

食品中の残留臭化メチルの評価

Agilent 8890 GC および Agilent 7010 トリプル四重極 GC/MS システムと Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ



著者

Praveen Arya and
Vivek Dhyani
Agilent Technologies, Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、Agilent 8890 GC システムを Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ および Agilent 7010 トリプル四重極 GC/MS システム と組み合わせて使用し、米、クミンパウダー、赤唐辛子粉末中の臭化メチル残留物を検出・定量できることを示します。サンプルはヘッドスペースバイアルに直接投入しました。Milli-Q 水を添加し、バイアルにキャップをして Agilent ヘッドスペースサンプラ にセットし、GC/MS/MS 分析を実行しました。米、クミンパウダー、および赤唐辛子粉末のマトリックスにおいて 5 ng/g の定量下限 (LOQ) を達成しました。平均回収率は 85 ~ 116 % の範囲でした。

はじめに

ブロモメタン（臭化メチル）は沸点が 3.6 °C のハロゲン化炭化水素です。高い燻蒸と浸透の効果によって害虫を効果的に制御でき、燻蒸剤として広く使用されています。¹しかし、臭化メチルはオゾン層を損傷するため環境汚染の一因となっており、人間にとって有害です。² 港湾の検疫といった重要な用途を除き、多くの国々が 2015 年までに臭化メチルの製造とアプリケーションを段階的に廃止しました。中国は 2018 年末までに農業での臭化メチルの利用を停止しました。² 臭化メチルは揮発性が高いものの、ナッツや種子などの食品に残留する可能性があります。したがって、残留を測定するための定量メソッドが重要です。ガスクロマトグラフィー（GC）は、直接ヘッドスペースサンプリングを使用したり、溶媒抽出や固相マイクロ抽出などのサンプル前処理メソッドを用いたりして、分析に一般的に使用されています。GC では、水素炎イオン化検出器、電子捕獲型検出器、電子イオン化など、さまざまな検出器が使用されます。電子イオン化（EI）イオン源を使用して、質量分析計で検出を行うこともできます。欧州委員会規則（EU）番号 396/2005 に従い、EU における臭化メチルの最大残留基準値は 10 ng/g となっています。

このアプリケーションノートでは残留臭化メチルを定量しました。定量には Agilent 7010 トリプル四重極 GC/MS を組み合わせた Agilent 8890 GC システムを使用し、このシステムへのサンプル導入に Agilent 8697 ヘッドスペースサンブラを用いました。

分析条件

表 1. HS-GC/TQ パラメータ

パラメータ	値
ヘッドスペースメソッドのパラメータ	
インキュベーション温度	50 °C
インキュベーション時間	15 分
ループ温度	60 °C
トランスファーライン温度	70 °C
ループサイズ	1 mL
加圧ガス	窒素
GC サイクル時間	21 分
GC/MS/MS メソッドパラメータ	
注入口温度	100 °C
分析カラム	Agilent J&W DB-VRX (60 m × 250 µm, 1.4 µm) (p/n 122-1564)
ポストカラム	不活性フューズドシリカキャピラリー (1 m × 0.15 mm)
PSD 1 圧力	1 psi
カラム流量	水素;1.2 mL/min 定流量
注入モード	スプリット (10:1)
オープンプログラム	45 °C (2.0 分間保持)、 4 °C/min で 65 °C まで、 40 °C/min で 245 °C まで、 4 分間保持
MS パラメータ	
イオン化モード	EI
イオン源温度	230 °C
四重極温度 (Q1 および Q2)	150 °C
SIM モードイオン	
定量イオン	96
定性イオン	95、94、93

実験

標準溶液の前処理

Sigma-Aldrich から取得した臭化メチルの参照原液 (1,000 µg/mL) を使用して、中間原液をメタノール中において濃度 1 µg/mL で調製しました。

20 mL ヘッドスペースバイアルで、米、クミンパウダー、赤唐辛子粉末のブランクマトリックス 0.5 g に臭化メチル原液を加えることにより、5 つのプレスパイクマトリックス検量線濃度を調製しました。各濃度の標準液に 5 mL の Milli-Q 水を追加し、直ちにバイアルにキャップをしてヘッドスペースサンブラで分析しました。最終濃度を表 2 に示します。

表 2. プレスパイクしたマトリックス検量線の調製

キャリアレーションレベル	原液量 (µL)	ブランクマトリックス (g)	Milli-Q 水量 (mL)	プレスパイク濃度 (ng/g)
L1	2.5	0.5	5	5
L2	5	0.5	5	10
L3	10	0.5	5	20
L4	25	0.5	5	50
L5	50	0.5	5	100

サンプル前処理

各サンプルについて、20 mL ヘッドスペースバイアル中に約 0.50 ± 0.01 g を計量しました。5 mL の Milli-Q 水を追加し、直ちにバイアルにキャップをしてヘッドスペースサンブラで分析しました。

結果と考察

検量線

図 1～3 にそれぞれ、米、クミンパウダー、赤唐辛子粉末の臭化メチル検量線の直線性を示します。得られた R^2 は 0.998 を超えました。

再現性

このメソッドの再現性は、10 ng/g の臭化メチルでスパイクした米、クミン、赤唐辛子粉末の 6 回繰り返し注入により実証しました。面積 %RSD とリテンションタイム %RSD の結果を表 3 に示します。

回収率

臭化メチルは、米、クミン、赤唐辛子粉末のサンプルに 10 ng/g の濃度で添加しました。プレスパイクしたマトリックス検量線による定量により、許容できる回収率が得られました。結果を表 4 に示します。

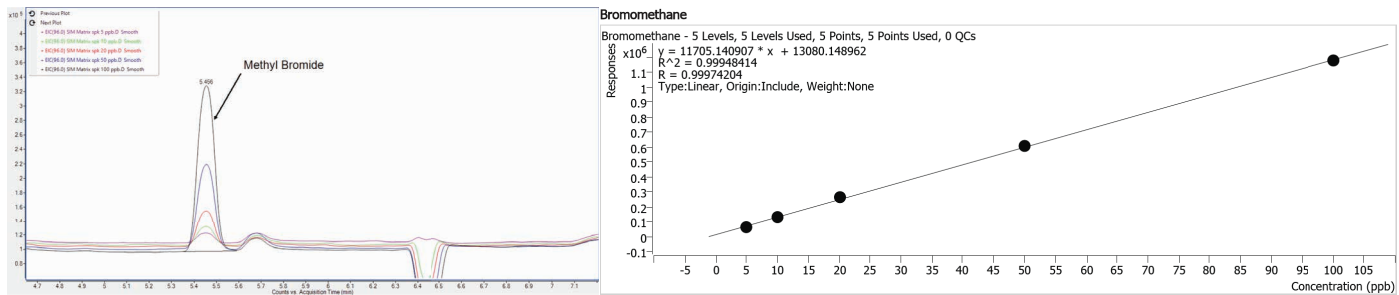


図 1. 米中の 5 ~ 100 ng/g のプレススパイクマトリックス標準のクロマトグラムと検量線の重ね表示

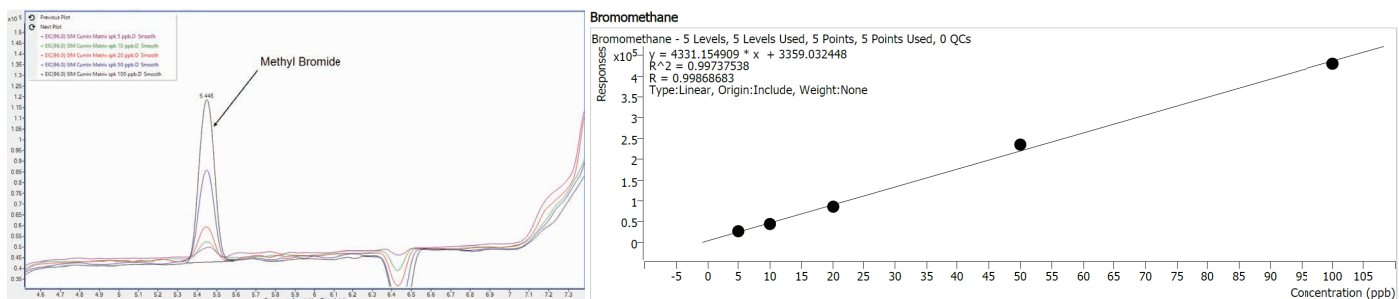


図 2. クミンパウダー中の 5 ~ 100 ng/g のプレススパイクマトリックス標準のクロマトグラムと検量線の重ね表示

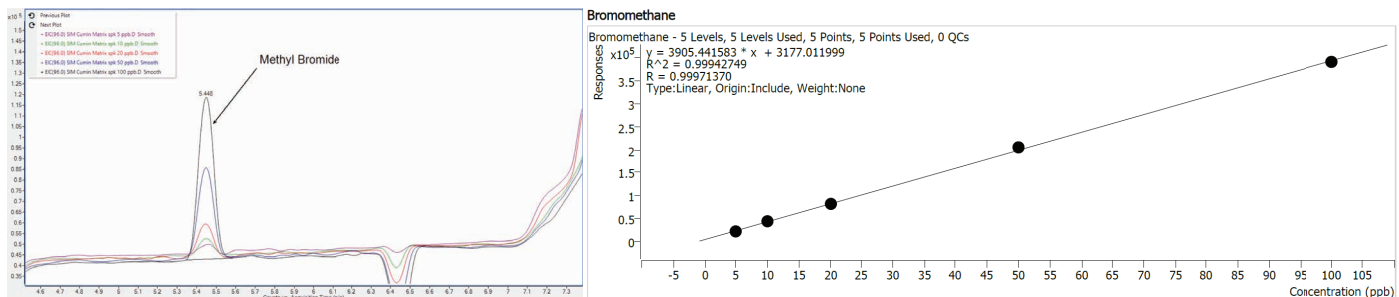


図 3. 赤唐辛子粉末中の 5 ~ 100 ng/g のプレススパイクマトリックス標準のクロマトグラムと検量線の重ね表示。

マトリクス標準における定量ピークと確認ピーク

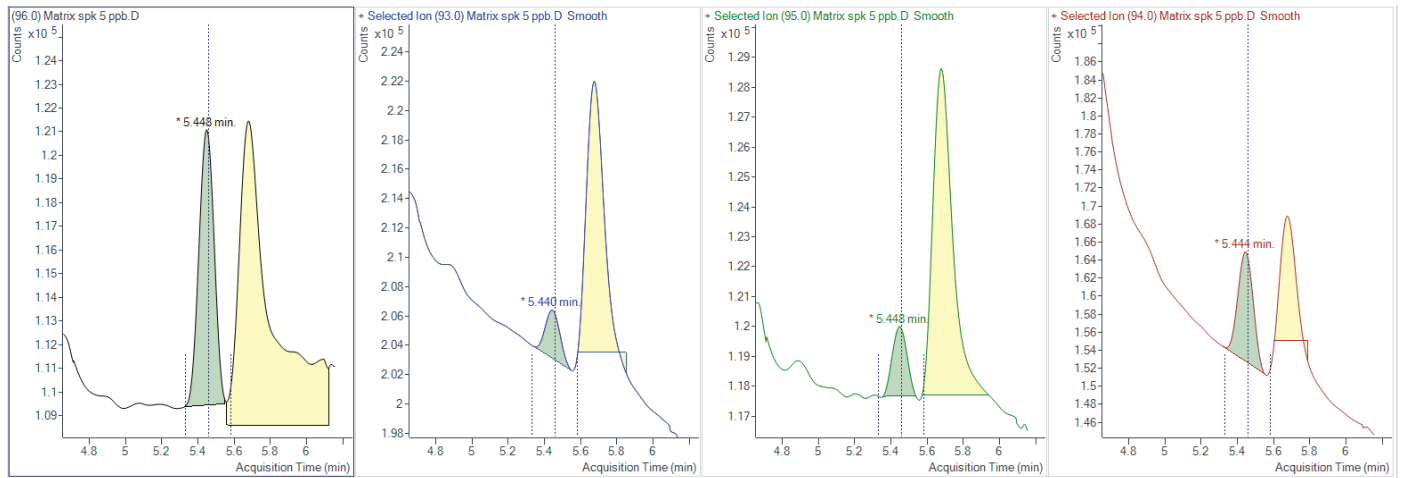


図 4. 米中の 5 ng/g プレスパイクマトリクス標準における定量ピークと確認ピーク

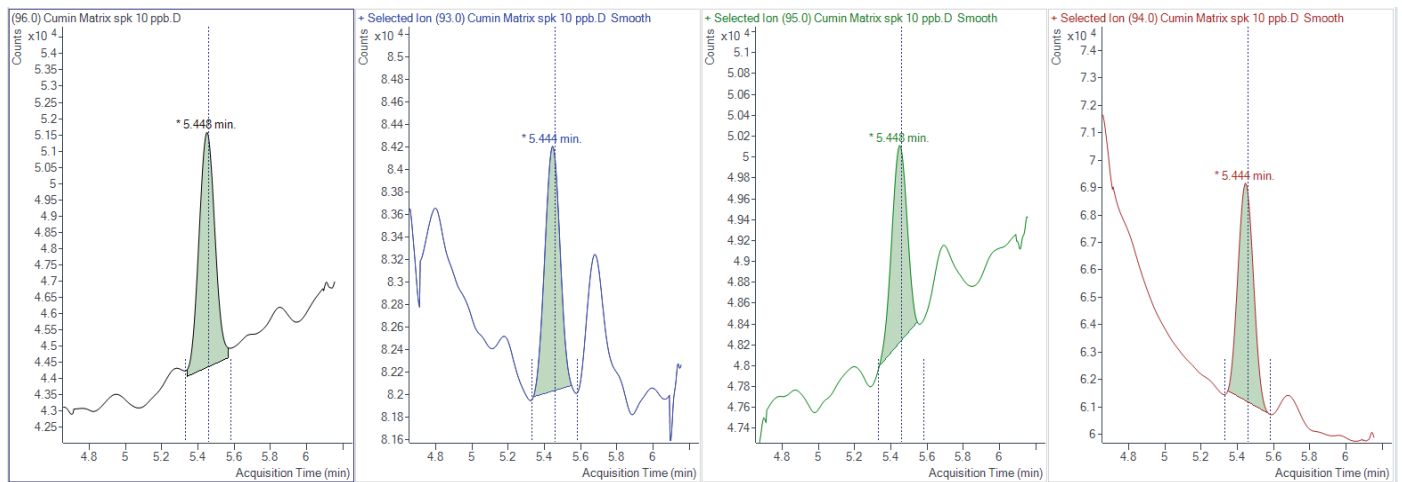


図 5. クミンパウダー中の 10 ng/g プレスパイクマトリクス標準における定量ピークと確認ピーク

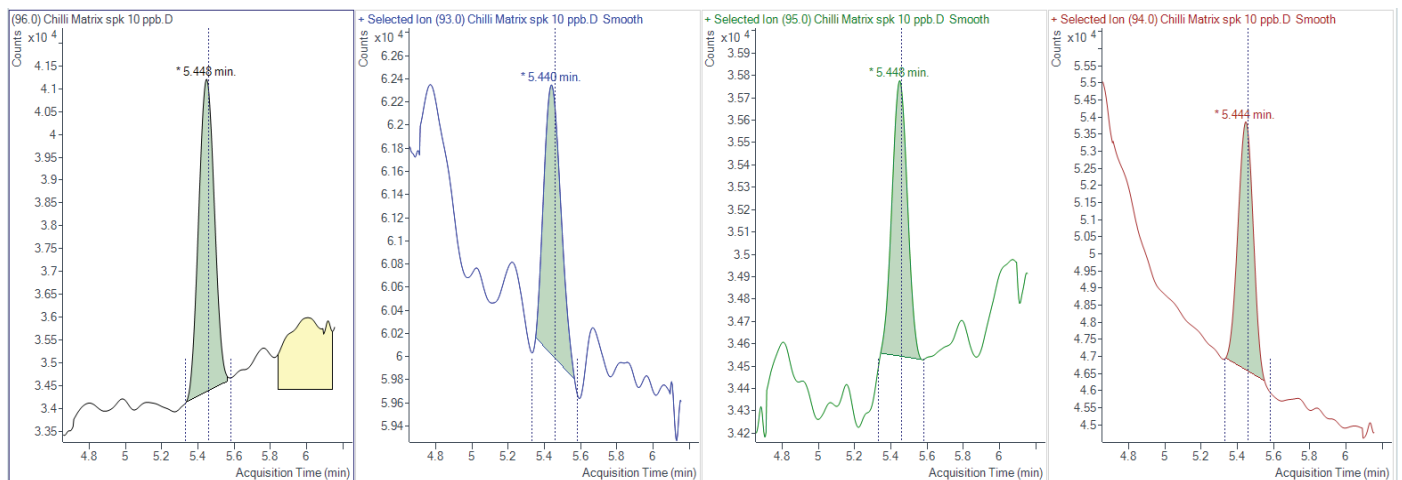


図 6. 赤唐辛子粉末中の 10 ng/g プレスパイクマトリクス標準における定量ピークと確認ピーク

表 3. 米、クミンパウダー、赤唐辛子粉末に 10 ng/g をプレスバイクしたマトリックス標準に対する 6 回の繰り返し測定における %RSD

繰り返し回数	米		クミンパウダー		赤唐辛子粉末	
	保持時間 (分)	面積値	保持時間 (分)	面積値	保持時間 (分)	面積値
10 ng/g マトリックス標準繰り返し分析 - 1	5.452	151383	5.448	42440	5.448	41588
10 ng/g マトリックス標準繰り返し分析 - 2	5.451	155188	5.448	41917	5.448	38957
10 ng/g マトリックス標準繰り返し分析 - 3	5.452	148147	5.456	38916	5.448	42988
10 ng/g マトリックス標準繰り返し分析 - 4	5.452	150417	5.452	39040	5.448	40472
10 ng/g マトリックス標準繰り返し分析 - 5	5.452	140557	5.448	40337	5.448	40746
10 ng/g マトリックス標準繰り返し分析 - 6	5.452	143079	5.448	38670	5.448	41553
平均値	5.452	148128.500	5.283	40220.000	5.448	41050.667
SD	0.000	5449.605	0.407	1632.006	0.000	1349.477
%RSD	0.007	3.679	0.061	4.058	0.000	3.287

表 4. 10 ng/g レベルで添加された米、クミンパウダー、赤唐辛子粉末中の臭化メチルの回収率

食品マトリックス	臭化メチル		
	添加濃度 (ng/g)	得られた濃度の平均 (ng/g)	回収率 (%)
米	10	11.625	116.25
クミンパウダー	10	8.511	85.11
赤唐辛子粉末	10	10.044	100.44

結論

食品中の臭化メチルの最大残留基準値に関する欧州リファレンスラボラトリー (EURL) の要件を満たす、正確で堅牢な分析メソッドを開発しました。米、クミンパウダー、赤唐辛子粉末中の農薬の分析については、この基準値は商品に応じて 10 ~ 100 ng/g の範囲です (欧州委員会規則 (EC) 番号 396/2005)。このメソッドの LOQ が、試験を行ったすべてのマトリックスに対して 5 ng/g となることが実証されました。10 ng/g 濃度レベルでのマトリックス標準に実施した 6 回の繰り返し分析で、再現性のある結果が得られました。試験を行ったすべてのマトリックスにおいて、10 ng/g の添加濃度レベルで十分な回収率が得られました。以上から、微量レベルの臭化メチルを対象にした食品サンプルのルーチン分析のための本メソッドの適用性は、本検討を通じて実証されました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-008201

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, June 21, 2025
5994-8499JAJP

参考文献

- Zhang, D.; Zhu, Q.; Li, Z.; Chai, Y.; Chen, H. Determination of Methyl Bromide Residues in Tea by Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Beverage Plant Res.* **2023**, *3*. <https://doi.org/10.48130/BPR-2023-0002>
- Yates, S. R.; Gan, J.; Papiernik, S. K. Environmental Fate of Methyl Bromide as a Soil Fumigant. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Ware, G. W., Ed.; Springer: New York, 2003, Vol. 177; pp 45–122. https://doi.org/10.1007/0-387-21725-8_2