

## ノート

# GC/MS/MSを用いた茶(浸出液)農薬19種の一斉分析法

富森聡子, 西川 孝, 川合啓之, 林 克弘, 前田千恵, 松島理佳, 橋爪 清

## Simultaneity analysis method about 19 kinds of tea (decoction) with GC/MS/MS

Satoko TOMIMORI, Takasi NISHIKAWA, Hiroyuki KAWAI, Katuhiro HAYASI,  
Chie MAEDA, Rika MATHUSIMA and Kiyoshi HASHI Z UME

三重県内で使用されている茶農薬 19 種 (BHC 4 種, DDT 4 種, chlorothalonil, etofenprox, etoxazole, flucythrinate, chlorfenapyr, chlorpyrifos, myclobutanil, pyraclofos, pyridaben, cyhalothrin, tebuconazole) について外部イオン化法イオントラップ GC/MS/MS を用いた一斉分析法を検討した。GC/MS/MS の測定条件を検討し, Full Scan と MS/MS を組み合わせることにより高感度, 迅速に測定することが可能となった。

キーワード: イオントラップ GC/MS/MS, 茶(浸出液), 農薬, 一斉分析, プリカーサイオン

### はじめに

現在, 外国からの生鮮品, 加工品は増加の一途をたどり国内を流通している。このようななか, 中国産の冷凍野菜から殺虫剤のクロルピリホスが全国規模で検出されたり, 無登録農薬のカプタホール, フェンバレレート等が国内で使用されたことが発覚し, 食品中の残留農薬について社会的問題になるなど, 食の安全に対する国民の気運の高まりは, かつてないものがある。

食品中の残留農薬については, 厚生労働省は食品衛生法第7条第1項に基づき, 農作物及び農薬ごとに基準値およびその試験法が定められて, 現在, 242 種類の農薬で, 農産物ごとに残留基準値が定められ, 今後も毎年追加設定される見込みである。農水省は農薬取締法が改正され農産物個々に使用できる農薬を定めている。GC/MS<sup>1)</sup>で測定する場合, 食品由来のマトリックスが妨害し, 目的の農薬の定性, 定量が困難であり, また GC/MS-SIM 法での測定には長時間を要するという欠点がある。ポジティブリスト制に向けて, 簡便, 短時間, 多成分を同時に分析する検査方法の開発が急がれている。当部では既に GC/MS-SIM 法を用いた一斉分析法<sup>3)</sup>を開発して用いているが, GPC を用いる前処理でジクロロメタンの使用や測定時間等に改良点がある。そこで今回茶(製茶あるいは荒茶)を熱湯抽出し酢酸鉛でタンニンを除去する前処理を行い, GC/MS/MS<sup>4, 6)</sup>で Full Scan と MS/MS<sup>2)</sup>を併用することにより, 迅速に定量を行う方法を開発したので報告する。

### 実験方法

#### 1. 試料

市販されている茶

#### 2. 試薬および試液

農薬19種: BHC 4種, DDT 4種, クロロタロニル, エトキサゾール, フルシトリネート, クロルフェナピル, クロルピリホス, ミクロブタニル, ピリダベン, シハロトリン, エトフェンプロックス, ピラクロホス, テブコナゾール

各農薬標準原液: 各農薬標準品10mg をアセトンに溶かして100mL とした。

飽和酢酸鉛溶液: 酢酸鉛( )三水和物を水に溶かし飽和させる。

アセトン, エーテル, n-ヘキサン, 硫酸ナトリウム(無水)は和光純薬(株)製, 残留農薬分析用を用いた。

#### 3. 装置と分析条件

外部イオン化GC/MS/MSシステム: Thermo electron社製  
カラム: J&W Scientific社製 イオントラップ用キャピラリーカラムDB-5MSITD(30m× 0.25mm i.d. 膜圧0.25μm)

オープン温度: 60 (1min) 20 /min - 160 - 5 /min - 280 (5min)

注入口温度: 250

キャリアガス流量: 1.0mL/min

注入方法: Splitless with Surge

Surge 圧力: 190kPa(1min)

MS: (POLARIS Q)

トランスファー温度： 280  
 イオン源温度： 250  
 チューニング： Auto  
 AS(AS3000)： 注入量 1.0 μL  
 GC： (Trace GC2000 Ultra)

#### 4. 試験溶液の調整法

図1にフロー図を示す。前処理として茶の浸出液を調製する。製茶または荒茶9.0gを1Lのピーカに採取し、沸騰した蒸留水540mLを加え5分間放置する。これをNo.5Aのろ紙で自然ろ過する。そのろ液300mLを共栓三角フラスコに分取（これは試料5gに相当する。）する。飽和酢酸鉛溶液2mLを加え、振とう器で5分間ゆるく振とうする。生成したタンニンを用いブフナーロートで吸引ろ過する。残渣をアセトン水（1：1）50mLで洗浄する。ろ液を500mLの分液ロートに取り、エーテルヘキサン（1：1）100mLで2回振とうして抽出する。エーテルヘキサン層を共栓三角フラスコに分取し、無水硫酸ナトリウム適量を加え脱水する。No.5Cを用い吸引ろ過し、ろ液を40以下で乾固直前まで減圧濃縮し、アセトンで定容し、試験溶液とする。

### 結果および考察

#### 1. GC/MS/MSによる一斉分析条件の検討

##### 1.1 GC/MS/MS 測定時の条件

表1に検討した農薬19種の用途と定量下限値を示した。各農薬の標準液を用いて測定し、クロマトグラムとマススペクトルよりリテンションタイムとフラグメントイオンを確認し、Precursor Ionを選定した。そのPrecursor Ionを壊すためのExcitation VoltageとExcitation Energyの最適条件を決定し、表2に示した。

##### 1.2 GC/MS/MS 分析メソッド

各農薬のリテンションタイムからセグメントを8つに区分し、セグメントのなかにFull Scan、MS/MSのイベントを組み、GC/MS/MS分析メソッドを作成し、表3に示した。

#### 2. 添加回収実験

市販されている茶を用い、前処理を行った試料に各農薬標準液0.1ppmを添加した。その結果95~110%と良好な回収率を得た。

#### 3. 検出限界

各農薬の標準液を、Full Scanで測定を行い、ピークが確認（S/N=3）できる最低濃度になるまでアセトンで希釈した。その結果、各農薬とも0.010ppmまで測定可能であった。表1に示した。

### まとめ

外部イオン化イオントラップGC/MS/MSを用いた茶農薬の一斉分析法を検討し次に示す結果を得た。

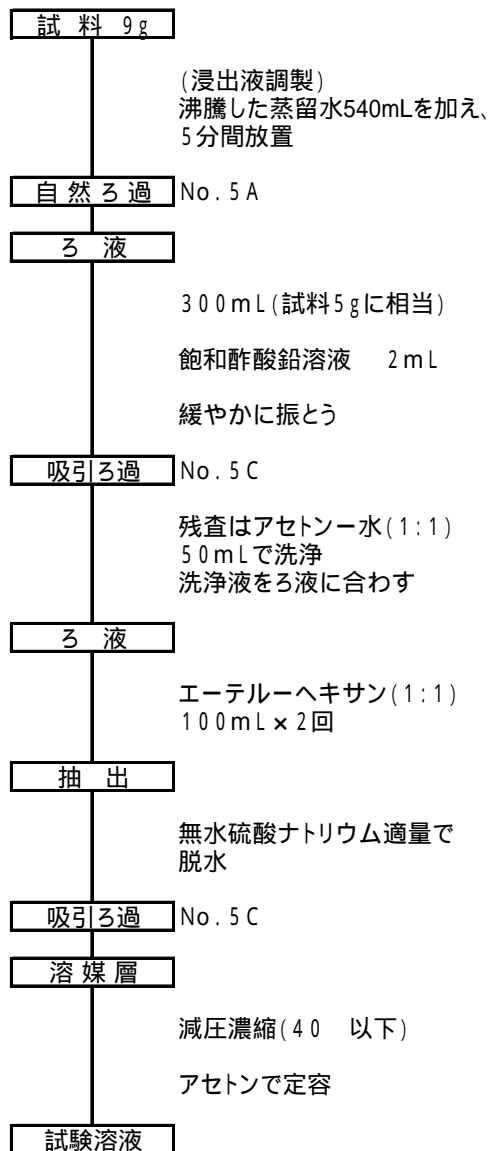


図 1 試験溶液の調製フローチャート

- 1) 部イオン化法GC/MS/MSを用いて茶農薬19種の測定条件を検討しFull ScanとMS/MS併用するメソッドを作成した。
- 2) その結果、1回の測定35分で定性分析、定量測定が可能であり、GC/MS-SIM法と比較して迅速であり、0.010ppmと高感度に分析できた。
- 3) 検出限界は農薬19種とも0.010ppmであった。本法に茶農薬を追加することでより他種類農薬を一斉に分析することが可能と考えられた。

表1 農薬19種の用途と定量下限値

農薬名	定量下限値	用途
クロロタロニル	0.010ppm	殺菌剤
エトフェンプロックス	0.010ppm	殺虫剤
エトキサゾール	0.010ppm	殺虫剤
フルシトリネート	0.010ppm	殺虫剤
クロルフェナビル	0.010ppm	殺虫剤
クロルピリホス	0.010ppm	殺虫剤
ミクロブタニル	0.010ppm	殺菌剤
ピラクロホス	0.010ppm	殺虫剤
ピリダベン	0.010ppm	殺虫剤
シハロトリン	0.010ppm	殺虫剤
テブコナゾール	0.010ppm	殺菌剤
- B H C	0.010ppm	殺虫剤
- B H C	0.010ppm	殺虫剤
- B H C	0.010ppm	殺虫剤
- B H C	0.010ppm	殺虫剤
pp`DDE	0.010ppm	殺虫剤
pp`DDD	0.010ppm	殺虫剤
op`DDT	0.010ppm	殺虫剤
pp`DDT	0.010ppm	殺虫剤

表2 GC / MS / MS測定時の条件

農薬名	Precursor Ion (m/z)	Excitation Voltage	Excitation Energy (V)
クロロタロニル	266	1.9	0.450
エトフェンプロックス	163	1.1	0.225
エトキサゾール	300	1.2	0.300
フルシトリネート	225	1.1	0.225
クロルフェナビル	247	1.6	0.300
クロルピリホス	314	0.5	0.225
ミクロブタニル	179	1.0	0.300
ピラクロホス	194	1.2	0.300
ピリダベン	147	1.1	0.225
シハロトリン	181	1.4	0.450
テブコナゾール	250	1.0	0.300
pp`DDE	246	1.5	0.450
pp`DDD	235	1.4	0.300
op`DDT	235	1.2	0.450
pp`DDT	235	1.3	0.300
B H C	219	1.0	0.450
B H C	219	1.0	0.450
B H C	219	1.0	0.450
B H C	219	1.0	0.450

表3 GC / MS / MS分析メソッド

セグメント	イベント	P.I*1	E.V*2	E.E*3
S e g Start Time 10.00	Ev.1 BHC	219	1.0	0.450
	Ev.2 BHC	219	1.0	0.450
S e g Start Time 12.25	Ev.1 BHC	219	1.0	0.450
	Ev.2 BHC	219	1.0	0.450
	Ev.3 F u l l S c a n			
S e g Start Time 18.50	Ev.1 pp`DDE	246	1.5	0.450
	Ev.2 ミクロブタニル	179	1.0	0.300
	Ev.3 クロルフェナビル	247	1.6	0.300
S e g Start Time 20.30	Ev.1 pp`DDD	235	1.4	0.300
	Ev.2 op`DDT	235	1.2	0.450
S e g Start Time 21.50	Ev.1 pp`DDT	235	1.3	0.300
	Ev.2 テブコナゾール	250	1.0	0.300
	Ev.3 エトキサゾール	300	1.2	0.300
S e g Start Time 25.00	Ev.1 シハロトリン	181	1.3	0.450
	Ev.2 ピラクロホス	194	1.2	0.300
S e g Start Time 27.00	Ev.1 F u l l S c a n			
	Ev.2 ピリダベン	147	1.1	0.225
	Ev.3 エトフェンプロックス	163	1.1	0.225

P.I\*1: Precursor Ion  
 E.V\*2: Excitation Voltage  
 E.E\*3: Excitation Energy

## 文 献

- 1) 難波順子, 剣持堅志, 武志保, 門田実, 今中雅章: 食品中の有害化学物質等に関する調査研究 残留農薬の一斉分析法について - 岡山県環境保健センター年報, 26, 58-64 (2002).
- 2) 井上智子, 佐々木さおり, 内川誠二, 平原嘉親, 塩見幸博, 外海泰秀: イオントラップ型 GC/MS/MS による農産物中低濃度レベルの残留農薬測定, 食衛誌, 44, 6, 310-315 (2003).
- 3) 小川正彦, 坂井亨, 大熊和行, 松本正, 久松由東, 中沢裕之: GPC 及び GC/MS-SIM を用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析, 食衛誌, 38, 2, 48-61 (1997).
- 4) M.Hesse H. Meier B..Zehe: 有機化学のためのスペクトル解析法, 化学同人, (2002).
- 5) 丹羽利充: 最新のマススペクトロメトリー, 25-26, 49-52, 化学同人, (2002).
- 6) 上野民夫, 平山和雄, 原田健一: バイオロジカルマススペクトロメトリー, 22, 現代化学, 増刊 31, 東京化学同人, (1997)