

STQ 法による加工食品残留農薬分析の検討(3)

○島三記絵¹⁾、川上正美¹⁾、江潤卿²⁾、小西賢治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、青果物だけでなく加工食品の検討も行っている¹⁾²⁾³⁾。本報告ではその続編として発酵食品である漬物を用いた STQ-GC 法の汎用性について検討を行った。

STQ-GC 法には精製法の違いにより幅広い極性の成分を対象とした STQ-GCA 法(以下 GCA 法)と主に中極性から低極性の成分を対象とした STQ-GCB 法(以下 GCB 法)があるが、大根の漬物をこの両方法で分析したところ精製効果が大きく異なるという経緯があったため、その他の漬物も含め本報告では GCB 法を用いて検討を行った。

*STQ 法 : Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method

【方法】

1. 試料

白菜塩漬、白菜キムチ、大根塩漬、きゅうりしょうゆ漬：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)

固相カートリッジ：Smart-SPE C18-50 mg、PSA-30 mg

(アイスティサイエンス)

3. 装置

凍結粉碎機：フレステント(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)

GC-MS 装置：JMS-TQ4000GC(日本電子)

MS スペクトルデータベース：WILEY REGISTRY 12th Edition/NIST 2020 Mass Spectral Library(WILEY)

4. 実験方法

4-1. 前処理

予冷式ドライアイス凍結粉碎法にて均一に粉碎した試料を 5.0 g 秤量し、抽出後、全自動固相抽出装置 ST-L400 を用いて GCB 法による精製を行った(図 1)。検液は大量注入口装置付 GC-MS/MS で測定した。添加回収試験は併行数 n=5、添加濃度は試料中濃度 0.01ppm(バイアル中濃度 2.5ppb)で行った(最終検液 4 倍希釈)。

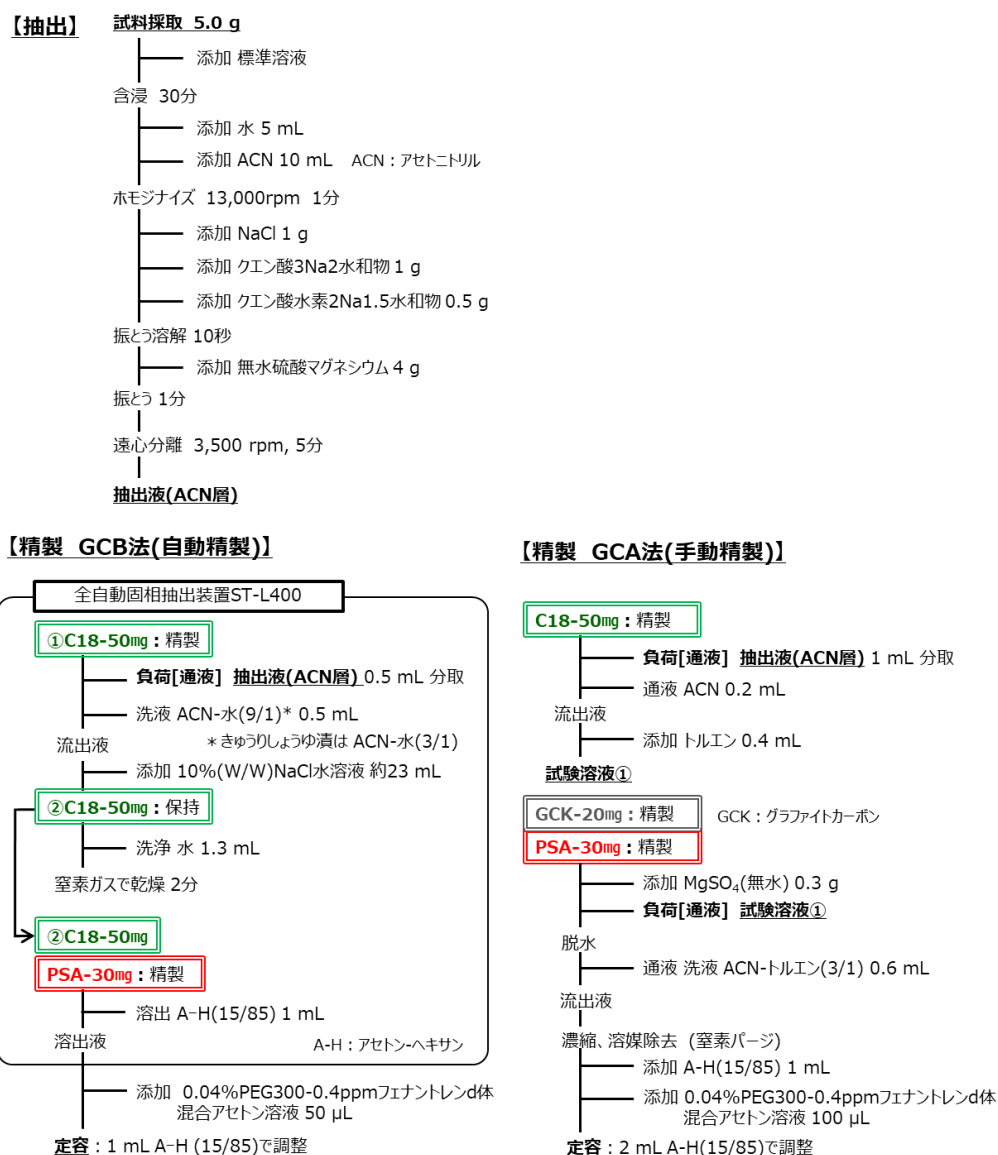


図 1 前処理フロー

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-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】

冒頭に述べたように大根に漬け原材料や調味液が加わった漬物(塩漬)では GCA 法(図 1)と GCB 法では精製効果が大きく異なるという経緯があった(図 2)。GCA 法ではシンナミック酸の他、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸エチル、ステアリン酸などの脂肪酸や脂肪酸エチルエステルが検出されたが(成分名はいずれもマススペクトルから推定される化合物)、GCB 法ではそれらの多くが除去されていたため、本検討では GCB 法を用いて分析を行った。

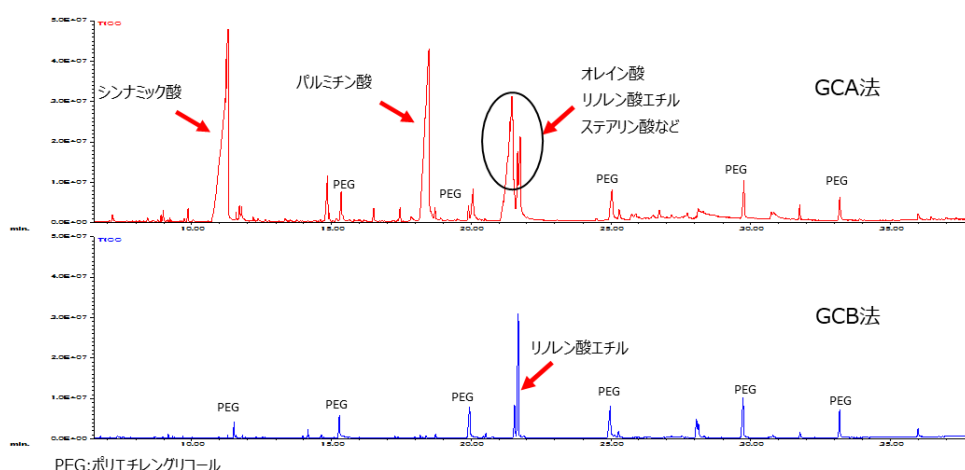


図 2 大根塩漬における GCA 法と GCB 法の SCAN クロマトグラムと比較

1. きゅうりしょうゆ漬における洗液の検討

各漬物試料とその主な原材料となる生鮮野菜の SCAN クロマトグラムを図 3 に示す(成分名はいずれもマススペクトルから推定される化合物)。生鮮野菜では疑似マトリックスのポリエチレングリコール(PEG)以外は揮発成分など試料特有のピークがみられたが、漬物では多くが消失し、リノレン酸エチルが検出された。とりわけきゅうりしょうゆ漬では多く検出された。これはおそらく漬け原材料として用いられているしょうゆに由来するものと考えられ、生鮮野菜とは異なる処理の必要性が示された。

きゅうりしょうゆ漬ではリノレン酸エチル溶出付近の一部の成分で若干保持時間のずれやピーク形状の悪化、夾雑成分との重なりなどの影響がみられた。そこで極性の低いリノレン酸エチルの影響を低減するために C18 固相からの洗液(図 1)の溶媒比率を検討した。アセトニトリル・水の比率を 9/1、4/1、3/1、2/1 としたところ、溶媒比率が低くなるに従いリノレン酸エチルのピークが小さくなり(図 3c)、上述の影響が低減された。しかしアセトニトリル・水 2/1 ではフルバリネートなど一部の農薬で回収率がやや低い傾向がみられたため分析条件としてアセトニトリル・水 3/1 を選択した。

2. 添加回収試験

いずれの試料も対象成分の約 9 割で回収率 70~120%、RSD20%未満の良好な結果

が得られた(表 1)。回収率 70%未満の成分のほとんどは LogPow の値が 2 未満と比較的極性が高く、GCB 法よりもむしろ STQ-LC 法が適した分析法と思われる。

きゅうりしょうゆ漬けではシラフルオフェン*の回収率が 42%と低くなった。これは精製効果のため洗液をアセトニトリル-水(3/1)と溶媒の比率を低くしたことで、極性が低いシラフルオフェンが C18(図 1①)から十分に溶出されなかったためである。

リノレン酸エチルのような高級脂肪酸エチルエステルを多く含む試料では洗液の溶媒比率を低くすることでシラフルオフェンの回収率が低下する影響があるが精製効果を高めることが可能であった。

*シラフルオフェン(商品名 Mr.ジョーカー) : 2023 年 5 月登録失効農薬、コメ、果実のカメムシ防除などに使用

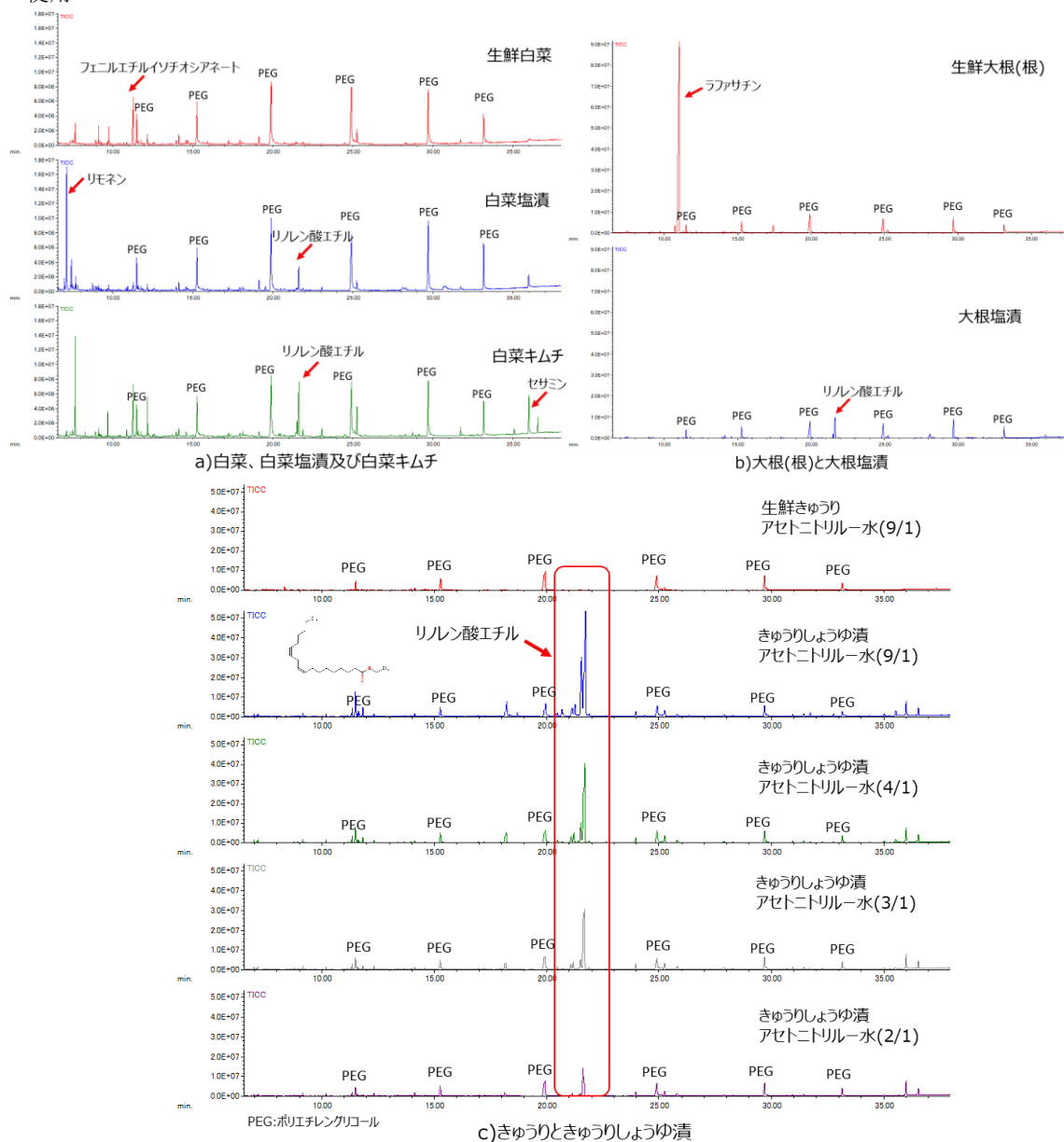


図 3 各試料の SCAN クロマトグラムの比較

表1 添加回収試験結果

試料	白菜塩漬		白菜キムチ		大根漬物		きゅうりしょうゆ漬	
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm	
洗液	ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(3/1)	
No. 化合物名	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)	74	4.1	79	6.3	72	5.5	77	8.2
2 Acetochlor	95	5.8	88	8.3	79	8.5	91	4.0
3 Acrinathrin	94	3.1	105	3.6	98	4.9	84	6.2
4 Alachlor	92	2.1	99	2.9	84	2.1	103	4.6
5 Allidochlor	18	4.8	19	5.1	18	6.3	31	6.5
6 Ametryn	70	6.3	84	6.8	69	7.2	84	4.4
7 Anilofos	89	3.5	99	6.5	100	4.1	116	4.3
8 Atrazine	83	8.0	79	5.3	75	4.9	89	5.3
9 Azaconazole	76	4.7	77	3.9	67	2.6	80	3.0
10 Azamethiphos ³⁾	45	8.7	53	8.9	52	7.6	80	6.6
11 Azinphos-Ethyl	88	2.1	90	3.8	83	3.9	92	5.7
12 Azinphos-Methyl	102	4.9	106	6.1	117	6.6	115	3.4
13 Azoxystrobin	91	6.2	110	4.5	88	4.8	98	3.8
14 Benalaxyl	99	3.6	118	4.1	85	4.8	111	4.2
15 Benfluralin	84	8.6	94	2.9	82	7.7	93	8.3
16 Benfuresate	90	4.6	89	2.8	84	5.4	94	4.0
17 Benoxacor	88	2.5	91	3.9	84	6.4	87	5.8
18 BHC(alpha)	87	3.6	95	3.4	87	5.0	88	4.4
19 BHC(beta)	87	5.7	93	6.4	85	4.8	89	5.2
20 BHC(delta)	88	4.5	92	4.9	87	3.4	98	3.8
21 BHC(gamma)	86	6.1	87	8.4	84	3.5	92	8.9
22 Bifenazate	76	4.5	127	3.7	78	14.1	125	7.0
23 Bifenox	113	15.9	118	15.2	122	6.0	126	11.8
24 Bifenthrin	88	3.1	100	3.7	98	4.0	71	4.5
25 Biphenyl	89	2.6	88	2.6	76	4.6	89	3.6
26 Bitertanol-1	82	7.8	86	4.5	88	7.2	89	5.3
27 Bitertanol-2	90	10.5	96	5.5	94	10.9	93	8.9
28 Bromobutide	87	7.4	93	3.3	90	7.9	102	7.2
29 Bromoconazole-1	86	4.4	90	6.4	95	3.6	97	8.0
30 Bromoconazole-2	90	5.5	106	4.7	98	6.2	108	3.3
31 Bromofos Methyl	84	8.8	106	4.6	94	9.2	102	5.5
32 Bromophos-Ethyl	95	6.2	94	8.2	88	2.5	88	6.8
33 Bromopropylate	88	4.6	105	6.5	101	4.5	98	5.9
34 Bupirimate	85	5.2	88	8.2	79	2.9	91	6.1
35 Buprofezin	82	8.4	74	11.6	77	16.4	104	11.1
36 Butachlor	86	3.3	104	5.7	81	5.6	92	5.2
37 Butafenacil	106	5.1	108	4.8	106	3.3	109	4.7
38 Butamifos	95	3.8	107	7.2	87	4.0	112	6.5
39 Butylate	85	3.1	89	4.6	78	2.4	84	7.3
40 Cadusafos	88	3.5	94	2.8	87	2.6	94	4.8
41 Cafenstrole	96	4.8	95	4.0	94	3.5	108	3.3
42 Cafentrazone Ethy	89	3.2	111	3.7	84	3.2	108	7.7
43 Carbetamide	20	16.1	20	4.3	23	12.7	33	10.7
44 Carbofenotion	92	5.8	100	3.3	91	4.4	116	4.1
45 Carbofuran ³⁾	67	5.6	70	8.4	64	5.3	87	6.5
46 Carboxine	73	4.8	87	7.1	76	5.8	75	7.4
47 Chinomethionate	82	5.2	88	4.0	83	4.3	87	5.4
48 Chlormethoxynil	91	6.9	98	3.8	101	5.3	111	8.6
49 Chlorbenside	84	3.3	97	5.4	84	3.0	87	4.5
50 Chlorbufam	88	4.9	97	4.0	85	6.0	93	6.3
51 Chlorethoxyphos	87	2.2	93	2.5	81	3.9	89	5.5
52 Chlorfenapyr	104	6.8	84	5.7	76	6.0	95	7.9
53 Chlorfenson	98	2.9	101	3.5	94	2.6	87	5.1
54 Chlorfenvinphos-E	105	3.5	106	2.9	84	1.9	105	5.7
55 Chlorfenvinphos-Z	88	4.0	93	3.0	83	4.8	95	4.6
56 Chlormefos	93	3.2	102	1.5	88	2.1	92	4.3
57 Chlornitrofen(CNP)	102	3.4	107	1.1	90	5.7	107	4.6
58 Chlorobenzilate ²⁾	86	2.2	95	2.9	81	3.5	94	5.0
59 Chloroneb	90	2.6	92	3.7	85	1.6	89	4.5
60 Chloropropylate ²⁾	87	2.9	99	3.8	81	3.8	101	5.6

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)STQ-LC法で対応可能と推測される成分

表1 添加回収試験結果

試料	白菜塩漬		白菜キムチ		大根漬物		きゅうりしょうゆ漬	
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm	
洗液	ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(3/1)	
No. 化合物名	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 Chlorothal-Dimethyl	95	2.5	98	4.9	85	7.8	92	2.7
62 Chlorpropham	89	4.6	96	4.6	84	4.1	94	5.2
63 Chlorpyrifos	90	3.7	101	7.0	84	4.6	93	7.5
64 Chlorpyrifos-Methyl	93	6.4	97	11.1	93	11.0	101	6.5
65 Chlolozinat	89	7.1	99	7.0	83	6.3	78	4.0
66 Cinidon-Ethyl	96	2.6	102	4.2	88	1.3	100	4.3
67 Cinnemethylin	105	4.0	94	6.7	99	14.8	93	5.0
68 Clomazone	96	3.2	94	3.2	87	4.9	87	3.9
69 Clomeprop	109	7.6	112	2.8	119	7.9	107	5.4
70 Crymidine	18	6.9	17	6.6	17	2.2	25	6.0
71 Cyanazine ³⁾	48	6.6	51	15.2	52	8.9	70	9.4
72 Cyanophenphos	91	3.2	105	3.4	89	4.4	110	5.0
73 Cyanophos	88	2.9	93	4.0	82	4.6	87	5.0
74 Cyflufenamid	103	7.5	100	14.9	79	5.4	75	14.3
75 Cyfluthrin-1	109	9.7	103	8.9	93	4.0	105	6.7
76 Cyfluthrin-2	107	5.7	106	4.8	99	5.4	109	5.4
77 Cyfluthrin-3	97	8.5	99	7.1	109	6.9	101	10.0
78 Cyfluthrin-4	93	4.9	104	4.5	97	4.1	105	7.5
79 Cyhalofop-Butyl	98	2.2	105	4.9	104	2.1	107	3.5
80 Cyhalothrin-1	106	3.9	104	3.6	113	3.6	101	7.2
81 Cyhalothrin-2	98	2.7	102	8.9	102	3.9	121	7.0
82 Cypermethrin-1	93	5.0	110	4.2	101	2.7	105	6.1
83 Cypermethrin-2	101	4.7	110	4.4	105	2.5	110	4.5
84 Cypermethrin-3	101	5.5	108	7.2	95	4.1	105	13.0
85 Cypermethrin-4	95	5.1	99	6.5	93	3.4	90	7.4
86 Cyproconazole-1,2	83	3.5	87	7.1	74	4.5	106	4.1
87 Cyprodinil	88	3.4	88	3.7	77	4.2	84	6.6
88 DCIP	78	3.0	82	3.0	72	3.2	84	3.7
89 Demeton-S-Methyl	67	4.0	69	9.2	67	6.3	78	7.0
90 Dialifos	94	1.7	87	3.0	87	4.6	92	7.2
91 Di-Allate-1	91	2.8	98	4.9	83	4.4	94	4.6
92 Di-Allate-2	91	5.0	101	7.6	86	3.7	92	8.2
93 Diazinon	92	5.6	81	2.6	73	3.4	84	4.1
94 Dichlobenil	88	3.2	90	2.6	80	3.3	90	3.9
95 Dichlobutrazol	90	6.5	95	3.0	81	5.9	102	9.1
96 Dichlofenthion	91	4.0	96	4.0	88	3.9	97	6.1
97 Dichloran	91	4.5	91	5.7	90	4.1	89	4.7
98 Dichlorvos	73	4.4	75	4.7	62	4.8	68	5.3
99 Diclocymet-1	91	2.7	86	8.2	80	4.4	93	7.1
100 Diclocymet-2	91	5.0	97	2.3	90	7.6	95	7.8
101 Diclofop-Methyl	93	4.1	101	3.5	88	3.8	98	5.1
102 Diethofencarb	100	5.2	96	11.2	75	4.6	93	8.5
103 Difenconazole-1	87	0.9	91	4.3	85	4.0	95	4.7
104 Difenconazole-2	88	1.1	99	4.7	87	2.4	91	5.1
105 Diflufenican	92	3.2	101	6.2	91	4.0	107	4.7
106 Dimepiperate	83	3.6	98	4.6	84	2.7	90	5.9
107 Dimethametryn	86	5.0	83	7.0	71	6.6	82	6.1
108 Dimethenamid	92	2.3	96	4.7	82	5.7	99	6.9
109 Dimethomorph-1	87	3.8	97	2.9	83	5.2	101	6.9
110 Dimethomorph-2	84	3.9	94	3.5	78	5.1	101	5.7
111 Dimethylvinphos-E	90	3.6	97	2.4	88	6.6	99	3.5
112 Dimethylvinphos-Z	88	6.9	96	5.6	85	5.2	107	9.2
113 Diniconazole	81	5.2	92	5.0	84	7.2	110	8.2
114 Dioxathion	112	7.7	106	4.1	120	6.7	109	7.2
115 Dioxathion(decomposit)	84	5.7	88	5.7	80	7.0	79	4.2
116 Diphenamid	92	2.8	100	4.7	85	4.7	97	4.3
117 Diphenylamine	70	6.1	100	4.4	79	3.0	99	7.1
118 Disulfoton	85	5.9	96	4.8	81	2.8	81	5.0
119 Disulfoton Sulfone	82	3.1	88	4.9	81	4.3	107	3.7
120 Ditalimfos	85	2.2	94	4.6	80	3.6	99	5.6

1)フェナントレン-9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)STQ-LC法で対応可能と推測される成分

表1 添加回収試験結果

試料	白菜塩漬		白菜キムチ		大根漬物		ぎゅうりしょうゆ漬	
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm	
洗液	ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(3/1)	
No. 化合物名	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 Dithiopyr	88	6.6	104	6.0	84	9.0	90	9.5
122 Edifenphos	90	2.6	97	4.0	83	4.0	99	4.6
123 Endosulfan Sulfate	105	9.1	86	3.8	78	6.9	77	10.7
124 Endosulfan(alpha)	78	12.1	91	10.4	77	16.7	96	12.8
125 Endosulfan(beta)	87	8.4	89	13.0	94	2.9	88	12.4
126 EPN	100	6.9	108	3.2	104	7.8	110	6.0
127 Epoxiconazole	88	2.7	96	4.6	87	3.2	100	4.1
128 EPTC	86	3.9	87	6.3	80	3.0	87	5.8
129 Esprocarb	95	5.1	104	3.9	90	2.6	97	6.0
130 Ethalfuralin	78	12.3	98	5.8	97	17.6	126	7.3
131 Ethion	87	3.1	103	4.3	82	4.5	101	6.8
132 Ethofumesate	89	2.3	96	5.0	84	4.0	95	3.9
133 Ethoprophos	94	4.2	90	5.7	83	3.4	99	5.5
134 Ethychlozate	50	9.6	63	10.1	55	15.7	60	9.5
135 Etobenzanid	105	3.4	104	4.7	105	3.2	123	5.3
136 Etofenprox	93	2.9	103	3.4	91	1.5	78	4.1
137 Etoxazole	89	7.5	108	1.4	105	2.6	103	4.8
138 Etridiazole	91	3.5	95	3.1	83	2.0	87	3.5
139 Etrimfos	90	4.6	92	4.9	83	4.1	91	5.2
140 Famoxadone	77	7.4	85	3.5	79	4.6	88	8.1
141 Fenamidone	87	4.6	92	6.3	91	8.7	107	7.4
142 Fenamiphos	77	4.1	101	8.6	82	5.6	108	2.9
143 Fenarimol	93	6.0	100	4.6	98	6.3	109	6.0
144 Fenbuconazole	84	5.3	88	4.0	83	4.0	94	5.5
145 Fenchlorphos	86	2.3	94	3.6	83	0.4	93	3.9
146 Fenitrothion	84	5.4	90	8.9	89	4.4	102	4.8
147 Fenothiocarb	93	4.7	98	3.5	88	3.0	108	3.7
148 Fenoxanil-1,2	91	9.4	112	2.8	84	6.7	109	8.5
149 Fenoxaprop-Ethyl	89	3.2	96	2.7	88	2.3	93	7.3
150 Fenoxycarb	87	6.8	73	4.4	65	5.9	55	10.4
151 Fenpropathrin	94	3.5	104	3.5	99	2.3	94	5.7
152 Fenpropimorph	76	3.9	82	3.2	72	4.1	82	4.2
153 Fensulfthion	78	2.1	93	4.4	75	3.1	92	5.6
154 Fenthion	85	5.1	96	6.6	77	6.5	94	10.2
155 Fenvalerate-1	85	3.7	90	5.5	80	3.1	87	5.3
156 Fenvalerate-2(Esfenvalerate)	90	3.2	93	3.6	87	3.6	81	5.7
157 Fipronil	96	6.7	101	5.1	82	5.7	83	9.6
158 Flamprop-Methyl	94	4.9	101	4.7	89	3.6	98	7.0
159 Fluacrypyrim	91	4.3	103	5.9	90	4.2	122	8.3
160 Flucythrinate-1	92	5.4	100	2.7	93	1.8	95	4.7
161 Flucythrinate-2	91	2.8	102	2.8	93	2.7	97	3.7
162 Fludioxonil	42	12.4	54	16.4	49	18.4	51	18.6
163 Flufenpyr-Ethyl	86	3.3	109	9.8	91	4.1	101	2.8
164 Flumiclorac-Pentyl	101	5.4	107	5.6	78	4.0	116	7.6
165 Flumioxazin	86	3.2	93	4.7	84	4.4	93	4.0
166 Fluquinconazole	97	5.1	102	3.7	101	2.6	108	6.3
167 Fluridon ³⁾	53	6.7	62	8.3	56	11.1	61	9.4
168 Flusilazole	83	5.1	92	3.9	83	4.6	97	3.2
169 Flusilazole(Metabolite)	90	8.0	93	6.3	74	4.3	90	12.2
170 Fluthiacet-Methyl	103	9.7	90	5.0	77	10.2	110	8.8
171 Flutolanil	85	3.2	108	4.2	91	5.2	95	3.5
172 Flutriafol ³⁾	45	11.2	56	11.8	49	11.4	69	11.3
173 Fluvalinate-1	84	3.8	93	2.7	84	5.0	78	5.5
174 Fluvalinate-2	91	4.2	93	3.1	89	3.9	83	6.2
175 Fonofos	86	2.7	93	3.7	83	2.6	90	6.0
176 Formothion	31	14.6	37	13.3	35	11.5	59	12.8
177 Fosthiazate-1 ³⁾	93	8.4	94	10.9	72	12.2	90	9.6
178 Fosthiazate-2 ³⁾	63	13.9	109	11.2	75	13.1	129	4.9
179 Fthalide	103	4.1	105	4.7	98	9.4	101	5.5
180 Furametpyr	104	5.0	108	7.3	115	3.2	107	3.6

1)フェナントレン-9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)STQ-LC法で対応可能と推測される成分

表1 添加回収試験結果

試料	白菜塩漬		白菜キムチ		大根漬物		きゅうりしょうゆ漬	
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm	
洗液	ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(3/1)	
No. 化合物名	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 Furilazole	91	6.2	88	5.0	88	4.6	78	8.5
182 Halfenprox	93	2.3	107	3.2	104	2.1	69	8.8
183 Hexaconazole	98	3.8	103	5.1	92	4.5	88	5.4
184 Hexazione ³⁾	38	3.6	40	13.2	37	5.6	64	4.4
185 Imibenconazole	89	3.8	88	2.9	85	2.5	104	5.4
186 Indanofan	98	4.4	97	4.5	104	4.2	109	7.1
187 Indoxacarb	87	3.1	108	3.0	81	3.4	104	4.4
188 Iprobenfos	92	2.9	100	4.3	82	4.0	98	5.0
189 Iprodione	81	3.4	105	5.8	100	6.9	101	5.1
190 Iprodione(Metabolite)	94	4.9	96	4.2	80	9.3	81	5.7
191 Isazophos	85	3.3	93	2.9	79	6.9	80	11.7
192 Isocarbophos	88	4.8	91	4.4	80	3.6	96	6.7
193 Isofenphos	91	2.5	89	4.5	80	5.6	86	5.6
194 Isofenphos Oxon	90	4.1	99	6.5	85	4.1	106	6.7
195 Isoprocab	84	3.6	87	3.2	79	2.9	87	5.2
196 Isoprothiolane	105	5.7	105	4.3	97	9.0	98	4.7
197 Isoxadifen-Ethyl	104	7.4	113	9.9	95	9.0	124	7.6
198 Isoxathion	91	3.2	97	3.6	82	4.8	102	4.9
199 Kresoxim-Methyl	92	4.1	105	5.9	86	2.4	103	6.6
200 Lenacil	60	6.0	64	8.1	59	5.7	75	5.1
201 Leptophos	103	4.3	105	4.6	103	3.6	87	5.3
202 Malathion	89	3.9	101	4.7	86	4.9	102	6.0
203 Mcpa-Thioethyl	91	5.1	96	1.9	84	5.0	97	4.5
204 Mcpb-Ethyl	88	3.9	92	4.2	83	5.2	92	8.0
205 Mecarbam	88	7.8	93	7.4	74	10.6	85	3.6
206 Mefenacet	100	5.1	104	4.8	106	4.0	104	5.9
207 Mefenpyr-Diethyl	93	1.8	99	5.3	97	2.7	106	3.8
208 Mepronil	95	4.5	116	4.2	88	5.0	121	3.5
209 Metalaxyl	87	3.7	90	11.7	74	4.3	95	11.0
210 Methacrifos	89	3.8	93	4.4	82	4.3	91	4.9
211 Methidathion	92	3.8	91	5.7	89	3.8	98	4.3
212 Methoprene	83	5.9	97	12.4	73	7.3	72	7.7
213 Methoxychlor	93	1.9	101	3.0	91	3.8	101	10.7
214 Metolachlor	91	3.3	102	3.5	89	3.5	101	5.4
215 Metominostrobin-E	94	4.1	100	2.3	89	6.1	87	5.0
216 Metominostrobin-Z	82	4.0	90	5.4	75	5.7	94	7.8
217 Metribuzin	31	17.7	30	17.3	24	3.1	55	21.6
218 Molinate	95	3.2	97	4.0	84	5.4	90	2.8
219 Myclobutanil	86	2.5	90	2.4	80	3.8	96	4.3
220 Napropamide	102	4.2	114	4.3	92	4.7	103	6.5
221 Nitralin	86	6.1	113	6.8	91	6.5	100	8.8
222 Nitrofen	91	4.5	104	4.5	87	3.3	100	5.0
223 Nitrothal Isopropyl	94	5.4	104	3.8	85	7.8	95	6.7
224 Norflurazon ³⁾	68	6.0	76	3.3	65	5.9	78	4.2
225 Oxabetrinil	83	7.9	102	10.7	75	9.1	71	10.0
226 Oxadiazon	86	3.0	96	3.2	78	3.8	86	8.0
227 Oxadixyl ³⁾	35	5.9	40	14.1	36	7.0	69	8.2
228 Oxpoconazole	76	4.7	82	8.3	67	9.0	70	5.8
229 Oxpoconazole-Formyl	99	7.1	94	7.3	86	8.0	100	6.9
230 Oxyfluorfen	84	8.9	87	7.9	79	8.4	102	11.4
231 Paclobutrazol	78	3.8	85	5.7	78	5.3	94	5.1
232 Parathion	87	6.3	110	6.1	85	2.1	99	7.4
233 Parathion-Methyl	97	5.4	107	3.8	87	4.9	102	4.0
234 Penconazole	86	3.7	87	2.7	78	4.4	83	3.5
235 Pendimethalin	107	4.6	109	3.3	89	6.1	91	6.7
236 Pentoxazone	115	9.8	98	7.1	100	9.9	99	13.1
237 Permethrin-1	105	5.4	97	2.1	102	10.3	82	5.9
238 Permethrin-2	104	5.2	95	4.1	99	8.0	95	4.5
239 Perthane	87	4.4	97	4.1	83	5.1	86	5.2
240 Phenothrin-1	102	6.7	95	9.5	143	6.2	91	3.0

1)フェナントレン-9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)STQ-LC法で対応可能と推測される成分

表1 添加回収試験結果

試料	白菜塩漬		白菜キムチ		大根漬物		きゅうりしょうゆ漬	
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm	
洗液	ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(3/1)	
No. 化合物名	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 Phenothrin-2	101	5.2	102	2.8	113	4.4	86	3.5
242 Phenthoate	118	3.7	89	4.8	77	3.4	117	28.2
243 Phorate	86	3.1	103	3.4	82	5.2	91	4.9
244 Phosalone	108	4.2	112	3.9	122	3.9	119	5.4
245 Phosmet	92	4.7	101	2.2	114	3.6	103	5.3
246 Phosphamidon-1 ³⁾	55	5.0	59	11.3	51	8.5	77	10.0
247 Phosphamidon-2 ³⁾	63	4.6	62	13.5	68	11.7	97	6.1
248 Picolinafen	93	4.0	117	3.3	97	3.8	109	5.2
249 Piperonyl Butoxide	91	2.8	95	4.1	88	3.1	100	6.3
250 Piperophos	91	6.5	116	3.2	115	4.7	121	5.2
251 Pirimiphos-Methyl	85	4.5	91	4.1	84	2.7	93	4.0
252 Pretilachlor	89	2.7	101	5.7	87	5.3	92	13.2
253 Procymidone	93	3.8	82	9.5	97	13.8	72	24.7
254 Profenofos	98	8.9	102	11.0	91	9.1	111	6.7
255 Prometryn	81	3.5	88	4.3	76	3.7	93	4.7
256 Propachlor	78	6.5	92	7.0	85	7.3	110	15.9
257 Propanil	91	4.5	97	6.1	82	5.1	94	7.5
258 Propaphos	85	3.8	97	3.5	85	3.1	93	5.8
259 Propargite-1,2	88	3.2	86	4.0	91	8.4	83	19.6
260 Propazine	79	6.1	90	4.5	83	4.4	94	5.3
261 Propiconazole-1	88	7.7	87	6.0	77	6.1	84	6.4
262 Propiconazole-2	87	2.8	89	6.5	82	4.2	87	7.2
263 Propoxur	58	3.6	61	7.9	53	4.7	76	7.2
264 Propyzamide	86	3.3	88	3.9	81	1.8	84	4.4
265 Prothiofos	99	4.0	103	6.9	99	8.0	80	8.4
266 Pyraclofos	89	3.4	91	1.6	86	3.5	91	4.9
267 Pyraclostrobine	106	3.8	110	4.9	75	5.3	111	8.7
268 Pyraflufen Ethyl	89	6.4	88	7.8	80	5.3	86	4.3
269 Pyrazophos	106	4.0	108	2.9	107	6.6	116	4.3
270 Pyributicarb	93	2.8	109	3.7	102	2.7	107	5.3
271 Pyridaben	108	5.3	101	4.5	106	3.0	101	4.8
272 Pyridafenthion	91	3.3	115	4.2	116	5.1	117	6.0
273 Pyrifenox-E	64	11.2	66	16.4	56	10.1	77	8.1
274 Pyrifenox-Z	77	12.4	66	8.4	62	11.6	76	11.5
275 Pyrimethanil	74	5.1	73	5.9	69	7.6	73	4.7
276 Pyrimidifen	76	3.6	80	2.5	71	4.1	76	2.9
277 Pyriminobac-Methyl-E	87	4.7	100	3.2	82	5.6	99	4.6
278 Pyriminobac-Methyl-Z	88	1.9	91	5.1	81	2.6	89	5.1
279 Pyriproxyfen	97	4.4	105	4.9	97	2.2	96	5.1
280 Pyroquilon ³⁾	47	6.6	50	6.8	45	5.0	61	6.1
281 Quinalphos	86	1.1	93	3.9	83	3.5	91	5.1
282 Quinoclamine ³⁾	39	4.2	44	11.2	36	10.7	60	7.6
283 Quinoxifen	81	2.7	89	3.7	79	2.3	81	3.8
284 Quintozene	88	7.2	93	4.8	77	12.7	98	4.6
285 Quizalofop-Ethyl	95	4.8	102	4.9	95	1.8	95	6.8
286 Resmethrin-1	91	14.2	112	8.6	93	6.0	137	11.9
287 Resmethrin-2 (Bioresmethrin)	80	5.2	103	3.3	94	2.2	60	8.5
288 Salithion	89	3.0	93	3.5	81	2.4	87	4.9
289 Silafluofen	81	2.8	86	3.2	79	4.8	42	4.8
290 Simazine ³⁾	48	7.4	57	13.9	54	2.8	72	6.0
291 Simeconazole	83	6.3	95	6.5	75	3.3	96	5.0
292 Simetryn ³⁾	62	3.2	67	2.3	57	6.4	76	4.0
293 Spirodiclofen	73	5.2	78	6.6	89	17.2	84	4.3
294 Spiroxamine-1 ³⁾	50	4.1	60	2.4	47	4.0	67	3.8
295 Spiroxamine-2 ³⁾	55	4.9	61	3.4	52	4.4	69	6.2
296 Sulfotep	90	5.3	92	3.1	83	3.6	95	5.2
297 Sulprofos	82	3.6	109	4.1	83	5.8	99	6.1
298 Swep	95	3.3	98	3.9	85	4.8	88	6.7
299 TCMTB ³⁾	8	9.5	63	8.7	85	6.5	98	6.8
300 Tebuconazole	81	3.7	91	5.1	74	2.9	89	4.7

1)フェナントレン-9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)STQ-LC法で対応可能と推測される成分

表1 添加回収試験結果

試料	白菜塩漬		白菜キムチ		大根漬物		きゅうりしょうゆ漬	
添加濃度(試料中濃度)	0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm		0.01ppm	
洗液	ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(9/1)		ACN-水(3/1)	
No. 化合物名	回収率 ¹⁾	RSD	回収率 ¹⁾	RSD	回収率 ¹⁾	RSD	回収率 ¹⁾	RSD
	(%)	(RSD%)	(%)	(RSD%)	(%)	(RSD%)	(%)	(RSD%)
301 Tebufenpyrad	93	1.9	106	7.9	96	5.0	112	3.8
302 Tebupirimfos	87	1.7	96	2.1	78	3.4	92	6.6
303 Tecnazene	87	4.1	93	4.4	83	7.1	92	6.9
304 Tefluthrin	81	2.7	89	1.5	77	3.5	76	5.6
305 Terbacil	30	6.5	31	12.2	27	9.5	52	7.3
306 Terbutcarb	89	2.2	97	4.8	83	5.1	96	5.2
307 Terbufos	89	2.6	89	4.0	82	5.1	82	4.3
308 Terbutryn	84	3.8	88	4.0	79	6.6	95	7.4
309 Tetrachlorvinphos	86	12.2	82	13.1	82	15.1	98	3.3
310 Tetraconazole	77	4.8	91	4.4	87	3.9	90	3.5
311 Tetradifon	92	3.9	100	3.0	97	2.4	100	5.5
312 Tetramethrin-1	90	2.8	113	6.5	115	2.5	105	13.2
313 Tetramethrin-2	97	2.9	126	2.7	103	5.6	113	3.8
314 Thenylchlor	84	1.9	96	4.8	82	5.6	93	4.7
315 Thiobencarb	93	4.9	104	2.7	85	3.4	101	4.9
316 Thiometon	89	2.4	96	4.4	81	1.6	93	1.7
317 Tolclofos-Methyl	92	2.9	100	4.3	85	4.5	90	4.8
318 Tolfenpyrad	88	1.5	95	3.8	84	5.4	95	4.9
319 Triadimefon	82	1.4	90	2.8	81	3.4	100	5.9
320 Triadimenol-1	71	9.0	84	14.6	68	3.2	101	9.7
321 Triadimenol-2	72	8.2	82	8.0	74	8.3	87	11.6
322 Triallat	86	3.7	95	3.0	88	4.8	78	4.7
323 Triazophos	96	4.4	114	4.9	87	4.5	105	5.9
324 Tribuhos(DEF)	97	7.8	112	4.8	74	9.6	82	6.4
325 Trifloxystrobin	91	5.0	95	3.7	80	4.4	85	4.3
326 Trifluralin	95	4.0	106	6.4	86	3.7	87	8.6
327 Uniconazole-P	80	5.2	92	1.9	79	6.0	103	6.3
328 Vinclozolin	91	3.5	103	6.2	87	4.0	100	4.8
329 XMC	81	3.1	86	4.6	77	3.2	87	5.6
330 Xylcarb	79	1.9	84	6.1	75	3.8	87	5.4
331 Zoxamide	49	2.3	83	3.8	94	2.5	108	4.6

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)STQ-LC法で対応可能と推測される成分

【まとめ】

発酵過程による成分変化及び調味料などにより複雑なマトリックスとなる漬物について STQ-GCB 法における汎用性を検討した。いずれの試料も試料中濃度 0.01ppm で回収率、再現性ともに概ね良好な結果が得られ、その汎用性の拡大につながった。

【参考文献】

- 1)島ら：第 43 回農薬残留分析研究会講演要旨集 p.173-182 (2020)
- 2)島ら：第 45 回農薬残留分析研究会講演要旨集 p.161-170 (2022)
- 3)島ら：第 46 回農薬残留分析研究会講演要旨集 p.239-248 (2023)

Application of pesticide residue analysis in processed foods by STQ method(3)

Mikie Shima¹⁾,Junkei Kou²⁾,Kenji Konishi¹⁾,Masami Kawakami¹⁾,Shunsuke

Matsuo¹⁾, Isao Saito¹⁾ (1)AiSTI SCIENCE CO.,Ltd.,2)JEOL Ltd.)

STQ法による加工食品残留農薬分析の検討(3)

○島三記絵¹⁾、川上正美¹⁾、江潤卿²⁾、小西賢治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、青果物だけでなく加工食品の検討も行っている¹⁾²⁾³⁾。本報告ではその続編として発酵食品である漬物を用いたSTQ-GC法の汎用性について検討を行った。STQ-GC法には精製法の違いにより幅広い極性の成分を対象としたSTQ-GCA法(以下GCA法)と主に中極性から低極性の成分を対象としたSTQ-GCB法(以下GCB法)があるが、大根の漬物をこの両方法で分析したところ精製効果が大きく異なるという経緯があったため、その他の漬物も含め本報告ではGCB法を用いて検討を行った。

※STQ法: Solid phase extraction Technique with QuEChERS Method

2.実験方法 (1)前処理方法

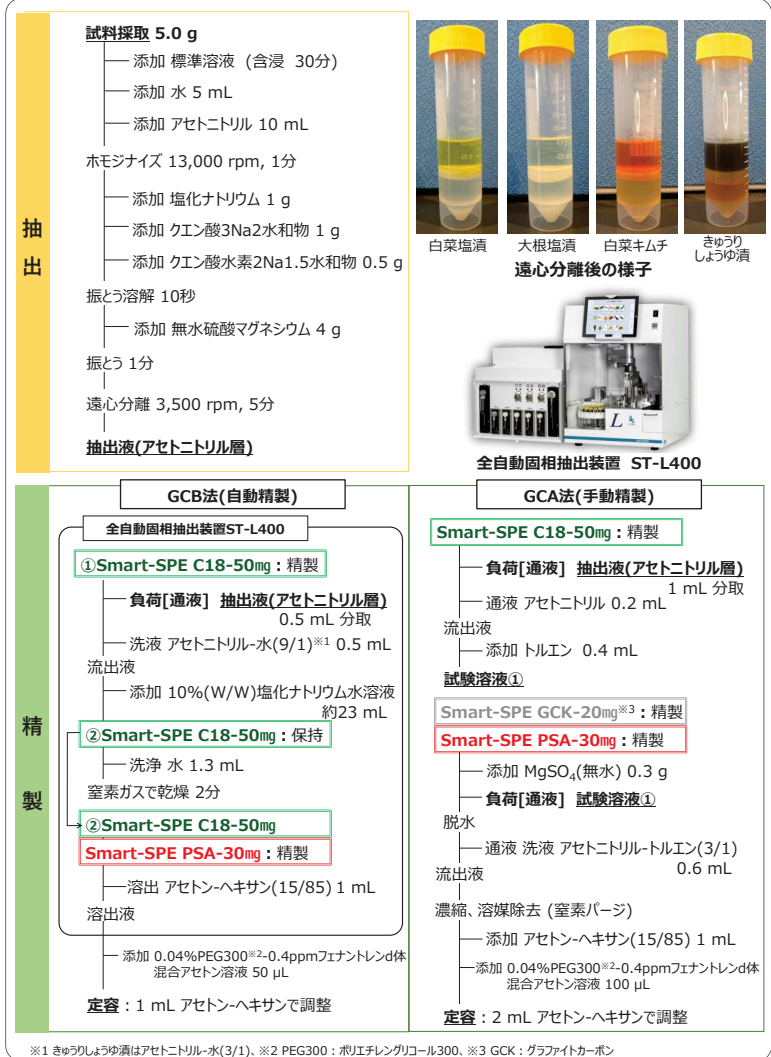


図1 前処理フロー

(2)測定条件

大量注入装置(LVI-S250: アイスティサイエンス)を用いた大量注入法により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 μ L
 キャリアガス: ヘリウム
 カラム流量: 1.1 mL/min
 カラム: VF-5ms, 30 m $\times$ 0.25 mm I.D., 0.25 μ m(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-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



4.まとめ

発酵過程による成分変化及び調味料などにより複雑なマトリックスとなる漬物についてSTQ-GCB法における汎用性を検討した。いずれの試料も試料中濃度0.01ppmで回収率、再現性ともに概ね良好な結果が得られ、その汎用性の拡大につながった。

5.参考文献

1)島ら: 第43回農薬残留分析研究会講演要旨集p.173-182 (2020)。2)島ら: 第45回農薬残留分析研究会講演要旨集p.161-170 (2022)。3)島ら: 第46回農薬残留分析研究会講演要旨集p.239-248 (2023)

3.結果

大根塩漬ではGCA法とGCB法では精製効果が大きく異なるという経緯があったため(図2)、本検討ではその他の試料も含めGCB法を用いて分析を行った。

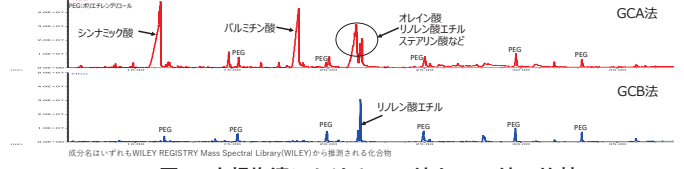


図2 大根塩漬におけるGCA法とGCB法の比較

(1)きゅうりしょうゆ漬における洗液の検討

各漬物試料とその主な原材料となる生鮮野菜のSCANクロマトグラムを図3に示す。漬物では生鮮野菜から検出されなかったリノレン酸エチルが検出された。特にきゅうりしょうゆ漬では多く検出され、これはおそらく漬け原材料のしょうゆに由来するものと考えられ、生鮮野菜とは異なる処理の必要性が示された。そこでこの影響を低減するためにC18固相からの洗液(図1)の溶媒比率を検討した。アセトニトリル-水の溶媒比率が低くなるに従いリノレン酸エチルのピークが小さくなった(図3c)。しかしアセトニトリル-水(2/1)では一部の農薬で回収率がやや低い傾向がみられたため分析条件としてアセトニトリル-水(3/1)を選択した。

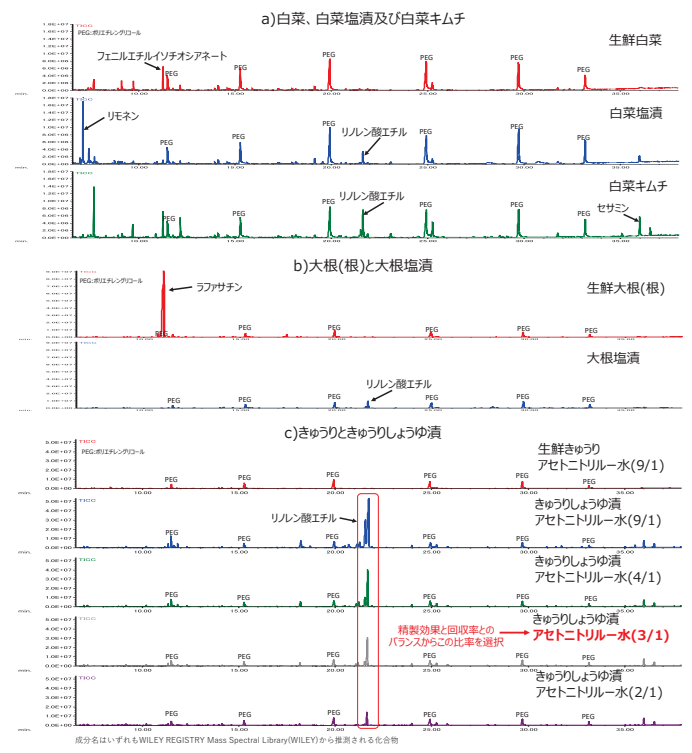


図3 各試料のSCANクロマトグラム

(2)添加回収試験

いずれの試料も対象成分の約9割で良好な結果が得られた(表1)。きゅうりしょうゆ漬けでは極性の低いシラフルオフェン*の回収率が42%と低くなったが、これは精製効果を高めるため、洗液をアセトニトリル-水(3/1)としたことでC18(図1①)から十分に溶出されなかったためである。

*シラフルオフェン(商品名Mr.ジョーカー): 2023年5月登録失効農薬、コメ、果実のカメムシ防除などに使用

表1 添加回収率分布

試料	白菜塩漬	白菜キムチ	大根塩漬	きゅうりしょうゆ漬
添加濃度	試料中0.01ppm	試料中0.01ppm	試料中0.01ppm	試料中0.01ppm
方法	GCB1法	GCB1法	GCB1法	GCB1法
洗液	アセトニトリル-水 9/1	アセトニトリル-水 9/1	アセトニトリル-水 9/1	アセトニトリル-水 3/1
併行数	n=5	n=5	n=5	n=5
50%未満	18	10	13	4
50~70%	14	18	23	17
70~120%	299	301	292	299
120%以上	0	2	3	11

数字は成分数