78	
propham	100	98	112	104	100	103	104	
pyrazolynate	63	118	54	74	98	46	102	
pyrifthalid	63	90	109	102	102	95	92	
pyrithiobac-sodium	104	107	104	101	110	107	104	
quizalofop-p-tefuryl	105	93	110	102	100	104	98	
simeconazole	99	101	102	101	84	106	102	
thiabendazole	101	93	107	103	101	102	98	
thiacloprid	79	93	101	88	100	95	102	
thiamethoxam	102	100	102	107	96	101	102	
thiophanate-methyl	99	99	104	106	93	102	104	
tralkoxydim 1,2	63	87	105	92	96	98	90	
tridemorph 1,2	98	90	93	97	102	95	93	
triticonazole	111	104	102	100	103	101	103	

・数値は、n=2の平均値、max-STD/cal-STDの面積比を%表示した。

・max-STD及びcal-STD濃度：0.1µg/mL

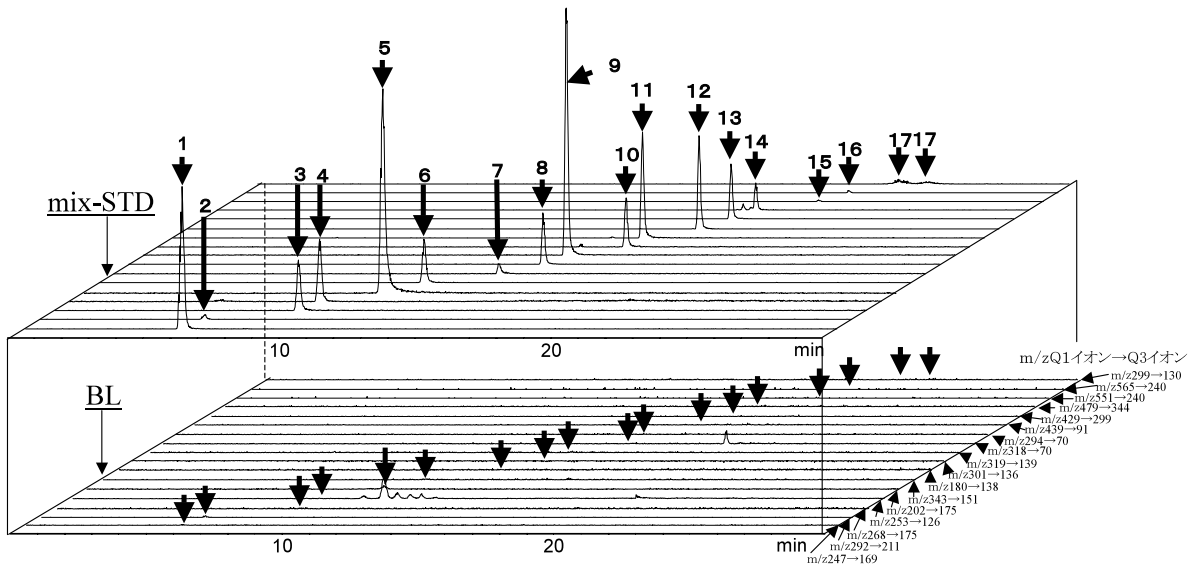


図2 LC/MS/MS (MRM) クロマトグラム (ポジティブモード)

mix-STD : 0.02 μ g/mL

農薬名 (モニターイオン) : 1 ; oxydemeton-methy (m/z247→169), 2 ; thiamethoxam (m/z292→211), 3 ; Oxycarboxin (m/z268→175), 4 ; thiacloprid (m/z253→126), 5 ; thiabendazole (m/z202→175), 6 ; thiophanate-methyl (m/z343→151), 7 ; propham (m/z180→138), 8 ; phenmedipham (m/z301→136), 9 ; pyrifthalid (m/z319→139), 10 ; triticonazole (m/z318→70), 11 ; simeconazole (m/z294→70), 12 ; pyrazolynate (m/z439→91), 13 ; quizalofop-p-tefuryl (m/z429→299), 14 ; lactofen (m/z479→344), 15 ; milbemectin A3 (m/z551→240), 16 ; milbemectin A4 (m/z565→240), 17 ; tridemorph 1, 2 (m/z299→130)

BL : りんご試料

LC/MS/MS分析条件 : 表1 に示した。

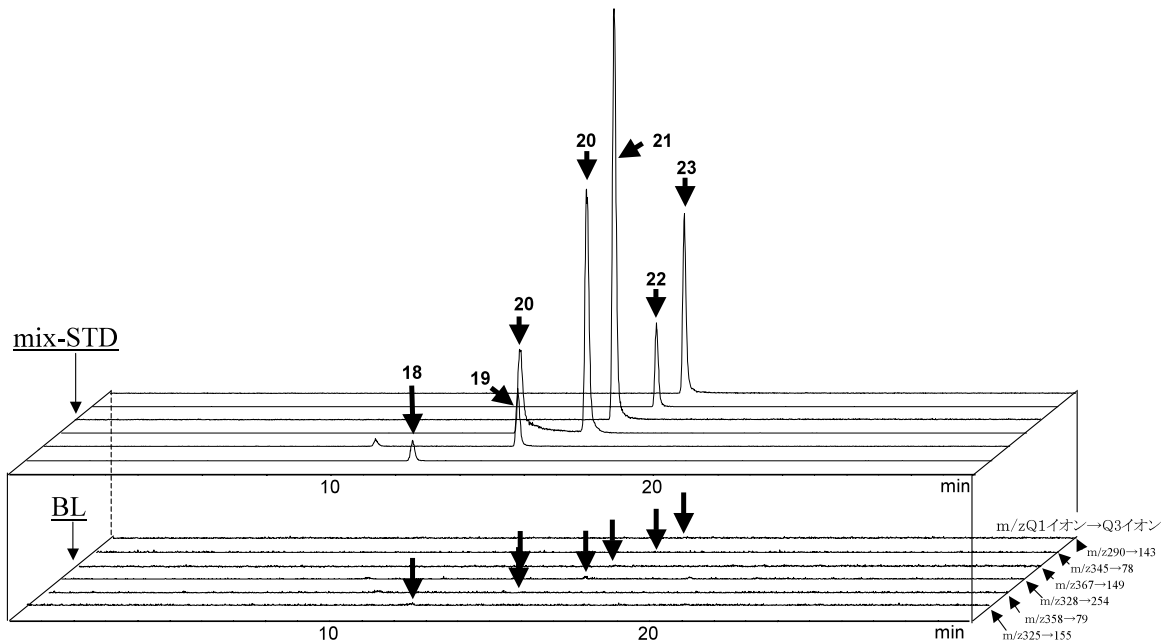


図3 LC/MS/MS (MRM) クロマトグラム (ネガティブモード)

mix-STD : 0.02 μ g/mL

農薬名 (モニターイオン) : 18 ; pyrithiobac-sodium (m/z325→155) 19 ; isoxaflutole (m/z358→79), 20 ; tralkoxydim 1, 2 (m/z328→254), 21 ; methoxyfenozide (m/z367→149), 22 ; oryzalin (m/z345→78), 23 ; naproanilide (m/z290→143)

BL : りんご試料

LC/MS/MS分析条件 : 表1 に示した。

その他の農薬は、いずれかの農産物でmax-STD/cal-STDの面積比が100 \pm 10%の範囲からはずれていた。

玄米ではMBM-A3が51%, MBM-A4が86%, PZNが63%,

PFLが63%, TCPが79%, TKD1, 2が63%及びTCZが111%であった。

大豆ではLCFが89%, MBM-A3が63%, MBM-A4が69%,

表4 添加回収試験結果

農薬名	回収率 (%)						
	(CV%)						
	玄米	大豆	ジャガイモ	ホウレンソウ	キャベツ	りんご	オレンジ
isoxaflutole	98.3 (2.1)	98.9 (5.2)	75.2 (3.6)	82.3 (2.3)	86.2 (2.6)	96.5 (2.3)	75.8 (2.5)
lactofen	91.6 (1.0)	89.7 (3.2)	84.2 (2.7)	88.6 (0.9)	83.4 (1.3)	92.0 (4.7)	95.4 (4.0)
methoxyfenozide	89.0 (1.4)	92.5 (1.0)	91.5 (3.1)	90.2 (2.5)	83.7 (5.4)	96.8 (2.6)	64.7 (2.8)
milbemectin A3	42.4 (7.0)	41.0 (1.4)	77.4 (6.0)	52.6 (4.0)	78.4 (6.6)	79.0 (9.9)	62.1 (5.0)
milbemectin A4	73.3 (5.1)	54.8 (7.1)	74.1 (3.1)	78.0 (6.4)	73.9 (8.9)	65.0 (5.8)	74.2 (10.6)
naproanilide	92.8 (1.1)	96.1 (2.6)	95.9 (1.2)	92.2 (2.7)	91.4 (1.8)	96.4 (0.5)	75.0 (1.3)
oryzalin	95.1 (0.5)	93.0 (1.4)	92.9 (1.4)	92.6 (1.1)	94.1 (1.4)	98.9 (2.8)	98.3 (1.2)
oxycarboxin	84.8 (1.1)	86.6 (1.0)	61.3 (2.7)	82.5 (0.8)	72.5 (7.5)	75.3 (3.9)	65.0 (0.7)
oxydemeton-methyl	64.5 (1.0)	65.7 (1.9)	63.9 (1.5)	66.5 (1.7)	63.0 (0.6)	79.2 (9.4)	66.1 (0.4)
phenmedipham	91.5 (3.5)	89.2 (0.4)	95.1 (0.3)	91.6 (0.4)	83.2 (8.7)	95.4 (5.4)	94.6 (2.2)
propham	94.5 (2.1)	77.7 (1.9)	80.9 (1.9)	88.3 (2.9)	85.6 (1.7)	84.2 (5.3)	94.9 (3.2)
pyrazolynate	65.3 (5.2)	72.1 (2.6)	34.2 (6.5)	52.2 (7.0)	63.9 (2.7)	22.0 (9.0)	59.4 (3.6)
pyrifitalid	89.9 (1.2)	90.6 (4.6)	95.3 (1.3)	91.9 (0.3)	87.9 (5.4)	95.8 (1.5)	76.2 (7.6)
pyrithiobac-sodium	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)	— (—)
quizalofop-p-tefuryl	96.4 (1.5)	92.6 (1.1)	83.3 (3.4)	88.9 (2.5)	70.6 (1.9)	97.6 (3.6)	97.2 (3.0)
simeconazole	92.5 (3.6)	94.5 (2.9)	94.3 (2.6)	91.1 (1.8)	88.2 (1.5)	91.7 (1.4)	97.7 (1.5)
thiabendazole	78.4 (1.7)	85.6 (1.4)	92.6 (2.2)	89.9 (2.1)	93.6 (9.8)	84.7 (2.1)	95.5 (8.6)
thiacloprid	91.5 (1.5)	90.9 (0.4)	94.2 (1.3)	96.0 (1.7)	85.2 (3.2)	98.7 (6.3)	89.6 (2.6)
thiamethoxam	86.6 (0.7)	85.7 (1.9)	90.2 (0.6)	85.2 (0.6)	80.7 (0.6)	98.9 (2.7)	86.7 (0.7)
thiophanate-methyl	9.5 (11.2)	20.3 (15.5)	28.8 (7.1)	44.6 (2.5)	39.9 (6.5)	30.6 (3.0)	46.6 (4.2)
tralkoxydim 1,2	86.3 (1.7)	79.0 (0.8)	79.6 (2.7)	77.7 (2.0)	70.4 (1.3)	89.2 (2.4)	94.3 (6.4)
tridemorph 1,2	86.0 (1.4)	70.8 (1.6)	90.2 (0.2)	97.4 (9.1)	85.7 (2.0)	83.9 (3.6)	94.5 (2.4)
triticonazole	95.6 (2.7)	91.1 (2.9)	92.2 (3.3)	88.7 (1.2)	83.7 (1.0)	95.8 (3.8)	99.5 (1.6)

n= 3

OCBが88%, PMDが75%, PZNが118%及びTKD1, 2が87%であった。

ジャガイモではMBM-A4が84%, PRPが112%及びPZNが54%であった。

ホウレンソウでは, MBM-A3が63%, MBM-A4が86%, PZNが74%及びTCPが88%であった。

キャベツではMFZが85%, MBM-A3が86%, MBM-A4が79%, OCBが89%及びSMZが84%であった。

リンゴではPZNが46%であった。

オレンジではIFTが73%, MFZが63%, MBM-A4が83%, NPAが73%, OCBが85%及びPMDが78%であった。

以上のことから, 農産物中のマトリックス成分のイオン化への影響が考えられる。その結果を表3に示した。

5 添加回収試験

(1) 一般に食品中の残留農薬分析では, 回収率が70%~120%で, 変動係数 (CV%) が20%以下である場合に, 分析の信頼性が妥当であるとされている[2]。

分析対象23農薬を0.1 μ g/gの濃度で, 7農産物に添加した試験で, 回収率が70%~120%となったものは表4に示すとおり, 15農薬 (IFT, LCF, NPA, OZL, PMD, PRP, PFL, QZF-P, SMZ, TBZ, TCP, TMX, TKD1, 2, TDM1, 2及びTCZ) であった。

回収率が50%以下となった農薬は, PTB-S及びTPN-Mであった。

なお, PTB-Sについては, 全く回収できなかった。これは, ENVI-Carb/LC-NH₂カラム精製試験の結果からも明らかのように, この農薬は, 今回の溶出溶媒 (25%トルエン-アセトニトリル混液) では, カラムから溶出できなかったものと考えられた。

また, TPN-Mについても同様に, ENVI-Carb/LC-NH₂カラムの溶出率が60%以下であったために, 回収率が低下したものと考えられた。

CV値は, いずれの農薬においても, 20%を超えなかった。添加回収試験の結果を表4に示した。

(2) 農産物のMRMクロマトグラム

今回分析した7農産物で, 分析に支障となる妨害ピー

クは現れなかった。その代表としてリンゴを試料としたBL及びcal-STDのMRMクロマトグラムを図2, 3に示した。

ま と め

LC/MS/MSによる7農産物中の23農薬の同時分析法を検討した。

アセトニトリルを加えて試料を均質化し, 0.5mol/Lリン酸緩衝液及び食塩を加え塩析した。このアセトニトリル層をC18カラムで脱脂し, 次いでENVI-Carb/LC-NH₂カラムで精製し, LC/MS/MSで分析した。

分析対象農薬を0.1 μ g/gの濃度で, 農産物に添加した試験では, 15農薬が全ての農産物で回収率70%~120%であった。また, CV値は10%以下と良好な結果が得られたため, 本法は15農薬の日常検査法として有用であると考えられる。

しかしながら, 絶対検量線法を用いたLC/MS/MSによる農産物中の残留農薬分析では, 試料由来のマトリックス成分により検出感度が変化した。このような試料では, より精度の高い分析結果を得るために, 絶対検量線法による分析結果と標準添加法或いは内部標準法等による分析結果とを比較検証する必要があると考えられる。

文 献

- [1] 厚生労働省医薬食品局局部基準審査課長通知 (2005): 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, 食安基発第0124001号
- [2] 厚生労働省監修 (2003): 食品衛生検査指針 (残留農薬編), 東京, (株)日本食品衛生協会
- [3] 山口之彦, 宮本伊織, 第41回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 58-59, 2004
- [4] 中村昌子, 茶谷祐行, 第41回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 62-63, 2004