

Table 3. (continued)

Pesticide	Recovery, % and SD												LOD, ng/g
	Carrot (<i>n</i> = 4, 3) ^a				Banana (<i>n</i> = 3)				Grapefruit (<i>n</i> = 5)				
	20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		
Fosthiazate	95	14	81	2	100	8	91	3	83	7	101	4	1.6
Fthalide	106	2	96	5	107	3	101	3	90	5	104	3	1.2
Furametpyr	102	3	99	9	99	5	97	1	100	21	101	10	1.6
Furathiocarb	88	6	73	6	100	8	85	6	108	6	108	6	2.0
Furilazole	94	2	85	6	93	1	96	3	85	12	99	4	1.4
Halfenprox	97	3	103	2	99	6	96	3	97	7	106	4	1.9
Heptachlor	95	8	86	1	90	3	91	4	86	3	91	3	1.2
Heptachlor-epoxide	83	19	88	13	101	3	92	12	95	10	98	5	1.8
Hexaconazole	92	1	93	10	110	5	99	7	92	39	103	4	3.6
Hexazinone	91	6	94	4	106	5	96	4	77	12	87	6	1.9
Hexythiazox	94	33	98	13	110	55	94	5	95	13	100	9	5.7
Indoxacarb-MP	83	9	83	9	86	2	87	6	80	12	96	7	2.1
Iprobenfos	86	4	82	3	95	1	96	3	89	5	98	3	2.3
Iprodione	79	5	78	5	85	5	85	9	105	20	113	6	2.8
Iprovalicarb	93	7	82	3	95	8	97	5	89	6	99	4	2.3
Isazophos	89	5	79	4	93	4	92	2	98	7	101	5	2.3
Isofenphos	93	3	96	4	105	2	97	2	91	7	95	4	1.5
Isoprocarb	50	7	86	3	92	5	96	2	88	6	94	3	0.3
Isoprothiolane	97	6	84	8	101	6	92	5	119	18	100	6	2.2
Isoxathion	90	9	97	6	101	8	95	9	93	8	98	4	2.2
Kresoxim-methyl	94	4	101	2	107	2	94	6	96	17	98	5	1.9
Lactofen	99	7	101	2	104	4	98	0	89	10	108	4	3.1
Lenacil	96	6	96	1	103	4	97	7	93	9	99	7	2.7
Malathion	78	10	78	3	91	8	91	6	97	4	100	6	1.3
Mefenacet	96	4	95	5	108	3	99	1	97	9	112	4	2.6
Mepronil	82	8	76	4	96	4	91	6	98	8	104	4	1.8
Metalaxyl	83	5	82	4	97	6	104	2	88	7	88	2	2.1
Methacrifos	85	9	84	4	87	7	91	2	89	8	93	3	0.4
Methamidophos	91	9	80	6	80	8	73	4	42	9	42	9	4.3
Methidathion	90	5	83	4	94	1	92	3	95	6	103	2	2.3
Methiocarb	95	10	84	2	94	4	97	8	86	5	100	2	2.4
Methoxychlor	85	3	97	4	111	3	93	3	91	7	93	4	2.6
Metolachlor	86	8	98	9	107	3	95	3	95	11	98	2	2.7
Metolcarb	85	3	95	1	102	10	87	5	91	9	97	2	2.2
Metominostrobin E	86	6	80	4	87	1	102	9	96	6	95	5	2.4
Metominostrobin Z	82	7	82	4	92	6	98	4	87	13	88	2	3.5
Metribuzin	95	3	94	4	105	19	87	10	79	11	83	3	3.1
Mevinphos	91	3	96	2	100	5	82	2	86	4	85	8	2.0
Molinate	85	6	93	3	89	5	84	2	90	9	79	5	1.6
Monochlotophos	98	3	98	2	99	6	86	4	51	5	51	11	6.4
Myclobutanil	90	8	95	5	102	8	101	5	95	9	94	7	1.2
Napropamide	75	9	76	2	93	9	95	5	100	9	104	7	1.9

Table 3. (continued)

Pesticide	Recovery, % and SD												LOD, ng/g
	Carrot (<i>n</i> = 4, 3) ^a				Banana (<i>n</i> = 3)				Grapefruit (<i>n</i> = 5)				
	20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		
Nitrothal-isopropyl	87	7	85	3	96	12	98	2	94	9	102	2	1.6
Norflurazon	88	8	96	3	102	1	96	5	65	38	99	11	2.5
Omethoate	91	8	85	5	83	7	71	5	47	9	41	10	4.2
Oxadiazon	99	2	94	4	106	1	98	2	96	13	101	6	1.2
Oxadixyl	78	7	82	5	93	9	93	7	72	6	74	7	1.6
Oxyfluorfen	92	13	95	7	96	9	105	13	109	22	108	7	1.6
Paclbutrazol	92	5	96	5	101	2	96	4	92	9	98	4	1.9
Parathion	94	13	96	6	102	1	97	8	99	11	101	4	2.6
Parathion-methyl	100	4	94	6	101	2	93	3	92	3	102	7	1.6
Penconazole	82	5	98	5	104	5	96	4	91	3	91	4	1.8
Pencycuron	88	8	97	3	108	10	95	6	91	9	90	5	2.0
Pendimethalin	88	2	98	5	104	7	87	5	92	7	97	2	2.5
Permethrin	87	10	79	2	91	10	92	6	100	8	97	5	2.9
Phenothrin	82	8	84	3	80	7	91	5	91	8	87	3	2.9
Phenthoate	94	4	95	4	104	6	94	2	98	8	111	4	1.5
2-Phenylphenol	86	5	99	2	105	5	86	3	85	4	89	4	2.3
Phorate	82	9	98	2	103	16	86	3	95	11	88	5	2.0
Phosalone	96	6	94	3	108	8	93	1	103	6	113	5	2.2
Phosmet	90	10	80	6	77	8	61	10	91	9	102	4	2.3
Phosphamidon	94	9	82	3	87	7	95	2	86	11	96	4	3.6
Picolinafen	80	7	79	7	95	5	92	7	90	8	107	2	2.6
Piperophos	82	11	107	7	111	9	93	2	103	9	107	3	2.7
Pirimicarb	87	8	78	1	97	1	98	3	87	5	92	4	2.0
Pirimiphos-ethyl	93	7	95	8	102	1	92	4	89	4	90	3	2.4
Pirimiphos-methyl	81	6	81	5	90	4	97	3	93	6	100	4	1.5
Pretilachlor	81	8	101	5	106	4	92	3	99	5	99	8	2.4
Prochloraz	84	5	84	6	109	17	90	6	92	31	93	17	2.9
Procymidone	99	7	87	5	96	6	95	2	87	17	104	4	1.1
Profenofos	96	9	97	3	100	5	95	8	112	8	110	5	2.8
Promecarb	81	8	82	2	94	7	98	4	88	5	95	2	0.7
Prometryn	87	3	79	3	100	8	96	4	90	5	95	3	2.4
Propachlor	81	8	84	4	90	7	94	1	90	4	92	3	2.3
Propanil	95	6	93	7	107	6	93	2	92	8	98	4	1.4
Propaphos	87	4	81	3	93	5	92	5	97	3	101	3	1.8
Propargite	96	10	85	6	NC	—	89	2	89	12	103	5	9.2
Propham	80	14	81	9	99	3	94	3	95	4	91	4	1.3
Propiconazole	80	13	88	3	95	6	91	4	93	14	101	4	1.9
Propoxur	94	10	87	4	93	5	94	3	86	4	98	4	0.9
Propyzamide	97	3	97	3	105	1	103	3	100	11	108	4	0.6
Prothiofos	93	9	94	3	100	3	99	5	99	11	106	4	1.2
Pyraclofos	95	6	97	1	111	6	92	6	94	8	104	6	2.3
Pyraflufen-ethyl	83	6	93	3	117	3	94	4	111	5	111	8	2.3

Table 3. (continued)

Pesticide	Recovery, % and SD												LOD, ng/g
	Carrot (<i>n</i> = 4, 3) ^a				Banana (<i>n</i> = 3)				Grapefruit (<i>n</i> = 5)				
	20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		
Pyrazophos	89	1	97	3	107	6	93	2	97	6	106	4	1.1
Pyributicarb	96	7	82	4	97	5	90	2	98	7	107	4	1.9
Pyridaben	83	5	99	3	108	9	83	3	96	20	101	2	2.0
Pyridaphenthion	91	4	98	5	109	3	99	6	104	7	107	5	2.5
PyrifenoX E	79	16	75	2	98	2	92	5	102	25	101	5	2.1
PyrifenoX Z	72	10	80	4	107	10	93	4	78	10	104	8	1.4
Pyrimethanil	88	6	95	5	106	4	93	1	81	5	87	3	1.8
Pyrimidifen	81	4	85	3	84	6	93	6	93	8	103	4	2.0
Pyriminobac-methyl E	83	6	99	3	111	4	93	4	93	5	106	4	3.6
Pyriminobac-methyl Z	80	8	100	5	107	3	93	2	96	8	100	3	3.3
Pyriproxyfen	86	4	85	6	91	4	92	2	95	15	104	2	1.1
Quinalphos	91	9	82	4	92	7	96	3	91	6	96	4	0.5
Quinoclamine	91	3	86	10	132	5	95	6	84	9	79	8	3.3
Quinoxifen	87	9	80	4	93	2	92	6	101	4	98	6	1.5
Quintozene	91	9	80	9	90	2	90	2	92	7	95	4	0.8
Silafluofen	83	6	88	3	88	3	93	6	84	13	96	2	1.7
Simazine	88	4	96	5	111	6	92	2	86	4	85	3	2.5
Simeconazole	88	12	81	2	92	4	94	1	100	9	94	4	2.4
Simetryn	92	5	95	9	103	10	94	2	86	6	90	5	2.6
Sulprofos	83	5	96	5	101	2	94	2	96	8	111	1	2.4
Tebuconazole	96	7	96	5	105	5	95	4	96	7	108	6	2.5
Tebufenpyrad	82	3	74	6	95	4	88	7	97	12	92	4	2.1
Tecnazene	99	12	84	2	88	1	91	3	101	9	96	4	0.8
Tefluthrin	88	4	83	4	91	2	96	3	83	7	89	1	0.5
Terbacil	76	4	84	3	93	6	101	4	81	7	91	5	1.3
Terbufos	92	6	93	3	102	4	94	2	90	4	93	3	1.9
Terbutryn	88	3	96	11	102	3	94	3	94	6	94	3	1.3
Tetrachlorvinphos	89	7	84	4	90	5	86	4	93	8	98	4	1.8
Tetraconazole	85	13	95	4	90	12	99	11	64	10	91	2	0.8
Tetradifon	92	6	87	6	94	4	95	3	90	12	112	4	0.9
Thenylchlor	91	8	98	5	109	0	98	3	106	7	110	3	2.6
Thiazopyr	74	47	109	10	89	13	106	7	78	12	87	13	3.5
Thifluzamide	89	4	95	4	105	4	103	8	104	14	111	7	0.8
Thiobencarb	89	6	95	7	96	2	95	4	93	6	85	3	1.0
Thiometon	79	1	79	3	85	1	87	1	87	2	87	3	1.4
Tolclofos-methyl	94	4	95	1	100	10	93	3	93	9	96	5	1.1
Tralomethrin	102	2	98	1	102	3	94	5	101	9	96	2	2.0
Triadimefon	90	7	98	6	110	2	97	1	93	5	96	4	1.8
Triadimenol	94	16	91	7	95	10	103	3	99	26	93	7	4.9
Tri-allate	90	6	102	6	105	8	92	3	86	4	93	2	1.0
Triazophos	92	3	95	4	106	3	98	5	99	5	105	4	2.4
Tribuphos	91	7	98	11	113	8	92	4	88	11	104	8	1.4

Table 3. (continued)

Pesticide	Recovery, % and SD												LOD, ng/g
	Carrot (n = 4, 3) ^a				Banana (n = 3)				Grapefruit (n = 5)				
	20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		20 ng/g		100 ng/g		
Trifloxystrobin	90	9	93	7	100	16	88	5	117	37	116	16	2.5
Triflumizole	91	5	87	4	96	6	90	4	89	11	103	7	0.9
Trifluralin	87	4	96	3	97	6	90	4	85	6	88	1	3.1
Uniconazole P	98	5	93	6	107	4	99	4	98	12	104	8	1.1
Vinclozolin	96	7	93	7	100	7	94	3	99	12	96	3	1.3
XMC	88	7	96	3	103	4	91	2	92	6	93	7	2.3
Xylylcarb	95	5	97	2	62	54	93	3	91	11	95	3	2.2
4,4'-dichlorobenzophenone (Dicofol decomposed)	125	20	98	5	136	33	122	17	111	18	118	12	3.7
Alachlor	NC	—	83	7	84	27	82	11	NC	—	80	51	13.3
Captafol	NC	—	NC	—	NC	—	NC	—	NC	—	14	30	11.9
Captan	NC	—	NC	—	NC	—	NC	—	NC	—	77	5	10.8
Carbosulfan	69	12	45	4	36	7	38	15	23	16	24	11	4.6
Chinomethionat	NC	—	4	1	NC	—	NC	—	27	2	33	5	0.5
Chlorothalonil	13	7	47	2	NC	—	NC	—	48	5	67	6	1.0
Flufenoxuron	19	38	105	8	NC	—	NC	—	36	40	88	17	18.8
Formothion	46	31	65	5	53	22	NC	—	69	7	69	4	3.2
Probenazole	NC	—	7	12	NC	—	NC	—	NC	—	17	25	13.5

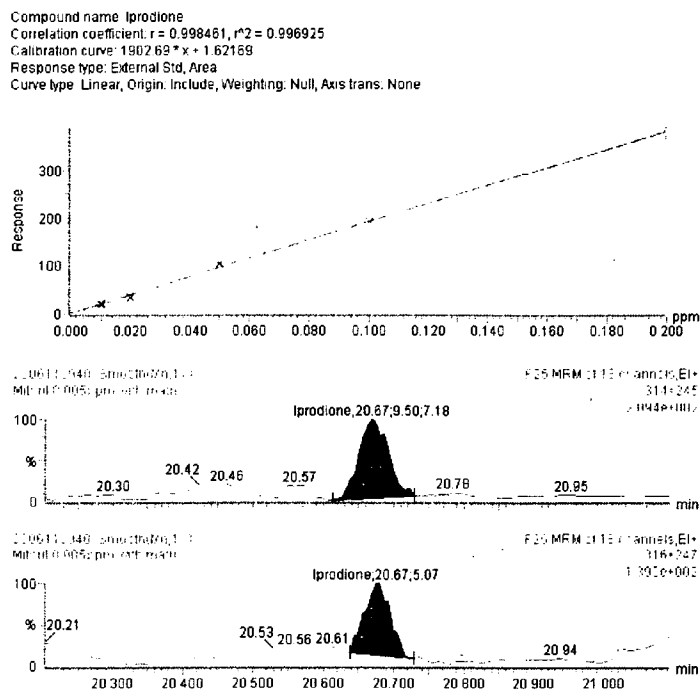
^a n = Number of trials.^b NC = Not calculated because of low sensitivity or matrix interference.^c — = No data

Figure 3. Calibration graph and MRM chromatograms of iprodione at a level of 5 ng/mL with grapefruit matrix.

Table 4. Summary of monitoring results

Pesticide	Detected No. ^a	Amt range, ng/g
Acephate	2	18.5-179
Azoxystrobin	8	5.4-77.9
BHC	1	139
Bifenthrin	4	18.5-65.0
Bitertanol	7	3.1-52.3
Bromopropylate	1	6.7
Buprofezin	3	3.5-4.2
Captan	1	70.5
Carbaryl	1	258
Carbofuran	2	10.3-12.4
Chinomethionat	2	0.5-9.8
Chlorfenapyr	2	8.4-20.2
Chlorobenzilate	1	2.5
Chlorothalonil	4	1.2-16.0
Chlorpyrifos	19	3.9-121
Chlorpyrifos-methyl	1	4.4
Chlorthal-dimethyl	2	2.1-15.5
Cyanophos	1	19.0
Cyhalothrin	1	8.9
Cypermethrin	6	3.8-290
Cyprodinil	4	1.9-22.2
DDT	9	0.8-15.8
Deltamethrin	5	2.4-18.3
Diazinon	1	1.8
Dichlorvos	2	10.4-81.3
Dicloran	1	2.3
Dicofol	2	10.0-25.8
Diethofencarb	1	5.6
Diphenyl	1	6.2
Diphenylamine	1	7.0
Endosulfan	1	59.8
Etoxazole	2	2.9-3.0
Fenitrothion	1	26.6
Fenobucarb	1	114
Fenpropathrin	2	65.2-78.8
Fenvalerate	2	6.2-52.1
Fludioxonil	2	6.2-203
Flufenoxuron	2	20.0-50.7
Flusilazole	2	7.9-15.2
Flutolanil	1	31.1
Fluvalinate	3	3.6-5.4
Fosthiazate	4	4.0-12.2
Fthalide	4	7.8-10.4
Hexaconazole	1	10.9
Indoxacarb-MP	1	4.0
Iprodione	9	9.6-1420

Table 4. (continued)

Pesticide	Detected No. ^a	Amt range, ng/g
Kresoxim-methyl	6	6.2-219
Malathion	4	2.4-9.6
Metalaxyl	3	3.1-7.1
Methamidophos	1	26.9
Methidathion	6	14-732
Metominostrobin	1	79.6
Myclobutanil	1	6.4
Omethoate	2	8.0-13.2
Oxadixyl	3	3.0-16.2
Paclobutrazol	1	5.4
Parathion-methyl	1	8.8
Pencycuron	1	6.1
Phenthoate	3	1.6-5.6
2-Phnylphenol	1	3.0
Prochloraz	2	112-693
Procymidone	8	2.3-340
Profenofos	1	13.6
Prometryn	1	5.9
Propargite	1	148
Prothiofos	5	5.6-19.4
Pyrimethanil	5	2.3-510
Pyriproxyfen	2	13.0-16.0
Quinalphos	2	0.6-4.0
Tefluthrin	5	0.5-3.2
Tetraconazole	1	7.2
Thifluzamide	1	0.8
Tolclofos-methy	1	2.0
Triadimefon	1	5.2
Triadimenol	2	23.3
Trifloxystrobin	1	15.2
Triflumizole	3	1.9-494
Xylycarb	1	5.4

^a Number of samples in which the pesticide was detected.

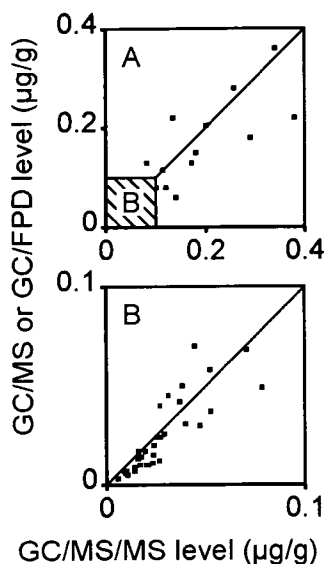


Figure 4. Comparison of residue levels measured by GC-QqQ/MS and GC-MS or GC-FPD. B corresponds to the hatched square in A.

Application of the Method for Monitoring

In order to estimate the reliability of the GC/QqQ/MS analysis for the routine analysis, 173 retail samples of fruits, vegetables, and rice from the local market were analyzed. Overall, 211 pesticide residues ranging from 0.5 to 1420 ng/g were detected in 105 samples, and the concentrations of detected residues were mainly less than 100 ng/g. Table 4 summarizes the monitoring results. Seventy-eight different pesticides were detected. In terms of Japanese regulation, 202 residues were within the MRL control, 9 other residues were below the uniform limit, and there was one illegal case, benzene hexachloride (BHC). The 120 residues were also monitored by GC-FPD or GC/MS as a crosscheck. These conventional detectors could not find 65 residues because of low concentrations. GC/MS frequently suffered from interferences, and GC-FPD has poor sensitivities compared with GC/QqQ/MS. There was no false-positive or -negative detection for the other 55 residues that could be detected with the 2 systems. Figure 4 shows the comparison of residue amounts measured by both detectors (≤ 0.4 µg/g). Conventional detectors and GC/QqQ/MS showed similar levels, and the correlation coefficient (r^2) value was 0.8467. It was concluded that the proposed method could be used for routine analysis of 260 compounds with a single injection and achieved a lower level of detection than other methods.

Conclusion

It has been shown that GC/QqQ/MS enables detection of 260 analytes simultaneously at the 0.01 µg/g level. Because of high sensitivity and selectivity achieved by GC/QqQ/MS,

results of the recovery tests indicate good repeatability despite a slow scan time. The combination of quick extraction and simultaneous analysis for a large number of pesticides enables rapid and efficient monitoring. It was confirmed that the proposed method was suitable for routine residue monitoring, and it reduced analysis time considerably.

In this method, the number of functions almost reached the limits of software abilities. The peaks in the crowded periods showed that the number of MRM ions almost reached the limits of simultaneous analysis. It would be feasible to make a small increase of the target compounds by using 32 functions. Further expansion of the method should be accomplished by speeding up data acquisition.

References

- (1) Notification No.497-499 (November 29, 2005) *Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Foods*, Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan
- (2) Fillion, J., Sauv e, F., & Selwyn, J. (2000) *J. AOAC Int.* **83**, 698-713
- (3) Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., & Schenck, F.J. (2003) *J. AOAC Int.* **86**, 412-431
- (4) Saito, Y., Kodama, S. & Matsunaga, A., (2004) *J. AOAC Int.* **87**, 1356-1367
- (5) Hirahara, Y., Kimura, M., Inoue, T., Uchikawa, S., Otani, S., Haganuma, A., Matsumoto, N., Hirata, A., Maruyama, S., Iizuka, T., Ukyo, M., Ota, M., Hirose, H., Suzuki, S. & Uchida, Y. (2005) *J. Health Sci.* **51**, 617-627
- (6) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H., & Tanaka, Y. (2005) *J. Pestic. Sci.* **30**, 368-377
- (7) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Ueda, T., Harada, S., & Kimura, Y. (2007) *Food* **1**, 101-110
- (8) Sheridan, R.S., & Meola, J.R. (1999) *J. AOAC Int.* **82**, 982-990
- (9) Gam n, M., Lle o, C., Ten, A., & Mochol , F. (2001) *J. AOAC Int.* **84**, 1209-1216
- (10) Martínez Vidal, J.L., Arrebola, F.J., & Mateu-Sánchez, M. (2002) *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **16**, 1106-1115
- (11) González Rodríguez, M.J., Garrido Frenich, A., Arrebola, F.J., & Martínez Vidal, J.L. (2002) *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **16**, 1216-1224
- (12) Garrido Frenich, A., González Rodríguez, M.J., Arrebola, F.J., & Martínez Vidal, J.L. (2005) *Anal. Chem.* **77**, 4640-4648
- (13) Martínez Vidal, J.L., Arrebola Li banas, F.J., González Rodríguez, M.J., Garrido Frenich, A., & Fernández Moreno, J.L. (2006) *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20**, 365-375
- (14) Walorzcyk, S., & Gunsowski, B. (2006) *J. Chromatogr. A* **1128**, 236-243
- (15) Emey, D.R., Gillespie, A.M., Gilvydis, D.M., & Poole, C.F. (1993) *J. Chromatogr. A* **638**, 57-63

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

「検査機関の信頼性確保に関する研究」

平成 19 年度

研究成果に関する刊行物

学会発表

GC/MS、GC/PFPD 併用による農薬の一斉分析について

○住本建夫、村田 弘、高取 聡、北川陽子、柿本幸子、岡本 葉、田中之雄
(大阪府立公衆衛生研究所)

【はじめに】

残留農薬の問題について、消費者の関心が高まり、検査機関では多くの検査項目についての確な検査と迅速性が要求されている。食品に残留する農薬等のポジティブリスト制が導入され、一律基準値が0.01ppmと定められたため、多くの検査機関では0.01ppmを定量下限値に設定し、農薬の一斉分析を行っている。今回、ガスクロマトグラフ(GC)に質量分析計(MS)とパルスド炎光光度検出器(PFPD)を装着し、MSとPFPDによる同時分析により一律基準を定量下限値とする農薬の一斉分析法を検討したので報告する。

【方法】

1. 試料：平成19年2月～7月に搬入された野菜、果物類

2. 試験液の調製：フードプロセッサーで均一化した試料10gをポリプロピレン製遠心管に採取し、アセトニトリル20mLを加えて、ホモジナイザーで1分間攪拌抽出する。これに予め秤量しておいた塩化ナトリウム1g及び無水硫酸マグネシウム4gを加えて直ちに1分間振とう攪拌する。次に遠心分離(3000rpm、10分間)を行う。得られた上清8.0mLをアセトニトリル：トルエン(3:1)混液30mLでコンディショニングしたENVI-CarbII/PSA(500mg/500mg)に負荷し、アセトニトリル：トルエン(3:1)混液30mLで溶出する。負荷通過液及び溶出液を100mLナス型フラスコに分取し、40℃以下で減圧濃縮する。窒素気流下で乾固後、10%アセトン含有ヘキサンで溶解し、4.0mLに定容し、試験溶液として分析に供した。

3. 装置及び測定条件：

GC(Agilent6890N)、MS(Agilent5973MSD) PFPD(Model5380)

カラム：HP-5MSI(0.25mm x 30 m 膜厚0.25μm) カラム温度：50℃(1 min) →25℃/min→125℃(0 min) →10℃/min→300℃(6.5 min)

カラム流量：MSD側 1.0 mL、PFPD側 1.4 mL(クロロピリホスメチルでタイムロッキング)

注入量：2μL、イオン化法：電子イオン化法(EI) 測定モード：選択イオン検出(SIM) 測定

4. 測定農薬：検討した農薬を表1に示した。PFPDの欄、丸印がPFPDで測定可能農薬である。

表1 測定農薬

RT:リテンションタイム MS1:ターゲットイオン MS2:クオリファイアイオン

NO	農 薬	RT	MS1	MS2	PFPD
1	Dichlorvos	6.582	220	185	○
2	Ethoprophos	10.627	158	242	○
3	Trifluralin	11.027	306	264	
4	α-BHC	11.394	219	181	
5	Atrazine	11.840	200	215	
6	β-BHC	11.934	219	181	
7	γ-BHC	12.064	219	181	
8	Terbufos	12.134	231	243	○
9	Cyanophos	12.150	109	243	○
10	Propyzamide	12.183	173	255	
11	Pyrimethanil	12.297	198	199	
12	Diazinon	12.363	179	304	○
13	Disulfoton	12.469	274	186	○
14	Tefluthrin	12.511	177	197	
15	δ-BHC	12.548	219	181	
16	Isazophos	12.633	161	257	○
17	Etrifos	12.675	292	181	○
18	Iprobenfos	12.799	204	288	
19	Benfuresate	13.063	163	256	
20	Bromobutide	13.182	119	232	
21	Acetochlor	13.270	146	223	
22	Metribuzin	13.293	198	214	
23	Vinclozolin	13.295	285	212	
24	Chlorpyrifos-methyl	13.331	286	125	○
25	Paration-methyl	13.336	263	125	○
26	Simeconazole	13.383	211	121	
27	Tolclophos-methyl	13.432	265	125	○
28	Ametrym	13.463	227	170	
29	Heptachlor	13.487	272	100	
30	Prometrin	13.534	241	226	
31	Metalaxyl	13.574	206	249	
32	Fenchorphos	13.613	285	125	○
33	Dithiopyr	13.773	354	306	
34	Fenitrochoin	13.858	277	260	○
35	Pirimiphos-methyl	13.874	290	305	○
36	Esprocarb	13.929	222	162	
37	Malation	14.047	173	125	○
38	Fenthion	14.227	278	169	○
39	Chlorpyrifos	14.259	314	197	○
40	Parathion	14.284	291	155	○

NO	農薬	RT	MS1	MS2	PPPD
41	Triadimefon	14.315	208	250	
42	Dicofol	14.325	139	250	
43	Fthalide	14.591	243	272	
44	Bromophos	14.619	331	125	○
45	Cyprodinil	14.750	224	210	
46	Dimethametryn	14.858	212	255	
47	Pendimethalin	14.876	252	281	
48	HCE1	14.947	353	317	
49	HCE2	14.947	353	183	
50	Isofenfos	15.050	213	255	○
51	Qunalphos	15.116	146	157	○
52	Phentoate	15.127	274	246	○
53	Procymidone	15.224	283	96	
54	Propaphos	15.365	220	304	○
55	Methidation	15.392	145	85	○
56	Tetrachlorvinphos	15.557	329	109	○
57	Fenamiphos	15.744	303	154	○
58	Butamifos	15.791	286	258	○
59	Fultolanil	15.829	173	323	
60	Prothiofos	15.915	309	267	○
61	Isoprothiolane	15.938	290	189	
62	Profenofos	15.968	339	208	○
63	Fludioxonil	16.035	248	182	
64	p,p'-DDE	16.037	246	318	
65	Oxadiazon	16.083	175	344	
66	Kresoxim methyl	16.293	116	206	
67	Isoxathion	16.392	177	313	○
68	Cyflufenamide	16.446	412	91	
69	Chlorfenapyr	16.506	247	350	
70	p,p'-DDD	16.814	235	165	
71	p,p'-DDT	16.890	235	165	
72	Ethion	16.899	231	384	○
73	Fluacrypyrim	17.100	145	204	
74	Sulprofos	17.118	322	156	○
75	Triazophos	17.142	257	161	○
76	p,p'-DDT	17.499	235	165	
77	Bromopropylate	18.410	341	183	
78	Bifenthrin	18.419	181	166	
79	EPN	18.434	157	169	○
80	Tebufenpyrad	18.606	318	333	
81	Indanofan	18.723	174	310	
82	Clomeprop	18.789	288	120	
83	Tetradifon	18.914	159	356	
84	Furametpyr	18.917	157	298	
85	Pyriproxyfen	19.136	136	226	
86	Cyhalothrin1	19.189	181	197	
87	Cyhalothrin2	19.380	181	197	
88	Fenarimol	19.585	139	251	
89	Pyrazofos	19.632	221	232	
90	Permethrin1	20.121	183	163	
91	Permethrin2	20.240	183	163	
92	Cyfluthrin1	20.680	163	226	
93	Cyfluthrin2	20.759	163	226	
94	Cyfluthrin3	20.847	163	226	
95	Cyfluthrin4	20.876	163	226	
96	Cypermethrin1	20.988	163	181	
97	Halfenprox	21.052	263	183	
98	Cypermethrin2	21.077	163	181	
99	Cypermethrin3	21.160	163	181	
100	Cypermethrin4	21.186	163	181	
101	Fulcythirinate1	21.196	199	451	
102	Efenprox	21.289	163	376	
103	Fulcythirinate2	21.380	199	451	
104	Fenvalerate1	21.914	225	419	
105	Fluvalinate1	22.093	250	502	
106	Fenvalerate2	22.125	225	419	
107	Fluvalinate2	22.149	250	502	
108	Deltamethrin	22.739	181	253	

【結果及び考察】

前処理を簡単にするため、QuEChERS法を改良し、試験溶液 (1 g/mL) を調製した。農薬の残留基準は農産物により基準値が異なっているため、一斉分析により数多くの残留農薬類を測定するには、一律基準0.01ppm が測定できることが望ましい。そこで、今回調製した試験溶液について、ダブルカラム法によって、MSのSIMモードによる測定と従来の蛍光光度計に比べ、選択性に優れているPPPDによる測定を同時に行い検討した (図1)。PPPDはリン検出モードで使用したが、検討したリン含有農薬について、定量下限値を0.01ppm としても測定可能であった。また、農産物によっては0.005ppm の残留基準のあるエトプロホス、テルブホスについて、0.005ppm を定量下限値としても測定可能であった。PPPDで確認できずMSのみで測定を行った農薬類についても、ほぼ定量が可能であった。一部異性体の多く認められるシフルトリリンやシペルメトリン等が0.01ppm を下限値とするには若干困難であったので、化学イオン化法 (CI) との併用が適していると思われる。

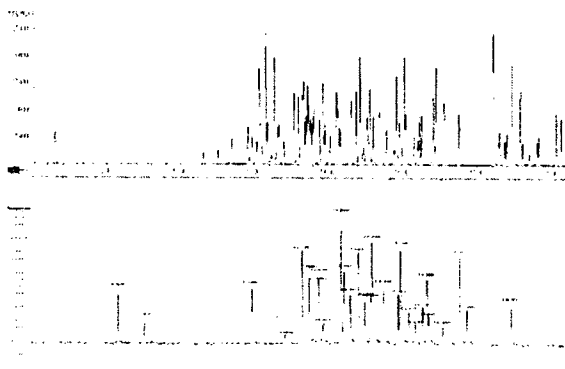


図1. 上段: PFPD による標準物質のクロマトグラフ
下段: GC/MS による標準物質のトータルイオンクロマトグラフ

【まとめ】

GC/MSとPPPDとの同時分析により、リテンションタイムが近似の農薬類も識別することができ、一斉分析によるスクリーニングが容易に行えた。今後、さらに測定農薬を増やし検討を行っていく予定である。

農薬等のポジティブリスト化に伴う検査の 精度管理に関する研究（第2報）

○村田 弘¹、織田 肇¹、岩上正藏¹、田中之雄¹、住本建夫¹、
高取 聡¹、北川陽子¹、柿本幸子¹、岡本 葉¹、酒井 洋²、
上野英二³、田中敏嗣⁴、宇野正清⁵、宇治田正則⁶、佐々木珠生⁷、
堤 泰造⁸、衛藤修一⁹

(¹大阪府立公衆衛生研究所、²新潟県保健環境科学研究所、³愛知県衛生研究所、
⁴神戸市環境保健研究所、⁵奈良県保健環境研究センター、⁶和歌山市衛生研究所、
⁷広島市衛生研究所、⁸徳島県保健環境センター、⁹北九州市環境科学研究所)

A. 目的

ポジティブリスト制度下における検査精度の確認ならびに検査結果の信頼性確保のために昨年度¹⁾に引き続き、地方衛生研究所の9参加機関（新潟県、愛知県、神戸市、奈良県、和歌山市、広島市、徳島県、北九州市、大阪府）の協力を得て、食品中の残留農薬のGC/MS及びLC/MS/MSによる外部精度管理、内部精度管理を実施した。また、検査精度を維持・向上するための主な要因（標準品、分析法、分析装置）も検討して実施した結果を報告する。

B. 方法

1. 実施期間

精度管理用試料等の配布：内部精度管理試料（カボチャ、ニンジン、ホウレンソウ）及び市販の農薬混合液（140種類、関東化学製31・32）、GC/MSシステム評価用農薬標準試料（クライテリアサンプル、林純薬製）を平成18年8月28日に送付した。外部精度管理試料は平成18年10月10日に送付した。

結果報告書の提出：平成18年12月15日までに結果の提出を求めた。

2. 添加農薬

市販の農薬混合液から30種類を添加農薬指定リストとし、その中から4種類の農薬を添加した。

3. 精度管理用試料の調製

精度管理用試料は、業務用の冷凍マイクロペースト状食材（12-16kg、（株）新進）を用いた。外部精度管理用添加農薬は和光純薬製残留農薬試験用を使用し、表1に示した添加農薬の種類及び設定濃度になるように農薬混合アセトン溶液を調製して添加した。この農薬添加試料と農薬無添加の対照試料を冷凍後、参加機関に冷凍宅配便で送付した。送付した試料の均質性は、試料15個から無作為に5個の容器を選び、容器毎に2回採取して測定を行い、調製試料の均質

性を確認した。調製試料の安定性は、調製後と-20°C、1ヶ月保存後に各食品につき無作為に5種類測定し、保存前後の添加濃度に変動のないことを確認した。

4. 検査方法

各機関の農薬検査標準作業書（SOP）に従って5回の分析を求めた。内部精度管理では、30項目の農薬についてカボチャ、ニンジン、ホウレンソウの3食品に0.1ppmになるように添加し、GC/MSによる測定により回収率を求めた。

GC/MSシステム状態が良好であること（一定レベルであること）の客観的かつ簡便な評価を目的としたクライテリアサンプルの中からクロルピリホスメチル、カプタホル、イソキサチオン、ペンタクロロフェノール、2,4-ジニトロアニリン、シマジン、フェニトロチオンの7項目の試料測定前と測定後のピーク形状（クロマトグラム）とピーク強度（定量値）の提出を求めた。

5. 評価方法

外部精度管理は、各機関から報告された定量値について、各々の検査項目毎に有意水準5%で異常値の棄却検定を行った後、基本統計量、ヒストグラム、正規確率プロット、 \bar{X} -R管理図、zスコアを求めた。さらに精度を相対標準偏差（RSD）で評価した。内部精度管理は、平均回収率、相対標準偏差（ RSD_r ・ RSD_d ）、HorRat値により評価した。

C. 結果及び考察

添加農薬の均質性、安定性を統計的に確認したカボチャ、ニンジン、ホウレンソウに延べ12種類の外部精度管理調査を行った結果は、全機関が添加農薬の種類をすべて正しく検出した。GC/MSによる各農薬の全機関平均濃度は添加濃度の82%~105%、LC/MS/MSでは84%~110%と良好な結果が得られた。

\bar{X} -R管理図及びzスコアによる評価で、一部

の項目で適正域に入っていない機関も認められたが、総合成績では前年度と比較してかなり良好な結果が得られた。すべての評価で「良好」が4機関あった。4機関の中で2機関は、2年連続「良好」な成績であった。GC/MSとLC/MS/MSによる測定値の比較では、LC/MS/MSの測定値がGC/MSの測定値と同程度あるいはそれ以上の精度の高い結果が得られた。相対標準偏差(20%以下が目安)で外部精度管理を評価すると、添加濃度の違いによる変動は概して認められず、カボチャ、ニンジンが全機関10%以下、ハウレンソウは全機関15%以下であった。Horwitzの各濃度と比較して良好な結果を示した。

標準品は、市販の農薬混合液(140成分)の同一ロットを使用した。このことが標準品による各機関の検査精度のばらつきによるファクターを少なくし、検査精度に大きく寄与したと思われる。

分析法(SOP)は、厚生労働省一斉分析法に準じた方法が5機関、独自法(愛知県法、兵庫県法、SFE法、QuEChERS改良法)が各1機関で実施された。各機関のSOPで得られた添加回収率、HorRat値(AOACのガイドラインでは、 $0.5 \leq \text{HorRat} \leq 2.0$ を許容範囲)による評価では、回収率が70%~120%、HorRat値が2を下回っていることから、各機関のSOPの精度が許容できる範囲であることを確認した。

検討した30農薬の添加回収率の結果は、厚生労働省による一斉分析法における添加回収のA評価(平均

回収率の中央値が70%~120%)と一致した。

濃度既知の内部精度評価と濃度未知の外部精度評価の関係は、どちらも概ね70%~120%の範囲内で示されており、内部精度評価で得られた結果と外部精度評価の結果は、ほぼ一致した。

GC/MS装置性能評価は、精度管理試料の注入後も注入口あるいは分離カラム部位における評価用農薬が、全機関とも概ね問題なく検出され、定量値・ピーク形状も良かったことから良好な状態のGC/MSによる測定が行われていたと推察された。

D. まとめ

今回の精度管理(外部精度管理及び内部精度管理)の結果は良好であり、「正確な(一定の)標準品」を用いて、「適正な分析法」で実施して、「良好な状態の分析装置」で測定することによって信頼性のある結果が得られることが示唆された。

E. 謝辞

本研究は平成18年度厚生労働科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)により実施した。本研究にご協力いただきました各参加機関の諸氏に深謝いたします。

文献

- 1) 住本建夫ら:第43回全化協講演集, 89-90 (2006)

表1 外部精度管理調査結果(GC/MS)

調製試料名	添加農薬名	設定添加量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	調製時 (平均値 \pm 標準偏差)	全参加機関 (平均値 \pm 標準偏差)	Xbar管理図 「良好」判定数	R管理図 「良好」判定数	z-スコア 「良好」判定数
カボチャ	アトラジン	50	46.49 \pm 2.97	47.50 \pm 5.20	9	9	8
	チオベンカルブ	50	46.08 \pm 2.85	52.36 \pm 5.61	9	9	9
	プロプロフェジン	300	274.61 \pm 13.86	257.40 \pm 3.97	9	9	9
	メタラキシル	100	92.01 \pm 5.19	94.28 \pm 10.92	9	9	8
ニンジン	エチオン	200	192.21 \pm 6.19	164.90 \pm 20.60	9	8	9
	プロピサミド	100	95.67 \pm 3.03	85.85 \pm 8.74	9	8	8
	マラチオン	200	193.96 \pm 4.93	165.60 \pm 20.00	9	9	9
	メタラキシル	100	93.69 \pm 1.41	91.07 \pm 11.15	9	9	9
ハウレンソウ	クロルピリホス	10	9.56 \pm 0.46	10.28 \pm 1.25	8	8	8
	テルブホス	10	9.45 \pm 0.58	10.45 \pm 1.76	7	9	9
	フルシトリネート	200	197.76 \pm 7.79	167.90 \pm 26.10	8	9	9
	メタラキシル	100	95.28 \pm 6.36	90.12 \pm 8.93	9	8	9

LC/MS/MSによる農産物中残留農薬一斉分析法の検討

○小林ゆかり，渡邊美奈子，土田由里子，酒井洋，丹治敏英
(新潟県保健環境科学研究所)

【はじめに】

平成18年に施行されたポジティブリスト制により、監視対象となる残留農薬が大幅に増加した。当所ではこれまでGC/MS(SCAN法)を用いた一斉分析法を検討してきたが、新たにLC/MS/MSを用いての分析を検討した。今回、主として分析に及ぼす作物成分の影響について調査した結果を報告する。

【実験方法】

1 対象農薬

以下に示す農薬108成分を対象とした。

abamectin-B1a, acephate, acetamiprid, acibenzolar-s-methyl, aldicarb, aldoxycarb, aramite, azoxystrobin, barban, benzofenap, boscalid, butafenacil, carbaryl, carpropamid, chlorbufam, chloridazon, chloroxuron, chromafenozide, clofentezine, clomeprop, cloquintocet-mexyl, clothianidin, cumyluron, cyazofamid, cycloate, cycloprothrin, cyflufenamid, cyprodinil, daimuron, di-allate, dichlorvos, naled, diflubenzuron, dimethirimol, dimethomorph (isomer1, 2), dinotefuran, diuron, epoxiconazole, ethiofencarb, fenobucarb, fenoxaprop-ethyl, fenpyroximate (E, Z), flufenacet, flufenoxuron, furametpyr, furametpyr-metabolite, furathiocarb, hexaflumuron, hexythiazox, imazalil, imidacloprid, indanofan, indoxacarb, iprovalicarb, isoxaflutole, lactofen, linuron, lufenuron, mepanipyrim, methabenzthiazuron, methamidophos, methiocarb, methoxyfenozide, milbemectin (A3, A4), monolinuron, naproanilide, novaluron, omethoate, oxamyl, oxaziclomefone, oxycarboxin, pencycuron, pentoxazone, phenmedipham, propaquizafop, pyraclostrobin, pyrazolynate, pyrifthalid, quizalofop-ethyl, quizalofop-P-tefuryl, sethoxydim (isomer1, 2), silafluofen, simeconazole, spinosyn (A, D), tebufenozide, tebuthiuron, teflubenzuron, tetrachlorvinphos, thiabendazole, thiacloprid, thiamethoxam, thiodicarb, methomyl, tralkoxydim (isomer1, 2), trichlorfon, tridemorph, triflumizole, triflumizole-metabolite, triflumuron, triforine (isomer1, 2), triticonazole

2 試験方法

試料溶液の調製方法を図1に示した。また、LC/MS/MS測定条件を表1に示した。なお、当所のルーチン分析では、TPNの同時分析のため、野菜、果実については10%リン酸を試料の1/2量添加して細切均一化を行っているので、同様の前処理とした。

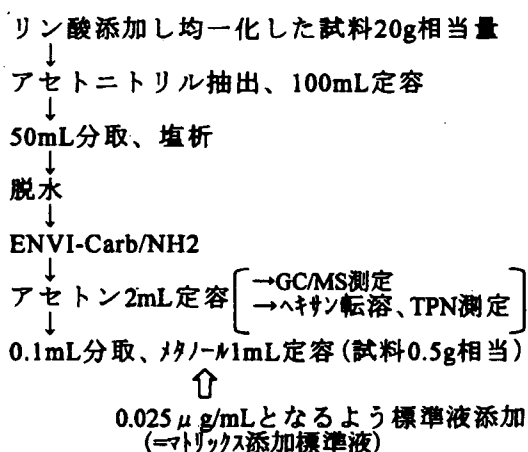


図1 試料溶液の調製

表1 LC/MS/MS測定条件

装置	Micromass Quattro Premier XE Acuity UPLC system (Waters)
カラム	Acuity UPLC™ BEH C18 (2.1mm × 50mm, 1.7 μm) (Waters)
カラム温度	40℃
注入量	5 μL
移動相	0.25mL/min A: 5mmol/L 酢酸アンモニウム 水溶液 B: 5mmol/L 酢酸アンモニウム メタノール溶液 (A; 95%-60% (1min) -60% (3.5min) -50% (6min) -45% (8min) -5% (17.5-30.5min))
イオン源	ESI MRMモード

【結果及び考察】

1 各農薬の感度

今回検討した方法では、 $0.005 \mu\text{g/mL}$ が一律基準(作物中 0.01ppm)に相当する。この濃度では、検討した108成分中、cycloate、cycloprothrin、di-allate、milbemectin-A3、milbemectin-A4、sethoxydim-1、tralkoxydim-1、tridemorph、triforine-1、triforine-2の10成分がS/N=10以下であったが検出は可能であった。他の98成分は十分な感度を得られた。

2 マトリックスの影響

試料溶液に標準液を添加した試料(マトリックス添加標準液)について測定し、マトリックスの影響について検討した。結果を図2に示す。標準液に対するマトリックス添加標準液のピーク強度は、多くの作物と農薬成分の組み合わせで90~110%の範囲に収まった。しかし、しゅんぎくの diuron、furametpyr、グレープフルーツの carbaryl、furametpyr-metabolite、hexythiazox、mepanipyrimで70%以下の強度となり、きゅうりの hexaflumuronで130%以上の強度となるなど、比較的影響の大きいものもあった。

3 連続分析時の安定性

ルーチン分析を想定して、試料溶液3検体→標準溶液→試料溶液3検体→標準溶液→……の順に注入を繰り返し、連続分析時の標準溶液の測定値の安定性を調査した。結果の一部を図3に示す。sethoxydim-1、tralkoxydim-1はPeak Areaが次第に大きくなったが、これらはいずれも主ピークであるsethoxydim-2、tralkoxydim-2に比べて数%のAreaであり、合計Areaでは概ね安定した値であった。furametpyr-metaboliteはAreaが次第に小さくなる傾向を示した。これらの傾向は日によって再現しない場合もあり、原因について今後検討が必要と考えられた。他の農薬成分については概ね安定した測定が可能であった。

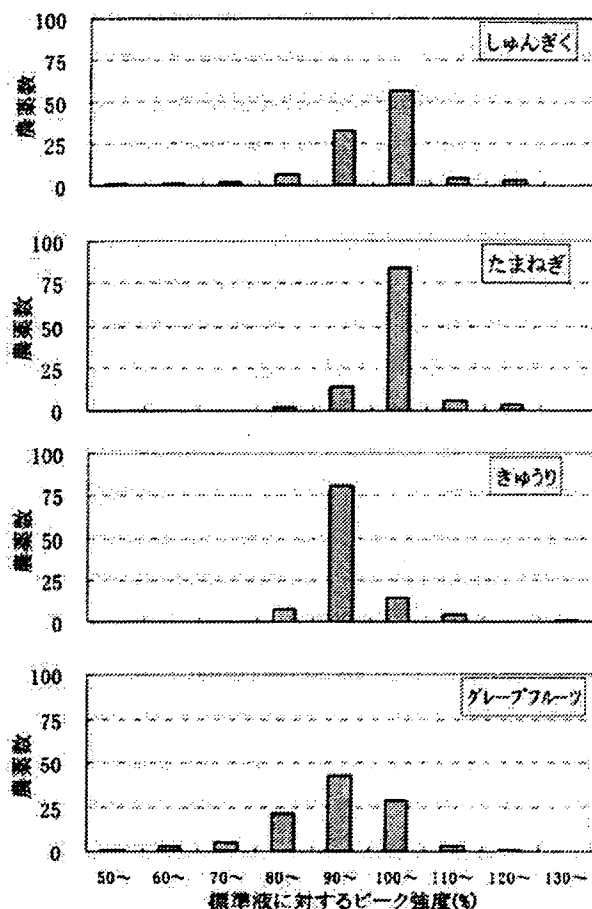


図2 マトリックスの影響

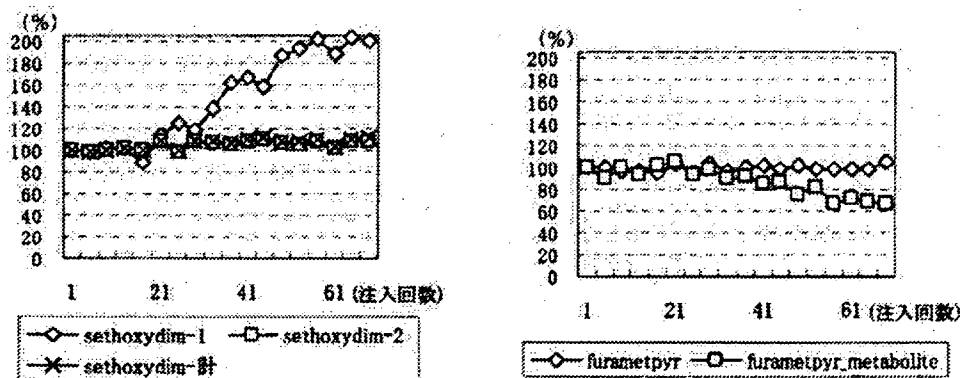


図3 連続分析時のピーク強度の変化

「化学物質モデルにおける多成分迅速一斉検査の精度管理等の検討」
——LC/MS/MSによる農薬一斉分析の精度管理について——

伊藤光男、上田泰人、小島信彰、田中敏嗣、飯島義雄、伊藤正寛* (神戸市環境保健研究所)
大藤升美、山田豊、塩崎秀彰、井端泰彦 (京都府保健環境研究所)、北川陽子、高取聡、住本建夫、田中
之雄、織田肇 (大阪府立公衆衛生研究所)、伊吹幸代*、宇野正清、素輪善典、今井俊介* (奈良県保健環
境研究センター)、佐想善勇、谷口秀子、南隆之 (姫路市環境衛生研究所)、宇治田正則*、吉増幸誠*、
中北照男* (和歌山市衛生研究所) (*:平成18年度所属)

【目的】

健康危機管理の対象となる化学物質は極めて多様であり、しかも技術の進歩と共に変化するため、これだけ対策をしておけば十分ということはなく、不断に検討を重ね、予期せぬ物質を分析するという危機への対応能力を高めておくことが重要である。

この目的のために、平成18年度は6機関が参加し、中～高極性化学物質のモデルとして加熱により分解し易い34農薬を用い、LC/MS/MSによる精度管理を行った。あわせて、分析法を新たに開発するという共同の作業を通して、いつでも地研間の情報の交換ができるという協力関係と、参加機関の連携強化を図った。

【参加機関】

参加した機関は、神戸市環境保健研究所、京都府保健環境研究所、大阪府立公衆衛生研究所、奈良県保健環境研究センター、姫路市環境衛生研究所、和歌山市衛生研究所の6地方衛生研究所である。

【方法】

ほうれんそう、りんご、オレンジ、トマト、にんじん、米の6作物に0.1ppmの混合標準農薬を添加し、無添加作物の分析を並行して行うことにより回収率を求めた。1作物の分析には3機関が参加した。

標準農薬はLC/MS用混合標準液(PL2005 LC/MS Mix ③ 10ppm、林純薬製)を用い、使用時にメタノールで適宜希釈した。

測定機器として、アプライト・ハイシステムズ社製API-3000、API-3200 Q Trap、API-4000 Q Trapを用いた。分析方法は、厚生労働省の通知(平成17年11月29日)による「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I(農産物)」によったが、測定方法が開発されていない17農薬については、参加機関の協力により新たに開発した。

【結果】

34農薬のうち24農薬は(表-1)、平均回収率の中央値が70%~120%の範囲であり、作物ごとに求めたHorRat値(AOAC International 18th, W. Horwitz, ed., 2005, Appendix D)が2以下で測定値が安定し

ていることから、LC/MSによる農薬等の一斉試験法Iによる分析が適していることが明らかとなった。

表-2に示す1農薬は、平均回収率の中央値が65.5%であり、HorRat値が1.3であるので、標準添加法等を用いなければ、一斉試験法Iが適用できないと思われる。

表-3に示す9農薬は、中性条件で水層から有機溶媒層に農薬を転溶する工程をもつ一斉試験法Iでは分析できないと考えられる。

表-4に検討した全ての農薬について、作物ごとの平均回収率、室間再現性(RSDR)、HorRat値、測定限界、本研究班の判定結果を示す。また参考として厚生労働省の検討結果が示されている農薬についてはそれを示した。本研究班の判定は、表-1,2,3に示すとおりHorRat値を加味して判定した。

表-1

平均回収率70~120%、且つHorRat値≤2.0の農薬
アセチアリド、イソクロン、イマズリン、イタクロアリド、イメノコナゾール、イメノコナゾール脱ベンジル体、クロメチスロ、ジクロン、ジフルメンスロ、スピリシD、チバベンゾゾール、テフメンスロ、パミトチオン、ピラゾリネト、フルジナム、フルフェクスロン、ベンシクロン、ベンゾピシクロン、メバンスチスロ、メフェロン、イペソフイド、ダイムロン、トリシラゾール、フェントサミド

表-2

平均回収率50~70%、且つHorRat値≤2.0の農薬
セキジム

表-3

平均回収率50%以下、又はHorRat値>2.0の農薬
1-ナフタリン酢酸、アセキシル、アセキシルヒドキシ体、エキギン、チバベンゾゾール代謝産物、トリベキソニル、ピネロジン、プロバコルブ、メチトス

新たに検討した17農薬のうちアセチアリド、イソクロン、イメノコナゾール、イメノコナゾール脱ベンジル体、パミトチオン、フルジナム、トリシラゾール、フェントサミドの8農薬は、平均回収率の中央値が80%~110%であり、HorRat値が1.5以下であることから、LC/MSによる一斉試験法Iによる分析が適していると考えられる。

表-4 溶媒標準溶液による複数機関の共同試験結果一覧

番号	農産物	オレンジ			玄米			トマト			にんじん			ほうれんそう			りんご			Mediant	RSD _q	HorRel _q	測定限界 S/N=10(mg)	伊藤班 判定	農務省 判定
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	(%)	(%)							
3	1-アブタリン酢酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	0.174	C		
34	アセチル	0.0	100.1	71.3	0.0	117.2	0.0	58.6	0.0	0.0	0.0	104.4	0.0	0.0	91.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	150.7	6.9	0.209	C	
34	アセチルヒドロキシ	0.0	113.6	0.0	0.0	93.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	231.0	10.5	0.003	C	
35	アセチル	96.3	131.3	91.2	89.5	148.5	88.5	97.9	96.5	94.0	97.6	88.4	122.3	94.6	91.1	94.9	90.6	94.4	94.8	94.7	16.5	0.7	0.002	A	
63	イソクワン	97.0	74.8	88.9	93.5	96.4	90.7	94.3	88.8	118.3	98.9	88.5	89.2	93.5	92.2	93.1	89.8	101.1	85.4	93.3	8.9	0.4	0.003	A	
82	イソギリ	52.1	108.9	87.1	73.3	100.4	78.8	84.2	88.5	88.8	60.0	87.1	80.7	62.2	78.9	58.6	90.9	90.6	73.0	79.7	18.8	0.9	0.008	A	A
84	イソクワン	115.9	82.0	97.8	89.6	102.6	87.3	95.3	101.5	87.1	98.0	91.6	115.4	94.5	90.4	89.4	98.7	110.1	97.0	96.2	9.8	0.4	0.010	A	A
87	イソクワン	100.9	82.3	93.0	99.3	99.9	80.5	93.6	91.6	88.9	100.7	89.6	88.5	92.1	91.4	86.0	89.4	101.6	83.1	91.8	8.8	0.3	0.004	A	
87	イソクワン	99.4	178.5	88.9	93.8	108.8	100.0	97.9	91.7	112.5	96.2	111.5	88.9	91.0	103.3	95.7	106.2	97.1	80.8	98.4	19.6	0.9	0.012	A	
97	イソクワン	0.0	19.8	73.3	0.0	37.0	0.0	0.0	38.3	15.3	0.0	0.0	50.5	6.6	16.9	47.1	0.0	0.0	0.0	3.3	134.2	6.1	0.044	C	
198	クワシリン	60.8	102.9	74.4	61.6	90.8	53.5	70.3	54.7	74.1	80.4	23.2	101.3	82.6	100.5	67.9	76.6	62.8	62.5	72.2	27.4	1.2	0.002	A	B2
227	クワシリン	101.9	60.0	91.9	91.4	70.8	89.5	95.2	96.5	95.9	99.6	83.3	83.3	94.1	87.7	95.4	92.2	103.4	97.3	93.1	13.3	0.6	0.003	A	A
216	クワシリン	111.4	102.5	91.3	88.8	131.0	83.0	95.6	98.3	92.5	96.9	94.0	91.4	88.0	95.3	90.4	94.0	100.7	90.4	94.0	11.1	0.5	0.002	A	A
298	クワシリン	92.0	21.9	90.4	62.2	74.1	71.4	90.0	92.1	84.6	94.5	92.7	79.7	80.8	91.4	92.5	92.4	95.7	64.8	90.2	22.3	1.0	0.003	A	A
329	クワシリン	59.3	81.5	83.9	77.1	71.7	46.0	49.9	67.1	70.0	64.0	80.3	91.0	22.1	47.5	49.9	80.7	59.0	48.7	65.5	27.6	1.3	0.003	B2	B2
350	クワシリン	75.8	90.8	86.1	82.1	127.3	76.0	90.0	92.4	86.2	83.4	45.3	101.6	83.3	87.1	84.9	78.0	72.8	60.7	84.1	19.9	0.9	0.002	A	A
350	クワシリン	0.0	14.0	0.0	2.5	28.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	53.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	258.3	11.7	0.004	C	
316	クワシリン	98.5	138.4	84.3	94.9	110.8	99.5	98.5	95.9	90.3	89.4	140.0	89.8	92.7	100.1	98.3	135.2	106.8	100.1	99.0	16.9	0.8	0.002	A	A
401	クワシリン	0.0	0.0	0.0	2.2	8.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	341.1	15.5	0.013	C	
448	クワシリン	91.8	107.6	93.9	92.8	128.9	83.5	92.4	87.3	84.6	90.6	81.9	98.2	76.3	73.5	82.9	83.9	86.3	89.3	90.0	13.7	0.6	0.001	A	
478	クワシリン	0.0	26.9	31.9	32.8	38.9	24.0	0.0	39.9	28.3	38.2	33.6	56.9	34.9	29.5	31.1	26.9	0.0	0.0	30.3	61.3	2.8	0.004	C	
483	クワシリン	83.5	70.3	90.2	77.6	70.7	46.5	82.9	79.4	42.8	82.3	107.9	84.7	88.6	73.4	75.1	100.0	84.3	59.2	80.9	21.0	1.0	0.003	A	A
546	クワシリン	99.3	120.2	81.1	62.8	103.5	83.0	88.3	87.7	82.2	74.6	110.7	101.4	90.9	80.1	67.1	102.6	85.8	79.4	86.7	16.8	0.8	0.005	A	
563	クワシリン	100.4	95.6	110.4	95.0	100.0	96.3	103.0	90.0	98.1	95.0	90.2	88.5	88.1	104.4	83.2	101.2	104.3	100.3	97.2	7.2	0.3	0.001	A	A
585	クワシリン	135	31.4	35.5	35.6	33.2	23.3	15.6	35.3	34.9	34.7	33.7	28.5	30.7	28.5	37.4	29.4	11.3	32.3	31.8	27.8	1.3	0.003	C	
621	クワシリン	97.6	95.4	90.9	92.5	99.5	87.0	103.1	93.5	93.8	96.9	94.3	95.0	92.1	98.7	93.7	98.0	99.7	89.2	94.7	4.2	0.2	0.002	A	A
627	クワシリン	67.1	69.3	61.1	74.1	96.0	63.2	69.5	79.8	61.6	75.8	73.4	91.4	76.7	75.3	69.3	80.0	76.4	53.6	73.8	14.2	0.6	0.003	A	B2
659	クワシリン	95.1	134.4	90.8	92.2	147.7	71.1	97.5	92.2	100.1	100.7	86.3	107.0	92.9	90.9	93.9	92.7	97.7	84.8	93.4	17.8	0.8	0.002	A	A
670	クワシリン	41.3	42.0	51.9	41.0	58.2	37.2	43.0	49.5	29.8	44.3	40.4	27.5	38.0	41.9	52.8	40.2	41.5	37.5	41.4	17.4	0.8	0.008	C	
710	クワシリン	111	118.5	88.9	95.7	104.3	86.5	90.4	96.9	95.1	90.3	115.1	93.8	91.3	97.3	92.7	118.6	97.0	88.2	95.4	10.7	0.5	0.002	A	A
755	クワシリン	91.4	74.1	88.1	70.2	88.1	66.2	59.3	79.7	70.3	78.8	23.9	83.1	84.2	87.7	82.7	61.4	55.6	7.5	76.4	32.3	1.5	0.006	A	B2
788	クワシリン	82.7	114.8	23.8	92.8	118.3	91.9	99.5	91.3	81.9	98.5	67.4	111.6	93.5	87.7	93.4	90.5	108.8	93.0	92.9	21.7	1.0	0.004	A	A
788	クワシリン	93.6	84.0	89.9	85.7	100.1	87.7	87.1	91.0	78.2	90.9	79.7	107.3	85.5	80.8	87.7	83.6	90.4	61.4	87.4	10.9	0.5	0.003	A	
788	クワシリン	80.4	59.2	119.9	97.0	83.8	88.2	84.9	114.5	98.0	89.0	109.9	83.2	91.9	99.3	81.2	94.3	104.1	90.4	91.1	14.4	0.7	0.009	A	

神戸市環境保健研究所 ○上田泰人, 伊藤光男, 小島信彰, 田中敏嗣

西川計測(株) 小川義謙, 小野由紀子, 山上 仰, 中島晋也

アジレント・テクノロジー(株) 中村貞夫, 佐久井徳広, 瀧川義澄

新川電機(株) 中 聡子, 東房健一

北九州市立大学 陣矢大助, 門上希和夫

【目的】

農薬等のポジティブリスト制の施行により多成分を効率よく高感度に分析し, かつ迅速に測定結果を報告できる手法が求められている。演者らは第90回・91回本会において, Scan法でのGC/MS分析解析支援ソフト「トリプルデータベース相対定量法」(NAGINATA, 西川計測, TDB法と略す)の有用性及び高い精度の測定結果が得られるTDB補正法の開発と適用について報告した。

また, 演者らは第92回本会において, 本法を用いた生姜等7野菜における190農薬(205成分)の添加回収試験を行い, 「GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)」及びマトリックス標準液による定量の有用性, 生姜におけるマトリックス影響について報告した。

今回は平成18年10月3日付け厚生労働省通知により「GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)」で分析が可能とされている240農薬(259成分)及びGCで分析が可能と考えられる90農薬(98成分)の合計330農薬(357成分)について, 果実7種における添加回収試験を行い, 有益な情報を得たので報告する。

【方法】

- ①対象農薬: 330農薬(357成分)
- ②試料調製: アボガド, いちご, おうとう, バナナ, ぶどう, メロン, レモンの7農産物に農薬を各0.1ppm添加し, H17.11厚生労働省通知「GC/MSによる農薬等の一斉試験法」で調製した(n=3). 無添加試料も併せて同様の処理を行った(n=1).
- ③GC/MS : Agilent 6890GC/5975inertMSD
(SIM/Scan同時取り込み)
カラム : HP-5MS, 0.25mm x 30m, 0.25µm
カラム温度: 70°C(2分)-25°C/分-150°C(0分)
-3°C/分-200°C(0分)-8°C/分
-280°C(10分)-20°C/分-300°C(20分)
- ④定量: ScanモードではTDB補正法, SIMモードでは標準溶液を用いた定量を行った。マトリックス標準液を用いた定量も併せて行った。

【結果及び考察】

バナナにおいて, 標準溶液を用いた定量では平均回収率(n=3)が70~120%の範囲に入ったのは, GC/MS一斉分析が可能とされる259成分中251成分, GCで分析が可能とされる98成分中75成分であった。アボガド及びレモンは他の農産物に比べてマトリックスの影響が大きかった。検討した詳細については, 本会で報告する。

食品中の残留農薬分析における GC/MS/MS の活用

大阪府立公衆衛生研究所

○起橋雅浩、高取聡、北川陽子、田中之雄

【目的】

現在では、食品中の残留農薬分析では測定項目数の拡大需要が多いため、多成分一斉分析は不可欠となっている。最近、GC/MS/MS の高い感度と選択性を活用した多成分一斉分析が注目されている。我々はこの GC/MS/MS を用いて、270 農薬を一度の測定で分析する条件を確立し、さらにこの分析法を実試料に適用し、従来の GC/MS や GC/FPD との比較を行ったので報告する。

【方法】

装置：タンデム型質量分析計

Waters Micromass Quattro micro GC

インターフェイス:250℃、イオン源:250℃

イオン化法:EI、コリジョンガス:アルゴン

ガスクロマトグラフ:

Agilent Technologies 6890N

カラム:J&W DB-5ms 30m × 0.25mm, 0.25μm、

キャリアガス圧力:120kPa(He)

注入口:250℃ 注入方法:Splitless 注入量:1μL

測定条件：各農薬の質量スペクトルを測定し、測定に適した2つのMRMイオンを選択した。各MRMイオンは0.01秒間ずつ測定し、モニターイオンの切替時間も0.01秒間とした。10農薬程度で1測定グループを形成し、各グループは測定対象農薬の保持時間に最適化させて開始時間と終了時間を設定した。各グループの測定期間は隣接するグループと一部重なり、重なった時間帯では、両方のグループの農薬を同時に測定するため、データ取得間隔が大きくなった。

添加回収試験：試料10gに対しアセトニトリル20mLを加えてホモジナイズし、硫酸マグネシウム4gと塩化ナトリウム1gを加えて振盪後遠心分離した。抽出液はGCB/PSAで精製し、1g/mLに定容した。

流通品モニタリング：試料50gに対しアセトニトリル100mLを加えてホモジナイズし、遠心分離後塩化ナトリウムを加えて振盪し、得られた抽出液をGCBで精製し1g/mLに定容した。

【結果】

同時に10～40項目のMRMイオンを測定し、合計270農薬を測定する方法で、バナナ、ニンジン、グレープフルーツの3品種を用いて、0.02μg/g、0.1μg/gの2点の濃度で添加回収試験を行った。合計6試験を行ったうち、260農薬は4試験以上で70-120%の範囲内の回収率と20%以下の標準偏差が得られた。一部の感度の悪いものを除き、ほとんどの農薬で0.01μg/gの測定が可能であり、検出限界は0.5～5ng/g程度であった。

市場流通品のモニタリング結果では、173品目中111品目からのべ217農薬が検出された。このうち70品目の105農薬は0.01ppm以上であり、残りの112農薬は0.01ppm未満であった。検出された農薬のうち、120農薬をGC/MSやGC/FPDで測定を行ったが、低濃度であった65農薬は、感度の不足のため確認できなかった。その他の55農薬については他の検出器で測定ができ、GC/MS/MSの測定値との近似性が高かった。以上のことより、GC/MS/MSは残留農薬分析に適していると考え

られた。

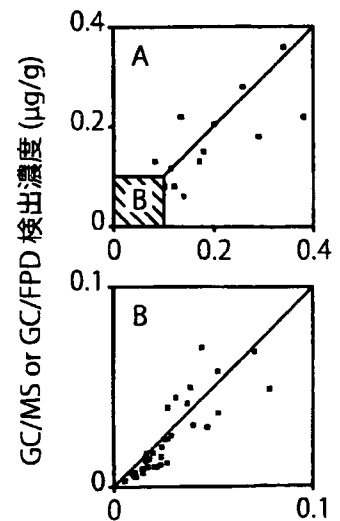


図2. 検出器間の測定値相関

多成分分析法による畜水産食品中の農薬残留実態調査 - NCIモード GC/MS および GC- μ ECD による分析 -

愛知県衛生研究所 ○上野英二、椛島由佳、大島晴美、大野 勉

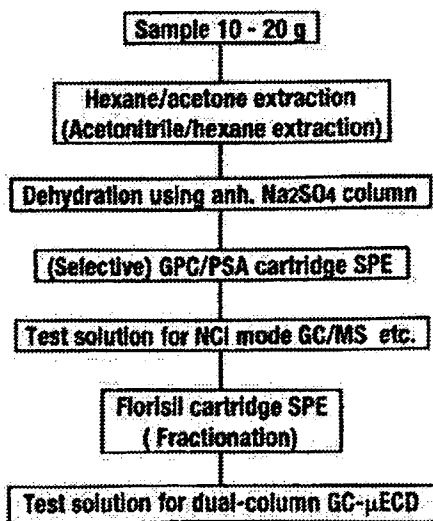
【目的】畜水産食品中の残留農薬については、理論最大一日摂取量 (TMDI) 方式では一日摂取許容量 (ADI) を超過するものも少なくなく、その残留実態の把握が急務となっている。演者らは、平成 4 年度から厚生省の全国調査などに協力してきているが、これまで牛肉、豚肉および牛乳中の γ -HCH 始め 45 農薬成分について調査したのみであり、実態の概要を把握するには至っていないと考えられる。そこで、より広範の残留実態を明らかにするために、選択的で高感度な NCIモード GC/MS および GC- μ ECD を主に用いた効率的で定量性に優れた多成分分析法を検討し、本調査に応用したので報告する。

【方法】調査期間：平成 18 年 9 月～平成 19 年 8 月、調査試料：牛肉、豚肉、鶏肉、鶏卵、牛乳、魚介類など 120 検体、調査農薬：293 成分 (NCIモード GC/MS 97 成分)、試験溶液の調製：自動式 GPC/SPE ジーエルサイエンス G-Prep GPC8100 を用い¹⁾、Scheme 1 に準じて調製した。測定には NCI-SIM/Scan モード GC/MS 島津 QP2010 w/ ms NoVent-J、カラム Stx-CLPesticides2 w/ 5m Guard (0.25mm i.d.

$\times 30$ m)、試薬ガス メタン、注入口温度 250 $^{\circ}$ C、インターフェース温度 300 $^{\circ}$ C、イオン源温度 200 $^{\circ}$ C、カラム温度 80 $^{\circ}$ C(1min)-20 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C-4 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(7min)、注入量 2 μ L、デュアルカラム GC- μ ECD Agilent6890 ①Stx-CLPesticides (0.25mm i.d. $\times 30$ m) ② Stx-CLPesticides2 (0.25mm i.d. $\times 30$ m)、注入口温度 250 $^{\circ}$ C、検出器温度 300 $^{\circ}$ C、カラム温度：80 $^{\circ}$ C(1min)-20 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C-4 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C (12min)、注入量 2 μ L、ESI-MRM モード LC/MS/MS Applied Biosystems API4000 などを用いた。

【結果と考察】46 検体から 41 種/延べ 143 成分が検出された。検出頻度の高い成分は *p,p'*-DDE 始め DDT 類 (32 検体、1 - 44 ppb) で、カジキなどの大型魚や内湾産のボラ、コノシロから比較的高濃度に検出された。次いで、エンドスルファンスルファート (9 検体、Tr - 4 ppb)、 γ -HCH 始め HCH 類 (9 検体、1 - 3 ppb)、イソプロチオラン (5 検体、Tr - 7 ppb) の順であった。また、シジミから水稻や柑橘類などに適用のある 24 種成分 (Tr - 8 ppb) が検出された。検出された成分のうち、36 種/延べ 133 成分 (全体の 94%) は残留性の高い塩素などのハロゲン原子を含むものや、同様に電子親和性を有するカルボニル基やニトロ基を有するものであり、これらを選択的に検出可能な NCIモード GC/MS の有用性が示唆された。しかし、NCIモード GC/MS は、検量線の直線範囲が 2 オーダー程度と狭く、マトリックス効果によるピーク強度の上昇なども認められ、定量性の点ではやや問題があると考えられた。検出頻度などにより対象成分を選抜した上で、選択性の点では劣るが、抽出・精製法を選べば高感度で定量性に優れた GC- μ ECD を併用することによって、効果的で信頼性の高い残留実態調査が可能になると考えられた。

【文献】1) E. Ueno et al., J. AOAC Int. 89, 1641-1649 (2006).



Scheme 1 Sample preparation method

愛知県における野菜・果実中の農薬残留 (2001-2005年度)に関する検討

愛知県衛生研究所

○花島由佳、上野英二、大島晴美、大野 勉

【目的】

2006年5月に施行されたポジティブリスト制度により、分析対象農薬は大幅に増大している。この新たな制度に対応して効果的な監視・検査業務を行うには、農薬の使用状況や食品中残留実態を把握した的確な対象農薬の選択が必要になる。今回、2001~2005年度の農薬残留モニタリングデータのうち、食品の種類が多く、多種類の農薬が検出されやすい野菜・果実を対象として、統計学的手法により、ポジティブリスト制度に対応した効率的かつ効果的な検査を行うための高頻度検出農薬を抽出した。また食品から農薬が検出される割合の年次推移についても検討したので併せて報告する。

【方法】

1. 試料 2001~2005年度に愛知県内で市販されていた野菜・果実、国産品601検体、輸入品222検体の計823検体を対象とした。
2. 対象農薬 GCで分析可能な農薬222種類
3. GC装置
 - 1) GC/MS: HP社製5972MSD カラムRestek社製Rtx-5SILMS w/Integra Guard (0.25mm i. d. ×30m, 0.25μm)
 - 2) GC-ECD: 島津製GC-17A デュアルカラム
 - ①Restek社製Stx-CLPesticides(0.32mm i. d. ×30m, 0.5μm)
 - ②Restek社製Stx-CLPesticides2(0.32mm i. d. ×30m, 0.25μm)
 - 3) GC-FPD/NPD: HP社製5890II デュアルカラム
 - ①Restek社製Rtx-OPPesticides(0.32mm i. d. ×30m, 0.5μm)
 - ②Restek社製Rtx-OPPesticides2(0.32mm i. d. ×30m, 0.32μm)

4. 分析方法 細切試料50gについて、アセトニトリル抽出、塩析による水層分離、酢酸エチル再溶解/脱水操作を行った後、自動式GPC/グラファイトカーボンSPE、次いでシリカゲル/PSAミニカラムSPEにて精製し、GC/MSおよびGC-FPD/NPD用試験溶液とした。さらに、この溶液をフロリジルミニカラムSPEにて精製/2画分としたものをGC-ECD用試験溶液とした(試料濃度いずれも5g/mL)。検出限界値は0.001ppmとした。統計解析はSPSS for Windows ver. 11.5を用い、高頻度検出農薬の抽出は度数分布表から求めた。また、食品から農薬が検出される割合の年次推移について、 χ^2 検定、傾向性検定を行った。

【結果及び考察】

1. 高頻度検出農薬の抽出

野菜・果実823検体について調査した結果、604検体(73.4%)から延べ1833農薬が検出された。検出頻度は高いものから順に、クロロフェナピル、イプロジオン、クロルピリホス、シベルメトリン、プロシミドンと続き、計105種類の農薬が検出された。このうち61種類で総検出農薬数の95%を占めており、高頻度検出農薬の種類はかなり限られていた。

2. 農薬が検出される割合の年次推移

農薬が検出される割合と年度間の関連について、国産品と輸入品別に調査した結果、国産品から農薬が検出される割合は年度間で有意に異なり($p < 0.001$)、2001~2005年度にかけて緩やかに減少する傾向が認められた($p < 0.001$)。輸入品については、関連が認められなかった。

LC/MS を用いたチウラムの高感度分析法の検討

北九州市環境科学研究所 ○花田 喜文、梶原 葉子、一田 亜希子

LC/MS Study on Sensitive Detection of Tetramethylthiuram Disulfide (Thiuram) in Environmental Water Samples, by Yoshifumi HANADA, Yoko KAJIWARA, Akiko ICHIDA (Kitakyushu Inst. of Env. Sci.)

【はじめに】

テトラメチルチウラムジスルフィド (チウラム) は、シマジンやチオベンカルブとともに水質の環境基準項目に指定されている代表的な環境汚染農薬である。そのため、河川や海域などの公共用水域では頻りにモニタリングが行われ、国内での年間測定頻度は、3,563 件 (2000 年) に達している¹⁾。

しかしながら、チウラムの環境基準は「人の健康の保護」を目的に設定されているため、基準濃度は $6 \mu\text{g/L}$ と比較的高い。しかも、計測には HPLC-UV が用いられていることから、モニタリングの検出下限値は、 $0.4 \cdot 3 \mu\text{g/L}$ と、現状では ppb 濃度レベルの実態把握しかできず、殆どのモニタリング結果は不検出を羅列するに留まっている。

一方、環境省のリスク評価では、チウラムの生態への予測無影響濃度を $0.003 \mu\text{g/L}$ と評価しており、「検出下限値を見直した上で、環境中濃度の測定を優先的に行う必要がある」物質に分類している²⁾。

演者らは、チウラムの環境モニタリングを人の健康保護のみではなく、生態系への影響についても把握できるようにする目的で、液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS) を用いたチウラムの高感度分析法について検討した。ここでは、検討を行う中で、低濃度領域で生じるいくつかの問題点に関する知見を得たので報告する。

【実験】

装置: 分析に使用した液体クロマトグラフ-質量分析計 (LC-MS) は、シングル型 LC-MS として Alliance 2690 型 HPLC 装置付き ZMD 4000 型質量分析計 (Waters) を、タンデム型 LC-MS として Aquity Ultra performance LC 型 HPLC 装置付き Qutro Premier XE 型質量分析計 (Waters) を用いた。タンデム型による LC/MS 測定条件を Table 1 に示す。なお、シングル型による測定は、タンデム型とほぼ同じ測定条件を用いた。

分析操作: 水質試料 1 L にサロゲートとしてチウラム-d₁₂ を添加し、1 M 塩酸で pH を 3.5 に調整した後、コンディショニング済みの固相カートリッジ Autoprep PS@LiQ HQ (昭和電工) に 10~20 mL/min の流速で通水した。通水後、カートリッジを精製水 5 mL で洗浄し、遠心分離で水分を除去した後、アセトニトリル 5 mL で被検成分を溶出した。溶出液を窒素ガスで 0.1 mL に濃縮し、ア

セトニトリル-水 (1:1) で全量を 0.2 mL とした後、LC/MS で分析した。

Table 1 Operating conditions for LC/MS

LC conditions	
Column	Shodex ODP2 HP-2B (50 mm, 2.0 mm)
Mobile phase	A: Acetonitrile B: 0.1% Formic acid 5% A(1min) → (liner gradient, 10min) → 70% A(9min) → (liner gradient, 5min) → 100% A (5min) → (liner gradient, 5 min) → 5% A(10min)
Flow rate	0.2 ml/min
Injection vol.	10 μl
MS conditions	
Ionization mode	Positive ion-ESI
Desolvation gas	Nitrogen, 1000 L/h
Desolvation temp.	450 °C
Capillary voltage	5.0 kV
Cone voltage	10 V
Collision energy	10 eV
Ion source temp.	120 °C
Monitor ion	m/z 241 > 88, 241>120 for thiuram m/z 253 > 94 for surrogate (thiuram-d ₁₂)

【結果及び考察】

イオン化法の検討: 10 mg/L のチウラム標準溶液を質量分析計にシリンジポンプで直接導入し、大気圧化学イオン化法 (APCI) 及びエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いて各々正イオン (pos-) 及び負イオン (nega-) の被検成分を測定した。その結果、pos-ESI による測定で、チウラムの擬分子イオン (m/z 241) がベースピークとなったため、測定には pos-ESI を用いた。

カラムの検討: 一般に pos-ESI での測定は、nega-ESI や nega-APCI での測定に比べてバックグラウンドが高く、分析に支障を生じるきらいがある。分析カラムからのバックグラウンドの影響を評価するため、市販されている 3 種類の分析カラムについて、pos-ESI での m/z 241 イオンのバックグラウンドを測定した。その結果、Shodex ODP2 HP-2B カラムからのバックグラウンドが最も低かったため、測定にはこのカラムを選択した。