

[調査研究]

## GC/MS 用全自動同定・定量データベースの水道水質中農薬における性能評価

理化学課 環境衛生担当 北原健一 金子丈志 山本梓 大窪かおり

キーワード 全自動同定・定量データベース(AIQS-DB) GC/MS 水道農薬

### 1 はじめに

全自動同定・定量データベース(AIQS-DB)を用いたターゲットスクリーニング分析は、河川水等のモニタリング調査や水質事故発生時の迅速分析等に利用されている。また、水道水や水道原水中の農薬の検査においては、対象農薬数が多く、多大な労力を要することから AIQS-DB を用いたターゲットスクリーニング分析の適用が検討されている<sup>1)、2)</sup>。そこで、現在当所で使用可能な数種類の AIQS-DB を用いて、水道水質中農薬における比較及び性能の評価を行ったので報告する。

### 2 方法

#### 2-1 対象物質

水道水質管理目標設定項目及び関連農薬のうち、通知法で GC/MS で測定可能とされる農薬 134 物質を対象とした(表 1)。

#### 2-2 標準液及び試薬等

##### (1)検査に使用した標準品、試薬等

標準品として、富士フイルム和光純薬(株)製農薬混合標準液4種類(水質-1-2、水質-2、水質-5、水質-10)と単体の標準品の  $\alpha$ -エンドスルファン(Dr.Ehrenstorfer 製)及び  $\beta$ -エンドスルファン(富士フイルム和光純薬(株)製)を使用した。内部標準液として、水質試験用の3種混合内部標準液及びデカン(共に富士フイルム和光純薬(株)製)並びに NAGINATA 用内部標準 MIX(林純薬工業(株))を使用した。また、GC/MS の状態を評価するための標準品には林純薬工業(株)製の AIQS/NAGINATA クライテリアサンプル Mix III を用いた。

その他試薬として、関東化学(株)製の残留農薬試験/ポリ塩化ビフェニル(PCBs)試験用アセトン及びヘキサンを使用した。

##### (2)標準液の調製

$\alpha$ -エンドスルファン及び  $\beta$ -エンドスルフানের標準原液は、標準品各 10 mg をアセトンにそれぞれ溶かし、10mL とした(1000  $\mu$ g/mL)。また、各標準原液から 1mL 分取し、アセトンで 50mL に定容しエンドスルファン混合標準液(20  $\mu$ g/mL)を調製した。

農薬混合標準液(20  $\mu$ g/mL)4種類及びエンドスルファン混合標準液を各 1mL 分取し、アセトン:ヘキサン(1:1)で 10mL とし、測定用標準原液(2000 ng/mL)とした。また、測定用標準原液をアセトン:ヘキサン(1:1)で段階的に希釈し、200 ng/mL、50 ng/mL、10 ng/mL の3段階の測定用標準液を調製した。

## [調査研究]

表1 対象農薬134物質

(E)-トミノストロビン	カズサホス	チアトキサム	フラトピル
EPN	カフェンストロール	チオベンカルブ(ベンチオカーブ)	フルトラン
EPN オキソン	キノクラミン(ACN)	チフルザミド	プレチラクロール
MEP オキソン	キャプタン	テトラクロルビンホス(CVMP)	プロシミドン
MPP オキソン	クミルロン	テトラコナゾール	プロパニル(DCPA)
MPP オキシンスルホキシド	クロルタールジメチル(TCTP)	テニルクロール	プロバホス
MPP オキシンスルホン	クロルニトロフェン(CNP)	テブコナゾール	プロバルギット(BPPS)
MPP スルホキシド	クロルピリホス	テルブカルブ(MBPMC)	プロピコナゾール
MPP スルホン	クロルピリホスオキソン	トリクロルホン(DEP)	プロピザミド
$\alpha$ -エンドスルファン	クロルピリホスメチル	トリフルミゾール	プロボキシル(PHC)
$\beta$ -エンドスルファン	クロロタロニル(TPN)	トリフルラリン	プロマシル
アセタミプリド	クロロネブ	トルクロホスメチル	プロメリン
アトラジン	シアナジン	トルクロホスメチルオキソン	プロモブチド
アニコホス	シアノホス(CYAP)	ナプロバミド	ペンシクロン
アメリン	ジクロフェンチオン(ECP)	パクロブトラゾール	ベンゾエピンスルフェート
アラクロール	ジクロベニル(DBN)	ビフェノックス	ペンディメタリン
イソキサチオン	ジクロルボス(DDVP)	ビペロホス	ベンフルラリン(バスロジン)
イソキサチオンオキソン	ジスルホトン(エチルチオメトン)	ビラクロホス	ベンプレセート
イソフェンホス	ジチオピル	ビラゾキシフェン	ホサロン
イソフェンホスオキソン	シハロホップブチル	ビリダフェンチオン	ボスカリド
イソプロカルブ(MIPC)	ジフェノコナゾール	ビリブチカルブ	ホスチアゼート
イソプロチオラン	シプロコナゾール	ビリプロキシフェン	マラオキソン
イプフェンカルバゾン	シプロジニル	ビリミノバックメチル	マラチオン(マラソン)
イプロジオン	シマジン(CAT)	ビリミホスメチル	メタラキシル
イプロジオン代謝物	シメコナゾール	ピロキロン	メチダチオン(DMTP)
イプロベンホス(IBP)	ジメタメリン	フェニトロチオン(MEP)	メチダチオン(DMTP)オキソン
インダノファン	ジメチルビンホス	フェノブカルブ(BPMC)	メチルダイムロン
ウニコナゾール P	ジメトエート	フェンチオン(MPP)	メトラクロール
エスプロカルブ	シメリン	フェントエート(PAP)	メリブジン
エディフェンホス(EDDP)	ジメビベレート	フサライド	メフェナセツト
エトフェンブロックス	シンメチリン	ブタクロール	メプロニル
エトベンザニド	ダイアジノン	ブタミホス	モリネート
エトリジアゾール(エクロメゾール)	ダイアジノンオキソン	ブタミホスオキソン	
オリサストロビン	チアクロプリド	ブプロフェジン	

## [調査研究]

## 2-3 使用した AIQS-DB

使用した AIQS-DB は表2のとおりであり、当所で保有しているものを使用した。NAGINATA2 では西川計測(株)から販売されている農薬・環境汚染物質等のデータベース(登録物質数:約 950 物質、そのうち農薬類は 555 物質)を使用した。AXEL-NAGINATA 及び GC スクリーニングでは、当所が研究協力として参加している厚生労働科学研究費補助金「水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究(22LA1007)」の水質分析法分科会から提供いただいたデータベースを使用した。

表2 今回使用した AIQS-DB

	NAGINATA2	AXEL-NAGINATA	MassHunter GCスクリーニング
メーカー	西川計測(株)	西川計測(株)	アジレント・テクノロジー(株)
対象GC/MS	アジレント	複数のメーカーに対応	アジレント
保持時間補正	リテンションタイムロッキング	リテンションインデックス(RI)	リテンションインデックス(RI)
データベース提供元	西川計測(株)	厚労科研分科会提供	厚労科研分科会提供
登録物質数	555	193	186
判定	5段階	5段階	3段階

## 2-4 装置及び分析条件

今回測定に使用した GC/MS 及び各 AIQS-DB の測定条件は表3のとおりである。NAGINATA2 の条件では内標準物質として NAGINATA 用内部標準 MIX を測定溶液中濃度が  $1 \mu\text{g/mL}$  となるようにマイクロシリンジを用いて添加した。AXEL-NAGINATA 及び GC スクリーニングの条件では、3 種混合内部標準液及びデカンの濃度が測定溶液中で  $1 \mu\text{g/mL}$  となるようにマイクロシリンジを用いて添加した。なお、GC/MS の装置評価用クライテリアサンプルを測定し、装置の状態が最適であることを確認した後に測定用標準液の分析を実施した。

表3 測定条件

GC: Agilent7890	NAGINATA2	AXEL-NAGINATA、MassHunter GCスクリーニング
カラム	HP-5MS (30m×0.25mm,膜厚0.25 $\mu\text{m}$ Agilent)	DB-5MS UI (30m×0.25mm,膜厚0.25 $\mu\text{m}$ Agilent)
カラム流量	He : 定圧 20psi	He : 1.0 mL/min
昇温条件	70°C(2min)-25°C/min -150°C-3°C/min -200°C -8°C/min-280°C(10min) -20°C/min -300°C(0min)	50°C(1min)-20°C/min -200°C-5°C/min -300°C(1.5min)
注入口温度	250 °C	250 °C
注入モード	スプリットレス	スプリットレス
注入量	2 $\mu\text{L}$	2 $\mu\text{L}$
MS: Agilent5977		
測定モード	Scan( $m/z$ : 35~550)	Scan( $m/z$ : 40~50)
インターフェース温度	280 °C	280 °C
イオン源温度	230 °C	230 °C
四重極温度	150 °C	150 °C

## 2-5 AIQS-DB による解析

解析は、各 AIQS-DB の解析方法に従って行った。AIQS-DB による自動解析後、目視による保持時間・マススペクトル一致度・QT 比率等の確認をした。その後、マニュアル積分等で修正を実施した後、添加標

## [調査研究]

準の検出数・検出濃度を比較した。

## 3 結果及び考察

## 3-1 各 AIQS-DB による解析結果概要

各 AIQS-DB による解析結果は表4のとおりである。この表における対象物質数とは、今回使用した標準品のうち各 AIQS-DB に登録されている農薬の数である。AIQS-DB によって農薬の異性体の登録の仕方が異なっているため、対象物質数に若干の違いがみられる(今回使用した標準品はジメチルピビンホス表記であるが、データベースによってはE体・Z体に分かれているなど)。

解析の結果、AIQS-DB 間で検出率に大きな違いはみられなかった。マニュアル積分等、目視での確認修正後ではあるが、50 ng/mL 以上の濃度であれば90%以上の物質を検出できた。

表4 AIQS-DB による解析結果の比較

STD濃度 (ng/mL)	AIQS-DB	対象物質数	検出数	不検出数	検出率	不検出率
200	NAGINATA2	139	136	3	98%	2%
200	AXEL-NAGINATA	140	136	4	97%	3%
200	MassHunter GC Screening	137	135	2	99%	1%
50	NAGINATA2	139	127	12	91%	9%
50	AXEL-NAGINATA	140	126	14	90%	10%
50	MassHunter GC Screening	137	125	12	91%	9%
10	NAGINATA2	139	99	40	71%	29%
10	AXEL-NAGINATA	140	99	41	71%	29%
10	MassHunter GC Screening	137	86	51	63%	37%

一方、相対定量値や異性体の同定については、AIQS-DB によって若干の違いがみられた。例として、メチルダイムロンの定量結果を表5に示す。NAGINATA2及びAXEL-NAGINATA による定量結果では、各濃度における定量誤差は約1.5倍～2倍程度に収まっている。それに対して、GCスクリーニングによる定量誤差は約15倍～20倍と極端に大きい値となった。

表5 各 AIQS-DB におけるメチルダイムロンの定量結果

サンプル名	NAGINATA2	AXEL-NAGINATA	MassHunter GCスクリーニング
STD 200 ng/mL	288	437	4,275
STD 50 ng/mL	70	105	953
STD 10 ng/mL	19	21	163

## 3-2 定量誤差に関する検討

メチルダイムロンで定量誤差が生じた要因の一つとして、GCスクリーニングのデータベース作成時は標準品約10種類毎に分けられて作成されている<sup>2)</sup>のに対し、今回当所では100種類以上を同時に測定していることから、多量の物質を同時に測定したことによるマトリックス効果の影響が考えられた。このことを検討するため、メチルダイムロン単体のみで測定し、AXEL-NAGINATA 及びGCスクリーニングで解析した。解

## [調査研究]

析結果は表6のとおりである。

表6 メチルダイムロン単体測定時の AXEL-NAGINATA 及び GC スクリーニングでの定量結果

サンプル名	AXEL-NAGINATA	MassHunter GCスクリーニング
STD 200 ng/mL	259	2,704
STD 50 ng/mL	57	513
STD 10 ng/mL	15	60

混合標準測定結果と比較して、単体測定時の定量結果は AXEL-NAGINATA 及び GC スクリーニングともに低い値となった。特に前者では添加濃度の同程度の定量結果となった。しかし、後者では定量結果は混合標準測定時の半分程度になったが、依然として添加濃度との乖離は大きかった。このため、マトリックス効果の影響はあるものの、それ以外の要因が寄与していると考えられる。

### 3-3 解析者間での検出数の比較

最後に、複数人での解析による検出数の比較を行った(表7)。AIQS-DB による自動解析後、解析者それぞれが目視による保持時間・マススペクトル一致度・QT 比率等の確認をした。その後、マニュアル積分等で修正を実施した後、添加標準物質の検出数を比較した。

表7 解析者間での検出数の比較

STD濃度ng/mL	AIQS-DB	対象物質数	解析者A検出数	解析者B検出数
200	NAGINATA2	139	136	131
200	AXEL-NAGINATA	140	136	133
200	MassHunter GC Screening	137	132	133
50	NAGINATA2	139	127	129
50	AXEL-NAGINATA	140	126	127
50	MassHunter GC Screening	137	126	125
10	NAGINATA2	139	99	101
10	AXEL-NAGINATA	140	99	90
10	MassHunter GC Screening	137	93	95

結果として、解析者間で大きな検出数の差はみられなかった。一番大きな差がみられたのは、AXEL-NAGINATA による解析での 10 ng/mL 添加の結果であり、検出数の差は9物質であった。ほか 2 つの AIQS-DB では低濃度でも大きな差はみられなかったものの、より低い濃度ほど検出・不検出の判断がむずかしく、目視による判断に留意する必要がある。

## 4 まとめ

当所で使用可能な AIQS-DB を用いて、水道検査に関連する農薬類における解析の比較を行った。結果として、AIQS-DB 間で検出数に大きな違いはなかった。一部の農薬で定量値に大きな差はみられた

[調査研究]

ものの、マニュアル積分等目視での確認修正後ではあるが、50 ng/mL以上の濃度であれば90%以上の物質を検出可能であることがわかった。また解析者間でも検出数に大きな違いはみられず、どのAIQS-DBもターゲットスクリーニング分析に有用であると考えられる。

5 参考文献

- 1) 小林憲弘・土屋裕子・五十嵐良明(2022)GC/MS ターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の定量精度の評価、環境科学会誌 35(2):34-48
- 2) 木下輝昭・山崎貴子・栗田翔・小田智子・中嶋順一・猪又明子(2023)環境水中農薬類におけるGC/MSスクリーニングメソッドの作成及び解析、第57回日本水環境学会要旨集