

# Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS を 用いたカプタホール、キャプタン、 ホルペットの分析

## 著者

安田 恭子  
澤田 浩和

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

カプタホール、キャプタン、ホルペットは有機塩素系農薬に分類される農薬です。これら農薬の分析では、公定法や文献ではガスクロマトグラフィー（GC）法が多くの場合に用いられています。しかしながら GC 法では分析時間が長くなる場合があります。また、対象農薬が分析中や保存用液中などに分解してしまうこともあり、高感度かつ安定的な測定方法が求められています。そこで、このアプリケーションノートでは Agilent Jet Stream（AJS）を用い、カプタホール、キャプタンおよびホルペットの一斉分析を試みました。その結果、すべての農薬で作物中 10 ng/g 濃度で検出可能でした。回収率もおおむね良好で、残留農薬分析法として有効であることが示されました。

## 目的

カプタホールとホルベットは、イミド環がトリクロロメチルチオシドに、キャプタンはイミド環がテトラクロロエチルチオシドに連結した構造をしています。カプタホールとキャプタンの主代謝物はテトラヒドロフタルイミド (THPI) であり、ホルベットはフタルイミド (PI) です (図 1)。これら農薬の主な分解経路としては、加水分解、光酸化などがあげられます<sup>1)</sup>。これら抗菌剤の分析では、代謝物を含めた分析により評価されることが多いですが、イミド環の化合物はほかのフタルイミド由来の農薬を含む供給源が存在するため、偽陽性が生じる可能性があります<sup>2)</sup>。

そこで本アプリケーションノートでは、Agilent Jet Stream (AJS) を用い、代謝物ではなく分子質量関連イオンをプリカーサイオンとする分析法を紹介します。サンプル前処理には簡便かつ迅速にサンプルを処理できる QuEChERS 法 (EN) を用いました。

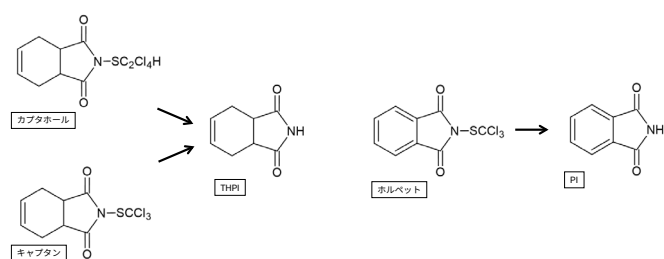


図 1. 農薬およびその代謝物の構造

## 分析条件

使用した機器一覧を表 1 に、分析条件を表 2 に示しました。MS はイオン源に AJS (ESI) を用い、正イオンモードで測定しました。HPLC カラムは内径 2.1 mm、長さ 100 mm の Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 カラムを用いました。MRM 条件は表 3 に示しました。カプタホールとキャプタンは  $[M+NH_4]^+$  を、ホルベットは  $[M+H]^+$  をプリカーサイオンとしました。

表 1. 機器一覧

型番	装置名
G6470B	トリプル四重極 MS (LC/TQ)
G7131A	1290 Infinity II Bio フレキシブルポンプ
G7137A	1290 Infinity II Bio マルチサンブラ
G7116A	1290 Infinity II マルチカラムサーモスタット

表 2. 分析条件

パラメータ	値
乾燥ガス	N <sub>2</sub> , 250 °C, 13 L/min
シースガス	N <sub>2</sub> , 250 °C, 11 L/min
極性	正イオンモード
イオンソース	AJS (Agilent Jet Stream, ESI)
ネブライザ	N <sub>2</sub> , 50 psi
ノズル電圧	0 V
キャピラリー電圧	3000 V
カラム	ZORBAX Eclipse Plus C18 (Agilent, 2.1*100 mm, 1.8 μm, p/n 959764-902)
移動相	A : 2 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B : メタノール 条件 : 20 % B → (15 分) → 100 % B
流速	0.3 mL/min
カラム温度	40 °C
注入量	3 μL
サンプル希釈溶媒	アセトニトリル

表 3. MRM 条件

化合物名	フラグメンタ	トランジション	コリジョンエネルギー	トランジション	コリジョンエネルギー
カプタホール	70	367.0 → 313.7	22	367.0 → 162.6	22
キャプタン	80	319.0 → 237.6	20	319.0 → 266.0	22
ホルベット	90	313.0 → 130.0	22	313.0 → 231.8	22

試料は市場で購入したハクサイ、キュウリ、トマト、およびリンゴを用いました。農薬の抽出液は既存の方法を参考に 1.0 % 酢酸を含むアセトニトリルとしました。前処理のワークフローは図 1 に示しました。キャプタンとホルベットは PSA に吸着することが知られているため、既報に従い分散固相による精製は行わず抽出液を希釈して LC/MS に供しました<sup>3)</sup>。

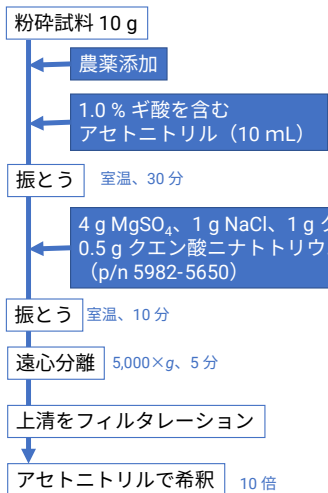


図 2. 前処理のワークフロー

標準物質はすべて関東化学より購入しました。標準品は 10 g/L の濃度となるようにアセトンで調整し、保存標準液としました。この保存標準液をアセトニトリルで 0.5 ~ 100 µg/L 濃度となるように調製し検量線作成に使用しました。

## 結果および考察

Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 カラムを用いて分析したところ、保持時間約 9.2 分にカプタホール、約 8.3 分にキャプタン、そして約 9.0 分にホルベットのピークを得ました。図 3 には標準品 0.5 ~ 100 µg/L の MRM クロマトグラムを示しました。

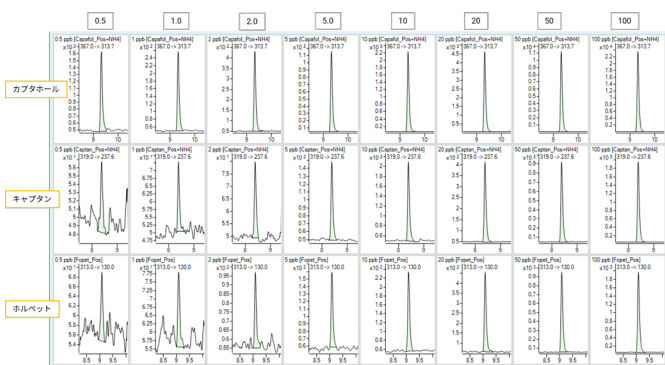


図 3. 標準品の MRM クロマトグラム。濃度範囲は 0.5 ~ 100 µg/L

標準品 (0.5 ~ 100 µg/L) を用いて作成した検量線は、決定係数 0.998 以上の良好な直線性を示すことが分かりました (図 4)。青い三角印のデータポイントは QC データです。サンプル分析後に QC 測定を行いました。顕著な感度低下等が観測されていないことが示されました。

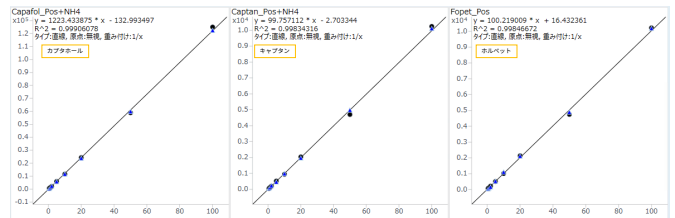


図 4. 各農薬の検量線。(●: 検量線データ、▲: QCデータ)

図 5 には 10 ng/g 濃度を添加したサンプルの、繰り返し測定で得られた MRM クロマトグラムを示しました。その結果、今回用いたすべての食品において、面積 %RSD 評価で 7% 以下となり、良好な結果を得ることができました。

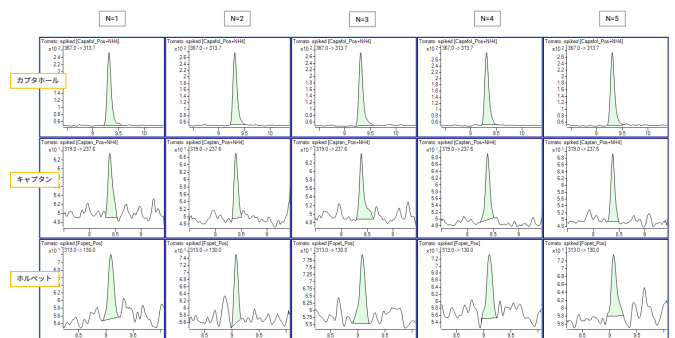


図 5. 実試料 (トマト) 中の再現性 (10 ng/g)

最後にマトリックス効果 (後添加) と回収率試験 (前添加) の結果を表 3 にまとめました。回収試験は 3 回の併行試験を行いその平均値を示しています。その結果、いずれの食物においても良好な値を示すことが示されました。

表 4. マトリックス効果と回収率

化合物名	後添加				前添加			
	ハクサイ	キュウリ	リンゴ	トマト	ハクサイ	キュウリ	リンゴ	トマト
カプタホール	85.0	85.9	90.0	85.4	102.7	87.5	106.8	96.7
キャプタン	84.2	83.9	96.4	91.0	102.6	85.9	111.2	106.3
ホルベット	114.9	87.0	93.3	89.1	110.1	109.5	110.9	106.4

## まとめ

Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS を用いて、カプタホール、キャプタンおよびホルベットの定量分析を試みました。その結果、感度、直線性、再現性が良好な結果が得られ、本報はカプタホール、キャプタン、およびホルベットの分析法として有効であることが示されました。

## 参考文献

- 1) E.B. Gordon, Captan and folpet. Hayes' Handb. Pestic. Toxicol., Elsevier Inc., 2010 pp.1915-1949
- 2) Cutillas V., et al., Talanta, **223**, 121714 (2021)
- 3) EURL-SRM, Analysis of Captan/THPI and of Folpet/PI via QuEChERS and LC-MS/MS (2019)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto: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いません。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。

DE66116944

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, October 12, 2023

5994-6898JAJP