

化学物質による汚染の調査手法に関する基礎的研究 (第2報)

—ゴルフ場農薬について—

Fundamental Studies on the Research Methods of the Pollutions by Chemical Substances (II) —Pesticides in Golf Courses—

古川 恵美
Emi FURUKAWA

久保 正弘
Masahiro KUBO

日野 康良
Yasuyoshi HINO

増井 武彦
Takehiko MASUI

三好 健治
Kenji MIYOSHI

ゴルフ場使用農薬44種について、抽出法、測定方法等を検討した。全物質を効率よく分析するには4系統の分析操作が必要であった。そのうち抽出後誘導体化、あるいは分解処理等を必要としたのは、チオファネートメチルのみであり、その他43種の農薬については溶媒あるいは固相による抽出操作のみで分析が可能であった。添加回収実験では、チウラム(回収率49%)を除く43種の農薬ではほぼ70%以上の良好な結果が得られた。今回検討を行った44種については、ゴルフ場農薬の暫定指導指針値のある30項目、環境基準項目、及び要監視項目の全てを含んでおり、今後、十分活用可能である。

はじめに

ゴルフ場農薬が環境問題の一つとして取り上げられて久しい。香川県においても昭和63年度からこれらの調査を行っており、県内ゴルフ場で使用されている農薬のうち、主要なものについては当センターで水質検査を行ってきた。現在では、30種の農薬について暫定指導指針¹⁾が、また、要監視項目²⁾も含め環境基準改正³⁾に伴い幾つかの農薬について環境基準が設けられたことなどから、多種の項目を迅速に分析することが必要になってきた。すでにGC/MS、HPLCを用いた多項目同時分析法が多く報告^{4),5),6),7),8)}されている。また、著者らもすでに一部農薬についての同時分析法に関する報告^{9),10)}をしているところである。しかし、同時分析法の検討がなされていない農薬も数多くある。そこで暫定指導指針値のある30項目、環境基準項目及び要監視項目等44種の農薬の同時分析法について検討を行ったのでその結果について報告する。

分析方法

1. 分析対象農薬

分析対象農薬44種を表1に示す。

2. 試薬

- 1) 農薬標準品：和光純薬, Riedel-de Haën, ナイゲン, ダウエランコ日本, 住友化学, チバガイギー,

日本モンサント, 東ソー, 林純薬, ジーエルサイエンス社製の農薬標準品を使用した。

- 2) 内部標準：Aldrich Chem. Co.製のアントラセン-d₁₀及びC.I.L製のパ-テルフェニル-d₁₁を使用した。
- 3) 固相抽出カートリッジ：YOKOGAWA製のSPE-GLF (6ml, 500mg) 及びMILLIPORE製のSep-Pak Plus PS-2 を使用した。
- 4) その他の試薬：ジクロロメタン, アセトン, アセトニトリル, 無水硫酸ナトリウムは和光純薬製の残留農薬試験用を使用した。塩化ナトリウム, 塩酸, 酢酸, りん酸, 水酸化ナトリウム, リン酸二水素カリウム, EDTA-2Na は和光純薬製の特級試薬を使用した。

3. 装置

- 1) GC/MS：HP5890 SERIESII, JEOL JMS-SX102A
- 2) HPLC：HITACHI L-6000 Pump, L-4250 UV-VIS Detector
HITACHI L-6200 Intelligent Pump,
L-3000 Photo Diode Array Detector

4. GC/MS及びHPLCの測定条件

1) GC/MS測定条件 ①

カラム : SPB-5 0.32mm×30m 0.25 μ m
カラム温度 : 70°C(1min)→(15deg/min)→160°C(0min)
→(10deg/min)→280°C(6min)
注入口温度 : 240°C (スプリットレス)
キャリアガス : He 14psi

GCインターフェイス：260°C インレットパイプ：250°C
 イオン 源温度：260°C イオン化電流：300 μA
 イオン 化電圧：70eV 加速電圧：10kV

FLOW : 0.8ml/min
 検出波長 : 282nm

2) GC/MS測定条件 ②

カラム : PTE-5 0.25mm×5m 0.25μm
 (プレカラム : 0.53mm×1m)
 カラム温度 : 60°C(1min) - (20deg/min)
 -275°C(6.5min)
 注入口温度 : 90°C(0.5min) - (50deg/min)
 -270°C(5.5min) (オンカラム)

キャリアガス: He 4.5psi

他の条件は①と同じ

3) GC/MS測定条件 ③

注入口温度: 240°C (スプリットレス)
 他の条件は②と同じ (ただし, プレカラムなし)

4) HPLC測定条件 ①

カラム : Waters GOLF PAK 6mm×150mm
 カラム温度: 40°C
 溶離液 : 50mMKH₂PO₄ (pH3.3) : CH₃CN
 = 55 : 45
 FLOW : 2.0ml/min
 検出波長 : 270nm(0-4min) - 228nm(4-7min)
 -220nm(7-30min)

5) HPLC測定条件 ②

カラム : HITACHI GEL 3056 4mm×150mm
 カラム温度: 40°C
 溶離液 : 0.1%EDTA-2Na/50mMKH₂PO₄
 (pH3.5) : CH₃CN = 60 : 40

5. 分析方法

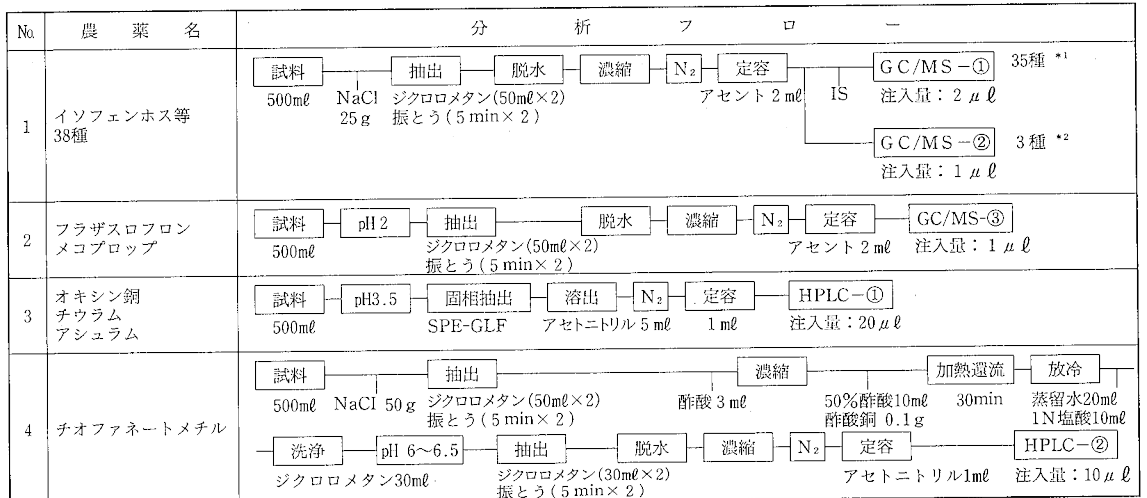
分析方法を表2に示す。

表1 分析対象農薬

用途	農	薬	名
殺	イソフェンホス	ダイアジノン	
	ジクロロボス (DDVP)	フェニトロチオン (MEP)	
虫	クロルピリホス	イソキサチオン	
	ピリダフェンチオン	E.P.N	
剤	フェノブカルブ (BPMC)	トリクロロホン (DEP)	
	クロロネブ	イソプロチオラン	
殺	イプロベンホス (IBP)	プロピコナゾール*	
	フェナリモル*	メタラキシル*	
菌	エトリジアゾール	フルトラニル	
	ベンシクロン	メプロニル	
剤	クロロタロニル (TPN)	イプロジオン	
	トルクロホスメチル	オキシニ銅	
除	キャプタン	チウラム	
	トリフルミゾール*	チオファネートメチル*	
草	ベンフルラリン	チオベンカルブ	
	シマジン (CAT)	メチルダイムロン	
剤	テルブカルブ (MBPMC)	ナプロバミド	
	ジチオビル*	ピリプチカルブ*	
剤	ペンディメタリン	ペンスリド (SAP)	
	ブタミホス	フラザスフロソ*	
剤	クロロニトロフェン (CNP)	メコプロップ (MCPP)	
	プロピザミド	アシユラム	

*: 暫定指導指針, 環境基準等の設定のない農薬

表2 分析方法



*1: イソフェンホス, ジクロロボス, クロルピリホス, ピリダフェンチオン, フェノブカルブ, ダイアジノン, フェニトロチオン, イソキサチオン, クロロネブ, イプロベンホス, フェナリモル, エトリジアゾール, ベンシクロン, クロロタロニル, トルクロホスメチル, キャプタン, トリフルミゾール, イソプロチオラン, プロピコナゾール, メタラキシル, フルトラニル, メプロニル, ベンフルラリン, シマジン, テルブカルブ, ジチオビル, ペンディメタリン, E.P.N, ブタミホス, クロロニトロフェン, プロピザミド, チオベンカルブ, メチルダイムロン, ナプロバミド, ピリプチカルブ
 *2: DEP, ペンスリド, イプロジオン

結果及び考察

1. GC/MSによる測定について

今回の対象農薬のうちGC/MS測定を行ったのは40種である。それらの分析方法は表2に示すとおりであり、前処置方法として2系統、GC/MSの測定方法として3系統に分類することができた。

まず方法1として、第1報¹⁰⁾で報告したフェナリモル等6種の指針値外農薬及び指針値等の設定のある32種の農薬の前処理としてはジクロロメタン抽出を行った。そのうち35種の測定には微極性の30mカラムを用いスプリットレス注入法で測定を行った。TICを図1に示す。第1報で使用したカラムはPTE-5 (0.25mm×30m, 0.25 μ m)であったが、今回感度を上げるために径の太い同極性のカラムであるSPB-5 (0.32mm×30m, 0.25 μ m)を使用した。その結果、GC/MS測定には支障はないが、第1報では分離していたジチオピルとフェニトロチオンあるいはフルトラニルとイソプロチオラン等は分離しなかった。一方DEP、イプロジオンについては、GC/MS

測定条件①に示したスプリットレス注入法では分解物がみられ(図2)また、ベンズリドについては検出可能であるが感度が不十分であることから、GC/MS測定条件②で示した微極性の5mショートカラムを使用しオンカラム注入法により分析を行った。そのTICを図3に示す。なお、この抽出方法ではアセフェートが同時に抽出されることはない⁹⁾が、アセフェートとDEPとはカラムの保持時間が接近しているためGC(FPD)測定では注意を要する。

方法2については第1報で少し述べたように、フラザスルフロンとメコプロップの同時分析が可能であった。第1報の段階では、メコプロップのメチル化¹¹⁾なしではGC/MS測定が困難であったが、ショートカラムを使用することにより測定可能となった。そこで、これらの2種の農薬については前処理として酸性下でジクロロメタン抽出を行い、微極性ショートカラムを用いてスプリットレス注入法で測定を行った。

以上の分析方法による、河川水を用いた添加回収実験を行った結果を表3に示す。変動係数が若干高いものもあるが、全体として良好な回収率が得られた。

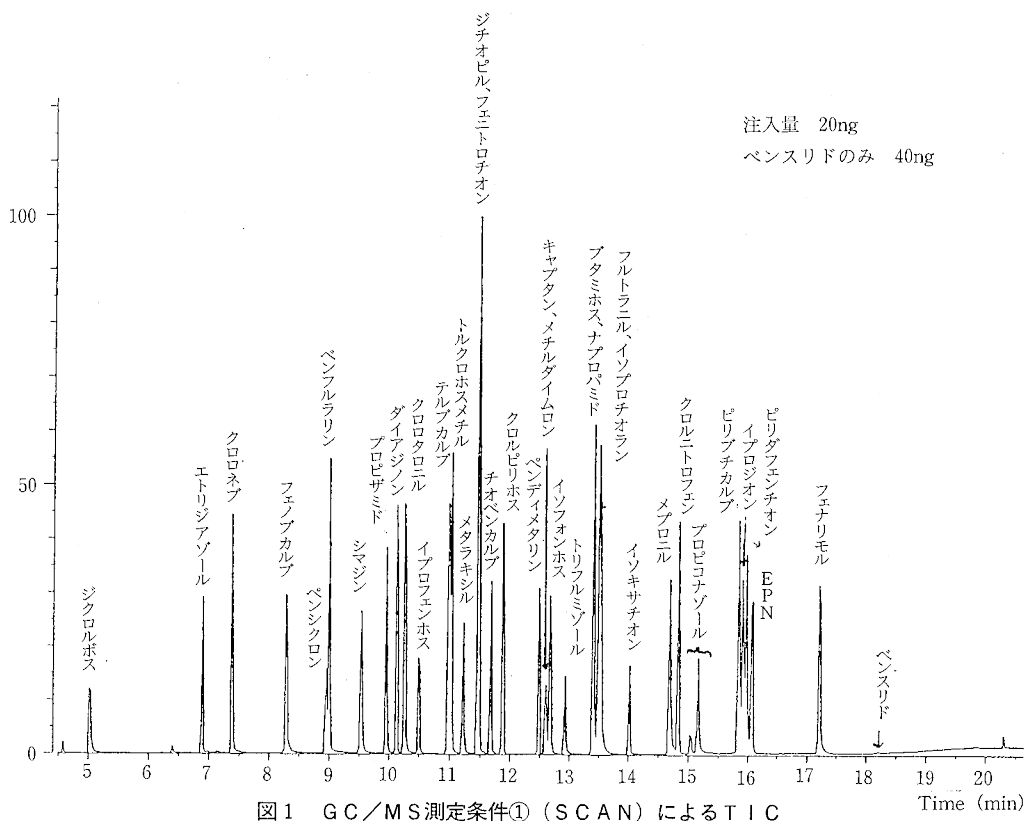


図1 GC/MS測定条件① (SCAN) によるTIC

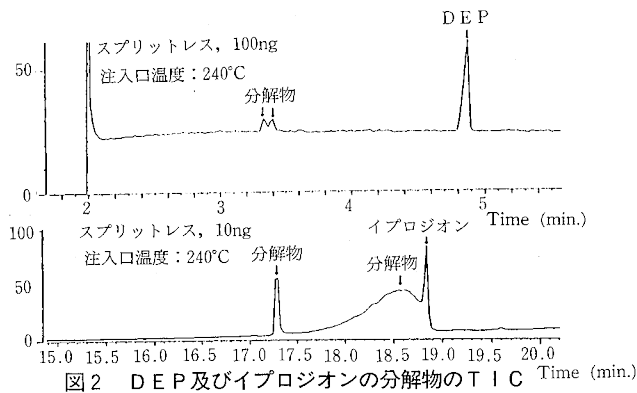


図2 DEP及びイブプロジオンの分解物のTIC Time (min.)

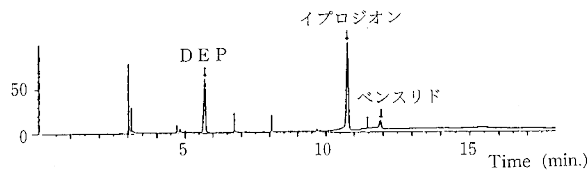


図3 GC/MS測定条件②によるTIC

表3 添加回収結果

用途	農薬名	方法	モニターイオン	試料濃度 (μg/l)	回収率 (%)	CV (n=5*) (%)
殺虫剤	イソフェンホス	1	213,121	2	88	6.4
	ジクロルボス (DDVP)	1	109,220	2	76	1.6
	クロルピリホス	1	197,314	2	87	5.4
	ピリダフェンチオン	1	340,199	2	96	3.7
	フェノプカルブ (BPMC)	1	121,150	2	89	5.4
	ダイアジノン	1	304,179	2	87	9.1
	フェニトロチオン (MEP)	1	277,260	2	81	6.1
	イソキサチオン	1	105,313	2	101	3.3
	EPN	1	157,323	2	95	5.2
	トリクロルホン (DEP)	1	109,145	2	68	0.7
殺菌剤	クロロネブ	1	191,206	2	73	3.3
	イブロベンホス (IBP)	1	204,91	2	91	9.0
	フェナリモル	1	251,330	2	95	8.6
	エトリジアゾール	1	211,183	2	77	5.4
	ペンシクロン	1	125,209	2	91	5.7
	クロタロニル (TPN)	1	266,264	2	77	4.0
	トルクロホスメチル	1	265,267	2	84	4.4
	キャプタン	1	79,149	2	78	5.7
	トリフルミゾール	1	278,206	2	86	5.7
	イソプロチオラン	1	162,290	2	83	8.4
	プロピコナゾール	1	173,259	2	82	11
	メタラキシル	1	206,249	2	86	6.2
	フルトラニル	1	173,323	2	86	4.0
	メプロニル	1	119,269	2	84	7.3
イブプロジオン	1	314,187	2	83	1.6	
除草剤	オキシシン銅	3	—	8	108	8.6
	チウラム	1	—	2	49	17
	チオファネートメチル	4	—	10	100	0.4
	ベンフルラリン	1	292,264	2	79	3.5
	シマジン (CAT)	1	201,186	2	102	2.5
	テルブカルブ (MBPMC)	1	205,220	2	84	2.4
	ジチオビル	1	354,306	2	87	4.5
	ペンディメタリン	1	252,162	2	83	3.7
	ブタミホス	1	286,200	2	72	7.4
	クロルニトロロフェン (CNP)	1	317,287	2	95	5.8
プロピザミド	1	173,255	2	90	5.0	
チオベンカルブ	1	257,100	2	79	8.6	
メチルダイムロン	1	107,268	2	95	6.8	
ナプロバミド	1	271,128	2	87	6.8	
ピリプチカルブ	1	165,330	2	90	3.4	
ベンズリド (SAP)	1	215,131	2	95	2.8	
フラザスルフロン	2	231,300	2	71	1.1	
メコプロップ (MCP P)	1	142,214	2	90	6.2	
アシユラム	3	—	2	96	6.4	

*: オキシシン銅、チウラム、アシユラムはn=4

2. HPLCによる測定について

方法3として、オキシシン銅、チウラム、アシュラムの3種の農薬は固相抽出法⁹⁾を検討した。固相抽出カートリッジとしてSPE-GLFとSep-Pak Plus PS-2の2種について検討を行った結果、チウラムの回収率(蒸留水)がSPE-GLFで81%、PS-2で51%とSPE-GLFの方が良好であったのでこちらを採用した。また、河川水を試料水とすることから、カートリッジの充填剤の上によく洗浄した石英ウールをのせ、SSによる目詰まりを軽減するようにした。

河川水を用い、方法3による添加回収実験の結果を表3に示す。オキシシン銅、アシュラムについては良好であったが、チウラムについては回収率が49%(CV=17%)とあまり良くなかった。ちなみに、同じ河川水をジクロロメタンで液-液抽出を行った結果は、回収率69%(CV=4.5%, n=4)であった。HPLCのチャートを図4に示す。

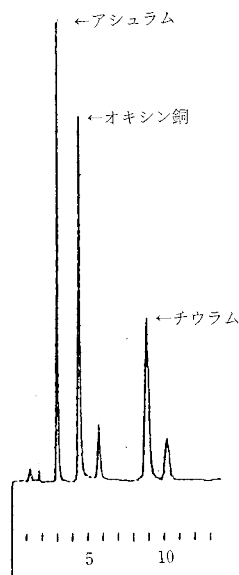


図4 HPLC測定条件①によるクロマトグラム

方法4として、分解物がベノミル¹⁰⁾と同じMBCであるチオファネートメチル^{12), 13)}についての分析方法の検討を行った。ジクロロメタンで抽出したチオファネートメチルを触媒の存在下30分間加熱還流し、変換されたMBCを酸性下でジクロロメタン洗浄の後、水層を中性に戻しジクロロメタンで抽出しHPLC測定を行った。チオファネートメチルのMBCへの変換率は100%ではない(今回の実験では75%)ので、検量線はチオファネートメチルを2~10 μ gの範囲で数点とり、MBCへの変換反応以降の操作を行い作成した。添加回収実験の結果は100%(CV=0.4%)と非常に良好であった。

ま と め

暫定指導指針値及び環境基準が設けられている農薬等44種について分析方法の検討を行い、次のことがわかった。

1. 44種の農薬を効率よく分析するには4系統に分類する必要があった。試料水として河川水を使用し回収率を求めた結果、溶媒抽出では約70%以上の回収率が得られたが、固相抽出ではチウラムのみ回収率49%と十分ではなかった。
2. 43種の農薬については誘導体化あるいは分解処理を必要とせず、抽出操作のみで分析が可能であった。そのうち38種の農薬についてはジクロロメタンによる一斉抽出が可能であった。また、DEP、イプロジオン、ペンスリド、フラザスルフロン、メコプロップ等の測定にはショートカラムが有効であった。
3. 誘導体化あるいは分解処理を必要としたのは、チオファネートメチルの一種であり個別に分析の必要があった。これについては非常に良好な回収率が得られた。

著者らがすでに報告しているアセフェート、ヒドロキシイソキサゾール、ベノミルに関する分析法を合わせると、7系統の分析手法で47種の農薬を測定することが可能となった。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局、環水土第109号：ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁防止に係る暫定指導指針の一部改正について(1991)。
- 2) 環境庁水質保全局、環水管第21号：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について(1993)。
- 3) 環境庁告示第16号：水質汚濁に係る環境基準の一部を改正する件(1993)。
- 4) 奥村為男, 今村 清：水質汚濁研究, 14, 109 (1991)。
- 5) 剣持堅志, 鹿野 洋, 末石照香, 他：第25回水質汚濁学会講演集, 508 (1991)。
- 6) 山本康司, 牧野和夫, 柏平伸幸：環境と測定技術, 9, 14 (1992)。
- 7) 殿元繁治, 節句田俊嗣, 河野省三：第10回環境測定技術発表会講演要旨集, 7 (1992)。
- 8) 西尾香奈子, 早川祥美, :水環境学会誌, 16, 56 (1993)。
- 9) 久保正弘：香川県環境研究センター所報, 15, 51 (1990)。
- 10) 古川恵美, 久保正弘, 日野康良, 他：香川県環境研究センター所報, 16, 15 (1991)。
- 11) 厚生省生活衛生局水道環境部, 衛水第192号：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について(1991)。
- 12) 日本食品衛生協会：残留農薬分析法, 138 (1986)。
- 13) ソフトサイエンス社：増補・残留農薬分析法, 148 (1987)。