

LC-MS/MS を用いた茶中の残留農薬一斉分析法
～厚生労働省通知一斉試験法の改良～

(2013年10月15日受付)

(2014年1月18日受理)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子

国立医薬品食品衛生研究所 食品部

Simultaneous determination of pesticide residues in tea by LC-MS/MS
-Modification of Japanese official multiresidue method-

(Received October 15, 2013)

(Accepted January 18, 2014)

Shizuka Saito, Satoru Nemoto, Rieko Matsuda

Division of Foods, National Institute of Health Sciences

Abstract

An LC-MS/MS method for the simultaneous determination of pesticide residues in tea was developed by modifying the Japanese official multiresidue method. In the optimal sample preparation procedure, the following sequence of steps was adopted: (1) swelling of the sample in water; (2) extraction with acetonitrile; (3) removal of water by salting-out; (4) cleanup on an ODS column and then on a tandem graphitized carbon/PSA column. The resulting test solution was subjected to LC-MS/MS and determined by external solvent standard calibration. The recoveries for 135 pesticides from fortified green tea, black tea, oolong tea, and matcha (powdered green tea) after spiking at the Japanese maximum residue limits were mostly within the range 70–120%, with relative standard deviations of <20%. The test solutions obtained by the modified method were cleaner than those obtained by the original multiresidue method and contained relatively smaller amounts of pigments and other matrix components. No interfering peak was observed in the blank chromatograms, indicating the high selectivity of the modified method. Therefore, the developed method is considered to be highly efficient and suitable for the quantitative analysis of pesticide residues in tea.

Keywords: 農薬、茶、一斉分析法、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計
pesticide, tea, multiresidue method, LC-MS/MS

I 緒言

現在、約 820 品目の農薬、飼料添加物および動物用医薬品について、食品衛生法に基づく規格基準が設定されている。このような膨大な数の農薬等の検査を行うためには、簡便かつ信頼性の高い一斉分析法が不可欠である。農産物を対象とした LC-MS (MS) による残留農薬一斉試験法としては、「LC-MS (MS) による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」¹⁾ (以下、通知 I 法) および「LC-MS (MS) による農薬等の一斉試験法 II (農産物)」²⁾ (以下、通知 II 法) が公示されている。通知 I 法は、Fillion らによって報告された野菜・果実を対象とした一斉分析法³⁾ を基に開発された試験法である。一方、通知 II 法は、通知 I 法では分析ができない主に酸性置換基を有する農薬を対象とした試験法である。いず

れの試験法も夾雑成分の非常に多い茶に対しては精製が不十分であり、LC-MS (MS) 測定においてマトリックスによる影響を受けやすい、装置が著しく汚染する等の問題点が指摘されている。

我々は既報⁴⁾において、煎茶を対象とした通知 I 法の改良法を報告した。これは、試料を水で膨潤した後、アセトニトリル抽出および塩析による水層分離を行い、ODS (オクタデシルシリル化シリカゲル) ミニカラム (1000 mg) および、グラファイトカーボン/PSA (エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル) 積層ミニカラム (500 mg/500 mg) とグラファイトカーボンミニカラム (500 mg) の連結カラムで精製して LC-MS/MS で定量する方法である。煎茶を用いて添加回収試験を行ったところ、検討した農薬の約 9 割で良好な結果が得られた。しかしその後の検討で、特に烏龍茶や紅茶のような