

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

**STQ法と大量注入-GC-MS/MSを組み合わせた加工食品中の
残留農薬分析**

Residual Pesticide Analysis in Processed Food Using STQ Method and GC-MS/MS with Large Volume Injection

加工食品中の残留農薬分析は、様々な食品材料が入っているために試料の均一化が難しく、さらにマトリックスを多く含むために前処理に手間がかかる、分析の精度に影響を与えるといった問題があります。株式会社アイスティサイエンスで開発されたSTQ法※(Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method)は、抽出操作に欧米で広く使用されている「QuEChERS法」を、精製操作に精製効果の高い「固相カートリッジ法」を取り入れた残留農薬迅速一斉分析法です。液液分配や濃縮操作がないため操作時間の短縮、使用溶媒の省コスト化といったメリットがあります。今回、自動固相抽出装置を用いたSTQ法で前処理を行うことで省力化と精製効率の向上を図り、感度と選択性を備えた大量注入-GC-MS/MSにSmart Pesticides Databaseを組み合わせ、評価を行いました。

本データシートでは加工食品の中から複数の食品が含まれ前処理が難しい弁当と油を多く含む唐揚げについて添加回収試験を行いました。

実験

市販のエビフライ弁当及び冷凍鶏唐揚げを予冷式ドライアイス凍結粉碎法にて均一に粉碎し、溶媒とともに農薬混合標準溶液(林純薬工業製 PL2005農薬GC/MS Mix I, II, III, IV, V, VI, 7)を前処理後の濃度が2.5 ppbとなるように添加しました(添加時の濃度は10 ppb)。前処理は、全自動固相抽出装置ST-L300 (Fig. 1)を用いて、自動で行いました。Smart Pesticides Databaseから自動作成したMRMメソッドを利用し、大量注入装置LVI-S250及びGCMS-TQ8040 (Fig.2)を用いて測定しました。

分析条件をTable1に、前処理フローをFig.3に示します。



Fig.1 全自動固相抽出装置ST-L300



Fig.2 GCMS-TQ8040と大量注入装置LVI-S250

Table 1 分析条件

GC-MS:	GCMS-TQ8040
注入口:	LVI-S250(株式会社アイスティサイエンス)
カラム:	SH-Rxi-5Sil MS [長さ 30 m, 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm] (P/N:221-75954-30)
ガラスインサート:	スパイラルインサート (株式会社アイスティサイエンス)
[GC]	[MS]
注入モード: スプリット	イオン化モード: EI
注入口温度: 70°C	インターフェース温度: 310 °C
注入量: 25μL	イオン源温度: 250 °C
カラムオープン温度: 60 °C(4分)→(25 °C/分)→ 125 °C→(10 °C/分)→310 °C(8分)	測定モード: MRM
キャリアガス制御: 線速度一定(40.0cm/秒)	ループタイム: 0.4秒
	要求処理時間: 0.3分

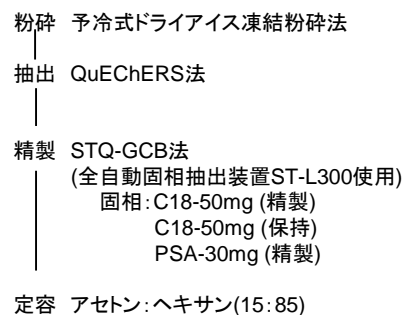


Fig.3 前処理フロー

「GC用大量注入口装置」を用いることで低濃度でも測定することが可能なため、前処理時に濃縮操作を省略することができます。当該装置はスパイラル型のインサートを使用することで注入液を液体状態で保持し、安定した状態で大量注入を行うことができます。これにより大量注入法の条件設定が容易になり、インサート内での溶媒濃縮が可能といったメリットがあります。

STQ法※とGC用大量注入口装置を組み合わせることにより効果的かつ効率的な分析を行うことが可能です。

※STQ法は、株式会社アイスティサイエンスの前処理方法です。

分析結果

いずれの加工食品においても、測定した361成分のうち約80%の成分で70-120%の添加回収率が得られました。精製時の固相の特性から、低回収率となったジクロロホスやジメトエートといった高極性農薬は、LC-MS/MS分析用の精製法であるSTQ-LC法での分析が適しています。70-120%の良好な添加回収率が得られた成分の98%以上では%RSDも20%未満となり良好な再現性が得られました。Fig. 5に弁当中のフェノキサニルのクロマトグラムを示します。大量注入-GC-MS/MSで測定することで、試料の濃縮操作を行うことなく農薬を高感度かつ高精度に分析することができます。

今回、自動化固相抽出装置を用いてSTQ法での前処理を行い、大量注入-GC-MS/MSを使用することで、迅速・簡便・高精度な分析を実現し、良好な結果を得ることができました。

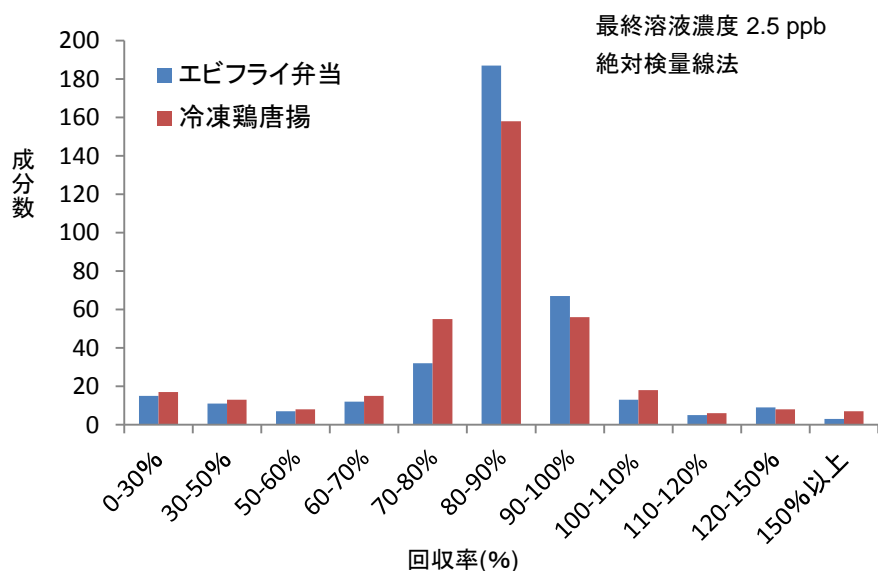


Fig. 4 各マトリックスにおける回収率の分布

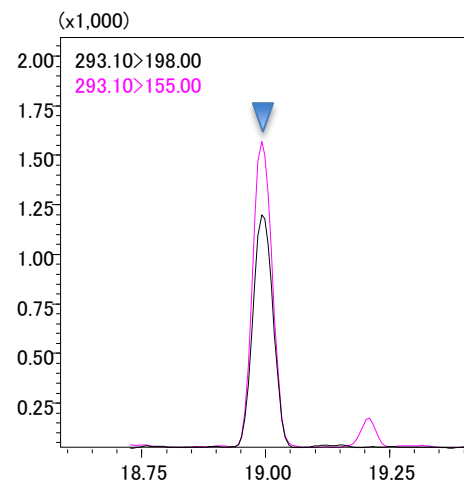


Fig. 5 エビフライ弁当中のフェノキサニルのMRMクロマトグラム

Table 2 添加回収率及び%RSD* (n=5)

化合物名	エビフライ弁当		冷凍鶏唐揚		化合物名	エビフライ弁当		冷凍鶏唐揚		化合物名	エビフライ弁当		冷凍鶏唐揚	
	回収率(%)	RSD (%)	回収率(%)	RSD (%)		回収率(%)	RSD (%)	回収率(%)	RSD (%)		回収率(%)	RSD (%)	回収率(%)	RSD (%)
クロロネブ	86.4	4.4	84.5	4.4	フィロニル	86.8	6.4	76.1	6.1	EPN	124.3	5.2	127.4	4.7
ジクロロホス	2.8	STQ-LC	3.1	STQ-LC	フェントエート	85.7	3.4	88.6	3.8	プロモプロレート	80.5	3.1	75.7	4.6
ホレート	99.5	6.2	107.2	5.1	キナルホス	87.9	4.1	89.3	2.0	ピフェゼート	122.6	9.9	128.2	6.0
ジメトエート	8.2	STQ-LC	7.2	STQ-LC	キャブタン	68.0	7.6	20.9	18.8	フェンロハトリン	79.2	2.9	79.3	4.9
gamma-BHC	84.1	2.5	81.2	2.7	プロキシド	91.7	5.2	86.4	6.9	テフエンピラド	82.8	3.6	80.6	1.2
テルブホス	88.7	3.7	92.3	3.8	キノチオネート	64.9	1.7	60.7	3.2	テトラジホ	75.5	4.7	74.0	8.4
シアノホス	88.0	4.3	85.8	3.0	トリクラド	14.5	17.9	17.3	5.3	アジホスチル	103.3	6.3	109.5	4.1
タイアジホ	87.4	3.4	79.1	3.1	ブタクロール	83.2	2.4	85.5	2.5	ビバロキシエン	80.5	3.6	80.0	5.5
ヒリメチル	85.8	2.5	78.5	3.7	alpha-エンドスルファン	83.4	16.5	111.3	17.4	アリナトリン-1	98.5	23.9	107.2	20.0
イブロヘンホス	87.7	3.1	89.7	3.3	フルトラニル	91.5	3.5	88.2	2.2	アリナトリン-2	96.6	2.4	88.9	3.2
ペノキサコール	85.0	4.2	90.4	3.5	ヘキサコナゾール	88.4	3.7	85.6	2.8	フナリメル	88.4	3.1	87.8	2.3
アセトクロール	86.3	6.9	87.7	3.1	プロチオホス	78.6	5.4	68.1	4.8	ビリダベン	79.9	3.1	76.0	2.3
パラチオンメチル	105.1	4.1	112.4	3.5	イソプロチオラン	92.8	6.2	86.0	5.0	シベルメリン-1	78.6	11.5	93.2	6.4
トルクロホスチル	91.5	4.3	80.2	2.8	ミクロブタール	89.5	3.6	89.5	3.8	シベルメリン-2	79.6	6.6	84.9	10.0
メタキシル	89.0	3.5	91.9	4.6	フルシラゾール	86.0	6.3	85.8	2.2	シベルメリン-3	97.2	4.2	87.3	6.2
ヒリメチル	81.2	4.9	82.0	4.4	クレキシムメチル	89.8	4.4	79.8	1.4	シベルメリン-4	79.2	5.5	88.0	4.2
フェニロチオン	98.0	2.0	98.0	3.0	クロルフェナピル	92.9	6.2	77.7	10.6	エトフエンロックス	76.9	3.0	73.2	3.1
マラチオン	92.5	3.8	88.8	4.3	イソキサチオン	86.5	4.6	93.4	5.7	シラフルアフェン	64.5	2.8	60.9	2.7
メラクロール	88.0	3.0	88.3	2.2	フェキサニル	84.2	5.3	82.3	3.8	フェンバレレート-1	88.7	7.2	89.0	2.8
クロルピリホス	82.1	3.3	76.4	3.5	beta-エンドスルファン	80.2	7.6	98.4	9.0	フェンバレレート-2	86.7	1.8	78.3	5.0
ジエトフェンカルブ	91.8	2.3	88.0	3.9	エチオン	88.5	1.2	85.4	3.5	ジフェコナゾール-1	85.1	5.0	60.7	12.5
チオベンカルブ	81.2	3.4	82.5	4.7	トリアゾホス	95.4	2.2	104.3	5.0	ジフェコナゾール-2	96.2	5.8	109.7	5.6
フェンチオン	101.8	6.6	99.9	5.3	トリプロキストロピ	88.6	1.7	91.2	4.0					
パラチオン	110.2	5.0	102.1	4.0	エトフェンホス	88.5	4.9	92.0	2.2					
トリアジホ	91.7	3.8	91.1	2.1	キノキシフェン	73.4	3.0	69.4	3.7					
テトラコナゾール	84.6	5.1	87.4	3.1	エンドスルファンスルファート	100.3	6.6	83.3	12.4					
フサライド	88.3	3.4	82.3	5.0	テコナゾール	87.9	2.9	95.1	3.0	全361成分中				
ホスチアゼート-1	72.8	4.1	83.4	11.0	ビヘロニルプロキド	84.5	2.2	85.7	4.3	回収率70-120%の成分数	304		293	
ホスチアゼート-2	82.1	12.1	104.1	21.0	イブリン	93.6	5.8	82.1	4.1	%RSD 20%未満の成分数	331		323	
ベンジメチリン	94.7	6.6	93.9	5.8	ビフェントリン	78.5	4.0	72.2	2.5					

※361成分より一部抜粋

※STQ-LC: STQ-LC法での前処理を推奨

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。