

Captiva EMR-Lipid を用いた Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS による 穀類中農薬の分析



Authors

滝埜昌彦

澤田浩和

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

本アプリケーションノートでは、試料精製に脂質除去用ミニカラムである Captiva EMR-Lipid を使用し、測定にトリプル四重極 LC/MS を用いた穀類中農薬の一斉分析法を紹介しします。食品の農薬分析は平成 18 年に施行されたポジティブリスト制以来、測定対象農薬数が増大し一斉分析法が一般的となっています。また、試料前処理には迅速な QuEChERS 法が用いられています。しかし、抽出液の精製に分散固相法を用いる QuEChERS 法では脂質の除去が不十分な場合もあります。そこで、脂質を特異的に除去する Captiva EMR-Lipid を用いてトリプル四重極 LC-MS による穀類中の農薬の迅速な一斉分析法を検討しました。

Key words: 農薬, 精白米, 玄米, 大豆, 小麦, Captiva EMR-Lipid, LC/MS

混合標準液

農薬混合標準液は林純薬工業製農薬混合標準溶液(PL2005LC/MS農薬 Mix 4~12)を混合した後、80%アセトニトリル水溶液を希釈液として各濃度に調製しました。

試料調製

試料はスーパーマーケットで購入した精白米、玄米、小麦及び大豆を使用しました。ウェスト製マイクロパウダー MPW-G800を用いて粉碎した試料5gを正確に秤量後、Bond Elut QuEChERS抽出キット(P/N:5982-5650)及びCaptiva EMR-Lipid(P/N:5190-1004)を使用し図1の通り処理しました。試料抽出精製液は0.45 μmのシリンジフィルターでろ過し試験溶液としました。

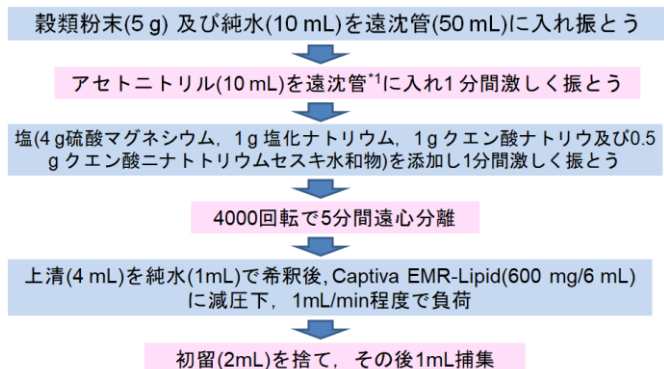


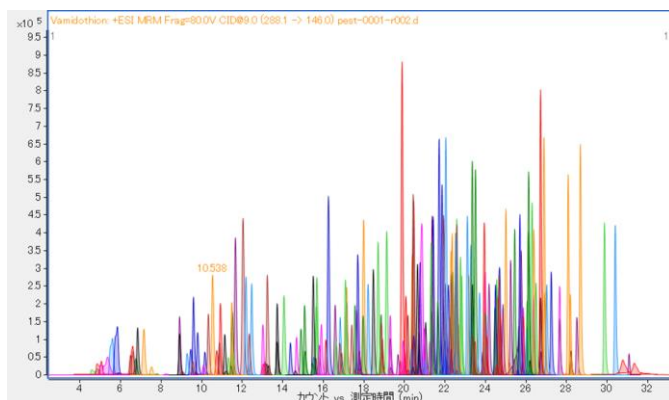
図1 試料調製工程

結果

標準液

農薬混合標準液(4 ppb)を表1,2の条件で測定しました。MRMクロマトグラムは図2に示しました。すべての農薬でS/Nが10以上の感度を示しました。

図2 209農薬のMRMクロマトグラム(4 ppb)



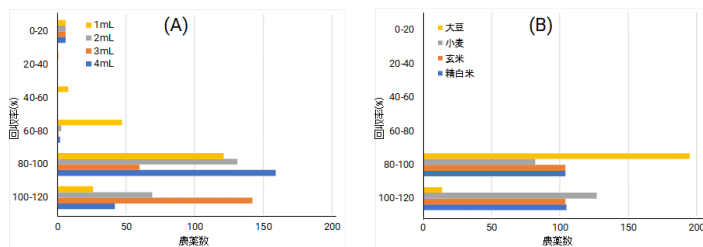
Captiva EMR-LIPIDによる試料精製

回収率

Captiva EMR-Lipidは脂質除去が可能です。そこで農薬標準液及び農薬を添加した試料粗抽出液(図1, step 4)をCaptiva EMR-Lipidに負荷し、各溶出画分(1~4mL)の回収率を測定しました。結果は図3に示しました。標準液(図3A)では初留(1 mL)で62農薬の回収率が80%以下でしたが、2 mL以上では

200農薬の回収率が80%以上でした。しかし、トリデモルフ、スピノシンA,D,エマメクチンB1a,B1b及びプロパモカルブの回収率は20%以下でした。一方、初留(2mL)を捨てた後1mLを捕集した穀類抽出液(図3B)では、全ての農薬の回収率が80-120%と良好となりました。

図3 Captiva EMR-Lipidによる農薬の回収率分布(濃度: 4 ppb)



(A):標準液 (B):穀類抽出液

マトリックス効果

図1の通り穀類を抽出-精製した抽出液のマトリックス効果について農薬標準液と農薬添加穀類抽出-精製液を用いて評価しました。図4に農薬標準液に対する穀類抽出精製液中農薬の相対強度、図5に相対強度分布を示しました。図4では玄米及び大豆において保持時間が20~25分付近の農薬相対強度が低下していました。原因は玄米や大豆に存在するマトリックス成分によるイオン化阻害と考えられます。

図4 穀類中農薬の相対強度(標準液:100%)

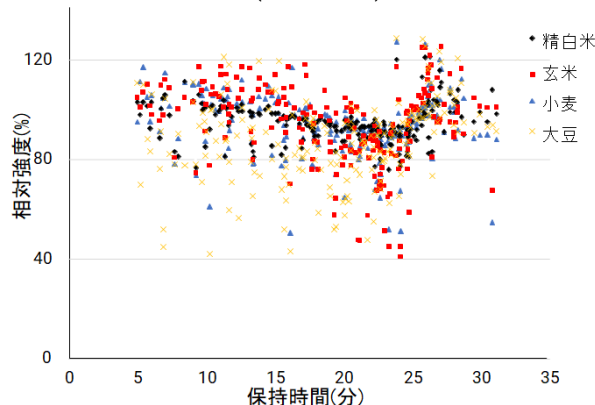


図5に示す通り農薬相対強度が80%以下の農薬数が大豆:59, 玄米:23, 小麦:34, 精白米:5でした。

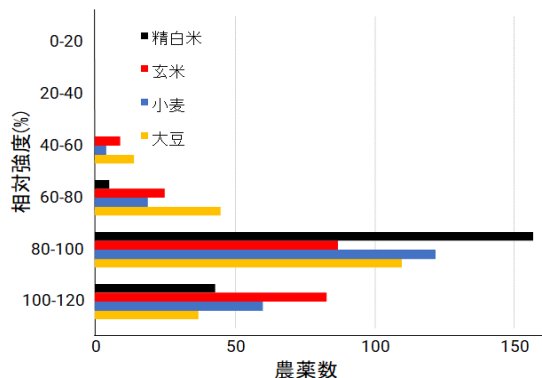


図5 各農薬の相対強度分布(標準液:100%)

QuEChERS抽出キットの添加回収率

QuEChERS抽出キットを使用した穀類中農薬の添加回収率を測定しました。回収率は図1のStep1~4で得られた粗抽出液で測定しました。全ての穀類中で回収率は80~120%の範囲内でした(図6)。

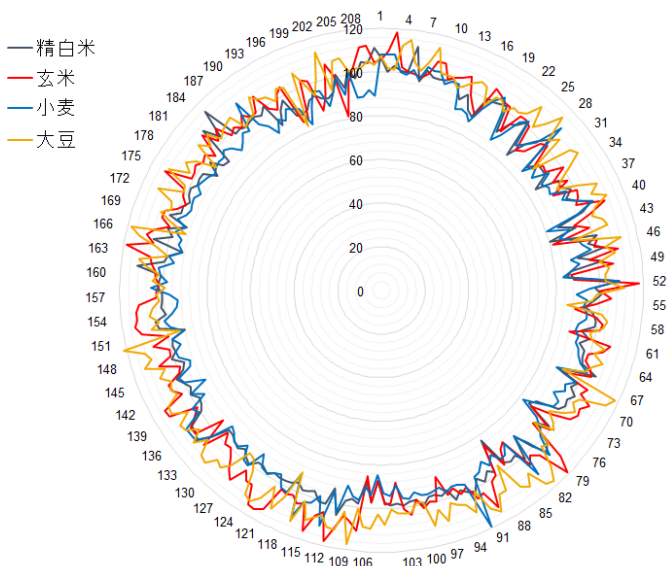


図6 QuEChERS抽出キットによる穀類中農薬の回収率

穀類中農薬の添加回収率

粉砕した穀類に10ppb相当の農薬標準液を添加し、図1の通り試料調製した際の農薬の添加回収率を測定しました(n=4)。図7,8に回収率及び相対標準偏差をそれぞれ示しました。また、MRMクロマトグラムを図9に示しました。

回収率80%以下の農薬が玄米(36),小麦(27),大豆(57)で認められましたが、40%以下となった農薬はありませんでした。相対標準偏差は全て12%以下でした。

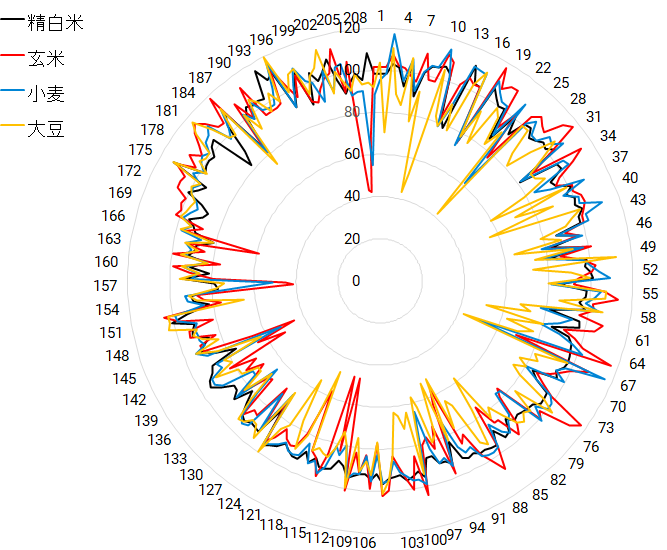


図7 穀類中農薬の回収率(濃度:10 ppb)

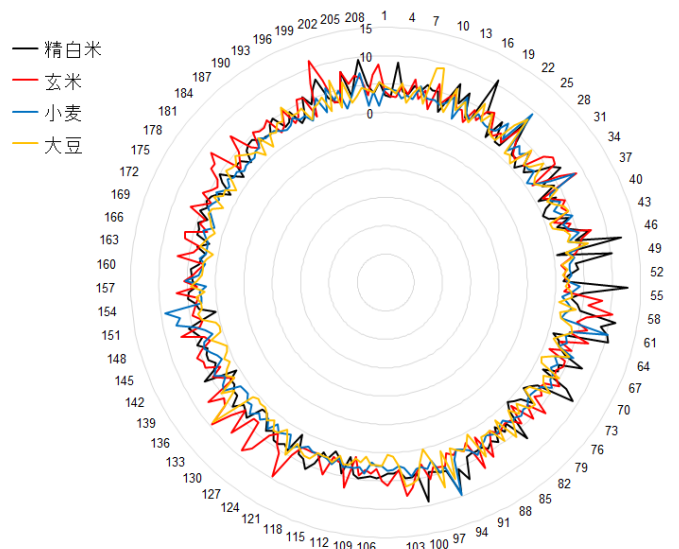


図8 農薬回収率の相対標準偏差(n=4)

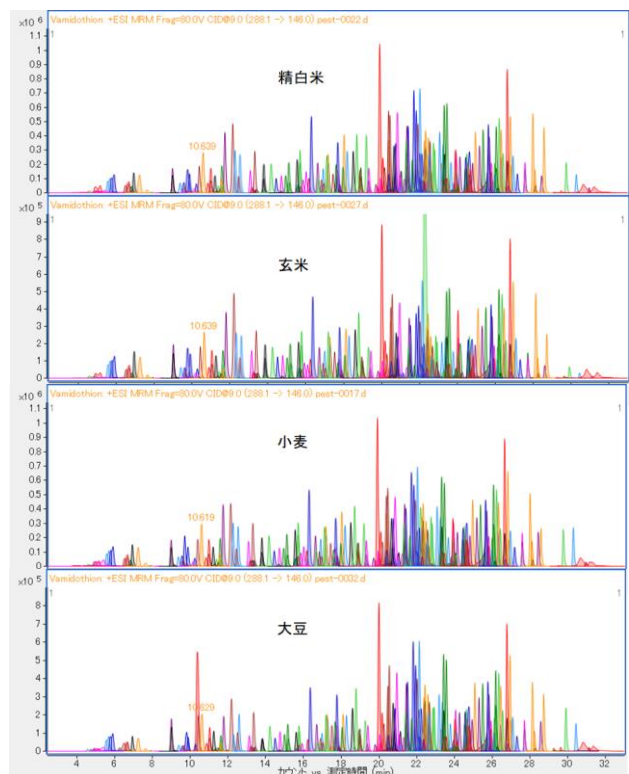


図9 穀類中農薬のMRMクロマトグラム(濃度:10 ppb)

まとめ

精白米, 玄米, 小麦及び大豆中209農薬の一斉分析にBond Elut QuEChERS抽出キット、Captiva EMR-Lipid及びトリプル四重極質量分析計を使用した迅速分析法を開発しました。70%以上の農薬で回収率が80~120%でした。また、再現性は全ての農薬の相対標準偏差評価で12%以下でした。大豆や玄米では含有成分によるイオン化阻害により一部農薬の回収率が60%以下でしたが、迅速なスクリーニング分析法として有効な手法と考えられます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, May 20, 2020

DE44222.0155208333

LC-MS-202005TK-002

