

LC-(SPE)-GC システムを用いた残留農薬分析への応用

(財) 雑賀技術研究所 佐々野僚一 色摩信義 中西豊

【目的】ポジティブリスト制度の導入に向けて、これまで演者らは GC 大量注入法による試料の少量化と固相抽出(逆相モード)による再濃縮を組合せた作物中残留農薬の多成分一斉分析法の検討を行い良好な結果を得てきた^{1),2)}。しかしながら、生姜や油などの加工食品においては数成分の農薬が夾雑物と重なったりして、定性及び定量が困難になることがあった。そこで、多成分一斉分析法で検出された少数農薬の迅速確認分析を目的として、LC-(SPE)-GC システムを開発した。このシステムは HPLC で分離した目的物質を分取し自動的に GC へ導入し分析するため、汚い試料などでもその LC で効率よくクリーンアップが行え、前処理の自動化および簡易化を図ることができる。本研究ではこの LC-(SPE)-GC システムの基礎的な評価と実試料を用いた残留農薬分析への応用を試みたので報告する。

【実験方法】 1. 試料: 細ねぎ、他。

2. 装置および条件:

HPLC (MIDAS;Spark, Agilent 1100)

Injection: 100 μ L, Sample loop
Column: Inertsil ODS-3 3.0 mm i.d. \times 100 mm
Solvents: A: Acetonitrile/Water (50/50)
B: Acetonitrile
Flow rate 0.5 mL/min
Detector: UV 210 nm

Interface SPE (LGI-S100)

SPE: 2 mm i.d. \times 10 mm C18
Fraction Time: 11:40-12:60 (80 sec.)
Diluting: Water 0.5 mL/min
Purge: N₂ gas, 1 min
Elution Solvent: 20%Acetone/Hexane
Elution Volume: 40 μ L

Interface Injector (LVI-S200; EMINET)

Insert: Spiral Insert
Solvent Vent: 10 sec, Purge flow 150 mL/min
Splitless: 3 min
Inj. Temp.: 70°C(3min)-120°C/min-260°C(10min)

GC/MS (QP-5050A; Shimadzu)

Column: Inert Cap 5MS 0.25 mm i.d. \times 30 m, 0.25 μ m
Oven: 70°C(3min)-20°C/min-280°C(4min)
Carr. gas: He, 1 mL/min
MS: SCAN;50-550 m/z

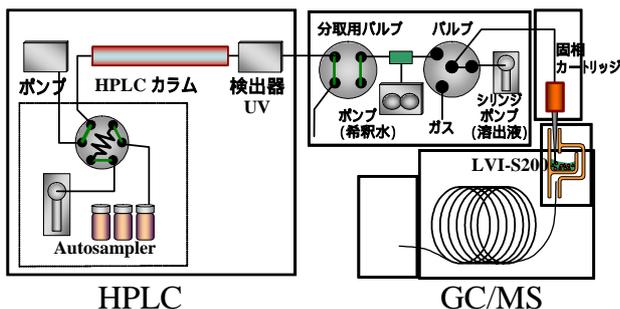


Fig. 1 HPLC-(SPE)-GC/MS System

【動作】目的の農薬が溶出される付近(予め標準溶液で目的物質のリテンションタイムを調べておく)を分取しながらその分取液に水を加えて希釈していく。そしてそのまま固相へ通水させ、農薬を固相へ濃縮させる。窒素ガスで水を除去した後、固相に溶出溶媒を流し、溶出液を直接 GC へ導入し分析する。

【結果と考察】

LC-(SPE)-GC システム: 従来の LC-GC システムの問題点は LC からの分取量が 0.3~1mL で、全量を GC へ注入することが難しいことと LC からの分取液に GC が苦手とする水や極性の溶媒が大量に含まれていることであった。この問題解決のため、LC と GC のインターフェースに固相抽出法をとり入れることで、LC からの分取液を GC へ注入可能な少量の溶媒へ転溶することが可能となった。さらに安定した GC 大量注入法を用いたことで、連続した LC-GC 分析が精度よく行えるようになった。

残留農薬分析: 試験液は HPLC カラムの劣化を防ぐために、試料の抽出液を予め C18 ミニカラムに通したものをを用いた。クロルピリホスを添加した細ねぎ抽出液の LC クロマトグラムとクロルピリホス標準溶液の LC クロマトグラムを Fig.2 に示す。このクロルピリホスのリテンションタイム付近のみを分取して GC へ導入するため、分取部分以外の夾雑物は除去され効率の良いクリーンアップが自動的に行われることがわかった。また、最終的に GC/MS で得られた SCAN クロマトグラムは夾雑物の影響もほとんどなくきれいなクロマトグラムを得た。

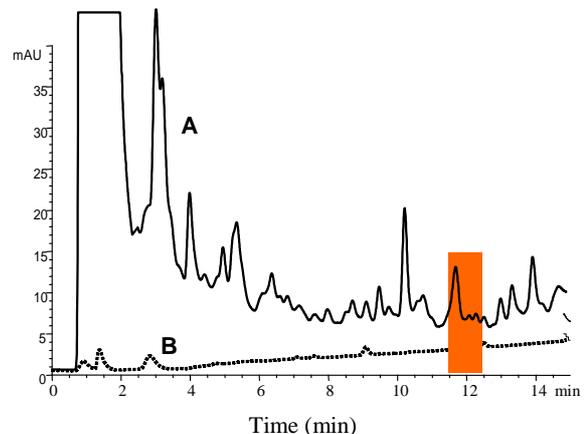


Fig. 2 HPLC chromatogram of a green onion spiked with 0.1 μ g/g of chlorpyrifos (A) and a standard solution of it (B).

Marked fraction transferred to the SPE cartridge.

参考文献 1),2)佐々野, 佐藤, 中西; 食衛学第 87, 88 回講演要旨集