

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

Validation of a Screening Analytical Method for Pesticides in Water Samples Using Online SPE-GC/MS and Automated Identification and Quantification System (AIQS)

○浅井智紀¹, 佐々野僚一¹, 堀井勇一², 中山崇³, 中島大介³, II型共同研究参加メンバー⁴

(¹株式会社アイスティサイエンス, 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)

Tomonori Asai (AiSTI SCIENCE Co., Ltd)

e-mail: asai-to@aisti.co.jp

【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る。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、演者らはこれに自動かつ迅速な前処理が可能なオンライン SPE 装置を組み合わせた分析法の開発を行ってきた。本演題では水試料中の農薬を対象とした本分析法の妥当性評価を行った結果について報告する。

【方法】

オンライン SPE-GC 装置は、SPL-P100α と大量注入口装置 LVI-S250 (共にアイスティサイエンス)を使用した。これらの前処理装置を GC-MS に設置して測定を行った。妥当性評価には、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試料水(茨城県土浦市霞ヶ浦)および添加標準液(農薬 66 成分)を用いた。試料水 9 mL にメタノール 1 mL および添加標準液 9 μL (公定法と GC/MS 導入量が同じになる量)を添加した供試試料を調製し、調製試料 1.1 mL (試料水 1 mL 相当)をオンライン SPE 専用カートリッジ(スチレンジビニルベンゼン/C18 積層充填、3 mg 充填)に通水した。抽出にはアセトン/ジクロロメタン/ヘキサン=1:1:2 (v/v/v)の混合溶媒を用い、固相から抽出した液をサンプルループに保持した後、0.2 μg/mL 内標準液(林純薬工業) 5 μL とサンプルループ内の溶出液を GC に共注入して測定した。得られたデータを解析ソフトウェア(AXEL-NAGINATA, 西川計測)で解析し、本法の定量精度の評価および AIQS 暫定マニュアル(公定法)¹⁾の結果(28 参加機関)との比較評価を行った。

【結果と考察】

オンライン SPE 法の評価は、装置を設置した 2 機関それぞれにおいて試料を 3 回連続測定したデータを用い、平均の相対定量値を求めた(図 1)。農薬添加試料の設定濃度は 1 μg/L であり、その濃度を赤線で示した。全体的な相対定量値の結果は、66 成分の内 47 成分について設定濃度の±20%以内に収まる結果となった。相対定量値が過小評価となった成分はクロロタロニル、キャプタン、イプロジオンであった。これらの農薬については分解の影響が予想され、アセトン溶媒中での分解や水試料中での分解、GC 注入口での熱分解などの影響が考えられた。一部の農薬において過大評価の傾向が見られる成分はあったものの、設定濃度の 2 倍を超える成分は無かった。図 2 にはオンライン SPE 法と公定法(28 機関の平均値および最大・最小値)の相対定量値の比較を示した。公定法において、おおよその

成分で設定濃度に近い相対定量値が得られており、クロロタロニルについてはオンライン SPE 法と同様に過小評価されていた。キャプタンにおいてはオンライン SPE 法の相対定量値が公定法よりも過小評価となっていた。これは公定法では試料に標準液を添加後に直ぐに抽出操作を行うのに対し、オンライン SPE 法では 1 検体ずつ前処理を進めるため、標準液の添加後から抽出操作するまでに時間を要し、試料中で経時分解した影響によるものと考えられた。その他一部の農薬について相対定量値に違いが見られたが、これは測定装置の状況や注入条件の違いによる影響と推測された。

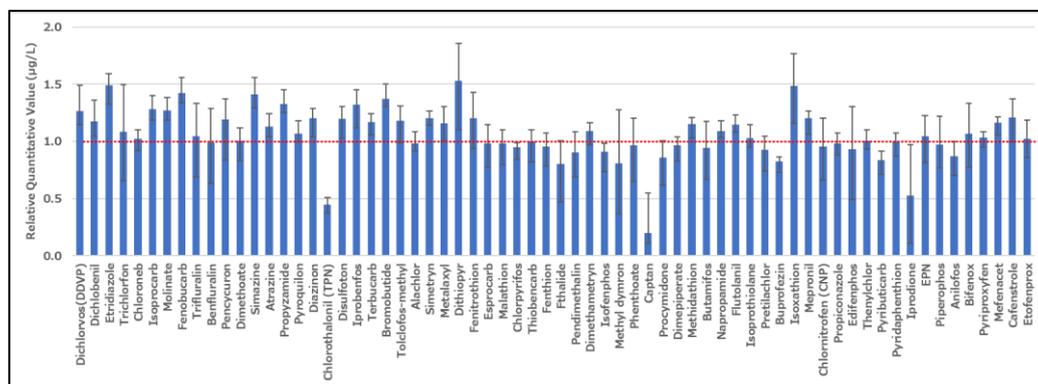


図 1 オンライン SPE 法による水試料中農薬成分の測定結果

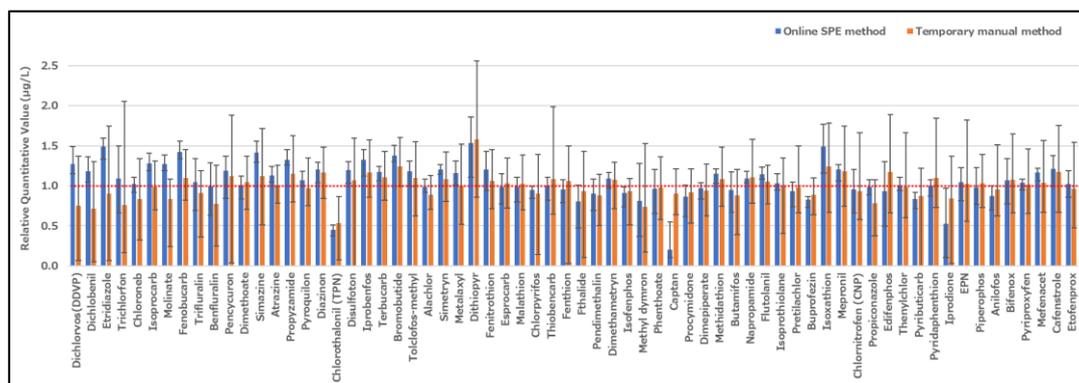


図 2 オンライン SPE 法と公定法による水試料中農薬成分の測定結果の比較

【結論】

オンライン SPE 法による河川水中の農薬の相対定量を行った結果、設定濃度に近い結果が得られ、公定法との比較においても同等の結果が得られたことから、本法がスクリーニング分析に有効な手法であると考えられた。

【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」で実施しました。

【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」
- 3) 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」

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, 堀井勇一², 中山崇³, 中島大介³, II型共同研究参加メンバー⁴

(1 株式会社アイスティサイエンス, 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)

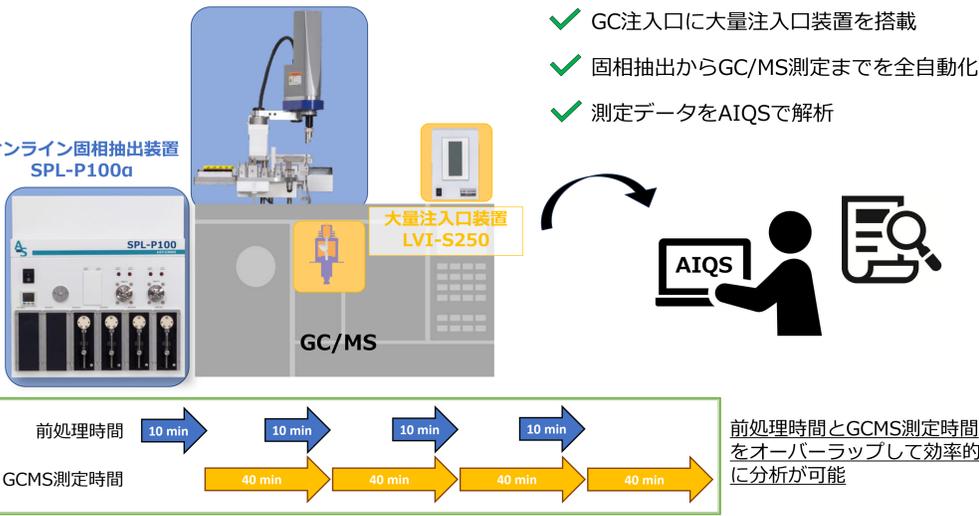
※ E-mail: asai-to@aisti.co.jp

【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る。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、演者らはこれに自動かつ迅速な前処理が可能なオンラインSPE装置を組み合わせた分析法の開発を行ってきた。本演題では国立環境研究所 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】

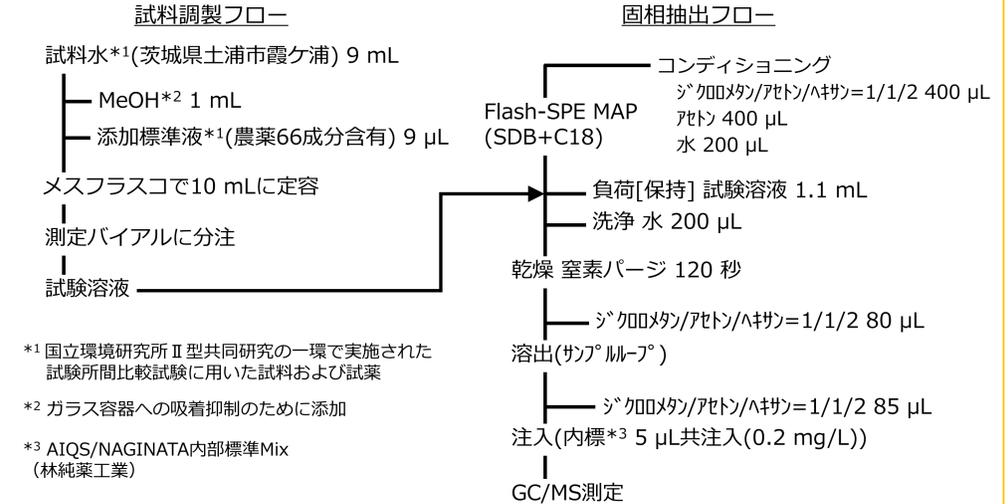
オンラインSPE-GC/MS + AIQSの概要



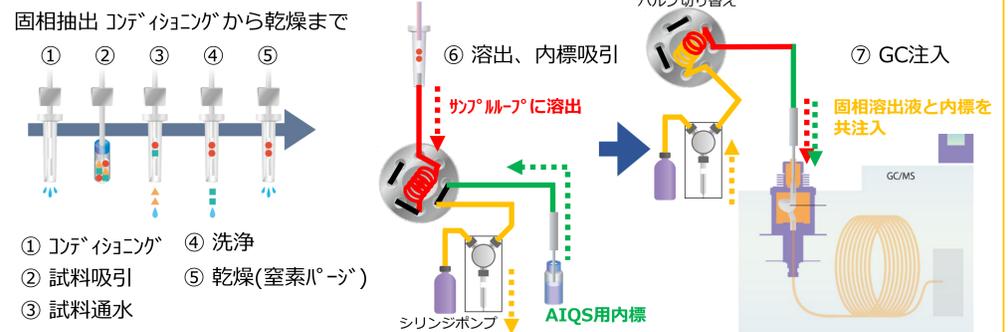
装置構成および測定条件

オンライン固相抽出装置:	SPL-P100a (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)
注入口昇温条件:	70°C(0.70 min)–170°C/min–290°C(34 min)
大量注入バント条件:	split(150 mL/min, 0.70 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(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)

試料調製および固相抽出フロー¹⁾



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】

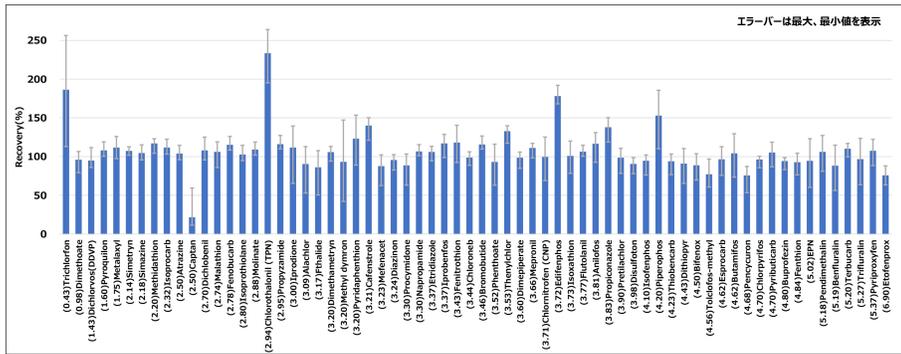


図1 オンラインSPE法による試料水添加回収試験の回収率結果 (農薬成分名の前の括弧内にはLogP_{ow}の数値を表示)

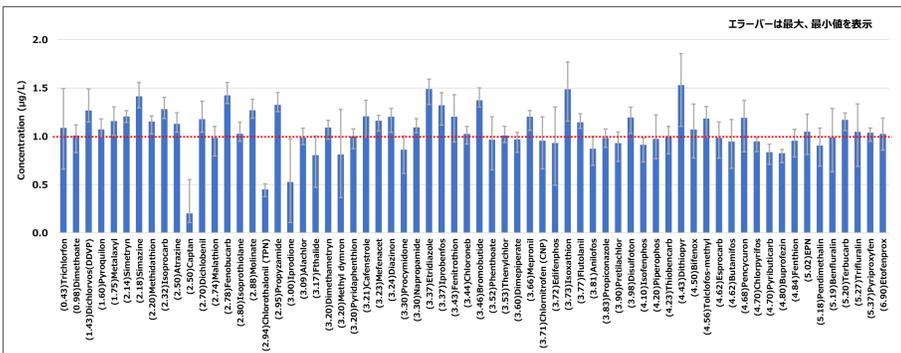


図2 オンラインSPE法によるAIQS相対定量結果 (>1は過大評価、<1は過小評価)

図1にはオンラインSPE装置を設置した2機関それぞれにおいて標準液および水試料を3回連続測定したデータを用いた添加回収試験の平均回収率結果を示した。農薬の成分名の前の括弧内にはLogP_{ow}の数値を表示し、数値の大きさ順に成分名を表示した。概ね70-130%に収まる回収率結果が得られ、低回収率の成分はキャプタン(22%)のみであった。キャプタンは加水分解による半減期が短く(4.7時間, 25°C, pH7)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た。一方、トリクロロホルム、クロロタロル、エディフェンホス、ピペロヒドリンは150%を超える回収率となり、試料マトリクス効果による測定装置内での吸着抑制などの影響が考えられた。

図2にはオンラインSPE法のAIQSによる定量結果を示した。添加試料の設定濃度を赤線(1 μg/L)で示し、定量結果の過大または過小評価傾向を確認した。過小評価であった成分はキャプタン、クロロタロル、イプロジオンであった。キャプタンは回収率も低かったことから試料中の分解による影響と考えられた。クロロタロ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起きていた可能性が考えられた。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た。また、対象成分の回収率および定量値について、logP_{ow}(0.43~6.9)による違いは見られず、logP_{ow}の

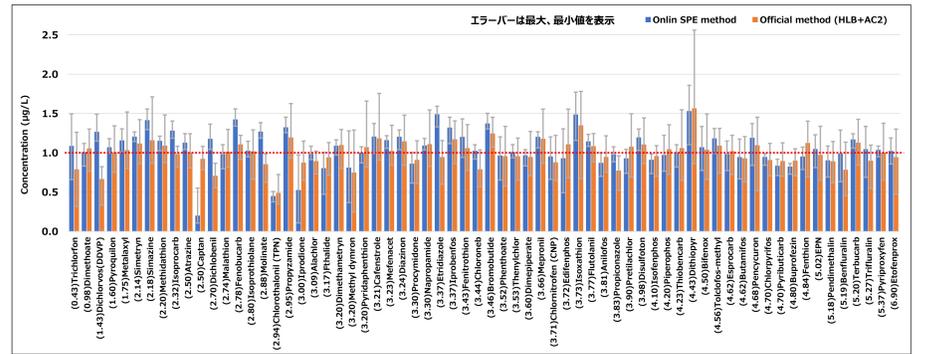


図3 オンラインSPE法と公定法の相対定量結果の比較

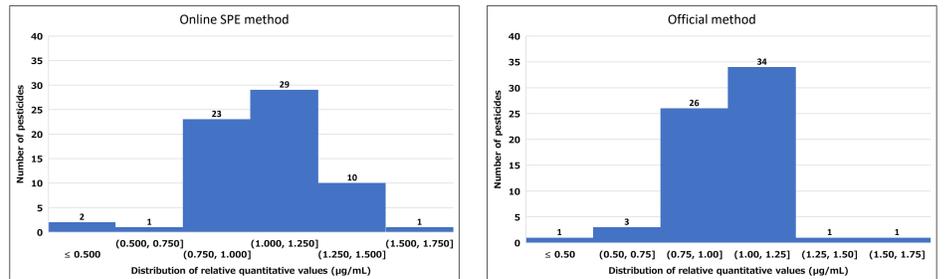


図4 オンラインSPE法と公定法の定量値のヒストグラム

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た。図3にはオンライン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参加機関の中から、固相抽出法を行った10機関の結果を用いた。おおよその農薬においては同様の定量結果が得られ、クロロタロルについては両手法において過小評価であったことから、同じ添加標準液を用いたことによる影響と考えられた。キャプタンとイプロジオンについてはオンラインSPE法が公定法よりも過小評価となっており、前述の理由によるものと考えられた。キャプタンについては試料中で分解する場合は両手法において同条件のようには考えられるが、オンラインSPE法では1検体ずつ前処理から注入を行うために、2検体目以降の前処理を行うまでに時間を要するのに対し、公定法では通常添加後に直ぐに前処理を開始するために生じた結果であると考えられた。一方、ジクロロホルムはオンラインSPE法で設定濃度に近い値が得られ、公定法では過小評価傾向であったが、これはオンラインSPE法では公定法と比べ固相の乾燥時間などが短縮できるため、乾燥工程での損失を抑制できると考えられた。図4には両手法の定量値のヒストグラムを示した。両手法の定量値の分布は設定濃度の±25%の間におおよそ農薬が収まっていた。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あったが設定濃度の+50%に収まっていた。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た。

【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/>