

地下水中のリン系農薬の分析

— その2 アセフェートを含む多成分同時分析 —

西尾香奈子 早川 祥美 浦嶋 幸雄 前田 博之
菊地由生子

要 旨

地下水中のリン系農薬 13 種をキャピラリー GC を用いて同時分析する方法を検討した。

無水硫酸ナトリウムで脱水しながら農薬を水層から溶媒層に移行させる抽出法を用いることにより、通常の溶媒抽出でほとんど回収されないアセフェートはほぼ 100% 回収された。他の 12 種の農薬についても良好な回収率が得られた。また、中極性のキャピラリーカラムを用いることにより、13 種の農薬の分離は良好であり、簡便に多成分同時分析ができた。

1. 緒 言

本市では農用地等において種々の農薬が用いられており、そのうちリン系農薬ではアセフェートが最も多く使用されている。最近、これらの農薬による地下水汚染が懸念され、社会問題となっている。

ところで、地下水中のリン系農薬の多成分分析をする場合、前処理操作として溶媒抽出法が一般的であるが、アセフェートは水に対する溶解度が非常に高いため、同様の操作ではほとんど回収されない¹⁾²⁾。回収率を上げるために、他の農薬の抽出とは別に前処理をする例²⁾もみられるが、操作が煩雑になる等の問題がある。

そこで、前処理操作が簡便であり、かつ回収率の高い同時分析法を確立するために、使用量の多いリン系農薬 13 種について早川ら³⁾のアセフェート分析法をもとに検討したところ、良好な結果が得られたので報告する。

また、分析に際しては、採水後の農薬の分解等を極力防ぐために、試料の保存に充分注意しなければならない。そこで今回、保存容器に着目し、容器内における保存性について検討したところ、若干の知見が得られたので、併せて報告する。

2. 方 法

2-1 試 薬

(1) 標準品

DDVP, アセフェート, サリチオン, ダイアジノン, エチルチオメトン, ECP, MPP, MEP, α -CVP,

β -CVP, DMTP, イソキサチオン, EPN

以上、すべて和光純薬工業製の残留農薬試験用標準品を用いた。

(2) その他の試薬

ジクロロメタン, n-ヘキサン, 酢酸エチル, アセトンおよび無水硫酸ナトリウムはいずれも市販の残留農薬試験用を用いた。

(3) 標準溶液の調製

(1)の標準品をアセトンに溶解、適宜混合希釈し、表 1 の組成の標準溶液を調製した。これをさらにアセトンで希釈し、検量線用の標準液とした。

表 1 標準溶液の組成

濃度 (mg/ℓ)		濃度 (mg/ℓ)	
DDVP	0.3	MEP	0.5
アセフェート	2.0	α -CVP	0.8
サリチオン	0.4	β -CVP	0.8
ダイアジノン	0.5	DMTP	1.0
エチルチオメトン	0.5	イソキサチオン	1.0
ECP	0.5	EPN	1.0
MPP	0.5		

2-2 装置および分析条件

表 2 のとおり。

2-3 試験溶液の調製

試料 100ml を三角フラスコにとり、20% n-ヘキサン含有ジクロロメタンを正確に 200ml 加えて 10 分間振とうした。次に、無水硫酸ナトリウムを約 40g 添加

表2 ガスクロマトグラフの条件

ガスクロマトグラフ	島津GC-15A
カラム	FPD(P)検出器付 TC-1701 (ジーエルサイエンス社製, 30m×0.32mm i.d 膜厚0.25μm)
カラム温度	60°C (2 min.) (15°C/min)→160°C (3°C/min)→210°C (10°C/min)→260°C (6 min)
注入口温度	230°C
検出器温度	260°C
キャリアーガス	He 1.0kg/cm ²
メイクアップガス	N ₂ 50ml/min
注入方法	スプリットレス
バージ開始時間	2 min
注入量	2 μℓ
データ処理装置	島津C-R4A

し軽く振り混ぜる操作を10回程度繰り返して完全に脱水した後、溶媒層をろ過した。ろ液のうち100mlをナスフラスコに分取し、ロータリーエポレーターで全量が約3mlになるまで濃縮した。さらに窒素ガスを吹き付けて乾固した後、直ちにアセトンを用いて正確

に1mlとし、これを試験溶液とした。

2-4 試料保存容器の検討

イオン交換水をガラス容器およびポリ容器にとり、それぞれに標準溶液を添加して冷暗所に保存した。2-2, 2-3の方法により、添加直後から28日目まで回収率の変化を調べた。

3. 結果および考察

3-1 カラムの検討

早川らの方法ではアセフェートの分析に強極性カラムを用いている。しかし、アセフェート以外の農薬のいくつかは強極性カラムでは溶出しにくい^{4) 5)}とされていること、また、無極性および微極性カラムを用いた場合に、アセフェートに良好な再現性が得られなかったことから、中極性カラムを使用することとした。

3-2 検量線

図1はピーク高法により作成した検量線であるが、すべての農薬についてはほぼ原点を通る直線が得られた。

3-3 保持時間およびピーク高の再現性

標準溶液を5回繰り返し注入し、保持時間とピーク高の再現性について検討した。その結果、表3に示し

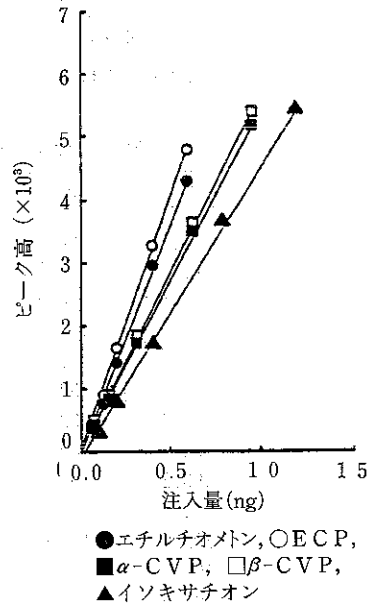
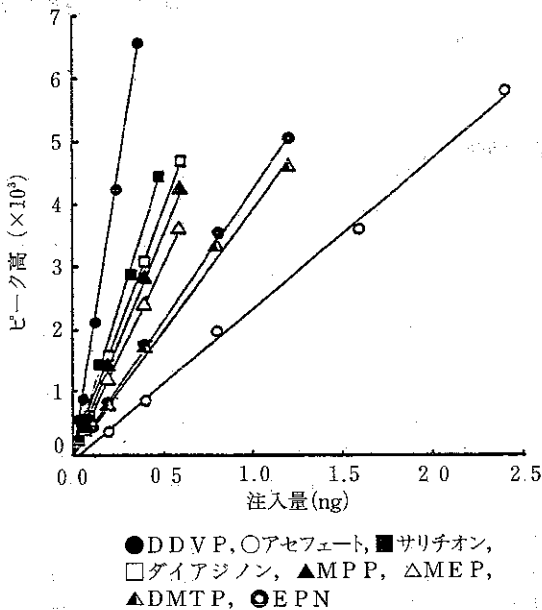


図1 検量線

表3 保持時間およびピーク高の変動係数(%)
(n=5)

	保持時間(分)	変動係数 (%)	
		保持時間	ピーク高
DDVP	9.07	0.17	2.1
アセフェート	13.81	0.03	2.8
サリチオン	16.41	0.03	2.2
ダイアジノン	17.36	0.02	2.6
エチルチオメトン	18.19	0.03	1.9
ECP	19.48	0.02	1.8
MPP	23.46	0.01	2.6
MEP	23.84	0.01	4.1
α -CVP	25.33	0.01	3.4
β -CVP	26.17	0.01	2.4
DMTP	27.62	0.00	3.0
イソキサチオン	29.37	0.01	3.9
EPN	33.17	0.01	7.0

たように、保持時間の変動係数は0.00~0.17%、ピーク高の変動係数は1.8~7.0%と良好であった。

3-4 抽出溶媒の検討

イオン交換水に標準溶液1mlを添加し、抽出溶媒としてジクロロメタン、n-ヘキサン、酢酸エチルおよびこれらの混合液を用い、それぞれの添加回収率を求めた結果を表4に示す。酢酸エチル、20%酢酸エチル含有ジクロロメタンおよびジクロロメタンを用いたときは、エチルチオメトンについて良好な回収率が得られなかった。また、n-ヘキサンでは、DDVPおよびアセ

フェートがほとんど回収されなかった。そこで、n-ヘキサンとジクロロメタンの混合液を用い、混合比を変化させて抽出したところ、20%n-ヘキサン含有ジクロロメタンを用いたときに最も回収率が良好であったことから、これを抽出溶媒として使用した。

3-5 抽出溶媒量の検討

イオン交換水100mlに標準溶液1mlを添加し、20%n-ヘキサン含有ジクロロメタンを100ml~400ml用いて抽出したときの添加回収率を求めた結果を表5に示す。溶媒量が多いほどDDVP、エチルチオメトンの回収率が著しく低下した。原因として、溶媒量が多いほど濃縮に時間がかかるため、揮散や分解により回収率が低下すること等が考えられた。一方、最も少ない100mlで抽出したときは回収率は良好であったが、50mlを分取しにくかった。これは、無水硫酸ナトリウムの粒子間に溶媒の一部が入り込むためと考えられる。そこで、溶媒量は操作に無理がなく回収率も良好であることを考慮して、200mlとすることにした。

3-6 添加回収試験

図2は、地下水3検体に標準溶液1mlを添加し、2-2、2-3の方法により分析したときのクロマトグラムである。図のように、各農薬の分離は良好であった。また、表6に示したように、回収率もほぼ満足できる結果となった。

表4 抽出溶媒と添加回収率 (%)

抽出溶媒	A	B	C	D	E	F	G
DDVP	53.6	55.2	65.0	57.5	8.3	59.0	80.0
アセフェート	106.9	103.7	101.0	82.5	4.0	100.3	103.5
サリチオン	84.8	88.9	87.1	87.2	70.8	80.3	93.2
ダイアジノン	89.6	101.0	94.2	94.3	94.3	87.1	96.7
エチルチオメトン	45.2	51.2	71.9	61.4	81.0	9.1	13.4
ECP	83.1	92.7	91.4	88.7	88.0	78.7	91.0
MPP	77.4	92.7	92.8	86.6	94.3	60.8	70.4
MEP	93.2	102.5	99.4	98.5	102.9	93.4	99.0
α -CVP	93.2	101.3	97.8	97.5	101.1	96.0	100.4
β -CVP	92.5	104.3	101.2	99.5	99.3	92.9	96.9
DMTP	102.6	104.6	97.2	104.3	99.8	104.7	97.5
イソキサチオン	102.5	102.8	100.3	96.8	100.5	101.1	96.6
EPN	94.0	102.3	104.2	103.1	103.9	103.4	100.7

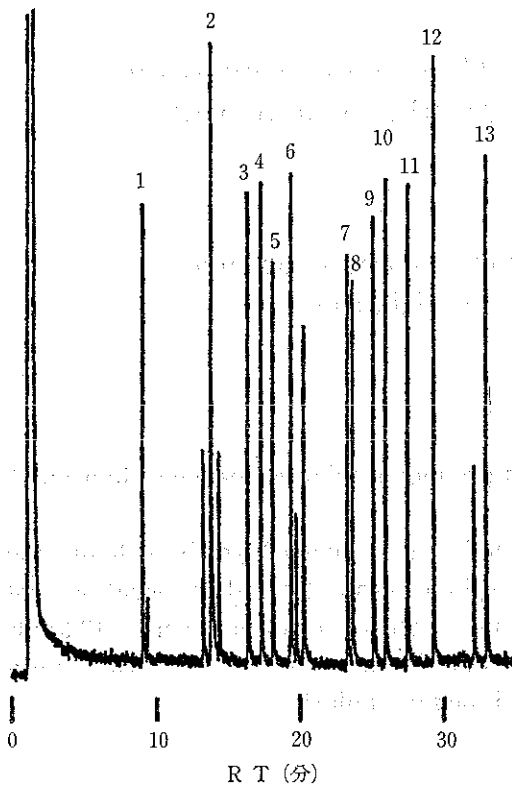
A:ジクロロメタン, B:10%n-ヘキサン含有ジクロロメタン, C:20%n-ヘキサン含有ジクロロメタン, D:30%n-ヘキサン含有ジクロロメタン, E:n-ヘキサン, F:酢酸エチル, G:20%酢酸エチル含有ジクロロメタン

表5 抽出溶媒量(ml)と添加回収率(%)

抽出溶媒量 (分取量)	100 (50)	200 (100)	300 (150)	400 (200)
DDVP	53.0	65.0	61.4	30.4
アセフェート	102.6	101.0	99.2	99.8
サリチオン	96.6	87.1	69.3	60.1
ダイアジノン	97.1	94.2	94.0	91.3
エチルチオメトン	82.7	71.9	45.9	39.3
ECP	94.6	91.4	89.4	85.8
MPP	91.2	92.8	89.0	86.5
MEP	101.2	99.4	100.9	96.3
α -CVP	97.0	97.8	100.2	98.3
β -CVP	92.9	101.2	102.1	98.8
DMTP	102.7	97.2	100.2	99.2
イソキサチオン	100.1	100.3	102.5	99.3
EPN	100.3	104.2	95.6	90.7

表6 添加回収率(%)

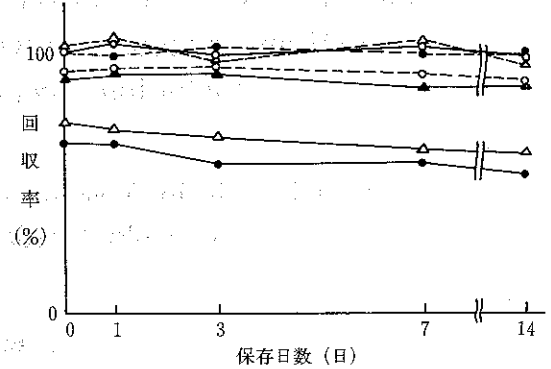
	地下水A	地下水B	地下水C
DDVP	68.6	79.9	46.4
アセフェート	103.9	101.2	95.1
サリチオン	98.4	101.8	94.1
ダイアジノン	101.2	101.4	102.9
エチルチオメトン	68.8	64.4	67.4
ECP	93.9	101.4	96.7
MPP	94.2	95.4	99.1
MEP	104.0	102.4	101.6
α -CVP	102.1	101.2	103.8
β -CVP	101.6	103.0	103.1
DMTP	101.6	101.2	105.2
イソキサチオン	99.0	102.7	103.6
EPN	102.1	101.7	100.4



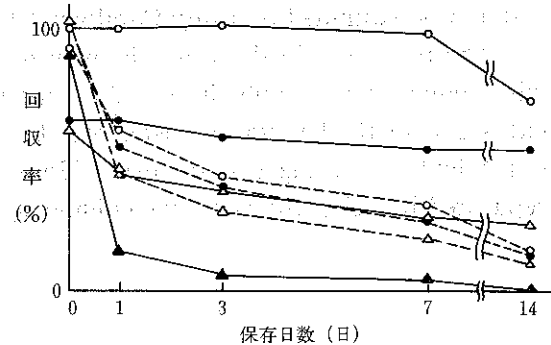
1: DDVP, 2: アセフェート, 3: サリチオン,
 4: ダイアジノン, 5: エチルチオメトン, 6: ECP,
 7: MPP, 8: MEP, 9: α -CVP,
 10: β -CVP, 11: DMTP, 12: イソキサチオン,
 13: EPN

図2 添加実試料のクロマトグラム

(a) ガラス容器



(b) ポリ容器



●—● DDVP, ○—○ アセフェート, ▲—▲ ECP,
 △—△ エチルチオメトン, ●—● イソキサチオン,
 ○—○ MPP, △—△ EPN

図3 保存日数と回収率

3-7 試料保存容器の検討

2-4の方法により、容器内における保存性を調べた。その結果、ガラス容器に保存した場合は、図3(a)に示すようにどの成分も28日間ほとんど変化は見られなかった。一方、ポリ容器に保存した場合は、図3(b)に示すようにエチルチオメトン、ECP、MPP、イソキサチオン、EPNの5種の回収率が1日後でも著しく低下していた。極性の小さい農薬はポリ容器に吸着するという報告⁵⁾があるが、上記5種の農薬の回収率が低下した原因は明確でない。しかし、いずれにしても採水にはガラス容器を用いることが望ましいことがわかった。

4. 結 語

通常の溶媒抽出法ではほとんど回収されないアセフェートと他のリン系農薬12種の同時分析法を検討した。無水硫酸ナトリウムで脱水しながら農薬を水

層から溶媒層に移行させた後、濃縮し、中極性カラムを用いたキャピラリーGCにより分析した。その結果、すべての農薬に対して高い回収率が得られ、GCにおける分離も良好であった。本法は地下水中のリン系農薬の分析に充分適用できると考える。

5. 文 献

- 1) 森本美鈴, 他・水質汚濁研究, 13, 311-319, 1990.
- 2) 藤田久雄, 増井武彦・香川県公害研究センター所報, 14, 101-107, 1989.
- 3) 早川祥美, 他・札幌市衛生研究所年報, 18, 100-103, 1991.
- 4) 神戸正美, 他・埼玉県衛生研究所報, 24, 49-53, 1990.
- 5) 奥村為男, 今村清・水質汚濁研究, 14, 109-122, 1991.

Analysis of Organophosphorus Pesticides in Groundwater — Simultaneous Analysis of Multiple Components Including Acephate (Part 2) —

Kanako Nishio, Yoshimi Hayakawa, Yukio Urashima,
Hiroyuki Maeda and Yuko Kikuchi

ABSTRACT

A simultaneous analysis method on 13 kinds of organophosphorus pesticides in groundwater was examined by using Capillary GC.

The pesticides in the water layer were extracted to the solvent layer by dehydration with sodium sulfate anhydride. Whereas little acephate was extracted by usual solvent extraction method, it was almost completely recovered. The recovery of the other 12 kinds of pesticides were also satisfactory. Moreover, the 13 kinds of pesticides were significantly separated by using the capillary column which had medium polarity.