

## GC/MSによる上水追加農薬の分析

### Analysis of Pesticides in Tap Water with GC/MS

平成5年に厚生省から上水試験法に関する項目、指針値、試験法が制定されました。

平成11年6月に「水道水質に関する基準の制定について」の一部改正が出され、監視項目が26項目から32項目（亜硝酸性窒素、ウラン、ベンタゾン、カルボフラン、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸（2,4-D）、トリクロピル）になりました。また6項目（ぼう素、ジクロロ酢酸、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））に関しては指針値の改定となっています。Table 1に項目、指針値、測定法を示します。

追加農薬はベンタゾン、カルボフラン、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸（2,4-D）、トリクロピルですが、カルボフランはHPLCでの測定となっています。

ここではベンタゾン、2,4-D、トリクロピルと2,4-Dの類似化合物である2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸（2,4,5-T）の測定をご紹介します。これらの化合物はいずれもメチル化が必要で、他の農薬とは一斉分析がおこなえません。

Table 2に前処理の工程を示します。

Table 1 監視項目リスト  
Lists of Monitored Items in Tap Water

	Compounds	Detection Limit		Compounds	Detection Limit
1	trans-1,2-Dichloroethylene	0.04mg/L	17	Chloral Hydrate	0.03mg/L
2	Toluene	0.6mg/L	18	Isoxathion	0.008mg/L
3	Xylene	0.4mg/L	19	Diazinon	0.005mg/L
4	p-Dichlorobenzene	0.3mg/L	20	Fenitrothion (MEP)	0.003mg/L
5	1,2-Dichloropropane	0.06mg/L	21	Isoprothiolane	0.04mg/L
6	Di (2-ethylhexyl) Phthalate	0.06mg/L	22	Chlorothalonil (TPN)	0.05mg/L
7	Nickel	0.01mg/L	23	Propyzamide	0.05mg/L
8	Antimony	0.002mg/L	24	Dichlorvos (DDVP)	0.008mg/L
9	Boron	0.2mg/L	25	Fenobucarb (BPMC)	0.03mg/L
10	Molybdenum	0.07mg/L	26	Chlornitrofen (CNP)	0.005mg/L
11	Uranium	0.002mg/L	27	Iprobenfos (IBP)	0.008mg/L
12	Nitrite Nitrogen	0.05mg/L	28	EPN	0.006mg/L
13	Formaldehyde	0.08mg/L	29	Bentazone	0.2mg/L
14	Dichloroacetic Acid	0.02mg/L	30	Carbofuran	0.005mg/L
15	Trichloroacetic Acid	0.3mg/L	31	2,4-Dichlorophenoxy acetic acid	0.03mg/L
16	Dichloroacetonitrile	0.08mg/L	32	Triclopyr	0.006mg/L

Table 3に分析条件を示します。Fig.1に追加3成分+1成分のTIC（10ppm）を、Fig.2に各々のマススペクトルを示します。今回の内部標準物質として、フェナントレン-d10、ピレン-d10を用いました。

Fig.3に10ppb～500ppbの検量線、Fig.4に50ppbのSIMクロマトグラムを示します。これらの試料は農薬標準試料

を溶媒で希釈したものを用いました。実検体は1000倍の濃縮を行なうため、指針値を十分測定クリアすることができます。

Table 3 分析条件  
Analytical Conditions

Instrument : GCMS-QP5050A  
-GC-  
Column : DB-1 30m x 0.32mm I.D. df=0.25 μm  
Column Temp. : 50 (2min) -20 /min-100 -10 /min  
-200 -20 /min-300 (3min)  
Inj. Temp. : 300  
Carrier Gas : He 40kPa  
Inj. Method : Splitless (Sampling Time:2min)  
-MS-  
Interface Temp. : 300  
Scanning Range : m/z 35-400

#### 選択イオン

	Pesticides	SIM(m/z)
1	Methyl 2,4-D	199.00,234.00,236.00
2	Methyl Triclopyr	109.95,111.95,269.00
3	Methyl 2,4,5-T	233.00,235.00,268.00
4	Methyl Bentazone	212.05,105.00,254.00
IS-1	Phenanthrene-d10	188.00,160.10
IS-2	Pyrene-d10	212.10,106.10

Table 2 前処理の工程  
Pretreatment Processes

固相カラムのコンディショニング ジクロロメタン 5mL,メチルアルコール 5mL,精製水 5mLを順次通水
検水を塩酸(1+10)でpH3.5に調整
検水 500mLを固相カラムに通水(10mLないし20mL/分)
固相カラムを30分以上吸引
ジクロロメタン 5mLを固相カラムに通水(農薬の脱着)
ジクロロメタン溶液をN <sub>2</sub> で吹付け,0.1mLまで濃縮
ジアゾメタン 0.1mLを加え,メチル化する
30分静置
内部標準物質(9-プロモアントラセン)溶液0.25mLを加える
ジクロロメタンを加え,0.5mLとし,検液にする

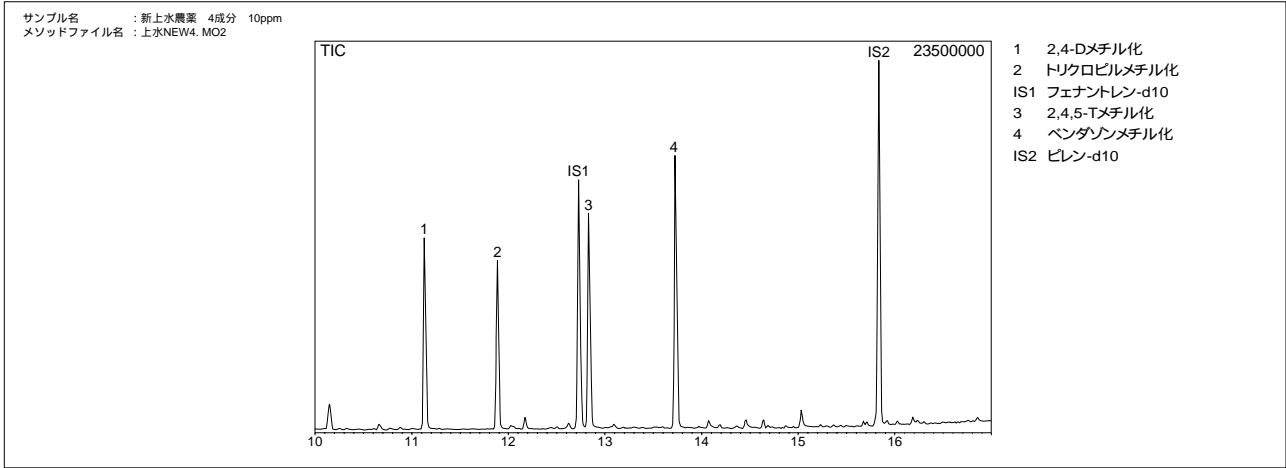


Fig.1 農薬のTICクロマトグラム(10ppm)  
TIC of Pesticides (10ppm)

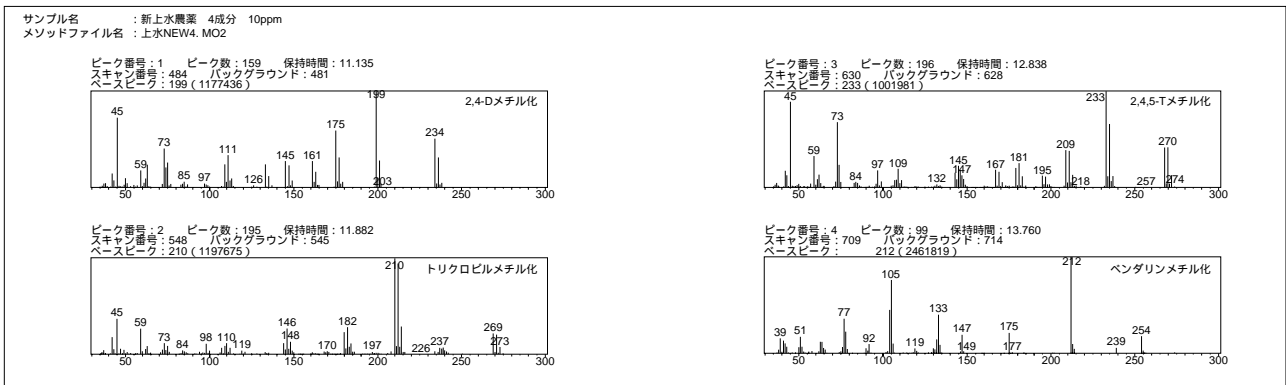


Fig.2 農薬のマスペクトル  
Mass Spectra of Pesticides

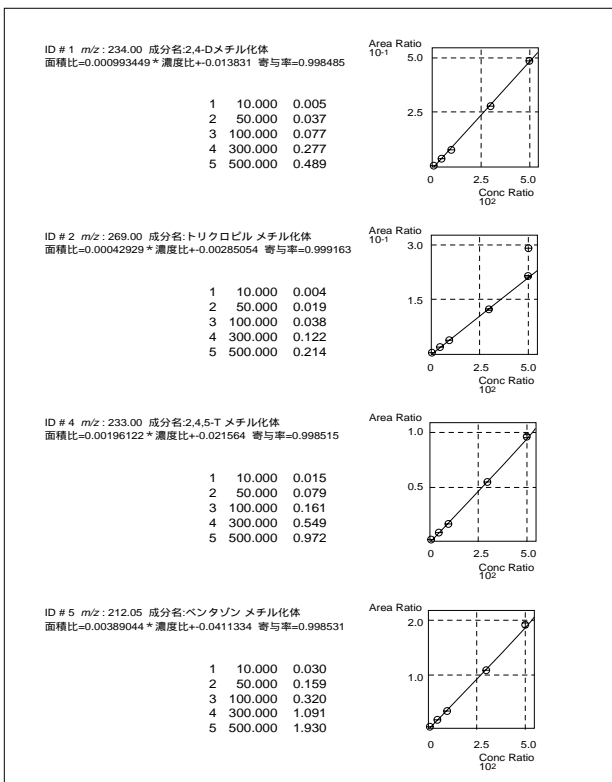


Fig.3 検量線 (10ppb ~ 500ppb)  
Calibration Curves (10ppb ~ 500ppb)

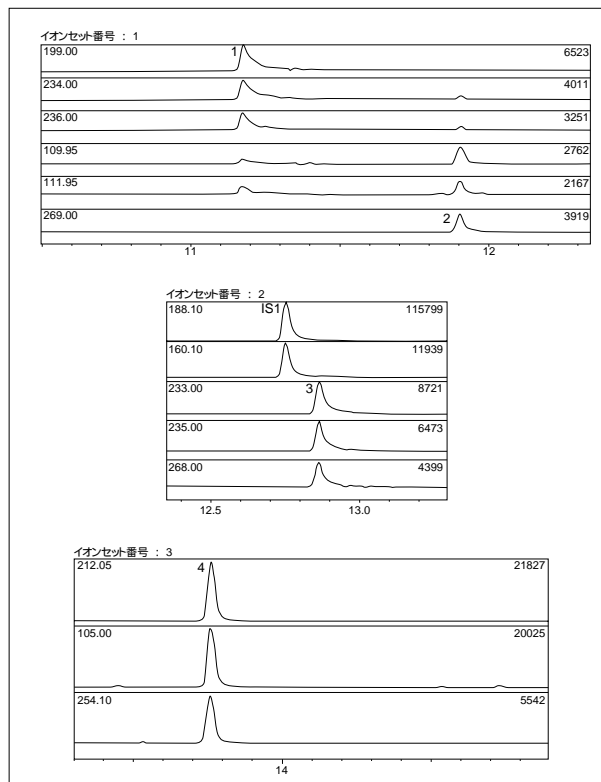


Fig.4 農薬のSIMクロマトグラム(50ppb)  
SIM Chromatograms of Pesticides (50ppb)

初版発行: 1999年12月