

トリプル四重極LC/MS/MSを用いた 残留農薬の分析（その2：野菜抽出液） 【LCMS™-8050】

食品中に残留する農薬などが人の健康に害を及ぼすことのないよう、厚生労働省により、農薬、飼料添加物、動物用医薬品について残留基準が設定されています。残留基準は食品ごとに設定されており、ポジティブリスト制度によって一定量以上の農薬等が残留する食品の販売等が禁止されています。

食品中の残留農薬の分析は、質量分析法が広く用いられます。一方で、質量分析法ではマトリックスによるサプレッションなどの影響を受けることがあります。一般的に、質量分析計におけるマトリックス効果の影響を補正するためには標準添加法やマトリックス検量線法が有効です。一方で、これらの定量方法は各食品について実試料で全検量線を作成する必要があります。本報では、各種条件を最適化することにより、絶対検量線法であっても高い回収率が得られるLC/MS/MSによる分析例についてご紹介します。

N. Maeshima

■ LC/MS/MS による分析

測定試料は、固相抽出法と QuEChERS 法を組み合わせた STQ 法により、にんじんから抽出しました。0.1 から 50 ng/mL の範囲で検量線を作成し、絶対検量線法で定量を行いました。分析条件を表 1、2 に示します。

表 1 LC 条件

[LC] Nexera™X2 System	
Column	: Shim-pack Scepter™ C18-120 (100 mm×2.0 mm, 1.9 μm)
Column temp.	: 40 °C
Solvent A	: 5 mmol/L Ammonium acetate/Water
Solvent B	: 5 mmol/L Ammonium acetate/Methanol
Gradient	: B conc. 3% (0 min) → 10% (2 min) → 55% (6 min) → 100% (21 - 26 min) → 3% (26.01 - 32 min)
Flow rate	: 0.4 mL/min (0 - 21 min) → 0.6 mL/min (21.01 - 27 min) → 0.4 mL/min (27.01 - 32 min)
Injection Vol.	: 5 μL

表 2 MS 条件

[MS] LCMS-8050	
Ionization	: ESI Positive and Negative
DL Temp.	: 150 °C
Interface Temp.	: 200 °C
Block Heater Temp.	: 500 °C
Nebulizer Gas Flow	: 2 L/min
Drying Gas Flow	: 10 L/min
Heating Gas Flow	: 10 L/min
Probe Position	: 3 mm
Dwell Time	: 1 - 200 msec
Pause Time	: 1 msec

■ 添加回収試験

農薬混合標準試料を終濃度 1 ng/mL になるよう測定試料にスパイクした溶液（マトリックス添加溶液）を分析し、回収率を確認しました。各化合物について回収率を確認したところ、89 化合物中 82 化合物で回収率 70-120% を達成しました（図 1）。また、標準試料 1 ng/mL において繰り返し再現性を確認したところ、同様に 89 化合物中 70 化合物で 3%RSD 以下を達成しました（n=10、図 2）。表 3-1 および表 3-2 に各化合物の MRM 情報および回収率と繰り返し再現性の結果を合わせて示しています。また、全対象成分の MS クロマトグラムを図 3 に、代表的な成分の MS クロマトグラム（マトリックス添加）と検量線を図 4 にそれぞれ示しました。

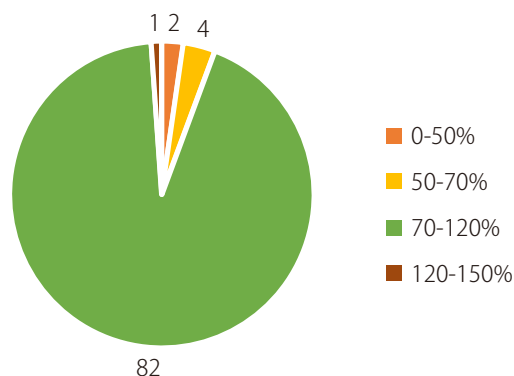


図 1 添加回収率の分布

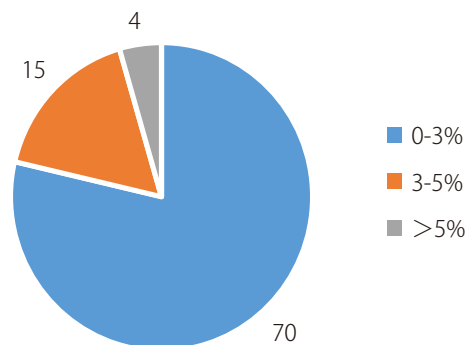


図 2 面積値%RSD の分布

表 3-1 MRM 情報と農薬 1 ng/mL における回収率および繰り返し再現性

No.	化合物名	保持時間 (分)	+/-	トランジション	回収率 (%)	面積値 %RSD (%)	定量範囲 (ng/mL)
1	Abamectin B1a	17.70	+	890.30>305.30	52.3	3.7	0.1-50
2	Acibenzolar-S-methyl	10.30	+	210.90>136.05	97.9	5.2	0.1-50
3	Aldicarb	6.65	+	208.20>115.85	95.8	2.5	0.1-50
4	Aldicarb-sulfone (Aldoxycarb)	4.31	+	240.10>86.20	98.3	0.5	0.1-50
5	Anilofos	12.60	+	368.00>125.00	97.6	3.1	0.1-50
6	Azamethiphos	7.17	+	325.00>182.90	98.1	1.1	0.1-20
7	Azinphos-methyl	9.60	+	318.00>132.05	100.0	3.1	0.1-50
8	Azoxystrobin	10.08	+	404.00>371.95	103.1	2.8	0.1-50
9	Bendiocarb	7.39	+	224.20>109.10	86.0	2.1	0.1-50
10	Benzofenap	14.57	+	431.15>105.25	95.2	1.2	0.1-50
11	Boscalid	10.29	+	343.00>306.95	80.1	1.1	0.1-50
12	Butafenacil	11.26	+	492.10>330.85	103.0	2.2	0.1-50
13	Carbaryl (NAC)	7.84	+	202.10>145.10	79.2	4.1	0.1-50
14	Carbofuran	7.41	+	222.10>123.15	87.2	1.3	0.1-50
15	Carpropamid	12.68	+	334.10>139.10	129.1	4.7	0.1-50
16	Chloridazon	6.10	+	222.10>104.10	94.2	1.1	0.1-50
17	Chloroxuron	11.02	+	291.10>72.15	101.8	1.5	0.1-50
18	Chromafenozide	11.41	+	395.20>175.15	95.0	1.2	0.1-50
19	Clofentezine	13.82	+	303.00>138.15	77.8	1.9	0.1-50
20	Cloquintocet-mexyl	15.24	+	336.10>237.90	102.6	2.7	0.1-50
21	Clothianidin	5.66	+	250.00>132.05	96.5	1.4	0.1-20
22	Cumyluron	10.91	+	303.20>185.10	106.1	2.7	0.1-50
23	Cyazofamid	11.69	+	325.00>108.10	95.4	3.1	0.1-50
24	Cycloate	13.57	+	216.10>154.00	104.9	8.6	0.5-50
25	Cycloprothrin	16.87	+	499.00>181.10	90.4	2.0	0.1-20
26	Cyflufenamid	13.52	+	413.10>295.05	96.8	2.0	0.1-50
27	Cyprodinil	12.83	+	226.10>108.00	98.6	4.7	0.1-50
28	Daimuron (Dymron)	10.69	+	269.25>151.15	104.8	2.1	0.1-50
29	Diflubenzuron	11.96	+	311.00>158.10	46.2	2.4	0.1-50
30	Dimethirimol	8.22	+	210.20>71.00	97.6	1.1	0.1-50
31	Dimethomorph (E,Z)	10.11	+	388.10>301.00	93.4	2.9	0.1-20
32		10.58			97.7	3.3	0.1-50
33	Diuron (DCMU)	8.92	+	233.00>72.10	99.5	1.2	0.1-50
34	Epoxiconazole	11.57	+	330.00>121.10	98.2	2.6	0.1-50
35	Fenamidone	10.13	+	312.10>236.00	99.2	1.4	0.1-50
36	Fenoxaprop-ethyl	14.65	+	362.10>287.90	99.1	1.2	0.1-50
37	Fenoxycarb	12.20	+	302.10>88.00	94.1	1.5	0.1-50
38	Fenpyroximate (E,Z)	15.66	+	422.30>366.20	96.9	1.2	0.1-50
39		16.90			98.2	1.4	0.1-50
40	Ferimzone (E,Z)	10.27	+	255.20>91.05	98.7	3.6	0.1-50
41		10.43			103.7	1.8	0.1-50
42	Flufenacet	11.29	+	364.10>152.05	90.0	2.0	0.1-50
43	Flufenoxuron	16.44	+	489.00>158.10	91.9	1.2	0.1-50
44	Fluridone	9.85	+	330.10>309.00	106.9	1.9	0.1-50
45	Furametpyr	8.55	+	334.10>157.10	94.8	1.5	0.1-50
46	Furathiocarb	14.84	+	383.20>195.00	97.9	1.9	0.1-50
47	Hexaflumuron	14.68	-	458.80>439.00	115.5	1.3	0.1-50
48	Hexythiazox	15.71	+	353.10>228.00	85.1	1.1	0.1-50
49	Imazalil	12.46	+	297.10>159.05	94.6	3.3	0.1-50
50	Imidacloprid	5.62	+	256.10>174.95	98.3	1.2	0.1-20

表 3-2 MRM 情報と農薬 1 ng/mL における回収率および繰り返し再現性

No.	化合物名	保持時間 (分)	+/-	トランジション	回収率 (%)	面積値 %RSD (%)	定量範囲 (ng/mL)
51	Indanofan	11.67	+	341.10>175.15	97.8	2.6	0.1-50
52	Indoxacarb	14.19	+	528.10>203.00	96.1	1.5	0.1-50
53	Iprovalicarb	11.16	+	321.20>119.15	51.9	4.0	0.1-50
54	Isoxaflutole	8.78	+	360.10>251.00	81.9	5.7	0.1-50
55	Linuron	9.96	+	248.80>182.05	88.6	2.0	0.1-50
56	Lufenuron	15.97	-	508.90>339.00	115.1	2.3	0.1-50
57	Mepanipyrim	11.53	+	224.10>77.00	87.7	4.4	0.1-50
58	Methabenzthiazuron	8.67	+	222.10>150.10	95.7	2.0	0.1-50
59	Methiocarb	10.02	+	226.10>121.10	93.1	6.6	0.2-50
60	Methomyl	4.82	+	163.00>87.90	95.4	1.7	0.1-50
61	Methoxyfenozide	10.86	+	369.20>149.15	103.4	1.3	0.1-50
62	Monolinuron	8.08	+	215.10>99.10	88.7	2.1	0.1-50
63	Naproanilide	12.13	+	292.25>171.25	96.1	1.7	0.1-20
64	Novaluron	14.81	+	493.00>158.00	68.0	2.0	0.1-20
65	Oryzalin	11.36	+	347.10>288.00	36.1	3.5	0.1-50
66	Oxamyl	4.53	+	237.10>72.10	98.1	1.4	0.1-50
67	Oxaziclomfone	14.70	+	376.20>190.15	99.2	3.7	0.1-50
68	Oxycarboxin	6.24	+	268.10>175.00	90.8	2.6	0.1-50
69	Pencycuron	13.61	+	329.10>125.00	100.0	2.0	0.1-50
70	Pentoxazone	14.82	+	371.10>286.00	85.2	1.9	0.1-20
71	Pirimicarb	8.37	+	239.20>72.00	99.9	1.7	0.1-50
72	Propaquizafop	15.09	+	444.10>100.15	83.1	2.4	0.1-50
73	Pyrazolynate	13.69	+	439.10>91.15	102.6	3.0	0.1-50
74	Pyrifthalid	9.77	+	319.10>139.10	100.2	1.9	0.1-50
75	Quizalofop-ethyl	14.67	+	373.10>298.90	79.8	2.5	0.1-50
76	Silafluofen	19.93	+	426.30>287.15	101.8	1.1	0.1-50
77	Simeconazole	11.11	+	294.10>69.95	63.0	1.9	0.1-50
78	Spinosyn A	18.07	+	732.60>142.20	102.9	1.5	0.1-50
79	Spinosyn D	18.65	+	746.60>142.10	105.0	1.7	0.1-50
80	Tebufenozide	12.11	+	353.20>133.10	97.1	1.1	0.1-50
81	Tebuthiuron	7.59	+	229.10>172.00	97.7	1.4	0.1-50
82	Teflubenzuron	15.32	-	378.80>339.00	99.0	2.7	0.1-50
83	Tetrachlorvinphos (CVMP)	12.13	+	366.90>127.15	98.1	3.2	0.1-50
84	Thiabendazole	7.21	+	202.00>175.00	104.3	2.8	0.1-50
85	Thiacloprid	6.44	+	253.00>126.05	95.5	1.3	0.1-50
86	Thiamethoxam	4.95	+	292.00>211.10	93.9	1.5	0.1-50
87	Thiodicarb	8.40	+	355.00>88.00	99.6	2.5	0.1-50
88	Triflumuron	13.35	+	359.00>156.05	91.6	0.9	0.1-50
89	Triticonazole	11.18	+	318.10>70.15	87.1	2.1	0.1-50

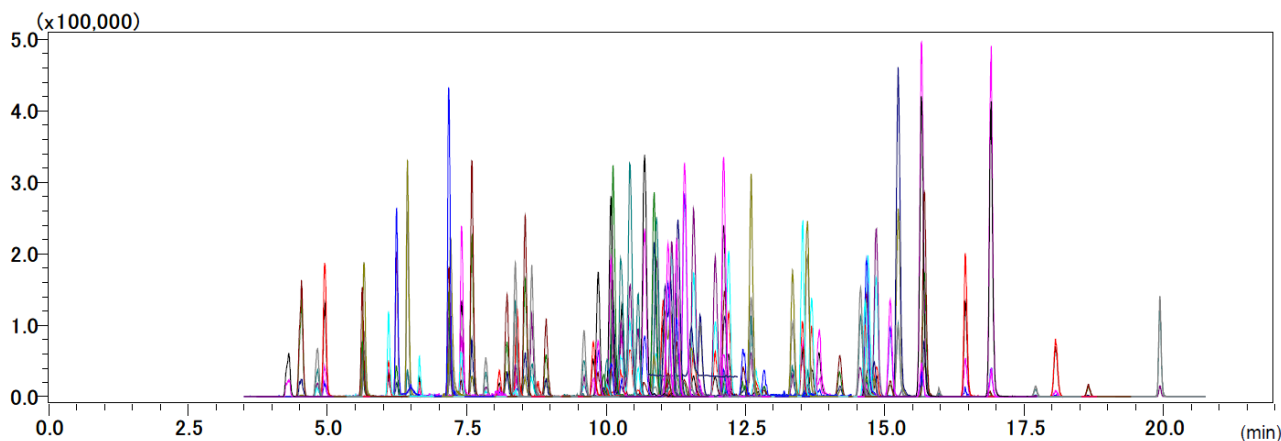
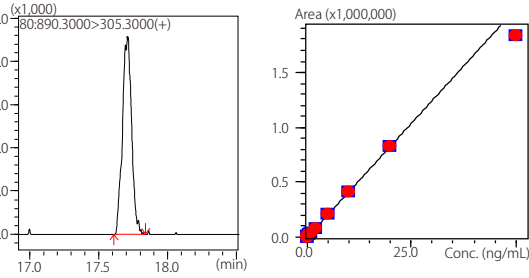
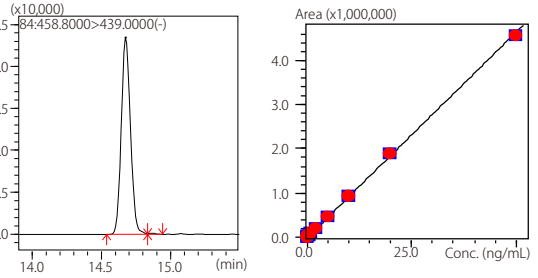


図 3 農薬混合標準品 1 ng/mL の全成分 MS クロマトグラム

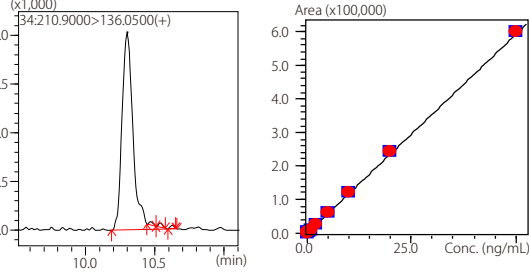
Abamectin B1a



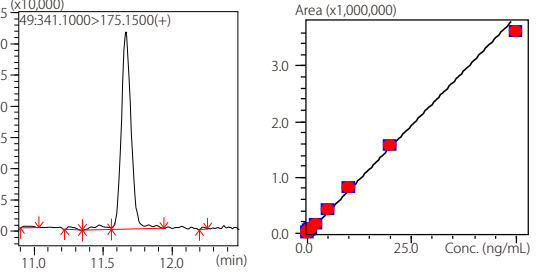
Hexaflumuron



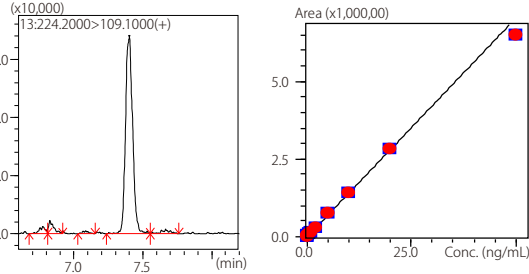
Acibenzolar-S-methyl



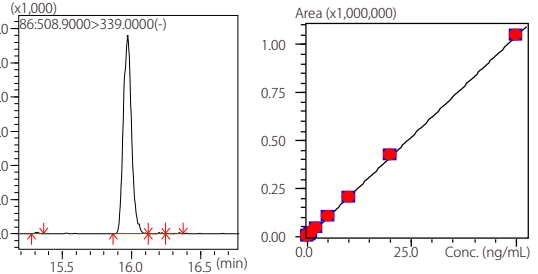
Indanofan



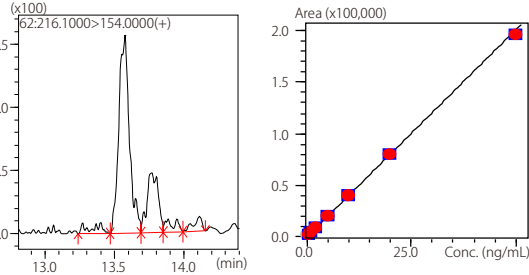
Bendiocarb



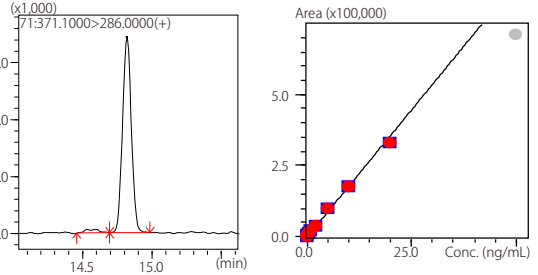
Lufenuron



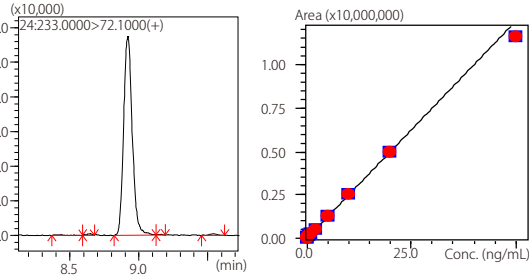
Cycloate



Pentoxazone



Diuron (DCMU)



Teflubenzuron

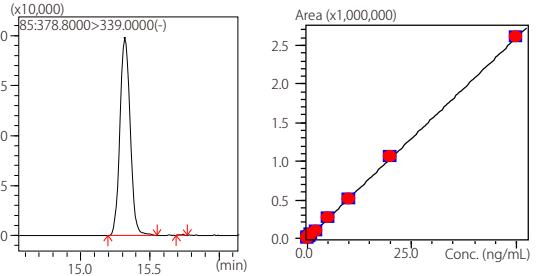


図4 マトリックス添加溶液（終濃度 1 ng/mL）のMS クロマトグラムおよび検量線

■まとめ

液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS-8050 を用いることにより、本分析の様之多成分の残留農薬の分析において、絶対検量線法でも高い回収率および再現性が得られることが確認されました。

データ採取にあたり、相模原市衛生研究所様にご協力をいただきました。

LCMS、Nexera、および Shim-pack Scepter は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

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：2019年11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。