

## Carbon S 固相抽出カラムによる 農薬回収率の改善



### 著者

山下 和之

杉立 久仁代

アジレント・テクノロジー  
株式会社

### 要旨

農産物中の残留農薬の分析には植物由来の色素の除去が不可欠で、その目的でグラファイトカーบอนを充填した固相抽出カラムが日本の厚生労働省の通知法<sup>1)</sup>を始めとした分析法で採用されています。しかし、グラファイトカーบอนにはベンゼン環など平面構造を有する農薬が吸着して回収率が低下するという問題点があります。アジレントが開発した Carbon S 充填剤は、従来型のグラファイトカーボンと同等の色素除去能力を有する一方で、平面構造を持った農薬の回収率を改善した製品です。本研究では GC/MS で分析する農薬を対象として Carbon S を充填した固相抽出カラムと従来型のグラファイトカーบอนを充填した固相抽出カラムで処理した場合の回収率を比較し、9 種類の農薬について回収率の改善を確認しました。

## はじめに

農産物にはその種類によりクロロフィル類、カロテノイド類などの植物色素が含まれています。残留農薬を分析する場合に GC/MS、LC/MS 等の分析機器に注入する試料にそれらの色素が残存していると、GC のライナの汚染、MS でのマトリックス効果などの悪影響を及ぼすことが知られており、前処理の段階で除去することが必須です。

色素の除去にはグラファイトカーボンが広く使用されており、QuEChERS 法<sup>2)</sup>ではグラファイトカーボンの分散固相抽出が、日本の厚生労働省の通知法<sup>1)</sup>ではグラファイトカーボンと有機酸、脂肪酸を吸着するイオン交換の充填剤である NH<sub>2</sub> との積層型の固相抽出カラムが採用されています。また NH<sub>2</sub> よりもイオン交換容量の大きい PSA とグラファイトカーボンの積層型の固相抽出カラムも使用されています。

しかし、グラファイトカーボンはその構造から、特にベンゼン環等の平面構造を有する物質を吸着する性質があり、グラファイトカーボンで色素除去の処理をする際に農薬の中でも平面構造を有する物質の回収率が低下するという難点があります。

新たに開発された Carbon S 充填剤は従来型のグラファイトカーボンと同等の色素除去能力を有しながら、グラファイトカーボンに吸着されて回収率が低下してしまう平面構造を有する農薬の回収率を改善した固相抽出充填剤です。

本研究では GC/MS で分析する農薬を対象として、従来型のグラファイトカーボンを充填した固相抽出カラムと Carbon S を充填した固相抽出カラムに農薬の混合溶液を通過させた際の回収率を比較し、Carbon S による農薬の回収率改善効果を調べました。

## システム

表 1. 装置構成

装置名	型番
ガスクロマトグラフィー	8890 GC
トリプル四重極 GC/MS	7000D

## 実験方法

### 材料

試薬は以下のものを使用しました。

アセトニトリル	関東化学 LC/MS 用 01033-23
トルエン	関東化学 HPLC 用 40180-1B
農薬標準品	関東化学 農薬混合標準液 63 34276-96

固相抽出カラムは以下のものを使用しました。

Carbon S

固相抽出カラム種類	部品番号
Bond Elut Carbon S/PSA 500 mg/500 mg/6 mL	5610-2087
Bond Elut Carbon S/NH <sub>2</sub> 500 mg/500 mg/6 mL	5610-2084

従来型グラファイトカーボン

固相抽出カラム種類	部品番号
Bond Elut Carbon/PSA 500 mg/500 mg/6 mL	12202042C500
Bond Elut Carbon /NH <sub>2</sub> 500 mg/500 mg/6 mL	12252202
他社製品 A	

### 試料調製

農薬混合標準品をアセトニトリルとアセトニトリル/トルエン (3:1) 混合溶媒の 2 種類の溶媒で希釈し、10 ng/mL と 100 ng/mL の 2 濃度の溶液としたものを試料液としました。

### 固相抽出処理

固相抽出は以下の手順で行ないました。

**試料液と同じ溶媒 4 mL でコンディショニング**

↓

**試料液 4 mL を通過**

↓

**試料液と同じ溶媒 2 mL x 2 回洗浄**

↓

**通過液と洗浄液を全量回収**

↓

**8 mL にメスアップ**

## 固相抽出処理

表 2 の条件で GC/MS/MS で分析しました。

表 2. 分析条件

パラメータ	分析
GCカラム	VF-5ms, 30 m x 0.25 mm id., 膜厚 0.25 $\mu$ m (CP8944)
キャリアガス	He
ガス流量	1.55 mL/min
カラムオープン	90 °C (2 min) $\rightarrow$ 25 °C /min $\rightarrow$ 160 °C $\rightarrow$ 8 °C /min $\rightarrow$ 310 °C (5 min)
注入口温度	250 °C
トランスファーライン温度	290 °C
イオン源温度	280 °C
注入モード	パルスドスプリットレス (25 psi 1 分)
ライナー	ウルトライナートライナー
測定モード	MRM

## 結果および考察

### 農薬

混合標準液の 100  $\mu$ g/mL のアセトニトリル希釈液の MRM クロマトグラムを図 1 に示します。

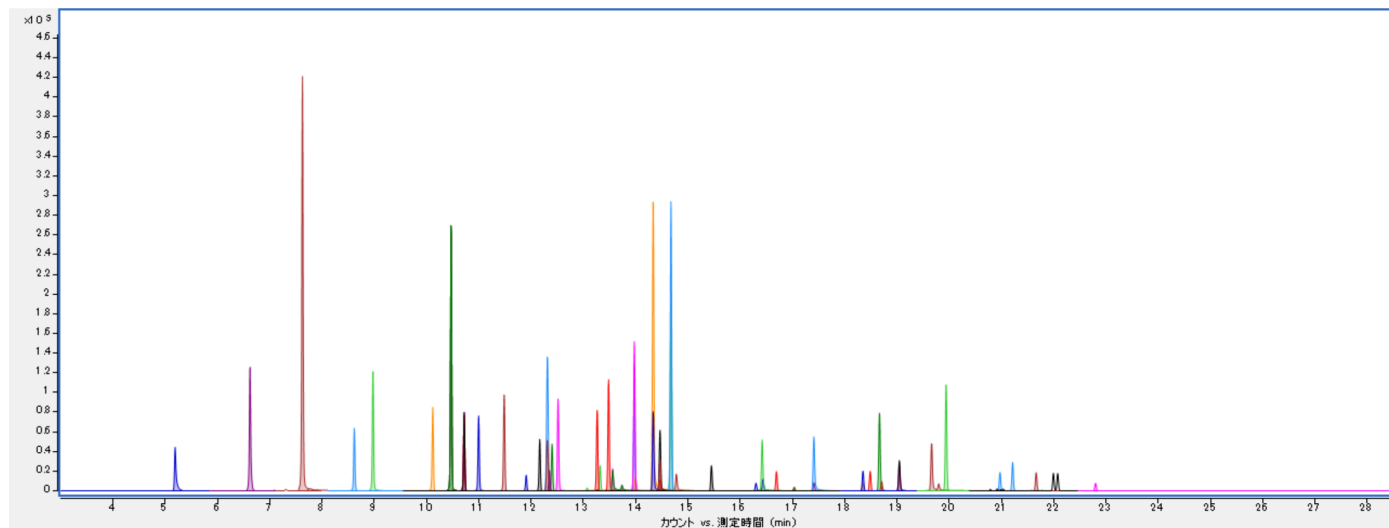


図 1. 農薬混合標準品 100  $\mu$ g/mL のアセトニトリル希釈液の MRM クロマトグラム

各農薬とも標準品レベルでは良好に分離していることが確認されました。

表 3～5 にそれぞれの固相抽出カラムで通過時の溶媒がアセトニトリル  
のみの場合とトルエンを添加した場合の各農薬の回収率を示します。

表 3. Carbon S を使用した固相カラムで回収率が改善した農薬の回収率 (%)

カラム種類	濃度 (ng/mL)	Carbon S/PSA		Carbon S/NH2		Carbon/PSA		Carbon/NH2		他社品 A	
		AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加
ピリミホスメチル	10	73.3	92.2	58.2	89.7	0.8	88.2	0.5	90.5	3.1	104.6
	100	70.2	89.1	78.6	85.5	0.4	87.4	0.3	82.8	4.9	112.2
メチオカルブ	10	59.8	72.6	58.8	73.8	39.0	91.5	35.7	85.3	25.2	78.8
	100	71.4	80.0	66.1	78.8	45.3	87.0	39.4	81.7	53.4	99.6
イソフェンホス	10	75.4	89.5	78.2	92.3	45.2	89.1	41.2	85.8	31.5	100.5
	100	83.1	87.8	81.3	85.4	48.2	85.9	44.8	81.5	62.3	114.8
フルトラニル	10	71.6	74.8	72.0	84.2	43.3	87.5	8.6	82.4	8.6	88.3
	100	82.7	87.1	79.6	85.2	13.3	85.5	1.3	80.4	22.6	109.7
プロピコナゾール	10	65.6	93.0	61.6	94.9	43.5	96.9	19.5	93.6	20.9	104.3
	100	81.7	96.2	77.3	90.1	30.7	89.1	25.8	87.7	43.0	112.6
シハロトリン	10	79.2	83.7	73.4	88.5	37.3	88.6	42.3	88.5	19.8	94.4
	100	84.2	88.2	83.9	89.6	28.6	90.5	16.8	85.3	28.1	101.8
ピリダベン	10	65.7	89.3	54.7	89.8	7.1	93.6	1.7	93.4	4.1	90.6
	100	68.5	96.5	80.1	95.4	2.3	95.6	1.1	94.2	7.2	94.3
シベルメトリン	10	58.2	91.0	53.0	89.8	1.9	89.7	1.2	95.8	1.8	98.1
	100	73.9	92.9	80.2	92.0	0.5	94.7	0.2	91.7	1.0	96.8
フルシトリネート	10	41.8	96.9	32.7	93.9	0.4	93.8	0.3	95.9	0.5	98.2
	100	64.9	97.9	71.6	94.3	0.3	94.4	0.2	92.6	0.6	100.2

表 4. Carbon S を使用した固相カラム、従来型 Carbon のカラムどちらでも回収率が良好だった農薬の回収率 (%)

カラム種類	濃度 (ng/mL)	Carbon S/PSA		Carbon S/NH2		Carbon/PSA		Carbon/NH2		他社品 A	
		AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加
ジクロロボス	10	58.9	76.2	52.3	76.3	69.6	92.1	57.7	79.9	97.4	103.7
	100	62.0	70.4	72.3	89.5	61.4	80.3	68.7	84.9	156.1	123.2
ブチレート	10	74.3	94.7	77.8	96.6	73.4	99.5	74.3	96.0	93.8	106.6
	100	83.9	96.4	82.4	93.5	83.6	95.4	84.7	92.5	126.2	106.8
イソプロカルブ	10	73.9	95.1	76.3	96.0	78.7	102.4	75.8	100.7	99.1	104.3
	100	82.1	96.0	80.7	94.7	83.3	97.8	82.7	94.1	151.5	110.8
エトプロフォス	10	59.2	74.2	59.4	78.1	66.5	88.8	62.6	83.8	83.8	88.2
	100	68.3	81.6	62.8	77.8	73.1	89.8	70.1	80.7	161.8	108.6
ベンダイオカルブ	10	59.2	74.2	59.4	78.1	66.5	88.8	62.6	83.8	83.8	88.2
	100	68.3	81.6	62.8	77.8	73.1	89.8	70.1	80.7	161.8	108.6
テルブホス	10	79.1	94.6	70.8	95.0	73.3	100.2	75.5	95.4	85.1	100.9
	100	86.4	95.8	84.4	92.5	85.0	93.9	84.0	90.6	186.5	127.9
テフルトリン	10	72.2	91.2	75.0	90.2	79.2	97.4	71.9	94.1	70.9	103.1
	100	82.4	90.5	79.9	87.2	82.7	92.0	74.7	87.3	104.5	111.4
BHC	10	78.8	90.4	88.4	97.9	85.2	100.1	81.7	99.4	81.0	100.4
	100	92.5	101.0	88.5	96.7	89.6	99.1	87.6	94.9	118.5	106.2
エチオフェンカルブ	10	51.3	74.7	55.7	66.1	88.6	112.7	71.6	91.1	79.5	84.8
	100	69.7	81.5	72.8	86.4	82.1	95.2	88.6	94.6	158.9	110.1
マラチオン	10	76.8	87.1	75.6	86.1	77.7	91.7	73.5	93.1	92.4	93.1
	100	84.9	89.1	82.1	89.5	83.5	91.0	82.7	88.7	163.7	110.6
メトラクロール	10	70.5	86.0	73.3	87.0	74.9	89.0	69.7	86.5	89.7	93.9
	100	81.7	86.4	78.6	82.6	77.5	85.0	75.6	80.7	164.6	121.4
ジメチルビンホス	10	66.1	82.2	65.1	85.6	61.2	86.4	66.2	76.3	62.2	89.7
	100	77.7	86.3	76.8	82.4	76.5	84.3	71.6	80.6	130.4	116.6
クロルフェンビンホス	10	72.5	93.3	77.4	86.7	76.0	96.1	75.0	86.3	82.7	106.6
	100	89.9	92.5	84.0	88.0	82.0	88.7	80.5	86.7	167.9	120.7
トリアジメノール	10	88.9	77.6	58.2	75.5	67.5	77.5	70.4	101.5	67.4	99.1
	100	78.2	88.9	85.9	87.6	86.9	93.3	82.5	92.6	116.4	102.1
バクロブトラゾール	10	58.5	68.6	28.1	55.5	51.5	76.5	44.4	71.8	45.7	84.1
	100	70.1	83.1	72.9	86.1	76.2	89.1	67.6	87.5	87.6	105.7
ブレチラクロール	10	70.1	84.2	77.7	91.3	73.3	78.2	63.5	83.9	83.7	95.5
	100	82.4	85.1	77.4	80.8	77.2	84.7	73.5	79.5	146.6	113.6
DDE	10	73.5	88.0	73.9	86.1	72.7	93.3	63.6	88.9	49.2	95.0
	100	85.9	92.6	83.7	89.9	78.7	92.0	73.4	87.8	68.0	96.2
フルシラゾール	10	67.9	70.9	60.5	78.1	62.7	80.1	47.4	85.1	51.0	91.4
	100	78.5	83.8	74.7	83.1	68.8	78.7	61.6	75.0	108.9	112.7
フェンスルホチオン	10	75.5	91.9	71.2	87.8	50.7	93.6	47.1	94.5	32.0	93.2
	100	89.3	94.7	87.5	92.3	62.1	93.1	58.8	90.2	57.1	103.7
レナシル	10	38.9	52.3	42.2	57.0	67.8	41.6	71.7	81.6	64.9	77.5
	100	81.8	86.5	80.2	87.5	84.9	89.3	79.9	88.0	102.1	91.1
テニルクロール	10	60.2	72.5	48.6	64.6	67.6	88.1	57.1	68.6	62.3	81.1
	100	67.9	75.5	66.8	78.7	71.0	75.3	68.0	77.5	120.6	106.2
カブタホール	10	8.8	8.1	14.8	4.3	11.9	11.0	9.2	6.0	40.7	23.1
	100	56.7	40.6	20.8	63.3	56.1	73.8	16.7	30.2	115.6	26.8
アセタミプリド	10	61.9	72.0	56.0	67.1	62.1	81.9	59.6	81.5	58.2	80.2
	100	81.4	87.7	80.8	87.7	84.7	88.9	82.8	85.3	119.0	106.7
フェナリモル	10	81.7	89.5	71.4	87.0	73.1	90.9	73.0	88.4	60.5	89.6
	100	84.4	86.3	81.4	86.8	80.8	85.7	77.5	84.7	98.5	100.3

表 5. 従来型 Carbon のカラムで回収率が悪く Carbon S のカラムでも回収率が改善しなかった農薬の回収率 (%)

カラム種類	濃度 (ng/mL)	Carbon S/PSA		Carbon S/NH2		Carbon/PSA		Carbon/NH2		他社品 A	
		AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加	AcCN	トルエン添加
トリクロホスメチル	10	42.5	92.6	16.8	90.6	0.3	86.8	0.5	81.1	0.9	96.0
	100	22.8	86.9	48.6	81.1	0.2	83.7	0.0	79.5	0.5	102.6
ジエトフェンカルブ	10	33.8	95.0	8.0	88.7	0.4	91.9	2.0	98.1	1.0	105.5
	100	13.1	92.4	43.3	87.4	0.2	87.4	0.3	85.0	1.0	101.8
キナルホス	10	0.8	86.1	0.8	88.4	0.8	88.9	0.6	89.4	0.7	84.2
	100	7.8	88.1	7.9	87.3	8.1	86.4	7.6	83.7	6.5	81.4
キノメチオネート	10	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3
	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ホサロン	10	0.8	93.7	0.3	82.9	1.4	75.5	1.4	77.2	0.5	53.9
	100	0.2	91.4	0.4	89.6	0.1	84.4	0.2	79.6	0.3	46.1
メフェナセット	10	1.0	88.4	0.5	87.2	0.5	88.2	0.2	89.0	0.5	83.8
	100	0.0	88.5	0.3	86.1	0.2	86.9	0.2	83.7	0.7	81.6
ピテルタノール	10	13.8	90.8	6.0	73.0	8.0	83.3	12.1	94.0	1.8	82.4
	100	11.4	95.7	7.3	92.5	2.4	104.4	1.6	93.2	5.1	88.5
ピリミジフェン	10	1.0	3.1	0.5	0.9	0.3	1.1	0.3	0.4	0.6	0.6
	100	0.0	0.5	0.1	7.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0
フルバリネート	10	38.2	85.2	20.4	92.3	0.7	87.2	0.5	93.8	0.4	98.3
	100	37.6	96.9	54.7	91.3	0.2	96.5	0.1	91.6	0.5	91.9
デルタメトリン	10	17.3	71.9	10.7	77.5	1.1	74.0	0.8	77.8	1.1	77.7
	100	35.7	92.5	46.3	87.4	0.2	89.6	0.1	85.5	0.4	84.5

注：表 3～5 記載の農薬のうち、以下の農薬については異性体の定量値の合計で回収率を計算した  
 クロルフェンビンホス、トリアジメノール、プロピコナゾール、シハロトリン、ピテルタノール、シベルメトリン、フルシトリネート、フルバリネート

表 3 記載の農薬については、従来型 Carbon の固相抽出カラムを使用した場合には回収率を改善するために通過時の溶媒にトルエンを添加する必要がありましたが、Carbon S の固相抽出カラムを使用することで、溶媒にトルエンを添加せずに回収率を改善することができました。有害物質であるトルエン使用量の削減に効果があります。

表 3 記載の農薬の構造を見ると、ベンゼン環かこれに準ずる 6 員環の平面構造の部分がありますが、平面構造の 6 員環部分が 1 個ずつ独立した構造をしており、このような構造の場合、Carbon S 充填剤には保持されず回収率改善の可能性があると考えられます。

表 4 にあるように従来型 Carbon の固相抽出カラムで回収率が良好だった農薬については Carbon S の固相抽出カラムでも回収率が大きく低下した農薬は見られず、そのまま Carbon S の固相抽出カラムに移行しても問題はないと考えられます。

表 5 記載の農薬の中でトリクロホスメチル、ジエトフェンカルブ、フルバリネート、デルタメトリンについては Carbon S の固相抽出カラムにより十分とは言えませんが回収率の改善効果が見られました。その他の農薬については Carbon S の固相抽出カラムによる回収率改善効果は見られませんでした。特にキノメチオネート、ピリミジフェンについてはトルエン添加でも、Carbon S の固相抽出カラムでも回収率は改善しませんでした。

キノメチオネート、ホサロン、メフェナセット、キナルホスは平面構造が 6 員環 1 個ではなく、平面構造部分が連続した構造になっており、このような構造を持つ農薬は Carbon S での回収率改善が悪い可能性があります。

## まとめ

新規に開発された Carbon S 充填剤を使用した固相抽出カラムで、従来型のグラファイトカーボンカラムでは回収率の改善にトルエンを添加する必要があった 9 種の農薬について、トルエンの添加なしで回収率を改善することができました。

## 参考

- 1) [食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 | 厚生労働省 \(mhlw.go.jp\)](#)
- 2) [QuEChERS: Home](#)

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。

DE25810893

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2023  
Printed in Japan, April 6, 2023  
5994-6055JAJP