

作物中残留農薬の迅速一斉分析法 - LC/MS/MS 編 -

株式会社アイスティサイエンス

谷澤春奈 佐々野僚一

アプライドバイオシステムズジャパン株式会社

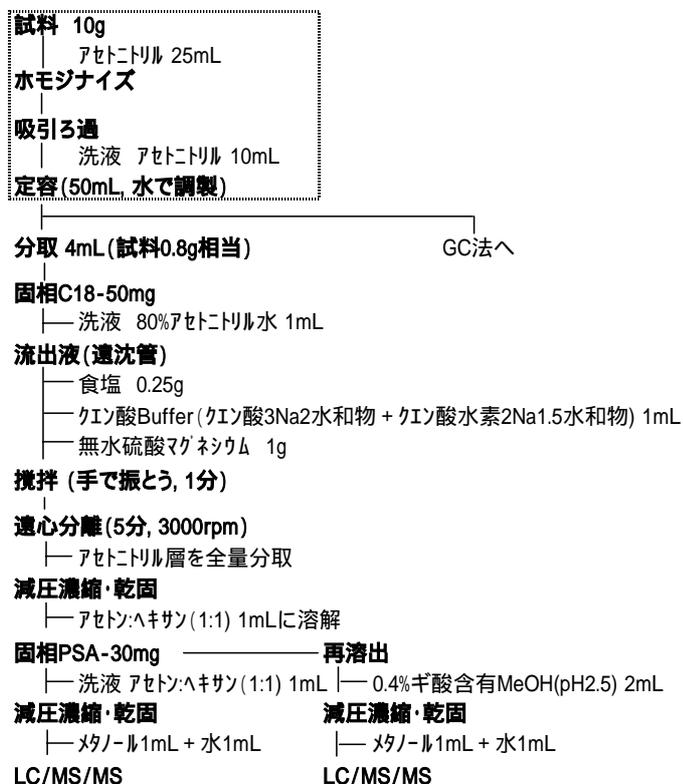
大関由利子

【目的】ポジティブリスト制の導入により、残留農薬分析においてはより効率的で高精度な一斉分析が求められている。前回、演者らはLC/MS/MSを用いて前処理法を中心に、通知法 LC 法 (一斉分析法) に挙げられた農薬 (新たに追加された農薬は除く) と GC/MS 法で苦手とする一部の高極性農薬を対象として、より効率的な方法を検討し報告を行った。今回、前回の検討で課題に挙げた点を再検討し、より良好な結果が得られたので報告する。

【方法】 1. 対象農薬: ポジティブリスト制度 LC/MS 対象 37 種 (農薬混合標準液 44)、19 種 (農薬混合標準液 45)、GC/MS 対象 50 種 (農薬混合標準液 22) の内 4 種 (アセフェート, メタミドホス, カルハリル, フェノカルブ) (関東化学社製)、固相カートリッジ: SAIKA-SPE (アイスティサイエンス社製)

2. 試料: ほうれん草、他

3. 試料調製



Scheme 1. 試験溶液の調製法

4. 測定条件

装置	MS: API3200 Q TRAP (Applied Biosystems) LC: Prominence HT (SHIMADZU)
カラム	L-column (粒径5 μ m, ϕ 2.1 \times 150mm)
移動相	A液 0.5mM酢酸アンモニウム水溶液 B液 0.5mM酢酸アンモニウム含有メタノール
分析時間	メソッド 30分(Pos+), メソッド 30分(Neg-)
流速	0.2mL/min, 注入量 10 μ l
イオン化モード	ESI(+)(-)
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring)

【結果と考察】 1. 再現性および感度の向上

前回の検討でネガティブモードでの再現性が一部の農薬で悪かったため、移動相中の酢酸アンモニウム濃度(0.5、1、2、5mM)を検討したところ、濃度が低いほどネガティブモードでの再現性が向上した。また感度も、ポジティブ・ネガティブモード共に濃度が低いほど全体的に約 1.5~2 倍向上したため、酢酸アンモニウム濃度は最も良好であった 0.5mM とした。

2. 前処理法の効率化 液液分配時の最適条件検討: 高~低極性や中性、酸性、塩基性農薬など幅広い農薬を一度に効率良く分析するため、QuEChERS 法を参考に液液分配時の条件を再検討した。クイン酸 buffer (pH5~5.5) と食塩を加えた場合と、クイン酸 buffer と食塩に無水硫酸 Mg を加えた場合と比較した結果、無水硫酸 Mg を加えたほうが特に高極性農薬の回収率が向上したため、今回は無水硫酸 Mg を加えることとした。

遠心分離による 2 層分離: 液液分配後の試料を自然放置した場合と遠心分離により分離した場合で、アセトニトリル層への農薬の移行を比較した結果、遠心分離したほうが全体的にアセトニトリル層へ農薬の移行率が向上した。また再現性も良好であり、操作性の面からも、使い捨て可能な遠沈管を使用できることから、遠心分離を用いることにした。

3. 添加回収試験: ほうれん草を用いて試料中濃度 0.1ppm での添加回収試験(n=3)を行った結果、高極性農薬であるアセフェート、メタミドホスも 70%以上の回収率が得られた。また前回再現性が良くなかったネガティブモードの農薬も、Acifluorfen を除きすべて RSD が 10%以下と再現性が向上し、回収率も 70~120%以内の良好な結果が得られた。

以上より、前回課題に挙げた点を再検討した結果、機器測定と前処理ともに、より安定した再現性のある方法を構築でき、同時に効率化も図ることができた。本 LC 法と GC 法(GC/MS 編参照)を併用することで、より効率的で簡便な一斉分析が可能となると思われる。