

水質管理目標設定項目におけるジチオカルバメート系農薬分析法の検討

(公財) 島根県環境保健公社

○土井慎一 園山雅幸 小村雅男

1. はじめに

平成 25 年 3 月に水道水質基準を補完している水質管理目標設定項目の農薬類について、大幅な見直しが行なわれた。これに伴い、対象項目の 1 つであったポリカーバメートは、ジチオカルバメート系農薬となり、チウラム、ジラム、マンネブ、マンゼブ、ジネブ及びプロピネブの計 7 成分が測定対象となった。また、目標値は食品衛生法における残留基準と同様に二硫化炭素 (CS₂) 濃度として設定された。しかし、現在標準検査法が示されていないため、その整備が急務となっている。

一方、従前のポリカーバメートの検査法はアルカリ分解-メチル誘導体化-HPLC 法が示されており、以前当公社はその検査法の改良について検討し報告を行った¹⁾。改良法では、ポリカーバメートのアルカリ分解物 (ジメチルジチオカルバメート: DMDC、エチレンビスジチオカルバメート: EBDC) のメチル誘導体の測定に GC/MS 法を適用し、測定感度の向上を図った。これにより、濃縮及び精製操作の省略が可能となり、効率的かつ高精度な分析法を構築することができた (Fig. 1 及び Fig. 2)。

今回ジチオカルバメート系農薬の分析法を構築するにあたり、既報の改良法にプロピネブを新たに追加し、そのアルカリ分解物 (プロピレンビスジチオカルバメート: PBDC) のメチル誘導体を測定することで、対象 7 成分全ての分析が可能となることから本検討を実施した (Fig. 1)。

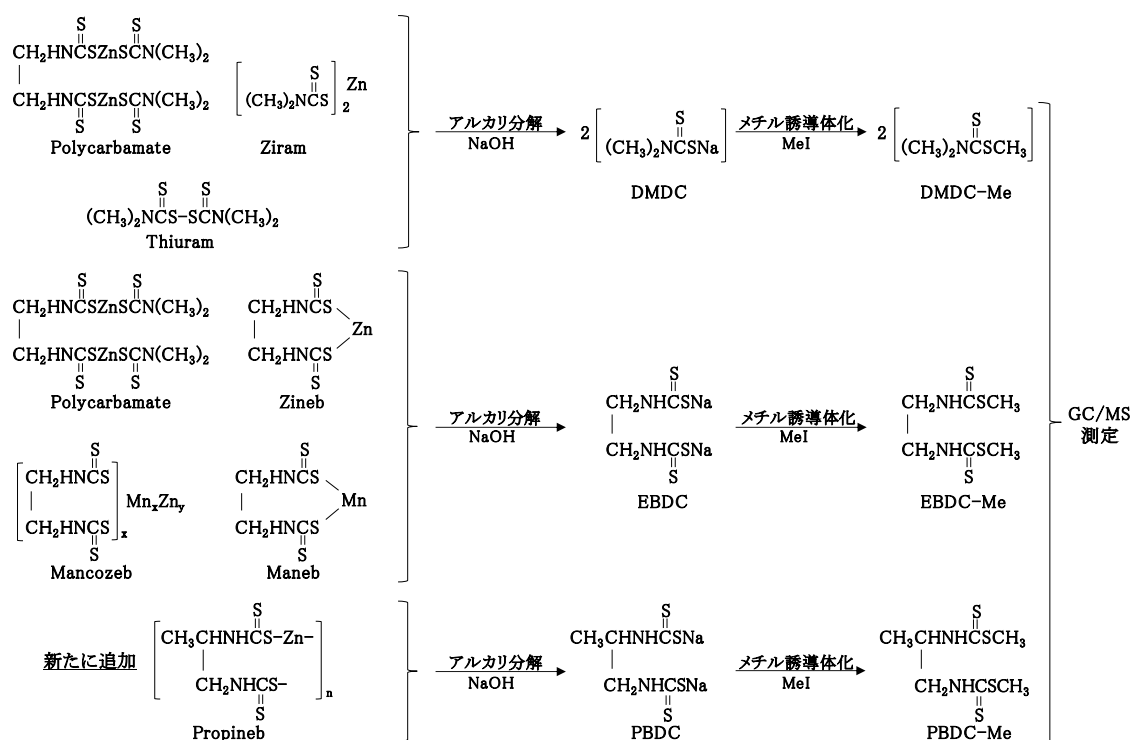


Fig. 1 ジチオカルバメート系農薬 7 成分並びに本検討の概要

2. 試薬・機器

2-1. 試薬

ポリカーバメート標準品は（株）関東化学製、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（EDTA-2Na）は同仁化学製を使用した。チウラム、マンネブ、マンゼブ、ジネブ、ジラム、プロピネブの各標準品、アントラセン-d₁₀ とその他の試薬は（株）和光純薬工業製を使用した。

各標準溶液は、L-システイン含有アルカリ EDTA 溶液（L-システイン塩酸塩及び EDTA-2Na 各 10g を純水約 160mL に加え、12N NaOH で pH10 に調整後、純水で 200mL にメスアップした溶液）に標準品を溶解し調製した。ただし、チウラム標準溶液は、アセトニトリルで標準品を溶解し調製した。

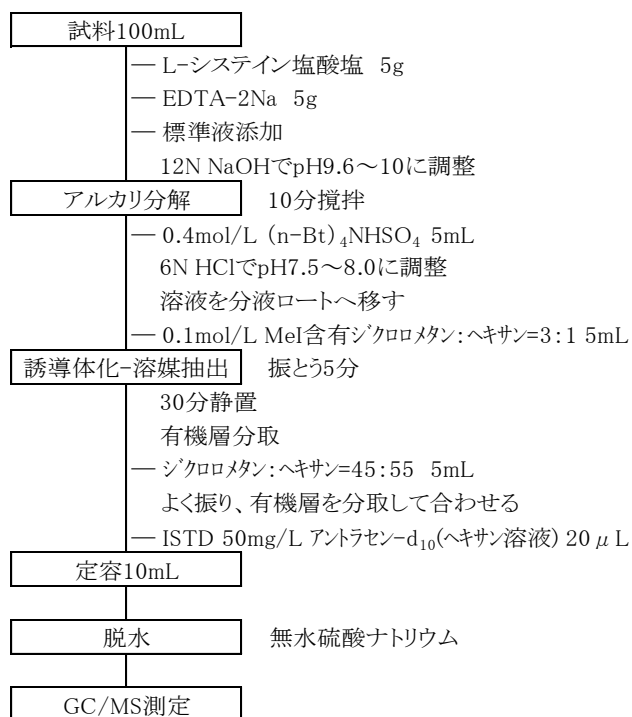


Fig.2 改良法の前処理フロー

2-2. 分析機器及び測定条件

新たに GC/MS 測定成分として追加する PBDC-Me は、標準品が市販されていない。

そこで本検討では、プロピネブ標準溶液を用いて Fig.2 に示す前処理フローに従い PBDC-Me 溶液を作製し、マススペクトルの確認と測定条件を決定した (Table 1)。

Table 1 GC/MS測定条件

GC	: Agilent 7890A
MS	: Agilent 5975C
Injection	: 250°C, 4 μL, pulsed splitless, 45psi (0.75min)
Column	: Agilent HP-5MS (30m, 0.25mm, 0.25 μm)
Oven	: 60°C (2min) → 20°C/min, 280°C (3min)
Carrier gas	: He, 1.0mL/min (constant flow)
Interface	: 280°C
Monitoring ion(m/z)	: (DMDC-Me) 88, 135 (EBDC-Me) 144, 72 (PBDC-Me) 158, 86 (ISTD: アントラセン-d ₁₀) 188, 187

3. 結果と考察

3-1. PBDC-Me 測定条件の検討

PBDC-Me のマススペクトルを Fig.3 に示す。測定イオンとして、感度良好かつ低バックグラウンドであった 158 (m/z) を定量イオン、86 (m/z) を確認イオンとした。

また、100mL の純水にポリカーバメート及びプロピネブをそれぞれ 5 μg 添加し、前処理フローに従い調製した標準液を測定し、得られたクロマトグラムを Fig.4 に示す。

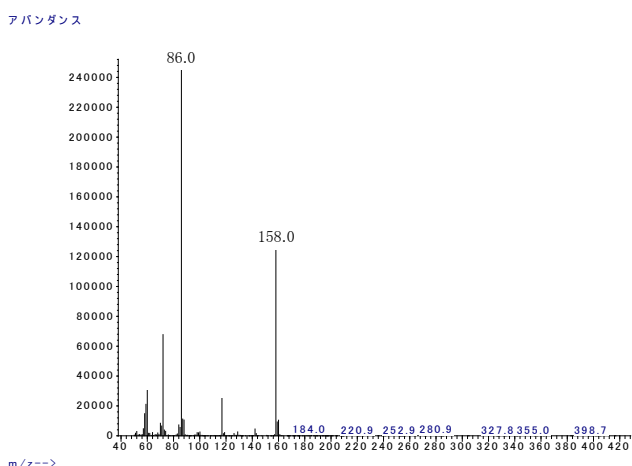


Fig.3 PBDC-Me のマススペクトル

3-2. 濃度の算出方法

GC/MS 上のピークは、DMDC-Me、EBDC-Me 及び PBDC-Me の 3 本となり (Fig. 1 及び Fig. 4)、DMDC-Me、EBDC-Me にはポリカーバメートを、PBDC-Me にはプロピネブを使用して検量線を作成した。また、測定溶液は前処理フローに従い試料と同様に操作し調製した。

定量は 3 本の各ピークを二硫化炭素 (CS₂) 濃度として作成した検量線により行い、得られた各ピークの定量値を合計した値が、ジチオカルバメート系農薬の定量値 (CS₂濃度) となる。

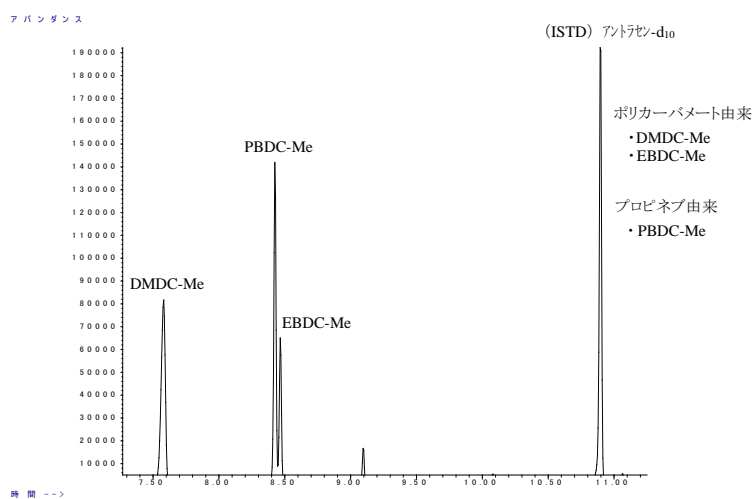


Fig.4 標準液のクロマトグラム

3-3. 定量下限値の算出

定量下限値は、各ピークの CS₂ 濃度が 0.35 μg/L となるようにポリカーバメート及びプロピネブ標準溶液を純水に添加し、Fig. 2 の前処理フローに従い n=5 で測定し算出した。その結果、各ピークの 10σ (μg/L) の合計より、定量下限値は 0.48 μg/L であった (Table 2)。ジチオカルバメート系農薬の目標値は CS₂ 濃度として 5 μg/L であり、目標値の 1/5 値の定量に十分な感度及び再現性が得られた。

Table 2 定量下限値の算出結果

測定ピーク	測定濃度 (μg/L:CS ₂)	10σ (n=5) (μg/L:CS ₂)	3ピーク合計 10σ (μg/L:CS ₂)
DMDC-Me	0.35	0.14	0.48
EBDC-Me	0.35	0.17	
PBDC-Me	0.35	0.18	

3-4. 添加回収試験

純水、水道水、原水 (河川水) を試料として、定量下限値の添加回収試験 (n=5) を行った。特に水道水はアスコルビン酸ナトリウムを添加し、残留塩素を除去した。

添加濃度は、目標値の 1/5 値 (CS₂ 濃度合計として 1 μg/L) とした。3 本のピークの濃度を合計し算出するため、ピーク数の 3 で除した値 (0.33 μg/L) を考慮し 0.30 μg/L で添加回収試験を行った。

検量線は、前述の通り、DMDC-Me 及び EBDC-Me にはポリカーバメートを、PBDC-Me にはプロピネブを使用し、試料と同様の前処理を行い作成した。CS₂ 濃度として 0.30~3.0 μg/L の濃度範囲とし、内部標準法にて検量線を作成したところ、各ピークとも良好な直線性が得られた (相関係数 r² ≥ 0.995)。

添加回収試験は、全 7 成分共に回収率 80~120%、変動係数 10%未滿と非常に良好な結果となった (Table 3)。

Table 3 添加回収試験結果 (n=5)

純水					
農薬成分	測定ピーク	設定濃度 ($\mu\text{g/L}:\text{CS}_2$)	回収率(%)	CV(%)	
チウラム	DMDC-Me	各0.30	111	2.7	
ポリカーバメート	DMDC-Me		100	4.7	
	EBDC-Me		93	6.7	
	ジラム		DMDC-Me	102	4.0
マンネブ	EBDC-Me		88	6.2	
マンゼブ	EBDC-Me		92	3.0	
ジネブ	EBDC-Me		89	6.2	
プロピネブ	PBDC-Me		83	5.1	
水道水					
農薬成分	測定ピーク		設定濃度 ($\mu\text{g/L}:\text{CS}_2$)	回収率(%)	CV(%)
チウラム	DMDC-Me	各0.30	118	5.7	
ポリカーバメート	DMDC-Me		101	8.4	
	EBDC-Me		95	9.8	
	ジラム		DMDC-Me	104	4.3
マンネブ	EBDC-Me		85	7.1	
マンゼブ	EBDC-Me		92	3.1	
ジネブ	EBDC-Me		80	6.2	
プロピネブ	PBDC-Me		84	4.5	
原水(河川水)					
農薬成分	測定ピーク		設定濃度 ($\mu\text{g/L}:\text{CS}_2$)	回収率(%)	CV(%)
チウラム	DMDC-Me	各0.30	120	2.6	
ポリカーバメート	DMDC-Me		92	8.7	
	EBDC-Me		85	4.2	
	ジラム		DMDC-Me	103	5.6
マンネブ	EBDC-Me		88	5.9	
マンゼブ	EBDC-Me		93	3.9	
ジネブ	EBDC-Me		82	3.6	
プロピネブ	PBDC-Me		87	5.0	

以上の結果から、本法はジチオカルバメート系農薬の分析法として非常に有用であることが示唆された。

4. まとめ

水質管理目標設定項目であるジチオカルバメート系農薬の分析法を検討した結果、本法は目標値の 1/5 値の定量に十分な感度と再現性があることを確認できた。さらに、対象の 7 成分について添加回収試験を実施した結果、実用可能な精度が得られた。

文献

- 1) 小村雅男 (2005). GC/MS 法における水中のジチオカルバメート系農薬分析の検討 第 13 回 日環協環境セミナー全国大会 要旨集 75~78.