

食品残留農薬35成分のLC/MS/MS分析

サーモエレクトロン株式会社 C&MS 営業部
編集発行：サーモエレクトロン株式会社 マーケティング部

LCMS05001

Key Words

- 多成分一斉分析
- 食品残留農薬
- LC/MS/MS
- クロストーク
- H-SRM

はじめに

近年、食の安全へ消費者の関心が高まるなか、食品の残留農薬検査においては、対象となる農薬の数が飛躍的に多くなってきています。また、2006年5月のポジティブリスト制導入により、一度に多成分の農薬を、迅速かつ正確に測定することが求められています。

食品の残留農薬分析においては、試料由来のマトリクス成分による妨害は分析者を悩ませる要因の一つにあげられます。さまざまな前処理により、マトリクス成分の影響を最小限に抑える必要があることはいうまでもありませんが、使用する測定機器にも高い選択性と感度が求められています。LC/MS/MSシステムはこのような夾雑物を多く含む試料から、選択的に目的化合物を高感度で定量する手法として、近年多くの実績をあげています。ここでは、LC/MS/MSを用いて、農薬35成分を一斉分析した結果をご紹介します。

分析条件

HPLC : Surveyor (MS用高性能ポンプ仕様)

カラム : HyPURITY 150 x 2.1mm, 5 μm
移動相 : A) 蒸留水
B) メタノール
C) 10mM 酢酸アンモニウム水溶液

グラジエント条件	Time (min)	A(%)	B(%)	C(%)
	0.00	79	20	1
	15.00	0	99	1
	18.00	0	99	1
	18.10	79	20	1
	23.00	79	20	1

注入量 : 2.0 μl
流速 : 200 μl/min
カラム温度 : 室温

MS : TSQ Quantum Discovery

イオン化法 : Positive ESI イオン化法 : Negative ESI
スプレー電圧 : 5000V スプレー電圧 : 4250V
シースガス : 40 シースガス : 50
AUX ガス : 40 AUX ガス : 5
キャピラリー温度 : 380°C キャピラリー温度 : 350°C

Compound Name	Polarity	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (V)	Compound Name	Polarity	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (V)
Oxamyl	Positive	237.17	72.0	15	Methiocarb	Positive	226.14	169.1	10
Imidacloprid		256.12	209.1	16	Daimuron		269.21	151.1	14
Acetamiprid		223.12	126.0	23	Cumyluron		303.14	185.0	14
Aldicarb		208.17	116.0	8	Tebufenozide		353.24	133.0	19
Propoxur		210.16	111.0	14	Iprodion		330.07	245.1	15
Carbofuran		222.16	165.1	14	Diflubenzuron		311.04	158.0	14
Bendiocarb		224.14	167.0	10	Etobenzamid		340.08	121.0	36
Carbaryl		202.15	145.0	10	Cyprodinil		226.18	93.0	38
Ethiofencarb		226.13	107.0	14	Phoxim		299.08	129.0	12
Pirimicarb		239.22	182.1	16	Bitertanol		338.21	269.2	10
Methabenzthiazuron		222.12	165.0	17	Hexythiazox		353.13	228.0	16
MIPC		194.17	95.0	20	Piperonyl butoxide		356.26	177.1	13
Diuron		233.06	72.1	19	Flufenoxuron		489.09	158.0	20
Azoxystrobin		404.17	372.1	15	Fenpyroximate		422.26	366.1	15
BPMC		208.19	152.0	10	Chlorfluazuron		540.03	382.9	20
Siduron		233.20	137.0	17	Teflubenzuron		379.00	339.0	12
Linuron		249.09	182.0	18	Hexaflumuron		459.02	439.0	12
					Lufenuron		509.00	326.0	18

表1. SRM (Selected Reaction Monitoring) 条件

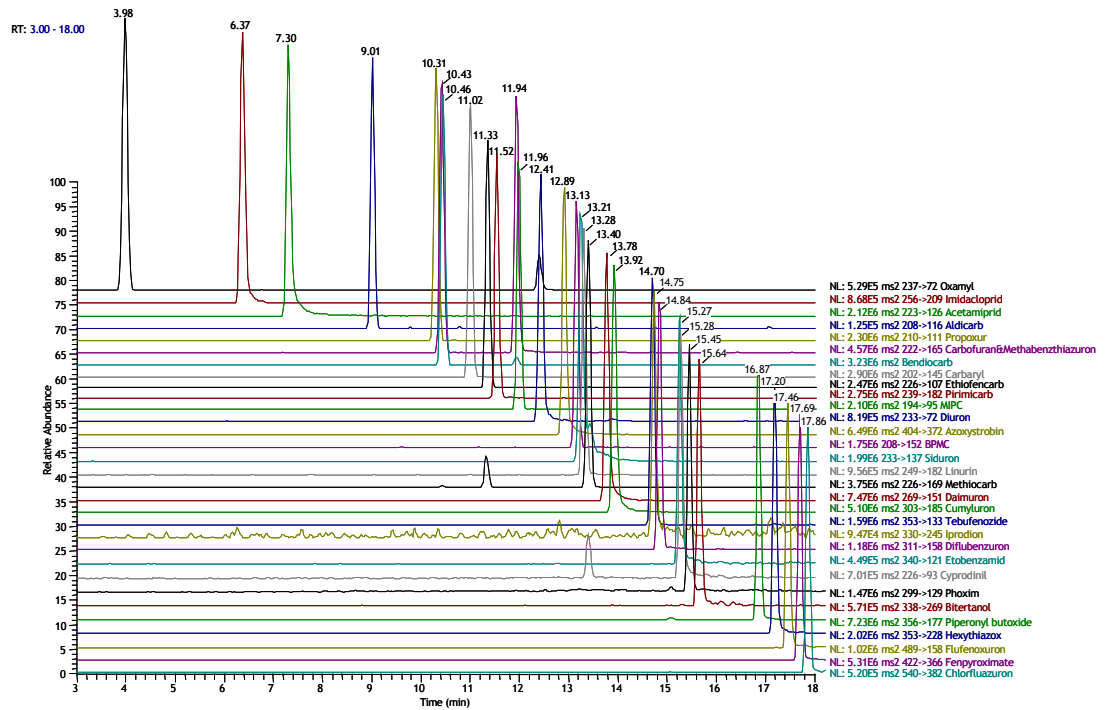


図1. 10ppb 標準試料のSRMクロマトグラム(Positive mode)

選択性の高いSRMモードで測定した場合、各化合物をクロマトグラムで十分に分離する必要がないため、LC分析条件を容易に組むことができます。分析時間も短縮できるため迅速で精度の高い分析が可能になります。

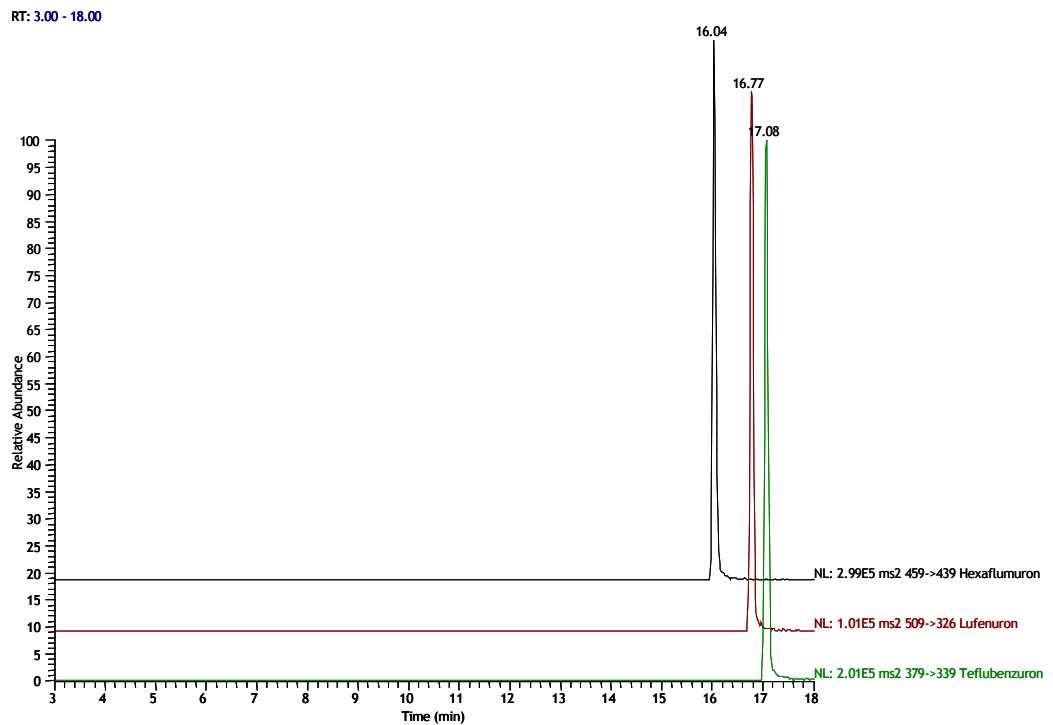


図2. 10ppb 標準試料のSRMクロマトグラム(Negative mode)

化合物名	R ²	Range (ppb)	CV(%), n=5
Oxamyl	1.0000	0.01-100	1.79
Imidacloprid	0.9994	0.05-100	2.84
Acetamiprid	0.9987	0.05-100	1.17
Aldicarb	0.9993	0.05-100	6.89
Propoxur	0.9997	0.01-100	1.70
Carbofuran	0.9996	0.05-100	0.95
Bendiocarb	0.9992	0.01-100	2.30
Carbaryl	0.9999	0.01-100	1.44
Ethiofencarb	0.9996	0.01-100	2.64
Pirimicarb	0.9995	0.01-100	3.55
Methabenzthiazuron	0.9989	0.01-100	1.73
MIPC	0.9987	0.01-100	1.26
Diuron	0.9987	0.05-100	2.26
Azoxystrobin	0.9989	0.01-100	2.60
BPMC	0.9999	0.05-100	1.57
Siduron	0.9989	0.05-100	1.59
Linuron	0.9989	0.05-100	4.04

化合物名	R ²	Range (ppb)	CV(%), n=5
Methiocarb	0.9997	0.01-100	1.88
Daimuron	0.9992	0.01-100	3.03
Cumyluron	0.9993	0.01-100	3.17
Tebufenozide	0.9995	0.05-100	1.83
Iprodion	0.9979	0.5-100	6.17
Diflubenzuron	0.9997	0.01-100	2.98
Etobenzamid	0.9997	0.05-100	1.82
Cyprodinil	0.9998	0.1-100	4.49
Phoxim	0.9997	0.05-100	3.14
Bitertanol	0.9996	0.05-100	3.54
Piperonyl butoxide	0.9996	0.01-100	1.65
Hexythiazox	0.9999	0.01-100	2.43
Flufenoxuron	0.9997	0.01-100	3.63
Fenpyroximate	0.9999	0.01-100	2.22
Chlorfluazuron	0.9987	0.01-100	2.77
Teflubenzuron	0.9986	0.01-10	2.35
Hexaflumuron	0.9973	0.01-50	1.58
Lufenuron	0.9998	0.01-10	2.56

表2. 各化合物の検量線範囲と直線性、および5 ppb における再現性

広い範囲で良好な直線性が得られています。5ppb標準試料にて再現性を確認した結果についても、良好な結果が得られています。

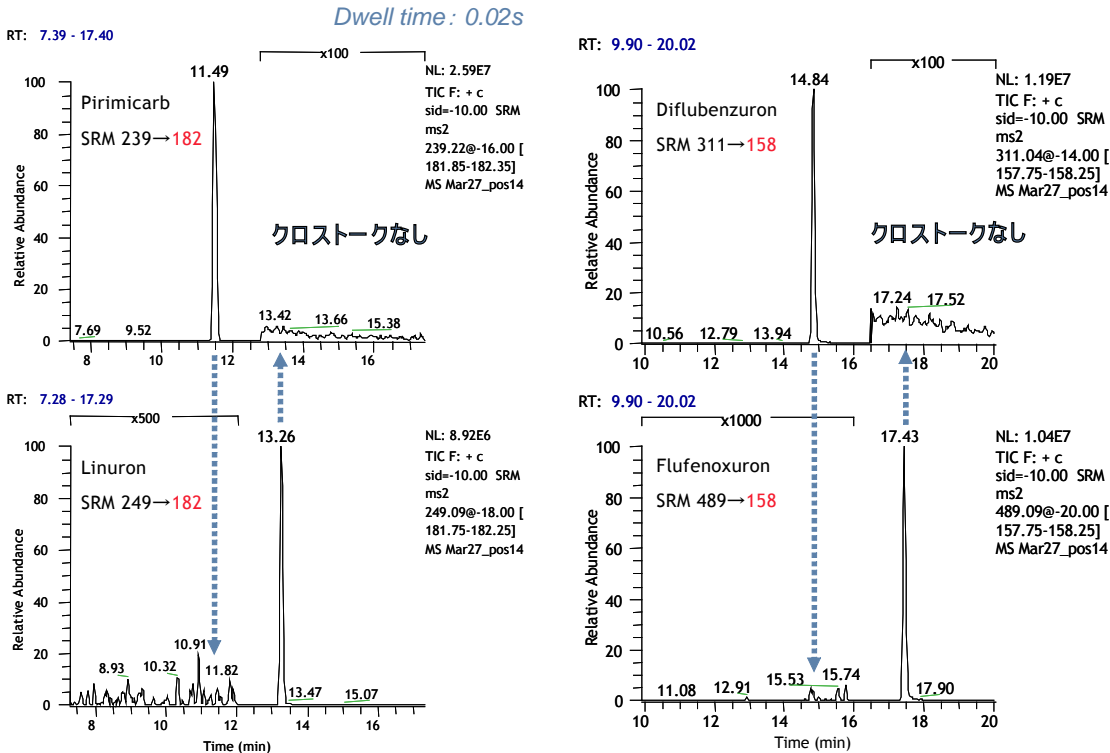


図3. SRMにおけるクロストークの検証

多成分一斉分析で正確に定量するためには、Dwell Timeを短く設定し、クロマトグラムピーク上に十分なデータポイントを得る必要があります。装置のパフォーマンスとしては、短いDwell Timeにおいても感度が低下せず、クロストークが起きないことが求められます。図3左にピリミカルブとリニユロンについて、図3右にジフルベンズロンとフルフェノクスロンのクロマトグラムをしめています。どちらも異なるプレカーサイオンに対して同一のプロダクトイオンをモニターしていますが、クロストークの影響はみられません。

H-SRMモードによる選択性の向上

SRM法は非常に選択性の高い測定方法ですが、食品などマトリクス成分を多く含む試料では、マトリクスピークの影響により間違っただ量結果を導き出してしまったり、目標とする検出下限まで確認できないことがあります。

そこで、質量分解能をあげたSRM測定(H-SRMモード: High Selective Reaction Monitoringモード)により、マトリクスピークやバックグラウンドの影響を取り除くことができるかどうか確認しました(図4)。H-SRM法により、効果的にバックグラウンドやマトリクスピークを取り除くことができます。

おわりに

Thermo Electron社製 四重極型LC/MS/MSシステム TSQ Quantum Discoveryを用いることで、35成分の農薬をクロストークなどの影響をうけることなく、感度・精度・正確度も良好に定量が可能でした。また、H-SRMモードを採用することで、マトリクスピークやバックグラウンドの影響を効果的に取り除くことができました。多成分一斉分析では、個別分析にくらべサンプルの前処理が簡略化されるため、H-SRMモードによる選択性の高い測定方法は非常に有効な手段であると考えられます。

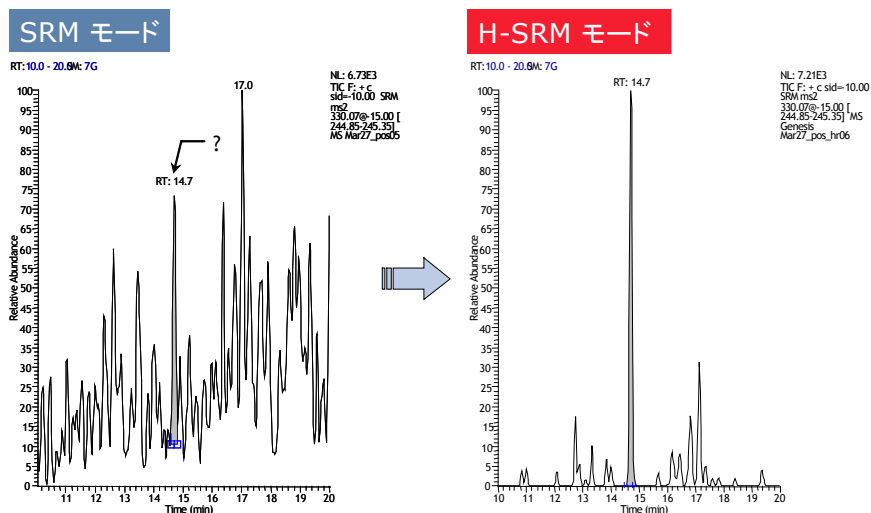


図4a. SRMモードとH-SRMモードの比較、目的化合物:イプロジオン

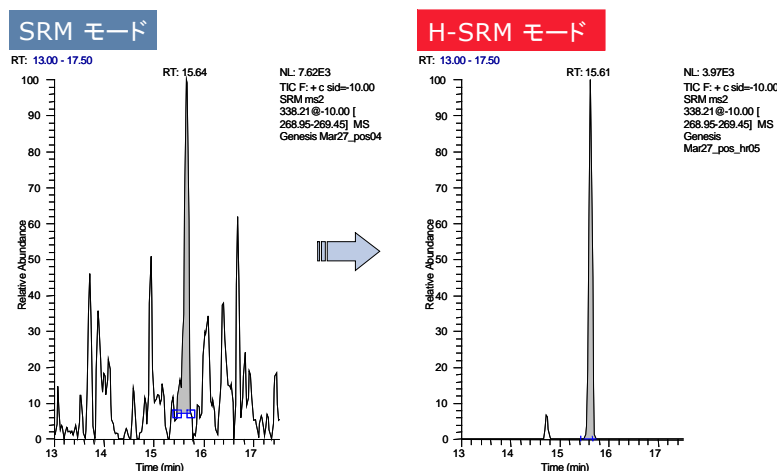


図4b. SRMモードとH-SRMモードの比較、目的化合物:ピフルタノール

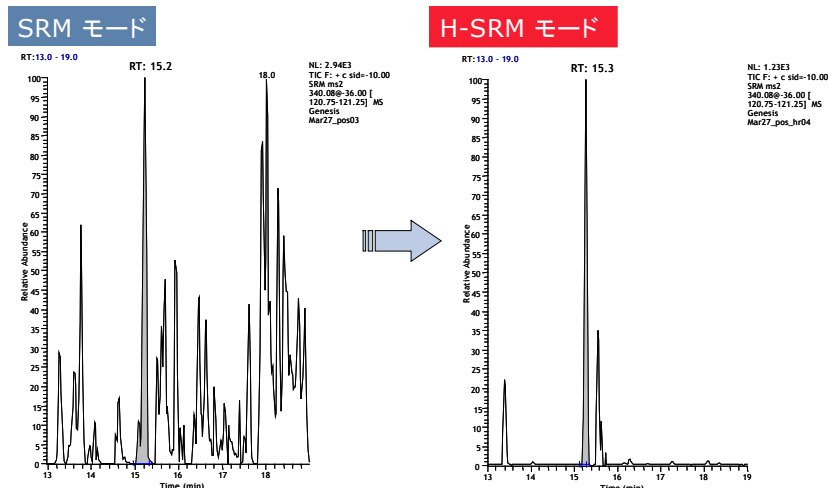


図4c. SRMモードとH-SRMモードの比較、目的化合物:エトベンザミド

LCMS05001

サーモエレクトロン株式会社

C&MS 営業本部
C&MS 営業部

横浜本社
045-453-9197

大阪支店
06-6863-1551

E-mail
info-jp@thermo.com

www.thermoelectron.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2005 Thermo Electron Corporation. All trademarks are the property of Thermo Electron Corporation and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

Thermo
ELECTRON CORPORATION