

カートリッジ型ディスク固相を用いた水中GC/MS対象農薬の迅速前処理法

ジーエルサイエンス株式会社 ○高橋里奈 高原玲華 三浦早紀 国枝巧 石井一行 林田寛司 高柳学

【背景・目的】

水道水や環境水中の農薬一斉分析法は、数多くの検討がなされている。GC/MS対象農薬の前処理法は、一般的に固相抽出カラムを用いて500倍程度の濃縮と、揮発性有機溶媒であるジクロロメタンへの転溶操作を目的として行われている。

- しかし、以下の2点が懸念されている。
①試料通水速度10-20 mL/minで実施する必要があるが、多くの試料通水時間がかかること
②人体に有害なジクロロメタンを使用すること

- 目的1：カートリッジ型ディスク固相を用いることで、試料通水速度を100 mL/minまで上げて回収率が良好であるか確認すること
目的2：ジクロロメタンを使用しない前処理条件を検討すること
目的3：目的1, 2の検討結果から決定した条件下で水道水の分析を行い、その回収率を確認すること

【対象成分】

別添4 水質管理目標設定項目の検査方法 別添方法5, 別添方法5の2 対象成分

使用した標準溶液

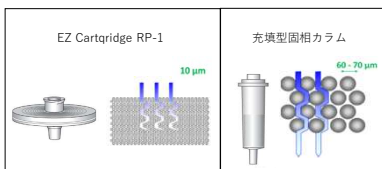
- ・2003水道水水質試験用農薬混合標準溶液I (69種混合 GC/MS用) (林純薬工業社)
・15種農薬混合標準液 水質-2、48種農薬混合標準液 水質-5 (富士フィルム和光純薬社)
・(5Z)-オキサトロン標準品 (富士フィルム和光純薬社)
・イブプロゾン代謝産物標準品 (富士フィルム和光純薬社)
・3種混合内部標準液 (富士フィルム和光純薬社)

それぞれ精製水 (検出項目①、②) または水道水 (検出項目③) 中に1 µg/Lとなるよう添加した。

【検討に用いたカートリッジ型ディスク固相 EZ Cartridge RP-1】

EZ Cartridge RP-1の特徴

- ・充填剤の粒子径が10 µmと細かいため、保持が強い
・薄く広いディスク型に形成されているため、高速通水が可能

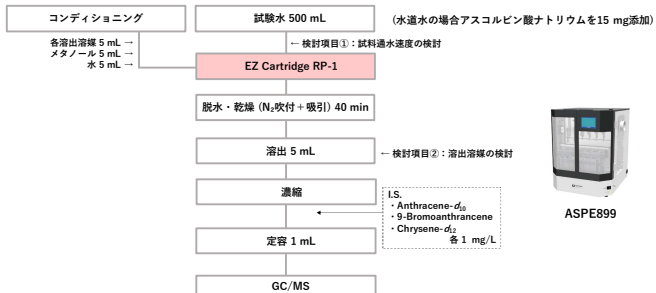


【検討項目】

- 検出項目①：試料通水速度の検討 (15, 50, 100 mL/min)
検出項目②：溶出溶媒の検討
I. ジクロロメタン II. アセトン/ヘキサン(1:1) III. 酢酸エチル
検出項目③：水道水添加回収試験

【方法】

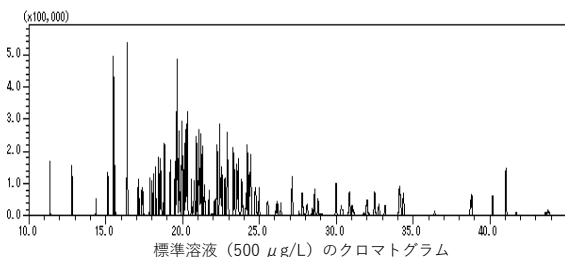
水質管理目標設定項目の検査方法 別添方法5の2を参考にして、以下のフローに従い、ASPE899 (ジーエルサイエンス社製) を用いて前処理操作を行った。



【分析条件】

以下の条件で分析を行った。

- 装置：GCMS-QP2010 Plus (島津製作所社製)
カラム：InertCap 5MS/Sil (ジーエルサイエンス社製)
0.25 mm I.D. x 30 m df = 0.25 µm
カラム温度：50 °C (3 min hold) - 10 °C/min - 200 °C - 3 °C/min - 230 °C (5 min hold) - 5 °C/min - 300 °C (2 min hold)
キャリアガス：He 100 kPa
注入口：Splitless 1 min, 250 °C
検出器：MS SIM
検出器温度：280 °C
注入量：1.0 µL



【結果】

結果①：試料通水速度の検討 (溶出溶媒：ジクロロメタン)

試料通水速度を100 mL/minに設定しても、多くの農薬で70%以上回収されること確認された。
→EZ Cartridge RP-1を用いることで高速通水が可能になり、試料通水時間を大幅に短縮できた。

各通水速度における回収率 (1 µg/L, n = 3)

Table with 4 columns of chemical names and their recovery rates at 15, 50, and 100 mL/min flow rates. Recovery rates are generally high, with many exceeding 70%.

緑：回収率70%未満
赤：回収率120%以上

結果②：溶出溶媒の検討 (試料通水速度：100 mL/min)

溶出溶媒をアセトン/ヘキサン(1:1)に変更できる可能性が示唆された。
→ジクロロメタンを使用しないことで、作業環境の改善に繋がる。

各溶媒で溶出した際の回収率 (1 µg/L, n = 3)

Table comparing recovery rates for various pesticides using DCM, Acetone/Hexane (1:1), and Ethyl Acetate at 100 mL/min flow rate.

酢酸エチルで溶出を行うと、ジクロロメタンに比べNo. 57 Ethylthiomethonの回収率が大幅に低下した。そのため、ジクロロメタンに代わる溶出溶媒としてアセトン/ヘキサン(1:1)を採用し、結果③に示す水道水の分析に用いた。

結果③：水道水の分析 (試料通水速度：100 mL/min, 溶出溶媒：ジクロロメタンまたはアセトン/ヘキサン(1:1))

水道水を用いた添加回収試験でも結果は良好だった。

水道水で添加回収試験を行った際の回収率 (1 µg/L, n = 3)

Table showing recovery rates for pesticides in tap water using DCM and Acetone/Hexane (1:1) at 100 mL/min flow rate.

【まとめ】

水中GC/MS対象農薬の前処理には、これまで多くの試料通水時間を必要としていた。しかし、カートリッジ型ディスク固相 EZ Cartridge RP-1を用いることで、大幅に通水時間を短縮することができた。また人体に有害なジクロロメタンに代わって、アセトン/ヘキサン(1:1)による溶出が可能であることが示唆された。これらの知見は、水中GC/MS対象農薬の前処理操作を、迅速かつ安全に行うための一助となることが期待される。

【謝辞】

本データの採取にあたり、標準溶液をご提供頂いた林純薬工業株式会社様へ御礼申し上げます。