

Timed-SRM 機能を用いた水道農薬の多成分一斉分析法

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 ○濱坂友子 橋本和明 齊藤香織 山岸陽子

Analytical methods for multi-pesticides residue in water using Timed-SRM, by Tomoko Hamasaka, Kazuaki Hashimoto, Kaori Saito, Yoko Yamagishi, (ThermoFisher Scientific K.K.)

【はじめに】

LC-MS/MS を用いた農薬等の多成分一斉分析は環境や食品分野で近年広く用いられている手法であるが、多数の化合物を一斉に測定すると十分な Dwell time が確保できず、ピーク形状やデータの再現性に問題が生じることがある。そのような場合、測定時間を時間帯 (Segment) で区切って測定する方法がしばしば取られる。しかし、化合物を保持時間ごとに間違いなくグルーピングし、各 Segment の化合物数に応じ Dwell time を計算する等の煩雑な作業が必要であり、測定効率の良いメソッドを簡単に作成することは非常に困難であった。これらの煩雑さを無くす目的で開発された新機能「Timed-SRM」では、SRM チャンネルごとに測定時間を設定することができるため、煩わしいグルーピングや Dwell time の計算も不要となり、メソッド作成が非常に簡単になった。今回、多成分一斉分析における従来法との比較と、それらの再現性やピーク形状等の比較を行った結果について報告する。

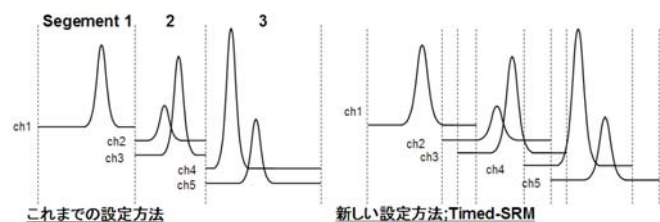


図1. 設定イメージ図

【方法】

水質基準管理項目 (別添方法 18) 記載の農薬のうち、和光純薬 (株) より混合標準品として販売されている 28 種の農薬 (28 種農薬混合液 水質 3-1) について、一斉分析を行った。また、更なる多成分の分析を想定して農薬 28 成分の測定に加え、仮想で 292 チャンネルの測定を追加した (トータル 320)。仮想チャンネルについては Precursor ion を m/z 455 から 1 ずつ増やし、Product ion は Precursor ion から -200 の m/z を設定、コリジョンエネルギーは一律 20 eV とした。また、仮想チャンネルの極性はポジティブとネガティブを交互に設定した。それぞれの測定方法について 100 ppb、各 $n=5$ で測定を行い、その相対標準偏差 (CV%) 等を比較した。

表1. 分析条件

【MS】 TSQ Quantum Ultra		
イオン化法	:ESI Pos/Neg	スweepガス :0
スプレー電圧	:3000/ 2000 V	イオンソース温度 :350°C
シースガス	:50	スキマーオフセット :7 V
Auxガス	:20	コリジョンガス, 圧力 :Ar, 1.2 mTorr
【LC】 Accela		
カラム	:Hypurity C18 150 mmx2.1 mm, 5 um	
移動相	:A: 0.05%ギ酸水溶液/B: メタノール	
流速	:200 uL/min	
グラジエント条件	:B(%); 2(0 min)→95(10 min) →95(14 min)→2(14.1 min)→2(20 min)	
カラム温度	:40°C	
注入量	:10 uL	

【結果と考察】

28 チャンネルの測定において、全時間帯ですべてのチャンネルを測定した場合 (以下全時間法) よりも、Segment を分けて測定した場合 (以下 Segment 法)、Timed-SRM で測定した場合 (以下 Timed-SRM 法) でより良好な再現性を得ることができたが、大きな差は見られなかった。しかし、320 チャンネルの測定においては、全時間法と比べて Timed-SRM 法での再現性は非常に良好であった (表 2)。また、各測定法の詳細を比較したところ、320 チャンネルを Timed-SRM 法で測定した際のデータは 28 チャンネル測定時のデータと比較して遜色がなかったが、全時間法では Dwell time とスキャンポイント数に大幅な減少が認められた (図 3)。これらの差がデータの再現性に影響しているものと考えられる。

表2. 農薬28成分のCV%値の平均(100 ppb, n=5)とMPP oxonにおけるDwell time

	28 チャンネル			320 チャンネル	
	全時間	Segment	Timed-SRM	全時間	Timed-SRM
CV%平均	3.38	2.54	1.93	7.51	1.91
Dwell time(Sec)	0.04	0.07	0.1	0.003	0.01

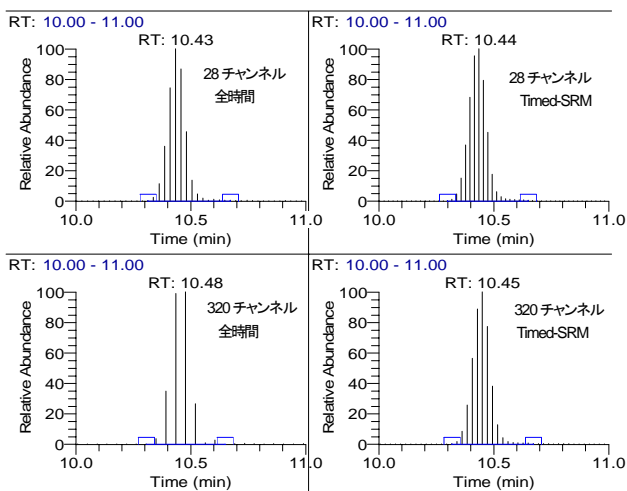


図3. MPP oxon のクロマトグラム (stick plot)

【結論】

多成分一斉分析測定を行う上で、十分な Dwell time とスキャンポイントを確保することが、安定した測定を行う上では非常に重要であることが今回の検討によって確認された。そのようなメソッドを作成することは Segment 法でも可能ではあるが、Timed-SRM であればより簡単に間違いなく必要最小限の測定時間を設定したメソッドを作成することができる。このように Timed-SRM を用いた測定は、多成分一斉分析において「メソッド作成の簡便さ」、「データの質」の点で、非常に有効であると考えられる。