

### 3. 実態調査

#### 3. 1. 研究目的

近年、家庭用及び工業用に使用される界面活性剤のうち、非イオン系界面活性剤の使用量が増加する傾向にある。しかしながら、非イオン界面活性剤の安全性は現在までの知見では、明確な毒性が示されていないことから基準あるいはガイドライン等が示されていない。

平成8年には、埼玉県下において工場から排出された非イオン界面活性剤が原因で水道水が発泡する事故が発生し、水道水源水域並びに浄水処理過程における界面活性剤の挙動や存在状況を把握することが急務となった。このことから、非イオン界面活性剤の存在状況把握のための検査方法の確立が必要であるが、非イオン界面活性剤には化学構造上の多くの種類があり、個々の化合物を測定すべきかあるいは、トータルとして測定すべきかの妥当性については非イオン界面活性剤の評価の上で重要な岐路となる。本研究班では、水道水あるいは水道原水中の非イオン界面活性剤を、汚染・汚濁との観点からの重要性に焦点を当て、トータルで評価することの試みを行ってきた。

非イオン界面活性剤をトータルとして測定するための比色による検査方法の検討とこの定量下限 0.05mg/L の検査方法を用いた全国実態調査並びに、発泡性に関する基礎的検討を実施した。

#### 3. 2. 研究方法

前項1. に示した PAR 法を用いて、全国7主要都市における水道源水となっている河川を対象に測定を行った。PAR 法による非イオン界面活性剤と同時に陰イオン界面活性剤や  $\text{KMnO}_4$  消費量についても合わせて測定した。

#### 3. 3. 研究結果及び考察

##### 3. 3. 1. 実態調査

調査地域における事業者等が、各試験法のうちで測定可能な試験方法を用いて、河川水、下水等の実態調査を行った。その結果を河川水、排水、下水、浄水に分け各濃度範囲を表2に示した。

表2 各試験法による水中濃度範囲の比較

単位：μg/L

	PAR法	鉄法	ELISA法	LC/MS法
河川水	0~180	0~70	0~60	0.4~85
排水	0~1,390	測定データ無し	30~550	測定データ無し
下水流入水	210~3,770	400~10,100	測定データ無し	0.3~23,170
下水処理水	0~110	10~1,150	測定データ無し	0.3~2.6
浄水	0~20	測定データ無し	0~40	0.05~1.9

表中のデータは、各試験方法で同じ試料を分析したものではないため、試験法どうしのデータを比較することは出来ないが、表1から非イオン界面活性剤の濃度は、河川水0~180μg/L、排水0~1,390μg/L、下水流入水0.3~23,170μg/L、下水処理水0.3~1,150μg/L、浄水0~40μg/Lの範囲であった。

下水の流入水と処理水を比べてみると、どの試験法においても処理水の値は流入水よりも遙かに低い値となっており、非イオン界面活性剤は下水処理場において、活性汚泥等により分解もしくは低EO化されていた。また、LC/MS法とその他の試験方法で対になっているデータを比較すると、PAR法、鉄法、ELISA法は概ねLC/MS法よりも値が高くなっていた。

これは、分別定量であるLC/MS法と異なり、他の方法ではプラス要因を持つ物質をも測定しているためと考えられたが、LC/MS法と他の方法では定量下限値が大きく異なるため、LC/MS法で検出されても他の方法では不検出となっている事例が多く、対になっているデータ数が少ないため詳細な検討は出来なかった。

浄水は、PAR法では殆ど不検出であったが、ELISA法では半数以上検出されていた、この違いについてもデータ不足により比較検討は出来なかった。

表3に各地域の河川水及び排水における非イオン界面活性剤の濃度範囲を示した。

表3 各地域の河川水及び排水の濃度範囲

単位：μg/L

	河川水			小河川(排水)	
	PAR法	鉄法	ELISA法	ELISA法	PAR法
関東	0~80	0~70	0~70	30~550	0~1,390
関西	0~80	0~70	測定データ無し	測定データ無し	
九州	0~180	0~70	測定データ無し	測定データ無し	

河川水において、PAR法での最高濃度は関東と関西地域とも同じ ( $80 \mu\text{g/L}$ ) であるが、九州地域は関東と関西の約2倍 ( $180 \mu\text{g/L}$ ) であった。しかし、この値は一回だけであるうえに鉄法ではどの地域も最高濃度が同じ ( $70 \mu\text{g/L}$ ) であり、ELISA法も  $70 \mu\text{g/L}$  と地域差は認められなかった。以上のことから、河川水における非イオン界面活性剤の濃度レベルは  $0 \sim 100 \mu\text{g/L}$  程度と推察した。

また、排水を小河川と見なし、主要河川以外の河川データとして表中にPAR法のデータと併記した。

小河川において、最高濃度はERISA法  $550 \mu\text{g/L}$ 、PAR法  $1,390 \mu\text{g/L}$  であった。関東地域だけのデータではあるが、主要河川に排水として流入する河川においては、主要河川よりも遙かに高濃度な数百  $\mu\text{g/L}$  程度の非イオン界面活性剤が存在していた。

以上のことから、河川の下流側で表流水を利水している水道事業者では、発泡による利水障害を考慮すると主要河川の水量が減少し生物活性が低下する冬季に、MBASに加え非イオン界面活性剤に対する注意も必要であろう。

### 3. 3. 2. 水中の存在比

LC/MSによる東京近郊の河川水(全16地点)を調査した結果、非イオン界面活性剤の検出濃度レベルとそのEO付加モル数分布は河川や地点により異なっていることがわかった。特徴的な結果が得られた4地点のEO付加モル数分布を図-11~14に示した。同じ河川であるI大橋(図11)とF橋(図12)のNPE(n)をみると、EOモル付加数分布のピークはどちらも  $n=9$  であり、分布の形もよく似ていたが、濃度ではI大橋がF橋の約10倍であった。これはI大橋がF橋の下流約20Km地点にあり、途中で汚濁の進んだ排水や支川があるためと思われた。

K川のH橋(図13)ではEOモル付加数分布のピークは  $n=4$  であるうえに、NPEとC12Eの濃度が同程度であったが、濃度レベルはI大橋の1/15程度と非常に低濃度であった。また、同じK川であってもO橋(図14)ではEOモル付加数分布のピークはH橋同様  $n=4$  であり濃度レベルもほぼ同程度であったが、C12Eは全く検出されなかった。このように、河川や地点毎に非イオン界面活性剤の存在比や濃度が大きく異なっていた。これは発生源の影響によるものと考えられた。

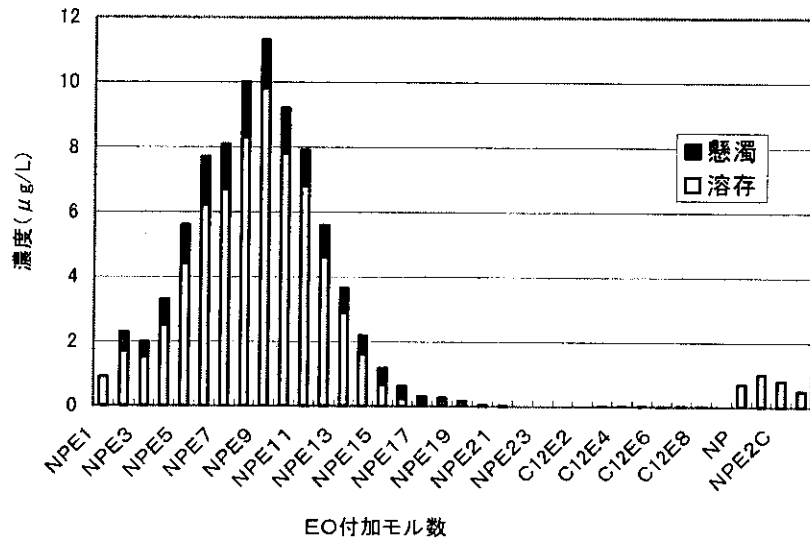


図 1.1 I 川 (I 大橋)

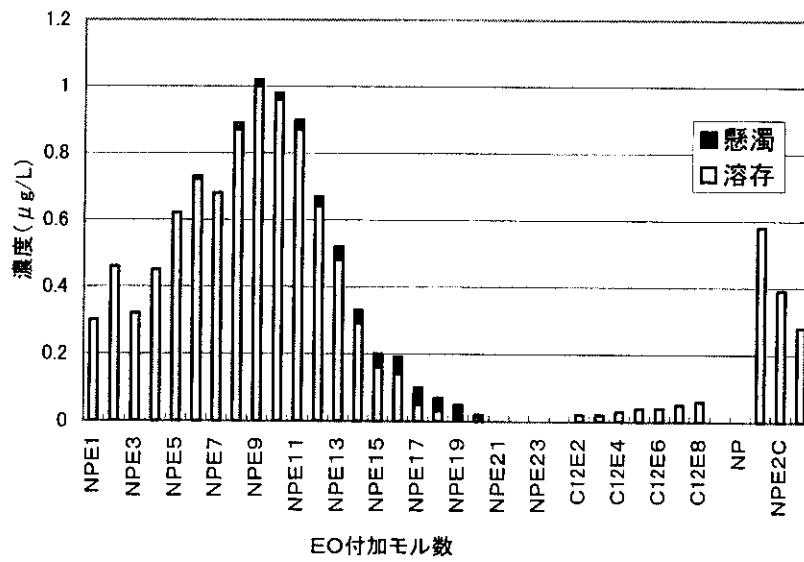


図 1.2 I 川 (F 橋)

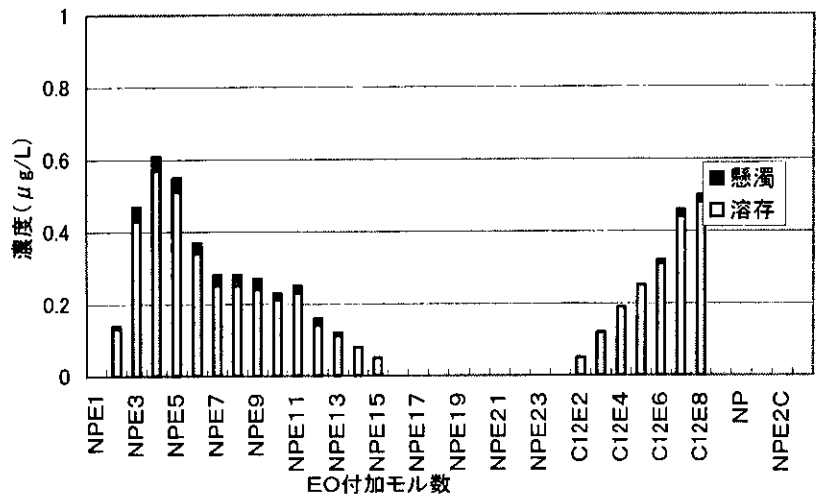


図 1 3 K川 (H橋)

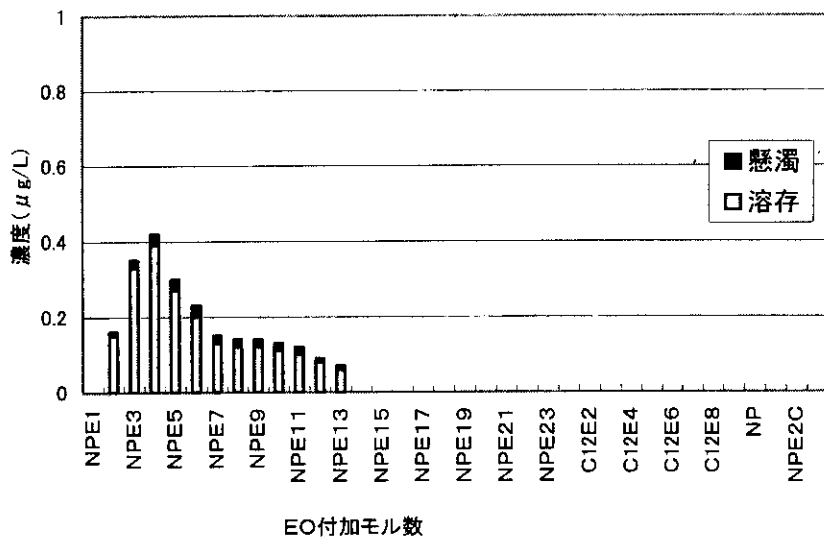


図 1 4 K川 (O橋)

表4に関東と関西地区における河川水等の溶存態と懸濁態（濁質付着分）の平均濃度と存在比を示した。その結果、地域や水等の違いによらず80%以上が溶存態であることが分かった。このことから、凝集沈澱による除去効果は余り期待できないことがわかった。

表4 地域別の存在形態（LC/MS データから）

	溶存態		懸濁態		合計	
	平均濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	比率 (%)	平均濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	比率 (%)	平均濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	比率 (%)
関東(河川水)	7.1	84.5	1.3	15.5	8.4	100
関西(河川水)	3.9	86.6	0.6	13.4	4.5	100
関西、九州 (下水流入水と処理水)	37.2	82.1	8.1	17.9	45.3	100

### 3. 3. 3. 非イオン界面活性剤とその他の項目との相関について

非イオン界面活性剤と他の項目との関係について調べるため、全データの比較を行ったところ、PAR法による非イオン界面活性剤のデータが約600、ついでMBAS約400、泡立ち約200、過マンガン酸カリウム消費量約120、ELISA法による非イオン界面活性剤約100、鉄法による非イオン界面活性剤約50データであった。このため地域や水系別に分類した場合他の項目と対になっているデータ数が非常に少なくなり、相関関係の検討は困難だった。

1例として、非イオン界面活性剤とKMnO<sub>4</sub>消費量との関係を図15、16に示した。

その結果、全データでは相関があるように見受けられたが、非イオン界面活性剤とKMnO<sub>4</sub>消費量の値が高濃度な下水のデータを削除すると相関性が失われてしまった。

そこで、今回は比較的データ数があり、利水障害となる発泡との関連性から界面活性剤と泡立ちについて検討を行った。

図17～19にMBAS、非イオン界面活性剤（PAR法）、界面活性剤（MBAS+非イオン界面活性剤）と泡立ちの関係を示した。

図17、18、19とも対になっている全データを使用した。図17のMBASと泡立ちでは、良い相関が得られており、MBASが0.5mg/L以上になると約3mm程度の発泡を生じ、現行の水質基準である0.2mg/L以下では泡立ちが少なかった。しかし、図18の非イオン界面活性剤と泡立ちでは、良い相関は得られなかった。図18の中で泡立ちが高いのは排水のデータであり、非イオン界面活性剤濃度が高いのは下水のデータであった。河川水のデータは図中左下に固まっており、発泡性、非イオン界面活性剤濃度ともに低かった。

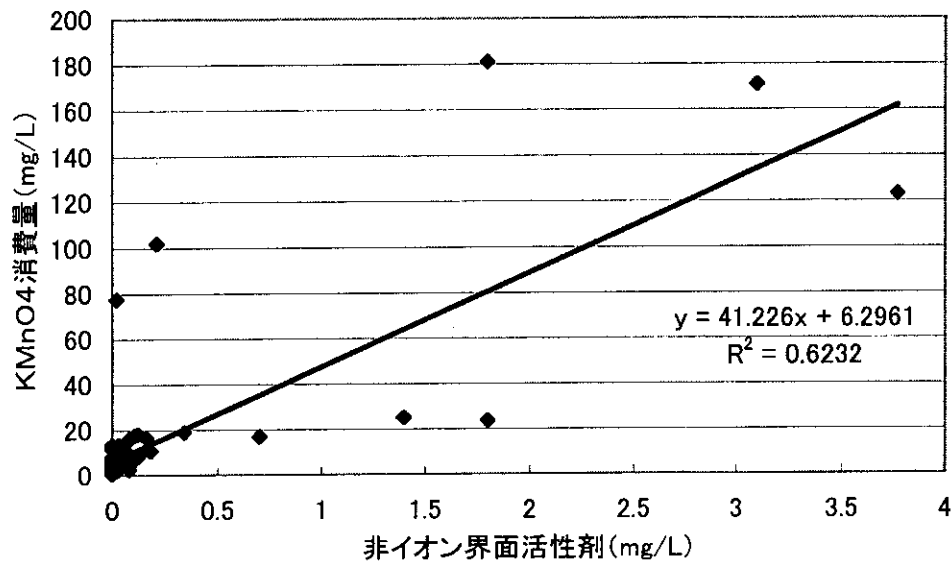


図15 PAR法とKMnO<sub>4</sub>消費量 (全データ)

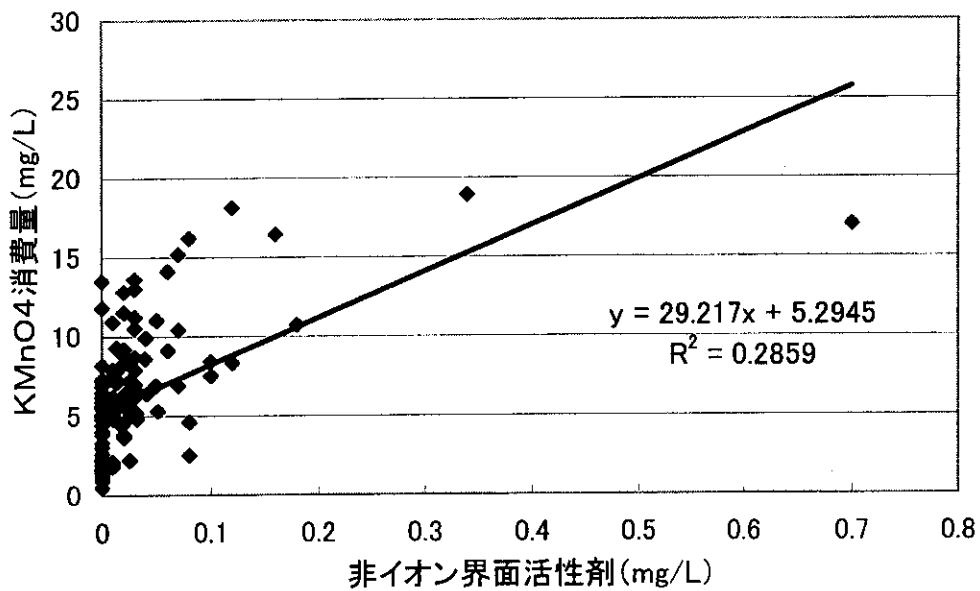


図16 PAR法とKMnO<sub>4</sub>消費量 (下水を除く)

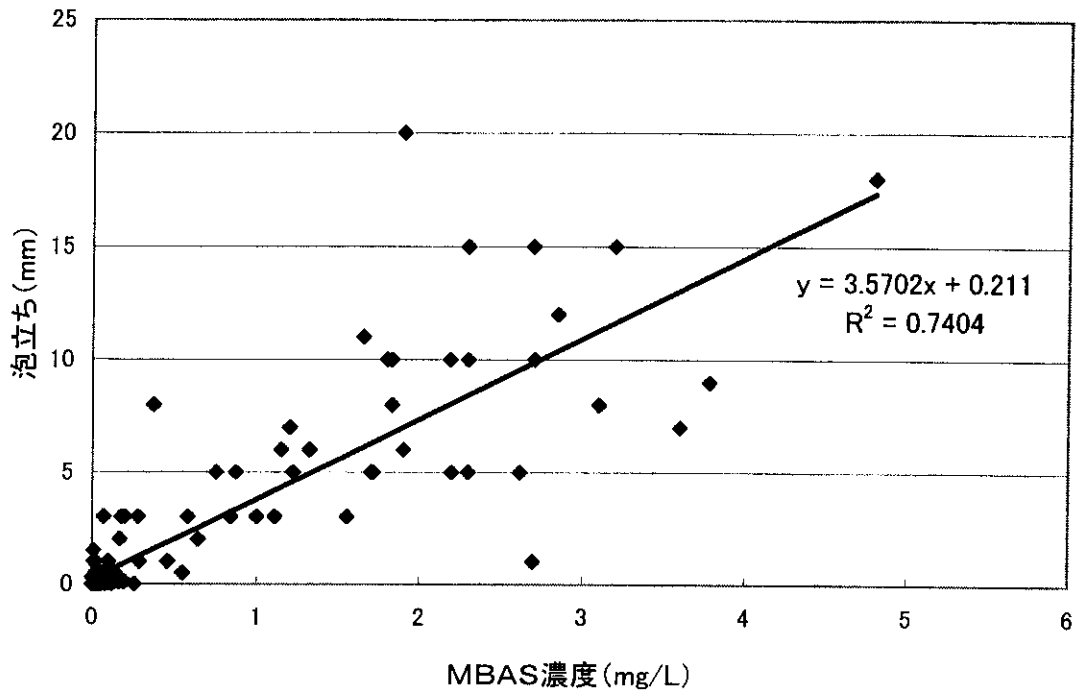


図17 MBAS と泡立ち

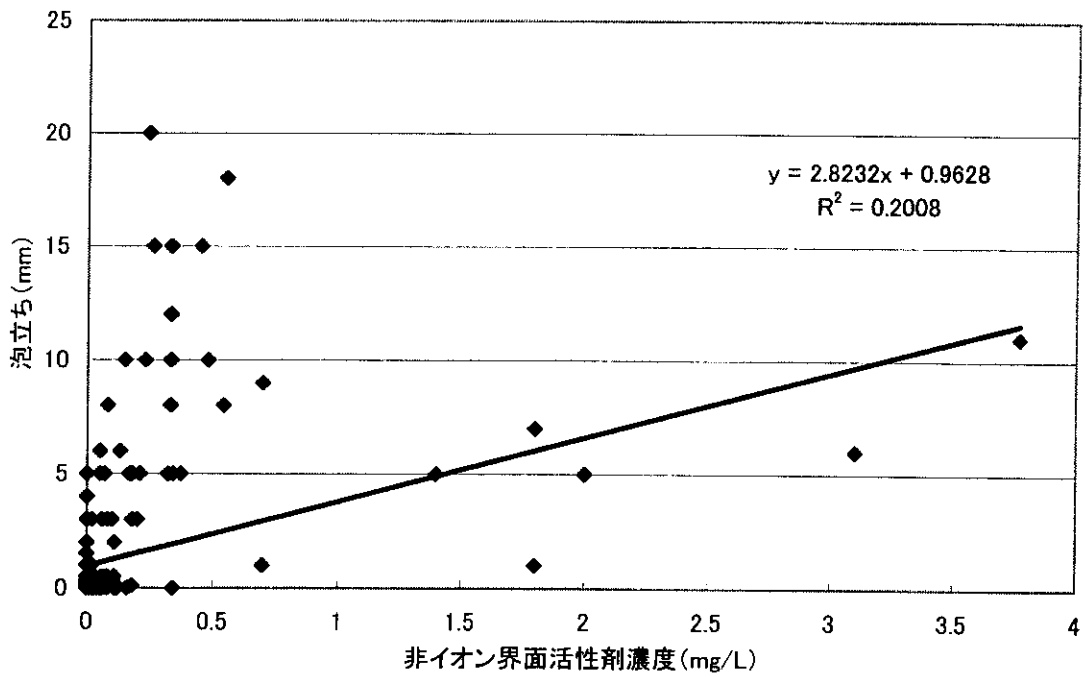


図18 非イオン界面活性剤 (PAR 法) と泡立ち



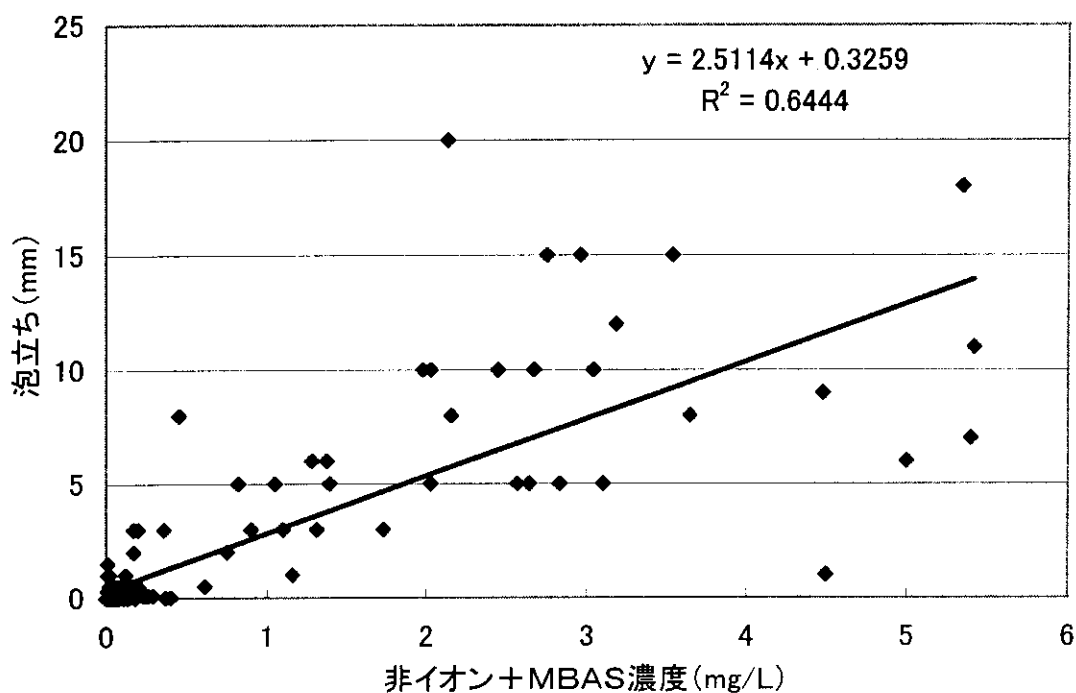


図 1 9 非イオン界面活性剤 (PAR 法) +MBAS と泡立ち

図 1 9 は界面活性剤 (非イオン界面活性剤+MBAS) 濃度と泡立ちの関係を表したもので、良い相関が得られていた。しかし、この相関は図 1 7 と図 1 9 を比較すると形状がよく似ていることから、MBAS によるものであることが判る。この原因は、非イオン界面活性剤の濃度が MBAS に比べて非常に低濃度のためであった。図 1 8 と同様に泡立ちが高いのは排水、界面活性剤濃度が高いのは下水であり、河川水のデータは図中左下に固まっていた。また、非イオン界面活性剤と MBAS を合算した場合でも界面活性剤濃度が 0.2mg/L 以下では殆ど発泡しないことが判った。

### 3. 4. 結論

全国的に見て、非イオン界面活性剤の濃度レベルは河川水 0~180  $\mu$ g/L、排水 0~1,390  $\mu$ g/L、下水流入水 0.3~23,170  $\mu$ g/L、下水処理水 0.3~1,150  $\mu$ g/L、浄水 0~40  $\mu$ g/L の範囲であった。

PAR 法による河川水の非イオン界面活性剤濃度レベルは、関東、関西、九州で 0~100  $\mu$ g/L 程度であり地域差は認められなかった。

主要河川に流入する排水中の非イオン界面活性剤濃度レベルは、関東のみのデータでは

あるが、数百から約 1000  $\mu\text{g/L}$  と高濃度であり、河川流量の低下や生物活性の低下する時期には注意が必要と思われた。

非イオン界面活性剤の検出濃度レベルとその EO 付加モル数分布は、河川や地点毎に大きく異なっていた。また、水中の非イオン界面活性剤は、80%以上が溶存態であった。

今回の調査において、非イオン界面活性剤とその他の検査項目との関係はあまり検討できなかったが、河川水の泡立ちと関係において、非イオン界面活性剤と MBAS を合算しても 0.2mg/L 以下では殆ど発泡は無かった。

## V. 有機化合物（農薬）の一斉分析法の開発

### 1. WHO検討対象6農薬の分析方法の検討

#### 1. 1 はじめに

未規制または未監視の化学物質の存在状況等に関わる研究の一つとして、WHO水道水質ガイドラインに関するベルリン会議(2000年6月)で取りあげられた農薬のうち、分析法が確立されていない物質の分析法の開発を目的とした。

ベルリン会議では、54農薬がガイドラインの設定、または見直しの対象として取りあげられた。これらの農薬のうち、国内で登録されているものの、水道水の原水、浄水を対象とした分析法が確立されていない6農薬について分析法を検討した。

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いた一斉分析法では、アメトリン、アミトラズ、ジメトエート、ジクロベニル、ピリプロキシフェンの5農薬を対象とし、メチル誘導体化後GC/MSを用いる個別分析法ではジクロプロップを対象として検討した。表一1に対象6農薬の物性を、図一1に構造式を示す。

いずれの農薬も前処理の方法として、固相抽出法による検討を行った。

表一1 対象6農薬の物性

品名	アメトリン	アミトラズ	ジクロベニル	ジメトエート	ピリプロキシフェン	ジクロプロップ
英語名	Ametryn	Amitraz	Dichlobenil	Dimethoate	Pyriproxyfen	Dichlorprop
分子式	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> C <sub>12</sub> N	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
分子量	227.33	293.41	172.01	229.26	321.37	235.06
CAS.No.	834-12-8	33089-61-1	1194-65-6	60-51-5	95737-68-1	120-36-5
水への溶解度	185mg/L	<1.0mg/L	18mg/L	25g/L	0.54mg/L	350mg/L
分解性		酸性及びアルカリ性で分解		アルカリ性で分解		

#### 1. 2 分析法の検討

##### 1. 2. 1 分析条件

一般的な分析条件を以下に示す。

##### 1. 2. 1. 1 GC/MS

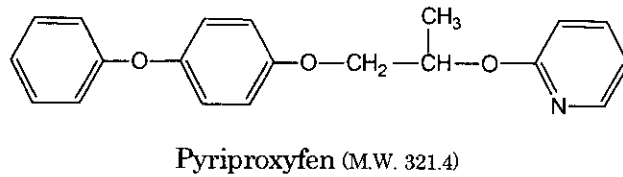
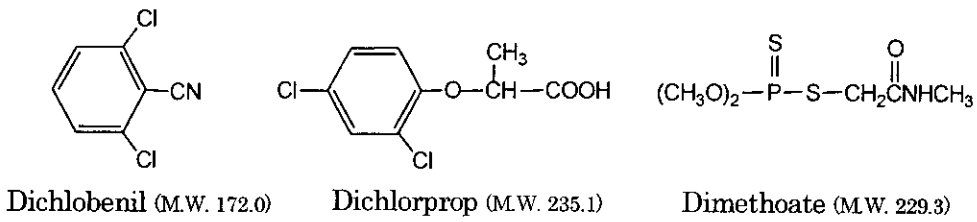
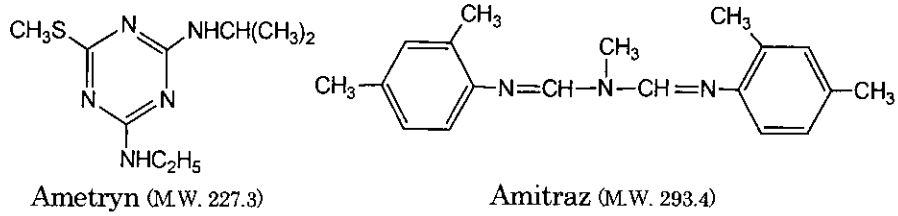
1) 分離カラム : 内径 0.20~0.53mm、長さ 15~60m の熔融シリカ製のキャピラリーカラムで、内面にジメチルポリシロキサンまたは 5%ジフェニル 95%ジメチルポリシロキサン等を 0.1~0.5 μm の厚さで被覆したもの。たとえば、DB-1(J&W)、DB-5MS。

2) キャリアーガス : He(99.9999%)

3) 昇温条件等 : 対象農薬の最適分離条件に設定する。

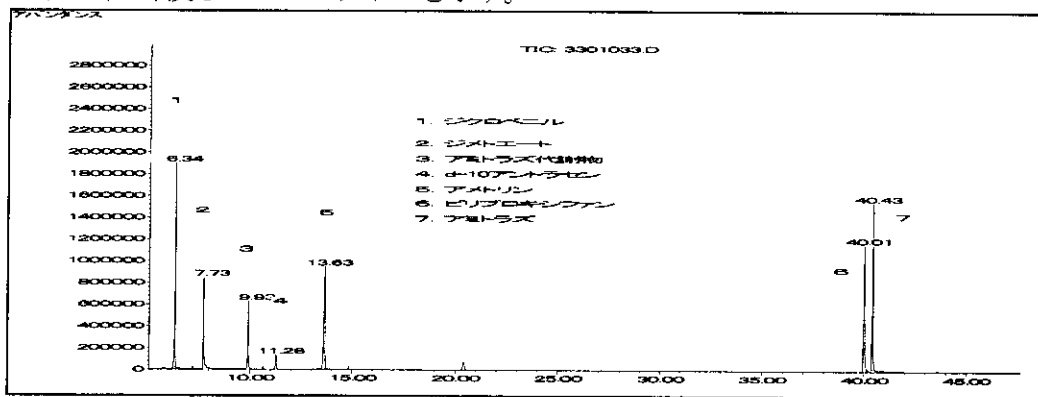
例 1 : 50°C(1min.)—20°C/min.—280°C(3min.)

Inj. Temp : 230°C  
 例 2 : 40°C(1min.)—30°C/min.—180°C—2°C/min.—200°C—10°C/min—270°C—5°C/min  
 —280°C  
 Inj. Temp : 250°C



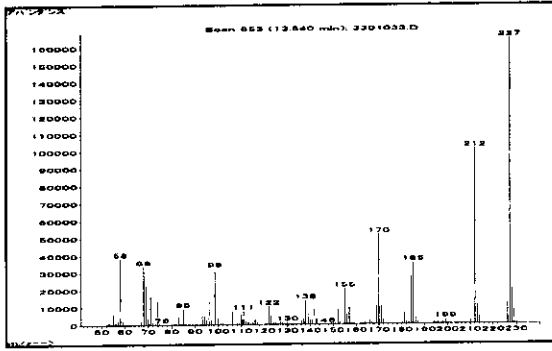
図—1 対象 6 農薬の構造式

図—2 に一斉分析法による対象 5 農薬(5mg/L)及びアミトラズ分解物のクロマトグラム(TIC)、図—3 にそれらのマススペクトルを、図—4 にジクロロプロップ—メチルのクロマトグラム(TIC)及びマススペクトルを示す。

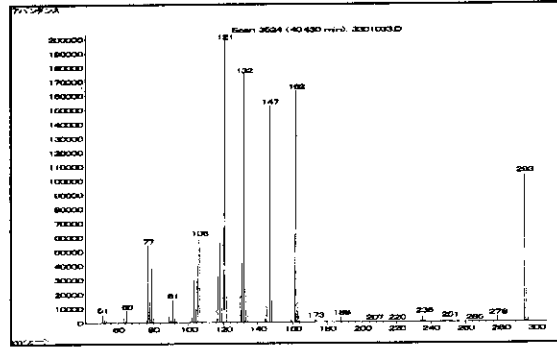


図—2 一斉分析法による 5 農薬及びアミトラズ分解物のクロマトグラム(TIC)

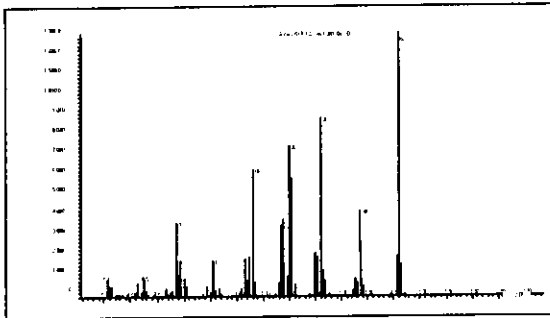
ここで検出されているアミトラズ分解物は、N-(2,4-dimethylphenyl)-N'-methylmethanimidamide である。



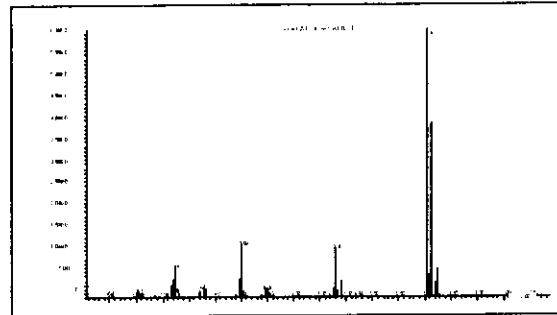
アメトリン



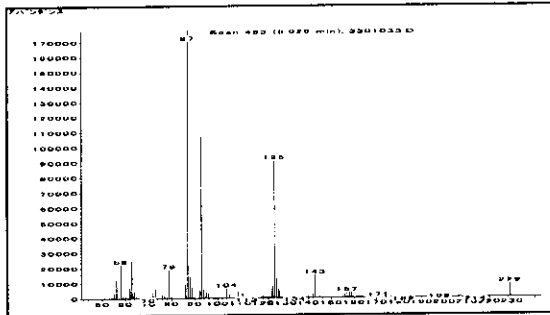
アミトラズ



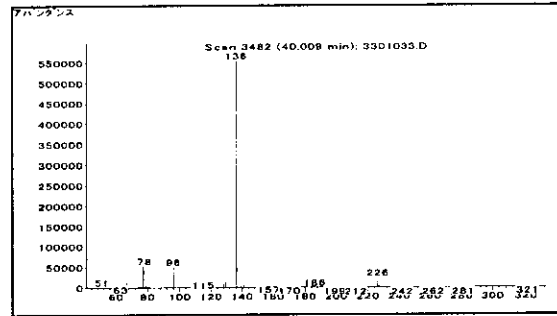
アミトラズ分解物



ジクロベニル

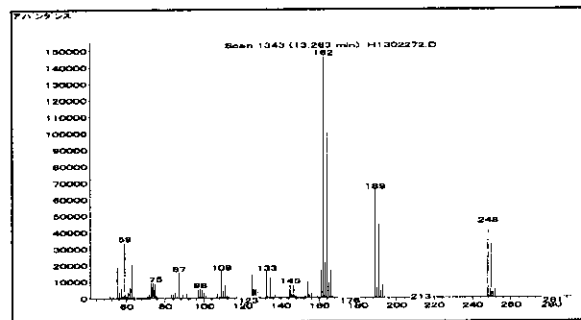
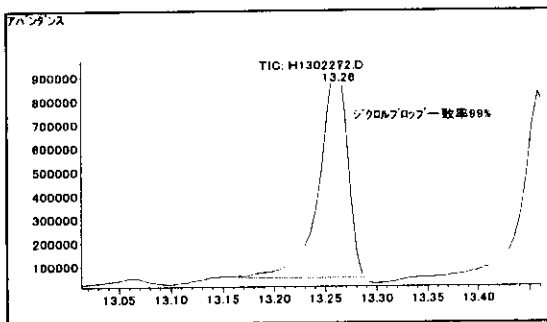


ジメトエート



ピロプロキシフェン

図—3 一斉分析法による5農薬及びアミトラズ分解物のマススペクトル



図—4 ジクロプロップ(メチル化物)のクロマトグラム(TIC)及びマススペクトル

### 1. 2. 1. 2 測定質量数

対象 6 農薬(メチル化農薬 1 含む)のマススペクトルから測定質量数を表-2 のように選定した。

表-2 測定対象農薬の測定質量数

農薬名	測定質量数
アトリン	227 212
アミトラス	121 162
シメエート	87 125
ヒリフロキシフェン	136 96
ジクロベニル	171 173
ジクロプロップ-メチル	162 189
9-プロモアントラゼン	258 256

### 1. 2. 2 検量線

対象 6 農薬の混合標準液をジクロメタンで希釈して 0.01, 0.05, 0.1, 0.5mg/L として、検量線を作成した(図-5)。各農薬ともこの濃度範囲で良好な直線性を示した( $r^2=0.9992\sim 0.9999$ )。

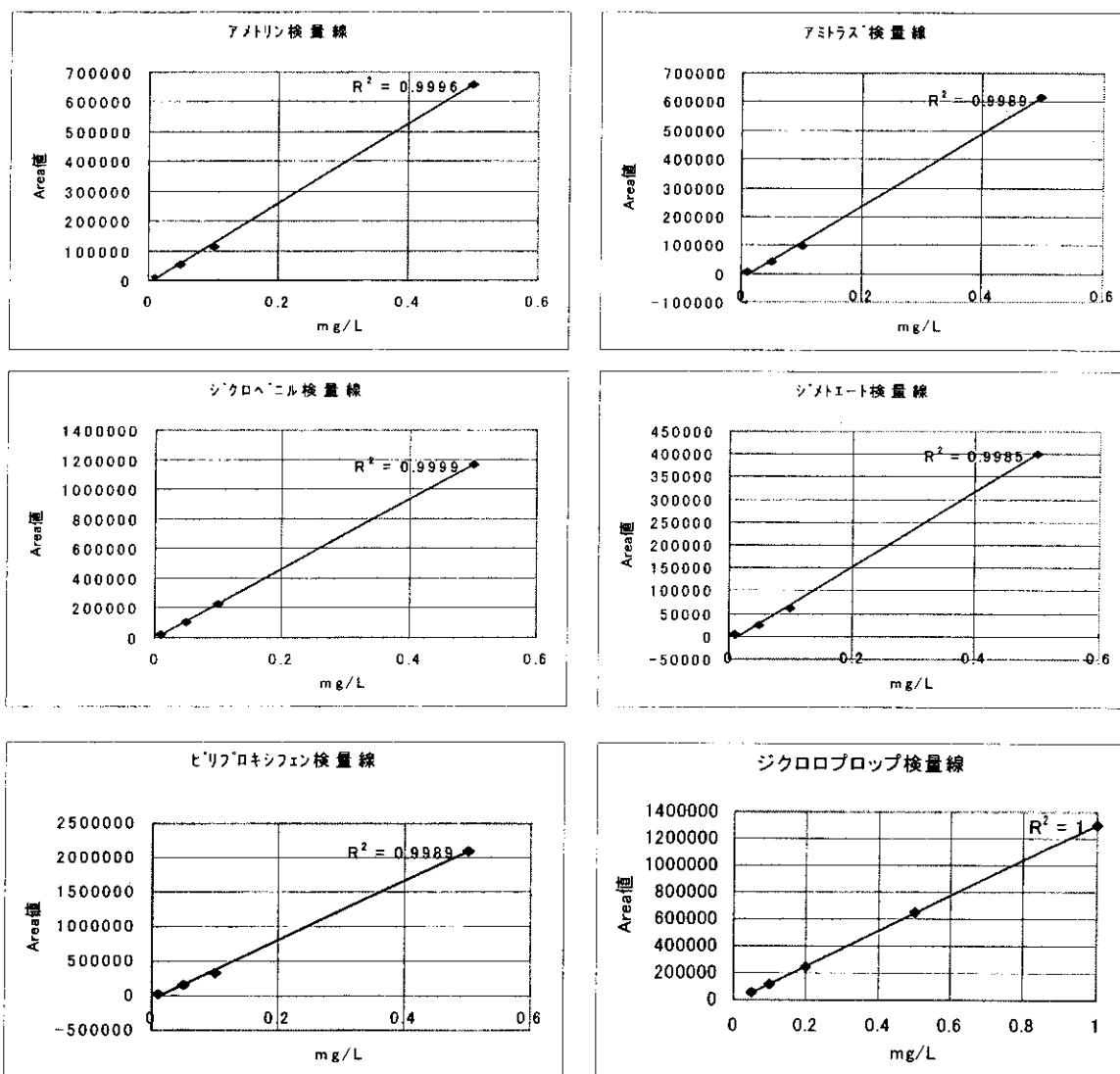


図-5 各農薬の検量線

### 1. 2. 3. 処理法の検討

対象とするそれぞれの農薬について、固相カラムの種類、残留塩素の影響、溶出溶媒の種類、

pH 等について検討を行った。

### 1. 2. 3. 1 固相カラムの種類

- 1) N 浄水場原水に 2 農薬(アミトラズ、ピリプロキシフェン)を 1 $\mu$ g/L、ジメトエートを 10 $\mu$ g/L となるように添加し、4 種の固相カラムでの回収率を比較した。結果を表-3 に示す。ジメトエートの回収において、PS2 及び GLF が良好であった。なお、このとき用いた溶出液は酢酸エチル 5mL である。

表-3 固相の違いによる回収率(1)

農薬名	PS2	GLF	C18	tC18
アミトラズ	44.1	35.5	46.1	30.0
ジメトエート	84.3	75.8	65.4	54.7
ピリプロキシフェン	55.3	38.2	57.0	45.8

単位 ; % (回収率)

- 2) あらかじめ残留塩素を除去した M 浄水場浄水に、0.4 $\mu$ g/L となるように 5 農薬(アメトリン、アミトラズ、ジメトエート、ピリプロキシフェン、ジクロプロップ)を添加し、2 種の固相(PS2、SPE-GLF)を使用し回収率を検討した。溶出液はジクロロメタンである。結果を表-4 に示す。なお、ジクロプロップは試料を塩酸で pH3.5 に調整後、固相抽出したものをジアゾメタンでメチル化して測定を行った。

この結果、PS2 が GLF に比べアミトラズ、ジクロプロップの回収率が良好であった。

このことから、今後の検討には PS2 を用いることにした。

表-4 固相の違いによる回収率(2)

農薬名	PS2	GLF
アメトリン	90.7	102.4
アミトラズ	85.8	27.7
ジメトエート	107.4	126.2
ピリプロキシフェン	104.8	94.5
ジクロプロップ	118.2	---注

n=2

注: 妨害のため定量できず。

### 1. 2. 3. 2 残留塩素の影響

残留塩素の影響を見るため、浄水に農薬を添加(濃度 : 0.4 $\mu$ g/L)する前にアスコルビン酸で残留塩素を除去したものと除去しないものとを比較した。結果を表-5 に示す。

アメトリン、ジメトエートは残留塩素により分解され、検出されなかった。アミトラズの回収率もやや低下が見られた。ピリプロキシフェン、ジクロプロップは残留塩素の有無に関わらず良好な回収率を示した。このことから、浄水を分析するときには残留塩素を除去して測定することとした。

表-5 残留塩素の影響

農薬名	残留塩素	
	なし	あり
アメトリン	90.7	(-)
アミトラズ	85.8	74.0
ジメトエート	107.4	(-)
ピリプロキシフェン	104.8	110.1
ジクロプロップ	118.2	102.8

単位 ; % (回収率) n=2

### 1. 2. 3. 3 溶出溶媒の検討

アミトラズ、ジメトエート、ピリプロキシフェンの混合標準液の適量を精製水に添加し、PS2 で固相後 3 種の溶媒 5mL を用いて溶出し、各溶出溶媒を 1mL 毎に分取し、それぞれに

ついて測定した。

表-6 に全量を 100%とした時の各分画毎の割合を示した。どの溶媒も 3mL までにほとんどが回収された。

### 1. 2. 3. 4 pHの影響

混合標準液の適量を精製水に加え 6N 塩酸または 1%水酸化ナトリウムで pH をそれぞれ 3.0、7.0、11.0 に変化させたのち、固相抽出(PS2)後、酢酸エチル 5mL で溶出した。

表-7 に結果を示す。ジメトエートは全体に回収率が高すぎたが、pH には影響されなかった。ピリプロキシフェンは酸性の方が良好であった。一方、アミトラスは相対的に低い回収率であったが、アルカリ性の方が良好と考えられた。

### 1. 2. 4 前処理フロー

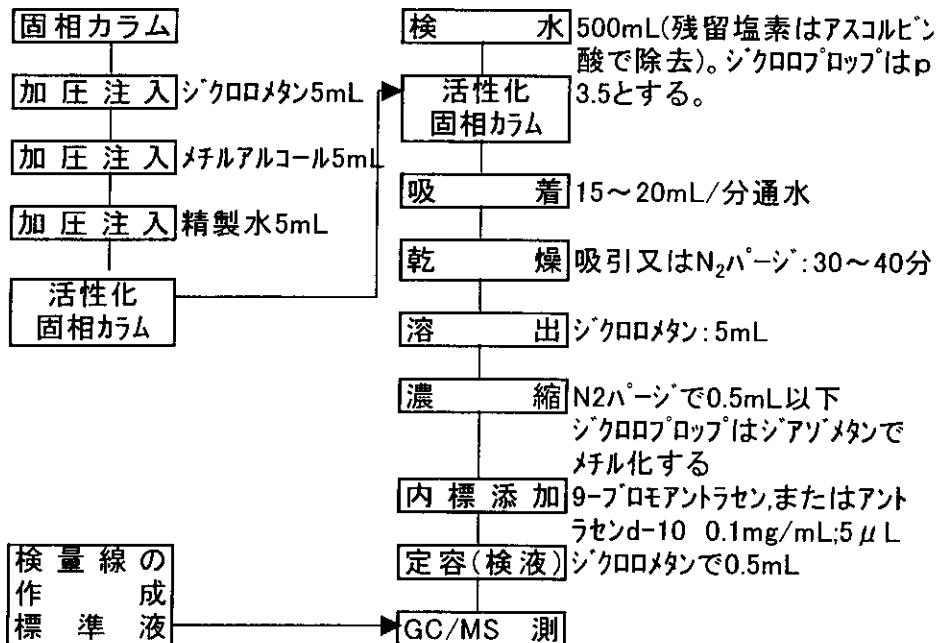


図-6 一斉分析フロー

表-6 溶媒の種類による分画毎の回収率(%)

	分画 No.	PS2		
		ジクロロメタン	酢酸エチル	アセトン:ヘキサン
アミトラス	1	59	69	48
	2	36	22	45
	3	5	5	7
	4	0	3	0
	5	0	0	0
ジメトエート	1	100	100	74
	2	0	0	16
	3	0	0	0
	4	0	0	0
	5	0	0	0
ピリプロキシフェン	1	59	77	57
	2	28	15	35
	3	6	4	5
	4	3	2	3
	5	4	2	0

注:アセトン:ヘキサン=3:7

表-7 pHによる回収率

農薬名	pH3.0	pH7.0	pH11.0
アミトラス	17	26	43
ジメトエート	165	149	156
ピリプロキシフェン	90	67	72

単位: %(回収率); 固相 PS2: 酢酸エチル5mL



2.3 の検討結果に基づき、一斉分析法の処理フローを図 6 のように定めた。

ジクロロプロップの分析には、このフローに、以下の操作を加える。

1) 検水を酸性(pH3.5)に調整後固相カラムに通水する。

2) ジクロロメタン溶出後に、ジアゾメタン溶液でメチル化する。

以下、窒素ガスパーズで濃縮する。検量線作成時にも同様にメチル化を行う。

### 1. 2. 5 添加回収試験

固相カラム(PS2)を用いて固相抽出を行った後、ジクロロメタンで溶出、最終的に 1000 倍濃縮した添加回収試験の結果を表-8、9 に示す。アメトリン、ピリプロキシフェン、ジクロベニルおよびジクロロプロップは、0.02~1 $\mu$ g/L の濃度範囲で、回収率 80~120%、変動係数 20%以下となった。ジメトエートは 0.1 $\mu$ g/L 以上で良好な回収率を示した。

アミトラズは一部の測定機関を除き回収率が低かった。アミトラズは水中で 5 つの物質に分解することが知られており、測定条件等によって分解物の量、種類が一定していない。また、分解物の標準品が 1 種類を除き無いことから、ここでは回収率を無視して定量下限値を設定することとした。なお、アミトラズ標準溶液を GC/MS に直接注入した場合の変動係数(CV%)は、濃度 0.01mg/L の時 4%であった。

表-8 添加回収試験

測定機関	濃度( $\mu$ g/L)	精製水						浄水					原水				
		T	T	T	F	T	O	S	S	F	C	O	S	S	F	C	O
農薬名	濃度( $\mu$ g/L)	0.01	0.05	0.1	0.1	0.5	1.0	0.02	0.1	0.1	0.5	1.0	0.02	0.1	0.1	0.5	1.0
ジメトエート	回収率	150	159	110	84.0	119		122	107	112	81.0		114	105	138	74.0	
	CV	12.3		4.1	2.4			3.8	1.8	5.7			3.6	1.2	4.6		
アメトリン	回収率	97.8	91.8	94.5	89.0	108	111	89.2	84.1	93.0	77.0	115	82.4	86.3	92.0	131	120
	CV	7.6		2.7	1.4		1.7	5.2	2.0	1.3		4.6	6.8	2.3	2.2		1.4
ピリプロキシフェン	回収率	97.9	97.1	112	83.0	114	101	122	114	99.0	86.0	119	116	114	83.0	81.0	123
	CV	17.9		4.4	2.1		3.7	6.6	6.8	1.3		3.8	9.4	5.2	2.1		1.5
アミトラズ	回収率	0.0	23.9	19.1	51.0	24.0	49.0	106	109	52.0	21.0	63.0	96.5	118	57.0	68.0	62.0
	CV	147		13.7	8.8		4.3	8.1	1.8	6.7		11.7	11.0	5.0	6.1		5.9
ジクロベニル	回収率	81.7	105	75.4		106	84.0					88.0					85.0
	CV	10.2		5.2			2.1					8.3					1.3

表-9 ジクロロプロップの添加回収試験

測定機関	濃度( $\mu$ g/L)	精製水		浄水			原水			
		O	S	S	C	O	S	S	C	O
農薬名	濃度( $\mu$ g/L)	1.0	0.02	0.1	0.5	1.0	0.02	0.1	0.5	1.0
ジクロロプロップ	回収率	98.0	103	111	120	100	105	104	139	98.0
	CV	0.3	2.8	3.0		3.5	3.4	3.1		1.4

注：表-8、9とも表中の数字は%。n=3~5の平均値。空欄は試験せず。

### 1. 2. 6 定量下限値

以上の検討結果から、各農薬の定量下限値は表-10として示される。

表-10 測定対象農薬の定量下限値

農薬名	定量下限値
アトリン	0.02 $\mu$ g/L
アミトラズ	0.02 $\mu$ g/L
シメエート	0.1 $\mu$ g/L
ピリプロキシフェン	0.02 $\mu$ g/L
シクロベニル	0.02 $\mu$ g/L
シクロフロップ	0.02 $\mu$ g/L

### 1. 3 アミトラズについての検討

アミトラズは、1測定機関をのぞき回収率が0~68%と低く、かつ測定機関によって回収率が異なり一定の結果が得られなかった。そこで、アミトラズの安定性について調べた。

アミトラズは水溶液中や蜂蜜中で分解し、数種類の分解物が生成することが報告されている<sup>1),~4)</sup>。以下に Juan et al.(1997)<sup>1)</sup>によるアミトラズの分解物を示す(図-7)。このうち分解物Ⅲは標準品(N-2,4-Dimethylphenyl-N'-methylformamideine Hydrochloride: Cas. No. 51550-40-4)が市販されている。

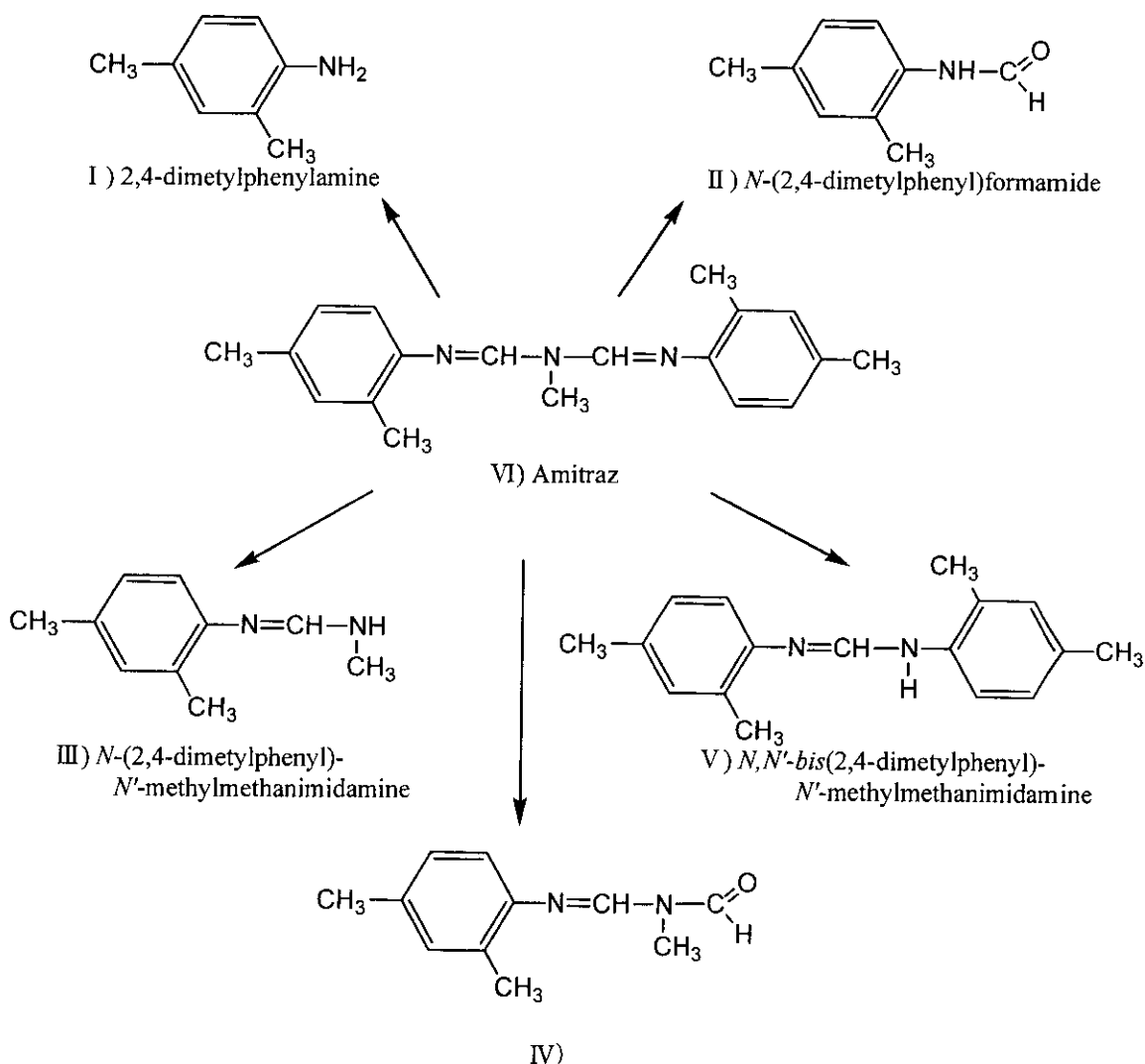


図-7 アミトラズとその分解物<sup>1)</sup>

### 1. 3. 1 溶媒の違いによる安定性

アミトラスを 1.0mg/L となるようにメタノール、ジクロロメタンに溶解し、調整直後と1週間後に測定したところ、メタノール溶液中では1週間後にはほとんど検出されなかったが、ジクロロメタン溶液中では変化がなかった。

別に、5 $\mu$ g/L に調整したアセトン、ジクロロメタン、ヘキサン溶液中での安定性を8日間にわたって見たところ(図-8)、アセトン、ヘキサンではほとんど変化しなかった(変動係数 4.5%)。一方、ジクロロメタン溶液中では3日目までに 20%程度分解するものの、その後8日目までは変化しなかった。8日間を通した変動係数は 9.8%であった。また、この際、分解物Ⅱ(N-(2,4-dimethylphenyl)formamide)が若干検出された(アミトラスとの面積比で 1.1~6.8%)。アセトン、ヘキサンでは分解生成物Ⅱの生成は 0.7~3.5%であった。

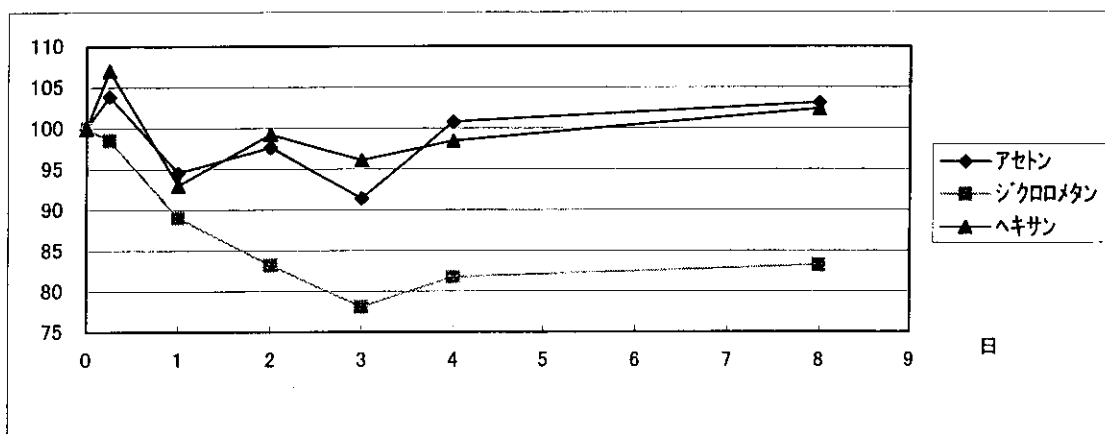


図-8 溶媒中での安定性

### 1. 3. 2 水に添加したときの安定性

原水にアミトラスを所定濃度(Aでは 1 $\mu$ g/L、Bでは 4 $\mu$ g/L)となるように添加し、直後に前処理を行い検出したアミトラス(内標との面積比)を 100%としたときの時間変化と、6日後の分解物を 100%としたときの分解物の増加割合を調べた(図-9)。A、Bは原水及び

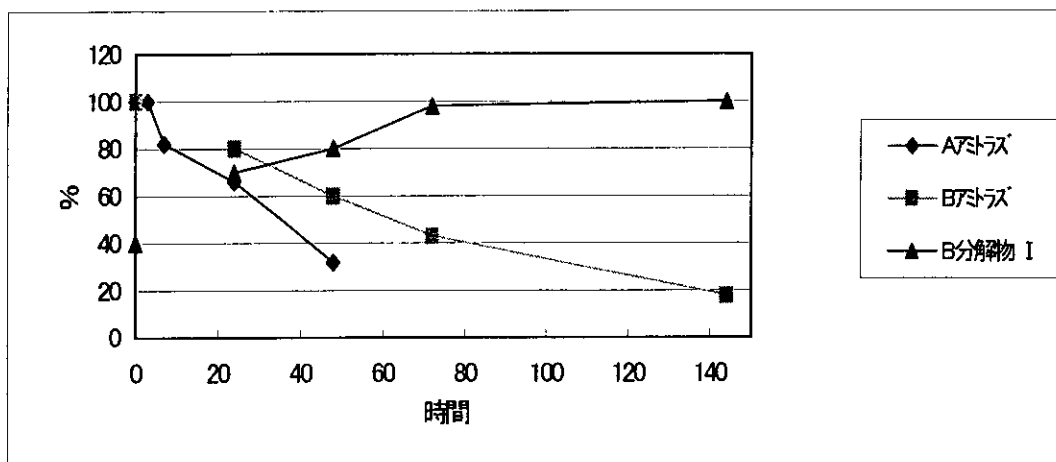


図-9 アミトラス及び分解物の時間変化

添加濃度が異なっているが、1日後には初期濃度の66~80%、2日後には32~60%まで減少した。

また、図には載せていないが、Bではアミトラズの減少とともに分解物I、IIが時間とともに増加し、6日(144時間)後にはIVも若干生成した。このときには分解物III、Vについては確認できなかった。

表一11、12に精製水中での変化を示した。図一9と同じく時間経過とともにアミトラズは減少したが減少割合は図一9よりも大きく、3日後には0時間の面積値の1%以下になった。さらに、この測定では分解物Iは検出されず、分解物IIが0時間からアミトラズの面積値の27~50%存在し、その後増加して

表一11 精製水中でのアミトラズの変化(pH7)

	濃度	0時間	1	3	6	24	48	72
アミトラズ	1 $\mu$ g/L	100.0	96.3	96.7	84.2	26.3	5.4	0.6
	5	100.0	97.7	8.6	76.5	27.4	5.8	0.5
分解生成物II	1	49.7	53.0	53.5	39.5	81.4	100.9	96.2
	5	26.8	34.9	41.2	32.0	65.8	71.1	63.3

いった。この傾向はアルカリ性(pH11)にしても変わらなかった(表一12)。

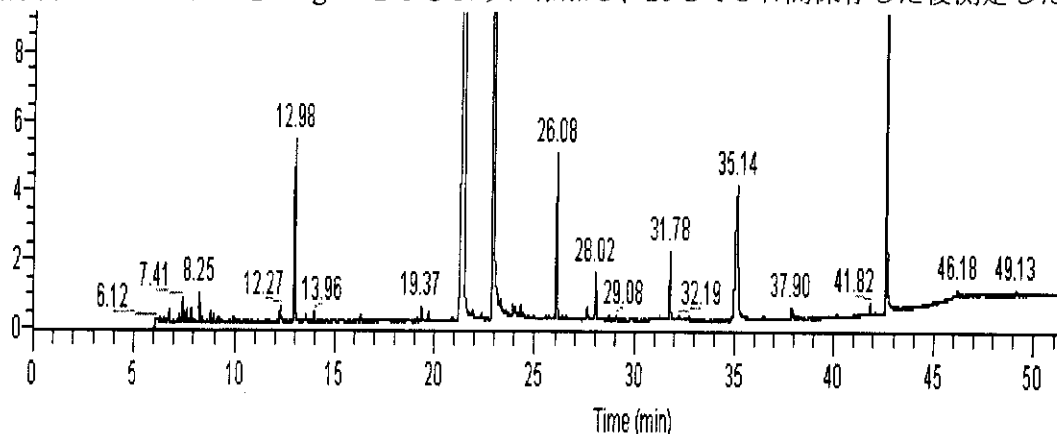
表一12 精製水中でのアミトラズの変化(pH11)

	濃度	0時間	6	24	48	72
アミトラズ	1 $\mu$ g/L	100.0	123.5	93.6	66.7	53.1
	5	100.0	95.3	83.4	57.7	44.5
分解生成物II	1	24.4	17.7	47.6	87.9	127.2
	5	11.6	12.9	30.4	54.7	87.5

このように、アミトラズは水溶液中では容易に分解し、時間経過とともに5種の分解物を生じる。今回の添加回収実験において各測定機関で回収率がばらついたのは、アミトラズ標準品を水溶液に添加してから回収操作が終了するまでの時間が異なったためと考えられる。

### 1. 3. 3 分解物の確認

精製水にアミトラズを1mg/Lとなるように添加し、20°Cで5日間保存した後測定した。



図一10 アミトラズとその分解物のクロマトグラム

リテンションタイム: 分解物I(12.98)、分解物II(21.50)、分解物III(22.93)、分解物IV(26.08)、  
分解物V(37.90)、アミトラズ(42.62)

カラム昇温条件: 50°C(1min.)→5°C/min.→275°C(8min.)