

オンライン SPE-GC/MS と自動同定定量システム(AIQS)を用いた河川水中農薬分析法の開発

株式会社アイスティサイエンス ○浅井智紀*、新川翔也、佐々野僚一、埼玉県環境科学国際センター 堀井勇一

* asai-to@aisti.co.jp

Development of an analytical method for pesticides in river water with a combination of online SPE-GC/MS and automated identification and quantification system (AIQS), by Tomonori Asai, Shoya Arakawa, Ryoichi Sasano (AiSTI SCIENCE Co., Ltd), Yuichi Horii (Center for Environmental Science in Saitama)

1. はじめに

オンライン SPE-GC/MS は、前処理装置である固相抽出装置と GC/MS をオンラインで接続した装置であり、固相抽出から GC/MS 測定までを全自動で行うことができる。一方、自動同定定量システム(AIQS、西川計測株式会社)は、標準物質を使用せず検量線データベースを用いて化学物質を自動同定定量するシステムであり、災害時のスクリーニング分析や環境モニタリングなどへの利用、研究が進められている。この演題では、オンライン SPE-GC/MS と AIQS を組み合わせた新規の自動分析/同定定量システムの開発を目的とし、河川水中農薬の分析法について検討した内容を報告する。

2. 実験方法

オンライン SPE-GC/MS には、SPL-P100(アイスティサイエンス)と大量注入口装置 LVI-S250(アイスティサイエンス)を装備した 7000C GC/MS(アジレント・テクノロジー)を組み合わせた装置を使用した。固相抽出装置では、固相カラムのコンディショニング-試料通水-洗浄-乾燥-溶出-GC 注入までの工程を自動化した。添加回収試験には、紀ノ川(和歌山市)の河川水を用いた。河川水に容量の 10%相当のメタノールを添加した後、標準物質(66 種農薬混合標準液 水質 1-2、富士フィルム和光純薬)を濃度が 1 µg/L となるよう添加し、その 1 mL を固相に通水した。固相抽出用カートリッジにはオンライン SPE 専用のものを使用し、充填剤の量を約 3 mg とした。抽出にはアセトン/ヘキサンを用い、この抽出液と AIQS 内部標準液をオンラインにより GC 注入口で混合して測定した。得られたデータを AIQS で解析し、農薬の添加回収試験により本分析法を評価した。

3. 実験結果

クライテリアサンプルの測定

AIQS の使用にあたっては、事前に GC/MS の状態を確認するためにクライテリアサンプルの測定が必要となる。また、本分析システムでは大量注入口を使用するため、まずクライテリアサンプルの大量注入条件について検討した。注入口の昇温条件および溶媒

排出条件を最適化し、規定のスプリットレス注入法とサンプル導入絶対量を同じにした結果、システムパフォーマンスの全ての項目を満たすことが確認された。

充填剤の検討

各種充填剤(スチレンジビニルベンゼン(SDB)や HLB、C18、活性炭など)について事前に添加回収試験を行ったところ、SDB と C18 の 2 層充填カラムにおいて良好な回収率が得られた。そこで、以後の検討はこの充填カラムについて行った。

AIQS による解析結果

評価対象とした農薬 66 成分について AIQS で解析したところ、その回収率はほとんどの成分について 70%–120%の範囲であった。一部、キャプタンやトリクロロホンなどは回収率が 20%以下と低かった。また、繰り返し測定(n=7)では、回収率の低かった 2 成分を除いて RSD%が 5%–15%以内に収まる良好な結果が得られた。AIQS による相対定量値は、シマジン、ジチオピルにおいて実際の添加濃度から過大評価される傾向が確認されたものの、54 成分について 0.8–1.5 µg/L(添加濃度の 80–150%)の範囲、8 成分について 1.5–2.0 µg/L(添加濃度の 150–200%)の範囲であり、ほとんどの成分で良好な結果が得られた。

4. 考察

今回評価した農薬成分の内、回収率の低かった成分に関しては、河川水中での分解の影響が考えられた。また、添加濃度と相対定量値において違いが見られた成分については、GC/MS の状態や注入方法の違いによる影響が考えられた。

5. 結論

オンライン SPE-GC/MS と AIQS を組み合わせた新規の分析法により、河川水中農薬の分析が可能であることを見出した。また、自動前処理と GC/MS 分析を並行処理することで簡便・迅速な分析が可能となった。

オンラインSPE-GC/MSと自動同定定量システム(AIQS)を用いた河川水中農薬分析法の開発

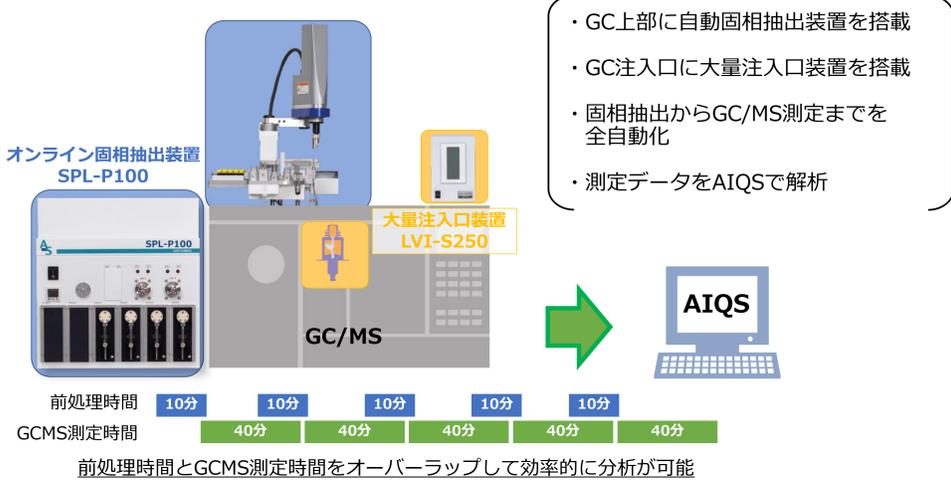
株式会社アイスティサイエンス ○浅井智紀*, 新川翔也, 佐々野僚一, 埼玉県環境科学国際センター 堀井勇一
 ※ E-mail: asai-to@aisti.co.jp

【はじめに】

オンラインSPE-GC/MSは、前処理装置である固相抽出装置とGC/MSをオンラインで接続した装置であり、固相抽出からGC/MS測定までを全自動で行うことができる。一方、自動同定定量システム(AIQS)は、標準物質を使用せず検量線データベースを用いて化学物質を自動同定定量するシステムであり、災害時のスクリーニング分析や環境モニタリングなどへの利用、研究が進められている。この演題では、オンラインSPE-GC/MSとAIQSを組み合わせた新規の自動分析/同定定量システムの開発を目的とし、河川水中農薬の分析法について検討した内容を報告する。

【実験方法】

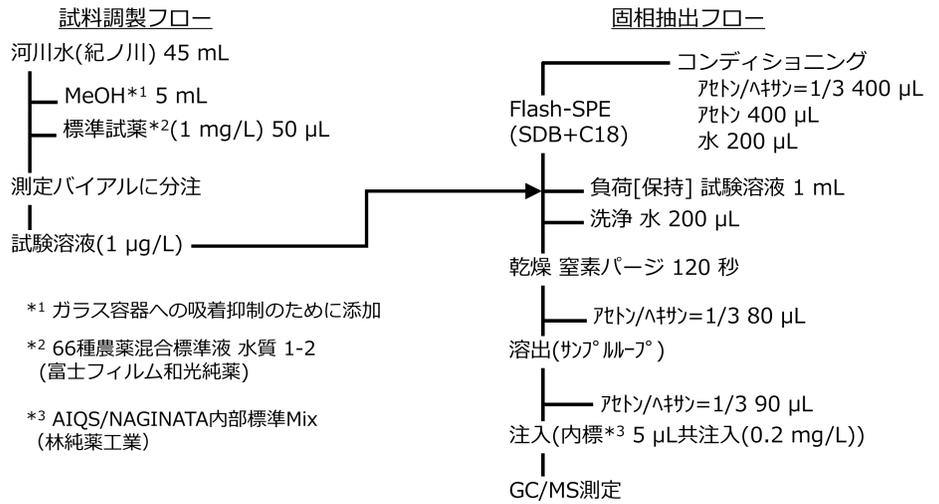
オンラインSPE-GC/MS + AIQSの概要



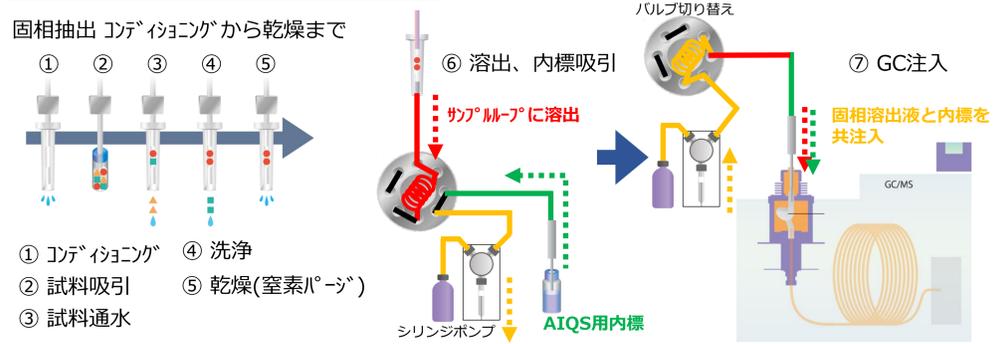
装置構成および測定条件

オンライン固相抽出装置:	SPL-P100 (アイスティサイエンス)
大量注入装置:	LVI-S250 (アイスティサイエンス)
GC/MS:	7000C トリプル四重極GC/MS (アジレント・テクノロジー)
解析用ソフトウェア:	AXEL/NAGINATA (西川計測)
注入口昇温条件:	70°C(0.85 min)-170°C/min-290°C(34 min)
大量注入ベント条件:	split(150 mL/min, 0.85 min)-splitless(2.5 min)
GCカラム:	DB-5MS(30 m x 0.25 mm(0.25 μm))
GC昇温条件:	40°C(2 min)-8°C/min-310°C(5 min)
キャリアガス, 流量:	He, 1.2 mL/min
測定モード:	Scan(m/z 33-600)

試料調製および固相抽出フロー



固相抽出からGC注入までの装置動作詳細



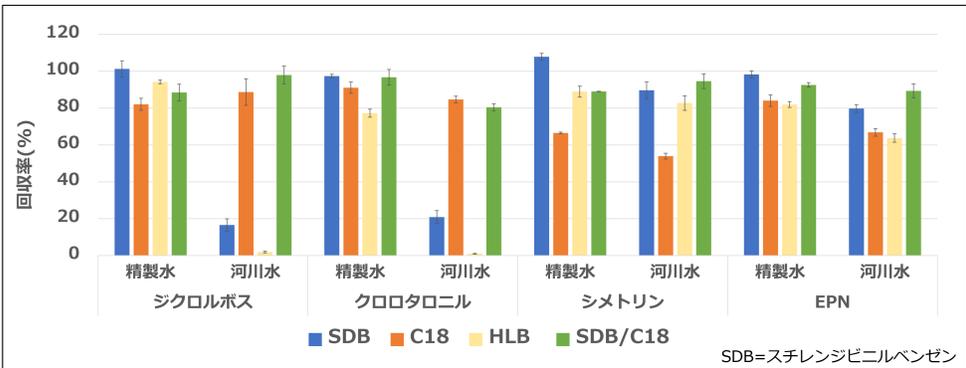
【結果および考察】

結果1 大量注入法によるクライテリアサンプル*4の測定結果

装置性能評価標準	評価項目	定量値評価結果			RI評価結果(許容範囲±10)			判定
		定量値	許容下限値	許容上限値	測定	予測	差	
Isoxathion	注入口・ライナー	1.5	0.7		2226	2223	3	PASS
Captafol		0.70	0.7		2409	2405	4	PASS
2,4-Dichloroaniline	カラム(注入口側)	1.1	0.7		1332	1330	2	PASS
Simazine		1.7	0.7		1742	1739	3	PASS
Pentachlorophenol		1.3	0.5		1753	1749	4	PASS
2,4-Dinitroaniline	カラム(MS側)	1.0	0.0		1949	1943	6	PASS
Fenitrothion		1.2	0.7		1943	1941	2	PASS
2,6-Dimethylaniline		1.0	0.7	1.3	1168	1166	2	PASS
2,6-Dichlorophenol	イオン源 その他(感度等)	1.1	0.7	1.3	1203	1201	2	PASS
Benzothiazole		1.1	0.7	1.3	1232	1229	3	PASS
Diethyl phthalate		0.9	0.7	1.3	1589	1587	2	PASS
Tributyl phosphate		1.3	0.7	1.3	1642	1643	-1	PASS
Butyl benzyl phthalate		0.80	0.7	1.3	2347	2345	2	PASS
Chlorpyrifos-methyl		1.8			1880	1878	2	PASS
		保持時間						

*4 AIQS/NAGINATAクライテリアMix III (林純薬工業)

結果2 充填剤ごとの回収率比較 (試料中濃度: 1 μg/L, n=3)



結果1 アセトン/ヘキサン(1:3)混合溶媒に溶解したクライテリアサンプルを大量注入し、AIQSにより装置性能評価を行った。大量注入による測定においても、いずれの項目も許容範囲内であることが確認された。

結果2 充填剤ごとの精製水添加試料と河川水添加試料での回収率比較結果を示した。ジクロロボス、クロロタロニルにおいては河川水試料でSDBとHLBで回収率が低くなる結果となったが、C18においては良好な回収率が得られた。シメトリンとEPNについては河川水試料でのC18の回収率が低くなったが、SDBで良好な回収率が得られた。SDB/C18 2層充填ではいずれの成分についても良好な回収率が得られた。

結果3 AIQSによる河川水中農薬の添加回収試験の結果を示した。相対定量値については、ジチオピルとシマジンにおいて過大評価となる結果となり、クライテリア測定結果においてもシマジンの定量値が大きく評価されていたため、装置状態による影響が考えられた。キャプタンとトリクロロホンについては河川水中での分解が示唆されたが、それらを除く大部分の成分においてはいずれも良好な結果が得られた。

【まとめ】

オンラインSPE-GC/MSとAIQSを組み合わせた新規の分析法により、河川水中農薬の簡便・迅速な分析が可能であることを見出した。今後、この分析法による対象成分の拡大を検討していく予定である。

謝辞 本研究の一部は国立環境研究所Ⅱ型共同研究「災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコルの開発」で実施した。

結果3 AIQSによる河川水中農薬の相対定量値および回収率 (試料中濃度: 1 μg/L)

化合物名	相対定量値 (μg/L)	回収率	RSD% (n=7)	化合物名	相対定量値 (μg/L)	回収率	RSD% (n=7)
EPN	1.02	88	7.0	トリフルラリン	1.34	96	6.9
アトラジン	1.36	97	7.1	トルクロホスメチル	1.61	96	6.5
アニコホス	1.08	97	5.3	ナプロバミド	1.15	98	6.6
アラクロール	1.10	98	8.4	ピフェノックス	1.36	84	6.5
イソキサチオン	1.74	92	5.4	ビペロホス	1.04	94	14.8
イソフェンホス	1.09	91	6.7	ピリダフェンチオン	1.20	93	6.6
イソプロカルブ	1.32	97	7.1	ピリプロチカルブ	0.89	91	6.8
イソプロチオラン	0.90	89	7.0	ピリプロキシフェン	0.97	93	6.3
イブロジオン	0.98	88	7.9	ピロキロン	1.15	95	6.7
イブロベンホス	1.66	105	6.9	フェニトロチオン	1.41	104	6.1
エスプロカルブ	1.21	98	8.0	フェノプロカルブ	1.54	97	7.2
エディフェンホス	1.54	97	8.8	フェンチオン	1.27	85	9.0
エトフェンブロックス	0.90	70	7.7	フェントエート	1.42	94	6.3
エトリジアゾール	1.70	102	5.5	フサライド	1.11	109	5.3
カフェンストール	1.07	102	5.4	ブタミホス	1.12	94	6.3
キャプタン	—	—	—	ブプロフェジン	0.91	89	6.3
クロロニトロフェン	1.17	91	6.0	フルトラニル	1.19	94	5.5
クロロピリホス	0.95	90	8.4	プレチラクロール	1.18	93	6.5
クロロタロニル	1.33	90	6.4	プロシモン	1.26	89	7.1
クロロネブ	0.91	116	9.4	プロピコナゾール1	0.46	89	7.9
ジクロベニル	1.31	103	7.8	プロピコナゾール2	0.56	95	8.0
ジクロロボス	1.14	74	10.4	プロピザミド	1.40	103	6.7
ジスルホトン	1.02	83	8.4	プロモブチド	1.22	101	7.6
ジチオピル	2.25	90	9.0	ベンシクロン	1.37	78	8.1
シマジン	2.12	90	7.5	ベンディメタリン	1.08	95	6.9
ジメタメトリン	1.23	86	8.3	ベンフルラリン	1.67	85	7.9
ジメトエート	1.08	79	7.3	マラチオン	1.18	97	6.3
シメトリン	1.47	88	5.9	メタラキシル	1.20	92	6.3
ジメビレート	0.90	98	6.3	メチダチオン	1.26	98	5.7
ダイアジノン	1.57	96	6.7	メチルタイムロン	0.84	88	5.6
チオベンカルブ	0.85	99	8.1	メフェナセット	1.20	103	5.0
テニクロール	0.86	102	5.8	メプロニル	1.02	104	6.2
テルブカルブ	1.33	99	7.6	モリネート	1.27	101	6.7
トリクロロホン	—	—	—				