

JMS-K9 Application Data

負イオン化学イオン化法 (NCI) を用いた食品中の残留農薬分析

現在、農作物の安定的な生産上、農薬の使用は不可欠となっているが、一方ではその残留農薬による人体への悪影響が危惧されている。それに対して飲食に起因する衛生上の危害の発生を防止し、国民の健康の保護を目的として食品衛生法による規制が行われている。食品衛生法では食品中の残留農薬に対して200種以上の農薬の残留基準値が設定されており、今後も約650種類の農薬について適宜追加が予定されている。したがって残留農薬の検査では、検査告示分析法による個別試験法では膨大な時間と労力を必要とするため、多成分を同時分析でき、且つ高感度検出が可能なGC/MS一斉分析法が主に使用されている。弊社では、GC/MS法の一般的なイオン化法である電子イオン化法(Electron Ionization:EI)による食品中残留農薬の分析例を既に報告しているが、今回さらに、フラグメンテーションを抑制し、特徴的なスペクトルを得ると共に、電子捕獲による選択性の高いイオン検出によってさらに高感度な検出が可能となる電子捕獲負イオン化法(Negative ion chemical ionization: NCI)による分析を試みた。残留農薬の分析では、基準値が低く、また実サンプルにおける夾雑物が多く存在することから、NCI法による分析が特に期待される。また負イオン検出であるためハロゲン原子が置換した化合物に特に選択性がある。そこで、ピレスロイド系農薬であるフェンバレートを測定対象農薬として、“JMS-K9”を用いたNCI法による測定を行い、検出感度および再現性の確認を行い、さらには実試料にトマトを用いた定量性の検討を行なったので報告する。

測定:

検量線用試料の濃度は、1ppmの標準試薬を段階的に希釈し、0.05~500ppbの範囲で数種類の濃度を調整した。測定はEI法とNCI法の2種類で行ったが、NCI法の方がEI法と比べて一桁以上検出感度が高かったことから、NCI法ではEIよりもさらに低い濃度まで測定した。すなわち、EI法では、ブランク、1, 5, 20, 50, 100, 200, そして500ppbの8濃度に対して、NCI法では、ブランク、0.05, 0.2, 0.5, 2, 10, 50, 100, そして200ppbの9濃度とした。また、トマトの液液抽出液にフェンバレートを50ppb標準添加したものを実試料として測定した。さらに、低濃度領域の標準試料0.05, 0.2そして0.5ppb及び実試料に関しては、それぞれ5回ずつの繰り返し測定を実施した。GC/MS測定条件を表1に示す。

結果と考察:

図1にEI法によるトータルイオンクロマトグラム(TIC)とマススペクトル、そして図2にNCI法によるマススペクトルをそれぞれ示す。図1より、フェンバレートが、21:29と21:42の2つのピークとして検出されることが確認された。以降これらをフェンバレート-1及び-2とする。またEI法によるマススペクトルでは、NISTによるライブラリー検索で良好な一致度を示し、NCI法でも特徴的且つ正常なパターンが得られた。

表1 GC/MS測定条件

分離カラム	: DB-5MS(内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.1 μ m)
オープン温度	: 70 $^{\circ}$ C(1分保持) \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(5分保持)、10 $^{\circ}$ C/分
注入法	: Pulsed splitless(Pulsed Press:240kPa-1.5分)
注入量	: 2 μ L
注入口温度	: 270 $^{\circ}$ C
He流量	: 1.5mL/分
インターフェイス温度	: 270 $^{\circ}$ C
イオン源温度	: 270 $^{\circ}$ C
反応ガス	: イソブタン
イオン化電圧/電流	: (EI法)70eV / 300 μ A (NCI法)150eV / 100 μ A
SCAN範囲/時間	: m/z 50 ~ 450 / 500m秒
SIM質量数/時間	: (EI法)m/z125, 167, 181/各150m秒 (NCI法)m/z167, 210, 211/各150m秒
検出器電圧	: (EI法)-2300V (NCI法)-1600V

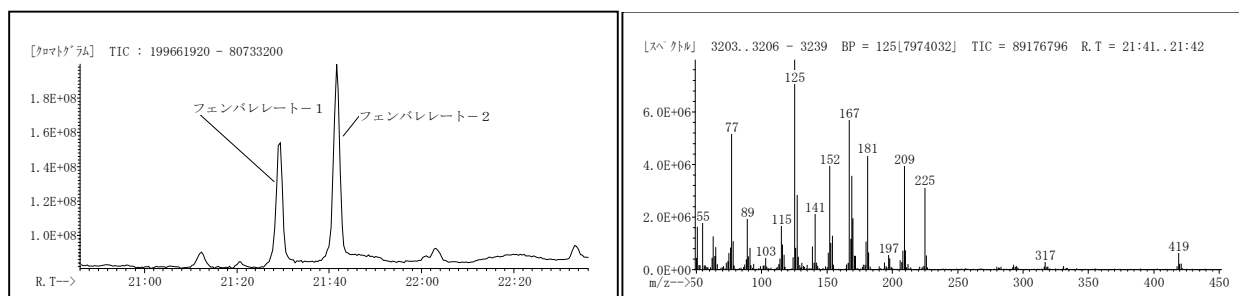


図1 EI法によるフェンバレート500ppbのTICとマススペクトル

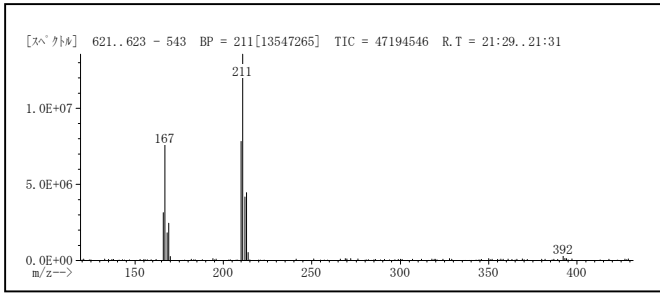


図2 NCI法によるフェンバレーレートのマススペクトル

次に微量濃度におけるEI法とNCI法によるSIMクロマトグラムの比較結果を図3に示す。EI法では1ppbでS/N4(Peak to peak)に対して、NCI法では、0.5ppbと半分の濃度にもかかわらずS/N60で検出されており、EI法に比べてNCI法が、約30倍高感度であることが確認された。

次にNCI法による検量線結果を図4に示す。図4より、相関係数において0.9998と非常に良好な直線性が得られた。また、検量線上のデータポイントの計算濃度を用いて、繰り返し測定による再現性を算出し、標準試料による定量下限値を求めた結果を表2に示す。その結果、全ての濃度においてCV%値が20%を十分満たすことが確認され、10σによる定量下限値が0.033~0.05ppbと非常に高感度であることが確認された。

最後に、実試料のSIMクロマトグラムと定量解析結果を図5及び表3にそれぞれ示す。EI法では、実試料由来の夾雑物の影響で、標準試料では見られないベースラインの起伏が観測されたが、NCI法では、高感度である上に負イオン検出による選択的なイオンの検出により、夾雑物の悪影響が低減された。

表2 検量線における低濃度領域での再現性結果

試料濃度	0.05ppb		0.2ppb		0.5ppb	
	フェンバレーレート-1	フェンバレーレート-2	フェンバレーレート-1	フェンバレーレート-2	フェンバレーレート-1	フェンバレーレート-2
1回目	0.0551	0.0527	0.2023	0.1988	0.4864	0.4925
2回目	0.0505	0.045	0.1933	0.195	0.4919	0.4964
3回目	0.0507	0.053	0.1993	0.2026	0.4972	0.5011
4回目	0.0454	0.052	0.194	0.2003	0.4941	0.5038
5回目	0.0536	0.0495	0.195	0.194	0.4978	0.4971
平均値	0.051	0.050	0.197	0.198	0.493	0.498
標準偏差(σ)	0.004	0.003	0.004	0.004	0.005	0.004
CV%	7.28	6.62	1.97	1.82	0.94	0.88
定量下限値(10σ)	0.037	0.033	0.04	0.04	0.05	0.04

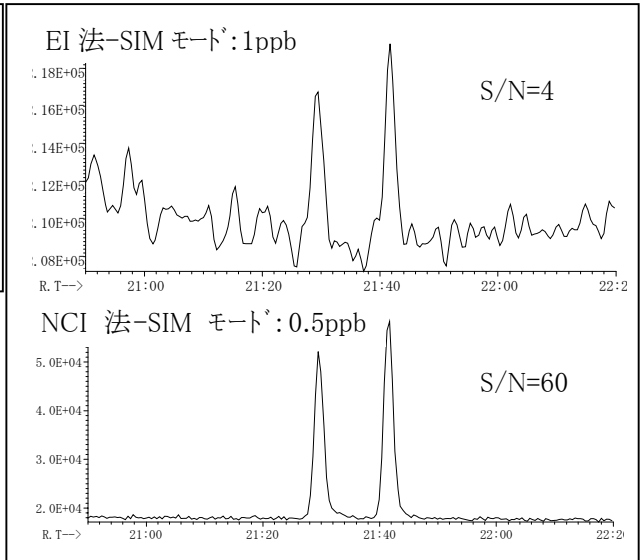


図3 EI及びNCI法によるSIMクロマトグラム(上段;EI法の1ppb、下段;NCI法の0.5ppb)

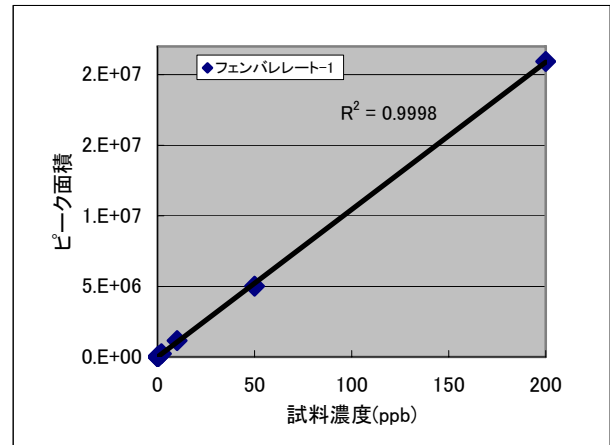


図4 フェンバレーレートの検量線

また、表3に示した繰り返し測定による定量値と回収率、そして再現性から得られた実試料による定量下限値の結果では、105及び108%と良好な回収率が得られ、さらに2.08~2.97%と良好な再現性が得られた。

以上のことから、JMS-K9によるNCI法が、食品中の塩素系残留農薬の定量分析に非常に有用であることが確認された。

表3 実試料の定量値による再現性結果

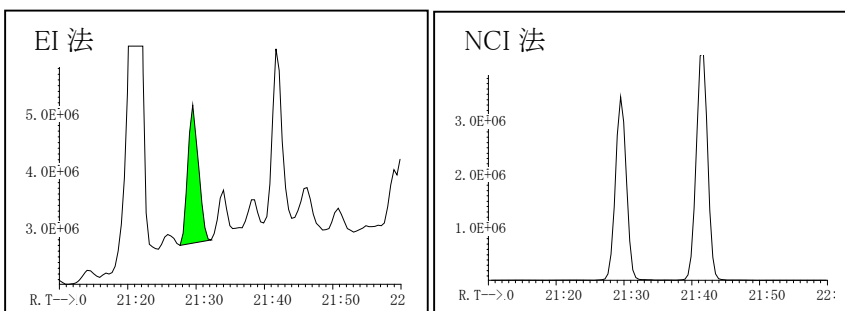


図5 EI及びNCI法による実試料のSIMクロマトグラム

繰返し回数	フェンバレーレート-1	フェンバレーレート-2
1回目	52.741	54.759
2回目	53.67	54.83
3回目	53.404	55.791
4回目	50.922	51.868
5回目	52.182	52.865
平均値	52.584	54.023
回収率	105.168	108.045
標準偏差(σ)	1.095	1.605
CV%	2.08	2.97