

Application Data Sheet

No.133

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

STQ法と大量注入-GC-MS/MSを組み合わせた農作物中の残留農薬分析

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

食品中の残留農薬分析では迅速、簡便、高精度化が求められています。そこで、試料の前処理において高い精製効果を得るために、「QuEChERS法」と「固相カートリッジ法」を組み合わせたSTQ法^{※1}で、全自動固相抽出装置を用いて行いました。前処理した試料は、感度と選択性を備えた大量注入-GC-MS/MSで分析しました。GC-MS/MSの条件は、Smart Pesticides Databaseを用いて最適化しました。評価は、夾雑成分を比較的多く含む5種類の農作物(玄米、大豆、ほうれんそう、オレンジ、茶)について添加回収試験を行いました。

今回の検討結果から、本法が迅速、簡便、高精度化に有効であることが明らかになったので報告します。なお、STQ法の詳細につきましては、アプリケーションデータシートNo.132をご参照下さい。

実験

オレンジ及びほうれんそうはドライアイス凍結粉碎し、玄米、大豆及び茶はミルで常温粉碎し、それぞれ均一な試料を得ました。試料を秤量し、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5 ppbとなるように添加しました。前処理は全自動固相抽出装置ST-L300 (Fig. 1)を用いることで前処理の自動化をはかりました。試料溶液はSmart Pesticide 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、前処理条件をTable2に示します。



Fig.1 全自動固相抽出装置ST-L300

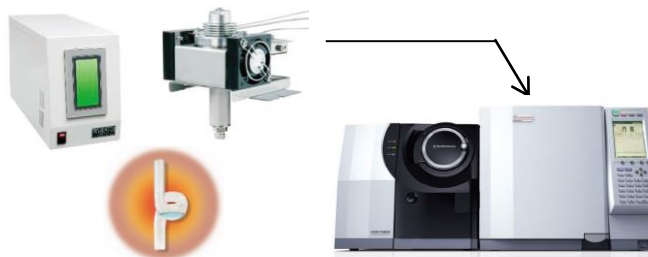


Fig.2 GCMS-8040と大量注入口装置LVI-S250

Table 1 分析条件

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

Table 2 前処理条件(STQ法は全自動固相抽出装置ST-L300を使用)

	玄米(n=5)	大豆(n=3)	ほうれんそう(n=5)	オレンジ(n=3)	茶(n=3)
粉碎	常温粉碎	常温粉碎	予冷式ドライアイス凍結粉碎法	予冷式ドライアイス凍結粉碎法	常温粉碎
抽出	試料量 5g	5g	10g	10g	2g
QuEChERS法	添加濃度 0.02ppm	0.02ppm	0.01ppm	0.01ppm	0.05ppm
	(試料あたり)				
精製	STQ-GCB法	B1	B1	B1	B2
	固相	C18 ^{※2}	C18	C18	C18
		C18	C18	C18	C18
		PSA	PSA	PSA	PSA
				GCK	SI
定容	アセトン:ヘキサン (15:85)	アセトン:ヘキサン (15:85)	アセトン:ヘキサン (15:85)	トルエン:アセトン:ヘキサン (5:15:80)	アセトン:ヘキサン (20:80)

※1: 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。

※2: C18は各方法とも2個使用。

分析結果

5種類の農作物で測定した361成分のうち約85%以上(茶のみ76%)の成分で70-120%の添加回収率が得られました。低回収率となったジクロトホスやジメ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99%以上では再現性(%RSD)も20%未満となり良好な結果が得られました。(Fig.4)

Fig. 5に茶のシフルトリンのクロマトグラムを示します。他の農薬についても、大量注入により前処理の最終溶液を濃縮することなく、簡便かつ迅速に、高感度分析することができました。また、STQ法によるクリーナップとSmart Pesticides Database で最適化したMRMメソッドによるGC-MS/MS分析により、クロマトグラムに定量上問題となる妨害ピークが検出されず、信頼性の高いデータを簡便に得ることができました。

今回検討した、STQ法の自動前処理装置、Smart Pesticides Database、大量注入-GC/MS/MSは、迅速・簡便・高精度が求められる食品中残留農薬分析に有効であることが明らかとなりました。

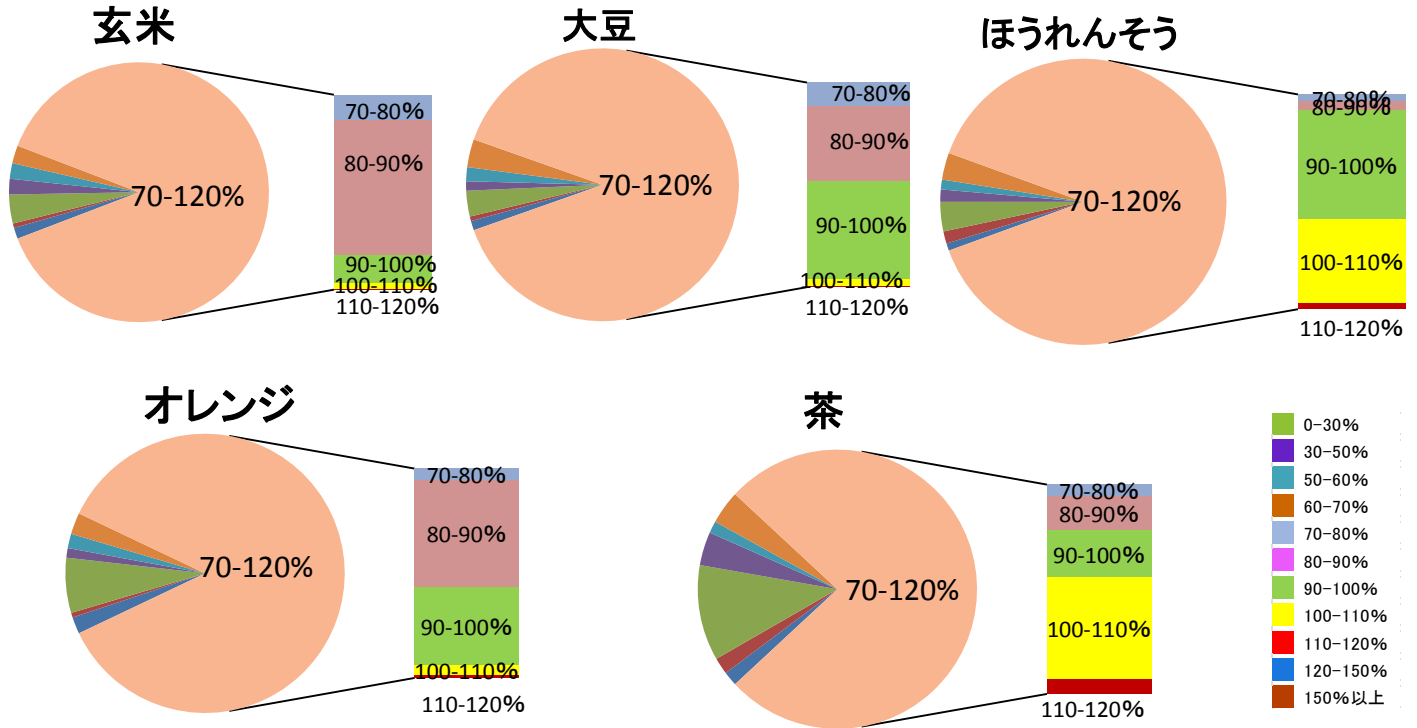


Fig. 4 各マトリクスにおける添加回収率の分布

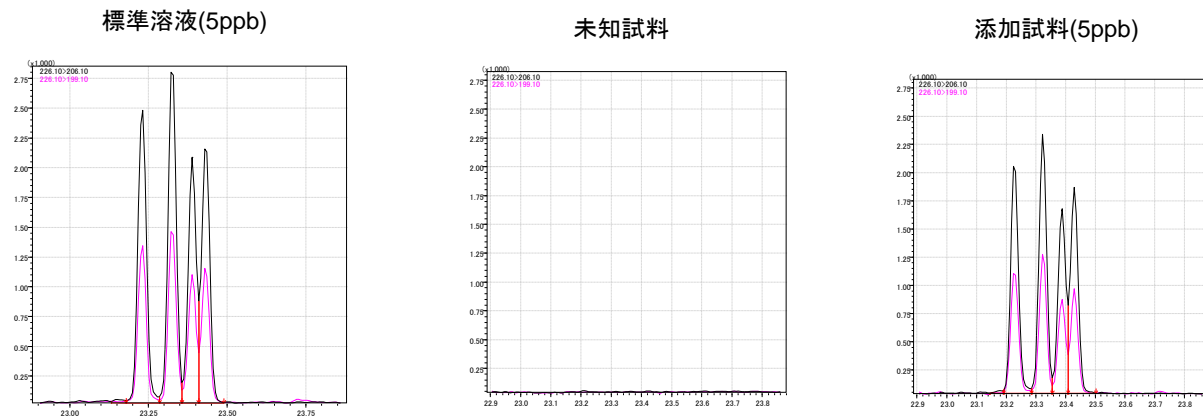


Fig. 5 茶中のシフルトリンのMRMクロマトグラム