

## LCMS-IT-TOFによる加工食品中農薬のスクリーニング分析

Screening analysis of pesticides in processed food products using LCMS-IT-TOF

平成18年5月29日、一定の量を超えて農薬、飼料添加物および動物用医薬品が残留する食品の販売などを禁止するポジティブリスト制度が施行されました。これに伴い約800種の農薬等に残留基準が設定され、食品などの事業者には従来にも増して使用する原材料の生産段階における農薬などの情報収集に努め、適切に管理されたものを使用することが求められるようになりました。

また、昨今、輸入野菜や加工食品の残留農薬が問題になっていますが、日本の食料自給率が年々低下し、日々の食材の多くを輸入品に頼らざるを得ないことから、輸出入の現場で多くの農薬等をより簡単な方法で迅速に分析することが求められています。

ここではLCMS-IT-TOFを用いて、平成20年3月7日付厚生労働省事務連絡にて示されたメタミドホス、ジクロロホスなど有機リン系農薬を加工食品抽出物に添加して分析した例をご紹介します。LCMS-IT-TOFは100ミリ秒でポジティブ/ネガティブ切替をしながら、 $\mu\text{g/L}$ レベルでのスキャン測定ができますので、1回の測定で得た精密質量でのMS<sup>n</sup>スペクトルから未知の農薬の定性を行うことが可能です。Fig.1に100  $\mu\text{g/L}$ 相当の有機リン系農薬を冷凍ギョーザ抽出物に添加した時のマスクロマトグラムを示しました。

K.Arakawa

\* 標準品および加工食品抽出試料は大阪府立公衆衛生研究所 北川幹也先生からご提供いただきました。

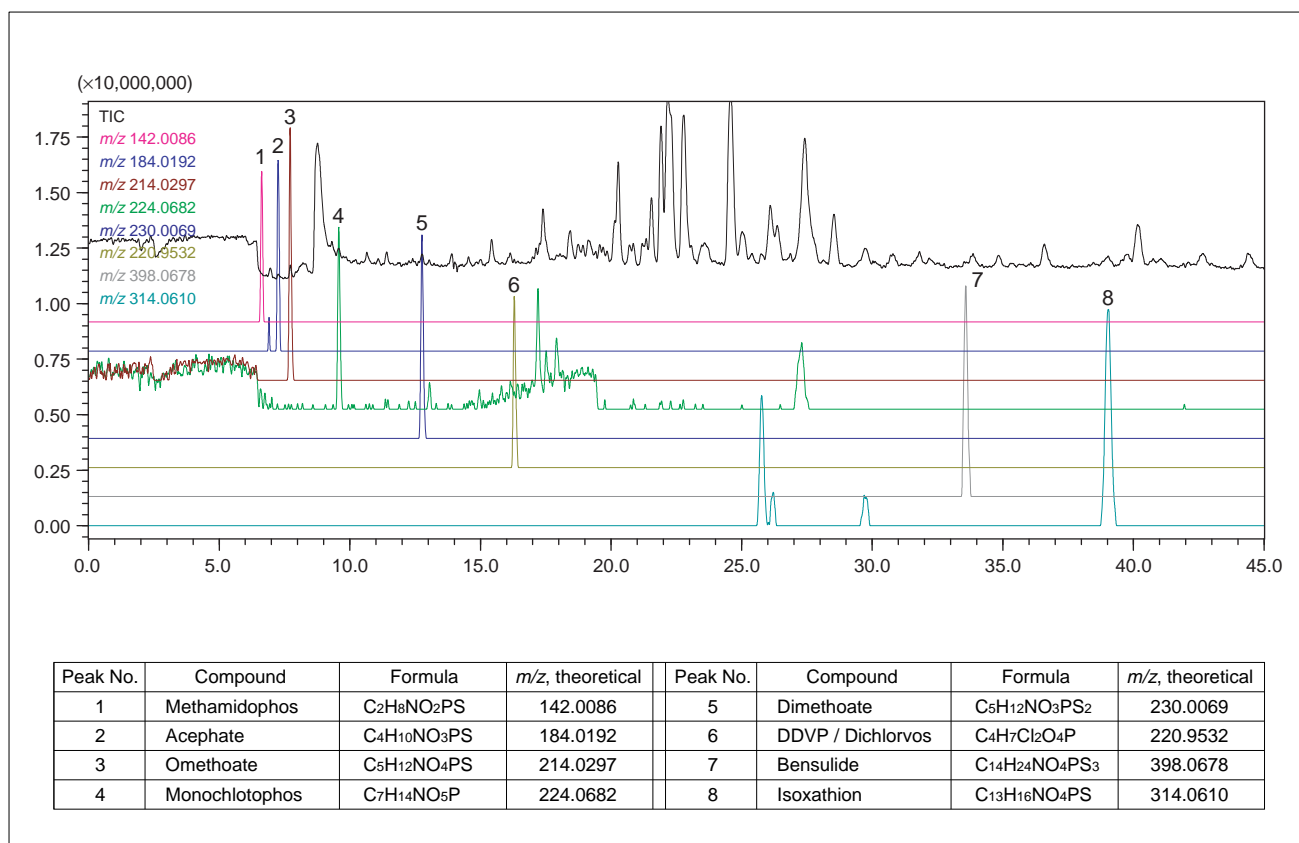


Fig.1 冷凍ギョーザ抽出物中の有機リン系農薬(100  $\mu\text{g/L}$ 添加)のマスクロマトグラム

Mass chromatograms of organophosphorus pesticides in methanol extract of frozen dumpling (100  $\mu\text{g/L}$  spiked)

Fig.2に100 µg/L 相当の有機リン系農薬を冷凍ギョーザ抽出物に添加した時のマススペクトルを示しました。外部標準法で広い質量範囲にわたって安定した質量精度が得られるLCMS-IT-TOFでは、すべての農薬が約2 mDa

以下の測定誤差で検出され、保持時間も標準品と同じであることから、その農薬であると確実に同定することができます。

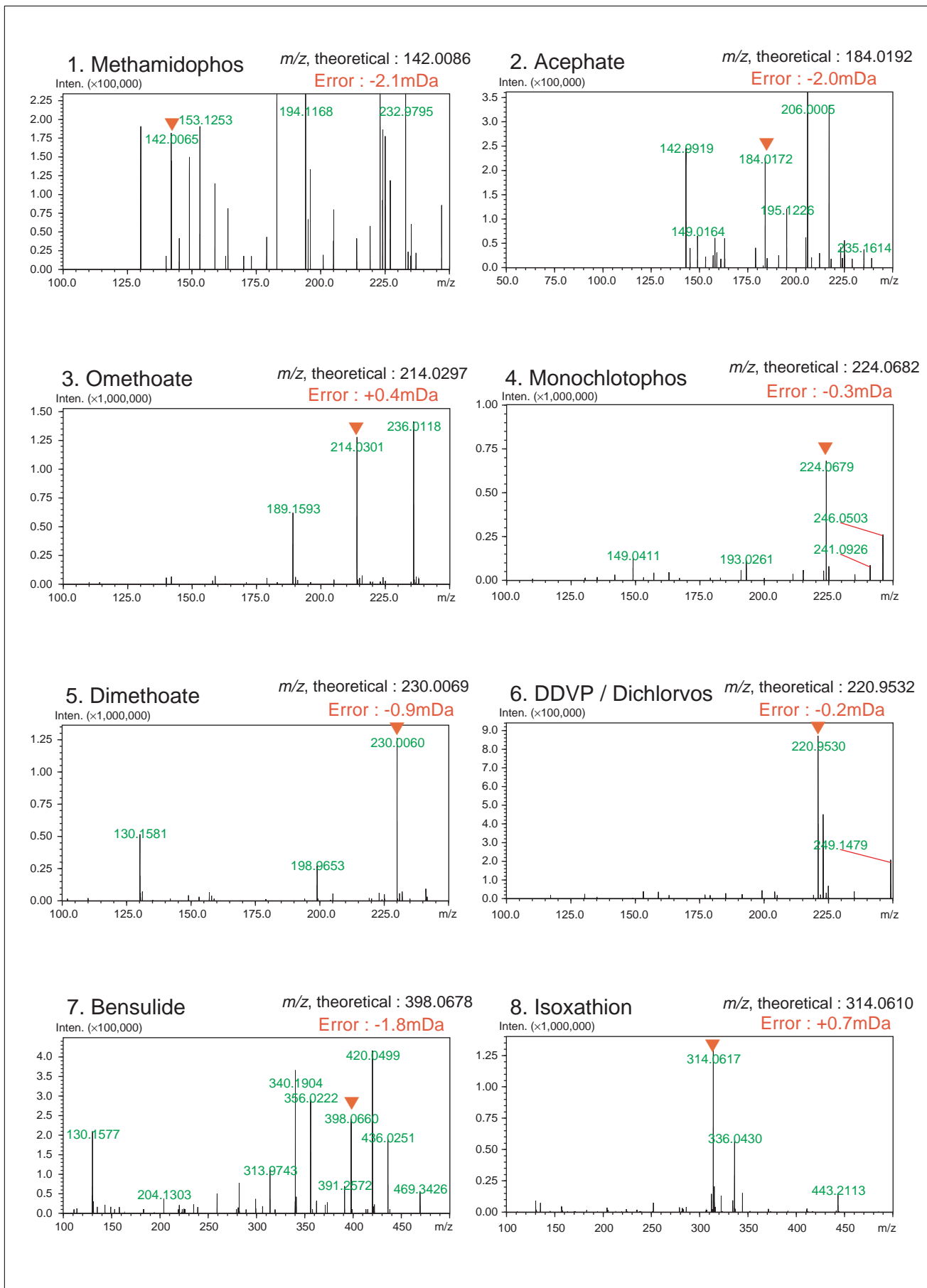


Fig.2 冷凍ギョーザ抽出物中の有機リン系農薬のマススペクトル  
Mass spectra of organophosphorus pesticides in methanol extract of frozen dumpling (100 µg/L spiked)

Fig.3にメタミドホスが溶出する保持時間6.6分付近のマススペクトルと $m/z$  141.5-142.5の範囲で拡大したマススペクトルを示します。 $m/z$  142.0065はメタミドホスのプロトン化分子ですが、その隣に $m/z$  141.9565の夾雑イオンが存在することがわかります。Fig.4に $m/z$  142.0065と $m/z$  141.9565でのマスクロマトグラムを示しました。

$m/z$  141.9565はバックグラウンドイオンとしてメタミドホスが溶出する時間にも存在していますが、LCMS-IT-TOFでは、その高い分解能から異なる成分として識別され、わずかに50 mDaの差でも別々のピークとして定性、定量することができます。

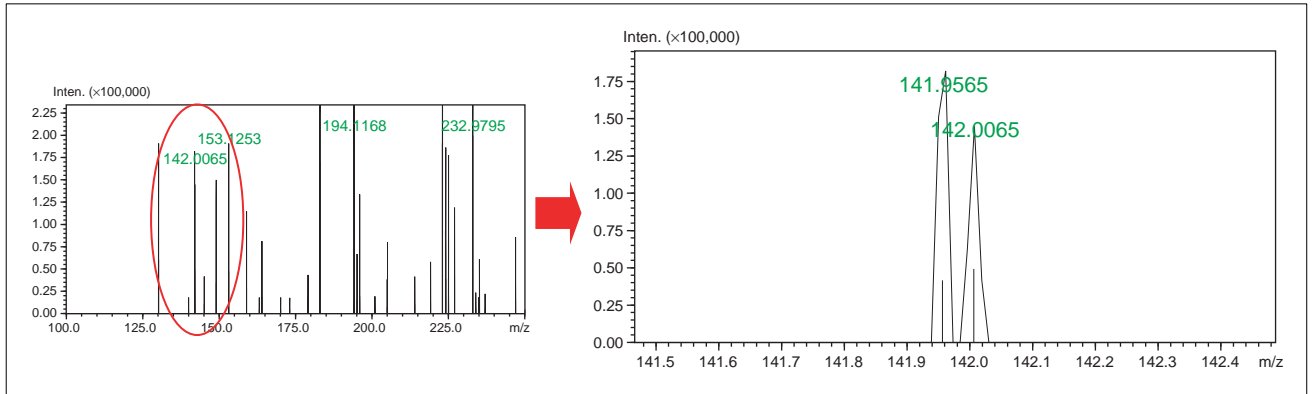


Fig.3 6.6分付近の拡大マススペクトル  
Zoom mass spectrum of 6.6 min

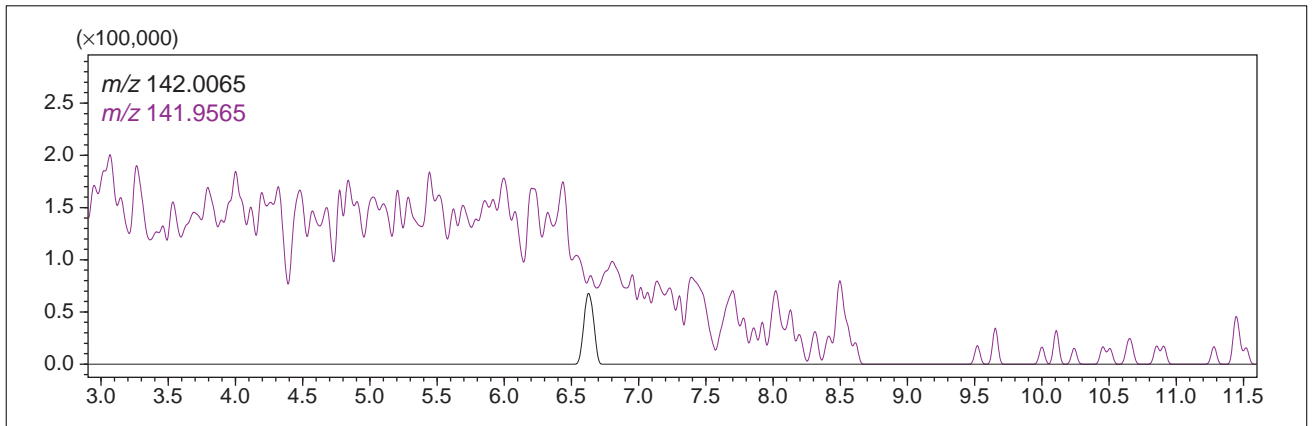


Fig.4  $m/z$  141.9565と $m/z$  142.0065のマスクロマトグラム  
Mass chromatograms of  $m/z$  141.9565 and  $m/z$  142.0065

LCMS-IT-TOFは非常に高感度であるため、 $\mu\text{g/L}$ レベルでのスキャン測定を行うことが可能です。また、選択性の高さから、食品抽出物のようなマトリックス中の夾雑成分が多い試料でも、精度の高い定量をすることができます。Fig.5に有機リン系農薬の10-500  $\mu\text{g/L}$ での検量線

を示しました。検出感度の違いにより、各農薬で検量線の濃度幅が異なります。LCMS-IT-TOFは定性を主目的としていますが、定量においても良好な直線性、再現性が得られます。

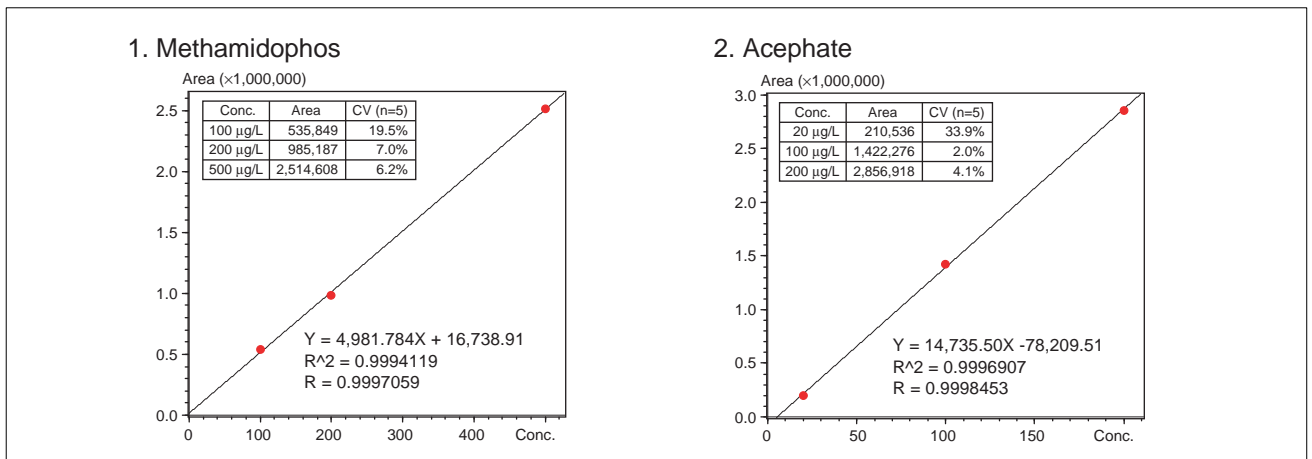
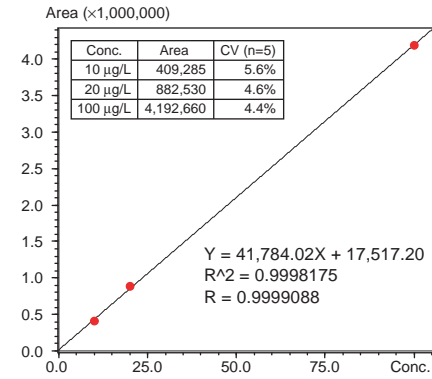
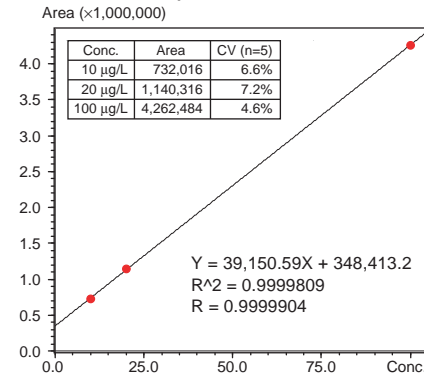


Fig.5-1 検量線  
Calibration curves

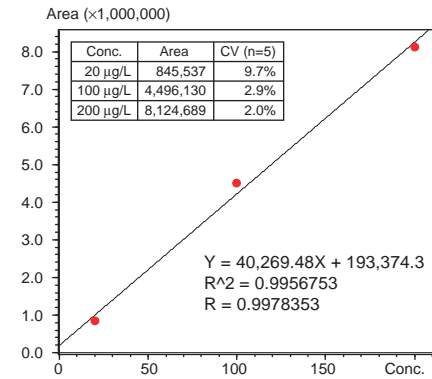
## 3. Omethoate



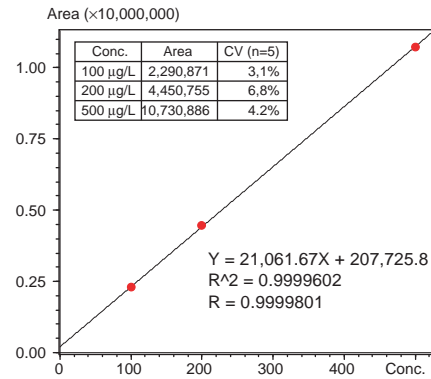
## 4. Monochlotoshos



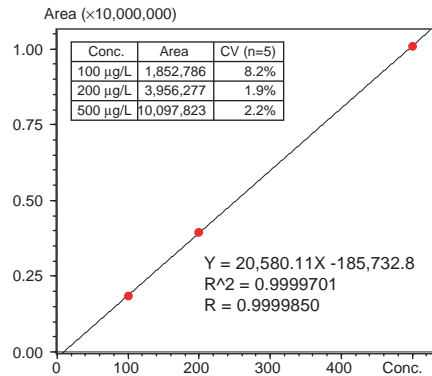
## 5. Dimethoate



## 6. DDVP / Dichlorvos



## 7. Bensulide



## 8. Isoxathion

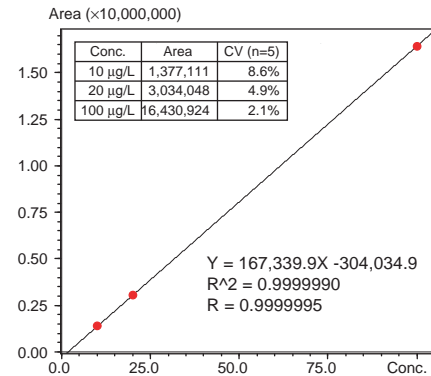


Fig.5-2 検量線  
Calibration curves

Table 1 分析条件  
Analytical conditions for LCMS-IT-TOF

Column	: Shim-pack FC-ODS (2.0 mmI.D. × 150 mmL., 3 µm)	
Mobile phase A	: 0.1 % (v/v) formic acid-water	
Mobile phase B	: acetonitrile	
Gradient program	: 0 %B (0 min)→50 %B (15 min)→55 %B (30 min)→70 %B (50 min) →100 %B (50.01-70 min)→0 %B (70.01-80 min)	
Flow rate	: 0.2 mL/min	
Injection volume	: 1 µL	Column temperature : 40 °C
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 : 0.1 MPa

初版発行：2008年7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

● 0120-131691(携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号(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。