

## 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

○谷澤春奈, 佐々野僚一 (株式会社アイスティサイエンス)

**【はじめに】** 環境水中の農薬分析においては水質管理目標設定項目に定められ迅速分析が求められると共に、測定の定量下限値が目標値の 1/100 までという低濃度での分析が要求されている。これまで、GC 大量注入法を用いることで前処理の迅速化と高感度分析を可能にしてきたが、今回はさらに前処理の自動化を検討することで、迅速分析に加え、分析精度の向上や省力化を試みたので報告する。

### 【方法】

#### 装置；

自動前処理装置：水中農薬分析用自動前処理装置 AQUA- $\alpha$  100 (アイスティ社製) を用いた。  
注入口：胃袋型インサートを備えた GC 大量注入口装置 LVI-S200 (アイスティ社製) を GC/MS に搭載した。

GC/MS：Jms-Q1000GC (日本電子社製)、オートサンプラーには多機能オートサンプラー CombiPAL (AMR 社製) を用いた。

**固相ミニカートリッジ**；SAIKA-SPE PBX-20mg ポリマー系コンビネーションカラム (アイスティ社製)

**標準品**；残留農薬試験用農薬混合標準液 59 (水質分析 GC-MS 対象 75 種：関東化学社製)

#### 前処理法；

自動前処理装置を用いた前処理法を Fig.1 に示す。試料水 50mL を SAIKA-SPE PBX (20mg) に通水後、洗液として超純水 3mL を上記固相ミニカラムに通水した。窒素ガスで 5 分間乾燥し水分を除去後、アセトン/ヘキサン(3/7)1mL で溶出し、1%ポリエチレングリコール(300)/アセトン溶液を 2 $\mu$ L 添加後、1mL に定容 (50 倍濃縮) し試験溶液とした。前処理時間は、2 検体約 15 分で、測定は大量注入口装置を用いて 25 $\mu$ L 注入し GC/MS 測定を行った。

#### コンディショニング

アセトン/ヘキサン(3/7) 2mL → アセトン 3mL → 水 2mL

#### 試料水 50mL

10mL × 5回

#### 固相SAIKA-SPE PBX (20mg)\*1:保持

\*1 PBX;ポリマー系コンビネーションカラム

洗液: 水 3mL

#### 乾燥

窒素ガス: 5分間

#### 溶出

アセトン/ヘキサン(3/7) 1mL

1%ポリエチレングリコール(300) 2 $\mu$ L

#### 定容(1mL)

アセトン/ヘキサン(3/7)で1mLに定容 (50倍濃縮サンプル)

#### GC/MS測定 (25 $\mu$ L注入)

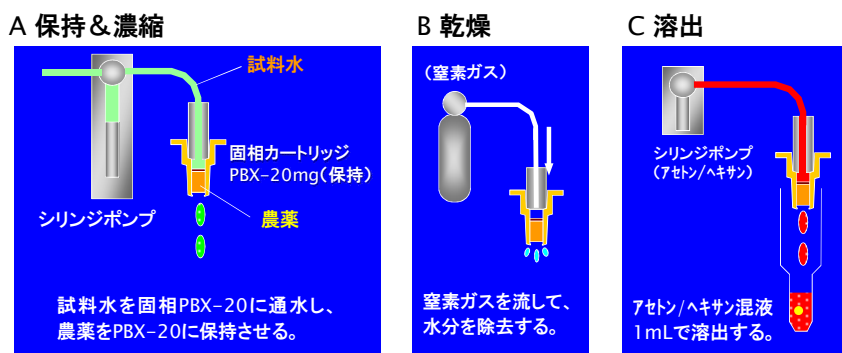
Fig.1 Scheme of sample preparation using automatic pre-treatment system

Analysis of pesticides in water using Automatic pre-treatment system and GC/MS Large volume injection.

Haruna Tanizawa, Ryoichi Sasano (AiSTI science co.) Assort kuroda 2F, 120-6, Kuroda wakayama-city wakayama Japan

Tel.073-475-0033, Fax.073-497-5011, e-mail:tanizawa@aisti.co.jp

## 自動前処理工程 ; 前処理時間約 15 分/2 検体



## 機器測定条件 ; GC/MS の測定条件を Table1 に示す。

PTV Injector	LVI-S200 (AiSTI Science) : Stomach Insert
Injectoin Temp.	70°C(0.3min)-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C(38min)
Auto Injector	Combi PAL (AMR) : 25 $\mu$ L syringe
Injection Volume	25 $\mu$ L
GC	Agilent 6890N
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.32mm $\times$ 0.3m
Column	MIGHTY Cap ENV-5MS 0.25mm i.d. $\times$ 30m, df0.25 $\mu$ m
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)
Splitpurge	150mL/min(0.25min)-0mL/min(3.75min)-50mL/min(2min)-20mL/min
MS	JMS-K9 (JEOL)
Detector Temp.	280°C
MS Method	SCAN : 70-425

Table.1 Condition of GC/MS

## 【結果と考察】

## (1) 大量注入法による前処理操作の迅速化

通常の 1~2 $\mu$ L の注入量で、目標値の 1/100 までという非常に低濃度の定量下限値を満たす分析を行うためには、前処理で試料を 500 倍以上濃縮する必要があり、どうしても前処理操作に 1 時間以上の時間を要する。しかし、大量注入法を用い GC/MS  $\rightarrow$  25 $\mu$ L 注入すると、感度を大幅に上げることができる。つまり、GC/MS で感度が 10 倍以上上がり、前処理で 500 倍もの濃縮をする必要がなくなるため、試料量を少量化し前処理操作のスケールダウンを図った。試料採取量を 500mL からその 1/10 である 50mL に少量化することで、その後の前処理操作が全体的に早くて簡便になる。固相への試料負荷量が減ることによる固相充填量の少量化 (500mg $\rightarrow$ 20mg)、固相への試料通水時間の短縮化 (約 40 分 $\rightarrow$ 約 3 分)、固相乾燥時間の短縮化 (30 分 $\rightarrow$ 5 分)、溶出量の少量化 (3mL $\rightarrow$ 1mL)、エバポレーターや窒素パージによる濃縮操作の省略などである。結果的に全体を通して 1 時間以上かかっていた操作が、約 15 分/2 検体で処理することが可能になった。

## (2) 自動化装置を用いた添加回収試験

精製水に試料中濃度 0.001mg/L (1ppb) になるように農薬を添加し、Fig.1 に従い添加回収試験を行った (n=5)。分解性の高い Chlorothalonil 以外の農薬はすべて RSD が約 5%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。また回収率も 8 割以上の農薬で 70~120%と良好な結果が得られた。低回収率であった農薬は、Etofenprox や Pyriproxyfen などの LogPow $\geq$ 5 の低極性農薬であり、原因として試料水への溶解度が下がり、ラインへ吸着を起こしているのではないかと考えられた。対策として、試料水にメタノールなどの溶媒を添加することで改善できるのではないかと考えており、今後検討していく予定である。

## 【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(2007)



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

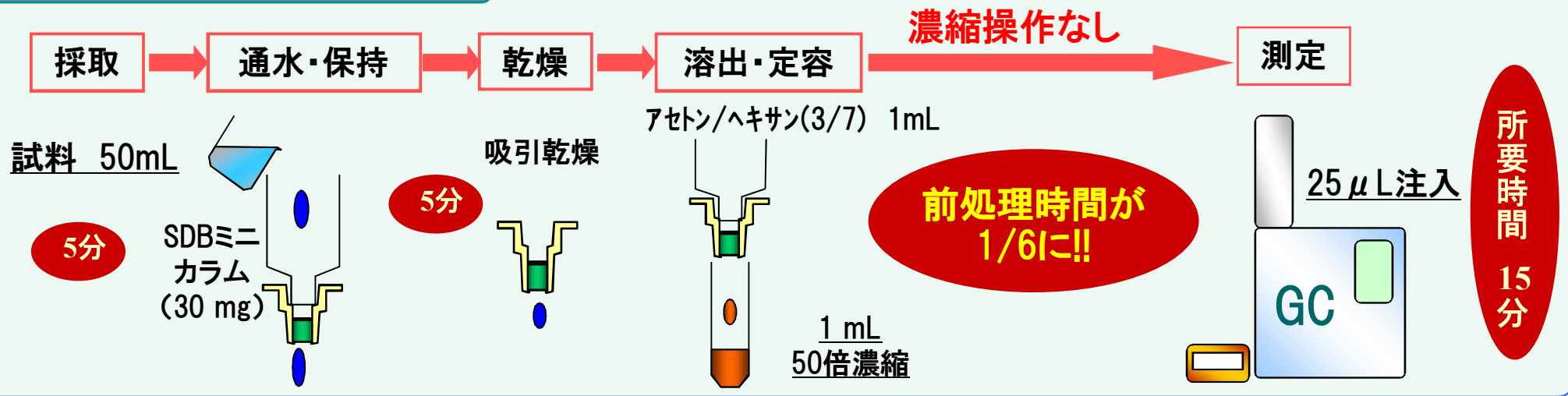


胃袋型インサート



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 /

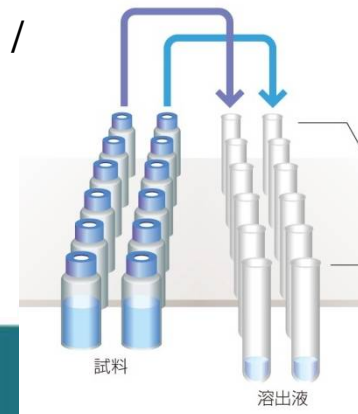
定容( P/ )

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

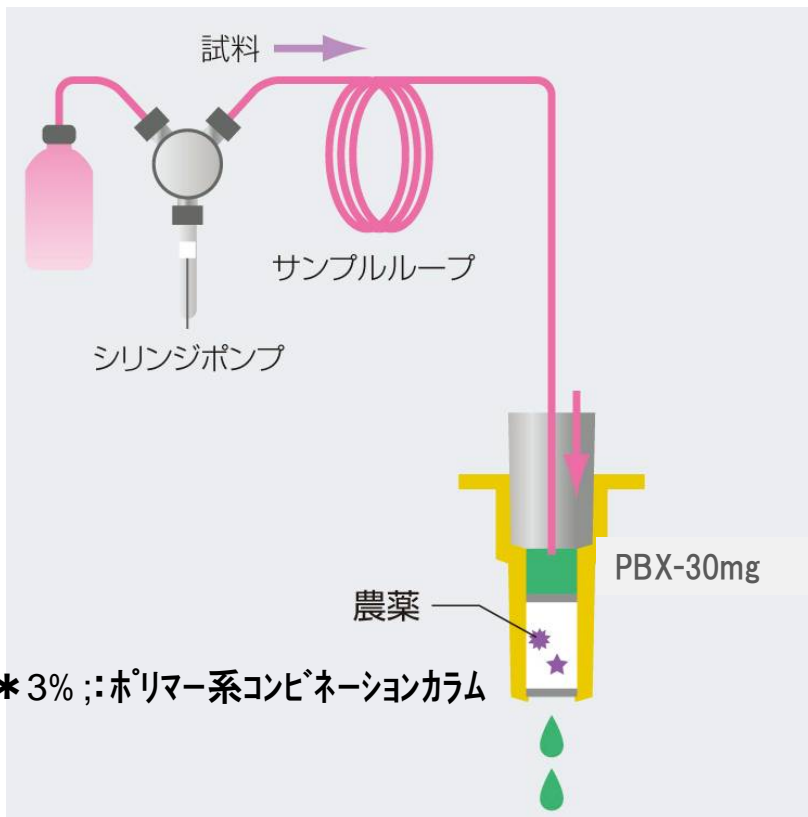
濃縮操作なし



# 処理工程

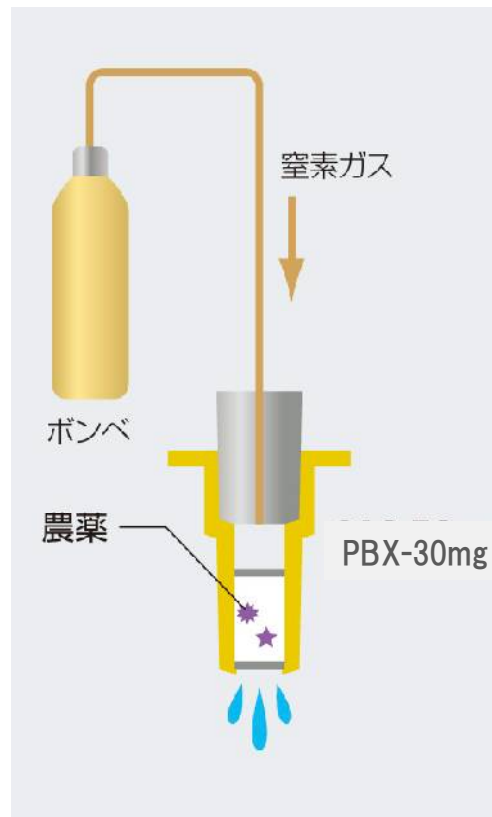
処理時間  
分 検体

## ① 保持 & 濃縮



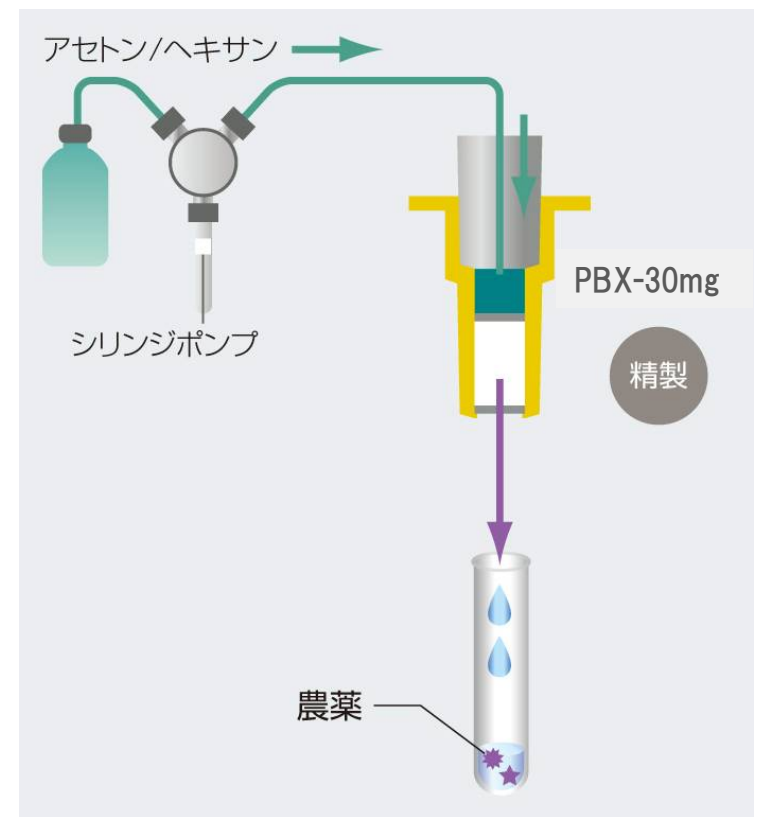
試料水を固相3%;に通水し、農薬を固相に保持させる

## 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			

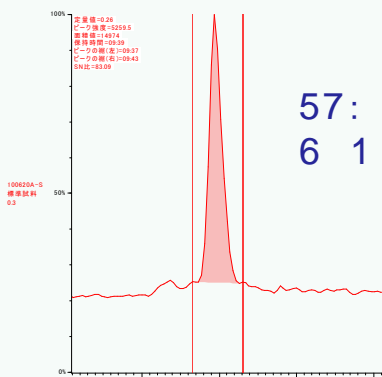
\*各農薬を試料中濃度 0.001mg/L(1ppb)になるように紀の川水に添加し、本法に従い分析を行った。

# 試料中濃度

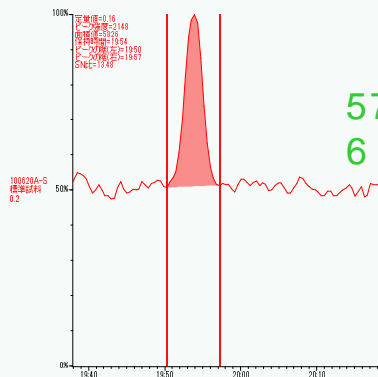
# J(67: J)における各農薬の 6&\$1クロマトグラム

## ★低沸点～高沸点

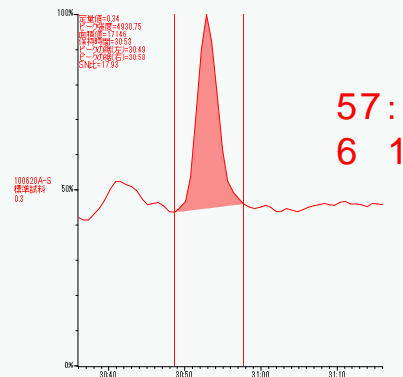
● ' LFKORUYR(低沸点化合物)



● &ORUS /ULSKR(中沸点化合物)

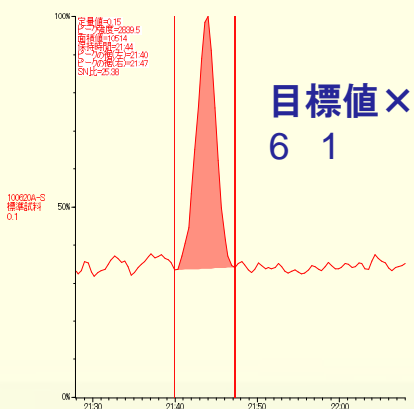


● 0HIHQDFH(高沸点化合物)

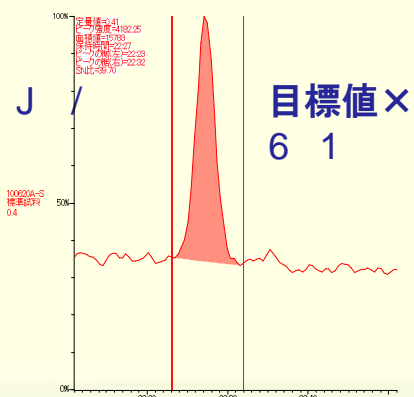


## ★目標値の低い農薬

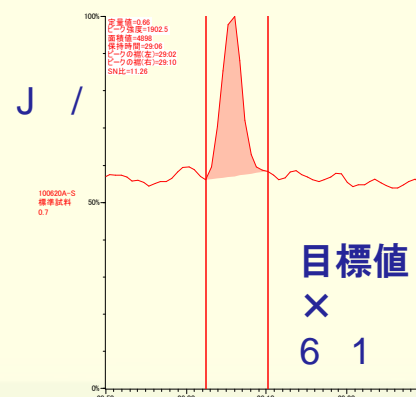
● 3KHQWKRDR(目標値 PJ )/



● 0HWKLGDWKLR(目標値 PJ )/



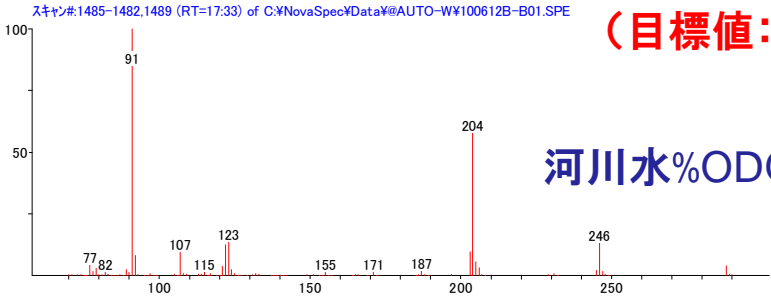
● 3LSHURSKR(目標値 PJ )/



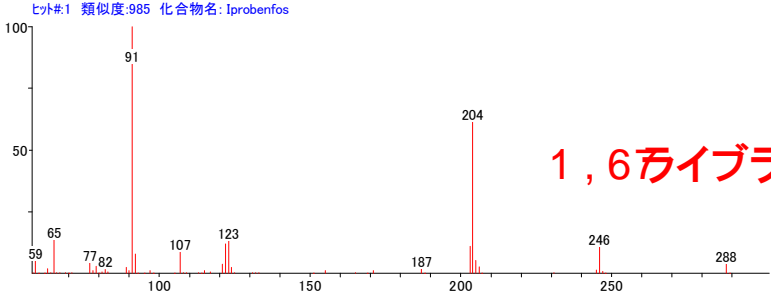


# 河川水から検出された農薬

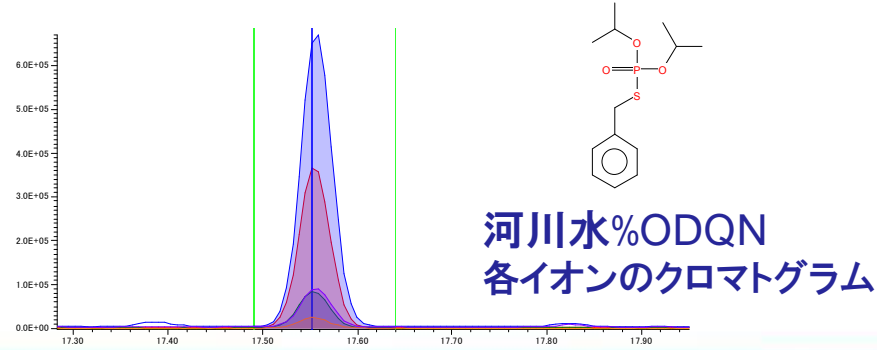
● , SUREHQIR 試料中濃度 SS検出  
(目標値: SSE)



河川水%ODQN

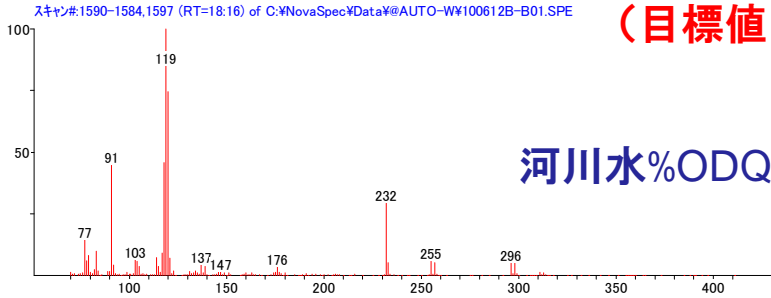


1,6ライブラリー

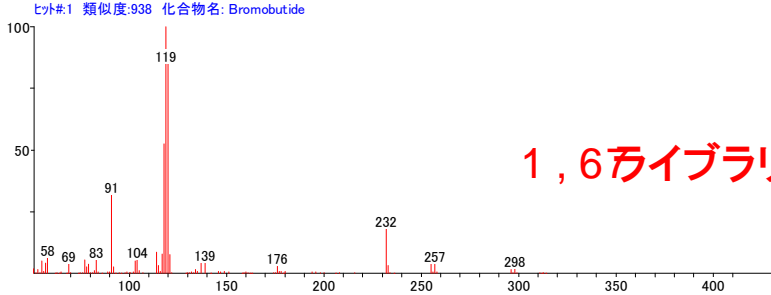


河川水%ODQN  
各イオンのクロマトグラム

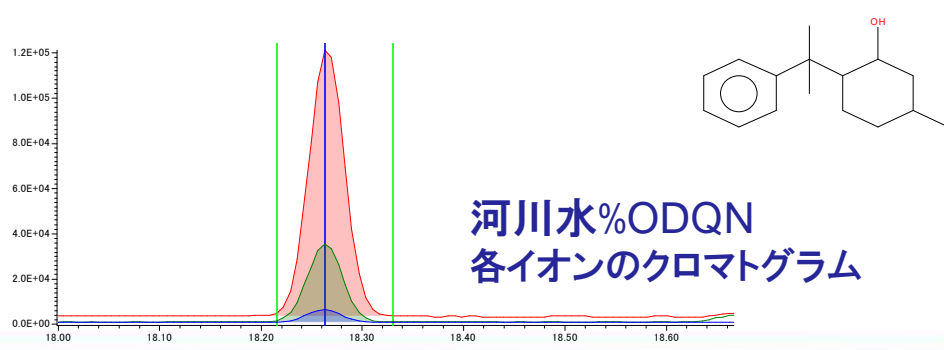
● %URPREXWLGH 試料中濃度 SS検出  
(目標値: SSE)



河川水%ODQN



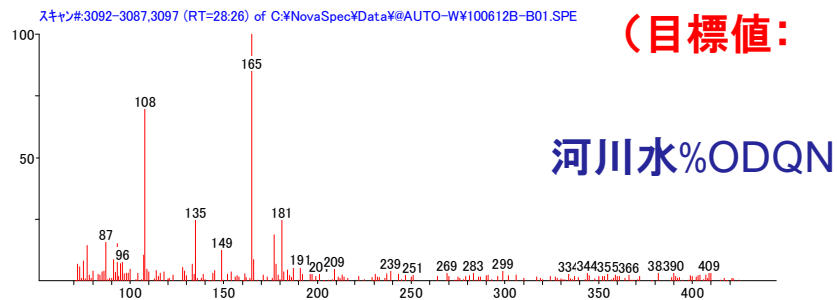
1,6ライブラリー



河川水%ODQN  
各イオンのクロマトグラム

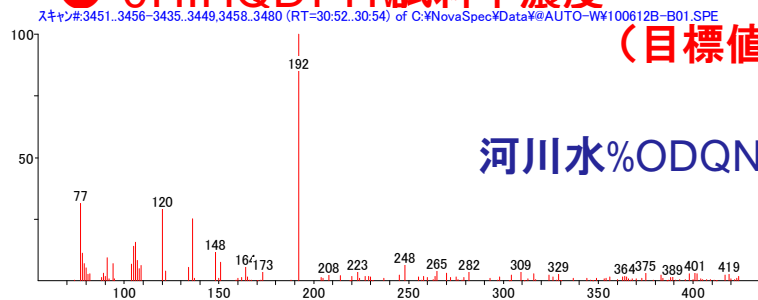
# 河川水から検出された農薬(低濃度)

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



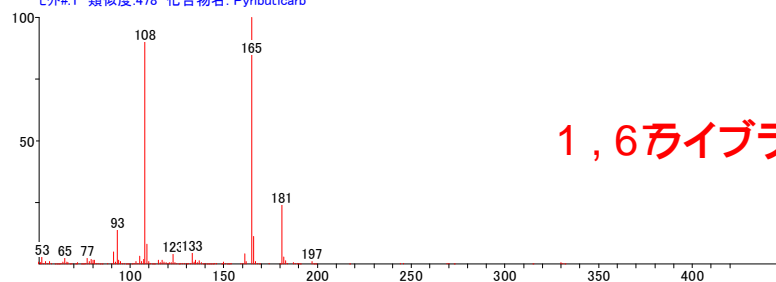
河川水%ODQN

● 0HIHQDFH 試料中濃度 SS検出  
 (目標値: SSE)

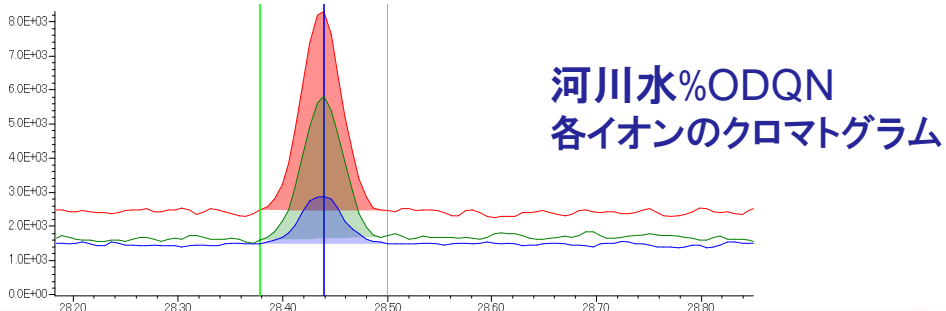
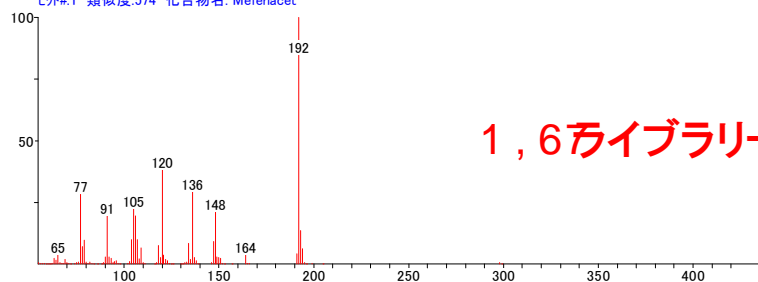


河川水%ODQN

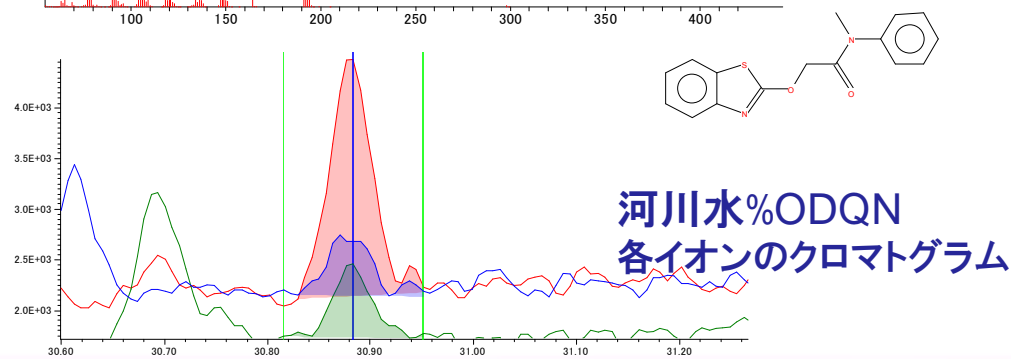
ピ外#1 類似度:478 化合物名: Pyributicarb  
 1,6ライブラリー



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。