

水試料中のカルボフラン, メタラキシル, ジチオピル, シアナジン及びピリブチカルブの分析法の検討

小西浩之*, 中川順一*, 眞木俊夫*

Determination of Carbofuran, Metalaxyl, Dithiopyr, Cyanazine and Pyributicarb in Water

Hiroyuki KONISHI*, Jyunichi NAKAGAWA*
and Toshio MAKI*

Keywords: 農薬 pesticide, カルボフラン Carbofuran, メタラキシル Metalaxyl, ジチオピル Dithiopyr, シアナジン Cyanazine, ピリブチカルブ Pyributicarb

緒言

我が国では現在, 農薬取締法により約5000件の農薬が登録され¹⁾, 農業, ゴルフ場等で使用され環境中に放出されている. そのため, 環境中に放出された農薬は, 水道水源から低濃度レベルではあるが, 多種類が検出されており, 水道水から検出されることもある²⁾.

これらの農薬の水質汚染に対して, 1992年に改定された水道水質基準³⁾では1,3-ジクロロプロペンなど4種類の農薬について基準値が, また, イソキサチオンなど11種類の農薬を監視項目とし指針値が設定されている. さらに, 主としてゴルフ場で使用される農薬については, 環境省から「ゴルフ場で使用される農薬に対する水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針」が出されており, 厚生労働省では「ゴルフ場使用農薬に係わる水道水の水質目標」としてイソフェンホスなど22種類の農薬の水質目標値を示している.

また, 1998年のWHO飲料水水質ガイドライン⁴⁾において毒性評価の見直しが行われ, 我が国の農薬取締法の登録農薬であるベンタゾンなど6種類の農薬に対して新たにガイドライン値が示された.

環境省は1998年に「ゴルフ場で使用される農薬に対する水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針」として, 新たにアセフェートなど9種類の農薬に対して水質目標を追加した.

これを受けて厚生労働省では1999年6月に「水道水質に関する基準の見直しに関する基本的考え方」に基づき, ベンタゾン, カルボフラン, 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸及びトリクロピルの4農薬を監視項目に追加し, アセフェート, メタラキシル, ジチオピル及びピリブチカルブの4農薬を新たにゴルフ場使用農薬として水質目標値を設定し, シアナジン, ジクワット, グリホサートに対しては水道に関する基準を設定しないことを決定した.

今回, WHO飲料水水質ガイドライン値が新たに設定され,

監視項目に追加された農薬とゴルフ場使用農薬として追加された農薬のうち, カルボフラン(殺虫剤), メタラキシル(殺菌剤), ジチオピル, シアナジン及びピリブチカルブ(除草剤)の5物質についてガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS法)を用い, モニタリングに適用できる同時分析法を検討した.

実験方法

1. 試薬

1) 標準物質

カルボフラン標準品, メタラキシル標準品, ジチオピル標準品, シアナジン標準品及びピリブチカルブ標準品(和光純薬工業(株)社製, 残留農薬試験用)の1 mg/Lアセトン溶液を調整し, 標準原液とした.

2) 試薬

塩化ナトリウム, 塩化マグネシウム・六水塩, 硫酸ナトリウム, 塩化カルシウム・二水塩, 塩化カリウム及び炭酸ナトリウムは和光純薬工業(株)社製, 特級を用いた. ヘキササン, アセトン, 酢酸エチル, ジクロロメタン及びメタノールは和光純薬工業(株)社製, 残留農薬・PCB試験用を用いた.

2. 試料の調製

1) 水試料の調製

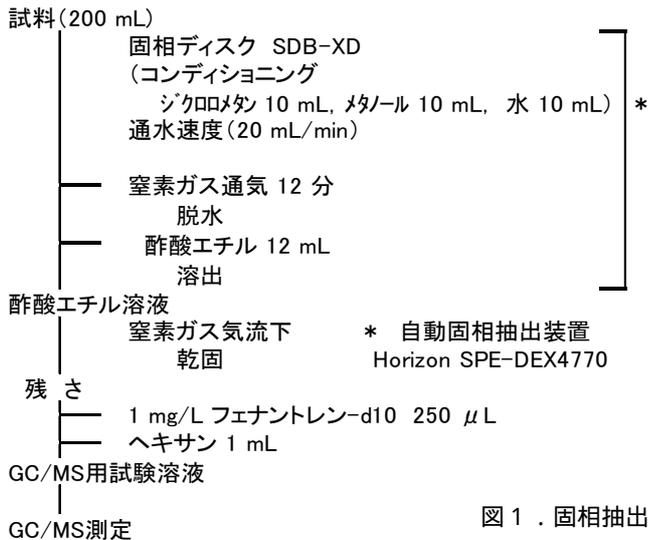
検討対象とした水試料は次に示すとおりに調製した.

- (1) 精製水はミリポア社製RFG40型にて精製した.
- (2) ろ過河川水は河川水をGFP(1 µm, ミリポア社製)でろ過したものをを用いた.
- (3) 人工海水は精製水1 Lに塩化ナトリウム24 g, 塩化マグネシウム・六水塩11 g, 硫酸ナトリウム3.9 g, 塩化カルシウム・二水塩1.5 g, 塩化カリウム0.7 g, 炭酸ナトリウム0.19 gを溶解して調製した.

* 東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

(1) 固相抽出



(2) 溶媒抽出

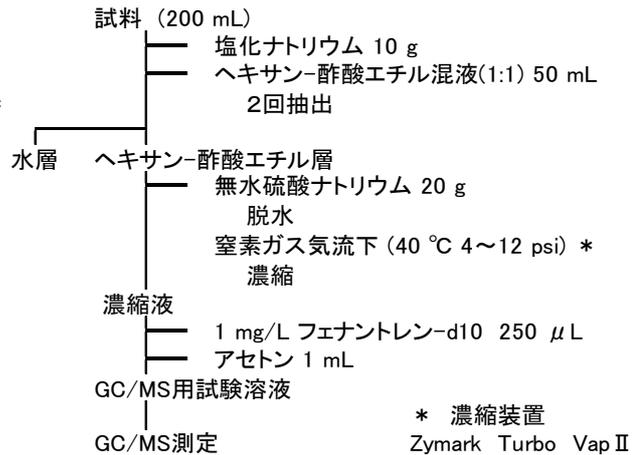


図1. 固相抽出及び溶媒抽出操作

2) 試料の調製

水試料200 mLに対象物質の標準原液を以下の濃度となるように添加して調製した。

カルボフラン0.005 mg/L, シアナジン0.004 mg/L, メタラキシル0.05 mg/L, ジチオピル0.008 mg/L, ピリプチカルブ0.02 mg/L。

調製した濃度は監視項目の指針値又はゴルフ場使用農薬にかかわる水道水の水質目標の値である。

3. 抽出操作

試料200 mLについて、固相抽出及び溶媒抽出を行った。抽出法のフローシートを図1に示した。固相抽出は、固相ディスクにSDB-XDを用い、抽出溶媒を酢酸エチルとして自動固相抽出装置HORIZON社製SPE-DEX4770により通水、抽出した。溶媒抽出は、抽出溶媒をヘキサン-酢酸エチル混液(1:1)とし、液-液分離後、窒素吹き付け装置Zymark社製Turbo Vapを用い、40℃で窒素ガス圧4~12 psiで濃縮した。

4. 分析操作

内部標準物質としてフェナントレン-d10を0.25 μ g/mL濃度に添加し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)によりSIM法で測定した。

5. 分析条件

GC/MS HP6890/5973, カラム HP5-ms (30 m \times 0.25 mm, 膜厚0.25 μ m), 注入口温度 220℃, 注入法 スプリットレス (パージオフ 1 min), 注入量 1 μ L, カラム温度 50℃ (2 min) - 20℃/min - 200℃ - 4℃/min - 250℃ - 15℃/min - 280℃, イオン源温度 250℃, イオン化電圧 70 eV, イオン化電流 300 μ A, モニターイオン(m/z) カルボフラン (164,122), メタラキシル (160,249), ジチオピル (354,286), シアナジン (223,240), ピリプチカルブ (165,108), フェナントレン-d10 (188)

結果及び考察

1. GC/MS分析条件の検討

対象5物質(カルボフラン, メタラキシル, ジチオピル, シアナジン, ピリプチカルブ)の標準溶液について, GC/MSの分析条件を検討した。

既存の分析法として, カルボフランを除く4物質についてはJIS K0128⁵⁾に抽出溶媒としてジクロロメタンを用いたGC/MS法が記載されている。一方, カルボフランは加熱により分解されやすいため, 上水試験方法では液体クロマトグラフによる試験方法が示されている。

カルボフランをGC/MSで測定する場合には熱分解に考慮する必要がある。注入口での熱分解を抑えるためには, 試料を液体のままカラムに導入するオンカラムによる注入法が考えられる。また, ジアゾメタンで処理してカルボフランの注入口での分解率を一定とする方法についての報告⁶⁾もある。しかし, 今回の検討では, 他の4物質との同時測定を考慮し, GCへの注入法として農薬の測定に一般的に用いられているスプリットレス法を用いて分析条件の検討を行った。

カルボフランの熱分解を抑え, 同時に他の4物質を安定して測定するために, GC/MSの注入口温度を検討した。使用した分析装置の条件では, 注入口温度は一般的に農薬の分析に用いられる240℃程度が適当と考えられた。しかし, 注入口温度240℃にした場合, カルボフランの熱分解がみられた。注入口温度を検討し, 220℃とするとカルボフランは若干の分解が認められたが, 0.0005 mg/Lから0.010 mg/Lの濃度範囲(指針値0.005 mg/L)において検量線の直線性は良好($r=0.998$)であった。上記分析条件において対象5物質のクロマト分離も良好で, 同時定量分析が可能であった。

対象5物質のTIC及びSIMクロマトグラムを図2, 3に, カルボフランの注入口における熱分解のクロマトグラムを図4に示した。

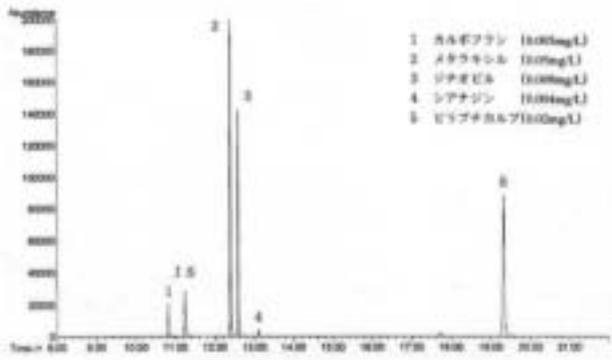


図2．対象5物質のクロマトグラム (TIC)

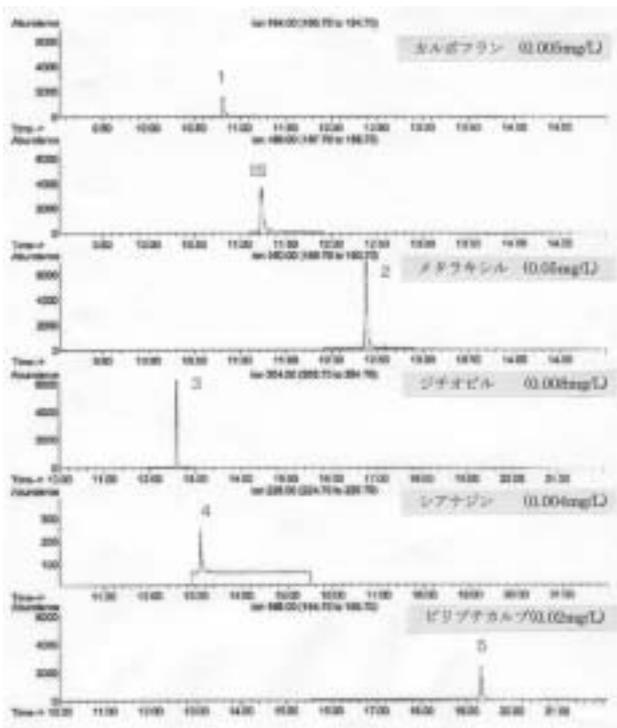


図3．対象5物質のクロマトグラム (SIM)

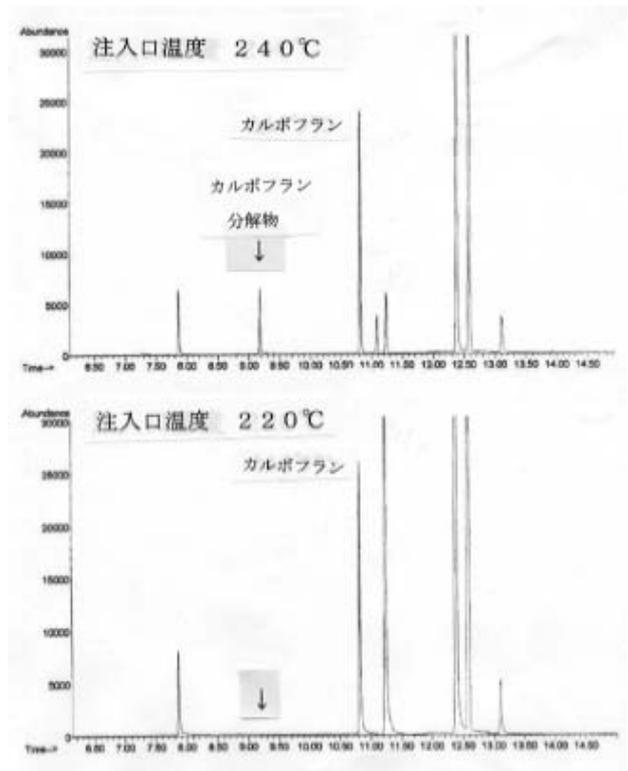


図4．注入口温度とカルボフランの分解

表1．固相抽出及び溶媒抽出の回収率

試料	抽出法	回収率 (%)				
		カルボフラン	メタフキシル	ジチオビル	シアナジン	ビリブチカルブ
精製水	固相抽出	81	80	75	80	75
	溶媒抽出 ¹⁾	64	62	49	88	70
	溶媒抽出 (JIS法) ²⁾	104	86	81	85	78
ろ過河川水	固相抽出	129	77	81	78	85
	溶媒抽出	76	78	71	88	41
人工海水	固相抽出	131	86	83	93	75
	溶媒抽出	88	64	56	83	52

1) ヘキサン-酢酸エチル(1:1)抽出 n=5
2) ジクロロメタン抽出

2. 抽出法の検討

1) 固相抽出及び溶媒抽出の回収率

精製水に5物質を添加し、固相抽出法及び溶媒抽出法についてJIS法との回収率を比較検討した。また、ろ過河川水及び人工海水での回収率を求めた。

JIS K0128では、GC/MS法における溶媒抽出法の抽出溶媒としてジクロロメタンを用いる方法が示されている。しかし近年、ジクロロメタン等の有害性を有する溶媒を使用しない方向にあることから、溶媒抽出法では抽出溶媒をヘキサン-酢酸エチル混液に替えて回収率を検討した。一方、固相抽出は固相ディスクSDB-XDを用い、自動抽出装置HORIZON社製SPE-DEX4770で抽出した。固相抽出では、抽出溶媒に酢酸エチルを用いた。各抽出操作における対象物質の回収率を表1に示した。

5物質添加精製水におけるJIS法による溶媒抽出法(ジクロロメタン抽出)との比較では、固相抽出法の回収率は75~81%で、JIS法(78~104%)より少し低い値であ

たが、実用には問題ない回収率であった。しかし、ヘキサン-酢酸エチル混液による溶媒抽出法ではシアナジン(88%)を除くと回収率は低かった(49~70%)。

ろ過河川水及び人工海水では固相抽出法でのカルボフランの回収率は129%及び131%で100%を超え、原因としてGC/MS測定時におけるマトリックスの影響が考えられた。カルボフラン以外の4物質の固相抽出の回収率はろ過河川水で77~85%、人工海水では75~93%と精製水の場合同様に良好であった。溶媒抽出法では、特にビリブチカルブの回収率が悪かった。

2) 溶媒抽出の窒素吹付圧力と回収率

対象5物質の溶媒抽出法による回収率がJIS法及び固相抽出法に比べて低い原因について検討した。精製水に5物質を添加してヘキサン-酢酸エチル混液で抽出し、窒素吹き付けとエバポレータで濃縮した場合との回収率を比較した。表2に示すとおり濃縮をエバポレータで行った場合の回収率は97~108%で良好であった。一方、窒素吹き付け圧力

表2. 窒素吹付圧力と回収率

窒素吹付圧力	回収率% (標準偏差)				
	カルボ フラン	メタラ キシル	ジチオ ビル	シアナ ジン	ピリ ブチカルブ
12 psi	66 (11.4)	67 (7.2)	49 (16.1)	99 (1.6)	73 (11.9)
8 psi	79 (8.0)	82 (10.3)	67 (7.1)	97 (15.2)	91 (9.5)
4 psi	95 (9.7)	92 (8.7)	79 (10.6)	94 (5.6)	64 (2.8)
エバポレータ	108 (3.3)	101 (5.6)	97 (7.1)	100 (6.0)	99 (13.7)

n=5

を12 psiとしたときには、シアナジンを除くと回収率は悪かった。このことから、窒素吹き付けによる濃縮時の対象物質の揮散が考えられた。

窒素吹付け圧力を調整し、12 psiから4 psiまで変えて回収率の変化をみた。窒素吹付け圧力を低くするに従い回収率は改善され、4 psiではエバポレータによる濃縮法と比較し、ばらつきが若干大きかったがピリブチカルブを除くと良好な回収率を示した。12 psiで特に低回収率(49%)であったジチオビルは、4 psiでは79%に改善された。

以上の結果から、GC/MSの注入口温度を220 とすることにより、カルボフランの熱分解を抑制し、他の4物質との同時分析が可能であった。また、固相ディスクSDB-XDを用いた固相抽出法はJIS法(ジクロロメタンを用いた溶媒抽出法)と比較し同等の回収率が得られた。この固相抽出法は操作が簡便でJIS法と比べ有害なジクロロメタンの使用量も少量で済み、また、固相ディスクはろ過面の断面積が大きく、懸濁物質を含む環境水を通水しても目詰まりが少ないことから、モニタリングに適用できる分析法と考えられた。一方、溶媒抽出法では、ジクロロメタンに代えて抽出溶媒にヘキサン - 酢酸エチル混液を用いて溶媒抽出し、窒素吹付けにより濃縮したが、固相抽出法及びJISと比べ回収

率が悪く、濃縮時の窒素吹付け圧力の条件を調整することにより回収率が改善したが、モニタリングに適用するには更に詳細に検討を要する。しかし、エバポレータで濃縮した場合には良好な回収率が得られたことから、エバポレータを用いる場合にはヘキサン - 酢酸エチル溶媒はジクロロメタンに代えて抽出溶媒として利用が可能と考えられた。

ま と め

1. カルボフランはGC-MSの分析条件を注入口温度220 とし、スプリットレス法でメタラキシル、ジチオビル、シアナジン及びピリブチカルブとの同時分析が可能であった。
2. 検討したGC/MS分析条件において、固相抽出法では、JISに規定するジクロロメタンによる溶媒抽出法とほぼ同じ回収率が得られ、モニタリングに適用できる分析法と考えられた。
3. 溶媒抽出法では、窒素吹き付け圧力が回収率に影響した。

文 献

- 1) 全国農業協同組合：農薬安全適正使用ガイドブック，2001年版，2001。
- 2) 厚生省：水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究報告書，平成11年度，1999。
- 3) 厚生省生活衛生局監修：上水試験方法，2001年版，日本水道協会，2001。
- 4) 厚生省生活衛生局水道環境部：WHO飲料水水質ガイドライン第2版，日本水道協会，1999。
- 5) (財)日本規格協会：用水・排水中の農薬試験方法，2000。
- 6) 小泉義彦，宮野啓一，鶴川昌弘：GC/MSによるカルボフラン分析法の検討，大阪府公衆衛生研究所研究報告，38，65-71，2000。