

# 相対定量法を用いた GC/MS 迅速スクリーニング法の検討 および水道水質農薬分析への適用

財団法人 島根県環境保健公社  
○園山 雅幸 石原 正彦 岡本仁志

## 1 はじめに

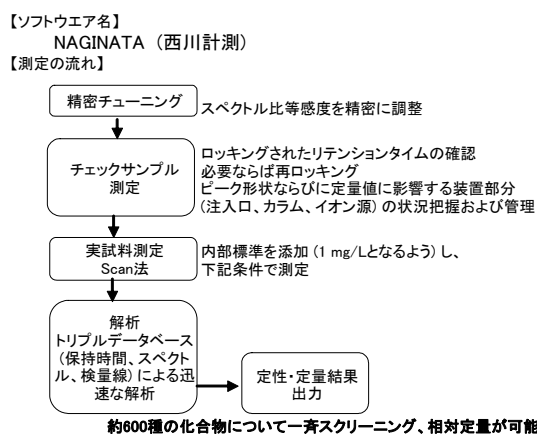
水道水質基準の改正による測定対象農薬成分の増加、また食品では残留農薬ポジティブリスト制の導入等により、GC/MS による測定を行う場合、従来の SIM 法ではモニタリング成分数に制約があり一斉分析が困難となりつつある。これらの背景から Scan 法を用いたスクリーニングを行う手法が試みられるようになり、Scan 法による定性および定量を目的とした GC/MS 解析ソフトウェアが開発されている。これらのソフトウェアは、農薬成分をはじめ多種の有機化合物についての保持時間、マススペクトルおよび検量線に関する情報がデータベース化されており、迅速なモニタリングを支援することができる。

このような解析ソフトウェアを適用できれば、水質事故等の緊急時において、農薬成分をはじめとした迅速なスクリーニング（定性）および定量が可能になるのではないかと考えられる。そこで本検討では、水道水質農薬成分を用いてその定量性を検証した。さらに実試料測定へ適用し、その定性力および有用性についても検証を行うこととした。

## 2 実験結果及び考察

### 2-1 ソフトウェア概要および適用目的

本検討で使用した GC/MS 解析ソフトウェア（NAGINATA；西川計測）の概要を Fig. 1 に示す。精密チューニングおよびチェックサンプル測定により、装置のパフォーマンスを一定レベルに維持・管理し、リテンションタイムロッキングした GC メソッドにより測定を行う。ソフトウェアには、同一条件で測定した各化合物についてのデータベースが備わっており、解析処理を実行することで、データベース化された約 600 種の成分について迅速な定性処理が可能となる。さらにデータベースには各化合物について内部標準法による検量線が登録されている。よって内部標準を添加し試料測定を行うことで、検出された化合物について内部標準との強度比から定量（相対定量）を行うことができる。そのため定量



#### 【GC/MS分析条件】

GC:	6890A (Agilent)	MS: 5973 inert (Agilent)
Column:	HP-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	
Over:	70 °C (2 min) ~ 25 °C/min (0 min) ~ 3 °C/min ~ 200 °C (0 min) 8 °C/min ~ 280 °C (10 min) ~ 20 °C/min ~ 300 °C (5 min)	
Injection:	250 °C 2 μL, Splitless	
Inter Face:	280 °C	
Head Press:	コロヒリホスメチルの保持時間が16.593 minになるよう調整	
Ionization:	EI/70 eV (リテンションタイムロッキング)	
MS Tuning:	DFTPP Tuning	
Scan Range:	35~500u	

Fig. 1 ソフトウェア概要および分析条件

にあたり従来のような標準試料の調製・測定、および解析による検量線の作成を必要とせず、大幅な分析時間の短縮が可能となる。

従って、水質事故等の緊急対応時における迅速なスクリーニング法および定量法として、本ソフトウェアが適用できれば、非常に有用な手法となり得ると考えられる。

そこで、水質農薬成分分析について本法を適用し、その再現性および定量性を検証することとした。

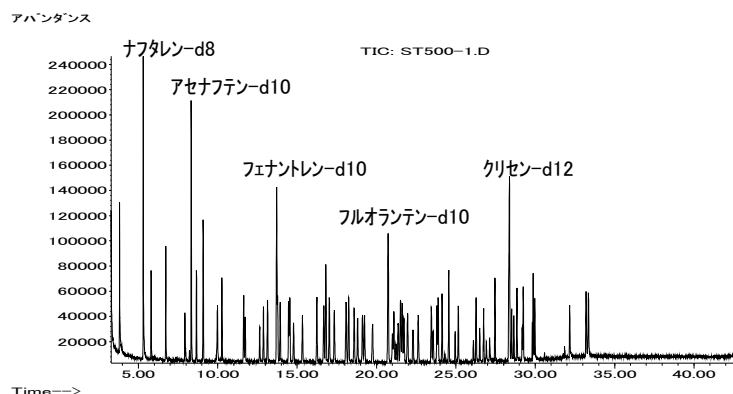


Fig. 2 クロマトグラム一例 農薬標準濃度 0.5 mg/L、内部標準濃度 1.0 mg/L、2  $\mu$ L 注入

## 2-2 水道水質農薬分析における本分析メソッドの定量性の検証

GC/MS 一斉分析法に挙げられた水道水質農薬において本検討で測定対象とした 67 成分について Table 1 にその詳細を示す。また、本分析条件におけるクロマトグラムを Fig. 2 に示す。Scan 法による本分析における検出感度は、クロロニトロフェンを除く全ての成分について、設定目標値の 1/10 値付近での測定が可能であり(前処理 1000 倍濃縮として)、緊急時のスクリーニングとしては十分な感度であった。また、ほとんどの成分で目標値の 1/100 値までの検出が可能であったが、一部の成分については十分な感度が得られず、総農薬として分析を行う際は、SIM 法の併用が必要であった。

混合標準試料を用いて、再現性および定量性の測定を行った結果について Table 1 にまとめる。低濃度域では、やや再現性が低下するものの、ほとんどの成分で実用上十分な定量性(設定値 $\pm$ 20%以内)および再現性(CV 10%未満)が得られた。

続いて、実サンプルの測定を想定し、実試料(水道原水)を前処理(固相ディスクによる前処理)1000倍濃縮したものに混合標準をスパイクし、再現性および定量性の検証を行った。結果を Table 1 に示す。設定値よりも、定量値がやや高値になる成分、上述の標準試料による試験と比較して再現性が低下する成分もあったが、ほとんどの成分で良好な結果が得られた。このことから、実試料測定についても本法が充分適用可能であると判断できた。

しかし、カラムとの相性が好ましくない成分、あるいはマトリクス効果の影響を受けやすい一部の成分で定量性の低い成分が見られた。これらの成分については、チェックサンプルを用いてあらかじめ装置のコンディションを一定レベルに管理している状況にあっても、わずかな装置状態の変化でマトリクスの影響をより顕著に受け定量値が高値に、あるいは再現性が低下したものと考えられる。

しかし、このような傾向は、従来の検量線法による定量においても見られる。実試料では、試料により夾雑成分が異なるため、これらの影響を把握するためには、定量に使用する

Table 1 測定対象成分と定量性検証結果

農薬成分名	R.T	定量 イオン	目標値 (mg/L)	標準試料						実試料(水道原水)濃縮液(1000倍)に 標準試料をスパイク					
				50 μg/L		100 μg/L		500 μg/L		50 μg/L		100 μg/L		500 μg/L	
				Ave. (n=4)	CV(%)	Ave. (n=4)	CV(%)	Ave. (n=4)	CV(%)	Ave. (n=4)	CV(%)	Ave. (n=4)	CV(%)	Ave. (n=4)	CV(%)
IS1 <IS>ナフタレン-d8	5.3	136	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
1 ジクロロボス (DDVP)	5.8	185	0.008	<b>49</b>	5.4	<b>110</b>	1.7	<b>561</b>	1.7	<b>56</b>	6.7	<b>106</b>	6.8	<b>577</b>	3.1
2 ジクロロベンジル (DBN)	6.7	171	0.01	<b>62</b>	4.7	<b>114</b>	3.0	<b>546</b>	1.3	<b>55</b>	3.9	<b>109</b>	4.4	<b>570</b>	2.5
3 エトリジアゾール	8.0	211	0.004	<b>50</b>	8.8	<b>95</b>	6.5	<b>471</b>	2.3	<b>51</b>	15.8	<b>93</b>	7.4	<b>552</b>	6.3
IS2 <IS>アセナフテン-d10	8.3	164	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
4 クロロネブ	8.7	191	0.05	<b>56</b>	3.5	<b>103</b>	6.6	<b>476</b>	1.8	<b>49</b>	7.5	<b>95</b>	6.3	<b>497</b>	2.5
5 モリネート	9.1	126	0.005	<b>53</b>	5.6	<b>105</b>	3.2	<b>508</b>	2.1	<b>44</b>	5.2	<b>89</b>	4.7	<b>473</b>	0.8
6 イソプロカルブ (MIPC)	9.1	121	0.01	<b>52</b>	1.9	<b>101</b>	2.8	<b>525</b>	0.8	<b>46</b>	5.3	<b>95</b>	3.0	<b>519</b>	2.3
7 フェノプロカルブ (BPMP)	10.3	121	0.03	<b>54</b>	8.1	<b>97</b>	4.7	<b>496</b>	1.8	<b>45</b>	5.5	<b>93</b>	6.2	<b>505</b>	2.0
8 ベンシクロ	11.6	125	0.04	<b>81</b>	5.3	<b>126</b>	2.7	<b>628</b>	2.0	<b>69</b>	8.9	<b>140</b>	10.4	<b>820</b>	4.8
9 トリフルラリン	11.7	306	0.06	<b>45</b>	15.6	<b>74</b>	3.1	<b>411</b>	2.7	<b>40</b>	14.4	<b>89</b>	14.4	<b>536</b>	2.6
10 ベンフルラリン	11.7	292	0.08	<b>36</b>	5.3	<b>66</b>	5.4	<b>406</b>	1.8	<b>33</b>	7.6	<b>77</b>	7.1	<b>496</b>	1.3
11 ジメトエート	12.7	125	0.05	<b>47</b>	4.6	<b>84</b>	11.5	<b>470</b>	4.0	<b>40</b>	11.4	<b>93</b>	13.9	<b>487</b>	4.2
12 シマジン (CAT)	12.9	201	0.003	<b>51</b>	7.0	<b>84</b>	4.3	<b>440</b>	1.1	<b>44</b>	9.4	<b>90</b>	4.3	<b>487</b>	4.7
13 アトラジン	13.1	200	0.01	<b>46</b>	8.4	<b>87</b>	5.8	<b>455</b>	2.9	<b>46</b>	9.1	<b>91</b>	14.5	<b>482</b>	1.9
IS3 <IS>フェオントレン-d10	13.7	188	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
14 ピロキロン	13.8	173	0.04	<b>52</b>	1.2	<b>101</b>	4.0	<b>540</b>	2.4	<b>51</b>	2.6	<b>104</b>	3.4	<b>571</b>	2.6
15 プロピザミド	13.9	173	0.05	<b>55</b>	11.2	<b>96</b>	6.5	<b>590</b>	1.6	<b>52</b>	6.8	<b>113</b>	10.1	<b>638</b>	1.5
16 ダイアジン	14.5	179	0.005	<b>52</b>	14.0	<b>95</b>	4.7	<b>528</b>	2.4	<b>50</b>	7.9	<b>104</b>	12.5	<b>570</b>	1.7
17 エチルチオメトン	14.5	88	0.004	<b>70</b>	12.5	<b>132</b>	4.7	<b>727</b>	0.9	<b>63</b>	29.0	<b>128</b>	18.1	<b>726</b>	6.0
18 クロタロニル (TPN)	14.8	266	0.05	<b>39</b>	19.3	<b>104</b>	6.0	<b>582</b>	1.7	<b>46</b>	8.2	<b>93</b>	3.2	<b>459</b>	6.7
19 イプロベンホス (IBP)	15.3	204	0.008	<b>51</b>	10.3	<b>73</b>	3.8	<b>440</b>	2.0	<b>47</b>	9.0	<b>101</b>	2.8	<b>617</b>	1.5
20 プロモプロチド	16.2	119	0.04	<b>60</b>	5.6	<b>113</b>	1.1	<b>623</b>	1.9	<b>57</b>	9.8	<b>120</b>	6.3	<b>655</b>	1.6
21 テルプロカルブ (MBPMC)	16.7	205	0.02	<b>47</b>	6.2	<b>76</b>	1.6	<b>431</b>	1.7	<b>43</b>	5.0	<b>90</b>	3.9	<b>497</b>	1.3
22 トリクロホスメチル	16.8	265	0.2	<b>51</b>	2.2	<b>92</b>	2.9	<b>489</b>	2.1	<b>45</b>	4.1	<b>92</b>	1.5	<b>509</b>	2.0
23 シメトリン	16.8	213	0.03	<b>46</b>	2.1	<b>80</b>	2.7	<b>471</b>	1.6	<b>44</b>	12.2	<b>99</b>	9.5	<b>529</b>	2.6
24 アラクロール	17.0	160	0.01	<b>55</b>	5.5	<b>102</b>	8.4	<b>549</b>	2.9	<b>53</b>	5.4	<b>109</b>	13.5	<b>570</b>	1.1
25 メタラキシル	17.3	206	0.05	<b>49</b>	11.5	<b>83</b>	4.4	<b>448</b>	3.1	<b>48</b>	9.2	<b>88</b>	10.5	<b>508</b>	3.2
26 フェントロチオン (MEP)	18.1	277	0.003	<b>45</b>	14.3	<b>74</b>	12.8	<b>418</b>	3.0	<b>32</b>	35.0	<b>81</b>	8.0	<b>484</b>	1.9
27 ジチオビル	18.1	354	0.008	<b>43</b>	10.0	<b>79</b>	1.9	<b>430</b>	2.5	<b>43</b>	12.5	<b>87</b>	7.6	<b>470</b>	4.3
28 エスプロカルブ	18.2	222	0.01	<b>43</b>	6.9	<b>85</b>	11.0	<b>478</b>	1.1	<b>39</b>	11.8	<b>84</b>	6.5	<b>473</b>	2.7
29 チオベンカルブ	18.6	100	0.02	<b>47</b>	3.2	<b>99</b>	3.1	<b>549</b>	0.5	<b>45</b>	4.1	<b>91</b>	5.5	<b>524</b>	2.4
30 マラソン (マラチオン)	18.8	173	0.05	<b>47</b>	10.3	<b>90</b>	5.0	<b>560</b>	1.3	<b>44</b>	12.1	<b>90</b>	6.6	<b>578</b>	2.4
31 フェンチオン (MPP)	19.1	278	0.001	<b>49</b>	11.1	<b>90</b>	5.3	<b>490</b>	2.4	<b>46</b>	5.3	<b>86</b>	2.2	<b>521</b>	1.8
32 クロルピリホス	19.7	314	0.03	<b>58</b>	8.2	<b>118</b>	7.6	<b>550</b>	2.2	<b>52</b>	16.8	<b>104</b>	13.0	<b>543</b>	5.5
33 フサライド	20.5	243	0.1	<b>55</b>	7.7	<b>102</b>	8.3	<b>555</b>	2.0	<b>50</b>	4.8	<b>100</b>	3.2	<b>560</b>	0.3
IS4 <IS>フルオランテン-d10	20.7	212	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
34 ペンデメタリン	21.0	252	0.1	<b>37</b>	7.4	<b>71</b>	7.4	<b>443</b>	3.5	<b>31</b>	8.7	<b>78</b>	14.5	<b>522</b>	3.6
35 ジメタメトリン	21.1	212	0.02	<b>48</b>	4.3	<b>88</b>	6.1	<b>573</b>	1.9	<b>45</b>	8.5	<b>101</b>	3.8	<b>606</b>	1.1
36 キャブタン	21.2	79	0.3	<b>38</b>	5.7	<b>63</b>	7.7	<b>432</b>	2.1	<b>32</b>	0.4	<b>61</b>	7.1	<b>426</b>	4.4
37 メチルダイムロン	21.4	107	0.03	<b>46</b>	4.5	<b>96</b>	2.9	<b>578</b>	1.8	<b>41</b>	2.3	<b>88</b>	4.5	<b>481</b>	12.5
38 ジメピレート	21.5	119	0.003	<b>51</b>	3.3	<b>112</b>	7.1	<b>660</b>	0.3	<b>47</b>	4.5	<b>101</b>	2.1	<b>619</b>	0.4
39 イソフェンホス	21.6	213	0.001	<b>43</b>	9.4	<b>89</b>	7.4	<b>513</b>	2.6	<b>39</b>	10.4	<b>87</b>	8.6	<b>521</b>	2.5
40 フェントエート (PAP)	21.7	274	0.004	<b>44</b>	3.6	<b>87</b>	4.7	<b>530</b>	4.6	<b>41</b>	11.9	<b>85</b>	1.2	<b>526</b>	2.9
41 プロシミドン	21.9	283	0.09	<b>55</b>	9.9	<b>101</b>	6.9	<b>501</b>	5.3	<b>44</b>	13.8	<b>100</b>	5.9	<b>505</b>	2.9
42 メチダチオン (DMTP)	22.3	145	0.004	<b>49</b>	1.6	<b>97</b>	5.3	<b>606</b>	1.0	<b>46</b>	15.6	<b>85</b>	6.1	<b>552</b>	1.5
43 α-エンドスルファン	22.6	241	0.01	<b>64</b>	12.1	<b>106</b>	8.7	<b>490</b>	9.9	<b>52</b>	16.9	<b>103</b>	7.8	<b>514</b>	5.6
44 ナプロパミド	23.4	128	0.03	<b>51</b>	9.0	<b>101</b>	5.1	<b>617</b>	2.5	<b>51</b>	11.6	<b>109</b>	5.8	<b>621</b>	0.9
45 プタミホス	23.6	286	0.01	<b>38</b>	10.0	<b>72</b>	9.3	<b>425</b>	3.0	<b>39</b>	23.3	<b>75</b>	13.9	<b>531</b>	4.5
46 フルトラニル	23.8	173	0.2	<b>46</b>	2.0	<b>90</b>	2.6	<b>614</b>	1.8	<b>46</b>	25.1	<b>109</b>	3.8	<b>665</b>	1.1
47 イソプロチオラン (IPT)	23.9	118	0.04	<b>49</b>	4.5	<b>101</b>	4.5	<b>645</b>	1.9	<b>47</b>	10.5	<b>99</b>	5.3	<b>576</b>	1.0
48 プレチラクロール	24.1	162	0.04	<b>50</b>	5.1	<b>95</b>	4.7	<b>570</b>	3.0	<b>49</b>	3.7	<b>98</b>	6.1	<b>572</b>	2.8
49 プロフェジン	24.5	172	0.02	<b>54</b>	5.5	<b>104</b>	9.2	<b>591</b>	1.7	<b>47</b>	14.6	<b>109</b>	9.2	<b>580</b>	2.0
50 イソキサチオン	25.0	105	0.008	<b>42</b>	9.1	<b>69</b>	3.0	<b>433</b>	2.4	<b>38</b>	22.0	<b>79</b>	6.1	<b>413</b>	0.7
51 β-エンドスルファン	25.1	195	0.01	<b>63</b>	7.8	<b>129</b>	3.1	<b>568</b>	2.5	<b>54</b>	27.7	<b>117</b>	14.8	<b>585</b>	2.1
52 メフロニル	26.3	119	0.1	<b>47</b>	8.8	<b>90</b>	5.2	<b>612</b>	0.4	<b>52</b>	15.2	<b>119</b>	8.4	<b>766</b>	2.2
53 クロルニトロフェン (CNP)	26.5	317	0.0001	<b>57</b>	2.8	<b>89</b>	3.7	<b>513</b>	5.3	<b>51</b>	6.1	<b>95</b>	7.0	<b>667</b>	6.4
54 エディフェンホス (EDDP)	26.7	173	0.006	<b>41</b>	6.4	<b>78</b>	5.1	<b>512</b>	2.0	<b>44</b>	12.1	<b>89</b>	7.1	<b>603</b>	2.5
55-1 プロピコナゾール①	26.9	173	0.05	<b>61</b>	6.3	<b>114</b>	9.9	<b>554</b>	3.8	<b>52</b>	16.1	<b>123</b>	6.3	<b>744</b>	9.1
55-2 プロピコナゾール②	27.1	173	0.05	<b>51</b>	2.1	<b>93</b>	9.6	<b>560</b>	2.8	<b>56</b>	13.5	<b>109</b>	14.2	<b>708</b>	4.3
56 デニルクロール	27.5	127	0.2	<b>56</b>	4.6	<b>108</b>	4.0	<b>660</b>	1.1	<b>52</b>	5.2	<b>114</b>	6.5	<b>685</b>	3.0
57 ビルビチカルブ	28.3	165	0.02	<b>40</b>	8.4	<b>73</b>	5.5	<b>533</b>	1.7	<b>38</b>	7.6	<b>96</b>	7.3	<b>652</b>	2.3
IS4 <IS>クリセン-d12	28.4	240	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
58 イプロダジオン	28.4	314	0.3	<b>47</b>	11.6	<b>82</b>	11.1	<b>471</b>	3.3	<b>53</b>	7.1	<b>103</b>	13.0	<b>539</b>	5.3
59 ビリダフェンチオン	28.5	199	0.002	<b>46</b>	4.7	<b>75</b>	5.3	<b>541</b>	1.2	<b>42</b>	15.4	<b>91</b>	14.5	<b>662</b>	5.5
60 EPN	28.7	157	0.006	<b>53</b>	13.5	<b>94</b>	3.6	<b>674</b>	0.7	<b>45</b>	4.3	<b>98</b>	15.4	<b>757</b>	3.3
61 ビベロホス	28.8	320	0.0009	<b>47</b>	14.4	<b>76</b>	8.3	<b>506</b>	1.6	<b>46</b>	10.3	<b>99</b>	4.6	<b>666</b>	2.5
62 ビフェノックス	29.2	341	0.2	<b>49</b>	25.4	<b>92</b>	7.3	<b>522</b>	4.7	<b>45</b>					

も有用な結果が得られている。

## 2-3 実試料への適用例

実試料測定に本法を適用し、その結果を従来の SIM 法（検量線作成、内部標準法により定量）による定量値と比較した。結果および概要を Fig. 3 に示す。

0 本法においても SIM 法で検出された農薬成分を見落とすことなく同定でき、定量値については、従来法の - 2% ~ +35% の範囲で得られ、迅速スクリーニング法としては実用十分な結果であった。

次に、本法のスクリーニングにより、農薬以外の成分も検出された例を Fig. 4 に示す。

農薬成分の検出とともに鉱物油由来する直鎖型の飽和炭化水素化合物が検出された。これらの炭化水素類についてマススペクトルパターン解析を行った結果、炭素数およびその分布から、粘性の低い液状の鉱物油系潤滑油（炭素数 18 を主とした分布）と類推でき、本試料についてその由来は、農機具に使用する潤滑油によるものではないかと考えられる。このように Scan 法を用いる本法では、農薬成分に限らず試料中の成分について包括的な把握ができ、かつ迅速に解析および定性処理を行うことが可能であった。

以上の結果から、水質事故等の緊急を要する際の原因究明における定性分析として、本法が非常に有用な一手法となり得ることが示唆された。

## 3 まとめ及び今後の展望

Scan 法による定性・定量を支援する GC/MS 解析ソフトウェアを用い、その定性力・定量性について、水道水質農薬 67 成分を用いて検証を行った。その結果、スクリーニングとして実用上充分（定量値については設定値に対し 0.5~2 倍）なものであり、これらの成分については緊急時に標準試料を用いることなく迅速対応が実現できると考えられる。また、農薬成分に限らず、実試料中の鉱物油の把握を行うことも可能であった。

今後は、油類をはじめ適用範囲の拡充を行うとともに、前処理の妥当性評価のため、種々の安定同位体を新たにデータベースに追加し、同位体希釈法にも対応できるよう検討を行う予定である。

**【実試料適用例①】**  
 試料：農薬散布時期（5月上旬）ダム水  
 前処理：固相抽出法（1000倍濃縮）  
 測定方法：①本法・・・Scan法による測定、相対定量  
 ソフトウェアによる解析（定性・定量）  
 （前処理後の試料を測定するのみ）  
 ②従来法・・・SIM法による測定、検量線法による定量  
 標準試料を用い、検量線作成用の標準試料を調製・測定  
 試料を測定し、内部標準法により定量

検出農薬成分	方法①		方法②		
	GC/MS試料濃度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	水試料として ( $\text{mg}/\text{L}$ )	方法②に 対して	GC/MS試料濃度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	水試料として ( $\text{mg}/\text{L}$ )
モリネート	7.8	0.000008	+22%	6.4	0.000006
ピロキロン	67	0.00007	+16%	58	0.00006
シメトリン	23	0.00002	+35%	17	0.00002
フルトラニル	33	0.00003	+9%	30	0.00003
インプロチオラン	88	0.00009	+8%	82	0.00008
プレチラクロール	550	0.00055	+3%	530	0.00053
ポリプチカルブ	110	0.00011	-2%	107	0.00011
メフェナセト	34	0.00003	+31%	25	0.00003
カフェンストロール	79	0.00008	+12%	71	0.00007

Fig. 3 実試料測定への適用例①

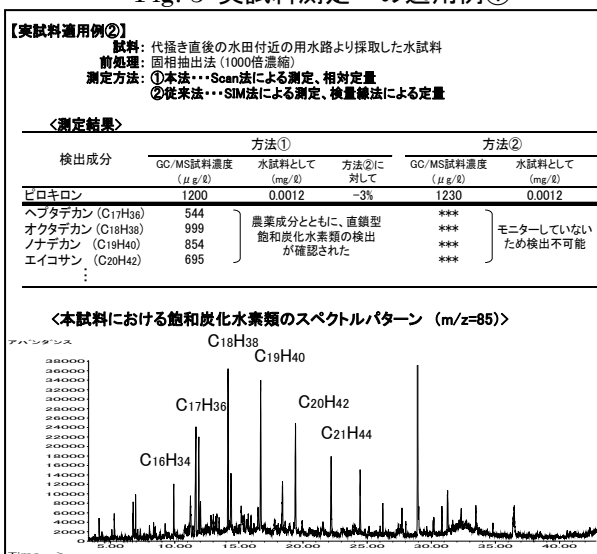


Fig. 4 実試料測定への適用例②  
 農薬成分とともに油類が検出された例

