

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)

30 mx0.25 mm カラムを用いた分析例 (APs*添加)



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

同一カラムを用いて、キャリアガスをヘリウムと水素で分析を簡単に切り替えられるシステムを構築し、水素キャリアガスを用いた多成分一斉分析を確立しました。

実試料にほうれん草およびやまといもを用い、添加回収試験を行った結果、検量線、再現性、定量性ともヘリウムキャリアガスと同等の結果を得ることができました。

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、世界的にヘリウムガスの供給不足が深刻になり、従来よりもさらに入手困難な状況にあります。

当所では、イオン源に水素を導入するJetCleanセルフクリーニングイオン源を用いた分析を行っており、イオン源の焼出しを改めて行う必要がないため、比較的容易に水素キャリアに切り替えることができます。そこで、機器のガス配管等をヘリウムガスと水素ガスを切り替えられるように整備しました。今回、水素をキャリアガスとして用いた時の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：

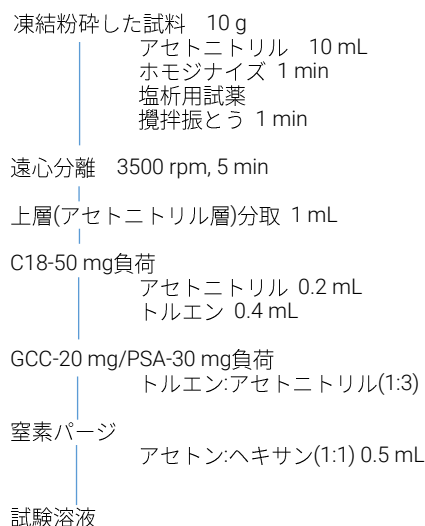
STQ-A法（アイスティサイエンス社）に従い抽出/精製した検液を窒素パージにて乾固した後、アセトン/ヘキサン（1：1）で再溶解しました。

検討対象農薬：

富士フィルム和光純薬(株) P L 1～6及びメタミドホス計204成分

検討対象作物：ほうれん草、やまといも（凍結粉砕）

前処理フロー



条件設定

今回の検討では、MSパラメータは変更せず、測定条件の変更は最小限にとどめることを目標にしました。分析カラムは、ヘリウムキャリアガス測定時と同一のものを使用できるよう、バルブ切替操作だけで済むようにしました。水素はヘリウムよりも粘性が低いため、注入口の安定的な圧力制御を得るために、水素ガスの流量を1.5 mL/min以上と高めに設定しました。分析時間は30分としました。また、擬似マトリックスとしてアナライトプロテクタントを使用しています。

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 1.8 mL/min (コンスタントフロー)

※リテンションタイムロッキングでクロロピリホスメチルが10.84分、カラムのロットによって1.5～2.0 mL/minとなります。

オーブン: 70 °C(2 min)-25 °C/min-150 °C

-8 °C/min-310 °C(5 min) (total 30.2 min)

イオン源温度: 320 °C

四重極温度: 150 °C

MS モード: MRM

3. 結果

混合溶液の検量線の確認

農薬計207成分を測定し、STD10 ppbのSN比10を満たす204成分を測定対象農薬とし、直線性を確認しました。なお、SN比10を満たさなかったものはスピロキサシンⅠ、Ⅱ、アセタミプリドの3成分でした。また、204成分のSTD 5 ppbを繰り返し10回測定をし、検出下限値が5ppbを満たすことを確認しました。

検量線の直線性を5～400 ppbの8点で評価をした結果、204成分全て決定係数 (r^2) が0.995以上を満たしました。また決定係数 (r^2) が0.999以上の農薬は195成分 (98.6%) と良好でした。

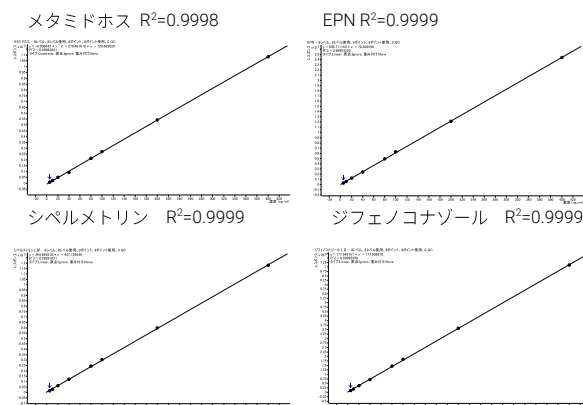


図1. 検量線一例 (5～400 ppb, 8点)

マトリックス効果の確認

キャリアガスを水素に変更することによって、マトリックス効果がどのように出現するか不明でしたので、マトリックス効果の確認を行いました。各作物から調製した試験溶液に、混合標準液を最終期待濃度が10 ppbになるように添加しました。

当所では、ヘリウムキャリアガス測定時にAPs（D-グルコノ-1,5-ラクトンとソルビトールの混合溶液）を使用しており、水素キャリアガス測定時にもAPを使用しました。

ほうれん草のマトリックス効果は70%から120%が58.5%、120%から150%が40.2%となり、やまといものマトリックス効果は70%から120%が92.6%、120%から150%が1.0%であり、両作物ともに顕著なマトリックス効果は見られませんでした。（図2）したがって、懸念されていた水素キャリアガスによるマトリックス効果の影響は少ないと考えられました。

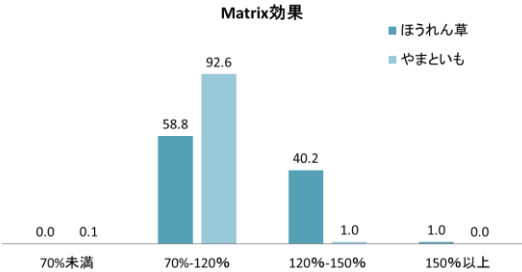


図2. ほうれん草、やまといものマトリックス効果

再現性

標準溶液5 ppbを10回連続測定したときの再現性結果を図3に示します。また、代表的なMRMクロマトグラムを図4に示します。一部の農薬を除き、5 ppbでの測定が可能でした。再現性については約85%の農薬でRSD10%以下と良好な結果が得られました。

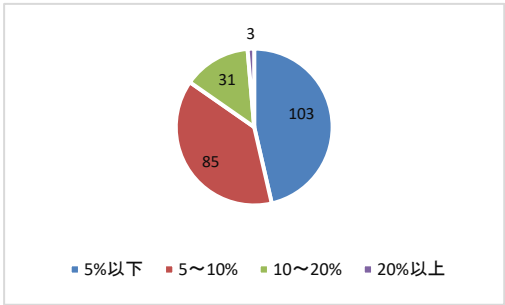


図3. 標準溶液5ppb, 10回連続測定の再現性

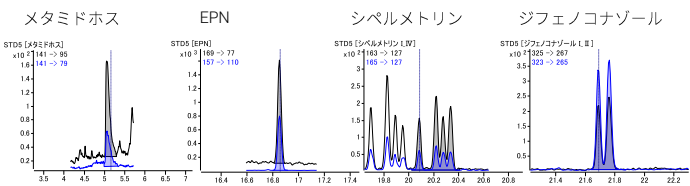


図4. 標準溶液5ppbのMRMクロマトグラム例

添加回収試験

試料に最終期待濃度が20 ppbになるように混合標準液を添加し、n=5で添加回収試験を行いました。添加回収率は図5のとおりでした。キャリアガスが水素の場合、70%以上120%未満のものは、やまといもで198成分（97.1%）、ほうれん草で201成分（98.5%）でした。

キャリアガスがヘリウムの時の場合70%以上120%未満のものは、やまといもで178成分（87.3%）、ほうれん草で200成分（98.0%）でした。

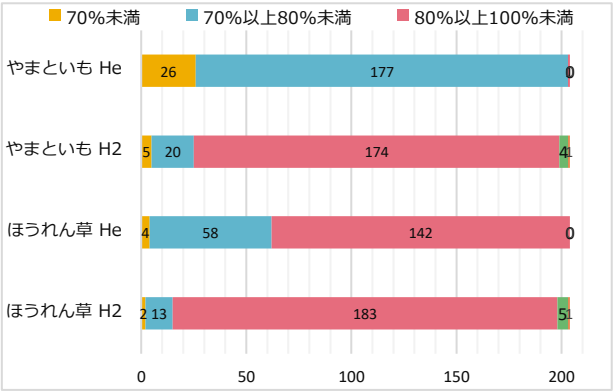


図5. ほうれん草およびやまといもの添加回収率

4. 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、従来の一般的なサイズのカラム（長さ30 m×内径0.25 mm, 膜厚 0.25 μm）を使用し、ガス流量を少し上げるだけでメソッドの変更が可能でした。検量線、再現性、定量性ともにヘリウムガスと変わらず利用できることが分かりました。

※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、からご覧いただけます。

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

※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)でポスター発表された内容です。要旨集の内容についてはアプリケーションノートの別報GC-MS-202003SG-002「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)」をご参照ください。

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いません。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-003

DE44306.9785416667

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com