

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究
- GC/MSによる底質中の農薬多成分同時分析法の検討 -

Conditions for Simultaneous Analysis of Pesticides in Sediment by GC/MS

吉岡敏行，剣持堅志，藤原博一，中桐基晴，浦山豊弘（水質第二科）

Toshiyuki Yoshioka, Katashi Kenmotsu, Hiroichi Fujiwara,
Motoharu Nakagiri, Toyohiro Urayama

【調査研究】

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究 - GC/MSによる底質中の農薬多成分同時分析法の検討 -

Conditions for Simultaneous Analysis of Pesticides in Sediment by GC/MS

吉岡敏行，劔持堅志，藤原博一，中桐基晴，浦山豊弘（水質第二科）

Toshiyuki Yoshioka, Katashi Kenmotsu, Hiroichi Fujiwara,
Motoharu Nakagiri, Toyohiro Urayama

要 旨

GC/MSによる底質中の農薬多成分同時分析法を検討した。底質試料を高速溶媒抽出装置(ASE)によりアセトン抽出し、アセトン抽出液を5%食塩水に希釈後、ヘキサンで再抽出し、ヘキサン層を脱水、濃縮後、グラファイトカーボンカートリッジで精製した後、さらにフロリジルカラムクロマトグラフィーまたは Gel Permeation Chromatography (GPC) で精製し、GC/MS で分析する方法とした。2種類のクリーンアップ法について比較検討するとともに、環境底質試料を分析した結果、十数種類の農薬を検出した。

[キーワード：農薬，多成分分析，スクリーニング分析，底質，GC/MS]

[Key words : Pesticides, Simultaneous analysis, Screening analysis, Sediment, GC/MS]

1 はじめに

岡山県では公共用水域で魚のへい死事故が毎年数件発生しており，その原因究明に際しては迅速性とより多くの物質のスクリーニング分析が求められている。そのため，当センターでは水質試料中の農薬類一斉分析法¹⁾を順次検討し，現在では，146成分の同時分析を行っている。今回，平成19年度化学物質分析法開発調査（環境省委託）において底質試料中の除草剤(3種類)の分析法²⁾を検討したが，この調査で検討した分析法が他の農薬類の分析にも適用可能かどうか検討した。また，この方法で河川底質を分析したところ十数種類の農薬類を検出したので報告する。

2 実験方法

2.1 対象農薬

表1に示す殺菌剤27種，殺虫剤67種，除草剤52種の合計146農薬について検討した。

2.2 装置及び条件

2.2.1 GC/MS : GC ; Agilent6890, MS ; JMS-AMsun

カラム DB-5MS 60m×0.25mm×0.25 μ m(J&W)
カラム温度 50 $^{\circ}$ C(2min)-20 $^{\circ}$ C/min-120 $^{\circ}$ C(0min)-

7 $^{\circ}$ C/min-310 $^{\circ}$ C(10min)

注入方法 スプリットレス 注入口温度 250 $^{\circ}$ C
注入量 1 μ L キャリアーガス ヘリウム(1mL/min)
ページ開始時間 1.5分
インターフェース温度 240 $^{\circ}$ C イオン源温度 210 $^{\circ}$ C
イオン化電圧 70eV 検出モード SCAN

2.2.2 ASE

装置 : DIONEX ASE-300
抽出溶媒 : アセトン
セル : 66mL (充填剤として珪藻土約10g)
オープン温度 : 100 $^{\circ}$ C
システム圧力 : 1,500psi

2.2.3 GPC装置

カラム : 昭和電工.Shodex CLNpak PAE-2000(20mm
 ϕ ×300mm)
移動相及び流速 : シクロヘキサン : アセトン(5 : 95)
4mL/min
カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C
注入量 : 2 mL
サイクルタイム : 30min
分取時間 : 14~18分

表1 対象農薬

環境基準項目	シマジン, チオベンカルブ	2	
要監視項目	ジクロロボス, フェノブカルブ, クロロタロニル, プロピザミド, ダイアジノン, イプロベンホス, フェニトロチオン, イソプロチオラン, イソキサチオン, クロルニトロフェン, EPN	11	
ゴルフ場農薬	エクロメゾール, クロロネブ, ベンシクロン, ベスロジン, トリクロホスメチル, テルブカルブ, メタラキシル, ジチオピル, クロルピリホス, キャプタン, ベンディメタリン, メチルダイムロン, イソフェンホス, ブタミホス, ナプロパミド, フルトラニル, メプロニル, ビリブチカルブ, ビリダフェンチオン, イプロジオン, エトフェンプロックス, プロピコナゾール	22	
水道法 (水質管理目標 設定項目)	イソプロカルブ, トリフルラリン, アトラジン, エチルチオメトン, シメトリン, プロモブチド, エスプロカルブ, マラチオン, フェンチオン, フサライド, フェニトエート, メチダチオン, エンドスルフアン(α , β), プレチラクロール, ププロフェジン, エディフェンホス, テニルクロール, ビフェノックス, メフェナセット, アラクロール, CNP-アミノ体, ピロキロン, モリネート, プロシミドン, アニロホス, ジクロベニル, ジメトエート, ジメピペレート, ピペロホス, ジメタメトリン, ビリプロキシフェン, カフェンストロール	33	
	関連物質	エンドスルフアンサルフェート, フェンチオンスルホキシド, フェンチオンスルホン	3
	LC/MS項目	ダイムロン, NAC, ベンフラカルブ, プロベナゾール	4
排水基準	パラチオン, メチルパラチオン	2	
農薬登録保留基準	XMC, MCPBエチル, クロルピリホスメチル, プロメトリン, メトラクロール, フェリムゾン, CVMP, プタクロール, オキサジアゾン, ホサロン, ペルメトリン(シス-, トランス-), シラ	13	
SPEED'98	メトリブジン, NIP, フェンバレーレート, エスフェンバレーレート	4	
その他	MTMC, ビンクロゾリン, ジメチルビンホス, CVP(α -, β -), クロルベンジレート, ニトラリン, X-52, プロクロラズ, フィプロニル, ダゾメット, キントゼン(PCNB), ピロキロン, プロピコナゾール, テトラコナゾール, フルアジナム, トリフミゾール, トリシクラゾール, シプロコナゾール, テブフェンピラド, プロポキスル(PHC), サリチオン, ナレッド(BRP), シアノホス(CYAP), テフルトリン, レスマトリン, ピリミカーブ, ジクロフェンチオン(ECP), アレスリン, クロルフェナピル, バイオレスメトリン, ホスマット(PMP), ビフェントリン, テトラメトリン, スミスリン, シハロトリン, シフルトリン, ハルフェンプロックス, フルシトリネート, フルバリネート, デルタメトリン, トラロメトリン, フェナリモル, アクリナトリン, クロロプロファム, MCPAエチル, フェノチオール, プロパニル(DCPA), アメトリン, リニユロン	52	
合 計		146	

2.3 分析法の検討

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物)³⁾を参考に今回検討した分析法を図1に示す。抽出方法はアセトンによる振とう抽出とASE抽出の選択性, また, クリーンアップは活性フロリジルとGPCの選択可能な分析法とした。

2.3.1 ASE

標準物質を用いてASEの抽出温度の影響を検討した。その他のASEの操作条件は抽出溶媒アセトン, 静置時間10分, フラッシュボリューム100%, 抽出回数3回, パージ時間180秒と固定して実施した。66mLセルに珪藻土を充填し, 標準物質1 μ gを加え, 加熱条件を50 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ Cの三とおりで抽出を行った。それぞれの抽出溶液を濃縮し, ヘキサンに転溶後,

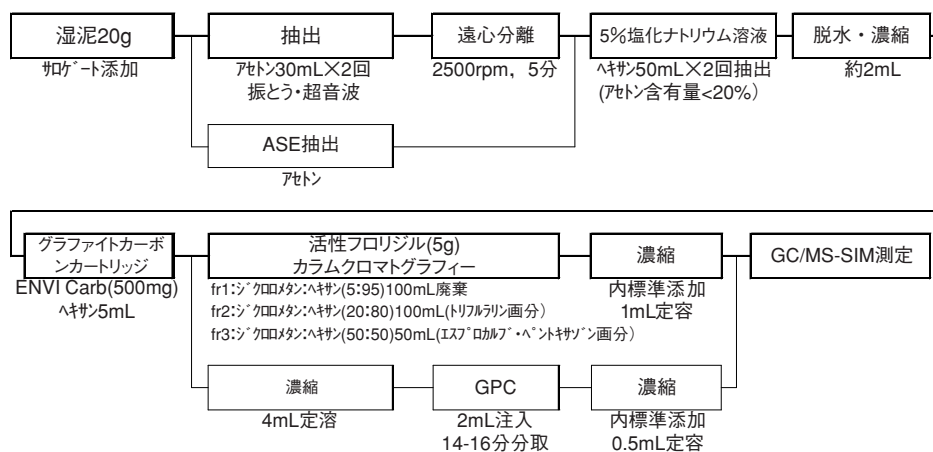


図1 フローチャート

GC/MSで測定した。

2.3.2 グラファイトカーボンカラム

あらかじめヘキサン10mLで洗浄したENVI-Carb(500mg/6mL)に標準物質1 μ gを添加し, 溶出溶液としてヘキサン5mL, アセトン5mLの順に負荷した。それぞれの溶出液を濃縮し, ヘキサンに転溶後, GC/MSで測定した。

2.3.3 活性フロリジル

フロリジルPR(150~250 μ m)を130℃で16時間以上活性化し、加温状態のまま5g量り取り、内径10mmのカラムクロマト管にヘキサンで湿式充填し、ヘキサンで洗浄後、無水硫酸ナトリウムを約2cm積層した。標準物質0.5 μ gを添加し、溶出溶液として、ヘキサン50mL、ジクロロメタン：ヘキサン(5：95)100mL、ジクロロメタン：ヘキサン(50：50)50mLの順に負荷した。それぞれの溶出液を濃縮し、ヘキサンに転溶後、GC/MSで測定した。

2.3.4 GPC

GPC装置に標準物質0.5 μ gを注入し、12分から24分まで2分間隔で6分画(各8mL)分取した。それぞれの分画を濃縮し、ヘキサンに転溶後、GC/MSで測定し、GPCによる溶出パターンを検討した。

2.3.5 添加回収試験

添加回収試験には農薬が検出されなかった海域の底質(玉島港沖合)を使用した。底質(湿泥)に標準物質0.5 μ gを添加し、一夜放置後、図1に示す方法で分析を行った。また、検出された農薬類については、フロリジルとGPCのクリーンアップ法の違いによる定量値の比較を行った。

2.4 環境試料の分析

平成19年度環境ホルモン等実態調査において採取した底質を分析した。また、笹ヶ瀬川の笹ヶ瀬橋の底質については、過去に採取した保存試料(平成15年度~平成18年度、冷暗所保存)についても分析を行った。底質の採取時期は毎年、9月から11月にかけて実施されたものである。

3 結果及び考察

3.1 GC/MS測定条件の検討

対象農薬146成分のクロマトグラムを図2に示す。測定は、多成分同時分析のためSCANモードで実施した。

通常、農薬類の測定には長さ30m程度のキャピラリーカラムを使用するが、既存の分析法を元に底質試料をDB-5MS(長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m)で分析したところ、図3に示すように環境省の開発検討対象物質であるエスプロカルブの直近にフタル酸ジ-n-ブチルの大きなピークが検出され、定量を妨害することが判明した。また、過去の調査結果からフタル酸エステル類は底質中に0.1~数mg/kgレベルで検出され、前処理工程で取り除くことが比較的困難と推定されたため、測定時にキャピラリーカラムによる

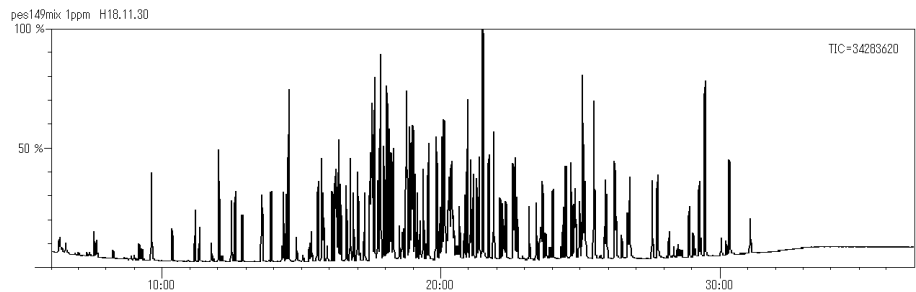


図2 対象農薬(146成分)のマスククロマトグラム

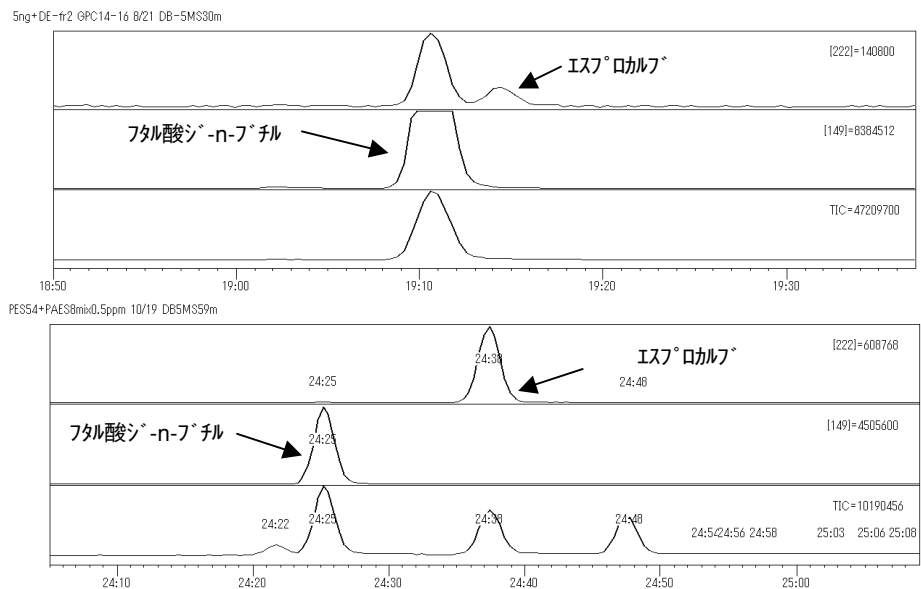


図3 キャピラリーカラムの検討

上段：DB-5MS(長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m)
下段：DB-5MS(長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m)

表2 装置検出下限(IDL)

物質名	IDL (ng)	試料量 (g-dry)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/g-dry)
トリフルラリン	0.37	10	1	0.037
エス°ロカルブ°	0.24	10	1	0.024
ヘ°トキザン	0.52	10	1	0.052

表3 検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)

物質名	前処理法	試料量 (g-dry)	最終液量 (mL)	検出下限 (ng/g-dry)	定量下限 (ng/g-dry)
トリフルラリン	振とう抽出-フロリジル	6	1	0.11	0.29
	ASE抽出-フロリジル	6	1	0.044	0.11
	振とう抽出-GPC	6	0.5	0.098	0.25
	ASE抽出-GPC	6	0.5	0.14	0.35
エス°ロカルブ°	振とう抽出-フロリジル	6	1	0.12	0.32
	ASE抽出-フロリジル	6	1	0.081	0.21
	振とう抽出-GPC	6	0.5	0.16	0.42
	ASE抽出-GPC	6	0.5	0.17	0.44
ヘ°トキザン	振とう抽出-フロリジル	6	1	0.091	0.24
	ASE抽出-フロリジル	6	1	0.10	0.26
	振とう抽出-GPC	6	0.5	0.10	0.26
	ASE抽出-GPC	6	0.5	0.11	0.29

分離を検討した。無極性から中極性の複数のキャピラリーカラムを検討したが、フタル酸エステル類との分離が最も良かったのは、DB-5MS（長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m）であった。

平成19年度化学物質分析法開発調査（環境省委託）の対象物質のSIMモードでの装置検出下限（IDL）を表2、分析法の検出下限（MDL）及び定量下限（MQL）を表3に示す。今回の分析法開発では、対象物質の抽出方法とクリーンアップ方法の組み合わせを変えて行ったが、トリフルラリンを除いて大きな影響はなく、0.11~0.44ng/g-dryで定量可能であった。

3.2 前処理工程における検討

3.2.1 ASEの検討

ASE抽出時のセルの加温条件別の回収率を表4に示す。標準物質を添加した場合に、温度に関係なく回収率の悪い農薬がDDVP、TPN、キャプタン等6種類あり、最も温度が高い150℃では12種類と増加するとともにアセトン抽出溶液が黄色に着色し、回収率が100%を越える農薬が増加したため、抽出温度は100℃とした。抽出温度100℃で70%以上回収される農薬は133種類であった。なお、充填剤の珪藻土はあらかじめASE抽出（150℃、アセトン）により洗浄し、乾燥したものを使用した。ダイムロン（50℃）では珪藻土由来と推定される妨害物質により回収率が異常値を示した。

3.2.2 グラファイトカーボンカラムの検討

ENVI-Carbの溶出パターンを表5に示す。ヘキサシ 5 mLに70%以上溶出する農薬は90種類、70%未満で40%以上溶出する農薬は11種類、40%未満の農薬は45種類であったが、クリーンアップ効果を最も期待できるヘキサシに溶出してくる農薬を対象とした。なお、アセトン溶出画分も分析対象とすれば、121種類の農薬が同時分析可能となるが、妨害物質の有無の確認等さらなる検討が必要と考えられる。

3.2.3 活性フロリジルの検討

一般的な順相吸着クロマトグラフィーとしてはシリカゲルとフロリジルがあるが、今回検討したジクロロメタン（DCM）を用いる溶出

条件ではシリカゲルには比較的強く吸着される農薬類があったため、今回は、フロリジルを用いることとした。また、活性フロリジルを使用した場合は環境省の開発検討対象物質であるトリフルラリンが底質中に含まれる鉍物油や単体硫黄と分離可能であったため、フロリジルを含水させず、活性状態で用いることとした。活性フロリジルの溶出パターンを表6に示す。fr1からfr3に70%以上溶出する農薬は33種類、70%未満で40%以上溶出する農薬は32種類、40%未満の農薬は75種類であった。

3.2.4 GPCの検討

GPCの溶出パターンを表7に示す。今回は、多成分同時分析を目的としているためほとんどの農薬が溶出し、底質中に含まれる鉍物油や単体硫黄が除去され⁴⁾、クリーンアップ効果が比較的高い14~18分を分取することとした。14~18分に70%以上溶出する農薬は129種類、70%未満で40%以上溶出する農薬は7種類、40%未満の農薬は10種類であった。GPCはフロリジルと比較して同時分析可能な農薬が多く、また、装置による自動運転ができ、操作時間の短縮や省力化等、クリーンアップ手法として非常に有効な手段であることが改めた確認できた。

3.2.5 添加回収試験結果

底質への添加回収試験結果を表8に示す。70%以上の回収率が得られた農薬は、GPCで79種類、フロリジルで37種類であった。GPCは物質のサイズの違いによ

表4 ASE法における標準物質の回収率(%)

物質名	50℃	100℃	150℃	物質名	50℃	100℃	150℃
DDVP(Diechlovos)	31	1	0	MPP-sulfoxide	126	115	111
Dichlobenil(DBN)	85	75	84	MPP-sulfon(fenthion)	109	90	58
MTMC(metolcarb)	114	118	141	Chlorbenzilate	117	107	131
Echlomezole	96	95	94	Mepronil	125	104	132
Chloroneb	91	81	90	EDDP	109	90	58
MIPC(isoprocarb)	115	110	135	Endosulfansulfate	99	82	81
Molinate	102	94	109	CNP	114	98	138
XMC	116	117	142	Propiconazole-1	110	110	137
BPMC(fenobucarb)	111	109	133	Daimuron	391	79	56
Pencycuron	103	53	5	Thenylchlor	112	102	109
Trifluralin	107	104	141	Nitralin	115	115	123
Bethrodine	105	99	114	X-52	109	90	117
Dimethoate	136	119	95	Pyributicarb	122	96	86
Simazine(CAT)	112	101	115	Pyridaphenthion	115	101	106
Atrazine	108	98	113	Iprodione	113	92	110
Chlorothalonil(TPN)	1	9	1	EPN	107	85	95
Pyroquilon	115	104	125	Piperophos	121	106	121
Propyzamide	110	102	106	Anilofos	113	98	91
Diazinon	103	96	112	Bifenox	106	89	101
Ethylthiomethone	99	49	5	Phosalone	110	96	89
IBP(iprobenfos)	121	117	174	Pyriproxyfen	112	96	105
Metribuzin	104	94	108	Mefenacet	125	101	132
MCPB-ethyl	106	97	113	Benfuracarb	151	78	143
Palathion-methyl	101	83	46	cis-permethrin	113	98	115
NAC(carbaryl)	115	113	117	trans-permethrin	112	98	114
Chlorpyrifos-me	101	76	40	Prochloraz	92	96	87
Simetryn	109	96	82	Cafenstrole	116	99	113
Bromobutide	109	101	124	Ethofenprox	111	98	111
Vinclozoline	107	82	37	Shilafuofen	108	96	109
Tolchlofos-methyl	102	92	86	Fenvalerate	117	100	102
MBPMC(Terbutol)	110	103	122	es-Fenvalerate	115	105	113
Metalaxyl	104	96	114	Alachlor	108	98	117
Prometrin	107	96	95	Pentoxazone	111	94	98
Probenazole	102	93	111	PHP(propoxur)	110	104	133
MEP(fenitrothion)	106	88	56	MCPA-ethyl	86	74	69
Dithiopyr	98	89	98	Naled(BRD)	2	1	3
Esprocarb	106	97	109	chlolooprotham	101	97	118
Thiobencarb	104	94	108	salithion	86	69	53
Malathion	113	91	61	dazomet	0	0	2
MPP(fenthion)	103	84	49	PCNB	91	75	98
Dimethylvinphos	113	93	85	CYAP(cyanophos)	100	99	66
Metolachlor	110	100	119	tefluthin	97	101	105
Fthalide	79	61	86	phenothiol	73	49	46
Parathion	101	91	109	pirimicarb	105	103	106
Bentazone	100	104	77	ECD(dichlofenthion)	96	98	100
Chlorpyrifos	102	88	91	DCPA(propanil)	125	101	144
Captan	47	19	56	ametryn	107	107	94
a-CVP	115	107	128	linuron	151	116	172
Pendimethalin	104	94	118	ACN(quinoclamine)	122	96	122
Methyl dymron	96	85	65	tetraconazole	100	93	120
b-CVP	111	102	118	diphenamide	102	102	108
Fipronil	107	96	58	fluazinam	57	74	47
Dimethametryn	110	97	94	allethrin	112	117	127
Procymidone	106	97	109	triflumizole	94	88	81
Dimepiperate	112	102	121	tricyclazol	76	40	75
PAP(phenthoate)	100	78	40	chlorfenapyr	83	97	93
Isophenphos	109	98	108	cyproconazol-1	90	89	134
Ferimzone	109	75	82	bio-/resmethrin*2	100	98	53
Methidathion	109	92	51	DMP(phosmet)	87	82	76
CVMP	106	70	51	bifenthrin	79	96	88
a-Endosulfan	96	71	63	tetramethrin	92	96	94
Isoprothiolane	109	95	108	tebufenpyrad	85	94	100
Butamifos	106	94	117	smithrin	86	96	83
Napropamide	107	95	104	cyhalothrin	85	90	84
Butachlor	110	98	111	fenarimol	85	95	103
Flutolanil	112	100	121	napropamide	104	95	114
Pretilachlor	111	96	112	pyraclofos	92	68	89
Oxadiazon	104	93	105	cyfluthrin	94	106	93
Buprofezin	114	102	120	halfenprox	90	94	90
CNP-amino	17	1	0	flucythrinate	92	97	92
NIP	110	93	122	cypermethrin	95	98	86
Isoxathion	84	104	99	fluvalinate	87	80	55
b-Endosulfan	101	82	82	deltamethrin/tralomethrin	92	98	80

表5 グラファイトカーボンカラムにおける標準物質の溶出パターン(%)

物質名	fr1 ヘキサン5mL	fr2 アセトン5mL	fr1+fr2	物質名	fr1 ヘキサン5mL	fr2 アセトン5mL	fr1+fr2
DDVP(Diechlovos)	98	1	99	MPP-sulfon(fenthion)	25	75	101
Dichlobenil(DBN)	91	3	94	Chlorbenzilate	104	0	105
MTMC(metolcarb)	97	0	97	Mepronil	0	74	74
Echlomezole	107	0	107	EDDP	25	75	101
Chloroneb	104	4	108	Endosulfansulfate	106	1	106
MIPC(isoprocarb)	107	0	108	CNP	86	6	92
Molinate	108	0	108	Propiconazole-1	17	56	73
XMC	107	0	108	Bentazone	0	100	100
BPMC(fenobucarb)	108	1	109	Daimuron	0	76	76
Pencycuron	0	50	50	Thenylchlor	105	0	105
Trifluralin	107	0	108	Nitralin	99	1	100
Bethrodine(benflu)	110	0	110	X-52	0	81	81
Dimethoate	95	3	98	Pyributicarb	118	0	118
Simazine(CAT)	0	101	101	Pyridaphenthion	0	67	67
Atrazine	36	70	106	Iprodione	0	80	80
Chlorothalonil(TP)	0	0	0	EPN	0	15	15
Pyroquilon	96	7	103	Piperophos	97	0	98
Propyzamide	106	1	107	Anilofos	100	1	101
Diazinon	107	0	107	Bifenox	61	18	78
Ethylthiomethone	105	0	105	Phosalone	0	0	0
IBP(iprobenfos)	108	0	109	Pyriproxyfen	1	60	60
Metribuzin	103	0	103	Mefenacet	0	1	1
MCPB-ethyl	107	1	108	Benfuracarb	19	20	39
Palathion-methyl	103	2	105	cis-permethrin	101	3	105
NAC(carbaryl)	2	73	74	trans-permethrin	104	2	106
Chlorpyrifos-me	53	45	99	Prochloraz	1	1	2
Simetryn	0	10	10	Cafenstrole	62	28	90
Bromobutide	105	1	106	Ethofenprox	1	36	36
Vinclozoline	41	49	89	Shilafiuofen	68	30	99
Tolchlofos-methyl	100	3	103	Fenvalerate	76	24	100
MBPMC(Terbutol)	106	0	107	es-Fenvalerate	47	54	101
Metalaxyl	97	2	100	Alachlor	105	0	106
Prometrin	17	83	100	Pentoxazone	105	0	105
Probenazole	104	4	109	PHP(propoxur)	70	1	71
MEP(fenitrothion)	100	1	101	MCPA-ethyl	86	1	88
Dithiopyr	97	0	97	Naled(BRD)	51	0	51
Esprocarb	106	0	106	chlolooprotham	78	2	80
Thiobencarb	108	1	109	salithion	83	1	84
Malathion	106	0	106	dazomet	52	0	53
MPP(fenthion)	99	4	103	PCNB	2	48	50
Dimethylvinphos	106	1	107	CYAP(cyanophos)	95	2	96
Metolachlor	108	0	108	tefluthin	107	1	108
Fthalide	0	0	0	phenothiol	1	75	77
Parathion	106	1	107	pirimicarb	91	5	96
Chlorpyrifos	96	8	104	ECD(dichlofenthion)	104	1	105
Captan	141	2	143	DCPA(propanil)	11	0	11
a-CVP	103	0	103	ametryn	0	107	107
Pendimethalin	94	6	100	linuron	0	1	1
Methyl dymron	110	0	111	ACN(quinoclamine)	1	0	1
b-CVP	102	1	103	tetraconazole	0	107	107
Fipronil	93	12	105	diphenamide	98	1	99
Dimethametryn	1	102	103	fluazinam	181	8	189
Procymidone	90	16	106	allethrin-1	98	2	100
Dimepiperate	108	0	108	triflumizole	0	105	105
PAP(phenthoate)	125	0	125	tricyclazol	0	0	0
Isophenphos	104	0	104	chlorfenapyr	121	4	125
Ferimzone	99	0	100	cyproconazol-1	7	102	109
Methidathion	105	1	106	bio-/resmethrin*2	120	1	121
CVMP	105	1	106	DMP(phosmet)	0	0	0
a-Endosulfan	99	1	101	bifenthrin	131	1	132
Isoprothiolane	103	0	103	tetramethrin	118	1	119
Butamifos	105	1	106	tebufenpyrad	110	8	118
Napropamide	14	72	87	smithrin	123	1	124
Butachlor	108	0	109	cyhalothrin-1	117	1	118
Flutolanil	30	63	94	fenarimol	86	12	98
Pretilachlor	101	0	101	napropamide	0	0	0
Oxadiazon	104	0	105	pyraclofos	1	1	1
Buprofezin	105	1	106	cyfluthrin-1	123	6	129
CNP-amino	7	7	14	halfenprox	90	14	105
NIP	61	22	83	flucythrinate-1	64	32	96
Isoxathion	0	40	40	cypermethrin-1	44	62	105
b-Endosulfan	104	1	104	fluvalinate-1	1	98	99
MPP-sulfoxide	0	120	120	deltamethrin/tralome	0	10	10

表6 活性フロリジルにおける標準物質の溶出パターン(%)

物質名	fr1 5%DCM	fr2 20%DCM	fr3 50%DCM	物質名	fr1 5%DCM	fr2 20%DCM	fr3 50%DCM
DDVP(Diechlovos)	—	—	—	MPP-sulfoxide	0	0	0
Dichlobenil(DBN)	0	0	64	MPP-sulfon(fenthion)	0	0	5
MTMC(metolcarb)	0	0	9	Chlorbenzilate	0	0	66
Echlomezole	0	27	48	Mepronil	0	0	0
Chloroneb	4	2	79	EDDP	0	0	5
MIPC(isoprocarb)	0	0	48	Endosulfansulfate	2	1	86
Molinate	0	0	78	CNP	0	0	46
XMC	0	0	31	Propiconazole-1	0	0	11
BPMP(fenobucarb)	0	0	71	Daimuron	0	0	9
Pencycuron	0	0	3	Thenylchlor	0	0	66
Trifluralin	0	83	0	Nitralin	0	0	109
Bethrodine(benflu)	0	72	5	X-52	0	0	3
Dimethoate	0	0	0	Pyributicarb	0	0	17
Simazine(CAT)	0	0	0	Pyridaphenthion	0	0	0
Atrazine	0	0	2	Iprodione	1	0	2
Chlorothalonil(TP)	0	0	0	EPN	0	0	1
Pyroquilon	0	0	0	Piperophos	0	0	24
Propyzamide	0	0	63	Anilofos	1	1	53
Diazinon	0	0	87	Bifenox	1	0	26
Ethylthiomethone	0	1	0	Phosalone	0	0	10
IBP(iprobenfos)	0	0	29	Pyriproxyfen	0	0	3
Metribuzin	0	0	64	Mefenacet	0	0	0
MCPB-ethyl	1	0	80	Benfuracarb	19	43	197
Palathion-methyl	0	0	54	cis-permethrin	0	0	62
NAC(carbaryl)	0	0	1	trans-permethrin	0	0	65
Chlorpyrifos-me	0	0	13	Prochloraz	1	0	1
Simetryn	0	0	0	Cafenstrole	0	0	0
Bromobutide	0	0	81	Ethofenprox	0	0	3
Vinclozoline	0	0	143	Shilafluofen	0	0	75
Tolchlofos-methyl	0	0	68	Fenvalerate	3	0	37
MBPMC(Terbutol)	0	0	83	es-Fenvalerate	5	0	19
Metalaxyl	0	0	1	Alachlor	0	0	82
Prometrin	0	0	6	Pentoxazone	0	0	76
Probenazole	1	2	106	PHP(propoxur)	0	0	5
MEP(fenitrothion)	0	0	58	MCPA-ethyl	0	0	73
Dithiopyr	0	0	82	Naled(BRD)	0	0	3
Esprocarb	0	0	75	chloloprotham	0	0	70
Thiobencarb	0	0	70	salithion	0	0	42
Malathion	0	0	77	dazomet	0	0	1
MPP(fenthion)	0	0	0	PCNB	11	0	0
Dimethylvinphos	0	0	30	CYAP(cyanophos)	0	0	77
Metolachlor	0	0	20	tefluthin	0	0	87
Fthalide	0	0	0	phenothiol	0	0	6
Parathion	0	0	53	pirimicarb	0	0	0
Bentazone	0	0	0	ECD(dichlofenthion)	0	29	36
Chlorpyrifos	0	0	44	DCPA(propanil)	0	1	4
Captan	6	4	65	ametryn	0	0	1
a-CVP	0	0	59	linuron	0	0	2
Pendimethalin	0	0	46	ACN(quinoclamine)	1	0	2
Methyl dymron	0	0	32	tetraconazole	0	0	0
b-CVP	0	0	43	diphenamide	0	0	13
Fipronil	0	0	14	fluazinam	0	0	84
Dimethametryn	0	0	0	allethrin-1	1	0	87
Procymidone	0	0	51	triflumizole	0	0	0
Dimepiperate	0	0	73	tricyclazol	0	0	1
PAP(phenthioate)	0	0	56	chlorfenapyr	0	0	86
Isophenphos	0	0	69	cyproconazole-1	0	0	0
Ferimzone	0	0	68	bio-/resmethrin*2	0	0	55
Methidathion	0	0	65	DMP(phosmet)	0	0	0
CVMP	0	0	30	bifenthrin	0	0	84
a-Endosulfan	1	1	85	tetramethrin	0	0	4
Isoprothiolane	0	0	6	tebufenpyrad	0	0	63
Butamifos	0	0	48	smithrin	0	0	73
Napropamide	0	0	14	cyhalothrin-1	0	0	79
Butachlor	0	0	75	fenarimol	0	0	1
Flutolanil	0	0	2	napropamide	0	0	0
Pretilachlor	0	0	33	pyraclofos	0	0	0
Oxadiazon	0	0	83	cyfluthrin-2	0	0	96
Buprofezin	1	1	75	halfenprox	0	5	42
CNP-amino	0	0	1	flucythrinate-1	0	0	52
NIP	1	0	37	cypermethrin-2	0	0	53
Isoxathion	0	0	2	fluvalinate-2	0	0	28
b-Endosulfan	0	0	85	deltamethrin/tralome	0	1	1

表7 GPC における標準物質の溶出パターン(%)

物質名	GPC 14-16min	GPC 16-18min	GPC 18-20min	GPC 20-22min	GPC 22-24min
DDVP(Diechlovos)	0	91	0	0	0
Dichlobenil(DBN)	0	78	3	0	0
MTMC(metolcarb)	0	109	2	0	0
Echlomezole	0	99	0	0	0
Chloroneb	0	71	18	0	0
MIPC(isoprocarb)	0	117	0	0	0
Molinate	0	106	0	0	0
XMC	0	127	0	0	0
BPMC(fenobucarb)	6	106	0	0	0
Pencycuron	1	58	0	0	0
Trifluralin	119	0	0	0	0
Bethrodine(benflu)	121	0	0	0	0
Dimethoate	0	59	42	0	0
Simazine(CAT)	0	85	22	0	0
Atrazine	0	109	1	0	0
Chlorothalonil(TP)	0	97	0	0	0
Pyroquilon	0	0	0	41	46
Propyzamide	10	95	0	0	0
Diazinon	98	2	0	0	0
Ethylthiomethone	92	0	0	0	0
IBP(iprobenfos)	6	113	0	0	0
Metribuzin	7	99	0	0	0
MCPB-ethyl	83	9	0	0	0
Palathion-methyl	0	114	0	0	0
NAC(carbaryl)	1	9	76	0	0
Chlorpyrifos-me	2	97	0	0	0
Simetryn	0	50	45	0	0
Bromobutide	104	2	0	0	0
Vinclozoline	92	29	0	0	0
Tolchlofos-methyl	8	94	0	0	0
MBPMC(Terbutol)	104	0	0	0	0
Metalaxyl	1	105	0	0	0
Prometrin	1	101	5	0	0
Probenazole	67	32	0	0	0
MEP(fenitrothion)	5	120	0	0	0
Dithiopyr	94	0	0	0	0
Esprocarb	99	5	0	0	0
Thiobencarb	19	107	0	0	0
Malathion	98	0	0	0	0
MPP(fenthion)	3	99	1	0	0
Dimethylvinphos	1	109	0	0	0
Metolachlor	57	42	0	0	0
Fthalide	0	0	115	0	0
Parathion	98	5	0	0	0
Bentazone	92	18	0	0	0
Chlorpyrifos	98	3	0	0	0
Captan	3	169	2	1	1
a-CVP	25	77	0	0	0
Pendimethalin	108	5	0	0	0
Methyl dymron	1	121	0	0	0
b-CVP	2	106	0	0	0
Fipronil	108	0	0	0	0
Dimethametryn	1	80	5	0	0
Procymidone	13	89	0	0	0
Dimepiperate	8	98	0	0	0
PAP(phenthoate)	140	5	0	0	0
Isophenphos	106	1	0	0	0
Ferimzone	78	22	0	0	0
Methidathion	0	113	0	0	0
CVMP	0	112	0	0	0
a-Endosulfan	0	96	4	0	0
Isoprothiolane	30	70	0	0	0
Butamifos	122	0	0	0	0
Napropamide	0	103	1	0	0
Butachlor	95	4	0	0	0
Flutolanil	83	0	0	0	0
Pretilachlor	105	5	0	0	0
Oxadiazon	104	0	0	0	0
Buprofezin	105	1	0	0	0
CNP-amino	15	16	12	0	0
NIP	0	111	3	0	0
Isoxathion	105	1	0	0	0
b-Endosulfan	0	97	5	0	0

物質名	GPC 14-16min	GPC 16-18min	GPC 18-20min	GPC 20-22min	GPC 22-24min
MPP-sulfoxide	0	5	99	0	0
MPP-sulfon(fenthion)	0	107	0	0	0
Chlorbenzilate	3	108	0	0	0
Mepronil	4	107	0	0	0
EDDP	0	107	0	0	0
Endosulfansulfate	0	95	6	1	0
CNP	0	123	2	0	0
Propiconazole-1	0	108	4	0	0
Daimuron	0	119	0	0	0
Thenylchlor	0	114	0	0	0
Nitralin	48	5	0	0	0
X-52	0	125	0	0	0
Pyributicarb	95	1	0	0	0
Pyridaphenthion	1	111	0	0	0
Iprodione	0	130	1	1	0
EPN	21	76	0	0	0
Piperophos	101	0	0	0	0
Anilofos	71	24	0	0	0
Bifenox	1	112	1	1	0
Phosalone	35	59	0	0	0
Pyriproxyfen	36	64	0	0	0
Mefenacet	0	53	34	0	0
Benfuracarb	2	59	9	26	18
cis-permethrin	106	1	0	0	0
trans-permethrin	106	1	0	0	0
Prochloraz	0	19	0	0	0
Cafenstrole	56	35	0	0	0
Ethofenprox	106	0	0	0	0
Shilaflofen	109	0	0	0	0
Fenvalerate	109	0	0	0	0
es-Fenvalerate	110	0	0	0	0
Alachlor	61	38	0	0	0
Pentoxazone	106	1	0	0	0
PHP(propoxur)	0	113	0	0	0
MCPA-ethyl	3	100	0	0	0
Naled(BRD)	0	150	0	0	0
chlolooproham	0	113	0	0	0
salithion	0	104	3	0	0
dazomet	0	0	101	0	0
PCNB	0	92	3	0	0
CYAP(cyanophos)	1	107	0	0	0
tefluthin	83	0	0	0	0
phenothiol	0	107	0	0	0
pirimicarb	0	92	0	0	0
ECD(dichlofenthion)	105	3	0	0	0
DCPA(propanil)	17	165	0	0	0
ametryn	0	97	8	1	0
linuron	0	173	0	0	0
ACN(quinoclamine)	0	0	0	0	112
tetraconazole	14	79	0	0	0
diphenamide	0	95	0	0	0
fluaiznam	89	4	2	0	3
allethrin-1	107	0	0	0	0
triflumizole	3	89	2	0	0
tricyclazol	0	0	0	0	0
chlorfenapyr	85	0	0	0	0
cyproconazol-1	0	87	14	1	0
bio-/resmethrin*2	119	0	0	0	0
DMP(phosmet)	0	94	1	0	0
bifenthrin	67	0	0	0	0
tetramethrin	110	0	0	0	0
tebufenpyrad	97	8	0	0	0
smithrin	115	0	0	0	0
cyhalothrin-1	117	0	0	0	0
fenarimol	0	1	139	1	0
napropamide	0	104	1	0	0
pyraclofos	0	113	1	1	1
cyfluthrin-3	106	0	0	0	0
halfenprox	92	0	0	0	0
flucythrinate-1	103	0	0	0	0
cypermethrin-1	100	0	1	1	0
fluvialinate-1	114	0	0	0	0
deltamethrin/tralome	84	2	0	0	0

表 8 底質試料への添加回収試験結果(回収率%)

物質名	GPC	活性フロリジル	物質名	GPC	活性フロリジル
Dichlobenil(DBN)	82	60	MPP-sulfoxide	0	0
MTMC(metolcarb)	16	7	MPP-sulfon(fenthion)	6	12
Echlomezole	81	59	Chlorbenzilate	89	66
Chloroneb	79	73	Mepronil	0	0
MIPC(isoprocarb)	64	41	EDDP	0	12
Molinate	102	72	Endosulfansulfate	103	80
XMC	46	26	Propiconazole-1	26	13
BPMC(fenobucarb)	78	61	Daimuron	0	0
Pencycuron	0	0	Thenylchlor	84	63
Trifluralin	95	76	Nitralin	133	98
Bethrodine(benflu	89	72	X-52	0	12
Dimethoate	0	0	Pyributicarb	97	30
Simazine(CAT)	0	0	Pyridaphenthion	0	0
Atrazine	0	0	Iprodione	0	11
Chlorothalonil(TP	0	0	EPN	0	3
Pyroquilon	0	0	Piperophos	85	24
Propyzamide	77	56	Anilofos	81	50
Diazinon	94	81	Bifenox	22	39
Ethylthiomethone	86	0	Phosalone	0	10
IBP(iprobenfos)	90	25	Pyriproxyfen	0	15
Metribuzin	73	57	Mefenacet	0	0
MCPB-ethyl	91	72	cis-permethrin	94	66
Palathion-methyl	74	53	trans-permethrin	96	66
NAC(carbaryl)	0	0	Prochloraz	88	0
Chlorpyrifos-me	8	22	Cafenstrole	39	0
Simetryn	0	0	Ethofenprox	6	19
Bromobutide	94	76	Shilafluofen	101	126
Vinclozoline	113	129	Fenvalerate	56	54
Tolchlofos-methyl	77	71	es-Fenvalerate	24	41
MBPMC(Terbutol)	101	78	Alachlor	90	74
Metalaxyl	21	0	Pentoxazone	100	75
Prometrin	2	9	PHP(propoxur)	14	9
Probenazole	101	80	MCPA-ethyl	78	67
MEP(fenitrothion	80	57	Naled(BRD)	24	1
G14 Dithiopyr	95	80	chloloprotham	92	72
Esprocarb	96	74	salithion	83	47
Thiobencarb	95	69	dazomet	1	1
Malathion	90	67	PCNB	7	2
MPP(fenthion)	82	0	CYAP(cyanophos)	90	73
Dimethylvinphos	77	27	tefluthin	92	83
Metolachlor	89	16	phenothiol	19	10
Fthalide	0	0	pirimicarb	27	0
Parathion	75	54	ECD(dichlofenthion)	92	68
Bentazone	0	0	DCPA(propanil)	7	0
Chlorpyrifos	47	53	ametryn	1	0
Captan	0	0	linuron	2	2
a-CVP	86	57	ACN(quinoclamine)	9	2
Pendimethalin	38	52	tetraconazole	1	0
Methyl dymron	77	20	diphenamide	61	26
b-CVP	82	42	fluazinam	80	86
Fipronil	41	30	allethrin-1	94	73
Dimethametryn	0	0	triflumizole	1	0
Procymidone	46	65	tricyclazol	2	0
Dimepiperate	83	70	chlorfenapyr	95	74
PAP(phenthoate)	64	56	cyproconazole-1	9	1
Isophenphos	87	68	bio-/resmethrin*2	80	49
Ferimzone	66	65	DMP(phosmet)	0	0
Methidathion	77	57	bifenthrin	96	76
CVMP	81	35	tetramethrin	93	18
a-Endosulfan	99	81	tebufenpyrad	92	68
Isoprothiolane	83	5	smithrin	96	71
Butamifos	83	53	cyhalothrin-1	95	74
Napropamide	19	14	fenarimol	1	2
Butachlor	83	72	napropamide	0	0
Flutolanil	10	7	pyraclofos	0	0
Pretilachlor	87	29	cyfluthrin-1	94	81
Oxadiazon	100	78	halfenprox	78	51
Buprofezin	96	70	flucythrinate-1	73	57
CNP-amino	0	0	cypermethrin-2	79	58
NIP	48	45	fluvalinate-1	12	17
Isoxathion	0	11	fluvalinate-2	36	34
b-Endosulfan	102	79	deltamethrin/tralome	1	2

るクリーンアップ法で、フロリジルは物質の吸着性の違いによるクリーンアップ法であることから、それぞれのクリーンアップ法の特徴が現れていると考えられた。また、GPCでの回収率が40%未満である農薬が60種類あったが、その原因は抽出時の底質への不可逆的な吸着や分解、また、活性炭カラムやGPCでの他の画分への溶出等が考えられた。特に、メプロニルやEDDP、ダイムロン、エトフェンプロックス等の28種類の農薬は標準物質による各前処理工程で回収率に問題がないにもかかわらず、底質試料に添加した場合、ほとんど回収されておらず、アセトンによる抽出は難しいと考えられた。

3.3 環境底質試料の分析

3.3.1 平成19年度試料

環境底質試料の分析結果のうち、検出された農薬類を表9に示す。殺虫剤が5種類、除草剤が5種類、殺菌剤が1種類検出された。検出された農薬は、ほとんどが水田に散布される農薬であり、中小河川への流出が確認された。また、三大河川（下倉橋（高梁川）、乙井手堰（旭川）、熊山橋（吉井川））や海域底質（玉島港沖合（水島地先海域）、波張崎南（児島湾）、大多府島南東沖（播磨灘北西部））からは、いずれの農薬類も検出されなかった。なお、フルトラニルとエトフェンプロックスの添加回収率は40%未満であったため、今回検出された濃度以上で存在している可能性があった。フルトラニルの添加回収率が悪い原因は、グラファイトカーボンカラムにおけるヘキサン画分での低い回収率(30%)であり、アセトンまで溶出させれば回収率を向上できると推定された。一方、エトフェンプロックスは、底質からの抽出方法を再検討する必要があると考えられた。

3.3.2 笹ヶ瀬橋における経年変化

笹ヶ瀬橋の保存底質試料を分析した結果を表10に示す。ジクロロベンジルとペントキサゾンのみ検出され、検出濃度が低いこともあるが、平成18年度以前の試料では保存中に分解した可能性も考えられた。フェノプロカルブやエスプロカルブ、チオベンカルブ、フルトラニル、オキサジアゾン、ブプロフェジン、シスパーメトリンは過去5年間の検出濃度はほとんど同じレベルであった。また、平成16年度以前にしか検出されないフェニトロチオンやクロルピリホ

表9 環境底質試料分析結果(ng/g-dry)

物質名	笹ヶ瀬川 今保橋	笹ヶ瀬川 笹ヶ瀬橋	倉敷川 倉敷川橋
Dichlobenil(DBN)	6.9	3.2	6.2
BPMC(fenobucarb)	5.0	22.7	6.6
Esprocarb	4.5	8.0	7.2
Thiobencarb	82.1	47.0	118
Flutolanil	13.8	8.4	17.9
Oxadiazon	7.9	8.3	9.2
Buprofezin	5.8	4.6	23.7
cis-permethrin	6.9	6.0	1.6
Ethofenprox	25.2	13.5	13.2
Shilafuofen	17.8	18.4	45.2
Pentoxazone	5.0	5.5	4.4

表10 笹ヶ瀬橋における経年変化(ng/g-dry)

物質名	H19年度	H18年度	H17年度	H16年度	H15年度
Dichlobenil(DBN)	3.2	0	0	0	0
BPMC(fenobucarb)	22.7	17.0	12.8	17.5	20.1
MEP(fenitrothion)	0	0	0	3.9	4.4
Esprocarb	8.0	13.1	5.1	5.1	2.1
Thiobencarb	47.0	37.7	38.6	22.4	15.1
Chlorpyrifos	0	0	0	0	4.0
Flutolanil	8.4	12.2	8.9	5.3	11.8
Oxadiazon	8.3	1.4	1.0	0.6	1.5
Buprofezin	4.6	9.9	6.2	5.4	9.7
cis-permethrin	6.0	5.5	5.5	3.7	5.5
Ethofenprox	13.5	18.3	10.2	9.4	3.4
Shilafuofen	18.4	2.6	2.0	0	1.1
Pentoxazone	5.5	0	0	0	0

スのような農薬もあり、使用状況の変化がうかがえた。

4 まとめ

底質中の農薬多成分同時分析法を検討し、以下に示す結果を得た。

- 1) 底質の抽出法としてアセトンによるASE抽出法が適用できたが、抽出温度は100℃が安定した抽出率が得られた。
- 2) グラファイトカーボンカラムによるクリーンアップでは、ヘキサン画分に90種類、アセトン画分までに121種類の農薬が溶出された。
- 3) 活性フロリジルとGPCによるクリーンアップを比較すると、GPCのほうが同時分析可能な農薬が多かった。
- 4) 今回検討した分析法でGPCを使用した場合、79種類が同時分析可能であった。
- 5) 環境試料を分析したところ、殺虫剤5種類、除草剤5種類、殺菌剤1種類が1.6~118ng/g-dryの範囲で検出された。
- 6) 保存試料を分析した結果、過去5年間にほとんど同じレベルで検出された農薬が7種類あった。

文 献

- 1) 浦山豊弘, 劔持堅志, 藤原博一, 杉山広和, 鷹野洋: 環境中微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究 -GC/MSによる農薬の多成分同時分析法の検討- 岡山県環境センター年報, 29, 55-65, 2005
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 平成19年度化学物質分析法開発調査報告書, (2008公表予定)
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成10年10月
- 4) 劔持堅志, 武志保, 難波順子, 吉岡敏行, 西島倫子, 今中雅章: 食品中の有害化学物質等に関する研究 -PCBs全異性体及びPCNsの同時分析法確立のための基礎的検討- 岡山県環境センター年報, 26, 72-81, 2002