

リテンションギャップと 3層ミニカラムを用いた トリプル四重極 GC/MS による 食品中残留農薬一斉分析

著者

荻野和代¹⁾、杉立久仁代²⁾、
野原健太²⁾、菊池かおり¹⁾、
表雅之¹⁾、舩田晋¹⁾

1) アサヒビール株式会社

2) アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

リテンションギャップとミニカラムを用いることでアセトニトリルからの転溶操作が不要の迅速・簡便な残留農薬一斉分析法を確立しました。

また、実試料を用いて食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに従って試験法を評価しました。

1. はじめに

現在、食品の残留農薬分析で汎用されている QuEChERS 法は簡易で迅速な分析法ですが、その精製工程で用いられる分散固相抽出はミニカラムと比較して精製効果が低いとされています。さらに抽出溶媒がアセトニトリル溶媒であり、その特性上 GC/MS では分析条件に一部制限が加わるため、転溶操作を行う場合は迅速性が損なわれていました。そこで今回、精製にはミニカラムを用い、GC/MS 測定には VF-35ms をリテンションギャップ（以下 RTgap）として用いることで精製が十分に転溶操作が不要の簡便・迅速なトリプル四重極 GC/MS 一斉分析法を確立しました。

RTgap の接続にはアジレント社製プレスフィットコネクタ（P/N：5190-6979）を用いました。



2. リテンションギャップの検討

RTgap とは特定の種類のサンプル、カラム、GC 条件のピーク形状改善に使用されるプレカラムのことです。

GC オープン温度の初期温度を使用溶媒の沸点より低くすると、溶媒とカラムの極性が合わない場合では、溶媒がカラム内で不均一に広がり、ピークが割れてしまう現象がみられます。アセトニトリルを溶媒に用いた場合は、GC オープンの初期温度を 90 °C にすることでピーク形状の改善が見られますが、それでも溶出の早い一部の農薬では十分な改善が見られず、ピーク割れを起こします。さらに GC オープン温度を高くすると、溶媒と共溶出するため、測定が困難になります。

そこで今回、GC オープン温度の初期温度 70 °C より高い沸点をもつアセトニトリル（沸点 82 °C）を溶媒に用いた場合の有効性について検討しました。

井口らの報告¹⁾を元に中極性カラムを用いて、RT-Gap の検討を行いました。① VF-200ms（膜厚 0.1 μm）② VF-17ms（膜厚 0.15 μm）③ VF-17ms（膜厚 0.25 μm）④ VF-35ms（膜厚 0.1 μm）長さはすべて 2 m としました。

それぞれ、関東化学社製農薬混合標準液 79 とメソミルオキシムを混合し、アセトニトリルで 100 ppb に調製した混合標準液を用いて測定した結果、④ VF-35ms（膜厚 0.1 μm）が RTgap として最も効果を発揮し、ピーク割れのない良好なピーク形状となりました（表 1）。

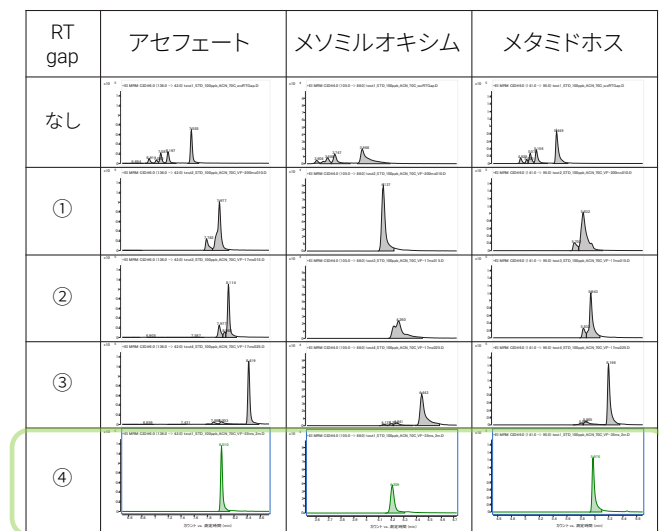


表 1. アセフェート、メソミルオキシム、メタミドホスを例にした RTgap の違いによるピーク形状の比較。
RTgap：① VF-200ms（膜厚 0.1 μm）② VF-17ms（膜厚 0.15 μm）③ VF-17ms（膜厚 0.25 μm）④ VF-35ms（膜厚 0.1 μm）長さはすべて 2 m。

GC/MS 条件

システム：Agilent 7890B/7000C

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

RTgap：VF-35ms 30 m×0.25 mm、膜厚 0.1 μm
(P/N：CP8875) 2 m カットして使用

注入方法：1 μL パルスドスプリットレス

注入口温度：250 °C

オープン温度：70 °C (2 min) -25°C /min-125°C -3°C /min
-200°C -8°C /min-310°C (total 40.6 min)

イオン源温度：280 °C

四重極温度：150 °C

MS モード：MRM

3. 前処理

試料：赤ワイン、ビール、麦芽

試験法：抽出には QuEChERS 法を用い、精製には 3 層ミニカラム
InertSep C18/SAX/PSA (200 mg/100 mg/100 mg 1 mL、
ジーエルサイエンス社製) を使用

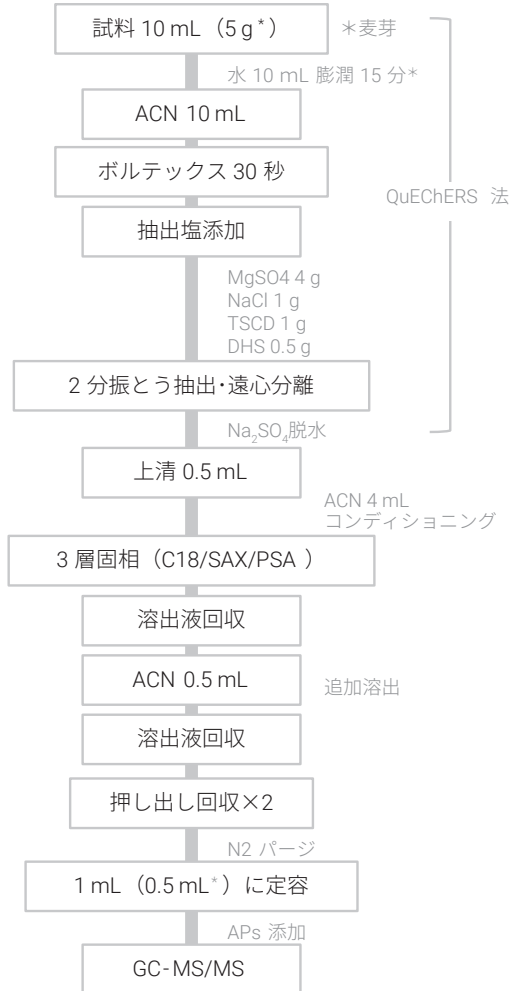
定量：マトリックスマッチング

操作フロー：(図 1)

図 1. 操作フロー

4. 精製度比較

赤ワイン、ビール、麦芽を用いて QuEChERS の分散固相抽出と 3 層



ミニカラムで前処理を行った試料溶液を比較しました。

夾雑となる糖類、有機酸、脂肪酸の残存を確認するため、各前処理後の試料溶液を用いてオキシム化・TMS 誘導体化処理を行い、GC/MS スキャン測定を実施しました。

その結果、3 層ミニカラムの精製により、分散固相抽出では残存する糖類、有機酸、脂肪酸の多くが除去されていることが分かりました (図 2)。

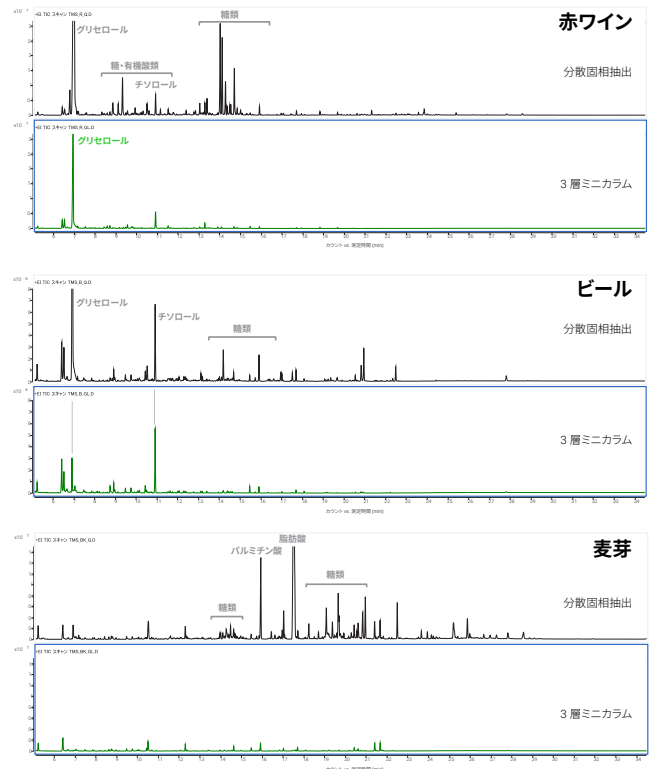


図 2. 分散固相と 3 層ミニカラムを用いた各試料のクロマトグラム

5. 妥当性評価試験結果

対象農業は厚生労働省より発表された令和 3 年度輸入食品等モニタリング計画で示されている対象食品の分類及びそれぞれの食品で指定されている検査項目に基づき、ワインは「果実」を、ビールは「穀類」を適用しました。また、麦芽は実際に使用されている農薬としました。そのうち GC 一斉分析適用見込みのある農薬を評価対象としました。

また、評価方法は食品衛生法に定められている規格基準への適合性について判断を行う試験に適用する「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に従って実施し、併行精度 (n=5)・回収率は 0.01 ppm の添加試料を用いて評価しました。

評価の結果、赤ワイン (125 成分)、ビール (120 成分)、麦芽 (72 成分) で適用可能と判断しました (図 3)。

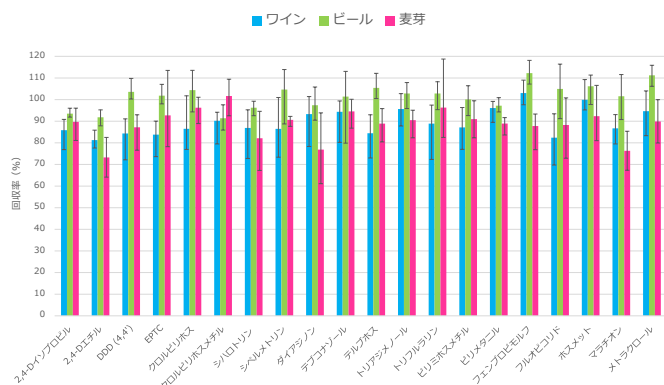


図 3. 代表 20 成分の回収率及び再現性

6. まとめ

検討に用いたプレカラムのうち、RTgap として最も効果を発揮したのは VF-35ms (2 m) でした。アセトニトリル注入と GC のオープン初期温度 70 °C においても形状の良いピークを得ることができました。また、前処理に用いたジーエルサイエンス社の 3 層ミニカラムにより糖類・有機酸・脂肪酸の多くが除去されていることを確認しました。

妥当性評価試験結果より、ワイン (125 成分)、ビール (120 成分)、麦芽 (72 成分) で RTgap と 3 層ミニカラムを用いたトリプル四重極 GC/MS による食品中残留農薬一斉分析法として適用可能であると判断しました。

参考文献

1. 井口ら 第 42 回農薬残留分析研究会要旨集 p.155 (2019)
2. 杉立 第 341 回ガスクロマトグラフィ研究会 (2015)

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

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。

DE89634172

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, February 1, 2022

5994-4720JAJP