

[資 料]

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

松岡智郁* 秋山由美 吉岡直樹

LC/MS Parameters for the Residue Analysis of 154 Pesticides

Tomofumi MATSUOKA*, Yumi AKIYAMA 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

ポジティブリスト制度施行により、暫定基準も含め約800成分の農薬等に基準が設定された。さらに基準が設定されていない農薬には一律基準として0.01 µg/g (0.01ppm) が適応され、これを超えて農薬が残留する食品は原則、流通禁止となった。これにより安全な食品の流通を確保するために、残留農薬検査ではより多くの成分を分析することが求められ、多成分を迅速かつ効率的に検出できる一斉分析法の需要が高まっている。我々は、GC/MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) による多成分一斉分析法を開発し¹⁾、現在では農産物中に残留する農薬およびその代謝物の合計432種の残留試験をGC/MSで行っている。一方で、GC/MSでは測定困難な物質についてはLC/MS (液体クロマトグラフ質量分析計) による多成分一斉分析法を導入し²⁾、農薬およびその代謝物の合計154種をLC/MSで分析している³⁾。

当センターでは分析対象とする農薬等の成分の保持時間およびその特徴となるフラグメントイオンをデータベースとして蓄積し、2002年に導入された単連四重極型質量

分析計のLC/MS (QMS) で定性と定量を行っている。また、2006年にはQMSよりさらに精密質量での定性が長所である飛行時間型質量分析計のLC/MS (TOFMS) を導入し、QMSでは定性が困難な場合に、TOFMSによる確認試験が行えるよう精密質量のデータベースを作成した。

ここでは、LC/MS測定における対象農薬の保持時間、定性のためのフラグメントイオン、QMSでの検出限界値およびTOFMSでの精密質量の情報をLC/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。LC/MS分析には、アセトニトリルで0.02~10 µg/mLの濃度に希釈して用いた。

2. 装置及び測定条件

QMSの装置はAgilent社製1100シリーズ液体クロマトグラフおよびMSD (SL) 質量分析計を、TOFMSの装置はAgilent社製1200シリーズ液体クロマトグラフおよび

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 松岡智郁

6210 Time-of-Flight質量分析計を用いた。各々の測定条件をTable 1 に示した。

Table 1 Analytical conditions of LC/MS

Agilent1100 MSD(SI)^{a)} and Agilent1200 TOF-MS^{b)}
Column : Ascentis C18(100 mm×3 mm i.d.,3 μm) + guard (10 mm×3 mm i.d.,3 μm),Sigma-aldrich ^{a),b)}
Column temp : 40 °C ^{a),b)}
Mobile phase : CH ₃ CN·10mM CH ₃ COONH ₄ (0.5 ml/min) ^{a),b)}
Gradient : [(15:85)→(95:5)]/16 min + (95:5) 9 min ^{a),b)}
Inj.program:Sample soln(acetonitrile) 4 μl+ Water 16 μl mix 5 times,then inject 20 μl ^{a),b)}
Ionization and Capillary voltage : ESI (Positive, 4000 V),(Negative,3500 V) ^{a),b)}
Nebulizer gas : 50 psi ^{a),b)}
Drying gas : 10 L/min (350 °C) ^{a),b)}
Fragmentor voltage : 100 V ^{a),b)} , 200 V ^{a)}
Scan range and cycle : m/z 50-950 (0.98 cycles/sec) ^{a)} m/z 50-950 (1.00 cycles/sec) ^{b)}
Reference mass ^{b)} : m/z=121.0509 , 922.0098
a) for QMS
b) for TOFMS

3. 検出限界値

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. LC/MS測定における農薬の分析情報

LC/MS分析では、フラグメンター電圧によりイオンの解裂の程度を制御することができる。そこで、分子イオンが得られやすい100Vと分解物イオンが得られやすい200Vの2種のフラグメンター電圧下でのデータが1回のSCAN分析で同時に取り込めるように設定した。なお、1回の注入で正イオンと負イオンの分析を同時に行うと感度が低下するため、正イオン化モード（pos）と負イオン化モード（neg）の2回の注入に分けて分析した。

LC/MSでは農産物中に残留する農薬137種および代謝物17種を分析対象とし、それらの異性体、分解物および内部標準物質を含めて169成分（pos：143成分，neg：26成分）について、保持時間及びその特徴となるフラグメントイオンの一覧をTable 2 に示した。また、各農薬及び代謝物の検出限界値も合わせて示した。なお、トリアジメノールやピテルタノールのようにピークが2本出現する農薬で、異性体の単品標準試薬を入手することが難しい農薬は強度の大きい方のピークで検出限界値を算出した。また、チオファネートやピフェナゼートのよう

に分解物のピークが検出されるもの、さらにはエマメクチンやミルベメクチンのようにピークが複数検出されるものについても、強度の大きいピークで検出限界値を算出した。

2. 農産物中の残留農薬分析における検出限界

我々は農産物中の残留農薬分析で、10倍濃縮した試験溶液を調製し、そのうちの4 μLをLC/MSに注入している³⁾。そこで、Table 2 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、154種中96種（pos：89種，neg：7種）で1 ng/g、さらに48種（pos：36種，neg：12種）で3 ng/gの検出を行うことができた。これらの成分に対しては、定量限界値（S/N=10に相当する量として定義される）が10ng/g（0.01ppm）を下回ることがわかった。

なお、LC/MS測定において検出限界値が3 ng/g（絶対量として0.12ng）より大きくなったトリホリン等10種（pos：5種，neg：5種）のうち、デスメディファム、メトルカルブ、イプロジオン、イプロジオン代謝物、オルトフェニルフェノール、ターバシルの6種については、GC/MSによる分析で定量限界値が10ng/g未満であった⁴⁾。その他のトリホリン、バーバン、リニューロン、イソキサフルトールの4種は、LC/MS測定においては検出限界値が3.3~4.2ng/gと6 ng/g（絶対量として0.24 ng）を超えておらず、定量限界値についても10.4~13.9 ng/gと20ng/gの定量は可能であった。

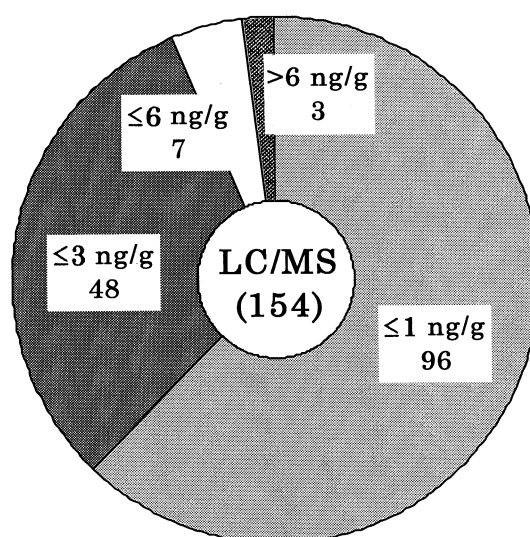


Fig. 1 Detection limits of pesticides analyzed by LC/MS For 154 peaks of pesticides including isomers, detection limits were calculated

Table 2 LC/MS analytical parameters

Pesticide ^{a)}	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) ^{b)}	m/z for TOFMS
		Frag:100 V	Frag:200 V		
(Positive)					
Methamidophos	1.41	142.0 (M+H) ⁺	94.1 (125.0)	0.029	142.00862
Acephate	1.49	184.0 (M+H) ⁺	143.0 (95.1) (143.0)	0.044	184.01918
Omethoate	1.64	214.0 (M+H) ⁺	109.1 (125.0)	0.020	214.02975
Aldicarb sulfoxide	1.81	207.1 (M+H) ⁺	224.1 (89.2)	0.036	207.07979
Dinotefuran	2.01	203.1 (M+H) ⁺	(69.2) 225.2	0.040	203.11387
4,4'-Dimethyl-2-oxazolidinone	2.02	116.1 (M+H) ⁺	(133.1) 72.2 (116.1)	0.040	116.07061
Pymetrozine	2.30	218.1 (M+H) ⁺	105.1 (218.1)	0.029	218.10364
Oxydemetonmethyl	2.50	247.0 (M+H) ⁺	109.1 (269.0)	0.015	247.02222
Nitenpyram	2.79	271.1 (M+H) ⁺	(309.0) 196.1 (237.1)	0.025	271.09563
Aldoxycarb	2.91	240.1 (M+NH ₄) ⁺	(223.1) 86.1	0.031	240.10126
Oxamyl	2.91	237.1 (M+NH ₄) ⁺	72.1 (237.1)	0.056	237.10159
Monocrotophos	3.08	224.1 (M+H) ⁺	(241.2) 127.1	0.046	224.06824
Vamidothion sulfone	3.45	320.0 (M+H) ⁺	(342.0) 178.1	0.017	320.03860
Methomyl	3.56	163.1 (M+H) ⁺	88.1	0.059	163.05358
Propamocarb	4.34	189.2 (M+H) ⁺	102.1 (189.2)	0.033	189.15976
Ethiofencarb sulfoxide	4.50	242.1 (M+H) ⁺	(107.1) 107.1 (105.1)	0.031	242.08454
Thiamethoxam	4.51	292.0 (M+H) ⁺	(330.0) 181.1 (152.1)	0.042	292.02657
Methiocarb sulfoxide	5.06	242.1 (M+H) ⁺	(185.1) 185.1 (170.1)	0.030	242.08454
Trichlorfon	5.08	256.9 (M+H) ⁺	(274.0) 109.1 (274.0)	0.040	256.92986
Vamidothion	5.12	288.0 (M+H) ⁺	(146.2) 310.0 (146.1)	0.033	288.04877
Metamitron	5.35	203.1 (M+H) ⁺	175.1 (203.1)	0.025	203.09274
Clothianidin	5.38	250.0 (M+H) ⁺	(169.1) 113.1 (132.1)	0.044	250.01600
Ethiofencarb sulfone	5.48	275.1 (M+NH ₄) ⁺	(258.0) 107.1 (105.1)	0.024	275.10601
Thiacloprid-amide	5.53	271.0 (M+H) ⁺	(541.2) 126.1 (228.1)	0.025	271.04149
3OH-Carbofuran	5.60	255.1 (M+NH ₄) ⁺	(238.1) 163.1 (135.1)	0.043	255.13394
Chloridazon	5.71	222.0 (M+H) ⁺	(465.2) 222.0 (244.2)	0.018	222.04287
Carbendazim	5.74	192.1 (M+H) ⁺	160.1	0.024	192.07676
Imidacloprid	5.82	256.1 (M+H) ⁺	(294.0) 175.2 (273.0)	0.036	256.05958
Dimethoate	6.15	230.0 (M+H) ⁺	(252.0) 125.1	0.045	230.00690
Amitraz met.	6.18	163.1 (M+H) ⁺	107.1 (163.1)	0.114	163.12298
IS(Ethylphenylurea)	6.20	165.1 (M+H) ⁺	(329.1) 94.1 (105.1)		165.10224
Acetamiprid	6.35	223.1 (M+H) ⁺	(260.8) 126.1 (245.1)	0.027	223.07450
Tricyclazole	6.53	190.0 (M+H) ⁺	(228.0) (190.1) 163.1	0.018	190.04335
Thiabendazole	6.58	202.0 (M+H) ⁺	(202.1) 175.1	0.036	202.04335
Desmedipham	6.70	182.1 (M-119+H) ⁺	(65.1) 121.3	0.167	182.08117
Tepraloxymid	6.75	342.1 (M+H) ⁺	250.1 (342.1)	0.053	342.14667
Methiocarb sulfone	6.92	275.1 (M+NH ₄) ⁺	(258.1) 122.1 (201.0)	0.040	275.10600
Thiophanate deg.	7.06	206.1 (M+H) ⁺	134.1 (160.0)		206.09241
Cymoxanil	7.07	199.1 (M+H) ⁺	128.1	0.069	199.08257
Thiacloprid	7.35	253.0 (M+H) ⁺	(527.0) 126.1 (275.0)	0.031	253.03092
Naphtylacetamide	7.38	186.1 (M+H) ⁺	(371.2) 141.1 (186.1)	0.016	186.09134
Tebuthiuron	7.49	229.1 (M+H) ⁺	172.2 (229.2)	0.017	229.11176
Aldicarb	7.64	116.1 (M-75+H) ⁺	213.1	0.056	116.05285
Dimethirimol	7.78	210.2 (M+H) ⁺	(210.4) 140.2	0.033	210.16009
Oxadixyl	8.11	279.1 (M+H) ⁺	(296.2) 133.1 (219.1)	0.031	279.13394
Imazamethabenz methyl	8.18	289.2 (M+H) ⁺	289.2 (229.2)	0.013	289.15467
Isouron	8.24	212.1 (M+H) ⁺	(445.2) (234.1) 167.1	0.021	212.13936
Metolcarb	8.36	166.1 (M+H) ⁺	109.1 (94.1) (109.0)	0.129	166.08626
Azamethiphos	8.53	325.0 (M+H) ⁺	112.0 (139.0)	0.031	324.98094
Thiophanatemethyl	8.75	343.1 (M+H) ⁺	(365.0) 151.2 (365.0)	0.057	343.05293
Imazalil met.	8.93	257.0 (M+H) ⁺	(257.0) 69.2	0.031	257.02430

Table 2 LC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide ^{a)}	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)				Detection Limit (ng) ^{b)}	m/z for TOFMS
		Frag:100 V		Frag:200 V			
Thiodicarb	9.00	355.1 (M+H) ⁺	377.0	(377.0) (393.0)	0.018	355.05630	
Propoxur	9.10	210.1 (M+H) ⁺	168.0	(65.1) (111.0)	0.040	210.11247	
Bendiocarb	9.15	224.1 (M+H) ⁺	(167.1)	81.2 (109.1)	0.031	224.09174	
Carbofuran	9.26	222.1 (M+H) ⁺	(244.0)	123.1 (165.1)	0.022	222.11247	
Methabenzthiazuron	9.33	222.1 (M+H) ⁺		(165.2) 150.0	0.017	222.06956	
Chlortoluron	9.46	213.1 (M+H) ⁺		72.2 (213.1)	0.017	213.07892	
Xylylcarb	9.57	180.1 (M+H) ⁺	(123.1)	108.1 (123.1)	0.038	180.10191	
Carbaryl	9.61	202.1 (M+H) ⁺	(145.1)	155.0 (145.1)	0.043	202.08626	
Mepanipiryrim met.	9.65	244.2 (M+H) ⁺		226.2 (244.2)	0.013	244.14444	
XMC	9.78	180.1 (M+H) ⁺	(123.1)	108.1 (123.1)	0.051	180.10191	
Probenazole	9.87	224.0 (M+H) ⁺	241.1	(246.1)	0.036	224.03759	
Ethiofencarb	9.97	226.1 (M+H) ⁺	(164.1)	107.1 (105.1)	0.036	226.08963	
Isoproturon	9.98	207.1 (M+H) ⁺		72.2 (165.2)	0.015	207.14919	
Diuron	10.08	233.0 (M+H) ⁺		72.2 (233.0)	0.061	233.02430	
Triforine1	10.19	389.9 (M-43+H) ⁺	(456.9)	(389.9) 456.9	0.133	389.92626	
Triforine2	10.33	389.9 (M-43+H) ⁺	(456.9)	(389.9) 456.9		389.92626	
Ferimzone (Z+E)	10.46	255.2 (M+H) ⁺		(255.2) 132.1	0.017	255.16043	
Isoproc carb	10.47	194.1 (M+H) ⁺	(211.2)	95.1 (105.1)	0.040	194.11756	
Thiophanate	10.78	371.1 (M+H) ⁺	(393.0)	151.0 (393.0)	0.021	371.08423	
Inabenfide	10.79	339.1 (M+H) ⁺	(377.0)	321.1 (339.1)	0.018	339.08949	
Naphthalophos	11.17	350.1 (M+H) ⁺		214.0 (276.0)	0.018	350.07880	
Triadimenol1	11.29	296.1 (M+H) ⁺		70.2	0.087	296.11603	
Triadimenol2	11.51	296.1 (M+H) ⁺		70.2		296.11603	
Clethodim	11.30	360.1 (M+H) ⁺	(382.1)	268.1 (360.1)	0.047	360.13947	
Fluridone	11.46	330.1 (M+H) ⁺		330.1	0.018	330.11003	
Phenmedipham	11.46	318.1 (M+NH ₄) ⁺	(301.1)	136.1 (168.1)	0.013	318.14484	
Ethiprole	11.49	397.0 (M+H) ⁺		351.0 (397.0)	0.095	396.98990	
Cycloxydim	11.55	326.2 (M+H) ⁺	(280.1)	280.1 (326.2)	0.025	326.17844	
Methiocarb	11.56	226.1 (M+H) ⁺	(169.1)	122.1 (121.1)	0.022	226.08963	
Fenobucarb	11.61	208.1 (M+H) ⁺	(230.1)	95.1 (105.1)	0.083	208.13321	
Linuron	11.74	249.0 (M+H) ⁺		161.0 (182.0)	0.125	249.01921	
Chloroxuron	11.84	291.1 (M+H) ⁺		291.1 (313.0)	0.015	291.08949	
Promecarb	11.97	208.1 (M+H) ⁺	(151.2)	109.2 (91.2)	0.031	208.13321	
Cumyluron	12.07	303.1 (M+H) ⁺	(341.0)	125.1 (185.1)	0.018	303.12587	
Azoxystrobin	12.08	404.1 (M+H) ⁺	(442.0)	372.0 (344.1)	0.012	404.12410	
Butoxydim	12.17	400.2 (M+H) ⁺	(422.0)	(400.2) 354.2	0.036	400.24824	
Tiamulin (fumarate)	12.30	494.3 (M+H) ⁺		494.3 (192.2)	0.011	494.32986	
Triadimefon	12.32	294.1 (M+H) ⁺		197.1 (294.1)	0.042	294.10038	
Dymron	12.38	269.2 (M+H) ⁺		151.1 (269.2)	0.009	269.16484	
Tralkoxydim	12.53	330.2 (M+H) ⁺		284.2 (138.2)	0.024	330.20637	
Methyldymuron	12.55	269.2 (M+H) ⁺		151.2 (134.1)	0.009	269.16484	
Bifenazate	12.74	301.2 (M+H) ⁺	(623.2)	198.2 (323.2)	0.019	301.15467	
Imazalil	12.75	297.1 (M+H) ⁺		(297.1) 109.1	0.019	297.05560	
Mepanipiryrim	12.81	224.1 (M+H) ⁺		224.1	0.016	224.11823	
Methoxyfenozide	12.81	313.2 (M-56+H) ⁺	(369.2)	149.1	0.027	313.15467	
Barban	12.92	275.0 (M+NH ₄) ⁺	(258.0)	143.2 (178.0)	0.167	275.03486	
Bitertanol1	12.95	338.2 (M+H) ⁺	(360.2)	70.2 (360.2)	0.063	338.18631	
Bitertanol2	13.21	338.2 (M+H) ⁺	(360.2)	70.2 (360.2)		338.18631	
Benzobicyclon	12.96	447.0 (M+H) ⁺		(447.0) 469.0	0.048	447.04861	
Sethoxydim	13.05	328.2 (M+H) ⁺		178.1 (282.2)	0.027	328.19409	
Chromafenozide	13.06	395.2 (M+H) ⁺	(175.1)	175.1	0.025	395.23292	
Fenoxycarb	13.14	302.1 (M+H) ⁺		324.0 (256.0)	0.047	302.13869	

Table 2 LC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide ^{a)}	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)				Detection Limit (ng) ^{b)}	m/z for TOFMS
		Frag:100 V		Frag:200 V			
Oxpoconazole formyl	13.35	339.1	(M+H) ⁺	(361.1)	143.1 (361.1)	0.063	339.14700
Prochloraz	13.49	376.0	(M+H) ⁺	(378.0)	310.0 (225.0)	0.013	376.03809
Tebufenozide	13.61	297.2	(M-56+H) ⁺	(353.2)	133.1 (105.2)	0.011	297.15976
Pyrazoxyfen	13.68	403.1	(M+H) ⁺	(425.0)	403.1 (425.0)	0.022	403.06108
Fenoxanil	13.85	329.1	(M+H) ⁺	(367.0)	86.2 (189.0)	0.080	329.08181
Ethoxyquin	13.89	218.2	(M+H) ⁺		(218.2) 190.1	0.095	218.15394
Carpropamid	14.08	334.1	(M+H) ⁺	(336.0)	139.2	0.087	334.05268
Bensulide	14.22	398.1	(M+H) ⁺	356.0	(105.1) (158.1)	0.054	398.06779
IS(Triphenylphosphate)	14.28	327.1	(M+H) ⁺	(344.1)	327.1 (349.1)		327.07808
Zoxamide	14.36	336.0	(M+H) ⁺		187.0	0.042	336.03194
Fentrazamide	14.51	197.0	(M-153+H) ⁺	(350.1)	115.1 (372.1)	0.019	197.02247
Pyraclostrobin	14.53	388.1	(M+H) ⁺		163.1	0.011	388.10586
Clofentezine	14.68	303.0	(M+H) ⁺	(305.0)	130.1 (102.0)	0.105	303.01988
Oxadiargyl	14.71	358.1	(M+NH ₄) ⁺	(341.1)	341.1 (363.1)	0.105	358.07198
Pencycuron	14.79	329.1	(M+H) ⁺		(329.1) 125.1	0.013	329.14152
Pyrazolynate	14.82	439.0	(M+H) ⁺	(441.0)	439.0 (173.0)	0.004	439.02806
Phoxim	14.85	299.1	(M+H) ⁺	129.1	(105.1) (97.1)	0.017	299.06138
Bifenazate met.	14.98	299.1	(M+H) ⁺	(619.2)	213.1 (321.2)		299.13902
Terbucarb(MBPMC)	15.03	222.1	(M-56+H) ⁺	(278.0)	109.0	0.018	222.14886
Benzofenap	15.10	431.1	(M+H) ⁺		(431.1) 453.0	0.017	431.09238
EmamectinB1b FA	15.50	908.5	(M+Na) ⁺		908.5		908.47668
EmamectinB1b AM	15.53 ~	858.5	(M+H) ⁺	(880.2)	858.5		858.49982
Propaquizafop	15.66	444.1	(M+H) ⁺		299.0 (444.1)	0.029	444.13208
Fenpyroximate Z	15.92	422.2	(M+H) ⁺		366.1 (422.2)	0.011	422.20744
Furathiocarb	16.05	383.2	(M+H) ⁺		195.1 (167.1)	0.009	383.16352
Oxaziclomefone	16.09	376.1	(M+H) ⁺		190.1 (161.1)	0.009	376.08656
Temephos	16.15	484.0	(M+NH ₄) ⁺		467.0	0.014	484.02355
EmamectinB1b MFA	16.29	922.5	(M+Na) ⁺		922.5		922.49233
EmamectinB1a FA	16.32	922.5	(M+Na) ⁺		922.5	0.100	922.49233
Hexythiazox	16.60	353.1	(M+H) ⁺	(375.0)	228.1 (168.1)	0.100	353.10851
Fenpyroximate E	16.80	422.2	(M+H) ⁺		366.1 (422.2)	0.011	422.20744
Emamectin (benzoate) B _{1b}	17.29	872.5	(M+H) ⁺		872.5		872.51547
EmamectinB1a AM	17.30	872.5	(M+H) ⁺	(894.5)	872.5 (894.5)	0.043	872.51547
Cycloprothrin	17.32	499.1	(M+NH ₄) ⁺		208.1 (504.0)	0.011	499.11859
EmamectinB1a MFA	17.59	896.5	(M-18+H) ⁺	(816.5)	936.5 (896.5)	0.030	896.51547
AbamectinB1a	17.60	895.5	(M+Na) ⁺	305.2	(895.5) (549.3)	0.025	895.48143
MilbemectinA3	17.62	511.3	(M-18+H) ⁺	(493.3)	(511.3) 493.3		511.30542
Amitraz	17.84	294.2	(M+H) ⁺		163.2 (122.1)	0.005	294.19648
MilbemectinA4	18.54	525.3	(M-18+H) ⁺	(507.3)	(525.3) 507.3	0.029	525.32107
Emamectin (benzoate) B _{1a}	19.26	886.5	(M+H) ⁺		886.5	0.053	886.53112
(Negative)							
Flonicamid	4.74	228.0	(M-H) ⁻		—————	0.071	228.03902
IS(Ethylphenylurea)	6.21	223.1	(M+CH ₃ COO) ⁻	163.1	—————		223.10881
Alloxydim-Na	6.99	322.2	(M-Na) ⁻		222.1 (264.1)	0.111	322.16599
Imibenconazole M(desbenzyl)	8.05	269.0	(M-H) ⁻		(269.0) 186.0	0.100	269.00024
Terbacil	8.21	215.1	(M-H) ⁻		159.0 (215.0)	0.308	215.05928
Fluometuron	9.66	231.1	(M-H) ⁻		(231.1) 186.1	0.048	231.07507
Siduron1	11.30	291.2	(M+CH ₃ COO) ⁻	(231.2)	92.2 (231.2)	0.018	291.17141
Siduron2	11.60	291.2	(M+CH ₃ COO) ⁻	(231.2)	92.2 (231.2)		291.17141
o-Phenylphenol	11.44	169.1	(M-H) ⁻		169.1 (141.1)	1.000	169.06588
Isoxaflutole	12.05	358.0	(M-H) ⁻		358.0	0.143	358.03663
Tiadinil	12.11	266.0	(M-H) ⁻		71.1	0.021	266.01603

Table 2 LC/MS analytical parameters (continued)

Pesticide ^{a)}	Retention Time (min)	Monitor Ion (m/z)		Detection Limit (ng) ^{b)}	m/z for TOFMS
		Frag:100 V	Frag:200 V		
Diflubenzuron	12.79	309.0 (M-H)	345.0	0.074	309.02478
Oryzarin	12.96	345.1 (M-H)	345.1	0.017	345.08743
Iprodione	13.02	243.0 (M-85-H)	(243.0) 160.0	0.476	242.97335
Cyazofamid	13.75	216.0 (M-107-H)	216.0	0.024	216.03339
Triflumuron	13.97	357.0 (M-H)	176.1 (357.0)	0.083	357.02592
Hexaflumuron	14.62	459.0 (M-H)	(439.0) 276.0 (439.0)	0.029	458.97434
Iprodione met.	14.73	328.0 (M-H)	(141.1) 141.1	0.125	328.02612
Teflubenzuron	14.91	379.0 (M-H)	(359.0) 196.0 (339.0)	0.080	378.96697
Novaluron	15.06	491.0 (M-H)	(471.1) 471.0 (491.0)	0.080	491.00503
Imibenconazole	15.26	409.0 (M-H)	(411.0) 251.0 (157.0)	0.105	408.98537
Lufenuron	15.69	509.0 (M-H)	326.0	0.065	508.97114
Fluazuron	15.86	504.0 (M-H)	(541.9) 504.0 (321.0)	0.014	503.99466
Chlorfenapyr	15.93	346.9 (M-58-H)	(348.9) 348.9 (346.9)	0.016	346.92039
Flufenoxuron	16.27	487.0 (M-H)	(467.0) 304.0 (487.0)	0.118	487.02896
Chlorfluazuron	16.72	538.0 (M-H)	(518.0) 518.0 (355.0)	0.100	537.95569

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.

3. 精密質量を用いたTOFMSによる確認試験

一般に TOFMSはQMSより分解能が高く、精密質量を得ることができる。今回、我々が使用したLC/TOFMSは相対質量誤差 5 ppm未満の精度で精密質量の測定が可能である⁵⁾。すなわち、分子量が200の物質では質量誤差は0.001未満となり、小数点以下3桁目までは、測定値が理論値とほぼ一致する。そこで、抽出するイオンクロマトグラムの質量電荷比 (m/z) の幅を狭く (通常 0.02) 設定すると、目的とする成分を高い選択性で検出することができた。

したがって、分析対象とする成分について、モニターイオンの精密質量を計算して、Table 2の右端に示したようにデータベースを作成した。その結果、農産物由来の妨害成分と重なった時にはTOFMSで抽出するm/z幅を狭くすることで、妨害成分と分離して確認することができた。また同様に目的成分が極低濃度でQMSでは定性が困難な時にも、TOFMSで目的とする成分のm/z幅を狭くして抽出することで、S/N比が上がり、より正確に定性を行うことができた。Fig. 2にTOFMSによる確認試験を行った事例を示した。メロンより殺虫剤のClothianidin (分子式: $C_6H_8ClN_5O_2S$, 分子量: 249.68) が定量限界未満の濃度で検出された事例であるが、Fig. 2-Aおよび2-Bに示したようにQMSでは定性が困難であった。そこで、TOFMSを用いて抽出するイオンクロマトグラムの幅をm/z=250.01~250.03と狭く設定したところ、Fig. 2-Cおよび2-Dに示したようにClothianidinを高い選択性で検出することができた。また、我々のQMS測定条件では、MethomylやCymoxanilなどは100

Vのフラグメンター電圧での2本しかモニターイオンが得られず、200Vではモニターイオンが得られない。そのため、より正確に定性を行うためにはTOFMSによる確認試験が有効な手段であった。

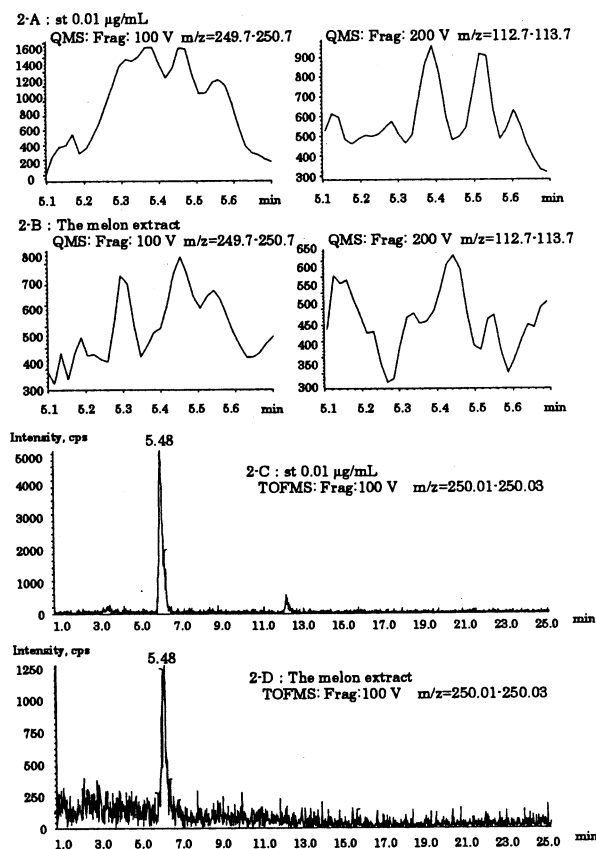


Fig. 2 Extract ion chromatograms obtained from standard mixture and the melon extract. 2-A and 2-C: analysed by QMS; 2-B and 2-D: analysed by TOFMS

IV ま と め

農産物中に残留する農薬のLC/MSを用いる多成分一斉分析では、QMSおよびTOFMSを使用している。両LC/MSの測定条件を設定し、異性体、分解物を含めた169成分のデータベースを作成した。これら成分の保持時間、特徴的なフラグメントイオン、検出限界値および精密質量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) 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)

- 3) 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, 今月の農薬 1月号, 50-55 (2007)
- 4) 秋山由美, 松岡智郁, 吉岡直樹: 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, 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要第4号 103-114 (2007)
- 5) Ferrer, I., Garcia-Reyes, J. F., Mezuca, M., Thurman, E. J. and Fernandez-Alba, A. R. : Multi-residue pesticide analysis in fruits and vegetables by liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry. J. Chromatogr. A, 1082, 81-90 (2005)