

水質管理目標設定項目 67 農薬の GC/MS による 一斉分析法の検討

小高 陽子、保坂 久義

Examination of simultaneous determination of 67 pesticides on the complementary items for water quality management by gas chromatography mass spectrometry

Yoko ODAKA and Hisayoshi HOSAKA

要 旨

水質管理目標設定項目101農薬のうち68農薬は GC/MS 一斉分析が可能とされているが、このうち67農薬について超純水及び井戸水を用いて GC/MS-SIM での一斉分析法の検討を行った。3段階の濃度で添加回収実験を行い、厚労省設定の目標値のレベルごとに測定の可否を確認した。43農薬は目標値の 1/100までの測定が可能であり、目標値の 1/10まで及び目標値での測定が可能となった農薬も含めると62農薬の測定が可能であった。

キーワード：水質管理目標設定項目：農薬：GC/MS：一斉分析：別添方法 5

Key Word: the complementary items for water quality management:

pesticides: gas chromatography mass spectrometry:

simultaneous determination: extra attached method 5

はじめに

水道における農薬については、従前「水質基準項目」及び「監視項目」として合計20農薬の各々に基準値が設定されていた。その後農薬は、平成15年の水道法水質基準改正^{1,2)}によって「水質管理目標設定項目^{3,4)}」に分類され、対象101農薬を農薬類1項目として示す総農薬方式^{3,4)}で評価することとなった。農薬類については、国民の関心が高いことから水質管理目標設定項目の中でも優先的に水質検査を行うことが望ましいとされた。

分析方法^{3,4)}は、GC/MS、LC/MS 及び HPLC を用いた一斉分析法等、数種類の方法が示され、原則として農薬ごとに設定された目標値の 1/100までの測定が求められた。分析機関においては、実態調査等の前に分析方法確立のための添加回収実験が行われるが、添加濃度は1段階で行われることが多い。しかし、農薬類の場合、農薬ごとに設定された目標値には0.0001mg/L～2 mg/Lと幅があり、分析機器や農薬の特性⁵⁾によっては低濃度で急激に感度が低下する場合があるため、目的の濃度付近で添加回収実験を行うことが望ましい。

そこで、GC/MS 一斉分析が可能な68農薬のうち67農薬について、GC/MS-SIM での測定条件を検討後、超純水及び井戸水を試料として各々3段階の濃度で添加回収実験を行った。その結果、67農薬について目標値のレベルごとに測定の可否が把握できたので報告する。

実験方法

1. 試料

超純水製造システム Elix5/Milli-Q Plus (MILLIPORE) で製造した超純水と、千葉市中央区内の一般家庭の井戸水を用いた。

2. 試薬、標準品及び装置

1) 試薬

アセトン、ジクロロメタン及びメタノールは、和光純薬工業(株)製、残留農薬 PCB 試験用を用いた。

2) 標準品

農薬混合標準液は、関東化学(株)製、水質分析 GC/MS 対象68種農薬混合標準液26 (10 µg/mLアセトン溶液)を用いた。混合されている農薬は、表 2-1～2 に示した。

内部標準物質は、和光純薬工業(株)製、9-プロモアントラセン標準品 (100.0%)、フェナントレン-d₁₀標準品 (100.0%) 及びアントラセン-d₁₀ (97%) を用いた。

3) 標準溶液の調製

試料添加用標準溶液は、農薬混合標準液から2mLを採りアセトンを加え10mLとし (2 µg/mL)、2 µg/mL から 1 mLを採りアセトンを加え10mLとし (0.2 µg/mL)、0.2 µg/mLから 1 mLを採りアセトンを加え10mLとし (0.02 µg/mL)、3段階の濃度の溶液を調製した。

内部標準混合溶液は、内部標準物質から各々10mg採りジクロロメタンを加え100mLとし (各々100 µg/mL)、1 mLずつ採り混合後ジクロロメタンを加え100mLとした (1 µg/mL)。

検量線用標準溶液は、測定時に内部標準混合溶液を添加して0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 µg/mLとなるよう、アセトンで希釈し6段階の濃度の溶液を調製した。

4) 装置及び測定条件

GC/MS 装置

GC-17A ガスクロマトグラフ、QP-5000質量分析計、AOC-20i オートインジェクター及び CLASS-5000データ処理装置 (島津製作所製)

測定条件

カラム：DB-5MS (30m×0.25mmID、0.25 μm) (J&W社製)

試料注入量：1 μL(スプリットレス法)

サンプリング時間：2 min

注入口温度：230°C

インターフェース温度：280°C

カラム昇温：50°C 2 min→(R25°C/min)→150°C 0 min→(R4°C/min)→250°C 0 min→(R10°C/min)→300°C 4 min (圧力プログラム使用)

キャリアガス：1.5mL/min(ヘリウム)

その他の装置及び器具

Elix5/Milli-Q Plus (MILLIPORE社製)、Sep-Pak Concentrator System Controller Plus (Waters社製)、Vacuum Manifold (Waters社製)、Sep-Pak Plus PS-2 Cartridges 265mg (Waters社製)及びTurbo VapLV EVAPORATOR (Zymark社製)

3. 試料の調製

添加回収実験用の試料は、以下のとおり調製した。

試料添加用標準溶液 2 μg/mLを 2 mL採り、超純水または井戸水 2 Lに添加した (0.002mg/L添加 500倍濃縮 1 mg/L)。

試料添加用標準溶液0.2 μg/mLを 2 mL採り、超純水または井戸水 2 Lに添加した (0.0002mg/L添加 500倍濃縮 0.1mg/L)。

試料添加用標準溶液0.02 μg/mLを 2 mL採り、超純水

または井戸水 2 Lに添加した (0.00002mg/L添加 500倍濃縮0.01mg/L)。

4. 試験操作

67農薬の保持時間が重ならないよう GC/MS-SIM の測定条件を検討した。農薬ごとに目標値が異なるため、0.005 μg/mL～1.0 μg/mLの 6 段階の検量線用標準溶液を GC/MS で測定し、各農薬の GC/MS-SIM での定量下限値を確認した。

次に、0.00002mg/L～0.002mg/Lの 3 段階に調製した超純水を用いて、3 試行ずつ添加回収実験を行った。同様に井戸水を用いて添加回収実験を行い、各農薬の目標値のレベルごとに測定の可否を確認した。

分析方法は、水質管理目標設定項目の目標15農薬類の別添方法 5^{3,4)}に準じた。

結果及び考察

1. 各農薬の GC/MS-SIM での定量下限値

GC/MS-SIM の測定条件のフラグメントイオンを表 1 のとおり設定した。告示法では、フェノブカルブのフラグメントイオン (m/z) は121と208が示されたが208が確認できなかったため、文献⁶⁾に従い121の次に強度のある150を設定した。プロピザミドは173と145、ピロキロンは173と130が示されたが、ピーク位置が重なり昇温条件の変更では分離できなかったため、共通の173を設定せずプロピザミドは145のみ、ピロキロンは130のみを設定した。クロロニトロフェン-アミノ体は108と289が示されたが、289より強度のある287を設定した。

表 1 各農薬のフラグメントイオン

農薬名	ターゲット (m/z)	レファレンス (m/z)	農薬名	ターゲット (m/z)	レファレンス (m/z)	農薬名	ターゲット (m/z)	レファレンス (m/z)
ジクロロホス	109	79	メタラキシル	206	160	プレチラクロール	176	238
ジクロヘニル	171	100	ジチオピル	354	306	CNP-アミノ体	108	287
エトリアゾール	183	211	フェントロチオン	277	260	ブプロフェジン	105	175
クロルネブ	191	193	エスプロカルブ	91	222	イソキサチオン	105	177
イソプロカルブ	121	136	マラチオン	127	173	β-エンドスルファン	195	241
モリネート	126	98	クロルピリホス	197	199	メプロニル	119	269
フェノブカルブ	121	150	チオベンカルブ	100	72	クロロニトロフェン(CNP)	317	319
トリフルリン	306	264	フェンチオン	278	153	エチイフェンホス	109	173
ペンフルリン	292	264	フサライド	243	241	プロピコナゾール1	173	259
ペンシクロン	125	180	ペンテイメタリン	252	191	プロピコナゾール2	173	259
ジメトエート	87	125	ジメタトリン	212	255	テニルクロール	127	288
シマジン	201	186	イソフェンホス	121	213	ピリプチカルブ	165	108
アトラジン	200	215	キャプタン	79	149	ピリタフェンチオン	340	199
プロピザミド	145	-	フェントエート	274	125	イプロシオン	314	316
ピロキロン	130	-	プロシミドン	96	283	EPN	157	169
ダイアジノン	137	179	ジメピペレート	119	145	ピペロホス	140	320
クロタロニル	266	254	メチタチオン	145	85	アニコホス	125	226
テルブカルブ	205	220	α-エンドスルファン	195	241	ピフェノックス	341	310
プロモブチド	119	232	ブタミホス	286	258	メフェナセト	192	120
トリクロホスメチル	265	125	ナプロハミド	72	128	ピリプロキシフェン	136	226
アラクロール	160	188	フルトラニル	173	145	カフェンストール	100	188
シメトリン	213	170	イソプロチオラン	118	189	エトフェンプロックス	163	183

表 2-1 各農薬の目標値と GC/MS-SIM での定量下限値

NO.	農薬名	RT(min)	目標値 (mg/L)	500倍濃 縮(mg/L)	目標値	500倍濃	目標値	500倍濃	SIM定量 下限値 (mg/L) (a)	(b)/(a)
					(mg/L)	縮(mg/L)	(mg/L)	縮(mg/L)		
1	ジクロロホス	7.262	0.008	4	0.0008	0.4	0.00008	0.04	0.005	8
2	ジクロベニル	8.300	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.005	10
3	エトジゾール	9.608	0.004	2	0.0004	0.2	0.00004	0.02	0.01	2
4	クロルネブ	10.385	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.005	50
5	イソプロカルブ	10.849	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.005	10
6	モリネート	11.026	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.00005	0.025	0.005	5
7	フェノブカルブ	12.038	0.03	15	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.005	30
8	トリフルラリン	13.120	0.06	30	0.006	3	0.0006	0.3	0.005	60
9	ベンフルラリン	13.220	0.08	40	0.008	4	0.0008	0.4	0.005	80
10	ベンシクロン	13.588	0.04	20	0.004	2	0.0004	0.2	0.01	20
11	ジメトエート	14.311	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.05	5
12	シマジン	14.631	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.00003	0.015	0.005	3
13	アトラジン	14.821	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.005	10
14	プロピサミド	15.503	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.005	50
15	ピロキロン	15.503	0.04	20	0.004	2	0.0004	0.2	0.005	40
	フェナントレン(IS)	15.584								
16	ダイアジン	15.684	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.00005	0.025	0.005	5
17	クロタロニル	15.696	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.005	50
	アントラセン(IS)	15.833								
18	テルブカルブ	17.439	0.02	10	0.002	1	0.0002	0.1	0.005	20
19	プロモブチド	17.510	0.04	20	0.004	2	0.0004	0.2	0.005	40
20	トリクロホスメチル	17.819	0.2	100	0.02	10	0.002	1	0.005	200
21	アラクロール	17.852	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.01	5
22	シメトリン	18.033	0.03	15	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.005	30
23	メタラキシル	18.203	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.05	5
24	ジチオピル	18.508	0.008	4	0.0008	0.4	0.00008	0.04	0.005	8
25	フェントロチオン	18.885	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.00003	0.015	0.01	1.5
26	エスプロカルブ	19.264	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.005	10
27	マラチオン	19.385	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.01	25
28	クロルピリホス	19.578	0.03	15	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.01	15
29	チオベンカルブ	19.625	0.02	10	0.002	1	0.0002	0.1	0.005	20
30	フェンチオン	19.772	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.00001	0.005	0.01	0.5
31	フサライド	20.127	0.1	50	0.01	5	0.001	0.5	0.005	100
32	ペンデイメタリン	21.006	0.1	50	0.01	5	0.001	0.5	0.01	50
33	ジメタメトリン	21.385	0.02	10	0.002	1	0.0002	0.1	0.01	10
34	イソフェンホス	21.490	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.00001	0.005	0.05	0.1
35	キャプタン	21.693	0.3	150	0.03	15	0.003	1.5	0.05	30
36	フェントエート	21.740	0.004	2	0.0004	0.2	0.00004	0.02	0.05	0.4
37	プロシトリン	21.842	0.09	45	0.009	4.5	0.0009	0.45	0.005	90
38	ジメピペレート	21.873	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.00003	0.015	0.01	1.5
39	メチダチオン	22.293	0.004	2	0.0004	0.2	0.00004	0.02	0.01	2
	9-プロモアントラセン(IS)	22.746								
40	α-エントスルファン	22.829	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.05	1
41	ブタミホス	23.152	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.01	5
42	ナプロハミド	23.320	0.03	15	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.005	30

表2-2 各農薬の目標値と GC/MS-SIM での定量下限値

NO.	農薬名	RT(min)	目標値	500倍濃	目標値	500倍濃	目標値	500倍濃	SIM定量	(b)/(a)
			(mg/L)	縮(mg/L)	(mg/L)	縮(mg/L)	(mg/L)	縮(mg/L)	下限値	
					×1/10		×1/100	(b)	(a)	
43	フルトラニル	23.565	0.2	100	0.02	10	0.002	1	0.01	100
44	イソプロチオラン	23.742	0.04	20	0.004	2	0.0004	0.2	0.005	40
45	プレチラクロール	23.745	0.04	20	0.004	2	0.0004	0.2	0.01	20
(50)	CNP-アミノ体	24.289	0.0001	0.05	0.00001	0.005	0.000001	0.0005	0.01	0.05
46	ブプロフェジン	24.366	0.02	10	0.002	1	0.0002	0.1	0.01	10
47	イソキサチオン	24.917	0.008	4	0.0008	0.4	0.00008	0.04	0.005	8
48	β-エントスルファン	25.416	0.01	5	0.001	0.5	0.0001	0.05	0.01	5
49	メプロニル	26.560	0.1	50	0.01	5	0.001	0.5	0.01	50
50	クロルニトロフェン(CNP)	26.855	0.0001	0.05	0.00001	0.005	0.000001	0.0005	0.05	0.01
51	エデイフェンホス	27.082	0.006	3	0.0006	0.3	0.00006	0.03	0.01	3
52	プロピコナゾール1	27.212	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.05	5
(52)	プロピコナゾール2	27.488	0.05	25	0.005	2.5	0.0005	0.25	0.05	5
53	テニクロール	27.863	0.2	100	0.02	10	0.002	1	0.005	200
54	ピリプチカルブ	29.123	0.02	10	0.002	1	0.0002	0.1	0.005	20
55	ピリダフェンチオン	29.320	0.002	1	0.0002	0.1	0.00002	0.01	0.1	0.1
56	イプロシオン	29.397	0.3	150	0.03	15	0.003	1.5	0.05	30
57	EPN	29.684	0.006	3	0.0006	0.3	0.00006	0.03	0.01	3
58	ピペロホス	29.880	0.0009	0.45	0.00009	0.045	0.000009	0.0045	0.1	0.045
59	アニロホス	30.433	0.003	1.5	0.0003	0.15	0.00003	0.015	0.05	0.3
60	ピフェノックス	30.502	0.2	100	0.02	10	0.002	1	0.1	10
61	メフェナセット	31.683	0.009	4.5	0.0009	0.45	0.00009	0.045	0.05	0.9
62	ピリプロキシフェン	31.725	0.2	100	0.02	10	0.002	1	0.005	200
63	カフェンストール	34.259	0.008	4	0.0008	0.4	0.00008	0.04	0.005	8
64	エトフェンプロックス	35.460	0.08	40	0.008	4	0.0008	0.4	0.005	80
65	エチルチオメトン	*	0.004	2	0.0004	0.2	0.00004	0.02	*	-
66	メチルダイムロン	*	0.03	15	0.003	1.5	0.0003	0.15	*	-
67	トリクロルホン	*	0.03	15	0.003	1.5	0.0003	0.15	*	-

*: 検出されず

各農薬の目標値と GC/MS-SIM での定量下限値を表 2-1~2 に示した。6段階の検量線用標準溶液の測定結果から、再現性が得られた最小の濃度を GC/MS-SIM での定量下限値 (a) とした。目標値の 1/100 の 500 倍濃縮濃度を (b) とし、(b)/(a) が 1 以上であれば目標値の 1/100 の測定が可能であることを示した。

67農薬のうち56農薬は (b)/(a) が 1~200 であり、目標値の 1/100 までの測定が可能であった。フェンチオン、イソフェンホス、フェントエート、ピリダフェンチオン及びアニロホスは (b)/(a) が 0.1~0.5 であり、検出感度が 2~10 倍不足していた。ピペロホス、クロルニトロフェン及びクロルニトロフェン-アミノ体は (b)/(a) が 0.01~0.05 であり、検出感度が 100 倍不足していた。この 2 農薬は目標値が低く設定されているため、目標値より低い濃度では GC/MS-SIM での感度が得られず測定困難であった。トリクロルホン、エチルチオメトン及びメチルダイムロンは、GC/MS-SIM で検出されなかった。石坂ら⁷⁾

は、トリクロルホンが GC/MS の注入口で容易に熱分解を起こし、主にジメチルホスファイトとジクロロボスに変化することを報告している。そのため、トリクロルホンとジクロロボスの同時測定は不可能である。実試料でジクロロボスが検出された場合は、トリクロルホンの分解物であることを疑い、注入口温度を下げた測定条件でトリクロルホンの定量値を確認する必要がある。

2. 超純水を試料とした添加回収実験

超純水を用いた 64 農薬の添加回収実験の結果を表 3-1~2 に示した。GC/MS-SIM で検出されなかったトリクロルホン、エチルチオメトン及びメチルダイムロンは、添加回収実験から除外した。

各農薬の目標値の 1/100、1/10 及び目標値に該当する回収率を確認した。回収率 70~120%、変動係数 20% 以下であれば測定可能とした。例えば、エトリジアズールは目標値の 1/100 の 500 倍濃縮が 0.02mg/L で、0.0002mg/L 添加 (500 倍濃縮 0.01mg/L) の回収率が 110.2%、変動

表 3-1 超純水を試料とした添加回収率

NO.	農薬名	0.002mg/L添加 (500倍濃縮1mg/L)		0.0002mg/L添加 (500倍濃縮0.1mg/L)		0.00002mg/L添加 (500倍濃縮0.01mg/L)		(n=3) 目標値の 1/100 500倍濃縮 (mg/L)
		回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	
1	ジクロロホス	78.8	3.8	87.8	2.6	207.2	4.3	0.04
2	ジクロベニル	88.8	2.3	91.3	1.9	110.8	7.6	0.05
3	エトリジアゾール	92.6	2.4	91.6	1.9	110.2	18.1	0.02
4	クロルネブ	92.3	1.9	111.9	2.9	341.3	9.4	0.25
5	イソプロカルブ	99.9	1.8	109.5	2.8	132.7	7.5	0.05
6	モリネート	90.5	2.6	98.8	2.3	116.4	10.4	0.025
7	フェノブカルブ	102.4	1.5	114.1	1.8	136.0	6.8	0.15
8	トリフルラリン	79.0	3.6	79.2	4.3	88.7	8.6	0.3
9	ベンフルラリン	74.5	4.1	80.1	4.4	93.9	7.0	0.4
10	ベンシクロン	97.8	4.0	104.8	5.4	116.5	14.5	0.2
11	ジメトエート	105.7	3.1	109.5	5.5	555.5	27.6	0.25
12	シマジン	98.5	1.4	107.8	5.2	132.0	15.4	0.015
13	アトラジン	100.1	0.9	104.8	5.8	96.4	15.0	0.05
14	プロピサミド	99.1	1.2	101.1	1.3	98.2	7.7	0.25
15	ピロキロン	97.8	2.8	109.5	2.8	94.6	0.8	0.2
	フェナントレン(IS)							
16	ダイアジノン	98.0	1.9	92.3	1.5	151.9	32.9	0.025
17	クロタロニル	95.8	0.5	101.0	2.8	224.6	13.3	0.25
	アントラセン(IS)							
18	テルブカルブ	94.6	2.0	113.0	0.8	109.8	11.7	0.1
19	プロモブチド	91.0	0.5	94.0	3.2	102.9	9.7	0.2
20	トリクロホスメチル	85.2	0.8	84.2	2.9	116.9	16.2	1
21	アラクロール	90.8	0.8	92.7	1.9	115.3	12.1	0.05
22	シメリン	88.7	2.6	80.4	6.7	103.7	17.4	0.15
23	メタラキシル	99.7	3.6	110.8	3.9	37.0	28.0	0.25
24	ジチオピル	84.0	1.5	93.9	2.0	118.2	8.9	0.04
25	フェントロチオン	90.3	1.6	103.4	18.6	91.3	13.1	0.015
26	エスプロカルブ	89.0	1.1	97.4	1.6	149.3	15.1	0.05
27	マラチオン	94.8	1.7	99.3	4.1	100.1	21.0	0.25
28	クロルピリホス	84.2	0.8	82.5	2.1	80.7	27.2	0.15
29	チオベンカルブ	88.7	0.5	96.1	2.5	123.2	29.4	0.1
30	フェンチオン	74.7	1.7	64.6	4.3	88.9	9.5	0.005
31	フサライト	89.6	0.3	92.9	3.2	140.7	17.3	0.5
32	ベンディメタリン	83.5	1.0	82.6	2.0	106.7	19.0	0.5
33	ジメタメリン	90.0	3.5	82.0	1.3	97.5	16.5	0.1
34	イソフェンホス	91.8	1.8	84.5	1.5	146.3	9.7	0.005
35	キャプタン	90.8	1.4	95.2	2.4	146.9	15.0	1.5
36	フェントエート	88.9	1.7	87.1	2.2	90.3	26.5	0.02
37	プロシミドン	91.9	0.7	99.7	2.3	131.8	6.7	0.45
38	ジメピペレート	94.9	2.6	98.9	2.1	143.8	12.5	0.015
39	メチダチオン	95.2	1.7	101.9	3.1	93.1	19.9	0.02
	9-プロモアントラセン(IS)							
40	α-エントスルファン	87.0	0.8	84.6	1.9	90.5	11.4	0.05
41	ブタミホス	88.5	0.8	88.1	9.3	32.0	86.7	0.05
42	ナプロパミド	95.1	1.3	107.3	1.8	153.1	3.4	0.15

表 3-2 超純水を試料とした添加回収率

NO.	農薬名	0.002mg/L添加 (500倍濃縮1mg/L)		0.0002mg/L添加 (500倍濃縮0.1mg/L)		0.00002mg/L添加 (500倍濃縮0.01mg/L)		目標値の 1/100 500倍濃縮 (mg/L)
		回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	
43	フルトラニル	97.1	3.0	92.3	5.8	107.0	19.7	1
44	イソプロチオラン	93.7	0.9	95.1	2.5	85.1	19.8	0.2
45	プレチラクロール	94.5	1.6	88.2	2.4	89.6	41.6	0.2
(50)	CNP-アミノ体	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0005
46	プロプロフェジン	90.5	0.3	91.5	2.6	77.9	9.4	0.1
47	イソキサチオン	97.7	4.2	97.6	1.7	0.0	-	0.04
48	β-エンドスルファン	90.6	1.1	96.1	4.0	126.4	19.6	0.05
49	メプロニル	107.5	2.0	91.4	1.7	143.5	11.4	0.5
50	クロロニトロフェン(CNP)	84.8	1.3	62.7	14.9	0.0	-	0.0005
51	エテイフェンホス	98.6	0.9	99.0	3.1	105.6	8.2	0.03
52	プロピコナゾール1	98.9	7.8	62.8	31.7	0.0	-	0.25
(52)	プロピコナゾール2	101.6	1.4	113.7	12.4	0.0	-	0.25
53	テニルクロール	99.7	1.8	86.0	1.4	35.2	173.2	1
54	ヒリプチカルブ	84.6	1.2	88.5	2.8	104.7	7.9	0.1
55	ヒリダフェンチオン	87.6	1.2	69.4	28.4	0.0	-	0.01
56	イプロジオン	93.7	0.9	76.6	12.2	0.0	-	1.5
57	EPN	86.0	1.8	84.6	5.8	98.0	20.0	0.03
58	ピペロホス	92.0	1.4	78.6	9.8	0.0	-	0.0045
59	アニロホス	94.7	3.9	83.3	7.1	0.0	-	0.015
60	ビフェノックス	86.8	1.1	77.7	15.2	0.0	-	1
61	メフェナセット	96.3	1.3	101.9	1.5	0.0	-	0.045
62	ヒリプロキシフェン	85.9	1.4	84.7	3.2	119.2	13.1	1
63	カフェンストロール	96.2	1.8	100.9	4.0	158.8	10.3	0.04
64	エトフェンプロックス	57.1	19.0	90.6	15.0	228.2	41.9	0.4

表 4 超純水試料での測定可能農薬

濃度	農薬名
目標値の1/100 (45農薬)	ジクロベニル、エトリジアゾール、クロルネブ、モリネート、フェノチカルブ、トリフルラリン、ベンフルラリン、ペンシクロン、ジメエート、アトラジン、プロピサミト、ピロキロン、クロタロニル、テルブカルブ、プロモブチド、トリクロホスメチル、アラクロール、シメリン、メタラキシル、ジチオピル、フェニトロチオン、マラチオン、クロルピリホス、チオベンカルブ、フサライド、ペンテイメタリン、ジメタメリン、キャプタン、プロシミト、メチダチオン、α-エンドスルファン、ナプロハミト、フルトラニル、イソプロチオラン、プレチラクロール、プロプロフェジン、メプロニル、エテイフェンホス、テニルクロール、ヒリプチカルブ、イプロジオン、EPN、ビフェノックス、ヒリプロキシフェン、エトフェンプロックス
目標値の1/10 (14農薬)	イソプロカルブ、シマジン、ダイアジノン、エスプロカルブ、フェンチオン、フェントエート、ジメピペレート、ブタミホス、イソキサチオン、β-エンドスルファン、プロピコナゾール、アニロホス、メフェナセット、カフェンストロール
目標値 (3農薬)	イソフェンホス、ヒリダフェンチオン、ピペロホス
測定不可能 (2農薬)	ジクロホス、クロロニトロフェン及びクロロニトロフェン-アミノ体

下線:GC/MS-SIMで目標値の1/100が測定不可能だった農薬

表 5-1 井戸水を試料とした添加回収率

(n=3)

NO.	農薬名	0.002mg/L添加 (500倍濃縮1mg/L)		0.0002mg/L添加 (500倍濃縮0.1mg/L)		0.00002mg/L添加 (500倍濃縮0.01mg/L)		目標値の 1/100 500倍濃縮 (mg/L)
		回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	
1	ジクロルボス	27.4	3.5	35.6	7.3	226.7	2.7	0.04
2	ジクロベニル	83.5	3.5	78.3	3.4	99.2	0.5	0.05
3	エトリジアゾール	82.7	2.3	75.4	6.1	87.4	0.8	0.02
4	クロルネブ	90.4	2.2	79.2	2.8	1136.1	9.4	0.25
5	イソプロカルブ	82.6	2.0	83.4	3.8	111.9	2.7	0.05
6	モリネート	82.8	1.6	85.5	3.7	96.5	7.9	0.025
7	フェノブカルブ	89.8	1.7	90.8	3.9	102.7	1.4	0.15
8	トリフルラリン	74.7	3.9	68.4	2.6	91.7	8.3	0.3
9	ベンフルラリン	68.4	3.3	65.0	3.4	94.9	11.2	0.4
10	ベンシクロン	100.9	3.3	118.9	6.6	171.3	8.4	0.2
11	ジメトエート	105.1	4.1	110.6	6.3	324.8	24.7	0.25
12	シマジン	100.1	1.3	116.2	6.5	160.2	16.1	0.015
13	アトラジン	97.5	1.3	112.7	7.8	135.9	4.7	0.05
14	プロピサミド	98.1	1.8	131.0	10.1	100.1	15.2	0.25
15	ピロキロン	94.7	1.1	123.0	12.5	182.7	30.9	0.2
	フェナントレン(IS)							
16	ダイアジノン	91.9	4.1	91.8	4.1	90.0	12.8	0.025
17	クロタロニル	65.1	1.2	35.5	4.8	107.9	7.9	0.25
	アントラセン(IS)							
18	テルブカルブ	96.5	2.9	98.0	7.4	111.5	3.0	0.1
19	プロモブチド	90.8	1.2	85.2	4.9	88.9	9.3	0.2
20	トリクロホスメチル	82.4	1.1	78.4	4.3	95.5	4.4	1
21	アラクロール	91.1	1.2	90.9	3.3	78.6	12.1	0.05
22	シメトリン	91.2	2.3	85.6	10.0	84.3	6.2	0.15
23	メタラキシル	106.0	5.0	110.6	7.7	163.3	13.0	0.25
24	ジチオピル	83.0	2.3	85.0	2.3	104.6	1.9	0.04
25	フェントロチオン	89.7	1.8	77.2	2.1	105.8	9.5	0.015
26	エスプロカルブ	90.1	3.3	100.8	1.9	127.4	2.4	0.05
27	マラチオン	95.1	2.3	93.6	0.2	101.5	30.7	0.25
28	クロルピリホス	84.0	2.6	82.3	2.5	71.9	5.1	0.15
29	チオベンカルブ	88.5	1.5	93.3	6.6	125.7	7.5	0.1
30	フェンチオン	84.1	1.1	74.3	5.0	86.7	14.6	0.005
31	フサライト	86.6	0.9	74.8	2.0	72.4	6.5	0.5
32	ペンディメタリン	83.3	3.7	79.3	6.4	84.3	8.7	0.5
33	ジメタメトリン	97.5	3.2	93.2	6.0	100.1	16.5	0.1
34	イソフェンホス	88.4	4.2	77.3	1.2	69.7	26.8	0.005
35	キャプタン	63.7	4.0	33.7	6.7	0.0	-	1.5
36	フェントエート	85.6	2.7	78.0	3.7	68.2	2.8	0.02
37	プロシミト	91.6	0.7	96.1	4.2	102.2	6.2	0.45
38	ジメピペレート	93.8	2.9	91.5	1.9	118.5	2.7	0.015
39	メチダチオン	96.9	2.2	87.1	6.8	56.4	42.7	0.02
	9-プロモアントラセン(IS)							
40	α-エントスルファン	82.3	1.5	76.9	4.9	76.0	16.8	0.05
41	ブタミホス	90.2	2.7	73.1	10.5	0.0	-	0.05
42	ナプロハミド	97.7	1.3	102.3	5.6	92.6	7.2	0.15

表 5-2 井戸水を試料とした添加回収率

(n=3)

NO.	農薬名	0.002mg/L添加 (500倍濃縮1mg/L)		0.0002mg/L添加 (500倍濃縮0.1mg/L)		0.00002mg/L添加 (500倍濃縮0.01mg/L)		目標値の 1/100 500倍濃縮 (mg/L)
		回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	
43	フルトラニル	102.3	2.7	98.0	4.5	114.1	1.7	1
44	イソプロチオラン	93.3	1.5	97.6	12.9	93.4	7.1	0.2
45	プレチラクロール	93.0	2.7	90.0	6.1	75.4	26.1	0.2
(50)	CNP-アミノ体	67.4	5.5	0.0	-	0.0	-	0.0005
46	ブプロフェジン	88.5	2.1	92.6	5.6	83.0	9.7	0.1
47	イソキサチオン	86.4	2.4	93.7	4.2	86.0	16.4	0.04
48	β-エンドスルファン	87.0	0.6	88.7	4.5	90.5	16.5	0.05
49	メプロニル	109.1	4.5	98.8	6.2	143.1	9.1	0.5
50	クロルニトロフェン(CNP)	85.3	1.7	93.2	6.9	0.0	-	0.0005
51	エティフェンホス	83.1	1.4	79.1	3.5	137.7	9.4	0.03
52	プロピコナゾール1	92.0	5.0	137.1	14.4	0.0	-	0.25
(52)	プロピコナゾール2	113.8	3.7	113.3	15.0	0.0	-	0.25
53	テニルクロール	99.3	2.2	90.6	2.8	147.9	6.4	1
54	ピリプロチカルブ	89.4	2.6	83.6	7.4	71.8	27.0	0.1
55	ピリダフェンチオン	101.5	1.7	99.0	6.5	0.0	-	0.01
56	イプロジオン	89.5	4.5	95.2	1.4	0.0	-	1.5
57	EPN	89.5	2.2	80.7	9.3	90.0	22.6	0.03
58	ビペロホス	90.4	2.2	85.4	18.0	0.0	-	0.0045
59	アニコホス	90.4	2.4	95.8	4.5	0.0	-	0.015
60	ビフェノックス	89.8	2.1	79.2	7.5	0.0	-	1
61	メフェナセット	96.1	4.8	99.8	9.8	0.0	-	0.045
62	ピリプロキシフェン	90.7	5.8	86.7	4.9	108.1	10.5	1
63	カフェンストロール	85.7	3.2	76.3	4.2	87.6	21.8	0.04
64	エトフェンプロックス	57.3	4.5	101.6	7.6	298.6	4.3	0.4

表 6 井戸水試料での測定可能農薬

濃度	農薬名
目標値の1/100 (43農薬)	ジクロベニル、エトリジアゾール、クロルネブ、イソプロカルブ、モリネート、フェノカルブ、ベンシクロン、ジメトエート、ダイアジノン、テルブカルブ、プロモプチド、トリクロホスメチル、アラクロール、シメリン、メタラキシル、ジチオピル、フェニトロチオン、マラチオン、クロルピリホス、チオベンカルブ、フサライト、ベンチイメタリン、ジメタメリン、プロシミド、ジメピペレート、α-エンドスルファン、ナプロハミド、フルトラニル、イソプロチオラン、プレチラクロール、ブプロフェジン、イソキサチオン、β-エンドスルファン、メプロニル、テニルクロール、ピリプロチカルブ、イプロジオン、EPN、ビフェノックス、ピリプロキシフェン、カフェンストロール、エトフェンプロックス、キャプタン
目標値の1/10 (18農薬)	トリフルアリン、シマジン、アトラジン、プロピサミド、ピロキロン、エスプロカルブ、フェンチオン、フェントエート、メチダチオン、ブタミホス、エティフェンホス、プロピコナゾール、ピリダフェンチオン、ビペロホス、アニコホス、メフェナセット、ベンフルアリン、クロタクロニル
目標値 (1農薬)	イソフェンホス
測定不可能 (2農薬)	ジクロロホス、クロルニトロフェン及びクロルニトロフェン-アミノ体

下線:GC/MS-SIMで目標値の1/100が測定不可能だった農薬

係数が18.1%であったため、目標値の1/100まで測定可能とした。イソプロカルブは目標値の1/100の500倍濃縮が0.05mg/Lで、0.00002mg/L添加（500倍濃縮0.01mg/L）の回収率が132.7%であったため、目標値の1/100は測定不可能とし、0.0002mg/L添加（500倍濃縮0.1mg/L）の回収率が109.5%、変動係数が2.8%であったため、目標値の1/10では測定可能とした。

以上の結果を、超純水試料での測定可能農薬として表4に示した。45農薬が目標値の1/100まで測定可能、14農薬が目標値の1/10まで測定可能、3農薬が目標値で測定可能、2農薬が測定不可能であった。ジクロロボスは、前述のとおりトリクロロホンの分解物が合算されているため同時測定は不可能である。よって、ジクロロボスの測定は不可能とした。

3. 井戸水を試料とした添加回収実験

井戸水を用いた64農薬の添加回収実験の結果を表5-1～2に示した。

農薬ごとに目標値の1/100、1/10及び目標値に該当する回収率を見ると、目標値の1/100の回収率が高かった農薬は、シマジン、アトラジン、プロピザミド、ピロキロン、エスプロカルブ及びエディフェンホスであった。井戸水ブランクでは、シマジン、エディフェンホスの位置には妨害は見られなかった。一方、アトラジン、プロピザミド、ピロキロン、エスプロカルブの位置に妨害が見られたため、測定フラグメントイオンの変更が必要と考えられる。

以上の結果を、井戸水試料での測定可能農薬として表6に示した。43農薬が目標値の1/100まで測定可能、18農薬が目標値の1/10まで測定可能、1農薬が目標値で測定可能、2農薬が測定不可能であった。ジクロロボスは回収率が27.4～35.6%と低いため測定不可能とした。ベンフルラリンの回収率は目標値の1/10で68.4%、クロロタロニルの回収率は目標値の1/10で65.1%、キャプタンの回収率は目標値の1/100で63.7%であり、回収率は70%よりやや低めであったが、いずれも変動係数が1.2～4.0%と良好な結果であったため測定可能とした。なお、クロロタロニルの回収率が低いことは他の研究機関でも報告されている⁸⁾。

まとめ

水質管理目標設定項目101農薬のうち68農薬がGC/MS一斉分析が可能とされているが、このうち67農薬について超純水及び井戸水を用いてGC/MS-SIMでの一斉分析法の検討を行った。3段階の濃度で添加回収実験を行ったことにより、厚労省設定の目標値のレベルごとに測定の可否が把握できた。井戸水を試料とした場合、43農薬は目標値の1/100まで測定が可能であり、目標値の1/10まで及び目標値での測定が可能となった農薬も含めると、合計62農薬の測定が可能であることがわかった。

千葉県は、水道普及率が全国平均97.2%を下回る93.6%であり⁹⁾、約40万人の県民が飲用井戸水に頼っている

状況である。さらに、全国有数の農業県であるため、農産物¹⁰⁾、公共用水域¹¹⁾からの農薬の検出事例が報告されている。他県においても、河川水、井戸水等からの検出事例がある¹²⁻¹⁵⁾。今後、千葉県においても井戸水への農薬汚染の有無を把握する必要があると思われ、測定不可能となった農薬については分析条件をさらに検討し、より多くの農薬を測定可能にする必要がある。

文献

- 1) 厚生労働大臣「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」。厚生労働省告示第261号、平成15年7月22日。
- 2) 厚生労働大臣「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の一部改正」。厚生労働省告示第125号、平成17年3月31日。
- 3) 厚生労働省健康局水道課長通知「水質基準に関する省令の制定および水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」。健水発第1010001号、平成15年10月10日。
- 4) 厚生労働省健康局長通知「水質基準に関する省令の制定および水道法施行規則の一部改正等について」。健発第1010004号、平成15年10月10日。
- 5) 佐藤仁彦、宮本徹（2005）：農薬学、朝倉書店
- 6) 農薬MSデータブック'99（1999）：林純薬工業株式会社
- 7) 石坂孝、関田寛、鈴木隆、斎藤行生（1986）：ガスクロマトグラフィーによる農作物中のトリクロロホンの分析法、食品衛生学雑誌、Vol.27、No.3、288-295。
- 8) 鈴木俊也、宇佐美美穂子、岡本寛、永山敏廣（2006）：東京都多摩地域における飲用の井戸水中農薬の実態調査、水環境学会誌、Vol.29、No.10、659-662。
- 9) 平成17年度千葉県の水道（2005）：千葉県総合企画部水政課
- 10) 小高陽子、渡辺素子、永田知子（2001）：千葉県産農産物の残留農薬検出状況について、全国食品衛生監視員研修会第41回関東ブロック研修大会要旨、105-108。
- 11) 吉澤正、藤本千鶴、豊倉善夫（1995）：千葉県内公共用水域における農薬汚染実態調査、用水と廃水、Vol.37、No.9、691-699。
- 12) 鈴木俊也、稲葉美佐子、近藤治美、矢口久美子、鈴木助治（1998）：多摩地域における地下水中の農薬の汚染実態調査、東京都立衛生研究所年報、49、210-217。
- 13) 渡辺貞夫、上村仁（2006）：相模川における水質管理目標設定項目農薬の実態調査、神奈川県衛生研究所研究報告、No.36、33-36。
- 14) 金田妙子、平松佐穂、今井淳、津野正彦、石井隆夫（2004）：高知県における水道水源の農薬検出状況、高知県衛生研究所報、50、71-76。
- 15) 菅原隆志、三浦利通、小向隆志（2005）：水道水源における農薬類の実態調査、岩手県環境保健研究センター年報、5、71。