

# 残留農薬用迅速前処理カートリッジを用いた加工食品中の残留農薬分析法の検討

Study of residual pesticide analysis method in processed foods using rapid pretreatment solid phase extraction cartridge.

○ 国枝 巧、陳 杏玲、高柳 学、太田 茂徳 (ジーエルサイエンス株式会社)



## 目的

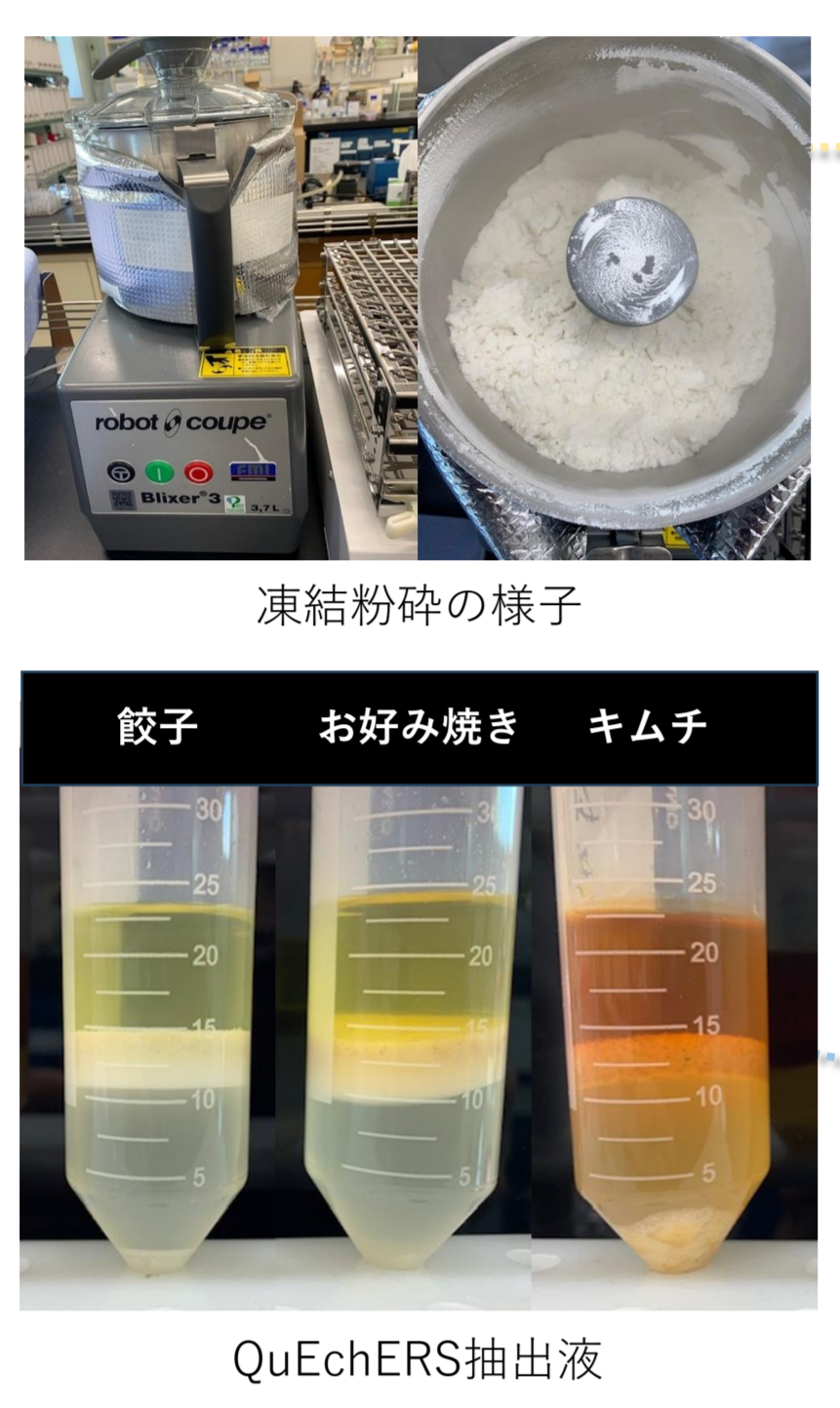
食品中の残留農薬分析において、前処理の簡略化を目的とした様々な迅速前処理法が検討されている。我々はこれまで、抽出方法に QuEChERS(EN)法、精製方法には固相抽出カラムを用いた手法を検討し、前処理フローの確立と固相抽出カラム InertSep AL-N/VRA-PR を開発した<sup>1)2)</sup>。この固相抽出カラムはAL-Nの下にC18・SAX・PSAの3種類のクリーンアップ剤を混合した充填剤を積層させた残留農薬用迅速前処理カートリッジである。抽出液を負荷したあと、少量のアセトニトリルで追加溶出する事で、色素や脂肪酸を手軽に除去することが可能である。主に穀類、野菜、果物などの試料について、GC/MS対象農薬と酸性農薬を含めたLC/MS対象農薬においても良好な回収結果が得られている。しかしながら加工食品への適用性については見解がない。そこで今回、InertSep AL-N/VRA-PRを用いて確立した前処理フローを参考に、加工食品を用いた回収試験を行うこととした。



- ✓ AL-Nの下にC18・SAX・PSAの3種類のクリーンアップ剤を混合した充填剤を充填させた精製用固相カラム
- ✓ QuEChERS法に沿った手法で得られたアセトニトリル抽出液 2.0 mL を溶媒転溶すること無くクリーンアップするために設計されている

## InertSep AL-N/VRA-PRによる前処理

試料は冷凍餃子、冷凍お好み焼き、キムチとした。各試料は予冷式ドライアイス凍結粉砕法にて粉砕した。凍結粉砕した試料を5 g量り取り、含水率を考慮して冷凍餃子、冷凍お好み焼きには精製水を7 mL、キムチには5 mLを加え、15分間静置した。その後、QuEChERS(EN)法を参考に抽出液を作製した。抽出液2 mL (各1 g相当) を採取し、各農薬が100 ng/mLとなるよう農薬混合標準溶液を添加した。精製はアセトニトリルでコンディショニングしたInertSep AL-N/VRA-PRを用いて行った。前処理フローは、過去に農作物で検討を行い確定したフローで、このフローに沿って一連の前処理を行った。

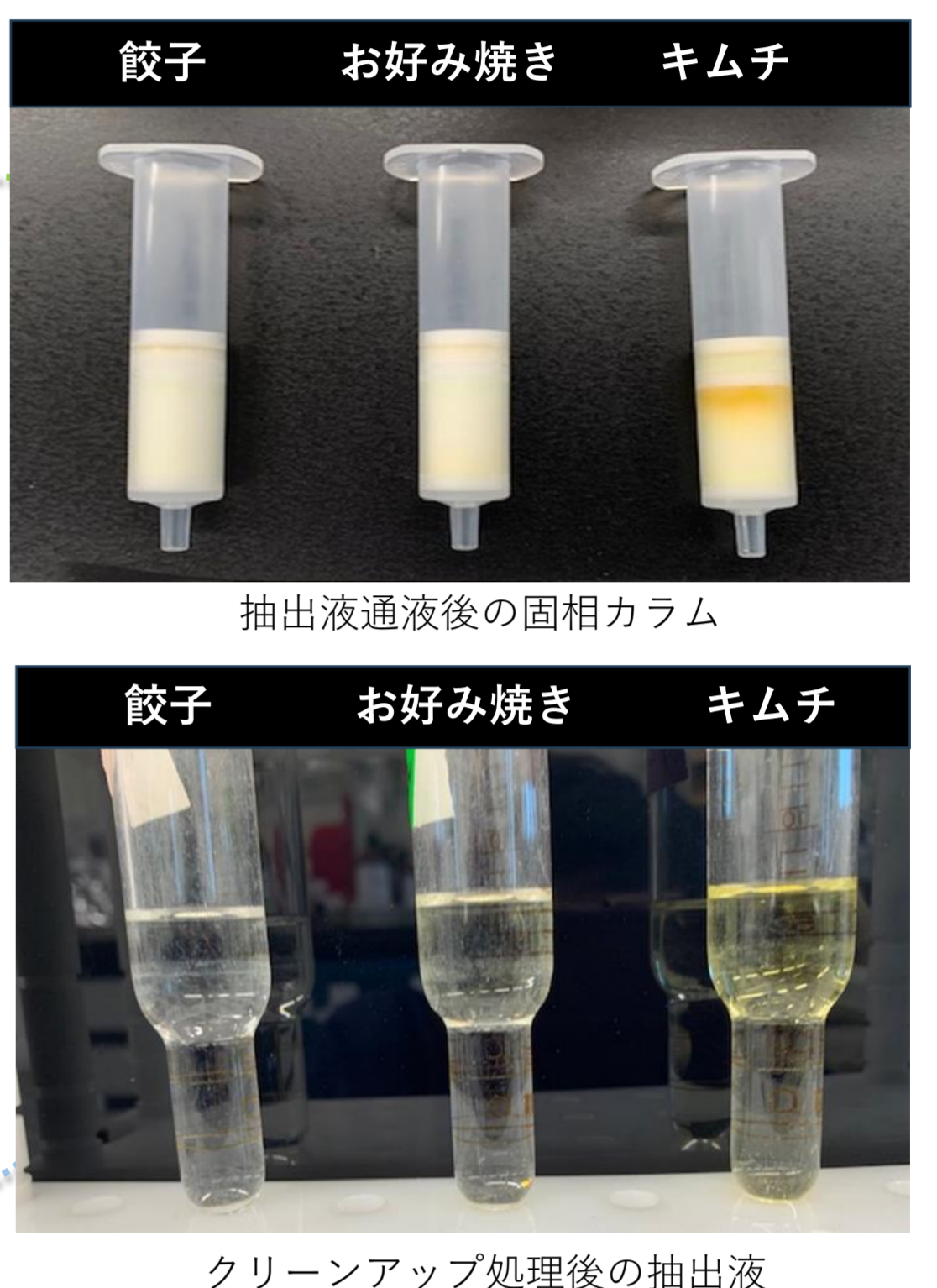
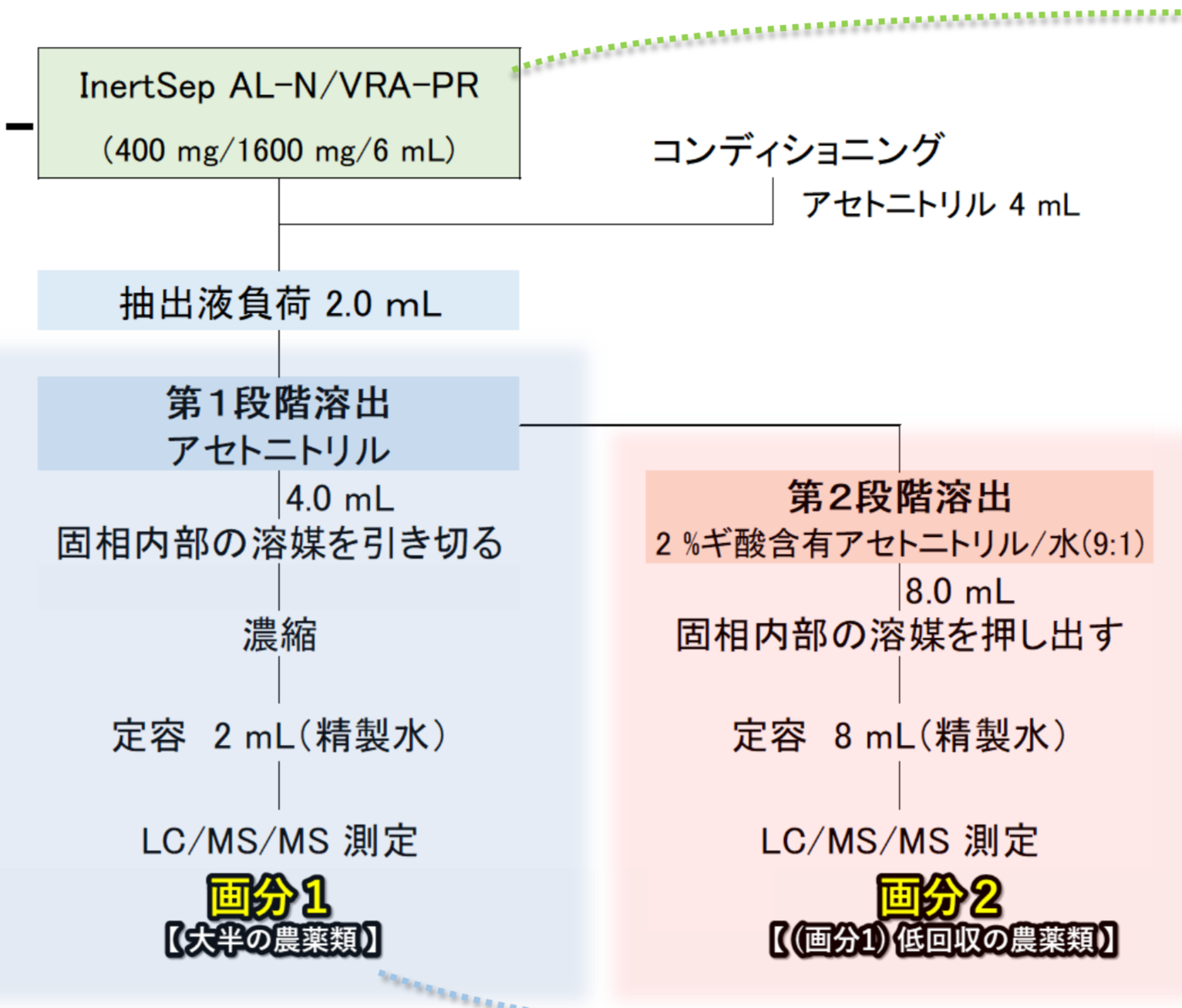


\*サンプル 5 g + 水  
アセトニトリル 10 mL  
ホモジナイズ(1分)  
塩化ナトリウム 1 g  
クエン酸3Na2水和物 1 g  
クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5 g  
無水硫酸マグネシウム 4 g

攪拌(1分)  
遠心分離  
3000 rpm (5分)  
アセトニトリル層分取

抽出液 2.0 mL 採取  
サンプル重量 1.0 g相当

\*餃子、お好み焼きは水7 g、キムチは水5 gを加えた

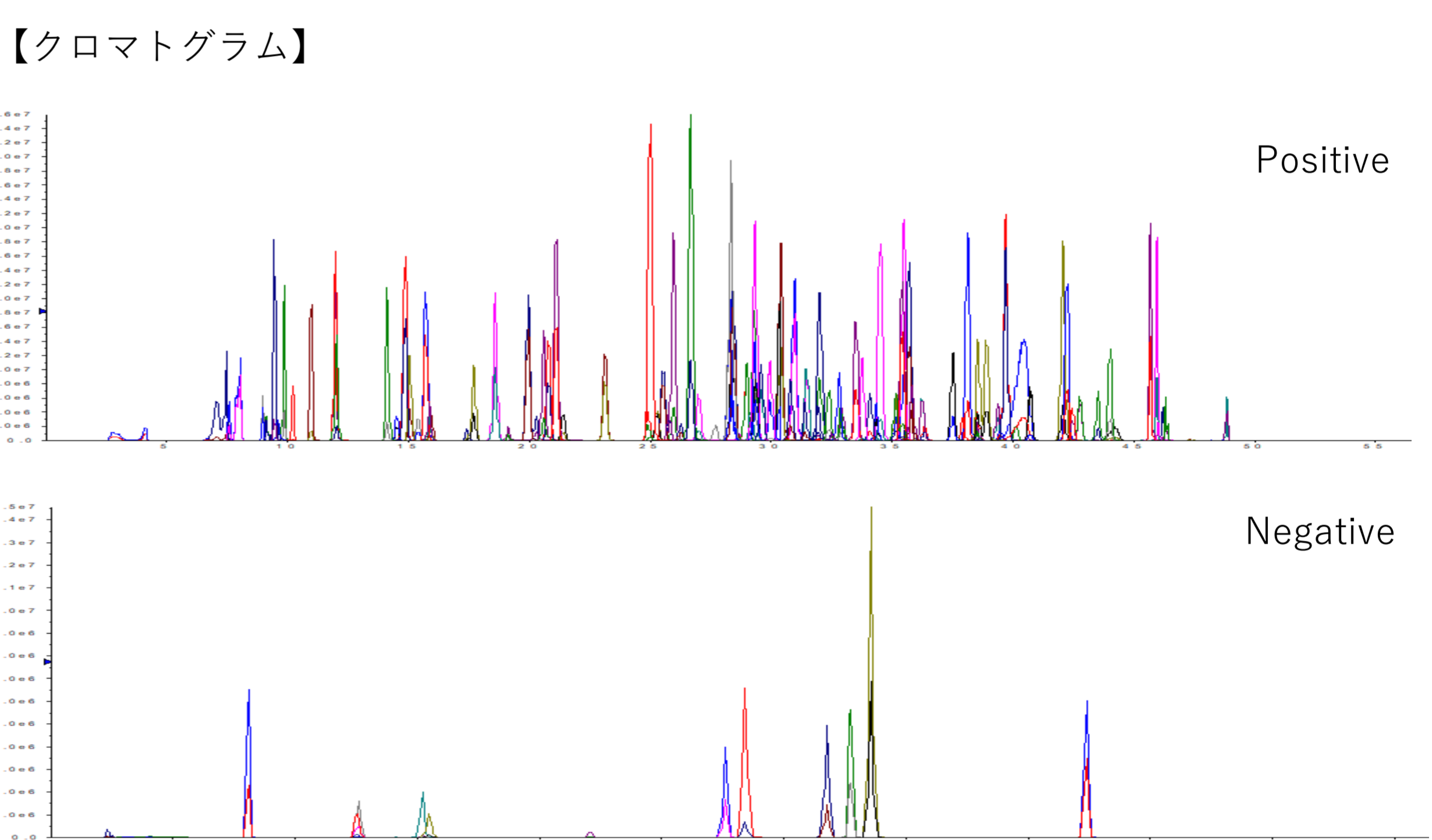


## 測定対象農薬・分析条件

【対象農薬】  
LC-MS対象農薬137成分  
(LC/MS農薬混合標準液 #1,2,3,4,7,8,9,10 (販売元：ジーエルサイエンス))

【分析条件】

System	LC: Exion LC (サイエックス社製)
	MS: QTRAP6500+ (サイエックス社製)
Column	InertSustain C18 HP 3 μm, 150 × 2.1 mm I.D. (ジーエルサイエンス社製)
	A) 5 mmol/L CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> O
	B) 5 mmol/L CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in CH <sub>3</sub> OH
Eluent	A/B = 90/10 - 7min - 55/45 - 35min - 20/80 - 4min - 0/100 (5min hold) - 4min - 90/10 (10min hold), V/V
Flow Rate	0.2 mL/min
Injection Vol.	5 μL
Col. Temp.	40°C
	MS/MS (ESI, Positive, Negative, MRM)
	Positive
	CUR CAD IS TEM GS1 GS2
	25 10 4500 400 70 70
	Negative
	CUR CAD IS TEM GS1 GS2
	25 10 -4500 400 70 70
Detection	



## 結果 (抽出液スパイクによるLC/MS対象農薬の回収試験)

前報のLC/MS対象農薬における検討で確立したフローを用いて回収試験を行った。第1段階溶出については追加溶出のアセトニトリルを4 mL、第2段階溶出については2%ige 酸含有アセトニトリル/水(9:1)8 mLとし、酸性農薬を含めた多くの農薬類を一つの固相抽出カラムで回収することを試みた。冷凍餃子、冷凍お好み焼き、キムチの抽出液に農薬の混合標準溶液を各農薬が100 ng/mLとなるように添加し、InertSep AL-N/VRA-PRで処理を行った(n=3)。各農薬の回収率結果を下記(表1,2)に示す。第1段階溶出、第2段階溶出を合わせると、冷凍餃子で137成分中123成分、冷凍お好み焼きは137成分中127成分、キムチでは137成分中125成分で回収率70~120%を満たす良好な結果が得られた。

表1：抽出液スパイクによるLC/MS対象農薬の回収率結果

No.	回収率 (%)	第1段階溶出		第2段階溶出		No.	回収率 (%)	第1段階溶出		第2段階溶出		No.	回収率 (%)	第1段階溶出		第2段階溶出	
		餃子	お好み焼き	キムチ	餃子			お好み焼き	キムチ	餃子	お好み焼き			キムチ	餃子	お好み焼き	キムチ
1	2,4-D	0	0	0	91	91	98	35	Cyprothif	100	94	96	0	0	0	0	0
2	Azinphos-methyl	99	94	69	0	0	0	36	Diazinon	100	100	100	0	0	0	0	0
3	Acetamiprid	99	89	87	0	0	0	37	Dinotefur	0	0	0	112	138	108	0	0
4	Alachlor	112	97	95	0	0	0	38	DCMU	99	97	96	0	0	0	0	0
5	Ametrin	101	99	98	0	0	0	39	Dichlorop	0	0	0	89	89	92	0	0
6	Azinphos	99	98	98	0	0	0	40	Difenoquat	58	51	91	0	0	0	0	0
7	Azoxystrobin	0	0	0	0	0	0	41	Diflufenican	97	90	93	0	0	0	0	0
8	Azinphos	98	96	89	0	0	0	42	Diflufenican	70	98	97	0	0	0	0	0
9	Azinphos	95	90	98	0	0	0	43	Dimethoate	97	96	94	0	0	0	0	0
10	Bifenthrin	144	134	115	0	0	0	44	Dimethoate	98	98	97	0	0	0	0	0
11	Bifenthrin	100	98	93	0	0	0	45	Edifenphos	90	89	95	0	0	0	0	0
12	Benfluralin	78	82	78	0	0	0	46	Espirocarb	95	93	92	0	0	0	0	0
13	Benfluralin	15	14	3	0	0	0	47	Ethionex-sulf	91	86	83	0	0	0	0	0
14	Bensulfuron-methyl	0	0	0	107	105	113	48	Ethionex-sulf	0	0	0	108	98	103	0	0
15	Bentazone	0	0	0	86	89	95	49	Ethionex-sulf	72	85	95	0	0	0	0	0
16	Benzobicyclon	32	33	27	0	0	0	50	Ethionex-sulf	99	96	98	0	0	0	0	0
17	Bifenthrin	98	96	95	0	0	0	51	Fenprophos	99	92	89	0	0	0	0	0
18	Bifenthrin	99	99	90	0	0	0	52	Fenprophos	78	98	99	0	0	0	0	0
19	Carbendazim	100	102	95	0	0	0	53	Fenprophos	92	72	110	0	0	0	0	0
20	Carbendazim	97	96	93	0	0	0	54	Fipronil	98	96	94	0	0	0	0	0
21	Chlorpyrifos	54	73	6	0	0	0	55	Flutriafol	102	101	98	0	0	0	0	0
22	Chlorpyrifos	94	93	93	0	0	0	56	Fluazifop	0	0	0	102	100	117	0	0
23	Chlorpyrifos-methyl	91	90	89	0	0	0	57	Fluazifop	0	0	0	88	88	87	0	0
24	Chlorpyrifos-Oxon	75	83	84	0	0	0	58	Fluazifop	0	0	0	99	98	97	0	0
25	Cimethoxyfen	78	80	93	0	0	0	59	Fluazifop	0	0	0	100	99	99	0	0
26	Cinoprylifen	0	0	0	120	103	128	60	Fluazifop	99	99	96	0	0	0	0	0
27	cis-Permethrin	102	91	58	0	0	0	61	Imidacloprid	99	93	82	0	0	0	0	0
28	Clomepropr	100	97	95	0	0	0	62	Imidacloprid	98	96	99	0	0	0	0	0
29	Clothianidin	98	91	72	0	0	0	63	Isofenphos	93	87	90	0	0	0	0	0
30	Cymflufen	88	82	99	0	0	0	64	Isofenphos	90	94	96	0	0	0	0	0
31	Cyprothif	100	96	92	0	0	0	65	Isofenphos-Oxon	100	99	90	0	0	0	0	0
32	Cyprothif	98	93	91	0	0	0	66	Isofenphos	88	90	83	0	0	0	0	0
33	Cyprothif	107	108	88	0	0	0	67	Isofenphos	99	98	98	0	0	0	0	0
34	Cyprothif	84	78	93	0	0	0	68	Linuron	100	98	96	0	0	0	0	0
69	MCPA	0	0	0	91	89	98	99	Fluazifop	99	99	99	0	0	0	0	0
70	MCPA	0	0	0	89	87	91	99	Fluazifop	101	98	100	0	0	0	0	0
71	Metolachlor	100	100	98	0	0	0	99	Fluazifop	102	97	94	0	0	0	0	0
72	Metolachlor	97	95	95	0	0	0	99	Fluazifop	102	97	94	0	0	0	0	0
73	Metolachlor	98	96	96	0	0	0	99	Fluazifop	119	108	117	0	0	0	0	0
74	Metolachlor	81	73	105	0	0	0	99	Fluazifop	98	83	97	0	0	0	0	0
75	Metolachlor	100	100	97	0	0	0	99	Fluazifop	93	90	89	0	0	0	0	0
76	Metolachlor	98	96	92	0	0	0	99	Fluazifop	121	112	103	0	0	0	0	0
77	Methidathion	90	85	96	0	0	0	99	Fluazifop	101	99	99	0	0	0	0	0
78	Methidathion	96	96	94	0	0	0	99	Fluazifop	96	93	93	0	0	0	0	0
79	Molinate	47	78	88	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
80	Monocrotophos	98	94	93	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
81	NAC	100	98	92	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
82	Napropamide	100	97	43	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
83	Napropamide	100	97	98	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
84	Oryzastobin	98	97	99	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
85	Oxazifluorfen	101	98	100	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
86	Oxazifluorfen	100	98	98	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
87	Oxazifluorfen	100	98	98	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
88	Penoxsulon	98	96	96	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
89	Pendimethalin	93	90	89	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
90	Pentoxazone	121	112	103	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
91	Piperophos	101	99	99	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
92	Pirimiphos-methyl	96	93	93	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
93	Pratolachlor	98	97	96	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
94	Procydimone	103	99	88	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
95	Prometryn	86	79	96	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
96	Propanil	89	98	93	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
97	Propoxifen	99	98	98	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
98	Propoxifen	94	95	93	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
99	Propoxifen	97	98	94	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
100	Propoxifen	97	98	94	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
101	Propoxifen	97	98	94	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
102	Pyrimethanil	83	75	92	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
103	Pyraclonolol	97	96	93	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
104	Pyraclonolol-ethyl	0	0	0	111	104	103	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
105	Pyraclostrobin	78	73	97	0	0	0	99	Fluazifop	99	98	98	0	0	0	0	0
106	Pyridalifen	99	97	94	0	0	0	99	Fluazifop								