

# Application News

## No. M279

GC/MS/MS

### GC/MS/MSを用いた残留農薬分析におけるマトリックス効果対策の検討

GC/MS/MS を用いた食品中の残留農薬分析の課題のひとつに、異常回収率を引き起こすマトリックス効果への対策が挙げられます。マトリックス効果とは、標準試料に比べてマトリックス試料の方が農薬のレスポンスより高くなる現象です。これは、マトリックスが存在しない標準試料ではライン中の活性点で吸着や分解を起こしますが、マトリックスが存在する場合はマトリックスが活性点をコーティングするために起こります (図1)。

マトリックス効果への対策として、擬似マトリックスを添加する方法が用いられます。代表的な擬似マトリックスとして、PEG (Polyethylene glycol) 300 が挙げられます。また、K. Mastovska らにより、Analyte Protectant (AP) としてエチルグリセロール、ソルビトール、グルコラクトンの混合試料を使用する方法が報告されています。<sup>1)</sup>

本アプリケーションニュースでは、擬似マトリックスとして PEG300 及び AP を使用したマトリックス効果対策の検討を行ったので、その結果を報告します。

X. Chu

#### ■ 試料と分析条件

添加回収試験用の農薬標準試料として、312 成分混合標準試料を、マトリックス試料として、ハウレンソウ、オレンジ、玄米をそれぞれ使用しました。

マトリックス試料をアセトニトリルで抽出したのち、固相で精製を行なった後、最終濃度が 5 ppb となるように農薬を添加しました。

擬似マトリックスとして PEG300 を使用する場合は、標準試料とマトリックス試料ともに最終溶媒をアセトン/ヘキサン溶媒とし、PEG300 を最終濃度 200 µg/mL となるように添加しました。

擬似マトリックスとして AP を使用する場合は、最終溶媒をアセトニトリル溶媒とし、AP を添加しました。AP の組成と濃度は、K. Matovska (2005) らの手法に従いました。なお、比較のため、擬似マトリックスを添加せずに溶媒のみの試料でも同様の実験を行いました。

表 1 に使用装置と分析条件を示します。分析メソッドは、Smart Pesticides Database™ Ver. 2 を用いて作成しました。

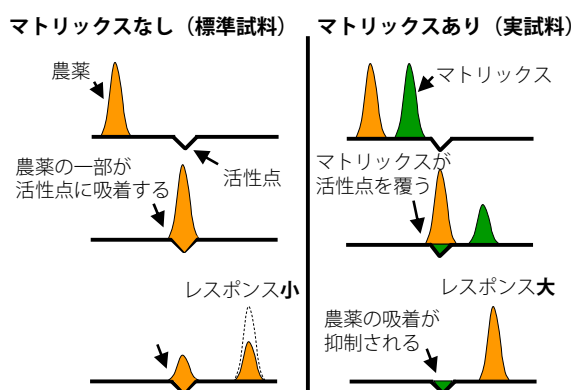


図1 マトリックス効果による異常面積値

表 1 使用装置と分析条件

<b>使用装置</b>			
GCMS	: GCMS-TQ™ 8050		
オートサンプラ	: AOC-20i+s		
カラム	: SH-Rxi™-5Sil MS (L : 30 m, df : 0.25 µm, ID : 0.25 mm)		
プレカラム	: SH-Rxi™ Guard Column (L : 1.5 m, ID : 0.25 mm)		
インサートライナー	: Topaz Liner, Splitless Single Taper w/Wool		
<b>GC 条件 (PEG 添加)</b>		<b>MS 条件</b>	
気化室温度	: 250 °C	インターフェース温度	: 250 °C
注入量	: 2 µL	イオン源温度	: 230 °C
注入モード	: スプリットレス	イオン化法	: EI
キャリアガス制御	: 線速度 (47.2 cm/sec)	測定モード	: MRM
カラムオープン温度	: 50 °C (1 min) → (25 °C/min) → 125 °C → (10 °C/min) → 300 °C (15 min)	イベント時間	: 0.3 秒
		ループタイム	: 0.5 秒
<b>GC 条件 (AP 添加)</b>			
気化室温度	: 250 °C		
注入量	: 2 µL		
注入モード	: スプリットレス		
キャリアガス制御	: 線速度 (44.1 cm/sec)		
カラムオープン温度	: 105 °C (3 min) → (10 °C/min) → 130 °C → (4 °C/min) → 200 °C → (8 °C/min) → 290 °C (6 min)		

## ■ 擬似マトリックス添加の効果

擬似マトリックスとして、PEG300 及び AP を添加することにより、ラインの活性点がコーティングされ、擬似マトリックス未添加の場合に比べてレスポンスの向上が確認されました。エスプロカルブとピリプロキシフェンの標準試料 5 ppb における擬似マトリックス有無でのマスクロマトグラムの比較を図 2 に示します。

マトリックスが存在しない標準試料では、低濃度における農薬の活性点への吸着・分解の影響が大きいため、検量線

が曲線になる問題があります。擬似マトリックスを添加することで、農薬の吸着・分解を防ぎ、検量線の直線性が向上します。擬似マトリックス未添加、PEG300 添加、及び AP 添加の農薬標準試料を分析したホスチアゼートとエディフェンホスの検量線結果の比較を図 3 に示します。擬似マトリックスを添加することで、検量線の直線性が改善しました。

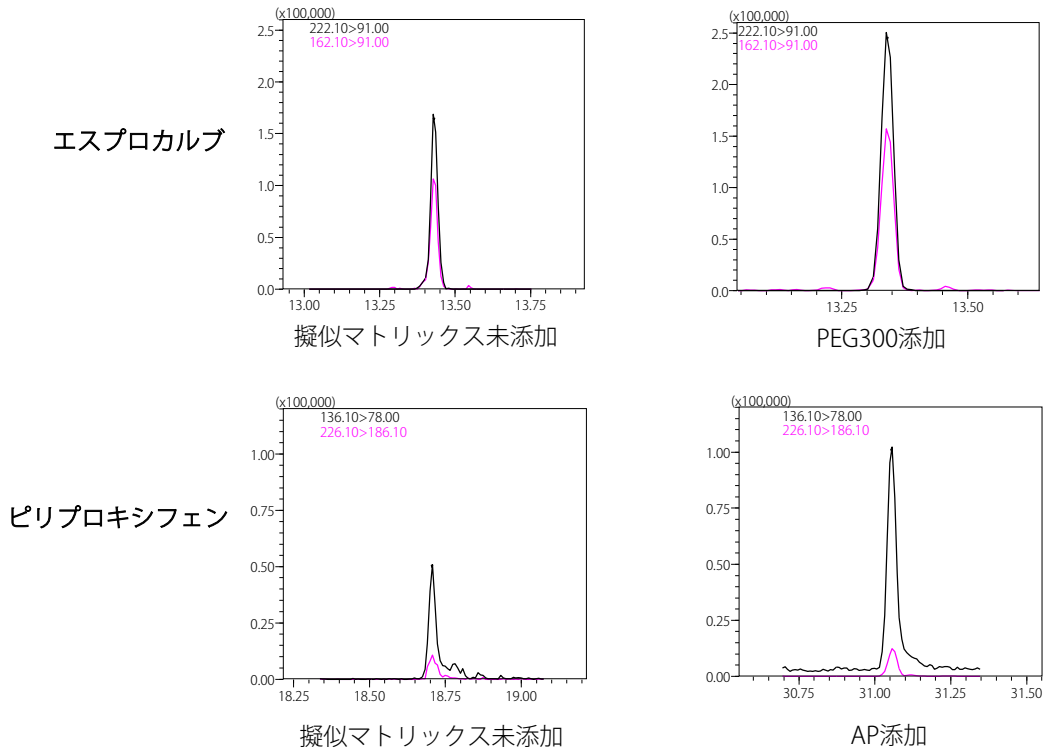


図 2 標準試料 5 ppb における擬似マトリックス有無でのマスクロマトグラムの比較

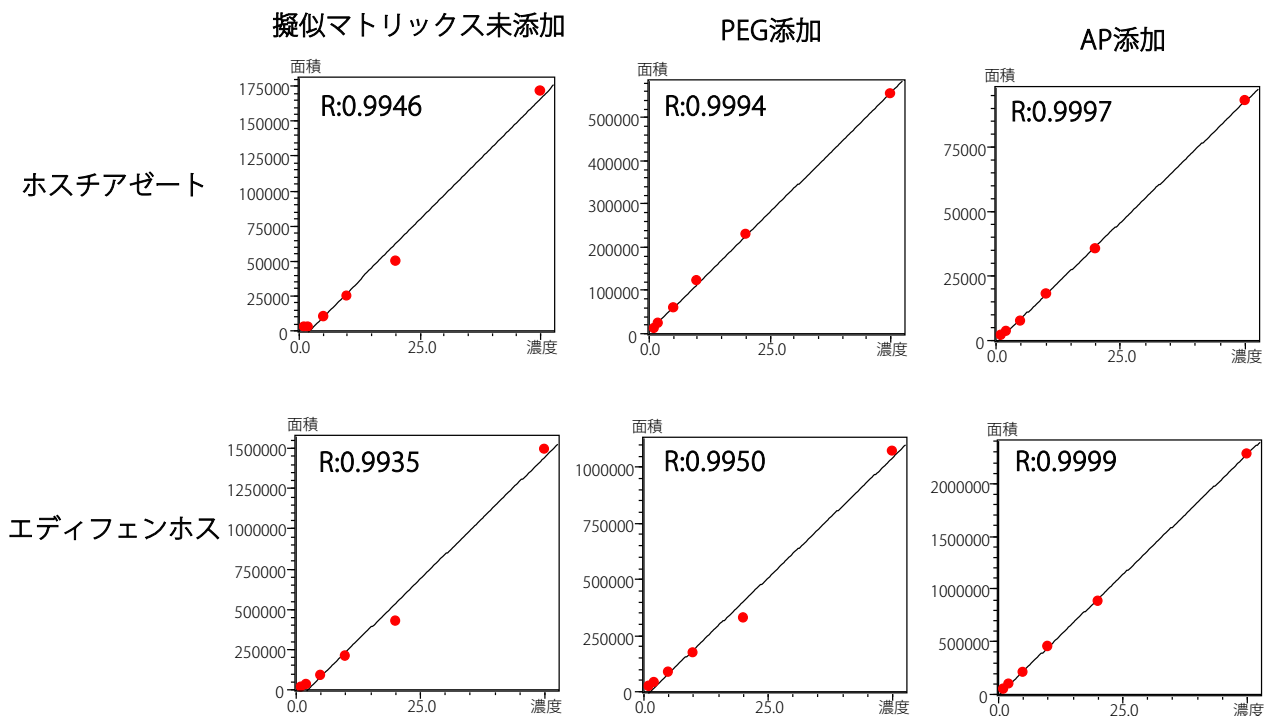


図 3 農薬標準試料を用いて分析したホスチアゼートとエディフェンホスの検量線結果

## ■ 添加回収試験

擬似マトリックス未添加、PEG300 添加及び AP 添加した場合での、各マトリックス試料（玄米、オレンジ、ほうれん草）の回収率を図 4 に示します。また、一例としてジメタメトリンとフェニトロチオンの回収率の比較を表 2 に示します。擬似マトリックスを添加しない場合、多くの農薬で回収率が 120% を超えており、70%~120% の化合物は 15% 程度でし

た。一方、擬似マトリックスとして、PEG300 と AP を添加した場合、回収率が 70%~120% の農薬はそれぞれ、70% 及び 90% 程度に向上しました。擬似マトリックスを添加することで、多くの農薬で回収率が改善できることが分かりました。

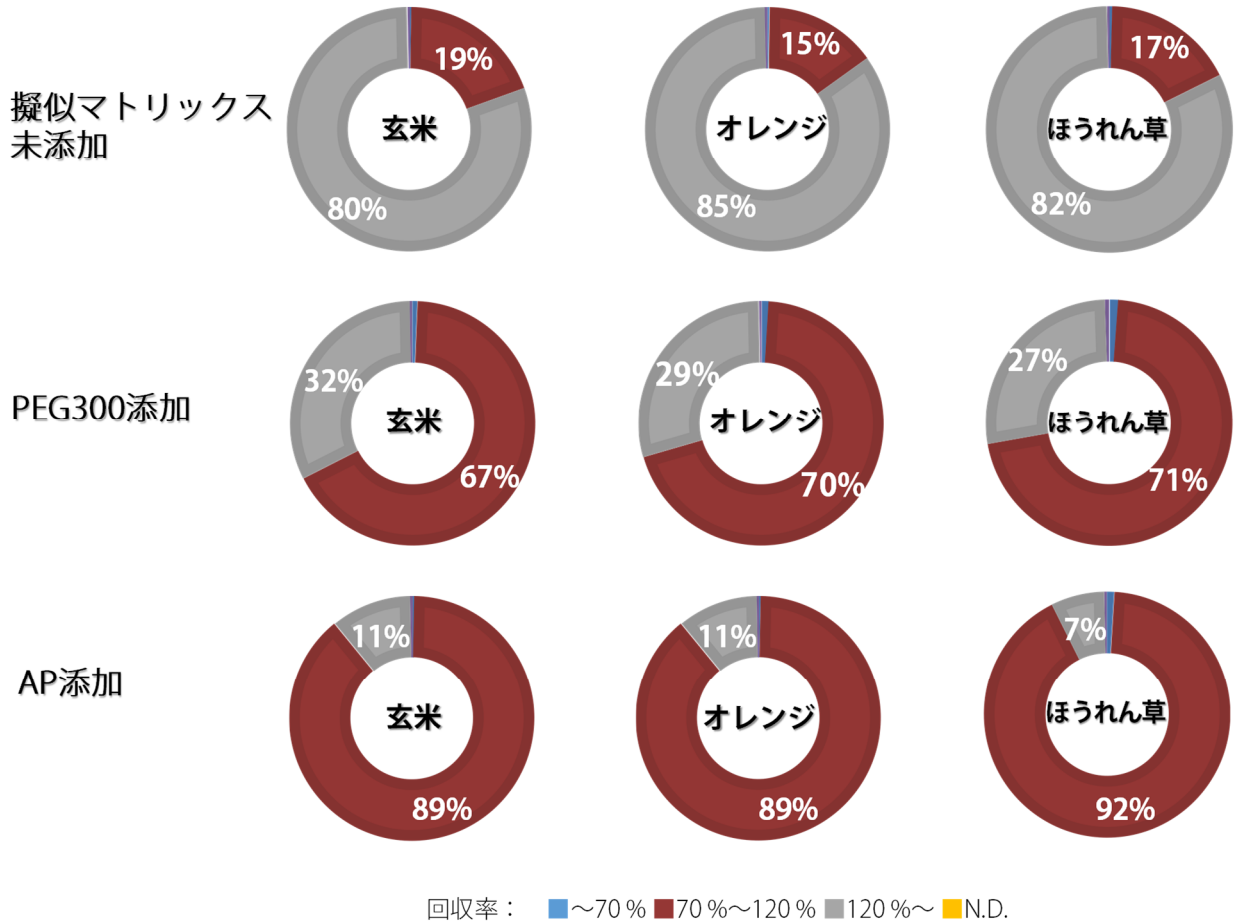


図 4 添加したマトリックスの種類による実試料回収率の比較

表 2 添加したマトリックスの種類による実試料中ジメタメトリンとフェニトロチオンの回収率の比較

ジメタメトリン	玄米		オレンジ		ほうれん草	
	回収率	%RSD	回収率	%RSD	回収率	%RSD
擬似マトリックス未添加	130	2.53	134	3.46	126	7.43
PEG300 添加	106	1.24	108	2.90	103	4.32
AP 添加	103	2.22	106	2.42	102	4.46

フェニトロチオン	玄米		オレンジ		ほうれん草	
	回収率	%RSD	回収率	%RSD	回収率	%RSD
擬似マトリックス未添加	153	9.41	158	3.09	134	8.08
PEG300 添加	111	6.80	118	3.84	117	4.75
AP 添加	105	2.01	108	2.07	105	2.56

## ■ 擬似マトリックス添加の注意点

擬似マトリックスとして PEG300 と AP を添加することで、マトリックス効果の改善が確認できました。しかし、農薬によっては、PEG300 や AP を添加することで、分解が促進されたり、バックグラウンドが上がる農薬もありました。PEG300

を添加することにより分解が促進されたイプロジオンと、AP 添加によりバックグラウンドの上昇が確認されたデメトン-S-メチルのクロマトグラムを図5に示します。

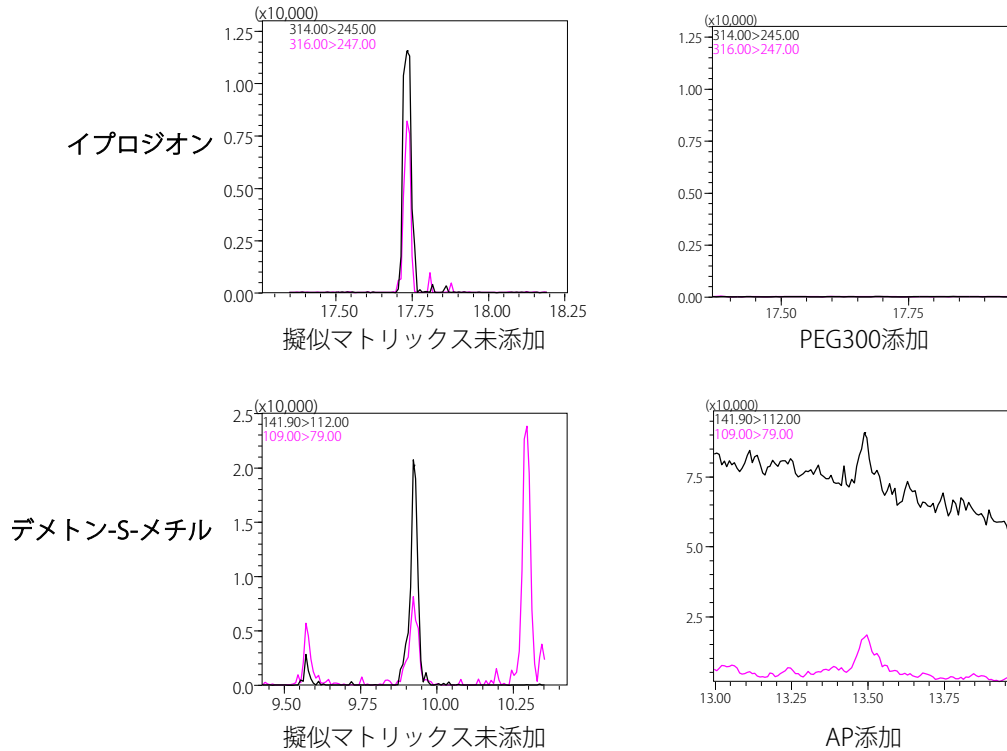


図5 擬似マトリックスを添加することによりピーク形状が影響を受けた農薬

## ■ まとめ

GC/MS/MS を用いた残留農薬分析において、マトリックス効果の対策として、擬似マトリックスの PEG300 と AP の添加効果について検討しました。その結果、PEG300 と AP を添加することで、マトリックス効果による異常回収率を大きく改善することができました。また、擬似マトリックスとして AP は PEG300 より効果が高いと考えられます。

### 参考文献

- 1) K. Matovska, S.J. Lehotay, M. Anastassiades, Anal. Chem. 77 (2005) 8129-8137

Smart Pesticides Database および GCMS-TQ は、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。  
Rxi は、Restek Corporation の米国およびその他の国における商標または登録商標です。