

JEOL USA, INCアプリケーションデータ

GC/MS/MSを用いた生薬中の農薬分析

関連製品: 質量分析計(MS)

はじめに

生薬の原料として栽培される薬用作物は、その他の農作物と同様に病害虫から作物を守るなどの目的として農薬が使用されている。そのため、近年では薬用作物の品質を管理するためにも栽培に使用された農薬成分について測定が行われている。今回は、ある生薬を実試料として用い、抽出及び精製後の試料に農薬を添加して測定を実施した。なお、本実験はアメリカ法人のJEOL USA, INC.にて、前処理から測定を実施した。

測定条件

乾燥した花のつぼみを混合溶液A(アセトニトリル:ジメチルアセトアミド=90:10)10mLに浸し、15分間超音波抽出を行った。抽出液を約2500rpmで10分間遠心分離後、混合溶液Aを用いて10倍希釈した。次に、Restek Q-sep QuEChERS dSPEチューブ(AOAC 2007.01 method4、PN#26125)を使用し、dSPEの手順に従って、希釈した抽出物1mLを精製した。0.25 - 100ppbの濃度範囲となるように、精製後の上清90μLに各濃度の農薬標準溶液を10μL添加して測定を実施した。GC-MS/MSの測定条件をTable1と2に示す。

Table 1) GC/MS/MS method

<b>GC</b>	
Column	ZB-5MSPlus (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 μm)
Inlet	Split/Splitless
Inlet Temp.	260 °C
Flow	1.0 mL/min, Constant flow
Injection Mode	Pulsed splitless (Pulsed pressure 206.84 kPa, 10 min)
Purge Flow	30 mL/min, 1.0 min
Injection Volume	1 μL
Oven Program	80 °C (0.75 min) → 35 °C/min → 190 °C → 5 °C/min → 240 °C → 20 °C/min → 300 °C (6min)
<b>MS</b>	
Ion Source Temp.	250 °C
Interface Temp.	300 °C
Ionization Mode	El+, 70 eV
Measurement Mode	SRM, High Sensitivity
Collision Gas	N <sub>2</sub> , 10%

Table 2) SRM transition

No.	Compound	Quantitative ion	Referenced ion 1	Referenced ion 2
1	Azoxystrobin	344 -> 156	388 -> 345	388 -> 360
2	Bifenazate	258 -> 196	258 -> 199	300 -> 196
3	Carbaril (decomp)	144 -> 115	144 -> 116	89 -> 63
4	Carbaril (intact)	144 -> 115	144 -> 116	89 -> 63
5	Carbofuran	164 -> 149	164 -> 103	149 -> 103
6	Chlordane (cis)	375 -> 266	373 -> 266	373 -> 264
7	Chlordane (trans)	373 -> 266	373 -> 264	375 -> 266
8	Chlorfenapyr	59 -> 31	247 -> 227	59 -> 41
9	Chlorpyrifos	197 -> 169	199 -> 171	197 -> 134
10	Cinerin I	150 -> 108	123 -> 79	123 -> 81
11	Clofentezine	137 -> 102	137 -> 75	139 -> 102
12	Cyfluthrin I	226 -> 206	206 -> 151	206 -> 150
13	Cyfluthrin II	226 -> 206	163 -> 127	163 -> 91
14	Cyfluthrin III	226 -> 206	163 -> 127	163 -> 91
15	Cyfluthrin IV	226 -> 206	163 -> 127	163 -> 91
16	Cypermethrin I	163 -> 127	181 -> 152	163 -> 91
17	Cypermethrin II	163 -> 127	181 -> 152	163 -> 91
18	Cypermethrin III	163 -> 127	181 -> 152	163 -> 91
19	Cypermethrin IV	163 -> 127	181 -> 152	163 -> 91
20	Diazinone	137 -> 84	199 -> 135	199 -> 93
21	Dimethoate	93 -> 63	87 -> 42	87 -> 46
22	Etoxazole	141 -> 113	300 -> 270	204 -> 176
23	Fenoxycarb	116 -> 88	186 -> 157	186 -> 158
24	Fipronil	213 -> 143	367 -> 213	213 -> 178
25	Fludioxonil	248 -> 127	248 -> 154	248 -> 182
26	Jasmolin I	164 -> 109	123 -> 79	123 -> 81
27	Kresoxim-methyl	116 -> 89	206 -> 116	206 -> 131
28	Malathion	127 -> 99	93 -> 63	125 -> 79
29	Metalaxyl	206 -> 132	132 -> 117	206 -> 105
30	Methiocarb	168 -> 153	168 -> 109	153 -> 109
31	Methyl parathion	263 -> 109	125 -> 79	125 -> 47
32	MGK 264 I	164 -> 93	164 -> 121	164 -> 77
33	MGK 264 II	164 -> 67	164 -> 80	164 -> 98
34	Myclobutanil	179 -> 125	150 -> 123	179 -> 90
35	Paclobutrazol	236 -> 125	125 -> 89	236 -> 132
36	Permethrin (cis)	183 -> 153	183 -> 168	183 -> 165
37	Permethrin (trans)	183 -> 153	183 -> 168	163 -> 91
38	Phosmet	160 -> 133	160 -> 105	160 -> 77
39	Prallethrin	123 -> 81	123 -> 79	105 -> 77
40	Propiconazole I	173 -> 109	173 -> 145	259 -> 191
41	Propiconazole II	173 -> 109	173 -> 145	259 -> 191
42	Spiromesifen	272 -> 254	272 -> 209	272 -> 226
43	Spiroxamine I	100 -> 72	100 -> 58	100 -> 41
44	Tebuconazole	250 -> 125	125 -> 89	125 -> 99
45	Thiamethoxam	132 -> 71	212 -> 139	212 -> 182
46	Trifloxystrobin	116 -> 89	172 -> 145	131 -> 89

## 結果

Fig. 1に1ppbにおける8成分のSRMクロマトグラムとFig. 2にその検量線を示す。本測定では、実試料に標準試料を添加して測定しているため、実試料に含まれる夾雑成分の影響により、クロマトグラムの形状及び分離状況が悪化すると懸念されたが、結果として、Fig. 1に示すように良好なSRMクロマトグラムが得られた。また、異性体を多く含むCyfluthrinとCypermethrinのクロマトグラムの分離状況は良好であった。さらに、ピレトリン類に分類されるJasmolin IIにおいても1ppbで観測されており、検量線も良好な直線性を示した。Table 3に農業46成分における検量線濃度範囲と決定係数を示す。農業46成分中42成分において、1ppb以下でSRMクロマトグラムピークが観測された。うち27成分は0.25ppbであった。さらに、検量線の決定係数は、46成分全てにおいて0.99以上と高い直線性を示した。

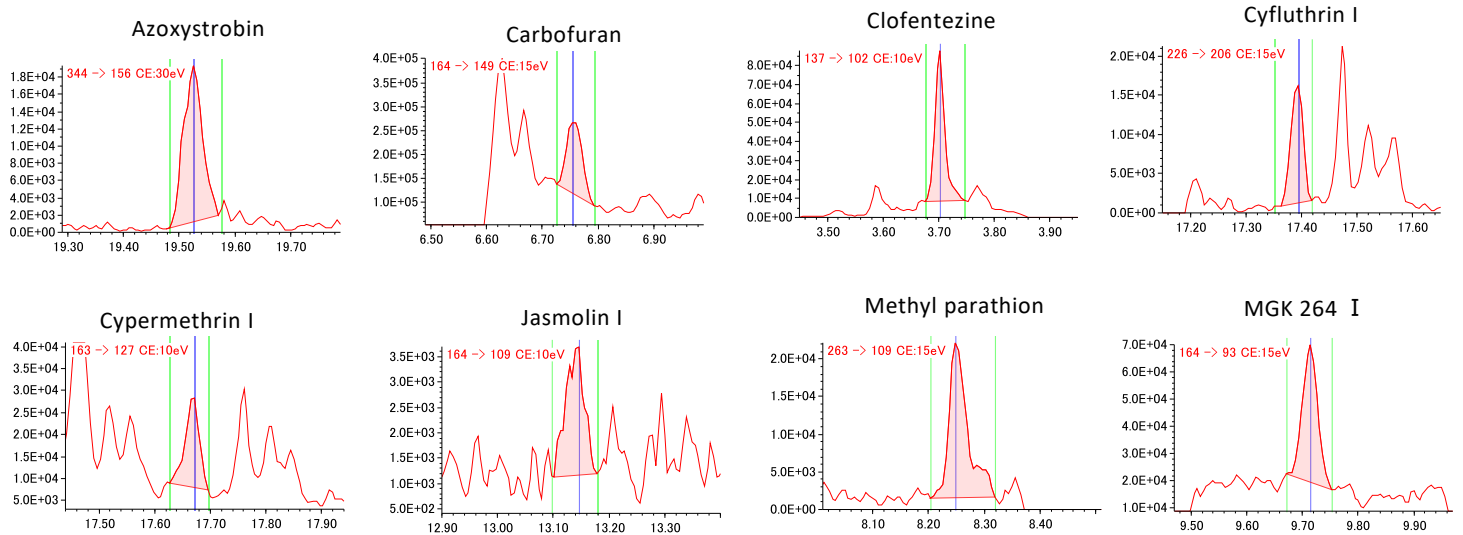


Fig. 1 Selected SRM chromatograms at 1ppb.

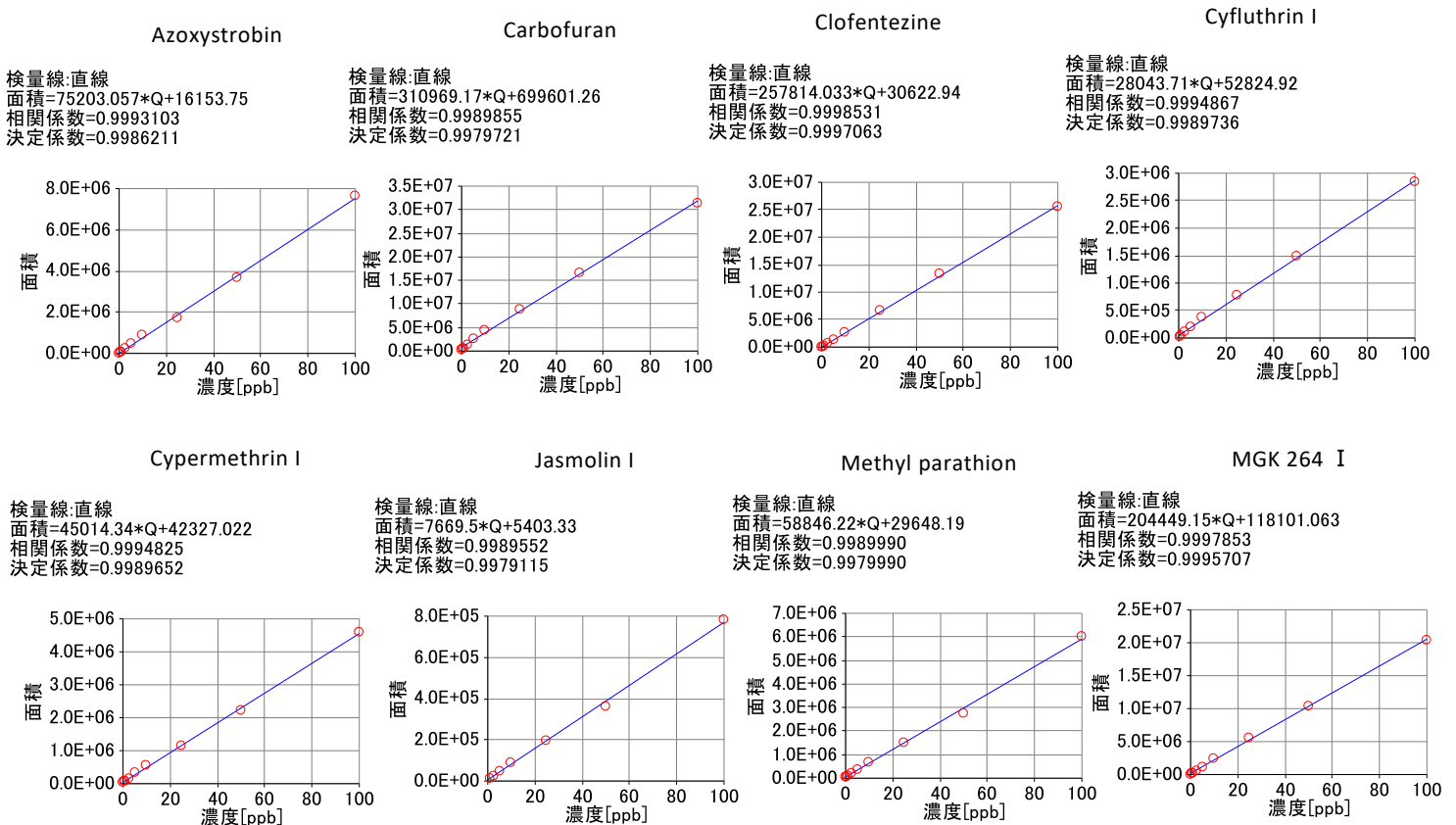


Fig. 2 Selected standard curve.

Table 3) Concentration range and linearity of standard curve.

No.	Compound	Range (pg/ $\mu$ L)	Linearity (Determination coefficient)
1	Azoxystrobin	0.25 - 100	0.9986
2	Bifenazate	1 - 100	0.9968
3	Carbaril (decomp)	2.5 - 100	0.9989
4	Carbaril (intact)	0.25 - 100	0.9986
5	Carbofuran	0.25 - 100	0.9980
6	Chlordane (cis)	0.25 - 100	0.9991
7	Chlordane (trans)	1 - 100	0.9976
8	Chlorfenapyr	0.25 - 100	0.9995
9	Chlorpyrifos	0.25 - 100	0.9987
10	Cinerin I	10 - 100	0.9870
11	Clofentezine	0.25 - 100	0.9997
12	Cyfluthrin I	0.50 - 100	0.9990
13	Cyfluthrin II	0.25 - 100	0.9986
14	Cyfluthrin III	0.50 - 100	0.9987
15	Cyfluthrin IV	1 - 100	0.9943
16	Cypermethrin I	0.25 - 100	0.9990
17	Cypermethrin II	0.25 - 100	0.9984
18	Cypermethrin III	1 - 100	0.9983
19	Cypermethrin IV	1 - 100	0.9993
20	Diazinone	0.25 - 100	0.9994
21	Dimethoate	0.50 - 100	0.9992
22	Etoxazole	0.50 - 100	0.9999
23	Fenoxycarb	0.50 - 100	0.9990
24	Fipronil	0.25 - 100	0.9990
25	Fludioxonil	0.25 - 100	0.9996
26	Jasmolin I	1 - 100	0.9979
27	Kresoxim-methyl	1 - 100	0.9981
28	Malathion	0.25 - 100	0.9990
29	Metalaxyl	0.25 - 100	0.9998
30	Methiocarb	0.50 - 100	0.9989
31	Methyl parathion	0.25 - 100	0.9980
32	MGK 264 I	0.25 - 100	0.9996
33	MGK 264 II	0.25 - 100	0.9999
34	Myclobutanil	0.25 - 100	0.9970
35	Paclobutrazol	0.25 - 100	0.9993
36	Permethrin (cis)	2.5 - 100	0.9990
37	Permethrin (trans)	2.5 - 100	0.9998
38	Phosmet	1 - 100	0.9981
39	Prallethrin	1 - 100	0.9985
40	Propiconazole I	0.25 - 100	0.9993
41	Propiconazole II	0.25 - 100	0.9995
42	Spiromesifen	0.25 - 100	0.9983
43	Spiroxamine I	0.25 - 100	0.9998
44	Tebuconazole	0.25 - 100	0.9994
45	Thiamethoxam	0.25 - 100	0.9988
46	Trifloxystrobin	0.25 - 100	0.9998

## まとめ

生薬中の農薬46成分についてGC/MS/MS測定を実施した。JMS-TQ4000GCを用いることで、夾雑成分が多い生薬中の農薬分析であっても良好な感度と直線性が確保できることが示された。

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

