

LC/MS/MS による農産物中のカルタップ，メタラキシルの分析

赤木 浩一¹

LC/MS/MS Analysis of Cartup and Metalaxyl in Agricultural Products

Kouichi AKAKI

要 旨

農産物中のカルタップ，メタラキシルを同時に簡易に分析する方法を開発した．
分析は，環境省作物残留試験法によらず，独自に開発した高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS/MS）による方法で行った．
カルタップは，散布後環境中ではネライストキシンに変化するため，環境省の前処理法に準じ塩化ニッケルを使用し，ネライストキシンとして測定した．メタラキシルは塩化ニッケルによる影響がなかったので，メタラキシルと同時に測定した．抽出操作は，溶媒抽出を行わずに 0.02N-HCl で抽出しポリマー系の固相カラムを使用した．
国内産農産物 20 種類各 4 検体計 80 検体について調査を行った結果，カルタップが，はくさい 2 検体から，メタラキシルが，はくさい 1 検体およびきゅうり 2 検体から検出された．いずれも，環境省の基準の 2ppm を下回っていた．

Key Words：カルタップ Cartap, メタラキシル Metalaxyl, ネライストキシン Nereistoxin, 農産物 Agricultural Products, 高速液体クロマトグラフ質量分析計 LC/MS/MS

はじめに

カルタップは，ネライストキシン系の殺虫剤で有機リン剤やカーバメート系剤のようなコリンエステラーゼ阻害作用ではなく，アセチルコリンの刺激伝達を阻害する¹⁾．

メタラキシルは，殺菌剤で，ピシウム菌，べと病菌，疫病菌などの病害や土壌病害の対策の駆除に使用され，RNA 合成阻害をすると考えられる²⁾．

これらの適用作物は，米，果実，野菜，いも類などが挙げられる．

今回 LC/MS/MS による同時分析法を開発し，農産物中の残留実態について調査したので，その結果について報告する．

試料及び方法

1．試料

米，トウモロコシ，大豆，ばれいしょ，大根(葉)，大根(根)，はくさい，キャベツ，たまねぎ，にんじん，パセリ，トマト，きゅうり，かぼちゃ，ほうれんそう，しょうが，びわ，いちご，ぶどう，かきの 20 作物を対象に各 4 検体について行った．

すべての試料は国内産農産物を用いた．

2．標準品および試薬

- ・カルタップ Riedel-de Haen 社
- ・ネライストキシン 和光純薬工業
- ・メタラキシル Riedel-de Haen 社
- ・各標準原液 各標準品 20mg を蒸留水で希釈し 20mL に定容した．
- ・各標準液 各標準原液を 50%アセトニトリルで希釈し，0.25 ~ 10⁻⁶g/L 溶液を調製した．
- ・塩酸 有害金属用
- ・塩化ニッケル
- ・アンモニア水
- ・酢酸アンモニウム

1．福岡市保健環境研究所衛生化学部門

・アセトニトリル 関東化学社製高速液体クロマトグラフ用

・ポリマー系固相カラム GL サイエンス社製 PLS-3 (230mg)をアセトニトリル 10mL, 蒸留水 10mL で洗浄し使用した。

3. 検査方法

細切しホモジナイズした試料 5g を 200mL 共栓比色管にとり 0.02N 塩酸で 180mL とする。激しく振とう後 2 時間静置し、再び振とうして 90mm5C ろ紙でろ過する。

ろ液 90mL を 100mL 比色管に取り、2%塩化ニッケル 4mL 及びアンモニア水 6mL を加えよく振り混ぜた後、蒸留水で 100mL とする。

処理液 10mL を固相カラム PLS-3 に負荷し、蒸留水 50mL で洗浄後、50%アセトニトリル 10mL で溶出させたものを LC/MS/MS 検液とする。

3. 装置及び測定条件

1) 液体クロマトグラフ

Agilent LC1100
Analytical column 2.0mm i.d. × 50mm(3C18)
Mobile phase A:CH₃COONH₄
B:CH₃CN
Flow rate 0.20mL/min
Amount of injection 25 °L

A:95%(0min) → 95%(2min) → 5%(2.01min) → 5%(15min)
→ 95%(15.01min) → 95%(29min)

2) 質量分析計

Applied Biosystems API2000
ESI Turbo Spray
Scan Type Positive MRM

	Nereistoxin	Metalaxyl
Precursor-ion M+	149.9	280.0
Product-ion Quality	61.1	248.0
Product-ion Quantity	105.0	219.9

結果及び考察

1. マススペクトル

カルタップ・メタラキシルの分析は、GC を利用した方法が一般的に使われているが、今回の LC/MS/MS を利用した分析法では標準品を用いてプレカーサー、プロダクトイオンを測定し、プロダクトイオンが最大になるように調整した。

2. 液体クロマトグラフの条件の検討

LC/MS/MS に一般的に使用されている酢酸アンモニウム / 蟻酸 / アセトニトリル / メタノールについて溶離組み合わせを比較検討した。蟻酸 / メタノールは、感度は高いがノイズも高いため S / N 比で有利な酢酸アンモニウム / アセトニトリルとした。

アイソクラティックに溶離液を流すとピークがブロードになり、緩やかに溶離液を切り換えるより、グラジエントを急激に溶離液を切り換えるとシャープなピークが得られ環境省告示法の定量下限値(カルタップ 0.02ppm, メタラキシル 0.01ppm)を測定するための十分な感度を得られた。

3. 検量線の検討

カルタップ(ネライストキシンのプロダクトイオン m/z=105.0), メタラキシル(m/z=219.9)の検量線を図 1, 図 2 に示した。濃度範囲 0.25 ~ 10 °g/L でそれぞれ相関係数 0.9984, 0.9995 と良好な直線性が得られた。

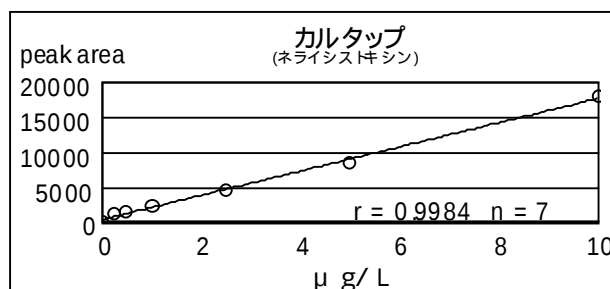


図 1 カルタップ(ネライストキシンの)の検量線

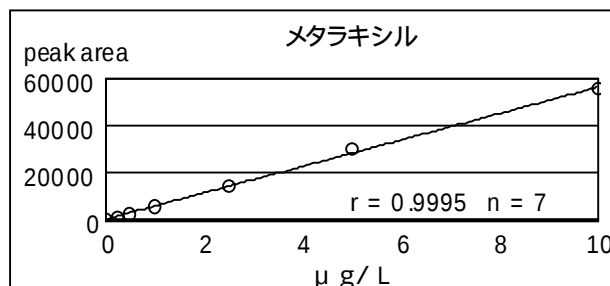


図 2 メタラキシルの検量線

4．精製方法の検討

一般に LC/MS/MS による分析では，マトリックスによるイオン化阻害のため定量性にける場合があり，同位体補正などの対策が施されていることがある³⁾。

今回は，感度と定量下限値の関係から希釈率を 1/40 とし，ポリマー系カラムにより精製を行ったためイオン化阻害はなく，定量値が半減するようなことはなかった。

5．実態調査結果

国内産農産物 20 種類各 4 検体計 80 検体について調査を行った結果，カルタップが，はくさい 2 検体(0.08，0.14ppm) から，メタラキシルが，はくさい 1 検体(0.02ppm)・きゅうり 2 検体(0.01，0.16ppm)から検出された。いずれも，環境省の基準の 2ppm を下回っていた。

文献

- 1) 農薬便覧 第 7 版 農文協 605
- 2) 農薬便覧 第 7 版 農文協 198
- 3) Simultaneous Determination of Five β -Lactam Antibiotics in Bovine Milk Using Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry, Sonja Riediker and Richard H. Stadler, Anal.Chem.2001,73,1614-1621