

水道水中農薬のGC/MSによる一斉分析法の検討

大和田千香子 高垣敬司 新田祐子 青野眞 岡裕三^{*1} 武智拓郎 井上博雄^{*2}

A Study on the Simultaneous Determination of Agricultural Chemicals
in Water by GC/MS

Chikako OWADA, Keiji TAKAGAKI, Yuko NITTA, Makoto AONO,
Yuuzou OKA^{*1}, Takurou TAKECHI, Hiroo INOUYE^{*2}

The aim of this study is to improve the water quality testing system on agricultural chemicals in Ehime prefecture in Japan. In this study we developed an analytical method for the simultaneous determination of agricultural chemicals in water using solid-phase extraction cartridge(SPE) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

We conducted a survey of usage of agricultural chemicals in Ehime prefecture, and listed 90 chemicals used for the past 3 years in order of the amount. From 37 chemicals not included in the chemicals having target criteria for water quality control, 9 chemicals were selected and were analyzed by the method mentioned above. As a result, the standard curves were linear in the range from 0.01mg/L to 0.05mg/L. The recoveries of chemicals spiked to pure water and raw water were more than 70%, except for quinuclidine. The coefficients of variations were less than 10% for all compounds.

In conclusion we could increase the number of agricultural chemicals analyzed simultaneously and in a short time by GC/MS, therefore we could improve the water quality testing system on chemicals. From now on, it is necessary to continue the survey of usage of agricultural chemicals and to establish the system for analyzing speedily and accurately agricultural chemicals in water in Ehime prefecture.

Keywords : agricultural chemicals, water, GC/MS

はじめに

平成15年の水道法水質基準等の改正¹⁾により、農薬は新たに水質管理上留意すべき項目として水質管理目標設定項目に位置づけられ、現在102種類の農薬が対象となっている²⁾。水道事業体等は、地域の状況を勘案し測定する農薬を選択し監視することとなっている。

しかし、農薬の使用方法は農業形態によって大きく異なるため、地域によっては水質管理目標設定項目以外の農薬が大量に使用されている可能性が考えられる。

そこで、水道水中の農薬による健康危機発生時における迅速検査体制の確立を目的に、愛媛県内の農薬使用量を調査し、水質管理目標設定項目に該当する農薬だけでなく、県内において使用実績のある農薬についても分析法を検討することとした。

調査の結果、県内で使用量の多い農薬のうち、水質管

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

*1 宇和島保健所

*2 元衛生環境研究所

理目標設定項目に該当しない農薬について、今回、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)による一斉分析法を検討したので報告する。

材料と方法

1 検討対象農薬

愛媛県内の農薬使用状況を把握するため、農薬要覧³⁾に掲載されている農薬製剤の出荷量をもとに原体及び用

途別の使用量を調査した。図1に示したように、近年の愛媛県における農薬出荷量は年間約4000t～4500tで推移しており、そのうち殺虫剤、殺菌剤、除草剤の合計出荷量が、総出荷量の約95%以上を占めていた。また、殺虫剤、殺菌剤、除草剤の用途別出荷量において、各上位30農薬の合計出荷量はそれぞれの総出荷量の約95%以上となり、大部分を占めた。そこで、平成15年度～平成17年度の3年間の殺虫剤、除草剤の使用量上位30農薬を県内繁用農薬とした(表1)。表1に示す全90農薬のうち、水質管理目標設定項目に該当しない農薬は37種類であった。このうち、各々の物性や分析実例等⁴⁾を参考に、GC/MSによる一斉分析が可能と思われる9種類の農薬を今回の検討対象とした。

2 試薬等

農薬標準品については和光純薬工業株式会社製及び関東化学株式会社製の残留農薬試験用、内部標準物質として用いるアントラセン-d₁₀は和光純薬工業株式会社製を使用した。各種有機溶媒については和光純薬工業株式会社製の残留農薬・PCB試験用を使用した。

各農薬標準品をアセトンで1000mg/L溶液に調製したものを農薬標準原液とした。これらを混合しジクロロメタンで10mg/Lの混合標準液を調製した。また、添加回収試験用にアセトンで10mg/L混合標準液を作製した。

内部標準原液はアントラセン-d₁₀をアセトンで1000mg/L溶液に調製した。これをジクロロメタンで希釈し1mg/Lの内部標準液を作製した。

固相カートリッジは、Waters社製のSep-Pak Plus PS-2を用いた。

3 装置

ガスクロマトグラフはAgilent社製6890を、質量分析計は日本電子株式会社製JMS-AM 150を用いた。

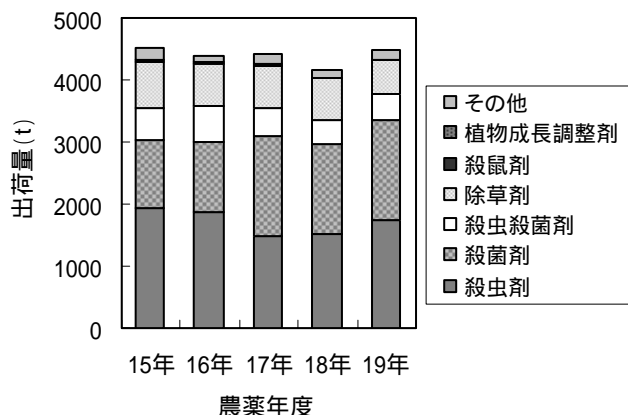


図1 年度別農薬出荷量

表1 愛媛県における用途別使用量上位30農薬 (平成15年度～17年度)

順位	殺虫剤	殺菌剤	除草剤
1	マシン油	マンゼブ	グリホサートイソプロピルアミン塩
2	クロロピクリン	マンネブ	グリホサートアンモニウム塩
3	臭化メチル	ダゾメット	塩素酸塩
4	メチダチオン(DMTP)	硫黄	ダイムロン
5	フェニトロチオン(MEP)	銅	グリホサートトリメチウム塩
6	アセフェート	チオファネートメチル	チオベンカルブ
7	プロプロフェジン	フサライド	ジクワット
8	ケルゼン(ジコホール)	クレソキシムメチル	ペンタゾン
9	XMC	ベノミル	ジクロロ(DCMU)
10	カルタップ	イプロベンホス(IBP)	グルホシネート
11	ダイアジリン	ピロキロン	バラコート
12	アミラズ	ジネブ	トリフルラリン
13	ジクロロボス(DDVP)	イプロジオン	ダラボン(DPA)
14	ジフルベンスロン	ホセチル	メフェナセツ
15	トリクロロホス(DEP)	イミノクタジン酢酸塩	ピラゾレート
16	イミダクロプリド	フェリムゾン	プロモブチド
17	エチルチオメトン	フルトラニル	クロメプロップ
18	アセキノシル	クロロタロニル(TPN)	メコプロップ(MCPP カリウム)
19	チオジカルブ	ジチアノン	エスプロカルブ
20	ジノテフラン	有機銅	カフェンストール
21	D-D	プロベナゾール	ピリブチカルブ
22	アセタミプリド	フルアジナム	プレチラクロール
23	チアトキサム	アゾキシストロビン	ジクロベニル(DBN)
24	エトフェンプロックス	ボリカーバメート	キノクラミン(ACN)
25	プロパルギット(BPPS)	エジフェンホス(EDDP)	2,4-PA ジメチルアミン
26	フェンチオン(MPP)	シプロジニル	ペンシルフロムメチル
27	テブフェンジド	プロシメドン	ペンディメタリン
28	フェノブカルブ(BPMC)	硫酸銅五水塩	プロビザミド
29	ホサロン	イミノクタジンアルベシル酸塩	シハロホップチル
30	フェノチオカルブ	トリシクラゾール	ペンソビシクロン

注1) 網掛けは水質管理目標設定項目

注2) は今回の検討対象農薬

表2 測定条件

[GC]

カラム: DB-5MS (30m × 0.25mm, 0.25μm)

カラム温度: 50 (4min) 20 /min 180
7 /min 300 (5min)

流量: He 1mL/min

注入口温度: 230

注入量: 2μL (Splitless)

[MS]

イオン化電流: 300μA

イオン源温度: 230

インターフェース温度: 250

4 測定条件

測定条件を表2に示した。

5 試験溶液の調製

試料500mLを毎分10mLの流量で固相カラムに通水後、窒素ガスで通気し固相カラムを乾燥させ、ジクロロメタン3mLで溶出した。溶出液に窒素ガスを吹き付け0.8mL以下まで濃縮し、内部標準液を0.2mL加えた後、ジクロロメタンで1mLに定容した。

図2に分析フローを示した。

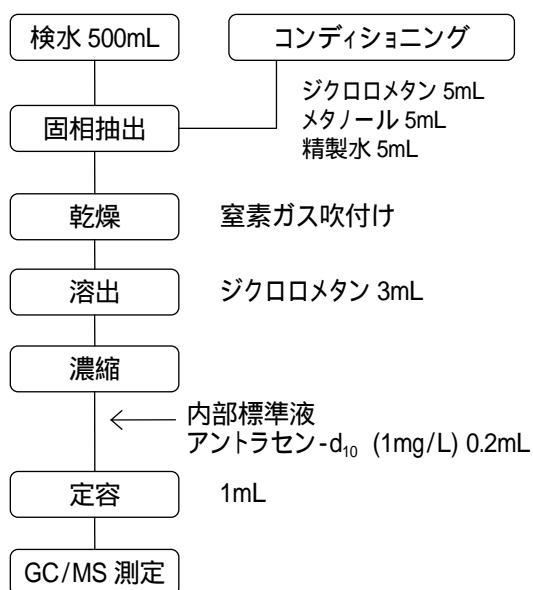


図2 前処理方法

結果及び考察

1 分析条件の検討

混合標準液を用い、表2に示す条件で測定を行ったところ、今回の対象農薬9種類すべてのピークを検出し、ほぼ良好な分離が得られた(図3)。プロパルギットは異性体が存在するため2つのピークが見られたが、完全に分離することはできなかった。

また、ケルセン、XMCは、原体のほかにそれぞれの分解物のピークが検出された。ケルセンは原体よりも分解物の方が大きいピークとなるため、原体だけでなく分解物もモニタリングする必要性が考えられた。そこで、原体と分

表3 各農薬のモニターイオン

農薬名	定量イオン	参照イオン
ケルセン	139	251
ケルセン分解物	139	250
XMC	122	107
XMC分解物	122	107
アセタミプリド	152	126
プロパルギット	135	107
ホサロン	182	121
フェノチオカルブ	72	160
クレソキシムメチル	116	131
キノクラミン	172	207
シハロホップブチル	256	229
アントラセン-d ₁₀ ()	188	189

内部標準物質

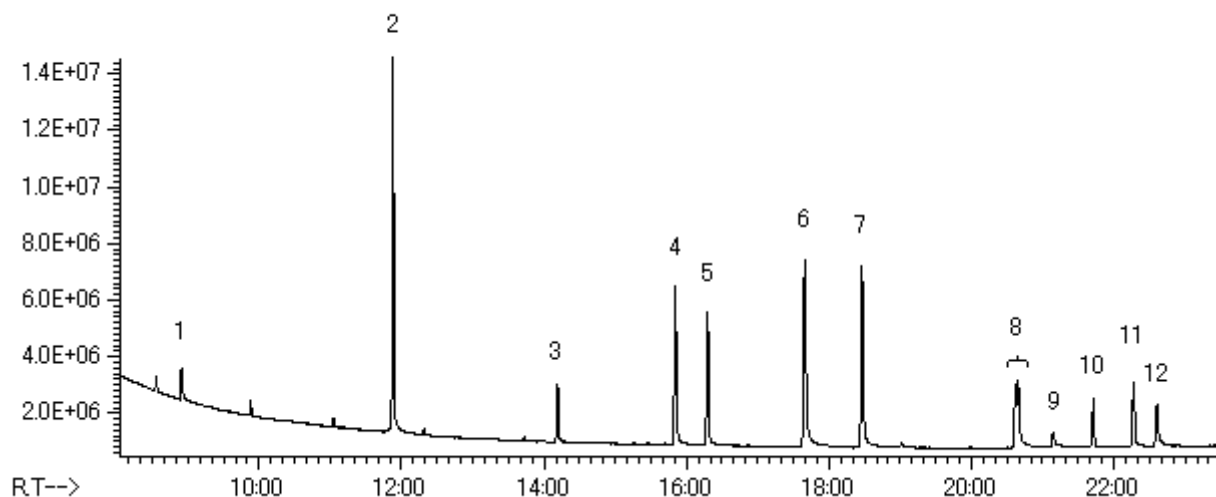


図3 対象農薬のトータルイオンクロマトグラフ

- | | | |
|--------------------------|-------------|--------------|
| 1 XMC分解物 | 5 ケルセン分解物 | 9 アセタミプリド |
| 2 XMC | 6 フェノチオカルブ | 10 ケルセン |
| 3 アントラセン-d ₁₀ | 7 クレソキシムメチル | 11 ホサロン |
| 4 キノクラミン | 8 プロパルギット | 12 シハロホップブチル |

解物のピーク面積を合算して定量したところ、良好な結果が得られたため、この方法を採用することとした。

各農薬のモニターイオンについては表3に示した。

2 目標値及び定量下限値

水道法における主な化学物質項目の基準値及び目標値は、1日に飲用する水の量を2L、人の平均体重を50kg、水道水経由の暴露割合をTDIの10%として算出している。今回対象の9農薬についても、各農薬のADIから同様の方法で算出した値を検出目標値とした(表4)。

標準液の繰り返し測定結果から算出した定量下限値(10)は、0.005~0.65mg/Lであった。前処理の固相抽出により500倍濃縮されることを考えると、すべての農薬で目標値の100分の1以下まで測定可能であり、十分な検出感度が得られた。

3 検量線

検量線は内部標準法により、0.01mg/L~0.5mg/Lの範囲で作成した。アセタミプリドは他の農薬と比較して感度が低いため、この濃度範囲では検量線を得ることができなかった。アセタミプリド以外の8農薬については、相関係数が0.999以上と良好な直線性を示した(表5)。

4 添加回収試験

精製水及び対象農薬を検出できなかった地下水に混合標準液を1µg/Lとなるよう添加し、回収試験を行った(n=5)。その結果を表5に示す。キノクラミンについては回収率が精製水で60.0%、地下水で51.5%であったが、他の8農薬の回収率は78.7~113.7%の範囲であり、良好な結果が得られた。変動係数はすべての農薬で10%未満(1.8~9.6%)であり、良好な結果を示した。

まとめ

1 愛媛県内の農薬使用量を調査した結果、殺虫剤、殺菌剤、除草剤の各上位30農薬のうち、水質管理目標設定項目に該当しない9種類の農薬について、GC/MSによる一斉分析法を検討した。

2 検量線は、アセタミプリド以外の8農薬において0.01mg/L~0.5mg/Lの範囲で相関係数0.999以上であり、良好な直線性を示した。

3 添加回収試験では、キノクラミンを除き回収率は78.7%~113.7%の範囲であり、変動係数はすべて10%未満と概ね良好な結果を示した。

4 今回の検討により、水質管理目標設定項目に該当しない9農薬の一斉分析が可能となり、水質管理目標設定項目におけるGC/MS対象農薬67種類に加え、計76種類の農薬について本法での分析が可能となった。今後も県内

表4 検出目標値及び定量下限値

農薬名	ADI (mg/kg/day)	検出 目標値 (mg/L)	定量 下限値 (mg/L)
ケルセン	0.025	0.06	0.009
XMC	0.0034	0.009	0.005
アセタミプリド	0.066	0.2	0.65
プロパルギット	0.0083	0.02	0.005
ホサロン	0.002	0.005	0.015
フェノチオカルブ	0.0075	0.02	0.005
クレソキシムメチル	0.36	0.9	0.005
キノクラミン	0.0021	0.005	0.011
シハロホップブチル	0.0024	0.006	0.024

表5 検量線及び添加回収試験

	検量線 相関係数	添加回収試験			
		精製水		地下水	
		回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)
ケルセン	0.999	89.0	3.5	78.7	2.7
XMC	0.999	98.9	9.6	93.4	5.8
アセタミプリド	-	113.7	5.0	104.2	2.1
プロパルギット	1.000	81.1	3.3	89.0	4.4
ホサロン	1.000	84.3	2.2	91.9	8.3
フェノチオカルブ	0.999	95.6	2.2	97.8	5.1
クレソキシムメチル	0.999	94.5	3.1	97.4	7.3
キノクラミン	0.999	60.0	7.4	51.5	7.2
シハロホップブチル	0.999	79.8	1.8	81.5	8.1

の農薬使用実態を把握し、迅速検査体制を確立していくことが必要である。

文献

1) 厚生労働省:水質基準に関する省令,厚生労働省令第101号,平成15年5月30日

2) 厚生労働省健康局:水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正について,健水発第1010004号,平成15年10月10日

3) 日本植物防疫協会:農薬要覧(2004 - 2008)

4) 残留農薬分析研究班:最新農薬の残留分析法(改訂版),中央法規出版(2006)