

## 残留農薬分析における GC/MS 一斉分析 農薬の LC/MS を用いた評価

### 著者

杉立 久仁代、城代 航、  
滝埜 昌彦、野原 健太、  
大塚 剛史、中村 貞夫

アジレント・テクノロジー  
株式会社

### 要旨

GC/MS 対象のポジティブリスト制度用として市販されている混合溶液の中には GC/MS での測定が不向きだとみられる農薬がいくつか存在します。また、農薬が検出した際の確認手段や、サンプルマトリックスの影響で分析が困難だった場合に LC/MS の知見があることは非常に有益です。そこで、ほうれん草検液にポジティブリスト制度用の GC/MS 対象農薬混合標準溶液を添加し、LC/MS での測定の可否を検討しました。その結果、検討した農薬のうち約 75% が、LC/MS で測定可能なことが分かりました。

## はじめに

GC/MS はその高い分解能と堅牢性から、残留農薬一斉分析において、現在でも広く使用されています。GC/MS の残留農薬一斉分析では、一般に市販の混合標準液が利用されることが多いですが、それらの中には、注入口やカラム内で熱分解を起こす農薬や低感度の農薬も含まれており、必ずしも GC/MS による測定が最善ではないと考えられる農薬も見られます。また、農薬が検出された際の確認手段や、マトリックスの影響で測定が困難だった場合には LC/MS での測定ができるかの知見を有していることは非常に有益です。

本アプリケーションノートでは、GC/MS での測定において課題のある農薬に着目し、LC/MS での測定に適しているか、などの基礎的検討を行いました。また、GC/MS では測定可能な農薬のうち LC/MS では難しかった農薬、異性体の分離の違いなど、いくつかの知見が得られましたので報告します。なお、GC/MS でしか測定できない第一種特定化学物質混合溶液（塩素系農薬）については検討の対象から外しました。

## 方法

### 農薬混合標準液

関東化学社製ポジティブリスト制度用農薬混合標準液 48, 63, 70, 73, 77, 79 (合計 288 成分)

### サンプル

ほうれん草

### 前処理

通知法

### 測定検液中のマトリックス濃度

LC/MS : 0.1 g/mL

GC/MS : 1 g/mL

### 検量線

LC/MS : 0.25 ~ 10 ppb

GC/MS : 2.5 ~ 100 ppb

### 分析条件

#### トリプル四重極 LC/MS

装置 : 1260 Infinity II Prime LC – Ultivo トリプル四重極 LC/MS

カラム : InertSustain C18 HP 3.0 mm, 100 mm, 3 μm (ジーエルサイエンス P/N 5020-14424)

注入量 : 1 μL

カラム温度 : 40 °C

移動相流量 : 0.3 mL/min

移動相 A : 2 mM 酢酸アンモニウム水溶液

移動相 B : メタノール

イオン化法 : AJS (ESI)

ドライガス : 300 °C, 10 L/min

シースガス : 300 °C, 12 L/min

ネブライザ : 50 psi

キャピラリー電圧 : 3500 V

ノズル電圧 : 0 V

測定モード : Dynamic MRM

コリジョンガス : 窒素

#### グラジエント

Time	%B
0.0	10.0
30.0	100.0
35.0	100.0
35.1	10.0
42.0	10.0

#### トリプル四重極 GC/MS

装置 : 8890 GC - 7000 E トリプル四重極 GC/MS

カラム : VF-5ms (p/n CP-8944)  
長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm

注入モード : パルスドスプリットレス (20 psi, 1 min)

注入口温度 : 250 °C

注入口ライナ : ウルトライナートスプリットレスライナ (p/n 5190-2293)

注入量 : 2 μL

カラム流量 : 水素 1.6 mL/min

オープン温度 : 70 °C (2 min) - 25 °C/min - 150 °C (0 min)  
- 3 °C/min - 200 °C (0 min)  
- 8 °C/min - 310 °C (5 min)

トランスファーライン温度 : 290 °C

イオン源温度 : 300 °C

測定モード : Dynamic MRM

ゲイン係数 : 10

コリジョンガス : 窒素 2.25 mL/min

## 結果

### GC/MS で測定が困難な農薬の LC/MS の測定結果

GC/MS で測定が困難な農薬を LC/MS で測定した分析結果の詳細を表 1 に記しました。ほうれん草抽出液中で 0.5 ppb（試料中濃度換算で 5 ppb）を添加したときのピーク形状、感度、再現性（6 回測定）に基づいて評価した結果を表 1 に示しました。基本的に RSD が 10 % 未満で測定できた農薬は ○、0.5 ppb で測定が困難だった農薬は × としました。アセフェート、メタミドホス、オメトエートは今回の条件ではピーク形状がよくなかったため、△ としました。オリザリンは他の農薬と比較してやや

感度が低く、ほうれん草中での再現性が RSD で 10 % を超えたことから、△ としました。ジオキサチオンやパラチオン、チオメトンなどの有機リン系農薬は LC/MS での高感度分析を期待しましたが、今回の一斉分析条件では測定が難しい状況でした。またクロルフェナピル、キャプタン、カブタホールについても、今回の測定条件では厳しいようでした。

図 1 には GC/MS で測定が困難な農薬で、LC/MS では良好な結果の得られた農薬の MRM クロマトグラムの一部を例として示しました。

表 1. GC/MS で測定が困難な農薬の LC/MS による測定結果（ほうれん草検液中 0.5 ppb）

化合物名	分類	GC/MS での測定が難しい理由	LC/MS
アセタミプリド	ネオニコチノイド系	感度が悪く、テーリングしやすい	○
クロチアニジン	ネオニコチノイド系	複数ピークの出現（おそらく分解）	○
アセフェート	リン系 (P=O) OS	テーリングしやすい	△
メタミドホス	リン系 (P=O) OSNH2	テーリングしやすい	△
オメトエート	リン系 (P=O) O2S	テーリングしやすい	△
ジメトエート	リン系 (P=S) O2S	テーリングしやすい	○
ジクロトホス	リン系 (P=O) O3	テーリングしやすい	○
モノクロトホス	リン系 (P=O) O3	テーリングしやすい	○
イソキサチオン	リン系 (P=S) O3	注入口の汚れによって検出が難しくなる	○
イソキサチオンオキソン	リン系 (P=O) O3	注入口の汚れによって検出が難しくなる	○
ジオキサチオン	リン系 (P=S) O2S が 2 つ	分解物が検出	×
パラチオン	リン系 (P=S) O3	水素キャリアで若干感度が低い	×
チオメトン	リン系 (P=S) O2S	選択性に劣るため、サンプルによっては難しい	×
フェナミホス	リン系 (P=O) O2NH	感度が若干劣る	○
メカルバム	リン系 (P=S) O2S	感度が若干劣る	○
アレスリン	ピレスロイド	感度及び選択性に劣る	○
レスメトリン	ピレスロイド	感度が若干劣る	○
イマザリル	イミダゾール	テーリングしやすい	○
チアベンダゾール	イミダゾール	テーリングしやすい	○
カブタホール	フタルイミド	注入口で熱分解しやすい	×
キャプタン	フタルイミド	注入口で熱分解しやすい	×
トリアジメノール	トリアゾール	水素キャリアで若干感度が低い	○
ビテルタノール	トリアゾール	選択性に劣るため、サンプルによっては難しい	○
シメトリン	トリアジン	感度が若干劣る	○
クロルフェナピル	フェニルピロール	感度が若干劣る	×
イマザメタベンズメチルエステル	イミダゾリノン	非常にテーリングしやすい	○
オリザリン	ジニトロアニリン	感度が若干劣る	△
カルボキシ	アニリド	感度が若干劣る	○
メトプレ	セスキテルベン	感度が若干劣る（特に異性体 I）	○

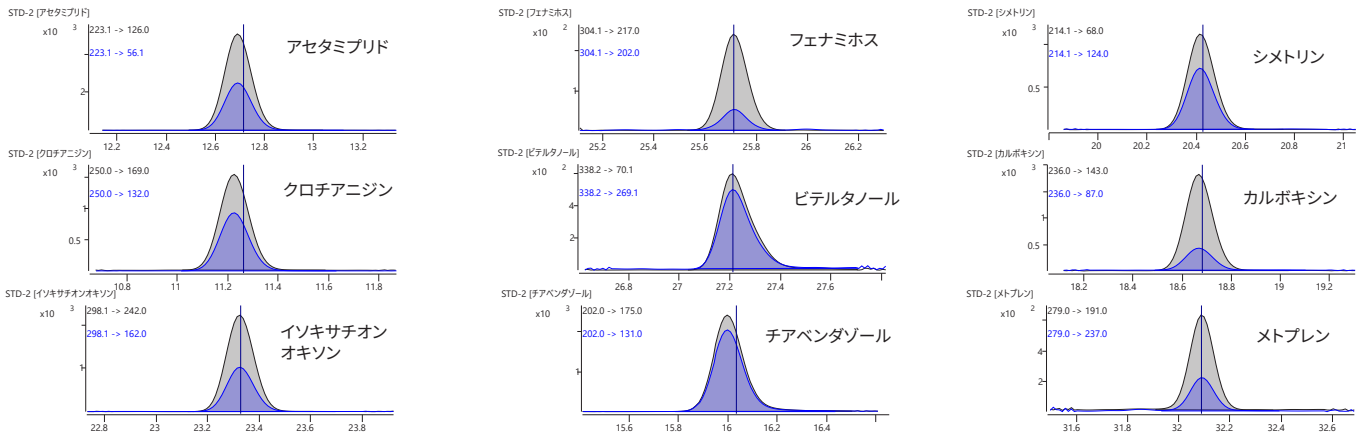


図 1. ほうれん草検液中 0.5 ppb の LC/MS/MS クロマトグラム

### GC/MSで測定可能だが LC/MS で測定が困難だった農薬

表 2 には、GC/MS では測定が可能でしたが、LC/MS での分析が難しかった農薬を示しました。

表 2. LC/MS で測定が困難だった農薬

分類	農薬名
有機塩素系	BHC(δ), DDD(4,4'), DDE(4,4'), エンドスルファンサルフェート, キントゼン, クロロベンジレート
有機リン系農薬	シアノホス, デメトン-S-メチル, パラチオンメチル, フェントロチオン, ホルモチオン
ジニトロアニリン系農薬	エタルフルラリン, トリフルラリン, ベンフルラリン
その他	クロルフェンソ, ニトラピリン, ピンクロゾリン, フサライド, プロシミドン, プロモプロピレート, ペルタン, メトキシクロール, ジメチピンなど

### 異性体の分離の違い

GC/MS と LC/MS で異性体の分離パターンが異なる農薬がいくつか認められましたので、図 2 に示しました。

多くの場合、LC/MS に比べると GC/MS の方が各異性体の分離において優れることが多いですが、メビンホスのように LC/MS の方が異性体の分離が良好な農薬も一部見られました。

ただ、異性体の分離については、メトブレンやビテルタノールのように GC/MS 分析においては、異性体のどちらかの含有率が低いために、低濃度まで測定することが難しいこともあります。また、トリアジメノールやペルメトリンなどのように、試薬メーカーやロットによっては含有している異性体の比率が異なることもあります。これらの農薬の残留濃度は異性体を合算して報告することが多いため、一概に分離が良好なことが農薬の定量に向いているとは限りません。

図 2 には、異性体の分離の異なった農薬を示しました。

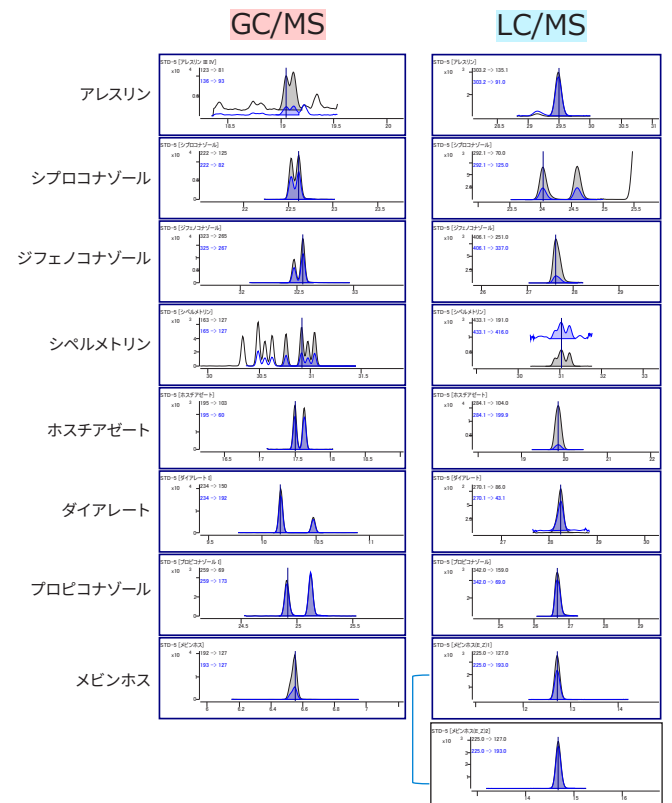


図 2. GC/MS と LC/MS の異性体の分離の違い

## まとめ

検討した 288 成分の農薬のうち、LC/MS で測定が可能と判断されたのは 216 成分で、これは今回検討した農薬の約 75 % を占めました。今回の検討の目的であった、GC/MS での測定が困難だと考えられた農薬では約 65 % が LC/MS で測定することが可能でした。しかしながら、GC の注入口で分解しやすいキャプタンやカプタホール、極性の高い一部の有機リン系農薬では LC/MS の一斉分析でも測定が難しかったことから、さらなる検討が必要だと考えられました。一方、GC/MS 対象の混合溶液を用いたことで、GC/MS 対象とされていても LC/MS での測定が可能か否かの知見や、異性体の分離が異なるなどの新しい知見も得られました。

今回の検討では、通知法の前処理に従い、ほうれん草処理した検液を用いて検証を行いました。そのため、他の作物や異なる前処理条件の場合、測定の可否が異なる可能性があります。したがって、LC/MS での分析の可否はさらに検討を進めて、慎重に判断する必要があります。

本アプリケーションノートは第 46 回農薬残留分析研究会（2023, 長野）で発表した内容です。

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE87813031

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2024  
Printed in Japan, March 4, 2024  
5994-7219JAJP