

農薬とその分析法

人類の活動による多数の化学物質の人為的生産・放出にともない、環境汚染、環境破壊などが社会問題になってからすでに久しい。

近年、そのような化学物質による環境汚染の一つとして、レジャー産業の増加にともなって発展したゴルフ場での農薬散布の問題があり、周辺住民におよぼす健康被害や河川・土壌の汚染の面から全国的な関心事となっている。この問題に対しては、環境庁と厚生省がそれぞれ具体的な安全対策として、使用量の多い30種の農薬成分に対し、ゴルフ場の排水口と上水源での水質に関する暫定的な指導基準を提示している。

本稿では、農薬による環境汚染の概要と、このような規制農薬成分の分析法の現状、特に当社で実施しているガスクロマトグラフ-質量分析（GC-MS）法と高速液体クロマトグラフ（HPLC）法を用いた分析法について紹介する。

農薬の種類、作用および毒性

農薬は、農作物や農産物に被害を与える生物を妨除するための薬剤の総称であって、生産技術における役割と労働力の需要の現状からみて、現在の農業にとって不可欠なものとなっている。

農薬の種類は化学構造上、有機塩素系、有機リン系、カーバメイト系、フェノキシ系、その他に区別され、作用あるいは用途の面から、殺虫剤、殺菌剤、除草剤、殺そ剤、生長調整剤などに分類されている。

農薬はその駆除対象生物の生存、繁殖に必要な基本的な代謝経路の中で、何らかの阻害作用をするように開発されている。例えば、殺虫剤は神経系の刺激伝達を、殺菌剤は細胞分裂を、また除草剤は光合成を阻害するものが多い。

農薬は駆除対象生物のみに有害で、農作物や人畜には無害であることが求められるが、しばしば毒性

に選択性がなく、人畜や生態系に影響を与えている。

人体における農薬中毒については、いろいろの症状が現れることが知られている¹⁾。主な農薬における急性中毒症状を第1表²⁾に示す。散布作業による中毒事故は現在でも殺虫剤によるものが大半を占め、さらに農薬製剤の有効成分以外の補助剤（界面活性剤、有機溶剤、粉体）の影響も無視できないといわれている²⁾。

また、有機リン系殺虫剤の中には、暴露後、長期間をおいて発症する『遅発性神経中毒』を示すものがある³⁾。慢性的中毒症状として視野が狭くなるなどの眼科的症状や、脂質過酸化による肝機能障害も指摘されており⁴⁾、その他、ジフェニルエーテル系の除草剤の中には変異原性のあるものが多いことが指摘されている⁴⁾。

このため、農薬は現在『農薬取締法』で厳しく規制されている。この農薬取締法では農薬の品質、効果、安全性、残留性などを確認し、農作物や人畜に被害をおよぼす農薬は販売・使用禁止とし、農業生産の安定化と国民の健康や生活環境を守ることが目的とされており、申請による登録制度が設けられている。この制度では登録保留基準と呼ばれるものがあり、薬効、環境保全などの観点から一定の基準に抵触する場合は申請しても登録が保留されている⁵⁾。なお現在、わが国で登録されている農薬の銘柄数は約6,300種あり、生産、輸入、出荷が広く国内外で行われている。

第1表 農薬の急性中毒症状

	化学構造別分類	中毒症状
殺虫剤	有機リン系 フェントロチオン、DDVP フェンチオン等	(コリンエステラーゼ活性値阻害)…頭痛、めまい、吐き気 唾液分泌過多→縮瞳、歩行困難、視力減衰、言語障害 →意識混濁、けいれん、肺水腫、血圧上昇
	カーバメイト系 メソミル、BPMC等	症状は有機リン系殺虫剤と同じだが、それよりも早く発症し、早く回復する
	ジチオカーバメイト系 (マンゼブ、ジネブ等)	呼吸器症状…喉頭痛、咳、痰 眼症状…結膜炎 皮膚症状…発疹、紅斑 腎炎症状…顔のむくみ、血尿
殺菌剤	有機塩素系(TPN)	ジチオカーバメイト系にほぼ同じ
	銅剤(ボルドー等)	嘔吐、下痢、黄疸、低血圧、昏睡、血尿
	有機ヒ素剤 (MAF等)	皮膚症状…角化症、色素沈着 全身症状…けいれん、頭痛、めまい、銅剤に同じ 慢性中毒では、多発神経炎、脱毛、鼻中隔穿孔
除草剤	フェノキシ系 (2,4-PA、MCP)	頭痛、めまい、胃痛→意識混濁、けいれん、体温上昇 脈拍増加、血圧降下、肝腎障害、皮膚障害
	ビビリジウム系 (バラコート、ジコート)	嘔吐、下痢、粘膜の炎症、意識障害→肝腎機能障害、 乏尿→呼吸困難、肺浮腫、肺炎
	アニリン系(リニロン等) ニトロフェノール系(DPC)	嘔吐、頭痛、下痢、メトヘモグロビン血症、皮膚粘膜刺激 発汗、代謝亢進、意識障害、メトヘモグロビン血症

(注) DDVP: ジクロロボス、BPMC: バッサ、TPN: クロロタロニル、MAF: メチルアルソン酸、MCP: フェノチオール、DPC: ジノキヤップ

B

B-1

1) 木根淵英雄: 日本公衛誌、Vol.29(1982)No.5, p.46

2) 農薬環境保全対策研究会編: 農薬登録保留基準ハンドブック—作物残留の分析法—(1990) 化学工業日報社

3) 農林水産省農蚕園芸局: 農薬中毒の症状と治療法(1984)

4) 安藤満ほか: 日農医誌、Vol.38(1989), p.908

5) 奥野俊博: 農薬の地域汚染、大気汚染研究協会、第17回近畿支部総会講演要旨集、平成2年9月、p.15

散布された農薬は、一般にその大部分が植物体に付着することなく地上にそのまま落下するか、大気中に飛散する。植物体に付着したものも、気象条件（風、雨など）によって土壌に移行する。

これらの直接使用した農薬は土壌への吸着、地下水中への溶出を繰返しながら、かんがい用水から河川、湖沼、さらに海へと流入する。水、または土壌中の農薬は、水の蒸発とともに大気中へ蒸散し、これが雨水に溶けて再び地表にもどる。このような複雑な過程を経て、農薬汚染が拡散し、循環している。

農薬の循環・拡散は、その物理・化学的ならびに生物化学的な安定度により消長が異なる。農薬

の土壌中での安定度は、農薬の種類、土壌の性質のほか、水分、通気性が関係し、また生息する生物にも左右される。

環境条件では温度、湿度の上昇、空気の移動が蒸発を促進させ、粘土質あるいは有機質に富んだ土壌は農薬を吸着し、蒸発を抑制する。

有機塩素系農薬は、物理・化学的ならびに生物化学的に安定で、一般にその変化の半減期は数カ月～数年の単位といわれている。有機リン系およびカーバメイト系農薬は、コロイド粒子（土壌）へ吸着しやすく、水中から急速に土壌に移行する。また、化学的に加水分解を受けやすいため、環境中における残留期間は比較的短いとされている⁶⁾。

6) 井上克弘：化学と生物、Vol. 7 (1971), p.596

農薬成分の抽出方法

農薬成分の一部は自然生態系に入り、魚介類や野生生物の体内に残留するが、これらの残留量は一般に超微量で、その分析にはppm (10^{-6})～ppt (10^{-12}) オーダーの量を対象とした分離・抽出、ならびに分析・測定技術が要求される。さらに農薬類は散布後、自然生態系で酸化、還元、加水分解、光分解、微生物による分解などの変化を受けて親化合物以外に各種化合物を生成することから、分析成分の数は非常に多くなる。また、これ

らの各種分解物、代謝物は、親化合物に比べて一般に極性が高くなることが多く、他の物質に吸着されやすくなるなどの理由から、分析成分の抽出、精製操作が複雑かつ困難となってくる。

したがって、これらの残留農薬成分を同一方法で一斉に抽出し、分析することは不可能であり、各種の抽出、精製法と測定法の組合せが実施されている。

当社でも農薬成分の分析法についていろいろの検討を行い、ゴルフ場などでの使用が問題となっているものを中心に、約60成分について分析法を確立した。

これらの抽出・精製操作は、有機溶剤を用いる抽出法が主流を占め、一般的に水試料の場合は多成分を同一操作で精製することが可能であるために、その抽出・精製操作は容易であるが、特定の試料および成分については、メチル化→カラムクロマトグラフィー→GC-MSなどの方法が採用されるものもある。

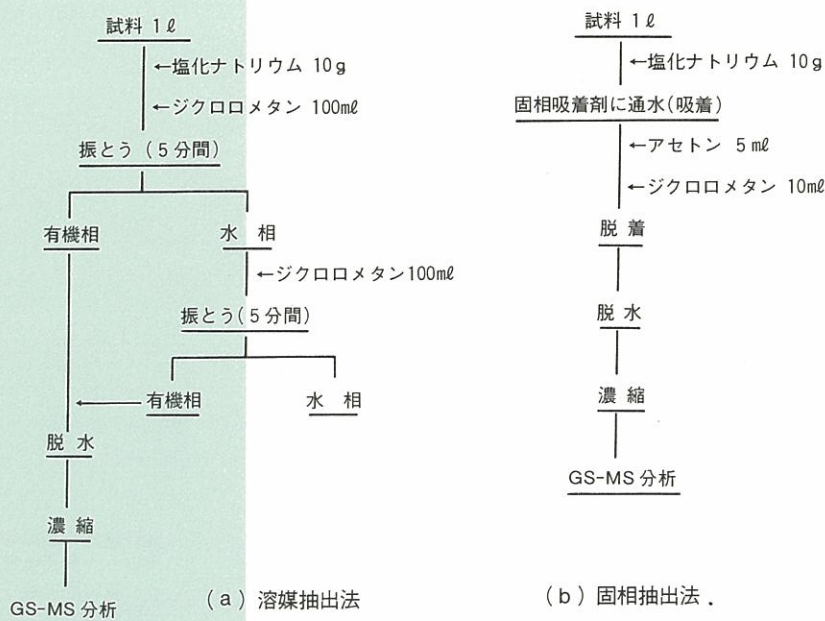
第1図の(a)にジクロロメタンを用いる有機溶媒抽出法の操作フローを示す。また、第1図(b)には、操作が簡便で有機溶剤の使用量も少ない方法として、当社で確立した固相吸着剤を用いた固相抽出法⁷⁾の操作を示す。

農薬成分の測定法

① ガスクロマトグラフ (GC) 法

GCによる農薬分析は、農作物などを対象に広く用いられてきたため、詳細な情報が蓄積されている。GC分析法では、ガス化した試料を分離カラムに通して成分別に分離しながら検出するが、

7) 倉谷聡ほか：日本分析化学会第52回分析化学討論会1991年5月, p.333



第1図 農薬成分の抽出・分離方法

その検出器にはいろいろなものが使用され、それらは農薬成分の化合物を構成している特定の元素に対して感度の高いものが選択される。現在、農薬分析に活用されている主な検出器は、蛍光光度検出器（FPD：リンおよび硫黄選択性）、熱イオン化検出器（NPD または FTD：窒素およびリン選択性）、電子捕獲検出器（ECD：ハロゲン元素選択性）である。第2表に農薬に対して環境庁ならびに厚生省から出されている、排出水の暫定指針値と水道水の水質目標を示し、さらにこれら进行分析する場合の各検出器の適合性を後述の GC-MS 法、HPLC 法も含めて示す。

農薬はそれ自身が熱、空気、水などの作用で酸化反応や分解反応を起こしやすい構造を有している化合物であり、すべての農薬を熱を利用して試料をガス化する GC 法で分析することは不可能である。特に、化合物の分解温度を十分に考慮して測定を行う必要がある。また、分離カラムも一種類ですべての農薬を分析することは不可能である。

GC 分析では、目的成分の物理的、化学的性質、使用するカラム液相の極性やカラム内面処理、カラム充填剤の素材などを十分に吟味して使用する必要がある。これらの選択を誤れば、目的成分が GC の注入口や、カラムの内部で分解したり、各試料のピークの分離が不十分あるいは全く検出されない場合が生ずる。

GC 分析法は、標準試薬の分離カラムを通過するときの保持時間を比較して化合物を定性するために、実試料の分析の際に定性が不十分である場合がある。GC 分析は分離カラムの開発（パックドカラム→キャピラリーカラム）が急速に進展し、各成分の分離性能は向上したが、各物質の保持時間のみを基準に定性するため、目的成分以外の他成分が混入して、ピークの分離不能および重複が起こるときには、定性機能が阻害されるために正確な分析ができない場合がある。

② ガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）法

GC-MS 法は、質量分析計を GC の検出器とする分析法である。測定は、全イオンモニタリング（SCAN）および選択イオンモニタリング（SIM）の2種類の検出方法により行われる。

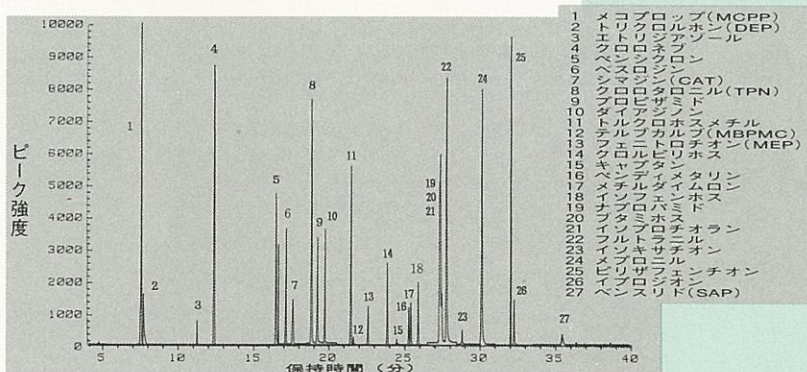
(1) 全イオンモニタリング（SCAN）

SCAN 測定モードでは、クロマトグラフの進行中、設定した質量範囲内で質量スペクトルの走査を繰返して、その全イオンの強度を検出しながらクロマトグラムを得る。第2図は農薬の標準混合試料の27成分を同時に測定した SCAN クロマトグラムを示したものである。

第2表 農薬に対する基準値と分析法の適合性

種類	No.	農 薬 名	基準値 (mg/ℓ)		GC				HPLC	
			排水	水道水	MS	FTD	ECD	FPD	UV	
殺虫剤	1	イソキサチオン	0.008	0.08	○	○	○	○	○	
	2	イソフェンホス	0.001	0.01	○	○	○	○	○	
	3	クロルピリホス	0.004	0.04	○	○	○	○	○	
殺菌剤	4	ダイアジノン	0.005	0.05	○	○	○	○	○	
	5	トリクロロホス (DEP)	0.03	0.3	○	○	○	○	○	
	6	フェニトロチオン (MEP)	0.01	0.1	○	○	○	○	○	
殺草剤	7	ピリダフェンチオン	0.002	0.02	○	○	○	○	○	
	8	イソプロチオラン	0.04	0.4	○	○	○	○	○	
	9	イプロジオン	0.3	3	○	○	○	○	○	
殺菌剤	10	エトリジアゾール(エクロメゾール)	0.004	0.04	○	○	○	○	○	
	11	オキシ銅 (有機銅)	0.04	0.4	○	○	○	○	○	
	12	キャブタン	0.3	3	○	○	○	○	○	
殺菌剤	13	クロロタニール (TPN)	0.04	0.4	○	○	○	○	○	
	14	クロロネブ	0.05	0.5	○	○	○	○	○	
	15	チウラム (チラム)	0.006	0.06	○	○	○	○	○	
殺菌剤	16	トリクロホスメチル	0.08	0.8	○	○	○	○	○	
	17	フルトラニル	0.2	2	○	○	○	○	○	
	18	ベンシクロン	0.04	0.4	○	○	○	○	○	
殺菌剤	19	メプロニル	0.1	1	○	○	○	○	○	
	20	アジラム	0.2	2	○	○	○	○	○	
	21	シマジン (CAT)	0.003	0.03	○	○	○	○	○	
殺菌剤	22	テルブカルブ (MBPMC)	0.02	0.2	○	○	○	○	○	
	23	ナプロバミド	0.03	0.3	○	○	○	○	○	
	24	ブタミホス	0.004	0.04	○	○	○	○	○	
殺菌剤	25	プロピザミド	0.008	0.08	○	○	○	○	○	
	26	ベンスリド (SAP)	0.1	1	○	○	○	○	○	
	27	ベンフルラリン (ベスロジン)	0.08	0.8	○	○	○	○	○	
殺菌剤	28	ペンディメタリン	0.05	0.5	○	○	○	○	○	
	29	メコプロップ (MCP)	0.005	0.05	○	○	○	○	○	
	30	メチルダイムロン	0.03	0.3	○	○	○	○	○	

(注) 基準値は平成2年5月および平成3年7月に環境庁ならびに厚生省から出された通達に基づいたものであり、排水では指針値、水道水では水質目標とされている。
()内は農薬成分の別称を示す。



第2図 GC-MSによる27農薬成分のSCANクロマトグラム

クロマトグラムの時間軸は質量スペクトルの走査の集積であり、各走査にはそのときの質量スペクトルが情報として含まれている。たとえばクロマトグラムの24のピーク位置の質量スペクトルの情報を解析すれば、容易にそれがメプロニルであることが確認できる。このように、SCANは主としてクロマトグラムの測定、および分離した成分の物質の同定を目的に使われることが多い。

(2) 選択イオンモニタリング（SIM）

SIMは選択した1個または複数の特定質量数のイオンの信号強度によってクロマトグラムを得る方法である。

SCANではモニターするイオンの数が多いため、成分ごとのデータの取込み量が分散し、感度が低下する。しかし、SIMではクロマトグラムの時間帯ごとにモニターイオンを切替えて逐次イオンを測定する方法を用いるために、SIMはSCANに比較して数百～数千倍の感度が得られ、既知の物質の微量分析に適している。

当社で使用している装置では、クロマトグラフの開始から終了までの時間帯を最大20グループに分割することができ、さらに各グループごとに10

個までのイオンチャンネルを設定でき、全部で200種のイオンが測定可能である。

GC法に比べてGC-MS法の特徴は、クロマトグラム上でピークの重複があっても、それらの成分を分別定量することが可能である(第2図ピーク19、20、21参照)。この場合、重複した成分の質量スペクトルからそれぞれ異なるモニターイオンを選択し、SIMモードでクロマトグラムの分離を行い、各成分を定量することが可能である。

(3) 定量分析

定量分析は通常SIMモードで測定を行い、分析対象となる農薬試料の質量スペクトルから定量・定性用のモニターイオン(ターゲットイオンとリファレンスイオン)を選択し、それによってクロマトグラムのピーク面積を測定して定量する。ターゲットイオンは定量用であり、化合物に

特有なイオンで、ピーク強度の高いものを選ぶことが重要である。また、リファレンスイオンはターゲットイオンとの強度比を確認しながら定性するものであり、同様に強度の強いピークであることが必要である。

第3図には、クロロネブの質量スペクトルと検量線の一例を示す。

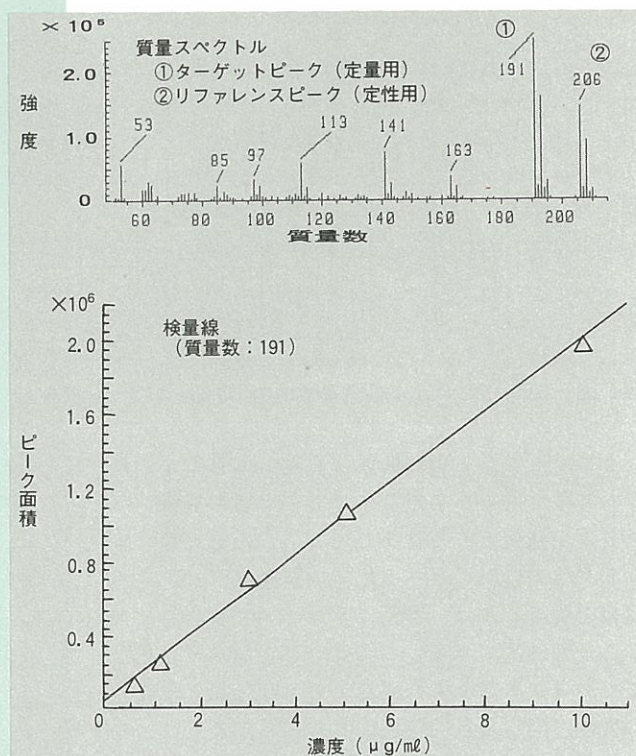
③ 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法

HPLC分析法は、揮発性の極めて低い物質(アシュラム、オキシ銅、チウラムなど)をはじめ、比較的揮発性の低いイプロジオンおよびペンシリドなどGC、GC-MSによる直接分析が困難な物質の定量に適用される。

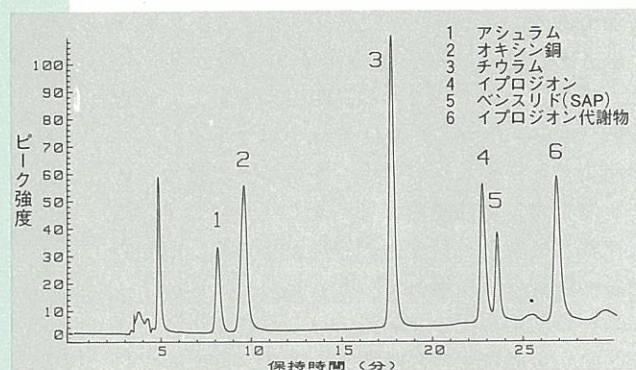
しかし、HPLCの分野で最も広く使用されているシリカゲル系のカラムでは、定量が困難であり、さらにポリマー系のカラムでも、スチレンベースのカラムはピークがブロードになる傾向がある。HPLC法の場合でも分離カラム、溶離液の選択は分離分析においてGC法と同様に非常に重要である。したがって、農薬成分の特異性から従来は各成分ごとに分析条件を設定し、定量することが常法であった。

通常HPLCの検出器には単波長紫外・可視吸光(UV)検出器を使用するが、当社ではダイオードアレイ検出器(190nmから600nmまでを連続的に測定)を使用し、カラムにアクリル系メタクリルの親水性ポリマーをベースとした分離カラムを使用することによって、1種類の分離カラムで溶離する農薬成分ごとに、波長を自動的に選択し、多成分一斉分析方法を確立した。

第4図にHPLC法による6農薬成分のクロマトグラムを示す。



第3図 クロロネブの質量スペクトルと検量線



第4図 HPLCによる6農薬成分のクロマトグラム

農薬をはじめとする有害物質の分析は、その分析値によって環境評価を行うため、得られる値はより精度の高いことが常に要求される。環境への残留性や生体蓄積性の問題などから、新たな農薬類が次々と開発される中で、環境をありのままに評価するためには、効率のよい多成分一斉分析を採用することが重要である。

また、現時点では最高の技術であっても、各分野の分析技術の進歩はめざましく、GC-MS、HPLC法以外にも、最近、原子発光検出器(AED)を組合わせたGC-AEDなどの超微量分析法が多成分一斉分析の可能な方法として適用されつつある。したがって、分析方法の知識をもつと同時に、臨機応変に各種の技術を応用し、対処することが今後、重要な課題である。

[環境分析室 佐川福雄・倉谷聡]