

## 農薬等432種のGC/MS測定に用いる保持時間, モニターイオン等の分析情報

秋山由美\* 松岡智郁 吉岡直樹

### GC/MS Parameters for the Residue Analysis of 432 Pesticides

Yumi AKIYAMA,\* Tomofumi MATSUOKA and Naoki YOSHIOKA

*Life Science Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health  
and Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho,  
Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

#### I はじめに

食品中に残留する農薬の検査に、多成分を同時に検出できる一斉分析法を導入することは、検査を迅速化し、安全な食品の流通を確保するなど、食品衛生行政上極めて有効である。我々は、1995年以来GC/MSによる多成分一斉分析法を開発し<sup>1)</sup>、残留農薬検査に活用している<sup>2)</sup>。分析対象とする農薬の数を年々増加して<sup>3)</sup>、400種を超える農薬およびその代謝物の試験検査をGC/MSによる一斉分析で実施し<sup>4)</sup>、2006年5月に施行されたポジティブリスト制度に対応している。

定量確認を迅速に行うためには、分析対象とする農薬等の成分の保持時間およびマススペクトルのデータベースの蓄積が必要である。ここでは、保持時間、採択した2種類のフラグメントイオンおよび検出限界値の情報をGC/MSで農薬分析を行う場合の基礎資料として報告する。

#### II 方法

##### 1. 試薬

農薬標準品は、林純薬工業(株)、関東化学(株)および和光純薬工業(株)から購入した。これらをアセトン(残留農薬試験用、和光純薬工業(株)製)あるいは*n*-ヘキサン(残留農薬試験用、関東化学(株)製)に溶解して、標準原液とした。GC/MS分析には、*n*-ヘキサン-アセトン(4:1)混液で0.01~5 µg/mLの濃度に希釈して用いた。

##### 2. 装置および測定条件

装置: Agilent社製6890N型ガスクロマトグラフおよび5973inert型質量分析計

カラム: HP-5MS (Agilent社製, 30m×0.25mmi.d., 膜厚0.25µm)+ガードカラム (0.5m×0.25mmi.d., 未コーティング)

カラム温度: 70°C (3 min)→30°C/min→160°C (0 min)→2.5°C/min→200°C (0 min)→8°C/min→300°C (5.5 min)

注入口温度: 250°C, インターフェイス温度: 280°C

イオンソース温度: 230°C, 四重極温度: 150°C

キャリアガス(He)圧力プログラム: 40psi (1 min)→16psi定圧モード (注入時流量5.4mL/min, 分析時流量1.7→0.7mL/min, リテンションタイムロッキングの手法により, 分析時圧力を適宜修正する。)

健康科学部

\* 別刷請求先: 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29

兵庫県立健康環境科学研究センター

健康科学部 秋山由美

注入量：4  $\mu$ L (スプリットレス注入法),  
 パージオフ時間：1 min, イオン化電圧：70eV  
 スキャン範囲：m/z 50-550  
 スキャン速度：2.9cycles/sec

### 3. 検出限界値の算出法

厚生労働省残留農薬分析法検討班の手法に従い、クロマトグラム上の目的とするピークのシグナルがノイズ(ベースラインの揺らぎの最大と最小の幅の5分の2)の3倍(S/N=3)となる注入量を検出限界値として、各農薬について算出した。

## III 結果および考察

### 1. 農薬のGC/MS分析情報

GC/MS分析では、各農薬のマススペクトルから強度の大きい特徴的なフラグメントイオン2種を選び、それらのイオンクロマトグラムでのピークの有無および相対強度比により、目的とする成分の検出を行うことが多い。そこで、我々が分析対象としている農薬399種および代謝物33種を測定するために、異性体、GC/MS分析中の分解物および内部標準物質を含む515成分について保持時間および採択したフラグメントイオンの一覧をTable 1に示した。また、各農薬および代謝物の検出限界値も合わせて示した。なお、異性体の混合標準を用いているものおよび分解物のピークが検出されるものについては、複数のピークのうち、最も強度の大きいピークで算出した。

### 2. リテンションタイムロッキング

これは、キャリアガスのカラム圧力と指標物質の保持時間との関係をコンピューターに保存することにより、カラムやガードカラムを交換してカラム長さが変動しても、各農薬の保持時間が変動しないように、適切なカラム圧力を算出させるAgilent社が開発した手法である。この手法を導入するためには、キャリアガスを定圧モードで制御することが望ましく、カラム温度の昇温に伴ってカラム圧力が上昇する定流量モードに比べて、保持時間が長くなる欠点がある。しかし、保持時間を一定に保つことは、多成分を対象としたデータベースの修正が不要になり、一斉分析の結果を迅速に得られる利点がある。

Agilent社が設定した測定条件によるデータベースも市販されているが、我々は保持時間の短いアルジカルブやオキサミルの分解物を検出するためにカラムの初期温度(70°C)でのホールド時間を2分から3分に延長し、一段目の昇温速度を25°C/minから30°C/minに、二段目

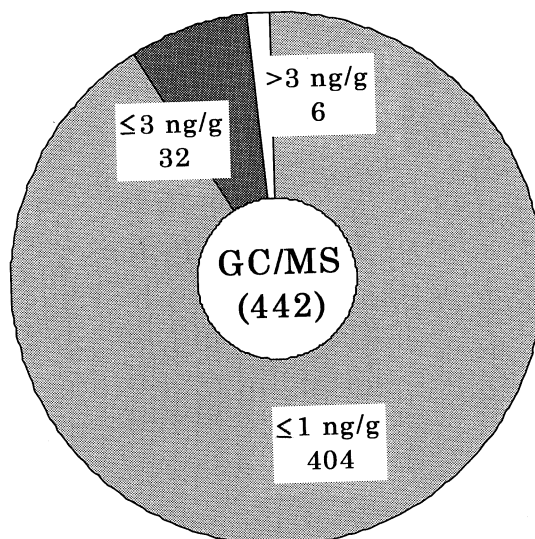


Fig. 1 Detection limits of pesticides analyzed by GC/MS

For 442 peaks of pesticides including isomers, detection limits were calculated

の昇温速度を3°C/minから2.5°C/minに変更した測定条件を採用した。そして、新規規制物質を含めて分析対象としている515成分について、保持時間とマススペクトルの独自のデータベースを作成し、活用している。

### 3. 農産物中の残留農薬分析における検出限界

農産物中の残留農薬分析では、我々は5倍濃縮した試験溶液を調製し、4  $\mu$ LをGC/MSに注入している<sup>4)</sup>。そこで、Table 1に示した検出限界値を農産物中の濃度に換算し、その分布をFig. 1に示した。農産物等に由来する妨害ピークと重ならなければ、442成分中404成分については1 ng/g、436成分については3 ng/gの検出が可能であった。これらの成分に対しては、S/N=10に相当する量として定義される定量限界値が10ng/g (0.01ppm)を満たすことがわかった。

なお、検出限界値が3 ng/g (絶対量として0.06ng)より大きくなったアセタミプリド等6成分は、LC/MSで高感度に検出でき、10ng/gの定量が可能であった<sup>5)</sup>。また、これまでに分析対象とした農産物の中では、脂質含量の高いアボカド、含硫成分を多く含むニンニク、およびショウガでは妨害成分が多く、定量限界値が2~3倍大きくなる項目があった。これらに対しては、LC/MSでの定量も補完的に行い、より高感度かつ正確なデータの提供に努めた。

Table 1 GC/MS analytical parameters

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Aldicarb deg.(nitrile)	2.65	115.1	100.0	0.017
Oxamyl deg.(nitrile)	3.44	98.1	72.0	0.160
Pencycuron deg.1 (Phenylisocyanate)	3.84	119.0	91.1	
Pencycuron deg.2 (Aniline)	4.11	93.1	66.1	
Metaldehyde	4.88	89.1	117.0	0.002
DCIP	4.98	121.0	77.0	0.009
Phenmedipham deg.	5.06	133.0	104.1	0.003
Methomyl oxim	5.07	105.0	58.1	0.013
Metolcarb deg.(phenol)	5.14	108.0	79.1	
Aldicarb deg.(oxim)	5.17	86.0	133.1	
XMC deg.(phenol)	5.94	122.1	107.1	
Phoxim deg.	5.95	103.0	130.0	0.020
Oxpoconazole met. (4,4-Dimethyl-2-oxazolidinone)	5.95	100.0	56.1	0.004
Clofentezine deg. (2-Chlorobenzonitrile)	6.02	137.0	102.1	0.008
Propoxur deg.(phenol)	6.02	110.0	152.1	
Xylylcarb deg.(phenol)	6.13	122.1	107.1	
Isoprocarb deg.(phenol)	6.18	121.0	136.0	
Methamidophos	6.45	94.0	141.0	0.009
Dichlorvos	6.60	109.0	185.0	0.002
Iprodione met. deg.1 (3,5-Dichlorophenylisocyanate)	6.67	186.9	124.0	
Bendiocarb deg.(phenol)	6.77	151.0	126.0	
Fenobucarb deg.(phenol)	6.77	121.0	150.0	
Allidochlor	6.92	56.1	132.0	0.013
Carbofuran deg.(phenol)	7.01	164.1	149.0	
Swep deg.(3,4-Dichlorophenylisocyanate)	7.09	186.9	124.0	
Flonicamid met.(TFNA-AM)	7.14	190.0	174.0	0.004
Imibenconazole met.2 (2,4-Dichloroaniline)	7.30	161.0	163.0	0.005
Iprodione met. deg.2 (3-Isopropylimidazoliden-2,4-dione)	7.44	127.0	100.9	
Dichlobenil	7.45	170.9	172.9	0.001
Nicotine	7.46	84.0	133.0	0.008
EPTC	7.49	128.1	189.1	0.003
Dichlormid	7.50	172.0	124.1	0.007
Diphenyl	7.76	154.1	76.0	0.001
Propamocarb	7.79	58.1	188.1	0.048
Iprodione met. deg.3 (3,5-Dichloroaniline)	7.95	160.9	126.0	
Ethiofencarb deg.(phenol)	8.12	107.1	168.0	
Mevinphos	8.17	127.0	192.0	0.003
Butylate	8.18	146.1	156.1	0.002
Acephate	8.27	136.0	94.0	0.018
Propham	8.45	93.1	179.1	0.006
Nitrapyrin	8.49	193.9	124.0	0.004
Etridiazole	8.50	210.9	182.9	0.004
Pebulate	8.50	128.1	203.1	0.005
Metolcarb	8.52	108.0	107.1	0.002
Folpet met.(Phthalimide)	8.54	147.0	104.0	0.006
Captafol,Captan met.(Tetrahydrophthalimide)	8.77	151.1	79.1	0.007
Methacrifos	9.01	125.0	180.0	0.003
Thiocyclam	9.01	71.1	135.0	0.011
Carbaryl deg.(phenol)	9.12	115.0	144.1	
Chloroneb	9.12	191.0	206.0	0.002
Terbucarb deg.(phenol)	9.14	205.2	220.2	
o-Phenylphenol	9.24	170.1	141.1	0.002
Oxamyl deg.(oxim)	9.43	72.0	162.0	
Isoprocarb	9.50	121.1	136.1	0.002

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Molinate	9.51	126.1	187.1	0.002
Methiocarb deg.(phenol)	9.59	168.0	153.0	
XMC	9.79	122.1	107.0	0.003
Methomyl	9.87	105.0	88.0	0.052
MCPA-methyl	9.87	214.0	141.0	0.005
Diethyl toluamide	10.08	119.0	190.1	0.002
Xylylcarb(MPMC)	10.34	122.1	107.0	0.005
Omethoate	10.35	156.0	110.0	0.020
Flonicamid	10.51	174.0	146.0	0.005
Fenobucarb	10.54	121.1	150.1	0.003
Tecnazene	10.55	202.9	214.9	0.005
Propoxur	10.59	110.0	152.1	0.003
Propachlor	10.62	120.1	176.1	0.005
Demeton-S-methyl	10.74	88.0	60.0	0.004
Diphenylamine	10.76	169.1	168.1	0.002
Chlorethoxyfos	10.79	153.0	300.9	0.005
MCPA-ethyl	10.84	228.1	155.0	0.002
Ethoprophos	10.96	157.9	200.0	0.006
Cycloate	10.96	154.1	83.1	0.003
Phenmedipham	11.03	167.0	135.0	
Chlorpropham	11.21	127.0	213.0	0.005
Dichlofluanid met.	11.36	200.0	92.0	0.008
Ethalfuralin	11.38	276.0	316.0	0.008
Naled	11.39	109.0	145.0	0.008
Methabenzthiazuron	11.41	164.0	136.0	0.019
Diclotophos	11.63	127.0	193.0	0.008
Bendiocarb	11.64	151.0	166.0	0.002
Salithion	11.66	216.0	183.0	0.002
Trifluralin	11.68	306.1	264.0	0.004
Benfluralin	11.77	292.0	264.0	0.001
Pencycuron	11.80	125.0	180.0	0.010
Monocrotophos	11.87	127.0	192.0	0.010
Cadusafos	11.93	158.9	157.9	0.010
Promecarb	12.00	135.1	150.1	0.006
Di-allate1	12.04	234.1	86.1	0.002
Phorate	12.05	75.0	260.0	0.008
2,4-D-ethyl	12.11	175.0	248.0	0.004
a-BHC	12.23	180.9	216.9	0.008
Di-allate2	12.35	234.1	86.1	
Thiometon	12.45	88.0	125.0	0.007
Desmedipham deg.	12.48	181.0	122.1	0.044
Hexachlorobenzene	12.52	283.8	248.8	0.001
2,4-D-isopropyl	12.58	175.0	262.0	0.005
Dicloran	12.67	205.9	175.9	0.012
2,6-Diisopropyl-naphthalane	12.72	197.1	212.2	0.002
Dimethoate	12.76	87.0	125.0	0.010
Ethoxyquin	12.86	202.1	174.1	0.017
Simazine	12.95	201.1	186.0	0.006
Furilazole	12.99	220.0	262.0	0.005
Carbofuran	13.04	164.1	149.0	0.003
Chlorbufam	13.07	223.0	127.0	0.018
Swep	13.09	186.9	221.0	0.017
Monolinuron	13.15	214.0	126.0	0.016
Atrazine	13.18	200.1	215.1	0.002

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Dimethipin	13.18	54.1	118.0	0.009
Clomazone	13.28	125.0	204.1	0.004
b-BHC	13.30	180.9	216.9	0.011
Propazine	13.37	214.1	229.1	0.005
Triflumizole met.	13.38	167.0	201.0	0.007
Tolyfluanid met.	13.43	106.1	214.0	0.009
g-BHC	13.50	180.9	216.9	0.008
Dioxathion deg.	13.60	97.0	270.0	
Quintozene	13.72	236.8	294.8	0.012
Cyanophos	13.77	243.0	109.0	0.005
Diazinon oxon	13.78	273.1	137.0	0.009
Terbufos	13.78	231.0	153.0	0.004
Terbutylazine	13.78	214.1	173.0	0.003
Pyroquilon	13.86	173.1	130.1	0.008
Fonofos	13.89	109.0	246.0	0.004
Propetamphos	13.89	138.0	194.0	0.006
Propyzamide	13.93	172.9	255.0	0.010
Pyrimethanil	14.11	198.1	77.0	0.003
Diazinon	14.38	179.1	137.1	0.006
Phosphamidon E	14.44	127.0	264.1	
Disulfoton	14.51	88.0	186.0	0.004
Parathion-methyl oxon	14.55	109.0	230.0	0.011
Prohydrojasmon1	14.58	153.1	83.1	0.005
d-BHC	14.59	180.9	216.9	0.008
Terbacil	14.68	161.0	117.0	0.006
Chlorothalonil	14.79	265.9	263.9	0.004
Phenothiol	14.79	244.0	155.0	0.007
Tri-allate	14.91	86.1	268.0	0.003
Tefluthrin	14.94	177.0	197.0	0.002
Isazofos	14.97	161.0	119.0	0.011
Etrimfos	15.07	292.1	181.1	0.003
Prohydrojasmon2	15.26	153.1	83.1	
Iprobenfos	15.33	204.0	91.1	0.005
Benoxacor	15.42	120.0	259.0	0.005
Formothion	15.52	125.0	93.0	0.012
MCPB-ethyl	15.53	87.1	115.1	0.004
Ethiofencarb	15.57	107.0	168.0	0.008
Pirimicarb	15.61	166.1	238.1	0.002
Benfuresate	15.92	163.1	256.1	0.001
Propanil	16.09	161.0	217.0	0.009
Dichlofenthion	16.11	279.0	222.9	0.003
Fenitrothion oxon	16.15	244.0	109.0	0.011
Dimethenamid	16.21	154.1	230.0	0.005
Phosphamidon Z	16.22	127.0	264.1	0.014
Metribuzin	16.22	198.1	144.0	0.005
Bromobutide	16.25	119.1	232.1	0.004
Acetochlor	16.51	146.1	223.1	0.015
Parathion-methyl	16.56	263.0	125.0	0.005
Chlorpyrifos-methyl	16.57	285.9	125.0	0.003
Vinclozolin	16.60	212.0	285.0	0.010
Terbucarb(MBPMC)	16.61	205.1	220.2	0.002
Dipropyl isocinchomeronate	16.62	165.1	192.0	0.008
Acibenzolar-S-methyl	16.71	182.0	135.0	0.009
Simeconazole	16.79	121.0	211.1	0.018

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Simetryn	16.79	213.1	170.1	0.008
Tolclofos-methyl	16.79	265.0	125.0	0.001
Heptachlor	16.80	271.8	100.0	0.006
Carbaryl	16.81	144.0	115.1	0.009
Malathion oxon	16.81	127.0	195.0	0.011
Alachlor	16.99	160.1	188.1	0.007
Ametryn	17.08	227.1	212.1	0.006
Cinmethylin	17.24	105.1	123.1	0.008
Tridiphane	17.26	173.0	187.0	0.014
Prometryn	17.30	241.1	184.1	0.005
Parathion oxon	17.31	109.0	275.0	0.009
Fenchlorphos	17.31	284.9	125.0	0.002
Metalaxyl (Mefenoxam)	17.32	206.1	249.1	0.009
Fenthion oxon	17.42	262.1	247.0	0.002
Demeton-S-methyl sulfone	17.62	169.0	109.0	0.006
Naphthylacetamide	17.68	141.1	185.1	0.007
Terbutryn	17.96	226.1	185.1	0.008
Dithiopyr	18.04	354.0	306.0	0.003
Methiocarb	18.06	168.0	153.0	0.004
Fenitrothion	18.07	277.0	125.0	0.007
Quinoclamine	18.20	207.0	172.0	0.008
Esprocarb	18.25	222.1	162.1	0.004
Pirimiphos-methyl	18.28	290.0	276.0	0.004
Bromacil	18.28	204.9	189.9	0.009
Ethofumesate	18.29	207.0	161.0	0.006
Dichlofuanid	18.44	123.0	226.0	0.004
Dimethylvinphos E	18.46	295.0	109.0	0.002
Aldrin	18.60	262.8	292.9	0.007
Thiobencarb	18.62	100.1	257.0	0.004
Oxamyl	18.76	72.0	162.1	
Malathion	18.80	173.1	125.0	0.008
Metolachlor	18.95	162.1	238.1	0.005
Chlorpyrifos oxon	19.08	269.9	298.0	0.004
Diethofencarb	19.13	267.1	225.1	0.008
Fenthion	19.15	278.0	125.0	0.004
Dimethylvinphos Z	19.22	295.0	109.0	0.004
Dicofol met. (4,4'-Dichlorobenzophenone)	19.29	139.0	250.0	0.005
Chlorpyrifos	19.29	196.9	313.9	0.008
Fenpropimorph	19.29	128.1	303.2	0.004
Thiazopyr	19.31	327.1	363.1	0.007
Parathion	19.33	291.0	109.0	0.008
Cyanazine	19.41	225.1	198.1	0.016
Triadimefon	19.47	208.0	181.0	0.014
Chlorthal-dimethyl	19.52	300.9	331.9	0.003
Carbetamide	19.63	119.0	93.0	0.016
Isocarbophos	19.68	136.0	121.0	0.015
Flufenacet	19.77	151.0	210.9	0.004
Isofenphos oxon	19.84	229.0	201.0	0.004
Phthalide	19.90	242.9	271.9	0.004
Nitrothal-isopropyl	19.91	236.1	194.0	0.009
Tetraconazole	19.94	336.1	171.0	0.012
N-(2-ethylhexyl)-8,9,10-trinorborn-5-ene-2,3-dicarboximide 1	20.12	164.1	111.0	0.006
Bromophos	20.19	330.9	125.0	0.003
Fosthiazate 1	20.24	195.0	283.0	0.028

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Thiamethoxam	20.24	182.0	212.0	0.028
Diphenamid	20.33	167.1	239.1	0.003
Fosthiazate2	20.39	195.0	283.0	
Cyprodinil	20.70	224.1	210.1	0.003
N-(2-ethylhexyl)-8,9,10-trinorborn-5-ene-2,3-dicarboximide2	20.79	164.1	111.0	
Heptachlorepoxyde(exo)	20.92	352.8	236.8	0.004
Methoprene1	20.99	73.1	111.0	
Oxychlordane	21.04	386.8	184.9	0.006
Chlorfenvinphos1	21.16	267.0	322.9	
Pendimethalin	21.17	252.1	281.1	0.012
Thiabendazole	21.19	201.0	174.0	0.013
Heptachlorepoxyde(endo)	21.20	182.9	217.0	0.013
Penconazole	21.21	248.1	159.0	0.011
Dimethametryn	21.26	212.1	255.1	0.003
Ethychlozate	21.35	165.0	238.0	0.017
Pyrifenox1	21.42	262.0	186.9	0.009
Tolyfluanid	21.46	137.0	237.9	0.005
Captan	21.47	79.0	149.0	0.020
Methyldymuron	21.57	107.0	119.1	0.005
Chlozolate	21.60	188.0	259.0	0.012
Prothiofos oxon	21.62	293.0	161.9	0.010
Allethrin1	21.73	123.1	136.0	
Dimepiperate	21.76	119.1	145.0	0.012
Allethrin2	21.79	123.1	136.0	
Chlorfenvinphos2	21.81	266.9	323.0	0.011
Isofenphos	21.83	213.0	255.0	0.011
Diclocymet1	21.85	277.1	173.0	
Folpet	21.87	259.9	104.0	0.009
Quinalphos	21.88	146.0	157.0	0.007
Triadimenol1	21.92	112.0	168.1	
Mecarbam	21.95	131.0	159.0	0.015
Phenthoate	21.95	273.9	246.0	0.005
Allethrin3 (Bioallethrin1)	22.02	123.1	136.0	
Allethrin4 (Bioallethrin2)	22.06	123.1	136.0	0.025
Fipronil	22.08	366.9	212.9	0.007
Chlorbenside	22.12	125.0	268.0	0.004
Procymidone	22.23	283.0	96.0	0.005
Triadimenol2	22.34	112.0	168.1	0.015
trans-Chlordane	22.37	372.8	374.8	0.002
Methoprene2	22.52	73.1	111.0	0.019
Methidathion	22.59	145.0	85.1	0.006
Triflumizole	22.60	278.0	206.0	0.014
Ferimzone Z	22.62	239.1	254.1	0.011
Bromophos-ethyl	22.84	358.9	302.8	0.003
Diclocymet2	22.85	277.1	173.0	0.013
Paclobutrazol	22.87	236.0	125.0	0.011
Propaphos	22.91	220.0	304.1	0.010
Pyrifenox2	22.91	262.0	186.9	
$\alpha$ -Endosulfan	22.96	240.8	194.9	0.018
Fenothiocarb	23.03	72.1	160.1	0.003
Vamidothion	23.09	87.1	145.0	0.015
Trichlamide	23.10	148.0	121.0	0.010
cis-Chlordane	23.20	372.8	374.8	0.001
Disulfoton sulfone	23.27	213.0	153.0	0.003

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Tetrachlorvinphos	23.29	328.9	109.0	0.006
Mepanipyrim	23.42	222.1	77.1	0.004
trans-Nonachlor	23.46	408.8	406.8	0.001
Imazamethabenz-methyl deg.	23.52	144.0	187.1	
Flutriafol	23.53	123.0	164.0	0.011
Butachlor	23.54	176.1	160.1	0.004
Chlorfenson (CPCBS)	23.69	174.9	111.0	0.004
Napropamide	23.81	128.1	271.1	0.010
Hexaconazole	23.88	214.0	83.1	0.012
Butamifos	23.92	286.1	200.0	0.008
2,4-D-butoxyethyl	23.93	220.0	320.1	0.009
Fenamiphos	23.97	303.1	154.0	0.011
Tricyclazole	24.00	189.0	162.0	0.012
Prothiofos	24.12	266.9	309.0	0.005
Imazalil	24.13	215.0	172.9	0.050
Pymetrozine	24.15	98.0	113.1	0.051
Flutolanil	24.17	173.0	145.0	0.004
Isoxathion oxon	24.25	161.0	105.0	0.027
Isoprothiolane	24.26	162.0	290.0	0.007
Dieldrin	24.26	79.1	262.9	0.006
Profenofos	24.29	207.9	337.0	0.011
Uniconazole P	24.39	234.0	70.0	0.015
p,p'-DDE	24.40	246.0	317.9	0.003
Metominostrobin E	24.42	191.1	238.1	0.015
Fludioxonil	24.48	248.0	127.0	0.015
Pretilachlor	24.51	238.1	162.1	0.013
Tribuphos(DEF)	24.52	169.0	201.9	0.010
Aramite1	24.62	135.1	185.0	
Carboxin	24.70	143.0	235.1	0.008
Imazalil met.	24.74	82.1	174.9	0.018
Aramite2	24.75	135.1	185.0	
Imibenconazole met.(desbenzyl)	24.81	83.1	235.0	0.041
Oxadiazon	24.81	174.9	258.0	0.006
Diclobutrazol	24.83	270.0	159.0	0.015
Myclobutanil	24.85	179.0	150.0	0.021
Metamitron	24.89	104.0	202.1	0.020
Iprovalicarb1	24.90	119.1	134.1	0.016
F1 amprop-methyl	24.95	105.0	77.1	0.002
Buprofezin	24.95	172.1	305.1	0.013
Azaconazole	24.96	217.0	173.0	0.008
Aramite3	24.98	185.0	319.1	
Flusilazole	25.02	233.0	206.0	0.005
Sulprofos oxon	25.07	306.1	140.0	0.012
Oxyfluorfen	25.09	252.0	361.0	0.010
Imazamethabenz-methyl1	25.18	144.0	245.0	0.073
Endrin	25.19	262.8	280.9	0.009
Pyrethrins1 (Cinerin I)	25.21	123.1	150.1	
Bupirimate	25.21	273.1	208.1	0.007
Thifluzamide	25.27	194.0	166.0	0.006
Nitrofen	25.28	283.0	202.0	0.008
Cyproconazole1	25.30	222.0	139.0	
Kresoxim-methyl	25.30	116.0	206.1	0.006
Metominostrobin Z	25.31	191.1	196.1	0.010
Cyproconazole2	25.34	222.0	139.0	0.015



Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Iprovalicarb2	25.35	119.1	134.1	
Isoxathion	25.39	105.0	177.0	0.019
Imazamethabenz-methyl2	25.42	144.0	245.0	
Aramite4	25.43	185.0	319.1	0.022
1,1-Dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethane	25.58	223.1	165.0	0.003
b-Endosulfan	25.62	194.9	236.8	0.012
Carpropamid	25.63	139.0	103.1	0.020
Cyflufenamid	25.67	91.1	412.1	0.010
Fenoxanil1	25.67	189.0	139.1	0.012
Chlorfenapyr	25.70	59.1	247.0	0.003
Fenoxanil2	25.71	189.0	139.1	
Fluazifop-butyl	25.79	282.1	383.2	0.004
Chlorobenzilate	25.83	251.0	139.0	0.005
Fensulfothion	26.03	293.0	308.0	0.012
p,p'-DDD	26.14	235.0	165.0	0.002
Flufenpyr-ethyl	26.16	408.1	335.0	0.002
cis-Nonachlor	26.19	408.8	406.8	0.003
o,p'-DDT	26.24	235.0	165.1	0.003
Oxadixyl	26.37	163.1	132.1	0.017
Pyriminobac-methyl Z	26.38	302.1	256.0	0.003
Ethion	26.46	231.0	153.0	0.003
Pyrethrins2 (Jasmolin I)	26.67	123.1	164.2	
Clethodim	26.73	164.0	205.1	0.015
Mepronil	26.75	119.0	269.1	0.006
Imiprothrin1	26.80	123.1	151.0	
Sulprofos	26.83	322.0	156.0	0.006
Triazophos	26.94	161.0	257.0	0.018
Azamethiphos	26.99	215.0	109.0	0.039
Chlornitrofen	26.99	316.9	236.0	0.007
Imiprothrin2	27.01	123.1	151.0	0.012
Isoxadifen-ethyl	27.12	204.1	165.0	0.006
Carbophenothion	27.13	157.0	342.0	0.009
Pyrethrins3 (Pyrethrin I)	27.16	123.1	162.1	0.060
Fluacrypyrim	27.18	145.0	189.0	0.017
Famphur	27.18	218.0	125.0	0.004
Tepraloxydim	27.20	164.0	109.0	0.011
Benalaxyl	27.23	148.1	206.1	0.004
Edifenphos	27.26	173.0	310.0	0.010
Endosulfan sulfate	27.26	228.9	386.8	0.014
Quinoxifen	27.26	237.0	307.0	0.006
Diofenolan1	27.29	186.0	300.1	0.050
Cyanofenphos	27.31	157.0	169.0	0.007
Lenacil	27.39	153.0	136.0	0.006
Carfentrazone-ethyl	27.41	312.0	330.0	0.008
Propiconazole1	27.44	172.9	259.0	
Norflurazon	27.47	303.0	145.0	0.013
p,p'-DDT	27.49	235.0	165.0	0.004
Diofenolan2	27.53	186.0	300.1	
Chloridazon	27.54	221.0	77.1	0.030
Propiconazole2	27.65	172.9	259.0	0.050
EPN oxon	27.73	141.0	306.0	0.008
Clodinafop-propargyl	27.73	238.0	349.0	0.008
Trifloxystrobin	27.81	116.0	131.1	0.006
Hexazinone	27.91	171.1	83.1	0.007

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Pyraflufen-ethyl	27.91	412.0	349.0	0.004
Pyriminobac-methyl E	27.92	302.1	256.0	0.002
Tebuconazole	27.98	250.0	125.0	0.020
Thenylchlor	28.00	127.0	288.1	0.005
Captafol	28.16	79.1	151.0	0.019
Diclofop-methyl	28.16	253.0	340.0	0.012
Propargite1	28.22	135.1	173.1	0.015
IS (Triphenylphosphate)	28.25	326.1	170.0	
Propargite2	28.26	135.1	173.1	
Diflufenican	28.30	266.0	394.1	0.008
Resmethrin1	28.31	123.1	171.1	
Oxycarboxin	28.40	175.0	267.0	0.009
Piperonyl butoxide	28.42	176.1	149.0	0.005
Resmethrin2 (Bioresmethrin)	28.50	123.1	171.1	0.018
Epoxiconazole	28.59	192.0	138.0	0.013
Zoxamide	28.60	186.9	258.0	0.006
Mefenpyr-diethyl	28.83	253.0	299.0	0.006
Pyributicarb	28.86	165.0	108.0	0.005
Chlomethoxyfen	28.89	313.0	266.0	0.021
Iprodione	28.96	314.0	186.9	0.007
Acetamiprid	29.04	152.0	126.0	0.133
Pyridaphenthion	29.06	340.0	199.1	0.012
Phosmet	29.07	160.0	316.9	0.003
Tetramethrin1	29.16	164.0	123.1	
Bromopropylate	29.19	340.9	182.9	0.007
EPN	29.20	157.0	169.0	0.015
Fenoxycarb	29.25	116.1	186.0	0.016
Picolinafen	29.34	238.0	376.1	0.006
Tetramethrin2	29.36	164.0	123.1	0.003
Dicofol	29.37	139.0	251.0	0.020
Bifenazate	29.39	300.2	199.0	0.019
Bifenthrin	29.39	181.1	165.1	0.001
Cloquintocet-mexyl	29.40	192.0	163.0	0.010
Piperophos	29.41	320.1	140.1	0.007
Methoxychlor	29.42	227.1	212.1	0.002
Fenpropathrin	29.56	97.1	181.0	0.014
Etoxazole	29.62	141.0	204.1	0.015
Tebufenpyrad	29.63	318.1	171.0	0.004
Indanofan	29.65	174.0	159.0	0.007
Metoconazole	29.65	125.0	250.1	0.018
Fenamidone	29.67	238.1	268.1	0.010
Bifenox	29.76	341.0	173.0	0.011
Anilofos	29.81	226.0	125.0	0.010
Clomeprop	29.84	120.1	288.1	0.008
Tetradifon	29.95	158.9	111.0	0.008
Phenothrin1	29.99	123.1	183.1	
Iprodione met.	30.02	329.0	127.0	0.023
Furametpyr	30.10	157.0	298.1	0.008
Phenothrin2	30.15	123.1	183.1	0.005
Triticonazole	30.15	235.1	299.1	0.011
Orysastrobin	30.16	116.1	205.1	0.007
Furathiocarb	30.19	163.1	194.0	0.005
Azinphos-methyl	30.24	160.0	132.0	0.010
Phosalone	30.27	182.0	367.0	0.007

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Pentoxazone	30.31	285.0	70.1	0.004
Pyrethrins4 (Cinerin II)	30.39	107.1	121.0	
Orysastrobins(5Z)	30.41	116.1	205.1	0.007
Mirex	30.43	271.8	236.8	0.002
Pyriproxyfen	30.44	136.1	226.1	0.004
Mefenacet	30.56	192.0	120.1	0.008
Cyhalofop-butyl	30.60	256.1	229.0	0.015
Cyhalothrin1	30.65	181.1	197.0	
Tralkoxydim	30.68	137.0	283.2	0.008
Furametpyr met.	30.79	157.0	296.1	0.011
Naproanilide	30.94	291.1	171.1	0.008
Cyhalothrin2	30.96	181.1	197.0	0.009
Fenarimol	31.01	139.0	251.0	0.009
Lactofen	31.06	344.0	223.0	0.010
Tebufenozide	31.21	133.0	296.1	0.632
Pyrazophos	31.26	221.1	373.1	0.013
Pyrifthalid	31.27	318.0	274.1	0.005
Acrinathrin	31.28	181.0	208.1	0.015
Pyrethrins5 (Jasmolin II)	31.31	107.1	135.1	
Pyrethrins6 (Pyrethrin II)	31.37	133.1	161.0	
Pyraclofos	31.43	360.0	194.0	0.013
Fenoxaprop-ethyl	31.55	288.0	361.0	0.014
Cycloxydim	31.64	178.0	101.0	0.017
Bitertanol1	31.83	170.0	112.0	0.018
Bitertanol2	31.98	170.0	112.0	
Spirodiclofen	31.98	71.1	312.0	0.004
Permethrin1	32.00	183.1	163.0	
Pyridaben	32.14	147.1	117.1	0.007
Permethrin2	32.16	183.1	163.0	0.006
Fluquinconazole	32.26	340.0	108.0	0.008
Oxabetrinil	32.27	138.0	98.1	0.057
Oxpoconazole fumarate	32.30	294.2	208.1	0.006
Coumaphos	32.31	362.0	226.0	0.016
Prochloraz	32.36	180.1	308.0	0.053
Dioxathion	32.45	271.0	152.9	0.011
Etobenzanide	32.58	179.0	121.0	0.027
Butafenacil	32.60	331.0	180.0	0.012
Cafenstrole	32.77	100.1	188.1	0.005
Fenbuconazole	32.79	129.0	198.1	0.018
Cyfluthrin1	32.86	163.0	206.0	
Cyfluthrin2	32.97	163.0	206.0	0.029
Cyfluthrin3	33.10	163.0	206.0	
Cyfluthrin4	33.15	163.0	206.0	
Cypermethrin1	33.29	181.0	163.0	
Boscalid	33.31	140.0	342.0	0.007
Halfenprox	33.33	262.9	183.1	0.009
Cypermethrin2	33.41	181.0	163.0	0.036
Quizalofop-ethyl	33.48	299.0	372.1	0.014
Cypermethrin3	33.53	181.0	163.0	
Cypermethrin4	33.58	181.0	163.0	
Flucythrinate1	33.58	199.1	157.0	0.008
Etofenprox	33.67	163.1	135.0	0.008
Pyridalyl	33.76	204.0	164.0	0.011
Flucythrinate2	33.87	199.1	157.0	

Table 1 GC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide <sup>a)</sup>	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) <sup>b)</sup>
		Target	Qualifier	
Silafluofen	33.88	179.1	286.1	0.014
Fluridone	34.15	328.1	154.6	0.018
Thiacloprid	34.21	101.0	126.0	0.200
Pyrimidifen	34.28	184.0	186.0	0.008
Fenvalerate1	34.53	125.0	167.0	0.022
Acetamiprid	34.56	354.1	287.1	0.133
Fluvalinate1	34.82	250.0	181.0	
Fenvalerate2	34.83	125.0	167.0	
Fluvalinate2	34.89	250.0	181.0	0.012
Difenoconazole1	35.11	323.0	265.0	
Difenoconazole2	35.20	323.0	265.0	0.025
Pyrazoxyfen	35.33	104.9	172.8	1.000
Deltamethrin1	35.40	181.0	252.9	
Indoxacarb	35.55	150.0	218.0	0.022
Deltamethrin2 (Tralomethrin)	35.59	181.0	252.9	0.022
Flumiclorac-pentyl	35.85	423.1	308.0	0.012
Azoxystrobin	36.05	344.1	388.1	0.019
Famoxadone	36.08	330.1	196.1	0.027
Dimethomorph1	36.10	301.0	387.1	0.017
Tolfenpyrad	36.18	383.1	171.0	0.014
Teclotalam imide	36.41	393.9	213.9	0.011
Butoxydim	36.43	310.1	353.2	0.010
Dimethomorph2	36.60	301.0	387.1	
Imibenconazole	36.99	125.0	253.0	0.049
Cinidon-ethyl	37.31	330.0	358.1	0.012
Fluthiacet-methyl1	37.66	403.0	56.1	0.034
Propaquizafop	38.33	299.0	443.1	0.030
Fluthiacet-methyl2	38.42	403.0	232.0	
Quizalofop-P-tefuryl	39.76	285.0	428.1	0.053

a) Deg. means degradation product and met. means metabolite.

b) As detection limits were calculated for the main peak among several peaks detected from each pesticide standard, they were vacant for the peaks except for main.

#### IV まとめ

GC/MSを使用して農産物中に残留する農薬およびその代謝物の合計432種を一斉分析している。定量確認を迅速に行うために、異性体、分解物を含めた農薬等515成分のデータベースを作成した。保持時間、特徴的なフラグメントイオンおよび検出限界値の一覧を資料として報告する。

#### 文 献

1) 秋山由美, 矢野美穂, 三橋隆夫, 武田信幸, 辻正彦: 固相抽出法を用いた農産物中残留農薬のGC/MSによる多成分一斉分析, 食衛誌, 37, 351-362 (1996)

- 2) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Tsuji, M.: Pesticide Residues in Agricultural Products Monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995-1999, J. AOAC Int., 85, 692-703 (2002)
- 3) 秋山由美, 吉岡直樹, 市橋啓子: 農産物中の残留農薬調査-ポジティブリスト制に向けて, 食衛誌, 46, 305-318 (2005)
- 4) 秋山由美: GC/MS、LC/MSを用いた農産物中の残留農薬の一斉分析法, 今月の農業, 51, 50-55 (2007)
- 5) 松岡智郁, 秋山由美, 吉岡直樹: 農薬等154種のLC/MS測定に用いる保持時間, モニターイオン等の分析情報, 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要第4号, 97-103 (2007)