

LC-MSによる農作物中残留農薬の分析

Analysis of pesticides in foods using LC-MS

農作物中に残留する農薬は、食品衛生法で厳しく規制され、平成16年7月現在食品衛生法11条第1項に基づき242農薬及び30動物用医薬品に対し食品中の残留基準及び分析法が定められています。また新たに厚生労働省では、平成18年5月までにポジティブリスト制を施行することとし、平成15年より3年間の予定で残留基準が設定される農薬分析法について検討が進められています。現在、714の農薬等についての残留基準が提案されています。今後、多くの農薬の検査が必要となり、検査方法としてはより簡便な方法や多成分一斉分析の必要性が高まっています。HPLCよりも選択性の高い検出器を有するLC-MS

装置は、食品中に残留する農薬を分析する上で必要不可欠な分析機器となってくると考えられます。

ここでは、LC-MSを用いたカルバメート、チオカルバメート、トリアゾール系農薬の20成分一斉分析例を紹介します。Fig.1には、標準試料（濃度0.2mg/L）のSIMクロマトグラムを示します。全ての農薬は、ESI法のポジティブモードにおいて、プロトン化分子を検出することができます。Table 1には、CAS番号、農薬成分名、保持時間、SIM選択イオン等を示します。今回の農薬標準品は、GC-MS一斉分析用として市販されている農薬混合品をいくつか混合して使用しました。

M.Kobayashi

Table 1 分析対象農薬の化学およびクロマト情報
Chemical and chromatographic information of target pesticides

CAS番号	成分	英語名	農薬分類	構造式	Exact mass	保持時間 (min)	検出イオン	SIM選択イオン (m/z)
23103-98-2	ピリミカルブ	PIRIMICARB	カルバメート	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238.14	8.690	[M+H] ⁺	239
160430-64-8	アセタミプリド	ACETAMIPRID	ピリジン	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222.07	12.863	[M+H] ⁺	223
41814-78-2	トリシクラゾール	TRICYCLAZOLE	トリアゾール	C ₉ H ₇ N ₃ S	189.04	13.141	[M+H] ⁺	190
22781-23-3	ベンダイオカルブ	BENDIOCARB	カルバメート	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	223.08	21.835	[M+H] ⁺	224
63-25-2	カルバリル	CARBARYL	カルバメート	C ₁₂ H ₁₁ O ₂ N	201.08	23.557	[M+H] ⁺	202
29973-13-5	エチオフェンカルブ	ETHIOFENCARB	カルバメート	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	225.08	24.625	[M+H] ⁺	226
2631-40-5	イソプロカルブ	ISOPROCARB	カルバメート	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.11	26.295	[M+H] ⁺	194
55219-65-3	トリアジメノール-1	TRIAIDIMENOL	トリアゾール	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	295.11	29.450	[M+H] ⁺	296
76738-62-0	パクロブトラゾール	PACLOBUTRAZOL	トリアゾール	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	293.13	29.458	[M+H] ⁺	294
55219-65-3	トリアジメノール-2	TRIAIDIMENOL	トリアゾール	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	295.11	30.181	[M+H] ⁺	296
3766-81-2	フェノブカルブ	FENOBUCARB	カルバメート	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ N	207.13	30.246	[M+H] ⁺	208
87130-20-9	ジエトフェンカルブ	DIETHOFENCARB	カルバメート	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄	267.15	31.160	[M+H] ⁺	268
88671-89-0	ミクロブタニル	MYCLOBUTANIL	トリアゾール	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	288.11	32.219	[M+H] ⁺	289
107534-96-3	テブコナゾール	TEBUCONAZOLE	トリアゾール	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307.15	34.060	[M+H] ⁺	308
85509-19-9	フルシラゾール	FLUSILAZOLE	トリアゾール	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	315.10	34.518	[M+H] ⁺	316
55179-31-2	ピテルタノール-1	BITERTANOL	トリアゾール	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	337.18	35.459	[M+H] ⁺	338
55179-31-2	ピテルタノール-2	BITERTANOL	トリアゾール	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	337.18	36.100	[M+H] ⁺	338
759-94-4	EPTC	EPTC	チオカルバメート	C ₉ H ₁₉ NOS	189.12	38.156	[M+H] ⁺	190
28249-77-6	チオベンカルブ	THIOBENCARB	カルバメート	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS	257.06	41.748	[M+H] ⁺	258
86598-92-7	イミベンコナゾール	IMIBENCONAZOLE	トリアゾール	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₃ N ₄ S	409.99	43.527	[M+H] ⁺	411
2008-41-5	ブチレート	BUTYLATE	チオカルバメート	C ₁₁ H ₂₃ NOS	217.15	45.617	[M+H] ⁺	218
85785-20-2	エスプロカルブ	ESPROCARB	チオカルバメート	C ₁₅ H ₂₃ NOS	265.15	46.495	[M+H] ⁺	266

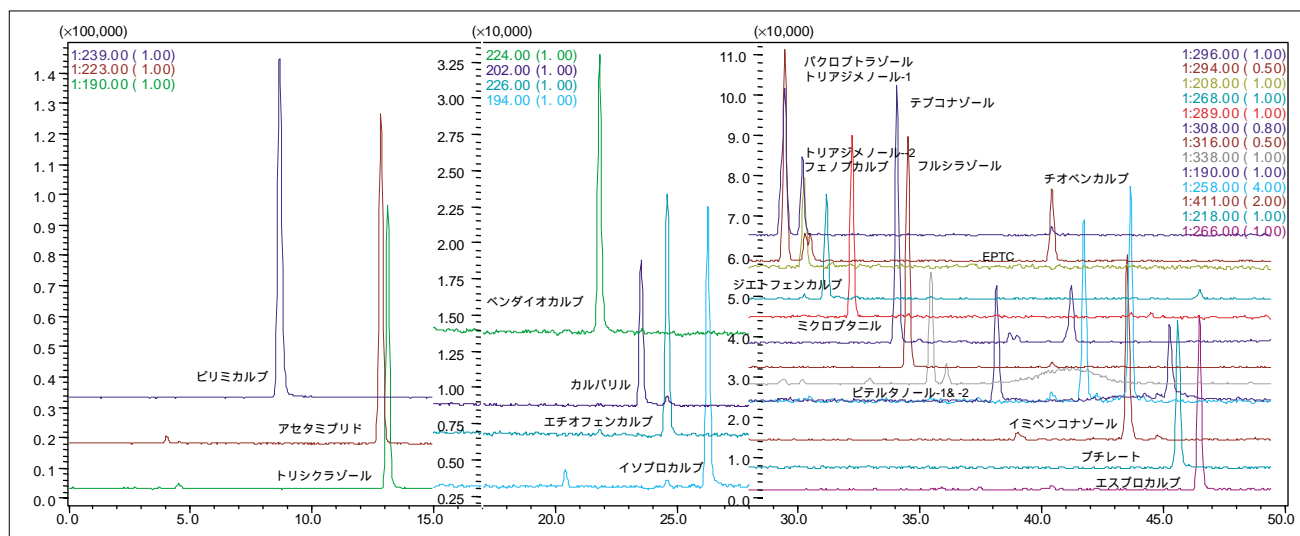


Fig.1 分析対象農薬標準試料の選択イオン検出(SIM)クロマトグラム
SIM chromatograms of the standard pesticides

厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課は平成16年8月6日に「食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制に係わる分析法(案)として、農作物中の残留農薬GC-MS一斉分析法を発表しました。

これらGC-MS用前処理方法がLC-MSへ適用可能かを調べるために、ほうれん草に添加した農薬を上記分析法(案)で前処理し、各農薬の添加回収率を調べました。前処理方法は、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、濃縮のち試験溶液を得る方法です。詳しくは、厚生労働省ホームページをご参照ください。

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku->

[anzen/positivelist/040806-1.html](http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/positivelist/040806-1.html)

今回LC-MSで分析するために分析法(案)に記載されている最終溶媒アセトン/ヘキサン=1/1をメタノールに変更しました。Fig.2には、農薬添加したほうれん草を前処理精製した試験溶液のSIMクロマトグラムを示します。ほうれん草20gに2μgの農薬を添加、前処理過程で10倍濃縮となり、最終濃度は0.2mg/Lとなります。ただし、アセタミプリドは5倍の濃度で添加しています。黒色のクロマトグラムが農薬添加試料、ピンク色のクロマトグラムが農薬未添加試料です。18農薬については、80%以上の回収率が得られました。

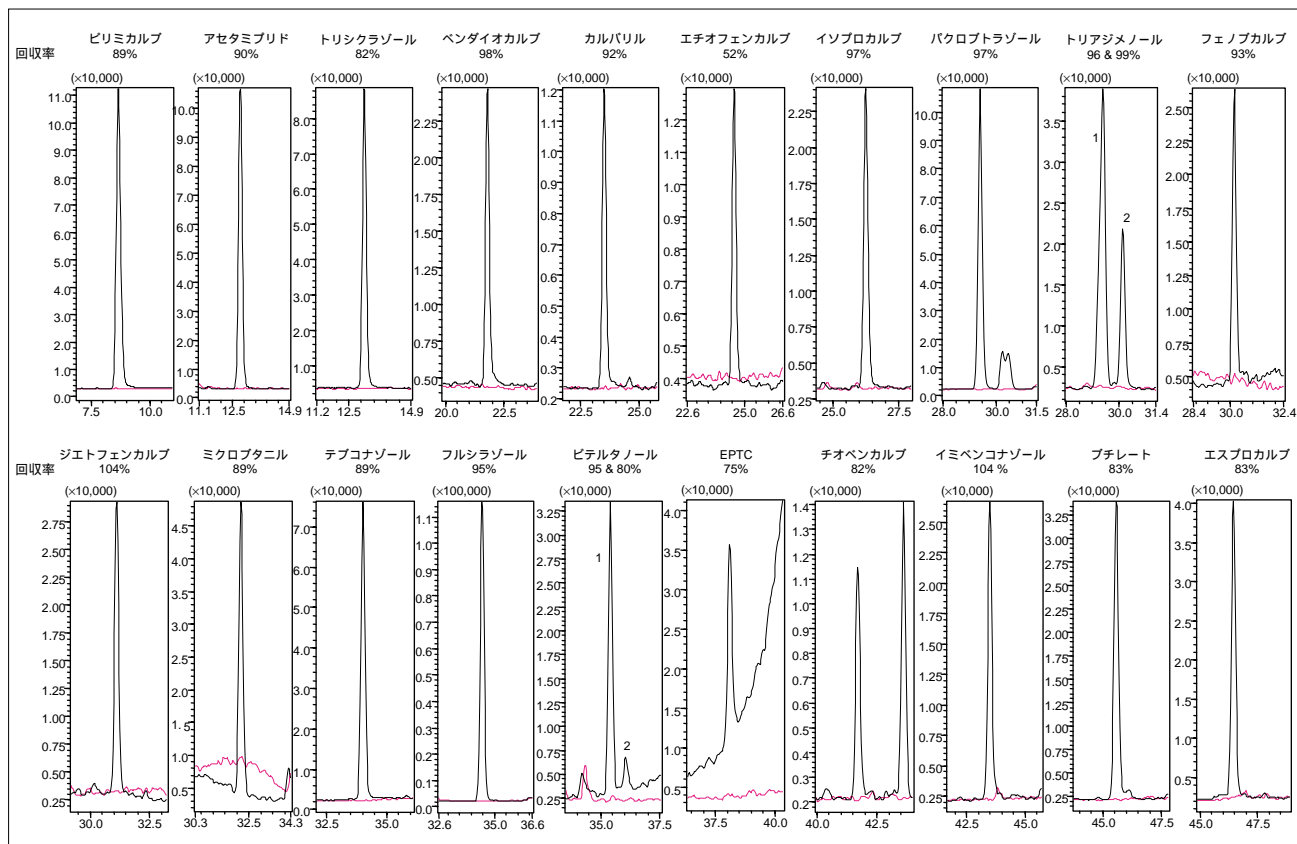


Fig.2 ほうれん草に添加した農薬およびほうれん草ブランクのSIMクロマトグラム
SIM chromatograms of pesticides spiked in spinach compared with blank

Table 2 分析条件
Analytical conditions for LC-MS

Column	: L-column ODS (2.1mm I.D.×250mmL.)		
Mobile phase A	: 0.1% formic acid water		
Mobile phase B	: acetonitrile		
Time program	: 20%B (0min)→90%B (50min)→20%B (50.01-60min)		
Flow rate	: 0.2mL/min		
Injection volume	: 3μL	Column temperature	: 40°C
Probe voltage	: +4.5kV (ESI-Positive mode)	Block heater temperature	: 200°C
CDL temperature	: 250°C		
Nebulizing gas flow	: 1.5L/min		
CDL voltage	: +20V(ESI-Positive mode)		
Q-array DC voltage	: Scan-mode	Q-array RF voltage	: Scan-mode
Drying gas pressure	: 0.1MPa		

 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

<http://www.an.shimadzu.co.jp>

会員情報提供サービス「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。

3100-07501-11A-1K
2005.7