

異常水質に対応した GC/MS による農薬スクリーニング法の検討

北島淳二

要旨

異常水質時等の GC/MS を使用した迅速な農薬スクリーニング手法の検討を行ない、40 種類の農薬についての簡易なデータベースを作成した。

キーワード：農薬、魚毒性、スクリーニング

目的

公共用水域の魚斃死事故で、原因物質が不明の場合の、緊急調査の第一段階としての位置づけを想定して、次のような条件で検討を行なった。

- ・既存の機器・設備を使用して、簡単な操作で迅速に測定ができること。
- ・測定条件を固定し、農薬の保持時間と感度(応答比)の情報を事前にデータベース化しておくことにより、標準品を使用せずに農薬の同定及び濃度の推定が可能なこと。

結果及び考察

1 測定対象農薬

一般に使用されているもので魚毒性が高く GC/MS で測定可能なものを中心に表1のとおり選定した。

2 測定方法

(1)前処理

水質試料 1000ml

- ↓ 塩化ナトリウム30g添加
- ↓ 抽出 ①酢酸エチル150ml
②酢酸エチル100ml
- ↓ 脱水 無水硫酸ナトリウム適量
- ↓ 減圧濃縮、40℃以下
- ↓ N₂パージで1mlに定容
- ↓ 内標準物質添加
フェナンスレン-d10、1 mg/L×0.1m

GC/MS測定

(2)測定条件

GC/MS 条件：厚生労働省「GC/MS による農薬等の一斉試験法」に準拠

使用機器：GC/MS

サーモフィッシャーサイエンティフィック ポラリスQ

使用カラム：J&W DB-5MS

0.25mmID、30m、0.25μm

各部の温度：注入口 250℃

トランスファーライン 250℃

イオン源 230℃

昇温条件：50℃(1分)→25℃/分→

125℃(0分)→10℃/分→300℃(10分)

He ガス流量：1ml/分

イオン化電圧：70eV (EI)

測定モード：SCAN

測定質量範囲(m/z)：50~650

注入方法、注入量：スプリットレス、2μl

測定質量数(m/z)：表2のとおり

3 農薬同定用データベースの検討

(1)標準溶液測定結果

表2に標準溶液の測定結果を示す。複数のピークを持つ農薬については、最も高感度なピークのみ測定した。また、複数のピークの分離が完全でない場合はピーク面積を合算している。農薬名表記の例については、次のとおり。

例) シプロメトリン 1	シプロメトリンの4本のピークのうち1番目のみを測定している。
例) ジプロメトリン 1,2	ジプロメトリンの1番目と2番目のピーク面積を合算している。

また、表の項目については次のように定義している。

$$\text{保持時間比} = \text{trp} / \text{trI}$$

$$\text{応答比} = \text{Ap} / \text{AI}$$

各記号は次のとおり

農薬の保持時間(分) : trp

内標準物質の保持時間(分) : trI

農薬のピーク面積 : Ap

内標準物質のピーク面積 : AI

農薬標準物質濃度($\mu\text{g/L}$) : Cp

内標準物質濃度($\mu\text{g/L}$) : CI

(2)保持時間

He ガス流量変動による保持時間の変化を見るため、流量を 0.8 及び 1.2ml/分に設定して測定したところ、各農薬成分の保持時間(trp)の変動は $-2.9\sim+3.6\%$ であったのに対して、保持時間比(trp / trI)の変動は $-1.4\sim+1.2\%$ であった。スクリーニング時には測定条件の変動を考慮して、保持時間比で同定を行なう方がよいと思われる。

(3)試料中の農薬濃度

未知試料の水中農薬濃度を概算するための係数として濃度応答比 Fc を次のように定義して表 2 に示した。

$$\text{Fc} = \text{Ap} \cdot \text{CI} / \text{AI} \cdot \text{Cp}$$

この方法では前処理時の濃縮倍率は 1000 倍であり、測定試料中の内標準物質濃度は $100\mu\text{g/L}$ であるが、この条件を変更しない限り、次式により未知試料の水中農薬濃度を概算することができる。

$$\begin{aligned} & \text{未知試料の水中農薬濃度}(\mu\text{g/L}) \\ & = \text{未知試料の応答比} \div (10 \times \text{Fc}) \end{aligned}$$

4 添加回収試験

(1)測定結果

表 3 に添加回収試験の測定結果を示す。添加回収用の水試料として、河川水(牛津江川円長寺水門)を使用した。

(2)回収率

添加回収試験を 3 回実施し、平均値を算出した。回収率はキャブタソ、ピフェントリン、ジフェノコナゾールを除きほぼ $80\sim120\%$ の範囲であり良好である。範囲を外れた 3 物質については、測定方法

の検討が必要と思われるが、現状でもスクリーニング法としては有効であると思われる。

(3)定量下限値

本法による試料水中の定量下限値を、次式により算出した。各農薬ともに比較的濃度まで測定できており、異常水質時のスクリーニング法としては十分な感度ではないかと思われる。

添加回収試験時の S/N をもとに、 $\text{S/N}=20$ となる濃度を定量下限値として設定した。

定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)

$$= \text{設定濃度} \times (20 \div \text{添加回収 S/N 比}) \div \text{前処理時の濃縮倍率}$$

まとめ

本法とライブラリ検索を併用することにより、異常水質時の GC/MS 測定可能な農薬のスクリーニングは可能と思われるが、特定の農薬が検出された場合は、標準物質を使用した確認測定を実施することが必要と思われる。また、GC/MS については測定条件を適正に管理し、質量数による感度変動の差等も把握することが必要である。

今後も入手可能な農薬試料について測定を実施し、データベースを充実していく必要がある。

参考資料

- 1) 厚生労働省：「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」
- 2) 農薬残留分析法研究班：「最新農薬の残留分析法(初版、改訂版)」
- 3) 化学工業日報社：「農薬の手引 2007」

表1 測定農薬一覧

農薬名	魚毒性	種類	代表的な製剤名
BPMC(フェノカルブ)	B-s	虫	ハッサ、オスハック
EPN	B-s	虫	EPN
TPN(クロロタロニル)	C	菌	ダコニール、ダコソイル、パスポート、プラタン、シトラノ、フリザード
アクリナトリン	C	虫	アーテント
エンドスルファン(ベンゾエピン)	C/指定	虫	マリックス、チオタン
カズサホス	C	虫	ラグビー
キャプタン	C	菌	オーソサイド、キャプタン、オキシラン、キャプレート、カスミン、アリエッティ
クロルピリホス	C	虫	ダースハン
クロルフェナピル	C	虫	コテツ
クロルベンジレート	B	虫	ダンスモレート、アカール
ジクロシメット	B	菌	テラウス
シハロトリン	C	虫	サイハロン、ビリーフ
シハロホップチル	B	草	クリンチャー
ジフェノコナゾール	B	菌	プランダム、スコア
シフルトリン	C	虫	ハイスロイド
シプロコナゾール	A	菌	アルト
シベルメトリン	C	虫	アグロスリン、ケットアウト
ジメテナミド	B	草	フィールドスター
ターバシル	A	草	シンバー、ゾーバー
ダイアジノン	B-s	虫	ダイアジノン、エキソジノン、アップテート、エチメトン、オンダイア、スケルサイト
テニルクロール	B	草	アルハーブ、クサメツツ、ワンベスト、ハピカ、スピン
テブフェンピラト	C	虫	ピラニカ
テフルトリン	C	虫	ホース
トリアジメノール	-	菌	バイタン
トリフルラリン	B-s	草	トレファノサイド、コンホラル、ガレース
トルフェンピラト	C	虫	ハチハチ
ビフェノックス	B	草	モーダウン、フローダックス、フレカット、レトリー
ビフェントリン	C	虫	テルスター、スターベリー
ピリダベン	C	虫	サンマイト
ピリミノバックメチル	A	草	フロスパ、サットフル、トップガン、ハットフル、フォーマット、ヒエクリーン
ピロキロン	A	菌	コラトップ
フィプロニル	C	虫	プリンス、キャンク、ピカピカ
フェチオカルブ	C	虫	パノコン
フェンバレレート	C	虫	スミサイジン、パーマチオン、ハクサップ、ベジホン、ミカントップ、スミアルファ
フルアクリピリム	C	虫	タイタロン、オオナタ
フルシトリン	C	虫	ペイオフ、チーフメイト、トレトレ、キーデックス
フルバリネート	C	虫	マブリック
ペルメトリン	C	虫	アデオン、エンバー、キックパール、スミナイス
ベンフレセート	A	草	ザーベックス、ウリホス
レナシル	A	草	レンザー、レナパック

※魚毒性 コイのLC50、48hで評価 A: >10mg/L、 B: ≤10mg/L ~ >0.5mg/L

B-s: B類中でも特に注意を要するもの、 C: ≤0.5mg/L

指定: 水質汚濁性農薬に指定されているもの

※種類 虫: 殺虫剤、殺ダニ剤、 菌: 殺菌剤、 草: 除草剤

表2 標準溶液測定結果

農薬名	測定質量数 (m/z)	保持時間 (分)	保持時間比 (t_{RP}/t_{RI})	測定試料濃度 ($\mu\text{g/L}$)	応答比 (A_P/A_I)	濃度応答比 (F_C)
BPMC(フェノカルブ)	121	10.46	0.83	200	0.783	0.39
トリフルリン	306	11.05	0.88	40	0.072	0.18
カスサホス	159	11.34	0.91	200	0.612	0.31
ダイアジノン	179	12.42	0.99	40	0.193	0.48
ピロキロン	130	12.46	0.99	200	0.404	0.20
フェナンスレンd10	188	12.53	1.00	100	(内標準物質)	
TPN(クロロタロニル)	266	12.54	1.00	200	0.509	0.25
ターバシル	161	12.69	1.01	400	0.436	0.11
テフルリン	177	12.69	1.01	40	0.178	0.45
ベンフレート	256	13.24	1.06	200	0.177	0.089
ジメチナミド	154	13.28	1.06	200	1.042	0.52
クロルピリホス	314	14.32	1.14	40	0.067	0.17
フィプロニル	367	15.01	1.20	400	1.207	0.30
フルオランテンd10	212	15.33	1.22	100	(参考物質)	
キャプタン	79	15.36	1.23	400	0.208	0.052
トリアジメノール2	112	15.51	1.24	200	0.094	0.047
ジクロシメット2	173	15.59	1.24	400	0.223	0.056
フェノチオカルブ	72	15.78	1.26	40	0.110	0.28
α -エンドスルファン(ベンゾエヒン)	241	15.91	1.27	200	0.115	0.058
クロルフェナピル	247	16.56	1.32	200	0.102	0.051
シプロコナゾール1,2	139	16.68	1.33	400	0.366	0.092
Z-ピリミノバックメチル	302	16.86	1.35	40	0.266	0.67
クロルベンジレート	139	16.90	1.35	40	0.207	0.52
フルアクリピリム	204	17.16	1.37	40	0.148	0.37
レナシル	153	17.72	1.41	200	0.667	0.33
テニルクロール	288	17.97	1.43	200	0.284	0.14
ピフェントリン	181	18.65	1.49	40	0.260	0.65
EPN	169	18.71	1.49	200	0.325	0.16
テブフェンピラト	276	18.95	1.51	40	0.130	0.33
ピフェノックス	310	19.00	1.52	400	0.250	0.063
シハロホップフチル	229	19.52	1.56	200	0.743	0.37
シハロトリン2	181	19.63	1.57	200	0.826	0.41
アクリナトリン	181	19.78	1.58	200	0.713	0.36
ペルメトリン1	183	20.45	1.63	40	0.169	0.42
ピリタベン	309	20.64	1.65	200	0.244	0.12
シフルトリン1	206	20.99	1.68	400	0.201	0.050
シペルメトリン1	181	21.32	1.70	400	0.264	0.066
フルシトリネート1	199	21.48	1.71	400	0.719	0.18
フェンハレレート1	225	22.29	1.78	200	0.405	0.20
フルバリネート1,2	250	22.41	1.79	400	2.564	0.64
ジフェノコナゾール1,2	323	22.84	1.82	200	0.582	0.29
トルフェンピラト	383	23.88	1.91	400	0.966	0.24

表3 添加回収試験結果

農薬名	測定質量数 m/z	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)
BPMC(フェノカルブ)	121	200	97%	0.2
トリフルリン	306	40	95%	0.03
カスサホス	159	200	84%	0.3
ダイアジノン	179	40	89%	0.06
ピロキロン	130	200	90%	0.09
TPN(クロタロニル)	266	200	117%	0.07
ターバシル	161	400	121%	0.4
テフルリン	177	40	82%	0.08
ベンフレセート	256	200	101%	0.2
ジメナミド	154	200	88%	0.03
クロルピリホス	314	40	91%	0.06
フィプロニル	367	400	104%	0.03
キャプタン	79	400	148%	2
トリアジメノール2	112	200	113%	0.2
ジクロシメット2	173	400	100%	0.7
フェチオカルブ	72	40	104%	0.02
α -エンドスルファン(ベンゾエピン)	241	200	85%	0.4
クロルフェナピル	247	200	88%	0.3
シプロコナゾール1,2	139	400	107%	0.4
Z-ヒリミナバックメチル	302	40	102%	0.01
クロルベンシレート	139	40	96%	0.04
フルアクリピリム	204	40	96%	0.03
レナシル	153	200	117%	0.06
テニルクロール	288	200	106%	0.05
ピフェントリン	181	40	160%	0.03
EPN	169	200	120%	0.2
テブフェンピラト	276	40	83%	0.02
ピフェノックス	310	400	109%	0.08
シハロホップチル	229	200	89%	0.06
シハロリン2	181	200	95%	0.06
アクリナトリン	181	200	100%	0.06
ヘルメリン1	183	40	98%	0.05
ピリタベン	309	200	98%	0.06
シフルリン1	206	400	97%	0.4
シヘルメリン1	181	400	96%	0.3
フルシトリネート1	199	400	90%	0.2
フェンバレレート1	225	200	93%	0.2
フルバリネート1,2	250	400	101%	0.06
ジフェノコナゾール1,2	323	200	63%	0.07
トルフェンピラト	383	400	95%	0.08