

17. GC/TOF-MS による環境水中の農薬の迅速分析の検討

大山浩司・今村 清・上堀美知子・服部幸和

1. 目的

近年の食品衛生法、水道水質基準の改正、また食品中の残留農薬による健康被害の発生などの背景から、多成分の農薬の一斉迅速分析の需要が高まっている。

現在当研究所では、四重極 GC/MS を用いた方法によりゴルフ場排水中などの残留農薬の分析を行っているが、測定時間の長さやメソッド作成の煩雑さなどが問題となっている。

そこで我々は、高分解能でかつ短時間でのスペクトル記録が可能なガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析計(GC/TOF-MS)を用いて、環境水中の農薬の迅速分析法の検討を行ったので報告する。

2. 方法

GC カラムとして HP-5MS(15m×0.25mm i.d., 0.25 μ m thickness)を使用、GC 昇温条件は 70 (1.5min) 60 /min 130 (0min) 30 /min 300 (3min)とした。TOF-MS 条件は、質量分解能を 5000~5500、質量範囲を m/z50-400、データ取り込み速度を 5scan/secondとした。

標準溶液は和光純薬製 68 種農薬混合標準液を、内標準物質として anthracene-d₁₀, fluoranthene-d₁₀, chrysene-d₁₂ (和光純薬製)を使用した。

検量線は 5~1000ng/mL の濃度範囲で 5 点の濃度を用い作成、装置検出下限 (IDL) は検量線作成時の最低濃度を 7 回測定して測定した。測定方法の検出下限 (MDL)、添加回収試験は、ブランク値の出ないことを確認した河川水に農薬標準液を添加したものを使用して算出した。また添加回収試験に使用したサンプルのうち、1つを用いて長時間連続測定時の感度変動を確認した。

3. 結果および考察

今回の方法では農薬 68 成分は約 8.5 分以内に溶出し、一般的に行われている四重極 GC/MS による分析法より測定時間を約 1/4 に短縮することができた(図 1)。IDL は 66 成分で 10pg 以下であった。また、検量線は相関係数が 0.9666~0.9998 の範囲内にあった。

河川水を用いた MDL は、0.01~0.09 μ g/L の範囲内であった。また、添加回収試験における回収率は、59 成分で 70~120%の範囲内にあった。また質量分解能 5000 により、精密質量単位での MS 分離が可能となり、夾雑成分を多く含むサンプルでもその影響を少なくし、測定対象成分のみを選択的に検出することが可能である(図 2、benzoepin の定量イオンのマスクロマトグラム)。

長時間測定時の相対感度変動は算出した全ての物質で変動係数 5%以下であり、試験途中で感度が大きく変動することもなかった。

以上のことから、GC/TOF-MS を利用することで、従来の方と同等の感度、定量精度を確保しつつ、より短時間かつ簡便に残留農薬の分析を行うことが可能であるという結果が得られた。

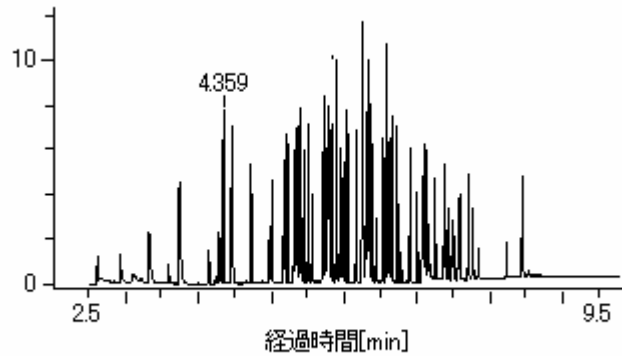


図1 標準液のTICクロマトグラム

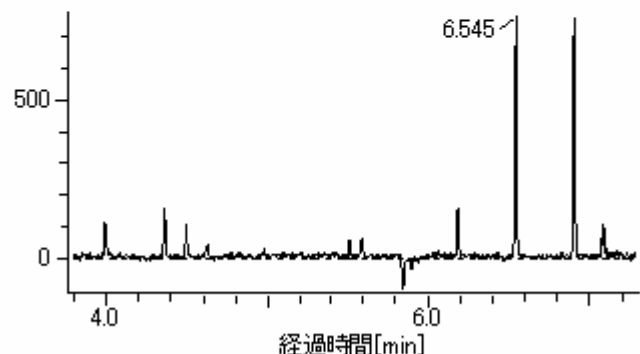
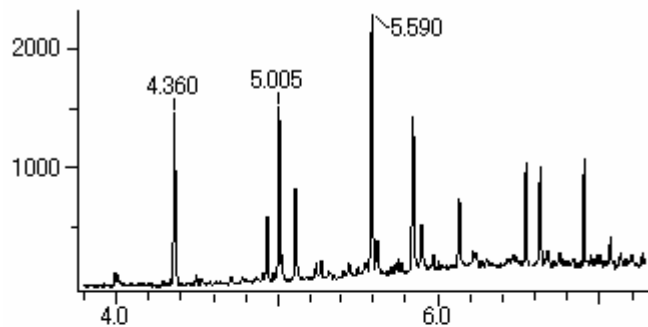


図2 m/z194.9349のマスクロマトグラム
上: 質量幅1Da 下: 質量幅0.02Da

17. GC/TOFMSによる環境水中の農薬の迅速分析の検討

環境情報部環境調査課 ○大山浩司、今村 清、上堀美知子、服部幸和



目的

- ▶ 食品衛生法、水道水質基準の改正
- ▶ 食品中に残留する農薬を規制したポジティブリスト制度の施行
- ▶ 食品中の残留農薬による健康被害の報告などを背景とした農薬成分の多成分の一斉迅速分析への需要が増加している
- ▶ しかし既存四重極MSを用いた分析法では
 - ▶ 測定時間が長い
 - ▶ 妨害物質の影響を受けやすい
 - ▶ 追加物質の測定メソッド作成が煩雑である
- ▶ 等の問題点がある。そこでこれらの問題を解消するために飛行時間型質量分析計(GC/TOFMS)を用いて環境水中の農薬の迅速分析の検討を行った。

GC/TOFMS測定条件

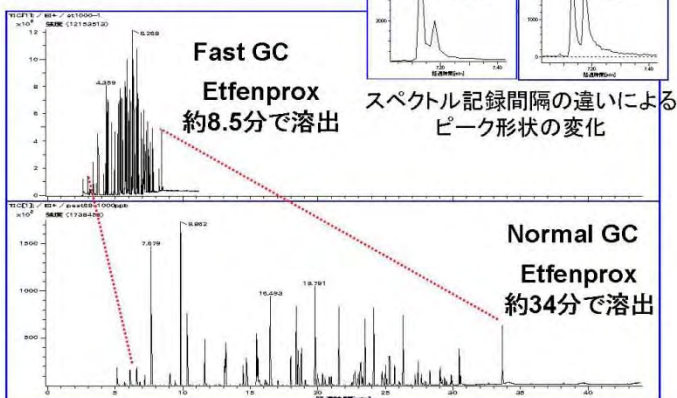
GC	カラム	HP-5MS, 15m × 0.25mm, f.t.0.25 μm
	恒温槽昇温条件	70°C(1.5min)→60°C/min→130°C(0min)→30°C/min→300°C(3min)
Agilent 6890N	注入口温度	220°C
	注入法	splitless
	キャリアガス	He, 1.0mL/min(const.flow)
	purge time	1.5min
MS JMS-T100GC "AccuTOF-GC"	注入量	1 μL
	分解能	5000~5500
	スペクトル記録速度	5scan/sec
	スキャン質量範囲	50~400 m/z
	イオン化電圧	70eV
	イオン化電流	300 μA
	イオン源温度	250°C
検出器電圧	2500V	
測定時間	11.16min	
GC接続管温度	250°C	

結果と考察

1. 各種データ一覧

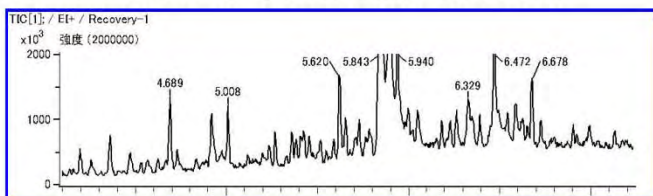
Number	pesticide name	Retention time(min)	Quantification n mass(m/z)	Calibration curve	Relativity	IDL(pg)	RSD(%)	MDL(μg/L)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
1+2	DEP(dae)+DDV	3.347	109.0055	y=0.4417x	0.9978	1.4	3.7	0.08	18	97	5.9
3	DBN	3.744	170.9843	y=0.6517x	0.9985	0.7	3.5	0.03	8.3	97	1.6
4	etridiazole	4.890	215.9800	y=0.1950x	0.9929	2.1	5.3	0.08	18	114	5.3
5	chloronab	4.353	190.9667	y=0.4171x	0.9991	0.7	3.5	0.03	7.8	99	1.8
6	MIFC	4.460	121.0653	y=0.5347x	0.9989	1.0	4.9	0.06	11	101	2.5
7	molinate	4.223	129.0219	y=0.4347x	0.9992	1.2	6.3	0.05	9.1	110	2.2
8	DMFC	4.722	121.0653	y=0.5466x	0.9992	1.2	6.3	0.05	9.1	110	2.2
9	trifluralin	4.955	306.0762	y=0.0497x	0.9945	2.3	5.9	0.06	13	119	4.0
10	benfluralin	4.976	292.0552	y=0.0395x	0.9963	1.2	7.1	0.04	12	109	4.3
11	neocycloa	5.002	125.0158	y=0.2386x	0.9993	1.4	7.0	0.02	4.0	112	4.6
12	dimethoate	5.173	87.0320	y=0.0959x	0.9766	3.4	8.8	0.08	25	73	13
13	CAT	5.192	201.0781	y=0.1659x	0.9945	1.5	3.9	0.05	11	112	4.3
14	atrazine	5.222	209.0703	y=0.2368x	0.9948	2.2	11	0.04	9.3	124	3.3
15	pyroquilon	5.375	173.0841	y=0.4348x	0.9998	0.8	4.0	0.03	7.8	106	1.4
16	propoxaflor	5.353	172.9561	y=0.2624x	0.9981	1.0	4.9	0.05	12	110	8.4
17	TPN	5.511	265.0576	y=0.1493x	0.9995	1.0	5.2	0.07	6.7	113	1.9
18	diazinon	5.408	137.0715	y=0.1478x	0.9954	1.7	4.4	0.07	17	87	11
19	ethylionometon	5.453	88.0347	y=0.1901x	0.9867	2.1	11	0.05	19	87	10
20	IBP	5.563	91.0548	y=0.2115x	0.9920	2.4	12	0.05	17	70	8.4
21	MEFMC	5.724	209.1892	y=0.3046x	0.9965	1.3	6.5	0.05	11	110	4.3
22	dimenbutate	6.354	145.0561	y=0.0797x	0.9797	5.3	14	0.06	20	63	14
23	bronobutide	5.702	119.0861	y=0.1976x	0.9987	2.1	5.3	0.07	13	101	8.4
24	tolofos methiv	5.776	264.9855	y=0.4763x	0.9928	1.2	6.4	0.07	16	108	5.6
25	sinotrva	5.754	213.1048	y=0.2476x	0.9943	1.5	7.7	0.07	16	115	7.7
26	alschlor	5.790	146.0970	y=0.0729x	0.9938	1.7	4.5	0.01	2.9	114	1.3
27	anilofos	5.790	160.1126	y=0.1292x	0.9994	2.1	5.2	0.06	17	97	3.9
28	metakaryl	5.823	206.1181	y=0.1227x	0.9994	1.1	2.8	0.09	20	100	5.6
29	MEP	5.920	277.0149	y=0.025x	0.9919	3.2	8.2	0.02	3.2	128	6.6
30	dithiopyr	5.885	354.0587	y=0.2546x	0.9988	1.2	6.0	0.03	5.6	120	3.0
31	butanifos	5.885	286.0941	y=0.2166x	0.9988	1.5	7.8	0.03	5.2	118	3.0
32	oslocarb	5.947	91.0548	y=0.3256x	0.9957	1.7	8.6	0.03	5.4	113	3.6
33	malathion	5.979	127.0395	y=0.0993x	0.9942	3.3	8.5	0.06	9.9	127	6.5
34	thioencarb	5.992	100.0762	y=0.365x	0.9946	1.7	8.9	0.02	4.4	108	3.3
35	MFP	6.045	278.0020	y=0.3066x	0.9864	1.6	8.4	0.06	13	125	8.4
36	chlorvorfios	6.059	196.9202	y=0.1116x	0.9928	1.8	4.6	0.04	10	110	8.4
37	rhaldie	6.179	242.8752	y=0.2456x	0.9988	1.2	6.2	0.04	17	71	13
38	curtan	6.247	79.0548	y=0.0917x	0.9969	6.2	16	0.09	26	85	5.3
39	pendimethalin	6.270	252.0984	y=0.0566x	0.9879	5.9	15	0.03	8.5	87	7.2
40	dimethomorph	6.258	212.0770	y=0.621x	0.9991	1.3	6.5	0.05	9.5	106	6.0
41	isofenfos	6.323	203.0337	y=0.4928x	0.9958	4.0	11	0.04	6.9	105	16
42	methidatrn	6.352	91.0422	y=0.1272x	0.9995	3.0	7.6	0.05	12	88	8.6
43	PAP	6.348	273.9887	y=0.1356x	0.9842	2.9	7.6	0.06	16	75	13
44	rocovamidone	6.386	96.0576	y=0.1858x	0.9979	0.9	2.2	0.03	6.9	113	2.1
45	DMTP	6.444	145.0072	y=0.1805x	0.9902	2.5	6.4	0.04	12	78	15
46	isothiothiolane	6.621	117.9911	y=0.1341x	0.9986	2.1	5.4	0.05	11	106	6.1
47	nanocapsule	6.589	72.0813	y=0.2534x	0.9982	3.8	8.8	0.04	7.4	107	2.1
48	flutolanil	6.739	173.0214	y=0.5375x	0.9938	0.9	4.5	0.04	6.4	122	4.7
49	α-benzocoin	6.538	194.9349	y=0.0547x	0.9991	3.0	7.8	0.07	13	108	2.1
50	β-benzocoin	6.900	194.9349	y=0.0525x	0.9991	4.3	11	0.07	13	118	2.4
51	rectiliclor	6.551	236.0899	y=0.2202x	0.9852	4.5	6.4	0.03	6.7	105	16
52	buprofezin	6.723	105.0578	y=0.2504x	0.9996	3.6	9.3	0.03	7.8	105	3.7
53	isothation	6.781	105.0340	y=0.1286x	0.9972	3.0	7.6	0.03	5.2	114	2.4
54	macronil	6.992	115.0491	y=0.1544x	0.9914	1.5	7.2	0.04	6.9	119	4.8
55	CNP	7.078	316.9413	y=0.0261x	0.9933	11	5.9	0.02	5.0	115	5.7
56	IEDDP	7.127	109.0112	y=0.3106x	0.9924	1.3	3.4	0.07	25	74	9.2
57(1)	1-procionazole	7.132	255.0293	y=0.0794x	0.9936	6.1	16	0.06	18	77	12
57(2)	2-procionazole	7.132	255.0293	y=0.0794x	0.9936	6.1	16	0.06	18	77	12
58	thiovlchlor	7.254	127.0218	y=0.4353x	0.9979	0.6	3.2	0.04	7.7	110	7.1
59	pyridosulfon	7.427	304.0647	y=0.1439x	0.9701	4.5	12	0.04	16	79	15
60	triodione	7.386	311.0293	y=0.1929x	0.9953	4.0	10	0.03	8.1	105	3.1
61	pyributicarb	7.378	165.0612	y=0.3367x	0.9940	1.3	6.9	0.06	13	139	7.4
62	EPN	7.475	156.9877	y=0.078x	0.9975	3.5	9.1	0.06	9.7	116	6.4
63	tricrochlor	7.499	320.1449	y=0.0702x	0.9988	3.3	8.2	0.04	17	71	13
64	bifenox	7.564	340.9858	y=0.0273x	0.9907	29	15	0.03	8.8	98	3.6
65	mefenacet	7.761	192.0119	y=0.2532x	0.9804	4.0	10	0.03	8.4	96	7.9
66	pyrroxyfen	7.705	136.0762	y=0.6526x	0.9916	1.5	7.7	0.04	7.8	118	3.7
67	cafenstroly	8.296	100.0762	y=0.2492x	0.9823	4.8	7.7	0.06	15	85	12
68	etofenprox	8.450	163.1123	y=0.8335x	0.9982	1.2	5.9	0.04	6.4	124	4.6

2. 測定時間の短縮

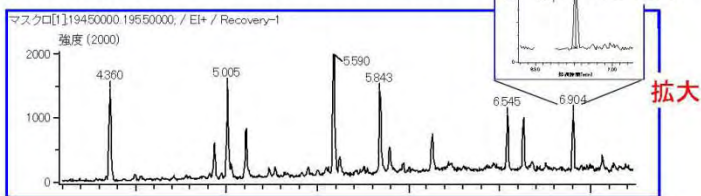


3. Window幅の違いによるマトリックスの影響の変化

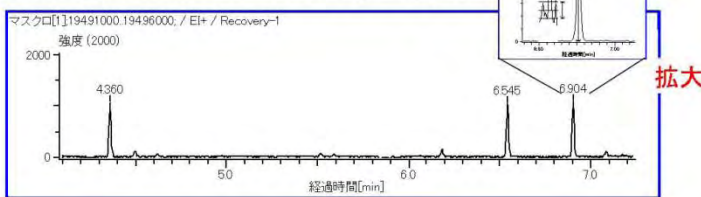
TICクロマトグラム(河川水に農薬標準液を添加したサンプル)



Window幅:m/z194.5~195.5のマスキングマトグラム



Window幅:m/z194.91~194.96のマスキングマトグラム



まとめ

- ▶ GC/TOF-MSの高速スキャンモードを使用することで、分析時間を約1/4に短縮することが可能である。
- ▶ GC/TOFMSのスキャンモードでの測定は四重極MSのSIMモードでの測定と同程度の感度で定量分析できる。
- ▶ MSの高分解能により妨害物質の影響が減少し、高感度で分析できる。
- ▶ スキャンモードでの測定なので追加対象物質の測定でも容易に可能である。
- ▶ 相対感度の変動が小さいので、長時間連続測定も十分可能である。