

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29日から施行されたポジティブリスト制度では、約800種の農薬等が検査対象となりました。多くの農薬等を効率よく分析するため、GC-MS, LC-MS, HPLCを使用した一斉試験法が通知されています。

「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅱ(農産物)」は、それぞれ38種および24種の農薬を対象としていましたが、平成18年10月には、さらにⅠとⅡ法合わせて93の農薬が追加されました。

今回は、「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ(農産物)」の対象38農薬に関する一斉分析例を紹介します。Fig.1には、農薬標準品(濃度0.1mg/L)のSIMクロマトグラムを示します。農薬標準品の溶解・希釈はメタノールで行いました。イオン化法はエレクトロスプレーイオン化(ESI)法を用いました。Table 1にはSIM選択イオンを示しました。マルチシーケンスモードを用い、正イオン44、負イオン6を同時検出しています。

「LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ(農産物)」に記されている前処理法は、「GC/MSによる農薬等の一斉試

験法(農産物)」とほぼ同じで、アセトニトリルによる抽出、塩析、脱水、濃縮、ENVI-Carb/LC-NH₂カラムによる精製、濃縮後4 mLのメタノールに溶解しLC-MSの試験溶液とします。Fig.2には、ブロッコリマトリクス中の農薬分析例を示しました。代表的な6農薬について、農薬標準品(黒線)、ブロッコリマトリクスに農薬を添加した試料(赤線)、ブロッコリに農薬を添加後前処理精製を行った試料(青線)のマスキングクロマトグラムを重ねて示しました(最終溶液中の濃度は0.1 mg/L)。クロマトグラムにほとんど変化が無いことから、良好な回収率であること、夾雑成分の妨害を受けていないことがわかります。ちなみにブロッコリに添加したこれらの農薬の添加回収率(n=3)は、イミダクロプリドで94%(CV 2.06%)、クロリダゾンで92%(CV 3.05%)、チアクロプリドで98%(CV 2.71%)、メトキシフェノジドで99%(CV 1.15%)、シアゾファミドで93%(CV 3.75%)、クロメプロップで83%(CV 4.58%)と良好な結果を得ました。

M.Kobayashi

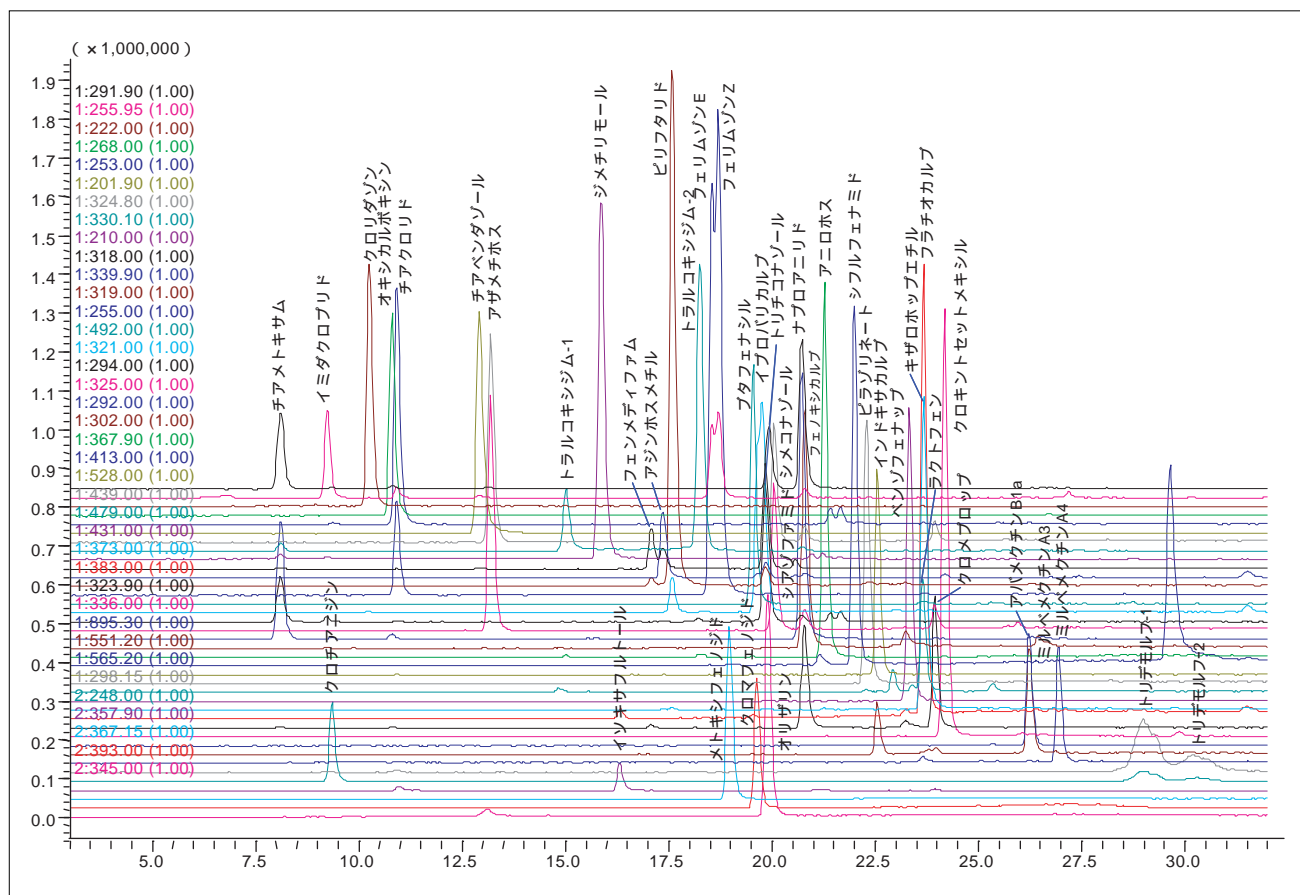


Fig.1 農薬標準品の選択イオン検出(SIM)クロマトグラム
SIM chromatograms of the standard pesticides.

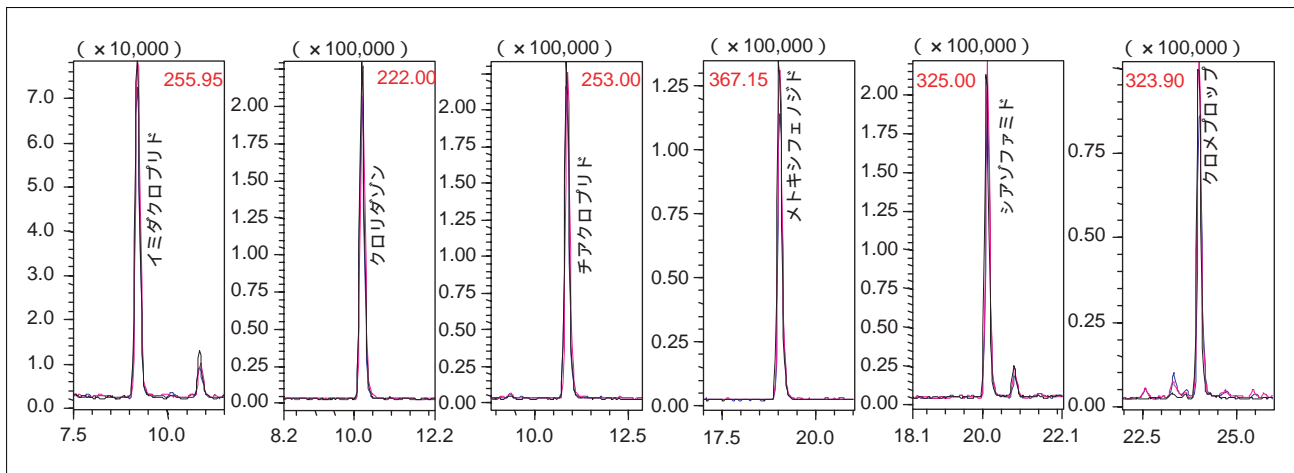


Fig.2 0.1 mg/L農薬標準品(黒線)ブロッコリマトリクスに農薬標準品を0.1 mg/Lになるように添加したもの(赤線)ブロッコリ20 gに2 µgの農薬標準品を添加し最終濃度が0.1 mg/Lになるように前処理精製をおこなったもの(青線)の選択イオン検出(SIM)クロマトグラム

SIM chromatograms of 0.1 mg/L of standard mixture (black), extract of broccoli fortified with 0.1 mg/L (red) and 2 µg of pesticides in 20 g of broccoli corresponding to 0.1 mg/L in extract solution (blue)

Table 1 モニタリング選択イオン一覧

List of the selected ions for monitoring

成分名	平均保持時間(分)	測定イオン		確認イオン		成分名	平均保持時間(分)	測定イオン		確認イオン	
		イオン化モード	イオン(m/z)	イオン化モード	イオン(m/z)			イオン化モード	イオン(m/z)		
チアメキサム	8.085	ESI(+)	291.90	-	-	シメコナゾール	19.805	ESI(+)	294.00	-	-
イミダクロプリド	9.201	ESI(+)	255.95	-	-	トリコナゾール	19.802	ESI(+)	318.00	ESI(-)	376.00
クロチアニジン	9.311	ESI(-)	248.00	ESI(+)	249.90	オリザリン	19.855	ESI(-)	345.00	-	-
クロリダゾン	10.210	ESI(+)	222.00	-	-	シアソファエニド	20.007	ESI(+)	325.00	-	-
オキシカルボキシ	10.759	ESI(+)	268.00	-	-	ナプロアニリド	20.679	ESI(+)	292.00	-	-
チアクロプリド	10.875	ESI(+)	253.00	-	-	フェノキシカルブ	20.748	ESI(+)	302.00	-	-
チアベンダゾール	12.884	ESI(+)	201.90	-	-	アニコホス	21.232	ESI(+)	367.90	-	-
アザメチホス	13.150	ESI(+)	324.80	-	-	シフルフェナゾ	21.953	ESI(+)	413.00	-	-
トラルコキシジム_1	14.997	ESI(+)	330.10	-	-	ピラソリネート	22.252	ESI(+)	439.00	-	-
ジメチルモール	15.823	ESI(+)	210.00	-	-	インドキサカルブ	22.503	ESI(+)	528.00	-	-
イソキサフルトール	16.282	ESI(-)	357.90	ESI(+)	359.90	ペンソフェナップ	23.277	ESI(+)	431.00	-	-
フェンメディファム	17.029	ESI(+)	318.00	ESI(+)	323.00	ラクトフェン	23.609	ESI(+)	479.00	-	-
アジンホスメチル	17.320	ESI(+)	339.90	-	-	キザロホップエチル	23.633	ESI(+)	373.00	-	-
ピリフタリド	17.540	ESI(+)	319.00	ESI(+)	341.00	フラチオカルブ	23.632	ESI(+)	383.00	-	-
トラルコキシジム_2	18.170	ESI(+)	330.10	-	-	クロメプロップ	23.861	ESI(+)	323.90	-	-
フェリムゾンE	18.438	ESI(+)	255.00	-	-	クロキントセトメキシル	24.133	ESI(+)	336.00	-	-
フェリムゾンZ	18.645	ESI(+)	255.00	-	-	アバメクチンB1a	26.192	ESI(+)	895.30	-	-
メキシフェノジド	18.924	ESI(-)	367.15	ESI(+)	369.00 313.00	ミルベメクチンA3	26.191	ESI(+)	551.20	ESI(+)	511.20
ブタフェナシル	19.506	ESI(+)	492.00	-	-	ミルベメクチンA4	26.910	ESI(+)	565.20	ESI(+)	525.25
クロマフェノジド	19.592	ESI(-)	393.00	ESI(+)	395.00	トリデモルフ_1	28.930	ESI(+)	298.15	-	-
イプロバカルブ	19.702	ESI(+)	321.00	ESI(+)	343.00	トリデモルフ_2	30.123	ESI(+)	298.15	-	-

Table 2 分析条件

Analytical conditions for LC-MS

Column	: Shim-pack FC-ODS (2.0 mmI.D. × 150 mmL.)	Column temperature	: 40 °C
Mobile phase A	: 5mmol/L ammonium acetate-water	Block heater temperature	: 200 °C
Mobile phase B	: 5mmol/L ammonium acetate-methanol	Drying gas pressure	: 0.1 MPa
Time program	: 15 %B (0 min)→40 %B (1 min)→95 %B (20-30 min)→15 %B (30.01-45 min)	Q-array DC voltage	: Scan-mode
Flow rate	: 0.2 mL/min	Q-array RF voltage	: Scan-mode
Injection volume	: 5 µL		
Probe voltage	: +4.5 kV (ESI-Positive mode), -3.5 kV (ESI-Negative mode)		
CDL temperature	: 250 °C		
Nebulizing gas flow	: 1.5 L/min		
CDL voltage	: C-mode		
Q-array DC voltage	: Scan-mode		

初版発行：2006年12月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(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。改訂版は右に示す島津WEBで閲覧できます。

会員制情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-12601-660-1K
2006.12