

STQ 法による難試料中残留農薬分析の検討

○島三記絵¹⁾、江潤卿²⁾、小西賢治¹⁾、川上正美¹⁾、松尾俊介¹⁾、斎藤勲¹⁾

(¹⁾株式会社アイスティサイエンス、²⁾日本電子株式会社)

【目的】

筆者らは食品中の残留農薬一斉分析法である STQ 法(自動分析法を含む)を提案しており、これまで青果物や加工食品への検討を重ねてきた。今回さらに対象試料の範囲を広げ、マトリックスが複雑な加工食品やスパイス等への STQ 法の汎用性を検討した。

【方法】

1. 試料

レトルトカレー、粉末乾燥コリアンダー(いずれも市販品)

2. 試薬

標準溶液：PL2005 農薬 GC/MS Mix I～VI,7(林純薬工業株式会社)

固相カートリッジ：Smart-SPE C18-50 mg、PSA-50 mg、GCK-20 mg
(アイスティサイエンス)

3. 装置

凍結粉砕機 フレストント(アイスティサイエンス)

全自動固相抽出装置 ST-L400(アイスティサイエンス)

大量注入口装置 LVI-S250(アイスティサイエンス)

JMS-TQ4000GC(日本電子)

4. 実験方法

全自動固相抽出装置 ST-L400 を用いて STQ-GCB 法により前処理を行った試料を GC-MS/MS で測定した。添加回収試験は併行数 n=5、添加濃度はレトルトカレーは試料中濃度 0.05 ppm(バイアル中濃度 2.5 ppb)、粉末乾燥コリアンダーは試料中濃度 0.1 ppm(バイアル中濃度 2.5 ppb)で行った。

4-1. 前処理

(1)レトルトカレー(水分含量：78.5 % 出典：日本食品標準成分表 2020 年版八訂)

予冷式ドライアイス凍結粉砕法にて均一に粉砕した試料を 1 g 秤量し、図 1 のフローに従って STQ-GCB1 法(以下 GCB1 法)と STQ-GCB2 法(以下 GCB2 法)を行った(20 倍希釈)。

<GCB1 法>

固相カートリッジ：C18-50 mg(2 個)、PSA-50 mg

溶出溶媒：アセトン-ヘキサン(10/90)

<GCB2 法>

固相カートリッジ：C18-50 mg(2 個)、PSA-50 mg、GCK-20 mg
 溶出溶媒：トルエン-アセトン-ヘキサン(5/15/80)

(2)粉末乾燥コリアンダー

試料を 0.5g 秤量し、図 1 のフローに従って GCB 1 法と GCB2 法を行った(40 倍希釈)。

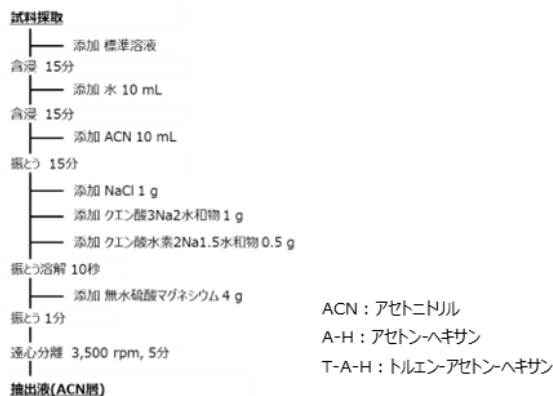
<GCB1 法>

固相カートリッジ：C18-50 mg(2 個)、PSA-50 mg
 溶出溶媒：アセトン-ヘキサン(15/85)

<GCB2 法>

固相カートリッジ：C18-50 mg(2 個)、PSA-50 mg、GCK-20 mg
 溶出溶媒：トルエン-アセトン-ヘキサン(5/15/80)

【抽出】



【精製】

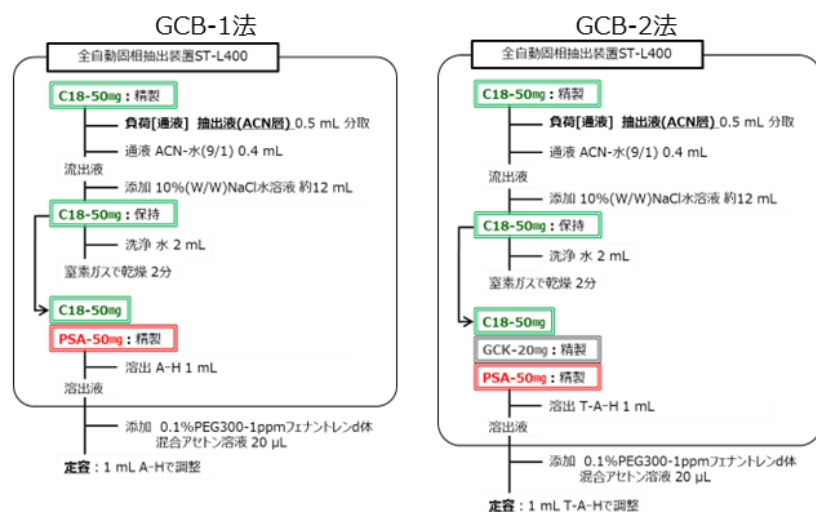


図 1. 前処理フロー

4-2. 測定条件

注入口温度： 70 °C(0.27min)-120 °C/min-240 °C-50 °C/min-290 °C(38min)

注入法： 大量注入法

注入量： 25 µL

カラム流量： 1.1 mL/min

カラム： VF-5ms, 30 m ×0.25 mm I.D., 0.25 µm(アジレント・テクノロジー)

オーブン温度： 60 °C(4min)-20 °C/min-160 °C(0min) -5 °C/min-220 °C
-3 °C/min-235 °C-7 °C/min 310 °C(8min)

インターフェース温度： 300 °C

イオン源温度： 280 °C

MS 条件： SRM

【結果および考察】

(1) レトルトカレー

レトルトカレーには牛肉、動物性油脂、野菜加工品、香辛料など様々な素材が使用されているため脂肪酸除去を目的として PSA-50mg を、溶出溶媒にはアセトン-ヘキサン(以下 A-H)(10/90)を使用することにした。

マトリックスの状況を調べるため GCB1 法の検液を SCAN モードで測定したところ、添加したポリエチレングリコール(以下 PEG)の他に Cuminaldehyde、Eugenol、Turmerone、Piperin と推測される成分が検出された。一方グラファイトカーボン(以下 GCK)を使用した GCB2 法では Piperin ピークが低減された(図 2 a)。

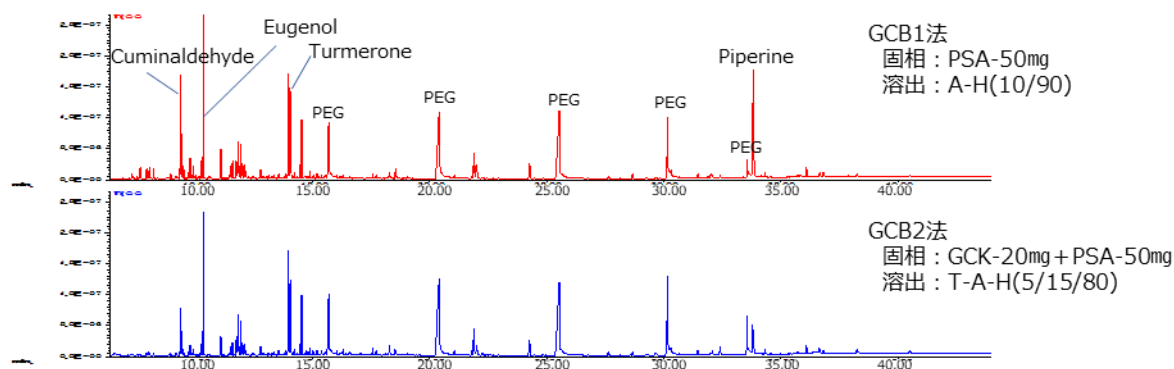
GCB1 法及び GCB2 法の添加回収試験結果を表 1 に示す。GCB1 法では低回収率となった成分の多くは精製効果を高めるためのアセトン比(10%)に起因するものであった。また GCB2 法では GCK を使用することで Piperin は低減されたがエトベンザニドやキノメチオネートなどの平面構造の成分の回収率が低下した。しかし両方法とも概ね対象とした 8 割以上の成分で回収率 70~120%となる良好な結果が得られた。

(2) 粉末乾燥コリアンダー

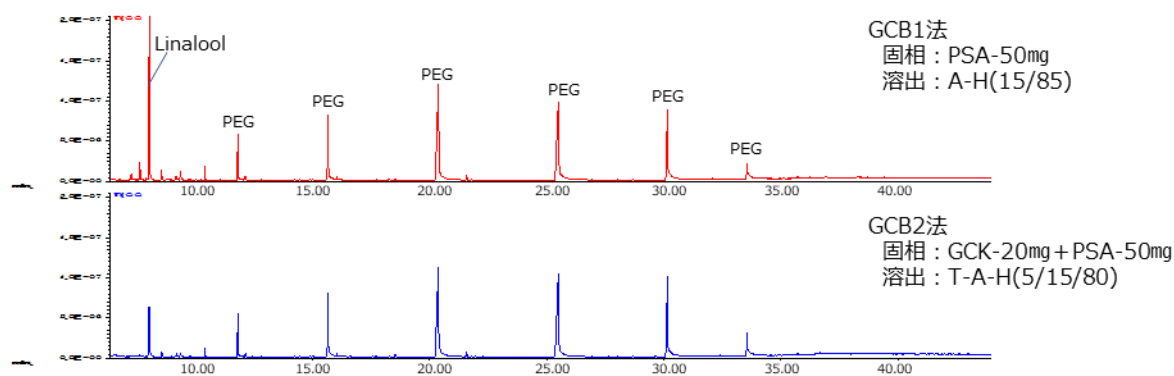
マトリックスの状況を調べるために SCAN モードで測定を行った。その際検出器への負荷を低減するため GCB1 法の検液(40 倍希釈)をさらに溶媒で 10 倍希釈した 400 倍希釈液を測定した。その結果 PEG の他に Linalool と推測される大きなピークが検出された。一方 GCK を使用した GCB2 法(GCB1 法と同様に希釈した 400 倍希釈液)では Linalool のピークが低減された(図 2 b))。しかし実際の測定では図 2b)の 10 倍量の試料を注入予定であるため検出器の負荷を考慮して Linalool 溶出後から測定を開始することにした。

GCB1 法及び GCB2 法の添加回収試験結果を表 1 に示す。GCB2 法では GCK を使用したことで一部の平面構造の成分で回収率の低下がみられたが、両方法とも概ね対象成分の 8 割以上の成分で 70~120%の回収率となる良好な結果が得られた。

a) レトルトカレー 20倍希釈液



b) 粉末乾燥コリアンダー 400倍希釈液 ※検出器への負荷を低減するため400倍希釈液を測定



※A-H：アセトン-ヘキサン、T-A-H：トルエン-アセトン-ヘキサン
※PEG：ポリエチレングリコール
※化合物の検索にはWILEY REGISTRY Mass Spectral Libraryを使用

図2. 各試料のSCANクロマトグラム

【まとめ】

複雑なマトリックスを含む加工食品およびスパイス等の難試料について STQ-GCB 法における汎用性を検討した。試料に含まれるマトリックスをすべて除去することは難しく測定を断念する成分もあったが、レトルトカレーおよび粉末乾燥コリアンダーでは対象成分の概ね 8 割で 70~120%の回収率を得ることができ、STQ-GCB 法の汎用性の拡大につながった。

今回の試料を含め精製効果向上のための固相の追加や溶出溶媒の変更は成分によっては回収率に影響を与える場合があるため、分析対象とする成分に合わせてこれらを選択する必要がある。

今後も様々な試料に対して STQ 法の汎用性を検討していく予定である。

表1 添加回収試験結果

No. 化合物名	レトルトカレー				粉末乾燥コリアンダー			
	試料中0.05ppm				試料中0.1ppm			
	GCB1法		GCB2法		GCB1法		GCB2法	
	A-H(10/90)		T-A-H(5/15/80)		A-H(15/85)		T-A-H(5/15/80)	
溶出溶媒	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)
1 2-Phenylphenol (OPP)	19	21.7	50	7.3	48	7.1	62	18.5
2 Acetochlor	90	3.3	92	3.0	94	6.7	87	9.4
3 Acrinathrin	71	12.9	68	6.4	54	14.2	78	12.6
4 Alachlor	84	4.0	92	7.1	95	8.6	93	10.9
5 Allidochlor	31	3.6	25	9.0	27	6.5	30	12.1
6 Ametryn	81	5.9	77	4.5	87	8.0	81	14.5
7 Anilofos	83	4.6	84	4.6	93	7.8	85	10.9
8 Atrazine	86	3.8	82	5.4	93	6.8	89	9.5
9 Azacozazole	53	3.8	75	3.3	83	9.3	77	7.6
10 Azamethiphos	45	10.6	60	4.9	57	16.7	71	9.7
11 Azinphos-Ethyl	97	5.1	82	4.5	87	8.5	90	11.8
12 Azinphos-Methyl	87	4.4	85	1.3	92	9.8	99	12.5
13 Benalaxyl	85	4.1	87	4.8	98	8.3	89	7.1
14 Benfluralin	87	3.5	93	4.0	74	6.9	79	9.4
15 Benfuresate	93	3.0	87	3.5	89	6.7	89	10.9
16 Benoxacor	88	3.1	87	3.7	88	7.9	82	7.9
17 BHC(alpha)	86	4.2	82	4.6	75	8.0	73	8.2
18 BHC(beta)	86	2.5	80	4.0	81	8.5	73	8.8
19 BHC(delta)	73	11.0	74	2.9	65	12.9	68	11.7
20 BHC(gamma)	87	2.5	83	4.0	79	8.2	76	8.2
21 Bifenazate	113	11.4	84	6.4	97	5.4	90	11.7
22 Bifenox	103	5.1	81	3.2	91	9.1	81	15.1
23 Bifenthrin	80	4.5	75	5.0	63	12.7	74	12.2
24 Biphenyl	85	3.8	71	5.4	76	10.4	77	9.9
25 Birtanol-1,2	28	10.5	57	3.4	56	6.5	75	12.1
26 Bromobutide	101	9.6	93	9.0	103	8.9	93	4.7
27 Bromoconazole-1	71	4.5	79	4.5	85	8.4	81	7.1
28 Bromoconazole-2	78	4.4	88	3.5	89	8.7	78	8.0
29 Bromofos Methyl	79	3.4	79	7.9	75	11.4	73	10.5
30 Bromophos-Ethyl	78	3.3	78	4.7	72	9.4	66	7.6
31 Bromopropylate	82	4.9	81	3.6	83	8.5	73	10.8
32 Bupirimate	78	5.6	74	4.3	89	9.5	73	7.4
33 Buprofezin	76	4.0	72	3.1	74	7.3	77	8.1
34 Butachlor	89	3.5	79	4.4	84	6.8	78	9.8
35 Butafenacil	90	4.7	86	4.2	96	8.8	88	9.0
36 Butamifos	85	5.8	70	5.4	83	8.4	79	9.1
37 Butylate	81	3.1	73	5.5	73	9.9	75	8.6
38 Cadusafos	85	3.3	94	3.4	88	8.8	90	8.4
39 Cafenstrole	93	2.4	94	4.4	91	10.6	83	7.7
40 Cafentrazone Ethyl	86	3.3	82	3.1	97	9.6	87	9.6
41 Carbetamide	13	14.6	36	9.4	36	10.8	50	12.5
42 Carbofenotion	78	3.2	79	5.3	87	11.3	75	9.3
43 Carbofuran	77	4.0	83	4.8	80	8.0	100	12.3
44 Carboxine	85	5.1	78	2.9	88	7.2	83	13.6
45 Chinomethionate	63	5.2	22	7.5	62	11.2	19	24.4
46 Chlormethoxynil	90	4.1	64	20.7	85	10.3	78	12.3
47 Chlorbenside	82	3.7	70	6.5	70	9.5	67	11.4
48 Chlorbufam	86	4.0	84	7.6	90	12.3	82	9.1
49 Chlorethoxyphos	82	3.9	81	5.5	73	8.6	75	7.7
50 Chlorfenapyr	78	4.5	81	4.1	87	8.8	74	8.4
51 Chlorfenson	81	3.6	78	4.1	82	6.8	76	8.9
52 Chlorfenvinphos-E	84	2.2	80	3.2	94	7.2	86	8.4
53 Chlorfenvinphos-Z	84	8.3	79	4.7	89	10.5	84	8.2
54 Chlormefos	85	3.7	77	5.3	76	9.6	81	11.1
55 Chlornitrofen(CNP)	97	4.0	75	5.0	83	11.0	79	13.9
56 Chlorobenzilate ²⁾	81	4.5	77	3.8	85	8.3	77	7.6
57 Chloroneb	84	3.7	80	5.6	78	9.5	78	8.8
58 Chloropropylate ²⁾	82	3.9	78	3.5	89	10.3	76	9.3
59 Chlorothal-Dimethyl	86	3.0	80	4.0	86	7.1	76	6.6
60 Chlorpropham	95	4.1	94	7.2	89	7.3	88	8.0

1) フェナントレン-d体による回収率の補正は行っていない

2) ChlorobenzilateとChloropropylateは分離不可のため合算

3) 検出器オフにより未測定

表1 添加回収試験結果

No. 化合物名	レトルトカレー				粉末乾燥コリアンダー			
	試料中0.05ppm				試料中0.1ppm			
	GCB1法		GCB2法		GCB1法		GCB2法	
	A-H(10/90)		T-A-H(5/15/80)		A-H(15/85)		T-A-H(5/15/80)	
溶出溶媒	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)
61 Chlorpyrifos	83	4.2	81	5.6	103	8.1	88	11.6
62 Chlorpyrifos-Methyl	81	5.5	80	6.6	83	6.3	69	8.3
63 Chlozolinate	89	4.5	80	4.4	75	7.1	85	11.7
64 Cinidon-Ethyl	98	7.2	63	5.5	97	9.4	68	11.6
65 Cinmethylin	96	8.8	69	5.5	81	8.3	59	7.4
66 Clomazone	86	2.6	86	3.8	88	7.4	83	7.6
67 Clomeprop	80	4.5	35	8.4	91	11.2	47	16.3
68 Crymidine	25	4.4	26	6.9	26	6.3	32	12.7
69 Cyanazine	35	12.7	67	8.5	70	5.6	64	6.9
70 Cyanophenphos	89	4.8	86	4.7	95	7.5	94	11.9
71 Cyanophos	83	5.3	81	4.7	87	8.6	73	6.5
72 Cyflufenamid	84	3.5	73	4.2	91	10.5	87	7.3
73 Cyfluthrin-1	93	4.9	89	5.4	70	15.0	78	13.2
74 Cyfluthrin-2	87	5.7	84	2.1	74	15.2	86	13.1
75 Cyfluthrin-3	82	6.4	87	9.4	75	14.6	82	11.6
76 Cyfluthrin-4	81	5.2	87	3.6	65	9.3	75	10.2
77 Cyhalofop-Butyl	79	4.6	81	4.2	90	9.1	87	11.5
78 Cyhalothrin-1	79	2.8	77	2.8	75	8.8	83	12.6
79 Cyhalothrin-2	84	4.1	84	4.0	73	11.6	87	8.6
80 Cypermethrin-1	76	4.6	84	8.9	82	12.1	67	4.4
81 Cypermethrin-2	79	1.5	90	4.8	75	11.0	74	6.5
82 Cypermethrin-3	77	4.2	81	2.6	81	10.8	77	9.1
83 Cypermethrin-4	75	3.8	80	5.0	75	15.0	72	7.6
84 Cyproconazole-1,2	42	7.0	71	4.2	90	7.8	84	7.6
85 Cyprodinil	78	3.0	49	5.0	88	9.2	43	14.3
86 DCIP	79	6.8	52	9.4	- ³⁾	- ³⁾	- ³⁾	- ³⁾
87 Deltamethrin-1	87	10.4	150	6.6	75	8.7	88	10.4
88 Deltamethrin-2	84	10.0	130	4.2	80	9.8	94	9.3
89 Demeton-S-Methyl	80	5.0	77	3.2	76	8.3	76	9.6
90 Dialifos	82	4.0	82	2.9	75	10.2	78	9.1
91 Di-Allate-1	83	2.7	89	1.9	78	7.2	82	11.0
92 Di-Allate-2	84	4.4	92	5.1	76	7.7	85	11.1
93 Diazinon	84	3.9	80	5.1	80	7.4	79	6.2
94 Dichlobenil	88	4.3	73	6.1	81	9.3	84	8.6
95 Dichlobutrazol	59	3.6	70	4.4	87	9.7	84	9.0
96 Dichlofenthion	82	4.1	82	4.2	77	6.8	74	8.0
97 Dichloran	84	3.2	67	8.7	92	6.1	76	10.9
98 Dichlorvos	64	6.1	65	4.6	68	7.7	71	9.0
99 Diclocymet-1	70	6.2	79	4.3	90	7.6	76	9.8
100 Diclocymet-2	67	8.2	80	2.9	87	7.6	76	6.1
101 Diclofop-Methyl	84	4.0	80	4.1	83	9.0	83	12.8
102 Diethofencarb	83	3.2	80	5.7	89	7.9	84	9.7
103 Difenoconazole-1	64	5.3	76	3.1	87	8.6	70	3.9
104 Difenoconazole-2	70	6.7	80	1.5	90	9.6	69	5.9
105 Diflufenican	85	5.2	43	4.4	87	9.8	52	16.0
106 Dimepiperate	92	3.3	83	4.0	86	6.9	77	6.4
107 Dimethametryn	85	2.0	80	4.1	86	7.6	82	8.6
108 Dimethenamid	89	4.3	89	3.9	91	8.2	94	9.9
109 Dimethomorph-1	64	6.3	95	3.8	89	9.3	98	8.6
110 Dimethomorph-2	61	7.9	108	3.1	87	9.7	95	8.0
111 Dimethylvinphos-E	83	2.6	88	3.6	90	9.2	82	8.7
112 Dimethylvinphos-Z	85	5.0	82	3.1	87	10.0	78	8.2
113 Diniconazole	28	17.5	41	14.7	80	5.0	66	9.9
114 Dioxathion	89	4.9	81	2.7	88	9.8	79	9.4
115 Diphenamid	94	3.0	90	3.6	92	7.8	103	11.9
116 Diphenylamine	97	5.0	91	7.0	85	10.5	89	11.0
117 Disulfoton	84	3.2	81	4.4	78	7.3	76	8.8
118 Disulfoton Sulfone	80	3.1	75	3.3	83	10.6	79	7.8
119 Ditalimfos	67	5.6	74	5.0	75	8.1	71	7.3
120 Dithiopyr	84	2.2	85	6.7	86	7.0	77	9.7

1) フェナントレン-d体による回収率の補正は行っていない

2) ChlorobenzilateとChloropropylateは分離不可のため合算

3) 検出器オフにより未測定

表1 添加回収試験結果

No. 化合物名	レトルトカレー				粉末乾燥コリアンダー			
	試料中0.05ppm				試料中0.1ppm			
	GCB1法		GCB2法		GCB1法		GCB2法	
	A-H(10/90)		T-A-H(5/15/80)		A-H(15/85)		T-A-H(5/15/80)	
溶出溶媒	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)
121 Edifenphos	92	3.1	92	2.9	101	9.2	91	5.4
122 Endosulfan(alpha)	89	7.9	73	9.0	70	8.5	91	10.2
123 Endosulfan(beta)	66	6.0	76	10.0	82	7.0	74	9.4
124 EPN	106	4.5	80	4.9	88	8.5	82	14.7
125 Epoxiconazole	73	3.5	78	3.8	93	9.5	81	9.1
126 EPTC	92	4.0	76	3.7	80	9.6	87	11.9
127 Esprocarb	80	3.0	76	4.6	81	8.2	72	7.7
128 Ethalfuralin	89	3.6	92	5.1	75	12.1	86	9.9
129 Ethion	79	6.0	79	3.1	91	9.8	74	9.61
130 Ethofumesate	90	3.8	92	4.7	95	6.7	100	12.0
131 Ethoprophos	93	3.9	96	5.1	93	9.5	86	7.2
132 Ethychlozate	3	50.3	22	19.6	27	8.1	34	26.4
133 Etofenprox	100	3.5	9	12.3	92	12.2	7	26.4
134 Etofenprox	79	3.9	82	3.3	72	9.8	65	7.4
135 Etoxazole	77	2.4	80	6.7	82	6.8	74	8.0
136 Etridiazole	84	3.4	76	4.9	77	9.9	79	9.9
137 Etrimfos	90	3.3	87	5.2	84	7.6	95	12.5
138 Famoxadone	24	16.2	78	16.5	52	20.0	89	12.6
139 Fenamidone	70	4.6	83	3.1	90	7.5	89	6.7
140 Fenamiphos	59	6.6	85	2.6	83	10.8	86	13.2
141 Fenarimol	38	8.5	76	2.9	77	6.5	77	7.1
142 Fenbuconazole	28	13.0	71	5.7	74	8.4	79	11.2
143 Fenchlorphos	85	4.3	81	2.2	78	8.7	64	6.4
144 Fenitrothion	94	6.1	99	5.7	96	9.1	87	12.3
145 Fenothiocarb	87	3.7	79	2.6	89	8.7	77	8.4
146 Fenoxanil-1,2	86	4.9	83	4.5	99	11.3	91	11.1
147 Fenoxaprop-Ethyl	85	2.6	58	3.5	84	7.9	57	9.5
148 Fenoxycarb	90	6.0	89	4.1	82	11.2	92	9.3
149 Fenpropathrin	85	3.9	79	3.6	79	12.5	79	14.9
150 Fenpropimorph	77	3.0	77	3.1	78	7.4	70	5.4
151 Fensulfthion	54	2.0	85	7.8	96	9.0	88	10.9
152 Fenthion	87	3.2	82	4.1	85	6.4	80	8.5
153 Fenvalerate-1	83	3.6	80	4.3	70	9.9	73	9.5
154 Fenvalerate-2(Esfenvalerate)	85	3.5	84	2.7	70	10.4	75	9.5
155 Fipronil	54	10.4	81	2.6	88	6.0	78	8.2
156 Flamprop-Methyl	87	3.4	82	3.3	93	7.5	84	8.3
157 Fluacrypyrim	97	3.5	98	3.7	98	10.8	87	9.5
158 Flucythrinate-1	81	3.3	84	3.5	77	10.3	74	6.9
159 Flucythrinate-2	89	2.8	88	2.7	77	9.4	76	6.6
160 Fludioxonil	0	84.4	0	90.2	14	25.6	8	57.7
161 Flufenpyr-Ethyl	85	5.0	80	6.6	96	13.0	81	7.2
162 Flumiclorac-Pentyl	95	5.5	93	4.8	98	11.5	89	9.2
163 Flumioxazin	87	8.1	93	6.3	94	9.6	88	8.6
164 Fluquinconazole	79	3.5	84	1.3	79	9.4	80	7.6
165 Flusilazole	73	4.9	80	4.9	90	8.5	86	9.0
166 Fluthiacet-Methyl	79	5.2	91	16.8	116	8.9	83	9.3
167 Flutolanil	68	3.8	72	1.9	84	9.2	81	12.1
168 Flutriafol	9	27.5	39	7.1	37	5.4	47	14.3
169 Fluvalinate-1	72	12.5	81	4.6	44	18.8	77	6.0
170 Fluvalinate-2	74	12.6	89	3.5	45	17.8	78	9.3
171 Fonofos	84	3.5	79	4.2	79	6.5	78	7.3
172 Formothion	46	9.8	50	1.4	38	18.9	57	12.2
173 Fosthiazate-1	77	5.9	75	9.8	91	6.9	85	11.3
174 Fosthiazate-2	87	3.7	87	4.8	88	6.4	86	9.2
175 Fthalide	98	4.7	63	5.1	84	9.8	103	23.7
176 Furametpyr	80	4.7	79	3.6	97	9.1	81	8.6
177 Furlazole	92	6.2	93	5.1	97	9.6	89	8.7
178 Halfenprox	75	3.3	76	4.0	68	11.1	57	8.4
179 Hexaconazole	74	4.6	74	2.7	80	7.8	74	7.9
180 Hexazione	12	20.5	47	5.7	43	5.4	53	6.0

1) フェナントレン-d体による回収率の補正は行っていない

2) ChlorobenzilateとChloropropylateは分離不可のため合算

3) 検出器オフにより未測定

表1 添加回収試験結果

No. 化合物名	レトルトカレー				粉末乾燥コリアンダー			
	試料中0.05ppm				試料中0.1ppm			
	GCB1法		GCB2法		GCB1法		GCB2法	
	A-H(10/90)		T-A-H(5/15/80)		A-H(15/85)		T-A-H(5/15/80)	
回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	
181 Imibenconazole	52	11.4	29	12.4	96	9.6	44	10.9
182 Indanofan	88	4.2	80	2.8	94	8.3	84	9.6
183 Indoxacarb	85	3.7	100	4.5	88	10.4	92	6.4
184 Iprobenfos	89	3.5	85	3.8	90	9.1	85	7.6
185 Iprodione	66	19.3	80	6.9	44	22.1	70	14.5
186 Isazophos	95	4.8	104	3.6	86	7.1	82	7.7
187 Isocarbophos	62	4.1	81	5.2	89	6.6	83	7.5
188 Isofenphos	90	2.3	90	3.6	88	7.4	84	6.5
189 Isofenphos Oxon	70	4.6	75	1.8	89	9.7	79	9.9
190 Isoprocarb	88	3.9	87	3.7	86	7.5	88	8.2
191 Isoprotiolane	85	3.6	82	5.6	98	8.4	97	8.7
192 Isoxadifen-Ethyl	79	2.4	77	3.8	83	4.5	81	9.8
193 Isoxathion	80	5.8	74	4.6	85	9.8	84	11.4
194 Kresoxim-Methyl	87	3.1	80	3.3	91	7.5	80	7.7
195 Lenacil	13	23.5	46	3.8	45	5.5	62	15.9
196 Leptophos	78	4.8	70	3.5	72	8.5	61	11.4
197 Malathion	84	3.2	76	4.6	99	8.3	87	8.5
198 Mcpa-Thioethyl	89	3.6	78	5.8	78	8.1	78	9.7
199 Mcpb-Ethyl	84	4.4	82	4.6	80	7.7	74	6.6
200 Mecarbam	84	8.3	82	7.5	86	11.6	76	9.1
201 Mefenacet	83	6.0	87	2.4	96	7.9	90	11.0
202 Mefenpyr-Diethyl	84	3.7	83	5.2	92	8.5	87	9.7
203 Mepronil	85	4.0	82	4.7	100	11.6	91	9.2
204 Metalaxyl	91	2.3	93	3.7	94	8.8	93	7.6
205 Methacrifos	89	3.9	91	5.1	85	9.2	92	11.4
206 Methidathion	86	3.4	77	3.0	88	7.2	75	8.0
207 Methoprene	95	4.0	83	5.2	67	11.0	65	5.8
208 Methoxychlor	83	4.6	80	3.8	81	9.4	82	9.6
209 Metolachlor	87	3.3	84	3.6	92	7.2	88	8.2
210 Metominostrobin-E	84	3.9	78	3.1	91	9.6	89	10.9
211 Metominostrobin-Z	76	4.6	79	3.8	95	9.4	96	10.9
212 Metribuzin	50	9.0	53	7.5	56	4.8	51	17.6
213 Molinate	82	3.0	93	5.2	92	8.0	95	7.7
214 Myclobutanil	51	5.6	78	2.1	91	7.5	84	7.3
215 Napropamide	80	3.0	96	4.5	95	7.7	83	5.3
216 Nitralin	285	5.5	83	3.7	102	8.6	86	9.7
217 Nitrofen	92	5.0	76	4.5	84	10.8	84	11.4
218 Nitrothal Isopropyl	92	4.6	81	4.5	89	7.7	85	12.2
219 Norflurazon	14	26.6	47	6.8	56	4.5	68	12.5
220 Oxabetrinil	90	2.1	87	5.9	87	7.2	78	6.4
221 Oxadiazon	83	3.3	79	4.5	84	9.6	77	7.8
222 Oxadixyl	25	16.1	56	5.8	59	3.9	71	9.7
223 Oxpoconazole	64	5.7	46	10.6	78	9.5	58	9.9
224 Oxpoconazole-Formyl	82	6.9	84	3.7	91	8.1	82	7.3
225 Oxyfluorfen	83	6.0	71	3.6	85	12.2	84	10.4
226 Paclobutrazol	61	8.5	75	4.7	90	7.9	85	8.9
227 Parathion	87	3.5	86	6.8	87	6.8	76	11.2
228 Parathion-Methyl	94	3.5	95	6.3	91	6.0	77	9.9
229 Penconazole	85	3.7	81	3.1	86	8.8	99	10.1
230 Pendimethalin	85	1.9	81	4.2	80	9.8	78	12.9
231 Pentoxazone	73	5.7	80	3.5	87	9.9	73	7.4
232 Permethrin-1	89	6.4	86	2.6	69	10.5	73	11.0
233 Permethrin-2	84	5.1	79	2.8	71	9.4	75	11.1
234 Perthane	82	3.6	79	4.2	76	8.6	76	10.2
235 Phenothrin-1	77	3.4	87	8.7	80	7.9	91	16.2
236 Phenothrin-2	72	4.8	79	3.2	76	8.3	65	5.7
237 Phenthoate	84	2.7	86	6.5	87	8.2	82	9.2
238 Phorate	87	4.1	93	4.0	82	8.5	85	9.9
239 Phosalone	80	4.8	73	4.9	90	9.8	73	9.7
240 Phosmet	77	7.5	75	1.3	63	16.7	90	13.6

1) フェナントレン-d体による回収率の補正は行っていない

2) ChlorobenzilateとChloropropylateは分離不可のため合算

3) 検出器オフにより未測定

表1 添加回収試験結果

試料 添加濃度 方法 溶出溶媒 No. 化合物名	レトルトカレー 試料中0.05ppm				粉末乾燥コリアンダー 試料中0.1ppm			
	GCB1法		GCB2法		GCB1法		GCB2法	
	A-H(10/90)		T-A-H(5/15/80)		A-H(15/85)		T-A-H(5/15/80)	
	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)
241 Phosphamidon-1	64	8.2	67	4.0	75	6.8	70	5.4
242 Phosphamidon-2	67	10.2	81	7.9	86	7.2	75	9.9
243 Picolinafen	85	4.7	44	5.0	85	8.1	57	17.7
244 Piperonyl Butoxide	82	6.0	78	3.4	81	8.8	86	11.7
245 Piperophos	81	5.2	79	3.4	93	9.0	77	8.4
246 Pirimiphos-Methyl	88	4.8	95	5.7	92	6.0	68	11.8
247 Pretilachlor	85	4.4	77	4.1	85	9.1	43	9.3
248 Procymidone	86	4.1	77	3.6	84	6.1	82	9.7
249 Profenofos	73	5.6	70	8.1	88	10.7	71	10.9
250 Prometryn	82	4.2	83	5.4	86	8.9	87	8.2
251 Propachlor	75	4.6	71	3.9	86	7.8	83	7.9
252 Propanil	71	6.2	81	8.8	104	5.1	91	13.6
253 Propaphos	84	5.6	78	3.7	88	8.4	89	12.5
254 Propargite-1,2	85	4.2	81	3.8	81	6.9	72	8.1
255 Propazine	89	4.0	88	4.2	93	8.2	91	9.6
256 Propiconazole-1	97	0.8	83	9.9	95	8.9	91	6.1
257 Propiconazole-2	81	4.0	78	3.7	85	11.0	79	6.9
258 Propoxur	79	4.7	74	5.2	76	7.5	75	8.5
259 Propyzamide	89	4.8	83	3.3	89	7.8	80	9.2
260 Prothiofos	79	7.0	72	3.4	71	8.9	63	9.9
261 Pyraclofos	88	4.9	76	4.2	88	8.1	80	9.4
262 Pyraclostrobine	98	5.8	58	4.2	90	10.0	69	14.0
263 Pyraflufen Ethyl	83	4.1	79	2.5	87	6.6	72	5.3
264 Pyrazophos	86	4.1	78	4.8	90	8.9	86	14.5
265 Pyributicarb	78	5.6	76	3.8	86	8.5	75	8.0
266 Pyridaben	81	4.4	78	4.7	77	9.1	69	7.9
267 Pyridafenthion	98	4.1	79	4.4	97	7.7	86	7.8
268 Pyrifenox-E	71	10.0	66	9.5	70	11.0	67	8.1
269 Pyrifenox-Z	71	5.3	70	4.3	99	8.8	73	7.9
270 Pyrimethanil	79	4.0	60	4.3	76	8.3	56	9.5
271 Pyrimidifen	86	8.8	52	4.4	77	9.0	59	13.7
272 Pyriminobac-Methyl-E	86	4.1	88	4.0	97	8.6	88	10.7
273 Pyriminobac-Methyl-Z	87	5.0	80	4.4	91	8.5	81	8.0
274 Pyriproxyfen	77	3.3	81	3.7	82	9.6	73	7.7
275 Pyroquilon	56	7.4	52	4.2	56	6.5	61	8.2
276 Quinalphos	89	4.3	79	4.5	87	7.2	84	9.4
277 Quinoclamine	40	8.1	13	8.9	45	17.7	12	13.3
278 Quinoxifen	81	4.4	70	4.0	72	9.1	66	7.6
279 Quintozene	85	5.6	76	8.9	68	10.2	99	19.6
280 Quizalofop-Ethyl	88	4.3	72	3.7	90	9.1	63	9.3
281 Resmethrin-1	74	6.6	74	4.8	72	10.7	72	15.1
282 Resmethrin-2 (Bioresmethrin)	76	4.8	74	3.6	69	7.8	74	11.3
283 Sallithion	88	4.4	87	4.5	91	7.6	90	9.4
284 Silafluofen	76	4.4	76	3.1	60	11.7	65	12.9
285 Simazine	60	6.2	63	6.4	72	5.8	78	13.8
286 Simeconazole	58	4.5	86	3.4	90	6.6	82	6.3
287 Simetryn	67	6.2	31	11.2	79	8.1	40	23.2
288 Spirodiclofen	77	6.4	83	5.9	99	12.7	71	11.8
289 Spiroxamine-1	36	4.5	12	24.3	59	7.8	7	35.7
290 Spiroxamine-2	40	2.8	13	23.1	65	7.5	17	33.8
291 Sulfotep	95	3.9	96	4.9	87	8.6	85	9.0
292 Sulprofos	86	4.7	79	5.1	84	6.9	77	12.0
293 Swep	80	4.1	83	4.4	89	7.3	79	6.2
294 TCMTB	60	12.4	54	3.4	52	16.7	68	15.5
295 Tebuconazole	46	7.0	70	3.4	83	7.5	79	8.4
296 Tebufenpyrad	83	4.1	82	4.7	89	8.1	88	9.4
297 Tebupirimfos	84	4.1	80	3.3	76	8.2	73	9.0
298 Tecnazene	87	4.9	81	5.9	71	10.5	96	12.4
299 Tefluthrin	80	3.0	78	2.8	70	8.5	72	8.2
300 Terbacil	16	14.1	44	6.5	42	7.6	47	14.4

1) フェナントレン-d体による回収率の補正は行っていない

2) ChlorobenzilateとChloropropylateは分離不可のため合算

3) 検出器オフにより未測定

表1 添加回収試験結果

試料 添加濃度 方法 溶出溶媒 No. 化合物名	レトルトカレー 試料中0.05ppm				粉末乾燥コリアンダー 試料中0.1ppm			
	GCB1法		GCB2法		GCB1法		GCB2法	
	A-H(10/90)		T-A-H(5/15/80)		A-H(15/85)		T-A-H(5/15/80)	
	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)	回収率 ¹⁾ (%)	RSD (RSD%)
301 Terbucarb	89	3.0	86	4.3	89	7.5	79	7.5
302 Terbufos	88	4.7	93	3.2	82	8.5	77	8.1
303 Terbutryn	85	4.1	89	4.4	88	8.0	92	10.5
304 Tetrachlorvinphos	88	2.2	81	3.0	91	7.8	74	13.0
305 Tetraconazole	57	3.9	79	4.5	90	9.0	89	9.0
306 Tetradifon	85	3.6	82	4.2	82	8.4	74	12.2
307 Tetramethrin-1	81	7.0	75	6.9	92	6.1	82	9.4
308 Tetramethrin-2	85	3.9	80	6.1	87	8.5	76	9.2
309 Thenylchlor	88	2.3	82	4.9	89	8.0	83	8.3
310 Thiobencarb	83	2.7	81	4.1	85	7.5	75	6.9
311 Thiometon	89	3.5	92	5.9	83	7.9	85	9.7
312 Tolclofos-Methyl	85	4.4	85	3.2	88	9.9	71	8.4
313 Tolfenpyrad	86	4.4	80	5.2	80	11.2	86	11.4
314 Triadimefon	88	6.9	83	3.3	93	11.8	90	9.6
315 Triadimenol-1	30	12.6	72	3.2	73	8.0	79	7.2
316 Triadimenol-2	8	79.1	64	6.9	65	4.9	85	10.9
317 Triallat	78	4.2	81	4.5	71	7.9	73	7.2
318 Triazophos	88	4.2	85	5.7	97	10.4	101	13.9
319 Tribuhos(DEF)	71	5.9	72	7.9	80	7.2	69	7.2
320 Trifloxystrobin	86	3.1	87	2.9	94	8.5	87	7.8
321 Trifluralin	85	3.6	86	4.8	78	10.7	78	12.8
322 Uniconazole-P	29	19.6	60	9.6	80	12.4	77	12.6
323 Vinclozolin	95	4.1	93	3.7	90	7.6	84	9.1
324 XMC	82	3.2	81	3.9	84	7.3	82	6.7
325 Xyllycarb	80	3.3	82	6.8	86	6.5	83	7.6
326 Zoxamide	64	22.6	78	5.1	56	14.3	88	13.5

1) フェナントレン-d体による回収率の補正は行っていない

2) ChlorobenzilateとChloropropylateは分離不可のため合算

3) 検出器オフにより未測定

Examination of residual pesticide analysis in difficult samples by STQ method
Mikie Shima¹⁾, Junkei Kou²⁾, Kenji Konishi¹⁾, Masami Kawakami¹⁾, Shunsuke
Matsuo¹⁾, Isao Saito¹⁾ (1)AiSTI SCIENCE CO.,Ltd.,2)JEOL Ltd.)

STQ法による難試料中残留農薬分析の検討

○島三記絵¹⁾、江潤卿²⁾、小西賢治¹⁾、川上正美¹⁾、松尾俊介¹⁾、斎藤勲¹⁾

¹⁾株式会社アイスティサイエンス、²⁾日本電子株式会社

1.はじめに

演者らは食品中の残留農薬一斉分析法であるSTQ法※(自動分析法を含む)を提案しており、これまで青果物や加工食品への検討を重ねてきた。今回さらに対象試料の範囲を広げ、マトリックスが複雑な加工食品やスパイス等へのSTQ法の汎用性を検討した。

※STQ法：Solid phase extraction Technique with QuEChERS Method

2.実験方法 1)前処理方法



図1 前処理フロー

2)測定条件

大量注入装置(LVI-S250：アイスティサイエンス)を用いて大量注入法によりGC-MS/MS(JMS-TQ4000GC：日本電子)SRMモードで測定した。

注入口温度：70°C(0.27min)-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C(38min)
 注入法：大量注入法
 注入量：25 μL
 カラム：VF-5ms, 30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm (アジレント・テクノロジー)
 オープン温度：60°C(4min)-20°C/min-160°C(0min) -5°C/min-220°C-3°C/min
 -235°C-7°C/min-310°C(8min)
 カラム流量：1.1 mL/min
 インターフェイス温度：300°C
 イオン源温度：280°C
 MS条件：SRM



4.まとめ

複雑なマトリックスを含む加工食品およびスパイス等の難試料についてSTQ-GCB法における汎用性を検討した。レトルトカレーおよび粉末乾燥コリアンダーでは対象成分の概ね8割で70~120%の回収率を得ることができ、STQ-GCB法の汎用性の拡大につながった。

3.結果

マトリックスの状況を調べるため各試料の検液をSCANモードで測定した。GCB1法では添加したPEG以外に図2に示すような成分のピークが検出された。GCB2法ではGCKを使用することでレトルトカレーではPiperine、コリアンダーではLinaloolの低減が見られた。しかし図2のコリアンダーは400倍希釈液のクロマトグラムであり実際には40倍希釈液を測定するため、検出器の負荷を考慮してLinalool溶出後から測定を行った。

各試料の添加回収率の分布を表1に示す。レトルトカレーのGCB1法では脂肪酸除去を目的として溶出溶媒のアセトン比を10%としたことから低回収率になった成分があった。またレトルトカレー、粉末乾燥コリアンダーともGCB2法ではGCKの使用により一部の平面構造の成分の回収率が低下した。しかしながら両試料ともGCB1法・GCB2法のいずれも概ね対象成分の8割以上の成分で回収率70~120%となる良好な結果が得られた。

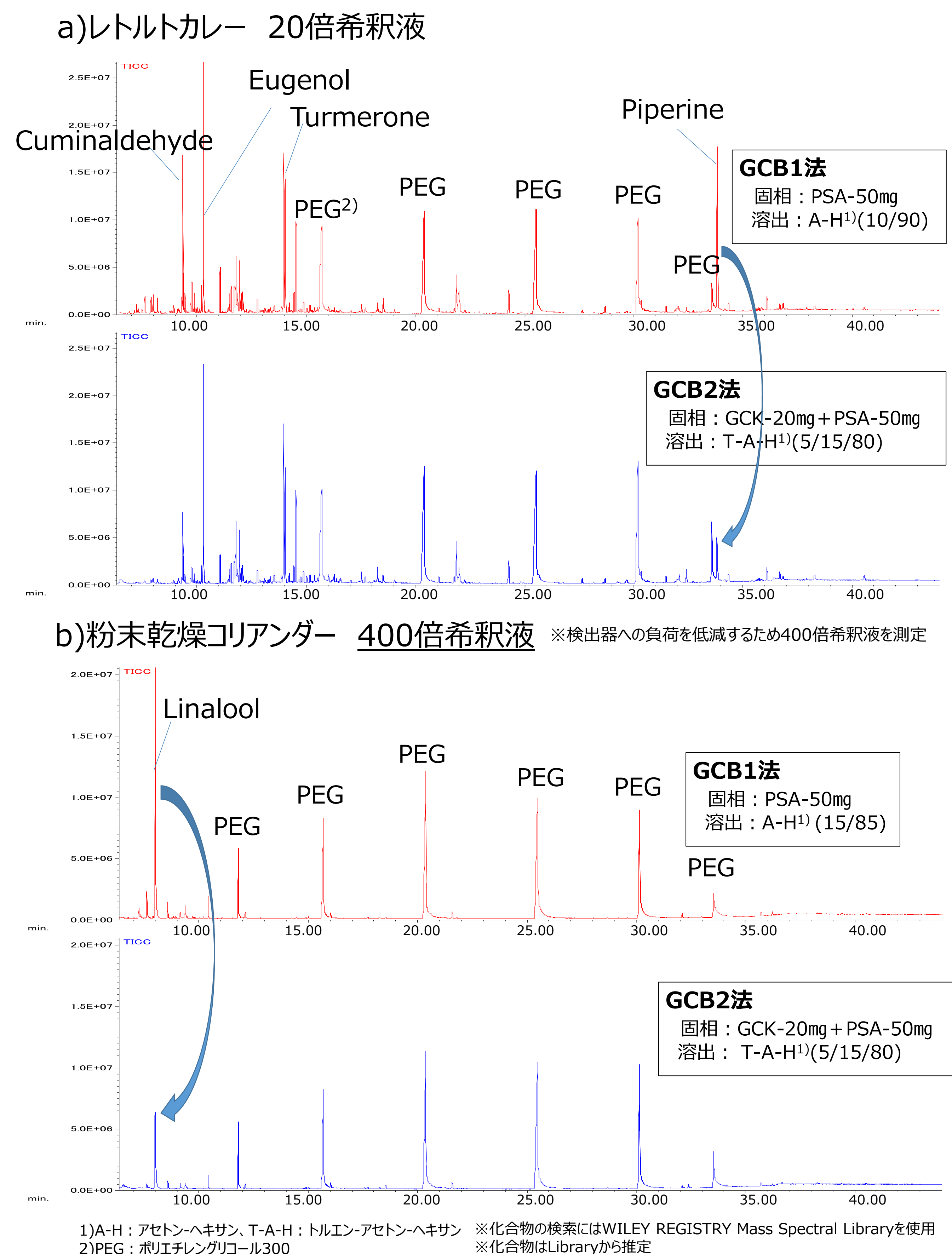


図2 各試料のSCANクロマトグラム

表1 添加回収率分布

試料	レトルトカレー		粉末乾燥コリアンダー	
	試料中0.05ppm		試料中0.1ppm	
方法	GCB1法	GCB2法	GCB1法	GCB2法
溶出溶媒	A-H ²⁾ (10/90)	T-A-H ³⁾ (5/15/80)	A-H ²⁾ (15/85)	T-A-H ³⁾ (5/15/80)
50%未満	28	23	15	16
50~70%	30	26	25	40
70~120%	267	276	285	269
120%以上	1	1	0	0
未測定 ¹⁾	0	0	1	1

1)Linaloolより前に溶出予定の成分のため検出器オフによる未測定 2)A-H：アセトン-ヘキサン 3)T-A-H：トルエン-アセトン-ヘキサン