

Agilent 8890 GC と 4 つの検出器による 果実および野菜中の有機リン系および 有機塩素系農薬の分析

著者

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd,
Shanghai 200131 P.R.China

概要

このアプリケーションノートでは、中国の規格 NY/T 761-2008¹ に準拠して、果実および野菜中の有機リン系および有機塩素系残留農薬を測定するための効果的で信頼性の高い分析メソッドについて説明します。パージなしの 2 ウェイのキャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) デバイスを使用して、サンプルを 1:1 で 2 本のカラムへ分割した後に、それぞれを 2 つの検出器で検出しました。このアプリケーションノートでは、NY/T 761-2008 に記載されている従来の前処理手順と比較して簡素化された QuEChERS (Quick (高速)、Easy (簡単)、Cheap (低価格)、Effective (効果的)、Rugged (高い耐久性)、Safe (安全) の略) メソッドを使用して、十分なサンプルマトリックススクリーンアップを行うと同時に低濃度の成分の検出を行いました。Agilent 8890 GC システムと 4 つの検出器を使用し、有機リン系および有機塩素系農薬の両方について、面積の再現性、直線性、回収率を評価しました。

はじめに

農薬の使用は、害虫の予防や駆除において重要な役割を果たし、この結果、農産物の収穫高が増加してきました。よく使用されている2つの農薬類は、有機リン系および有機塩素系の化学構造を有しています。

果実と野菜中の有機リン系および有機塩素系の残留農薬の分析には、ガスクロマトグラフィー (GC)、ガスクロマトグラフィー / 質量分析 (GC/MSD)、ガスクロマトグラフィー / トリプル四重極質量分析計 (GC/MS/MS) メソッドが広く使用されています。これに対応して、中国ではこれらの農薬の分析のための一連の規格を発行しています。NY/T 761-2008 には、電子捕獲検出器 (ECD) と蛍光光度検出器 (FPD) を用いた GC メソッドが記述されています。また、GB/T 19648-2006² では 500 種類の農薬用の GC/MSD メソッド、GB 23200.113-2018³ では 208 種類の農薬用の GC/MS/MS メソッドについて記述しています。質量分析メソッドは、定性分析において明らかな優位性があり、数十または数百種類の残留農薬を高効率で同時に分析できます。このため、機器は非常

に高価となります。ガスクロマトグラフィーは MS と比べると定性分析性能が劣りますが、その選択的な検出器と安価な検出コストのために現在も多くのラボで使用されています。ECD は、塩素に対して優れた選択性があり、有機塩素系農薬の分析に適しています。FPD は、硫黄とリンに対して高い選択性があり、有機リン酸系農薬の分析に適しています。NY/T 761 メソッドでは、1 次カラムと確認カラムを組み合わせて使用して、正確な定性分析を実現し、偽陽性結果を防ぎます。このデュアルカラム手法は、2 つの FPD と 2 つの ECD と組み合わせることによって、有機リン系および有機塩素系農薬の両方について定量結果も提供します。通常、NY/T 761 メソッドを厳格に順守するには、2 つの GC システムが必要になります。しかし、8890 GC は 2 つの FPD と 2 つの ECD を 1 つの機器に取り付けることができるため、他のラボ GC よりも高い柔軟性を実現できます。これにより、ハードウェアを変更することなく、有機リン系農薬と有機塩素系農薬の両方を分析できます。必要となるのは、異なる検出器に別のカラムを再び取り付けることだけです。

複数の農薬の残留物を分析する場合は、作業効率と感度に直接的な影響があるサンプル前処理が重要です。NY/T 761 メソッドでは、従来の手作業による抽出およびクリーンアップ手順を前処理に使用します。有機塩素系農薬と有機リン系農薬では、クリーンアップ手順が異なります。つまり、有機塩素系農薬と有機リン系農薬の両方をテストする必要がある場合は、1 つのサンプルに対して 2 つの異なる前処理が必要です。QuEChERS は、よく使用されるサンプル前処理メソッドで、ハイスループトサンプル分析に最適です。最も重要なことは、有機塩素系農薬と有機リン系農薬に対して同じサンプル前処理プロセスを使用できることです。これにより、分析の効率が大幅に向上します。

実験方法

装置構成

この一連の実験では、SSL 注入口付きの 8890 GC に 2 つの ECD と 2 つの FPD を取り付けて使用しました。パーズなしの 2 ウェイ CFT デバイスを使用して、サンプルを 1:1 で 2 本のカラムに分割し、2 つの検出器で検出しました。有機リン系農薬分析用の 1 次カラムと確認カラムは、それぞれ Agilent HP-50+ と Agilent HP-1 でした。有機塩素系農薬の分離には、Agilent DB-5 の 1 次分析カラムと Agilent DB-17 の確認カラムからなるデュアルカラムのデュアル-ECD システムを使用しました。有機リン系農薬と有機塩素系農薬の分析は、温度プログラムが異なるために同時には実行できませんでした。Agilent 7890 GC が最大で 3 つの検出器を取り付けられるのに対して、8890 GC はさらに柔軟性が高く、最大で 4 つの検出器を同時に取り付けられます。このため、ハードウェアの交換が不要です。必要なことは、適切なカラムを正しい検出器に再び取り付けることだけです。図 1 に、機器のセットアップの概略図を示しています。表 1 に、この分析で使用したクロマトグラフィー条件を示します。

試薬および調製

すべての試薬と溶媒には、HPLC グレードのものを使用しました。アセトニトリル (ACN) およびヘキサンは J&K Scientific 社から購入しました。アセトンは ANPEL Laboratory Technologies (上海) Inc から購入しました。すべての有機リン系および有機塩素系の単体標準は、J&K Scientific 社および ANPEL Laboratory Technologies (上海) Inc. から購入しました。

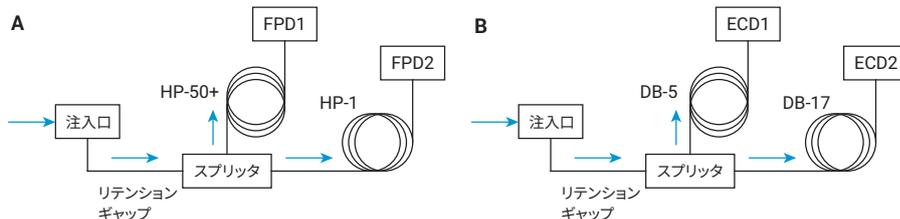


図 1. Agilent キャピラリー・フロー・テクノロジーのメークアップガスなしの 2 ウェイスプリッタ (p/n G3181B) と、1 次カラムおよび確認カラムへの 1 回の注入による同時確認の機器セットアップの概略図。(A) リン系検出用 FPD、(B) 塩素系検出用 ECD

表 1. クロマトグラフィー条件

有機リン系メソッド	
GC	2 つの FPD を搭載した Agilent 8890 GC
注入口	スプリット/スプリットレス 温度: 220 °C スプリットレスモード、0.75 分でパーズ流量 60 mL/min
ライナ	Agilent ウルトラライナート、スプリットレス、シングルテーパー、ガラスウール入り (p/n 5190-2293)
注入	2 µL
リテンションギャップ	0.5 m × 内径 0.53 mm 不活性化フューズドシリカチューブ (p/n 160-2535-5)
カラム	カラム 1: Agilent HP-50+ 30 m × 0.53 mm、1 µm (p/n 19095L-023) カラム 2: Agilent HP-1 30 m × 0.53 mm、1.5 µm (p/n 19095Z-323)
キャリア	窒素、10 mL/min、定流量 (カラム 1 も 2 もカラム流量は同じ)
オープン	150 °C (2 分間)、8 °C/min で 250 °C まで昇温 (12 分間)
FPD Plus 1 および 2	温度: 250 °C エミッションブロック: 150 °C、 水素: 60 mL/min 空気: 60 mL/min メークアップガス (N ₂): 60 mL/min

有機塩素系メソッド	
GC	2 つの ECD を搭載した Agilent 8890 GC
注入口	スプリット/スプリットレス 温度: 200 °C スプリットモード、スプリット比: 10:1
ライナ	Agilent ウルトラライナート、スプリット、低圧力損失、ガラスウール入り (p/n 5190-2295)
注入	2 µL
リテンションギャップ	0.5 m × 内径 0.53 mm 不活性化フューズドシリカチューブ (p/n 160-2535-5)
カラム	カラム 1: Agilent DB-5 30 m × 0.25 mm、0.25 µm (p/n 122-5032) カラム 2: Agilent DB-17 30 m × 0.25 mm、0.25 µm (p/n 122-1732)
キャリア	窒素、1 mL/min、定流量 (カラム 1 も 2 もカラム流量は同じ)
オープン	150 °C (2 分間)、6 °C/min で 270 °C まで昇温 (12 分間、デルタメトリン分析の場合は 23 分維持)
ECD 1 および 2	温度: 320 °C メークアップガス (N ₂): 25 mL/min

溶液および標準試料

表 2 に、54 種類の有機リン系農薬を 4 つのグループに分けて示します。機器での各農薬の応答値に応じて、同一グループの単体農薬標準溶液の一定量を正確に加えて、アセトンで希釈しました。同一メソッドを使用して、4 つのグループの有機リン系農薬混合物の原液を前処理しました。キャリブレーション標準はマトリックスブランクで希釈しました (サンプル前処理を参照)。

表 2. Agilent HP-50+ カラムでの有機リン系農薬分析データの結果

No.	名前	直線性範囲 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回収率 (%)	グループ
				低	中	高			
1	ジクロロホス	0.05 ~ 0.5	0.9982	2.8	1.5	1.5	0.004	108.9	1
2	アセフェート	0.05 ~ 0.5	0.9989	4.6	3.1	1.6	0.007	97.7	1
3	ジクロトホス	0.05 ~ 0.5	0.997	4.3	2.3	1.6	0.007	105.3	1
4	ジスルホトン	0.05 ~ 0.5	0.9984	3.1	2.7	2.1	0.006	118.2	1
5	ジメトエート	0.05 ~ 0.5	0.9981	0.6	1.6	1.3	0.002	111.4	1
6	パラチオンメチル	0.05 ~ 0.5	0.9984	1.6	2.1	1.6	0.003	116	1
7	クロルピリホス	0.05 ~ 0.5	0.9982	2.7	1.7	1.3	0.003	115.1	1
8	ピリミホスエチル	0.05 ~ 0.5	0.9985	2.6	1.4	1.4	0.003	111.8	1
9	フェンチオン	0.05 ~ 0.5	0.999	3	2.4	1.6	0.005	111	1
10	ホキシム	0.2 ~ 2.0	0.9922	4.4	2.8	3.6	0.05	110.9	1
11	ジタリムフォス	0.05 ~ 0.5	0.9994	2.6	1.6	1.1	0.004	70.4	1
12	トリアゾホス	0.05 ~ 0.5	0.9992	3.6	2	2.4	0.007	104.5	1
13	ホスメット	0.2 ~ 2.0	0.9998	2.2	2.2	1.6	0.009	102	1
14	トリクロルホソ	0.2 ~ 2.0	0.999	3	3.5	2.2	0.05	115.4	2
15	エトプロホス	0.05 ~ 0.5	0.9987	1.2	1.5	1.9	0.004	98.5	2
16	ホレート	0.05 ~ 0.5	0.9988	2	1.2	1.9	0.004	97.4	2
17	オメトエート	0.05 ~ 0.5	0.9982	4.5	3.7	1.8	0.008	102.5	2
18	ダイアジノン	0.05 ~ 0.5	0.998	2.5	1.5	1.9	0.006	95	2
19	ホノホス	0.05 ~ 0.5	0.9968	3.5	2.3	2.2	0.003	87.4	2
20	クロルピリフォスメチル	0.05 ~ 0.5	0.9986	2.4	1.2	1.7	0.004	92.1	2
21	パラオキソン	0.05 ~ 0.5	0.9991	3.5	2	1.1	0.007	97.2	2
22	フェントロチオン	0.05 ~ 0.5	0.9992	2.9	2.8	1.4	0.005	97.4	2
23	プロモホス	0.05 ~ 0.5	0.9986	3.6	3.1	1.1	0.009	100.2	2
24	プロモホスエチル	0.05 ~ 0.5	0.999	2.2	1.6	0.9	0.007	101	2
25	プロフェノホス	0.05 ~ 0.5	0.9995	3.4	2.7	0.8	0.008	104.7	2
26	エチオン	0.05 ~ 0.5	0.9995	1.6	1.7	0.8	0.004	111.6	2
27	ピラゾホス	0.2 ~ 2.0	0.9998	2.4	3.1	2.4	0.02	108.6	2
28	クマホス	0.2 ~ 2.0	0.9997	4.2	2.6	2.6	0.02	107.1	2
29	メタミドホス	0.05 ~ 0.5	0.9999	3.5	3.2	2.9	0.004	107.7	3
30	スルホテップ	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.1	1.2	1.7	0.001	94.1	3
31	テルブホス	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.2	2.1	2.2	0.003	94	3
32	モノクロトホス	0.05 ~ 0.5	0.9995	3.2	0.8	1.6	0.004	93.4	3
33	ジクロフェンチオン	0.05 ~ 0.5	0.9999	3.4	1.7	1.4	0.003	93.2	3
34	フェンクlorホス	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.2	1.4	1.5	0.003	94.7	3
35	ピリミホスメチル	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.8	2	1.5	0.004	94.2	3
36	パラチオン	0.05 ~ 0.5	0.9997	3.2	1.5	1.3	0.003	93.9	3
37	イソフェンホス	0.05 ~ 0.5	0.9999	3.9	3	2.1	0.005	93.5	3
38	メチダチオン	0.05 ~ 0.5	0.9998	2.7	1.7	1.3	0.004	93.6	3
39	ホスホランメチル	0.05 ~ 0.5	0.998	2.3	2.9	1.7	0.01	102	3
40	ファムファー	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.7	2.6	3.2	0.02	102	3
41	ホサロン	0.2 ~ 2.0	0.9993	2.9	3.1	2.3	0.008	102	3
42	アジンホスエチル	0.2 ~ 2.0	0.9996	2.8	2.3	1.7	0.02	116.5	3
43	ナレド	0.1 ~ 1.0	0.9999	2.6	3.3	1.9	0.02	95.5	4
44	メビンホス	0.05 ~ 0.5	0.9998	3.9	2.6	1.3	0.005	118.1	4
45	プロベタンホス	0.05 ~ 0.5	0.9995	4	2.8	1.4	0.007	101.5	4

表 3 に、41 種類の有機塩素系農薬を 3 つのグループに分けて表示します。同一グループの単体農薬標準溶液の一定量を正確に加えて、ヘキサンで希釈しました。同一メソッドを使用して、3 つのグループの有機塩素系農薬混合物の原液を前処理しました。キャリブレーション標準はマトリックスブランクで希釈しました (サンプル前処理を参照)。

表 2. Agilent HP-50+ カラムでの有機リン系農薬分析データの結果 (続き)

No.	名前	直線性範囲 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回収率 (%)	グループ
				低	中	高			
46-1	ホスファミドン-1	0.1 ~ 1.0	0.9999	3.6	1.9	0.9	0.02	100.7	4
46-2	ホスファミドン-2								4
47	トリクロロナート	0.05~0.5	0.9999	2.3	2.7	1.1	0.004	97.5	4
48	馬拉チオン	0.05 ~ 0.5	0.9999	1.9	1.9	1	0.005	98.1	4
49	イソカルボホス	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.6	1.8	1	0.004	96.9	4
50	キナルホス	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.8	1.6	1	0.004	97	4
51	テトラクロロピンホス	0.05 ~ 0.5	0.9998	2.1	2.4	0.8	0.007	97.9	4
52	ホスホラン	0.05 ~ 0.5	0.9999	2.7	3.3	2.5	0.02	97.2	4
53	EPN	0.05 ~ 0.5	0.9993	2.8	3.8	1.8	0.009	100.4	4
54	アジンホスメチル	0.2 ~ 2.0	0.9995	2	3.7	1.5	0.02	91.3	4

表 3. Agilent DB-5 カラムでの有機塩素系農薬分析データの結果

No.	名前	直線性 範囲 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回収率 (%)	グループ
				0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.5 mg/kg			
1	α-BHC	0.05 ~ 0.5	0.9996	1.1	1.2	1	0.00003	98.6	1
2	シマジン	0.05 ~ 0.5	0.9931	0.8	1.3	1	0.002	88.1	1
3	アトラジン	0.05 ~ 0.5	0.9912	2.1	0.9	1	0.002	78.3	1
4	δ-BHC	0.05 ~ 0.5	0.9991	0.6	1.3	1	0.00003	93.7	1
5	ヘプタクロル	0.05 ~ 0.5	0.9996	0.8	1.1	0.8	0.00003	118.6	1
6	アルドリン	0.05 ~ 0.5	0.9997	0.6	1.2	0.8	0.00004	108.5	1
7	o,p'-DDE	0.05 ~ 0.5	0.9997	1.1	1.2	0.7	0.00004	101.7	1
8	p,p'-DDE	0.05 ~ 0.5	0.9998	0.7	1.1	0.9	0.00005	106.6	1
9	o,p'-DDD	0.05 ~ 0.5	0.9996	1.2	1.1	0.8	0.00004	77.3	1
10	p,p'-DDT	0.05 ~ 0.5	0.9997	0.9	0.5	0.5	0.00006	111	1
11	イプロジオン	0.05 ~ 0.5	0.9974	1	1.3	1.7	0.0007	113.5	1
12	ビフェントリン	0.05 ~ 0.5	0.9998	1	1.7	0.8	0.0002	116	1
13	cis-ベルメトリン	0.05 ~ 0.5	0.9999	1.6	2.2	0.8	0.0004	114	1
14-1	シフルトリン-1	0.05 ~ 0.5	0.9982	2.8	1.8	1.1	0.0005	114.8	1
14-2	シフルトリン-2								1
14-3	シフルトリン-3								1
14-4	シフルトリン-4								1
15-1	ε-フルバリネート-1	0.05 ~ 0.5	0.999	2.8	1.4	0.7	0.0005	105	1
15-2	ε-フルバリネート-2								1
16	β-BHC	0.05 ~ 0.5	0.9998	1	0.2	0.8	0.00007	89.2	2
17	γ-BHC	0.05 ~ 0.5	0.9999	1.4	0.3	0.9	0.00003	94.7	2
18	ペンタクロロニトロベンゼン	0.05 ~ 0.5	0.9999	1.2	0.2	0.9	0.00003	91.6	2
19	プロパニル	0.05 ~ 0.5	0.9999	4	1.1	1	0.0002	98.7	2
20	ピンクロゾリン	0.05 ~ 0.5	0.9999	1.9	1.3	0.8	0.00009	89.4	2
21-1	エンドスルファン-1	0.05 ~ 0.5	0.9984	2.1	0.5	0.8	0.00008	94.8	2
21-2	エンドスルファン-2								2
22	p,p'-DDD	0.05 ~ 0.5	0.9995	3.8	2	1	0.00006	96.4	2
23	ジコホール	0.05 ~ 0.5	0.9982	2	2.8	3.3	0.0006	95.6	2
24	λ-シハロトリン	0.05 ~ 0.5	0.9991	2.1	0.4	0.9	0.0001	94.1	2

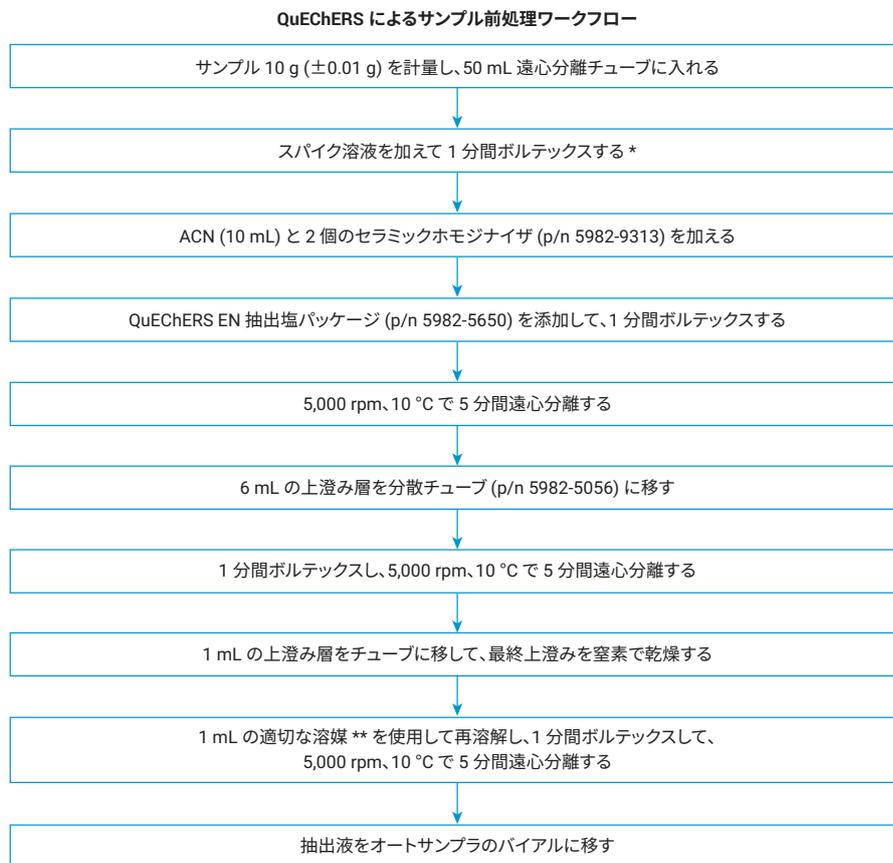
表 3. Agilent DB-5 カラムでの有機塩素系農薬分析データの結果 (続き)

No.	名前	直線性 範囲 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回収率 (%)	グループ
				0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.5 mg/kg			
25	ベルメトリン	0.05 ~ 0.5	0.9987	2.3	1.3	2.2	0.0005	107.5	2
26-1	フルシトリネート-1	0.05 ~ 0.5	0.991	1.3	0.4	1	0.0005	92	2
26-2	フルシトリネート-2								2
27	ジクロラン	0.05 ~ 0.5	0.9998	1.2	1.7	1.7	0.00006	80.1	3
28	ヘキサクロベンゼン	0.05 ~ 0.5	0.9997	0.9	1.8	0.5	0.00004	85.2	3
29	クロロタロニル	0.05 ~ 0.5	0.9996	1	0.3	0.4	0.00006	82.7	3
30	トリアジメホン	0.05 ~ 0.5	0.9997	0.9	1.1	0.6	0.00007	87.4	3
31	プロシミドン	0.05 ~ 0.5	0.9995	0.6	0.5	0.6	0.0001	99.5	3
32	ブタクロール	0.05 ~ 0.5	0.9997	0.7	0.5	0.5	0.0003	89.3	3
33	ディルドリン	0.05 ~ 0.5	0.9997	0.7	0.7	0.6	0.00004	85.7	3
34	エンドリン	0.05 ~ 0.5	0.9996	0.8	0.7	0.5	0.00004	84.6	3
35	クロロベンジレート	0.05 ~ 0.5	0.9983	2.3	1.6	0.3	0.0003	89.5	3
36	o,p'- DDT	0.05 ~ 0.5	0.9998	1.1	0.8	0.5	0.00007	94.1	3
37-1	テトラメトリン-1	0.05 ~ 0.5	0.997	2.2	1.1	2.4	0.0003	85.7	3
37-2	テトラメトリン-2								3
38	フェンプロバスリン	0.05 ~ 0.5	0.9999	0.9	1.1	0.6	0.0002	90.72	3
39-1	シベルメトリン-1	0.05 ~ 0.5	0.997	1.9	0.8	1.1	0.0003	81.7	3
39-2	シベルメトリン-2								3
39-3	シベルメトリン-3								3
39-4	シベルメトリン-4								3
40-1	フェンバレレート-1	0.05 ~ 0.5	0.998	1.2	0.6	0.6	0.0003	93.9	3
40-2	フェンバレレート-2								3
41	デルタメトリン	0.05 ~ 0.5	0.9994	1.4	0.6	0.6	0.0002	86.6	3

サンプル前処理

リンゴサンプルは地域の食料品店で購入しました。10 g の均質化したリンゴサンプルを計量して 50 mL 遠心分離チューブに入れ、2 つのセラミックホモジナイザをサンプルに加えました。QC サンプルに適切な量のスパイク溶液をスパイクして、QC サンプルを約 0.1 mg/kg の定量濃度で作成しました。10 mL のアセトニトリルを遠心分離チューブに加えました。4 g の $MgSO_4$ 、1 g 塩化ナトリウム、1 g のクエン酸ナトリウム、0.5 g のクエン酸 2 ナトリウム 1.5水和物を含む Agilent QuEChERS 抽出塩パッケージ (部品番号 5982-5650) を各遠心分離チューブに加えて抽出しました。Agilent QuEChERS 一般果実および野菜用の分散 SPE 15 mL チューブ (部品番号 5982-5056) を使用してクリーンアップを行いました。色素や脂質の多い果実と野菜の場合は、抽出およびクリーンアップのために別のタイプの QuEChERS パッケージが必要です。図 2 に、サンプル前処理手順の詳細を示します。

スパイク溶液の添加の部分を除いて、サンプルと同じ方法でマトリックスブランクを調製しました。



* これは回収率試験用です。マトリックスブランクの場合は、このステップをスキップしてください。

** 有機リン系農薬にはアセトン、有機塩素系農薬にはヘキサンを使用します。

図 2. リンゴサンプルの QuEChERS 抽出手順のフローチャート

結果と考察

有機リン系農薬の分析

サンプルマトリックスは、農薬分析の結果に大きく影響を与えます。図 3 に、リンゴマトリックスブランクおよびアセトン中の農薬クロマトグラムの比較を示します。青はアセトン中で調製された標準を示し、赤はマトリックスブランク中で調製された標準を示しています。この図から、一部の化合物、特に、アセフェートやメタミドホスなどの分析困難な化合物については、マトリックスブランクを使用して作業溶液を希釈することで感度が上がることがわかります。有機リン系農薬、特にアセフェートやメタミドホスなどの極性を持つ農薬は、広いピークやテーリングを示す傾向があります。マトリックスブランク中ではピーク形状も向上しました。

デュアル FPD GC システムを使用し、1 回の注入での 1 次分析と確認分析を同時に実現しました。今回のシステムでは、Agilent CFT 2 ウェイスプリッタをメーカーアップデバイスなしで使用しました。容易かつ正確なリテンションタイム測定のために、54 種類の有機リン系農薬を 4 つのグループに分けました。図 4～7 に、HP-50+ および HP-1 カラムを使用したグループ 1、2、3、4 の有機リン系農薬の混合物の分析結果を示します。

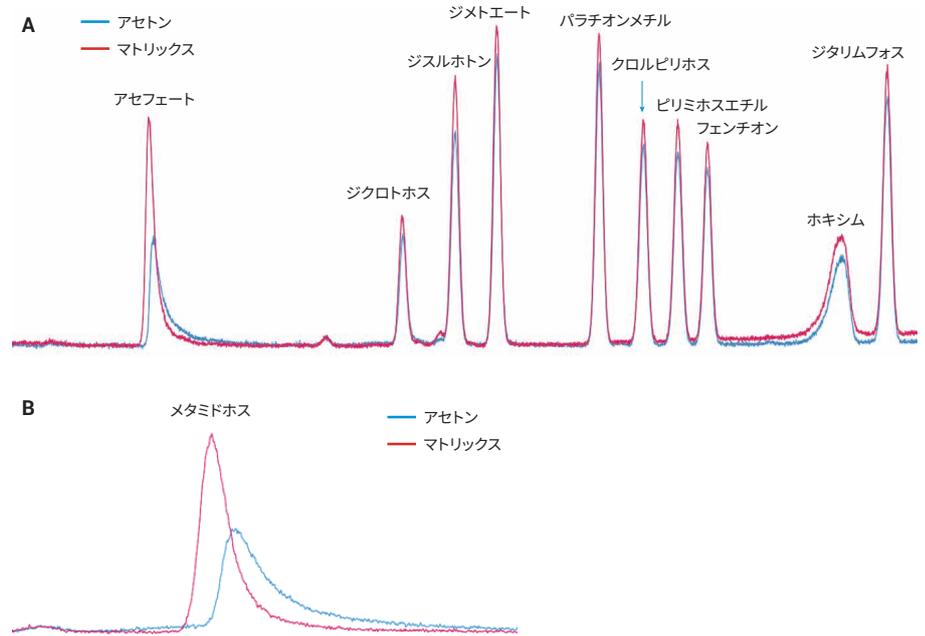


図 3. Agilent HP-50+ 30 m × 0.53 mm、1 μm キャピラリー GC カラムによる、リンゴマトリックスとアセトン (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラムの比較

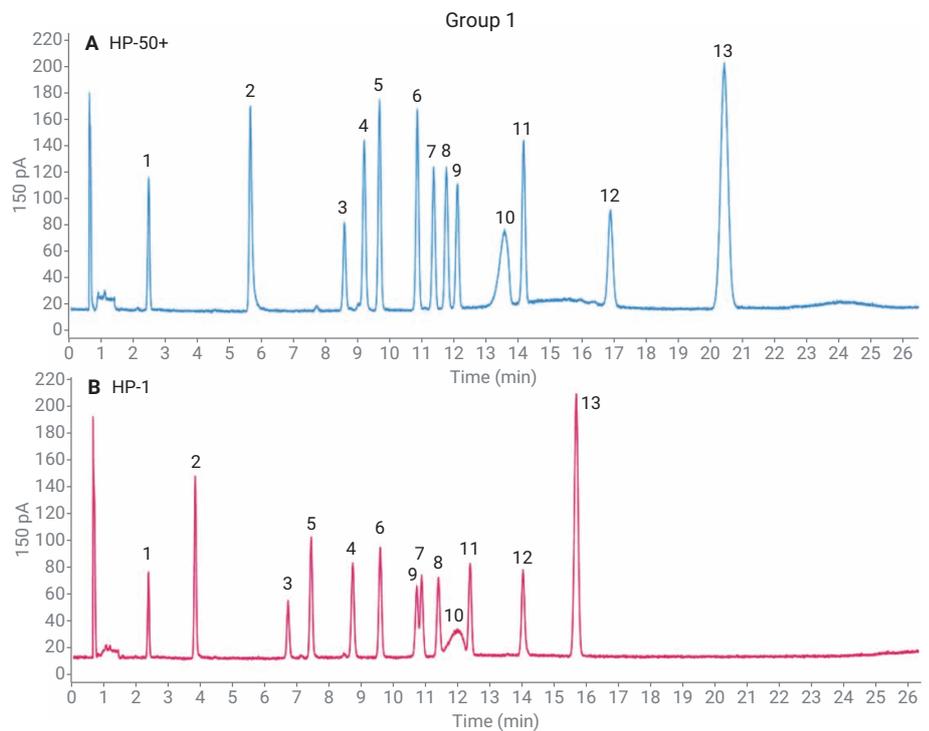


図 4. Agilent HP-50+ および HP-1 キャピラリー GC カラムを使用したデュアルカラムシステムによる、グループ 1 の有機リン系農薬標準溶液 (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラム

適切な標準溶液をマトリックスブランクにスパイクすることにより、マトリックス適合検量線標準およびスパイク済み QC サンプルを調製しました。分析した 44 種類の化合物において、直線性範囲は 0.05 ~ 0.5 mg/kg の範囲でした。ホキシム、ホスメット、トリクロルホン、ピラゾホスなどの応答係数の低い他の混合物の場合、直線性範囲は 0.2 ~ 2 mg/kg でした。表 2 に詳細を示します。すべての有機リン系農薬で、調査した範囲の直線性は R^2 値で 0.992 でした。大半の有機リン系農薬の R^2 値は 0.999 を超えています。表 2 に、HP-5+ カラムを使用した場合の各農薬の相関係数を示します。

リンゴマトリックス中のすべての化合物について、低、中、高の 3 つの濃度レベルで再現性評価を得られました。大多数の化合物について、低レベルは 0.05 mg/kg、中レベルは 0.1 mg/kg、高レベルは 0.5 mg/kg としました。ナレドとホスファミドン以外の応答値の低い化合物の場合は、低、中、高の 3 つの濃度レベルはそれぞれ、0.2、0.4、2 mg/kg としました。表 2 から、すべての化合物で面積 RSD が 5 % 未満であり、このシステムが正確かつ高精度で安定した性能であることがわかります。

メソッド検出限界 (MDL) の計算にはシグナル/ノイズ比 (S/N) を使用しました。MDL のテストには最も低いキャリブレーションレベルを使用しました。すべての化合物の MDL 値を表 2 に示します。

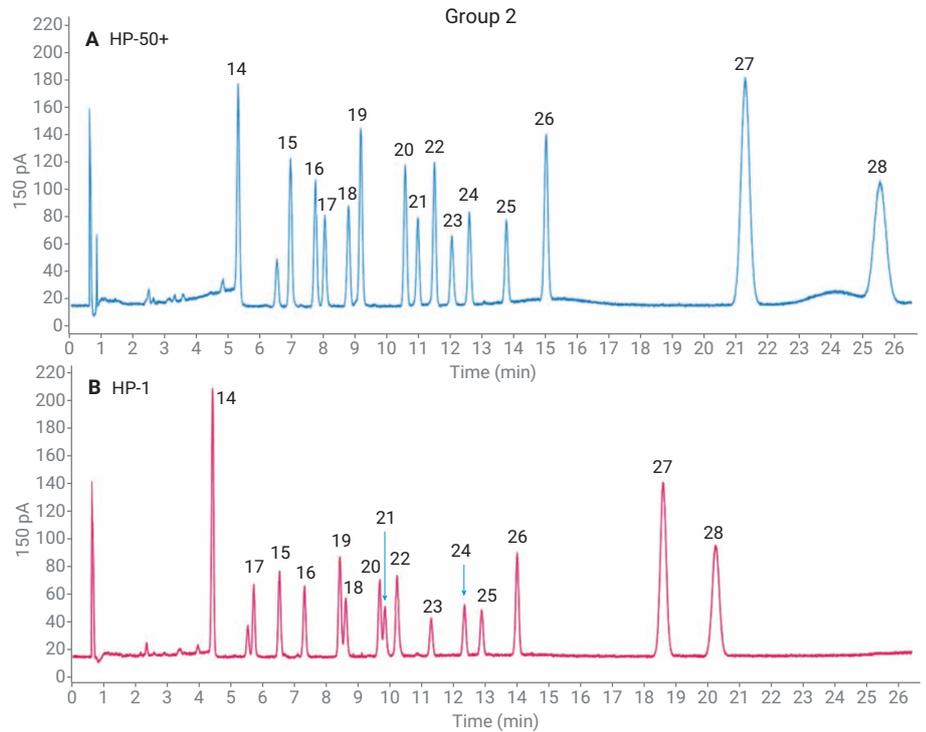


図 5. HP-50+ および HP-1 キャピラリー GC カラムを使用したデュアルカラムシステムによる、グループ 2 の有機リン系農薬標準溶液 (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラム

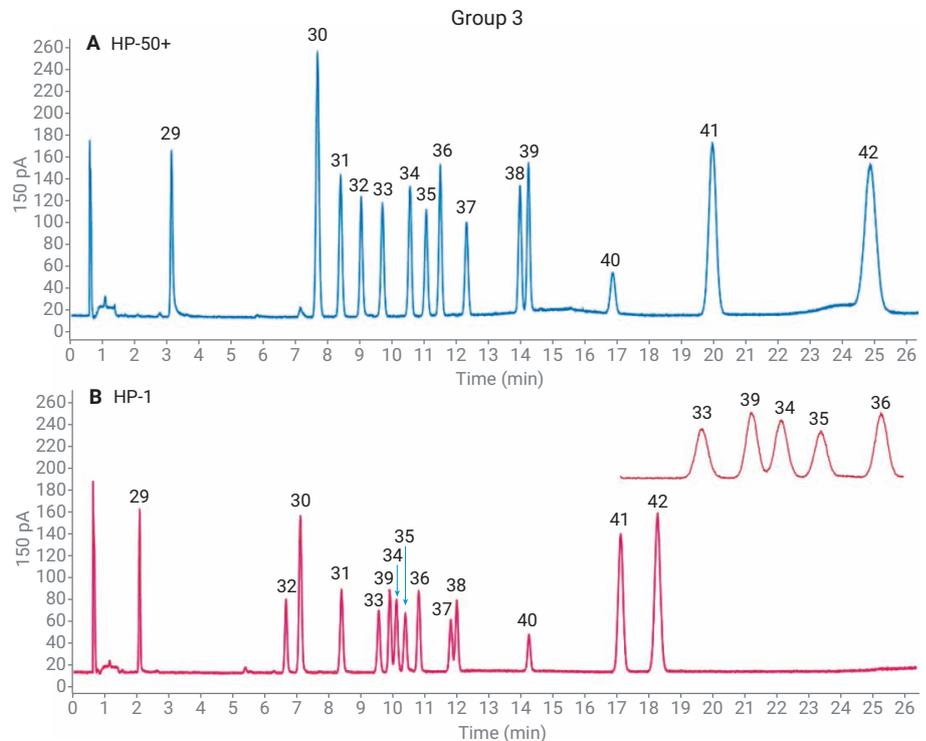


図 6. HP-50+ および HP-1 キャピラリー GC カラムを使用したデュアルカラムシステムによる、グループ 3 の有機リン系農薬標準溶液 (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラム

サンプル前処理のセクションで説明したように、QC サンプルに適切な量のスパイク溶液をスパイクして定量濃度 0.1 mg/kg の QC サンプルを作成しました (ホキシムなどの応答値が低い化合物の場合は、0.4 mg/kg で作成しました)。HP-50+ カラムで回収率を測定し、すべての有機リン系農薬で 70.4 ~ 118.2 % の間の回収率が示されました。表 2 に、各農薬の回収率を示しています。図 8 に示すように、大半の化合物、アセフェートやメタミドホスなどの極性化合物であっても、QuEChERS の優れた抽出およびクリーンアップ手順によって良好な回収率データが得られています。

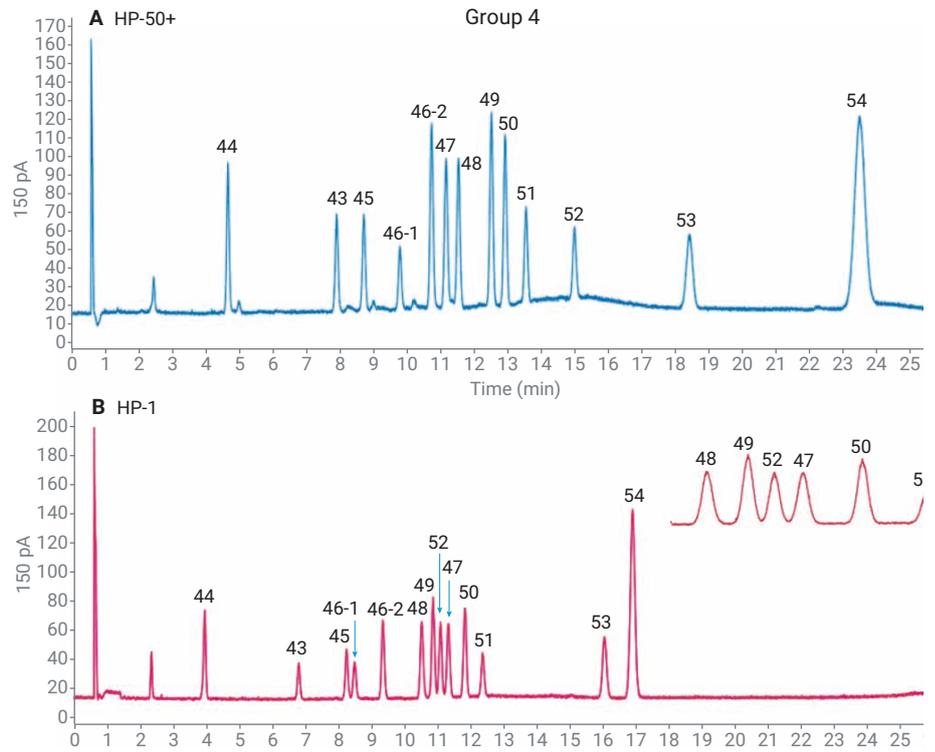


図 7. Agilent HP-50+ および HP-1 キャピラリー GC カラムを使用したデュアルカラムシステムによる、グループ 4 の有機リン系農薬標準溶液 (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラム

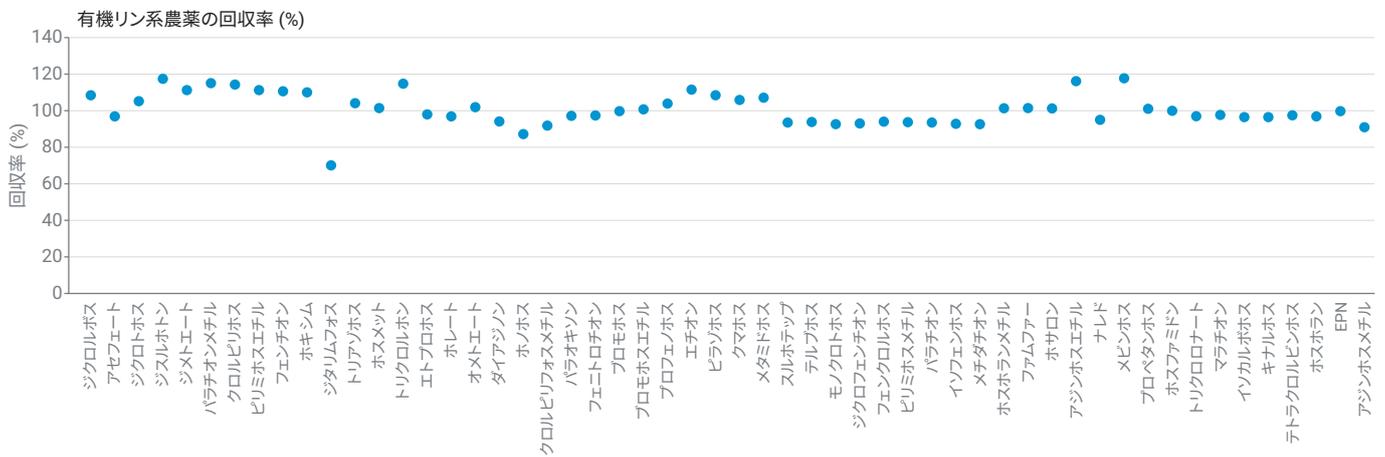


図 8. 有機リン系農薬の回収率データ

有機塩素系農薬の分析

有機リン系農薬の分析と同様に、有機塩素系農薬分析ではデュアル ECD GC システムを使用し、1 回の注入で 1 次分析と確認分析を同時に実施しました。このシステムでは、メークアップデバイスなし、CFT 2 ウェイスプリッタを使用しました。41 種類の有機塩素系農薬は、3 つのグループに分けました。図 9～11 に、DB-5 および DB-17 カラムを使用したグループ 1、2、3 の有機塩素系農薬の混合物の分析結果を示します。

有機塩素系農薬の分析において、シフルトリンやシベルメトリンなどの一部の化合物には異性体があります。これらの異性体のリテンシヨ

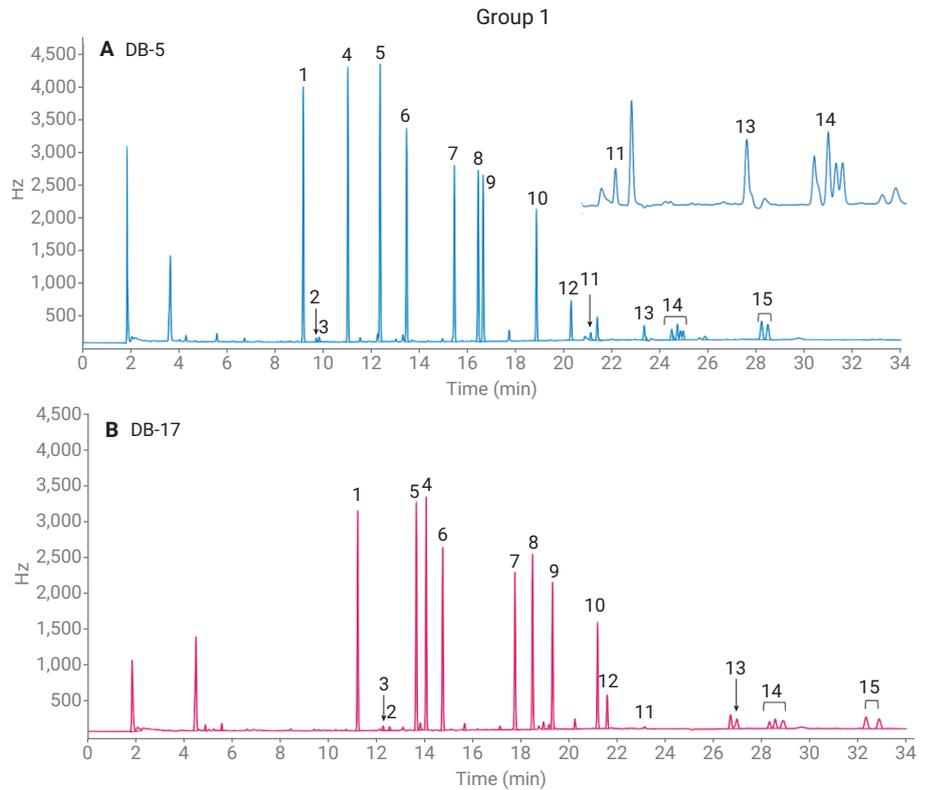


図 9. DB-5 および DB-17 キャピラリー GC カラムを使用したデュアルカラムシステムによる、グループ 1 の有機塩素系農薬標準溶液 (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラム

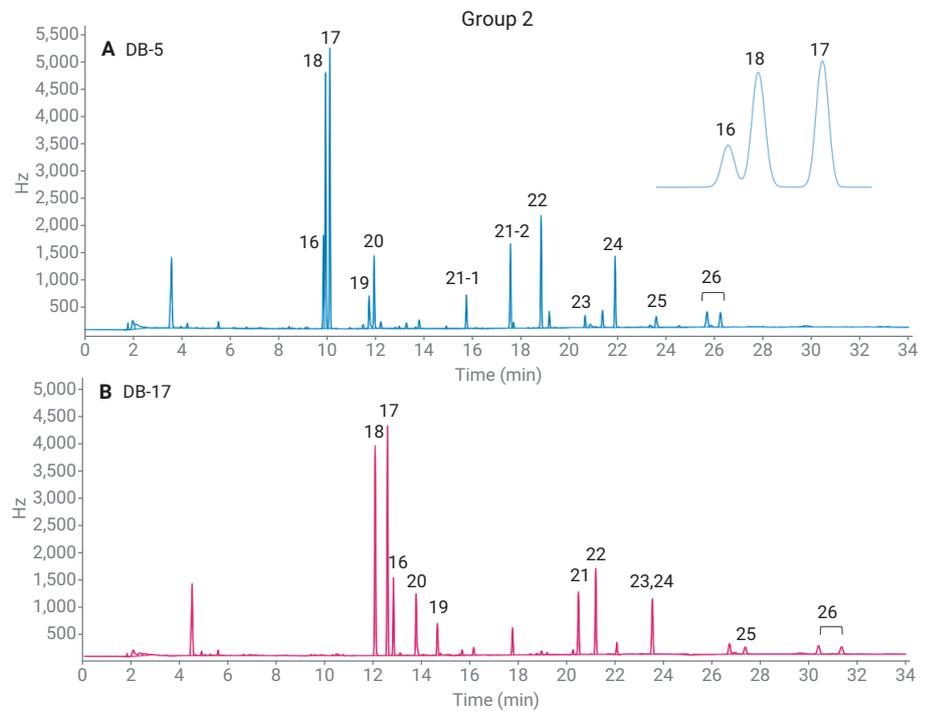


図 10. DB-5 および DB-17 キャピラリー GC カラムを使用したデュアルカラムシステムによる、グループ 2 の有機塩素系農薬標準溶液 (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラム

ンタイムは近接しており、図 12 に示すようにベースラインの分離が困難でした。このため、これらの化合物では、積分パラメータの設定が特に重要です。ベンダーから購入する標準も異性体混合物で、他の化合物が異性体間に溶出することはないため、定量分析ではこれらの異性体が 1 つのピークとして積分されます。図 13 に、Area Sum 機能により異性体を積分できる OpenLab CDS 2.3 ソフトウェアの画面を示します。

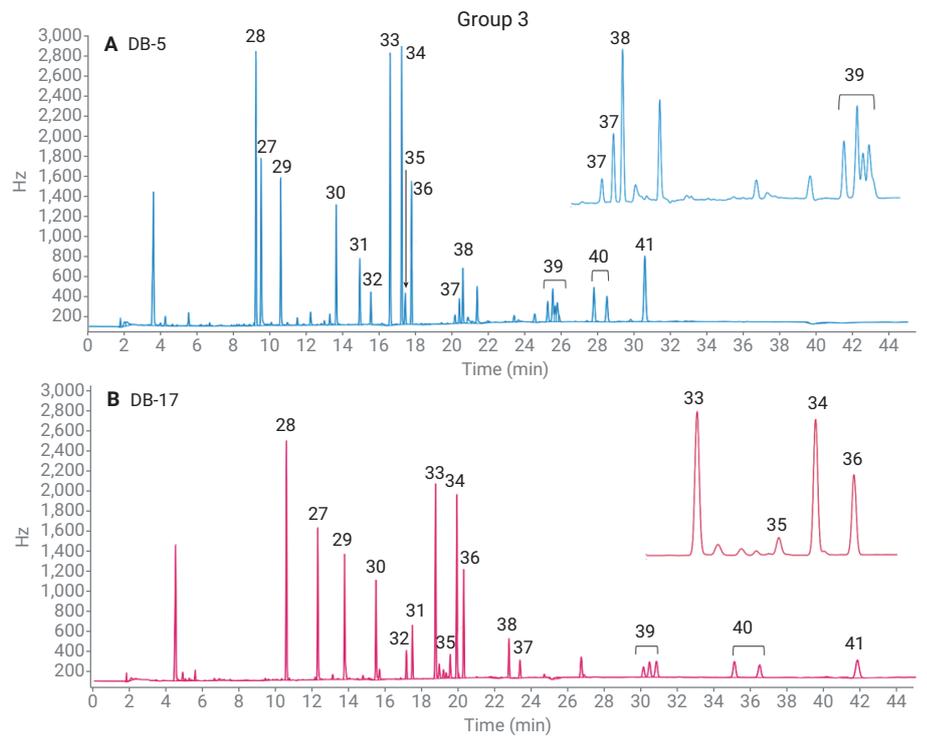


図 11. Agilent DB-5 および DB-17 キャピラリー GC カラムを使用したデュアルカラムシステムによる、グループ 3 の有機塩素系農薬標準溶液 (約 0.1 mg/kg) のクロマトグラム

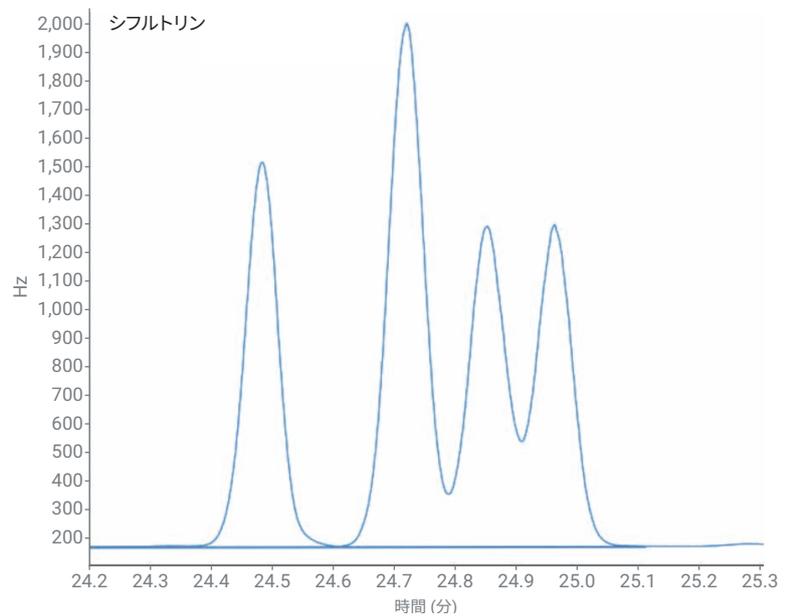


図 12. Area Sum 機能を使用して積分する、シフルトリン異性体のクロマトグラム

適切な標準溶液をマトリックスブランクにスパイクすることにより、マトリックス適合検量線標準およびスパイク済み QC サンプルを調製しました。キャリブレーション標準のスパイク濃度は、リンゴマトリックス中で 0.05 ~ 0.5 mg/kg としました。データは、OpenLab CDS 2.3 ソフトウェアで処理しました。表 3 は、DB-5 カラムを使用した場合の分析結果を示し、すべての有機塩素系農薬で R² 値は >0.991 です。3 つの濃度レベルでの 8 回繰り返しの面積 RSD 値は 4 % 未満で、代表的な RSD は 2 % 未満でした。NY/T 761 メソッドと比較するために、0.1 mg/kg 濃度のスパイク済みサンプルを分析することによって、最適化された抽出およびクリーンアップ手順を検証しました。多くの成分で、許容できる回収率に達しました。回収率は、77.3 ~ 118.6 % の間でした。表 3 に、41 種類の化合物の MDL 結果を示します。MDL の計算には S/N を使用しました。NY/T 761 メソッドのリファレンス結果よりも良好な結果となっています。

Global parameters are used for all not specific signals

Use	Time (min)	Event	Value
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Slope sensitivity	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Peak width	0.02000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area reject	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Height reject	50.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Shoulders mode	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area% reject	0.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	24.300	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	25.100	Area sum	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	28.050	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	28.700	Area sum	Off

図 13. シフルトリン異性体の積分テーブル

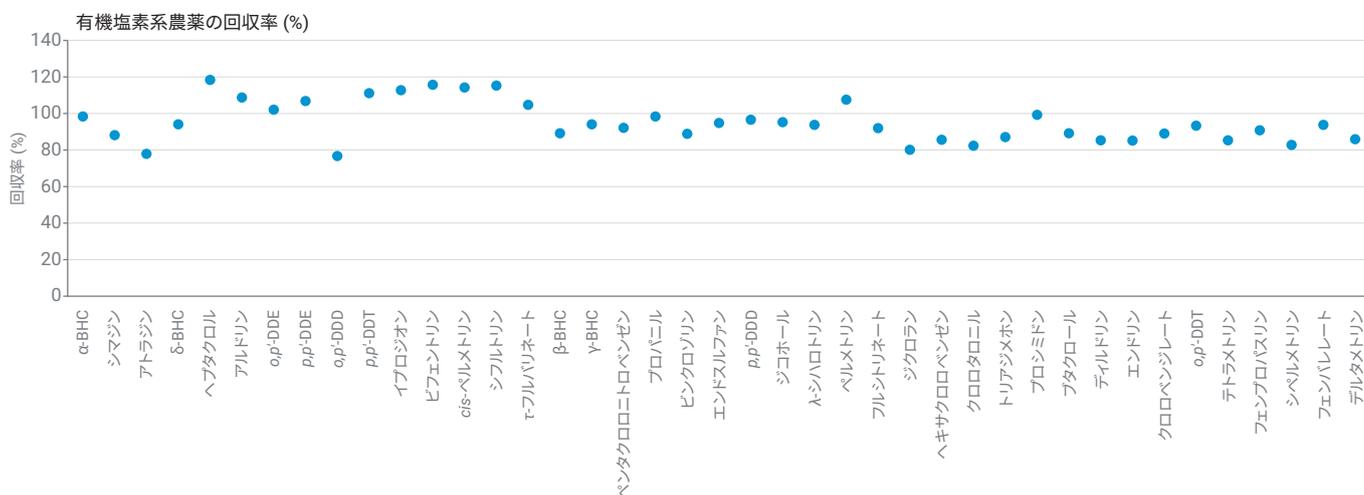


図 14. 有機塩素系農薬の回収率データ

結論

Agilent 8890 GC に 4 つの検出器 (2 つの FPD と 2 つの ECD) を取り付けて使用し、果実および野菜中の有機リン系と有機塩素系の農薬をスクリーニングしました。サンプルを 2 種類のカラムに分割してから 2 つの検出器に送ることで、各抽出物の 1 回の注入で有機リン系農薬と有機塩素系農薬の選択性が向上し、同定と確認が容易になり、ラボの生産性が向上しました。

このアプリケーションノートでは、有機リン系農薬と有機塩素系農薬の両方に対する優れた感度、面積再現性、ピーク形状、分離能を実証しました。これは、4 つの検出器付きシステムが NY/T 761-2008 メソッドのための最適なプラットフォームであることを示しています。

注: 日本では、ECD 検出器の左サイドポジションを提供していません。そのため、FPD 2 つ、ECD 2 つの機器構成は提供していません。

参考文献

1. China National Standard NY/T 761-2008, Determination of Organophosphorus, Organochlorine, Pyrethroid and Carbamate Residues in Vegetables and Fruits.
2. China National Standard GB/T 19648-2006, Determination of 500 Pesticides and Metabolites Residues in Vegetables and Fruits, Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method.
3. China National Food Safety Standard GB 23200.113-2018, Determination of 208 Pesticides and Metabolites Residues in Foods of Plant Origin, Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, October 8, 2019
5994-1215JAJP