

GC大量注入による 作物中残留農薬の多成分一斉分析 (第2報)

財団法人 雜賀技術研究所

佐々野 僚一 佐藤 元昭 中西 豊

緒言

ポジティブリスト制の導入に伴う検査農薬数の増加に対応するため、GC/MSにおいては200成分以上の一斉分析が求められている。このように、測定農薬数が多くなるとMSのSIM法ではイオンセットの設定などが困難になることから、SCAN法による測定が報告されている。

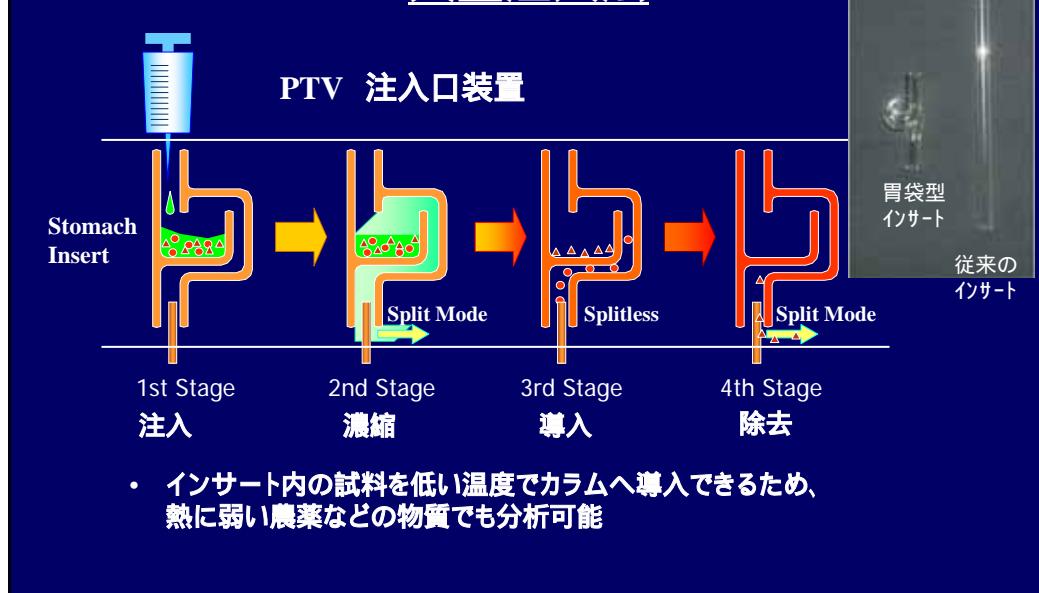
また、前回、演者らは**前処理の迅速化**を目的として、**GC大量注入法による試料量の少量化と固相抽出（逆相モード）による再濃縮**を組み合わせた作物中残留農薬の多成分一斉分析法を報告した。

今回、その**一部の改良**とMSの**SCAN法**による測定を取り入れ、**多種類の農作物での検討評価**を行い、良好な結果を得られたので報告する。

前処理フロー



大量注入法



GC/MS条件

PTV Injector	LaviStoma (EMINET) ; Stomach insert
Injection Temp.	70 -120 /min-240 (3min)-50 /min-260 (20min)
Solvent Purge Time	15 sec.
Auto Injector	Agilent 7683 ; 50µL syringe
GC	Agilent 6890N
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm x 0.3m
Column	Inert Cap 5MS 0.25 mm i.d. x 30 m, df 0.25µm
Column Oven Temp.	60 (3min)-20 /min-160 -7 /min-230 -2 /min-235 -10 /min-310 (8min)
Splitpurge Flow	50 mL/min(6min)-20mL/min
Splitless Time	4 min
MS	JMS-K9 (JEOL)
Detector Temp.	280
MS Method	SCAN;50-450

前処理操作

抽出ろ過工程

試料 20g

アセトニトリル 50 mL

ホモジナイス

(葉菜類はグラファイトカーボンパウダー3g 添加)

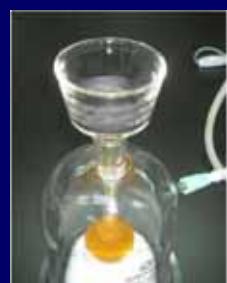
吸引ろ過

洗液 アセトニトリル 25 mL

ろ過液

定容

(ろ過液に水を加え 100 mL に定容)



前処理操作

固相C18ミニカラムによる精製工程

分取 1mL (試料 0.2 g相当)

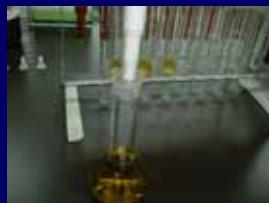
固相C18 30mg (精製)

洗液 75%アセトニトリル水 1mL

流出液

前回の報告(分取2mL)では極性の高いDDVPやMetribuzinの回収率が悪かった。

そこで、今回は分取量を1mLとして、2段階希釈でのC18への保持力を高める(希釈率を上げる)ことを検討した。



1 mL分取



C18に通液



洗液 1mL

前処理操作

固相C18ミニカラムによる保持工程

流出液 (2 mL; 75%)

水 2 mLを加え希釈 (35%)

固相C18 30mg (保持)

流出液

15%食塩水 20 mL を加え希釈 (6%)

固相C18 30mg (再保持)



水 2 mL



保持



再保持

前処理操作

固相C18-PSA の精製および溶出工程

連結 固相 PSA 30 mg (精製)

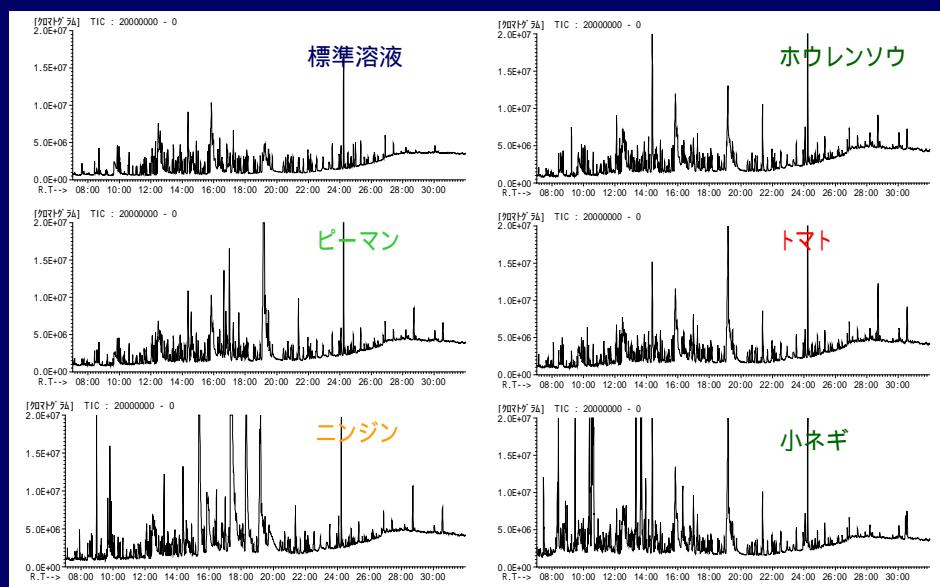


分液ロートによる液液分配やエバポレーターなどによる濃縮操作を省くことができた。

分取後の前処理時間は、一人で行った場合、**1検体で10分、8検体であれば40分**であった。

SCANクロマトグラム

各農作物に各農薬を0.1ppmとなるように添加し、本法に従い分析を行ったときのそれぞれのSCANクロマトグラム



添加回収試験

(単位: %)

農薬名	ホウレンソウ	ビーマン	トマト	ニンジン	小ネギ	農薬名	ホウレンソウ	ビーマン	トマト	ニンジン	小ネギ
-BHC	101.4	89.4	93.1	90.3	114.6	Cyhalothrin	76.0	79.4	80.2	86.3	24.3
Acrinathrin	105.9	103.1	104.0	92.1	148.5	Cypermethrin	100.5	92.0	99.1	89.5	96.2
Alachlor	95.2	89.9	93.1	87.7	96.4	Cyproconazole	98.3	101.3	96.9	80.5	98.4
Aldrin	73.4	71.6	81.9	66.7	72.0	DCBP	95.1	89.6	92.5	84.5	91.1
Atrazine	97.3	88.8	96.1	88.7	99.1	DDVP	77.5	65.7	65.3	71.0	77.6
-BHC	96.0	89.6	88.2	84.5	96.5	Deltamethrin	104.2	98.3	101.2	90.3	131.2
Benfuresate	99.2	91.2	96.1	87.8	98.6	Diazinon-d	100.1	93.6	97.9	91.8	106.1
Benthiocarb	93.1	89.4	91.8	86.3	93.8	Dichlofenthion	94.9	91.2	91.7	86.4	100.6
Bifenox	103.4	90.4	92.3	100.9	110.4	Diekdrin	88.0	87.2	90.1	81.5	91.0
Bifenthrin	60.6	59.8	81.5	52.4	62.9	Diethofencarb	95.5	87.2	95.0	84.3	97.7
Biphenyl	86.3	80.4	81.0	80.1	89.5	Difenoconazole	107.0	95.3	98.7	96.8	93.5
Bitertanol	92.0	89.1	90.9	92.9	91.1	Dimethenamid	95.0	90.5	93.7	86.8	97.4
Buprofezin	86.6	87.6	86.8	75.6	87.7	Disulfoton	96.2	89.3	89.4	83.4	99.6
Butachlor	95.1	90.1	90.2	87.0	85.9	Dithiopyr	98.4	90.0	94.4	89.8	101.4
Butamifos	98.3	87.8	90.3	90.6	106.7	Edifenphos	91.3	92.5	90.7	96.4	89.9
Cadusafos	100.6	91.2	94.8	93.1	109.5	e-Dimethylvinphos	94.5	89.6	93.5	90.4	84.7
Cafenstrole	100.3	96.7	96.0	94.2	101.5	Endosulfan	97.9	93.6	93.1	93.6	93.1
Carbofuran	105.3	91.8	96.7	95.5	111.4	Endrin	92.2	89.6	91.2	91.8	87.4
-BHC	97.7	89.4	91.9	85.9	97.3	EPN	99.1	94.7	93.0	102.3	108.0
Chlorfenapyl	92.7	91.5	91.5	94.3	93.3	EPN oxon	108.1	103.0	107.1	115.0	151.0
Chlorfenvinphos	95.5	87.5	90.2	99.1	93.8	EPTC	89.5	86.8	90.2	82.9	98.4
Chlornitrofen	99.5	93.1	94.4	108.2	118.3	E-Pyriminobac-methyl	104.1	96.9	98.5	98.3	97.3
Chlorobenzilate	102.0	96.6	95.8	98.5	104.2	Espocarb	105.4	92.3	96.5	92.2	105.0
Chlorpropham	93.9	89.3	91.8	85.5	93.9	Ethion	96.4	93.4	95.0	105.9	92.8
Chlorpyrifos	96.5	89.2	90.6	88.4	98.3	Ethofenprox	82.4	81.5	88.0	72.5	83.1
Chlorpyrifos-methyl	96.6	86.7	88.3	84.1	94.2	Ethoprophos	100.7	92.9	99.4	94.4	113.3
Cimethylin	95.0	91.6	93.9	86.8	96.1	Etobenzaid	101.4	94.4	95.2	92.7	99.1
Cyanophos	102.2	94.3	99.2	96.3	98.6	Etoxazol	91.5	85.3	90.1	84.7	87.0
Cyfluthrin	97.6	95.5	92.4	88.7	101.2	Etrimes	100.9	82.6	83.6	76.5	92.4
Cyhalofop-butyl	105.5	98.4	97.5	96.3	103.6	Fenarimol	93.7	90.0	94.4	90.8	93.2

添加回収試験

(単位: %)

農薬名	ホウレンソウ	ビーマン	トマト	ニンジン	小ネギ	農薬名	ホウレンソウ	ビーマン	トマト	ニンジン	小ネギ
Fenitrothion	100.9	91.4	94.6	90.8	105.4	Malathion	98.2	93.7	94.3	89.5	92.3
Fenobucarb	93.1	87.3	93.6	85.0	107.3	Mefenacet	98.7	94.2	96.8	95.8	90.4
Fenpropatrin	93.1	91.8	92.2	90.6	92.6	MEP-ox	103.4	93.4	99.3	96.0	98.6
Fensulfothion	93.9	87.9	93.9	109.8	100.4	Mepronil	97.2	92.2	94.2	96.3	97.1
Fenthion	98.9	92.5	89.9	88.0	93.9	Metalaxyl	95.5	88.3	93.7	88.3	96.3
Fenvalerate	96.1	94.3	95.5	90.0	114.4	Methidathion	91.8	85.9	90.9	87.5	70.6
Flucythrinate	100.3	95.0	99.5	92.3	96.3	Methoprene	74.8	73.9	85.3	53.9	65.0
Fludioxonil	88.5	88.8	93.1	101.7	93.8	Methyl-Parathion	98.7	88.1	94.7	91.4	111.1
Flusilazole	94.4	91.1	93.7	97.4	91.9	Metolachlor	97.5	92.8	93.9	88.8	95.8
Flutolanil	95.6	93.5	94.0	90.5	94.8	Metribuzin	67.3	50.5	51.6	58.6	78.4
Flvalinate	105.6	100.3	104.8	89.7	113.8	Molinate	88.9	87.6	90.5	86.7	96.1
Fosthiazate	100.8	92.8	100.9	99.5	99.7	Myclobutanil	92.1	89.0	91.2	88.8	91.2
Fthalide	99.3	92.0	96.4	88.7	87.9	o,p-DDT	85.8	82.7	89.2	89.0	82.8
Furametpyr	96.7	90.5	94.9	92.0	93.3	OPP	104.9	95.8	99.1	98.0	109.7
Halfenprox	47.0	43.0	74.3	34.0	48.5	p,p-DDD	92.7	91.5	91.5	95.0	92.7
HCB	73.6	75.9	80.9	69.7	83.9	p,p'-DDE	79.0	77.8	85.1	73.4	82.6
Hexaconazole	98.4	96.6	98.0	97.2	97.4	p,p'-DDT	91.5	91.4	94.1	94.1	88.8
Imibenconazole	106.8	96.3	100.7	99.3	74.6	Packbutrazol	96.6	87.0	94.6	91.4	96.7
Iprofenos	92.7	90.4	91.5	87.8	95.4	Parathion	103.8	87.9	87.5	85.1	124.3
Iprodione	117.6	114.1	110.2	113.7	145.1	Pendimethalin	101.9	92.7	97.0	122.8	120.5
Isazophos	104.5	101.0	104.9	105.0	106.3	Permethrin	82.0	80.0	89.1	76.5	84.6
Isocarbofatos	97.7	90.0	94.6	90.2	99.3	Phenthoate	97.6	90.9	91.0	90.5	78.5
Isopenphos Oxon	97.2	91.7	98.8	93.2	99.6	Phorate	98.7	89.9	91.9	89.6	110.7
Isopenphos	99.0	94.0	94.5	96.1	99.9	Phosalone	97.9	94.6	93.7	98.4	76.2
Isoprocarb	92.7	88.3	90.1	84.1	101.6	Phosmet	99.6	98.4	98.0	104.3	45.4
Isoprotiolane	96.5	94.5	92.9	93.5	99.1	Piperonyl butoxide	97.8	93.3	95.0	94.4	93.4
Isoxathion	95.7	94.7	93.3	95.4	87.6	Pirimicarb	86.9	84.8	61.8	77.7	86.1
Kresoxim-methyl	99.2	94.8	91.6	117.4	101.5	Pirimiphos-methyl	98.3	85.5	80.6	80.3	92.9
Lenacil	95.0	90.7	93.6	94.9	95.4	Pretiachlor	96.6	93.1	93.8	96.4	85.4
Malaoxon	90.9	83.4	89.8	85.0	83.5	Procymidone	96.2	87.3	91.2	84.4	96.5

添加回収試験

(単位: %)

農薬名	ホウレンソウ	ピーマン	トマト	ニンジン	小ネギ	農薬名	ホウレンソウ	ピーマン	トマト	ニンジン	小ネギ
Prometryn	87.6	91.2	88.9	79.1	99.2	Simetryn	92.9	88.2	84.0	83.2	96.8
Propaphos	95.7	91.9	94.9	89.9	96.2	Tebuconazole	93.8	89.4	91.1	93.8	93.3
Propiconazole	98.4	90.6	94.6	94.5	93.1	Tebufenpyrad	95.4	93.7	94.3	91.5	96.4
Propyzamide	97.0	90.4	93.9	87.5	105.8	Tefluthrin	86.9	81.8	86.5	80.9	87.6
Prothiofos	88.5	80.6	88.1	84.1	91.0	Terbufos	105.5	91.9	98.3	95.1	109.8
Pyraclofos	97.9	91.8	92.0	94.7	80.7	Tetrachlorvinphos	93.1	91.2	88.9	87.6	69.7
Pyrafufen-ethyl	104.8	102.0	96.9	102.4	105.0	Thenylchlor	96.8	93.9	93.5	91.8	72.8
Pyrazoxyfen	89.0	87.9	80.5	84.5	6.2	Thiabendazole(TBZ)	41.0	26.3	10.6	33.3	27.5
Pyrethrin	102.2	99.6	96.9	120.8	43.1	Thiometon	98.0	87.1	90.6	86.4	110.0
Pyridaben	94.4	92.2	91.8	88.6	87.2	Tolchlfofos-methyl	101.1	92.4	92.1	89.1	101.3
Pyridaphenthion	94.4	92.4	91.2	100.3	89.0	Tolfenpyrad	107.9	96.9	101.0	96.9	102.3
Pyrifenoxy	82.3	85.0	80.9	77.1	86.0	Tralomethrin	96.1	91.3	98.5	94.8	57.6
Pyrifenoxy-E	84.6	85.7	80.8	70.8	88.5	Triadimefon	88.2	85.0	87.8	82.4	87.1
Pyrimetanil	94.7	88.9	91.2	87.6	99.9	Triadimenol	94.9	88.1	93.2	93.5	94.6
Pyrimidifen	88.5	91.5	86.2	78.1	90.6	Triflumizole	85.9	86.3	84.1	72.3	86.3
Pyriminobac-methyl	92.6	89.9	93.0	97.3	94.0	Triflumizole Metabolite	50.6	67.1	67.5	53.7	70.9
Pyriproxyfen	93.8	91.5	92.0	89.7	92.1	Trifluralin	100.5	87.8	93.1	88.5	141.1
Pyroquilon	77.8	61.4	59.4	70.3	76.5	Uronicazole P	97.1	91.4	97.9	101.7	96.4
Quinalphos	92.8	89.5	89.6	85.6	94.0	-BHC	106.6	99.5	101.4	102.5	130.2
Simazine	81.3	70.5	69.7	72.9	79.5	z-Dimethylvinphos	98.4	91.9	95.1	90.9	82.7

各農作物（ホウレンソウ、ピーマン、トマト、ニンジン、小ネギ）に各農薬（160成分）を0.1 ppmとなるように添加し、本法に従い分析を行った。

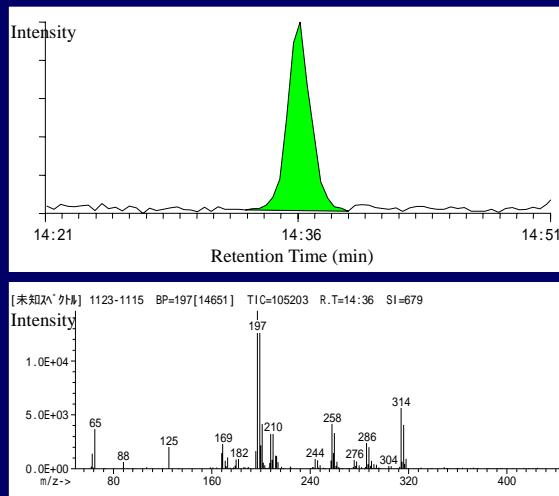
前回の報告で低回収率であったDDVPとMetribuzinについてはいずれも50%以上の回収率を得ることができた。

農作物別添加回収率分布

農作物	回収率(%)			
	0~30未満	30~50未満	50~70未満	70以上
ホウレンソウ	0	2	3	155
ピーマン	1	1	5	153
トマト	1	0	6	153
ニンジン	0	1	6	153
小ネギ	2	3	4	151

(単位:成分)

定量イオンクロマトグラム



ほうれん草にクロルピリホスを
0.01ppmとなるように添加して分
析したときのSCAN測定による定量
イオンクロマトグラム (m/z =314)
とそのピークの質量スペクトルを示
す。

近年のMSはSCAN感度が非常に向
上していることから、十分な検出感
度を得られることがわかった。また、
SCAN法にすることで多成分の測定
において条件設定が簡易となり、し
かも定性まで可能になることでデー
タの信頼性が向上した。

まとめ

- 分取量を1 mLにすることで極性の高い農薬をC18ミニカラムへの保持す
ることが可能となり、回収率が向上した。
- 本法の前処理は分液ロートによる液液分配やエバポレーターなどによる
濃縮操作を含まないため、前処理の迅速化および簡易化を達成できた。
- 分取後の前処理時間は、一人で行った場合、1検体で10分、8検体で40分
であった。
- ホウレンソウ、ピーマン、トマト、ニンジン、小ネギの添加回収試験では十
分な精製効果と良好な回収率を得ることができた。
- MSのSCAN法においても十分な検出感度を得ることがわかった。
- SCAN法にすることで多成分の測定において条件設定が簡易となり、しか
かも定性まで可能になることでデータの信頼性が向上した。