

6. 農薬の分析方法について（第2報）

山口慎一、高田敏夫、内田利勝

I 緒言

平成2年5月に厚生省、環境庁から相次いでゴルフ場使用農薬に対する暫定水質目標と暫定指導指針値が示され、指導が強化されることになった。その際、分析方法が同時に示されたが、¹⁾詳細については各分析担当者の分析技術による所が大きい。そこで、正確で精度の高い分析結果を得るために分析方法について若干の検討を行ったので、その結果を報告する。

II 分析方法

1 試薬

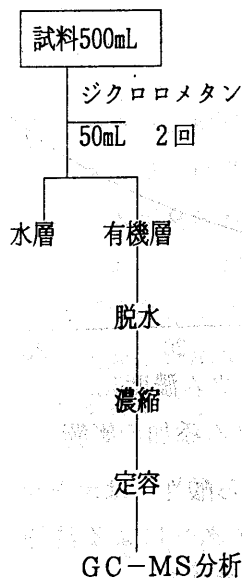
農薬標準品は、和光製、Riedel Harn製をアセトンに溶解して使用した。

2 装置

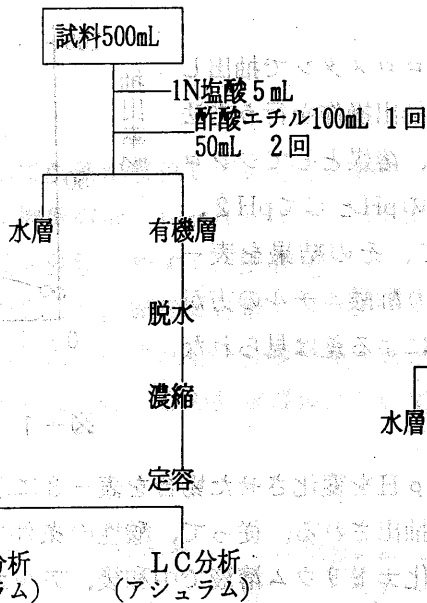
島津製QP1000ES、日本分光製TRIROTARⅢ

3 分析フロー

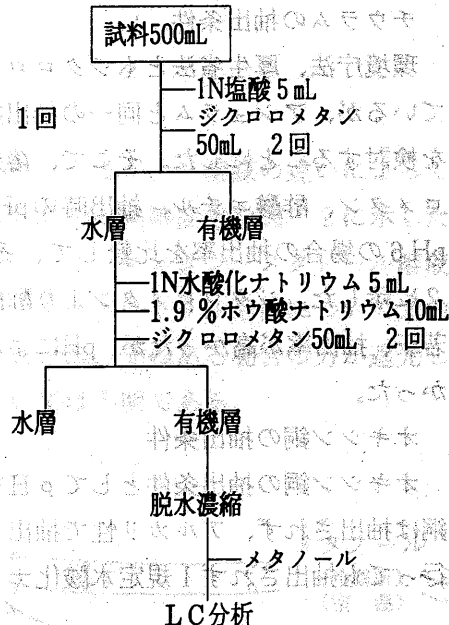
①イソキサチオン他18物質



②アシュラム、チウラム



③オキシシン銅



(GC-MS分析条件)

カラム 島津製CBP-1 (0.53mm12m)
 注入口温度 250度 検出器温度 270度

(チウラムのLC分析条件)

カラム 日本分光製Finepak SIL C18 (4.6mm25cm)
 溶離液 アセトニトリル、水 (50%)

カラム温度 250度 (5度/分昇温)
 He流量 20mL/分

カラム温度 40度 UV吸収 272nm
 流量 1mL/分 注入力 20μL

(アシュラムのLC分析条件)³⁾

溶離液 水8007:エタノール200 酢酸 5 その他チウラムと同じ

(オキシ銅のLC分析条件)

カラム ガスク工業製ODS-CU (4.6mm15cm) カラム温度 40度 UV吸収 240nm

溶離液 (10mMKH₂PO₄+0.1%EDTA)の水溶液をリン酸でpH3.5 にする) 750:アセトニール250

Ⅲ、検討結果

1 アシュラムの抽出条件

アシュラムの抽出溶媒として、厚生省法ではジクロロメタン環境庁法では酢酸エチルを採用している。他の溶媒を含め、種々の溶媒の抽出率を比較して表-1に示した。ジクロロメタンより酢酸エチルの方が抽出率が高かった。塩化ナトリウムの添加濃度を変化させても、塩化ナトリウムによる塩析効果は見られなかった。

表-1 各種溶媒の抽出率

抽出溶媒	抽出率
酢酸エチル	52
ジクロロメタン	17
ベンゼン	0
ヘキサン	0
エチルエーテル	7
DIBK	14

2 DEPの抽出条件²⁾

DEPは、水の溶解度が高く、塩化ナトリウムを添加して抽出することになっている。塩化ナトリウムの添加濃度と抽出率との関係を図-1に示した。塩化ナトリウムを飽和して抽出しないと抽出率が低いことがわかる。

3 チウラムの抽出条件

環境庁法、厚生省法ともジクロロメタンで抽出しているが、アシュラムと同一の抽出操作を行う方法を検討することにした。そこで、溶媒としてジクロロメタン、酢酸エチル、抽出時のpHとしてpH2、pH6の場合の抽出率を比較して、その結果を表-2に示した。ジクロロメタンより酢酸エチルの方が若干、抽出率が高かったが、pHによる差は見られなかった。

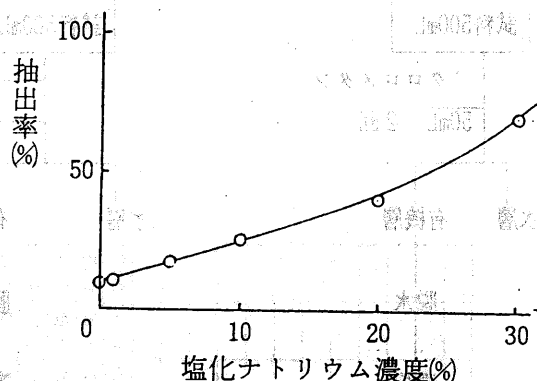


図-1 塩化ナトリウム添加の影響

4 オキシ銅の抽出条件

オキシ銅の抽出条件としてpHを変化させた場合を表-3に示す。中性から酸性ではオキシ銅は抽出されず、アルカリ性で抽出される。従って、酸性の条件でジクロロメタンによる洗浄を行っても抽出されず1規定水酸化ナトリウム溶液で中和後、アルカリ性で抽出できる。

表-2 チウラムの抽出率

		抽出率
ジクロロメタン	pH 2	85
	pH 6	82
酢酸エチル	pH 2	97
	pH 6	93

表-3 オキシ銅の抽出率

		抽出率
pH 6 pH 9		53 86
	pH 6食塩添加 pH 9食塩添加	48 91
pH 2でジクロロメタン洗浄後、pH 9で抽出		90

5 高速液クロ分析時の溶解溶媒による影響⁴⁾

高速クロ分析の際の試料溶液の溶媒によってピークに与える影響をチウラム、アシュラム、オキシシン銅それぞれについて求めた結果を表-4から表-6に示した。

チウラムの場合、環境庁法、厚生省法では抽出溶媒としてジクロロメタンを使用するが、濃縮液をそのまま高速液クロに注入して分析すると、ピーク高が極端に低くなり、感度が低下する。アシュラムの場合は、酢酸エチルを使用するが、酢酸エチルが最もピーク高が高くなり、感度が大きくなる。オキシシン銅の場合は、溶媒の差は、あまり顕著には見られない。いずれにしてもピーク高で定量する場合には、標準溶液と試料溶液の溶媒を同一にする必要が有る。

表-4 チウラム

	ピーク高	ピーク幅
メタノール	59	1.5
ジクロロメタン	15	5.0
アセトン	51	1.8
アセトニトリル	51	1.8
溶離液	70	1.2
酢酸エチル	32	2.6

表-5 アシュラム

	ピーク高	ピーク幅
酢酸エチル	67	1.1
アセトン	40	1.8
ジクロロメタン	59	1.2
溶離液	56	1.1
メタノール	52	1.5
アセトニトリル	40	2.0

表-6 オキシシン銅

	ピーク高	ピーク幅
メタノール	53	1.1
アセトニトリル	48	1.1
溶離液	52	1.1
ジクロロメタン	43	1.5
アセトン	54	1.1

6 チウラム標準溶液の安定性

チウラム標準溶液は分解して溶液が着色していくと言われているが、⁵⁾ 溶媒の違いによって安定性に差が見られた。チウラム標準溶液 (10mg/L) について室温での経時変化を図-2に示した。アセトニトリル溶液の場合が最も分解しやすく、酢酸エチル、ジクロロメタン、メタノール溶液 (冷暗所保存) は比較的、安定であった。顕著に分解の見られたアセトニトリル溶液について光の影響を検討した結果を図-3に示した。いずれも、分解が見られたが、光のある場合の方が遮光している場合より若干、分解が大きくなった。この分解過程については不明である。

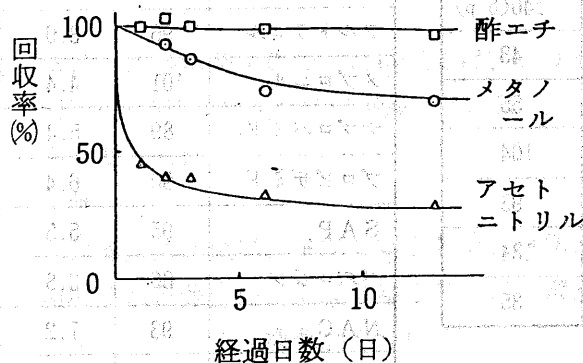


図-2、溶媒の違いによる影響

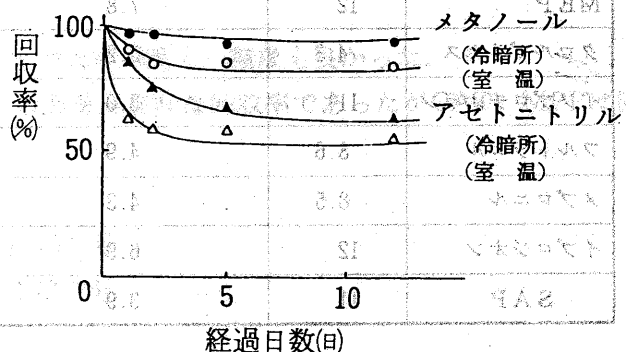


図-3、光の影響

7 GC-MS分析時の各農薬の分離状況

暫定指導指針値の定められている農薬の分離状況を図-4に示した。ナプロバミド、ブタミホス、イソプロチオランのピークが重なるが、その他の農薬は分離が良好である。

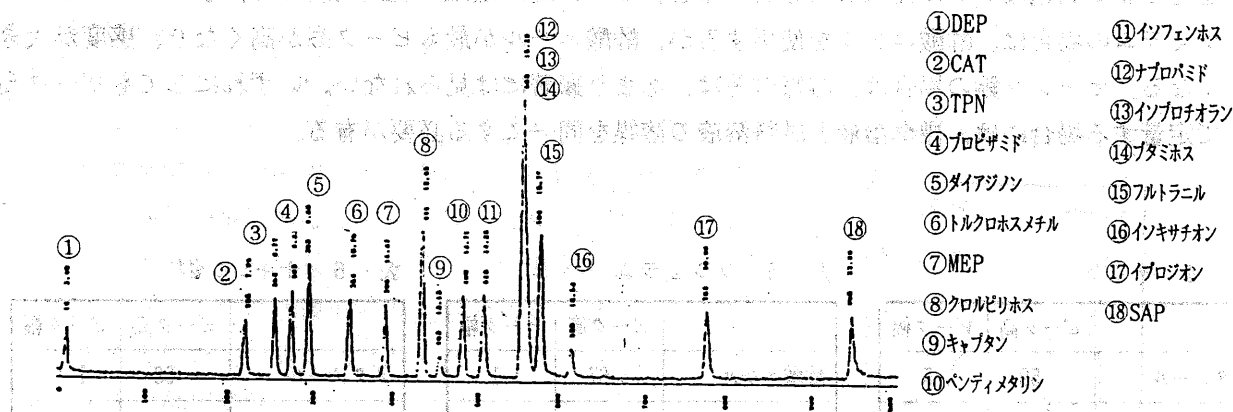


図-4 各農薬のガスクロマトグラフの分離状況

8 GC-MS分析時の注入方法の比較

マイクロシリッジに3 μ L採取して注入する方法（通常注入法）、溶媒、空気、試料の順に採取して注入する方法（ソルベントフラッシュ法）がある。⁶⁾ 注入方法の分析精度に与える影響を5回測定の変動係数（%）で比較した結果で表-7に示す。気化しやすい物質ほどソルベントフラッシュ法は変動係数が小さく、分析精度が高い。

9 添加回収率

蒸留水に各農薬を0.01mg/L~0.05mg/Lとなるよう添加した場合の回収率と5回の並行測定の変動係数（%）を表-8に示した。いずれも良好な回収率と分析精度である。

表-7 注入方法の比較

	通常注入法	ソルベントフラッシュ法	融点
CAT	6.4	5.6	225
TPN	7.9	6.8	250
MEP	12	7.8	140(b.p)
クロルピリホス	4.3	5.2	43
イソプロチオラン	11	3.0	55
フルトラニル	8.6	4.9	104
メプロニル	8.5	4.3	93
イプロジオン	12	6.9	134
SAP	11	3.9	35

表-8 添加回収率

農薬名	回収率	変動係数
クロルピリホス	97	3.1
イソプロチオラン	95	2.2
イプロジオン	97	4.2
フルトラニル	96	3.9
メプロニル	101	4.4
ナプロバミド	89	5.4
プロビザミド	90	6.4
SAP	95	5.5
ベスロジン	86	2.8
NAC	93	7.2
アシュラム	92	1.2
オキシシン銅	85	3.5
チウラム	88	2.8

10 SEP-PAKカラムの溶出特性

各農薬のアセトン溶液をヘキサン溶液に転溶したのち、SEP-PAKカラムに添加してヘキサン10mL10%エーテルヘキサン10mL、30%エーテルヘキサン10mL、アセトン10mLの順に溶出させた。その結果を回収率(%)として表-9に示した。いずれもヘキサンでは溶出せず、またシリカゲルよりフロリジルの方が吸着力が大きい。CATの回収率が低い、ヘキサンへの溶解度が低くヘキサン転溶時の損失によると思われる。MPPはシリカゲルでの回収率は良かったが、フロリジルでは回収率が低下した。この原因は不明であり、今後の検討を必要とする。

表-9 SEP-PAKカラムの溶出率

	フロリジル			シリカゲル		
	10%エーテル	30%エーテル	アセトン	10%エーテル	30%エーテル	アセトン
CAT	0	33	29	0	50	0
TPN	0	0	86	93	0	0
ダイアジノ	50	50	0	86	17	0
NAC	0	0	130	0	125	0
MEP	0	95	0	109	0	0
MPP	22	0	0	94	0	0
クロルピリホス	103	0	0	97	0	0
キャブタン	0	0	119	0	116	0
ベンディメタリン	89	10	0	102	0	0
イソプロチオラン	0	0	98	0	85	0
フルトラニル	0	0	115	0	106	0
イソキサチオン	13	96	0	0	112	0
メプロニル	0	41	72	56	44	0
イプロジオン	0	0	112	0	106	0
SAP	0	0	84	0	79	0

IV 結 語

前年度に引き続き今年度は、ゴルフ場に対する暫定指導指針値の定められた農薬を中心に分析方法の検討を行った。

- ① アシュラムの抽出溶媒としてはジクロロメタンより酢酸エチルの方が抽出率が高い。
- ② 高速液クロ分析時の試料溶液の違いによりピーク高が異なるのでピーク高で定量する場合には標準溶液と試料溶液を同一にする必要が有る。
- ③ アシュラムとチウラムは同一条件で抽出操作をおこなえるが、分析条件を同一にすると、分析時間が長くなるため異なった溶離液を使用した。
- ④ チウラム溶液は溶媒としてアセトニトリルを使用すると短期間で分解してしまいうので、酢酸エチル、またはメタノール溶液を冷暗所で保存した方がよい。
- ⑤ GC-MS分析時の注入方法としてはソルベントフラッシュ法は変動係数が小さく、分析精度が高い。
- ⑥ 蒸留水に各農薬を添加した結果では、いずれも回収率が高く、精度も良かった。
- ⑦ SEP-PAKカラムの溶出実験では、ほとんどの農薬が良好な回収率であったがCAT、MPPは回収率が低下した。

(参考文献)

- 1) 厚生省生活衛生局、平成2年5月31日付衛水第153号
- 2) 環境庁水質保全局、平成2年5月24日付環水土第77号
- 3) 和光、アシュラム標準品の分析チャート
- 4) 島津製作所、高速液クロ講演会資料
- 5) 島津製作所、ゴルフ場使用農薬分析データ集
- 6) 環境庁保健調査室、キャピラリカラムGC(GC/MS) 使用法指針(昭和63年3月)