

ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計を用いた残留農薬の迅速分析

筆者らは、残留農薬の高精度な多成分一斉定量・定性分析が可能な GC-MS システムとして、ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (GC-TOFMS: gas chromatograph-time-of-flight mass spectrometer) に着目し、基礎検討・実験等を行っているが、本稿では GC-TOFMS を用いた残留農薬分析について、今まで得られた知見を報告し、加えてその利点や今後の展開なども紹介する。

生 方 正 章

1 はじめに

今日“食の安全”は世界的な規模で取り組むべき重要な課題であり、各国においては食品中残留農薬の基準値を設定し、独自の残留農薬規制を策定している。日本では 2006 年 5 月末日にポジティブリスト制度が施行されたが、人の健康を損なう恐れのない量、いわゆる一律基準としては 0.01 ppm が採用されている。ポジティブリスト制度の導入により、残留農薬分析は効率的で高精度な多成分一斉分析法が求められている。また、定量分析を行っている農薬成分が、真に目的としている農薬成分なのかを判断する上で、定量分析における定性能力の重要性も一層高まってきている。

筆者らは、残留農薬の高精度な多成分一斉定量・定性分析が可能な GC-MS システムとして、ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (GC-TOFMS: gas chromatograph-time-of-flight mass spectrometer) に着目し、基礎検討・実験等を行っているが、本稿では GC-TOFMS を用いた残留農薬分析について、今まで得られた知見について報告し、加えてその利点や今後の展開などについても紹介する。

2 GC-TOFMS とは

一般に飛行時間型質量分析計 (TOFMS) は、以下の特徴を持つ¹⁾。

- ① 原理上測定質量範囲に上限が無い。
- ② 極めて短時間 (<1 msec) でマススペクトルが得られる。
→測定データの高速取り込みが可能
- ③ イオンの透過率が高く、分析計に導入されたイオンの大部分が検出器へ到達する。
→高感度
- ④ 質量較正こうせいにおける系統誤差が少ない。

Rapid Analysis of Residual Pesticides with a Gas Chromatograph-Time-of-Flight Mass Spectrometer.

→精密質量測定が可能

近年の TOFMS の著しい性能向上により、GC と TOFMS とを組み合わせた GC-TOFMS が開発され、現在市販されている。GC-TOFMS は、高速なスペクトル収集及び高感度なスペクトル測定が短時間で可能である。そのため fast GC 法²⁾ や comprehensive two-dimensional GC 法³⁾ のような、高速取り込みが可能な検出器が求められる測定にも充分対応できる。加えて、高分解能タイプの GC-TOFMS である gas chromatograph-high resolution time-of-flight mass spectrometer (GC-HRTOFMS) は、質量分解能の高いマススペクトルを得ることが可能であり、後述する精密質量測定や、従来の GC-MS と比べて選択性の高いマスクロマトグラムを作成することが可能となる。

2・1 精密質量測定による定性分析

GC-HRTOFMS では、常に高分解能状態でマススペクトルを取得しているため、目的イオンと夾雑イオンとが整数質量では同じ値であっても、精密質量が異なっていれば、それらイオンを分離して検出できる可能性がある。図 1 に PFK のフラグメントイオン $C_6F_{11}^+$ (m/z 280.98244) と、ポリジメチルシロキサン系 GC カラムを用いた際にバックグラウンドイオンとして観測される

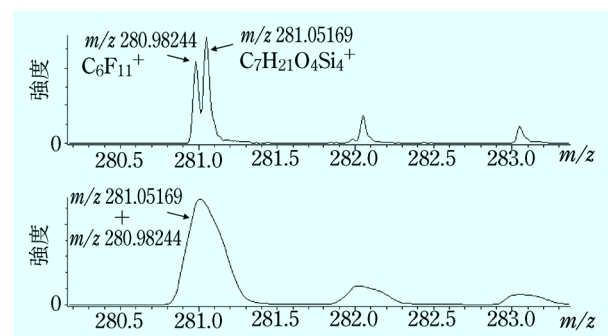


図 1 高分解能状態 (上段) と低分解能状態 (下段) におけるイオンピーク分離挙動の違い

$C_7H_{21}O_4Si_4^+$ (m/z 281.05169) を、低分解能状態（四重極質量分析計と同等レベルの分解能）と高分解能状態で測定して得られたマススペクトルを示す。図1に示すように、低分解能状態ではこれら二つのイオンを分離して検出できておらず、一つのイオンピークとして検出してしまっている。一方高分解能状態では、二つのイオンを分離して検出できており、それぞれ個別に m/z を求めることが可能である。

各イオンを単一組成成分として検出できれば、その精密質量を知ること可能となる。GC-HRTOFMS は、他の質量分析計に比べて簡便な精密質量測定が可能である。ダイオキシン類の定量分析に用いられる二重収束質量分析計では、測定中絶えず標準物質を測定し質量較正を行うロックマス法が必須の操作であるが、市販の GC-HRTOFMS の中には、測定中に観測された任意のイオン一つ（例えば GC カラムのバックグラウンドイオンなど）を用いた質量較正のみで、高い質量精度を得ることが可能な装置もある。加えて GC-HRTOFMS では、常時全域のマススペクトルを取得していても高い感度を維持できるために、含有量の少ない成分についてもライブラリ検索による定性分析が可能であり、さらに精密質量解析による定性分析も同時に可能である。常時全域での高質量精度・高感度なマススペクトル取得は、未知成分の定性分析や、メタボロミクスのような網羅的解析にもまた威力を発揮する。

2.2 選択性の高いマスクロマトグラム

マスクロマトグラムとは、特定の質量のイオン強度を取り出し、横軸を保持時間として表したクロマトグラムである。その際、“特定の質量のイオン”に目的イオンの精密質量を用い、さらに夾雑イオンの妨害を極力なくす程度に狭い m/z 幅でマスクロマトグラムを作成すれば、夾雑イオンの影響を排除した高い選択性を有するマスクロマトグラムが作成可能となる。図2に高選択性マスクロマトグラムによる選択性向上例を示す。

図2上段は、実試料中（ここでは生姜を使用）のアトラジンを GC-HRTOFMS で分析した際の、 m/z 158 付近のマススペクトルの拡大図を示している。実試料中では、 m/z 158 に二つの成分が観測されているが、 m/z 158.02 はアトラジンのフラグメントイオン (m/z 158.02335) であり、一方の m/z 158.11 は夾雑成分である。このように高分解状態で測定を行うことにより、目的成分と夾雑成分のイオンピークを分離して検出できている。さらなる検証として、マスクロマトグラムの作成 m/z 幅を変化させることにより、得られるマスクロマトグラムがどのように変化するかを確認した。図2下段に示すマスクロマトグラムは、左列は整数質量 ± 0.5 Da 幅のマスクロマトグラムを {図2中(a), (b), (c)}, 右列は TOFMS の高分解能を活かした精密質量

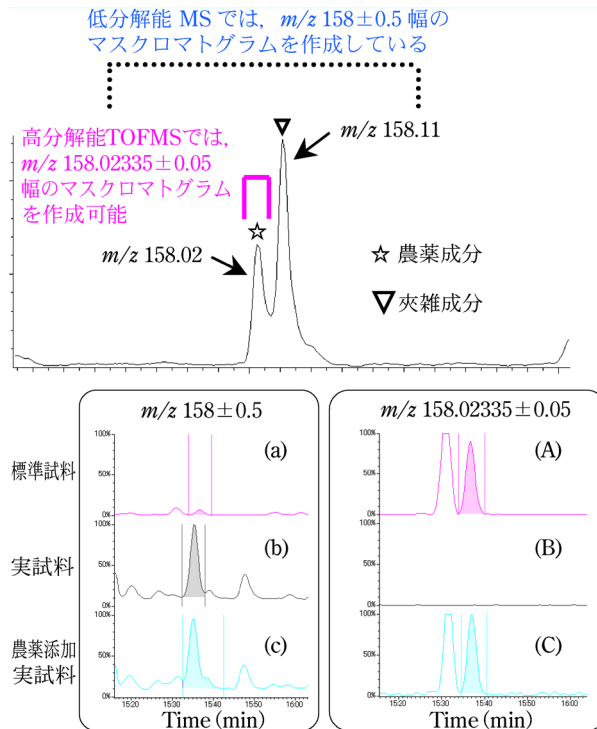


図2 作成 m/z 幅の違いによるマスクロマトグラム選択性の違い

± 0.05 Da 幅のマスクロマトグラム {図2中(A), (B), (C)} を示している。また両マスクロマトグラム共に、上段は標準試料、中段は実試料、下段は実試料に一定量の農薬を添加した物のマスクロマトグラムをそれぞれ示しており、強度軸のスケールは、図2中(a), (b), (c)のグループ、及び図2中(A), (B), (C)のグループのマスクロマトグラム各々で同一に設定している。 ± 0.5 Da 幅のマスクロマトグラムでは、(b), (c)のマスクロマトグラムにおいて、近傍により強い強度の夾雑ピークが観測されており、その妨害によって測定対象成分であるアトラジンの正確な定量値を算出することができなかった。一方、 ± 0.05 Da 幅のマスクロマトグラムでは、夾雑成分の影響を排除できており、実試料中にこの農薬成分が無いことが明らかとなった。

このようにマスクロマトグラムの作成 m/z 幅を狭くすることで、選択性の高いマスクロマトグラムの作成が可能となるが、その際には各農薬成分における定量イオン及び定性イオンの精密質量情報が必須となる。そこで筆者らは市販の農薬標準混合物を、“GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）”⁴⁾記載の GC 条件にて測定し、農薬 375 成分の保持時間と、農薬 1 成分辺り五つのイオン（総数：375×5=1875）の精密質量、及びそれらの相対面積比を調べた。これにより、精密質量情報を事前に調べることなく、即座に農薬 375 成分の定量解析が可能となった。また 375 成分以外の農薬についても、前項で記述したように GC-HRTOFMS を用いれば、対象物質由来のイオンピークの精密質量を簡便に調

べることが可能である。筆者らは今後もさらなる農薬成分の精密質量情報の取得を計画している。

2.3 fast GC 法によるハイスループット化

一般的に GC での分析対象農薬の GC-MS 測定にかかわる時間は約 40 min 以上だが、残留農薬分析全体のスループットを向上させるためには、GC-MS での測定時間を短くすることが、一つの手段になると考えられる。GC-MS 測定時間を短縮するためには、GC カラムの長さを短く且つ内径を細くし、さらに GC オープンの昇温速度を上げる“fast GC 法”が有効である。この fast GC 法を採用することにより、分析時間のスループット向上が期待できるが、その一方で fast GC 法において得られるクロマトグラムピーク幅は、従来の GC 法に比べてより狭くなるために、検出器には測定データを高速に取り込む能力が要求される。

GC-TOFMS は原理的に、測定データの高速取り込みが可能な質量分析計であり、fast GC 法のような、クロマトグラムピーク幅が従来の GC 法に比べてより狭くなるような測定手法にも対応できる。

図 3 及び表 1 に残留農薬分析において通常良く用いられている 30 m×0.25 mm カラムと、2 種類の fast GC カラムにおける、トリフルラリンとベンフルラリンの分離度、理論段数、テーリングファクターなどを検証した結果を示す。fast GC カラムにおけるオープン昇温プログラムは、従来使用されているカラム 30 m×0.25 mm カラムと同等の分離が得られるよう、それぞれの fast GC 用カラムに対し、各 GC-HRTOFMS パラメーターを最適化し、その条件で測定を行った。その結果、図 3 及び表 1 に示すように、トリフルラリンとベンフルラリンのマスクロマトグラムのピーク形状、分離度及び、トリフルラリンの理論段数、テーリングファクターの値は、30 m×0.25 mm カラムと 2 種類の fast GC カラムにおいて、全く遜色のない結果が得られた。また fast

GC カラムにおけるトリフルラリンとベンフルラリンのクロマトグラムピークの半値幅は、30 m カラムのおよそ半分であり、トリフルラリンの保持時間は、30 m×0.25 mm カラムでは 9.75 min, 20 m×0.18 mm のカラムでは 6.90 min, 15 m×0.25 mm のカラムでは 5.42 min であった。fast GC 測定であっても、GC 条件をカラム分離に対して最適化することで、従来の 30 m×0.25 mm カラムを用いた測定と比べて、同等のカラム分離を得ながらも測定時間の短縮が図れた。

以上から GC-HRTOFMS は、高質量精度なマススペクトルによる定性分析、高分解能を活かした高い選択性

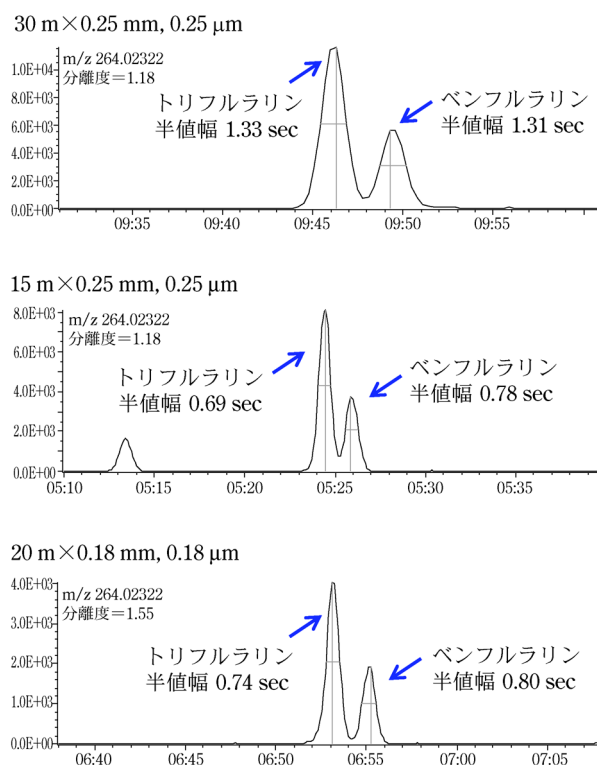


図 3 異なるカラムによるトリフルラリンとベンフルラリンのクロマトグラムピーク分離挙動の検討

表 1 トリフルラリンとベンフルラリンの半値幅、分離度及びトリフルラリンの理論段数、テーリングファクター

カラム種類	ZB-5 ms: 30 m×0.25 mm, 0.25 μm	DB-5 ms UltraInert: 15 m×0.25 mm, 0.25 μm	DB-5 ms UltraInert: 20 m×0.18 mm, 0.18 μm
GC オープン昇温条件	50 °C (1 min) → 20 °C/min → 140 °C → 10 °C/min → 300 °C (2 min)	50 °C (1 min) → 45 °C/min → 140 °C → 23 °C/min → 300 °C (2 min)	60 °C (1 min) → 35 °C/min → 140 °C → 18 °C/min → 300 °C (2 min)
He 流量 [mL/min]	1.0	1.0	0.72
半値幅 [sec]	Trifluralin	1.33	0.74
	Benfluralin	1.31	0.8
分離度 (半値幅法)	1.18	1.18	1.55
理論段数 (半値幅法)	846,362	1,199,013	1,174,423
テーリングファクター (EPA)	0.800	0.875	0.875

をもった定量分析と、さらに高速取り込みの特長を活かした fast GC 測定とが、同時に実現可能な GC-MS システムであると言える。

3 fast GC-HRTOFMS による農薬測定例

本実験では、実試料における定性分析と、添加回収試験を行うことで、GC-TOFMS を用いた有機リン系農薬分析に関する基礎検討を行うと同時に、fast GC 法によるスループット向上についても検討を行った。

検討農薬は、有機リン農薬混合液 FA-1-1, FA-2-1, FA-3-1 (和光純薬工業株式会社) に含まれている 57 成分とした。試料は、冷凍食品として販売されているカボチャを使用した。

試料調製操作のうち抽出操作は、粉碎した試料 10 g に対し水 5 g, アセトニトリル 10 mL を加えホモジナイズした後、QuEChERS 法 {Qu (迅速) E (簡便) Ch (安価) E (効果的) R (堅牢) S (安全)⁵⁾} を参考に行った。その後、QuEChERS 法により得られたアセトニトリル抽出液を“GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)”に基づいて精製を行った。抽出、精製した試料を acetone/hexane (1/1) 2 mL で定容し、カボチャ試料量に対し 0.01 ppm になるよう農薬を添加したテスト試料を用意し、添加回収試験に用いた。図 4 に試料前処理フローを示す。また表 2 に測定条件を示す。

図 5 に農薬標準溶液 (1 ppm) のトータルイオンカレント (TIC) クロマトグラムを示す。上段が通常の GC 条件で測定した結果に対し、下段が今回の fast GC 条件で測定して得られた TIC クロマトグラムである。fast GC 条件で測定することにより、最も溶出が早いメタミドホスは 3.64 min で、最も溶出が遅いクマホスは 10.87 min で各々検出された。今回の fast GC 条件は、

“食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法”記載の GC 条件 (例 2)⁶⁾ を参考に、最適化を行った。これにより従来の GC 条件では測定時間計 31.5 min を要する測定が、今回の fast GC 条件では測定時間計 16 min と、約半分の時間短縮が図れた。

図 6 に今回測定した農薬 57 成分のうち 6 成分のマススペクトルを示し、表 3 にそれら農薬 6 成分の NIST ライブラリサーチ結果及び、定量イオン、定性イオンの精密質量解析結果を記載する。図 6 に示すように、実試料中においても良好なマススペクトルパターンが得られており、また表 3 の左から 2 番目の列に示すように、どの農薬成分も NIST ライブラリ検索では第 1 位候補として同定することができた。さらに観測された農薬の代表的なイオンについて、その実測の精密質量を求めたところ、予想される組成から計算できる理論値と 2.5 mDa 以内の質量精度で一致した。なお、精密質量を

表 2 測定条件

装置	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
注入モード	バルスドスプリットレス (250 kPa, 1.1 min)
注入口温度	250 °C
GC オープン昇温条件	50 °C (0.5 min) → 45 °C/min → 125 °C → 20 °C/min → 300 °C (5 min)
注入量	1 µL
カラム種類	ZB-5 ms: 20 m × 0.18 mm, 0.18 µm
He 流量	0.7 mL/min (定流量モード)
イオン化モード	EI+, 70 eV, 300 µA
測定 m/z 幅	m/z 40-450
スペクトル記録間隔	0.1 sec

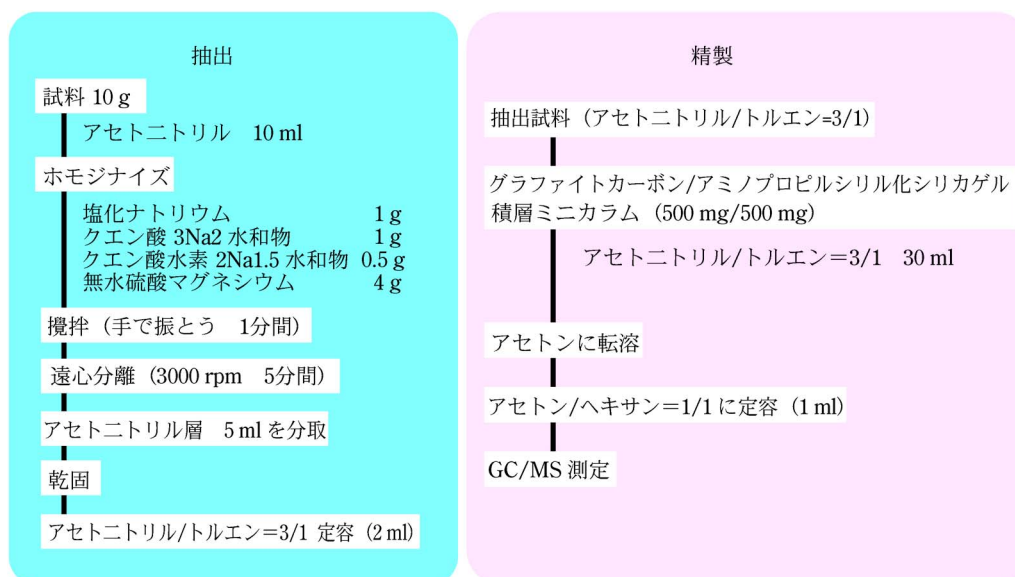


図 4 試料前処理フロー

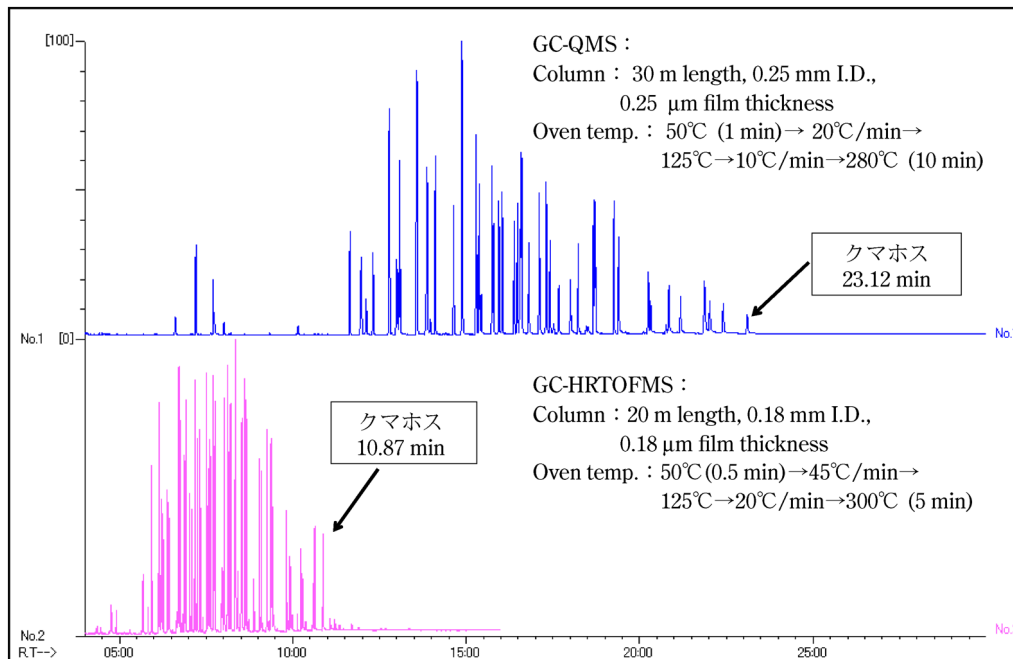


図5 農業標準試料溶液のGC-QMS（上段）とfast GC-HRTOFMS（下段）におけるトータルイオンカレントクロマトグラムの比較

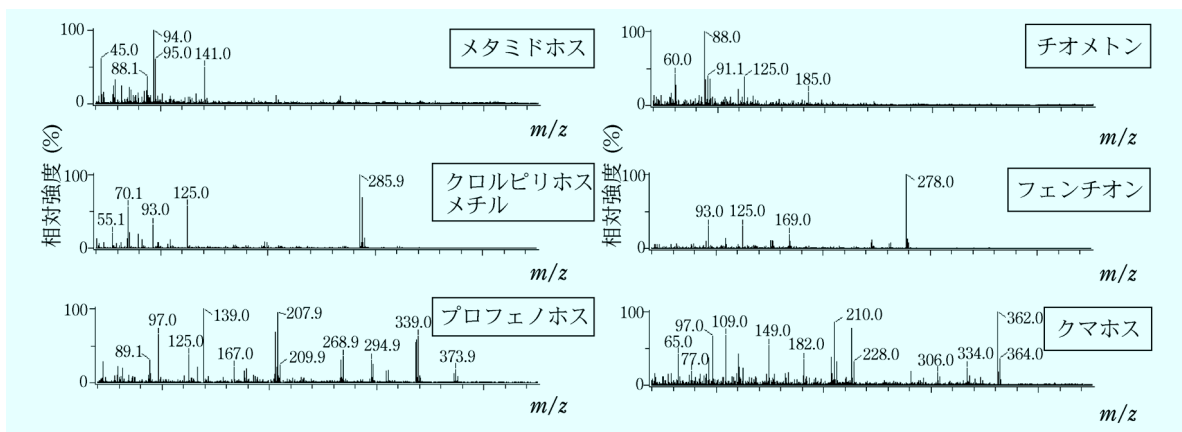


図6 カボチャ試料中の農薬成分のマススペクトル

表3 カボチャ試料中の農薬成分の精密質量解析結果

農薬成分	NIST 検索順位	定量イオン			定性イオン		
		観測 m/z	組成式	質量誤差 [mDa]	観測 m/z	組成式	質量誤差 [mDa]
メタミドホス	1	94.0078	$\text{CH}_5\text{NO}_2\text{P}$	2	140.9988	$\text{C}_2\text{H}_8\text{NO}_2\text{PS}$	-2.5
チオメトン	1	88.0352	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$	0.5	124.9812	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{PS}$	-1.4
クロルピリホスメチル	1	285.9248	$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{PS}$	-1.3	124.9826	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{PS}$	1.2
フェンチオン	1	278.0194	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PS}_2$	-0.6	169.0148	$\text{C}_8\text{H}_9\text{S}_2$	0.2
プロフェノホス	1	138.9998	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{PS}$	1.2	205.9146	$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrClO}$	1.2
クマホス	1	362.0136	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClO}_5\text{PS}$	-0.8	210.0108	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_3$	2.4

得る際の質量較正は、無極性・微極性カラムの液相で広く使用されているポリジメチルシロキサン由来のバックグラウンドイオン m/z 207.0329 ($\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Si}_3^+$) を用い

て行った。GC-HRTOFMS では、実試料においても高いスペクトル感度と高い質量精度を同時に活かした測定が可能であり、従来のGC-MS 同様にライブラリ検索

表4 カボチャ試料における添加回収試験結果

No.	農薬成分	保持時間 [min]	定量イオン [m/z]	平均質量誤差 [mDa] (n=5)	定量値 [ppb]					C.V. [%] (n=5)	平均回収率 [%]
					No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5		
1	メタミドホス	3.64	94.0058	1.3	13.8	14.0	14.7	13.5	14.1	3.2	140.1
2	ジクロロホス	3.73	109.0055	0.9	8.4	8.2	8.3	7.9	8.4	2.2	82.3
3	アセフェート	4.77	136.0164	1.1	18.7	18.7	18.3	18.7	17.2	3.5	183.1
4	オメトエート	5.68	156.0010	0.8	18.0	18.1	17.5	17.0	16.9	3.1	175.0
5	エトプロホス	5.93	157.9625	1.1	11.0	11.9	11.1	10.6	10.0	6.1	109.3
6	カズサホス	6.21	158.9703	0.3	14.9	14.6	14.6	14.0	14.4	2.1	145.1
7	モノクロトホス	6.14	127.0160	1.2	19.3	19.2	18.4	19.5	18.0	3.4	188.6
8	サリチオン	6.14	216.0010	0.6	12.7	11.8	11.9	11.4	11.4	4.7	118.4
9	ホレート	6.26	75.0269	1.4	10.2	10.1	10.0	10.0	9.4	3.2	99.4
10	チオメトン	6.39	88.0347	1.3	10.9	10.4	10.9	10.0	10.0	4.5	104.3
11	ジメトエート	6.44	87.0158	1.0	9.5	9.1	9.4	8.6	9.0	3.8	91.3
12	テルブホス	6.70	230.9737	1.1	10.3	10.2	9.9	8.8	9.3	6.5	96.9
13	ダイジノン	6.74	137.0715	0.4	13.4	13.6	14.4	14.1	12.8	4.4	136.7
14	シアノホス	6.69	243.0119	0.5	13.5	13.1	13.2	12.7	12.5	3.1	130.0
15	エチルチオメトン	6.87	88.0347	0.8	13.8	13.7	13.8	12.8	12.2	5.5	132.6
16	エトリムホス	6.91	292.0647	0.8	10.9	10.9	10.8	10.3	10.4	2.6	106.5
17	イプロベンホス	7.03	91.0566	0.6	14.2	14.2	13.4	13.8	13.1	3.6	137.5
18	ホルモチオン	7.08	124.9826	0.9	10.8	11.2	11.0	10.2	10.2	4.5	106.9
19	ジクロフェンチオン	7.18	279.0012	1.4	9.5	9.4	8.9	8.9	8.8	3.4	90.9
20	クロルピリホスメチル	7.24	285.9261	0.8	12.6	12.3	12.3	12.1	11.9	2.2	122.4
21	トルクロホスメチル	7.32	264.9855	0.8	8.9	8.9	8.6	8.4	8.2	3.7	85.9
22	ピリミホスメチル	7.52	290.0728	1.1	14.2	14.0	13.5	12.3	13.4	5.3	134.6
23	フェントロチオン	7.56	124.9826	1.4	8.1	8.0	8.1	7.5	8.5	4.3	80.5
24	ジメチルピンホス-E	7.59	294.9694	1.1	14.8	14.7	14.4	14.2	14.3	1.8	144.9
25	マラチオン	7.63	124.9826	1.0	12.7	12.5	12.4	11.4	12.0	4.2	122.0
26	クロルピリホス	7.71	196.9202	0.9	10.5	10.3	10.2	10.1	10.3	1.3	102.7
27	ジメチルピンホス-Z	7.73	294.9694	0.9	13.6	13.6	13.6	13.6	13.4	0.6	135.3
28	フェンチオン	7.76	278.0200	0.9	10.7	10.6	10.2	10.4	10.1	2.1	103.9
29	ホスチアゼート-1	7.95	195.0119	1.4	15.2	13.8	14.7	14.1	12.8	6.3	141.2
30	クロルフェンピンホス-E	8.03	266.9361	0.9	15.2	15.1	14.9	14.5	14.9	1.9	149.2
31	ホスチアゼート-2	7.98	195.0119	1.0	14.7	14.7	14.1	13.5	14.2	3.3	142.4
32	インフェンホス	8.12	213.0317	0.9	10.2	10.1	10.1	9.1	9.4	4.9	98.0
33	クロルフェンピンホス-Z	8.13	266.9381	1.3	14.6	14.9	14.9	14.7	14.6	1.0	147.4
34	フェントエート	8.20	273.9887	1.1	9.4	9.5	9.4	9.3	9.3	1.0	93.7
35	キナルホス	8.21	146.0480	1.6	15.4	14.8	15.0	14.8	14.4	2.3	148.8
36	プロモホス	8.34	358.9070	0.9	15.0	15.1	14.6	13.9	14.4	3.4	146.1
37	プロバホス	8.35	219.9959	1.3	17.2	17.0	16.8	17.0	16.9	0.8	169.8
38	メチダチオン	8.35	145.0072	1.3	9.7	9.5	9.2	9.0	9.2	3.1	93.3
39	バミドチオン	8.41	145.0561	1.3	13.3	13.6	12.3	13.8	12.5	5.1	130.9
40	ブタミホス	8.51	286.1031	2.3	6.8	6.6	7.0	6.1	6.2	5.9	65.3
41	フェナミホス	8.53	303.1058	1.1	19.4	19.4	19.8	19.5	19.1	1.3	194.4
42	プロチオホス	8.62	266.9470	1.8	9.3	8.8	8.3	8.4	8.9	4.8	87.4
43	プロフェノホス	8.66	207.9112	0.5	12.8	12.7	12.5	12.3	12.3	2.0	125.3
44	インキサチオン	8.88	105.0340	0.7	11.9	13.2	12.3	11.3	10.8	7.7	119.0
45	フェンスルホチオン	9.03	292.0351	1.1	14.4	14.2	13.9	14.2	13.5	2.6	140.5
46	エチオン	9.10	230.9737	1.5	9.6	9.3	9.5	8.8	8.6	4.6	91.7
47	スルプロホス	8.26	322.0285	1.7	9.0	8.7	8.6	8.3	8.0	4.4	85.3
48	シアノフェンホス	9.37	156.9877	0.4	12.8	12.4	11.8	12.2	11.6	4.0	121.4
49	エディフェンホス	9.40	109.0123	0.5	12.9	13.2	12.9	12.5	12.6	2.1	128.2
50	ピリダフェンチオン	9.82	340.0647	1.1	14.4	13.7	14.2	13.8	12.4	5.7	137.1
51	EPN	9.92	156.9877	0.4	6.2	6.4	6.3	6.2	6.0	2.2	62.1
52	ホスメット	9.91	160.0434	0.7	8.7	8.4	8.1	8.4	8.0	3.2	83.3
53	ホサロン	10.24	182.0009	0.8	10.6	9.8	9.9	9.7	9.5	4.1	99.0
54	アジンホスメチル	10.29	132.0449	1.0	10.5	10.8	11.3	10.5	10.8	2.9	107.9
55	アジンホスエチル	10.58	132.0449	1.2	11.5	12.2	10.8	10.7	10.2	7.2	110.7
56	ピラクロホス	10.64	360.0464	2.8	11.3	10.8	10.6	10.7	9.9	4.5	106.6
57	クマホス	10.87	362.0145	2.3	14.1	14.4	14.0	14.3	12.6	5.4	138.8

による定性分析に加えて、精密質量測定による各イオンでの精密質量を用いた定性分析が可能であった。

次に農薬57成分の検量線（標準溶液濃度：0.005, 0.01, 0.05, 0.1 ppm, 種類：相対検量線）を検討したところ、チオメトン、クロルピリホスメチル、フェンチオンなどの農薬成分において、その検量線は2次曲線の形状を示したものの、すべての相関係数は0.99以上の非常に良好な相関を示す検量線を作成することができた。

表4に、実試料における添加回収試験結果の一覧を示す。今回の試料前処理法では、実試料換算で試料中0.01 ppmとなるように、最終検液に農薬を添加している。つまり今回得られた回収率の結果は、前処理、クリーンアップの効果は加味されておらず、純粋にGC-HRTOFMSにおける夾雑物質の影響を評価することが可能である。なお、定量解析に用いたマスクロマトグラムは、各定量イオンの精密質量 ± 0.025 Daの条件で作成したマスクロマトグラムを用いて実施した。定量値の算出に用いたすべてのクロマトグラムピーク波形の形状を確認したところ、夾雑成分の影響を受けて異常な形状となったクロマトグラムピークはなかった。結果としては、100%以上の回収率を示す農薬がいくつかあったものの、夾雑成分の影響で定量値を算出できなかった農薬成分はなかった。GC-MSを用いた食品中残留農薬分析においては、しばしばマトリックス効果による異常回収率（100%以上）が問題となる。今回100%以上の回収率が得られた原因の一つとしては、注入口ライナーやGCキャピラリーカラムに存在する活性点によるマトリックス効果の影響が考えられる。次に試行回数5回にて再現性について確認したところ、全農薬成分の定量値は変動係数8%以下で得られており、良好な再現性をもって定量解析が可能なが分かった。さらに定量イオン精密質量の平均誤差は、ほとんどの農薬で2 mDa以下であり、高い質量精度をもってイオンを検出することができた。

4 おわりに

今回、GC-HRTOFMSを用いた残留農薬分析について報告した。GC-HRTOFMSでは選択性の高いマスクロマトグラムが作成可能であり、仮にGC条件としてfast GC条件を適用したとしても、再現性良く定量値が得られることが示された。fast GC法とGC-

HRTOFMSを併用することにより、従来法に比べて約半分の時間短縮が図れ、分析に要するスループット性向上が確認できた。また同時に精密質量測定による定性分析が可能であり、迅速な定量分析と確実な定性分析を両立することができるGC-HRTOFMSは、残留農薬分析に対して有効なツールと成り得ることが示唆された。

また、近年マトリックス効果を補正する種々の analyte protectants（分析対象化合物保護剤、APs）が検討されているが⁷⁾、筆者らは、その中で代表的なAPsであるポリエチレングリコールを用いた基礎検討を行ったところ、GC-HRTOFMSにおいてもAPsによるマトリックス効果の補正が行えることを確認している⁸⁾。今後は、マトリックス効果を補正するAPsを用いつつ、農産物はもちろんのこと、加工食品中における残留農薬300成分超のfast GC測定を行い、さらなる一斉定量分析、一斉定性分析に関する検討を行いたいと考えている。

本稿を通じてGC-TOFMSを用いた農薬分析について理解を深めていただき、その可能性を感じていただければ幸いです。

文 献

- 1) 早川滋雄：*J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **41**, 121 (1993).
- 2) G. Gasper：*J. Chromatogr.*, **556**, 331 (1991).
- 3) J. Beens, R. Tijssen, J. Blomberg：*J. Chromatogr. A*, **822**, 233 (1998).
- 4) 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について、厚生労働省、平成17年1月24日
- 5) M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck：*J. AOAC Int.*, **86**, 412 (2003).
- 6) 食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法、厚生労働省、平成20年3月7日
- 7) Y. Nagai：*Journal of Food Hygienic Society of Japan*, **51**, 193 (2010).
- 8) 生方正章：第100回食品衛生学会講演要旨集，p. 102 (2010).



生方正章 (Masaaki UBUKATA)
日本電子(株)アメリカ現地法人 (JEOL USA, INC.) (11 Dearborn Road, Peabody, MA 01960, USA)。横浜国立大学大学院工学部博士課程後期課程終了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》GC-TOFMSを用いた残留農薬の迅速一斉分析。E-mail: mubukata@jeol.com