

2種類のカラムを1台のGC-MS/MSに搭載したシステムによるEO・2-CEとその他残留農薬の連続分析

○高倉 誠人¹ ¹(株)島津製作所
Masato Takakura¹ ¹SHIMADZU CORPORATION

背景

- エチレンオキシド（EO）とは
 - 発がん性物質、国や地域によっては農薬として使用される
 - 過去にインスタントラーメンなどの食品において、EOが原因でリコールが発生
 - 欧州ではEOの最大残留レベル（ML）を設定。
なお、MLはEOと2-クロロエタノール（CE、代謝物）の合計値
 - 輸出のためには定量分析が必要

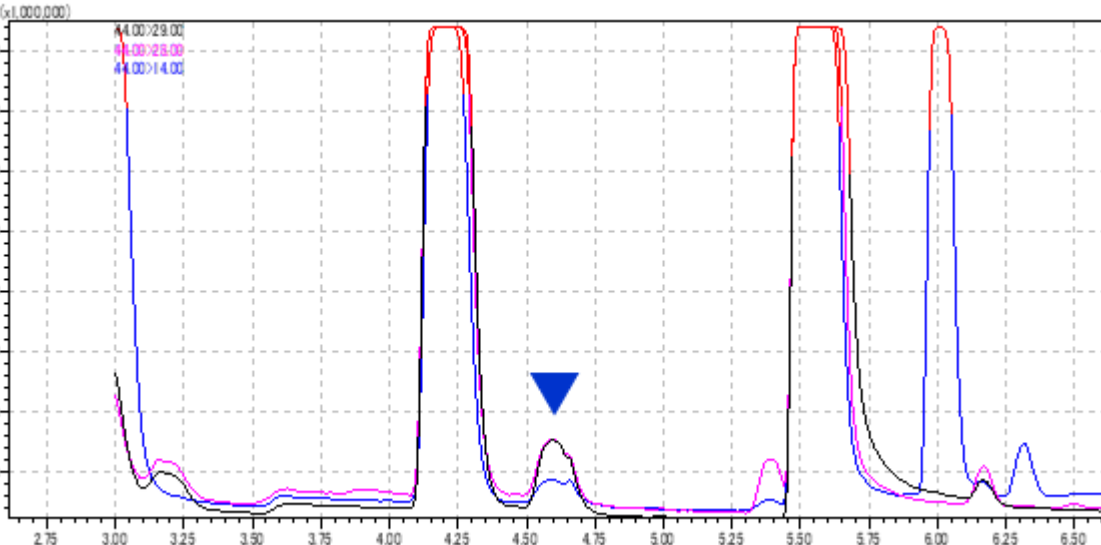
各食品のML

ID	食品	基準
1	茶、ココア、スパイス	0.10 mg/kg
2	ナッツ、油糧果実、油糧種子	0.05 mg/kg
3	果物、野菜、砂糖植物、菌類、豆類	0.02 mg/kg
4	穀物および動物由来製品、麺類	0.02 mg/kg
5	養蜂製品	0.05 mg/kg

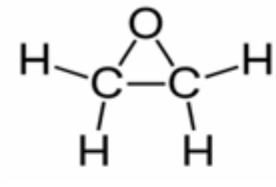
●エチレンオキシドの分析の課題

- EOは他の農薬と比較して沸点が溶媒に近く、溶媒との分離が課題
- 残留農薬分析のカラムと比較して、長さや膜厚の異なるカラムを使用
- 1台のGC/MSでEOと他の残留農薬を分析するには、カラム交換が必要
→真空停止などの工数が発生
- 簡便な前処理法としてヘッドスペース法を使用する場合は**感度も重要**となる

溶媒とEOのクロマト

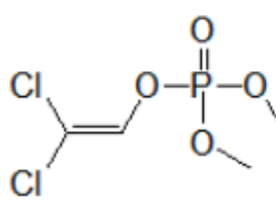


EOのカラム



SH-Rxi 624 Sil MS
(内径0.25 mm, 長さ60 m, 膜厚1.4 μm)

農薬のカラム



SH-I-5Sil MS
(内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 μm)

目的

- 2種類のカラムを1台のGC-MS/MSに搭載したシステムでEOと農薬を分析
 - Twin Lin MSシステムと多機能オートサンプラAOC-6000 Plusを活用



当社の装置構成

GC-MS/MS : GCMS-TQTM 8050 NX
イオン源 : BEIS
フィラメント : Long life filament
ソフト : Labsolutions GCMS
オートサンプラ : AOC-6000 Plus
カラム : Twin Line MS system



EO、2-CEの分析

- 試料導入法：HS法
- カラム：SH-Rxi 624 Sil MS
- 実試料：インスタントラーメン
- 検量線：5, 10, 20, 50, 100, 200 ppb（マトリックス検量線）
- 溶媒：トルエン

残留農薬295化合物の分析

- 試料導入法：液体試料導入法
- カラム：SH-I-5Sil MS（ガードカラム有）
- 検量線：2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ppb（アナライトプロテクトant添加）
- 溶媒：アセトニトリル

EO、2-CEの分析

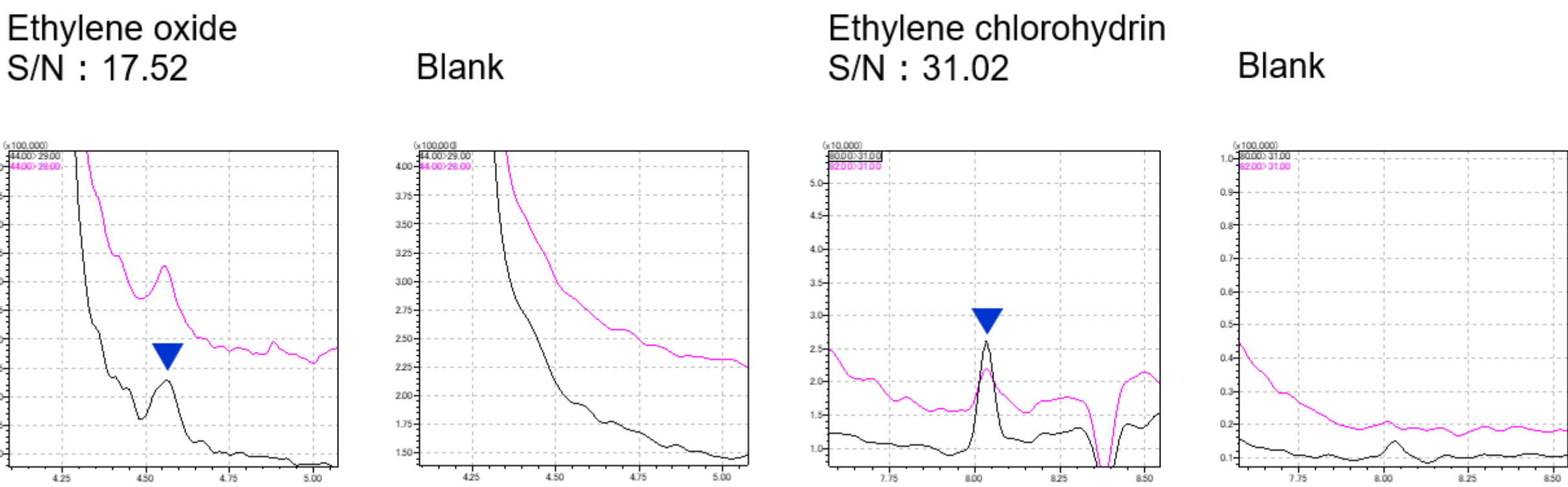
装置構成

GC-MS/MS: GCMS-TQTM8050 NX (SHIMADZU)
イオン源: BEIS
Auto sampler: AOC-6000 Plus (SHIMADZU)
Software: GCMSsolutionTM Ver. 4.54 (SHIMADZU)
カラム接続: Twin Line MSシステム (SHIMADZU)

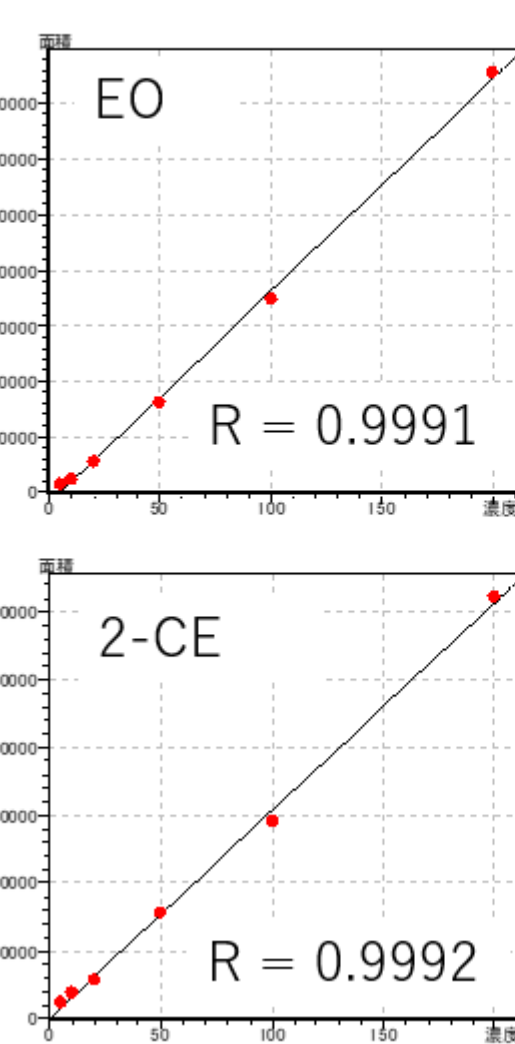
分析条件詳細

AOC-6000 Plus		MS	
Method :	Head space	Ion Source Temp.:	230 °C
Incubation Temperature :	140 °C	Interface Temp.:	290 °C
Incubation Time :	20 min	Loop Time:	0.3 sec.
Syringe Temperature :	150 °C	Transitions :	
Agitation During Extraction :	Yes; 250 rpm	EO :	44.00>29.00 6.00 44.00>28.00 6.00 44.00>14.00 18.00
Injection Volume :	2.5 mL	2-CE :	80.00>31.00 6.00 80.00>44.00 5.00 82.00>31.00 6.00
Injection Flow Rate :	30 mL/min		
Analytical Conditions (GC)			
Insert Liner:	Topaz TM single gooseneck liner, with wool (Restek Corp., P/N: 23336)		
Column:	SH-I-624Sil MS (60 m, 0.25 mm I.D., 1.4 μm), (SHIMADZU, P/N : 227-36076-01)		
Injection Mode:	Split (10 : 1)		
Injection Temp.:	250 °C		
Column Oven Temp.:	35 °C (4 min.) → (60 °C/min.) → 200 °C → (50 °C/min.) → 300 °C (4 min.)		
Pressure :	202.3 kPa		
Flow Control Mode:	Linear Velocity (36 cm/sec.)		
Purge Flow:	3 mL/min.		
Carrier Gas:	Helium		

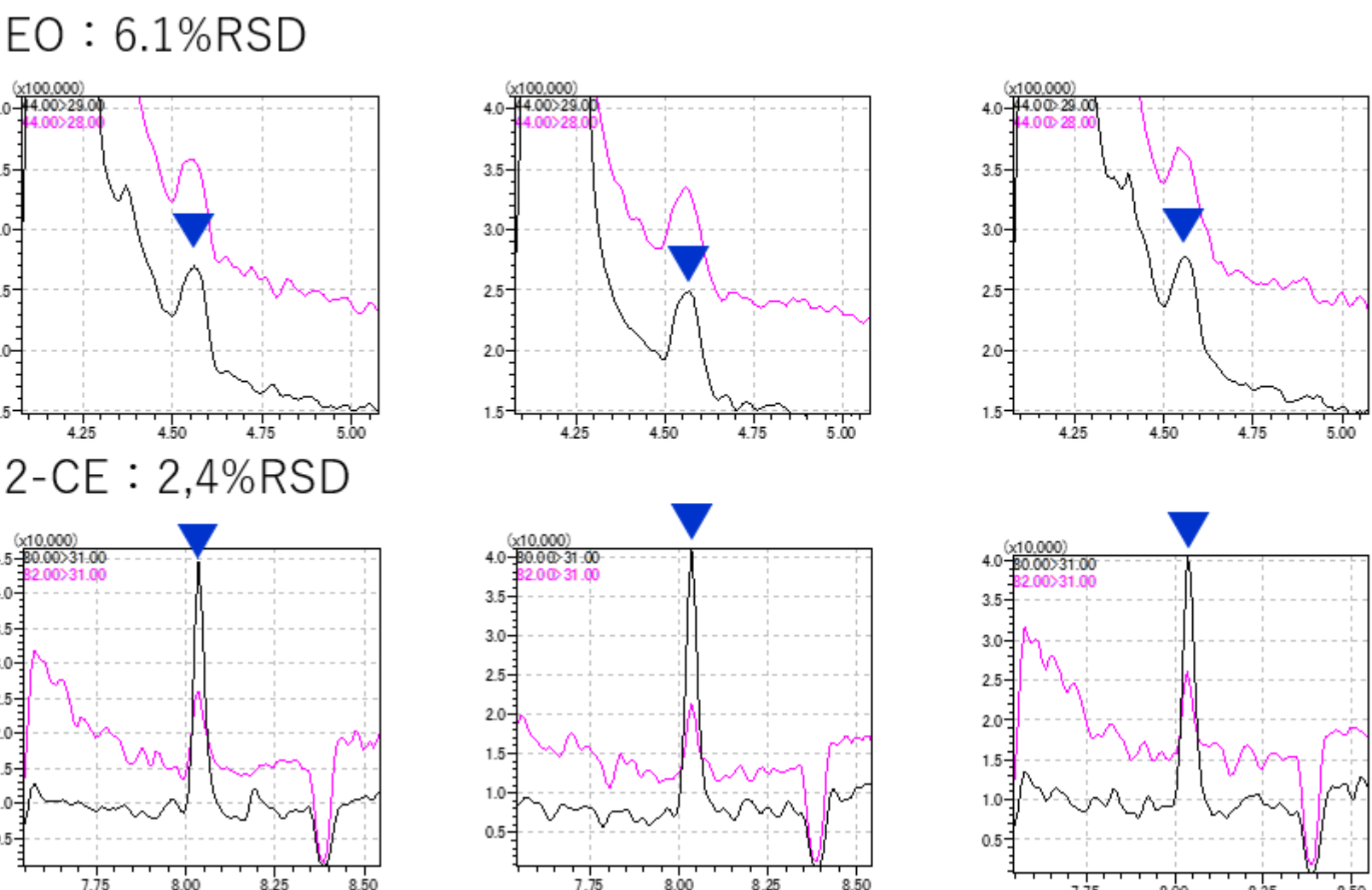
●低濃度におけるピーク形状（濃度5ng/g）



●検量線直線性



●繰り返し面積再現性（濃度10ng/g）



残留農薬の分析

装置構成

GCMS/MS: GCMS-TQTM8050 NX (SHIMADZU)
イオン源: BEIS
Auto sampler: AOC-6000 Plus (SHIMADZU)
Software: GCMSsolutionTM Ver. 4.54 (SHIMADZU)
カラム接続: Twin Line MSシステム (SHIMADZU)

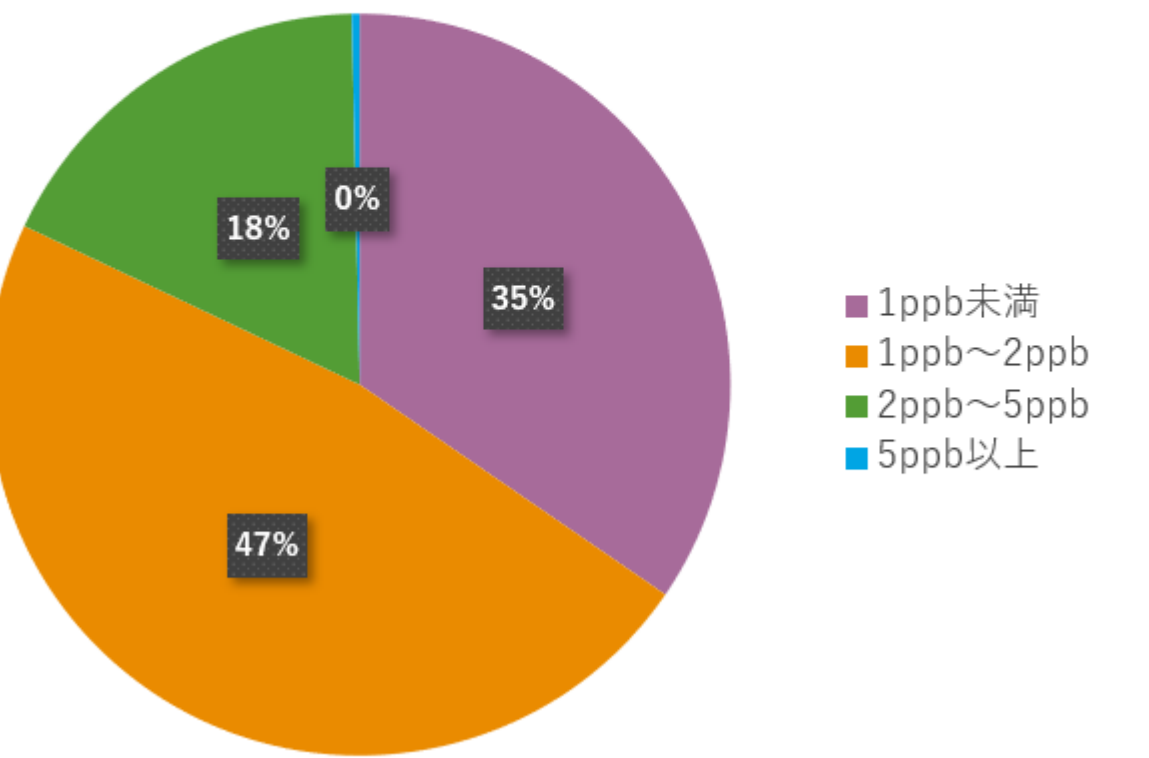
分析条件詳細

AOC-6000 Plus		MS	
Method :	Liquid injection	Ion Source Temp.:	230 °C
# of Rinses with Solvent (Pre-run):	1	Interface Temp.:	290 °C
# of Rinses with Solvent (Post-run):	3	Loop Time:	0.3 sec.
# of Rinses with Sample:	1	Transitions:	Refer to Smart Pesticides Database Ver. 2
Viscosity Comp. Time:	0.2 sec.		
Pumping Times:	5		
Inj. Port Dwell Time:	0.3 sec.		
Washing Volume:	3 uL		
Injection Volume:	2 uL		
GC			
Insert Liner:	Topaz TM single gooseneck liner, with wool (Restek Corp., P/N: 23336)		
Column:	SH-I-5Sil MS (30 m, 0.25 mm I.D., 0.25 μm), (SHIMADZU, P/N: 227-36036-02)		
Guard column :	SH-I ガード/リテンションギャップカラム (5 m x 0.25 mm I.D.), (SHIMADZU, P/N: 227-36303-01)		
Injection Mode:	Splitless		
Sampling Time:	1.00 min.		
Injection Temp.:	250 °C		
Column Oven Temp.:	90 °C (1 min.) → (30 °C/min.) → 130 °C → (10 °C/min.) → 320 °C (3 min.)		
High Pressure Injection:	250 kPa (1.5 min.)		
Flow Control Mode:	Linear Velocity (55 cm/sec.)		
Purge Flow:	5 mL/min.		
Carrier Gas:	Helium		

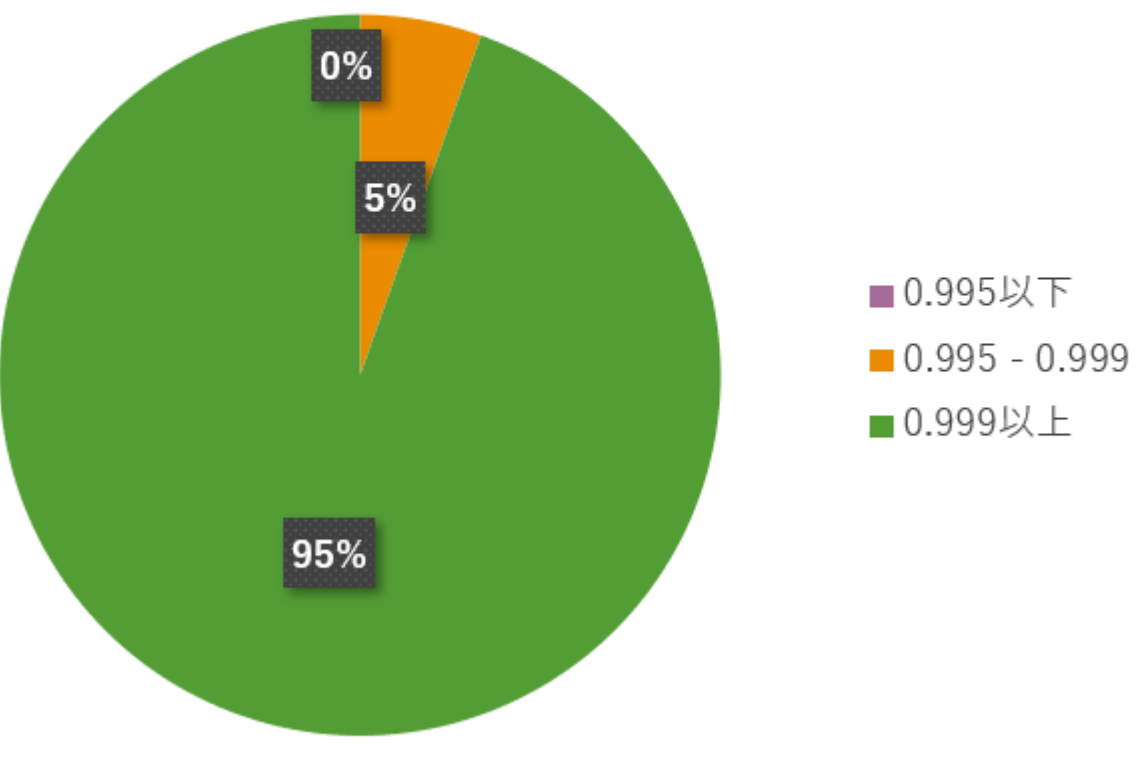
●LOQの分布と検量線直線性の分布

LOQ*の分布

*濃度2ppb分析時の面積再現性の10σから算出



検量線直線性の分布



●検量線の最下点（濃度2ppb）におけるピーク形状

