

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 プロボキシル(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 ダイアジノンオキソン | 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 メトラクロール | 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 プタクロール | 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 プレチラクロール | 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オキシンスルホン | 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スルホン | 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