

# 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

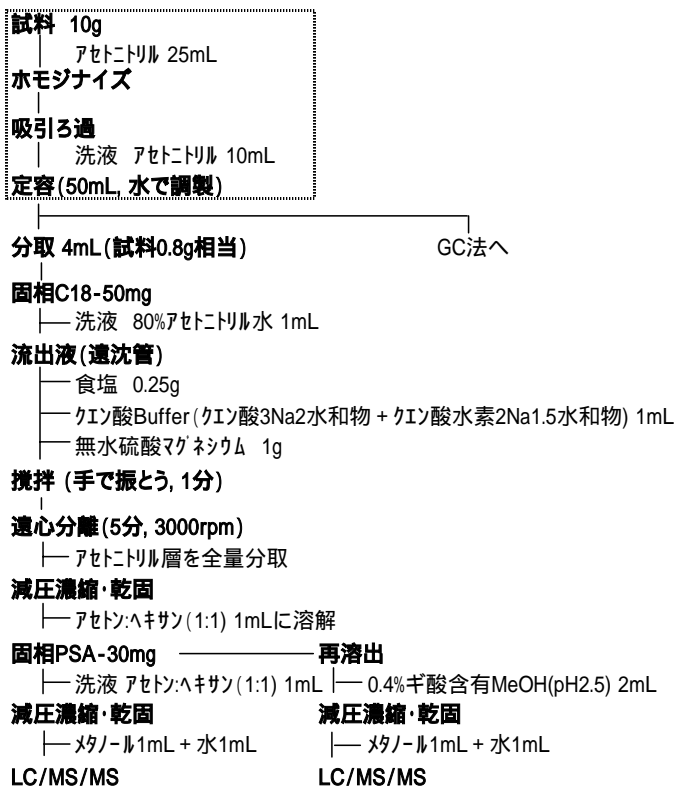
大関由利子

【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 $\mu$ m, $\phi$ 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 $\mu$ 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。



# 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

AISTI SCIENCE



## 検討事項

再現性および感度の向上

→ 移動相中の酢酸アンモニウム濃度の検討(0.5、1、2、5mMの比較)

液液分配時の最適条件の検討(QuEChERS法を参考)

→ ケン酸(3Na + 2Na)Buffer + 食塩

ケン酸(3Na + 2Na)Buffer + 食塩 + 無水硫酸Mg

ケン酸(3Naのみ)Buffer + 食塩 + 無水硫酸Mg との比較

遠心分離による2層分離

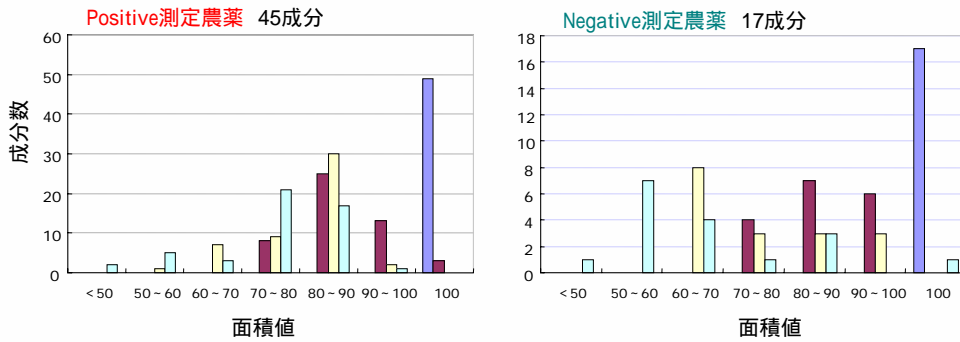
→ 自然放置と遠心分離との比較

AISTI SCIENCE



## 酢酸アンモニウム濃度の検討 -感度-

■ 0.5mMCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ■ 1mMCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> □ 2mMCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> □ 5mMCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>



0.5mM酢酸アンモニウムの面積値を100とした場合の各濃度における面積値

AISTI SCIENCE



## 前処理フロー

分取後の分析時間: 30分/1検体

### 抽出法

試料 10g  
(穀類 5g + 水 10mL)  
アセトニトリル 25 mL  
ホモジナイズ  
吸引ろ過  
洗液 アセトニトリル 10 mL  
ろ過液  
定容 (50 mL, 水で調整)

分取 4mL (試料 0.8g 相当)

SAIKA-SPE C18 (50mg)

洗液 (溶出) 80%アセトニトリル水 1mL

流出液 (PP遠心チューブ)

NaCl (食塩) 0.25g

クエン酸3Na2水和物 + クエン酸水素2Na1.5水和物buffer (pH5.5) 1mL

MgSO<sub>4</sub> (無水硫酸マグネシウム) 1g

撈拌 (手で振とう) 1分間

遠心分離 (3000rpm 5分間)

アセトニトリル層全量分取

減圧濃縮・乾固

アセトン: ヘキサン (1:1) 1mLに溶解

SAIKA-SPE PSA (30mg) 再溶出

洗液アセトン: ヘキサン (1:1) 1mL

0.4%ギ酸含有メタノール (pH2.5) 2mL

減圧濃縮・乾固

メタノール1mL + 水1mL

LC/MS/MS

減圧濃縮・乾固

メタノール1mL + 水1mL

LC/MS/MS

AISTI SCIENCE

### 液液分配時の条件検討

- クエン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較、および遠心分離の効果 -

	食塩	クエン酸Beffer	無水硫酸Mg	水層pH	分離	その他
A	0.25 g	クエン酸3Na, 2Na	1 g	3	遠心分離, 5分	
B	1 g	クエン酸3Na, 2Na	無	4.5~5	遠心分離, 5分	アセトニトリル4mL添加
C	1 g	クエン酸3Na, 2Na	無	4.5~5	遠心分離, 5分	アセトニトリル無添加
D	0.25 g	クエン酸3Naのみ	1 g	4.5~5	遠心分離, 5分	
E	0.25 g	クエン酸3Na, 2Na	1 g	3	自然放置, 5分	

**Positive測定** n=3, (%)

Pesticides	pKa	LogPow	水溶解度(g/L)	RT(min)	遠心分離, 3000rpm, 5分間								自然放置, 5分間	
					A		B		C		D		E	
					回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Methamidophos	-	-0.8	200	3.1	70.2	8.2	68.5	5.5	59.7	10.0	71.5	12.4	55.5	29.9
Acephate	-	-0.89	790	3.5	80.3	2.6	73.5	4.9	67.5	7.7	85.8	6.2	66.6	29.9
Thiamethoxam	-	-0.13	4.1	7.0	77.2	7.8	81.2	12.0	78.7	7.8	85.3	4.9	71.8	13.6
Imidacloprid	-	0.57	0.61	8.8	88.8	2.6	88.5	2.6	90.5	3.1	92.7	3.7	75.2	11.7
Clothianidin	-			9.0	86.5	10.5	97.3	8.2	91.8	5.1	86.2	8.8	76.8	19.2
Chloridazon	-	1.19	0.34	10.1	85.0	3.1	93.3	2.2	90.2	6.7	88.3	3.6	82.3	12.2
Oxycarboxin	-	0.772	1.4	10.8	94.0	4.6	90.7	6.0	90.0	5.9	86.7	5.5	84.0	15.0

AISTI SCIENCE

### 液液分配時の条件検討

- クエン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較、および遠心分離の効果 -

n=3, (%)

Pesticides	pKa	LogPow	水溶解度(g/L)	RT(min)	遠心分離, 3000rpm, 5分間								自然放置, 5分間	
					A		B		C		D		E	
					回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Imazaquin	3.8	0.34	0.06~0.12	13.1	78.5	6.5	85.7	5.9	76.7	7.2	76.7	1.4	74.7	9.6
Flumetsulam	4.6	-0.68	0.049(pH2.5)	15.6	89.3	7.7	92.3	5.0	86.7	5.5	86.3	11.6	82.8	4.5
Phenmedipham	<0.1	3.59	0.0047	16.0	95.7	5.2	90.7	5.4	87.7	6.6	84.8	2.7	87.0	7.5
Cloransulam-methyl	4.8	-0.365	0.184	16.1	95.7	10.2	83.3	5.4	87.5	5.1	85.8	7.8	83.0	15.3
Dichlosulam	4	0.85		16.5	90.0	7.5	92.2	3.2	95.8	5.6	85.8	9.0	84.7	7.7
Tralkoxydim	4.3	2.1	0.0067	18.6	94.2	4.3	89.7	7.4	98.2	4.9	92.8	3.8	95.5	2.4
Haloxfop	2.9	1.34	0.00159(pH5)	19.8	89.8	3.1	91.8	3.1	89.3	2.5	87.7	6.3	87.2	5.2
<b>塩基性農薬・その他</b>														
Thiabendazole	4.73, 12	2.23	0.16(pH4), 0.03(pH7)	12.6	85.3	15.0	90.0	1.5	86.8	4.1	87.3	4.8	79.0	14.7
Thidiazuron	8.9	1.77	0.031	13.4	74.8	4.4	79.7	3.2	83.5	3.7	86.7	3.4	70.0	5.7
Azamethiphos	-	1.05	1.1	13.3	93.5	12.4	102.2	11.3	74.2	12.9	83.2	15.3	93.7	15.6
Dimethirimol	-	1.9	1.2	15.3	67.5	11.5	78.7	1.0	80.3	9.3	73.7	1.4	64.6	20.5
Ferimzone EandZ	-	2.89		17.1	82.0	5.8	85.8	2.8	90.3	2.8	83.3	4.7	80.0	8.5

AISTI SCIENCE

**液液分配時の条件検討**  
- クイン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較、および遠心分離の効果 -

n=3, (%)

**Negative測定**

Pesticides	pKa	LogPow	水溶解度(g/L)	RT(min)	遠心分離, 3000rpm, 5分間								自然放置, 5分間	
					A		B		C		D		E	
					回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Fluroxypyr	2.94	-1.24	0.091	12.2	95.0	1.1	86.0	5.5	76.0	5.6	75.7	4.6	80.3	8.5
Thidiazuron	8.86	1.77	0.031	13.4	85.8	4.0	90.8	1.4	91.5	1.9	89.7	5.0	82.0	6.6
4-CPA	3.56			14.2	92.3	1.6	82.0	1.6	69.3	1.5	69.5	4.0	81.5	12.1
Bromoxynil	3.86	2.8	0.13	14.4	79.5	4.4	72.5	9.6	79.2	6.6	76.8	2.6	74.5	13.4
1-naphthaleneacetic acid			0.42	14.8	96.7	7.5	91.8	4.6	91.7	0.8	83.7	8.9	85.0	14.1
Cloprop			1.2	15.3	87.2	3.9	85.0	1.6	81.2	3.8	81.5	3.4	80.3	9.5
loxynil	3.96	0.89	0.05	16.2	94.3	1.1	90.0	2.0	91.2	1.6	84.2	2.2	84.0	7.5
Triclopyr	3.97	-0.45	8.1	17.3	98.7	4.8	93.0	2.8	91.2	4.7	87.8	5.2	88.7	11.1
Oryzalin	9.4	3.73	0.0026	17.6	89.2	2.3	91.0	2.7	88.5	1.1	84.7	3.9	87.7	4.2
MCPPP	3.78	0.1	0.734	17.6	94.2	1.3	92.7	0.6	92.5	1.6	87.5	6.5	88.5	7.2
Dichlorprop				17.8	94.3	4.0	92.7	1.9	90.0	1.5	85.5	4.1	88.7	7.6
MCPB	4.84	1.32	4.4	18.5	97.5	3.9	92.2	6.7	93.8	2.6	85.8	3.8	87.0	6.6
Fomesafen	2.83	<2.2	0.002 (pH2)	18.9	76.8	2.7	80.8	12.2	78.3	4.9	68.7	3.0	70.8	14.3
Acifluorfen			0.12	19.1	10.9	32.0	31.9	110.2	11.2	21.5	10.0	9.5	12.2	60.5

AISTI SCIENCE

## 2. 分取 & 精製

分取 4mL (試料 0.8 g 相当)  
SAIKA-SPE C18-50mg (精製)  
洗液: 80%アセトニトリル水 1 mL

流出液



4mL分取



C18-50mgに通液



C18 (精製後)



流出液

**除去物質**  
極性の低い植物成分  
高級脂肪酸エステル類  
クロロフィル

固相 C18

農薬

無極性の夾雑物はC18ミニカラムにトラップさせ、農薬はスルーさせる。

AISTI SCIENCE

## 3. 液液分配

流出液（PP遠心チューブ）

- NaCl（食塩） 0.25g
- クイン酸3Na2水和物 + クイン酸水素2Na1.5水和物buffer（pH5.5） 1mL
- MgSO<sub>4</sub>（無水硫酸マグネシウム） 1g

撈拌（手で振とう 1分間）

遠心分離（3000rpm 5分間）

- アセトニトリル層全量分取

減圧濃縮・乾固

1. 試料に食塩と無水硫酸マグネシウムとクイン酸Buffer（pH5～5.5）を加え液液分配



クイン酸BufferによりpHを5付近に調整し、酸性農薬の解離を抑制する。

2. アセトニトリル層を全量分取（上層）  
無極性農薬 + 極性農薬



塩析効果により農薬をアセトニトリル層へ移行させ、水溶性成分や水を除去する。



クイン酸BufferとMgSO<sub>4</sub>添加



振とう中



遠心分離後

AISTI SCIENCE

## 4. 精製

アセトン:ヘキサン(1:1)1mLに溶解

SAIKA-SPE PSA-30mg (精製)

洗液 アセトン:ヘキサン(1:1)1mL

減圧濃縮・乾固

メタノール1mL + 水1mL

LC/MS/MS

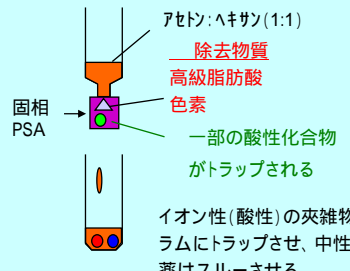
再溶出

0.4%ギ酸含有メタノール(pH2.5) 2mL

減圧濃縮・乾固

メタノール1mL + 水1mL

LC/MS/MS

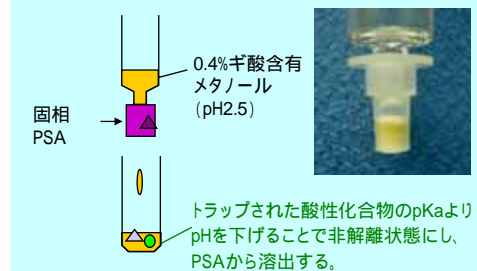


アセトン:ヘキサン(1:1)

除去物質  
高級脂肪酸  
色素

一部の酸性化合物がトラップされる

イオン性(酸性)の夾雑物は固相PSAミニカラムにトラップさせ、中性および塩基性農薬はスルーさせる。



0.4%ギ酸含有メタノール(pH2.5)

トラップされた酸性化合物のpKaよりpHを下げることで非解離状態にし、PSAから溶出する。

AISTI SCIENCE



## 測定条件

装置	MS : 3200Q TRAP® system ( Applied Biosystems/SCIEX ) LC : ProminenceHT ( SIMADZU )
分析カラム	L-column 粒径5µm, 2.1×150mm ( 化学物質評価研究機構 )
移動相	A : 0.5mM酢酸アンモニウム水溶液 B : 0.5mM酢酸アンモニウム含有メタノール
グラジエント条件	B conc. ( % ) ; メソッド 共通 20% ( 0-1min ) 95% ( 1-17min ) 95% ( 17-23min ) 20% ( 23-30min )
分析時間	メソッド 30分 ( Positive + ) , メソッド 30分 ( Negative - )
流速	0.2mL/min
注入量	5µL
イオン化モード	ESI Positive/Negative
イオンスプレー電圧	5500V/-4500V
イオンソース温度	350
測定モード	MRM ( Multiple Reaction Monitoring )

AISTI SCIENCE



## 添加回収試験

Positive測定

n=3, (%)

農薬名	ほうれん草		キャベツ		じゃがいも		オレンジ		玄米	
	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)
1 Methamidophos	73.2	5.1	53.0	2.4	69.0	4.3	78.8	11.5	66.1	3.0
2 Acephate	75.8	6.0	70.1	14.4	70.6	12.0	64.9	8.2	73.2	2.7
3 Thiamethoxam	88.1	5.3	65.3	12.1	97.5	21.6	96.1	13.1	86.6	1.8
4 Imidacloprid	110.0	0.8	73.1	11.8	94.4	13.4	91.9	22.5	74.9	6.1
5 Clothianidin	76.0	6.5	76.2	16.7	75.9	9.9	68.9	4.0	74.4	7.3
6 Chloridazon	85.9	2.4	85.0	4.9	86.4	9.3	83.7	6.1	87.2	6.4
7 Oxycarboxin	81.3	5.0	78.9	11.2	85.7	11.9	72.8	7.1	85.6	6.6
8 Thiacloprid	79.4	1.6	89.8	9.5	82.7	11.9	85.0	12.8	84.8	4.2
9 Thiabendazole	56.3	3.9	66.6	13.2	65.4	23.1	367.7	18.4	58.3	9.8
10 Imazaquin	35.3	13.6	60.2	15.7	71.7	8.0	52.8	3.9	68.0	5.1
11 Azamethiphos	120.5	3.8	95.6	23.8	34.1	76.7	88.4	15.3	96.2	5.3
12 Thidiazuron	62.6	6.1	70.7	10.7	60.0	8.7	63.7	3.9	70.1	2.6
13 Carbaryl	78.6	6.5	78.8	6.5	81.7	15.2	86.0	7.6	81.2	8.6
14 Dimethirimol	55.8	6.0	56.4	4.5	54.8	18.2	23.9	24.8	69.9	8.2
15 Isoxaflutole	83.1	0.5	80.2	25.6	68.5	11.6	81.2	12.0	93.0	0.9
16 Flumetsulam	74.2	5.9	82.6	10.0	82.9	5.5	70.0	12.9	90.5	6.1
17 Forchlorfenuron	74.2	5.9	82.6	10.0	82.9	5.5	70.0	12.9	90.5	6.1
18 Phenmedipham	93.4	2.7	85.3	14.7	78.2	6.8	83.8	11.0	95.8	4.9
19 Cloransulam-methyl	67.7	1.9	67.5	14.6	79.2	9.5	63.5	1.6	93.2	14.0
20 Azinphos-methyl	88.0	3.8	98.6	25.6	90.7	8.2	69.7	12.7	80.1	4.5
21 Pyrifluthrin	85.7	2.5	87.0	11.3	89.2	5.9	64.1	1.7	89.0	4.6
22 Dichlosulam	69.2	4.0	81.5	8.6	89.5	7.9	80.2	11.4	83.5	7.2
23 Fenobucarb	81.7	10.2	82.7	7.0	82.5	10.9	67.5	5.1	87.9	3.6
24 Ferimzone	59.9	7.4	70.6	5.5	61.2	12.3	35.2	14.1	75.0	5.1

\* 各農薬を試料中濃度0.05ppm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添加回収率(%)

AISTI SCIENCE

**添加回収試験**

Positive測定続き n=3, (%)

農薬名	ほうれん草		キャベツ		じゃがいも		オレンジ		玄米	
	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)
25 Methoxyfenozide	76.7	5.9	77.7	6.1	77.2	15.0	59.1	10.2	97.2	5.3
26 Butafenacil	77.2	3.2	85.9	11.0	76.7	4.7	61.4	2.8	89.0	3.4
27 Chromafenozide	84.1	5.4	81.6	6.5	79.0	5.8	54.2	7.6	96.4	3.7
28 Iprovalicarb	84.3	1.6	88.2	7.0	86.1	9.2	63.2	6.1	94.2	4.3
29 Simeconazole	75.8	3.7	80.1	15.5	75.7	7.3	74.1	8.3	90.7	2.1
30 Fenoxycarb	81.6	4.2	83.8	10.7	90.7	9.6	91.2	11.0	96.2	6.9
31 Naproanilide	81.6	5.2	96.8	7.0	89.6	12.1	86.9	5.8	90.9	2.6
32 Anilofos	82.9	1.2	88.9	9.5	84.9	8.8	86.0	7.1	89.0	0.8
33 Tralkoxydim	101.0	4.2	92.3	13.8	95.7	11.1	86.6	4.2	97.0	2.2
34 Cyflufenamide	84.8	10.9	89.5	10.8	87.7	11.3	95.6	8.8	91.7	5.3
35 Indoxacarb	84.8	4.7	81.3	10.9	77.8	13.2	83.8	7.0	101.7	3.8
36 Pyrazolynate	100.7	2.7	81.8	11.6	45.9	58.8	77.0	7.2	99.9	4.1
37 Benzofenap	82.4	2.7	89.9	7.1	87.7	10.7	85.6	3.9	92.3	3.6
38 Haloxyfop	74.4	2.2	83.7	3.3	78.3	5.2	83.7	8.5	90.5	4.7
39 Furathiocarb	80.5	3.9	88.6	10.5	83.6	13.7	87.7	2.8	88.4	7.0
40 Lactofen	83.0	6.5	90.6	8.5	78.5	9.8	89.0	6.2	86.3	3.0
41 Clomeprop	82.6	7.4	88.1	8.5	82.6	14.4	86.7	4.9	91.8	5.3
42 Cloquintocet-mexyl	78.4	4.9	83.6	5.2	78.2	11.3	71.3	7.9	87.3	2.5
43 Abamectin	82.6	12.2	98.7	5.6	61.6	26.5	84.5	8.3	91.8	12.1
44 MilbemectinA3	108.6	6.5	86.2	12.7	65.7	6.4	66.3	17.0	72.5	24.7
45 MilbemectinA4	80.1	31.1	85.8	29.9	61.8	18.4	76.3	15.2	101.8	19.4
Diazinon-d	-	-	-	-	-	-	-	-	94.1	2.6

AISTI SCIENCE

**添加回収試験**

Negative測定 n=3, (%)

農薬名	ほうれん草		キャベツ		じゃがいも		オレンジ		玄米	
	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)	回収率	RSD(%)
1 Fluroxypyr	94.1	10.3	86.2	8.8	87.3	6.3	71.7	9.5	83.2	2.1
2 4-CPA	85.0	2.6	83.2	8.4	79.3	2.8	78.5	7.1	74.5	1.2
3 Bromoxynil	88.7	4.1	72.0	3.7	65.3	3.2	64.7	4.1	78.7	3.6
4 1-naphthaleneacetic acid	86.8	5.9	103.5	6.3	80.2	7.4	85.8	4.7	81.2	6.1
5 Cloprop	88.5	6.0	85.8	8.9	85.0	0.6	87.0	5.3	86.2	0.9
6 Ioxynil	89.9	6.1	81.5	7.1	85.0	1.2	79.3	6.0	84.7	3.0
7 Triclopyr	88.7	2.7	94.3	9.5	84.5	2.4	87.3	7.9	80.2	4.1
8 MCPP	97.2	7.0	89.3	6.0	84.0	4.2	89.0	6.3	88.2	2.4
9 Oryzalin	86.9	1.9	81.6	7.6	79.0	6.7	84.2	6.9	90.2	1.7
10 Dichlorprop	94.1	5.1	91.0	6.9	90.3	4.0	88.0	5.1	84.7	0.9
11 Naproanilide	91.9	2.3	83.3	8.3	85.7	8.3	74.8	3.8	93.6	0.5
12 MCPB	92.5	5.3	89.4	7.2	83.3	1.5	90.2	3.2	86.2	3.9
13 Fomesafen	85.9	1.6	61.3	11.1	63.3	2.5	62.7	19.5	71.2	7.8
14 Acifluorfen	55.6	21.1	7.3	35.9	10.1	7.2	22.5	68.3	20.6	47.2

\* 各農薬を試料中濃度0.05ppm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添加回収率(%)

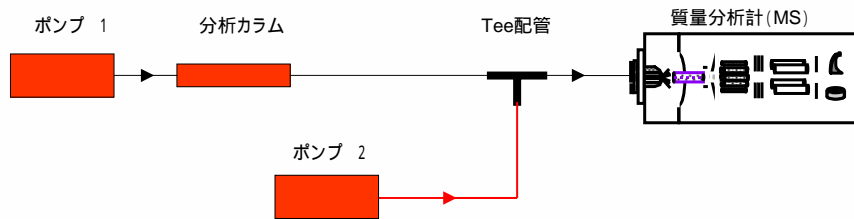
AISTI SCIENCE





## イオン化抑制効果の確認方法

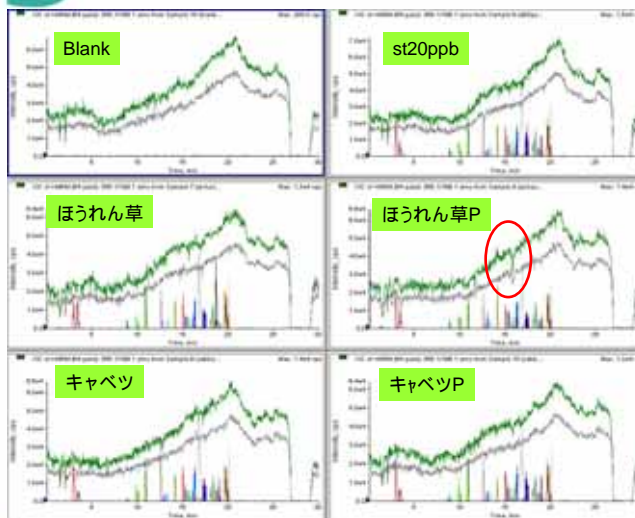
- トリアジン系農薬混合標準溶液200ppbを送液(10  $\mu$  L/min)し、Tee配管を用いてHPLC移動相(200  $\mu$  L/min)の流路に添加してイオン源へ導入
  - イオン源には常に10ppbのトリアジン系農薬混合標準溶液が導入されることになる



ASTI SCIENCE

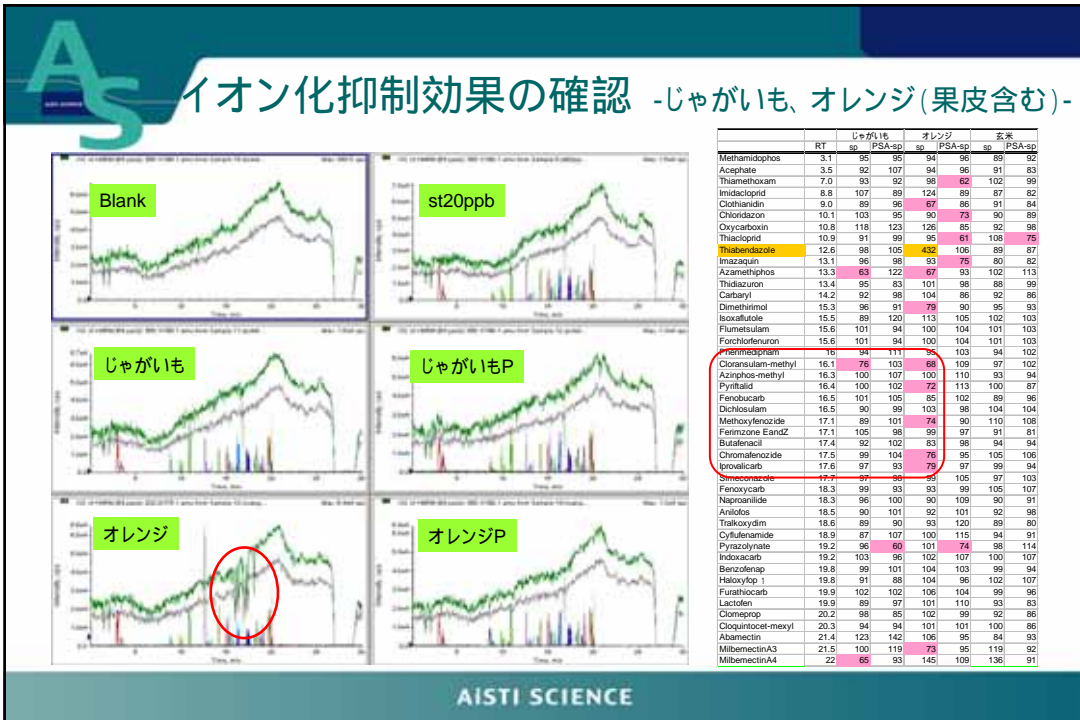


## イオン化抑制効果の確認 -ほうれん草、キャベツ-



	RT	ほうれん草 sp	ほうれん草 [PSA-sp]	キャベツ sp	キャベツ [PSA-sp]
Methamidophos	3.1	84	67	77	90
Acetate	3.5	91	72	106	66
Thiamethoxam	7.0	78	84	66	76
Imidacloprid	8.8	104	83	79	86
Clothianidin	9.0	82	91	121	80
Chloridazon	10.1	89	76	102	93
Oxycarboxin	10.8	77	75	115	93
Thiacloprid	10.9	79	77	105	101
Thiabendazole	12.6	82	60	97	96
Imazacquin	13.1	48	40	86	78
Azamephiphos	13.3	107	122	113	101
Thiazuron	13.4	76	83	83	86
Carbaryl	14.2	77	74	103	101
Dimethirimol	15.3	75	57	94	84
Isoxallutole	15.5	76	73	121	111
Flumetsulam	15.5	78	72	97	91
Forchlorfenuron	15.6	78	72	97	91
Phenmedipham	16	89	75	111	117
Chloransulam-methyl	16.1	90	88	85	105
Azinphos-methyl	16.3	73	71	102	104
Pyridalid	16.4	84	79	104	94
Fenobucarb	16.5	89	86	110	94
Dichlosulam	16.5	76	76	90	94
Methoxyfenozide	17.1	75	60	95	84
Fenitrothion E-andZ	17.1	81	76	108	100
Metolachlor	17.4	85	77	99	98
Chromafenozide	17.5	85	81	94	86
Iprovalicarb	17.6	87	82	102	92
Simeconazole	17.7	72	79	98	101
Fenoxycarb	18.3	85	83	89	89
Naproanilide	18.3	79	74	98	95
Anilofos	18.5	85	75	96	97
Traikoxymid	18.6	90	61	83	101
Cyflufenamide	18.9	77	78	112	96
Pyrazolynate	19.2	105	100	109	77
Indoxacarb	19.2	88	76	89	101
Benzofenap	19.8	82	74	99	93
Haloxypol 1	19.8	82	88	97	100
Furathiocarb	19.9	78	82	104	97
Lactifen	19.9	85	78	96	104
Glomspiro	20.2	83	85	99	94
Cloquintocet-mexyl	20.3	84	75	97	96
Abamectin	21.4	77	98	134	164
MilbemectinA3	21.5	61	66	83	78
MilbemectinA4	22	57	59	94	83

ASTI SCIENCE



## まとめ

- 移動相中の酢酸アンモニウム濃度を5mMから0.5mMに下げること、ポジティブ・ネガティブモード共に感度が1.5~2倍向上した。再現性については、ポジティブモードではほとんど差は認められなかったが、ネガティブモードの一部農薬で向上が見られた。
- QuEChERS法を参考にし、液液分配時にクエン酸緩衝液 (pH5 ~ 5.5) と無水硫酸Mgを用いたことにより、特に高極性農薬および酸性農薬のアセトリル層へ移行率が高まった。また水層のpHが酸性 (約pH3) になったが塩基性農薬も50%以上の回収率があり、大きな問題はないと思われた。LC対象農薬の同時抽出法として有効であると考えられる。
- 液液分配後の試料を遠心分離により分離することで、特に高極性農薬のアセトリル層への移行率と再現性が高まった。また操作性の面でも自然分離より有効であった。
- 代表的な5作物の添加回収試験 (n=3) において、60成分中41成分以上が回収率70% ~ 120%以内、回収率が50%未満の農薬は4成分であった。前回再現性が良くなかったネガティブモードで測定する農薬はRSDがほぼ10%未満と改善したが、ポジティブモードの農薬が作物によりややRSDが大きくなったものがあり、原因を追究中である。