

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

株式会社アイスティサイエンス

○佐々野僚一

AiSTI SCIENCE



目的

■ 水中農薬分析における測定農薬数の増加

- 測定条件の最適化
- メタノール添加による疎水性農薬の挙動
- 添加回収試験
- 疎水性農薬同時測定の追加実験

■ 多検体の同時前処理の迅速化

- 試料の少量化による前処理の簡易・迅速化の検討



対象農薬

ポジティブリスト制 GC/MS対象農薬

製品名	農薬数
農薬混合標準液 MIX I	
農薬混合標準液 MIX II	
農薬混合標準液 MIX III	
農薬混合標準液 MIX IV	合計 354種
農薬混合標準液 MIX V	
農薬混合標準液 MIX VI	
農薬混合標準液 MIX VII	

*いずれも林純薬社製



分析条件

PTV Injector

Injectoin Temp.

Solvent Purge Time

Auto Injector

Injection Volume

GC

Pre-column

Column

Column Oven Temp.

Splitpurge Flow

Splitless Time

MS

Detector Temp.

MS Method

LVI-S200 (AiSTI Science) : Spiral Insert

70°C(0.3min)-120°C/min-240°C(0.5min)-50°C/min-280°C(35min)

0.25min

Combi PAL : 25 μ L syringe (AMR)

25 μ L

Agilent 6890N

Deactivated silica capillary tube 0.25mm \times 0.3m

BPX5, 0.25mm i.d. \times 30m, df0.25 μ m (SGE)

60°C(4min)-20°C/min-160°C-3°C/min-235°C-6°C/min-310°C(8min)

150mL/min(0.25min)-0mL/mion(3.75min)-50mL/min(6min)-20mL/min

4min

Jms-Q1000GC (JEOL)

290°C

SCAN : 50-420



前処理フロー

試料水 **20mL**

└─メタノール 1mL

固相 Smart-SPE HLBi5-**20mg**

吸引乾燥 ; 3分

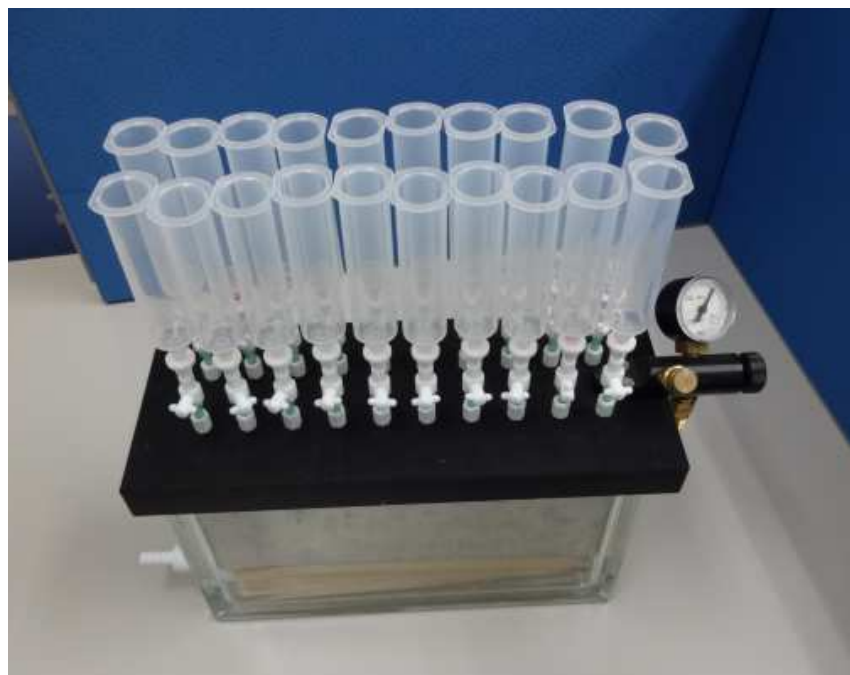
溶出 ; アセトン:ヘキサン (1/4) 1mL

0.1%PEG (300) + 1ppm7イソトレン-d体/アセトン 20 μ L

定容 (**1mL**)

GC/MS測定 (**25 μ L注入**)

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

25mL用
リザーバー

溶出用
リザーバー

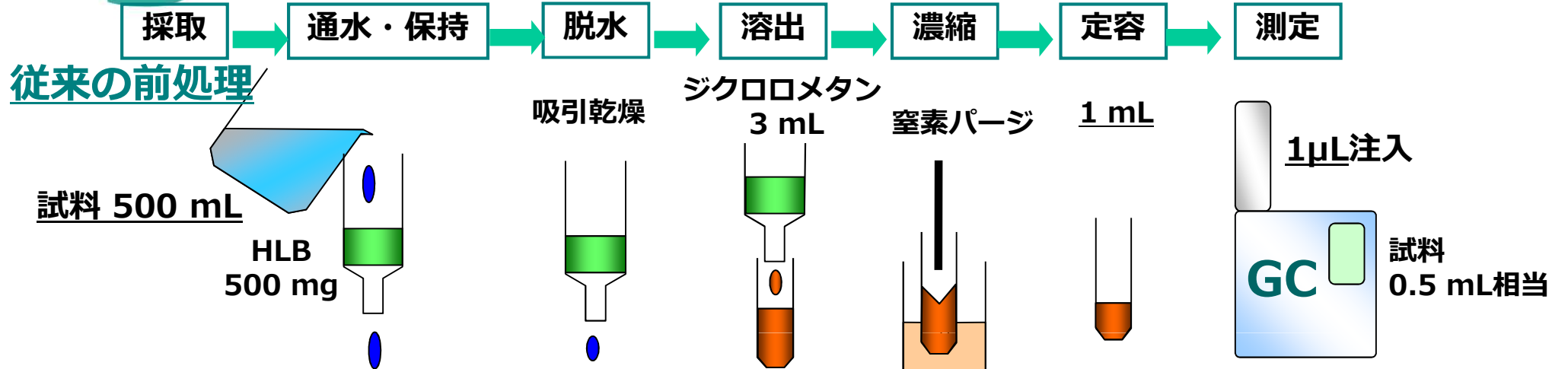


従来の固相
カートリッジ

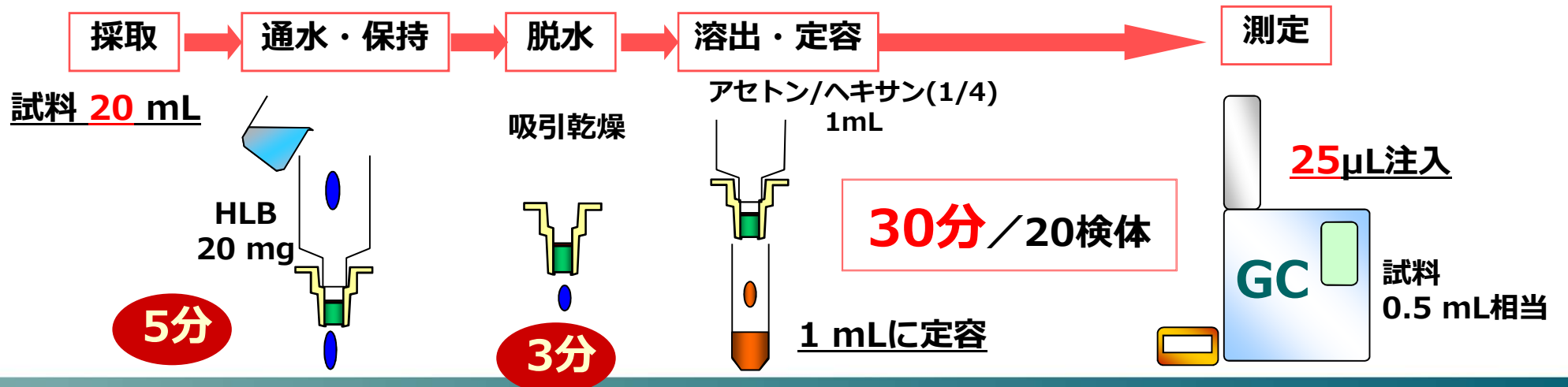
本法の固相
ミニカートリッジ



試料の少量化による前処理の簡易・迅速化の検討

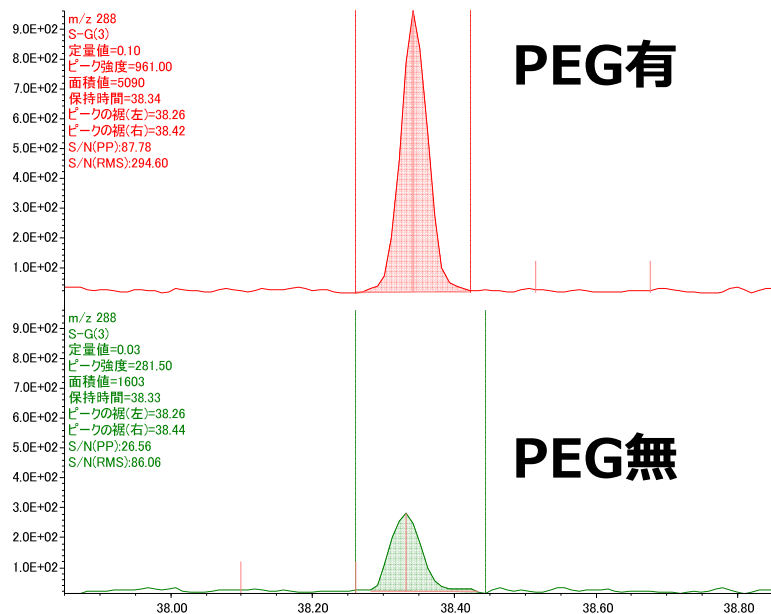


大量注入法を用いた前処理



PEG共注入について

□ スタンダード比較

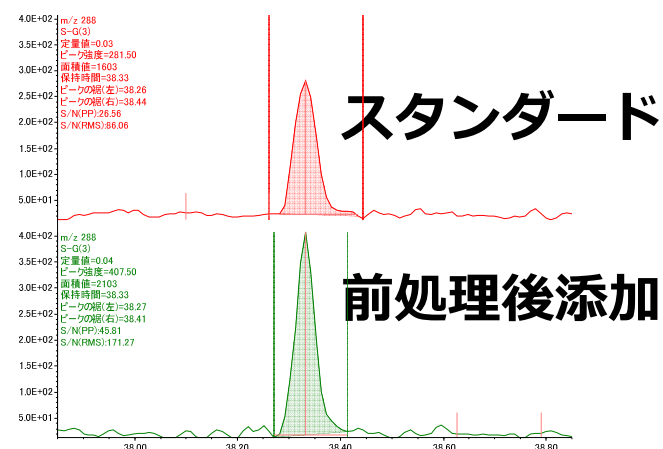
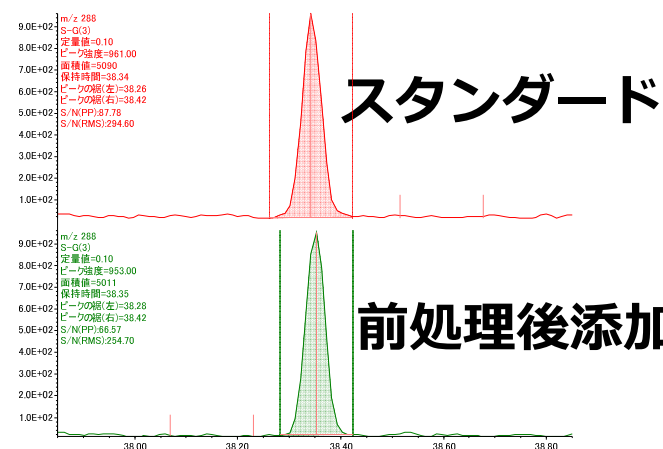


Fenoxaprop-ethyl:2ppb 25 μ L

参考文献：奥村, 環境化学 Vol.5 575-583(1995)

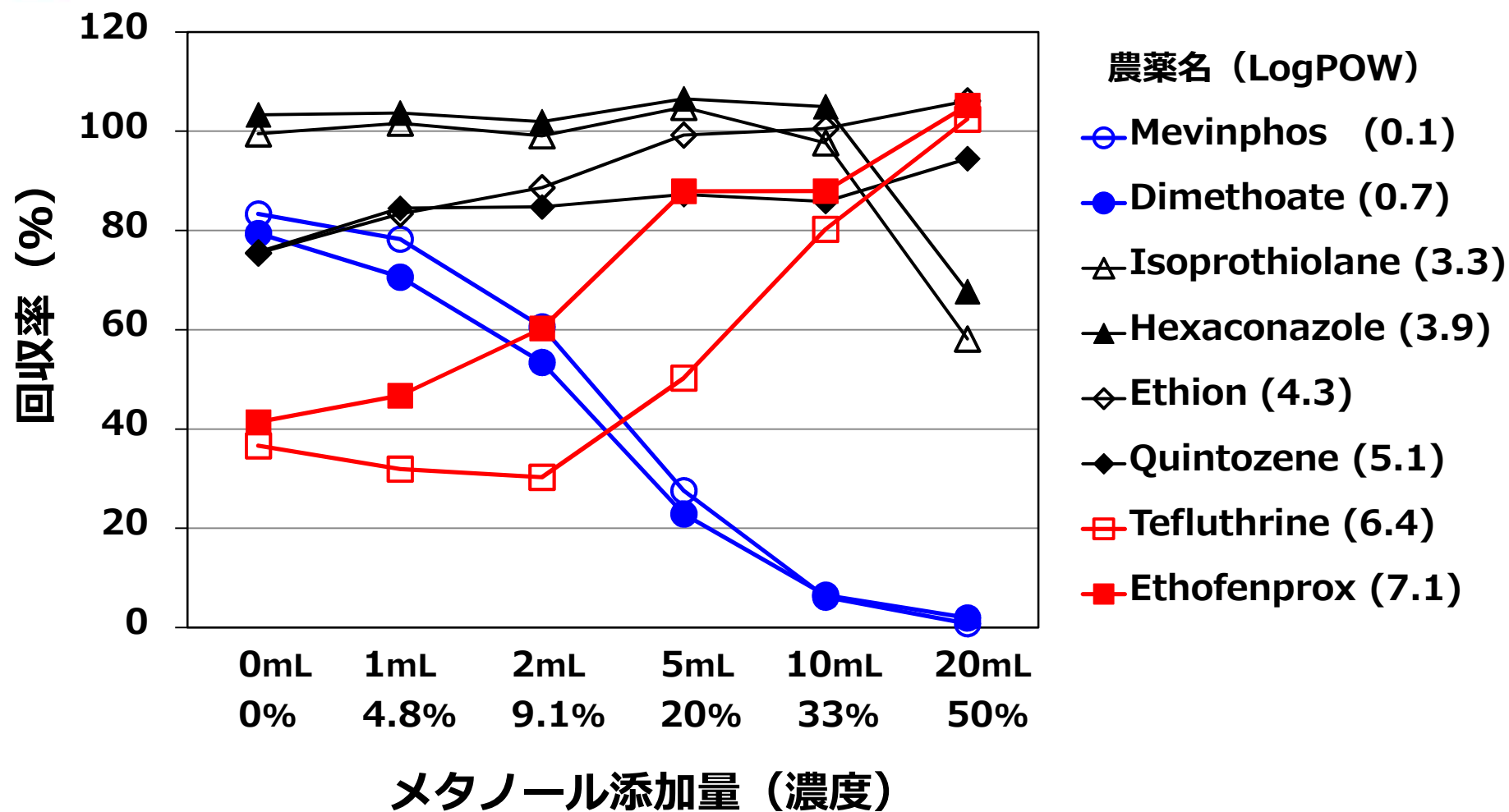
PEG有
回収率
98%

PEG無
回収率
131%





メタノール添加とLogPOWと回収率の関係





メタノール添加による回収率分布

回収率 (%)	メタノール添加量 / 濃度						
	0	1	2	5	10	20	(mL)
	0	4.8	9.1	20	33	50	(%)
40未満, ND	38	32	28	20	36	110	
40-60	9	12	17	15	12	52	
60-80	42	21	25	35	13	55	
80-120	284	308	303	303	312	157	
120以上	1	1	1	1	1	0	

単位：成分



本法による精製水の添加回収試験①

試料：精製水 添加濃度：1ppb, n = 5

単位：%

No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.
1	2-(1-Naphthyl)acetami	81.7	4.6	26	Bifenazate	87.3	6.4	51	Carbofuran	86.5	2.5
2	2,6-Dichlorobenzamide	16.4	10.6	27	Bifenox	88.1	3.3	52	Carboxin	89.6	3.5
3	Acetamipride	62.5	5.2	28	Bifenthrin	32.3	8.0	53	Carfentrazone ethyl	98.2	2.0
4	Acetochlor	100.8	1.9	29	Bioresmethrin	45.9	5.1	54	Chlomethoxynil	89.5	3.5
5	ACRINATHRIN	21.8	14.1	30	Biphenyl	93.0	2.0	55	Chlorbenside	90.8	3.4
6	Alachlor	98.6	0.3	31	Bitertanol-1	96.2	1.8	56	Chlorbufam(BIPC)	104.2	1.0
7	Allethrin-1,2	91.2	2.5	32	Bitertanol-2	95.6	2.6	57	Chlorethoxyphos	91.9	1.7
8	Allethrin-3,4	82.6	2.7	33	Bromacil	80.7	4.5	58	Chlorfenapyr	90.3	2.7
9	Allidochlor	54.2	7.1	34	BROMOBUTIDE	100.0	1.5	59	Chlorfenson	98.3	2.6
10	Ametryn	99.0	0.8	35	Bromoconazole-1	97.8	1.8	60	Chlorfenvinphos-E	98.7	1.9
11	Anilofos	97.9	2.6	36	Bromoconazole-2	97.3	0.5	61	Chlorfenvinphos-Z	98.2	1.6
12	Atrazin	95.3	0.6	37	Bromophos	93.3	1.6	62	Chloridazon	52.3	7.9
13	Azaconazole	95.1	2.0	38	Bromophos-ethyl	81.5	2.9	63	Chlormephos	100.2	2.3
14	Azamethiphos	83.7	6.1	39	Bromopropylate	86.8	1.8	64	Chlorobenzilate	98.0	2.3
15	Azinphos-ethyl	96.6	3.9	40	Bupirimate	101.0	2.1	65	Chloroneb	99.5	1.3
16	Azinphos-methyl	97.1	2.4	41	Buprofezin	94.2	3.0	66	Chlorothalonil	133.8	12.3
17	Azoxystrobin	92.6	3.4	42	Butachlor	95.1	1.4	67	Chlorpropham	100.1	2.1
18	Benalaxyl	98.8	1.4	43	Butafenacil	96.2	2.3	68	Chlorpropylate	92.6	1.9
19	Benfluralin	83.1	2.4	44	BUTAMIFOS	94.1	2.5	69	Chlorpyrifos methyl	98.7	1.4
20	Benfuresate	100.9	1.4	45	Butylate	98.5	1.3	70	Chlorpyriphos	93.6	2.3
21	Benoxacor	100.6	0.8	46	CADUSAFOS	99.8	2.1	71	Chlorthal-dimethyl	98.6	1.5
22	BHC-alpha	100.1	1.2	47	CAFENSTROLE	95.9	2.2	72	Chlorthiophos II	80.4	3.7
23	BHC-beta	99.1	1.5	48	Captan	71.0	21.5	73	Chlorthiophos III	98.2	2.7
24	BHC-delta	98.1	2.0	49	Carbetamide	81.3	3.9	74	Chlorthiophos-1	84.8	3.1
25	BHC-gamma	100.0	1.6	50	Carbofenotion	81.9	3.6	75	Chlozolate	93.3	1.5



本法による精製水の添加回収試験②

単位 : %											
No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.
76	Cinidon-ethyl	89.6	2.5	101	Demeton-S-methyl	88.4	2.4	126	Dimethoate	42.2	6.2
77	Cinmethylin	101.7	1.2	102	Desmedipham	99.1	1.5	127	Dimethomorph-E	96.9	5.0
78	Clomazone	100.6	0.9	103	Dialifos	94.2	2.8	128	Dimethomorph-Z	94.3	4.9
79	CLOMEPROP	93.0	1.9	104	Diallate-1	109.7	4.7	129	DIMETHYLVINPHOS-E	100.0	1.1
80	CNP(Chlornitrofen)	87.4	3.1	105	Diallate-2	100.4	2.3	130	DIMETHYLVINPHOS-Z	100.2	1.3
81	Crimidine	68.9	4.1	106	Diazinone	99.3	1.2	131	Diniconazole	100.0	1.9
82	Cyanazine	92.7	3.3	107	Dichlobenil	98.4	2.5	132	Dioxathion	81.5	3.5
83	Cyanophenphos	96.1	1.7	108	Dichlofenthion	95.9	2.8	133	Dioxothion(degradation)	88.2	7.9
84	Cyanophos	100.7	1.0	109	Dichlofluanid	97.7	8.9	134	Diphenamid	97.3	1.4
85	CYFLUFENAMID	93.3	1.7	110	Dichlofluanid metabolite	88.9	10.4	135	Diphenylamine	100.7	1.3
86	Cyfluthrin-1	42.1	15.9	111	Dichlorphos	80.6	4.9	136	Disulfoton	97.2	3.0
87	Cyfluthrin-2	35.7	10.5	112	Diclobutrazole	101.4	2.0	137	Disulfoton sulfone	101.7	3.7
88	Cyfluthrin-3	36.0	14.5	113	Diclocymet-1	103.7	2.7	138	Ditalimfos	97.3	2.5
89	Cyfluthrin-4	37.2	8.7	114	Diclocymet-2	101.5	2.7	139	DITHIOPYR	91.7	1.8
90	CYHALOFOP-BUTYL	88.9	2.6	115	Diclofop-methyl	92.2	1.9	140	Edifenfos	98.7	1.7
91	Cyhalothrin-1	27.0	9.4	116	Dicloran	95.5	2.1	141	Endosulfan sulfate	91.9	1.2
92	Cyhalothrin-2	34.9	9.3	117	Dicrotophos	43.9	1.7	142	Endosulfan-alpha	95.9	2.4
93	Cypermethrin-1	32.9	10.0	118	Diethofencarb	105.3	2.6	143	Endosulfan-beta	95.9	2.2
94	Cypermethrin-2	36.7	8.2	119	Difenoconazole-1	94.0	2.6	144	EPN	89.1	2.2
95	Cypermethrin-3	35.1	10.2	120	Difenoconazole-2	93.1	2.0	145	Epoxiconazole	97.5	1.4
96	Cypermethrin-4	36.1	5.1	121	Diflufenican	93.3	2.3	146	EPTC	101.6	1.4
97	Cyproconazole-1	99.4	2.2	122	Dimepiperate	101.2	1.9	147	Esfenvalerate	36.4	9.2
98	Cyproconazole-2	98.3	1.3	123	Dimethametryn	97.5	1.0	148	Esprocarb	97.2	1.4
99	Cyprodinil	97.3	1.7	124	Dimethenamid	96.8	1.3	149	Ethalfuralin	91.7	2.6
100	Deltamethrin-1	22.3	77.1	125	Dimethipin	26.1	9.2	150	Ethion	83.2	3.4



本法による精製水の添加回収試験③

単位：%

No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.
151	Ethofenprox	50.7	3.7	176	Ferimzone-E	91.2	2.2	201	Furametpyr metabolite	88.8	7.1
152	Ethofumesate	98.8	1.1	177	Ferimzone-Z	95.7	5.3	202	Furilazole	96.4	2.3
153	Ethoprophos	101.0	1.8	178	FIPRONIL	95.9	1.8	203	HALFENPROX	26.2	9.4
154	Etobenzanide	96.0	1.9	179	Flamprop-methyl	100.8	2.6	204	Hexaconazole	100.7	2.4
155	Etoxazole	71.8	4.8	180	Fluacrypyrim	94.1	2.1	205	Hexazinone	66.8	5.8
156	Etoxazole metabolite	30.9	21.5	181	Flucythrinate-1	34.0	9.9	206	Imazamethabenz methyl	84.0	2.8
157	Etridiazole	99.3	1.5	182	Flucythrinate-2	34.2	10.8	207	Imibenconazole	86.1	5.6
158	Etrimphos	100.9	1.2	183	Fludioxonil	101.6	2.1	208	Imibenconazole-des-be	89.2	3.8
159	Etychlozate	98.6	2.0	184	Flufenpyr-ethyl	99.9	1.9	209	Indanofan	98.6	2.7
160	Famoxadone	89.6	2.5	185	Flumiclorac-pentyl	79.4	3.4	210	Indoxacarb MP	72.7	5.9
161	Fenamidone	98.3	2.2	186	Flumioxazin	89.5	3.1	211	Iprobenfos	100.6	1.7
162	Fenamiphos	100.9	3.6	187	FLUQUINCONAZOLE	94.0	1.5	212	Iprodione	96.8	1.8
163	Fenarimol	93.7	2.1	188	Fluridone	96.4	2.2	213	Iprodione metabolite	90.5	2.6
164	Fenbuconazole	92.5	3.0	189	Flusilazole	99.3	1.6	214	Isazophos	101.3	2.7
165	Fenclorfos	96.1	2.0	190	Flusilazole metabolite	100.3	2.7	215	Isocarbophos	99.0	1.2
166	Fenothiocarb	101.2	2.3	191	Fluthiacet-methyl	95.7	2.8	216	Isofenphos	96.0	5.7
167	Fenoxanil-1,2	94.9	2.2	192	Flutolanil	99.8	1.9	217	Isofenphos oxon	100.4	1.7
168	Fenoxaprop-ethyl	92.3	1.5	193	Flutriafol	98.2	1.4	218	Isoprocarbe	95.4	0.5
169	Fenoxycarb	97.9	1.4	194	Fluvalinate-1	30.1	8.9	219	Isoprothiolane	100.9	2.1
170	Fenpropathrin	52.2	5.7	195	Fluvalinate-2	30.1	8.5	220	Isoxadifen-ethyl	95.8	2.2
171	Fenpropimorph	100.2	1.9	196	Fonofos	101.9	2.1	221	Isoxathion	91.1	0.6
172	Fensulfothion	96.6	2.2	197	Formothion	87.3	2.9	222	Kresoxim-methyl	99.1	1.9
173	Fenthion	102.1	1.8	198	FOSTHIAZATE-1	95.2	2.2	223	Lenacil	93.7	1.8
174	Fenvalerate-1	34.5	8.5	199	FOSTHIAZATE-2	93.9	2.5	224	Leptophos	74.2	3.7
175	Fenvalerate-2	36.4	9.2	200	Furametpyr	94.8	1.7	225	Malathion	100.5	1.3



本法による精製水の添加回収試験④

単位：%

No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.
226	MCPB	97.6	3.2	251	Norflurazon	97.0	1.3	276	Phosphamidone-1	59.5	5.8
227	MCPB-ethyl	99.4	1.6	252	Omethoate			277	Phosphamidone-2	73.7	4.9
228	Mecarbam	103.5	2.3	253	Orthophenylphenol(OP)	102.8	1.4	278	Phthalide	100.6	1.3
229	Mefenacet	96.8	2.1	254	Oxabetrinil	99.2	2.0	279	Picolinafen	75.4	2.9
230	Mefenpyr-diethyl	97.7	1.6	255	Oxadiazon	95.0	1.7	280	Piperonyl butoxide	93.7	2.0
231	Mepronil	100.1	2.4	256	Oxadixyl	69.7	5.2	281	Piperophos	93.4	2.2
232	Metalaxyl	87.2	2.8	257	Oxyfluorfen	82.8	4.2	282	Pirimiphos methyl	98.8	2.0
233	Methacrifos	101.0	1.9	258	Paclobutrazole	99.3	1.8	283	Pretilachlor	98.4	1.6
234	Methidathion	98.7	1.6	259	Parathion	96.5	3.0	284	Procymidone	97.5	1.2
235	Methoprene-1	75.9	10.5	260	Parathion methyl	96.3	2.1	285	Profenofos	99.6	2.4
236	Methoprene-2	65.4	13.3	261	Penconazole	99.7	1.6	286	Prohydrojasmon-1	102.0	2.9
237	Methoxychlor	81.6	4.8	262	Pendimethalin	89.6	2.3	287	Prohydrojasmon-2	125.1	5.3
238	Metolachlor	98.0	1.1	263	Pentoxazone	93.0	2.1	288	Prometryn	99.4	1.6
239	Metominostrobin-E	99.5	1.5	264	Permethrin-cis	43.9	5.3	289	Propachlor	95.7	1.0
240	Metominostrobin-Z	95.0	1.5	265	Permethrin-trans	43.9	5.3	290	Propanil	100.1	1.9
241	Metribuzin	91.4	2.5	266	Perthane	65.5	2.6	291	PROPAPHOS	98.0	1.4
242	Mevinphos	48.6	5.7	267	Phenitrothion	99.6	1.8	292	Propargite-1,2	76.2	4.7
243	Molinate	103.0	1.7	268	Phenmedipham(degrada)	94.1	4.6	293	Propazine	96.2	0.8
244	Monocrotophos	6.1	14.8	269	Phenothiol	97.3	2.3	294	Propiconazole-1	100.1	2.3
245	Myclobutanil	98.7	1.8	270	Phenothrin-1	40.5	7.5	295	Propiconazole-2	99.5	1.9
246	Naled	96.3	5.3	271	Phenothrin-2	40.5	7.5	296	Propoxur	82.3	3.3
247	Napropamide	101.2	1.3	272	Phenthoate	94.4	7.1	297	Propyzamide	98.3	1.3
248	Nitralin	92.4	0.8	273	Phorate	99.4	3.0	298	Prothiofos	75.6	4.1
249	Nitrofen	89.2	3.0	274	Phosalone	92.7	2.1	299	Pyraclufos	94.8	1.8
250	Nitrothal-isopropyl	95.4	1.4	275	Phosmet	95.7	2.3	300	Pyraclostrobin	90.7	3.9



本法による精製水の添加回収試験⑤

単位：%

No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.	No.	化合物名	回収率	RSD.
301	Pyraflufen-ethyl	96.4	2.1	326	Simeconazole	104.5	3.5	351	THIFLUZAMIDE	100.9	2.6
302	Pyrazophos	93.8	2.2	327	Simetryn	96.3	1.2	352	Thiobencarbe	99.4	1.4
303	Pyrazoxyfen	88.9	6.1	328	Spirodiclofen	63.7	4.8	353	Thiocyclam	53.6	2.9
304	Pyributicarb	89.5	2.6	329	Spiroxamine-1	96.4	2.8	354	Thiometon	101.9	3.8
305	Pyridaben	62.3	2.3	330	Spiroxamine-2	100.5	3.6	355	Tolclofos-methyl	97.6	1.3
306	PYRIDAFENTHION	97.9	2.3	331	Sulfotep	96.8	1.9	356	Tolfenpyrad	80.0	3.0
307	PYRIFENOX-1	98.3	1.3	332	Sulprophos	85.4	3.6	357	Tolyfluanid	98.8	6.5
308	PYRIFENOX-2	98.9	1.7	333	Swep	96.9	1.0	358	Tolyfluanid metabolite	100.0	8.3
309	Pyrimethanil	98.0	0.9	334	TCMTB	101.3	1.6	359	Triadimefon	99.8	1.4
310	Pyrimidifen	90.6	1.5	335	Tebuconazole	98.2	3.2	360	Triadimenol-1	97.3	1.2
311	Pyriminobac methyl-E	97.7	1.3	336	Tebufenpyrad	87.4	2.2	361	Triadimenol-2	103.6	2.9
312	Pyriminobac methyl-Z	96.9	1.5	337	Tebupirimfos	95.1	2.2	362	Triallate	97.3	2.6
313	Pyriproxyfen	90.8	2.6	338	Tecnazene	95.1	1.4	363	Triazophos	95.2	2.5
314	Pyroquilon	82.1	2.9	339	Tefluthrine	45.5	4.8	364	Tribufos(DEF)	71.1	6.0
315	Quinalphos	96.9	2.0	340	Terbacil	83.1	4.1	365	Trichlamide	97.8	1.4
316	Quinoclamine(ACN)	96.8	1.6	341	Terbucarb	98.4	1.1	366	Tricyclazole	92.9	5.2
317	Quinomethionate	95.5	1.4	342	Terbufos	98.2	2.9	367	Trifloxystrobin	98.0	2.5
318	Quinoxifen	92.4	1.5	343	Terbutryn	101.2	1.1	368	Trifluralin	84.5	2.1
319	Quintozene	92.4	1.8	344	Tetrachlorvinphos	98.1	1.3	369	Uniconazole P	100.5	1.9
320	Quizalofop-ethyl	92.8	1.8	345	Tetraconazole	98.0	1.2	370	Vinclozoline	102.2	0.9
321	Resmethrin-1	52.7	6.7	346	Tetradifon	92.2	1.5	371	XMC	97.9	0.9
322	Resmethrin-2	46.0	5.0	347	Tetramethrin-1	87.6	1.7	372	Xylylcarb	95.0	1.4
323	Salithion	99.9	2.8	348	Tetramethrin-2	87.7	2.3	373	Zoxamide	95.7	1.0
324	Silafluofen	16.4	15.0	349	Thenylchlor	101.2	1.4	374	Zoxamide(degradation p	97.1	1.9
325	Simazine	98.2	4.9	350	Thiabendazole	79.6	5.7				

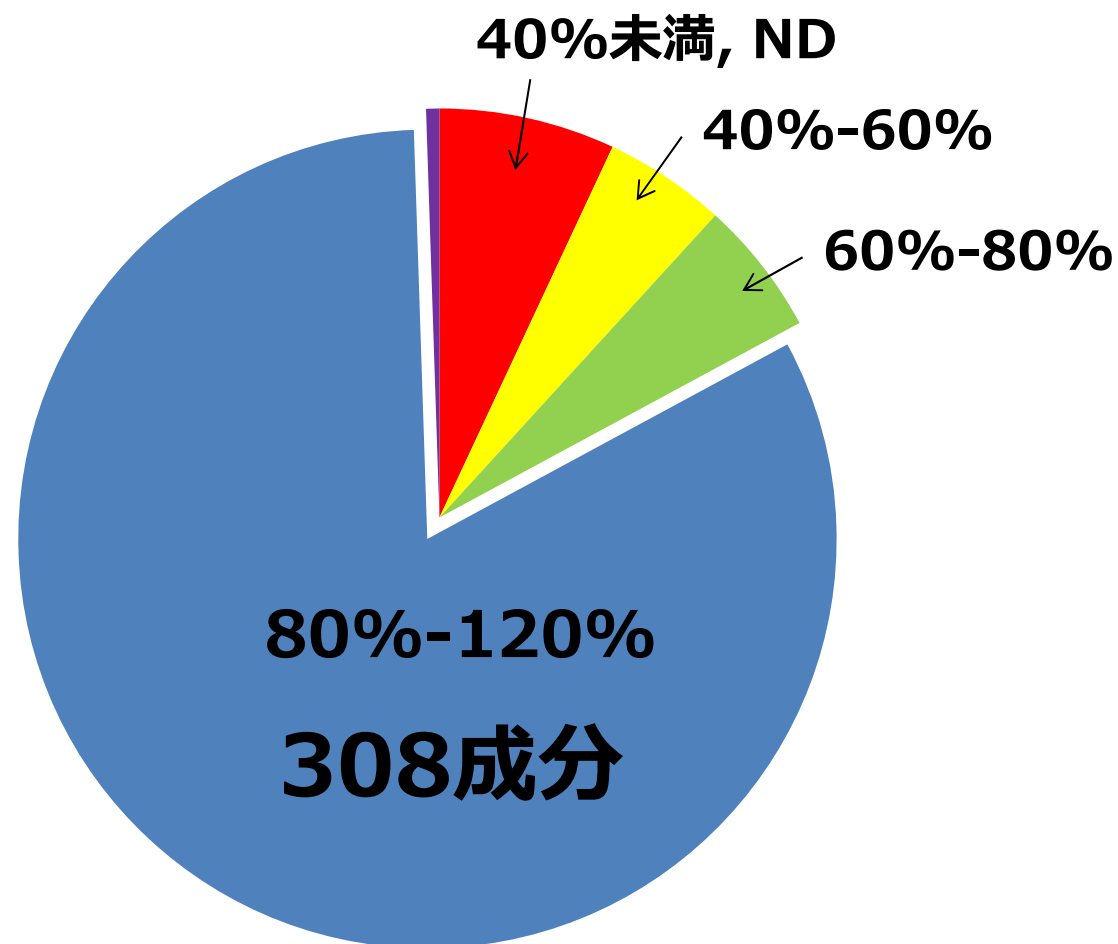


本法による精製水の添加回収試験

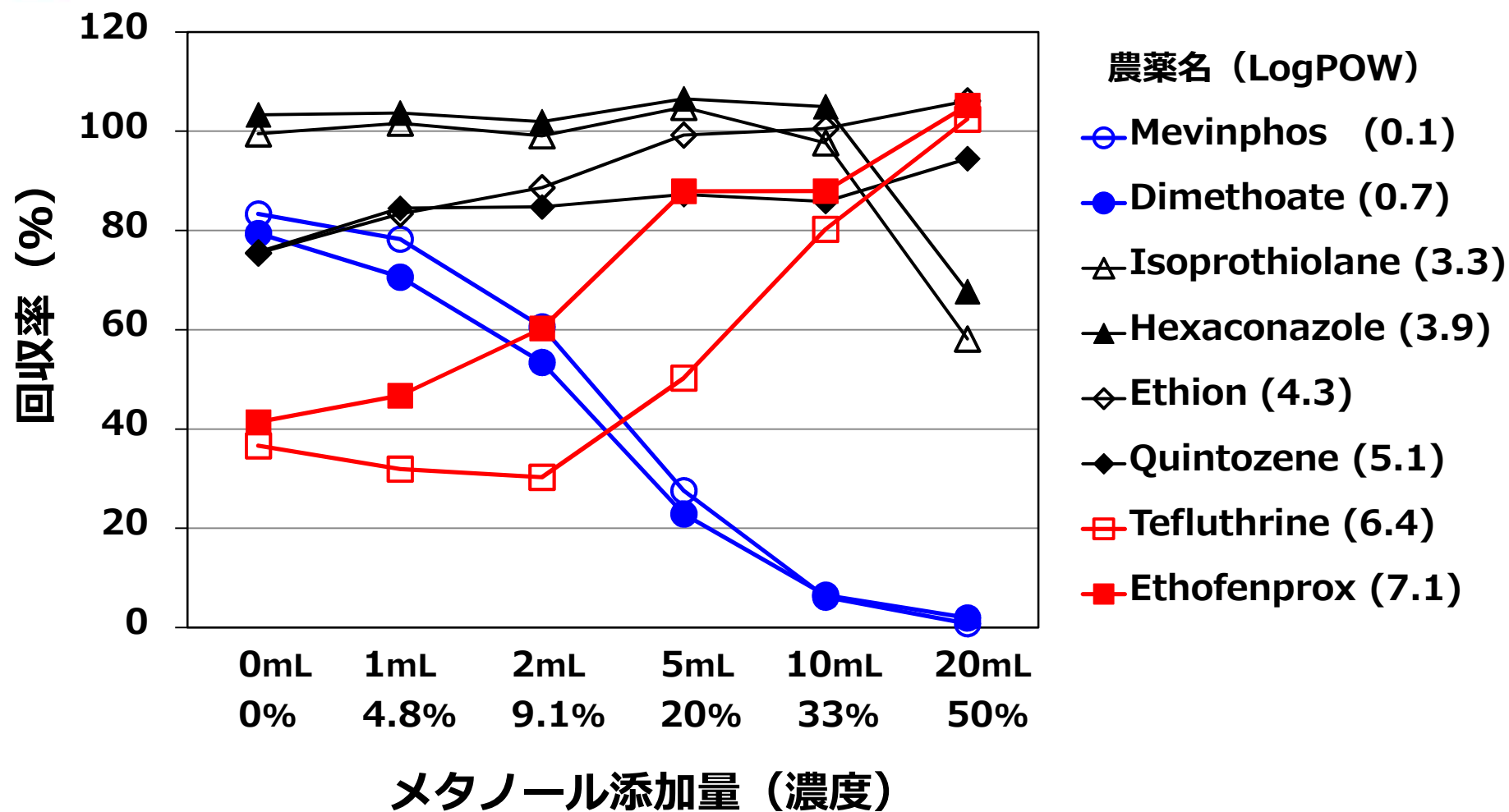
添加濃度 : 1ppb

測定農薬数 : 374成分

* 異性体含む



疎水性農薬同時測定への追加検討



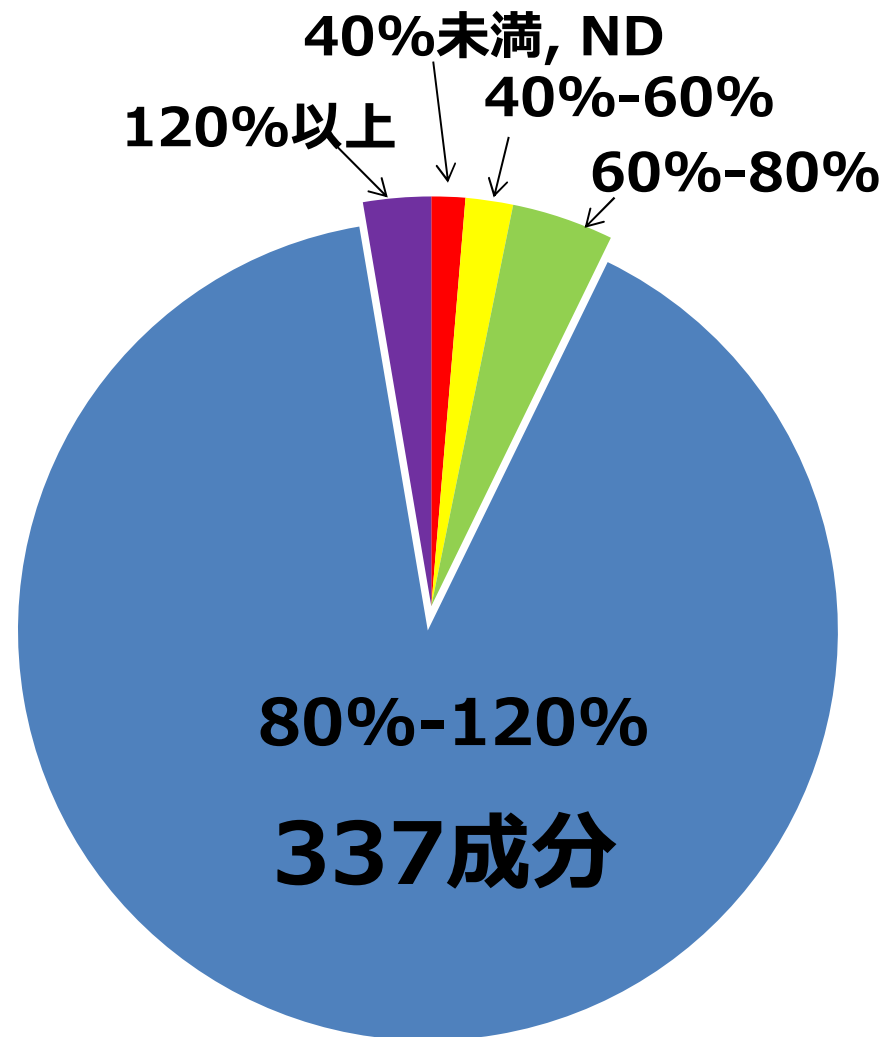


追加検討による精製水の添加回収試験

添加濃度 : 1ppb

測定農薬数 : 374成分

* 異性体含む





まとめ

- SCAN測定やPEG共注入法を取り入れて最適な測定条件を整えた。
- 前処理操作のスケールダウンが図れ、前処理時間は20検体を30分以内に処理できた。
- メタノール添加量と農薬のLogPOWと回収率の関係から、LogPOWが大きな疎水性農薬は試料瓶やリザーバー等の使用器具に吸着されやすいことが分かった。メタノールの添加量を増加することでその吸着を防ぐことができたが、親水性の農薬の回収率が低下した。
- 測定農薬374成分（異性体を含む）中約300成分が80～120%以内でRSDも10%未満と良好な結果が得られた。
- 試料瓶やリザーバーに吸着した疎水性農薬を回収し、同時に溶出することで、より多くの農薬が測定可能となった。

今後の課題：実試料において、水中の浮遊物等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。