

# 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) 雑賀技術研究所

佐々野僚一、佐藤元昭、中西 豊

【目的】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。また、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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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。

【方法】1. 試料; ほうれん草、ピーマン、ニンジン、トマト、小ネギ。2. 対象農薬; GC 分析対象農薬 160 成分を選定。



3. 装置条件; GC; AT6890N (Agilent)、MS; JMS-K9 (日本電子)、SCAN 法;  $m/z=50-450$ 、GC 注入口: LaviStoma (EMINET)、胃袋型イサート、以下は前回と同条件<sup>2)</sup>。

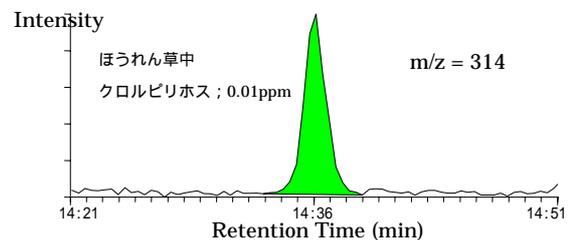
【結果と考察】**1. 添加回収試験**; 各農作物に各農薬を 0.1ppm となるように添加し、Scheme 1 に従い分析を行った。

Table 1 農作物別の添加農薬回収率分布

農作物	添加農薬の回収率 (%) 分布			
	0 ~ 30未満	30 ~ 50未満	50 ~ 70未満	70%以上
ほうれん草	0	2	3	155
ピーマン	1	1	4	154
トマト	1	0	5	154
ニンジン	0	1	6	153
小ネギ	2	3	4	151

どの農作物においても 160 成分中 155 成分以上の農薬が 50% 以上の回収率を得ることができた。

**2. SCAN 測定**; 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 Fig. 1 に示す。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。



[未知 $\times$ 外 $\times$ ] 1123-1115 BP=197[14651] TIC=105203 R.T.=14:36 SI=679

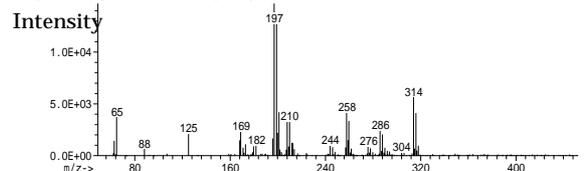


Fig. 1 イオンクロマトグラム(上)とその質量スペクトル(下)

参考文献 1) 秋山由美, 他; 食衛誌, 37, 351-362 (1996)  
2) 佐々野, 佐藤, 中西; 食衛学第 87 回講演要旨集 P70

# 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 雑賀技術研究所

佐々野 僚一 佐藤 元昭 中西 豊

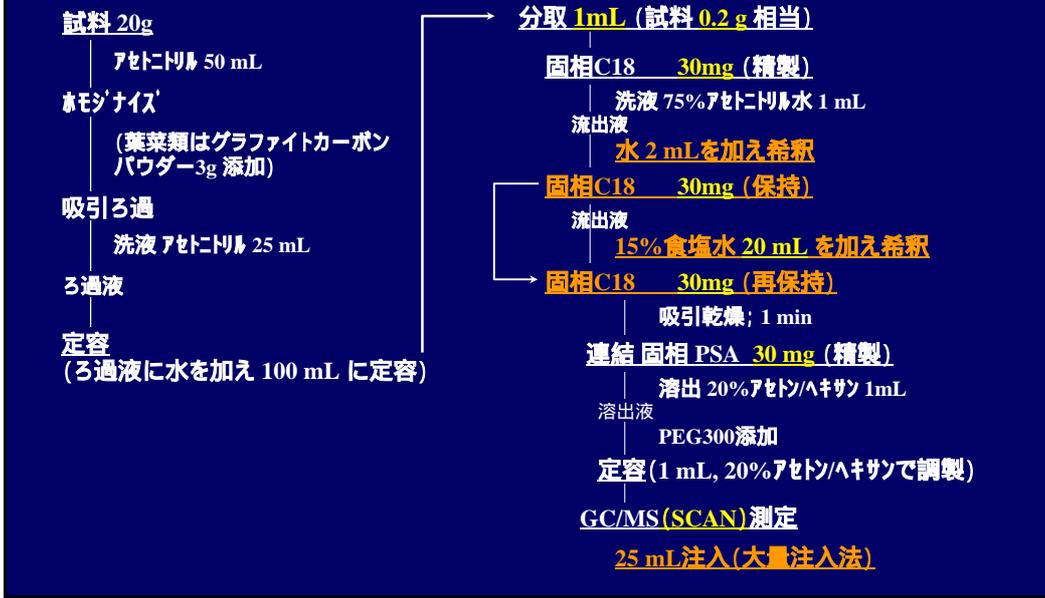
## 緒言

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。

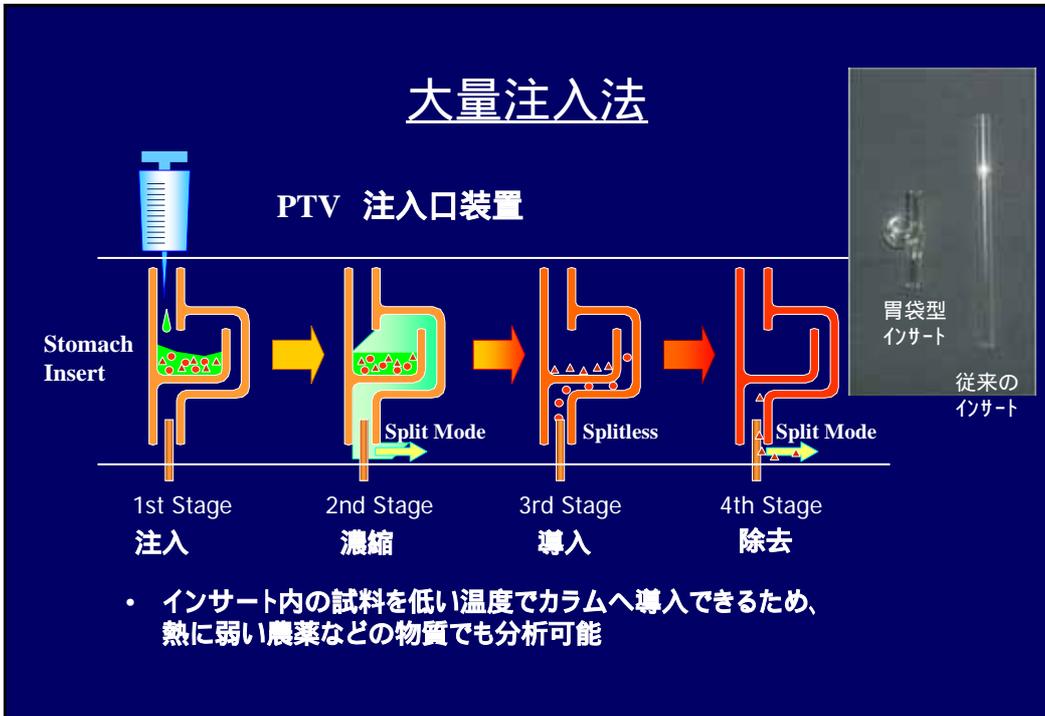
また、前回、演者らは**前処理の迅速化**を目的として、**GC大量注入法による試料量の少量化と固相抽出（逆相モード）による再濃縮**を組み合わせた作物中残留農薬の多成分一斉分析法を報告した。

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 ; 50 $\mu$ L syringe
GC	Agilent 6890N
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm $\times$ 0.3m
Column	Inert Cap 5MS 0.25 mm i.d. $\times$ 30 m, df 0.25 $\mu$ m
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

### 抽出過程

**試料 20g**  
 アセトトリル 50 mL  
 ホモジナイズ  
 (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)

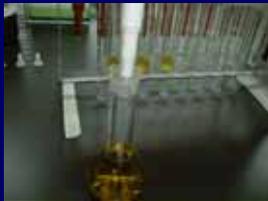


## 前処理操作

### 固相C18ミニカラム による精製工程

分取 **1 mL** (試料 **0.2 g** 相当)  
 固相C18 **30mg** (精製)  
 洗液 **75%アセトニトリル水** 1 mL  
 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)

溶出 20%アセトン/ヘキサン 1mL

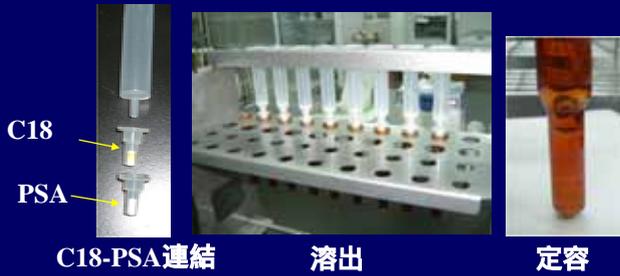
溶出液

PEG300添加

定容 (1mL, 20%アセトン/ヘキサンで調製)

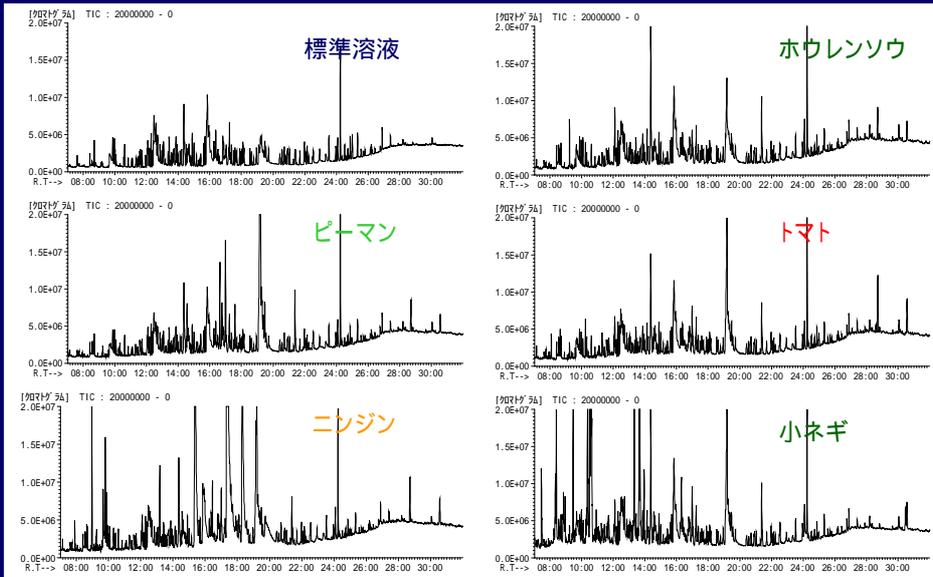
分液ロートによる液液分配やエバポレーターなどによる濃縮操作を省くことができた。

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	ネリノリ	ピーマン	トマト	ニンジン	小ネギ	農薬名	ネリノリ	ピーマン	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	Dieldrin	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
Cafenstrol	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
Chlorfenapyr	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
Chloritrofen	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	Esprocarb	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	Etoxazole	91.5	85.3	90.1	84.7	87.0
Cyfluthrin	97.6	95.5	92.4	88.7	101.2	Etrifos	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	ネリノリ	ピーマン	トマト	ニンジン	小ネギ	農薬名	ネリノリ	ピーマン	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
Fenprothrin	93.1	91.8	92.2	90.6	92.6	MEP-ox	103.4	93.4	99.3	96.0	98.6
Fensulfathion	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	Metaxyl	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
Fluvalinate	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	Myelobutanil	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
Furametypyr	96.7	90.5	94.9	92.0	93.3	OPP	104.9	95.8	99.1	98.0	109.7
Halfeprox	47.0	43.0	74.3	34.0	48.5	pp'-DDD	92.7	91.5	91.5	95.0	92.7
HCB	73.6	75.9	80.9	69.7	83.9	pp'-DDE	79.0	77.8	85.1	73.4	82.6
Hexaconazole	98.4	96.6	98.0	97.2	97.4	pp'-DDT	91.5	91.4	94.1	94.1	88.8
Imibencconazole	106.8	96.3	100.7	99.3	74.6	Paclobutrazol	96.6	87.0	94.6	91.4	96.7
Iprobenfos	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
Isoctarbofos	97.7	90.0	94.6	90.2	99.3	Phenthoate	97.6	90.9	91.0	90.5	78.5
Isofenphos Oxon	97.2	91.7	98.8	93.2	99.6	Phorate	98.7	89.9	91.9	89.6	110.7
Isophenphos	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
Isoprothiolane	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	Pretilachlor	96.6	93.1	93.8	96.4	85.4
Malaixon	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	Tebuconazole	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
Pyraclufos	97.9	91.8	92.0	94.7	80.7	Tetrachlorvinphos	93.1	91.2	88.9	87.6	69.7
Pyrafulfen-ethyl	104.8	102.0	96.9	102.4	105.0	Thienylchlor	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	Tolclofos-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	Tralometrin	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
Pyrimetani	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	Uniconazole 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。

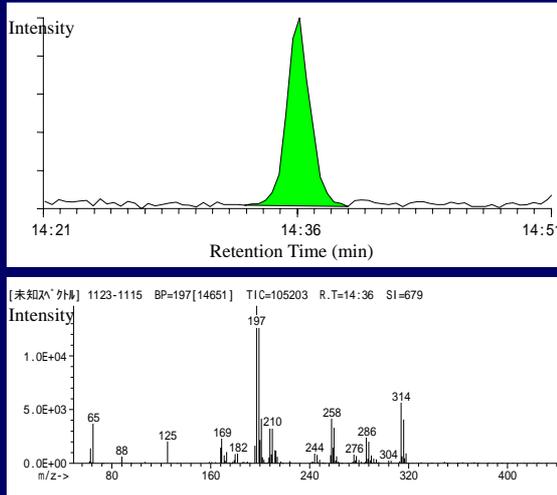
前回の報告で低回収率であったDDVPとMetribuzinについてはいずれも50%以上の回収率を得ることができた。

## 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。