

GC-MS/MSによる食品中残留農薬の定量分析

-ほうれん草抽出液中農薬の定量分析-

関連製品: 質量分析計(MS)

今日『食の安全』は世界的な規模で取り組むべき重要な課題であり、各国においては食品中残留農薬の基準値を設定し、独自の残留農薬規制を策定している。日本では平成18年5月末日にポジティブリスト制が施行されたが、人の健康を損なう恐れのない量、いわゆる一律基準としては10ppbが採用されている。ポジティブリスト制により測定対象農薬数は増え、食品中の残留農薬を精度良く、且つ一斉に分析可能な手法が求められている。質量分析計(MS)は検出感度が高い特長を有しているが、中でも特に感度と選択性に優れたMS/MS法が農薬分析の主流となりつつある。

JMS-TQ4000GCはMS/MSのコリジョンセルに独自のイオン蓄積/排出機構を備え、また新規開発したファームウェアにより最大36,000トランジションによるMS/MS測定が可能な最新のGC-MS/MSである。今回、JMS-TQ4000GCを用いて、ほうれん草抽出液に添加した農薬成分の定量分析を実施したので報告する。

[測定条件]

標準溶液の調整には富士フイルム和光純薬株式会社製の農薬混合標準液PLシリーズを用いた。PL1、2、3、4、5、6、11、12を等量混合したものを準備し、それを段階的に希釈して1、5、10、50、100ppbの標準溶液を作製した。また、Analyte Protectants にはPEG300を用いた。

測定試料はほうれん草15gをAOAC法で処理して得た抽出液と標準溶液100ppbを9:1で混合したものをを用いた。今回は150成分の農薬について定量分析を実施した。今回使用した測定条件をTable1に示す。



GC-MS/MS, JMS-TQ4000GC

Table 1 Measurement condition

[GC-TQMS condition]

System	JMS-TQ4000GC (JEOL)
Ionization mode	El+: 70eV, 50μA
GC column	VF-5ms, 30m x 0.25mm, 0.25μm
Oven temp.	50°C (1min)→25°C/min→125°C →10°C/min→300°C
Inlet temp.	250°C
Inlet mode	Splitless, 2μL
He flow	1.0mL/min (Constant Flow)
MS/MS mode	Peak Dependent SRM

[結果]

得られた測定結果の中から、4成分の農薬のSRMクロマトグラムをFig.1に示す。上段がほうれん草抽出液のみのデータで、下段が農薬を添加したほうれん草抽出液のデータである。MS/MS法の高選択性により、ほうれん草抽出液中の夾雑成分の影響を受けることなく農薬成分を検出できることを確認した。次頁のTable2には、農薬150成分の定量値(n=5)とその再現性(CV)を示す。既報MSTips260の人参抽出液における結果と比べると、定量値7~12ppb(回収率70~120%)、CV10%以下を達成した農薬数は若干減少していた。多くの農薬においては良好な結果が得られており、JMS-TQ4000GCが農薬分析に有効であることを確認した。

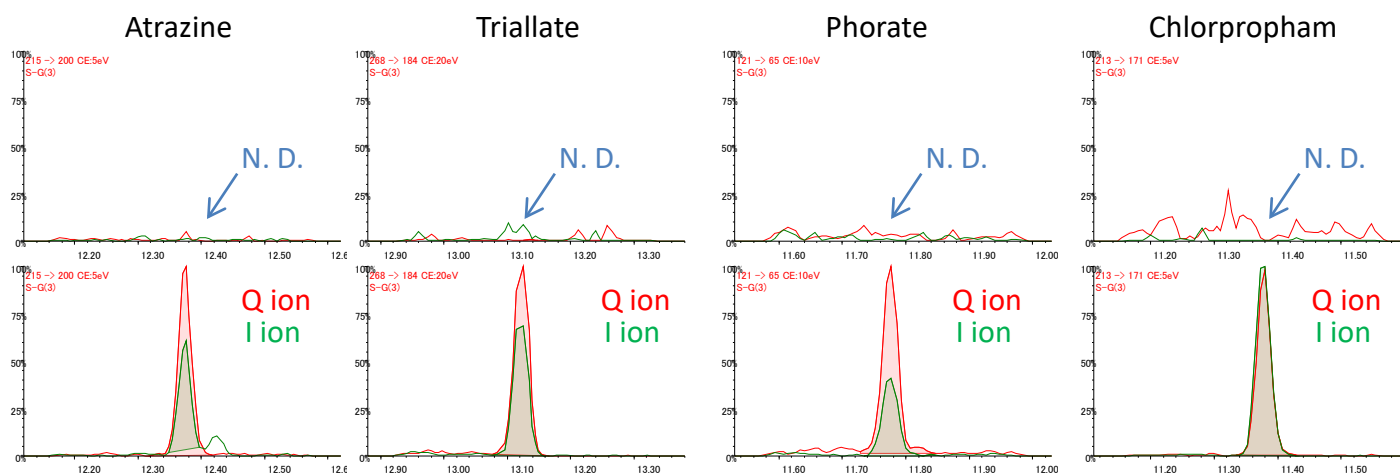


Fig.1 SRM chromatograms,
upper: Spinach extract solution only, lower: 10ppb pesticides in the spinach extract solution

Table 2 Quantitative result 150 pesticides in the spinach extract solution (n=5)

No.	Compound	RT (min)	Quantitative values (ppb)					Ave. (ppb)	CV (%)
			No.1	No.2	No.3	No.4	No.5		
1	Atrazine	12.37	10.0	10.0	9.7	10.4	9.2	9.9	4.4
2	Benthiocarb	14.68	10.1	10.7	11.6	11.5	10.8	10.9	5.8
3	cis-Permethrin	20.68	12.5	12.8	12.8	12.3	12.6	12.6	1.9
4	Diiflufenican	18.31	11.7	11.6	12.0	11.2	10.7	11.4	4.3
5	Fenamiphos	16.24	9.1	11.6	10.4	10.9	9.5	10.3	9.8
6	Fenarimol	20.20	11.1	11.1	11.1	11.3	11.1	11.1	0.7
7	Fenpropimorph	14.74	11.0	11.4	10.7	11.8	10.6	11.1	4.6
8	Norflurazon	17.94	10.7	10.2	10.6	10.2	10.7	10.5	2.3
9	Oxadiazon	16.50	10.6	9.9	11.0	10.8	10.3	10.5	4.0
10	Penconazole	15.45	11.7	10.8	10.9	11.3	11.2	11.2	3.0
11	Pendimethalin	15.29	12.9	11.7	12.3	11.9	12.5	12.3	3.7
12	Procymidone	15.70	10.6	10.8	12.4	9.4	9.7	10.6	11.2
13	Spiroxamine 1	13.78	8.6	8.3	8.2	8.6	8.5	8.4	2.1
14	Spiroxamine 2	14.31	9.2	8.7	9.0	9.4	8.5	9.0	3.9
15	Tefluthrine	12.92	10.2	9.9	10.3	10.5	10.1	10.2	2.2
16	Terbufos	12.63	8.3	7.9	7.9	8.7	7.6	8.1	5.0
17	Terbutryn	14.31	10.5	9.6	10.1	10.4	9.7	10.0	4.0
18	trans-Permethrin	20.68	12.5	12.8	12.8	12.3	12.6	12.6	1.9
19	Alachlor	13.84	9.7	9.0	8.9	9.3	8.7	9.1	4.5
20	Buprofezin	16.68	11.2	11.7	11.1	11.9	11.9	11.6	3.2
21	cis-Chlorfenvinphos	15.49	6.3	7.6	7.9	7.6	6.4	7.2	10.4
22	Cyproconazole 1	17.03	12.1	12.4	11.2	9.9	12.2	11.6	9.1
23	Cyproconazole 2	17.03	11.6	11.0	12.0	12.3	11.3	11.7	4.6
24	Difenoconazole 1	23.10	11.3	11.2	11.3	11.0	11.3	11.2	1.4
25	Difenoconazole 2	23.18	11.7	11.1	11.2	11.3	11.4	11.3	2.0
26	Ethion	17.34	10.2	10.6	10.9	10.0	9.9	10.3	4.0
27	Fenitrothion	14.33	8.3	9.0	10.7	9.3	9.1	9.3	9.5
28	Fenthion	14.73	8.9	10.0	8.7	9.4	8.4	9.1	7.1
29	Fluridone	22.18	11.1	12.0	12.0	11.7	11.6	11.7	3.3
30	Hexazinone	18.24	9.5	9.9	10.0	9.5	9.0	9.6	3.9
31	Isofenphos oxon	14.79	10.1	12.8	13.3	10.4	10.6	11.5	12.9
32	Isophenphos	15.43	9.7	8.5	10.0	9.8	10.1	9.6	6.5
33	Isoprothiolane	16.44	11.1	11.2	11.0	10.1	12.4	11.2	7.4
34	Propargite 1	18.31	6.7	7.2	7.4	7.0	7.3	7.1	4.1
35	Propargite 2	18.31	6.9	7.3	7.4	7.2	6.8	7.1	3.9
36	Propiconazole 1	17.93	12.6	12.9	12.2	12.1	12.0	12.4	3.1
37	Propiconazole 2	18.07	13.5	12.4	12.3	12.9	13.0	12.8	4.0
38	Propyzamide	12.73	10.0	10.6	11.1	10.4	10.4	10.7	3.2
39	Pyriproxyfen	19.72	11.0	10.9	10.9	11.1	10.7	10.9	1.3
40	trans-Chlorfenvinphos	15.25	7.6	9.4	8.4	8.5	6.4	8.1	14.1
41	Triadimenol 1	15.70	12.2	10.0	10.5	10.5	10.5	10.7	8.1
42	Triadimenol 2	15.84	12.8	10.6	11.9	10.7	11.0	11.4	8.1
43	Triallate	13.13	7.4	7.9	8.1	8.3	7.4	7.8	5.0
44	Vinclozoline	13.76	7.2	8.0	8.3	7.5	7.6	7.7	5.6
45	Acetamiprid	18.92	10.3	10.9	10.7	10.3	11.5	10.8	4.8
46	Allethrin 1	15.43	10.0	9.5	11.3	10.9	11.7	10.7	8.5
47	Allethrin 2	15.51	9.0	10.5	9.2	9.1	10.3	9.6	7.7
48	Bitertanol 1	20.66	14.1	14.1	14.0	14.1	14.0	14.0	0.5
49	Bitertanol 2	20.76	10.8	11.1	11.0	11.7	11.2	11.2	3.0
50	Bromopropylate	19.00	9.6	10.6	10.7	10.3	9.8	10.2	4.7
51	Chlorobenzilate	17.19	8.7	9.4	10.1	9.4	8.6	9.3	6.9
52	Chlorpyrifos	14.63	8.5	9.4	8.8	9.0	8.6	8.9	4.0
53	Oxyfluorfen	16.59	14.1	12.8	13.6	12.4	11.1	12.8	9.0
54	Parathion	14.80	13.2	14.4	12.5	13.0	13.8	13.4	5.6
55	Pirimiphos methyl	14.24	9.6	9.8	9.5	9.5	9.5	9.6	1.3
56	Propanil	13.67	10.1	10.1	10.6	10.1	10.2	10.2	1.9
57	Pyridaben	20.87	10.7	12.8	13.1	11.5	11.1	11.8	8.9
58	Quinoxifen	18.00	11.7	11.5	12.1	11.7	11.5	11.7	2.1
59	Simazine	12.29	9.3	10.4	9.5	10.2	10.2	9.9	4.9
60	Tebuconazole	18.38	10.2	10.6	10.5	11.1	10.3	10.5	3.0
61	Triadimefon	14.87	11.1	10.4	10.1	10.6	9.0	10.3	7.6
62	Triazophos	17.65	7.4	9.1	8.5	8.0	7.2	8.0	9.9
63	Ametryn	14.00	10.7	10.1	10.3	10.1	10.4	10.3	2.2
64	Azaconazole	16.83	13.8	13.6	14.5	13.7	13.3	13.8	3.2
65	Bupirimate	16.66	11.0	10.4	11.3	11.1	10.4	10.8	3.8
66	Butachlor	16.01	9.9	9.8	10.6	9.7	9.4	9.9	4.4
67	Chlorthal dimethyl	14.73	9.4	8.9	9.4	8.8	8.5	9.0	4.4
68	Dicloran	12.19	6.8	8.3	8.4	7.6	6.3	7.5	12.1
69	Diethofencarb	14.63	12.3	10.8	11.2	10.9	10.7	11.2	6.0
70	Dimepiperate	15.74	13.3	11.4	13.6	12.4	13.4	12.8	7.0
71	Dimethenamid	13.61	10.0	9.6	10.1	10.4	9.5	9.9	3.6
72	Etiozazole	19.03	11.0	11.1	11.1	10.9	11.2	11.0	0.9
73	Fluacrypyrim	17.38	11.1	10.8	11.0	11.2	10.6	11.0	2.3
74	Lenacil	18.14	10.6	12.3	11.4	11.6	10.6	11.3	6.6
75	Pyriminobac methyl 1	17.96	12.8	12.3	12.5	12.7	12.6	12.6	1.5

No.	Compound	RT (min)	Quantitative values (ppb)					Ave. (ppb)	CV (%)
			No.1	No.2	No.3	No.4	No.5		
76	Pyriminobac methyl 2	12.88	10.8	10.9	11.0	10.4	10.8	10.8	2.1
77	Pyroquilon	19.53	10.3	9.2	9.7	9.7	10.0	9.8	4.2
78	Tetradifon	13.87	7.5	9.3	9.4	8.5	8.1	8.6	9.1
79	Tolclofos-methyl	16.61	9.2	9.2	9.2	9.2	9.1	9.2	0.6
80	Uniconazole P	13.66	11.5	12.4	10.8	11.5	10.6	11.4	6.3
81	Acetochlor	17.83	9.3	8.7	8.8	9.3	8.9	9.0	3.3
82	Benalaxyl	13.57	10.7	9.9	10.3	10.2	9.8	10.2	3.5
83	Benfuresate	11.71	9.6	9.3	9.4	9.7	9.6	9.5	1.6
84	Cadusafos	11.37	8.2	8.3	8.0	8.6	7.9	8.2	3.5
85	Chlorpropham	15.61	8.9	8.5	8.2	9.1	8.9	8.7	4.4
86	Diclocymet 1	15.91	10.4	10.8	10.4	10.9	10.2	10.5	2.9
87	Diclocymet 2	15.40	10.0	10.4	10.8	9.9	10.0	10.2	3.4
88	Dimethametryn	14.49	12.0	10.7	11.7	11.6	11.4	11.5	4.3
89	Esprocarb	21.83	9.3	9.4	9.3	9.7	9.1	9.4	2.5
90	Etofenprox	16.08	12.8	12.6	12.7	12.9	12.4	12.7	1.5
91	Fenothiocarb	13.27	10.4	10.3	10.4	10.7	11.0	10.6	2.9
92	Iprobenfos	16.92	9.6	9.0	10.0	10.0	9.2	9.6	4.7
93	Isoxathion	17.61	6.6	8.0	8.0	6.7	6.9	7.3	9.8
94	Mepronil	14.04	11.4	11.1	11.8	11.6	11.5	11.5	2.2
95	Prometryn	10.85	10.2	9.7	10.0	10.9	9.8	10.1	4.8
96	Propachlor	16.41	9.4	7.6	7.0	8.0	7.5	7.9	11.5
97	Prothiofos	15.99	8.7	9.7	8.9	9.3	9.2	9.1	4.4
98	Pyrifeno 1	12.89	10.2	10.0	10.6	10.5	10.6	10.4	2.3
99	Pyrimethanil	13.94	9.4	9.4	9.6	10.5	8.9	9.6	6.0
100	Simetryn	13.06	11.0	10.6	9.4	10.2	10.7	10.4	6.0
101	Terbacil	14.82	8.7	10.0	9.9	10.2	9.2	9.6	6.6
102	Tetraconazole	18.31	11.9	11.6	11.7	10.9	13.4	11.9	7.7
103	Thenylchlor	16.58	7.1	8.1	8.8	8.0	7.8	8.0	7.3
104	Tribufos	16.66	9.0	10.4	9.7	9.8	8.3	9.4	8.4
105	Tricyclazole	15.72	4.4	6.9	6.3	5.4	4.7	5.5	18.8
106	Zoxamide (decomposed)	13.40	10.5	11.1	11.0	10.3	9.6	10.5	5.7
107	Benoxacor	14.44	4.2	4.7	5.0	4.5	3.8	4.4	10.1
108	Bromacil	13.70	6.6	8.1	8.1	8.4	7.9	7.8	9.0
109	Bromobutide	16.17	11.7	9.7	10.5	11.8	10.2	10.8	8.7
110	Butamifos	13.56	10.3	12.0	11.7	11.0	10.9	11.2	6.3
111	Dichlofenthion	15.12	9.7	9.3	9.5	10.2	9.1	9.6	4.6
112	Diphenamid	16.42	12.2	11.5	12.2	11.9	12.1	12.0	2.3
113	Hexaconazole	14.00	10.0	11.6	11.4	9.9	11.4	10.9	7.7
114	Mefenoxam	16.33	16.3	15.5	17.4	16.6	16.1	16.4	4.4
115	Napropamide	17.40	10.6	10.6	10.8	10.5	10.1	10.5	2.5
116	Oxadixyl	16.07	9.2	10.9	10.2	9.6	9.1	9.8	7.5
117	Paclobutrazol	19.31	11.8	12.0	12.8	12.3	12.1	12.2	3.1
118	Phenothrin 1	19.42	13.8	10.0	11.1	12.0	10.5	11.5	13.3
119	Phenothrin 2	18.98	11.5	11.2	11.0	11.0	11.2	11.2	1.8
120	Piperophos	12.94	9.9	10.0	11.3	10.9	10.5	10.5	5.5
121	Prohydrojasmon 1	13.23	8.8	8.5	8.4	8.9	8.1	8.5	3.8
122	Prohydrojasmon 2	12.42	11.8	12.2	11.2	14.5	12.2	12.4	10.3
123	Propazine	18.63	9.7	8.5	9.3	9.8	8.8	9.2	6.0
124	Pyributicarb	15.51	13.0	12.7	13.0	13.1	12.9	12.9	1.1
125	Pyrifeno 2	15.63	10.6	9.9	11.1	10.0	9.7	10.3	5.5
126	Quinalphos	19.16	10.1	11.1	11.8	11.6	10.1	11.0	7.3
127	Tebufenpyrad	24.05	11.1	10.7	11.4	10.8	10.9	11.0	2.7
128	Tolfenpyrad	14.78	11.5	11.5	11.7	11.5	11.4	11.5	0.9
129	Aldrin	16.26	7.4	8.5	9.7	8.5	9.2	8.7	10.0
130	cis-Chlordane	14.97	8.5	9.4	9.6	8.5	9.3	9.1	5.7
131	Dicofol	16.78	11.7	10.7	10.6	10.9	10.8	11.0	3.8
132	Dieldrin	17.19	8.2	8.3	10.4	7.4	10.0	8.8	14.4
133	Endrin	14.07	8.7	10.0	10.7	10.6	8.5	9.7	10.7
134	Heptachlor	16.02	5.9	6.8	6.6	6.8	6.0	6.4	6.7
135	trans-Chlordane	14.40	9.9	9.0	9.7	9.7	9.3	9.5	3.8
136	1-Naphthylacetamide	15.87	14.4	13.2	14.3	13.6	14.1	13.9	3.6
137	Bromophos ethyl	16.80	8.9	8.6	9.5	8.8	8.6	8.9	4.1
138	Carboxin	15.98	3.5	3.6	3.4	3.7	3.5	3.5	3.4
139	Chlorbenside	16.42	10.0	9.7	9.5	10.0	9.8	9.8	1.9
140	Chlorofenson	24.99	6.8	8.6	8.7	8.2	7.4	7.9	10.6
141	clomazone	12.47	8.0	8.3	8.9	8.9	7.9	8.4	5.7
142	Disulfoton	12.98	7.5	7.4	7.3	8.1	7.3	7.5	4.6
143	Epoxiconazole	18.61	11.4	11.3	11.8	11.1	11.3	11.4	2.1
144	Ethofumesate	14.37	10.2	10.0	10.2	10.5	9.3	10.0	4.6
145	Fenamidone	19.17	11.8	11.1	10.9	12.1	11.1	11.4	4.7
146	Flutriafol	16.28	12.6	11.3	11.7	11.2	11.5	11.6	4.7
147	Isazophos	12.96	10.1	9.4	9.6	10.4	9.4	9.8	4.6
148	Phorate	11.79	8.3	8.5	7.5	8.3	8.4	8.2	4.9
149	Picolinafen	18.97	12.9	11.5	11.8	11.2	12.6	12.0	6.1
150	Propaphos	15.89	10.8	11.2	11.7	10.7	10.9	11.1	3.5