

# ジチオカルバメート迅速スクリーニング法の開発

○安藤 孝<sup>1</sup>、小西賢治<sup>2</sup>、市来弥生<sup>1</sup>、佐々野僚一<sup>2</sup>、今井沙紀<sup>3</sup>、杉立久仁代<sup>4</sup>、穴沢秀峰<sup>4</sup>、坂 真智子<sup>5</sup>、関口博史<sup>3</sup>、石渡 智<sup>3</sup>  
[<sup>1</sup>(一社)食の安全分析センター、<sup>2</sup>(株)アイスティサイエンス、<sup>3</sup>ホクレン農業協同組合連合会、<sup>4</sup>アジレント・テクノロジー(株)、<sup>5</sup>(一財)残留農薬研究所]

## 目的

ホクレン農業協同組合連合会が開発したジチオカルバメート系農薬迅速分析法<sup>1),2),3)</sup> (以下、ホクレンLC法)は、試料溶媒中でメチル化し、QuEChERS法を基に溶媒転溶を行うことを特徴とした、スクリーニングに有用な迅速試験法である。ホクレンLC法の迅速な前処理を生かしつつGC-MS/MSで測定するための精製工程を検討した(以下、ホクレン+STQ-GC法)。また、ジチオカルバメート系農薬が実残留した農産物を用いて、通知試験法やホクレンLC法と比較した。

## 分析フロー

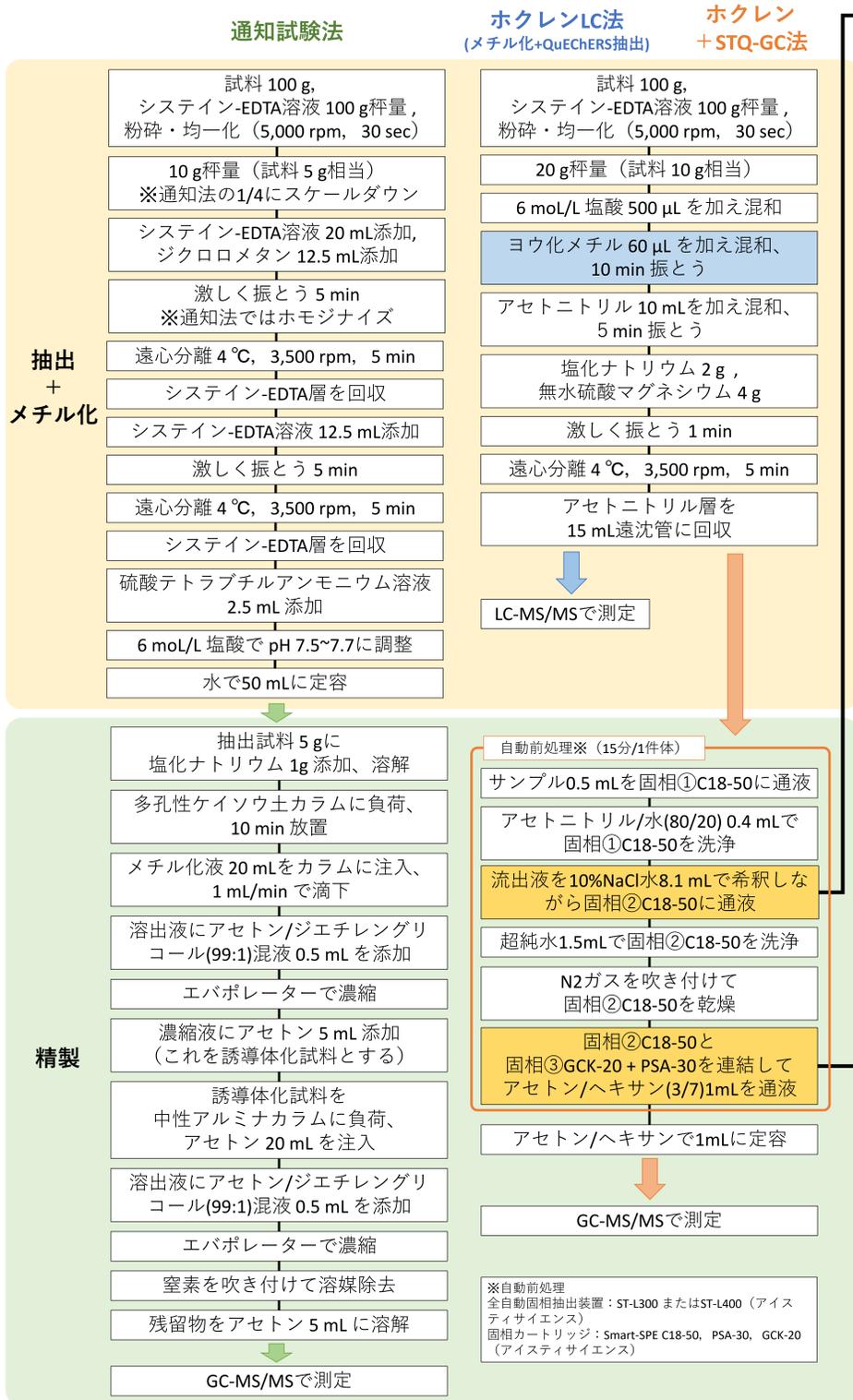


図1 試験法の精度比較実験フロー

## ホクレン+STQ-GCB法精製工程の検討

### 検討1 C18ミニカラムによる保持

抽出液に10%(w/w)NaCl水溶液を混合しC18ミニカラムに通液した際に、目的物質であるジチオカルバメート系農薬代謝物3種が保持されるアセトニトリル濃度を検討した。

C18...無極性相互作用による無極性夾雑物の除去(固相①) 目的物質の保持(固相②)

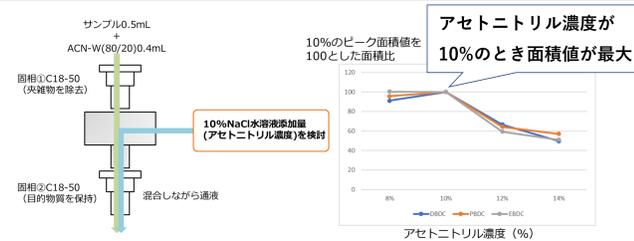


図2 C18ミニカラムへの保持条件の検討

### 検討2 GCK/PSAミニカラムによる精製

C18ミニカラムに保持したジチオカルバメート系農薬代謝物3種を溶出するアセトン/ヘキサンの溶媒比率を調査した。

GCK...平面構造相互作用による色素・フラボノイド類の除去 PSA...極性・イオン交換相互作用による脂肪酸類の除去

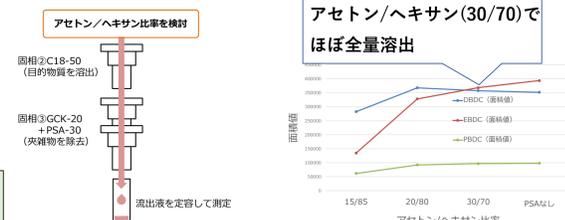


図3 GCK+PSAミニカラムでの溶出条件の検討

### 検討3 添加回収試験

上記検討条件でオレンジを用いた添加回収試験によりホクレン+STQ-GCB法の評価を行なった。

表1 ホクレン+STQ-GC法での添加回収試験結果 (オレンジ) MRMによるピーク面積値

サンプル検体	DBDC	PBDC	EBDC
ST	595,724	199,627	908,739
添加 1	646,826	213,771	939,190
回収率, %	109	107	103

3成分とも良好な回収率を得られた。

## 実残留試料による定量性の比較

エチレンビスチオジカルバミン酸ジメチル(EBDC)として測定する農薬成分が残留しているキンカンを用いて通知試験法、ホクレンLC法、ホクレン+STQ-GCB法で分析し定量値を比較した。

表2 各試験法での実残留試料の定量結果

	EBDC		
	通知試験法	ホクレンLC法	ホクレン+STQ-GC法
1回目	3.8	3.8	4.2
2回目	3.3	3.8	4.1
3回目	3.4	4.1	3.8
平均 (ppm)	3.5	3.9	4.0
RSD (%)	7.2	4.5	5.5

## 測定条件

### 【GC-MS/MS測定条件】

GC: 7890B (アジレント・テクノロジー)  
カラム: VF-5MS 30 m x 0.25 mm I.D., 膜厚0.25 μm (アジレント・テクノロジー)  
オーブン温度:  
60 °C (3 min) - 10 °C/min - 125 °C - 25 °C/min - 300 °C (2.5 min) (total 14分)  
注入口温度: 250 °C  
ライナー: シングルテーパー ウルトライナー ガラスウール入り  
注入方法: バルスドスプリットレス (170 kPa, 1 min) 2 μL注入  
トランスファーライン温度: 290 °C  
キャリアガス流量: 1.0 mL/sec (コンスタントフロー)  
コリジョンガス: N<sub>2</sub> 1.5 mL/min  
ヘリウムクエンチガス: 2.25 mL/min

MS: 7000C (アジレント・テクノロジー)  
測定モード: MRM  
イオン源温度: 250 °C  
四重極温度: 150 °C

### 【LC-MS/MS測定条件】

HPLC: NexeraX2 (島津製作所)  
注入量: 5 μL  
カラム: SimPack FC-ODS 3 μm 2mm x 150 mm (島津製作所)  
オーブン温度: 40 °C  
移動相: A: 5mM 酢酸アンモニウム水  
B: 5mM 酢酸アンモニウム含有メタノール  
流量: 0.3 mL/min  
グラジエント条件:  
B% (min) = 10(0) - 10(1.5) - 60(7.5) - 60(12) - 90(15) - 10(15.01) - 10(22)

MS: LCMS-8040 (島津製作所)

## まとめ

ホクレンLC法を基に、STQ-GCB法の固相抽出操作を加えたホクレン+STQ-GCB法を検討した。オレンジでの添加回収試験で良好な回収率が得られた。ジチオカルバメート系農薬が残留したキンカンを試料に用いて通知試験法、ホクレンLC法、ホクレン+STQ-GC法を比較したところ、いずれの分析法であっても再現性良く分析可能であった。通知法とホクレンLC法およびホクレン+STQ-GC法の定量値に差が見られたが、試料由来の夾雑物によるものと推察され、今後調査する。ホクレン+STQ-GCB法では固相抽出による精製工程が入るが、自動前処理装置を使用することで自動化できることから、スクリーニングにおいて有用な試験法であると考えられる。

## 【参考文献】

- 1) 石渡智、関口博史: 農産物中ジチオカルバメート系農薬の迅速分析法の検討、第110回日本食品衛生学会、講演要旨集、p.63 (2015)
- 2) 石渡智、関口博史: 農産物中ジチオカルバメート系農薬の迅速分析法の検討 (第二報)、第111回日本食品衛生学会、講演要旨集、p.63 (2016)
- 3) S.Ishiwata, S.Imai: Simplified Method for the Determination of Dithiocarbamates in Agricultural Products by LC-MS/MS, 12<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop, Programme & Book of Abstracts, p.130-131 (2018)