

高性能イオン源を備えたオンラインSPE-GC/MS/MSシステムによる河川水中農薬分析法の検討

○浅井 智紀^{1*}, 江 潤卿², 佐々野 僚一¹ (¹株式会社アイスティサイエンス, ²日本電子株式会社)

※ E-mail: asai-to@aisti.co.jp

【はじめに】

水道法の水質管理目標設定項目に含まれる農薬類は、対象農薬ごとの管理目標値が定められており、農薬の測定精度においては目標値の1/100濃度での精度確保が要求される。GS-MS測定対象農薬の中には、目標値濃度が低い成分も含まれており、測定装置の高感度化が求められる。本研究では、自動で固相抽出からGC注入までを行うことができるオンラインSPE-GCとコリジョンセル内でのイオン蓄積時間をコントロールできる高性能イオン源を搭載したGC/MS/MSを組み合わせたシステムを用い、固相抽出操作の自動化による前処理精度の安定化を図り、かつ高感度での検出が可能なGC/MS/MSでの測定を行うことにより、低濃度の目標値が定められた対象成分を含んだ農薬類の分析について検討を行った。

【実験方法】

(1) オンラインSPE-GC/MS/MSシステムについて

本研究ではオンライン用固相抽出装置 SPL-P100 (アイスティサイエンス)とガスクロマトグラフ-トリプル四重極質量分析計GC-MS JMS-TQ4000GC (日本電子)を組み合わせたオンラインSPE-GC/MS/MSシステムを使用した。オンライン用固相抽出装置は、測定する水試料を入れたバイアルを装置にセットした後、固相カラムのコンディショニング-試料負荷-洗浄-乾燥-溶出/GC注入までの工程を自動化した。

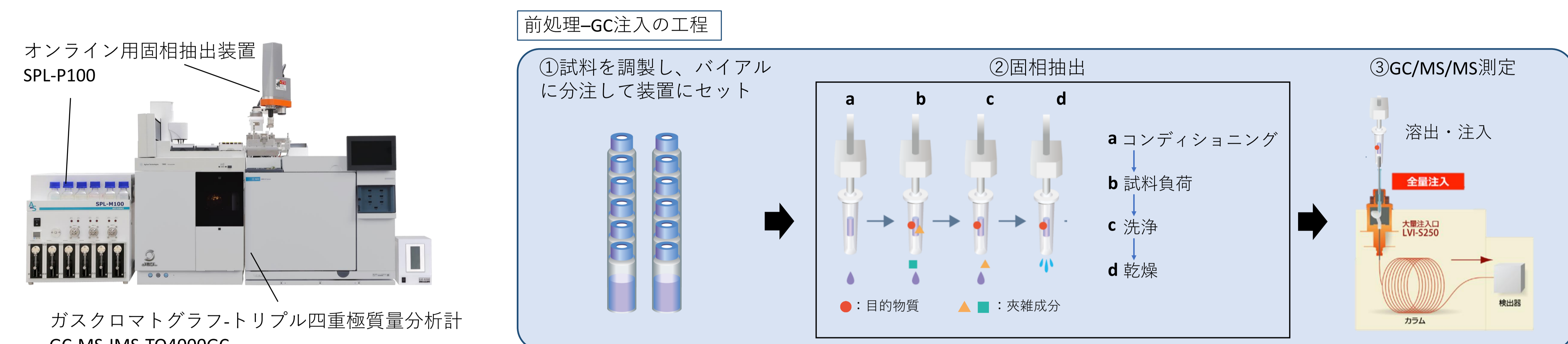


図1 オンラインSPE-GC/MS/MSシステムの概要図

(2) 前処理フロー

本研究の前処理フローを図2に示した。水試料9 mLを採り、低極性成分のガラス吸着を抑えるためにメタノール1 mLを加えた後、農薬標準液10 μ Lを添加してオンラインSPE-GC供試試料を調製した。調製した試料は右に示すフローの通りに前処理を行い、GC/MS/MS分析に供した。溶出液に添加した飽和脂肪酸疑似マトリクスについては、地方独立行政法人大阪健康安全基盤研究所 阿久津氏らの開発した飽和脂肪酸10種類混合標準溶液⁴⁾を参考とした。本研究では、表1に示す各飽和脂肪酸の標品を混合し、疑似マトリクスとして使用した。

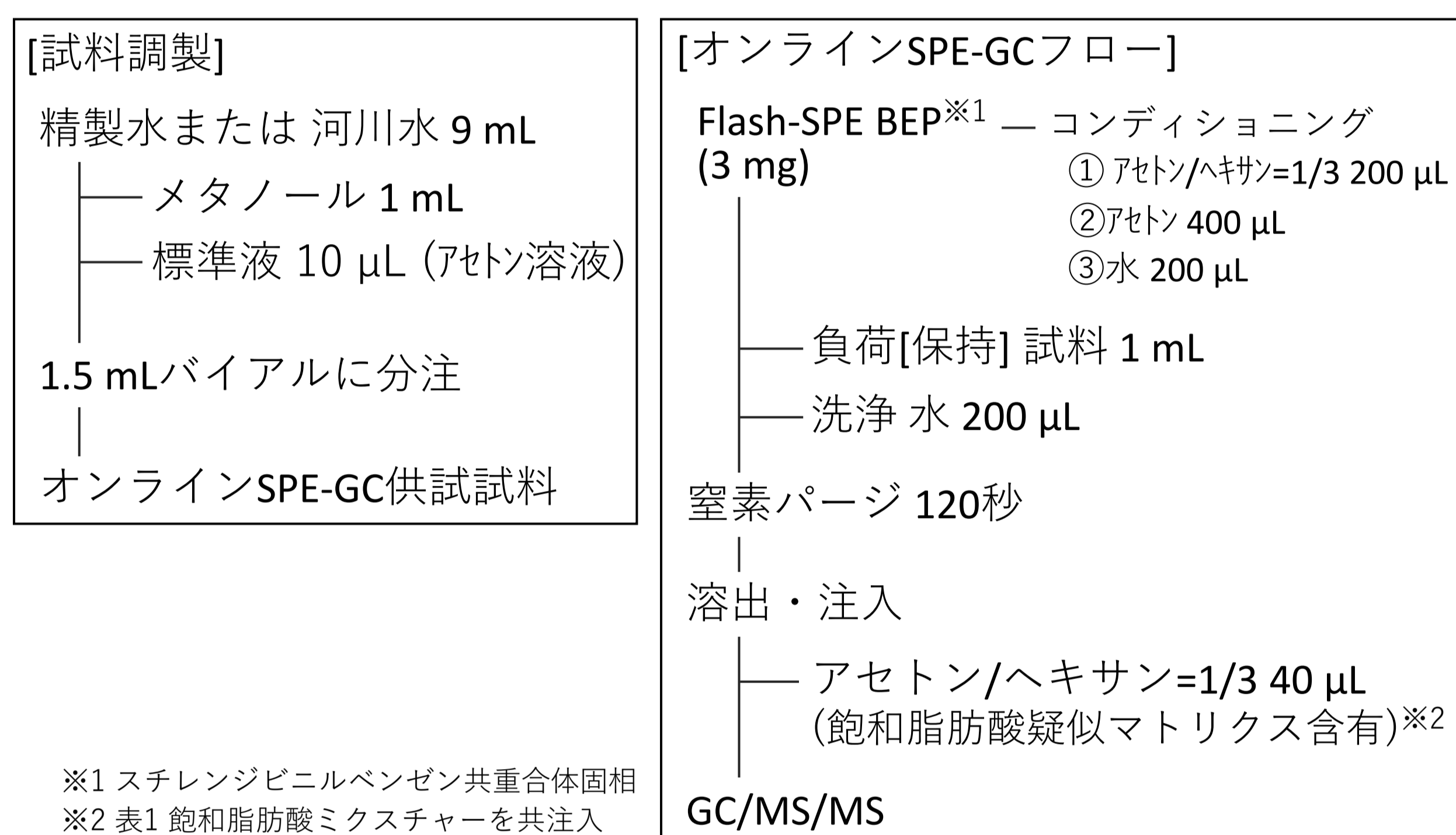


図2 オンラインSPE-GC前処理フロー

【結果と考察】

(1) 農薬の目標値

水質管理目標項目にある農薬類の中には、低濃度の目標値が設定される農薬が含まれる。表2に挙げる3成分は、目標値が0.001 mg/L以下に設定されており、各目標値の1/100濃度は1~9 ng/Lとなる。本研究ではこれら農薬の高感度分析について検討した結果を示した。

表2 低濃度目標値の農薬成分

化合物名	目標値(mg/L)	目標値の1/100(ng/L)
クロルニトロフェン (CNP)	0.0001	1
カズサホス	0.0006	6
ピペロホス	0.0009	9

(2) 疑似マトリクスの影響

疑似マトリクスは、測定機器内の活性点をコーティングする目的で添加されるが、疑似マトリクスの一つとして用いられるポリエチレングリコール(PEG300)を添加したところ、CNPに対してはレスポンスの低下(面積比: 0.4倍)が見られた。一方、飽和脂肪酸ミクスチャー(SFA)を疑似マトリクスとして添加したところ、CNPのレスポンスの増大(面積比: 1.8倍)が見られたため、SFAを疑似マトリクスとして使用した。図4に溶媒に農薬標品を添加して直接注入したスタンダード(PEGまたはSFAを添加)のクロマトグラムを示した。

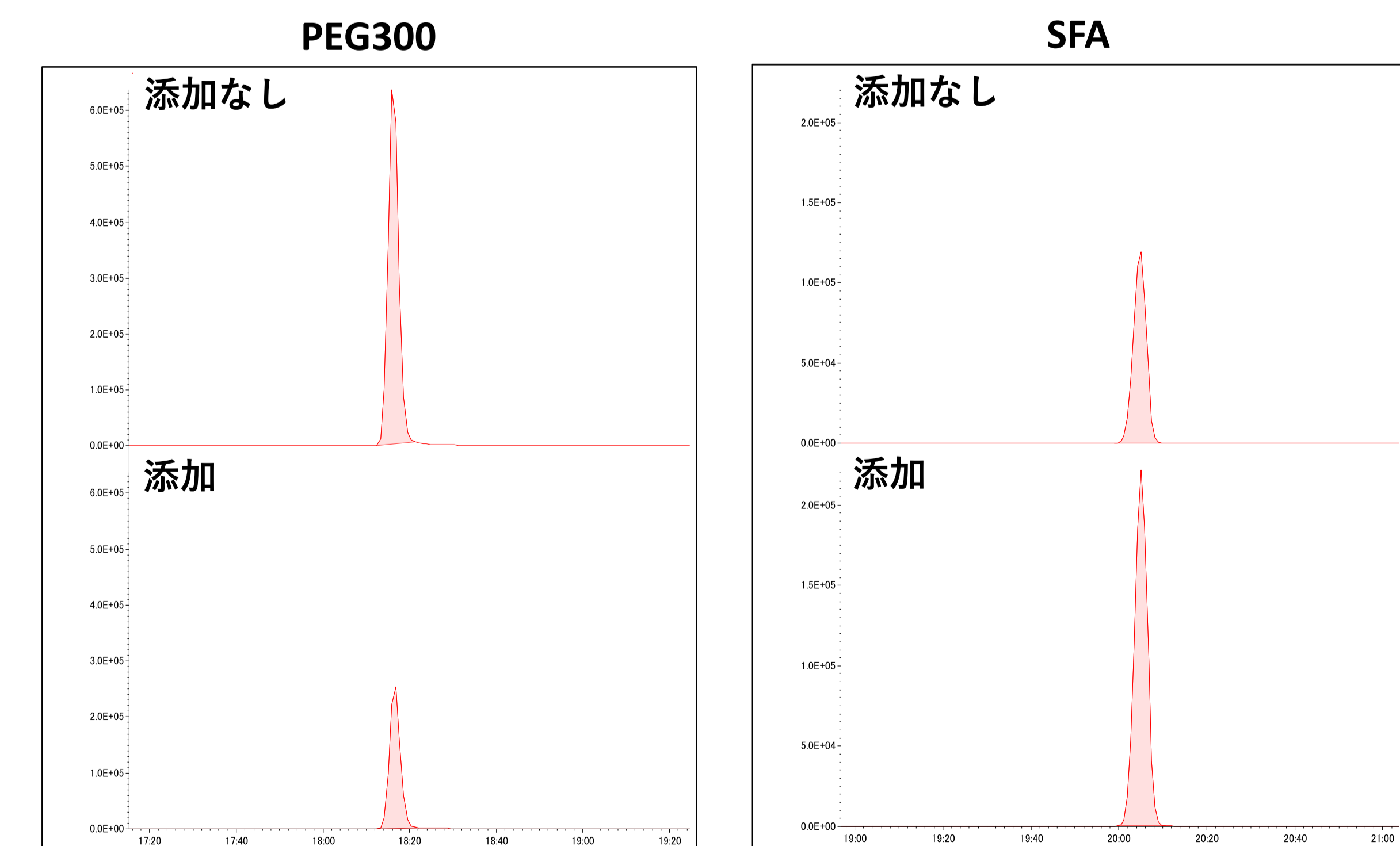


図4 CNPスタンダードのクロマトグラム(PEG300またはSFAを添加)

【まとめ】今回検討したオンラインSPE-GC/MS/MSシステムを使用した分析法により、河川水試料中の農薬成分の高感度・高精度分析が可能であった。

引用文献 1) K. Akutsu et al., Analytical and Bioanalytical Chemistry (2018) 410: 3145-3160

表1 飽和脂肪酸疑似マトリクスの組成表

①Octanoic acid(C8)	②Decanoic acid(C10)	③Lauric acid(C12)
④Myristic acid(C14)	⑤Palmitic acid(C16)	⑥Stearic acid(C18)
⑦Arachidic acid(C20)	⑧Behenic acid(C22)	

(3) 測定条件

[GC/MS/MS条件]

注入口昇温プログラム:	70°C(0.47min)–120°C/min–240°C–50°C/min–290°C(30min) [Total 33min]
溶媒ベントプログラム:	[55 kPa, 150ml/min(0.47 min)-splitless- 50ml/min(4 min)]
カラム:	VF5-MS [内径0.25 mm (膜厚 0.25 μ m) × 30 m]
オープン昇温プログラム:	60°C(4min)–20°C/min–190°C–10°C/min–235°C(5min)–5°C/min–280°C(3min)–20°C/min–320°C(2min) [Total 36min]
キャリアガス:	He
カラム流量:	1.2 mL/min
MS測定モード:	SRM

本研究で使用した高性能イオン源は、コリジョンセル内のイオン蓄積時間を測定対象ごとに設定ができ、クロルニトロフェン(CNP)のように高感度分析が求められる成分に対し、排出周期を10 m secから50 m secに設定変更して測定を行った。

化合物	プリカーサー m/z	プロダクト m/z	コリジョンエネルギー [eV]	チャンネル時間 [ms]	排出周期 [ms]
クロルニトロフェン (CNP)	317	287	10	100	50
	317	196	25	100	50

図3 イオン排出周期の設定

(3) 検量線

精製水に標品を添加し、試料中濃度が0.25–10.0 ng/L(6点)になるように調製した試料を当該システムで測定し作成した検量線および0.25 ng/Lのクロマトグラムを図5に示した。いずれの農薬成分においても $R^2=0.996$ 以上となる良好な直線性を得ることができた。また、0.25 ng/Lの濃度点において、3成分の内最もレスポンスの小さかったCNPでS/N比が140以上となる良好なピーク強度が得られた。

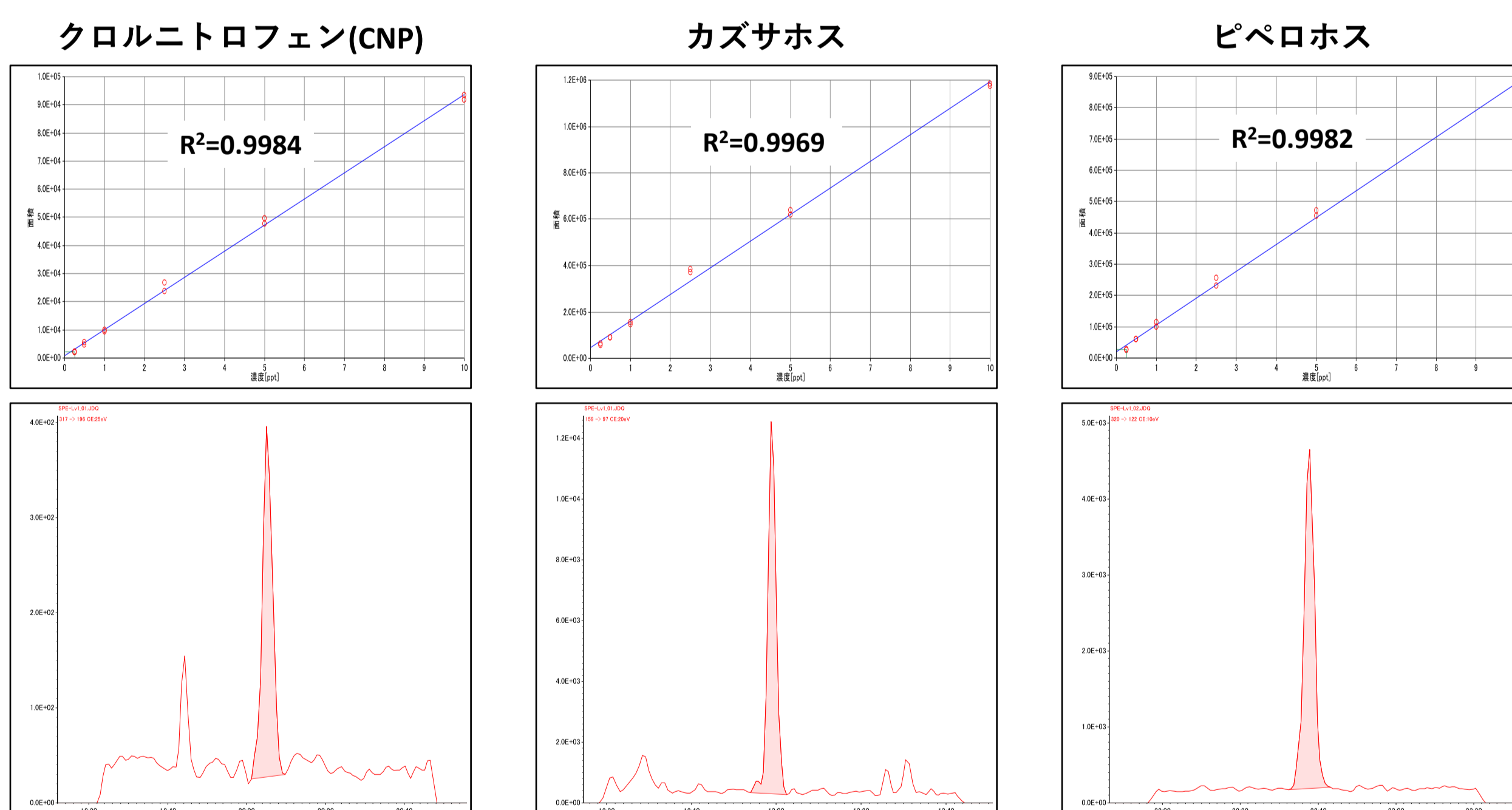


図5 検量線 (0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 ng/L : 6点) と最下検量点のクロマトグラム

(4) 河川水での添加回収試験

河川水添加試料(1 ng/L)のクロマトグラムと回収率結果および連続測定 (n=7) での再現性評価結果を図6に示した。回収率は精製水添加試料を測定して作成した検量線を用い、絶対検量線法により算出した。CNP、カズサホス、ピペロホスの内、カズサホスについては河川水ブランク試料からのわずかなピーク検出が認められたが、ブランク値の減算を行うことで十分に回収率評価が可能であった。これらの3成分については回収率が90–110%、RSD%が15%以下に収まる良好な精度結果が得られた。また、今回測定した農薬成分の内、約半数の70成分についても70–130%に収まる回収率結果が得られた。

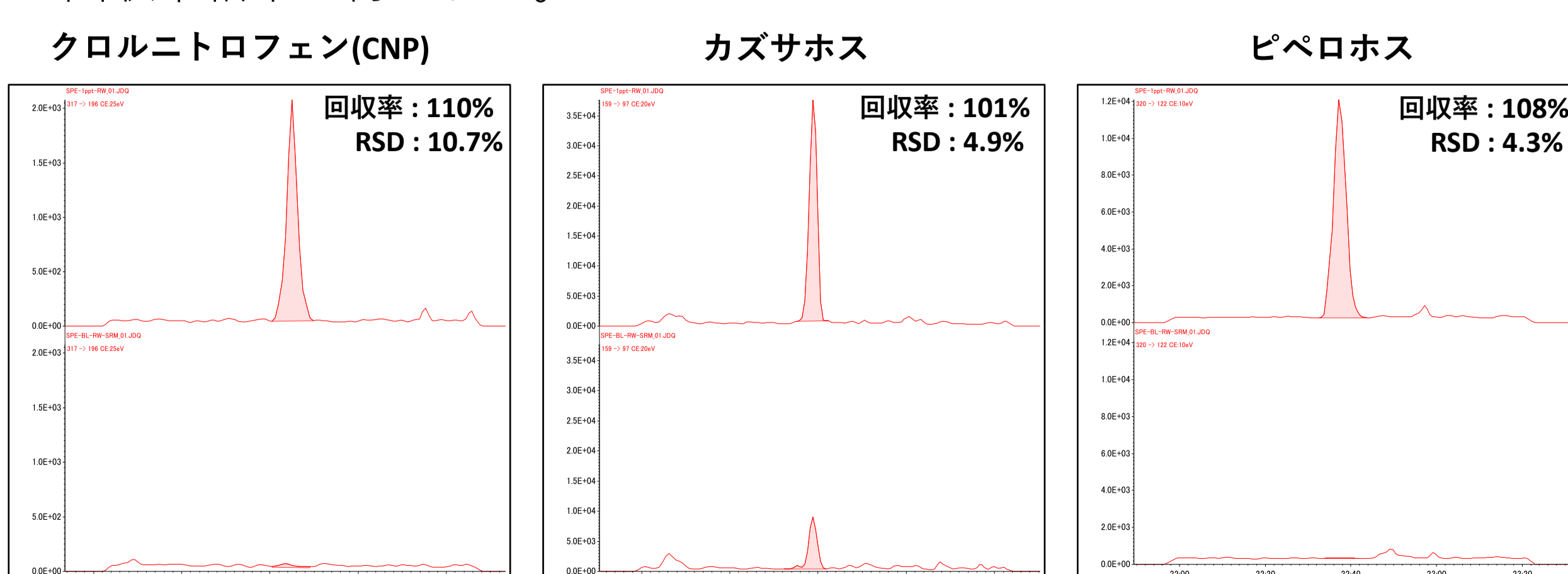


図6 河川水試料のクロマトグラムと回収率および再現性結果 (クロマトグラム上段: 添加試料[1 ng/L]、下段: 河川水ブランク試料)