

食品中残留農薬分析における GPCクリーンアップ法（その2）

GPC Cleanup Method in Pesticide Residue Analysis of Food (Part 2)

平成15年5月の食品衛生法一部改正により、残留農薬等に関するいわゆるポジティブリスト制度が平成18年5月29日より施行されます。これら農薬類の試験法としては、「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について（一部改正）」（平成17年11月29日付厚生労働省食安発第1129002号）が通知され、その第2章一斉試験法「GC/MSによる農

薬等の一斉試験法（畜水産物）」では、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を含めた試料精製法が収載されています。

ここでは、本法に対応したProminence GPCクリーンアップシステムを用いた試料精製例についてご紹介します。なお、GPCクリーンアップ法の原理につきましては、アプリケーションニュースNo.L291をご参照ください。

T.Yamaguchi, K.Yamada

GPCクリーンアップ法による分取

Fraction by GPC Cleanup Method

「GC/MSによる農薬等の一斉試験法（畜水産物）」では、GPCによる分取指標農薬としてアクリナトリンとトリシクラゾールが用いられます。Fig.1は、アクリナトリンとトリシクラゾール標準混合液（各5 mg/L）をGPCクリーンアップシステムに5 mL注入した結果で、Table 1はその分取条件です。試料での分取範囲は畜水産物の種類や部位により以下のように異なります。

- ・筋肉、脂肪、魚介類、乳および卵（Fig.1 Case1）
アクリナトリンの保持時間からトリシクラゾールの溶出終了時間までを分取する。
- ・肝臓および腎臓（Fig.1 Case2）
アクリナトリンの保持時間からアクリナトリンの溶出終了時間までを画分1、アクリナトリンの溶出終了時間からトリシクラゾールの溶出終了時間までを画分2として2画分に分ける。

Fig.2は、市販プリをアセトン/ヘキサンで抽出後、本システムに5 mL注入した結果です。UV吸収（254 nm）を持つ夾雑成分がアクリナトリンより早く溶出しているのがわかります。

Table 1 分析条件
Preparative Conditions

Instrument	: Prominence GPC Cleanup System
Column	: CLNpak EV-2000AC(300 mmL. × 20 mm I.D.)
Guard Column	: CLNpak EV-G AC(100 mmL. × 20 mm I.D.)
Mobile Phase	: Acetone / Cyclohexane = 1 / 4 (v / v)
Flow Rate	: 5.0 mL/min
Column Temp.	: 40°C
Injection Vol.	: 5 mL
Detection	: SPD-20A at 254 nm(Preparative Cell)

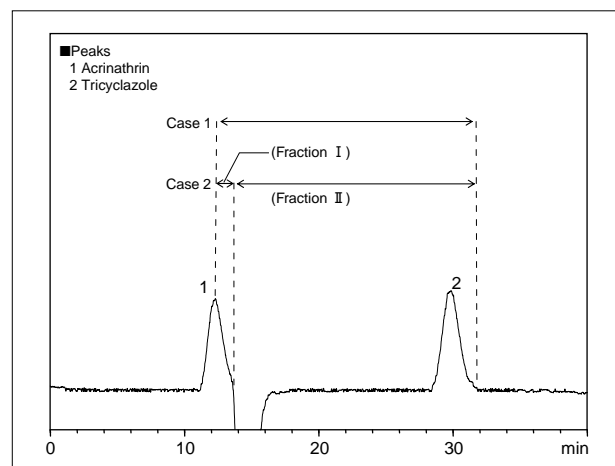


Fig.1 アクリナトリンとトリシクラゾールのGPCクロマトグラム
GPC Chromatogram of Acrinathrin and Tricyclazole

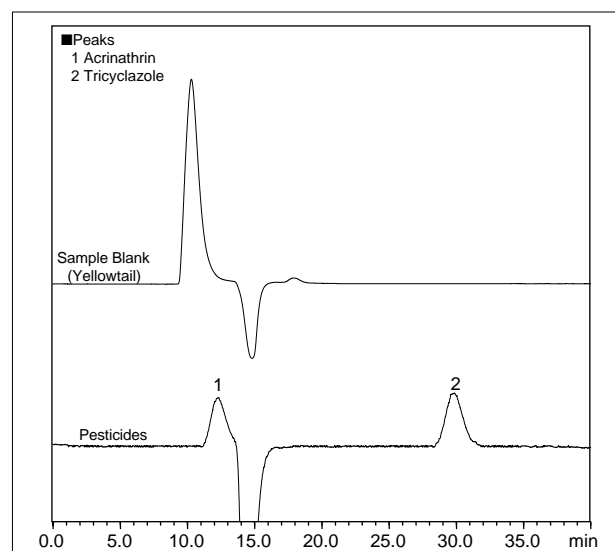


Fig.2 市販プリのGPCクロマトグラム
GPC Chromatogram of Yellowtail
上段:市販プリ(試料ブランク) 下段:アクリナトリンとトリシクラゾール
Upper : Sample Blank, Lower : Pesticides

N-メチルカルバメート系農薬の分析

Analysis of N-Methylcarbamate Pesticides

GPCクリーンアップの効果を評価するため、市販プリにN-メチルカルバメート系農薬4種（フェノブカルブ、ピリミカルブ、メチオカルブ、チオベンカルブ）を各50 µg/kg（最終溶液中に100 µg/L）となるように添加し、Fig.3に示す手順で前処理後、GCMS分析を行いました。

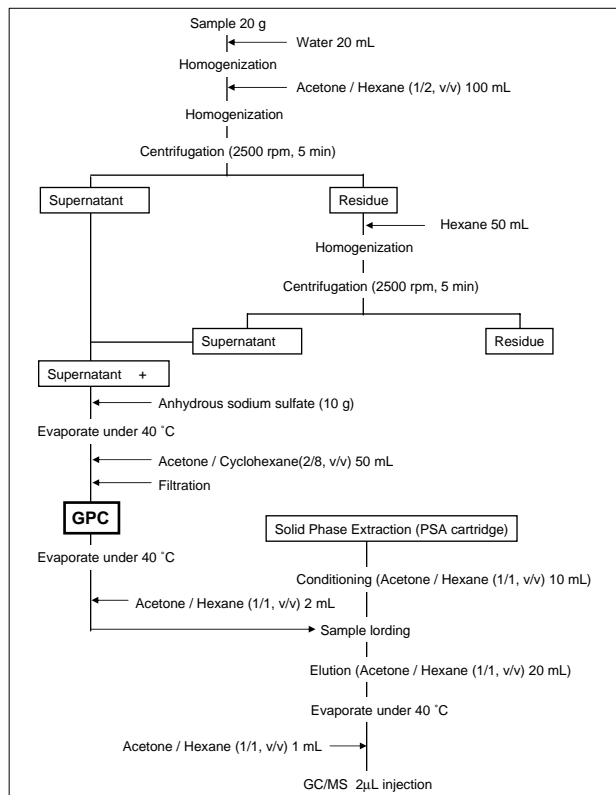


Fig.3 前処理手順
Sample Preparation

Table 2にGCMSの分析条件を、Fig.4に各農薬のマスクロマトグラムを示します。また、Table 3に各農薬のモニターイオンの質量電荷比と、市販プリへの農薬添加回収実験の結果を示します。

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

Instrument	: GCMS-QP2010
[GC]	
Column	: Rtx-5SiL MS(30 m × 0.25 mm I.D., df=0.25 um)
Column Temp	: 80 °C(1 min)-20 °C/min-180 °C-5 °C/min-300 °C(10 min)
Carrier Gas	: He, 45 cm / sec ; Constant Linear Velocity Mode
High Press. Inj.	: 250 kPa(1 min)
Inj. Temp.	: 260 °C
Inj. Method	: Splitless(1 min)
Inj. Volume	: 2 µL
[MS]	
I.F. Temp.	: 280 °C
I.S. Temp.	: 230 °C
Ionization	: EI
Scan Range	: 45-500
Scan Interval	: 0.5 sec
SIM Interval	: 0.3 sec

Table 3 各農薬の添加回収率結果 (50 µg/kg 相当添加, n=3)
Recovery of Pesticides (50 µg/kg spiked each, n=3)

Pesticides	Selected Ion(m/z)	Recovery(%)
		Mean ± SD
Fenobucarb	121	106.6 ± 8.2
Pirimicarb	166	99.0 ± 8.9
Methiocarb	168	117.5 ± 10.3
Thiobencarb	100	97.9 ± 9.9

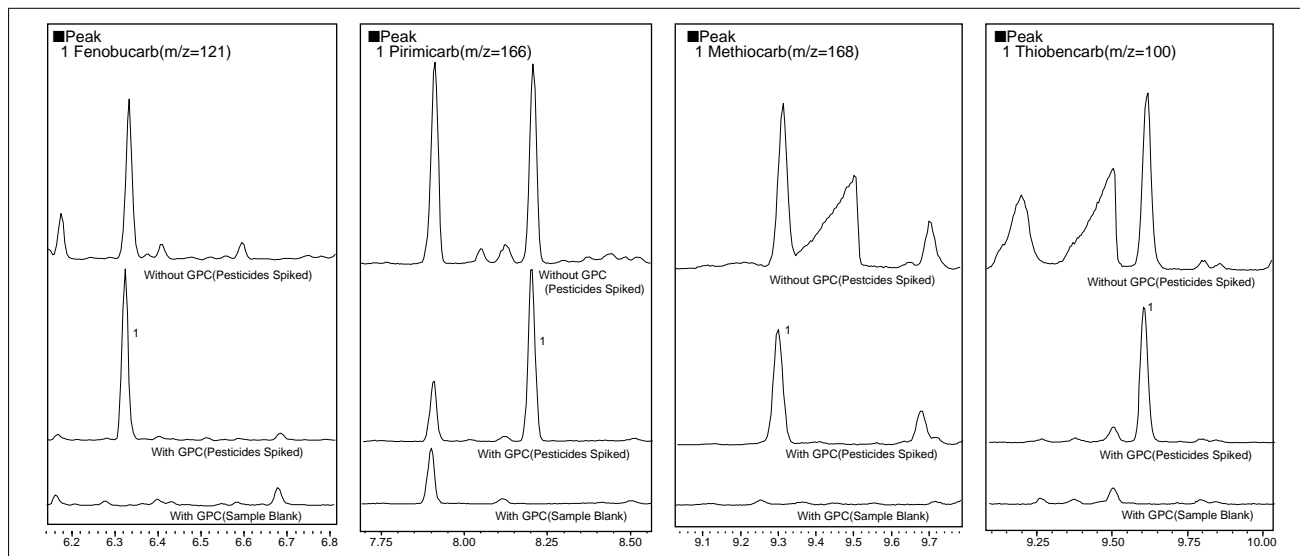


Fig.4 市販プリのSIMクロマトグラム(N-メチルカルバメート系農薬添加)
SIM Chromatograms of Yellowtail(N-Methylcarbamate Pesticides Spiked)
上段: GPCクリーンアップなし(農薬添加) 中段: GPCクリーンアップあり(農薬添加) 下段: GPCクリーンアップあり(試料ブランク)
Upper: Without GPC(Pesticides Spiked), Middle: With GPC(Pesticides Spiked), Lower: With GPC(Sample Blank)

初版発行: 2006年3月
B改訂版発行: 2006年8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。