

農作物の残留農薬分析における 固相抽出カートリッジの精製効果

Effect of Solid-phase Extraction Cartridge in Pesticides Residue
Analysis of Agricultural Products

作物中の残留農薬分析についてはアプリケーションニュースNo.218で、食品衛生法による残留農薬迅速分析法（以下 迅速分析法）についてご紹介しました。この迅速分析法だけでなく、様々な残留農薬分析では固相抽出カートリッジ（SPE）をクリーンアップ時に使用します。しかし、SPEによるクリーンアップは、どういう効果があるのか、クロマトグラムにどのように反映するのかという情報はあまりありませんでした。本アプリケーションニュースでは、代表的なSPEによる作物抽出液のクリーンアップ効果についてご紹介します。

迅速分析の前処理の簡単な流れ図をFig.1に示しました。Fig.2に有機リン系農薬混合標準液のFIDによるクロマトグラムを示しました。

ほうれん草と大豆についてFig.1の迅速分析法前処理を行いました。GPCクリーンアップ直後のクロマトグラムとシリカクリーンアップ後のクロマトグラムの比較をFig.3, 4に示しました。非常に多くの妨害物質がGPC後、シリカクリーンアップ後、共に残っていることがわかります。シリカクリーンアップ前後でクロマトグラムにほとんど差が見られませんでした。使用後のシリカカートリッジに若干の色素が吸着されており、クロマトグラムに現れないような極性成分、高沸点成分が除去されているものと思われま

す。それでは、他のSPEカートリッジはどんな精製効果があるのでしょうか？またどんな成分が妨害物質なのでしょうか？大豆試料を例に取り、Fig.1の前処理のGPCク

リーンアップまでを行いました。その後、各種SPEクリーンアップした溶出液を濃縮、GC/MS分析を行い、妨害物質の確認と各SPEの除去効果を調べました。Fig.5~7にシリカのみ、シリカとPSAを連結、およびグラファイトカーボンでクリーンアップ後のTICクロマトグラムを示しました。シリカクリーンアップ後のTICクロマトグラムから、12~14分に溶出するテーリングした大きな成分は脂肪酸、22~24分に溶出する大きな成分はステロール類であることがわかりました。シリカとPSAを直列に連結した場合は、脂肪酸がきれいに除去されていることがわかります。また、グラファイトカーボンは、有機酸はあまり除去されないが、ステロール類が除去されていることがわかります。これらのことから、脂肪酸除去にはPSAが有効、ステロール類除去にはグラファイトカーボンが有効であることがわかりました。

また、クロマトグラムには直接現れてきませんが、色素類の除去効果はグラファイトカーボンが最も優れていました。PSAもかなり色素を除去し、中程度の除去能力でした。シリカはあまり色素を除去できませんでした。

グラファイトカーボンはステロール類の除去、色素除去能に優れていますが、ある種の農薬の回収率が低くなるもしくは全く回収できない場合があることも知られています。25%程度のトルエンを溶出液に添加すると回収率は上昇する農薬もあります。溶出条件、使用対象等に注意が必要です。

T.Wada, K.Yamada

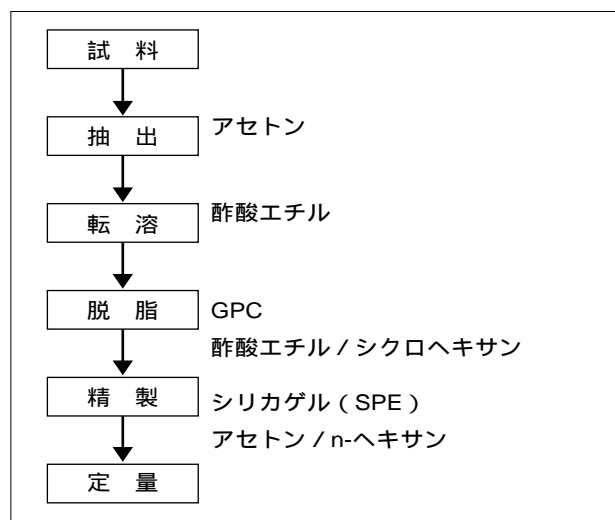


Fig.1 迅速分析法の前処理
Flow Diagram of Pretreatment Method for Organo-phosphorus Pesticides in Agricultural products

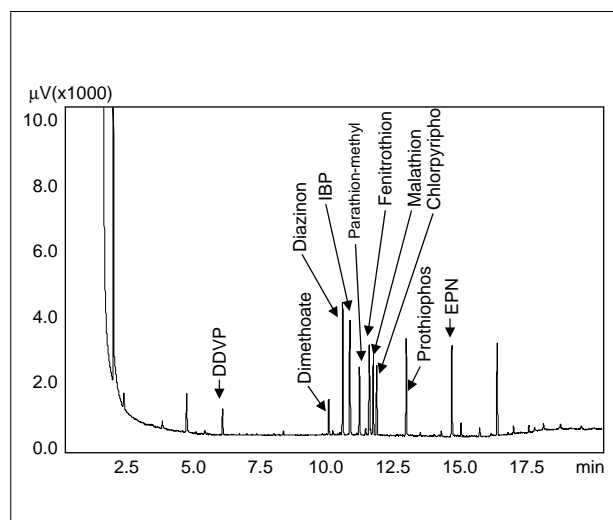


Fig.2 有機リン系農薬混合標準溶液のGC-FIDクロマトグラム (1mg/L)
Chromatogram of Organo-phosphorus Pesticides standard solution by GC-FID

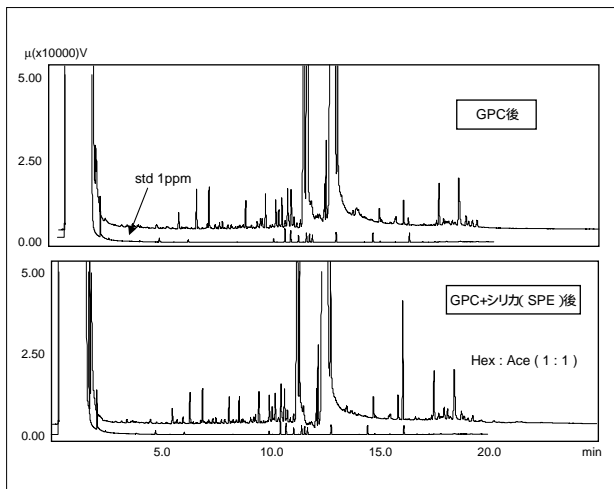


Fig.3 ほうれん草のGPCクリーンアップ後とシリカクリーンアップ後のGC-FIDクロマトグラム
Chromatograms of spinach by GC-FID after GPC clean up and silica clean up

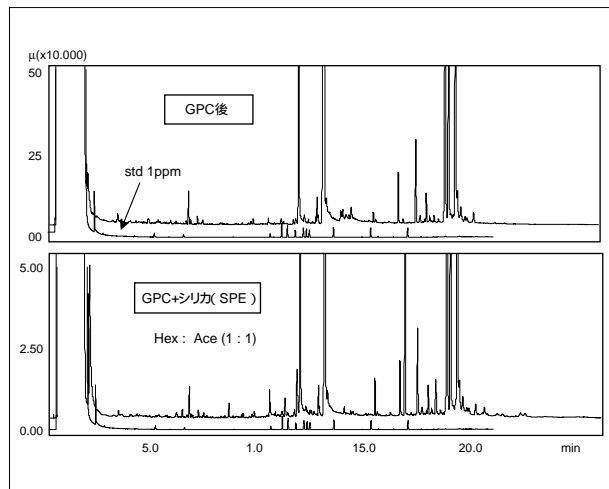


Fig.4 大豆のGPCクリーンアップ後とシリカクリーンアップ後のGC-FIDクロマトグラム
Chromatograms of soybeans by GC-FID after GPC clean up and silica clean up

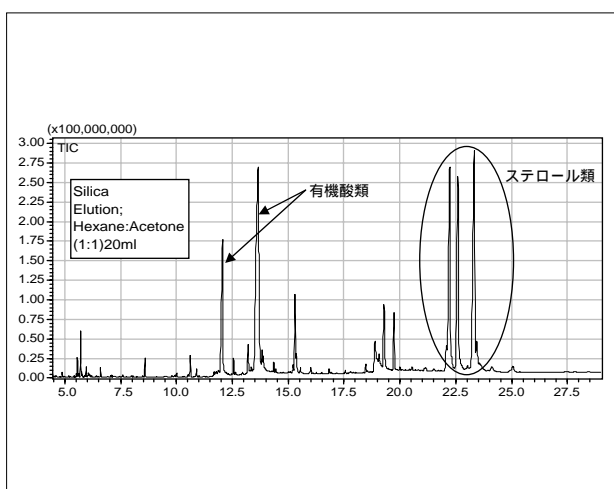


Fig.5 シリカクリーンアップ後のGC/MS TICクロマトグラム (大豆)
TIC chromatogram of soybeans by GC/MS after silica clean up

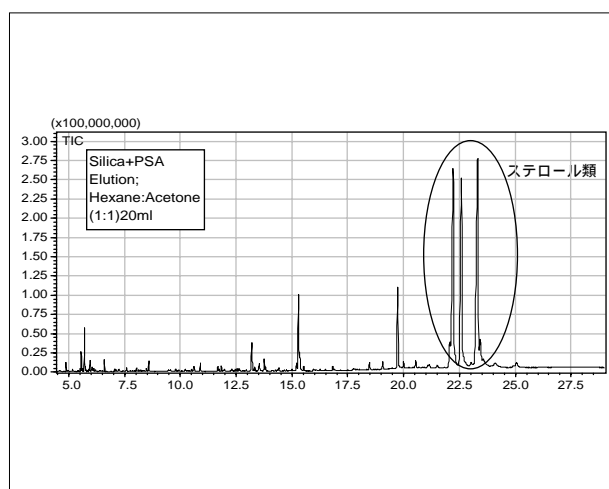


Fig.6 シリカ+PSA(連結)クリーンアップ後のGC/MS TICクロマトグラム (大豆)
TIC chromatogram of soybeans by GC/MS after silica+PSA clean up

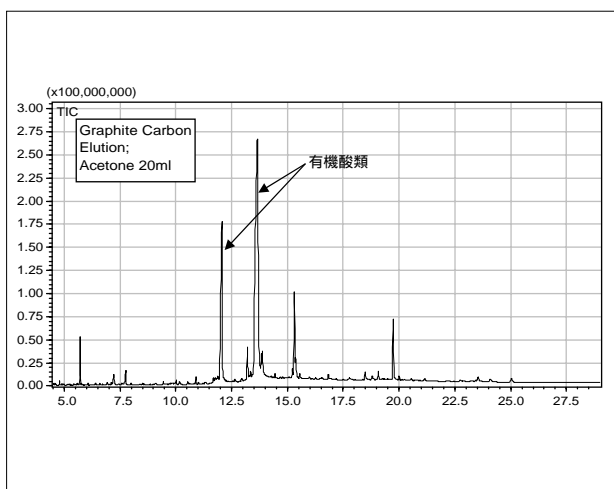


Fig.7 グラファイトカーボンクリーンアップ後のGC/MS TICクロマトグラム (大豆)
TIC chromatogram of soybeans by GC/MS after Carbon Graphite SPE clean up

Fig.2 ~ 4の分析条件 Analytical Conditions of Fig.2 ~ 4
Model : GC-2010AAF, FID-2010, AOC-20i
Column : Rtx-5, 5m × 0.25mm I.D. df=0.5 μ m
Column Temp. : 50°C(1min)-15°C/min-300°C(8min)
Carrier Gas : He 40cm/s Constant Linear Velocity Mode, DET : FID
Inj.Temp. : 230°C, Det.Temp. : 280°C
Injection Method : High Pressure Splitless(1min), Injection Volume : 1 μ L

Fig.5 ~ 7の分析条件 Analytical Conditions of Fig.5 ~ 7
Model : GCMS-QP2010, AOC-20i
Column : ZB-1, 30m × 0.32mm I.D. df=0.25 μ m
Column Temp. : 50°C(1min)-25°C/min-125°C(0min)
-10°C/min-280°C(10min)
Carrier Gas : He 68.9cm/s Constant Linear Velocity Mode,
Inj.Temp. : 280°C, IF.Temp. : 280°C, Ion-source Temp : 200°C
EI法 : Scan Range m/z=45-500, Detector Voltage : 1.2kV
Injection Method : High Pressure Splitless(1min), Injection Volume : 1 μ L

SPE Cartridge
Silica : Phenomenex Strata-Si-1 500mg,
Waters Sep-pak plus silica 690mg
PSA : Varian Bond Elut PSA 500mg
Graphite Carbon : Restek CarboPrep90 250mg