

農薬 305 成分の一斉分析への SIM/Scan 同時取り込みの適用



<要旨> ポジティブリスト制に対応するためには、高感度な多成分一斉分析法が要求されます。しかしながら、300 成分以上の多成分分析では、高感度な SIM 測定の設定が極めて煩雑で困難を伴います。ここでは、SIM/Scan 同時取り込みを農薬 305 成分の高感度一斉分析へ適用した例を紹介します。さらに、この SIM/Scan メソッドは e-Method として、弊社から提供することが可能です。

Key Words: ポジティブリスト、農薬、多成分一斉分析、SIM/Scan 同時取り込み、e-メソッド

* * * * *

1. はじめに

平成 18 年 5 月からのポジティブリスト制の施行により、基準が設定されていない農薬も一定量 (0.01ppm) 以上含まれる食品は流通が原則禁止されました。そのため、多種類の農薬を効率よく高感度に分析する手法が望まれています。厚生労働省通知法では、GC/MS 及び LC/MS による一斉分析法が採用されています。GC/MS で最も広く普及している四重極型での Scan 測定では、一律基準値 0.01ppm の検出が難しい農薬があるため、高感度な SIM モードを用いる必要がありますが、300 成分以上の多成分分析に適用すると、その条件設定は極めて煩雑で困難を伴います。近年、SIM 及び Scan を同時に取り込むモードが開発され、Scan モードでは十分な感度が得られない農薬については SIM モードで測定することで、多成分の分析について高感度でかつ条件設定を簡便化することが可能となりました。農薬 305 成分について、SIM/Scan 同時取り込み条件の検討を行いましたので、本アプリケーションニュースで紹介いたします。

2. SIM/Scan 同時取り込み条件の検討

本同時取り込みモードでは、各ピークのデータポイント数を確保するため、通常より SIM ドウエルタイムを減らすあるいは Scan サンプルレートを減らし (スキャンスピードを上げる) サイクル速度を速くする必要があります。そのため、SN 比が悪くなることが予想されますが、Scan のみ、SIM のみの取り込みの場合と感度はほとんど同じでした。Fig.1 に、SIM/Scan 同時取り込みと Scan のみ、SIM のみの測定の結果を示しました。Scan データでは、Scan のみから SIM/Scan 同時取り込みへ移行する時、Scan サンプルレートを 2 分の 1 にしました (スキャンスピードを 2 倍にする) が、ノイズレベルの増加はほとんどありませんでした。SIM データでも、SIM

のみから SIM/Scan 同時取り込みへ移行する時、SIM ドウエルタイムを 2 分の 1 にしましたが、ノイズレベルの増加はほとんどありませんでした。

Scan 測定では、農薬 305 成分中 111 成分が濃度 20ppb (標準溶液) において SN 比 5 以下 (定量イオンのマスクログラム) であり、それらの 111 成分を SIM で測定することにしました。Fig.2 に、農薬 305 成分 20ppb の Scan での SN 比と対応する農薬数を示しました。その 111 成分のうち、hymexazol、trichlorfon、methoprene 1、triadimenol 2 及び pyrazoxyfen の 5 成分 (20ppb) については SIM でも検出ができませんでした。

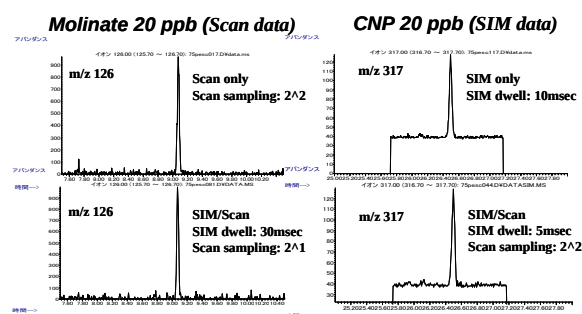


Fig.1 Scan モード、SIM モード及び SIM/Scan 同時取り込みによる測定結果

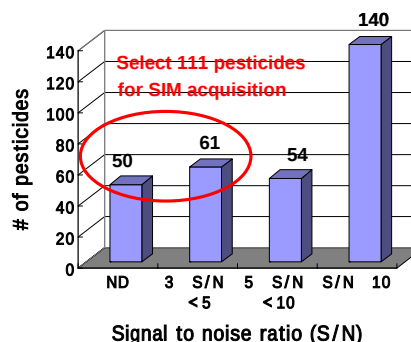


Fig.2 農薬 305 成分の Scan 感度



Agilent Technologies

3. 測定条件

装置: Agilent 6890 GC/5975 inert MSD with 7683 ALS
カラム: HP-5MSi 30m, 0.25mm, 0.25µm

注入量: 2µl

注入法: スプリットレス

注入口温度: 250

オープン: 70 (2min)-25 /min-150 (0min)-3
/min-200 (0min)-8 /min-280 (10min)-10
/min-300 (5min)

カラム流量: 1.7ml/min at 15.69psi (定圧力モード、リ
テンションタイムロッキング使用、chlorpyrifos methyl =
16.593min)

インターフェース温度: 280

イオン源温度: 230

チューニング: オートチューン

SIM/Scan 同時取り込み: スキャンレンジ, m/z 35-550 (サ
ンプリングレート 2¹²); SIM 用のイオン, 農薬 111 成
分のターゲットイオン及びクオリファイアイオン (1つ)
(ドゥエルタイムは通常値の約半分)

4. e-メソッド

今回の農薬 305 成分の SIM/Scan 同時取り込みメソ
ッドをケミステーションにより e-メソッド化しま
した。e-メソッドにより、ファイルを一つにすること
ができ、ケミステーションでインポートすること
により、簡単にそのメソッドを使用することができ
るようになります。その e-メソッドには、3. の GC/MS
測定条件、農薬 305 成分の定量データベース及びリ
テンションタイムロッキング (RTL) のキャリブレー
ションが含まれます。弊社では、この e-メソッドを
お客様に無料でご提供しております。

5. まとめ

SIM/Scan 同時取り込みにより、農薬 305 成分中 300
成分が 1 回の分析で測定可能でした (濃度 20ppb、
試料換算 0.01ppm)。この SIM/Scan 同時取り込みは、
多成分の農薬を測定する上で極めて有効なモードで
あることを確認できました。さらに、Scan データを
デコンボリューションレポートソフトウェア
(DRS) で処理することで、926 化合物 (農薬及び環
境ホルモン) のスクリーニング分析も可能です。こ
れにより、SIM/Scan 同時取り込みを用いると 300 成
分程度のターゲット分析と 926 化合物のスクリー
ニング分析が 1 回の分析で可能となります。

6. 農薬 305 成分の名前、リテンションタイム、ター ゲットイオン及びクオリファイアイオンのリスト

Pk#	Compound	RT (min)	T-ion m/z	Q-ion m/z
1	Hymexazol	5.388	99	54
2	Dichlorvos	5.837	109	185
3	Nereistoxin oxalate	6.049	149	103
4	Dichlobenil	6.756	171	173
5	EPTC	6.811	128	189
6	Biphenyl	7.106	154	153
7	Butylate	7.616	146	156
8	Mevinphos	7.618	127	192
9	Chlormephos	7.755	234	154
10	Etridiazole	7.967	211	183
11	Trichlorfon	7.970	109	79
12	Thiocyclam	8.506	135	71
13	Methacrifos	8.590	180	240
14	OPP	8.798	170	169
15	Crimidine	8.827	156	158
16	DADK	8.862	154	83
17	Molinate	9.109	126	187
18	Omethoate	10.036	156	110
19	Xylylcarb	10.090	122	107
20	Tecnazene	10.256	261	259
21	Propachlor	10.367	120	176
22	Diphenylamine	10.513	169	168
23	Demeton-S-methyl	10.520	88	142
24	Ethoprophos	10.772	158	200
25	Chlorpropham	11.063	127	213
26	Dichlofluanid metabolite	11.151	200	92
27	Dibrom	11.233	109	145
28	Flusilazole metabolite	11.294	235	250
29	2,6-Dichlorobenzamide	11.400	173	189
30	Dioxabenzofos	11.457	216	183
31	Dicrotophos	11.527	127	193
32	Trifluralin	11.662	306	264
33	Monocrotophos	11.754	127	192
34	Benfluralin	11.750	292	276
35	Cadusafos	11.829	159	213
36	Sulfotep	11.840	322	202
37	Phorate	11.963	75	260
38	a-BHC	12.085	219	181
39	Thiometon	12.360	88	246
40	Desmedipham	12.380	181	135
41	Dicloran	12.546	206	176
42	Dimethoate	12.671	87	125
43	Simazine	12.892	201	186
44	Swep	13.060	187	219
45	Dimethipin	13.099	118	54
46	Atrazine	13.150	200	215
47	b-BHC	13.198	219	181
48	Tolyfluanid metabolite	13.373	214	106
49	Lindane	13.450	181	219
50	Quintozene	13.677	295	293
51	Pyroquilon	13.793	173	130
52	Cyanophos	13.775	243	109
53	Terbufos	13.795	231	288
54	Fonofos	13.883	246	109
55	Propyzamide	13.941	173	254
56	Pyrimethanil	14.138	198	199
57	Phosphamidon 1	14.480	264	127
58	Diazinon	14.487	179	304
59	d-BHC	14.545	219	183
60	Disulfoton	14.549	88	186



61	Prohydrojasmon	14.627	153	184
62	Terbacil	14.645	161	160
63	Chlorothalonil	14.766	266	264
64	Phenothiol	14.840	244	155
65	Isazophos	15.058	161	257
66	Tefluthrin	15.084	177	197
67	Etrimfos	15.173	292	181
68	Oxabetrinil	15.309	73	103
69	Iprobenfos	15.350	204	288
70	DA	15.423	199	184
71	Formothion	15.531	170	224
72	MCPB ethyl ester	15.622	87	115
73	Benfuresate	15.966	163	256
74	Propanil	16.089	161	163
75	Dichlofenthion	16.171	279	223
76	Dimethenamid	16.226	154	230
77	Phosphamidon 2	16.260	127	264
78	Metribuzin	16.240	198	199
79	Bromobutide	16.252	119	120
80	Acetochlor	16.539	146	223
81	Methyl parathion	16.583	263	125
82	Chlorpyrifos-methyl	16.596	286	288
83	Vinclozolin	16.627	285	287
84	Terbucarb	16.679	205	220
85	Simeconazole	16.806	121	278
86	Tolclofos-methyl	16.802	265	267
87	Simetryn	16.820	213	170
88	Alachlor	17.022	160	188
89	Ametryn	17.110	227	212
90	Cinmethylin	17.275	123	154
91	Fenchlorphos	17.328	285	287
92	Prometryn	17.352	226	241
93	Metalaxyl	17.346	206	249
94	Dithiopyr	18.092	354	306
95	Fenitrothion	18.068	277	260
96	ACN	18.096	172	207
97	Bromacil	18.169	205	207
98	Esprocarb	18.245	222	91
99	Pirimiphos-methyl	18.315	290	305
100	Dichlofluanid	18.402	123	224
101	Dimethylvinphos 1	18.442	295	297
102	Benthiocarb	18.590	100	257
103	Malathion	18.807	173	158
104	Metolachlor	18.913	162	238
105	Diethofencarb	19.129	267	124
106	Fenthion	19.111	278	169
107	Dimethylvinphos 2	19.147	295	297
108	4,4-Dichlorobenzophenon	19.178	250	139
109	Chlorpyrifos	19.239	314	286
110	Fenpropimorph	19.257	128	303
111	Parathion	19.262	291	235
112	Cyanazine	19.327	225	240
113	Triadimefon	19.398	208	210
114	Carbetamide	19.515	119	236
115	Isocarbophos	19.591	136	230
116	Phthalide	19.726	243	241
117	Bromophos	20.065	331	329
118	Fosthiazate 1	20.090	195	283
119	Diphenamid	20.187	167	72
120	Fosthiazate 2	20.235	195	283
121	Cyprodinyl	20.546	224	225
122	Methoprene 1	20.855	111	175
123	Pendimethalin	20.993	252	281

124	Penconazole	21.014	248	159
125	Dimethametryn	21.084	212	255
126	Ethychlozate	21.104	165	167
127	Captan	21.221	79	149
128	Pyrifeno 1	21.219	262	187
129	Tolyfluand	21.236	137	238
130	Dimepiperate	21.507	145	119
131	Allethrin 1	21.582	123	136
132	Folpet	21.585	260	262
133	Isofenphos	21.611	213	255
134	Quinalphos	21.645	146	298
135	Triadimenol 1	21.658	168	128
136	Phenthoate	21.722	274	246
137	Mecarbam	21.727	329	296
138	Allethrin 2	21.815	123	136
139	Fipronil	21.789	367	369
140	Chinomethionat	21.855	206	234
141	Procymidone	21.944	283	285
142	Triadimenol 2	22.044	168	128
143	Methoprene 2	22.302	111	175
144	Methidathion	22.289	145	85
145	Ferimzone	22.341	239	132
146	Paclobutrazol	22.538	236	238
147	a-Endosulfan	22.622	195	241
148	Propaphos	22.618	304	220
149	Pyrifeno 2	22.617	262	187
150	Fenothiocarb	22.724	72	160
151	Trichlamide	22.778	148	121
152	Tetrachlorvinphos	22.963	329	331
153	Ditalimfos	23.163	299	243
154	Butachlor	23.222	160	188
155	Chlorfenson	23.305	302	111
156	Napropamide	23.447	72	271
157	Hexaconazole	23.501	214	216
158	Butamifos	23.560	286	200
159	Fenamiphos	23.582	303	154
160	Prothiofos	23.760	309	267
161	Flutolanil	23.795	173	281
162	Isoprothiolane	23.880	189	290
163	Profenofos	23.908	139	339
164	Uniconazole	23.980	234	236
165	Metominostrobin E	24.042	191	196
166	Fludioxonil	24.058	248	154
167	DEF	24.121	169	258
168	Pretilachlor	24.119	162	176
169	Diclobutrazol	24.407	270	272
170	Oxadiazon	24.424	175	258
171	Myclobutanil	24.424	179	150
172	Azaconazole	24.534	217	219
173	Buprofezin	24.555	105	172
174	Flusilazole	24.595	233	206
175	Nitrofen	24.843	283	285
176	Thifluzamide	24.850	194	447
177	Cyproconazole	24.894	222	224
178	Kresoxim-methyl	24.898	116	131
179	Isoxathion	24.952	105	313
180	b-Endosulfan	25.143	195	241
181	Fenoxanil	25.263	189	293
182	Cyflufenamid	25.262	412	321
183	Chlorfenapyr	25.274	59	247
184	Chlorobenzilate	25.410	251	253
185	Chloropropylate	25.410	251	253
186	Fensulfothion	25.558	293	308



187	Diniconazole	25.546	268	270
188	Oxadixyl	25.881	163	120
189	Pyiminobac-methyl (Z)	25.940	302	256
190	Ethion	26.002	231	384
191	Chlorthiophos	26.118	360	269
192	Mepronil	26.273	119	269
193	Sulprofos	26.360	322	156
194	Triazophos	26.463	161	257
195	Azamethiphos	26.494	215	184
196	Chlornitrofen	26.500	317	319
197	Carbophenothion	26.647	342	199
198	Benalaxyl	26.743	148	206
199	Fluacrypyrim	26.728	426	352
200	Edifenphos	26.752	173	310
201	Cyanofenphos	26.817	185	303
202	Lenacil	26.860	153	136
203	Propiconazole 1	26.928	261	175
204	Carfentrazone-ethyl	26.928	312	340
205	Chloridazon	26.979	221	220
206	Propiconazole 2	27.141	261	175
207	Trifloxystrobin	27.324	116	222
208	Pyriminobac-methyl (E)	27.424	302	330
209	Pyraflufen-ethyl	27.422	412	414
210	Tebuconazole	27.442	250	252
211	Thenylchlor	27.471	127	288
212	Captafol	27.615	79	183
213	Propargite 1	27.715	135	350
214	Propargite 2	27.742	135	350
215	Diflufenican	27.798	394	266
216	Piperonyl butoxide	27.917	176	177
217	Bioresmethrin	28.016	171	123
218	Nitralin	28.186	316	274
219	Pyributicarb	28.344	165	108
220	Chlormethoxynil	28.368	313	266
221	Iprodione	28.416	314	316
222	Bromuconazole 1	28.455	295	293
223	Phosmet	28.510	160	317
224	Pyridaphenthion	28.534	340	199
225	Tetramethrin 1	28.625	164	123
226	Bromopropylate	28.643	341	339
227	EPN	28.665	157	185
228	Fenoxycarb	28.718	186	116
229	Piperophos	28.864	320	84
230	Bifenthrin	28.872	181	166
231	Tetramethrin 2	28.843	164	123
232	Bifenazate	28.856	258	300
233	Fenpropathrin	29.020	265	97
234	Indanofan	29.088	174	310
235	Etoxazole	29.090	359	300
236	Tebufenpyrad	29.102	318	333
237	Bifenox	29.198	341	343
238	Bromuconazole 2	29.197	293	295
239	Anilofos	29.265	226	125
240	Clomeprop	29.283	288	120
241	Tetradifon	29.394	227	356
242	Phenothrin 1	29.441	123	183
243	Iprodione metabolite	29.462	329	331
244	Furametpyr	29.544	157	298
245	Phenothrin 2	29.604	123	183
246	Azinphos-methyl	29.667	160	132
247	Phosalone	29.698	182	367
248	Pentoxazone	29.753	285	70
249	Leptophos	29.753	377	375

250	Pyriproxyfen	29.889	136	226
251	Mefenacet	29.994	192	148
252	Cyhalofop butyl	30.068	357	256
253	Cyhalothrin 1	30.130	181	197
254	Amitraz	30.180	162	293
255	Furametpyr metabolite	30.234	296	157
256	Cyhalothrin 2	30.419	181	197
257	Fenarimol	30.430	139	330
258	Azinphos-ethyl	30.672	132	160
259	Pyrazophos	30.708	221	373
260	Acrinathrin	30.751	181	289
261	Pyraclufos	30.867	360	194
262	Dialifos	30.864	208	357
263	Fenoxaprop ethyl	30.993	288	361
264	Bitertanol 1	31.257	170	168
265	Bitertanol 2	31.399	170	168
266	Spirodiclofen	31.384	312	71
267	Permethrin 1	31.415	183	163
268	Pyridaben	31.564	147	364
269	Permethrin 2	31.599	183	163
270	Fluquinconazole	31.675	340	342
271	Dioxathion	31.886	271	153
272	Etobenzanid	32.007	179	304
273	Butafenacil	32.042	331	333
274	Cafenstrole	32.202	100	188
275	Fenbuconazole	32.212	129	198
276	Cyfluthrin 1	32.297	206	226
277	Cyfluthrin 2	32.438	206	226
278	Cyfluthrin 3	32.555	206	226
279	Cyfluthrin 4	32.619	206	226
280	Cypermethrin 1	32.770	181	209
281	Halfenprox	32.839	263	265
282	Cypermethrin 2	32.770	181	209
283	Quinalofop-ethyl	32.984	372	299
284	Cypermethrin 3	32.928	181	209
285	Cypermethrin 4	33.132	181	209
286	Flucythrinate 1	33.139	199	451
287	Ethofenprox	33.239	163	135
288	Flucythrinate 2	33.473	199	451
289	Silafluofen	33.516	179	286
290	Pyrimidifen	34.029	184	186
291	Fenvalerate 1	34.384	167	419
292	Flumioxazin	34.412	354	287
293	Fenvalerate 2	34.797	167	419
294	Fluvalinate 1	34.810	250	252
295	Fluvalinate 2	34.943	250	252
296	Difenoconazol 1	35.193	323	325
297	Difenoconazol 2	35.339	323	325
298	Pyrazoxyfen	35.528	105	367
299	Indoxacarb	35.935	218	150
300	Deltamethrin&Tralomethr	35.974	253	251
301	Azoxystrobin	36.678	344	388
302	Dimethomorph 1	36.731	301	387
303	Tolfenpyrad	36.889	383	171
304	Dimethomorph 2	37.500	301	387
305	Fluthiacet-methyl	39.143	405	403

【MS-200703-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies