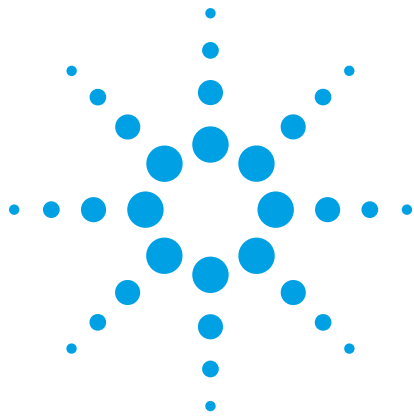




LC/MS/MS による茶中の残留農薬分析 QuEChERS を用いた サンプル前処理の最適化

アプリケーションノート

食品試験・農業

著者

Derick Lucas
Agilent Technologies, Inc

はじめに

茶はさまざまな文化に深く根ざしており、一般に癌、発作、骨粗鬆症などの疾病のリスクを下げることで健康を促進するものと考えられています [1、2]。茶に対する需要の高まりにより、作物の完全性を維持するための農薬の使用など、農作物の新しい栽培方法を実施することも必要になっています。下がり続ける最大残留限界値で数多くの許可農薬および禁止農薬を測定するためには、迅速で堅牢、そして効率的な茶製品向けメソッドが必要です [3]。サンプル前処理はこのプロセスに不可欠なステップです。複雑で、イオン抑制、共溶出、および機器の汚染などを引き起こす夾雑物が含まれることが多い植物マトリックスでは特に重要になります。

この実験では、紅茶および緑茶サンプルの前処理に QuEChERS (Quick (高速)、Easy (簡単)、Cheap (低価格)、Effective (効果的)、Rugged (高い耐久性)、Safe (安全)) 技術を使用しています。QuEChERS では、1) 有機溶媒および分離塩を使用した抽出、2) 吸着剤 (分散吸着剤) を使用したサンプルのクリーンアップ、3) LC または GC 分析 (またはその両方) の 3 つの簡単な手順に従います [4、5]。分散クリーンアップ吸着剤には、C18、1 級 - 2 級アミン (PSA)、グラファイトカーボンブラック (GCB) などが含まれます。GCB の使用は、大量の色素が含まれる茶サンプルでは重要性が増していますが、特に平面構造を持つ化合物などの分析対象物を除去することがあるため、注意して使用する必要があります。

迅速かつ容易にメソッド開発を行うために、計量済みの Agilent Bond Elut QuEChERS キットを使用して QuEChERS プロトコルを最適化しました。このメソッドでは色素の多いサンプルが十分にクリーンアップされ、ほとんどの農薬について高い回収率と再現性が提供されます。平面構造を持つ農薬について顕著な吸着が見られることはありません。



Agilent Technologies

材料とメソッド

HPLC グレードのアセトニトリルを Honeywell International, Inc. から購入しました。逆浸透水は Millipore 純水生成装置を使用して調製しました。ギ酸 (98 %) は ACS グレードのもので、Sigma-Aldrich Corp. から購入しました。茶サンプルは複数のメーカーのものを共同研究者からご提供いただきました。標準試料は Accustandards から 100 µg/mL アセトニトリル溶液として入手しました。これらを混合し、アセトニトリルで適切な濃度まで希釈した後、冷凍庫で -3 °C で保管しました。

サンプル前処理

抽出: Agilent Bond Elut QuEChERS オリジナル抽出チューブ、10 g のサンプル用 (p/n 5982-5550)

分散 SPE クリーンアップ: Agilent Bond Elut QuEChERS 分散汎用キット、15 mL 分散 SPE チューブ (400 mg PSA、400 mg C18、45 mg GCB、1,200 mg MgSO₄) (p/n 5982-0029)

ろ過: Captiva プレミアムシリンジフィルタ、ナイロンメンブレン、15 mm、0.2 µm (p/n 5190-5088)

QuEChERS 抽出

乾燥茶葉 (1 ± 0.01 g) を計量して 50 mL の遠心管に入れ、必要に応じてサンプルをスパイクしました。水 (10 mL) を遠心管に加え、

蓋をして 1 分間攪拌しました。サンプルを完全に湿らせた後、内部標準 (50 ng/mL のジメトアート-d6、ジウロン-d6、ダイアジノン-d10) を含むアセトニトリル (10 mL) を遠心管に加え、蓋をして 1 分間手で振とうし、超音波槽に 15 分間入れました。遠心管を取り出し、Bond Elut QuEChERS オリジナル抽出塩 (4 g の MgSO₄、1 g の NaCl) を加え、遠心管を 1 分間手で激しく振とうしました。その後、サンプルを 4,000 rpm で 5 分間遠心分離し、水溶性溶媒と有機溶媒に相分離させました (図 1、手順 1)。

分散固相抽出

遠心分離の後、上部アセトニトリル層 (6 mL) を Bond Elut QuEChERS 分散固相抽出キットの 15 mL チューブに移動しました。このチューブを 1 分間攪拌した後、4,000 rpm で 3 分間遠心分離しました。遠心分離の後、精製した抽出物から 2 mL を 10 mL 試験管に加え、窒素流下でほぼ乾燥するまで蒸発させました。このサンプルを 0.7 mL の H₂O + 0.1 % ギ酸 (FA)、0.2 mL のアセトニトリル、0.1 mL のアセトニトリルまたはキャリブレーション標準に再溶解しました。次に、シリンジフィルタを使用して、LC/MS/MS 分析用にサンプルをオートサンプリパイアルにろ過しました (図 1、手順 2)。

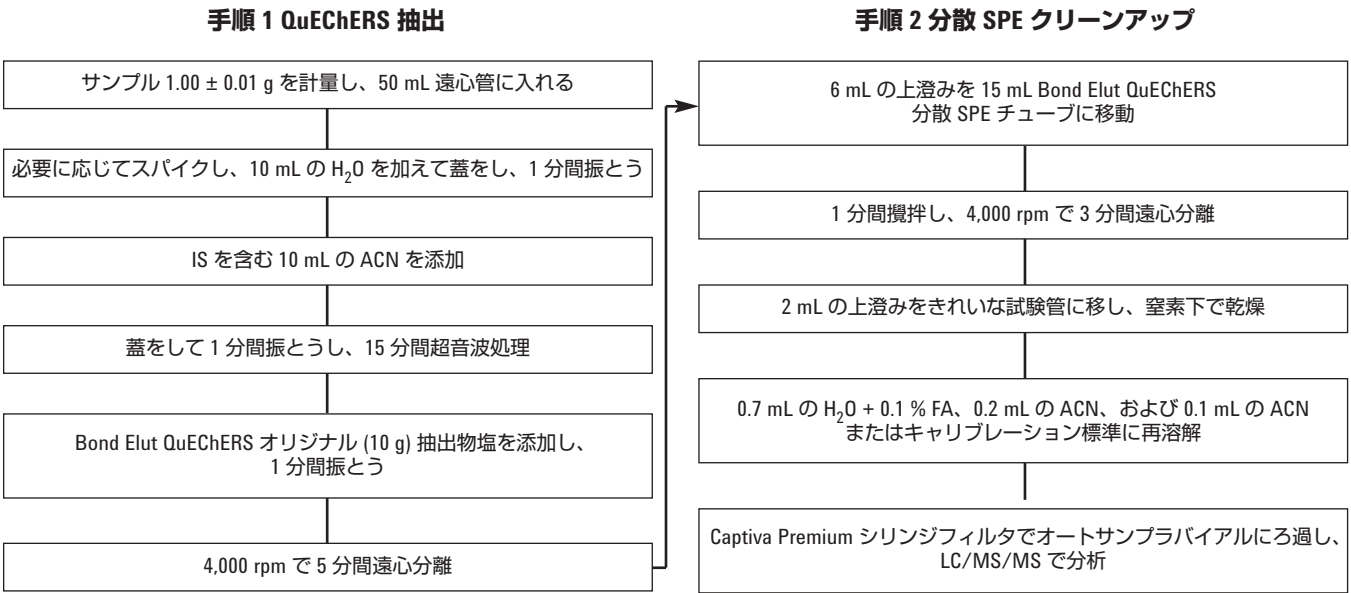


図 1. 緑茶および紅茶の抽出およびクリーンアップの QuEChERS によるワークフロー

LC 条件

カラム: Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18,
2.1 × 150 mm、1.8 μm (p/n 959759-902)

溶離液: A、水 + 0.1 % 酢酸
B、アセトニトリル + 0.1 % 酢酸

注入量: 10 μL

流量: 0.2 mL/min

グラジエント: 時間 (分) % B
0.0 5
0.5 5
5.0 60
7.0 80
12 95
15 95

温度: 22 °C

装置: Agilent 1290 Infinity LC、
Agilent 6410 トリプル四重極 LC/MS システム

MS イオン源のパラメータ

モード: ESI+

ガス温度: 300 °C

ガス流量: 7 L/min

ネブライザ: 35 psi

キャピラリ: 3,500 V

表 1 に MS/MS パラメータのリストを化合物ごとに示します。図 2 は、すべての農薬の 100 ppb スパイクの MRM を重ね表示したものです。

検量線と直線性

認定済み標準物質を混合して標準原液を調製しました。作業用標準は、アセトニトリルで適切に希釈して作成しました。ブランクの緑茶および紅茶サンプルを QuEChERS プロトコルで処理し、溶媒再溶解の際に適切な作業用標準を加えることで、マトリックスマッチ標準を 0.5、1、5、10、20、50、100、および 200 ng/mL レベルで調製しました。3 つの内部標準をすべてのサンプルに 50 ng/mL でスパイクし、QuEChERS ワークフローで処理しました。標準溶液によって R^2 が 0.992 以上の直線の検量線が生成されました (データは示していない)。

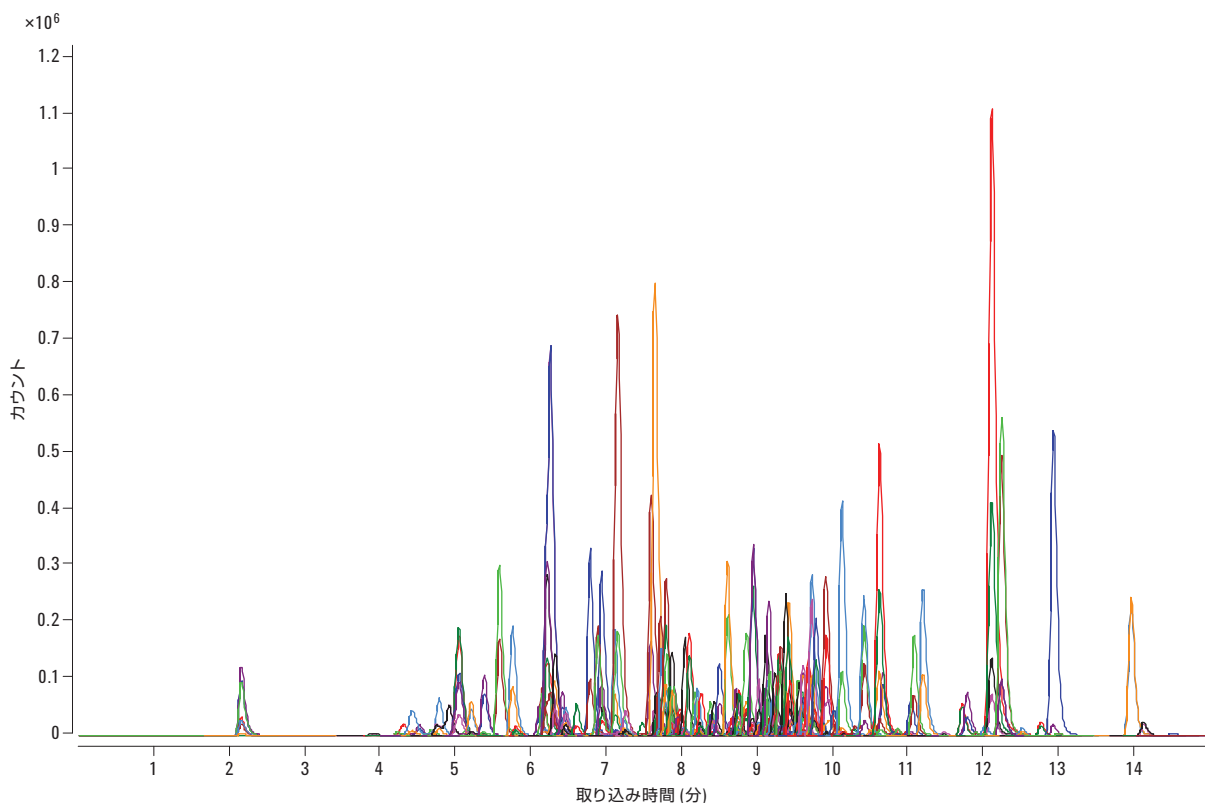


図 2. この実験で分析した 176 種類の農薬を 100 ppb で紅茶にスパイクしたときの MRM クロマトグラムの重ね表示

結果と考察

QuEChERS 塩およびクリーンアップキットの選択

この実験では、最適な回収率と再現性を得るために複数の抽出塩キットを評価しました。Bond Elut QuEChERS オリジナル、AOAC 2007.01、および EN 15662 抽出塩をテストした後、1 g の NaCl と 4 g の MgSO_4 が含まれるオリジナル抽出キットによって総合的に最大の回収率が得られることがわかりました。対象化合物とともに抽出される色素が多いため、GCB が含まれる分散クリーンアップキットを選択する必要がありました。PSA、C18、GCB、および MgSO_4 が含まれる Bond Elut QuEChERS 分散 SPE キットは大幅にクリーンなサンプルと優れた回収率を提供し、平面構造を持つ農薬 (カルベンダジム、チアベンダゾール、トリシクラゾール、ピリメタニル) の吸着は最小限から中程度でした。

回収率と再現性

このメソッドは、緑茶および紅茶マトリックス中の 176 種類のほとんどの農薬について優れた回収率と再現性を提供しました。緑茶サンプルでは、10 ppb での農薬回収率の 82 % と 100 ppb での農薬回収率の 92 % が 70 % から 120 % の範囲に収まりました。紅茶サンプルでは、10 ppb での農薬回収率の 76 % と 100 ppb での農薬回収率の 88 % が 70 % から 120 % の範囲に収まりました。図 3 に示すように、50 % を下回る回収率を示した農薬は比較的少なく、検出されなかった農薬もいくつかありました。農薬と、対応する回収率および相対標準偏差の一覧を表 2 に示します。

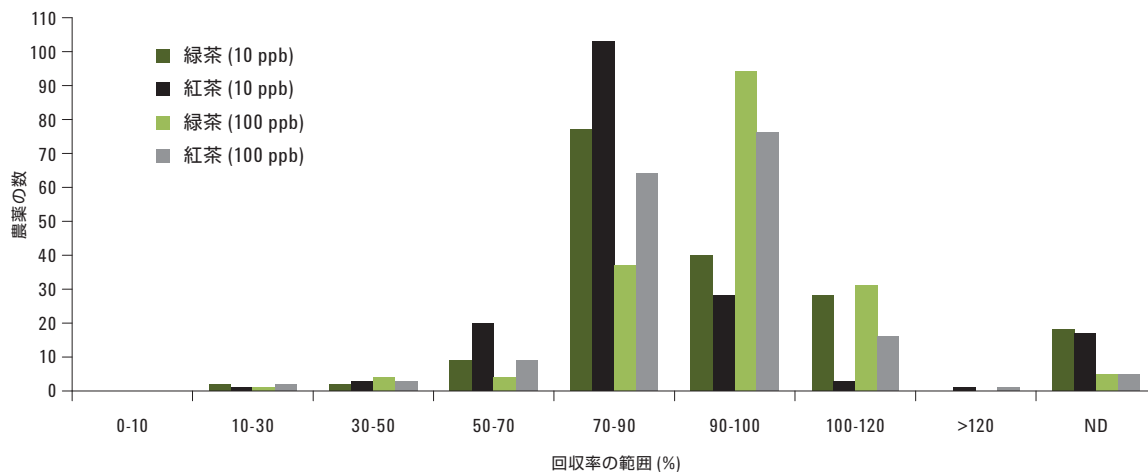


図 3. 176 種類の農薬の回収率範囲のプロット

表 1. この実験で使用した化合物と対応する MS/MS パラメータのリスト

化合物	プリカーサ イオン	MRM 1	コリジョン エネルギー 1 (V)	MRM 2	コリジョン エネルギー 2 (V)	フラグメンタ (V)	リテンション タイム (分)
プロバモカルブ	189.2	144.1	10	102.1	15	120	2.128
アミノカルブ	209.1	152.1	10	137.1	20	120	2.145
ピメトロジン	218.1	105.0	20	79.0	20	110	2.148
アセフェート	184.0	143.0	5	95.0	20	90	2.154
メタミドホス	142.0	125.0	10	94.0	15	80	3.902
オメトエート	214.0	183.0	5	125.0	20	80	4.495
アルジカルブスルホキシド	207.1	132.1	5	89.0	5	80	4.662
カルベンダジム	192.1	160.1	20	132.1	25	90	4.753
チアベンダゾール	202.0	175.0	30	131.1	40	120	4.889
フベリダゾール	185.1	157.1	25	156.0	30	120	5.02
メキサカルベート	223.0	166.0	10	151.0	20	110	5.023
ニテンピラム	271.0	237.0	15	224.0	15	100	5.126
モノクロトホス	224.0	193.0	0	127.0	10	100	5.18
ブトキシカルボキシム	223.0	166.0	0	106.0	5	90	5.185
アルジカルブスルホン	223.1	148.0	5	76.0	5	80	5.321
ジクロトホス	238.0	127.0	5	112.1	15	90	5.357
ピリミカルブ	239.2	182.1	15	72.0	20	120	5.562
バミドチオン	288.1	146.1	10	118.0	20	80	5.734
チアメトキサム	292.0	211.0	10	181.0	20	80	5.779
アミトラズ	294.1	163.0	10	121.9	35	110	5.791
メビンホス	225.0	193.0	1	127.0	15	80	6.084
カルボフラン-3-ヒドロキシ	255.1	220.1	5	163.1	15	70	6.13
クロチアニジン	250.0	169.0	5	132.0	15	90	6.16
セクブメトン	226.2	170.0	15	142.0	25	100	6.203
プロメトン	226.2	184.1	20	142.1	20	120	6.244
テルブメトン	226.2	170.1	15	114.1	20	120	6.244
フェヌロン	165.1	120.0	15	72.0	15	120	6.29
シメトリン	214.1	144.1	20	124.1	20	120	6.301
イミダクロプリド	256.1	209.1	10	175.0	10	80	6.342
トリシクラゾール	190.0	163.0	25	136.0	30	120	6.391
ジメトエート-d6	236.0	205.0	5	171.0	10	80	6.437
ジメトエート	230.0	199.0	5	171.0	10	80	6.437
アセタミプリド	223.1	126.0	15	56.0	15	80	6.443
イマザリル	297.1	255.0	20	159.0	20	160	6.6
テブチウロン	229.1	172.1	15	116.0	20	120	6.768
メトキシロン	229.1	156.0	20	72.0	20	120	6.77
シモキサニル	199.1	128.1	5	111.0	15	80	6.813
アメトリン	228.1	186.1	20	96.1	25	120	6.919
カルベタミド	237.1	192.1	5	118.0	10	80	6.932
チアクロプリド	253.0	186.0	10	126.0	15	120	6.937
メトプロトリン	272.2	198.1	20	170.1	30	140	6.97
メタベンズチアズロン	222.1	165.1	15	150.0	20	120	7.097
チジアズロン	221.0	128.0	12	102.0	8	100	7.097
アルジカルブ	116.1	89.0	5	70.0	5	80	7.107
フェンプロピモルフ	304.3	147.1	30	130.0	30	120	7.114
スピロキサミン	298.3	144.1	20	100.1	20	120	7.168
エトキサゾール	360.2	141.0	28	113.0	50	155	7.213

化合物	プリカーサ イオン	MRM 1	コリジョン エネルギー 1 (V)	MRM 2	コリジョン エネルギー 2 (V)	フラグメンタ (V)	リテンション タイム (分)
オキサジキシル	279.1	219.1	10	102.0	10	80	7.236
チオファネートメチル	343.0	192.0	21	151.0	20	100	7.463
プロメトリン	242.1	200.1	20	158.1	20	120	7.578
メソトリオン	340.1	227.8	49	104.1	15	80	7.61
テルブトリン	242.1	186.1	15	71.0	20	120	7.626
メトリブジン	215.1	187.1	15	131.0	20	120	7.672
スピノサド A	732.5	142.1	10	98.0	10	80	7.688
フルトリアホル	302.1	123.0	20	70.0	15	120	7.7
プロボスキル	210.1	168.1	5	111.0	10	80	7.72
ジオキサカルブ	224.0	167.1	0	123.1	15	80	7.743
ベンジオカルブ	224.1	167.1	5	109.0	10	80	7.748
ホルメタナート	222.1	165.1	15	120.0	20	120	7.763
シクルロン	199.4	89.0	15	72.0	25	120	7.771
カルボフラン	222.1	165.1	10	123.0	15	120	7.783
ピリメタニル	200.1	183.0	25	107.1	25	120	7.82
ホルクロルフェヌロン	248.1	155.1	12	129.1	12	95	7.848
クロロトルロン	213.1	140.0	20	72.0	20	120	7.854
フルオメツロン	233.1	160.0	20	72.0	20	120	7.877
ジウロン	233.0	160.0	20	72.0	20	120	7.877
ジウロン-d6	239.0	78.0	20			120	7.877
スルフェントラゾン	404.5	307.1	20	307.1	20	110	7.906
ピラカルボリド	218.1	125.1	12	55.1	36	115	7.955
スピノサド D	746.5	558.4	5	142.1	15	120	7.971
カルバリル	202.1	145.1	5	117.1	10	80	7.977
チオファノックス	241.1	184.0	5	57.1	15	120	8.019
イソプロツロン	207.2	165.1	15	72.0	15	120	8.025
メタラキシル	280.2	220.1	10	192.0	15	120	8.085
アトラジン	216.1	174.1	15	132.0	20	120	8.102
エチオフェンカルブ	226.1	164.1	5	107.1	5	80	8.155
カルボキシ	236.1	143.0	15	87.0	20	120	8.188
モノリヌロン	215.1	148.1	10	126.0	15	120	8.217
エマメクチン B1a	886.7	158.0	40	126.0	40	150	8.271
イソプロカルブ	194.0	137.0	20	95.0	5	80	8.361
ヌアリモル	315.1	252.1	25	81.0	30	120	8.371
プロクロラズ	376.0	308.0	10	266.0	10	80	8.407
ブピリメート	317.2	272.0	20	166.1	25	120	8.419
メトプロムロン	259.0	170.0	15	148.1	15	120	8.423
ヒドラメチルノン	495.2	323.1	28	151.0	50	220	8.525
パクロブトラゾール	294.1	165.0	20	70.0	20	120	8.589
トリアジメノール	296.1	227.1	5	70.0	10	80	8.594
プロファミ	180.1	138.1	5	120.0	15	80	8.629
エチプロル	397.1	351.3	19	255.4	37	110	8.654
シプロジニル	226.1	108.0	30	93.0	40	120	8.693
デスメディファミ	301.1	182.1	5	136.0	20	80	8.723

化合物	プリカーサ イオン	MRM 1	コリジョン エネルギー 1 (V)	MRM 2	コリジョン エネルギー 2 (V)	フラグメンタ (V)	リテンション タイム (分)
フェンメディファム	301.1	168.1	5	136.1	20	80	8.727
シデュロン	233.0	137.0	15	94.0	15	100	8.742
トリチコナゾール	318.1	125.2	41	70.1	15	110	8.749
フィプロニル	437.0	368.0	30	263.0	40	120	8.76
シプロコナゾール	292.1	125.0	15	70.0	15	120	8.841
フルジオキシニル	229.0	185.0	15	158.0	20	120	8.896
メチオカルブ	226.1	169.1	5	121.1	10	80	8.916
イプロバリカルブ	321.2	203.1	5	119.1	20	80	8.921
フララキシル	302.1	242.1	10	95.0	27	110	8.926
フェナリモル	331.0	268.0	25	81.0	30	120	9.002
ジエトフェンカルブ	268.2	226.1	5	152.0	20	80	9.002
イソキサフルトール	360.1	251.0	10	69.0	10	120	9.006
ブロムコナゾール	376.0	159.0	20	70.0	20	80	9.04
アゾキシストロビン	404.1	372.1	10	344.1	15	120	9.062
リニュロン	249.0	182.0	15	160.0	20	120	9.083
ミクロブタニル	289.1	125.0	20	70.0	15	120	9.096
プロメカルブ	208.1	151.1	5	109.1	10	80	9.098
テトラコナゾール	372.0	159.1	36	70.1	16	150	9.116
エボキシコナゾール	330.1	141.0	20	121.0	20	120	9.136
フェンアミドン	312.1	236.1	4	92.1	20	120	9.154
ジクロブトラゾール	328.1	159.0	20	70.0	20	120	9.185
トリアジメホン	294.1	197.0	15	69.0	20	120	9.216
フルシラゾール	316.1	247.1	15	165.0	20	120	9.279
フェンヘキサミド	302.1	97.1	25	55.1	30	80	9.294
メフェナセット	299.1	148.1	8	120.1	24	110	9.297
フルキンコナゾール	376.0	349.1	23	307.1	23	80	9.357
テブコナゾール	308.2	151.0	20	70.0	20	120	9.364
アシベンゾラール-S-メチル	211.0	136.0	20	91.0	25	120	9.39
メトキシフェノジド	369.0	313.0	0	149.0	15	90	9.395
ビフェナゼート	301.0	198.0	5	170.0	20	80	9.396
フェンブコナゾール	337.1	125.0	20	70.0	20	120	9.42
エトフメサート	304.1	287.1	4	241.1	4	90	9.43
トリフルミゾール	346.1	278.1	5	73.1	10	80	9.438
ジフロベンズロン	311.0	158.0	10	141.0	15	80	9.503
ビテルタノール	338.2	269.2	5	99.0	10	80	9.529
フルトラニル	324.0	282.0	10	262.0	20	120	9.55
メバニピリム	224.1	106.0	25	77.0	30	120	9.578
メプロニル	270.0	228.0	10	119.0	25	120	9.597
フェノキシカルブ	302.1	116.1	10	88.0	20	120	9.602
フルオキサストロビン	459.0	427.1	15	188.0	40	130	9.603
ヘキサコナゾール	314.1	159.0	10	70.0	20	120	9.658
モリネート	188.1	126.0	10	83.0	15	120	9.663
ペンコナゾール	284.1	159.0	20	70.0	15	120	9.7
メトコナゾール	320.2	125.0	30	70.0	25	120	9.706

化合物	プリカーサ イオン	MRM 1	コリジョン エネルギー 1 (V)	MRM 2	コリジョン エネルギー 2 (V)	フラグメンタ (V)	リテンション タイム (分)
ブタフェナシル	492.0	348.8	10	330.8	23	90	9.729
フルフェナセット	364.1	194.1	5	152.1	10	80	9.741
ジモキシストロビン	327.1	205.0	5	116.0	20	110	9.771
プロピコナゾール	342.1	159.0	20	69.0	20	120	9.891
テブフェノジド	353.2	297.2	5	133.1	20	80	9.895
プロチオコナゾール	344.1	189.0	20	125.0	40	90	9.895
ジニコナゾール	326.1	159.0	30	70.0	25	120	9.901
ネブロン	275.1	88.1	15	57.0	20	120	10.004
カルフェントラゾン-エチル	412.0	366.0	15	346.0	20	120	10.043
ピコキシストロビン	368.1	205.1	5	145.1	20	80	10.115
トリフルムロン	359.0	156.0	20	139.0	20	120	10.124
クレソキシムメチル	314.1	267.0	5	206.1	5	80	10.141
ファモキサドン	392.2	331.2	4	238.1	12	90	10.284
ベナラキシル	326.2	294.0	5	148.1	10	120	10.403
イブコナゾール	334.1	125.0	45	70.1	22	110	10.406
ヘキサフルムロン	461.0	158.0	10	141.0	20	120	10.499
ゾキサミド	336.0	187.0	16	159.0	36	125	10.628
フェナザキン	307.2	161.1	15	57.0	20	120	10.636
ピラクロストロビン	388.1	194.1	10	163.0	20	120	10.645
ジメトモルフ	388.1	301.1	20	165.0	25	120	10.654
ブプロフェジン	306.2	201.1	10	116.1	15	120	10.655
クロフェンテジン	303.0	138.1	8	102.1	40	99	10.79
ダイアジノン	305.1	169.0	20	153.1	20	160	10.856
ダイアジノン-d10	315.1	163.1	20			160	10.856
インドキサカルブ	528.0	203.0	36	150.0	16	120	10.858
マラチオン	331.0	126.9	5	99.0	10	80	10.886
テフルベンズロン	381.0	158.0	10	141.0	15	80	10.966
チオベンカルブ	258.3	125.1	25	100.1	5	100	11.033
トリフロキシストロビン	409.1	206.1	10	186.1	15	120	11.072
ベンゾキシメート	364.1	199.0	5	105.0	20	80	11.197
ルフェヌロン	511.0	158.0	10	141.0	20	80	11.475
テブフェンピラド	334.0	145.0	24	117.0	32	175	11.709
キノキシフェン	308.0	272.0	24	197.0	32	135	11.789
クレトジム	360.1	240.2	12	136.1	28	131	11.891
ピペロニルブトキシド	356.1	177.0	8	119.0	37	110	12.108
フラチオカルブ	383.2	252.1	10	195.1	15	120	12.113
ピリプロキシフェン	322.1	185.0	16	96.1	8	100	12.234
クロルフルアズロン	540.0	382.9	15	158.0	15	120	12.508
エプリノメクチン B1a	914.6	468.3	5	330.3	10	150	12.71
ヘキシチアゾックス	353.1	228.0	10	168.1	20	120	12.769
フェンピロキシメート	422.2	366.2	15	135.0	40	130	12.914
プロバルギット	373.1	81.0	25	57.0	25	160	13.004
ピリダベン	365.1	309.1	10	147.0	20	80	13.952
スピロジクロフェン	411.0	313.0	5	71.2	15	110	14.144
エバーメクチン B1a	890.6	305.0	20	145.2	43	130	14.503

表 2. この実験で緑茶および紅茶に使用した化合物とその回収率および相対標準偏差 (RSD) (n = 4)

化合物	緑茶				紅茶			
	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD
プロパモカルブ	46.6	6.0	52.0	8.7	63.1	17.6	56.0	5.7
アミノカルブ	85.7	7.3	95.0	4.7	92.3	8.5	92.4	3.1
ピメトロジン	30.3	7.3	32.8	5.4	ND		10.0	9.8
アセフェート	80.5	5.2	85.7	4.2	99.7	3.2	91.5	2.7
メタミドホス	85.1	4.8	78.4	2.3	66.5	14.8	71.5	7.1
オメトエート	81.7	11.4	91.6	7.4	83.4	4.4	89.5	4.7
アルジカルブスルホキシド	73.7	14.2	85.0	7.3	92.8	13.8	82.5	3.6
カルベンダジム	95.9	12.6	85.1	8.9	67.2	8.4	73.9	6.1
チアベンダゾール	59.1	7.4	66.6	6.4	55.2	8.0	65.3	6.9
フベリダゾール	71.9	2.0	84.5	2.0	67.8	6.0	77.6	4.1
メキサカルベート	81.6	4.2	95.5	3.5	124.7	17.5	94.9	8.8
ニテンピラム	67.2	8.5	73.6	4.5	57.6	10.2	61.0	2.9
モノクロトホス	100.1	6.2	82.9	4.4	103.2	6.4	81.5	9.5
ブトキシカルボキシム	91.7	7.6	99.2	5.4	89.9	11.5	110.3	6.0
アルジカルブスルホン	88.9	2.3	105.7	6.9	95.4	5.9	98.1	3.1
ジクロトホス	86.1	5.3	91.0	8.9	78.2	4.0	79.7	5.7
ピリミカルブ	ND	ND	104.6	5.9	82.8	24.0	80.8	8.1
バミドチオン	95.6	15.1	91.2	7.5	72.2	5.1	90.2	4.5
チアメトキサム	87.7	5.0	88.9	7.7	79.0	5.5	85.6	7.6
アミトラズ	21.8	21.5	31.4	8.2	ND		18.9	15.9
メビンホス	73.9	11.8	93.7	7.2	66.3	14.0	86.7	4.5
カルボフラン-3-ヒドロキシ	ND		80.3	8.7	42.9	33.5	75.2	15.0
クロチアニジン	104.4	16.1	99.8	12.5	71.6	11.0	104.3	3.0
セクブメトン	90.5	1.6	95.4	9.3	87.2	7.4	89.8	7.7
プロメトン	86.9	6.5	96.5	8.7	89.6	5.0	89.0	4.2
テルブメトン	110.3	7.5	101.2	3.2	85.6	6.1	98.2	1.2
フェヌロン	82.8	9.4	93.1	7.1	83.6	6.5	91.5	4.1
シメトリン	93.7	5.2	100.1	2.1	90.2	7.3	91.1	4.1
イミダクロプリド	110.1	4.1	90.7	3.5	82.4	7.1	91.2	3.6
トリシクラゾール	60.1	4.4	67.1	4.1	59.9	3.8	65.4	2.6
ジメトエート	102.9	10.0	103.3	9.3	98.8	4.4	93.0	4.9
アセタミプリド	93.3	9.0	96.6	4.7	82.8	8.5	85.8	5.0
イマザリル	90.1	3.2	91.0	7.5	84.7	5.5	89.8	2.8
テブチウロン	83.1	7.8	91.3	5.2	81.6	4.4	87.6	2.8
メトキシロン	99.2	7.1	96.0	9.3	90.4	8.1	89.3	2.0
シモキサニル	86.9	6.8	87.2	11.6	87.6	5.5	84.3	7.6
アメトリン	97.6	11.4	97.2	3.1	90.1	14.2	97.2	5.1
カルベタミド	100.3	5.9	98.1	8.2	88.7	4.9	96.4	3.9
チアクロプリド	85.4	4.7	91.6	9.6	80.6	8.6	87.3	7.2
メトプロトリン	94.4	3.2	99.3	2.1	94.6	10.0	102.8	5.6
メタベンズチアズロン	90.4	4.3	94.9	9.6	86.2	4.4	90.5	4.3

化合物	緑茶				紅茶			
	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD
チジアズロン	69.2	13.4	72.6	9.3	68.2	5.0	77.3	3.7
アルジカルブ	90.0	4.1	96.3	7.1	80.6	7.0	94.0	6.1
フェンプロピモルフ	80.1	4.8	88.8	10.2	89.5	7.3	93.2	5.3
スピロキサミン	79.4	6.5	84.1	5.6	74.0	3.3	84.5	2.8
エトキサゾール	84.3	3.3	95.9	10.9	98.8	7.7	122.3	10.1
チオファネートメチル	ND		80.2	7.5	ND		77.2	7.5
プロメトリン	81.9	5.6	84.0	4.4	78.9	6.3	84.0	3.4
メソトリオン	ND		ND		ND		ND	
テルブトリン	96.3	9.3	90.2	3.9	79.7	6.8	80.9	4.0
メトリブジン	89.1	6.2	98.0	7.7	83.8	5.9	94.9	5.2
スピノサド A	73.5	3.5	85.1	6.1	72.5	6.4	85.4	4.9
フルトリアホル	79.8	5.4	93.5	4.7	82.3	7.8	94.7	6.5
プロボスキル	119.7	10.1	111.8	7.7	91.6	8.0	102.0	6.9
ジオキサカルブ	98.9	3.3	106.7	3.5	89.9	4.1	99.2	5.3
ベンジオカルブ	112.6	13.7	105.1	7.5	74.2	12.1	90.1	5.5
ホルメタナート	74.9	10.8	76.0	5.7	60.8	4.3	68.7	3.0
シクルロン	95.5	6.3	104.6	5.6	85.9	5.1	92.2	3.8
カルボフラン	90.4	4.3	96.8	6.5	85.4	5.5	90.4	5.3
ピリメタニル	72.6	6.8	71.8	9.5	78.2	8.5	82.4	8.4
ホルクロルフェヌロン	81.5	7.3	76.9	4.2	33.6	15.5	79.9	4.2
クロロトルロン	95.1	9.3	105.6	3.9	87.6	8.5	91.9	6.2
フルオメツロン	91.3	5.4	94.6	2.4	90.1	6.9	87.3	5.3
ジウロン	90.7	4.5	97.2	7.5	86.1	6.4	88.9	5.0
スルフェントラゾン	66.2	9.4	88.0	2.3	11.8	36.7	37.0	14.7
ピラカルボリド	96.7	9.1	95.5	3.6	83.2	5.7	91.5	4.6
スピノサド D	ND		55.7	14.9	ND		57.7	18.9
カルバリル	100.9	5.3	100.5	5.8	93.1	4.2	96.9	2.9
チオファノックス	ND		109.0	13.2	ND		105.0	10.2
イソプロツロン	110.0	7.0	108.3	8.8	87.9	11.5	94.5	3.1
メタラキシル	88.0	4.6	93.8	3.0	87.5	6.9	86.2	4.8
アトラジン	89.0	6.7	91.5	5.7	88.5	4.7	93.4	5.8
エチオフェンカルブ	101.1	7.1	110.4	4.6	95.5	8.7	97.2	7.1
カルボキシン	83.5	6.6	85.9	7.5	67.1	14.1	84.9	2.5
モノリヌロン	84.9	4.8	95.7	8.0	89.8	7.0	95.1	6.2
エマメクチン B1a	ND		40.4	29.5	ND		38.5	12.8
イソプロカルブ	ND		97.9	5.4	ND		85.9	4.4
ヌアリモル	80.7	7.2	86.9	11.3	77.8	6.4	89.6	5.0
プロクロラズ	77.7	9.6	89.4	9.6	87.6	7.5	94.7	7.4
ブピリメート	90.8	8.8	95.4	2.1	84.0	9.4	85.3	4.3
メトプロムロン	89.1	8.3	90.7	5.3	88.1	16.5	90.7	4.3
ヒドラメチルノン	20.9	4.6	22.8	8.3	48.7	8.6	53.3	6.3
パクロブトラゾール	81.6	7.0	94.3	4.0	81.5	11.8	85.5	3.1
トリアジメノール	81.7	3.1	93.1	3.5	85.0	4.2	90.6	6.5
プロファム	ND		90.8	4.5	ND		89.8	7.5
エチプロル	92.0	6.2	93.3	5.2	85.4	12.8	96.3	4.2
シプロジニル	89.6	9.0	91.1	3.7	67.8	7.6	93.1	1.7

化合物	緑茶				紅茶			
	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD
デスメディファム	55.2	21.7	96.2	3.5	62.4	9.5	94.2	6.5
フェンメディファム	63.2	11.7	109.2	4.5	96.4	10.5	95.3	4.8
シデュロン	96.8	4.7	94.1	2.0	79.3	6.7	83.6	3.3
トリチコナゾール	76.9	6.6	91.2	8.2	79.0	11.4	92.5	4.6
フィプロニル	ND		101.0	11.6	ND		60.9	17.9
シプロコナゾール	87.7	6.9	96.0	3.3	82.4	8.2	83.4	7.2
フルジオキソニル	86.9	14.5	100.2	3.9	78.7	10.8	99.2	4.9
メチオカルブ	83.8	12.1	90.3	6.4	85.0	8.2	95.1	4.4
イプロバリカルブ	70.7	10.4	87.8	4.2	81.5	15.1	79.3	11.3
フララキシル	80.4	5.7	91.4	3.9	81.7	7.8	94.4	1.9
フェナリモル	82.6	7.8	91.5	7.1	81.9	5.4	85.4	5.1
ジエトフェンカルブ	ND		ND		ND		ND	
イソキサフルトール	102.8	8.9	97.3	6.2	117.7	10.7	95.9	7.0
プロムコナゾール	85.6	9.0	90.8	5.2	62.9	17.4	71.8	11.0
アゾキシストロビン	104.4	8.2	106.2	6.7	92.4	5.0	101.7	4.7
リニュロン	95.4	7.4	92.7	3.7	82.7	5.0	82.1	2.8
ミクロブタニル	84.0	4.3	96.5	7.9	87.5	7.5	92.7	6.9
プロメカルブ	ND		88.7	3.5	ND		95.7	3.5
テトラコナゾール	72.5	6.0	89.6	7.4	79.5	6.2	89.8	6.0
エボキシコナゾール	86.0	5.1	98.6	3.9	90.9	3.9	90.0	5.5
フェンアミドン	94.1	6.8	103.0	2.7	91.2	8.8	101.0	3.7
ジクロブトラゾール	91.4	16.8	92.2	5.1	78.5	10.4	87.2	5.1
トリアジメホン	100.3	8.9	97.1	3.7	83.4	11.5	95.1	7.7
フルシラゾール	95.4	6.9	91.8	4.4	90.4	9.5	85.5	5.3
フェンヘキサミド	84.8	5.7	96.3	4.9	78.6	4.1	90.1	2.5
メフェナセット	101.4	6.3	99.8	3.2	84.5	8.5	103.8	6.2
フルキンコナゾール	95.1	9.9	99.9	3.5	84.4	4.4	95.2	3.6
テブコナゾール	97.5	12.8	89.9	5.6	89.7	11.0	86.1	14.5
アシベンゾラール-S-メチル	85.0	7.1	90.4	3.7	52.0	22.9	94.4	4.7
メトキシフェノジド	112.0	2.2	107.8	9.1	102.7	7.8	101.8	6.6
ビフェナゼート	95.8	9.1	91.1	8.2	63.5	13.3	56.9	23.0
フェンブコナゾール	95.8	14.8	94.0	7.3	81.6	17.9	93.0	7.3
エトフメサート	86.7	10.9	99.6	5.8	90.6	9.4	100.6	4.8
トリフルミゾール	54.8	19.6	97.8	14.6	75.3	17.2	94.8	10.6
ジフロベンズロン	103.0	12.9	91.8	10.6	86.2	13.2	96.2	9.5
ビテルタノール	85.6	7.1	91.8	6.4	80.3	5.2	92.3	4.4
フルトラニル	85.6	5.0	90.9	4.0	79.3	8.0	86.3	3.7
メバニピリム	92.9	6.7	99.2	6.8	90.7	6.2	96.2	1.8
メプロニル	92.8	6.7	96.9	3.7	83.1	9.7	79.6	3.5
フェノキシカルブ	97.1	7.4	98.5	5.4	90.3	12.5	92.8	8.5
フルオキサストロビン	94.5	6.1	103.9	8.6	89.5	8.2	101.3	3.2
ヘキサコナゾール	76.0	5.9	90.0	5.4	77.8	8.1	88.7	5.8
モリネート	90.9	12.6	99.7	2.6	92.3	15.1	95.7	7.6
ペンコナゾール	81.4	5.8	95.3	3.5	83.0	7.5	89.4	7.2
メトコナゾール	96.3	10.7	97.3	5.1	75.6	8.7	77.9	7.3
ブタフェナシル	109.1	9.4	103.0	2.5	80.6	16.0	93.5	6.9

化合物	緑茶				紅茶			
	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD	10 ppb % 回収率	10 ppb % RSD	100 ppb % 回収率	100 ppb % RSD
フルフェナセット	109.8	7.8	102.6	5.6	82.3	9.4	85.6	5.6
ジモキシストロビン	104.9	3.7	108.5	9.0	93.1	5.7	102.1	5.1
プロピコナゾール	80.3	5.7	94.1	6.7	87.7	7.8	96.4	4.3
テブフェノジド	111.5	6.0	112.6	11.6	91.3	5.1	97.8	7.5
プロチオコナゾール	ND		ND		ND		ND	
ジニコナゾール	86.0	8.2	93.4	4.5	75.0	6.1	91.0	5.9
ネブロン	88.5	8.2	94.8	5.1	73.5	4.9	92.3	5.1
カルフェントラゾン-エチル	87.0	4.0	98.9	6.6	87.9	8.9	95.7	5.2
ピコキシストロビン	106.5	8.1	100.1	4.2	81.6	8.4	93.1	3.2
トリフルムロン	104.8	20.3	103.8	9.6	72.3	12.2	84.8	8.6
クレソキシムメチル	104.5	9.4	94.9	7.6	87.6	8.8	100.1	5.5
ファモキサドン	ND		ND		ND		ND	
ベナラキシル	105.2	7.5	113.2	9.0	85.7	4.2	96.6	5.6
イブコナゾール	80.3	2.4	95.5	3.9	76.2	6.1	92.2	4.5
ヘキサフルムロン	ND		87.0	10.9	ND		77.1	21.0
ゾキサミド	87.0	3.0	100.6	5.3	85.9	7.1	91.2	6.6
フェナザキン	85.0	6.6	88.4	2.8	85.3	4.8	98.4	2.5
ピラクロストロビン	104.5	10.5	98.2	3.4	93.2	9.9	85.0	13.0
ジメトモルフ	73.6	6.7	92.3	2.5	78.6	12.4	96.3	2.5
ブプロフェジン	ND		98.9	7.6	ND		97.9	9.6
クロフェンテジン	98.7	14.1	93.3	9.4	77.9	5.7	90.1	4.3
ダイアジノン	90.0	8.0	93.2	5.5	92.9	6.2	84.6	7.5
インドキサカルブ	90.3	10.3	92.3	9.3	83.2	6.7	100.6	4.4
マラチオン	96.6	7.2	92.6	3.8	95.2	11.8	97.6	1.8
テフルベンズロン	82.6	5.6	90.5	9.3	78.0	10.4	88.8	7.4
チオベンカルブ	83.1	3.3	92.2	6.0	79.1	6.3	89.2	6.5
トリフロキシストロビン	107.8	15.4	105.1	5.1	83.0	10.9	104.1	5.1
ベンゾキシメート	84.5	3.1	99.9	4.9	75.1	11.0	91.9	4.8
ルフェヌロン	84.0	3.9	92.8	7.3	77.9	12.5	93.0	5.5
テブフェンピラド	75.0	5.7	86.8	8.8	73.5	6.7	88.3	5.6
キノキシフェン	74.2	5.4	87.4	7.8	65.4	4.9	74.4	8.9
クレトジム	55.3	18.2	47.4	8.4	50.5	22.8	48.5	14.0
ピペロニルブトキシド	86.9	7.1	89.2	8.0	89.3	6.7	93.5	6.6
フラチオカルブ	70.4	16.5	93.2	7.0	71.3	23.1	92.4	4.8
ピリプロキシフェン	86.1	8.3	89.3	8.2	73.5	4.9	87.3	3.9
クロルフルアズロン	ND		88.4	4.7	54.2	16.7	84.1	8.4
エプリノメクチン B1a	ND		ND		ND		ND	
ヘキシチアゾックス	72.4	12.3	89.2	2.7	63.3	21.6	91.2	5.7
フェンピロキシメート	100.5	9.5	103.5	5.3	86.3	11.5	97.5	3.3
プロバルギット	75.4	16.8	93.7	4.0	77.6	16.1	91.8	5.8
ピリダベン	83.7	4.1	85.3	9.6	74.8	9.1	87.9	5.9
スピロジクロフェン	81.9	4.8	87.1	6.0	80.5	4.7	85.2	4.1
エバーメクチン B1a	85.1	7.8	91.9	14.3	73.1	8.0	102.5	8.1
アバメクチン	77.7	9.2	94.1	16.8	70.0	6.9	102.3	6.3

ND = 不検出

結論

緑茶および紅茶に含まれる 176 種類の農薬の LC/MS/MS 分析用に QuEChERS サンプル前処理を最適化しました。このメソッドは、UPLC/MS/MS プラットフォームで高速の分離と高感度の検出を提供しました。サンプル前処理によって色素を多く含む茶サンプルについて十分なクリーンアップが実行され、ほとんどの農薬について高い回収率が得られました。

LC/MS/MS は残留農薬分析のためのパワフルなツールですが、GC を利用できる一部の農薬グループには対応しません。今後の研究で、乾燥植物マトリックスに含まれる農薬の GC/MS/MS による分析の最適化についてさらに調べる予定です。GC を利用できるこれらの農薬の一部は GCB 吸着剤に保持されるため、色素の除去では、サンプルのクリーンアップと対象化合物の回収率とのバランスを慎重にとる必要があります。LC と GC のワークフローを組み合わせることで、緑茶と紅茶に含まれる農薬を分析するための完全なソリューションが提供され、非常に複雑な他の乾燥植物マトリックスに転送できるメソッドが得られます。

参考文献

1. Y. Tomata, *et al.*, *Am. J. Clin.Nutr.* **95**, 732 (2012).
2. T. M. Vance, *et al.*, *Nutr.Cancer* **65**, 793 (2013).
3. D. Hayward, *et al.*, *Anal.Chem.* **85**, 4686 (2013).
4. M. Anastassiades, *et al.*, *J. AOAC Int.* **86**, 412 (2003).
5. S. J. Lehotay, K. Mastovská, A. R. Lightfield, *J. AOAC Int.* **88**, 615 & 60A (2005).

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト (www.aglient.com/chem/jp) をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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. 2013

Printed in Japan

December 17, 2013

5991-3728JAJP



Agilent Technologies