

(出典：平成4年度～平成6年度厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課「利水過程における農薬等使用化学物質の動態及び分解生成物等の評価に関する検討委員会」報告書より抜粋)

有機リンオキシソンの分析方法について

国立衛生試験所 環境衛生化学部 安藤正典、小嶋茂雄
国立公衆衛生院 水道工学部 相沢貴子、真柄泰基

はじめに

有機リン農薬は酸化剤、特に水道水中残留塩素のよって変化することが知られている。そこで今回は有機リン系農薬の酸化生成体である有機リンオキシソンの分析方法を東京都立衛生研究所 土屋悦輝、福岡県南広域水道企業団 木村繁夫、大阪市水道局 新妻啓壽、大阪府水道部 小田 満、仙台市水道局 高橋 清の協力のもとで作成した。

1. 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法

ここで対象とする項目は、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン(MEP)、イソプロチオラン、クロロタロニル(TPN)、プロピザミド、ジクロロボス(DDVP)、フェノブカルブ(BPMC)、クロルニトロフェン(CNP)、イプロベンホス(IBP)、EPNである。

(一) 試 薬

(1) 農薬標準原液

イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、クロロタロニル、プロピザミド、ジクロロボス、クロルニトロフェン、イプロベンホス、EPNは0.020g、フェノブカルブは0.010g、イソキサチオンオキシソン、ダイアジノンオキシソン、フェニトロチオンオキシソン、EPNオキシソン0.20gのそれぞれをアセトンに溶かして100mlとしたもの。

これらの溶液1mlは、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、クロロタロニル、プロピザミド、ジクロロボス、クロルニトロフェン、イプロベンホス、EPNは0.2mg、フェノブカルブは0.1mg、イソキサチオンオキシソン、ダイアジノンオキシソン、フェニトロチオンオキシソン、EPNオキシソンは2mgを含む。

これらの溶液は、調製後直ちに10mlずつをねじロバイアルに入れて冷凍保存する。

(2) 農薬混合標準液

イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン、イソプロチオラン、クロロタロニル、プロピザミド、ジクロロボス、クロルニトロフェン、イプロベンホス、EPN、イソキサチオンオキシソン、ダイアジノンオキシソン、フェニトロチオンオキシソン、EPNオキシソンの農薬標準原液は10ml、フェノブカルブ標準原液は20mlをメスフラスコに採り、ジクロロメタンを加えて200mlとしたもの。

この溶液1mlは、それぞれの農薬を0.01mg及びそれぞれのオキシソンを0.1mg含む。

この溶液は、調製後直ちに10mlずつをねじロバイアルに入れて冷凍保存する。

(二) 器具及び装置

(1) ねじロバイアル

容量10mlのもので、ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップをしたもの。

(2) 固相カラム

スチレンジビニルベンゼン共重合体を詰めたもの又はこれと同等の性能を有するもの。

(3) マイクロシリンジ

別添1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

(4) ガスクロマトグラフー質量分析計

ア. 試料導入部

スプリットレス方式のもので、その温度を200ないし250℃にしたもの。

イ. 分離管

内径0.20ないし0.32mm、長さ25ないし30mの熔融シリカ製のキャピラリーカラムで内面にジメチルポリシロキサンを0.10ないし0.25 μ mの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの。

ウ. 分離管の温度

対象物質の最適分離条件に設定できるもの。その一例としては、50℃(3分間保持)→200℃(30℃/分, 4分間保持)→220℃(20℃/分, 6分間保持)→280℃(20℃/分, 5分間保持)。

エ. 検出器

別添1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

オ. イオン化電圧

別添1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

カ. キャリアーガス別添1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

(三) 試料の採取及び保存

試料は、精製水及びアセトンで洗浄したガラス瓶に採取し、満水にして直ちに密栓し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存する。

なお、残留塩素が含まれている場合には、アスコルビン酸ナトリウム0.01ないし0.02gを加える。

(四) 試験操作

(1) 前処理

固相カラムにジクロロメタン5ml、メチルアルコール5ml、精製水5mlを順次加圧注入する。次に、検水200ml(又は0.0001ないし0.01mg/Lを含むように精製水を加えて200mlとしたもの)を毎分10ないし20mlの流速で流した後、15分間吸引する。次いで、固相カラムの上端からジクロロメタン3mlを緩やかに流し、試験管に受ける。試験管の溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて2mlまで濃縮し、これを試験溶液とする。

(2) 分 析

(1)で得られた試験溶液の一定量をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフ質量分析計に注入し、表3に示すそれぞれの農薬のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積を求め、(五)により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれの農薬の量を求め、検水中のそれぞれの農薬の濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

農薬混合標準液を段階的にメスフラスコに採り、ジクロロメタンを加えて10mlとする。以下(四)の(2)と同様に操作して、それぞれの農薬の量とピーク高さ又はピーク面積との関係を求める。

表3 フラグメントイオン

農 薬	フラグメントイオン (m/z)
イソキサチオン	105, 177, 77, 313, 130
ダイアジノン	179, 137, 152, 304, 227
フェニトロチオン(MEP)	125, 109, 277, 260, 79
イソプロチオラン	118, 162, 189, 204, 290
クロロタロニル(TPN)	264, 266, 268, 109, 124
プロピザミド	173, 175, 145, 255, 109
ジクロルボス(DDVP)	109, 185, 79, 145, 220
フェノブカルブ(BPMC)	121, 77, 150, 91, 103
クロルニトロフェン(CNP)	319, 317, 289, 236, 287
イプロベンホス(IBP)	91, 204, 246, 123, 288
EPN	157, 169, 185, 141, 323
イソキサチオンオキソン	105, 161, 125, 172, 254
ダイアジノンオキソン	273, 137, 288, 217, 245
フェニトロチオンオキソン	244, 109, 79, 261, 127
EPNオキソン	141, 306, 307, 77, 169

※ ただし、イソキサチオンはイオキサチオンとイソキサチオンオキシソンの合計量、ダイアジノンはダイアジノンとダイアジノンオキシソンの合計量、フェニトロチオンはフェニトロチオンとフェニトロチオンオキシソンの合計量、EPNはEPNとEPNオキシソンの合計量としたものとする。

2. 固相抽出ーガスクロマトグラフによる一斉分析法

ここで対象とする項目は、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン(MEP)、イソプロチオラン、クロロタロニル(TPN)、プロピザミド、ジクロルボス(DDVP)、フェノブカルブ(BPMC)、クロルニトロフェン(CNP)、イプロベンホス(IBP)、EPNである。

(一) 試 薬

(1) 農薬標準原液

別添4 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。
この場合において、「アセトン」とあるのは「ヘキサン」と読み替えるものとする。

(2) 農薬混合標準液

別添4 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。
この場合において、「ジクロロメタン」とあるのは「ヘキサン」と読み替えるものとする。
この溶液1mlは、それぞれの農薬を0.01mg及びそれぞれのオキシンを0.1mg含む。

(二) 器具及び装置

(1) ねじロバイアル

別添4 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

(2) 固相カラム

別添4 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

(3) マイクロシリンジ

別添1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

(4) ガスクロマトグラフ

ア. 試料導入部

別添4 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

イ. 分離管

別添4 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

ウ. 分離管の温度

別添4 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

エ. 検出器

電子捕獲検出器(ECD)、炎光光度検出器(FPD-P)、熱イオン検出器(FTD)
なお、それぞれの農薬の測定に使用する検出器を表4に示す。

オ. キャリアーガス

別添1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

カ. メイクアップガス

ECDの場合は純度99.999v/v%以上の窒素ガス、FPD-P及びFTDの場合は純度99.999v/v%以上の窒素ガス又はヘリウムガス。

(三) 試料の採取及び保存

別添4 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法の例による。

(四) 試験操作

(1) 前処理

固相カラムにジクロロメタン5ml、メチルアルコール5ml、精製水5mlを順次加圧注入する。次に、検水200ml(又は0.0001ないし0.01mg/Lを含むように精製水を加えて200mlとしたもの)を毎分10ないし20mlの流速で流した後、15分間吸引する。次いで、固相カラム

の上端からジクロロメタン3mlを緩やかに流し、試験管に受ける。試験管の溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて乾固し、ヘキサン2mlを加えて溶かし、これを試験溶液とする。

(2) 分 析

(1)で得られた試験溶液の一定量をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入し、それぞれの農薬のピーク高さ又はピーク面積を求め、(五)により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれの農薬の量を求め、検水中のそれぞれの農薬の濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

農薬混合標準液を段階的にメスフラスコに採り、ヘキサンを加えて10mlとする。以下(四)の(2)と同様に操作して、それぞれの農薬の量とピーク高さ又はピーク面積との関係を求める。

表 4 使用可能な検出器

農 薬	使用可能な検出器
イソキサチオン	F P D - P, F T D
ダイアジノン	F P D - P, F T D
フェニトロチオン(M E P)	F P D - P, F T D
イソプロチオラン	E C D
クロロタロニル(T P N)	E C D
プロピザミド	E C D, F T D
ジクロルボス(D D V P)	E C D, F P D - P, F T D
フェノブカルブ(B P M C)	F T D
クロルニトロフェン(C N P)	E C D
イプロベンホス(I B P)	F P D - P, F T D
E P N	F P D - P, F T D
イソキサチオンオキソン	F P D - P, F T D
ダイアジノンオキソン	F P D - P, F T D
フェニトロチオンオキソン	F P D - P, F T D
E P Nオキソン	F P D - P, F T D

※ ただし、イソキサチオンはイオキサチオンとイソキサチオンオキシソンの合計量、ダイアジノンはダイアジノンとダイアジノンオキシソンの合計量、フェノトリチオンはフェニトロチオンとフェニトロチオンオキシソンの合計量、E P NはE P NとE P Nオキシソンの合計量としたものとする。

1. 凡在本行存款...

2. 凡在本行存款...

3. 凡在本行存款...

4. 凡在本行存款...

5. 凡在本行存款...

6. 凡在本行存款...

7. 凡在本行存款...

8. 凡在本行存款...

9. 凡在本行存款...

10. 凡在本行存款...

11. 凡在本行存款...

12. 凡在本行存款...

13. 凡在本行存款...

14. 凡在本行存款...

15. 凡在本行存款...

16. 凡在本行存款...

17. 凡在本行存款...

18. 凡在本行存款...

19. 凡在本行存款...

20. 凡在本行存款...

21. 凡在本行存款...

22. 凡在本行存款...

23. 凡在本行存款...

24. 凡在本行存款...

25. 凡在本行存款...

26. 凡在本行存款...

27. 凡在本行存款...

28. 凡在本行存款...

29. 凡在本行存款...

30. 凡在本行存款...

31. 凡在本行存款...

32. 凡在本行存款...

33. 凡在本行存款...

34. 凡在本行存款...

35. 凡在本行存款...

36. 凡在本行存款...

37. 凡在本行存款...

38. 凡在本行存款...

39. 凡在本行存款...

40. 凡在本行存款...