

第7部 短報

目 次

1. イオントラップ型 GC/MS を用いた農作物中の残留農薬分析－基礎データ編－	-----	(生活衛生)	--	97
2. 第二市場に持ち込まれた異常牛からのサルファ剤検出例	-----	(生活衛生)	--	106
3. ウェルシュ菌による食中毒事例について	-----	(臨床)	--	112
4. 夏かぜ様疾患患者より分離された コクサッキー A4型と A8型ウイルスの重複感染事例について	-----	(微生物)	--	114
5. 生体検査で異常が認められた牛の血液生化学検査について	-----	(病理)	--	117
6. BSE 検査におけるマイクロプレートの各ウエルの吸光度に関する検討	-----	(病理)	--	119
7. 黒毛和種牛の頬にみられた悪性黒色腫の一例	-----	(病理)	--	122
8. <i>Arcanobacterium pyogenes</i> が分離された黒毛和種牛の多発性微小肝膿瘍	-----	(病理)	--	124
9. 京都市感染症発生動向調査における伝染性紅斑の患者報告数の解析	-----	(疫学情報)	--	127
10. 京都市の児童のいる世帯の状況について－平成10年国民生活基礎調査データより－	-----	(疫学情報)	--	131
11. 京都市における大気中アルデヒド類の測定	-----	(環境)	--	137
12. 環境水中のベンゾフェノンの分析法	-----	(環境)	--	142
* 平成14年度京都市衛生公害研究所セミナー	-----			145
* 病原微生物マンスリー・セミナー (PCR 研究会)	-----			148

Chapter 7 Short notes

Contents

1. Determination of pesticide residues in agricultural products by Gas Chromatography-ion trap Mass Spectrometry -----	(Food) --	97
2. Detection of Sulfamonomethoxine in the meat from sick cattle carried into the Kyoto City Slaughterhouse -----	(Food) --	106
3. A case of food born diseases by <i>Clostridium perfringens</i> -----	(Clin) --	112
4. Co-infection isolates of Coxsackievirus type A4 and A8 from a summer flu patient -----	(Micr) --	114
5. Blood biochemistry in cattle with abnormal physical signs by ante-mortem inspection -----	(Path) --	117
6. The optical density of test samples in Screening for Bovine Spongiform Encephalopathy (BSE) -----	(Path) --	119
7. Case report: Malignant melanoma on the cheek of Japanese Black cattle -----	(Path) --	122
8. Hepatic micro-abscesses caused by <i>Arcanobacterium pyogenes</i> in Japanese Black cattle -----	(Path) --	124
9. Analysis of Erythema Infectiosum Cases in Kyoto City Epidemiological Surveillance of Infectious Diseases during 1983-2002 -----	(Epid) --	127
10. Living conditions of households with children in Kyoto City Based on the data of Comprehensive Survey of Living Conditions of People on Health and Welfare 1998 -----	(Epid) --	131
11. Monitoring Results of Aldehydes in Ambient Air in Kyoto City -----	(Envir) --	137
12. Determination of Benzophenon in the Enviromental water -----	(Envir) --	142
* KYOTO CITY INSTITUTE OF HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCES Seminar ---		145
* Monthly seminar of Pathogenic microbe(A society for the study of PCR) -----		148

イオントラップ型 GC/MS を用いた農作物中の残留農薬分析 —基礎データ編—

伴埜行則¹, 筒井達也¹, 橋本貴弘¹, 羽室夫美子¹, 米田昌裕¹, 小谷野貴文¹,
川勝剛志¹, 稲田眞之助¹, 永井博昭¹

Determination of pesticide residues in agricultural products by Gas Chromatography-ion trap Mass Spectrometry

Yukinori BANNO, Tatsuya TSUTSUI, Takahiro HASHIMOTO,
Fumiko HAMURO, Masahiro KOMEDA, Takafumi KOYANO,
Tsuyoshi KAWAKATSU, Shinnosuke INADA, Hiroaki NAGAI

Abstract : The measurement conditions of the MS/MS method using the ion trap type mass spectrometer were tested to determine residual agricultural chemicals. We found that the MS/MS method is optimal to identify unknown chemicals not determined by the routine MS spectrum.

Key Words : イオントラップ型 GC/MS Gas Chromatography-ion trap Mass Spectrometry ,
マスマスペクトロメトリー/マスマスペクトロメトリー MS/MS , 残留農薬 pesticide residue

I はじめに

MS/MS 測定は, 最初の質量分離である特定のイオンを選択し, そのイオンをさらに衝突活性化して分解し, 分解したイオンのスペクトルを得る手法である。

MS/MS 法は①マトリクスの影響を受け難い, ②バックグラウンドが減少し高感度分析が期待できることから食品中の残留農薬を測定するには非常に有効な方法である^{3, 4)}。

また, イオントラップ型質量分析計はイオンをイオン源に閉じ込めている間に何回でも質量分析を行うことが可能なため, 複数台の質量分析計を接続して行う他のタイプの質量分析計よりも簡易に MS/MS 測定ができる装置である。

今回イオントラップ型質量分析計を用い, 農産物中の残留基準が定められている農薬を中心に MS/MS 法の測定条件の設定, 実サンプルへの応用を検討した。

II 方法

1. 試料の前処理

試料の前処理は, 旧厚生省生活衛生局長通知の残留農薬迅速分析法²⁾に基づき, 当所で検討を加えた方法¹⁾により処理した。

概略は, 試料をアセトニトリル抽出し, 珪藻土カラム (Merck ; Extralut NT20, 酢酸エチル150ml で溶出) ,

GPC カラム (Shodex CLN pak EV-2000, シクロヘキサン : アセトン = 4 : 1 混液で溶出分画を採取) で分離精製し, 活性炭ミニカラム (SUPELCO ; ENVI - Carb SPE Tubes, 0.5 g, ヘキサン : アセトン = 1 : 1 20ml で溶出) でさらに精製後, 内部標準溶液を加え, 試験溶液を調製した。

2. 標準

異性体, 代謝物を含めて185種類の農薬について2グループに分けて混合し, グループ名 A, B としアセトニトリル (LC/MS でも利用するため) で混合溶液を調製した。

市販の GC/MS 用農薬混合標準液21 (47種, 関東化学) , 22 (50種, 関東化学) についてはそれぞれグループ名21, 22としアセトンで希釈した。

内部標準物質はアセナフテン-d10, フェナントレン-d10, フルオランテン-d10, ピレン-d10の混合溶液を用いた (表2参照) 。

3. 装置

質量分析装置付ガスクロマトグラフ (POLARIS Q ; サーモクエスト-フィニガンマツト製)

測定条件は表1参照。

表1 GC/MS測定条件 (GC部分)

カラム	Rtx-5MS: 内径0.25 μm, 長さ30m, 膜厚0.25 μm
カラム温度	50°C (1min) - 25°C/min - 150°C - 10°C/min - 300°C (7min)
注入口温度	50°C (0.1min) - 14.5°C/sec - 260°C (5min)
検出器温度	200°C
キャリアガス	11c, 1ml/min
注入方法	スプリットレス注入法, 注入量2 μl

¹ 京都市衛生公害研究所 生活衛生部門

Ⅲ 結果と考察

1. MS/MS 測定の設定

最初の質量分離で選択したイオンをプリカーサイオン、そのイオンが分解して生じたイオンをプロダクトイオンという。

MS/MS 測定を行うには①プリカーサイオンの選択、②プロダクトイオン生成のための解離条件を設定しなければならない。

1) プリカーサイオンの選択

EI 測定によるマススペクトルはしばしば多数のフラグメントイオンを生じ、分子イオンが出現する農薬の方が少ない。多数に解裂したフラグメントイオンの中からプリカーサイオンを選択し、MS/MS 測定してもピーク強度がかなり小さくなってしまい、必要な感度が得られない場合がある。そこで、プリカーサイオンとしてはベースピーク（相対存在量が100%のピーク）を基本に選択した。

しかしながら、質量数の小さなイオンをプリカーサイオンとして選択すると、プロダクトイオンもさらに小さくなり、定量用イオンとして適さない場合も生じてくる。そのような農薬については、プリカーサイオンは極力質量数の大きなものを選択した。

2) q 値の設定

q 値はイオンをトラップさせるためのパラメーターで太

きくするとトラップさせる力も大きくなるが、プロダクトイオンの測定下限も大きくなる（q 値0.225の時プリカーサイオンの1/4の質量数まで測定できるが、q 値0.45の時は1/2までしか測定できない）。農薬によってはプロダクトイオンが測定できない場合もある。例えば、プリカーサイオンとして260を選択した fenitrothion は、125のプロダクトイオンが最大となるが、q 値を0.45とした場合の測定下限は130となり測定できない。同様に iprodione metabolite, cyhalofop-butyl もプロダクトイオンが測定下限を下回り測定できない。これらの農薬は q 値の設定を0.3以下とした。

3) コリジョンエネルギーの設定

MS/MS 法はプリカーサイオンを不活性ガスなどと衝突させてイオンを分解させるので、衝突誘起解離（CID）法と呼ばれることもある。

EI 法では、熱電子のエネルギー（通常70eV）によって過剰のエネルギーを受け取ったイオンが、その分子構造に依存してさまざまに解裂するフラグメンテーションを起こす。CIDでのイオンの解裂も、その分子構造に依存したフラグメンテーションを起こすと言われている⁵⁾。実際 EI 法によるマススペクトルと同じ質量数のプロダクトイオンを得る農薬は多い。一例として図1に DADK, 図2に bifenox のマススペクトル（上段）と MS/MS によるマススペクトル（下段）を示した。

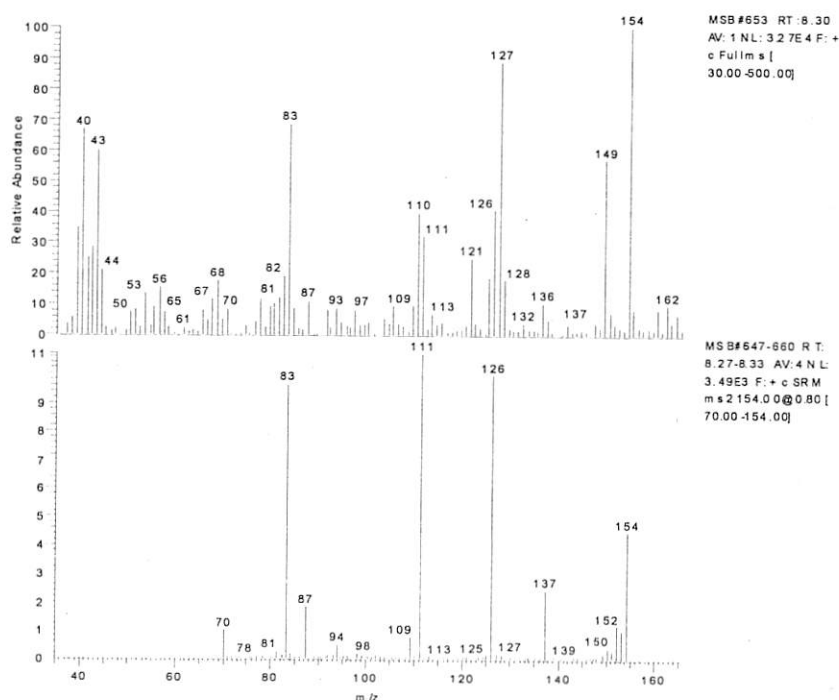


図1 上段（DADKのマススペクトル）
下段（プレカーサイオンm/e154をMS/MS測定した時のマススペクトル）

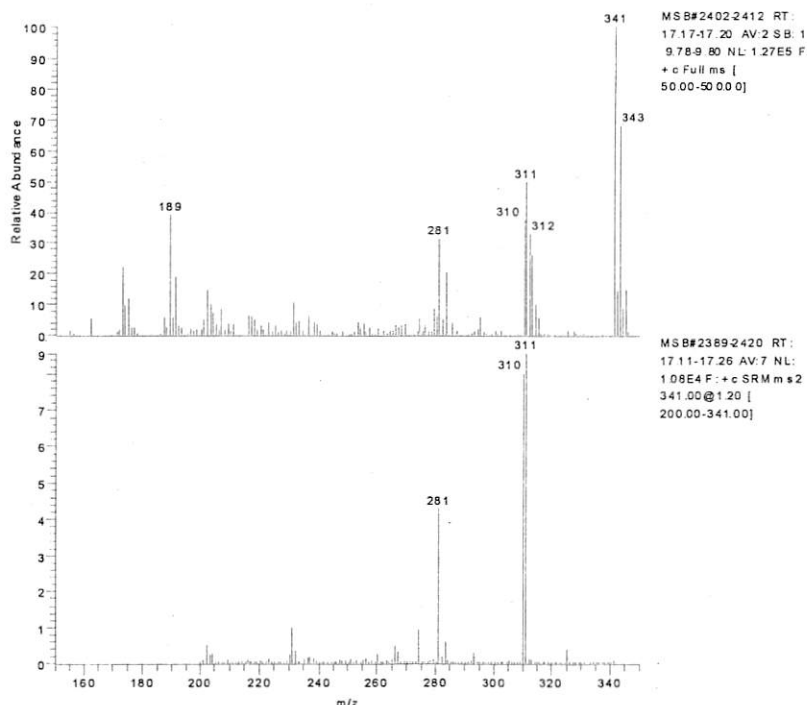


図2 上段(bifentoxのマススペクトル)
下段(プレカーサイオンm/e341をMS/MS測定した時のマススペクトル)

コリージョンエネルギーはトラップされたイオンに与える解離エネルギーで、高くするとプロダクトイオンの生成量も増加する。しかし、高くしすぎるとプロダクトイオンがさらに解離し、マススペクトルのパターンが全く変わってしまう。また、コリージョンエネルギーを低くしすぎると、全く解離せずプリカーサイオンしか出現しない。

コリージョンエネルギーの設定値による MS/MS スペクトルの違いの例として、図3に bendiocarb の場合を示す。図の上段はコリージョンエネルギー1.2Vの時、下段は1.8Vの時の MS/MS スペクトルを示す。この時のトータルイオンクロマトにおけるピーク面積、SN 比は共に約 1/5 に減少した (1.2V: ピーク面積20795, SN 比100→1.8V: ピーク面積3336, SN 比22)。

以上の条件でプリカーサイオンを選択し、q 値は LOW (0.225), MIDDLE (0.3), HIGH (0.45) の3段階についてコリージョンエネルギーを0.4~1.8Vまで変化させて標準混液を測定した。

プロダクトイオンがベースピークとなり、かつ SN 比、トータルイオンクロマトのピーク面積が最大になる条件を MS/MS 測定条件とした。結果は表2にまとめた。

2. 分析メソッドの作成

MS/MS 測定で混合農薬を一斉に分析する時、RT (リテンションタイム) が近接している農薬が多数あると、それぞれの農薬に適した MS/MS 条件で同時に測定する必要が

ある。

一つの MS/MS 条件を設定したプログラムを EVENT という。そして、一定時間に複数の EVENT を順番に繰り返すプログラムをセグメントという。

セグメントの EVENT 数が多くなると、一回の測定に要する時間がそれに応じて長くなる。その結果ピークを捕らえるポイント数が減り、再現性、定量性が悪くなる。このため、一回の全 EVENT に要する時間は最大2秒以内、EVENT 数は10回以内に抑えなければならない。

また、農薬により EI 法によるイオン化のし易さは大きく異なり、同一セグメントでイオン化し易い農薬と、イオン化し難い農薬を測定する時は注意が必要である。例えば uniconazol-P を測定するときに p,p'-DDE との混液を使用した時、RT が重なるため、両者の混合した MS/MS スペクトルが得られた (図4参照)。

今回、混合標準それぞれについて1つのセグメントの EVENT 数を8個以下に設定した分析メソッドを4種類作成した。なおグループ A, B についてはグループ21, 22に重複する農薬は除いた。

混合農薬 (A, B, 21, 22) を0.005~1.0 μ g/ml の範囲で各濃度3回ずつ測定し、検量線の直線性と相対標準偏差より定量下限値を設定した。結果は表2に示す。空欄は下限値が1ppmを超えた農薬である。

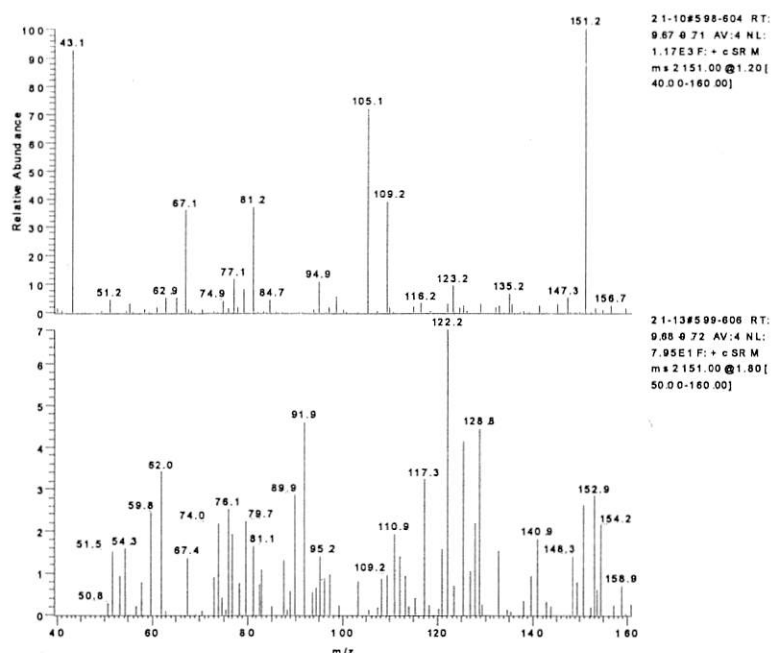


図3 bendiocarbのMS/MSのマスペクトル

上段: コリジョンエネルギー1.2V

下段: コリジョンエネルギー1.8V

表2 各農薬のMS/MS測定条件とEI測定時の主なフラグメントイオン

Pesticides	Group-name	RT (min)	Precursor Ion(m/e)	Product ion(m/e)			q ¹⁾	CE ²⁾	Fragment ion(m/e)					min. ³⁾ (ppm)
				1	2	3			1	2	3	4	5	
methamidophos	A	22	5.9	141	95	126	115	0.45	1.2	94	141			0.5
dichlorvos	A	21	6	185	93	109	131	0.3	1.0	109	15	185	220	0.1
EPTC	B	22	6.82	128	86			0.225	0.4	43	86	128	189	0.01
propamocarb	A		7.09	58	42	43	30	0.45	1.0	58	188			0.5
DP	A		7.12	154	152	153	150	0.3	1.5	154	139	128		0.005
butylate	B	21	7.42	146	90			0.225	0.6	57	156	146	174	0.005
acephate	B	22	7.54	136	94	121		0.3	0.8	136	94	76	183	0.5
trichlorfon	B		8	109	79	67	47	0.3	1.0	109	145	139	79	0.5
acenaphthene-d10	I.S		8.04	162	160	158	156	0.3	1.8	162	164	160		
OPP	A		8.32	170	141	115	169	0.3	1.0	170	141			0.5
DADK	B		8.36	154	126	111	83	0.3	0.8	154	169	83	111	0.5
isoprocarb	B	21	8.45	121	93	91	103	0.3	0.8	121	136			0.01
molinate	A		8.48	126	98	55	83	0.3	0.6	126	187	55		0.01
fenobucarb	B	22	9.1	121	93	91	77	0.3	0.8	121	150			0.005
ethoprophos		21	9.3	158	114	123	97	0.3	0.8	158	200	242	139	0.05
chlorpropham	A	22	9.51	127	100	92	65	0.3	1.2	43	127	213		0.05
trifluralin	A		9.67	264	206	160	188	0.225	0.8	306	264	335		
methabenzthiazuron	B		9.72	136	109	136		0.45	1.2	164	136	221	32	1
bendiocarb	B	21	9.74	151	105	81	109	0.225	1.2	151	126	166	223	0.05
cadusafos	B	22	9.84	159	131			0.225	0.4	159	127	270		0.01
α-BHC	A	21	10.13	181	145	146		0.3	1.0	183	219	109		0.01
thiometon	B	22	10.17	125	79			0.3	0.8	88	125	246		0.01
fluoroimide	B		10.28	259	180			0.225	1.2	259	137	180		0.005
hexachlorbenzene	B		10.28	284	249	247	251	0.45	1.8	284	249	214	177	0.1
ethoxyquin	A		10.33	202	174			0.225	0.8	202	174	145	217	1
dimethoate	B		10.35	125	79			0.45	1.0	87	93	125	229	0.1
triflumizole metabolite	A		10.48	167	131	138	139	0.45	1.8	167	201	235		1
dimethipin	B	22	10.57	124	76	59		0.3	0.6	54	118	210	124	0.1
β-BHC	B	21	10.69	181	148	181		0.3	1.0	109	183	219	289	0.005
terbufos	B	21	10.74	231	203	175	185	0.225	0.6	57	231	153	186	0.005
γ-BHC	A	22	10.75	183	145			0.3	1.0	181	219	109		0.005
phenanthrene-d10	I.S		10.9	188	160	184	179	0.3	1.8	188				1
diazinon	A	22	10.91	179	137	164	122	0.3	1.0	137	152	179	304	0.01
pyrimethanil	B		10.94	198	182	183	156	0.45	1.8	198				0.05

Pesticides	Group name	RT (min)	Precursor Ion(m/e)	Product ion(m/e)				q ¹⁾	CF ²⁾	Fragment ion(m/e)					min. ³⁾ (ppm)
				1	2	3				1	2	3	4	5	
DK	B	10.96	168	140	141	114	0.45	1.2	1.2	168	184	114	141		0.05
tefluthrin	A	21	11.07	177	127	137	157	0.3	1.0	177	197				0.005
etrimfos	A	22	11.22	181	153			0.3	1.0	292	153	168	181	140	0.005
terbacil	B		11.22	161	144	132	117	0.3	1.2	161	117	57			0.5
δ-BHC	A	21	11.25	181	145			0.3	1.0	181	219	109			0.01
chlorothalonil	A		11.33	266	231	205	168-170	0.45	1.8	266	264	268	229		0.005
DA	A		11.45	199	184	152	144	0.3	1.0	199	184	69	152	144	0.5
pirimicarb	A	22	11.45	166	96	137	123	0.3	1.2	166	238	72			0.1
ethiofencarb	A	21	11.52	107	79	77		0.3	0.8	107	168	77			0.05
benfuresate	B	22	11.64	163	121	135	107	0.3	1.0	163	256				0.01
dimethenamid	B		11.75	154	137	111		0.3	0.8	154	230	203	275		0.05
metribzin	A		11.8	198	110	150-153		0.225	0.8	198	103	144	214		0.01
parathion-methyl	B	22	11.91	263	246	136	153	0.225	0.6	263	109	125			0.05
simetryn	B		11.97	213	185	170	180	0.225	0.6	213					0.05
tolclophos-methyl	A	21	12	265	250	220	203	0.3	1.0	265	125				0.005
alachlor	B		12.03	188	160			0.225	0.6	188	160	237	224	269	0.1
carbaryl	A	22	12.04	144	116	115		0.45	1.0	144	115	201			0.005
heptachlor	A		12.07	272	237			0.3	0.8	100	272	237	337	372	0.005
cinmethylin	A		12.08	105	79	77		0.3	0.8	105	123	169	274		0.01
acibenzolar-S-methyl	A		12.1	181	153	77	109	0.45	1.2	181	182	135	63		0.005
pirimiphos-methyl	B	21	12.4	290	233	262	151	0.225	0.8	305	276				0.01
fenitrothion	A	22	12.41	260	125	228	217	0.3	1.2	125	109	277	260		0.005
methiocarb	A	21	12.42	168	153	109		0.225	0.8	168	153	225			0.005
mercaptopdimetur_sulfone	A		12.45	200	137	185	121	0.3	1.0	200	121	137	185	91	0.05
esprocarb	A	22	12.46	222	117	151	162	0.225	0.6	222	91	162	265		0.05
dimethylvinphos(e)	A		12.51	295	280	109	165	0.3	1.2	295	109				0.05
malathion	B	21	12.56	173	127	99		0.3	0.6	173	127	158	285		0.05
dichlofluanid	B	22	12.57	123	96	77		0.3	1.0	123	167	224	332		0.05
thiobencarb	B	22	12.61	100	72			0.3	0.6	100	257				0.05
diethofencarb	B	21	12.63	225	197	196	168	0.225	0.6	225	267	196	168	124	0.05
metlachlor	A	21	12.72	162	133	134	120	0.225	0.6	162	238	146	211		0.05
aldrin	B		12.74	263	224-228	191-193		0.45	1.8	263	293	298	329	364	0.05
fenthion	A	22	12.77	278	245	135	169	0.3	1.2	278	125	109	169		0.005
chlorpyrifos	B	22	12.79	314	286	258		0.225	0.6	97	197	314	258	125	0.005
dimethylvinphos(z)	B	21	12.79	295	280	109	165	0.3	1.2	295	297	109	330		0.005
parathion	B	22	12.82	291	263	142	235	0.225	0.8	291	109	139	155	235	0.01
cyanazine	A		12.84	225	189	172	198	0.225	1.0	225	240	173	198	212	0.005
isofenphos-oxon		21	12.86	229	201			0.3	0.8	229	201	271	314		0.05
tetraconazole	A		12.93	336	218	183	191	0.3	1.8	336	338				0.01
fosthiazate-1	B	22	13.1	195	167	139	104	0.225	0.6	29	97	195	283		0.05
bentazone	A		13.11	119	91-92	65		0.3	1.0	119	198	161	225	240	0.5
fosthiazate-2	B	22	13.16	195	167	139	104	0.225	0.6	29	97	195	283		1
cyprodinil	B		13.25	224	208	183		0.3	1.2	224	225	226	208	183	0.05
chlorfenvinphos(a)	A	21	13.32	267	159	203		0.225	0.8	267	323	81	109	295	0.05
pendimethalin	A	22	13.41	252	208	162	191	0.225	0.8	252	162	191	208	119	0.005
penconazole	B		13.46	248	192	206	157	0.3	1.2	248	250	159	365		0.05
heptachlor epoxide-B	B		13.49	353	263	317	335	0.3	1.0	353	357	351	81	263	0.005
pyrifeno(x)	B	22	13.49	262	227	192	200	0.3	1.2	262	294	187			0.005
methoprene	B		13.5	278	235	190	153	0.3	1.0	73	111	153	191	278	1
isofenphos	B	21	13.54	213	185	121	167	0.225	0.6	58	213	185	255	121	0.01
chlorfenvinphos(b)	A	21	13.56	267	159	203	239	0.225	0.8	267	323	81	109	295	0.05
flupronil	A		13.57	367	245	255	332	0.3	1.8	367					0.005
fluoranthene-d10	L.S		13.57	212	210-212			0.45	1.8	212					
heptachlor epoxide-A	B		13.59	353	289	317	325	0.3	1.0	353	388	272	263	253	0.005
thiabendazol	B		13.59	201	174			0.3	1.0	201	174				1
triadimenol	B	21	13.62	112	58	85		0.3	1.0	112	168	128	70		0.005
phenothoate	B	22	13.63	274	246	121		0.225	0.6	274	246	320	125		0.005
quinalphos	A	21	13.64	146	118			0.225	0.6	146	157	298			0.01
captan	B	22	13.65	79	51			0.45	1.2	79	149	264	299		0.01
phoxim	A		13.76	298	269	241	161	0.3	1.0	77	129	157	97	298	0.1
triflumizole	B		13.77	278	250	260	240	0.3	1.0	278	287	206	345		0.1
procymidone	B		13.78	283				0.225	0.6	96	97	283	285	255	0.5
folpet	B		13.8	260	232	130		0.225	0.6	260	297	104	117	130	0.05
chinomethionate	A	21	13.98	206	189	179	200	0.3	1.0	206	234	174	116	148	1
trichlamide	A		13.98	148	121			0.3	0.8	234	148	174	116		1
pirifeno(x)	B	22	13.98	262	227	262		0.3	1.2	262	294	187			0.005
metasulfuron-methyl	A		13.99	210						210	140	199	166		5

Pestisides	Groupe - name	RT (min)	Precursor Ion(m/e)	Product ion(m/e)			q ¹⁾	CE ²⁾	Fragment ion(m/e)					min. ³⁾ (ppm)
				1	2	3			1	2	3	4	5	
o,p'-DDE	A	13.99	246	176	210	213	0.3	1.8	246	318	176	210		0.01
pacrobutrazole	B	21	14.05	236	125	218	0.225	0.8	236	125	167			1
vamidothion	A	14.05	87	58	44		0.3	0.8	87	145	109	169		0.5
pyrene-d10	LS	14.08	212	210-212			0.45	1.8	212					
butachlor	A	14.11	176	147	134	158	0.3	1.0	176	160	237	311		0.005
mepanipirim	B	14.15	222	220-223	207		0.45	1.8	222	208	118	77	63	0.1
butamifos	B	14.31	286	258	202		0.3	0.8	286	200	232	258		0.05
flutlanil	A	21	14.34	173	145		0.3	1.0	173	281	323	145		0.05
hexaconazole	B	14.39	214	172	187	214	0.45	1.8	214	83	231	256		0.05
imazalil	A	14.4	215	173			0.3	0.8	41	215	173			0.5
protiofos	A	22	14.42	309	281	239	0.225	0.6	43	267	162	309		0.005
pretiachlor	A	21	14.49	176	150	149	0.3	1.8	176	162	43	238	311	0.5
uniconazole-P	A	14.55	234	165	216	137	0.3	1.0	234	236	165	70		0.05
p,p'-DDE	B	21	14.57	246	176	211	0.3	1.8	246	318	176			0.01
fludioxonil	A	14.59	248	182	154	127	0.3	1.2	248	182	154	127		0.05
pyrethrins(Cinerin-1)	A	14.63	123	81	95		0.225	0.8	123	150	93	41	316	0.05
tricyclazole	A	22	14.66	189	162	161	0.225	0.6	189	162				0.5
dieldrin	A	14.67	277	241	239	207	0.3	1.0	79	263	277	345	380	0.01
myclobutanil	A	22	14.72	179	152	125	0.3	0.8	179	206	150	288	245	0.05
flusilazole	A	21	14.75	233	165	152	0.3	1.2	233	206	315			0.01
o,p'-DDD	B	14.76	235	165	200	199	0.3	1.2	235	199	212			0.05
fluazifop-butyl	A	14.91	282	238	240	254	0.3	1.2	282	383	254			0.005
cyproconazole	B	22	15.01	222	125	153	0.225	1.0	222	139				0.01
chlorfenapyr	B	15.02	363	282	327		0.3	1.0	59	408	363	350	328	0.1
mepanipirim-metabolite	A	15.08	199	181	183	154	0.3	1.0	199	243	82	186		1
endrin	B	15.09	245	207-210	173		0.45	1.8	263	245	317	345	380	0.005
chlorbenzilate	B	22	15.14	251	139		0.225	0.8	251	139				0.01
fensulfothion	A	21	15.25	293	264	236	0.225	0.8	293	308	97	141	153	0.05
pyriminobac-methyl(z)	A	15.29	302	256	230		0.3	1.0	302	361	330	256	230	1
pyrethrins(jasmolin-1)	A	15.3	123	81	95		0.225	0.8	123	162	43	330		1
mercaptodimetur-sulfoxide	B	15.35	169	153	107	141	0.3	1.0	169	184	241	107		0.5
p,p'-DDD	B	22	15.36	235	165	200	0.3	1.0	235	248	165			0.01
o,p'-DDT	A	15.42	235	165	200	199	0.225	1.0	235	165	183	199	212	0.005
mepconil	B	22	15.55	119	91		0.3	0.8	119	91	269	227		0.1
pyrethrins(Pyrethrin-1)	A	15.55	123	81	95		0.225	0.8	123	79	41	306		0.05
triazophos	A	15.67	162	119	134		0.225	0.8	162	161	257	285	313	0.05
propiconazole-1	B	21	15.93	173	145	124	0.3	1.0	173	259	191	69	201	0.005
edifenphos	A	22	15.93	310	186	201	0.225	0.6	173	310				0.05
lenacil	B	21	16.02	153	136	135	0.3	1.0	153					0.1
pyraflufen-ethyl	A	16.03	412	349	377		0.225	1.0	412	349	351	339		0.005
p,p'-DDT	B	16.04	235	165	200	199	0.3	1.0	235	165	183			0.005
propiconazole-2	B	21	16.06	173	156		0.3	1.0	173	259	191	69	201	0.1
fenhexamid	B	16.07	177	113	78		0.3	1.5	97	177	266	301	303	0.05
pyriminobac-methyl(e)	B	16.09	302	256	230		0.225	1.0	302	361	330	256	230	0.005
tebconazole	A	22	16.27	125	89	99	0.45	1.0	125	70	83	57		0.05
thienylchlor	B	21	16.3	127	99	59	0.3	1.0	127	288	323			0.1
diafenthiuron-methimidamide	B	16.35	352	279	251		0.3	1.0	352	279	251	280		0.1
bioresmethrin	A	16.38	171	143	141	128	0.3	0.8	143	128	171			0.005
captafol	B	21	16.49	276	186	104	0.45	0.8	79	276	314	349		0.5
pyribitycarb	A	16.65	165	108			0.225	0.6	165	108	330			0.005
iprodion	B	22	16.7	314	245	271	0.3	1.0	314	187	124	56	43	0.05
bifenthrin	A	16.88	181	166	165		0.3	0.8	181	166	422			0.005
diafenthiuron-urea	B	16.93	269	254			0.3	1.0	269	254	295	368		0.05
EPN	A	22	16.97	169	141		0.225	0.6	157	169	185	323		0.01
acetamiprid	A	21	16.98	152	116		0.3	1.2	56	126	152	166	221	0.5
fenpropathrin	A	17.04	265	210	172		0.225	0.8	97	181	208	265	349	0.05
dicofol	B	21	17.05	139	111		0.3	1.0	251	139	253	111	318	0.5
ethoxazole	B	17.05	187	172	159	144	0.3	1.0	187	359				1
tebfenpyrad	A	22	17.11	333	276		0.225	0.8	318	333	171	276		0.005
bifenox	B	17.26	341	310	311	281	0.225	1.2	341	310	202	189	281	0.1
iprodion-metabolite	B	17.38	329	142	127	250	0.3	1.0	329	142	127			0.5
pyrethrins(Cinerin-2)	A	17.42	107	79	91		0.225	0.8	107	149	43	329		0.1
furametpyr	B	17.44	298	283	268	298	0.225	1.2	157	298	318	631	667	0.5
pentoxazone	A	17.54	285	186-187	213	242	0.225	1.2	285	70	187			0.1
phosalon	B	21	17.62	182	111	138	0.3	0.8	182	367	121	154		0.05
pyriproxyfen	B	22	17.64	136	96	108	0.3	0.8	136					0.05
cyhalothrin-1	B	21	17.67	181	152	153	0.3	1.0	181	197	208	449		0.05

Pesticides	Group-name	RT (min)	Precursor Ion(m/e)	Product ion(m/e)			q ¹⁾	CE ²⁾	Fragment ion(m/e)					min. ³⁾ (ppm)
				1	2	3			1	2	3	4	5	
cyhalohop-butyl	A	17.69	256	120	228		0.225	1.0	357	256	229			0.05
amitraz	A	17.81	162	132	147	118	0.225	0.8	121	132	147	162	293	0.005
mefenacet	A	21 17.84	192	136			0.225	0.6	192	77	120	148	298	0.05
cyhalothrin-2	B	21 17.86	181	152	153	180	0.3	1.0	181	197	208	449		0.05
furametpyr-metabolite	A	17.89	296	278			0.225	0.8	157	296				0.005
acrinathrin	A	22 17.97	208	181	191		0.225	0.6	208	181	289	93	541	0.1
pyrethrins(Jasmolin-2)	A	18.04	107	79	91		0.225	0.8	107	55	135	343		0.5
fenarimol	B	21 18.15	139	111	132		0.45	1.2	139	219	251	330		0.05
pyraclofos	A	22 18.29	194	132	138	139	0.3	1.2	360	194	139	125		0.05
permethrin-1	B	22 18.61	183	168	153	155	0.3	1.0	183	163	255			0.005
permethrin-2	B	22 18.73	183	168	153	155	0.3	1.0	183	163	255			0.05
pyridaben	B	21 18.79	147	119	105		0.225	0.6	147	364	309			0.05
bitertanol	A	21 18.86	170	141	115		0.45	1.0	170					1
pyrethrins(Pyrethrin-2)	A	18.94	133	105			0.225	0.8	133	41	107	160	372	1
acequinocyl-hydroxy	B	19.04	188	160	132	131	0.3	1.0	188	342	189			0.5
ethobenzanid	A	19.12	179	149	121		0.225	0.6	179	59	121	149	339	0.1
cafenstrole	A	19.23	188	119	160	105	0.3	1.0	100	188				0.5
cyfluthrin-1	A	22 19.26	206	151	179		0.45	1.8	163	206	226			0.05
cyfluthrin-2	A	22 19.26	206	151	179		0.45	1.8	163	206	226			0.5
cyfluthrin-3	A	22 19.26	206	151	179		0.45	1.8	163	206	226			0.5
cypermethrin-1	B	21 19.5	181	152			0.3	1.0	163	208	181	127	77	0.05
halfenprox	B	22 19.54	265	237	115	171	0.3	1.2	263	265	183	237	478	0.01
cypermethrin-2	B	21 19.59	181	152			0.3	1.0	163	208	181	127	77	0.05
cypermethrin-3	B	21 19.69	181	152			0.3	1.0	163	208	181	127	77	0.05
flusithrin-1	A	21 19.69	199	157	107		0.225	0.6	199	157	181	107	77	0.05
quizalofop-ethyl	B	19.69	372	299	272		0.225	0.8	372	299	272	244	255	0.1
acequinocyl	A	19.76	342	188	160	132	0.225	1.0	342	188	343	160		0.05
etofenprox	B	19.78	163	135	107		0.225	0.8	163	376				0.01
cypermethrin-4	B	21 19.82	181	152			0.3	1.0	163	208	181	127	77	0.05
silafluofen		22 19.86	286	258	179	151	0.3	1.0	179	286	258	151		0.01
flusithrin-2	A	21 19.88	199	157	107		0.225	0.6	199	157	181	107	77	0.05
pyrimidifen	B	21 20.23	184	169	157	148	0.3	1.8	184	186	169	161	377	0.005
fenvalerate-1	B	22 20.44	225	147	119		0.225	0.6	125	167	181	152	419	0.01
fluvalinate-1	A	21 20.6	250	200	215	250	0.45	1.2	250	198	181	169	502	0.005
fenvalerate-2	B	22 20.65	225	147	119		0.225	0.6	125	167	181	152	419	0.05
fluvalinate-2	A	21 20.66	250	200	215	250	0.45	1.2	250	198	181	169	502	0.05
difenoconazole-1		22 20.9	323	265			0.45	1.0	265	323	325	267	202	0.005
difenoconazole-2		22 21.02	323	265			0.45	1.0	265	323	325	267	202	
deltamethrin	B	21 21.29	181	152	180		0.45	1.2	181	253	77	93	208	0.005
tralomethrin	A	21.29	181	152			0.45	1.8	208	253	181			0.05
imibenconazole		22 22.55	375	306	260		0.3	1.0	125	253	375	412		0.05

¹⁾ q : q-value

²⁾ CE : collision energy(V)

³⁾ min : limit of detection (ppm)

3. 実試料への応用

実試料より検出した農薬で、EI のマススペクトルと MS/MS 測定によるマススペクトルを比較した。図5はぶどうより検出した folpet (検出値 SIM : 0.094 μ g/g, MS/MS : 0.070 μ g/g), 図6はきゅうりより検出した chlorothalonil (検出値 SIM : 0.007 μ g/g, MS/MS : 0.003 μ g/g) の例である。マススペクトルではマトリクスの影響が見られるが、MS/MS によるマススペクトルでは標準とよく一致した。

定量値は MS/MS 測定による値の方が低い傾向にあった。

マトリクスの影響を受けにくい特性が現れたものと思われる。

IV まとめ

食品衛生法で残留基準が定められている農薬を中心に MS/MS 法の測定条件の設定を行い、基礎的なデータを得た。

実サンプルでの MS/MS 測定において、確実な同定に大変有効であることがわかった。

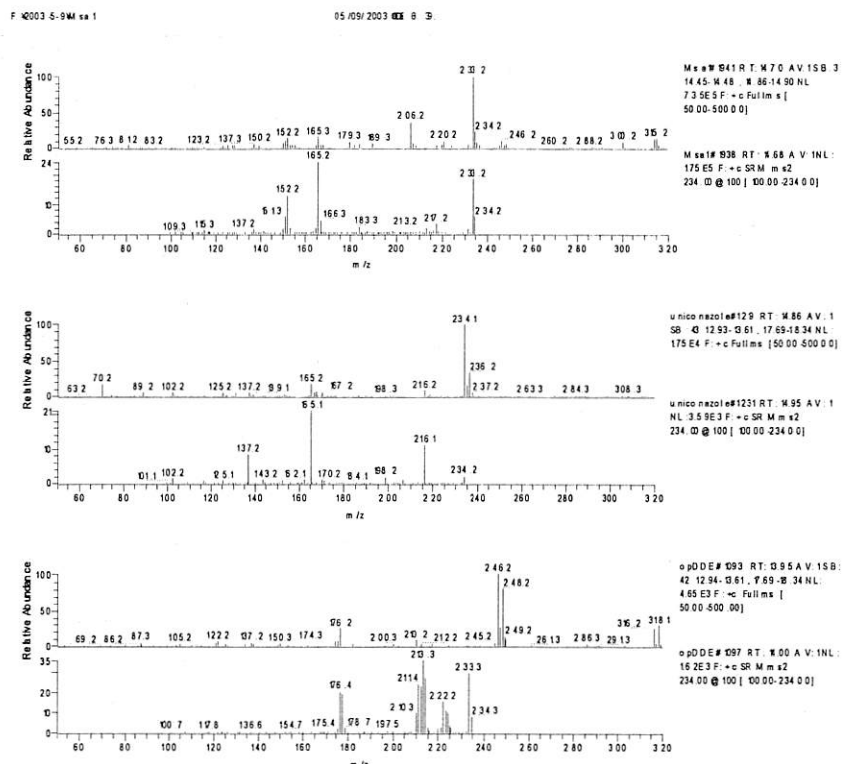


図4 uniconazole-Pとp,p'-DDEのMS及びMS/MSスペクトル
 上段：混液のMS及びMS/MSスペクトル
 中段：uniconazole-P単品のMS及びMS/MSスペクトル
 下段：p,p'-DDE単品のMS及びMS/MSスペクトル
 MS/MSの測定条件はすべてuniconazole-Pのものである

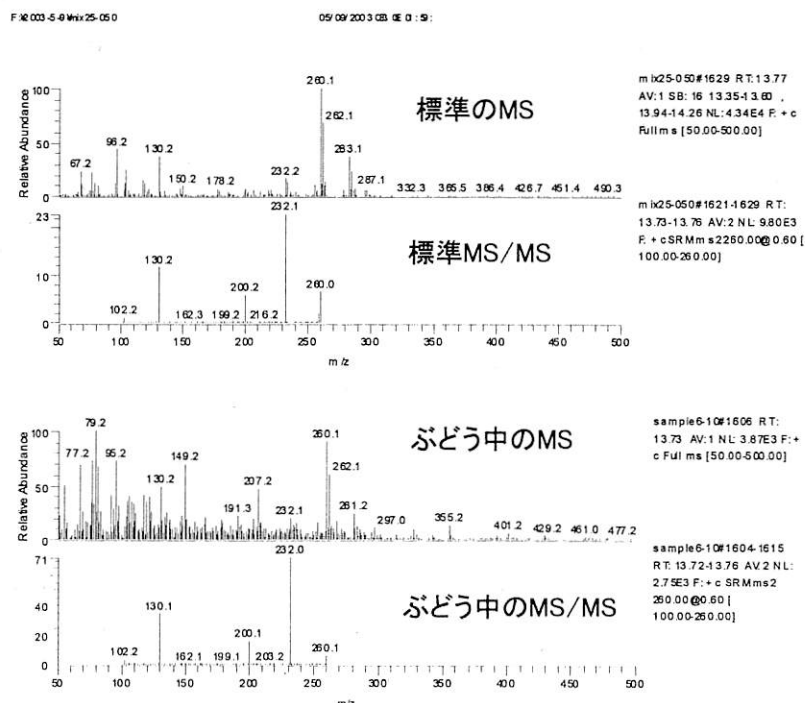


図5 folpetのMSスペクトルとMS/MSスペクトル
 上段の上：標準溶液のMSスペクトル
 上段の下：標準溶液のMS/MSスペクトル
 下段の上：ぶどう試料溶液のMSスペクトル
 下段の下：ぶどう試料溶液のMS/MSスペクトル

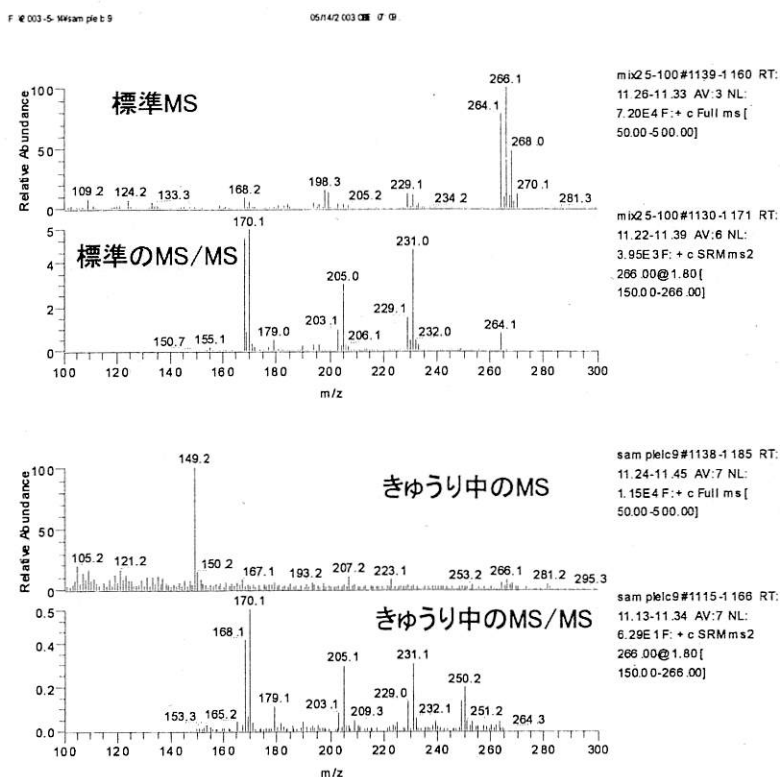


図6 chlorothalonilのMSスペクトルとMS/MSスペクトル

上段の上：標準溶液のMSスペクトル

上段の下：標準溶液のMS/MSスペクトル

下段の上：きゅうり試料溶液のMSスペクトル

下段の下：きゅうり試料溶液のMS/MSスペクトル

V 文献

- 1) 橋本貴弘他：京都市衛生公害研究所報，66，103-108 (2000)
- 2) 旧厚生省生活衛生局長通知：残留農薬迅速分析法の利用について，平成9年4月8日 衛化第43号(1997)
- 3) 木野善夫他：和歌山市衛生研究所報，No12，34-42(1999, 2000)
- 4) 武田和夫他：食品衛生学雑誌，43，No. 5，280-288
- 5) J. R. chapman：有機質量分析法，丸善& WILEY (1997)
- 6) 上野民夫他：現代化学 増刊31バイオロジカルマスペクトロメトリー，東京化学同人(1997)
- 7) 志田保夫他：これならわかるマスペクトロメトリー，化学同人(2001)
- 8) (株)住化分析センター：農薬 MS データブック99，林純薬工業株式会社(1999)