

# 水素キャリア GC-MS/MS での 残留農薬一斉分析

～アセトニトリル溶媒注入による中極性カラムでの検討～

## Authors

篠原菜穂子<sup>1)</sup>、杉立久仁代<sup>2)</sup>、野原健太<sup>2)</sup>、寺田貴代<sup>1)</sup>、田中希義<sup>1)</sup>

1) カゴメ株式会社 商品開発本部  
食品安全部

2) アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

本検討では、残留農薬分析の前処理短縮を目的として、アセトニトリル（ACN）を溶媒置換せずに GC-MS/MS へ直接注入する手法の有用性を評価しました。水素キャリアガス条件下で中極性カラム DB-35ms UI を用いた結果、溶出時間の早い成分に対する ACN の影響は低減され、良好な直線性・再現性・回収率が得られました。従来法と同等の性能を示すとともに、BHC や DDT 類では異性体の溶出順の違いが確認され、擬陽性確認への応用可能性も示唆されました。以上より、ACN 直接注入法は効率的な一斉分析手法の一つとして有用であると考えられます。

## 背景・目的

カゴメ株式会社では残留農薬一斉分析の抽出精製工程として QuEChERS 法で抽出しています。抽出精製後にアセトニトリル (ACN) をアセトン/ヘキサンへ溶媒置換する操作に 1 分析あたり約 30 分程度を要します。そこで、溶媒置換することなく ACN のまま試料を分析装置へ直接注入することが可能となれば、前処理工程の大幅な時間短縮が実現できると考えました。

一方で、GC-MS/MS に ACN を直接注入した場合、残留農薬分析で一般的に使用される低極性カラムでは、溶出の早い成分の測定が困難となり、ピーク割れが生じることが知られています<sup>1)</sup>。この問題に対し、分離カラムに低極性カラム、リテンションタイムギャップ (RT ギャップ) に中極性カラムを組み合わせることで、ACN 注入による残留農薬一斉分析を可能とした報告例が示されています<sup>2)</sup>。

しかしながら、カゴメ株式会社では水素キャリアガスを使用しているため、継ぎ手部分からの漏れやオープン内でのガス滞留などのリスク回避の観点から RT ギャップの導入は困難であると考えました。そこで今回の検討にて、RT ギャップを使用せずに、中極性カラムである DB-35ms UI を分離カラムとして適用した場合の ACN 直接注入の可能性について検討を行いました。

## 分析条件

### サンプル

トマトペースト

### 試薬

標品：216 成分混合標準品 (林純薬工業社 (株) 製)

### 前処理

図 1 の通り前処理を実施しました。



※林純薬工業社製、以下の成分については別濃度 (シメチピン 30 µg/mL、イマザタベンズメチルエステル 20 µg/mL、インドキサカルブ 50 µg/mL、イプロジオン 100 µg/mL、モノクロトホス 20 µg/mL、ピレトリン 100 µg/mL)

図 1. 前処理フロー

## 分析条件

表 1 の通り分析条件で実施しました。

表1. 分析条件

GC (Agilent 8890)	
カラム	Agilent J&W DB-35msUI 20 m 内径 0.18 mm 膜厚 0.18 µm
オープン	70 °C - 25 °C /min-125 °C -10 °C /min-310 °C (5 min)
25 °C /min-125 °C	
-10 °C /min-310 °C (5 min)	
注入口温度	250 °C
注入量	0.5 µL (5 µL シリンジ使用)
キャリアガス	水素, 0.7 mL/min
トランスファーライン温度	290 °C
コリジョンガス	窒素, 1.5 mL/min
MS (Agilent 7010D)	
イオン源温度	300 °C
測定	dMRM モード

## 分析結果

### ACN 標品での直線性・再現性

標品を ACN に溶解させ、検量線と再現性を確認しました。

① 検量線 (5-100 µg/L) の直線性 (決定係数  $r^2$ ) (表 2)

- ・ 216 成分中 209 成分で 0.990 以上
- ・ 216 成分中 193 成分で 0.995 以上

② 再現性 (表 2)

- ・ 100 µg/L における再現性は 216 成分すべてが 20 % 以内
- ・ 10 µg/L においては 193 成分が 20 % 以内

③ 溶出が早い成分のピーク形状 (図 2)

ACN で影響を受けやすい溶出時間が早い成分はリーディングやピーク割れは見られず良好なピーク形状

以上のように良好な結果が得られたため、トマトマトリックスを用いた検証を実施しました。

表 2. ACN 標品での直線性・再現性の内訳

		(成分数)		
決定係数 $r^2$	成分数	再現性 RSD%	10 µg/L	100 µg/L
≥0.998	147	≤10%	160	214
0.995-0.998	46	10~20%	33	2
0.99-0.995	16	20~50%	18	0
<0.99	7	50%>	2	0
ND	0	ND	3	0

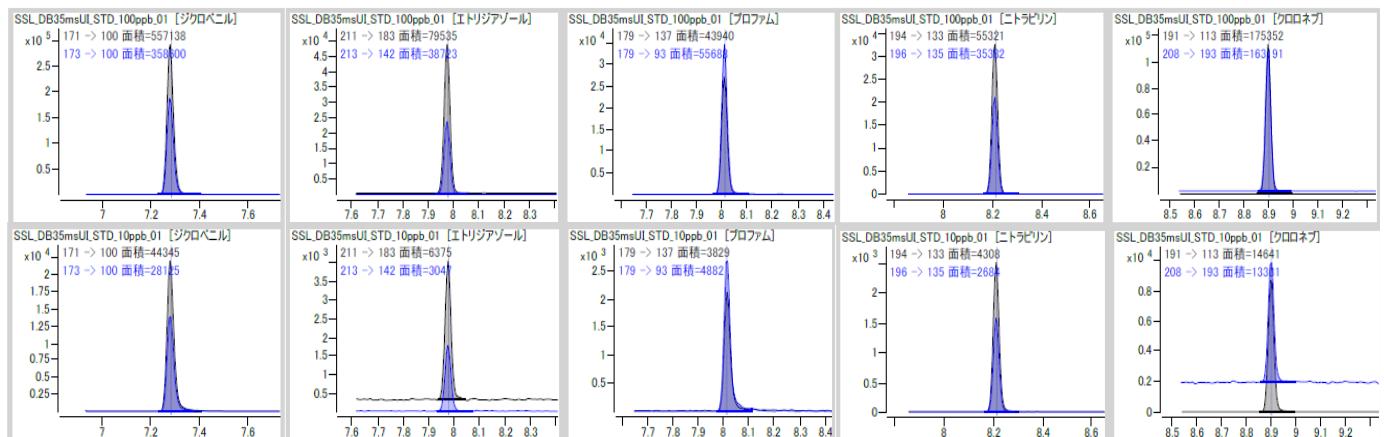


図 2. 溶出時間が早い成分のピーク形状 (標準品)

### トマトマトリックス溶液中での直線性・再現性・回収率

トマトマトリックス溶液中での直線性・再現性・回収率について確認を実施しました。

① 検量線 (5-100 µg/L) の直線性 (決定係数  $r^2$ ) (表 3)

- ・ 216 成分中 213 成分で 0.990 以上
- ・ 216 成分中 208 成分で 0.995 以上

② 再現性・定量下限 (表 3)

- ・ 100 µg/L における再現性は 214 成分が 20 % 以内
- ・ 10 µg/L においては 211 成分が 20 % 以内
- ・ 定量下限はほとんどの成分で 10 µg/L を担保

③ 添加回収試験における回収率 (表 3)

- ・ 100 µg/L で 216 成分中 211 成分が 70~120 % 以内

以上の結果から、ACN 標品のみを用いた場合と比較して、全体としてより良好な結果が得られました。これは、トマトマトリックスによる影響が寄与したものと考えられます。また、ACN の影響を受けやすい溶出時間の早い成分においても、ピーク形状は良好であり、リーディングやピーク割れなどの問題は認められませんでした。

一方で、合格範囲外 (カゴメ独自の妥当性評価基準) となった成分は表 4 に示す通りでした。プロヒドロジャスモン II やピレトリン II に関しては、感度が厳しいため分析が困難であるという結果となりましたが、これらについては他の異性体が良好な結果を示したことから、スクリーニング検査には適用可能であると判断しました。スピロキサミンはこれまでの検討により dSPE で精製を行うと回収率が低下することが明らかになっており、本検討においても添加回収率が低下しました。トリルフルアニドは中性条件下では回収率が低下することが知られており、本検討においても同様に回収率が低い結果となりました。

その他の合格範囲外となった成分については、現時点で原因は明らかできませんでした。

表 3. トマトマトリックス溶液中での直線性・再現性・回収率の内訳

		(成分数)	
決定係数 $r^2$	成分数	再現性 RSD%	100 µg/L
$\geq 0.998$	154	$\leq 10\%$	214
0.995-0.998	54	10~20%	0
0.99-0.995	5	20~50%	0
<0.99	2	50%>	1
ND	1	ND	1

回収率 (100 µg/L)	成分数
120~150%	1
70~120%	211
50~70%	1
<50%	2
ND	1

表 4. 合格範囲外の成分

直線性:  $r^2$  0.990 以下の場合 ×  
 再現性: RSD 20% 以上の場合 ×  
 回収率: 70% 未満または 120% より大きい場合 ×

成分名	直線性	再現性		回収率
		10 µg/L	100 µg/L	
プロヒドロジャスモン II	×		×	
ヘキサコナゾール	×			
ピレトリン II	×	×	×	×
イソピラザム		×		×
スピロキサミン I				×
スピロキサミン II				×
トリルフルアニド				×

## 従来法と ACN 法の比較

カゴメ株式会社では従来法として、抽出・精製後に ACN をアセトン／ヘキサン (1:1) 溶液へ溶媒置換し、Intuvo 9000 GC-MS/MS (カラム：DB-5ms UI、キャリアガス：水素) を用いて農薬分析を実施しています。そこで ACN 直接注入法 (以下、ACN 法) と従来法との比較検討を行いました。

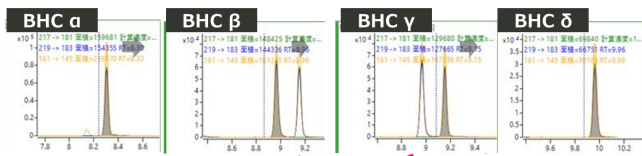
### ① カラムの違いによるピーク溶出順や分離挙動の差異

ACN 法では中極性カラムである DB-35ms UI を用いたため、低極性カラムである DB-5ms UI を用いる従来法と比較して、一部の成分においてピーク溶出順の相違が認められました。その代表例として DDT および BHC の溶出挙動を図 3 に示しました。これらの結果から、異なる分離カラムを使用することで、擬陽性の確認に応用できる可能性が示唆されました。

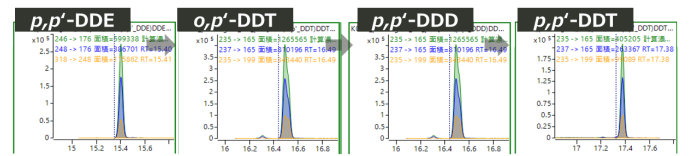
### ② 今回の検討によりピーク形状が改善された成分 (図 4)

オルトフェニルフェノールやジクロランなど、従来法ではテーリングが生じやすい成分について、今回の ACN 法ではピーク形状の改善が確認されました。これは、カラムの分離特性の他、注入量の少なさなど、複数の要因が寄与した結果であると推察されます。

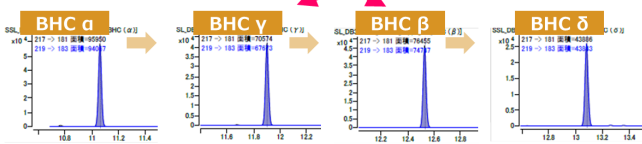
#### 従来法 : DB-5msUI



#### 従来法 : DB-5msUI



#### ACN法 : DB-35msUI



#### ACN法 : DB-35msUI

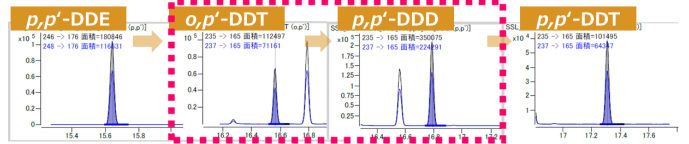


図 3. 異性体の溶出順や分離の違い (BHC・DDT)

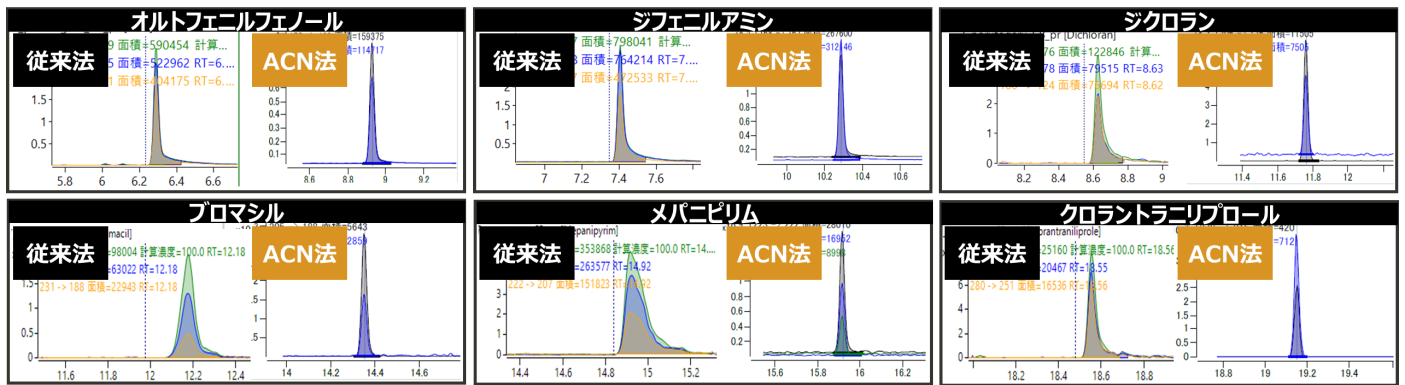


図 4. 今回の検討でピーク形状が改善された成分

## まとめ

本検討により、水素キャリアガスを用いた GC MS/MS 分析において、中極性カラムである DB 35ms UI を使用することで、溶出時間が早い成分に対する ACN 直接注入の影響を低減できることが明らかとなりました。また、検量線の直線性、再現性、回収率の観点からも、本手法が残留農薬の一斉分析法として十分に適用可能であることを確認しました。さらに、当初想定していたよりも多くの成分について良好な分析結果が得られ、従来法と比較しても遜色のない性能を示しました。

加えて、BHC や DDT 類では、低極性カラムとは異なる異性体の溶出順序を示すことが確認されました。この特性は、両カラムを併用することで擬陽性の確認に寄与する可能性があると考えられます。

## 参考文献

- 1) 井口ら, 第 42 回農薬残留分析研究会要旨集 p.155 (2019)、
- 2) 荻野ら, 第 117 回日本食品衛生学会学術講演要旨集 p.70 (2021)

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**

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。

DE014077

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2026  
Printed in Japan, April 16, 2026  
5994-9156JAJP