

Application News

No. C100

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた土壌および底質中のピレスロイド系農薬の定量

Quantitative Analysis of Pyrethroids in Soil and Sediment Using Triple Quadrupole LC/MS/MS [LCMS-8050]

ピレスロイド系農薬は農業および家庭用殺虫剤として世界中で広く使用されています。合成ピレスロイドは水に溶けにくく、土壌に吸着しやすい性質を持っており、近年、農業地や都市部における土壌や底質への残留が確認されています。ピレスロイドは、ヒトへの害は少ないとされているものの、昆虫や水生生物へは極めて高い毒性を示すことから、生態系への影響が懸念されており、土壌および底質中におけるピレスロイド系農薬を迅速かつ高感度に測定できる手法が必要と

されています。

ピレスロイド系農薬は、極性が低いことから、GC および GC/MS で測定されることが一般的ですが、より幅広い農薬の一斉分析に対応できる測定手段として、本アプリケーションニュースでは、LC/MS/MS を用いたピレスロイド系農薬の一斉分析例をご紹介します。今回の測定では、14 成分のピレスロイド系農薬について、エレクトロイオンスプレーイオン化 (ESI) 法の正・負イオンモードで測定を行いました。

Y. Fujito

■ 標準溶液の MRM 測定および検量線の作成

MRM Analysis of Standards and Calibration Curves

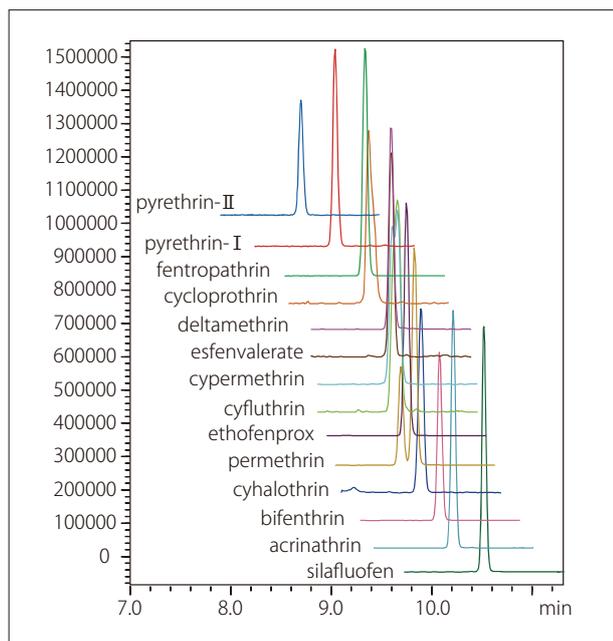


Fig. 1 ピレスロイド系農薬のピーク検出例
MRM Chromatograms of Pyrethroids

Table 1 ピレスロイド系農薬の MRM トランジションおよび検量線情報
MRM Transitions and Calibration Curves of Pyrethroids

化合物名	極性	プリカーサー (m/z)	プロダクト (m/z)	検量線範囲 (μg/L)	r ²
Pyrethrin-I	+	329.20	161.10	0.5 - 500	0.9996
Pyrethrin-II	+	373.20	161.20	0.5 - 500	0.9997
Fenprothrin	+	367.20	125.20	0.02 - 100	0.9993
Cycloprothrin	+	498.90	181.10	0.5 - 100	0.9991
Deltamethrin	+	522.80	280.90	0.05 - 100	0.9992
Esfenvalerate	+	437.10	167.30	0.5 - 100	0.9990
Cypermethrin	+	433.10	191.10	0.05 - 100	0.9986
Cyfluthrin	+	450.90	191.00	0.5 - 100	0.9976
Ethofenprox	+	394.20	177.30	0.01 - 100	0.9993
trans-Permethrin	+	408.10	183.30	0.02 - 100	0.9996
cis-Permethrin	+	408.10	183.30	0.02 - 100	0.9994
Cyhalothrin	+	467.10	225.10	0.1 - 100	0.9993
Bifenthrin	+	440.00	181.20	0.02 - 100	0.9995
Acrinathrin	-	540.10	372.20	0.1 - 100	0.9994
Silafluofen	+	426.20	287.10	0.01 - 100	0.9999

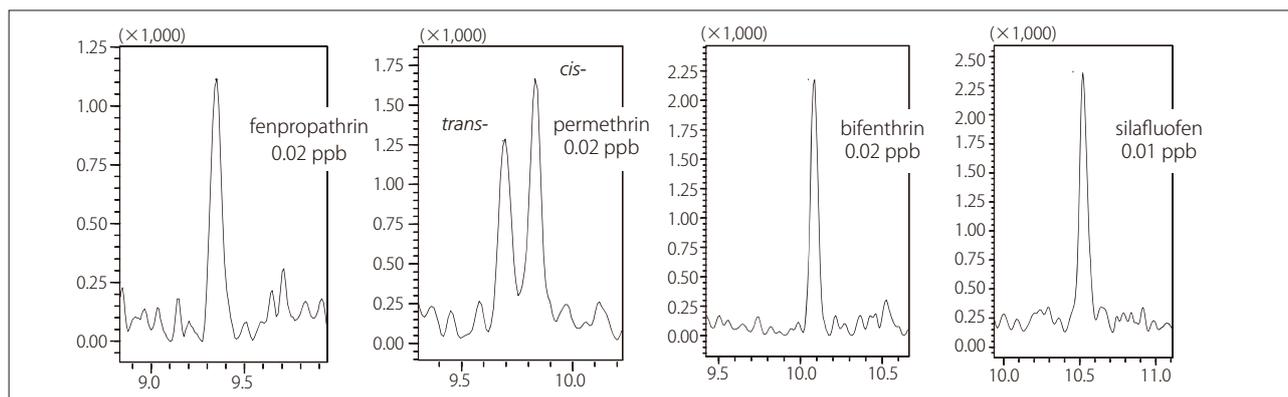


Fig. 2 代表的なピレスロイドの定量下限値付近の MRM クロマトグラム
MRM Chromatograms Around LOQs of Typical Pyrethroids

■ QuEChERS 法による土壌および底質の前処理

Sample Preparation for Soil and Sediment Using QuEChERS Method

土壌の前処理には、通常固相抽出法が用いられますが、操作が非常に煩雑であり、手間と時間がかかります。そこで本アプリケーションでは、食品中の残留農薬分析に用いられている簡易前処理法である QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 法を応用し、土壌および底質サンプルの前処理を行いました。Fig. 3 に、土壌および底質の前処理プロトコルを示します。

1 サンプルあたり、アセトニトリル抽出とクリーンアップ工程を合わせて、約 15 分で操作を完了することができます。

■ 実サンプルにおける回収率

Recoveries from Real world Samples

土壌および底質について、QuEChERS 法による前処理の前または後に 10 ppb になるように農薬混合標準溶液をそれぞれ添加し、回収試験を行いました。結果を Fig. 4 に示します。土壌・底質いずれのサンプルにおいても、70-120 % の良好な回収率を示しました。

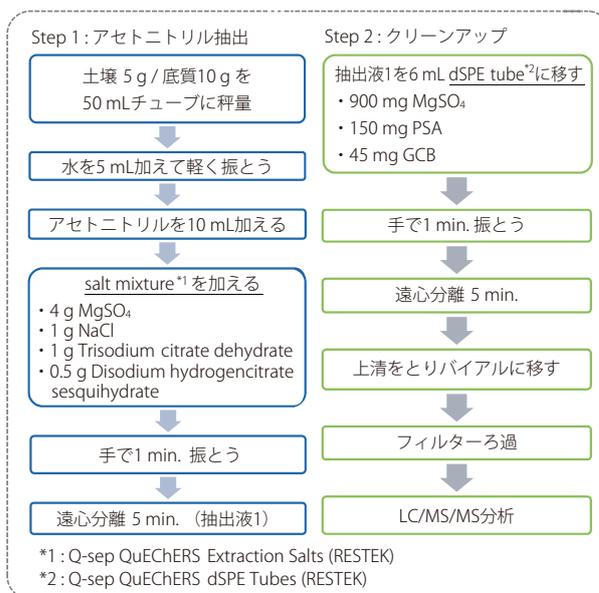


Fig. 3 QuEChERS 法による前処理プロトコル
Procedure of Sample Preparation Using QuEChERS Method

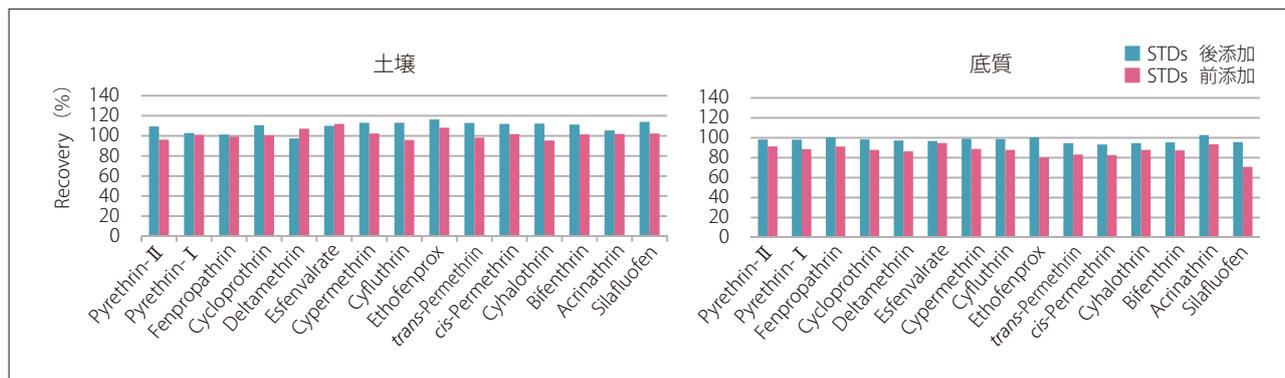


Fig. 4 土壌および底質中のピレスロイド系農薬の回収率
Recoveries from Soil and Sediment

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Phenomenex Kinetex 2.6 μm PFP 100Å (100 mm × 2.1 mm I.D.)
Mobile Phase A	: 5 mM Ammonium Acetate - Water
Mobile Phase B	: Methanol
Time Program	: 40 %B (0 min) → 100 %B (10 - 12 min) → 40 %B (12.01 - 15 min)
Flow Rate	: 0.2 mL/min.
Injection Volume	: 1 μL
Oven Temperature	: 40 °C
Ionization Mode	: ESI (Positive / Negative)
Probe Voltage	: +4.0 kV / -3.0 kV
Neburizing Gas Flow	: 3.0 L/min.
Drying Gas Flow	: 15.0 L/min.
Heating Gas Flow	: 15.0 L/min.
Interface Temperature	: 100 °C
DL Temperature	: 100 °C
Block Heater Temperature	: 400 °C