

# Application News

## No. L503

超臨界流体クロマトグラフィー  
Supercritical Fluid Extraction / Chromatography

### Nexera UC SFE 前処理システムの 土壌中残留農薬抽出への応用

Application of Nexera UC SFE System to Extraction of Pesticide Residue in Soils

環境土壌における農薬の残留性評価は、農薬の安全性評価の重要な項目であり、土壌中の農薬分析は農薬の初期評価や農薬登録において非常に重要です。土壌中の農薬を分析する際、多くの場合、液・液抽出法によって農薬の抽出を行います。抽出に多くの時間や器具、試薬が必要であり、金属イオン等のイオン性物質の混入による分析機器の汚染や、抽出過程において生じる酸化や発熱反応等による分析対象物の分解等が問題になる場合もあります。

超臨界流体二酸化炭素を抽出溶媒として使用する超臨界流体抽出 (Supercritical Fluid Extraction: SFE) は、気体並みの低粘性と高拡散性、流体並みの高溶解性で抽出効率が良いため、短時間での抽出が可能であり、また従来の有機溶媒による抽出に比べ、使用する有機溶媒量が少なく、環境に優しい抽出法です。

ここでは、Nexera UC SFE 前処理システムを土壌中の残留農薬抽出に応用しました事例をご紹介します。

T. Hattori

### ■オフライン SFE システム

Off-line SFE System

Fig. 1 に Nexera UC SFE 前処理システムの動作原理を示します。サンプルを充てんした抽出容器を SFE ユニットにセットし、容器が 40 °C に達するまで温調します。(Fig. 1A) 抽出容器内を超臨界流体二酸化炭素で満たした後は、通液は行わず、静的に目的成分を抽出します。(Fig. 1B) 静的抽出後、抽出容器内を超臨界流体二酸化炭素で通液しながら動的に抽出します。(Fig. 1C) 抽出物をトラップカラムによってトラップした後、目的成分を含む溶出液をフラクションコレクターにて回収します。(Fig. 1D)

### ■サンプル調製

Sample Preparation

土壌中の残留農薬分析の前処理では、多くの場合、液・液抽出が用いられています。しかしながら、抽出時間や必要な器具の制限があるため、スループットが低く、1日に処理できるサンプル数が限られます。また、抽出する際、有機溶媒を使用する必要があり、環境・コストの観点からも、液・液抽出に代わる抽出法が求められます。

一方で、本システムでは、Fig. 2 に示しましたように土壌 1 g と脱水剤 \*1 g を混ぜ合わせ、抽出容器に詰める工程のみです。そのため、分析における生産性が向上し、環境負荷を低減するだけでなく、前処理工程における人為的ミスの回避にもつながります。また、専用のラックチェンジャーを使用することで、最大 48 検体の連続抽出が可能です。

\* "Miyazaki Hydro-Protect" 特許第 3645552 号

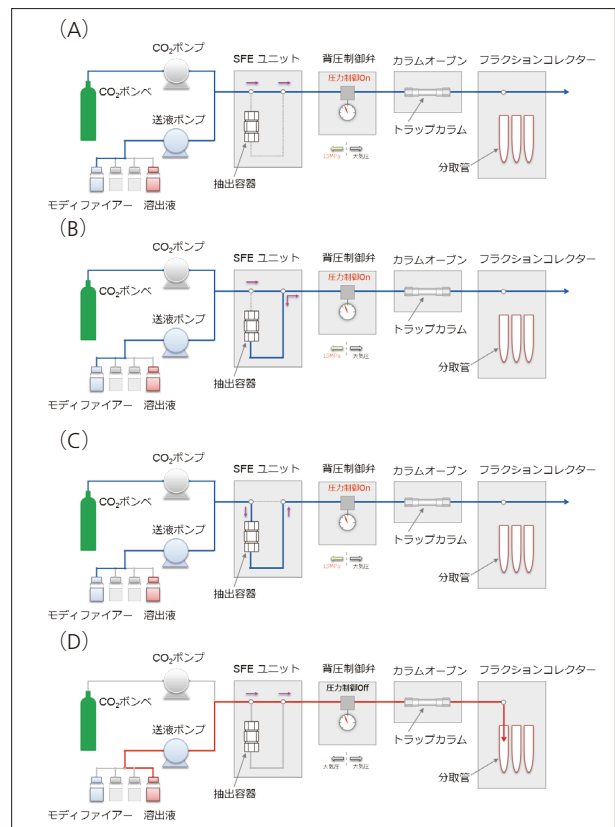


Fig. 1 SFE 抽出の流れ  
Flow of SFE Extraction



Fig. 2 サンプル調製  
Sample Preparation

## ■ 土壌中残留農薬の抽出・分析

### Extraction and Analysis of Pesticide Residue in Soils

土壌に農薬 8 成分を試料中濃度が 200 ng/g となるように添加し、Table 1 の条件で SFE を実施しました。得られた抽出液を、全量が 2 mL となるように溶出液でメスアップし、Table 1 の条件で LC-MS/MS により分析しました。Table 2 に各農薬 8 成分の再現性および回収率を示します。回収率は、農薬を添加した土壌からの抽出液と農薬を添加していない土壌からの抽出液に農薬を後添加した抽出液を分析した際のピーク面積から求めました。本システムは、1 試料あたり約 30 分で抽出可能であり、従来の液・液抽出と比較し、前処理の簡便性・迅速性において優れています。また、使用する有機溶媒量も削減でき、環境・コストの観点からも優れた方法です。

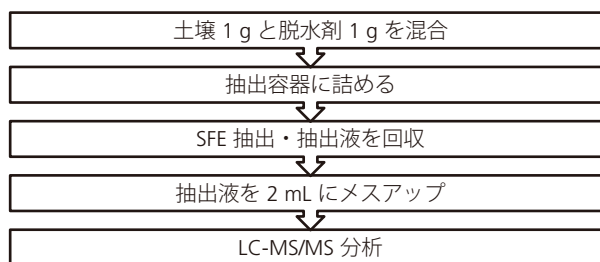


Fig. 3 前処理から分析までの流れ  
Flow of from the Preparation to Analysis

Table 1 抽出・分析条件  
Extraction and Analytical Conditions

[SFE] Nexera UC SFE System	[LC] Nexera X2 System
Solvent : A) Supercritical fluid of CO <sub>2</sub> B) Methanol	Column : Shim-pack UC-RP (150 mm L. × 2.1 mm I.D., 3 μm)
Flow Rate : 5 mL/min	Mobile Phase : A) 10 mM Ammonium formate B) 10 mM Ammonium formate in methanol
Extraction : 4 min (Static mode → Dynamic mode)	Time Program : B.Conc. 0 % (0 min) → 100 % (14-17 min) → 0 % (17.1-20 min)
Extraction : 40 °C	Flow Rate : 0.4 mL/min
Vessel Temp.	Column Temp. : 40 °C
BPR Pressure : 15 MPa	Injection Volume : 3 μL
Trap Column : Shim-pack VP-ODS (50 mm L. × 4.6 mm I.D., 5 μm)	[MS] LCMS-8060 (MRM mode)
Column : 40 °C	Ionization : ESI (positive or negative)
Oven Temp.	DL Temp. : 200 °C
Elution Solvent : Acetone/Hexane = 50/50 (2 mL/min, 2 min)	Block Heater Temp. : 400 °C
	Interface Temp. : 300 °C
	Nebulizing Gas Flow : 2 L/min
	Drying Gas Flow : 10 L/min
	Heating Gas Flow : 10 L/min

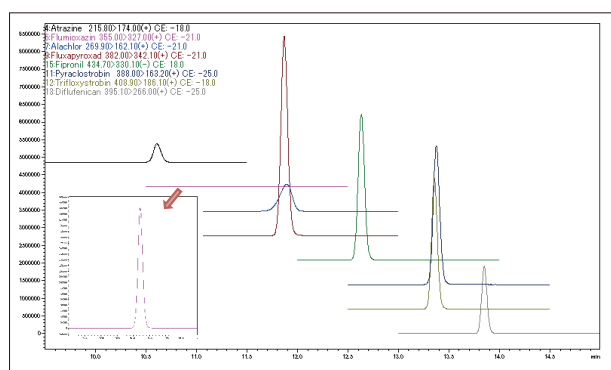


Fig. 4 農薬添加土壌からの抽出液の MRM クロマトグラム  
MRM Chromatogram of a Extraction of Soil Spiked Pesticides

Table 2 再現性および回収率  
Repeatability and Recovery

Compounds	Repeatability (%RSD, n=6)	Recovery (%)
Alachlor	1.9	87.0
Atrazine	1.3	75.8
Diflufenican	1.2	86.2
Fipronil	1.5	80.6
Flumioxazin	3.8	70.1
Fluxapyroxad	2.2	72.9
Pyraclostrobin	1.8	73.3
Trifloxystrobin	1.5	87.7

株式会社 島津製作所

分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2016年1月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。