

5. 環境及び健康影響に配慮した農薬の分析方法の検討

森口 泰男
平林 達也

1. はじめに

水質管理目標設定項目である農薬類は、平成 30 年度においては 118 項目に目標値が定められて対象農薬リストに掲載され、水道水源流域における流通量や検出状況を勘案の上、各水道事業者の判断により測定対象項目を選択することになっており、本市では 115 項目の農薬を対象に定期試験を行っている。これら農薬類の標準検査方法として、固相抽出-GC-MS 法、LC-MS 法等が厚生労働省から通知されており、固相抽出-GC-MS 法では固相カラムに試験溶液を通水し、ジクロロメタンで溶出、濃縮後に GC-MS で測定することになっているが、固相カラムからの溶出に用いるジクロロメタンは環境及び人体への健康影響について懸念されている。厚生労働省では、事業場において労働者に対して健康障害を及ぼすおそれのある化学物質について規制しており、平成 26 年より特定化学物質障害予防規則の対象物質にジクロロメタンが追加されたため、作業環境の整備と試験従事者の健康に対する配慮が必要になっており水道事業者はその対応に苦慮している。また、実験室内での使用時には水質基準項目であるジクロロメタンの検査を行う場合に影響を与えることも懸念されることからジクロロメタンを使用しない試験方法の開発が求められており、今回、ヘキサンとアセトンの混合溶媒を用いた分析方法の検討を行った。その結果、抽出溶媒をジクロロメタンからヘキサンとアセトンの混合溶媒に変更することで、従来の固相抽出操作を大幅に変更する必要がなく、環境及び健康影響に配慮した分析ができることが確認できたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 測定対象農薬

農薬類（水質管理目標設定項目 15）の対象農薬リストで固相抽出 GC-MS 法での測定対象物質の中からオキソン体等の酸化物、及び一部の農薬を除く 60 物質を測定対象とした（表-1）。

表-1 測定対象農薬

1	EPN	16	キャプタン	31	トリフルラリン	46	プロシメドン
2	アトラジン	17	クロルニトロフェン(CNP)	32	ナプロバミド	47	プロチオホス
3	アミノホス	18	クロタロニル(TPN)	33	ビベロホス	48	プロピザミド
4	アラクロール	19	シアノホス(GYAP)	34	ピリダフェンチオン	49	プロモブチド
5	イソキサチオン	20	ジクロベニル(DBN)	35	ピリプチカルブ	50	ベンシクロン
6	イソフェンホス	21	ジクロロボス(DDVP)	36	ピロキロン	51	ベンディメタリン
7	イソプロカルブ(MIPC)	22	ジチオピル	37	フェニトロチオン(MEP)	52	ベンフルラリン
8	イソプロチオラン(IPT)	23	シハロホップブチル	38	フェノフカルブ(BPMC)	53	ベンフレセート
9	イプロベンホス(IPB)	24	シマジン(GAT)	39	フェンチオン(MPP)	54	マラソン
10	エスプロカルブ	25	ジメタトリン	40	フェトエート(PAP)	55	メタラキシル
11	エトフェンブロックス	26	ジメトエート	41	フサライド	56	メチダチオン(DMTP)
12	エトリジアゾール	27	シメトリン	42	ブタクロール	57	メチルダイムロン
13	エンドスルファン _α	28	ダイアジノン	43	ブタミホス	58	メフェナセート
14	エンドスルファン _β	29	チオベンカルブ	44	ブプロフェジン	59	メブロニル
15	エンドスルファンスルフェート	30	テルブカルブ(MBPMC)	45	プレチラクロール	60	モリネート

2. 2 GC-MS 測定条件

表-2 に GC-MS の測定条件を示した。

表-2 GC-MS 測定条件

2. 3 固相カラムとヘキサン：アセトン混合比率の検討

固相カラム PLS-2 (InertSep 270mg シリンジパレル型 ジーエルサイエンス社製) と PLS-3 (InertSep 200mg シリンジパレル型 ジーエルサイエンス社製) を用いて比較した。水道水をア

カラム	DB-5MS (30m×0.25mm, 0.25µm) (Agilent Technologies)
昇温条件	60°C (1min) - 90°C (30°C/min) - 180°C (15°C/min) - 195°C (5°C/min) - 230°C (10°C/min) - 260°C (5°C/min) - 280°C (20°C/min, 2.5min)
気化室温度	270°C
注入モード	スプリットレス (1min)
注入量	2µL
サンプリング時間	1分
キャリアガス	ヘリウム (高圧注入 200pka、線速度 45.0cm/sec、パージ流量 3.0mL/min)
測定モード	SIM
インターフェース温度	280°C
イオン源温度	200°C

スコルビン酸ナトリウムで脱塩後、各農薬濃度が $0.1 \mu\text{g/L}$ となるように添加し、ヘキサン：アセトンの混合比率を 100:0、90:10、80:20、70:30、60:40 で抽出し回収率(%)を求めた。

2. 4 脱塩剤の影響

水道水 1L に対して① アスコルビン酸ナトリウム 0.02g、② 0.3w/v%チオ硫酸ナトリウム 2mL、③ 1w/v%亜硫酸水素ナトリウム 1mL をそれぞれ加えて脱塩後、各農薬が $0.1 \mu\text{g/L}$ となるように添加し、ヘキサン：アセトンの混合溶媒で抽出し回収率(%)を求めた。対照水として GAC 処理水に各農薬が $0.1 \mu\text{g/L}$ となるように添加し、回収率(%)を求めた。

2. 5 検量線

精製水及び水道水をアスコルビン酸ナトリウムで脱塩し、各農薬濃度が 0、0.01、0.03、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/L}$ となるように添加後、ヘキサン：アセトンの混合溶媒で抽出し検量線を作成した。

2. 6 妥当性の評価

水道水をアスコルビン酸ナトリウムで脱塩後、各農薬濃度が 0.03、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/L}$ となるように添加し、ヘキサン：アセトンの混合溶媒で抽出し回収率(%)を求めた。この試験は各濃度 5 回行い、平均回収率(%)と変動係数(%)を求めた。なお回収率は精製水に農薬を添加し固相抽出した検量線を作成して求めた。

3. 実験結果

3. 1 固相カラムとヘキサン：アセトン混合比率の検討

固相カラム PLS-2 と PLS-3 を使い、ヘキサン：アセトンの混合比率 100:0、90:10、80:20、70:30、及び 60:40 で抽出した回収率(%)について 70%から 130%以内の農薬数を図-1 に示した。なお、ペンシクロンはピークの山が 2 つ存在し、形状も悪く、水道水に添加した場合には保持時間が遅れる現象が確認されたことから定量は困難であり、測定対象から除外したため 59 物質について検討した。ヘキサンのみでは固相カラム PLS-2、PLS-3 で全く回収されない農薬がそれぞれ数十物質存在した。固相カラム PLS-2 ではヘキサン：アセトンの混合比率が 90:10 から 60:40 の範囲で 70%未満もしくは 130%を超える農薬が数物質存在するものの概ね 70%から 130%の範囲となった。固相カラム PLS-3 では、PLS-2 に比べて 70%未満あるいは 130%を超える農薬が増加した。クロロタロニル(以下 TPN) は PLS-2、PLS-3 とともに 70%未満、ジクロロボス(以下 DDVP) は PLS-3 では 70%未満だが PLS-2 ではアセトンの比率が多くなれば回収率が上昇し 70%を上回る結果となった。フェンチオン(以下 MPP) はアセトンの比率が増加すると回収率が 130%を超える結果となった。以上より固相カラムは PLS-2 が良好であり、ヘキサンとアセトンの混合比率を 90:10 以上にすることがわかった。

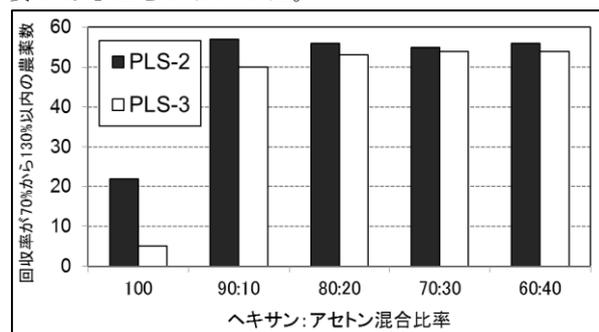


図-1 固相カラムとヘキサン：アセトン混合比率の違い

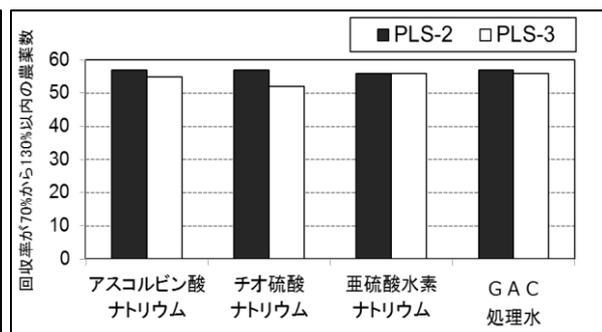


図-2 脱塩剤の影響

3. 2 脱塩剤の影響

脱塩剤の種類と回収率が 70%から 130%以内の農薬数の関係を図-2 に示した。ヘキサン：アセトンの混合比率は 90:10、もしくは 80:20 で行った。固相カラム PLS-2 を用いた場合、アスコルビン酸ナトリウムとチオ硫酸ナトリウムでは 2 物質、亜硫酸水素ナトリウムでは 3 物質を除いて 70%から 130%の範囲での回収率となった。固相カラム PLS-3 ではアスコルビン酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムで全く回収されない農薬がそれぞれ 1 物質存在し、いずれの脱塩剤でも 70%以下の農薬は 3 物質であった。チオ硫酸ナトリウムでは 130%を超える農薬が 4 物質存在した。TPN は固相カラム PLS-2、PLS-3 とともに、いずれの脱塩剤

精度よく測定できることが確認された。TPNは全ての添加回収試験で回収率が70%未満であり、水道水添加による評価が困難であるため、精製水添加による妥当性評価をおこなったところ、回収率は90%から130%以内、変動係数も20%以内となった。

図-3は水道水をアスコルビン酸ナトリウムで脱塩後、各農薬類の濃度が0.03 µg/Lを添加し、固相カラム PLS-2に通水後、ヘキサン：アセトンの混合比率を90:10として抽出、測定した結果について示した。但し、TPNは精製水添加で試験した。

3. 5 定量下限値

各農薬の定量下限値は、平均回収率 (n=5) が70%から130%以内で、変動係数が20%以内の濃度とした。ヘキサン：アセトンの混合比率を90:10とした試験結果から求めた定量下限値はTPN、DDVP、及びMPPを除く農薬について0.03 µg/Lであった。

4. まとめ

GC/MS法による農薬分析の前処理に用いる抽出溶媒を、ジクロロメタンからヘキサンとアセトンを90:10の割合で混合したものに変更した結果を表-4にまとめた。表-4には回収率が70%未満もしくは130%を超える、また変動係数が20%を超える農薬について示した(表-4の●)。参考としてヘキサンとアセトンの混合比率を80:20とした場合の結果も併せて示したがアセトンの比率が変わると回収率の低下や変動係数の増加をもたらす物質があるため、混合比率を正確にすることが必要である。

表-4 抽出溶媒変更によるGC/MS法農薬測定(まとめ)

1) 水道水を脱塩後、各農薬濃度が0.01、0.03、0.1、0.2 µg/Lとなるように添加し、固相カラムに PLS-2 と PLS-3 を用いてヘキサン：アセトンの混合溶媒で抽出し、回収率と変動係数を求めた結果から、GC-MS 分析における前処理操作で、抽出溶媒をジクロロメタンからヘキサンとアセトンの混合比率 90:10 に変更することにより、一部の農薬を除いて精度よく測定できることが確認できた。

2) TPNの回収率は水道水添加した場合に回収率が70%未満となり、妥当性の評価が困難なため精製水添加による評価を行った。その結果、回収率は90%から130%以内で、変動係数も20%以内であった。

3) DDVPは回収率が70%未満、MPPは130%を超える場合もあり分析精度を不安定にする要因が存在する。

4) ペンシクロンはピークの山が2つ存在し、形状も悪く、水道水を添加した場合に保持時間が遅れる現象が確認されたため、GC-MS法による定量は困難であると考えられる。

5) 本市では今回の検討結果に基づき、GC-MS法で分析が困難であったペンシクロン、及び分析精度に不安定要因があったDDVP、MPPはLC-MS法で測定することとした。従ってGC-MS法では57物質を測定対象農薬としている。

試料	水道水							
	アスコルビン酸ナトリウム							
添加濃度(µg/L)	0.03, 0.05, 0.1, 0.2							
試験回数	各濃度5回							
固相カラム	PLS-2							
抽出溶媒	ヘキサン:アセトン(90:10)				ヘキサン:アセトン(80:20)参考			
検討項目	ピーク形状が悪く測定困難	回収率70%未満	回収率130%を超える	変動係数20%を超える	ピーク形状が悪く測定困難	回収率70%未満	回収率130%を超える	変動係数20%を超える
ペンシクロン	●				●			
クロロタニル(TPN)		●				●		
ジクロロボス(DDVP)		●						
フェンチオン(MPP)			●				●	
エトフェンブロックス						●		●
シアノホス(CYAP)						●		
ジチオピル						●		
シハロホップブチル						●		●
ピリプチカルブ							●	●
プロチオホス						●		●

5. 参考文献

- 1) 北見秀明他：ディスク型固相抽出 GC/MS法による環境水中の農薬の分析、日本化学会誌、2002、No. 2、p. 183-p. 187。
- 2) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン、平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添、最終改正：平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発 1018 第 1 号。