

## 河川水中農薬類の濃度モニタリングへの 多変量解析の適用



＜要旨＞ 河川5地点の水を採取し、スターバー抽出加熱脱着 GC/MS により、各3回測定を行いました。8種類の農薬が検出され、その定量結果を多変量解析ソフトウェア Mass Profiler Professional で解析を行いました。クラスタ分析及び主成分分析により、簡単に分類、整理し視覚的に結果を捉えることが可能でした。

**Key Words:** 水質分析、農薬、GC/MS、GC/MS データの可視化、多変量解析、主成分分析 (PCA)、階層型クラスタツリー、Mass Profiler Professional (MPP)

\* \* \* \* \*

### 1. はじめに

多変量解析とは、複数の変数に関するデータをもとにして、これらの変数間の相互関連を分析する統計的技法の総称を言います。河川水中農薬類の濃度モニタリングは、採水日、採水地点、対象農薬というようにデータが多変量で、データ量が非常に多くなります。そのため、このような膨大な定量値の解析には、多変量解析は極めて有効な統計的手法と考えられます。多変量データを分類、整理して単純化し、可視化により分かりやすくすることができ、変量間の関係を考慮しながら解析できます。多変量解析には、主成分分析、因子分析、クラスタ分析、判別分析などがあり、目的に応じて使い分けられています。複雑なデータが持つ傾向、特徴を知ることや似た者を集めるグループ化、さらに結果に影響する相関関係を明らかにして、原因の発見や因果関係のモデルを作成し判別を行うことなどに有効です。

本アプリケーションノートでは、スターバー抽出加熱脱着 GC/MS により河川水中農薬 70 成分の定量（採水地 5 点）を行い、その結果に多変量解析のクラスタ分析、主成分分析を適用しました。

### 2. 測定条件

スターバーは Gerstel 社 Twister (PDMS 0.5mm, 10mm) を用いました。10ml バイアルに試料 10ml、塩化ナトリウム 3g を入れ、Twister で室温、1000rpm により 1 時間抽出を行いました。その後、Gerstel 社 TDU あるいは TDS (加熱脱着)、Agilent 社 6890/5973 (GC/MS) により測定を行いました。加熱脱着により Twister に抽出した農薬等をすべて GC/MS に導入しました。MS の測定は、SIM モードを用いました。その他の測定条件は、以下に示しました。

装置: Gerstel TDS-Agilent 6890 GC/5973 MSD

カラム: DB-XLB 30m, 0.25mm, 0.1 $\mu$ m

TDS 温度: 20 $^{\circ}$ C (0.5min)-60 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C (5min)

CIS 温度: -100 $^{\circ}$ C (0.01min)-12 $^{\circ}$ C/s-300 $^{\circ}$ C (10min)

脱着流量: 50ml/min (ヘリウム)

注入モード: ソルベントベント (スプリットレス時間: 2.5min)

オープン: 80 $^{\circ}$ C (1min)-20 $^{\circ}$ C/min-140 $^{\circ}$ C (0min)-4 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C (0min)-8 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C (5min)

カラム流量: 1.6ml/min (定圧力モード、リテンションタイムロッキング使用、chlorpyrifos = 16.2min)

インターフェース温度: 280 $^{\circ}$ C

イオン化法: EI (70eV)

イオン源温度: 230 $^{\circ}$ C

チューニング: オートチューン

多変量解析ソフトウェア: Agilent 社 Mass Profiler Professional

### 3. 結果及び考察

試料は、河川5地点 (多摩川3地点、浅川2地点) の水を採取しました。多摩川3地点は上流から地点 TA、TB、TC、浅川2地点は上流から地点 AA、AB としました。TC は、多摩川が浅川と合流後の地点になります (TA、TB は合流前)。各試料をスターバー抽出加熱脱着 GC/MS により、各3回測定しました。5つの採水地点で8種類の農薬が検出されました。最も上流の TA、AA では、対象農薬が不検出でした。AB では農薬2成分が検出され、TB、TC ではそれぞれ4成分、7成分が検出されました。これらの結果を、多変量解析ソフトウェア Mass Profiler Professional で解析を行いました。One-way ANOVA (一元配置分散分析) により、採取地点間のいずれかの組み合わせで統計的有意差のある化合物を抽出すると、Table 1 に示したように、3地点で検出され



た農薬のみとなりました。続いて、この化合物リストをクラスタ分析した結果の階層型クラスタツリーを Fig. 1 に示しました。この図では、青色は不検出、赤色は高濃度（今回の定量値の中で）と表現されており、一目瞭然で各採水地における農薬の検出状況を捉えることができました。次に、主成分分析 (PCA) を行い、第 1 主成分、第 2 主成分による 2D スコアプロットを Fig. 2 に示しました。スコアプロットにより、第 1 主成分では、左ら右に A、B、C と上流から下流地点へと並んでいることが分かりました。さらに、Fig. 3 に示したローディングプロットから、各農薬の各主成分に対する寄与の大きさを視覚的に捉えることができました。

Table 1 One-way ANOVA 後の化合物リスト

(単位 ng/l)

Compound	[AA]	[AB]	[TA]	[TB]	[TC]
Cafenstrole				22.61	
Chloroneb				12.62	10.82
Diazinone					8.64
Dichlorvos				11.12	13.14
Fenitrothion					8.83
Methidathion				9.34	12.01
Pyroquilon		14.37			18.00
Terbucarb		11.38			9.18

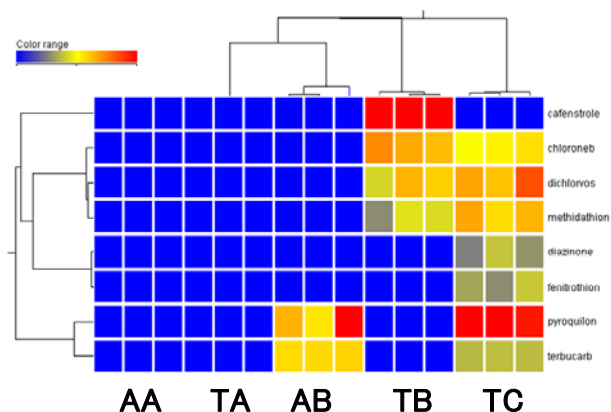


Fig. 1 階層型クラスタツリー

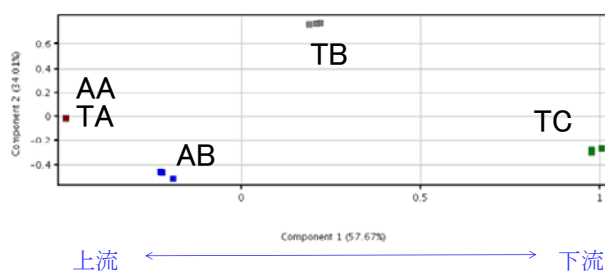


Fig. 2 スコアプロット

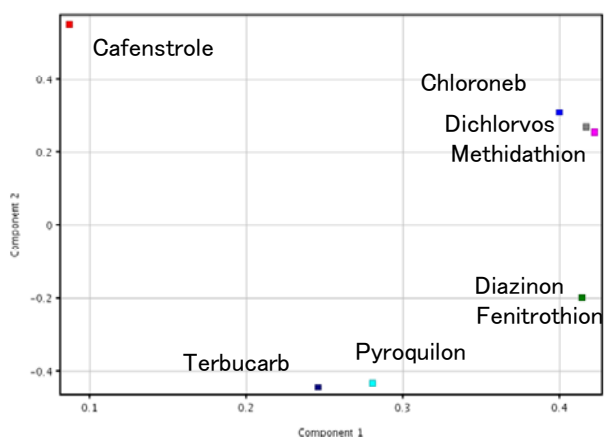


Fig. 3 ローディングプロット

#### 4. まとめ

One-way ANOVA により、検出農薬 (8 成分) のみの抽出が可能でした。クラスタ分析及び主成分分析により、簡単に分類、整理し視覚的に結果を捉えることが可能でした。

【GCMS-201101NK-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies