

GC/MS による食品中の残留農薬スクリーニング法の検討

福田 裕 中島 三恵 佐々木珠生 宮野 高光
山名 正史 小串 恭子^{*1} 末田 義博 山本 修^{*2}
松井 俊治 長谷川宏行

食品による健康被害の発生また苦情等に迅速に対応するため、既報において有機リン系農薬一斉分析法、高速液体クロマトグラフィーによるスクリーニング法(HPLC 法)の検討を行った。今回、有機リン系農薬 56 種及び HPLC 法による対象農薬 29 種を含む 184 農薬(199 物質)についてガスクロマトグラフ - 質量分析装置を用いた分析方法について検討を行った。各農薬の保持時間は 35 分以内であり、各農薬のマスペクトルから同定が可能であった。

キーワード： 残留農薬，食品，ガスクロマトグラフ - 質量分析装置

はじめに

近年、食の安全を脅かす問題が多発しており、昨年(平成 14 年)においても中国産輸入野菜の残留農薬問題、無登録農薬の使用問題等が発生した。厚生労働省ではこれらのことから食品衛生法の改正を行い、食品中の残留農薬にたいしてポジティブ・リスト制が導入され、残留農薬の基準の強化が図られている。

当所においては、健康危機管理体制の整備の一環として食品中の残留農薬分析法を既報^{1),2)}において報告しているが、多種類の農薬の分析をより効果的、効率的に行うため今回、ガスクロマトグラフ - 質量分析装置を用いた残留農薬スクリーニング法の検討を行ったので報告する。

方 法

1 試薬

今回、検討した農薬は 184 種(199 物質)であり、農薬名は表のとおりである。標準として用いたものは、市販の標準品及び混合標準液である。

混合標準液：

- a 関東化学製 農薬混合標準液 21(47 種)
- b 関東化学製 農薬混合標準液 22(50 種)
- c 関東化学製 農薬混合標準液 23(26 種)

2 ガスクロマトグラフ - 質量分析装置

島津製 QP - 5000

3 キャピラリーカラム

J&W 社製 DB-5MS(0.25mmφ × 30m 0.25μm)

4 ガスクロマトグラフ部分分析条件

気化室温度：290

カラム槽：初期温度 50 (保持時間 2min)

温度プログラム

レート(/min) 温度() 保持時間(min)

20 120 0

7 290 6.2

フローコントロール：スプリットレス

キャリアガス(He)：圧力 68kPa(保持時間 2min)

圧力プログラム

レート(kPa/min) 圧力(kPa) 保持時間(min)

3 150 6.7

インターフェース温度：300

5 試験溶液の調製方法

(1) 直接抽出法

試料に相当量の無水硫酸ナトリウムを加え、脱水後ジクロロメタンによる抽出を行う。抽出液を試験溶液とする。分析方法のフローチャートを図 1 に示す。

(2) 直接抽出法

試料に相当量の塩化ナトリウムを加え、塩析後ジクロロメタンによる抽出を行う。抽出液を試験溶液とする。分析方法のフローチャートを図 2 に示す。

(3) 精製法

有機リン系農薬分析法¹⁾に準じて行う。分析方法のフローチャートを図 3 に示す。

(4) 精製法

高速液体クロマトグラフ法(HPLC 法)²⁾に準じて行い、試験溶液をアセトンで定容する。分析方法のフローチャートを図 4 に示す。

*1：現 環境局施設課

*2：現 環境局環境保全課

表 対象農薬の保持時間，モニターイオン，混合標準液の構成及び精製法(その1)

No.	農 薬 名	保持時間	モニターイオン(m/z)			混合標準液			精製法
			(1)	(2)	(3)	a	b	c	
1	ジフルベンズロン-1	7.32	153	155	125				○
2	クロフェンテジン	7.79	137	139					○
3	メタミドホス	8.45	141	94			○		
4	ジクロルボス	8.58	109	185		○		○	
5	テフルベンズロン-1	8.78	223	160	225				○
6	ベンダイオカルブ-1	9.00	151			○			○
7	ジフルベンズロン-2	9.52	141	157					○
8	ヘキサフルムロン-1	9.58	157	141					○
9	テフルベンズロン-2	9.63	157	141	113				○
10	フルフェノクスロン-1	9.63	157	141	113				○
11	ルフェヌロン-1	9.63	157	141	113				○
12	E P T C	10.19	128	189	86		○		
13	テフルベンズロン-3	10.51	197	199					○
14	ルフェヌロン-2	11.12	353	355	203				○
15	メピンホス	11.19	127	192	164			○	
16	エチオフェンカルブ-1	11.24	107	168		○			○
17	ブチレート	11.25	146			○			
18	ヘキサフルムロン-2	11.36	303	305					○
19	アセフェート	11.47	136	94			○		
20	エトリジアゾール	11.61	211	183	213				
21	メタクリホス	12.32	180	208				○	
22	クロロネブ	12.48	191	206					
23	ルフェヌロン-3	12.56	327	329	176				○
24	カルバリル-1	12.70	144	115	116		○		○
25	イソプロカルブ	12.95	121			○			○
26	メチオカルブ-1	13.20	168			○			○
27	フェノブカルブ	14.01	150	121			○		○
28	ヘキサフルムロン-3	14.17	277	176	178				○
29	エトプロホス	14.46	158	200		○		○	
30	クロルプロファミン	14.84	127	213	171		○		
31	トリフルラリン	14.91	306	264					
32	メタベンズチアズロン	14.91	164	136	135				○
33	ベンフルラリン	14.97	292						
34	サリチオン	15.00	216	183				○	
35	ベンダイオカルブ-2	15.03	151			○			○
36	モノクロトホス	15.12	127					○	
37	カズサホス	15.21	159	213	158		○	○	
38	ベンシクロン	15.33	180	209	125			○	○
39	α - B H C	15.50	183	219		○			
40	H C B	15.58	284	286	282				
41	チオメトン	15.69	88	125			○	○	
42	ジメトエート	15.83	87	125				○	
43	シマジン(CAT)	16.13	201	186	203			○	
44	ジメチピン	16.28	118	54	124		○		
45	β - B H C	16.36	183	219		○			
46	γ - B H C	16.47	183	219	181		○		
47	シアノホス(CYAP)	16.57	243					○	
48	テルブホス	16.58	231					○	
49	プロピザミド	16.73	173	254	175			○	
50	ダイアジノン	16.77	179	304	199		○	○	○
51	ピリメタニル	16.89	198	199					
52	クロロタロニル(TPN)	16.94	266	264				○	○
53	フルフェノクスロン-2	17.00	331						○
54	ターバシル	17.06	161	160					
55	エチルチオメトン	17.08	88	186				○	
56	テフルトリン	17.16	177			○			
57	エトリムホス	17.24	292	277	181		○	○	
58	δ - B H C	17.37	183	219		○			
59	ピリミカーブ	17.45	166	238	72		○		○
60	フルフェノクスロン-3	17.45	305	126					○

表 対象農薬の保持時間，モニターイオン，混合標準液の構成及び精製法(その2)

No.	農 薬 名	保持時間	モニターイオン(m/z)			混合標準液			精製法
			(1)	(2)	(3)	a	b	c	
61	イプロベンホス (IBP)	17.50	204	91					○
62	ホルモチオン	17.67	93	125	170				○
63	エチオフェンカルブ-2	17.71	107	168		○			○
64	ベンフレセート	17.90	163	256			○		
65	ジクロフェンチオン (ECP)	17.94	279	223					○
66	テルブカルブ	17.99	220			○		○	
67	クロルピリホスメチル	18.09	286	125	288				○
68	メトリブジン	18.12	198						
69	パラチオンメチル	18.28	263	125	109		○		○
70	トルクロホスメチル	18.30	265			○		○	○
71	アラクロール	18.31	160	188					
72	カルバリル-2	18.47	144	115			○		○
73	ヘプタクロル	18.50	272	274	317				
74	メタラキシル	18.50	206	160	146			○	
75	フェンクロルホス	18.59	285	125					○
76	ジチオピル	18.63	306					○	
77	ベンスリド	18.68	147	170				○	
78	ビリミホスメチル	18.90	290			○			○
79	フェントロチオン	18.98	277	260	125		○	○	○
80	メチオカルブ-2	19.03	168			○			○
81	ジクロフルアニド	19.15	123	167	224		○		
82	エスプロカルブ	19.21	222	162	99		○		
83	マラチオン	19.23	173			○			○
84	メトラクロール	19.34	162			○			
85	アルドリノ	19.39	263						
86	クロルピリホス	19.40	314	316	197		○	○	○
87	チオベンカルブ	19.46	100	257	125		○		
88	ジメチルビンホス	19.47	295			○			○
89	ジエトフェンカルブ	19.52	267	124		○			
90	フェンチオン	19.53	278	169	125		○		○
91	パラチオン	19.63	291	155	139		○		○
92	イソフェンホスP=0	19.69	120	229		○			
93	ジコホール (代謝物)	19.85	139	250		○			
94	プロモホス・メチル	19.98	331	329					○
95	ホスチアゼート-1	20.06	195	283	166		○		○
96	ホスチアゼート-2	20.13	195	283	166		○		○
97	ベンディメタリン	20.31	252	281			○	○	
98	α-クロルフェンビンホス	20.32	269	267	323	○			○
99	シプロジニル	20.37	224	225					
100	フィプロニル	20.43	367	369	351				
101	ヘプタクロルエボキシド	20.47	353						
102	ベンコナゾール	20.48	248	159	161				
103	オキシクロルデン	20.56	387	389	185				
104	イソフェンホス	20.57	213			○		○	○
105	ピリフェノックス-Z	20.58	262	264	171		○		
106	β-クロルフェンビンホス	20.62	269	267		○			○
107	フェントエート	20.74	274	246	125		○		○
108	キナルホス	20.78	146	156		○			○
109	キャプタン	20.83	149	264	79		○	○	
110	メチルダイムロン	20.83	117	91	268			○	
111	プロシミドン	20.84	283	285					
112	トリアジメノール-1	20.91	112	168	128	○			
113	メトブレン	21.06	111						
114	トリアジメノール-2	21.13	112	168	128	○			
115	メチダチオン	21.14	145						○
116	プロモホス・エチル	21.15	359	303					○
117	トランスクロルデン	21.20	373	375					
118	ヘキシチアゾクス	21.26	227	184	156				○
119	キノメチオネート	21.27	234	206		○			○
120	プロパホス	21.27	220	304					○

表 対象農薬の保持時間，モニターイオン，混合標準液の構成及び精製法(その3)

No.	農 薬 名	保持時間	モニターイオン(m/z)			混合標準液			精製法
			(1)	(2)	(3)	a	b	c	
121	ピリフェノックス-E	21.28	262	264	171		○		
122	テトラクロルビンホス	21.31	329	331					○
123	バクロブトラゾール	21.41	236			○			
124	ブタクロール	21.41	176	188	160				
125	シスクロルデン	21.54	373	375					
126	メパニピリム	21.60	222	223					○
127	トランスノナクロル	21.62	375	337	300				
128	ブタミホス	21.64	286					○	○
129	フェナミホス	21.75	303	154	288				○
130	ナプロパミド	21.77	128	271				○	
131	フルトラニル	21.87	173	281	323	○		○	
132	ヘキサコナゾール	21.89	214	216					
133	プロチオホス	21.93	309	267	239		○		○
134	ブレチラクロール	21.96	238			○			
135	イソプロチオラン	21.98	162	189	290			○	
136	トリシクラゾール	22.03	161	189	162		○		
137	プロフェノホス	22.07	337	339					○
138	ウニコナゾールP	22.10	234						
139	チフルザミド	22.12	194						
140	p,p- D D E	22.16	246	318		○			
141	オキサジアゾン	22.17	258	302	344				
142	ディルドリン	22.28	277	263	279				
143	ミクロブタニル	22.29	179	150	288		○		○
144	フルシラゾール	22.35	233	206		○			
145	クレソキシムメチル	22.38	206	131	116				
146	トリクロピルプトキシエチル	22.44	210	212	182			○	
147	クロルフェナビル	22.58	364	247					
148	イソキサチオン	22.67	105	177				○	○
149	シプロコナゾール-1	22.72	222	139	141		○		
150	シプロコナゾール-2	22.77	222	139	224		○		
151	N I P	22.79	283	285	253				
152	クロルベンジレート	23.05	251	253	139		○		
153	フェンスルホチオン	23.11	292	156	140	○			○
154	o,p- D D T	23.19	235	237					
155	シスノナクロル	23.24	300	263	237				
156	エチオン	23.29	231	153	125				○
157	p,p- D D D	23.30	235	237	165		○		
158	ビレトリン-1	23.41	123						
159	ビレトリン-2	23.48	123						
160	エンドリン	23.50	345	250	347				
161	メプロニル	23.68	269	119	91		○	○	
162	トリアゾホス	23.69	161	162					○
163	スルプロホス	23.71	332	156	140				○
164	C N P	23.90	317	319	236				
165	シアノフェンホス(CYP)	24.05	303	157	169				○
166	エディフェンホス	24.06	310	173	109		○		○
167	プロピコナゾール-1	24.08	259	261	173	○		○	
168	ピラフルフェンエチル	24.23	349	339	289				
169	プロピコナゾール-2	24.25	259	261	173	○		○	
170	p,p- D D T	24.26	235	237					
171	レナシル	24.26	153			○			○
172	テニルクロール	24.50	127	288	141	○			
173	ジフルフェニカン	24.63	266						
174	テブコナゾール	24.67	250	125			○		
175	カプタホール	24.88	79	313		○			
176	ピリブチカルブ	25.14	165	181					
177	クロメトキシニル	25.22	313	283	266				
178	ピリダフェンチオン	25.31	340	199				○	○
179	イプロジオン	25.34	314	316	245		○	○	○
180	アセタミプリド	25.38	152	166	221	○			○

表 対象農薬の保持時間，モニターイオン，混合標準液の構成及び精製法(その4)

No.	農 薬 名	保持時間	モニターイオン(m/z)			混合標準液			精製法
			(1)	(2)	(3)	a	b	c	
181	ホスメット(PMP)	25.48	160						○
182	ビフェントリン	25.54	181	166					
183	E P N	25.56	157	169	185		○		○
184	エトキサゾール	25.75	204						
185	フェンプロパトリン	25.80	181						
186	ジコホール	25.83	251	139		○			
187	テブフェンピラド	25.94	333	318	276		○		
188	ビフェノックス	25.98	341	343	311				
189	ホサロン	26.45	182	184		○			○
190	アジンホスメチル	26.56	160	132					○
191	ピリプロキシフェン	26.68	136	226	186		○		
192	シハロトリン-1	26.69	181	197	208	○			
193	シハロホップブチル	26.73	256	229	357				
194	メフェナセット	26.78	192			○			○
195	アミトラズ	26.80	293	162	147				
196	シハロトリン-2	26.93	181	197	208	○			
197	アクリナトリン	27.18	181	208	289		○		
198	フェナリモル	27.22	219	139	251	○			○
199	アジンホスエチル	27.37	132	160					○
200	ピラクロホス	27.59	360	194	139		○		○
201	ピテルタノール	27.99	170			○			○
202	ベルメトリン-1	28.04	183	163	165		○		
203	ベルメトリン-2	28.23	183	163	165		○		
204	ピリダベン	28.30	147			○			
205	カフェンストロール	28.63	100	188					
206	シフルトリン-1	28.82	226	163	199		○		
207	シフルトリン-2	28.97	226	163	199		○		
208	シフルトリン-3	29.04	226	163	199		○		
209	シフルトリン-4	29.10	226	163	199		○		
210	シベルメトリン-1	29.28	181	209	163	○			
211	ハルフェンプロックス	29.37	263	265	183		○		
212	シベルメトリン-2	29.45	181	209	163	○			
213	シベルメトリン-3	29.51	181	209	163	○			
214	フルシトリネート-1	29.54	199			○			
215	シベルメトリン-4	29.58	181	209	163	○			
216	エトフェンプロックス	29.71	263						○
217	フルシトリネート-2	29.81	199			○			
218	シラフルオフェン	29.93	258	286	179		○		○
219	ピリミジフェン	30.33	184	186		○			
220	フェンバレレート-1	30.59	225	167	181		○		
221	フルバリネート-1	30.81	250	252		○			
222	フェンバレレート-2	30.93	225	167	181		○		
223	フルバリネート-2	30.93	250	252		○			
224	ジフェノコナゾール-1	31.34	323	324	265		○		
225	ジフェノコナゾール-2	31.44	323	324	265		○		
226	トラロメトリン	31.85	253	255	181				
227	デルタメトリン	31.93	253			○			
228	イミベンコナゾール	33.74	125	253	343		○		

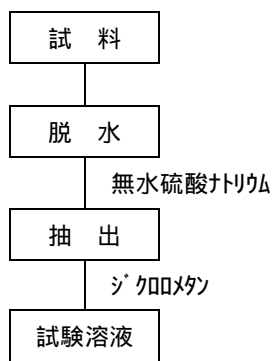


図1 直接抽出法 のフローチャート

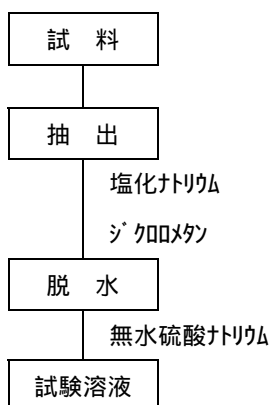


図2 直接抽出法 のフローチャート

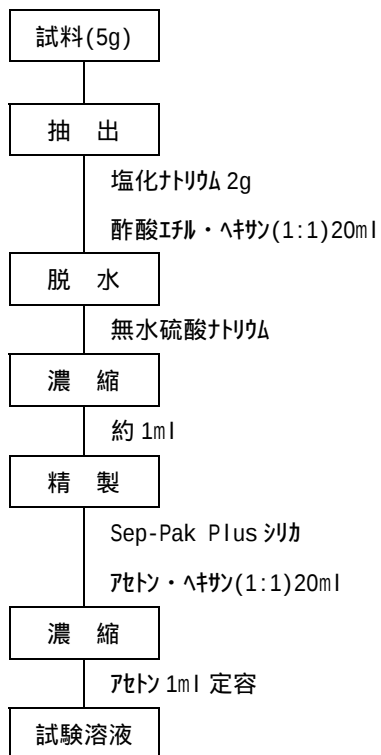


図3 精製法 のフローチャート

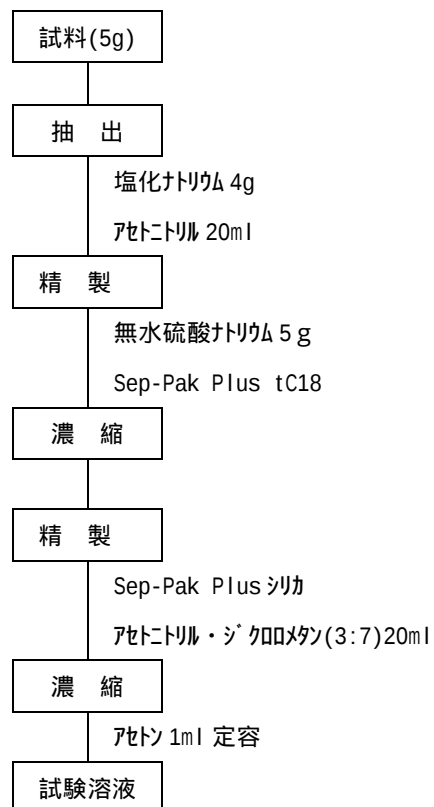


図4 精製法 のフローチャート

結果及び考察

1 標準品の確保

残留農薬の分析において標準品は必要不可欠であり、標準品の入手、標準溶液の調製等管理する上で実務的に困難を要する作業である。近年、薬品メーカーより多種類の農薬混合標準液が発売されており、表にその状況を示す。今回検討した農薬すべてを網羅することは不可能であったが、数種類の混合標準液を用いることで効率的な分析が可能と考えられる。

2 GC/MS 分析条件

各農薬の保持時間及びマススペクトルより選択したモニタリーオンを表に示す。高濃度に含まれることが予想される場合は、スキャンモードで測定を行い、トータルイオンクロマトグラフより検索した結果により農薬の同定・定量を行う。基準値付近あるいはそれよりも低濃度を測定する場合は、40 農薬程度を 1 グループとし、数回に分けて SIM モードで行う。

3 試験溶液の調製方法

(1) 直接抽出法

健康被害が起こりうる量の農薬が含まれることが予想され、アセフェート等水溶性の高い農薬を

分析する場合は無水硫酸ナトリウムで脱水後、ジクロロメタンによる抽出を行う。精製操作等がないため、短時間で前処理を行うことが可能であるが、試料由来のきょう雑物の影響を受けやすいため、高濃度に農薬が含まれることが予想される場合の方法である。

(2) 直接抽出法

アセフェート等水溶性の高い農薬以外が分析対象となり、飲料水のように含有成分による妨害があまり考えられない場合、あるいは高濃度に含まれることが予想される場合に行う。利点としては直接抽出法と同様に短時間で分析が行える。

(3) 精製法

既報¹⁾において有機リン系農薬56種が分析可能であったことから、他の農薬においても同様の操作による精製が可能と考えられる。有機リン系農薬56種を表に示す。ただし、抽出溶媒に酢酸エチルを用いていることから、エチオフェンカルブのように酸化体に変化しやすい農薬^{3),4)}については不向きと考えられる。

(4) 精製法

HPLC法に準じた方法であり、精製法のように酢酸エチルを使用しないことから溶媒による影響はないと考えられる。既報²⁾で検討した対象農薬29種を表に示す。本精製法は、精製条件が一般的

でないことからカラムの精製条件等は今後の検討課題である。

本研究は、GC/MSでの分析可能な農薬の検索が主体であり、184種(199物質)についてGC/MS測定条件の検討を行った。各農薬の保持時間は35分以内であり、各農薬のマスペクトルから同定が可能であった。今後、効率的なGC/MS分析テーブルの作成及び実試料を踏まえた精製方法の検討を行っていきたい。

文 献

- 1) 福田裕 他：食品中の有機リン系農薬56種の迅速一斉分析法，広島市衛研年報，20，38～42(2001)
- 2) 中島三恵 他：残留農薬スクリーニング法におけるHPLC分析条件の検討，広島市衛研年報，21，36～40(2002)
- 3) 岩堀雅子 他：日本食品衛生学会第65回学術講演会要旨 p.51(1993)
- 4) 成田美加子 他：コーヒー生豆中の有機リン系，カーバメイト系及びピレスロイド系農薬分析法の検討並びに残留臭素の定量，食衛誌，35(4)，371～379(1994)