

Application  
Data Sheet

No. 106

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

GC-MS/MSによる農作物中の残留農薬  
477成分一斉分析法の検討(1)

Simultaneous Analysis of 477 Residual Pesticides in Agricultural Crops  
using GC-MS/MS - Part 1

食品中の残留農薬分析において、GC-MS/MSで測定可能な農薬数は400を超えています。しかし、400以上を一斉に分析するには、MRM測定時のDwell Time(データ取込み時間)が短くなり感度が不足すること、MRM測定プログラム作成が煩雑になることが問題です。そのため、対象農薬を複数のメソッドに分割し、全成分を分析するために同一試料を複数回測定します。しかし、検査品目が多い中では、全成分の分析に時間を要するため生産性の低下の原因となっています。そこで、上記の課題を解決すべく、本データシートでは477成分一斉分析メソッドの作成検討と、その感度・精度の評価を行いました。

実験

大豆、オレンジ、玄米、ホウレンソウを試料として残留農薬分析の前処理手順で処理し、GPCクリーンアップシステム(島津製作所)で精製してマトリックス溶液を調製しました<sup>1)</sup>。調製したマトリックス溶液に濃度が5 ppb(内部標準物質は200 ppb)となるように477成分(内部標準物質含む)をスパイクして測定試料液(試料濃度: 1 g/mL)としました。内部標準物質には農薬サロゲート19種<sup>※1</sup>を使用しました。

装置はGCMS-TQ8040のTwin Line MSシステムを用いて、Table 1の分析条件にて測定しました。トランジションは成分ごとに定量用及び確認用の2つ設定し、Smart MRMで測定プログラムを自動作成しました。

Table 1 分析条件

GC-MS:	GCMS-TQ8040 (Twin Line MSシステム)		
カラム1:	SH-Rxi-5Sil MS (長さ30m, 0.25mm I.D., df=0.25 μm) (島津ジーエルシー, P/N:221-75954-30)		
カラム2:	SH-Rtx-200MS (長さ30m, 0.25mm I.D., df=0.25 μm) (島津ジーエルシー, P/N: 221-75811-30)		
ガラスインサート:	Sky Liner, Splitless Single Taper Gooseneck w/Wool (島津ジーエルシー, P/N:567366)		
[GC]		[MS]	
気化室温度:	250 °C	インターフェース温度:	300 °C
カラムオープン温度:	60 °C (1 min)→(25 °C/min)→160 °C→(4 °C/min) →240 °C→(10 °C/min)→290 °C (11 min)	イオン源温度:	200 °C
注入モード:	スプリットレス	測定モード:	MRM
高圧注入:	250 kPa(1.5 min)	ループタイム:	0.4 秒
キャリアガス制御:	線速度 (40.0 cm/秒)	要求処理時間:	0.3 分
注入量:	2 μL		

結果

Smart MRMによって作成した測定プログラムでのDwell Timeと保持時間の関係をFig. 1に示します。農薬の溶出が多い保持時間帯においてもDwell Timeを6.5 msec以上確保することができ、全成分平均では12.3 msecとなりました。従来のセグメントに分割して測定する方法と比較すると、Smart MRMでは平均で2.5倍のDwell Timeを確保することができ、最適なMRM測定プログラムを容易に作成することができました。

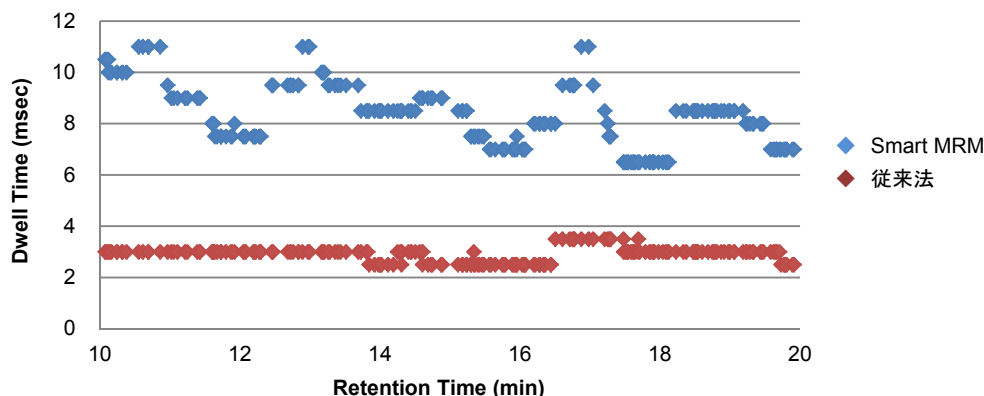


Fig. 1 保持時間とDwell Timeの関係(保持時間 10~20分)

1) E. Ueno, et al., *J. AOAC INT.* **87**, (2004) 1003-1015

※1 ジクロロボス-*d*<sub>6</sub>, アセフェート-*d*<sub>6</sub>, ダイアジノン-*d*<sub>10</sub>, イプロベンホス-*d*<sub>7</sub>, カルバリル-*d*<sub>7</sub>, フェニトロチオン-*d*<sub>6</sub>, リニユロン-*d*<sub>6</sub>, メトラクロール-*d*<sub>6</sub>, クロルピリホス-*d*<sub>10</sub>, ジエトフェンカルブ-*d*<sub>7</sub>, ホスチアゼート-*d*<sub>5</sub>, ペンディメタリン-*d*<sub>5</sub>, チアベンダゾール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, イマザリル-*d*<sub>5</sub>, イソプロチオラン-*d*<sub>4</sub>, イソキサチオン-*d*<sub>10</sub>, EPN-*d*<sub>5</sub>, エトフェンプロックス-*d*<sub>5</sub>, エスフェンバレレート-*d*<sub>7</sub>

Smart MRMを用いて作成した測定プログラムにより十分な感度が得られるかを、各マトリックスにおける繰り返し分析精度により評価しました。得られた各マトリックスにおける%RSDの分布をFig. 2に、477成分中100成分の%RSDをTable 1に示します。ターゲットの88% (4種のマトリックスにおける全1,832成分中1,618成分)において、%RSD (n=5) が10%以下となり、477成分の一斉分析においても高い分析精度が得られました。複数のメソッドに分割する必要が無く、注入回数を削減でき、生産性が向上します。また、メンテナンス頻度・コストも抑えることができます。

なお、幾つかの成分についてはマトリックスによる妨害が確認されましたが、Twin Line MSシステムにより分離特性の異なるカラムを用いることで、精度の高い検出ができました。こちらにつきましては、アプリケーションデータシート No.107をご覧ください。

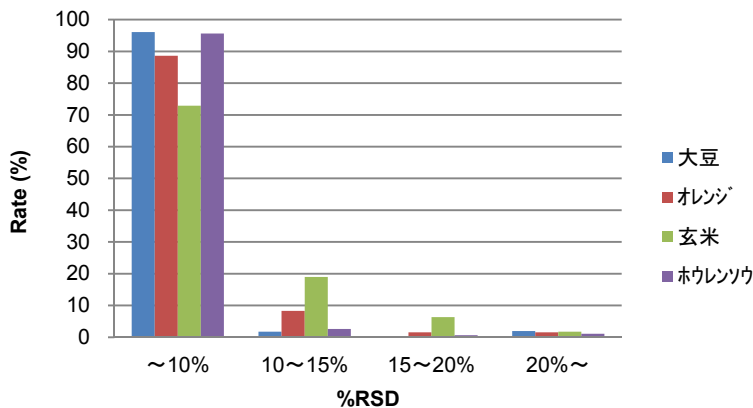


Fig. 2 各マトリックスにおける%RSDの分布

Table 1 農薬添加試料 (5 ppb) の%RSD (n=5)

化合物名	大豆	オレンジ	玄米	ホウレンソウ	化合物名	大豆	オレンジ	玄米	ホウレンソウ	化合物名	大豆	オレンジ	玄米	ホウレンソウ
メタドホス	4.82	7.66	8.84	1.86	フアライト	6.92	5.01	12.09	4.79	トリプロキシトロピン	6.80	8.83	8.84	5.89
アセフェート	4.72	4.29	4.85	6.89	ホスチアゼート-1	9.53	4.33	14.06	3.16	テブコナゾール	6.63	4.46	9.34	5.18
プロファム	4.55	3.84	15.43	3.13	ホスチアゼート-2	7.90	3.44	15.15	8.60	ビペロニルピコキッド	4.41	3.91	9.63	2.78
クロチアニジン	3.66	4.84	7.53	2.92	ベンデヒメタリン	9.80	5.24	9.81	6.47	アセチアトリド	7.56	7.09	8.10	3.44
クロネブ	4.35	2.74	12.91	5.54	フィプロニル	9.68	11.76	9.33	9.72	イプロシオン	8.26	3.90	9.09	3.65
フェノプロカルブ	2.95	3.02	7.72	2.14	ヘプタクロル-exo-エホキッド	5.92	13.72	8.89	7.93	EPN	7.68	9.03	5.85	7.96
ホレート	6.20	4.87	10.62	4.72	チアベンダゾール	4.22	3.90	9.34	5.03	プロプロピレート	4.58	3.65	9.49	3.71
ジメエート	7.03	5.21	8.75	6.91	キャプタン	14.99	3.41	5.66	10.28	ピフェントリン	4.52	2.87	8.77	2.67
gamma-BHC	9.73	3.38	9.13	7.18	フェンエート	8.96	1.92	9.77	5.60	ピフェナゼート	9.05	7.67	9.58	6.96
シアノホス	5.89	3.82	8.64	4.01	キナルホス	6.63	5.12	8.38	7.46	フェンプロパトリン	8.53	4.96	9.79	9.01
テルブホス	2.89	4.37	7.94	5.04	プロシメジン	4.31	5.49	12.58	5.87	チアフェンピラト	3.66	4.18	9.73	2.88
ダイアジノン	8.13	4.68	9.35	7.42	トリフルメゾール	7.71	7.73	7.93	8.74	トラジホホ	8.47	4.02	8.83	7.17
ピリメチル	2.80	3.38	8.13	5.52	キノメチオナート	7.98	4.48	11.60	1.82	アジンホスメチル	7.95	8.06	8.35	5.72
イプロベンホス	3.77	3.83	12.89	3.25	トリクラミド	7.78	3.23	9.93	5.82	ピリプロキシエン	4.25	6.00	5.30	3.39
ベノキサコール	7.31	1.86	8.91	4.25	プタクロール	9.05	5.75	8.79	5.25	フェナリモル	1.45	4.13	9.64	2.72
アセトクロール	6.74	6.94	8.74	3.01	alpha-エンドスルファン	8.92	3.48	9.39	3.12	アクリナトリン	5.27	9.02	8.37	8.17
パラチオンメチル	7.86	4.91	7.77	3.41	メハニピリム	4.63	3.89	9.55	3.77	クマホス	5.15	6.18	7.79	4.18
トルクロホスメチル	8.51	7.87	8.79	1.95	ヘキサコナゾール	5.49	8.17	8.81	5.20	ピリダベン	6.42	3.16	7.25	1.59
カルバリル	4.44	8.21	8.83	6.73	イマザリル	8.84	5.09	8.01	4.24	シハルメリン-1	8.23	8.70	7.71	1.42
ヘプタクロル	7.92	3.29	8.59	4.05	フルトラニル	4.88	3.61	9.69	1.93	ホスカリド	5.29	14.34	9.02	3.51
メタラキシル	2.88	6.82	14.92	5.22	プロチオホス	9.31	4.77	10.21	4.80	シハルメリン-2	8.68	5.80	8.49	7.71
プロトリン	4.48	5.90	8.83	7.87	イソプロチオラン	3.65	4.46	8.04	5.86	シハルメリン-3	9.28	5.31	8.79	5.44
ピリメチル	7.24	9.41	9.11	6.64	デイルトリン	9.55	8.16	9.39	6.59	シハルメリン-4	4.59	12.36	2.67	7.80
フェニロチオン	9.87	6.55	5.77	7.20	ミクロタニル	4.80	5.72	9.55	2.11	エトフェンプロックス	4.72	7.17	7.04	3.51
リニロン	7.87	6.27	13.16	4.65	o,p'-DDD	5.51	3.71	11.30	3.02	シラフルオフェン	3.09	10.17	8.81	2.84
マラチオン	9.97	7.47	7.37	2.98	フルシゾール	7.51	7.35	8.85	5.56	フェンハレレート-1	8.28	14.86	9.21	6.41
メトラクロール	3.77	3.78	12.20	4.78	クレスキシムメチル	6.77	6.34	13.15	3.58	フェンハレレート-2	8.60	16.74	8.23	4.30
クロルピリホス	7.22	3.28	9.78	6.08	クロルフェナピル	10.54	7.30	5.37	7.93	ジフェノコナゾール-1	1.52	9.27	7.86	2.83
チオベンカルブ	7.77	2.08	9.59	4.36	イキサチオン	9.10	7.85	12.21	9.12	ジフェノコナゾール-2	5.84	9.25	7.16	7.27
ジエトフェンカルブ	5.44	4.17	12.25	6.75	beta-エンドスルファン	8.66	8.25	12.65	4.06	アゾキシトロピン	5.01	4.22	4.54	5.80
フェンチオン	4.11	5.06	9.33	5.36	エチオン	5.81	4.81	9.01	4.22					
パラチオン	7.43	8.93	9.05	5.05	トリアゾホス	6.42	4.64	8.64	2.63	全458成分中**2				
トリアジメホホ	5.66	7.30	9.52	9.15	エディフェンホス	7.40	6.61	9.89	7.70	10%以下の成分数	440	406	334	438
テトラコナゾール	9.01	8.56	9.70	6.59	エンドスルファンスルファート	8.23	4.19	7.14	5.54	平均%RSD (N.D.除く)	6.62	6.46	9.90	5.55
ジメチル分解物	4.91	3.99	11.87	7.33	キノキシフェン	4.23	8.59	12.91	2.30					

下線のある成分は、農薬添加試料とブランク試料間で20%以上の重なり(面積値)が確認されたもの。(参考データ)  
\*\*2 内部標準物質19種は除く。

(公財)科学技術交流財団「知の拠点あいち」重点研究プロジェクト/ 食の安心・安全技術開発プロジェクトにおいて得られたデータをもとに作成しました。

株式会社 島津製作所  
分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。  
掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。  
本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。