

Application News

液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS™-9030

四重極飛行時間型質量分析計を用いたイチゴ中残留農薬の分析

伊藤 友紀、中園 純菜

ユーザーベネフィット

- ◆ LCMS-9030で取得した精密質量と保持時間情報を組み合わせることで、残留農薬を同定することが可能です。
- ◆ 本分析法を用いることで、残留農薬の網羅的測定を実現することができます。
- ◆ QuEChERS (EN15662) 法とSPEEDIAを組み合わせた前処理法により、前処理の迅速・簡便化を図ることができます。

■はじめに

急激な人口増加に伴う食料需要の高まりに応えるため、現在世界中で数多くの農薬が使用されています。農薬により食料の安定供給が可能な反面、残留農薬による健康リスクが問題となっています。そのため、各地域・各国では食品中の農薬の最大残留基準値 (MRL) を定め厳格に規制しています。

現在、食品中の残留農薬の分析には選択性が高く高感度な定量結果が得られるトリプル四重極質量分析計が広く用いられています。しかし、この手法ではターゲットとして想定しない化合物を検知することができず、一度に測定できる成分数に限りがあるため、スクリーニング用途で使うには網羅性に限界があります。このような背景から、残留農薬分析において高分解能質量分析計を用いたフルスキャン分析による網羅的な測定法に注目が集まっています。

本稿では、四重極飛行時間型質量分析計LCMS-9030を用いた網羅的測定の事例として、イチゴ中の残留農薬を分析した結果をご紹介します (図1)。



図1 Nexera™ X3とLCMS™-9030

■サンプルの前処理

本分析には市販のイチゴおよび農薬混合標準溶液 (林純業工業株式会社) を使用しました。残留農薬分析を行うべく、イチゴの前処理はQuEChERS (EN15662) 法に準拠して行いました。予冷式ドライアイス凍結粉碎した10.0 gのイチゴを50 mLチューブに入れ、10 mLのアセトニトリルを加え攪拌しました。続いて、QuEChERS抽出塩キットを加え攪拌し、遠心分離を行いました。精製工程は、残留農薬分析膜精製キットSPEEDIA (三浦工業株式会社) を用いた膜ろ過法により行いました。最後に、ろ液0.45 mLとアセトニトリル0.55 mLをバイアルに移してLC/MSサンプルとしました。詳細な前処理フローを図2に示します。なお、イチゴに農薬の標準試料を一定濃度添加し、前処理を行うことにより、前処理過程でのロスおよびマトリクスエフェクトの総合的な回収率評価も行いました。

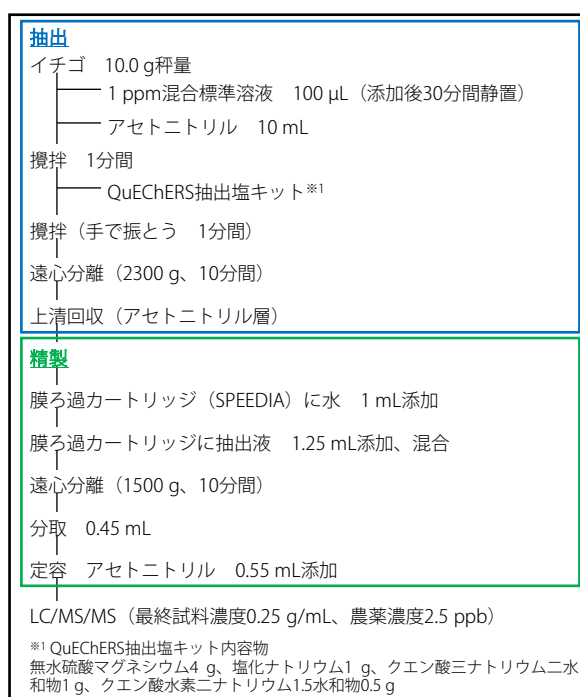


図2 前処理フロー

■分析条件

農薬の分析には、「LC/MS/MSメソッドパッケージ 残留農薬Ver.3」に収録されているメソッドをLCMS-9030に適用させたメソッドを使用しました。HPLC条件とMS条件を表1に示します。

表1 分析条件

UHPLC (Nexera™ X3 system)	
Column	: Shim-pack™ Velox Biphenyl (100 mmL×2.1 mmI.D., 2.7 µm) P/N: 227-32015-03
Mobile phase A	: 2 mM Ammonium formate-0.002% Formic acid-Water
Mobile phase B	: 2 mM Ammonium formate-0.002% Formic acid-Methanol
Gradient program	: B conc. 3% (0 min)-10% (1 min)-55% (3 min)-100% (10.5-12 min)-3% (12.01-15 min)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Injection volume	: 2 µL (Co-injection 40 µL Water)
MS (LCMS-9030)	
Ionization	: ESI (Positive)
TOF-MS	: m/z 50-950
Nebulizing gas flow	: 2.0 L/min
Drying gas flow	: 10.0 L/min
Heating gas flow	: 10.0 L/min
DL temp.	: 250 °C
Block heater temp.	: 400 °C
Interface temp.	: 300 °C

■ 農薬の化合物リストの作成

表2に本実験で使用した農薬の化合物リストを示します。
農薬の精密質量はLabSolutions Insight Explore™を用いて計
算しました。

表2 農薬の化合物リスト

化合物	分子式	選択したイオン	<i>m/z</i>	保持時間 (min)
(E)-Fenpyroximate	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	[M+H] ⁺	422.2074	9.794
(Z)-Fenpyroximate	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	[M+H] ⁺	422.2074	9.391
Acibenzolar-S-methyl	C ₈ H ₆ N ₂ OS ₂	[M+H] ⁺	210.9994	7.334
Aldicarb-sulfone (Aldoxycarb)	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	[M+NH ₄] ⁺	240.1013	3.282
Anilofos	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	[M+H] ⁺	368.0305	8.179
Azamethiphos	C ₉ H ₁₀ ClN ₂ O ₅ PS	[M+H] ⁺	324.9809	5.939
Azinphos-methyl	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	[M+H] ⁺	318.0131	7.499
Azoxystrobin	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	[M+H] ⁺	404.1241	7.978
Benzofenap	C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	431.0924	9.444
Boscalid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	343.0399	6.724
Carbaryl (NAC)	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	202.0863	5.105
Carpropamid	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ NO	[M+H] ⁺	336.0499	6.872
Chloridazon	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	[M+H] ⁺	222.0429	4.091
Chloroxuron	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	[M+H] ⁺	291.0895	6.585
Clofentezine	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₄	[M+H] ⁺	303.0199	8.424
Cloquintocet-mexyl	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	[M+H] ⁺	336.1361	9.096
Clothianidin	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	[M+H] ⁺	250.0160	3.767
Cumyluron	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O	[M+H] ⁺	303.1259	6.624
Cyazofamid	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	325.0521	7.672
Cyprodinil	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	[M+H] ⁺	226.1339	7.375
Dimethomorph (E, Z)	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	[M+H] ⁺	388.1310	7.688
Diuron (DCMU)	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	233.0243	4.561
Epoxiconazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	[M+H] ⁺	330.0804	7.414
Fenamidone	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	[M+H] ⁺	312.1165	6.626
Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	[M+H] ⁺	208.1332	5.582
Fenoxaprop-ethyl	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₅	[M+H] ⁺	362.0790	8.722
Flufenacet	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	[M+H] ⁺	364.0737	7.059
Flufenoxuron	C ₂₁ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	489.0435	8.670
Fluridone	C ₁₉ H ₁₄ F ₃ NO	[M+H] ⁺	330.1100	7.105
Hexythiazox	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S	[M+H] ⁺	353.1085	9.266
Imazalil	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	297.0556	6.959
Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	[M+H] ⁺	256.0596	4.354
Indanofan	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	[M+H] ⁺	341.0939	7.972
Iprovalicarb	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	321.2173	6.312
Lactofen	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇	[M+NH ₄] ⁺	479.0827	8.978
Mepanipyrim	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	[M+H] ⁺	224.1182	7.040
Methabenzthiazuron	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	[M+H] ⁺	222.0696	5.813
Methomyl	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	[M+H] ⁺	163.0536	3.673
Monolinuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	[M+H] ⁺	215.0582	4.879
Novaluron	C ₁₇ H ₉ ClF ₈ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	493.0196	7.539
Oxaziclomefone	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₂	[M+H] ⁺	376.0866	8.930
Oxycarboxin	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄ S	[M+H] ⁺	268.0638	4.367
Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	239.1503	5.814
Pyraclostrobin	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	[M+H] ⁺	388.1059	8.737
Pyrazolynate	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	[M+H] ⁺	439.0281	8.986
Pyriftalid	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	[M+H] ⁺	319.0747	7.539
Simeconazole	C ₁₄ H ₂₀ FN ₃ OSi	[M+H] ⁺	294.1432	6.039
Spinosyn A	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	[M+H] ⁺	732.4681	8.970
Spinosyn D	C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀	[M+H] ⁺	746.4838	9.353
Tebuthiuron	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	[M+H] ⁺	229.1118	4.802
Thiacloprid	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	[M+H] ⁺	253.0309	5.219
Thiamethoxam	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	[M+H] ⁺	292.0266	3.937
Thiodicarb	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃	[M+H] ⁺	355.0563	7.162
Triflumuron	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	359.0405	7.213

■ LCMS-9030によるフルスキャン分析

2.5 ppbに希釈した54成分の農薬混合標準溶液およびBlankとしてアセトニトリルをフルスキャン分析しました。本分析で得られた農薬混合標準溶液のトータルイオンカレ

ントクロマトグラム（TICC）を図3に、農薬混合標準溶液およびBlankにおける農薬54成分の抽出イオンクロマトグラム（XIC）を図4に示しました。農薬混合標準溶液から54成分の農薬すべてを2.5 ppbの濃度で検出することができました。

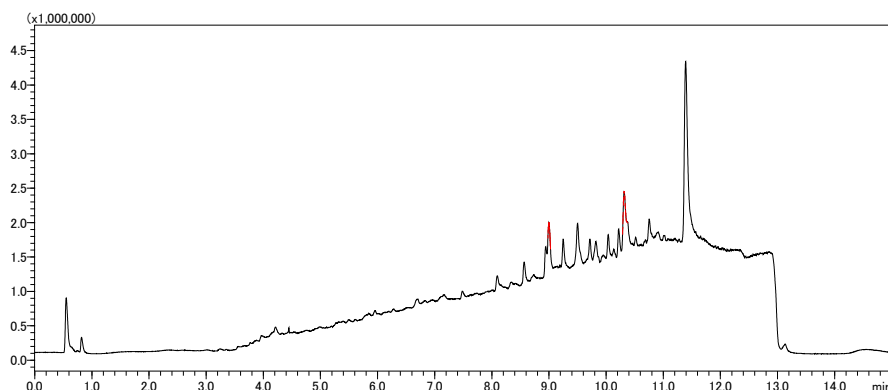


図3 農薬混合標準溶液のフルスキャン分析によるトータルイオンカレントクロマトグラム

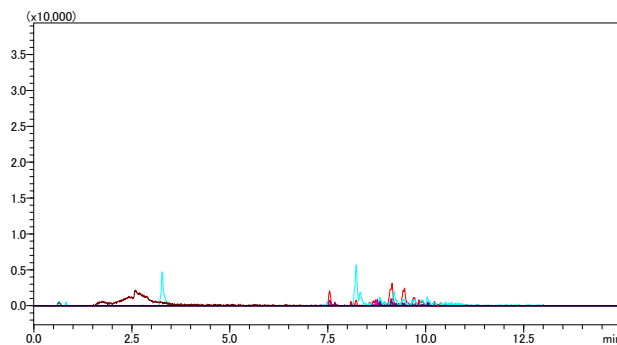
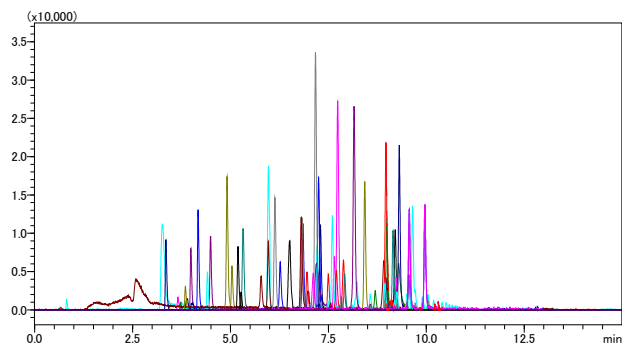


図4 農薬混合標準溶液（左）およびBlank（右）における農薬54成分の抽出イオンクロマトグラム

■直線性

各農薬の直線性は0.25-50 ppbの範囲での6点検量線（溶媒中）または、0.25-25 ppbの範囲での5点検量線（イチゴ抽出液中）を作成して評価しました。溶媒中およびイチゴ

抽出液中のどちらにおいても、直線性は全成分で非常に良好な結果（決定係数 R^2 ：0.99以上）を示しました。例として、Boscalidの溶媒およびマトリクス検量線を図5に、全54成分の直線範囲を表3に示しました。

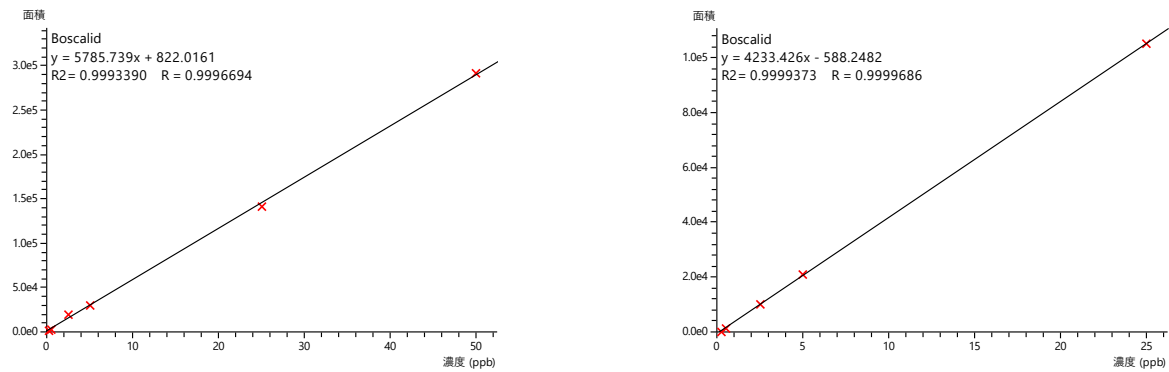


図5 Boscalidの溶媒中の検量線（左）およびイチゴ抽出液中の検量線（右）

表3 全農薬の直線範囲（左：溶媒中、右：イチゴ抽出液中）

化合物	直線範囲 (溶媒) (ppb)	直線範囲 (イチゴ抽出液) (ppb)	化合物	直線範囲 (溶媒) (ppb)	直線範囲 (イチゴ抽出液) (ppb)
(E)-Fenpyroximate	0.25-50	0.25-25	Flufenoxuron	0.25-50	0.25-25
(Z)-Fenpyroximate	0.25-50	0.25-25	Fluridone	0.25-50	0.25-25
Acibenzolar-S-methyl	2.5-50	2.5-25	Hexythiazox	0.25-50	0.25-25
Aldicarb-sulfone (Aldoxycarb)	0.25-50	0.25-25	Imazalil	0.5-50	2.5-25
Anilofos	0.25-50	0.25-25	Imidacloprid	0.25-50	0.25-25
Azamethiphos	0.25-50	0.25-25	Indanofan	2.5-50	5-25
Azinphos-methyl	2.5-50	2.5-25	Iprovalicarb	0.25-50	0.25-25
Azoxystrobin	0.25-50	0.25-25	Lactofen	0.5-50	0.25-25
Benzofenap	5-50	2.5-25	Mepanipyrim	2.5-50	2.5-25
Boscalid	0.25-50	0.25-25	Methabenzthiazuron	0.5-50	0.25-25
Carbaryl (NAC)	0.5-50	2.5-25	Methomyl	2.5-50	2.5-25
Carpropamid	0.25-50	0.25-25	Monolinuron	0.25-50	0.25-25
Chloridazon	0.25-50	0.25-25	Novaluron	2.5-50	2.5-25
Chloroxuron	0.25-50	0.25-25	Oxaziclomefone	0.25-50	0.25-25
Clofentezine	0.5-50	0.5-25	Oxycarboxin	0.25-50	0.25-25
Cloquintocet-mexyl	0.25-50	0.25-25	Pirimicarb	0.25-50	0.25-25
Clothianidin	0.5-50	2.5-25	Pyraclostrobin	5-50	2.5-25
Cumyluron	0.25-50	0.25-25	Pyrazolynate	0.25-50	0.25-25
Cyazofamid	0.25-50	0.5-25	Pyriftalid	0.25-50	0.25-25
Cyprodinil	0.25-50	0.25-25	Simeconazole	0.25-50	0.25-25
Dimethomorph (E, Z)	0.25-50	0.25-25	Spinosyn A	0.25-50	2.5-25
Diuron (DCMU)	0.25-50	0.25-25	Spinosyn D	0.25-50	2.5-25
Epoxiconazole	0.25-50	0.25-25	Tebuthiuron	0.25-50	0.25-25
Fenamidone	0.25-50	0.25-25	Thiacloprid	0.25-50	0.25-25
Fenobucarb	0.25-50	0.25-25	Thiamethoxam	0.25-50	0.5-25
Fenoxaprop-ethyl	0.25-50	0.25-25	Thiodicarb	0.25-50	0.25-25
Flufenacet	0.25-50	0.25-25	Triflumuron	0.25-50	0.5-25

■ 添加回収率

混合標準農薬54成分を試料あたり10 ppb（前処理後のサンプル溶液中濃度は2.5 ppb）となるように添加したイチゴ抽出液を用いて、添加回収率および質量誤差（n=4）を確認しました。添加回収率、再現性、質量誤差の結果を表4に、回収率の内訳を図6に示しました。

測定した54成分のうち50成分について、回収率が70-120%となりました。高濃度のサンプルを含む試験液においても、マトリクスによる阻害を大幅に受けることなく、良好な回収率および再現性を得ることができました。

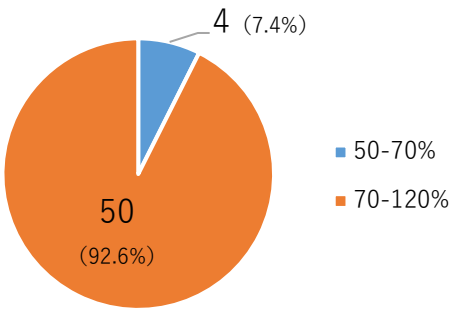


図 6 添加回収率の内訳

表 4 添加回収率と再現性および質量誤差（n=4）

化合物	回収率 (%)	%RSD	質量誤差 (mDa)	化合物	回収率 (%)	%RSD	質量誤差 (mDa)
(E)-Fenpyroximate	93.2	8.5	-0.6	Flufenoxuron	108.1	4.7	-0.6
(Z)-Fenpyroximate	91.5	5.4	-0.6	Fluridone	96.4	6.5	-0.6
Acibenzolar-S-methyl	91.4	1.6	-0.6	Hexythiazox	90.9	5.8	-0.7
Aldicarb-sulfone (Aldoxycarb)	54.3	4.7	-0.5	Imazalil	81.9	9.4	-0.7
Anilofos	89.6	2.6	-0.6	Imidacloprid	97.1	2.5	-0.4
Azamethiphos	94.4	1.5	-0.5	Indanofan	92.5	20.3	-0.7
Azinphos-methyl	96.5	8.0	-0.9	Iprovalicarb	94.9	5.2	-0.9
Azoxystrobin	95.1	1.4	-0.6	Lactofen	100.2	3.5	-0.3
Benzofenap	85.3	2.8	-0.5	Mepanipyrim	85.0	4.5	-0.1
Boscalid	92.5	5.3	-0.6	Methabenzthiazuron	87.6	5.8	-0.6
Carbaryl (NAC)	92.5	7.2	-0.8	Methomyl	89.8	6.1	0.1
Carpropamid	96.7	2.2	-0.8	Monolinuron	89.2	6.5	-0.7
Chloridazon	64.4	1.4	-0.6	Novaluron	102.6	3.5	-0.7
Chloroxuron	100.8	1.4	-0.7	Oxaziclomefone	92.7	2.3	-0.6
Clofentezine	83.8	6.9	-0.4	Oxycarboxin	78.2	5.2	-0.6
Cloquintocet-mexyl	86.7	6.7	-0.5	Pirimicarb	73.7	3.3	-0.6
Clothianidin	53.6	2.2	-0.5	Pyraclostrobin	84.0	5.4	-0.7
Cumyluron	96.0	1.2	-0.5	Pyrazolynate	112.7	5.2	-0.7
Cyazofamid	96.4	5.9	-0.7	Pyriftalid	94.2	1.8	-0.5
Cyprodinil	82.7	6.5	-0.7	Simeconazole	104.6	1.3	-0.6
Dimethomorph (E, Z)	96.9	2.5	-0.5	Spinosyn A	88.7	4.8	-1.2
Diuron (DCMU)	89.9	4.3	-0.6	Spinosyn D	97.7	3.1	-1.2
Epoxiconazole	100.5	2.4	-0.5	Tebuthiuron	88.4	1.4	-0.7
Fenamidone	93.0	0.6	-0.7	Thiacloprid	92.1	4.7	-0.7
Fenobucarb	109.8	9.0	-0.5	Thiamethoxam	63.1	4.2	-0.5
Fenoxaprop-ethyl	90.6	2.3	-0.7	Thiodicarb	83.4	1.4	-0.4
Flufenacet	91.1	5.6	-0.5	Triflumuron	94.5	6.0	-0.5

■ まとめ

QuEChERS（EN15662）法とSPEEDIAを組み合わせた前処理法により、前処理の迅速・簡便化を図ることができました。前処理したイチゴ試料をLCMS-9030を用いてフルスキャン分析したところ、添加回収率、再現性、直線性のいずれも良好な結果が得られました。以上より、本稿で示した分析法は「迅速・簡便・高精度」な残留農薬分析が可能であり、食品中の残留農薬分析に有用であることが示されました。

LCMS、Nexera、Shim-Pack、およびLabSolutions Insight Explore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

01-00448-JP 初版発行：2022年 9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, 2022

＞ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



＞ LCMS-9030

四重極飛行時間型質量分析計

関連分野

＞ 価格お問い合わせ

＞ 製品お問い合わせ

＞ 技術お問い合わせ

＞ その他お問い合わせ