

3-1A-7-6

GC 大量注入法を用いた水中農薬の多検体多成分一斉分析法の検討

佐々野僚一 (株) アイスティサイエンス)

【はじめに】

現在、GC 対象の水中農薬においては約 100 成分程が測定されており、これまで演者らは GC 大量注入法を用いた試料量を少量化した前処理の水中農薬の迅速分析法を報告¹⁾してきた。しかしながら食品中残留農薬においてはポジティブリスト性が施行され、現在 300 成分以上の農薬が同時測定されている。そこで本研究では、水中農薬分析においても測定農薬数の増加を試みるとともに、多検体の同時前処理の迅速多成分一斉分析法を検討したので報告する。

【方法】

対象農薬：GC 対象農薬 354 種混合標準溶液 (PL2005 農薬 GC/MS Mix I ~ VII : 林純薬社製)、内部標準溶液：Phenanthrene-d、疑似マトリックス液：ポリエチレングリコール PEG300

固相ミニカラム：Smart-SPE HLBi5-20mg (アイスティ社製)

装置：GC 大量注入装置：LVI-S200 (アイスティ社製)、GC/MS : Jms-Q1000GC (日本電子社製)、多機能型オートサンプラー：CombiPAL (AMR 社製)

前処理法：試料水 20mL にメタノール 1mL を加え、よく混合後、Smart-SPE HLBi5-20mg (SDB ポリマー系コンビネーションカラム) に通水した。試料を通水後、3 分間吸引乾燥を行い水分を除去し、アセトン:ヘキサン(1/4)1mL で溶出後、0.1%ポリエチレングリコール(300)/アセトン溶液を 20 μ L 添加し 1mL に定容し、試験溶液とした。大量注入装置を用いて GC/MS にその試験溶液を 25 μ L 注入し、測定を行った。従来の溶出にはジクロロメタンが用いられるが、分析者に対する人体への影響やその廃液処理などを考慮して、本法ではアセトン-ヘキサンの混液を用いた。

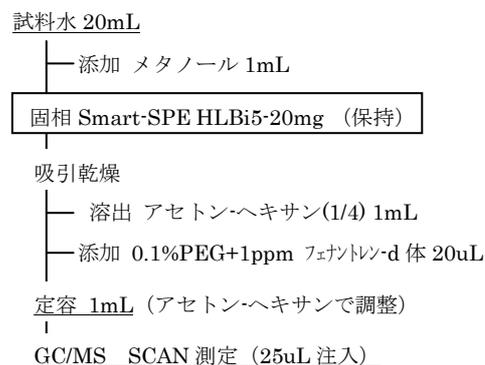


図 1. 前処理フロー

【結果と考察】

SCAN 測定について：測定農薬数が多くなると MS の SIM 法ではイオンセットの設定などが困難になることから、農薬 354 成分を One-Injection による一斉分析を達成するために SCAN 法で測定した。近年の MS は SCAN 感度が非常に向上していることから、大量注入法を併用することで十分な検出感度を得られることがわかった。SCAN 法にすることで多成分の測定において条件設定が簡易となり、しかも定性まで可能になることでデータの信頼性が向上した。

PEG 添加について：低濃度における異常回収率 (120%以上) を防ぐために、本法ではスタンダードおよび検液への PEG 共注入²⁾を採用し、PEG 共注入をすることで大部分の農薬において異常回収率を防ぐことができ、感度が向上し、またピーク形状もよくなった。低濃度における検量線の直線性も向上した。適切な定量イオンを選択することで PEG のイオンと重なることなく解析することができた。

Development of analytical method for pesticides in water by GC/MS with large volume injection techniques

Ryoichi SASANO

AiSTI SCIENCE co., 120-6 Kuroda, Wakayama 640-8341, Japan

メタノール添加について

試料水 20mL にメタノールを 0, 1, 2, 5, 10, 20mL 添加し、それぞれのメタノールの添加量における農薬の回収率を調べた (図 2)。メタノールを添加しなかった試料水では、エトフェプロックスやピレスロイド系等の LogPOW が大きな疎水性農薬ほど回収率が悪かったが、メタノールの添加量が増えると共にこれらの回収率が向上した。メタノールを添加しなかった試料水の前処理で使用した試料瓶 (ガラス) やリザーバー (ポリプロピレン) の接液面をメタノール洗浄し、測定したところ、回収率が低かった疎水性農薬が回収され、疎水性の農薬が試料水に溶解しにくいためにガラスやリザーバー等に吸着を起していたことが分かった。そのため、メタノールを試料水に加えることで、疎水性農薬が試料水に溶解しやすくなり試料瓶やリザーバーへの吸着が抑制されていると考えられる。しかしながら、メタノールを 2mL 以上添加すると LogPOW の小さい親水性農薬の回収率が減少した。メタノールを添加することで親水性農薬が固相 (HLB) への保持力が弱まったためと思われる。以上の結果から、メタノール添加量は 1mL (約 5%MeOH 水) を最適とした。

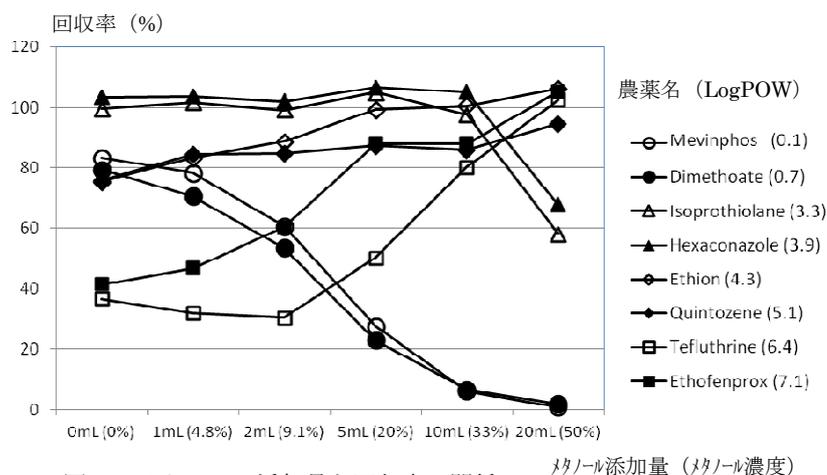


図 2. メタノール添加量と回収率の関係

添加回収試験

精製水に $1 \mu\text{g/L}$ になるように農薬を添加し、図 1 の前処理フローに従い分析した結果、約 300 成分が良好な回収率 (80~120%) と再現性 (RSD : 10%以内, n=5) を得ることができた。

多検体同時前処理について

20 ポートの吸引マニホールドを用いて、一斉に 20 検体の前処理を行うことができた。25mL 用リザーバーを用いて試料量 20mL を一度の負荷で処理できた。20 検体を一斉に固相へ通水させ、一斉に乾燥させた。処理時間は通水時間が約 5 分、乾燥が 3 分、溶出に 2 分であった。一人で 20 検体、コンディショニングから定容までの前処理にかかった操作時間は 30 分だった。また、使用する溶媒量が少なく大幅なコスト削減が可能となった。以上の結果から、GC 大量注入法による試料の少量化により水中農薬分析における多検体同時前処理の迅速化および簡易化が可能となった。

疎水性農薬同時測定追加検討

疎水性農薬については、実試料中でも溶解度 (残留率) が低いと考えられるため、本法ではメタノール添加量を 1mL としたが、極性農薬とともに疎水性農薬の回収率も向上させるため、前処理方法の追加検討を行った。試料瓶やリザーバーに吸着していると推測された疎水性農薬を回収するために、添加回収試験で固相 HLBi5 への通水に使用したリザーバーに、予めコンディショニングしておいた新しい固相 HLBi5-20mg を取り付け、使用した試料瓶をメタノール 10mL で洗浄し、リザーバーに注ぎ込んだ。そこへ水 10mL を加え 50%メタノール濃度とし、固相へ負荷した。吸引乾燥後、それぞれの条件で使用した 2 つの固相 HLBi5 を連結し、アセトン:ヘキサン(1/4)1mL で同時に溶出後、1mL に定容した試料液を測定した結果、疎水性農薬の回収率も向上し、極性~疎水性農薬まですべての農薬を同時分析することが可能であった。

【今後の課題】

実試料において、水中の浮遊物などに疎水性農薬がどのように影響されるか検討する必要がある。

【参考文献】 1)谷澤ら, 第 16 回環境化学討論会講演要旨集, 616-617 (2008), 2)奥村, 環境化学 Vol.5 (No.3) 575-583(1995)