

市販ミニカートリッジを用いた農薬分析の 前処理について (第2報)

—— 色素の多い試料のクリーンナップについて ——

土佐林誠一 佐藤 稔 大内 格之 菊地由生子

要 旨

前報において「セップバックカートリッジカラムを用いた農薬分析の前処理について」を報告したが、色素の多い試料については、クリーンナップが不十分になるという問題点が残った。

今回、この点の解決のため、セップバックプラスフロリジルを2個直列に連結したカラムで色素除去のための前処理を行い、さらに、活性炭カラム、セップバックフロリジルによりクリーンナップを行う方法を検討した。

実試料として、ほうれんそう、カボチャ、メロン、トマトを使い、添加回収試験を行ったところ、68.0~105.3%の回収率となり、クロマトグラム上も特に妨害物質の影響はみられなかった。

今回の検討により、色素の多い試料についてもクリーンナップが出来ることとなった。

1. 結 言

前報¹⁾で市販ミニカートリッジによる塩素系農薬分析のクリーンナップを検討したが、ほうれんそう等色素の多い試料についてクリーンナップが不十分になるという問題点が残った。

今回、この点の解決のため、セップバックプラスフロリジルを2個直列に連結したカラムで、色素除去のための前処理を行い、さらに活性炭カラム、セップバックフロリジルによりクリーンナップを行う方法を検討し、若干の知見を得たので報告する。

2. 方 法

2-1 試 薬

n-ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムは、いずれも残留農薬分析用を使用した。

ミニカートリッジはウォータース社製セップバックプラスフロリジル(充填剤量 910mg)、セップバックフロリジル(充填剤量 900mg)を使用した。

農薬標準品：和光純薬工業(株)製

活性炭：和光純薬工業(株)製ダルク G60

粉末セルロース：ワットマン社製 CF11

2-2 装 置

ガスクロマトグラフ 島津 GC-7AG

検出器 ECD

データ処理装置 島津 C-R4A

2-3 使用条件

カラムおよびカラム温度

(1) 2%DEGS-0.5% H_3PO_4 (3 2mm i.d.×2 1m)

カラム温度 180℃ (有機塩素系殺虫剤)

210℃ (フタルイミド系殺菌剤)

(2) 2%OV-17 (3 2mm i.d.×2 1m)

カラム温度 210℃ (有機塩素系殺虫剤)

240℃ (フタルイミド系殺菌剤)

試料注入口温度 280℃

試料注入量 3 μ l

キャリアーガス流量 60ml/min

2-4 分 析 法

(1) 抽 出

試料 10g を取り、抽出法については厚生省生活衛生局食品化学課編「残留農薬分析法 Draft」²⁾に準拠した。

(2) クリーンナップ

セップバックプラスフロリジルを2個直列に連結し、あらかじめ、ジエチルエーテル、n-ヘキサン各 20ml でコンディショニング後、抽出液を加え、ジエチルエーテル 20ml で溶出し、40℃以下の水浴上で約 5ml に濃縮した。

次に、内径 15mm、長さ 30cm のクロマト管に無水硫酸ナトリウム約 5g、活性炭混合物(ダルク G60

CF11=1・10)2.5g, ついで無水硫酸ナトリウム約5gをn-ヘキサンによる湿式で充填した。

このカラムに上記濃縮液を加え, 80%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン200mlで溶出する。溶出液を40℃以下の水浴上で約5mlに濃縮した。

セップパックフロリジルをあらかじめ, ジエチルエーテル, n-ヘキサン各20mlでコンディショニング後, 濃縮液を负荷し, 15%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン20ml及びジエチルエーテル15mlで溶出した。

第1画分は40℃以下の水浴上で5mlに濃縮し有機塩素系殺虫剤の試験に供し, 第2画分は同様に処理し, フタルイミド系殺菌剤の試験に供した。

3. 結果および考察

3-1 市販ミニカートリッジによる前処理の検討

セップパックプラスフロリジルを2個直列に連結したカラムで, 色素除去のための前処理を行ったが, このカラムについて溶出条件を検討した結果, ジエチルエーテル14mlで溶出することにより, 今回, 検討対象とした農薬についてはほぼ回収され, 回収率は88.2~104.8%であった。このことより, 安全率を1.5倍程度として, ジエチルエーテル20mlで溶出することとした。また, 各農薬の溶出曲線をFig. 1~3に示した。

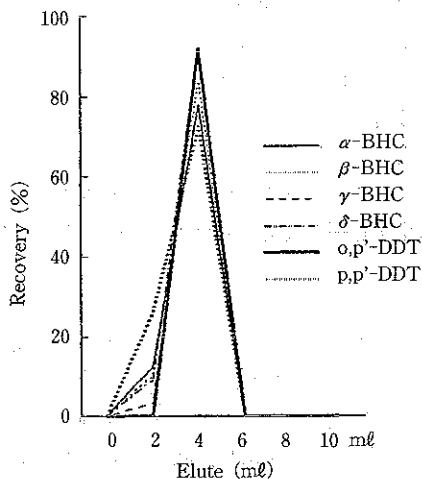


Fig. 1 Elution Patterns of Organochlorine Insecticides from jointed Two Sep-Pak Plus Florisil Cartridges with Diethyl Ether

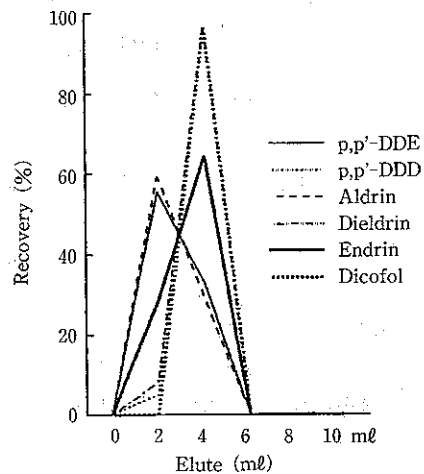


Fig. 2 Elution Patterns of Organochlorine Insecticides from jointed Two Sep-Pak Plus Florisil Cartridges with Diethyl Ether

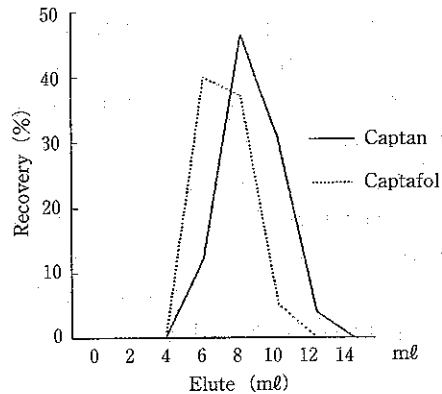


Fig. 3 Elution Patterns of Phthalimide Fungicides from jointed Two Sep-Pak Plus Florisil Cartridges with Diethyl Ether

3-2 活性炭カラムによるクリーンアップの検討

活性炭カラムによるクリーンアップについては, 残留基準の設定の際, 国立衛生試験所が試験法として発表³⁾しているが, 今回の検討においては, ミニカートリッジにより前処理を行った後のクリーンアップであるため, 活性炭混合物の量を半分とし, 回収率の向上をはかった。溶出を80%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン200mlでおこなったところ, δ -BHCについて, 50.6%の回収率であったが, 実試料による添加回収試験で, 同様におこなったところ, 試料成分による

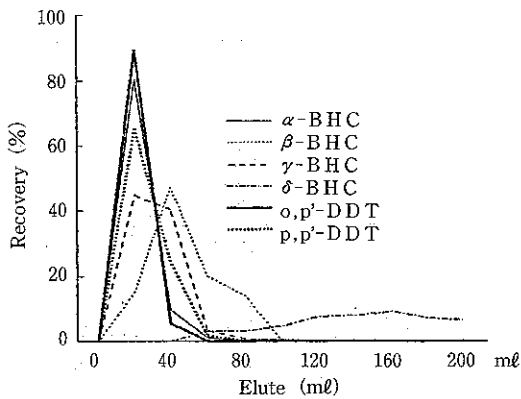


Fig. 4 Elution Patterns of Organochlorine Insecticides from activated Charcoal Column with 80% Diethyl Ether-n-Hexane

*activated Charcoal Column; Darco G60 · CF11=1 : 10

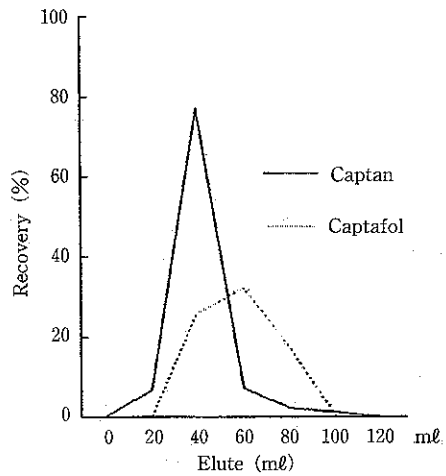


Fig. 6 Elution Patterns of Phthalimide Fungicides from activated Charcoal Column with 80% Diethyl Ether-n-Hexane

*activated Charcoal Column; Darco G60 · CF11=1 · 10

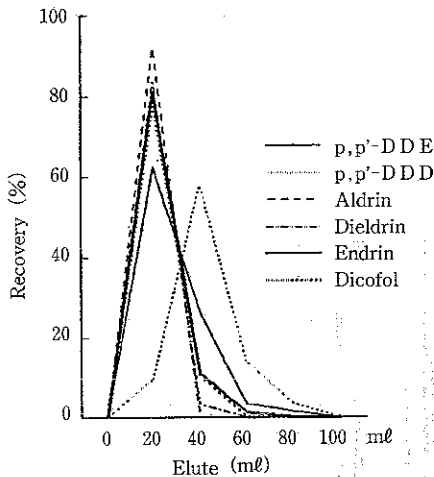


Fig. 5 Elution Patterns of Organochlorine Insecticides from activated Charcoal Column with 80% Diethyl Ether-n-Hexane

*activated Charcoal Column; Darco G60 · CF11=1 · 10

マトリックス効果により 68.0~86.6%の回収率となり、多成分分析としては満足できるものと考えられた。その他の農薬については、80%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン120mlでほぼ回収され、回収率は、75.5~97.0%であった。以上のことより、80%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン200mlで溶出することとした。また、各農薬の溶出曲線をFig. 4~6に示した。

3-3 市販ミニカートリッジによる分画の検討

前報¹⁾の方法で、セップバックフロリジルにより、有機塩素系殺虫剤とフタルイミド系殺菌剤を分画した。すなわち、有機塩素系殺虫剤については15%ジエチルエーテル含有n-ヘキサン20ml、フタルイミド系殺菌剤については、溶出曲線の検討結果に安全率を1.5倍程度として、ジエチルエーテル15mlで溶出することとした。

3-4 実試料による添加回収試験

ほうれんそう(2検体)、カボチャ(1検体)、メロン(1検体)、トマト(1検体)の5検体について、添加回収試験を試みた。その結果はTable 1の通りであり、回収率は68.0~105.3%であった。また、そのクロマトグラムは、有機塩素系殺虫剤の混合標準品についてはFig. 7、回収試験を行ったものについてはFig. 8に示す通りであり、フタルイミド系殺菌剤については、同様にFig. 9, 10に示した。

添加回収試験のクロマトグラムFig. 8, 10について、目的とする農薬よりも早いリテンションタイムに妨害ピークが見られるが、ほぼクリーンナップは達成されており、回収率も多成分分析としては、満足できるものと考えられた。

Table 1 Recovery of Organochlorine Pesticides from Added Samples

Pesticide	Added (ppm)	Recovery (%)				
		Spinach I	Spinach II	Pumpkin	Melon	Tomato
α -BHC	0.05	82.2	83.8	73.8	88.8	77.2
β -BHC	0.05	77.4	76.2	102.0	82.4	77.8
γ -BHC	0.05	75.4	70.0	88.0	90.2	83.8
δ -BHC	0.05	70.0	68.0	69.8	86.6	69.2
<i>o,p'</i> -DDT	0.05	69.6	71.4	83.2	80.4	86.4
<i>p,p'</i> -DDT	0.05	76.2	78.4	81.4	89.8	91.2
<i>p,p'</i> -DDE	0.05	70.7	86.5	76.6	91.4	88.8
<i>p,p'</i> -DDD	0.05	74.2	82.4	76.2	93.8	86.4
Aldrin	0.05	87.8	77.8	72.0	91.0	77.0
Dieldrin	0.05	93.1	73.0	79.8	80.4	87.2
Endrin	0.05	73.4	70.4	77.6	79.6	99.0
Dicofol	0.5	88.9	70.7	78.8	96.9	105.3
Captan	0.5	76.1	83.6	96.1	94.7	91.3
Captafol	0.5	73.1	68.7	80.8	87.2	79.0

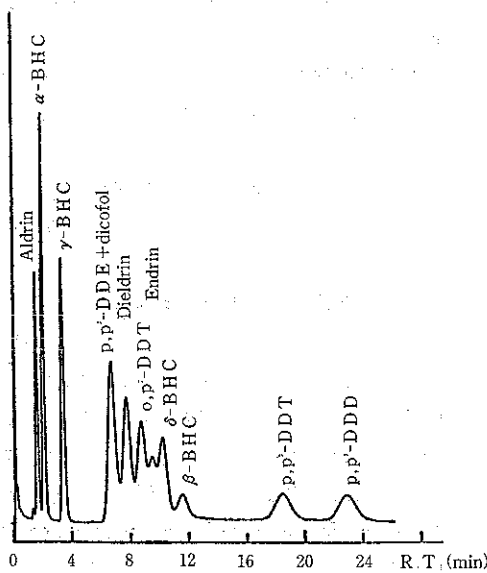


Fig. 7 Gas Chromatograms of Standard-Organochlorine Insecticides (Each 0.05 ppm)
Column: 2%DEGS+0.5% H_3PO_4

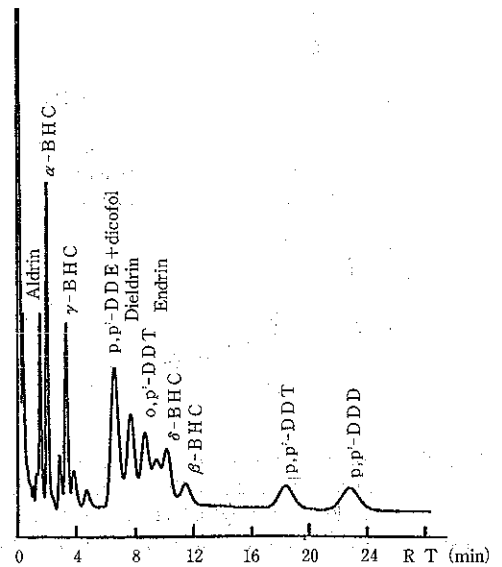


Fig. 8 Gas Chromatograms of Recovery Test for Organochlorine Insecticides in Spinach (Each added 0.05 ppm)
Column: 2%DEGS+0.5% H_3PO_4

4. 結 語

前年の市販カートリッジカラムを使用したクリーンナップの検討において、課題であった色素の多い試料のクリーンナップについて、セップパックプラスフロ

リジルカラム、活性炭カラム、セップバックフロリジルカラムによる3段階のクリーンナップを行うことにより、色素を除去することができ、回収率は68.0~105.3%であり、得られたクロマトグラムも良好なも

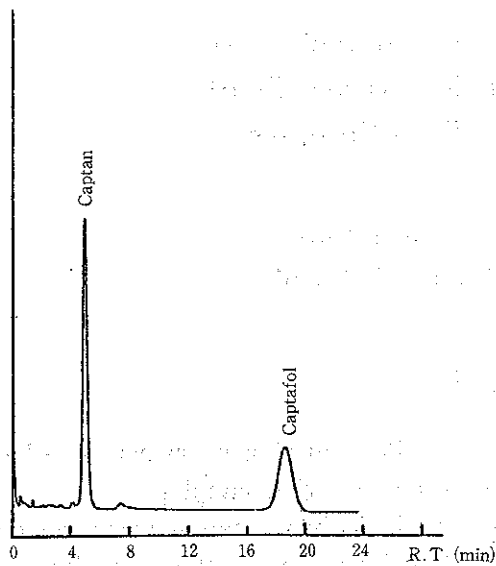


Fig. 9 Gas Chromatograms of Standard-Phthalimide Fungicides (Each 0.5 ppm)
Column: 2%DEGS+0.5% H_3PO_4

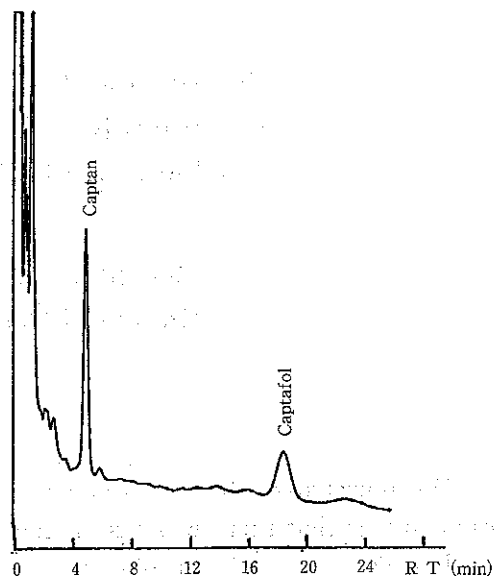


Fig. 10 Gas Chromatograms of Recovery Test for Phthalimide Fungicides in Spinach (Each 0.5 ppm)
Column: 2%DEGS+0.5% H_3PO_4

のであった。

5. 文 献

1) 土佐林誠一, 他・札幌市衛生研究所年報, 17, 105-109, 1990.

- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課編: 残留農薬分析法 Draft, p4-15, 日本食品衛生協会, 1986.
- 3) 武田明治・食品衛生研究 Vol. 23, No 8, 27-35, 1973.

Pretreatment of Pesticide Analysis with
Commercial Minicartridges (Part Two)
— Clean-up of Pigment-Rich Samples —

Seiichi Tosabayashi, Minoru Sato,
Kakuyuki Ouchi and Yuko Kikuchi

ABSTRACT

When pretreatment of pesticide analysis with Sep-Pak Cartridges was performed, the problem was that there was insufficient clean-up of pigment-rich samples.

In order to solve this problem, we examined a method where clean-up was conducted with both an activated Charcoal Column and Sep-Pak Plus Florisil after removing most of the pigment by using the column connected with two Sep-Pak Plus Florisil in series. The additive recovery test with actual samples such as spinach, pumpkin, melon and tomato showed a 68.0-105.3% recovery rate, and the effect of interfering substances was not detected on the chromatogram.

The results of this investigation indicate that clean-up can be conducted even for pigment-rich samples.