

食品中残留農薬分析における胃袋型インサートを用いた大量注入によるマトリックス効果低減の確認

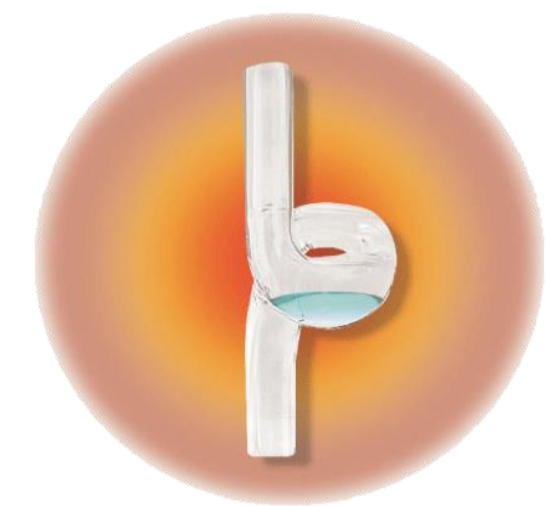


○宮本伊織、角谷直哉、山口之彦

地方独立行政法人 大阪健康安全基盤研究所衛生化学部食品化学2課

目的

食品中の残留農薬分析において、正確な定量を行う上で食品成分によるマトリックス効果が問題の一つとして挙げられる。GC/MS測定においてのマトリックス効果は、注入口のインサートに食品中の脂質や色素などが吸着し、インサート内の活性点をマスクングすることでピーク形状に影響し、感度の変動が起きると考えられている。



胃袋型インサート

マトリックス効果を低減するために、PEGなどのAnalyte protectantsを添加する他、マトリックス検量線、標準添加法など様々な方法が行われているが、試料と全く同じマトリックスを事前に準備することは困難であり、標準添加法は試験数が増え、時間を要するなどの課題がある。

今回、アイスティサイエンス社から販売されている胃袋型インサートを用いて測定を行うことにより、ストレート型インサートで測定した場合と比較してマトリックス効果の差異があるかどうか、19種類の農産物を用いて検討を行った。

試料と方法

▶ 試験品 19農産物

きゅうり、キウイ、りんご、えだまめ、バナナ、パプリカ、ほうれんそう、なす、オレンジ、アボカド、キャベツ、にんじん、とうもろこし、ばれいしょ、玄米、精米、かぼちゃ、たまねぎ、こまつな

▶ 測定対象農薬：389成分

林純薬社製 PL2005GCMS No.1-7
および有機塩素系農薬 11成分

▶ 試験法 STQ法 (QuEChERS+ミニ固相カラム)

凍結粉碎した試料 10g

アセトニトリル 10mL

ホモジナイズ

NaCl 1g
クエン酸3Na 2水和物 1g
クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g
無水硫酸マグネシウム 4g

撈拌

遠心分離 (3000rpm 5分間)

抽出液0.5mL (試料0.5g相当) に水0.2mL添加

C18(30mg)固相カラム

アセトニトリル-水 (4/1) 1mL 溶出

溶出液に水 2mL添加

PLS3(10mg)固相カラム

15%NaCl水20mLで希釈

PLS3(10mg) 再保持

PLS3(10mg) とPSA(30mg)をタンデム

アセトン-ヘキサン(15/85) 1mL 溶出

PEG、IS添加、1mLに定容

試験液に農薬標準品を試料濃度として0.01μg/gとなるように添加

GC/MS/MS測定

試験液として 5ppbに相当

測定機器

GC/MS/MS： 7890-7010 (Agilent社製)

キャピラリーカラム： VF-5 ms (30m,0.25mm,0.25μm Agilent社製)

大量注入装置： LVI-S200 (Aisiti Science社製)

胃袋型インサートによる大量注入について



測定条件

条件①

▶ 一般的な注入方法

試料 0.5g/mL相当 **注入量 2μL (絶対量 1mg相当)**

インサートタイプ：ストレート型 スプリットレス、シングルテーパー、ウルトライナート処理済

モード：スプリットレス

注入口温度：280℃

スプリットベントへの流量：50mL/min、1min

オープン昇温：50℃(1min)→25℃/min→125℃→10℃/min→310℃(8.5min)

条件②

▶ 注入口タイプ LVI:Large Volume Injection

試料 0.05g/mL相当 **注入量 20μL (絶対量 1mg相当)**

インサートタイプ：胃袋型(Aisiti Science製 不活性化処理)

モード：溶媒ベント

注入口温度：70℃

スプリットベントへの流量：50mL/min、4min

LVI昇温：70℃(0.2min)→120℃/min→240℃→50℃/min→290℃(28min)

オープン昇温：50℃(4min)→25℃/min→125℃→10℃/min→310℃(8.5min)

試験液を10倍に希釈して、注入量を多くした

条件③

▶ 注入口タイプ LVI:Large Volume Injection

試料 0.5g/mL相当 **注入量 2μL (絶対量 1mg相当)**

インサートタイプ：胃袋型(Aisiti Science製 不活性化処理)

モード：スプリットレス

注入口温度：280℃

スプリットベントへの流量：50mL/min、1min

LVI昇温：280℃→120℃/min→290℃(28min)

オープン昇温：50℃(1min)→25℃/min→125℃→10℃/min→310℃(8.5min)

注入口は胃袋型試験液はそのまま

イオン源温度：280℃、トランスファーライン温度：300℃

測定モード：MRM

結果および考察

各農薬0.01μg/gを添加した時、各農薬の定量値が添加量の70-120%を示す成分数を、対象成分数に対する割合(%)で求め、注入条件の違いで比較した(右図)。

条件①において、どの農産物においてもマトリックス効果は抑制よりも増強に働くことが多く、PEGを添加しても定量値が添加濃度の2倍を示す農薬もあった。

条件②において、LVIによる大量注入を行うことで、えだまめ、キウイを除いた農産物でマトリックス効果を受ける農薬数が減少した。注入量を2μLとした条件③では、さらにマトリックス効果の減少が見られ、オレンジ、にんじん、ほうれんそう、アボカドを除くと、全成分数の90%以上がマトリックス効果が低減する結果が得られた。しかし、キャベツ、クロロタロニルなどの一部の農薬でLVI測定によりピーク感度の低下がみられた。

胃袋型インサートを用いた測定により、マトリックス効果が低減できる要因として、条件②と③の結果から、マトリックスと農薬成分のガス化の時間的な差によるものではないことが示唆された。胃袋型インサートは、既存のストレート型インサートと比べて内容積が小さく、活性点が少ないことが要因の一つであると考えられるが、詳細な要因は明らかではない。しかしながら、精製方法を変更することなくマトリックス効果が低減でき、定量値の信頼性向上に期待できる。

■条件① 通常注入 ■条件② LVI 20μL注入 ■条件③ LVI 2μL注入

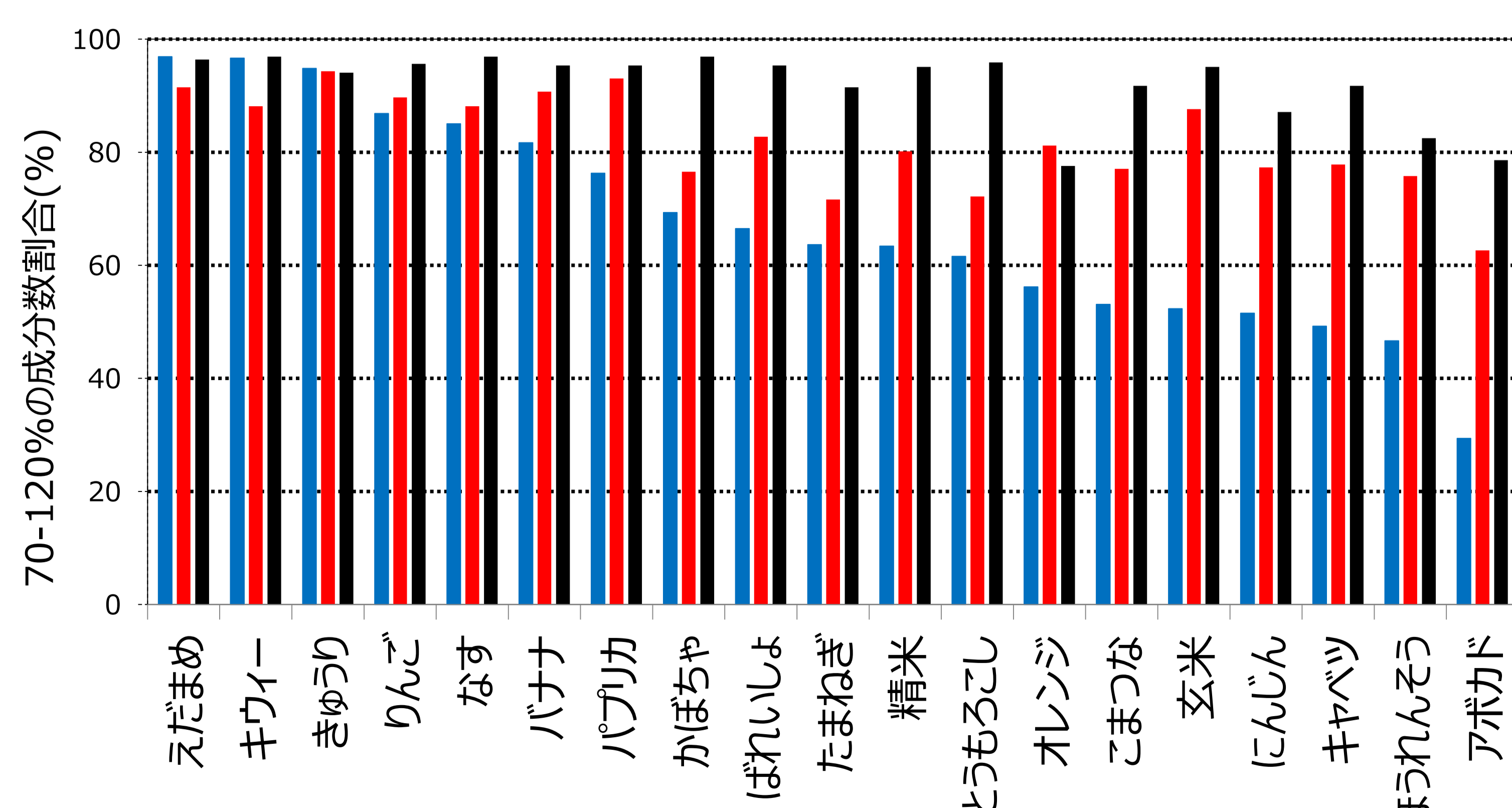


図 各農産物における注入条件によるマトリックス効果の違い