

除草剤 2, 4-D の誘導体化に関する検討

大窪かおり

要 旨

内分泌攪乱化学物質として疑いが持たれている除草剤 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D) について当所でこれまで採用してきたブチルエステル誘導体化法に代わり、より簡便で溶媒使用量の少ないメチルエステル誘導体化法を検討した。

キーワード：内分泌攪乱化学物質、除草剤、2,4-D、メチルエステル

はじめに

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D) は、内分泌攪乱化学物質として環境省の SPED98 にリストアップされた除草剤である。佐賀県内でも使用実績があることから、平成 11 年度から水質調査を継続して実施している。当所における本物質の分析方法は、農薬等の環境残留実態調査分析法¹⁾に示されたブチルエステル化が採用されているが、操作が煩雑で多量の有機溶媒を使用することから、分析にかかる時間及びコストの削減を目的としてメチルエステル誘導体化を検討した。本報告では従来のブチルエステル化とメチルエステル化の比較を試みた。

試薬

アセトン：残留農薬試験用 5000

n-ヘキサン：残留農薬試験用 5000

ジエチルエーテル：残留農薬試験用 5000

塩酸：特級

n-ブタノール：クロマトグラフ用

塩化ナトリウム：残留農薬試験用

炭酸水素ナトリウム：特級

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

水酸化ナトリウム：特級

三フッ化ホウ素エーテル錯体：特級

水：ミリ Q 水を使用。

ブチル化試薬：三フッ化ホウ素エーテル錯体 2g をブタノール 6ml に溶かした。

メチル化試薬：トリメチルシリルジアゾメタン (10%ヘキサン溶液)

分析法

各誘導体化の前処理法を図 1、2 に示す。

2,4-D の市販品は 2,4-D の塩及びエステル両方があるため、最初に加水分解を行い、酸性条件下で 2,4-D を抽出する。メチルエステル化には、トリメチルシリルジアゾメタンを用いた。外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルではメチル化試薬として N-メチル-N'-ニトロ-N-ニトロソグアニジンを採用している²⁾が、爆発性があるためより安全性の高い方法を採用すべきとの理由による。³⁾

メチルエステル誘導体のクレンジングについてはシリカゲル及びフロリジルのミニカラムを検討を行ったが、シリカゲルカラムではクレンジング効果がなかったためフロリジルカラムを採用した。⁴⁾

検出限界値の算出は、暫定マニュアルの目標検出限界の 4 倍相当濃度で各々 7 回ずつ添加回

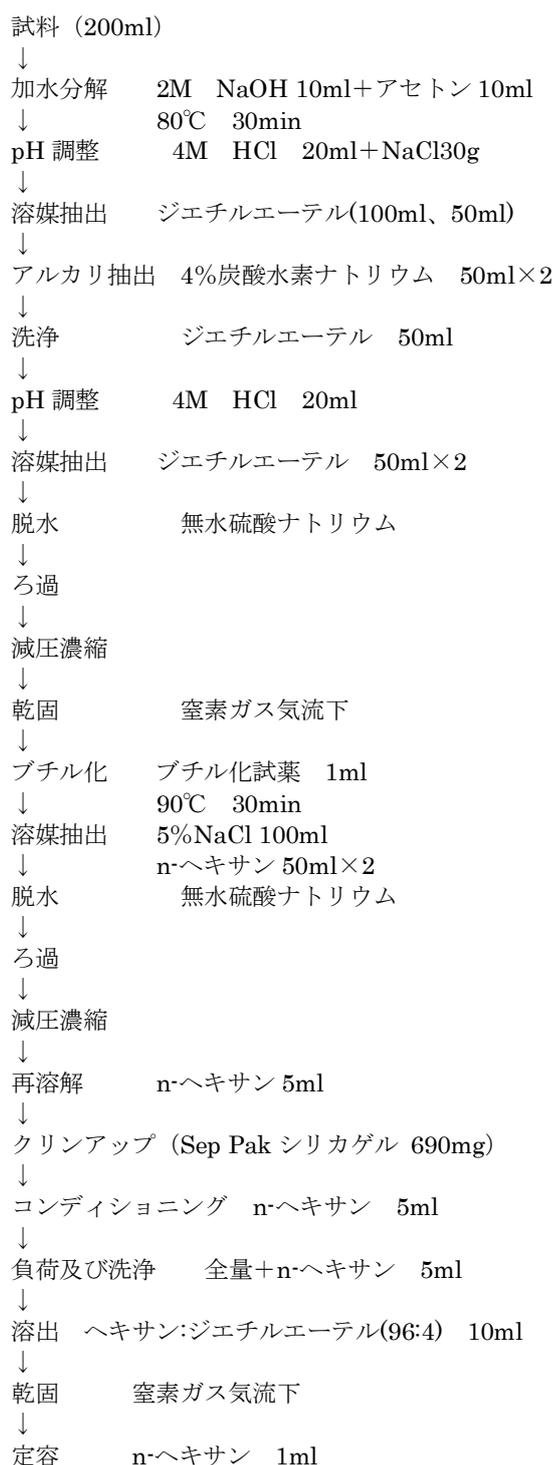


図1 ブチルエステル化前処理フロー



図2 メチルエステル化前処理フロー

収試験を実施し、下記の式により求めた。⁵⁾

$$\text{検出限界値 } (\mu\text{g/L}) = t * \sigma / \text{試料量 (L)}$$

t : 1.934 (n=7, 危険率 5%)

σ : 標本標準偏差

結果と考察

各誘導体化における検出限界及び回収率を表1に示す。いずれも暫定マニュアル示された目標下限値である 0.05 μg/L を下回り、かつ良好な回収率を得た。

表 1

	平均回収率	変動係数	検出限界値 (μg/L)
ブチルエステル	100%	9%	0.037
メチルエステル	97%	11%	0.042

メチルエステルについて実試料及び実試料への添加試験のクロマトグラムの一例を図3、4に示す。大きな妨害はなく実用上の問題はないと考えられる。

以上のことから、トリメチルシリルジアゾメタンを用いた 2,4-D のメチルエステル化法は時間、コストの両面で従来のブチルエステル化法よりも優れており、かつ分析精度も同等であることから、本法による分析を十分適用できると考える。今後は更に溶媒使用量を削減するため、暫定マニュアルでは問題があると指摘され²⁾採用されなかった固相抽出法の検討も必要と考える。

文献

- 1) 農薬等の環境残留実態調査分析法,33(2000)
- 2) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル,IX-7(1998)
- 3) Chem.Pharm.Bull.,29,1475(1981)
- 4) 兵庫県衛生研究所年報,32,143(1997)

5)モニタリング調査マニュアル,環境省

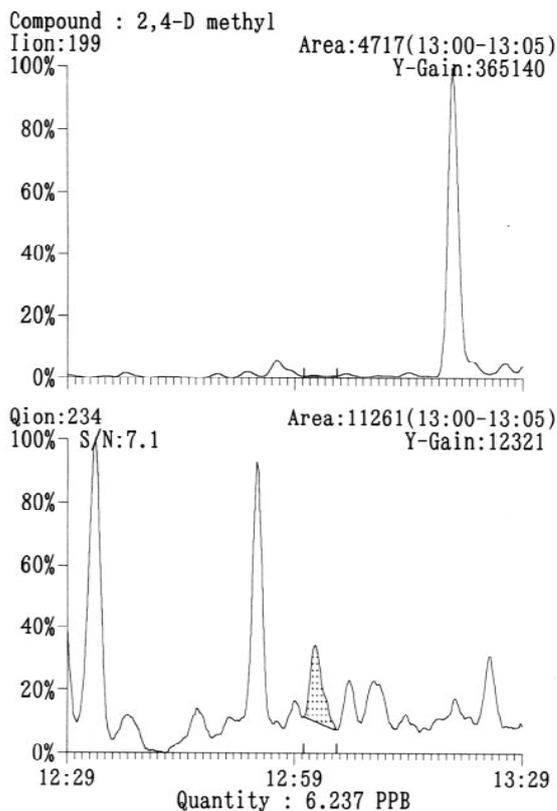


図 3 実試料(河川水)のSIMクロマトグラム

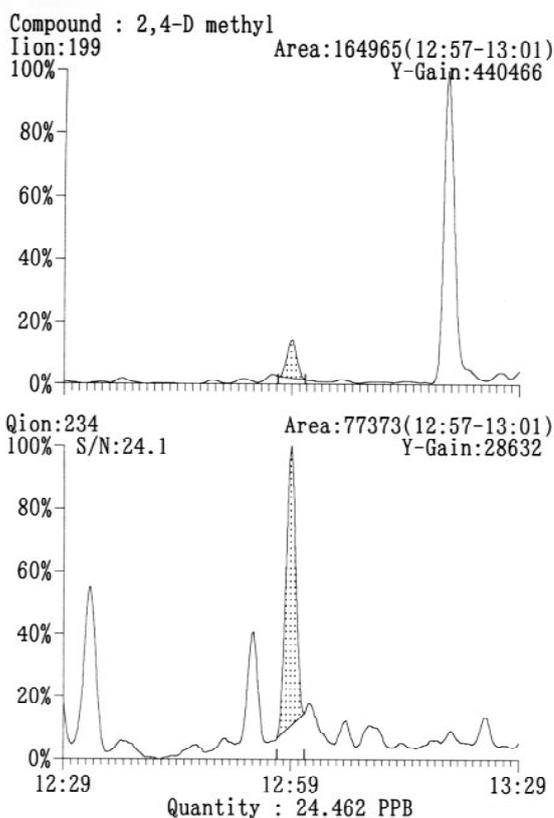


図 4 添加試料のクロマトグラム