

# 水道水質基準の見直し等（案）における農薬類の GC/MS による一斉分析の検討

（財）島根県環境保健公社

岡本 仁志 石原 正彦 ○園山 雅幸

## 1. はじめに

平成 15 年 4 月厚生科学審議会から答申のあった水質基準見直し等（案）の中で、農薬については「農薬類」として 101 種類の成分が水質管理目標設定項目として示された。今回の見直し案（等）では農薬の取り扱いとして、水道事業者等がその地域の状況を勘案して測定を行うべき農薬を適切に選定することとされている。そこで、多種多様な農薬成分についてその検出状況、使用量等を把握し選定を行うには、それら多成分のモニタリングが必要になってくると考えられる。また、検出指標値として総農薬方式が導入されることから、分析業務において多成分を一斉かつ定量的に測定することが必要不可欠であり、その分析法の確立が急務となっている。このような分析法を確立することは、農薬流出等の緊急時に迅速なスクリーニングおよび定性分析を行う際の有用な手段の一つになり得る。そこで今回、本見直し等（案）において農薬類として挙げられた 101 種類の農薬成分のうち、GC/MS により分析が可能な 73 成分について一斉分析を検討した。

## 2. 実験

### 2-1 装置および分析条件

検討に使用した GC/MS 装置および分析条件を表 1 に示す。調製した混合標準を用い、それぞれの成分の保持挙動を確認し、昇温条件を決定した。モニタリングイオンには、試料中の夾雑成分および混合標準中の対象成分以外からの妨害を受けにくいものを選択し、詳細を表 2 にまとめた。また、本検討における測定条件で得られたクロマトを図 1 に示す。

### 2-2 試薬類

農薬標準品については、和光純薬および林純薬の残留農薬試験用標準品を使用した。標準調製には、和光純薬のアセトンおよびジクロロメタンともに残留農薬・PCB 測定用の等級を使用した。前処理における脱水には和光純薬の残留農薬用・PCB 測定用硫酸ナトリウムを使用した。

### 2-3 標準の調製

一斉分析の対象にした農薬成分について、それぞれ残留農薬標準品を用い 200 mg/l アセトン溶液を調製した。これらを混合しジクロロメタンで 2 mg/l に希釈し、これを混合標準原液とした。また、添加回収試験用に 2 mg/l アセトン溶液の混合標準を調製した。

本検討では、混合標準に 8 種類の安定同位体標準（ジクロロボス、シマジン、ダイアジノン、イブ

表 1 分析装置および分析条件

GC	: 6890 (Agilent社)
MSD	: 5973N (Agilent社)
Column	: DB5-MS 30 m × 0.25 mm × 0.1 μm (J&W)
Oven	: 50 °C (2 min) → 8 °C/min 155 °C → 5.0 °C/min 170 °C (5 min) → 10 °C/min 280 °C (2min)
Head Press	: 6 psi (constant flow He 0.9 ml/min)
Injection	: 220 °C, splitless 2 μl / Auto Sampler (Agilent 7683)
Interface	: 280 °C
Det. Temp.	: 230 °C
Ionization	: EI/70 eV

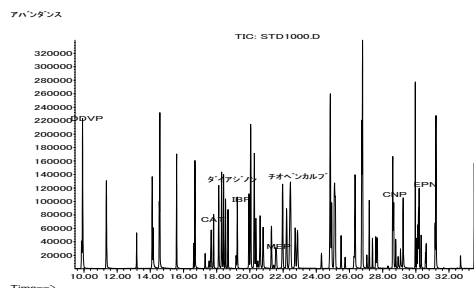


図 1 クロマトグラフ 1.0 mg/l (2 μl 注入)

ロベンホス、チオベンカルブ、フェニトロチオン、クロルニトロフェン、EPN の d 体) も加えた (表 2 参照)。

## 2-4 前処理および添加回収試験

前処理のフローを図 2 に示す。前処理は住友 3M 製の固相ディスク エムポア SDB-XD を使用し、ジクロロメタンによる固相抽出を行った。添加回収試験は、純水および実試料で行った。実試料には、本分析法で対象農薬成分が不検出であった河川水、地下水、湧水 (原水) および浄化処理後の水 (浄水) を用いた。また、浄水については残留塩素還元のため 1% アスコルビン酸ナトリウム溶液を 1 ml 添加し、回収試験を行った。実試料の濃縮倍率については、各農薬で設定されている目標値を考慮すると、100 倍から 200 倍の濃縮が実用的な濃縮倍率であると言える。しかし、本見直し (案) では総農薬方式が導入されるため、目標値より低い濃度での定量が求められる。そこで、本検討では目標値の 1/10 の定量性を検証するため、目標値が最も低く設定されているクロルニトロフェン (目標値 0.0001 mg/l) の GC/MS 上における感度を考慮し、1000 倍濃縮とした。添加回収試験用に調製した 2 mg/l の混合標準を純水および実試料に最終定容 0.5 ml 時に 0.5 mg/l、0.1 mg/l または 0.01 mg/l となるよう添加した。

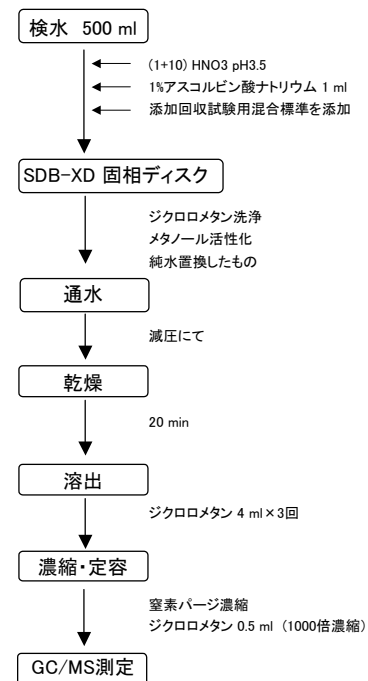


図 2 添加回収試験の前処理フロー

## 3. 結果および考察

### 3-1 目標値と検出感度

今回の水質基準の見直し等で、農薬類それぞれの成分において示されている目標値の 1/10 の保証については、目標値の 1/10 の濃度またはそれ以下の濃度について、混合標準を用い GC/MS 上での感度を確認した。この結果、全成分について目標値の 1/10 を満足する実用可能な感度が得られた。GC/MS 上における装置内での繰り返し精度についても十分な精度が得られた (表 2 に示す)。また、検量線については大部分の成分についてはほぼ実用上十分な直線性が得られた。

### 3-2 添加回収試験

純水および実試料 (原水および浄水) に回収試験用混合標準を添加し、回収率を求めた。結果を表 2 に示す。純水および実試料について一部の成分が過剰回収または低回収を示したが、ほとんどの成分については良好な回収率 (80%~120%) であった。また、前処理において 1000 倍という高濃縮を行ったが、純水で行った回収試験と同様な回収率を示し、本分析法が実試料においても実用可能であることが示された。実試料の原水および浄水における両者の回収率の挙動については有意な差はなかった。変動率については、全成分について 20%未滿と良好な結果を示した。この添加回収試験の変動係数は、前処理および分析装置による変動も含んでおり、今回前処理時の定

表 2 検討対象農薬成分およびその分析結果一覧

農薬名	RT	Monitoring Ion		GC/MS繰り返し精度		添加回収試験					
		Target Ion	Qualifier Ion	繰り返し精度 (n=5) CV (%)	測定濃度 (mg/l)	純水		0.5 mg/l (n=12)		実試料	
						0.5 mg/l (n=5) 回収率 (%)	CV (%)	0.5 mg/l (n=12) 回収率 (%)	CV (%)	0.1 mg/l (n=5) 回収率 (%)	CV (%)
1 ジクロロボス-d6 (DDVP-d6)	9.86	115	191	1.0	0.5	90	4.1	90	6.2		
2 ジクロロボス (DDVP)	9.93	109	185	1.1	0.5	85	4.8	84	7.6		
3 ジクロロベニル (DBN)	11.35	171	173	0.5	0.5	69	13.2	70	11.7		
4 エトリジアゾール (エクロメゾール)	13.18	211	183	3.6	0.1	96	7.9	87	8.6	92	11.9
5 クロネブ	14.11	191	206	0.6	0.5	85	10.3	82	7.9		
6 モリネート	14.54	126	187	0.8	0.5	86	11.0	88	8.4		
7 イソプロカルブ (MIPC)	14.57	121	136	0.7	0.5	93	6.9	94	6.8		
8 フェノプロカルブ (BPMC)	15.58	121	150	0.5	0.5	100	7.4	103	6.9		
9 トリフルラリン	16.61	306	335	1.9	0.5	88	10.0	84	11.2		
10 ベンシクロン	16.69	125	180	0.5	0.5	95	6.7	91	12.6		
11 ベンフルラリン	16.69	292	276	1.4	0.5	81	6.7	73	9.1		
12 ジメトエート	17.29	87	125	0.3	0.5	114	8.0	121	6.7		
13 シマジン -d10 (CAT-d10)	17.52	211	193	2.4	0.1	98	7.1	101	8.8	109	5.3
14 シマジン (CAT)	17.64	201	186	0.8	0.1	92	9.3	96	9.5	98	4.3
15 アトラジン	17.80	200	215	0.3	0.5	90	11.0	94	9.1		
16 ピロキロン	18.12	173	130	0.4	0.5	91	9.1	98	7.6		
17 プロピザミド	18.29	173	175	0.7	0.5	89	8.5	98	7.7		
18 クロロタロニル (TPN)	18.30	266	264	0.7	0.5	107	5.5	117	9.9		
19 ダイアジノン-d10	18.41	138	183	1.1	0.5	97	7.5	98	7.7		
20 ダイアジノン	18.53	137	179	0.5	0.5	97	7.3	106	7.0		
21 エチルチオメトン (ジスルホトン)	18.68	88	274	2.9	0.1	83	8.2	74	14.2	87	13.1
22 イプロベンホス-d7 (IBP-d7)	19.16	98	211	1.6	0.5	107	9.9	115	7.2		
23 イプロベンホス (IBP)	19.24	91	204	3.7	0.5	103	5.5	109	7.1		
24 プロモプチド	19.94	119	120	0.2	0.5	91	7.0	100	8.1		
25 テルブカルブ (MBPMC)	20.04	205	220	0.4	0.5	91	10.3	99	8.5		
26 トリクロホスメチル	20.26	265	267	0.7	0.5	94	8.8	95	7.3		
27 アラクロール	20.36	160	188	1.2	0.5	91	8.0	94	8.2		
28 シメトリン	20.61	213	170	1.0	0.5	92	8.2	100	9.3		
29 メタラキシル	20.79	206	249	1.7	0.5	94	7.4	101	13.4		
30 ジチオビル	21.29	354	306	0.3	0.5	88	12.7	91	8.7		
31 フェニトロチオン-d6 (MEP-d6)	21.42	115	283	1.8	0.1	104	6.1	105	5.7	112	4.8
32 フェニトロチオン (MEP)	21.54	125	277	1.6	0.1	101	4.8	101	9.7	103	8.6
33 プロベナゾール	21.57	130	103	2.8	0.5	97	17.8	101	8.4		
34 エスプロカルブ	21.97	91	222	0.4	0.5	89	6.9	96	8.1		
35 チオベンカルブ-d10	22.21	110	78	0.2	0.5	98	8.7	100	7.7		
36 マラソン (マラチオン)	22.39	127	173	0.7	0.5	94	6.0	99	9.4		
37 チオベンカルブ	22.43	100	72	0.4	0.5	86	9.6	92	8.8		
38 クロルピリホス	22.45	197	199	0.8	0.5	88	5.9	92	8.1		
39 フェンチオン (MPP)	22.72	278	169	0.6	0.5	95	8.4	90	11.6	108	5.2
40 プサライド	22.84	243	241	0.4	0.5	81	7.6	89	9.0		
41 ベンディメタリン	24.30	252	281	0.7	0.5	93	9.7	94	9.6		
42 キャプタン	24.81	79	149	1.8	0.5	107	5.1	114	9.9		
43 メチルダイムロン	24.81	107	119	3.3	0.5	95	6.0	90	10.7		
44 ジメタメトリン	24.83	212	255	1.1	0.5	96	7.6	103	9.3		
45 イソフェンホス	24.92	213	121	2.9	0.1	96	7.1	101	8.4	108	9.5
46 ジメピレート	25.08	119	145	3.6	0.1	103	5.1	100	9.6	104	11.9
47 フェニトエート (PAP)	25.10	274	246	4.1	0.1	95	6.4	96	8.3	104	8.5
48 プロシミドン	25.13	96	283	0.5	0.5	82	14.0	84	12.2		
49 メチダチオン (DMTP)	25.48	145	85	2.8	0.1	109	4.3	113	8.9	124	9.8
50 α-エンドスルファン	25.73	195	241	0.2	0.5	89	4.6	90	9.8		
51 トリクラゾール	26.26	189	162	3.6	0.5	101	5.5	105	5.7		
52 ブタミホス	26.31	286	200	2.2	0.5	97	8.8	96	8.4		
53 ナプロバミド	26.34	72	128	0.1	0.5	95	6.6	101	9.2		
54 フルトラニル	26.72	173	145	0.7	0.5	93	5.8	102	8.8		
55 プレチラクロー	26.77	176	238	1.5	0.5	96	5.8	98	8.5		
56 イソプロチオラン (IPT)	26.77	118	189	0.5	0.5	88	5.9	94	10.7		
57 ププロフェジン	27.19	105	172	0.3	0.5	89	7.8	95	9.0		
58 トリクロピル酸エステル	27.38	85	210	1.2	0.5	104	5.8	105	8.2		
59 イソキサチオン	27.58	105	177	0.5	0.5	100	6.8	109	7.8		
60 カルプロバミド	27.65	103	144	1.5	0.5	88	5.9	96	9.8		
61 β-エンドスルファン	27.67	195	241	0.2	0.5	84	8.7	89	10.5		
62 メプロニル	28.59	119	269	0.5	0.5	106	4.6	110	8.9		
63 クロルニトロフェン-d4 (CNP-d4)	28.63	321	323	5.5	0.01	84	9.0	89	8.1	93	12.7 *
64 クロルニトロフェン (CNP)	28.66	317	319	5.3	0.01	81	6.7	87	9.3	98	8.5 *
65 エディフェンホス (EDDP)	28.78	109	173	1.0	0.5	120	5.1	130	10.3		
66 プロピコナゾール	29.06	173	259	1.9	0.5	111	4.8	108	9.8		
67 テニルクロー	29.23	127	288	1.5	0.5	107	5.0	107	8.4		
68 ダイムロン	29.26	107	118	2.6	0.5	113	6.4	109	8.4		
69 ビリブチカルブ	29.96	165	108	0.6	0.5	99	6.1	101	7.7		
70 ビリダフェンチオン	30.04	340	199	1.7	0.1	103	6.4	102	8.8	118	8.6
71 イプロジオン	30.10	314	316	1.3	0.5	123	3.5	130	8.3		
72 EPN-d5	30.15	158	174	0.4	0.5	95	5.9	95	8.0		
73 EPN	30.19	157	169	0.2	0.5	89	4.5	92	9.3		
74 ビベロホス	30.31	140	320	3.0	0.1	105	4.7	104	8.8	118	10.1
75 アニロホス	30.57	226	125	2.0	0.1	114	4.7	119	8.9	136	10.4
76 ビフェックス	30.61	341	343	1.7	0.5	94	4.2	91	9.2		
77 メフェナセット	31.15	192	120	1.8	0.5	109	5.1	112	8.1		
78 ビリプロキシフェン	31.20	136	226	1.7	0.5	101	5.8	104	8.2		
79 ベンスリド (SAP)	32.50	77	131	2.0	0.5	116	10.0	119	12.1		
80 カフェンストロール	32.69	188	72	1.8	0.5	121	6.9	145	2.3		
81 エトフェンプロックス	33.52	163	376	1.6	0.5	120	7.7	134	7.7		

\* CNP, CNP-d体については、0.01 mg/lで添加回収試験を行った。

容操作等における誤差を補正するための内部標準は使用していないということを考慮すると、本法による前処理操作および分析装置上における再現性は十分であると考えられる。また、目標値の1/10の濃度が前処理時の1000倍濃縮を考慮したとき、0.5 mg/l未満となる農薬成分については、0.1 mg/l（クロルニトロフェンについては0.01 mg/l）での添加回収試験を実試料で行った。この結果、回収率および変動率を求めたところほとんどの成分で良好な結果であった。

### 3-3 安定同位体標準による補正について

混合標準に加えた8種類の安定同位体標準の添加回収試験の結果を表2に示した。各安定同位体は、その補正対象成分と同様な回収挙動を示しかつ良好な回収率を示したが、より分析精度を向上させるため、本検討において低回収または過剰回収となった成分についてこれらの安定同位体による補正（同位体希釈法）が適用可能かどうか考察した。

低回収傾向であった成分（表3）は、固相への保持特性が主な要因として考えられる。これらの成分においてエチルチオメトン、モリネート以外の成分では、六員環にClまたはCF<sub>3</sub>基が置換した構造を有し、固相抽出の際に同様な挙動を示すのではないかと考えられる。そこでこれらの成分については、同様な構造を有するクロルニトロフェンのd体による補正が適切であると判断し、補正を試みたところ良好な結果が得られた。系統の異なるエチルチオメトンおよびモリネートについても現段階では、クロルニトロフェンのd体による補正が適切であった。過剰回収傾向であった成分の補正については、本検討で用いた安定同位体では、適切な補正は困難であった。今後、それぞれの成分の前処理およびクロマト的挙動を把握し、系統的に適切な補正が可能となるよう検討していく必要がある。

表3 低回収傾向にあった成分について  
CNP-dで補正した結果

農薬成分	回収率(%)			
	純水		実試料	
	補正前	補正後	補正前	補正後
クロルニトロフェン-d	84	-	89	-
ジクロベニル	69	82	70	79
クロネブ	85	101	82	92
フサライド	81	96	89	100
プロシミドン	82	98	84	94
α-エンドスルファン	89	106	90	101
β-エンドスルファン	84	100	89	100
クロルニトロフェン	81	96	87	98
トリフルラリン	88	105	84	94
ペンフルラリン	81	96	73	82
モリネート	86	102	88	99
エチルチオメトン	83	99	74	83

0.5 mg/lの添加回収試験の結果を使用した。

## 4. まとめ

水質基準の見直し等において測定対象となる農薬成分について、GC/MSによる分析が可能な成分の一斉分析を試みた。固相抽出法を用いた前処理により大部分の成分について実用十分な回収率および再現性が得られ、定量性も良好であった。今後、前処理および補正についてさらに検討を行い、より精度の高い分析法を目指す考えである。