

環境基準農薬の測定について

Measurement of Pesticides for Environmental Control

吉川 恵美 久保 正弘 日野 康良
Emi FURUKAWA Masahiro KUBO Yasuyoshi HINO

はじめに

平成5年3月8日付け環境庁告示¹⁾により水質汚濁に係る環境基準が改正され、健康項目として農薬4項目を含む15項目が、また、同日付け環境庁水質保全局長通達²⁾により要監視項目として農薬12項目を含む25項目が新たに設定された。その中で要監視項目にあげられているクロルニトロフェン(CNP)については、化学物質水質保全検討会の報告に沿って、平成6年3月15日付け環境庁水質保全局長通達³⁾によりその数値(0.005mg/ℓ)が削除され、検出下限値として0.0001mg/ℓが示された。

このように基準等が改正される中、環境基準監視の対象となった農薬のうち13物質については一斉分析が可能である。しかし、ここで問題となるのがCNPの検出下限値である。CNPは他の物質に比べ検出感度が低い上に、検出下限値も3倍以上低く設定されている。そこで、極微量の測定が必要となつたCNPを中心には、環境基準農薬13物質の測定におけるGC/MS(SIM)条件の検討を行ったので報告する。

分析方法

1. 試薬

ジクロルボス、シマジン、ダイアジノン、クロロタロニル、イプロベンホス、フェニトロチオソ、イソプロチオラン、イソキサチオン、CNP、EPNは和光純薬工業の農薬標準品を用いた。フェノブカルブ、チオベンカルブはRiedel-de Haenの農薬標準品を用いた。プロピザミドはナノゲンの農薬標準品を用いた。

2. GC/MS条件

【四重極型】

装置 : SHIMADZU GC-17A,
QP-5000
イオン源温度: 220 ℃

イオン化電流: 60 μA イオン化電圧: 70 eV
カラム : PTE-5 0.25 mm × 7.5 ~ 30m
0.25 μm

キャリアガス: He (50kPa)
カラム温度 : 70 ℃ (2min) - 30 ℃/min -
180 ℃ (0min) - 10 ℃/min
- 280 ℃ (2min)

注入口温度 : 250 ℃
注入法 : スプリットレス (ページオフ2min)

【高感度磁場型】

装置 : HP 5890 - SERIES II
JEOL JMS-SX102A

イオン源温度: 250 ℃

イオン化電流: 300 μA イオン化電圧: 70 eV
カラム : PTE-5 0.25 mm × 30m
0.25 μm

キャリアガス : He (125 kPa)

他の条件は四重極型と同じ。

結果及び考察

1. 高感度磁場型MSと四重極型MSの比較

前報⁴⁾において、高感度磁場型MSを用いた分析方法についてはすでに報告済みであるが、今回は汎用機となった四重極型MSにおける感度を、高感度磁場型MSを用いた場合と比較した。なお、測定には30mカラムを使用した。

測定の結果、四重極MSを用いた場合でも基準値のある12物質については、検出下限値の目安とされている基準値の10分の1まで十分に測定可能であった。

基準値の削除されたCNPについては、公定法の濃縮率をそのまま用いる場合、検出下限値0.0001 μg/mlを得るために溶媒抽出法で20ng/ml、固相抽出法で10ng/mlの測定が必要である。そこで、磁場型及び四重極型それぞれにおいて50, 20, 10, 5ng/mlの濃度のCNP標準溶液を測定した。

高感度磁場型MSの場合、最も低い5ng/mlま

で十分な感度が得られた。図1に検量線及びクロマトグラムを示す。四重極型MSの場合 $50\text{ ng}/\text{ml}$ は十分に感度が得られるが、 $20\text{ ng}/\text{ml}$ になるとモニターイオン($m/z = 287$)では十分な感度が得られるものの、確認用イオン($m/z = 317$)では $S/N \approx 2$ と十分な感度が得られなかつた。

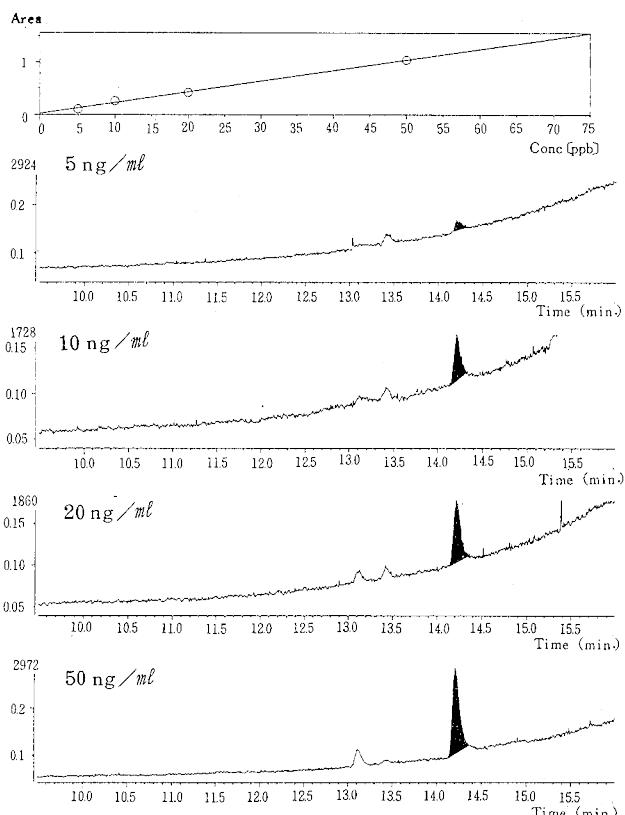


図1 高感度磁場型MSにおけるCNPの検量線及びクロマトグラム

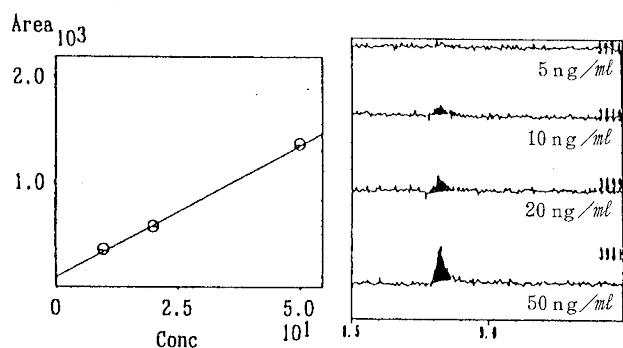


図2 四重極型MSにおけるCNPの検量線及びクロマトグラム

2. 四重極型MSによる測定

四重極型MSの場合、30mカラムを用いたのではCNPについて十分な感度が得られなかつた。そこで、10mカラム及び7.5mカラムを使用して測定を行つた。

どちらの場合もCNPについては $20\text{ ng}/\text{ml}$ までは十分な感度が得られたが、 $10\text{ ng}/\text{ml}$ では確認用イオン($m/z = 317$)で $S/N \approx 2$ と十分な感度が得られなかつた。10mカラム使用時の検量線及びクロマトグラムを図2に示す。このようにCNPについてはカラムを短くしたことにより感度が良くなつたが、この場合10mと7.6mの差はほとんど生じなかつた。しかし他の物質についてみてみると、10mカラムではTIC上分離しているダイアジノンとクロロタロニルが、7.5mカラムでは昇温条件等を変えても分離が困難であった。

3. 考察

基準値のある12物質については、四重極型MSでも基準値の10分の1まで十分に測定可能であった。基準値の削除されたCNPについては、高感度磁場型MSを用いれば検出下限値を容易に測ることができるが、四重極MSを用いる場合、カラムの長さを短くして測定を行わなければ200倍濃縮時の検出下限値を測定することは困難であった。表1にCNPの検出状況を示す。

以上のことから、四重極MSを用いる場合はカラムの長さを10m程度にして測定を行えばピークの分離も良く、検出下限値の測定が可能であると考察された。10mカラムを用いた場合のTICを図3に示す。またこの場合、30mカラム使用時に比べ測定時間が短縮できるという利点もある。

表1 CNPの検出状況

	磁場型	四重極型		
		30m	30m	10m
50 ng/ml	○	○	○	○
20 ng/ml	○	△	○	○
10 ng/ml	○	×	△	△
5 ng/ml	○	×	×	×

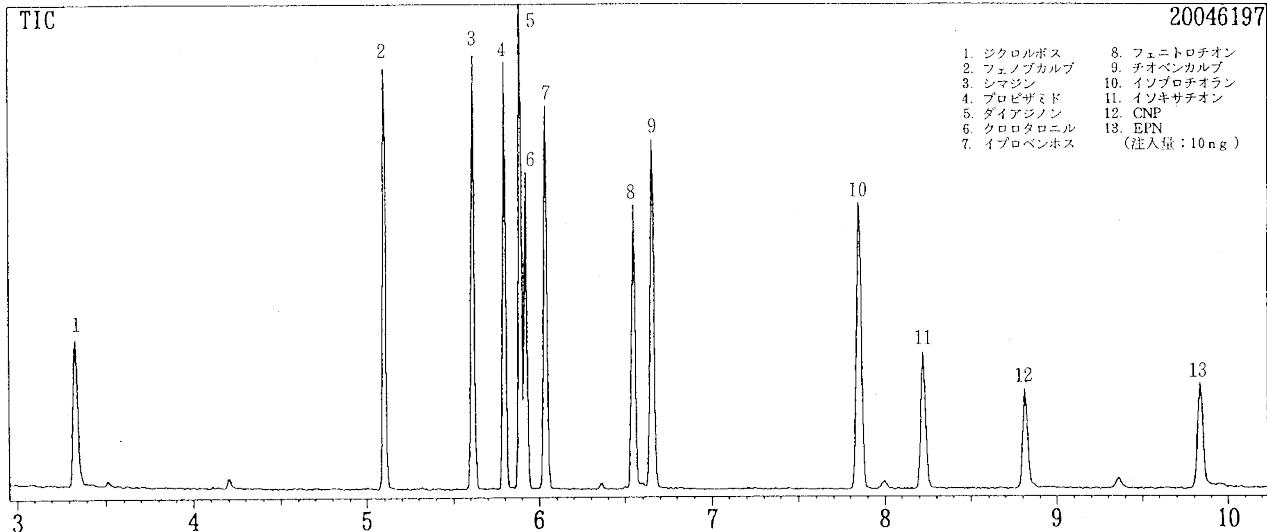


図3 農薬13物質のTIC

ま と め

文 献

環境基準監視の対象となった農薬のうち一斉分析が可能な13物質についてCNPを中心、四重極型MSにおけるGC/MS条件の検討を行った。その結果、10mカラムを用いれば13物質の分離も良く、CNPの検出下限値も十分に測定可能であった。

- 1) 環境庁告示第16号：水質汚濁に係る環境基準の一部を改正する件（1993）。
- 2) 環境庁水質保全局、環水管第21号：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について（1993）。
- 3) 環境庁水質保全局、環水管第43号：クロルニトロフェン（CNP）について（1994）。
- 4) 古川恵美、久保正弘、日野康良、他：香川県環境研究センター所報、17, 15 (1992)。