

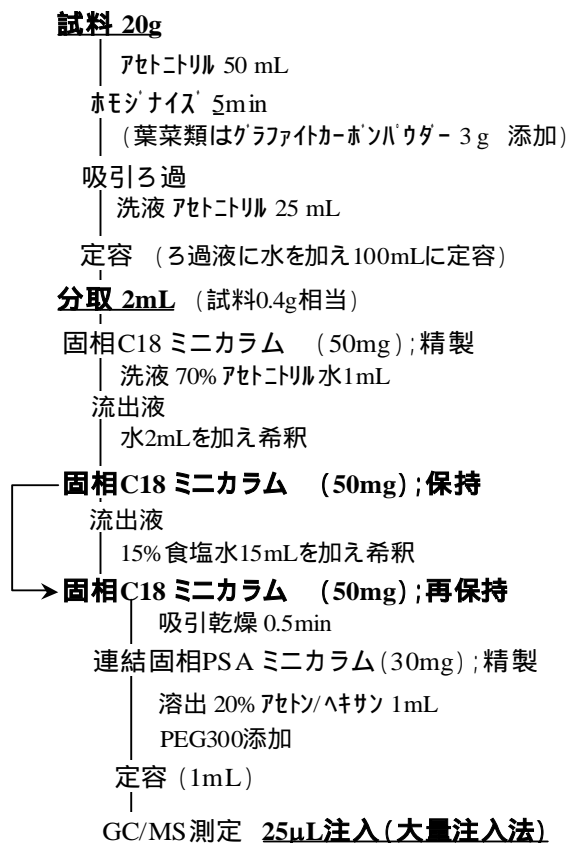
GC 大量注入による作物中残留農薬の多成分一斉分析

(財) 雑賀技術研究所

佐々野僚一、佐藤元昭、中西 豊

【目的】近年、作物中残留農薬の問題が幾度となくとりあげられ、食に対する安全性が非常に高まっている。また、食品衛生法の一部が改正され、近く検査農薬数が増加し検査体制も強化されつつある。しかしながら、現状の分析手法では一検体を前処理するのに時間が掛かるために、検査検体数を大幅に増やすことが難しい。そこで、前処理の迅速化を目的として、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) による再濃縮を組み合わせた作物中残留農薬の多成分一斉分析法を検討した。

【方法】1. 試料; ほうれん草。2. 対象農薬; GC 分析対象農薬 72 成分を選定。3. 試料調整方法; Scheme 1 を参照。



Scheme 1. 前処理フロー

4. 装置条件; GC/MS:QP-5050A(Shimadzu), カラム; Inert Cap 5MS 0.25 mm i.d. \times 30 m, df 0.25 μ m, カラムオープン温度; 60 (3min)-20 /min-160 -7 /min-230 -2 /min-235 -10 /min-300 (8min), SIM モード。

GC 注入口: LaviStoma(EMINET), 胃袋型イサト, 注入口温度; 70 -120 /min-240 (3min)-50 /min-260 (20min), 溶媒排出時間; 15 秒。

【結果と考察】1. 固相 C18 ミニカラム による保持; まずはじめに、固相 C18 による精製後の流出液に水および食塩水を加えて希釈させて固相 C18 に再濃縮させる検討を行った。希釈率を上げるほど極性の農薬の保持が向上したが、逆に無極性の農薬がガラス器具などに吸着して回収率が低下した。そこで、一度低い希釈率で無極性の農薬を固相 C18 に保持させ、そのときの流出液を更に希釈させて再び固相 C18 に通水させることで極性の農薬も固相 C18 に保持させることに成功した。これにより、従来行っていた¹⁾ 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。

2. 添加回収試験; ほうれん草に各農薬を 0.1 μ g/g となるように添加し、Scheme 1 に従い分析を行った。それぞれの回収率は 85 ~ 105% (62 種)、相対標準偏差 (n=5) は 5% 以内であり、良好な結果を得た。また、解析する際において、夾雑物による障害はほとんど見受けられず、十分な精製効果が得られた。

3. 前処理の迅速性; 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 検体であれば 40 分であった。

参考文献 1) 谷澤, 佐藤ほか; 食衛生学第 83 回講演要旨集 P70

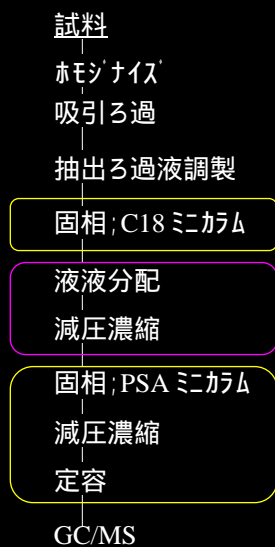
GC大量注入による 作物中残留農薬の多成分一斉分析

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

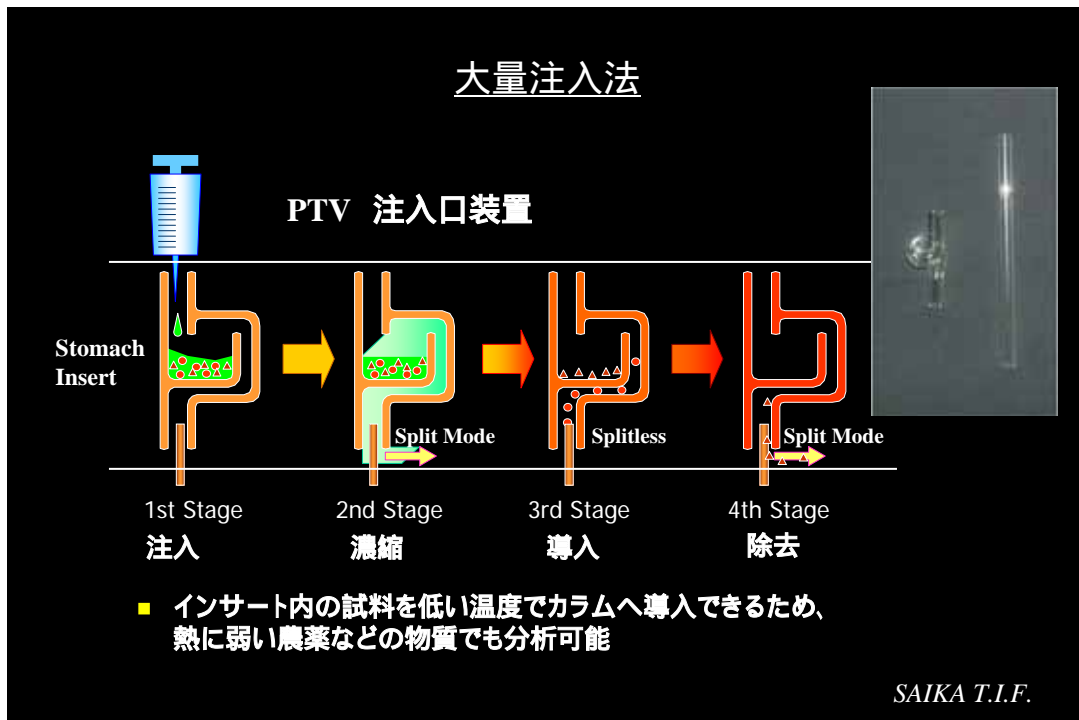
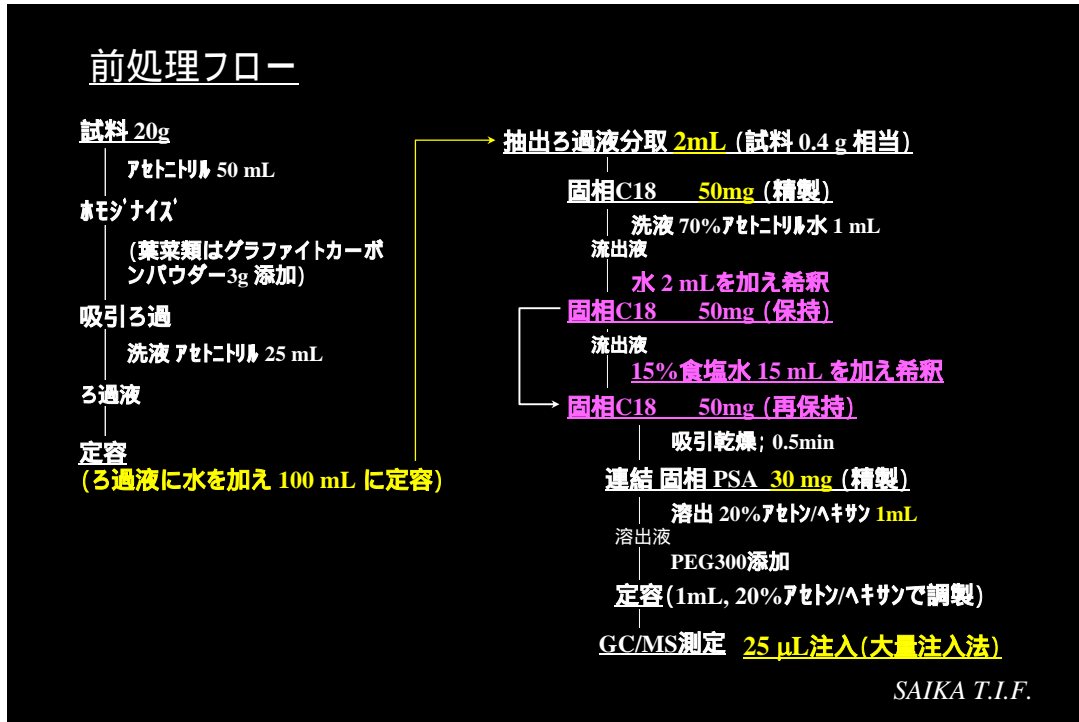
従来の前処理フロー



■ 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/ヘキサンで調製)



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
Isoprocarb	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	Pacrobutrazol	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.