

# 固相抽出とオンライン GPC-GC/MS (Prep-Q) による食品中残留農薬分析

## Analysis of Pesticide Residues in Foods using Solid-Phase Extraction and Online GPC-GC/MS (Prep-Q)

輸入農作物の増加や消費者の食の安全に対する関心の高まりを受けて平成15年5月に改正食品衛生法が公布されました。この改正により、農薬残留基準の無いものに一律基準値を設けるポジティブリスト制が導入されようとしています。さらに、従来の農産物に加えて加工食品が規制対象となることで検体数の増加が予想されます。測定対象農薬数および検体数の増加に対応するためには効率的な多成分同時分析法が不可欠です。また、食品衛生検査へのGLPの導入など分析結果に対する信頼性確保の要求も高まっています。夾雑物の多い食

品中残留農薬分析の信頼性を高めるためには、十分な精製を行うことが重要となっています。

弊社では、効率的な多成分同時分析法を目指しGPC精製とGC/MSをオンラインで接続した装置 (Prep-Q) を開発しました (アプリケーションニュースM200)。本アプリケーションニュースでは、固相抽出 (Solid-Phase Extraction ; SPE) とオンラインGPC-GC/MS (Prep-Q) を組み合わせた分析法をご紹介します。

K. Matsuda

### 装置概要

Instrument

食品からの抽出液には夾雑成分が多量に含まれており、農薬分析の妨害となります。また、油脂などの高分子量成分はガラスインサートやGCカラムに蓄積するため、装置汚染の原因にもなります。GPCカラムでは分子サイズの大きい油脂や色素成分が農薬類よりも早く溶出するので、これらを分離することが可能です。

Prep-Qでは、パルプの切り替えにより分析対象となる農薬類の画分をトラッピングループに取り込みます。ループに取り込まれた農薬類はGC部に注入され、GCカラムで分離された後、MS部において検出されます (Fig.1)。

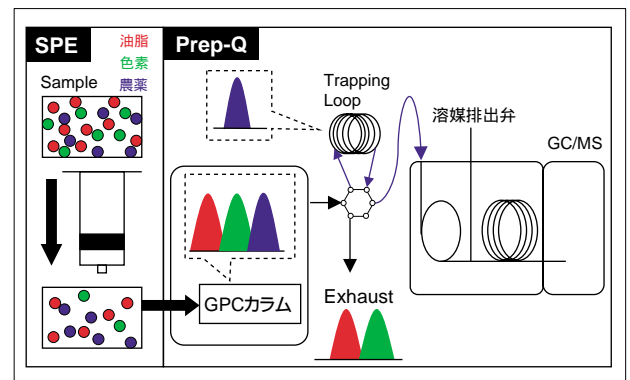


Fig.1 本分析法の概要  
Instrument

### 分析方法

Analytical Conditions

Model	: Prep-Q
GPC	: LC-10AvF system
GC/MS	: GCMS-QP2010
GPC Column	: Shodex CLNPak EV-200 (150mmL×2mm I.D.)
GC Column	: Uncoated : Deactivated silica tubing (5m×0.53mm I.D.)
Pre-column	: DB-5ms (5m×0.25mm I.D. df=0.25μm)
Analysis	: DB-5ms (25m×0.25mm I.D. df=0.25μm)

-GPC-

Mobile Phase	: Acetone/Cyclohexane = 3/7 (v/v)
Flow Rate	: 0.1mL/min
Detection	: UV-VIS Absorbance Detector SPD-10AvF at 210nm
Injection Volume	: 10μL
Fraction	: 200μL

-GC-

Injection Method	: Programmed Temperature Vaporization
	120°C(5min)-100°C/min-250°C(33.7min)
Column Temp.	: 82°C(5min)-8°C/min-300°C(7.75min)
Carrier Gas	: He 120kPa

-MS-

Interface Temp.	: 250°C
Ion Source Temp.	: 200°C
Scan Range	: m/z 86 - 450
Scan Interval	: 0.5sec

### 前処理方法

Sample Preparation Method

今回実施した前処理方法をFig.2に示します。固相抽出管には、グラファイトカーボンブラックとアミノプロピルシリカゲルを積層したENVI-Carb/LC-NH2 (SUPELCO) を用いました。

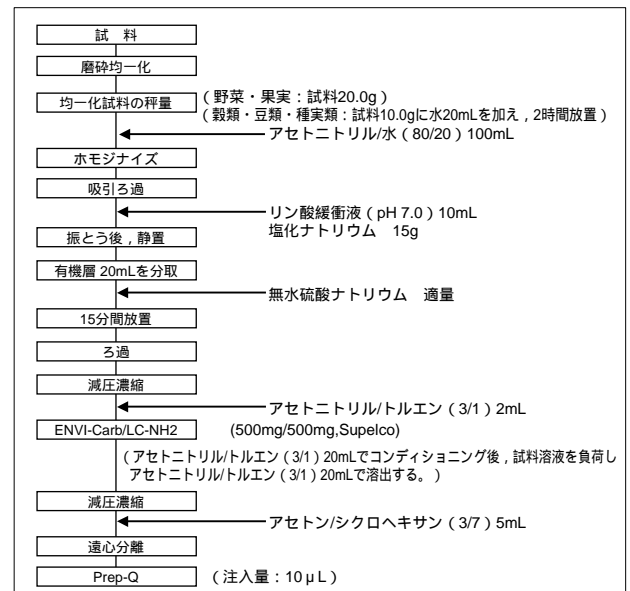


Fig.2 前処理の流れ  
Flow of Sample Preparation

## GPC精製の効果

### Effect of GPC Cleanup

固相抽出後の試料に対するGPC精製の効果を確かめるため、ほうれん草と玄米のGPCクロマトグラムをFig.3に示します。このGPCクロマトグラムは固相抽出で除去されなかった夾雑成分を表しています。Prep-Qでは、フルバリネートとキノメチオネートの間を分取画分としていますが、この分取画分よりも溶出の早い夾雑成分（油脂などの分子サイズが大きい

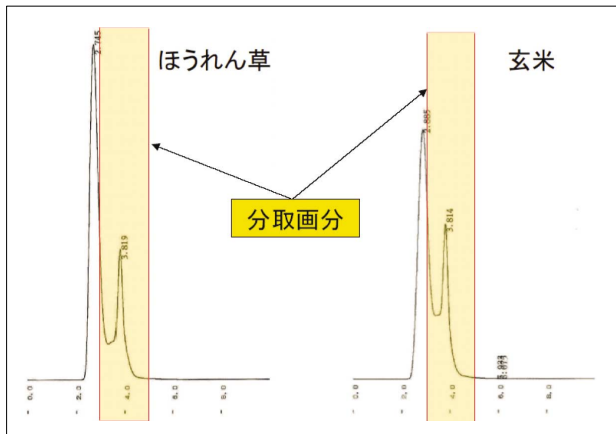


Fig.3 ほうれん草 玄米のGPCクロマトグラム  
GPC Chromatograms of Spinach and Brown Rice

## 実試料分析例

### Real Sample Analysis

ほうれん草と玄米にそれぞれ0.05ppm, 0.1ppmの農薬を添加しFig.2の前処理操作後、Prep-Qで測定を行いました。例としてダイアジノン、ピリミジフェンのマスクロマトグラムおよびマススペクトルをFig.5に示します。両農薬ともに夾雑成分による妨害がなくピーク検出が可能で、マススペクトルも夾雑成分の影響を受けませんでした。また、回収率はダイアジノンが90%、ピリミジフェンが80%と良好な結果が得られました。

## まとめ

### Conclusion

今回実施した分析方法では固相抽出に加えてGPC精製を行うことで大部分の夾雑成分が除去できました。十分な精製は夾雑成分の影響を減少させるため信頼性が向上します。さらに装置負荷が減少するためメンテナンス頻度が減少し、分析の効率化が可能となります。

## 参考

### Reference

- 1) 食品中の残留農薬分析におけるGPC-GC/MSのオンライン化のための検討 - GCへの大量注入 -  
大阪府立公衆衛生研究所 北川幹也, 堀伸二郎ら 日本食品衛生学会第73回学術講演会
- 2) オンラインGPC-GC/MSによる食品中残留農薬の分析  
大阪府立公衆衛生研究所 北川幹也, 堀伸二郎ら 日本食品衛生学会第77回学術講演会
- 3) オンラインGPC-GC/MSによる農作物中残留農薬分析  
大阪府立公衆衛生研究所 堀伸二郎ら 日本分析化学会第52年会

い夾雑成分)が除去されていることがわかります。

Fig.4には、ほうれん草抽出液を固相抽出後にGC/MSとPrep-Qで分析した際のTICとデルタメトリンのマスクロマトグラムを示します。Prep-Qでは保持時間の遅い夾雑成分がGPC精製により検出されていないことがわかります。

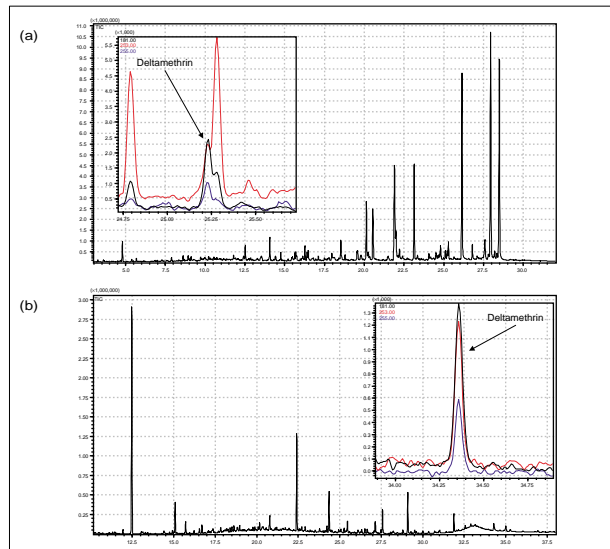


Fig.4 ほうれん草の分析結果 (a)GC/MS (b)Prep-Q  
Analysis of Spinach Extract using (a) GC/MS (b) Prep-Q

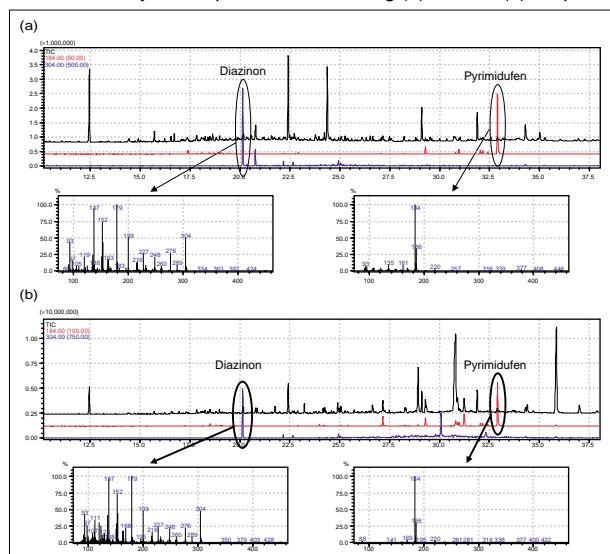


Fig.5 (a)ほうれん草 (b)玄米中の農薬のマスクロマトグラムおよびマススペクトル  
MC and Mass Spectra of Pesticides added to (a) Spinach (b) Brown Rice

**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

●東京 ☎(03)3219-1691  
●京都 ☎(075)813-1691