

QuEChERS 法-Agilent 6460 による 食品中農薬の一斉分析



<要旨> DMRM 法を用いた LC/MSMS による 138 農薬の一斉分析法を開発しました。試料前処理には QuEChERS 法を用いることで簡便な試料前処理が可能であり、食品中農薬の回収率は 70~75%の農薬が 70~120%の範囲入りしました。感度は今回対象とした全食品中で全農薬が 1ng/g で検出が可能でした。

Key Words: 農薬、DMRM 法、LC/MSMS、QuEChERS 法

1. はじめに

平成 18 年からいわゆるポジティブリスト制が施行されて以来、500 以上の農薬が測定対象となり多成分一斉分析法の重要性が高まっています。通知法においても Multiple Reaction Monitor (MRM)法を用いた LC/MSMS による多成分一斉分析法が指定されています。しかし、一斉分析法で測定対象物質の数が増えた場合、同時に設定できる MRM トランジションの設定数に限界があることから、一斉分析で可能な化合物数が 100 程度です。最近、この MRM 法を改良した Dynamic MRM (DMRM)法が対象成分の多い一斉分析法に有効な方法として報告されアプリケーションノートでも紹介しました。一方、試料前処理に関しては、迅速(Quick)、簡易(Easy)、安価(Cheap)、効果的(Effective)、堅牢(Rugged)、安全(Safe)を掲げ USDA (U.S. Department of Agriculture) の研究者を中心に開発された QuEChERS 法が、スクリーニング手法として注目されています。そこで QuEChERS 法及び DMRM 法を用いた LC/MSMS 法による農薬の多成分一斉分析法について紹介します。

2. 装置及び測定条件

装置には Agilent Jet Stream (AJS)イオン源を装着した Agilent Technologies 製 Agilent6460 triple quadrupole LC/MS(LC/MSMS)を使用しました。分析用カラムには微小粒子径の逆相カラムである Agilent Technologies 製 ZORBAX Extend C18(100mm, 2.1mm,1.8 μ m)を使用し、移動相にはアセトニトリル及び 0.1%ギ酸+10mM ギ酸アンモニウム水溶液を使用しました。その他分析条件は表.1 に示した通りです。また、138 農薬の DMRM 条件は表.2 に示しました。試料にはオレンジ、ハウレン草、大豆、乾燥ネギ及びレトルトカレーを使用し、試料の粉碎には Resch 製 GRINDMIX GM200 及び West 製マイクロパウダーを使

用しました。QuEChERS 用抽出キットには Agilent 製 QuEChERS Extract Tubes, AOAC Method(硫酸マグネシウム:6g、酢酸ナトリウム:1.5g)、分散 SPE キットには乾燥ネギ、ハウレン草、オレンジ用に Dispersive SPE 15ml, Pigment Sample AOAC15ml チューブ、大豆、レトルトカレー用に Dispersive SPE 15ml, Fat & Pigments AOAC 15ml チューブを使用し、図.1 に示した手順で処理を行いました。

表.1 LC/MSMS の分析条件

HPLC	: Agilent 1260
Column	: ZORBAX ExtendC18(100mm,2.1mm,1.8 μ m)
Oven temp	: 40 ° C
Mobile phase	: A: 0.1% HCOOH+10mMHCOONH ₄ B:acetonitrile 10%B--(30min)--100%B
Flow rate	: 0.2 mL/min
Injection	: 3 uL
MS	: Agilent 6460 LC/MS/MS
Ionization	: Jet Stream (Positive ion mode)
Nebulizer gas	: 345 kPa
Dry gas	: 10L/min at 350°C
Sheath gas	: 12L/min at 100°C
Fragmentor	: 100v

表.2 138 農薬の DMRM 条件

No	Compound Name	Preursor	Product	CE	RT	Delta	No	Compound Name	Preursor	Product	CE	RT	Delta
1	Aldicarb/sulfone	240	223	0	4.31	2	36	Carbaryl	202	145	0	12.91	1
2	Oxamyl	237	72	0	4.41	2	37	Forchlorfenuron	248	129	15	13.03	1
3	Thiabendazole	202	175	20	4.70	2	38	Metsulfuron methyl	411	196	10	13.06	1
4	Methoxy	163	88	0	4.79	2	39	Sulfentrazone	404	387	0	13.14	1
5	Thiamethoxam	292	211	0	5.89	2	40	Azimsulfuron	425	182	10	13.27	1
6	Clorithrinidin	250	169	0	6.88	2	41	Monolinuron	215	126	10	13.49	1
7	Chloridazon	222	104	20	7.25	1	42	Metosulam	418	175	15	13.51	1
8	Emidothoprid	256	209	10	7.39	1	43	Metsulfuron methyl	504	182	20	13.54	1
9	Dimethinamid	210	71	25	7.40	1	44	Diuron	233	72	15	13.55	1
10	Flumetisulam	326	129	20	8.74	1	45	Trifloxysulfuron	438	182	15	13.56	1
11	Oxycarboxine	268	175	5	9.56	1	46	Furametpyr	334	290	10	13.59	1
12	Thiacloriprid	253	126	15	9.56	1	47	Sulfosulfuron	471	211	5	13.99	1
13	Aldicarb	116	89	0	9.82	1	48	Azafendin	338	264	20	14.14	1
14	Prinidcarb	239	72	15	9.89	1	49	Indosulfuron methyl	508	167	15	14.64	1
15	Tebuthiuron	229	172	10	9.91	1	50	Pennisulfuron	484	195	25	14.72	1
16	Thiazuron	221	102	10	10.45	1	51	Cloransulam methyl	430	398	5	14.73	1
17	Imazaquin	312	267	20	10.71	1	52	Imazosulfuron	413	193	5	14.75	1
18	Foramsulfuron	453	182	15	10.96	1	53	Benzosulfuron methyl	411	149	15	14.81	1
19	Azametaphos	325	183	5	11.31	1	54	Flozoxypyr	388	301	15	15.60	2
20	Thifensulfuron methyl	388	167	10	11.32	1	55	Tribenuron methyl	396	155	5	14.91	1
21	Napfalam	292	144	0	11.68	1	56	Diclosone	285	141	35	15.13	1
22	Metsulfuron methyl	382	167	10	11.73	1	57	Diclosuron	406	161	25	15.13	1
23	Imazali	297	159	15	11.77	1	58	Fluazifop	328	282	15	15.29	1
24	Fenmetozole(E)	295	132	15	11.83	2	59	Dimethomorph(E)	388	301	15	15.60	2
25	Propoxycarbazone	399	199	5	11.93	1	60	Fluridone	330	309	30	15.93	1
26	Cinosulfuron	414	183	10	11.98	1	61	Methiocarb	226	169	0	15.93	1
27	Bendiocarb	224	109	15	12.17	1	62	Fenobucarb	208	95	5	15.96	1
28	Florasulfuron	360	129	20	12.21	1	63	Phenmedipham	318	168	5	15.99	1
29	Thiodicarb	395	88	10	12.23	1	64	Fomesulfuron	456	344	10	16.07	1
30	Carbifurion	222	123	15	12.23	1	65	Proxosulfuron	420	141	15	16.08	1
31	Mepanipyrim	224	106	20	12.25	1	66	Trifluroxazole	318	70	10	16.11	1
32	Chlorisulfuron	358	167	10	12.34	1	67	Azinphos methyl	261	125	5	16.21	1
33	Permethone(Z)	295	132	15	12.36	2	68	Holosulfuron methyl	435	182	10	16.22	1
34	Methabenzthiazuron	222	169	10	12.43	1	69	Lurron	249	160	10	16.24	1
35	Triosulfuron	402	167	10	12.56	1	70	Pyrzoxysulfuron ethyl	415	182	15	16.24	1



Agilent Technologies

No.	Compound Name	Preursor	Product	CE	RT	Delta	No.	Compound Name	Preursor	Product	CE	RT	Delta
71	Acibenzolar-S-methyl	211	136	15	16.43	1	105	Triflumuron	359	156	10	20.05	1
72	Chlorxuron	291	72	15	16.56	1	106	Anilofos	368	199	0	20.44	1
73	Spinosyn A	732.4	142	20	16.69	1	107	Carpropramide	334	139	15	20.81	1
74	Ethioasulfuron	399	261	5	16.71	1	108	Pyraclotolbin	388	163	15	20.96	1
75	Simeconazole	294	70	15	16.73	1	109	Clefenfentzine	303	138	5	21.14	1
76	Chlorimuron ethyl	415	186	15	16.77	1	110	Hexafluoruron	461	158	15	21.27	1
77	Iprovalicarb	321	119	15	16.91	1	111	Pencycuron	329	125	15	21.38	1
78	Pyrifthalid	319	139	20	16.91	1	112	Pyrazolinate	439	173	10	21.43	1
79	Isosulfatol	319	251	10	16.71	1	113	Teflubenzuron	381	156	10	21.56	1
80	Cumyruon	303	185	0	16.99	1	114	Benzofenap	431	105	15	21.86	1
81	Azoxystrobin	404	372	5	17.02	1	115	Cylofate	216	83	10	21.88	1
82	Epoxiconazole	330	121	10	17.10	1	116	Navalron	493	158	10	22.03	1
83	Fenamidone	312	236	5	17.22	1	117	Indoxacarb MP	528	249	10	22.18	1
84	Tridemorph	298	130	20	17.25	2	118	Cyflufenamide	413	295	0	22.19	1
85	Dimron	269	191	5	17.34	1	119	Fenoxaprop-ethyl	362	288	10	22.54	1
86	Fenhexamid	302	97	20	17.36	1	120	Quizalofop-ethyl	373	299	5	22.59	1
87	Boscalid	343	307	10	17.41	1	121	Clomeprop	324	120	20	22.62	1
88	Trihalofuron methyl	493	264	20	17.46	1	122	Cloquintet-mexyl	336	238	5	22.71	1
89	Haloxyfop	362	216	10	17.54	1	123	Propaquizafop	444	100	10	22.93	1
90	Spinosyn D	746.5	142	20	17.67	1	124	Lufenuron	511	158	15	23.12	1
91	Cyclofosulfuron	422	261	10	17.82	1	125	Pentoxazone	371	286	5	23.31	1
92	Primsulfuron methyl	469	254	10	17.89	1	126	Fenpyroximate(E)	422	366	5	23.32	1
93	Flufenuron	311	158	10	18.09	1	127	Punathioicarb	383	195	5	23.47	1
94	Methoxyfenozide	313	149	5	18.17	1	128	Oxaziclofenone	376	190	5	23.60	1
95	Tetrahydrophos	367	127	10	18.57	1	129	Aramite	352	191	0	23.74	1
96	Chromafenozide	395	175	10	18.64	1	130	Lactofen	479	344	5	24.02	1
97	Fenoxycarb	302	88	10	18.66	1	131	Flufenoxuron	489	158	15	24.12	1
98	Cyprodinil	226	93	35	18.79	1	132	Traikoxydim	330	284	0	24.40	1
99	Flufenacet	364	152	10	19.15	1	133	Hexythiazole	353	168	15	24.45	1
100	Naproxonilide	292	171	5	19.25	1	134	Fenpyroximate(Z)	422	366	5	24.80	1
101	Tebuconazole	297	133	10	19.52	1	135	Diallate	287	111	5	25.13	1
102	Butafenacil	492	331	15	19.56	1	136	Abamectin	890.5	305	15	25.93	1
103	Indanone	341	175	15	19.56	1	137	Cycloprothrin	499	181	10	26.10	1
104	Cyazotamide	325	108	5	19.73	1	138	Silafufenfen	426	287	0	30.56	1

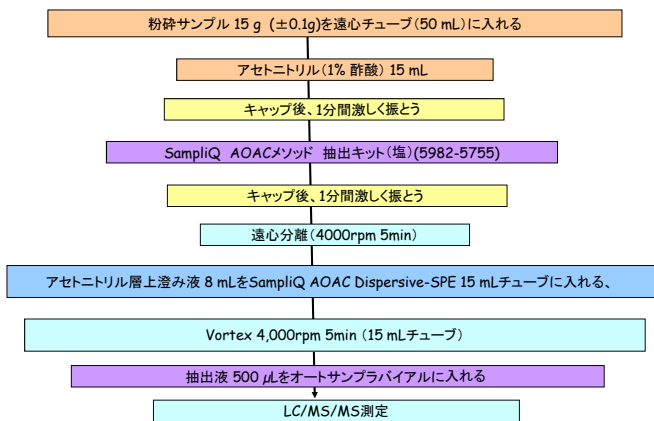


図.1 QuEChERS 法の手順

3.結果及び考察

図.2 には 138 農薬の 1ng/mL 標準溶液での MRM クロマトグラムを示し、一例として特に感度の悪いジクロメジンの MRM クロマトグラムを別途示しました。結果、今回対象としたすべての農薬の検出が可能でした。

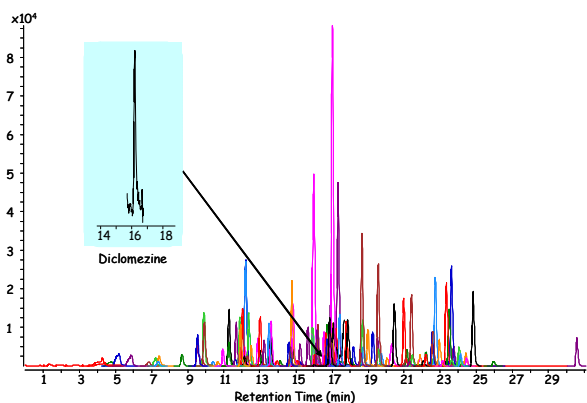


図.2 138 農薬標準液の MRM クロマトグラム
濃度:1ng/mL

図.3 に各試料中 138 農薬の QuEChERS 法による回収率のプロファイルを示しましたが、試料の違いによる回収率のプロファイルの差が小さく回収率が 70~120% の農薬は全体の 70~75% でした。また、結果は示しませんが試料マトリックスによる顕著なイオン化阻害は認められませんでした。また図.4 にはホウレン草及び大豆抽出液中 138 農薬の MRM クロマトグラムを示

しました。

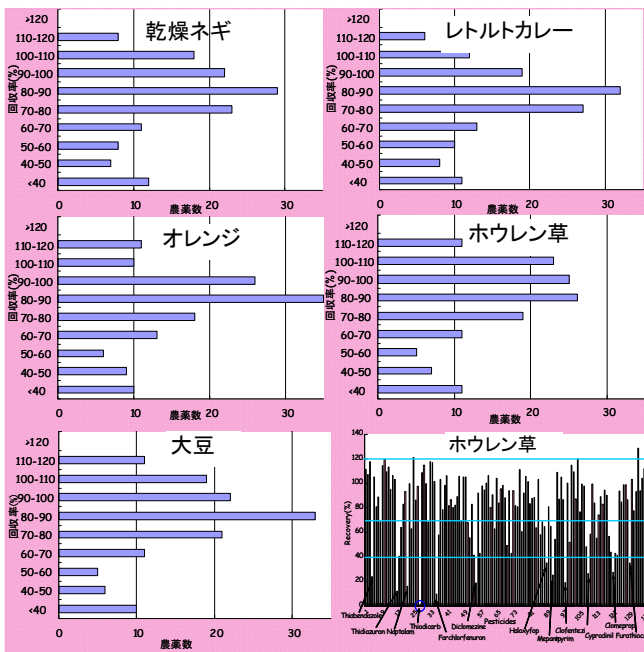


図.3 各試料中 138 農薬の回収率(添加濃度:10ng/g)

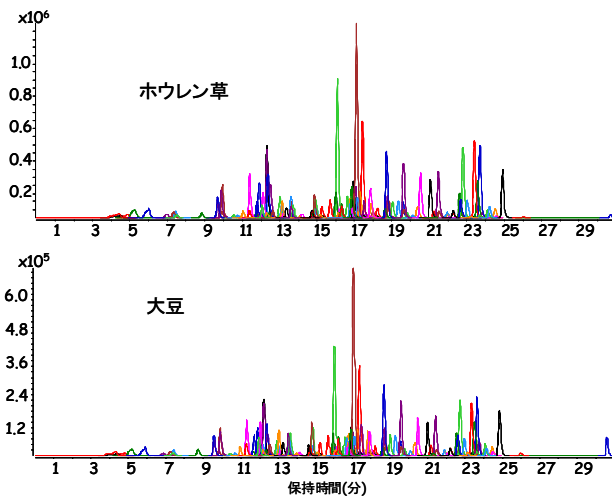


図.4 ホウレン草、大豆抽出液中 138 農薬の MRM クロマトグラム(添加量:10ng/g)

4.まとめ

今回、試料前処理に QuEChERS 法、分析に DMRM 法を用いた LC/MSMS 法で作物中 138 農薬の一斉分析法を検討した結果、非常に簡便な試料前処理法で代表的な作物中の残留農薬の高感度一斉分析が可能であることが実証されました。

【LCMS-201108TK-002】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp