

飲料水中の農薬類の GC/MS による分析法の検討

生活科学部

はじめに

平成 15 年 5 月に水道水質基準の改正があり、基準項目が 46 項目から 50 項目に改正された¹⁾。このため、従来基準項目として定められていた農薬 4 項目が削除され、水質管理目標設定項目の農薬類として 101 種類の農薬について総農薬方式で 1 を超えないこととされた²⁾。このうち、68 種類が固相抽出-GC-MS 法で検査することとされたため、検査方法を検討するとともに、実態調査を行ったので報告する。

方 法

1 検査方法

水質基準に関する省令の制定及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(平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号)に基づいて行った。

2 試薬等

関東化学(株)製農薬混合標準液 26, 内部標準物質混合標準原液 1, ウォータース(株)製 Sep-Pak Plus PS-2

3 装置

日本電子(株)製 オートマス 50

4 測定条件

SUPELCO 製 MDN-5 30mx0.25mmx0.25 μm
60 (2min) 20 /min 150 (2.5min)
2 /min 200 (0min) 4 /min
280 (6min)

Injection Temp. 280

Source Temp. 250

Interface Temp. 280

5 調査期間

(1) 平成 17 年 11 月～平成 18 年 3 月(46 検体)

(2) 平成 18 年 6 月～平成 19 年 1 月(55 検体)

結 果

表に各種農薬の定量下限値と添加回収試験の結果を示す。水道法では農薬類について目標値の 1/100 まで測定しその CV 値が 20% 以内であることが求められているが、この分析条件では 68 項目中

23 項目が測定できなかった。目標値が測定できない項目がトリクロロホンとクロロニトロフェンで、トリクロロホンは注入口で熱分解し検出できなかった。トリクロロホンが測定できる注入口温度に設定するとクロマトグラムの後半成分の検出感度が低下したのでこの測定条件で行った。目標値の 1/10 が測定できない項目がピリダフェンチオン、ピペロホス、メフェナセットで、1/100 が測定できない項目がジクロロボス、エトリジアゾール、モリネート、シマジン、エチルチオメトン、イブロベンホス、フェニトロチオン、フェンチオン、ジメピペレート、イソフェンホス、フェントエート、メチダチオン、ブタミホス、イソキサチオン、エディフェンホス、EPN、アニコホス、カフェンストロールであった。

添加回収試験は、添加濃度 0.2 μg/L 及び 1.0 μg/L の蒸留水を固相カートリッジに 1000mL 通水した後、窒素ガスで乾燥し、ジクロロメタン 5mL で溶出し、窒素ガスを吹き付けて 1mL に濃縮定容して行った(n=5)。添加濃度 1.0 μg/L では、エチルチオメトン、クロロピリホス、ピリプチカルブ、ピリプロキシフェン、エトフェンプロックスが回収率 70% 未満であった。添加濃度 0.2 μg/L では、ダイアジノン、クロロタロニル、アラクロール、イソフェンホスも回収率 70% 未満であった。また、キャプタン、エディフェンホス、プロピコナゾール、EPN が回収率 120% を超えた。変動係数については、両濃度とも 20% 以下で問題なかった。

平成 17 年度に 46 検体、平成 18 年度に 55 検体の上水道未設置地区の飲料水について農薬類の実態調査を固相抽出-GC-MS 法により実施したところ、すべて定量下限値以下であった。

文 献

- 1) 水質基準に関する省令、厚生労働省令第 101 号、平成 15 年 5 月 30 日
- 2) 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及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」、平成 15 年 10 月 10 日

表 定量下限値及び添加回収試験結果

農薬名	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)	添加回収試験 (0.2 $\mu\text{g/L}$ n=5)		添加回収試験 (1.0 $\mu\text{g/L}$ n=5)	
		平均回収率 (%)	変動係数 (%)	平均回収率 (%)	変動係数 (%)
ジ ⁺ クロルホ ⁺ ス(DDVP)	0.1	111	3.4	92	4.7
ジ ⁺ クロ ⁺ ニル(DBN)	0.1	91	4.3	75	2.6
エトリジ ⁺ アジ ⁺ ール	0.06	100	3.5	84	3.3
クロロネフ ⁺	0.1	72	3.8	79	6.0
モリネート	0.08	82	3.5	83	2.9
イソフ ⁺ ロカルフ ⁺ (MIPC)	0.02	94	3.4	84	3.1
フェノフ ⁺ カルフ ⁺ (BPMC)	0.06	90	3.1	87	1.9
ヘ ⁺ ンシクロン	0.2	77	11	93	2.1
トリフラルリン	0.06	83	5.8	76	3.3
ヘ ⁺ ンフラルリン	0.1	77	3.8	70	3.4
ジ ⁺ メトエート	0.5	---	---	96	7.6
シマジ ⁺ ン(CAT)	0.2	83	7.2	96	4.1
アトラジ ⁺ ン	0.1	79	4.7	91	3.9
ビ ⁺ ロキロン	0.2	87	4.6	94	3.4
フ ⁺ ロビ ⁺ サ ⁺ ミト ⁺	0.06	83	2.8	87	1.8
タ ⁺ イアジ ⁺ ノ	0.02	69	3.9	83	2.7
エチルチオメトン	0.08	43	10	55	4.1
クロロタロニル(TPN)	0.06	62	6.9	77	1.4
イフ ⁺ ロヘ ⁺ ンホス(IBP)	0.1	89	4.0	93	3.2
フ ⁺ ロモフ ⁺ チト ⁺	0.1	79	4.5	87	2.3
テルフ ⁺ カルフ ⁺ (MBPMC)	0.02	77	5.1	86	2.0
シメトリン	0.2	71	9.1	85	1.0
トルクロホスメチル	0.06	70	4.5	79	2.2
アラクロール	0.02	64	9.6	93	2.6
メタラキシル	0.2	74	8.8	98	1.5
フェニトロチオン(MEP)	0.2	98	4.6	97	8.5
ジ ⁺ チオビ ⁺ ル	0.06	92	5.0	93	2.6
エスフ ⁺ ロカルフ ⁺	0.02	81	4.5	85	3.0
チオヘ ⁺ ンカルフ ⁺	0.06	83	5.4	96	2.9
マラソ	0.1	90	8.3	92	3.2
フェンチオン(MPP)	0.1	79	5.4	80	3.5
クロルビ ⁺ リホス	0.06	77	1.9	68	3.3
フサライト ⁺	0.08	85	3.4	83	3.1
ヘ ⁺ ンテ ⁺ イメタリン	0.2	75	3.4	70	2.7
ジ ⁺ メタメトリン	0.2	81	5.3	85	2.4
キャブ ⁺ タン	0.2	175	11	107	2.3
メチルタ ⁺ イムロン	0.2	115	5.1	100	4.3
ジ ⁺ メビ ⁺ ヘ ⁺ レート	0.1	88	4.6	83	1.8
イソフェンホス	0.1	61	7.7	92	3.1
フェントエート(PAP)	0.1	86	2.8	95	3.6
フ ⁺ ロシミト ⁺ ン	0.1	116	5.5	85	1.6
メチタ ⁺ チオン(DMTP)	0.2	97	7.3	98	5.7
エンド ⁺ スルファン	0.1	96	6.9	72	0.9
ナフ ⁺ ロハ ⁺ ミト ⁺	0.1	118	2.5	97	3.8
フ ⁺ タミホス	0.2	90	5.8	89	3.0
フルトラニル	0.2	91	3.3	89	2.5
イソフ ⁺ ロチオラン(IPT)	0.08	74	5.2	87	2.6
フ ⁺ レチラクロー	0.08	85	5.9	84	2.1
フ ⁺ フ ⁺ ロフェジ ⁺ ン	0.06	103	4.6	81	3.9
イソキサチオン	0.2	121	5.8	88	3.4
エンド ⁺ スルファン	0.1	84	4.7	76	5.4
メフ ⁺ ロニル	0.3	---	---	87	2.6
クロルニトロフェン(CNP)	0.3	---	---	75	3.3
エテ ⁺ イフェンホス(EDDP)	0.2	121	6.3	89	1.7
フ ⁺ ロビ ⁺ コナジ ⁺ ール 1	0.2	123	13	84	2.5
フ ⁺ ロビ ⁺ コナジ ⁺ ール 2	0.1	125	12	87	4.3
テニルクロー	0.2	89	4.5	88	1.7
ビ ⁺ リフ ⁺ チカルフ ⁺	0.06	92	5.5	69	3.9
イフ ⁺ ロジ ⁺ オン	0.5	---	---	99	2.9
ビ ⁺ リタ ⁺ フェンチオン	0.5	---	---	97	3.7
EPN	0.1	132	8.4	79	2.1
ビ ⁺ ヘ ⁺ ロホス	0.3	---	---	78	4.4
ビ ⁺ フェノックス	1.0	---	---	97	4.1
アニロホス	0.2	93	3.2	91	2.3
ビ ⁺ リフ ⁺ ロキシフェン	1.0	---	---	65	5.3
メフェナセツト	1.0	---	---	99	2.8
カフェンストロー	0.5	---	7.1	96	3.7
エトフェンフ ⁺ ロックス	0.2	59	9.5	30	7.0