

# 都内農産物の安全性確保に向けた残留農薬分析技術の確立

[平成 21～23 年度]

小山知生・益永利久\*・林 裕美・竹内悠里\*<sup>2</sup>・有田俊幸  
(生産環境科) \*現江戸川分場・\*<sup>2</sup>現八丈支庁

---

【要 約】液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた農作物中の残留農薬分析法の開発に取り組み、これまで高速液体クロマトグラフでは困難であったイミダクロプリドおよびクロピラリドの分析、並びに多成分一斉スクリーニング分析技術を確立した。

---

## 【目 的】

都内で使用されている多くの農薬の残留分析においては、高速液体クロマトグラフ (HPLC) が用いられているが、より精密、迅速な分析、あるいは多成分一斉分析を行うには十分な技術とはいえない。近年導入が進み始めた液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) はこれらの問題点を改善する可能性があるため、本機器を用いた分析法を確立する。

## 【成果の概要】

1. 抽出精製済みの茶の試料に対してイミダクロプリドを 0.1ppm になるように添加し、HPLC および LC-MS/MS を用いて回収試験を行い、比較をした。  
HPLC では夾雑成分の妨害により検出できなかったが、LC-MS/MS では明瞭なピークを確認することができた (図 1)。
2. 堆肥中に残留しているクロピラリドの抽出・精製法を改良し、LC-MS/MS を用いた定量法を開発した (図 2)。  
メタノールで 2 回抽出し、その後の操作を行うことで残留農薬分析法の条件である回収率および変動係数を確保することができた。本法により安定したクロピラリドの測定が可能となった (表 1)。
3. コマツナに対して 63 農薬成分を 0.1ppm になるように添加し、厚生労働省の通知による「LC/MS による農薬等の一斉試験法」を改良して塩析とミニカラムを省略した抽出・精製を行った後 (図 3)、LC-MS/MS で定量する回収試験を実施した (図 4)。  
供試した全ての農薬成分において、検量線は相関係数が 0.990 以上の良好な直線性を示した (表 2)。回収率 70～120% を満たすものは 63 成分中 53 成分であった (表 3)。

## 【成果の活用・留意点】

1. LC-MS/MS は感度と選択性が非常に高く、これまで HPLC では分析が困難であった成分についても容易に行うことができる。
2. LC-MS/MS は前処理における精製操作を省略しても一定の精度が確保できるので、簡易かつ迅速な分析が可能であり、食品に残留する農薬の一律基準 (0.01ppm) の確認が容易になるため、今回供試したコマツナにおいてはスクリーニング試験法として適用できるほか、回収率が 70～120% の 53 農薬成分については多成分分析法としても有効である。
3. 都内農産物の安全性確保を推進するためには、さらに多種類の農薬成分と農作物について本法が適用可能かどうか確認する必要がある。

【具体的データ】

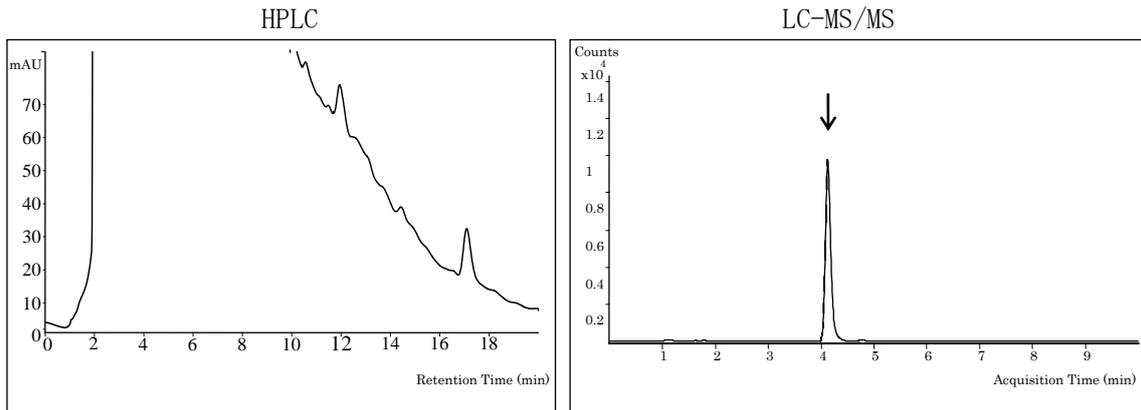


図1 イミダクロプリド0.1ppm添加試料のクロマトグラムの比較  
(検出ピークを↓で表示)

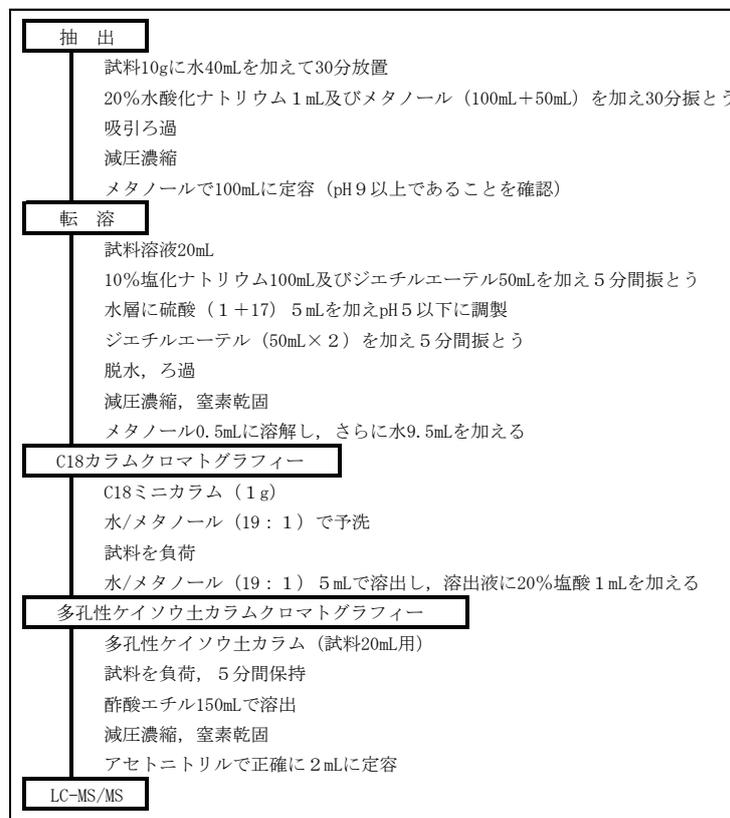


図2 クロピラリド抽出方法

表1 抽出方法の違いによるクロピラリドの回収率

(分析基準 回収率 70~120% 変動係数 10%以内)

抽出溶媒		抽出回数	回収率	変動係数
アセトン	酸性	2回ホモジナイズ	49%	—
メタノール	アルカリ性	1回振とう	79%	—
		2回振とう	85%	0.81%

<b>抽出</b>
試料 20g を秤取 アセトリル (50mL+20mL) を加えて 3 分間高速磨砕 吸引ろ過 (100mL短スラスコ) ろ液にアセトリルを加えて 100mL に定容
<b>濃縮</b>
上の溶液の 20mL (試料 4g相当) を分取 無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮乾固 メタノールで正確に 20mL に定容 0.2μmフィルターでろ過
<b>LC-MS/MS</b>

図3 一斉試験法を改変した抽出方法

<b>1 装置</b> 液体クロマトグラフ(LC) : Agilent社製Agilent1200シリーズ 質量分析装置(MS/MS) : Agilent社製6410 Triple Quad LC/MS
<b>2 測定条件</b> (1) LC 分析カラム : Agilent社製ZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1x150mm 3.5um) カラム温度 : 40℃ 注入量 : 5 μL 移動相 : A液 5mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 B液 5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液 グラジエント条件 : B液 (%) 15(0min)→40(1min)→40(3.5min)→50(6min) →55(8min)→95(17.5-30min) 流速 : 0.2mL/min (2) MS/MS イオン化 : ESI(ポジティブ及びネガティブ) 乾燥ガス温度 : 350℃(N2) 乾燥ガス流量 : 10L/min ネブライザ圧力 : 50psi キャピラリ電圧 : 4000V 測定モード : MRM

図4 装置と測定条件

表2 各農薬の測定条件および保持時間、検量線の相関係数

No.	農薬成分名	測定モード	プレカーサ イオン (m/z)	プロダクト イオン (m/z)	フラグメンタ 電圧 (V)	コリジョン 電圧 (eV)	保持 時間 (min)	相関 係数
1	2,4-D	-	219	161	50	10	11.2	0.99968
2	MCPA	-	199	141	50	10	11.2	0.99931
3	アシベンゾラル-S-メチル	+	211	211	135	10	17.5	0.99848
4	アジムスルフロ	+	425	182	100	15	7.4	0.99878
5	アゾキシストロビン	+	404	372	100	10	17.4	0.99993
6	イマザリル	+	297	159	135	20	20.2	0.99936
7	インダノファン	+	341	175	100	10	19.3	0.99963
8	エタメツルフロメチル	+	411	196	135	15	10.0	0.99954
9	エトキシスルフロ	+	399	261	135	15	12.9	0.99938
10	オキサジクロメホン	+	376	190	100	10	21.9	0.99979
11	カルプロパミド	+	336	139	100	20	20.3	0.99894
12	クミルロン	+	303	185	100	10	18.7	0.99811
13	クロジナホップ酸	+	312	266	135	15	14.1	0.99915
14	クロフェンセット	+	279	261	100	15	8.6	0.99428
15	クロリムロンエチル	+	415	186	100	15	12.4	0.99980
16	クロルスルフロ	+	358	141	135	25	7.8	0.99940
17	クロロクスロン	+	291	72	135	20	18.6	0.99447
18	シクラニリド	-	272	160	100	15	14.2	0.99548
19	シクロエート	+	216	154	50	5	21.4	0.99915
20	シクロスルファミロン	+	422	261	100	15	15.6	0.99951
21	ジクロメジン	+	257	140	100	30	19.5	0.99743
22	シノスルフロ	+	414	183	135	15	7.9	0.99996
23	ジバレリン酸	-	345	143	135	30	6.8	0.99667
24	シラフルオフエン	+	426	287	100	10	27.9	0.99036
25	スピノサド (スピノシンA)	+	732	142	200	30	25.6	0.99973
26	スピノサド (スピノシンD)	+	746	142	200	30	26.5	0.99890
27	スルフエントラゾン	+	387	307	100	15	13.4	0.99936
28	スルホスルフロ	+	471	211	135	10	8.6	0.99852
29	ダイムロン	+	269	151	100	30	18.5	0.99966
30	チオジカルブ	+	355	88	100	15	14.9	0.99987
31	チフェンスルフロメチル	+	388	167	100	15	6.9	0.99971
32	テトラクロルピホス	+	367	127	100	10	19.8	0.99994
33	トリアスルフロ	+	402	167	135	15	9.1	0.99993
34	トリチコナゾール	+	318	70	100	20	19.1	0.99670
35	トリデモルフ	+	298	130	200	25	27.2	0.99735
36	トリフロキシスルフロナトリウム	+	438	182	135	20	10.8	0.99880
37	ナブタラム	-	290	246	100	10	10.8	0.99922
38	ハロスルフロメチル	-	433	252	135	15	11.2	0.99792
39	ピラゾスルフロエチル	+	415	182	100	20	10.7	0.99716
40	ピリミカルブ	+	239	182	100	10	15.5	0.99999

