

# 水質農薬分析におけるオンライン SPE-GC/MS システムの評価

アジレント・テクノロジー ○杉立久仁代、佐久井徳広、中村貞夫  
アイスティサイエンス 船倉洋、内田滋、佐々野僚一

Evaluation of Online SPE-GC/MS System for pesticides analysis in water, by Kuniyo SUGITATE, Norihiro SAKUI and Sadao NAKAMURA (Agilent Technologies), Hiroshi FUNAKURA, Shigeru UCHIDA and Ryoichi SASANO (AiSTI SCIENCE)

## 1. はじめに

一般に水試料は食品や土壌などのサンプルとは異なり、均一な状態であるため、LC-MS を用いた農薬分析はフィルターをかけるだけの簡単な前処理で測定が可能である。一方、GC-MS の場合は固相抽出を行い、濃縮後に再溶解してから測定するといった方法となっており、前処理に多大な工数を要する。今回、新たにオンラインで固相抽出を行い、固相抽出液をそのまま GC-MS に注入する装置が開発されたため、その評価を行なったので報告する。

## 2. 実験方法

農薬：水質農薬分析用混合溶液 72 (73 農薬), 68 (49 農薬), 47 (8 農薬)およびプロチオホス [関東化学]

固相：HLB 4 mg

内標：ダイアジノン- $d_{10}$ 、フェナントレン- $d_{10}$

試料：河川水（紀ノ川, pH 7）SS をろ過したもの

試料量：0.5 mL（メタノール濃度 15%に調整）

溶出：アセトン/ヘキサン(1:4, v/v) 40  $\mu$ L

ダイアジノン- $d_{10}$  は固相抽出前の水質試料に添加、フェナントレン- $d_{10}$  は固相抽出の溶出液に添加した。

## 3. 実験結果

検量線はオンラインシステムを用い、超純水に農薬標準溶液 0.01~1  $\mu$ g/L(7 点)を添加して作成した。131 農薬中 127 農薬で決定係数 ( $R^2$ ) が 0.995 以上と良好な結果が得られた。また河川水を用いて添加回収試験 (0.01  $\mu$ g/L, n=5) を行ったところ、一部の農薬を除き 70%以上と良好な回収率が得られた。ジクロロボス、プロマシル、チフルザミドで回収率が 50%未滿と低かった。(表 2)

## 4. 考察及び結論

オンライン SPE-GC/MS システムを用いることで、検量線作成から実試料測定まで全自動で操作を行うことができるため、一部の農薬を除き、回収率、再現性とも良好な結果得られた。またトリプル四重極 GC/MS を使用することで、0.01  $\mu$ g/L でも高感度な測定が可能だった。内標については前処理の 2ヶ所に添加することで、自動化システムで問題があった際の原因箇所を特定できるようにした。今後は回

収率の低かった農薬についての改善策を検討する予定である。さらに、サンプルを室温で長時間置いておくと減衰していく農薬が数成分見られたため、水中の農薬の長期安定性について調べる予定である。

表 1 測定条件

オンライン SPE システム SGI-P100 [AiSTI Science]

PTV Injector LVI-S250 [AiSTI Science]

Insert :Spiral Insert

Injector Temp. :70°C(0.4min)-120°C/min-240°C  
-50°C/min-300°C(28min)

GC/MS/MS 7000Cトリプル四重極 GC/MS [Agilent]

Column :VF-5ms, 0.25mm X 30m, df;0.25 $\mu$ m

Oven Temp. :60°C(4min)-20°C/min-200°C-5°C/min  
-290°C(2min)-10°C/min-310°C(3min)

Inlet Mode :Solvent Vent, 70kPa, 150mL/min, 0.4min

Purge Flow :50ml/min, 4min

Transferline Temp. :280°C

Ion Source Temp. :280°C

MS Method :MRM (Agilent *Intelligent* MRM を使用)

表 2 河川水(0.01  $\mu$ g/L 添加)の添加回収試験結果

回収率(%)	農薬数	農薬例
<50	3	ジクロロボス, プロマシル, チフルザミド*
50-70	2	イプロジン, アセタミプリド*
70-120	116	88%以上の農薬
>120	10	シメトリン, アメトリン, フロメトリン, チオベンカルブ, イソキサチオンキソン, クミロンなど

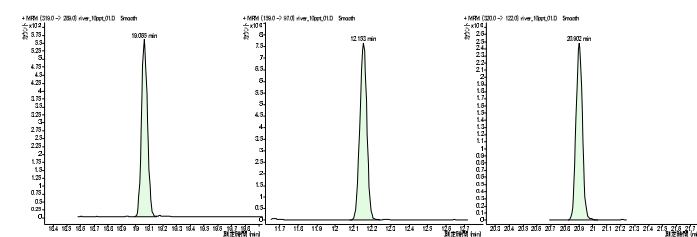


図 1 河川水(0.01  $\mu$ g/L 添加)をオンラインシステムで処理した時の MRM クロマトグラム例

(左からクロロニトロフェン, カズサホス, ピペロホス)

<参考文献> 佐々野ら 環境化学討論会要旨集 70-71(2015)