

# 改良型 QuEChERS 法と LC-QTOF MS を使用したリンゴ、洋ナシ、および ブドウ中残留農薬の多成分一斉分析法

## アプリケーションノート

### 著者

Renato Zanella, Juliana S. Munaretto,  
and Manoel L. Martins  
Federal University of Santa Maria,  
Chemistry Department,  
Laboratory of Pesticides Residues  
Analysis  
LARP, 97105-900, Santa Maria  
RS, Brazil

Daniela Daniel  
Agilent Technologies, Inc.

### 要約

このアプリケーションノートでは、抽出に改良型 QuEChERS メソッドを使用し、フルスペクトルモードによる、精密質量データベースを使用した自動同定機能を備えた液体クロマトグラフィエレクトロスプレー四重極飛行時間型質量分析 (LC-QTOF MS) システムを使用して果物に含まれる残留農薬を測定する分析メソッドについて説明します。合計で 96 種類の農薬を、リンゴ、洋ナシ、ブドウの 3 つの異なるマトリックス中で分析しました。このメソッドを回収率と再現性について妥当性評価したところ、溶媒と対応するマトリックス抽出物中で作成した検量線は、濃度範囲 1.0~100 µg/L において優れた直線性を示しました ( $R^2 > 0.99$ )。回収率実験の添加濃度は 0.01、0.04、および 0.1 mg/kg でした。平均回収率の範囲は 66.2~121.7 % (平均 93.1 %) で、RSD は 15.7 % (平均 5.1 %) 未満でした。平均相対質量誤差は 0.87 ppm でした。



Agilent Technologies

## はじめに

残留農薬の分析は、健康を守るうえで、また取引や公的規制の目的で非常に重要です。農業では多くの化合物が使用されており、これらのほとんどの物質については、食品中の最大残留レベル (MRL) や、通常は GC/MS または LC/MS/MS を使用した分析メソッドなどの規制ガイドラインが設定されています [1]。ただし、違法な化合物や化合物の誤用を検出するため、このメソッドの範囲を広げる必要があります。近年の農業で使用されている農薬の多様性を考慮すると、サンプルの汚染レベルを直接的に、または詳細な定量のための初期スクリーニングとして迅速に評価するうえで LC/QTOF/MS の使用は非常に有効です [2, 3]。

このアプリケーションノートでは、フルスペクトル LC/ESI/TOF/MS と精密質量データベースを使用した自動検索に基づくスクリーニング方法を開発するために 96 種類の農薬を使用しました。

## 実験方法

### LC 条件

装置	Agilent 1260 Infinity LC
移動相	(A) H <sub>2</sub> O/メタノール 98:2 (v/v) (B) メタノール 両方の溶液に 0.1 % のギ酸と 5 mmol/L のギ酸アンモニウムが含まれる
グラジエント	時間 (分)    %B 0.00        20 0.25        20 4.00        80 9.00        80 10.0        20 15.0        20
流量	0.3 mL/min
カラム	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18、 2.1 x 100 mm、1.8 μm
温度	35 °C
注入	5 μL

### MS 条件

装置	Agilent 6530 LC/MS/TOF
イオンモード	ESI/Agilent Jet Stream 正イオンモード
キャピラリー電圧	3,500 V
乾燥ガス (窒素)	10 L/min
乾燥ガス温度	300 °C
ノズル電圧	1,000 V
フラグメンタ	175 V
スキマ	65 V

## サンプル抽出

リンゴ、洋ナシ、ブドウからの農薬の抽出は、改良型 QuEChERS メソッドを使用して行いました。10.0 g のサンプルを 50 mL PP チューブに入れ、次に 10.0 mL のアセトニトリル (1 % v/v の酢酸を含む) を使用して抽出しました。塩析による相分離には、4.0 g の無水硫酸マグネシウム (MgSO<sub>4</sub>) と 1.7 g の無水酢酸ナトリウム (NaAc) を加え、手で 1 分間振とうし、3,400 rpm で 8 分間遠心分離して行いました。精製では、200 mg の PSA 吸着剤と 600 mg の MgSO<sub>4</sub> が含まれる 15 mL PP チューブに 4 mL の抽出液の上澄みを入れ、1 分間攪拌し、3,500 rpm で 8 分間遠心分離しました。次に、0.5 mL の抽出液をバイアルに移し、0.5 mL の移動相で希釈しました (1:1, v/v)。

## 結果と考察

各化合物の精密質量を計算して Excel スプレッドシートに保存し、これを MassHunter ソフトウェアでデータベースとして使用しました (最近の MassHunter では PCDL が使用できません)。ブランクサンプル抽出液中の農薬の初期スクリーニングの後、既知濃度の農薬標準を加え、保持時間を測定し、さらに精密質量を測定しました。これらが自動検索で使用するパラメータです。表 1 に、果物抽出物に含まれる農薬を検索するためにデータベースで使用する 96 種類の農薬のリストを示します。

表 1. 96 種類の農薬の定性メソッドと、対応するリテンションタイム (分)、分子式、および計算質量

化合物	リテンションタイム (分)	分子式	選択したイオン	計算による <i>m/z</i>
アクリナトリン	9.6	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> F <sub>6</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	559.1660
アルジカルブ	6.2	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[M+Na] <sup>+</sup>	213.0670
アレトリン	9	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	303.1955
アメトリン	7.4	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	228.1277
アラマイト	8.9	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> SCl	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	352.1340
アトラジン	7.3	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> Cl	[M+H] <sup>+</sup>	216.1011
アザコナゾール	7.4	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	300.0301
アザメチホス	6.6	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PSCl	[M+H] <sup>+</sup>	324.9809
アジムスルフロン	7.3	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	425.1099
アゾキシストロビン	7.5	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	404.1241
ベンフラカルブ	8.7	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	411.1948
ボスカリド	7.7	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	343.0399
ブプロフェジン	8.4	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	306.1635
カルベンダジム	3.2	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	192.0768
カルボフェノチオン	9.3	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> Cl	[M+H] <sup>+</sup>	342.9811
カルボフラン	6.8	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	222.1125
カルボフラン-3-ヒドロキシ	5.4	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	238.1074
カルボキシ	7	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	236.0740
シアナジン	6.5	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> Cl	[M+H] <sup>+</sup>	241.0963
クロマゾン	7.5	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> Cl	[M+H] <sup>+</sup>	240.0786
クロチアニジン	5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> SCl	[M+H] <sup>+</sup>	250.0160
デルタメトリン	9.5	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	521.0070
デスメディファム	7.4	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	318.1450
ジアジノン	8.3	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	305.1083
ジクロトホス	4.7	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	238.0839
ジフェノコナゾール	8.4	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	406.0720

表 1. 96 種類の農業の定性メソッドと、対応するリテンションタイム (分)、分子式、および計算質量 (続き)

化合物	リテンションタイム (分)	分子式	選択したイオン	計算による $m/z$
ジウロン	7.4	$C_9H_{10}N_2OCl_2$	[M+H] <sup>+</sup>	233.0243
ドデモルフ	7.3	$C_{18}H_{35}NO$	[M+H] <sup>+</sup>	282.2791
エポキシコナゾール	8.0	$C_{17}H_{13}N_3OCIF$	[M+H] <sup>+</sup>	330.0804
エチオン	9.0	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	[M+H] <sup>+</sup>	384.9949
エトフェンブロックス	10.6	$C_{25}H_{28}O_3$	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	394.2380
フェンピロキシメート-(E)	9.5	$C_{24}H_{27}N_3O_4$	[M+H] <sup>+</sup>	422.2074
フェンプロビモルフ	7.5	$C_{20}H_{33}NO$	[M+H] <sup>+</sup>	304.2635
フェンアミドン	8.4	$C_{17}H_{17}N_3OS$	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	329.1430
フェナザキン	9.9	$C_{20}H_{22}N_2O$	[M+H] <sup>+</sup>	307.1805
フェンチオンスルホキシド	6.9	$C_{10}H_{15}O_4PS_2$	[M+H] <sup>+</sup>	295.0222
フルアジホップ-p-ブチル	8.7	$C_{19}H_{20}NO_4F_3$	[M+H] <sup>+</sup>	384.1417
フルトラニル	7.7	$C_{17}H_{16}NO_2F_3$	[M+H] <sup>+</sup>	324.1206
ホスメット	7.5	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$	[M+H] <sup>+</sup>	318.0018
ホスチアゼート	7.1	$C_9H_{18}NO_3PS_2$	[M+H] <sup>+</sup>	284.0538
フラチオカルブ	8.8	$C_{18}H_{26}N_2O_5S$	[M+H] <sup>+</sup>	383.1635
ヘキシチアゾックス	9.1	$C_{17}H_{21}N_2O_2SCI$	[M+H] <sup>+</sup>	353.1085
イマザリル	7.1	$C_{14}H_{14}N_2OCl_2$	[M+H] <sup>+</sup>	297.0556
イミダクロプリド	5.0	$C_9H_{10}N_5O_2Cl$	[M+H] <sup>+</sup>	256.0596
インドキサカルブ	8.4	$C_{22}H_{17}N_3O_7ClF_3$	[M+H] <sup>+</sup>	528.0780
リヌロン	7.6	$C_9H_{10}N_2O_2Cl_2$	[M+H] <sup>+</sup>	249.0192
マラチオン	7.8	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	[M+H] <sup>+</sup>	331.0433
メカルバム	7.9	$C_{10}H_{20}NO_5PS_2$	[M+Na] <sup>+</sup>	352.0410
メホスホラン	6.6	$C_8H_{16}NO_3PS_2$	[M+H] <sup>+</sup>	270.0382
メタラキシル	7.3	$C_{15}H_{21}NO_4$	[M+H] <sup>+</sup>	280.1543
メチダチオン	7.4	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	[M+H] <sup>+</sup>	302.9691
メチオカルブスルホン	4.8	$C_{11}H_{15}NO_4S$	[M+H] <sup>+</sup>	258.0795
メチオカルブスルホキシド	5.2	$C_{11}H_{15}NO_3S$	[M+H] <sup>+</sup>	242.0845
メトプロムロン	7.2	$C_9H_{11}N_2O_2Br$	[M+H] <sup>+</sup>	259.0077
メソミル	7.0	$C_5H_{10}N_2O_2S$	[M+H] <sup>+</sup>	163.0536
メトキシロン	6.3	$C_{10}H_{13}N_2O_2Cl$	[M+H] <sup>+</sup>	229.0738
モネジン	10.5	$C_{36}H_{61}O_{11}$	[M+H] <sup>+</sup>	693.4184
モノクロトホス	4.1	$C_7H_{14}NO_5P$	[M+H] <sup>+</sup>	224.0682
モノリヌロン	7.1	$C_9H_{11}N_2O_2Cl$	[M+H] <sup>+</sup>	215.0582
オメトエート	1.4	$C_5H_{12}NO_4PS$	[M+H] <sup>+</sup>	214.0297
オキサジキシル	6.4	$C_{14}H_{18}N_2O_4$	[M+H] <sup>+</sup>	279.1339

表 1. 96 種類の農業の定性メソッドと、対応するリテンションタイム (分)、分子式、および計算質量 (続き)

化合物	リテンションタイム (分)	分子式	選択したイオン	計算による $m/z$
オキサミル	2.1	$C_7H_{13}N_3O_3S$	$[M+Na]^+$	242.0570
オキシフルオルフェン	8.7	$C_{15}H_{11}NO_4ClF_3$	$[M+H]^+$	362.0401
パラオキソン	7.2	$C_{10}H_{14}NO_6P$	$[M+H]^+$	276.0632
ペンシクロン	8.4	$C_{19}H_{21}N_2OCl$	$[M+H]^+$	329.1415
ピペロニルブトキシド	9.0	$C_{19}H_{30}O_5$	$[M+NH_4]^+$	356.2430
ピラクロストロビン	8.3	$C_{19}H_{18}N_3O_4Cl$	$[M+H]^+$	388.1059
ピラゾホス	8.4	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$	$[M+H]^+$	374.0934
ピラゾスルフロンエチル	7.7	$C_{14}H_{18}N_6O_7S$	$[M+H]^+$	415.1030
ピリダン	9.8	$C_{19}H_{25}N_2OSCl$	$[M+H]^+$	365.1449
ピリダフェンチオン	7.8	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	$[M+H]^+$	341.0719
ピリデート	10.2	$C_{19}H_{23}N_2O_2SCl$	$[M+H]^+$	379.1242
ピリメタニル	7.5	$C_{12}H_{13}N_3$	$[M+H]^+$	200.1182
ピリミカルブ	6.4	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	$[M+H]^+$	239.1503
ピリミフォス-エチル	8.9	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$	$[M+H]^+$	334.1349
プロフェノフォス	8.8	$C_{11}H_{15}O_3PSClBr$	$[M+H]^+$	372.9424
プロホキシジム	8.6	$C_{24}H_{32}NO_4SCl$	$[M+H]^+$	466.1813
プロパニル	7.6	$C_9H_9NOCl_2$	$[M+H]^+$	218.0134
プロパルギット	9.3	$C_{19}H_{26}O_4S$	$[M+NH_4]^+$	368.1890
プロチオフォス	9.9	$C_{11}H_{15}O_2PS_2Cl_2$	$[M+H]^+$	344.9701
キノキシフェン	9.1	$C_{15}H_8NOCl_2F$	$[M+H]^+$	308.0040
シマジン	6.8	$C_7H_{12}N_5Cl$	$[M+H]^+$	202.0854
スピノサド	8.2	$C_{41}H_{65}NO_{10}$	$[M+H]^+$	732.4681
テブフェンピラド	8.8	$C_{18}H_{24}N_3OCl$	$[M+H]^+$	334.1681
テルブチラジン	7.7	$C_9H_{16}N_5Cl$	$[M+H]^+$	230.1167
チアベンダゾール	4.7	$C_{10}H_7N_3S$	$[M+H]^+$	202.0433
チアクロプリド	5.9	$C_{10}H_9N_4SCl$	$[M+H]^+$	253.0309
チアメトキサム	3.2	$C_8H_{10}N_5O_3SCl$	$[M+H]^+$	292.0266
チオジカルブ	7.0	$C_{10}H_{18}N_4O_4S_3$	$[M+H]^+$	355.0563
チオファネートメチル	6.7	$C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$	$[M+H]^+$	343.0529
トリアスルフロン	6.6	$C_{14}H_{16}N_5O_5SCl$	$[M+H]^+$	402.0633
トリシクラゾール	6.1	$C_9H_7N_3S$	$[M+H]^+$	190.0433
トリクロルホン	5.3	$C_4H_8O_4PCl_3$	$[M+H]^+$	256.9299
トリフロキシストロビン	8.5	$C_{20}H_{19}N_2O_4F_3$	$[M+H]^+$	409.1370
トリフルムロン	8.3	$C_{15}H_{10}N_2O_3ClF_3$	$[M+H]^+$	359.0405
バミドチオン	5.4	$C_8H_{18}NO_4PS_2$	$[M+H]^+$	288.0488

図 1 に、例としてデルタメトリンを使用したこの検索で得られたクロマトグラムとスペクトルを示します。図 2 に、ソフトウェアにより同定された化合物のフルスペクトルモードでのクロマトグラムを示します。

定量測定は、96 の全化合物について、フルスペクトルモードの MassHunter 定量ソフトウェア B.05.01 により行いました。検量線の直線性は、1.0~100.0 µg/L の範囲内の 7 つの濃度のマト

リックス標準溶液を使用して調べました。応答関数が直線になり、決定係数 ( $R^2$ ) 値が 0.99 を超えることがわかりました。図 3 に、洋ナシに含まれるアメスリンの応答の例を示します。一部の化合物では、イオン源で形成される高濃度のイオンのために生じる 100.0 µg/L での検出器の飽和により濃度レベルが 50.0 µg/L になるものもありました。図 3 では、直線範囲全体で質量精度が優れていることもわかります。それぞれの測定精密質量値をピーク最上部の数値に示します。

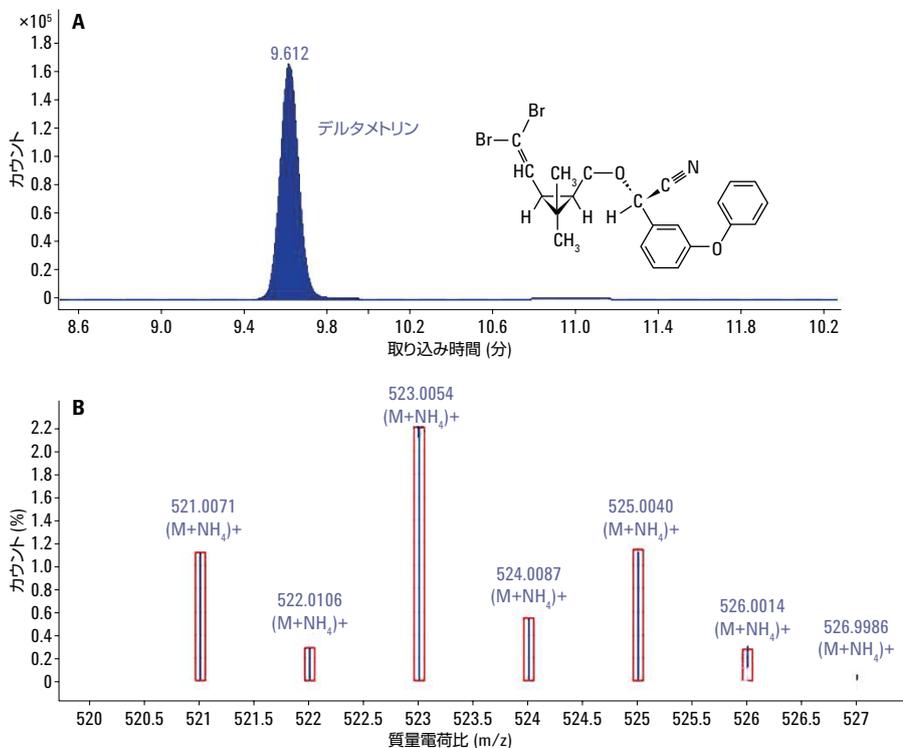


図 1. LC/QTOF/MS により取得したデルタメトリンのクロマトグラム (A) およびスペクトル (B)。サンプルのスペクトル (青) とライブラリ (赤) との比較。

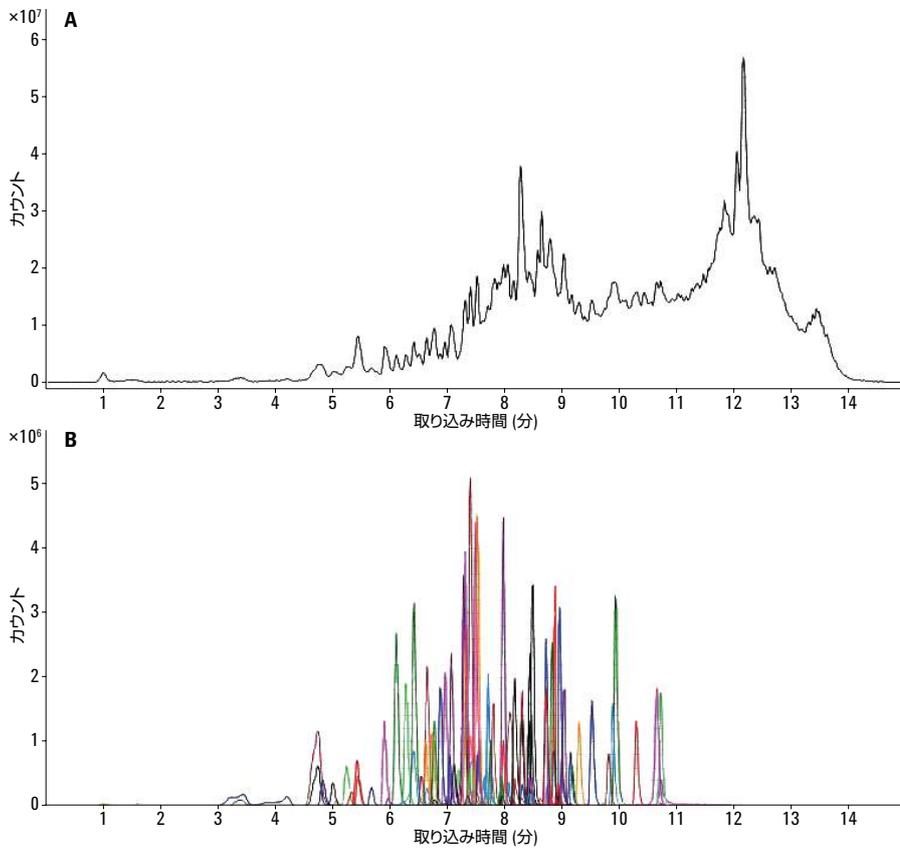


図 2. (A) アセトニトリルに含まれる 96 種類の混合化合物のフルスペクトル LC/QTOF/MS クロマトグラム および (B) 定性 MassHunter ソフトウェアを使用して同定したすべての化合物の抽出イオンクロマトグラム

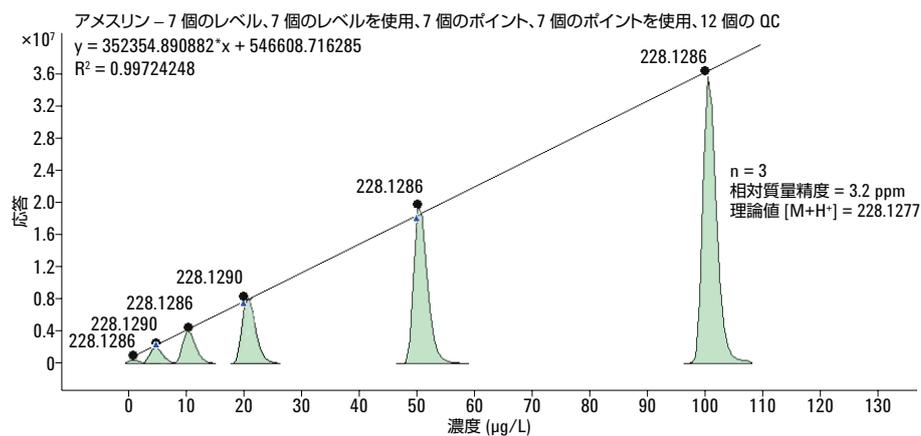


図 3. マトリックス適合標準溶液を使用した洋ナシに含まれるアメスリンの応答の直線性

リンゴ、洋ナシ、およびブドウに濃度 0.01、0.04、および 0.1 mg/kg で添加したすべての農薬についてメソッドの真度および精度データが得られました。表 2 に、溶媒中およびマトリックス抽出物中の直線範囲と、メソッドの定量限界 (LOQ)、および結果の平均値をまとめます。

平均相対質量精度誤差は 0.87 ppm でした。最も低い添加濃度が LOQ と見なされ、各マトリックス中の各化合物について、0.01~0.04 mg/kg の許容可能な回収率と精度が得られました。検出下限 (LOD) 値は LOQ 値を 3.33 で割ることで計算し、0.03~0.012 mg/kg の濃度となりました。得られたこれらの値は最大残留限界 (MRL) の国際法に従っているため適切な値です。

表 2. 洋ナシ、リンゴ、およびブドウの LC-QTOF-MS 分析により得られた溶媒およびマトリックス抽出物中の直線範囲、LOQ および回収率 (%) の平均値 (n=3)、相対標準偏差 - RSD (%), 質量精度

農薬	リンゴ						洋ナシ					ブドウ				
	直線範囲 (溶媒)	直線範囲 (マトリックス)の LOQ	メソッド	回収率	RSD	質量 精度	直線範囲 (マトリックス)の LOQ	メソッド	回収率	RSD	質量 精度	直線範囲 (マトリックス)の LOQ	メソッド	回収率	RSD	質量 精度
	µg/L	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)
アクリナトリン	1~100	5~100	0.04	98.1	12.6	1.7	1~50	0.04	72.4	15.7	1.5	1~50	0.04	104.4	21.9	1.3
アルジカルブ	1~100	1~100	0.01	92.8	2.2	2.3	1~100	0.01	93.0	4.0	1.2	2~100	0.01	93.6	4.8	3.9
アレトリン	1~100	5~100	0.01	99.0	6.6	3.3	1~100	0.01	97.1	10.2	2.0	1~100	0.01	95.5	11.2	0.8
アメトリン	1~100	2~100	0.01	95.0	1.4	1.8	1~100	0.01	93.9	3.3	1.4	1~100	0.01	92.8	3.3	0.7
アラマイト	1~100	1~100	0.01	94.6	7.9	1.9	1~100	0.01	91.7	9.8	2.6	1~100	0.01	89.6	11.7	2.3
アトラジン	2~50	2~50	0.01	98.2	1.7	3.1	2~50	0.01	97.9	2.1	3.5	2~50	0.01	97.8	1.6	5.0
アザコナゾール	1~50	1~50	0.01	96.3	2.4	1.9	1~50	0.01	98.3	2.5	1.3	1~50	0.01	106.8	2.7	0.9
アザメチホス	1~100	1~100	0.01	93.5	2.8	-1.5	1~100	0.01	91.6	8.4	-3.6	1~100	0.01	92.2	3.6	-1.5
アジメスルフロン	1~100	2~100	0.04	66.8	1.3	-0.6	1~100	0.01	66.2	3.6	-3.8	1~100	0.01	93.1	5.6	-3.2
アゾキシストロビン	1~100	1~100	0.01	97.0	2.4	-0.7	1~100	0.01	98.9	3.3	0.2	1~100	0.01	94.7	3.6	-0.2
ベンフラカルブ	1~100	1~100	0.01	77.5	2.0	2.4	1~100	0.01	76.3	2.8	2.6	1~100	0.01	76.6	12.7	3.5
ベソカリド	1~100	2~100	0.01	94.7	1.7	0.9	1~100	0.01	96.1	5.2	2.5	1~100	0.01	94.3	4.5	2.8
ブプロフェジン	1~50	1~100	0.01	90.7	2.5	-0.4	1~100	0.01	91.4	5.1	-0.5	1~100	0.01	89.0	4.1	-0.6
カルベンダジム	2~100	1~100	0.01	96.6	3.8	-0.8	1~50	0.04	106.3	3.1	-1.0	1~100	-----	-----	-----	-----
カルボフェノチオン	1~100	1~100	0.01	93.2	4.5	-0.1	1~100	0.01	89.0	14.4	0.3	1~50	0.01	81.3	6.3	0.7
カルボフラン	1~100	1~100	0.01	100.6	2.0	-0.3	1~100	0.01	96.0	4.6	-2.8	1~100	0.01	91.9	3.2	-0.4
カルボフラン-3- ヒドロキシ	1~100	1~100	0.01	96.0	6.3	-0.6	1~100	0.01	96.5	11.4	-3.9	1~100	0.01	84.1	3.2	0.6
カルボキシ	1~100	1~100	0.01	91.3	2.9	0.6	1~100	0.01	89.5	2.2	0.6	1~100	0.01	83.9	6.1	0.7
シアナジン	1~100	1~100	0.01	100.5	0.6	1.9	1~100	0.01	105.2	4.4	-1.2	1~100	0.01	121.7	3.0	1.7
クロマゾン	1~50	1~50	0.01	95.5	1.9	1.1	1~100	0.01	97.3	3.8	2.8	1~50	0.01	92.9	3.5	2.1
クロチアニジン	1~100	1~100	0.01	96.6	2.3	-0.3	1~100	0.01	98.8	2.5	-1.5	1~100	0.01	98.0	4.1	-0.6
デルタメトリン	1~100	1~50	0.01	94.9	17.4	0.8	1~50	-----	-----	-----	-----	1~100	0.01	91.1	19.5	2.2
デスメディファム	1~100	1~100	0.01	93.5	2.8	2.7	1~100	0.01	91.3	2.6	0.4	1~100	0.01	96.1	4.0	1.3
ジアジノン	1~100	2~100	0.04	102.7	11.1	4.8	2~100	0.01	87.2	13.6	4.3	1~100	0.04	99.4	9.4	3.5
ジクロトホス	1~100	1~100	0.01	93.4	1.2	0.7	1~100	0.01	77.7	14.6	0.3	1~100	0.01	93.6	3.2	2.3
ジフェノコナゾール	1~100	1~50	0.04	91.0	7.7	2.7	1~100	0.01	111.3	5.3	4.3	1~50	0.01	89.5	7.1	5.7
ジウロン	1~50	1~50	0.01	95.5	2.5	-0.5	1~50	0.01	93.1	3.1	-0.8	1~50	0.01	96.0	2.7	-1.3
ドデモルフ	1~100	1~100	0.01	94.8	2.8	0.9	1~100	0.01	90.3	2.0	0.5	1~100	0.01	94.0	3.8	0.6
エポキシコナゾール	1~100	1~50	0.01	94.7	8.3	-2.7	1~50	0.01	92.4	5.3	-2.3	1~50	0.01	98.7	4.0	-2.3
エチオン	1~100	1~100	0.01	95.7	2.6	1.0	1~100	0.01	88.4	4.0	0.9	1~100	0.01	89.8	4.7	0.8
エトフェンブロックス	1~100	1~100	0.01	91.1	2.7	2.4	1~100	0.01	91.1	4.6	2.5	1~100	0.01	89.3	4.6	2.5
フェンピロキシ メート-(E)	1~100	2~100	0.01	98.1	2.4	4.3	1~100	0.01	91.9	1.7	3.8	1~100	0.01	95.0	2.8	3.7
フェンプロビモルフ	1~100	1~100	0.01	95.2	2.1	0.4	1~100	0.01	90.5	1.9	0.8	1~100	0.01	92.9	3.8	0.5

表 2. 洋ナシ、リンゴ、およびブドウの LC-QTOF-MS 分析により得られた溶媒およびマトリックス抽出物中の直線範囲、LOQ および回収率 (%) の平均値 (n=3)、  
 相対標準偏差 - RSD (%), 質量精度 (続き)

農薬	リンゴ						洋ナシ					ブドウ				
	直線範囲	直線範囲	メソッド	回収率	RSD	質量	直線範囲	メソッド	回収率	RSD	質量	直線範囲	メソッド	回収率	RSD	質量
	(溶媒)	(マトリックス) の LOQ	の LOQ				(マトリックス) の LOQ	(マトリックス) の LOQ				(マトリックス) の LOQ				
μg/L	μg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	μg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	μg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	
フェンアミドン	1~50	1~50	0.04	92.5	7.7	-2.3	1~100	0.01	109.6	7.7	1.2	1~50	0.01	85.8	10.5	3.1
フェナザキン	1~100	1~100	0.01	91.0	3.3	-1.3	1~100	0.01	87.5	3.9	0.3	1~100	0.01	88.0	4.5	0.1
フェンチオンスルホキシド	1~100	1~100	0.01	95.4	1.4	-1.0	1~100	0.01	93.7	2.5	-1.3	1~100	0.01	100.2	2.2	-1.0
フルアジホップ-p-ブチル	1~100	1~100	0.01	97.4	5.2	-0.8	1~100	0.01	85.2	4.4	-1.2	1~100	0.01	90.7	5.4	-0.9
フルトラニル	1~100	1~50	0.01	98.3	1.3	1.5	1~50	0.01	92.5	2.1	1.7	1~100	0.01	94.3	3.3	1.2
ホスメット	1~100	1~50	0.01	95.1	2.4	2.2	1~50	0.01	92.0	4.3	3.8	1~50	0.01	94.5	4.4	3.7
ホスチアゼート	1~100	1~100	0.01	96.4	1.8	1.5	1~100	0.01	91.9	1.3	2.3	1~100	0.01	95.5	4.2	1.8
フラチオカルブ	1~100	1~100	0.01	95.3	2.6	-0.1	1~100	0.01	87.6	3.1	-0.1	1~100	0.01	89.8	3.0	0.0
ヘキシチアソックス	1~100	2~100	0.01	93.0	3.7	3.3	2~100	0.01	93.7	5.6	3.9	1~100	0.01	91.0	3.5	3.3
イマザリル	1~100	1~100	0.01	99.0	4.0	-0.4	1~100	0.01	87.7	7.1	0.3	1~100	0.01	92.3	3.5	0.0
イミダクロプリド	1~100	1~100	0.01	97.7	3.6	0.0	1~100	0.01	95.1	3.9	-0.9	1~100	0.01	97.7	3.2	-0.1
インドキサカルブ	1~100	1~100	0.01	98.6	5.2	2.8	1~100	0.01	94.6	5.6	3.5	1~100	0.01	99.1	3.2	4.1
リヌロン	1~100	1~50	-----	-----	-----	-----	1~100	0.01	93.3	13.4	4.2	1~50	0.04	89.4	11.5	4.2
マラチオン	1~50	1~50	0.01	96.6	3.0	3.8	1~50	0.01	98.6	9.8	2.6	1~100	0.01	95.1	4.8	-0.1
メカルバム	1~50	1~50	-----	-----	-----	-----	1~50	0.01	86.4	5.0	2.1	1~50	0.01	82.8	6.7	1.5
メホスホラン	1~100	1~100	0.01	93.1	4.5	-0.9	1~100	0.01	83.3	12.3	-3.5	1~100	0.01	87.9	3.7	-1.1
メタラキシル	1~100	1~50	0.01	97.1	2.5	2.7	1~50	0.01	95.7	6.2	3.2	1~100	0.01	96.8	3.5	2.9
メチダチオン	1~100	1~50	0.01	86.2	4.0	2.3	1~50	0.01	93.1	8.3	1.6	1~100	0.01	94.7	5.3	1.3
メチオカルブスルホン	1~100	1~100	0.01	93.6	1.7	-0.2	1~100	0.01	89.9	1.1	-0.4	1~100	0.01	94.4	2.9	0.5
メチオカルブスルホキシド	1~100	1~100	0.01	92.8	2.3	-0.6	1~100	0.01	90.7	3.8	-3.5	1~100	0.01	93.5	2.7	-0.4
メトプロムロン	1~100	1~100	0.01	91.6	3.0	1.6	1~100	0.01	93.2	5.6	1.5	1~100	0.01	96.3	4.3	1.2
メソミル	2~100	5~100	0.04	105.48	2.76	2.52	1~100	0.01	100.4	4.6	2.2	1~100	0.01	105.3	3.6	2.2
メトキシロン	1~100	1~100	0.01	95.0	3.0	-2.8	1~100	0.01	92.5	4.3	-3.9	1~100	0.01	95.2	2.9	-1.0
モネジン	1~100	1~100	0.01	93.4	2.9	2.5	1~100	0.01	90.1	3.7	3.3	1~100	0.01	91.3	4.6	3.2
モノクロトホス	1~50	1~50	0.04	113.9	12.6	1.2	1~50	-----	-----	-----	-----	1~100	0.01	91.8	7.5	1.9
モノリヌロン	1~100	1~50	0.01	99.0	3.0	1.6	1~50	0.01	94.7	5.3	1.6	1~100	0.01	96.0	2.7	1.1
オメトエート	1~100	1~100	0.01	95.3	2.8	-1.3	1~50	-----	-----	-----	-----	1~100	0.01	78.1	3.5	2.0
オキサジキシル	1~50	1~50	0.01	95.8	2.7	2.1	1~50	0.01	93.8	4.0	3.4	1~100	0.01	96.2	4.0	3.0
オキサミル	1~100	1~100	0.04	96.0	3.4	0.3	1~100	0.01	91.6	5.9	3.1	1~100	0.01	83.7	6.7	3.0
オキシフルオルフェン	5~50	20~100	0.04	117.5	8.5	-1.2	2~100	-----	-----	-----	-----	20~100	0.04	91.7	14.7	-1.4
パラオキシロン	1~50	1~100	0.01	88.5	13.6	2.0	1~50	0.01	89.7	10.0	2.4	1~100	0.01	105.9	8.1	2.1
ペンシクロン	1~50	1~50	0.01	92.0	11.9	1.5	1~100	0.01	109.5	7.9	4.6	1~50	0.01	85.9	10.5	6.0
ピペロニルブトキシド	1~100	1~100	0.01	93.1	3.4	-0.1	1~100	0.01	91.1	7.0	0.0	1~100	0.01	89.8	3.8	0.1
ピラクロストロピン	1~100	1~100	0.01	105.9	8.1	5.1	1~100	0.01	89.3	14.1	5.1	1~100	0.01	95.3	10.0	5.4
ピラゾホス	1~50	1~50	0.01	94.4	7.7	-0.6	1~100	0.01	100.1	6.1	1.2	1~50	0.01	88.6	9.0	2.2
ピラゾスルフロンエチル	1~100	1~100	0.01	65.7	2.7	5.9	1~100	0.01	66.0	5.8	5.3	1~100	0.01	71.1	4.8	5.2
ピリダン	1~100	1~100	0.01	94.3	1.5	0.6	1~100	0.01	90.6	2.9	0.4	1~100	0.01	90.7	2.4	0.4
ピリダフェンチオン	1~100	1~50	0.01	97.9	2.2	3.7	1~50	0.01	96.6	3.7	3.3	1~100	0.01	93.8	4.0	2.9
ピリデート	1~100	1~100	0.01	81.4	3.2	-1.3	1~100	0.01	81.3	3.1	-0.7	1~100	0.01	81.9	3.7	0.0
ピリメタニル	1~100	1~100	0.01	89.7	3.8	-0.5	1~100	0.01	90.1	3.9	3.5	1~100	0.01	90.4	5.9	3.4
ピリミカルブ	1~50	1~50	0.01	98.8	1.4	-2.8	1~50	0.01	92.5	2.8	-5.4	1~50	0.01	94.4	6.0	-2.7
ピリミフォス-エチル	1~100	1~100	0.01	94.6	3.3	-0.3	1~100	0.01	87.7	4.1	0.0	1~100	0.01	89.1	4.3	-0.7

表 2. 洋ナシ、リンゴ、およびブドウの LC-QTOF-MS 分析により得られた溶媒およびマトリックス抽出物中の直線範囲、LOQ および回収率 (%) の平均値 (n=3)、  
 相対標準偏差 - RSD (%), 質量精度 (続き)

農薬	リンゴ						洋ナシ					ブドウ				
	直線範囲	直線範囲	メソッド		質量	精度	直線範囲	メソッド	回収率	RSD	質量	直線範囲	メソッド	回収率	RSD	質量
	(溶媒)	(マトリックス)	の LOQ	(%)			(%)	(ppm)				(マトリックス)	の LOQ			
	μg/L	μg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	μg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	μg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)
プロフェノフォス	1~100	1~100	0.01	95.3	2.4	0.4	1~100	0.01	87.0	2.2	0.4	1~100	0.01	86.7	3.7	0.4
プロホキシジム	1~100	1~100	0.01	94.5	3.2	-0.2	1~100	0.01	86.9	5.0	-0.3	1~100	0.01	86.9	3.0	0.4
プロバニル	1~50	1~100	0.01	97.8	10.4	3.2	1~100	0.04	111.2	7.2	1.2	1~50	0.01	95.6	10.1	2.1
プロバルギット	1~100	1~100	0.01	93.8	2.5	-1.1	1~100	0.01	91.6	3.1	-1.0	1~100	0.01	89.3	4.8	-0.1
プロチオフォス	1~100	1~100	0.01	94.6	8.8	0.7	1~100	0.01	89.6	12.4	0.2	1~100	0.04	96.6	4.8	0.1
キノキシフェン	1~100	1~100	0.01	90.3	4.4	1.5	1~100	0.01	92.5	3.7	1.6	1~100	0.01	89.8	3.4	1.5
シマジン	1~50	1~50	0.01	94.9	3.1	0.8	1~50	0.01	95.1	4.2	-2.8	1~50	0.01	99.0	4.1	1.2
スピノサド	1~100	1~100	0.01	93.1	2.0	0.5	1~100	0.01	91.0	1.2	0.0	1~100	0.01	94.5	3.9	0.3
テブフェンピラド	1~100	2~100	0.01	99.4	3.0	5.9	1~100	0.01	92.7	2.1	2.9	1~100	0.01	94.3	5.9	1.5
テルブチラジン	1~100	1~50	0.01	96.2	3.2	-2.4	1~100	0.01	93.1	2.7	-2.1	1~50	0.01	98.1	3.3	-2.5
チアベンダゾール	1~100	20~100	-----	-----	-----	-----	1~100	0.01	80.1	3.8	-1.4	1~100	0.01	85.5	2.5	-0.7
チアクロプリド	1~100	1~100	0.01	96.3	3.0	-1.5	1~100	0.01	96.2	2.6	-3.2	1~100	0.01	98.6	3.8	-2.1
チアメトキサム	1~100	1~100	0.01	95.1	2.5	-0.1	1~100	0.01	87.6	7.1	0.0	1~100	0.01	96.0	4.5	-0.2
チオジカルブ	1~100	1~100	0.01	95.9	2.4	1.8	1~100	0.01	94.1	2.5	1.8	1~100	0.01	96.4	2.7	1.7
チオファネートメチル	1~50	1~50	0.01	83.4	4.6	-1.4	1~50	0.04	75.7	2.4	-3.0	1~50	-----	-----	-----	-----
トリアスルフロン	1~100	1~100	0.01	82.7	4.2	1.0	1~100	0.01	81.6	7.4	-0.8	1~100	0.01	83.8	6.6	0.9
トリシクラゾール	1~100	1~100	0.01	92.8	3.0	-2.9	1~100	0.01	86.1	5.7	-4.2	1~100	0.01	89.6	5.0	-2.4
トリクロルホン	1~100	1~100	0.01	91.4	3.1	-0.9	1~100	0.01	91.9	4.6	-4.1	1~100	0.01	96.3	2.6	-1.4
トリフロキシス トロピン	1~50	1~50	0.01	99.6	10.2	0.8	1~100	0.01	119.1	11.9	1.7	1~50	0.01	71.3	27.7	3.9
トリフルムロン	1~100	1~100	0.04	102.1	16.6	5.3	1~50	0.01	87.9	25.7	4.9	1~100	0.04	118.9	14.8	3.6
バミドチオン	1~100	1~100	0.01	93.4	2.1	-1.8	1~100	0.01	91.2	1.6	-4.5	1~50	0.01	92.3	2.5	-1.8

## 結論

LC/QTOF/MS は、食品マトリックス中の残留農薬のスクリーニングと同定のためのパワフルなツールです。ここで提案したメソッドが、LC/QTOF/MS によるリンゴ、洋ナシ、およびブドウ中の残留農薬の定量に十分であることが証明されました。この検出システムは、幅広い対象化合物の多成分残留測定を短時間で実施できるため、非常に有効であることが実証されました。妥当性評価では数多くの化合物について優れた回収率と精度が示され、さまざまな法律により一般に設定された MRL 値が得られました。

## 参考文献

1. Lutz, A. *et al.* "Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS?" , *Mass Spectrom. Rev.* (2006) 25:838-865.
2. Garcá-Reyes, J. F. *et al.* "Comprehensive screening of target, non-target and unknown pesticides in food by LC-TOF-MS" , *Trends in Analytical Chemistry.*(2007) 26:828-841.
3. Malato, O. *et al.* "Benefits and pitfalls of the application of screening methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables" , *J. Chromatogr A.* (2011) 1218:7615-7626.

## 詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト ([www.aglient.com/chem/jp](http://www.aglient.com/chem/jp)) をご覧ください。

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Printed in Japan

February 7, 2013

5991-1872JAJP



**Agilent Technologies**