



Self-Cleaning イオン源を搭載した、 7890B GC/ 7000C トリプル四重極による 食品中残留農薬の分析

<要旨>

Self-Cleaning イオン源は、イオン源に微量の水素を流しイオン源の汚れを最小限に抑制する、アジレントの特許技術です。この機能を搭載する事により、レスポンスの安定性、直線性の改善が期待されます。

本アプリケーションノートでは、食品中の残留農薬の分析向けに、Self-Cleaning イオン源のパラメータを最適化し、直線性、レスポンスの安定性などを評価しました。

この結果より、Self-Cleaning イオン源は、高マトリックスにより、常にイオン源の汚れが懸念される食品中の残留農薬分析において、非常に有効な技術であると考えられます。

Key Words:

Self-Cleaning イオン源、7890B、7000C、食品中残留農薬

1. はじめに

食品中の残留農薬分析はポジティブリスト制度導入後、より多くの農薬を同一メソッドで分析する手法が望まれています。また、トリプル四重極 GC/MS の普及にともない、MRM モードを使用する事で、技術的にも高マトリックス中の微量な残留農薬を選択的に検出する事が可能となっています。

前処理については、厚生労働省による農薬等の一斉試験法、QuEChERS 法、またはこれらの手法を組み合わせた方法など様々な手法が開発されています。しかしながら、いずれの手法においても、残留農薬におけるマトリックスは非常に高濃度であり、GC/MS システムのコンディショニング、汚れに伴う状態の変化、メンテナンスに常時気を配る必要があります。

本アプリケーションノートではイオン源の汚れを最小限に抑制する Self-Cleaning イオン源を食品中の残留農薬分析に適用した結果を紹介します。

2. 分析条件

装置: 7890B/ 7000C トリプル四重極

注入口: S/SL

注入口温度: 250 °C

注入法: スプリットレス

注入量: 2µL

ライナー: Ultra Inert Splitless, ウール入り (P/N: 5190-2293)

カラム: VF-5ms (30m, 0.25mm, 0.25µm P/N: CP8944)

オーブン: 50°C(1min)-20°C/min-125°C-10°C/min-300°C (10min)

カラム流量: He 1mL/min (定流量モード)

コリジョンガス: 窒素 1.5mL/min

クエンチガス: ヘリウム 2.25mL/min

インターフェース温度: 280°C

イオン源温度: 320°C

四重極温度: 150°C

測定 モード: MRM

溶媒待ち時間: 5 min

チューニング: オートチューニング

Self-Cleaning: あり、常に水素をオン

※水素ガスは高純度水素発生装置より供給。

3. 標準溶液、サンプル、及び、分析内容

農薬の混合標準溶液として農薬混合標準液 62(関東化学)を使用しました。なお希釈溶媒にはアセトン:ヘキサン(1:1)を使用しました。1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 ppb の標準溶液を作成し、これにアナリティカルプロテクタント(擬似マトリックス)として、脂肪酸などの混合物を添加し、検量線を作成しました。

また、サンプルとして玄米、ホウレンソウを用意しました。これらのサンプルを粉碎後、QuEChERS 抽出キット(AOAC2007.01, P/N 5982-5755CH)を用いて抽出しました。その後、これらの抽出液を MgSO₄ カートリッジで脱水し、玄米は C18 カートリッジで精製を行いました。最終的に両サンプルをグラファイトカーボン/PSA カートリッジで精製後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、アセトン:ヘキサン(1:1)1mL で溶解しました。これらの操作により、玄米は 2g/mL、ホウレンソウは 4g/mL となります。

4. 分析結果

A. レスポンスの安定性の確認(FPD との比較)

イオン源の各パラメータ、Self-Cleaning における水素流量等の最適化を行い、その結果を検証しました。まずは、レスポンスの安定性を確認するため、2-Way



Splitterを用いて7000CとFPDに1:1となるよう分岐し、MRMとFPDシグナルの同時取り込みを行い比較しました。FPDはリンフィルターを使用した場合、リン系農薬しか検出をすることができませんが、非常に安定したベースライン、レスポンスを示します。このため、FPDの結果と比較する事で、MRMの結果がどれだけ安定しているかを評価する事ができます。

玄米抽出液に、50ppbとなるよう標準液をスパイクしたものをサンプルとしました。図1には30回連続分析した際のFPDの結果を示しました。1回目の分析で得られたレスポンスを1としてノーマライズしています。

レスポンスは徐々に増加する傾向が見られますが、各農薬の繰り返し再現性は4-6%程度(%RSD, n=30)であり、良好な結果が得られました。

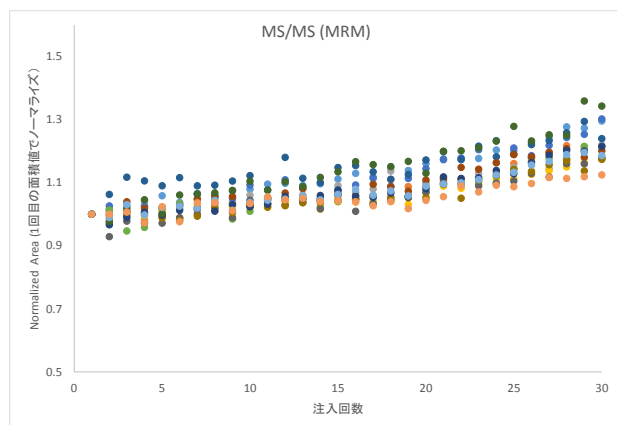


図 1. FPD での玄米抽出液(50ppb 添加)、30 回連続分析の結果

このレスポンスの増加は、繰り返し分析において、ライナー及び、カラムの先端の不活性度の変化のためと考えられます。

図2には同様に7000CによるMRMの結果を示しました。FPDと同様にレスポンスが増加する傾向は見られますが、繰り返し再現性は4-7%程度(%RSD, n=30)であり、FPDと同等の結果が得られました。

図3には、MRMとFPDのレスポンスの比を示しました。この結果より、Self-Cleaning イオン源を用いることで、MSのレスポンスがFPDと同程度に安定する事が示されました。

このように、検出器が示すレスポンスは非常に安定であるため、Self-Cleaning イオン源システムでは注入ロライナー、及び、カラムのメンテナンス(カット)を定期的に行う事が日常的に重要であり、イオン源の汚れに伴う感度変動などを心配する必要が少なくなります。

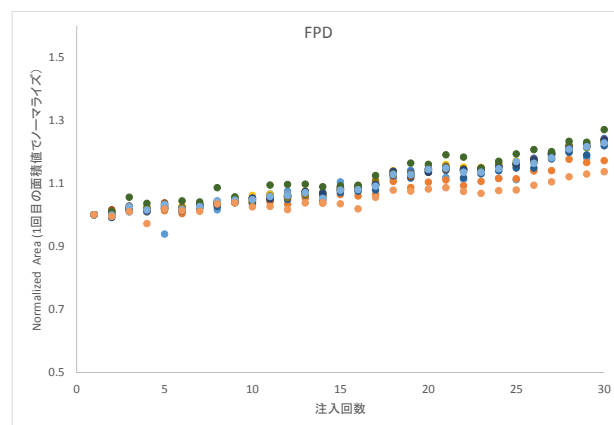


図 2. MS/MS(MRM)での玄米抽出液(50ppb 添加)、30 回連続分析の結果

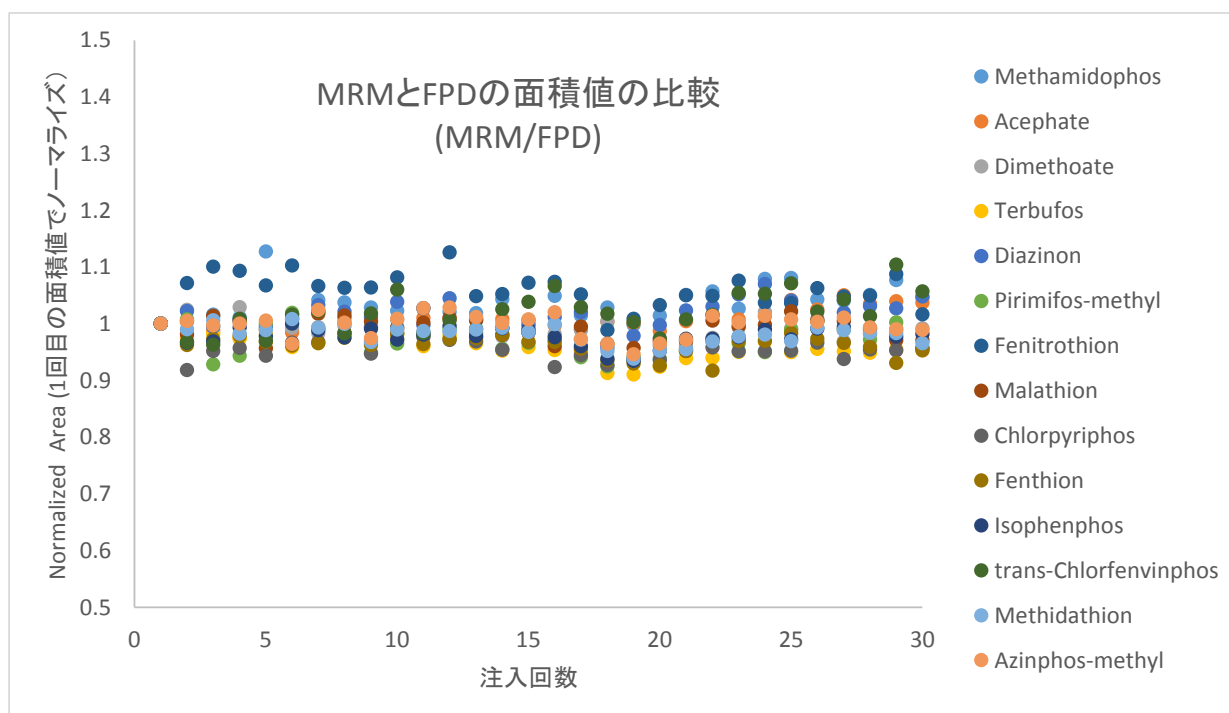


図 3. MRM と FPD のレスポンスの比較、30 回連続分析の結果



B. 直線性、検出感度について

表 1 には 1-200 ppb (9 点)における決定係数(r^2)を示しました。決定係数はほぼすべての化合物で 0.999 以上と良好な結果が得られました。Self-Cleaning イオン源を使用する事により、多環芳香族炭化水素類 (PAHs) といった高沸点化合物の直線性が大幅に改善する事が分かっています。(アプリケーションノート: GC-MS-201309A-001 参照) 本分析結果より、農薬においても同様に直線性の向上が得られる事が確認されました。図 3 には例としてアセフェートの検量線を示しました。このような、吸着性が高い農薬は一般的に直線性がやや低い傾向にありますが、本分析結果では非常に良好な結果が得られました。

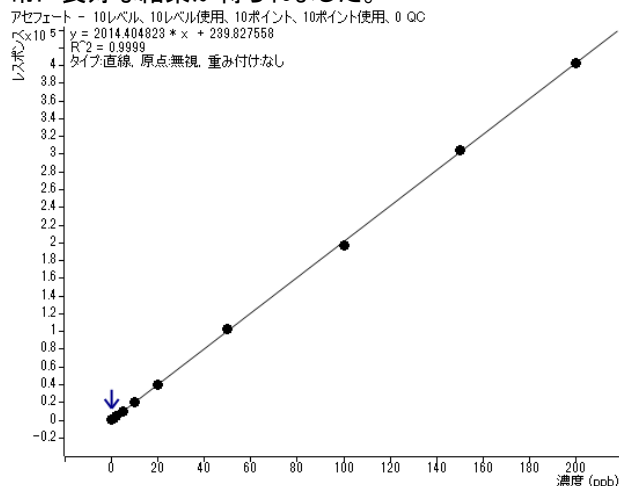


図 3. アセフェートの検量線(1-200ppb, 9 点)

また、図 4 にはメタミドホス、シペルメトリン、各 1ppb の MRM クロマトグラムを示しました。両農薬ともに、十分な感度を得られていることが確認できます。

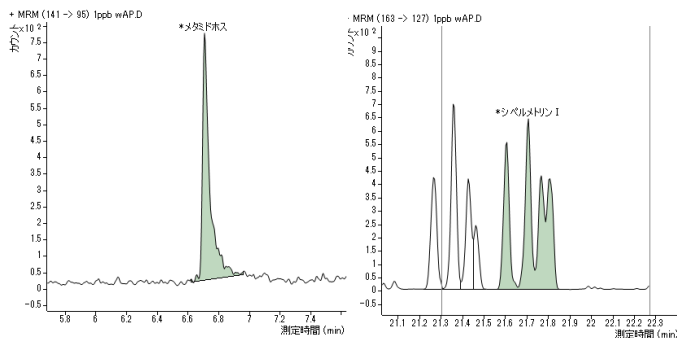


図 4. メタミドホス(左)とシペルメトリン(右)の標準溶液 1ppb の MRM クロマトグラム

C. 実サンプルの分析について

玄米、ハウレンソウ抽出液にそれぞれ、10ppb、100ppb となるよう標準試料を添加し、その定量値を評価しました。表 1 には各化合物の定量値を示しました。

この結果、約 7 割強の成分は添加した値の 70-120%以内の結果でした。また、約 2 割の農薬は 120%以上の定量値となりました。これらの結果は一般的な GC/MS 分析での値とほぼ同様に良好な結果でした。特に、シペルメトリンなどはマトリックス効果の影響が大きく、定量値が 120%を大きく超えることが多い農

薬です。本分析結果では 120%以内の値であり、Self-Cleaning イオン源により、定量性の向上が確認されました。また、マトリックスマッチングやさらなるアナリティカルプロテクタント(擬似マトリックス)の検討を行い、マトリックス効果を改善する事により、定量性の向上が期待できます。

一方で、定量値が 70%以下であった農薬はデルタメトリンなどです。デルタメトリンは注入口で異性化を起こすことが知られており、マトリックスにより、異性化率も異なるため、定量性が悪化したと考えられます。

5. イオン源の汚れについて

本分析を行った装置では分析パラメータの最適化、実サンプルの分析のため、5 ヶ月間に約 1800 回の注入を行いました。図 5 には、その後のイオン源のレンズ類を示しました。レンズ類が全く汚れておらず、イオン源洗浄の必要性がないことが示唆されました。

通常は、実サンプル 100 回程度の分析で、微量ではあるもの黒い焦げ付きが確認され、その後、さらに汚れがひどくなると物理的にイオン源の洗浄が必要となります。



図 5. 約 1800 回注入後のイオン源状態

6. まとめ

本アプリケーションノートでは Self-Cleaning イオン源を食品中の残留農薬分析に適用し、安定したレスポンス、良好な直線性、定量性が得られることが確認できました。さらに、イオン源の汚れはほとんどなく、MS のメンテナンス頻度を大幅に減少させることが可能でした。

※水素ガスの取り扱いについて

Self-Cleaning イオン源では高純度の水素ガスを使用します。

水素ガスは酸素との混合により極めて引火爆発を起こしやすいガスです。

水素ガスは、水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。

より詳細を

<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002538>

からご覧いただけます。



Agilent Technologies

表 1. 各農薬の決定係数: r^2 (1-200ppb, 9 点)、及び、定量値

化合物メソッド			ホウレンソウ抽出液 (ppb)		玄米抽出液 (ppb)	
化合物名	トランジション	決定係数(r^2)	10ppb 添加	100ppb 添加	10ppb 添加	100ppb 添加
メタミドホス	141 -> 95	0.9997	11.6	104.9	11.3	104.3
アセフェート	136 -> 94	0.9999	15.2	129.2	13.8	130.0
ジメエート	125.0 -> 79.0	0.9998	10.9	94.9	9.4	95.2
ジメチビン	118 -> 58	0.9997	9.5	101.4	10.3	100.8
キントゼン	249 -> 214	0.9997	8.7	92.0	9.7	91.4
テルブホス	231 -> 129	0.9998	8.7	93.1	10.0	92.1
ダイアジノン	199 -> 93	0.9996	9.3	97.1	10.2	94.8
テフルトリン	177 -> 127	0.9999	9.3	102.0	10.3	100.1
BHC (δ)	217 -> 181	0.9997	9.1	95.6	9.7	94.1
ピリミカルブ	238 -> 166	0.9996	9.5	100.5	11.0	102.2
カルバリル	144 -> 115	0.9999	7.1	67.4	10.1	83.6
ピリミホスメチル	290 -> 125	0.9997	8.5	95.5	10.3	94.4
フェントロチオン	277 -> 260	0.9995	8.7	86.0	9.6	88.0
マラチオン	158.0 -> 125.0	0.9998	7.6	80.5	8.3	81.1
メトラクロール	238 -> 162	0.9999	7.7	85.1	8.5	83.6
クロルピリホス	314 -> 258	0.9999	8.3	80.7	8.6	82.4
チオベンカルブ	257 -> 100	0.9997	7.0	76.6	7.9	78.1
フェンチオン	278 -> 109	0.9997	7.6	79.9	8.3	81.2
クロルフェンビンホス (α) (E)	323 -> 267	0.9996	7.1	94.7	8.6	94.7
イソフェンホス	213 -> 121	0.9999	8.0	91.0	9.3	91.3
クロルフェンビンホス (β) (Z)	323 -> 267	0.9998	8.3	92.5	9.5	93.3
トリアジメノール I	128.0 -> 100.0	0.9991	15.1	113.8	14.2	103.9
チアベンダゾール	201 -> 174	0.9982	47.3	256.8	29.0	227.2
メチダチオン	145 -> 85	0.9999	8.6	89.7	9.2	87.9
エンドスルファン (α)	205 -> 170	0.9995	7.4	84.9	7.9	82.1
フルトラニル	173 -> 145	0.9997	7.2	77.7	7.4	73.0
イマザリル	215 -> 173	0.9994	27.8	151.4	19.1	139.6
フルジオキソニル	248 -> 127	0.9998	7.2	82.0	8.2	78.6
DDE (4,4')	246 -> 176	0.9997	7.4	88.1	8.4	85.1
ミクロブタニル	179 -> 125	0.9998	7.7	85.3	8.5	82.2
フルシラゾール	233 -> 165	0.9997	8.6	89.2	8.7	86.3
エンドスルファン (β)	205 -> 170	0.9997	7.9	90.3	9.3	88.9
DDD (4,4')	235 -> 165	0.9997	7.7	89.7	8.6	86.8
プロピコナゾール I	259 -> 69	0.9997	10.3	104.9	11.9	108.6
プロピコナゾール II	259 -> 69	0.9998	11.2	109.2	12.5	118.6
エンドスルファンサルフェート	272 -> 237	0.9998	9.2	96.4	10.0	96.3
テブコナゾール	250 -> 125	0.9999	10.4	105.1	10.4	102.2
イブロジオン	314 -> 245	0.9995	7.9	95.6	11.7	98.8
ビフェントリン	181 -> 165	0.9998	9.5	102.9	10.1	98.2
アセタミプリド	152 -> 116	0.9998	20.5	189.8	21.4	200.9
フェンプロパトリン	265 -> 210	0.9996	10.8	121.7	10.0	102.2
メトキシクロール	227 -> 169	0.9992	20.4	190.9	16.5	111.9
シハロトリン (A)	197 -> 141	0.9998	10.4	110.7	13.1	109.6
ピリプロキシフェン	136 -> 78	0.9999	13.3	122.2	11.6	108.1
アジンホスメチル	160 -> 77	0.9998	10.8	98.8	10.2	95.1
シハロトリン (γ)	197 -> 141	0.9997	13.4	131.2	13.2	115.5
フェナリモル	219 -> 107	0.9999	10.2	108.8	11.5	113.6
ピテルタノール I	170 -> 115	0.9998	25.3	176.2	38.2	187.7
ベルメトリン (trans)	163 -> 127	0.9998	15.0	160.3	19.8	168.3
ベルメトリン (cis)	163 -> 127	0.9998	11.8	130.4	14.0	132.2
ピリダベン	147 -> 117	0.9997	12.0	119.9	20.8	132.1
シフルトリン I	163 -> 127	0.9999	10.8	118.9	12.1	119.2
シベルメトリン I	163 -> 127	0.9999	9.1	103.2	11.8	112.3
フルシトリネート I	199 -> 107	0.9998	9.9	108.0	12.2	119.6
フルシトリネート II	199 -> 107	0.9998	8.4	91.0	11.0	108.3
フェンバレレート I	167 -> 125	0.9998	7.8	74.9	11.2	98.6
フルバリネート-tau-I	250 -> 55	0.9999	7.0	74.9	11.5	110.3
フルバリネート-tau-II	250 -> 55	0.9998	6.0	67.1	10.3	101.0
フェンバレレート II	167 -> 125	0.9998	11.8	114.7	17.1	147.9
ジフェノコナゾール I	323 -> 265	0.9997	12.3	129.7	21.7	212.2
ジフェノコナゾール II	323 -> 265	0.9997	12.9	129.2	22.1	212.7
デルタメトリン	253 -> 93	0.9998	3.7	40.7	8.0	73.5

【GC-MS-201408AZ-002】

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障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、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



Agilent Technologies