

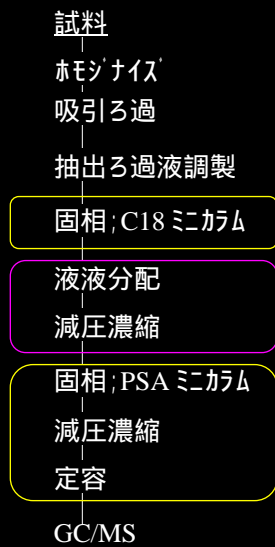
GC大量注入による 作物中残留農薬の多成分一斉分析

財団法人 雑賀技術研究所

佐々野 僚一 佐藤 元昭 中西 豊

目的

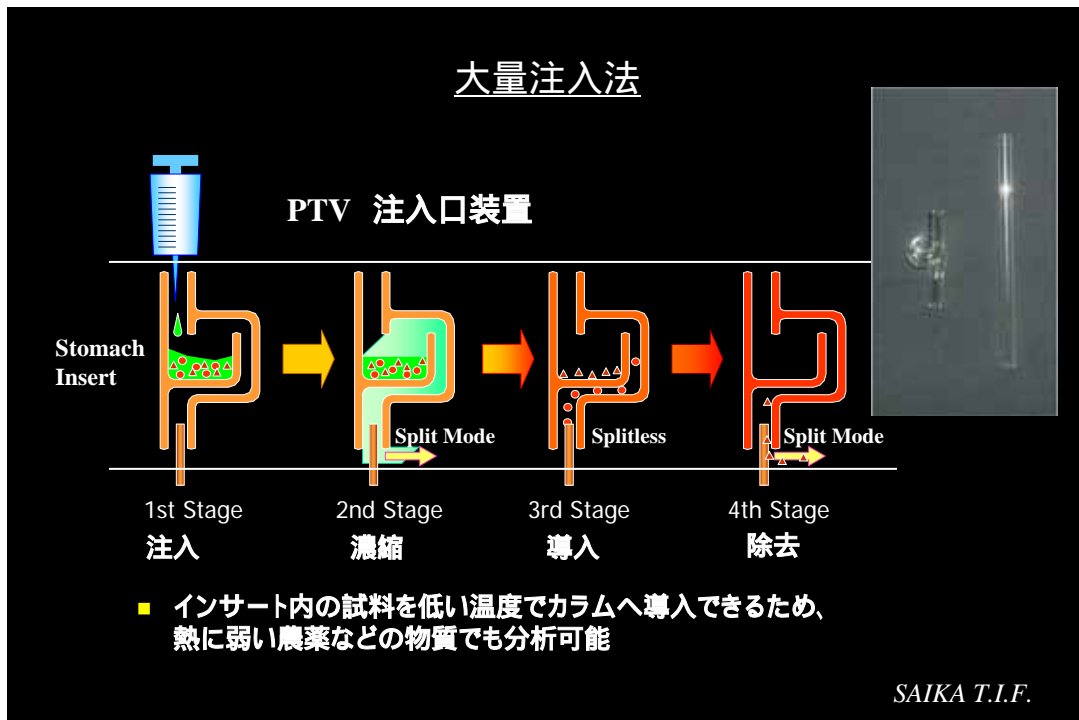
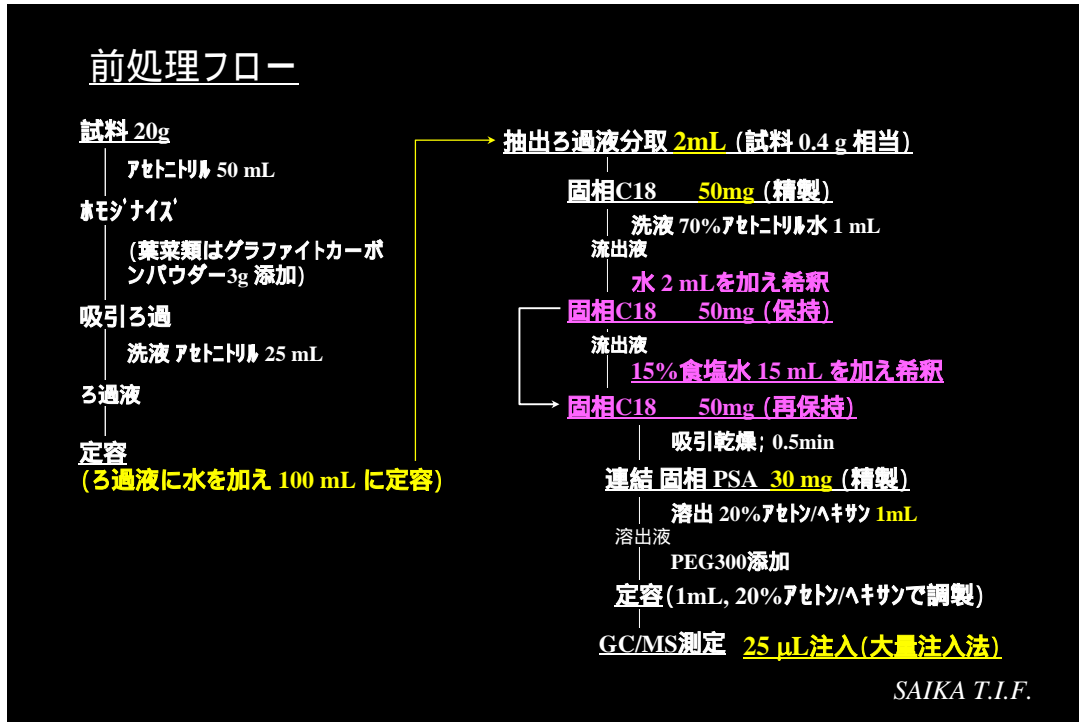
従来の前処理フロー



■ 前処理の迅速化および簡易化

- GC大量注入による試料の少量化
- 逆相モードの固相抽出による濃縮
- GC大量注入による減圧濃縮操作の省略

SAIKA T.I.F.



GC/MS条件

PTV Injector	LaviStoma (EMINET) ; Stomach insert
Injection Temp.	70 -120 /min-240 (3min)-50 /min-260 (20min)
Solvent Purge Time	15 sec.
Auto Sampler	AOC-20i (Shimadzu) ; 50 μ L syringe
GC/MS	QP5050A (Shimadzu)
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.53mm \times 0.3m
Column	Inert Cap 5MS 0.25 mm i.d. \times 30 m, df 0.25 μ m
Column Oven Temp.	60 (3min)-20 /min-160 -7 /min-230 -2 /min-235 -10 /min-300 (8min)
Detector Temp.	280
MS Method	SIM, SCAN;50-550
Splitpurge Flow	150 mL/min(6min)-30mL/min
Splitless Time	4 min

SAIKA T.I.F.

前処理の操作方法

■ 抽出ろ過工程

- 試料 20g
- アセトニトリル 50 mL
- ホモジナイズ
(葉菜類はグラファイトカーボンパウダー3g 添加)
- 吸引ろ過
洗液 アセトニトリル 25 mL
- ろ過液
- 定容
(ろ過液に水を加え 100 mL に定容)



SAIKA T.I.F.

前処理の操作方法

■ 固相C18ミニカラム による精製工程

抽出ろ過液分取 2mL (試料 0.4 g 相当)

固相C18 50mg (精製)

洗液 70%アセトリル水 1 mL

流出液



2mL分取



C18に通液



洗液 1mL

SAIKA T.I.F.

前処理の操作方法

■ 固相C18ミニカラム による保持工程

流出液 (3 mL; 70%)

水 2 mL を加え希釈 (42%)

固相C18 50mg (保持)

流出液

15% 食塩水 15 mL を加え希釈 (10.5%)

固相C18 50mg (再保持)



水 2 mL



保持



食塩水 15 mL



再保持

SAIKA T.I.F.

前処理の操作方法

■ 固相C18-PSA の精製および溶出工程

連結 固相 PSA 30 mg (精製)

溶出 20%アセトン/ヘキサン 1mL

溶出液

PEG300添加

定容 (1mL, 20%アセトン/ヘキサンの調製)



SAIKA T.I.F.

添加回収試験

Name	精製水		ホウレンソウ		Name	精製水		ホウレンソウ	
	回収率	RSD	回収率	RSD		回収率	RSD	回収率	RSD
Dichlorvos	37.2	4.8	33.0	2.5	Isofenphos P=O	98.2	1.5	103.2	3.8
Isoproc carb	92.7	2.8	94.0	2.6	Fosthiazate-1	92.2	3.3	92.5	3.2
Ethoprophos	107.0	0.9	117.8	3.3	Fosthiazate-2	92.9	4.9	93.1	3.4
Chlorpropham	97.2	1.7	103.7	1.4	Pendimethalin	93.7	3.9	116.2	1.5
Terbucarb	96.0	2.5	112.8	4.9	Chlorfenvinphos-1	101.5	2.4	109.7	4.9
Diazinon	90.0	2.7	98.8	1.4	Isofenphos	86.9	3.5	104.1	3.7
Tefluthrin	86.8	0.9	97.1	5.0	Pyrifenox-Z	96.7	2.3	105.0	4.2
Etrimfos	92.5	2.1	104.2	3.1	Chlorfenvinphos-2	101.0	0.7	106.9	3.6
Metribuzin	31.3	3.2	28.3	2.4	Phenthoate	90.6	2.0	102.6	3.7
Tolclophos-methyl	92.1	2.7	105.1	3.9	Quinalphos	92.6	1.6	100.5	1.6
Pirimiphos-methyl	91.1	2.4	101.8	1.3	Triadimenol-1	92.7	1.8	93.8	4.1
Fenitrothion	101.4	2.2	117.5	1.2	Triadimenol-2	88.6	3.1	88.8	2.3
Dimethylvinphos	102.2	1.0	110.0	4.4	Pyrifenox-E	98.5	2.1	107.1	1.7
Dichlofluanid	124.4	6.3	125.7	4.0	Pacrobuzazol	91.3	4.3	95.1	2.5
Esprocarb	92.4	1.8	102.6	2.7	Butamifos	84.6	3.7	105.8	1.0
Malathion	98.5	1.5	105.3	1.9	Flutolanil	91.7	1.8	95.5	3.7
Chlorpyriphos	96.8	4.4	118.1	7.7	Prothiophos	93.8	1.4	109.6	5.1
Benthiocarb	90.9	1.9	98.8	1.4	Pretilachlor	94.9	3.1	100.1	1.7
Dimethylvinphos	103.4	1.1	109.8	4.9	Myclobutanil	92.2	2.1	94.1	3.7
Diethofencarb	98.4	2.7	99.1	0.6	Flusilazole	91.7	1.6	94.9	3.5
Fenthion	90.4	1.6	102.3	2.5	Chlorobenzilate	88.1	2.5	100.7	3.4

(%, n = 5)

SAIKA T.I.F.

添加回収試験

Name	精製水		ハウレンソウ		Name	精製水		ハウレンソウ	
	回収率	RSD	回収率	RSD		回収率	RSD	回収率	RSD
Fensulfothion	105.9	2.4	114.8	5.3	Permethrin-2	79.2	1.8	91.6	3.0
Mepronil	97.7	2.4	100.1	1.8	Cyfluthrin-1	82.0	4.7	105.9	3.4
Edifenphos	98.5	1.8	100.5	4.4	Cyfluthrin-2	85.5	2.6	109.4	2.3
Propiconazole-1	95.6	2.9	101.8	4.7	Cyfluthrin-3	79.7	4.0	99.5	4.1
Lenacil	72.3	5.2	69.4	2.4	Cyfluthrin-4	81.2	3.3	96.3	4.7
Propiconazole-2	96.1	1.8	98.5	3.7	Cypermethrin-1	81.1	3.9	101.1	3.6
Thenylchlor	102.0	2.4	104.3	5.3	Halfenprox	58.3	4.6	65.3	8.4
Captafol	198.3	12.4	172.6	17.4	Cypermethrin-2	80.7	4.0	101.8	4.0
Iprodione	119.7	2.4	134.4	1.5	Cypermethrin-3	79.6	3.0	102.9	2.8
EPN	87.7	4.9	112.9	4.9	Flucythrinate-1	84.2	4.4	100.1	1.8
Tebufenpyrad	88.0	2.3	98.6	1.2	Cypermethrin-4	80.4	4.3	102.0	2.0
Phosalon	93.3	1.4	105.4	3.1	Flucythrinate-2	82.9	4.5	99.0	2.5
Cyhalothrin-1	86.0	2.8	111.0	3.2	Fenvalerate-1	80.0	3.2	104.9	1.7
Mefenacet	101.0	1.3	103.7	3.7	Fluvalinate-1	85.2	4.1	117.5	2.5
Cyhalothrin-2	79.7	3.3	99.1	5.4	Fluvalinate-2	83.8	3.9	116.0	2.5
Fenarimol	95.2	2.7	97.5	4.0	Fenvalerate-2	75.9	3.5	89.8	5.2
Pyraclufos	98.5	1.6	101.4	2.6	Difenoconazole-1	88.9	2.0	87.1	4.9
Bitertanol-1	84.5	3.4	86.3	3.9	Difenoconazole-2	88.1	2.6	94.4	1.5
Permethrin-1	78.6	0.6	87.5	4.2	Tralomethrin	84.7	7.1	94.3	7.2
Bitertanol-2	95.7	5.2	84.6	4.8	Deltamethrin	86.2	6.3	119.8	2.3
Pyridaben	84.2	2.5	97.5	1.6					

(%, n = 5)

SAIKA T.I.F.

まとめ

- 2段階の希釈-固相C18ミニカラム保持により、極性から無極性までの農薬を再濃縮させることができた。ただし、LogKow値が低い農薬では保持できない農薬があった。
- 分液ロートによる液液分配やエバポレーターなどによる濃縮操作を省くことができた。
- 分取後の前処理時間は、一人で行った場合、1検体で10分、5検体で30分であった。
- ハウレンソウの添加回収試験では十分な精製効果と良好な回収率およびRSD値を得た。

GC大量注入法による試料の少量化と逆相モードの固相抽出による再濃縮を組み合わせたとこ、作物中残留農薬の多成分一斉分析における前処理の迅速化および簡易化が可能となった。

SAIKA T.I.F.