

# 高速溶媒抽出及びイオントラップ型 GC/MS を用いた

## 農産物中の残留農薬スクリーニング法の検討

(財) 島根県環境保健公社

岡本仁志 ○石原正彦 犬山義晴

### 1. はじめに

近年、食の安全を脅かす問題が多発しており、農産物においては平成 14 年の中国産輸入野菜の残留農薬問題、国内における無登録農薬の使用問題等が発生している。このような背景から、現在厚生労働省では食品中の残留農薬に対してポジティブリスト制をはじめとする残留農薬基準の強化が図られている。新たに導入されるポジティブリスト制では 600 種類以上の農薬が測定対象となる。これに伴い、各検討委員会等をはじめ様々な分析機関でガスクロマトグラフ質量分析計・高速液体クロマトグラフ質量分析計を用いた食品中の残留農薬一斉分析法及びスクリーニング法の検討が現在なされている。

そこで、今回我々もより効率的に多成分の農薬を一斉に分析する方法として、高速溶媒抽出装置 (ASE) 及びイオントラップ型 GC/MS を用いた残留農薬スクリーニング法の検討を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

試料 : 添加回収試験には松江市内で販売されている農産物を使用

試薬 : 有機溶媒及び標準品は残留農薬分析用を使用

装置 : 高速溶媒抽出装置 (DIONEX 社製 ASE-200)

GC/MS (Thermo Quest 社製 TraceGC-POLARIS)

#### ASE 抽出条件

抽出溶媒 : ジクロロメタン及びアセトン

温度 : 100°C

圧力 : 1500psi

セル昇温時間 : 5min

静置時間 : 5min

フラッシュ容量 : 30%

ページ時間 : 1.5min

#### GC/MS 分析条件

カラム : HP-5ms (30m-0.25mm-0.25  $\mu$ m) Agilent 社製

注入口温度 : 220°C 注入量 : 2  $\mu$ l (Splitless)

流量 : 1ml/min (Constant Flow)

オープン温度 : 50°C (2min)  $\rightarrow$  20°C/min, 120°C  $\rightarrow$  7°C/min, 275°C (6min)

イオン源温度 : 200°C インターフェイス温度 : 275°C

測定法 : MS/MS 法 (農薬のモニターイオンは Table 参照)

### 3. 結果及び考察

#### 高速溶媒抽出装置 (ASE) における抽出溶媒の検討

近年 GC による一斉分析法では、前処理及び脱水操作等が容易になることから、超臨界抽出や酢酸エチルなどの疎水性溶媒により抽出する手法などが数多く検討されている。そこで、今回は ASE の抽出溶媒として酢酸エチル、ジクロロメタン及び n-ヘキサンを用いて検討を行った。純水 4ml に標準液を添加し、珪藻土 6g 混合後、実験方法に示した条件で抽出した結果、酢酸エチルを抽出溶媒とした場合、テルブホス及びフェンチオンの回収が他の溶媒と比較し著しく低く、n-ヘキサンを用いた場合には極性の強い農薬の回収が悪かった。検討を行った中ではジクロロメタンを抽出溶媒とした場合が最もよい結果を与えた。しかし、一部の農薬では十分な回収が得られなかったため、ジクロロメタン及びアセトンを用いて抽出を行ったところ、スクリーニングを行うに十分な回収率 (51.6~188.7%) が得られた。



高速溶媒抽出装置 (ASE)



イオントラップ型 GC/MS (TraceGC-POLARIS)

## GC-MS/MS 条件の検討

本検討では、GC-MS/MS で測定可能な農薬 100 成分を対象とした。上述の実験方法に示した GC 条件での各農薬の MS/MS 条件を Table に示す。この MS/MS 条件における再現性及び定量性の確認を 0.1ppm 及び 0.02ppm にて行ったところ、再現性に関しては、0.1ppm において EPN を除く全ての成分が変動係数(CV)20%以下であり、ほとんどの成分は CV2~9% (中央値 4.2%) であった。また、0.02ppm において、ほとんどの成分は CV4~15% (中央値 9.2%) であり、CV20%以上の成分は 4 成分、検出困難である成分は 3 成分であった。検量線については濃度範囲 0.02~1ppm において全ての成分で相関係数 0.99 以上と非常に高い相関が得られた。

## 添加回収試験

一般的な野菜であり残留基準の多い玉葱で回収試験を行った。回収試験における試料の調製は、以下の条件で行った。均一化した各試料を 4g 量り採り、農薬標準溶液を 0.4 $\mu$ g 添加し、珪藻土 6g と混合、実験方法に示した条件で抽出し、脱水及び濃縮後、ジクロロメタンで 2ml 定容し、試験溶液とした (2 倍濃縮に相当)。この回収試験の結果、100 成分のうち 94 成分で 50%以上の回収が得られた。また、濃縮倍率が 2 倍と低いため、煩雑な精製操作を行うことなく簡便な前処理方法で各農薬の検出が可能であった。

## 4. まとめ

今回、高速溶媒抽出装置及びイオントラップ型 GC-MS を用いた農産物中の残留農薬スクリーニング法を検討した結果、高速溶媒抽出ではジクロロメタンで抽出後、アセトンで再抽出した場合が最も良く、玉葱を用いた添加回収試験では、100 成分のうち 94 成分でスクリーニングを行うに十分な回収が得られた。

また、Table に示した GC-MS/MS の条件で検討を行った結果、濃縮倍率を 2 倍とした際の各農薬の検出限界は 0.01~0.05ppm であった。

本検討により、農産物中の残留農薬の迅速なスクリーニングが可能となり、また低い濃縮倍率 (2 倍) にもかかわらず 0.01~0.05ppm という低濃度まで検出可能となった。

Table 各農薬の MS/MS 条件

農薬名	Precursor Ion	TI	RT	農薬名	Precursor Ion	TI	RT	農薬名	Precursor Ion	TI	RT
DDVP	185	93	7.64	シメチルピホス	295	280	17.97	クロロピロフェン	317	287	22.14
イソプロカルブ	121	93	11.56	クロピリホス	314	286	18.07	エチフェホス	310	186	22.40
フェノカルブ	150	121	12.66	ハラチオン	291	263	18.10	プロピコナゾール-1	259	191	22.50
エトプロホス	200	158	12.99	イソフェホス P=O	229	201	18.30	レナシル	153	136	22.53
クロロプロアム(CIPC)	213	171	13.30	$\alpha$ -クロロフェンピホス	267	159	18.83	プロピコナゾール-2	259	191	22.67
ベンタイオカルブ	166	151	13.56	ヘンタイメタリン	252	162	18.87	(E)-ヒリミノハックメチル	302	256	22.84
トリフルラリン	264	206	13.66	(Z)-ヒリフェノックス	262	227	19.05	テブコナゾール	250	125	22.85
カスサホス	213	185	13.74	キナルホス	156	129	19.18	ビリアチカルブ	165	108	23.53
$\alpha$ -BHC	183	147	13.96	$\beta$ -クロロフェンピホス	267	159	19.21	イフロジオン	314	245	23.60
ジメトエト	125	79	14.42	フェトエト(PAP)	274	246	19.21	EPN	157	139	23.91
シマジン	173	138	14.58	イソフェホス	213	185	19.22	テブフェンピラト	333	276	24.25
$\beta$ -BHC	183	147	14.65	フロジトリン	285	257	19.33	ビフェノックス	341	310	24.36
$\gamma$ -BHC	183	147	14.81	キノチオネート	234	206	19.45	ホサロン	182	111	24.70
テルブホス	231	203	15.04	メタチオン(DMTP)	145	85	19.61	ヒリアロキシフェン	136	96	24.90
プロピサミト	254	226	15.14	(E)-ヒリフェノックス	262	227	19.74	メフェナセツ	192	136	24.99
$\delta$ -BHC	183	147	15.50	$\alpha$ -エンドスルファン	195	159	19.75	シハロリン-1	197	161	25.08
テフルトリン	177	127	15.85	フタクロール	176	147	19.96	シハロリン-2	197	161	25.43
エトリムホス	292	181	15.91	トリシクソール	189	162	20.29	フェナリモル	139	111	25.48
イフロホホス	204	171	16.01	フロチオホス	309	281	20.36	アクリナトリン	181	152	25.75
ヒリミカブ	238	166	16.14	フルトラリン	173	145	20.37	ピラクロホス	360	318	25.78
ベンプレセート	163	121	16.31	デイルトリン	277	241	20.44	ビテルタノール	170	141	26.15
ハラチオンメチル	263	246	16.73	ウニコナゾールP	234	165	20.45	ヘルメトリン-1	183	165	26.30
トルクロホスメチル	265	250	16.84	p,p'-DDE	248	176	20.46	ヘルメトリン-2	183	165	26.48
カルハリル	144	116	16.88	フレチラクロー	262	202	20.48	シフルトリン	206	150	27.36
メタキシル	160	145	16.95	ミクロフタニル	179	125	20.78	ハルフェンロックス	265	237	27.69
アラクロール	188	160	17.11	プロプロフェジン	249	193	20.84	シベルメトリン	163	127	27.79
MEP	260	217	17.42	フルシラゾール	233	165	20.87	シラフルオファン	286	258	28.28
メチオカルブ	168	153	17.42	エンドリン	245	209	20.99	フルシトリン	199	157	28.30
ヒリミホスメチル	305	180	17.53	チフルサミト	194	166	21.00	ビリミシフェン	184	169	28.58
チオベンカルブ	257	224	17.76	シプロコナゾール	222	135	21.01	フルハリネート	250	200	29.50
アルトリン	263	193	17.77	クロルベンジレート	251	139	21.30	ジフェノコナゾール	323	265	29.82
マラチオン	173	127	17.83	$\beta$ -エンドスルファン	195	159	21.33	デルタトリン	253	174	30.54
トラクロール	238	162	17.87	フェススルホチオン	293	265	21.52	イメコナゾール	375	260	32.50
ジエトフェンカルブ	225	197	17.92	(Z)-ヒリミノハックメチル	302	256	21.71				
フェンチオン(MPP)	278	245	17.96	メフロル	269	210	21.94				

TI: ターゲットイオン  
RT: リテンションタイム