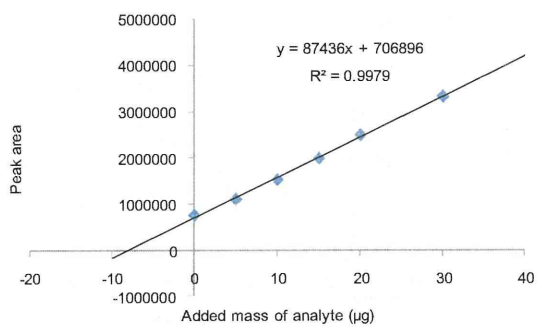
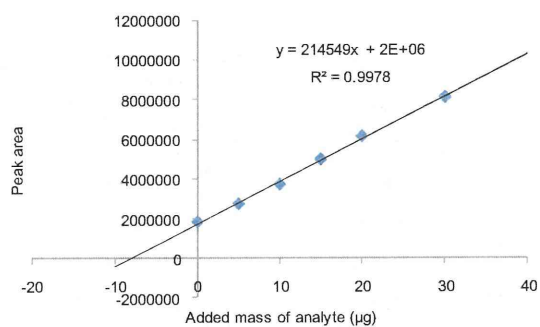


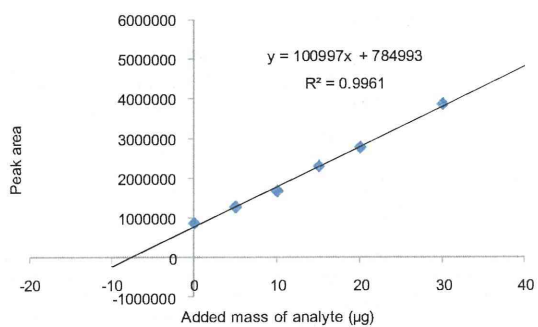
Malathion



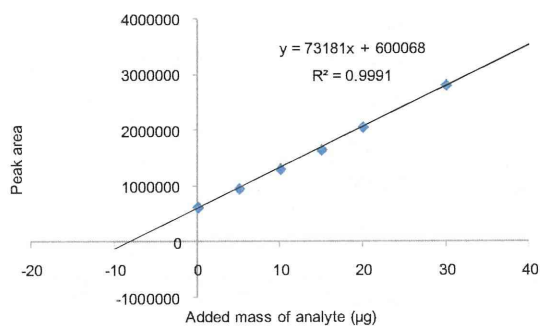
Myclobutanil



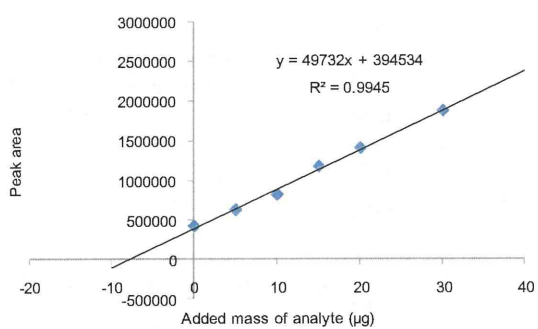
Propoxur



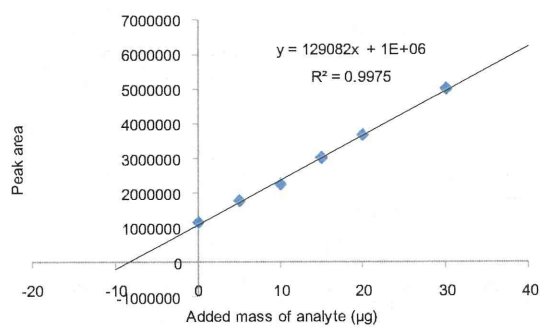
Simeconazole



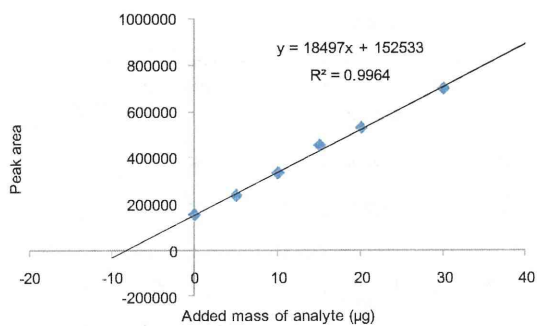
Thiobencarb



Tri-allate



Trifloxystrobin



☒ 1 (つづき)

Ⅱ. 分担研究報告

2. 効率的・網羅的な分析法の開発

研究分担者 齊籐静夏

根本 了

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)
平成 25 年度分担研究報告書

2. 効率的・網羅的な分析法の開発

研究分担者 齊藤静夏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官
根本 了 国立医薬品食品衛生研究所 食品部第一室長

研究要旨

残留農薬分析に適した飛行時間型質量分析計(LC-(Q)TOF-MS、GC-TOF-MS)を用いた効率的・網羅的な分析法の検討を行った。LC-(Q)TOF-MS 法の検討では、残留農薬分析に適した測定条件及び定量解析条件を確立し、フラグメントイオンによる確認方法についても検討した。151 農薬を用いてピーク面積の再現性や検量線の直線性について評価したところ、9 割以上で良好な結果が得られた。GC-TOF-MS 法の検討では、ほうれんそう及び玄米のマトリックス標準溶液を用いて定量解析条件を確立した。184 農薬について定量性、選択性、検出限界、検量線の直線性について評価したところ、検討農薬の約 9 割で良好な結果が得られた。

A. 研究目的

食品に残留する農薬等(農薬、動物用医薬品および飼料添加物)に関するポジティブリスト制度が平成 18 年 5 月に施行され、現在約 800 品目の農薬等に基準値が設定されている。食品の安全確保のためには、これらの膨大な数の品目について精確かつ効率的に分析値を求める必要がある。

食品中の残留農薬等の分析では、高感度かつ高選択的な測定が可能な LC-MS/MS や GC-MS/MS 等の四重極型質量分析計が汎用されているが、化合物ごとに測定イオンや MS パラメーターを設定する必要があり、データポイント数の制約により同時に測定可能な化合物数に制限がある等の問題点がある。

本研究では、「効率的・網羅的な分析法」について検討を行った。すなわち、網羅的な測定が可能な飛行時間型質量分析計を用いた方法(LC-(Q)TOF-MS 法及び GC-TOF-MS 法)を残留農薬分析に適用するため、本年度は残留農薬一斉分析に適した LC-(Q)TOF-MS 及び GC-TOF-MS の測定条件及び定量解析条件を確立し、定量性や選択性等について評価したの

で報告する。

B. 研究方法

1. LC-QTOF-MS 法の検討

1. 試料

市販のキャベツをフードカッターで細切均一化したものを用いた。

2. 試薬及び試液

(1) 有機溶媒及び試薬

試験溶液の調製に用いたアセトニトリル、トルエン及びメタノールは関東化学(株)製の残留農薬試験用試薬、水は超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものを用いた。移動相溶媒は、関東化学(株)製の LC-MS 用蒸留水及びメタノールを用いた。

塩化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。酢酸アンモニウム、リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは、和光純薬工業(株)製の特級を用いた。ろ紙は桐山製作所製 No.5B、ケイソウ土は和光純薬工業(株)製のセライト 545 を用いた。

リファレンス(ロックマス)用試薬は、ロイシン-エンケファリン酢酸塩水和物(Sigma-Aldrich 社

製)を水及びメタノール(1:1)混液に溶解したものをを用いた。

(2) 農薬標準品及び標準溶液

検討には表 1 に示した 151 化合物を用いた。各農薬標準品は、林純薬工業(株)、関東化学(株)、和光純薬工業(株)、Sigma-Aldrich 社、Dr. Ehrenstorfers 社及び Riedel-de Haën 社及び AccuStandard 社の残留農薬試験用試薬を用いた。標準原液(1000 mg/L)は、各農薬 10 mg を精秤し、アセトニトリル(アセトニトリルへの溶解性が低い場合はメタノール)10 mL に溶解して調製した。混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合し、メタノールで適宜希釈して調製した。

(3) 精製ミニカラム

オクタデシルシリル化シリカゲル(ODS)ミニカラムは、Agilent 社製 Mega Bond Elut C18(担体量 1000 mg)を用いた。グラファイトカーボン/エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル(PSA)積層ミニカラムは、ジーエルサイエンス社製の InertSep GC/PSA(充てん量 500mg/500 mg)を用いた。

(4) 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH7.0)の調製

リン酸水素二カリウム(K_2HPO_4) 52.7 g 及びリン酸二水素カリウム(KH_2PO_4) 30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウムまたは 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。

3. 装置

フードカッターは Retsch 社製 Grindomix GM200、ホモジナイザーは Kinematica 社製 Polytron PT 10-35 GT を用いた。LC-QTOF-MS は、ACQUITY UPLC I-Class 及び Xevo G2-S QTOF(Waters 社製)を使用した。蒸留水精製装置は、藤原製作所(株)製の超高純度蒸留水精製装置 NZJ-2DSYW を用いた。濃縮装置は東京理化工業(株)製のロータリーエバポレーター(NVC-2100/DPE-1300/CCA-1111)を使用した。

4. 測定条件

(1) MS 条件

イオン化法 ESI(+); キャピラリー電圧 1000

V; コーン電圧 20 V; ソース温度 120°C; 脱溶媒ガス温度 450°C; 脱溶媒ガス 800 L/h(N_2); コーンガス 50 L/h(N_2); コリジョンガス Ar; コリジョンエネルギー 4 eV(低エネルギー)及び 10-40 eV(高エネルギー); スキャン範囲 m/z 50-1000; リファレンス(ロックマス) ロイシン-エンケファリン; 分解能 > 30,000 FWHM、 m/z 556.2766; 定量イオン 表 1 に示した。

(2) LC 条件

カラム Inertsil ODS-4(内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒子径 2 μ m、ジーエルサイエンス社製); カラム温度 40°C; 注入量 3 μ L; 移動相 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液(A 液)及び 5 mmol/L 酢酸アンモニウム・メタノール溶液(B 液); 流速 0.30 mL/min; グラジエント条件 0 分(A:B=95:5)→10 分(A:B=5:95)→13 分(A:B=5:95)→13.01 分(A:B=0:100)→18 分(A:B=0:100)→18.01 分(A:B=95:5); 保持時間 表 1 に示した。

5. 試験溶液の調製

通知「農薬等の LC-MS 一斉試験法 I」において、以下の①~③を変更した以外は試験法に従って試験溶液を調製した。

①塩析後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

②ODS ミニカラム精製(溶出溶媒: アセトニトリル 5 mL)を追加した。

③グラファイトカーボン/ NH_2 積層ミニカラム精製をグラファイトカーボン/PSA 積層ミニカラム精製に変更した。

(1) 抽出

試料 20.0 g を量り採った。これにアセトニトリル 50 mL を加え、約 1 分間ホモジナイズした後、ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した。残留物を採り、アセトニトリル 20 mL を加え、上記と同様にホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。

抽出液 20 mL を採り、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0) 20 mL を加えて

10 分間振とう後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

ODS ミニカラムにアセトニトリル 10 mL を注入し、流出液は捨てた。このカラムに上記のアセトニトリル層を注入し、さらにアセトニトリル 5 mL を注入した。全溶出液を採り、40°C以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、残留物をアセトニトリル/トルエン(3:1)2 mL に溶解した。

(2) 精製

グラファイトカーボン/PSA 積層ミニカラムにアセトニトリル/トルエン(3:1)を 10 mL 注入し、流出液は捨てた。このカラムに(1)で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル/トルエン(3:1)20 mL (うち 2 mL で 3 回容器を洗浄した)を注入した。全溶出液を採り、40°C以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、メタノール 4 mL に溶解して試験溶液(試料 1.0 g/mL)とした。

6.マトリックス標準溶液の調製

ブランク試験溶液 100 μ L をバイアルに採り、窒素を吹き付けて乾固した後、残留物を 0.01 (試料中濃度 0.01 ppm 相当)の混合標準溶液 100 μ L に溶解した。

7. 検量線

標準溶液(0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 μ g/mL)を調製し、それぞれ 3 μ L を LC-QTOF-MS に注入して、ピーク面積法で検量線を作成した。

II. GC-TOF-MS 法の検討

1. 試料

市販のほうれんそう及び玄米を用いた。ほうれんそうはフードカッターで細切均一化したものを用いた。玄米は遠心粉碎機で粉碎して、425 μ m の標準網ふるいに通したものを用いた。

2. 試薬及び試液

(1) 有機溶媒及び試薬

試験溶液の調製に用いたアセトニトリル、アセトン、トルエン及びヘキサンは関東化学(株)製

の残留農薬試験用試薬、水は超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものを用いた。塩化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは、和光純薬工業(株)製の特級を用いた。ろ紙は桐山製作所製 No.5B、ケイソウ土は和光純薬工業(株)製のセライト 545 を用いた。

(2) 農薬標準品及び標準溶液

検討には表 2 に示した 184 化合物を用いた。各農薬標準品は、林純薬工業(株)、関東化学(株)、和光純薬工業(株)、Sigma-Aldrich 社、Dr. Ehrenstorfers 社及び Riedel-de Haën 社及び AccuStandard 社の残留農薬試験用試薬を用いた。標準原液(1000 mg/L)は、各農薬 10 mg を精秤し、ヘキサン(ヘキサンへの溶解性が低い場合はアセトン/ヘキサンの混合溶媒)10 mL に溶解して調製した。混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合し、アセトン/ヘキサン(1:1)で適宜希釈して調製した。

(3) 精製ミニカラム

オクタデシルシリル化シリカゲル(ODS)ミニカラムは、Agilent 社製 Mega Bond Elut C18(担体量 1000 mg)を用いた。グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル(NH₂)積層ミニカラムは、ジューエルサイエンス社製の InertSep GC/NH₂(充てん量 500mg/500 mg)を用いた。

(4) 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH7.0)の調製

リン酸水素二カリウム(K₂HPO₄) 52.7 g 及びリン酸二水素カリウム(KH₂PO₄) 30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウムまたは 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。

3. 装置

遠心粉碎機は Retsch 社製 ZM200、ホモジナイザーは Kinematica 社製 Polytron PT 10-35 GT を用いた。GC-TOF-MS は、JMS-T100GCV(日本電子(株)製)を使用した。蒸留水精製装置は、藤原製作所(株)製の超高純度蒸留水精製装置 NZJ-2DSYW を用いた。濃縮装置は東京理化工器

械(株)製のロータリーエバポレーター(NVC-2100/DPE-1300/CCA-1111)を使用した。

4. 測定条件

カラム DB-5ms(内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm 、Agilent 社製); ガードカラム 不活性キャピラリー(内径 0.25 mm、長さ 2 m、Agilent 社製); ライナー 不活性化処理済みのシングルテーパ付ライナーに石英ウールを充填したものの; カラム温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)–25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ –125 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)–10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ –300 $^{\circ}\text{C}$ (8.5 min); 注入口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; トランスファーライン温度 300 $^{\circ}\text{C}$; イオン源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; キャリヤーガス ヘリウム; キャリヤーガス流量 1 mL/min; 注入量 2 μL ; イオン化法 EI(+); スキャン範囲 m/z 50-550; 定量イオン及び保持時間 表 2 に示した。

5. ブランク試験溶液の調製

通知「農薬等の GC-MS 一斉試験法」において、①及び②を変更した以外は試験法に従って試験溶液を調製した。

①塩析後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

②ほうれんそうにおいて ODS ミニカラム精製を追加した。また、ODS ミニカラム精製の溶出溶媒量を 5 mL とした。

(1) 抽出

ほうれんそうの場合は、試料 20.0 g を量り採った。玄米の場合は、試料 10.0 g を量り採り、水 20 mL を加えて 30 分間放置した。これにアセトニトリル 50 mL を加え、約 1 分間ホモジナイズした後、ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した。残留物を採り、アセトニトリル 20 mL を加え、上記と同様にホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。

抽出液 20 mL を採り、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0) 20 mL を加えて 10 分間振とう後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

ODS ミニカラムにアセトニトリル 10 mL を注入

し、流出液は捨てた。このカラムに上記のアセトニトリル層を注入し、さらにアセトニトリル 5 mL を注入した。全溶出液を採り、40 $^{\circ}\text{C}$ 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、残留物をアセトニトリル/トルエン(3:1) 2 mL に溶解した。

(2) 精製

グラファイトカーボン/ NH_2 積層ミニカラムにアセトニトリル/トルエン(3:1)を 10 mL 注入し、流出液は捨てた。このカラムに(1)で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル/トルエン(3:1) 20 mL (うち 2 mL で 3 回容器を洗浄した)を注入した。全溶出液を採り、40 $^{\circ}\text{C}$ 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、残留物をアセトン/ヘキサン(1:1)に溶解(ほうれんそうの場合は 2 mL、玄米の場合は 1 mL)して試験溶液(試料 2.0 g/mL)とした。

6. マトリックス標準溶液の調製

ブランク試験溶液 100 μL をバイアルに採り、窒素を吹き付けて乾固した後、残留物を 0.01 (試料中濃度 0.005 ppm 相当)または 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (試料中濃度 0.05 ppm 相当)の混合標準溶液 100 μL に溶解した。

7. 検量線の作成

低濃度(0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01, 0.0125, 0.015 $\mu\text{g}/\text{mL}$)及び高濃度(0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$)の標準溶液をアセトン/ヘキサン(1:1)で調製し、それぞれ 2 μL を GC-TOF-MS に注入して、ピーク面積法で検量線を作成した。

C. 研究結果及び考察

I. LC-QTOF-MS 法の検討

1. 測定条件の検討

農薬は様々な構造や分子量を持つことから、各農薬に最適な TOF-MS 条件は異なると予想される。しかしながら、TOF-MS による測定では、原則として化合物ごとにコーン電圧やキャピラリー電圧等の MS パラメーターを設定することは困難である。したがって、LC-TOF-MS を用いて残

留農薬の一斉分析を行う際には、幅広い農薬に適した代表的な TOF-MS 条件を設定する必要がある。そこで、用いた TOF-MS 装置で設定可能であり、且つ、化合物により最適値が異なると予想されたキャピラリー電圧、コーン電圧及びコリジョンエネルギーの 3 種類のパラメーターについて最適化を行った。

まず、キャピラリー電圧について検討した。キャピラリー電圧 500~3000 V の範囲で、各農薬のピーク面積への影響を検討した。コーン電圧は 20 V、コリジョンエネルギーは 4 eV に設定した。検討には農薬の分子量範囲を想定して分子量約 200 から 700 の 6 農薬を用いた(図 1)。その結果、検討した農薬は 500~1000 V でピーク面積が最大となり、電圧を高くするとピーク面積が減少した。この結果から、本研究ではキャピラリー電圧を 1000 V に設定して測定することとした。

次に、コーン電圧について検討した。キャピラリー電圧は 1000 V、コリジョンエネルギーは 4 eV に設定し、コーン電圧を 10~120 V の範囲で検討した。その結果、検討した農薬は 10~40 V でピーク面積が最大となった(図 2)。アクリナトリンは 40 V 以上でピーク面積が減少したことから、コーン電圧を 20 V に設定することとした。

コリジョンエネルギーの検討を行った。キャピラリー電圧は 1000 V、コーン電圧は 20 V に設定して、コリジョンエネルギーを 0~50 V の範囲で検討した。その結果、検討した農薬は 0~8 eV でピーク面積が最大となり、フラグメンテーションを起こしやすい農薬では 8 eV 以上でピーク面積が大幅に減少した(図 3)。また、エチオンなど一部の農薬では、0 eV にしてもピーク面積が減少したことから、定量イオンの測定では 4 eV に設定することとした。

2. 確認方法の検討

LC-QTOF-MS 法を用いた主な確認方法としては、プロダクトイオンスキャン(MS/MS スキャン)測定や、フラグメントイオン及び同位体イオンの測定(MS スキャン)がある。本研究では、フラグメ

ントイオン及び同位体イオンによる確認方法の検討を行った。

(1) フラグメントイオン測定のためのコリジョンエネルギーの最適化

まず、フラグメントイオンを測定するためのコリジョンエネルギーの最適化を行った。図 4 にアゾキシストロビン($[M+H]^+$, m/z 404.1241)のピーク面積の最大値を 100%としたときのフラグメントイオン Fr.1 ($[C_{21}H_{14}N_3O_4]^+$, m/z 372.0979)及び Fr.2 ($[C_{19}H_{11}N_3O_3]^+$, m/z 329.0795)のピーク面積比を示した。その結果、Fr.1 及び Fr.2 は、それぞれ 10 及び 30 eV でピーク面積が最大となった。そのほかの農薬についても、主なフラグメントイオンのピーク面積は 10~40 eV で最大となるものが多かった。これらの結果から、定量イオンは 4 eV に測定し、フラグメントイオンは 10~40 eV の範囲で走査して測定を行うこととした。なお、定量イオンとフラグメントイオンは同時に測定を行うことにした。

(2) フラグメントイオン及び同位体イオンによる確認

フラグメントイオン及び同位体イオンを用いた確認方法について、151 農薬を用いて検討した。なお、同位体イオンの測定においては、コリジョンエネルギーは 4 eV に設定した。標準溶液 0.01 $\mu\text{g/mL}$ (試料中濃度 0.01 ppm 相当)を測定した結果、フラグメントイオンまたは同位体イオンを 1 つ以上検出できた農薬(S/N > 10)は約 93% (140 化合物)となり、一律基準相当濃度においても検討農薬のほとんどで検出することができた。しかしながら、フラグメントイオンの測定では、同じ部分構造を有する農薬同士の保持時間が近接していると、フラグメントイオンが重なる場合があり(図 5)、確認方法としては不十分と考えられた。これに対し、プロダクトイオンスキャンや LC-MS/MS での SRM 測定は、プリカーサーイオンとプロダクトイオンの組み合わせで検出を行う方法であることから、同じ部分構造を有する化合物についても分離を行うことができるため、フラグメントイオンの測定よりも選択性が高いと考えら

れる。したがって、確認の際にはプロダクトイオン
スキャンや LC-MS/MS での SRM 測定等の他の
方法で行う方が良いと考えられた。

3. 抽出質量幅

抽出質量幅を狭くすると選択性は向上するが、
過剰に狭くすると測定精密質量のわずかなずれ
により定量性が低下する可能性があり、低感度
の化合物では検出できなくなるおそれもある。そ
こで、最適な抽出質量幅を検討した。

溶媒標準溶液(0.05 µg/mL)を5回繰り返し測定し、
抽出質量幅を2、5、10及び20 mDaに設定して
ピーク面積の変動を比較した。その結果、
2 mDaでは検討農薬のほとんどでRSD \geq 5%と
なったのに対し、5 mDa以上では検討農薬の大部分
でRSD $<$ 5%となった(図6)。

図7にキャベツのマトリックス標準溶液(試料
中濃度0.01 ppm相当)中のイマザリル([M+H]⁺,
m/z 297.0556)の抽出イオンクロマトグラムを示
した。質量幅1、10、20及び100 mDaを比較した
ところ、質量幅が狭いほど選択性が高くなったが、
1 mDaまで狭めるとピークがかけた。10 mDaと
20 mDaを比較すると、10 mDaの方がノイズレ
ベルが下がり、S/N比が向上した。これらの結果か
ら、定量性及び選択性が良く、且つ、S/N比も良
い10 mDaに設定して定量を行うこととした。

4. 検量線

標準溶液(0.001~0.5 µg/mL)を測定し、検量
線を作成した。その結果、検討した151農薬のうち、
 $r^2 \geq 0.99$ となる濃度範囲は、0.001~0.5
µg/mL 8農薬、0.001~0.2 µg/mL 47農薬、
0.001~0.1 µg/mL 96農薬(Acetamiprid及び
Methidathionは0.002~0.2 µg/mL、Indanofan、
Iprovalicarb、Methiocarb及びTriadimenolは
0.002~0.1 µg/mL、Chromafenozide、
Fludioxonil、Kresoxim-methyl及びPentoxazone
は0.005~0.1 µg/mL)となり、0.1 µg/mL以下の
濃度では検討農薬の大部分で良好な直線性が
得られた。($r^2 < 0.99$ となったのは Fenoxycarb、
Fludioxonil及びMethiocarbの3農薬のみであ
った。)しかしながら、0.1 µg/mLを超える濃度で

は、検討農薬のほとんどで飽和してしまうため、
試験溶液を希釈して測定する必要があると考え
られた。

II. GC-TOF-MS法の検討

GC-TOF-MS法の残留農薬一斉分析への適
用性を検討するため、溶媒標準溶液及びマトリ
ックス標準溶液を用いて定量性、選択性、検出
限界、検量線の直線性について検討した。

1. ピーク面積の再現性及び選択性

試料中濃度0.005 ppm及び0.05 ppm相当の
マトリックス標準溶液を5回測定し、抽出質量幅
を10、20、50及び100 mDaに設定して、ピーク
面積の変動を比較した(表3及び図8)。

(1) 抽出質量幅を10 mDaまたは20 mDaに設
定した場合

いずれの場合も定量を妨害するピークは観測
されず、選択性に問題はなかった。10 mDaでは、
ほうれんそう8農薬、玄米5農薬でRSD $>$ 20%
となった。20 mDaでは、玄米において1農薬
(bromobutide)のみでRSD $>$ 20%となった。また、
ほうれんそう中のchlorfenson及びchlorthal di-
methyl、玄米中のchlorthal dimethyl及び
trifloxystrobinは検出されなかった。これは、測
定精密質量と計算精密質量とのずれが、検討し
た質量幅よりも大きかったことが原因と考えられ
た。

(2) 抽出質量幅を50 mDaに設定した場合

ほうれんそう中のmepronilで定量を妨害する
ピークが認められたものの(図9)、その他の農薬
については選択性に問題はなかった。

(3) 抽出質量幅を100 mDaに設定した場合

抽出質量幅を100 mDaに設定した場合は、
10または20 mDaに設定した場合と比較してノイ
ズレベルが高くなり(図10)、感度不足となる農
薬が多かった。また、ほうれんそうにおいて4農
薬(cafenstrole、mecarbam、mepronil、metalaxyl)
で定量を妨害するピークが認められた。

(1)~(3)の結果から、ピーク面積の再現性や
選択性が良く、且つ、S/N比も良い20~50 mDa

に設定して定量を行うのが良いと考えられた。

2. 検出限界

試料中濃度 0.005 ppm (低感度の農薬は 0.05 ppm) のマトリックス標準溶液を 5 回測定し、抽出質量幅を 50 mDa に設定してピーク面積を求め、 3σ 値から検出限界 (LOD) 濃度を算出した (表 3)。その結果、ほうれんそうでは 2 農薬 (bifenox 及び cyfluthrin)、玄米では 8 農薬 (acrinathrin、bromobutide、buprofezin、cyfluthrin、cyhalothrin、cypermethrin、permethrin 及び phenothrin) を除き、0.01 ppm 未満であった。

3. 検量線

高濃度 (0.025 ~ 0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 及び低濃度 (0.0025 ~ 0.015 $\mu\text{g}/\text{mL}$) の標準溶液を測定し、検量線を作成した。その結果、高濃度では検討した全ての農薬で $r^2 \geq 0.993$ となり、良好な直線性が得られた。低濃度では、6 農薬 (bifenox、cyfluthrin、fenpropathrin、fosthiazate、phosphamidon 及び phosphamidon) で $r^2 < 0.99$ となったものの、その他の農薬では良好な直線性が得られた。

D. 結論

I. LC-TOF-MS 法の検討

残留農薬一斉分析に適した LC-QTOF-MS 測定条件 (キャピラリー電圧、コーン電圧、コリジョンエネルギー) や定量解析条件を確立した。今後、農薬及び動物用医薬品を対象に LC-TOF-MS を用いて妥当性評価試験を行い、LC-TOF-MS 法の一斉分析への適用性について検討を行う予定である。

II. GC-TOF-MS 法の検討

ほうれんそう及び玄米のマトリックス標準溶液を用いて、ピーク面積の再現性や選択性について

検討した結果、試料中濃度 0.005 ppm 相当 (一律基準の 1/2 濃度、試験溶液の濃縮倍率 試料 2 g 相当/mL) においても、検討農薬の約 9 割で良好な結果が得られた。また、0.0025 ~ 0.015 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 及び 0.025 ~ 0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲で検量線を作成したところ、検討農薬の大部分で良好な直線性が得られた。これらの結果から、GC-TOF-MS を用いて妥当性評価試験を行い、妥当性が示されれば、スクリーニングのみならず、基準値判定にも GC-TOF-MS 法を用いることが可能であると考えられた。

E. 研究発表

1. 論文発表

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子: LC-MS/MS を用いた茶熱湯浸出液中の残留農薬一斉分析法、日本食品化学学会誌、**20** (3)、221-225 (2013)

2. 学会発表

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子、手島玲子: 超臨界流体抽出及び GC-MS/MS を用いた野菜・果実中の残留農薬一斉分析の検討、第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子、手島玲子: LC-MS/MS を用いた茶熱湯浸出液中の残留農薬一斉分析法、第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11)

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子、手島玲子: LC-QTOF-MS を用いた野菜・果実中の残留農薬一斉分析の検討、第 106 回日本食品衛生学会学術講演会 (2013.11)

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1 LC-QTOF-MS 法の検討農薬の保持時間及び定量イオン

化合物	組成式		計算精密質量 (m/z)	保持時間 (min)
Acetamiprid	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	[M+H] ⁺	223.0745	5.5
Acetochlor	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	[M+H] ⁺	270.1256	9.3
Acibenzolar- <i>S</i> -methyl	C ₈ H ₆ N ₂ OS ₂	[M+H] ⁺	210.9995	9.1
Acrinathrin	C ₂₆ H ₂₁ F ₆ NO ₅	[M+NH ₄] ⁺	559.1663	11.0
Ametryn	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	[M+H] ⁺	228.1278	8.8
Anilofos	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	[M+H] ⁺	368.0305	9.6
Aramite	C ₁₅ H ₂₃ ClO ₄ S	[M+NH ₄] ⁺	352.1345	10.4
Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	[M+H] ⁺	216.1011	8.1
Azoxystrobin	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	[M+H] ⁺	404.1241	8.7
Benalaxyl	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	[M+H] ⁺	326.1751	9.7
Bendiocarb	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	[M+H] ⁺	224.0918	7.1
Benzofenap	C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	431.0924	10.3
Bitertanol	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	[M+H] ⁺	338.1863	9.8
Boscalid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	343.0400	8.7
Bromacil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	[M+H] ⁺	261.0233	7.1
Buprofezin	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	[M+H] ⁺	306.1635	10.4
Butafenacil	C ₂₀ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₆	[M+NH ₄] ⁺	492.1144	9.1
Cadusafos	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	[M+H] ⁺	271.0950	10.0
Carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	202.0863	7.3
Carpropamid	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ NO	[M+H] ⁺	334.0527	9.6
Chlorfenvinphos (<i>E</i> , <i>Z</i>)	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	[M+H] ⁺	358.9768	9.7, 9.8
Chloridazon	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	[M+H] ⁺	222.0429	5.6
Chloroxuron	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	[M+H] ⁺	291.0895	9.0
Chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	[M+H] ⁺	351.9307	10.7
Chlorpyrifos methyl	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	[M+H] ⁺	321.9023	10.1
Chromafenozide	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	395.2329	9.2
Clomeprop	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂	[M+H] ⁺	324.0553	10.4
Cloquintocet mexyl	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	[M+H] ⁺	336.1361	10.5
Clothianidin	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	[M+H] ⁺	250.0160	5.0
Cumyluron	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O	[M+H] ⁺	303.1259	9.0
Cyanazine	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	[M+H] ⁺	241.0963	6.9
Cyazofamid	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	325.0521	9.3
Cycloprothrin	C ₂₆ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄	[M+NH ₄] ⁺	499.1187	10.9
Cyflufenamid	C ₂₀ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	413.1283	9.8
Cyproconazole	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	[M+H] ⁺	292.1211	8.8, 9.0
Cyprodinil	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	[M+H] ⁺	226.1339	9.9
Daimuron	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	[M+H] ⁺	269.1649	8.9
Deltamethrin	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	[M+NH ₄] ⁺	523.0052	11.0
Diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	[M+H] ⁺	305.1083	9.8
Difenoconazole	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	[M+H] ⁺	406.0720	10.0
Diflubenzuron	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	311.0394	9.3
Diflufenican	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	395.0814	10.1
Dimethirimol	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O	[M+H] ⁺	210.1601	7.8
Dimethoate	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	[M+H] ⁺	230.0069	5.4
Dimethomorph (<i>E</i> , <i>Z</i>)	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	[M+H] ⁺	388.1310	8.6, 8.8
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	233.0243	8.1
Edifenphos	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	[M+H] ⁺	311.0324	9.7
Epoxiconazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	[M+H] ⁺	330.0804	9.2
Ethion	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	[M+H] ⁺	384.9949	10.6

表 1 (つづき)

化合物	組成式		計算精密質量 (<i>m/z</i>)	保持時間 (min)
Ethiprole	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ F ₃ N ₄ OS	[M+H] ⁺	396.9899	8.5
Etozazole	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ NO ₂	[M+H] ⁺	360.1770	10.8
Etrimfos	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	[M+H] ⁺	293.0720	9.8
Fenamidone	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	[M+H] ⁺	312.1165	8.7
Fenamiphos	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	[M+H] ⁺	304.1131	10.8
Fenarimol	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	331.0400	9.2
Fenbuconazole	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄	[M+H] ⁺	337.1215	9.2
Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	[M+H] ⁺	208.1332	8.5
Fenoxaprop ethyl	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₅	[M+H] ⁺	362.0790	10.3
Fenoxycarb	C ₁₇ H ₁₉ NO ₄	[M+H] ⁺	302.1387	9.5
Fenpropathrin	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	[M+H] ⁺	350.1751	10.8
Fenpropimorph	C ₂₀ H ₂₃ NO	[M+H] ⁺	304.2635	11.4
Ferimzone (<i>E, Z</i>)	C ₁₅ H ₁₈ N ₄	[M+H] ⁺	255.1604	8.9, 9.0
Fipronil	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	[M+NH ₄] ⁺	453.9726	9.3
Flamprop methyl	C ₁₇ H ₁₅ ClFNO ₃	[M+H] ⁺	336.0797	9.0
Fludioxonil	C ₁₂ H ₆ F ₂ N ₂ O ₂	[M+NH ₄] ⁺	266.0736	8.8
Flufenacet	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	[M+H] ⁺	364.0738	9.1
Fluquinconazole	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₅ O	[M+H] ⁺	376.0163	9.1
Fluridone	C ₁₉ H ₁₄ F ₃ NO	[M+H] ⁺	330.1100	8.6
Fluvalinate	C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	503.1344	11.1
Furametpyr	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	[M+H] ⁺	334.1317	7.9
Hexaconazole	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	[M+H] ⁺	314.0822	9.7
Hexaflumuron	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	460.9889	10.1
Hexythiazox	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S	[M+H] ⁺	353.1085	10.6
Imazalil	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	297.0556	9.6
Imibenconazole	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₃ N ₄ S	[M+H] ⁺	412.9971	10.4
Indanofan	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	[M+H] ⁺	341.0939	9.3
Indoxacarb	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	[M+H] ⁺	528.0780	10.0
Iprovalicarb	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	321.2173	9.1
Isoproc carb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	[M+H] ⁺	194.1176	7.9
Isoxathion	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	[M+H] ⁺	314.0611	10.0
Kresoxim methyl	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	[M+H] ⁺	314.1387	9.6
Lactofen	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇	[M+NH ₄] ⁺	479.0828	10.3
Linuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	249.0192	8.7
Lufenuron	C ₁₇ H ₈ Cl ₂ F ₈ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	510.9857	10.5
Malathion	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	[M+H] ⁺	331.0434	9.1
Mepanipyrim	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	[M+H] ⁺	224.1182	9.4
Metalaxyl	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	[M+H] ⁺	280.1544	8.0
Methabenzthiazuron	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	[M+H] ⁺	222.0696	8.1
Methidathion	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	[M+H] ⁺	302.9692	8.4
Methiocarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	[M+H] ⁺	226.0896	8.7
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	[M+H] ⁺	284.1412	9.4
Monolinuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	[M+H] ⁺	215.0582	7.7
Myclobutanil	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	[M+H] ⁺	289.1215	8.8
Naproanilide	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂	[M+H] ⁺	292.1332	9.5
Napropamide	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	[M+H] ⁺	272.1645	9.3
Norflurazon	C ₁₂ H ₉ ClF ₃ N ₃ O	[M+H] ⁺	304.0459	8.3
Novaluron	C ₁₇ H ₉ ClF ₈ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	493.0196	10.1
Oxadixyl	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	279.1340	6.6
Oxaziclomefone	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₂	[M+H] ⁺	376.0866	10.3
Paclobutrazol	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	[M+H] ⁺	294.1368	8.7

表 1 (つづき)

化合物	組成式		計算精密質量 (<i>m/z</i>)	保持時間 (min)
Penconazole	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	[M+H] ⁺	284.0716	9.5
Pencycuron	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O	[M+H] ⁺	329.1415	9.9
Pentoxazone	C ₁₇ H ₁₇ ClFNO ₄	[M+H] ⁺	354.0903	10.3
Phenmedipham	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	301.1183	8.3
Phenthoate	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂	[M+H] ⁺	321.0379	9.6
Phosalone	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	[M+H] ⁺	367.9942	9.8
Phosphamidon	C ₁₀ H ₉ ClNO ₃ P	[M+H] ⁺	300.0762	6.7
Piperonyl butoxide	C ₁₉ H ₃₀ O ₅	[M+NH ₄] ⁺	356.2432	10.6
Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	239.1503	7.9
Pirimiphos methyl	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	[M+H] ⁺	306.1036	10.0
Prochloraz	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	[M+H] ⁺	376.0381	9.8
Profenofos	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	[M+H] ⁺	374.9402	10.3
Prometryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S	[M+H] ⁺	242.1434	9.3
Propachlor	C ₁₁ H ₁₄ ClNO	[M+H] ⁺	212.0837	8.1
Propanil	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	[M+H] ⁺	218.0134	8.6
Propaquizafop	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₅	[M+H] ⁺	444.1321	10.4
Propargite	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S	[M+NH ₄] ⁺	368.1891	10.7
Propiconazole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	[M+H] ⁺	342.0771	9.6
Propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	[M+H] ⁺	256.0291	8.9
Pyraclofos	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₂ O ₃ PS	[M+H] ⁺	361.0537	9.8
Pyraclostrobin	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	[M+H] ⁺	388.1059	9.9
Pyrazophos	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₅ PS	[M+H] ⁺	374.0934	10.1
Pyrifthalid	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	[M+H] ⁺	319.0747	8.7
Pyrimethanil	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	[M+H] ⁺	200.1182	8.9
Pyriproxyfen	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	[M+H] ⁺	322.1438	10.7
Quinalphos	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	[M+H] ⁺	299.0614	9.7
Quinoxifen	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ FNO	[M+H] ⁺	308.0040	10.7
Quizalofop ethyl	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	[M+H] ⁺	373.0950	10.3
Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	[M+H] ⁺	202.0854	7.3
Simeconazole	C ₁₄ H ₂₀ FN ₃ OSi	[M+H] ⁺	294.1433	9.0
Spinosyn A	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	[M+H] ⁺	732.4681	11.4
Spinosyn D	C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀	[M+H] ⁺	746.4838	11.7
Spiroxamine	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	[M+H] ⁺	298.2741	10.3, 10.4
Tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	[M+H] ⁺	308.1524	9.5
Tebufenpyrad	C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O	[M+H] ⁺	334.1681	10.4
Tebuthiuron	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	[M+H] ⁺	229.1118	7.2
Teflubenzuron	C ₁₄ H ₆ Cl ₂ F ₄ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	380.9815	10.4
Terbutryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S	[M+H] ⁺	242.1434	9.4
Tetrachlorvinphos	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P	[M+H] ⁺	366.9037	9.4
Tetraconazole	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	[M+H] ⁺	372.0288	9.1
Thiacloprid	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	[M+H] ⁺	253.0309	6.0
Tolfenpyrad	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	[M+H] ⁺	384.1474	10.5
Triadimefon	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	[M+H] ⁺	294.1004	8.9
Triadimenol	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	[M+H] ⁺	296.1161	8.9
Triazophos	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	[M+H] ⁺	314.0723	9.2
Tricyclazole	C ₉ H ₇ N ₃ S	[M+H] ⁺	190.0434	6.4
Tridemorph	C ₁₉ H ₃₉ NO	[M+H] ⁺	298.3105	11.9, 12.3
Trifloxystrobin	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	409.1370	10.1
Triflumizole	C ₁₅ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O	[M+H] ⁺	346.0929	10.1
Triflumuron	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	359.0405	9.8
Triticconazole	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O	[M+H] ⁺	318.1368	9.1

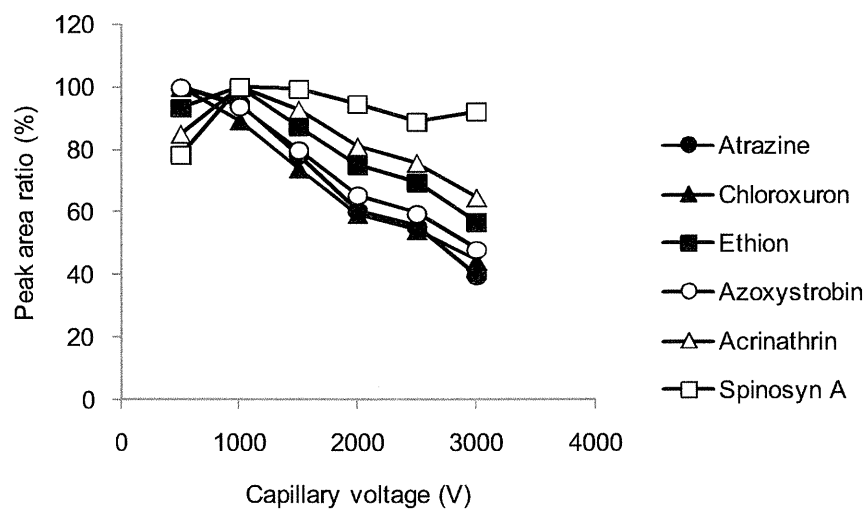


図1 各農薬のピーク面積に対するキャピラリー電圧の影響
(コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー4 eV)

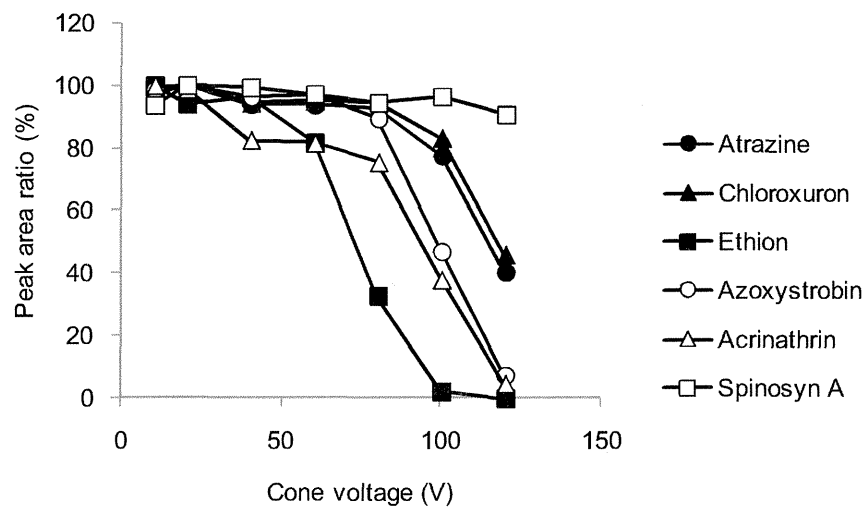


図2 各農薬のピーク面積に対するコーン電圧の影響
(キャピラリー電圧 1000 V、コリジョンエネルギー4 eV)

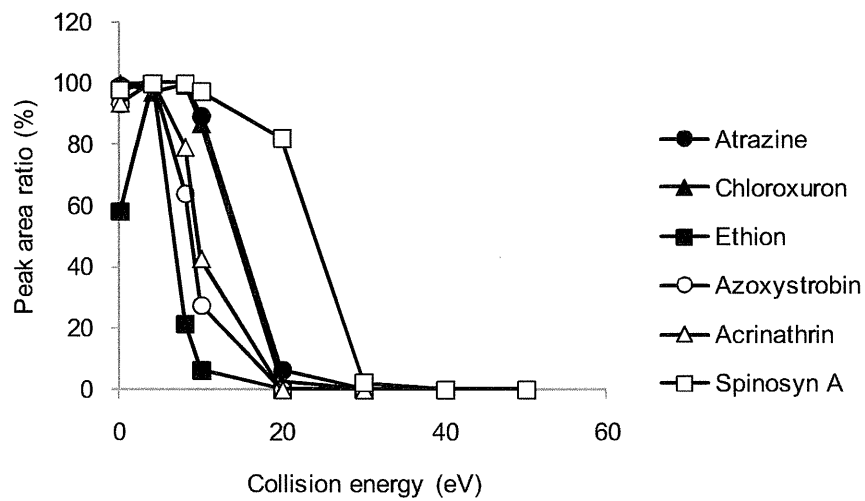


図3 各農薬のピーク面積に対するコリジョンエネルギーの影響
(キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V)

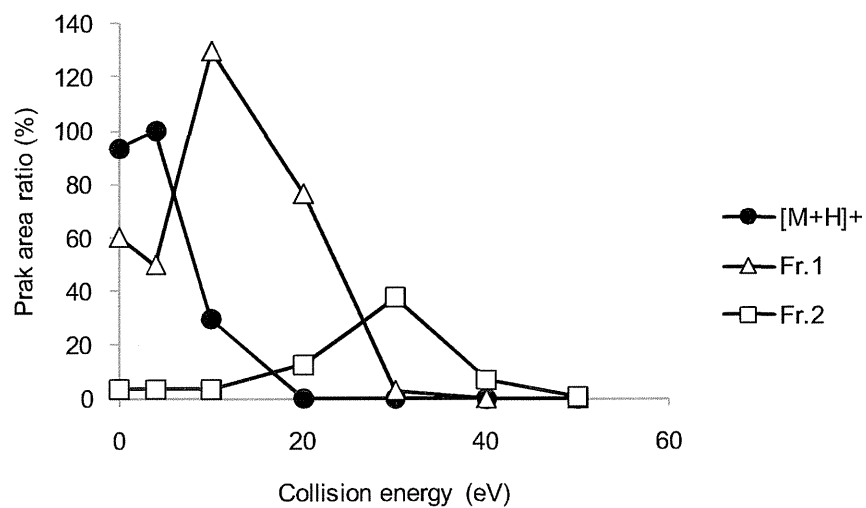


図4 アゾキシストロビンとそのフラグメントイオン Fr.1 (m/z 372.0979) 及び Fr.2 (m/z 329.0795) のピーク面積に対するコリジョンエネルギーの影響
アゾキシストロビンのピーク面積の最大値を 100% と示した。
(キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V)

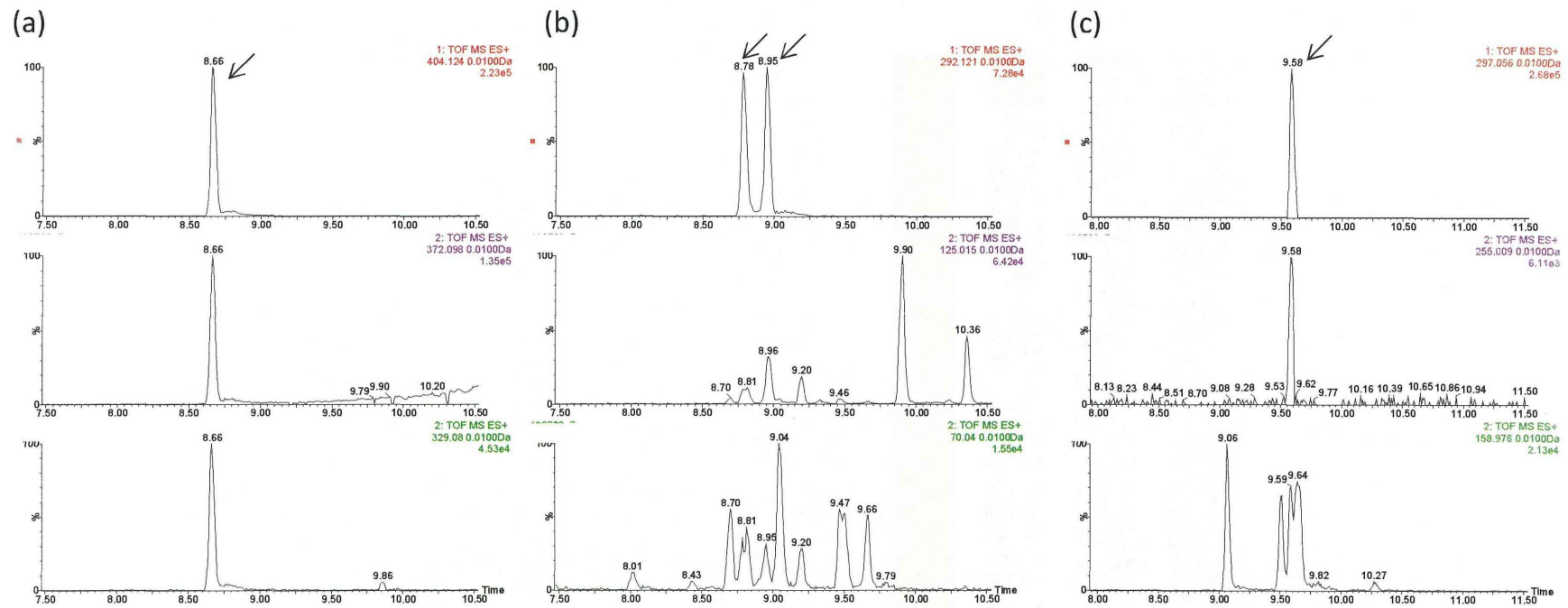


図5 標準溶液(0.01 μg/mL)における定量イオン及びそのフラグメントイオンの抽出イオンクロマトグラム(質量抽出幅 10 mDa)

- (a) azoxystrobin (上: [M+H]⁺, 中: フラグメントイオン[C₂₁H₁₄N₃O₄]⁺, 下: フラグメントイオン[C₁₉H₁₁N₃O₃]⁺)
- (b) cyproconazole (上: [M+H]⁺, 中: フラグメントイオン[C₇H₆Cl]⁺, 下: フラグメントイオン[C₂H₄N₃]⁺)
- (c) imazalil (上: [M+H]⁺, 中: フラグメントイオン[C₁₁H₉N₂OC₁₂]⁺, 下: フラグメントイオン[C₇H₅Cl₂]⁺)

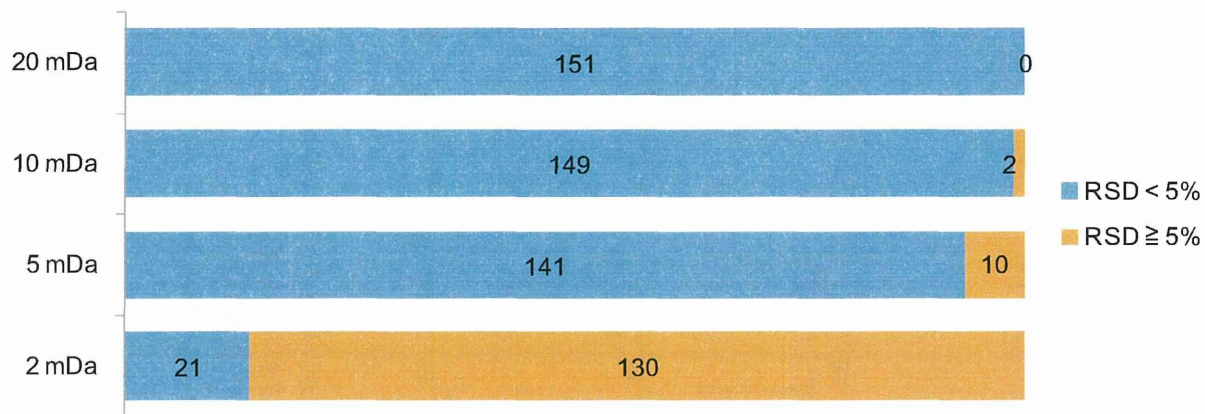


図 6 抽出質量幅による各農薬のピーク面積の再現性の影響

0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の溶媒標準溶液 (151 農薬) を 5 回繰り返し測定し、各農薬のピーク面積を抽出質量幅 2、5、10、20 mDa に設定して定量し、再現性 (RSD%) を求めた。図中の数字は農薬数を示した。

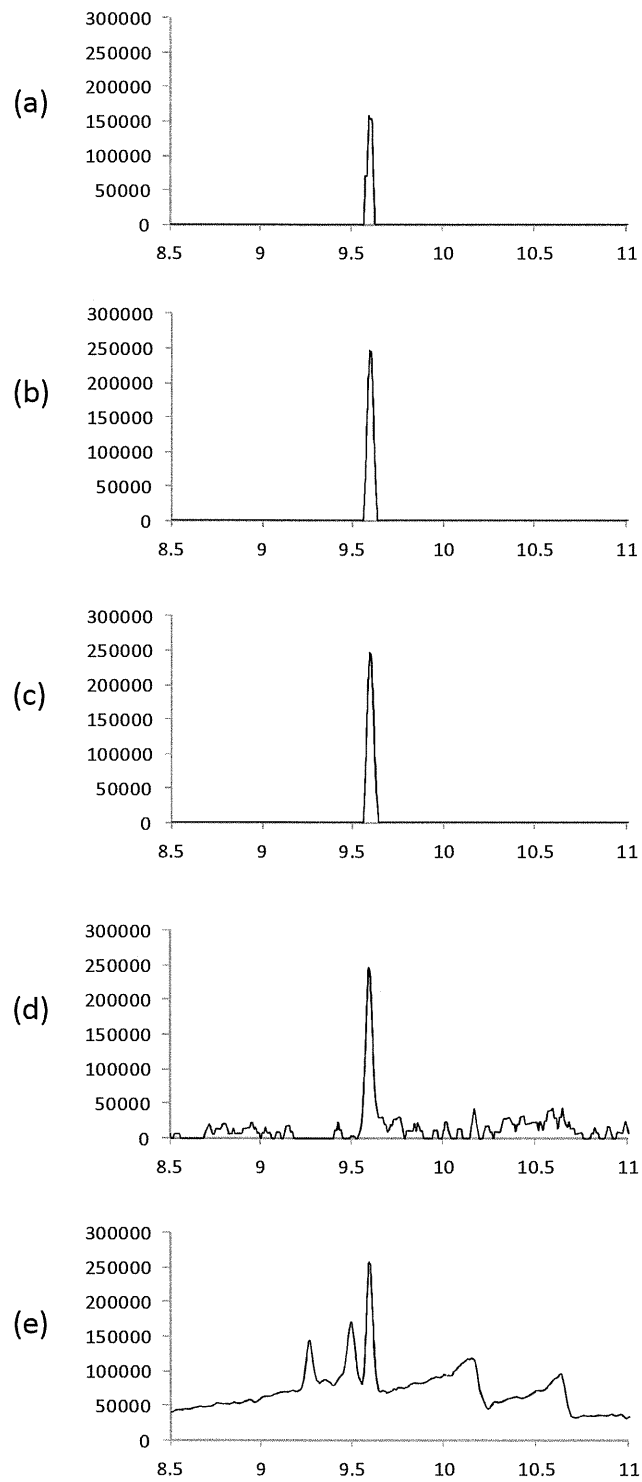


図 7 キャベツのマトリックス標準溶液におけるイマザリル ($[M+H]^+$, m/z 297.0556) の抽出イオンクロマトグラム
 抽出質量幅 (a) 1 mDa, (b) 5 mDa, (c) 10 mDa, (d) 20 mDa, (e) 100 mDa

表 2 GC-TOF-MS 法の検討農薬の保持時間、定量イオン及び確認イオン

	Compound	Retention time (min)	Quatitation (<i>m/z</i>)	Confirmation (<i>m/z</i>)
1	ACETOCHLOR	13.63	162.0919	223.0764
2	ACRINATHRIN	19.89	181.0653	208.0762
3	ALACHLOR	13.81	188.1075	160.1126
4	ALDRIN	14.74	262.8564	293.9346
5	AMETRYN	13.96	227.1205	212.0970
6	ANILOFOS	19.26	226.0457	124.9826
7	ARAMITE	16.74, 16.93	185.0039	334.1006
8	ATRAZINE	12.29	200.0703	215.0938
9	AZACONAZOLE	16.78	216.9823	172.9561
10	AZINPHOS METHYL	19.69	160.0511	132.0449
11	AZOXYSTROBIN	23.75	344.1035	388.0934
12	BENFLURALIN	11.38	292.0545	264.0232
13	BENFURESATE	13.52	163.0759	256.0769
14	BENOXACOR	13.33	120.0449	259.0167
15	BHC (α)	11.85	182.9349	218.9116
16	BHC (β)	12.34	182.9349	218.9116
17	BHC (γ)	13.09	182.9349	218.9116
18	BHC (δ)	12.53	182.9349	218.9116
19	BIFENOX	19.27	309.9674	340.9858
20	BIFENTHRIN	18.92	181.1017	166.0783
21	BITERTANOL	20.69	170.0732	171.0766
22	BROMOBUTIDE	13.68	232.1701	119.0861
23	BROMOPHOS	15.05	330.8781	328.8804
24	BROMOPHOS ETHYL	15.84	358.9094	302.8468
25	BROMOPROPYLATE	19.01	340.9000	182.9446
26	BUPIRIMATE	16.65	273.1021	208.1450
27	BUPROFEZIN	16.7	172.1034	105.0579
28	BUTACHLOR	16.01	176.1075	160.1126
29	BUTAFENACIL	20.98	331.0097	179.9852
30	BUTAMIFOS	16.17	286.1031	200.0113
31	CADUSAFOS	11.62	158.9703	157.9625
32	CAFENSTROLE	21.17	100.0762	188.1188
33	CARFENTRAZONE ETHYL	17.75	312.0596	340.0909
34	CHLORBENSIDE	15.92	125.0158	127.0129
35	CHLORDANE (α)	16.19	372.8254	374.8225
36	CHLORDANE (γ)	15.94	372.8254	374.8225
37	CHLORFENAPYR	16.83	247.0483	59.0497
38	CHLORFENSON	16.37	301.9571	176.9777
39	CHLORFENVINPHOS (<i>E</i>)	15.23	266.9381	323.0007
40	CHLORFENVINPHOS (<i>Z</i>)	15.44	266.9381	323.0007
41	CHLOROBENZILATE	17.19	251.0031	138.9951
42	CHLORPROPHAM	11.29	127.0189	213.0557
43	CHLORPYRIFOS	14.6	313.9574	196.9202
44	CHLORPYRIFOS METHYL	13.67	285.9261	287.9232
45	CHLORTHAL DIMETHYL	14.7	300.8629	298.8836
46	CHLOZOLINATE	15.37	258.9803	331.0014
47	CLOMAZONE	12.39	204.1025	125.0158
48	CLOMEPROP	19.37	288.0791	120.0813
49	COUMAPHOS	20.85	362.0145	210.0084
50	CYANAZINE	14.65	212.0703	225.0656