

JMS-T100GCV Application Data

有機リン系農薬の Fast GC/TOFMS 測定

【はじめに】

本 MS Tips では、測定データの高速取り込みが可能なガスクロマトグラフ-高分解能飛行時間型質量分析計 JMS-T100GCV (GC-HRTOFMS: Gas chromatograph-high resolution time-of-flight mass spectrometer)を用い、有機リン系農薬の Fast GC 測定について検討を行った。本検討により、GC-HRTOFMS を用いた食品中残留農薬分析に関する知見が得られたので報告する。

【試料及び条件】

測定条件を Table1 に示す。試料の抽出操作は、粉碎した冷凍カボチャ試料 10g に対し水 5g を加え、アセトニトリル 10ml を加えホモジナイズした後、QuEChERS 法を参考に抽出を行った。精製操作は、アセトニトリル抽出液を GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)に基づいて行った。抽出、精製した試料を 2ml (アセトン/ヘキサン=1/1) で定容し、試料量に対し、0.01ppm になるよう農薬を添加した。

【結果及び考察】

今回、実試料としてはカボチャ(冷凍食品)を用い、カボチャ試料量に対し 0.01ppm になるよう農薬を添加することで測定サンプルを調整した。本実験では、実試料におけるマスクロマトグラムピーク面積値の再現性と定量イオンの精密質量誤差を検討することで、GC-HRTOFMS を用いた有機リン系農薬分析に関する基礎検討を行った。

Fast GC条件で測定することにより、最も溶出が早いメタミドホスは 3.64minで、最も溶出が遅いクマホスは 10.87minで各々検出された。今回のFast GC条件は、平成 20 年 3 月 7 日付の厚生労働省事務連絡『食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法』記載のGC条件(例 2)⁽¹⁾を参考に、最適化を行った。これにより従来のGC条件では測定時間計 31.5minを要する測定が、今回のFast GC条件では測定時間計 16minと、約半分の時間短縮が図れた。

次頁 Table2 に、実試料における添加回収試験結果の一覧を示す。定量解析に用いたマスクロマトグラムは、各定量イオンの精密質量±0.025 Da で作成した。試行回数 5 回にてマスクロマトグラム面積値の再現性について確認したところ、全農薬成分の定量値は C.V.(%)8%以下で得られており、良好な再現性をもって定量解析が可能なことが分かった。さらに定量イオン精密質量の平均誤差は、殆どの農薬で 2 mDa 以下であり、高い質量精度をもってイオンを検出することが出来た。

【参考文献】

- 1) 食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法, 厚生労働省, 平成 20 年 3 月 7 日.
- 2) 生方ら, 第 32 回農薬残留分析研究会 講演要旨集 P217-225 (2009).

Table 1 GC-HRTOFMS measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
Quantitative software	Escrime (JEOL Ltd.)
Injection mode	Pulsed Splitless (250 kPa, 1.1 min)
Injection temp.	250°C
Oven temp. program	50°C(0.5min)→45°C/min→125°C→20°C/min→300°C(5min)
Injection volume	1µL
GC column	ZB-5ms, 20m × 0.18mm, 0.18µm
Carrier gas	He, 0.7mL/min (Constant flow mode)
Ionization mode	EI+ (70eV, 300µA)
m/z range	m/z 40-450
Data acquisition speed	0.1 sec (10 Hz)

Table 2 Results of quantitative analysis with Fast GC technique.

No.	Pesticides	Retention time (min)	Qualitative ion (m/z)	Average mass error (n=5) (mDa)	Mass chromatogram peak area C.V. (n=5) (%)
1	Methamidophos	3.64	94.0058	1.3	3.2
2	Dichlorvos	3.73	109.0055	0.9	2.2
3	Acephate	4.77	136.0164	1.1	3.5
4	Omethoate	5.68	156.0010	0.8	3.1
5	Ethoprophos	5.93	157.9625	1.1	6.1
6	Cadusafos	6.21	158.9703	0.3	2.1
7	Monocrotophos	6.14	127.0160	1.2	3.4
8	Salithion	6.14	216.0010	0.6	4.7
9	Phorate	6.26	75.0269	1.4	3.2
10	Thiometon	6.39	88.0347	1.3	4.5
11	Dimethoate	6.44	87.0158	1.0	3.8
12	Terbufos	6.70	230.9737	1.1	6.5
13	Diazinon	6.74	137.0715	0.4	4.4
14	Cyanophos	6.69	243.0119	0.5	3.1
15	Ethylthiometon	6.87	88.0347	0.8	5.5
16	Etrimfos	6.91	292.0647	0.8	2.6
17	Iprobenfos	7.03	91.0566	0.6	3.6
18	Formothion	7.08	124.9826	0.9	4.5
19	Dichlofenthion	7.18	279.0012	1.4	3.4
20	Chlorpyrifos-methyl	7.24	285.9261	0.8	2.2
21	Tolclophos-methyl	7.32	264.9855	0.8	3.7
22	Pirimiphos-methyl	7.52	290.0728	1.1	5.3
23	Fenitrothion	7.56	124.9826	1.4	4.3
24	Dimethylvinphos-E	7.59	294.9694	1.1	1.8
25	Malathion	7.63	124.9826	1.0	4.2
26	Chlorpyrifos	7.71	196.9202	0.9	1.3
27	Dimethylvinphos-Z	7.73	294.9694	0.9	0.6
28	Fenthion	7.76	278.0200	0.9	2.1
29	Fosthiazate-1	7.95	195.0119	1.4	6.3
30	Chlorfenvinphos-E	8.03	266.9381	0.9	1.9
31	Fosthiazate-2	7.98	195.0119	1.0	3.3
32	Isofenphos	8.12	213.0317	0.9	4.9
33	Chlorfenvinphos-Z	8.13	266.9381	1.3	1.0
34	Phenthoate	8.20	273.9887	1.1	1.0
35	Quinalphos	8.21	146.0480	1.6	2.3
36	Bromophos (Bromophos-methyl)	8.34	358.9070	0.9	3.4
37	Propaphos	8.35	219.9959	1.3	0.8
38	Methidathion	8.35	145.0072	1.3	3.1
39	Vamidothion	8.41	145.0561	1.3	5.1
40	Butamifos	8.51	286.1031	2.3	5.9
41	Phenamiphos	8.53	303.1058	1.1	1.3
42	Prothiofos	8.62	266.9470	1.8	4.8
43	Profenofos	8.66	207.9112	0.5	2.0
44	Isoxathion	8.88	105.0340	0.7	7.7
45	Fensulfothion	9.03	292.0351	1.1	2.6
46	Ethion	9.10	230.9737	1.5	4.6
47	Sulprofos	9.26	322.0285	1.7	4.4
48	Cyanofenphos	9.37	156.9877	0.4	4.0
49	Edifenphos	9.40	109.0123	0.5	2.1
50	Pyridaphenthion	9.82	340.0647	1.1	5.7
51	EPN	9.92	156.9877	0.4	2.2
52	Phosmet	9.91	160.0434	0.7	3.2
53	Phosalone	10.24	182.0009	0.8	4.1
54	Azinphos-methyl	10.29	132.0449	1.0	2.9
55	Azinphos-ethyl	10.58	132.0449	1.2	7.2
56	Pyraclufos	10.64	360.0464	2.8	4.5
57	Coumaphos	10.87	362.0145	2.3	5.4