

JMS-T100GCV Application Data

## 食品中残留農薬迅速一斉分析の検討② 『定性分析』 ~GC 大量注入法と、高分解能 TOFMS を用いて~

### 【はじめに】

今日『食の安全』は世界的な規模で取り組むべき重要な課題であり、各国においては食品中残留農薬の基準値を設定し、独自の残留農薬規制を策定している。日本では平成 18 年 5 月末日にポジティブリスト制が施行されたが、人の健康を損なう恐れのない量、いわゆる一律基準としては 0.01ppm が採用されている。

食品中の残留農薬について精度良く定性/定量分析を行うには前処理操作が必須であるが、今回、前処理方法としては、抽出操作に『QuEChERS 法(Qu(迅速)E(簡便)Ch(安価)E(効果的)R(堅牢)S(安全))』を、そして次工程の精製操作に『固相カートリッジ法』を組み合わせた STQ 法(Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method)を用い、実試料としては生姜を用いた。GC/MS としては、スペクトルモードによる高速・高感度・高分解能・高質量精度な測定が可能な日本電子製 GC-TOFMS“JMS-T100GCV”を用い、試料導入には冷媒不要で高速昇温/高速冷却が可能なアイスティサイエンス社製 GC 大量注入装置 “LVI-S200”を用いた。

本 MSTips では、標準試料及び実試料中の農薬成分の定性分析について紹介する。

### 【試料及び条件】

Table 1 GC/MS measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.) LVI-S200 (AiSTI SCIENCE CO.,Ltd.)
Quantitative software	Escrime (JEOL Ltd.)
Injection mode	Splitless
Injection temp. program	60°C (0.5min) → 120°C/min → 240°C → 50°C/min → 290°C (39min)
Injection volume	25µL
Solvent exhaust time	26sec (Acetone)
Purge	50mL/min、4min
Gas saver	30mL/min、6min
Column	BPX5、30m × 0.25mm、0.25µm
Oven temp. program	60°C (4min) → 20°C/min → 160°C → 5°C/min → 220°C → 3°C/min → 235°C → 7°C/min → 340°C (4min)
Carrier gas	He、1.2mL/min、Constant flow
Ionization mode	EI+, 70eV、300µA
Ion source temp.	250°C
Transfer line temp.	300°C
m/z range	m/z 50-450
Spectrum recording time	0.4sec

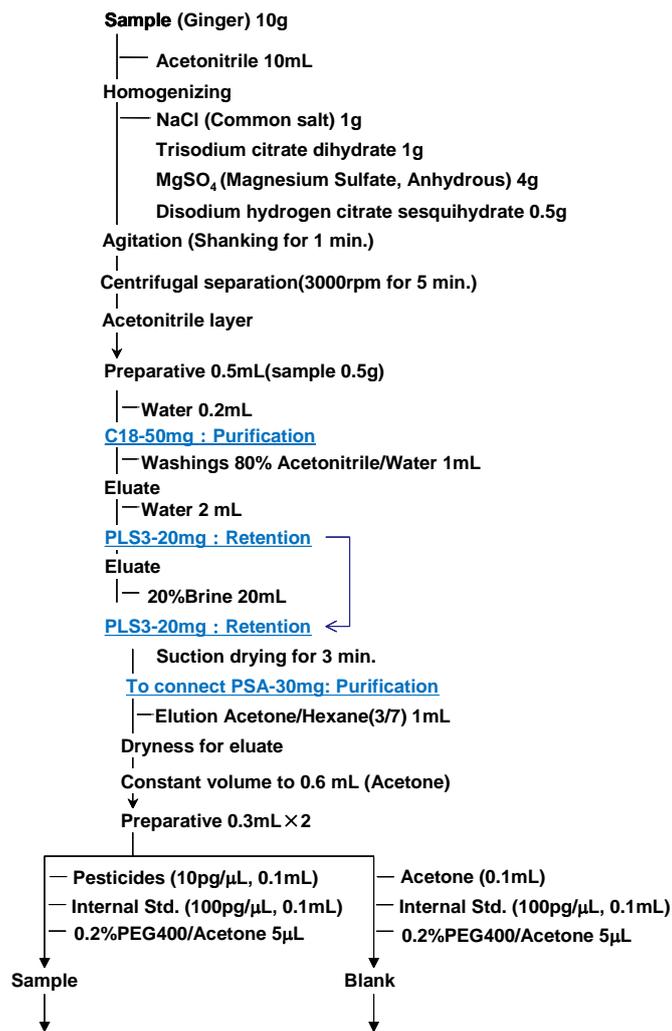


Fig.1 Pre-cleaning scheme (STQ method).

測定条件を Table1 に、試料前処理方法を Fig.1 に示す。農薬標準試薬は、林純薬工業(株)製の PL2005 I ~ VIを用いた。GC へ注入する段階の実試料抽出溶液中に、農薬成分(305 成分)が 2pg/μL となるよう添加した。これは生姜本来の試料中濃度に換算すると 0.004ppm の濃度であり、一律基準 0.01ppm に比べて、2.5 倍低い濃度である。

**【結果及び考察】**

Fig.2 に得られた TIC と、トリアジン系農薬であるアトラジンのフラグメントイオン  $m/z$  200 のマスキロマトグラムを示す。図中の赤矢印(▼)及び赤点線はアトラジンの溶出位置を示しているが、標準試料 50pg/μL 以外の試料では、TIC 上で明確な溶出位置を確認することは困難であった。

しかしながらこれら成分は、マスキロマトグラムを作成することで容易に確認が可能であった。

Fig.3 に各試料において得られたアトラジンの質量スペクトルを示す。全ての試料で特徴的な 3 つのイオン  $m/z$  173、200、215 が観測されており、スペクトルパターンは良好な一致を示していた。NISTライブラリ検索結果を Table2 に記載しているが、各試料で Match ファクター 750 以上の良好な類似性を示し、且つ全てアトラジンを 1 位の候補として検索出来た。また併せて精密質量解析を実施したところ、特徴的な 3 つのイオン  $m/z$  173、200、215 に対して、全て  $1.0 \times 10^{-3}u$  以下の良好な精度をもって精密質量が得られた。

JMS-T100GCV は、夾雑成分の多い実試料においても、高いスペクトル感度と高い質量精度を同時に活かした測定が容易に可能である。従来の GC/MS 同様にライブラリ検索による定性分析に加えて、精密質量測定による各イオンでの定性分析が可能であった。

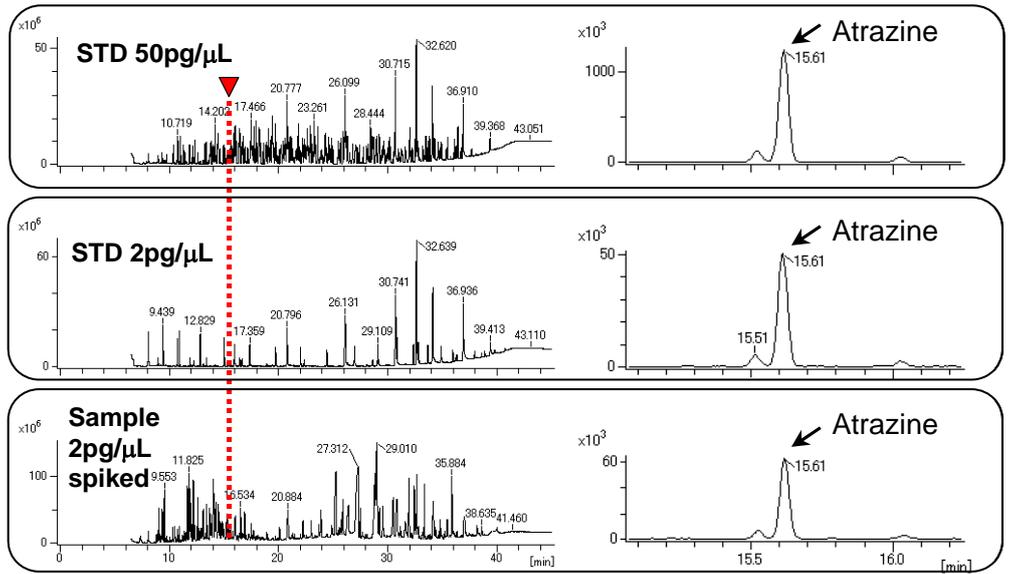


Fig.2 Chromatograms, left:: TIC, right: mass chromatograms ( $m/z$  200.0703 ± 0.05).

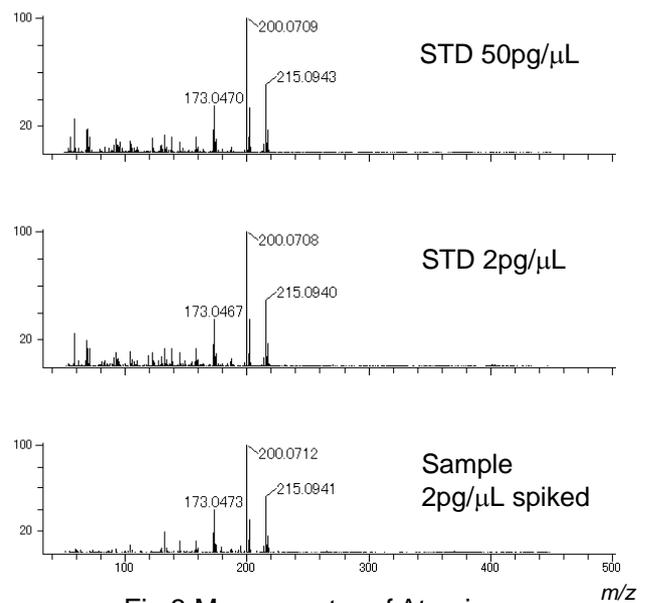


Fig.3 Mass spectra of Atrazine.

Table 2 Results of qualitative analysis (NIST library search & accurate mass measurement).

	Ionic species	$C_5H_8ClN_5$		$C_7H_{11}ClN_5$		$C_8H_{14}ClN_5$	
	Exact mass	173.0468		200.0703		215.0938	
Data	NIST # (Match)	Meas. mass	Error ( $10^{-3} u$ )	Meas. mass	Error ( $10^{-3} u$ )	Meas. mass	Error ( $10^{-3} u$ )
STD 50pg/μL	#1 (920)	173.0470	0.2	200.0709	0.6	215.0943	0.5
STD 2pg/μL	#1 (819)	173.0467	-0.1	200.0708	0.5	215.0940	0.2
Sample 2pg/μL	#1 (759)	173.0473	0.5	200.0712	0.9	215.0941	0.3