

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(0.25mm × 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	メビンホス	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	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	- 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	- B H C	16.36	183	219					
46	- 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	- 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	ピリミホスメチル	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	アルドリル	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	-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	ヘプタクロルエポキシド	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	-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	ナプロバミド	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	ユニコナゾールP	22.10	234						
139	チフルザミド	22.12	194						
140	p,p-DDE	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	マイクロブタニル	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	NI 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-DDT	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-DDD	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-DDT	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	ピフェントリン	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	ピフェノックス	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	ビテルタノール	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	シラフルオフエン	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				

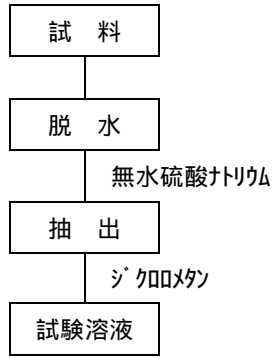


図1 直接抽出法 のフローチャート

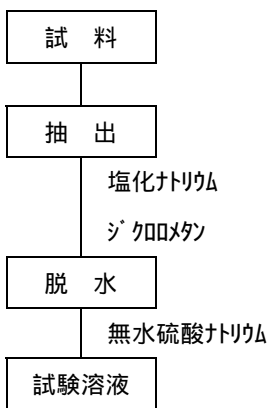


図2 直接抽出法 のフローチャート

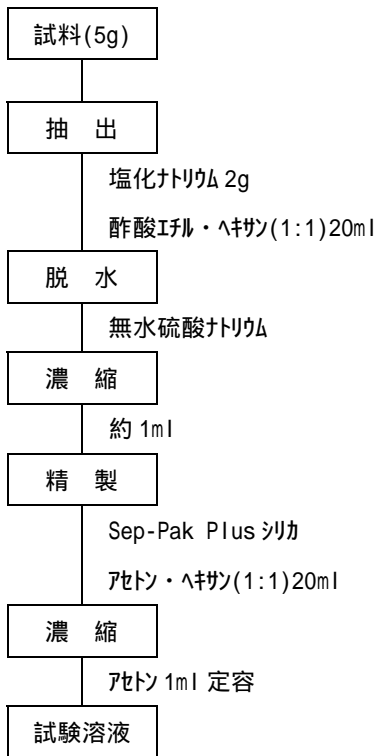


図3 精製法 のフローチャート

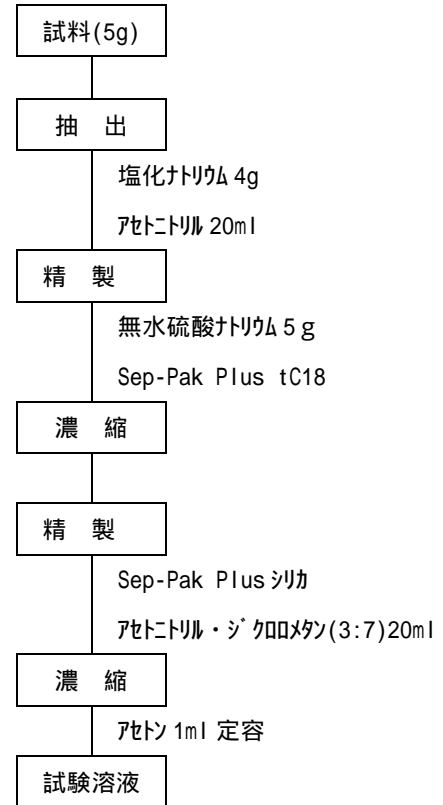


図4 精製法 のフローチャート

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ーイオンを表に示す。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)