

農薬 Agricultural chemicals

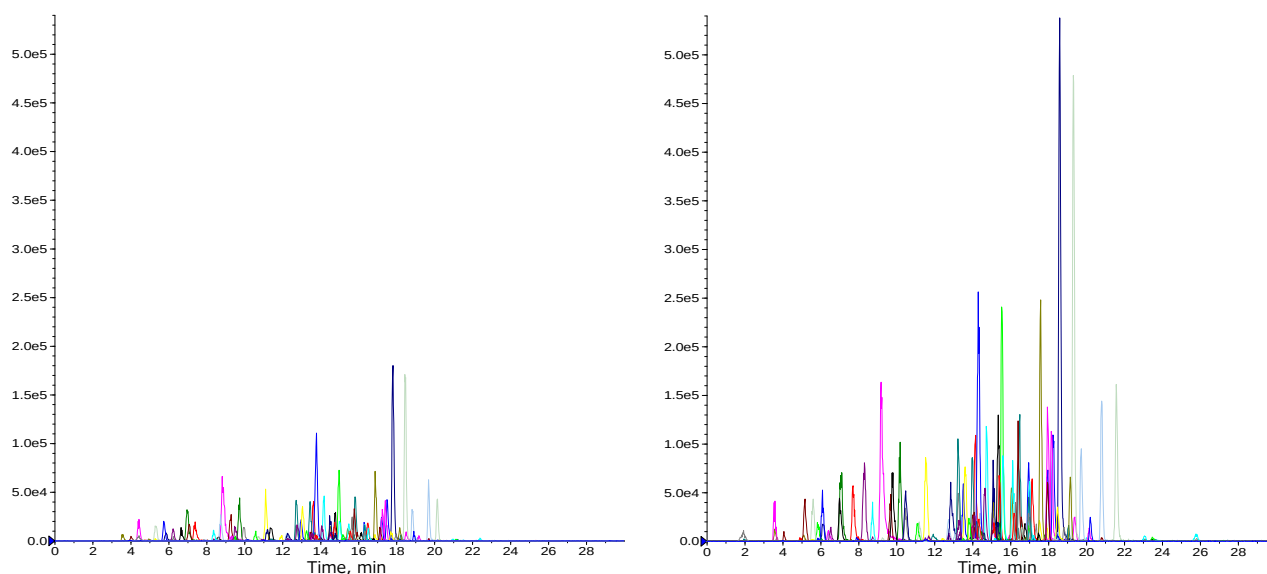
食品の安全性に関心が高まる中、ポジティブリスト制度施行により、食品中の農薬・動物用医薬品及び飼料添加物の残留基準が制定されています。液体クロマトグラフ・質量分析計(LC-MS及びLC-MS/MS)による一斉分析法が用いられており、システムは勿論、使用するカラムには低吸着で高精度なカラムが重要となっています。

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°C
Detection : ESI-MS/MS
Injection volume : 5 μ L
System : LC: Ultimate 3000 Bio RS (Thermo Fisher Scientific K.K.); MS/MS: 3200 QTRAP (SCIEX)
Sample : 混合標準溶液 50 ppb



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

アルカリ性溶離液を用いた場合、

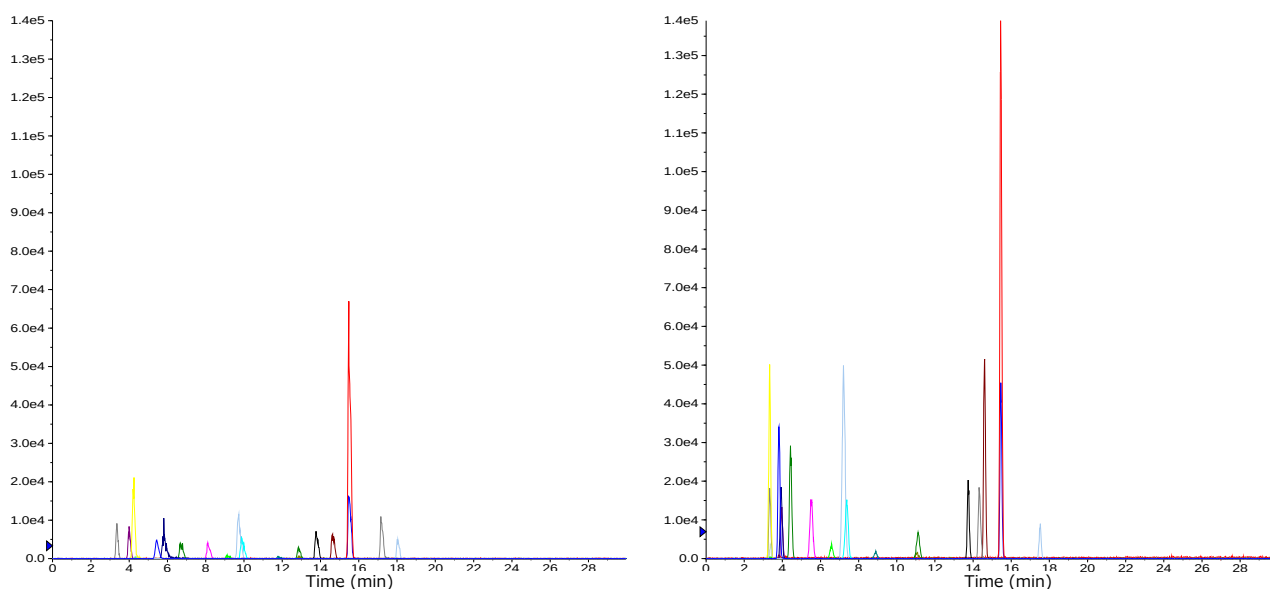
- ・ 多くの農薬のピークが高く検出され、S/Nが向上(平均約3.9倍)します
- ・ アルカリ性溶液中で分解する農薬があるので、試料の安定性に注意が必要です

Fig.1 ポジティブモード Name (アルファベット順)	S/N		
	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)	7.8	14.6	1.9
Aldicarb sulfoxide (アルディカルブスルホキシド)	7.8	13.8	1.8
Aldoxycarb (アルドキシカルブ)	56.4	112.4	2.0
Ametryn (アメトリン)	86.2	296.2	3.4
Anilofos (アニロホス)	79.6	330.6	4.2
Aramite (アラマイト)	10.4	30.8	3.0
Asulam (アシュラム)	34.2	124.6	3.6
Azamethiphos (アザメチホス)	73.4	35.4	0.5
Azoxystrobin (アゾキシストロビン)	28.2	85.8	3.0
Benalaxyl (ベナラキシル)	91.0	315.4	3.5
Benfuracarb (ベンフラカルブ)	44.8	164.4	3.7
Bensulfuron-methyl (ベンスルフロンメチル)	48.8	219.4	4.5
Benzofenap (ベンゾフェナップ)	59.8	318.6	5.3
Boscalid (ボスカリド)	18.8	89.6	4.8
Bromacil (ブロマシル)	32.8	76.0	2.3
Butafenacil (ブタフェナシル)	77.0	282.6	3.7
Carbaryl (カルバリル)	9.0	21.2	2.4
Carbendazim (カルベンダジム)	158.0	366.6	2.3
Carbetamide (カルベタミド)	34.8	115.2	3.3
Carbofuran (カルボフラン)	94.6	286.0	3.0
Carbosulfan (カルボスルファン)	78.0	293.8	3.8
Carfentrazone-ethyl (カルフェントラゾンエチル)	19.8	87.8	4.4
Carpropamid (カルプロバミド)	22.4	85.4	3.8
Chlorantraniliprole (クロラントラニリプロール)	15.0	79.0	5.3
Chlorfluazuron (クロルフルアズロン)	29.0	170.8	5.9
Chloridazon (クロリダゾン)	47.4	133.2	2.8
Chromafenozide (クロマフェノジド)	2.8	7.8	2.8
Clodinafop-propargyl ester (クロジナホッププロパルギルエステル)	50.0	145.6	2.9
Clofencet (クロフェンセット)	23.8	94.2	4.0
Clofentezine (クロフェンテジン)	33.2	118.8	3.6
Clomeprop (クロメプロップ)	17.4	66.0	3.8
Clothianidin (クロチアニジン)	11.0	51.4	4.7
Cyflufenamid (シフルフェナミド)	16.4	71.4	4.4
Cymoxanil (シモキサニル)	15.4	36.2	2.4
Cyprodinil (シプロジニル)	36.0	199.6	5.5
Daimuron (ダイムロン)	125.0	452.8	3.6
Demeton-S-methyl sulfoxide (デメトン-S-メチルスルホキシド)	39.2	84.8	2.2
Diallate (ダイアレート)	5.6	51.2	9.1
Diclosulam (ジクロスラム)	27.0	151.4	5.6
Diflubenzuron (ジフルベンズロン)	5.6	27.2	4.9
Dimethirimol (ジメチリモール)	120.4	359.4	3.0
Dimethomorph E (ジメトモルフ)	35.4	147.2	4.2
Diuron (ジウロン)	44.0	147.0	3.3
Epoxiconazole (エポキシコナゾール)	79.8	397.0	5.0
Etobenzanid (エトベンザニド)	20.0	76.6	3.8
Etoxazole (エトキサゾール)	320.2	935.0	2.9
Fenamidon (フェナミドン)	30.8	148.8	4.8
Fenoxycarb (フェノキシカルブ)	60.6	246.6	4.1
Fenpropimorph (フェンプロピモルフ)	56.6	573.6	10.1
Fenpyroximate E (フェンピロキシメート)	41.6	180.2	4.3
Fenthion oxon sulfone (フェンチオンオキシソンスルホン)	67.4	207.4	3.1
Fenthion oxon (フェンチオンオキソン)	96.6	355.0	3.7
Fenthion sulfone (フェンチオンスルホン)	30.4	111.8	3.7
Fenthion sulfoxide (フェンチオンスルホキシド)	42.8	152.4	3.6
Fenthion (フェンチオン)	67.8	199.8	2.9
Ferimzone (フェリムゾン)	248.2	658.6	2.7
Flamprop-methyl (フラムプロップメチル)	236.4	913.4	3.9
Flazasulfuron (フラザスルフロン)	50.4	271.2	5.4
Fluazuron (フルアズロン)	23.4	164.2	7.0
Flufenacet (フルフェナセット)	23.2	87.6	3.8

S/Nの比率
 □: 2倍未満
 ■: 2倍以上、5倍未満
 ■: 5倍以上

Fig.1 ポジティブモード 続き Name (アルファベット順)	S/N		
	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio(②/①)
Flumetsulam (フルメツラム)	80.6	146.0	1.8
Fluridone (フルリドン)	78.2	242.4	3.1
Flutolanil (フルトランイル)	86.8	289.2	3.3
Forchlorfenuron (ホルクロルフエニロン)	89.6	341.8	3.8
Furathiocarb (フラチオカルブ)	64.2	251.0	3.9
Halosulfuron-methyl (ハロスルフロンメチル)	52.4	278.4	5.3
Haloxypop (ハロキシホップ)	11.8	39.4	3.3
Hexythiazox (ヘキシチアゾクス)	17.8	61.4	3.4
Imidacloprid (イミダクロプリド)	6.6	32.2	4.9
Indoxacarb (インドキサカルブ)	7.2	39.6	5.5
Iprovalicarb (イプロバリカルブ)	32.8	81.6	2.5
Isoprothiolane (イソプロチオラン)	78.4	274.6	3.5
Isoxaflutole (イソキサフルトール)	23.6	46.2	2.0
Lactofen (ラクトフェン)	4.6	17.8	3.9
Linuron (リニユロン)	25.0	103.2	4.1
Mefenacet (メフェナセツ)	130	435.0	3.3
Mefenpyr-diethyl (メフェンピルジエチル)	27.0	77.2	2.9
Methomyl (メソミル)	6.8	18.0	2.6
Methoxyfenozide (メトキシフェノジド)	2.2	4.6	2.1
Monolinuron (モノリニユロン)	16.4	81.6	5.0
Naproanilide (ナプロアニリド)	41.6	173.8	4.2
Novaluron (ノバルロン)	35.6	186.6	5.2
Oxabetrinil (オキサベトリニル)	23.0	76.6	3.3
Oxamyl (オキサミル)	7.8	25.6	3.3
Oxycarboxin (オキシカルボキシ)	72.8	146.2	2.0
Phenmedipham (フェンメディファム)	67.4	92.0	1.4
Phoxim (ホキシム)	5.6	33.4	6.0
Prochloraz (プロクロラズ)	11.4	52.8	4.6
Prometryn (プロメトリン)	124.6	513.6	4.1
Propaquizafop (プロバキザホップ)	28.2	118.8	4.2
Propiconazole (プロピコナゾール)	35.8	165.0	4.6
Pyraclostrobin (ピラクロストロビン)	41.8	135.4	3.2
Pyrazolynate (ピラゾリネート)	31.0	68.8	2.2
Pyrazophos (ピラゾホス)	50.0	181.6	3.6
Pyrazoxyfen (ピラゾキシフェン)	77.2	326.6	4.2
Pyrifthalid (ピリフタルド)	45.2	151.2	3.3
Pyrimethanil (ピリメタニル)	9.8	104.4	10.7
Quinalphos (キナルホス)	70.8	334.8	4.7
Quizalofop-ethyl (キザロホップエチル)	86.6	328.4	3.8
Sethoxydim (セトキシジム)	17.0	51.2	3.0
Siduron (シデュロン)	88.6	309.2	3.5
Simeconazole (シメコナゾール)	104.4	546.0	5.2
Tebuthiuron (テブチウロン)	151.4	421.6	2.8
Teflubenzuron (テフルベンズロン)	9.6	42.8	4.5
Tepraloxym (テプラロキシジム)	5.2	20.4	3.9
Thiabendazole (チアベンダゾール)	289	688.4	2.4
Thiacloprid (チアクロプリド)	104.4	336.8	3.2
Thiamethoxam (チアメトキサム)	54.0	179.8	3.3
Thidiazuron (チジアズロン)	33.8	181.6	5.4
Thiobencarb (チオベンカルブ)	39.4	261.6	6.6
Thiodicarb (チオジカルブ)	5.8	20.2	3.5
Thiuram (チウラム)	28.2	85.8	3.0
Tralkoxydim (isomer 1)(トラルコキシジム)	4.2	15.2	3.6
Triazophos (トリアゾホス)	214.2	710.2	3.3
Trichlorfon (トリクロルホン)	16.4	9.0	0.5
Tricyclazole (トリシクラゾール)	86.6	243.6	2.8
Trifloxystrobin (トリフロキシストロビン)	217.6	821.6	3.8
Triflumizole (トリフルミゾール)	14.4	44.8	3.1
Triflurumuron (トリフルムロン)	42.6	199.0	4.7
Triflumizole metabolite (トリフルミゾール代謝産物)	78.6	361.6	4.6

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.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 ネガティブモード

Fig.2 ネガティブモード Name (アルファベット順)	S/N		
	CH ₃ COONH ₄ ①	NH ₃ ②	Ratio(②/①)
2-4-D	104.4	537.2	5.1
2-4-DP	133.0	522.5	3.9
4-Chlorophenoxyacetic acid (4-クロロフェノキシ酢酸)	135.4	1089.8	8.0
Acifluorfen (アシフルオルフェン)	12.6	40.2	3.2
Bentazone (ベンタゾン)	494.6	1335.6	2.7
Bromoxynil (ブロモキシニル)	157.2	543.2	3.5
Cloprop (クロプロップ)	101.6	889.6	8.8
Dinotefuran (ジノテフラン)	238.8	493.0	2.1
Ethiprole (エチプロール)	170.2	520.2	3.1
Fipronil (フィプロニル)	439.8	1253.0	2.8
Flonicamide (フロニカミド)	201.2	388.8	1.9
Fluazinam (フルアジナム)	269.2	521.0	1.9
Fluroxypyr (フルロキシピル)	10.6	106.4	10.0
Fomesafen (ホメサフェン)	71.0	183.8	2.6
Lufenuron (ルフェヌロン)	122.4	245.8	2.0
MCPB	12.0	53.2	4.4
Mecoprop, MCPP (メコプロップ)	307.8	1575.2	5.1
Propetamphos (プロベタムホス)	168.0	1440.4	8.6
Triclopyr (トリクロピル)	20.0	104.2	5.2

S/Nの比率 □: 2倍未満, ■: 2倍以上、5倍未満, ■: 5倍以上