

固相マイクロ抽出—GC/MS法を用いた水中除草剤一斉分析

井上 智 出口修一 松原 洋* 浅井忠男 井上博雄

Solid-Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography Mass Spectrometry for the Simultaneous Analysis of Herbicides in Water

Satoshi INOUE, Syuichi DEGUCHI, Hiroshi MATSUBARA*, Tadao ASAI, Hiroo INOUE

An analytical method for the simultaneous determination of 33 herbicides in water with solid-phase microextraction (SPME) followed by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) has been developed.

A polyacrylate coated fiber was used to investigate the optimal experimental procedures, which include adsorption time, salt effect, desorption time, temperature and the depth of the fiber in a GC injector.

With a source water sample, the recoveries of 33 herbicides at 0.1 and 1ng/ml ranged from ca. 80 to 105%, and the reproducibility (R.S.D.) ranged below ca. 13%, except for simazine at 0.1ng/ml, respectively.

This method was evaluated to be superior as a simultaneous screening tool for herbicides in water samples.

Keywords : SPME, GC/MS, water analysis, herbicides

はじめに

農薬は、昆虫や他の有害生物による食用作物への影響を防止し、生産性の向上を図るため、多くの農用地域で使用されている。また、ゴルフ場においては芝等の維持管理、都市地域では害虫駆除や敷地内の雑草防除等に利用される等、広範な地域で散布されている。さらに、散布された農薬は、環境中の種々の媒体を通して散布場所から移動し、散布場所から遠く離れた場所でも農薬に暴露される可能性が次第に明らかになってきている。特に、農薬が水道水源を含む湖沼、河川などを汚染した場合は、集団的な健康被害が発生する恐れがあり、その成分と濃度を把握することが重要となってきている。このため、厚生労働省では、水質基準項目として4種類、監視項目として15種類、ゴルフ場農薬として35種類、計54種類について水質基準等を規定し、水道水の安全性の確保を図っている。

一方、農薬の用途については、昆虫の防除を目的とする殺虫剤、病害の防除を目的とする殺菌剤、雑草の防除を目的とする除草剤の3種類に大別される。これらの登

録状況を見ると、1980年9月30日現在では、殺虫剤2,199件、殺菌剤803件、除草剤433件であったが¹⁾、2000年9月30日現在では、殺虫剤1,815件、殺菌剤1,179件、除草剤1,309件となっており²⁾、他の2種類と比較し、除草剤の登録数は、ほぼ3倍と飛躍的な伸びを示している。このため、多種類の除草剤の汚染等を的確に把握することの可能な一斉迅速分析法の開発が望まれている。

現在、除草剤の分析に一般的に用いられている方法は、溶媒抽出(LLE)法³⁾及び固相抽出(SPE)法³⁾⁻⁶⁾であるが、LLE法は、高純度の溶媒を多量に必要とし、何段階もの操作が必要なため、溶媒の毒性、費用及び迅速性において問題がある。また、SPE法は、使用溶媒量は少量であるが操作に時間を要するため、迅速性において問題がある。これらの方法と比較し、固相マイクロ抽出(SPME)法⁷⁾⁻⁹⁾は、SPMEファイバーを試料に浸漬後、直接ガスクロマトグラフィーに供することが可能ならぬ、繰り返し使用可能なため、迅速性及び費用において優れている。また、溶媒を使用しないため、環境調和性においても長所を有している。このため、水中の揮発性有機化合物の分析^{10),11)}、水中の脂肪酸の分析¹²⁾、水中のフェノール類の分析^{13),14)}、水中の農薬の分析¹⁵⁾⁻²²⁾等水中に含有されている有機化合物の分析へのSPME法の適用が報告さ

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

* 現大洲保健所

表 1 検討対象除草剤一覧表

除 草 剤 名	系 列	保持時間 (分)	測定質量数 (m/z)		条件検討濃度 (ng/ml)
			定量イオン	参照イオン	
ジクロベニル(DBN)	ニトリル系	10:24	171	100	0.1
モリネート	カーバメート系	12:56	126	98	1
トリフルラリン	ジニトロアニリン系	15:16	306	290	0.1
ベンフルラリン	ジニトロアニリン系	15:19	292	276	0.1
シマジン(CAT)	トリアジン系	15:29	201	186	10
アトラジン	トリアジン系	15:42	200	215	1
プロパジン	トリアジン系	15:54	214	229	1
テルブチラジン	トリアジン系	16:09	214	173	1
プロピザミド	酸アミド系	16:27	173	145	1
ベンフレセート	ベンゾフラン系	17:14	163	121	0.1
プロモブチド	酸アミド系	17:41	119	232	1
シメトリン	トリアジン系	17:49	213	170	1
テルブカルブ(MBPMC)	カーバメート系	18:00	205	220	0.1
アラクロール	酸アミド系	18:06	160	146	1
エスプロカルブ	カーバメート系	18:50	91	222	0.01
チオベンカルブ	カーバメート系	18:53	100	72	0.01
ジチオピル	芳香族カルボン酸系	19:00	354	286	0.1
ペンディメタリン	ジニトロアニリン系	20:17	252	191	0.1
メチルダイムロン	尿素系	20:28	107	91	10
ナプロパミド	酸アミド系	21:31	72	100	0.1
ブタミホス	有機リン系	21:36	286	200	0.1
ブタクロール	酸アミド系	21:41	176	160	0.1
プレチラクロール	酸アミド系	22:08	238	176	1
オキサジアゾン	ダイアゾール系	22:20	175	258	0.1
トリクロピルプトキシエチル	フェノキシ酸系	22:28	210	85	0.1
クロルニトロフェン(CNP)	ジフェニルエーテル系	23:20	317	289	0.1
テニルクロール	酸アミド系	23:54	127	288	0.1
クロメトキシニル	ジフェニルエーテル系	24:28	313	266	1
ピリブチカルブ	カーバメート系	24:36	165	108	0.01
ビフェノックス	ジフェニルエーテル系	25:01	341	310	1
メフェナセット	酸アミド系	25:28	192	120	1
ベンスリド(SAP)	有機リン系	26:49	77	131	1
ピラゾキシフェン	ダイアゾール系	28:50	105	91	1

れている。

そこで、今回、検出器として選択性に優れているガスクロマトグラフィー質量分析計(GC/MS)を用い、我が国で一般的に使用されている除草剤 12 系統 33 除草剤について SPME 法による一斉分析法の適用を検討したので報告する。

材料と方法

1 検討対象除草剤

検討対象除草剤を表 1 に示した。

2 試 薬

ブタミホスは林純薬工業株式会社製残留農薬試験用、ベンフルラリン、テルブチラジン、プロピザミド及びメフェナセットは Riedel-de Haen 社製、その他の農薬標準品及び塩化ナトリウムは和光純薬工業株式会社製残留農薬試験用、メタノール及びアセトンは和光純薬工業

株式会社製残留農薬・PCB 試験用を使用した。

各農薬標準原液は、標準品 50mg をそれぞれ精秤後、アセトンで 100 ml とし調製した。これらの溶液は、 -20°C で冷蔵保存し、使用の都度メタノールで希釈し標準液を調製した。精製水は、蒸留水をミリ-Q SP TOC 超純水製造装置(日本ミリポア・リミテッド製)により精製後使用した。

3 装 置

SPME ファイバーは、ポリアクリレート(PA)及びメチルシリコン(PDMS)が繁用されているが、今回の検討対象除草剤が低極性物質から高極性物質とその物理化学的性質が広範囲に渡っているため、高極性物質においても比較的高抽出率を示す^{19)~23)}85 μm の PA がコーティングされた SPME ファイバーアセンブリー(スペルコ製)を使用することとした。

SPME ユニットは、SPME ファイバーアセンブリー

を手動用 SPMEホルダー(スペルコ製)に取り付け使用した。

試料抽出には、4mlセプタム付きバイアル瓶(日本ウォーターズ株式会社製)、バイアル瓶固定用のアルミブロックを取り除いた SPME サンプリグスタンド(スペルコ製)、3mm i.d × 10mmの PTFE 製回転子(ベルアート社製)及びマグネチックスターラー(マグネスター MG-5 (柴田科学株式会社製)を使用した。

測定には、HP6890 ガスクロマトグラ装置(GC) (ヒューレットパッカー社製)及び四重極質量分析計 JMS-AM II 150(日本電子株式会社製)を使用した。

カラムは、SPB-1 長さ 30m × 内径 0.32mm, フィルム厚 0.1 μ m (スペルコ製)を使用した。

なお、インサートは、内径 0.75mmの SPME 用インレットライナー(スペルコ製)を使用した。

4 測定条件

GC は、キャリアーガスのヘリウムを 2.0 ml/min の一定流量とし、オープン温度を 40 $^{\circ}$ C (3 分間保持) → 140 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/分) → 175 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C/分) → 275 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/分, 5 分間保持) で昇温し使用した。

脱離は、注入口温度を 260 $^{\circ}$ C に保ち、パルス圧力 30.0 psi, パルス時間 2 分間, ページ流量 20.0 ml/min, ページ開始時間 1.9 分のパルススプリットレス方式を使用した。

質量分析計の測定条件は、インターフェイス温度 250 $^{\circ}$ C, イオン源温度 230 $^{\circ}$ C, イオン化法 EI 法 (70 eV), イオン化電流 300 μ A, フォトマル検出器電圧 650 V, イオン選択検出法 (SIM 法) を使用した。

なお、各除草剤の保持時間及び測定質量数 (m/z) を表 1 に示した。

5 ファイバーのコンディショニング

SPMEホルダーの針長調節用ガイド/深さゲージの目盛りを 35mm に調節し、ファイバーを収納したまま SPME 針を GC セプタムに貫通させた。その後、プランジャーを押し下げファイバーを 300 $^{\circ}$ C に温度設定した注入口内に露出し、2 時間放置した。

6 分析方法

スクリー式バイアル瓶に回転子を入れ、塩化ナトリウム 0.4g 及び試料 4 ml をそれぞれ分取し、PTFE セプタム及び穴あきキャップで密栓した。次に、バイアル瓶をアルミブロックを取り除いた SPME スタンドでマグネチックスターラー上に固定し、SPMEホルダーの針長調節用ガイド/深さゲージの目盛りを 28mm に調節後、ファイバーを収納した状態で貫通させ、マグネチックスターラーを攪拌能力 100% で回転させ、プランジャーを押し下げ、ファイバーを試料中に露出させた。30 分間放置後、プランジャーを戻して針内にファイバーを収納し、SPME 針をバイアル瓶より引き抜き、SPMEホルダーの針長調節用ガイド/深さゲージの目盛りを 35mm に調節し、ファイバーを収納したまま SPME 針を GC セプタムに貫通

させた。その後、プランジャーを押し下げファイバーを 260 $^{\circ}$ C に温度設定した注入口内に露出し、2 分間放置した。

なお、SPME スタンドのアルミブロックによりセプタム付バイアル瓶を固定した場合、アルミブロックの厚さにより、マグネチックスターラーの磁力の回転子への伝達が阻害され、高速回転では、回転子が回転不可能なため、今回の実験では、アルミブロックを取り外し使用した。

また、ファイバーは塩が付着すると劣化の原因となる場合があるので、試料脱離後抽出と同様な操作により精製水 4 ml で 5 分間洗浄後、注入口温度 300 $^{\circ}$ C の GC で 5 分間乾燥し、次の分析に使用した。

結果及び考察

1 脱離条件の検討

SPME 法を用いて GC で分析をする際、良好な再現性を得るためには、注入口で分析対象除草剤が SPME ファイバーから速やかに脱離することが必要である。このため、注入口内のファイバーの位置、注入口の温度及び脱離時間の最適条件を検討した。

なお、33 除草剤のうち、化学的骨格構造等に基づく分類による各系統から 1 品目ずつ選定し、カーバメート系は MBPMC, ジニトロアニリン系はトリフルラリン, ジフェニルエーテル系はビフェノックス, ダイアゾール系はオキサジアゾン, トリアジン系はアトラジン, ニトリル系は DBN, フェノキシ酸系はトリクロピルプトキシエチル, ベンゾフラン系はベンフレセート, 酸アミド系はテニクロール, 尿素系はメチルダイムロン, 芳香族カルボン酸系はジチオピル, 有機リン系は SAP の計 12 除草剤を検討対象とした。これらの農薬標準液を表 1 に示した条件検討濃度の 100 倍濃度となるように混合調製後、その 1 ml を分取し、精製水で 100 ml に定容し、検討試料とした。

(1) 注入口への挿入長さ

脱離時の注入口への挿入長さを 20 ~ 45mm の範囲で変化させ、塩化ナトリウムは添加せず、その他は分析方法に示した条件で各農薬のピーク面積を測定した。

その結果を図 1 に示した。

Lee M.R. ら¹⁴⁾及び Beltran J. ら²⁰⁾の報告と同様、大部分の農薬が、注入口への挿入長さの増加に伴い面積の増加がみられ、挿入長さ 35mm 以上ではほぼ一定であった。また、20mm 挿入時の面積に比較し、SAP ではほぼ 9 倍、ビフェノックスではほぼ 4.5 倍、DBN ではほぼ 1.1 倍と除草剤により影響に差が見られ、一般的に、保持時間が長い除草剤ほど、影響が大きかった。これは、注入口の温度分布差のため、注入口付近では温度が低く、熱脱離の効率が低下し、PA との吸着能が高い除草剤ほどその影響が顕著なためと考えられる。

ただし、メチルダイムロンのみは、注入口への挿入長

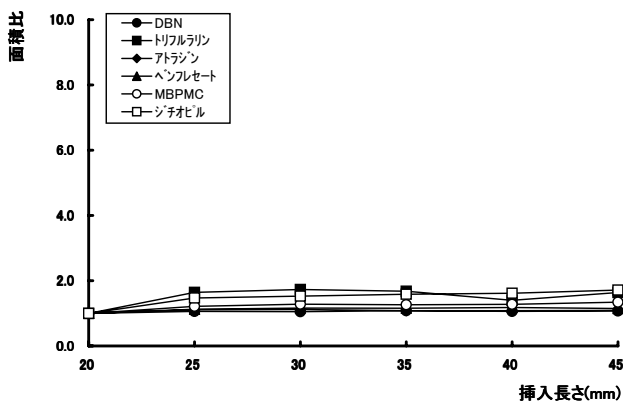


図1-1 脱離に対する注入口への挿入長さの影響
(面積比は各除草剤の挿入長さ 20mm時の面積に対する比)

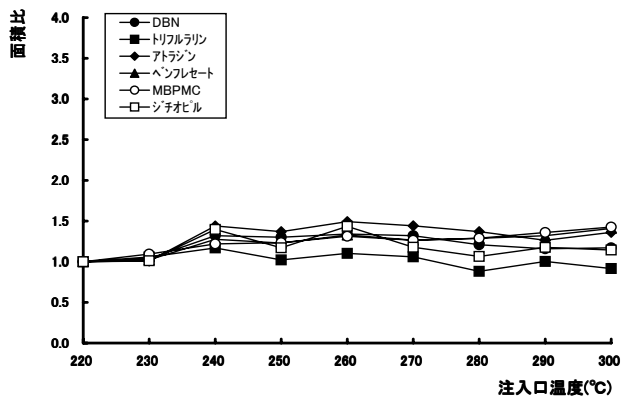


図2-1 脱離に対する注入口温度の影響
(面積比は各除草剤の注入口温度 220°C時の面積に対する比)

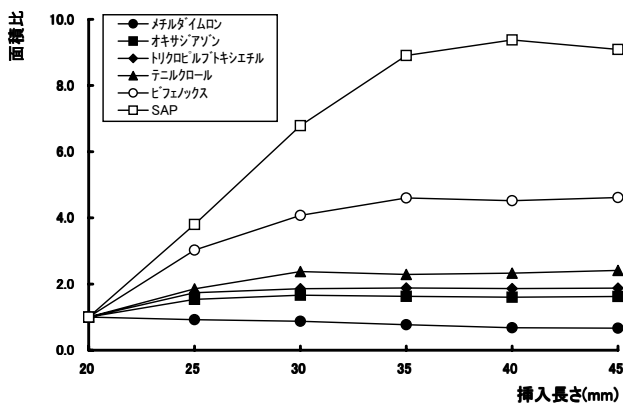


図1-2 脱離に対する注入口への挿入長さの影響
(面積比は各除草剤の挿入長さ 20mm時の面積に対する比)

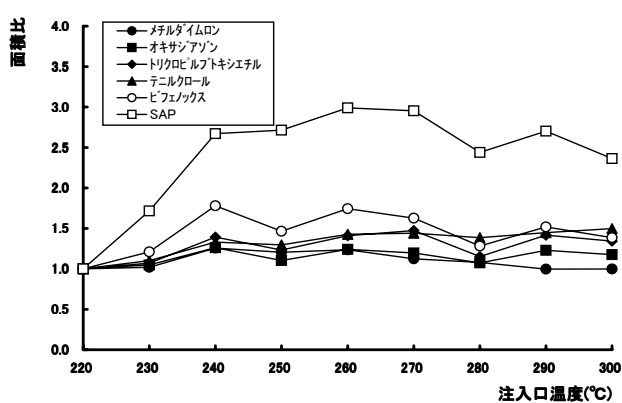


図2-2 脱離に対する注入口温度の影響
(面積比は各除草剤の注入口温度 220°C時の面積に対する比)

さの増加に伴い面積の減少がみられた。

以上から、挿入長さは 35mm とすることとした。

(2) 注入口温度

脱離時の注入口温度を 220 ~ 300°C の範囲で変化させ、塩化ナトリウムは添加せず、その他は分析方法に示した条件で各農薬のピーク面積を測定した。

その結果を図 2 に示した。

大部分の農薬が、注入口温度 240°C 以上でほぼ一定であった。また、注入口温度 220°C の面積に比較し、SAP ではほぼ 3 倍、ピフェノックスではほぼ 1.7 倍と保持時間の長い除草剤ほど影響が大きかった。これは、注入口への挿入長さの検討結果と同様 PA と各除草剤の吸着能の違いによると考えられる。

以上から、注入口温度は 260°C とすることとした。

(3) 脱離時間

脱離時間を 5 ~ 300 秒の範囲で変化させ、塩化ナトリウムは添加せず、分析方法に示した条件で各農薬のピーク面積を測定した。

その結果、全ての農薬が、脱離時間 60 秒以上でほぼ一定であり、Lee M.R. ら¹⁴⁾及び Beltran J. ら²⁰⁾の報告と同様、注入口では分析対象除草剤が比較的短時間で脱離された。

以上から、脱離時間は 120 秒とすることとした。

2 抽出条件の検討

SPME ファイバーを用いて抽出する際、良好な感度及び再現性を得るためには、ファイバーと試料溶液間での分析対象除草剤の分配平衡を速やかに成立させることが必要である。このため、攪拌速度、浸漬時間及びイオン強度の最適条件を検討した。

なお、攪拌速度については、脱離条件の検討と同様に、33 除草剤のうち各系統から 1 品目ずつ選定し検討した。

また、浸漬時間及びイオン強度については、各除草剤の特性を把握するため、全除草剤について検討した。

検討試料の調製は、表 1 に示した条件検討濃度の 100 倍となるように各農薬標準液を混合調製後、その 1 ml を分取し、精製水で 100 ml に定容した。

(1) 攪拌速度

攪拌速度をマグネチックスターラーの攪拌速度目盛りを 0 ~ 100% (1500rpm) の範囲で変化させ、塩化ナトリウムを添加せず、その他は分析方法に示した条件で各除草剤のピーク面積を測定した。

全ての除草剤が、攪拌速度 20% まで面積が急激に増加し、40% 以上でほぼ一定となった。これは、Louch D. ら⁸⁾の報告にもあるとおり、試料中の除草剤のうちファ

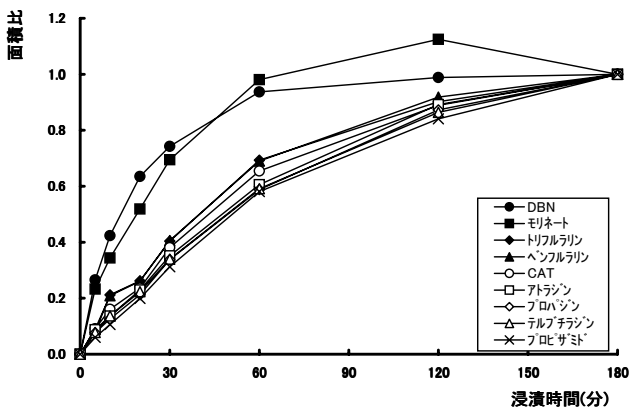


図 3-1 抽出に対する浸漬時間の影響
(面積比は各除草剤の浸漬時間 180 分時の面積に対する比)

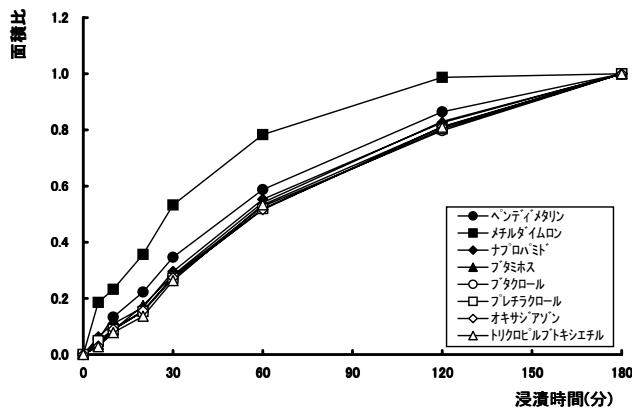


図 3-3 抽出に対する浸漬時間の影響
(面積比は各除草剤の浸漬時間 180 分時の面積に対する比)

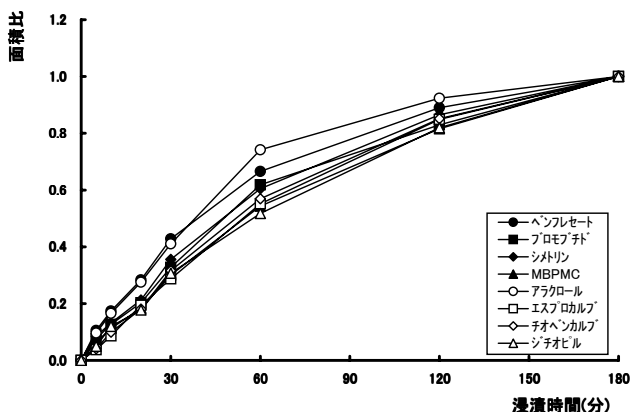


図 3-2 抽出に対する浸漬時間の影響
(面積比は各除草剤の浸漬時間 180 分時の面積に対する比)

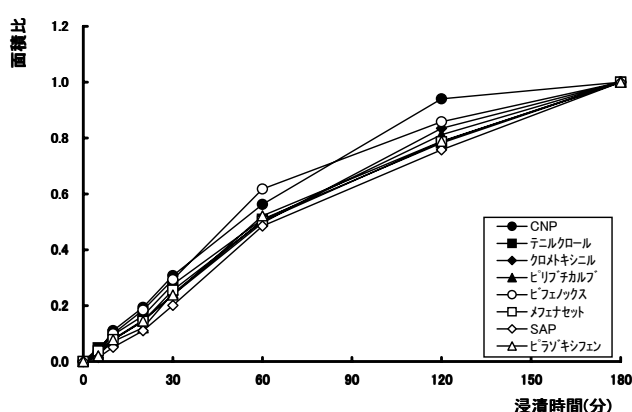


図 3-4 抽出に対する浸漬時間の影響
(面積比は各除草剤の浸漬時間 180 分時の面積に対する比)

イバーに接している面の除草剤が分配平衡により PA に抽出され試料中の除草剤濃度が不均一になるが、攪拌により迅速に拡散され抽出が速やかに進行するためと考えられる。

以上から、攪拌能力の再現性の向上を図るため、設定の容易な攪拌速度 100% とすることとした。

(2) 浸漬時間

浸漬時間を 5～180 分の範囲で変化させ、塩化ナトリウムは添加せず、その他は分析方法に示した条件で各除草剤のピーク面積を測定した。

その結果を図 3 に示した。

DBN 及びモリネートは浸漬時間 60 分で、メチルダイムロン及び CNP は浸漬時間 120 分で面積比がほぼ一定となったが、その他の除草剤は、浸漬時間 180 分では平衡に達しなかった。これは、抽出された除草剤が PA の表面から内部へ拡散される際、その速度の違いにより平衡に達する時間が異なるためと考えられる。

一方、Ai J. ら²⁴⁾によると、浸漬開始 t 時間後に SPME ポリマーフィルムに吸着された分析対象物質質量 n と分配平衡成立時の SPME ポリマーフィルムに吸着された分析対象物質質量 n_0 との間には

$$n = n_0[1 - \exp(-at)] \quad (a: \text{定数})$$

の関係が成立し、ファイバーに吸着される分析対象物質の量は、浸漬時間の関数として表されている。このため、浸漬時間を一定とすれば、平衡成立時に比較し、感度は低下するが、再現性には影響がないと考えられる。そこで、試料の処理能力を最大とするため、GC / MS の一回の分析に要する時間を考慮し、浸漬時間は 30 分とすることとした。

(3) 塩析効果

抽出時に添加する塩化ナトリウム濃度を 0～25% の範囲で変化させ、分析方法に示した条件で各除草剤のピーク面積を測定した。

その結果を図 4 に示した。

系統別にみると、塩化ナトリウムの添加により、トリアジン系、酸アミド系及び尿素系では感度の増加を示し、メチルダイムロンでは塩化ナトリウム無添加時に比較し、25% 塩化ナトリウム溶液では、31 倍と顕著な塩析効果を示した。一方、ジニトロアニリン系、ジフェニルエーテル系及びフェノキシ酸系では、感度の減少を示した。

一般的に LLE 法及び SPE 法においては、試料溶液中のイオン強度を増加することにより、分析対象物質の溶媒への抽出効率が上昇している。また、SPME 法においても、揮発性物質¹⁸⁾及び溶解度の高い農薬^{15), 20)}では、塩

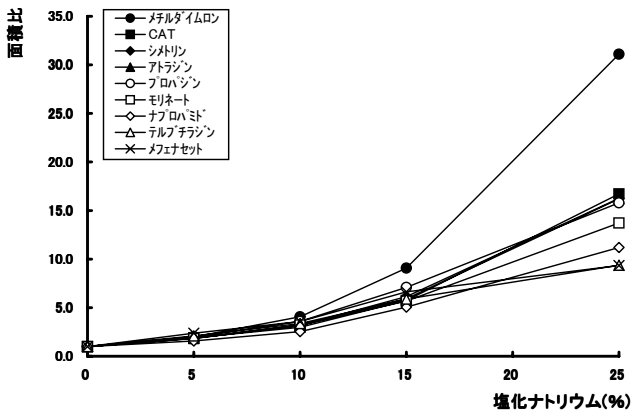


図4-1 抽出に対する塩濃度の影響

(面積比は各除草剤の塩化ナトリウム無添加時の面積に対する比)

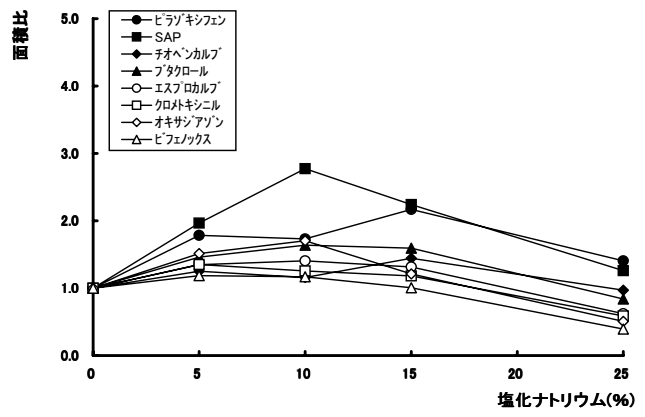


図4-3 抽出に対する塩濃度の影響

(面積比は各除草剤の塩化ナトリウム無添加時の面積に対する比)

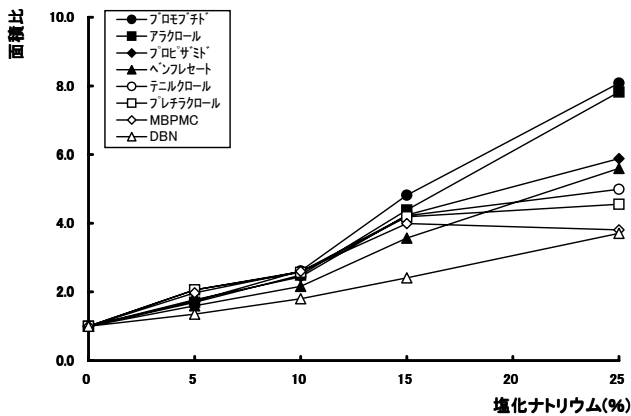


図4-2 抽出に対する塩濃度の影響

(面積比は各除草剤の塩化ナトリウム無添加時の面積に対する比)

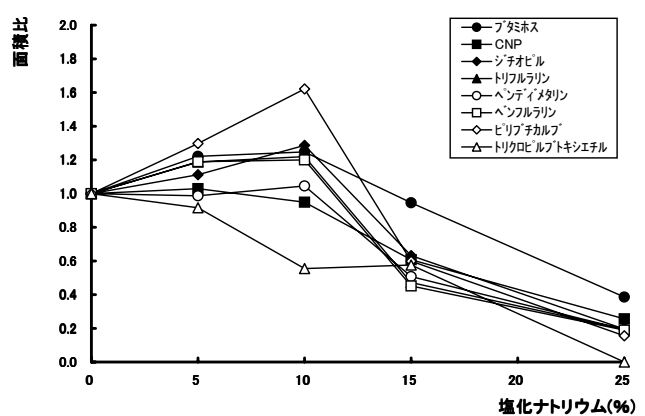


図4-4 抽出に対する塩濃度の影響

(面積比は各除草剤の塩化ナトリウム無添加時の面積に対する比)

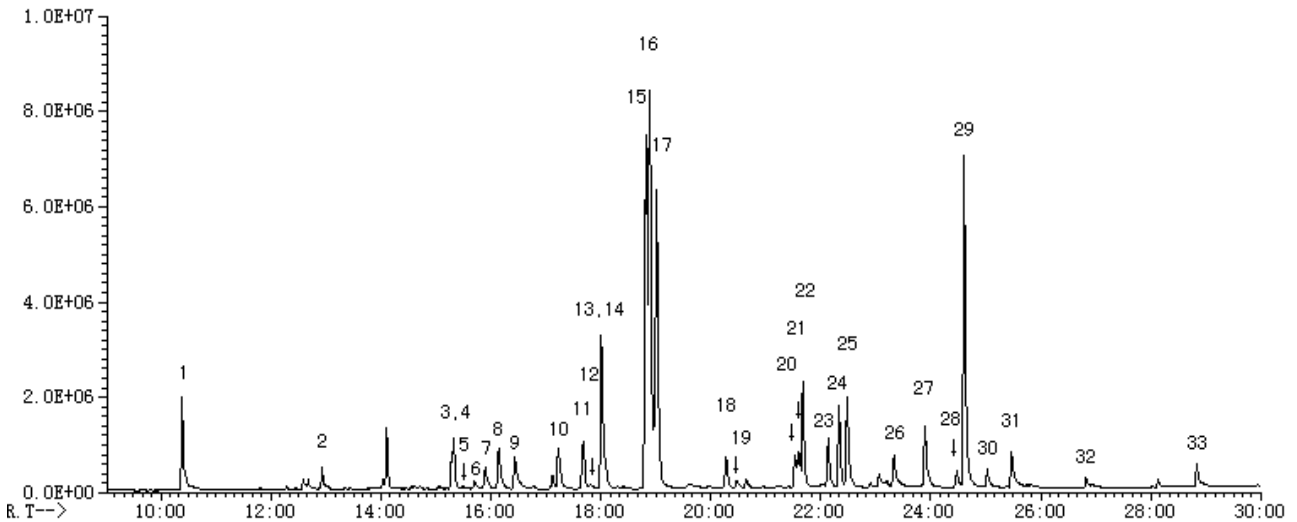


図5 水道水原水への添加回収実験における全イオンクロマトグラム

1:DBN, 2:モリネート, 3:トリフルラリン, 4:ベンフルラリン, 5:CAT, 6:アトラジン, 7:プロパジン, 8:テルブチラジン, 9:プロピザミド, 10:ベンフレセート, 11:プロモブチド, 12:シメトリン, 13:MBPMC, 14:アラクロール, 15:エスプロカルブ, 16:チオベンカルブ, 17:ジチオピル, 18:ベンディメタリン, 19:メチルダイムロン, 20:ナプロパミド, 21:ブタミホス, 22:ブタクロール, 23:プレチラクロール, 24:オキサジアゾン, 25:トリクロピルプトキシエチル, 26:CNP, 27:テニルクロール, 28:クロメトキシニル, 29:ビリブチカルブ, 30:ビフェノックス, 31:メフェナセット, 32:SAP, 33:ピラゾキシフェン
各除草剤濃度 1ng/ml

表2 検量線及び水道水原水での除草剤の回収率と再現性

除 草 剤 名	検 量 線			回 収 率 (%)		変 動 係 数 (%)	
	傾 き	相 関 係 数	定 量 範 囲 (ng/ml)	0.1 ng/ml	1 ng/ml	0.1 ng/ml	1 ng/ml
ジクロベニル(DBN)	4,985	0.9999	0.01 ~ 10	98.5	97.2	1.1	2.6
モリネート	2,817	0.9999	0.01 ~ 10	97.0	101.6	6.0	4.8
トリフルラリン	2,445	0.9984	0.05 ~ 10	93.8	100.9	12.2	3.6
ベンフルラリン	4,025	0.9969	0.05 ~ 10	93.5	101.8	12.9	3.1
シマジン(CAT)	126	0.9999	0.5 ~ 10	—	98.5	—	7.8
アトラジン	775	0.9998	0.01 ~ 10	102.4	99.2	5.4	4.0
プロパジン	1,666	0.9998	0.05 ~ 10	85.6	99.6	7.3	4.9
テルブチラジン	4,055	0.9999	0.05 ~ 10	87.8	98.4	3.1	2.8
プロピザミド	5,678	0.9997	0.01 ~ 10	87.4	95.8	1.7	3.4
ベンフレセート	5,454	0.9999	0.01 ~ 10	91.7	97.0	3.1	3.8
ブロモブチド	7,362	0.9994	0.01 ~ 5	87.3	100.7	3.0	5.3
シメトリン	1,244	0.9994	0.05 ~ 10	89.5	104.2	4.2	5.3
テルブカルブ(MBPMC)	12,139	0.9999	0.01 ~ 1	90.3	93.8	1.9	4.8
アラクロール	1,398	0.9997	0.05 ~ 10	93.6	99.2	3.1	1.4
エスプロカルブ	35,792	1.0000	0.01 ~ 1	92.0	97.8	6.5	7.2
チオベンカルブ	32,682	0.9998	0.01 ~ 1	89.0	99.3	6.1	4.3
ジチオピル	7,534	0.9998	0.01 ~ 5	92.0	101.3	10.6	5.3
ペンディメタリン	5,973	0.9977	0.05 ~ 5	99.7	93.6	9.3	7.1
メチルダイムロン	2,138	0.9986	0.1 ~ 10	92.3	104.1	9.7	6.0
ナプロパミド	7,394	0.9967	0.05 ~ 5	85.8	98.3	11.8	4.4
ブタミホス	3,885	0.9994	0.01 ~ 10	99.4	101.6	10.0	3.8
ブタクロール	7,731	0.9992	0.01 ~ 5	93.9	98.4	4.7	4.7
プレチラクロール	4,047	0.9997	0.01 ~ 10	91.3	96.0	6.9	7.8
オキサジアゾン	7,377	0.9997	0.01 ~ 5	90.7	95.3	5.8	9.4
トリクロピルブトキシエチル	2,207	0.9990	0.05 ~ 10	80.6	92.4	4.5	5.8
クロルニトロフェン(CNP)	3,527	0.9996	0.05 ~ 10	96.6	100.5	9.6	5.7
テニルクロール	7,198	0.9997	0.01 ~ 1	86.2	99.5	4.0	6.0
クロメトキシニル	2,791	0.9982	0.05 ~ 10	98.0	100.1	10.6	2.9
ピリブチカルブ	14,052	0.9982	0.01 ~ 1	104.4	98.6	6.8	6.1
ビフェノックス	3,465	0.9992	0.05 ~ 10	95.6	92.8	12.5	2.8
メフェナセット	5,893	0.9991	0.01 ~ 10	86.6	97.6	4.5	6.5
ベンスリド(SAP)	2,375	0.9997	0.05 ~ 10	98.4	102.2	5.3	7.2
ピラゾキシフェン	3,961	0.9994	0.01 ~ 10	91.6	93.0	6.5	9.6

(n=3, —: 定量不能)

析効果がみられる旨報告されている。一方、今回の対象除草剤では、溶解度と塩析効果間に関係はみられず、Choudhury T.K. ら¹⁶⁾及びMagdic S. ら²²⁾と同様、物質により塩析効果の影響が異なっていた。これは、PAへの塩化ナトリウムの浸透が、除草剤のPAでの拡散に影響を及ぼすためと考えられる。

以上のことから、比較的抽出効率の低下が少ない塩化ナトリウム溶液10%となるよう塩を添加することとした。

3 検量線

各農薬標準原液をそれぞれ分取後メタノールで希釈し、1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000ng/mlの混合標準液を調製した。これらの標準液をそれぞれ1mlずつ分取し、精製水で100mlとし、検量線用標準液とし、分析方法に示した条件でピーク面積を測定し、検量線を作成した。

その結果を表2に示した。

MBPMC, エスプロカルブ, チオベンカルブ, テニルクロール, ピリブチカルブは、0.01 ~ 1ng/mlの濃度範囲で良好な直線関係を示し、その相関係数は0.9982以上であり、ブロモブチド, ジチオピル, ブタクロール, オキサジアゾンは、0.01 ~ 5ng/mlの濃度範囲で良好な直線関係を示し、その相関係数は0.9992以上であり、DBN, モリネート, アトラジン, プロピザミド, ベンフレセート, ブタミホス, プレチラクロール, メフェナセット, ピラゾキシフェンは、0.01 ~ 10ng/mlの濃度範囲で良好な直線関係を示し、その相関係数は0.9991以上であり、ペンディメタリン, ナプロパミドは、0.05 ~ 5ng/mlの濃度範囲で良好な直線関係を示し、その相関係数は0.9967以上であり、メチルダイムロンは、0.1 ~ 10ng/mlの濃度範囲で良好な直線関係を示し、その相関係数は0.9986であり、CATは、0.5 ~ 10ng/mlの濃度

範囲で良好な直線関係を示し、その相関係数は0.9999であり、それ以外の除草剤は、0.05～10ng/mlの濃度範囲で良好な直線関係を示し、その相関係数は0.9969以上であった。

また、検量線の傾きから見ると、カーバメート系除草剤で良好な感度を示し、トリアジン系除草剤では低感度を示した。

4 添加回収実験

本法の実試料への適用と再現性を検討するため、検量線の検討で示した方法により調製した標準溶液10, 100 ng/mlをそれぞれ1 mlずつ分取し、簡易水道の原水で100 mlとし、分析方法に示した条件でピーク面積を測定した。別に作成した検量線から回収率及び変動係数を測定した。

その結果を表2に、全イオンクロマトグラムを図5に示した。

1 ng/ml溶液では、全ての除草剤の回収率は、92.4～104.2%の範囲であり、変動係数も10%未満であり、精度、再現性とも良好な結果を示した。また、0.1 ng/ml溶液では、CATは定量不能であったが、その他の除草剤の回収率は、80.6～104.4%の範囲であり、変動係数も13%未満であり、精度、再現性とも良好な結果を示した。

まとめ

ポリアクリレートファイバーを用いたSPME-GC/MS法による33種類の除草剤一斉分析法を検討したところ、

- 1 注入口への挿入長さ35mm、脱離温度260℃、脱離時間2分間で全ての除草剤がファイバーから脱離された。
- 2 全除草剤がファイバー抽出相のポリアクリレートと分配平衡に達するためには、3時間以上必要であった。
- 3 抽出時に塩化ナトリウムを添加することにより、トリアジン系、酸アミド系及び尿素系除草剤は、塩濃度の増加に伴い感度の上昇を示した。
- 4 抽出時間30分、塩化ナトリウム濃度10%での0.1, 1 ng/mlにおける水道水原水への添加試験の結果、0.1 ng/mlでCATが定量不能であったが、それ以外は、全除草剤とも回収率80～105%、変動係数13%未満と良好な結果を示し、SPME-GC/MS法が、除草剤の一斉スクリーニング法として、選択性、感度、再現性及び迅速性において優れた方法であることが示唆された。

文献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修：農薬要覧, 247-313, 社団法人日本植物防疫協会(1981)

- 2) 農林水産省生産局生産資材課・植物防疫課監修：農薬要覧, 419-522, 社団法人日本植物防疫協会(2001)
- 3) 上水試験方法, 395-432, 社団法人日本水道協会(2001)
- 4) Johnson W. E. J. et al. : Anal.Chem., 63, 1510-1513(1991)
- 5) Wells M. J. M. et al. : J.Chromatogr.A, 885, 237-250(2000)
- 6) Pico Y. et al. : J.Chromatogr.A, 885, 251-271(2000)
- 7) Arthur C. L. et al. : Anal.Chem., 62, 2145-2148(1990)
- 8) Louch D. et al. : Anal.Chem., 64, 1187-1199(1992)
- 9) Zhang Z. et al. : Anal.Chem., 66, 844A-853A(1994)
- 10) Arthur C. L. et al. : Anal.Chem., 64, 1960-1966(1992)
- 11) 佐藤弘子ほか：福島県衛生公害研究所年報, 13, 80-82(1996)
- 12) Pan L. et al. : Anal.Chem., 67, 4396-4403(1995)
- 13) Buchholz K. D. et al. : Anal.Chem., 66, 160-167(1994)
- 14) Lee M. R. et al. : J.Chromatogr.A, 806, 317-324(1998)
- 15) Boyd-Boland A. A. et al. : J.Chromatogr.A, 704, 163-172(1995)
- 16) Choudhury T. K. et al. : Environ.Sci.Technol., 30, 3259-3265(1996)
- 17) 伊藤伸一ほか：水道協会雑誌, 65, 10-17(1996)
- 18) Page B. D. et al. : J.Chromatogr.A, 757, 173-182(1997)
- 19) Boyd-Boland A. A. et al. : Analyst, 121, 929-937(1996)
- 20) Beltran J. et al. : J.Chromatogr.A, 808, 257-263(1998)
- 21) Valor I. et al. : J.Chromatogr.A, 767, 195-203(1997)
- 22) Magdic S. et al. : J.Chromatogr.A, 736, 219-228(1996)
- 23) Prosen H. et al. : Trends Anal.Chem., 18, 272-282(1999)
- 24) Ai J. : Anal.Chem., 69, 1230-1236(1997)

なお、本研究は衛生環境研究所特別研究として実施した。