

食品中残留农药分析中的GPC提纯法（之2）

根据2003年5月的食品卫生法部分修改，于2006年5月29日开始，实施了与农残相关的肯定列表制。作为这些农药类物质的试验法，颁布了「关于食品中残留农药、饲料添加剂及兽药成分的试验法（部分修改）」（2005年11月29日厚生劳动省食安发第1129002号），在第2章同时试验法的「使用GC/MS的农药等同时试验法（畜牧水产品）」

之中，收录了包括凝胶浸透色谱法（GPC）在内的样品精制法。

本文介绍使用对应本法的Prominence GPC提纯系统的样品精制例。有关GPC提纯法的原理，请参照应用新闻No. L291。

T. Yamaguchi, K. Yamada

■ 使用GPC提纯法的制备

在「使用GC/MS的农药等同时试验法（畜牧水产品）」之中，GPC制备的标志农药使用氟丙菊酯和三环唑。Fig. 1表示氟丙菊酯和三环唑标准混合液（各5 mg/L）5 mL进样GPC提纯系统得到的结果，Table 1表示制备条件。样品的制备范围根据畜牧水产品的种类、部位，有以下差别。

• 肌肉，脂肪，海鲜类，乳品以及蛋品（Fig. 1 Case1）从氟丙菊酯的保留时间到三环唑的洗脱结束时间之间进行制备。

• 肝脏以及肾脏（Fig. 1 Case2）

划分为2个区域：从氟丙菊酯的保留时间到氟丙菊酯的洗脱结束时间为划分范围 I，从氟丙菊酯的洗脱结束时间到三环唑的洗脱结束时间为划分范围 II。

将市售鲫鱼以丙酮/己烷提前后，向本系统进样5 mL的分析结果表示在Fig. 2。可知具有UV吸收（254 nm）的杂质成分比氟丙菊酯洗脱快。

Table 1 分析条件

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)

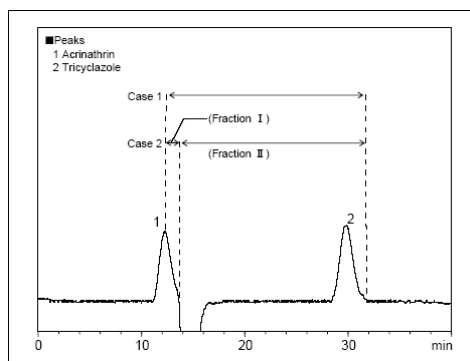


Fig. 1 氟丙菊酯和三环唑的GPC色谱图

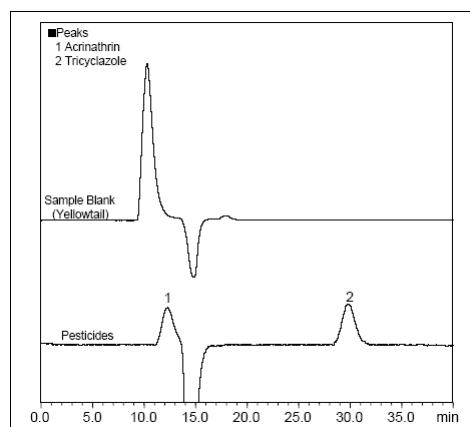


Fig. 2 市售鲫鱼的GPC色谱图

上段：市售鲫鱼（样品空白），下段：氟丙菊酯和三环唑

■ N-甲基氨基甲酸酯类农药的分析

Analysis of *N*-Methylcarbamate Pesticides

为了评价GPC提纯的效果,在市售鲫鱼中添加4种N-甲基氨基甲酸酯类农药(仲丁威,抗蚜威,甲硫威,禾草丹)至各浓度为50 μg/kg(最终溶液中为100 μg/L),按Fig.3所示步骤进行前处理后,进行了GCMS分析。

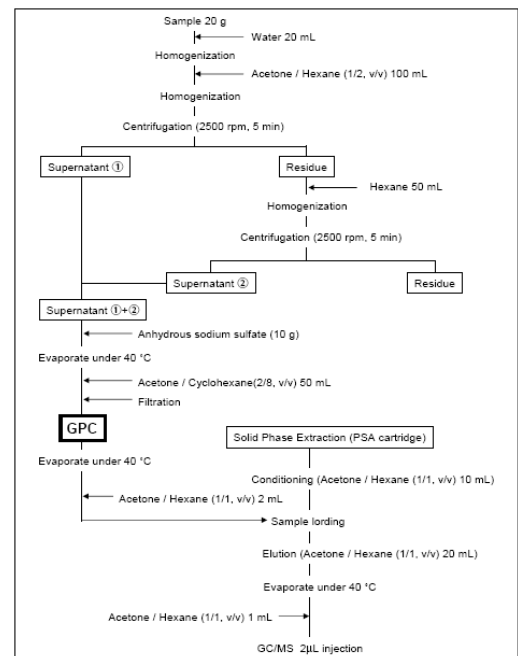


Fig.3 前处理步骤

Table 2表示GCMS的分析条件, Fig.4表示各农药的质色图。Table 3表示各农药的监测离子的质荷比, 市售鲫鱼中农药添加回收实验的结果。

Table 2 分析条件

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 各农药的添加回收率结果(50 μg/kg添加,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

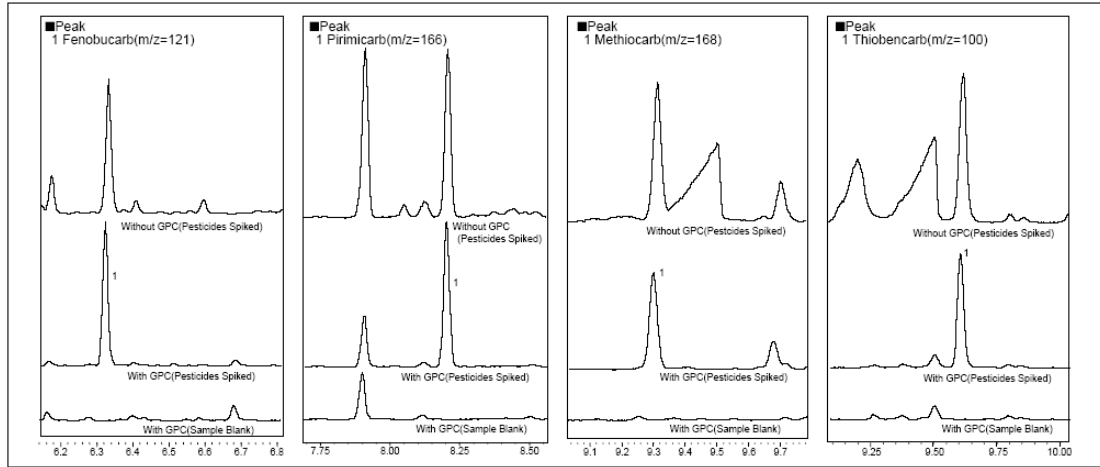


Fig.4 市售鲫鱼的SIM色谱图(N-甲基氨基甲酸酯类农药添加)

上段: 无GPC提纯(农药添加), 中段: 有GPC提纯(农药添加), 下段: 有GPC提纯(样品空白)