

## ディスク型固相を用いた環境水中の農薬分析について

Analysys of Pesticides in Environmental Water using Solid-phase Disk Extraction

久保 正弘  
Masahiro KUBO

川波 誉大  
Yoshihiro KAWANAMI

### はじめに

農薬による環境汚染の問題は、ゴルフ場で使用される農薬から始まったが、今では、環境基準の設定、さらに排水規制にまでも、進展している。特に、環境基準監視においては、測定地点も多いことから、迅速な分析法が必要である。また、一方、水質からの農薬抽出用溶媒として優れていた、ジクロロメタンが、環境・排水基準項目となったことから、その使用は極力控えるべきである。そこで、溶媒使用量の少ない固相抽出法が、注目されるが、よく使用しているカートリッジ式のもの、浮遊物質の多い試料では、目詰りを起し易く、迅速性に欠ける場合が多くある。

そこで、カートリッジ式に比べて、開口面積の大きなディスク型固相を検討することにした。ディスク型を農薬分析に使用した報告には、栗山ら<sup>1)</sup>、木村ら<sup>2)</sup>のものはあるが、対象農薬等の面からまだ十分ではない。ディスク型を検討するに当たって、対象農薬の選定は、環境中からの検出報告例<sup>3) 4)</sup>の多い、稲作に使用する農薬14種<sup>5) 6)</sup>とし、この中には、基準値等のないもの6種を含んでいる。また、添加回収テストには、湖沼水を用いて行い、あわせて、年間の環境調査も実施したので報告する。

### 調査方法

#### 1. 農薬

##### 1) 調査対象農薬

表1のとおり

その他試薬 ジクロロメタン、アセトン、メタノール  
硫酸ナトリウム(和光残留農薬用) ディスク型固相(47mmφ, 3M Empore SDB-XC)  
器具 SPCフィルターホルダー(柴田)

#### 2. 抽出操作および測定条件

##### 1) 抽出操作<sup>1)</sup>

ディスクをフィルターホルダーにセット

↓

ディスクをアセトン10ml、ジクロロメタン10mlで洗浄

↓

ディスクをメタノール10ml、精製水10mlでコンディショニング

↓

試料250mlをアスピレーターで吸引しながら通す

↓

試料通過後、1分程度空引き

↓

受器をセットして、ジクロロメタン4ml、3mlで溶出

↓

カラムに硫酸ナトリウムを8g程度充填し、溶出液を通し脱水

↓

窒素ガスを吹き付け1ml程度まで濃縮、内部標準を添加、1mlに定容(環境調査分0.5ml定容)

↓

GC/MS測定

##### 2) 測定条件

表1のとおり

#### 3. 調査対象湖沼

湖沼A、湖沼Bについて毎月1回採水

(期間 平成7年4月～平成8年3月)

分析は、冬季の12、1、2月を除いた4月から3月までの試料について行った。

## 結果および考察

Cチャートを図1に示す。14種類農薬の定量用モニターイオンを表1に示す。

### 1. 分析条件について

前述の測定条件に従って測定したSCAN測定の結果のTIC

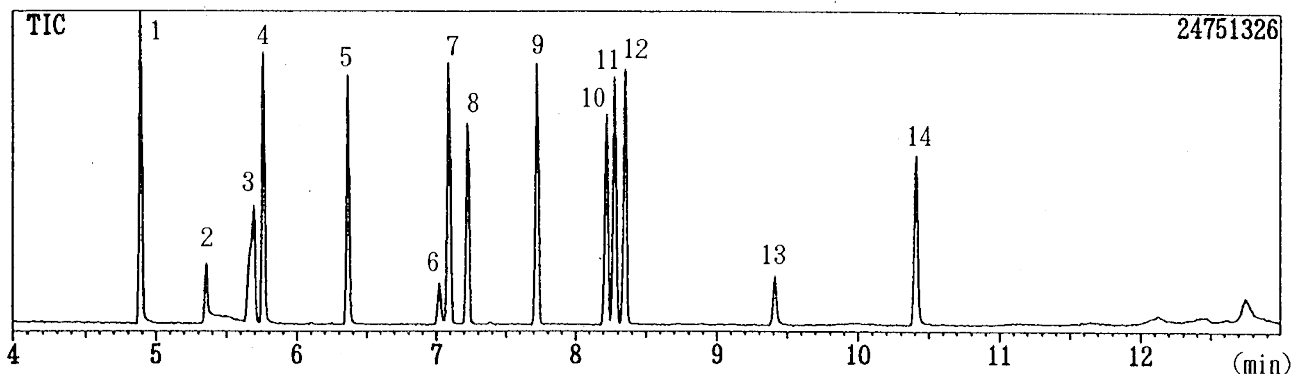


図1 農薬14種類のTICチャート

表1 調査対象農薬一覧表

No.	物質名	用途	メーカー	組成式	モニターイオン
1	フェノブカルブ	殺虫剤	Riedel	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	121, 150
2	ペンシクロン	殺菌剤	和光	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> CLN <sub>2</sub> O	125, 180
3	シマジン	除草剤	和光	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> CLN <sub>5</sub>	201, 186
4	ピロキロン	殺菌剤	Riedel	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO	173, 130
5	イプロフェンホス	殺菌剤	和光	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> PS	91, 204
6	ベンスルフロンメチル	除草剤	林	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	149, 212
7	エスプロカルブ	除草剤	林	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NOS	91, 222
8	フェンチオン	殺虫剤	Riedel	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	278, 169
9	ジメピペレート	除草剤	和光	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NOS	119, 145
10	イソプロチオラン	殺菌剤	和光	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	118, 290
11	ブタクロール	除草剤	和光	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> CLNO <sub>2</sub>	176, 160
12	フルトラニル	殺菌剤	和光	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	173, 145
13	ダイムロン	除草剤	林	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	107, 91
14	メフェナセット	除草剤	和光	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	192, 77

内部標準 アントラセン-d10, p-ターフェニル-d14

GC/MS条件

装置 島津 QP-5000

カラム SPB-1 0.32mmφ×15m0.25μm

カラム温度 70(1min)-20°C/min-140-15°C/min-280

注入口温度 250°C スプリットレス(1min)

キャリアガス ヘリウム 30kpa

### 2. 湖沼水への添加回収結果について

農薬の抽出率は試料中の浮遊物質(SS)に左右されることが多いことから、添加回収テストには、湖沼水を使用して行った。湖沼水もSS濃度の異なる2種(湖沼水1, SS, 1.5mg/l, 湖沼水2, SS, 13mg/ml)について行った。試料水250mlに14種類, 10ppm混合標準液50μlを添加, 試料濃度として2ppbとしてテストを行っ

た。抽出操作は栗山<sup>1)</sup>のものを参照し、脱水は硫酸ナトリウム8gで行い、通気乾燥には重点をおかなかった。結果を表2に示す。湖沼水1では、回収率83~130%, 変動係数6.4~11.2%, 湖沼水2では、回収率75~125%, 変動係数5.6~11.4%であった。試料水由来の「ブランク」については、特に補正していない。ただ、湖沼水2のダイムロンのみ補正を行い回収率を算出した。若干、

「ブランク」の存在する物質で回収率、変動係数が、やや高くなったが、14種類すべての物質で抽出は十分であり、また、SSの影響も、ほとんどなく分析が可能であることがわかった。

なお、ディスクの試料の通水速度は、SS1.5mg/lで、80ml/分、SS13mg/mlで、10ml/分程度であり、かなり高速に吸引しても回収率は安定していた。また、SS25mg/lの試料では90分程度を要したが、通水をすることはできた。カートリッジ式では、SS10mg/l程度で目詰まりをして抽出できないことから、ディスク型の有効性が確認できた。

### 3. 湖沼調査結果について

今回、調査対象に選定した農薬は、主に稲作に使用するもの、さらに河川、湖沼等からの検出報告例のあるものであることから、年間試料のうち、冬場の12、1、2月を除いて分析を行った。調査対象湖沼Aは平野部に位置し、年間平均SSは9.7mg/l、CODは7.7mg/lであり、水田等からの流入も多い。湖沼Bは山間部に位置し、年間平均SSは1.6mg/l、CODは3.7mg/lで比較的、水田等からの流入は少ない湖沼である。

調査結果は、いずれの湖沼からも、農薬は検出されず、すべての検出限界(0.0005mg/l)未満であり、汚染は認められなかった。

表2 回収テスト結果

#### 湖沼水1による回収テスト

No.	物質名	A	B	C	D	E	回収率(%)	変動係数(%)
1	フェノバルブ	0.891	0.742	0.923	0.734	0.875	83	9.5
2	ペンシクロン	1.015	0.804	0.998	0.888	1.05	95	9.6
3	シマジン	0.928	0.849	0.959	0.802	0.919	89	6.4
4	ピロキロン	0.928	0.832	1.008	0.842	0.993	93	8.3
5	イプロフェンホス	1.023	0.584	1.073	0.859	1.011	96	9.4
6	ベンスルフロンメチル	1.021	0.825	0.876	0.923	0.933	92	7.1
7	エスプロカルブ	0.894	0.824	0.919	0.73	0.886	85	8.0
8	フェンチオン	0.947	0.787	1.005	0.799	0.959	90	9.9
9	ジメピペレート	0.917	0.768	0.99	0.807	0.962	89	9.8
10	イソプロチオラン	1.005	0.811	0.965	0.85	0.98	92	8.3
11	ブタクロール	0.903	0.734	0.928	0.76	0.895	84	9.5
12	フルトラニル	1.025	0.798	0.97	0.855	0.995	93	9.4
13	ダイムロン	1.43	1.09	1.41	1.175	1.4	130	10.8
14	メフェナセット	1.052	0.824	0.89	0.89	1.111	99	11.2

#### 湖沼水2による回収テスト

No.	物質名	A	B	C	D	E	回収率(%)	変動係数(%)
1	フェノバルブ	0.813	0.776	0.728	0.866	0.869	81	6.6
2	ペンシクロン	1.15	1.045	0.885	1.243	1.153	110	11.2
3	シマジン	0.836	0.841	0.874	0.948	0.948	89	5.6
4	ピロキロン	0.917	0.889	0.863	1.019	0.976	93	6.1
5	イプロフェンホス	0.944	0.894	0.86	1.067	1.096	97	9.6
6	ベンスルフロンメチル	0.991	0.993	0.936	1.096	1.12	103	6.8
7	エスプロカルブ	0.748	0.727	0.669	0.81	0.815	75	7.2
8	フェンチオン	0.879	0.807	0.799	0.946	0.956	88	7.6
9	ジメピペレート	0.873	0.831	0.789	0.995	0.969	89	8.9
10	イソプロチオラン	0.932	0.868	0.823	1.091	0.982	94	9.9
11	ブタクロール	0.79	0.746	0.721	0.869	0.854	80	7.3
12	フルトラニル	0.921	0.864	0.804	1.076	0.963	93	10.0
13	ダイムロン	1.19	1.05	0.86	1.09	1.2	108	11.4
14	メフェナセット	1.316	1.175	1.027	1.356	1.369	125	10.4

## ま と め

水田系農薬14種類について、ディスク型固相を用いて、回収テスト、環境調査を行い、次のことがわかった。

1. 対象農薬14種類を実試料へ添加し、ディスク型固相を用いた回収テストでは、すべての農薬で回収率は十分であり、さらに、通水時間も短く、迅速な分析が可能であることがわかった。
2. 回収テストでのSS分の影響は、 $10\text{mg}/\ell$ 程度までは、ほとんど認められなかった。SS  $1.5\text{mg}/\ell$ で、回収率83~130%、変動係数6.4~11.2%、SS  $13\text{mg}/\ell$ で、回収率75~125%、変動係数5.6~11.4%であり、十分、実用になることがわかった。
3. 環境調査は2湖沼を対象に、年間試料について分析を行ったが、いずれの湖沼からも検出されず、対象農

薬による汚染は認められなかった。

## 文 献

- 1) 栗山清治, 相原督弘: 環境化学, 5, 807 (1995)
- 2) 木村文彦, 白井 淳, 佐藤元昭: 環境化学, 5, 544 (1995)
- 3) 海老瀬潜一, 井上隆信, 沼辺昭博: 第6回世界湖沼会議論文集, 1011 (1995)
- 4) 永淵 修, 井上隆信, 海老瀬潜一: 第6回世界湖沼会議論文集, 1354 (1995)
- 5) 香川県農林水産部: 主要農作物病虫害雑草防除指針 (1993)
- 6) ソフトサイエンス社: 最新農薬データブック(1989)