

農薬 Agricultural chemicals

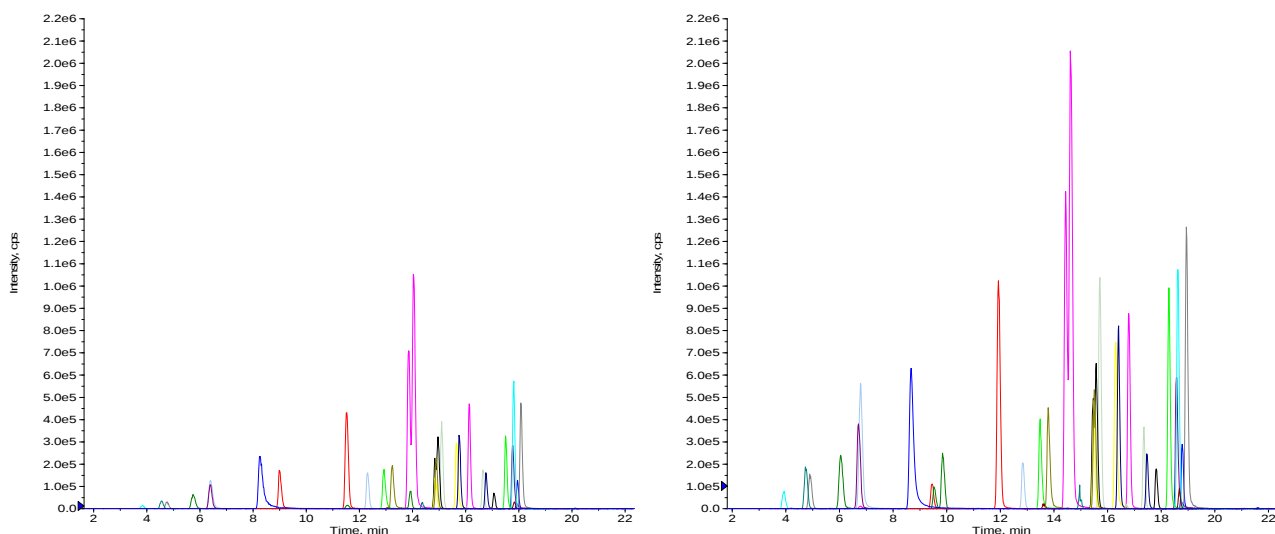
食品の安全性に関心が高まる中、ポジティブリスト制度施行により、食品中の農薬・動物用医薬品及び飼料添加物の残留基準が制定されています。液体クロマトグラフ・質量分析計(LC-MS及びLC-MS/MS)による一斉分析法が用いられており、システムは勿論、使用するカラムには低吸着で高精度なカラムが重要となっています。

ここでは、LC/MSによる農薬等の一斉分析法(農産物)に基づき、水系溶離液に中性溶離液とアルカリ性溶離液を用いた条件で、農薬の一斉分析を比較しました。

Key words : 農薬 Pesticides
Column : USP category: L1

[Analytical conditions]

Column : L-column3 C18 (C18, 3 μ m, 12 nm); 2.1 mm I.D. $\times$ 150 mm L.; Cat. No. 811020
Eluent : ① A: 5 mM $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in H_2O ; B: 5 mM $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in CH_3OH
② A: 5 mM NH_3 in H_2O ; B: 5 mM NH_3 in CH_3OH
A/B, 85/15(0 min) -60/40(1-3.5 min) -50/50(6 min) -45/55(8 min) -5/95(17.5-30 min)
Flow rate : 0.2 mL/min
Temperature : 40 $^\circ\text{C}$
Detection : ESI-MS/MS
Injection volume : 5 μL
System : LC: Ultimate 3000 Bio RS (Thermo Fisher Scientific K.K.); MS/MS: 3200 QTRAP (SCIEX)
Sample : 混合標準溶液 1 ppm



① 中性溶離液(酢酸アンモニウム溶液)

②アルカリ性溶離液(アンモニア溶液)

Fig.1 農薬の抽出イオンクロマトグラム 中性溶離液(通知法) vs. アルカリ性溶離液 ポジティブモード
農薬混合標準液44(関東化学(株)製)

アルカリ性溶離液を用いた場合、

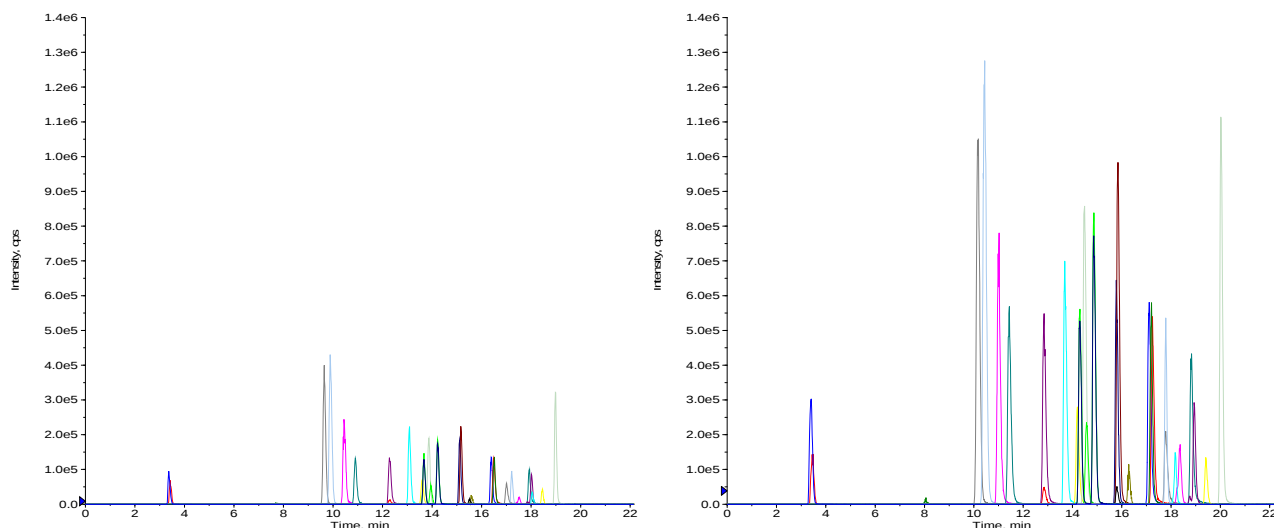
- ・ 多くの農薬のピークが高く検出され、S/Nが向上します
- ・ アルカリ性溶液中で分解する農薬があるので、試料の安定性に注意が必要です

LC&LCMSテクノプラザ(2018), 日本薬学会(2019)

Fig.1 ポジティブモード Name (アルファベット順)	Retention time (min)		Peak height		
	CH ₃ COONH ₄	NH ₃	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio ②/①
Abamectin (アバメクチン)	19.6	20.8	129	569	4.4
Anilofos (アニロホス)	16.1	16.8	470900	876800	1.9
Azamethiphos (アザメチホス)	9.0	9.5	171900	111000	0.6
Azinphos-methyl (アジンホスメチル)	13.1	13.6	2011	9283	4.6
Benzofenap (ベンゾフェナップ)	17.5	18.3	327300	991889	3.0
Butafenacil (ブタフェナシル)	14.9	15.5	227900	534200	2.3
Chloridazon (クロリダゾン)	5.8	6.1	60742	232760	3.8
Chromafenozide (クロマフェノジド)	14.9	15.5	92112	278293	3.0
Clomeprop (クロメプロップ)	18.0	18.8	127000	289300	2.3
Cloquintocet-mexyl (クロキントセツメキシル)	18.1	18.9	475300	1264985	2.7
Clothianidin (クロチアニジン)	4.8	4.9	22936	113860	5.0
Cyflufenamid (シフルフェナミド)	16.7	17.4	173900	367500	2.1
Dimethirimol (ジメチリモール)	11.5	11.9	431700	1023500	2.4
Fenoxycarb (フェノキシカルブ)	15.8	16.4	261900	706500	2.7
Ferimzone (フェリムゾン)	14.0	14.6	621496	1242971	2.0
Furathiocarb (フラチオカルブ)	17.8	18.6	573000	1073984	1.9
Imidacloprid (イミダクロプリド)	4.6	4.8	33585	175075	5.2
Indoxacarb (インドキサカルブ)	17.1	17.8	70700	179600	2.5
Iprovalicarb (イプロバリカルブ)	14.9	15.5	215404	451292	2.1
Isoxaflutole (イソキサフルトール)	12.3	12.8	161200	206800	1.3
Lactofen (ラクトフェン)	17.8	18.7	31500	90400	2.9
Milbemectin A4 (ミルベメクチン)	20.1	21.6	1631	3140	1.9
Methoxyfenozide (メトキシフェノジド)	14.4	15.0	16437	44572	2.7
Naproanilide (ナプロアニリド)	15.7	16.3	295400	746000	2.5
Oxycarboxin (オキシカルボキシン)	6.4	6.7	107800	381200	3.5
Phenmedipham (フェンメディファム)	12.9	13.5	177300	403500	2.3
Pyrazolynate (ピラゾリネート)	16.8	17.5	161800	246600	1.5
Pyridalid (ピリダリド)	13.2	13.8	194300	453800	2.3
Quizalofop-ethyl (キザロホップエチル)	17.8	18.6	284000	589900	2.1
Simeconazole (シメコナゾール)	15.1	15.7	391900	1037900	2.6
Thiabendazole (チアベンダゾール)	8.3	8.7	233841	631360	2.7
Thiacloprid (チアクロプリド)	6.4	6.8	127100	562209	4.4
Thiamethoxam (チアメトキサム)	3.8	3.9	12788	66225	5.2
Tralkoxydim (isomer 1)(トラルコキシジム)	13.9	9.9	79300	249600	3.1

ピーク高さの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上、5倍未満, ■: 5倍以上

LC&LCMSテクノプラザ(2018), 日本薬学会(2019)



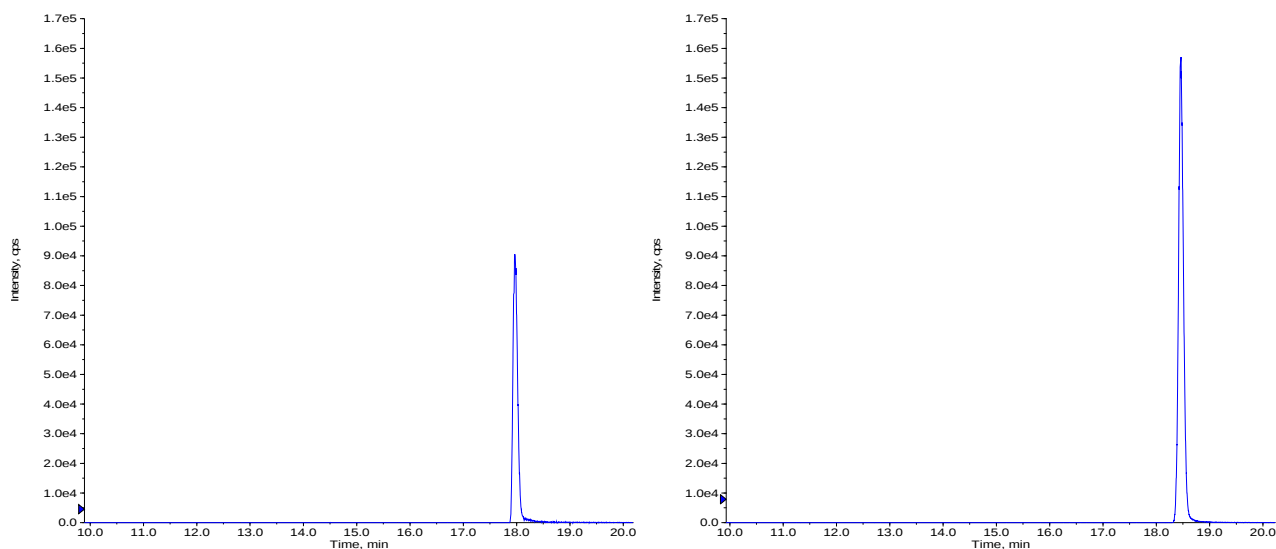
① 中性溶離液(酢酸アンモニウム溶液)

② アルカリ性溶離液(アンモニア溶液)

Fig.2 農薬の抽出イオンクロマトグラム 中性溶離液(通知法) vs. アルカリ性溶離液 ポジティブモード
農薬混合標準液53(関東化学(株)製)

Fig.2 ポジティブモード Name (アルファベット順)	Retention time (min)		S/N		
	CH ₃ COONH ₄	NH ₃	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio ②/①
Aldicarb (アルジカルブ)	7.71	8.06	20	95	4.8
Aldoxycarb (アルドキシカルブ)	3.37	3.39	982	3116	3.2
Aramite (アラムイト)	18.02	18.95	797	2751	3.5
Boscalid (ボスカリド)	13.95	14.58	485	2267	4.7
Carbaryl (カルバリル)	10.46	11.01	2214	6749	3.0
Carbofuran (カルボフラン)	9.65	10.17	3599	10228	2.8
Clofentezine (クロフェンテジン)	17.01	17.79	557	2018	3.6
Cyprodinil (シプロジニル)	16.39	17.12	1270	5568	4.4
Diallate (ダイアレート)	17.52	18.36	151	1371	9.1
Diflubenzuron (ジフルベンズロン)	15.52	15.81	137	462	3.4
Dimethomorph E (ジメトモルフ)	14.23	14.88	1852	8385	4.5
Dimethomorph Z (ジメトモルフ)	13.68	14.30	1292	5271	4.1
Diuron (ジウロン)	12.29	12.85	1260	5133	4.1
Epoxiconazole (エポキシコナゾール)	15.17	15.85	2044	9559	4.7
Fenamidone (フェンアミドン)	13.87	14.49	1828	8176	4.5
Fenpyroximate E (フェンピロキシメート)	18.98	20.03	3217	11138	3.5
Flufenacet (フルフェナセツ)	15.12	15.79	1725	6005	3.5
Fluridone (フルリドン)	13.09	13.70	2036	6448	3.2
Hexythiazox (ヘキシチアゾクス)	18.45	19.42	394	1219	3.1
Linuron (リニュロン)	13.60	14.21	685	2632	3.8
Monolinuron (モノリニュロン)	10.90	11.44	1262	5238	4.2
Novaluron (ノバルロン)	17.22	17.79	864	5360	6.2
Oxamyl (オキサミル)	3.43	3.45	567	1348	2.4
Propaquizafop (プロパキザホップ)	17.93	18.83	930	4100	4.4
Pyraclostrobin (ピラクロストロビン)	16.50	17.25	1217	5042	4.1
Tebufenozide (テブフェノジド)	15.60	16.30	162	729	4.5
Tebuthiuron (テブチウロン)	9.90	10.44	3960	12124	3.1
Teflubenzuron (テフルベンズロン)	18.05	18.18	333	1488	4.5
Triflumuron (トリフルムロン)	16.51	17.20	1221	5400	4.4

S/Nの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上、5倍未満, ■: 5倍以上



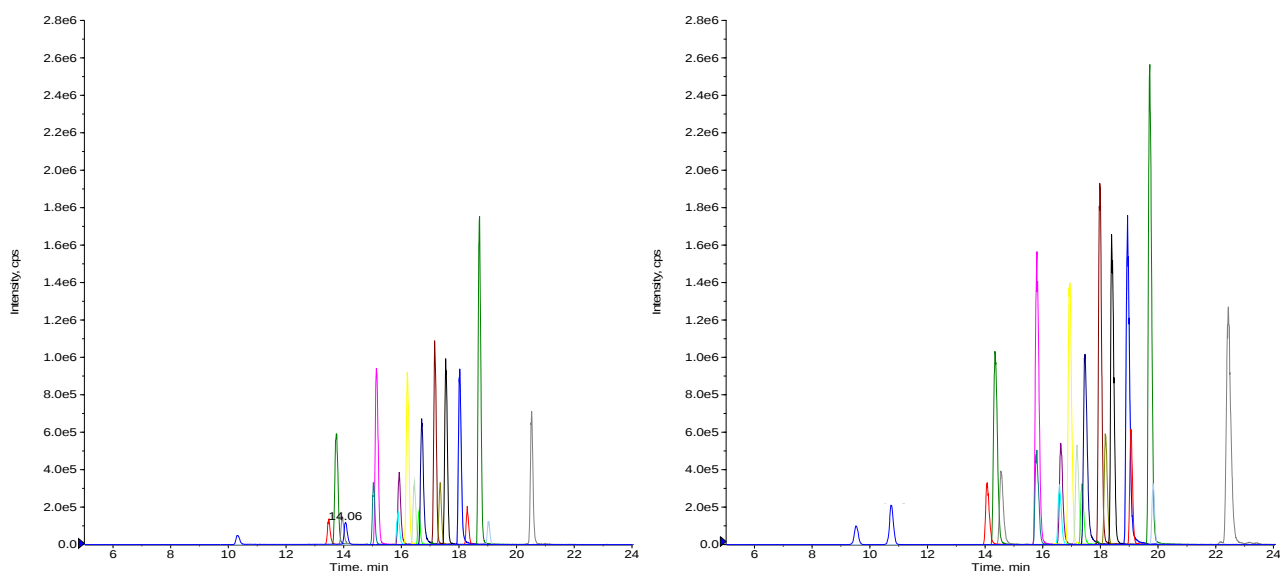
① 中性溶離液(酢酸アンモニウム溶液)

② アルカリ性溶離液(アンモニア溶液)

Fig.3 農薬の抽出イオンクロマトグラム 中性溶離液(通知法) vs. アルカリ性溶離液 ネガティブモード
 農薬混合標準液53(関東化学㈱製)

Fig.3 ネガティブモード Name	Retention time (min)		S/N		
	CH ₃ COONH ₄	NH ₃	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio ②/①
Lufenuron (ルフェエロン)	17.97	18.46	2683	4620	1.7

S/Nの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上



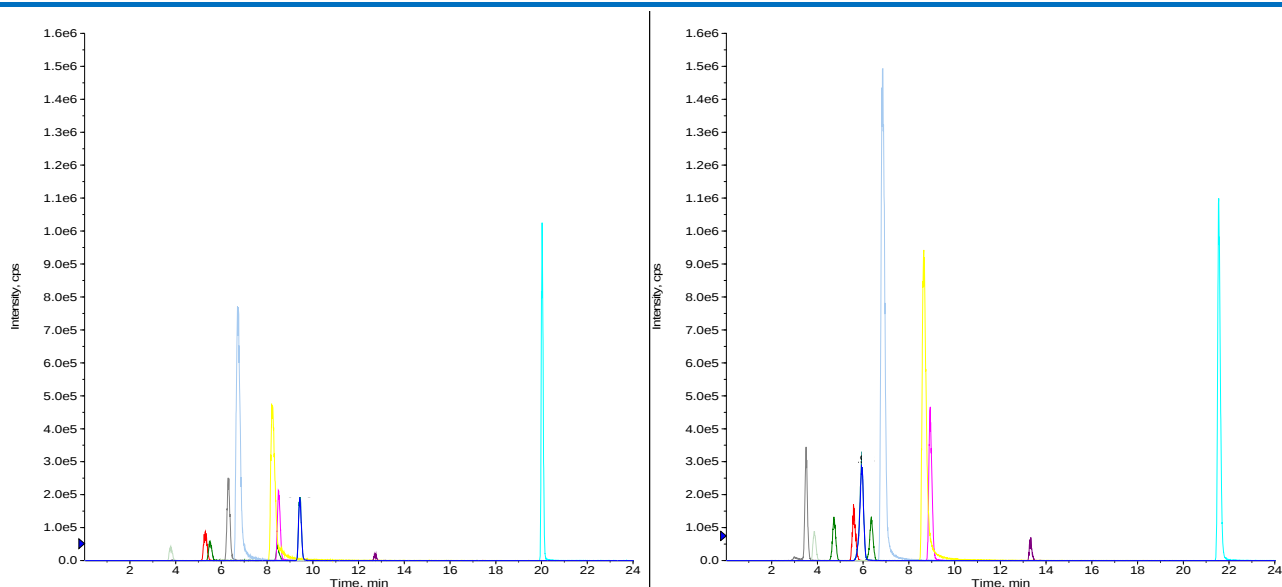
① 中性溶離液(酢酸アンモニウム溶液)

② アルカリ性溶離液(アンモニア溶液)

Fig.4 農薬の抽出イオンクロマトグラム 中性溶離液(通知法) vs. アルカリ性溶離液 ポジティブモード
農薬混合標準液56(関東化学(株)製)

Fig.4 ポジティブモード Name (アルファベット順)	Retention time (min)		S/N		
	CH ₃ COONH ₄	NH ₃	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio ②/①
Ametryn (アメトリン)	13.75	14.35	5788	10014	1.7
Benalaxyl (ベナラキシル)	16.22	16.94	8706	13565	1.6
Benfuracarb (ベンフラカルブ)	17.55	18.41	9421	15289	1.6
Carfentrazone-ethyl (カルフェントラゾンエチル)	15.89	16.58	1591	3005	1.9
Chlorfluazuron (クロルフルアズロン)	19.03	19.83	1184	3133	2.6
Clodinafop-propargyl ester (クロジナホッププロパルギルエステル)	15.93	16.63	3582	5171	1.4
Cloquintocet-mexyl (クロキントセットメキシル)	18.03	18.95	9076	16418	1.8
Etoazole (エトキサゾール)	18.71	19.72	16953	24305	1.4
Fenpropimorph (フェンプロピモルフ)	20.52	22.44	6685	12423	1.9
Flamprop-methyl (フラムプロップメチル)	18.03	18.95	8145	14604	1.8
Fluazuron (フルアズロン)	18.29	19.06	1777	5755	3.2
Mefenpyr-diethyl (メフェンピルジエチル)	16.45	17.19	3227	5030	1.6
Oxabetrinil (オキサベトリニル)	13.48	14.08	1225	3093	2.5
Phoxim (ホキシム)	16.61	17.37	1650	3149	1.9
Prometryn (プロメトリン)	15.14	15.80	9040	14737	1.6
Pyrazophos (ピラゾホス)	16.72	17.47	6422	9971	1.6
Pyrimethanil (ピリメタニル)	13.96	14.56	1405	3802	2.7
Sethoxydim (セトキシジム)	10.32	10.75	489	2072	4.2
Trifloxystrobin (トリフロキシストロビン)	17.17	17.99	10041	18910	1.9
Triflumizole (トリフルミゾール)	17.35	18.18	3198	5643	1.8
Triflumizole metabolite (トリフルミゾール代謝産物)	15.04	15.79	3168	4697	1.5

S/Nの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上



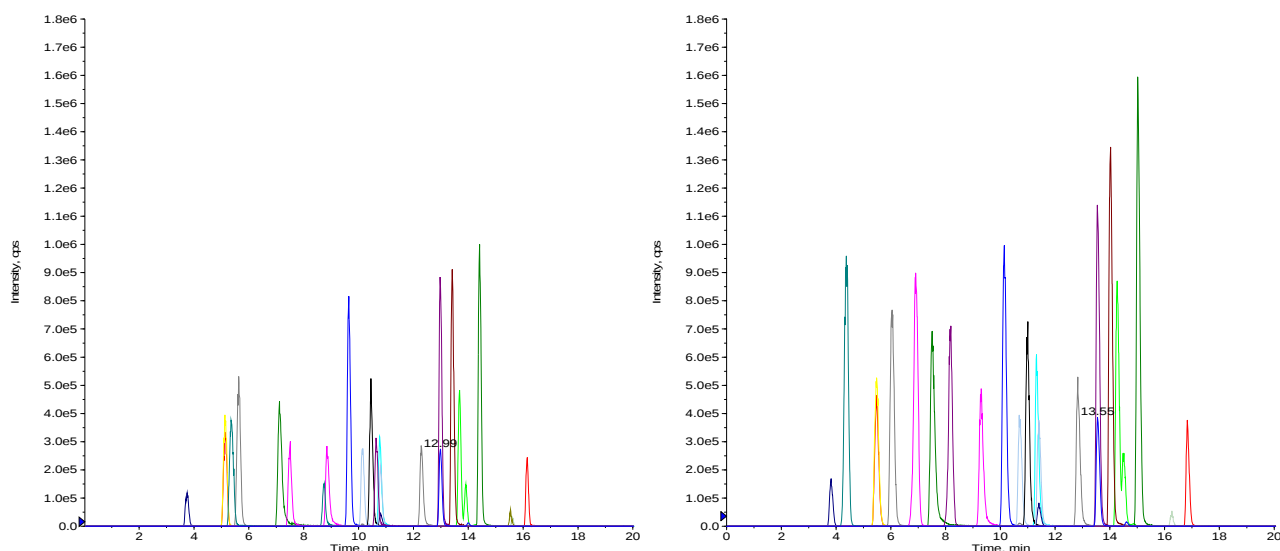
① 中性溶離液(酢酸アンモニウム溶液)

② アルカリ性溶離液(アンモニア溶液)

Fig.5 農薬の抽出イオンクロマトグラム 中性溶離液(通知法) vs. アルカリ性溶離液 ポジティブモード
農薬混合標準液57(関東化学(株)製)

Fig.5 ポジティブモード Name (アルファベット順)	Retention time (min)		S/N		
	CH ₃ COONH ₄	NH ₃	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio ②/①
3-Hydroxycarbofuran (3-ヒドロキシカルボフラン)	5.30	5.60	752	1408	1.9
Bromacil (ブロマシル)	9.43	5.94	1891	2921	1.5
Carbendazim (カルベンダジム)	6.73	6.86	7375	14377	1.9
Carbetamide (カルベタミド)	8.51	8.94	2021	4372	2.2
Carbosulfan (カルボスルファン)	20.03	21.56	9837	10426	1.1
Cymoxanil (シモキサニル)	6.31	3.51	2317	3214	1.4
Demeton-S-methyl sulfoxide (デメトン-S-メチルスルホキシド)	9.44	5.94	1779	2786	1.6
Tepraloxydim (テプラロキシジム)	5.51	6.37	571	1241	2.2
Thiabendazole (チアベンダゾール)	8.24	8.66	4509	8926	2.0
Thiamethoxam (チアメトキサム)	3.79	3.87	399	832	2.1
Triforine (トリホリン)	12.73	13.32	156	549	3.5

S/Nの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上



① 中性溶離液(酢酸アンモニウム溶液)

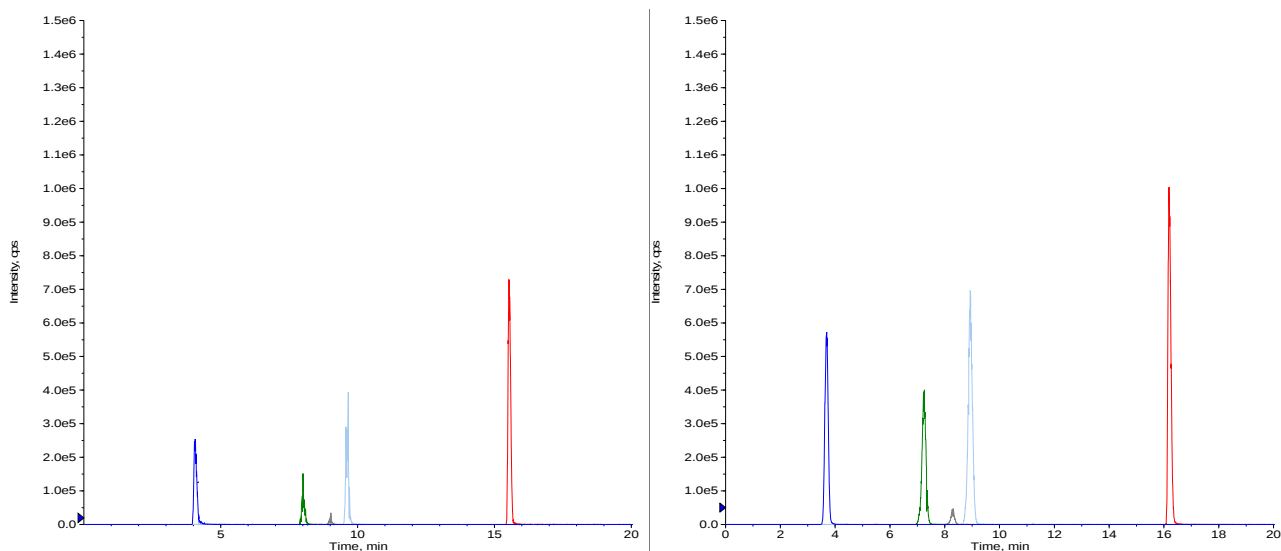
② アルカリ性溶離液(アンモニア溶液)

Fig.6 農薬の抽出イオンクロマトグラム 中性溶離液(通知法) vs. アルカリ性溶離液 ポジティブモード
農薬混合標準液60(関東化学(株)製)

Fig.6 ポジティブモード Name (アルファベット順)	Retention time (min)		S/N		
	CH ₃ COONH ₄	NH ₃	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio ②/①
Asulam (アシュラム)	12.99	13.56	2697	3769	1.4
Azoxystrobin (アゾキシストロビン)	13.42	14.02	8581	12782	1.5
Bensulfuron-methyl (ベンスルフロンメチル)	10.65	8.18	2924	6816	2.3
Bensulide (ベンスリド)	15.61	16.26	273	423	1.5
Carbaryl (カルバリル)	10.45	10.99	4711	6566	1.4
Carbofuran (カルボフラン)	9.65	10.15	7748	9620	1.2
Carpropamid (カルプロバミド)	16.15	16.84	2272	3520	1.5
Daimuron (ダイムロン)	14.41	15.03	9519	15113	1.6
Diuron (ジウロン)	12.29	12.84	2742	4979	1.8
Fenthion (フェンチオン)	5.14	5.48	3770	5055	1.3
Fenthion oxon (フェンチオンオキソン)	12.98	13.56	8437	11021	1.3
Fenthion oxon sulfone (フェンチオンオキソンスルホン)	5.63	6.05	4961	7467	1.5
Fenthion oxon sulfoxide (フェンチオンオキソンスルホキシド)	5.14	5.48	3212	4387	1.4
Fenthion sulfone (フェンチオンスルホン)	10.78	11.33	3073	5768	1.9
Fenthion sulfoxide (フェンチオンスルホキシド)	10.15	10.71	2674	3749	1.4
Flazasulfuron (フラザスルフロン)	5.36	4.38	3536	9151	2.6
Halosulfuron-methyl (ハロスルフロンメチル)	7.50	6.92	2651	8656	3.3
Iprodione (イプロジオン)※	15.54	15.18	507	1	-
Methomyl (メソミル)	3.75	3.82	1141	1537	1.3
Siduron (シデュロン)	13.68	14.27	4618	8221	1.8
Thiuram (チウラム)	8.86	9.30	2634	4682	1.8
Thiodicarb (チオジカルブ)	10.81	11.41	2040	3554	1.7
Tricyclazole (トリシクラゾール)	7.12	7.52	4427	6915	1.6
Probenazole (プロベナゾール)※	8.74	6.12	1456	3	-

※アルカリ溶液下で分解

S/Nの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上



① 中性溶離液(酢酸アンモニウム溶液)

② アルカリ性溶離液(アンモニア溶液)

Fig.7 農薬の抽出イオンクロマトグラム 中性溶離液(通知法) vs. アルカリ性溶離液 ネガティブモード
農薬混合標準液60(関東化学(株)製)

Fig.7 ネガティブモード Name (アルファベット順)	Retention time (min)		S/N		
	CH ₃ COONH ₄	NH ₃	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio ②/①
2-4-D	8.00	7.24	1373	3716	2.7
Bentazone (ベンタゾン)	4.06	3.68	3225	5520	1.7
Fipronil (フィプロニル)	15.54	16.20	9716	9627	1.0
MCPP, Mecoprop (メコプロップ)	9.61	8.93	3859	6580	1.7
Triclopyr (トリクロピル)	8.99	9.29	211	353	1.7

S/Nの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上