SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

高速液体クロマトグラフ質量分析計　LCMS™-8050

トリプル四重極質量分析計を用いた堆肥および汚泥肥料中のクロピラリドの分析

南元 彩花　市川 千種

ユーザーベネフィット

◆ 肥料等試験法の改良法に準拠した、堆肥および汚泥肥料中のクロピラリドの高感度分析が可能です。
◆ 精製操作の手順を改良した方法を用いることにより、前処理中のフィルター目詰まりを防ぐことができます。

■はじめに

クロピラリド（図1）は北米やオーストラリアでよく使用される除草剤の1種で、輸入された飼料に残留しており、飼料を与えた家畜のふん尿に含まれている事例があります。また、そのふん尿を原料とした堆肥を使用することにより、含有量が低濃度であってもトマトや大豆、ヒマワリ等の野菜や花の生育に影響が生じることがあるため、高感度な分析法が求められています。

ここでは、肥料等試験法（2020）[1]の改良法[2]に準拠し、トリプル四重極質量分析計LCMS-8050（図2）を用いて、堆肥及び汚泥堆肥料中のクロピラリドを分析した例をご紹介します。

※独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）主催【液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた堆肥等中のクロピラリドの分析-室間共同試験による妥当性確認-】[3]に(株)島津製作所も協力させていただきました。

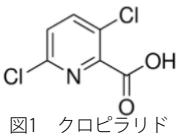

図1　クロピラリド

図2　LCMS™-8050

■分析条件

肥料等試験法（2020）の改良法に準拠した分析条件を表1に示します。また、図3にクロピラリド標準溶液0.5 ng/mLのMRMクロマトグラムを示します。本分析条件において、クロピラリドは 3.5 min付近に溶出しました。

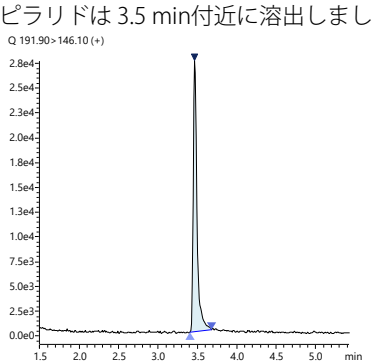

図3　クロピラリドのMRMクロマトグラム(0.5 ng/mL)

表 1　分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X3)		
Column	:	Shim-pack™ Scepter C18-120,1.9 µm (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 µm) P/N:227-31012-05
Mobile phase	:	A: 0.1% formic acid in water B: Methanol
Time program	:	B.Conc. 5% (0 min) → 60% (5 min) →95%(6 min) → 5% (7-10 min) 3% (17.01-20 min) 流路切換バルブを使用し、1.4-5.5 minのみをMSへ導入
Flow rate	:	0.4 mL/min
Injection volume	:	5 µL
Column temp.	:	40 ℃
[MS conditions] (LCMS-8050)		
Ionization	:	ESI (Positive mode)
Mode	:	MRM
Interface voltage	:	+0.5 kV
Nebulizing gas flow	:	3 L/min
Drying gas flow	:	10 L/min
Heating gas flow	:	10 L/min
DL temp.	:	150 ℃
Block heater temp.	:	150 ℃
Interface temp.	:	400 ℃
Probe position	:	+1 mm
MRM transition	:	*m/z* 191.90>146.10 CE -21 V *m/z(Ref1)* 191.90>110.10 CE -34 V

■検量線

図4に、クロピラリド0.5-100 ng/mL範囲の検量線を示します。検量線の寄与率r^2>0.999となり、良好な直線性が確認されました。

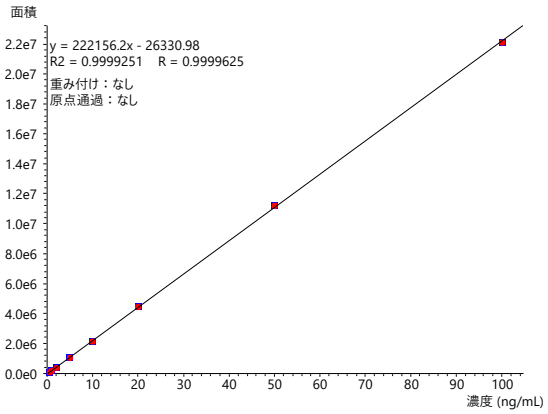

図4　クロピラリドの検量線

■堆肥および汚泥肥料の前処理

堆肥（牛ふん堆肥2点、豚ふん堆肥2点、馬ふん堆肥2点）および汚泥肥料2点について、40℃で約60~70時間乾燥した後、粉砕機で500 µmのスクリーンを通過するまで粉砕しました。その後、肥料等試験法（2020）の改良法に準拠し、前処理を行いました。肥料等試験法（2020）の場合、抽出液中の夾雑物質がコポリマーカートリッジカラムのフィルターを目詰まりさせて精製操作を困難にする事例があることから、今回は肥料等試験法（2020）の8.2.c（4.2）クリーンアップ（1）を改良した方法を用いました。図5に前処理スキームを示します。変更点は、クリーンアップ（1）操作において、コポリマーカラムに負荷する前に試料溶液を遠心分離する操作を追加したことです。前処理の詳細な方法は参考文献2)および3)をご覧ください。

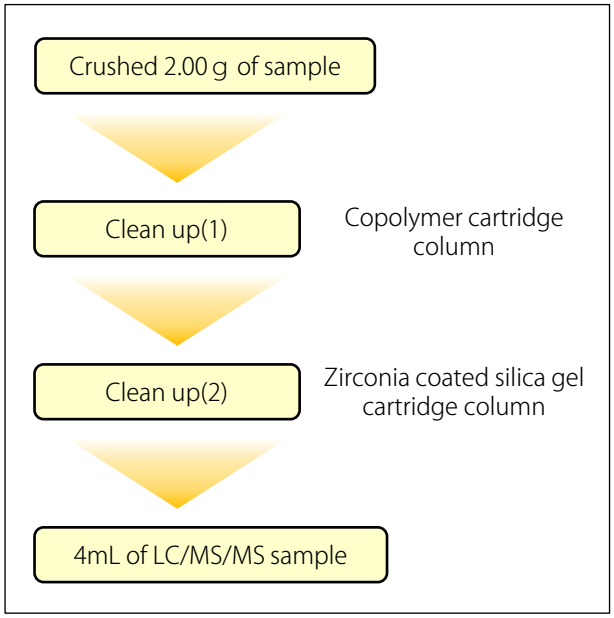

図5　試料の前処理

■堆肥および汚泥肥料の分析

各試料の定量結果を表2に、MRMクロマトグラム（代表して各種1点ずつ）を図6に示します。堆肥および汚泥肥料中のクロピラリド含有量は18.5-143 µg/kgとなりました。

表 2　試験用試料の定量結果

Sample	Cattle manure compost		Pig manure compost	
Concentration in sample [µg/kg]	125	143	63.0	64.8
Sample	Horse manure compost		Composted sludge fertilizer	
Concentration in sample [µg/kg]	18.5	27.4	18.8	19.9

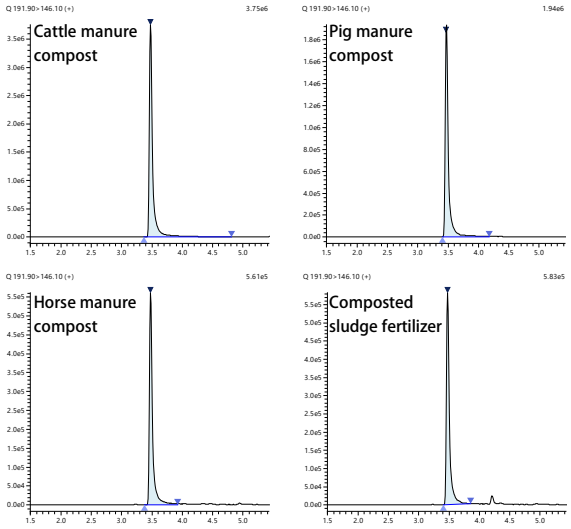

図6　各試料のMRMクロマトグラム(各試料1点ずつ)

■まとめ

肥料等試験法（2020）改良法に準拠し、LCMS-8050およびShim-pack Scepter C18-120を使用して分析した結果、堆肥および汚泥肥料中のクロピラリドを高感度に分析できることを確認しました。

<参考文献>
1) 肥料等試験法(2020)，独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）
2) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた堆肥中のクロピラリドの分析-精製操作の改良-，肥料研究報告，Vol.14，2021
3) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた堆肥中のクロピラリドの分析-室間共同試験による妥当性確認-，肥料研究報告 Vol.14，2021

LCMS、NexeraおよびShim-packは、株式会社 島津製作所またはその関係会社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

01-00352-JP　初版発行：2023年 1月

島津コールセンター　0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2023