

JMS-T100GCV Application Data

食品中残留農薬迅速一斉分析の検討 『FastGC 法』

~ 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。

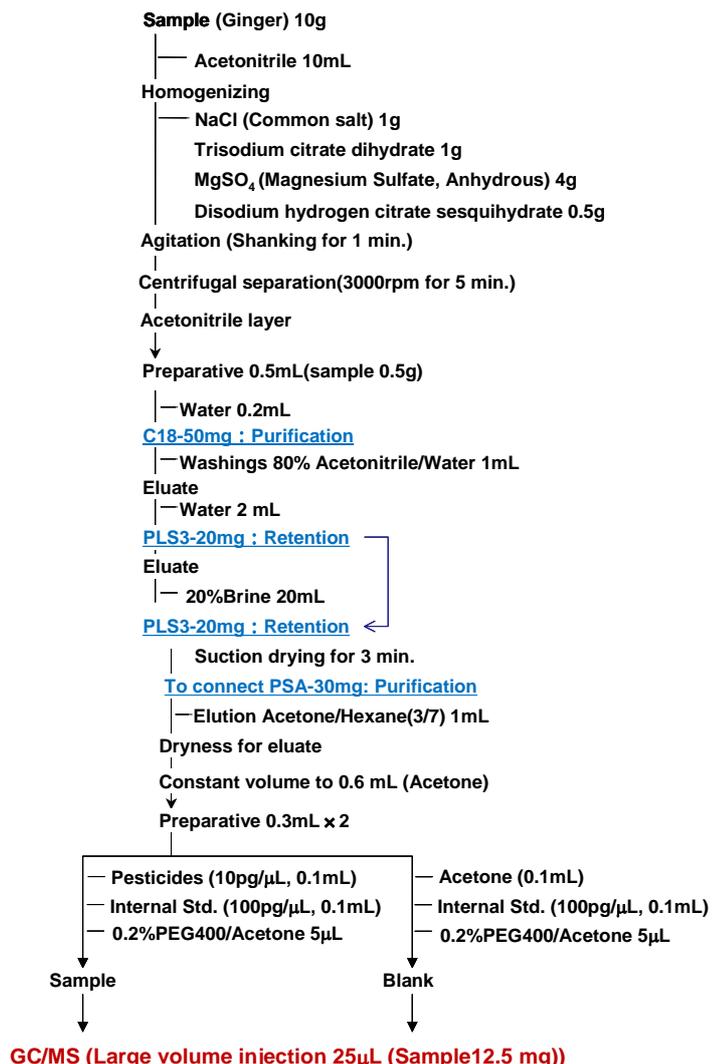
食品中の残留農薬について精度良く定性 / 定量分析を行うには前処理操作が必須であるが、今回、前処理方法としては、抽出操作に『QuEChERS 法(Qu(迅速)E(簡便)Ch(安価)E(効果的)R(堅牢)S(安全))』を、そして次工程の精製操作に『固相カートリッジ法』を組み合わせた STQ 法(Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method)を用い、実試料としては生姜を用いた。GC/MS としては、スペクトルモードによる高速・高感度・高分解能・高質量精度な測定が可能な日本電子製 GC-TOFMS“JMS-T100GCV”を用い、試料導入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、TOFMS の高速測定能力を活かした FastGC 測定について紹介する。

【試料及び条件】

Table 1 FastGC/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 (0.5min) 120 /min 240 50 /min 290 (15min)
Injection volume	25µL
Solvexhaust time	26sec (Acetone)
Purge	50mL/min, 4min
Gas saver	30mL/min, 6min
Column	BPX5, 30m x 0.25mm, 0.25µm
Oven temp. program	60 (4min) 40 /min 160 20 /min 340 (4.5min)
Carrier gas	He, 1.2mL/min, Constant flow
Ionization mode	El+, 70eV, 300µA
Ion source temp.	250
Transfer line temp.	300
m/z range	m/z 50-450
Spectrum recording time	0.2sec



GC/MS (Large volume injection 25µL (Sample 12.5 mg))

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 ~ 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 に通常の GC 条件で測定した TIC と、FastGC 条件で測定した TIC を示す。今回、FastGC 測定は、通常の GC 条件と同じカラムを使用し、オープン昇温プログラムのみを変更することで、トータルの分析時間短縮を図った。結果、従来法では 45min を要した測定も、FastGC 測定により

20min まで短縮出来た。FastGC 条件によりクロマトグラムピークはシャープな形状となったが、スペクトル記録間隔を 0.2 秒 (通常の GC 条件では 0.4 秒) とすることで、クロマトグラムピーク 1 本に対して 15 点程度のデータポイント数で結果を得ることが出来た。

FastGC 解析例として、ジクロロボス、テルブトリン、エトベンザニド、フェナミホスの 4 つの農薬成分について、標準試料濃度 1、2、5、20 pg/μL の 4 点検量線を作成したところ、Fig.3 に示すように相関係数 0.9989 から 0.9999 と、良好な直線性を示した。また実試料を用いた添加回収試験を行ったところ、Table 2 に示すように回収率は 94% ~ 139% と良好な値を示した。

JMS-T100GCV は、FastGC 条件下であっても十分なデータポイント数をもって測定が可能であり、また夾雑成分の多い実試料においても、食品中残留農薬の定量分析に充分活用可能であった。

【まとめ】

今回 MSTips No.142 ~ 144 の計 3 報に渡って、大量注入 GC 法と高分解能 TOFMS を用いた残留農薬一斉分析に関する基礎検討について報告した。大量注入法と高分解能 TOFMS を組み合わせることで、前処理の迅速化とともに、高感度・高分解能・高質量精度・高速な測定が容易に可能であり、JMS-T100GCV が残留農薬一斉分析に対して有効なツールとなりうることを示唆された。

【謝辞】

今回得られた結果は、株式会社アイスティサイエンス様との共同実験による成果です。ご協力頂きました佐々野様、金丸様、内田様に感謝致します。

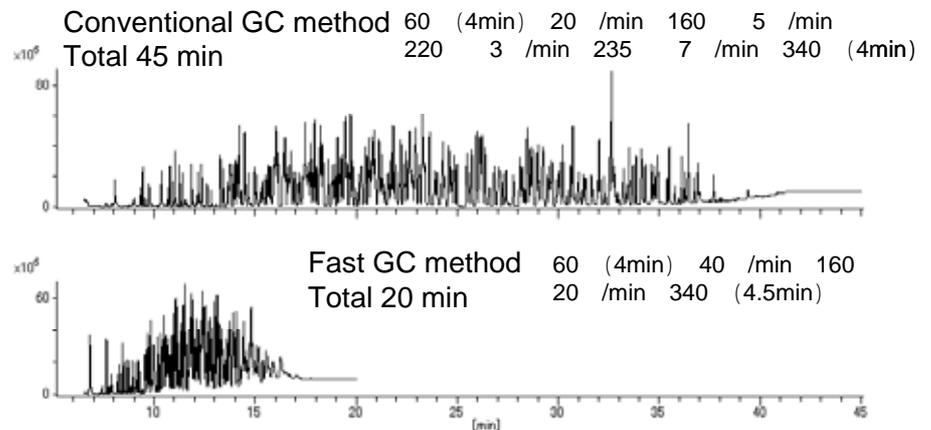


Fig.2 TIC chromatograms of standard 200 pg/μL. upper: conventional GC. lower: FastGC

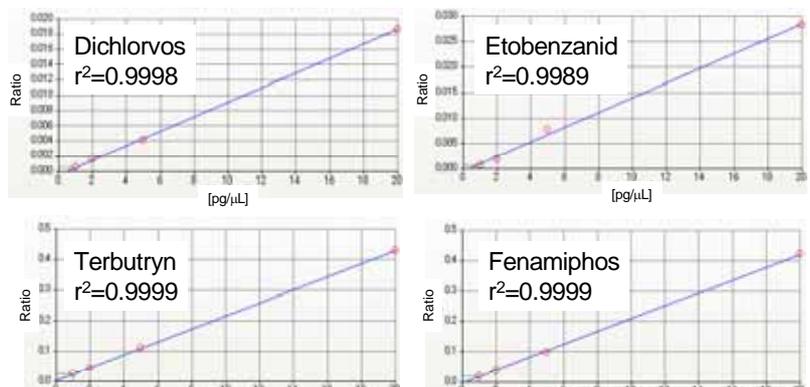


Fig.3 Calibration curves using a FastGC measurement data.

Table 2 Results of quantitative analysis.

Pesticides	r^2	Quantitative value (pg/mL)	Recovery percentage (%)
Dichlorvos	0.9998	2.78	139
Terbutryn	0.9999	2.16	108
Etobenzanid	0.9989	1.87	94
Fenamiphos	0.9999	2.37	119