

食品中残留農薬分析における GPC クリーンアップ法

GPC Cleanup Method in Pesticide Residue Analysis of Food

農作物中の残留農薬分析において、試料中に含まれる脂質や色素はGCやGCMSの注入部の汚染を引き起こす上、目的成分の妨害ピークとなることがあるため、前処理で除去する必要があります。しかし、従来の溶媒抽出法などでは手間と時間がかかるため、多数の検体を処理するには問題がありました。

GPC (Gel Permeation Chromatography) 法は試料成分を分子サイズにより分離する手法で、農薬成分を農薬に

比べ分子量の大きい油脂や色素から容易に分離することができ、自動精製が可能となります。このためGPC法は、厚生労働省「残留農薬迅速分析法」(衛化第43号,平成9年4月8日)の中で精製(クリーンアップ)法の一つとして採用されています。

ここでは、このGPCクリーンアップ法の原理と島津GPCクリーンアップシステムによる応用例についてご紹介いたします。

J.Nagata

GPCクリーンアップ法の原理

Principle of GPC Cleanup Method

Fig.1にGPCクリーンアップ法の原理図を示します。GPC用のカラム充填剤には、一定の大きさの「小さな穴(ポア)」があります。試料中の分子サイズの小さな成分(農薬など: 図中グレー部分)はこのポアの奥深く浸透できますが、大きな成分(脂質, 色素など: 図中斜線部分)はポアに十分入り込めません。このため、脂質や色素はカラムからはやく溶出し、農薬は遅れて溶出されます^{*}ので、この農薬溶出部分を分取すれば精製できるわけです。

^{*} 実際には、分子サイズによる分離だけでなく、充填剤への吸着作用による分離も起こっています。

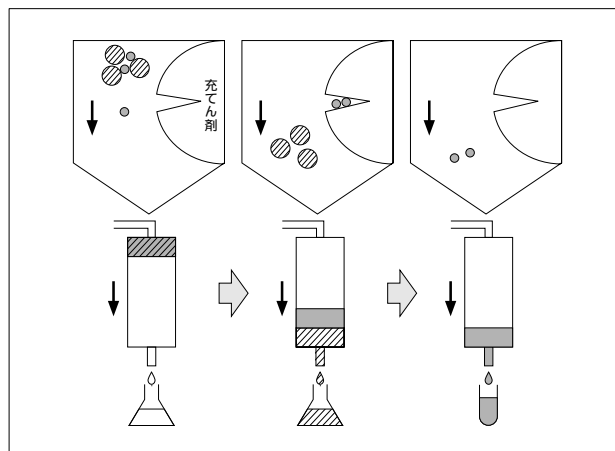


Fig.1 GPCクリーンアップ法の原理図
Principle of GPC Cleanup Method

「残留農薬迅速分析法」における前処理

Pretreatment for The Method for Multiresidue Pesticide Analysis

「残留農薬迅速分析法」のフローシートをFig.2に示します。告示法(個別分析法)では、液液抽出と固相抽出で行っていた脂質、色素の除去をこの迅速分析法では、

GPCを利用して行います。迅速分析法の場合、告示法で要する時間とほぼ同じ時間ですべての農薬を一度にまとめて前処理することが可能となります。

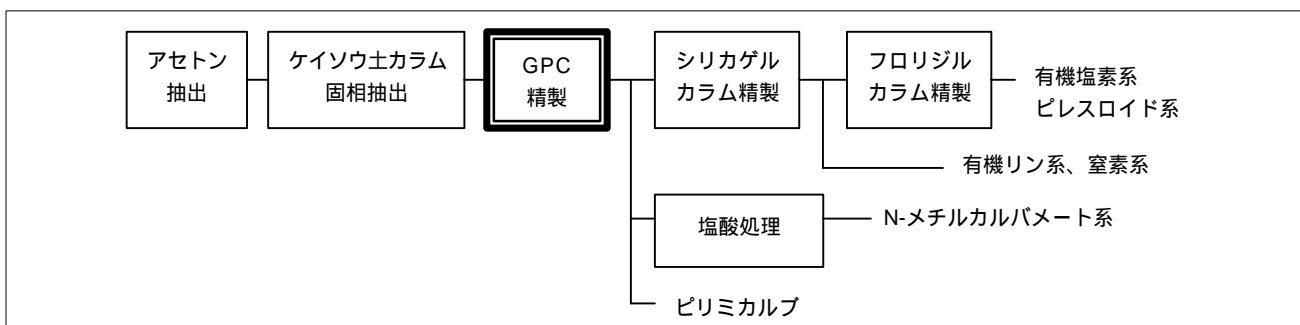


Fig.2 迅速分析法による前処理の流れ
Pretreatment Flow Diagram for The Method for Multiresidue Pesticide Analysis

分取条件

Preparative Conditions

米を迅速分析法に基づいて抽出を行い、島津GPCクリーンアップシステムを用いて精製した時の分取条件をTable 1に、クロマトグラムをFig.3に示します。

Fig.3には、フルバリネートとキノメチオネートという2種類の農薬をGPCで測定したクロマトグラムを重ねて表示しています。

Table 1 分取条件
Preparative Conditions

| | |
|--------------|---|
| Instrument | : Shimadzu GPC Cleanup System |
| Column | : CLNpak EV-G + CLNpak EV-2000 |
| Mobile Phase | : A : Ethyl acetate, B : Cyclohexane A / B = 1 / 4 (v / v) |
| Flow Rate | : 4.0ml / min. |
| Detection | : SPD-10A _{VP} at 254nm |

迅速分析法で対象となる農薬類は基本的に、この2成分の間に溶出しますので、これら成分の溶出時間の間を分取することになります。

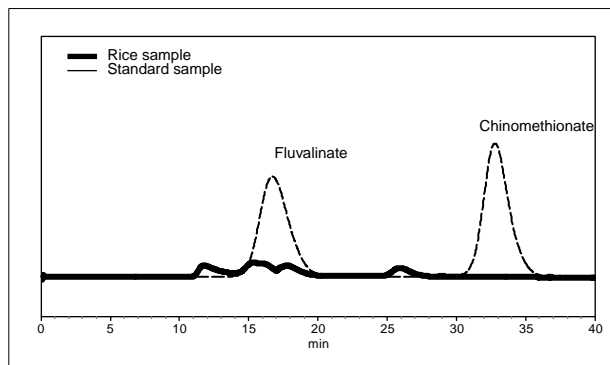


Fig.3 米抽出液のGPCクロマトグラム
GPC Chromatogram of Rice

有機りん系農薬の分析例

Application to The Analysis of Organophosphorus Pesticides

Fig.4は、有機りん系農薬を添加した大豆を島津GPCクリーンアップシステムにより精製後、シリカゲルミニコラムで精製し、アセトン転溶した試料液をGCで分析した結果です。その分析条件をTable 2に示します。

また、Fig.5は、同様に有機りん系農薬を添加した大豆を告示法により処理後、GCで分析した結果です。両者で、ほぼ同様の結果が得られているのがわかります。

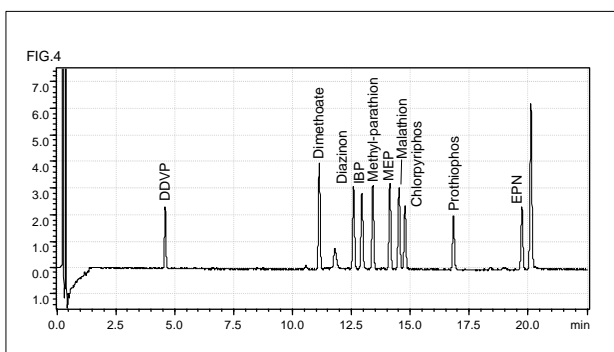


Fig.4 迅速分析法による有機りん系農薬のクロマトグラム
Chromatogram of Organophosphorus Pesticides by
The Method for Multiresidue Pesticide Analysis

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

| | |
|-------------|---|
| Instrument | : GC-2010 |
| Column | : Rtx-1 (0.53mm x 15m, df=1.5 μm) |
| Col.Temp. | : 80 (1min.) 8 /min. 250 (10min.) |
| Inj.Temp. | : 230 |
| Det.Temp. | : 280 |
| Carrier Gas | : He, 16.5mL/min., Splitless mode (1min.) |
| Detection | : FPD-2010 |

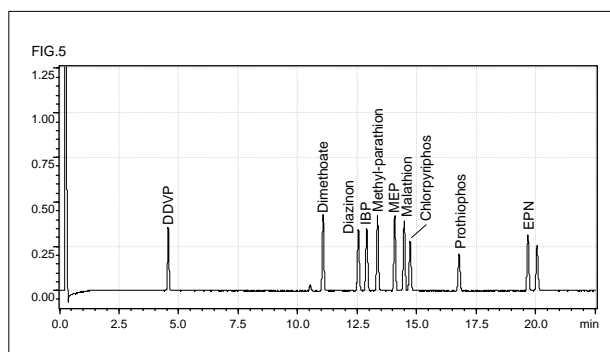


Fig.5 告示法による有機りん系農薬のクロマトグラム
Chromatogram of Organophosphorus Pesticides by
The Official Analytical Method

参考文献

- 1) 残留農薬迅速分析法開発検討委員会：食品衛生研究, Vol.47, P35 (1997)
- 2) 斎藤勲：LCtalk Vol.35, P3 (1995)

初版発行：2003年3月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

- 0120-131691(携帯電話不可)
- 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。