

ジチオカルバメート

(全自動固相抽出装置ST-L400)

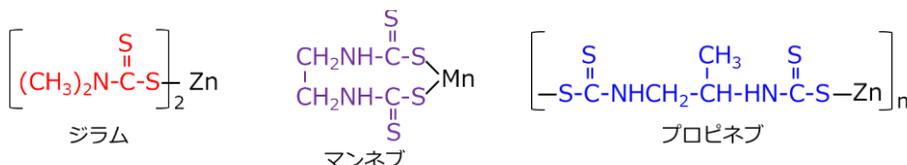


全自動固相抽出装置
ST-L400
For STQ Method

はじめに

ホクレン農業協同組合連合会が開発したジチオカルバメート系農薬迅速分析法（以下、ホクレンLC法）は、試料溶媒中でメチル化し、QuEChERS法を基に溶媒転溶を行うことを特徴とした、スクリーニングに有用な迅速試験法である。本アプリケーションではホクレンLC法の迅速な誘導体化抽出法を取り入れてGC-MS(/MS)で測定するための精製工程を追加した結果を報告する。

【本アプリケーションで使用したジチオカルバメート系農薬】



Sample

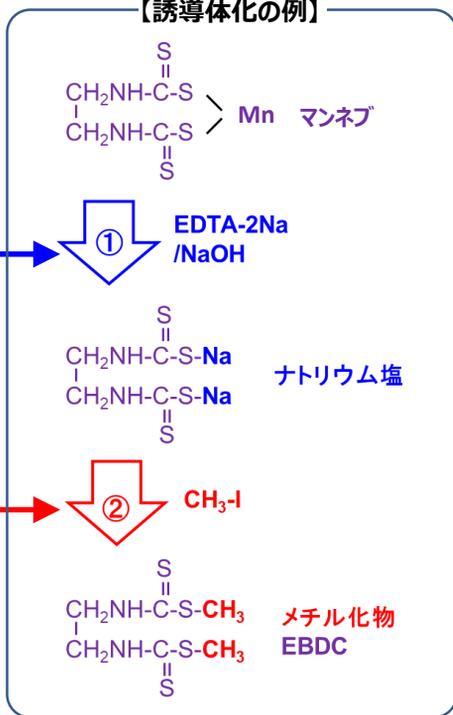


前処理フロー

誘導体化抽出法（ホクレン法）

- 予冷式ドライアイス凍結粉砕
- 試料10g 秤量
- システイン-EDTA溶液 10 g
- 振とう
- 6 mol/L 塩酸 (pH6.5に調整)
- 混和
- ヨウ化メチル 60μL
- 振とう 10分間
- アセトニトリル 10 mL
- 振とう 5分間
- 塩化ナトリウム
- 無水硫酸マグネシウム
- 激しく振とう 1分間
- 遠心分離 (3,500rpm 5 min)
- アセトニトリル層(抽出液)

【誘導体化の例】



ST-L400（精製）

約15分/検体

- 負荷 [通液] 抽出液 0.5mL
- Smart-SPE C18-50mg : 精製
- 通液 アセトニトリル-水 (4/1)
- 流出液
- 添加 10%食塩水
- Smart-SPE C18-50mg : 保持
- 洗浄 水
- 乾燥 (窒素ガス)
- Smart-SPE GCK-20/PSA-30mg : 精製
- 溶出 アセトン-ヘキサン (3/7) 1mL
- 溶出液

定容 (1mL) ;アセトン-ヘキサンで調整
GC-MS/MS スプレットレス注入 2 μL

前処理ポイント

ジチオカルバメート系農薬は水にも溶媒にも溶けにくい。まずは金属をEDTAで外すことで、水に溶けやすいナトリウム塩にした。次に、50mL遠沈管の中でメチル化を行い、その後QuEChERS法の抽出法によりメチル化物をアセトニトリル層へ移行させて抽出した。そして、自動固相抽出装置L400を用いてGC-B法（溶媒の混合比率を変更）により精製した。オレンジなどの柑橘試料ではフラボノイド類など平面構造の夾雑成分が含まれるがGCKを使用することで除去することができた。



全自動固相抽出装置
ST-L400
(アイステイサイエンス)

Information

学会：第41回農薬残留分析研究会 講演要旨集 (P.221-226)

題：「ジチオカルバメート迅速スクリーニング法の開発」

発表者：安藤 孝1,小西賢治2,市来弥生1,佐々野僚一2,今井沙紀3,杉立久仁代4,,穴沢秀峰4,坂 真智子5,関口博史3,石渡 智3

(1一般社団法人食の安全分析センター、2株式会社アイステイサイエンス、3ホクレン農業協同組合連合会、4アジレント・テクノロジー株式会社、5一般財団法人残留農薬研究所)

Key word

- STQ法
- 自動前処理
- 固相抽出
- 予冷式ドライアイス凍結粉砕キット

AiSTI SCIENCE

Product

- ST-L400
- Smart-SPE C18-50
- Smart-SPE GCK-20
- Smart-SPE PSA-30

株式会社アイステイサイエンス

www.aisti.co.jp

お問い合わせ先

TEL. 073-475-0033

E-Mail; as@aisti.co.jp

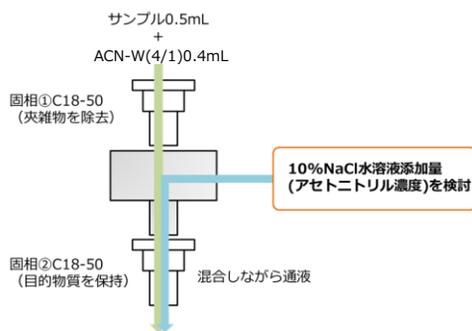
実験方法

- 粉碎方法：予冷式ドライアイス凍結粉碎法
- 添加濃度（試料中）：0.02 ppm
- 最終バイアル中濃度：100 ppb
- 標準溶液：ジラム、マンネブ、プロピネブ
- 検量線：1点：100ppb 直線検量線
- 検量線用標準溶液：前項前処理フローに従い調製

測定条件

GC-MS/MS：Agilent 7890B/7000C
 カラム：VF-5MS 30 m x 0.25 mm I.D., 膜厚0.25 μm
 オープン温度：60 °C(3 min)-10 °C/min-125 °C
 -25 °C/min-300 °C(2.5 min)
 分析時間：14分
 注入口温度：250 °C
 注入方法：パルススプリットレス（170 kPa, 1 min）
 注入量：2 μL注入
 トランスファーライン温度：290 °C
 測定モード：MRM
 イオン源温度：250 °C
 四重極温度：150 °C

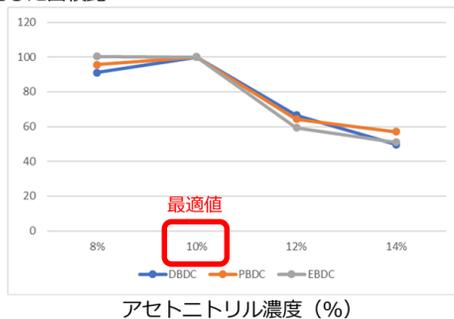
結果



検討1 C18ミニカラムによる保持

抽出液に10%(w/w)NaCl水溶液を混合しC18ミニカラムに通液した際に、目的物質であるジチオカルバメート系農薬代謝物3種が保持されるアセトニトリル濃度を検討した。

10%のピーク面積値を
100とした面積比



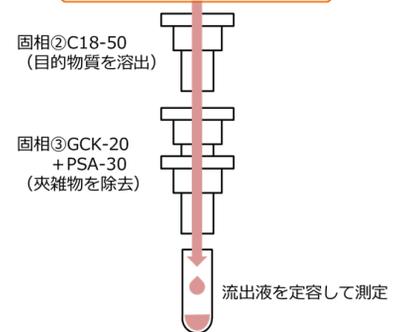
検討3 添加回収試験

上記検討条件でオレンジを用いた添加回収試験によりホクレン+STQ-GCB法の評価を行なった。

表1 ホクレン+STQ-GC法での添加回収試験結果（オレンジ）
MRMによるピーク面積値

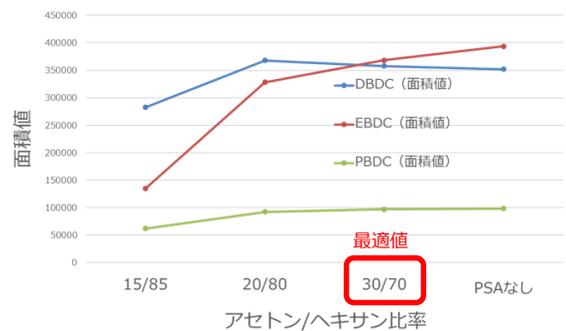
サンプル検体	DBDC	PBDC	EBDC
ST	595,724	199,627	908,739
添加 1	646,826	213,771	939,190
回収率, %	109	107	103

アセトン-ヘキサン比率を検討



検討2 GCK/PSAミニカラムによる精製

C18ミニカラムに保持したジチオカルバメート系農薬代謝物3種を溶出するアセトン-ヘキサンの溶媒比率を調査した。



参考文献

- 1) 石渡智、関口博史：農産物中ジチオカルバメート系農薬の迅速分析法の検討、第110回日本食品衛生学会、講演要旨集、p.63 (2015)
- 2) 石渡智、関口博史：農産物中ジチオカルバメート系農薬の迅速分析法の検討（第二報）、第111回日本食品衛生学会、講演要旨集、p.63 (2016)
- 3) S.Ishiwata,S.Imai:Simplified Method for the Determination of Dithiocarbamates in Agricultural Products by LC-MS/MS,12th European Pesticide Residue Workshop, Programme & Book of Abstracts,p.130-131 (2018)