

8) SIM/SCAN 同時取り込み法を用いる農薬 370 成分対象 GC/MS 測定条件

吉田 達雄 村川 弘 飛野 敏明

はじめに

当研究所では、農作物及び環境試料中の残留農薬について、GC/MS 測定及び LC/MS/MS 測定を用いて分析を行っている^{1~5)}。GC/MS 測定では、370 農薬成分を対象にしており、データの取り込みは、定量に選択イオンモード (selected ion monitoring, SIM) 及び定性に走査モード (SCAN) を用いている。これは、SCAN は、すべてのイオンを測定するため、定性が可能であるが、SIM と比較して測定感度が低い⁶⁾ので、農薬 370 成分を測定するために、GC/MS への注入操作が、一つの検体あたり SIM を 2 回、SCAN を 1 回行う方法を用いてきた。このとき、1 回の注入操作は、およそ 1 時間要するため、一つの検体中の全農薬成分を測定するためには、およそ 3 時間の時間が必要である。一方、近年の分析機器の発達によって、SIM と SCAN を同時に取り込むことが可能となり、さらに SCAN 測定感度も向上してきた。今回、測定時間の短縮を目的として、測定方法に SIM/SCAN 同時取り込み法を用いて、370 農薬成分の取り込みを 1 回の注入で行える条件の検討を行った。その結果、すべての農薬成分について、0.08ng 以上の定量が可能となり、農薬成分分析に十分適用可能であると考えられるため、報告する。

GC/MS 条件

GC/MS 測定条件について、農薬成分ごとの保持時間を表 1 に、SIM 及び SCAN 条件を表 2 に示した。農薬 370 成分すべてについて、SCAN で取り込みを行い、

感度の低い農薬成分については、SIM 測定を用いて同時取り込みとした。すべての農薬成分について、0.08ng が十分に定量可能な感度が得られた。

まとめ

GC/MS を用いた農薬成分分析について、測定時間の短縮を目的として、1 回の注入により、370 成分を一斉に測定する条件設定を行った。この条件を用いることにより、370 農薬成分を 1 時間程度で測定することが可能となり、これまでの測定時間を 3 分の 1 に短縮することができた。

文献

- 1) 吉田達雄, 村川弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明 : 第 31 回農薬残留分析研究会講演要旨集, 150-165(2008).
- 2) 吉田達雄, 村川弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明 : 熊本県保健環境科学研究所報, 38, 40-50(2008).
- 3) 吉田達雄, 村川弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明 : 熊本県保健環境科学研究所報, 38, 51-57(2008).
- 4) 吉田達雄, 村川弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明 : 第 32 回農薬残留分析研究会講演要旨集, 173-179(2009).
- 5) 吉田達雄, 村川弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明 : 分析化学, 58, 931-935(2009).
- 6) M.Mezcua, M.A.Martinez-Uroz, P.L.Wylie, A.R.Fernandez-Alba, *JAOAC Int.*, 92, 1790-1806(2009).

表 1 GC/MS 測定条件

GC 条件		MS 条件	
GC	Agilent7890 (Agilent)	MS	Agilent5975 (Agilent)
カラム	HP-5MS (Agilent, 長さ 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μm)	イオン化法	EI
注入口温度	250°C	イオン測定	SIM/SCAN 同時取り込み
注入方法	パルスドスプリットレス法 (注入パルス圧: 30psi, 1.5min)	イオン源温度	230°C
注入量	4 μl	MS 四重極温度	150°C
オープン温度	80°C (2min) - 30°C/min - 180°C (10min) - 2°C/min - 200°C - 3°C/min - 280°C (10min)	TID 設定	on
カラム流量	1ml/min (定流量モード)	ゲイン係数	15
		SCAN 質量範囲	40~540m/z

表2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-1

	測定モード SIMグループ-1			
	保持時間(min)	T	Q1	Q2
メタアルデヒド	3.858	89	87	117
メタミドホス	5.280	141	94	95
ジクロロホス	5.398	220	185	109
プロメカルブ1	5.781	150	135	-
ジフルベンズロン	5.828	157	141	113
2, 4-ジクロロアニリン	5.951	161	163	126
ヒメキサゾール	6.051	99	67	56
ジクロベニル	6.061	171	173	175
EPTC	6.064	189	128	86
ジフェニル	6.279	76	153	154
ジオキサカルブ	6.520	166	121	149
メビンホス	6.535	192	127	109
プロバモカルブ	6.545	188	129	58
フチレート	6.555	174	217	156
アセフェート	6.622	136	94	125
プロファミ	6.744	179	137	120
メトルカルブ	6.798	248	211	246
エトリジアゾール	6.799	108	107	165
オキサジクロメホン	7.106	187	159	189
メタクリホス	7.115	240	180	208
クロロネブ	7.212	206	191	208
カルバリル1	7.244	144	115	58
オルトフェニルフェノール	7.335	170	141	169
オキサミル	7.453	72	99	162
インプロカルブ	7.470	136	121	103
モリネート	7.522	187	126	55
XMC	7.677	122	107	179
MPMC	8.089	122	107	77
フェノブカルブ	8.211	150	121	77
プロホキスル	8.244	152	110	81
テクナゼン	8.280	203	261	215
プロパクロール	8.307	176	120	211
ジフェリアミン	8.416	169	168	84
エトプロホス	8.537	200	158	242
シクロエート	8.567	215	154	83
クロルプロファミ	8.710	213	171	127
2, 3, 5-トリメタカルブ	8.844	136	121	91
メタベンズチアズロン	8.938	164	163	135
トリフルラリン	9.024	306	264	335
ベンダイオカルブ	9.031	166	151	126
2, 6-ジクロロルベンザミド	9.059	173	175	189
ペンフルラリン	9.086	292	335	318

表2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-2

	測定モード SIMグループ-2			
	保持時間(min)	T	Q1	Q2
サリチオン	9.106	183	201	153
モノクロトホス	9.150	192	127	223
カズサホス	9.288	158	159	97
プロベナゾール1	9.291	159	130	103
プロメカルブ2	9.316	150	135	-
ペンシクロン	9.319	180	209	125
プロモブチド脱臭素体	9.337	233	177	119
ホレート	9.423	260	231	121
α -BHC	9.625	183	217	219
チオメトン	9.762	125	88	60
ヘキサクロロベンゼン	9.881	284	286	288
ジクロラン	9.977	206	176	124
ジメエート	10.013	125	93	229
3, 4, 5-トリメタカルブ	10.035	136	121	193
シマジン	10.127	201	186	173
フロメトン	10.131	210	225	183
カルボフラン	10.205	149	164	221
swep	10.288	219	187	189
アトラジン	10.318	215	200	173
ジメチピン	10.373	118	54	210
クロマゾン	10.467	204	125	127
トリフルミゾール代謝物	10.477	167	201	236
テルブメトン	10.528	210	225	154
β -BHC	10.543	183	217	219
アミノカルブ	10.683	150	151	208
γ -BHC	10.757	183	217	219
シアノホス	10.918	243	125	109
テルブホス	10.921	231	57	153
キントゼン	10.951	293	295	297
プロピザミド	11.021	175	254	240
ピロキロン	11.062	130	117	144
ホノホス	11.076	246	137	109
ピリメタニル	11.241	198	199	200
ダイアジノン	11.404	304	137	152
ジスルホトン	11.622	88	97	89
セクブメトン	11.701	196	225	210
δ -BHC	11.750	183	217	219
ターバシル	11.763	161	163	160
テフルトリン	11.914	177	197	141
クロロタロニル	11.967	266	264	231
イサゾホス	12.035	161	285	313
トリアレート	12.035	86	128	143

表 2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-3

	測定モード SIMグループ			
	保持時間(min)	T	Q1	Q2
ピロクソリン	12.039	285	198	287
エトリムホス	12.127	292	277	181
イプロベンホス	12.426	204	91	123
ペニキサコール	12.611	259	120	261
ピリミカール	12.698	166	238	72
エチオアエンカルブ	12.710	168	107	77
デスマトリン	13.121	213	198	171
ベンフレセート	13.124	163	256	135
プロパニル	13.303	161	219	217
ジクロフェンチオン	13.336	279	251	223
ホスファミド	13.415	264	127	72
メトリアジン	13.452	198	199	144
ジメチナミド	13.456	230	154	203
プロモブチド	13.505	119	311	232
アセトクロール	13.777	223	162	174
テルブカルブ	13.891	205	220	206
パラチオンメチル	13.893	263	233	93
クロルピリホスメチル	13.894	286	288	125
マラオキソン	14.074	195	268	234
シメトリン	14.112	213	170	155
トルクロホスメチル	14.170	265	267	125
カルバリル2	14.172	144	115	116
ヘプタクロル	14.265	272	274	270
アラクロール	14.396	188	160	224
アメトリン	14.447	227	212	170
シンメチリン	14.688	154	123	274
プロメトリン	14.727	241	226	184
メトラキシル	14.783	249	206	220
フェンクロルホス	14.819	285	287	125
テルブトリン	15.626	241	226	185
ジチオピル	15.711	354	306	286
メチオカルブ	15.774	168	153	77
フェニトロチオン	15.806	277	260	125
プロマシル	15.972	205	207	231
リニエロン	16.002	248	61	160
キノクラミン	16.041	172	209	144
ピリミホスメチル	16.065	305	290	276
エスプロカルブ	16.066	222	162	91
エトフメセート	16.100	286	137	179
プロベナゾール2	16.206	159	130	103
ジクロフルアニド	16.327	224	167	226
チオベンカルブ	16.551	100	72	257

表 2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-4

	測定モード SIMグループ			
	保持時間(min)	T	Q1	Q2
アルドリノ	16.585	263	265	293
マラチオン	16.758	173	125	93
メトラクロール	17.020	238	162	-
ジエトフェンカルブ	17.197	124	152	196
フェンチオン	17.269	278	125	169
ジメチルビンホス	17.320	295	297	204
フェンプロピモルブ	17.431	128	303	129
クロルピリホス	17.449	314	316	197
ジコホール	17.455	139	250	252
パラチオン	17.502	291	263	-
シアナジン	17.623	240	225	198
トリアジメホソ	17.688	208	181	-
クロルターールジメチル	17.764	301	332	334
カルベタミド	17.902	119	236	91
イソカルボホス	17.983	289	136	230
イソフェンホスオキソン	18.154	229	271	314
ニトロターールイソプロピル	18.288	236	194	295
フサライド	18.293	243	272	241
ヘキシチアゾクス	18.294	271	309	352
ネトコナゾール	18.311	336	338	171
サイネピリン1	18.632	164	210	111
プロモホス	18.673	331	329	333
ホスチアゼート1	18.707	283	199	-
チアメトキサム	18.716	247	212	182
ジフェナミド	18.850	239	165	167
ホスチアゼート2	18.910	283	199	-
シプロジニル	19.354	224	225	210
サイネピリン2	19.547	164	210	111
イソプロパリン	19.553	280	264	238
ヘプタクロルエポキシド	19.652	353	355	351
α-クロルフェンビンホス	19.962	323	267	-
チアベンダゾール	19.981	201	202	176
ペンチメタリン	19.999	252	281	236
ペンコナゾール	20.044	248	159	161
ジメタメトリン	20.114	212	255	213
エチクロゼート	20.221	165	238	138
ピリフェノックス1	20.324	264	294	-
キャブタン	20.387	79	149	117
メチルダイムロン	20.525	146	268	107
β-クロルフェンビンホス	20.854	323	267	-
イソフェンホス	20.905	255	213	121
ジメピレレート	20.906	263	145	119

表2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-5

	測定モード SIMグループ			
	保持時間(min)	T	Q1	Q2
ホルベット	20.909	260	262	130
ジクロルメット1	20.934	277	279	221
キナルホス	20.958	129	298	146
トリアジメノール1	20.998	112	168	128
フェントエート	21.058	274	246	320
アレスリン1	21.085	123	136	81
アレスリン2	21.164	123	136	81
フィプロニル	21.269	367	369	213
キノメチオナート	21.318	234	206	174
イノキサチオンオキシゾン	21.319	161	105	-
プロシメドン	21.404	283	285	96
トリアジメノール2	21.585	112	168	128
メトブレン	21.926	73	111	153
メチダチオン	21.992	145	85	302
トリアルミゾール	22.005	287	206	-
フェリムゾールZ	22.303	239	132	-
プロモホスエチル	22.303	359	303	357
パクロブトラゾール	22.354	236	167	-
ジクロルメット2	22.359	277	279	221
ピロフェノックス2	22.447	264	294	-
プロバホス	22.461	304	220	262
α-エンドスルフアソ	22.463	339	337	-
フェノチオカルブ	22.633	160	253	-
バミドチオン	22.695	145	109	87
テトラクロルピリンホス	23.030	329	331	333
メバニピリム	23.198	222	207	223
イマザメタベンズメチルエステル	23.389	256	187	214
フルトリアホール	23.403	219	123	164
ブタクロール	23.485	176	188	237
ナプロバミド	23.896	271	128	171
ヘキサコナゾール	24.005	214	256	-
ブタミホス	24.111	200	232	-
トリンクラゾール	24.115	189	162	-
フェナミホス	24.201	303	154	-
イマザリル	24.451	215	217	-
プロチオホス	24.465	309	267	162
デルドリン	24.601	277	263	279
フルトラニル	24.642	173	281	323
イソプロチオラン	24.729	290	189	231
プロフェノホス	24.762	339	208	-
ウニコナゾールP	24.926	234	236	70
p, p'-DDE	24.955	316	318	246

表2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-6

	測定モード SIMグループ			
	保持時間(min)	T	Q1	Q2
メトミノストロピノールZ	25.078	191	238	226
トリブホス	25.183	169	314	258
フルジオキサニル	25.191	182	127	248
ブレチラクロール	25.213	162	176	262
ジフェンゾコート	25.464	234	189	249
カルボキシソ	25.511	143	235	115
イミペニコナゾール脱ベンジル体	25.726	270	235	-
ミクロブタニル	25.850	150	179	-
オキサジアゾン	25.859	344	346	-
アザコナゾール	26.005	217	219	173
プロプロフェジン	26.066	105	305	172
フラムプロップメチル	26.073	276	335	230
フルシラゾール	26.173	233	206	315
エンドリン	26.312	263	281	-
メトプロトリン	26.392	256	271	226
オキシフルオルフェン	26.460	361	252	-
ピリメート	26.627	316	273	208
シプロコナゾール	26.710	222	139	-
チフルザミド	26.773	194	449	447
メトミノストロピノールE	26.776	191	238	226
クレンキシムメチル	26.844	116	206	131
イノキサチオン	26.906	177	313	-
β-エンドスルフアソ	27.146	339	241	-
カルプロバミド	27.363	250	298	-
フェノキサニル1	27.458	189	191	293
フェノキサニル2	27.527	189	191	293
クロルフェナピル	27.603	408	247	-
クロベンジレート	27.786	251	253	139
フェリムゾールE	27.901	239	132	-
フェンズルホチオン	28.149	293	308	-
p, p'-DDD	28.353	235	237	101
o, p'-DDT	28.501	235	237	246
オキサジキシル	28.826	132	233	163
ピリミノバックメチル-Z	29.035	302	330	361
エチオン	29.102	231	384	153
メプロニル	29.741	119	269	91
スルプロホス	29.834	322	280	156
クロルニトロフェン	30.069	317	319	287
トリアゾホス	30.128	161	257	285
エンドスルフアソサルファエート	30.505	387	272	385
エディフェンホス	30.604	173	310	109
ベナラキシル	30.627	148	206	325

表2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-7

	測定モード		T	Q1	Q2
	保持時間(min)	SIMグループ			
キノキシフェン	30.635	SIM	307	237	309
シアノフェンホス	30.806	SCAN	157	169	185
フェンヘキサミド	30.864	SIM	301	177	-
フルアクリピリム	30.935	SIM	204	320	352
レナシル	30.948	SCAN	153	136	81
プロピコナゾール1	31.072	SIM	259	261	-
p, p'-DDT	31.132	SCAN	235	237	165
ノルフルラジン	31.204	SIM	303	145	102
クロリダゾン	31.224	SIM	221	220	223
カルフェントラジンエチル	31.230	SIM	411	376	-
プロピコナゾール2	31.534	SIM	259	261	-
ダイムロン	31.852	SIM	268	146	-
ヘキサジン	32.086	SCAN	171	128	83
テブコナゾール	32.169	SIM	250	125	-
テニルクロール	32.194	SIM	288	127	141
トリプロキシストロピン	32.234	SIM	222	206	-
ピリミノバククメチル-E	32.324	SIM	302	330	361
ピラフルフェンエチル	32.415	SIM	412	414	349
カブタホール	32.417	SIM	79	183	80
ジクロホップメチル	32.774	SCAN	340	253	342
フロパルギット1	32.890	SIM	350	173	-
フロパルギット2	32.980	SIM	350	173	-
エチプロール	33.066	SIM	367	352	380
ジフルアエニカン	33.192	SCAN	266	394	246
レスメトリン1	33.216	SIM	171	143	123
ピペロニルブトキシシド	33.433	SCAN	176	193	177
レスメトリン2	33.668	SIM	171	143	123
ピフエナゼート	33.838	SIM	300	258	-
ニトラリン	34.105	SIM	316	274	345
クロメキシニル	34.337	SIM	313	266	315
ピリプチカルブ	34.341	SCAN	181	165	108
ホスメット	34.491	SCAN	160	317	133
イプロジオン	34.561	SCAN	314	316	245
アセタミプリド	34.573	SCAN	152	221	153
ピリダフェンチオン	34.735	SIM	340	188	199
フロモプロピレート	34.886	SCAN	341	343	339
EPN	34.926	SCAN	157	323	169
テトラメトリン1	35.028	SIM	164	123	-
クミルロン	35.067	SIM	267	120	-
カルボスルファン	35.192	SIM	160	323	164
ピペロホス	35.449	SIM	320	140	-
メトキシクロール	35.499	SCAN	227	344	228

表2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-8

	測定モード		T	Q1	Q2
	保持時間(min)	SIMグループ			
ネトラメトリン2	35.573	SCAN	164	123	-
ピフエントリン	35.652	SCAN	181	166	182
フェンプロパトリン	35.938	SIM	181	208	349
エトキサゾール	36.109	SIM	359	330	300
テブフェンピラド	36.115	SIM	333	318	335
ピフエノックス	36.250	SIM	341	310	343
アニコホス	36.353	SIM	226	125	228
ネトラジホ	36.546	SCAN	354	356	227
イプロジオン代謝物	36.842	SIM	329	331	187
フェノトリン1	36.936	SIM	123	183	-
アジンホスエチル	37.086	SIM	160	132	105
フラメピル	37.087	SCAN	298	157	291
ホサロン	37.262	SIM	367	182	-
フェノトリン2	37.326	SIM	123	183	-
フラチオカルブ	37.390	SCAN	163	382	325
ピリプロキシフェン	37.885	SIM	226	136	-
メフェナゼート	37.935	SCAN	192	120	148
トラルコキシジム	38.364	SIM	283	137	-
シハロホップブチル	38.424	SIM	357	256	229
アミトラス	38.624	SIM	293	162	132
シハロトリン1	38.679	SIM	197	181	208
フェナリモル	38.871	SIM	330	251	-
ナプロアニド	38.876	SIM	291	171	144
シハロトリン2	39.359	SIM	197	181	208
アクリナトリン1	39.360	SCAN	208	181	-
アジンホスメチル	39.505	SCAN	160	132	77
ピラソホス	39.882	SIM	373	265	-
ベンフラカルブ	40.152	SIM	353	190	323
ピラクロホス	40.160	SIM	360	194	-
アクリナトリン2	40.367	SIM	208	181	-
フェノキサプロップエチル	40.520	SIM	361	288	-
ピテルタノール1	41.034	SIM	170	141	-
ピテルタノール2	41.364	SIM	170	141	-
ペルメトリン1	41.531	SIM	183	163	-
ピリダベン	41.697	SCAN	147	364	132
ペルメトリン2	42.003	SIM	183	163	-
イナベンフィド	42.220	SIM	214	320	-
フロクロラズ	42.250	SIM	308	180	-
ジアフェンチウロン	42.444	SCAN	341	285	294
エトベンザニド	42.731	SCAN	179	121	339
フェンコナゾール	43.214	SCAN	129	198	125
カフエンストロール	43.271	SIM	72	100	188

表 2 農薬成分の保持時間, SIM及びSCAN条件-9

	保持時間(min)	測定モード	SIMグループ	T	Q1	Q2
シフルトリン1	43.709	SIM	⑨	163	165	226
シフルトリン2	44.060	SIM	⑨	163	165	226
シフルトリン3	44.286	SIM	⑨	163	165	226
ボスカリド	44.406	SCAN	-	342	344	140
シフルトリン4	44.430	SIM	⑨	163	165	226
シペルメトリン1	44.691	SIM	⑨	163	165	181
ハルフェンプロックス	44.743	SIM	⑨	263	265	476
シペルメトリン2	45.048	SIM	⑨	163	165	209
シペルメトリン3	45.263	SIM	⑨	163	165	209
フルシトリネート1	45.490	SIM	⑨	451	199	157
シペルメトリン4	45.576	SIM	⑨	165	163	209
エトフェンプロックス	45.577	SIM	⑨	163	376	135
フルシトリネート2	46.161	SIM	⑨	451	199	157
シラフルオフェン	46.163	SIM	⑨	286	258	179
ピリミジフェン	47.076	SCAN	-	184	186	161
フェンハレレート1	47.581	SIM	⑩	167	125	225
フルミオキサジン	47.616	SCAN	-	354	287	259
フェンハレレート2	48.271	SIM	⑩	167	125	225
フルバリネート1	48.414	SIM	⑩	250	181	-
フルバリネート2	48.672	SIM	⑩	250	181	-
ジフェノコナゾール1	48.766	SIM	⑩	323	325	-
ジフェノコナゾール2	48.985	SIM	⑩	323	325	-
ピラジキシフェン	49.281	SIM	⑩	233	367	173
デルタメトリン1	49.990	SIM	⑩	253	255	181
インドキサカルブ	50.179	SIM	⑩	218	150	203
フルミクロラックベンチル	50.532	SIM	⑩	423	308	425
ファモキサドン	50.861	SIM	⑩	330	224	315
ジメトモルフ1	50.942	SCAN	-	301	303	387
デルタメトリン2	50.943	SIM	⑩	255	253	181
アソキシストロビン	50.946	SIM	⑩	344	388	360
テクロフタラム	50.952	SIM	⑩	394	396	-
トルフェンピラド	51.177	SIM	⑩	383	385	-
ジメトモルフ2	51.867	SCAN	-	301	303	387
イメベンコナゾール	52.371	SIM	⑩	375	253	255