

迅速スクリーニング分析手法の河川環境モニタリングへの応用

新川電機株式会社 ○ 東房健一, 河口まゆ美, 中 聡子
北九州市環境科学研究所 陣矢大助, 門上希和夫

1. はじめに

近年、飲料水の水道水質基準の改正や食品のポジティブリスト制の導入などにより、多くの農薬や化学物質に対する測定の必要性が生じて来ている。また、魚の斃死などの河川事故においては、取水及び給水の早期再開の為に多成分を短時間に測定し、安全評価を行うことが必要となってくる。しかしながら、これらの確認分析には多くの時間と労力が必要であるだけでなく、何を測定し、評価するのか等の問題も生じてくる。

そこで、演者らは多成分の化学物質を網羅的に短時間で測定することが出来るGC/MSスクリーニング分析ソフトウェアを用い、これらの分析へのスクリーニングソフトの対応能力を検討・評価した。検討に当たっては、標準物質及び実試料として定期的に採取した河川試料の分析を行った。その結果、実試料に十分適用できる性能を有することが確認できたので報告する。

2. 実験方法

2.1 使用装置及び試薬

- (1) GC/MS装置 : Agilent5973i : 横河アナリティカルシステムズ (株)
- (2) GC/MSスクリーニング分析ソフト NAGINATA : 西川計測 (株)
- (3) システムパフォーマンスチェックサンプル
NAGINATA用クライテリアサンプル : 林純薬工業 (株)
- (4) 内部標準物質 NAGINATA用内部標準物質 : 林純薬工業 (株)
- (5) 再現性確認標準品 水道水水質試験用農薬混合標準溶液 I : 林純薬工業 (株)

2.2 ソフトウェアの概要

本検討で使用したGC/MSスクリーニング分析ソフトの概要をFig. 1に示す。本ソフトウェアは、試料の測定開始前に装置の精密チューニング、保持時間を一定とするリテンションタイムロッキング(RTL), クライテリアチェックサンプルによる装置診断を行い、測定システムの最適化を行うことにより、試料の測定及び解析を可能とするものである。また、ソフトウェア中には、同様にシステムを最適化した後に測定した約600種類の化合物の検量線(内部標準法)が、保持時間及びマススペクトルと共にトリプルデータベースとして登録されている。

試料の解析時には、このデータベースを用いて、保持時間及びマススペクトルから検出を行い、検出物質については内部標準との強度比から定量(相対定量)を行う。そのため、測定にあたっては、従来のような標準試料の調製や検量線の作成が不要となり、迅速かつ簡単に定性及び定量が行えるものである。

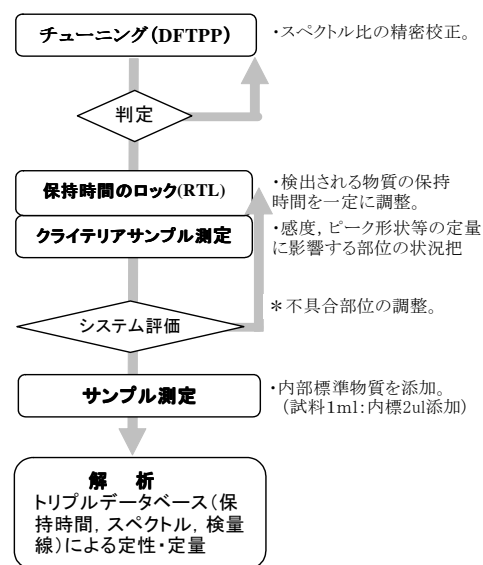


Fig. 1 ソフトウェアの概要

2.3 再現性の評価

本ソフトウェアから得られる測定結果の再現性を確認する目的で、内部標準溶液を添加した農薬混合溶液 0.5ppm を測定した。農薬混合溶液の測定は、調整した標準溶液を 1 週間毎に 3 回実施し、それぞれ装置起動から測定システムを最適化した上で行った。

測定に使用した GC/MS の測定条件は Table 1 に示すとおりである。

Table 1 GC/MS の測定条件

GC: 6890 (Agilent)			
カラム: HP-5MS 30m × 0.25mm × 0.25um			
オープン温度: 70°C (2分) ~ 20°C/分 ~ 150°C (0分) ~ 3°C/分 ~ 200°C (0分) ~ 8°C/分 ~ 280°C (10分) ~ 10°C/分 ~ 300°C			
注入口温度: 250°C		インターフェース温度: 280°C	
キャリアーガス: ヘリウム			
カラムヘッド圧: クロロピリホスメチルの保持時間を 16.593 分に設定			
注入法: スプリットレス (パージオフ時間 2分)			
MS: 5973 (Agilent)			
イオン化法	EI	イオン源温度	230°C
		四重極温度	150°C
DFTPP ターゲットチューニング (EPA メソッド 625 準拠)			
SCAN 範囲	35 ~ 550 amu	SCAN 速度	2.86 SCAN/秒

2.4 河川水試料の測定

実試料として、河川水を定期的 (1 回/週) に定点で採取し、ジクロロメタン抽出操作を行い、濃縮後、内部標準物質を添加して Table 1 の条件で GC/MS 測定を行った。その後、ソフトウェア中の解析ソフトを用いてデータベース上に登録されている約 600 種類の化合物の有無とその濃度を算出した。

3. 結果と考察

3.1 再現性の評価

(1) 検出濃度

農薬混合溶液 0.5ppm を 1 週間毎に 3 回測定した結果を Fig. 2 及び Fig. 3 に示したが、クロロタロニル (TPN) で低い値が認められるものの、ほとんどの農薬の測定値が調整濃度付近に集中し、測定回数間の変動も小さく、約 8 割の農薬が調整濃度の ±30% の範囲内で再現されるという結果が得られた。これは、異なる日時や装置状態であっても、システム状態を最適化することにより、比較的正確かつ精度よく測定出来ることを示唆している。

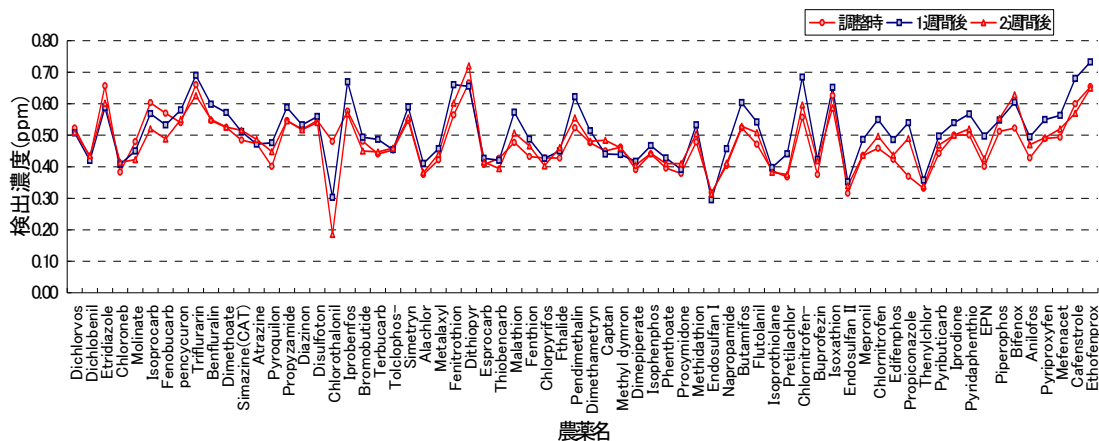


Fig. 2 再現性測定結果

なお、クロロタロニル (TPN) については、Fig. 4 に示すようにその濃度が経時的に減少していることや、他の農薬にはこのような現象がみられないことから、装置の変動ではなく、標準液 (アセトン溶液) 中でのクロロタロニルの分解が原因と考えられた。これらのことから、標準溶液の調整や試料溶液の作成には、適切な溶媒を選択することが重要であると考えられる。

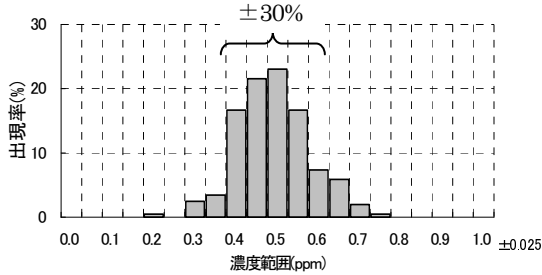


Fig. 3 再現性測定結果のヒストグラム

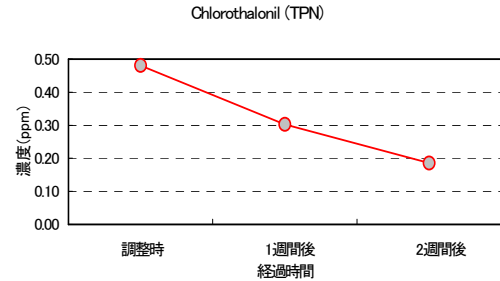


Fig. 4 クロロタロニルの検出濃度変化

(2) 保持時間

農薬混合溶液を1週間毎に3回測定した場合の保持時間の比較結果を Fig. 5 に示したが、保持時間が30分を超える部分でも、データベース上の基準値に比べ、約2秒の差しかなく、装置システムの適正化で用いられるリテンションタイムロッキングが有効に機能していることが認められた。

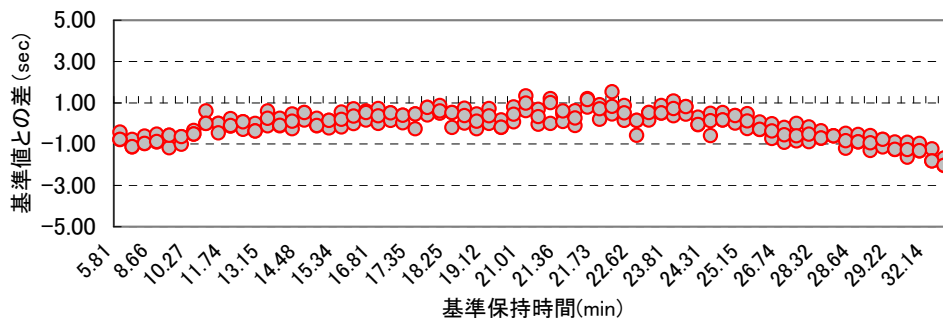


Fig. 5 データベース基準保持時間との差

3.2 河川水試料の測定結果

福岡県内の河川 (山間部の二級河川) の定点において、6月11日から週1回の頻度で採取した河川水を迅速スクリーニングソフト付GC/MSで測定した結果、約30種類の物質が検出された。このうち、検出された農薬と濃度を降雨量と共にFig. 6 に示した。水田や畑作農薬であるプレチラクロールやピリプチカルブ等の農薬7種類が0.003mg/L以下の極低濃度で検出され、フェノブカルブも同様な傾向を示していたものの、7月9日のみに環境基準要監視項目指針値の約1/3の濃度である0.01mg/Lの濃度が検出された。この原因としては、採取前1週間での降雨が100mm程度あり、降雨による流出が考えられた。

その他の主要検出物質としては、Fig. 7に示すようにアルカン類がある。検出されたアルカン類は炭素数29を中心とし、6月11日、7月2日、8月6日及び12日にそれぞれ検出されている。n-アルカンの起源としては植物や鉱物油があるが、植物由来の場合は偶数に比べて奇数炭素のn-アルカンが優先することが知られているため、今回検出したn-アルカンは風化して低炭素数が揮散した鉱物油が起源と推定された。

以上のように、河川水中に予期しない物質が存在しても、このスクリーニングソフトを用いればデータベースに登録されている物質の網羅的な定性・定量が可能であることが確認された。

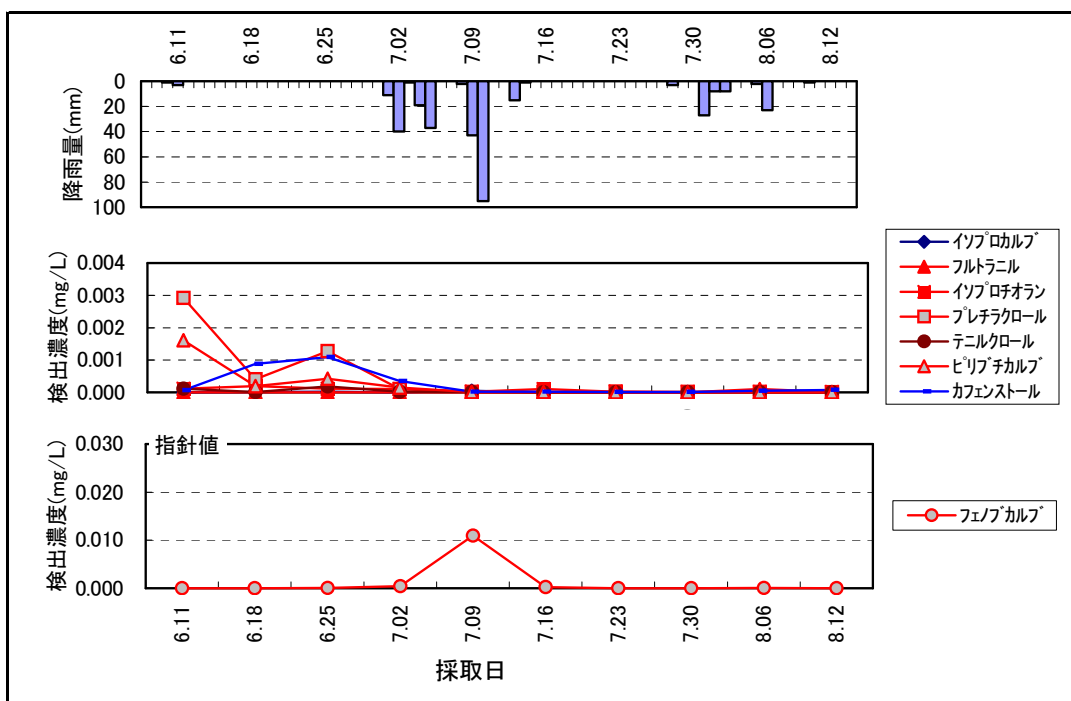


Fig.6 河川水試料の分析結果 (降雨量・農薬類)

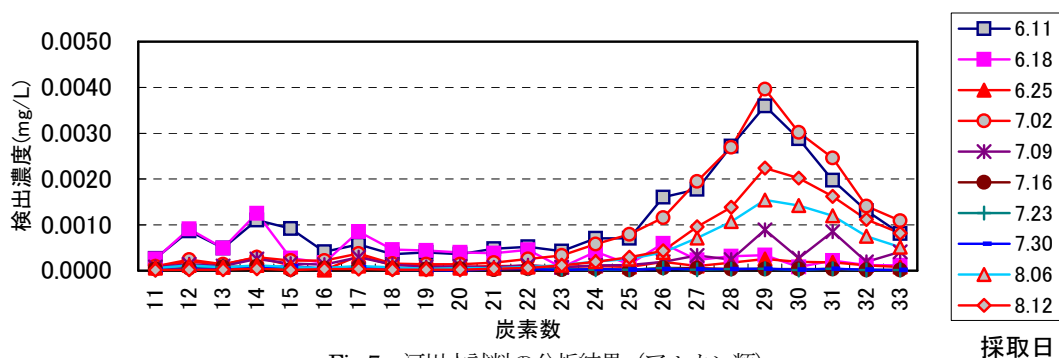


Fig.7 河川水試料の分析結果 (アルカン類)

4. まとめ

迅速スクリーニングソフトとGC/MSを用いたスクリーニング分析手法を検討した結果、定量再現性は、約8割が調整濃度の±30%に納まり、比較的良好な結果を示した。また、このソフトを用いて河川水を定期的に測定した結果、水田や畑作農薬が微量に検出され、降雨後には一時的に高い濃度も検出された。また、鉱物油由来と考えられるn-アルカン類も検出された。これらのことから、このソフトウェアを用いることにより、標準品を必要とせず、測定する物質を限定せずに農薬を含めた化学物質を網羅的に定量・定性することが可能となり、迅速性が要求される調査などのスクリーニングとして十分に活用できるものと考えられた。