

## トリプル四重極LC/MS/MSを用いた 残留農薬の分析（その1:大豆中） [LCMS™-8060]

食品中の残留農薬分析においては、近年の規制農薬の増加に伴い、より効率的に一斉分析する手法が求められています。

2003年に米国農務省(USDA)から発表されたQuEChERS法は、簡便かつ迅速な前処理方法として知られており、AOACやCENなどの公定法に採用されています。特別な器具を必要とせず効率的に農薬を抽出することが可能ですが、精製で取り除き切れない夾雑成分の影響を受け、正確な定量値が得られない場合があります。このような場合は試料の希釈や精製方法の検討といった工夫が必要となります。

本稿では、LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ(農産物)およびⅡ(農産物)<sup>1)</sup>で指定される農薬のうちの158成分について、QuEChERS法で前処理した試料溶液を測定し、高い回収率が得られた例をご紹介します。

M. Kawashima N.Kato

### ■ サンプルの前処理

試料の大豆はQuEChERS法を用いて前処理を行いました。前処理のワークフローを図1に示します。抽出後の試料濃度は0.5 g/mLとなります。

標準試料には林純薬工業製PL2005MIX-4,5,6,7,8,9,10 を混合したものを使用しました。QuEChERS法にて前処理した試料溶液に、大豆に対して0.02 mg/kgとなるよう農薬を添加したマトリクス標準溶液(溶液中農薬濃度10 ng/mL)を用いて、マトリクス効果を確認しました。



図1 前処理ワークフロー

### ■ 分析条件

HPLCとMSの分析条件を表1に示します。

表1 分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X2)	
Column	: Shim-pack Scepter™ C18-120 (100 mm x 2.1 mm I.D., 3 μm)
Mobile phases	: A) 5 mM ammonium formate, 0.02% acetic acid in H <sub>2</sub> O B) 5 mM ammonium formate, 0.02% acetic acid in MeOH
Gradient Program	: B 5% (0-2 min) – B 50% (5 min) – B 97% (13-16 min) – B 5% (16.1-20 min)
Flow rate	: 0.3 mL/min
Column Temp.	: 40°C
Injection volume	: 1 μL
[MS conditions] (LCMS-8060)	
Ionization	: ESI (Positive and negative mode)
Probe Voltage	: +2.0 kV / -1.5 kV
Mode	: MRM
Nebulizing gas flow	: 3.0 L/min
Drying gas flow	: 10.0 L/min
Heating gas flow	: 10.0 L/min
DL Temp.	: 200°C
Heat Block Temp.	: 300°C
Interface Temp.	: 200°C
Probe position	: +2.0 mm

### ■ マトリクス標準溶液のMRM測定

大豆抽出溶液に農薬標準溶液を添加したマトリクス標準溶液のMRMクロマトグラムを図2に示します。

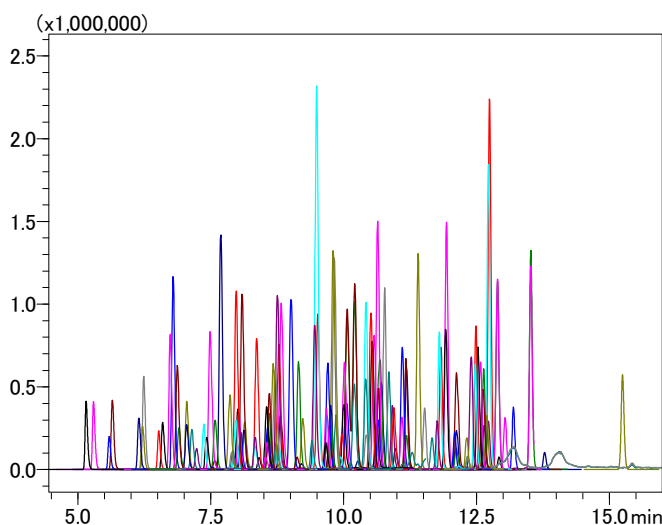


図2 農薬158成分のピーク検出例 (10 ng/mL標準溶液添加大豆抽出液)

## ■ 添加回収率

標準試料中に含まれる農薬158成分について、回収率およびマトリクス標準溶液における面積値再現性(n=6)を確認しました。その結果を表2に、回収率の内訳を図3に示します。

158成分中156成分について、回収率が70-120%となりました。高濃度の試料を含む試験液においても、98.7%の成分がマトリクスによる阻害を大幅に受けることなく、良好な回収率および再現性を得ることができました。

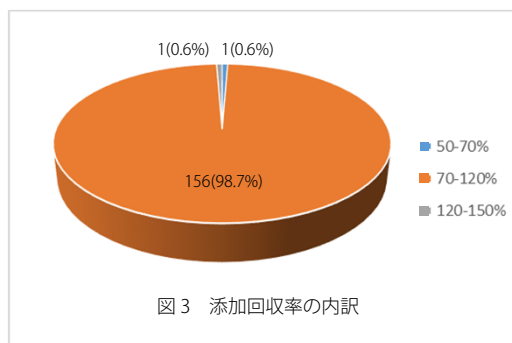


表2 添加回収率と試料溶液における面積値再現性

Compound name	Recovery(%)	%RSD	Compound name	Recovery(%)	%RSD	Compound name	Recovery(%)	%RSD
1-Naphthaleneacetic Acid	76.3	8.32	Dymuron	91.8	5.36	Methoxyfenozide	92.0	6.35
2,4-D	97.3	4.66	Epoxiconazole	90.0	1.87	Metosulam	102.7	7.44
4-Chlorophenoxyacetic acid	76.5	5.34	Ethamsulfuron-methyl	95.3	6.52	Metsulfuron-methyl	96.5	5.54
Abamectin B1a	93.5	1.37	Ethoxysulfuron	101.2	4.22	Monolinuron	96.0	2.52
Acibenzolar-S-methyl	90.0	8.84	Fenamidone	92.8	3.74	Naproanilide	91.3	5.53
Acifluorfen	88.7	7.50	Fenhexamid	92.0	6.06	Naptalam	95.9	9.97
Aldicarb	92.8	4.24	Fenobucarb	96.5	4.83	Novaluron	90.9	6.44
Aldoxycarb	96.5	1.15	Fenoxaprop-ethyl	88.0	2.68	Oryzalin	90.5	9.95
Anilofos	93.3	3.08	Fenoxycarb	92.9	3.94	Oxamyl	93.6	2.71
Aramite	95.8	3.88	Fenpyroximate E	93.4	3.11	Oxaziclomefone	89.5	4.16
Azamethiphos	93.5	4.68	Fenpyroximate Z	93.9	2.90	Oxycarboxin	96.3	3.21
Azimsulfuron	84.9	8.46	Ferimzone(E)	95.2	2.66	Pencycuron	95.8	3.89
Azinphos-methyl	95.2	3.91	Ferimzone(Z)	96.9	2.08	Penoxsulam	99.9	2.92
Azoxystrobin	93.6	6.70	Flazasulfuron	97.3	4.79	Pentoxazone	79.9	9.20
Bendiocarb	99.2	2.14	Florasulam	97.6	7.50	Phenmedipham	95.5	1.35
Bensulfuron-methyl	97.9	5.57	Fluazifop	94.1	6.73	Pirimicarb	94.6	5.96
Benzofenap	97.4	1.42	Flufenacet	95.3	4.66	Primisulfuron-methyl	95.0	3.81
Boscalid	98.0	2.53	Flufenoxuron	93.1	7.23	Propaquizafop	93.6	3.13
Bromoxynil	92.7	8.96	Flumetsulam	101.8	6.45	Propoxycarbazone	142.5	8.39
Butafenacil	99.0	2.63	Fluridone	93.6	2.22	Prosulfuron	99.6	6.03
Carbaryl(NAC)	98.5	5.77	Fluroxypyr	91.2	8.65	Pyraclostrobin	96.5	4.62
Carbofuran	93.5	5.35	Fomesafen	103.4	4.83	Pyrazolynate	93.7	2.96
Carpropamid	94.4	3.72	Foramsulfuron	115.1	8.65	Pyrazosulfuron-ethyl	96.8	8.99
Chloridazon	92.1	2.82	Forchlorfenuron	92.0	5.85	Pyrifthalid	95.7	4.52
Chlorimuron-ethyl	101.8	7.76	Furametpyr	97.5	3.02	Quizalofop-ethyl	81.4	1.31
Chloroxuron	95.5	5.95	Furathiocarb	93.5	1.76	Silaflofen	84.9	6.25
Chlorsulfuron	96.9	5.36	Gibberellic acid	63.5	10.61	Simeconazole	95.1	2.63
Chromafenozide	95.1	1.65	Halosulfuron-methyl	80.2	7.45	SpinosynA	100.9	6.04
Cinosulfuron	98.4	9.43	Haloxifop	82.7	7.70	SpinosynD	105.9	4.00
Clodinafop acid	91.9	8.00	Haloxifop	85.0	8.78	Sulfentrazone	86.4	7.29
Clofentezine	84.7	4.06	Hexaflumuron	96.4	7.41	Sulfosulfuron	97.4	7.18
Cloprop	87.6	3.77	Hexythiazox	93.8	3.31	Tebufenozide	95.3	5.07
Cloprop	97.8	9.36	Imazalil	106.8	3.52	Tebuthiuron	91.6	4.51
Cloquintocet-mexyl	97.8	3.64	Imazaquin	95.5	4.25	Teflubenzuron	87.9	7.57
Cloransulam-methyl	101.9	6.16	Imazosulfuron	94.0	5.67	Tetrachlorvinphos	94.2	3.80
Clothianidin	85.9	5.42	Imidacloprid	89.9	1.12	Thiabendazole	94.0	3.67
Cumyluron	98.5	2.16	Indanofan	94.3	3.07	Thiacloprid	94.3	1.85
Cyazofamid	95.7	1.39	Indoxacarb	99.9	4.16	Thiamethoxam	96.0	1.72
Cyclanilide	96.8	4.10	Iodosulfuron-methyl	93.0	7.59	Thiazuron	82.8	7.17
Cycloate	94.9	3.31	Ioxynil	98.8	7.08	Thifensulfuron-methyl	96.6	6.43
Cycloprothrin	72.6	5.13	Iprovalicarb	95.6	3.46	Thiodicarb	95.8	2.97
Cyclosulfamuron	96.8	5.74	Isoxaflutole	92.8	6.43	Tralkoxydim 1	104.0	5.25
Cyflufenamid	91.9	1.72	Lactofen	90.5	2.10	Tralkoxydim 2	93.9	4.25
Cyprodinil	94.6	3.10	Linuron	95.4	3.54	Triasulfuron	96.8	3.77
Diallate	94.1	4.05	Lufenuron	93.2	4.48	Tribenuron-methyl	94.1	7.77
Dichlorprop	97.5	9.08	MCPA	96.1	4.16	Triclopyr	94.5	7.21
Diclomezine	100.7	8.89	MCPB	86.6	2.15	Tridemorph 1	97.5	4.28
Diclosulam	95.9	2.23	Mecoprop+Mecoprop-P	85.2	2.79	Tridemorph 2	96.3	2.18
Diflubenazuron	87.4	3.15	Mepanipyrim	94.5	3.97	Trifloxysulfuron	96.3	7.75
Dimethirimol	94.7	3.20	Mesosulfuron-methyl	95.1	3.50	Triflumuron	92.9	3.70
Dimethomorph(E)	98.1	2.86	Methabenzthiazuron	96.6	2.11	Triflusulfuron-methyl	99.5	5.49
Dimethomorph(Z)	98.1	2.86	Methiocarb	95.0	4.16	Triticonazole	94.2	2.68
Diuron	96.6	2.34	Methomyl	97.8	1.44			

1) 厚生労働省；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（食安発第1129002号）LCMS、NexeraおよびShim-pack Scepterは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年11月  
改訂版発行：2020年6月  
0120-131691  
島津コールセンター (075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。