

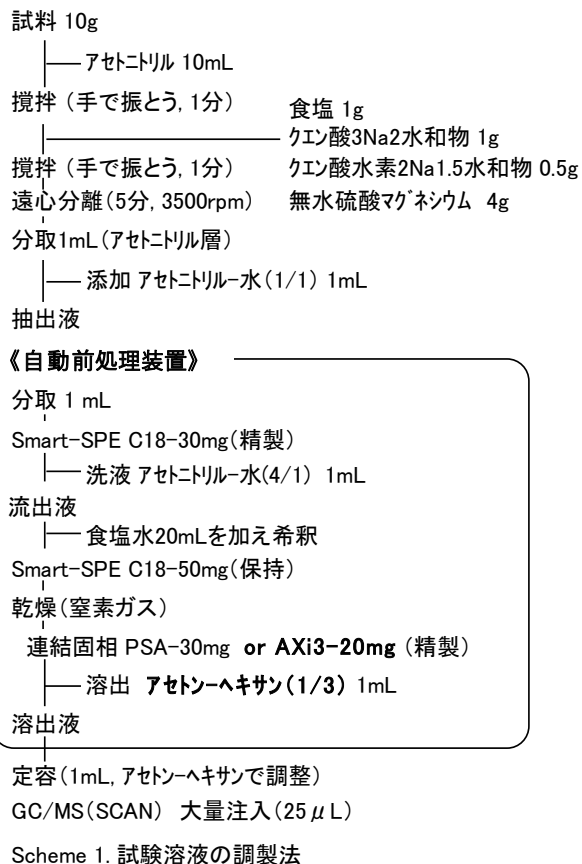
ドライアイス凍結粉碎法とSTQ法を用いた TPN、キャプタン、カプタホール、ホルペットの分析法の検討

○佐々野 僚一¹, 土居 恵子¹, 小西 賢治¹, 斎藤 勲²

¹株式会社アイスティサイエンス, ²公益財団法人科学技術交流財団

【目的】食品中残留農薬分析において、TPN、キャプタン、カプタホール、ホルペット等は試料粉碎時に分解することが知られている。そのため、個別法ではリン酸添加を行うことで、QuEChERS法では凍結状態^{1),2)}で粉碎することで分解を防いでいる。また、キャベツやタマネギが試料の場合、精製に用いた固相PSAがTPN消失の要因の可能性があるとも報告³⁾されている。そこで、これらの情報を基に、ドライアイス凍結粉碎法とSTQ法を用いた分析法の検討を行ったので報告する。

【方法】予冷方式ドライアイス凍結粉碎法。
添加農薬：0.1%ギ酸含有混合標準溶液



試料：キャベツ、タマネギ、大根、キュウリ、トマト、レタス、ほうれん草。添加濃度：試料中0.1ppm。添加後30分放置。

固相ミニカラム：Smart-SPE、自動前処理装置：ST-L300、GC大量注入口装置：LVI-S200 (AiSTI製)。GC-MS：Q1000GC (JEOL製)。

【結果と考察】1. 常温粉碎と凍結粉碎の比較：各試料についてそれぞれの添加回収試験を行ったところ、ドライアイス凍結粉碎することで回収率が向上した。

2. 疑似マトリクスPEGの影響：PEG共注入した場合、キャプタン、カプタホール、ホルペットのピーク面積値の減少がみられた。PEGにより、注入口で気化する時の温度が高くなるために分解されたものと考えられる。本法ではPEG共注入を使用せずに評価を行った。

3. 添加時の標準溶液の溶媒について：添加時の混合標準溶液にギ酸を加えることで、キャプタン、カプタホール、ホルペットの回収率が大きく向上した。

4. 固相ミニカラムPSAについて：キャベツやタマネギなどの硫黄化合物の夾雑成分を含む試料においては固相PSAを用いず、代わりに固相SAXや固相AXを用いたところ、TPNの回収率が大きく向上した。その他の試料に関しては、固相PSAを用いて、アセトン-ヘキサン (1/3) で溶出させた。

【参考文献】

- 1) M. Anastassiades; www.quechers.com
- 2) 斎藤勲ら、日本食品衛生学会第98回A-17 (2008)
- 3) 永井ら、日本農薬学会誌37(4),362-371(2012)

ドライアイス凍結粉碎法とSTQ法を用いた TPN、キャプタン、カプタホール、ホルペットの 分析法の検討

○佐々野 僚一¹, 土居 恵子¹, 小西 賢治¹, 斎藤 勲²

¹株式会社アイスティサイエンス, ²公益財団法人科学技術交流財団

経緯と目的

TPN、キャプタン、カプタホール、ホルペットの分析について

《試料粉碎工程》

- ・ 試料粉碎時に分解することが知られている。
- ▶ 個別法：「**リン酸添加**」
- ▶ QuEChERS法：「**凍結粉碎**」

《精製工程》

- ・ 硫黄夾雑成分を含む試料（キャベツや玉ねぎ）の場合、精製に用いた**固相PSA**が**TPN消失**の要因の可能性がある。



【目的】

「**ドライアイス凍結粉碎法**」と「**STQ法**」を用いた分析法の検討

検討内容

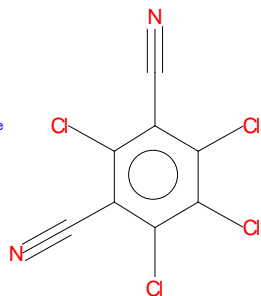
1. 疑似マトリックスPEGの影響
2. 常温粉碎と凍結粉碎の比較
3. 添加時の標準溶液の溶媒について
4. 固相ミニカラムPSAについて

物性と構造式

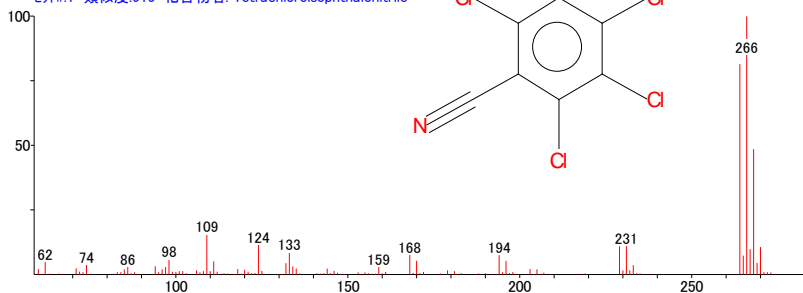
TPN (Chlorothalonil)

MW : 265.9

LogPOW=2.9



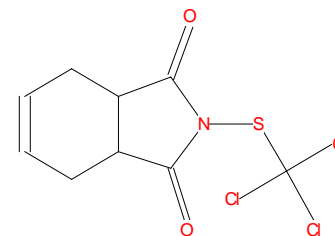
ヒット#1 類似度:915 化合物名: Tetrachloroisophthalonitrile



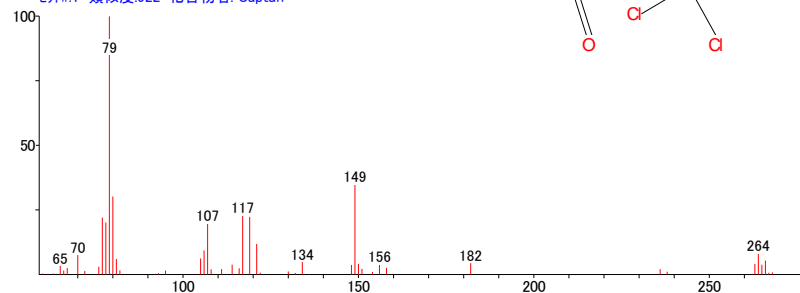
Captan

MW : 300.6

LogPOW=2.8



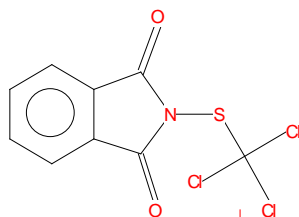
ヒット#1 類似度:922 化合物名: Captan



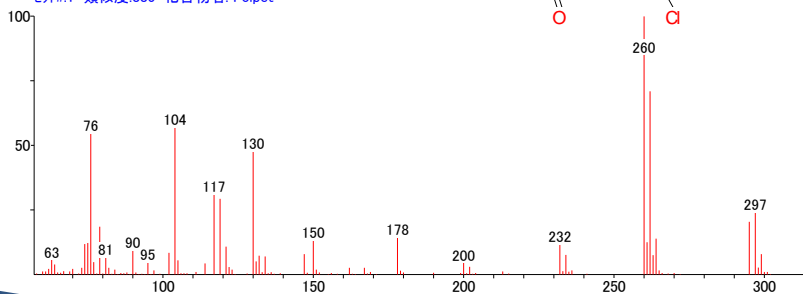
Folpet

MW : 296.6

LogPOW=3.1



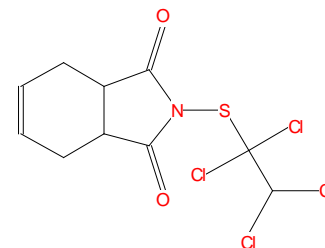
ヒット#1 類似度:885 化合物名: Folpet



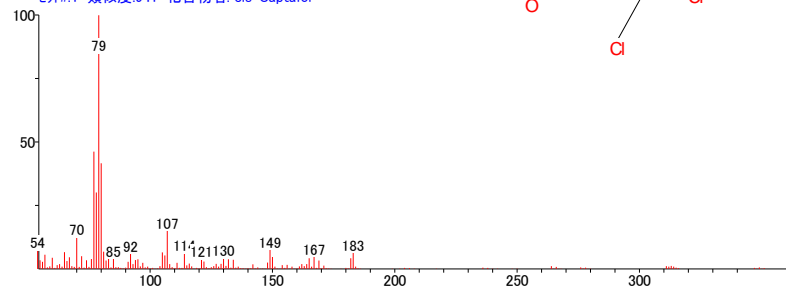
Captafol

MW : 349.1

LogPOW=3.8

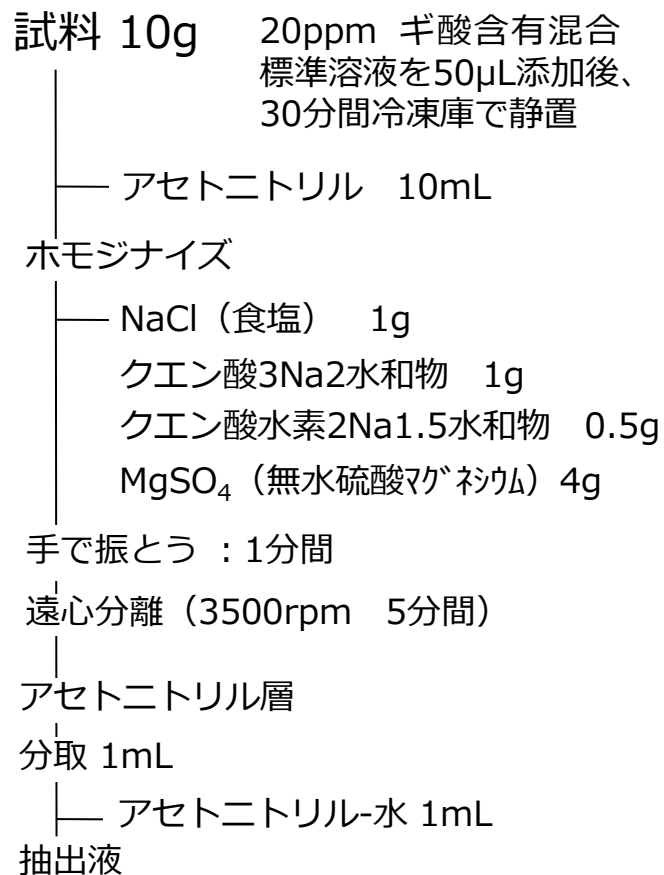


ヒット#1 類似度:941 化合物名: cis-Captafol



前処理フロー

予冷方式ドライアイス凍結粉碎



《 自動前処理装置 ST-L300 》

分取 1mL (試料 : 0.5g相当)

Smart-SPE C18-30 mg : 精製

— 洗液 アセトニトリル-水 (4/1) 1 mL

流出液

— 水 20mL

Smart-SPE C18-50mg : 保持

乾燥 (窒素ガス 2分)

連結 Smart-SPE PSA-30mg : 精製

*** 硫黄成分含有試料の場合 : AXi3-20mg**

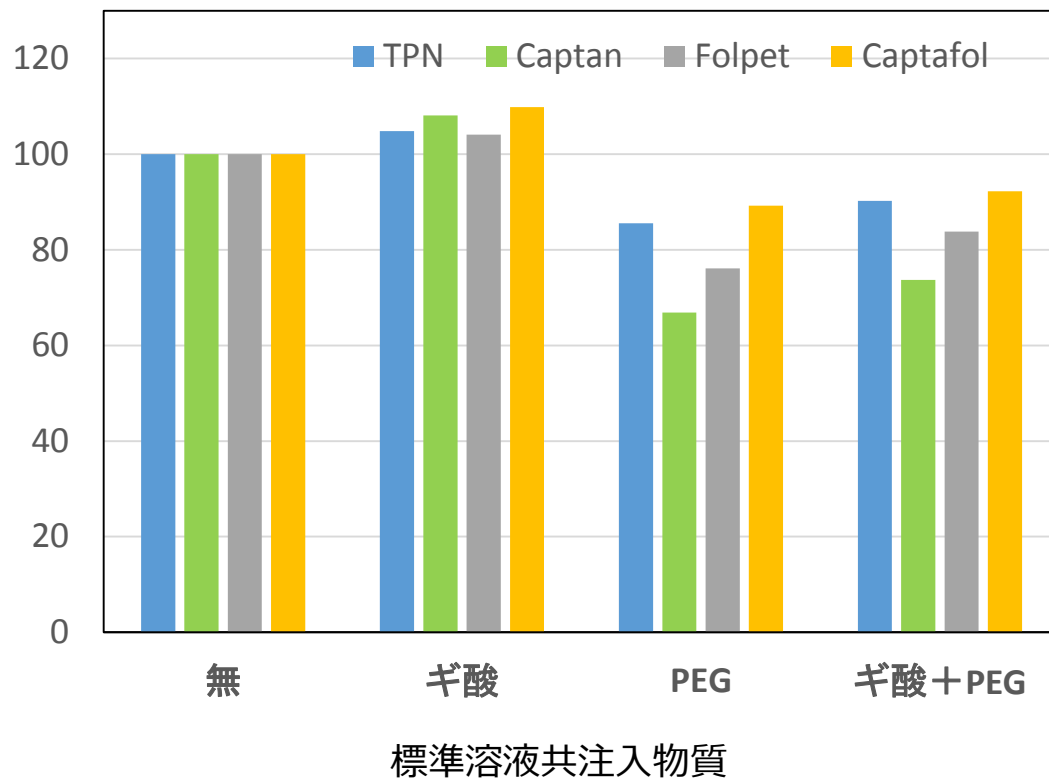
— 溶出 アセトン-ヘキサン (1/3) 1mL

溶出液

定容 (1 mL, アセトン-ヘキサンで調製)

GC/MS (大量注入25 μ L)

疑似マトリクスPEGの影響



混合標準溶液

- ・濃度：50ppb
- ・アセトン-ヘキサン（1/3）

共注入物質

- ・ギ酸：1%
- ・PEG：200ppm

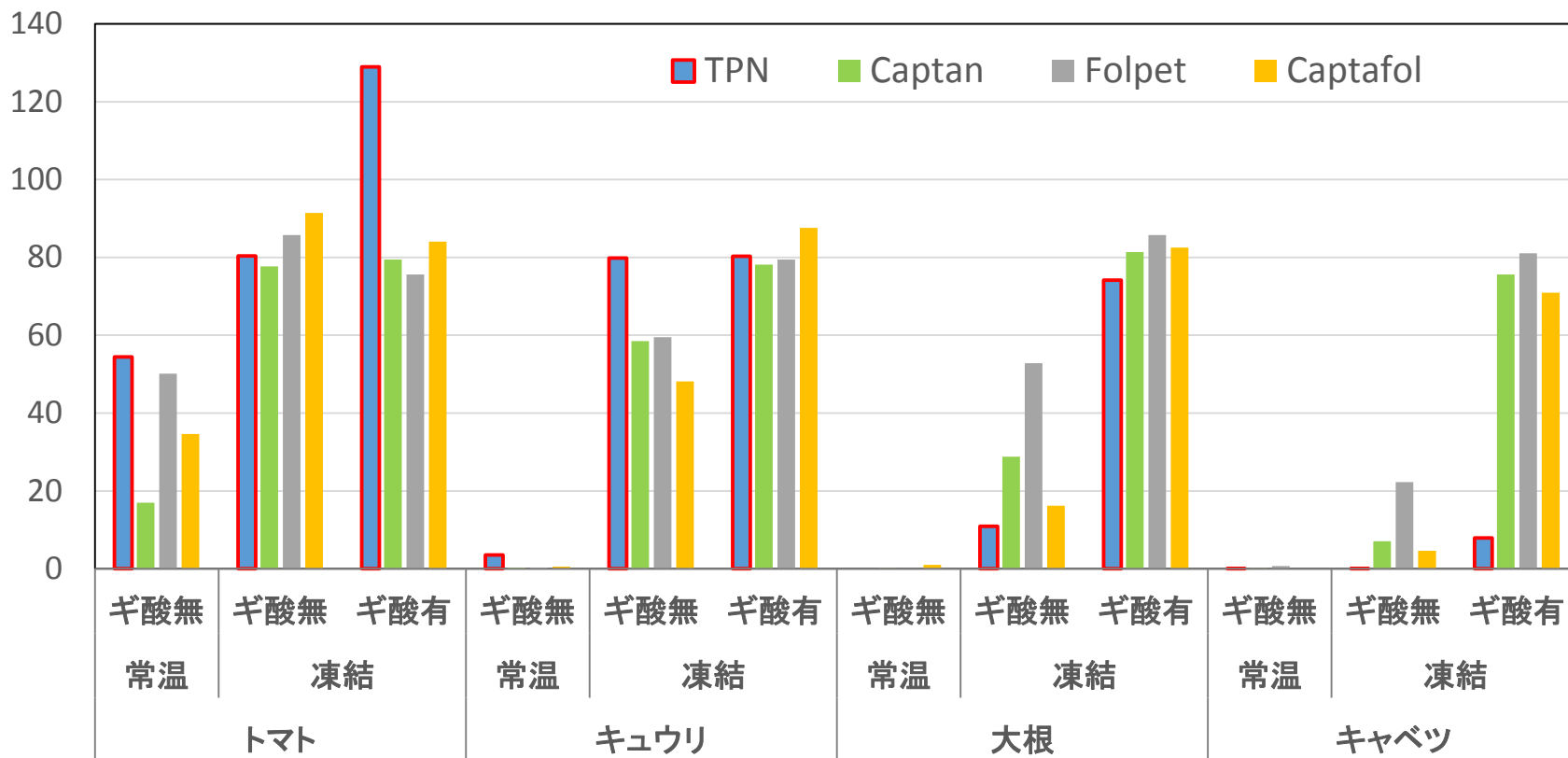
注入口条件

- ・注入量：25 μ L
- ・注入口温度
70 $^{\circ}$ C-120 $^{\circ}$ C/min-240 $^{\circ}$ C-
50 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C（26min）

PEG共注入した場合、ピーク面積値の減少が若干みられた。PEG共注入により、注入口で気化する時の温度が高くなるために分解することが懸念された。本研究では**PEG共注入を使用せず**に評価を行うこととした。

常温粉碎と凍結粉碎

回収率 (%)



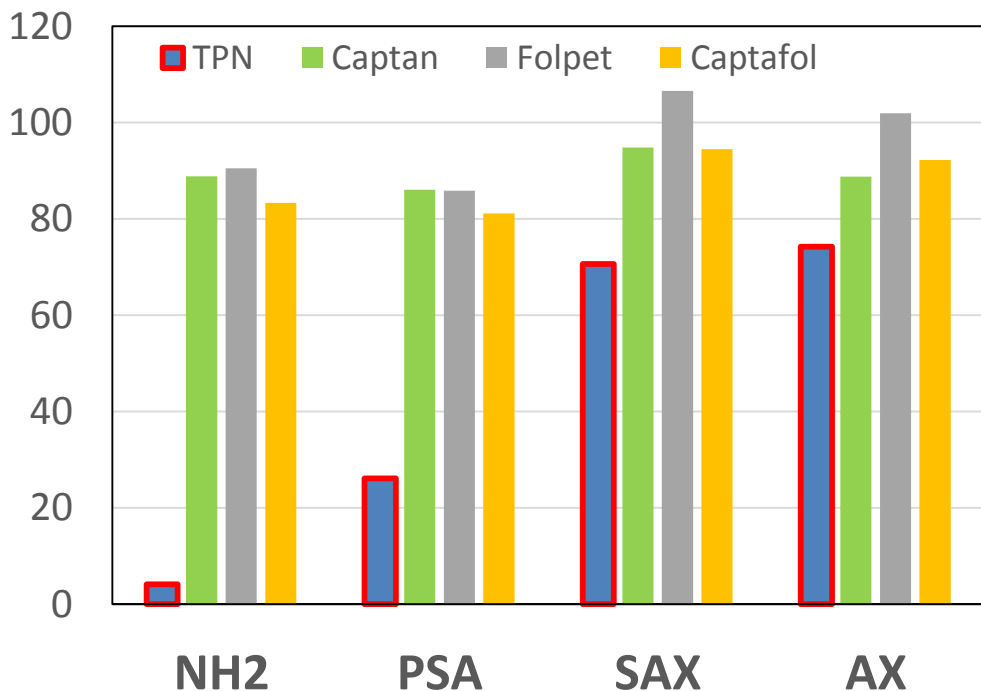
添加回収試験

- ・ 試料中濃度100ppb
- ・ 精製固相：PSA
- ・ 溶出：アセトン-ヘキサン (1/3)

- **ドライアイス凍結粉碎**により、回収率が向上した。
- 添加時の**ギ酸含有**混合標準溶液により、キャプタン、ホルペット、カプタホルの回収率が向上した。

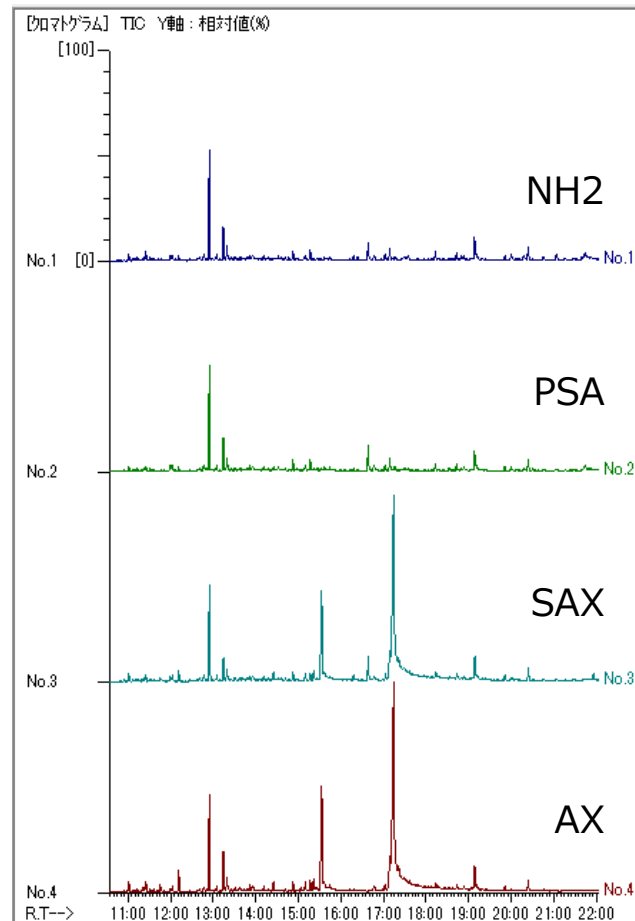
各固相による回収率と精製度

回収率 (%)



添加回収試験

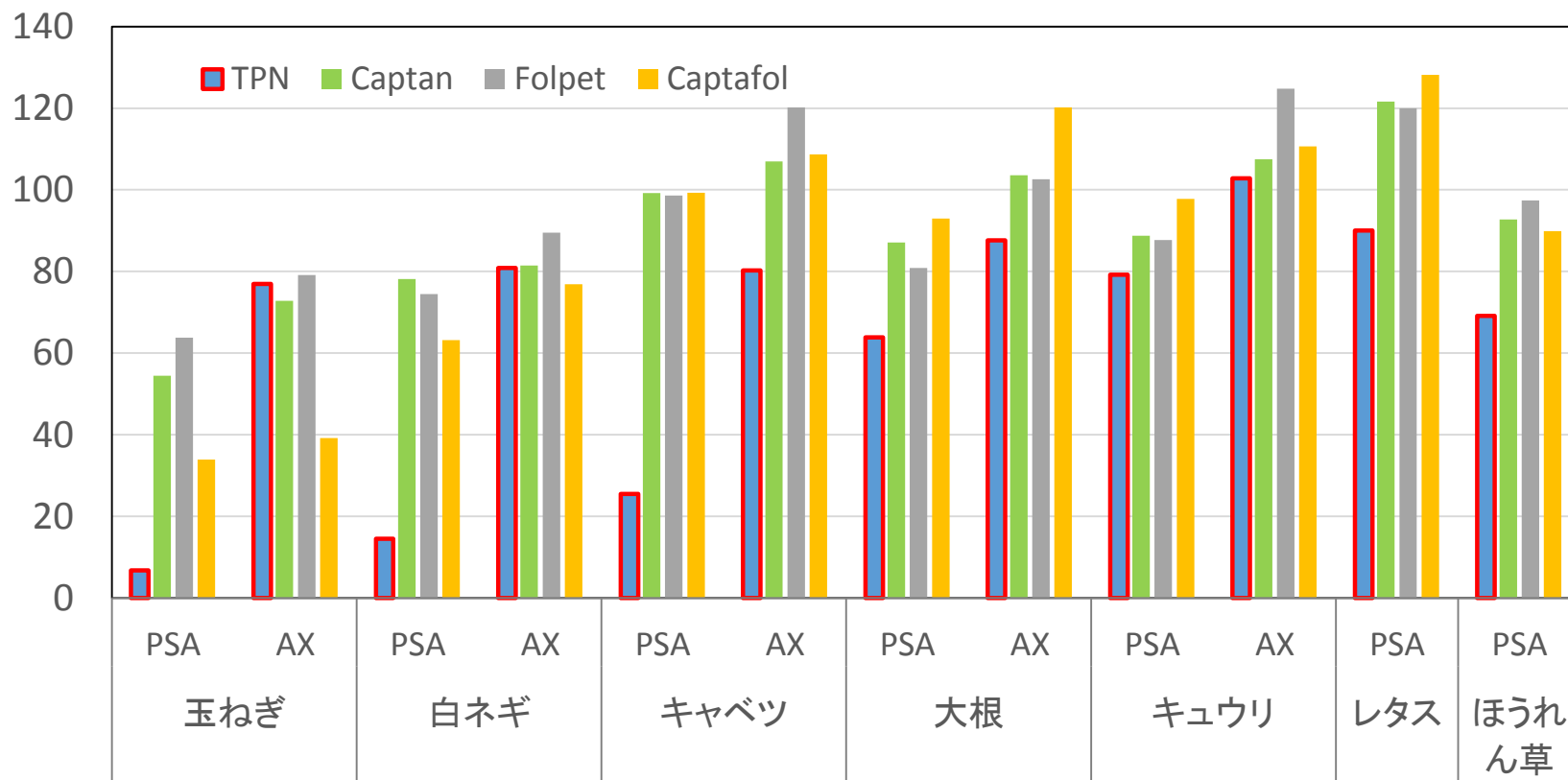
- ・ 試料：キャベツ
- ・ 試料中濃度100ppb (ギ酸含有)
- ・ 凍結粉碎
- ・ 溶出：アセトン-ヘキサン (1/3)



SAXやAXを用いることでTPNの回収率が向上したが、精製度は悪くなった。

各試料における固相PSAとAXの回収率

回収率 (%)



添加回収試験

- ・ 試料中濃度100ppb (ギ酸含有)
- ・ 凍結粉碎
- ・ 溶出：アセトン-ヘキサン (1/3)

特に硫黄化合物の夾雑成分を含む試料において、固相**PSA**を用いず、代わりに固相**AX**を用いることでTPNの回収率が向上することが分かった。

回収率と再現性

(単位：%)

化合物名	添加-1	添加-2	添加-3	添加-4	添加-5	Ave.	RSD
TPN	94	99	96	81	96	93	7.6
Captan	101	118	106	96	107	106	7.8
Folpet	115	121	120	111	120	118	3.7
Captafol	123	131	131	122	126	127	3.4

添加回収試験

- ・ 試料：キャベツ
- ・ 予冷方式凍結粉碎
- ・ 試料中濃度100ppb（ギ酸含有）
- ・ 固相：AX
- ・ 溶出：アセトン-ヘキサン（1/3）

まとめ

「**予冷方式ドライアイス凍結粉碎法**」と「**STQ法**」を用いてTPN、キャプタン、ホルペット、カプタホールの分析法の検討を行い以下のことが分かった。

- 予冷方式ドライアイス凍結粉碎により、試料粉碎時の分解を抑えることが分かった。
- 添加時の混合標準溶液にギ酸を含有させることにより、キャプタン、ホルペット、カプタホールの回収率が向上した。
- 硫黄夾雑成分を含む試料（キャベツや玉ねぎ）において固相NH₂やPSAを用いた場合、TPNの回収率が減少することが分かった。
- 硫黄夾雑成分を含む試料の場合、固相PSAの代わりにSAXやAXを用いることでTPNの良好な回収率を得ることができた。

参考文献

- 1) M.Anastassiades; www.quechers.com
- 2) 斎藤勲ら、日本食品衛生学会第98回A-17 (2008)
- 3) 永井ら、日本農薬学会誌,37(4),362-371(2012)