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検討

Determination of pesticides in river water using online SPE-GC/MS and automated identification and quantification system (AIQS)

○浅井智紀[1]，新川翔也[1]，佐々野僚一[1]，堀井勇一[2]，竹峰秀祐[2]
（[1]株式会社アイスティサイエンス，[2]埼玉県環境科学国際センター）
Tomonori Asai (AiSTI SCIENCE Co., Ltd)
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。

【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、荒川上流（埼玉県皆野町）の河川水（SS 濃度: 1.3 mg/L）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、AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル[1]に従いリン酸緩衝液を添加した。その後、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）およびサロゲートとしてシマジン-d10（林純薬工業）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（林純薬工業）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 である AXEL-NAGINATA（西川計測）で解析し、5 回繰り返し測定での農薬の添加回収試験により本分析法を評価した。

【結果と考察】

農薬 66 成分の添加回収試験の回収率結果を図 1 に示した。サロゲートとして添加したシマジン-d10 の回収率は 92%（RSD8%）と良好な試験結果を示した。回収率が低かった成分はエトフェンプロックス(57%)、キャプタン（36%）、トリクロルホン（20%）であった。エトフェンプロックスについては、$LogP_{ow}$=6.9[2]と疎水性の高い成分であることからガラス容器等への吸着の可能性が考えられた。キャプタンおよびトリクロルホンについては、添加後からのピーク強度の減少が見られたことから河川水中での分解の影響が考えられた。その他の成分については概ね良好な結果が得られた。AIQS 解析による相対定量結果を図 2 に示した。エトリジアゾール、ジチオピル、シマジン、ベンフルラリンの定量値は添加濃度の 1 µg/L に対して 2 µg/L を超える過大評価となった。装置状態評価のためのクライテリアサンプル測定の結果においてはシマジンの定量値が過大評価されており、装置状態や注入条件の違いに

よる影響が考えられた。過大評価となった成分と回収率の低かったキャプタン、トリクロルホンを除くその他成分においては、0.5-2 μg/L の濃度範囲に収まっていた。

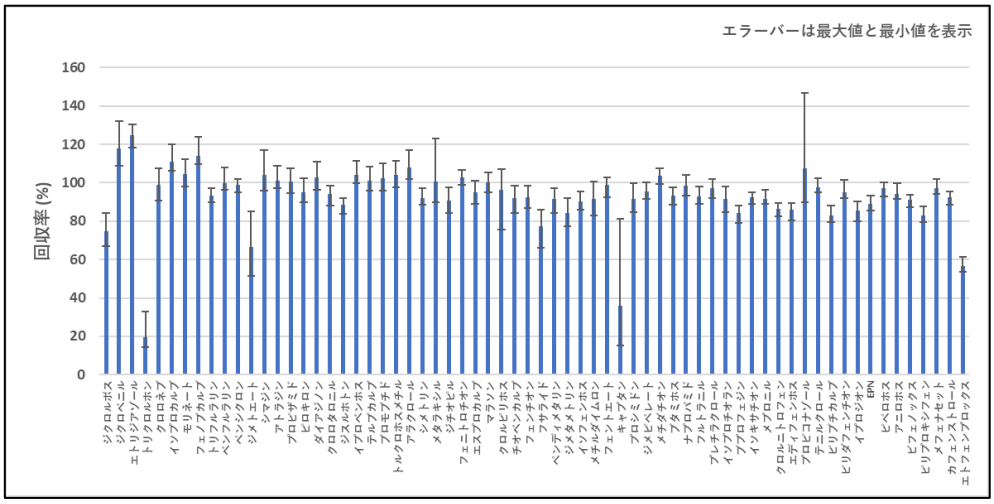


図 1　河川水添加回収試験の回収率結果（添加濃度: 1 μg/L）

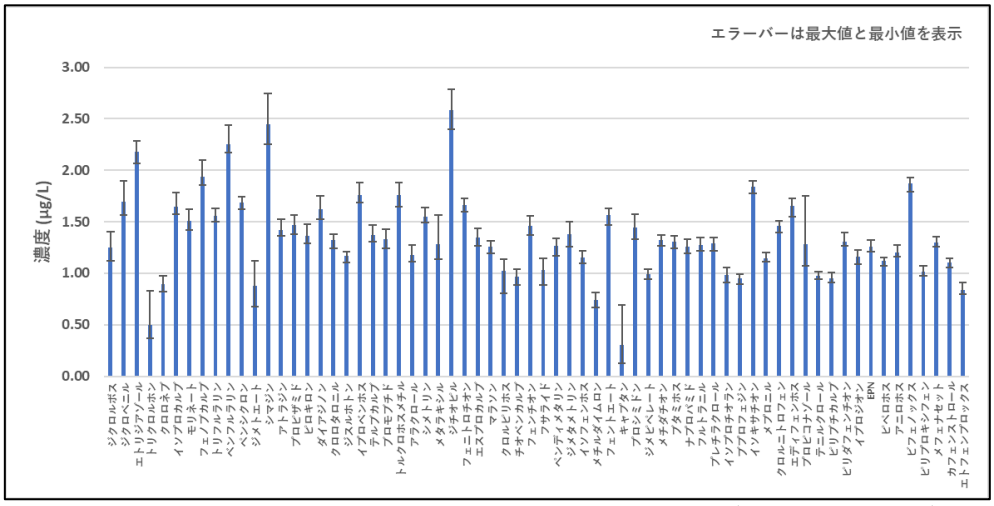


図 2　河川水添加回収試験における AIQS 相対定量結果（添加濃度: 1 μg/L）

【結論】

オンライン SPE-GC/MS と AIQS を組みわせた分析法により、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。

【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。

【参考文献】

1) 環境省　水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準 https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html

2) 環境省　AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル https://www.env.go.jp/water/chosa/

講演番号 P-067

第3回環境化学物質合同大会(2024.7.2～5, 広島)

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検討

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、竹峰秀祐

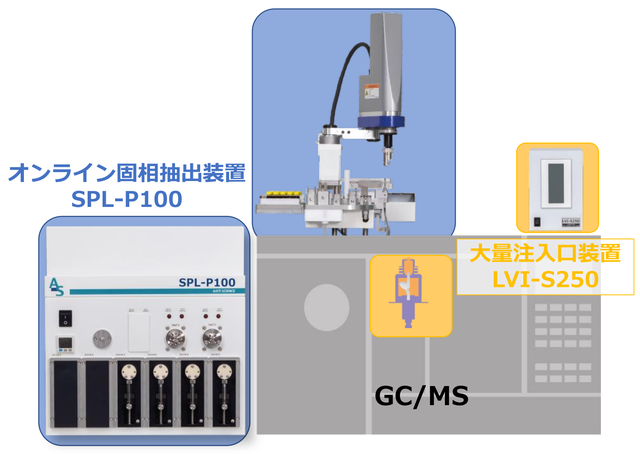
※ E-mail: asai-to@aisti.co.jp

【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



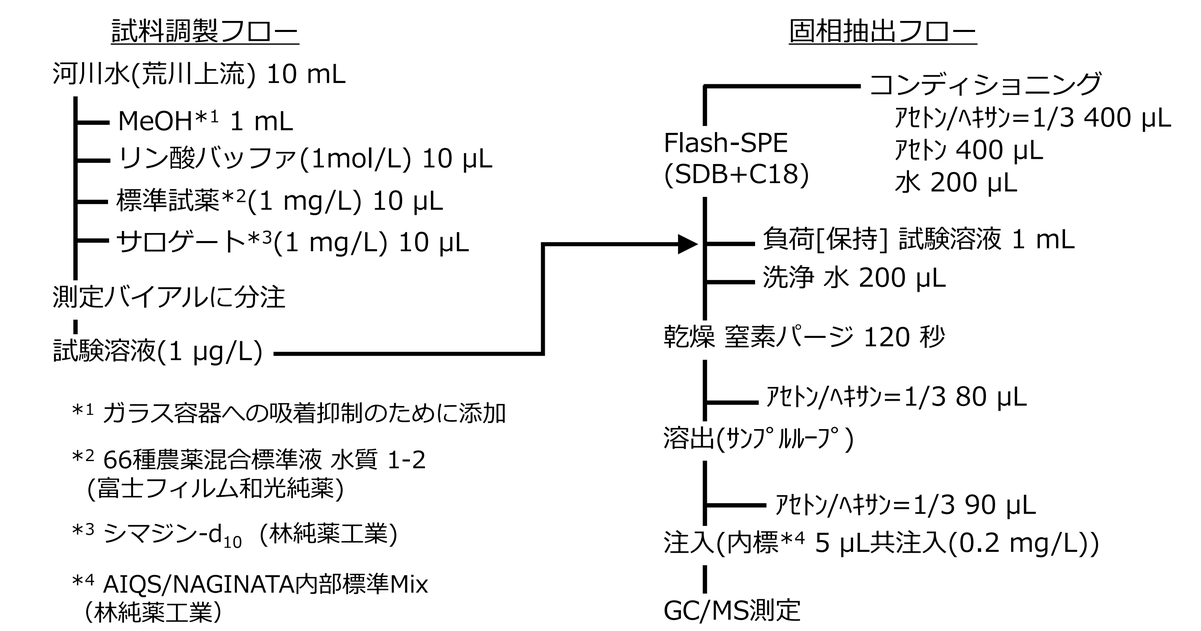
- GC上部に自動固相抽出装置を搭載
- GC注入口に大量注入口装置を搭載
- 固相抽出からGC/MS測定までを全自動化
- 測定データをAIQSで解析

前処理時間とGCMS測定時間をオーバーラップして効率的に分析が可能

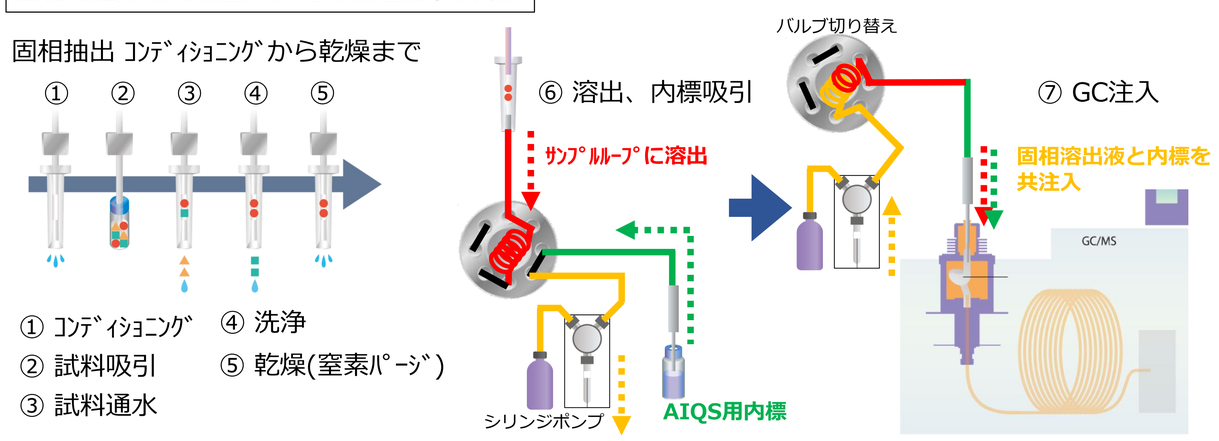
装置構成および測定条件

オンライン固相抽出装置：	SPL-P100 (アイスティサイエンス)
大量注入口装置：	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】

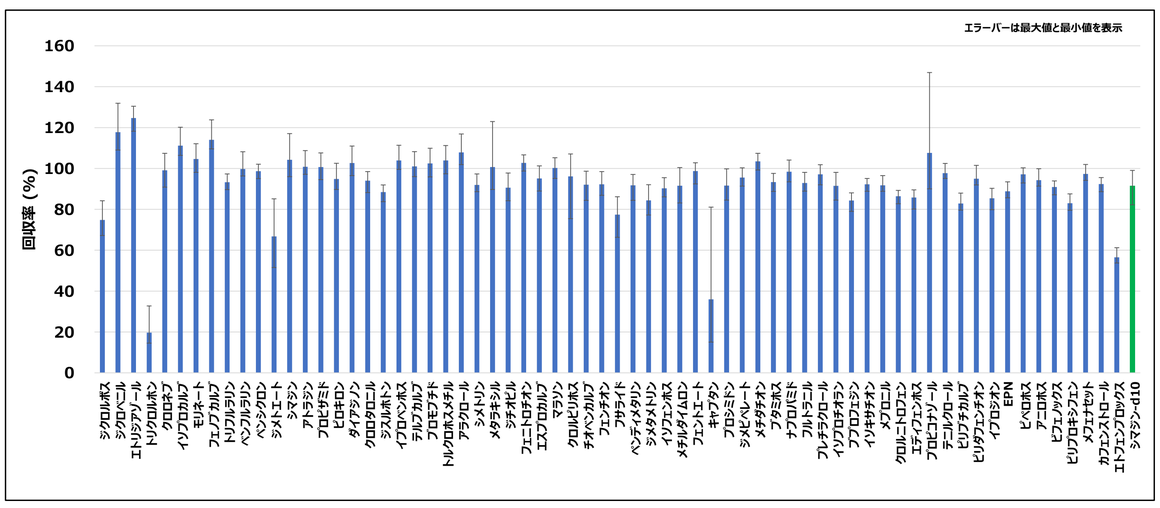


図1　河川水添加回収試験の回収率結果 (添加濃度: 1 μg/L)

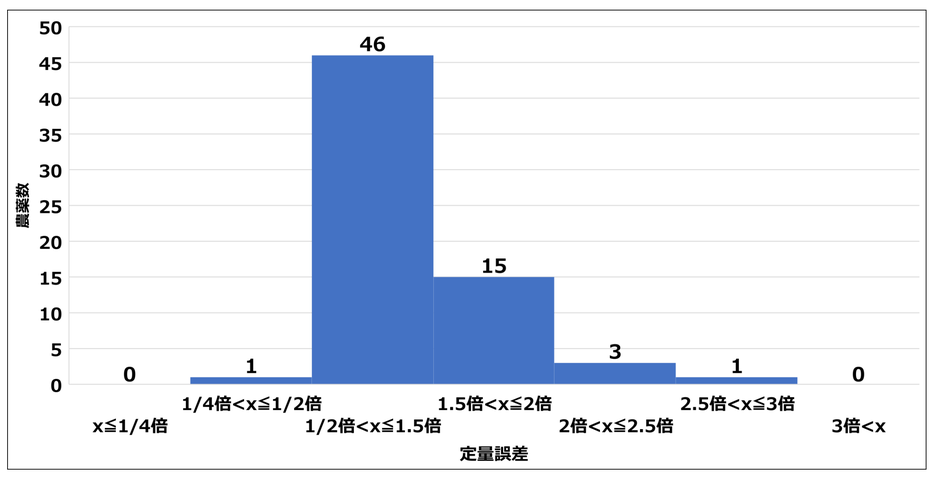


図2　河川水添加回収試験におけるAIQS相対定量誤差のヒストグラム

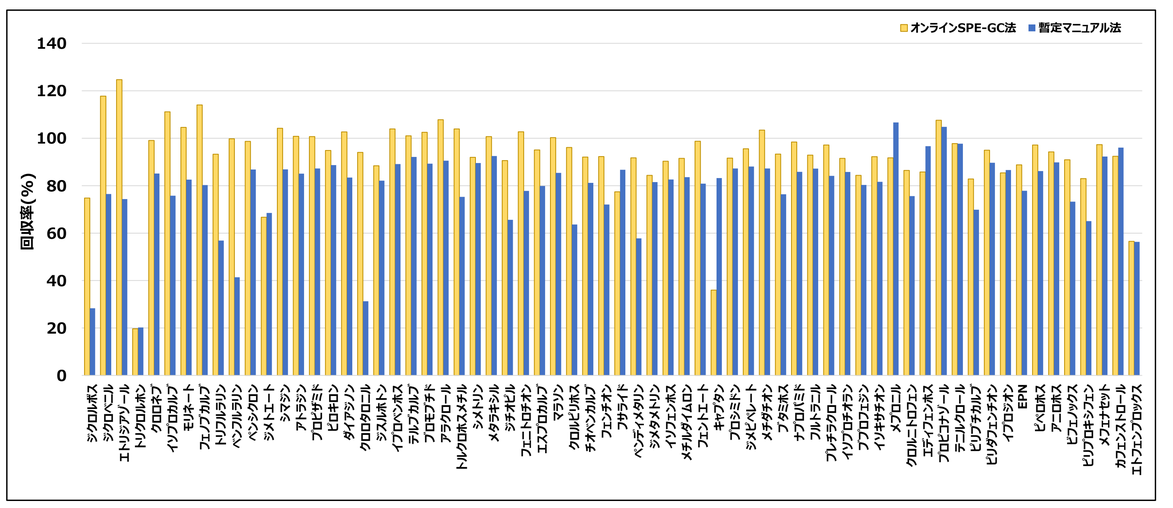


図3　オンラインSPE-GC法とAIQS暫定マニュアル法の回収率比較

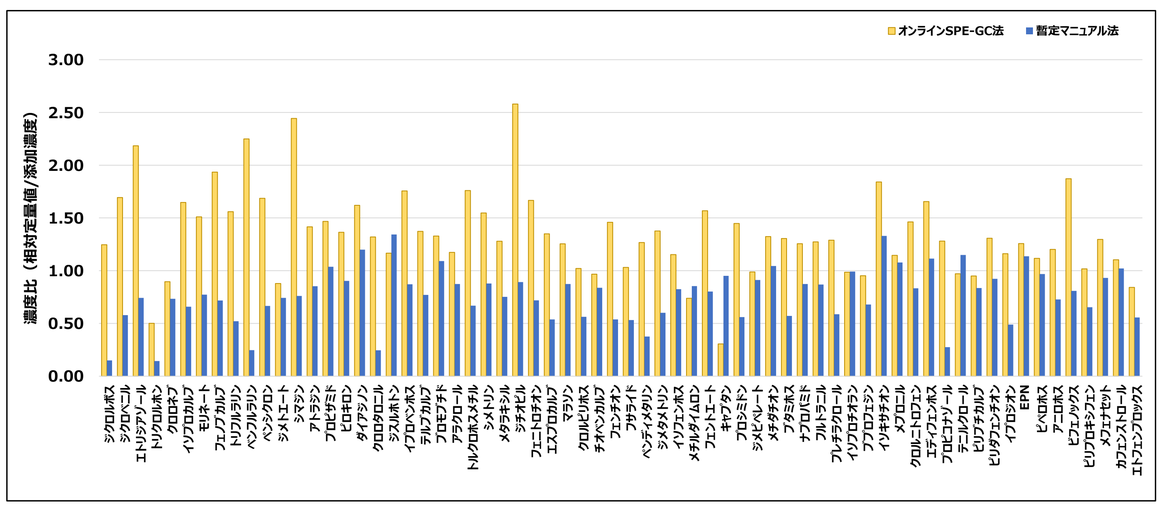


図4　オンラインSPE-GC法とAIQS暫定マニュアル法の相対定量値と添加濃度比
（>1は過大評価、<1は過小評価）

図1および図2にはオンラインSPE-GCでの河川水添加回収試験の回収率結果と相対定量誤差のヒストグラムを示した。回収率についてはサロゲートを含み概ね良好な結果が得られたが、トリクロルホン、キャプタン、エトフェンプロックスの３成分は回収率が60%を下回っていた。AIQSの相対定量結果においては、添加濃度に対して相対定量値が1/2倍から1.5倍の範囲に66成分中の46成分が収まり、1.5倍から2倍の範囲に15成分が収まっていた。また、添加濃度の２倍を超える成分は４成分あり、全体的に過大評価となる傾向が見られた。

図3および図4には暫定マニュアル法[1)]とオンラインSPE-GC法の回収率および相対定量結果の比較を示した。回収率結果において、オンラインSPE-GC法ではジクロルボスなどの高揮発性の成分が暫定マニュアル法よりも高回収率となっていた。これはオンラインSPE-GC法では固相の乾燥時間が2分で完了し、最終の濃縮工程も不要であるのに対し、暫定マニュアル法では乾燥時間に40分を要し、最終の濃縮操作も行うことから揮発性の高い成分の回収率に違いがあった可能性が考えられた。また、クロロタロニルにおいてもオンラインSPE-GC法は高回収率を示し、これはC18充填剤の効果によるものと考えられた[2)]。一方、キャプタンにおいては暫定マニュアル法よりも回収率が低く、これは添加後から前処理を行うまでの時間がオンラインSPE-GC法では長く、試料水中での分解が影響している可能性が考えられた。相対定量結果の比較においては、オンラインSPE-GC法は暫定マニュアル法の結果よりも全体的に過大評価となる成分が多く、添加濃度の2倍を超える成分もあった。これはオンラインSPE-GC法では大量注入法を用いており、スプリットレス注入法とのGCへの導入効率の違いなどが影響している可能性が考えらえた。今後、大量注入条件による相対定量結果への影響について検討を進める予定である。

【まとめ】　オンラインSPE-GC/MSとAIQSを組み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。

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。

参考文献　1) 環境省 AIQS-GCによるスクリーニング分析法暫定マニュアル https://www.env.go.jp/water/chosa/
2) 浅井ら、第58回日本水環境学会年会「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」