

## SPME法による農薬の多成分分析法の検討

## An Examination of the Multiple – Component Analysis of Pesticides by the SPME Method

村田 清康  
Kiyoyasu Murata

## はじめに

従来、水試験中の有機化合物を分析する場合には、一般的にはジクロロメタン等による溶媒抽出法が使用されてきた。近年、固相抽出法が広く用いられるようになり、溶媒使用量の減少、分析操作の簡略化が可能となってきた。

SPME (Solid Phase Micro Exatraction) は、カナダ、ウォータールー大学で開発された新しい試料調製法で、溶媒や煩雑な分析操作を必要とせず、水試料中の微量の有機化合物を抽出濃縮し、pptレベルの定量分析を可能とした方法である。ウォータールー大学のグループは揮発性有機塩素系化合物やBTXの分析にこの方法を応用して好結果の得られたことを報告している。筆者はゴルフ場の農薬を含む多成分分析にSPME法の適用について検討を行った。市販されている3種のSPMEファイバーについて検討を加え、ポリアクリレートにコーティングしたSPMEファイバーについて実験を行った。

## 1 実験方法

## 1.1 試薬

分析法検討の対象農薬を表1に示す。SPMEファイバー

表1 分析対象農薬一覧表

| 農薬                | 略名      | モニターm/z |
|-------------------|---------|---------|
| Dichlorvos        | DDVP    | 109     |
| Etridiazole       | ETRI    | 211     |
| Chloroneb         | CHLONEB | 191     |
| Fenobucab         | FENOB   | 121     |
| Benflurarin       | BENFLU  | 292     |
| Pencycuron        | PENCYC  | 125     |
| Simazin           | CAT     | 201     |
| Propyzamide       | PROPY   | 173     |
| Diazinon          | DIA     | 179     |
| Chlorothalonil    | TPN     | 266     |
| Iprofenfos        | IBP     | 204     |
| Terbucarb         | TERBU   | 205     |
| Tolclophos-methyl | TOLC    | 265     |
| Fenitrothion      | MEP     | 277     |
| Chlorpyrifos      | CHLORPY | 199     |
| Thiobencarb       | THIOBEN | 257     |
| Pendimethalin     | PEN     | 252     |
| Isofenphos        | ISOFEN  | 213     |
| Captan            | CAP     | 79      |
| Butamifos         | BUTA    | 286     |
| Flutoluanil       | FLU     | 173     |
| Napropamide       | NAP     | 72      |
| Isoprothiolan     | ISOPRO  | 162     |
| Isoxathion        | ISOXA   | 313     |
| Mepronil          | MEPRO   | 269     |
| Chlornitrofen     | CNP     | 317     |
| Pyridaphenthion   | PYRIDA  | 340     |
| EPN               | EPN     | 157     |

の構造は図1に示す通りである。その仕様は液相がポリアクリレートで、膜厚が85 $\mu$ 、長さが1cmである。

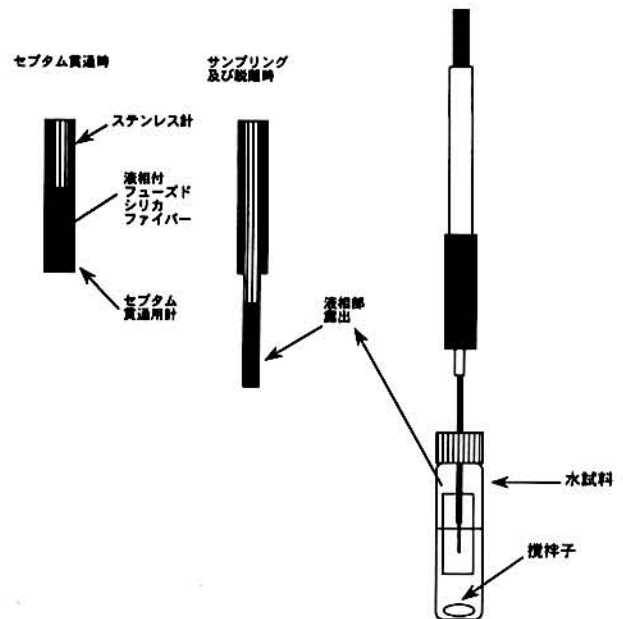


図1 SPMEファイバーの構造と抽出方法

### 1. 2 GC/MS測定条件

GC/MSシステムの測定条件を表2に示す。

表2 GC/MS測定条件

|            |                                  |
|------------|----------------------------------|
| 機種         | 島津QP-2000A                       |
| カラム        | DB-5 0.25mm×25m 膜厚 0.25μ         |
| カラム温度条件    | 100℃ (2min) -10℃/min-280℃ (5min) |
| 注入法        | スプリット/スプリットレス                    |
| 注入口温度      | 280℃                             |
| バージョフタイム   | 4 min                            |
| インターフェース温度 | 250℃                             |
| イオン源温度     | 250℃                             |
| 測定モード      | SIM                              |

### 1. 3 分析方法

SPMEの使用法は図1に示す通りで、2mlの検水を3.5mlのセプタム付バイアルに入れSPMEのファイバーを針先に収納した状態で針をセプタムに貫通させ、その後プランジャーを押し下げファイバーを露出させる。検水にファイバーを固定した状態で浸し、スターラを攪拌しながら15分間抽出を行った。その後ファイバーを収納し、SPME針をバイアルから引き抜き、ただちにSPME針をGCセプタムに貫通させ、プランジャーを下げて、ファイバーを気化室内で露出させた。農薬成分はSIM法で定量した。

## 2 結果と考察

### 2. 1 各農薬の分配平衡時間

SPME法は液相がコーティングされたファイバーを検水に浸し、試料をスターラ等で攪拌しながら抽出を行う。そのとき水中の有機化合物は丁度固相抽出と同様のメカニズムで水からSPMEファイバー表面の液相に濃縮吸着される。一般に環境のモニターに必要な農薬などの有機物は、水に対して分配比は微小で、メチルシリコンなどの疎水性液相には大きな分配比をもっている。従って、平衡時間の経過とともに水中の有機物がファイバーの液相に濃縮されることになる。そこで各農薬成分が水中からSPME固定相へ吸着されるために必要な分配平衡時間を求めてみると、図2のようである。多くの農薬は10分から15分で平衡に達していた。また捕集量の少ない即ち分配比の小さな農薬ほど短時間で平衡に達していることが示された。また、TOLCやBENFLUは15分では平衡には達せずさらに長い時間が必要であることを示した。また、捕集量の大きい化合物ほど検出限界やダイナミックレンジが良好になると考えられる。ウォータールー大学の研究者によれば、液相の捕集量は主として、分析対象化合物の分配係数、SPME固定相の量、水試料の攪拌の三つの要素が影響していると述べている。この関係は次式で表現し得る。

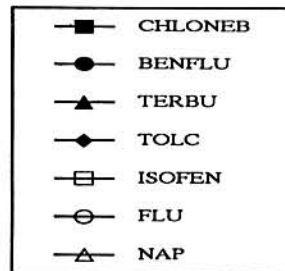
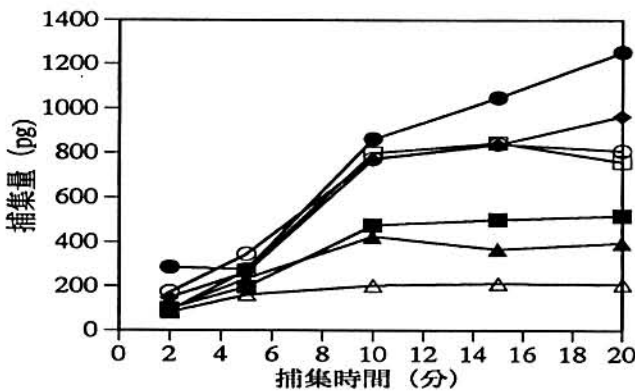
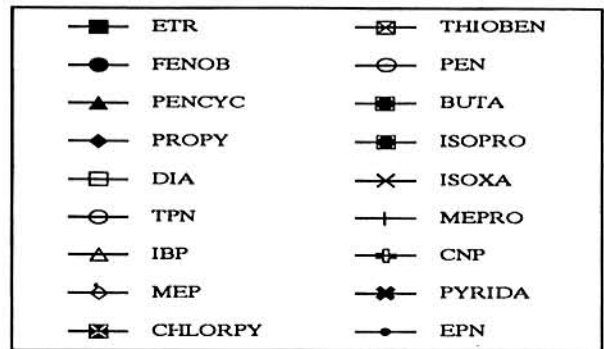
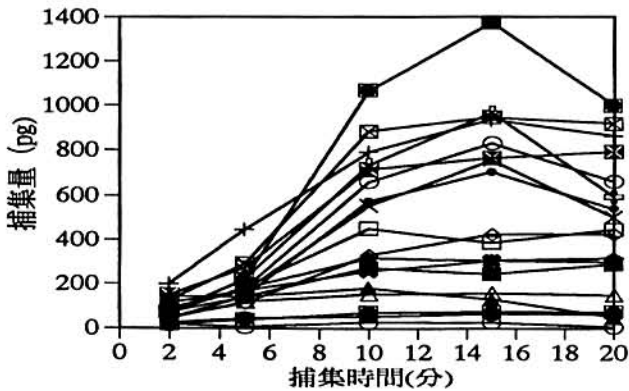


図2 各農薬 (濃度 5 μg/l) の SPME ファイバーへの吸着量/時間プロット

$$ns = KV_sCaq$$

ここで

- K : 分配係数
- ns : 固相中の分析対象化合物の量
- Vs : 固相の量
- Caq : 水中の分析対象化合物の濃度

各種農薬の濃度とSPME固定相の量とスターラの攪拌速度は一定であることから  $V_sCaq$  は一定となり、従って各農薬の分配係数の違いがSPMEに対する吸着量の差としてあらわれたと考えられる。一般に分配係数は化合物の物性と

大きな関係がある。そこで、各農薬の水溶解度と  $KV_s$  との関係プロットすると図3のようである。農薬の水溶解度が小さくなると  $KV_s$  値は大きくなる傾向が見られた。有機化合物のSPME法による分析を検討する場合、この結果は水溶解度はその可能性やそれを適用した場合の検出限界やダイナミックレンジを推定する指標となることを示唆している。大きく外れているのはTPN、PENICYCで両物質とも再現性に乏しかった物質である。DDVP、CAT、TPN、CAPはポリアクリレートファイバーではまったく吸着されないか、吸着されても再現性に乏しく、このファイバーによるSPME法は難しいと考えられる。またPENICYCはGCインジェクターやカラムの汚染の影響を受けやすいのでGCを適切に管理することが必要と考えられる。

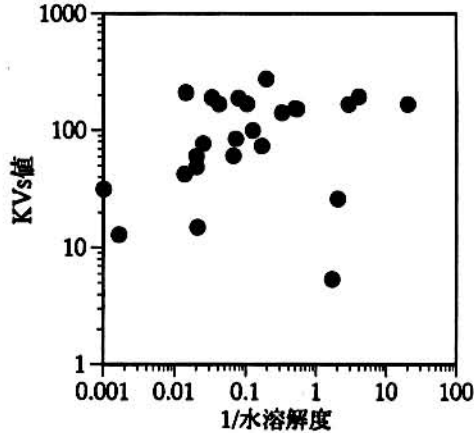
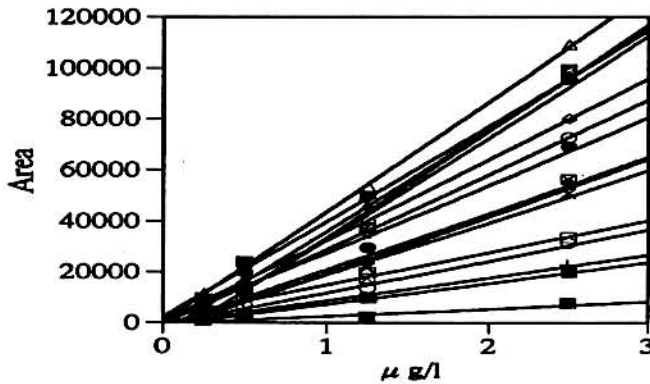


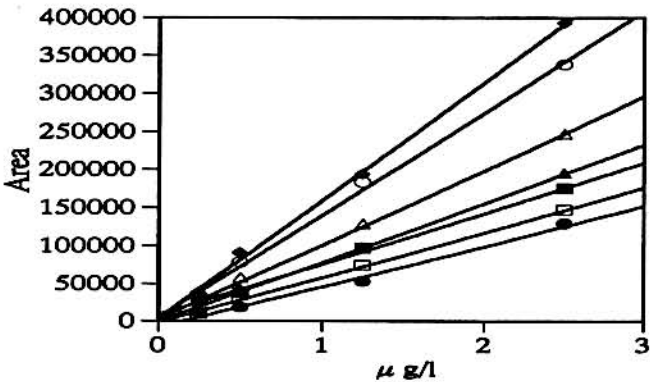
図3 KV<sub>s</sub> 値と水溶解度の関係

## 2. 2 各農薬の検量線

SPME法による各農薬の検量線を図4に示す。各農薬とも比較的良好な直線性を示した。また、この検量線から、多くの農薬について検出限界は数百ppt~ppbレベルになると考えられる。



|           |          |
|-----------|----------|
| ■ ETR     | ■ PEN    |
| ● FENOB   | ▣ BUTA   |
| ▲ PROPY   | ○ ISOPRO |
| ◆ DIA     | ■ ISOXA  |
| □ IBP     | ■ MEPRO  |
| ○ MEP     | × CNP    |
| △ CHLORPY | + PYRIDA |
| ◇ THIOBEN | ⊕ EPN    |



|           |
|-----------|
| ■ CHLONEB |
| ● BENFLU  |
| ▲ TERBU   |
| ◆ TOLC    |
| □ ISOFEN  |
| ○ FLU     |
| △ NAP     |

図4 SPME法による各農薬の検量線例

### 3 今後の課題

SPME法は溶媒を一切使わず、高感度で簡単な操作で短時間に結果を得ることができ、スクリーニング分析に最適で、魚の斃死事件等とくに結果を急がれている時に有効な分析方法となると考えられる。またフタル酸エステルのようなコンタミの大きな物質などの分析にもその有効性を示唆している。しかし、今回の結果では、定量分析法としては再現性が十分でなく、今後、抽出、熱脱離温度と時間、内標準の使用等さらに検討すべき点も多い。また他の物質への応用などもこれからの課題と考えられる。

### 4 おわりに

SPME法によるゴルフ場の農薬を含む28成分の一斉分析の検討を試みた。

その結果

- 1) 農薬28成分のうち、SPME法で分析可能なのは24成分であった。
- 2) 多くの農薬はSPMEファイバーに対して15分で分配平衡に達した。
- 3) 検出限界は多くの農薬でppbレベルあるいはそれ以下になると考えられる。
- 4) SPME法はスクリーニング分析に最適な分析法と考えられる。

### 参考文献

- 1) C.L.;Pawliszyn,J.Anal.Chem,62, 2145 (1990)
- 2) C.L.;L.M.Killam,S.Motlagh,M.Lim,D.W.Potter,J. Pawliaszyn,Env.Sci.&Tecnol.,26, 979 (1992)
- 3) Louch,D.;Motlagh,S.;Pawliaszyn,J.Anal.Chem.,64, 1187 (1992)
- 4) Zhang,Z;J,Pawliaszyn,J.Anal.Chem,65, 1843 (1993)
- 5) スペルコレポータ 12-2,3合併号 (1994)

### Introduction

The solvent extraction method using dichloromethane, for example, had been used analyze the organic compounds in liquid samples. In recent years, the solid-phase extraction method has been widely used, resulting in the reduction of the amount of solvent used and in simplified analysis.

SPME(Solid-phase Micro Extraction)is a new sample preparation method developed at Waterloo College, Canada, which requires no solvent nor complicated analysis. This method makes it possible to extract and condense minute amounts of organic compounds in liquid samples and to quantitatively analyze them at the pptlevel. The Waterloo College research group reported that they obtained satisfactory results in applying this method in analyses of volatile organo-chlorine compounds and BTX. The author applied and examined this method to the multiple-component analysis for the samples containing pesticides from golf courses. Furthermore, the properties of the 3 types of commercially available SPME fibers were examined, and an experiment was conducted on the SPME coated by polyacrylate.