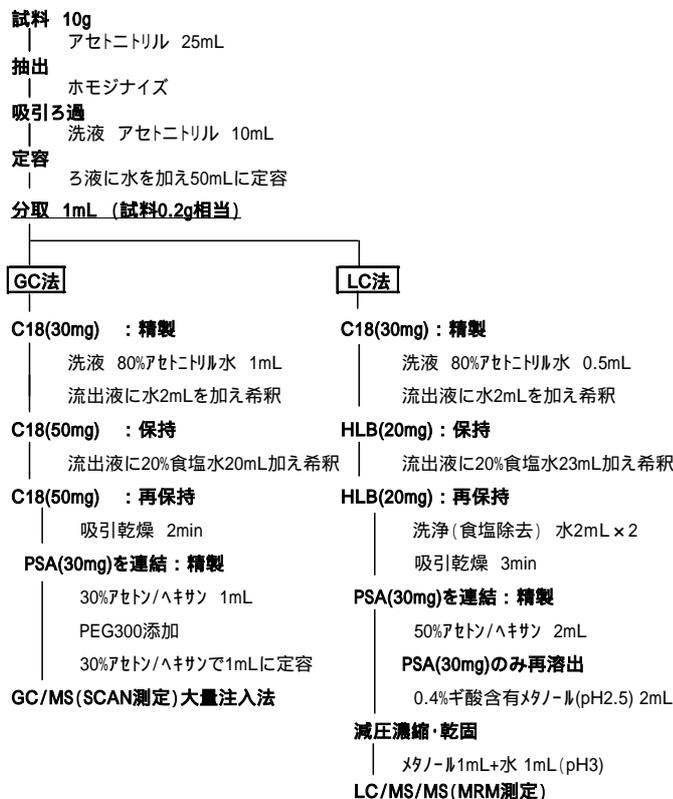


GC/MS 大量注入及び LC/MS/MS を用いた農作物中残留農薬の迅速一斉分析法

(財) 雑賀技術研究所 谷澤春奈 佐々野僚一 島三記絵 佐藤元昭 色摩信義 小畑雅一 中西豊

【目的】2006年5月のポジティブリスト制の施行を間近に控え、当研究所では前処理の迅速化を目的とし、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を報告した^{1,2)}。また、LC/MS/MSによる一斉分析法も報告した^{3,4)}が、抽出溶媒がメタノールであったことから GC 法とは別分析法であった。今回、前処理のさらなる迅速化と簡便化を図るため、GC 法と LC 法の抽出の一本化を試みた。特に LC 法において固相充填量もさらに少量化を検討した結果、一部の高極性農薬を除き、良好な結果が得られたので報告する。

【方法】1.対象農薬:GC 対象 120 成分、LC 対象 92 成分 2.試料:ほうれん草他 3.試料調製:Scheme1.に従った。固相ミニカラム;SAIKA SPE (EMINET 社製)に C18, PSA (Varian 社製)、HLB (Waters 社製)の各充填剤を充填し使用した。



Scheme1. 試験溶液の調製法

3.測定条件:GC; AT6890N (Agilent)、MS; JMS-K9 (日

本電子)、SCAN 法; m/z=50-450、GC 注入口; LaviStoma (EMINET) 胃袋型インサート、注入量; 25 μ L、以下は前回と同条件²⁾。LC; Waters2695Alliance、MS; Micromass Quattro micro、カラム; L-column (粒径 5 μ m, 2.1 \times 150mm)、移動相 A: 2mM 酢酸アンモニウム/水、B: 2mM 酢酸アンモニウム/メタノール、分析時間; ヌッド 40分(82成分)、ヌッド 20分(17成分、内7成分は ヌッド と共通)、イオン化モード; ESI(+)(-)

【結果と考察】LC法の検討内容を中心に述べる。

1.抽出溶媒の一本化; GC 法と LC 法の抽出を一本化するため、LC法をアセトニトリル抽出液で検討した。アセトニトリルはメタノールに比べ逆相モードにおいて溶媒強度が強く、水による希釈では高極性農薬が HLB に保持されにくかった。そこで 2 回目の希釈は 20%食塩水を用い、塩析効果により HLB に農薬を保持させることができた。

2.固相充填量の少量化; 固相充填量を前回⁴⁾よりさらに少量化(C18, PSA: 50mg 30mg, HLB: 60mg 20mg) することで、各カラムからの溶出量がより少なくなった。また SAIKA SPE は構造上短時間で乾燥可能なため、HLB からの農薬の溶出溶媒をアセトニトリルから 50%アセトン/ヘキサンに変更し、濃縮時間も短縮できた。このことから、前処理のさらなる迅速かつ簡便化につながった。

3.固相 HLB ミニカラムによる保持; 極性の農薬は C18 より HLB のほうが良好に保持されたため、LC 法は保持カラムに HLB を用いることにした。また GC 法と同様に、負荷溶媒濃度の希釈率を 2 段階にすることにより、高~低極性の農薬を 1 つのカラムに保持させることができた。

4.添加回収試験; ほうれん草を用い Scheme1. に従い分析を行った結果、良好な回収率(70~120%)が得られたのは、LC 法で 63 成分、GC 法で 117 成分であった。相対標準偏差(n=5)は LC 法で 7 成分、GC 法で 1 成分を除き、すべて 10%未満と良好であった。また、シリンスパイク試験における回収率はほぼ 85%以上であったことから、機器におけるマトリックス効果はほとんど認められず、十分な精製効果が確認できた。LC 法で回収率が 50%未満であった農薬は、主に高極性農薬(LogPow < 0)であり、HLB では保持されにくく、現在他の固相充填剤で検討中である。

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、

3,4)谷澤, 島, 池原; 食衛学第 86, 87 回講演要旨集