

資料

LC-MS/MSによる農産物及び畜水産物中の アミノピラリド及びクロピラリドの同時分析法の検討

杉村 光永, 豊田 安基江, 井原 紗弥香, 松尾 健

Simultaneous Determination of Aminopyralid and Clopyralid in Agricultural Products and Animal and Fisherly Products by Liquid Chromatography with Electrospray Tandem Spectrometry

MITSUNORI SUGIMURA, AKIE TOYOTA, SAYAKA IHARA and TAKESHI MATSUO

(Received Oct. 24, 2008)

液体クロマトグラフ・質量分析装置 (LC-MS/MS) を用いて, 農産物及び畜水産物中のアミノピラリド (AMP) 及びクロピラリド (CLP) の同時分析法を検討した。

それぞれの農薬は, 試料から酸性条件下アセトンで抽出した後, 抽出液を多孔性ケイソウ土カラムで精製した。次いでトリメチルシリルジアゾメタン (TMS-DM) でメチル化し, グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム (ENVI-Carb/CL-NH₂ カラム) 及びシリカゲルミニカラム (Si カラム) で再度精製した後, LC-MS/MS で測定及び確認する方法とした。

添加回収試験の結果, AMP の回収率が, 農産物では, 74.7%~84.9% (CV%=2.1%~9.8%) で, 畜水産物では, 74.7%~86.7% (CV%=1.6%~11.8%) であった。

CLP の回収率は, 農産物では 72.6%~85.1% (CV%=1.8%~13.6%) で, 畜水産物では 82.6%~87.8% (CV%=3.3%~11.3%) であった。

キーワード: アミノピラリド, クロピラリド, 農産物, 畜水産物, LC-MS/MS, シリカゲルミニカラム, ENVI-Carb/CL-NH₂ カラム, トリメチルシリルジアゾメタン (TMS-DM)

緒 言

AMP は, 平成 15 年 5 月の食品衛生法の改正に伴い, 農産物では, 小麦粉に, 畜水産物では, 牛の筋肉他 11 種類に, 新たに基準が設定された農薬である。しかし, 厚生労働省の食品に残留する農薬等の試験法 (通知法) [1]には, 未だこの農薬の試験法は示されていない。

今回, 我々は AMP が, CLP と同様に, -COOH を有するピリジン系の農薬であることから, CLP の通知法 [2]を参考に, これら 2 種類の農薬の同時分析法を検討したので報告する。

なお, この分析法の検討は, 厚生労働省の委託事業として実施した。

実験方法

1 試料

試料は, 次のとおり, 農産物 10 種類及び畜水産物 10 種類の計 20 種類の食品とした。

(1) 農産物: 玄米, 小麦, 大豆, ほうれん草, キャベツ,

ばれいしょ, オレンジ, レモン, りんご, 茶葉

(2) 畜水産物: 牛の筋肉, 牛の脂肪, 牛の肝臓, 鶏の筋肉, 鶏の肝, 鮭, エビ, 牛乳, 鶏卵, うなぎ

2 試薬等

- (1) AMP 標準品は林純薬工業 (株) 製を用いた。
- (2) CLP 標準品はアルドリッチ社製を用いた。
- (3) TMS-DM はアルドリッチ社製 50%~60% *n*-ヘキサン溶液を *n*-ヘキサンで約 10% に希釈して用いた。
- (4) アセトン, 酢酸エチル及び *n*-ヘキサンは残留農薬試験用, メタノールは残留農薬試験用及び高速液体クロマトグラフィー用, トリエチルアミン (TEA) は市販品特級を用いた。
- (5) 超純水はミリポア社製の超純水製造装置 Milli-Q シリーズの LC-MS/MS 分析用を用いた。
- (6) 多孔性ケイソウ土カラムはジエールサイエンス (株) 社製の 20mL 保持用を用いた。
- (7) ENVI-Carb/CL-NH₂ カラムはウォーターズ社製を用いた。
- (8) Si カラム (500mg) はスペルコ社製を用いた。
- (9) その他の試薬等は通知法 [3] に準じた。

3 装置

- (1) 液体クロマトグラフ (LC) : アジレント社製 Agilent1100 シリーズを用いた.
 (2) 質量分析装置 (MS/MS) : アプライドバイオシステム社製 API3000 を用いた.

4 分析条件

LC 及び MS/MS の分析条件は表 1 に示した.
 また, AMP 及び CLP のメチル化物のモニターイオン及びイオン化エネルギー等の条件を表 2 に示した.

5 検量線の作成及び定量

AMP 及び CLP 標準品の 100 μ g/mL メタノール溶液を調製し, それぞれ 1mL を採り, 1 μ g/mL メタノール混合標準溶液を調製した. この 1mL を採り, 窒素ガスを通じて溶媒を除去した. 残留物に酢酸エチル及びメタノール (1:1) 混液 2mL を加えて溶かし, 次いで TMS-DM0.5mL を加え, 密栓し, 室温で 5 分間放置した. 溶液にアセトン 10mL を加えた後, 40 $^{\circ}$ C 以下で溶媒を除去した. この残留物はメタノールを加えて溶かし, 50mL とした. この溶液をメタノールで希釈し, AMP

表 1 LC-MS/MS 分析条件

LC conditions	
Analytical column:	XTerra MS C18, 3.5 μ m, 150 x 2.1 mm (Waters)
Mobile phase flow rate:	0.20 mL/min
Mobile phase	
Solvent A:	5 m mol/L ammonium acetate/methanol
Solvent B:	5 m mol/L ammonium acetate/water
Gradient profile:	40% A \rightarrow 80% A (5min) \rightarrow 80% A (10min)
Column temperature:	40 $^{\circ}$ C
Acquisition time:	15 min
Injection volume:	5 μ L
MS/MS conditions	
Scan Type:	MRM
Ion Source:	ESI
Desolvation gas:	N ₂ , 6 L/min
Polarity:	Positive
Nebulizer Gas	14
Curtain Gas	9
Ion Transfer Voltage	5500
Temperature	550
Collision Gas	12
Dwell Time (msec)	150

表 2 アミノピラリド及びクロピラリドのモニターイオン及び分析条件

	m/z	DP	FP	CE	CXP
アミノピラリド (メチル化物)	+221 \rightarrow 189	38	320	21	10
	+221 \rightarrow 161	38	250	31	8
	+221 \rightarrow 134	38	320	47	24
	+223 \rightarrow 192	38	320	21	10
	+223 \rightarrow 163	39	250	31	8
	+223 \rightarrow 136	38	250	49	48
クロピラリド (メチル化物)	+206 \rightarrow 174	35	250	19	10
	+206 \rightarrow 146	35	270	33	26
	+206 \rightarrow 110	37	260	55	20
	+208 \rightarrow 176	35	260	19	10
	+208 \rightarrow 148	35	300	31	8
	+208 \rightarrow 112	35	200	53	20

DP Declustering Potential
 FP Focusing Potential
 CE Collision Energy
 CXP Collision Cell Exit Potential

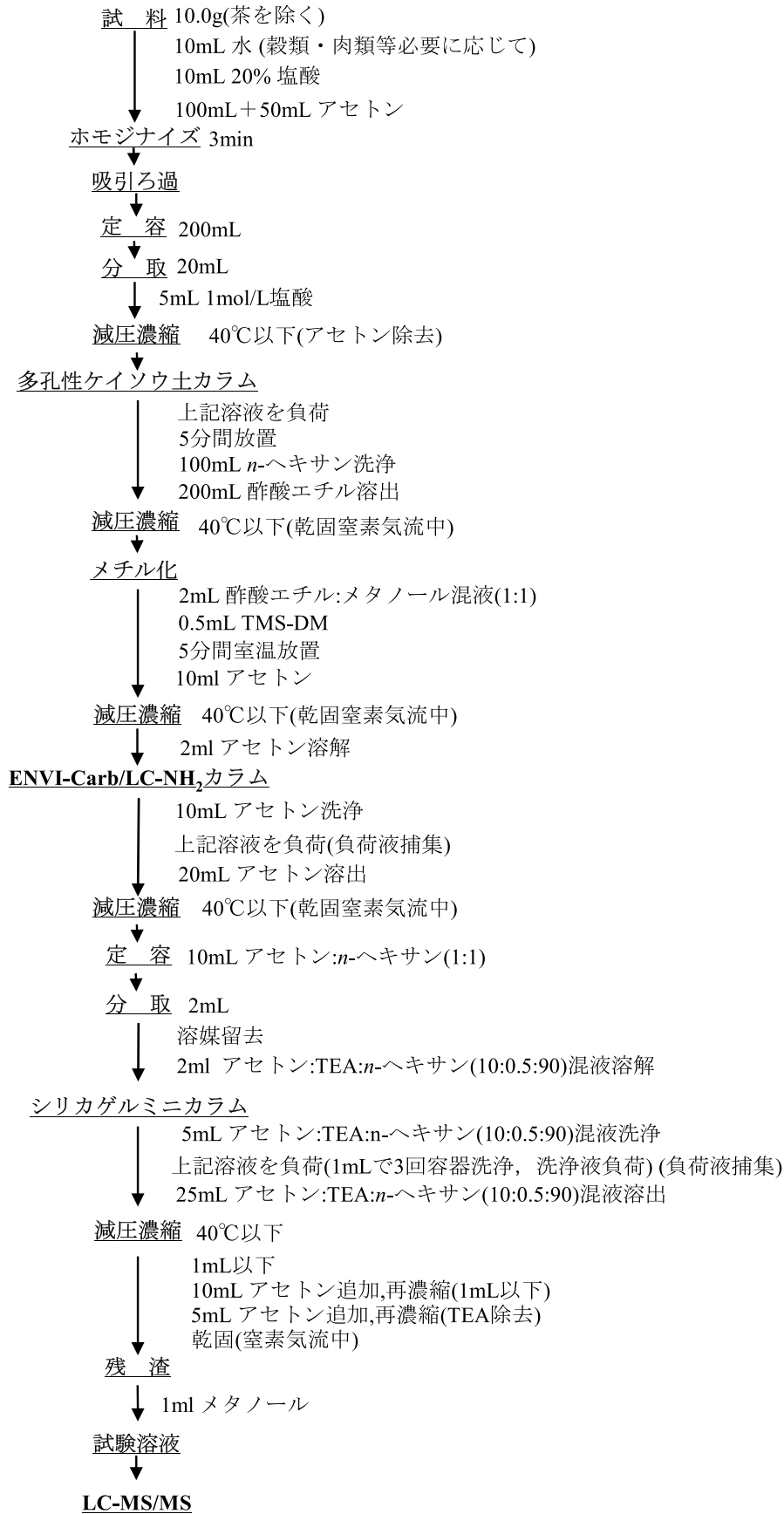


図1-1 分析方法

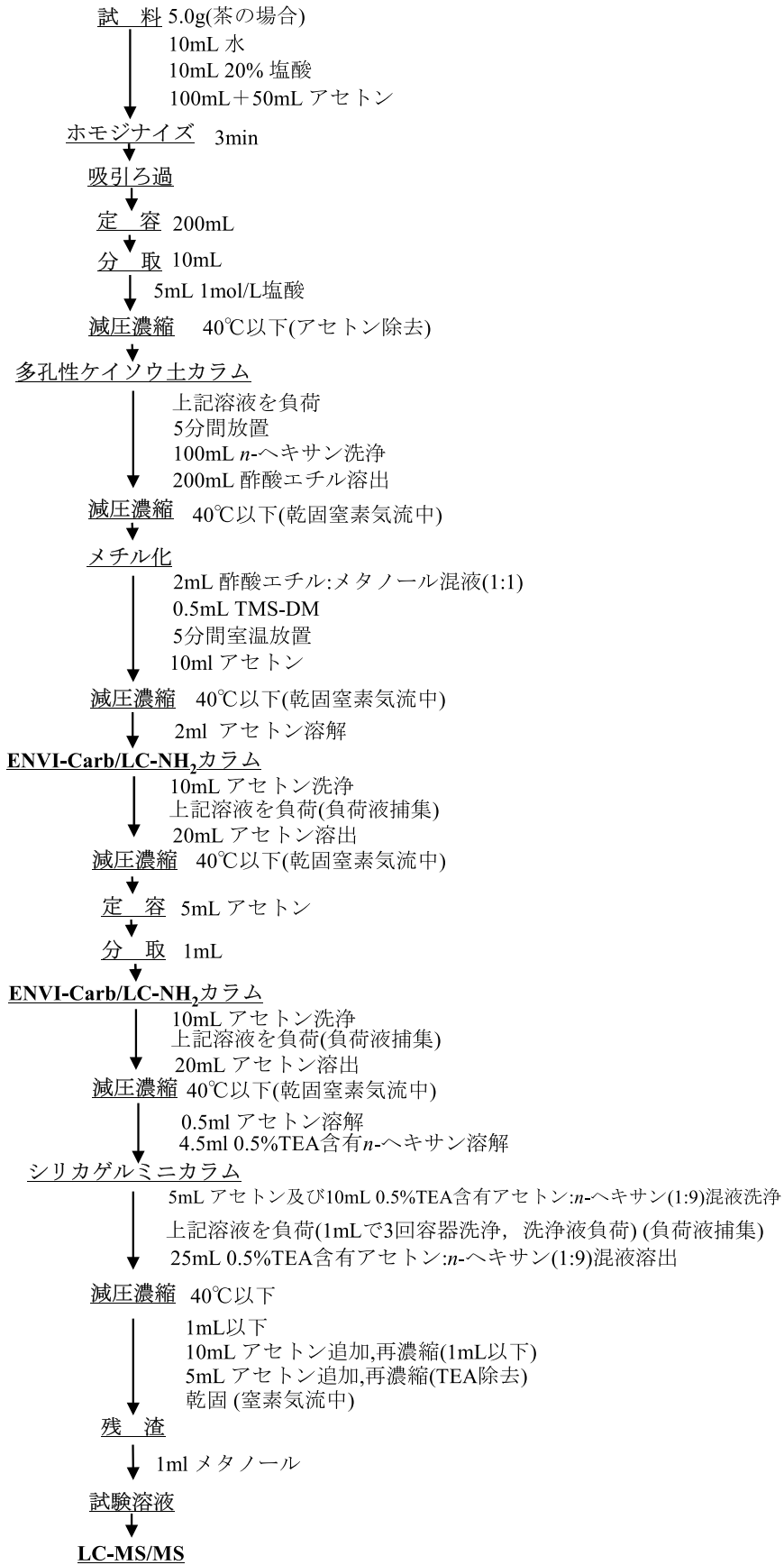


図1-2 分析方法

及び CLP の 0.001 μ g/mL ~ 0.02 μ g/mL 溶液を数点調製し、それぞれ 5 μ L を LC-MS/MS に注入し、ピーク面積法で検量線を作成し、試験溶液の AMP 及び CLP の含有量を求めた。

6 試験溶液の調製方法

茶葉を除く試料の試験溶液の調製方法を図 1-1 に示した。茶葉を試料とした場合の試験溶液の調製方法は図 1-2 に示した。

結果及び考察

1 LC-MS/MS 及びメチル化による分析

AMP は CLP と同様に、-COOH を有するピリジン系の農薬であることから、CLP の通知法を参考に、こ

の 2 農薬が同時に分析可能な条件を検討した。今回、LC-UV 及び LC-MS についても同時分析が可能か検討したが、両者共に十分な感度が得られないために、定量限界値 0.01 μ g/g が分析できなかった。このため、LC-MS/MS を用いた同時分析法を検討した。

しかし、AMP 及び CLP 共に、-COOH のままでは LC-MS/MS を用いても、定量限界値 0.01 μ g/g が分析できなかったために、これらの農薬を TMS-DM によりメチル化したのち、分析する方法を検討した。

AMP 及び CLP 構造式等を図 2 に、AMP 及び CLP のメチル化物の MS/MS スペクトルを図 3 に示した。

2 LC 条件の検討

AMP 及び CLP は図 2 に示すとおり、-COOH を有するピリジン系の農薬であり、TMS-DM で容易にメチ

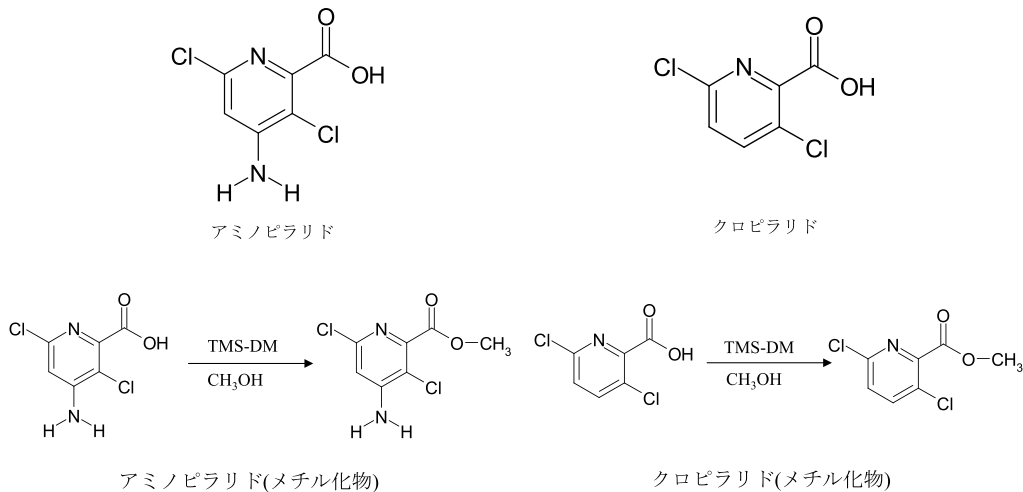


図 2 構造式等

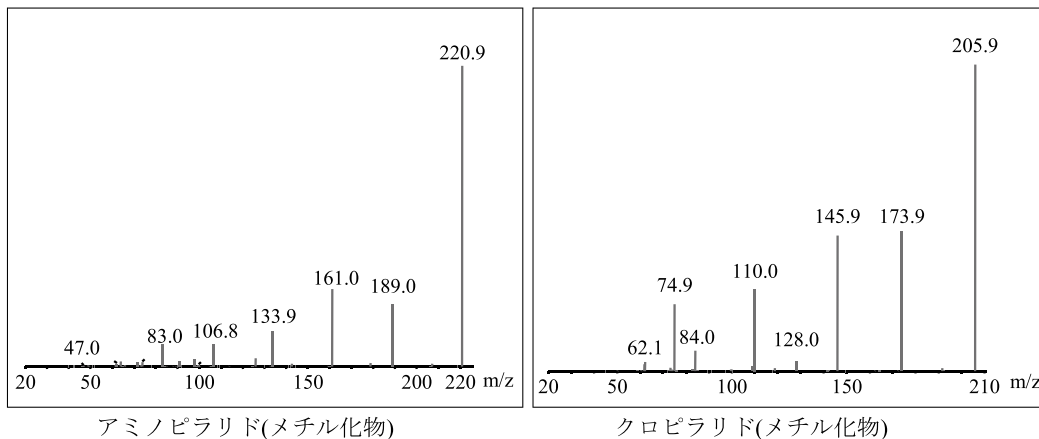


図 3 MS/MS スペクトル

MS/MS 装置：アプライドバイオシステムズ API3000

測定条件：Ion Source: ESI (positive), IonTransfer Voltage: 5,500 (V), DP: 30 (eV), FP: 200 (eV), CE: 55 (eV), MCA: 26cycles

ル化された。この AMP 及び CLP のメチル化物について表 1 に示すとおり、5mmol/L 酢酸アンモニウム含有の水及びメタノールの混合移動相を用いた場合には、OSD 系の LC 用カラムにおいて、良好な MRM クロマトグラムが得られた。表 1 に示す LC カラムを用いた場合の MRM クロマトグラムを図 4 に示した。

3 試料からの抽出溶媒の検討

CLP の通知法に従って、酸性条件下アセトン溶液を用いた。標準物質による予備試験の結果、農産物及び畜水産物共に AMP 及び CLP が 98% 以上の回収率が得られたため、試料は CLP の通知法に従って酸性条件下アセトン溶液を用いて抽出した。

4 脱脂操作法の検討

CLP の通知法では、脱脂操作に多孔性ケイソウ土カラムを用いている。通知法にしたがって、試料 10g (茶葉の場合は 5.0g) を採り、酸性条件下アセトン溶液で抽出し、吸引ろ過した後、アセトンで 200mL に定容した。この 20mL (茶葉の場合は 10mL) を分取し、1mol/L の塩酸溶液 5mL を加えて、減圧濃縮し、アセトンを除去した溶液を調製し、多孔性ケイソウ土カラムに負荷した。次いで *n*-ヘキサン 100mL を注入し、流出液は捨てた後、AMP 及び CLP をこのカラムから溶出させる酢酸エチルの必要量について検討した。その結果、AMP

及び CLP 共に酢酸エチル 200mL 以上を要した。このため、今回、酢酸エチル 200mL で溶出することとした。

5 メチル化条件の検討

通知法では、メチル化には、メチル化剤として主にジアゾメタンが用いられている。今回、ジアゾメタンよりも取り扱いが簡便な 10% TMS-DM *n*-ヘキサン溶液 (メチル化剤) を用いて検討した。

AMP 及び CLP のメチル化は、メチル化物の固相ミニカラムによる精製方法を検討するため、多孔性ケイソウ土カラムによる脱脂操作後に行うこととした。

(1) 反応時間

AMP 及び CLP の 1 μ g/mL 混合標準溶液 1mL を採り、窒素気流中で溶媒を除去したのち、酢酸エチル及びメタノール (1:1) 溶液 2mL に溶解し、メチル化剤 0.5mL を加えて室温で反応させ、AMP 及び CLP のメチル化に必要な時間を検討した。その結果、AMP 及び CLP は、1 分以内にメチル化されることが判明した。実試料では、各試料の夾雑物に影響を考慮して、反応時間を 5 分間程度とした。

(2) メチル化剤の必要量

AMP 及び CLP 1 μ g/mL 混合標準溶液 1mL を採り、窒素気流中で溶媒を除去したのち、酢酸エチル及びメタノール (1:1) 溶液 2mL に溶解して、メチル化剤の添加量を 0.05mL ~ 0.5mL まで変化させて、それぞれ室温

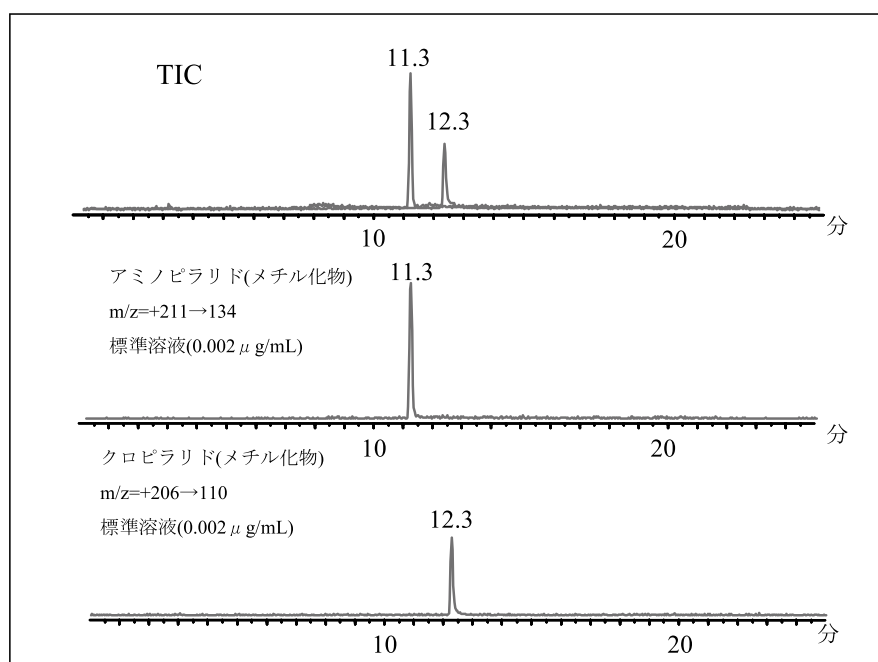


図 4 MRM クロマトグラム
LC-MS/MS 条件: 表 1 に示した。

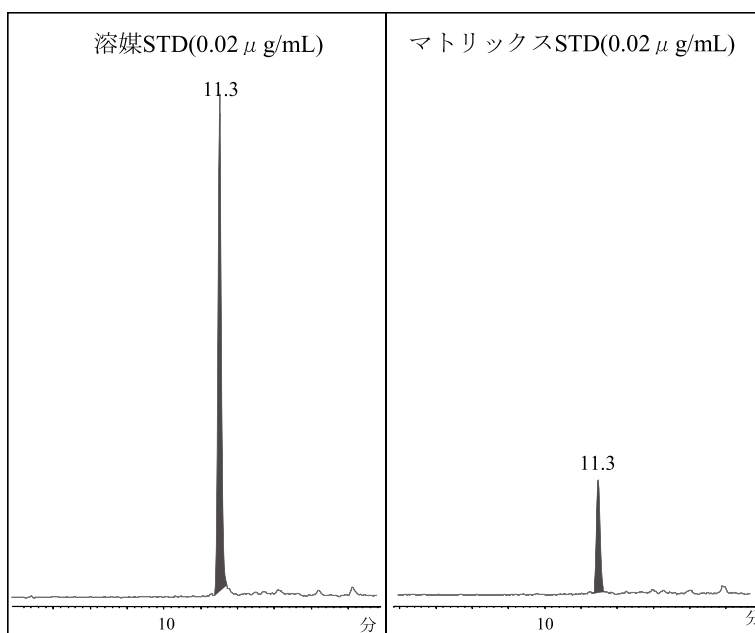


図5-1 溶媒STD及びマトリックスSTDのMRMクロマトグラム

精製方法: ENVI-Carb/LC-NH2 カラム (溶出溶媒: アセトン 20mL)

測定物質: アミノピラリド (メチル化物)

試料: りんご

モニターイオン: $m/z = +221 \rightarrow 134$

溶媒STD: メタノール溶媒の標準溶液

マトリックスSTD: メタノール標準溶液で調製したりんご試料の試験溶液

試料濃度: 1g/mL

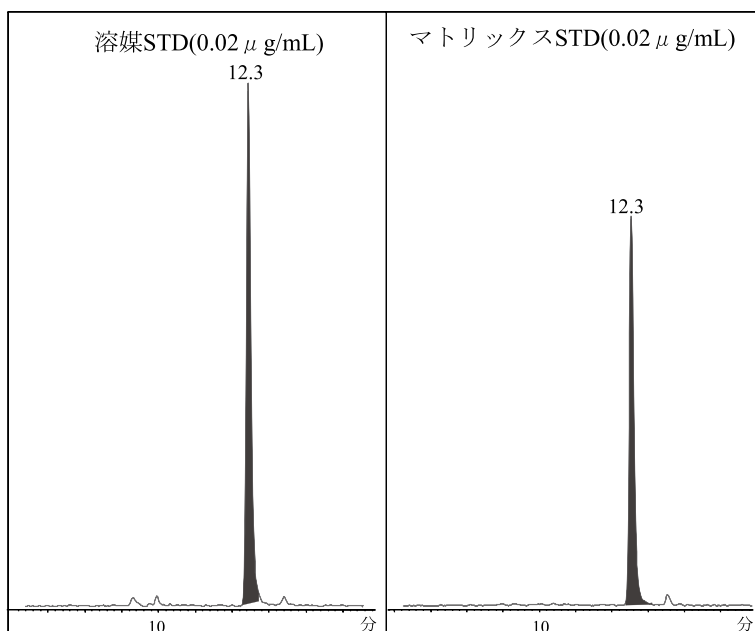


図5-2 溶媒STD及びマトリックスSTDのMRMクロマトグラム

精製方法: ENVI-Carb/LC-NH2 カラム (溶出溶媒: アセトン 20mL)

測定物質: クロピラリド (メチル化物)

試料: りんご

モニターイオン: $m/z = +206 \rightarrow 110$

溶媒STD: メタノール溶媒の標準溶液

マトリックスSTD: メタノール標準溶液で調製したりんご試料の試験溶液

試料濃度: 1g/mL

で5分間反応させ、メチル化剤の必要量を検討した。その結果、AMP及びCLPのそれぞれ1 μ gをメチル化するのにメチル化剤は0.05mLで十分な量であった。

しかし、実試料では、各試料の夾雑物の影響を考慮して添加量を0.5mLとし、さらに、1分間経過後にメチル化剤を数滴加え、TMS-DMの黄色が消失、或いは気泡が発生す場合には、さらにメチル化剤を追加し、反応を終結させることとした。

(3) メチル化物の日差変動

AMP及びCLPを今回のメチル化条件で、7日間にわたり、毎日メチル化を行った。このメチル化物をLC-MS/MSで分析し、MRMクロマトグラムの面積値を比較したところ、面積値の変動係数(CV%)は、AMPが1.5%及びCLPが2.1%と分析に支障となる変動は認められなかった。

したがって、今回のメチル化剤TMS-DMはAMP及びCLPの分析に使用可能であることが判明した。

6 固相ミニカラムによる精製方法の検討

(1) 茶葉以外の農産物及び畜水産物

a ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムによる精製

(a) 予備試験

多孔性ケイソウ土カラムは、食品中の脂質成分の除去には有効であるが、酢酸エチルを溶出液とするため、さらに葉緑素、色素成分及び脂肪酸を精製する必要がある

ことから、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムによる精製法を検討した。

AMP及びCLPのメチル化物は、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムにより精製する場合に、溶出は酢酸エチル或いは、アセトンのどちらの溶媒も使用可能であった。今回は、溶媒除去が容易なアセトンを用いることとし、AMP及びCLPのメチル化物の溶出に必要なアセトン量を試験した。ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムをアセトン10mLでコンディショニングしたのち、AMP及びCLPのメチル化物の1 μ g/mLアセトン溶液1mLをカラムに注入し、アセトンで溶出させたところ、20mLでAMP及びCLPのメチル化物は全て溶出した。従って、今回の分析方法ではアセトン20mLで溶出することにした。

(b) 実試料試験

りんごの試料に、AMP及びCLP標準物質0.02 μ g/gとなるように添加して、回収試験を実施した。図1-1に示す分析方法にしたがつて、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムによる精製操作までを行い、LC-MS/MSで分析した。その結果AMPは回収率が約30%であり、CLPは約70%であった。

LC-MS/MSによる分析では、試料由来のマトリックスによりイオン化が抑制または促進され、検出感度が変化することが報告されている[3][4]。

今回の分析法において、試料由来のマトリックスによるイオン化の影響を調べた。それは、図1-1に示す

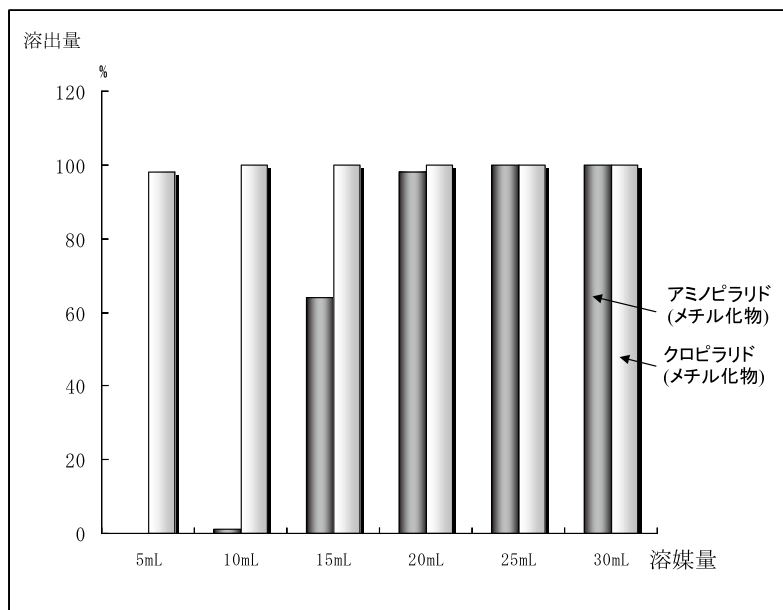


図6 シリカゲルミニカラム溶出試験

溶出溶媒：アセトン：TEA：*n*-ヘキサン (10：0.5：90) 溶液
標準物質負荷量 (メチル化物)：0.1 μ g

分析方法にしたがつて、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムによる精製操作まで実施したりんごの試料について、0.02 μg/mL の標準溶液を用いて、試験溶液（マトリックス STD）を調製し、このマトリックス STD とメタノールで調製した標準溶液（溶媒 STD）0.02 μg/mL とを LC-MS/MS で分析し、その MRM クロマトグラムの面積値を比較する方法を用いた。その結果を図 5-1 及び図 5-2 に示した。AMP 及び CLP 共に溶媒 STD の面積値に比べてマトリックス STD の面積値が減少したため、イオン化の抑制が起こり、回収率が低下したことが判明した。

(c) Si カラムによる精製

AMP 及び CLP のメチル化物は、今回の LC-MS/MS の測定条件では、0.001 μg/mL の標準溶液 5 μL を LC に注入することで、ノイズとシグナルの比が 10 以上の AMP 及び CLP の MRM クロマトグラムが得られた。このため、試料マトリックスの影響を最小限に抑えるため、当初、試料濃度 1g/mL の試験溶液を調製したが、この試験溶液を 5 倍に希釈し、試料濃度 0.2 g/mL とし、次に示す Si カラムによる精製方法の検討を行った。

TEA は、ODS 系のカラムを用いた分析において、酸性化合物の保持にイオンペア試薬として使用されている。通知分析法においても「LC/MS による農薬等の一斉試験法 II（農産物）」[5]として、主に酸性化合物の農薬の一斉試験法に用いられている。今回、アセトン及び *n*-ヘキサン（10:0.5:90）溶液 25mL で溶出が可能であった。また、図 7-1 及び図 7-2 に示すとおり、メタノールで 5 倍希釈したりんごの試験溶液（試料濃度 0.2 g/mL）について、Si カラムで精製したところ、マトリックスによるイオン化の抑制は認められなかった。従って、今回、各農産物（茶葉を除く）及び畜水産物の添加回収試験においては、試料濃度 0.2 g/mL を調製し、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラム及び Si カラムで精製した後、LC-MS/MS で分析することとした。

(2) 茶葉の場合

a ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムによる精製

茶葉は、マトリックスの影響が大きいいため、図 1-2 に示すとおり、試料採取量を 5.0g とした。茶葉以外の試料では、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムに負荷する試料量は 1g であるが、茶葉は、0.25g と 4 分の 1 とした。しかし、茶葉の場合、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムで精製した溶液は、茶褐色を呈していた。この試料溶液の溶媒を除去した後、茶葉以外の試料と同様の操作方法で Si カラムに負荷すると、カラムが目詰まりを起こして溶出できなかった。

このため、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムによる精製を

行った後、試料溶液を 5mL に定容した。この 1mL（試料量として 0.05g）を分取し、再び ENVI-Carb/LC-NH₂ カラムにより精製した後、Si カラムにより精製を行うこととした。

b Si カラムによる精製

茶葉以外の試料と同様に、茶葉の試験溶液をアセトン、TEA 及び *n*-ヘキサン（10:0.5:90）溶液 2mL に溶解後、アセトン、TEA 及び *n*-ヘキサン（10:0.5:90）溶液 25mL で溶出した。この試験溶液について分析を行ったところ、AMP 及び CLP 共に良好な回収率が得られなかった。この原因を調べたところ、アセトン、TEA 及び *n*-ヘキサン（10:0.5:90）溶液では、茶葉の残留物を十分に溶解することができなかったために、AMP 及び CLP のメチル化物が茶葉の残留物に吸着されたもの推察された。

このため、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラム精製後の残留物を 0.5mL アセトンで溶解した後、TEA 及び *n*-ヘキサン（0.5:100）溶液 4.5mL を追加して加え、Si カラムに負荷したのち、アセトン、TEA 及び *n*-ヘキサン（10:0.5:90）溶液 25mL で溶出した。残留物を 0.5mL のアセトンで溶解することにより、AMP 及び CLP 共に良好な回収率が得られた。

したがって、茶葉の場合は、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラム精製を二度実施し、さらに、Si カラム精製については、茶葉の精製残留物をアセトンで溶解した後、次いで TEA 及び *n*-ヘキサン（0.5:100）溶液を加えて、カラムに負荷することとした。

7 TEA の除去

TEA が、試験溶液に残留した場合の MRM クロマトグラムに与える影響を調べた。10% TEA メタノール溶液を用いて、AMP 及び CLP のメチル化物の 0.002 μg/mL 溶液を調製し、LC-MS/MS で分析した。TEA の影響によって、良好な MRM クロマトグラムが得られなかった。このため、Si カラム精製で得られた流出液を、40℃ 以下で減圧濃縮器を用いて 1 mL 以下に濃縮した後、アセトン 10mL を加えて 40℃ 以下で 1 mL 以下に濃縮し、さらにアセトン 5mL を加えて濃縮し、ほとんどの TEA をアセトンと共沸させて除去した。この残留物にメタノールを加えて溶かし試験溶液とした。このようにして得られた試験溶液では、AMP 及び CLP 共に良好な MRM クロマトグラムが得られた。

従って、試験溶液に残留している TEA をアセトンで共沸させて、除去することとした。

8 添加回収試験

図 1-1 及び図 1-2 に示した方法で、各試料に 0.02 μg/g（茶葉は 0.05 μg/g）となるように、AMP 及び

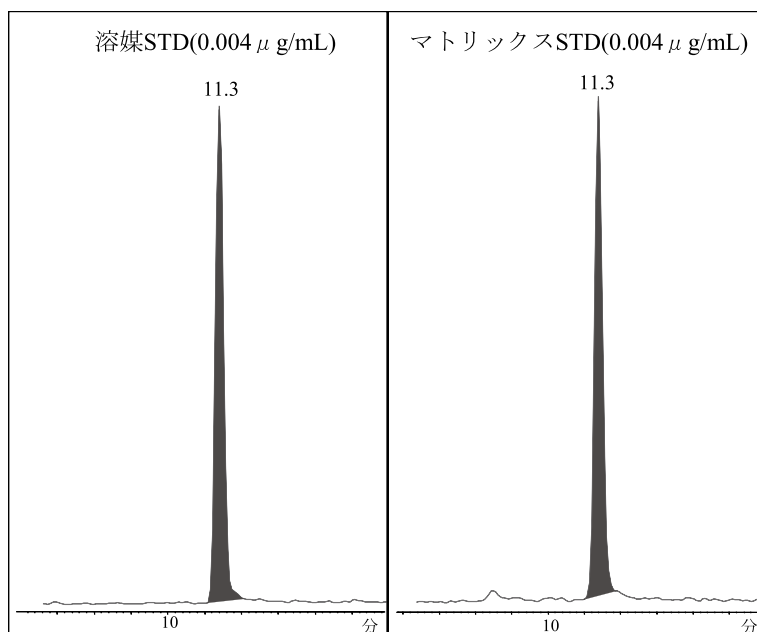


図7-1 溶媒STD及びマトリックスSTDのMRMクロマトグラム

前処理操作：図1-1に示した。

測定物質：アミノピラリド (メチル化物)

試料：りんご

モニターイオン： $m/z = +221 \rightarrow 134$

溶媒STD：メタノール溶媒の標準溶液

マトリックスSTD：メタノール標準溶液で調製したりんご試料の試験溶液

試料濃度：0.2g/mL

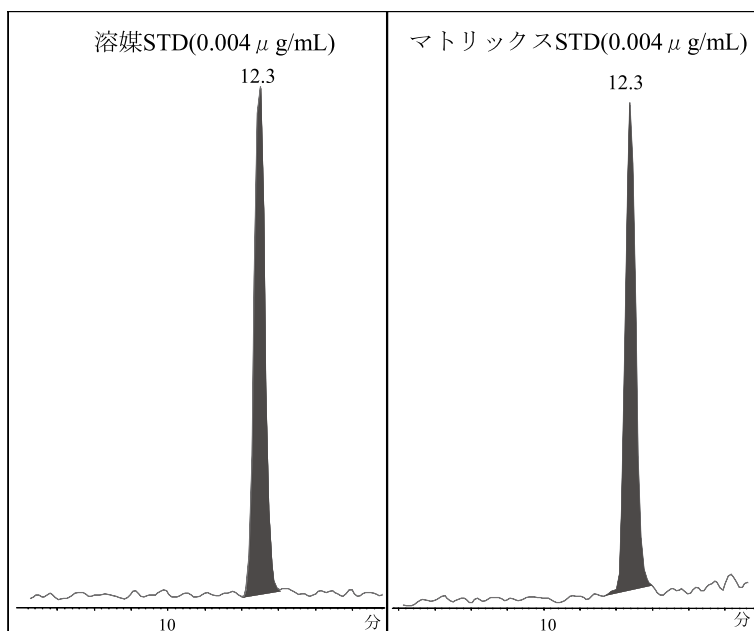


図7-2 溶媒STD及びマトリックスSTDのMRMクロマトグラム

前処理操作：図1-1に示した。

測定物質クロピラリド (メチル化物)

試料：りんご

$m/z = +206 \rightarrow 110$

溶媒STD：メタノール溶媒の標準溶液

マトリックスSTD：メタノール標準溶液で調製したりんご試料の試験溶液

試料濃度：0.2g/mL

CLPの標準物質を添加し、回収試験を行った。その結果を表3及び表4に示した。AMPの回収率が、農産物では、5回の繰り返し試験で74.7%～84.9% (CV%=2.1%～9.8%)であった。畜水産物では、5回の繰り返し試験で74.7%～86.7% (CV%=1.6%～11.8%)であった。

CLPの回収率は、農産物では、5回の繰り返し試験で72.6%～85.1% (CV%=1.8%～13.6%)であった。畜水産物では、5回の繰り返し試験で82.6%～87.8%

(CV%=3.3%～11.3%)であった。

また、玄米及び茶葉を試料としたときのMRMクロマトグラムを図8-1に、牛の筋肉及びウナギを試料としたときのMRMクロマトグラムを図8-2に示した。何れの試料においても、分析の支障となる妨害ピークは認められなかった。さらに、そのほかの16種類の試料においても分析の支障となる妨害ピークは認められなかった。

表3 アミノピラリド添加回収試験

	玄米	小麦	大豆	茶葉	ばれいしょ	ほうれん草	キャベツ	りんご	オレンジ	レモン
1	83.3	75.4	69.2	76.6	80.6	82.4	85.7	84.3	83.1	79.1
2	86.9	74.3	74.7	74.4	78.4	78.9	86.6	85.5	85.0	73.4
3	81.1	79.8	80.9	73.7	71.2	88.4	84.7	85.1	80.4	81.2
4	81.9	76.7	72.8	77.7	70.9	71.7	79.7	82.3	84.5	77.7
5	85.0	93.5	75.9	88.2	75.2	83.5	83.3	87.1	87.9	73.8
平均値	83.6	79.9	74.7	78.1	75.3	81.0	84.0	84.9	84.2	77.0
CV%	2.8	9.8	5.7	7.5	5.7	7.7	3.2	2.1	3.3	4.4

	牛筋肉	牛脂	牛肝臓	鶏筋肉	鶏肝	牛乳	鶏卵	鮭	エビ	うなぎ
1	85.5	74.8	78.0	91.3	92.6	85.0	88.6	64.1	87.5	87.2
2	82.5	77.0	74.8	82.3	77.3	94.6	88.3	73.7	82.3	87.5
3	79.0	79.9	72.1	82.2	90.3	81.9	89.3	78.8	70.8	84.2
4	86.2	72.5	74.7	86.5	81.2	79.7	81.1	86.9	85.4	87.7
5	82.5	78.1	73.9	83.5	80.3	79.2	87.7	84.9	88.5	86.7
平均値	83.1	76.5	74.7	85.2	84.3	84.1	87.0	77.7	82.9	86.7
CV%	3.4	3.8	2.9	4.5	7.9	7.5	3.8	11.8	8.6	1.6

添加量：0.02 µg/g

表4 クロピラリド添加回収試験

	玄米	小麦	大豆	茶葉	ばれいしょ	ほうれん草	キャベツ	りんご	オレンジ	レモン
1	81.5	75.5	73.6	75.9	78.4	73.2	81.6	77.3	78.9	72.3
2	78.6	74.3	76.0	88.7	85.0	73.2	79.5	86.6	78.0	71.9
3	84.0	75.4	83.9	84.2	76.1	87.1	71.1	71.4	73.2	73.6
4	83.7	79.5	85.3	85.2	68.0	63.7	76.2	68.3	73.6	71.1
5	80.3	79.9	83.9	91.6	62.4	88.4	83.6	82.2	81.5	74.3
平均値	81.6	76.9	80.5	85.1	74.0	77.1	78.4	77.2	77.0	72.6
CV%	2.8	3.4	6.6	7.0	12.0	13.6	6.3	9.7	4.6	1.8

	牛筋肉	牛脂	牛肝臓	鶏筋肉	鶏肝	牛乳	鶏卵	鮭	エビ	うなぎ
1	79.8	81.1	83.5	86.6	95.7	96.9	99.6	73.0	85.6	81.6
2	82.0	81.2	83.9	79.9	86.9	93.8	90.7	89.4	79.9	80.1
3	75.3	75.7	77.7	87.6	93.6	78.7	88.0	77.2	94.3	88.0
4	78.7	90.7	84.5	81.9	84.4	79.6	76.1	87.9	87.1	96.5
5	70.3	75.6	82.7	77.2	78.6	88.8	77.4	90.5	89.5	80.3
平均値	85.7	85.7	84.0	82.6	87.8	87.6	86.4	83.6	87.3	85.3
CV%	5.3	7.2	3.3	5.3	7.9	9.4	11.3	9.5	6.0	8.3

添加量：0.02 µg/g

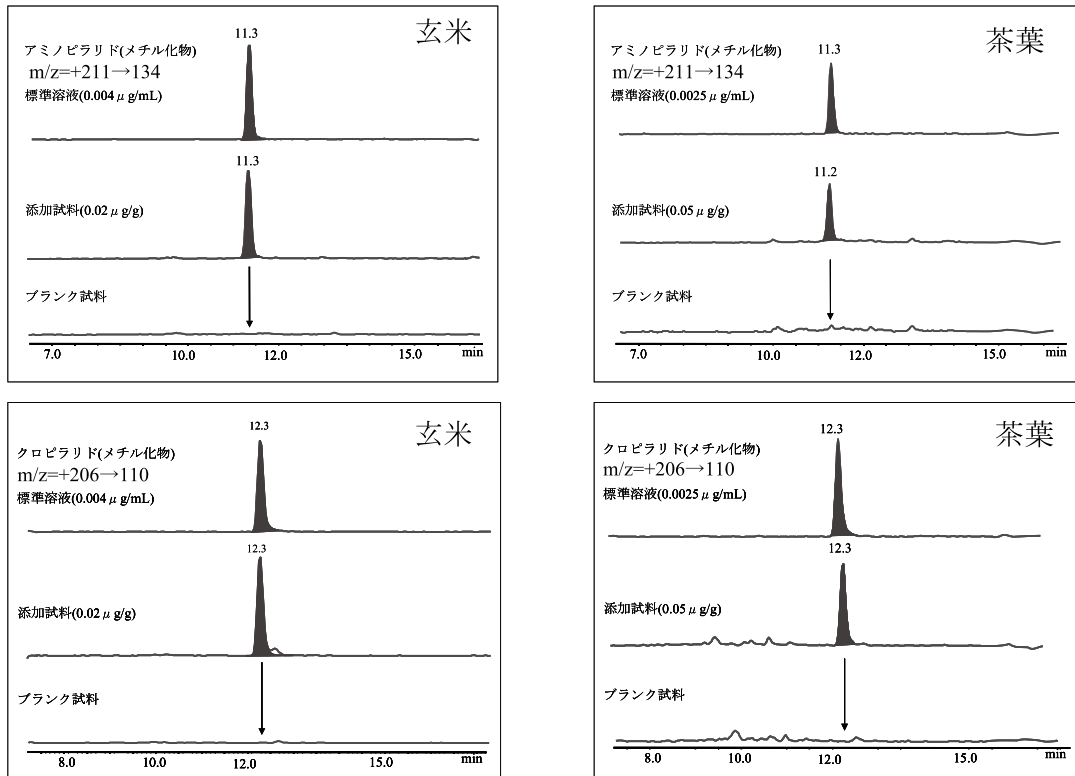


図8-1 各試料のMRMクロマトグラム
LC-MS/MS条件: 表1に示した

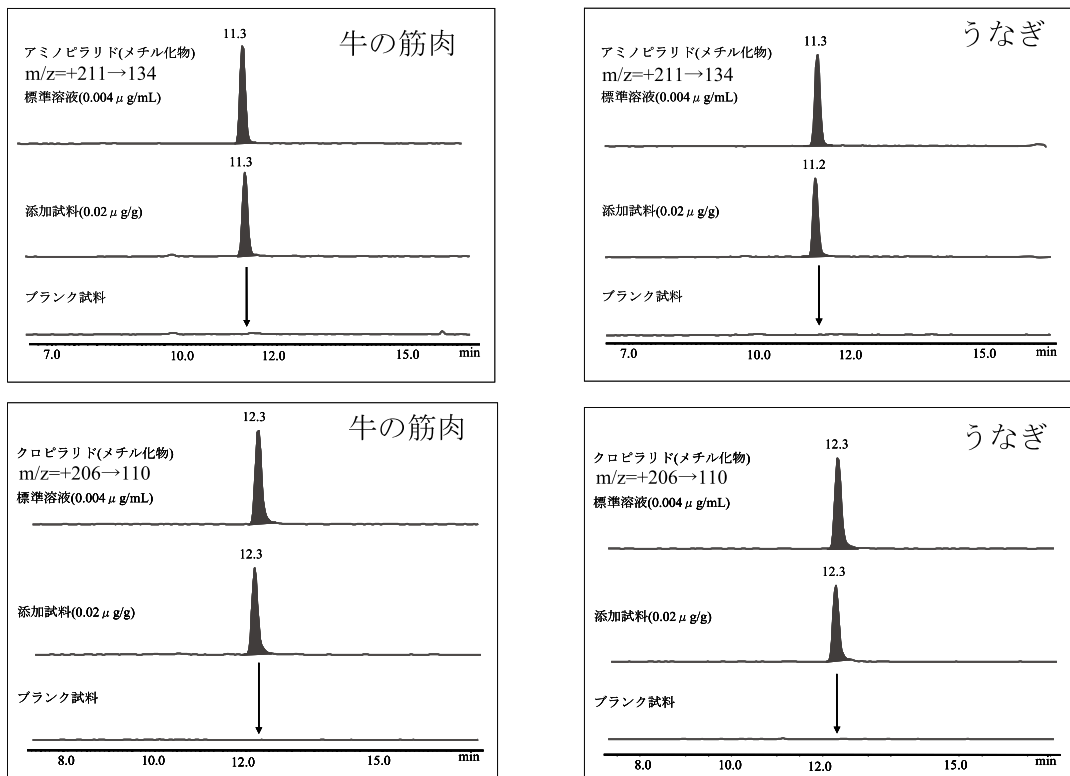


図8-2 各試料のMRMクロマトグラム
LC-MS/MS条件: 表1に示した

ま と め

LC-MS/MS を用いて、農産物及び畜水産物中の AMP 及び CLP の同時分析法を検討した。

AMP 及び CLP は、TMS-DM でメチル化し、ENVI-Carb/LC-NH₂ カラム及び Si カラムで精製した後、LC-MS/MS を用いて分析することによって、食品衛生法に基づく残留農薬基準の一律基準 (0.01 µg/g) の分析が可能となった。

添加回収試験の結果、AMP の回収率が、農産物では、74.7%～84.9% (CV%=2.1%～9.8%) で、畜水産物では、74.7%～86.7% (CV%=1.6%～11.8%) であった。

CLP の回収率は、農産物では 72.6%～85.1% (CV%=1.8%～13.6%) で、畜水産物では 82.6%～87.8% (CV%=3.3%～11.3%) であった。

従って、本分析法は農産物及び畜水産物中の AMP 及び CLP の同時分析に使用可能と判断した。

文 献

- [1] 厚生労働省医薬食品局食品安全部長 (2006) : 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について (一部改正), 食安発第 1129002 号
- [2] 厚生労働省医薬食品局食品安全部長 (2006) : 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について (一部改正), 食安発第 1003001 号
- [3] 山口之彦, 宮本伊識, 第 41 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 58-59, 2004
- [4] 中村昌子, 茶谷祐行, 第 41 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 62-63, 2004
- [5] 厚生労働省医薬食品局食品安全部長 (2006) : 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について (一部改正), 食安発第 0124001 号

