

資料

食品中のファモキサドンの分析

豊田 安基江, 杉村 光永, 井手吉 範久

Determination of Famoxadone in Agricultural Products

AKIE TOYOTA, MITSUNORI SUGIMURA and NORIHISA IDEYOSHI

(Received Oct. 3, 2001)

食品中のファモキサドン残留分析法の検討を行った。シリカゲルミニカラムを用いてクリーンアップを行うことで、妨害ピークの除去はほぼ可能であり、良好なクロマトグラムが得られた。本法によるファモキサドンの添加回収率は72.6~104.6%であった。

また、高速液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC/MS) による分析条件の検討を行ったところ、0.05~1.0 µg/mLの範囲で良好な検量線が得られ、最小検出量は0.05ngであった。

キーワード：ファモキサドン, シリカゲルミニカラム, LC/MS

緒 言

殺菌剤ファモキサドンは、食品衛生法に基づく残留農薬基準が設定されていないが(平成13年4月現在)、環境省農薬登録保留基準として、小粒果実類及び第二果菜類に2 ppm, いも類に1 ppmの基準が設定されている。本農薬の環境省告示の分析法[1]は、精製操作に3種類のミニカラムを組み合わせて行うために、操作が比較的煩雑である。そこで、今回、厚生労働省食品残留農薬実態調査の参加をきっかけに、ファモキサドンを簡便に精度良く分析する方法について検討を行った。併せて、LC/MSを用いて分析条件等の検討も行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

平成12年9月~平成13年1月に、県内市場で購入したばれいしょ、さといも、かんしょ、やまいも、トマト、なす、きゅうり、かぼちゃ、いちご及びぶどう計10農産物40検体を対象とした。

2. 試薬

試薬は、片山化学工業(株)の残留農薬分析用又は液体クロマトグラフィー用を用いた。

固相抽出カラムは、Waters社製のSep-Pak PlusアルミナN, Sep-Pak Plusシリカゲル, Sep-Pak C₁₈及びSep-Pak Plusフロリジルを用いた。

残留農薬の標準品は、林純薬工業(株)製を用いた。

3. 装置及び測定条件

(1) 装置

高速液体クロマトグラフ (HPLC) 及びLC/MS : HP-1100 (Hewlett Packard社製)

(2) 測定条件

① HPLC

検出器：UV-DAD, 測定波長230nm

カラム：YMC ODS-AM302 (150×4.6mm I.D.)

カラム温度：40℃

移動相：アセトニトリル/水 (60:40)

流速：0.8mL/min

注入量：20 µL

ただし、かんしょの分析では、移動相：アセトニトリル/水 (55:45), 流速：1.0mL/minに、さといもの分析では、移動相：アセトニトリル/水 (55:45) 流速：1.3mL/minに変更した。

② LC/MS

MS条件

測定モード：ESI (-),

SIMイオンm/z 373 ([M-H]⁻)

HPLC条件

カラム：Inertsil ODS-3 (150×1.5mm I.D.)

カラム温度：40℃

移動相：アセトニトリル/水 (60:40)

流速：0.15mL/min

注入量：1 µL

4. 試験溶液の調製

図1に示した。

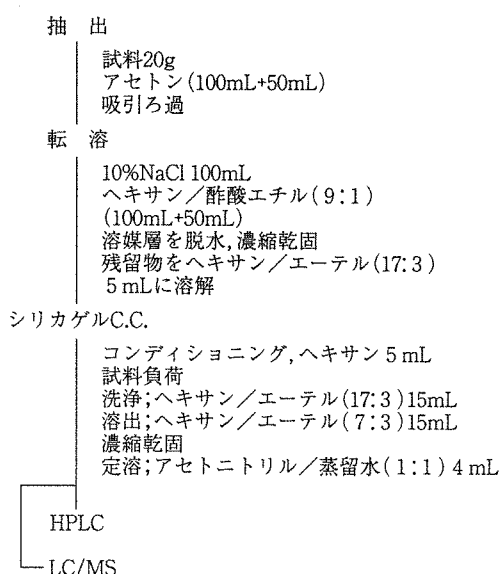


図1 ファモキサドンの分析法

結果及び考察

1. 前処理法の検討

農薬登録保留基準の方法では、試料溶液のクリーンアップとして、アルミナミニカラム、シリカゲルミニカラム及びC₁₈シリカゲルミニカラムを順に用いる方法が示されている。この方法を農産物の分析に応用したが、添加回収率は21.7%であった(表1)。そのため、それぞれのカラムについて検討を行った。アルミナミニカラムとシリカゲルミニカラムの組み合わせで30.2%、アルミナミニカラムで62.6%と低い回収率であったが、シリカゲルミニカラム及びフロリジルミニカラムではそれぞれ86.5及び81.6%の回収率が得られた。

そこで、回収率が比較的良好で、試料溶液中の夾雑物の妨害ピークもほぼ除去できたシリカゲルミニカラムを単独で用いることとした。代表的なクロマトグラムを図2に示した。

表1 カートリッジカラムによる添加回収率¹⁾

カラム ²⁾	回収率(%) ³⁾
Al+Si+C ₁₈	21.7
Al+Si	30.2
Al	62.6
Si	86.5
Fl	81.6

1) 試料：かんしょ、添加濃度：0.1ppm

2) Al：アルミナ(中性)ミニカラム、

Si：シリカゲルミニカラム、

C₁₈：C₁₈シリカゲルミニカラム、

Fl：フロリジルミニカラム

3) 平均値 (n=3)

2. HPLC条件の検討

今回試料に用いた農産物のうち、かんしょ及びさといもについては、シリカゲルミニカラムの精製操作では、試料溶液中の夾雑物の妨害ピークが認められた。そこで、HPLC分離条件の検討を行った。その結果、測定条件の項に示した条件により分析を行うことで良好なクロマトグラムが得られた。

検量線はHPLC分離条件にかかわらず、1.0ng~20.0ngの範囲で良好な直線性が得られ(相関係数0.999以上)、最小検出量は1.0ngであった。

3. 添加回収試験

試料20gにファモキサドンを2.0μgを添加し、30分放置後、本法に従い試験を行った。その結果を表2に示した。5回の試行による添加回収率は72.6~104.6%で、標準偏差は0.5~4.7%と、良好な結果が得られた。

4. LC/MS条件の検討

上記と同様の試料溶液を用いて、LC/MSによる分析条件の検討を行った。0.05ng~1.0ngの範囲で良好な直線性が得られ(相関係数0.999以上)、最小検出量は0.05ngであった。

また、HPLCによる分析と異なり、試料溶液中の夾雑物による妨害ピークの影響を受けないため、すべての農産物について同一条件で測定可能であった。代表的なクロマトグラムを図3に示した。

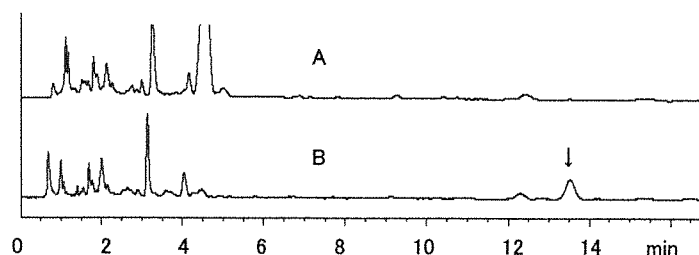


図2 ファモキサドンのHPLCクロマトグラム

A：かんしょ(無添加)

B：かんしょ(0.1ppm添加)

表2 農産物の添加回収率¹⁾

農産物名	回収率 ²⁾ (%)
ばれいしょ	86.4±2.3
さといも	93.9±4.6
かんしょ	72.6±1.6
やまいも	92.4±4.7
トマト	103.6±2.3
なす	104.6±0.5
きゅうり	88.1±2.5
かぼちゃ	72.5±2.4
いちご	100.3±2.3
ぶどう	100.6±0.7

1) 試料中添加濃度: 0.1ppm
2) 平均値±標準偏差 (n=5)

表3 農産物の添加回収率¹⁾ (LC/MS)

農産物名	回収率 ²⁾ (%)
ばれいしょ	83.1±1.0
さといも	87.6±3.1
かんしょ	69.5±1.6
やまいも	92.2±3.5
トマト	96.3±0.8
なす	95.0±2.8
きゅうり	88.1±2.2
かぼちゃ	66.8±3.0
いちご	96.6±0.9
ぶどう	87.7±2.4

1) 試料中添加濃度: 0.1ppm
2) 平均値±標準偏差 (n=5)

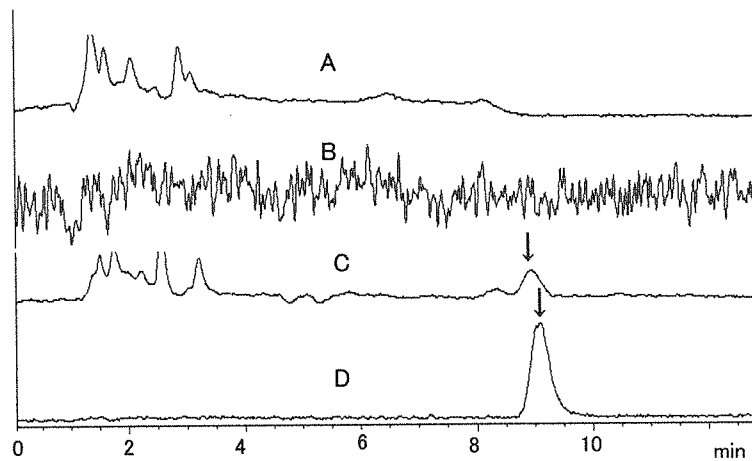


図3 ファモキサドンのHPLC, LC/MSクロマトグラム

A: HPLC, さといも (無添加), B: LC/MS, さといも (無添加), C: HPLC, さといも (0.1ppm添加), D: LC/MS, さといも (0.1ppm添加)

5. LC/MSによる添加回収試験

上記と同様の試料溶液を用いた5回の試行による添加回収率は、66.8~96.6%であった。かぼちゃ及びかんしょを除いて80%以上であり、標準偏差は0.8~3.5%と、良好な結果が得られた(表3)。

ま と め

食品中の残留農薬ファモキサドンの分析法を検討し、環境庁農薬登録保留基準の方法を簡便化することが可能であった。更に、LC/MSによる分析条件の検討も行っ

た。本法による最小検出量はHPLC及びLC/MSでそれぞれ1.0及び0.05ngであり、LC/MSによる高感度分析も可能であった。

添加回収率は、HPLC及びLC/MSでそれぞれ72.6~104.6及び66.8~96.6%であった。LC/MSにおけるかぼちゃ及びかんしょを除いて70%以上であり、残留分析法として実用上十分使用できることがわかった。

文 献

[1] 環境庁告示官報, 平成12年4月28日

