

Dual LC-MSシステムを用いた農薬類の分析

Analysis of Pesticides using Dual LC-MS System

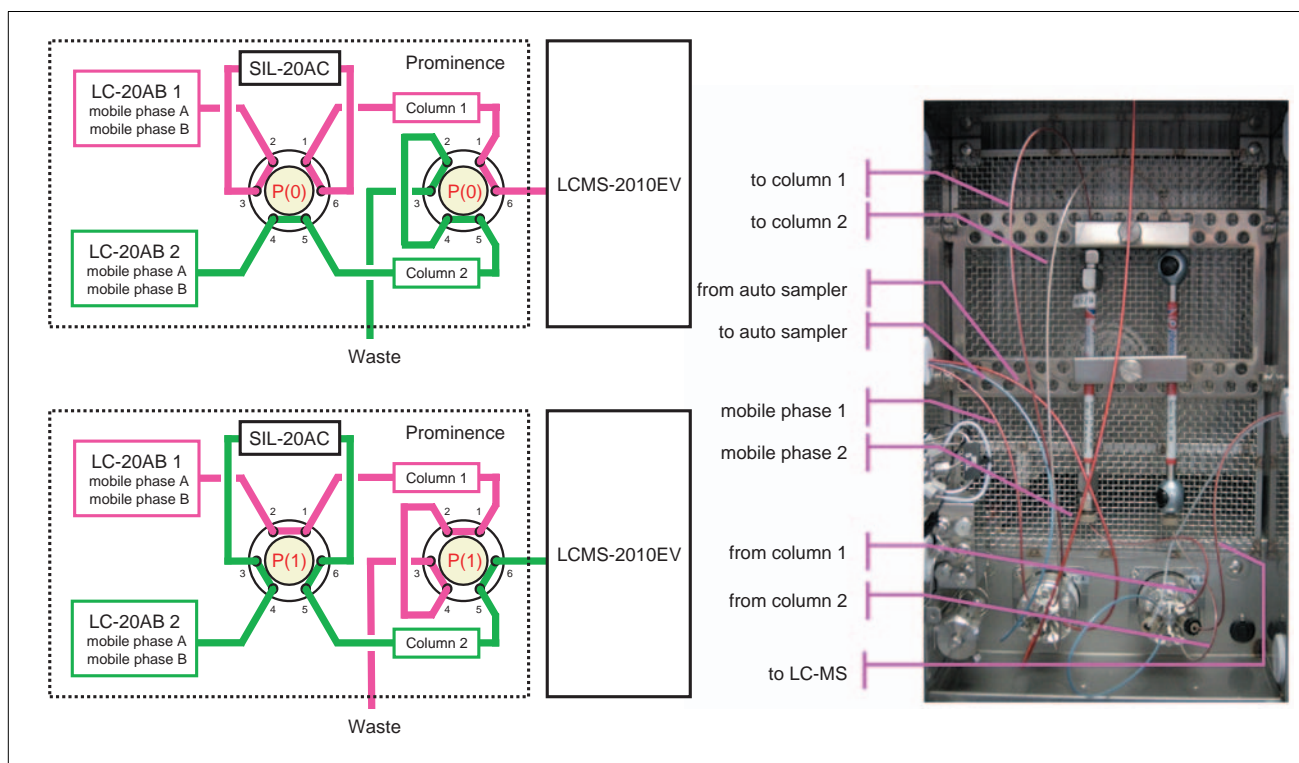


Fig.1 Dual LC-MSシステムの流路図およびカラムオープンの内部
Schematic diagram of dual LC-MS system and inside of column oven

平成18年5月29日より施行されたポジティブリスト制度により、農作物や畜水産物中の多くの農薬および動物用医薬品が検査対象となりました。これらを効率良く分析するために、ハイファネイテッドマススペクトロメトリ（GC-MS、LC-MSなど）による一斉試験法が通知されていますが、注意点として“本試験法は（分析対象化合物として）示した全ての化合物の同時分析を保証したものではありません。化合物同士の相互作用による分解等及び測定への干渉等のおそれがあるため、分析対象とする化合物の組み合わせにおいてあらかじめこれらの点を検証する必要があります。”と記されています¹⁾。また、対象作物による夾雑成分の多様性により、ある場合はうまく分析できたが、この場合にはうまく分析できないという例も多々あります。食品中のマトリックスの中から、対象化合物だけを抽出精製するのが、前処理法の基本ですが、対象化合物が増えればそれだけ選択性・特異性を犠牲にするため、やむをえないかもしれません。

昔から、クロマトグラフィーを用いた分析で、不運にも妨害成分の影響を受けてしまった場合、妨害成分を除去するための精製操作（前処理操作）を実施することも

ありますが、クロマトグラフィーの分析条件を変更して、妨害成分との分離を試みることは普通に行われている対処法です。基本的には問題が発生した場合のみ再分析を行うわけですが、不安定な農薬などは再分析の準備をしている間にも変化してしまう可能性が高いため、常に分離選択性の期待できる2種の条件で自動的にLC-MS分析を行う装置がDual LC-MSシステムです。

Fig.1にはDual LC-MSシステムの流路図を示しました。弊社のLC-MSをお使いであれば、通常のLC-MSシステムに送液ポンプ（LC-20AB）1台と6ポート2ポジションバルブ（FCV-12AH）2台を追加するだけで、Dual LC-MSシステムの構築が可能です。2種の条件は分析目的に応じて自由に選んでいただけますが、ここではアセトニトリル・ギ酸水系と通知法でも用いられているメタノール-酢酸アンモニウム水系を用いています。常に2回の分析を行うことから分析時間が問題になるため、移動相流量を0.4 mL/min（通常の2倍）設定し、グラジエント溶出後のカラム洗浄およびカラム平衡化をカラムスイッチを行うことで、分析の裏で動作するようプログラムしました（LCMSsolutionの標準機能）。

Fig.2にはDual LC-MS条件 および による農薬分析結果を示しました。また、Table 1には各農薬のSIMモニタールイオン、条件 および における保持時間を示しました。これらの情報は通常定量作業を行うための化合物テーブルに格納できるため、一般的な定量作業と変わりはありませんが、単に定量計算結果（MS定量テーブル）を確認するだけでなく、条件 および で得られたピークを比較する（MS定量グラフ）ことで、間違っ

ていないか？定量値に大きな違いがないか（夾雑物を含めて定量していないか）？を容易に判別できます。ある化合物と同じ保持時間にピークが出現している場合、質量分析検出では、さらにイオン質量情報を用いて同定しますが、農作物や畜水産物には様々な成分が含まれているだけでなく、入っていないことを確認するためかなり難しい分析を実施しなければなりません。



Fig.2 条件1（上）および条件2（下）を用いた対象化合物のSIMクロマトグラム
SIM Chromatograms of target compounds using conditions 1 (upper) and 2 (lower)

Fig.3には実試料を通知試験法に記された前処理（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）を行いLC-MS分析した結果（一部）を示します。イミダクロプリドおよびシアゾファミドは，いずれの条件においても，あらかじめ確認しておいた保持時間に，同程度の強度のピークが確認されることから，試験試料に含まれていると判断できます。一方，ジメチリモール，アニロホスは一方の条件ではそ

の存在が疑われますが，他方の条件では保持時間が一致していないことから，このピークはジメチリモールやアニロホスではないと判断できます。実分析では農薬が入っていないことを確認するという分析が主となるため，ジメチリモール，アニロホスで示したようなクロマトグラムと向き合うことが多いようです。このとき保持時間情報の違いを示すことは，簡単かつ明瞭な証明になります。

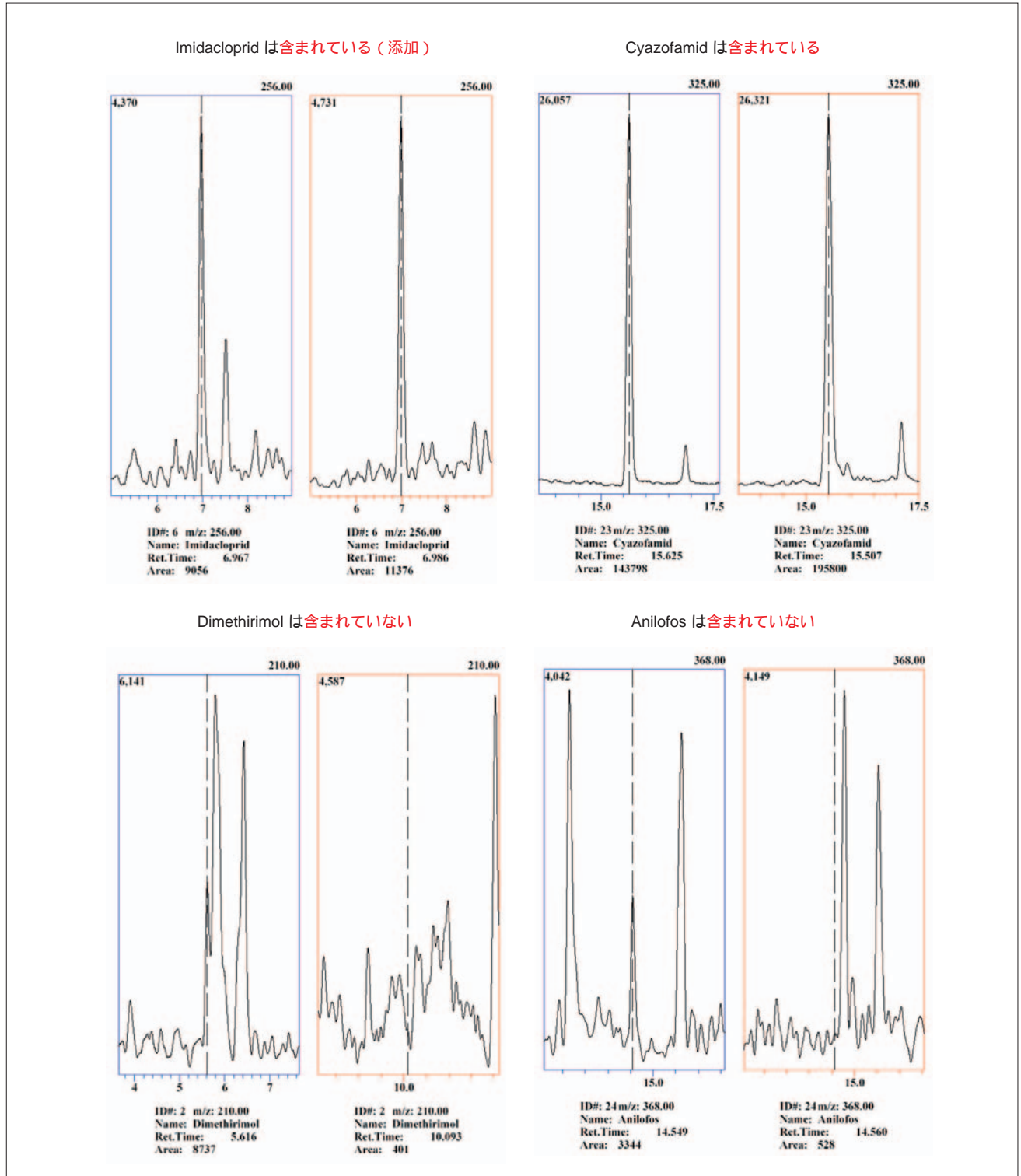


Fig.3 Dual LC-MSシステムによる典型的な農薬のピークプロファイル
Peak profiles of typical pesticides using Dual LC-MS system

Table 1 対象化合物の定性情報 (モニタイオンと2条件による保持時間)
Identification information (monitor ions and two retention times) of target compounds

Compounds	m/z	tR		Compounds	m/z	tR	
		Max	Gemini			Max	Gemini
Thiabendazole	202	4.30	8.44	Simeconazole	294	13.33	13.40
Dimethirimol	210	5.68	10.13	Iprovalicarb	321	13.29	13.26
Thiamethoxam	292	5.93	5.90	Methoxyfenozide	369	13.38	13.35
Clothianidin	250	6.82	6.89	Chromafenozide	395	13.68	13.69
Chloridazon	222	7.14	7.35	Naproanilide	292	13.88	13.98
Imidacloprid	256	6.98	7.02	P 492	492	13.93	13.80
Ferimzone E	255	8.12	12.21	Cyazofamid	325	15.60	15.53
Ferimzone Z	255	8.86	12.22	Anilofos	368	14.61	14.57
Oxycarboxin	268	8.41	8.29	Pyrazolynate	439	14.99	15.07
Thiacloprid	253	8.48	8.49	Cyflufenamid	413	15.18	14.55
Azamethiphos	325	9.69	9.80	Benzofenap	431	15.35	15.47
Tridemorph 1	298	10.74	17.86	Cloquintocet-mexyl	336	15.83	15.96
Tridemorph 2	298	10.74	18.64	Quizalofop-ethyl	373	15.43	15.58
Azinphos-methyl 1	318	12.10	12.29	Furathiocarb	383	15.86	15.82
Azinphos-methyl 2	318	12.22	13.35	Tralkoxydim	330	16.12	15.07
Pyrifthalid	319	12.52	12.67	Milbemectin A3	511	17.16	17.32
				Milbemectin A4	525	17.99	17.72

Table 2 分析条件
Analytical conditions for LC-MS

Column 1	: Phenomenex Synergi 4 u MAX-RP 80 A (2 mmI.D. × 150 mmL.)
Mobile phase 1A	: 0.1 % Formic acid-water
Mobile phase 1B	: Acetonitrile
Time program 1	: 5 %B (0 min)→100 %B (17-20 min)→5 %B (20.1-22 min)
Column 2	: Phenomenex Gemini 5 u C18 110 A (2 mmI.D. × 150 mmL.)
Mobile phase 2A	: 5 mmol/L ammonium formate-water
Mobile phase 2B	: 5 mmol/L ammonium formate -methanol
Time program 2	: 5 %B (0 min)→100 %B (0.1-10 min)→5 %B (10.1-22 min)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temperature	: 40 °C
Valve position	: 0/0 (column 1 : analysis , column 2 : washing and equilibration)
Column 1	: Phenomenex Synergi 4 u MAX-RP 80 A (2 mmI.D. × 150 mmL.)
Mobile phase 1A	: 0.1 % Formic acid-water
Mobile phase 1B	: Acetonitrile
Time program 1	: 5 %B (0 min)→100 %B (0.1-10 min)→5 %B (10.1-22 min)
Column 2	: Phenomenex Gemini 5 u C18 110 A (2 mmI.D. × 150 mmL.)
Mobile phase 2A	: 5 mmol/L ammonium formate-water
Mobile phase 2B	: 5 mmol/L ammonium formate -methanol
Time program 2	: 5 %B (0 min)→100 %B (17-20 min)→5 %B (20.1-22 min)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temperature	: 40 °C
Valve position	: 1/1 (column 1 : washing and equilibration, column 2 : analysis)
Probe voltage	: +4.5 kV (ESI-Positive mode)
CDL temperature	: 200 °C
Block heater temperature	: 200 °C
Nebulizing gas flow	: 1.5 L/min
Drying gas pressure	: 0.15 MPa
CDL voltage	: C-mode
Q-array DC voltage	: S-mode
Q-array RF voltage	: S-mode
SIM	: see Table 1

[参考文献]

[平成18年10月6日食安発第1006004号] 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の一部改正について

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