

スターバー抽出加熱脱着 GC/MS による 水道規制農薬 135 成分の分析 (危機管理への対応)



＜要旨＞ 平成 25 年 3 月厚生労働省は、農薬類の分類を見直し、130 成分以上の農薬が測定対象となりました。本アプリケーションノートでは、固相抽出法に比較し迅速な前処理法であるスターバー抽出法による検討を行いました。濃度 100ng/l において、検出できなかった農薬は 10 成分ありましたが、125 農薬が検出可能でした。水源域や水源、原水、浄水施設などに毒薬物を投入するテロには、迅速な前処理法であるスターバー抽出法は有用であると期待できます。

Key Words: 水質分析、農薬、スクリーニング、Twister、スターバー抽出 (SBSE)、塩析、GC/MS

1. はじめに

平成 25 年 3 月厚生労働省は、農薬類の検出状況や出荷量、許容一日摂取量の見直し状況等を踏まえて検出のおそれのある農薬について改めて検討した結果、新たな農薬を追加したうえで農薬類の分類を見直しました。その結果、これまで規制されていた農薬にさらに 48 成分が追加され、合わせて 130 成分以上の農薬が測定対象となりました。

危機管理として、水質汚染事故（原水水質悪化、テロ等）への対応は迅速な前処理法が望まれます。本アプリケーションノートでは、追加の農薬を含む水質規制農薬 135 成分について、固相抽出法（スチレンジビニルベンゼン）の代わりに簡便なスターバー抽出法（Stir Bar Sorptive Extraction、SBSE）の適用の可否を検討しました。

2. 実験方法

スターバーは GERSTEL 社 Twister (PDMS 0.5mm, 10mm) を用いました。10ml バイアルに試料 10ml、塩化ナトリウム 3g を入れ、溶解後、Twister を入れキャップをし、室温、1500rpm により 1 時間抽出を行いました（20 サンプル同時抽出できるスターラーあり）。その後、加熱脱着 GC/MS により測定を行いました。加熱脱着により Twister に抽出した農薬をすべて GC/MS へ導入しました。SIM の測定は、水質規制農薬 135 成分を設定しました。

装置： GERSTEL MPS2-TDU-Agilent 7890BGC/5977A Extractor MSD

カラム： VF-5ms 30m, 0.25mm, 0.25 μ m

TDU 温度：30 $^{\circ}$ C (0.5min)-60 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C (5min)

CIS 温度： 10 $^{\circ}$ C (0.5min)-12 $^{\circ}$ C/s-300 $^{\circ}$ C (10min)

脱着流量： 50ml/min (ヘリウム)

注入モード： ソルベントベント（スプリットレス時間： 2.5min）

オープン： 70 $^{\circ}$ C (1min)-10 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C (0min)-5 $^{\circ}$ C/min-290 $^{\circ}$ C (0min)-10 $^{\circ}$ C/min-320 $^{\circ}$ C (1min)

カラム流量： 1.2ml/min（コンスタントフローモード）

インターフェース温度： 300 $^{\circ}$ C

イオン源温度： 300 $^{\circ}$ C

溶媒待ち時間： 5min

チューニング： Etune（ゲイン係数 2）

測定モード： SIM（モニターイオンは、アジレント・テクノロジー Pub. No. GC-MS-201307AZ-003 を参照）

3. 結果及び考察

標準試料について、本法において農薬 135 成分（標準水溶液濃度 100ng/l (100ppt)）の検出の有無を確認しました。125 農薬が検出可能でした。絶対回収率と繰り返し再現性 (n=3) を Table 1 に示しました。検出できなかった農薬は 10 で、全体の約 7.4% でした。それらの農薬は、トリクロロホン、ジメトエート、プロマシル、チアメトキサム、MPP オキソン、MPP オキシンスルホキシド、MPP オキシンスルホン、CNP-アミノ体、アセタミプリド、チアクロプリドでした。検量線の直線性は、標準水溶液濃度 100、200、500、1000ng/l において、決定係数で 0.936 以上（殆どは 0.99 以上）でした（上記 10 農薬、メチルダイムロン、MPP スルホキシドを除く。ジクロベニル、エトリジアゾール、クロロネブの 3 農薬は検量線の測定はせず）。Table 1 に、検量線の決定係数 (r^2) も示しました。



Table 1 絶対回収率、再現性および決定係数

# 農薬	絶対回収率(%)	RSD(%)	r ²
1 ジクロロボス(DDVP)	29.1	3.8	0.998
2 ジクロベニル(DBN)	68.2	2.0	-
3 エトリジアゾール	77.4	1.8	-
4 トリクロロホン(DEP)	0.0		
5 クロロネブ	84.6	0.6	-
6 イソプロカルブ(MIPC)	44.7	2.9	0.999
7 モリネート	87.0	2.5	0.999
8 フェノバルブ(BPMC)	65.1	1.8	1.000
9 プロボキスル(PHC)	14.2	6.0	0.998
10 トリフルラリン	31.8	6.0	0.997
11 ベンフルラリン	28.4	6.6	0.997
12 カズサホス	82.2	3.7	0.999
13 ベンシクロン	78.3	5.8	1.000
14 ジメエート	0.0		
15 シマジン (CAT)	18.9	5.7	0.995
16 アトラジン	53.5	3.6	0.999
17 ダイアジンオキソン	59.9	2.8	0.998
18 シアノホス(CYAP)	79.1	2.1	1.000
19 プロピザミド	72.3	0.9	1.000
20 ダイアジン	77.1	4.2	1.000
21 ピロキロン	10.8	4.5	0.997
22 クロロタロニル(TPN)	62.9	1.6	0.978
23 ジスルホトン	116.9	18.1	0.997
24 イプロベンホス(IBP)	81.2	5.1	0.996
25 トルクロホスメチルオキソン	69.9	2.3	1.000
26 ベンフレセート	73.1	1.8	1.000
27 ジクロフェンチオン(ECP)	49.1	5.8	0.999
28 フェニトロチオンオキソン	18.8	6.4	0.995
29 テルブカルブ(MBPMC)	74.5	4.6	1.000
30 プロパニル(DCPA)	54.2	4.8	0.994
31 プロモブチド	77.9	0.4	1.000
32 クロルピリホスメチル	82.0	2.6	1.000
33 メトリブジン	8.6	8.8	0.999
34 マラオキソン	7.6	20.8	0.949
35 シメコナゾール	56.2	3.8	1.000
36 アラクロール	79.1	1.6	1.000
37 トルクロホスメチル	76.7	3.2	1.000
38 シメトリン	54.0	1.6	0.999
39 メタラキシル	10.2	4.9	0.997
40 アメトリン	71.1	1.5	1.000
41 シンメチリン	85.2	4.0	1.000
42 プロメトリン	79.9	2.8	0.997
43 ジチオビル	57.5	6.4	1.000
44 ピリホスメチル	75.8	4.7	0.999
45 フェニトロチオン(MEP)	84.7	3.6	1.000
46 ジメチルピンホス1	81.3	4.8	0.999
47 プロマシル	0.0		
48 エスプロカルブ	68.4	5.0	0.994
49 マラソン(マラチオン)	76.6	4.6	0.999
50 クロルピリホスオキソン	83.5	10.9	0.993
51 メトラクロー	76.7	1.5	1.000
52 キノクラミン(ACN)	10.0	6.9	0.941
53 クロルピリホス	52.1	5.0	1.000
54 チオベンカルブ	87.1	3.1	1.000
55 ジメチルピンホス2	77.0	4.1	0.998
56 フェンチオン(MPP)	96.3	7.9	1.000
57 シアナジン	21.9	4.6	0.999
58 クロルタールジメチル(TCTP)	85.9	2.9	1.000
59 イソフェンホスオキソン	58.3	5.1	0.997
60 テトラコナゾール	75.1	3.9	1.000
61 フサライド	61.8	2.3	1.000
62 ホスチアゼート 1	14.8	9.8	0.991
63 ホスチアゼート 2	13.8	8.5	0.990
64 チアマトキサム	0.0		
65 ベンディメタリン	57.0	5.7	1.000
66 シプロジニル	86.4	2.5	1.000
67 ジメタメトリン	82.4	3.2	1.000
68 イソフェンホス	73.3	5.3	0.999
69 メチルダイムロン	199.3	7.9	
70 フェントエート(PAP)	69.2	4.3	0.983

4. 参考文献

[1] S. Nakamura, S. Daishima, Anal Bioanal Chem (2005) 382, 99

# 農薬	絶対回収率(%)	RSD(%)	r ²
71 キャプタン	50.2	0.5	0.997
72 プロシミドン	72.8	3.1	0.998
73 ジメビベレート	87.0	3.0	0.999
74 トリフルミゾール	52.8	1.8	0.998
75 プタミホスオキソン	51.3	4.7	0.981
76 メチダチオン(DMTP)	66.9	4.7	1.000
77 プロバホス	89.0	10.1	1.000
78 テトラクロルピンホス(CVMP)	81.8	5.0	0.988
79 パクロプロトラゾール	47.0	2.7	1.000
80 プタクロー	66.0	7.2	0.999
81 α-エンドスルファン	82.0	1.6	1.000
82 プタミホス	66.6	6.5	1.000
83 ナプロバミド	83.9	4.2	1.000
84 フルトラニル	79.9	3.6	0.999
85 メトミストロピン	53.9	3.3	1.000
86 プレチラクロー	76.5	5.6	0.999
87 イソキサチオンオキソン	62.8	13.9	0.991
88 イソプロチオラン(IPT)	82.4	3.1	1.000
89 チフルザミド	74.5	4.5	1.000
90 ウニコナゾールP	62.5	2.9	1.000
91 MPPオキソン	0.0		
92 ププロフェジン	53.8	8.1	0.998
93 MPPオキシンスルホキシド	0.0		
94 MPPオキシンスルホ	0.0		
95 イソキサチオン	52.5	9.4	0.998
96 CNP-アミノ体	0.0		
97 シプロコナゾール	45.3	2.7	0.999
98 ピリミノバックメチル1	68.3	1.9	1.000
99 MPPスルホキシド	39.1	5.5	
100 β-エンドスルファン	72.0	5.1	0.999
101 MPPスルホ	60.5	6.8	0.936
102 メプロニル	84.5	2.4	1.000
103 クロルニトロフェン(CNP)	71.7	4.7	1.000
104 エディフェンホス(EDDP)	77.6	6.8	0.999
105 プロビコナゾール1	76.6	3.8	1.000
106 ピリミノバックメチル2	75.8	2.7	1.000
107 エンドスルフェート	82.9	4.0	0.997
108 プロビコナゾール2	82.5	3.5	1.000
109 EPNオキソン	62.1	5.5	0.998
110 テニルクロール	84.2	2.8	0.999
111 テプロコナゾール	67.3	3.9	1.000
112 ピリブチカルブ	39.7	10.9	1.000
113 ピリダフェンチオン	77.1	5.5	1.000
114 イプロジオン	54.1	5.1	0.998
115 アセタミプリド	0.0		
116 EPN	68.5	6.4	1.000
117 ビペロホス	61.8	7.5	0.999
118 オリサストロピン	64.0	4.8	1.000
119 インダノファン	106.8	8.9	0.971
120 クミルロン	86.3	6.4	0.989
121 アニロホス	69.0	8.6	0.984
122 ビフェノックス	70.9	5.7	1.000
123 フラメトビル	39.9	4.4	0.999
124 ホサロン	76.6	6.9	0.999
125 ピリプロキシフェン	40.4	9.9	1.000
126 シハロホップチル	47.1	10.7	1.000
127 メフェナセット	82.6	4.5	1.000
128 ピラクロホス	59.6	10.4	0.998
129 エトベンザニド	88.0	6.7	1.000
130 カフェンストール	70.4	3.5	0.995
131 ボスカリド	79.0	0.6	0.991
132 エトフェンブロックス	18.0	13.9	1.000
133 チアクロプリド	0.0		
134 ジフェノコナゾール	45.1	6.7	0.999
135 ピラジキシフェン	75.3	12.5	0.999

5. 謝辞

分析にご協力いただきました東京電機産業株式会社様に、深く感謝いたします。

【GC-MS-201408NK-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp 2



Agilent Technologies