

サンドウィッチ注入法を利用した標準添加法 による食品中残留農薬分析



＜要旨＞ 標準添加法は、夾雑成分が多くマトリックス効果の大きい試料では有効な定量手段ですが、ブランク試料への標準溶液添加などの煩雑な操作が必要となります。アジレントの7693 オートサンプラに標準搭載されているサンドウィッチ注入法を用いた標準添加法によって、試料調製量を削減することができ、標準溶液を試料へ自動で再現性良く添加することが可能です。その結果、試料使用量の削減、分析精度の向上、煩雑な操作による前処理ミス防止など様々なメリットがあります。さらに MassHunter に搭載されている定量ソフトウェアによって、標準添加法による定量も簡単に行うことができます。

Key Words: サンドウィッチ注入法, 標準添加法, 7693A オートサンプラ, 残留農薬分析

1. はじめに

GC/MS を用いた食品中残留農薬分析では、高マトリックス中の微量な農薬成分を測定するため、常にマトリックス効果の抑制を考える必要があります。正確な定量のためには欧米では標準添加法が広く使われていますが、ブランク試料を大量に用意し、標準溶液をマニュアルで添加するなど煩雑な操作が必要になります。

7693A オートサンプラではサンドウィッチ注入法が標準搭載されており、試料溶液と標準溶液を共注入することが可能です。また、MassHunter ソフトウェアには標準添加法による定量機能が組み込まれており、複数の異なる試料による検量線作成と定量を1つのバッチファイルの中で行うことができます。

そこで、通知法で前処理をした3種類の試料（ホウレンソウ、トマト、オレンジ）を用いてサンドウィッチ注入法による標準添加法の検討を行いましたので報告します。

2. 実験方法

装置：Agilent 7010 トリプル四重極 GC/MS

注入量：試料 1μL+標準溶液 1μL

注入法：2層サンドウィッチ

カラム：VF-5ms, 30m×0.25mm, df:0.25μm

注入口温度：250℃

注入法：パルスドスプリットレス

カラム流量：1.1 mL/min (He, コンスタントフローモード)

GC オープン温度：70℃(2min)-25℃/min-150℃

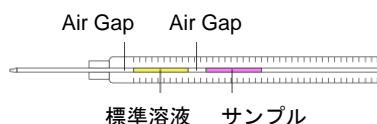
-3℃/min--200℃-8℃/min-310℃(5min)

トランスファーライン温度：280℃

イオン源温度：300℃

四重極温度：150℃

測定モード：MRM¹⁾

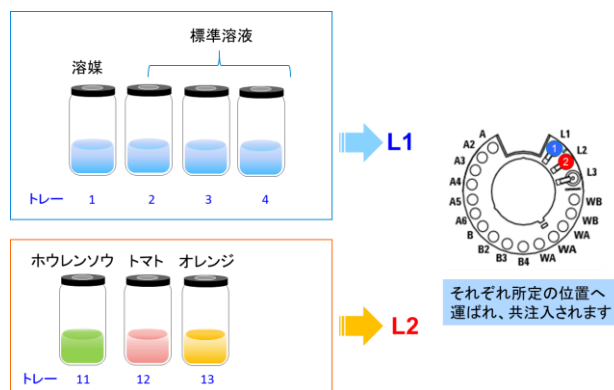


サンドウィッチ注入法のメソッド

ブランク試料がコンタミネーションを起こさないように先に試料を吸入後、標準溶液を吸入するようにメソッドを作成します。

また、標準溶液と試料が同じ希釈率になるように、ブランク試料の測定には溶媒を共注入します。

さらに MassHunter の標準添加法による自動定量を用いる場合は、ブランク試料→標準溶液の順でシーケンスを組みます。また定量解析メソッドでは、「グローバル設定」で「標準添加」にチェックを入れます。



3. 結果及び考察

標準溶液には農薬混合標準溶液 62[関東化学社製]を用い10-100ppbの検量線を作成しました。試料にはホウレンソウ、オレンジ、トマトを通知法で前処理したのを用い、各成分が20ppbとなるよう農薬を添加しました。オレンジからクロルピリホス、チアベンダゾール、メチダチオン、フルトラニル、



イマザリルが検出(50~600ppb/検液中濃度)したため、評価の対象外としましたが、それ以外は、20ppb 添加に対し 20ppb 前後の定量値となり、サンドウィッチ注入法による標準添加法が有用であることが分かりました。

MassHunter による定量結果

MassHunter では、1つのバッチファイルの中で複数種類のデータの定量を一括で処理することができます。つまり、ハウレンソウであればハウレンソウの検量線で定量値を算出し、トマトであればトマト用の検量線で定量値を算出します。

サンプル	データファイル	タイプ	レベル	測定日時	検出濃度	RT	シフト	最終濃度
coinj_spinach_20ppb.D	サンプル	サンプル	1	2015/10/09 14:58	6.015	702670	20.5771	
coinj_spinach_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	1	2015/10/09 15:43	10.0000	6.015	1097577	10.8803
coinj_spinach_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	2	2015/10/09 16:29	20.0000	6.015	1435314	20.5601
coinj_spinach_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	3	2015/10/09 17:15	50.0000	6.010	2406519	48.3954
coinj_spinach_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	4	2015/10/09 18:09	100.0000	6.010	4292051	100.6263
coinj_tomato_20ppb.D	サンプル	サンプル	1	2015/10/09 21:43	6.015	851915	24.8352	
coinj_tomato_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	1	2015/10/09 22:34	10.0000	6.015	794741	10.5293
coinj_tomato_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	2	2015/10/09 23:19	20.0000	6.010	1021836	21.0078
coinj_tomato_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	3	2015/10/10 0:05	50.0000	6.010	1593482	46.5420
coinj_tomato_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	4	2015/10/10 0:51	100.0000	6.010	2822262	101.4735
coinj_orange_20ppb.D	サンプル	サンプル	1	2015/10/10 4:38	6.015	1068713	26.8601	
coinj_orange_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	1	2015/10/10 5:24	10.0000	6.015	1549017	9.8569
coinj_orange_std_20_plus_10ppb.D	キャリブレーション	キャリブレーション	2	2015/10/10 6:09	20.0000	6.015	2064307	22.0710

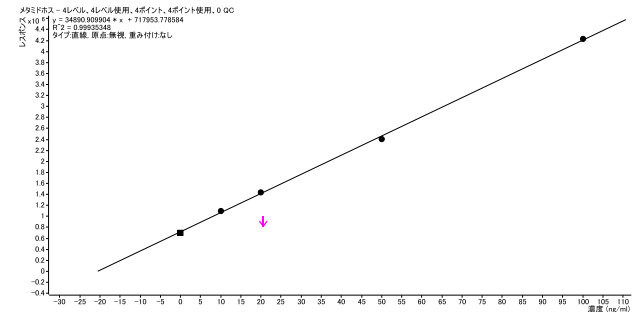
各試料の定量値 (20ppb 添加)

化合物名	RT(min)	ハウレンソウ	トマト	オレンジ
メタミドホス	6.0	20.5	24.6	26.9
アセフェート	8.2	19.6	25.6	26.2
ジメトエート	13.7	18.2	22.2	23.7
ジメチピン	14.3	20.1	22.0	23.5
キントゼン	14.4	21.0	22.6	23.1
テルブホス	14.8	20.0	21.8	23.5
ダイアジノン	15.2	19.4	21.1	23.3
テフルトリン	15.9	20.0	21.9	23.5
BHC (δ)	16.0	20.3	22.0	23.6
ピリミカルブ	16.4	18.1	19.8	22.1
カルバリル	18.1	20.6	25.5	25.4
ピリミホスメチル	19.1	18.2	20.1	22.0
フェニトロチオン	19.2	16.9	19.2	20.5
マラチオン	19.7	17.1	19.9	22.2
メトラクロール	19.8	18.6	20.1	22.0
クロルピリホス	20.0	18.5	19.8	23.3
チオベンカルブ	20.0	16.8	17.9	21.1
フェンチオン	20.3	17.5	18.7	21.5
クロルフェンピホス (E)	21.9	19.9	26.7	23.7
イソフェンホス	22.3	17.1	19.4	21.9
クロルフェンピホス (Z)	22.4	15.8	21.0	21.6
チアベンダゾール	22.6	17.3	19.3	633
トリアジメノール I	22.9	16.9	23.1	21.4
トリアジメノール II	23.2	17.2	23.0	22.2
メチダチオン	23.3	17.7	19.6	279
エンドスルファン (α)	23.8	21.0	22.1	23.2
フルトラニル	24.5	18.3	19.6	51.1
イマザリル	24.5	18.1	19.1	303
フルジオキシニル	24.6	16.8	17.2	20.7
DDE (4, 4')	24.9	22.1	23.7	23.7
マイクロフタニル	25.1	18.9	19.7	21.1

1) 残留農薬分析用 MRM データベース (Intelligent MRM) 使用

標準添加による検量線

試料中の濃度は下記のように矢印で表示されます。(下記の場合 20ppb 検出)



化合物名	RT(min)	ハウレンソウ	トマト	オレンジ
フルシラゾール	25.2	18.4	18.9	21.1
エンドスルファン (β)	26.1	20.3	21.4	23.0
DDD (4,4')	26.4	19.3	20.2	23.6
プロピコナゾール I	27.4	18.6	19.6	21.6
エンドスルファンサルフェート	27.4	19.1	20.4	22.4
プロピコナゾール II	27.6	19.8	20.0	21.0
テブコナゾール	28.0	21.0	22.0	20.3
アセタミプリド	28.8	15.5	15.9	18.6
イプロジオン	28.8	17.3	18.7	21.7
ピフェントリン	29.0	19.1	18.9	21.3
メトキシクロール	29.2	19.7	20.4	21.3
フェンプロパトリン	29.3	17.4	17.3	19.1
アジンホスメチル	30.1	17.1	19.0	21.7
シハロトリン (A)	30.2	20.4	20.8	21.8
ピリプロキシフェン	30.2	21.4	20.9	22.5
シハロトリン (γ)	30.5	19.8	20.4	21.6
フェナリモル	30.7	18.4	19.1	20.8
ピテルタノール II	31.5	20.8	22.4	22.2
ベルメトリン (cis)	31.5	21.4	21.1	22.6
ベルメトリン (trans)	31.7	21.6	22.7	21.6
ピリダベン	31.8	22.5	23.0	22.1
シフルトリン III III IV	32.3	20.8	21.9	22.5
シベルメトリン III III IV	32.7	19.9	21.1	22.1
フルシトリネート I	32.9	18.7	19.3	21.6
フルシトリネート II	33.2	18.4	19.0	21.4
フェンバレレート I	33.8	19.6	19.9	22.0
フルバリネート-tau-I	34.0	18.4	19.0	23.2
フルバリネート-tau-II	34.1	18.4	19.0	23.2
フェンバレレート II	34.1	19.9	19.4	22.8
ジフェノコナゾール II	34.4	18.6	17.8	23.1
デルタメトリン	34.8	17.0	18.2	22.4

【GC-MS-201601SG-001】

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