

GC/MS 法による水中のジチオカーバメート系農薬分析の検討

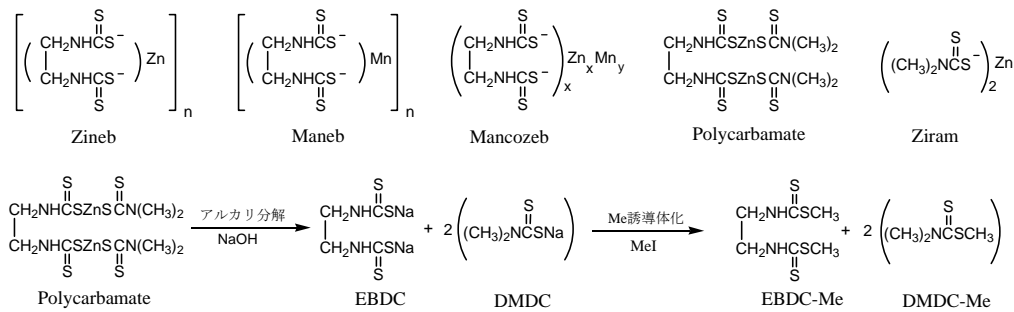
(財) 島根県環境保健公社

○小村雅男 岡本仁志 石原正彦 園山雅幸

1. はじめに

ジチオカーバメート系農薬は、野菜、果樹用の殺菌剤として広く使用されており、近年、水道水質管理目標設定項目の農薬類やゴルフ場暫定指導指針にポリカーバメートが追加され、さらに、環境ホルモン戦略 SPEED'98 にもマンネブ、ジネブ、マンゼブ、ジラムが挙げられるなど、環境中におけるモニタリングが盛んに行われている。これらの農薬の分析は、アルカリ分解で生成するジメチルジチオカーバメート (DMDC)、もしくはエチレンビスジチオカーバメート (EBDC) をヨウ化メチルによりメチル化し、HPLC/UV で定量する方法である (Scheme 1)。しかし、HPLC/UV での測定は感度が低くバックグラウンドが高いために、固相によるクリーンアップや濃縮操作が必須となり、操作が煩雑となる。さらに、メチル化体である DMDC-Me、EBDC-Me は乾固・溶媒転溶の操作の際に酸化分解を受け易く、再現性を得るには熟練を要する。

そこで、本法ではメチル化体を GC/MS を用いて測定することにより、簡便で夾雑物の影響を受けにくく、かつ高感度な分析法の開発を検討したので報告する。



Scheme 1

2. 実験

2.1 装置条件

<装置条件>	
GC : Agilent 6890N	Oven : 60°C (2 min) → 20°C/min , 280°C (3 min)
MS : Agilent 5973 Inert	Head Press : 6 psi (constant flow)
Injection : 220°C, splitless , 2 ul	Interface : 280°C
Column : J&W HP-5MS	Monitoring Ion (m/z) : (DMDC-Me) 88 , 135
(30m - 0.25 mm - 0.25 μ m)	(EBDC-Me) 144, 72

2.2 前処理条件検討の方法

本検討の前処理は、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」で示されているポリカーバメートの試験法を参考とし、GC/MS の選択性、感度を考慮して、クリーンアップ、濃縮操作を実施せず、環境に配慮して溶媒量を極力抑えることとした。また、GC/MS 測定では定量精度を向上させるために内部標準法を用いた。以上の観点から、いくつかの条件について、最適化を行った。その際、DMDC、EBDC 双方の挙動を把握するため、ポリカーバメート標準溶液を用いた。ポリカーバメートを純水 100ml に 30 μ g 添加し、前処理した試料を GC/MS で測定後、DMDC-Me、EBDC-Me のピーク面積値を求めた。誘導体化率は DMDC-Me、EBDC-Me を標準として使用し、分子量換算により算出した。また、本検討で使用した農薬の標準溶液は L-システイン塩酸塩、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA-2Na) 各 10g を純水 160ml に加えて 12N-NaOH で pH を 9.6~10 に調整後 200ml にメスアップした溶液を調製し、この溶液で標準品を溶解、定容し作製した。

GC/MS 法による水中のジチオカーバメート系農薬分析の検討

3. 結果および考察

3.1 条件検討結果

(1)~(4)に示す前処理条件について検討を行い、以下のように最適化した。

- (1) 抽出操作における pH : pH 7~8
- (2) (n-Bt)₄NHSO₄ の添加濃度 : 0.4mol/l
- (3) 誘導体化における反応時間 (静置時間) : 30 分
- (4) 抽出溶媒の選択 : 0.1M MeI 含有ジクロロメタン・ヘキサン混液 (3 : 1) とジクロロメタン・ヘキサン混液 (45 : 55) における 2 段階抽出

条件を最適化した分析フローを Fig. 1 に示す。

3.2 定量精度の確認

Fig. 1 に従い分析したところ、この前処理における誘導体化率は、両成分ともに 92~110% と良好な結果が得られた。

次に、純水 100ml を用い添加回収試験 (n=5) を行い、定量下限値 (10σ) を求めた (Table 1)。

その結果、DMDC-Me を測定対象とする農薬は、EMDC-Me を測定対象とするものと比較し、定量下限値が 10 倍以上低くなった。ポリカーバメートの分析においては、定量下限値が目標値 (0.03 mg/l) の 1/100 値 (0.0003 mg/l) の定量に充分な感度、再現性が得られたため、本法への適用性が高いことが明らかとなった。

Table 1 定量下限値

化合物	添加濃度 [μg/l]	定量化合物	Ave.(n=5) [μg/l]	3σ [μg/l]	10σ [μg/l]	CV [%]
ポリカーバメート	0.3	DMDC-Me	0.320	0.035	0.116	3.6
ジラム	0.2	DMDC-Me	0.204	0.033	0.109	5.4
ジネブ	5.0	EBDC-Me	5.80	0.946	3.15	5.4
マンネブ	5.0	EBDC-Me	4.86	0.949	3.16	6.5

3.6 実サンプルへの適用

河川水と貯水池の水を用いて、添加回収試験を行った。検量線はサンプルと同様に前処理を行い、ポリカーバメートが 0.3~6.0 μg/l、ジラムが 0.2~4.0 μg/l、ジネブおよびマンネブは 4.0~80 μg/l の濃度範囲で 4 点検量とした。検量線は全成分において r²=0.995 以上の良好な直線性が得られた。また、添加回収試験では全てのサンプルにおいて回収率 90~120% と満足な結果が得られた (Table 2)。DMDC-Me、EBDC-Me とともに夾雑物存在下であっても妨害を受けることなく定量可能であることから、本法は実サンプルに対しても十分適用可能であることが示された。

Table 2 実サンプルへの添加回収試験

化合物	定量化合物	添加濃度 [μg/l]	測定値 [μg/l]		回収率 [%]	
			河川水	貯水池	河川水	貯水池
ポリカーバメート	DMDC-Me	0.3	0.293	0.273	98	91
ジラム	DMDC-Me	0.2	0.190	0.202	95	101
ジネブ	EBDC-Me	5.0	5.05	5.78	101	116
マンネブ	EBDC-Me	5.0	4.84	4.61	97	92

4. まとめ

メチル化体を GC/MS を用いて測定する本法では、濃縮操作や固相によるクリーンアップが不要となり、誘導体化率が高く再現性も良好で、夾雑物の影響を受けにくく、かつ、精度の良い分析が可能であった。また、操作は簡便で、溶媒使用量も極力抑えたため、従来法と比較し分析時間も短縮でき (1 検体あたり約 1.5 時間短縮)、環境へ与える影響も少ない。水道水質管理目標設定項目の農薬類であるポリカーバメートの分析において、新たな分析法として期待できる結果が得られた。

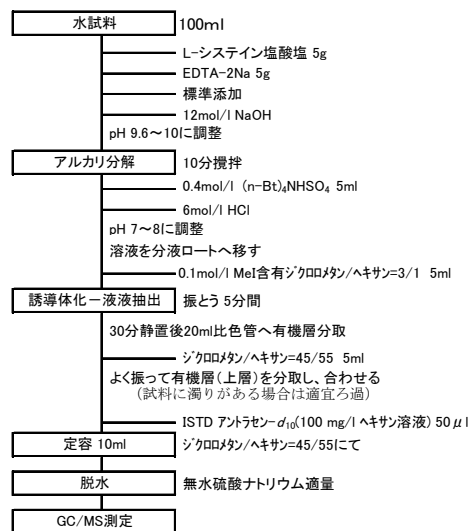


Fig. 1 前処理フロー