

資料

高速液体クロマトグラフィー /
タンデム型質量分析法による
農産物中残留農薬試験法の適用性について

脇ますみ, 赤星 猛*, 甲斐茂美, 藤巻照久

Applicability of analytical method for
pesticide residues in agricultural products
using liquid chromatography /
tandem mass spectrometry

Masumi WAKI, Takeshi AKABOSHI,

Shigemi KAI and Teruhisa FUJIMAKI

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の試験法については, 現在 8 種類の一斉試験法及び多種の個別試験法が通知されている¹⁾. 当所では, 検査実施標準作業書 (SOP) 作成ガイドライン理化学編を定め, 通知された試験法の適用性を評価した後に SOP を作成し, 行政検査を実施している. 今回, いちご, キャベツ, きゅうり, だいこんの根, トマト, ピーマンの 6 作物を用い, LC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)¹⁾ について, 適用性試験を実施したので, その結果を報告する.

試験は通知の方法に準じ, アセトニトリルで抽出, 塩酸酸性下塩析で水を除いた後, シリカゲルミニカラムで精製し, 液体クロマトグラフ / タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS) で測定した. 分析カラムはジーエルサイエンス社製 ODS-4, 粒子径 3 μ m, 内径 2.1mm, 長さ 150 mm を用い, LC/MS/MS は Agilent 1100 シリーズ及び Applied Biosystems 社製 API3000 を使用した. 添加量は一律基準値である 0.01 μ g/g とその 10 倍の 0.1 μ g/g の 2 濃度とし, 試行回数は 5 回とした. また, 試料を抽出, 精製後, 溶液中濃度が 0.05 μ g/ml となるように標準溶液を添加したマトリックス添加標準溶液を調製し, 溶媒

標準溶液との比較を行い, 農産物中の夾雑物の影響を確認した. その結果, いくつかの農薬でマトリックス添加標準溶液と溶媒標準溶液の面積比が 0.7 未満または 1.2 を超え, 夾雑物の影響が考えられたことから, 定量にはマトリックス添加標準溶液による検量線を用いることとした. 適用性の評価は, SOP 作成ガイドラインに基づき, 真度 (回収率), 精度 (変動係数), 定量限界, その他 (特異性等) について実施した. 判定基準を表 1, 対象農薬, LC/MS/MS の分析条件および定量限界を表 2, 真度および精度の結果を表 3 に示す.

今回確認した 26 農薬については, プレカーサイオンおよびプロダクトイオンに重複はなく, 分析カラムによる分離も良好であり, 特異性に問題はなかった. また, 試料からも, 農薬の保持時間付近に夾雑物等のピークは見られなかった. 分析結果から得られた LC/MS/MS での定量限界値を試料中の濃度に換算した値は, 一律基準値の判定を十分に満たすものであった. 真度については, 0.01 μ g/g 添加では, いちご 4 項目, キャベツ 10 項目, だいこんの根 1 項目, トマト 3 項目, ピーマン 5 項目で 60 ~ 120% の範囲を外れ, 0.1 μ g/g 添加では, いちご 12 項目, キャベツ, だいこんの根, トマト, ピーマンで 1 項目が 70 ~ 120% の範囲を外れた. なお, きゅうりの真度については全ての農薬において判定基準内であった. 精度については, 0.01 μ g/g 添加でいちご 2 項目, だいこんの根, ピーマン 1 項目で 25% を超え, 0.1 μ g/g 添加ではいちご, だいこんの根, トマト, ピーマン 1 項目で 15% を超えた.

真度, 精度, 定量限界, 特異性から評価し, 6 作物全てに適用可能となった項目は, シノスルフロン, ハロスルフロンメチル, ピラゾスルフロンエチル, フェンヘキサミド, フルアジホップ, ベンスルフロンメチル, メソスルフロンメチル, トリクロピルの 8 項目であった. また, 全ての作物に適用不可となった項目はなかったが, トリベヌロンメチルはきゅうり以外の 5 作物について, 適用不可となった.

今回の検討により, いちごでは 12 項目, キャベツでは 16 項目, きゅうりでは 26 項目, だいこんの根では 25 項目, トマトおよびピーマンでは 21 項目の農薬について, 試験法の適用性が確認された.

なお, 本検査は神奈川県保健福祉部生活衛生課食品衛生専門監視班先行調査事業により実施された.

(平成 22 年 8 月 20 日受理)

文献

1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知：食安発
第 1129002 号（平成 17 年 11 月 29 日）

表 1 SOP 作成ガイドライン判定基準

濃度 ($\mu\text{g/g}$)	真度 (%)	精度 (%)	定量限界	その他
0.001~0.01	60~120	25以内	試験法に示された定量限界 または一律基準	クロマト上に妨害ピークがない 特徴のあるスペクトルパターンが得られる
0.01~0.1	70~120	15以内		

表 2 農薬の LC/MS/MS における測定条件

農薬名	保持時間 (min)	MRM Trace (m/z)	DP (V)	CE (V)	LC/MS/MSの 定量限界 ($\mu\text{g/ml}$)
ポジティブイオン化					
イマザキン	16.3	312.2→199.1 312.2→86.0	56	39 39	0.000047
エタメツルフロメチル	20.5	411.2→196.1 411.2→168.1	36	23 39	0.000011
エトキシスルフロ	23.0	399.1→261.1 399.1→218.1	46	23 35	0.0000072
クロルスルフロ	16.7	358.0→141.0 358.0→167.2	41	25 25	0.00011
シクロスルファミロン	27.2	422.2→261.1 422.2→218.3	31	23 39	0.000014
シノスルフロ	17.4	414.2→183.0 414.2→157.2	31	23 31	0.00011
スルホスルフロ	18.2	471.2→211.1 471.2→261.3	41	19 23	0.000047
チフェンスルフロメチル	15.1	388.1→167.2 388.1→204.9	26	21 37	0.000029
トリアスルフロ	18.8	402.1→167.1 402.1→141.1	41	25 31	0.000094
トリフルスルフロメチル	25.0	493.2→264.1 493.2→96.0	31	27 79	0.0000035
トリベヌロンメチル	19.6	396.1→155.1 396.1→181.1	31	19 29	0.000027
ハロキシホップ	27.6	362.0→316.1 362.0→90.9	56	25 51	0.00030
ハロスルフロメチル	21.0	435.1→182.1 435.1→83.2	36	29 79	0.000021
ピラゾスルフロエチル	20.9	415.2→182.1 415.2→83.1	36	25 69	0.000018
フェンヘキサミド	29.8	302.2→97.0 302.2→55.1	61	35 61	0.0039
フラザスルフロ	18.6	408.1→182.2 408.1→83.0	36	29 71	0.000012
フルアジホップ	24.4	328.2→282.0 328.2→254.1	46	27 35	0.00018
フルメツラム	12.1	326.1→129.1 326.1→109.1	56	35 75	0.00056
プロスルフロ	23.5	420.2→141.1 420.2→167.1	61	27 27	0.000035
ベンスルフロメチル	25.5	411.2→149.2 411.2→182.1	51	35 29	0.000044
ホルクローフェニユロン	26.7	248.1→129.0 248.1→92.9	26	25 47	0.00011
メソスルフロメチル	20.4	504.2→182.1 504.2→83.1	36	33 87	0.000019
ネガティブイオン化					
アイオキシニル	20.6	369.7→126.8 369.7→214.6	-36	-40 -42	0.0000082
ジクロロプロップ	22.9	232.0→160.9 232.0→124.8	-21	-16 -42	0.0011
ジベレリン	13.6	345.0→143.1 345.0→238.9	-36	-46 -22	0.0010
トリクロピル	21.9	253.0→195.9 253.0→217.8	-16	-16 -8	0.00012

イオン化モード: ESI

MRM Trace: マルチプルリアクションモニタリング測定時の選択イオン

プレカーサイオン→プロダクトイオン 上段; 定量イオン 下段; 確認イオン

DP: デクラスタリングポテンシャル (Declustering Potential)

CE: コリジョンエネルギー (Collision Energy)

表3 農薬の添加回収結果

農薬名	いちご				キャベツ				きゅうり				だいこんの根				トマト				ピーマン			
	0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g		0.01 μg/g		0.1 μg/g	
	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)	真度 (%)	精度 (%)
イマザキン	63.6	4.8	61.4	3.3	53.0	2.6	81.0	4.6	67.3	3.8	70.1	1.7	74.9	14.7	88.1	5.5	46.0	3.0	72.6	9.6	51.2	12.2	85.7	3.3
エタメツルフロシメチル	70.5	6.3	53.3	2.6	50.5	11.4	85.7	1.7	70.7	2.4	90.3	3.7	83.4	13.4	86.2	4.4	88.0	5.4	85.3	4.4	60.7	3.6	83.8	3.3
エトキシスルフロシ	63.6	5.4	48.1	2.9	50.9	5.1	85.0	2.7	79.4	5.1	89.2	1.6	76.6	7.0	87.6	6.4	58.2	3.8	86.0	4.3	53.8	11.4	84.5	2.3
クロルフルプロシ	64.9	2.4	50.6	5.3	76.5	2.7	84.5	4.2	75.5	5.4	85.4	3.5	85.2	12.6	89.5	5.5	74.0	4.0	81.4	2.6	62.3	2.6	85.6	4.3
シクロスルファミロン	72.8	3.8	86.9	3.1	58.6	5.2	80.1	1.9	79.5	3.0	82.4	1.7	85.6	4.8	84.2	3.0	92.5	4.0	86.7	5.3	80.1	4.0	83.1	1.7
シノスルフロシ	76.4	11.6	90.5	3.7	70.1	4.1	84.6	4.0	77.9	7.9	87.2	2.3	84.7	12.6	82.4	6.4	83.0	4.7	84.8	8.1	69.8	8.3	91.5	4.5
スルホスルフロシ	78.5	6.5	45.5	2.9	71.5	2.6	84.7	2.9	84.3	5.2	88.8	2.7	80.4	15.2	87.4	5.9	64.7	4.6	83.3	5.0	78.0	2.2	80.1	4.7
チオフェンシクロメチル	69.9	5.6	48.6	3.0	72.0	3.5	80.1	1.9	80.0	4.7	82.8	2.3	91.5	11.4	73.4	3.6	74.8	6.6	82.9	4.1	76.9	6.2	77.1	3.8
トリアスルフロシ	64.2	6.0	58.3	4.3	63.8	7.0	83.6	2.9	80.1	9.1	90.0	2.6	82.0	13.7	80.1	7.6	76.4	1.6	83.1	3.2	67.1	11.0	86.8	5.1
トリフルスルフロシメチル	64.6	1.7	49.5	3.7	60.8	2.1	76.1	3.8	72.4	4.2	85.1	3.0	79.5	8.1	90.6	4.9	71.6	4.7	82.2	3.3	62.3	4.2	75.3	3.4
トリベスロンメチル	68.5	26.0	62.2	18.7	58.0	16.1	63.9	2.7	93.6	16.3	110	4.9	25.3	26.4	22.4	55.8	12.9	15.7	11.2	111.6	42.4	60.7	59.8	17.3
ハロキシホップ	67.0	18.8	66.5	2.4	79.1	9.7	80.7	4.4	74.7	5.9	78.3	1.0	90.5	5.1	82.0	3.2	84.0	1.1	84.6	3.2	76.2	5.0	81.9	1.8
ハロスルフロシメチル	81.9	6.2	92.0	2.2	66.9	1.3	87.2	5.5	78.0	3.8	84.9	1.8	81.5	10.1	82.0	3.3	73.7	3.7	91.8	3.2	67.1	7.4	92.6	4.2
ピラソスルフロシエチル	78.9	5.4	93.5	2.3	74.8	2.7	85.6	4.8	72.5	2.3	86.8	2.3	73.2	11.7	83.9	2.9	79.0	4.0	86.5	6.9	61.9	9.3	90.9	4.0
フェンヘキサミド	88.6	3.6	88.1	1.8	85.8	7.5	79.1	4.4	76.8	4.5	82.7	2.1	77.2	9.3	84.2	1.4	89.7	5.4	87.1	2.9	73.6	6.7	86.8	3.1
フラザスルフロシ	71.4	10.5	91.8	3.0	76.4	2.3	88.5	5.0	81.5	4.0	83.6	2.9	79.7	12.8	88.2	10.7	91.1	3.9	79.2	28.0	56.4	13.9	86.7	3.7
フルアジホップ	84.5	5.1	87.8	1.3	61.9	10.7	81.2	2.7	81.6	6.9	79.6	2.9	94.6	3.1	80.0	3.9	97.5	5.2	86.1	3.4	80.5	5.8	85.4	3.2
フルメツラム	57.3	36.5	55.5	2.6	29.3	19.0	81.1	5.7	70.5	7.5	76.3	3.7	74.9	18.1	77.5	3.9	65.6	10.9	70.6	10.9	44.1	14.0	78.9	3.3
プロスルフロシ	83.3	1.6	89.8	3.4	52.9	5.2	81.6	1.1	83.1	5.4	84.5	3.4	82.9	4.1	83.3	4.7	84.7	3.2	88.5	3.2	70.6	6.1	90.5	2.5
ペンスルフロシメチル	73.7	3.6	88.5	3.1	74.9	1.1	84.6	3.8	76.0	4.6	85.5	3.2	80.6	5.0	86.3	3.7	77.7	7.1	87.4	5.7	74.9	4.4	87.2	3.4
ホルクロルフェニエロン	55.6	5.7	66.0	3.0	51.4	2.8	80.1	2.6	71.8	5.4	83.3	1.0	82.1	2.0	85.0	2.3	83.1	2.0	83.2	2.7	67.9	4.6	81.9	2.8
メソスルフロシメチル	79.6	4.6	88.2	3.7	66.6	5.5	84.1	3.2	78.2	6.7	83.9	2.3	76.4	12.5	79.3	4.5	73.3	2.4	82.8	4.3	63.5	3.9	92.8	2.4
アイオキシニル	58.9	9.4	97.9	2.6	57.9	2.7	89.7	3.4	83.9	3.2	86.8	1.6	69.0	8.4	96.0	3.9	70.5	3.5	94.7	4.2	61.1	4.7	95.0	3.7
ジクロルプロップ	60.9	7.5	90.0	2.3	56.7	4.3	84.4	2.5	80.2	5.8	79.7	3.4	79.4	9.5	84.5	4.9	84.0	3.7	87.9	4.1	76.3	5.9	88.3	4.0
ジベレリン	58.6	13.5	82.7	5.3	61.1	3.7	70.5	1.9	73.3	2.5	70.2	4.4	64.1	12.9	70.1	5.1	66.9	2.5	67.8	5.1	65.2	4.3	75.9	4.6
トリクロビル	67.3	8.0	93.6	3.5	63.4	7.0	77.3	6.1	76.6	3.1	79.8	1.4	84.9	5.5	84.2	2.0	87.1	6.6	82.3	3.5	76.5	4.7	92.0	4.9

真度、精度が表1の判定基準から外れたものを灰色で示した。
 試行回数 n=5