[TECHNOLOGY BRIEF]

超高感度UPLC/MS/MSを用いた複雑な食品中のマトリックス効果の軽減を目的とした残留農薬一斉分析

目標

複雑な食品サンプルにおけるマトリックス効果の軽減を目的とした超高感度分析

背景

食糧供給の安全を担保するための最も大きい課題の1つは、非常に複雑なマトリックスサンプル中に含まれる、低濃度の危険物質を正確に測定することです。
食品中の農薬分析では、タンデム四重極型質量分析計と液体クロマトグラフを組み合わせたLC/MS/MSシステムを用いて、サンプルマトリックスの問題の改善がなされてきました。しかし、現在でも特に、目的化合物と物性が類似したサンプルマトリックス下における定量精度の確保が問題になっています。

マトリックスによって引き起こされる現象として、ピーク形状の悪化、ケミカルノイズの増加、イオン抑制があげられます。
特にスパイスのような複雑なマトリックスにおいては、これらの問題が複数同時に起こり、残留農薬の正確な定量が非常に困難な場合があります。

サンプルマトリックスによる問題だけではなく、農薬の中にはLC/MS/MS分析において化合物の物性から十分な感度が得られない化合物も存在します。このような農薬を規制された濃度において測定するためには、サンプル注入量を増やすという手法が考えられます。しかし、注入量の増加に伴うサンプル中に含まれるマトリクッスの影響の増大を考慮に入れると、実サンプルを用いた分析手法として適用するにはシステム汚染や定量糖度低下などの問題を生じる可能性があります。
マトリックスの影響や、化合物の物性から規制濃度における正確な定量分析が難しい農薬に対しての解決方法として最も現実的なソリューションは、より高感度な分析装置を使用することです。

Xevo TQ-Sの超高感度定量システムは、非常に複雑なマトリックス中における検出が困難な化合物でも、正確な定量分析が可能です

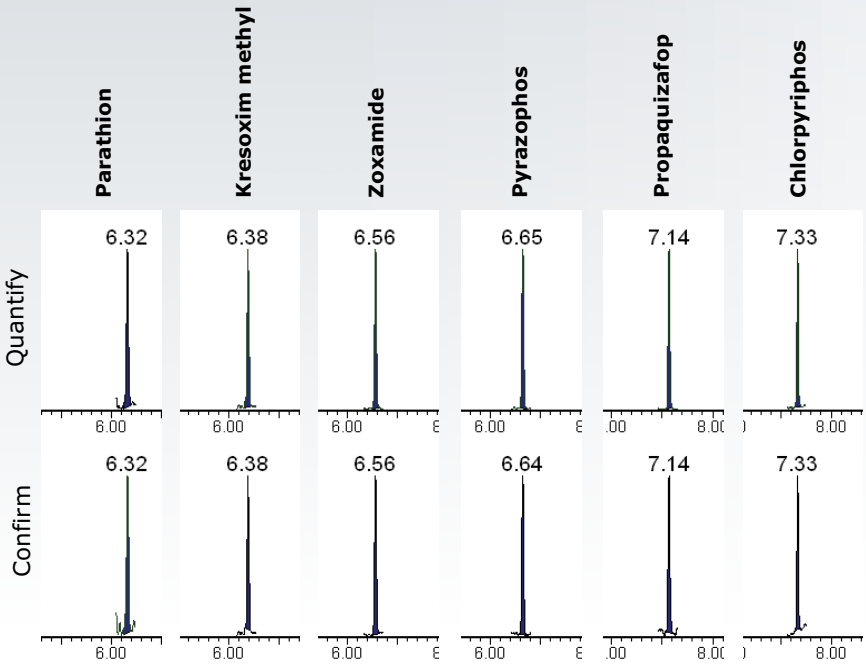

図1. アボカド抽出液に各農薬0.005 mg/kgスパイクした定量イオン及び確認イオンのMRMクロマトグラム。0.005 mg/kgはゾキサミドを除いた農薬で、ヨーロッパで規定されているMRLの1/10、ゾキサミドに関しては1/4相当の濃度。

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

今回は、超高感度タンデム四重極型質量分析計 Xevo™ TQ-Sを用いた、食品サンプル中の多成分残留農薬分析と、マトリックスの影響を軽減するアプリケーションをご紹介します。

アプローチ

ACQUITY UPLC®/ Xevo TQ-Sを用いて、ブドウ、アボカド、マジョラムおよび生姜中の残留農薬分析を行いました。各サンプルのクリーンアップにはDisQuE™（QuEChERS法）を使用しました。
ACQUITY UPLCの分析条件は一般的なギ酸を含んだ逆相の条件を用いました。農薬86成分一斉分析のためのMultiple reaction monitoring（MRM）パラメータ作成には、Quanpedia™ Databaseを使用しました。Xevo TQ-SのRADAR™モードで分析を行いました。RADARは高感度定量分析のためのMRMモードとスキャンモード取り込みを同時に行い、ターゲット化合物の高感度検出だけでなく、バックグラウンドのデータを網羅的に取り込み、マトリックスの影響を分析の間常にモニターする事ができます。

最大残留基準値（MRL）濃度付近の定量結果を報告するラボでは、複雑なマトリックス中においても正確な定量結果を提出しなければなりません。
ターゲットとするMRLを十分に測定することが可能な分析手法を用いることは、サンプル中に非常に低濃度のレベルで農薬が含まれる場合においても信頼性の高い定量試験、確認試験を行う事ができます。

図1に、アボカドの中の0.005 mg/kgで農薬をスパイクしたMRMクロマトグラムの一例を示しました。表示しました農薬の中にはLC/MS/MSにおいて十分な感度が得られない化合物も含まれています。ゾキサミドを除いた5農薬において0.005 mg/kgはヨーロッパで規定されているMRLの1/10の濃度、ゾキサミドは1/4の濃度に相当します。

効率的に多サンプルを分析するために、サンプルクリーンアップを簡便にした場合、抽出サンプル中の夾雑成分が複雑になります。

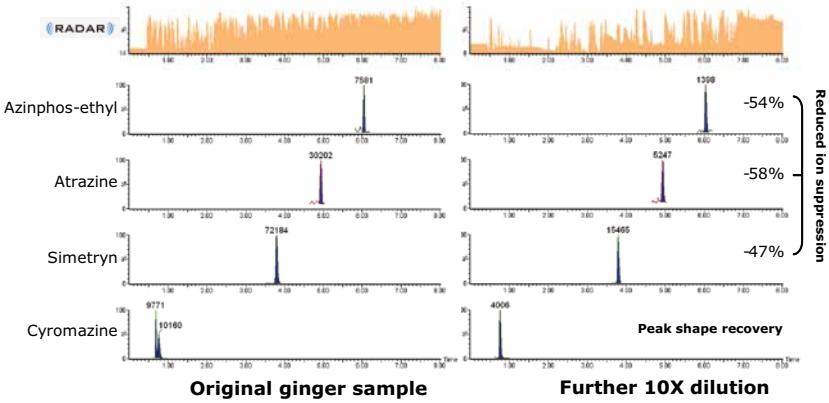

図2. 生姜サンプル（マトリックス0.1 g/ml）中のMRMクロマトグラムと、RADARフルスキャンクロマトグラム（左図）。生姜サンプルを10倍に希釈した（0.01 g/ml）MRMクロマトグラムと、RADARフルスキャンクロマトグラム（右図）

サンプルによっては夾雑物の影響を軽減するためサンプルの希釈が行われる場合がありますが、その際には希釈されたサンプルにおいても規制に遵守することのできる定量結果を得るために、より高感度な分析システムが必要になります。

マトリックスの問題を検証する例として生姜があげられます。生姜は非常にマトリックスの複雑なサンプルの一つです。通常QuEChERS法でサンプルを抽出する際の一般的なサンプル濃度1 g/mlよりも低い0.1 g/mlにおいても、非常に複雑なサンプル由来の夾雑成分が存在します。この複雑なマトリックスは残留農薬分析においてイオン化抑制やピーク形状の悪化を引き起こします。

しかし、高感度な質量分析計を用いると、サンプルを希釈するという非常に簡便な方法で複雑なサンプル由来の夾雑成分によるイオン化抑制やピーク形状の悪化を改善することが可能です。
図2に生姜抽出液中に0.1 mg/kgで農薬をスパイクしたサンプルとそのサンプルを10倍に希釈した試料中のRADAR機能を用いたスキャンデータとMRMクロマトグラム表示しました。サンプルを10倍希釈を行う事によりサンプルの夾雑成分のピークが非常に少なくなっていることがスキャンデータより分かります。またMRMクロマトグラムからマトリックスによるイオン化抑制とピーク形状が改善されていることが分かります。

まとめ

超高感度Xevo TQ-Sシステムは、ラボが直面する重要な問題の一つであるマトリックスの影響を軽減することができます。また、感度の面で定量性を確保する事が難しい化合物においても超高感度分析は威力を発揮し、多成分の残留農薬試験においても、妥協のない分析法を提供することができます。その結果得られる、サンプルスループット、データ品質の向上は、ラボの分析コストを効率化させることが可能です。

Waters、ACQUITY UPLC および UPLC は Waters Corporationの登録商標です。The Science of What's Possible、Xevo、ChromaLynx、MassLynx、MassFragment および i-FIT は Waters Corporationの登録商標です。その他すべての登録商標はそれぞれの所有者に帰属します。

このISO9001認証登録ロゴは、ウォーターズコーポレーションのものです。

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

日本ウォーターズ株式会社 www.waters.co.jp
東京本社 〒140-0001 東京都品川区北品川1-3-12第 5 小池ビル
TEL 03-3471-7191 FAX 03-3471-7118
大阪支社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-14-10 サムティ新大阪フロントビル 11F
TEL 06-6304-8888 FAX 06-6300-1734
ショールーム 東京 大阪
テクニカルセンター 東京 大阪 名古屋 福岡 静岡

©2010 Waters Corporation April 2010 720003431JA LB-CP 1036 06A