

# オンラインSPE-GC/MS/MSシステムによる 緑茶中の残留農薬分析

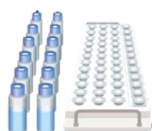
## はじめに

オンラインSPE-GCシステムは、固相抽出による前処理からGC測定までを全自動で行うことができるオンライン分析装置です。極微量充填の専用固相カートリッジ(Flash-SPE)を使用し、1回の測定に必要な試料を固相で精製、溶出液をGCにダイレクト注入することで効率的に分析を行うことができます。このアプリケーションでは、オンラインSPE-GC/MS/MSシステムを使用した、緑茶(液体飲料)中に含まれる残留農薬の分析について紹介します。

## オンラインSPE-GC/MS/MSシステムの概要

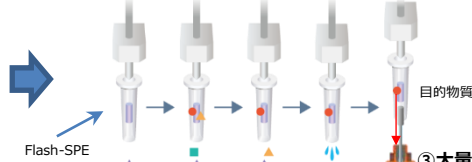
### 前処理から測定まで全自動

#### ①試料をバイアルに分注



#### ②固相抽出

コンディショニング 試料負荷 洗浄 乾燥 溶出・GC注入

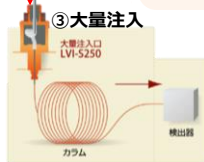


### 前処理時間：約10分

#### [Flash-SPE]



- ①試料をバイアルに入れSPL-P100にセットします。手作業はこれのみです。
- ②オンラインシステム専用固相カートリッジFlash-SPEを用いて固相抽出をします。
- ③固相からの溶出液を大量注入装置LVI-S250を用いて全量GCに注入します。



※2検体目以降は固相抽出と測定はオーバーラップするため実質GCの測定時間で1検体を処理することができます。

## 実験方法

試料(緑茶) 0.5 mL

— 添加 アセトニトリル 4 mL<sup>1)</sup>

— 添加 標準溶液 200 μL  
(アセトン溶液)

精製水で10 mLに定容

1.5 mLバイアルに分注

**試験溶液(20倍希釈試料)**

↓  
SPL-P100にセット

**SPL-P100**

**Flash-SPE HDB : 保持**

— 負荷[保持] 試験溶液 50 μL

— 洗浄 水 500 μL

固相乾燥:窒素ガス(120秒)

溶出

— アセトン-ヘキサン(15/85) 40 μL

GCへ導入

GC/MS/MS分析

- 添加濃度 (試料中) : 0.01 ppm
  - 最終バイアル中濃度 : 0.5 ppb
  - 標準溶液 : \* いずれも林純薬工業製
    - ・PL2005農薬GC/MS MIX- I, II, III, IV, V, VI, 7
  - 検量線 :
    - ・ 1点 : 1ppb(SFA<sup>2)</sup>共注入標準溶液、直線検量線)
    - ・ 2 ppm SFA/混合標準溶液(アセトン-ヘキサン)
- 1) バイアル等への吸着抑制のため  
2) 飽和脂肪酸10種類混合標準溶液 SFA10Mix(林純薬工業)

## 装置



SPL-P100(アイステイサイエンス)  
LVI-S250(アイステイサイエンス)  
GCMS JMS-TQ4000GC(日本電子)  
製品画像は日本電子株式会社の許可を得て掲載しています。



**SPL-P100**  
for SPE-GC system

## Sample



## Information

### Key Word

固相抽出  
オンラインSPE-GC/  
MS/MS  
残留農薬  
飲料

**AiSTI SCIENCE**

## Product

SPL-P100  
LVI-S250  
Flash-SPE

株式会社アイステイサイエンス

〒640-8390  
和歌山市有本18-3  
TEL. 073-475-0033  
FAX. 073-497-5011

[www.aisti.co.jp](http://www.aisti.co.jp)

## 測定条件

注入口昇温プログラム: 70°C(0.47min)-120°C/min- 240°C-50°C/min-  
290°C(30min) [Total 41.7min]  
溶媒バントプログラム: [55 kPa, 150ml/min(0.47 min)-splitless- 50ml/min(4 min)]  
カラム: VF5-MS [内径0.25 mm (膜厚 0.25 μm)×30 m]  
オープン昇温プログラム: 60°C(4min)-20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-  
3°C/min-235°C-7°C/min-310°C(8min) [Total 44.7 min]

キャリアガス: ヘリウム  
カラム流量: 1.2 mL/min  
イオン源: EPIS  
MS測定モード: SRM

## 結果

No.	化合物名	回収率 (%)	RSD (%)	No.	化合物名	回収率 (%)	RSD (%)	No.	化合物名	回収率 (%)	RSD (%)	No.	化合物名	回収率 (%)	RSD (%)
1	2-Phenylphenol (Opp)	126	3.8	86	Cyhalothrin-2	83	5.0	171	Flusilazole	107	5.5	256	Propanil	98	1.8
2	Acetochlor	109	1.3	87	Cypermethrin-1	71	3.7	172	Fluthiacet-methyl	135	6.7	257	Propaphos	75	3.7
3	Acrinathrin	64	2.1	88	Cypermethrin-2	67	3.0	173	Flutolanil	101	2.9	258	Propargite-1,2	96	1.2
4	Alachlor	112	2.4	89	Cypermethrin-3	106	5.1	174	Flutriafol	93	3.0	259	Propazine	97	0.8
5	Allethrin-1,2	70	7.3	90	Cypermethrin-4	69	1.7	175	Fluvalinate-1	70	3.5	260	Propiconazole-1	108	3.4
6	Allethrin-3,4	87	1.3	91	Cyproconazole-1,2	89	2.0	176	Fluvalinate-2	68	1.6	261	Propiconazole-2	119	1.8
7	Allidochlor	56	5.4	92	Dcip	120	10.3	177	Folpet	77	5.1	262	Propoxur	75	2.8
8	Anilofos	94	0.9	93	Deltamethrin	84	3.0	178	Fonofos	106	0.8	263	Propyzamide	105	0.3
9	Atrazine	97	1.7	94	Demeton-S-methyl	22	10.7	179	Formothion	53	2.3	264	Prothiofos	77	6.0
10	Azaconazole	96	2.2	95	Dialifos	95	2.1	180	Fosthiazate-1	80	8.1	265	Pyraclufos	100	2.2
11	Azamethiphos	111	7.9	96	Di-Allate-1	105	0.1	181	Fosthiazate-2	81	4.6	266	Pyraflufen ethyl	132	1.4
12	Azinphos-Ethyl	108	1.3	97	Di-Allate-2	113	5.0	182	Fthalide	93	3.4	267	Pyrazophos	85	2.3
13	Azinphos-Methyl	141	2.4	98	Diazinon	116	1.8	183	Furametpyr	118	0.5	268	Pyributicarb	75	1.1
14	Azoxystrobin	105	3.7	99	Dichlobenil	123	1.7	184	Furametpyr (Metabolite)	182	2.6	269	Pyridaben	130	2.8
15	Benalaxyl	109	2.8	100	Dichlobutrazol	89	2.5	185	Furilazole	107	8.1	270	Pyridafenthion	92	5.6
16	Benfluralin	91	4.1	101	Dichlofenthiol	102	2.0	186	Halfenprox	54	3.0	271	Pyrifenoxy-E	123	5.0
17	Benfuresate	121	2.7	102	Dichlofluaniid	94	1.1	187	Hexaconazole	99	1.7	272	Pyrifenoxy-Z	104	5.8
18	Benoxacor	101	0.8	103	Dichlofluaniid (Metabolite)	98	6.2	188	Indanofan	105	1.9	273	Pyrimidifen	103	1.5
19	BHC(alpha)	108	0.1	104	Dichloran	124	3.1	189	Indoxacarb	87	4.3	274	Pyriminobac-methyl-E	94	1.9
20	BHC(beta)	103	1.4	105	Dichlorvos	66	2.1	190	Iprobenfos	95	1.2	275	Pyriminobac-methyl-Z	98	0.7
21	BHC(delta)	102	1.9	106	Diclocymet-1	103	1.8	191	Iprodione	91	9.8	276	Pyriproxyfen	87	2.9
22	BHC(gamma)	109	0.3	107	Diclocymet-2	107	0.9	192	Isazophos	105	1.7	277	Pyroquilon	63	0.7
23	Bifenazate	129	10.7	108	Diclofop-methyl	105	2.8	193	Isocarboxiphos	87	3.2	278	Quinalphos	118	1.1
24	Bifenox	136	3.2	109	Diethofencarb	95	0.9	194	Isofenphos	96	0.8	279	Quinoclamine	110	4.3
25	Bifenthrin	86	4.2	110	Difenoconazole-1	90	3.9	195	Isofenphos oxon	86	2.1	280	Quinoxifen	108	2.8
26	Biphenyl	116	5.4	111	Difenoconazole-2	92	2.7	196	Isoprocarb	102	1.8	281	Quintozene	77	7.5
27	Bitertanol-1	120	1.3	112	Diflufenican	93	3.1	197	Isoprothiolane	99	2.9	282	Quizalofop-ethyl	104	2.1
28	Bitertanol-2	123	5.3	113	Dimepiperate	103	0.8	198	Isoxadifen-ethyl	120	2.4	283	Resmethrin-1	80	4.6
29	Bromacil	64	10.5	114	Dimethenamid	116	4.8	199	Isoxathion	83	1.8	284	Resmethrin-2	74	0.7
30	Bromobutide	102	3.8	115	Dimethomorph-1	107	3.3	200	Kresoxim-methyl	96	1.9	285	Salithion	114	2.4
31	Bromoconazole-1	93	2.9	116	Dimethomorph-2	115	4.2	201	Lenacil	100	2.6	286	Silaflufen	78	3.1
32	Bromoconazole-2	133	2.1	117	Dimethylvinphos-E	102	4.2	202	Leptophos	93	4.2	287	Simazine	74	5.4
33	Bromofos methyl	86	0.9	118	Dimethylvinphos-Z	100	2.7	203	Malathion	92	2.1	288	Simeconazole	96	2.0
34	Bromophos-ethyl	88	3.4	119	Diniconazole	97	1.3	204	Mcpa-thioethyl	105	1.4	289	Spirodiclofen	75	2.1
35	Bromopropylate	98	1.2	120	Dioxathion(Decomposite)	73	4.1	205	Mcpb-Ethyl	81	3.3	290	Sulfotep	96	1.3
36	Bupirimate	75	10.1	121	Diphenamid	114	3.4	206	Mecarbam	99	4.7	291	Sulprofos	77	2.0
37	Buprofezin	112	1.0	122	Diphenylamine	117	3.9	207	Mefenacet	111	0.8	292	Swap	130	2.3
38	Butachlor	106	1.1	123	Disulfoton sulfone	103	3.4	208	Mefenpyr-diethyl	100	1.1	293	Tcmtb	129	0.8
39	Butafenacil	116	2.3	124	Ditalimfos	91	4.1	209	Mepronil	96	1.2	294	Tebuconazole	108	3.5
40	Butamifos	93	1.6	125	Dithiopyr	98	2.8	210	Metalaxyl	90	0.5	295	Tebufenpyrad	105	2.7
41	Butylate	109	4.3	126	Edifenphos	98	0.9	211	Methacrifos	118	1.7	296	Tebupirimfos	98	0.5
42	Cadusafos	110	1.4	127	Endosulfan sulfate	98	0.6	212	Methidathion	108	3.6	297	Tecnazene	87	3.8
43	Cafenstrole	109	2.3	128	Endosulfan(alpha)	97	15.4	213	Methoprene	92	3.2	298	Tefluthin	99	2.7
44	Cafentrazone ethy	100	3.4	129	Endosulfan(beta)	112	1.9	214	Methoxychlor	97	3.3	299	Terbutyl	63	7.9
45	Captan	84	7.6	130	Epn	83	1.7	215	Metolachlor	105	0.8	300	Terbutyl	105	1.3
46	Carbetamide	83	2.9	131	Epoxiconazole	95	0.4	216	Metominostrobin-E	96	2.5	301	Terbufos	69	0.9
47	Carbentiofen	84	5.8	132	Eptc	115	4.2	217	Metominostrobin-Z	98	1.4	302	Tetraclorvinphos	98	4.0
48	Carbofuran	88	3.0	133	Esfenvalerate	70	1.1	218	Metribuzin	75	5.8	303	Tetraconazole	107	2.9
49	Chinomethionate	98	2.3	134	Espirocarb	85	0.8	219	Molinate	105	3.1	304	Tetradifon	105	2.0
50	Chlomefthoxylin	73	7.4	135	Ethalfuralin	78	2.3	220	Myclobutanil	102	3.3	305	Tetramethrin-1	88	2.2
51	Chlorbenside	79	4.7	136	Ethion	83	1.7	221	Napropamide	124	3.1	306	Tetramethrin-2	86	4.2
52	Chlorbufam	80	3.8	137	Ethofomesate	120	1.1	222	Nitralin	81	5.1	307	Thenylchlor	102	1.4
53	Chloroxyphos	104	2.3	138	Ethoprophos	94	2.7	223	Nitrofen	96	1.3	308	Thifluzamide	100	0.5
54	Chlorfenapyr	90	4.4	139	Ethychlozate	113	0.4	224	Nitrothai isopropyl	87	2.2	309	Thiobencarb	97	1.3
55	Chlorfenfos	104	0.1	140	Etobenzonide	136	3.6	225	Norflurazon	116	1.4	310	Tolclofos-methyl	110	1.8
56	Chlorfenwinphos-E	100	6.2	141	Etofenprox	79	1.8	226	Oxabetrinil	106	4.3	311	Tolfenpyrad	120	2.6
57	Chlorfenwinphos-Z	114	1.5	142	Etoxazole	96	1.8	227	Oxadiazon	105	2.6	312	Tolyfluaniid (Metabolite)	124	4.6
58	Chlormefos	124	3.1	143	Etoxazole (Metabolite)	92	1.3	228	Oxadixyl	62	1.9	313	Tolyfluaniid	108	2.4
59	Chlornitrofen (cnp)	96	2.4	144	Etridiazole	110	1.7	229	Oxpoconazole-formyl	120	1.0	314	Triadimefon	101	1.1
60	Chlorobenzilate	98	0.3	145	Etrifos	107	2.4	230	Oxyfluorfen	86	6.1	315	Triadimenol-1	101	4.4
61	Chloroneb	122	1.2	146	Famoxadone	111	2.0	231	Paclifbutrazol	96	2.2	316	Triadimenol-2	86	10.8
62	Chloropropylate	96	1.4	147	Fenamidone	110	1.1	232	Parathion	90	1.9	317	Triallat	105	2.8
63	Chlorothal-dimethyl	111	3.2	148	Fenamiphos	75	3.4	233	Parathion-methyl	101	4.9	318	Triazophos	110	1.7
64	Chlorothalonil	97	1.7	149	Fenarimol	97	2.2	234	Penconazole	117	2.7	319	Triubuzos (Def)	84	4.1
65	Chlorpropham	109	2.1	150	Fenbuconazole	110	1.7	235	Pendimethalin	94	0.7	320	Trifloxystrobin	95	1.2
66	Chlorpyrifos	96	2.7	151	Fenchlorphos	93	2.8	236	Pentoxazone	105	2.4	321	Trifluralin	93	3.2
67	Chlorpyrifos-methyl	93	5.8	152	Fenitrothion	86	1.6	237	Permethrin-1	90	1.9	322	Uniconazole P	92	4.1
68	Chlorthiophos-1	86	26.5	153	Fenothiocarb	107	2.2	238	Permethrin-2	123	1.8	323	Vinlozolin	119	2.2
69	Chlorthiophos-2	79	3.0	154	Fenoxanil-2	106	2.7	239	Perthane	92	2.3	324	Xmc	85	2.2
70	Chlorthiophos-3	81	3.7	155	Fenoxaprop-ethyl	103	2.8	240	Phenothrin-1	115	3.8	325	Xylycarb	89	1.9
71	Chlomezinate	72	4.7	156	Fenpropathrin	105	2.4	241	Phenothrin-2	85	1.5	326	Zoxamide	94	2.2
72	Cinidon-ethyl	100	3.1	157	Fensulfothion	114	1.7	242	Penthoate	106	2.5	327	Zoxamide (Decomposite)	123	3.4
73	Clofentezine	86	3.9	158	Fenthion	77	1.3	243	Phorate	67	5.8				
74	Clomazone	96	1.8	159	Fenvalerate-1	79	2.1	244	Phosalone	109	1.9				
75	Clomeprop	131	0.2	160	Fenvalerate-2	70	1.1	245	Phosmet	104	0.9				
76	Cyanazine	91	5.9	161	Fipronil	91	3.9	246	Picolinafen	93	0.6				
77	Cyanophenphos	100	2.3	162	Flamprop-methyl	104	0.6	247	Piperonyl butoxide	95	3.3				
78	Cyanophos	105	1.2	163	Fluacrypyrim	101	0.9	248	Piperophos	83	0.7				
79	Cyflufenamid	86	3.9	164	Flucythrinate-1	73	2.2	249	Pirimiphos-methyl	111	2.4				
80	Cyfluthrin-1	76	3.7	165	Flucythrinate-2	76	2.4	250	Pretlathlor	99	2.0				
81	Cyfluthrin-2	74	2.7	166	Fludioxonil	120	3.0	251	Procymidone	104	1.7				
82	Cyfluthrin-3	67	7.5	167	Flufenpyr-ethyl	100	6.7	252	Profenofos	83	2.6				
83	Cyfluthrin-4	80	2.2	168	Flumiclorac-pentyl	87	6.4	253	Prohydrojasmon-1	79	3.2				
84	Cyhalofop-butyl	87	1.2	169	Flumioxazin	79	8.5	254	Prohydrojasmon-2	120	16.0				
85	Cyhalothrin-1	65	2.4	170	Fluquinconazole	134	3.1	255	Propachlor	98	1.6				

## まとめ

オンラインSPE-GC/MS/MSシステムを使用することで、緑茶中の残留農薬分析の時間短縮、操作の簡便化・自動化が可能となりました。

\* 添加濃度: 試料中0.01ppm

\* 添加回収率はn=3の平均値

\* RSD (%)はn=3のため参考値

\* SFA共注入標準液による絶対検量線を使用