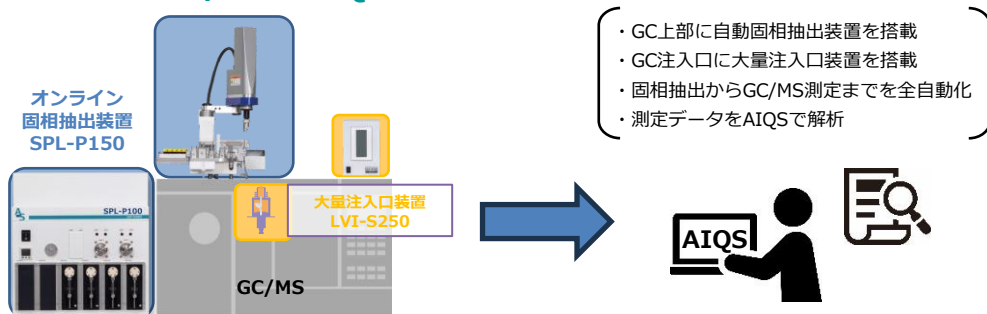


オンラインSPE-GC/MSと自動同定定量システム (AIQS)を用いた水試料中農薬スクリーニング分析法

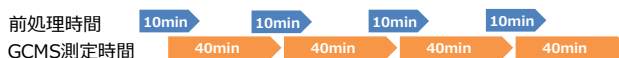
はじめに

近年では環境中に存在する多種多様な化学物質を評価する手法として、自動同定定量システム (AIQS) などのスクリーニング分析法が開発されています。AIQSはデータベースに登録された化学物質を網羅的に半定量可能なシステムであり、本アプリケーションではこれに自動かつ迅速な前処理が可能なオンラインSPE装置 (SPL-P150)を組み合わせた分析法を用いて国立環境研究所Ⅱ型共同研究の一環で実施された試験所間比較試験結果との比較を行い、本法の妥当性評価を行った内容について紹介します。

オンラインSPE-GC/MS+AIQSの概要



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



実験方法

試料調製フロー

試料水*1 (茨城県土浦市霞ヶ浦) 9 mL
MeOH*2 1 mL
添加標準液*1 (農薬66成分含有) 9 μ L
メスフラスコで10 mLに定容
測定バイアルに分注
試験溶液

*1 国立環境研究所Ⅱ型共同研究の一環で実施された試験所間比較試験に用いた試料および試薬

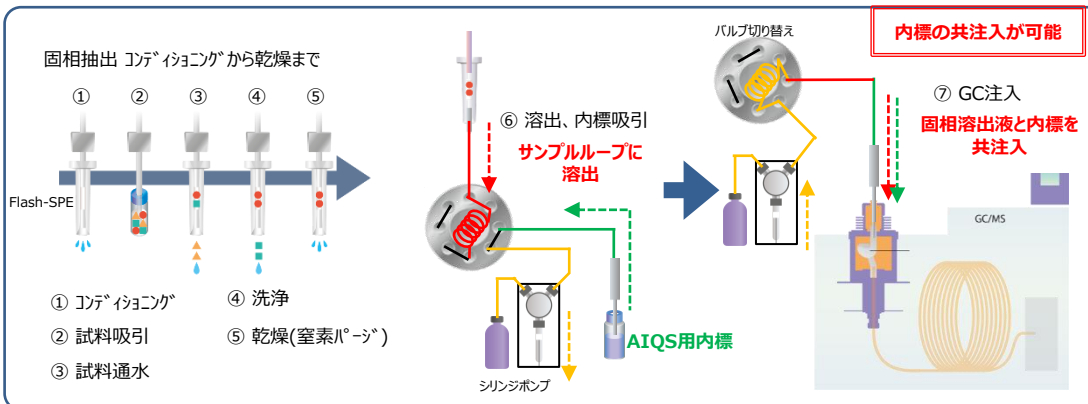
*2 ガラス容器への吸着抑制のために添加

*3 AIQS/NAGINATA内部標準Mix (林純薬工業)

固相抽出フロー

Flash-SPE MAP
コンディショニング
ジ*クロロメタン-アセトン-ヘキサン(1/1/2) 400 μ L
アセトン 400 μ L
水 200 μ L
負荷[保持] 試験溶液 1.1 mL
洗浄 水 200 μ L
乾燥 窒素パージ 120 秒
ジ*クロロメタン-アセトン-ヘキサン(1/1/2) 80 μ L
溶出(サンプルループ)
ジ*クロロメタン-アセトン-ヘキサン(1/1/2) 85 μ L
注入(内標*3 5 μ L共注入(0.2 mg/L))
GC/MS測定

固相抽出からGC注入までの装置動作詳細



SPL-P150
for SPE-GC system

Sample



Information

第4回
環境化学物質合同大会
講演番号P-149
「オンラインSPE-GC/MSと自動同定定量システム (AIQS)を用いた水試料中農薬スクリーニング分析法の妥当性評価」

浅井智紀¹, 佐々野僚一¹,
堀井第一², 中山崇³, 中島大介³, Ⅱ型共同研究参加メンバー⁴
(1 株式会社アイステイサイエンス, 2 埼玉県環境科学国際センター, 3 国立研究開発法人 国立環境研究所, 4 地方環境研究所)

Key Word

固相抽出
オンラインSPE-GC/MS
AIQS

AiSTI SCIENCE

Product

SPL-P150
LVI-S250
Flash-SPE MAP



株式会社アイステイサイエンス
www.aisti.co.jp
お問い合わせ先
TEL. 073-475-0033
E-Mail; as@aisti.co.jp

装置構成及び測定条件

装置構成

オンライン固相抽出装置： SPL-P150 (アイステイサイエンス)
 大量注入口装置： LVI-S250 (アイステイサイエンス)
 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)

測定条件

注入口昇温条件： 70°C(0.70 min)–170°C/min–290°C(34 min)
 大量注入バート条件： split(150 mL/min, 0.7 min)–splitless(2.5 min)
 GCカラム： DB-5MS(30 m x 0.25 mm(0.25 μ m))
 GC昇温条件： 40°C(2 min)–8°C/min–310°C(6 min)
 キャリアガス、流量： He, 1.2 mL/min
 測定モード： Scan(m/z 33–600)

結果

図1および図2にオンラインSPE法による回収率結果および相対定量結果を示しました。回収率は概ね70–130%に収まり、低回収率はキャブタン(22%)のみでした。キャブタンは加水分解による半減期が短く²⁾、経時的な減衰傾向も見られたことから水試料中での分解の影響が考えられました。定量結果において過小評価であった成分はキャブタン、クロロタロコル、イプロジオンであり、キャブタンは試料中での分解、クロロタロコルはアセトン溶媒中で分解が報告されている³⁾ことから、添加標準液中での分解が考えられました。イプロジオンについてはオンラインSEP法で測定した2機関の間で結果が異なり、測定装置の状態による影響が考えられました。回収率および定量値について、 $\log P_{ow}$ (0.43~6.9)による違いは見られず、 $\log P_{ow}$ の低い成分についても問題なく固相に保持されていると示唆されました。

図3および図4にオンラインSPE法とAIQS暫定マニュアル法(公定法)⁴⁾の定量結果の比較を示しました。公定法の結果は、国立環境研究所Ⅱ型共同研究の一環で実施された試験所間比較試験の固相抽出法の結果⁵⁾を用いました。大多数の農薬においては同様の定量結果が得られました。定量値のヒストグラムにおいても定量値の分布は設定濃度の $\pm 25\%$ の間にほとんどの農薬が収まっていました。オンラインSPE法においてわずかに過大評価となる農薬が多い傾向でしたが設定濃度の+50%に収まっており、これらの違いについては注入条件の違い、もしくは装置状態による影響と推測されました。

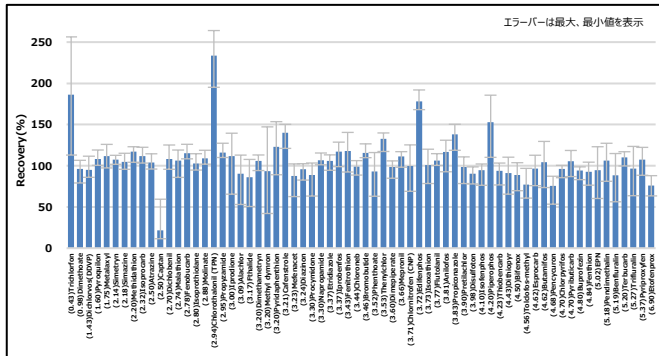


図1 オンラインSPE法による試料水添加回収試験の回収率結果
 (農薬成分名の前の括弧内には $\log P_{ow}$ の数値を表示)

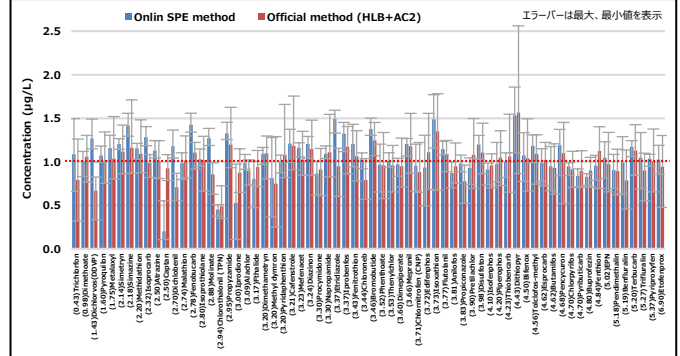


図3 オンラインSPE法と公定法の相対定量結果の比較

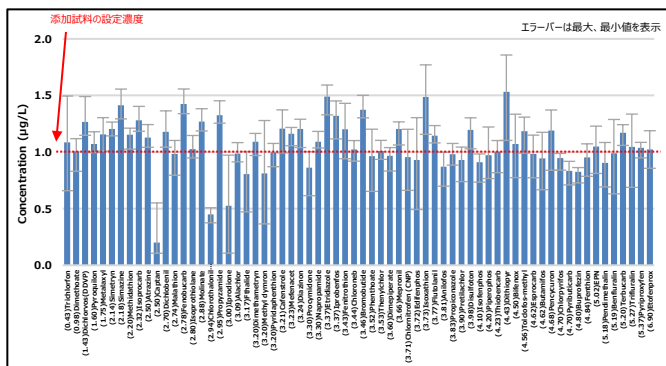


図2 オンラインSPE法によるAIQS相対定量結果 (>1は過大評価、<1は過小評価)

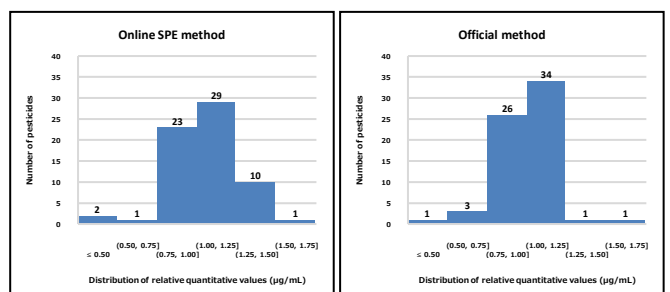


図4 オンラインSPE法と公定法の定量値のヒストグラム

まとめ

オンラインSPE法と公定法の結果を比較検証した結果、公定法と同等の結果が得られたことにより本法がスクリーニング分析において有用な手法となる見解が得られました。

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」の支援により実施しました。

参考文献

- 1) 浅井ら、第3回環境化学物質合同大会「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検討」
- 2) 環境省 <https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>
- 3) 浜松市保健環境研究所年報(令和4年度)
- 4) 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/>
- 5) 中山ら、第4回環境化学物質合同大会「AIQS-GCによる環境試料の定量値及び添加回収率の精度確認～Ⅱ型共同研究による試験所間比較試験～」