

水素キャリアガスを用いたトリプル四重極 GC/MS による食品中残留農薬分析 (1)

30 mx0.25 mm カラムを用いた分析例(APs*添加なし)



Authors

井上里沙¹⁾、植田壽美子¹⁾、
中村廣志¹⁾、中井隆志²⁾、
服部直美²⁾、杉立久仁代²⁾、
中村貞夫²⁾

- 1) 相模原市健康福祉局
保健所衛生研究所
- 2) アジレント・テクノロ
ジー株式会社

要旨

キャリアガスを水素に置き換え、食品中の残留農薬分析で一般的に用いられる長さ 30m×内径 0.25mm, 膜厚 0.25μm のカラムを使用して、分析法の検討を行いました。GC オープンの初期温度を 70°C、カラム流量を 1.5 mL/min にすることで、水素キャリアガスでも安定した測定が可能でした。実試料にほうれん草およびネギを用い、STQ-A 法で前処理を行いました。検量線、再現性、10ppb 相当添加の定量値とも良好な結果が得られました。

Key word : 食品中残留農薬分析、水素キャリアガス、トリプル四重極 GC/MS、7000D

*APs : Analyte Protectants の略

1. はじめに

食品中の残留農薬分析では、キャリアガスとしてヘリウムを用いた分析が一般的ですが、近年の世界的なヘリウムガスの供給不足により入手困難な状況にあります。

そこで、水素をキャリアガスとして用い、通常の残留農薬分析で用いられる長さ30m×内径0.25mm、膜厚0.25μmのカラムを用いた分析法を検討しましたので、報告します。

2. 方法

方法

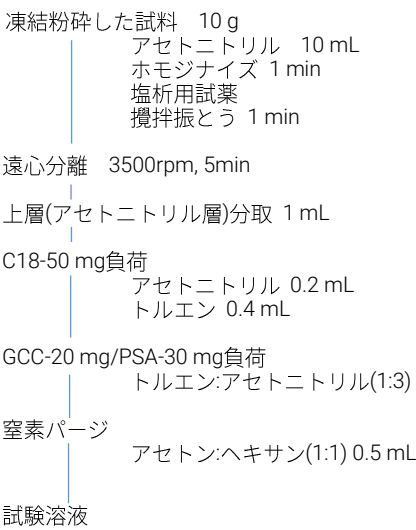
試料前処理：

STQ-A法（アイスティサイエンス社）に従い抽出/精製した検液を窒素パージにて乾固した後、アセトン/ヘキサン（1：1）で再溶解しました。

検討対象農薬：209成分（関東化学社製）

検討対象作物：ほうれん草、ネギ（いずれも凍結粉碎）

前処理フロー



条件設定

水素はヘリウムより粘性が低いため、注入口の圧力制御を安定した状態で行えるよう、GCオープンの初期温度を70℃、キャリアガス流量を1.5 mL/min以上とヘリウム使用時よりも流量を高め設定しています。カラム流量と、代表的な農薬のレスポンスの関係を図1に示します。トリプル四重極GC/MS 7000Dを用いた場合、水素キャリアガス2.0 mL/min程度までは大幅なレスポンス低下がないことが確認されています。

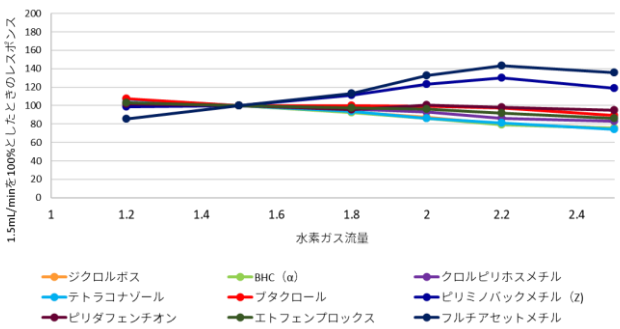


図1 水素キャリアガス流量と農薬のレスポンス

GC/MS条件

GC-MSシステム: Agilent 7890B GC/7000D

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

注入量: 2 μL

注入口温度: 250℃

ライナー: ウルトライナートライナー (P/N: 5190-2293)

注入: パルスドスプリットレス (15 psi, 1 min)

カラム流量: 水素 1.5 mL/min (コンスタントフロー)

オープン: 70℃(2 min)-25℃/min-150℃-3℃/min-200℃
-8℃/min-310℃(5 min) (total 40.6min)

※リテンションタイムロッキングでクロルピリホスメチルが14.04分になるように調整しました。カラムのロットによって1.5～2.0 mL/minとなります。

イオン源温度: 320℃

四重極温度: 150℃

MS モード: MRM

3. 結果

検量線の確認

農薬209成分を測定し、5～200 ppb(但し、アセフェート、メタミドホス、アセタミプリドは5倍量)の6点で検量線を作成したところ、決定係数（ r^2 ）が0.997以上を満たした農薬は203成分（97.1%）と良好でした。また、10 ppbを連続で6回測定したときの再現性についてRSD 10%以下の農薬はほうれん草で79%, ネギで83%でした。図2に代表的な農薬の検量線を図3に再現性を示します。

なお、本アプリケーションノートでの検討では擬似マトリックスの使用はしていません。

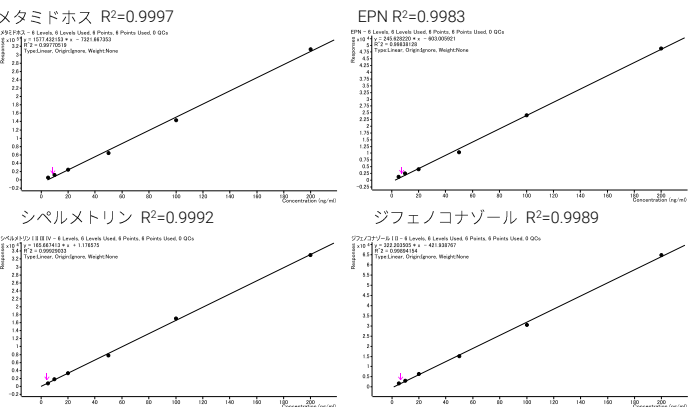


図2 検量線一例 (5～200ppb, 6点)

マトリックス効果の確認

各作物から調製した試験溶液に、混合標準液を最終検液中の濃度が10 ppbになるように加え、マトリックス効果を確認しました。ほうれん草、ネギとも、90%以上の農薬でマトリックス効果は150%以下でした。ほうれん草では、夾雑成分の影響で、アクリナトリン、デルタメトリンは異性化が認められ、標準溶液のレスポンスの5割程度でしたが、ネギでは異性化は起きず、標準溶液と同等のレスポンスが得られました。また、同様にマトリックス量の影響のため、ほうれん草ではフルバリネートのレスポンスが標準溶液のレスポンスの6割程度となりましたが、ネギの場合は標準溶液と同等のレスポンスが得られていました。このようにマトリックス成分によって、一部のピレスロイドではレスポンスが低くなる傾向が認められましたが、ヘリウムキャリアガスでも同様の報告²⁾がされているため、水素に固有な影響ではないと考えられます。

図3に実試料のマトリックス効果のグラフ、図4に代表的なMRMクロマトグラムを示します。

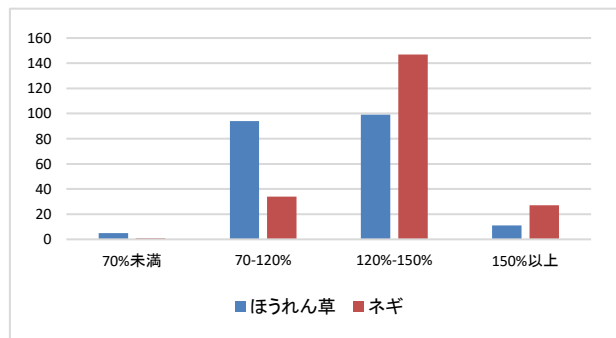


図3. ほうれん草、ネギのマトリックス効果

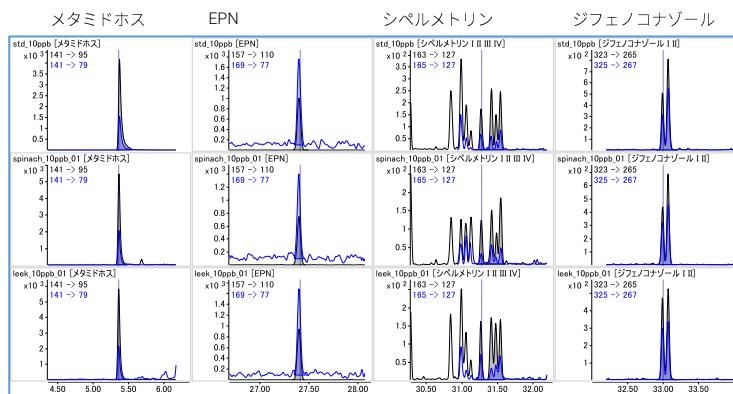


図4. 標準溶液(上)、ほうれん草(中)、ネギ(下)のMRMクロマトグラム例
(各10ppb, 但しメタミドホスは50ppb)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2020
Printed in Japan, March 19, 2020
GC-MS-202003SG-002
DE44306.9747106481

まとめ

水素をキャリアガスとして分析法を検討した結果、流量を若干高めの1.5mL/min以上に変更することで、従来のカラムを使用し、メソッドの作成が可能でした。検量線、再現性、定量性とも良好な結果が得られ、水素キャリアガスにおいても、従来のカラムを用いて分析が可能なが分かりました。

※本アプリケーションノートは、第115日本食品衛生学会 学術講演会(2019, 船堀)で発表したものです。

本アプリケーションノートは要旨集の内容となります。実際のポスター発表の内容はアプリケーションノートの続報 GC-MS-202003SG-003「水素キャリアガスを用いたトリプル四重極GC/MSによる食品中残留農薬分析 (2)」をご参照ください。

※水素ガスの取り扱いについて

水素ガスは酸素との混合により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最新の注意の上で取り扱う必要があります。より詳細な情報は、

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

からご覧いただけます。

参考文献

- 1) 井上ら、第115回日本食品衛生学会(2019)
- 2) Akutsu et al., Problems and solutions of polyethylene glycol co-injection method in multiresidue pesticide analysis by gas chromatography-mass spectrometry: evaluation of instability phenomenon in type II pyrethroids and its suppression by novel analyte protectants, Analytical and Biochemistry (2018)

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

 **Agilent**
Trusted Answers