

Application News

No. L497

超臨界流体クロマトグラフィー
Supercritical Fluid Extraction / Chromatography

Nexera UC オンライン SFE-SFC-MS システムの 農産物中残留農薬分析への応用

Application of Nexera UC On-Line SFE-SFC-MS System to Analysis of Pesticide Residue in Agricultural Products

Nexera UC オンライン SFE-SFC-MS システムは、超臨界流体抽出 (Supercritical Fluid Extraction: SFE) と超臨界流体クロマトグラフィー (Supercritical Fluid Chromatography: SFC) をオンラインで組み合わせたシステムで、目的成分の抽出から分析までを全自動で行うことが可能です。また SFE, SFC では、使用する超臨界流体二酸化炭素に極性有機溶媒 (モディファイアー) を添加することにより、幅広い極性をもつ成分の抽出、分析が可能です。

一方、食品中残留農薬の分析では、2006 年にポジティブリスト制度が施行されて以降、800 種類を超える農薬が規制対象になったことにより、サンプルの前処理も含め、幅広い物性をもつ農薬の多成分一斉分析が求められるケースがあります。

ここでは、Nexera UC オンライン SFE-SFC-MS システムを農産物中の残留農薬分析に応用しました事例をご紹介します。

T. Hattori

■ オンライン SFE-SFC-MS システム

On-Line SFE-SFC-MS System

Fig. 1 に Nexera UC オンライン SFE-SFC-MS システムの動作原理を示します。サンプルを充てんした抽出容器を SFE ユニットにセットし、容器が 40 °C に達するまで温調させます。(Fig. 1A) その後、抽出容器に超臨界流体二酸化炭素を流し込みます。容器内を満たした後は、通液は行わず、静的に目的成分を抽出させます。(Fig. 1B) 静的抽出後、抽出容器に通液を行いながら動的に抽出させます。(Fig. 1C) 動的抽出において、抽出物は抽出容器から分析用カラムへ導入されます。しかしながら、農産物には夾雑成分が多く含まれるため、抽出物をすべて、分析カラムや質量分析計に導入させると、分析カラムが劣化したり、質量分析計が汚染する恐れがあります。そのため、本システムでは、動的抽出時に抽出物の一部のみを分析カラムへスプリット導入させる方式を採用しています。動的抽出後は、分析流路のみに通液を行い、分析カラムを用いてグラジエント分離させ、質量分析計で目的成分を検出します。(Fig. 1D)

■ サンプル調製

Sample Preparation

農産物中の残留農薬分析のための前処理では、簡便さと迅速性を優先させた QuEChERS 法が広く知られています。しかしながら、試薬添加や溶媒抽出、分散型固相抽出による精

製、遠心分離など数多くの工程が必要となります。一方で、本システムでは、Fig. 2 に示しましたようにミキサーで粉碎した農産物 1 g と脱水剤 *1 g を混ぜ合わせ、抽出容器に詰める工程のみです。そのため、分析における生産性が向上し、環境負荷を低減するだけでなく、前処理工程における人為的ミスの回避にもつながります。また、専用のラックチェンジャーを使用することで、最大 48 検体の連続抽出と分析が可能です。

* "Miyazaki Hydro-Protect" 特許第 3645552 号

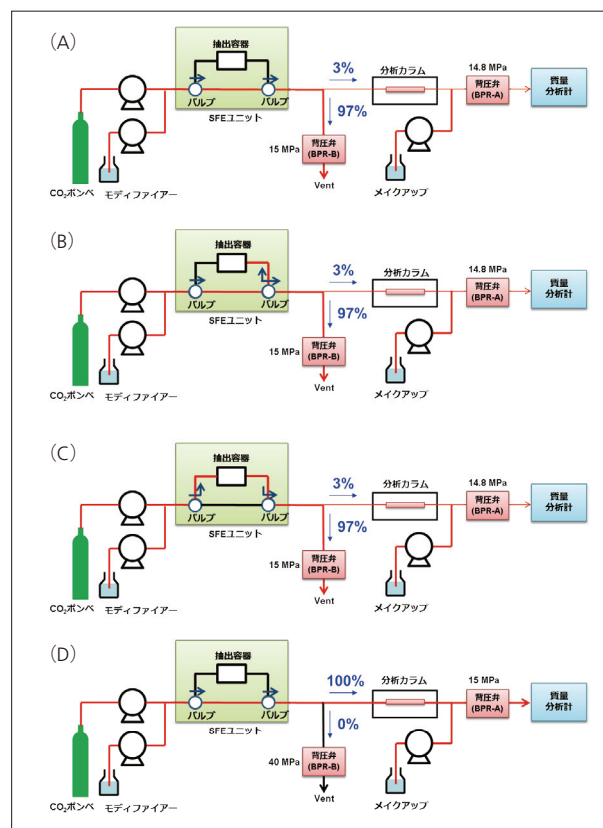


Fig. 1 オンライン SFE-SFC-MS 分析の流れ
Flow of On-Line SFE-SFC-MS Analysis

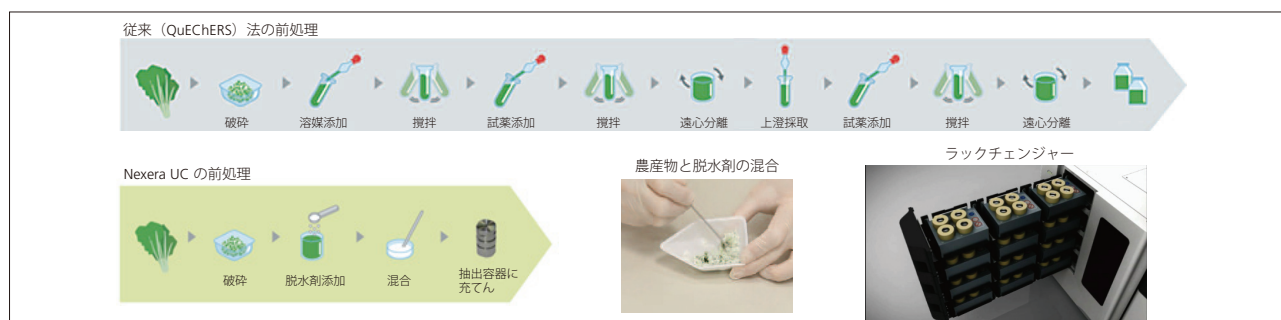


Fig. 2 サンプル調製
Sample Preparation

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

[SFE]		[SFC]	
Solvent	: A) Super critical fluid of CO ₂ B) 0.1 % Ammonium formate in methanol	Column	: Shim-pack UC-RP (250 mm L. x 4.6 mm I.D., 5 μm)
Flow Rate	: 5 mL/min	Mobile Phase	: A) Super critical fluid of CO ₂ B) 0.1 % Ammonium formate in methanol
Extraction	: 0-3 min. Static mode (B.Conc. 5 %) 3-6 min. Dynamic mode (B.Conc. 5 %)	Time Program	: B.Conc. 0 % (0 min.) → 10 % (11 min.) → 30 % (14 min.) → 40 % (14.01-17 min.)
Extraction		Flow Rate	: 3 mL/min
Vessel Temp.	: 40 °C	Make-up	: 0.1 % Ammonium formate in methanol (0.1 mL/min.)
BPR Pressure	: A) 14.8 MPa, B) 15 MPa (split rate: 3 %)	Column Temp.	: 40 °C
Make-up	: 0.1 % Ammonium formate in methanol (0.4 mL/min.)	BPR Pressure	: A) 15 MPa, B) 40 MPa
		Detector	: LCMS-8050 MRM mode

■ 農薬混合標準試料の分析
Analysis of a Standard Mixture of Pesticides

Table 1 の分析条件を用いて、510 成分の農薬混合標準試料を脱水剤に添加したサンプルを分析した結果を Fig. 3 に示します。本システムにより、1 分析あたり約 45 分で抽出から分析まで可能になりました。このうち 327 成分において、1 ~ 100 ng/g の濃度範囲で良好な再現性（各濃度において、ピーク面積の相対標準偏差 % RSD が 30 % 未満）と、良好な直線性（寄与率 $R^2 = 0.99$ 以上）が得られました。また、Table 2 に示しますように、幅広い極性の農薬を再現性、直線性良く分析できました。

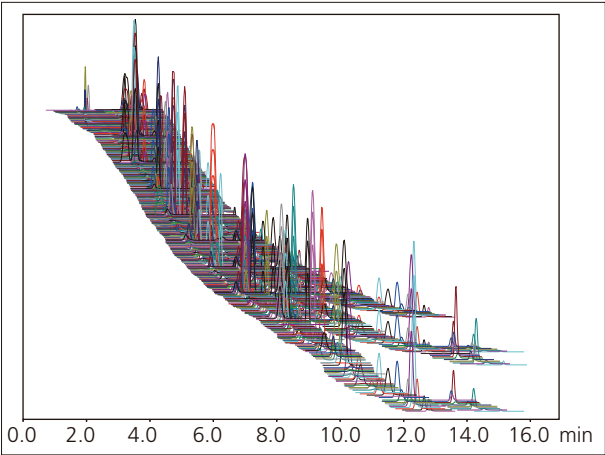


Fig. 3 農薬混合標準溶液のマスキロマトグラム
Mass Chromatogram of a Standard Mixture of Pesticides

Table 2 典型的な農薬の再現性および直線性
Repeatability and Linearity of Typical Pesticides

Compounds	LogPow	Repeatability (%RSD, n=5)	Range (ng/g)	R ²
Ethofenprox	6.9	6.1	1-100	0.9991
Hexaflumuron	5.68	6.8	1-100	0.9992
Benzofenap	4.69	1.4	2-200	0.9990
Mepronil	3.66	4.6	1-100	0.9993
Prometryn	3.34	2.7	1-100	0.9994
Fenamidone	2.8	3.0	2-200	0.9991
Ethylchlozate	2.5	3.0	1-100	0.9996
Imazosulfuron	1.6	6.2	1-100	0.9998
Bensulfuron methyl	0.79	8.1	1-100	0.9996
Primisulfuron methyl	0.2	5.5	1-100	0.9994
Halosulfuron methyl	-0.02	5.5	1-100	0.9996
Azimsulfuron	-1.4	4.2	1-100	0.9998

<謝辞>

本アプリケーションニュースは、大阪大学、神戸大学、宮崎県総合農業試験場との JST（国立研究開発法人 科学技術振興機構）の研究成果展開事業「先端計測分析技術・機器開発プログラム」機器開発タイプで得られた成果をもとにしており、関係各位に深く感謝申し上げます。

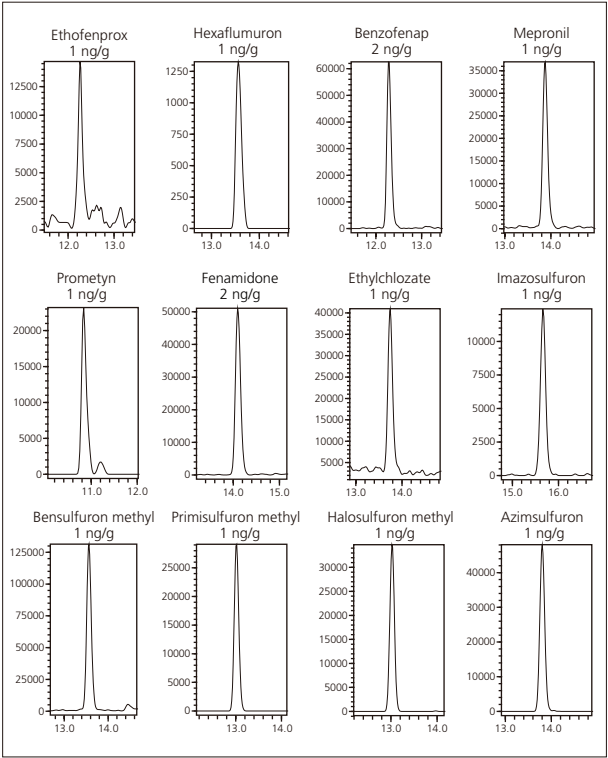


Fig. 4 典型的な農薬の MRM クロマトグラム
MRM Chromatogram of Typical Pesticides

■ トマトの分析
Analysis of Tomato

トマトに 10 ng/g の濃度で農薬 510 成分を添加し、分析した結果、248 成分において良好な再現性（ピーク面積の相対標準偏差 % RSD が 20 % 未満）と良好な回収率（70 ~ 120 %）が得られました。Fig. 5 に LogPow と回収率をプロットした図を示します。幅広い極性の農薬を良好な回収率で分析できました。

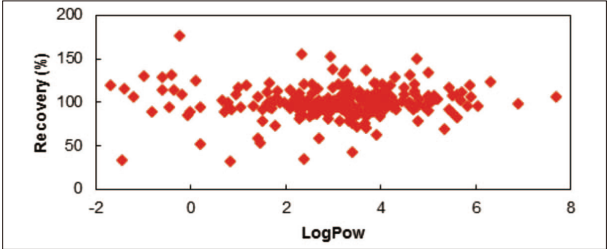


Fig. 5 トマト分析における LogPow - 回収率
LogPow-Recovery in Tomato Analysis

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2015年8月
島津コールセンター ☎ 0120-131691
(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。