

Application News

No. C166

LC/MS

LC/MS/MS を用いた野菜抽出液中の 残留農薬分析【LCMS™-8050】

食品中に残留する農薬等が、人の健康に害を及ぼすことがないように、全ての農薬、飼料添加物、動物用医薬品について、残留基準が人が摂取しても安全と評価した量の範囲で、食品ごとに設定されています（ポジティブリスト制度）。農薬等が基準を超えて残留した食品の販売、輸入は食品衛生法で禁止され、また、農薬等が基準を超えて食品に残留することがないように農薬取締法では使用基準を設定しています。

平成 24 年 4 月 1 日に「農薬の販売の禁止を定める省令」に規定する物質に追加されたエンドスルファン（ベンゾエピン）を含む複数の農薬について、LC/MS/MS を使用したネギ抽出液中の分析事例をご紹介します。

エンドスルファンは従来 GC/MS で分析されていた農薬ですが、LC/MS のエレクトロスプレーイオン化法におけるインターフェースの温度類を最適化した事により LC/MS でも高感度に検出が可能になりました。比較的マトリクスの影響が大きいといわれているネギの QuEChERS 法による抽出液についても、良好な添加回収率結果を得ることができました。ネギ抽出液については、エンドスルファンと、チアメトキサム、ジノテフラン、イプロジオン代謝物の分析結果を、また、その他オレンジ抽出液中のイマザリル、フルジオキシニル、ピリメタニル、アゾキシストロビンについても分析事例をご紹介します。

M. Tanaka

■ 分析条件

表 1 と表 2 に、HPLC と MS の分析条件を示します。

表 1 HPLC 分析条件

Column	: Shim-pack™ XR-ODS II (75 mm L.×2.1 mm I.D., 2.2 μm)	
Mobile phase	: A) 0.5 mmol/L ammonium acetate-water B) 0.5 mmol/L ammonium acetate-methanol	
Time programs	: B conc. 10% (0 min) → 95% (4.50-8.00 min) → 10% (8.51-12.00 min)	
Column temp.	: 40 °C	
Flow rate	: 0.2 mL/min	
Injection Volume	: Green Onion 1 μL, Orange 2 μL	

表 2 MS 分析条件

	Green Onion 0.5 kV (ESI-Positive) / -0.5 kV (ESI-Negative)	Orange 0.5 kV (ESI-Positive) / -0.5 kV (ESI-Negative)
Probe Voltage	150 °C	150 °C
DL Temp.	300 °C	500 °C
Block Heater Temp.	100 °C	400 °C
Interface Temp.	3.0 L/min	3.0 L/min
Nebulizing gas flow	13.0 L/min	10.0 L/min
Drying gas flow	7.0 L/min	10.0 L/min
Heating gas flow		

■ MRM トランジション条件

表 3 に各農薬の MRM トランジションおよび検量線情報を示します。各農薬の検量線濃度範囲における寄与率は、0.99 以上と良好な結果が得られました。

表 3 MRM トランジション条件

農薬名	極性 (+/-)	プリカーサ (m/z)	プロダクト (m/z)	検量線濃度範囲 (ng/mL)	寄与率 (r ²)
Dinotefuran	+	203.10	129.2	0.05-100	0.9981
Thiamethoxam	+	292.10	211.0	0.05-100	0.9978
Dinotefuran	-	201.00	61.0	0.5-100	0.9979
Iprodione metabolite	-	328.05	141.0	0.02-100	0.9992
Endosulfan (α+β)	-	404.70	268.9	0.2-100	0.9996
Azoxystrobin	+	404.10	372.1	0.01-50	0.9999
Pyrimethanil	+	200.20	107.1	0.02-50	0.9981
Imazalil	+	296.90	159.0	0.05-50	0.9949
Fludioxonil	-	246.90	180.1	0.05-50	0.9995

■ 検量線の直線性

図 1 と図 2 に、代表的な農薬イプロジオン代謝物、エンドスルファン (α+β) の検量線を示します。

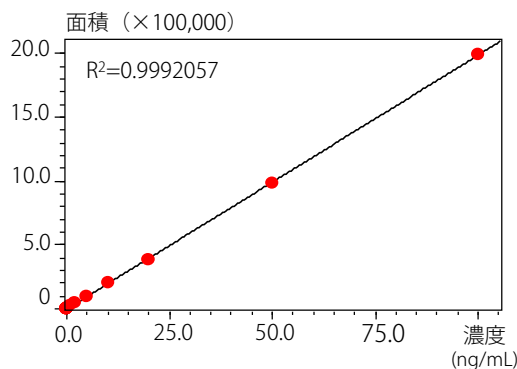


図 1 検量線 (イプロジオン代謝物)

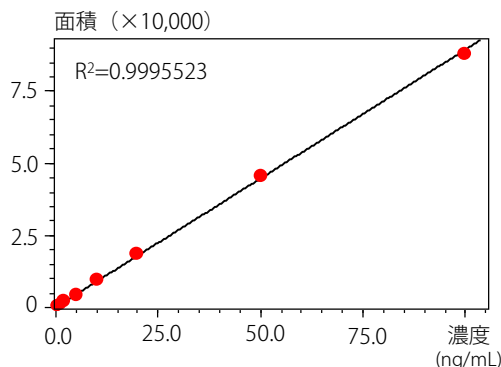


図 2 検量線 (エンドスルファン (α+β))

■ 実試料のクロマトグラム

図3と図4に、実試料のクロマトグラムを示します。夾雑ピークが検出されない選択性のある分析が可能で、各農薬の

分離がよく、良好なピーク形状のクロマトグラムが得られました。

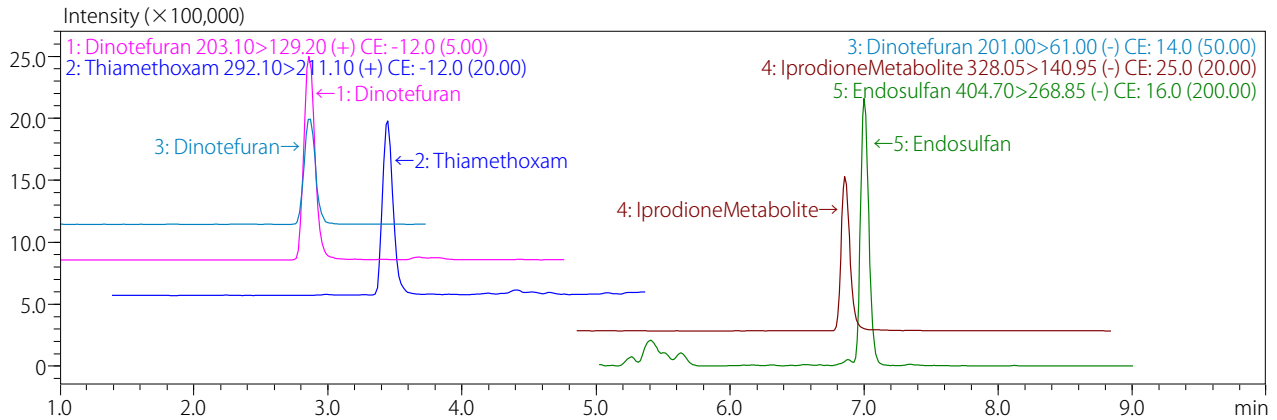


図3 実試料のクロマトグラム (ネギ)

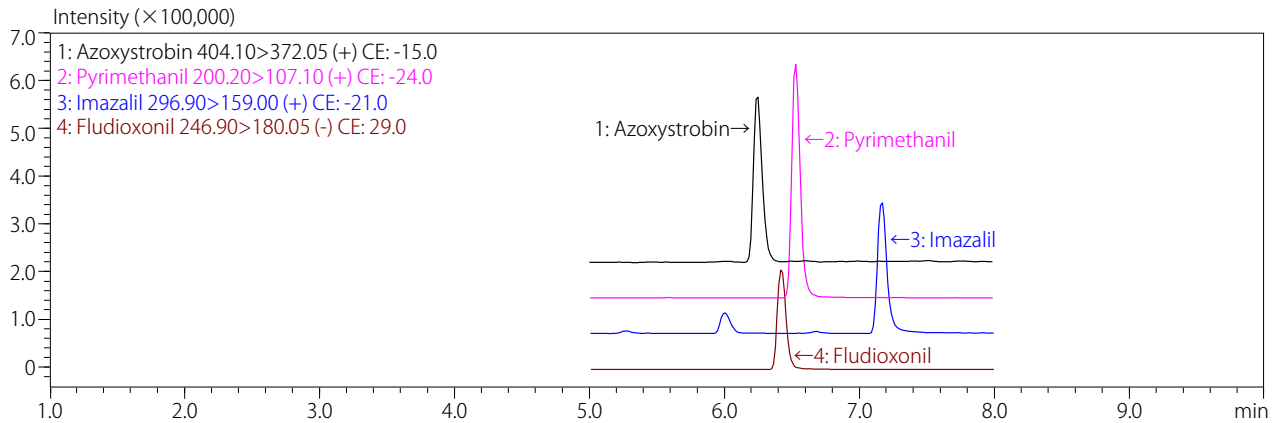


図4 実試料のクロマトグラム (オレンジ)

■ 添加回収率

表4に、ネギ、オレンジ抽出液における各農薬の添加回収率を示します。

添加回収率は、以下の式により算出しました。

$$\text{添加回収率 (\%)} = \frac{(\text{測定濃度値} - \text{ブランク濃度値})}{\text{実際の添加濃度}} \times 100$$

ネギ、オレンジ抽出液について、それぞれ88~104%、74~98%と良好な回収率が得られました。

また、実試料中におけるピーク面積値の再現性、%RSD (n=3) も表4に示します。ピーク面積値の%RSDはいずれの農薬も8%以下と良好でした。

表4 添加回収率と面積値再現性

農薬名	添加濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	%RSD	農薬名	添加濃度 (ng/mL)	回収率 (%)	%RSD
Dinotefuran	100	101	0.70	Azoxystrobin	2	93	2.66
Thiamethoxam	10	104	5.50	Pyrimethanil	40	74	5.08
Iprodione metabolite	25	88	2.80	Imazalil	10	98	0.66
Endosulfan (α+β)	50	104	5.36	Fludioxonil	20	83	7.78

LCMS および Shim-pack は、株式会社 島津製作所の商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2018年3月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。