



第19回環境化学討論会  
口頭発表 2C-03 谷澤春奈

# 自動前処理装置およびGC大量注入法 を用いた水中農薬分析の検討



株式会社アイスティサイエンス  
○谷澤春奈 佐々野僚一

AiSTI SCIENCE

## 目的

### 『水中農薬分析の前処理工程の自動化』

- 大量注入による溶媒濃縮操作ゼロの前処理法の自動化
  - 試料の少量化による前処理の簡易・迅速化
- 添加回収試験による装置の評価
  - 河川水での添加回収試験による回収率および再現性確認
- 大量注入による高感度分析
  - 目標値の1/100における感度確保

# 大量注入法による前処理の小スケール化

## ★ \* &大量注入法のメリット

- 前処理操作の小スケール化
- 溶媒濃縮操作の省略
- ~ 倍の感度向上
- 6&\$1分析が可能

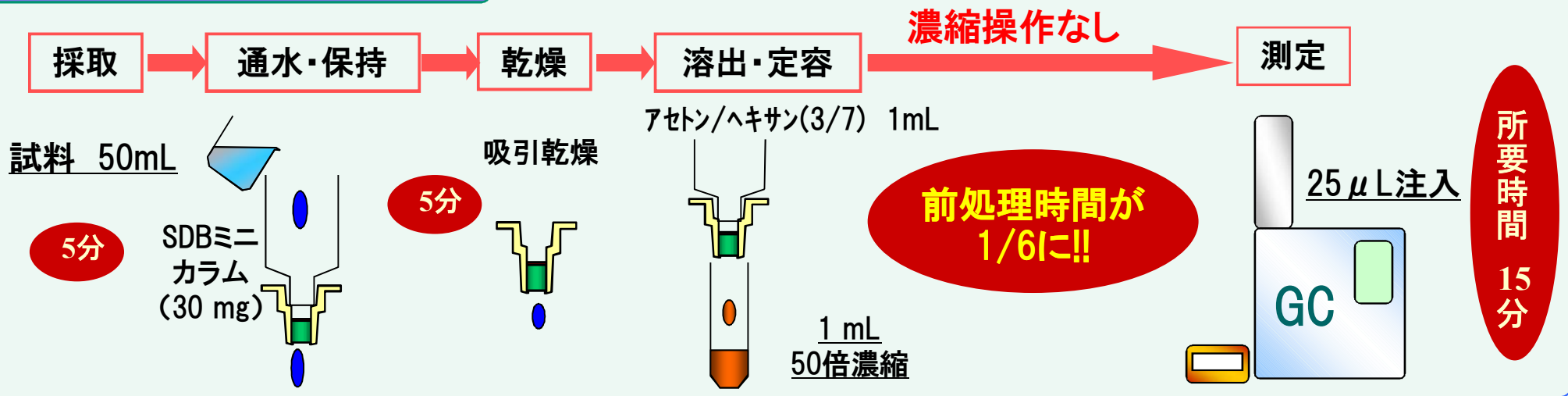


胃袋型インサート



充填量の少ない固相ミニカラム (~ PJ) を用い、使用溶媒を大幅に削減

### 大量注入法を用いた前処理



# 自動前処理装置における前処理フロー

## 《自動前処理装置》

試料水 P/ 塩酸で約p+ に調整

コンディショニング

アセトン ヘキサン( ) P/ アセトン P/ 水 P/

固相3% ; PJ\* : 保持

\*3% ; :ポリマー系コンビネーションカラム

P/ X

洗液;水 P/

乾燥: 分間(窒素ガス)

溶出;アセトン ヘキサン( P/

ポリエチレングリコール( )+ SSP フェナントレンG体 アセトン /

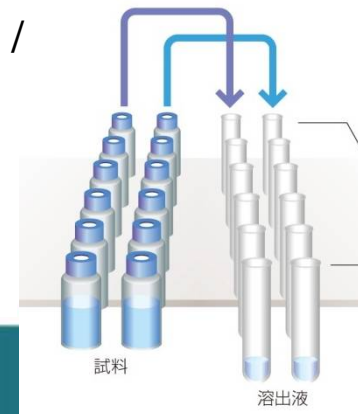
定容( P/ )

アセトン ヘキサン( で P/ に定容 ( 倍濃縮サンプル)

\* & 06測定 ( 大量注入)

処理時間  
分 検体

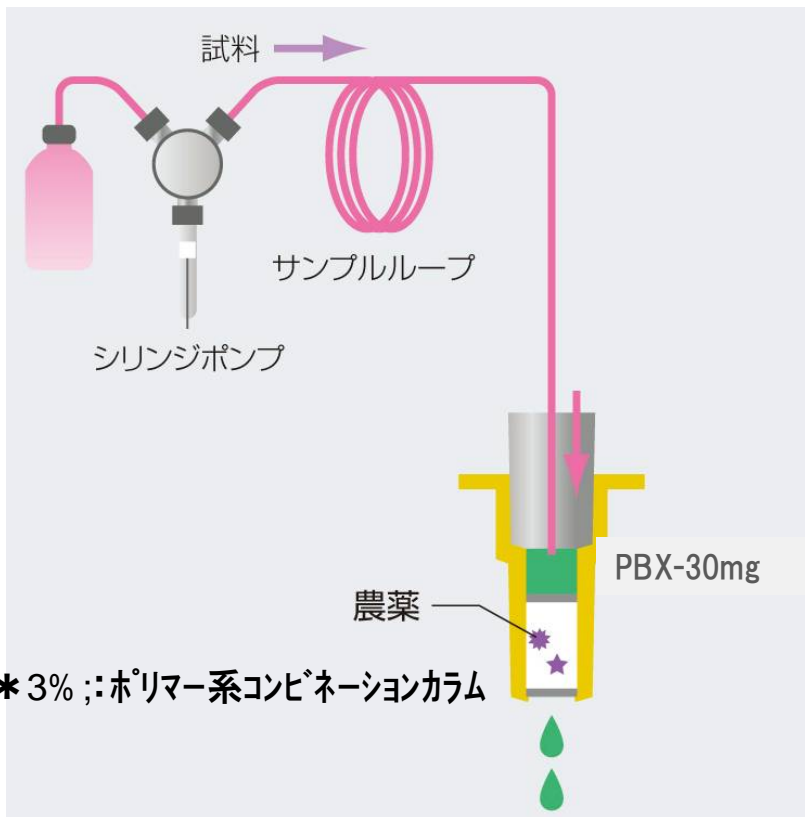
濃縮操作なし



# 処理工程

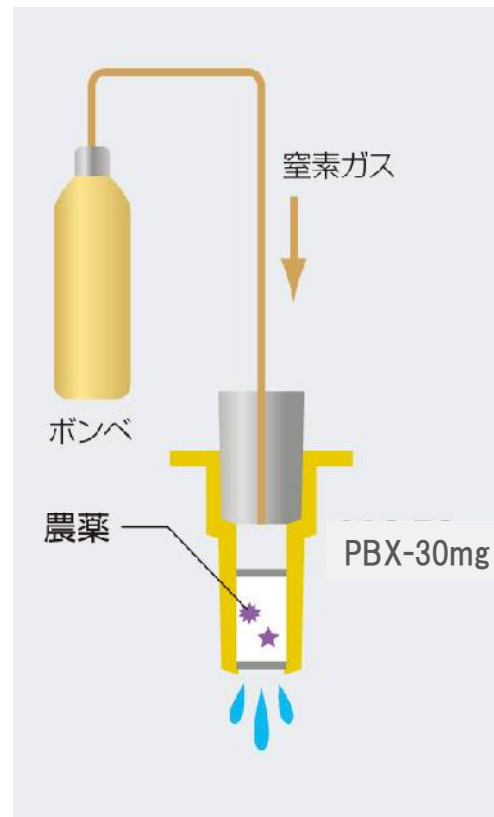
処理時間  
分 検体

## ① 保持 & 濃縮



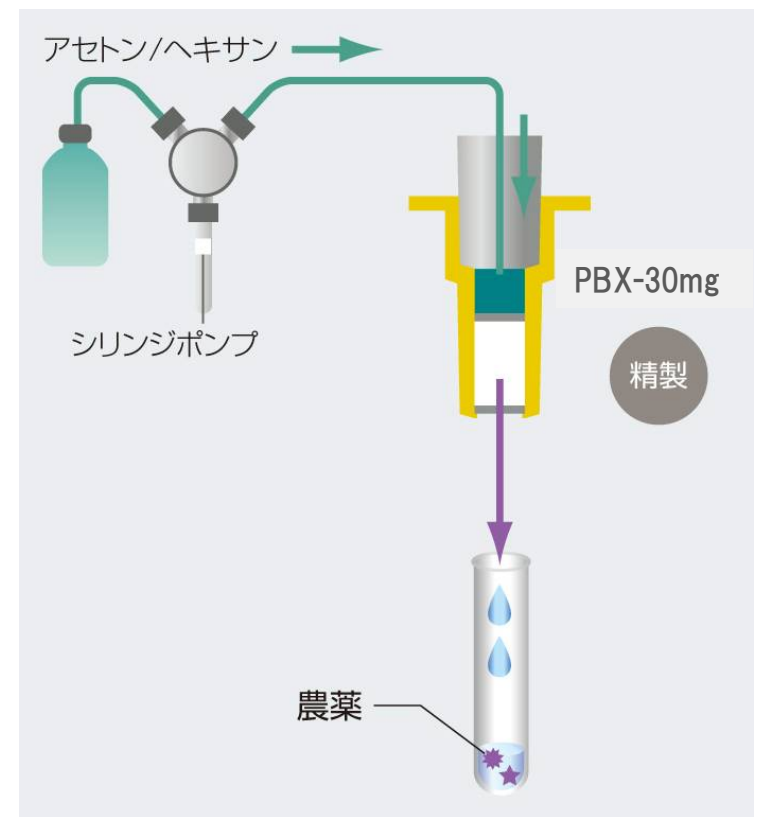
試料水を固相3%;に通水し、農薬を固相に保持させる

## ② 乾燥



窒素ガスでラインと固相3%;の水分を除去・乾燥

## ③ 溶出



アセトン ヘキサン( ) P/で固相3%;から農薬を溶出させる。

# 測定条件

## 自動前処理装置

使用溶媒

**AQUA- $\alpha$  100 (AiSTI Science)**

アセトン

アセトン:ヘキサン(3:7)

水

乾燥ガス

窒素 (圧力 0.6MPa)



## GC/MS

### PTV Injector

Injector Temp.

**LVI-S200 (AiSTI Science)**; Stomach Insert

70°C-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C (38min)

Solvent Purge Time

0.3 min

Auto Sampler

CombiPAL; 25  $\mu$ L Syringe (AMR)

Injection Volume

**25  $\mu$ L**

### GC

Agilent 6890N

Column

ENV-5MS, 0.25mm i.d.  $\times$  30m, df; 0.25mm

Column Oven Temp.

60°C (4min)-20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-3°C/min-235°C-7°C/min-310°C (5min)

### MS

JMS-Q1000GC (JEOL)

MS Method

SCAN; 70 - 425 m/z

# 添加回収試験(和歌山県1級河川紀の川;試料中濃度1ppb)

(% , n=5)

農薬名	回収率	RSD	農薬名	回収率	RSD	農薬名	回収率	RSD
Alachlor	97.1	2.1	Endosulfan sulfate	87.7	2.1	Molinate	99.6	2.7
Anilofos	90.2	1.7	Endosulfan-1	80.1	2.0	Napropamid	96.9	2.4
Atrazine	94.8	2.3	Endosulfan-2	80.7	2.1	Pencycuron	50.0	4.2
Benfluralin	63.1	5.2	EPN	70.6	2.4	Pendimethalin	71.4	2.6
Bifenox	71.3	2.7	Esprocarb	97.9	2.3	Phenitrothion	98.5	4.1
Bromobutide	83.8	2.5	Etofenprox	31.8	7.5	Phenthoate	85.9	2.5
Buprofezin	95.4	3.6	Etridiazol	103.0	2.0	Phthalide	101.7	1.8
Butamifos	83.3	2.4	Fenitrooxon	98.5	2.6	Piperophos	86.0	3.7
Cafenstrole	97.8	2.0	Fenobucarb	101.9	2.3	Pretilachlor	94.8	3.8
Captan	104.1	8.8	Fenthion	84.3	1.6	Propyzamide	94.4	1.5
Chlornitrofen	64.1	2.7	Flutolanil	97.0	3.2	Pyributicarb	67.1	3.9
Chloronebe	91.3	1.7	Iprobenfos	71.2	4.0	Pyridafenthion	92.3	3.0
Chlorothalonil	113.3	27.8	Iprodione	112.0	2.9	Pyriproxyfen	66.6	2.4
Chlorpyrifos	70.6	2.4	Isofenphos	92.9	2.2	Pyroquilon	90.5	2.0
Diazinone	73.5	3.8	Isofenphos-oxon	101.8	1.6	Simazine	95.7	1.8
Diazinone-oxon	3.2	125.0	Isoprocarbe	95.8	1.9	Symetryne	88.1	1.5
Dichlobenil	97.7	1.7	Isoprothiolane	97.6	2.0	Terbucarb	92.7	1.7
Dichlorvos	88.0	2.2	Isoxathion	85.3	2.4	Thenylchlor	95.6	2.0
Dimepiperate	92.5	1.8	Malathion	98.1	2.4	Thiobencarb	88.1	2.0
Dimethametryn	100.1	2.0	Mefenacet	90.9	2.4	Thoriclophosmethyl-oxon	100.1	1.8
Dimethoate	84.3	2.6	Mepronil	96.9	2.7	Tolclofos methyl	84.8	1.8
Disulfoton	86.3	1.3	Metalaxyl	91.6	1.6	Trifluralin	67.7	5.3
Dithiopyr	79.6	4.5	Methidathion	96.2	3.5			
Edifenphos	80.5	2.8	Methyl-daimuron	54.8	2.0			

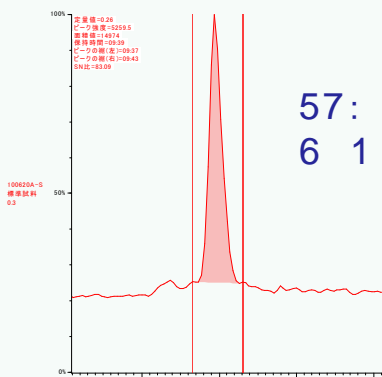
\*各農薬を試料中濃度 0.001mg/L(1ppb)になるように紀の川水に添加し、本法に従い分析を行った。

# 試料中濃度

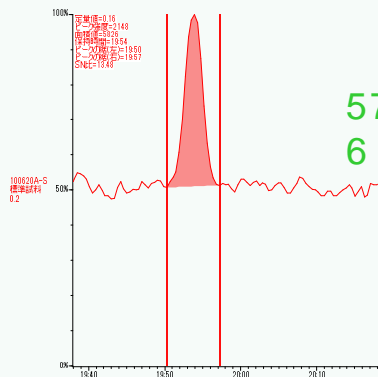
# J(67: J)における各農薬の 6&\$1クロマトグラム

## ★低沸点～高沸点

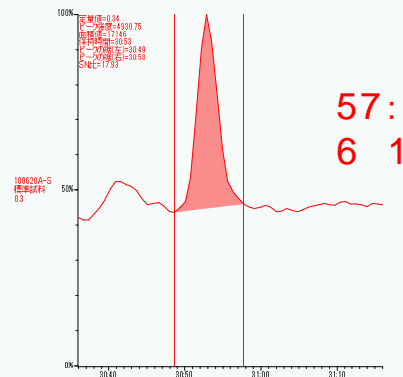
● ' LFKORUYR(低沸点化合物)



● &ORUS /ULSKR(中沸点化合物)

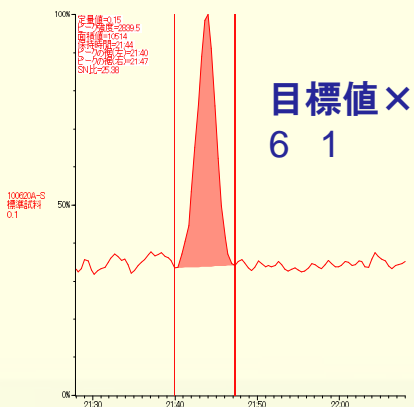


● 0HIHQDFH(高沸点化合物)

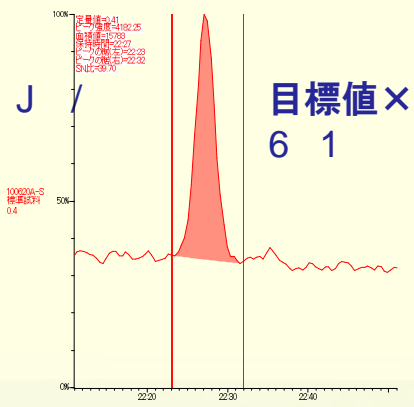


## ★目標値の低い農薬

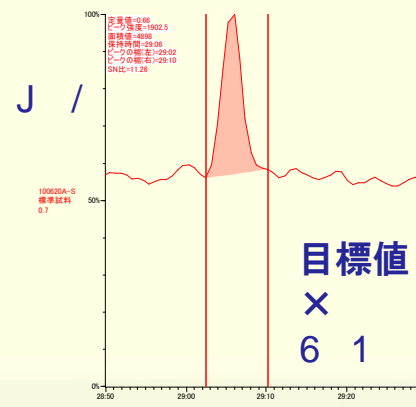
● 3KHQWKRDR(目標値 PJ )/



● 0HWKLGDWKLR(目標値 PJ )/



● 3LSHURSKR(目標値 PJ )/

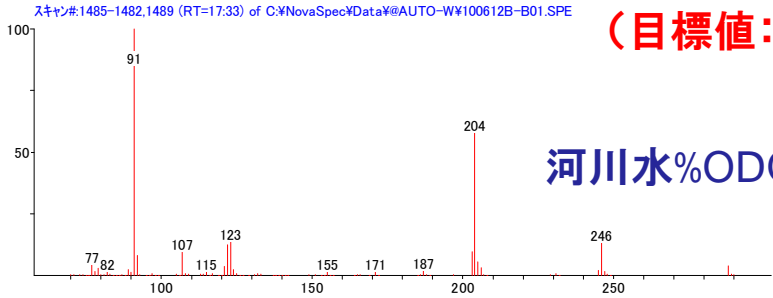






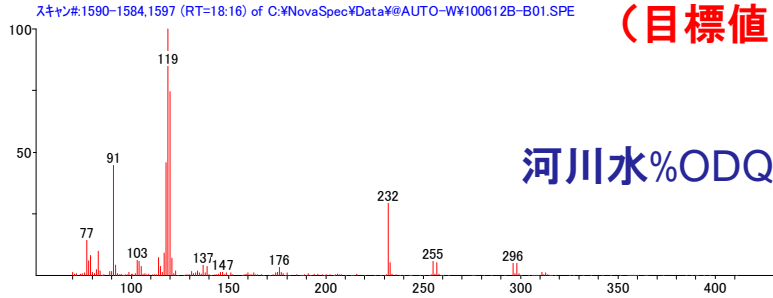
# 河川水から検出された農薬

● , SUREHQIR 試料中濃度 SS検出  
(目標値: SSE)

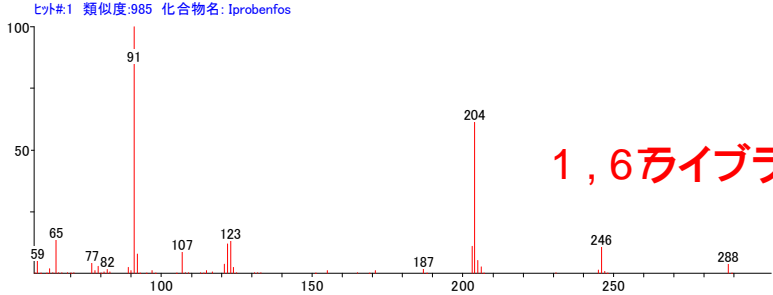


河川水%ODQN

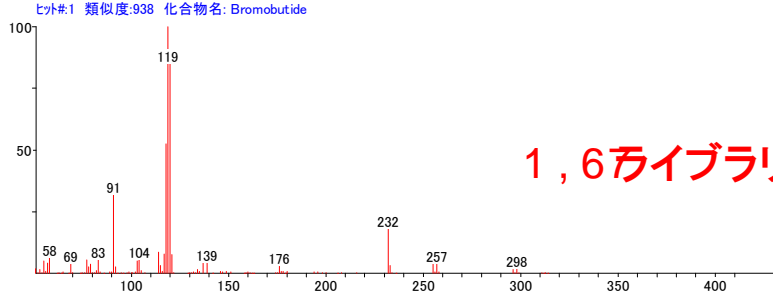
● %URPREXWLGH 試料中濃度 SS検出  
(目標値: SSE)



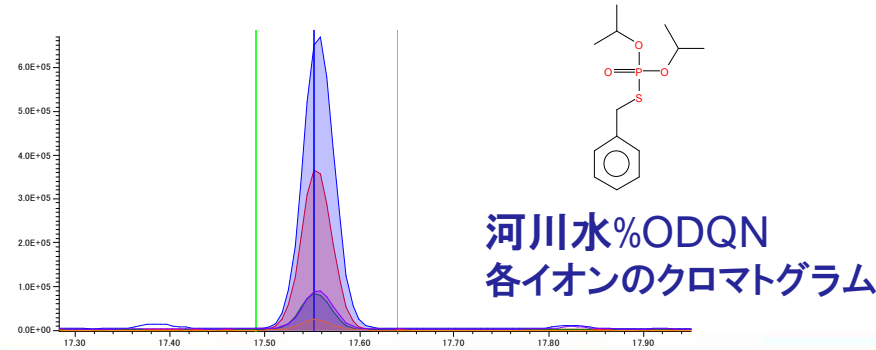
河川水%ODQN



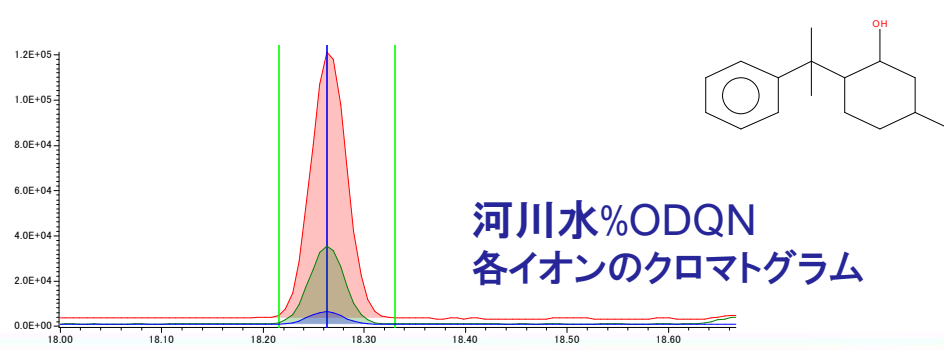
1,6ライブラリー



1,6ライブラリー



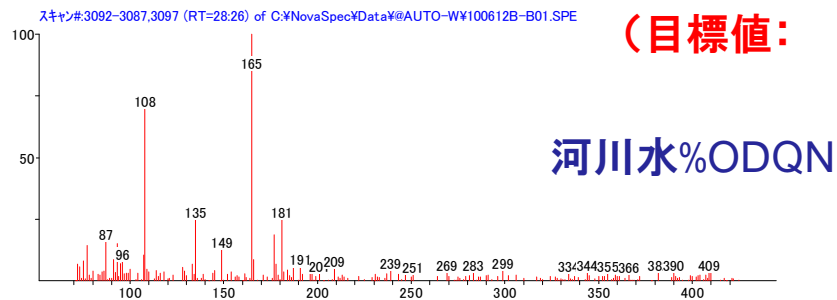
河川水%ODQN  
各イオンのクロマトグラム



河川水%ODQN  
各イオンのクロマトグラム

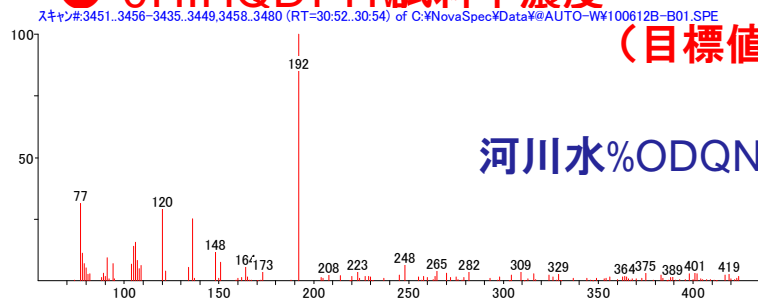
# 河川水から検出された農薬(低濃度)

● 3 / ULEXWLFDF 試料中濃度 SS検出  
 (目標値: SSE)



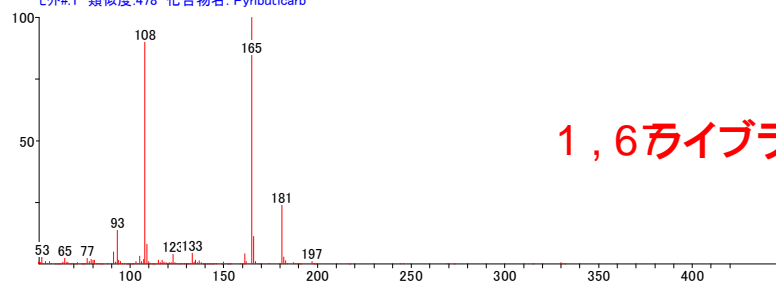
河川水%ODQN

● 0HIHQDFH 試料中濃度 SS検出  
 (目標値: SSE)

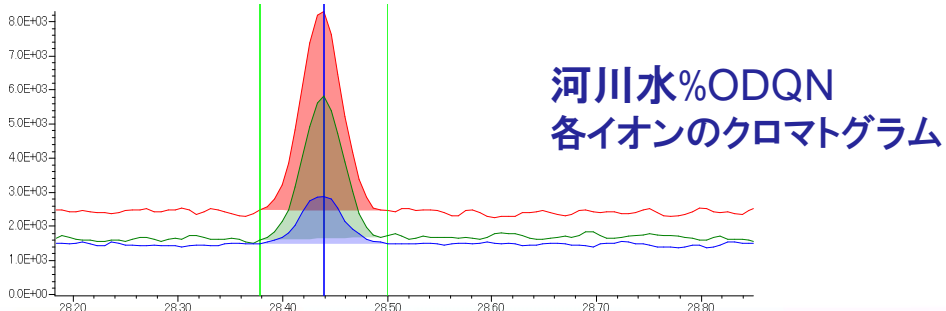
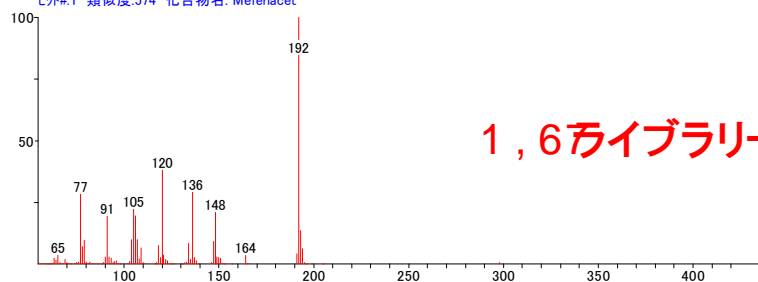


河川水%ODQN

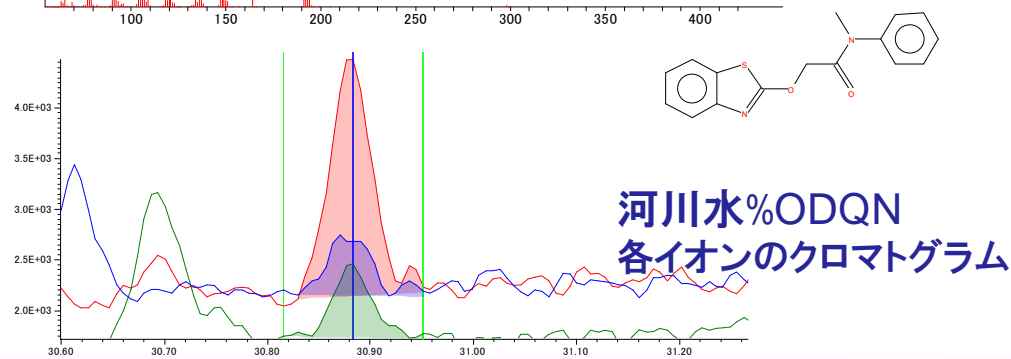
ピ外#1 類似度:478 化合物名: Pyributicarb  
 1,6ライブラリー



ピ外#1 類似度:574 化合物名: Mefenacet  
 1,6ライブラリー



河川水%ODQN  
 各イオンのクロマトグラム



河川水%ODQN  
 各イオンのクロマトグラム



## まとめ

大量注入を用いることにより、

- 前処理の小スケール化を図り、試料量の少量化、固相充填剤の少量化、使用溶媒量の削減、大幅な時間短縮( 分 分 検体)が可能になり、溶媒濃縮操作のない迅速な前処理法の自動化が可能になった。
- 河川水を用いた添加回収試験の結果、試料中濃度 SSE (Q において、分解性の高い成分は、すべて56 %未満と良好な再現性が得られ、自動化の利点を確認できた。
- 回収率も成分成分が ~ と良好な結果が得られ、低回収率であった (低極性農薬であり、原因として試料水への溶解度が下がり、ライン等への吸着が考えられた。
- ほとんどの農薬で目標値の が確認でき、6&\$1を用いることで、河川水中の微量農薬も定量・定性が可能であった。